

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C08J 9/22

C08L 25/00

(45) 공고일자 1997년06월26일

(11) 공고번호 97-010471

(21) 출원번호	특 1989-0701951	(65) 공개번호	특 1990-0700538
(22) 출원일자	1989년 10월 24일	(43) 공개일자	1990년 08월 16일
(86) 국제출원번호	PCT/US 89/000683	(87) 국제공개번호	WO 89/08126
(86) 국제출원일자	1989년 02월 24일	(87) 국제공개일자	1989년 09월 08일
(81) 지정국	국내특허 : 미국		

(30) 우선권 주장 160, 197 1988년 02월 25일 미국(US)
스코트 페이퍼 캄파니 아이렌 엠. 키슬레이크
미합중국 펜실바니아 19113 필라델피아 스코트 플라자

(73) 특허권자

미합중국 펜실바니아 19113 필라델피아 스코트 플라자

(72) 발명자

토마스 비. 화이트

미합중국 텍사스 76248 켈러 필 스트리트 427

제임스 제이. 외벨하트

(74) 대리인

이병호, 최달용

심사관 : 이재웅 (책자공보 제5087호)**(54) 성형시간이 단축된 미립상 발포성 스티렌 중합체 및 이의 제조방법****요약**

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

성형시간이 단축된 미립상 발포성 스티렌 중합체 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

[기술적 분야]

본 발명은 증류된 아세틸화 모노글리세리드로 피복된 신규한 미립상, 발포성 스티렌 중합체 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에서 사용되는 증류된 아세틸화 모노글리세리드는 실온에서 액체이며, 본 명세서에서 설명하는 피복 방법으로 물과 함께 유액의 형태로 사용된다. 성형품 제조에서 이러한 피복된 미립상 발포성 스티렌 중합체를 사용하면 성형품의 분포 또는 용융 특성에 역영향을 끼치지 않으면서 성형시의 냉각시간이 감소된다.

[발명의 배경]

발포시킨 스티렌 중합체로부터의 성형품의 제조는 널리 공지되어 있다. 이러한 성형품은 통상적으로, 먼저 스티렌 중합체의 발포성 입자를 스팀으로 가열하여 입자를 발포 또는 팽창시키고(예비 발포), 예비 발포시킨 입자를 특정 시간 동안 숙성(mature)시키고, 이를 금형에 도입하고 스팀으로 가열한 다음, 특정시간 동안 냉각시킨 후에 금형을 열고 금형으로부터 성형품을 수거하는 방법으로 제조한다. 통상적으로 이러한 방법의 생산성에는 냉각시간이 가장 큰 영향을 준다.

상기한 바와 같이, 적합한 발포제로 함침시킨 발포성 입자는 완전한 발포를 위해 금형에 도입하기 전에 부분적으로 팽창되거나 발포된다. 이러한 예비 발포된 입자는 이전의 약 42lbs/ft³의 비-팽창 밀도에서 약 1 내지 6lbs/ft³의 밀도로 팽창된다. 예비 발포된 입자들이 예비 발포되는 동안에 덩어리를 형성하지 않는다면 성형 생성물의 질은 향상된다. 응집 방지에 도움이 되도록 스테아르산아연 및 칼슘 폴리실리케이트(ACP)와 같은 여러 첨가제를 사용한다.

미립상 발포성 스티렌 중합체를 금형에 도입하고 발포제의 비점 및 중합체 연화점 이상으로 가열한 후, 온도가 스티렌 중합체의 연화점 미만으로 강하될 때까지 성형품을 금형에 잔류시킨다. 너무 일찍 금형으로부터 제거하면 뒤틀리거나, 붕괴되거나 수축된 제품이 생성될 것이다. 금형으로부터 성형품을 꺼내기 전에 필요한 시간이 냉각 시간으로 불린다. 자연적으로, 냉각 시간이 짧을수록 성형품은 더 빨리 제조될 수 있다. 따라서 이러한 냉각 시간을 단축시킬 뿐 아니라 예비 발포하는 동안에 입자들의 응집을 방지하기 위한 시도로 미립상 발포성 스티렌 중합체의 표면을 여러 피복물로 피복시킨다.

