



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0093230
(43) 공개일자 2017년08월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/22 (2006.01) B29C 44/34 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) C08L 23/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 3/226 (2013.01)
B29C 44/3442 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7018948
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월18일
심사청구일자 2017년07월07일
- (85) 번역문제출일자 2017년07월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/085530
- (87) 국제공개번호 WO 2016/104372
국제공개일자 2016년06월30일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-258581 2014년12월22일 일본(JP)

- (71) 출원인
교라꾸 가부시끼가이샤
일본 교토 교토시 가미교구 가라스마도오리 나카다찌우리 사가루 다쓰마에쵸 598반지노1
- (72) 발명자
사노 타케루
(242-0018) 일본국 가나가와켄 야마토시 후카미니시 1쵸메 1반 37고 교라꾸 가부시끼가이샤 내
- (74) 대리인
정영선

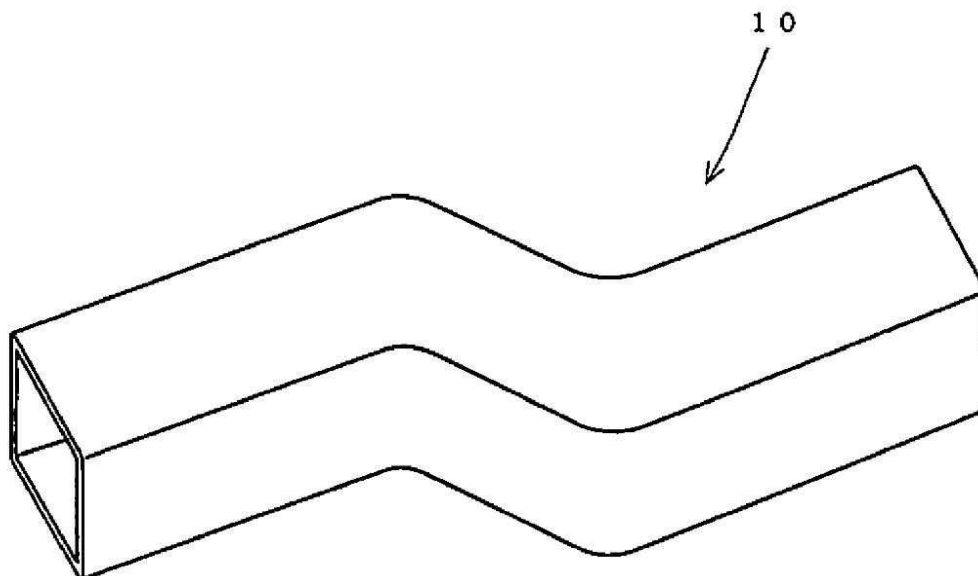
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 발포 보조재 및 발포 성형 방법

(57) 요약

[과제] 조핵제나 분산제 등의 기능을 충분히 발휘시켜 기포의 소경화나 이물질의 혼입 방지 등을 실현하고, 고품질인 발포 성형품을 제조할 수 있는 발포 보조재 및 발포 성형 방법을 제공한다. [해결 수단] 원료 수지 펠렛과 함께 혼련되어 발포 성형에 제공되는 발포 보조재이다. 발포 보조재는 희석 수지에 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제가 첨가된 펠렛이다. 추가로, 희석 수지에 산화 방지제가 첨가되어 있어도 된다. 발포 성형 방법에 있어서는 원료 수지에 대해 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제, 추가로 산화 방지제를 미리 혼합한 상태에서 동시에 첨가한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 9/04 (2013.01)

C08K 3/34 (2013.01)

C08K 5/13 (2013.01)

C08L 23/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

원료 수지 펠렛과 함께 혼련되어 발포 성형에 제공되는 발포 보조재로서,
회석 수지에 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제가 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 발포 보조재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
추가로, 회석 수지에 산화 방지제가 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 발포 보조재.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
산화 방지제로서 페놀계 산화 방지제와 인계 산화 방지제가 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 발포 보조재.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 페놀계 산화 방지제의 첨가량이 1.25~3.75질량%, 인계 산화 방지제의 첨가량이 3.00~15.00질량%, 무기 입자의 첨가량이 5.00~10.00질량%, 화학 발포제의 첨가량이 2.80~11.20질량%, 화학 발포 보조제의 첨가량이 2.20~8.80질량%, 분산제의 첨가량이 5.00~20.00질량%이고, 회석 수지의 비율이 31.25~80.75질량%인 것을 특징으로 하는 발포 보조재.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 무기 입자가 탭크인 것을 특징으로 하는 발포 보조재.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 원료 수지 펠렛에 사용되는 수지가 폴리에틸렌계 수지인 것을 특징으로 하는 발포 보조재.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
회석 수지로서 사용되는 수지의 융점이 원료 수지 펠렛에 사용되는 수지의 융점보다도 낮은 것을 특징으로 하는 발포 보조재.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
펠렛상인 것을 특징으로 하는 발포 보조재.

청구항 9

수지 재료를 발포 성형하는 발포 성형 방법으로서,
원료 수지에 대해 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제를 미리 혼합한 상태에서 동시에 첨가하는 것을 특징으로 하는 발포 성형 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제를 희석 수지에 첨가하여 제작한 펠렛을 원료 수지 펠렛에 첨가하여 혼련하는 것을 특징으로 하는 발포 성형 방법.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

추가로, 산화 방지제를 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제와 혼합한 상태에서 동시에 첨가하는 것을 특징으로 하는 발포 성형 방법.

