

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
B29B 17/00

(11) 공개번호 특2000-0077480
(43) 공개일자 2000년 12월 26일

(21) 출원번호	10-2000-0029178
(22) 출원일자	2000년 05월 30일
(30) 우선권주장	99-152931 1999년 05월 31일 일본(JP)
(71) 출원인	소니 가부시끼 가이샤 이데이 노부유키
(72) 발명자	일본국 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6초메 7반 35고 노구찌, 쯔또무 일본도쿄도시나가와구기타시나가와6-쵸메7-35소니가부시끼가이샤내 미야시타, 마유미 일본도쿄도시나가와구기타시나가와6-쵸메7-35소니가부시끼가이샤내 가메, 미유키 일본도쿄도시나가와구기타시나가와6-쵸메7-35소니가부시끼가이샤내
(74) 대리인	장수길, 구영창

심사청구 : 없음

(54) 스티렌 수지 폐재의 재생 방법

요약

본 발명은 고 품질의 재생 스티렌 수지로 재생할 수 있는 재생 방법에 관한 것이다. 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 용액을 제조한다. 이 용액을 진공 가열하여 휘발 성분 및 유기 용매를 제거하여 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 0.4 중량% 이하로 감소시켜 생성된 스티렌 수지를 재생 스티렌 수지로서 재생한다.

대표도

도2

색인어

재생 스티렌 수지, 진공 가열, 발포 스티렌, 스티렌 캐비닛, 리모넨.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 스티렌 수지 폐재의 예시적인 재생 방법을 나타내는 흐름도이다.
도 2는 본 발명에 따른 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재의 재생 방법을 나타내는 흐름도이다.
도 3은 재생 스티렌 수지내 잔류 리모넨의 양과 유리 전이 온도 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.
도 4는 재생 스티렌 수지내 잔류 리모넨의 양과 유리 전이 온도 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.
도 5는 잔류 난연제의 양, 분자량 및 충격 강도 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발포 스티렌 또는 스티렌 캐비닛과 같은 스티렌 수지 폐재, 또는 난연제를 함유하는 발포 스티렌 또는 스티렌 캐비닛과 같은 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재로부터 고 품질의 재생 스티렌 수지를 재생하는 방법에 관한 것이다.

난연제를 함유하거나 함유하지 않은 스티렌 수지는 다양한 전자 장치용 캐비닛 재료로서 또는 건축 자재

로서 광범위하게 사용된다. 이외에, 발포 스티렌은 다양한 충전 재료로서 대량으로 사용된다.

최근에, 환경 유지 및 경제적 이점을 위해 폐재를 회수하고 재이용하는 시도가 있었다. 예를 들어, 발포 스티렌 또는 스티렌 캐비닛과 같은 스티렌 폐재를 유기 용매중에 용해시켜 폐재의 부피를 감소시키고, 생성된 용액을 재생 플랜트에 운반하고, 진공 가열시켜 휘발 성분을 제거하며 유기 용매를 제거하여 잔류 생성물을 재생 스티렌으로서 회수하는 것을 제안하였다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

상기 재생 시스템은 발포 스티렌 또는 스티렌 캐비닛을 재생 사이클중에 용해시킨 용매가 재생 스티렌중에 남아있다는 문제가 있다. 유기 용매가 재생 스티렌중에 잔류한다면, 내열성 또는 인장 강도가 감지될 수 있을 정도로 낮아져서 재생 스티렌의 품질을 저하시킨다. 특히, 에스테르 기재 용매는 비등점이 높아서 용매는 심지어 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열시에도 남아있기 쉽다. 잔류 용매의 양을 낮추기 위해 가열 온도를 상승시키면, 스티렌 수지는 열분해되어 스티렌 재료의 강도가 낮아지는 경향이 있다.

또한, 재생 공정에 가열 단계가 포함됨으로써 재생 공정이 진공하에 수행된다면, 산화가 잔존 산소의 영향하에 발생하고, 재생 스티렌 수지의 분자량이 감소하는 문제가 발생한다. 분자량이 감소하면 재생 재료는 인장 강도 및 충격 강도가 낮아져서 감지할 정도로 품질이 저하된다.

다른 한 편으로, 건축재로서 사용되는 난연제를 함유하는 발포 스티렌, 또는 텔레비전 수신기용 캐비닛으로서 사용되는 난연제를 함유하는 발포 스티렌은 할로겐 기재 난연제를 약 1 내지 10 중량%로 함유한다. 난연제를 함유하는 스티렌 수지가 200℃ 이상으로 가열되면, 난연제는 열분해되어 산이 생성되고, 이러한 산은 스티렌 수지의 강도를 상당히 낮추고, 따라서 재생 스티렌의 품질을 상당히 저하시킨다. 다른 한편으로, 공정 장치가 난연제의 열분해시에 생겨난 산에 의해 부식된다. 따라서, 이제까지 효과적인 재생 방법이 제시되지 않았으므로, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재 대부분은 땅을 채우는 재료 또는 고온의 로(high-furnace)의 원재로서 사용되거나 소각처리된다. 난연제로서는 할로겐 기재 난연제가 대체로 사용되기 때문에 소각처리시 디옥신이 발생할 우려가 있다.

<발명의 요약>

따라서, 본 발명의 목적은 재생 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 효과적으로 감소시키고, 재생 공정 동안 스티렌 수지의 산화를 방지하는 처리 방법을 제공하고, 이로써 고품질 재생 스티렌 수지로 재생하는 것을 가능하게 하는 재생 방법을 제공한다.

본 발명의 또다른 목적은 재생 스티렌 수지내 난연제의 잔류량을 효과적으로 감소시키는 처리 방법을 제공하고, 이로써 고품질 재생 스티렌 수지를 재생하는 것을 가능하게 하는 재생 방법을 제공한다.

한 관점에서, 본 발명은 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 용액을 제조하고, 이 스티렌 수지 폐재 용액으로부터 불순물을 제거하고, 불순물이 제거된 이 스티렌 수지 폐재 용액을 진공 가열하여 휘발 성분 및 유기 용매를 제거하여 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 0.4 중량% 이하로 감소시켜 생성된 스티렌 수지를 재생 스티렌 수지로서 재생하는 것을 포함하는, 스티렌 수지 폐재의 재생 방법을 제공한다.

본 발명에 따라, 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시키기 때문에, 사용되는 유기 용매의 양을 감소시켜 작업 효율을 향상시킬 수 있다. 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 4 중량% 이하로 고정시킴으로써, 재생 스티렌 수지의 재료 특성, 예를 들어, 내열성 또는 인장 강도를 최적으로 유지할 수 있다.

또다른 관점에서, 본 발명은 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 용액을 제조하고, 이 스티렌 수지 폐재 용액으로부터 난연제를 제거하여 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양을 1% 이하로 감소시키고, 난연제가 제거된 이 스티렌 수지 폐재 용액을 진공 가열시켜 휘발 성분 및 유기 용매를 제거하여 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 0.4 중량% 이하로 감소시켜 생성된 스티렌 수지를 재생 스티렌 수지로서 재생하는 것을 포함하는, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재의 재생 방법을 제공한다.

본 발명에 따라, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시키기 때문에, 사용되는 유기 용매의 양을 감소시켜 작업 효율을 향상시킬 수 있다. 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 4 중량% 이하로 고정시킴으로써, 재생 스티렌 수지의 재료 특성, 예를 들어, 내열성 또는 인장 강도를 최적으로 유지할 수 있다. 또한, 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 4 중량% 이하로 고정시킴으로써, 난연제의 열분해시 얻어지는 산의 양을 감소시켜 재생 스티렌 수지 재료의 강도에 영향을 단지 보다 적은 정도로만 주고, 공정 장치를 부식시키는 것을 피할 수 있다.

본 발명에 따라, 상기 기재된 바와 같이, 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시키기 때문에, 사용되는 유기 용매의 양을 감소시켜 작업 효율을 향상시킬 수 있다. 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 고정시킴으로써, 재생 스티렌 수지의 재료 특성, 예를 들어, 내열성 또는 인장 강도를 최적으로 유지할 수 있다. 이는 고품질의 재생 스티렌 수지로 재생할 수 있게 한다.

또한, 본 발명에 따라, 상기 기재된 바와 같이, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시키기 때문에, 사용되는 유기 용매의 양을 감소시켜 작업 효율을 향상시킬 수 있다. 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 0.4 중량% 이하로 고정시킴으로써, 재생 스티렌 수지의 재료 특성, 예를 들어, 내열성 또는 인장 강도를 최적으로 유지할 수 있다. 또한, 잔류 난연제의 양을 1 중량% 이하로 고정시킴으로써, 난연제의 열분해시 얻어지

는 산의 양을 감소시켜 수지 재료의 강도 또는 공정 장치에 대한 재생 스티렌 수지의 역효과를 제거할 수 있다.

