



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0133236
(43) 공개일자 2015년11월27일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08K 3/36</i> (2006.01) <i>C08K 13/02</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/00</i> (2006.01) <i>C08K 5/098</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/3462</i> (2006.01) <i>C08L 27/06</i> (2006.01)
 <i>F16L 9/12</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08K 3/36</i> (2013.01)
 <i>C08K 13/02</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7029836</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년03월12일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년10월15일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2014/024179</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/143623
 국제공개일자 2014년09월18일</p> <p>(30) 우선권주장
 61/789,886 2013년03월15일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
 미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)</p> <p>(72) 발명자
 니, 리
 미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부울러바드 29400</p> <p>(74) 대리인
 차윤근</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **중금속이 없는 씨피브이씨 조성물**

(57) 요약

개시된 기술은 중금속, 특히 안정제 첨가제 형태의 중금속이 없는, 염소화된 폴리비닐 클로라이드(CPVC) 화합물에 관한 것이며, 가장 일반적인 중금속은 주석이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/005 (2013.01)

C08K 5/098 (2013.01)

C08K 5/3462 (2013.01)

C08L 27/06 (2013.01)

F16L 9/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 염소화된 폴리비닐 클로라이드(CPVC) 수지, 및 (b) 1) 유기계 안정제 및 2) 제올라이트, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트, 및 이의 배합물 중 적어도 하나를 함유하는 공안정제로 본질적으로 이루어지는 안정제 시스템을 함유하는 염소화된 폴리비닐 클로라이드(CPVC) 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, CPVC 수지가 약 64 내지 약 67wt%의 염소를 보유하는 CPVC 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 안정제 시스템이 상기 CPVC 수지 100 중량부 당 약 0.1 중량부 내지 약 6.0 중량부의 양으로 존재하는 CPVC 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유기계 안정제가 상기 CPVC 수지 100중량부 당 약 0.1 내지 약 2.0 중량부의 양으로 존재하는 CPVC 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 공안정제가 상기 CPVC 수지 100 중량부 당 약 0.1 내지 약 5.0 중량부의 양으로 존재하는 CPVC 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트가 상기 CPVC 수지 100 중량부 당 약 0.1 내지 약 3.0 중량부로 존재하는 CPVC 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트가 마이크론이하의 입자 크기를 나타내는 CPVC 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트가 CPVC 수지 100 중량부당 약 0.1 내지 약 3.0 중량부로 존재하는 CPVC 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 대 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트의 중량비가 약 6:1 내지 1:6 사이인 CPVC 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 유기계 안정제가 우라실 유도체인 CPVC 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 유기계 안정제가 6-아미노-1,3-디메틸우라실인 CPVC 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트의 카르복실레이트가 수베레이트, 아젤레이트, 세바케이트 및 운데칸디오에이트 중 하나 이상인 CPVC 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트가 디소듐 세바케이트인 CPVC 조성물.

청구항 14

압출된 물품이 셀 클래스(cell class) 23447 또는 23448을 만족시키는 파이프인 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 CPVC 조성물로 제조된 압출된 물품.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 CPVC 조성물을 함유하는 파이프.

청구항 16

1) 유기계 안정제 및 2) 제올라이트, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트 또는 이의 배합물 중 하나 이상을 함유하는 공간정제로 본질적으로 이루어지는 안정제 시스템을 조성물에 이용하는 것을 포함하여, 할로겐화된 중합체 조성물을 안정화시키는 방법.

발명의 설명

배경 기술

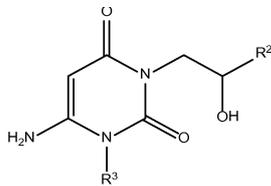
[0001] 개시된 기술은 중금속, 특히 안정화제 첨가제 형태의 중금속이 없는 염소화된 폴리비닐 클로라이드(CPVC) 화합물에 관한 것이며, 가장 일반적인 중금속은 주석이다.

[0002] 할로겐 함유 중합체는 가공 시 분해하거나 열화되는 경향이 있다. 일반적으로, 가공 온도와 분해 온도 사이의 차이는 매우 작고, 이에 따라 할로겐 함유 중합체는 분해될 위험이 있다. 이러한 중합체들이 분해될 때, 중합체에 의해 발생된 할라이드 산은 가공 장치의 성분들을 공격하는 것으로 생각된다. 또한, 이 산은 제거 반응 및 중합체의 추가 분해도 촉진한다.

[0003] 안정제는 이러한 분해의 지연을 돕기 위해 개발되었다. 예를 들어, 주석과 같은 중금속 화합물이 열안정제로서 일반적으로 사용된다. 하지만, 중금속 안정제는 환경 문제로 인해 할로겐화된 중합체의 열안정제로서 소외되고 있다. 가능한 대체제로서 유기계 안정제(OB-안정제)가 할로겐 함유 중합체의 안정화를 위해 개발되었다. 1세대 OB-안정제는 우라실계였다.

[0004] 예를 들어, EP 1044968 B1(Chemtura Vinyl Additives)은 염소 함유 화합물의 안정화를 위해 사용되는 하기 화학식 I을 갖는 우라실 유도체의 용도를 교시한다:

[0005] EP'968 화학식 I



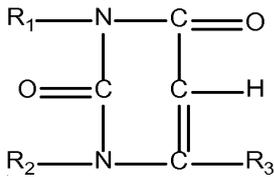
[0006]

[0007] EP'968 특허는 제올라이트가 염소 함유 중합체 100중량부를 기반으로 약 0.1 내지 20중량부 이하 내지 약 0.1 이상 내지 5 중량부의 양으로 화학식 I의 우라실 유도체와 함께 사용될 수 있다는 것을 교시한다. 또한, EP'968 특허는 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물, 예컨대 카르복실레이트가 우라실 유도체 안정제와 함께 이용될 수 있다는 것을 교시한다. EP'968 특허에 교시된 바람직한 염소-함유 중합체는 폴리비닐 클로라이드(PVC)이다. 이 특허는 CPVC를 포함하는 포블레이션을 교시 또는 예시하지 않는다.

[0008] 미국 특허 3,436,362(Hayer et al.에게 1969.4.1에 허여됨)는 중합체 100중량부당 0.1 내지 10중량부 사이의 안정제를 보유하는 안정화된 중합체 조성물을 교시한다. 이 안정제는 우라실 및 하기 화학식의 우라실 유도체이며, 중합체는 할로겐화된 비닐 화합물, 특히 PVC이다.

[0009]

US'362 화학식



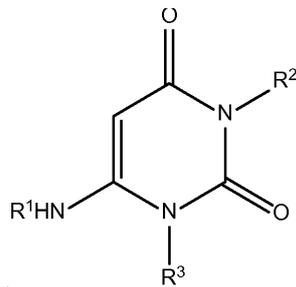
[0010]

[0011]

미국 특허 4,656,209(Wehner et al.에게 1987.4.7에 허여됨)는 화학식 I의 아미노우라실을 0.1 내지 5중량% 함유하는 비닐 클로라이드 중합체를 기반으로 하는 열가소성 성형 조성물을 교시한다. 또한, 이 특허는 금속 카르복실레이트와 같은 통상적인 PVC 안정제를 추가량으로 이용할 수 있음을 교시한다. 제올라이트는 언급된 바 없고, 이 특허는 CPVC를 함유하는 포플레이션을 교시 또는 예시하지 않는다.

[0012]

US'209 화학식 I



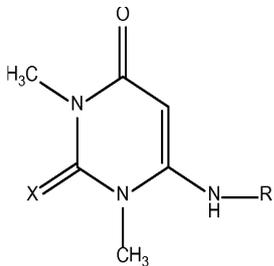
[0013]

[0014]

미국 특허 5,859,100(Wehner et al.에게 1999.1.12에 허여됨)은 20% 이하의 가스제 및 화학식 1의 하나 이상의 아미노우라실 유도체 화합물을 보유하는 강성 또는 반강성 PVC를 포함하는 조성물을 교시한다. 제올라이트는 분명하게 포함되어 있지 않으며, 이 특허는 CPVC를 함유하는 포플레이션을 교시 또는 예시하지 않는다.

[0015]

US'100 화학식 1



[0016]

[0017]

국제출원 WO 2008/023249(Chemfit Specialty Chemicals)는 우라실과 이의 유도체와 같은 유기계 안정제, 및 매연억제제(smoke suppressant)를 포함하는 조성물을 교시한다. 제올라이트 및 카르복실레이트는 적당한 매연억제제로서 개시되어 있다. 이 공보는 CPVC를 함유하는 포플레이션에 대해서는 교시 또는 예시하는 바가 없다.

