



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월17일
(11) 등록번호 10-0883557
(24) 등록일자 2009년02월06일

(51) Int. Cl.

C08K 9/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7005659

(22) 출원일자 2004년04월16일

심사청구일자 2007년10월15일

번역문제출일자 2004년04월16일

(65) 공개번호 10-2004-0060938

(43) 공개일자 2004년07월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/011646

국제출원일자 2002년10월17일

(87) 국제공개번호 WO 2003/035736

국제공개일자 2003년05월01일

(30) 우선권주장

1019234 2001년10월25일 네덜란드(NL)

(56) 선행기술조사문헌

US05135974 A1

JP02751815 B

DE4040276 A

EP0487974 A

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김계숙

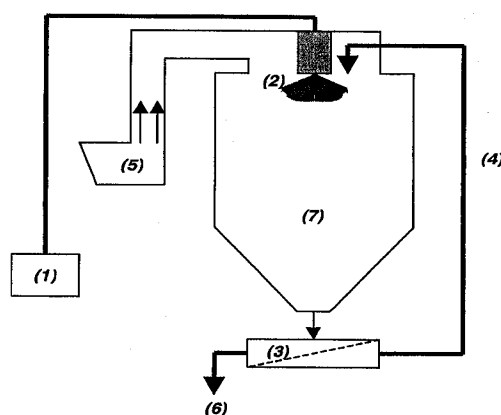
(54) 자유 유동성 멜라민 시아누레이트 응집입자

(57) 요약

본 발명은 난연성의 응집입자, 특히 평균 크기가 0.1 내지 50 μ 이고 보조물질의 도움에 의해 서로 결합된 집합체를 함유하는 멜라민 시아누레이트에 관한 것이다. 상기 보조물질은 전체 응집입자 중량에 대하여 0.1 내지 10 중량%의 농도로 존재하며 40°C 보다 높은 연화점을 갖는다.

본 발명은 또한 상기 응집입자의 제조방법, 중합체 조성물의 제조를 위한 상기 응집입자의 용도, 및 멜라민 시아누레이트를 함유하는 중합체 조성물에도 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

샤프스마 스테판 헨드리쿠스

네덜란드 엔엘-6132 에스엠 시타르트 온더스테호프
7

모크벨트 요하네스 코르넬리스 요세프

네덜란드 엔엘-3123 피엘 시이담 블리크스라거스트
라아트 27

특허청구의 범위

청구항 1

평균크기가 0.1 내지 50 μ 이고 응집입자의 전체 중량을 기준하여 0.1 내지 10 중량%의 농도로 존재하는 보조물질의 도움으로 서로 결합된 멜라민 시아누레이트를 함유하며, 상기 보조물질은 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 카프로락탐으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 자유 유동성 멜라민 시아누레이트 응집입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 응집입자의 부피 밀도는 400 내지 1500 kg/m^3 인 자유 유동성 멜라민 시아누레이트 응집입자.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

멜라민 시아누레이트 집합체 및 보조물질을 함유하는 슬러리를 분무 건조시키는 것을 포함하며,

상기 분무 건조된 슬러리로부터 형성된 응집입자의 일부는 분무 건조된 슬러리와 다시 접촉시키고, 상기 보조물질은 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 카프로락탐으로 구성된 군으로부터 선택되는 유 기 보조물질인 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 응집입자의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 평균크기가 0.1 내지 50 μ 이고 응집입자(agglomerate)의 전체 중량을 기준하여 0.1 내지 10 중량%의 농도로 존재하는 보조물질의 도움으로 서로 결합된 멜라민 시아누레이트를 함유하는 자유 유동성 멜라민 시아누레이트 응집입자에 관한 것이다. 특히 본 발명은 중합체에서 난연체로서 유용한 멜라민 시아누레이트에 관한 것이다. 멜라민 시아누레이트는 중합체에서 가능한한 균질하게 분포되는 것이 중요하다. 이러한 균질 분포는 특히 분말의 양호한 유동 특성(이후 "자유 유동"이라 칭함)을 통하여 달성되며, 중합체에 부가되면 멜라민 시아누레이트 응집입자가 파괴되어 더 작은 입자로 되는지 여부를 이후 "분산"이라 칭한다.

배경 기술

- <2> 이러한 멜라민 시아누레이트 응집입자는 EP-A-0 666 259호로 부터 공지되어 있다. EP-A-0 666 259호에 기재된 멜라민 시아누레이트 응집입자는 집합체로 구성되며, 평균 크기가 100 μ 미만이며, 산화 금속 입자에 의해 서로 결합된다. 비교적 약한 결합으로 인하여, 상기 응집입자는 중합체에 균일하게 분포될 수 있다.
- <3> 용어 멜라민 시아누레이트 응집입자는 본 발명의 상세한 설명에서 멜라민 시아누레이트 집합체(aggregate) 및/

또는 일차 입자의 조성으로 구성된 멜라민 시아누레이트 입자로 이해된다. 이들 집합체는 보조물질에 의해 서로 결합될 수 있다. 상기 보조물질은 중합체에 혼입되는 동안 멜라민 시아누레이트 응집입자가 부서져서 별개의 멜라민 시아누레이트 집합체 및/또는 일차 입자로 되고, 그 결과 중합체에 멜라민 시아누레이트의 균일 분포를 얻을 수 있도록 선택되며, 단 집합체 입자 자체는 평균해서 약 50 μ 이하이다.

