

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C08J 9/06

(11) 공개번호 특2003-0064859
(43) 공개일자 2003년08월02일

(21) 출원번호	10-2003-7008428		
(22) 출원일자	2003년06월20일		
번역문 제출일자	2003년06월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2001/45091	(87) 국제공개번호	WO 2002/50173
(86) 국제출원출원일자	2001년11월29일	(87) 국제공개일자	2002년06월27일

(30) 우선권주장 60/257,482 2000년12월21일 미국(US)

(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자 더피존디.
프랑스에프-67610라방체노스카르델싱크2

그리핀워렌에이치.
미국미시간주48609새기노우히더필드레인9151

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 표준 액상 하이드로플루오로카본과 이산화탄소를 함유하는발포제 조성물 및 중합체성 포움

요약

본 발명은 이산화탄소 및 비점이 14°C 이상 120°C 미만인 하이드로플루오로카본을 함유하는 중합체성 포움용 발포제 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 발포제 조성물을 사용한 중합체성 포움의 제조방법, 이러한 발포제를 함유하는 발포성 중합체 조성물 및 이러한 발포제 조성물을 함유한 중합체성 포움에 관한 것이다. 적합한 발포제 배합물은 다른 저비점 에테르 및 탄화수소를 실질적으로 함유하지 않는, 이산화탄소 및 비점이 30 내지 120°C인 하이드로플루오로카본을 함유하는 조성물(a), 이산화탄소 50중량% 초과 및 비점이 14 내지 120°C인 하나 이상의 하이드로플루오로카본을 함유하는 조성물(b) 및 이산화탄소 및 비점이 14°C 이상 120°C 미만인 하나의 하이드로플루오로카본(c)을 포함한다.

색인어

이산화탄소, 하이드로플루오로카본, 포움, 발포제, 조성물

명세서

본 발명은 이산화탄소(CO₂)와 표준 액상 하이드로플루오로카본(HFC)을 함유하는 발포제 조성물, 중합체와 이러한 발포제 조성물을 포함하는 발포성 중합체 조성물, 중합체성 포움을 제조하기 위한 이러한 조성물의 용도 및 발포제 조성물의 잔사를 함유하는 중합체성 포움에 관한 것이다. 표준 액상 HFC는 1기압의 압력하에 비점이 14°C 이상, 바람직하게는 30°C 이상 120°C 미만이다.

CO₂는 휘발성 유기 화합물(VOC)을 방출시키지 않고, 지구의 오존층에 대한 위험이 있다 해도 매우 작기 때문에,

중합체성 포움을 제조하기 위한 중요한 발포제이다. 그러나, 단독 발포제로서 CO_2 는 특히 단열 용도의 경우 바람직한 값보다 연속 기포 비율이 더 높고, 기포 크기가 더 작고, 열 전도율이 더 높은 중합체성 포움을 생성하는 경향이 있다. 추가로, 카본 블랙 등의 적외선 차단제를 포함한 중합체성 포움은 발포제로서 CO_2 만을 사용하여 제조하기 곤란하다.

하이드로플루오로카본(HFC) 또한 특히 단열 중합체성 포움을 제조하기 위한 매우 중요한 발포제 성분이다. HFC는 오존 고갈의 원인이 될 수 있는 하이드로클로로플루오로카본(HCFC) 및 클로로플루오로카본(CFC)에 대한 대체물질로서 더욱 중요하다. CO_2 와 마찬가지로, HFC도 지구의 오존층에 대한 위험이 있다 해도 매우 작다. 추가로, HFC는 대부분의 중합체 또는 (HCFC 및 CFC 이외의) 발포제보다 열 전도율이 낮아서 중합체성 포움 중의 HFC 잔사가 포움의 열 전도율을 저하시킬 수 있다.

통상적으로, 발포제 조성물 중의 HFC의 비점은 14°C 이하이다(HFC(g)). 불행하게도, HFC(g)는 중합체성 포움 외부로 투과하여 대기로 빠져나가서, 포움 열 전도율 및 유기 방출을 모두 증가시킬 수 있다.

환경 친화적이고 단열 중합체성 포움을 생성시키는 조성물이 발포제 기술분야에서 요구되고 있다. 바람직하게는, 조성물은 HFC(g)보다 중합체성 포움에 더 길게 잔존하는 HFC를 함유하여 HFC(g)를 사용할 때 나타나는 열 전도율 증가 및 유기 방출 수준을 낮추거나 감소시킨다. 보다 바람직하게는, 조성물은 CO_2 및 적어도 부분적으로는 CO_2 결핍을 보상하는 HFC를 포함한다.

'하이드로플루오로카본' 및 'HFC'는 상호 교환적인 용어이고 수소, 탄소 및 불소를 함유하는 유기 화합물을 말한다. 당해 화합물은 실질적으로 불소 이외의 할로젠을 함유하지 않는다.

'비점'은 1기압에서의 비점을 말한다.

'표준 기체상 물질'은 비점이 14°C 미만인 물질을 말한다.

'표준 액상 하이드로플루오로카본', '표준 액상 HFC' 및 'HFC(l)'는 상호 교환적인 용어이고 비점이 14°C 이상 120°C 미만인 HFC를 말한다.

'표준 기체상 하이드로플루오로카본', '표준 기체상 HFC' 및 'HFC(g)'는 상호 교환적인 용어이고 비점이 14°C 미만인 HFC를 말한다.

'저비점 알콜' 및 'LBA'는 상호 교환적인 용어이고 비점이 120°C 미만인 알콜을 말한다.

'저비점 카보닐 화합물' 및 'LBC'는 상호 교환적인 용어이고 비점이 120°C 미만인 알데히드 또는 케톤을 말한다.

'저비점 탄화수소' 및 'LBH'는 상호 교환적인 용어이고 할로겐화 탄화수소를 포함하여 비점이 55°C 미만인 탄화수소를 말한다.

'저비점 에테르' 및 'LBE'는 상호 교환적인 용어이고 할로겐화 에테르를 포함하여 비점이 55°C 미만인 에테르를 말한다.

'새로운'은 1개월 내, 바람직하게는 1주 내, 보다 바람직하게는 1일 내, 보다더 바람직하게는 1시간 내, 가장 바람직하게는 제조 직후를 말한다.

명시된 성분 또는 성분들을 '실질적으로 함유하지 않는' 중합체성 포움 또는 발포제 조성물은 각각 명시된 성분(들)을 포움 또는 발포제 조성물 중량을 기준으로 하여, 10중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 1중량% 이하, 보다더 바람직하게는 0.5중량% 이하, 가장 바람직하게는 0중량%로 함유하는 중합체성 포움 또는 발포제 조성물을 말한다.

명시된 성분 또는 성분들로 '본질적으로 이루어진' 발포제 조성물은 조성물이 중합체성 포움의 제조에서 수행하는 기능을 변경시키는 농도의 어떠한 명시되지 않은 성분도 함유하지 않는다. 일반적으로, 명시된 성분 또는 성분들로 '실질적으로 이루어진' 발포제 조성물은 명시된 성분(들)을 90중량% 이상, 바람직하게는 95중량% 이상, 보다 바람직하게는 99중량% 이상, 보다더 바람직하게는 99.5중량% 이상, 가장 바람직하게는 100중량% 이상 함유하는 조성물을 말한다. 중량%는 발포제 조성물의 중량을 기준으로 한다.

