



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0124760
(43) 공개일자 2014년10월27일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/03 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01) B29C 44/34 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7021754</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년01월14일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년08월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/000079</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/113465
국제공개일자 2013년08월08일</p> <p>(30) 우선권주장
MI2012A000135 2012년02월02일 이탈리아(IT)</p> | <p>(71) 출원인
다이아비 인터내셔널 에이비
스웨덴 에스-312 32 라홀름 노라 소피에로레텐 8</p> <p>(72) 발명자
라우리, 레오네
이탈리아, 아이-31015 코네글리아노 - 트레비소,
4/에이, 비아 카보우르
브레산, 라파엘라
이탈리아, 아이-31046 오데르조 - 트레비소, 비아
알티나테 96/씨2
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
강명구</p> |
|---|--|

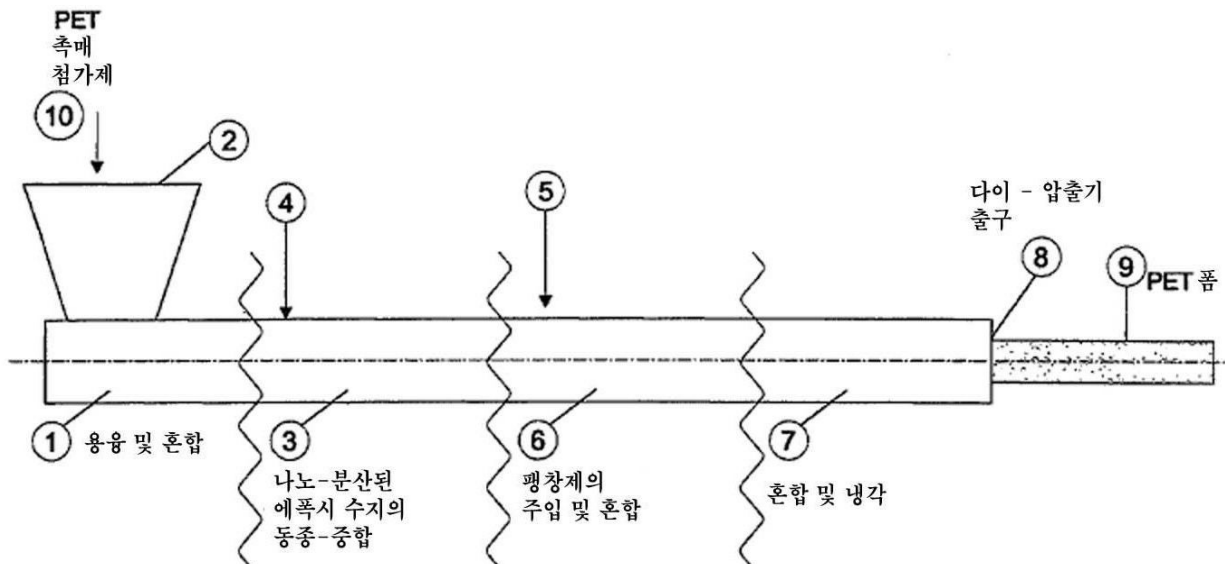
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 PET 품의 제조 공정 및 상기 공정으로써 수득된 PET 품

(57) 요약

PET, 에폭시 수지, 이미다졸, 이미다졸의 유도체 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 촉매에 더하여 발포제의 혼합물의 압출을 포함하는 PET 품의 제조를 위한 공정, 여기서 에폭시 상의 동중중합 반응이 압출기에서, 발포제 주입의 상류에서 수행된다. 종래기술의 방법과 비교하여, 본 발명의 공정은 고분자 사슬의 구조가 변하지 않고 유지되는 안정적인 PET 품 제공의 장점을 제시한다. 그러므로 시스템은, 품의 최내곽 및 최심부 층이 또한 상당한 두께를 가지는 한, PET/에폭시 동중중합체가 발포제의 팽창 작용을 받아들일도록 허용하는 점탄성 특징을 가진다.

대표도



(72) 발명자

알리페르타, 루이지

이탈리아, 아이-32020 리바몬테 아고르디노 - 벨루
노, 3, 비아 카노프

페테르손, 에바-로타, 막달레나

스웨덴, 에스-269 96 보스타드, 쾰케스쿱아베겐 61

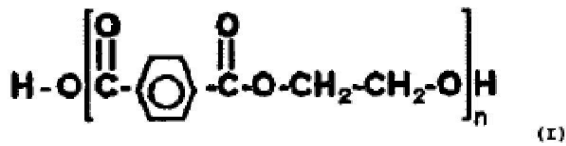
특허청구의 범위

청구항 1

PET 폼의 제조를 위한 방법에 있어서, PET, 에폭시 수지, 이미다졸, 이미다졸의 유도체 또는 이들의 혼합물로 이루어진 촉매 및 발포제의 혼합물의 압출을 포함하고, 여기서 에폭시 상(phase)의 동중중합 반응은 압출기에서, 발포제의 주입의 상류에서 수행되는 방법.

