	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0110591 (43) 공개일자 2008년12월18일
(51) Int. Cl. <i>C08K 3/22</i> (2006.01) <i>C08K 9/04</i> (2006.01) <i>C08L 101/00</i> (2006.01)		(71) 출원인 아크조 노벨 엔.브이. 네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76
(21) 출원번호 10-2008-7022013	(22) 출원일자 2008년09월09일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2008년09월09일	(72) 발명자 베르라안 조한네스 페트루스 조제프 네덜란드 데벤테르 케우르캄프스트라아트 22 데 중 아알데르트 조한네스 네덜란드 보오르트후이젠 빈센트 반 고흐스트라아트 6
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/051715 국제출원일자 2007년02월22일	(87) 국제공개번호 WO 2007/096408 국제공개일자 2007년08월30일	(74) 대리인 김명신, 박지하, 박성용
(30) 우선권주장 06110411.3 2006년02월24일 유럽특허청(EPO)(EP) 60/787,527 2006년03월31일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 난연성 복합 물질

(57) 요약

본 발명은 복합 물질에 관한 것으로서,

상기 복합 물질은 폴리머, 및 a) 복합 물질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%의 전하-균형 음이온을 포함하는 층상 이중 수산화물; 및 b) 복합 물질의 총 중량을 기준으로 10 내지 70 중량%의 금속 수산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 성분 a) 및 b), 및 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 물질:

- a) 복합 물질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%의 전하-균형 음이온을 포함하는 층상 이중 수산화물; 및
- b) 복합 물질의 총 중량을 기준으로 10 내지 70 중량%의 금속 수산화물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

층상 이중 수산화물은 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 유기 음이온, 수산화물 및 카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 전하-균형 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 물질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

층상 이중 수산화물은 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 전하-균형 유기 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 물질.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

복합 물질은 나노복합 물질인 것을 특징으로 하는 복합 물질.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물의 층 간 거리는 1.0 nm 이상인 것을 특징으로 하는 복합 물질.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물은 모노카르복실산 및 로진으로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 전하-균형 유기 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 물질.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

금속 수산화물은 마그네슘 수산화물 또는 알루미늄 수산화물, 바람직하게는 알루미늄 트리수산화물인 것을 특징으로 하는 복합 물질.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

유기적으로 변형된 양이온성 클레이, 바람직하게는 유기적으로 변형된 스멕타이트를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 물질.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 폴리머, 금속 수산화물 및 클레이를 포함하는 복합 물질에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 이러한 복합 물질에서 금속 수산화물은 소화제(fire retardant)로서 작용하는 것이 일반적이다. 당업에서는 상기의 난연성 금속 수산화물과 유기적으로 변형된 양이온성 클레이의 결합물이 알려져 있다.
- <3> 예를 들면 US 6,750,282에서는 마그네슘, 칼슘, 아연 및 알루미늄 수산화물 또는 이중 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 수산화물과 스펙타이트와 같은 유기적으로 삽입된 층상 실리케이트 둘 다의 사용을 개시하고 있다.
- <4> 폴리머 매트릭스에 층상 이중 수산화물과 같은 유기적으로 변형된 음이온성 클레이의 사용도 당업에 공지되어 있다. JP 2000-345057 및 JP 2001-226522에서는 폴리머 매트릭스에서 난연제로서 작용하는 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물(LDH)을 개시하고 있다.
- <5> 폴리머 매트릭스에 유기적으로 변형된 LDH와 금속 수산화물의 결합물을 사용하면 수득되는 복합 물질의 난연성이 상승적으로 개선된다는 것을 개시하거나 또는 제안한 참고문헌은 없다.

