(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[3]
B29D 27/00

(45) 공고일자 1983년11월14일
(11) 공고번호 특1983-0002562

(21) 출원번호	특1980-0002637	(65) 공개번호	특1983-0003291
(22) 출원일자	1980년07월03일	(43) 공개일자	1983년06월18일

(71) 출원인 더 다우 케미칼 컴페니 리차드 고든 워터만
미합중국 미시간주, 미들랜드군, 미들랜드, 애보트 로드 2030

(72) 발명자 경원서
미합중국 오하이오, 릭킹, 그랜빌, 웰쉬 힐스알디 1533
촬스 로버트 아모스
미합중국 미시간주, 베이군, 오번, 더블유. 노오스 유니온 로드 2465

(74) 대리인 이윤모

심사관 : 하용간 (책자공보 제885호)

(54) 열가소성 기포의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

열가소성 기포의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 압출된 열가소성 합성수지 기포의 제조방법에 관한 것이다.

압출된 합성수지 기포는 열 절연, 장식, 포장등에 널리 이용되고 있다. 때로는 크기적으로 안정하고 셀(cell)크기가 비교적 작은(예를 들면 0.2㎜) 합성수지 기포가 필요할 때도 있으나 그외의 목적을 위하여 실질적으로 좀 더 큰(예를 들면 0.5-1㎜) 기포가 필요할 때도 가끔 있다. 보통 크기적으로 안정한 거품, 즉 공기중에서 수축하거나 팽창하지 않는 기포를 제조하기 위해서는 가변성 발포제를 사용하는 방법은 피하는 것이 바람직하다. 가변성 발포제라는 것은 공기가 중합체 기포로 확산하는 것보다 더 빠른 속도로 중합체 기포로부터 확산되는 발포제를 말한다. 이러한 가변성 발포제가 사용된다면, 이러한 발포제로서 바람직한 밀도를 갖도록 제조된 기포는 압출후 가끔 수축할 것이며 본래 크기로 다시 팽창하거나 하지 않는다.

일반적으로 이러한 크기의 변화는 즉시 발생하지 않으며 때때로는 여러날이 지난 후에 발생한다. 크기의 안정성이 중요하지 않다고 하는 사람들도 있지만 대부분의 경우 매우 중요하며 요구되고 있다. 기포의 바람직한 크기 안정성을 얻기 위해서는 이러한 기포의 제조시 사용되는 발포제는 기포의 셀벽에 대하여 침투율이 낮으며 바람직한 휘발성을 갖는 성분이거나 이들을 함유하므로 압출후에 국부적인 느린 재팽창시 붕괴되는 경향을 막을 수 있다. 압출된 열가소성 합성수지 기포의 제조시 사용되는 특히 바람직한 화합물들은 불소를 함유하는 탄소화합물인데 이들은 일반적으로 열에 안정하고, 열가소성 물질에 대한 침투율이 비교적 낮고 절연물로서의 우수한 성질을 갖는 장점이 있다. 이러한 화학물들은 일반적으로 열가소성 물질에 빨리 확산되고 비교적 독성도 있는 염화메틸과 같은 보통 사용되는 발포제와 비교해 볼때 포유동물에게 대한 독성이 비교적 적다. 플라스틱 거품이 단일한 발포제 또는 팽윤제로서의 염화메틸로 제조될 경우에, 거품을 자르고 성형하는 지역에서 환기를 해야하는 특별한 주의가 요망된다. 염화메틸은 셀크기가 커야 바람직한 스티렌 중합체기포와 같은 것을 제조할 때 특히 유리하다. 불화탄화수소는 셀크기가 매우 작은 기포를 제조하는 데는 일반적으로 불리하다.

압출된 합성수지 열가소성 기포를 셀 크기가 바람직한 큰 크기로 제조하는데 개량된 방법을 이용할 수 있다면 유리하다. 또한 제공하는 불화탄화수소 발포제를 사용한 합성수지 기포를 셀 크기가 바람직한 큰 크기의 기포로 제조하는데 개량된 방법을 이용할 수 있다면 유리하다.