- <4> 용어 멜라민 시아누레이트 집합체는 본 발명의 상세한 설명에서 복수개의 일차 입자로 구성된 멜라민 시아누레이트 입자로 이해된다. 멜라민 시아누레이트 집합체는 보통 소량의 물을 함유한다. 일차 입자는 이온 결합을 통하여 서로 결합된다. 멜라민 시아누레이트 집합체는 기계적으로 연마되는 동안에만 크기가 감소될 수 있다. 멜라민 시아누레이트 집합체를 압출기를 이용하여 중합체, 예컨대 중합체 용융물에 부가하는 것은 이러한 멜라민 집합체의 크기를 충분히 감소시키지 못한다. 상기 집합체가 약 50 μ 를 초과하는 평균 입자 크기를 갖는다면, 중합체에서 균일 분산액을 얻을 수 없을 것이다.
- <5> 용어 일차 입자는 본 발명의 설명에서 멜라민과 시아누르산의 화학반응의 결과로 형성된 멜라민 시아누레이트 결정인 것으로 이해된다. 이러한 일차 입자는 보통 0.1 내지 2 μ 의 평균 크기를 갖는다.
- <6> EP-A-0 666 259호에 기재된 멜라민 시아누레이트 집합체의 결점은 저장 안정성이 낮은 점이다. 이 출원에서, 저장 안정성은 멜라민 시아누레이트 집합체를 중합체에 부가하기 전에 취급 및 저장하는 동안 일반적으로 부서지지 않는 멜라민 시아누레이트 입자의 현상인 것으로 이해된다. 부서진 멜라민 시아누레이트 입자에 의해 제기된 문제는 이들이 중합체 용융물에 균일 투여하는 것에 대한 나쁜 영향을 가질 수 있어 중합체내에서 균일 분포를 방해하는 점이다. 이러한 파손은 수송하는 동안 생길 수 있다.
- <7> 멜라민 시아누레이트 응집입자의 파손의 결과는 더 작은 응집입자가 형성되는 것이지만, 집합체 및/또는 일차 입자도 형성될 수 있으며 그 결과 멜라민 시아누레이트 집합체의 입자 크기 분포는 더 넓게된다. 그 결과, 50 μ 보다 작은 입자의 양이 더욱 많아지게 된다.
- <8> 또한, 더 크고 또 더 작은 멜라민 시아누레이트 응집입자의 분리가 생길 수 있다. 응집입자의 더 넓은 입자 크기 분포 및 분리는 멜라민 시아누레이트 응집입자의 양호한 유동 특성(이후, 자유 유동 특성이라 칭함)에 나쁜 영향을 가질 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <9> 본 발명의 목적은 상술한 결점을 갖지 않는 멜라민 시아누레이트 응집입자를 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명은 평균크기가 0.1 내지 50 μ 이고 응집입자의 전체 중량을 기준하여 0.1 내지 10 중량%의 농도로 존재하는 보조물질의 도움으로 서로 결합된 멜라민 시아누레이트를 함유하며, 상기 보조물질은 40℃ 보다 높은 융점 또는 연화온도를 갖는 유기 보조물질인 것을 특징으로하는, 자유 유동성 멜라민 시아누레이트 응집입자에 관한 것이다.
- <11> 본 발명에 따른 멜라민 시아누레이트에 의해, 양호한 저장 안정성을 갖는 멜라민 시아누레이트 응집입자를 얻는다. 상기 저장 안정성은 몇가지 방식으로 결정할 수 있다. 본 발명의 경우, 이하에 기재된 볼(ball) 시험을 이용하여 결정되었다. 더 높은 저장 안정성으로 인하여, 더 작고 부서진 응집입자와 부서지지 않은 응집입자 간에는 분리가 덜하거나 분리가 전혀 생기지 않아 보다 중합체에 보다 균일하게 부가될 수 있다.
- <12> 부가적인 이점은 본 발명에 따른 응집입자는 취급 및 저장하는 동안 자유 유동 특성을 유지하는 점이다. 그 결과, 상기 응집입자는 아주 일정한 방식으로 중합체에 투여될 수 있다. 그 결과 중합체내에 멜라민 시아누레이트의 아주 일정한 투여, 균일한 분포를 얻을 수 있다.
- <13> 멜라민 시아누레이트의 투여 적용이 불량하면 중합체에서의 농도 변동을 유발한다. 이러한 농도 변동은 생산 배치가 조성면에서 균일하지 않은 사실에 기인한다. 멜라민 시아누레이트의 투여 적용이 불량하면 일정치 않은 생산 공정, 예컨대 배합 공정을 초래한다. 멜라민 시아누레이트의 이러한 농도 변동을 예방하기 위하여 과량을 부가한다. 이는 소망하는 난연성을 얻기 위한 일부 생산 배치중의 중합체에서 멜라민 시아누레이트의 양이 불충분하게 존재하는 것에 기인한 것이다. 과량을 부가하는 것은 여분의 양의 특정 성분이 부가되어 상기 성분이 농도 변동에도 불구하고 임계치 아래로 떨어지지 않게 하는 것을 의미한다.
- <14> 중합체중의 본 발명에 따른 멜라민 시아누레이트의 일정한 농도는 1개의 개별 중합체 배치에서 일정한 조성을 초래할 뿐만 아니라 다양한 생산 배치중에서 조성의 변동이 실제로 존재하는 않게 한다. 그 결과, 최종 가공기, 예컨대 사출 성형기는 1개의 배치내 또는 배치 사이에 있는 장치를 조정할 필요없이 상기 중합체를 가공할 수

있다.

