



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0131087
(43) 공개일자 2022년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 1/07 (2006.01) D01D 1/02 (2006.01)
D01F 6/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 1/07 (2013.01)
D01D 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0036198
(22) 출원일자 2021년03월19일
심사청구일자 2021년03월19일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
육지호
서울특별시 강서구 등촌로 163, 120동 1203호(등촌동, 등촌아이파크아파트)
최호원
서울특별시 양천구 신목로 5, 106동 1911호(신정동, 목동삼성아파트)
(74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 무기 난연제 입자를 포함하는 난연성 모다크릴 방사용액 및 난연성 모다크릴 섬유의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법에 관한 것으로서, (S1) 무기 난연제 입자가 분산되어 있으며 산성 수용액이 유기 용매에 첨가된 분산액을 제조하는 단계; 및 (S2) 아크릴로나이트릴 단량체 단위 35 내지 85 중량% 및 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 15 내지 65 중량%를 포함하는 모다크릴 공중합체를 상기 분산액에 용해시켜 방사용액을 제조하는 단계를 포함한다.

본 발명의 제조방법에 따르면, 난연성 모다크릴 섬유를 제조하기 위한 방사용액의 급격한 점도 상승과 색상 변화를 억제할 수 있다.

대표도 - 도1

	무기난연제 수용액(가량) (%)	용매 및 산 수용액(가량) (%)	분산액의 점도(cps)	방사용액의 색상		
				제조 전후	15분 후	30분 후
실시예 1	30	0.2	16,000			
실시예 2	30	0.4	16,300			
실시예 3	30	0.5	16,500			
실시예 4	30	0.6	14,900			
실시예 5	15	0.2	20,900			
실시예 6	15	0.4	17,800			
실시예 7	15	0.6	16,600			
실시예 8	15	0.7	15,500			
실시예 9	15	0.8	14,500			
비교예 1	-	-	15,500			
비교예 2	30	-	19,700			
비교예 3	15	-	20,700			

(52) CPC특허분류

D01F 6/40 (2013.01)

(72) 발명자

사공현

인천광역시 연수구 만우금로 126, 216동 303호(동
춘동, 현대대림2차아파트)

김나희

인천광역시 서구 청라커널로 163, 483동 503호(청
라동, 청라29블럭호반베르디움)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172660
과제번호	10063549
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발(R&D)
연구과제명	LOI 32 이상의 난연 모다크릴 섬유 및 제품 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	태광산업(주)
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 무기 난연제 입자가 분산되어 있으며 산성 수용액이 유기 용매에 첨가된 분산액을 제조하는 단계; 및

(S2) 아크릴로나이트릴 단량체 단위 35 내지 85 중량% 및 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 15 내지 65 중량%를 포함하는 모다크릴 공중합체를 상기 분산액에 용해시켜 방사용액을 제조하는 단계;를 포함하는 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무기 난연제 입자는 수산화알루미늄($Al_2(OH)_3$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 삼산화안티몬(Sb_2O_3), 오산화안티몬(Sb_2O_5), 수산화주석산아연($ZnSn(OH)_6$) 및 주석산아연($ZnSnO_3$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산성 수용액은 염산, 황산, 질산, 아세트산, 탄산 및 폼산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수용액인 것을 특징으로 하는 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산성 수용액은 35% 염산 수용액(11.33M HCl solution)의 산성도를 기준으로 무기 난연제 입자의 0.1 내지 20 중량%를 첨가하는 것을 특징으로 하는 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법.

청구항 5

(S1) 무기 난연제 입자가 분산되어 있으며 산성 수용액이 유기 용매에 첨가된 분산액을 제조하는 단계;

(S2) 아크릴로나이트릴 단량체 단위 35 내지 85 중량% 및 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 15 내지 65 중량%를 포함하는 모다크릴 공중합체를 상기 분산액에 용해시켜 방사용액을 제조하는 단계; 및

(S3) 상기 방사용액을 방사하는 단계를 포함하는 난연성 모다크릴 섬유의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무기 난연제 입자를 포함하는 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법과 이를 이용한 난연성 모다크릴 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 난연 작업복에 대한 수요가 꾸준히 증가함에 따라서 뛰어난 촉감 및 우수한 난연성을 갖는 난연성 모다크릴 섬유가 더욱 주목을 받고 있다.