마찬가지로 기포에 바람직한 크기 안정성을 부여하는 이러한 개량된 방법을 이용할 수 있다면 바람직하다.

이러한 장점들 및 그외의 장점들은 압출된 합성수지 열가소성 기포를 제조하는 본 방명에 의하여 성취되는데, 상세히 하면 열-가소화된 합성수지 겔이 휘발성 액체형성제를 함유하며, 본 겔이 발포온도로 유지되고 본 겔이 발포온도에서 주형으로부터 감압지역으로 급송되며, 이러한 감압이 겔을 셀형태로 팽윤시키고 겔자체가 지지되는 온도까지 냉각시키는 방법에 있어서, 본 발명의 개선점은, 열-가소화되고 발포

되지 않은 겔내에서 셀 팽윤제를 혼합시키는 것인데 본 셀 팽윤제는 발포온도와 대기압하에서 액체이며 일반적으로 발포온도에서 겔에 용해되는 유기화합물이며, 본 셀 팽윤제는 발포성 겔내의 열 가소성 수지의 중량을 100으로 기준했을 때 약 0.01-5중량부의 양으로 존재한다.

본 발명의 방법은 모든 압출된 합성수지 발포성 조성물에 적용될 수 있으며 스티렌 중합체와 에틸렌 중합체에 특히 유리하게 이용할 수 있다. 열 가소성 합성수지 조성물의 압출은 잘 알려져 있으며 하기의 미국특허 및 거기에 참고로된 문헌에 기술되어 있다 : 2,409910 ; 2,515,250 ; 2,669,751 ; 2,848,428 ; 2,928,130 ; 3,121,911 ; 3,770,668 ; 3,815,674와 3,960,729.

본 발명의 실시예 있어서, 셀 팽윤제는 종래 방법에 의해서 발포성 겔내에 혼합될 수 있다. 예를 들면, 셀 팽윤제는 열-가소화된 겔과 혼합될 수 있거나 압출기에서 열-가소화되기 전에 합성수지 중합체 입자와 융합될 수 있다. 셀 팽윤제는 휘발성 발포액의 첨가전후 수지물질이 열-가소화되기 전후에 중합체에 첨가될 수 있다. 휘발성 발포제가 압출기내에서 역-가소화된 겔에 첨가되는 공정에서, 셀 팽윤제는 발포제와 쉽게 혼합될 수 있으며 두 성분은 압출기에 동시에 첨가된다.

이미 공지된 휘발성 발포 또는 팽윤제들은 본 발명을 실시하는 데 유용하다. 본 발명을 실시하는데 유용한 셀 팽윤제들은 사용되는 발포성 조성물의 발포온도 이하에서 용융되는 유기물질들이다. 예를 들면, 폴리스티렌 발포조성물의 발포온도는 일반적으로 약 115°-125℃이며 발포성 폴리에틸렌 조성물에 대해서는 약 100°-110℃이다. 셀 팽윤제 또는 조성물은 발포온도에서 발포성 조성물에 용해된다. 전형적으로, 이러한 조건을 만족시키는 물질들은 천연 및 합성 왁스이다. 이러한 셀 팽윤제는 수지 100부당 약 0.01-5 중량부의 양으로 사용되는데 약 0.05-1.0 중량부가 더 유리하다. 본 발명의 발명에 의해 제조된 기포는 일반적으로 셀 팽윤제를 사용하지 않고 제조된 기포보다 크 기적으로 더욱 안정하다.