제1 측면에서, 본 발명은 이산화탄소(a) 및 비점이 30°C 이상 120°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(b)을 포함하는 발포제 조성물에 관한 것이며, 당해 조성물은 성분(b) 이외의 저비점 탄화수소 및 저비점 에테르를 실질적

으로 함유하지 않는다. 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄이 제1 측면에서 바람직한 하이드로플루오로카본이다.

제2 측면에서, 본 발명은 이산화탄소(a) 및 비점이 14°C 이상 120°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(b)을 포함하는 발포제 조성물에 관한 것이며, 조성물중 50중량% 초과는 이산화탄소가 차지하고, 성분(b)의 총분량이 존재하여 발포제로서 이산화탄소만을 사용하여 제조된 동일한 폼과 비교하여 표피 품질이 개선되거나 연속 기포 함량이 낮거나(ASTM법 D-6226에 따름) 평균 기포 크기가 크거나 이들 특성중 어느 것이라도 조합된 중합체성 폼을 생성한다. 바람직하게는, 제2 측면의 (b)의 하나 이상의 탄화수소는 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄이다.

제2 측면의 하나의 바람직한 양태는 비점이 14°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(c) 및 물, 대기압에서의 비점이 120°C 미만인 알콜, 케톤 및 알데히드로부터 선택된 하나 이상의 추가의 발포제(d)를 추가로 포함한다.

본 발명의 제1 및 제2 측면은 물 및 비점이 120°C 미만인 알콜, 특히 에탄올로부터 선택된 추가의 발포제를 추가로 포함할 수 있다.

제3 측면에서, 본 발명은 이산화탄소 및 비점이 14°C 이상 120°C 미만인 하나의 하이드로플루오로카본으로 본질적으로 이루어진 발포제 조성물에 관한 것이다. 이산화탄소는 바람직하게는 첫번째 세 측면의 양태 각각에서 액화된다.

제4 측면에서, 본 발명은 첫번째 세 측면의 발포제 조성물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 발포제 조성물을 사용하여 중합체성 폼을 형성하기에 적합한 공정에서 발포성 중합체 조성물을 팽창시킴을 포함하는 중합체성 폼의 제조방법에 관한 것이다.

제5 측면에서, 본 발명은 속에 한정된 기포를 갖는 중합체(a), 이산화탄소(b) 및 비점이 30°C 이상 120°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(c)을 포함하고, 성분(b) 및 성분(c)의 적어도 일부가 기포에 존재하며 실질적으로 하이드로플루오로카본(c)을 제외한 어떠한 저비점 탄화수소 또는 저비점 에테르도 함유하지 않는 중합체성 폼에 관한 것이다.

제6 측면에서, 본 발명은 그 속에 한정된 기포를 갖는 중합체(a), 이산화탄소(b), 비점이 14°C 이상 120°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(c), 비점이 14°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(d), 물, 비점이 120°C 미만인 알콜, 케톤 및 알데히드로부터 선택된 하나 이상의 추가의 발포제(e) 및 카본 블랙, 흑연, 금, 알루미늄 및 이산화티탄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적외선 차단제(f)를 포함하는 중합체성 폼에 관한 것으로, 성분(b), 성분(c), 성분(d) 및 성분(e) 중의 적어도 일부는 기포 내에 존재하고 성분(f)는 중합체에 분산되어 있다.

발포제 성분은 통상적으로 중합체성 폼 내에서도 이동하고 공기는 시간 경과에 따라 중합체성 폼으로 이동한다. 따라서, 바람직하게는 '새로운'으로 설명된 시간 프레임 내의, 가장 바람직하게는 폼의 제조 직후의 중합체성 폼을 특징으로 한다. 발포제는 폼으로부터 빠져나갈 기회가 덜하고 공기는 '새로운' 시간 프레임 내의 폼으로 이동할 기회가 덜하다.

제7 측면에서, 본 발명은 속에 본 발명의 첫 번째 세 측면의 발포제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 발포제 조성물이 분산된 열가소성 중합체를 포함하는 발포성 중합체에 관한 것이다.

제8 측면에서, 본 발명은 속에 적외선 차단제가 분산된 열가소성 중합체와 이산화탄소 및 비점이 14°C 이상인 하이드로플루오로카본을 포함하는 발포제 조성물을 포함하는 발포성 중합체 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 환경 친화적이고 단일 중합체성 폼을 생성하는 발포제 조성물 기술분야에서의 요구를 충족시킨다. 당해 조성물은 HFC(l)을 함유하며, 이는 HFC(g)를 사용하는 경우 나타나는 열 전도율 증가 및 유기 방출 수준을 낮추거나 감소시켜, HFC(g)보다 길게 중합체성 폼에 잔존하는 경향이 있다.

본 발명은 CO₂ 및 HFC(l)를 포함하는 발포제 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 일부 양태는 추가의 발포제를 포함할 수도 있다.

본 발명의 발포제 조성물은 발포제 조성물의 중량을 기준으로 하여 CO₂를 0중량% 초과 100중량% 미만의 양으로 함유한다. 여기서, 발포제 조성물 중의 CO₂는 바람직하게는 액화 CO₂이다. CO₂의 농도는 발포제 조성물의 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 20중량% 초과, 바람직하게는 30중량% 초과, 보다 바람직하게는 40중량% 초과, 가장 바람직하게는 50중량% 초과이다.

CO₂는 지구의 대기에 안전한 즉시 흡수 가능한 물질이기 때문에 대부분(발포제 조성물의 중량을 기준으로 하여 50중량% 초과) CO₂로 이루어진 발포제 조성물이 바람직하다. 그러나, 경험적으로 대부분 CO₂로 이루어진 발포제 조성물을 사용하여 열가소성 폼을 제조하면 가공하기가 곤란하여 종종 폼 표피 품질 및 연속 기포 구조가 불량한

포움이 생성된다. 표피 품질이 불량한 포움에는 균열, 스트레치 마크 및 언흔(ripple) 등의 허용될 수 없는 정도의 표면 불균일이 존재한다. 흑연 및 카본 블랙 등의 적외선 차단제를 함유하는 열가소성 포움의 가공은 특히 CO₂ 발포제를 사용하여 시도되며, 이로부터 종종 더 기포 크기가 더 작고 연속 기포의 비율이 더 크고/거나 적외선 차단제 없이 제조된 포움보다 표면이 매우 파단된 포움이 생성된다.

본 발명은 하나 이상의 HFC(l)를 CO₂와 포함시키면 CO₂ 발포제와 관련된 문제들이 극복될 수 있음을 밝혀낸 결과물이다. 놀랍게도, CO₂ 발포제 조성물에 중합체 수지의 중량을 기준으로 하여 HFC(l) 1부/100 이상, 바람직하게는 2부 이상, 보다 바람직하게는 3부 이상을 포함시키면 발포제로서 CO₂만을 사용하여 제조한 동일한 포움과 비교하여 표피 품질이 우수하거나(표면 불균일이 더 적음) 평균 기포 크기가 더 크거나 연속 기포 함량이 더 낮거나 이들 중 어느 것이라도 조합된 중합체성 포움을 제조하기에 충분하다.