[0003] 난연성 모다크릴 섬유를 구성하는 고분자는 아크릴로나이트릴(acrylonitrile, AN) 단량체 단위의 함량이 35~85 중량%와, 공단량체로 비닐 클로라이드(vinyl chloride, VC) 또는 비닐리덴 클로라이드(vinylidene chloride, VDC)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 15 내지 65 중량%를 공중합한 모다크릴 공중합체로

서, 이 고분자를 유기용매에 용해한 방사용액을 방사하여 섬유로 제조된다.

[0004] 이러한 모다크릴 공중합체는 염소(Cl) 원자를 함유하고 있어, 연소과정에서 염소 라디칼을 형성하여 연소시 발생하는 산소 및 하이드록시 라디칼과 반응하여 연소의 연쇄 반응을 억제한다. 모다크릴 공중합체에 사용된 공단량체로서 비닐리덴 클로라이드는 비닐 클로라이드보다 염소 원자를 하나 더 함유하고 있으므로, 아크릴로나이트릴과 비닐리덴 클로라이드가 공중합된 PANVDC (poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride))가 보다 우수한 난연성을 보인다.

[0005] 그러나, 이러한 PANVDC 섬유도 난연 섬유제품에 요구되는 충분한 난연성을 갖지 못하므로, 무기 난연제 입자, 예를 들어 수산화알루미늄($Al_2(OH)_3$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 삼산화안티몬(Sb_2O_3), 오산화안티몬(Sb_2O_5), 수산화주석산아연($ZnSn(OH)_6$), 주석산아연($ZnSnO_3$) 등의 무기 난연제 입자를 방사용액에 첨가하여 난연성을 더욱 향상시키고 있다.

[0006] 모다크릴 공중합체의 방사용액은 시간 경과에 따라 색상 변화가 나타나는데 이들 무기 난연제 입자를 방사용액에 첨가시 방사용액의 경시적 색상 변화는 더욱 심해진다. 따라서, 이로부터 제조된 섬유 또한 변색된 색상을 갖는 섬유가 얻어지는 문제점이 발생하고 있다.

[0007] 또한, 무기 난연제 입자를 방사용액에 첨가시, 방사용액의 점도가 상승하는 문제가 발생한다. 방사용액의 점도 상승은 팩업을 무리하게 높이는 등 방사 공정상 문제를 일으키며, 응고욕에서는 원사의 연신이 잘 이루어지지 않아 원사가 쉽게 끊어지는 문제점을 발생시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 무기 난연제 입자를 포함하는 경우에도 색상의 경시 안정성이 양호하며 방사용액의 점도 상승이 억제된 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 전술한 제조방법에 따라 제조된 모다크릴 방사용액을 이용하여 난연성 모다크릴 섬유를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법은,

[0011] (S1) 무기 난연제 입자가 분산되어 있으며 산성 수용액이 유기 용매에 첨가된 분산액을 제조하는 단계; 및

[0012] (S2) 아크릴로나이트릴 단량체 단위 35 내지 85 중량% 및 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 15 내지 65 중량%를 포함하는 모다크릴 공중합체를 상기 분산액에 용해시켜 방사용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0013] 본 발명의 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법에 있어서, 상기 무기 난연제 입자는 수산화알루미늄($Al_2(OH)_3$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 삼산화안티몬(Sb_2O_3), 오산화안티몬(Sb_2O_5), 수산화주석산아연($ZnSn(OH)_6$) 및 주석산아연($ZnSnO_3$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법에 있어서, 상기 산성 수용액은 염산, 황산, 질산, 아세트산, 탄산 및 폼산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수용액일 수 있다.