미합중국 특허 제4,495,224호, 제4,238,570호 및 제4,189,515호에는 발포성 스티렌 중합체를 피복시키는 여러가지 방법이 기술되어 있다. 그러한 피복 재료중에는 미세-공극 분말성 무기 화합물, 예를

들어, 이산화실리콘, 텔کم, 점토, 산화마그네슘, 수산화마그네슘 및 탄산마그네슘, 유기 화합물, 예를 들어, 왁스, 금속성 비누, 예를 들어, 스테아르산 마그네슘 또는 스테아르산 아연 및 지방산의 에스테르 또는 폴리하이드록시 화합물, 예를 들어, 글리세린, 또는 소르비트 에스테르가 포함된다. 장쇄 지방산의 글리세린 에스테르의 사용은 본 기술분야에 공지되어 있다.

상기한 피복 재료를 여러 방법에 의해 미립상 발포성 스티렌 중합체 표면에 피복시킨다. 이 목적은 발포성 폴리스티렌 입자상에 균일한 피복을 수득하는 것이다. 피복 재료가 미세 분말인 경우, 텀블링 드럼 또는 무수 혼합물을 사용할 수 있으나, 폴리스티렌 입자 표면상에 피복 재료의 균일한 분포를 수득하기는 곤란하다. 입자들의 불균일한 피복물은 성형품을 일관성 없게 처리하게 하여 생산율이 낮아지게 할 것이다.

미립상 폴리스티렌의 표면상에 균일한 피복물을 제공하기 위한 다른 시도로는 무기성 고체와의 혼합물로 수불용성 글리세린 에스테르의 현탁액의 사용이 포함된다. 미합중국 특허 제4,238,570호에는 폴리스티렌의 발포성 입자를 실온에서 고체인 지방족 카복실산의 지방족 알콜과의 에스테르, 예를 들어, 지방산의 트리글리세리드로 피복시키는 방법을 기술하고 있다. 실온에서 액체인 지방산의 트리글리세리드와 비교한바, 상기 특허에 기술된 방법에 따라, 고체 에스테르를 사용하면 예비 발포시키는 동안 접착이 감소된다. 액체 글리세리드 이용시의 또다른 결점들이 상기 참조 특허에 기술되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제4,238,570호에 기술되어 있는 피복 조성물의 2가지 요건은 (1) 에스테르 분자 내에 하이드록실 그룹이 없고, (2) 에스테르가 실온에서 고체(또는 미분 유훈합제 중의 에스테르의 혼합물)이어야 하는 점이다. 그러한 에스테르의 예로는 경화 쇠기름, 경화 팜지씨유, 경화어유 또는 왁스가 포함된다.

상기한 방법의 사용으로 제조방법이 향상된다 하더라도, 미립상 발포성 스티렌 중합체의 표면을 균일하게 피복시키고 그러한 중합체로부터 제품을 성형시키는 동안 필요한 냉각 시간을 감소시키는 방법을 갖는 것이 바람직하다.

[발명의 개요]

본 발명에 따라, 미립상 발포성 스티렌 중합체를 필수적으로 아세틸화된 고급 지방산의 글리세린 모노에스테르로 이루어진 증류된 아세틸화 모노글리세리드 생성물로 피복시킨다. 피복은 미립상 스티렌 중합체를 물에 유화시킨 아세틸화 모노글리세리드와 접촉시켜 수행한다. 유액의 형성 및 안정성을 증가시키기 위해 또한 계면활성제를 사용한다.