HFC(l)는 또한 단일 포움을 제조하기에 특히 바람직하다. HFC는 일반적으로 중합체보다 열 전도율이 낮다. 따라서, 중합체 포움 중의 잔여 HFC는 통상적으로 잔여 HFC가 없는 유사한 중합체성 포움에 비하여 포움의 열 전도율을 강하시킨다. HFC(l)는 HFC(g)보다 증기압이 더 낮으므로, HFC(g)보다 덜 신속하게 중합체 포움 밖으로 투과되는 경향이 있다. 그 결과, HFC(l)를 함유하는 발포제 조성물은 HFC(l) 대신 HFC(g)를 사용하여 제조한 중합체성 포움보다 시간 경과에 따라 더 느린 열 전도율 증가를 나타내는 중합체성 포움을 생성한다. 추가로, HFC(l)는 HFC(g)보다 더 길게 포움에 잔존하는 경향이 있기 때문에, HFC(g)보다 유기 방출을 덜 시킨다. HFC(l)는 또한 낮은 증기압 때문에 표준 기체상 물질보다 취급하기 용이하다. 예를 들면, 표준 기체상 물질에 일반적으로 사용되는 압력 액화는 HFC(l)에 불필요하다.

HFC(l)은 비점이 14°C 이상, 바람직하게는 30°C 이상 120°C 미만인 어떠한 HFC라도 포함한다. 적합한 HFC(l)의 예는 지방족 화합물, 예를 들면, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 1-플루오로부탄, 노나플루오로사이클로펜탄, 퍼플루오로-2-메틸부탄, 1-플루오로헥산, 퍼플루오로-2,3-디메틸부탄, 퍼플루오로-1,2-디메틸사이클로부탄, 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로이소헥산, 퍼플루오로사이클로헥산, 퍼플루오로헵탄, 퍼플루오로에틸사이클로헥산, 퍼플루오로-1,3-디메틸사이클로헥산 및 퍼플루오로옥탄; 및 방향족 화합물, 예를 들면, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠; 1,4-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠; 1,3,5-트리플루오로벤젠; 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠, 1,2,3,5-테트라플루오로벤젠, 1,2,3,4-테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠 및 1-플루오로-3-(트리플루오로메틸)벤젠을 포함한다. 따라서, 방향족 HFC는 방향족 중합체와 함께 사용하기에 더 중요할 수 있다. 일반적으로, HFC-365mfc 및 HFC-245fa가 유용성이 증가하고 사용이 용이하므로 바람직하고, HFC-365mfc가 HFC-245fa보다 비점이 더 높기 때문에 보다 바람직하다. 비점이 30°C를 초과하는 HFC(l), 예를 들면, HFC-365mfc가 포움 가공 동안 액화를 요하지 않기 때문에 특히 바람직하다.

추가로, 본 발명의 발포제 조성물 내에서, HFC(l)는 바람직하게는 조성물이 CO₂ 및 하나만의 HFC(l)를 포함하는 경우 비점이 30°C 이상이고, 조성물에는 HFC(l) 이외의 저비점 탄화수소 및 저비점 에테르가 실질적으로 함유되어 있지 않다.

(a) 발포제 조성물의 50중량% 초과가 CO₂이고 조성물이 하나 이상의 HFC(l)를 함유하는 경우, (b) 조성물의 50중량% 초과가 CO₂이고 조성물이 비점이 14°C 미만의 HFC 및 물, 저비점 알콜 및 저비점 카보닐 화합물로부터 선택된 하나 이상의 추가의 발포제를 추가로 포함하는 경우, 또는 (c) 조성물이 CO₂ 및 하나의 HFC로 본질적으로 이루어진 경우, 발포제 조성물 중의 HFC(l)는 비점이 14°C 이상 120°C 이하일 수 있다.

발포제 조성물의 총 중량에 대한 HFC(l)의 농도는 0중량% 초과, 통상적으로 1중량% 이상, 바람직하게는 2중량% 이상, 보다 바람직하게는 3중량% 이상, 통상적으로 95중량% 이하이다. 95중량%를 초과하면, 과도한 중합체 가소화가 발생하여 불량한 중합체성 포움이 생성된다. 발포제 조성물에 대한 HFC(l)의 농도는 목적에 맞게 예를 들면, 5중량% 이상, 10중량% 이상, 25중량% 이상, 50중량% 이상 또는 75중량% 이상일 수 있다.

발포제 조성물은 하나 이상의 추가의 발포제를 추가로 포함할 수 있다. 추가의 발포제는 발포제의 총 물 수를 증가시켜 중합체성 포움 밀도를 감소시키는 데 유용하다. 바람직하게는, 추가의 발포제는 감소된 기포 크기, 증가된 밀도, 감소된 치수 안정성 및 증가된 비용 중의 하나 이상으로 손해를 입지 않고 발포제의 물 수를 증가시키도록 할 수 있다.

추가의 발포제는 물리적 및 화학적 발포제를 포함한다. 적합한 물리적 발포제는 물, HFC(g), 예를 들면, 메틸 플루오라이드, 디플루오로메탄(HFC-32), 퍼플루오로메탄, 에틸 플루오라이드(HFC-161), 1,1-디플루오로메탄(HFC-152a), 1,1,1-트리플루오로메탄(HFC-143a), 1,1,2,2-테트라플루오로메탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로메탄(HFC-134a), 펜타플루오로메탄(HFC-125), 퍼플루오로메탄, 2,2-디플루오로프로판(HFC-272fb), 1,1,1-트리플루오로프로판(HFC-263fb) 및 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea); 무기 기체, 예를 들면, 아르곤, 질소 및 공기; 유기 발포제, 예를 들면, 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 사이클로부탄 및 사이클로펜탄을 포함하는 탄소수 1 내지 9(C₁-C₉)의 지방족 탄화수소; 탄소수 1 내지 4(C₁-C₄)의 완전히 및 부분적으로 할로겐화된 지방족 탄화수소; 탄소수 1 내지 5(C₁-C₅)의 지방족 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-

프로판올 및 이소프로판올; 아세톤, 2-부탄올 및 아세트알데히드 등의 화합물을 함유하는 카보닐을 포함한다. 적합한 화학 발포제는 아조디카본아미드, 아조디이소부티로니트릴, 벤젠설포하이드라지드, 4,4-옥시벤젠 설포닐 세미-카바자이드, p-톨루엔 설포닐 세미-카바자이드, 바륨 아조디카복실레이트, N,N'-디메틸-N,N'-디니트로스테레프탈아미드, 트리하이드라지노 트리아진 및 중탄산나트륨을 포함한다. 바람직한 추가의 발포제는 LBA, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올; LBC, 예를 들면, 아세톤, 2-부탄올 및 아세트알데히드; 물; 및 HFC(g)를 포함한다.

