

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08J 9/22

(45) 공고일자 1990년08월28일  
(11) 공고번호 90-006337

(21) 출원번호	특1986-0011771	(65) 공개번호	특1987-0006123
(22) 출원일자	1986년12월30일	(43) 공개일자	1987년07월09일
(30) 우선권 주장	297500 1985년12월30일 일본(JP)		
(71) 출원인	세키스이 카세이힌 고오교오 가부시끼가이샤 가와모또 미쯔구 일본국 나라켄 나라시 난쿄오오와리마찌 1쥬오메 25반지니혼유시 가부시 끼가이샤 오가와 테루쯔구 일본국 도오교오 씨요다쿠 유우라꾸쥬 1쥬오메 10반 1고오		
(72) 발명자	이께다 토시기 일본국 시가켄 오오쯔시세따 3쥬메 25-8 벵뿌 요시쯔구 일본국 시가켄 코오가궁 미쯔구찌마찌 나자까 1234-11 야마모또 다까시 일본국 카나가와켄 요코하마시 미나미쿠 오오까 3-22-13 이시가끼 히데오 일본국 아이찌켄 지다궁 야구비마찌 야다까아자 우찌고시 19 오오무라 히로시 일본국 아이찌켄 지다궁다께 도요마찌 특칸산 5-3-1		
(74) 대리인	남계영		

심사관 : 양영환 (책자공보 제2005호)

(54) 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

발포성 열가소성 수지입자의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

이 발명은 발포성 열가소성 수지입자에 관한 것으로 특히 인스탄트누들이나 닭튀김 혹은 일반적인 커피에 포함된 기름이나 지방질이 용기로부터 용기벽의 발포입자들 사이의 용융면을 통하여 밖으로 침투하는 것을 막고, 가정용 에어컨디셔너에 사용되는 배수팬(접시)으로부터 물이 침출하는 것을 막으며, 또한 간단한 휴대용 아이스박스로부터 냉각수가 침출하는 것을 막는 장점을 지닌 성형용기를 만들 수 있는 발포성 열가소성 수지입자에 관한 것이다.

발포성 열가소성 수지입자는 다음과 같은 방법으로 만들어 진다. 예를들어 폴리스타렌 수지입자에 수용현탁액에 부유하는 입자를 아주 조금 증가하게 만드는  $\eta$ -펜탄과 같은 휘발성 지방질 탄화수소 소량을 함침시킴으로써 만들어 질수 있으며, 혹은 폴리스티렌 수지입자에 대해 용해도를 갖는 톨루엔이나 싸이클로헥산과 같은 소량의 용매를 포함하는 수용현탁액 속에서 일반적인 기체의 형태로 입자에 부탄이나 프로판과 같은 발포제를 표화시켜서 만든다.

이렇게 얻어진 발포성 열가소성 수지입자는 열가소성 수지발포 성형 제품을 만드는 원료로 사용되는 것이다.

열가소성 수지발포성형 제품을 경제적이고 산업적으로 생산하기 위하여서 발포성 열가소성 수지 입자는 먼저 예비발포되어야 하고 이 예비 발포된 입자는 성형기기의 천공된 성형 동공안으로 충전되며, 여기에서 입자는 천공된 성형동공의 천공안으로 분사되는 고압류에 의하여 연성점 이상으로 가열되고 결국 용융되어 각각의 예비발포된 입자는 서로 결합된다. 이리하여 동공의 모양으로 성형제품이 얻어진다. 그러한 목적으로 사용되는 발포성 열가소성 수지입자가  $\eta$ -펜탄과같은 열가소성수지와 친화력을 갖는 물질을 포함하고 있는 경우, 예비발포 시키는 과정에서 열적 안정성이 낮아지기 때문에 입자들이 서로 응결되는 경향을 나타낸다.

이렇게 응결된 입자들은 수송관이나 성형동공 분사구멍을 막아서 성형 공정을 방해한다. 따라서 예

비발포시키는 과정에서 발포성 열가소성 수지입자가 응결되지 않도록 하는 것이 요구된다.