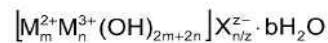
발명의 상세한 설명

- <6> 본 발명의 목적은 개선된 난연성을 가지는 복합 물질, 바람직하게는 나노복합 물질을 제공하는 것이다.
- <7> 본 발명의 목적은 폴리머와 하기 성분 (a) 및 (b)를 포함하는 복합 물질에 의해서 획득된다:
- <8> a) 0.1 중량% 내지 30 중량%(복합 물질의 총 중량을 기준으로)의 전하-균형 이온을 포함하는 층상 이중 수산화물; 및
- <9> b) 10 중량% 내지 70 중량%(복합 물질의 총 중량을 기준으로)의 금속 수산화물.
- <10> 본 발명의 복합 물질은 개선된 난연성을 가진다. 화재시에 상기 복합 물질은 드립핑(dripping)을 감소시키고, 발열량의 피크를 감소시킨다. 상기 복합 물질에 화재가 나면 연기도 강하게 억제하는 것으로 나타났다. 주어진 양의 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물이 존재하기 때문에 소량의 금속 수산화물을 사용할 수 있으며, 복합 물질 중의 무기 물질의 총량을 감소시킬 수 있다; 차례로 상기로 인해 복합 물질을 좀더 용이하게 생산할 수 있으며, 결과적으로 개선된 기계적 특성을 가질 수 있다.
- <11> 본 발명의 하나의 실시양태에서 복합 물질은 폴리머와 하기 성분 (a) 및 (b)를 포함하는 복합 물질이다:
- <12> a) 2개 이상의 탄소 원자를 가지는 전하-균형 음이온성 이온을 포함하는 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물 0.1 중량% 내지 30 중량%(복합 물질의 총 중량을 기준으로 함); 및
- <13> b) 금속 수산화물 10 중량% 내지 70 중량%(복합 물질의 총 중량을 기준으로 함).
- <14> 본 발명의 바람직한 실시양태에서 복합 물질은 나노복합 물질이다. 본 명세서의 내용에서 "나노복합 물질(nanocomposite material)" 또는 "나노복합체(nanocomposite)"라는 용어는 1개 이상의 성분이 0.1 내지 100 나노미터 범위의 1개 이상의 면적을 가지는 무기 상을 포함하는 복합 물질을 나타낸다. 본 발명의 나노복합 물질은 적어도 일부가 박리 또는 탈락된 유기적으로 변형된 LDH를 포함한다. 복합 물질에 있어서 상기에서 이미 언급한 이점 이외에도 본 발명의 나노복합체는 기계적 특성뿐만 아니라 난연성이 개선되는 추가의 이점을 가진다. 박리 또는 탈락된 변형 LDH는 나노복합체 분해 중에 탄화층(char layer)의 형성을 야기할 수 있으며, 이것은 일반적으로 타지 않는 물질이며, 가연성 휘발성 물질의 방출을 감소시킨다. 본 발명의 LDHs는 유기적으로 변형된 양이온성 클레이보다 열적으로 안정하다.
- <15> 본 명세서의 내용에서 "전하-균형 유기 이온(charge-balancing organic ion)"이라는 용어는 결정성 LDH 시트의 정전기 전하 결손을 보완하는 음이온을 나타낸다. LDH가 통상적으로 층상 구조를 가지므로 전하-균형 이온은 적층된 LDH 층의 외부 표면 상 또는 가장자리의 층간에 위치할 수 있다. 적층된 LDH 층의 층간에 위치하는 이러한 음이온을 삽입 이온(intercalating ion)이라고 한다. 전하-균형 음이온이 처리된 LDHs는 친유기성이 되며, "유기클레이(organoclays)"라고도 한다.
- <16> 이러한 적층된 LDH 또는 유기클레이도 또한 예를 들면 폴리머 매트릭스에서 박리 또는 탈락될 수도 있다. 본 명세서의 내용에서 "박리(delamination)"라는 용어는 LDH 구조의 적어도 일부의 층이 감소함(de-layering)으로 인해 LDH 입자의 평균 적층 정도가 감소하여 부피 당 현저하게 많은 개개 LDH 시트를 함유하는 물질이 수득되는 것으로 규정한다. "탈락(exfoliation)"이라는 용어는 완전한 박리로서 규정하며, 즉 LDH 시트에 수직인 방향에

주기성(periodicity)이 사라져 매질에 개개 층의 무작위적인 분산이 유도되어 더이상 적층 순서가 없어지는 것이다.

- <17> LDHs의 삽입이라고도 하는 LDHs의 팽윤 또는 팽창이 X-선 회절(XRD)로 관찰될 수 있으며, 이것은 기저 반사 - 즉 $d(001)$ 반사 -의 위치가 삽입 시에 거리가 증가하는 층 사이의 거리를 나타내기 때문이다.
- <18> 평균 적층 정도의 감소는 XRD 반사가 사라질때 까지 또는 기저 반사(001)의 증가된 불균형에 의해서 확장으로서 관찰될 수 있다.
- <19> 완전한 박리, 즉 탈락의 특성은 분석적인 테스트가 남아있지만 일반적으로 원래 LDH로부터 비- (hkl) 반사의 완전한 사라짐으로 결론을 내릴 수 있다.
- <20> 층의 순서 및 이에 따른 박리 정도는 추가로 투과 전자 현미경(TEM)으로 가시화할 수 있다.
- <21> 본 발명의 LDH는 당업에 통상의 지식을 가진 자들에게 공지되어 있는 임의의 LDH일 수 있다. 통상적으로 이러한 LDHs는 팽창 또는 팽윤할 수 있는 미네랄 LDHs이다. 이러한 LDHs는 사이에 샌드위치된 전하-균형 음이온이 있는 전하 결정성 시트를 포함하는 층상 구조를 가진다(개개 LDH 층이라고도 함). 본 명세서의 내용에서 "팽창(expand)" 및 "팽윤(swell)"이라는 용어는 전하 결정성 시트 사이의 거리가 증가하는 것을 나타낸다. 팽창가능한 LDHs는 적당한 용매, 예를 들면 물에서 팽윤할 수 있으며, 다른 (유기) 전하-균형 이온으로 전하-균형 이온을 교환함으로써 추가로 변형(변형은 또한 삽입으로서 당업에 공지되어 있음) 및 팽창할 수 있다.
- <22> LDHs라고도 하는 변형된 층상 이중 수산화물은 하기 화학식 1로서 나타내는 층상 구조를 가진다:

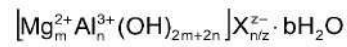
화학식 1



- <23>
- <24> (상기 화학식 1에 있어서,
- <25> M^{2+} 는 2가 금속 이온, 예컨대 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 이며;
- <26> M^{3+} 는 3가 금속 이온, 예컨대 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Ce^{3+} 및 Ga^{3+} 이고;
- <27> m 및 n은 $m/n=1$ 내지 10이 되는 값을 가지며; 및
- <28> b는 0 내지 10의 범위의 값을 가짐)
- <29> 본 발명의 방법으로 제조된 층상 이중 수산화물에 3개 이상의 상이한 금속 이온을 사용할 수도 있다. 상기 금속 이온 중에서 Mg^{2+} 및/또는 Zn^{2+} 및 Al^{3+} 의 결합이 바람직하다.
- <30> X는 당업에 공지된 전하-균형 음이온이다. 전하-균형 음이온은 유기 음이온 또는 무기 음이온일 수 있다. 1개 이상의 유기 음이온 및/또는 1개 이상의 무기 음이온을 사용할 수 있다.
- <31> 당업에 공지된 무기 음이온의 예로는 수산화물, 카르보네이트, 비카르보네이트, 니트레이트, 클로라이드, 브로마이드, 설포네이트, 설페이트, 비설페이트, 바나데이트, 텅스테이트, 보레이트, 포스페이트, 가교 음이온, 예컨대 HVO_4^{-} , $V_2O_7^{4-}$, $HV_2O_{12}^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $B(OH)_4^{-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $[B_3O_3(OH)_4]^{-}$, $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, HBO_4^{2-} , $HGaO_3^{2-}$, CrO_4^{2-} 및 케긴-이온(Keggin-ion)을 포함한다. 무기 음이온은 수산화물, 카르보네이트, 비카르보네이트, 니트레이트, 클로라이드, 브로마이드, 설포네이트, 설페이트, 비설페이트 또는 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하는 것이 바람직하다.
- <32> 본 발명의 바람직한 실시양태에서 전하-균형 음이온은 카르보네이트, 수산화물, 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 유기 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택한다.
- <33> 본 발명의 하나의 실시양태에서 X는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 전하-균형 유기 음이온이거나, 또는 삽입 이온의 적어도 일부가 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 유기 음이온으로 치환된 것이라면 당업에 통상의 지식을 가진 자들에게 공지된 임의의 기타 음이온이다.
- <34> 본 발명의 LDH는 히드로탈사이트 및 히드로탈사이트-유사 음이온성 LDHs를 포함한다. 이러한 LDHs의 예로는 히

드로탈사이트 및 히드로탈사이트-유사 물질, 메익스너라이트, 마나세이트, 파이로오라이트, 쇠그레나이트, 스티치타이트, 바베로나이트, 타코바이트, 레베사이트 및 데사우텔사이트를 포함한다. 바람직한 LDH는 히드로탈사이트이며, 상기는 하기 화학식 2로 나타내는 층상 구조를 갖는 LDH이다:

화학식 2



<35>

(상기 화학식 2에 있어서,

<36>

m 및 n은 m/n=1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6이 되는 값이며;

<37>

b는 0 내지 10의 범위 내의 값, 일반적으로 2 내지 6, 종종 약 4의 값이고; 및

<38>

X는 상기에서 규정한 전하-균형 이온임)

<39>

m/n은 2 내지 4의 값을 가져야 하는 것이 바람직하다.

<40>

LDH는 Cavani 등(*Catalysis Today*, 11(1991), pp. 173-301) 또는 Bookin 등(*LDHs and LDH Minerals*, (1993), Vol. 41(5), pp. 558-564)에 기재된 것과 같이, 당업에 공지되어 있는 임의의 결정 형태일 수 있다. LDH가 히드로탈사이트라면 히드로탈사이트는 예를 들면 $3H_1$, $3H_2$, $3R_1$ 또는 $3R_2$ 적층을 갖는 다형 구조일 수 있다.

<41>

본 발명에 따른 전하-균형 유기 음이온은 당업에 공지된 임의의 유기 음이온일 수 있다. 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 상기 유기 음이온은 모노-, 디- 또는 폴리카르복실산, 설폰산, 포스폰산 및 셀레이트 산을 포함한다. 바람직하게 유기 음이온은 6개 이상의 탄소 원자를 포함하며, 가장 바람직하게는 8개 이상의 탄소 원자를 포함한다. 전하-균형 유기 음이온은 1개 이상의 관능기, 예컨대 히드록실, 아민, 카르복실산 및 비닐을 포함하는 것으로 생각된다. 이러한 관능기는 본 발명의 나노복합 물질에 사용되는 폴리머와 함께 작용 또는 상호작용할 수 있다.

<42>

본 발명의 유기 음이온의 적당한 예로는 모노카르복실산, 예컨대 지방산 및 로진계 이온이다.

<43>

하나의 실시양태에서 유기 음이온은 8개 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 지방산이다. 이러한 지방산은 포화 또는 불포화 지방산일 수 있다. 이러한 지방산의 적당한 예로는 카프릴산, 카프르산, 라우리산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라킨산, 데센산, 팔미톨산, 올레산, 리놀렌산, 리놀레익산 및 이들의 혼합물이 있다.