청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

발포 블로우 성형인 것을 특징으로 하는 발포 성형 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발포 성형 시에 사용하는 발포 보조제에 관한 것이며, 또한 발포 성형 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발포 성형품으로서, 예를 들면 자동차의 인스트루먼트 패널 내에 장착되는 각종 공조 덕트가 알려져 있다. 이들 공조 덕트에는 발포된 수지 재료를 성형한 발포 덕트가 널리 사용되고 있다. 발포 덕트는 경량이고, 예를 들면 폴리에틸렌계 수지 등의 수지 재료에 발포제를 첨가하여 용융 혼련하고, 압출기의 다이로부터 압출되는 발포 패리슨을 블로우 성형함으로써 용이하게 제조할 수 있다.

[0003] 발포 블로우 성형품에 사용되는 수지 재료로는 폴리에틸렌계 수지가 널리 사용되고 있으며, 그 중에서도 폴리프로필렌계 수지가 일반적이다. 근래에는 보다 저가인 재료 구성으로 하는 것 등을 목적으로 하여, 폴리에틸렌계 수지에 대한 치환도 검토되고 있다(특허문헌 1 등을 참조).

[0004] 특허문헌 1에는 장쇄 분기 구조를 갖고, 비중 0.95~0.96, 멜트 플로우 레이트(MFR) 3~7g/10분, 용융 장력 100~250mN의 고밀도 폴리에틸렌과, 멜트 플로우 레이트(MFR) 0.3~1.0g/10분의 고밀도 폴리에틸렌을 혼합한 혼합 수지에 화학 발포제를 첨가하고, 블로우 성형한 자동차용 덕트가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2011-194700호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그런데, 발포 성형품을 성형하는 발포 성형에 있어서는, 발포 핵을 형성시키는 조핵제나, 조핵제를 분산시키는 분산제를 원료 수지에 블렌드하는 것이 바람직하다. 또한, 사용이 끝난 수지를 리사이클에 제공하는 경우 등에는 수지 열화를 억제하는 산화 방지제 등을 원료 수지에 블렌드하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 화학 발포제나 무기 입자를 이른바 조핵제로서 원료 수지에 블렌드함으로써, 기포가 보다 소경화한다. 기포의 소경화는 기포 밀도의 향상에 공헌하여 제품의 단열성, 내충격성의 향상에 기여한다.

[0007] 이에, 발포 성형 시에는 화학 발포제나 무기 입자, 분산제 등을 원료 수지 중에 블렌드하는 것이 널리 행해지고 있지만, 일반적으로는 이들 재료를 개별로 펠렛화한 것을 원료 수지 펠렛에 혼합하고 있다. 구체적으로는, 무기

입자를 포함하는 펠렛, 화학 발포제를 포함하는 펠렛, 분산제를 포함하는 펠렛을 미리 제작해 두고, 이들을 각 성분의 배합량에 따라 원료 수지 펠렛과 혼합하여 실린더 내에서 혼련한다.

[0008] 그러나, 이와 같이 각 성분을 별개로 펠렛화하여 원료 수지 펠렛에 혼합하면, 조핵제나 분산제의 첨가량이 원료 수지에 대해 소량이기 때문에, 분량의 편차나 불균일이 나타나기 쉽다고 하는 문제가 있다. 또한, 각 성분은 서로 접촉함으로써 기능을 발휘하지만, 별개로 펠렛화하여 첨가하면 서로 접촉할 확률이 낮아져 충분히 기능하지 않게 될 우려도 있다. 예를 들면, 분산제가 무기 분말이나 화학 발포제에 충분히 접촉하지 않으면, 이들의 분산이 불충분해져 기포의 소경화가 충분히 달성되지 않게 되거나, 다이 헤드의 둘레 가장자리 부분 등에 이물질이 부착되는 것이 문제가 될 우려가 있다. 장치에 이물질이 부착되면, 제품에 혼입될 가능성이 생겨 제품의 품질 저하의 원인이 된다.

[0009] 본 발명은 이러한 종래의 실정을 감안하여 제안된 것으로, 조핵제나 분산제 등의 기능을 충분히 발휘시킬 수 있고, 기포를 충분히 소경화함과 함께, 장치에 대한 이물질의 부착이나 제품에 대한 이물질의 혼입을 방지하는 것이 가능한 발포 보조제를 제공하는 것을 목적으로 하고, 또한 발포 성형 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술한 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 발포 보조제는 원료 수지 펠렛과 함께 혼련되어 발포 성형에 제공되는 발포 보조제로서, 희석 수지에 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제가 첨가되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0011] 조핵제로서 기능하는 무기 입자 및 화학 발포제와 분산제를 미리 동일한 펠렛에 첨가해 둬으로써, 원료 수지 펠렛과 혼련할 때에 서로 접촉할 확률이 높아져, 각 성분의 기능이 충분히 발휘된다. 또한, 조핵제의 원료 수지 중에 있어서의 분산성도 양호한 것이 되어 분량의 편차나 불균일의 발생도 억제된다.

[0012] 한편, 본 발명의 발포 성형 방법은 수지 재료를 발포 성형하는 발포 성형 방법으로서, 원료 수지에 대해 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제를 미리 혼합한 상태에서 동시에 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 발포 성형 방법에서는 원료 수지에 대해 조핵제와 분산제를 혼합한 상태에서 동시에 첨가한다. 예를 들면, 본 발명의 발포 보조제와 같이 조핵제로서 기능하는 무기 입자 및 화학 발포제와 분산제를 포함하는 펠렛을 마스터 배치로서 원료 수지와 혼합한다. 이로써, 각 성분이 서로 접촉할 확률이 높아져, 각 성분의 기능이 충분히 발휘된다. 또한, 조핵제의 원료 수지 중에 있어서의 분산성도 양호한 것이 되어 분량의 편차나 불균일의 발생도 억제된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면, 조핵제나 분산제 등의 기능을 충분히 발휘시켜 기포의 소경화나 이물질의 혼입 방지 등을 실현할 수 있고, 고품질인 발포 성형품을 제조하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명에 의하면, 조핵제나 분산제 등 첨가 성분의 분량의 편차 등도 억제할 수 있고, 품질에 편차가 없는 발포 성형품을 제공하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 발포 덕트의 일 예를 나타내는 개략 사시도이다.
 도 2는 덕트를 블로우 성형할 때의 양태를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 적용한 발포 보조제 및 발포 성형 방법의 실시형태에 대해, 발포 덕트의 제조를 예로 하여 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다.

