



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 7/08 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0061586

(43) 공개일자 2007년06월13일

(21) 출원번호 10-2007-7010351

(22) 출원일자 2007년05월07일

심사청구일자 2007년05월07일

번역문 제출일자 2007년05월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/037410

(87) 국제공개번호 WO 2006/049863

국제출원일자 2005년10월17일

국제공개일자 2006년05월11일

(30) 우선권주장 10/978,286 2004년10월29일 미국(US)

(71) 출원인 생-고병 세라믹스 앤드 플라스틱스, 인코포레이티드
미국 매사추세츠주 01615-0138 우스터 박스 넘버 15138 뉴 본드 스트리트 1

(72) 발명자 바우어, 랄프
캐나다 L2H 4R6, 온타리오, 나이아가라 폴스, 콰랜트 코트 6913
에너, 도릭
미합중국 01545, 매사추세츠, 쉬류스버리, 아파트먼트 10 보스턴턴파이크 473

(74) 대리인 김영관

전체 청구항 수 : 총 43 항

(54) 난연제 복합재

(57) 요약

난연제 중합체 복합재가 개시된다. 복합재는 중합체 기재 물질과 중합체 기재 물질 내에 제공되는 난연제 충전제를 포함하고, 상기 난연제 충전제는 3:1 이상의 중량비를 갖는 씨디드(seeded) 베마이트 입자성 물질을 포함한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

중합체 기재 물질; 및

중합체 기재 물질 내에 제공되고, 3:1 이상의 중형비를 갖는 씨디드 (seeded) 베마이트 입자성 물질을 포함하는 난연제 충전제를 포함하는 난연제 중합체 복합재.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 복합재가 UL94에 따른 V-0 또는 V-1의 난연성을 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 복합재가 V-0의 난연성을 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 4.

제2항에 있어서,

상기 복합재가 경화된 형태로 상기 난연성을 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 복합재가 중합체 성분인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 6.

제4항에 있어서,

상기 복합재가 표면 코팅 용액의 형태이고, 코팅된 형태로 상기 난연성을 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 중합체 기재 물질은 V-2 이상의 난연성을 가지며, 상기 충전제는 UL-94에 따른 V-1 또는 V-0으로 복합재에 대한 난연성을 향상시키는 기능을 하는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 중합체 기재 물질이 폴리올레핀, 폴리에스테르, 불소중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트와 스티렌, 에폭시수지, 폴리우레탄, 폴리페놀, 실리콘을 포함하는 중합체, 및 이의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 9.

제8항에 있어서,

상기 중합체 기재 물질이 비염소화된 중합체 및 비불소화된 중합체이며, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트와 스티렌, 에폭시수지, 폴리우레탄, 폴리페놀을 포함하는 중합체, 및 이의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 10.

제1항에 있어서,

상기 난연제 충전제가 부가적인 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 11.

제10항에 있어서,

상기 부가적인 성분은 산화철 및 유리화제로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 12.

제11항에 있어서,

상기 유리화제는 붕산 아연을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 13.

제1항에 있어서,

열전도성 충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 14.

제13항에 있어서,

상기 열전도성 충전제는 질화붕소 및 알루미늄으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 15.

제1항에 있어서,

상기 복합재가 약 0.5 내지 50.0 중량% 난연제 충전제를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 16.

제15항에 있어서,

상기 복합재가 약 2.0 내지 30.0 중량% 난연제 충전제를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 17.

제16항에 있어서,

상기 복합재가 약 2.0 내지 15.0 중량% 난연제 충전제를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 18.

제1항에 있어서,

상기 씨디드 베마이트 입자성 물질이 4:1 이상의 종횡비를 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 19.

제1항에 있어서,

상기 씨디드 베마이트 입자성 물질이 6:1 이상의 종횡비를 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 20.

제1항에 있어서,

상기 씨디드 베마이트 입자성 물질이 9:1 이상의 종횡비를 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 21.

제1항에 있어서,

상기 씨디드 베마이트 입자성 물질이 주로 판상 입자를 포함하고, 3:1 이상의 이차 종횡비를 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 22.

제21항에 있어서,

상기 이차 종횡비가 6:1 이상인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 23.

제22항에 있어서,

상기 이차 종횡비가 10:1 이상인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 24.

제1항에 있어서,

상기 씨디드 베마이트 입자성 물질이 주로 침상 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 25.

제24항에 있어서,

상기 침상 입자가 3:1 이하의 이차 종횡비를 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 26.

제25항에 있어서,

상기 이차 종횡비가 2:1 이하인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 27.

제1항에 있어서,

상기 씨디드 베마이트 입자성 물질의 평균 입자 크기가 1000nm 이하인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 28.

제27항에 있어서,

상기 평균 입자 크기가 약 100 내지 1000nm 인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 29.

제29항에 있어서,

상기 평균 입자 크기가 800nm 이하인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 30.

제29항에 있어서,

상기 평균 입자 크기가 600nm 이하인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 31.

제30항에 있어서,

상기 평균 입자 크기가 500nm 이하인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 32.

제31항에 있어서,

상기 평균 입자 크기가 400nm 이하인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 33.

제32항에 있어서,

상기 평균 입자 크기가 300nm 이하인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 34.

제1항에 있어서,

상기 베마이트 입자성 물질이 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 35.

제34항에 있어서,

상기 비표면적이 약 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 36.

제35항에 있어서,

상기 비표면적이 약 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 37.

제36항에 있어서,

상기 비표면적이 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 38.

중합체 기재 물질을 제공하는 단계; 및

난연제 중합체 복합재를 형성하기 위하여 난연제 충전제를 상기 중합체 기재 물질과 조합하는 단계를 포함하며,

상기 난연제 충전제는 3:1 이상의 중량비를 갖는 씨디드 베마이트 입자성 물질을 포함하는 난연제 중합체 복합재를 형성하는 방법.