입자 스티렌 중합체의 피복은 가장 유리하게는 예비 발포시키기 전에 행하지만, 본 발명 방법의 많은 이점은 예비 발포후, 성형전에 피복시키면 달성될 수 있다. 예비 발포시키기 전에 피복시키면, 입자에 필요한 건조 또는 숙성시간은 매우 감소된다. 또한, 피복물은 유액의 형태로 가하기 때문에 금형 중에서 스팀 출구의 점착은 일어나지 않는다. 또한, 유액을 사용하기 때문에, 매우 미세한 입자 크기(대략 300메쉬)를 갖는 미립상 폴리스티렌을 피복시키기 위해 무수분말을 수득해야 할 필요는 없다. 최종적으로, 본 발명의 유액의 형태로 휘발성 유기 화합물을 사용하지 않아 환경적 문제는 제기되지 않는다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 증류된 아세틸화 모노글리세리드로 피복된 스티렌 중합체의 발포성 입자를 사용하여 제품을 성형시키는 동안 냉각 시간을 단축시키는데 영향을 미친다. 아세틸화 모노글리세리드는 실온에서 액체이며 적합한 계면 활성제의 존재하에 물중에서 유액을 형성한다.

본 발명에서 사용되는 아세틸화 모노글리세리드는 필수적으로 아세틸화된 고급 지방산에 글리세릴 모노에스테르로 이루어져 있다. 고급 지방산 성분 이외에, 글리세리드 분자는 개2의 아세트산 성분을 지니고 있는데, 완전히 아세틸화된 모노글리세리드의 경우가 바람직하다. 고급 지방산 성분은 일반적으로 8 내지 약 22개의 탄소 원자를 지니며, 더 많은 탄소수를 지닐 수도 있으나 실용적이지는 않다. 그러한 아세틸화 모노글리세리드의 제조방법이 미합중국 특허 제3,247,142호에 기술되어 있다. 본 명세서에 언급한 바와 같이, 아세틸화 모노글리세리드 생성물은 일반적으로 약 1 내지 2중량%의 농도에서 비누 촉매를 사용하여 식물성 및 동물성 지방을 트리아세틴으로 인타에스테르화 반응시켜 제조한다. 통상적인 인타에스테르화 반응 조건이 0.5 내지 1.5시간 및 230 내지 260℃이다. 반응 생성물은 분자 증류기(수은 압력 약 100μ에서 약 120℃) 중에서 압착(stripping)시켜 아세틸화 글리세릴을 제거하고, 증류(약 10μ 압력에서 약 185℃)시켜 촉매, 아세틸화 디글리세리드 및 트리글리세리드를 제거한다.

본 발명에서 사용되는 생성된 증류된 아세틸화 모노글리세리드는 실질적으로 완전히 아세틸화되며 실온에서 액체이다. 그러한 증류된 아세틸화 모노글리세리드는 시판된다[제조원 : Eastman Chemical Products, Inc. (Health and Nutrition Division, B-280, Kingsport, Tennessee 37662), 상품명 : MYVACET® 9-40].

상술한 바와 같이, 증류된 아세틸화 모노글리세리드는 물중에서 유액의 형태로 사용된다. 유액의 형성 및 안정도를 증진시키기 위해 유효량의 계면 활성제를 사용한다. 아세틸화 모노글리세리드 및 수성 유액의 형성 및 안정도에 도움을 주는 계면 활성제는 생성된 성형 제품에 어떤 유해 효과를 주지 않는 한 사용될 수 있다. 바람직한 계면 활성제는 통상적으로 TWEEN® 80으로서 공지된 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노올레이트이다. 또한 피복 공정 중에서 아세틸화 모노글리세리드에 적합한 추가의 덩핑(lumping) 방지제를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유액은 바람직하게는 먼저 1750rpm에서 약 5분 동안 계면 활성제 및 아세틸화 모노글리세리드를 혼합함으로써 제조된다. 그 다음, 이 혼합물에 물을 가하고 계속 혼합한다. 유액은 아세틸화 모노글리세리드 5 내지 75중량%를 함유할 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 50 중량%이다. 더 적은 양이 허용된다 할지라도 계면활성제에 대한 아세틸화 모노글리세리드의 비를 약 3.5 : 1(중량 기준)로 유지시키기 위해 충분한 양의 계면활성제를 사용하여야 한다. 유액 성분의 가장 바람직한 양

은 증류된 아세틸화 모노글리세리드 약 27.5중량%, 계면활성제 7.5중량% 및 물 65중량%이다.

