



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0086807  
(43) 공개일자 2011년08월01일

(51) Int. Cl.

C09K 21/04 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01) C01B 25/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7009799

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년11월13일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년04월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/064305

(87) 국제공개번호 WO 2010/059508

국제공개일자 2010년05월27일

(30) 우선권주장

61/117,191 2008년11월23일 미국(US)

(71) 출원인

알베마를 코포레이션

미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트

(72) 발명자

기셀바흐 모니카

독일 50859 쾰른 암 라폴 8아

히펠 볼프강

독일 79400 칸더른 네베나우어 슈트라쎈 1/2

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

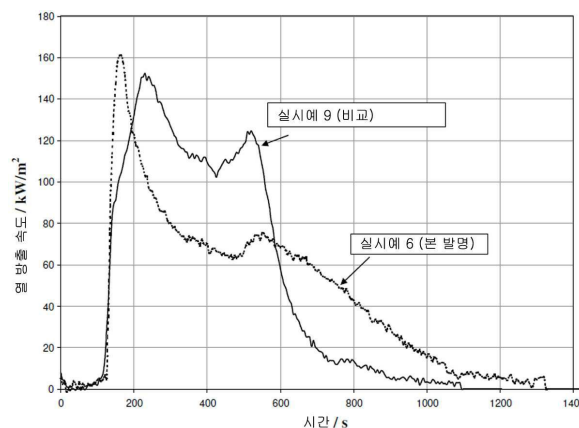
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 합성 무기 난연제, 이의 제조 방법, 및 난연제로서의 그의 용도

(57) 요약

전혀 예상치 못하게, 일반식  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$  (여기서,  $M^{II}$ 는 주기율표의 그룹 IIA의 2가 금속 이온, 특히 알칼리 토 금속 이온을 나타내고,  $M^{III}$ 는 주기율표의 그룹 IIIA의 3가 금속 이온, 특히 알루미늄을 나타낸다)의 하이드로가네트의 결정 구조를 적당한 양의 혼입된 실리케이트 및/또는 포스페이트로 적당하게 변형시켜, ATH 및 MDH와 같은 종래의 광물성 난연제보다 더 높은 난연 효율성, 및 ATH보다 더 높은 열 안정성 모두를 갖는 난연제를 제조할 수 있다. 입방체 결정 모양을 갖는 일반식  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$  (여기서,  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 는 상기에서 정의된 바와 같다)의 합성 하이드로가네트를 제조할 수 있고, 이들 합성 하이드로가네트는 또한 높은 난연 효율성을 보여준다는 것을 또한 발견했다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**하이네스 귄터 페터**

독일 41812 에어켈렌츠 피카르트첸트 15

**헤어비에트 레네 지.이.**

벨기에 비-4700 오이펜 슈텐드리히 150

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

결정 구조 내의 규소 원자 및/또는 인 원자의 포함에 의해 임의 변형된 합성 하이드로가네트(hydrogarnet)를 포함하며, 상기 합성 하이드로가네트는 규소 원자 및/또는 인 원자의 포함에 의해 변형되지 않을 때에는 입방체 결정 모양을 갖는 난연제.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 하기 실험식으로 표시되는 난연제:

(A)  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12-4x}(SiO_4)_x$  (여기서  $M^{II}$ 는 그룹 IIA 금속 원자이고,  $M^{III}$ 는 그룹 IIIA 금속 원자이고,  $x$ 는 약 0.05 내지 약 1.5 범위의 수이다); 또는

(B)  $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y}(PO_4)_y$  (여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 (A)에서 정의된 바와 같고,  $y$ 는 약 0.05 내지 약 1.5 범위의 수이다); 또는

(C)  $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$  (여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 (A)에서 정의된 바와 같고,  $x$ 는 (A)에서 정의된 바와 같고,  $y$ 는 (B)에서 정의된 바와 같고, 단, 합  $x + y$ 는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위이다); 또는

(D)  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$  (여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 (A)에서 정의된 바와 같다).

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 합성 하이드로가네트는 실험식 (A)로 표시되는 난연제.

### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 합성 하이드로가네트는 실험식 (B)로 표시되는 난연제.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 상기 합성 하이드로가네트는 실험식 (C)로 표시되는 난연제.

### 청구항 6

제2항에 있어서, 상기 합성 하이드로가네트는 실험식 (D)로 표시되는 난연제.

### 청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서,  $M^{II}$ 는 (i) Ca, Sr, 또는 Ba, (ii) Ca, Sr, Ba 중 적어도 2개의 혼합물, 또는 (iii) Mg와 Ca, Sr, Ba 중 임의의 하나 이상과의 혼합물이고, 여기서 이 혼합물 (iii)의 약 50 중량% 미만은 Mg이고; 여기서  $M^{III}$ 은 (i) Al, 또는 (ii) Al과 B, Ga, In, Tl 중 하나 이상과의 혼합물이고, 여기서 이 혼합물 (ii)의 약 20 중량% 미만은 B, Ga, In, Tl 중 하나 이상인 난연제.

### 청구항 8

제7항에 있어서,  $M^{II}$ 의 적어도 약 98 중량%는 Ca이고,  $M^{III}$ 의 적어도 약 98 중량%는 Al인 난연제.

### 청구항 9

화합물은, 하기 실험식:

a)  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12-4x}(SiO_4)_x$  (여기서  $M^{II}$ 는 그룹 IIA 금속 원자이고,  $M^{III}$ 는 그룹 IIIA 금속 원자이고,  $x$ 는 약 0.05

내지 약 1.5 범위의 수이다),

b)  $M_3^{II}M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y}(PO_4)_y$  (여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 a)에서 정의된 바와 같고, 및 y는 약 0.05 내지 약 1.5 범위의 수이다), 또는

c)  $M_3^{II}M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$  (여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 a)에서 정의된 바와 같고, x는 a)에서 정의된 바와 같고, y는 b)에서 정의된 바와 같고, 단, 합  $x + y$ 는 0.05 내지 약 1.5의 범위이다), 또는

d)  $M_3^{II}M^{III}_2(OH)_{12}$  (여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 a)에서 정의된 바와 같다)으로 표시되고,

방법은,

i) (1) 그룹 IIIA 금속 공급원, (2) 그룹 IIA 금속 공급원, (3) 식 a) 또는 c)의 화합물을 형성할 때는 규소의 공급원, (4) 식 b) 또는 c)의 화합물을 형성할 때는 인의 공급원, 및 (5) 알칼리 금속 하이드록사이드로부터 형성된 혼합물을 교반하는 단계;

ii) 상기 혼합물을 약 50 내지 약 100°C 범위의 온도에서 가열하는 단계; 및

iii) 임의로, 반응 생성물을 냉각시키거나 반응 생성물이 냉각되도록 내버려 두는 단계를 포함하고,

상기 혼합물의 형성에 사용된 상기 그룹 IIIA 금속 공급원 및 상기 그룹 IIA 금속 공급원의 비는 그룹 IIA 금속:그룹 IIIA 금속의 몰비로 약 1:1 내지 약 2:1의 범위이고, 상기 혼합물의 형성에 사용된 상기 규소 공급원은 형성될 화합물의 몰 당 약 0.05 내지 약 1.5 몰 범위의 양의 실리케이트로 실리케이트를 제공하고/하거나, 상기 혼합물의 형성에 사용된 상기 인 공급원은 형성될 화합물의 몰 당 약 0.05 내지 약 1.5 몰 범위의 양의 포스페이트로 포스페이트를 제공하는, 상기 화합물의 형성 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 화합물은 실험식 a)로 표시되는 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 상기 화합물은 실험식 b)로 표시되는 방법.

#### 청구항 12

제9항에 있어서, 상기 화합물은 실험식 c)로 표시되는 방법.

#### 청구항 13

제9항에 있어서, 상기 화합물은 실험식 d)로 표시되는 방법.

#### 청구항 14

제9항에 있어서, 상기 혼합물에서, (1)은 알루미늄 공급원이고/이거나, (2)는 칼슘 공급원이고/이거나, (3)은 실리케이트 수용액 또는 결정질 규소 다이옥사이드이고/이거나, (4)는 수성 포스페이트 용액인 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 혼합물에서,

상기 알루미늄 공급원은 알루미늄 하이드록사이드, 보에마이트(boehmite), 유사 보에마이트, 알루미늄 옥사이드, 또는 상기 임의의 둘 이상의 혼합물이고/이거나,

상기 칼슘 공급원은 이의 수화물을 포함하는 칼슘의 무기 염, 하이드록사이드, 또는 옥사이드이고/이거나,

상기 실리케이트 수용액은  $NaSiO_3$  또는  $Na_2Si_3O_7$ 의 하나 이상의 용액이고/이거나,

상기 수성 포스페이트 용액은 인산, 알칼리 또는 암모늄 포스페이트 염, 알칼리 또는 암모늄 디포스페이트 염, 및/또는 알칼리 또는 암모늄 폴리포스페이트 염의 하나 이상의 용액인 방법.

#### 청구항 16

적어도 하나의 합성 수지 또는 고무 또는 적어도 하나의 폴리머 변형된 역청(bitumen), 및 약 5 중량% 내지 약 90 중량% 범위의 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항의 적어도 하나의 난연제, 및 임의로, 적어도 하나의 다른 난연 첨가제를 포함하는 난연 폴리머 제형.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 제형은 합성 수지를 포함하고, 상기 합성 수지는 열가소성 수지, 열경화성 수지 및 중합체성 서스펜션으로부터 선택되는 난연 폴리머 제형.

#### 청구항 18

제16항에 있어서, 상기 제형은 합성 수지를 포함하고, 상기 합성 수지는 폴리올레핀계 수지인 난연 폴리머 제형.

#### 청구항 19

제16항에 있어서, 상기 제형은 합성 수지를 포함하고, 상기 합성 수지는 에폭시계 수지인 난연 폴리머 제형.

#### 청구항 20

제16항에 있어서, 상기 제형은 합성 수지를 포함하고, 상기 합성 수지는 폴리에스테르계 수지인 난연 폴리머 제형.

#### 청구항 21

제16항에 있어서, 상기 난연제 첨가제는 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 보에마이트, 층상 이중 하이드록사이드, 유기적으로 변형된 층상 이중 하이드록사이드, 점토, 유기적으로 변형된 나노-점토, 아연 보레이트, 아연 스타네이트(stannate) 및 아연 하이드록시 스타네이트, 브롬화된 난연제, 인 함유 난연제, 질소 함유 난연제로부터 선택되는 난연 폴리머 제형.

#### 청구항 22

제16항에 있어서, 상기 난연 폴리머 제형은 압출 조제; 커플링제; 용매; 경화제; 염료; 안료; 충전제; 발포제; 열 안정제; 항산화제; 대전방지제; 강화제; 금속 스케빈저 또는 불활성제; 충격보강제; 가공 조제; 이형 조제, 윤활제; 블로킹 방지제; UV 안정제; 가소제; 및 유동 조제로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제를 함유하는 난연 폴리머 제형.

### 명세서

#### 배경 기술

[0001] 삼수산화알루미늄(ATH) 및 수산화마그네슘(MDH)과 같이 일반적으로 사용되는 중합체용 광물성 난연제는 제한된 성능을 갖는다. 관련 불꽃 시험(flame test)을 통과하기 위해서는 다량이 필요하다. 일부 경우, 다량으로 사용되더라도 특정 불꽃 시험이 너무 요구가 지나치거나 최종 생성물의 기계적, 유동학적 또는 전기적 특성이 파괴된다. 더욱이, ATH는 200℃에서 분해되기 시작하는데, 이는 비슷하거나 더 낮은 온도에서 가공되는 중합체로의 적용을 제한한다.

[0002] ATH 및 MDH와 같은 전통적인 생성물보다 더 낮은 충전량을 가능하게 하는 더 높은 난연제 성능을 가지며, 바람직하게는, 200℃ 이상의 가공 온도의 사용을 요하는 중합체성 물질에 효과적으로 사용될 수 있도록 ATH보다 충분히 더 높은 열 안정성을 가지는, 새로운 무기 난연제를 제공하는 방법이 발견된다면 당해 기술분야에 상당히 이로울 것이다.

[0003] 본 발명은 경제적 측면에서 매력적인 근거로 전술한 이점을 충족시킨다고 여겨진다.