청구항 39.

제38항에 있어서,

조합에 이어 형태 성형을 더 포함하고, 상기 난연제 복합재는 중합체 성분인 방법.

청구항 40.

제38항에 있어서,

상기 난연제 복합재는 표면 코팅 용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41.

제38항에 있어서,

상기 복합재는 UL94에 따른 V-0 또는 V-1의 난연성을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42.

제41항에 있어서,

상기 복합재는 V-0의 난연성을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43.

제38항에 있어서,

상기 중합체 기재 물질은 V-2 이상의 난연성을 가지며, 상기 충전제는 UL-94에 따른 V-1 또는 V-0으로 복합재에 대한 난연성을 향상시키는 기능을 하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

관련 출원(들)에 대한 상호 참조

본 출원은 (i) 2002년 4월 19일에 출원된 미국 가출원 제60/374,014호의 정규출원으로 2003년 4월 16일 출원된 미국 특허출원 제10/414,590호의 일부계속출원, (ii) 2004년 4월 13일에 출원된 미국 특허출원 제10/823,400호의 일부계속출원, 및 (iii) 2004년 5월 14일에 출원된 미국 특허출원 제10/845,764호의 일부계속출원이다. 전술한 출원에 대한 우선권은 이에 주장되며, 그 내용은 본원에 원용에 의해 포함된다.

기술분야

본 발명은 일반적으로 난연제 복합재에 관한 것으로, 보다 구체적으로 중합체 기재 물질과 난연성을 향상시키기 위한 난연제 충전제(filler)를 포함하는 난연제 복합재에 관한 것이다.

배경기술

지난 수십 년간에 걸친 기술의 빠른 발전에 의해서, 수많은 적용(application)을 위한 세라믹스, 금속 및 중합체를 포함하는 고성능(high performance) 물질에 대한 증가하는 수요가 창출되었다. 예를 들면, 극소전자공학(microelectronic) 장치에서의 상황을 보면, 시장압력이 더 적은 공간을 차지하면서 더 높은 전류밀도에서 작동하는 더 작고, 더 빠르고, 더 정교한 완제품을 요청하고 있다. 상기 더 높은 전류밀도는 열 발생과 종종 작동온도를 더 증가시킨다. 이런 상황에서, 전형적인 내화염성을 제공하는 극소전자공학 패키징 물질이라는 수단이 안전성 면에서 더욱 중요해지고 있다. 내화염성 패키징 물질의 사용은 제품 디자이너가 내화염성 물질을 특정하여 사용하는 많은 예들 중 오직 하나의 예일 뿐이다. 예를 들면, 내화염성인 열가소성 중합체는 건설자재로서 요구되고 있다.

게다가, 정부의 규제의 틀은 또한 특정 적용에서 내화염성 물질이 끝없이 증가하고 있는 안전성 문제를 만족시킬 것을 요구하고 있다. 따라서, 산업계는 계속해서 향상된 복합재 물질, 예를 들면, 바람직한 난연제 특징을 갖는 향상된 중합체 기재 물질을 요구하고 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명의 일 태양에 따르면, 난연제 중합체 복합재가 제공된다. 복합재는 중합체 기재 물질과 중합체 기재 물질 내에 제공되는 난연제 충전제를 포함하고, 씨디드(seeded) 베마이트 미립자 물질을 포함하는 난연제 충전제는 2:1 이상, 전형적으로 3:1 이상의 중량비를 갖는다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 일 태양에 따르면, 난연제 중합체 복합재가 제공되는데, 복합재는 중합체 기재 물질과 난연제 충전제(filler)를 포함한다. 특히 난연제 충전제는 약 3:1 이상의 중량비(aspect ratio)를 갖는 씨디드 베마이트 입자성 물질(seeded boehmite particulate material)을 포함한다. 전형적으로, 중합체 기재 물질(polymer based material)은 산업계 내에서 상업적 중요성과 수요를 갖는 물질이기는 하나, 종종 본래 난연제 특성을 보이지는 않는다. 정량적으로, 난연성은 소위 수직연소 시험(vertical burn test)이라고 불리는 보험업자 연구소 시험(underwriter laboratories test) UL 94에 따라서 측정될 수 있다. UL 94 시험은 ASTM D635 표준에 의해서 수행되고, 물질에는 숨을 발화시키는 시편의 능력뿐만 아니라 연소시간(flame time), 글로우시간(glow time), 연소의 정도를 포함하는 여러 관찰되는 특징에 기초한 V 등급이 주어진다. 전형적으로, 관심이 있고 난연성 특징이 필요한 중합체 기재 물질이 V-2 또는 그 이상의 UL 94 등급을 가지며, 이는 특정

조건하에서 휘발성을 나타낸다. 본 발명의 구현예에 따른 중합체 기재 물질의 부가적인 특징이 이하에서 논의된다. 먼저, 난연제 충전제, 특히 난연성의 현저한 향상에 기여하는 본 발명의 구현예에 따른 씨디드 베마이트 입자성 물질에 대하여 언급한다.

특별한 특징에 의하면, 논씨디드(non-seeded) 수열처리와 침전 경로를 포함하는 논씨디드 공정 경로에서 유래하는 베마이트가 아닌 씨디드 베마이트 입자성 물질이 이용된다. 이하에서 더 자세히 논의하는 바와 같이, 본 발명의 구현예는 성능을 향상시키기 위한 부가적인 난연제 구성성분에 의존하지 않아도 전형적인 난연성을 보여주고 있다.