<44>

본 발명의 또 다른 실시양태에서 유기 음이온은 로진이다. 로진은 천연 공급원으로부터 유도되며, 용이하게 이용가능하고, 합성 유기 음이온에 비해 비교적 저렴하다. 로진의 천연 공급원의 통상적인 예로는 검 로진, 우드로진 및 톨유 로진이 있다. 로진은 약 20개의 탄소 원자를 함유하는 것이 통상적인 모노카르복실 트리사이클릭 로진 산의 상이한 이성질체의 광범위한 범위의 혼합물이 통상적이다. 다양한 로진 산의 트리사이클릭 구조는 이중 결합의 위치가 주로 상이하다. 통상적으로 로진은 레보피마릭산, 네오아비에틴산, 팔루스트릭산, 아비에틴산, 탈수아비에틴산, 세코-탈수아비에틴산, 테트라-히드로아비에틴산, 디히드로아비에틴산, 피마르산 및 이소피마르산을 포함하는 물질의 혼합물이다. 천연 공급원으로부터 유도된 로진은 로진, 즉 아크릴산, 무수물 및 아크릴산 에스테르로 중합 반응, 이성질화 반응, 불균화 반응, 수소화 반응 및 Diels-Alder 반응으로 뚜렷하게 변형된 로진 혼합물을 포함한다. 이러한 방법으로 수득된 생성물은 변형된 로진이라고 한다. 천연 로진은 당업에 공지된 임의의 방법에 의해서 화학적으로 바뀔 수 있으며, 예컨대 예를 들면 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 염으로 로진 상에 카르복실기의 반응으로 로진 비누 또는 염(소위 로지네이트라고 함)이 형성된다. 이러한 화학적으로 바뀐 로진을 로진 유도체라고 한다.

<45>

이러한 로진은 유기 기, 음이온 기 또는 양이온 기를 도입시킴으로써 변경되거나 또는 화학적으로 바뀔 수 있다. 유기 기는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 탄화수소일 수 있다. 음이온 기는 당업에 통상의 지식을 가진 자들에게 공지된 음이온성 기, 예컨대 카르복실레이트 또는 설포네이트일 수 있다.

<46>

이러한 로진계 물질의 추가적인 상세한 설명은 D.F. Zinkel and J. Russell(in *Naval Stores, production-chemistry-utilization*, 1989, New York, Section II, Chapter 9) 및 J.B. Class("Resins, Natural," Chapter 1: "Rosin and Modified Rosins," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, online posting date: December 4, 2000)에서 정보를 얻을 수 있다.