#### 발명의 내용

[0004] 발명의 요약

- [0005] 본 발명에 따라, 놀랍게도, 일반식  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$  (여기서,  $M^{II}$ 는 주기율표의 그룹 IIA의 2가 금속 이온, 특히 알칼리 토금속 이온을 나타내고,  $M^{III}$ 는 주기율표의 그룹 IIIA의 3가 금속 이온, 특히 알루미늄을 나타낸다)의 하이드로가네트(hydrogarnet)의 합성에 대한 알칼리 하이드록사이드의 첨가는 불규칙, 거의 구형 결정으로부터 명확히 한정된 입방체까지 결정 모양을 변경시킨다는 것을 발견했다. 이들 합성 하이드로가네트 화합물은 ATH 및 MDH와 같은 종래의 광물성 난연제보다 더 높은 난연 효율성, 및 ATH보다 더 높은 열 안정성 모두를 갖는 난연제 물질로서 사용될 수 있다.
- [0006] 전혀 예상치 못하게, 일반식  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$  (여기서,  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 는 상기에서 정의된 바와 같다)의 하이드로가네트의 결정 구조를 적당한 양의 혼입된 실리케이트 및/또는 포스페이트로 적당하게 변형시켜, ATH 및 MDH와 같은 종래의 광물성 난연제보다 더 높은 난연 효율성, 및 알칼리 하이드록사이드의 존재에서 합성된 하이드로가네트보다 더 높은 열 안정성 모두를 갖는 난연제 물질을 제조할 수 있다는 것을 발견했다. 결정 구조 내에 실리케이트 또는 포스페이트 이온을 첨가하여, 실리케이트 혼입만의 경우에 실험식  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12-4x}(SiO_4)_x$ , 포스페이트 혼입만의 경우에  $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y}(PO_4)_y$ , 또는 실리케이트 및 포스페이트 모두의 혼입의 경우에  $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$ 의 난연제 화합물을 얻는다.
- [0007] 규소 변형 및/또는 인 변형된 조성물의 결정 구조는 하이드로가네트 (즉,  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ ) 및 가네트 (즉,  $M^{II}_3M^{III}_2(SiO_4)_3$ )에 관련되지만, 본 발명의 난연제는 가네트 및 하이드로가네트 모두로부터 조성 및 특성이 상이하다. 규소 변형 및/또는 인 변형된 조성물은 일반적으로 8면체인 결정 모양을 갖는다.
- [0008] 규소 변형 및/또는 인 변형되지 않은 본 발명의 하이드로가네트 화합물의 결정 모양은 일반적으로 입방체이다. U.S. Pat. No. 3,912,671에 의해 생성된 하이드로가네트 결정은 그 모양이 구형인 것으로 보고되었고; 본 명세서에 개시된 절차에 따라 불규칙 일정부피 다면체를 얻었다.
- [0009] 본 발명에서 유도된 구조 및 조성 변화로 그 성능에서 예상치 못한 난연제 이점을 얻는다. 예를 들어, 이하의 표 1-3에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 조성물은 통상의 하이드로가네트보다 더 높은 열 안정성을 갖는 것으로 발견되었다.
- [0010] 따라서, 본 발명은, 다른 것들 중에서, 결정 구조 내의 규소 원자 및/또는 인 원자의 포함에 의해 임의 변형된 합성 하이드로가네트(hydrogarnet)를 포함하는 난연제를 제공한다. 본 발명은 또한, 난연제의 결정 구조가 하이드로가네트, 즉,  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ 와 관계있는 것을 추가로 특징으로 하여 기재된 난연제를 제공한다. 그와 같은 합성 난연제는 콘 칼로리미터(cone calorimeter)에서 연소가 수행된 에틸렌-비닐 아세테이트 시험편에서 적당한 농도로 혼입될 때 향상된 열 방출 특징을 제공하는 것을 특징으로 할 수 있다. 예를 들어, 제2 열 방출 피크에 도달하는 시간은, 제2 열 방출 피크가 한층 도달되면, 더 길고, 제2 최대의 열 방출 (존재하면)은 더 낮다. 제2 피크 또는 이의 낮은 최대 값의 부재는 더 강한 차르(char) 형성의 결과이고, 이로써 연소가능 가스가 기상에 들어가서 불길을 부채질하는 것을 방지한다.
- [0011] 바람직한 구체예에서, 본 발명은 (i) 실험식  $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$  (여기서  $M^{II}$ 는 하나 또는 하나 초과)의 알칼리 토금속, 바람직하게는 Ca의 혼합물이고; x 및 y는 0 내지 약 1.5 범위의 수이고, x + y는 0 내지 약 1.5 범위이고, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위이고; 더 바람직한 범위는 약 0.1 내지 약 1.5이고; 더욱 더 바람직한 것은 약 0.05 내지 약 1.2이다)를 갖고; (ii) 하기 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 합성 무기 변형된 하이드로가네트 난연제를 제공한다:
- [0012] a) 레이저 회절로 측정시, 약 0.5 내지 약 10  $\mu m$  범위의 중앙 입경,  $d_{50}$ ;
- [0013] b) BET로 측정시, 약 0.5 내지 약 30  $m^2/g$  범위, 바람직하게는 약 1 내지 약 30  $m^2/g$ , 바람직하게는 약 0.5 내지 약 15 및 약 1 내지 약 15  $m^2/g$ , 더욱 더 바람직하게는 약 1 내지 약 10 또는 약 2 내지 약 10  $m^2/g$ 의 표면적; 및
- [0014] c) 1°C/분의 가열 속도에서 및 4시간 동안 105°C에서 예비가열 후, >230°C, 바람직하게는 >240°C, 더 바람직하

게는 >250℃의, 2% 수분 손실에 대한 TGA 온도.

- [0015] 더욱 더 바람직한 것은 105℃에서 적외선 수분 측정기로 측정시, <0.7 중량%, 바람직하게는 <0.5 중량%의 표면 수분 함량, 및 불꽃 광도계로 측정시, <0.5 중량%의 나트륨 옥사이드 함량을 갖는 것을 추가로 특징으로 하는 상기와 같은 합성 무기 난연제이다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기에 기재된 바와 같은 합성 난연제를 제조하기 위한 방법 기술이다. 예를 들어, 본 발명은 적당한 양의 실리케이트 및/또는 포스페이트로 임의 변형된 합성 무기 하이드로가네트를 제조하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 하기를 포함한다:
- [0017] ● 하기로부터 형성된 혼합물을 교반하는 단계:
- [0018] (1) 그룹 IIIA 금속 공급원 (특히 알루미늄 공급원),
- [0019] (2) 그룹 IIA 금속 공급원 (특히 알칼리 토금속 공급원),
- [0020] (3) 임의로, 규소 공급원 (특히 실리케이트 수용액, 예를 들어, "물 유리(water glass)"로서 시판되고 있는 예를 들어,  $\text{NaSiO}_3$  또는  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 의 하나 이상의 용액, 및/또는 (ii) 분말 형태의 무정형 또는 결정질 규소 다이옥사이드), 및/또는
- [0021] (4) 임의로, 인 공급원 (특히 수성 포스페이트 용액, 예를 들어, 인산, 알칼리 또는 암모늄 포스페이트 염, 예컨대  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 알칼리 또는 암모늄 디포스페이트 염, 예컨대  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 및/또는 알칼리 또는 암모늄 폴리포스페이트 염),
- [0022] 여기서, 상기 독립적인 (1), (2), (3), 및/또는 (4), 및/또는 이들의 각 수화물은 고형 형태 또는 수성 용액임, 및
- [0023] (5) 알칼리 금속 하이드록사이드, 및
- [0024] 상기 교반된 혼합물을 약 50 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 가열하는 단계;
- [0025] ● 임의로, 반응 생성물을 냉각시키거나, 반응 생성물이 냉각되도록 내버려 두는 단계; 및
- [0026] 수득한 생성물을 회수하는 단계;
- [0027] 상기 방법은, 상기 혼합물의 형성에 사용된 상기 그룹 IIIA 금속 공급원 및 상기 그룹 IIA 금속 공급원의 비는 그룹 IIA 금속:그룹 IIIA 금속의 몰비로 약 1:1 내지 약 2:1의 범위인 것을 추가로 특징으로 한다. 존재할 때, 혼합물의 형성에 사용된 규소 공급원은 제조된 변형 합성 무기 하이드로가네트의 몰 당 약 0.05 내지 약 1.5 몰 범위의 양의 실리케이트로 실리케이트를 제공하고/하거나, 존재할 때, 혼합물의 형성에 사용된 인 공급원은 제조된 변형 합성 무기 하이드로가네트의 몰 당 약 0.05 내지 약 1.5 몰 범위의 양의 포스페이트로 포스페이트를 제공한다. 혼합물의 형성에 사용된 규소 공급원 및/또는 혼합물의 형성에 사용된 인 공급원의 바람직한 비는 제조된 변형 합성 무기 하이드로가네트의 몰 당 실리케이트 및/또는 포스페이트의 약 0.1 내지 약 1.5 몰의 범위, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2 몰의 범위의 양으로, 실리케이트 및/또는 포스페이트를 제공한다. 일반적으로, 규소 공급원으로부터의 규소의 각 원자는 변형된 합성 무기 하이드로가네트에서 하나의 실리케이트 이온을 형성하고, 인 공급원으로부터의 인의 각 원자는 변형된 합성 무기 하이드로가네트에서 하나의 포스페이트를 형성한다.
- [0028] 본 공정에 사용될 수 있는 많은 반응물이 단지 낮은 수용해도를 갖고, 본 공정에서 사용된 반응 조건 하에서도, 낮은 분획의 하나 이상의 반응물이 용액 내에 있을 수 있을 지라도, 반응은 용해된 이온을 통해 일어난다는 것을 주목해야 한다. 따라서, 소정 시간에서 단지 소량의 반응물이, 그와 같은 이온에 반응에서 소비되는 바와 같이 물에 용해될 수 있을 지라도, 이전에 미용해된 양의 그와 같은 반응물은 반응이 계속되도록 필요한 이온을 제공하기 위해 용액에 들어간다. 따라서, 반응은 예컨대 ATH 또는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 수용해성으로서 일반적으로 기재되지 않는 화합물과 함께 잘 진행할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 방법은 적당한 양의 실리케이트 및/또는 포스페이트의 혼입에 의해 변성된 합성 난연제의 생성에 관한 것이다. 이 방법은,
- [0030] ● 알루미늄 공급원, 칼슘 공급원, 물, 규소 및/또는 인의 공급원, 및 알칼리 금속 하이드록사이드로부터 형성된 혼합물을 교반하고, 상기 교반된 혼합물을 약 50 내지 100℃ 범위의 온도에서 가열하는 단계로서, 상기 알루미늄



미늄 공급원은 (i) 알루미늄 하이드록사이드, 보에마이트(boehmite), 유사 보에마이트, 알루미늄 옥사이드, 또는 상기 임의의 둘 이상의 혼합물이고, (ii) 분말 형태이고, 상기 칼슘 공급은 (i) 이의 수화물을 포함하는 칼슘의 무기 염, 하이드록사이드, 또는 옥사이드이고, (ii) 분말 형태인 단계;

[0031] ● 임의로, 반응 생성물을 냉각시키거나 반응 생성물이 냉각되도록 내버려 두는 단계; 및

[0032] ● 수득한 생성물을 회수하는 단계를 포함하고;

[0033] 상기 방법은, 혼합물의 형성에 사용된 알루미늄 공급원 및 칼슘 공급원의 비가 Ca:Al의 몰비를 약 1:1 내지 약 2:1의 범위로 제공하고, 혼합물의 형성에 사용된 상기 규소 공급원은 생성된 합성 난연체의 몰 당 약 0.05 내지 약 1.5 몰 범위의 양, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5 몰 범위의 양, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2 몰 범위의 양의 실리케이트로 실리케이트를 제공하고/하거나 혼합물의 형성에 사용된 인 공급원은 생성된 합성 난연체의 몰 당 약 0.05 내지 약 1.5 몰, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5 몰, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2 몰 범위의 양의 포스페이트로 포스페이트를 제공하는 것을 추가로 특징으로 한다.

[0034] 본 발명의 상기 및 다른 특징, 구체예, 및 이점은 확실한 상세한 설명, 수반되는 도면 및 부가된 특허청구범위로부터 더욱 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 실시예 6 (본 발명) 및 실시예 9 (비교)에 대한 콘 칼로리미터열 방출 속도 곡선을 보여준다.

도 2는 실시예 7 (본 발명) 및 실시예 9 (비교)에 대한 콘 칼로리미터열 방출 속도 곡선을 보여준다.

도 3은 실시예 8 (본 발명) 및 실시예 9 (비교)에 대한 콘 칼로리미터열 방출 속도 곡선을 보여준다.

도 4는 실시예 10 (본 발명) 및 실시예 12 (비교)에 대한 콘 칼로리미터열 방출 속도 곡선을 보여준다.

도 5는 실시예 11 (본 발명) 및 실시예 12 (비교)에 대한 콘 칼로리미터열 방출 속도 곡선을 보여준다.

도 6은 실시예 1 에서와 같이 만들어진 변형 하이드로가네트의 SEM 현미경사진을 보여준다.

도 7은 실시예 5 에서와 같이 만들어진 하이드로가네트의 SEM 현미경사진을 보여준다.

도 8은 U.S. 3,912,671에서와 같이 만들어진 하이드로가네트의 SEM 현미경사진을 보여준다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명의 추가 상세한 설명

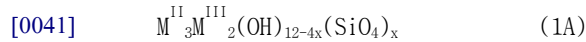
[0037] 이론에 구속되기를 바라지 않으면서, 실리케이트 및/또는 포스페이트 이온이 존재하는 본 발명의 화합물의 구조는 실리케이트 또는 포스페이트 이온으로 교체된 4개의 하이드록사이드 이온의 일부 그룹핑과 함께 하이드로카네트와 동일한 원자 배열을 갖는 것으로 생각되고; 그 결정 구조에서, 실리케이트 또는 포스페이트 이온의 4개의 산소 원자는 4개의 하이드록사이드 이온의 산소 원자와 동일한 위치에 있는 것으로 믿는다.