씨디드 베마이트 입자성 물질은 베마이트 전구체 및 현탁액 내의 베마이트 씨드를 제공하는 것, 및 현탁액(대안적으로 줄 또는 슬러리)을 열처리(예를 들면, 수열처리)하여 베마이트 전구체를 입자 또는 미소결정으로 형성되는 베마이트 입자성 물질로 전환시키는 것을 포함하는 공정에 의하여 일반적으로 형성된다. 특별한 태양에 따르면, 베마이트 입자성 물질은 비교적 신장된(elongated) 형태를 갖고, 여기에서 일반적으로 종횡비에 의하여 표시되는데 이하에서 설명한다.

용어 "베마이트"는 본원에 수분 함량이 15% 이상, 예를 들면 20~38 중량%를 갖는 유사베마이트(psuedoboehmite) 뿐만 아니라 전형적으로 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이고 15% 정도의 수분 함량을 갖는 광물 베마이트를 포함하는 알루미늄 수화물을 나타내기 위하여 일반적으로 사용된다. 베마이트(유사베마이트 포함)가 특정의 식별가능한 결정구조, 및 이에 따른 독특한 X선 회절 패턴을 가지며, 본원에서 베마이트 입자성 물질의 제작을 위하여 사용되는 공통적인 전구체인 수산화알루미늄(aluminum trihydroxide, ATH) 같은 다른 수화된 알루미늄을 포함하는 다른 알루미늄을 함유하는 물질과 구별될 수 있다는 것은 주목할 만하다.

종횡비는 가장 긴 치수(dimension) 대 상기 가장 긴 치수에 대하여 수직인 다음으로 긴 치수의 비(ratio)로 정의되는데, 일반적으로 2:1 이상이고, 바람직하게는 3:1, 4:1, 또는 6:1 이상이다. 실제로, 특정 구현예에서는 9:1, 10:1 이상과 같이 비교적 신장된 입자를 갖고, 특정의 경우에는 14:1 이상이다. 특히 침상(needle-shaped) 입자와 관련하여서, 입자는 두 번째로 긴 치수 대 세 번째로 긴 치수의 비로써 정의되는 이차 종횡비(secondary aspect ratio)를 참조하여서 더욱 특징 지워질 수 있다. 이차 종횡비는 일반적으로 3:1 이하, 전형적으로 2:1 이하, 또는 심지어 1.5:1 이하이며, 종종 약 1:1이다. 이차 종횡비는 일반적으로 가장 긴 치수에 대해 수직인 면내의 입자의 횡단면 형상을 기재한다.

판상(platey) 또는 소판상(platelet-shaped) 입자는 일반적으로 침상 입자와 관련하여 상술한 종횡비를 갖는 신장된 구조를 갖는다. 그러나, 소판상 입자는 일반적으로 대향하는 주 표면(opposite major surface)을 갖는데, 대향하는 주 표면은 일반적으로 평면이고 일반적으로 서로 평행하다. 또한, 소판상 입자는 침상 입자의 이차 종횡비보다 더 큰 이차 종횡비를 갖는 것으로 특징지어질 수 있는데, 약 6:1 이상, 또는 심지어 10:1 이상 같이, 일반적으로 3:1 이상이다. 전형적으로, 대향하는 주 표면 또는 면에 대하여 수직인 가장 짧은 치수 또는 모서리 치수는 일반적으로 50nm 미만이다.

씨디드 베마이트 입자성 물질의 형태는 입자 크기, 보다 구체적으로 평균 입자 크기의 면에서 추가로 정의될 수 있다. 여기에서 씨디드 베마이트 입자성 물질, 즉 씨딩(seeding) 공정(이하에서 보다 상세하게 기재한다)을 통해서 형성된 베마이트는 비교적 미세한 입자 또는 미소결정 크기를 갖는다. 일반적으로, 평균 입자 크기는 약 1000nm 이하이며, 약 100nm 내지 1000nm의 범위 내에 들어간다. 다른 구현예에서는 약 800nm, 600nm, 500nm, 400nm 이하와 같은 더욱 미세한 평균 입자 크기를 갖고, 300nm보다도 작은 평균 입자 크기를 갖는 입자는 미세한 입자성 물질을 나타낸다. 특정 구현예에서는 약 100nm 내지 약 150nm의 범위 내와 같이, 평균 입자 크기가 200nm 미만이다.

본원에 이용된, "평균 입자 크기"는 입자의 최장길이 평균 또는 길이 치수(length dimension)를 나타내기 위하여 사용된다. 입자의 신장된 형태 때문에 종래의 특성규명 기술(characterization technology)은 일반적으로 평균 입자 크기를 측정하는데 부적절한데, 이는 특성규명 기술이 일반적으로 입자가 구형 또는 거의 구형이라는 전제에 기초하는 것에 기인한다. 따라서, 평균 입자 크기는 다수의 대표적 표본을 취하고, 대표적 표본 내에서 발견되는 입자 크기를 물리적으로 측정함으로써 결정된다. 이러한 표본은 주사전자현미경법(SEM) 같은 다양한 특성규명 기술에 의해서 얻어질 수 있다.

본 발명의 씨디드 베마이트 입자성 물질은 미세한 평균 입자 크기를 갖는 것으로 보여지는 반면에, 종종 이에 필적하는 논씨디드 기재 기술은 비등방성(anisotropic) 입자라는 점에서 일반적으로 상기 미세한 평균 입자 크기를 제공할 수 없다. 이러한 점에서, 종종 문헌 내에서 보고되는 입자 크기를 본 명세서처럼 평균의 면에서 제시하는 것이 아니라, 오히려 입자성 물질의 표본의 물리적 검사에서 유래하는 입자 크기의 명목상의 범위로 제시하는 것은 주목할 만하다. 따라서, 평균 입자 크기는 선행기술에서 보고되는 범위 내, 일반적으로 입자 크기의 정규분포로부터 기대되는, 보고된 범위의 대략적인 산술적 중간점에 놓이게 된다. 바꿔말하면, 논씨디드 기재 기술이 미세한 입자 크기를 보고하더라도, 이러한 미세 크기는 일반적으로 관찰된 입자 크기 분포의 하한을 표시하는 것이지 평균 입자 크기는 아니다.