사용시 유액을 계속 혼합시키는 것이 바람직하며, 1시간 이상 교반하지 않을 경우, 유액은 분리되기 시작한다. 사용하지 않은 유액을 밀폐 용기에 약 2달동안 저장시킬 수 있으며 사용하기 전에 다시 완전히 혼합시켜야 한다.

본 발명에 따른 발포성 미립상 스티렌 중합체를 피복시키기 위해, 먼저 피복 유액을 제조한 다음 발포되지 않는 스티렌 중합체를 함유하는 혼합 용기에 가한다. 이 혼합물을 65rpm에서 대략 10분 동안 혼합한다. 발포성 스티렌 중합체를 충분히 피복시키기 위해 필요한 유액의 양은 피복될 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 1.0중량%이다. 바람직하게는, 유액은 피복될 스티렌 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 0.4중량%의 양으로 사용한다. 그러한 양의 유액을 사용하면 대략 405ppm의 아세틸화 모노글리세리드를 갖는 미립상 발포성 폴리스티렌을 생성한다. 혼합시킨 후, 피복된 스티렌 중합체를 공기 건조기중에서 건조시킨다. 그 다음 스티렌 중합체를 포장 또는 예비 발포 및 성형시킨다.

하기 표에는 본 발명의 유액으로 피복된 미립상 발포성 폴리스티렌으로부터 제조된 블럭과 비교하여, 다양한 제제로 피복된 미립상 발포성 스티렌 중합체로부터 제조된 12×12×2 블럭의 평균 냉각 시간을 명시한 것이다. 명시된 밀도로 예비 발포된 피복 입자를 조절된 조건하에 튜버트(Teubert) 성형기 중에 도입한다. 냉각 시간은 내부 압력이 0.06바아에 도달하는 경우 금형이 자동적으로 열릴 때까지 성형 정지 장치중에서의 스팀 주입 시간으로부터 측정한다. 냉각 시간은 0.9 내지 1.35바아의 압력에서 물질을 성형시키고 각 입력에서 스팀 시간 및 냉각 시간을 기록하여 얻어진다. 그 다음 평균 냉각 시간을 계산한다.

[표 1]

항목	피복물질	밀도 (g/1000lbs중합체)	첨가제 (g/1000lbs중합체)	밀도 (lbs/ft ³)	평균 냉각시간 (초)
I	MYV	1600	300Zn	1.3	22.6
II	MYVE	2000	300 "	1.32	19.4
III	MYVE	2300	300 "	1.36	18
IV	MCL	1500	300 "	1.32	54.7
V	MCL	1830	300 "	1.3	48
VI	MCL	2300	300 "	1.27	45
VII	GMS	450	300 "	1.26	53.5
VIII	GMS	550	300 "	1.3	48.7
IX	GMS	690	300 "	1.3	51.4
X	ACP	225	225 "	1.31	47.6
XI	ACP	275	275 "	1.29	48.1
XII	ACP	345	345 "	1.27	50.5
XIII	GTS/GMS	450	300 "	1.31	30.6
XIV	GTS/GMS	550	500 "	1.3	26.1
XV	GTS/GMS	690	300 "	1.3	18.9
XVI	MYV	450	300 "	1.33	34.7
XVII	MYV	550	300 "	1.33	42
XVIII	MYV	690	300 "	1.3	25.5

MYVE=MYVACET/수성 용액(27.5%MYVACET 9-40, 7.5%TWEEN 80, 65%(물)).

MCL=MICHEMLUBE(423)(폴리에틸렌 왁스).

GMS=글리세리드 모노스테아레이트

ACP=비결정성 칼슘 폴리실리케이트

GTS/GMS=글리세리드 모노스테아레이트 및 글리세리드 트리스테아레이트의 50/50혼합물

MYV=순수한 MYVACET 9-40(유액아님).