본 발명을 실시하는데 적당한 몇가지 열가소성 합성수지들은 다음과 같다 : 폴리스티렌, 스티렌에 대한 아크릴로니트릴의 비율이 약 3 : 1 인스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체, 폴리염화비닐, 아크릴오니트릴 20 중량부에서 염화비닐리덴 80 중량부 및 염화비닐 75 중량부와 염화비닐리덴 25 중량부와의 공중합체와 같은 염화 비닐리덴수지, 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀수지, 에틸렌 85 중량부와 비닐아세테이트 15 중량부와의 공중합체, 에틸렌 70 중량부와 에틸아크릴레이트 30부와의 공중합체와 같은 폴리올레핀 수지 등등이다.

[실시에 1]

다양한 물질의 셀 팽윤력이 다음의 방법에 의하여 측정되었다. 폴리스티렌 100 중량부를 유기 앰플에 넣고 염화메틸의 발포온도까지 냉각한다.과 디클로로-디플루오로 메탄의 비율이 1 : 1인 혼합물 45 중량부를 첨가한 뒤 앰 을 드라이아이스 온도까지 냉각하며 봉입한 다음 주위온도로 데운뒤 앰풀내의 중합체가 용융되고 단일 혼합물이 생성될 때까지 2-3시간 동안 기름 중탕에서 200℃로 가열한다. 그뒤 앰풀을 약 5-10분 동안 125℃의 발포온도까지 냉각한다. 유리앰풀을 발포제가 압출될 수 있도록 깨뜨렸다. 대부분 경우에 기포밀도는 lb/ft^3으로 표시하고 셀 크기는 ASTM방법 D2842-69로 결정한다. 셀 팽윤제는 폴리스티렌 100부당 0.5 중량부로 존재한다. 폴리스티렌의 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그라피에 의해서 약 200,000로 측정되었다. 그 결과를 표 I에 나타났다.

[표 1]

셀 팽 윤 제	융 점(°F)	기포밀도(PcF)	셀크기(mm)
존재(첨가제 없음)	--	1.30	0.20
Ross Refined Ooricury 왁스	180-184	1.57	1.42
Ross Montan 왁스	185-190	1.49	1.14
Ross Candeillla 왁스	155--162	1.40	0.50
Ross Refined Carnaubu 왁스번호 120	180-187	1.48	0.37
50 Ross Refined Carnauba 왁스번호 120	--	1.26	1.10
150 Ross Candelilla 왁스			
Ross Japan 왁스 대용물 1708/2	127-133	1.41	0.35
Ross Refined 파라핀 왁스 133/35	128--165	1.40	0.34
Ross Ceresinc 왁스 1670	188-148	1.50	0.35
Petrdite C--400 왁스	215--225	1.40	0.41
Ceramer 67 왁스	200-215	1.49	0.75
Deriphat 154 왁스	220--230	1.21	0.83

주) 모든 셀팽윤제의 농도는 별도표시가 없는 한 0.05%이다.

[실시예 2]

폴리스티렌에 있어서 2-1/2인치 압출기를 사용한 다음 조작 조건하의 다수의 셀팽윤제가 시험되었는데, 주형압력 50-600psi, 발포온도 150-125℃, 수지 100부당 펜타브로모 시클로헥산 3부이고 세포조절제는 다양한 양으로 혼합된다.

결과는 다음 표 II에 나타내었다.

[표 II]

폴리스티렌 기포에 대한 압출공정의 예

*CSFA	조 건	Candelilla 왁 스	Candelilla 왁 스	Candelilla 왁 스	Ceramer 67 왁스	Ceramer 67 왁스	조 건	Petrdite C-400 왁 스	Petrdite C-400 왁 스
첨량속도 (pph)	0	0.1	0.2	0.3	0.075	0.15	0	0.05	0.1
발포제 형태	22FC-31/ 78FC-12	22FC-31/ 78FC-12	22FC-31/ 78FC-12	22FC-31/ 78FC-12	22FC-31/ 78FC-12	22FC-31/ 78FC-12	50 에 틸클로 라이드 50FC -12	50 에 틸클로 라이드 50FC -12	05 에틸클로 라이드 50FC-12
발포제첨량 속도(pph)	17.25	16.25	16.0	16.25	16.25	16.25	10.0	10.0	10.0
기포밀도 (pcf)	2.20	1.93	1.95	1.91	1.83	1.90	1.99	1.96	1.90
셀크기(mm)	0.27	0.85	0.91	0.85	0.99	1.20	0.49	0.45	0.79
열변형온도 (°F)	180	180	180	180	180	180	180	180	180
압출강도(psi)									
수직	43.3	35.9	36.3	33.2	29.5	27.7	40.9	34.9	35.7
수평	27.2	26.9	24.6	25.4	21.0	19.9	29.2	17.9	21.0
압출	30.6	20.6	20.7	21.5	13.8	13.5	19.2	19.1	16.2