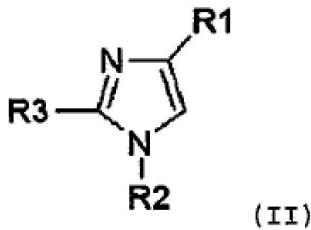
청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식을 가지는 상기 PET는 압출에 의하여 가공될 수 있는 유형임을 특징으로 하는 방법:



청구항 3

제1항에 있어서, 하기 화학식을 가지는 상기 촉매는 이미다졸, 이미다졸의 유도체 또는 이들의 혼합물로 이루어짐을 특징으로 하는 방법:



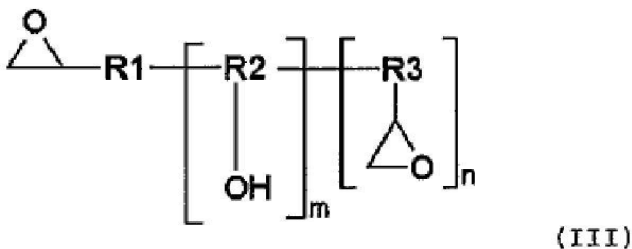
여기서 R1, R2 및 R3는 방향족 또는 지방족 유형의 무기 또는 유기 그룹임.

청구항 4

제1항 및 제3항에 있어서, 상기 촉매는 용융 및 혼합 단계(1)에서 액체 상태의 촉매로써 PET와 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 액체 상태이고 하기 화학식을 가짐을 특징으로 하는 방법:



여기서:

m 및 n는 정수(0, 1, 2, 3, ...)이고

R1, R2 및 R3는 유기, 지방족 또는 방향족 그룹, 또는 무기 사슬임.

청구항 6

제1항에 있어서, 에폭시 수지가 압출기 내부에서 일어나는 동중중합 공정(반응성 압출)을 거치는 단계(3)을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단계(3)에서 나노분산물이 연속적 PET 물질 내부에서 에폭시 동중중합체 입자를 대체하고, 반응 환경에서 PET 사슬의 화학적 구조가 변하지 않고 유지됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

전술한 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 상기 분산물로의 발포제의 주입 (5)을 위한 단계(6), 냉각 단계(7) 및 발포 단계(8)을 또한 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항의 전술한 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 상기 혼합물은 단독으로 또는 서로 조합으로 하기한 것을 또한 포함함을 특징으로 하는 방법:

- 가소제
- 안료
- 난연제
- 충전제
- 안정화제
- 계면활성제
- 핵형성제
- 나노-첨가제.

청구항 10

전술한 청구항 중 하나 이상에 따르는 방법에 의하여 수득됨을 특징으로 하는 PET 폼.

청구항 11

제10항에 따르는 폼으로 이루어짐을 특징으로 하는 팽창 재료의 물체.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 향상된 PET 폼 제조 공정에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명은 또한 이 공정으로써 수득된 PET 폼 및 이들 폼으로부터 수득한 팽창 재료의 물체로 확장된다.
- [0003] 발명의 분야는, 패널을 다양한 유형의 샌드위치 구조물을 위한 "코어 재료"로서 적절하게 만드는 여러 가공법을 이용하는 패널의 제조에서 일반적으로 사용되고 또한 단일 기능을 가지는, PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트) 폼의 제조이다.

배경기술

- [0004] PET에 발포제(blowing agent) 수용을 위하여 필요한 점조성(consistency)을 제공하여 팽창되고 안정한 폼을 수득하기 위한, 피로멜리트산 무수물 및 다른 가교제를 사용하는 PET 사슬 연장이 공지이다. 그 결과로서, 이후의 폼의 압출 단계 동안에 다소간의 상당한 고분자 분해 현상이 일어날 수 있고, 이는 어떻게든 최종 생성물의 품질에 관련된 문제를 나타낸다.