Zn=스테아르산 아연

상기 표에서 입증될 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 피복된 발포성 스티렌 중합체(항목 I-III)를 사용하면, 비교할만한 양의 기타 피복 물질로 피복된 중합체와 비교하여 냉각 시간이 감소하게 된다.

본 발명의 기타 특징, 이점 및 장점은 본 분야의 숙련가에게 용이하게 명확할 것이다. 본 발명의 특

정 양태와 관련하여 상세히 기술되었다 하지만, 그러한 양태의 변화 및 변형이 하기 특허청구범위에서 정의한 바 본 발명의 개념 및 영역 내에서 행해질 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

미립상의 발포성 스티렌 중합체를 혼합 용액을 도입시키고, 증류된 아세틸화 모노글리세리드, 물 및 적합한 계면 활성제의 유액을 제조한 후, 유효량의 유액을 미립상의 발포성 스티렌 중합체에 혼합시키면서 가한 다음, 미립상의 발포성 스티렌 중합체로부터 과량의 물을 제거함을 특징으로 하여, 증류된 아세틸화 모노글리세리드의 피복물을 함유하는 미립상의 발포성 스티렌 중합체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유액이 5 내지 75중량%의 아세틸화 모노글리세리드를 함유하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 유액이 15 내지 50중량%의 증류된 아세틸화 모노글리세리드를 함유하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 유액중의 계면 활성제에 대한 아세틸화 모노글리세리드의 중량비가 약 3.5 : 1인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 유액이 약 27.5중량%의 증류된 아세틸화 모노글리세리드, 7.5중량%의 계면활성제 및 65중량%의 물을 함유하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 계면 활성제가 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노올레이트인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 미립상의 발포성 스티렌 중합체 및 유액에 유효량의 럼핑 방지제를 혼합시키면서 가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 유액의 유효량이 피복될 발포성 스티렌 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 1.0중량%인 방법.

청구항 9

실온에서 액체인 증류된 아세틸화 모노글리세리드를 포함하는 표면 피복물을 함유하며, 발포제를 함유하는 스티렌 중합체의 발포성 입자.

청구항 10

제9항에 있어서, 아세틸화 모노글리세리드의 고급 지방산 잔기가 약 8 내지 약 22개의 탄소원자를 함유하는 스티렌 중합체의 발포성 입자.

청구항 11

제9항에 있어서, 피복된 입자가 약 400ppm의 아세틸화 모노글리세리드를 함유하는 스티렌 중합체의 발포성 입자.

청구항 12

미립상의 발포성 스티렌 중합체를 혼합 용기에 도입시키고, 증류된 아세틸화 모노글리세리드, 물 및 적합한 계면활성제의 유액을 제조하고, 미립상의 발포성 스티렌 중합체에 유효량의 유액을 혼합시키면서 가한 다음, 미립상의 발포성 스티렌 중합체로부터 과량의 물을 제거하고, 피복된 미립상의 발포성 스티렌 중합체를 금형에 도입 시킨 후, 발포제의 비점 이상으로 금형을 가열하여 미립상의 발포성 스티렌 중합체를 발포시킴을 특징으로 하여, 미립상의 발포성 스티렌 중합체로부터 입자를 성형시키는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 유액이 5 내지 75중량%의 아세틸화 모노글리세리드를 함유하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 유액이 15 내지 50중량%의 증류된 아세틸화 모노글리세리드를 함유하는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 유액 중의 계면 활성제에 대한 아세틸화 모노글리세리드의 중량비가 약 3.5 : 1인

방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 유액이 약 27.5중량%의 증류된 아세틸화 모노글리세리드, 7.5중량%의 계면활성제 및 65중량%의 물을 함유하는 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 계면 활성제가 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노올레이트인 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 미립상의 발포성 스티렌 중합체 및 유액에 유효량의 럼핑 방지제를 혼합시키면서 가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 유액의 유효량이 피복될 발포성 스티렌 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 1.0중량%인 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 유액의 유효량이 피복될 발포성 스티렌 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 0.4중량%인 방법.