



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월14일

(11) 등록번호 10-1430418

(24) 등록일자 2014년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/565 (2006.01) *C04B 35/576* (2006.01)
C04B 35/636 (2006.01) *C04B 35/80* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7015488
 (22) 출원일자(국제) 2009년11월27일
 심사청구일자 2012년11월27일
 (85) 번역문제출일자 2009년07월22일
 (65) 공개번호 10-2009-0101360
 (43) 공개일자 2009년09월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/010271
 (87) 국제공개번호 WO 2008/077452
 국제공개일자 2008년07월03일
 (30) 우선권주장
 10 2006 062 140.9 2006년12월22일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2002292616 A
 US06593468 B1

전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
 바이어 롤란트
 독일 29664 발스로데 한노페르쉐 슈트라세 6
 크나르 마티아스
 독일 29664 발스로데 슈네하이데 99
 (74) 대리인
 장훈

심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 세라믹 매스의 압출을 위한 셀룰로오스 에테르 첨가제

(57) 요약

본원 발명은 수용성 셀룰로오스 에테르를 기본으로 하는 특정 첨가제를 포함하는, 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 압출성 세라믹 매스 및 다른 매스, 압출 방법, 압출물 및 이들의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

용액 100 중량부당 1.0 중량부의 수용성 셀룰로오스 에테르의 알칼리성 용액이 레올로지 진동 실험에서 용매 100 중량부당 98 중량부의 물 및 2 중량부의 수산화나트륨을 포함하는 용매를 사용하는 경우에, 100 rad/s 이하의 각 (angular) 진동수에서 선형 점탄성 영역에서의 각 진동수 ω 의 함수로서, 20℃ +/- 1℃의 온도에서 용액의 손실 탄성율 G" 대 저장 탄성율 G'의 비 ($\tan \delta = G''/G'$)가 1.3 미만의 값을 갖는 탄성 특성을 나타냄을 특징으로 하는 수용성 셀룰로오스 에테르를 포함하고, 알루미늄, 질화알루미늄 및 탄화알루미늄, 코오디에라이트, 멀라이트, 탄화규소, 붕화규소, 질화규소, 이산화티탄, 탄화티탄, 탄화붕소, 산화붕소, 탈크, 규소 금속, 카본블랙, 흑연, 희토류 산화물 및 제올라이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는, 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 또는 다른 매스.

청구항 2

용액 100 중량부당 1.0 중량부의 수용성 셀룰로오스 에테르의 알칼리성 용액이 레올로지 진동 실험에서 용매 100 중량부당 98 중량부의 물 및 2 중량부의 수산화나트륨을 포함하는 용매를 사용하는 경우에, 100 rad/s 이하의 각 진동수에서 선형 점탄성 영역에서의 각 진동수 ω 의 함수로서, 20℃ +/- 1℃의 온도에서 용액의 손실 탄성율 G" 대 저장 탄성율 G'의 비 ($\tan \delta = G''/G'$)가 1.3 미만의 값을 갖는 탄성 특성을 나타내는 하나 이상의 수용성 셀룰로오스 에테르, 및 알루미늄, 질화알루미늄 및 탄화알루미늄, 코오디에라이트, 멀라이트, 탄화규소, 붕화규소, 질화규소, 이산화티탄, 탄화티탄, 탄화붕소, 산화붕소, 탈크, 규소 금속, 카본블랙, 흑연, 희토류 산화물 및 제올라이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물과 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 또는 다른 매스를 혼합시키고, 후속적으로 이를 압출시키는 것을 포함하여 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 또는 다른 매스를 압출시키는 방법.

청구항 3

제2항에 따르는 방법에 의해 수득될 수 있는 압출물.

청구항 4

배기가스 정화용 벌집구조체 또는 촉매로서 사용되는, 제3항에 청구된 압출물.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

[0001] 본원 발명은 수용성 셀룰로오스 에테르를 기본으로 하는 특정 첨가제를 포함하는, 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 압출성 세라믹 매스 및 다른 매스, 압출 방법, 압출물 및 이들의 용도에 관한 것이다.