<47>

- <48> 또한 1개 이상의 유기 음이온을 포함하는 본 발명의 LDHs의 사용도 생각할 수 있다. 하나의 실시양태에서 삽입 음이온은 지방산과 로진의 혼합물이다.
- <49> 하나의 실시양태에서 본 발명에 따른 LDH 타입에서 삽입 이온의 총량 중 10 % 이상은 유기 음이온이며, 삽입 이온의 총량 중 바람직하게는 30 % 이상, 보다 바람직하게는 60 % 이상, 보다 더 바람직하게는 70 % 이상, 가장 바람직하게는 90 % 이상이 유기 음이온이다. 바람직한 실시양태에서 삽입 음이온의 총량 중 10 % 이상이 지방산 유도 또는 로진계 음이온 또는 두개의 음이온의 혼합물이며, 삽입 이온의 총량 중 바람직하게는 30 % 이상, 보다 바람직하게는 60 % 이상, 보다 더 바람직하게는 70 % 이상, 가장 바람직하게는 90 % 이상이 지방산 유도 또는 로진계 음이온, 또는 두개의 음이온의 혼합물이다.
- <50> LDH계 유기클레이에서 개개 LDH 층 사이의 거리는 예를 들면 카르보네이트 이온과 같은 본 발명에 따른 유기 음이온을 함유하지 않는 종래의 LDH의 층 사이의 거리 보다 더 큰 것이 일반적이다. 바람직하게 본 발명에 따른 LDH에서 층 사이의 거리는 1.0 nm 이상, 보다 바람직하게는 1.5 nm 이상, 가장 바람직하게는 2 nm 이상이다. 개개 층 사이의 거리는 이전에 약속한 것과 같이 X-선 회절을 사용하여 측정할 수 있다.
- <51> 복합 물질에서 (유기적으로 변형된) LDH의 양은 일반적으로 복합 물질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%이다. 바람직하게 LDH의 양은 0.2 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%이다.
- <52> 본 발명의 금속 수산화물은 당업에 공지되어 있으며, 난연제로서 작용하는 것이 일반적이다. 일반적으로 금속 수산화물은 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 바륨 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 금속을 포함한다. 금속은 마그네슘 및/또는 알루미늄이 바람직하다. 이러한 금속 수산화물의 예로는 마그네슘 수산화물, 예컨대 브루사이트, 알루미늄 수산화물, 예컨대 알루미늄 트리수산화물, 칼슘 수산화물, 아연 수산화물 및 바륨 수산화물이 있다.
- <53> 복합 물질에서 금속 수산화물의 양은 복합 물질의 총 중량을 기준으로 10 내지 70 중량%가 일반적이다. 바람직하게 금속 수산화물의 양은 15 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 18 내지 40 중량%이다.
- <54> 금속 수산화물에 대한 유기적으로 변형된 LDH 중량 비율은 100:1 내지 1:100이 일반적이며, 바람직하게는 70:1 내지 1:70, 보다 바람직하게는 50:1 내지 1:50, 가장 바람직하게는 35:1 내지 1:35이다.
- <55> 금속 수산화물은 복합 또는 나노복합 물질에 종래에 사용하는 것과 같은 평균 입자 크기 및 비표면적을 가진다. 일반적으로 금속 수산화물의 비표면적은 3 내지 150 m²/g이며, 평균 입자 크기는 0.1 내지 20 μm이다. 바람직하게 비표면적은 5 내지 100 m²/g, 가장 바람직하게는 10 내지 50 m²/g이며, 평균 입자 크기는 1 내지 15 μm, 가장 바람직하게는 2 내지 10 μm이다.
- <56> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 LDH와 금속 수산화물의 결합물에 관한 것이다. 상기 결합물은 물리적 혼합물 또는 부품 키트일 수 있다.
- <57> 본 발명의 하나의 실시양태에서 결합물은 하기를 포함한다:
- <58> a) 결합물의 총 중량을 기준으로 무기 전하-균형 음이온을 포함하는 층상 이중 수산화물 1 내지 80 중량%(상기 무기 전하-균형 음이온은 바람직하게 2개 이상의 탄소 원자를 가지는 전하-균형 유기 이온을 포함하는 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물 및/또는 수산화물 또는 카르보네이트임); 및
- <59> b) 결합물의 총 중량을 기준으로 금속 수산화물 20 내지 99 중량%.
- <60> 바람직하게 결합물은 결합물의 총 중량을 기준으로 층상 이중 수산화물(들)을 5 내지 70 중량% 및 금속 수산화물을 30 내지 95 중량% 포함하며, 가장 바람직하게 결합물은 층상 이중 수산화물(들)을 10 내지 60 중량% 및 금속 수산화물을 40 내지 90 중량% 포함한다.
- <61> 물리적 혼합물은 분리된 성분을 물리적으로 혼합하여 제조할 수 있다. 대안적으로 이러한 혼합물은 단일 용기 합성(one-pot synthesis)으로 제조할 수 있다. 본 발명의 LDHs는 당업에 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 본 발명은 전하-균형 음이온 및 금속 수산화물을 포함하는 층상 이중 수산화물의 혼합물을 제조하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 하기 공정 (a), (b), (c) 및 (d)를 포함한다:
- <62> (a) 2가 금속 이온 공급원, 3가 금속 이온 공급원, 물 및/또는 용매(여기서 용매는 물과 혼화할 수 있는 것이 바람직함), 선택적으로 전하-균형 음이온의 전구물질을 포함하는 용액 또는 전구물질 현탁액을 제조하는 공정;
- <63> (b) 상기 전구물질 현탁액 또는 용액을 처리하여 층상 이중 수산화물을 수득하는 공정;