마찬가지로, 이와 유사한 방법으로, 상기 보고된 중형비는 입자성 물질의 중형비와 관련된 상한 또는 하한이 아니고 일반적으로 대표적 표본으로부터 취하여진 평균 중형비에 대응하는 것이다. 종종 문언 내에서 보고된 입자 중형비는 본 명세서 내에서처럼 평균의 면에서 제시되는 것이 아니고 오히려 입자성 물질의 표본의 물리적 검사로부터 유래하는 중형비의 명목상의 면에서 제시된다. 따라서, 평균 중형비는 선행기술 내에서 보고되는 범위 내, 일반적으로 입자 형태의 정규분포로부터 기대되는, 보고된 범위의 대략적인 산술적 중간점에 놓이게 된다. 바꿔말하면, 논씨디드 기재 기술이 중형비를 보고하더라도, 이런 자료는 일반적으로 관찰된 중형비 분포의 하한을 표시하는 것이지 평균 중형비가 아니다.

입자성 물질의 중형비와 평균 입자 크기뿐 아니라, 입자성 물질의 형태는 비표면적(specific surface area)의 면에서 더욱 특징지워질 수 있다. 여기에서, 일반적으로 널리 사용되는 BET 기술이 입자성 물질의 비표면적을 측정하는데 활용되었다. 본원에서의 구현예에 따르면, 베마이트 입자성 물질은 비교적 높은 비표면적을 가지며, 일반적으로 약 $50\text{m}^2/\text{g}$, $70\text{m}^2/\text{g}$ 이상 또는 약 $90\text{m}^2/\text{g}$ 이상 같은, 약 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상이다. 비표면적은 입자 크기뿐만 아니라 입자 형태의 함수이기 때문에, 일반적으로 구현예의 비표면적은 약 350 또는 $300\text{m}^2/\text{g}$ 미만같이, 약 $400\text{m}^2/\text{g}$ 미만이다.

베마이트 입자성 물질이 제조되는 공정에 대하여 자세히 살펴보면, 일반적으로 타원형, 침상, 소판상 베마이트 입자가, 전형적으로 보크사이트 광물을 포함하는 알루미늄을 함유하는 물질인 베마이트 전구체로부터 상술한 같은 주제를 가지는 특허(commonly owned patent) 미국 특허 4,797,139 내에 일반적으로 기재된 수열처리에 의하여 형성된다. 보다 자세하게는, 베마이트 입자성 물질은 베마이트 전구체와 현탁액 내의 베마이트 씨드(seeds)의 조합, 현탁액(대안적으로 졸 또는 슬러리)을 열처리에 노출하여 원료가 베마이트 입자성 물질로 전환되는 것을 야기하고 현탁액 내에서 제공되는 베마이트 씨드에 의해서 더욱 영향을 받게 되는 것에 의해서 형성된다. 가열은 일반적으로 내인적인(autogenous) 환경, 즉, 공정중에 상승된 압력이 생성되는 오토클레이브 내에서 수행된다. 현탁액의 pH는 일반적으로 7 미만 또는 8보다 큰 값으로 선택되고, 베마이트 씨드 물질은 약 0.5 마이크론보다 더 미세한 입자 크기를 갖는다. 일반적으로, 씨드 입자는 베마이트 전구체의 약 1 중량%보다 많은 양으로 존재하고(Al_2O_3 로 계산된), 가열은 약 125°C 보다 높거나 심지어 약 130°C 보다 높은 것과 같은, 약 120°C 보다 높은 온도에서, 및 약 90psi, 100psi보다 크거나 심지어 약 110psi보다 큰 것과 같은, 약 85psi보다 큰 압력에서 수행된다.

입자성 물질은 비교적 낮은 씨당 수준 및 산성의 pH와 조합된, 연장된 수열 조건에 의해서 제작되어 질 수도 있을 것이고, 그 결과 베마이트가 하나의 축 또는 두 축을 따라서 우선적 성장이 일어난다. 더 긴 수열처리는 베마이트 입자의 더 길고 더 높은 중형비 및/또는 일반적으로 더 큰 입자를 생산하는데 사용될 수도 있을 것이다.

수열처리 같은 열처리와 베마이트 전환에 이어, 한외여과 과정을 통해서나 잔류 액체를 증발시키기 위한 열처리같은 것에 의해서 액체 함량은 일반적으로 제거된다. 그 후에, 생성된 물질(mass)은 일반적으로 100 메쉬로 눌러 부셔진다. 본원에 기재된 입자성 물질 크기는 특정 구현예(예를 들면, 응집된 물질을 요구하는 제품을 위한)내에 존재할 수 있는 응집체가 아닌 공정을 통하여 형성되는 단일의 미소결정을 일반적으로 기술하는 것이라는 것은 주목할 만하다.

본 발명자에 의해서 얻어진 자료에 따르면, 여러 변수가 원하는 형태에 영향을 주기 위하여 베마이트 원재료의 가공 동안에 변형될 수 있다. 이런 변수들은 특히 중량 비율, 즉 베마이트 전구체 대 베마이트 씨드의 비율, 입자의 유형 또는 가공 동안 사용되는 산 또는 염기의 종류(상대적 pH 수준도 마찬가지이다), 및 시스템의 온도(이것은 내인적인 수열환경 내의 압력에 대하여 직접적으로 비례한다)를 포함한다.