- [0002] 수용성 셀룰로오스 에테르는, 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되어 벌집구조체 또는 유사한 미세 구조를 갖는 다른 복잡한 프로파일 (profile)을 생성시키는 세라믹 매스 및 다른 매스의 압출에서 수분 보유제, 가소제 및 윤활제로서 다년간 사용되어 왔다 [참조예 : James S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Willey & Sons, 1995, Chapter 23: Extrusion and Plastic Deformation Forming, p. 450 ff.].
- [0003] 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 및 다른 매스의 압출은, 촉매 또는 디젤 매연 입자 필터에 사용되는 바와 같은 임의의 바람직한 프로파일, 바람직하게는 벌집구조 프로파일을 생성시키도록 플라스틱 매스를 다이 오리피스를 통해 압축시킴으로써 수행된다. 이들 매스는 다양한 조성 (makeup)을 가질 수 있으며, 기본적으로 세라믹 소성 공정의 결과로서 소결되거나 경화되는 재료, 특히 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 이는 촉매 활성 재료, 섬유, 골재 (aggregate) 및 경량 골재를 추가로 포함한다.
- [0004] 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 통상적으로 압출되는 세라믹 매스 및 다른 매스의 기술적 및 경제적 단점은, 높은 마모 또는 높은 동력비로 인해 압출기의 조작을 조기에 비경제적으로 만드는 높은 압출 압력이다. 또다른 단점은 전체 플랜트의 용량을 감소시키는 만족스럽지 않게 낮은 압출 속도이다. 냉각수의 소모 또는 전기 냉각이 또한 경제성을 저하시키므로, 매스가 내부 마찰의 결과로서 가열되는 일이 거의 일어나지 않아야 한다. 매스는 균열 없이 압출될 수 있어야 하고, 또한 매스는 공기 중에서의 압출된 프로파일의 건조 및 후속 소성 또는 소결 후에 균열을 생성시키지 않아야 한다. 압출된 매스 중의 입자의 응집력은, 평탄한 얇은 웹이 문제점 없이 압출될 수 있을 정도로 높아야 한다. 건조시의 수축 및 소성 후의 수축은 최소화되어야 하고, 실질적으로 균열 형성이 일어나지 않아야 한다.
- [0005] 특히, 수용성 셀룰로오스 에테르임을 확인하기 위해 레올로지 측정법이 사용된다.
- [0006] EP 1 025 130 B1은 0.5 중량%의 농도의 순수 수용액 상태에서 1 Hz의 각 (angular) 진동수에서 1 미만의 손실율 ($\tan \delta$)의 값을 나타내는 섬유 비함유 셀룰로오스 에테르를 주로 청구하고 있다. 이들은 화장품, 약제 및 식품 분야에 적용하기 위한 그리고 페인트 (에멀션 페인트 및 실리케이트 페인트)의 제조를 위한 그리고 또한 토목 공학에서의 첨가제로서 청구되어 있다. 세라믹 또는 다른 소결성 매스의 압출에서의 사용은 기술되어 있지 않다.
- [0007] EP 1506979에는 광물 매스의 압출을 위한 첨가제로서의 셀룰로오스 에테르 조성물이 기술되어 있다. 셀룰로오스 에테르가 세라믹 또는 다른 소결성 재료의 압출에서 유용한 것이 어느 정도까지 입증되는 지는 기술되어 있지 않다.
- [0008] 놀랍게도 본원 발명에 의해, 특정 수용성 셀룰로오스 에테르가 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 및 다른 매스의 압출에서 상기 언급한 단점들을 극복하기에 적합한 것으로 밝혀졌다.
- [0009] 따라서, 본원 발명은 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 및 다른 매스로서, 수용성 셀룰로오스 에테르를 포함하고, 이들 수용성 셀룰로오스 에테르는, 용액 100 중량부당 1.0 중량부의 이들 셀룰로오스 에테르의 알칼리성 용액이 레올로지 진동 실험에서 용매 100 중량부당 98 중량부의 물 및 2 중량부의 수산화나트륨을 포함하는 용매를 사용하는 경우에, 100 rad/s 이하의 각 진동수에서 선형 점탄성 영역에서의 각 진동수 ω 의 함수로서의, 20°C +/- 1°C의 온도에서 용액의 손실 탄성율 G'' 대 저장 탄성율 G' 의 비 ($\tan \delta = G''/G'$)가 1.3 미만의 값을 갖는 탄성 특성을 나타냄을 특징으로 하는, 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 및 다른 매스를 제공한다.
- [0010] 상기 기술된 셀룰로오스 에테르의 용액이 100 rad/s 이하의 각 진동수에서 1.2 이하, 특히 바람직하게는 1.1 이하, 매우 특히 바람직하게는 1.0 미만의 $\tan \delta = G''/G'$ 를 갖는 상기 언급된 유형의 셀룰로오스 에테르가 바람직하다.
- [0011] 바람직하게는, 본원 발명의 매스는 용액 100 중량부당 1.5 중량부의 셀룰로오스 에테르의 알칼리성 용액이, 용매 100 중량부당 98 중량부의 물 및 2 중량부의 수산화나트륨을 포함하는 용매를 사용하는 경우에, 20°C +/- 1°C의 온도에서 신장 유동 (extensional flow) 실험에서 2.0초 이상의 모세관 파괴 시간을 가짐을 동시에 특징으로 하는 상기 언급된 유형의 셀룰로오스 에테르를 포함한다.
- [0012] 모세관 파괴 시간을 측정하기 위한 신장 유동 실험은 그 자체로 당업자들에게 공지되어 있다. 본원 발명의 목적을 위해, 모세관 파괴 시간에 대한 수치는 독일, 카를스루헤의 테르모 피셔[Thermo Fischer, Karlsruhe, Germany]로부터의 하아케 카필러리 브레이크업 익스텐셔널 레오미터 (CaBER 1)[Haake Capillary Breakup Extensional Rheometer (CaBER 1)]를 사용한 측정에 근거한 것이다. 상기 측정에서, 액체 샘플을 2개의 매끄