[0038] 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 신규 난연체는 하기 일반식 (1)로 표시될 수 있다:

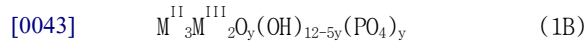
[0039] 
$$M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x \quad (1)$$

[0040] 상기 식에서,  $M^{II}$ 는 그룹 IIA 금속 원자, 전형적으로 Ca, Sr, 또는 Ba, 또는 이들의 적어도 2개의 혼합물, 또는 이들의 임의의 하나 이상의 혼합물이고, 이는 Mg의 작은 비 (즉, 약 50 중량% 미만)를 가지며;  $M^{III}$ 는 그룹 IIIA 금속 원자, 특히 알루미늄이지만, 소량 (예를 들어, 약 20 중량% 미만)의 B, Ga, In, 또는 Tl, 또는 이들의 임의의 2개 이상의 혼합물과 혼합될 수 있고; x 및 y는 0 내지 약 1.5 범위의 수이고, x + y는 0 내지 약 1.5, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위, 더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5의 범위이고, 더욱 더 바람직할 것은 약 0.05 내지 약 1.2의 범위이다. 난연체의 난연 및 열 안정 특성에 역으로 영향을 미치지 않는 극소량의 다른 금속 원자가 존재할 수 있다. 규소 또는 인 공급원이 생성물의 형성에 사용되지 않을 때, 생성물은 식  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ 로 표시될 수 있고, 여기서,  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 상기 식 (1)에서와 같다. 인 공급원이 생성물의 합성에 사용되지 않을 때, 생성물은 하기 일반 실험식으로 표시될 수 있다:



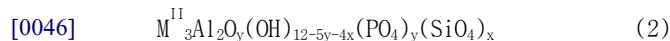


[0042] 상기 식에서,  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 상기 식 (1)에서와 같고, x는 약 0.05 내지 약 1.5, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2의 범위이다. 규소 공급원이 생성물의 합성에 사용되지 않을 때, 생성물은 하기 일반 실험식으로 표시될 수 있다:

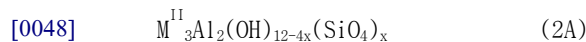


[0044] 상기 식에서,  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 상기 식 (1)에서와 같고, y는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5의 범위, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2의 범위이다.

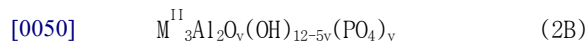
[0045] 본 발명의 바람직한 난연제는 하기 일반 실험식 (2)로 표시될 수 있다:



[0047] 상기 식에서,  $M^{II}$ 는 그룹 IIA 금속 원자, 전형적으로 Ca, Sr, 또는 Ba, 또는 이들의 적어도 2개의 혼합물, 또는 이들의 임의의 하나 이상의 혼합물이고, 이는 작은 비 (즉, 약 50 중량% 미만)의 Mg를 가지며; x 및 y는 0 내지 약 1.5 범위의 수이고, x + y는 약 0 내지 약 1.5의 범위, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위; 더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5의 범위, 더욱 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2의 범위이다. 또한, 난연제의 난연 및 열 안정 특성에 역으로 영향을 미치지 않는 극소량의 다른 금속 원자가 존재할 수 있다. 규소 또는 인 공급원이 생성물의 합성에 사용되지 않을 때, 생성물은 식  $M^{II}_3Al_2(OH)_{12}$ 로 표시될 수 있고, 여기서,  $M^{II}$ 는 상기 식 (2)에서와 같다. 인 공급원이 생성물의 합성에 사용되지 않을 때, 생성물은 하기 일반 실험식으로 표시될 수 있다:

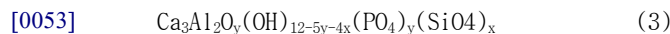


[0049] 상기 식에서,  $M^{II}$ 는 상기 식 (2)에서와 같고, x는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5의 범위, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2의 범위이다. 규소 공급원이 생성물의 합성에 사용되지 않을 때, 생성물은 하기 일반 실험식으로 표시될 수 있다:

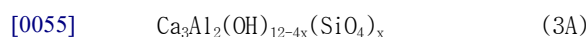


[0051] 상기 식에서,  $M^{II}$ 는 상기 식 (2)에서와 같고, y는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5의 범위, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2의 범위이다.

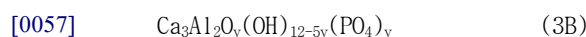
[0052] 본 발명의 특히 바람직한 난연제는 하기 일반 실험식 (3)으로 표시될 수 있다:



[0054] 상기 식에서, x 및 y는 0 내지 약 1.5 범위의 수이고, x + y는 약 0 내지 약 1.5의 범위, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위이고; 더욱 바람직한 범위는 약 0.1 내지 약 1.5 및 약 0.05 내지 약 1.2이다. 상기에서와 같이, 난연제의 난연 및 열 안정 특성에 역으로 영향을 미치지 않는 극소량의 다른 금속 원자가 존재할 수 있다. 규소 또는 인 공급원이 생성물의 합성에 사용되지 않을 때, 생성물은 식  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ 로 표시될 수 있다. 인 공급원이 생성물의 합성에 사용되지 않을 때, 생성물은 하기 일반 실험식으로 표시될 수 있다:



[0056] 상기 식에서, x는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5의 범위, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.2의 범위이다. 규소 공급원이 생성물의 합성에 사용되지 않을 때, 생성물은 하기 일반 실험식으로 표시될 수 있다:



[0058] 상기 식에서, y는 약 0.05 내지 약 1.5의 범위, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5의 범위, 더 바람직하게는 약

0.05 내지 약 1.2의 범위이다.

[0059] 본 발명의 난연제 (상기 식 (1), (1A), (1B), (2), (2A), (2B), (3), (3A), 또는 (3B)의 난연제)는 증가된 유효성의 난연제이고, 향상된 열 안정성을 갖는 것을 또한 특징으로 한다. 결정 구조 내의 실리케이트 및/또는 포스페이트의 포함에 의해, 본 발명의 난연제의 수득한 결정 성장은 호의적인 방식으로 영향을 받을 수 있는 것으로 또한 믿는다. 이는 동시에 난연제의 다양한 특성에, 예컨대 순도에 대한 유익한 영향을 가질 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 특히 바람직한 난연제 (상기 (1), (1A), (1B), (2), (2A), (2B), (3), (3A), 또는 (3B)의 난연제)에서,  $M^{II}$ 의 적어도 약 98 중량%는 Ca이고, 적어도 약 98 중량%의  $M^{III}$ 의 적어도 약 98 중량%는 Al이다.

[0060] 본 발명의 난연제는 매우 다양한 난연제 적용분야에 유용하다. 예를 들어, 이들은 열가소성 및 열경화성 중합체와 수지와 같은 매우 다양한 중합체에 그리고 탄성체(예컨대, 천연 및 합성 고무)에 효과적으로 이용될 수 있다. 본 발명의 난연제의 바람직한 용도는 전선 및 케이블 적용분야를 위한 폴리에틸렌 및 그 공중합체 또는 폴리프로필렌 및 그 공중합체의 성분으로서 또는 인쇄회로기판을 위한 에폭시 수지와 같은 수지로서이다. 이들 적용분야 중 일부에서, 규산 및/또는 인산 부분을 난연제에 혼입함으로써 부여되는 개선된 열 안정성은, 수치상으로, 향상된 열 안정성의 섭씨(°C)의 숫자가 비교할만한 종래의 물질에 비해 상대적으로 작은 것처럼 보일지라도, 상당히 중요하다. 따라서, 난연성 전선 및 케이블 컴파운드(cable compound)를 형성하는 경우, 3-5°C의 증가는 상기 난연제의 사용자에게 상당히 중요할 수 있는데, 왜냐하면 이는 더 높은 가공 온도와 이로써, 예컨대 압출 중에, 더 높은 처리량을 가능케 하기 때문이다.

[0061] 상기에서 나타낸 바와 같이, 다양한 원료가 본 발명의 난연제를 제조하는데 이용될 수 있다. 그와 같은 그룹 IIA 화합물의 비제한적인 예는 마그네슘 브로마이드, 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 아이오다이드, 마그네슘 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 니트레이트, 마그네슘 포스페이트, 마그네슘 셀페이트, 칼슘 브로마이드, 칼슘 클로라이드, 칼슘 아이오다이드, 칼슘 하이드록사이드, 칼슘 옥사이드, 칼슘 니트레이트, 칼슘 포스페이트, 칼슘 셀페이트, 스트론튬 브로마이드, 스트론튬 클로라이드, 스트론튬 아이오다이드, 스트론튬 하이드록사이드, 스트론튬 옥사이드, 스트론튬 니트레이트, 스트론튬 포스페이트, 스트론튬 셀페이트, 바륨 브로마이드, 바륨 클로라이드, 바륨 아이오다이드, 바륨 하이드록사이드, 바륨 옥사이드, 바륨 니트레이트, 바륨 포스페이트, 바륨 셀페이트, 또는 상기 임의의 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 따라서, 사용된 그룹 IIA 원료(들)은 그룹 IIA 금속의 하나 이상의 무기 염 또는 그룹 IIA 금속의 혼합물, 또는 마그네슘 하이드록사이드 또는 옥사이드를 갖는, 하나 이상의 무기 그룹 IIA 금속 염과, 작은 양의 다른 그룹 IIA 금속 염, 예를 들어, 칼슘 하이드록사이드 또는 칼슘 옥사이드의 혼합물일 수 있다. 이들 중에서, 할로젠이 없는 칼슘 화합물이 바람직하고; 칼슘 하이드록사이드 및 칼슘 옥사이드가 더 바람직하다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 개시물질의 중앙 입경,  $d_{50}$ 은 <50  $\mu m$ , 바람직하게는 <10  $\mu m$ , 및 더 바람직하게는 <2  $\mu m$ 이다.

[0062] 마찬가지로, 다양한 그룹 IIIA 화합물은 본 발명의 난연제의 제조의 원료로서 사용될 수 있다. 그와 같은 그룹 IIIA 화합물의 비제한적인 예는 알루미늄 하이드록사이드, 보에마이트, 유사 보에마이트, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 브로마이드 헥사히드레이트, 알루미늄 클로라이드 헥사히드레이트, 알루미늄 아이오다이드 헥사히드레이트, 알루미늄 니트레이트 및 이의 수화물, 알루미늄 셀페이트 및 이의 수화물, 알루미늄 포스페이트, 칼륨 니트레이트, 칼륨 옥사이드, 칼륨 옥시클로라이드, 칼륨 셀페이트, 칼륨 트리클로라이드, 칼륨 트리브로마이드, 인듐 트리클로라이드, 인듐 니트레이트, 인듐 셀페이트, 또는 상기 임의의 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 이들 중에서, 할로젠이 없는 알루미늄 화합물이 바람직하다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 개시물질의 중앙 입경,  $d_{50}$ 은 <50  $\mu m$ , 바람직하게는 <30  $\mu m$ , 및 더 바람직하게는 <20  $\mu m$ 이다.

[0063] 본 발명의 일부 구체예에서, 상기 출발 물질은 목적하는 입자 크기 분포를 얻기 위해 당해 기술분야에 알려진 임의의 적합한 건식 또는 습식 분쇄 공정에 의해 분쇄된다. 상기 분쇄 공정은 i) 오직 그룹 IIA 공급원; ii) 오직 그룹 IIIA 공급원; iii) 그룹 IIA 및 그룹 IIIA 공급원 모두; 또는 iv) 본 발명의 생성물의 합성에 요구되는 물 비율의 그룹 IIA 공급원 및 그룹 IIIA 공급원의 혼합물에 적용될 수 있다.

[0064] 상기 생성물의 입자 크기는 그룹 IIA 금속 염의 입자 크기에 영향을 받는 것으로 관찰되어 왔다. 일반적으로, 그룹 IIA 금속 염의 더 큰 입자 크기는 생성물의 더 큰 입자 크기를 야기한다. 또한, 그룹 IIA 금속 염에 덩어리(agglomerate)가 존재할 때, 생성물은 종종 덩어리를 형성한다. 그룹 IIA 금속 염의 분쇄는 응집을 최소화하거나 제거하는 바람직한 방법이다.

[0065] 본 발명의 난연제의 제조에 사용되는 실리콘의 공급원은 달라질 수 있다. 예를 들어, (i) "물 유리"로 상업적으

로 이용가능한 것과 같은 예컨대  $\text{NaSiO}_3$  또는  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 의 하나 이상의 용액 및/또는 (ii) 분말 형태의 비결정성 또는 결정성 이산화규소로서, 규산 수용액이 특히 유용하다. 인의 공급원은 인산 수용액, 예컨대, 인산,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 와 같은 인산 알칼리 염 또는 인산 암모늄 염,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 과 같은 이인산 알칼리 염 또는 이인산 암모늄 염 및/또는 폴리인산 알칼리 염 또는 폴리인산 암모늄 염일 수 있으며, 고체 또는 수용액으로서의 이들 인 화합물 및 이들의 각각의 수화물일 수 있다.

[0066] 처음에 수성상을 형성할 적어도 일부의 물로 반응기를 채우고, 여기에 적절한 비율의 그룹 II 금속 공급원 및 그룹 III 금속 공급원을 (별개로 또는 미리형성된 혼합물로서) 채우고, 그 후에, 사용할 경우, 실리콘 공급원 및/또는 인 공급원을 채우는 것이 바람직하다. 원하는 경우, 상기 실리콘 공급원 및/또는 인 공급원은 그룹 II 금속 공급원 및/또는 그룹 III 금속 공급원에 앞서 첨가될 수 있다.

[0067] 그룹 IIIA 금속 공급원, 그룹 IIA 금속 공급원, 임의로 실리콘 및/또는 인의 공급원, 및 알칼리 금속 수산화물로부터 형성된 혼합물은 실질적으로 균일한 혼합물이어야 한다. 그러므로, 실질적으로 균일한 구조의 혼합물이 형성되도록 상기 혼합물은 완전히 교반 및 혼합된다. 이 혼합물은 일반적으로, 예를 들어, 약 50 내지 약 100°C 범위의 온도와 같이 하나 이상의 상승된 온도에서 가열 및 교반된다. 이러한 온도 조건하에서의 성분들의 교반 및 혼합은 적어도 본 발명의 난연성 생성물을 형성하는데 충분한 시간 동안 수행된다. 보통, 이 가열 시간의 길이는 중요하지 않은데, 사용된 온도와 교반될 때 혼합물의 균일성 정도에 따라 달라질 수 있기 때문이다. 일반적으로, 상기 혼합물은 적어도 약 10분, 및 일부 경우 적어도 30분의 총 시간 동안 상기 증가된 온도에서 교반 및 혼합된다.

