

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 25/16(45) 공고일자 1991년07월31일
(11) 공고번호 특 1991-0005566

(21) 출원번호	특 1985-0006936	(65) 공개번호	특 1986-0002547
(22) 출원일자	1985년09월23일	(43) 공개일자	1986년04월26일
(30) 우선권주장	653,420 1984년09월23일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 리챠드 지. 워터맨 미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로오드 다우센터 2030		

(72) 발명자
정부박
미합중국 오하이오 43147 픽커링턴 스톤릿지 코트 8762
(74) 대리인
이병호

심사관 : 이정우 (책자공보 제2397호)**(54) 발포성 수지 조성물****요약**

내용없음.

영세서

[발명의 명칭]

발포성 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 스티렌성 종합체, 에틸렌성 종합체 및 알칼리금속 종탄산염으로 구성되는 발포성 수지 조성물에 관한 것이다.

발포성 스티렌 종합체는 가격이 비교적 저렴하고 밀도가 낮으므로 절연재 및 포장재로서 대량으로 사용된다. 이러한 발포성 수지가 널리 사용되는 반면, 특정한 경우에 있어서는 이들의 사용이 제한되는 단점이 있다. 발포성 수지는, 특히 밀도가 낮은 경우, 물리적 강도가 낮아서 잘부서지는 경향이 있다.

미합중국 특허 제4,532,265호(1985. 7. 30.)에는 발포제로서 작용하는 종탄산나트륨과 혼합된 스티렌-아크릴산을 압출시켜 연화점이 높고 용융점도가 낮은 발포성 스티렌 종합체를 제조할 수 있다고 기술되어 있다. 압출 공정에 의해 스티렌-아크릴산 종합체가 그의 나트륨염으로 전환된다. 상기한 발포성 스티렌 종합체는 특정한 경우에 발포성 스티렌 단독 종합체보다 우수하나 너무 부서지기 쉽다. 이러한 이유로 인해 상기한 발포성 스티렌 종합체를 취입 필름 압출 고정(blown film extrusion process)에 의해 시이트(sheet)형태로 연속적으로 제조하기가 어렵다.

따라서, 개선된 발포성 스티렌 종합체 및 이로부터 취입 필름 압출 공정에 의해 발포성 시이트를 제조할 수 있는, 경제적으로 이용성이 있는 공정이 당해 분야에 필요하다.

본 발명은 적어도 60종량%의 이온성 스티렌성 종합체와 적어도 1종량%의 이온성 에틸렌성 종합체를 함유하며 ; 상기 이온성 스티렌성 종합체는 70 내지 99종량%의 스티렌 또는 환 알킬-치환된 스티렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 30종량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 종합체의 금속염 또는 암모늄염이고 ; 상기 이온성 에틸렌성 종합체는 60 내지 99종량%의 에틸렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 40종량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 종합체의 금속염 또는 암모늄염임을 특징으로 하는, 스티렌성 종합체와 에틸렌성 종합체가 이온 결합된 혼합물의 발포성 종합체에 관한 것이다.

또한 본 발명은 적어도 60종량%의 이온성 스티렌성 종합체와 적어도 1종량%의 이온성 에틸렌성 종합체를 함유하며 ; 상기 이온성 스티렌성 종합체는 70 내지 99종량%의 스티렌 또는 환 알킬-치환된 스티렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 30종량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 종합체의 금속염 또는 암모늄염이고 ; 상기 이온성 에틸렌성 종합체는 60 내지 99종량%의 에틸렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 40종량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 종합체의 금속염 또는 암모늄염임을 특징으로 하는, 스티렌성 종합체와 에틸렌성 종합체가 이온 결합된 혼합물에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 범주는 70 내지 99종량%의 스티렌 또는 환 알킬-치환된 스티렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 30종량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 스티렌성 종합체 적어도 60종량부 ; 60 내지 99종량%의 에틸렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 40종량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 에틸렌성 종합체 1 내지 40종량부 ; 및 상기 스티렌성 종합체 및 에틸렌성 종합체 100종량부를 기준