[0018]

상기 기술은 CPVC 조성물보다 PVC형 중합체에 관한 것이다. 제올라이트 및 카르복실레이트가 교시된 PVC 안정제 조합에서 공안정제로서 적당할 수 있지만, 동일 조합을 CPVC 조성물에도 적용할 수 있는지는 쉽게 자명해지는 것은 아닐 것이다.

[0019]

더 구체적으로, 열안정제가 할로겐화된 중합체의 골격을 분해로부터 보호하는 경우, 산 스캐빈저 공안정제는 HCl과 같은 산 형태의 염소와 같은 할로겐의 유실을 방해한다. PVC 및 CPVC 수지는 가장 특히 조성물에 존재하는 염소의 수준이 전혀 다른 중합체이다. CPVC 수지 내 염소의 높은 수준은 PVC보다 어려운 취급을 필요로 한다. 예를 들어, CPVC 가공에 필요한 더 높은 가공 온도는 CPVC를 보호하는 더욱 강력한 안정제 포플레이션을 필요로 한다. 따라서, PVC 포플레이션의 가공에 작용하는 것이 CPVC 포플레이션을 위해서도 작용할 것인지를 바로 알기는 쉬운 것이 아니다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] CPVC 수지의 현행 안정제 시스템 대신에 쉽게 이용할 수 있고 비싸지 않은 대안을 제조하는 것은 당해 산업에 유익할 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 중금속 안정제가 없는 CPVC 조성물이 OB-안정제에 의해 효과적으로 안정될 수 있는지는 선행 기술로부터 분명하지 않다. 따라서, 본원에 개시된 기술은 제올라이트, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트 및 이의 배합물 중 하나 이상과 함께 OB 안정제로 본질적으로 이루어진 안정제 시스템을 첨가함으로써 중금속이 없는 CPVC 조성물 제공의 문제점을 해결한다.

[0022] 한 관점에서, 개시된 기술은 안정화된 염소화된 폴리비닐 클로라이드(CPVC) 조성물을 제공한다. 안정화된 CPVC 조성물은 (a) CPVC 수지, 및 (b) 안정제 시스템을 함유할 수 있다.

[0023] 한 양태에 따르면, 안정제 시스템은 1) 유기계 안정제, 및 2) 제올라이트, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트, 및 이의 배합물 중 하나 이상을 함유하는 공안정제를 함유할 수 있거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 또는 이들로만 이루어질 수 있다. 대부분의 양태들에서, 안정제 시스템은 1) 유기계 안정제, 및 2) 제올라이트, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트 및 이의 배합물 중 하나 이상을 함유하는 공안정제로 이루어진다.

[0024] 한 양태에 따르면, 안정제 시스템은 상기 CPVC 수지 100 중량부당 약 0.1 내지 약 6.0 중량부의 양으로 안정화된 CPVC 조성물에 존재할 수 있다.

[0025] 특정 양태에 따르면, 유기계 안정제는 우라실 유도체, 예컨대 6-아미노-1,3-디메틸우라실일 수 있고, 상기 CPVC 수지 100 중량부당 약 0.1 내지 약 2.0 중량부의 양으로 존재할 수 있다.

[0026] 양태들에 따르면, 공안정제는 상기 CPVC 수지 100 중량부 당 약 0.1 내지 약 5.0 중량부의 양으로 존재할 수 있다. 많은 양태들에서, 공안정제는 상기 CPVC 수지 100 중량부 당 약 0.1 내지 약 3.0 중량부의 하나 이상의 제올라이트 및/또는 상기 CPVC 수지 100 중량부 당 약 0.1 내지 약 3.0 중량부의 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트, 예컨대 디소듐 세바케이트를 포함할 수 있다. 이와 마찬가지로, 많은 양태들에서 제올라이트 대 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트의 중량비는 약 6:1 내지 1:6 사이일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 관점에 따르면, 상기 임의의 양태들에 따르는 CPVC 조성물로부터 제조된 파이프가 제공된다.

[0028] 또한, 본 발명은 CPVC 중합체 조성물을 안정화시키는 방법을 제공한다. 이 방법은 1) 유기계 안정제, 및 2) 제올라이트, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트 및 이의 배합물 중 하나 이상을 함유하는 공안정제로 본질적으로 이루어지는 안정제 시스템을 CPVC 조성물에 이용하는 것을 포함한다.

[0029] 한 양태에 따르면, 본 기술의 조성물 및 방법은 중금속 안정제, 예컨대 주석 안정제를 배제한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 다양한 바람직한 특징 및 양태들이 이하에 비제한적 예시로서 설명될 것이다.

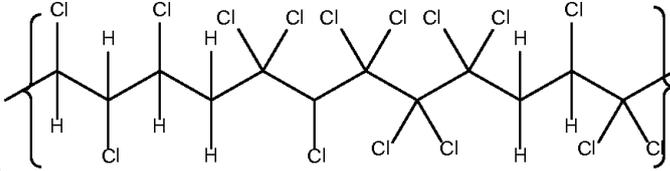
[0031] 본 발명의 한 관점은 (a) CPVC 수지 및 (b) 안정제 시스템을 함유하는, 강성의 염소화된 폴리비닐 클로라이드(CPVC) 화합물이다.

[0032] 바람직한 양태에 따르면, CPVC 수지는 강성이다. 본 명세서에서 강성(rigid) CPVC는 ASTM D883에 따라 정의될 수 있다. 더 구체적으로, 본원에 사용된 강성 중합체는 시험방법 ASTM D747, D790, D638 또는 D882에 따라 시험했을 때 50% 상대습도의 대기 하에 23℃의 온도에서 측정된 굽힘 또는 인장 탄성률이 700MPa(100,000 psi) 이상인 중합체를 의미한다.

[0033] CPVC 수지, 또한 간단히 CPVC는 일반적으로 수소와 염소가 공유결합되어 있는 직쇄 탄소 사슬 골격과 이 골격을 따라 각 탄소 원자 유래의 분지로 이루어져 있다. 각 탄소 원자는 예컨대 화학식 I에 제시된 바와 같이 0 내지 2개의 염소 원자를 함유할 수 있다. 이론적으로 국한됨이 없이, 탄소 원자가 염소화되는 정도는 CPVC의 성질뿐만 아니라 이 CPVC를 함유하는 임의의 화합물 또는 이로부터 압출된 파이프의 성질에도 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각한다. 전형적인 파이프 또는 부속품 수지의 경우, 본 발명에 따른 CPVC는 약 11.0 몰% 미만, 또는 약

1.0 내지 약 10.0 몰%, 또는 약 3.0 내지 약 9.0 몰%의 CCl_2 를 함유할 수 있다. 일반적으로, CCl_2 의 양은 낮을수록 CPVC 수지에 바람직하다. 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 CPVC는 약 52.0 내지 약 66 몰%, 또는 약 54.0 내지 약 60.0 몰% $CHCl$ 을 함유할 수 있다.

[0034] 화학식 I



[0035] 또한, 본 발명은 CPVC 수지가 골격을 따라 약간의 불포화(즉, 이중 결합)를 함유할 수 있다는 것도 고려한다. 본 발명의 한 관점에 따른 CPVC는 약 0.0 내지 약 4.0몰% 또는 약 1.0 내지 약 3.0몰%를 함유할 수 있다. 예를 들어, CPVC 골격의 탄소 결합 100개마다 평균 약 0.0 또는 1.0개 내지 평균 약 4.0개의 결합이 불포화될 수 있다.

[0036] CPVC와 달리, PVC는 오로지 약 50% CH_2 와 약 50% $CHCl$ 모이어티(moiety)만을 함유하고, CCl_2 모이어티는 전혀 없고, 불포화도 거의 0%에 가깝다. 이에 따라, PVC는 CPVC보다 본질적으로 훨씬 더 안정한 중합체이다.