특히, 다른 변수는 일정하게 유지한 상태에서 중량 비율을 변경하면, 베마이트 입자성 물질을 형성하는 입자의 형태와 크기가 변경된다. 예를 들면, 공정이 180°C 에서 2시간 동안 2 중량% 질산용액 내에서 수행될 때, ATH:베마이트 씨드의 비율이 90:10일 때에는 침상 입자가 형성된다(ATH는 베마이트 전구체의 일종이다). 이와는 대조적으로, ATH:베마이트 씨드 비율이 80:20의 수치로 감소되면 입자는 더 타원체적인 형태가 된다. 게다가, 비율이 60:40으로 더 감소되면 입자는 거의 구형이 된다. 따라서 베마이트 전구체의 베마이트 씨드에 대한 가장 전형적인 비율은 약 70:30 또는 80:20 이상과 같은, 약 60:40 이상이 된다. 그러나 바람직한 미세 입자성 형태를 촉진하기 위한 적절한 씨당 수준을 확실하게 하기 위해서, 베마이트 전구체의 베마이트 씨드에 대한 중량 비율은 일반적으로 약 99:1 또는 98:2 이하이다. 전술한 것에 기초하면, 중량 비율의 증가는 일반적으로 중형비를 증가시키는 반면에, 중량 비율의 감소는 일반적으로 중형비를 감소시킨다.

게다가, 다른 변수를 일정하게 유지하면서 산 또는 염기의 유형을 변경하면, 입자의 형태(예를 들면, 중형비)와 크기가 영향을 받는다. 예를 들면, 공정이 100°C 에서 2시간 동안 ATH:베마이트 씨드의 비율이 90:10으로 2 중량% 질산용액 내에서 수행되면 합성된 입자는 일반적으로 침상이나, 이와는 대조적으로 산이 1 중량% 이하의 함유량의 염산으로 대체되면

합성된 입자는 일반적으로 구형에 가깝다. 2 중량% 이상의 염산이 이용될 때에는 합성된 입자가 일반적으로 침상이 된다. 1 중량% 포름산에서는 합성된 입자가 소판상이다. 게다가, 1 중량% 수산화칼륨 같은 염기성 용액을 사용하면 합성된 입자는 소판상이다. 만약 1 중량% 수산화칼륨 및 0.7 중량 질산과 같은 산과 염기의 혼합물이 이용되면 합성된 입자의 형태는 소판상이다.

적절한 산과 염기는 질산 같은 무기산, 포름산 같은 유기산, 염산 같은 할로젠산, 및 질산 알루미늄, 황산 마그네슘 같은 산성염을 포함한다. 효율적인 염기는, 예를 들면, 암모니아를 포함하는 아민, 수산화 칼륨 같은 알칼리 수산화물

(alkali hydroxides), 수산화 칼슘 같은 알칼리 수산화물 및 염기성 염을 포함한다.

더더욱, 다른 변수는 일정하게 유지하면서 온도를 변경하면, 전형적으로 입자 크기 내의 변화가 명백해진다. 예를 들면, 공정이 ATH:베마이트 씨드의 비율이 90:10으로 2 중량% 질산용액 내에서 150℃에서 2시간 동안 수행되면, X-선 회절 특성분석 (XRD, X-ray diffraction characterization)에 의한 결정의 크기가 115 옹스트롬인 것이 발견된다. 그러나 160℃에서의 평균 입자 크기는 143 옹스트롬인 것이 발견된다. 따라서, 온도가 증가할수록 입자 크기 또한 증가하고, 입자 크기와 온도 간의 직접적인 비례 관계를 나타낸다.

이하의 실시예는 씨디드 베마이트 합성에 초점을 맞춘다.

실시예

실시예 1: 판상 입자 합성

오토클레이브에 Alcoa로부터 구입한 Hydral 710 수산화알루미늄 7.42 파운드 (lb); Catapal B pseudoboehmite라는 이름으로 SASOL로부터 수득한 베마이트 0.82 파운드; 탈이온수 66.5 파운드; 수산화칼륨 0.037 파운드; 22 중량% 질산 0.18 파운드를 채웠다. 베마이트는 수산화알루미늄 및 나머지 물과 수산화칼륨이 첨가되기 전에 5 파운드의 물 및 0.18 파운드의 산 내에서 미리 분산시켰다.

오토클레이브는 45분에 걸쳐 185℃까지 가열되었고, 530rpm으로 교반하면서 2시간 동안 그 온도로 유지하였다. 약 163psi의 자생적으로 발생한 압력에 도달하였고 유지되었다. 그 후에 베마이트 분산액은 오토클레이브로부터 제거되었다. 오토클레이브 후에 졸의 pH는 약 10이었다. 액체 내용물은 약 65℃의 온도에서 제거되었다. 생성된 물질(mass)은 100메쉬 미만으로 눌러 부숴졌다. 생성된 분말의 SSA는 약 62 m²/g이었다. SEM 이미지 분석에 의하면 평균 입자 크기(길이)는 약 150 내지 200nm의 범위 이내였다.

실시예 2: 침상 입자 합성

오토클레이브에 Alcoa로부터 구입한 Hydral 710 수산화알루미늄 250g; Catapal B pseudoboehmite라는 이름으로 SASOL로부터 수득한 베마이트 25g; 탈이온수 1000g; 및 18% 질산 34.7g을 채웠다. 베마이트는 수산화알루미늄 및 나머지 물과 산이 첨가되기 전에 100g의 물 및 6.9g의 산 내에서 미리 분산시켰다.