- <15> 유동 특성에 관해서, 본 발명에 따른 응집입자의 이후에 정의된 클라인(Klein) 시험에 따른 유동값 No.은 5 미만, 바람직하게는 3 이하이다. 유동값 No.이 2 이하인 응집입자가 가장 바람직한데, 그 이유는 이들 응집입자는 실질적으로 모든 조건하에서 양호한 투여를 달성할 수 있기 때문이다. 자유 유동 응집입자는 클라인 수치로 5 미만의 유동특성을 갖는 응집입자를 의미한다.
- <16> 유기 보조물질은 응집입자 입자에서 집합체와 서로 결합된다. 그러나, 유기 보조물질은 응집입자가 더 이상 중합체에서 분산되지 않을 정도로 강하게 집합체 및/또는 일차입자에 함께 결합되지 않아야한다. 이것은 멜라민 시아누레이트 응집입자가 중합체에 부가되는 유형 또는 가공 또는 가공 조건에 따라서 상이한 기준이 유기 보조물질에 부가될 수 있음을 의미한다. 중합체 용융물중에서 가공할 경우, 보조물질의 선택은 유기 보조물질의 용점 또는 연화점에 의해 결정된다. 유기 보조물질의 용점 또는 연화점은 멜라민 시아누레이트 응집입자가 부가되는 중합체의 용점 또는 중합체로 부가하는 동안 가공 온도 보다 낮게 선택된다.
- <17> 응집입자가 액체 중합체, 중합체 용액 또는 중합체 분산액, 예컨대 코팅 조성물에 혼입되는 공정에서, 보조물질의 선택은 상기 액체 중합체, 중합체 용액 또는 중합체 분산액에서 보조 물질의 용해도에 의해 결정된다.
- <18> 더구나, 유기 보조물질의 용점 또는 연화점은 예컨대 따뜻한 창고에서 저장되는 동안 유기 보조물질이 연화될 수 있도록 가능한 한 낮지 않아야한다. 이것은 상기 응집입자가 서로 부착될 수 있도록 할 수 있다. 그러나, 유기 보조물질의 용점 또는 연화점은 40℃ 이상, 바람직하게는 60℃, 특히 적도지역에서 저장되는 경우 더욱 바람직하게는 80℃ 이상이어야한다.
- <19> 적합한 유기 보조물질은 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트 및 비닐 카프로락탐을 기본으로 하는 유기 화합물, 중합체 또는 공중합체, 또는 이들의 혼합물이다. 에폭사이드, 우레탄, 아크릴레이트, 에스테르, 아미드, 스테아레이트, 올레핀, 셀룰로오스 유도체 또는 그의 혼합물을 기본으로 하는 중합체 또는 공중합체도 또한 적합하다. 상기 응집입자가 수성 슬러리로 부터 제조되면, 수용성 유기 보조물질은 슬러리에 부가되기 용이하기 때문에 유리하다.
- <20> 수용성 유기 보조물질을 함유하는 멜라민 시아누레이트 응집입자를 물을 함유하는 액체 중합체, 중합체 용액 또는 중합체 분산액에 부가하면, 상기 응집입자는 용이하게 분산될 수 있다. 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 알코올 및 폴리비닐 카프로락탐은 취급하기 쉽고 양호한 수용해도로 인하여 광범위한 용도로 사용될 수 있다.
- <21> 유기 보조 물질의 양은 전체 응집입자에 대하여 0.1 내지 10중량%에 달한다. 멜라민 시아누레이트에 대하여 아주 높은 난연요건이 충족되어야하는 경우, 전체 응집입자에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 5중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3중량%가 사용된다.
- <22> 본 발명에 따라 적합한 멜라민 시아누레이트 집합체는 0.1 내지 50 μ 의 평균 크기를 갖는다. 0.1 내지 10 μ 의 평균 크기를 갖는 멜라민 시아누레이트 집합체가 바람직하고, 사출성형을 비롯한 표준 가공 작업 및 섬유, 필름 및 코팅을 비롯한 얇은 생성물로 가공하는 공정에 보편적으로 적용될 수 있기 때문에 0.1 내지 5 μ 의 평균 크기를 갖는 멜라민 시아누레이트 집합체가 가장 바람직하다.
- <23> 실제로, 멜라민 시아누레이트를 함유하는 중합체를 기본으로 하는 생성물의 목적 특성은 중요하다. 이 때문에, 가장 큰 집합체는 70 μ 보다 작아서 이들 집합체는 보이지 않는다.
- <24> 평균 크기는 최대 크기와 최소 크기의 평균을 의미하는 것으로, 이 크기는 응집입자의 전체 개수에 대한 평균이다. 이 평균 크기를 'd50'이라 칭한다. 본 발명에 따른 응집입자는 실질적으로 원형이다.
- <25> 멜라민 시아누레이트 응집입자의 부피밀도는 중요하지 않지만, 바람직하게는 400 내지 1500 kg/m^3 범위이다. 이것은 더 우수한 유동특성을 유발해서, 중합체 용융물에 대한 규칙적인 투여를 가능하게 한다. 또한, 더 낮은 부피밀도를 갖는 멜라민 시아누레이트 분말에 필요한 것 보다 더 작은 패키지를 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는, 부피밀도는 400 내지 700 kg/m^3 범위이며, 다른 중합체 보조제와의 양호한 혼합을 용이하게한다. 이것은 시중에서 구입할 수 있는 표준 패키지의 사용을 가능하게 한다.
- <26> 원칙상, 응집입자의 평균 크기는 강제조건이 아니다. 그러나, 150 μ 미만의 평균 직경을 갖는 응집입자는 분진 문제를 유발하기 때문에 응집입자는 바람직하게는 150 μ 이상의 평균 직경을 갖는다. 응집입자의 평균 직경은 통상 5,000 μ 보다 높지 않게 선택된다. 직경이 너무 큰 응집입자는 투여 또는 가공 장치에 존재할 수 있는 작은 기공으로 인하여 문제를 유발할 수 있다. 평균 크기 200-3,000 μ 의 멜라민 시아누레이트 응집입자가 더욱