[0005] 감광성(photosensitive) 촉매에 의하여 가교되는 에폭사이드의 존재에서 열가소성 고분자 폼 제조가 또한 공지이고 (US 6,323,251), 여기서 에폭사이드의 가교 반응이 발포제 주입의 하류에서, 특히 압출 외부에서 수행된다. 따라서 공지 공정은 최종 생성물의 형성에 필요한 점조성을 가지는 폼 제공에 적절하지 않다. 또한, 감광성 촉매는 폼의 표면층에서만 작용하며, 이는 가교 반응이 발포성 물질 내부에서 일어나도록 허용하지 않는다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 주요 목적은, 공지 방법과 달리, 압출기의 출구에서 안정성 특징을 가지지만 PET 사슬의 구조 변화가 없는 PET 폼 수득에 적절한 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 이들 비롯한 목적들이 각각의 청구항 1, 10 및 11에 따른 방법, PET 폼 및 팽창 재료에 의하여 달성된다. 본 발명의 바람직한 실시양태가 나머지 청구항에 명시된다.

[0008] 종래기술의 방법과 비교하여, 본 발명은 고분자 사슬의 구조가 변하지 않고 유지되는 안정한 PET 폼 제공의 장점을 제시한다. 시스템은 또한, 폼의 최내곽 및 최심부 층이 또한 상당한 두께를 가지는 한, PET/에폭시 동종중합체의 혼합물이 발포제의 팽창 작용을 받아들이도록 허용하는 점탄성 특징을 가진다.

[0009] 이들을 비롯한 다른 목적, 장점 및 특징이 첨부된 도면에서 비제한적 예로서 도해된 발명의 바람직한 실시양태에 대한 다음의 기재로부터 명백하게 나타난다.

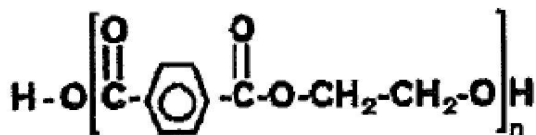
도면의 간단한 설명

- [0010] 도면에서:
- 도 1은 본 발명의 공정 수행에 사용되는 압출기의 개략도를 도해하고;
 - 도 2 및 3은 상이한 촉매가 사용되거나 촉매가 사용되지 않은 것과 비교하여, 이미다졸 및 이의 유도체의 존재에서 활성화 시 에폭시 수지의 발열성 동종중합 반응을 도해하고;
 - 도 4는 도 2에서와 같이 가공된 샘플의 에폭시 수지의 가교를 평가하기 위한 DSC(시차 주사 열량계) 분석의 그래프를 도해하고;
 - 도 5는 PET 열가소성 매트릭스 중의 에폭시 동종중합체의 나노분산물의 원자간력 현미경(AFM)으로써 수득된 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 도 1에 개략적으로 제시되고 발명의 공정을 수행하기 위하여 사용되는 압출기는 실질적으로, 호퍼(2)를 통하여 공급되는 PET 물질(10), 촉매 및 다른 가능한 첨가제를 용융 및 혼합하기 위한 단계(1), 반응성 압출 단계(3) (에폭시 상(phase)의 동종중합) 발포제의 주입 단계(6) 및 냉각 단계(7)로 구분된다.

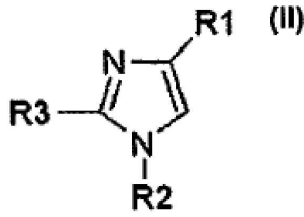
[0012] 사용되는 PET는 특히, 압출에 의하여 가공되기에 적절하며 다음의 화학식 (I)을 가지는 PET이다:



(I)

[0013]

[0014] 본 발명에 따르면 이미다졸, 다음의 화학식 (II)에 의하여 표현되는 이미다졸의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어지는 촉매가 이후 PET에 첨가되고:



[0015]

[0016] 여기서 R1, R2, R3는 방향족 또는 지방족 유형의 무기 또는 유기 그룹이다.

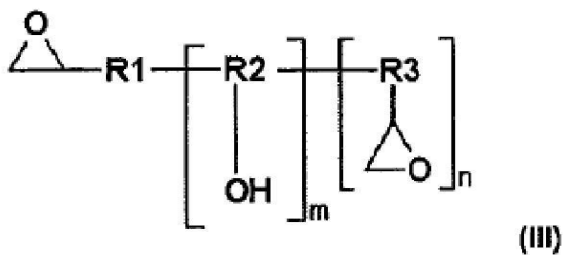
[0017] 본 발명의 공정에서 사용되는 촉매의 일부 비제한적 예는 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸 및 이들의 혼합물이다.