[0015] 본 발명의 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법에 있어서, 상기 산성 수용액은 35% 염산 수용액(11.33M HCl solution)의 산성도를 기준으로 무기 난연제 입자의 0.1 내지 20 중량%를 첨가할 수 있다.

[0016] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 난연성 모다크릴 섬유의 제조방법은,

[0017] (S1) 무기 난연제 입자가 분산되어 있으며 산성 수용액이 유기 용매에 첨가된 분산액을 제조하는 단계;

[0018] (S2) 아크릴로나이트릴 단량체 단위 35 내지 85 중량% 및 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 15 내지 65 중량%를 포함하는 모다크릴 공중합체를 상기 분산액

에 용해시켜 방사용액을 제조하는 단계; 및

(S3) 상기 방사용액을 방사하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

본 발명의 제조방법에 따르면, 무기 난연제 입자를 포함하는 난연성 모다크릴 방사용액에 산성 수용액을 첨가함으로써, 놀랍게도 방사용액의 급격한 점도 상승과 색상 변화를 동시에 억제할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

도면의 간단한 설명

본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술되는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 수산화주석산아연과 35% 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액의 제조 조건과 제조한 PANVDC 방사용액의 점도 및 색상의 변화를 나타낸 표이다.

도 2는 주석산아연과 35% 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액의 제조 조건과 제조한 PANVDC 방사용액의 점도 및 색상의 변화를 나타낸 표이다.

도 3은 수산화주석산아연, 삼산화안티몬, 35% 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액의 제조 조건과 제조한 PANVDC 방사용액의 점도 및 색상의 변화를 나타낸 표이다.

도 4는 수산화주석산아연 또는 주석산아연 첨가 유무에 따른 PANVDC 방사용액으로 제조한 필름의 난연성을 평가한 결과를 나타낸 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

본 발명의 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법에 따르면, 먼저, 무기 난연제 입자가 분산되어 있으며 산성 수용액이 유기 용매에 첨가된 분산액을 제조한다(S1).

무기 난연제 입자는 모다크릴 섬유의 난연성을 증대시키기 위해 사용되는 공지의 성분으로서, 예를 들어 금속 수산화물이나 금속 산화물로 된 통상의 무기 난연제 입자를 사용할 수 있고, 이들을 각각 단독으로 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이러한 무기 난연제 입자로는 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 삼산화안티몬(Sb_2O_3), 오산화안티몬(Sb_2O_5), 수산화주석산아연($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$), 주석산아연(ZnSnO_3) 등을 예시할 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

무기 난연제 입자의 입경은 난연성 모다크릴 용액에 첨가되어 섬유로 방사하는데 이용될 수 있다면 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들어 평균 입경이 100 내지 400 nm의 미립자일 수 있다. 무기 난연제 입자의 입경은 고에너지 불빛 장비와 같이 잘 알려진 장치를 이용하여 조절할 수 있다.

본 발명의 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법에 있어서, 유기 용매는 후술하는 모다크릴 공중합체를 용해시켜 방사용액을 제조하기 위한 용매이다. 모다크릴 공중합체를 용해시켜 방사용액을 제조하는데 이용되는 유기 용매로는 다이메틸설폭사이드(DMSO), 다이메틸포름아마이드(DMF), N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등이 알려져 있으며, 이들을 1종 이상 사용할 수 있다. 유기 용매에 무기 난연제 입자를 잘 분산시키기 위하여 초음파 처리에 의한 분산 방법을 이용할 수 있다.

본 발명의 난연성 모다크릴 방사용액의 제조방법에 있어서, 유기 용매에는 산성 수용액이 첨가된다.