[0037] CPVC는 폴리(비닐 클로라이드)(PVC) 중합체를 염소화하여 제조할 수 있다. 본 발명에 사용된 후중합 염소화 산물(CPVC)이 유래되는 전구체 PVC에 관하여 고려해야 할 사항이 있다. ASTM D1243에 따른 고유점도(I.V.) 측정으로 나타나는 바와 같이 PVC의 분자량은 일반적으로 양극단 값이 약 0.4 내지 약 1.4 범위인 것이 좋다. 바람직하게는, 사용된 전구체 PVC의 I.V.는 파이프 및 부속품의 경우 약 0.6 내지 약 1.4 범위 내이고, 일반적으로 파이프는 약 0.90 내지 약 1.05, 일반적으로 파이프 부속품은 약 0.6 내지 약 0.8 범위 내이다. 상기 PVC를 제조하기에 바람직한 중합 방법은 수성 현탁법이다. 이것은 당업계에 사용되는 주요 방법이다. 이 현탁법의 상세한 설명은 본 발명의 범위를 벗어나는 것인 바, 개시하지 않을 것이다. PVC 중합의 현탁법은 문헌[The Encyclopedia of PVC, Marcel Decker, Inc.(1976)]에 기술되어 있다.

[0038] 본 발명에 사용하기에 적당한 CPVC는 약 5부 이하의 공단량체를 가진 PVC 공중합체로부터 유래될 수 있다. 전구체 PVC가 비닐 클로라이드 100부당 하나 이상의 공단량체를 함께 약 5부 미만으로 함유하는 경우, 이 중합체의 염소화된 형태 역시 본원에서 CPVC라 지칭할 것이다.

[0039] 공단량체는 에스테르 부가 1 내지 12개의 탄소 원자를 보유하는 아크릴산의 에스테르, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 시아노-에틸 아크릴레이트 및 이의 유사물; 비닐 아세테이트; 에스테르 부의 탄소 원자가 1 내지 12개인 메타크릴산의 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 이의 유사물; 아크릴로니트릴, 및 메타크릴로니트릴; 총 8 내지 15개의 탄소 원자를 보유하는 스티렌 유도체, 예컨대 알파-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, 클로로스티렌; 비닐 나프탈렌; 탄소 원자 총 4 내지 8개를 보유하는 디올레핀, 예컨대 이소프렌, 및 예컨대 할로겐화된 올레핀, 예컨대 클로로부타디엔, 모노올레핀, 예컨대 에틸렌 및 프로필렌, 및 탄소 원자가 2 내지 10개, 적당하게는 2 내지 4개, 바람직하게는 4개인 것, 특히 이소부틸렌이 매우 바람직하다. 공단량체가 사용된다면, MMA, 공중합성 이미드, 예컨대 N-사이클로헥실 말레이미드, 및 비닐 클로라이드 단량체와 공중합하여 Tg가 단독 PVC와 같거나 단독 PVC보다 더 높은 공중합체를 산출하는 것으로 알려진 공단량체가 바람직하다. 바람직한 CPVC는 PVC 단독중합체에서 유래된다. 또한, PVC가 중합되는 소량의 용매도 함께 공중합할 수 있다는 것도 고찰된다. 예를 들어, 비닐 클로라이드는 사슬 변형 공반응물 용매, 예컨대 THF, 알파 올레핀과 같은 에틸렌계 불포화 알킬렌 또는 2-머캅토 에탄올과 같은 반응성 머캅탄의 존재 하에 유리하게 제조될 수 있고, 이의 소량은 최종 PVC에서 공단량체로서 존재할 수 있다.

[0040] CPVC 수지는 당업계 및 문헌에 공지되어 있고, 시중에서 입수용이하다. 본원에 개시된 CPVC 화합물에 적당한 CPVC는 임의의 상업적 염소화 방법 또는 이의 유사 방법, 예컨대 용액법, 유동층법, 바람직한 수성 슬러리법, 열처리법, 또는 액체염소법에 따라 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 염소 함량의 범위 내의 적당한 CPVC 종류, 뿐만 아니라 제조방법 등에 관해서는 예컨대 미국 특허 2,996,049 및 3,100,762을 참조할 수 있다.

[0041] 이론적으로, 본원에 사용된 CPVC는 일반적으로 비닐 클로라이드(VCl) 단량체의 소량의 비-염소화된 반복 단위를 함유할 수 있다. 잔여 VCl 단량체 반복 단위의 양은 약 45.0 내지 약 62.0 wt%일 수 있다.

- [0043] 본 발명에 바람직한 CPVC 수지는 염소의 특정 중량 퍼센트(wt%)가 약 57.0 내지 약 70.0wt%, 더욱 바람직하게는 약 60.0 내지 약 69.0wt%, 특히 더 바람직하게는 약 63.0 내지 약 68.0 wt%, 가장 바람직하게는 약 64.0 또는 65.0 및 67.0wt% 사이인 CPVC를 포함한다. 염소 wt%는 CPVC 수지의 중량을 기준으로 한다.
- [0044] CPVC 수지는 CPVC 화합물에 포함될 수 있다. 화합물은 하나 이상의 수지와 하나 이상의 추가 첨가제를 함유하는 조성물을 의미한다. 사용될 수 있는 적당한 CPVC 수지의 예로는 다음과 같은 TempRite™ CPVC 수지: 예컨대 674X571, 674x663 및 677x670을 포함한다. TempRite™은 Lubrizol Advanced Materials의 등록 상표명이고, 상기 거론된 수지들은 모두 Lubrizol Advanced Materials(오하이오 클리브랜드 소재)에서 입수용이다.
- [0045] 본 발명의 제1 관점에 따른 CPVC 화합물의 안정제 시스템은 1) 유기계 안정제, 및 2) 공안정제 시스템을 함유하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 또는 이들로만 이루어질 수 있다. "본질적으로 이루어지는"이란 화합물이 일부 소량의 다른 안정제를 산물의 안정화에 무의미한 양으로, 일반적으로 1phr 미만, 또는 0.75 phr 미만 또는 0.5 phr 미만, 또는 특히 0.25 phr 미만의 범위로 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0046] 가장 간단히 말하면, 유기계 안정제(OB-안정제)는 유기 화학을 기반으로 하는 비금속 함유 안정제이다. 본원의 안정제 시스템에 적당한 OB-안정제는 특별히 제한되지 않지만, 가장 일반적인 OB 안정제 화합물은 오늘날 우라실 및 이의 유도체를 포함한다. 본 발명의 조성물에 OB-안정제로서 적당한 우라실의 일반 유도체는 6-아미노-1,3-디메틸우라실이다. 당해 조성물에 적당한 다른 시판 OB-안정제로는 예컨대 Galata™으로부터 입수할 수 있는 Mark™ OBS™ 라인의 안정제를 포함한다.
- [0047] 일반적으로, OB-안정제는 색과 같은 물성을 충족시키는데 필요한 수준으로 조성물에 포함될 수 있다. OB 안정제는 상기 CPVC 수지 100 중량부 당 약 0.05 또는 0.1 내지 약 2.0 중량부의 양으로 존재할 수 있다. 일부 양태에 따르면, OB 안정제는 약 0.15 내지 약 1.75 phr, 또는 약 0.2 내지 약 1.5 phr, 또는 특히 약 0.25 또는 0.5 내지 약 1.25 phr로 존재할 수 있다.
- [0048] 공안정제 시스템은 하나 이상의 제올라이트, 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트 또는 이의 조합을 함유하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 또는 이들로 이루어질 수 있다.
- [0049] 공안정제 시스템은 하나 이상의 제올라이트를 유효량으로 포함할 수 있다. 제올라이트는 기본적으로 3차원적 망구조의 SiO₄와 AlO₄ 사면체를 함유한다. 사면체는 알루미늄과 규소 원자의 합에 대한 산소 원자의 비가 2와 같도록 산소 원자의 공유를 통해 가교결합된다. 이 관계는 O/(Al+Si)=2로서 표현된다. 알루미늄과 규소를 함유하는 사면체의 이온원자가(electrovalence)는 양이온을 첨가함으로써 결정 내에서 균형을 이룬다. 예를 들어, 양이온은 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 이온일 수 있다. 양이온은 알루미늄노실리케이트 제올라이트의 최종 용도에 따라 다른 것으로 교환될 수 있다. 알루미늄노실리케이트 제올라이트의 사면체 사이의 공간은 일반적으로 물이 차지한다. 제올라이트는 천연 또는 합성일 수 있다.
- [0050] 모든 알루미늄노실리케이트 제올라이트의 기본식은 다음과 같이 표시된다:
- [0051] $M_{2/n}O \cdot [Al_xO_3]_x \cdot [SiO_2]_y \cdot [H_2O]_z$
- [0052] 여기서, M은 금속이고, n은 금속의 원자가이며 X, Y 및 Z는 각각 특정 알루미늄노실리케이트 제올라이트마다 다르다. 본질적으로, 임의의 알루미늄노실리케이트 제올라이트는 본 발명에서 안정제로서 사용될 수 있는 것으로 생각되며, 단 이러한 알루미늄노실리케이트 제올라이트 중의 규소 대 알루미늄의 비는 3.0 미만이고 이 알루미늄노실리케이트 제올라이트가 CPVC 화합물에 첨가될 수 있어야 한다. 이러한 알루미늄노실리케이트 제올라이트에서 규소 대 알루미늄의 제올라이트 비는 1.5 미만인 것이 바람직하다. 특히, 이러한 알루미늄노실리케이트 제올라이트에서 규소 대 알루미늄의 비는 약 1인 것이 가장 바람직하다.
- [0053] 본 발명에 사용될 수 있는 제올라이트의 예로는 미국 특허 2,822,243에 기술된 제올라이트 A; 미국 특허 2,822,244에 기술된 제올라이트 X; 미국 특허 3,130,007에 기술된 제올라이트 Y; 벨기에 특허 575,117에 기술된 제올라이트 L; 미국 특허 2,996,358에 기술된 제올라이트 F; 미국 특허 3,008,803에 기술된 제올라이트 B; 미국 특허 2,995,423에 기술된 제올라이트 M; 미국 특허 3,010,789에 기술된 제올라이트 H; 미국 특허 3,011,869에 기술된 제올라이트 J; 미국 특허 3,532,459에 기술된 제올라이트 P; 및 미국 특허 3,102,853에 기술된 제올라이트 W를 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0054] 바람직한 제올라이트는 단독으로 또는 다른 I족 금속과 함께, $mNa_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ 형태의 나트륨을 함유하는 알루미늄의 수화된 실리케이트를 포함할 수 있다. 이러한 바람직한 제올라이트는 제올라이트 A, P, X 및 Y

