(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월21일
(11) 등록번호 10-1085003
(24) 등록일자 2011년11월14일

(51) Int. Cl.
C01F 7/02 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7016145
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월05일
심사청구일자 2008년12월18일
(85) 번역문제출일자 2005년08월30일
(65) 공개번호 10-2005-0109520
(43) 공개일자 2005년11월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/002886
(87) 국제공개번호 WO 2004/080897
국제공개일자 2004년09월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00062679 2003년03월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003054941 A
전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
가와이 셋카이 고교 가부시키가이샤
일본 503-2291 기후켄 오가키시 아카사카쵸 2093
(72) 발명자
미츠나카 히로후미
일본 503-2291 기후켄 오가키시 아카사카쵸 2093 가와이셋카이 고교 가부시키가이샤 내
기도 겐지
일본 503-2291 기후켄 오가키시 아카사카쵸 2093 가와이셋카이 고교 가부시키가이샤 내
기호 히로카즈
일본 503-2291 기후켄 오가키시 아카사카쵸 2093 가와이셋카이 고교 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
정삼영

심사관 : 이진홍

(54) 내열성 수산화알루미늄 및 그 제조방법

(57) 요 약

수산화알루미늄과 뵈마이트화를 지연시키는 반응지연제를 혼합한 것을 원료로 하여 수열처리를 하는 것 또는 수증기 상태 하에서 가압, 가열함으로써 제조되어 만들어지는 내열성 수산화알루미늄. 수산화알루미늄과 뵈마이트화를 지연시키는 반응지연제를 혼합한 것을 원료로, 수열 처리하는 것 또는 수증기 상태 하에서 가압, 가열하는 내열성 알루미늄 제조방법.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

수산화알루미늄과 뵈마이트화를 지연시키는 반응지연제를 혼합한 원료에 물을 가하지 않고 압력용기 내에서 가열함으로써 제조되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 외부에서 압력용기 안을 가압하는 것을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 반응지연제가 무기산 또는 그 염, 유기산 또는 그 염, 규소화합물, 불소화합물로 구성된 군에서 선택되는 적어도 1종임을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 반응지연제의 첨가량이 수산화알루미늄 100중량부에 대해 0.05~10중량부임을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄.

청구항 6

1% 탈수온도가 255℃ 이상이고 또 전체 탈수량이 30% 이상임을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 수산화알루미늄의 평균 입자 지름이 2.5㎛ 이하임을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄.

청구항 8

삭제

청구항 9

수산화알루미늄과 뵈마이트화를 지연시키는 반응지연제를 혼합한 원료에 물을 가하지 않고, 압력 용기 내에서 가열하는 것을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 외부로부터 압력용기 안을 가압하는 것을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 반응지연제가 무기산 또는 그 염, 유기산 또는 그 염, 규소화합물, 불소화합물로 구성된 군에서 선택되는 적어도 1종임을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 반응지연제의 첨가량이 수산화알루미늄 100중량부에 대해 0.05~10중량부임을 특징으로 하는 내열성 수산화알루미늄 제조방법.

청구항 13

제 2 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 내열성 수산화알루미늄으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 14

제 13 항에 기재된 난연제가 첨가되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 합성수지 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 합성수지가 폴리프로필렌임을 특징으로 하는 합성수지 조성물.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 조성물이 프린트 배선 기판임을 특징으로 하는 합성수지 조성물.

청구항 17

제 13 항에 기재된 난연제를 이용하는 것을 특징으로 하는 난연특성 개량방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탈수온도가 높고 충분한 탈수량을 유지하는, 특히 합성수지의 난연제(難燃劑)로서 뛰어난 신규 수산화알루미늄 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다방면에서 범용되는 합성수지는 통상 난연성을 부여하기 때문에 이연성(易燃性)의 특질을 지닌 것에는 난연제가 충전된다. 특히 자체 소화성이 있는 난연성 폴리염화비닐이 환경에 대한 영향으로 사용량·사용범위가 제약을 받기 시작한 오늘날 이 대체물로서 이연성 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등의 사용량이 증가하고 있어 난연제의 수요는 더욱 증가 경향에 있다. 또한 난연성이 있는 합성수지의 경우에도 난연성을 강화하기 위해 난연제가 충전되는 경우가 있다.

[0003] 그 때문에 종래부터 다양한 난연제가 제공되고 있다. 난연제로서는 인계(특허공개 2002-80633호공보), 할로겐계(특허공개 평8-291128호 공보), 무기수화물 수산화알루미늄(특허공개 2002-338816호 공보), 수산화마그네슘(특허공개 2003-3171호 공보), 뵈마이트(특허공개 2002-2091호 공보) 등이 사용되고 있다. 하지만, 인계 난연제는 물의 부영양화를 초래하는 등 환경 면에서의 문제가 있으며, 할로겐계 난연제는 연소·소각 시에 발연·유독가스의 발생이 있어 최근 이 발연·유독가스의 발생이 중대한 화재 사망원인이 되고 있다는 점이 주목을 끌어 이와 같은 결점이 없는 무기계 난연제가 요구되고 있다. 무기계 난연제 중에서도 특히 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)은 구조수가 풍부하여 난연 효과가 뛰어날 뿐만 아니라 내산성이나 내알칼리성에도 뛰어나며 코스트 면에서도 유리하다는 이유로 범용되고 있다. 이 수산화 알루미늄의 난연 특성에 대해서는 탈수가 약 200℃에서 서서히 시작되어 230℃ 내지 250℃ 부근에서 단번에 탈수한다고 알려져 있다.

[0004] 그러나 열가소성 수지는, 성형 온도가 수산화알루미늄이 탈수되는 온도영역 부근의 것이 많으며, 수산화알루미늄의 탈수에 의해 합성수지 성형품 내에 발포가 발생하여 성형품 표면이 깨끗하지 못해 재료에 대한 제품 완성비율을 저하시키는 경우가 있었다. 또한 열경화성 수지는, 열가소성 수지보다 낮은 온도에서 성형되는 경우가 많은데 이 합성수지의 특징으로 고온에서 사용되는 경우가 있으며, 예를 들면 전기·전자기기 부품 등에 사용되는 경우도 많으며, 이용되는 환경 온도에 따라서는 수산화알루미늄이 탈수하여 성형품의 제품완성비율이나 물성을 저하시키는 경우가 있었다. 예시하자면 열경화성 수지를 전자기판에 이용한 경우, 전자기판 상에 납땜할 때의 환경 온도는 230℃ 정도가 되기 때문에 수산화알루미늄이 탈수하여 전자기판의 제품비율을 저하시키는 일이 있었다.