[0018] PET 폼의 가공성, 외관, 및 특성 개선에 적절한, 본 발명의 공정에서 사용될 수 있는 첨가제 중에서, 단독으로 또는 서로 조합으로 하기 첨가제가 거론될 수 있다:

- [0019] • 가소제
- [0020] • 안료
- [0021] • 난연제
- [0022] • 충전제
- [0023] • 안정화제
- [0024] • 계면활성제
- [0025] • 핵형성제
- [0026] • 나노-첨가제

[0027] 본 발명에서 사용되는 촉매는 액체상이고, 압출기의 단계(1)에서, PET 물질 내에 긴밀하게 혼합된다. 그 다음 이렇게 수득된 혼합물은, PET 물질을 촉매와 접촉시키고 이들을 또한 액체 상태인 에폭시 수지의 주입물(4)와 혼합하기 위하여, 압출기의 스크류(나타나지 않음)로부터 이후의 단계(3)으로 보내진다.

[0028] 본 발명에 대하여 바람직한 에폭시 수지는 다음 화학식 (III)을 가지는 것이고



[0029]

[0030] 여기서:

[0031] m 및 n은 정수(0, 1, 2, 3, ...)이고

[0032] R1, R2 및 R3은 지방족 또는 방향족 그룹, 또는 무기 사슬을 나타낸다.

[0033] 본 발명의 공정에서 사용될 수 있는 에폭시 수지 중에서, 하기 수지가 인용될 수 있다:

- [0034] • 페놀 또는 크레졸로부터 얻은 에폭시화 노볼라크(novolacquer) (폴리페닐-글리시딜 에테르 - 코 - 포름알데하이드, 폴리-o-크레실-글리시딜 에테르 - 코 - 포름알데하이드);
- [0035] • 모노- 또는 폴리- 글리시딜 에테르 또는 에스테르, 지방족 또는 방향족 (폴리비스페놀 A-코-에피클로로로하이드린-글리시딜 종결됨; 2-에틸헥실 글리시딜 에테르; 글리시딜 에테르의 1-4-부탄디올; 테트라글리시딜-메틸

비스벤젠아민; 부틸페닐-글리시딜 에테르),

[0036]

- 유기 또는 무기 에폭시화 사슬

[0037]

(글리시독시프로필트리메톡시실란; 글리시독시프로필트리에톡시실란; 부틸디메틸실란-글리시딜 에테르; 비스-글리시딜옥시프로필테트라-메틸디실록산);

[0038]

규소-실리콘 기초의 폴리헤드랄 글리시딜 소중합체 (POSS) (예: CAS: 445379-56-6; CAS: 307496-38-4).

[0039]

본 발명의 공정의 이러한 단계에서, 에폭시 수지는 동중중합 공정을 거치는데, 이는 압출기 자체 내에서 전개된다 (이른바 반응성 압출). 더욱이, 액체 상태의 (또는 사전에 가교되지 않은) 에폭시 수지의 사용으로 인하여, 동중중합체 입자의 나노분산물이 연속적 PET 물질 내부에서 획득될 수 있다 (도 5 참조).

[0040]

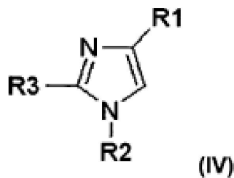
PET 물질 중의 나노분산된 에폭시 동중중합체의 존재의 결과로서, 발포체의 주입에 필요한 점탄성이 PET 물질에 제공되어, 추후의 발포 단계가 일어나도록 허용된다.

[0041]

에폭시 수지의 동중중합 반응에 대한 이미다졸 및 이의 유도체의 고 촉매 활성은 또한 이러한 동중중합 반응이 앞서 언급한 단계(3) 이내에 완료되도록 허용하고, 그러므로 반응 환경에 존재하는 PET 사슬이 연관되지 않아, 이들의 화학적 구조가 변형되지 않도록 한다.

[0042]

PET 고분자의 분자가 연관되지 않는 본 발명의 공정에서 사용되는 촉매의 에폭시 수지에 대한 선택적 거동이 도 2 내지 4에서 그래프에 의하여 나타난다. 특히, 도 2는 다음 화학식을 가지는 1,2-디메틸이미다졸의 선택적 작용을



[0043]

여기서 R1=H; R2=CH₃; R3=CH₃

[0045]

종래기술의 촉매, 특히 트리페닐 설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디메틸벤질아민, 2-헵틸피페라진에 의하여 제공된 것, 또는 촉매의 부재와 비교한다.