[0017] 발포 블로우 성형품인 발포 덕트(10)는 에어컨 유닛(도시는 생략한다)으로부터 공급되는 공조 에어를 내부의 유로에 의해 유통시켜 원하는 부위에 통풍되도록 구성된다. 또한, 발포 덕트(10)의 형상으로는 도 1에 나타내는 것에 한정되지 않고, 용도나 설치 장소 등에 따라 임의의 형상으로 할 수 있다.

[0018] 발포 덕트(10)는 압출기의 다이로부터 발포 수지를 압출함으로써 형성된 발포 패리슨을 금형으로 사이에 끼워 블로우 성형함으로써 얻어진다. 여기서, 블로우 성형 직후의 덕트는 양단이 폐쇄된 상태로 되어 있고, 블로우 성형 후의 트리밍에 의해 양단이 절단되어 개구 형상으로 된다.

[0019] 발포 덕트(10)는 관벽이 발포층에 의해 구성되는 중공의 발포 수지 성형품으로 이루어진다. 발포층이 독립 기포

구조를 갖는 구성으로 함으로써, 경량이고 단열성이 우수한 덕트로 할 수 있다. 독립 기포 구조란, 복수의 독립된 기포 셀을 갖는 구조이고, 적어도 독립 기포율이 70% 이상인 것을 의미한다. 이러한 구성에 의해, 발포 덕트(10) 내에 냉방의 공기를 유통시켰을 경우에도 결로가 발생할 가능성을 대부분 없앨 수 있다.

- [0020] 발포 덕트(10)와 같은 발포 성형품의 제조 시에는, 원료 수지에 소요되는 첨가제를 첨가하여 블로우 성형에 제공한다. 블로우 성형에서는 물리 발포제를 사용하여 발포한 발포 수지를 성형한다. 물리 발포제로는, 공기, 탄산 가스, 질소 가스, 물 등의 무기계 발포제나 부탄, 펜탄, 헥산, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등의 유기계 발포제 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서 발포제로는, 공기, 탄산 가스 또는 질소 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 이들을 사용함으로써, 유기물의 혼입을 방지할 수 있어 내구성 등의 저하를 억제할 수 있다.
- [0021] 또한, 발포 방법으로는 초임계 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 탄산 가스 또는 질소 가스를 초임계 상태로 하고, 원료 수지를 발포시키는 것이 바람직하다. 초임계 유체를 사용함으로써, 균일하고 또한 확실하게 발포할 수 있다. 또한, 초임계 유체가 질소 가스인 경우의 조건으로는, 예를 들면 임계 온도 -149.1°C , 임계 압력 3.4MPa 로 하면 되고, 초임계 유체가 탄산 가스인 경우의 조건으로는, 예를 들면 임계 온도 31°C , 임계 압력 7.4MPa 로 하면 된다.
- [0022] 이렇게 하여 발포 처리된 원료 수지를 공지의 방법으로 블로우 성형함으로써 발포 덕트(10)를 성형한다. 도 2는 발포 덕트(10)를 블로우 성형할 때의 양태를 나타내는 도면이다.
- [0023] 블로우 성형 시에는, 먼저 압출기 내에서 성형에 사용하는 원료 수지를 혼련하여 기재 수지를 제작한다. 원료 수지로는 임의의 수지를 채용하는 것이 가능하지만, 폴리올레핀계 수지, 특히 폴리에틸렌계 수지를 사용하는 경우에 본 발명의 효과가 크다.
- [0024] 폴리에틸렌계 수지로는, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)이나 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 직쇄상 단쇄 분기 폴리에틸렌(LLDPE) 등을 사용할 수 있다. 또한, 에틸렌과 다른 공중합성 모노머와의 공중합체어도 된다. 어느 경우에도 장쇄 분기 구조를 갖는 폴리에틸렌을 함유하는 것이 바람직하다. 장쇄 분기 구조를 갖는 폴리에틸렌을 사용함으로써, 발포성이 양호한 것이 된다.
- [0025] 장쇄 분기 구조를 갖는 폴리에틸렌(이하, 장쇄 분기 폴리에틸렌이라고 칭한다)은 예를 들면, 일본 공개특허공보 2012-136598호 등에 기재되는 바와 같은 것이며, 장쇄 폴리에틸렌 사슬의 말단에만 분기 구조를 갖고, 일반적인 폴리에틸렌에 비해 분기 구조의 수가 적다고 하는 특징을 갖는다.
- [0026] 이러한 장쇄 분기 폴리에틸렌은 스펙타이트족 헥트라이트에 속하는 점토 광물을 특정의 유기 화합물로 변성한 유기 변성 점토 광물 및 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 촉매를 사용하여 에틸렌 중합을 행함으로써 제조할 수 있다.
- [0027] 사용하는 장쇄 분기 폴리에틸렌의 물성은 임의이지만, 예를 들면 밀도는 JIS K7676에 준거하여 측정된 밀도값으로서, $925\sim 970\text{kg}/\text{m}^3$ 의 범위인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 $930\sim 960\text{kg}/\text{m}^3$ 의 범위이다. 또한, 사용하는 장쇄 분기 폴리에틸렌은 GPC에 의한 분자량 측정에 있어서 2개의 피크를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0028] 또한, 사용하는 장쇄 분기 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량(M_w)과, 수평균 분자량(M_n)의 비(M_w/M_n)는 $2.0\sim 7.0$, 바람직하게는 $2.5\sim 7.0$, 더욱 바람직하게는 $3.0\sim 6.0$ 이다. GPC에 의해 측정된 수평균 분자량(M_n)은 15,000 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $15,000\sim 100,000$, 특히 $15,000\sim 50,000$ 이 바람직하다.
- [0029] 사용하는 장쇄 분기 폴리에틸렌의 바람직한 장쇄 분기수는 주쇄 1,000탄소수당 0.02개 이상이다. 분자량분별로 얻어진 M_n 이 10만 이상인 프랙션의 장쇄 분기수는 주쇄 1,000탄소수당 0.15개 이상이다. 분자량분별로 얻어진 수평균 분자량(M_n) 10만 이상인 프랙션의 비율은 폴리머 전체의 40% 미만인 것이 바람직하다.
- [0030] 원료 수지(예를 들면, 폴리에틸렌계 수지)는 펠렛화하여 사용하는 것이 일반적이고, 원료 수지 펠렛을 블로우 성형기의 호퍼로부터 투입하여 실린더로 용융 혼련한다. 이 때, 필요한 첨가제를 동시에 투입하여 원료 수지와 혼련한다. 첨가제로는, 분산제 및 조핵제로서 기능하는 무기 입자, 화학 발포제이다.
- [0031] 무기 입자와 화학 발포제는 원료 수지 중에 발포 핵을 형성시키기 위해 사용되는 것이고, 조핵제로서 기능하는 것이다. 무기 입자로는 탭크나 탄산 칼슘 등을 들 수 있지만, 그 효과가 큰 것, 강성의 향상도 함께 실현될 수 있는 것 등의 이유에서 탭크가 바람직하다. 화학 발포제로는 무미 무취로 분해 잔사가 무독인 탄산수소나트륨(중조) 등의 무기계 발포제가 바람직하다. 화학 발포제로는 구연산이나 구연산염 등을 병용할 수도 있다. 이 경우, 예를 들면 중조 등을 주화학 발포제, 구연산 등을 보조 화학 발포제로서 첨가한다.