- <64> (c) 현탁액에 2가 또는 3가 금속 이온 공급원을 추가로 첨가하고, 현탁액을 처리하여 금속 수산화물을 수득하는 공정; 및
- <65> (d) 선택적으로 고형물 형태로 수득된 혼합물을 분리하는 공정.
- <66> 전하-균형 음이온의 전구물질 뿐만 아니라 용매, 금속 이온 공급원의 형태(예를 들면 염 및/또는 고형물) 및 방법 조건을 LDH 및 금속 수산화물의 제조를 위해 결정한다. 목적하는 결합물에 따라서 당업에 통상의 지식을 가진 자들은 어떤 방법을 실행해야 하는 지를 알 수 있을 것이다.
- <67> 본 발명의 나노복합 물질에 사용하기 적당할 수 있는 폴리머는 당업에 공지된 임의의 폴리머 매트릭스일 수 있다. 본 명세서에서 "폴리머(polymer)"라는 용어는 2개 이상의 빌딩 블록(즉 모노머)의 유기 물질로서 올리고머, 코폴리머 및 폴리머 레진을 포함하는 것이다. 폴리머 매트릭스에 사용하기 적당한 폴리머는 폴리-부가물 및 폴리축합물 둘 다 이다. 폴리머는 또한 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 바람직하게 폴리머 매트릭스는 중합 정도가 20 이상, 보다 바람직하게는 50 이상이다. 이와 관련하여 중합 정도의 규정에 있어서의 참고문헌은 P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, New York, 1953이다.
- <68> 적당한 폴리머의 예로는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 비닐 폴리머, 예컨대 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 포화 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리락트산, 또는 폴리(ϵ -카프로락톤), 불포화 폴리에스테르 레진, 아크릴레이트 레진, 메타크릴레이트 레진, 폴리이미드, 에폭시 레진, 페놀 포름알데하이드 레진, 우레아 포름알데하이드 레진, 멜라민 포름알데하이드 레진, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리아릴 에테르, 폴리설폰, 폴리설피드, 폴리아미드, 폴리에테르 이미드, 폴리에테르 에스테르, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 에스테르 케톤, 폴리실록산, 폴리우레탄, 폴리에폭시드, 및 2개 이상의 폴리머 혼련물이 있다. 폴리올레핀, 비닐 폴리머, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리우레탄 또는 폴리에폭시드가 사용하기 바람직하다.
- <69> 본 발명에 따른 유기클레이는 열가소성 폴리머, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 및 아세탈 (코) 폴리머, 예컨대 폴리옥시메틸렌(POM), 및 고무, 예컨대 천연 고무(NR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리이소프렌(IR), 폴리부타디엔(BR), 폴리이소부틸렌(IIR), 할로겐화 폴리이소부틸렌, 부타디엔 니트릴 고무(NBR), 수산화 부타디엔 니트릴 고무(HNBR), 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS), 및 유사한 스티렌 블록 코폴리머, 폴리(에피클로로히드린) 고무(CO, ECO, GPO), 실리콘 고무(Q), 클로로프렌 고무(CR), 에틸렌 프로필렌 고무(EPDM), 에틸렌 프로필렌 디엔 고무(EPDM), 폴리설피드 고무(T), 플루오린 고무(FKM), 에틸렌-비닐 아세테이트 고무(EVA), 폴리 아크릴 고무(ACM), 폴리노르보넨(PNR), 폴리우레탄(AU/EU), 및 폴리에스테르/에테르 열가소성 엘라스토머에 사용하기 특히 적당하다.
- <70> 1개 이상의 에틸렌계 불포화 모노머의 중합에 의해서 수득가능한 코폴리머 또는 폴리머가 특히 바람직하다. 이러한 폴리머의 예로는 폴리올레핀 및 변형된 폴리올레핀이며, 상기는 당업에 통상의 지식을 가진 자들에게 공지되어 있다. 폴리올레핀 또는 변형된 폴리올레핀은 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 상기 (변형된) 폴리올레핀의 적당한 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드 및 에틸렌-프로필렌 고무, 프로필렌-부틸렌 코폴리머, 에틸렌-비닐 클로라이드 코폴리머, 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머(ABS), 아크릴로니트릴-아크릴레이트-스티렌 코폴리머(AAS), 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 코폴리머(MBS), 염소화 폴리에틸렌, 염소화 폴리프로필렌, 에틸렌-아크릴레이트 코폴리머, 비닐 클로라이드-프로필렌 코폴리머, 및 이의 혼합물이 있다. 본 발명의 복합 또는 나노복합 물질에서의 폴리프로필렌의 특이적 부류, 즉 소위 열가소성 폴리올레핀(TPOs)의 사용을 생각할 수 있으며, 상기는 폴리프로필렌 및 EPR 고무의 혼련물 또는 반응기 등급(reactor grade)을 포함한다.
- <71> 폴리에틸렌의 특이적 예로는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄형 사슬 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌 및 초고분자 중량 폴리에틸렌이 있다. 에틸렌계 코폴리머의 예로는 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머(EVA), 에틸렌-에틸 아크릴레이트 코폴리머(EEA), 에틸렌-메틸 아크릴레이트 코폴리머(EMA) 및 에틸렌-아크릴산 코폴리머(EAA)가 있다.
- <72> 본 발명의 복합 물질 및 나노복합 물질은 당업에서 일반적으로 사용되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 예로는 안료, 염료, UV-안정화제, 열-안정화제, 항산화제, 충전제(예컨대 히드로아파타이트, 실리카, 실란 커플링제, 상용화제, 오일, 왁스, 카본 블랙, 유리 섬유 및 다른 무기 물질), 공정 보조제(예컨대 칼슘 스테아레이트), 기체제, 충격 보강제, 가소제, 레올로지 보강제, 가교결합제, 및 탈기제가 있다.
- <73> 이러한 선택적 추가물과 상응하는 양은 필요에 따라서 선택할 수 있다.