전술한 바와 같이, 모다크릴 공중합체의 방사용액은 시간 경과에 따라 색상 변화가 나타나는데 이들 무기 난연제 입자를 방사용액에 첨가시 방사용액의 경시적 색상 변화는 더욱 심해진다. 따라서, 이로부터 제조된 섬유 또

한 변색된 색상을 갖는 섬유가 얻어지는 문제점이 발생하고 있다. 또한, 무기 난연제 입자를 방사용액에 첨가시, 방사용액의 점도가 상승하는 문제가 발생한다. 방사용액의 점도 상승은 팩업을 무리하게 높이는 등 방사 공정상 문제를 일으키며, 응고욕에서는 원사의 연신이 잘 이루어지지 않아 원사가 쉽게 끊어지는 문제점을 발생시킬 수 있다.

[0030] 본 발명자들은 전술한 문제점을 해결하고자 다양한 방법을 모색한 끝에, 무기 난연제 입자를 포함하는 난연성 모다크릴 방사용액에 산성 수용액을 첨가하면, 놀랍게도 방사용액의 급격한 점도 상승과 색상 변화를 동시에 억제할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0031] 산성 수용액으로는 염산, 황산, 질산, 아세트산, 탄산 및 폼산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수용액일 수 있다. 산성 수용액은 35% 염산 수용액(11.33M HCl solution)의 산성도를 기준으로 무기 난연제 입자의 0.1 내지 20 중량%를 첨가하는 것이 본 발명의 목적을 달성하면서 방사용액의 안정성을 유지하는데 보다 유리하다.

[0033] 이어서, 아크릴로나이트릴 단량체 단위 35 내지 85 중량% 및 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 15 내지 65 중량%를 포함하는 모다크릴 공중합체를 상기 분산액에 용해시켜 방사용액을 제조한다(S2).

[0034] 이러한 조성의 공중합체가 모다크릴 공중합체의 대표적인 조성으로 잘 알려져 있으며, 공중합체 구조 내에 염소(Cl) 원자를 함유하고 있어 난연성을 갖게 된다. 방사용액에서 모다크릴 공중합체는 예를 들어 10 내지 40 %의 농도로 용해시킬 수 있다. 모다크릴 공중합체의 원활한 용해를 위해 고점도용 믹서를 사용할 수 있다. 또한, 무기 난연제 입자는 예를 들어 모다크릴 공중합체 100 중량부를 기준으로 1 내지 40 중량부가 첨가될 수 있다.

[0036] 전술한 (S1) ~ (S2)에 따라 방사용액을 제조한 후, 이를 방사하여 용매를 건조시키면 난연성 모다크릴 섬유를 제조할 수 있다. 난연성 모다크릴 섬유의 방사조건이 잘 알려져 있으므로, 본 발명의 방사용액의 방사조건 역시 공지의 방사조건에 따라 방사를 실시할 수 있다.

[0038] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0040] [실시예]

[0041] 실시예 1 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조

[0042] 본 실시예에서 사용한 PANVDC 모다크릴 고분자는 아크릴로나이트릴 51.5 중량%, 비닐리덴클로라이드 48.5 중량%로 공중합된 공중합체이며 무게평균분자량(Mw)은 ~228,000 g/mol 이었다. 금속 수산화물계 무기 난연제인 수산화주석산아연은 플래너터리 볼밀기(Planetary mill)를 이용하여 평균 입자크기가 249.3 nm로 분쇄하여 이용하였다.

[0043] 먼저 다이메틸설폭사이드(DMSO) 36.7g에 수산화주석산아연 1.5g과 35% 염산 수용액(11.33 M) 0.2g(168 μ L)을 첨가한 후 초음파 분산기로 60분간 분산시켜 수산화주석산아연 분산액을 제조했다. 제조된 분산액에 PANVDC 고분자 15g을 넣고 고점도용 믹서(Thinky mixer)를 이용하여 2000rpm으로 15분간 혼합하여 PANVDC가 완전히 용해된 방사용액을 제조하였다.

[0044] 실시예 2 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조

[0045] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 35% 염산 수용액은 0.4g(336 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.