[0005] 이와 같은 사정 하에 탈수 온도가 높은 다른 무기계 난연제를 사용하는 것도 생각할 수 있다. 하지만, 예를 들면 뵈마이트(AlO(OH))는 약 500℃ 전후에 탈수의 정점이 있어 유리한 것 같지만 구조수가 적기 때문에 탈수량이 적다는 결점이 있었다. 또한 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)은 탈수온도의 정점이 약 380℃로 높지만, 알칼리성이 강하여 합성수지를 열화시키기 쉬울 뿐만 아니라 내산성이 부족하기 때문에, 예를 들면 산과 접하는 환경에서는 사용할 수 없는 등, 전자기기 부품 등에 산으로 에칭처리할 때에 녹기 쉽다는 결점이 있었다. 또한 습도가 높은 상황에서는 수산화마그네슘이 공기 중의 탄산가스를 흡수하여 염기성 탄산염으로 바뀌어 난연제인 수산화마그네

슘을 포함한 수지 표면에 백화현상이 일어나 심지어는 제품의 특성에 영향을 미치는 결점을 가지고 있다.

[0006] 따라서, 수산화알루미늄 자체의 탈수온도가 높고 게다가 충분한 탈수량을 유지하는 난연제가 가장 적합하다.

발명의 상세한 설명

[0007] 본 발명은 탈수온도가 높고 합성수지의 성형이나 합성수지를 이용하는 환경 온도에서 탈수에 의한 발포가 없고 합성수지제품의 제품비율을 저하시키지 않을 뿐만 아니라 충분한 탈수량을 유지하고 난연특성이 뛰어난 수산화알루미늄 및 그 제조방법의 제공을 과제로 한다.

[0008] 상기의 목적을 해결하는 본 발명의 내열성 수산화알루미늄은 수산화알루미늄과 반응지연제를 혼합한 것을 원료로, 수열 처리하는 것 또는 수증기 상태 하에서 가압, 가열함으로써 제조할 수가 있다. 여기서 내열성 수산화알루미늄이란, 고온영역에서의 수열처리 또는 수증기 상태 하에서의 가압, 가열에 의해서도 뵈마이트화가 억제되고 충분한 탈수량을 유지하면서 탈수온도가 높아진 수산화알루미늄을 말한다. 또한 수열처리란, 수산화알루미늄과 반응지연제의 혼합물에 포화수증기량 이상이 되는 물을 가하여 오토크레이브 등의 압력 용기를 이용하여 가열처리를 수행하는 것(이하, 이를 습식처리라 하는 경우가 있음)을 말한다. 또한 수증기 상태 하에서 가압, 가열하는 처리란, 수산화알루미늄과 반응지연제의 혼합물에 물을 가하지 않고 또는 포화수증기량 이하의 물을 가하여 오토크레이브 등의 압력용기를 이용하여 가압, 처리를 수행하는 것(이하, 건식처리라 하는 경우가 있음)을 말한다. 본 발명의 내열성 수산화알루미늄은 수산화알루미늄과 뵈마이트화를 지연시키는 반응지연제를 혼합한 원료에 물을 가하지 않고 압력용기 내에서 가열함으로써 제조할 수 있다. 원료에 물을 가하지 않고 압력용기 내에서 가열한다는 것은, 원료에 물을 가하지 않고 또 가열로 원료인 수산화 알루미늄의 일부가 탈수하여 수증기화하는 것 외에 수증기를 발생시키지 않고 가열처리를 수행하는 것을 말한다(이하, 건식처리라 하는 경우가 있음). 또한 전기 수증기에 의한 증기압 등, 외부로부터 압력용기 내에 압축공기를 들여와 가압하여도 좋다.

[0009] 반응지연제란, 습식처리 또는 건식처리하는 경우에 수산화알루미늄의 뵈마이트화를 지연시켜 높은 열 이력(수산화알루미늄이 100% 뵈마이트화 되어 버리는 높은 처리온도와 긴 처리시간) 하에서도 뵈마이트화율이 낮은, 또는 뵈마이트화하지 않는 수산화알루미늄의 제조를 가능하게 하는 물질이다. 일반적으로 수산화알루미늄을 습식처리 또는 건식처리하면 비교적 낮은 열 이력(보통 건식처리에서는 160℃/3시간, 습식처리(물/수산화알루미늄 중량비=3)에서는 170℃/10시간, 나아가 마찬가지로 습식처리(물/수산화알루미늄 중량비=3)에서 수산화나트륨을 첨가할 경우(수산화나트륨/수산화알루미늄 몰비=1/12)에서는 170℃/3시간))에서도 거의 100% 뵈마이트화되어 버린다. 하지만 본 발명에서의 반응지연제를 이용하면, 높은 열 이력, 예를 들면 215℃에서 10시간 습식 처리하더라도 또는 건식처리 하더라도 수산화알루미늄의 뵈마이트화율을 충분히 억제할 수 있으며 탈수온도를 현저히 높일 수가 있다.

[0010] 이 탈수온도를 높이는 기서(機序)에 대해서는 (1)높은 열 이력에 의해 수산화알루미늄의 결정이 재배열되며 Al-O결합이 강해진다는 점, (2)높은 열 이력에 의해 수산화알루미늄의 극미량이 용해 석출되어 수산화알루미늄의 표면이 매끄러워져 탈수개시 개소가 줄어든다는 점(탈수의 기서는 수산화알루미늄 표면의 균열(결함)에서 개시되며 탈수함으로써 더욱 균열이 커져 그 후의 탈수가 연쇄적으로 발생함)이라 추측된다.

