

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08J 9/02

(45) 공고일자 1991년02월 19일
(11) 공고번호 특1991-0001017

| | | | |
|-----------|--|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1983-0004546 | (65) 공개번호 | 특1984-0006356 |
| (22) 출원일자 | 1983년09월28일 | (43) 공개일자 | 1984년11월29일 |
| (71) 출원인 | 더 비.에프. 굿드리치 캄파니 원본미기재 미합중국 뉴욕주 10017, 뉴욕시 파크 아베뉴 277 | | |
| (72) 발명자 | 메일 리체이 홀 미합중국 오하이오 44012 아봉 레이크 글렌뷰 드라이브 135 찰스 닐 부쉬 미합중국 오하이오 44140 베이 빌리지 베이뷰 로우드 278 | | |
| (74) 대리인 | 남상육, 남상선 | | |

심사관 : 양영환 (책자공보 제2196호)

(54) 저 밀도 거품형 염소화 폴리비닐 클로라이드 기포의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

저 밀도 거품형 염소화 폴리비닐 클로라이드 기포의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 저 밀도 염소화 폴리비닐 클로라이드 기포의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 "저밀도 거품형"이란 용어는 작은 셀 구조를 가지며 20lbs/ft³ (0.32g/cm³) 또는 그 이하의 밀도를 갖는 용기(Cellular)생성물을 지칭한다.

저밀도 거품형이 여러종류의 중합체 조성물로부터 제조할 수 있더라도 염소화된 폴리비닐 클로라이드 중합체는 저밀도 거품형에 원하는 성질들을 부여하지만 그것들은 다른 형태의 중합체로부터 제조된 거품형에도 보통 발견되지 않는다. 그러나 폴리비닐 클로라이드 동중중합체로는 거품형이 약 5내지 10퍼센트의 결정도를 포함하기 때문에 만족할만한 저밀도 거품형을 제조할 수가 없다. 그러한 결정물은 약215℃에서 완전하게 용해되지 않는다. 폴리비닐 클로라이드 동중중합체의 낮은 열 안정성과 약 215℃의 공정 온도에서 그 시스템의 중합체 분리에 관한 다른 문제들 때문에 결정물의 용융온도에서 그 중합체를 제조하는 것은 불가능하다. 저밀도 거품형을 제조하기 위해 215℃이하의 온도에서 폴리비닐 클로라이드 동중중합체를 압출시킴으로써 시도한다면 셀의 성장을 저지하고 형성하게 되는 고밀도 때문에 결정물들이 물리적 교차 결합물로 작용하게 되어 매우 질이 좋지 않은 거품형이 얻어진다. 그러나 염소화된 폴리비닐 클로라이드는 필수적으로 결정물이 없이 형성될 수 있고 그 결과 위와같은 문제가 발생치 않게 된다.

본 명세서의 참고로 사용된 Kraemer의 미국특허 제3,366,580호에는 미리 염화 처리된 PVC수지로부터 거품형 생성물을 만들 수 있다는 것이 알려져 있다. 본 명세서에 따라 적어도 60%의 염소함량의 되도록 미리 염화 처리된 PVC 중합체는 할로겐화 탄화 수소 기폭제(예를들면, 트리클로로 모노 플루오로 메탄)로 함침되고 그 후에 고체로 팽창되어 폐쇄 단위의 거품상이 된다. 거품상의 폐쇄 단위 구조는 거품의 물리적 강도 때문에 생기며, 탄화 수소 기폭제가 거품의 폐쇄 단위 내에 잡힐 수 있도록 해준다.

거품상의 물질이 구조재 또는 단열재로 사용될 경우, 매우 작은 크기의 폐쇄 단위로 대부분 구성된 저 밀도의 거품상이 일반적으로 바람직하다. 직경이 50 μ 이하, 바람직하기로는 350 μ 이하인 폐쇄 단위의 구조가 바람직하다.

"핵 생성제"를 사용하는 것은 거품내의 폐쇄 단위를 증가시켜, 결과적으로, 양질의 저밀도 거품형 생성물을 제공하게 된다. 열가소성 중합체 내의 핵 생성제는 기폭제가 팽창될 수 있는 미세한 셀 사이트(cell site)를 생성한다. 핵 생성제는 거품 형성물에 대해 기폭제 역할은 하지 못한다. 그 대신, 중요한 기폭제는 핵 생성 시스템과 더불어 사용될 수 있다. 핵 생성제는 열 가소성 중합체 내에서 중합체가 영향을 받는 온도 이하로 가열될 때 핵 셀 사이트를 형성시키기 위해 분해되는 미세한 무기물일 수 있으며, 또는 원하는 핵 셀 사이트를 생성하기 위해 열 가소성 물질 내에서 반응하는 물질의 조합일 수 있다. 핵 생성제로 사용하기에 적당한 무기물의 예로는 실리카, 활석, 알루미늄 나, 칼슘카보네이트, 칼슘 설페이트, 알칼리 금속, 알루미늄 실리케이트등이 있다. 적당한 온도에서