[0046] 실시예 3 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조

- [0047] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 35% 염산 수용액은 0.5g(420 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0048] **실시예 4 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0049] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 35% 염산 수용액은 0.6g(504 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0050] **실시예 5 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0051] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 수산화주석산아연 2.25g과 35% 염산 수용액 0.2g(168 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0052] **실시예 6 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0053] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 수산화주석산아연 2.25g과 35% 염산 수용액 0.4g(336 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0054] **실시예 7 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0055] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 수산화주석산아연 2.25g과 35% 염산 수용액 0.6g(504 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0056] **실시예 7 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0057] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 수산화주석산아연 2.25g과 35% 염산 수용액 0.7g(588 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0058] **실시예 9 : 수산화주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0059] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 수산화주석산아연 2.25g과 35% 염산 수용액 0.8g(672 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0060] **실시예 10 : 주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0061] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 주석산아연 1.5g과 35% 염산 수용액 0.1g(84 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다. 금속수산화물계 난연제인 주석산아연은 플래너터리 볼밀기(Planetary mill)를 이용하여 평균 입자크기가 260.2nm로 분쇄하여 이용하였다.
- [0062] **실시예 11 : 주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0063] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 주석산아연 1.5g과 35% 염산 수용액 0.2g(168 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0064] **실시예 12 : 주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0065] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 주석산아연 1.5g과 35% 염산 수용액 0.3g(252 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0066] **실시예 13 : 주석산아연과 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0067] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 주석산아연 1.5g과 35% 염산 수용액 0.4g(336 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0068] **실시예 14 : 수산화주석산아연, 삼산화안티몬, 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0069] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 주석산아연 0.5g, 삼산화안티몬 0.5g, 35% 염산 수용액 0.1g(84 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다. 금속산화물계 난연제인 삼산화안티몬은 플래너터리 볼밀기를 이용하여 평균 입자크기가 227.3 nm로 분쇄하여 이용하였다.
- [0070] **실시예 15 : 수산화주석산아연, 삼산화안티몬, 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0071] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 주석산아연 0.75g, 삼산화안티몬 0.75g, 35% 염산 수용액 0.2g(168 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.

- [0072] **실시예 16 : 수산화주석산아연, 삼산화안티몬, 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0073] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 주석산아연 0.75g, 삼산화안티몬 0.75g, 35% 염산 수용액 0.3g(252 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0074] **실시예 17 : 수산화주석산아연, 삼산화안티몬, 염산 수용액이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0075] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 주석산아연 0.75g, 삼산화안티몬 0.75g, 35% 염산 수용액 0.4g(336 μ L)을 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0077] **[비교예]**
- [0078] **비교예 1 : PANVDC 방사용액 제조**
- [0079] 다이메틸설폭사이드(DMSO) 36.7g에 PANVDC 고분자 15g을 넣고 고점도용 믹서(Thinky mixer)를 이용하여 2000rpm으로 15분간 혼합하여 PANVDC가 완전히 용해된 방사원액을 제조하였다.
- [0080] **비교예 2 : 수산화주석산아연이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0081] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 방사용액을 준비하되 35% 염산 수용액은 첨가하지 않고 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0082] **비교예 3 : 수산화주석산아연이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0083] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 35% 염산 수용액은 첨가하지 않고 수산화주석산아연 2.25g만 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0084] **비교예 4 : 주석산아연이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0085] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 35% 염산 수용액은 첨가하지 않고 주석산아연 1.5g만 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0086] **비교예 5 : 수산화주석산아연과 삼산화안티몬이 첨가된 PANVDC 방사용액 제조**
- [0087] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PANVDC 방사용액을 준비하되 35% 염산 수용액은 첨가하지 않고 수산화주석산아연 0.75g과 삼산화안티몬 0.75g만 첨가하여 PANVDC 방사용액을 제조하였다.
- [0089] **[시험예]**
- [0090] **시험예 1 : 방사용액의 점성도 측정**
- [0091] 제조된 방사원액의 점성도는 회전형 점도계 장비로 이용하여 50 $^{\circ}$ C에서 측정하여 기재하였다.
- [0092] **시험예 2 : 방사원액의 색상 변화**
- [0093] 제조된 방사원액의 색상은 방사원액 제조 후 30mL 바이얼에 담아 상온에서 카메라를 이용하여 촬영하여 평가하였다.
- [0094] **시험예 3 : 방사원액으로 제조한 필름의 난연성 평가**
- [0095] 무기 난연제 입자가 들어간 PANVDC 방사용액을 유리기판에 도포한 후에 어플리케이터(applicator)로 밀어서 필름을 제조한 후 열풍 및 진공 건조를 통하여 180 μ m두께의 필름으로 제조하였다. 난연 시험은 제조된 PANVDC 필름을 폭 13 mm, 길이 125mm로 잘라서 UL-94 (the Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing)의 방법으로 20 mm 길이의 불꽃을 시험의 하단 10mm 부분까지 3초간 2회 접점 후 연소시간으로 난연성을 판정하였다.
- [0097] **[평가]**
- [0098] 도 1은 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 3에 대한 PANVDC 방사용액의 제조 조건 및 제조 후 용액점도와 시간