주) *표는 셀팽윤제, 모노클로로펜타브로모시클로헥산율 -3.0pph, 주형압력=600psi (-10, 11)

[실시예 3]

실시예 2의 공정을 반복했는데 여기서는 두 개의 쌤플 즉, 하나는 Candelilla 왁스없이, 다른 하나는 폴리스티렌 100 중량부당 0.1 중량부를 함유하는 쌤플을 제조하였다. 혼합물은 발화지연제(모노클로펜타브로모시클로헥산) 100부당 2부를 함유한다. 발화온도는 약 104-100℃이며 주형압력은 640-700psi이다. 사용된 발포제는 염화메틸 90 중량부와 디클로로디플루오로메탄 10 중량부이다.

발포제는 수지 100 중량부당 약 11 중량부의 비율로 공급한다. 라우터 블레이드(router blabd)를 이용하여 쌤플 절삭성을 측정하였다. 이 블레이드의 총 넓이는 3.09인치, 두께 2.5인치, 약 1.2인치의 반경을 갖는 한 첨단에서 반원의 요홈으로 구성되어 있다. 이 블레이드의 두께는 1/16인치이고, 절삭첨단은 0.09인치이다. 기포에서 블레이드의 회전시, 반구를 바닥으로 밀어 원통형 구멍을 만든다. 절삭기는 스핀들 회존 4250rpm으로 드릴프레스에 사용된다. 절삭된 양은 세로 절삭된 표면으로 결정한다. Candelilla 왁스를 함유하지 않는 기포의 밀도는 1.71 lb/ft^{3}이다. 셀크기는 0.98mm로 측정되었다. 기포의 절삭성은 약하다. Candelilla 왁스 1/10 중량부를 함유한 샘플의 밀도는 181 lb/ft^3 셀크기는 1.47mm이며 절삭성은 양호한 것으로 밝혀졌다.

[실시예 4]

실시예 2의 장치를 이용하여 두 개의 폴리에스티렌 기포를 제조하였는데 하나는 Candelilla 왁스 1/10 중량부를 함유하고 다른 하나는 Candelilla 왁스를 함유하지 않는다. 각 경우에, 일반적으로 확인된 압출조건을 이용하고 발포제는 염화메틸과 디클로로-디플루오로 메탄의 혼합비가 90/10인 혼합물이다. 또한 각 기포에는 실시예 3의 발화지연물질 2중량부가 함유되어 있다. 발포온도는 약 104° -약 100℃이며 주형압력은 600-700psi이다. 두 기포의 물리적 성질 및 조건은 표 III에 표시했다.

[표 III]

Candelilla 왁스	0.10	0	*뒤틈림 압력(psig)		
발포제 첨대	90 염화메틸/ 10 CCl_2F_2	90 염화메틸/ 10 CCl_2F_2	노화시간= 0일	17.3	16.1
			11일	14.5	12.4
발포제 질량속도(pph)	11.25	11.5	18일	15.4	13.9
기포밀도(pcf)	1.81	1.79	38일	18.2	18.2
셀크기(mm)	1.47	1.02	안정화(psig)		
열 변형온도(°F)	165	165	스테아르산바륨 질량속도=0.075pph		
압축강도(psi)			산화마그네슘 질량속도=0.015pph		
수직	21.4	33.9	FR-551=2.0pph		
수평	20.6	22.3	발포속도=104-110 C		
압출	25.6	20.6	주형압력=600-700psi		