일반적으로, 어떠한 개별적인 추가 발포제의 농도는 나머지 발포제 조성물의 존재를 고려하여 바람직하게는 중합체 중의 발포제의 용해도 한계 미만이다. 숙련가는 과도하게 실험하지 않고도 주어진 발포제 조성물에 대한 추가의 발포제의 적합한 양을 결정할 수 있다. 추가의 발포제는 발포제 조성물의 20중량% 이하, 보다 일반적으로는 30중량% 이하, 보다 더 일반적으로는 40중량% 이하, 가장 일반적으로는 60중량% 이하를 차지할 수 있다. 발포제 조성물은 실질적으로 어떠한 추가의 발포제도 함유하지 않을 수 있다.

HFC(l), CO₂ 및 임의의 추가의 발포제는 발포제 조성물의 100중량%의 비율을 차지한다.

적합한 발포제 조성물의 한가지 예는 HFC-365mfc 30 내지 70중량%(30중량% 및 70중량% 포함)를 포함하고 100중량%까지의 잔여량은 CO₂이다.

적합한 발포제 조성물의 또 다른 예는 HFC-365mfc 20 내지 30중량%와 100중량%까지의 잔여량의 CO₂ 및 하나 이상의 추가의 발포제(바람직하게는 HFC-134a, 에탄올 또는 이들의 혼합물)로 이루어진다.

본 발명은 추가로 중합체성 포움을 형성하기에 적합한 공정에서 중합체를 팽창시키고 본 발명의 발포제 조성물을 사용하여 중합체성 포움을 제조하는 방법에 관한 것이다. 통상적으로, 발포제 조성물은 중합체 중량을 기준으로 하여 0 부/100(pph) 초과 20pph 미만의 농도로 존재한다. 중합체를 기준으로 하여 20pph를 초과하는 발포제 조성물은 절연 용도에 필요한 것보다 높은 밀도와 같은 불필요한 특성을 갖는 중합체성 포움을 생성한다. 발포제 조성물의 농도는 중합체 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 4pph 이상, 바람직하게는 5pph 이상 18pph 이하, 바람직하게는 15pph 이하, 보다 바람직하게는 12pph 이하이다.

어떠한 통상적인 발포된 포움 공정이라도 본 발명의 발포제 조성물을 사용하여 중합체성 포움을 제조하기에 적합하다. 일반적으로, 중합체를 가소화시키고, 여기에 초기 압력에서 발포제 조성물을 혼입시켜 발포성 중합체 조성물을 형성하고, 발포성 중합체 조성물을 초기 압력보다 낮은 발포 압력에 노출시키고, 발포성 중합체 조성물을 중합체성 포움으로 팽창시킴으로써 중합체성 포움을 제조한다. 통상적으로, 열가소성 중합체를 가공 온도로 또는 중합체의 유리전이온도 초과로 가열하여 가소화시켜 열 가소화 중합체 조성물을 형성한다. 발포제 조성물을 열 가소화 중합체 조성물로 가하여 발포성 중합체 조성물을 형성한다. 발포제 조성물의 성분을 개별적으로 또는 어떠한 수로도 함께 가한다. 발포제 조성물을 압출기 또는 믹서 블렌더로 혼합하는 등의 배치식 또는 연속식 공정으로 가소화된 중합체 조성물로 혼입시킨다. 초기 압력은 발포성 중합체 조성물의 실질적인 팽창을 방지하고 일반적으로 발포제를 그 속에 분산시키는 데 충분하다. 초기 압력은 종종 대기압을 초과한다(수는 760mm). 발포성 중합체 조성물 주위의 압력을 발포 압력으로 감소시키거나 발포성 중합체 조성물을 발포 압력에서 발포 영역으로 이동시켜 발포성 중합체 조성물이 포움으로 팽창되는 것을 개시한다. 발포 압력은 초기 압력 미만이고 대기압을 초과하거나 대기압 미만일 수 있지만, 통상적으로는 대기압이다. 발포 압력은 발포제 조성물이 발포성 중합체 조성물로 팽창되기에 충분히 낮다.

열 가소화된 발포성 중합체 조성물을 발포성 중합체 조성물을 발포 압력에 노출시키기 전에 가공 온도 미만으로 냉각시키면 중합체성 발포 특성을 개선시킬 수 있다. 발포성 중합체 조성물을 압출기 또는 다른 혼합 장치에서 또는 개별적인 열 교환기에서 냉각시킬 수 있다.

숙련가는 일반적인 공정의 다수의 변형법 뿐만 아니라 본 발명 내에서 적합한 중합체성 포움을 제조하는 다른 방법이 존재함을 인지하고 있다. 예를 들면, 미국 특허 제4,323,528호에는 축적 압출 방법을 통한 폴리올레핀 포움의 제조방법이 기재되어 있다. 축적 압출 방법은 (1) 열가소성 물질과 발포제 조성물을 혼합하여 발포성 중합체 조성물을 형성하고, (2) 발포성 중합체 조성물을 발포되지 않는 온도 및 압력에서 유지시키는 유지 영역으로 압출시키고(유지 영역 내부에는 발포성 중합체 조성물이 발포되고 개방성 게이트가 다이 오리피스를 폐쇄시키는 더 낮은 압력 영역으로 오리피스 개구를 한정하는 다이를 갖는다), (3) 주기적으로 게이트를 개방하고 실질적으로 동시에 발포성 중합체 조성물 위의 이동성 램에 의해 기계적 압력을 적용하여 이를 다이 오리피스를 통하여 유지 영역으로부터 저압 영역으로 배출시키고, (5) 배출된 발포성 중합체 조성물을 팽창시켜 중합체성 포움을 형성함을 포함한다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 중합체는 열가소성 중합체, 특히 비닐 방향족 중합체, 예를 들면, 폴리스티렌; 고무 개질된 비닐 방향족 중합체, 예를 들면, 고충격 폴리스티렌(HIPS); 비닐 방향족 공중합체, 예를 들면, 스티렌/아크릴로니트릴 또는 스티렌/부타디엔; 수소화 비닐 방향족 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 수소화 폴리스티렌 및 수소화 스티렌/부타디엔 공중합체; α-올레핀 단독중합체, 예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌; 선형 저밀도 폴리에틸렌(에틸렌/옥텐-1 공중합체) 및 기타 에틸렌과 공중합성 모노에틸렌계 불포화 단량체, 예를

들면, 탄소수 3 내지 20의 α -올레핀과의 공중합체; 프로필렌과 공중합성 모노에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들면, 탄소수 4 내지 20의 α -올레핀과의 공중합체, 에틸렌과 비닐 방향족 단량체와의 공중합체, 예를 들면, 에틸렌/스티렌 인터폴리머; 에틸렌/프로필렌 공중합체; 에틸렌과 알칸의 공중합체, 예를 들면, 에틸렌/헥산 공중합체; 열가소성 폴리우레탄(TPU); 및 이의 블렌드 또는 혼합물, 특히 폴리스티렌과 에틸렌/스티렌 인터폴리머의 블렌드를 포함한다.

기타 적합한 중합체는 폴리비닐 클로라이드, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르 공중합체 및 개질 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트-글리콜(PETG), 페놀-포름알데히드 수지, 열가소성 폴리우레탄(TPU), 생분해성 다당류, 예를 들면, 전분 및 폴리아세트산 중합체 및 공중합체를 포함한다.