[0011] 습식처리 또는 건식처리에서의 처리 온도는, 170℃ 이상 300℃ 이하, 원한다면 200℃ 이상 250℃ 이하로 수행할 수가 있다. 처리온도가 낮으면 탈수온도를 충분히 높일 수 없기 때문이며, 처리온도가 높을수록 열 이력이 높아지기 때문에 적당하지 않지만 너무 높으면 뵈마이트화가 진행되기 쉬워지기 때문에 반응을 억제하는 반응지연제의 양을 증가시키지 않으면 안 되는 등, 처리 중의 압력이 상당히 높아져 오토크레이브 장치가 실용적이지 않게 되기 때문이다. 또 습식처리 또는 건식처리의 처리시간은 1시간 이상 24시간 이하, 원하면 5시간 이상 10시간 이하로 수행할 수가 있다. 처리시간이 짧으면 탈수온도를 충분히 높일 수 없기 때문이며 처리시간이 길수록 열 이력이 높아져 좋지만, 너무 길면 뵈마이트화가 진행되기 쉬워지기 때문에 반응을 억제하는 반응지연제의 양을 증가시키지 않으면 안 되기 때문이다.

[0012] 반응지연제는 상기의 정의에 해당하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 황산, 질산, 인산, 테트라플루오르붕산, 인산수소2암모늄, 비스인산2수소나트륨·1수화물, 인산2수소나트륨, 메타인산칼륨 등의 무기산 또는 그 염, 초산, 호박산(suc-cinic acid, 부탄디산), 유산, 푸마르산(fumaric acid), 주석산(Tartaric acid, 타르타르산) 등의 유기산 또는 그 염, 실리카(silica), 실란커플링제(silane coupli-ng agent), 화이트카본, 헥사플루오르규산, 헥사플루오르규산나트륨, 규불화칼륨, 불화알루미늄, 비산회(fly ash), 규조토, 실록산(siloxane) 등의 규소화합물, 불소화합물 등을 예시할 수 있다. 불소화합물이란, 불소 원소를 함유한 화합물을 널리 포함하는 것을 의미하며, 전기의 테트라플루오르붕산은 무기산임과 동시에 불소 화합물이기도 하며, 헥사플루오르규산, 헥사플

루오르규산나트륨, 규불화칼륨은 규소화합물임과 동시에 불소화합물이다. 이들 반응지연제 중에서도 규소화합물 및 불소화합물이 바람직하며 나아가 비정질 실리카, 화이트카본, 헥사플루오르규산, 헥사플루오르규산나트륨, 규불화칼륨, 불화알루미늄, 테트라플루오르규산이 보다 바람직하다. 규소화합물 및 불소화합물은 같은 처리조건에서도 다른 산 등에 비해 탈수온도가 높아져 바람직한 결과를 나타내는 것은 이들 화합물이 반응지연제 효과뿐만 아니라 수산화알루미늄 표면에 유리화층의 형성 촉진 또는 수산화알루미늄 표면에 피복층을 형성하는 효과가 있어 가열 탈수 시에는 이들 층을 파괴하여 탈수할 필요가 있기 때문에 탈수온도가 상승하는 것이라 추측된다. 또한 2 이상의 반응지연제를 병용하는 것도 가능하다.

[0013] 수산화알루미늄에 혼합하는 반응지연제의 양은 수산화알루미늄 100중량부에 대해 0.05~10중량부가 바람직하며 0.1~5중량부가 보다 더 적당하며 0.3~3중량부가 가장 적당하다. 0.05중량부 보다 적으면 충분히 수산화알루미늄의 뵈마이트화를 억제할 수 없기 때문이며 10중량부 보다 많으면 수산화알루미늄에 반응지연제가 불순물로서 혼입될 우려가 있기 때문이며 또한 설사 불순물로서 실해가 없다고 해도 10중량부 보다 많아지면 상대적으로 탈수량이 감소되어 버리기 때문이다. 게다가 난연제 분야에서는 수산화알루미늄 난연제에 인계나 질소계, 그 밖의 무기계 난연제를 혼합하여 상승효과를 내는 것은 종종 수행되고 있으며 이를 목적으로 첨가제를 첨가할 경우에는 이 범위는 넘는 경우도 있을 수 있다.

[0014] 본 발명자 등은 먼저 수산화알루미늄을 원료로 수열처리에 의해 제조되는 뵈마이트가 복합한 수산화알루미늄으로 구성된 난연성 필러에 대해 제안하고 있다(특허출원 2002-103146). 이 발명에서는 뵈마이트화율이 높아질수록 수산화알루미늄의 탈수온도가 높아지는 반면, 전체 탈수량이 감소하며 또 뵈마이트화율이 낮아지면 수산화알루미늄의 탈수온도가 저하되는 반면 탈수량이 증가한다는 상반되는 관계에 있으며 탈수온도를 높이면서 동시에 충분한 탈수량을 유지하는 것은 어렵다는 문제점이 있었다. 그런데 본 발명의 내열성 수산화알루미늄은 높은 열이력으로 수산화 알루미늄의 뵈마이트화를 억제함으로써 탈수온도를 높이고 게다가 충분한 탈수량을 유지시키는 것이 가능하며 탈수온도와 탈수량의 상반된 관계를 크게 개선하는 것이다. 보다 구체적으로는 1% 탈수온도 즉, 합성수지 중에서의 난연제가 탈수하는 수분량의 허용범위로 되어 있는 난연제의 전 중량에 대해 1%가 탈수하는 온도는 수열처리되지 않은 수산화알루미늄이 약 210~230℃임에 비해, 본 발명의 내열성 수산화알루미늄에 의하면 245℃ 이상, 많으면 250℃ 이상이 되며 게다가 충분한 탈수량을 유지한다.

[0015] 본 발명의 내열성 수산화알루미늄은 부분적으로 뵈마이트화가 진행되어 수산화알루미늄과 뵈마이트가 혼재된 것도 포함하지만, 바람직하게는 전체 탈수량을 30% 이상이 되도록 하는 것이 좋으며, 보다 더 나은 것은 뵈마이트화율 14% 이하로 하여 전체 탈수량을 32% 이상으로 하는 것이 좋으며, 가장 좋은 것은 뵈마이트화율 0%로 전체 탈수량을 35%로 하는 것이 좋다.