셀 사이트를 형성하기 위해 서로 반응하거나 분해하는 화합물의 예로는 알칼리 금속 바이카보네이트와 시트릭산이나 옥살산과 같은 고체 유기산, 그리고 수산화 나트륨 시트레이트 같은 수산화염등이다. 미세한 실리카 에어로겔, 시트릭산과 나트륨 바이카보네이트의 혼합물은 훌륭한 핵 생성제로 알려져 있다. 상기 핵 생성제가 생성된 폐쇄 단위의 숫자를 증가시킨다는 것이 알려진 반면, 염화처리된 PVC 중합체 거품내에 원하는 균일한 작은 셀 크기를 형성하지 못한다는 것이 알려졌다(다음에 기술될 것임).

1981년 9월 14일 파일되어 현재 계류중인 Nehmey와 Summers(일련번호 제301,906호)의 출원에는 기폭제로 탄소수 1-3 할로겐화 탄화수소를 사용하고 핵 생성제로 아조디 카본아미드를 사용하여 저밀도의 염화 처리된 PVC 거품을 생성하는 공정이 나타나 있다. 형성된 거품은 셀 직경이 500μ 이하, 밀도가 $20\text{lbs}/\text{ft}^3$ ($0.32\text{g}/\text{cm}^3$)인 것으로 특징지워진다. 그러한 물성을 가지고 있는 저 밀도의 거품은 낮은 열 전도도를 가지고 있으며 단열용도에 특별히 유용하다.

핵 생성제로 아조디카본아미드를 사용하여 우수한 거품특성을 가진 저 밀도의 염화처리된 PVC 거품이 생성되지만, 아조디카본아미드의 사용은 거품의 열적 안정성을 감소시켜, 결과적으로, 원하는 정도의 열적 안정성을 성취하기 위해 많은 양의 안정제를 필요로 한다.

본 발명에 따르면 저밀도의 염화처리된 PVC중합체는 (1) 기폭제(예를들면, 탄소수 1-3인 할로겐화 탄화수소, 가스상의 질소, 크기가 μ 단위의 나트륨 바이카보네이트와 시트릭산의 조합물, 메탄올, 메탄올, 디에틸에테르 등) (2) 기체상의 기폭제가 팽창할 수 있도록 수소 가스 셀 사이트를 생성시키기 위한 핵 생성제로 양성자 수여 활성물질과 관련된 알칼리 금속 보로하이드라이드를 사용하여 생성한다. 매우 미세하고 크기가 균일하여 밀도가 $20\text{lbs}/\text{ft}^3$ ($0.32\text{g}/\text{cm}^3$) 이하이며, 낮은 열 전도도를 갖으며 아조디카본아미드가 핵생성제로 사용될 경우 요구되는 안정제의 양을 필요로 하지 않으며 우수한 열적 안정성을 가진 실질적으로 폐쇄형 셀 구조를 가진 저 밀도 거품이 형성된다.

비록 알칼리 금속 보로하이드라이드가 여태껏 격자에 대해 기폭제로 사용되어 왔고(미국특허 제 2,758,980호) 그리고 플라스틱졸에 대해 기폭제로 사용되어 왔지만(영국특허 제 799,750호), 아직까지 기폭제의 사용과 더불어 핵 생성 시스템에서 알칼리 금속 보로하이드라이드가 사용된 적은 없다.

본 발명에 따라 형성된 저밀도 거품은 고체벽의 단열, 지붕 단열판, 파이프 단열과 같은 여러종류의 단열재로서 사용될 수 있도록 우수한 단열특성을 갖는다.

본 발명의 저밀도의 염화처리된 PVC 거품은 염화처리된 PVC 중합체, 기폭제와, 양성자 수여 활성물질과 관련된 알칼리 금속 보로하이드라이드를 포함하는 핵 생성제로 이루어진 혼합물로부터 제조된다. 염화처리된 PVC에 대한 안정제는, 바람직하기로는, 혼합물의 한 성분이다. 염화 처리된 PVC 혼합물에 부가된 다른 성분(예를들면, 공정 보조물, 윤활유 등)도 혼합물내에 포함될 수 있다. 본 발명의 저밀도의 거품은 폐쇄형 셀구조(즉, 적어도 60부피%, 바람직하기로는 80 부피%인 폐쇄형 셀), 셀의 직경이 500μ 이하, 바람직하기로는 350μ 이하이며, 밀도가 $20\text{lbs}/\text{ft}^3$ ($0.32\text{g}/\text{cm}^3$), 바람직하기로는 $1-10\text{lbs}/\text{ft}^3$ ($0.016\text{g}-0.16\text{g}/\text{cm}^3$)이며, 바람직하기로는 $0.20\text{Btu}/(\text{hr.})(\text{ft}^2)(^\circ\text{F}/\text{in})$ [$0.25(\text{cal}/\text{hr})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$] 이하의 낮은 열 전도도를 특징지워진다.