- <74> 본 발명의 하나의 실시양태에서 유기적으로 변형된 양이온성 클레이는 본 발명의 복합 또는 나노복합 물질에 첨가한다. 양이온성 클레이는 양이온성 전하-균형 이온을 갖는 클레이이다. 양이온성 클레이의 예로는 카올린, 세르펜틴, 일라이트, 버어미큘라이트 및 스�멕타이트가 있다. 바람직한 양이온성 클레이 형태는 스�멕타이트이며, 예컨대 몬모릴로나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 헥토라이트, 사포나이트 및 사우코나이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 스�멕타이트와 이들의 제조 방법은 US 4,695,402, US 3,855,147, US 3,852,405, US 3,844,979, US 3,844,978, US 3,671,190, US 3,666,407, US 3,586,478 및 US 3,252,757에 기재되어 있다. 몬모릴로나이트, 헥토라이트 및 사포나이트가 바람직한 스�멕타이트이다. 몬모릴로나이트가 가장 바람직한 스�멕타이트이다.
- <75> 양이온성 전하-균형 유기 이온은 당업에 공지된 임의의 유기 양이온일 수 있다. 바람직하게 유기 양이온은 제4 암모늄 기, 예컨대 EP 0 780 340에 기재된 것을 포함하는 탄화수소이다.
- <76> 복합 또는 나노복합 물질에서 클레이, 특히 유기적으로 변형된 클레이의 양은 복합 또는 나노복합 물질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%가 일반적이다. 바람직하게 양이온성 클레이의 양은 0.2 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%이다.
- <77> LDH, 특히 유기적으로 변형된 LDH 내 양이온성 클레이의 중량 비율은 100:1 내지 1:100, 바람직하게는 50:1 내지 1:50, 가장 바람직하게는 10:1 내지 1:10이다.
- <78> 본 발명의 복합 또는 나노복합 물질에 종래의 다른 난연제를 사용하는 것도 생각할 수 있다. 적당한 예로는 안티모니 산화물, 레드 포스포르스, 아연 설피드, 멜라민 유도체, 유기포스포르스 화합물 및/또는 무기 붕소 화합물이 있다. 이러한 제제는 유기적으로 변형된 양이온성 클레이에 있어서 개시되어 있는 동일한 양으로 사용할 수 있다.
- <79> 본 발명은 추가로 마스터배치, 즉 마스터배치의 총 중량을 기준으로 10-70 중량%의 양으로 변형된 LDH 및 30-90 중량% 폴리머를 포함하는 고 농축된 부가 프리믹스에 관한 것이다. 변형된 LDH는 무기 전하-균형 음이온 또는 유기 전하-균형 음이온으로 변형된 LDH일 수 있다. 이러한 마스터배치는 본 발명의 복합 또는 나노복합 물질의 제조에 사용하기 유리할 수 있다. 이러한 마스터배치는 박리 또는 탈락된 본 발명의 변형된 LDHs를 포함할 수 있다.
- <80> 그러나 이러한 마스터배치의 LDH가 완전하게 박리되지 않는다면 목적한다면 마스터배치와 (추가)의 폴리머를 혼합하여 진정한 폴리머계 나노복합체를 수득하는 경우에 마지막 단계에 추가 박리가 이루어질 수 있다.
- <81> 본 발명의 복합 및 나노복합 물질은 당업에 통상의 지식을 가진 자들에게 공지된 임의의 방법에 따라 제조할 수 있다. 당업에 통상의 지식을 가진 자는 예를 들면 용융-혼련 기술을 사용하여 본 발명에 따른 LDH 및 폴리머 매트릭스를 직접 혼합할 수 있다. 상기 방법은 간단하고, 비용이 절약되며, 현존하는 공장에서 용이하게 응용 가능하므로 바람직하다. 모노머 및/또는 올리고머를 중합 반응시켜 폴리머 매트릭스를 형성하기 전, 도중 또는 후 폴리머 매트릭스의 존재하에 또는 모노머 및 올리고머의 존재하에 본 발명의 LDH를 제조하는 것도 생각할 수 있다.
- <82> 본 발명의 하나의 실시양태에서 변형된 LDH 또는 마스터배치를 폴리머에 첨가하며, 폴리머는 이것이 유동적으로 유지되도록 온도를 유지한다. 대안적으로 고형물 형태의 마스터배치 또는 변형된 LDH는 폴리머가 유동적으로 유지되는 온도로 혼합물을 가열하기 전에 첨가하거나 또는 고형물 제1 또는 제2 폴리머와 혼합한다. 폴리머가 결정성이라면 상기 온도는 일반적으로 결정성 폴리머의 용융 온도 이상이며, 폴리머가 유리 전이 온도를 가진다면 온도는 폴리머의 유리 전이 온도 이상이어야 한다. 상기에 의해서 LDH 또는 마스터배치가 폴리머로 용이하게 혼합되어, 짧은 시간 내에 폴리머가 나노미터 크기의 LDH 입자의 균일한 분포가 되어 경제적으로 보다 효과적인 방법이 된다. 혼합 및/또는 화합 단계는 배치 공정, 예를 들면 반발이 믹서(Banbury mixer) 또는 2 롤밀(two-roll mill, 고무에 적합), 또는 연속 모드, 예를 들면 튜브 반응기, 압출기, 예컨대 (동방형) 이축 또는 단축 압출기 또는 부스니더(Buss-Kneader, 왕복식 단축 압출기) 및 플로우 믹서(plow mixer)로 실행할 수 있다.
- <83> 본 발명의 복합 또는 나노복합 물질은 이러한 복합 물질을 인습적으로 사용하는 임의의 응용에 사용할 수 있다. 나노복합체에서 폴리머가 1개 이상의 에틸렌계 불포화 모노머의 중합 반응으로 수득할 수 있는 (코)폴리머라면, 나노복합 물질은 카펫팅, 자동차 부품, 섬유, 용기 포장, 건설 제품, 도시락, 클로저, 의학 장비, 생활용품, 식품 포장, 식기세척기, 정원 가구, 블로우 몰딩 병, 일회용 부직 섬유, 케이블 및 와이어 및 패키징에 사용하기 적당할 수 있다.