오토클레이브는 45분에 걸쳐 180℃까지 가열되었고, 530rpm으로 교반하면서 2시간 동안 그 온도로 유지하였다. 약 150psi의 자생적으로 발생한 압력에 도달하였고 유지되었다. 그 후에 베마이트 분산액은 오토클레이브로부터 제거되었다. 오토클레이브 후에 졸의 pH는 약 3이었다. 액체 내용물은 95℃의 온도에서 제거되었다. 생성된 물질(mass)은 100메쉬 미만으로 눌러 부숴졌다. 생성된 분말의 SSA는 약 120 m²/g이었다. SEM 이미지 분석에 의하면 평균 입자 크기(길이)는 약 150 내지 200nm의 범위 이내였다.

실시예 3: 타원형 입자 합성

오토클레이브에 Alcoa로부터 구입한 Hydral 710 수산화알루미늄 220g; Catapal B pseudoboehmite라는 이름으로 SASOL로부터 수득한 베마이트 55g; 탈이온수 1000g; 및 18% 질산 21.4g을 채웠다. 베마이트는 수산화알루미늄 및 나머지 물과 산이 첨가되기 전에 100g의 물 및 15.3g의 산 내에서 미리 분산시켰다.

오토클레이브는 45분에 걸쳐 172℃까지 가열되었고, 530rpm으로 교반하면서 3시간 동안 그 온도로 유지하였다. 약 120psi의 자생적으로 발생한 압력에 도달하였고 유지되었다. 그 후에 베마이트 분산액은 오토클레이브로부터 제거되었

다. 오토클레이브 후에 졸의 pH는 약 4이었다. 액체 내용물은 95℃의 온도에서 제거되었다. 생성된 물질(mass)은 100메쉬 미만으로 눌러 부숴졌다. 생성된 분말의 SSA는 약 135 m²/g이었다. SEM 이미지 분석에 의하면 평균 입자 크기(길이)는 약 150 내지 200nm의 범위 이내였다.

실시예 4: 구형에 가까운 입자 합성

오토클레이브에 Alcoa로부터 구입한 Hydral 710 수산화알루미늄 165g; Catapal B pseudoboehmite라는 이름으로 SASOL로부터 수득한 베마이트 110g; 탈이온수 1000g; 및 18% 질산 35.2g을 채웠다. 베마이트는 수산화알루미늄 및 나머지 물과 산이 첨가되기 전에 100g의 물 및 30.6g의 산 내에서 미리 분산시켰다.

오토클레이브는 45분에 걸쳐 160℃까지 가열되었고, 530rpm으로 교반하면서 2.5시간 동안 그 온도로 유지하였다. 약 100psi의 자생적으로 발생한 압력에 도달하였고 유지되었다. 그 후에 베마이트 분산액은 오토클레이브로부터 제거되었다. 오토클레이브 후에 졸의 pH는 약 3.5이었다. 액체 내용물은 95℃의 온도에서 제거되었다. 생성된 물질(mass)은 100 메쉬 미만으로 눌러 부숴졌다. 생성된 분말의 SSA는 약 196 m²/g이었다.

복합재의 중합체 기재 물질에 대하여 보면, 상기 물질은 폴리올레핀, 폴리에스테르, 불소중합체(fluoropolymers), 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트와 스티렌, 에폭시수지, 폴리우레탄, 폴리페놀, 실리콘을 포함하는 중합체 또는 이의 조합 같은 탄성중합체 물질을 포함하는 중합체로 형성될 수 있다. 하나의 전형적인 구현예에서, 중합체 복합재는 실리콘, 실리콘 탄성중합체, 및 실리콘 겔로써 형성된다. 실리콘, 실리콘 탄성중합체, 및 실리콘 겔은 알킬기, 페닐기, 비닐기, 글리시독시기, 및 메타크릴옥시기 같은 작용기를 갖는 다양한 유기실록산 단량체를 사용하여 형성될 수 있으며, 백금 기재 또는 과산화물 촉매를 이용하여 촉매될 수 있다. 전형적인 실리콘은 비닐폴리디메틸실록산, 폴리메틸트리에폭시실란, 디메틸히드로젠실록산 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 다른 예로는 지방족, 방향족, 에스테르, 에테르, 및 에폭시 치환된 실록산을 포함한다. 한 특별한 구현예에서는, 중합체 복합재가 비닐폴리디메틸실록산을 포함한다. 다른 특별한 구현예에서는, 중합체 복합재가 디메틸히드로젠실록산을 포함한다. 실리콘 겔은 점착성(tackiness)을 위해 특히 관심이 있고, 희석제의 첨가에 의하여 형성될 수 있다.

본 발명의 태양은 V-2 또는 더 큰 난연성을 갖는 중합체 같은 본질적으로 확고한 난연성을 갖지 못하는 중합체 기재 물질을 위해서 특히 유용하다. 예를 들면, 이하에서 언급된 나일론 6는 V-2의 본질적 난연성을 가지는 것으로 규명된다. 따라서, 본 발명의 태양에 따른 난연성 첨가제로부터 이익을 받을 수 있는 중합체의 서브세트로서 비염소화된(non-chlorinated) 중합체, 비불소화된(non-fluorinated) 중합체를 포함할 수 있으며, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트와 스티렌, 에폭시수지, 폴리우레탄, 폴리페놀을 포함하는 중합체, 및 이의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

중합체 복합재는 약 2 내지 약 30 중량% 같은, 적어도 약 0.5 내지 약 50 중량% 베마이트 입자성 물질을 포함할 수 있다. 하나의 특징에 의하면, 전형적인 난연성이 전체 복합재의 약 2 내지 15 중량%의 범위 이내처럼 낮은 적재(loading)에서 조차 달성될 수 있다.