중합체는 바람직하게는 폴리에틸렌(PE), 폴리스티렌(PS), 폴리프로필렌(PP), PS와 에틸렌/스티렌 인터폴리머(ESI)와의 블렌드, ESI와 PE의 블렌드, ESI와 PP의 블렌드, PS, PE 및 ESI의 블렌드 또는 메탈로센 촉매 또는 구속 기하 촉매(예를 들면, 상표명: INSITE[®] 촉매, 제조원: The Dow Chemical Company)를 사용하여 제조한 ESI와 어느 하나 이상의 폴리올레핀 또는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 삼원공중합체 또는 인터폴리머와의 블렌드이다. 보다 바람직한 중합체는 PS이다.

발포성 중합체 조성물은 추가의 첨가제, 예를 들면, 발포 중합체성 포움을 제조하는 데 사용하기에 일반적인 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 추가의 첨가제의 예는 안료, 점도 개질제, 난연제, 적외선 차단제(예: 카본 블랙, 흑연, 금, 알루미늄 및 이산화티탄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것), 성핵제, 침투 개질제 및 압출 보조제를 포함한다. 추가의 첨가제는 통상적으로 중합체에 분산되게 된다.

본 발명은 추가로 HFC(I) 및 CO₂를 포함하는 발포제 조성물로부터의 잔사를 함유하는 발포된 중합체성 포움에 관한 것이다. 중합체성 포움은 발포제 조성물에 포함되는 경우 추가의 발포제를 추가로 함유할 수 있다. HFC(I), CO₂ 및 어떠한 추가의 발포제의 존재라도 표준 분석 기술, 예를 들면, 기체 크로마토그래피를 사용하여 확인할 수 있다. 본 발명의 중합체성 포움은 단열재로서 특히 유용하다.

본 발명의 중합체성 포움은 당해 기술분야에 공지된 어떠한 물리적 형태, 예를 들면, 시트, 판자 또는 유착된 평행 스트랜드 및 시트의 형태를 취할 수 있다. 중합체성 포움은 바람직하게는 판자, 보다 바람직하게는 횡단면적이 30cm² 이상이고 횡단면 두께가 적은 치수로 0.25in(6.4mm) 이상, 보다 바람직하게는 0.375in(9.5mm) 이상, 보다 더 바람직하게는 0.5in(12.7mm) 이상인 판자이다. 8in(200mm) 이하의 적은 치수를 갖는 중합체성 포움이 가능하다. 적은 치수에 대한 상한선은 발포 장치 한계로 제한된다. 충분히 큰 장치가 주어진다면, 8in(200mm) 초과인 적은 치수도 고려할 수 있다.

본 발명의 중합체성 포움은 바람직하게는 밀도가 10kg/m³ 이상, 통상적으로 25kg/m³ 이상 100kg/m³ 이하, 통상적으로 45kg/m³ 이하이다. 밀도가 10kg/m³ 미만인 포움은 일반적으로 목적하는 구조적 통합성이 결핍된다. 본 발명의 중합체성 포움의 밀도는 포움을 제조하는 데 사용된 중합체와 첨가제의 배합물의 밀도 미만일 수 있다.

본 발명의 중합체성 포움은 연속 기포(연속 기포 함량이 20% 초과) 또는 독립 기포(연속 기포 함량 20% 미만)의 포움일 수 있지만, 연속 기포 함량이 10% 미만인 포움이 보다 연속 기포인 포움보다 열 전도율이 일반적으로 낮기 때문에 바람직하다. 미국 재료 시험 협회(American Society for Testing and Material; ASTM)법 D2856-A에 따라 연속 기포 함량을 측정한다. 통상적으로, 본 발명의 중합체성 포움은 제조한 지 90일 후의 열 전도율이 35mW/m·K 이하, 바람직하게는 33mW/m·K 이하이다(10°C의 샘플 온도를 사용한 표준법 EN28301에 따라 측정됨).

본 발명의 중합체성 포움은 평균 기포 크기가 0.05mm 초과, 바람직하게는 0.075mm 초과, 보다 바람직하게는 0.1mm 초과 2mm 미만, 바람직하게는 1.2mm 미만이다. ASTM법 D3576을 다음과 같이 변경시켜 평균 기포 크기를 측정한다: (1) 상을 스크린에 투사하기보다 광학 또는 전자 현미경을 사용하여 포움을 영상화하고, (2) 30mm 선을 굿기보다 15 기포 초과로 켜 공지된 길이의 선을 굿는다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하려는 것이고 본 발명의 영역을 제한하려는 것이 아니다. 다음 실시예에 대하여, ASTM법 D-1622에 따라 밀도를 측정하고, ASTM법 D-3576을 위와 같이 변경하여 평균 기포 크기를 측정하고, ASTM법 D-2856에 따라 연속 기포 함량을 측정하고, 10°C의 샘플 온도를 사용한 표준법 EN-28301에 따라 열 전도율을 측정한다. 아래에 기재된 바와 같이 제조한 지 29일 후(29-일 λ) 또는 제조한 지 90일 후(90-일 λ) 각각의 포움에 대한 열 전도율 값을 측정한다. 비교 실시예 및 실시예에서의 모든 pph 값은 중합체 수지 100중량부당 중량부이다.

헤드스페이스 기체-크로마토그래피를 사용하여 포움 중의 잔여 발포제를 측정한다. 진공 오븐 속에 포움 샘플 5g을 넣고 2 내지 3분 동안 헬륨으로 퍼징시키고, 진공을 적용한 다음, 진공하에 오븐 속에서 샘플을 160°C로 가열한다. 진공 오븐으로부터 두 개의 상이한 컬럼인, (1) 크로모소브(Chromosorb) W-HP 위의 5% SP 1200 + 1.75% 벤톤 및 (2) 헤이에셉(Hayesep) Q가 장착된 기체 크로마토그래프로 기체 샘플을 주사한다. 컬럼에 대한 오븐 온도는 130°C이

다. 제1 컬럼은 휘발성 방향족 및 불포화 유기물을 분리한다. 제2 컬럼은 일산화탄소, 이산화탄소 및 공기를 분리한다. 타입 칼 시리즈(Type Carle Series) 400 검출기를 사용하여 컬럼을 통하여 기체 성분을 측정한다.

비교 실시예 A: 이산화탄소만으로 발포된 PS 폼

200°C에서 50mm 일축 스크류 압출기 속의 PS 수지(XZ40 PS 수지 90중량부와 PS680 수지 10중량부, 제조원: The Dow Chemical Company) 100중량부를 헥사브로모사이클로도데칸 2.8pph(parts per hundred), 구리 프탈로시아닌 농축물 0.15pph(PS 수지 중의 구리 프탈로시아닌 20중량%), 스테아르산바륨 0.2pph, 선형 저밀도 폴리에틸렌(상표명: DOWLEX[®] 2247A, 제조원: The Dow Chemical Company) 0.4pph 및 테트라나트륨피로포스페이트 0.15pph와 함께 용융시켜 중합체 용융물을 형성한다. XZ40 PS 수지는 중량 평균 분자량(Mw)이 151,000이고, 다분산도(Mw/Mn)가 3.1이고, 용융 유량 지수(MFI)가 33g/10분이다. ASTM법 D-1238을 사용하여 MFI를 측정한다(190°C, 5kg 하중).