으로 하여 알칼리 금속 중탄산염 3 내지 12중량부로 이루어진 발포성 수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 스티렌-산 공중합체, 에틸렌-산 공중합체, 및 발포제로서 작용하는 금속 중탄산염의 3원 혼합물을 압출시키는 발포성 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 가장 광범위한 태양에 있어서, 발포성 중합체는 적어도 60중량%의 이온성 스티렌성 중합체와 적어도 1중량%의 이온성 에틸렌성 중합체를 함유한다. 발포성 중합체는 통상적으로 상기에서 언급한 2가지 중합체 성분만을 함유한다. 이러한 2원 조성물에 있어서, 이온성 스티렌성 중합체는 발포성 중합체의 60 내지 99중량%, 바람직하게는 80 내지 97중량%, 가장 바람직하게는 90 내지 96중량%를 구성하며, 이에 상응하여 에틸렌성 중합체는 발포성 중합체의 1 내지 40중량%, 바람직하게는 3 내지 20중량%, 가장 바람직하게는 4 내지 10중량%를 구성한다. 특별한 목적이 있는 경우에는, 제3의 중합체 소량을 발포성 중합체에 함유시킬 수 있다.

이러한 제3의 중합체는 신중히 고려하여 선택하여야 하며, 발포성 중합체가 균질성 및 목적하는 물리적 특성을 유지할 수 있을 정도의 충분히 낮은 농도로 사용하여야 한다. 발포성 중합체에 함유시킬 수 있는 중합체의 예로는 폴리스티렌, 중합된 비닐 툴루엔, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 수소화 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 및 스티렌-에틸렌 블록 공중합체가 있다.

본 발명의 발포성 중합체에 혼합되는 이온성 스티렌성 중합체는 70 내지 99중량%의 스티렌 또는 환알킬-치환된 스티렌과, 스티렌 단량체와 중합 가능한 1 내지 30중량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 중합체의 금속염 또는 암모늄염이다. 스티렌성 중합체를 구성하는 스티렌 단량체는 스티렌 그자체, 즉 비닐벤젠인 것이 바람직하나, 이러한 스티렌의 전체 또는 일부를 여려 가지 환알킬-치환된 스티렌으로 대체할 수 있으며, 이러한 현태의 적절한 단량체의 예로는 이성체성 비닐 툴루엔, 이성체성 비닐 에틸벤전, 및 이성체성 비닐 디메틸벤젠이 있다. 스티렌성 중합체에 사용할 수 있는 에틸렌성 불포화 산은 바람직하게는 아크릴산 또는 메타크릴산이다. 사용할 수 있는 기타의 산으로는 에타크릴산, 이타콘산, 푸마르산과 말레산의 반 에스테르가 있다. 바람직한 2원 스티렌성 중합체는 70 내지 99중량%, 바람직하게는 80 내지 97중량%, 더욱 바람직하게는 85 내지 95중량%의 스티렌성 단량체를 함유하며, 이와 상응하여 1 내지 30중량%, 바람직하게는 3 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15중량%의 산 단량체를 함유한다. 스티렌성 중합체에 있어서, 스티렌성 단량체 일부를 대신하여 사용할 수 있는 제3의 단량체는 α -메틸스티렌, 극성 단량체(예: 아크릴로-니트릴), 또는 각종 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르가 있다.

스티렌성 중합체는 당해 분야에 공지된 기술로 제조할 수 있다. 스티렌성 중합체의 중량 평균분자량은 바람직하게는 50,000이상, 더욱 바람직하게는 150,000이상이다. 스티렌성 중합체를 적절한 금속염, 산화물 및 염기와 반응시켜 그의 금속염으로 전환시킬 수 있다.

이온성 스티렌성 중합체에 포함시키기에 바람직한 양이온은 알칼리 금속이온이다. 또한 이러한 목적에 따라 특정한 2가 및 3가 금속이온, 특히 마그네슘, 아연 및 알루미늄이온을 사용할 수 있다. 어떤 경우에 있어서는 금속이온 대신에 암모늄이온을 사용할 수 있다. 가장 바람직한 방법은 하기에서 설명될 압출 발포공정에 의해 스티렌성 중합체를 그의 알칼리 금속염으로 전환시키는 것이다.