[0016] 또한, 본 발명의 내열성 알루미늄은 1% 탈수온도가 255℃ 이상으로 또 전체 탈수량이 30% 이상인 경우가 바람직하며 이 경우 원료의 수산화알루미늄의 평균 입자 지름이 2.5㎛ 이하가 바람직하다.

[0017] 본 발명의 내열성 수산화알루미늄은 높은 탈수온도와 충분한 탈수량을 갖추기 때문에 난연제로서 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 어떤 것에도 사용할 수가 있다. 합성수지는 이연성, 난연성을 불문하고 사용할 수 있으며 예를 들면 메틸메타아크릴(MMA)수지, 아크릴스틸렌 공중합수지, ABS수지, 폴리스텔렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 페놀수지, 유리아수지, 멜라민수지, 에폭시수지, 불포화폴리에스테르, 다이알릴 프탈레이트(Diallyl Phthalate) 등 다양한 합성수지에 사용할 수가 있다.

[0018] 이상과 같은 본 발명의 내열성 수산화알루미늄에 의하면 합성수지 등의 피첨가물의 난연특성을 현저히 개량할 수 있다.

실 시 예

[0020] 다음으로 본 발명을 실시예를 들어 설명하겠지만 본 발명은 아래의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0021] [실시예 1 ~ 실시예 19] (내열성 수산화알루미늄 제조 1)

[0022] 실시예 1 ~ 실시예 11은 시판 수산화알루미늄(스미토모화학 회사제품, 이하 C-303), 실시예 12 ~ 실시예 13은 시판 수산화알루미늄(일본경금속 회사제품, 이하 B703), 실시예 14는 시판 수산화알루미늄(일본경금속 회사제품, 이하 B1403), 실시예 15는 시판 수산화알루미늄(일본경금속 회사제품, 이하 BF013), 실시예 16, 17은 시판 수산화알루미늄(스미토모화학 회사제품, 이하 C-3005), 실시예 18, 19는 시판 수산화알루미늄(쇼와전공 회사제품, 이하 H-42M)을 각각 400g을 사용하였다. 또한 반응지연제는 유산(간토화학 회사제품), 인산(간토화학 회사제품), 인산수소2암모늄(간토화학 회사제품), 실리카(일본실리카공업 회사제품), 실란커플링제(FZ-3794, 일

본유니카 회사제품), 화이트카본(카플렉스 SC-5, 시오노기제약 회사제품)을 사용하여 각각 수산화알루미늄 100 중량부에 대해 표 1의 괄호 안에 나타낸 중량부의 비율로 혼합하였다. 또한 C-303은 석출법으로 제조된 평균입자지름 2.5㎛의 수산화알루미늄, B703은 분쇄법으로 제조된 평균입자지름 2.0㎛의 수산화알루미늄, B1403은 분쇄법으로 제조된 평균입자지름 1㎛의 수산화알루미늄, BF013은 석출법으로 제조된 평균입자지름 1.3㎛의 수산화알루미늄, C-3005는 석출법으로 제조된 평균입자지름 0.8㎛의 수산화알루미늄, H-42M은 석출법으로 제조된 평균입자지름 1㎛의 수산화알루미늄이다. 또 반응조건의 처리온도 및 처리시간은 표 1에 나타낸 것과 같다.

[0023] 실시예 3 ~ 실시예 19는 모두 수산화알루미늄과 표 1에 나타낸 반응지연제를 믹서로 30초 교반하였다. 이 혼합물을 스테인리스제 판에 넣어 오토크레이브(오사카 보일러제작소 회사제품, 용적 0.4㎥, 전열히터방식 증기발생기 장착 오토크레이브)로 소정온도에서 소정시간 양생하였다. 반응 종료 후, 얻어진 반응물을 건조하여 목적으로 하는 내열성 수산화알루미늄의 무색 분체를 얻었다(건식처리). 또 실시예 1 및 실시예 2는 각각 유산, 인산의 1% 수용액 800g을 첨가하고 나아가 400g을 가하여 잘 혼합한 후(물 비 3(물/수산화알루미늄의 중량)) 수열처리하여 무색분말의 내열성 수산화알루미늄을 얻었다(습식처리).

[0024] [비교예 1 ~ 비교예 10]

[0025] 비교예는 다음과 같이 제조하였다. 비교예 1 ~ 비교예 3은 C-303, 비교예 4는 B703, 비교예 5는 B1403, 비교예 6은 BF013, 비교예 7 ~ 비교예 9는 C-3005, 비교예 10은 H-42M을 각각 400g 시험에 제공하였다. 비교예 1, 4, 5, 6, 9, 10은 수산화알루미늄을 미처리로 하였다. 또 비교예 2, 7, 11, 12는 건식처리하고 비교예 3, 8은 물을 가하여 습식 처리하였다.

[0026] 표 1에서는 수산화알루미늄의 종류마다 시험군으로 하였다. 즉, C-303 시험군, B703 시험군, B1403 시험군, BF013 시험군, C-3005 시험군 및 H-42M 시험군으로 하였다.

[0027] [내열성 수산화알루미늄의 특성 시험]

[0028] 상기의 각 실시예 및 각 비교예에 대해 뵈마이트화율, 1% 탈수온도(℃), 전체 탈수량(%)에 대해 시험을 수행하였다. 뵈마이트화율은 수열처리 또는 수증기 상태 하에서 가압, 가열함으로써 얻어진 생성물 전 중량에 차지하는 뵈마이트의 중량의 백분율이다. 이 뵈마이트화율은 순수한 수산화알루미늄과 뵈마이트의 전체 탈수량의 이론값이 각각 34.6%와 15%라는 사실에 입각하여 하기의 수식과 같이 산출하였다. 또 1% 탈수온도는 100℃의 탈수량을 기준으로 온도를 상승시켜 나가 전 시료의 1%가 감량하는 온도로 만들었다. 전체 탈수량은 100℃의 탈수량을 기준으로 온도를 상승시켜 나가 600℃까지의 감량으로 하였다. 게다가 전체 탈수량의 %는 수산화알루미늄의 중량에 대한 탈수하는 수분의 중량의 백분율이다. 1% 탈수온도, 전체 탈수량의 측정은 열 분석장치(BRUKER AXS회사제품)를 이용하여 열중량 측정에 의해 수행하였다. 측정조건은 대기 중, 5℃/분 승온 및 10℃/분 승온에서 수행하였다.