를 포함한다.

- [0055] 선행 기술에 따르면, 제올라이트는 마이크론이하의 입자 크기(예컨대 D50이 부피 기준으로 1 마이크론 미만)이고 화합물 내 수분 문제, 예컨대 발포를 피하기 위해 수분 함량이 10중량% 미만인 제올라이트를 포함하는 것이 바람직하다. 하지만, 임의의 입자 크기 분포, 입자 크기 및 수분 함량의 하나 이상의 제올라이트가 유일한 안정제로서 또는 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트 및 OB 안정제와 함께 사용될 수 있다는 것이 발견되었다.
- [0056] 유일한 안정제로서, 제올라이트는 일반적으로 약 0.1 내지 약 4.0 phr로 존재할 수 있다. 약어 "phr"은 CPVC 수지 100 중량부를 기준으로 한 첨가제 성분의 양을 중량 기준으로 나타내는 것으로 본 명세서에 사용되고 있다. 일부 양태들에서, 제올라이트는 약 0.25 내지 약 3.5 phr, 또는 0.5 내지 약 3.0 phr로 존재할 수 있다. 바람직한 양태에 따르면, 제올라이트는 약 0.75 내지 약 1.5 또는 2.5 phr로 존재할 수 있다.
- [0057] 공안정제 시스템은 또한 금속 카르복실레이트를 포함할 수도 있다. 이 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트는 포화 C₆ 또는 C₇, 또는 C₈ 내지 C₁₁, 또는 C₁₂ 지방족 카르복실레이트 또는 디카르복실레이트의 금속 염, 불포화 C₆ 내지 C₁₂ 지방족 카르복실레이트 또는 디카르복실레이트의 금속 염, 하나 이상의 OH 기로 치환되거나 또는 하나 이상의 산소 원자(옥시산)가 사슬에 중재되어 있는 포화 C₆ 내지 C₁₂ 지방족 카르복실레이트 또는 디카르복실레이트의 금속 염, 또는 탄소 원자 6개, 7개, 또는 8개 내지 11개 또는 12개를 함유하는 환형 또는 이환형 카르복실레이트 또는 디카르복실레이트의 금속 염일 수 있다. 금속 카르복실레이트의 적당한 금속은 Li, K, Mg, Ca 및 Na를 포함할 수 있다.
- [0058] 바람직하게는, C₆, C₇ 또는 C₈ 내지 C₁₁ 또는 C₁₂ 금속 카르복실레이트는 소듐 카르복실레이트이고, 가장 바람직하게는 디소듐 카르복실레이트이며, 예컨대 디소듐 세바케이트, 디소듐 도데칸디오에이트 또는 디소듐 수베레이트 및 이의 배합물이다. 사용될 수 있는 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트의 다른 예로는 디소듐 아디페이트, 디소듐 아젤레이트 및 디소듐 운데칸디오에이트를 포함한다.
- [0059] C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트는 약 0.1 내지 약 4.0 phr로 존재할 수 있다. 일부 양태에서, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트는 약 0.25 내지 약 3.0 phr, 또는 0.5 내지 약 2.5 phr로 존재할 수 있다. 바람직한 양태에 따르면, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트는 약 1.0 내지 약 2.0 phr로 존재할 수 있다. 금속 카르복실레이트는 화합물의 다른 성분들과 무수 배합될 수 있고, 또는 CPVC 수지는 습식 코팅법에 의해 금속 카르복실레이트 용액으로 코팅된 후 건조하여 금속 카르복실레이트 코팅된 CPVC 수지를 수득할 수 있다.
- [0060] 배합물 시, 제올라이트와 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트는 물성 제한을 만족시키는 CPVC 화합물의 능력에 좋지 않은 영향을 미치지 않고 수분 발포를 피하는 수준으로 존재할 수 있다. 수분 발포와 관련하여, 특정 비율로 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트와 배합된 제올라이트의 첨가는 제올라이트가 수분 발포를 유발하는 성향을 감소시키는 것으로 발견되었다. 한 양태에 따르면, 제올라이트 대 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트의 중량비는 약 6:1 내지 1:6 사이일 수 있다. 다른 양태에 따르면, 제올라이트 대 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트의 중량비는 약 5:1 내지 1:5, 또는 4:1 내지 1:4, 또는 특히 3:1 내지 1:3일 수 있다. 일부 바람직한 양태에서, 제올라이트 대 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트의 중량비는 약 2:1 내지 1:2, 특히 1:1일 수 있다.
- [0061] 제올라이트와 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트의 배합물을 이용할 때, 공안정제 시스템은 물성 제한을 만족시키는 CPVC 화합물의 능력에 좋지 않은 영향을 미치지 않고 수분 발포를 피하는 수준으로 존재할 수 있다. 일반적으로, 공안정제 배합 시스템은 약 0.1 내지 약 7.0 phr, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 약 6.0 phr, 또는 0.75 내지 약 5.0 phr로 존재할 수 있다. 일부 양태들에서, 배합된 공안정제 시스템은 약 1.0 내지 약 4.0 phr, 더욱 바람직하게는 1.25 내지 약 3.0 phr로 존재할 수 있다.
- [0062] 한 양태에 따르면, 제올라이트 및 카르복실레이트 외에 다른 공안정제도 공안정제 시스템에 이용될 수 있다. 한 양태에 따르면, 안정제 시스템은 중금속 안정제, 예컨대 주석 안정제가 본질적으로 없거나, 또는 전혀 없는 것이다. 본질적으로 없는 이란, 안정화에 무의미한 양으로 기여하거나 기여하지 않는 양으로 소량 존재할 수 있는 것을 의미한다.
- [0063] 대부분의 목적에서, OB-안정제와 공안정제 시스템을 둘 다 포함하는 안정제 시스템은 약 0.1 내지 약 7.0 또는 8.0 phr의 양으로 존재할 수 있다. 이 배합물의 안정제 시스템은 약 0.5 내지 약 6.0phr, 또는 약 0.75 내지 약

5.0phr로 존재하는 것이 바람직하다. 일부 양태에 따르면, 제올라이트와 C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트를 둘 다 포함하는 안정제 시스템은 약 1.0 내지 약 4.5, 또는 특히 1.25 내지 약 3.0 또는 4.0 phr의 양으로 존재할 수 있다.

[0064] 다른 관점에 따르면, 본 발명은 CPVC 조성물을 안정화시키는 방법을 포함한다. 이 방법은 CPVC 조성물에 OB 안정제를 함유하거나, OB 안정제로 본질적으로 이루어지거나, 또는 OB 안정제로 이루어진 안정제 시스템 및 제올라이트, C₆ 내지 C₁₂ 금속 카르복실레이트 및 이의 배합물 중 하나 이상을 함유하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 또는 이들로만 이루어진 공안정제 시스템을 이용하는 단계를 포함한다.