따라서, 난연제를 함유하거나 함유하지 않은 재생 스티렌 수지의 부가 가치 및 용도가 증가됨으로써 폐재를 감소시켜 자연 자원 및 에너지를 절약할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

〈바람직한 실시 양태의 설명〉

도면을 참고로 하여, 본 발명에 따른 바람직한 실시 양태가 상세히 설명될 것이다.

먼저, 스티렌 수지 폐재의 재생 방법을 설명한다.

본 발명은 발포 스티렌 또는 스티렌 캐비넷과 같은 스티렌 수지 폐재를 유기 용매중에 용해시켜 폐재의 부피를 감소시키고, 생성된 용액을 재생 플랜트에 운반하고, 진공 가열시켜 휘발 성분 및 유기 용매를 제거하여 잔류 생성물을 재생 스티렌으로서 회수하는 것에 관한 것이며, 이때 유기 용매의 용해력 및 비등점, 및 재생 스티렌중의 잔류 용매를 규정하여 고품질의 재생 스티렌으로 재생하는 것에 관한 것이다.

본 발명에 따른 처리 대상은 일반적으로 스티렌 수지의 폐재로서 발포 스티렌 충전재, 발포 스티렌 어패류 상자, 각종 스티렌 캐비넷과 같이 배열 또는 그의 특성과 관계없다.

먼저, 이들 스티렌 수지 폐재를 유기 용매중에 용해시킨다. 사용되는 유기 용매는 주변 온도에서 15 중량% 이상의 용해력을 가지며 200℃ 이하의 비등점을 갖는 유기 용매이다.

스티렌 수지 폐재를 용해시키는 유기 용매로서, 주변 온도에서 15 중량% 이상의 용해력을 갖는 유기 용매를 사용하면, 사용되는 유기 용매의 양을 감소시키는 것이 가능하면서 또한 휘발 성분을 제거하는 것을 목표로 하는 진공 가열 공정에서 작업 효율을 개선시킬 수 있다.

스티렌 수지 폐재를 용해시키는 유기 용매로서, 200℃ 이하의 비등점을 갖는 유기 용매를 사용하면, 휘발 성분을 제거하는 것을 목표로 하는 진공 가열 공정에서 작업 효율을 개선시킬 수 있으며 스티렌 수지 내 잔류 용매의 양을 신뢰할 수 있게 감소시킬 수 있다.

유용한 유기 용매의 예는 케톤 기재 및 모노-테르펜 기재 유기 용매이다. 환경 보호를 위해, 할로겐을 함유하지 않는 유기 용매, 예를 들어, 톨루엔, d-리모넨, 에틸 벤젠, 테트라히드로푸란, 메틸에틸케톤 및 모노테르펜 기재 용매를 사용한다. 이들 중에, d-리모넨은 이 용도에 바람직한 유기 용매이다. 이 d-리모넨은 오렌지 껍질에서 추출한 식물성 기름이며 식품 첨가제로서 사용된다. 이 d-리모넨은 안전성 및 발포 스티렌의 용해력이 높으므로, 본 발명에 사용되는 용매로서 최적이다.

스티렌 수지내 잔류 용매는 재료 특성, 예를 들어, 재생 스티렌 수지의 내열성 또는 인장 강도를 감지될 수 있을 정도로 낮추어서 인장 강도 및 재료의 품질을 상당히 저하시킨다. 재생된 스티렌 수지는 직경 및 길이가 각각 3 mm 정도의 재생 스티렌 펠렛으로 제조된다. 재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매는 펠렛으로부터 제조된 제품내에 불변한 상태로 남아 있다. 잔류 용매가 재생 스티렌 펠렛중에 대량으로 존재한다면, 펠렛을 사용하여 얻어진 제품 재료의 특성이 낮아져서 품질이 저하된다. 따라서, 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 고정시키는 것이 중요하다. 구체적으로, 스티렌 수지내 잔류 용매의 양은 바람직하게는 0.4 중량% 이하이다. 스티렌 수지내 잔류 용매의 양이 0.4 중량% 이하인 경우, 재생 스티렌 수지 재료의 특성, 예를 들어, 내열성 또는 인장 강도가 감지될 정도로 낮아져서 제품 품질이 악화된다. 따라서, 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 0.4 중량% 이하로 고정시킴으로써, 양호한 특성을 갖는 고품질 재생 스티렌으로 재생하는 것이 가능하다.

스티렌 수지의 재생 공정은 고온 작업 단계를 포함하므로, 재생이 진공하에 반복될 지라도, 스티렌 수지는 잔존 산소의 영향하에 산화되어 재생 스티렌 수지의 분자량이 낮아진다. 분자량이 감소되면, 인장 강도 또는 충격 강도가 낮아져서 감지될 정도로 낮은 제품 품질을 초래한다. 따라서, 재생 스티렌 수지의 산화를 방지하기 위해 고온 작업 단계로 진행하기 전에 스티렌 수지 용액에 산화방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 이로써, 열이 고온 작업단계시 스티렌 수지에 가해질 때, 스티렌 수지가 산화되어 분자량이 감소하는 것을 방지한다.

산화방지제로서, 인-기재, 페놀계 및 유황계의 산화물이 광범위하게 사용된다. 진공 가열 단계가 수행된다면, 낮은 증기압을 갖는 산화방지제를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 입체장애된 페놀계 산화방지제가 바람직하게는 사용된다. 바람직하게는, 스티렌 수지 폐재의 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 입체장애된 페놀계 산화방지제가 첨가된다. 또한, 입체장애된 페놀계 산화방지제는 바람직하게는 20℃에서 증기압이 10^{-7} Pa 이하이다. 이는, 비록 고온 작업 단계가 사용될 지라도 스티렌 수지가 산화되는 것을 방지할 수 있게 하고, 즉, 스티렌 수지의 분자량이 감소하는 것을 방지할 수 있게 한다. 입체장애된 페놀계 산화방지제를 0.01 내지 0.5 중량%로 첨가한다면, 스티렌 수지의 내열성이 낮추어지지 않으므로, 목적하는 특성이 유지되어 고품질 스티렌 수지로 재생하는 것을 가능하게 한다.

이외에, 입체장애된 페놀계 산화방지제중에 낮은 증기압을 갖는 산화방지제가 특히 스티렌 수지의 산화를 방지하는데 효과적이므로, 그러한 산화방지제를 사용하여 재생 횟수를 더욱 증가시킬 수 있다.

휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열을 수행하는데 이용되는 가열 온도는 바람직하게는 260℃ 미만이다. 가열 온도가 260℃ 이상인 경우, 스티렌 수지는 열분해되어 감지될 정도로 재생 스티렌 수지의 재료 특성, 예를 들어, 내열성 또는 인장 강도를 낮출 뿐만 아니라 재생 스티렌 수지의 분자량을 상당히 감소시켜 제품 품질을 상당히 감소시킨다. 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열을 수행하는데 이용되는 가열 온도를 260℃ 이하로 고정시키면, 스티렌 수지의 재료 특성을 최적으로 유지하여 고품질 스티렌 수지로 재생하는 것이 가능하다.

도 1은 스티렌 수지 폐재를 재생하는 흐름도를 나타낸다.

이러한 재생 시스템에서, 스티렌 수지 폐재(1)을 조분쇄하고, (2)에서 미분쇄하고, 용해 탱크(3)의 유기 용매중에 용해시켜 균일한 조성물을 제공한다.

이러한 균일한 용액을 60℃ 정도의 온도로 가열시키면서 디칸터(4)에서 불용성 성분으로서 난연제를 연속적으로 제거한다. 투명한 용액을 여과 장치(5)에 보내고, 여과하고, 이어서 분리기(6)에서 스티렌 수지와 용매로 분리한다.

이 분리기(6)을, 예를 들어, 보일러(7)의 가열 매체에 의해 약 240℃로 가열한다.

이 분리된 스티렌 수지를 기어 펌프(8)의 작동에 의해 냉각기(9)를 통해 냉각시키고, 펠렛타이저(pelletizer)(10)에 의해 재생 펠렛(11)을 제조한 후, 이것을 성형 플랜트에 운반하여 각종 성형 제품 또는 폴리스티렌 용기로서 재이용한다.