[0029] 식 1

[0030] $34.6X + 15Y = Z$

[0031] $X + Y = 1$

[0032] $X = Z - 15 / 19.6$

[0033] (X: 수산화알루미늄의 비율, Y: 뵈마이트의 비율

[0034] Z: 실측 탈수량)

[0035] 상기의 Z에 탈수량의 실측치를 도입함으로써 산출하여, 얻어진 X를 1부터 감하여 이를 백분율로 한 것이 뵈마이트화율(%)이다.

[0036] 결과는 하기 표 1로 나타내었다. C-303 시험군의 1% 탈수온도는, 수산화알루미늄이 미처리된 비교예 1에 대해 실시예는 20~38℃의 폭으로 높았다. 또 전체 탈수량은 실시예 3을 제외하고 비교예 1과 동등한 충분한 탈수량을 유지하고 있었다. 100% 뵈마이트화된 비교예 2는 1% 탈수온도가 약 500℃ 전후가 되기 때문에 측정하지 않았지만, 전체 탈수량은 15%로 아주 낮았다. 또 부분적으로 뵈마이트화된 비교예 3(뵈마이트화율 60%)은, 1% 탈수온도가 실시예와 마찬가지로 높음에도 전체 탈수량은 23%로 실시예에 비해 현저히 낮았다. 즉, 비교예 3과 같이 수산화 알루미늄만을 원료로 하여 제조되는 부분적으로 뵈마이트화된 수산화알루미늄의 1% 탈수온도를 260℃까지 높이기 위해서는 뵈마이트화율을 50% 이상으로 하는 것이 필요하지만 반면 전체 탈수량이 현저히 저감되어 버린다.

[0037] B703 시험군의 1% 탈수온도는, 수산화알루미늄이 미처리된 비교예 4에 대해 실시예 12, 13은 모두 16℃ 높으며 한편 전체 탈수량에서는 거의 차이가 없었다(실시예 13은 비교예 4와 동일).

[0038] B1403 시험군의 1% 탈수온도는 수산화알루미늄이 미처리된 비교예 5에 대해 실시예 14는 23℃ 높으며 전체 탈수량에 차이는 없었다. BF013 시험군도 1% 탈수온도는 수산화알루미늄이 미처리된 비교예 6에 대해 실시예 15는 28℃ 높으며 전체 탈수량에 차이는 없었다.

[0039] C-3005 시험군의 1% 탈수온도는 수산화알루미늄이 미처리된 비교예 9에 대해 실시예 16, 17은 각각 34℃와 37℃ 높고, 전체 탈수량에 차이는 없었다. 또한 비교예 7, 8(수산화알루미늄만을 원료로 제조된 부분적으로 뵈마이트화된 수산화알루미늄)에 대해 1% 탈수온도는 실시예 16, 17가 12~23℃의 폭으로 높고, 전체 탈수량도 실시예가 높았다.

[0040] H-42M 시험군의 1% 탈수온도는 수산화알루미늄이 미처리된 비교예 10에 대해 실시예 18, 19는 28℃와 33℃ 높고 전체 탈수량은 실시예 19와 비교예 10에서 차이가 없었다.

[0041] 실시예 8~11, 13, 17은 모두 뵈마이트화율이 0%이기 때문에 전체 탈수량은 수산화알루미늄이 미처리 비교예 1, 4, 5, 6, 9, 10과 동일한 35%이면서 1% 탈수온도는 실시예가 현저히 높았다.

[0042] 또한, C-3005 시험군의 비교예 8과 H-42M 시험군의 실시예 19를 비교하면 양자는 뵈마이트화율이 같다 하더라도 실시예 19의 내열성 수산화알루미늄의 1% 탈수온도는 비교예 8에 비해 현저히 높았다.

표 1

[0043]

	$Al(OH)_3$	반응지연제의 종류 및 첨가량(중량부)	처리조건 온도(℃)	처리조건 시간	뵈마이트화율(%)	1%탈수온도(℃) (1)	1%탈수온도(℃) (2)	전체탈수량(%)
실시예1	C-303	유산(2)	215	10	5	263	272	34
실시예2	시험군	인산(2)	215	10	11	259	268	32
실시예3		인산수소2암모늄(2)	215	10	34	259	269	28
실시예4		실리카(0.3)	180	10	3	244	252	34
실시예5		실리카(0.5)	215	5	13	255	265	32
실시예6		실리카(1)	215	5	4	254	263	34
실시예7		실리카(1)	215	10	8	260	268	33
실시예8		실리카(2)	215	5	0	252	260	35
실시예9		실리카(2)	215	10	0	258	268	35
실시예10		실란커플링제(1)	215	3	0	245	254	35
실시예11		실란커플링제(1)	215	10	0	258	266	35
비교예1		-	-	-	0	233	234	35
비교예2		-(건식처리)	170	5	100	-	-	15
비교예3		-(습식처리)	170	6	60	252	263	23
실시예12	B703	실리카(0.5)	215	3	17	252	259	31
실시예13	시험군	실리카(2)	215	10	0	253	259	35
비교예4		-	-	-	0	237	243	35
실시예14	B1403	실리카(1)	215	3	7	241	249	33
비교예5	시험군	-	-	-	0	217	226	35
실시예15	BF013	실리카(2)	215	10	5	248	255	34
실시예6	시험군	-	-	-	0	220	227	35
실시예16	C-3005	실리카(2)	215	10	5	252	260	34
실시예17	시험군	실란커플링제(2)	215	10	0	251	257	35
비교예7		-(건식처리)	160	1	15	232	237	32
비교예8		-(습식처리)	170	6	10	241	245	33
비교예9		-	-	-	0	221	223	35