[0065] CPVC 수지 및 안정제 시스템 외에, CPVC 화합물에 일반적으로 첨가되는 다른 성분들은 본 발명의 화합물에 첨가될 수 있다. 이러한 성분들의 양 및 종류는 CPVC 화합물의 최종 용도에 따라 달라진다. 성분들과 이들의 양은 최종 용도의 요구를 만족시키기 위해 당업자에 의해 조정될 수 있다.

[0066] 또한, 염소화된 폴리에틸렌(CPE)은 CPVC 화합물에 첨가될 수 있다. CPE는 실질적으로 선형 구조인 폴리에틸렌의 염소화로부터 산출되는 고무계 물질이다. 이 폴리에틸렌은 수성 현탁, 용액상 또는 기체상 방법을 비롯한 다양한 방법에 의해 염소화될 수 있다. CPE를 제조하는 방법의 한 예는 미국 특허 3,563,974에서 찾아볼 수 있다. 수성 현탁법이 CPE를 제조하는데 사용되는 것이 바람직하다. 충격보강제(impact modifier)로서 사용되는 경우, CPE 물질은 5 내지 50중량% 염소를 함유한다. CPE는 25 내지 45중량%의 염소를 함유하는 것이 바람직하다. 하지만, CPE는 염소화된 폴리에틸렌의 혼합물을 함유할 수 있고, 단 전체 혼합물의 염소 함량은 약 25 내지 45중량% 염소 범위 내이어야 한다. CPE는 The DuPont Dow Elastomer Company에서 입수할 수 있다. 당해 화합물에 사용하기에 바람직한 CPE 물질은 Tyrin™ 3611P, 2000 및 3615P를 포함하며; 이들 모두 DuPont Dow Elastomer Company에서 입수할 수 있다. Tyrin은 DuPont Dow Elastomer Company의 상표명이다.

[0067] CPVC 화합물은 또한 아크릴계 충격보강제도 포함할 수 있다. 미국 특허 3,678,133은 아크릴계 충격보강제라고 통상적으로 지칭되는 조성물을 기술한다. 일반적으로, 아크릴계 충격보강제는 분자량이 50,000 내지 600,000이고 알킬 기에 1 내지 4개의 탄소 원자를 보유하는 알킬 메타크릴레이트를 50wt% 이상 함유하는 단량체 혼합물로부터 중합된 제1 탄성중합체 상을 함유하는 다상(multiphase) 아크릴계 베이스 물질을 함유한 복합 상호중합체(composite interpolymer)이다. 또한, 이 특허는 강성 열가소성 상의 중합이, 탄성중합체 상의 표면 위 또는 그 부근에서 거의 모든 강성 상 물질이 형성되는 방식으로 수행되는 것이 바람직하다고 말한다. 아크릴계 충격보강제는 폴리(아크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌과 제2 단계 그래프트 공중합된, (C₄-C₁₂) 아크릴레이트 단독중합체 또는 공중합체, 스티렌과 그래프트 공중합된 폴리(에틸헥실 아크릴레이트-코-부틸-아크릴레이트), 및/또는 아크릴로니트릴 및/또는 메틸 메타크릴레이트; 아크릴로니트릴 및 스티렌과 그래프트 중합된 폴리부틸 아크릴레이트이다. 적당한 아크릴계 충격보강제의 예로는 Paraloid™ EXL-2330, KM™ 330, 334, 및 365를 포함하고; 이들 모두는 Rohm and Haas에서 입수할 수 있다. Paraloid는 Rohm & Haas Company의 상표명이다. 또한, Elf Atochem에서 입수할 수 있는 Durastrength™ 200, 및 Kaneka에서 입수할 수 있는 Kane Ace™ FM-10 및 FM-25는 시중에서 입수할 수 있는 아크릴계 충격보강제의 예이다.

[0068] 또한, 메틸 부타디엔 스티렌("MBS") 충격보강제도 본 발명의 화합물에 첨가될 수 있다. MBS 중합체는 그래프트 중합체이다. 일반적으로, MBS 충격보강제는 메틸 메타크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트와 다른 단량체의 혼합물을 폴리부타디엔 또는 폴리부타디엔-스티렌 고무의 존재 하에 중합시켜 제조한다. MBS 충격 보강제에 대한 추가 정보는 문헌[Encyclopedia of PVC, 2판, Leonard I. Nass 편집, Marcel Dekker, Inc.(N.Y.1988, pp.448-452)]에서 찾아볼 수 있다. 시판 MBS 충격보강제의 예로는 Paraloid KM™ 680, BTA™ 733, 751 및 753(Rohm & Haas에서 입수용이), Kane Ace B-22™ 충격보강제 및 Kane Ace™ B-56 충격보강제(Kaneka에서 입수용이)를 포함한다.

[0069] 그래프트 공중합체 충격 보강제의 전형적인 예는 일반적으로 부타디엔 함유 고무 상의 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체로 설명될 수 있는 "ABS" 수지로 지칭되는 것이다. ABS 보강제는 보통 스티렌과 아크릴로니트릴을 폴리부타디엔 고무의 존재 하에 중합시킴으로써 제조된다. 본 발명에 사용될 수 있는 시판 ABS 충격 보강제의 예로는 Blendex 338, Blendex 310 및 Blendex 311(모두 GE Plastics 제품)을 포함한다. 최상의 충격보강제로서 사용된다면, 약 5부 내지 약 15부의 ABS 충격보강제가 사용된다. 특히, 6부의 ABS 충격보강제가 사용되는 것이 바람직하다.

[0070] 또한, 다른 첨가제들도 CPVC 화합물에 필요한 경우 첨가될 수 있다. 당업계에 공지된 통상의 첨가제뿐 아니라 다른 임의의 첨가제도 사용될 수 있지만, 단 첨가제는 신규 화합물과 관련된 물성 및 공정 안정성을 변경하지

않아야 한다. 사용될 수 있는 첨가제의 예로는 산화방지제, 윤활제, 다른 안정제, 다른 충격보강제, 안료, 유리 전이 증진 첨가제, 가공 보조제, 융합 보조제, 충전제, 섬유성 강화제 및 대전방지제를 포함한다.

[0071] 윤활제의 예로는 디올리에이트 및 트리올리에이트의 폴리글리세롤, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, 및 산화된 폴리에틸렌과 같은 산화된 폴리올레핀 및 고분자량의 파라핀 왁스가 있다. 여러 윤활제는 수많은 변형으로 배합될 수 있는 바, 윤활제의 총량은 용도마다 달라질 수 있다. 특정 윤활제 조성물의 최적화는 본 발명의 범위에서 한정되는 것이 아니고, 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있는 것이다. 산화된 폴리에틸렌이 사용되는 것이 바람직하다. 산화된 폴리에틸렌의 한 예는 AC 629A이며, 이는 Allied Signal에서 판매되고 있다. 산화된 폴리에틸렌 외에, 바람직하게는 파라핀 왁스도 본 발명의 화합물에 첨가될 수 있다. 파라핀 왁스의 한 예는 Paraffin 160F Prill(Witco 제품)이다.

[0072] 적당한 가공 보조제로는 아크릴계 중합체, 예컨대 메틸 아크릴레이트 공중합체를 포함한다. 가공 보조제의 예로는 Paraloid K-120ND, K-120N, K-175를 포함하며, 이들 모두 Rhom & Haas에서 입수용이다. 화합물에 사용될 수 있는 다른 종류의 가공 보조제의 설명은 문헌[The Plastics and Rubber Institute: International Conference on PVC Processing, Apr. 26-28(1983), Paper No.17]에서 찾아볼 수 있다.

[0073] 할로겐 함유 화합물에 사용되는 산화방지제의 예로는 Irganox 1010(테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나메이트)]메탄)(Ciba 제품)을 포함한다(전부 사용된다면).

[0074] 적당한 안료로는 무엇보다도 이산화티탄 및 카본블랙을 포함한다. 이산화티탄의 예는 Tiona RCL-6 및 RCL-4(Millennium Inorganics 제품)이다. 카본블랙의 예는 Raven 410(Columbian Chemicals 제품)이다.

[0075] 적당한 무기 충전제로는 탈크, 점토, 운모, 규회석, 실리카 및 다른 충전제를 포함한다.