다른 한 편으로, 분리기(6)에 의해 분리된 용매의 증기를 응축기(12)에 의해 액화시키고, 재생 용매용 탱크(13)내로 재생 용매(재생 리모넨)으로서 회수한다.

난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 재생하는 방법을 이하 설명한다.

본 발명은 난연제를 함유하는 발포 스티렌 또는 난연제를 함유하는 스티렌 캐비넷과 같은 스티렌 수지 폐재를 유기 용매중에 용해시켜 폐재의 부피를 감소시키고, 난연제를 제거하고, 생성된 용액을 재생 플랜트에 운반하여 진공 가열시켜 휘발 성분을 제거하고 유기 용매를 회수하고, 생성된 생성물을 재생 스티렌으로서 재생하는 것에 관한 것이다. 본 발명에 따라, 용해력 및 비등점을 규정하여 고품질의 재생 스티렌으로 재생시킨다.

처리 대상은 일반적으로 난연제를 함유하는 스티렌 수지의 폐재로서, 예를 들어, 난연제를 함유하는 발포 스티렌 충전재, 난연제를 함유하는 발포 스티렌 어퍼류 상자 또는 난연제를 함유하는 각종 스티렌 캐비넷과 같이, 재료 배열 또는 형태와 관계없다.

난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재의 재생 방법에서, 스티렌 수지 폐재의 재생 방법과 관련하여 설명한 사항이 완전히 적용된다. 따라서, 이 사항에 관해서, 대응하는 설명을 하지 않으며 관련 설명으로 참고한다. 여기서, 상기 설명된 사항 이외의 사항을 설명한다.

난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 유기 용매중에 용해시킨다. 이 때에, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 바람직하게는 1 mm 정도의 크기로 미분쇄한다. 그러한 미분쇄에 의해, 유기 용매중에 용해 속도를 상승시키는 것이 가능하다.

난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 유기 용매중에 용해시킴으로써 얻어진 용액으로부터 디칸테이션(decantation) 및 여과를 이용하여 난연제의 불용성 성분을 제거한다.

난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 재생할 때, 난연제를 수 중량%로 함유하는 스티렌 수지를 200℃ 이상으로 가열하는 경우, 난연제가 열분해되어 산이 생성된다. 결과적으로, 재생 스티렌 수지의 재료 특성, 예를 들어, 내열성 또는 인장 강도가 감지될 정도로 낮아져서 재료 특성을 상당히 악화시킨다. 다른 한 편으로, 공정 장치가 난연제의 열분해시 얻어진 산에 의해 부식된다. 따라서, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 재생하는 경우, 가열 공정을 수행하기 전에 스티렌 수지내 함유된 난연제의 양을 감소시키는 것이 중요하다. 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양은 바람직하게는 1 중량% 이하이다. 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양이 1 중량%보다 큰 경우, 내열성 또는 인장 강도와 같은 재생 스티렌의 재료 특성이 감지될 정도로 낮아져서 재료 특성이 상당히 악화되면서, 공정 장치가 상기 기재한 바와 같이 산에 의해 부식된다. 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양이 1 중량% 이하로 고정되는 경우, 재생 스티렌 수지를 목적하는 재료 특성으로 유지하고 공정 장치의 부식을 방지하는 것이 가능하다. 가열 온도가 높아질수록 산의 수율 비가 높아지기 때문에, 스티렌 수지의 악화를 고려할 때 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열에 사용되는 가열 속도는 바람직하게는 260℃ 미만이다. 가열 온도를 260℃ 미만으로 고정시킴으로써, 산의 발생을 억제하여 재료 특성 및 공정 장치에 대한 재생 스티렌 수지의 역효과를 방지하는 것이 가능하다.

가열 공정전에, 특히, 진공 가열하여 휘발 성분을 제거하고 유기 용매 및 스티렌 수지를 서로 분리하기 전에, 난연제를 제거하는 공정이 디칸테이션을 이용하여 수행될 수 있다. 디칸테이션을 이용하여, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 유기 용매중에 용해시켜 용액중에 불용성 성분으로서 존재하는, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 제거하는 것이 가능하다. 난연제, 및 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 용해시키는 유기 용매의 배합을 고려함으로써, 난연제 제거에 이어서 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양을 감소시킬 수 있다. 즉, 스티렌 수지에 대한 용해력이 우월하며 난연제에 대한 용해력이 낮은 유기 용매를 선택함으로써, 용액내 불용성 성분으로서 존재하는 난연제의 양을 감소시킬 수 있고, 따라서, 디칸테이션을 이용하여 난연제를 제거하는 공정시에 제거되는 난연제의 양을 증가시킴으로써 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양을 감소시킬 수 있다. 또한, 난연제를 제거하기 위한 공정이 원심 분리기를 사용하여 수행될 수 있다. 디칸테이션의 경우, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 용해시키기 위한 유기 용매의 배합을 고려함으로써, 난연제 제거 공정에 이어서 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양을 감소시키는 것이 가능하다.

또한, 난연제는, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재가 용해된 용액중에 저급 알코올을 혼합시킴으로써 스티렌 수지를 침전시켜 제거될 수 있다. 이 경우 스티렌 수지가 불용성 성분으로서 용해되기 때문에, 스티렌 수지를 용액중에 용해된 난연제로부터 분리할 수 있다. 이러한 방식으로, 스티렌 수지와 난연제를 서로 효과적으로 분리하여 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양을 감소시키는 것이 가능하다. 저급 알코올은 바람직하게는 200℃ 이상의 비점을 갖는다. 사용되는 저급 알코올의 비점이 200℃보다 큰 경우, 비휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열시 작업 효율이 낮아지거나 알코올이 재생 스티렌 수지내에 잔류하기 쉽다. 또한, 저급 알코올은 인체에 대한 영향 및 인화성을 고려할 때 2 이상의 탄소수가 바람직하

다. 난연제와 스티렌 수지사이의 용해도 차를 고려하는 경우, 저급 알코올의 탄소수가 2 내지 5인 것이 바람직하다. 구체적으로, 저급 알코올에는 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 펜탄올이 있다.

또한, 난연제는 먼저 디캔테이션 또는 원심분리를 수행한 후, 저급 알코올을 용액중에 혼합하여 스티렌을 침전시킴으로써 제거될 수 있다. 이는 스티렌 수지 및 난연제가 서로 더욱 신뢰할 수 있게 분리되게 하여 재생 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양을 낮출 수 있게 한다.

도 2는 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 재생하기 위한 예시적인 흐름도이다.

이 재생 시스템에서, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재(21)을 조분쇄하고, (22)에서 미분쇄하고, 용해 탱크 A(23)내 유기 용매중에 용해시켜 균일한 조성물을 얻는다.

이 균일한 조성물을 약 60℃의 온도로 가열한 상태에서 디칸터(24)에서 불용성 성분으로서 난연제를 연속적으로 제거한다. 투명한 용액을 분리기(25)에서 스티렌 수지와 용매로 분리한다.

이 분리기(25)를 보일러(26)과 같은 가열 매체에 의해 약 240℃로 가열한다.

분리된 스티렌 수지를 기어 펌프(27)을 구동시켜 냉각기(28)을 통해 냉각시키고 펠레타이저(29)로 처리하여 재생 펠렛(30)을 형성한 후, 이것을 성형 플랜트에 운반하여 각종 성형 제품 및 폴리스티렌 용기로서 재이용한다.

분리기(25)에 의해 얻어진 용매 증기를 응축기(31)에 의해 액화시킨 후, 이것을 재생 용매(재생 리모넨)로서 재생 리모넨용 탱크(32)내로 회수한다.

용액 탱크 A(23)내 유기 용매중에 용해되어 얻어진 균일한 용액을 용액 탱크 B에 이송시켜 저급 알코올 내로 혼합할 수 있다. 이 경우, 스티렌 수지 침전물(33)이 불용성 성분으로서 생성되어 스티렌 수지와 용매로 분리된다.

분리된 스티렌 수지 침전물(33)을 분리기(25)에 공급하고, 상기 기재된 공정과 유사한 공정으로 재생한다.

또한, 분리된 스티렌 수지 침전물(33)을 진공 가열 압출기(34)에 보내 방적사 형상의 제품으로 압출시킬 수 있고, 그 후, 냉각기(28)로 보낼 수 있다.

또한, 디칸터(24)로 투명하게 된 용액을 용액 탱크 B에 보내어 상기 기재된 공정과 유사한 공정으로 재생할 수 있다.