러운 동심판 사이에 도입하며, 이들 사이에서 액체가 "액체 브릿지"를 생성시킨다. 상기 측정 동안, 상부판을 출발 위치 (3mm의 판 간격)로부터 9mm의 판 간격 까지 25 밀리초 내에 상향으로 이동시킨 후, 이 위치에 고정시킨다.

- [0013] 갑작스런 신장은 2개의 판 사이에 불안정한 액체 모세관을 형성시킨다. 신장이 완결된 후에 (판 간격: 9mm), 액체 모세관의 중간부에서 샘플의 신장 특성에 의해 측정되는 신장이 이루어지게 된다. 액체 모세관의 중간부의 직경의 감소는 레이저 마이크로미터를 사용하여 시간의 함수로서 모니터링한다. 재현성 있는 측정값을 얻기 위해, 모세관 파괴 시간은 판의 이동의 종료로부터 액체 모세관이 단지 0.1mm의 직경을 갖게 되는 시점까지의 시간 간격으로서 규정된다. 보고된 모세관 파괴 시간은 5개의 개별적 측정값의 평균을 산출함으로써 얻어진다.
- [0014] 상기 기술된 바와 같은 셀룰로오스 에테르의 용액이 2.5초 초과, 특히 바람직하게는 3.0초 초과의 모세관 파괴 시간을 갖는 상기 언급된 유형의 셀룰로오스 에테르가 바람직하다.
- [0015] 본원 발명의 목적을 위해, 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 및 다른 매스는 소성 또는 소결만에 의해 또는 다른 소결 보조제의 첨가에 의해 소성 또는 소결될 수 있는 하기에 기재된 성분들 중 하나 이상을 포함하는 모든 매스를 포함한다:
- [0016] 알루미늄, 질화알루미늄 및 탄화알루미늄, 카올린, 코오디에라이트, 멀라이트, 탄화규소, 붕화규소, 질화규소, 이산화티탄, 탄화티탄, 탄화붕소, 산화붕소, 클레이, 벤토나이트 및 탈크와 같은 실리케이트 및 시트 실리케이트, 규소 금속, 카본블랙 또는 흑연으로서의 탄소, 분쇄 유리, 희토류 산화물 및 다른 금속 산화물, 제올라이트 및 관련된 물질들.
- [0017] 용어 "소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 및 다른 매스"는 시멘트 또는 석고, 및 시멘트 또는 석고를 기본으로 하는 매스와 같은 수경성 결합제를 포함하지 않는다. 이들 수경성 결합제는 측정 격자 내로의 물의 혼입의 결과로서 고형화된다.
- [0018] 본원 발명에 따라, 상기 언급된 특성을 갖는 셀룰로오스 에테르가 사용되게 된다. 이들은 설포에틸셀룰로오스 또는 카복시메틸셀룰로오스와 같은 이온성 셀룰로오스 에테르 및 이들의 염, 또는 알킬셀룰로오스, 하이드록시알킬알킬셀룰로오스 또는 하이드록시알킬셀룰로오스, 특히 메틸셀룰로오스, 메틸하이드록시에틸셀룰로오스, 메틸하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 에틸하이드록시에틸셀룰로오스, 메틸에틸하이드록시에틸셀룰로오스, 메틸하이드록시에틸하이드록시프로필셀룰로오스, 메틸하이드록시에틸하이드록시부틸셀룰로오스와 같은 비이온성 셀룰로오스 또는 동시에 메틸기 및 장쇄 소수성 측쇄를 포함하는 셀룰로오스 에테르와 같은 수용성 셀룰로오스 에테르 및 또한 상기 언급된 물질들의 혼합물일 수 있다.