본 발명의 저밀도 거품을 생성하는데 사용되는 염화처리된 PVC(CPVC)는 PVC수지를 미리 염화 처리함으로써 얻어진다. 여기에는 여러종류의 전-염화처리 방법이 사용될 수 있다. 그러한 방법중에 하나로, PVC 중합체의 전-염화처리는 PVC 입자에 대해 팽창제로 사용되는 염화 탄화수소가 5-25부피% 함유된 수용성 용매 내에 미세한 PVC 입자를 현탁시키는 것을 포함한다. 그리고 수용성 용매를 65° 이하에서 염소가스로 포화시킨다. 그후 현탁액은 용해된 염소와 현탁 PVC 입자간에 염화 반응이 일어나도록 빛에 쬐여지게 된다. 염화 반응은 원하는 양의 염소가 PVC 중합체와 반응이 되었을 때 빛을 쬐이지 않으므로써 종료된다. 그러한 방법은 본 명세서의 참고로서 사용된 미국특허 제 2,996,489호에 기술되어 있다. 상기 염화 공정에서 염화 속도는 PVC 현탁액에 예를들면, 아조화합물, 퍼옥시화합물, 과산화물, 니트로조화합물, 레독스촉매등과 같은 자유기-생성제를 촉매 역할을 할 수 있는 양 만큼 부가시킴으로써 증가시킬 수 있다. 또한, 본 명세서의 참고로서 사용된 미국 특허 제 3,167,535호에는 PVC 현탁액에 예를들면, 환원당, 알데히드, 알칼리금속 설파이드, 메타바이설파이드, 바이설파이드, 하이드로설파이드 등과 같은 환원제를 촉매 역할을 할 수 있는 양 만큼 부가시킴으로써 염화 반응속도를 증가시킬 수 있다고 기술되어 있다. 본 명세서의 참고로 사용된 미국특허 제 3,100,762호에는 PVC 중합체의 빠른 염화반응은 상승된 온도와 압력에서 빛의 조명이 없을 때의 존재하에 염화시킴으로써 달성될 수 있다고 기술되어 있다. 만일 상소가 반응기 내에서 완전히 제거될 수 있다면, 약 $60^\circ-100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 압력을 약 20-80psig로 하여 촉매와 조명의 필요 없이 염화처리를 달성할 수 있다. 또한 상기 명세서에는 만일 팽창제가 반응 혼합물로부터 빠뜨릴 경우, 열등한 염화 생성물이 형성된다는 것이 기술되어 있다.

전-염화 처리에 앞서, 일반적으로 PVC 중합체는 약 56.7중량%의 염소 함량을 가지고 있으며 ASTM-1243으로 고유점도를 질 때 약 0.50-1.20이다. 일반적으로 PVC중합체는 거대-입자형이다.

본 발명에 사용된 CPVC 수지는 밀도가 25°C 에서 약 $1.46-1.66\text{g}/\text{cc}$ 이며 염소함량은 60중량%-73중량%이다. 중합체의 바람직한 염소 함량은 약 64-72중량%이다. 중합체의 염소 함량이 약 60중량%에서 64중량%로 증가함에 따라 두 가지 이점이 나타난다. 첫째, 중합체의 내열성이 약 80°C 에서 100°C 로 증가한다. 둘째, 염소함량이 변화함에 따라 PVC 중합체의 결정도는 감소하여 저 밀도의 거품이 형성되게 한다. 비록 CPVC 수지를 사용하는 것이 바람직하지만, 본 발명에 사용될 경우, "PVC중합체(또는 수지)"는 75중량% 이상의 염화비닐을 함유하는 단량체 혼합물로부터 생성된 어떤 열 가소성 중합체라도 가능하다. 그러므로, 중합 가능한 모노올레핀 또는 비닐형 공단량체의 최소량을 가진 염화 비닐의 공중합체로 사용가능하다. 그러한 공단량체의 예로는 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트, 메틸 아크릴레이트, 스타이렌, 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌, 프로필렌등이 있다.