〈실시에〉

본 발명은 특정 실험 실시예를 참고로 하여 실험 결과에 근거하여 설명될 것이다.

먼저, 실험 실시예 1 내지 7은 스티렌 수지 폐재의 재생 방법을 나타내는 실험 실시예이다.

〈실험 실시예 1〉

각종 유기 용매의 스티렌 수지의 용해도를 검사하였다. 가전점으로부터 회수한 TV용 발포 스티렌 수지 폐재를 각각의 톨루엔(비점 101℃), 메틸에틸케톤(비점 80℃), 에틸 벤젠(비점 136℃), 테트라히드로푸란(비점 65℃), d-리모넨(비점 175℃) 및 디펜텐(비점 170 내지 180℃)중에 각각 15 중량%로 실온(20℃)에서 용해시켰다.

그 결과, 이러한 유기 용매는 양호한 용해도를 나타내었고, 특히, 톨루엔, 에틸 벤젠, d-리모넨 및 디펜텐은 30 중량% 이상의 용해 능력을 나타내었다.

그 후, 톨루엔 및 d-리모넨중에 30 중량%의 발포 스티렌을 용해하여 얻어진 용액으로부터 휘발성 성분을 제거하기 위한 진공 가열 장치(상표명: 하이-비스커스 이배포레이터(HI-VISCUS EVAPORATOR), MITSUBISHI ZOSSEN CO.LTD. 제조)가 있는 재생 실험 플랜트에서 휘발 성분을 제거하여 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다.

휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열은 하기 조건하에 수행되었다.

휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열 조건

진공 챔버중의 기상 온도:240℃

가열 매체 온도:250℃

진공도: 30 Torr

용액의 공급 유속: 50 리터/분.

그 결과, 각 경우에 재생 스티렌 펠렛중의 잔류 용매의 양은 0.1 중량% 이하였다. 각 경우에 있어 재생 스티렌 펠렛이 분자량의 감소율은 5% 이하이었다. 유기 용매로서 d-리모넨을 사용하여 제조된 재생 스티렌 펠렛의 기계적 특성으로서 인장 강도, 굴곡 강도, 충격 강도 및 연화점을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	재생 후	새로운 수지
인장 강도(kg/cm ²)	473	479
굴곡 강도(kg/cm ²)	710	720
충격 강도(kgfm/cm)	0.8	0.7
연화점(°C)	103.4	103.5

표 1로부터 재생 스티렌의 인장 강도, 굴곡 강도 및 연화점이 새로운 수지의 것과 동등하므로 재생 스티렌 펠렛은 품질면에서 악화되지 않는다는 것을 알 수 있다.

<실험 실시예 2>

잔류 용매로 인한 재생 스티렌 펠렛의 내열성 변화를 검사하였다.

d-리모넨중의 발포 스티렌 30 중량% 용액을 제조하여 실험 실시예 1과 동일한 방식으로 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다. 이 경우, 진공 챔버내 진공도를 변화시켜 재생 스티렌 펠렛내 잔류 용매의 양을 0.0 내지 1.1 중량%로 변화시켜 7개 시료의 재생 스티렌 펠렛을 제조하여 각 시료의 내열성을 검사하였다.

내열성의 지수로서 유리 전이 온도 T_g를 측정하여 내열성을 평가하였다.

그 결과를 도 3에 나타내었다. 유리 전이 온도 T_g를 시료당 2회 또는 3회 측정하였다.

도 3으로부터, 재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매의 양이 0.4%를 초과하는 경우, 유리 전이 온도 T_g가 감지될 정도로 낮아진다는 것을 알 수 있고, 재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매의 양이 0.4%를 초과하는 경우, 재생 스티렌 펠렛의 내열성이 상당히 낮아진다는 것을 알 수 있다. 따라서, 재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매의 양을 0.4% 이하로 고정시킴으로써, 우월한 내열성을 갖는 재생 스티렌 펠렛으로 재생하는 것이 가능하다.

<실험 실시예 3>

실험 실시예 2에서와 같이, 재생 스티렌 펠렛중의 잔류 용매의 양에 의해 스티렌 펠렛의 내열성을 검사하였다.

d-리모넨중에 TV 캐비닛에 사용되는 내충격성 폴리스티렌 30 중량% 용액을 제조하여 실험 실시예 1과 동일한 방식으로 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다. 이 때에, 진공 챔버내 진공도를 변화시켜 재생 스티렌 펠렛내 잔류 용매의 양을 0.045 내지 0.6 중량%로 변화시켜 5개 시료의 재생 스티렌 펠렛을 제조하여 각 시료의 내열성을 검사하였다.

실험 실시예 2에서와 같이, 유리 전이 온도 T_g를 측정하여 내열성을 검사하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

도 4로부터, 재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매의 양이 0.4%를 초과하는 경우, 유리 전이 온도 T_g가 감지될 정도로 낮아진다는 것을 알 수 있다. 이로부터 재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매의 양을 0.4% 이하로 고정시킴으로써, 우월한 내열성을 갖는 재생 스티렌 펠렛으로 재생하는 것이 가능하다.

<실험 실시예 4>

입체장애된 페놀계 산화방지제의 효과를 검사하였다.

d-리모넨중에 폴리스티렌(상표명 PS685로 ASAHI KASEI CO.LTD. 제조) 30 중량% 용액을 제조하고, 입체장애된 페놀계 산화방지제를 각 용액에 폴리스티렌 중량을 기준으로 0.1, 0.2 및 0.5 중량%로 첨가하였다. 생성된 용액을 공기중의 230°C에서 1시간 동안 가열하여 각 시료를 제조하였다. 하기 5 종류의 입체장애된 페놀계 산화방지제:

이르가녹스(IRGANOX) 245(Ciba Specialty Chemicals 제조, 증기압, 10⁻⁸ Pa)

이르가녹스 1010(Ciba Specialty Chemicals 제조, 증기압, 10⁻¹⁰ Pa)

이르가녹스 1076(Ciba Specialty Chemicals 제조, 증기압, 10⁻⁷ Pa)

이르가녹스 1330(Ciba Specialty Chemicals 제조, 증기압, 10⁻¹² Pa)

이르가녹스 3114(Ciba Specialty Chemicals 제조, 증기압, 10⁻¹³ Pa)를 사용하였다.

상기와 같이 제조된 각 시료의 분자량을 겔 투과 크로마토그래피(이하 GPC)로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

명칭 및 첨가물	가열 조건	산화 방지제		분자량	분자량 감소율
		명칭	증기압		
단지 PS685	가열 없음	-		24.5E + 04	-
단지 PS685	230°C - 1 hr	-		4.8E + 04	80%
0.10%	230°C - 1 hr	이르가녹스 245	10 ⁻⁸ Pa	7.4E + 04	70%
0.10%	230°C - 1 hr	1010	10 ⁻¹⁰ Pa	7.8E + 04	68%
0.10%	230°C - 1 hr	1076	10 ⁻⁷ Pa	13.9E + 04	43%
0.10%	230°C - 1 hr	1330	10 ⁻¹² Pa	16.9E + 04	31%
0.10%	230°C - 1 hr	3114	10 ⁻¹³ Pa	16.3E + 04	33%
0.20%	230°C - 1 hr	이르가녹스 245	10 ⁻⁸ Pa	15.0E + 04	39%
0.20%	230°C - 1 hr	1010	10 ⁻¹⁰ Pa	14.0E + 04	43%
0.20%	230°C - 1 hr	1076	10 ⁻⁷ Pa	19.5E + 04	20%
0.20%	230°C - 1 hr	1330	10 ⁻¹² Pa	23.6E + 04	4%
0.20%	230°C - 1 hr	3114	10 ⁻¹³ Pa	18.9E + 04	23%
0.50%	230°C - 1 hr	이르가녹스 245	10 ⁻⁸ Pa	20.1E + 04	18%
0.50%	230°C - 1 hr	1010	10 ⁻¹⁰ Pa	21.4E + 04	13%
0.50%	230°C - 1 hr	1076	10 ⁻⁷ Pa	18.2E + 04	26%
0.50%	230°C - 1 hr	1330	10 ⁻¹² Pa	23.1E + 04	6%
0.50%	230°C - 1 hr	3114	10 ⁻¹³ Pa	20.8E + 04	15%

상기 표 2로부터, 입체장애된 페놀계 산화방지제를 가하지 않고 가열된 시료는 가열후 폴리스티렌 분자량이 80% 감소하였다. 다른 한 편으로, 0.1 중량%의 입체장애된 페놀계 산화방지제를 가한 시료의 경우, 폴리스티렌 분자량의 감소율이 30 내지 70%로 억제되었다. 0.1 중량%, 0.2 중량% 및 0.5 중량%의 입체장애된 페놀계 산화방지제를 가한 시료의 경우, 폴리스티렌 분자량의 감소율이 30 내지 70%, 4 내지 43% 및 6 내지 26%로 각각 억제되었다. 또한, 증기압이 10⁻¹² Pa 이하인 이르가녹스 1330 및 이르가녹스 3114는 폴리스티렌 분자량이 감소하는 것을 방지하는데 큰 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 이로부터 입체장애된 페놀계 산화방지제를 폴리스티렌 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하로 가함으로써, 폴리스티렌 분자량이 감소하는 것을 방지할 수 있고, 즉, 폴리스티렌이 산화되는 것을 방지할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

상기 시료의 유리 전이 온도의 측정은 새로운 폴리스티렌의 것과 유사한 결과를 나타내었다. 이로부터 입체장애된 페놀계 산화방지제를 폴리스티렌 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하로 가함으로써 폴리스티렌의 내열성이 낮아지지 않았다.