이리하여 발포성 열가소성 수지입자의 표면을 금속성비누, 활석분말 또는 왁스로 미리 피복시키는 방법이 잘 알려져 있다. 그러나 그 반면에 이 표면에 바른 첨가제가 성형 과정에서 수지입자가 서로 용융합체되는 것을 방해하는 경향을 나타낸다. 성형공정 이전에는 응결현상을 막고 성형공정에서는 용융되는 것을 방해하지 않는 물질을 넣는 방법 역시 잘 알려져 있다. 비록 어느것도 절단 표면에 나타나는 입자의 표면이 100% 용착도를 나타낼 수는 없기 때문에 만족스럽기는 하지만, 위의 방법에 의하여 얻어진 발포성 성형제품은 절단시에 미세한 모세관의 구멍과 불완전한 접착을 이룬 용착 표면을 갖게된다. 실제로 성형제품에 첨가된 표면처리제가 포함되어 있는 염료 수용액이 제품을 통하여 침투해 나오는 경우를 생각해 보면, 이러한 사실은 더욱 명백해진다. 구체적으로 말하자면, 일반적인 발포성 스티렌 중합체 입자를 사용하는 잘 알려진 성형공정에 의하여 얻어진 성형제품 컵에 0.01W/W%의 소듐 알킬벤젠 설포네이트를 포함하고 있는 커피수용액을 담아놓으면 비록 컵이 일반적인 성형용착 상태이지만, 10분후 커피수용액은 발포성 입자들 사이의 깨끗한 곳을 통하여 컵의 측면으로부터 침투해 나오는 것을 볼 수 있었다. 비록 이런 컵이 일반적인 커피나 코코아를 마시기위한 용도로써는 아무런 문제가 없었으나, 셀러드오일, 수지 도우넛이나 햄버거나 닭튀김과 같은 라이드 또는 마아가린을 포함하는 지방성 음식을 사용하는데는 적당하지 못했다. 왜냐하면 그러한 음식의 경우 기름과 지방은 용기의 벽으로부터 오랫동안 저장되어 있으면서 천천히 침투해 나왔다. 더구나 인스턴트누들을 커피와 섞어서 이 용기에 넣은후 저장시키면 커피에 있는 오랑색이 용기를 더럽히면서 용기로부터 침투해 나와서 상업적 가치를 완전히 떨어뜨렸다.

더구나 가정용 소형 에어컨디셔너에 사용되는 발포성 열가소성 수지성형 제품인 배수팬은 배수용수가 침투해 나오는 현상을 나타내기 때문에 언제나 성형 표면에 피복을 형성하는 파라핀이나 수지필름을 피복시키고 있다. 또한 발포성 열가소성 수지성형 제품인 간단한 휴대용 아이스박스에 있어서도 냉각수가 오랜시간동안 침투해 나와서 그 상품가치를 떨어뜨린다.

이와달리 퍼플루오로알킬기를 포함하는 포스포릭에시드에스터로 발포성 열가소성 수지입자를 피복하는 고안이 있다.

(일본특허 Laid-Open Sho 59-41339) 그러나 이 수지입자는 성형 과정에서 용착에 어려움이 있었고 그리하여 생산성이 낮아지는 문제를 야기 시켰다. 성형에 필요한 가열 시간이 연장되어 뿐만아니라 특수한 금형을 사용하던지 아니면 발포성 스티렌중합체를 성형함에 있어서 높은 온도에서 가열하여 발포성 성형 제품의 표면에 용융필름을 형성하여 기름이나 지방에 스며들어 나오는 것을 방지할 수 있다. 그러나 전통적인 발포성 폴리스티렌 입자들에 있어서 위에서 언급한 방법은 낮은 열적 안정성 때문에 용융에 의하여 발포성 제품이 수축하는 현상을 나타내고 그 결과 상품가치로써 중요한 아름다운 외형을 지닌 성형제품을 얻기 어렵다. 더구나 높은 온도에서 연장된 성형시간 동안 가동해야 하기 때문에 생산성이 감소한다. 이러한 방법으로 만들어진 컵은 통상적인 방법에 의하여 만들어진 것보다 횡능력이 좋지 않아서 쉽게 부서지기 때문에 거의 실지로 사용될 수 없다.

(발명의 요약)

본 발명의 목적은 위에서 언급한 지금까지의 문제점을 제거하는데 있다. 특히 본 발명은 기름기와 지방질을 포함하는 음식을 담은 그릇 및 포장용기를 생산할 수 있는 새로운 발포성 열가소성 수지입자를 생산하는데 그 목적이 있다.

본 발명에 따라 플루오로네이티드 비닐중합체 부분과 발포성 열가소성 입자의 표면이나 표면층에 포함되어 있거나 피복되어 있는 친수성 비닐중합체 부분으로 구성되어 있는 열가소성수지와 그 수지의 연성정보다 낮은 비등점을 갖는 탄화수소로 구성되어 있는 발포성 열가소성 수지입자를 생산하게 된다.

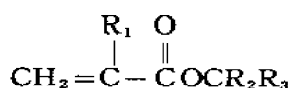
본 발명의 발포성 열가소성 입자는 성형전에 응결되지 않으며, 우수한 용착 성질을 지니면서 기름이나 물의 침출현상을 훌륭하게 방지하는 발포성 성형제품을 생산할 수 있다. 더구나 본 발명의 수지입자는 똑같은 목적으로 사용되는 통상적인 수지입자보다 더욱 짧은 성형시간동안 바라는 성형제품을 생산할 수 있으므로 적어도 10-15%의 생산성 향상을 기대할 수 있다. 열가소성 수지입자를 구성하는 열가소성 수지의 실례로써는 다음과 같은 물질을 들 수 있다.