이온성 에틸렌성 중합체는 60 내지 99중량%의 에틸렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 40중량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 중합체의 금속염 또는 암모늄염이다. 에틸렌성 중합체에 함유될 수 있는 에틸렌성 불포화 산 단량체는 바람직하게는 아크릴산 또는 메타크릴산이다. 에틸렌성 중합체에 함유될 수 있는 기타의 산으로는 에타크릴산, 이타콘산, 및 푸마르산과 말레산의 반 에스테르가 있다. 에틸렌성 중합체가 2원중합체인 경우, 이 중합체는 60 내지 99중량%, 바람직하게는 80 내지 97중량%, 더욱 바람직하게는 85 내지 95중량%의 중합된 에틸렌을 함유하고, 이에 상응하여 1 내지 40중량%, 바람직하게는 3 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15중량%의 중합된 산 단량체를 함유한다. 에틸렌의 일부를 대신하여 에틸렌성 중합체에 제3의 단량체를 사용할 수 있다. 이러한 경우, 제3의 단량체는 바람직하게는 극성 단량체(예: 비닐 아세테이트), 각종 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르, 및 아크릴로 니트릴이다. 에틸렌성 중합체는 당해 분야에 공지된 기술로 제조할 수 있다. 에틸렌성 중합체의 수직 하중 용융지수(normal load melt index, 참조: ASTM D-1238-79 Condition E)는 2,000이하, 바람직하게는 500이하, 더욱 바람직하게는 500이하이다. 미합중국 특히 제3,404,134호에 기술된 공정에 따라서 에틸렌성 중합체를 특정한 금속염, 산화물 및 염기와 반응시켜 그의 금속염으로 전환시킬 수 있다. 이온성 에틸렌성 중합체에 함유될 수 있는 바람직한 양이온은 알칼리 금속이온이다. 특정한 2가 및 3가 금속이온, 특히 아연을 사용할 수도 있다. 어떠한 경우에 있어서는 금속이온 대신에 암모늄이온을 사용할 수 있다. 이온성 에틸렌성 중합체는 미합중국 특히 제3,970,626호에 기술된 바와 같이 수성 매질중에서 에틸렌-아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르 공중합체를 비누화시켜 제조할 수 있다.

본 발명의 발포성 중합체는 바람직하게는 스티렌성 중합체, 에틸렌성 중합체 및 금속 중탄산염(예: 알칼리금속, 마그네슘 또는 아연 중탄산염)으로 구성되는 3원 혼합물인 발포성 조성물을 압출시켜 제조할 수 있다. 발포성 수지 조성물은 중합체 성분 100중량부당 1 내지 20중량부, 바람직하게는 3 내지 12중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 10중량부의 금속 중탄산염을 함유한다. 총량 100중량부의 중합체 성분은 상기에서 언급한 스티렌성 중합체와 에틸렌성 중합체의 비율에 포함된다. 발포성 수지 조성물의 3가지 성분을 미세입자로 분쇄한 다음, 건조 혼합하여 3가지 성분이 물리적으로 친밀히 혼합된 상태로 만든다. 필수적인 것은 아니나, 스티렌성 및 에틸렌성 중합체의 금속염을 형성하는 발포 공정중에 스티렌성 및 에틸렌성 중합체의 산작용기들과 중탄산염 및 이의 분해생성물간의 반응을 촉진시키기 위해 발포성 수지 조성물에 최대 1중량%까지의 물을 함유시키는 것이 바람직하다.

발포성 조성물의 압출 공정은 통나무 또는 두꺼운 판자 형태의 발포성 중합체, 또는 비교적 얇은 발포성 중합체 사이트를 형성하기 위해 통상적인 취입 필름 압출장치 및 기술을 이용하여 통상적인 비변형 압출기로 수행할 수 있다. 금속 중탄산염 함량과 압출조건, 특히 온도를 적절히 조절하여 약 1 내지 $30lb/ft^3$ (16 내지 $480kg/m^3$)의 광범위한 밀도의 발포성 중합체를 제조할 수 있다.

상기에서 설명한 압출 공정은 클로로플루오로알칸 및/또는 알칸(예 : 펜탄) 등의 증발성 유기 액체를 중합체 용융물로 직접 주입할 수 있는 장치가 설비된 압출기에서 발포성 수지 조성물을 압출하여 수행할 수 있다. 이러한 압출 공정을 수행하기 위한 일반적인 기술은 미합중국 특허 제4,532,265호 (1985. 7. 30.)에 기술되어 있다. 경우에 따라서는, 휘발성 발포제(예: 클로로플루오로알칸 및 알칸)를 단독으로 사용하여 스티렌성 중합체 및 에틸렌성 중합체의 염의 혼합물을 발포시킬 수 있다.