바람직하다. 250-1500 μ 의 멜라민 시아누레이트 응집입자가 가장 바람직한데, 이는 용융 가공과 같은 다양한 중합체 가공작업 및 액체 중합체, 중합체 용액 또는 중합체 분산액, 예컨대 코팅 조성물에 대한 부가시 이들의 일반적인 응용성으로 인한 것이다.

- <27> 바람직하게는, 50 μ 미만의 응집입자 입자의 파편은 전체 응집입자 중량에 대하여 20중량% 미만에 상당한다. 보다 바람직하게는, 상기 파편은 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5중량% 미만이다. 크기가 50 μ 미만인 입자 20중량% 이상을 함유하는 응집입자는 취급하는 동안 또는 이들이 중합체 용융물에 투여될 때 분진 문제를 유발한다. 또한, 50 μ 보다 작은 입자가 20중량% 이상 존재하는 것은 응집입자의 자유 유동 특성에 대하여 불리하다.
- <28> 멜라민 시아누레이트에 대해 언급한 이점은 또한 할로젠 함유 및 할로젠 비함유 화합물을 비롯한 다른 난연성 화합물의 응집입자에도 적용될 수 있음이 밝혀졌다. 그러나, 멜라민, 아멜린 및/또는 아멜리드와 같은 트리아진 화합물, 멜렘 및/또는 멜람과 같은 이들의 고급 축합 생성물; 멜라민 포스페이트, 멜라민 아세테이트, 멜라민 파이로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트 및/또는 멜라민 암모늄 폴리포스페이트와 같은 멜라민 유도체; 결정수를 갖거나 갖지 않는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 삼산화안티몬, Sb_2O_5 , 산화아연, 나트륨 안티모네이트, 아연 스타네이트 및/또는 아연 보레이트와 같은 금속 화합물을 비롯한 할로젠 비함유 난연성 화합물이 바람직하며, 이들을 사용하면 멜라민 시아누레이트에 대해 상기 기재한 것에 필적하는 이점을 달성할 수 있다. 논의의 대상인 응집입자는 평균크기가 0.1 내지 50 μ 이고 응집입자의 전체 중량에 대하여 0.1 내지 10 중량%의 농도로 존재하는 보조물질의 도움으로 서로에 대하여 결합된 난연성 집합체를 함유하며 상기 보조물질은 40℃보다 더 높은 융점 또는 연화점을 갖는 유기 보조물질인 자유 유동 난연성 응집입자이다.
- <29> 상기 난연성 응집입자는 바람직하게는 0.1 내지 25 μ 의 평균크기를 갖는 집합체로 구성되는 것이 바람직하다. 상기 난연성 응집입자는 바람직하게는 멜라민 파이로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 폴리포스페이트 및/또는 수산화알루미늄을 함유한다.
- <30> 크기가 100 내지 2000 μ 인 멜라민 시아누레이트 입자는 또한 JP-A-7-149739호에서 과립으로 기재되어 있다. 과립은 0.1-1 μ 크기의 입자로 구성되며, 상호 조밀하며 물과 결합된다. 그 결과, 상기 입자는 이온형 결합되어 용융물에서 분산이 실질적으로 불가능하게된다. 본 출원의 초기에 주어진 정의에 따르면, 이들은 100 내지 2000 μ 의 집합체이다. 보조물질의 도움으로 서로에 대해 결합된 집합체로 구성된 응집입자에 대해서는 언급이 없다. 물은 본 명세서에 사용된 보조물질의 정의에 포함되지 않는데, 이는 이온형 결합이 형성되기 때문이다. 이온형 결합은 집합체가 분산되기 어렵게 만든다.
- <31> 폴리비닐 피롤리돈과 조합된 멜라민 시아누레이트는 JP-A-5-3107167호에 또한 개시되어 있다. 이 출원에서, 폴리비닐 피롤리돈을 멜라민 및 시아누르산에 부가하면 30 내지 120 μ 크기의 집합체가 형성된다. 그러나, 분산 가능한 집합체로 구성된 응집입자에 대한 언급은 없다. 또한, 상기 물질은 50 μ 보다 작은 다수의 소형 입자를 함유한다.
- <32> 본 발명은 보조물질의 도움으로 서로에 대해 결합된 멜라민 시아누레이트 집합체를 함유하는 자유 유동 멜라민 시아누레이트 응집입자의 제조방법에 관한 것이다.
- <33> 상기 방법은 EP-A-0 666 259호에 개시되어 있으며, 여기서 무기 보조물질은 멜라민 및 시아누르산의 수성 슬러리로부터 멜라민 시아누레이트를 제조하는 동안 부가된다. 멜라민 시아누레이트로의 전환이 생긴 후, 슬러리는 분무 건조된다. 분무 건조하는 동안, 물은 증발되고 멜라민 시아누레이트 응집입자가 형성된다.
- <34> 형성된 멜라민 시아누레이트 응집입자는 서로 약하게만 결합되어 있다. 그 단점은 그러한 방법이 저장 안정성이 불량한 멜라민 시아누레이트 응집입자를 갖는 점이다.
- <35> 본 발명의 목적은 상술한 단점을 갖지 않는 방법을 제공하는 것이다. 이 목적은 멜라민 시아누레이트 집합체 및 보조물질을 함유하는 분무 건조된 슬러리로부터 형성된 응집입자의 일부를 분무 건조된 슬러리와 다시 접촉시키는 것에 의해 달성되며 또 보조물질은 40℃보다 높은 융점 또는 연화점을 갖는 유기 보조물질이다. 이로 인하여 형성된 멜라민 시아누레이트 응집입자는 양호한 저장 안정성을 갖는다.
- <36> 상기 응집입자는 분진 방출이 덜한 이점이 또한 있다. 분진 방출은 몇개 방식으로 측정될 수 있다. 본 발명에서 분진 방출은 이후에 논의할 호이바하(Heubach) 시험을 이용하여 측정한다. 또한, 분진은 50 μ 보다 작은 크기의 입자의 대형 파편으로부터 구별된다.
- <37> 상기 슬러리는 멜라민 시아누레이트 집합체, 용매 또는 분산제 및 유기 보조물질을 함유한다. 물 및 알코올을