스티렌이나 메틸스티렌의 단독 중합체, 아크릴로나이트릴, 아크릴산에스테르 또는 메탈크릴산 에스테르와 스티렌의 공중합체(스티렌-아크릴로나이트릴, 스티렌-메탈메타크릴레이트 혹은 메탈아크릴레이트 같은 물질), 에틸렌 단독중합체, 에틸렌-비닐아세테이트 같은 에틸렌 공중합체, 프로필렌 단독중합체, 프로필렌과 에틸렌의 공중합체, 에틸렌과 스티렌의 공중합체 및 그 혼합수지가 포함된다.

발포제로서는 프로판,  $\eta$ -부탄, 아이소부탄,  $\eta$ -펜탄, 네오펜탄 혹은 디클로로플루오로메탄과 같이 위에서 언급한 수지의 연성정보다 낮은 비등점을 갖는 휘발성 탄화수소가 될 수 있다. 발포성 열가소성 수지입자는 위에서 언급한 수지입자를 발포제의 수용성 현탁액과 같이 압력용기에서 함침시킴으로써 얻어질 수 있다. 블로잉 첨가제는 입자에 대해 1-10W/%양 만큼 언제나 함침되어 진다.

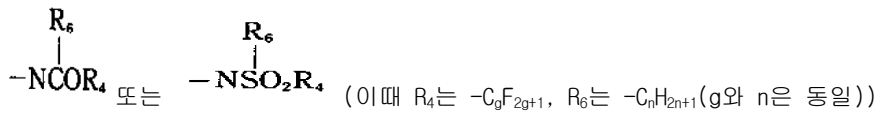
본 발명의 공중합체를 구성하는 플루오리네이티드 비닐중합체 부분은 다음과 같은 기에서 선택된 플루오리네이티드 비닐 단량체의 하나 혹은 2이상으로 구성되는 것이 바람직하다.

(a):

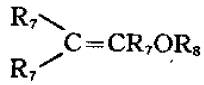


(여기에서  $R_1$ 은 수소, 불소,  $-CH_3$ ,  $-CHF_2$ ,  $-CH_2F$ ,  $-CF_3$ ,  $-OCOCH_2F$ ,  $-OCOCHF_2$  혹은  $-C_nF_{2n+1}$  (이때  $n$ 는 1-10사이의 정수)이며  $R_2$ 는  $-C_mH_{2m}$  (이때  $m$ 은 1-12사이의 정수) 혹은  $-CH_2CH_2O$ 이며,  $R_3$ 는  $-C_gF_{2g+1}$  ( $g$ 는 1-16

사이의 정수),  $-(CF_2)_nOR_5$  ( $R_5$ 는  $-C_aH_{2a}C_6F_{2b+1}$  혹은  $-C_aH_{2a}C_6F_{2b}H$ , ( $a$ 는 0-10사이의 정수이며  $b$ 는 0-16사이의 정수,  $n$ 은 위에서 언급한 바와 동일)  $-(CF_2)_gH$  ( $g$ 역시 동일),

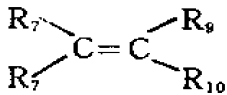


(b):



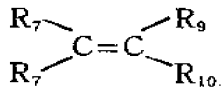
(여기에서  $R_7$ 은  $-H$  혹은  $-F$ ,  $R_8$ 는  $-C_aH_{2a}C_6H_{2b+1}$  ( $a, b$ 는 동일), 혹은  $-CF_2CHFCl$ )

(c):



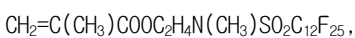
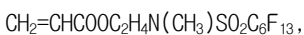
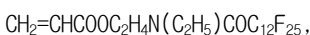
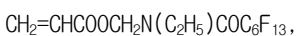
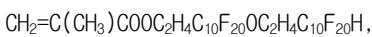
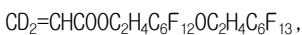
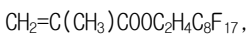
(여기에서  $R_7$ 은 위와 동일,  $R_7$ 는 수소, 불소, 혹은  $-Cl$ ; 적어도  $R_7$ 과  $R_9$ 의 하나는  $-F$ )

(d):

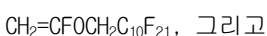


( $R_7$ 과  $R_9$ 는 동일,  $R_{10}$ 은  $-C_aH_{2a}F_{2b+1}$  ( $a, b$ 는 동일))