- <84> 본 발명의 하나의 실시양태에서 (나노)복합 물질의 폴리머는 폴리프로필렌을 포함한다. 폴리프로필렌의 추가 상세한 설명은 "Polypropylene", Chapter 5: "Uses", by R.B. Lieberman in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, online posting date December 4, 2000 및 "Polypropylene: Textile, Rigid Packaging, Consumer, Film, Automotive, Electrical/Electronics and Home Appliances"라는 제목의 Basell의 Brochure 022 PPe 10/01에서 확인할 수 있다.
- <85> 나노복합 물질이 고무를 포함한다면 이러한 나노복합 물질은 타이어 제조, 예컨대 자동차 타이어, 트럭 타이어, 건설용 타이어(off-the-road tyres) 및 항공기 타이어, 글로브, 콘돔, 풍선, 카테터, 락텍스 실, 폼, 카펫 배킹 및 고무 코이어 및 헤어를 포함하는 락텍스 제품, 신발류, 도시 공학 제품, 예컨대 브릿지 베어링, 고무-금속-적층 베어링, 벨팅 및 호스, 엔진 마운트, 고무 베어링, 씰(seal), 그로멧(grommets), 워셔 및 부츠를 포함하는 비-타이어 자동차 응용, 와이어 및 케이블, 및 파이프 씰, 의료용 클로저, 롤러, 스몰 솔리드 타이어(small solid tyres), 국내 및 상업적 응용의 마운팅, 고무 볼 및 튜브(tubing), 밀킹 인플레이션(milking inflation) 및 기타 농업계 응용에 사용하기 적당할 수 있다.
- <86> 바람직한 실시양태에서 본 발명의 복합 또는 나노복합 물질을 케이블 및 와이어에 사용한다. 이러한 케이블 및 와이어에 일반적으로 사용되는 적당한 폴리머는 에틸렌-비닐 아세테이트 (코)폴리머(EVA), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 염소화 폴리에틸렌(CPE), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 에틸렌 프로필렌 고무(EPM), 에틸렌 프로필렌 디엔 고무(EPDM)이다.
- <87> 본 발명은 하기의 실시예에서 추가로 설명한다.

<88>

실시예

<89> 실시예 1-4 및 비교 실시예 A 및 B

- <90> 모든 복합 물질은 롤러 로터가 장착된 Haake Rheomix 600 혼합 챔버에서 모든 성분들을 결합하여 제조하였다. 혼합물을 50 rpm의 회전 속도 및 200 °C에서 혼합하였다. 15 분 후에 복합 물질을 냉각시킨 후에 180 °C의 스틸 플레이트 사이에 압착 몰딩하여 2- 및 3-mm 시트를 형성하였다.
- <91> 수득된 2-mm 시트를 스트립으로 절단하였다. 이러한 스트립을 ASTM D3801에 따라 94V-0, 94V-1 또는 94V-2 물질로 분류하기 위해서 Vertical Burning Test UL-94에 따라 시험하였다.
- <92> 3-mm 시트는 ASTM E 1354-04a에 따라 산소 소비 칼로리미터를 사용하여 분석하였다(콘 칼로리미터).
- <93> 하기 성분을 상기 복합 물질의 제조에 사용하였다:
- <94> PP Moplen HP500N: Basell사의 폴리프로필렌
- <95> MgOH Magshield UF: Martin Marietta Magnesia Specialties사의
- <96> 마그네슘 수산화물
- <97> Perkalite F100 Akzo Nobel Chemicals사의 탈로산으로 변형된 LDH
- <98> Perkalite P100S Akzo Nobel Chemicals사의 탈로산으로 변형된 LDH
- <99> 비교 실시예 A 및 B 및 실시예 1 내지 4의 복합 물질에서 사용한 성분의 양을 표 1에 요약하였다. 또한 표 1에 각 실시예에서의 UL 94 시험 결과를 나타냈다.

표 1

실시예	A	1	2	B	3	4
PP	35	35	35	40	40	40
MgOH	65	60	60	60	58	58
Perkalite F100		5			2	
Perkalite P100S			5			2
UL94 등급	등급 없음	V1	V0	등급 없음	V2	V2

<100>

<101>

상기 표에서 본 발명에 따른 유기적으로 변형된 LDHs를 포함하는 복합 물질이 UL 94 시험에서 더 나은 등급을 갖는 것이 명확하게 확인되었다.

<102>

표 2에는 동일한 복합 물질에서의 콘 칼로리미터 결과를 나타냈다.

표 2

실시예	A	1	2	B	3	4
착화시간 (초)	85	77	82	87	78	86
PHRR (kW/m ²)	191	180	201	218	162	177
PHRR 차이	참조	-9%	+5%	참조	-35%	-23%
RSR ((m ² /s)/m ²)	1.3	0.5	0.7	1.5	0.6	0.6

PHRR = 최대 열방출율

RSR = 스모크 방출율

<103>

<104>

상기 콘 칼로리미터 결과에 의해서 비교 실시예와 비교해서 스모크 방출율이 더 낮았을 뿐만 아니라 본 발명에 따른 실시예에 있어서의 최대 열방출율도 더 낮다는 것이 확인되었다.