* 기포의 뒤틈림 압력은 실험할 기포의 2인치 단면을 압력실에 놓아서 결정하며, 2분 내에 압출방향으로

1/8인치 쌤플을 붕괴하거나 왜곡시키는데 필요한 공기압력이 측정된다. 각 측정마다 새로운 쌤플을 이용한다. 일반적으로 이러한 측정은 약 40일간 격으로 실시한다. 기포의 안정치는 0시간에서 뒤틈림 압력으로부터 기포의 주기 특정에서 얻어진 최소 뒤틈림 압력을 뺀 값이다. 일반적으로 이값이 적어질수로 기포는 더 안정된다.

[실시예 5]

융해지수 2.3을 갖는 폴리에틸렌, 82 중량%의 에틸렌과 18%의 비닐아세테이트를 함유하는 에틸렌과 비닐아세테이트의 공중합체로부터 제조된 폴리에틸렌의 쌤플이 200lb/hr의 속도로 3.5인치 압출기에서 Candelilla 왁스를 넣는 것과 안 넣는 것으로 제조되었다. 얻어진 기포의 조성물, 조작조건과 물리적성질을 표 IV에 나타냈다.

[표 IV]

폴리에틸렌 압출공정에 대한 예

중 합 체	저밀도 폴리에틸렌 (MI-2.3)		82% 에틸렌/18% 비닐아세테이트 (MI-2.3)	
Candelilla 왁스 수준(pph)	0	0.2	0	0.2
발포제 형태	75 CCl_3F_2	75 CCl_3F_2	60 CCl_3F_2	60 CCl_3F_2
	25 $C_2Cl_2F_2$	25 $C_2Cl_2F_2$	40 $C_2Cl_2F_2$	40 $C_2Cl_2F_2$
발포제수준(pph)	18.5	18.5	21.5	21.5
활석수준(pph)	0.3	0.3	0	0
기포밀도(pcf)	2.42	2.53	2.45	1.95
평균 셀크기(mm)	0.99	1.34	0.57	1.08
기포모양 (1)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
셀공간 %	20	18.8	30.4	23.7
25% 편차에서 압축진도(psi)				
수직	9.1	8.4	2.7	3.7
수정	6.8	3.0	2.1	2.3
압출	11.7	11.8	3.2	4.2
일반정식				
180°F에서 부피변화율(%)	8.29	4.63	[illegible]	[illegible]
160°F에서 부피변화율(%)	—		-11.5	[illegible]
주성압력(psi)	340	355	365	370
발포온도(°C)	105	105	85	85

주) * Candelilla 왁스는 같은 중합체에 농도 3%로 첨가되었다.

(1) 단면에 가까움

상기에서 밝힌 것처럼, 본 발명은 여러가지 변화에 구체적으로 실시할 수 있다. 이 때문에, 청구범위에 규정한 것을 제외하고는 모든 상기 설명은 단순한 증명적인 것이고, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

휘발성 발포제액을 함유하는 열가소화된 합성수지 겔을 발포온도로 유지한 뒤, 발포온도에서의 겔을 주형으로부터 감압지역으로 급송하여 겔을 셀형태로 팽윤시키고 겔 자체가 지지되는 온도까지 겔을 냉각시키는 방법에 있어서, 열 가소화되고 발포되지 않은 겔내에 셀팽윤제를 혼합하여, 본 셀팽윤제가 발포온도와 대기압하에서 액체이며 일반적으로 발포온도에서 겔에 용해되는 유기화합물인 왁스이며, 또한 셀팽윤제는 발포성 겔내의 열가소성 수지의 중량 100부에 대하여 0.01-5 중량부의 양이 존재하는 것을 특징으로 하는 압출된 열가소성 합성수지 기포의 제조방법.