식(a)의 화합물에 대한 실예를 보면,



식(b)의 화합물에 대한 실예를 보면,

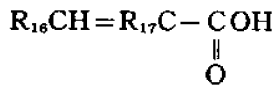


식(c)의 화합물에 대한 실예를 보면,



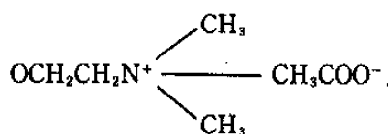
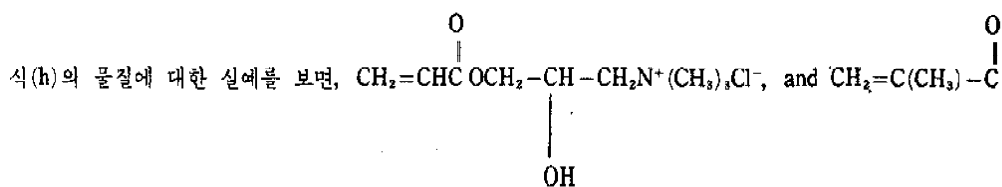
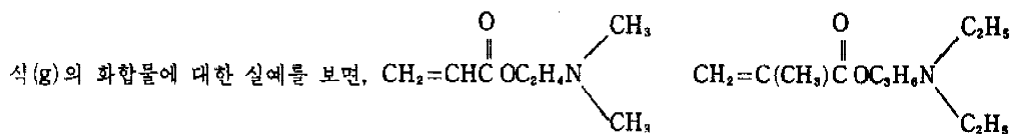
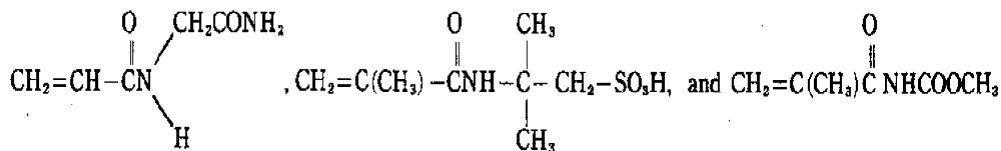
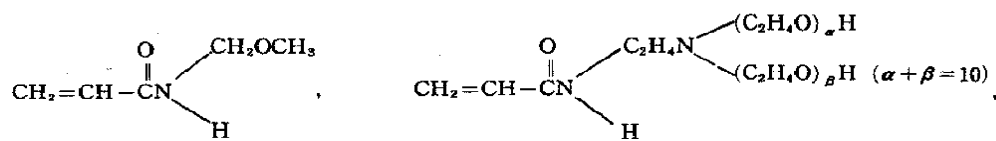
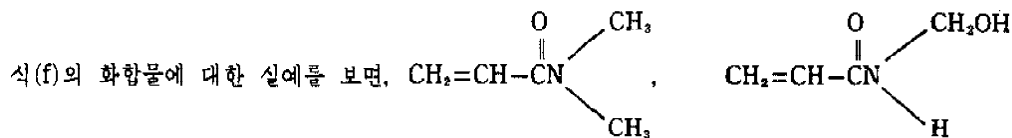
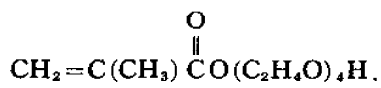
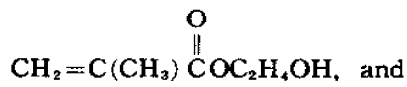
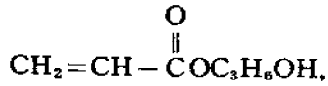
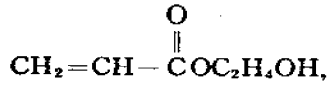


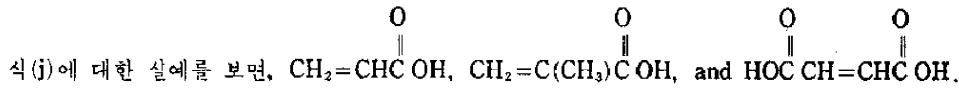
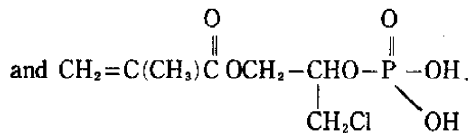
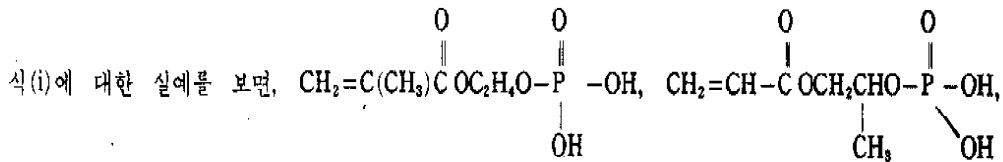
(j)

(R<sub>16</sub>는 수소, -CH<sub>3</sub>, 혹은 -COOH, R<sub>17</sub>은 수소, -CH<sub>3</sub>, 혹은 -CH<sub>2</sub>COOH)

(k) N-비닐 파이로 리돈

식(e)의 화합물에 대한 실예를 보면,





본 발명에 사용된 공중합체에 있어서 불소화 비닐중합체 부분과 친수성 비닐중합체 부분은 각각 20-80 W/W%가 바람직하다.