그 후, 폴리스티렌(상표명 PS685로 ASAHI KASEI CO.LTD. 제조) 및 d-리모넨을 폴리스티렌 수지 및 유기 용매로서 각각 사용하고, 폴리스티렌 중량을 기준으로 0.1 중량%의 입체장애된 페놀계 산화방지제 이르가녹스 1330을 각 재생 조작에서 d-리모넨중의 폴리스티렌에 가하였다는 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 재생 조작을 10회 수행하였다. 폴리스티렌의 감소율이 10% 이하인 것을 밝혀졌다. 이로부터, 낮은 증기압을 갖는 입체장애된 페놀계 산화방지제 이르가녹스 1330을 사용함으로써, 재생 횟수가 증가하여 자원을 더욱 효과적으로 이용할 수 있게 하였다.

<실험 실시예 5>

폴리스티렌(상표명 PS685로 ASAHI KASEI CO.LTD. 제조)을 사용하고, 톨루엔(방향족 유기 용매), 메틸에

틸케톤(케톤계 유기 용매), 테트라히드로푸란(에테르계 용매), 피넨 및 디펜텐(테르펜-기재 유기 용매) 및 이들 용매의 혼합물을 사용하고, 입체장애된 페놀계 산화방지제 이르가녹스 1330을 사용한 것을 제외하고는 실험 실시예 5에서와 같이 폴리스티렌 재생을 수행하였다. 재생 10회후 폴리스티렌 분자량의 감소율은 20% 이하였다. 이로부터, 상기 유기 용매를 사용하여 폴리스티렌 재생을 수행하는 경우, 입체장애된 페놀계 산화방지제 이르가녹스 1330을 첨가함으로써 재생후 폴리스티렌의 분자량이 산화방지제를 첨가하지 않는 경우와 비교하여 감소하는 것을 방지하는 것이 가능하다.

〈실험 실시예 6〉

각각의 DBE 에스테르(비점 210 내지 225℃), 디메틸 숙시네이트(비점 200℃) 및 디메틸 아디페이트(비점 약 230℃)중의 가전점으로부터 회수한 발포 스티렌 폐재 20 중량% 용액을 실온(20℃)에서 제조하고, 재생 스티렌 펠렛을 실험 실시예 1과 동일한 방식으로 제조하였다.

그 결과, 상기 유기 용매를 사용하여 용액의 어느 것이나 0.6 내지 1 중량%의 잔류 용매가 재생 스티렌 펠렛에 남게되는 반면, 유리 전이 온도가 약 30℃ 정도 낮아졌다.

잔류 용매의 양을 더욱 감소시키기 위해, 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열용 가열 온도를 260℃로 상승하여 휘발 성분을 제거하였다. 그 결과, 재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매의 양이 0.4 중량% 미만으로 감소하지 않았다. 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열용 가열 온도를 260℃로 상승하는 경우, 재생 스티렌 펠렛은 열분해되어 분자량이 10% 감소하면서 펠렛의 색은 황색으로 변했다.

따라서, 재생 스티렌 펠렛의 특징을 유지하기 위해, 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열용 가열 온도는 260℃보다 낮을 필요가 있는 반면, 비점이 200℃ 미만인 유기 용매가 선택적으로 사용될 필요가 있다.

〈실험 실시예 6〉

폴리스티렌(상표명 PS685로 ASAHI KASEI CO.LTD. 제조) 및 d-리모넨을 폴리스티렌 수지 및 유기 용매로서 각각 사용하여 폴리스티렌 용액을 제조하고, 각각 10^{-6} Pa를 초과하는 증기압을 갖는 인-기재 산화방지제 및 황-기재 산화방지제를 폴리스티렌 중량을 기준으로 0.1, 0.2 및 0.5 중량%로 폴리스티렌 용액에 가하였다는 것을 제외하고는 실험 실시예 1과 동일한 방식으로 재생 스티렌 펠렛 시료를 제조하였다. 하기 3 종류의 인-기재 산화방지제 및 황-기재 산화방지제:

이르가녹스 1425(Ciba Specialty Chemicals 제조, 인-기재, 증기압, 10^{-2} Pa)

이르가녹스 168(Ciba Specialty Chemicals 제조, 인-기재, 증기압, 10^{-2} Pa)

이르가녹스 1010(Ciba Specialty Chemicals 제조, 황-기재, 증기압, 10^{-6} Pa)를 사용하였다.

상기와 같이 제조된 각 시료의 분자량을 GPC로 측정하였다. 그 결과, 사용된 산화방지제의 종류와 관계없이 폴리스티렌 분자량의 감소율이 30 내지 60%이었다. 이로부터, 10^{-6} Pa 이상의 증기압을 갖는 인-기재 산화방지제 및 황-기재 산화방지제를 사용함으로써 산화방지제 효과가 진공 가열 공정의 수행시 거의 달성될 수 없었다.

하기 실험 실시예 8 내지 15에서, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재의 재생 방법의 실험 실시예를 나타내었다.

〈실험 실시예 8〉

각종 유기 용매중의 난연제를 함유하는 스티렌 수지의 용해도를 검사하였다. 10 중량%의 데카 브로모 디페닐 에테르(브롬-기재 난연제)를 함유하는 TV 캐비닛 폐재로서의 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 각각의 톨루엔(비점 101℃), 메틸에틸케톤(비점 80℃), 에틸 벤젠(비점 136℃), 테트라히드로푸란(비점 65℃), d-리모넨(비점 175℃) 및 디펜텐(비점 170 내지 180℃)중에 실온(20℃)에서 용해시켰다. 그 결과, 유기 용매는 20 중량% 이상의 예기치 않게 양호한 용해도를 나타내었고, 특히, 톨루엔, d-리모넨 및 디펜텐은 양호한 용해도를 나타내었다.

그 후, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 재생하였다.

먼저, 10 중량%의 데카 브로모 디페닐 에테르(브롬-기재 난연제)를 함유하는 TV 캐비닛 폐재인 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 약 1 cm의 크기로 조분쇄하였다. 유기 용매내 용해율을 더욱 개선시키기 위해, 조분쇄된 폐재를 메쉬 밀(HORAI CO.LTD.)을 사용하여 미분쇄하였다.

미분쇄된 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 교반기 및 온도 조절 장치가 장착된 용해 탱크(MITSUBISHI KAKOKI CO. LTD.)를 사용하여 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 양이 톨루엔, d-리모넨 및 디펜텐의 중량을 기준으로 30 중량%가 되었다.

60℃의 얻어진 용액으로부터 분리판을 갖춘 디칸터 원심분리기(상표명 DZ20, MITSUBISHI KAKO CO. LTD.)를 사용하여 3500G의 원심력으로 원심분리에 의해 불용성 성분으로서의 브롬-기재 난연제를 제거하였다.

그 후, 난연제가 제거된 용액을 기공 직경 약 100 μ m의 백 필터에 통과시키고, 재생 시험 플랜트(상표명: 하이-비스커스 이배포레이터, MITSUI ZOSEN CO.LTD. 제조)에서 휘발 성분을 제거하여 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다.

휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열을 하기 조건하에 수행하였다:

휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열 조건

진공 챔버중의 기상 온도:240℃

가열 매체 온도:250℃

진공도: 30 Torr

용액의 공급 유속: 50 리터/분.