- [0032] 분산제는 상기 무기 입자나 화학 발포제를 원료 수지 중에 불균일 없이 분산시키기 위해 사용되는 것이고, 금속 비누 등이 사용된다. 금속 비누는 장쇄 지방산의 나트륨, 칼륨 이외의 금속염이고, 스테아린산 비누, 히드록시 스테아린산 비누, 라우린산 비누, 베헨산 비누 등을 들 수 있다.
- [0033] 이들 무기 입자나 화학 발포제, 분산제는 개별로 펠렛화하여 원료 수지 펠렛에 첨가하여 혼합하는 것이 통상의 방식이지만, 본 실시형태에 있어서는, 이들의 성분을 전부 포함하는 펠렛(발포 보조제)을 제작하고, 이를 마스터 배치로서 원료 수지 펠렛과 혼합하여 용융 혼련한다.
- [0034] 마스터 배치로서 사용하는 펠렛(발포 보조제)은 회석 수지에 상기 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제를 첨가하여 펠렛화한 것이고, 1개의 펠렛에 무기 입자, 화학 발포제 및 분산제가 포함되는 것이다. 또한, 회석 수지로는 임의의 수지를 사용하는 것이 가능하지만, 원료 수지보다도 용점이 낮은 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 원료 수지가 고밀도 폴리에틸렌이나 장쇄 분기 폴리에틸렌인 경우, 사출용 고MFR 저융점 LLDPE 등을 사용한다.
- [0035] 발포 성형 시에는, 원료 수지 펠렛에 소정의 첨가량이 되도록 상술한 마스터 배치를 배합하고, 압출기의 실린더 내에서 혼련한 후, 다이 내 어큐뮬레이터(도시하지 않음)에 저장하고, 계속하여 소정의 수지량이 저장된 후에 링형상 피스톤(도시하지 않음)을 수평 방향에 대해 직교하는 방향(수직 방향)으로 눌러 내린다. 그리고, 도 2에 나타내는 고리형 다이(21)의 다이 슬릿으로부터 예를 들면, 압출 속도 700kg/시간 이상으로 원통 형상의 페리슨(P)으로서 형조임 장치(30)를 구성하는 분할 금형(31, 32) 사이에 압출한다. 그 후, 분할 금형(31, 32)을 형조임하여 페리슨(P)을 사이에 끼우고, 추가로 페리슨(P) 내에 0.05~0.15MPa의 압력 범위에서 에어를 불어 넣어 발포 덕트(10)를 형성한다.
- [0036] 여기서, 발포 덕트(10)를 성형하는 방법으로는 상술한 바와 같은 블로우 성형에 한정되지 않고, 압출된 페리슨을 금형에 흡착시켜 소정의 형상의 성형품을 성형하는 진공 성형을 사용해도 된다. 또한, 에어의 주입이나 흡인을 행하지 않고, 압출된 페리슨을 금형으로 사이에 끼워 성형하는 컴프레션 성형을 사용해도 된다.
- [0037] 또한, 발포 덕트(10)의 성형 시에 회수 수지 재료와, 미사용 수지(버진 수지)를 혼합한 혼합 수지를 원료 수지로서 사용하고, 당해 원료 수지에 발포제 등을 첨가하여 발포 블로우 성형하는 것도 가능하다.
- [0038] 수지 성형품을 일반적인 블로우 성형에 의해 성형할 때, 용융 상태인 수지 재료를 금형 표면의 형상에 부형하고, 식어서 고화된 상태에서 금형으로부터 이형하여 성형품의 주위 등의 버나 개구부를 커터 등으로 절제함으로써 완성품을 얻는다. 블로우 성형으로 대량 생산할 때의 제조 사이클에서는, 자원 절약화 및 저비용화의 관점에서 이와 같이 한 번 용융 상태가 된 후에 고화된 수지 재료에 있어서의 완성품 이외의 부분을 분쇄한 회수 수지 재료로 한다. 그리고, 이 회수 수지 재료에 열이력을 첨가하지 않은 버진 수지를 혼합하여 혼합 수지로 하고, 발포제 등을 첨가하여 재차 블로우 성형을 행한다.
- [0039] 이렇게 한 대량 생산에 있어서의 제조 사이클에서는, 성형에 사용하는 수지 재료 중에 차지하는 회수 수지 재료의 비율이 경우에 따라서는 70~90% 정도라도 된다. 예를 들면, 블로우 성형을 행한 후 그 블로우 성형에 의한 회수 수지 재료에 완성품인 발포 성형품을 취출한 분의 버진 수지를 수지 재료 전체에 대해 10~30% 정도 추가하여 혼합 수지로 하고, 재차 블로우 성형을 행할 경우, 회수 수지 재료가 차지하는 비율은 70~90%가 된다.
- [0040] 이와 같이 블로우 성형을 행하여 그 블로우 성형에 의한 회수 수지 재료에 버진 수지를 추가하여 혼합 수지로 하고, 재차 블로우 성형을 행한다고 하는 제조 사이클을 반복해 가면, 혼합 수지를 사용한 성형에 의한 발포 성형품(발포 덕트(10))의 성질은 버진 수지만을 사용한 성형에 의한 발포 성형품의 성질과 비교하여 열화된 것이 되는 경우가 많다.
- [0041] 특히, 발포 덕트(10)의 수지 재료로서 폴리에틸렌계 수지를 사용한 경우, 상술한대로, 반복하여 가해지는 열이력에 의해 폴리에틸렌이 산화 열화되어 가교물이 발생하고, 블로우 성형 시에 가교된 폴리에틸렌의 가교물이 핵이 되어 이를 기점으로 해서 핀 홀 불량이 발생한다고 하는 큰 문제가 발생한다. 특히, 발포 배율(수지의 밀도를 기포를 포함하는 겉보기 밀도로 나눈 값)이 1.5배 이상인 발포 덕트를 성형하는 경우, 불량의 발생은 현저해진다.
- [0042] 이러한 경우에는 원료 수지에 산화 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 이 때, 산화 방지제의 첨가량은 폴리에틸렌계 수지(발포 성형품)에 있어서, 산화 방지제의 총함유량이 300ppm 이상이 되도록 설정할 필요가 있고, 총함유량이 500ppm 이상이 되도록 첨가하는 것이 바람직하다. 산화 방지제의 총함유량이 300ppm 미만이면, 효과가 불충분해질 우려가 있어, 가교 열화를 장기간에 걸쳐 억제하는 것이 곤란해진다.