CPVC의 팽창에 사용되는 기폭제는 CPVC가 팽창하는 온도 이하의 온도에서 가스 상태인 소위 "물리적

기폭제"를 포함하며 팽창 온도 이하의 온도에서 가열될 때 분해되거나 반응하는 소위 "화학적 기폭제"를 포함한다. 대표적인 물리적 기폭제로는 n-펜탄, 2-메틸 부탄, 2,2-디메틸프로판, 1-펜탄, 시클로펜탄, n-헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸 펜탄, 2,3-디메틸부탄, 2,2-디메틸부탄, 1-헥센, 시클로헥산, n-헵탄, 2-메틸헥산, 2,2-디메틸헥산과 같은 지방족 탄화수소, 염화메틸, 메틸렌 디클로라이드, 트리클로로모노플루오로메탄, 디에틸에테르, 메틸, 에틸케톤과 같은 염화 탄화수소가 있다. 전형적인 화학적 기폭제로는 암모늄 카보네이트, 암모늄 바이카보네이트, 나트륨 바이카보네이트, 염화 암모늄과 나트륨 니트라이드의 혼합물, 터트-부틸아민 니트라이드, 구아니딘 니트라이드, 디니트로조 펜타 메틸렌 테트라민등이 있다. 바람직한 기폭제로는 염화 메틸, 메틸렌 디클로라이드, 염화 에틸, 에틸렌 디클로라이드, n-프로필 클로라이드, 메틸 브로마이드와 같은 탄소수 1-3의 할로겐화 탄화 수소이다. 할로겐화 탄화수소 기폭제의 좀더 바람직한 예로는 트리클로로모노 플루오로메탄, 디클로로 디플루오로메탄, 디클로로 모노 플루오로메탄, 모노 클로로 디플루오로 디플루오로메탄, 트리 클로로 트리 플루오로 에탄, 디 클로로 테트라 플루오로 에탄, 모노 클로로트리플루오로 에탄과 같은 탄소수 1-2인 클로로 플루오로알칸이다. 기폭제가 주위의 온도와 압력에서 가스일 경우 (예를들면, 탄소수 1-3인 할로겐화 탄화수소), CPVC 중합체 내에 함침이 될 수 있도록 기폭제를 액체 상태로 변환시키기 위해 기폭제는 CPVC 중합체와 주위보다 높은 압력에서 결합된다. 함침된 중합체는 중합체가 셀 형태의 생성물로 팽창될 때까지 기폭제가 중합체 내 또는 액체상태로 있게 하도록 주위보다 높은 압력 및/또는 낮은 온도로 유지된다.

예를들면, 주위의 온도와 압력에서 가스 상태인 기폭제로 거품상으로 될 CPVC 중합체를 함침시키기 위해 혼합물이 CPVC 중합체 입자와 다른 성분들(예를들면, 반응 보조물 핵 생성제, 안정제 등)은 CPVC 입자에 격렬한 운동을 줄 수 있는 회전 장치나 교반장치를 구비한 압력용기 내에 위치시키며 액화된 기폭제를 용기내에 충전시킨다. 그리고 용기는 기폭제가 액체상태로 존재하도록 충분한 압력 하에서 CPVC 중합체의 용점을 초과하지 않고 약 50° -150℃ 정도의 온도로 가열된다. 용기의 내용물은 CPVC입자에 충분한 양의 기폭제가 흡수될 때까지 혼합된다. CPVC 중합체의 용점 이하에서 CPVC 입자가 서로 응집이 일어나지 않도록 온도를 유지하는 것이 중요하다. 기폭제가 흡수된 후에, 용기의 내용물을 대기압에서 기폭제의 비등점 이하로 냉각시킨다. 그리고 용기 내부의 압력을 주위 압력으로 낮춘다. 혼합물의 온도가 기폭제의 비등점 이하로 유지되는 동안 팽창되지 않은 상태로 유지된다. 기폭제와 주위의 온도와 압력에서 액체 또는 고체 물질일 경우, 기폭제의 활성화 온도까지 도달할 필요없이 통상적인 혼합기술을 이용하여 기폭제를 CPVC 중합체와 결합하기만 하면 된다. 비록 기폭제와 CPVC 중합체 100에 대해 약5-50중량%에 해당하는 양으로 사용될 수 있지만, 약10-40중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 만일 주위의 온도와 압력에서 가스 상태인 기폭제가 CPVC 입자내로 흡수되고 흡수 후 상당 기간동안 저장되어 있다면, 저장되는 동안 약간의 기폭제의 손실을 허용하는 CPVC 중합체 내에 상기 흡수되는 것 보다 더 많은 양의 기폭제가 요구된다.

본 발명에 사용된 핵 생성 시스템은 알칼리 금속 боро하이드라이드와 양성자 수여 활성물질의 결합으로 이루어져 있다. 알칼리 금속 боро하이드라이드는 나트륨 боро하이드라이드, 칼륨боро하이드라이드, 리튬 боро 하이드라이드, 루비듐 боро하이드라이드, 세슘 боро하이드라이드등을 포함한다. 알칼리 금속 боро하이드라이드는 양성자 수여 활성물질에서 제공된 양성자와 반응하며, 반응 생성물로 기폭제가 팽창될 수 있는 CPVC 내에 셀 사이트(일반적으로 직경 50 μ 이하)를 생성시키는 수소 가스를 형성한다. 양성자 수여 활성물질은 (1) CPVC중합체에 필적할 수 있는 수산화물이나 CPVC중합체가 팽창하기 전에 CPVC중합체가 반응을 하는 최고 온도 이하를 제외하고 생성조건(바람직하기는 25℃) 내의 주위보다 높은 온도에서 수산화물의 물을 방출하는 수산화물 또는 (2) CPVC 중합체가 팽창하기 전에 CPVC 중합체가 반응을 하는 최고 온도 이하를 제외하고 생성조건(바람직하기는 25℃)내의 주위보다 높은 온도에서 반응 생성물로 수소를 생성하는 알칼리금속 боро하이드라이드와 반응하는 유기산이 있다.