비롯한 다양한 용매로 부터 선택할 수 있다. 가공 및 환경적 이유로 볼 때, 물이 용매로서 바람직하다.

- <38> 멜라민 시아누레이트 집합체의 소망하는 크기는 분쇄에 의해 달성할 수 있다. 볼 분쇄기를 이용한 분쇄에 의해 평균 크기가 0.1 μ 이하인 아주 미세한 집합체를 얻을 수 있다.
- <39> 본 발명의 방법의 다른 구체예로서, 응집입자를 형성하는 동안 다른 작용성 물질을 부가할 수 있다. 이들 작용성 물질은 예컨대 제2 난연성 성분, 상승제, 방출제, 안정화제 및/또는 안료일 수 있다.
- <40> 이렇게하여 제2 난연성 성분, 상승제, 방출제, 안정화제 및/또는 안료를 포함한 몇개의 작용성 물질을 함유하는 자유 유동성 조성물이 제공된다. 그 이점은 작용성 물질의 미리 결정된 분포 뿐만 아니라 더 적은 유량이 중합체 조성물을 제조하는 동안 제어되어야하는 점이다.
- <41> 본 발명은 또한 멜라민 시아누레이트를 함유하는 중합체 조성물에도 관한 것이다. 이러한 조성물은 EP-A-0 666 259호에 개시되어 있다.
- <42> 그러나, 이러한 중합체 조성물의 결점은 중합체의 멜라민 시아누레이트 농도에서 비교적 변동이 큰 점이다.
- <43> 본 발명의 목적은 이러한 결점을 갖지 않는 중합체 조성물을 제공하는 것이다. 상기 목적은 본 발명에 따른 멜라민 시아누레이트 응집입자를 사용하는 것에 의해 달성된다. 이에 의해 중합체 조성물에서 멜라민 시아누레이트의 양의 변동이 전혀 없거나 거의 없다.
- <44> 낮은 농도의 멜라민 시아누레이트를 사용할 수 있으면서도 양호한 난연성을 얻을 수 있는 부가적 이점이 있다.
- <45> 조성의 변동은 예컨대 중합체 조성물에 존재하는 멜라민 시아누레이트의 양을 분석하는 것에 의해 결정할 수 있다.
- <46> 그 결과, 예컨대 폴리아미드 중합체 조성물에서 변동은 평균 10%에서 $\pm$ 2% 이상의 변동에서 부터 $\pm$ 1% 미만, 바람직하게는 $\pm$ 0.75% 미만, 가장 바람직하게는 $\pm$ 0.5%의 변동으로 감소될 수 있다.
- <47> 중합체 조성물은 상기 응집입자를 사용하여 난연성으로 될 수 있는 중합체 조성물로 이해되며, 예컨대 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌 및 이들 물질의 혼합물을 포함한다. 이들 중합체 조성물로 부터 양쪽 성형물품 뿐만 아니라 섬유 및 필름은 원래 공지된 수법을 이용하여 제조될 수 있다.
- <48> 중합체는 또한 코팅 조성물로 이해된다. 이들 코팅 조성물은 특히 나무, 금속, 돌, 플라스틱, 섬유 및 식물에 코팅을 도포하기 위해 사용될 수 있다.
- <49> 본 발명은 중합체 조성물의 제조에서 멜라민 시아누레이트 응집입자의 용도에도 관한 것이다. 그의 이점은 양호한 투여 특성, 낮은 분진형성도 및 높은 부피 밀도이다.
- <50> 양호한 투여 특성의 결과로, 보다 균질한 중합체 조성물을 얻는다. 이것은 보다 일정한 제품 품질을 제공할 뿐만 아니라 멜라민 시아누레이트의 소비를 감소시킬 수 있으면서 중합체 조성물의 양호한 특성, 예컨대 난연성을 얻을 수 있다. 이 시험 방법은 이하에 기재한다.