- [0019] 이러한 셀룰로오스 에테르는 시판 중인 셀룰로오스의 에테르화에 의해 쉽게 제조될 수 있다. 제조에서 화학적 기본 및 원리 (제조 공정 및 공정 단계) 및 재료 조성 및 특성의 설명 및 다양한 유도체의 사용에 대한 개관은 예를 들어 문헌[Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, 4th edition, Volume E 20, p. 2042, Thieme Verlag, Stuttgart (1987) and Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Verlag Chemie, Weinheim/New York, (5.) A 5, p. 468]에 제공되어 있다.
- [0020] 본원 발명을 위해 사용하려는 셀룰로오스 에테르는, 문제점 없이 그리고 발명할 필요 없이, 본원 발명에 관련되고 통상의 실험에 의해 당업자에 의해 측정될 수 있는 $\tan \delta$ 및 모세관 파괴 시간과 같은 파라미터의 도움으로 상기 언급된 셀룰로오스 에테르 중에서 선택될 수 있다. 사용되는 셀룰로오스 에테르의 합성을 위한 상응하는 파라미터는 실시예에 기술되어 있다.
- [0021] 소수성화제, 재분산 분말, 가교결합된 아크릴레이트 및 다당류를 기본으로 하는 초강력 흡수제 (superabsorbent), 가소제, 젤라틴, 윤활제 (예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드 단독중합체, 공중합체 및 삼원 공중합체), 계면활성제, 소포제, 왁스, 오일, 지방산 및 이의 에스테르, 아크릴산 및 메타크릴산의 산, 염, 아미드 및 에스테르를 기본으로 하는 중합체, 천연 또는 개질 전분, 크산탄, 글루칸, 웰란, 구아르, 텍스트린, 키틴, 키토산, 크실란, 젤란, 만난, 갈락탄, 아라비노크실란, 알기네이트 및 관련된 다당류와 같은 다당류, 이의 유도체를 포함하는 폴리비닐 알코올 및 우레탄을 기본으로 하는 중합체와 같은 추가의 첨가제가 셀룰로오스 에테르에 첨가될 수 있다.
- [0022] 소성 후에 공극 후방에 남거나 압출물 중에 잔류하고 굴곡 강도를 증가시키는 섬유가 또한 본원 발명의 매스에 첨가될 수 있다.
- [0023] 본원 발명의 목적을 위해, 섬유는 셀룰로오스, 대나무, 코코넛, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리아

크릴로니트릴, 탄소, 유리, 세라믹 및 다른 광물 섬유를 기본으로 하는 섬유와 같은 모든 유형의 천연 또는 합성 섬유이다. 이들 섬유의 길이 및 두께는 광범위하게 다양할 수 있다.

[0024] 본원 발명은 또한, 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 매스 또는 다른 매스를 본원 발명에 따라 사용하려는 하나 이상의 셀룰로오스 에테르와 혼합시킨 후에 후속적으로 이를 압출시키는 것을 포함하는, 소성 또는 소결의 결과로서 고형화되는 세라믹 재료 또는 다른 재료의 압출 방법을 제공한다.