실시예18	H-42M	실리카(1)	215	10	40	250	257	27
실시예19	시험군	화이트카본(2)	215	10	10	252	262	33
비교예10		-	-	-	0	225	229	35
실시예 1, 실시예 2: 습식처리 실시예 ~ 실시예 19: 건식처리 1% 탈수온도에서의 (1)은 5℃/분 승온, (2)는 10℃/분 승온								

[0044] 이상의 결과에서 실시예의 내열성 수산화알루미늄은 높은 열 이력(높은 처리온도와 긴 처리시간)으로도 뵈마이트화가 억제되며, 탈수온도를 현저히 높일 수 있음과 동시에 충분한 탈수량을 유지하는 지금까지는 없었던 신규 수산화알루미늄이라는 사실이 밝혀졌다. 또 원료인 수산화알루미늄의 차이에 의한 시험군 간에 커다란 차이는 없으며 어떤 시험군에서도 실시예는 비교예에 비해 1% 탈수온도가 현저히 높으며 게다가 충분한 탈수량을 유지하고 있었다.

[0045] [실시예 20 ~ 실시예 40] (내열성 수산화알루미늄의 제조 2)

[0046] 표 2에 나타낸 반응지연제를 이용하여 소정의 조건 하에서 내열성 수산화알루미늄을 제조하였다. 실시예 20 ~ 실시예 39는 원료인 수산화알루미늄에 C-303을, 실시예 40은 BF083(일본경금속 회사제품, 평균입자 지름 8㎛)을 이용하였다. 실시예 25, 26, 36, 37을 제외하고 상기의(내열성 알루미늄의 제조 1)의 실시예 3 ~ 실시예 19와 마찬가지로 하여 내열성 수산화알루미늄을 제조하였다(건식처리). 실시예 25는 수산화알루미늄 50g에 화이트 카본 1g을 믹서로 혼합하여 오토크레이브(오사카보일러제작소 회사제품, 용적 100ml, 내압 5MPa, 외부가열방식 오토크레이브)를 이용하여 제조하였다. 실시예 26은 수산화알루미늄 500kg에 화이트카본 10kg을 믹서혼합하여 오토크레이브(오사카보일러제작소 회사제품, 용적 3.6㎥, 내압 3MPa, 증기공급식 오토크레이브)를 이용하여 제조하였다. 실시예 36은 오토크레이브(오사카보일러 제작소 회사제품, 용적5L, 내압 3MPa, 외부가열방식 오토크레이브)에 화이트카본 2g(2중량부)을 혼합한 수산화알루미늄 100g(100중량부)을 넣어 과잉의 물이나 수증기를 가하지 않고(수증기가 포화상태가 되어 있지 않은 조건) 200℃에서 5시간 가열하여 제조하였다. 또한 가열 중의 최고 압력은 250kPa였다. 실시예 37은 오토크레이브(오사카보일러제작소 회사제품, 용적 5L, 내압 3MPa, 외부가열방식 오토크레이브)에 화이트카본 12g(2중량부)을 혼합한 수산화알루미늄 600g(100중량부)을 넣어 상온(20℃)에서 외부의 압축공기로 700kPa로 가압하여 과잉의 물이나 수증기를 가하지 않고(수증기가 포화상태가 되어 있지 않은 조건) 200℃에서 12시간 가열처리하여 제조하였다. 또 화이트카본은 모두 니플 실 LP(토소 실리카 회사제품)를 사용하였다.

[0047] [비교예 11 ~ 비교예 13]

[0048] 비교예 11, 12는 원료인 수산화알루미늄에 C-303을 이용하여, 상기의(내열성 알루미늄 제조 1)의 실시예 3 ~ 실시예 19와 마찬가지로 제조하였다(건식처리). 비교예 13은 원료인 수산화알루미늄 BF083이다.

[0049] 실시예 20~38 및 비교예 11~13의 뵈마이트화율, 1% 탈수온도(℃), 전체 탈수량(%)에 대해(내열성 수산화알루미늄 제조 1)에 기재와 마찬가지로 측정하였다. 결과는 표 2로 나타내었다.

표 2

[0050]

	$Al(OH)_3$	반응지연제의 종류 및 첨가량(중량부)	처리조건 온도 (℃)	처리조건 시간	뵈마이트 화율 (%)	1%탈수 온도(%)	전체 탈수량 (%)

비교예11	C-303 시험군	실리카(0.01) (건식처리)	180	5	100	-	-	15
비교예12		실리카(0.03) (건식처리)	180	5	100	-	-	15
실시예20		실리카(0.05)	180	5	20	248	255	31
실시예21		헥사플루오르규산나트륨(2) 규불화칼륨(2)	210	12	5	266	273	34
실시예22		헥사플루오르규산(2)	210	12	7	263	270	33
실시예23		테트라플루오르붕산(2)	210	12	4	270	279	34
실시예24		화이트카본(2)	210	12	3	269	279	34
실시예25		화이트카본(2)	250	12	16	264	273	31
실시예26		비스인산2수소나트륨	228	12	9	-	272	33
실시예27		1수화물(2) 푸마르산(2)	210	12	10	262	271	33
실시예28		인산2수소나트륨(2)	210	12	6	263	-	33
실시예29		주석산(2)	210	12	10	253	-	33
실시예30		규조토(2)	210	12	4	260	-	34
실시예31		메타인산나트륨(2)	210	12	6	258	-	33
실시예32		비산회(2)	210	12	13	254	-	32
실시예33		헥사메타인산나트륨(2)	210	12	10	254	-	33
실시예34		실록산(1)	210	12	5	253	-	34
실시예35		화이트카본(2)	210	12	5	260	-	34
실시예36		화이트카본(2)	200	5	3	-	273	33
실시예37		불화알루미늄(2)	200	12	8	-	271	33
실시예38		불화알루미늄(2)+	210	12	5	-	280	34
실시예39		화이트카본(2)	210	12	0	-	280	35
실시예40	BF083 시험군	화이트카본(2)	210	12	23	265	-	30
비교예13		-	-	-	8	231	-	33
1% 탈수온도에서의 (1)은 5℃/분 승온, (2)는 10℃/분 승온								

[0051] 표 2에서와 같이 실시예 20~40은 모두 1% 탈수온도가 높고 게다가 높은 전체 탈수량을 유지하고 있었다. 비교예 11, 12는 반응지연제인 실리카의 첨가량이 적기 때문에 100% 뵈마이트화되어 버려, 전체 탈수량이 실시예의 절반 이하였다. 또한 비교예 13은 전체 탈수는 높지만 탈수온도는 낮았다.