- <51> 저장 안정성: 볼 시험
- <52> 저장 안정성은 볼 시험하기 전후에 측정된 분진 함량의 증가로 나타낸다. 분진 함량은 소위 볼 분진 시험 수법에 의해 측정한다. 이 시험에서 시험할 입자 50g을 36개 강철 볼(직경 15 mm, 중량 13.7 g)과 함께 교반 플레이트상의 스크린 바닥 팬에 넣는다. 상기 스크린 바닥 팬은 수평면에서 분당 250 회전 빈도로 15 mm의 진폭으로 순환운동을 해야한다. 볼 시험의 표준 지속시간은 5분이다. 이 시험 후에 상기 물질을 입자 크기에 대해 분석한다. 이 분석은 레이저 회절(Sympatec, 독일)에 의해 실시한다. 입자 크기가 레이저 회절 분석용으로는 너무 조대하면, 과도한 크기의 분획을 선별해낸 다음 석별된 거친 분획에 대해 입자 분포를 보정한다. 입자의 원래 덩어리에 대하여 50 μ 보다 작은 입자의 %는 분진 함량의 측도이다. 볼 분진 시험후 50 μ 보다 작은 입자의 %가 높을수록, 분진 함량이 더 많아지고 제품은 더 많은 분진을 낼 것이다.
- <53> 저장 안정성은 볼 분진 시험 전후에 측정된 분진 함량의 증가에 의해 결정된다. 분진 함량의 차이는 시험후 입경이 50 μ 미만인 입자의 %에서 시험전 입경이 50 μ 미만인 입자의 %를 뺀 값이다. 분진 함량의 차가 더 높을수록, 저장 안정성은 더 낮아진다.
- <54> 클라인 방법에 따른 유동 특성

<55> 유동특성은 클라인; 사이펜, 웰레, 페테, 바크세, 94, 849 (1968)에 기재된 클라인의 용기 방법을 이용하여 측정한다. 이것은 각각이 바닥에 상이한 개구를 갖는 일련의 유출 용기를 사용하는 방법이다. 시험할 물질을 용기에 부가하고 용기의 바닥에 있는 개구로부터 유출을 연구한다. 유동 특성의 능력은 분말이 여전히 유동할 수 있는 가장 작은 개구에 의해 측정된다. 가장 우수한 유동 특성을 갖는 물질은 가장 낮은 능력, 즉 1(표 1 참조)을 갖는다. 1-4번으로 분류된 물질은 통상 자유 유동성이라 한다.

표 1

<56> 클라인법에 따른 유동 특성

유동값 번호 No.	이하 직경[mm]을 갖는 개구를 통한 유동	유동특성의 측정
1	2.5	매우 양호함
2	5.0	양호함
3	8.0	보통 이상
4	12.0	적합함
5	18.0	부족함
6	5번을 통과하지 않음	불량함

<57> 분진 특성: 호이바하 시험

<58> 분진 특성은 호이바하의 분진계(독일 랑겔스하임 제조)를 이용하여 측정한다. 상기 장치는 제조자가 제시한 방식으로 분진 특성을 결정하기 위해 사용된다. 시험할 물질을 회전 드럼에서 회전되게 유지되는 방법이다. 미세 분진은 수평 공기 플로우(0.04 m/sec)에 의해 흡입하여 필터상에 수집한다. 필터상의 분진의 양은 제품의 분진도의 척도이다.

<59> 부피 밀도

<60> 부피 밀도는 선별된 분말과 함께 고정 부피 실린더에 충전시키는 것에 의해 결정한다. 실린더가 보유할 수 있는 분말 중량은 그램/리터의 부피 밀도로 전환될 수 있다. ASTM D 표준 1895-89(방법 A)에 따라 측정한다.