[0068] 적합한 반응 속도를 내는 임의의 적합한 반응 온도나 반응 온도들의 순서가 사용될 수 있다. 일반적으로, 상기 반응은 약 50 내지 약 100°C 범위의 온도에서 수행된다. 이 반응은 침전 반응은 아니지만, 그 대신 칼슘이나 알루미늄 중 어느 하나가 완전히 용해되지 않는 부분 용해를 통한 재결정화임을 유의하여야 한다.

[0069] 그리고 나서, 상기 수득된 본 발명에 따른 난연제의 현탁액은 이로부터 불순물을 제거하기 위해 여과 및 세척되어 필터 케이크(filter cake)를 형성한다. 그리고 나서, 상기 필터 케이크는 필터 케이크를 건조하는 기술분야에 알려진 임의의 방법에 의해 건조된다. 일부 예시적인 구체예에서, 상기 필터 케이크는 스피ن 플래쉬 건조기(spin-flash dryer), 다른 연속적 작동 플래쉬 건조기 또는 무기 충전제의 생산에 있어서의 셀 분쇄 기술(cell mills technique)을 이용하여 건조된다. 모든 기술에서, 상기 필터 케이크는, 필터 케이크의 점조도(consistency)에 따라, 적합한 공급 설비, 예컨대, 스크류 컨베이어를 이용하여 상기 건조기로 이송되며, 하나 이상의 회전날개(rotor)를 이용하여 분산된다. 뜨거운 가스, 일반적으로 공기가 상기 건조기로 유도되어 필터 케이크에 포함된 물을 빠르게 증발시키기 위한 에너지를 부여한다. 상기 뜨거운 가스 흐름은 미세한 탈응집된 입자를 하류로 더 멀리 전달한다. 임의로, 상기 가스 흐름은 추가 가공을 위해 거대 입자를 분산 영역으로 돌려 보내는 분류 장치를 통과할 수 있다.

[0070] 하지만, 다른 예시적인 구체예에서, 상기 필터 케이크는 물로 현탁되어 슬러리를 형성한다. 본 발명의 또 다른 구체예에서, 상기 필터 케이크에 분산제가 첨가되어 슬러리를 형성한다. 분산제의 비제한적인 예로는 폴리아크릴레이트, 유기산, 나프탈렌설포네이트/포름알데하이드 응축물, 지방산-알콜-폴리글리콜-에테르, 폴리프로필렌-에틸렌옥사이드, 폴리글리콜-에스테르, 폴리아민-에틸렌옥사이드, 소듐 폴리인산 나트륨, 리폴리인산 나트륨, 및 폴리비닐알콜을 포함한다. 그리고 나서, 상기 슬러리는 슬러리를 건조시키는 기술분야에 알려진 임의의 방법에 의해 건조된다. 이 기술은 일반적으로 노즐 및/또는 회전 분무기의 사용을 통한 무기 충전제의 분무를 포함한다. 그리고 나서, 상기 분무된 원료는 뜨거운 가스, 일반적으로 공기와 접촉되며, 그리고 나서 상기 분무 건조된 생성물은 뜨거운 가스 흐름으로부터 회수된다. 분무된 원료의 접촉은 역류 또는 병류 방식 중 하나로 수행될 수 있으며, 가스 온도, 분무, 접촉, 가스 및/또는 분무된 원료의 유속은 목적하는 생성물 특성을 갖는 충전제 입자를 생성하도록 제어된다.

[0071] 상기 건조된 생성물의 회수는, 예컨대 섬유 필터를 이용한 여과와 같은 회수 기술의 사용을 통해, 또는 단지 건조된 입자를 하강시켜 이들이 제거될 수 있는 건조기에 수집되도록 함으로써 이뤄질 수 있지만, 임의의 적합한 회수 기술이 사용될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 상기 생성물은 입자 필터를 이용하고, 생성물을 필터 하우스의 하부에 가라앉게 하고, 스크류 컨베이어를 이용하여 그곳으로부터 생성물을 제거한 후 이를 압축 공기에 의해 파이프를 통해 사일로(silo)로 운송함으로써 건조기로부터 회수된다.

[0072] 상기 건조 조건은 통상적이며 당해 기술분야에서 통상의 기술을 가진 자에 의해 손쉽게 선택된다. 일반적으로, 이들 조건은 일반적으로 250 내지 650°C의 주입구 공기 온도 및 일반적으로 105 내지 150°C의 배출구 공기 온도

를 포함한다.

[0073] 난연제 용도

[0074] 본 발명에 따른 난연제는 다양한 합성 수지 내에 난연제로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 난연제가 사용되는 비제한적인 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 코폴리머, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 올레핀 ( $\alpha$ -올레핀)의 폴리머 및 코폴리머, 예컨대, 폴리부텐, 폴리(4-메틸펜텐-1) 등, 이들 올레핀 및 디엔의 코폴리머, 에틸렌-아크릴레이트 코폴리머, 폴리스티렌, ABS 수지, AAS 수지, AS 수지, MBS 수지, 에틸렌-비닐 클로라이드 코폴리머 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 수지, 에틸렌-비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 그래프트, 폴리머 수지, 비닐리텐 클로라이드, 폴리비닐 클로라이드, 염소화된 폴리에틸렌, 염소화된 폴리프로필렌, 비닐 클로라이드-프로필렌 코폴리머, 비닐 아세테이트 수지, 페녹시 수지, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 메타크릴 수지 등을 포함한다. 적당한 합성 수지의 추가 예는 천연 또는 합성 고무, 예컨대 EPDM, 부틸 고무, 이소프렌 고무, SBR, NIR, 우레탄 고무, 폴리부타디엔 고무, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 플루오로-엘라스토머, NBR 및 클로로-설폰화된 폴리에틸렌을 또한 포함한다. 중합체성 서스펜션 (lattices)가 또한 포함된다.

[0075] 바람직하게는, 합성 수지는 폴리에틸렌계 수지, 예컨대 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, EVA (에틸렌-비닐 아세테이트 수지), EEA (에틸렌-에틸 아크릴레이트 수지), EMA (에틸렌-메틸 아크릴레이트 코폴리머 수지), EAA (에틸렌-아크릴산 코폴리머 수지) 및 초고 분자량 폴리에틸렌; 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 올레핀 ( $\alpha$ -올레핀)의 폴리머 및 코폴리머, 예컨대, 폴리부텐 및, 폴리(4-메틸펜텐-1), 폴리비닐 클로라이드 및 고무이다. 일부 바람직한 구체예에서, 합성 수지는 폴리에틸렌계 수지이다.

[0076] 따라서, 하나의 구체예에서, 본 발명은 상기 기재로부터 선택된 적어도 하나의 합성 수지, 일부 구체예에서, 단지 하나 및 난연량의 본 발명의 난연제, 및 임의로 다른 난연제를 포함하는 난연 폴리머 제형, 및 예를 들어 압출 또는 성형 공정에 의해 난연 폴리머 제형으로부터 만들어진 완료 물품에 관한 것이다.

[0077] 본 발명의 난연제의 난연량이란, 난연 폴리머 제형의 중량을 기준으로, 일반적으로 약 5 중량% 내지 약 90 중량%의 범위, 더 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 60 중량%의 범위를 의미한다. 가장 바람직한 구체예에서, 난연량은 상기를 기준으로 본 발명의 난연제의 약 30 중량% 내지 약 60 중량%이다.

[0078] 본 발명의 하나의 구체예에서, 다른 난연제 또는 다른 난연제의 조합이 폴리머 제형에 첨가될 수 있다. 이들 추가 난연제의 비제한적인 예는 광물성 난연제, 예컨대 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 보에마이트, 층상 이중 하이드록사이드 (LDH), 유기적으로 변형된 LDHs, 점토, 유기적으로 변형된 나노-점토, 아연 보레이트, 아연 스타네이트(stannate) 및 아연 하이드록시 스타네이트, 브롬화된 난연제, 인 함유 난연제, 질소 함유 난연제 등이다. (i) 결정 구조 내의 실리케이트 및/또는 포스페이트 이온의 포함에 의해 변형 여부에 관계 없는 합성 하이드로가네트, 및 (ii) 본 단락에 기재된 것과 같은 적어도 하나의 다른 광물성 난연제의 조합은, (i):(ii) 중량비가 99:1 내지 1:99의 범위, 바람직하게는 95:5 내지 5:95의 범위가 되도록 상대적인 양으로 전형적으로 사용된다. 폴리머 내에 또는 폴리머와 함께 사용된 그와 같은 난연제 조합의 총량은 사용될 폴리머를 난연시키는데 적어도 충분한 양이다.

[0079] 난연 폴리머 제형은 본 기술분야에 통상 사용된 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 본 발명의 난연 폴리머 제형에 사용하기에 적당한 다른 첨가제의 비제한적인 예는 압출 조제, 예컨대 폴리에틸렌 왁스, Si계 압출 조제, 지방산; 커플링제, 예컨대 아미노-, 비닐- 또는 알킬 실란 또는 말레인 그래프트된 폴리머; 나트륨 스테아레이트 또는 칼슘 스테아레이트; 또는가노퍼옥사이드(ganoperoxide); 염료; 안료; 충전제; 발포제; 열 안정제; 항산화제; 대전방지제; 강화제; 금속 스케빈저 또는 불활성제; 충격보강제; 가공 조제; 이형 조제, 윤활제; 블로킹 방지제; 다른 난연제; UV 안정제; 가소제; 유동 조제; 등을 포함한다. 다른 임의의 첨가제의 비는 종래의 것을 따르고 어떤 주어진 상황의 필요에 따라 변할 수 있다.

[0080] 난연성 중합체 제형의 성분의 혼입 및 첨가 방법은 본 발명에 중요하지 않으며, 상기 선택된 방법은 실질적으로 균일한 혼합을 수반하는 한 당해 기술분야에 알려진 알려진 임의의 방법일 수 있다. 예를 들어, 상기 성분들 각각 및 만약 사용되는 경우 임의의 첨가제는 부스 코-니더(Buss Ko-kneader), 내부 믹서, 파렐(Farrel) 연속 믹서 또는 트윈 스크류 압출기 또는 일부 경우 또한 단일 스크류 압출기 또는 2롤 분쇄기(two roll mill)를 이용



하여 혼합될 수 있다. 그리고 나서, 상기 난연성 중합체 제형은 연속 가공 단계에서 성형 또는 압출될 수 있다. 일부 구체예에서, 성분들을 완전히 혼합하여 난연성 중합체 제형을 형성하고 또한 상기 난연성 중합체 제형으로부터 물품을 성형하는 장치들이 사용될 수 있다.

[0081] 압출된 물품의 경우, 상기 기술한 합성 수지 혼합물에 효과적인 것으로 알려진 임의의 압출 기술이 사용될 수 있다. 하나의 예시적인 기술에서, 합성 수지, 본 발명에 따른 난연제 및, 선택되는 경우, 임의의 성분들은 컴파운딩(compounding) 기계에서 혼합되어 상기에 기술된 바와 같은 난연성 수지 제형을 형성한다. 그리고 나서, 상기 난연성 수지 제형은 압출기에서 용융 상태로 가열되며, 상기 용융 난연성 수지 제형은 그 후 선택된 다이를 통해 압출되어 압출된 물품을 형성하거나 예를 들어 데이터 전송에 사용되는 금속 전선이나 유리 섬유를 코팅한다.

[0082] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 본 발명의 난연성 중합체 제형은 또한 적어도 하나의, 일부 경우에 하나 이상의, 열경화성 수지로부터 선택된 합성 수지를 포함한다. 비제한적인 열경화성 수지의 예로는 에폭시 수지, 노보락(novolac) 수지, DOPO와 같은 인 함유 수지, 예를 들어, 브롬화 에폭시 수지와 같은 변형된 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 및 비닐 에스테르를 포함한다. 상기 난연성 수지 제형은 또한 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 상기 언급된 것 외에, 본 발명의 난연성 중합체 제형에 사용되기에 적합한 다른 첨가제의 비제한적인 예로는 용매, 경화제(hardener) 또는 가속제(accelerator)와 같은 경화제(curing agent), 분산제 또는 미세 실리카를 포함한다.

[0083] 본 발명의 하나의 구체예에서, 다른 난연제 또는 상이한 다른 난연제들의 조합이 상기 열경화성 중합체 제형에 첨가될 수 있다. 이러한 부가적인 난연제의 비제한적인 예는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 보에마이트(boehmite), 층상 복수 산화물(layered double hydroxide, LDH), 유기적으로 변형된 LDH, 점토, 유기적으로 변형된 나노-점토, 붕산 아연, 아연 스타네이트(zinc stannate) 및 아연 하이드록시 스타네이트와 같은 광물성 난연제, 브롬화 난연제, 인 함유 난연제, 질소 함유 난연제 등이다. (i) 그 결정 구조에 규산 및/또는 인산 이온이 봉입되어 변형되든 변형되지 않든 간에, 합성 하이드로가네트(hydrogarnet), 및 (ii) 이 단락에 기술된 바와 같은 적어도 하나의 다른 광물성 난연제의 조합이 상기 (i):(ii) 중량비가 99:1 내지 1:99의 범위, 바람직하게는 95:5 내지 5:95의 범위인 상대량으로 일반적으로 사용된다. 열경화성 중합체 제형에 사용되거나 열경화성 중합체 제형과 함께 사용되는 상기 난연제 조합의 총량은 적어도 사용된 열경화성 중합체 제형을 난연화하기에 충분한 양이다.