164bar(16.4MPa)의 압력하에 중합체 용융물로 CO₂ 4.7pph를 주사하고 혼합한다. 중합체 혼합물을 125°C로 냉각시키고 슬릿 다이(폭 50mm, 개구 0.8mm)를 통하여 대기압으로 팽창시켜 두께 30mm, 폭 180mm의 중합체성 폼을 형성한다(비교 실시예 A).

비교 실시예 A에 대한 특성을 아래 표 1에 나타낸다.

실시예 1 내지 3: 이산화탄소 및 HFC-365mfc로 발포된 PS 폼

발포제로 CO₂ 및 HFC-365mfc(제조원: Atofina)로 이루어진 발포제 조성물을 사용하여 비교 실시예 A와 유사한 방법으로 실시예 1 내지 3을 제조한다. 각각의 실시예에 대한 CO₂ 및 HFC-365mfc의 농도는 표 1에 기재되어 있다. 발포제 몰 수의 일정량을 유지하기 위하여 PS 100g당 발포제 총 몰 수(mol/100g PS)를 0.10 내지 0.11로 유지한다.

[표 1]

특성	단위	비교 실시예 A	실시예 1	실시예 2	실시예 3
CO ₂ 농도	발포제 조성물의 중량%	100	68	51	32
HFC-365mfc 농도	발포제 조성물의 중량%	0	32	49	68
발포제 조성물 농도	PS를 기준으로 한 pph	4.7	5.9	7.1	8.8
총 발포제	mol/100g PS	0.11	0.11	0.11	0.10
제조한 지 90일 후의 잔여 HFC-365mfc	PS 수지 중량에 대한 중량%	0	30	42	49
밀도	kg/m ³	41	40	38	38
평균 기포 크기	mm	0.2	0.2	0.2	0.3
연속 기포 함량	%	0.8	0.7	2.2	2.7
90-일 λ	mW/m · K	36	34	33	31

실시예 1 내지 3은 PS 폼에 대한 발포제 조성물 중에서 CO₂를 HFC-365mfc로 대체시키면 CO₂만으로 발포시킨 유사한 폼(비교 실시예 A)보다 90-일 열 전도율이 더 낮은 PS 폼이 생성됨을 나타낸다. 실시예 1 내지 3은 또한 제조한 지 90일 후에 HFC-365mfc의 측정 가능한 양을 보유한다.

실시예 3은 HFC-365mfc 32중량%, HFC(l) 및 CO₂ 68중량%를 함유하는 발포제 조성물이 CO₂만으로 제조된 유사한 폼(비교 실시예 A)보다 평균 기포 크기가 더 큰 폼을 생성함을 추가로 나타낸다.

비교 실시예 B: 이산화탄소 및 HFC-134a로 발포시킨 PS 폼

CO₂ 70중량% 및 HFC-134a 30중량%로 이루어진 발포제 조성물을 사용함을 제외하고는, 비교 실시예 A와 유사한 방법으로 포움을 제조한다. 발포제 조성물은 발포제 5.9pph(PS 중량 기준) 및 발포제 0.11mol/100g PS를 포함한다. 비교 실시예 B에 대한 포움 특성은 아래 표 2에 있다.

실시예 4 내지 6: 이산화탄소, HFC-134a 및 HFC-365mfc로 발포시킨 PS 포움

CO₂ 및 HFC-134a의 일부를 HFC-365mfc로 대체시킴을 제외하고는, 비교 실시예 B와 유사한 방법으로 실시예 4 내지 6을 제조한다. 표 2는 발포제 조성물 중의 각각의 성분 비를 실시예 4 내지 6 각각에 대한 포움 파라미터와 함께 포함한다. 발포제 물 수의 일정량을 유지하기 위하여 발포제 총 mol/100g PS를 0.10 내지 0.11로 유지한다.

실시예 4 내지 6은 PS 포움에 대한 발포제 조성물 중에서 CO₂ 및 HFC-134a를 HFC-365mfc(비점이 30°C를 초과하는 HFC)로 대체시키면 90-일 열 전도율이 더 낮고 평균 기포 크기가 더 큰 PS가 생성됨을 나타낸다. 실시예 4 내지 6에 대한 표 2의 데이터는 또한 HFC-365mfc가 HFC-134a보다 더 길게 PS 포움에 잔존함을 나타낸다.

[표 2]

특성	단위	비교 실시예 B	실시예 4	실시예 5	실시예 6
CO ₂ 농도	발포제 조성의 중량%	70	57	55	32
HFC-134a 농도	발포제 조성의 중량%	30	31	14	0
HFC-365mfc 농도	발포제 조성의 중량%	0	12	31	68
발포제 조성물 농도	PS를 기준으로 한 pph	5.9	6.35	6.5	8.8
총 발포제	mol/100g PS	0.11	0.11	0.10	0.10
제조한 지 90일 후의 잔여 HFC-134a	PS 수지 중량에 대한 중량%	23	26	7	0
	원래의 하중의 %	77	85	50	--
제조한 지 90일 후의 잔여 HFC-365mfc	PS 수지 중량에 대한 중량%	0	11	22	49
	원래의 하중의 %	--	92	71	72
밀도	kg/m ³	48	47	36	38
평균 기포 크기	mm	0.15	0.22	0.19	0.26
연속 기포 함량	%	0	0	1	3
90-일 λ	mW/m · K	33	30	32	31

실시예 7 내지 9: 이산화탄소와 HFC-245fa로 발포시킨 PS

CO₂ 및 HFC-245fa로 이루어진 발포제 조성물을 사용함을 제외하고는, 비교 실시예 A와 유사한 방법으로 실시예 7 내지 9를 제조한다. 표 3은 실시예 7 내지 9 및 비교 실시예 A에 대한 발포제 조성비 및 포움 특성을 포함한다.

[표 3]

특성	단위	비교 실시예 A	실시예 7	실시예 8	실시예 9
CO ₂ 농도	발포제 조성물의 중량%	100	81	66	57
HFC-245fa 농도	발포제 조성물의 중량%	0	19	34	43
발포제 조성물 농도	PS를 기준으로 한 pph	4.7	5.2	5.9	6.9

총 발포제	mol/100g PS	0.11	0.1	0.1	0.1
제조한 지 90일 후의 잔여 HFC-245fa	PS 수지 중량에 대한 중량%	0	6	19	24
밀도	kg/m ³	41	39	41	40
평균 기포 크기	mm	0.21	0.25	0.25	0.27
90-일 λ	mW/m · K	36	34	33	34

실시에 7 내지 9는 PS 포움용 발포제 조성물 중의 CO₂를 HFC-245fa, HFC(l)로 부분적으로 대체시키면 90-일 λ 가 더 낮고 평균 기포 크기가 더 큰 PS 포움이 생성됨을 나타낸다.

실시에 7 내지 9는 CO₂와 배합한 HFC-245fa, HFC(l)가 발포제로서 CO₂만을 사용하여 제조된 포움과 비교하여 평균 기포 크기가 더 큰 중합체성 포움이 생성됨을 추가로 나타낸다.