[0025] 본원 발명은 또한, 본원 발명의 방법에 의해 얻어질 수 있는 압출물, 이로부터 열처리에 의해 얻어질 수 있는 성형체, 및 배기가스 정화를 위한 벌집구조체로서 또는 촉매로서의 이들의 용도를 제공한다.

실시예

[0026] 셀룰로오스 에테르의 제조:

[0027] 사용되는 셀룰로오스 에테르를 문헌[Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, 4th edition, Volume E 20, p. 2042 Thieme Verlag, Stuttgart (1987)]에 기술된 바와 같이 제조하였다.

[0028] 하기의 표에 기재한 한계 점도를 갖는 코튼 린터 셀룰로오스 또는 목재 펄프 245 g (건조시 기준)을 5ℓ 오토클레이브 내에 넣고, 배기 및 질소의 도입에 의해 불활성화시켰다. 정확한 반응 조건을 각각의 경우에 바람직한 대체 패턴에 부합시켰다. 디메틸 에테르 257 g, 메틸 클로라이드 3.5-5 당량 및 50 중량% 농도 수산화나트륨 수용액 3-4 당량을 주입 라인을 통해 첨가하면서 교반시켰다. 혼합물을 교반시키면서 60분에 걸쳐 25℃에서 알칼리성으로 만들었다. 후속적으로 에틸렌 옥사이드 0.45 당량 또는 프로필렌 옥사이드 0.55 당량을 첨가하고, 반응기를 30분에 걸쳐 85℃로 가열하고, 120 내지 240분 동안 85℃에서 에테르화를 수행하였으며, 후속적으로, 반응기를 냉각시키고 배기에 의해 휘발성 성분들을 제거하였다. 조생성물을 열수로 2회 세척하고, 후속적으로 건조시키고 밀링시켰다.

[0029] 사용된 셀룰로오스는 하기의 한계 점도를 특징으로 하는 목재 펄프 및/또는 린터이었다. 한계 점도를 ISO 5351-1 (1981)에 따라 측정하였다.

[0030]

샘플	셀룰로오스 에테르	한계 점도 [mℓ/g]
1	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	800-1000
2	메틸하이드록시프로필셀룰로오스	1100-1300
3	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	1200-1500
4	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	1500-1700
5	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	1600-1900
6	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	1800-2200

[0031] 레올로지 실험 과정:

[0032] 기술된 셀룰로오스 에테르의 레올로지 특성 확인을 잔류 염 함량 및 잔류 수분 함량을 고려하여 고체로서의 각각의 셀룰로오스 에테르에 기초하여 수행하였다.

[0033] 점탄성 거동을 기술하기 위해, 각각 저장 탄성을 G' 및 손실 탄성을 G'' 또는 G''/G' 로서의 손실을 $\tan \delta$ 를 각각의 경우에 레올로지 진동 실험에서 각 진동수 ω 의 함수로서 측정하였다. 저장 탄성을 G' 는 응력이 제거된 후에 완전히 이용할 수 있는 변형 에너지에 상응한다. 저장 탄성을 G' 는 샘플의 탄성 거동을 나타낸다. 다른 한편으로는, 손실 탄성을 G'' 는 샘플에서 전단 과정 동안 소비되는 변형 에너지의 측정값이며, 따라서 점성 거동을 나타낸다.

[0034] 낮은 진폭 (변형 $\gamma < 5\%$) 및 다양한 각 진동수에서의 진동 전단 유동의 측정값을 사용하여 G' 및 G'' 를 측정하였다. 작은 변형 (진폭)에서, 측정된 재료 작용은 변형의 크기와 무관하고, 사용되는 각 진동수에만 의존한다.

[0035] $\tan \delta$ 의 측정을 위한 측정 용액으로서, 셀룰로오스 에테르를, 선형 점탄성 범위에서의 레올로지 진동 실험에서, 용매 100 중량부당 98 중량부의 물 및 2 중량부의 수산화나트륨을 포함하는 용매 100 중량부당 1.0 중량부의 농도로 그리고 20℃의 온도에서, 측정하였다.