[0076] 유일한 화합물의 성분들은 다양한 성분들을 함께 첨가하고 가열하여 혼합하는 임의의 방식으로 제조할 수 있다. 예를 들어, CPVC 수지의 적당한 양은 Henschel 혼합기 또는 리본 블렌더와 같은 용기에 첨가될 수 있다. 그 다음, 여기에 이 화합물의 나머지 성분들이 첨가되어 블렌드가 균일할 때까지 혼합될 수 있다. 펠릿이 형성되어야 한다면, 화합물은 용융 혼합될 수 있다. 용융 혼합은 일반적으로 약 150 내지 약 250°C의 온도 범위에서 일어날 수 있다. 일단 블렌드가 형성되면, 압출 또는 성형 기술을 사용하여 임의의 통상적인 방식으로 원하는 용도에 따라 추가 가공될 수 있다.

[0077] 압출 기술이 본 발명의 조성물을 가공하는데 사용된다면, 일반적으로 통상의 압출 기구, 예컨대 다축 나사(multiscrew) 압출기 또는 일축 나사(single screw) 압출기가 사용된다. 압출기는 일반적으로 전송 수단, 중간 나사(screw) 가공 수단 및 압출물 형태로 물질이 배출되는 최종 다이(die)를 포함한다. 일반적으로, 다축 나사 압출기는 파이프의 압출에 사용된다. 변형된 제올라이트를 함유하는 CPVC 및 PVC 화합물을 가공하는데 사용가능한 통상적인 압출기의 예로는 Cincinnati Milacron 제품인 다음과 같은 쌍축 나사 역회전 압출기 모델: CM 35HP, CM 55HP, CM 65HP, CM 80HP, CM 92HP를 포함한다. 적당한 원추형 쌍축 압출기의 예로는 Krauss Maffei 제품인 KMD-2/40KK 및 KMD-2/50KK가 포함된다.

[0078] 본 발명에 따라 제조된 CPVC 화합물은 다음과 같은 특성이 있다: 약 5,000 내지 약 10,000 psi(ASTM D 638-95에 따라 측정 시) 범위의 인장 강도; 노치(notch) 1인치 당 약 1.0 내지 약 20 ft.lb. 범위의 노치드 아이조드(Notched Izod)(ASTM D 256-93A에 따라 측정 시); 다른 명시가 없다면 다음과 같이 측정된 14분 초과 동적 열안정성, 예컨대 ASTM D2538에 따라 측정 시 약 14 내지 약 60분 범위의 동적 열안정성:

[0079] 1) 역회전 회분식 혼합 보울을 포물레이션에 따라 190 내지 205°C로 설정하고, 다른 언급이 없는 한 회분식 혼합기에 75g 샘플을 충전한다;

[0080] 2) 10 rpm에서 1분 샘플 부하, 그 다음 1rpm에서 2분 저속 혼합, 그 다음 샘플 분해시까지 35rpm 작동. 안정성 시간계측은 35rpm에서 시작한다;

[0081] 3) 35rpm에 도달한 후 7분째에 작은 핀치(pinch) 샘플을 채취하고, 그 다음 매분마다 채취했다; 가열 변형 온도 약 80°C 내지 약 140°C 범위(ASTM D 648-95로 측정 시). 이러한 신규 화합물은 원하는 임의의 물품으로 제조될 수 있다. 그 예로는 비제한적으로 시트, 파이프, 덕트, 부속품(fittings), 밸브, 사출 성형 및 열성형된 산업용 부품, 가전제품 하우징, 조립 부품 및 다른 용기들을 포함한다.

[0082] 바람직한 양태에 따르면, CPVC 화합물은 파이프를 제조하는데 이용될 수 있다.

[0083] 전술한 물질들의 일부는 최종 포물레이션에서 상호작용하여, 최종 포물레이션의 성분들이 초기 첨가된 성분들과

상이할 수 있음은 알려져 있다. 예를 들어, 금속 이온(예컨대, 청정제의 금속 이온)은 다른 분자의 다른 산성 또는 음이온성 부위로 이동할 수 있다. 이와 같이 형성된 산물, 예컨대 의도한 용도에 본 발명의 조성물을 이용 시 형성되는 산물은 설명하기가 쉽지 않을 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 모든 변형 및 반응 산물은 본 발명의 범위에 포함되며; 본 발명은 진술한 성분들을 혼합하여 제조한 조성물을 포함한다.

[0084] 본 발명은 안정한 CPVC 화합물, 특히 파이프로 압출될 수 있는 CPVC 화합물을 제조하는데 유용하며, 이는 다음과 같은 실시예를 참고로 하여 더 잘 이해될 것이다.

[0085] 실시예

[0086] 샘플 제조 절차

[0087] 수지

[0088] CPVC 수지는 파일릿 플랜트에서 특정 IV 및 염소 함량으로 제조한다. 수용성인 안정제인 경우, 이 수지는 습윤 코팅 및 건조된다. 습윤 수지는 편평한 트레이에 담아 유리 수분이 없는 천연 벤트 후드 내에서 2일 동안 실온 하에 건조시킨다.

[0089] 안정제

[0090] 평가된 일부 카르복실레이트 안정제는 Sigma-Aldrich에서 구입한 산 형태로서 입수용이다(다른 언급이 없는 한). 이러한 경우, 산은 20% NaOH 용액에 의해 pH 7.5 내지 8.0으로 중화되고, 물에 완전히 용해되어 염 용액을 형성한다. 일부 경우에, 예컨대 더 큰 탄소 길이의 카르복실레이트, 예컨대 세바케이트 및 도테칸디오에이트의 경우, 염 용액은 중화된 소듐 카르복실레이트가 블렌드 혼합을 위해 수지에 첨가되기 전에 용해성하도록 약 60 내지 80°C로 상승시킨다. 수지가 원하는 안정제 phr 수준으로 용액과 완전 혼합되도록 하기 위해 블렌더에서 100phr 수지당 15phr(중량 기준)의 염 용액을 혼합한다.

[0091] 다른 안정제들은 분말로서 입수할 수 있다. 모든 분말 성분들은 웨어(ware) 블렌더(blender)를 사용하여 함께 혼합한다.

[0092] DTS 측정

[0093] 동적 열안정성(DTS)은 ASTM D2538에 따라 측정한다. DTS 시간이 길수록 안정성이 향상된 화합물을 나타낸다.

[0094] 용융 안정성을 연구하기 위해 Brabender™ DTS 회분식 혼합기를 사용한다. 안정성 시간을 측정하는 1가지 방법은 DTS 곡선이 100mg씩 증가하는 지점을 분석하고, 이와 함께 분해시간을 나타내는 용융물 외관을 육안 조사하는 것이다. 용융물 분해 지점에서 용융물 색은 일반적으로 매우 가시적인 암색을 나타낼 것이다. 색 변화의 모니터링은 또한 선택된 시간 간격마다 색을 기록하기 위해 작은 용융물 칩(chip)을 꺼내어 용융물 안정성을 연구하는 좋은 방법이다. DTS 안정성이 높을수록 바람직하다.

[0095] 본원에 사용된 DTS 절차는 다른 언급이 없는 한 다음과 같다:

[0096] 1) 역회전 회분식 혼합 보울(bowl)을 포물레이션에 따라 190 내지 205°C로 설정하고, 다른 언급이 없는 한 회분식 혼합기에 75g 샘플을 충전한다;

[0097] 2) 10 rpm에서 1분 샘플 부하, 그 다음 1rpm에서 2분 저속 혼합, 그 다음 샘플 분해시까지 35rpm 작동. 안정성 시간계측은 35rpm에서 시작한다;

[0098] 3) 35rpm에 도달한 후 7분째에 작은 핀치(pinch) 샘플을 채취하고, 그 다음 매분마다 채취했다.

[0099] 실시예 1 DTS 샘플 펀칭법을 사용한 황색 유지 안정성

[0100] 이하 표 1은 7.0 phr MBS 충격보강제, 0.25 phr 산화방지제, 4.0 phr TiO₂, 및 1.05 phr 피셔 트롭쉬 왁스 윤활제, 1.15 phr 산화된 폴리예틸렌 왁스 윤활제로 제조된 추가 첨가제의 마스터배치 13.45 phr과 함께, 66.25wt% 염소를 보유한 0.92 IV CPVC 수지와 화합물에서 블렌딩된 다양한 양의 산 스캐빈징 안정제 및 0.75 phr의 OB-안정제 6-아미노-1,3-디메틸우라실을 함유하는 포물레이션을 보여준다. 100부 초과로 표시된 NaC₆₋₁₂는 CPVC 수지가 NaC₆₋₁₂ 카르복실레이트에 의해 습윤 코팅되어 있음을 나타낸다. 그렇지 않다면, 카르복실레이트는 분말 블렌드로서 포물레이션에 첨가된다. 대조군 화합물인 3107-309(Lubrizol Advanced Materials®에서 입수용이함)는 주석 안정제를 함유한다.