다음의 실시예는 당해 분야의 숙련가에게 본 발명의 원리 및 실시를 설명하기 위한 것이다. 특별한 언급이 없는 한, 모든 부와 퍼센트는 중량에 의한 것이다.

[실시예1]

단계 A

95중량부의 스티렌-아크릴산 공중합체, 5중량부의 에틸렌-메타크릴산-이소부틸 아크릴레이트 3원 공중합체 및 5중량부의 중탄산나트륨을 건조 혼합하여 발포성 수지 조성물을 제조한다. 친밀한 물리적 혼합물을 제조하기 위하여 2가지 중합체를 3mm 메쉬 사이즈로 분쇄하고, 0.45중량부의 습윤제 용액을 가한다. 스티렌-아크릴산 공중합체는 8중량%의 아크릴산과 95중량%의 스티렌으로 구성되며, 중량 평균분자량은 210,000이다. 에틸렌-메타크릴산-이소부틸 아크릴레이트 3원 공중합체는 용융지수가 35이고 밀도가 0.939g/ml로서 시중에서 구입할 수 있는 것이다. 이것은 10중량%의 메타크릴산, 10중량%의 이소부틸 아크릴레이트 및 잔여량의 에틸렌으로 구성된다.

단계 B

단계 A의 조성물을 두께가 $18\text{ mil} (45.72 \times 10^{-5} \text{ m})$ 인 취입 발포성 필름으로 압출시킨다. 사용되는 장치는 스크류 직경이 1inch(2.54cm)인 압출기, 상향 환형 다이, 일련의 핀치 롤러(pinch roller), 가이드 롤러(guide roller) 및 와인딩 롤러(winding roller)로 구성된, 통상적인 취입 필름 압출라인이다. 압출기에는 공급대, 용융대 및 계량대로 구성되는 통상의 온도-조절 연속대가 있다. 압출대는 각각 180 및 200°C의 온도로 유지된다. 다이 온도는 200°C로 유지된다.

발포성 수지는 정상속도에서 형성되며, 핀치 롤에서 균열되지 않는다. 발포성 수지는 가이드 롤러를 통하여 쉽게 이송되며, 와인더에 감긴다. 발포성 수지의 밀도는 $11.3\text{ lb/ft}^3 (180.8\text{ kg/m}^3)$ 이며, ASTM D-3576에 의한 평균 셀(Cell) 크기 직경은 1.08mm이다. 발포성 수지의 종축 방향 인성지수는 168psi(1158.19 KPa)이고 횡축 방향 인성지수는 103psi(710.08KPa)이다. 상기에 있어서, 인성지수는 발포성 수지의 인장 강도와 신장강도를 곱한 값의 1/2이다.

[실시예2]

단계 A

선행기술과의 비교로서, 실시예 1에서 사용된 스티렌-아크릴산 공중합체 100중량부와 실시예 1에서 사용된 동일한 중탄산나트륨 5중량부를 건조 혼합하여 발포성 수지 조성물을 제조한다. 또한 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 습윤제 용액을 0.45중량% 사용하여 중합체와 중탄산나트륨과의 건조 혼합을 용이하게 한다.

단계 B

실시예 1의 단계 B에 기술된 것과 동일한 장치 및 기술을 이용하여 상기 단계 A의 발포성 수지 조성물을 취입 발포성 필름으로 압출시킨다. 양호한 발포성 수지가 생성되나, 핀치 롤러에서 집힐 때 발포성 수지튜브의 가장자리에 균열이 생기므로 공기를 상실하게 된다. 따라서, 이러한 취입 필름 라인에서는 발포성 수지 사이트를 연속적으로 제조할 수 없게 된다. 생성된 발포성 수지의 두께는 $27\text{ mil} (68.58 \times 10^{-5} \text{ m})$ 이고, 밀도는 $7.56\text{ lbs/ft}^3 (120.96\text{ kg/m}^3)$ 이다.

ASTM D-3576에 의한 셀 크기는 0.90mm이다. 필름의 종축 방향 인성지수는 131psi(903.11KPa)이며, 횡축 방향 인성지수는 71psi(489.47KPa)이다. 본 실시예에서 제조된 수지의 인성지수는 실시예 1, 단계 B에 기술된 본 발명의 발포성 수지의 인성지수보다 낮은 것을 알 수 있다.