바람직하기로는, 만일 양성자 수여 활성물질이 수산화물일 경우, 수산화물은 약60° -180℃에서 수산화물이 물을 방출하도록 선택된다. 좀 더 바람직한 수산화물은 약 120° -165℃에서 물을 방출하는 수산화물이다. 만일 양성자 수여 활성물질이 유기산일 경우, 바람직하기로는 약 60° -180℃, 더욱 바람직하기로는 120° -160℃에서 알칼리 금속 боро하이드라이드와 반응하도록 선택된 산이다. 만일 CPVC중합체의 핵 생성이 압출기 내에서 일어날 경우, 양성자 수여 활성물질은 압출기 내에서 도달되는 최대온도보다 높은 융점, 바람직하기로는 180℃ 이상의 융점을 가져야 한다. 수산화물 양성자 수여 활성물질은 나트륨 시크레이드 디하이드레이드, 실리식과 수산화물, 바륨 시트레이드 헵타하이드레이트, 칼슘 셀페이트 다이하이드레이트가 있다. 양성자 수여 활성물질 역할을 하는 유기산으로는 프탈산, 테레프탈산, 멜릭산, 벤젠 펜타카르복실산, 피로멜릭산, 멜로판산, 프렌이트산, 트리메스산, 트리멜릭산, 헤미멜릭산, 이소프탈산, p-클로로벤조산, 타르탈산, 푸마르산, 메사콘산, 폴리아크릴산 중합체와 공중합체가 있다. CPVC중합체 내에 사용되는 알칼리금속 боро하이드라이드는 거품상 혼합물내의 CPVC중합체 100에 대해 약0.01-2중량%, 바람직하기는 0.10-0.50중량%로 변할 수 있다. 또한 CPVC중합체 내에 사용된 양성자 수여 활성물질의 양은 수소원자를 완전 방출하기 위해 알칼리 금속 боро하이드라이드와 반응식상 필요한 양의 0.5-2.2배, 바람직하기는 1-1.5배로 변할 수 있다.

상기한 바와같이, 거품상 혼합물내에 CPVC중합체에 대해 안정제를 포함하는 것이 바람직하다.

적당한 안정제로는 모노카르복실산의 바륨, 카드뮴, 아연, 주석, 납의 염(예를들면, 바륨 벤조에이트, 바륨카프레이드, 바륨카프릴레이드, 바륨2-에틸-헥사아모에이트, 바륨로레이드, 바륨 스테아레이트, 카드뮴 스테아레이트, 카드뮴과 바륨의 공침된 지방산 유지, 스타너스 말레이드, 이 염기성 납 프탈레이트, 삼 염기성 납 말레이드, 이 염기성 납 스테아레이트, 아연 스테아레이트)과 유기성-주석, 유기성-안티몬 안정제(예를들면, 디 부틸주석 디롤레이드, 디 부틸 주석 말레이드, 디(n-옥틸)주석 말레이드, 디부틸주석 비스(로일머캡타이드), 디부틸주석 S,S-비스(이소옥틸 티오글리콜레이트), 디 부틸 주석 β -머캡토프로피로노에이트, 디-n-옥틸주석 β -머캡토프로프리오에이트, 디부틸안티몬 S,S,S-트리스(이소옥틸 티오글리콜레이트)등과 같은 디알킬주석, 안티몬 머캡타이드, 카르복실레이트, 티아졸)이 있다. 거품상 혼합물내에 CPVC중합체 100에 대해 약 0.1-10중량%, 바람직하기로는 0.5-5중량%의 안정제가 사용된다. CPVC중합체내에 빈번하게 포함되는 다른 첨가물로

는 염화 폴리에틸렌 중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 중합체(혼합물내에 CPVC100에 대해 1-30중량%, 바람직하기는 5-20중량%)같은 반응 보조물과, 칼슘 스테아레이트, 에스테르 왁스(혼합물 내에 CPVC 100에 대해 1-30중량%, 바람직하기는 5-20중량%)같은 반응 보조물과, 칼슘 스테아레이트, 에스테르 왁스(혼합물 내에 CPVC 100에 대해 1-5중량%)와 같은 윤활물질과, 셀 안정제(예를들면 나트륨 로릴 설페이트, 나트륨 α -올레핀 설페이트)등이 있다.