[0084] 상기 다른 임의의 첨가제의 비율은 통상적이며 임의의 주어진 상황의 요구를 맞추기 위해 달라질 수 있다. 열경화성 중합체 제형의 성분들의 바람직한 혼합 및 첨가 방법은 고전단혼합(high shear mixing)에 의한 것이다. 예를 들어, 실버슨사(Silverson)에 의해 제조된 고전단 믹서를 사용에 의한 것이다. 수지 충전제 믹스의 추가 가공은 통상적인 기술 수준이며 문헌에 기술되어 있다. 예를 들어, 경화된 라미네이트의 경우, 수지 충전제 믹스의 "프리프레그(prepreg)" 단계로의 추가 가공 및 이후의 경화된 라미네이트로의 추가 가공은 맥그로-힐 출판사(McGraw-Hill Book Company)에 의해 발행된 "Handbook of Epoxide Resins"에 기술되어 있으며, 이는 전체가 참조로써 본원에 통합되어 있다.

[0085] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 본 발명의 난연성 중합체 제형은 또한 적어도 하나의, 일부 경우 하나 이상의, 중합체-변형된 역청(bitumen)을 포함할 수 있다. 중합체-변형된 역청의 비제한적인 예로는 폴리프로필렌으로 변형된 것 및 스티렌-부타디엔-스티렌 고무로 변형된 것을 포함한다. 상기 난연성 역청 제형은 또한 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 본 발명의 난연성 중합체 제형에 사용되기에 적합한 다른 첨가제의 비제한적인 예는 상기에 기술된 다른 첨가제들이다. 본 발명의 또 다른 구체예에서, 다른 난연제 또는 상이한 다른 난연제의 조합이 상기 중합체 변형 역청 제형에 첨가될 수 있다. 상기 다른 임의의 첨가제의 비율은 통상적이며 임의의 주어진 상황의 요구에 맞추어 달라질 수 있다.

[0086] 상기 설명은 본 발명의 여러가지 구체예에 관한 것이다. 당해 기술분야의 숙련자라면 동등하게 효과적인 다른 수단들이 본 발명의 정신을 수행하기 위해 고안될 수 있음을 인식할 것이다. 또한 본원에 논의된 모든 범위가 이보다 낮은 임의의 양부터 이보다 높은 임의의 양까지의 범위를 포함한다는 것을 본 발명의 바람직한 구체예가 고려하고 있다는 점에 유의해야 한다. 예를 들어 본 발명에 따른 난연제의 난연량은 또한 약 70 내지 약 90 중량%, 20 내지 약 65 중량% 등의 범위의 양을 포함할 수 있다.

[0087] 본 발명의 추가 구체예는 비제한적으로 하기를 포함한다:

[0088] a) 적어도 하나의 합성 수지 또는 고무 및 결정 구조 내의 규소 원자 및/또는 인 원자의 포함에 의해 임의 변형

된 를 포함하는 약 5 중량% 내지 약 90 중량% 범위의 적어도 하나의 난연제를 포함하는 난연 폴리머 제형에 있어서, 상기 합성 하이드로가네트는 규소 원자 및/또는 인 원자의 포함에 의해 변형되지 않을 때에는 입방체 결정 모양, 및 임의로, 적어도 하나의 다른 난연 첨가제를 갖는 난연 폴리머 제형.

- [0089] b) a)에 있어서, 상기 합성 수지는 열가소성 수지, 열경화성 수지 및 중합체성 서스펜션으로부터 선택되는 난연 폴리머 제형.
- [0090] c) a)에 있어서, 상기 합성 수지는 폴리올레핀계 수지인 난연 폴리머 제형.
- [0091] d) a)에 있어서, 상기 합성 수지는 에폭시계 수지인 난연 폴리머 제형.
- [0092] e) a)에 있어서, 상기 합성 수지는 폴리에스테르계 수지인 난연 폴리머 제형.
- [0093] f) 적어도 하나의 폴리머 변형된 역청, 및 결정 구조 내의 규소 원자 및/또는 인 원자의 포함에 의해 임의 변형된 합성 하이드로가네트를 포함하는 약 5 중량% 내지 약 90 중량% 범위의 적어도 하나의 난연제를 포함하는 난연 폴리머 제형에 있어서, 상기 합성 하이드로가네트는 규소 원자 및/또는 인 원자의 포함에 의해 변형되지 않을 때에는 입방체 결정 모양, 및 임의로, 적어도 하나의 다른 난연 첨가제를 갖는 난연 폴리머 제형.
- [0094] g) a) 또는 f)에 있어서, 상기 난연제 첨가제는 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 보에마이트, 층상 이중 하이드록사이드, 유기적으로 변형된 층상 이중 하이드록사이드, 점토, 유기적으로 변형된 나노-점토, 아연 보레이트, 아연 스타네이트 및 아연 하이드록시 스타네이트, 브롬화된 난연제, 인 함유 난연제, 질소 함유 난연제로부터 선택되는 난연 폴리머 제형.
- [0095] h) a) 또는 f)에 있어서, 상기 난연 폴리머 제형은 압출 조제; 커플링제; 용매; 경화제; 염료; 안료; 충전제; 발포제; 열 안정제; 항산화제; 대전방지제; 강화제; 금속 스캐빈저 또는 불활성제; 충격보강제; 가공 조제; 이형 조제; 윤활제; 블로킹 방지제; UV 안정제; 가소제; 및 유동 조제로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제를 함유하는 난연 폴리머 제형.
- [0096] i) a) 내지 h) 중 어느 하나에 있어서, 상기 난연제는 하기 실험식으로 표시되는 난연 폴리머 제형:
- [0097] (A)  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12-4x}(SiO_4)_x$ , 여기서  $M^{II}$ 는 그룹 IIA 금속 원자이고,  $M^{III}$ 는 그룹 IIIA 금속 원자이고, x는 약 0.05 내지 약 1.5 범위의 수이고; 또는
- [0098] (B)  $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y}(PO_4)_y$ , 여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 (A)에서 정의된 바와 같고, y는 약 0.05 내지 약 1.5 범위의 수이고; 또는
- [0099] (C)  $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$ , 여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 (A)에서 정의된 바와 같고, x는 (A)에서 정의된 바와 같고, y는 (B)에서 정의된 바와 같고, 단, 합  $x + y$ 는 0.05 내지 약 1.5의 범위이고; 또는
- [0100] (D)  $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ , 여기서  $M^{II}$  및  $M^{III}$ 은 (A)에서 정의된 바와 같다.
- [0101] j) i)에 있어서, 상기 합성 조성물은 실험식 (A)로 표시되는 난연 폴리머 제형.
- [0102] k) i)에 있어서, 상기 합성 조성물은 실험식 (B)로 표시되는 난연 폴리머 제형.
- [0103] l) i)에 있어서, 상기 합성 조성물은 실험식 (C)로 표시되는 난연 폴리머 제형.
- [0104] m) i)에 있어서, 상기 합성 조성물은 실험식 (D)로 표시되는 난연 폴리머 제형.
- [0105] n) i) 내지 m) 중 어느 하나에 있어서,  $M^{II}$ 는 (i) Ca, Sr, 또는 Ba, (ii) Ca, Sr, Ba 중 적어도 2개의 혼합물, 또는 (iii) Mg와 Ca, Sr, Ba 중 임의의 하나 이상과의 혼합물이고, 여기서 이 혼합물 (iii)의 약 50 중량% 미만은 Mg이고; 여기서  $M^{III}$ 은 (i) Al, 또는 (ii) Al과 B, Ga, In, Tl 중 하나 이상과의 혼합물이고, 여기서 이 혼합물 (ii)의 약 20 중량% 미만은 B, Ga, In, Tl 중 하나 이상인 난연 폴리머 제형
- [0106] o) n)에 있어서,  $M^{II}$ 의 적어도 약 98 중량%는 Ca이고  $M^{III}$ 의 적어도 약 98 중량%는 Al인 난연 폴리머 제형.
- [0107] 하기 실시예는 예증하기 위해 제공된다. 이들 실시예는 본 발명을 단지 본 명세서의 상세한 설명을 제한하는 것으로 의도되지 않고, 제한하는 것으로 간주되어서도 안 된다.

[0108] 일반적인 과정

[0109] 본 발명에 의해 제공되는 새로운 무기 변형된 하이드로가네트 난연제를 합성하기 위한 이들 실시예에 사용된 일반적인 과정은 하기와 같았다: 외부 열원(heating source) 및 프로펠러 교반기가 장착된 20리터 용기 내로, 특정량의 물과 알칼리 수산화물을 채운다. 교반하면서, 상기 혼합물을 적절한 온도에 도달할 때까지 가열한 다음, 삼수산화알루미늄(ATH), 적합한 칼슘 화합물 및 적합한 실리콘 화합물을 적절한 형태 및 적절한 양으로 첨가하고, 첨가 시간을 적어둔다. 얻어진 혼합물을 특정 온도에서 1 내지 4시간 동안 연속적으로 교반한다. 이때, 상기 혼합물을 용기로부터 빼내어 상온으로 냉각한다. 그리고 나서, 얻어진 슬러리 형태의 혼합물을 필터 프레스를 통해 여과하고 세척수의 <500  $\mu$ S의 전도도(conductivity)에 도달할 때까지 증류수로 세척한다. 상기 필터 케이크를 재결합하여 물 중에서 슬러리화한다. 그리고 나서, 얻어진 슬러리를 220℃ 주입구 온도 및 약 80℃ 배출구 온도에서 작동된 뷔치 연구실(Buchi laboratory) 분무 건조기, 타입 B-290에서 건조시킨다. 물 증발 속도는 시간 당 대략 1리터이다.

[0110] 시험 방법

[0111] 실시예에서 생성 및 평가된 조성물의 결과 및 특성을 결정하기 위해 사용된 방법은 하기와 같다:

[0112] A) BET 표면적은 DIN-66132에 따라 측정되었다.

[0113] B) 입자 크기 분포의 중간값( $d_{50}$ )은 ISO 13320에 따라 벤텔 쿨터(Beckman Coulter) LS 13 320 입자 크기 분석기를 이용한 레이저 회절에 의해 측정되었다. 하기 세부 과정이 이용된다: 적합한 물-분산제 용액을 벤텔 입자 크기 분석기에 넣고 상기 용액의 백그라운드를 측정한다. 그리고 나서, 측정할 약 0.5g의 시료를 백그라운드 측정을 얻는데 사용한 동일한 물-분산제 용액에 분산시켜 현탁액을 형성한다. 이 현탁액을 200 W에서 2분간 초음파 처리한 다음, 제조사에 의해 제공된 최적 측정 농도에 도달할 때까지 피펫으로 상기 장치 속에 넣는다. 응용 소프트웨어에서, 시료에 대한 적절한 매개변수, 즉, 굴절률 및 나노 범위용 PIDS 검출기를 포함하는 측정 조건을 선택한다. 이후, 크기 분포 데이터를 90초의 간격으로 수집하고, 미에 산란 이론(Mie scattering theory)에 따라 분석한다. 이들 측정에 사용된 물/분산제 용액을 제조하기 위해, 처음에 KMF 라보르케미에(Laborchemie)로부터 이용가능한, 칼곤(Calgon®) 분산제 500 g 및 BASF로부터 이용가능한, CAL 폴리염(polysalt) 3 L로부터 농축액을 준비하는 것이 간편하다. 이 용액을 탈이온수를 이용하여 10 L로 만든다. 그리고 나서, 원래의 10 L 중 100 mL을 취하여 탈이온수를 이용하여 10 L로 더 희석하고, 이 최종 용액을 상기 기술된 물-분산제 용액으로 사용한다.

[0114] C) 메틀러 톨레도(Mettler Toledo) TGA/SDTA 851e 기기를 이용하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였다. 이 분석에서, 질소(분당 25 mL) 하에 뚜껑을 갖는 70  $\mu$ L 알루미나 도가니(약 180 mg의 초기 무게)를 사용하였다. 사용된 가열 속도는 분당 1℃였다.

[0115] D) 란지 박사(Dr. Lange)로부터 불꽃 광도기(flame photometer) M 7 DC 또는 M 8 D Propan을 이용하여 산화나트륨 함량의 불꽃 광도법(flame photometry) 측정을 수행하였다.

[0116] E) X-선 분말 회절(XRD)을 브래그-브렌타노 포커싱(Bragg-Brentano focusing)을 갖춘 시멘스 D500 기기(Siemens D500 instrument)에서 수행하여, 니켈 필터를 갖는 구리 양극을 단색화(monochromatization)를 위해 적용한다.

[0117] F) 3 mm 두께의 압축 성형판 상에서 35 kW/m<sup>2</sup>에서 ASTM E 1354를 따라 콘 칼로리미터 측정을 수행하였다. 표 2에 나타난 바와 같이 최대 열 방출율(Peak Heat Release Rate, PHRR)은 콘 칼로리미터에서 시료의 연소 중 방출된 열의 최대값이다. 콘 칼로리미터에서 시료의 연소 중 두 번째 피크가 있는 경우, 상기 열 방출율(HRR) 값 역시 측정된다. 표 2에 제시된 것과 같이 착화 시간(Time To Ignition, TTI) 값은 콘 칼로리미터에서 열 노출로 인하여 시료가 점화되는 시간이다. MARHE는 평균 열방출 속도의 최대이다.