그 결과, 각 경우에 재생 스티렌 펠렛중의 잔류 용매의 양은 0.1 중량% 이하였다. 재생 스티렌 펠렛중의 잔류 용매의 양은 톨루엔, d-리모넨 및 디펜텐의 경우 각각 1.5 중량%, 1 중량% 및 1 중량%이었다. 분자량의 감소율은 각각 15%, 10% 및 10%이었다. 재생 스티렌 펠렛의 기계적 특성으로서 인장 강도, 굴곡 강도, 충격 강도 및 연화점을 측정하였다. 이들 특성은 충격 강도가 새로운 재료에 비해 약 10% 낮아진 것을 제외하고는 새로운 재료와 동등하므로, 재생 스티렌 펠렛은 품질이 낮아지지 않았다. 도 5는 d-리모넨을 사용하는 경우에 있어 재생 스티렌 펠렛중 난연제의 양, 분자량 및 충격 강도 사이의 관계를 나타낸다. 도 5로부터, 재생 스티렌 펠렛중의 난연제의 양이 1 중량% 미만인 경우, 분자량의 감소율은 10% 미만이고, 충격 강도의 감소율은 10% 미만인 것을 알 수 있다. 그러나, 잔류 난연제의 양이 1 중량%를 초과하여 1.5 중량%인 경우, 충격 강도의 감소율은 증가하였다. 이는, 추측상 난연제에 주로 함유된 할로겐 성분으로 인해 고무 성분의 분해가 현저해진다는 사실에 있다. 따라서, 재생 스티렌 수지의 재료 특성을 유지하기를 원한다면, 재생 스티렌 펠렛내 잔류 난연제의 양을 1 중량%내로 억제할 필요가 있다.

<실험 실시예 9>

잔류 용매의 양에 따른 재생 스티렌 펠렛의 내열성 변화를 검사하였다.

실험 실시예 8에 사용된 바와 같이 d-리모넨중에서 난연제를 함유하는 스티렌 폐재 30 중량% 용액을 제조하여 실험 실시예 8과 동일한 방식으로 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다. 이 때에, 진공 챔버내 진공도를 변화시켜 재생 스티렌 펠렛내 잔류 용매의 양을 0.045 중량%, 0.1 중량%, 0.15 중량%, 0.35 중량%, 0.4 중량%, 0.45 중량%, 0.5 중량% 및 0.6 중량%로 변화시켜 8 종류의 재생 스티렌 펠렛을 제조하고 그의 내열성을 검사하였다.

내열성의 지수로서 유리 전이 온도 T_g를 측정하여 내열성을 평가하였다.

재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매의 양이 0.045, 0.1, 0.15, 0.35 및 0.4%인 경우, 새로운 재료와 동등한 유리 전이 온도를 나타내므로 재생 스티렌 펠렛의 내열성이 최적 상태로 유지된다는 것을 알 수 있었다. 역으로, 재생 스티렌 펠렛내 잔류 용매의 양이 0.6 중량%인 경우 재생 스티렌 펠렛의 유리 전이 온도는 약 10℃ 감소하므로, 재생 스티렌 펠렛의 내열성이 감소하였다. 이로부터, 최적 내열성을 유지하기 위해 재생 스티렌 펠렛내 잔류 용매의 양을 0.4% 이하로 고정시킬 필요가 있다는 것을 알 수 있다.

<실험 실시예 10>

10 중량%의 데카브로모 디페닐 에테르(브롬-기재 난연제)를 함유하는 TV 캐비닛 폐재인, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 약 1 cm의 크기로 조분쇄하였다. 유기 용매내 용해율을 더욱 개선시키기 위해, 조분쇄된 폐재를 메쉬 밀(MORAI CO.LTD.)을 사용하여 미분쇄하였다.

미분쇄된 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 교반기 및 온도 조절 장치가 장착된 용해 탱크(MITSUBISHI KAKOKI CO. LTD.)를 사용하여 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 양이 d-리모넨의 중량을 기준으로 20 중량%인 용액을 제조하였다.

60℃의 이 용액으로부터 분리판을 갖춘 디칸터 원심분리기(상표명 DZ20, MITSUBISHI KAKO CO. LTD.)를 사용하여 3500G의 원심력으로 원심분리에 의해 불용성 성분으로서의 브롬-기재 난연제를 연속적으로 제거하였다.

브롬-기재 난연제가 제거된 용액을 4개의 용해 탱크내 충전하고, 용액의 중량을 기준으로 30 부피%의 에탄올, 이소프로필 알코올, 부탄올 및 펜탄올을 용액에 혼합시켜 스티렌 수지 성분을 침전시켰다. 겔화된 스티렌 수지 침전물로부터 재생 시험 플랜트(상표명: 하이-비스커스 이배포레이터, MITSUI ZOSSEN CO.LTD. 제조)에서 휘발 성분을 제거하여 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다. 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열을 하기 조건하에 수행하였다:

휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열 조건

진공 챔버중의 기상 온도:240℃

가열 매체 온도:250℃

진공도: 30 Torr

침전물의 공급량: 50 리터/시.

그 결과, 난연제의 제거율은 시스템중으로 혼합된 저급 알코올의 유형에 따라 달라지며, 혼합된 저급 알코올이 에탄올 및 이소프로필 알코올인 경우, 제거율은 80%이고, 반면에, 혼합된 저급 알코올이 부탄올 및 펜탄올인 경우, 제거율은 90%이라는 것을 알 수 있었다. 재생 스티렌 펠렛내 잔류 난연제의 양은 각 경우에 0.1 내지 0.2 중량%로 감소하였다. 스티렌 수지의 수율은 60%이었다. 이로써, 저급 알코올을 혼합시킴으로써 난연제를 제거하는 효과가 확인될 수 있었다. 특히, 부탄올 및 펜탄올은 난연제를 제거하는데 있어 높은 효과를 나타내었다.

재생 스티렌 펠렛중의 잔류 용매의 양은 각 경우에 0.1 중량% 이하이었다. 기계적 특성으로서 인장 강도, 굴곡 강도, 충격 강도 및 연화점을 측정하였다. 이들 특성은 새로운 재료의 특성과 유리하게 비교할만하였다. 따라서, 유기 용매중에 스티렌 수지를 용해시켜 얻어진 용액내에 저급 알코올을 혼합시켜

난연제를 제거하는 경우에조차도 새로운 재료와 동등한 재료 특성을 갖는 재생 스티렌 수지로 재생될 수 있다는 것이 확인되었다.

<실험 실시예 11>

진공 가열을 할 수 있는 일축 스크류 압출기를 갖는 재생 실험 플랜트에서 실험 실시예 10에서 얻어진 스티렌 수지의 라이스-케이크(rice-cake) 유사 침전물로부터 휘발 성분을 제거하여 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다. 진공 성분을 제거하기 위한 진공 가열을 하기 조건하에 수행하였다:

휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열 조건

가열 매체 온도: 250℃

진공도: 30 Torr

침전물의 공급량: 50 리터/시.

그 결과, 임의의 시료에 대해 재생 스티렌 펠렛중 잔류 용매의 양은 0.4 중량% 이하였다. 재생 스티렌 펠렛의 분자량의 감소율은 임의의 시료에 대해 5% 이하였다. 기계적 특성으로서 인장 강도, 굴곡 강도, 충격 강도 및 연화점을 측정하였다. 임의의 시료에 대해, 기계적 특성이 새로운 재료와 유리하게 비교할 만하므로 최적 특성이 유지된다는 것을 나타내었다. 이로부터, 유기 용매의 휘발 성분을 제거하기 위해 저급 알코올을 가하여 침전된 스티렌 수지가 라이스 케이크 형태로 고화되는 경우, 휘발 성분 제거용 진공 가열 장치 또는 기어 펌프가 사용되지 않을 지라도 진공 가열될 수 있는 스크류 압출기에 의해 스티렌 수지의 압출이 가능하다.

<실험 실시예 12>

10 중량%의 데카브로모 디페닐 에테르(브롬-기재 난연제)를 함유하는, d-리모넨중의 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재 15 중량% 용액을 제조하였다.

그 후, 이 용액으로부터 원심분리기(KUBOTA CO. LTD., 마이크로-미니 원심기)를 사용하여 1000G의 원심력으로 실온에서 불용성 성분으로서의 브롬-기재 난연제를 연속적으로 제거하였다. 원심분리된 용액을 건조시켜 난연제를 함유하는 건조된 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양이 약 1 중량%가 되었다.