[0046]

DSC 분석 시 에폭시 수지 단독(100 부)과 촉매(2 부)의 혼합물의 압출 공정의 조업 조건을 시뮬레이션하는 도 2의 그래프로부터, 본 발명에 따른 촉매는 발열부 (a)를 가짐이 관찰될 수 있고, 이의 피크는 촉매의 부재에서 곡선의 경향 또는 종래기술에 따라 사용되는 촉매와 관련된 곡선의 대응부 (b)의 편평한 경향과 비교하여, PET 분자와 연관되지 않고 따라서 이들이 변하지 않은 채로, 에폭시 상(phase)의 동중중합 반응의 완료를 나타낸다.

[0047]

동일한 결론이 이번에는 본 발명의 공정에서 사용될 수 있는 이미다졸의 패밀리와 관련된 도 3에 나타나는 발열 부를 검토하여 도출될 수 있다.

[0048]

도 4는 압출 공정의 시뮬레이션 후 도 2에서와 같이 시험된 샘플의 DSC 분석을 나타낸다. 그래프로부터, 동중중합 반응을 거치는 유일한 샘플이 사실상 99.3°C의 유리 전이 온도 값(Tg)을 가지는 도 4)의 촉매 2-에틸-4-메틸이미다졸(곡선 c)에 대응하는 것임이 관찰될 수 있다. 본 발명의 공정에 따른 것과 상이한 촉매로 처리된 에폭시 수지의 샘플 또는 촉매가 없는 샘플과 관련된 나머지 곡선의 편평한 경향은 동중중합 반응이 일어나지 않음을 명시한다.

[0049]

압출기의 단계 3에서, PET 물질 내에 나노분산된 에폭시 동중중합체의 형성의 결과로서, 압출 단계(6)에서, 발포체를 도입(5)하기에 충분한 점탄성이 PET 물질에 제공되어, 이를 압출기의 출구(8)에서 추후의 발포 단계에 적절하게 만든다. 압출된 생성물(9)의 냉각 단계(7)이 상기 발포 단계에 선행하고, 이는 팽창 재료의 연속 흐름으로 이루어지며, 팽창 재료의 냉각 공정은 실온에서 완료된다. 팽창 재료의 물체로 이루어진 최종-생성물은 추후 이러한 압출된 생성물(9)로부터 획득된다.

[0050]

본 발명의 공정에서 사용되는 PET 폼 형성의 일부 예가 아래에 제공되고, 여기서 퍼센티지는 혼합물의 중량을 지칭한다.

[0051]

압출기

[0052] 도 1에 개략되고 다음 온도 프로파일을 가지는 Leistritz ZSE40MAXX-44D 압출기를 사용하여 달성된 압출에 의한 발포 공정:

표 1

설정 °C	영역 1	영역 3	영역 6	영역 7	영역 8
B	295	280-260	255	255-230	260

[0054] 실시예 1 - 촉매 및 에폭시 수지의 부재

[0055] 다음의 시약이 호퍼(2)를 통하여 압출기에 투입되었다:

[0056] • PET: Invista의 Polyclear 1011 (IV=0.83)

[0057] • PET에 분산된 탈크 (PET에 대하여 1.3-3%)

[0058] 발포제는 주입 지점(5)를 통하여 첨가되었다:

[0059] • 액상의 사이클로헥산

[0060] 압출기 내부의 압력 값(혼합물의 점탄성의 명시)은 발포제를 균일하게 분산된 초임계 유체상에 두기에 충분하지 않다. 그러므로 PET 발포 시도는, 압출기의 출구에서 고분자 물질이 셀에 내포된 기체상을 유지하기에 충분한 점탄성을 가지지 않으므로 실패한다.

[0061] 실시예 2 - 촉매의 부재 및 에폭시 수지의 존재

[0062] 다음의 시약이 호퍼(2)를 통하여 압출기에 투입되었다:

[0063] • PET: Invista의 Polyclear 1011 (IV=0.83)

[0064] • PET에 분산된 탈크 (PET에 대하여 1.3-3%)

[0065] 다음의 액체상 에폭시 수지가 주입 지점(4)를 통하여 첨가되었다:

[0066] • 폴리-에폭시: Lindoxy 290 (액체상)

[0067] 발포제가 주입 지점(5)를 통하여 첨가되었다:

[0068] • 액상의 사이클로헥산

[0069] 또한 이 사례에서, 압출기 내부의 압력 값(혼합물의 점탄성 명시)은 발포제를 균일하게 분산된 초임계 유체상에 두기에 충분하지 않다. 그러므로 PET 발포 시도는, 압출기의 출구에서 저 점탄성을 가지는 고분자 물질이 셀에 내포된 기체상을 유지할 수 없으므로 실패한다.