종종 복합재 물질은 구성성분의 형태(경화된 형태)이고, 건축재료처럼 중합체의 구조적인 구성성분으로써 실제적인 활용을 찾을 수 있을 것이다. 전형적으로, 중합체 기재 물질은 구성성분의 혼합처럼 복합재를 형성하기 위하여 베마이트 충전제 물질과 조합되고, 구조적인 구성성분인 경우에는 형태 형성(shape forming)이 뒤따른다. 형태 형성은 코팅 조성물인 경우에는 필요하지 않다.

도 1에 대하여 보면, 중합체 구성성분을 형성하기 위한 공정으로 여기에서 중합체 기재 구성성분이 베마이트와 결합되게 된다. 특별한 공정 흐름 내에서, 성형된(molded) 중합체 구성성분은 사출성형에 의해서 성형된다. 도 1은 특별한 최종 용도를 위하여 다양한 등고(contours)와 기하학적인 배열(geometric configuration)을 취할 수 있는 나일론 6 기재 중합체 구성성분을 위한 공정 흐름을 사출한다. 기재된 것처럼, 나일론 6 원재료는 먼저 건조된 다음 다양한 적재 수준(loading level)하에서 베마이트와 사전혼합된다. 사전혼합된 나일론-베마이트는 이어서 펠렛화된 압출물을 성형하기 위하여 압출된 후, 냉각되고 건조된다. 최종 제품은 사출 성형에 의해서 성형되고, 펠렛화된 압출물은 성형공정을 위한 공급원료 물질을 제공한다. 특정한 기하학적인 배열은 최종용도에 따라서 매우 다양할 수 있는데, 여기에서는 편평한 바(bar)모양으로 압출되었고 이것이 난연성을 위한 시험 시편으로 사용되었다.

전술한 공정 흐름에 따라서, 침상(대안적으로 위스커(whisker) 또는 간상(rod-shaped)으로 언급됨) 미세 베마이트의 3 중량% 및 5 중량%가 난연성 시험을 위한 두가지 다른 충전제 적재 수준으로 선택되었다. 시편은 UL 94V에 따라서 시험되었고, 하기 표 1에 있는 분류기준이 활용되었다.

[표 1]

| 기준 조건 | 94V-0 | 94V-1 | 94V-2 |
|------------------------------|-------|--------|--------|
| 연소시간, T1 또는 T2 | ≤ 10초 | ≤ 30초 | ≤ 30초 |
| 연소시간, T1 + T2 | ≤ 50초 | ≤ 250초 | ≤ 250초 |
| 글로우시간, T3 | ≤ 30초 | ≤ 60초 | ≤ 60초 |
| 시편이 지지 클램프까지 타는지 여부 예/아니오 | 아니오 | 아니오 | 아니오 |
| 시편이 솜을 발화시키는지 여부 예/아니오 | 아니오 | 아니오 | 예 |

시험 결과, 3 중량% 및 5 중량% 적재 수준 양자에서 매우 바람직한 V-0 등급이 제공되었다. 상기 전형적인 난연성은 여러 이유에서 주목할만하다. 예를 들면, V-0 등급을 매우 적당한 적재 수준 및 부가적인 난연제 충전제의 포함 없이도 얻을 수 있었다. 그러나 비록 전술한 특정 씨디드 베마이트 물질이 부가적인 충전제에 의존함이 없이도 난연성의 현저한 개선을 제공하지만, 부가적인 난연성을 얻기 위하여 부가적인 충전제가 특정 구현예에서 혼합될 수 있다는 것을 주목하여야 할 것이다.

상기 보고된 난연성은 당업계의 기술 수준과 비교하여 볼 때 또 다른 중요성을 갖는다. 예를 들면, 다른 보고서에서는 미세한 베마이트 물질이 단지 제한된 난연성을 제공할 수 있다는 것을 보고하고, 여기에서 보고된 것처럼 V-0이 아니다. 그러나, 다른 보고서 내에서 활용되는 베마이트 첨가제는 일반적으로 씨디드 베마이트가 아니고, 논씨디드 수열 공정 경로 또는 침전에 의한 것을 포함하는 논씨디드 공정을 통해서 형성된다. 어떤 특정 이론에 의해서 제한되는 것을 바라지 않으면서, 씨디드 공정 경로가 본원에 보고된 전형적인 난연성에 기여하는 것으로 생각된다. 이에 대한 하나의 가능한 설명은 씨디드 베마이트 물질이 신장된 판상 및 침상 입자성 물질을 형성하는 일차 및 이차 중형비와 관련하여 전술한 형태를 넘어 설지도 모르는 독특한 형태적 특징을 가진다는 것이다. 그러나, 씨디드 공정 경로에 의해서 가능한 높은 중형비 형태 또한 전형적인 난연성에 또한 기여할 수 있다고 부가적으로 생각된다. 높은 중형비 입자는 산소 이동을 위한 구불구불 하거나 비비꼬인 경로를 제공할지도 모르고, 그로 인한 불꽃의 앞 또는 불꽃 부분으로의 산소 이동의 감소 때문에 불꽃의 전파(propagation)가 저해될 것이다.

도 2에 대하여 보면, 위스커(침상) 형태의 베마이트를 종래의 ATH와 비교한 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)의 결과가 보고되고 있다. 나타난 것처럼, 침상 베마이트 입자성 물질은 결정성(흡착되거나 흡수된 것과 반대되게) 수분을 낮은 온도에서 상실하고, ATH를 초과하는 온도에서 계속하여 수분을 상실하고, 500℃ 범위까지 연장된다. 씨디드 베마이트 입자성 물질과 관련된 수분 손실과 관련된 동력학 또한 본원에 보고된 난연성 특징을 부분적으로 설명할 수 있다.