[0036] 측정을 원뿔-판 기하 구조 (C60/2°)를 갖는 독일, 카를스루헤의 테르모 피셔로부터의 하아케 회전 레오미터 RS 600 및 원뿔-판 기하 구조 (CP50/1°)를 갖는 피지카 (Physica) MCR 501 (독일, 오스트필데른 (Ostfildern)의 안톤 파아르 (Anton Paar))를 사용하여 20℃에서 수행하였다. 여기에서, 샘플을 실제 측정 전 180초 동안 사용되는 측정 캡에서 상태 조절 (conditioning)하였다.

[0037] 모세관 파괴 시간을 측정하기 위해 필요한 신장 유동 실험은 독일, 카를스루헤의 테르모 피셔로부터의 하아케 카필러리 브레이크업 익스텐셔널 레오미터 (CaBER 1)를 사용한 측정에 기초한 것이다. 상기 측정에서, 액체 샘플을 2개의 매끄러운 동심판 사이에 도입시켰으며, 그 사이에서 액체는 "액체 브릿지"를 생성시켰다. 상기 측정 동안, 상부판은 25 밀리초 이상 출발 위치 (판 간격: 3 mm)로부터 9 mm의 판 간격으로 상향 이동시킨 후, 이 위치에서 고정시켰다. 모세관 파괴 시간은 신장시에 형성된 액체 모세관이 다시 파괴될 때까지의 시간이다.

[0038] 용매 100 중량부당 98 중량부의 물 및 2 중량부의 수산화나트륨을 포함하는 용매 100 중량부당 1.5 중량부의 셀룰로오스 에테르의 용액을 본 연구를 위해 사용하였다. 완충된 스트라이크 프로파일을 상기 신장 프로파일을 위해 사용하였다. 액체 모세관의 직경의 감소의 측정을 1000 Hz의 샘플링 주파수에서 실시간 방식으로 수행하였다. 모든 측정을 20℃의 온도에서 수행하였다.

[0039] 압출 실험 과정

[0040] 건조 성분들을 먼저 건조 상태로 사전 혼합시킨 후, 물과 혼합시키고 다시 혼합시켰다. 후속적으로, 이들을 반죽하고, 일축 압출기에서 압축시키고 다이 오리피스를 통해 압출시켰다.

[0041] 탄화규소 SiC 둔켈 마이크로 F 280 (Dunkel Mikro F 280) (독일, 프레헨의 ESK-SiC 게엠베하 (ESK-SiC GmbH, Frechen, Germany)에서 제조함) 35 중량부, 탄화규소 SiC 둔켈 마이크로 F 360 (독일, 프레헨의 ESK-SiC 게엠베하에서 제조함), 탄화규소 SiC SM 10 (독일, 프레헨의 ESK-SiC 게엠베하에서 제조함) 30 중량부 및 셀룰로오스 에테르 4 중량부를 먼저 균질해질 때까지 유동층 혼합기 (독일의 로디게 (Loedige)에서 제조함)에서 건조 상태로 혼합시키고, 후속적으로 20℃의 물을 첨가하고, 매스를 더 혼합시키고, 수분 동안 반죽기 (독일 아아헨의 AMK (AMK, Aachen, Germany)에서 제조함)에서 반죽하였다. 매스를 즉시, 20℃로 유지시킨 일축 압출기 (독일 필라커의 핸들레 (Haendle)로부터의 핸들레 8D (스크류 직경 8cm))의 공급통 (feed trough) 내로 도입시켰다. 여기에서, 매스를 천공관을 통해 압출시키고, 탈기를 위해 진공 챔버를 통해 통과시켰다. 이후, 이를 먼저 변형시키고 (즉, 응집물을 분리시켜 내기 위해 0.4 내지 0.2 mm의 메쉬 개구를 갖는 스크린을 통해 압축시킴), 후속적으로 벌집구조 다이 오리피스 (상세를 위해 하기 참조)를 통해 압출시키고, 컨베이어 벨트 상에 방출시켰다. 잘 윤회시킨 셀룰로오스 에테르와 부족하게 윤회시킨 셀룰로오스 에테르와의 사이의 차이점을 관찰할 수 있도록, 냉각을 실험의 개시 후에 압출기 상에서 종료시키고, 실험 동안 매스의 가열을 측정하였다.