[0118] 실시예 1-8, 10, 및 11은 본 발명의 신규 난연제 및 이의 제조 방법을 예증하고 있다. 실시예 9 및 12는 비교를 위해 제공된다.



[0119] 실시예 1 (본 발명)

[0120] 본 실시예에서, 20리터 용기에 대한 초기 충전물은 4리터의 물, 그 다음 324 g NaOH였다. 이 혼합물을, 교반하면서 약 15℃/분의 속도로 95℃로 가열했다. 원하는 온도에 도달했을 때, 413g의 미세 침전된 알루미늄 트리히드레이트, 그 다음 587g의 칼슘 하이드록사이드, 그 다음 (Riedel-de Haën로부터 이용가능한) 27 중량%의 계산된 SiO<sub>2</sub> 농도를 갖는, 93 g의 물 유리 (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) 나트륨 실리케이트 용액을 첨가했다. 이는, 합성 난연제의 몰당 0.15 몰과 같은 이론적 양의 실리케이트를 제공하고, 생성물 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>11.4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.15</sub>을 얻었다. 이 혼합물을, 교반하면서, 이 온도에서 2시간 동안 유지했다. 이 수득한 합성 무기 변형된 난연제의 분석 측정의 결과는 표 1에 요약되어 있다. 이 생성물의 8면체 결정 모양의 SEM 사진은 도 6에 보여진다. "SiO<sub>2</sub>" 농도가 계산되는데, 이는 단지 계산하기 위한 것이라는 것에 주목해야 한다. SiO<sub>2</sub>가 실제 존재한다는 것을 의미하지는 않는다.

[0121] 실시예 2 (본 발명)

[0122] 본 실시예에서, 20리터 용기에 대한 초기 충전물은 4리터의 물, 그 다음 444 g NaOH였다. 이 혼합물을, 교반하면서 약 15℃/분의 속도로 95℃로 가열했다. 원하는 온도에 도달했을 때, 413g의 미세 침전된 알루미늄 트리히드레이트, 그 다음 587g의 칼슘 하이드록사이드, 그 다음 (Riedel-de Haën로부터 이용가능한) 27 중량%의 계산된 SiO<sub>2</sub> 농도를 갖는, 185 g의 물 유리 (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) 나트륨 실리케이트 용액을 첨가했다. 이는, 합성 난연제의 몰당 0.3 몰과 같은 이론적 양의 실리케이트를 제공하고, 생성물 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>10.8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.3</sub>을 얻었다. 이 혼합물을, 교반하면서, 이 온도에서 2시간 동안 유지했다. 이 수득한 합성 무기 변형된 난연제의 분석 측정의 결과는 표 1에 요약되어 있다.

[0123] 실시예 3 (본 발명)

[0124] 본 실시예에서, 20리터 용기에 대한 초기 충전물은 14.2리터의 물, 그 다음 50 중량%의 NaOH를 갖는 3.55 kg 솔베이액(Solvay liquor)였다. 이 혼합물을, 교반하면서 약 15℃/분의 속도로 95℃로 가열했다. 원하는 온도에 도달했을 때, 1850g의 미세 침전된 알루미늄 트리히드레이트, 그 다음 2340g의 칼슘 하이드록사이드, 그 다음 (Riedel-de Haën로부터 이용가능한) 27 중량%의 계산된 SiO<sub>2</sub> 농도를 갖는, 750 g의 물 유리 (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) 나트륨 실리케이트 용액을 첨가했다. 이는, 합성 난연제의 몰당 0.3 몰과 같은 이론적 양의 실리케이트를 제공하고, 생성물 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>10.8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.3</sub>을 얻었다. 이 혼합물을, 교반하면서, 이 온도에서 1시간 동안 유지했다. 이 수득한 합성 무기 변형된 난연제의 분석 측정의 결과는 표 1에 요약되어 있다.

[0125] 실시예 4 (본 발명)

[0126] 본 실시예에서, 20리터 용기에 대한 초기 충전물은 4리터의 물, 그 다음 705 g NaOH였다. 이 혼합물을, 교반하면서 약 15℃/분의 속도로 95℃로 가열했다. 원하는 온도에 도달했을 때, 413g의 미세 침전된 알루미늄 트리히드레이트, 그 다음 587g의 칼슘 하이드록사이드, 그 다음 85 중량% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 농도를 갖는 92 g의 인산을 첨가했다. 이는, 합성 난연제의 몰당 0.3 몰과 같은 이론적 양의 포스페이트를 제공하고, 생성물 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>0.3</sub>(OH)<sub>10.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>0.3</sub>을 얻었다. 이 혼합물을, 교반하면서, 이 온도에서 2시간 동안 유지했다. 이 수득한 합성 무기 변형된 난연제의 분석 측정의 결과는 표 1에 요약되어 있다.

[0127]

[0128] 실시예 5 (본 발명)

[0129] 20리터 용기에 충전된 성분들은 4리터의 물, 444 g의 나트륨 하이드록사이드, 그 다음 413g의 미세 침전된 알루미늄 트리히드레이트, 그 다음, 587g의 칼슘 하이드록사이드였고, 합성 하이드로가네트 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>를 얻었다. 그 다음, 혼합물을 85℃에서 2시간 동안 가열했다. 4시간 후의 슬러리의 pH는 12.1였다. 이 수득한 비변형된 합성 칼슘 알루미늄이트 난연제의 분석 측정의 결과는 표 1에 요약되어 있다. 이 생성물의 입방체 결정 모양의 SEM 사진은 도 7에 보여진다.

표 1

생성물 물성	실시에 1 (본 발명)	실시에 2 (본 발명)	실시에 3 (본 발명)	실시에 4 (본 발명)	실시에 5 (본 발명)	Martinal OL 104 LEO (비교 난연제)
BET, m <sup>2</sup> /g	1.0	1.2	0.9	4.9	1.5	4.1
d <sub>50</sub> , 마이크로미터	3.7	3.9	4.2	5.9	3.2	2.1
TGA, °C 2% 중량 손실	248	266	254	250	240	225
TGA, °C 5% 중량 손실	264	286	272	280	250	245
TGA, % 총 중량 손실	26	24	25	24	28	34.6

[0130]

[0131]

표 1에서, 본 발명의 난연 물질은 상업적 이용가능한 ATH 난연제 Martinal OL-104 LEO(Martinswerk GmbH 제조)로 나타내는 알루미늄 트리히드레이트(ATH)보다 상당히 더 높은 열 안정성을 갖는다는 것을 보여준다. 비변형된 하이드로가네트(실시에 5)와 비교할 때, 실리케이트 및 포스페이트 변형된 하이드로가네트 물질(실시에 1 내지 4)의 향상된 열 안정성을 추가로 보여준다.

[0132]

실시에 6 (본 발명)

[0133]

100 phr (약 396.9 g)의 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 (EVA) Escorene<sup>TM</sup> Ultra UL00119(ExxonMobil)을, 약 20분 동안 2개의 롤밀(roll mill) W150M(Collin사) 상에서 실시에 1에서 생성된 150 phr (약 595.3 g)의 본 발명 난연제와, 1.2 phr (약 4.8 g)의 아미노 실란 AMEO (Evonik) 및 0.75 phr (약 3.0 g)의 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트) (Ethanox<sup>®</sup>

310 향산화제 (Albemarle Corporation))와 함께 혼합했다. 2개의 롤밀 상에서의 혼합은 당업자에 친숙한 통상 방법으로 행했다. 2개의 롤의 온도를 130°C로 설정했다. 준비된 화합물을 밀로부터 제거하고, 실온으로 냉각한 후, 크기를 더 줄여서 2개의 평압식 프레스에서 압축 성형에 적합한 과립을 얻었다. 도 1은 3 mm의 두께 압축 성형 플레이트 상에서 35 kW/m<sup>2</sup>에서 측정된 콘 칼로리미터(cone calorimeter) 열 방출 속도 곡선을 보여준다. 표 2는 콘(cone) 곡선의 일부 특성 값 (즉, PHRR, TTI, MARHE, 및 제2 최대의 열 방출 속도 (HRR) 및 시간)를 제공한다.

[0134]

실시에 7 (본 발명)

[0135]

100 phr (약 396.9 g)의 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 (EVA) Escorene<sup>TM</sup> Ultra UL00119(ExxonMobil)을, 약 20분 동안 2개의 롤밀(roll mill) W150M(Collin사) 상에서 실시에 2에서 생성된 150 phr (약 595.3 g)의 본 발명 난연제와, 1.2 phr (약 4.8 g)의 아미노 실란 AMEO (Evonik) 및 0.75 phr (약 3.0 g)의 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트) (Ethanox<sup>®</sup>

310 향산화제 (Albemarle Corporation))와 함께 혼합했다. 2개의 롤밀 상에서의 혼합은 당업자에 친숙한 통상 방법으로 행했다. 2개의 롤의 온도를 130°C로 설정했다. 준비된 화합물을 밀로부터 제거하고, 실온으로 냉각한 후, 크기를 더 줄여서 2개의 평압식 프레스에서 압축 성형에 적합한 과립을 얻었다. 도 2는 3 mm의 두께 압축 성형 플레이트 상에서 35 kW/m<sup>2</sup>에서 측정된 콘 칼로리미터(cone calorimeter) 열 방출 속도 곡선을 보여준다. 표 2는 콘(cone) 곡선의 일부 특성 값 (즉, PHRR, TTI, MARHE, 및 제2 최대의 열 방출 속도 (HRR) 및 시간)를 제공한다.

[0136] 실시예 8 (본 발명)

[0137] 100 phr (약 396.9 g)의 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 (EVA) Escorene™ Ultra UL00119(ExxonMobil)을, 약 20분 동안 2개의 롤밀(roll mill) W150M(Collin사) 상에서 실시예 5에서 생성된 150 phr (약 595.3 g)의 비교 첨가제와, 1.2 phr (약 4.8 g)의 아미노 실란 AMEO (Evonik) 및 0.75 phr (약 3.0 g)의 Ethanox®

310 향산화제(Albemarle Corporation)와 함께 혼합했다. 2개의 롤밀 상에서의 혼합은 당업자에 친숙한 통상 방법으로 행했다. 2개의 롤의 온도를 130℃로 설정했다. 준비된 화합물을 밀로부터 제거하고, 실온으로 냉각한 후, 크기를 더 줄여서 2개의 평압식 프레스에서 압축 성형에 적합한 과립을 얻었다. 도 3은 3 mm의 두께 압축 성형 플레이트 상에서 35 kW/m<sup>2</sup>에서 측정된 콘 칼로리미터(cone calorimeter) 열 방출 속도 곡선을 보여준다. 표 2는 콘(cone) 곡선의 일부 특성 값 (즉, PHRR, TTI, MARHE, 및 제2 최대의 열 방출 속도 (HRR) 및 시간)을 제공한다.

[0138] 실시예 9 (비교)

[0139] 100 phr (약 396.9 g)의 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 (EVA) Escorene™ Ultra UL00119(ExxonMobil)을, 약 20분 동안 2개의 롤밀(roll mill) W150M(Collin사) 상에서 실시예 5에서 생성된 150 phr (약 595.3 g)의 시판 되는 비교 ATH 난연제 Martinal OL-104 LEO(Martinswerk GmbH 제조)와, 1.2 phr (약 4.8 g)의 아미노 실란 AMEO (Evonik) 및 0.75 phr (약 3.0 g)의 Ethanox®

310 향산화제(Albemarle Corporation)와 함께 혼합했다. 2개의 롤밀 상에서의 혼합은 당업자에 친숙한 통상 방법으로 행했다. 2개의 롤의 온도를 130℃로 설정했다. 준비된 화합물을 밀로부터 제거하고, 실온으로 냉각한 후, 크기를 더 줄여서 2개의 평압식 프레스에서 압축 성형에 적합한 과립을 얻었다. 도 1, 2 및 3은 3 mm의 두께 압축 성형 플레이트 상에서 35 kW/m<sup>2</sup>에서 측정된 콘 칼로리미터(cone calorimeter) 열 방출 속도 곡선을 보여준다. 표 2는 콘(cone) 곡선의 일부 특성 값 (즉, PHRR, TTI, MARHE, 및 제2 최대의 열 방출 속도 (HRR) 및 시간)을 제공한다. 표 2에서, 실시예 6, 7, 및 8은 본 발명의 실시예이지만, 실시예 9는 비교 실시예이다.

표 2

콘(Cone) 데이터	실시예 6 (본 발명)	실시예 7 (본 발명)	실시예 8 (본 발명)	실시예 9 (비교)
PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	161	130	153	152
TTI (s)	120	99	105	102
MARHE	68	67	76	92
제 2 피크의 HRR (kW/m <sup>2</sup> )	75	60	87	125
제 2 피크까지의 시간 (s)	560	590	561	520

[0140]

[0141] 표 2에 따르면, 본 발명의 실시예 7의 PHRR은 비교 실시예 9에 대해서보다 상당히 더 낮다. 본 발명의 실시예 6 및 8의 PHRR은, 실험 오차 내에서, 실시예 9의 PHRR과 같지만, 도 1, 2, 및 3은, 초기 피크 후의 본 발명의 실시예의 열 방출 속도는 비교 실시예 9에 대해서보다 상당히 더 낮고, 따라서, 이는 더 나은 난연제 성능을 나타낸다. MARHE는 또한 본 발명의 6, 7, 및 8에서 감소된다.