앞서 말한 것이 구조적 구성성분과 같은 중합체 복합재 구성성분에 중점을 두었다 할지라도, 중합체 복합재가 중합체를 포함하는 페인트 제제(formulation) 같은 표면 코팅 용액의 형태일 수 있다는 것 또한 주목된다. 물론, 전술한 중합체 구성성분 같이, 난연성 특징은 일반적으로 경화된 물질과 관련이 있다. 따라서 표면 코팅 용액의 경우에는 난연성은 경화되고 건조된 코팅과 관련이 있다. 표면 코팅 용액의 더 상세한 설명을 얻기 위하여 독자는 본원에 원용에 의해 포함된, 대리인 참조번호(Attorney Docket Number) 1055-A4363으로 2004년 4월 13일에 출원된 동시계류 중인 미국 특허출원 10/823,400을 참고할 수 있다.

본 발명의 다른 태양에 따르면, 난연제 충전제는 위에서 자세하게 설명한 씨디드 베마이트 입자성 물질과 함께 산화철을 포함하는 난연제 구성성분 및 메탈 보레이트(metal borate), 바람직하게는 붕산 아연(zinc borate) 같은 유리화된 구성성분의 혼합물의 형태가 될 수 있다. 종래의 ATH도 또한 혼입될 수 있다. 다른 충전제는 유리섬유, 나노 클레이, 알루미늄(예를 들면, 서브마이크론 알파 알루미늄) 및 탄소 같은 물질을 포함할 수 있다.

중합체 복합재는 알루미나 및 질화붕소(boron nitride) 같은 열전도성 충전제를 더 포함할 수 있다. 그 결과, 복합재는 $1.0\text{W/m} \cdot \text{K}$ 이상 또는 $2.0\text{W/m} \cdot \text{K}$ 이상 같은, 약 $0.5\text{W/m} \cdot \text{K}$ 이상의 열전도성을 가질 수 있으며, 극소전자공학 적용에서 사용되는 열계면 물질(thermal interface material) 같은 열 전달 성능이 필요한 적용에 대해 특히 적합하다.

본 발명이 특정 구현예와의 관계에서 예시되고 기재되었지만, 보여진 자세한 설명에 의하여 제한되어지는 의도는 아니며, 다양한 변형과 치환이 본 발명의 범위로부터 어떤 식으로든 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다. 예를 들면, 부가적이거나 균등한 대체물이 제공될 수 있고 부가적이거나 균등한 생산단계가 사용될 수 있다. 상기와 같이, 본원에 개시되는 발명의 추가의 변형 및 균등물은 단지 일상적인 실험을 사용하여 당업자가 생각해 낼 수 있을 것이고, 모든 상기 변형 및 균등물은 청구항에 의해서 정의되는 발명의 범위 이내일 것으로 생각된다.

도면의 간단한 설명

본 발명은 첨부된 도면을 참조함으로써 당업자에게 더 잘 이해가 되고, 이것의 많은 목적, 특징과 장점이 명백하게 될 것이다.

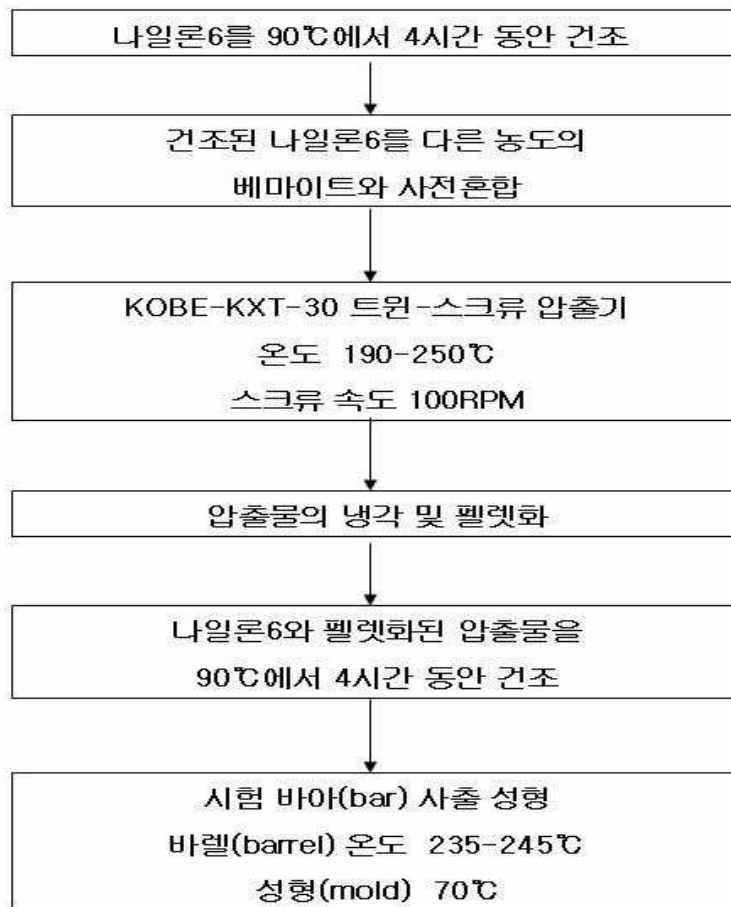
도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 중합체 복합재를 형성하기 위한 공정의 흐름도를 예시한다.

도 2는 씨디드 베마이트(seeded boehmite) 대 중래의 ATH의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 예시한다.

상기한 도면에서 동일한 참고 부호를 사용하는 것은 유사하거나 동일한 항목을 표시한다.

도면

도면1



도면2