불소화 비닐중합체 부분이 20W/W%보다 작은 경우에 즉 친수성 비닐중합체 부분이 80W/W%보다 큰 경우에는 수지입자의 표면에 배열되어 있는 플루오로 알킬기가 부족하기 때문에 지방이나 물의 침투를 방지하기에 충분한 효과를 기대하기 힘들다.

반면에 불소화 비닐중합체 부분에 80W/W%를 넘는 경우 즉 친수성 비닐중합체 부분이 20W/W%인 경우에는 수지입자 표면을 공중합체가 균일하게 피복하기 어렵게 되고 그 결과 발포성 수지입자의 성형 공정에서 플루오리네이티드 비닐중합체 부분이 성형제품의 전부분에 분산되지 않아서 본 발명의 충분한 효과를 거두기 어렵다.

불소화 비닐중합체 부분과 친수성 비닐중합체 부분으로 구성되는 본 발명의 공중합체 형태의 실예는 다음과 같다.

#### (I) 랜덤 공중합체

통상적인 라디칼(기 : 基) 중합 촉진제를 사용하여 불소화 비닐단량체와 친수성 비닐단량체의 라디칼 공중합에 의하여 얻어진 공중합체.

#### (II) 블록 공중합체

페록시 또는 이조결합을 가지고 있는 중합체는 중합촉진제로써 폴리메릭페록사이드나 폴리이조 혼합 물을 사용하여 불소화 비닐단량체나 친수성 비닐단량체중의 하나를 중합시켜서 얻어지며(첫째 단계) 그 다음에는 첫째 단계에서 얻어진 페록시 혹은 이조결합을 가지고 있는 중합체를 중합촉진제로 사용하여 첫째단계에서 사용되지 않은 친수 비닐단량체나 불소화 비닐단량체중의 하나를 공중합시켜 얻어진다.

따라서 얻어진 블록공중합체는 불소화 비닐중합체 부분과 친수성 중합체 부분으로 구성되어 진다.

#### (III) 그래프트 공중합체

페록시 결합을 가지고 있는 중합체는 통상적인 라디칼 중합촉진제를 사용하여 불소화 비닐단량체 혹은 친수성 비닐단량체와 페록시 결합을 가지고 있는 비닐단량체의 라디칼 공중합에 의하여 얻어진다.(첫째 단계)

그리고 나서 얻어진 페록시 결합을 지닌 중합체를 중합촉진제로 사용하여 첫째 단계에서 사용되지 않은 친수성 비닐단량체 혹은 플루오리네이티드 비닐단량체를 공중합시킨다. 이렇게 얻어진 그래프트 공중합체는 플루오리네이티드 비닐중합체 부분과 친수성 중합체 부분으로 구성된다.

이런 공중합체의 몇몇이 일반적인 점착 방지제나 섬유처리제로 알려져 있지는 않지만(일본 특허 공개 소호 55-104310 및 미합중국 특허 3995085) 본 발명에서와 같은 용도로 사용되는 경우는 알려진 바 없다.

이런 공중합체 중에서 블록공중합체나 랜덤공중합체는 컷식(a)와 (e)의 공중합체 부분을 포함하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 것은 퍼플루오로옥틸(-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)에틸아크릴레이트와 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트가 3/7로 구성하는 블록 혹은 랜덤공중합체, 퍼플루오로데킬(-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>)에틸아크릴레이트와 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트와 아크릴릭 에시드가 3/6/1로 구성하는 블록 혹은 랜덤 공중합체, 2-퍼플루오로옥틸(-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)에틸아크릴레이트와 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트가 6/4로 구성하는 블록 혹은 랜덤공중합체, 퍼플루오로옥틸(-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)에틸아크릴레이트와 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트와 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트의 포스포릭 에시드 에스터가 5/4.5/0.5로 구성하는 블록 혹은 랜덤 공중합체이다.

이 공중합체들의 분자량은 평균 분자량 3,000-300,000이 바람직하며 대부분 사용되는 것은 10,000-50,000사이의 것이다. 분자량이 3,000이하가 되면 지방을 거부하는 성질이 충분치 못하여 300,000을 넘어가면 높은 점성을 갖게 되기 때문에 발포성 열가소성 수지입자 표면층에 필름형성 성질이나 표면침 성질을 낮추는 결과를 초래할 수 있다. 이런 공중합체들은 일상 온도에서는 고체로 존재한다.