[0052] 프린트 배선기판에 본 발명의 내열성 수산화알루미늄을 첨가할 경우 0.5% 이상의 탈수는 허용되지 않는 경우도 있기 때문에 표 1과 표 2에 기재된 소정의 실시예와 비교예에 대해 0.5% 탈수온도를 표 3으로 나타내었다. 0.5% 탈수온도는 수산화알루미늄의 전 중량에 대해 0.5%가 탈수하는 온도이다.

[0053] 표 3에서와 같이 0.5% 탈수온도에서도 실시예는 비교예에 비해 높은 탈수온도를 유지하고 있었다. 또한 그림 1에 표 3 안의 실시예 7과 비교예 1의 열중량 곡선을 나타내었다. 0.5% 탈수온도와 1% 탈수온도에 명확한 차이가 있음을 알 수 있다.

표 3

[0054]

	$Al(OH)_3$	반응지연제의 종류 및 첨가량(중량부)	처리조건 온도 (℃)	처리조건 시간	뵈마이트 화율 (%)	탈수온도 (℃) 0.5%	탈수온도 (℃) 1%	전체 탈수량 (%)

비교예11	C-303	-	-	-	0	225	233	35
실시예7	시험군	실리카(1)	215	10	8	253	260	33
실시예22		규불화나트륨(2)	210	12	7	249	263	33
실시예23		헥사플루오르규산(2)	210	12	4	260	270	34
실시예25		화이트카본(2)	250	12	16	258	264	31
실시예30		주석산(2)	210	12	4	249	260	34
실시예31		규조토(2)	210	12	6	250	258	33
실시예32		메타인산칼륨(2)	210	12	13	254	254	32
실시예35		실록산(1)	250	12	5	251	260	34
실시예38	BF083	화이트카본(2)	210	12	23	258	265	30
비교예13	시험군		-	-	8	225	231	33

[0055] [폴리프로필렌 성형 시의 발포시험 I]

[0056] 하기의 조건 아래, 실시예 9의 내열성 수산화알루미늄을 난연제로 폴리프로필렌(PP)에 혼연하여 다이스로부터 압출되는 수지의 상태를 육안으로 관찰하며 발포의 유무를 확인하였다. 또한 동일한 방법으로 비교예로서 시판 수산화알루미늄(미처리)을 혼연하여 발포(發泡)의 유무를 확인하였다.

[0057] 사용한 PP: 멜트인덱스(MI)=1

[0058] 수지 반죽 장치: 이케가이철공 회사제품 PCM45(45mm 직경, 2축압출기)

[0059] 실린더 온도: 200~230℃(설정온도)

[0060] 다이스 온도: 220~230℃(설정온도), 240~250℃(실측값)

[0061] 회전수: 100rpm

[0062] 난연제 첨가량: PP100중량부에 대해 100중량부(비교예도 동일)

[0063] 상기 시험 결과, 실시예 9의 난연제에는 발포가 전혀 확인되지 않았으나 비교예에서는 발포가 확인되었다.

[0064] [폴리프로필렌 성형 시의 발포 시험 2]

[0065] 컴파운드 제작은 2축압출기((주)테크노벨제품, KZW15TW-45MG-NH(-700))을 사용하며 자동계량 호퍼로 원료인 폴리프로필렌(PP)100중량부에 대해 표 1, 표 2에서 제조한 실시예, 비교예의 수산화알루미늄을 각각 100중량부를 공급하였다.

[0066] 공급 속도는 원료 전체 2kg/hr로 공급하고, 소정온도에서 용융 혼연한 후, 압출된 직경 2mm의 스트랜드(선상 수지 컴파운드)의 발포 상태를 확인하였다. 발포한 스트랜드는 내부에 기포가 발생하여 표면에 요철이 있으므로 이로써 발포의 유무를 평가하였다(기포가 발생하지 않은 것: O, 기포가 발생한 것: X).

[0067] 결과는 표 4로 나타내었다.

[0068] 기본성형 조건

[0069] 스크류 회전수: 350rpm

[0070] 성형구역 온도:

[0071] (조건 1) 입구 측에서 100-200-200-200-200-200℃

[0072] (조건 2) 입구 측에서 100-200-220-220-220-220℃

[0073] (조건 3) 입구 측에서 100-200-230-230-230-230℃

[0074] 다이스 온도:

[0075] (조건 1) 200℃

[0076] (조건 2) 220℃

[0077] (조건 3) 230℃

표 4

[0078]

	발포시험		
	조건1	조건2	조건3
실시예 1	○	○	○
실시예 2	○	○	○
실시예 7	○	○	○
실시예 8	○	○	○
실시예 9	○	○	○
비교예 1	○	×	×
실시예 13	○	○	○
비교예 4	○	×	×
실시예 14	○	○	×
비교예 5	×	×	×
실시예 15	○	○	×
비교예 6	×	×	×
실시예 16	○	○	×
비교예 9	×	×	×
실시예 18	○	○	×
비교예 10	×	×	×
실시예 21	○	○	○
실시예 23	○	○	○

[0079] 표 4에서 비교예의 수산화알루미늄은 모두 낮은 온도에서 발포가 확인되었으나, 실시예의 수산화알루미늄은 고온도의 성형에서도 발포가 확인되지 않고 비교적 고온도에서도 원재료에 대한 제품으로서의 완성비율이 향상한다. 또한, 실시예에서 평균 입자 지름이 큰 것이 내열성은 높았다.