<61> 입자 크기

<62> 입자 크기 및 입자 크기 분포는 레이저 회절(Sympatec, 독일)에 의해 측정한다. 너무 커서 레이저 회절을 허용할 수 없는 일부 입자의 경우, 입자 크기 및 입자 크기 분포는 DIN 66165에 따라서 스크린 분석에 의해 결정된다.

실시예

<64> 본 발명은 이하 실시예를 참조하여 설명한다.

<65> 비교 실험 A

<66> 160.6 kg의 멜라민, 165 kg의 시아누르산 및 80℃의 물을 접촉시키고 패들 혼합기(2 m³)에서 혼합하였다. 2시간 동안 혼합하고 80℃에서 반응시킨 후, 50중량% 멜라민 시아누레이트 슬러리가 형성되었다. 250 mbar에서 6시간 동안 증발시키는 것에 의해 물을 제거하였다. 그 결과 얻은 생성물은 건조 물질 함량이 99.8%인 멜라민 시아누레이트 집합체로 구성된다. 응집입자의 평균 입자 크기는 980 μ이고 부피 밀도는 725 kg/m³ 이었다. 클라인법에 따라 측정한 유동특성은 유동값 No. 2를 나타낸다.

<67> ZSK58 압출기를 사용하여 멜라민 시아누레이트를 260℃로 설정된 온도의 PA6에서 배합하였다. 배합 과립을 사출성형시켜 PA6 성형물품: 80 x 80 x 1 mm 크기의 플레이트를 형성하였다. 사출성형하는 동안 용융 온도는 275℃이다; 성형 온도는 85℃이다. 성형 물품은 표면에서 목측 관찰될 수 있는 백색 점을 함유한다. 이러한 백색 점은 70 내지 1000 μ 크기를 갖는 것으로 밝혀졌다. X-선 회절 및 전자 현미경 분석은 상기 백색 점이 멜라민 시아누레이트 집합체라는 것을 증명한다. 이는 배합되는 동안 충분히 균질하게 분산되지 않았던 멜라민 시아누레이트 출발 물질이다. 이들 가시적 점은 전기 및 전자 산업에 사용될 성형물품에 있어서 주요 결점으로 작용하는데, 이는 성형 물품의 외관 뿐만 아니라 이들의 표면특성이 아주 중요하기 때문이다.

- <68> 비교 실험 B
- <69> 비교 실험 A로 부터 얻은 평균 입자 크기 1000 μ 의 멜라민 시아누레이트 집합체를 핀 분쇄기를 이용하여 분쇄시켜 평균 입자 크기('d50'으로도 지칭됨)가 4 μ 인 분말을 얻었다. 이 물질에 대한 값을 표 2에 수록한다.
- <70> 호이바하, 50 l에 따라 측정된 분진 함량은 2200 mg/m³이다. 이 멜라민 시아누레이트 분말은 불량한 유동 특성을 갖고 있다(클라인에 따름). 유동값 No.은 6이다. 배합하는 동안, 베르너 앤드 플라이더러 ZSK58 2축 스크류 압출기상에서 불량한 투입 특성으로 불량한 유동특성이 두드러졌다. 멜라민 시아누레이트를 ZSK58 압출기에 넣고 260℃ 온도의 폴리아미드 6에서 배합하였다. 배합한 후 과립을 사출성형시켜 PA6 성형물품을 얻었다: 사출 성형하는 동안 용융 온도는 275℃이고, 성형온도는 85℃이다. 성형물품(80 x 80 x 1 mm 크기의 플레이트)은 양호한 외관을 갖는다. 백색점은 관찰되지 않았다.
- <71> 비교실험 C
- <72> 시판되고 있는 물질('MC410', 니산)의 유동특성을 측정하고 본 발명에 따른 물질의 유동특성과 비교하였다. 이 물질은 양호한 유동특성을 갖는 것으로 밝혀졌지만, 분진을 많이 함유하고 있는데, 이것은 취급성 및 직업 위생 측면에서 바람직하지 않다. 측정된 변수는 표 2에 포함되어 있다.
- <73> 실시예 I
- <74> 본 발명에 따른 분무-건조동안, 비교실험 B로 부터 얻은 바와 같은 40% 멜라민 시아누레이트 집합체를 폴리비닐 알코올(0.20% Mowiol®40-88, 클라리언트 제조)을 갖는 수용액중에 함유하는 슬러리[도 1; 유동(1)]를 7-인치 원반 원자화기를 통하여 속도 N= 11000 rpm에서 분무탑(7)에서 분무 영역(2)으로 분무하고 공기 유동(5)중에 건조시켰다. 건조 후, 분무 건조된 응집입자는 전체 덩어리의 중량에 대하여 0.5%의 폴리비닐 알코올을 함유하였다. 분무-건조된 멜라민 시아누레이트 응집입자를 용기 또는 유동층(3)에 수집하고, 분류하였다. 이것은 가장 작은 평균 입자 크기를 갖는 멜라민 시아누레이트 응집입자의 분리 및 분무 건조기의 분무 영역으로의 이들의 복귀(4)를 포함한다. 적합한 평균 크기(6)의 응집입자를 방출하고 포장하였다.
- <75> 복귀(4)된 응집입자를 분무 영역(2)에서 분무 슬러리와 접촉시킨다. 복귀한 응집입자는 50 μ 미만의 평균 직경을 갖는다.
- <76> 다른 조건은 다음과 같다: 공기 유입 온도 230℃, 공기 아울렛 온도 92℃, 슬러리 온도 23℃, 처리량: 60 kg 멜라민 시아누레이트 응집입자('건조 물질')/시간