실시에 10 및 11: 이산화탄소, HFC-365mfc 및 HFC-245fa로 발포된 PS 포움

CO₂, HFC-365mfc 및 HFC-245fa로 이루어진 발포제 조성물을 사용함을 제외하고는, 비교 실시예 A와 유사한 방법으로 실시예 10 및 11을 제조한다. 표 4는 비교 실시예 A 및 실시예 10 및 11에 대한 발포제 조성 비 및 포움 특성을 포함한다.

실시에 10 및 11은 PS 포움용 발포제 조성물 중에서 CO₂를 HFC-365mfc 및 HFC-245fa로 부분적으로 대체시킴으로써 CO₂만으로 발포된 유사한 PS 포움(비교 실시예 A)보다 90-일 λ 값이 더 낮은 PS 포움이 생성됨을 나타낸다.

[표 4]

특성	단위	비교 실시예 A	실시에 11	실시에 12
CO ₂ 농도	발포제 조성물의 중량%	100	74	55
HFC-365mfc 농도	발포제 조성물의 중량%	0	17	30
HFC-245fa 농도	발포제 조성물의 중량%	0	9	15
발포제 조성물 농도	PS를 기준으로 한 pph	4.7	5.7	6.6
총 발포제	mol/100g PS	0.1	0.1	0.1
제조한 지 90일 후의 잔여 HFC-365mfc	PS 수지 중량에 대한 중량%	--	17	22
제조한 지 90일 후의 잔여 HFC-245fa	PS 수지 중량에 대한 중량%	--	0	1.5
밀도	kg/m ³	41	41	40
평균 기포 크기	mm	0.21	0.2	0.3
연속 기포 함량	%	0.83	1.0	2.3
90-일 λ	mW/m · K	36	35	34

실시에 12 내지 14: 에탄올을 포함하는 발포제 조성물을 사용한 PS 포움

CO₂, HFC 및 에탄올을 함유하는 발포제 조성물을 사용함을 제외하고는, 비교 실시예 A와 유사한 방법으로 실시예 12 내지 14를 제조한다. 표 5는 실시예 12 내지 14에 대한 발포제 조성 및 특성을 포함한다.

[표 5]

특성	단위	실시에 13	실시에 14	실시에 15
CO ₂ 농도	발포제 조성물의 중량%	51	51	53
HFC-365mfc 농도	발포제 조성물의 중량%	21	26	0
HFC-245fa 농도	발포제 조성물의 중량%	14	0	27
HFC-134a 농도	발포제 조성물의 중량%	0	13	0
에탄올 농도	발포제 조성물의 중량%	14	10	20
발포제 조성물 농도	PS를 기준으로 한 pph	7.1	7.65	7.4
총 발포제	mol/100g PS	0.12	0.13	0.14
제조한 지 90일 후의 잔여 HFC-365mfc	PS 수지 중량에 대한 중량%	14	23	0
제조한 지 90일 후의 잔여 HFC-245fa	PS 수지 중량에 대한 중량%	10	9	18
밀도	kg/m ³	33	35	34
평균 기포 크기	mm	0.27	0.17	0.25
연속 기포 함량	%	1.5	0.9	0.6
90-일 λ	mW/m · K	34	35	35

실시에 12 내지 14는 저비점 알콜, 특히 에탄올이 CO₂와 비점이 14°C 이상인 하나 이상의 HFC와 함께 PS 폼 발포제 조성물의 일부가 될 수 있음을 나타낸다.

비교 실시예 C: 카본 블랙 함유 폼

64mm 일축 스크류 압출기에서 PS 수지(Mw 168,000, Mw/Mn 2.44; MFI 11g/10분)를 카본 블랙 농축물[농축물은 폴리스티렌 수지 중의 AROSPERSE[®] 카본 블랙 50중량%임; AROSPERSE는 제이. 엠. 후버 코퍼레이션(J. M. Huber Coporation)의 상표명이며, 엔지니어드 카본스, 인코포레이티드(Engineered Carbons, Inc.)로부터 입수 가능함] 5pph, 헥사브로모사이클로도데칸 2.8pph, 스테아르산바륨 0.2pph, DOWLEX 2247A 선형 저밀도 폴리에틸렌 0.2pph 및 테트라나트륨피로포스페이트 0.15pph와 함께 용융 블렌딩시켜 중합체 용융물을 형성함으로써 비교 실시예 C를 제조한다. 모든 pph 값은 PS 수지의 중량부(순수한 PS 수지와 카본 블랙 농축물 중의 수지 둘 다 포함)에 대한 것이다. 중합체 용융물을 200°C로 가열하고 CO₂ 4.7pph를 주사한다. 중합체 용융물을 123°C로 냉각시키고 1.8mm의 갭이 있는 폭 50mm의 슬릿 다이를 통하여 압출시킨다. 두께 25mm, 폭 180mm의 중합체성 폼 보드로 형성하는 경우, 중합체 용융물이 압출 동안에 파단된다.

실시에 15: 카본 블랙과 HFC-365mfc 및 CO₂

CO₂ 39중량% 및 HFC-365mfc 61중량%(발포제 조성물 중량을 기준으로 함)로 이루어진 발포제 조성물 0.11mol/100g PS를 사용하여 비교 실시예 C에 기재된 바와 같이 실시예 15를 제조한다. 압출시키고 두께 25mm, 폭 180mm의 연속 보드로 성형한다. 수득한 폼은 카본 블랙 2.5pph를 함유하고, 밀도가 52kg/m³이고, 연속 기포 함량이 4.4%이며, 표면 파단이 없다.

실시에 15는 비교 실시예 C의 견지에서 HFC-365mfc가 배합물에 CO₂ 발포제 조성물을 사용하고 HFC-365mfc의 부재하에 압출 동안 파단되는 조건하에, 카본 블랙 함유 PS 폼을 제조하는 데 보조적인 역할을 할 수 있음을 나타낸다.

비교 실시예 D, E, F 및 G

64mm 일축 스크류 압출기에서 PS 수지(Mw 168,000, Mw/Mn 2.44; MFI 11g/10분)를 카본 블랙 농축물 15pph(기재된 PS 수지 중에서 SEVACARB[®] MT-LS 카본 블랙 33중량%, SEVACARB는 컬럼비언 케미컬스 컴퍼니(Colu

mbian Chemicals Company)의 상표임), 헥사브로모사이클로도데칸 2.6pph, 스테아르산바륨 0.2pph, DOWLEX 22 47A 선형 저밀도 폴리에틸렌 0.4pph 및 테트라나트륨피로포스페이트 0.2pph와 함께 용융 블렌딩하여 중합체 용융 물을 형성함으로써 비교 실시예 D를 제조한다. 모든 pph는 PS 수지의 중량부에 대한 중량부이다(순수한 PS 수지와 카본 블랙 농축물로부터의 PS 수지를 둘 다 포함). 중합체 용융물을 200°C로 가열하고 CO₂ 4.8pph를 주사한다. 중합체 용융물을 125°C로 냉각시키고 1mm의 갭을 갖는 폭 50mm의 슬릿 다이를 통하여 압출시켜 비교 실시예 D를 제조한다.