거품형 CPVC혼합물 성분은 편리한 방식으로 결합될 수 있다. 예를들면, 고체 기폭제가 사용될 경우, 거품형 혼합물의 성분은 롤 밀(roll mill)위에서 혼합될 수 있는 데, 이 경우 혼합물의 온도가 기폭제가 활성화되어 기폭되지 않도록 조심해야 된다. 그러나, 혼합물의 온도는 롤 밀 위에서 혼합물이 혼합될 때 거품형 혼합물의 핵 생성이 되도록 하는 온도는 허용이 된다. 다른 방식으로, 이 단계에서 핵 생성이 방지되도록 핵 생성이 일어나는 온도 이하로 유지시킬 수도 있다. 그리고 밀링된 혼합물은 적당한 단열용도로 압착되거나, 또다른 용도를 위하여 저장되거나 펠렛화된다. 만일 혼합물의 핵 생성이 롤 밀 중에 일어나지 않게 하려면, 다음 단계에서 팽창이 일어나도록 혼합물을 가열한다. 상기한 바와 마찬가지로, 만일 기폭제가 주위의 온도, 압력에서 기체 상태인 경우, 기폭제 이외의 거품형 혼합물의 성분은 롤 밀에서나 또는 내부 교반기로 서로 혼합될 수 있으며 그 후에, 최소한 기폭제가 액체 상태로 존재하도록 낮추어진 온도 및/또는 상승된 압력에서 중합체내에 기폭제가 흡수되거나 용해되도록 한다. 흡수된 기폭제를 가진 혼합물을 충분히 낮은 온도 및/또는 충분히 높은 압력을 유지시켜, CPVC 중합체 입자내에 흡수된 기폭제가 기폭이 위하여 질때까지 유지되도록 해야 한다. 다른방법으로는 저 밀도의 거품은 압출 실린더 및/또는 스톱 나사가 가열장치와 더불어 구비된 압출기를 통해 CPVC 거품형 혼합물을 주입시킴으로써 형성된다. 거품형 혼합물이 압출기를 통해 지나감에 따라, 온도는 점진적으로 혼합물을 점성 물질로 바꾸기에 요구되는 온도 이상으로 되어, 거품형 혼합물의 핵 생성을 유도하며(만일 이전에 핵 생성이 되지 않았을 경우), 기폭제를 활성화시킨다. 그러나, 거품형 혼합물이 압출 실린더 내에 제한되어 있을 경우, 비록 기폭가스가 형성되었을 지라도 팽창할 수 없다. 그러나, 기폭가스는 압출기 내에서 실질적인 압력을 발생하게 된다. 압출기 선단을 통해 압력이 감소된 주위 대기로 뜨거운 거품형 혼합물이 배출될 때, 기폭제는 거품형 혼합물을 원하는 셀 형태의 생성물로 팽창시킨다.

물론, 압출된 물질의 크기와 형태는 압출기를 통해 거품형 혼합물을 배출시키는 압출기의 대(die)에 달려있다.

저밀도 거품형 압출 생성물을 제조하는 바람직한 방법은 압출기 내에 거품상 혼합물의 다른 성분들과 결합된 기폭제로서 1-3의 탄소를 함유하는 할로겐화 탄화수소를 이용하는 것이다. 이러한 바람직한 방법에 따라, 기폭제를 제외한 거품상 혼합물의 성분들을 압출기 외부에서 결합시키고 펠렛이나 육면체 형태의 입자로 압출기에 주입시킨다. CPVC중합체 혼합물은 압출기는 통과함에 따라 혼합물이 점성 물질로 바뀌기에 충분한 온도로 점차적으로 가열된다. 압출기 내에서 혼합물이 점성 물질로 존재하는 영역에서 할로겐화 탄화수소 기폭제는 가압된 상태에서 적당한 속도로 압출기 내에 주입되며 점성물질 전체에 걸쳐 적당한 비율로 균일하게 분산되거나 용해된다. 혼합물의 온도는 할로겐화 탄화수소 기폭제의 비등점 이상으로 유지된다. 그러나, 고온의 거품상 혼합물이 압출기 내에 있을 때, 실제로 압력이 발생되지만 혼합물의 팽창은 압출기 내에서 국한되어 팽창이 억제되게 된다. 그러므로 고온의 거품상 혼합물은 압출기 단부를 통해 대기상으로 방출됨에 따라 셀 형태의 원하는 생성물이 형성된다.

본 발명은 다음의 실시예로 설명된다.

[실시예 1]

본 실시예에서는 상기한 여러 가지 핵 생성제의 핵 생성효과를 조사한다. 셀 형태의 생성물은 다음의 CPVC중합체의 거품상 물질을 이용하여 제조했다.