- [0043] 산화 방지제로는 공지된 것이 모두 사용 가능하고, 각종 산화 방지제를 단독으로 혹은 조합하여 사용하는 것이 가능하다. 특히, 특정의 산화 방지제(페놀계 산화 방지제와 인계 산화 방지제)를 조합하여 사용하는 것이 효과적이다.
- [0044] 산화 방지제로는 라디칼을 보충하는 작용을 갖는 산화 방지제(제1 산화 방지제)와, 과산화물을 분해하는 산화 방지제(제2 산화 방지제)가 있고, 전자(제1 산화 방지제)로서 페놀계 산화 방지제나 힌더드아민계 화합물(HALS계) 등이 알려져 있다. 후자(제2 산화 방지제)로는 인계 산화 방지제나 유허계 산화 방지제 등이 있다. 수지에 서는 열이나 광, 전단에 의해 라디칼이 발생되지만, 발생한 라디칼을 방지하면 가교 열화나 산화 열화가 발생되어 물성이 저하된다. 전자[라디칼을 보충하는 작용을 갖는 산화 방지제(제1 산화 방지제)]는 발생한 라디칼을 보충하는 작용을 갖는 것이고, 이로써 가교 열화나 산화 열화를 방지하는 기능을 갖는다. 한편, 후자[과산화물을 분해하는 산화 방지제(제2 산화 방지제)]는 열산화로 발생하는 과산화물(라디칼)을 알코올로 분해하여 연쇄 열화 반응을 정지시킨다고 하는 기능을 갖는다.
- [0045] 단, 예를 들면 과산화물을 분해하는 산화 방지제(제2 산화 방지제)만을 첨가한 경우, 열이력을 첨가한 리사이클 시험을 행하면, 열이력 후에 용융 장력(MT)이 크게 증가하여 산화 방지 효과가 불충분해지는 경향에 있는 것을 알 수 있었다. 산화 열화했을 때에 관측되는 파라미터는 용융 장력(MT)이 크며, 산화 열화 이물질이 원인으로 성형 시에 핀 홀이 발생한다.
- [0046] 한편, 라디칼을 보충하는 작용을 갖는 산화 방지제(제1 산화 방지제)만을 첨가한 경우, 열이력을 가한 리사이클 시험을 행하면, 열이력 후에 용융 장력(MT)이 저하된다는 영향이 보이고, 500ppm 이상의 대량 첨가는 용융 장력(MT)의 저하를 일으켜 문제인 것을 알 수 있었다. 용융 장력(MT)이 작아지면, 블로우 성형에 있어서 블로우비가 높을 때에 패리슨이 추종하지 않게 되어 핀 홀이 발생되기 쉬워진다.
- [0047] 이에 대해, 제1 산화 방지제와 제2 산화 방지제를 조합함으로써, 충분한 산화 방지 효과를 발휘시키고, 또한 제1 산화 방지제만을 첨가한 경우에 관찰되는 용융 장력(MT)의 저하를 제2 산화 방지제의 첨가에 의해 상쇄하여 용융 장력(MT)의 변화량을 최소한으로 억제할 수 있다.
- [0048] 여기서, 제1 산화 방지제로는 상술한 페놀계 산화 방지제나 힌더드아민계 화합물(HALS계) 등 중 어느 것이어도 되지만, 그 중에서도 페놀계 산화 방지제가 바람직하다. 제2 산화 방지제로는 인계 산화 방지제나 유허계 산화 방지제 등 중 어느 것이어도 되지만, 인화 산화 방지제가 바람직하다. 페놀계 산화 방지제나 인계 산화 방지제는 입수가 용이하고 안정 공급이 가능한 점, 순도가 높은 점 등 실용성이 우수하다. 또한, 인계의 산화 방지제는 내가수분해성, 내취산성이 우수하다고 하는 특징도 갖는다. 페놀계의 산화 방지제는 각종 수지, 엘라스토머의 내열성 향상에 효과를 발휘하는 산화 방지제이며, 고분자량이기 때문에 저추출성, 저취산성이라고 하는 특징을 갖는다.
- [0049] 상술한 바와 같이, 인계의 산화 방지제와 페놀계의 산화 방지제를 병용함으로써, 상승적으로 효과가 발휘되어 폴리에틸렌계 수지의 가교 열화나 산화 열화가 효과적으로 억제되고 리사이클 시의 용융 장력(MT) 등의 변화도 억제된다.
- [0050] 상기 인계의 산화 방지제나 페놀계의 산화 방지제로는 공지된 것이 모두 사용 가능하다. 예를 들면, 인계의 산화 방지제에는 고분자량 인계 산화 방지제나 저분자량 인계 산화 방지제가 있지만, 어느 한쪽을 사용해도 되고 이들을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0051] 구체적 화합물로는 고분자량 인계 산화 방지제의 예로서, 트리스(2,4-분기C3-8알킬-부틸페닐)포스파이트[트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 등]이나, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌포스파이트 등의 테트라키스(2,4-디-분기C3-8알킬페닐)-4,4'-C2-4알킬렌포스파이트 등을 들 수 있다. 시판하는 것으로는 치바·제팬사 제조 상품명 「Irgafos168」 등이 있다.
- [0052] 저분자량 인계 산화 방지제로는, 트리페닐포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 페닐디이소데실포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트; 트리-2,4-디메틸페닐포스핀, 트리-2,4,6-트리메틸페닐포스핀, 트리-o-톨릴포스핀, 트리-m-톨릴포스핀, 트리-p-톨릴포스핀, 트리-o-아니실포스핀, 트리-p-아니실포스핀 등의 포스핀 화합물 등을 들 수 있다.
- [0053] 페놀계의 산화 방지제에 대해서도 고분자량 페놀계 산화 방지제나 저분자량 페놀계 산화 방지제가 있지만, 어느 한쪽을 사용해도 되고 이들을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0054] 고분자량 페놀계 산화 방지제로는 힌더드페놀계 화합물 등을 들 수 있다. 힌더드페놀계 화합물로는, 예를 들면