[0142] 콘 곡선의 제2 최대에 상응하는 시간 값은 충전제의 차르(char) 형성 포텐셜과 일반적으로 연관된다: 차르가 강할수록, 이 제2 피크가 나타나는데 시간이 덜 걸릴 것이다. 표 2는, 본 발명의 실시예 6, 7, 및 8 모두가 비교 실시예 9보다 "제2 피크까지" 상당히 긴 시간을 보여준다는 것을 나타내고, 비교 실시예 9는 광물성 난연제 충전제에 대한 기술의 상태를 나타낸다. 또한, 제2 피크의 열 방출 속도는, 각 실시예의 PHRR에 관해서 값뿐만 아니라 절대값 모두에 관해서와 같이, 실시예 9에서보다 본 발명의 실시예 6, 7, 및 8에서 상당히 더 낮다는 것에 주목해야 한다.

[0143] 실시예 10 (본 발명)

[0144] 67 phr (약 333.8 g)의 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 (EVA) Escorene<sup>TM</sup> Ultra UL00328 (ExxonMobil) 및 17 phr (약 84.7 g)의 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) LL1001XV (ExxonMobil)을, 약 20분 동안 2개의 롤밀(W150M (Collin사)) 상에서 실시예 4에서 생성된 100 phr (약 498.1 g)의 본 발명 난연제와, 8 phr (약 39.9 g)의 에틸렌 (E), 부틸 아크릴레이트 (BA) 및 말레산 무수물 (MAH) Lotader 3210 (Arkema)의 랜덤 삼원중합체, 8 phr (약 39.9 g)의 MAH 그래프트된 LLDPE Fusabond MB 226D (DuPont) 및 0.75 phr (약 3.7 g)의 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트) (Ethanox<sup>®</sup>)

310 향산화제 (Albemarle Corporation))와 함께 혼합했다. 2개의 롤밀 상에서의 혼합은 당업자에 친숙한 통상 방법으로 행했다. 2개의 롤의 온도를 150℃로 설정했다. 준비된 화합물을 밀로부터 제거하고, 실온으로 냉각한 후, 크기를 더 줄여서 2개의 평압식 프레스에서 압축 성형에 적합한 과립을 얻었다. 도 4는 3 mm의 두께 압축 성형 플레이트 상에서 35 kW/m<sup>2</sup>에서 측정된 콘 칼로리미터(cone calorimeter) 열 방출 속도 곡선을 보여준다. 표 3은 콘(cone) 곡선의 일부 특성 값 (즉, PHRR, TTI, MARHE, 및 제2 최대의 열 방출 속도 (HRR) 및 시간)을 제공한다.

[0145] 실시예 11 (본 발명)

[0146] 67 phr (약 333.8 g)의 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 (EVA) Escorene<sup>TM</sup> Ultra UL00328 (ExxonMobil) 및 17 phr (약 84.7 g)의 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) LL1001XV (ExxonMobil)을, 약 20분 동안 2개의 롤밀(W150M (Collin사)) 상에서 실시예 5에서 생성된 100 phr (약 498.1 g)의 본 발명 난연제와, 8 phr (약 39.9 g)의 에틸렌 (E), 부틸 아크릴레이트 (BA) 및 말레산 무수물 (MAH) Lotader 3210 (Arkema)의 랜덤 삼원중합체, 8 phr (약 39.9 g)의 MAH 그래프트된 LLDPE Fusabond MB 226D (DuPont) 및 0.75 phr (약 3.7 g)의 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트) (Ethanox<sup>®</sup>)

310 향산화제 (Albemarle Corporation))와 함께 혼합했다. 2개의 롤밀 상에서의 혼합은 당업자에 친숙한 통상 방법으로 행했다. 2개의 롤의 온도를 150℃로 설정했다. 준비된 화합물을 밀로부터 제거하고, 실온으로 냉각한 후, 크기를 더 줄여서 2개의 평압식 프레스에서 압축 성형에 적합한 과립을 얻었다. 도 5는 3 mm의 두께 압축 성형 플레이트 상에서 35 kW/m<sup>2</sup>에서 측정된 콘 칼로리미터(cone calorimeter) 열 방출 속도 곡선을 보여준다. 표 3은 콘(cone) 곡선의 일부 특성 값 (즉, PHRR, TTI, MARHE, 및 제2 최대의 열 방출 속도 (HRR) 및 시간)을 제공한다.

[0147] 실시예 12 (비교)

[0148] 67 phr (약 333.8 g)의 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 (EVA) Escorene<sup>TM</sup> Ultra UL00328 (ExxonMobil) 및 17 phr (약 84.7 g)의 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) LL1001XV (ExxonMobil)을, 약 20분 동안 2개의 롤밀(W150M (Collin사)) 상에서 100 phr (약 498.1 g)의 시판되는 비교 ATH 난연제 Martinal OL-104 LEO(Martinswerk GmbH 제조)와, 8 phr (약 39.9 g)의 에틸렌 (E), 부틸 아크릴레이트 (BA) 및 말레산 무수물 (MAH) Lotader 3210 (Arkema)의 랜덤 삼원중합체, 8 phr (약 39.9 g)의 MAH 그래프트된 LLDPE Fusabond MB 226D (DuPont) 및 0.75 phr (약 3.7 g)의 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트) (Ethanox<sup>®</sup>)

310 향산화제 (Albemarle Corporation))와 함께 혼합했다. 2개의 롤밀 상에서의 혼합은 당업자에 친숙한 통상 방법으로 행했다. 2개의 롤의 온도를 150℃로 설정했다. 준비된 화합물을 밀로부터 제거하고, 실온으로 냉각한 후, 크기를 더 줄여서 2개의 평압식 프레스에서 압축 성형에 적합한 과립을 얻었다. 도 4 및 5는 3 mm의 두께 압축 성형 플레이트 상에서 35 kW/m<sup>2</sup>에서 측정된 콘 칼로리미터(cone calorimeter) 열 방출 속도 곡선을 보여준다. 표 3은 콘(cone) 곡선의 일부 특성 값 (즉, PHRR, TTI, MARHE, 및 제2 최대의 열 방출 속도 (HRR) 및 시간)을 제공한다.

표 3

콘 데이터	실시예 10 (본 발명)	실시예 11 (본 발명)	실시예 12 (비교)
PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	227	181	283
TTI (s)	100	91	108
MARHE	128	96	137
제 2 피크의 HRR (kW/m <sup>2</sup> )	176	94	201
제 2 피크까지의 시간 (s)	420	545	350

[0149]

[0150] 실시예 10-12에 대한 폴리머 제형은 상이하고, 충전제의 양은 상당히 낮으며; 2개의 제형은 서로 비교될 수 없다는 것에 주목해야 한다.

[0151] 표 3에 따르면, 본 발명의 실시예 10 및 11의 PHRR은 비교 실시예 12에 대해서보다 상당히 더 낮다. 도 4 및 5는, 초기 피크 후의 본 발명의 실시예의 열 방출 속도는 비교 실시예 11에 대해서보다 상당히 더 낮고, 따라서, 이는 더 나은 난연제 성능을 나타낸다. MARHE는 또한 본 발명 실시예에서 감소된다.

[0152] 콘 곡선의 제2 최대에 상응하는 시간 가치는 충전제의 차르(char) 형성 포텐셜과 일반적으로 연관된다: 차르가 강할수록, 이 제2 피크가 나타나는데 시간이 덜 걸릴 것이다. 표 3은, 본 발명의 실시예 10 및 11 이 비교 실시예 12보다 "제2 피크까지" 상당히 긴 시간을 보여준다는 것을 나타낸다. 실시예 12는 광물성 난연제 충전제에 대한 기술의 상태를 나타낸다. 또한, 제2 피크의 열 방출 속도는 비교 실시예 12에서보다 본 발명의 실시예 10 및 11에서 상당히 더 낮다는 것에 주목해야 한다.

[0153] 명세서 또는 그의 특허청구범위 어디에서, 단수 또는 복수로 언급되는 화학 명칭 또는 화학식으로 불리는 성분은 화학 명칭 또는 화학 유형 (예를 들어, 또 다른 구성요소, 용매 등)으로 언급되는 또 다른 물질과 접촉하기 전에 존재하는 바와 같이, 동일하다. 화학 변화, 변형 및/또는 반응이, 있다면, 수득한 혼합물 또는 용액에서 일어나든지 상관없는 것은, 그와 같은 변화, 변형, 및/또는 반응이 개시 내용에 따라 요구된 조건 하에서 특정 구성요소들을 화합시키는 자연적인 결과이기 때문이다. 따라서, 구성요소들은 원하는 조작의 수행 또는 원하는 조성물의 형성과 관련하여 함께 화합될 성분과 동일하다. 또한, 특허청구범위가 현재 시제("포함하는", "이다" 등)로 물질, 구성요소 및/또는 성분을 언급할 지라도, 본 개시 내용에 따라 하나 이상의 다른 물질, 구성요소 및/또는 성분과 먼저, 접촉되고, 배합 또는 혼합된 직전 시점에 존재하는 물질, 구성요소 또는 성분을 의미한다. 따라서, 물질, 구성요소 또는 성분은, 개시 내용에 따라서 그리고 화학자의 통상의 기술로 수행된다면, 접촉, 배합 또는 혼합 조작 동안에 화학 반응 또는 변형을 통해 최초의 동일성을 잃어버릴수 있다는 사실은 실제적인 관심사는 아니다.

[0154] 본 명세서에 임의 부분에서 언급된 각 및 모든 특허 공보는 본 명세서에 완전히 기재된 바와 같이 참고로 본 명세서에 전체가 통합된다.

[0155] 명백히 다르게 지적될 수 있는 것을 제외하고는, 본 명세서에 사용된다면 그리고 사용된 바와 같은 영문 명세서의 관사 "a" 또는 "an"는 특허청구범위를 관사가 언급된 단일 요소로 한정하지 않으며, 한정하는 것으로 해석되어서도 안 된다. 오히려, 본 명세서에 사용된다면 그리고 사용된 바와 같은 영문 명세서의 관사 "a" 또는 "an"는, 문맥에서의 텍스트가 달리 명확하게 지시되지 않으면, 하나 이상의 그와 같은 요소를 포함하는 것으로 의도된다.

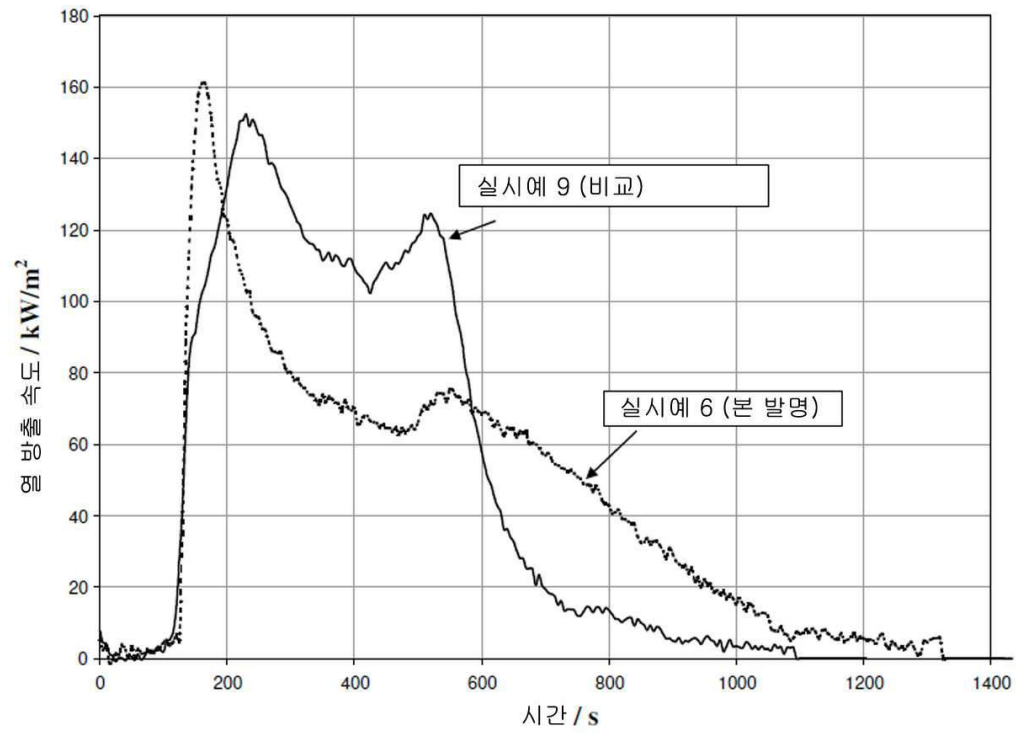
[0156] 본 발명은 본 명세서에 인용된 물질 및/또는 절차를 포함하고, 그들로 이루어지거나, 실질적으로 이루어질 수 있다.

[0157] 본 발명은 그 실시에서 상당히 변하기 쉽다. 따라서, 상기 명세서는 본 발명을 상기 제공된 특정 구체예로 한정하지 않으며, 한정하는 것으로 해석되어서도 안 된다.