브롬-기재 난연제가 제거된 용액을 3개의 용해 탱크내에 충전시키고, 용액 부피를 기준으로 50 부피%의 이소프로필 알코올, 부탄올 및 펜탄올을 혼합시켜 스티렌 수지 성분을 침전시켰다. 결정된 스티렌 수지 침전물로부터 휘발 성분 제거용 진공 가열 장치(상표명: 하이-비스커스 이배포레이터, MITSUI Zosen CO., LTD. 제조)에서 휘발 성분을 제거하여 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다. 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열을 하기 조건하에 수행하였다:

휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열 조건

진공 챔버중의 기상 온도: 240℃

가열 매체 온도: 250℃

진공도: 30 Torr

침전물의 공급량: 50 리터/시.

그 결과, 난연제의 제거율은 시스템중으로 혼합된 저급 알코올의 유형에 따라 달라지며, 혼합된 저급 알코올이 이소프로필 알코올인 경우, 제거율은 80%이고, 반면에, 혼합된 저급 알코올이 부탄올 및 펜탄올인 경우, 제거율은 70%이라는 것을 알 수 있었다. 재생 스티렌 펠렛내 잔류 난연제의 양은 각 경우에 0.3 중량%로 감소하였다. 스티렌 수지의 수율은 95%로 증가하였다. 이로써, 저급 알코올을 가함으로써 난연제를 제거하는 효과가 확인될 수 있었다. 특히, 부탄올 및 펜탄올은 난연제를 제거하는데 있어 높은 효과를 나타내었다.

재생 스티렌 펠렛중의 잔류 용매의 양은 각 경우에 0.1 중량% 이하이었다. 기계적 특성으로서 인장 강도, 굴곡 강도, 충격 강도 및 연화점을 측정하였다. 이들 특성은 새로운 재료의 특성과 유리하게 비교할 만하였다. 따라서, 유기 용매중에 스티렌 수지를 용해시켜 얻어진 용액내에 저급 알코올을 혼합시켜 난연제를 제거하는 경우에조차도 새로운 재료와 동등한 재료 특성을 갖는 재생 스티렌 수지로 재생될 수 있다는 것이 확인되었다.

<실험 실시예 13>

2 중량%의 헥사브로모 시클로도데칸(브로모-기재 난연제)를 함유하는, 건축재용의 난연제를 함유하는 발포 스티렌 폐재를 일축 압출기내에 충전시켜 약 220℃로 가열하여 재생 스티렌 펠렛을 형성하였다. 그 결과, 스티렌 수지가 가열시 산소에 의한 산화 및 브롬-기재 난연제의 분해 생성물로 인해서 분해되었다. 따라서, 재생 스티렌 펠렛의 분자량이 약 40% 감소하면서, 유리 전이 온도가 약 10℃로 낮아져서 재생 스티렌 펠렛의 분자량을 낮추었다. 기계적 특성으로서, 인장 강도가 20% 낮아지고, 충격 강도는 약 30% 낮아졌다. 이로부터, 가열이 진공하에 수행될 필요가 있다는 것과, 난연제를 함유하는 발포 스티렌 수지 폐재를 재생하는 경우 난연제를 제거할 필요가 있다는 것을 알 수 있었다.

<실험 실시예 14>

10 중량%의 데카브로모 디페닐 에테르(브롬-기재 난연제)를 함유하는 TV 캐비닛 폐재인, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 약 1 cm의 크기로 조분쇄하였다. 유기 용매내 용해율을 더욱 개선시키기 위해, 조분쇄된 폐재를 메쉬 밀(HORAI CO., LTD.)을 사용하여 미분쇄하였다.

미분쇄된 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 교반기 및 온도 조절 장치가 장착된 용해

탱크(MITSUBISHI KAKOKI CO. LTD.)를 사용하여 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 양이 DBE 에스테르(비점 210 내지 225℃)의 중량을 기준으로 20 중량%인 용액을 제조하였다.

난연제를 제거하지 않은 것을 제외하고는 실험 실시예 8과 동일한 방식으로 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다.

그 결과, 재생 스티렌 펠렛내 잔류 용매의 양은 0.6 중량% 이하이면서, 유리 전이 온도는 약 30℃ 낮아졌다.

잔류 용매의 양을 낮추기 위해, 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열 온도를 260℃로 상승시켜 휘발 성분을 제거하였다. 그 결과, 재생 펠렛내 잔류 용매의 양은 0.4 중량% 이상이었다. 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열 온도를 260℃로 상승시키는 경우, 재생 스티렌 펠렛은 열분해되어 스티렌 수지가 상당히 악화되므로, 분자량이 30% 감소하며, 펠렛의 색은 짙은 황색으로 변했다. 따라서, 재생 스티렌 펠렛의 특징을 유지하기 위해, 휘발 성분을 제거하기 위한 진공 가열 온도는 260℃보다 낮을 필요가 있는 반면, 비점이 200℃ 미만인 유기 용매가 선택적으로 사용될 필요가 있고, 난연제를 함유하는 스티렌 수지를 재생하기를 원하는 경우 난연제를 제거할 필요가 있다.

〈실험 실시예 15〉

5 중량%의 데카브로모 디페닐 에테르(브롬-기재 난연제)를 함유하는 건축재용의 난연제를 함유하는 발포 스티렌 수지 폐재를 약 1 cm의 크기로 조분쇄하였다. 유기 용매내 용해율을 더욱 개선시키기 위해, 조분쇄된 폐재를 메쉬 밀(HORAI CO.LTD.)을 사용하여 미분쇄하였다.

미분쇄된 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 교반기 및 온도 조절 장치가 장착된 용해 탱크(MITSUBISHI KAKOKI CO. LTD.)를 사용하여 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 양이 d-리모넨의 중량을 기준으로 20 중량%인 용액을 제조하였다.

난연제를 제거하지 않은 것을 제외하고는 실험 실시예 8과 동일한 방식으로 재생 스티렌 펠렛을 제조하였다.

그 결과, 재생 스티렌 펠렛내 잔류 용매의 양은 0.1 중량% 이하이면서, 스티렌 수지의 분자량 감소율은 브롬-기재 난연제의 분해 생성물로 인해 약 20%이었다. 또한, 스티렌 수지내 불순물이 약 2%로 얻어지고, 유리 전이 온도, 즉, 내열성은 약 10℃ 낮아지고, 충격 강도는 약 30% 감소하였다. 이로부터, 재생 스티렌 펠렛의 특징을 유지하기 위해, 난연제를 함유하는 발포 스티렌을 재생하고자 하는 경우 난연제를 제거할 필요가 있다는 것을 알 수 있다.

본 발명은 몇몇 실험 실시예를 참고로 하여 설명되었지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되지 않으며 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 적절하게 변형될 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시키기 때문에, 사용되는 유기 용매의 양을 감소시켜 작업 효율을 향상시킬 수 있다. 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 4 중량% 이하로 고정시킴으로써, 재생 스티렌 수지의 재료 특성, 예를 들어, 내열성 또는 인장 강도를 최적으로 유지할 수 있다. 이로써, 고품질의 재생 스티렌으로 재생하는 것이 가능하다.

또한, 본 발명에 따라, 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 4 중량% 이하로 고정시킴으로써, 난연제의 열분해시 얻어지는 산의 양을 감소시켜 재생 스티렌 수지 재료의 강도에 영향을 단지 보다 적은 정도로만 주고, 공정 장치를 부식시키는 것을 피할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 용액을 제조하는 단계,

상기 스티렌 수지 폐재의 용액으로부터 불순물을 제거하는 단계, 및

상기 불순물이 제거된 스티렌 수지 폐재 용액을 진공 가열시켜 휘발 성분 및 유기 용매를 제거하여 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 0.4 중량% 이하로 감소시켜 생성된 스티렌 수지를 재생 스티렌 수지로서 재생하는 단계

를 포함하는, 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 용매가 할로겐을 함유하지 않는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

입체장애된 페놀계 산화방지제를 상기 불순물이 제거된 스티렌 수지 폐재 용액에 스티렌 수지 폐재의 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%로 첨가하는 단계, 및

상기 용액을 260℃ 미만의 가열 온도에서 진공 가열하여 휘발 성분을 제거하는 단계

를 추가로 포함하는, 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 입체장애된 페놀계 산화방지제의 20℃에서의 증기압이 10^{-7} Pa 이하인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기 용매가 d-리모넨을 95 부피% 이상으로 함유하는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 스티렌 수지 폐재가 발포 스티렌 수지 폐재인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 스티렌 수지 폐재가 내충격성 스티렌 수지 폐재인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 8