[0042] 상기 방식으로 압출시킨 모든 매스를 이들의 수분 요건 (water requirement)에 기초한 물 대 고체 비 (W/S 비)를 사용하여 통상적인 콘시스턴시 (consistency) (쇼어 경도 = 10.0-11.5)로 세팅하였다. 콘시스턴시는 매스의 강성의 척도이다.

[0043] 사용된 셀룰로오스 에테르:

샘플	셀룰로오스 에테르	100 rad/s에서의 $\tan \delta$	모세관 파괴 시간
1	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	3.6	0.7 초
2	메틸하이드록시프로필셀룰로오스	1.2	2.0 초
3	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	1.2	2.1 초
4	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	0.8	3.6 초
5	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	0.9	4.3 초
6	메틸하이드록시에틸셀룰로오스	0.7	4.4 초

실시예	셀룰로오스 에테르	W/S	인발 커런트 (current drawn)	200 cpsi에서의 압력 (bar)	300 cpsi에서의 압력 (bar)	조성물의 가열
A	6	0.165	1.88	42	50	<10℃
B	5	0.165	1.89	47	55	<10℃
C	4	0.165	1.91	51	58	<10℃

D	3	0.165	1.96	53	61	>10℃
E	2	0.165	1.96	58	>62	>10℃
F	1	0.165	변형될 수 없음	n.e.	n.e.	>10℃
G	1	0.21	3.52	n.e.	n.e.	>10℃

- [0046] 약어: n.e.: 압출될 수 없음
- [0047] 셀룰로오스 에테르의 중량부는 탄화규소 (건조) 100 중량부를 기준으로 한 것이다.
- [0048] W/S는 물/고체 계수이다. 사용되는 물의 양을 탄화규소만을 기준으로 하여 계산하였다.
- [0049] 변형 (임의의 응집물을 제거하기 위한 0.4mm의 메쉬 개구를 갖는 금속 스크린을 통한 매스의 압축) 동안 인발 커런트 (current drawn)는 매스의 유동성 및 동시에 또한 경제성의 표시자이다. 2 A (atmosphere) 이상의 인발 커런트는 압출기 (독일 필락커의 핸들레로부터의 압출기 8D)의 베어링, 모터 및 샤프트에 대해 매우 위험하다.
- [0050] 압력은 매스가 벌집구조체 다이 오리피스를 통해 통과하기 직전에 측정된 압력이다. 200 cpsi 다이 (웹 두께 = 0.30 mm) 및 300 cpsi 다이 (웹 두께 = 0.26 mm) (cpsi는 평방인치당 셀의 수이다)를 사용하였다.
- [0051] 변형되고 압출된 매스의 온도를 다이 오리피스를 빠져나간 후에 비접촉식 적외선 온도계에 의해 측정하였으며; 이들 온도는 다이 헤드 내에 설치된 온도 센서를 통해 측정된 온도와 일치하였다.
- [0052] 실험 결과:
- [0053] 각각의 경우에 $\tan \delta < 1$ 및 모세관 파괴 시간 > 3 초를 갖는 본원 발명에 따르는 셀룰로오스 에테르 6, 5 및 4를 사용하는 실시예 A 내지 C는 어려움 없이 압출시킬 수 있었다. 압출기에 의한 인발 커런트, 매스의 압출 압력 및 가열은 허용할 수 있는 범위 내에 있었다. 셀룰로오스 에테르 3 및 2를 사용하는 실시예 D 및 E는 본원 발명에 따르는 범위 밖에 있는 $\tan \delta$ 및 모세관 파괴 시간을 갖는 셀룰로오스 에테르의 사용은, 비냉각 압출기 내에서의 매스의 가열이 10℃의 임계 수치를 초과하기 때문에, 기술적으로 잘 작용하는 공정을 유도하지 않음을 보여준다. 그 외에, 인발 커런트는 2 A의 임계값에 너무 근접하게 된다. 동시에, 300 cpsi 다이를 통한 압출 동안 60 바아의 압력이 초과된다.
- [0054] 실시예 F의 매스는 0.165의 W/S에서 변형될 수 없었고; 추가의 물의 첨가 (0.21 W/S 까지, 실시예 G 참조)는 또한 필요한 가소화를 유도하지 않아서, 커런트가 주된 스크류에 대해 3.52 A 까지 증가한 후에 실험이 중단되어야 하였다.