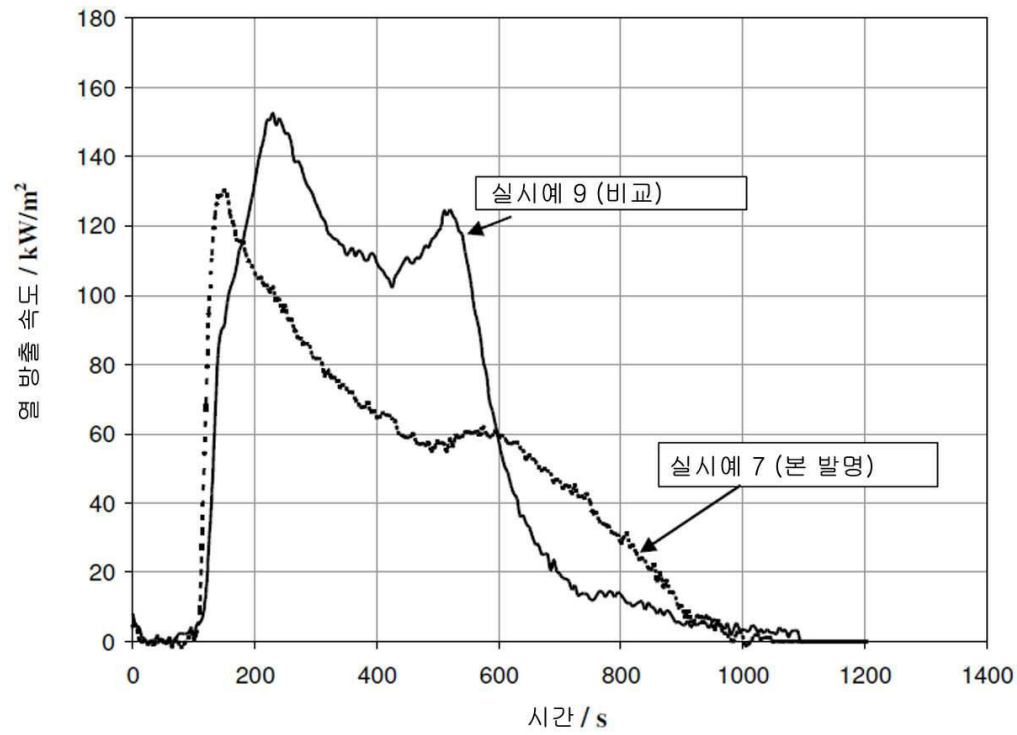


도면

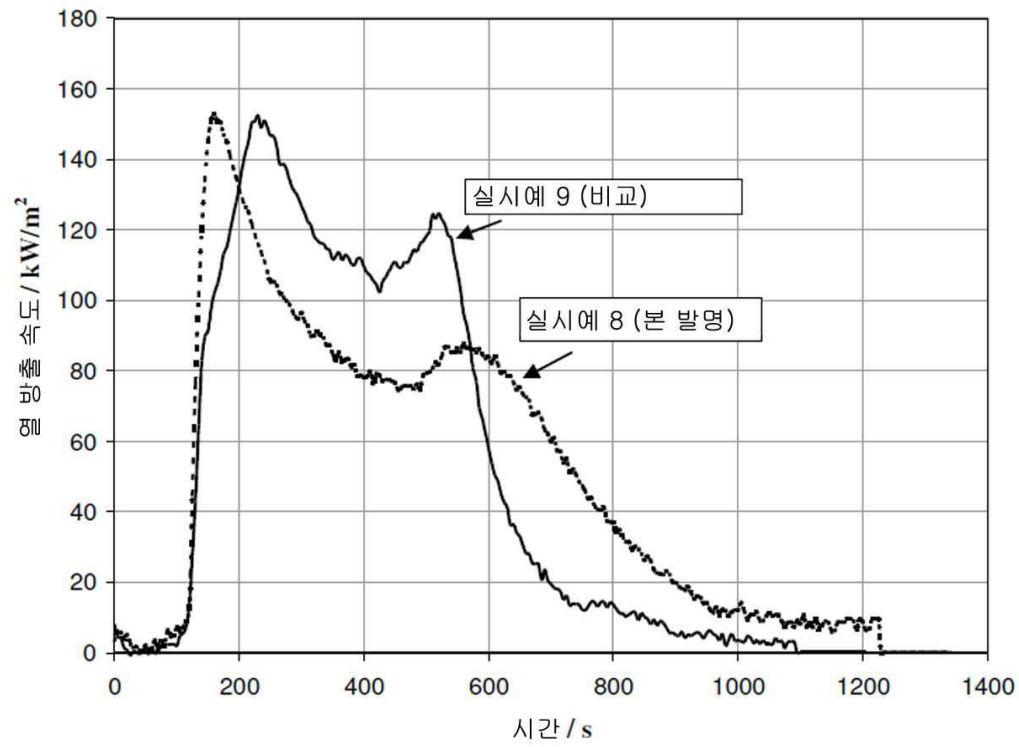
도면1



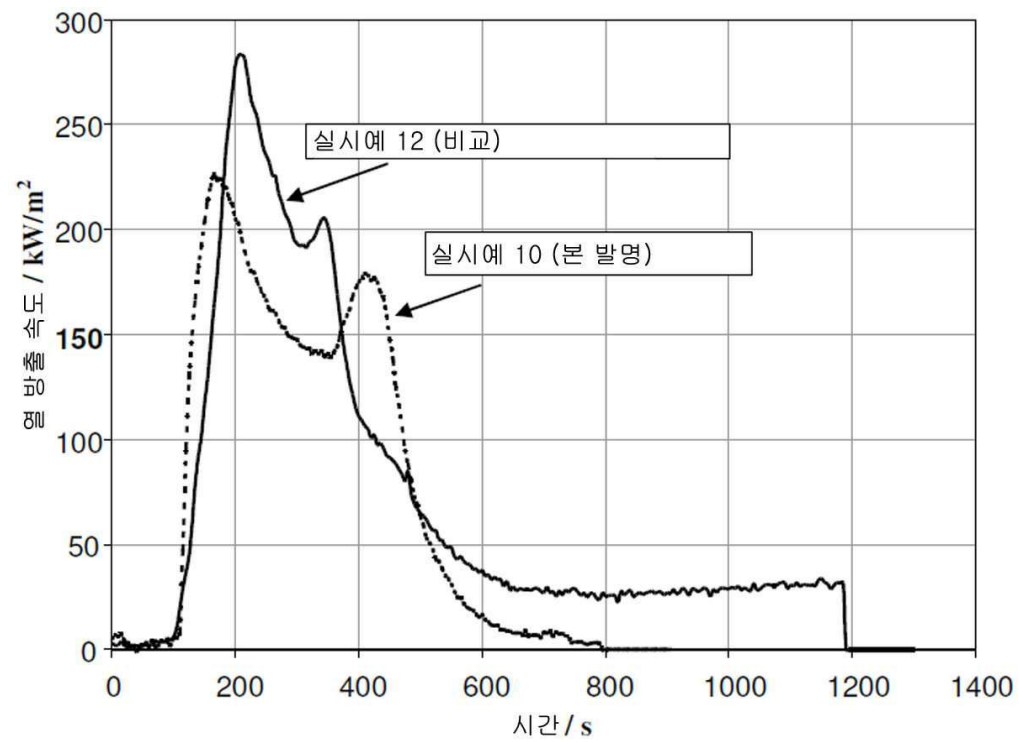
도면2



도면3

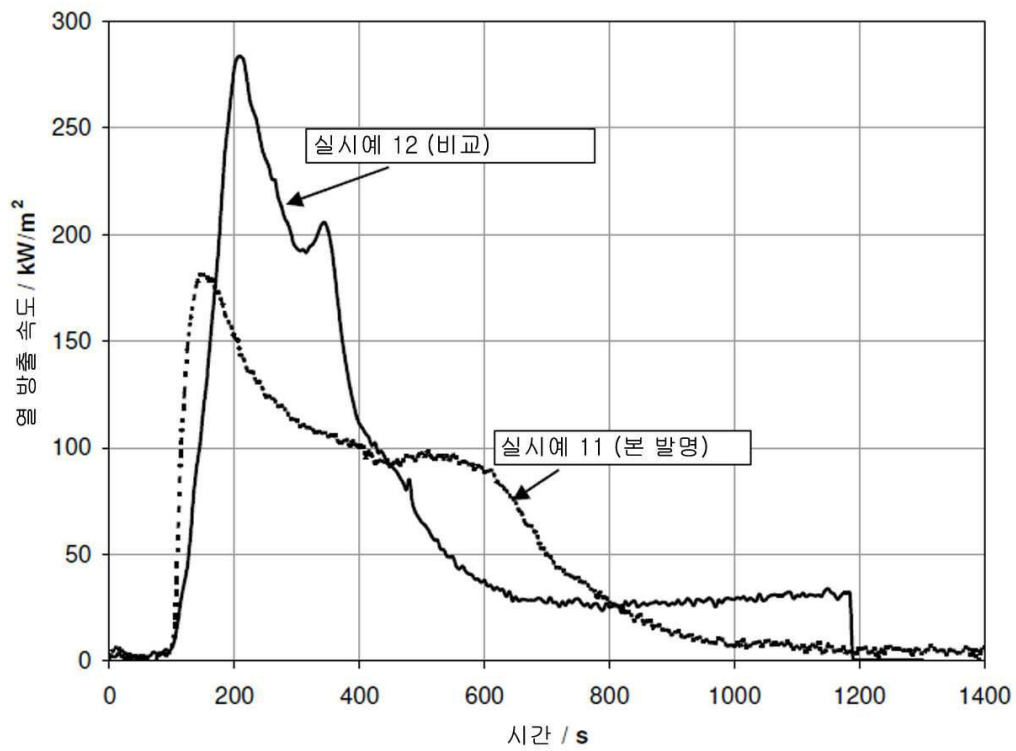


도면4

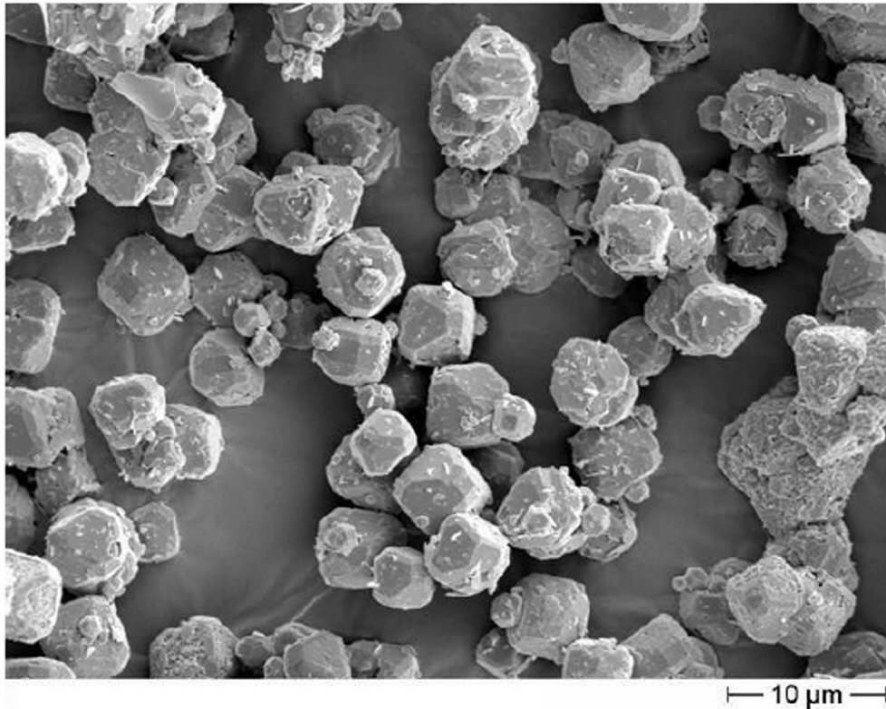




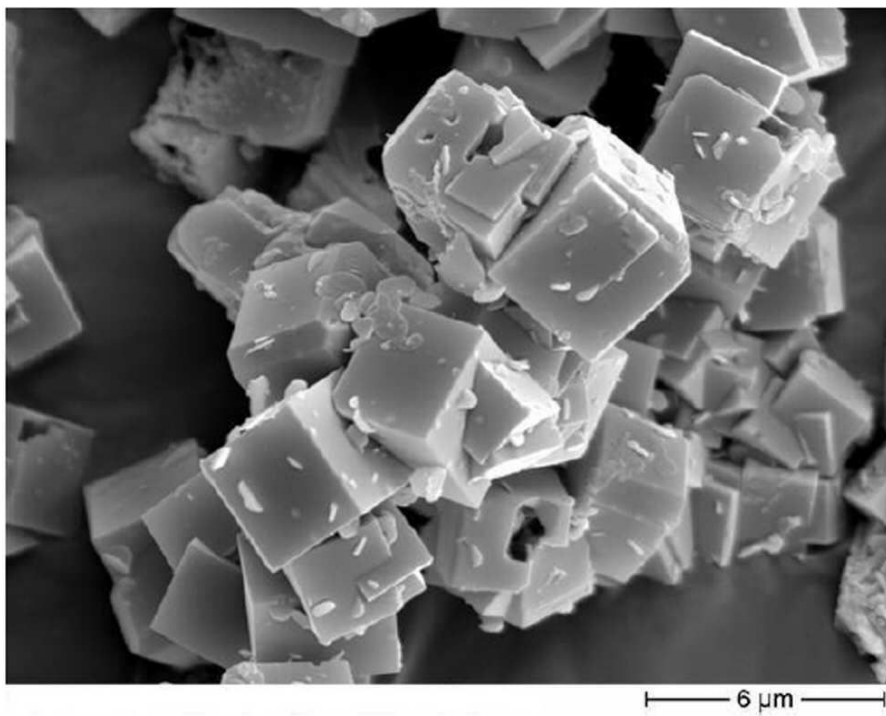
도면5



도면6



도면7



도면8