[0101] 또한, 표 1은 색 안정성 시간도 제공한다. 상기 제시된 포물레이션들은 황색 화합물에서 색 유지 안정성에 대해 시험되었다.

[0102] 색 유지 안정성은 용융 안정성의 다른 척도이다. 화합물의 작은 샘플을 DTS 용융 혼합 동안 샘플링 플라이어 (plier)로 채취했다. 색 샘플은 GretagMacbeth Color i7 측색 장치를 사용하여 L, a, b, YI 및 DeltaE에 대해 측정하고, 백색 샘플 GretagMacbeth NetProfiler STQ 1391 White를 대조군으로서 사용했다.

[0103] 안정성 시간을 측정하기 위한 색 관독은 모든 광학적 데이터로부터 최상의 관독 횟수를 측정하기 위하여 참고적으로 색 칩 샘플을 사용하는 것을 필요로 한다. 회색 샘플의 경우, 사용하기에 최상의 지수는 명도(lightness) 지수(L, 참조군으로서 백색 대조군)이다. 이러한 관독은 비교적 매끄러운 색 이동이 있을 때 차이를 육안으로 검출하기는 어려울 수 있는 바 육안 관찰에 의존하는 것보다 더 정확하다. 안정성 시간은 "명도" 지수(L)의 관독값을 기준으로 하여 결정한다. 용융 안정성은 L 측정값이 약 79 내지 80에 머무를 때 측정한다.

[0104] 약 79 내지 80의 L 측정값에 도달하는 시간은 안정성 시간으로서 제공된다. 색 펀칭 방법은 일반적으로 안정성 시간에 약 0.5 내지 1.0분의 실험 오차를 보유한다.

표 1

샘플	공안정제	공안정제 양 (phr)	공안정성 시간(min)
1	3107-309 대조군		10
2	Zeolite A	1.5	7
3	Zeolite A	2	12
4	Zeolite A	2.5	14
5	Zeolite P	2.5	8
6	NaC ₆	102.5	8
7	NaC ₈	102.5	8
8	NaC ₉	102.5	10
9	NaC ₁₀	102.5	8
10	NaC ₁₂	102.5	8
11	NaC ₆ /Zeolite A	101.25/1.25	11
12	NaC ₈ /Zeolite A	101.25/1.25	11
13	NaC ₉ /Zeolite A	101.25/1.25	9
14	NaC ₁₀ /Zeolite A	101.25/1.25	14
15	NaC ₁₂ /Zeolite A	101.25/1.25	11

[0106] 타입 A 제올라이트와 디소듐 카르복실레이트의 배합은 용융 안정성에 전반적으로 양호한 상승작용을 나타냈고, 모두 시판 대조군에 비해 안정성 목표를 충족시킬 수 있다. 특히, 타입 A 제올라이트와 배합된 디소듐 세바케이트는 나머지 조합보다 훨씬 더 양호하게 수행했고, 강한 상승작용을 나타냈다. 이러한 모든 것은 소듐 카르복실레이트와 제올라이트의 배합으로부터 전혀 예견 또는 예상하지 못한 것이다. 이러한 배합물은 제올라이트 단독에 의해 발생할 수 있는 수분 문제를 해결하는데 도움을 줄 수 있다.

[0107] **실시예 2**

[0108] 색 유지 안정성에 미치는 OB 안정제(6-아미노-1,3-디메틸우라실) 농도의 효과를 측정하기 위해 시험을 완료했다. 화합물은 7.0 phr MBS 충격보강제, 0.25 phr 산화방지제, 4.0 phr TiO₂, 및 1.05 phr 피셔 트롭쉬 왁스 윤활제, 1.15 phr 산화된 폴리에틸렌 왁스 윤활제로 제조된 추가 첨가제의 마스터배치 13.45 phr과 함께, 66.25wt% 염소를 보유한 0.92 IV CPVC 수지를 포함한다.

표 2

샘플	공안정제	공안정제 양	OB-안정제	색 안정성 시간(min)
1	3107-309 대조군			11

16	NaC ₁₀ ³ /Zeolite A	101.0/1.0	0.25	11
17	NaC ₁₀ ³ /Zeolite A	101.0/1.0	0.5	10
18	NaC ₁₀ ³ /Zeolite A	101.0/1.0	1.1	11
19	NaC ₁₀ /Zeolite A	1.0/1.0	0.5	10

[0110] 3- 샘플은 81부의 1.25 디소듐 세바케이트 코팅된 CPVC와 20부의 CPVC의 블렌드로 제조된 1.0 phr 총 코팅된 디소듐 세바케이트 CPVC이다.

[0111] 표 2는 OB 안정제가 효과적인 색 안정성을 제공하기 위해 오로지 제올라이트 및 금속 카르복실레이트의 배합물에 다양한 수준으로 이용될 수 있음을 보여준다.

[0112] **실시예 3 - 파이프 포물레이션**

[0113] 3/4" 구리 튜브 크기(CTS) 표준 치수 비(SDR) 11 파이프를 원추형 역회전성 쌍축 나사 압출기 TC-55를 사용하여 수분 발포 문제가 없게 제조했다. 배럴 온도는 370°F로 설정하고, 다이 온도는 380 내지 415°F로 설정했다. 스크류 오일은 340 내지 365°F로 설정했다. 스크류는 21 내지 22 rpm으로 작동시켰다. 공급물은 230 내지 260 lbs/hr으로 공급했다. 포물레이션은 표 3에 제시했다.

[0114] 상기 포물레이션들로 제조된 파이프는 셀 클래스 23447을 만족시킨다. 이 포물레이션은 또한 CPVC 수지 내의 염소 함량을 증가시켜 23448 셀 클래스 등급에 맞게 조정할 수도 있다. 장기간 수력학 후프(Hoop) 응력 시험(180 °F)은 트래킹(tracking)하여 적어도 100 psi 수압의 의도된 디자인 압력 등급을 잘 만족시킨다.

표 3

	20	21
66.25 C1% CPVC(0.92IV)		100
NaC ₁₀ ⁴	101.25	
Zeolite A	0.5	0.75
NaC ₁₀		1.25
Mark TM OBST TM 702 OB-안정제, Galata Chemicals 제품	1.25	1.25
산화방지제	0.25	0.25
MBS 충격보강제	6.75	6.75
TiO ₂	4.0	4.0
피셔 트립쉬 왁스 윤활제	0.9	0.9
산화된 폴리에틸렌 왁스 윤활제	1.0	1.0
폴리에틸렌 왁스 윤활제	0.25	0.25
Irgazin Yellow	0.015	0.015
물성		
항복인장강도(psi)	7300	7381
인장탄성률(kpsi)	379	381
노치드 아이조드(ft-lbs/in)	2.6	2.4
낙하 다트 충격(ft-lbs)	24	20.4
Vise crush(60%, 100%)	통과, 통과	통과, 통과
HDT(°C, 100°C에서 어닐링됨)	107.5	110.5

[0116] ⁴ 파일릿 플랜트에서 제조된 1.25 phr 디소듐 세바케이트 코팅된 CPVC 수지(0.92 IV 65.25 C1%). 1.25 phr 코팅을 목표로 한 디소듐 세바케이트 용액을 계량하고, 원심분리기에서 나오는 습윤 CPVC 수지와 오거(auger)에서 혼합하고, 유동층 건조기를 사용하여 건조했다.

[0117] **실시예 4 - 부속품 포물레이션**

[0118] 부속품 포물레이션은 표 4에 사출 성형용으로 준비했다. 포물레이션 22 내지 24는 400°F에서 밀 시스템에서 용융 가공하고 펠릿으로 입방체화했다. 펠릿을 190°F에서 4시간 동안 건조제 건조기에서 건조시킨 뒤, Vandorn

HT-85 사출성형기를 사용하여 성형했다. 물성 측정을 위한 표본은 마무리 및 색이 만족스럽게 사출 성형되었다. 이와 같이 성형된 산물은 셀 클래스 23447을 만족시킬 수 있다.