1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐) 부탄 등의 트리스(2-알킬-4-히드록시-5-분기C3-8알킬페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 등의 트리스(3,5-디-분기C3-8알킬-4-히드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 등의 1,3,5-트리알킬-2,4,6-트리스(3,5-디-분기C3-8알킬-4-히드록시벤질)벤젠, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등의 테트라키스[알킬렌-3-(3,5-디-분기C3-8알킬-4-히드록시페닐)프로피오네이트]C1-4 알칸, 펜타에리트리틸테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 등의 펜타에리트리틸테트라키스[3-(3,5-디-분기C3-8알킬-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 등이다. 시판하는 것으로는 치바·제팬사 제조 상품명 「Irganox1010」 등이 있다.

[0055] 저분자량 페놀계 산화 방지제로는, 디부틸히드록시톨루엔(BHT), 부틸화 히드록시아니솔(BHA), 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-t-부틸페놀, 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀, 2-메틸-4,6-디-노닐페놀, 부틸히드록시아니솔, 스티렌화페놀, 2,4,6-트리-t-부틸페놀, 4,4'-디히드록시디페닐 등의 모노페놀계 화합물, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(2,6-디-t-부틸페놀), 1,1'-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2'-디히드록시-3,3'-디(α-메틸시클로헥실)-5,5'-디메틸디페닐메탄 등의 비스페놀계 화합물, 2,5-디-t-부틸히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, 2,5-디(제3 아밀)히드로퀴논 등의 히드로퀴논계 화합물, n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페놀)프로피오네이트 등의 힌더드페놀계 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 저분자량 페놀계 산화 방지제에는 힌더드페놀 구조를 갖는 히드라진 화합물 {N,N'-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐]히드라진 등} 등의 금속 불활성제 등도 포함된다.

[0056] 상술한 산화 방지제를 원료 수지에 첨가할 때에는 이전의 무기 입자나 화학 발포제, 분산제와 동일하게 이들을 첨가한 마스터 배치를 제작하고, 이를 원료 수지 펠렛과 혼합하는 것이 바람직하다. 즉, 무기 입자, 화학 발포제, 분산제 및 산화 방지제를 포함하는 펠렛(발포 보조제)을 제작하고, 이를 마스터 배치로서 사용하고, 원료 수지 펠렛과 혼합한다.