[0070] 실시예 3 - 에폭시 수지 및 촉매 - 디메틸벤질아민의 존재

[0071] 다음의 시약이 호퍼(2)를 통하여 압출기에 투입되었다:

[0072] • PET: Invista의 Polyclear 1011 (IV=0.83)

[0073] • PET에 분산된 탈크 (PET에 대하여 1.3-3%)

[0074] • 디메틸벤질아민 (에폭시 수지에 대하여 최대 2.3%의 퍼센티지)

[0075] 다음의 액체상 에폭시 수지가 주입 지점(4)를 통하여 첨가되었다:

[0076] • 폴리-에폭시: 1.3 내지 5%의 Lindoxy 290 (액체상)

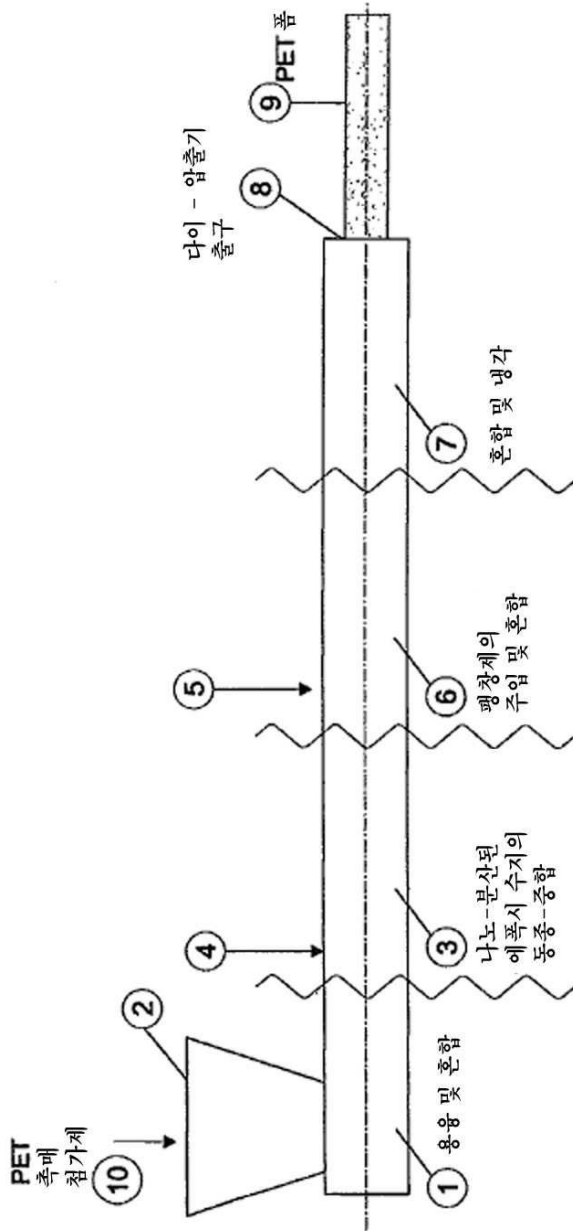
[0077] 발포제가 주입 지점(5)를 통하여 첨가되었다:

[0078] • 액상의 사이클로헥산

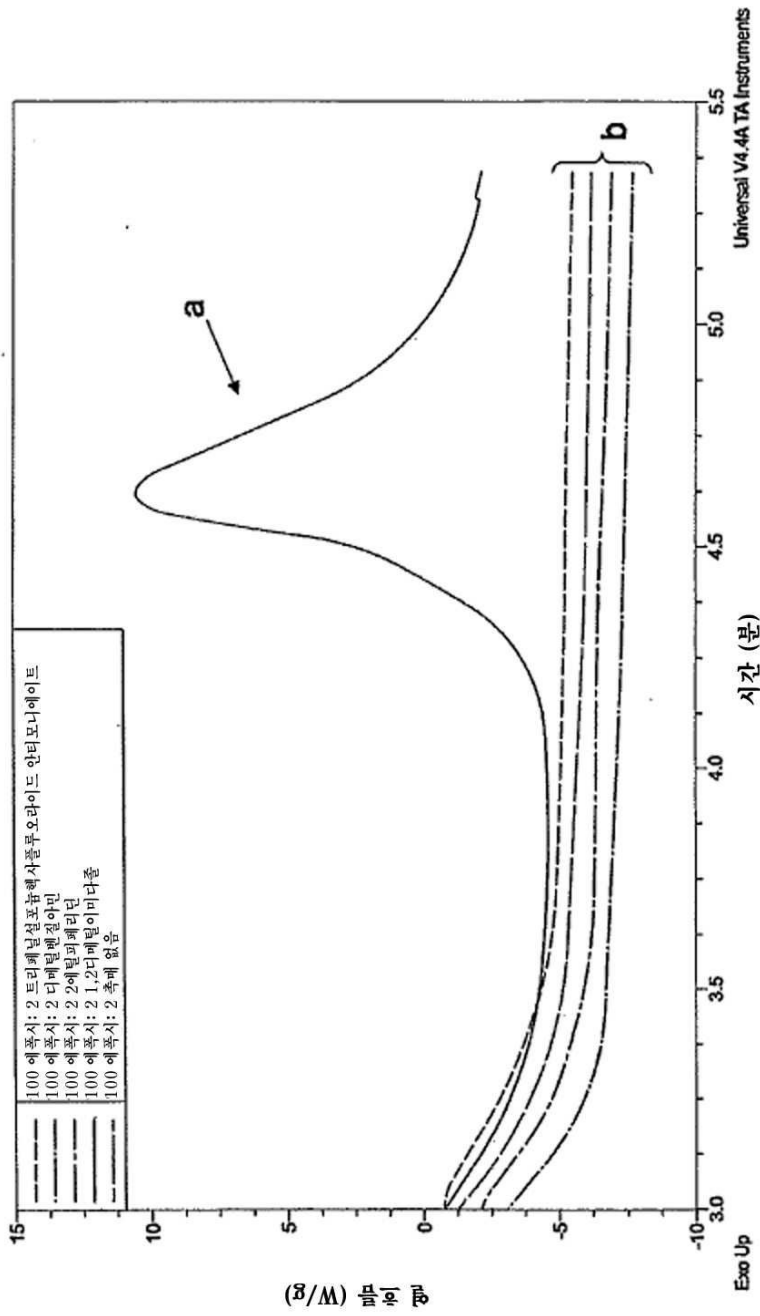
- [0079] 또한 이러한 사례에서, 압출기 내부의 압력 값(혼합물의 점탄성 명시)은 발포제를 균일하게 분산된 초임계 유체상에 두기에 충분하지 않다. 그러므로 PET 발포 시도는, 압출기의 출구에서 저 점탄성을 가지는 고분자 물질이 셀에 내포된 기체상을 유지할 수 없으므로 실패한다.
- [0080] 실시예 4 - 에폭시 수지 및 촉매 - 2-에틸피페리딘의 존재
- [0081] 다음의 시약이 호퍼(2)를 통하여 압출기에 투입되었다:
- [0082] • PET: Invista의 Polyclear 1011 (IV=0.83)
- [0083] • PET에 분산된 탈크 (PET에 대하여 1.3-3%)
- [0084] • 2-에틸피페리딘 (에폭시 수지에 대하여 최대 2%의 퍼센티지).
- [0085] 다음의 액체상 에폭시 수지가 주입 지점(4)를 통하여 첨가되었다:
- [0086] • 폴리-에폭시: 1.3 내지 5%의 Lindoxy 290 (액체상).
- [0087] 발포제가 주입 지점(5)를 통하여 첨가되었다:
- [0088] • 액상의 사이클로헥산
- [0089] 또한 이러한 사례에서도, 압출기 내부의 압력 값(혼합물의 점탄성 명시)이 균일하게 분산된 초임계 유체상에 발포제를 유지시키기에 충분하지 않다. 그러므로 PET 발포 시도는, 압출기의 출구에서 저 점탄성을 가지는 고분자 물질이 셀에 내포된 기체상을 유지할 수 없으므로 실패한다.
- [0090] 실시예 5 - 에폭시 수지 및 이미다졸에 기초한 촉매의 존재
- [0091] 다음의 시약이 호퍼(2)를 통하여 압출기에 투입되었다:
- [0092] • PET: Invista의 Polyclear 1011 (IV=0.83) 또는 M&G에 의한 CLEARTUF P76 (IV=0.74)
- [0093] • PET에 분산된 탈크 (PET에 대하여 1.3-3%)
- [0094] • 이미다졸에 기초한 촉매 (시험은 에폭시 수지에 대하여 최대 2%의 퍼센티지로 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 및 1,2-디메틸이미다졸을 각각 사용하여 수행됨).
- [0095] 다음의 액체상 에폭시 수지가 주입 지점(4)를 통하여 첨가되었다:
- [0096] • 폴리-에폭시: Lindoxy 290 (액체상, PET에 대하여 1.3 내지 5%)
- [0097] • 모노- 또는 디-에폭시: 2-에틸헥실 글리시딜 에테르 또는 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르 (PET에 대하여 0 내지 0.5%)
- [0098] 발포제가 주입 지점(5)를 통하여 첨가되었다:
- [0099] • 액상의 사이클로헥산
- [0100] 압출기 내부의 압력 값(혼합물의 점탄성 명시)은 균일하게 분산된 초임계 유체상에 발포제를 유지시키기에 충분하다. 그러므로 적절하게 주어진 에폭시 수지 및 촉매의 다양한 퍼센티지에 대하여, 압출기의 출구에서 고분자 물질이, 60-140 Kg/m³ 범위의 밀도를 가지는 안정한 폼을 생성하며, 감소된 치수(0.7 mm 미만)를 가지는 폐쇄 셀 내부의 기체상을 유지시키기에 충분하게 점탄성이므로, PET 발포 시도가 성공적이었다.