CO₂의 일부를 HFC-134a로 대체시킴을 제외하고는, 비교 실시예 D와 동일한 배합물, 가공 장치 및 조건으로 비교 실시예 E, F 및 G를 제조한다. 표 6은 비교 실시예 D 내지 G에 대한 CO₂ 및 HFC-134a의 농도를 나타낸다.

실시예 16 내지 18

CO₂의 일부를 HFC-365mfc로 대체시킨, 비교 실시예 D에 대한 동일한 배합물, 가공 장치 및 조건을 사용하여 비교 실시예 E, F 및 G에서와 HFC-134a와 동일한 물 수준에서 실시예 16 내지 18을 제조한다. 표 6은 발포제 성분의 상대 농도를 포함한다.

비교 실시예 E 내지 G를 비교 실시예 D와 비교하면, HFC-134a가 CO₂를 대체시킴에 따른 임의의 포움 특성이 거의 변화하지 않음이 드러난다. 반대로, 실시예 16 내지 18을 비교 실시예 D 또는 비교 실시예 E 내지 G와 비교하면, 평균 연속 기포 비율(%)이 HFC-365mfc를 사용하는 경우 매우 감소함이 드러난다. λ 값 또한 비교 실시예 E 내지 G보다 실시예 16 내지 18에서 더 낮다.

[표 6]

성분/특성	단위	비교 실시예 D	비교 실시예 E	비교 실시예 F	비교 실시예 G	실시예 17	실시예 18	실시예 19
CO ₂	총 발포제의 중량%	100	75	59	42	67	50	33
HFC-134a	총 발포제의 중량%	0	25	41	58	0	0	0
HFC-134a	총 발포제의 물분율	0	0.13	0.23	0.37	0	0	0
HFC-365mfc	총 발포제의 중량%	0	0.0	0.0	0.0	33	50	67
HFC-365mfc	총 발포제의 물분율	0	0	0	0	0.13	0.23	0.37
총 발포제	pph	4.8	5.6	6.3	7.1	6.3	7.4	9.0
발포제의 총 몰 수	mol/100g PS	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
포움 밀도	kg/m ³	42.5	42.8	43.6	42.9	43.3	42.6	42.9
평균 기포 크기	mm	0.15	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.14
평균 연속 기포	%	50.2	40.4	21.9	51.8	6.0	11.7	6.7
28 일 λ	mW/m · K (10°C에서)	32.0	31.3	30.9	31.9	30.4	30.4	27.0

실시예 16 내지 18은 액상 HFC로 인하여, 카본 블랙이 CO₂ 발포제를 사용하는 열가소성 포움으로 혼입되는 것이 용이하게 되는 한편, CO₂만을 함유하거나 CO₂와 HFC-134a를 함유한 발포제를 사용하는 경우보다 연속 기포 함량이 더 낮고 열 전도율이 더 낮음을 나타낸다.

본원에 기재된 다른 발포제 조성물 및 중합체 수지에 대해서도 실시예 1 내지 18과 유사한 결과를 예상할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

이산화탄소(a) 및

비점이 30°C 이상 120°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(b)을 포함하고, 성분(b) 이외의 저비점 탄화수소 및 저비점 에테르를 필수적으로 함유하지 않는 발포제 조성물.

청구항 2.

이산화탄소(a) 및

비점이 14°C 이상 120°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(b)을 포함하고, 조성물의 50중량% 초과가 이산화탄소이고 충분한 성분(b)가 존재하여 표피 품질이 개선되고 ASTM법에 따르는 연속 기포 함량이 더 적은 중합체 성 포움을 생성하는 발포제 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 물 및 비점이 1기압에서 120°C 미만인 알콜로부터 선택된 하나 이상의 추가 발포제를 추가로 포함하는 발포제 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 하이드로플루오로카본을 한 개만 포함하는 발포제 조성물.

청구항 5.

제2항에 있어서, 비점이 14°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로 카본을 추가로 포함하는 발포제 조성물.

청구항 6.

제2항에 있어서,

비점이 14°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(c) 및

물 및 비점이 120°C 미만인 알콜, 케톤 및 알데히드로부터 선택된 하나 이상의 추가의 발포제(d)를 추가로 포함하는 발포제 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 성분(b)가 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄이고, 성분(c)가 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 또는 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판이며, 성분(d)가 에탄올인 발포제 조성물.

청구항 8.

이산화탄소 및 비점이 14°C 이상 120°C 미만인 하나의 하이드로플루오로카본으로 필수적으로 이루어진 발포제 조성물.

청구항 9.

제1항, 제2항 및 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 이산화탄소가 액화 이산화탄소인 발포제 조성물.

청구항 10.

제1항, 제2항 및 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 하이드로플루오로카본이 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄인 발포제 조성물.

청구항 11.

제1항, 제2항 및 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 하이드로플루오로카본 농도가, 발포제 조성물 중량을 기준으로 하여, 30중량% 이상 70중량% 이하인 발포제 조성물.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 발포제 조성물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 발포제 조성물을 사용하여 중합체성 포움(foam)을 형성하기에 적합한 공정에서 발포성 조성물을 팽창시킴을 포함하는, 중합체성 포움의 제조방법.

청구항 13.

속에 한정된 기포를 갖는 중합체(a),

이산화탄소(b) 및

비점이 30°C 이상 120°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(c)을 포함하고, 성분(b) 및 성분(c)의 적어도 일부가 기포에 존재하고 하나의 하이드로플루오로카본 이외의 저비점 탄화수소 또는 저비점 에테르를 전혀 함유하지 않는 중합체성 포움.

청구항 14.

제13항에 있어서, 하이드로플루오로카본이 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄인 중합체성 포움.

청구항 15.

제13항에 있어서, 중합체 내에 분산된 카본 블랙, 흑연, 금, 알루미늄 및 이 산화티탄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적외선 차단제를 추가로 함유하는 중합체성 포움.

청구항 16.

속에 한정된 기포를 갖는 중합체(a),

이산화탄소(b),

비점이 14°C 이상 120°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(c),

비점이 14°C 미만인 하나 이상의 하이드로플루오로카본(d),

물 및 비점이 120°C 미만인 알콜, 케톤 및 알데히드로부터 선택된 하나 이상의 추가의 발포제(e) 및

카본 블랙, 흑연, 금, 알루미늄 및 이산화티탄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적외선 차단제(f)를 포함하고, 성분(b), 성분(c), 성분(d) 및 성분(e)의 적어도 일부가 기포에 존재하고 성분(f)가 중합체에 분산되어 있는 중합체성 포움.

청구항 17.

제16항에 있어서, 성분(c)가 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄인 중합체성 포움.

청구항 18.

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 발포제 조성물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 발포제 조성물이 속에 분산되어 있는 열가소성 중합체를 포함하는 발포성 조성물.

청구항 19.

적외선 차단제와 이산화탄소 및 비점이 14°C 이상인 하이드로플루오로카본을 포함하는 발포제 조성물이 속에 분산되어 있는 열가소성 중합체를 포함하는 발포성 조성물.

청구항 20.

제19항에 있어서, 적외선 차단제가 카본 블랙 및 흑연으로부터 선택되는 발포성 조성물.