[0080] [에폭시 수지 필름으로의 발포 시험 1]

[0081] 에폭시 수지 100중량부에 표 1에 기재한 실시예 8과 비교예 1, 3의 수산화알루미늄 100중량부를 각각 배합하여 필름상으로 캐스팅하여 200℃의 건조기에서 경화시켰다. 얻어진 각 필름을 280℃의 건조기에 넣어 발포하기까지의 시간을 측정하였다. 표 5에 나타낸 것처럼, 실시예 8의 수산화알루미늄을 배합한 필름은 비교예 1, 3의 수산화알루미늄을 배합한 필름에 비해 발포까지의 시간이 현저히 길고 내열성이 높다는 것이 확인되었다.

표 5

[0082]

	에폭시 수지 필름 280℃ 내열성
실시예 8	25분
비교예 1	< 1분
비교예 3	10분

[0083] [에폭시 수지 필름에서의 발포 시험 2]

[0084] 에폭시 수지 100중량부에 표 1에 기재된 실시예 8과 비교예 1의 수산화알루미늄 100중량부를 각각 배합하여 필름상으로 캐스팅하여 200℃의 건조기에서 경화시켰다. 수산화알루미늄이 배합된 에폭시 수지 필름을 하기 조건의 리플로 로(爐)에서 처리한 후의 발포의 유무를 평가하였다. 표 6에 나타낸 바와 같이 실시예 8을 배합한 필름에는 발포가 없었지만, 비교예 1을 배합한 필름에는 발포가 있었다.

[0085] 리플로 조건

[0086] 리플로 로 길이: 4m

[0087] 이동속도: 0.8m/분

[0088] 프리히터: 150℃

[0089] 리플로 온도: 250℃

[0090] 리플로 시간: 40초

표 6

[0091]

	에폭시 수지 필름 리플로 로 내열성
실시예 8	○
비교예 1	×

산업상 이용 가능성

[0092] 본 발명인 내열성 수산화알루미늄은, 기존의 수산화알루미늄에 비해 탈수온도를 높일 수 있고 게다가 충분한 전체 탈수량을 유지하므로 난연제로서 아주 유용하며, 합성수지 성형이나 합성수지를 이용한 환경온도에서 난연제 탈수에 기인하는 합성수지성형품 내에서의 발포를 확실히 회피하게 하여 합성수지 성형품의 제품의 완성비율을 저하시키지 않고 생산효율을 높여 심지어는 코스트 저감에 이바지할 뿐만 아니라 뛰어난 난연 효과를 발휘할 수가 있다.

[0093] 또한, 본 발명인 내열성 수산화알루미늄은 기존의 수산화알루미늄에 비해 탈수온도를 높이면서 충분한 전체 탈수량을 유지하게 한다는 특성을 이용하여 난연제 이 외의 다른 용도도 기대할 수 있다.

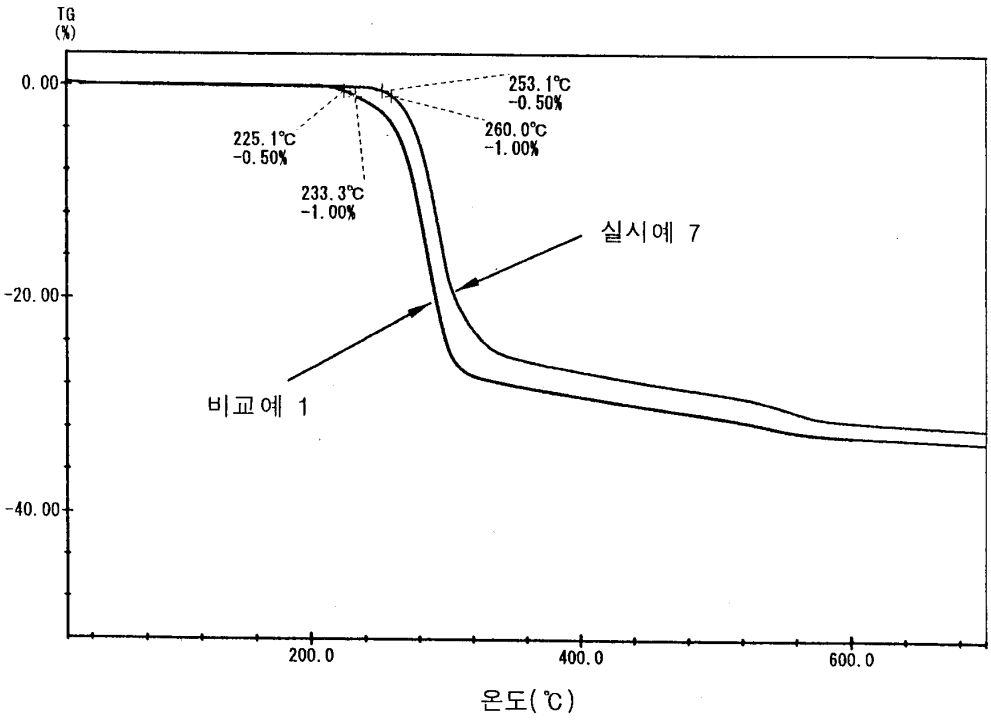
[0094] 또, 본 발명인 내열성 수산화알루미늄의 제조방법은 탈수온도를 높일 수 있고, 게다가 충분한 전체 탈수량을 유지하며 난연제로서 아주 유용한 수산화알루미늄을 제조할 수 있다. 본 발명인 수산화알루미늄과 뵈마이트화를 지연시키는 반응지연제를 혼합한 원료에 물을 가하지 않고 압력용기 내에서 가열하는 내열성 수산화알루미늄의 제조방법은 내열성 수산화알루미늄의 건조가 불필요해지는 등 제조시의 압력이 포화수증기 이하가 되어 저압력에 내압 설계된 압력용기로 제조할 수 있어 설비투자가 억제되어 제조 코스트를 줄일 수가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 실시예 7과 비교예 1의 열중량 곡선이다.

도면

도면1


TG
(%)
0.00
-20.00
-40.00
225.1℃
-0.50%
233.3℃
-1.00%
253.1℃
-0.50%
260.0℃
-1.00%
실시예 7
비교예 1
200.0
400.0
600.0
온도(℃)