거품상의 제조

| <u>물 질</u> | <u>무 게 비 율</u> |
|--------------------------------|----------------|
| CPVC 중합체 (67중량%의 염소함유) | 100.0 |
| 디 부틸주석 비스(이소옥틸 티오글리코레이트) | 3.0 |
| 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 (75중량%/25중량%) | 10.0 |
| 염화 폴리에틸렌 (35중량%의 염소함유) | 3.0 |
| 칼슘 스테아레이트 | 0.8 |
| N,N'-에틸렌 비스-스테아미드 | 0.8 |
| 에스테르 왁스 | 0.8 |
| 핵 생성제 | 1.0 |

각기 성분들을 이중 롤 밀 위에서 용융혼합시켰다. 최종 혼합물을 육면체 형태로 만들고(약 1/8인치의 정육면체)회전 압력 용기내에 위치시켰다. 기폭제(트리클로로모노플루오로메탄)의 30중량%를 용기내에 주입시켰다. 용기의 내용물을 48시간동안 psi, 80℃로 유지시켰고 그 후 25℃로 냉각시켰다.

냉각 시에, 육면체에 기폭제가 약 25중량% 흡수되었다. 그리고 흡수된 육면체는 직경비가 24/10이고 압축 비율이 3/1인 바렐(barrel)을 가진 3/4인치 압출기 위에 폭 0.396인치, 두께 0.042인치-0.067인치인 독-본(dog-bone)대를 통해 거품상 압출형으로 되었다. 물질의 압출 순서대로, 압출기를 따라 바렐 가열기는 105℃, 176℃, 160℃로 조절되었고 독-본 대의 온도는 155℃로 했다. 여러 핵 생성제를 이용하여 얻어진 거품형 물질의 밀도(1bs/ft³ pcf로 측정)와 셀의 크기(μ)는 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

| 표본 | 핵 생성제 | 밀도(pcf) | 셀의 크기(μ) |
|----|------------------------------|---------|----------|
| 1 | 사용하지 않았음(세어) | 2.1 | 900 |
| 2 | CaCO ₃ (0.07μ) | 2.0 | 1000 |
| 3 | CaCO ₃ (0.7μ) | 2.1 | 950 |
| 4 | CaCO ₃ (2.3μ) | 2.0 | 500-750 |
| 5 | 실리카(0.01μ) | 1.9 | 1250 |
| 6 | 실리카(2.4μ) | 2.0 | 750 |
| 7 | 알미늄 실리케이트(4.5μ) | 1.8 | 750 |
| 8 | TiO ₂ (0.2μ) | 1.9 | 800-1100 |
| 9 | 퍼니스 블랙(Furnace Black)(0.60μ) | 2.8 | 1000 |

[실시에 2]

본 실시예에서는 나트륨 보로하이드라이드, 아조디카본아미드, 그리고 나트륨 보로하이드와 CPVC중합체의 저밀도 거품형 생성물에 대한 핵 생성제로서 양성자 수여 활성물질의 혼합물의 사용을 비교한다. 셀 형태의 생성물은 다음의 CPVC중합체의 거품형 물질로 제조되었다.

거품상의 제조

| <u>물 질</u> | <u>무 게 비 율</u> |
|--------------------------------|----------------|
| CPVC 중합체 (67중량%의 염소함유) | 100.0 |
| 디부틸주석 비스(이소옥틸 티오글리콜레이트) | 3.0 |
| 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 (75중량%/25중량%) | 10.0 |
| 염화 폴리에틸렌 (36중량%의 염소함유) | 3.0 |
| 에스테르 왁스 | 2.0 |
| TiO ₂ (금홍석) | 1.0 |
| 핵 생성제 | 변할 수 있음 |

각기 성분들은 실시예 1에서 기술한 바대로 용융 혼합되고 육면체로 만들었다. 육면체 혼합물을 독-본 대가 폭이 0.587인치이고 두께가 0.065-0.125인치인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 트리클로로모노 플루오로메탄으로 흡수시켰고 거품상으로 제조했다. 핵 생성제의 여러 가지 양에 대해 거품상의 밀도(pcf로 측정), 셀의 크기(μ), 열적 안정도, DTS를 핵 생성제를 사용하지 않은 시스템에 대해 측정하여 표 11에 나타내었다. DTS는 No.5 Roller Head(Model PLV300)을 이용하여 Brabender Plasti Condoy Torque Rhemeter내에서 용융(최대의 토크)과 파손(토크의 급작스런 증가와 색의 변화로 결정)사이의 분으로 표시된 시간간격을 나타낸다. 사용된 시험조건은 시료 35g, 35rpm, 보울(bowl) 온도 400°F이다.