에 따른 방사용액의 색상의 변화를 보여주는 표이다.

- [0099] 비교예 1에 PANVDC만을 DMSO에 29 중량%로 녹여 방사용액을 제조하였을 때의 용액점도와 색상을 나타냈다. 비교예 2와 3은 여기에 수산화주석산아연을 PANVDC 대비 10 중량% 또는 15 중량%를 첨가했을 때의 용액점도와 색상을 나타냈다. 수산화주석산아연을 첨가했을 때 PANVDC 방사용액의 점도는 수산화주석산아연의 첨가량에 비례하여 상당히 증가하였다.
- [0100] 실시예 1 내지 9의 결과를 참조하면, 수산화주석산아연을 함유한 PANVDC 방사용액에 35% 염산 수용액을 첨가하면 그 첨가량에 따라서 PANVDC 방사용액의 점도가 감소하며 최종적으로는 수산화주석산아연을 첨가하지 않은 순수 PANVDC 방사용액의 점도보다 낮게 되었다.
- [0101] PANVDC 방사용액의 색상을 보면 순수 PANVDC 방사용액은 시간에 따라서 그 색상이 변하여 1일만 되어도 진한 갈색의 용액으로 변화였다. 수산화주석산아연을 10 중량% 또는 15 중량% 첨가했을 때의 방사용액의 색상도 제조상태부터 연한 갈색을 띄며 이 경우는 시간에 따라서 더 진한 갈색으로 변하지는 않았다. 실시예 1 내지 9를 보면 PANVDC 방사용액에 소량이라도 35% 염산 수용액을 첨가하면 방사용액의 색상은 흰색으로 시간에 따라서 4주까지 변하지 않았다.
- [0102] 도 2의 표는 실시예 10 내지 13 및 비교예 4에 대한 주석산아연 10% 중량을 첨가한 PANVDC 방사용액의 제조 조건 및 제조 후 용액점도와 시간에 따른 방사용액의 색상의 변화를 보여주고 있다. 비교예 4는 주석산아연을 PANVDC 대비 10중량%를 첨가했을 때의 용액점도와 색상을 보여주고 있다. 실시예 10 내지 13을 보면 주석산아연을 함유한 PANVDC 방사용액에 35% 염산 수용액을 첨가하면 그 첨가량에 따라서 PANVDC 방사용액의 점도가 감소하며 최종적으로는 주석산아연을 첨가하지 않은 순수 PANVDC 방사용액의 점도보다 약간 높은 정도로 감소하였다.
- [0103] 실시예 10 내지 13을 보면 주석산아연을 10 중량% 함유 PANVDC 방사용액에 소량이라도 35% 염산 수용액을 첨가하면 방사용액의 색상은 시간에 따라서 4주까지 변하지 않았다.
- [0104] 도 3의 표는 실시예 14 내지 17 및 비교예 5에 대한 수산화주석산아연/삼산화안티몬 5/5 중량비로 첨가한 PANVDC 방사용액의 제조 조건 및 용액점도와 기간에 따른 방사용액의 색상의 변화를 보여주고 있다. 비교예 5를 보면 삼산화안티몬도 이의 첨가에 의한 방사용액의 점도 상승효과가 있음을 알 수 있다. 실시예 14 내지 17을 보면 수산화주석산아연/삼산화안티몬을 5/5 중량비로 함유한 PANVDC 방사용액에 35% 염산 수용액을 첨가하면 그 첨가량에 따라서 PANVDC 방사용액의 점도가 감소하여 순수 PANVDC 방사용액의 점도보다 낮게 되었다.
- [0105] 수산화주석산아연/삼산화안티몬 난연제를 5/5 중량비로 첨가한 PANVDC 방사용액의 색상은 흰색으로 제조 후 4주까지 시간에 따라서 변화가 없었다.
- [0106] 도 4는 난연성 평가를 용이하게 하기 위하여 대표적인 실시예 2, 7, 13과 비교예 1 내지 4에 따라서 준비된 PANVDC 방사용액을 필름화한 후 난연성을 평가한 결과를 나타낸 표이다. 비교예 1의 순수 PANVDC 필름은 모든 시편이 화염원을 제거한 직후 자기소화 되었다. 10 중량%와 15 중량%의 수산화주석산아연, 10 중량%의 주석산아연을 첨가한 PANVDC 필름은 모두 V-0의 난연성 특성을 보였다. 첨가한 수산화주석산아연과 주석산아연 모두 우수한 난연 특성을 보였으며, 특히 첨가한 소량의 염산 수용액에 의한 난연성 저하는 없는 것으로 볼 수 있다.