표 2

표준 멜라민 시아누레이트 집합체 및 본 발명에 따른
멜라민 시아누레이트 응집입자의 대조

재료		비교실험 B	비교실험 C	실시예 I
유기 보조 물질		없음	nd	폴리비닐 알코올 *
최종 생성물중의 보조 물질의 양	%	0	nd	0.5
입경 d_{10}	μ	nd	26	68
입경, 평균 d_{50}	μ	4**	68	163***
입경 d_{99}	μ	50	238	952
50 μ 보다 작은 입자의 분획	wt%	99	32	3.7
부피 밀도	kg/m ³	260	517	610
유동값 (클라인 시험)	No.	6	2	2
분진 함량(호이바하, 50 l)	mg/m ³	2200	4625	1520

*MOWIOL 40-88

** 집합체

*** 평균 크기 4 μ m 의 집합체로 구성된 응집입자

10%의 입자가 d_{10} 값보다 작은 직경을 갖는 직경

99%의 입자가 d_{99} 값보다 작은 직경을 갖는 직경

nd: 측정되지 않음

<77>

<78>

실시예 II

<79>

멜라민 폴리포스페이트(M200, DSM Melapur®)를 1.6% 폴리비닐 알코올(MOWIOL 40-88)을 함유하는 수성 슬러리 (40% 고형분)으로 부터 분무건조시켜 평균 입자 크기가 315 μ 인 응집입자를 형성한다. 이 응집입자는 양호한 유동특성, No. 2를 갖는다.

<80>

상기 응집입자는 50 kg/h의 처리량으로 중량식(gravimetric) 투입장치(Colotronic, 수직 교반기와 함께 트윈 스크류를 가짐)에 의해 투입하였다. 실제로 투입된 양은 저울(Mettler Toledo, 중량범위 30 kg, 레졸루션 0.1 g)을 이용하여 조절하였다. 실제 투입량 및 실제 처리량은 매초 측정하였다. 투입속도는 측정된 처리값에서 스프레드(2 σ)를 기초로 측정하였다. 이들의 자유 특성으로 인하여, 상기 응집입자는 아주 일정한 방식으로 투입될 수 있다. 스프레드(2 σ)는 +/- 0.7% 이다.

<81>

비교 실험 D

<82>

평균 입자 크기가 10 μ 이고 유동수 No. 6인 멜라민 폴리포스페이트(M200, DSM Melapur®)를 실시예 II에 제시된 투입실험 처리하였다. 분말의 유동 특성이 불량하기 때문에, 동일한 세팅에서 투입은 일정한 방식으로 진행되지 않으며, 장치의 처리량의 변동이 크다. 스프레드(2 σ)는 +/- 26% 이다.

<83>

실시예 III

<84>

수산화마그네슘(Magnifin H5, 알베르마르레)을 35% 수산화마그네슘 및 1.75% 폴리비닐 알코올(MOWIOL 8-88)을 함유하는 수성 슬러리에 도입하고 분무 건조시켰다. 생성한 응집입자는 5% 폴리비닐 알코올을 함유하며 평균 입자 크기는 280 μ m이다. 상기 응집입자는 탁월한 유동특성을 갖는다: 유동수 No.2, 클라인 방법에 의해 측정. 분진 지수는 1680 mg/m³ (호이바하 시험, 50 l)이다.

<85>

비교 실험 E

<86> ZSK30 트윈 스크류 압출기(Krupp Werner & Pfleiderer 제조)에 의하여 입자 크기 $d_{50} = 710 \mu\text{m}$ 이며, 11%의 결합제(폴리비닐 알코올 MOWiOL 8-88)를 함유하는 멜라민 시아누레이트 응집입자를 260℃의 온도 설정된 MYLON6 (Akulon K122, DSM)에서 처리하였다. 배합한 후 수득한 과립을 사출성형하여 125 x 13 x 0.8 mm 크기의 붕을 형성하였다. 이들 붕을 70℃에서 168 시간 동안 콘디셔닝처리하였다. 이어 Underwriters Laboratories의 수직 연소 시험 UL-94V에 따라서 난연성을 25회 측정하였다.

<87> 상기 시험에서 상기 멜라민 시아누레이트 응집입자를 기본한 화합물은 실시예 I로부터 얻은 물질을 기본한 참조용이 25회 V-0를 얻은 것에 비하여 12회 V-0 분류 및 13회 V-2 분류를 나타내었다. 난연성은 과량의 보조물질의 존재에 의해 나쁜 영향을 받을 수 있다.

도면의 간단한 설명

<63> 도1은 본 발명의 멜라민 시아누레이트 응집입자의 제조를 위한 개략도이다.

도면

도면1