[0057] 상술한 바와 같은 전체 첨가 성분을 포함하는 펠렛(발포 보조제)을 마스터 배치로서 사용하는 경우, 원료 수지 펠렛에 대한 배합은 각 성분의 펠렛(발포 보조제)에 포함되는 함유량, 성형 시의 각 성분의 최적 첨가량을 감안하여 결정하면 된다.

[0058] 예를 들면, 조핵제로서 사용되는 텔크 등의 무기 입자의 사용량은 500~2,000ppm, 화학 발포제(주화학 발포제)의 사용량은 560~2,240ppm, 보조 화학 발포제는 440~1,760ppm으로 하는 것이 바람직하다. 이로써, 발포 배율이나 기포 직경을 최적한 것으로 할 수 있다. 분산제는 1,000~4,000ppm인 것이 바람직하다. 분산제가 이것보다 적으면, 무기 입자가 응집하는 등, 분산이 불충분해질 우려가 있다. 반대로, 지나치게 많아도, 휘발 등에 의해 그 이상의 효과를 기대할 수 없다.

[0059] 페놀계 산화 방지제나 인계 산화 방지제의 첨가량은 상술한대로 산화 방지제의 총함유량을 300ppm 이상으로 할 필요가 있지만, 추가로 각 산화 방지제에는 최적한 첨가량이 있다. 구체적으로는 페놀계 산화 방지제의 함유량은 250ppm~750ppm인 것이 바람직하다. 인계 산화 방지제의 함유량은 250ppm~3,000ppm인 것이 바람직하다.

[0060] 페놀계 산화 방지제나 인계 산화 방지제의 첨가량을 상기 범위 내로 함으로써, 폴리에틸렌계 수지의 발포 성형에 있어서 리사이클성, 성형성을 양호한 것으로 할 수 있어 처방으로서 바람직한 것이 된다. 특히, 열이력 전후에서의 물성값(용융 장력(MT)이나 멜트 플로우 레이트(MFR))의 변화를 억제할 수 있어 폴리에틸렌계 수지를 리사이클하는데 있어 유효하다.

[0061] 여기서, 상술한 산화 방지제의 양이지만, 최종 제품인 발포 블로우 성형품(여기에서는, 발포 덕트(10))에 포함되는 산화 방지제의 함유량이다. 발포 성형품에 포함되는 산화 방지제의 함유량은 예를 들면, 액체크로마토그래피를 사용한 정량 분석에 의해 정량하는 것이 가능하다. 산화 방지제는 순수한 화학 물질이므로 특유의 유지 시간(전개매와 컬럼의 종류에 의해 약간 변동하지만, 표준 물질을 사용해서 결정한다)이 존재하고, 피크의 면적, 높이는 농도에 비례한다. 따라서, 표준 시료로 검량선을 작성해 두면 농도를 구하는 것이 가능해진다. 상기 페놀계 산화 방지제나 인계 산화 방지제의 경우, 최종 제품인 발포 성형품에 포함되는 산화 방지제의 함유량은 제조 시의 첨가량과 거의 동등한 값이 된다.

[0062] 한편, 마스터 배치로서 사용되는 펠렛(발포 보조제)에 있어서의 각 성분의 함유량으로는, 상기 페놀계 산화 방지제의 첨가량이 1.25~3.75질량%, 인계 산화 방지제의 첨가량이 3.00~15.00질량%, 무기 입자의 첨가량이 5.00~10.00질량%, 주화학 발포제의 첨가량이 2.80~11.20질량%, 보조 화학 발포제의 첨가량이 2.20~8.80질

량%, 분산제의 첨가량이 5.00~20.00질량%이고, 회석 수지의 비율이 31.25~80.75질량%인 것이 바람직하다.

[0063] 마스터 배치로서 사용되는 펠렛(발포 보조제)에 있어서는, 각 성분의 농도를 가능한 한 고농도로 하는 것이 바람직하지만, 회석 수지의 비율이 31.25질량% 미만이면, 펠렛 중에 각 성분을 혼련하는 것이 어려워진다. 반대로, 회석 수지의 비율이 80.75질량%를 초과하면, 제품 중에 있어서의 회석 수지의 비율이 증가하여, 물성이 저하되는 등의 악영향을 끼칠 우려가 있다.

[0064] 이상과 같이, 본 발명의 발포 보조제를 사용함으로써, 여러 효과를 얻을 수 있다. 예를 들면, 분산 불량이 없는 점에서, 농도 불균일에 기인하는 불량이 발생하기 어렵다. 또한, 조핵제의 각 성분이 유효하게 기능하여, 기포 직경이 작고 또한 균일한 발포 상태를 실현할 수 있다. 또한, 전체 첨가 성분을 1개의 펠렛에 포함시킴으로써, 회석 수지의 사용량을 줄일 수 있어 개별로 첨가하는 경우에 비해 핸들링성을 향상시킬 수 있다. 또한, 마스터 배치로서 사용하는 펠렛의 확인만으로 품질 관리를 행할 수 있어 품질 관리가 용이해진다.

[0065] 본 발명의 발포 성형 방법에 대해서도 동일한 효과가 얻어진다. 또한, 본 발명의 발포 성형 방법에 있어서도 조핵제, 분산제, 산화 방지제를 포함하는 펠렛을 마스터 배치로서 사용하는 것이 최적의 실시형태이지만, 이들 성분을 동시에 첨가할 수 있으면, 이에 한정되지 않는다.

[0066] 이상, 본 발명을 적용한 실시형태에 대해 설명했지만, 본 발명이 상술한 실시형태에 한정되는 것이 아닌 것은 당연하며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서 여러 변경을 가하는 것이 가능하다.

[0067] 실시예

[0068] 이하, 본 발명의 구체적인 실시예에 대해, 실험 결과를 기초로 설명한다.