그러나 이것들은 쌍극자를 갖기 때문에 유기용매들 즉 에탄올, 아이소프로필알콜, 아세톤, 메틸아이스부틸케톤, 메틸에틸케톤 그리고 에틸아세테이트 혹은 이런 유기 용매와 물의 혼합물에 녹여서 사용하면 편리하다. 물에 녹인 애멀전도 역시 사용된다. 이런 공중합체들은 용융상태 물질로 뿐만 아니라 미세한 분말로 역시 사용될 수 있다.

본 발명에 의하여 언급한 공중합체는 표면위에 혹은 발포성 열가소성 수지입자의 표면층에 피복되거나 포함된다. 이때 '피복'된다는 말은 공중합체가 수지입자의 표면에 층으로 고착되는 것을 의미하며 '표면에 포함'된다는 말은 입자의 공중합 결합의 적어도 한부분(언제나 친수성부분)을 포함하고 있는 상태하에 공중합체가 입자표면에 존재하는 형태를 의미한다.

당연히 위의 두 형태는 혼합 상태라 할 수 있다. 가끔 피복과정이나 포함과정에 있어서 공중합체가 입자내부로 침투해 들어가는 경우가 있는데 이 경우라도 최소한 공중합체에 의하여 표면위에 피복되거나 표면층에 포함되는 것은 유효하다. 발명의 공중합체를 발포성 열가소성 수지입자에 포함시키거나 피복시키는 방법은 구체적으로 여러가지가 있을 수 있다.

예를들어 수지입자를 위해서 언급한 공중합체의 용액이나 현탁액 혹은 용융액과 함께 드럼 혼합기 또는 그 아류에 넣고 충분히 혼합시킴으로써 공중합체는 수지입자 표면에 고착되어 피복될 수 있다. 또한 압력솥에서 발포제를 수지입자에 침투시켜 공중합체가 수지입자의 표면층에 포함되도록 할 수 있다.

위에서 언급한 피복을 위한 공중합체가 용액이나 현탁액 혹은 용융액의 상태로 사용되는 경우 발포성 열가소성 수지입자는 서로 달라 붙어서 관을 통하여 예비 발포기로 이송되는데 문제를 야기시킨다. 따라서 고지방산의 금속염을 같이 사용하는 것이 바람직하다. 고지방산의 금속염은 역시 예비 발포시 응결현상을 방지하며 성형방지 및 성형제품의 표면처리 과정에서 좋은 효과를 나타낸다.

이런 관점에서 본 발명은 수지입자의 연성점 보다 낮은 비등점을 갖는 탄화수소와 불포화 비닐중합체 부분과 친수성 비닐중합체 부분으로 이루어져 있는 공중합체와 수지입자의 표면이나 표면층에 피복되거나 포함되어 있는 고지방산의 금속염을 포함하는 발포성 열가소성 수지입자를 생산하는데 있다.

고지방산 금속염에 있어서 앞에서 언급한 아연, 마그네슘 칼슘이나 스테아린의 알루미늄염, 로우릭 혹은 마이리스틱염, 아연스테아린산염이 바람직하다. 이것들은 공중합체와의 혼합물의 형태나 공중합체의 피복형태로 사용될 수 있다.

반면에 분말형태로 공중합체를 사용하는 경우 고착 성질을 고려해 볼 때 선착제로써 폴리에틸렌글리콜액으로 미리 수지입자를 피복시킨 후 공중합체 분말을 피복시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 의하여 공중합체는 발포성 열가소성 수지입자의 표면 또는 표면층에 입자에 비해 0.001-0.2W/W%양으로 피복되거나 포함되는 것이 좋고 더욱 바람직한 것은 0.01-0.1W/W%이다. 피복되거나 포함된 공중합체의 양이 0.005W/W%보다 작은 경우 지방이나 물의 침투를 방지하는 효과가 충분치 못하여 0.2W/W%이상인 경우에는 성형과정에서 각각 발포된 입자들이 융착되는 것을 지연시키는 경향이 바람직하지 못하다.

본 발명에 있어서 공중합체와 고지방산의 금속염을 혼합하여 사용하는 경우 열가소성 수지입자에 비해 고지방산 금속염의 양을 0.05-0.2W/W%로 하여야 하며 0.05-0.1W/W%가 바람직하다. 발포성 열가소성 수지입자로부터 성형된 발포제품이 훌륭하게 기름과 물의 침투를 방지하고 성형과정에서 수지입자의 용착을 방해하지 않는 특질을 본 발명은 가지고 있다.

이러한 효과는 공중합체에 있는 플루오로알킬기의 배열 특히 발포성 수지입자의 표면에 존재하는 -CF<sub>2</sub> 나 -CF<sub>3</sub> 의 머리가 균일하게 배열되어 있기 때문에 표면에너지의 현저한 감소를 야기시키고 이로 인하여 물이나 기름을 막아내는 성질이 존재한다고 생각된다.