본 실시예에서는 나트륨 보로하이드라이드/양성자 수여 활성물질 핵 생성제를 사용할 경우 비록 그러한 핵생성제를 비교적 소량 사용했을지라도 아조디카본아미드와 비교하여 극히 미세한 셀의 크기가 유리하다는 사실과 CPVC 혼합물의 열적 안정도는 금속 보로하이드라이드/양성자 수여 활성물질 핵 생성제를 사용한 것에 의해 영향을 받지 않는다는 사실을 설명하고 있다.

[표 11]

| 핵 생성제 | 무 계 비 율 | | | | |
|-------------------|---------|------|------|------|------|
| | 표본 10 | 11 | 12 | 13 | 제어 |
| 아조디카본아미드 | 0.5 | --- | --- | --- | --- |
| 나트륨 보로하이드라이드 | --- | 0.25 | 0.15 | 0.15 | --- |
| 테레프탈산 | --- | --- | 1.3 | --- | --- |
| 폴리아크릴산 | --- | --- | --- | 1.1 | --- |
| 물 성 | | | | | |
| 거품상의 밀도(pcf) | 2.3 | 7.7 | 3.3 | 3.5 | 3.2 |
| 셀의 크기(μ) | 375 | 1250 | 350 | 350 | 875 |
| Mill Sheet DTS(분) | 8.0 | 11.5 | 11.0 | 12.2 | 11.8 |

본 발명은 지붕 단열판, 벽 단열재, 건축 자재등을 포함하는 여러종류의 저밀도 거품형 생성물을 제조하는데 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

주로 셀의 크기가 500μ 이하로된 폐쇄 셀 구조를 갖고, 상기 셀은 기폭제에서 발생된 가스와 알칼리금속 보로하이드라이드와 양성자 수여 활성물질로 구성된 핵 생성제에서 발생된 수소를 함유하며, 거품상은 밀도가 20lbs/ft^3 이하인 팽창된 CPVC로 구성된 저밀도 거품형 제품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 거품상이 350μ 이하의 셀 크기로 구성된 것을 특징으로 하는 저밀도 거품형 제품.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 거품상의 밀도가 $1-10\text{lbs/ft}^3$ 인 것을 특징으로 하는 저밀도 거품형 제품.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 거품상의 열전도도가 $0.20\text{Btu}/(\text{hr})(\text{ft}^2)(^\circ\text{F}/\text{in})$ 이하인 것을 특징으로 하는 저밀도 거품형 제품.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 거품상의 밀도가 $1-10\text{lbs/ft}^3$ 인 것을 특징으로 하는 저밀도 거품형 제품.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 CPVC 중합체의 밀도가 25°C 에서 $1.46-1.66\text{ gms/cc}$ 이고 염소함량이 $60-73\%$ 인 것을 특징으로 하는 저밀도 거품형 제품.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 기폭제로부터 발생된 상기 가스상태의 물질이 탄소수 1-2인 클로로플로로알칸인 것을 특징으로 하는 저밀도 거품형 제품.

청구항 8

셀의 크기가 500μ 이하의 폐쇄셀 구조를 가진 저밀도 거품상 물질을, (a) CPVC 중합체 혼합물내에 알칼리 금속 보로하이드라이드와 양성자 수여 활성물질로 구성된 핵 생성제를 분산시키고, (b) 상기 CPVC 중합체 혼합물 내에 상기 양성자 수여 활성물질이 수소가스를 형성시키기 위해 상기 알칼리금속 보로하이드라이드와 반응하는 양성자를 생성시키도록 상기 핵 생성제를 가열함으로써 수소가스의 셀 핵을 생성시키고, (c) CPVC 중합체 혼합물이 미리 팽창하지 않도록 공정의 최고온도 이하이며, 25°C 이상의 온도에서 상기 셀 핵의 형성되도록 활성화된 상기 핵 생성제와 기폭제를 이용하여 상기 CPVC 중합체 혼합물을 상기 거품형 생성물로 팽창시키는 것을 특징으로 하는 저밀도 CPVC 중합체의 거품형 생성물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 핵 생성제를 $60^\circ-180^\circ\text{C}$ 의 온도에서 활성화시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 양성자 수여 활성물질이 60° -180℃의 온도로 가열될 때 수화된 물을 방출하는 수화물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 양성자 수여 활성물질이 60° -180℃의 온도에서 알칼리금속 보로하이드라이드와 반응하는 유기산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 기폭제가 1-3의 탄소를 함유하는 할로겐화 탄화수소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 기폭제가 1-2의 탄소를 함유하는 클로로플루오로알칸인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 핵 생성제를 포함하는 상기 CPVC 혼합물이 압축기 내에 주입되어 압출기를 통해 압출되며, 상기 기폭제를 상기 압축기 내의 상기 CPVC 내에 주입시키고, 상기 혼합물이 상기 압출기로부터 배출되면서 상기 CPVC 중합체 혼합물이 팽창되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 CPVC 중합체가 미리 염화처리된 PVC의 단일 중합체인 것을 특징으로 하는 방법.