[0069] 첨가 성분의 최적 첨가량에 대한 검토

[0070] HDPE[MFR 0.25g/10min(측정 조건 190℃, 2.16kg), 밀도 0.949g/cm³] 50중량부와, LDPE[MFR 1.79g/10min(측정 조건 190℃, 2.16kg) 밀도 0.918g/cm³] 50중량부에 재생재(상기 HDPE와 LDPE를 주성분으로 하는 수지 조성물의 회수 수지 재료)를 첨가한 것을 혼련하여, 이를 원료 수지로서 발포 덕트를 블로우 성형에 의해 성형했다. 또한, 원료 수지 펠렛에는 인계의 산화 방지제(치마·재팬사 제조, 상품명 Irgafos168), 페놀계의 산화 방지제(치마·재팬사 제조, 상품명 Irganox1010), 주화학 발포제(중조: 입경 64μm), 보조 화학 발포제(구연산), 무기 입자(텔크 또는 탄산칼슘), 분산제(금속 비누: 12-히드록시스테아린산마그네슘)을 혼련한 펠렛(발포 보조제)을 표 1에 나타내는 사용량이 되도록 배합했다. 표 1에 각 성분의 사용량(첨가량)과 제작된 성형품의 기포 직경, 발포 배율을 나타낸다.

표 1

No.	산화 방지제		조핵제				분산제 금속 비누 (ppm)	기포 직경 (μm)	발포 배율 (배)
	인계 (ppm)	페놀계 (ppm)	주화학발포제 (중조)(ppm)	보조화학발포제 (구연산)(ppm)	무기 입자 (텔크)(ppm)	무기 입자 (탄산칼슘)			
(1)	250	600	1120	880	500	-	1000	90	2.8
(2)	400	1200	2240	1760	1000	-	4000	77	2.8
(3)	500	1500	1120	880	2000	-	2000	85	2.9
(4)	750	3000	1120	880	2000	-	2000	95	2.8
(5)	-	-	1120	880	2000	-	2000	산화 열화 있음	
(6)	250	600	1120	880	-	-	2000	212	2.2
(7)	250	600	1120	880	2000	-	-	122	2.8
(8)	250	600	-	-	2000	-	2000	114	3
(9)	250	600	-	-	5000	-	2000	57	2.6
(10)	250	600	-	-	-	5000	2000	147	2.5
(11)	250	600	1120	880	-	1000	2000	107	2.5
(12)	250	600	-	-	-	1000	2000	314	1.5

[0071]

[0072] 이 표로부터 명백한 바와 같이, 각 성분을 최적량 배합함으로써, 기포 직경이 작고(기포 직경 100μ 이하), 발포 배율도 큰(평균 발포 배율 2.7배 이상) 발포 성형품이 얻어진다(샘플 No. 1~4). 이에 대해, 어느 성분이 결여되어 있는 샘플에서는 기포 직경이 크거나, 기포 배율이 낮거나 하는 등의 결함이 발생했다. 또한, 무기 입자로는 텔크의 첨가가 효과적이고, 탄산칼슘에서는 효과가 부족하여 기포 직경이 크고 발포 배율도 부족하다. 산화 방지제가 첨가되지 않는 샘플 No.5에서는 버 등의 분쇄제를 리사이클하여 사용한 경우, 산화 열화에 의해 핀 홀 등이 다발하여, 성형이 곤란하였다.

[0073] 배합 방법에 대한 검토

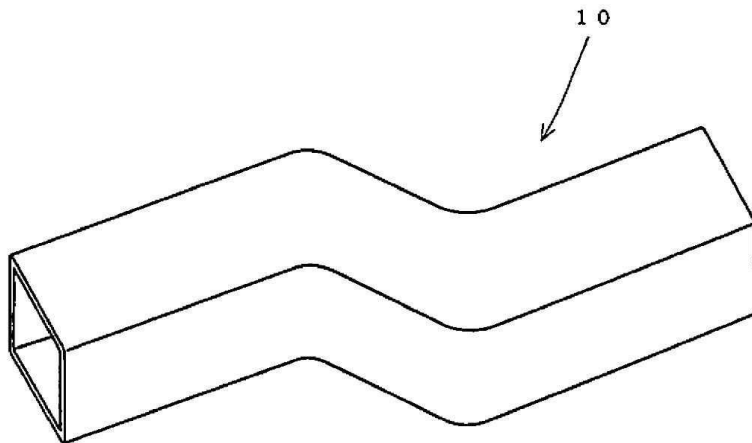
[0074] 표 1에 나타내는 샘플 2에 대해, 배합 방법에 의한 상위를 조사했다. 즉, 산화 방지제, 무기 입자, 주화학 발포제, 보조 화학 발포제 및 분산제 전체를 포함하는 펠렛을 원료 수지 펠렛에 첨가한 경우와, 각 성분을 개별로 포함하는 펠렛을 원료 수지 펠렛에 첨가한 경우의 각각에 대해 동일 조건으로 발포 성형을 행하여 얻어진 성형품의 상위를 조사했다. 그 결과, 산화 방지제, 무기 입자, 주화학 발포제, 보조 화학 발포제 및 분산제 전체를 포함하는 펠렛을 원료 수지 펠렛에 첨가한 경우에는, 기포 직경이나 발포 배율 등에 불균일이 없는 균질인 성형품이 얻어진다. 이에 대해, 각 성분을 개별로 포함하는 펠렛을 원료 수지 펠렛에 첨가한 경우에는, 각 첨가 성분의 분산 등이 불충분하고, 불균일한 성형품이 얻어진다.

부호의 설명

- [0075] 10: 발포 덕트
 21: 고리형 다이
 30: 형조임 장치
 31, 32: 분할 금형
 P: 패리슨

도면

도면1



도면2