난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재를 200℃ 미만의 온도에서 비등하며 실온에서 15 중량% 이상의 용해도를 갖는 유기 용매중에 용해시켜 스티렌 수지 폐재의 용액을 제조하는 단계,

상기 스티렌 수지 폐재 용액으로부터 난연제를 제거하여 스티렌 수지내 잔류 난연제의 양을 1% 이하로 감소시키는 단계,

상기 난연제가 제거된 스티렌 수지 폐재 용액을 진공 가열시켜 휘발 성분 및 유기 용매를 제거하여 스티렌 수지내 잔류 용매의 양을 0.4 중량% 이하로 감소시켜 생성된 스티렌 수지를 재생 스티렌 수지로서 재생하는 단계

를 포함하는, 난연제를 함유하는 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기 용매가 할로겐을 함유하지 않는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 저급 알코올을 상기 스티렌 수지 폐재 용액에 가하여 스티렌 수지를 침전시켜 잔류 난연제의 양을 1% 이하로 고정시키는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 저급 알코올이 200℃ 미만의 비등점을 갖는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 난연제의 불용성 성분을 디칸테이션(decantation)에 의해 제거하는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 디칸테이션에 의해 난연제의 불용성 성분이 제거된 상기 스티렌 수지 폐재 용액중으로 저급 알코올을 혼합하여 스티렌 수지를 침전시켜 잔류 난연제의 양을 1% 이하로 고정시키는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 난연제의 불용성 성분을 원심분리기에 의해 제거하는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 15

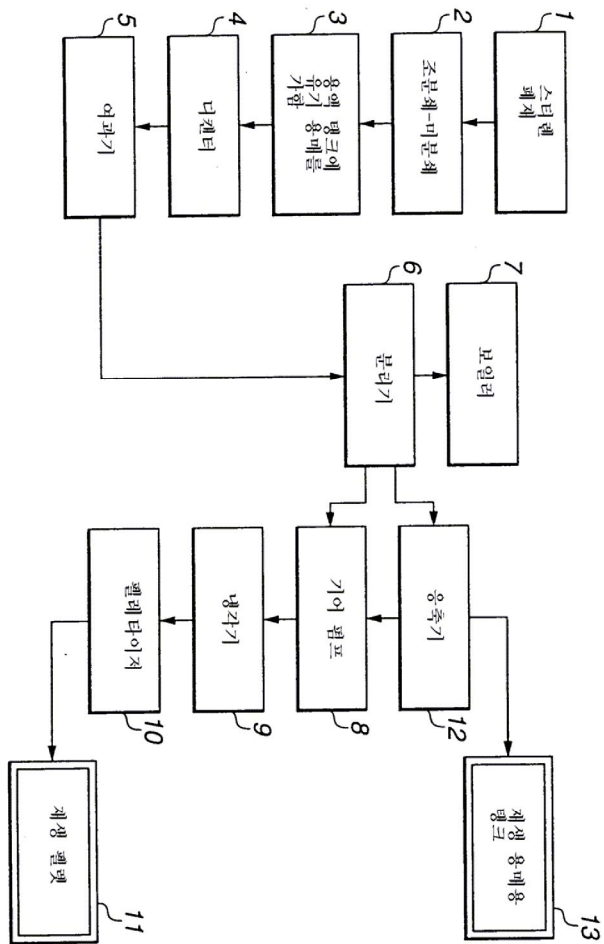
제14항에 있어서, 원심분리기에 의해 난연제의 불용성 성분이 제거된 상기 스티렌 수지 폐재 용액중으로 저급 알코올을 혼합하여 스티렌 수지를 침전시켜 잔류 난연제의 양을 1% 이하로 고정시키는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

청구항 16

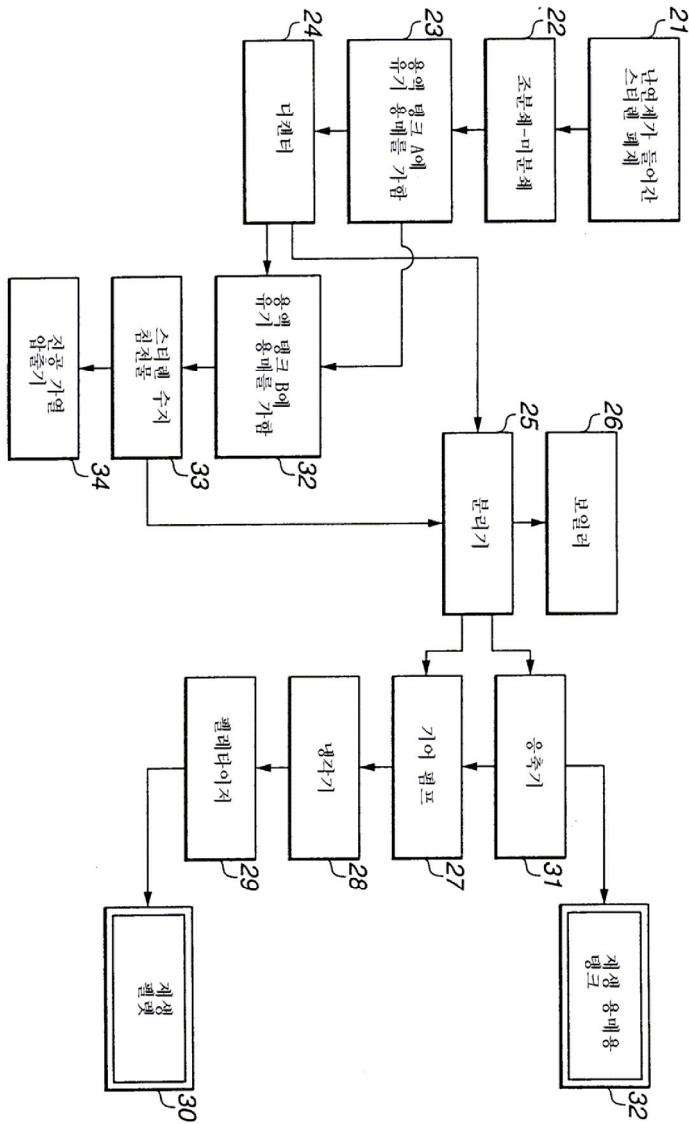
제8항에 있어서, 휘발 성분을 제거하기 위한 상기 진공 가열을 260℃ 미만의 온도에서 수행하는 것인 스티렌 수지 폐재의 재생 방법.

도면

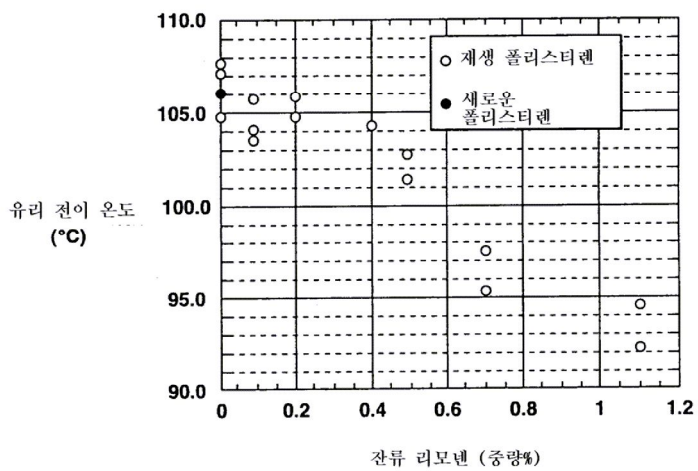
도면1



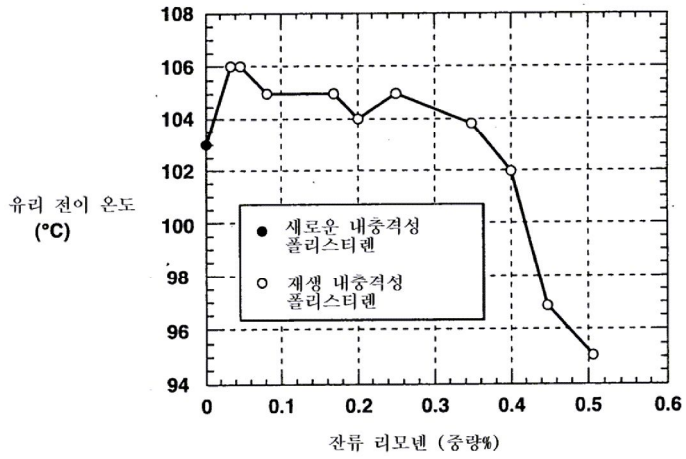
도면2



도면3



도면4



도면5