[실시예3]

선행 기술과의 두번째 비교로서, 실시예 1의 단계 B에서 제조된 본 발명의 생성물의 밀도와 비교할 만큼보다 높은 밀도를 갖는 수지를 제조하기 위하여, 중탄산나트륨 농도를 중합체 성분 100중량부에 대하여 2중량부로 감소시키는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 발포성 수지 조성물을 제조한다. 이 발포성 수지 조성물을 실시예 2의 단계 B에 설명된 것과 동일한 방법으로 압출시킨다. 발포성 수지는 핀치 롤을 통과할 때 균열이 생기므로 기포로부터 공기가 상실된다. 생성된 발포성 수지의 밀도는 $12.2\text{ lb/ft}^3 (195.2\text{ kg/m}^3)$ 이고, ASTM D-3576에 의한 셀 크기는 1.16mm이다.

실시예 1 및 2에서 인성지수를 구하였다. 종축 방향으로의 인성지수는 62psi(427.43KPa)이고, 횡축 방향의 인성지수는 34psi(234.4KPa)이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 60중량%의 이온성 시티렌성 중합체와 적어도 1중량%의 이온성 에틸렌성 중합체를 함유하며 ; 상기 이온성 스티렌성 중합체는 70 내지 99중량%의 스티렌 또는 환 알킬-치환된 스티렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 30중량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 종합된 중합체의 금속염 또는 암모늄염이고 ; 상기 이온성 에틸렌성 중합체는 60 내지 99중량%의 에틸렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 40중량

%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 중합체의 금속염 또는 암모늄염임을 특징으로 하는, 스티렌성 중합체와 에틸렌성 중합체가 이온 결합된 혼합물의 발포성 수지.

청구항 2

제1항에 있어서, 스티렌성 중합체 및 에틸렌성 중합체가 둘다 에틸렌성 불포화 산 단량체 3 내지 20 중량%와 중합된 발포성 수지.

청구항 3

제1항에 있어서, 스티렌성 중합체 및 에틸렌성 중합체가 둘다 에틸렌성 불포화 산 단량체 5 내지 15 중량%와 중합된 발포성 수지.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 스티렌성 중합체 및 에틸렌성 중합체에 중합된 에틸렌성 불포화 산 단량체가 아크릴산 또는 메타크릴산인 발포성 수지.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 혼합물이 약 80 내지 97중량%의 스티렌성 중합체와 약 3 내지 20중량%의 에틸렌성 중합체를 함유하며, 스티렌성 중합체중의 스티렌성 단량체가 스티렌인 발포성 수지.

청구항 6

제2항 또는 제3항에 있어서, 스티렌성 중합체 및 에틸렌성 중합체에 함유된 금속이온이 알칼리금속 이온인 발포성 수지.

청구항 7

70 내지 99중량%의 스티렌 또는 환 알킬-치환된 스티렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 30중량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 스티렌성 중합체 적어도 60중량부 ; 60 내지 99중량%의 에틸렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 40중량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 에틸렌성 중합체 1 내지 40중량부 ; 및 상기 스티렌성 중합체 및 에틸렌성 중합체 100중량부를 기준으로 하여 알칼리금속 중탄산염 3 내지 12중량부로 구성되는 발포성 수지 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 스티렌성 중합체 및 에틸렌성 중합체가 둘다 에틸렌성 불포화 산 단량체 3 내지 20 중량%와 중합된 발포성 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 스티렌성 중합체 및 에틸렌성 중합체중의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 아크릴산 또는 메타크릴산인 발포성 수지 조성물.

청구항 10

적어도 60중량%의 이온성 스티렌성 중합체와 적어도 1중량%의 이온성 에틸렌성 중합체를 함유하며 ; 상기 이온성 스티렌성 중합체는 70 내지 99중량%의 스티렌 또는 환 알킬-치환된 스티렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 30중량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 중합체의 금속염 또는 암모늄염이고 ; 상기 이온성 에틸렌성 중합체는 60 내지 99중량%의 에틸렌과, 이와 중합 가능한 1 내지 40중량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체가 중합된 중합체의 금속염 또는 암모늄염임을 특징으로 하는, 스티렌성 중합체와 에틸렌성 중합체가 이온 결합된 혼합물.