도면

도면1

	수산화 주석산이연 (g)	35% 염산 수용액(g)	방사용액 점도(cP)	방사용액의 색상		
				제조 직후	1주일 후	4주일 후
실시예 1	10	0.2	18,500			
실시예 2	10	0.4	16,100			
실시예 3	10	0.5	15,200			
실시예 4	10	0.6	14,900			
실시예 5	15	0.2	20,900			
실시예 6	15	0.4	17,900			
실시예 7	15	0.6	16,600			
실시예 8	15	0.7	15,500			
실시예 9	15	0.8	14,500			
비교예 1	-	-	15,500			
비교예 2	10	-	19,700			
비교예 3	15	-	25,700			

도면2

	주석산아연 (g)	35% 염산 수용액(g)	방사용액 점도(cP)	방사용액의 색상		
				제조 직후	1주일 후	4주일 후
실시예 10	10	0.1	18,400			
실시예 11	10	0.2	17,900			
실시예 12	10	0.3	17,300			
실시예 13	10	0.4	16,200			
비교예 4	10	-	22,200			

도면3

	수산화주석산아연/ 삼산화안티몬 (g/g)	35% 염산 수용액(g)	방사용액 점도(cP)	방사용액의 색상		
				제조 직후	1주일 후	4주일 후
실시예 14	0.5/0.5	0.1	16,900			
실시예 15	0.5/0.5	0.2	15,800			
실시예 16	0.5/0.5	0.3	15,500			
실시예 17	0.5/0.5	0.4	13,400			
비교예 5	0.5/0.5	-	22,600			

도면4

	UL-94 시험 사진	난연성 (UL-94)		UL-94 시험 사진	난연성 (UL-94)
실시예 2		V-0	비교예 1		V-0
실시예 7		V-0	비교예 2		V-0
실시예 13		V-0	비교예 3		V-0
			비교예 4		-