표 4

[0119]

원료 / 진행 ID	22	23	24
66.25 C1% CPVC(0.68IV)	100		
65.25 C1% CPVC(0.68IV)		100	
64.5 C1% CPVC(0.68IV)			100
Zeolite A		1.25	
0.7 μ mD90 Zeolite A ⁷	1.5		1.5
디소톱 세바케이트	1.0	1.25	1.0
Mark TM OBS TM 702 OB-안정제, Galata Chemicals 제품	1.25	1.25	1.25
MBS 충격보강제	7.5	8.0	7.75
산화방지제	0.3	0.3	0.25
TiO ₂	3.5	3.5	3.5
피셔 트롭쉬 왁스 윤활제	1.05	1.05	1.1
산화된 폴리에틸렌 왁스 윤활제	1.2	1.2	1.2
물성			
노치드 아이조드(ft-lb/in)	1.4	2.0	2.5
가열 변형 온도(°C)	108.5	106	101.5
97°C에서 어닐링됨			
용융흐름지수("MFI")(215°C, 21.6kgs)	6.6		10.1

[0120]

⁷ 0.7 μ mD90 Zeolite A: 0.7 μ m D50 평균 제올라이트는 Eiger 습윤 밀링 Zeolite A를 가지고 Labstar LS1 습윤 밀(Netzsch)을 사용하여 제조했다. 25% 고체함량의 습윤 밀링된 샘플(다른 첨가제가 전혀 없는 수성 슬러리)은 파일릿 스케일의 분무건조기를 사용하여 분무건조했다. 밀링 비드는 0.3mm Zirmil-Y(Dynamic Media)였다.

[0121]

실시예 5 - CTS ¾" SDR 11 파이프를 위한 파이프 압출 포물레이션

[0122]

파이프는 원추형 역회전 쌍축나사 압출기 TC-55를 사용하여 제조했다. 배럴 온도는 360-370°F로 설정하고, 다이 온도는 380 내지 420°F로 설정했다. 스크류 오일은 365°F로 설정했고, 스크류는 250lbs/hr의 공급물을 공급하며 22 rpm으로 작동시켰다. 상기 포물레이션들로 제조된 파이프는 셀 클래스 23447 및 24448을 만족시켰고, 수분 문제가 전혀 없었다.

표 5

[0123]

부	25	26	27	28	29	30	31
0.92IV 66.25 C1% CPVC	100	100	100		100	100	
0.92IV 65.25 C1% CPVC				100			
0.92IV 1.2phr NaC ₁₀ CPVC (66.25 C1%)							101.2
에스테르계 윤활제					0.5		
산화방지제	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
MBS 충격보강제	7	7	7	7	7	7.5	7
피셔 트롭쉬 왁스 윤활제	1.25	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
폴리에틸렌 왁스 윤활제	0.5						
산화된 폴리에틸렌 왁스 윤활제	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Irgazin Yellow	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
0.55미크론 D50 Zeolite A	2	2		2	2		0.8
Zeolite A			2			2	
6-아미노-1,3-디메틸우라실	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
TiO ₂	4	4	4	4	4	4	4
물성							
항복 인장강도(psi)	7683	7556	7574	7452	7300	7596	7634

인장 탄성률(kpsi)	392.8	384.5	389.5	384	379	389.4	399.1
노치드 아이조드(ft-lbs/in)	6.5	6.8	2.6	9.2	8.2	3.3	2.6
낙하 다트 충격(ft-lbs)	28	28	14.5	30	29	28	
Vise crush	통과	통과	통과	통과	통과	통과	
HDT(°C, 어닐링됨)	112.5	112	112	109.5	112	112	112.5

[0124] 0.55 μ m D50 제올라이트 A는 습윤 밀링 후 분무 건조하여 제조했다.

[0125] **실시예 6 - CTS 2" SDR 13.5 파이프를 위한 파이프 압출**

[0126] 실시예 5의 포플레이션 27로 제조된 CTS 2" SDR 13.5 파이프는 원추형 역회전 쌍축나사 압출기 TC-55를 사용하여 제조했고, 배럴 온도는 360-370°F로 설정하고, 다이 온도는 380 내지 420°F로 설정했으며, 스크류 오일은 360°F로 설정했고, 스크류는 38 rpm으로 작동시켰다. 공급물은 400 내지 450 lbs/hr로 공급했다. 최종 파이프는 다트 충격이 88.8 ft-lb였고, 수분 문제가 없었다.

[0127] **실시예 7 - 사출 성형을 위한 파이프 포플레이션**

[0128] 이하의 표에 제시된 포플레이션들을 400°F에서 밀(mill)로 용융가공하고, 펠릿으로 입방체화했다. 펠릿은 190°F 건조제 건조기에서 4시간 동안 건조한 후, Vandorn HT-85 사출성형기를 사용하여 성형했다. 물성 측정을 위한 표본은 마무리처리 및 색이 만족스럽게 사출성형되었다. 미크론이하의 밀링된 제올라이트가 시판 Zeocros CA-150에 비해 향상된 충격 성질을 나타낸다는 것은 주목할만한 가치가 있다. 성형 산물은 셀 클래스 23447을 만족시켰다.

표 6

[0129]

부	32	33	34	35	36
64.5C1% CPVC	100	100	100		
1.2 NaC ₁₀ 65.25C1% CPVC				101.2	
65.75C1% CPVC					100
6-아미노-1,3-디메틸우라실	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
디소듐 세바케이트		1.25			
Zeolite CA-150			2.5		
0.55D50 제올라이트	2.5	1.25		1.3	2.5
MBS 충격보강제	8	7.75	8	8	8
산화방지제	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
TiO ₂	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
피셔 트롭쉬 왁스 윤활제	1.3	1.15	1.15	1.15	1.15
산화된 폴리에틸렌 왁스 윤활제	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Irgazin Yellow	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
물성					
항복 인장강도(psi)	7370	7461	7208	7868	7704
인장 탄성률(kpsi)	381	401	385	404	399
노치드 아이조드(ft-lb/in)	3.02	2.53	2.02	1.99	2.9
HDT(°C)(어닐링됨)	105	104	105	106.5	109
MFI(215°C, 21.6kgs)	12	13.1	11.9	7	7.3

[0130] 앞서 구체적으로 나열되거나 나열되지 않음에 상관없이 임의의 선행 출원들과 이의 우선권이 주장되는 출원들을 비롯한 상기 언급된 각 문헌들은 본원에 참고 인용된다. 임의의 문헌의 언급은 이러한 문헌을 선행 기술로서의 자격 또는 임의의 사법권 하에 숙련된 자의 일반 지식의 구성으로서 인정하는 것은 아니다. 실시예 또는 다른 명백히 제시된 경우를 제외하고는, 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자 수 등을 명시한 모든 수치적 양들은 "약"이란 단어가 수식하고 있는 것으로 이해되어야 한다. 본원에 제시된 상한 및 하한의 양, 범위 및 비율 제한은 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 각 성분의 범위 및 양은 다른 임의의 성분들의 범위 또는 양들과 함께 사용될 수 있다.

[0131] 본원에 사용된, 전이(transition) 용어, "함유하는"은 "포함하는", "답고 있는" 또는 "특징으로 하는"과 동의어

로서, 포괄적 또는 오픈식 구성을 의미하고, 추가의 언급되지 않은 요소들 또는 방법 단계들을 배제하지 않는다. 하지만, 본원에서 "함유하는"이란 각 언급에서, 이 용어는 또한 대체 양태들로서 "본질적으로 이루어지는" 및 "이루어지는"이란 어구를 포함하며, 여기서 "이루어지는"은 명시되지 않은 임의의 요소 또는 단계를 배제하고, "본질적으로 이루어진"은 고려되는 조성물 또는 방법의 기본 및 신규 특성에 중대한 영향을 미치지 않는 언급되지 않은 추가 요소들 또는 단계들의 내포를 허용하는 것으로 간주한다.

[0132]

특정한 대표 양태들과 세부 사항들은 당해 발명을 예시하기 위한 목적으로 제시된 것이지만, 당업자에게는 다양한 변화와 수정이 당해 발명의 범위 안에서 이루어질 수 있다는 것이 자명할 것이다. 이와 관련하여, 본 발명의 범위는 이하 청구범위에 의해서만 제한되어야 한다.