또한 친수성 비닐중합체 부분의 쌍극자효과는 폴리스티렌과 같은 발포성 열가소성 수지와 친화력에 기여를 하며 혹은 열가소성 수지입자들 사이의 접착성을 방해하지 않게 한다고 생각된다. 발포성 열가소성 수지입자로부터 얻어진 성형제품은 공기중이나 평지기름, 라이드, 인스턴트누들, 인스턴트고기, 스투우, 마요네즈, 드레싱소스, 커리라옥스, 버터, 마아가린백색소스, 요구르트, 아이스크림, 도우넛, 햄버거, 닭튀김과 같은 수지나 식물성 기름 리타드기름, 지방, 혹은 장기간 입자들 사이로 침투하는 색체를 담은 요리기구와 보관용기와 식탁용기 같은 음식용기에 이용될 수 있어서 지금까지는 불가능했던 것도 이용이 가능하게 되었고 그 사용범위는 더욱 확장될 것이다.

앞에서 언급한대로 가정용 에어컨디셔너의 배수팬의 경우에서와 공정수의 감소가 기대되며 간단한 휴대용 아이스박스나 신선한 생선보관 박스의 상품가치의 상승이 기대된다.

본 발명에서 사용된 물질이 특히 음식용기에 적용될 때에는 당연히 음식위생에 안전을 보장할 수 있는 물질이 첨가되어야 하며 사용량의 제한 한도내에서 적용되어야 할 것이다.

본 발명의 실예를 제시하겠다(이후로는 중량부로 나타내겠다.)

참고예 1(불소화 렌덤 공중합체의 합성에)

4개의 구멍이 있는 500ml 플라스크에 위입되었고 가열수조로 65°C로 가열되었다. 그리고 나서

$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_2\text{OC} \end{array} \text{CH}=\text{CH}_2$$
 로 표시되는 불소화 아크릴레이트 45g, 2-하이드록시 에틸메타아크릴레이트(HEMA)

30g, 부틸페록시파이버레이트 2g, 에탄올 50g의 혼합물을 1.5시간 동안 떨어뜨렸고 그후 65°C에서

반응시켰다.

이렇게 얻어진 불소화 랜덤 공중합체의 에탄올 용액의 중합전환율은 가열 잔해분 측정법(JISK-5400)에 의해 측정된 결과 99.00이었다. 이렇게 얻어진 불소화 랜덤 공중합체는 불소화 비닐중합체 부분 60W/W와 친수성 비닐중합체 부분 40W/W로 구성되어 있는 것이 확인되었고, 평균 분자량은 50,000이었다.

참고예 2-7(불소화 랜덤 공중합체의 다른 합성예)

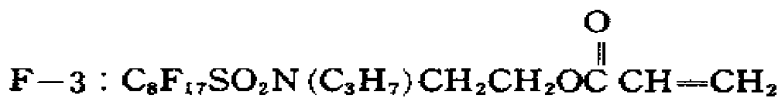
참고예 1과 같은 장치를 사용하고 도표 1에 나타난 바와같은 용매 불소화 비닐단량체 친수성 비닐단량체를 사용하여 참고예 1과 같이 도표 1에 나타난 바와같은 중합조건하에 합성되었다.

얻어진 불소화 랜덤 공중합체의 각 용액에 있어서 중합전환율 1각 중합체 부분의 비율 그리고 평균 분자량이 도표 1에 나타나 있다.

[표 1]

참 고 예	용매	불소화 랜덤 공중합체					중합조건		
		불소화 비닐중합체	장 입 량 (g)	친수성 비닐중합체	장 입 량 (g)	중량 평균분자량	온도(°C)	시간(hr)	중합전환율 (%)
			비율(W/ W%)		비율(W/ W%)				
1	에탄올	F-1	45 60	HEMA	30 40	50000	65	3	99.0
2	"	F-1	2.25 30	HEMA	52.5 70	30000	65	3	98.7
3	"	F-3	48.75 65	HEMA	26.25 35	40000	65	3	99.0
4	에탄올/물=1/1	F-3	3.75 50	HEPT	37.5 50	10000	65	3	98.8
5	메탄올	F-2	37.5 50	DMAEMA	37.5 50	30000	65	3	98.5
6	에탄올	F-4	22.5 30	HEMA AA	45/7.50 60/10 40	80000	65	3	99.0
7	n-부탄올	F-1	37.5 50	DMAAm	37.5 50	30000	65	5	99.2

(주) :



MEMA : 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트

HAPT : 2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필트리메틸암모늄 클로라이드

DMAEMA : 디메틸아미노에틸메타크릴레이트

AA : 아크릴산

DMAAm : 디메틸아크릴아미드

참고예 8(불소화 블록 공중합체의 합성예)