도면

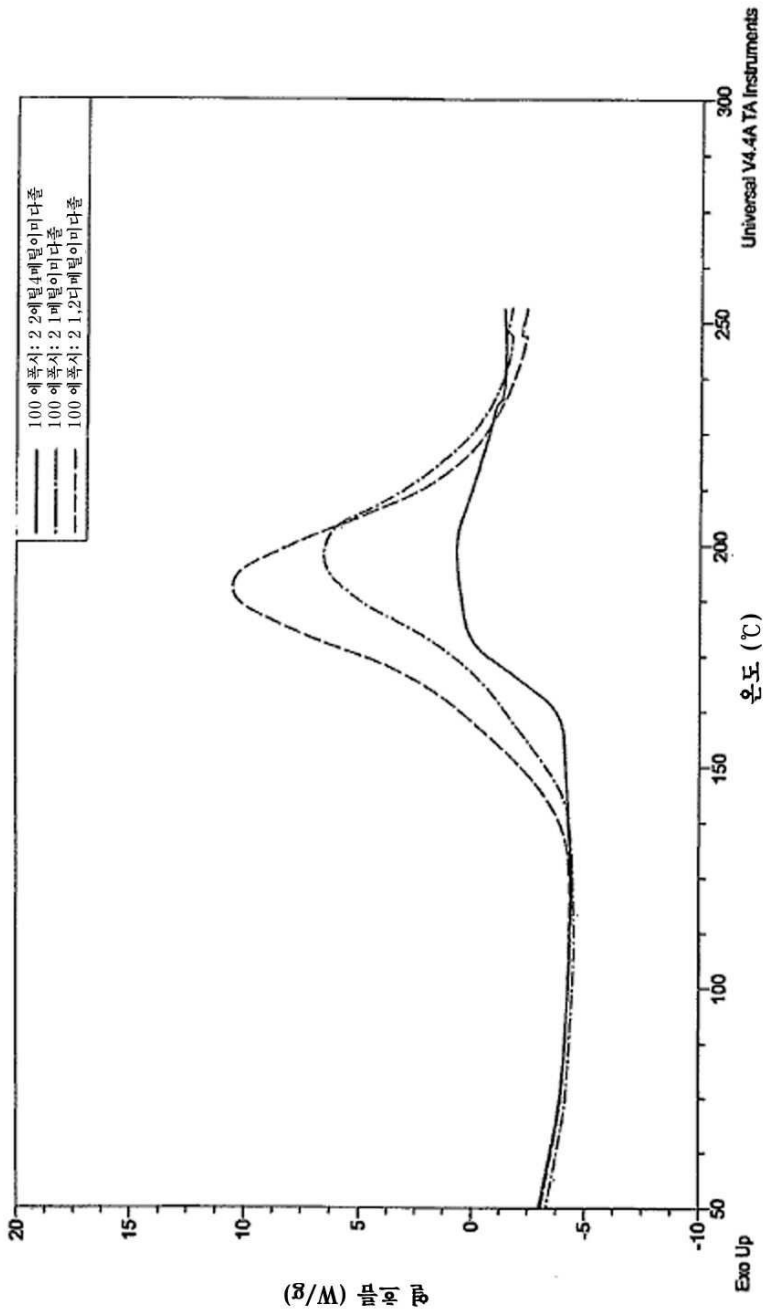
도면1



도면2



도면3



도면4