참고예 1과 같은 기구를 사용하여 질소개스를 주입시킨 후 175g의 에탄올을 플라스크에 넣은 후 70



[표 3]

참고예	불소화 불려 공중합체				
	친수성 비닐중합체		불소화 비닐중합체		중량평균분자량
8	HEMA	75(중량부)	F-1	25(중량부)	70000
9	PE90	40	F-3	60	100000
10	PM	20	F-3	80	100000
11	HEMA/PM	45/5	F-1	50	80000
12	PE350	80	F-2	20	50000
13	PE90/AAm	35/35	F-1	30	30000
14	HEMA/MMAAm	30/50	F-2	20	30000
15	HEMA	25	F-1	75	20000

(주) 표 3에서의 부호는 표 2에서의 것과 같은 성분이다.

참고예 16(불소화 그래프트 공중합체의 합성에)

참고예 1과 같은 실험기구를 사용하고 질소개스를 주입시킨 후 100g의 에탄올을 넣고 60℃로 가열했다. 30g의 HEMA, 7.5g의 아크릴릭 에씨드 5g의 t-부틸페록시아릴카보네이트 2g의 디아이소프로필페록시디카보네이트(IPP) 혼합물을 1시간동안 떨어뜨린 후 55℃로 3시간 반응시켰다.

그 다음 37.5g의 참고예 2에 사용된 것과 같은 불소화 비닐단량체(F-2)와 125g의 에탄올을 0.5시간 동안 떨어뜨린 후 5시간 동안 80℃에서 반응시켰다. 이렇게 얻어진 불소화 그래프트 공중합체에 있어서 중합전환율은 98.5%였고, 이 공중합체는 50W/W%의 불소화 비닐중합체 부분과 50W/W%의 친수성 비닐중합체 부분으로 구성되었고 평균 분자량은 약 200,000임을 확인했다.

참고예 17-19(불소화 그래프트 공중합체의 또 다른 합성에)

참고예 1과 같은 기구를 사용하여 도표 4와 같은 불소화 비닐단량체와 친수성 비닐단량체를 사용하여 도표 4에서 보여주는 데로 참고예 16과 같은 중합조건에서 합성이 이어졌다. 이렇게 얻어진 불소화 그래프트 공중합체의 용액에 있어서 중합전환율 중합체 부분의 구성비 평균분자량은 도표 5와 같다.

[표 4]

참고예	중 합 조 건							
	제 1단계 중합			제 2단계 중합			중합조건(%)	
	친수성 비닐 단량체(g)	PPO(g)	반응시간(hr)	불소화 비닐단량체(hr)	반응시간(hr)			
16	HEMA/AA	30/7.5	2	3	F-2	37.5	5	98.5
17	DMAAm/AA	27/6.75	4	4	F-1	41.25	6	98.5
18	PM/AA	18/11.25	3	3	F-3	45.75	6	97.8
19	DMAEMA/IA	31.5/10.5	4	4	F-2	33	5	97.5

(주) : IS : 이타콘산 IPP : 이이소프로필퍼옥시 디카보네이트

다른 부호는 표 2에서와 동일한 성분을 나타낸다.

[표 5]

	불소화 그래프트 공중합체				
	친수성 비닐중합체		불소화 비닐중합체		중량평균분자량
16	HEMA/AA	40/10	F-2	50	200000
17	DMAAm/AA	36/ 9	F-1	55	150000
18	PM/AA	24/15	F-3	61	100000
19	DMAEMA/IA	42/14	F-2	44	1500000

(주) 이 표에서의 부호는 표 4에서와 같은 성분이다.

## [실시예 1]

5.5W/W%의 n-펜탄올 발포제로 포함하고 있는 직경 0.3-0.6mm의 발포성 폴리스티렌 수지입자 100g에 참고예 1에서 합성된 플루오리네이티드 렌덤 공중합체의 에탄올 용액 0.6g과 1.5g의 스테아린산아연이 첨가되었다.

그다음 용기에서 교반되어 공중합체가 입자를 피복하도록 하여 발포성 폴리스티렌 수지입자가 얼어졌다. 얼어진 입자는 90℃상업의 포화증기로 회전식 교반 예비발포장치에서 5분간 균일하게 가열된 후 밀도 100g/l의 예비 발포성 입자를 얻었다.

대기상태에서 6시간동안 이 예비 발포성 입자를 건조시킨 후 두께 2mm내 용적 500cc의 컵모양의 성형동공안으로 충전시켰고 그후 1.8kg/cm<sup>2</sup>의 증기로 5초간 가열되었다.(도표 6에 성형시간을 표시함)

냉각후 성형동공으로부터 발포성 성형 폴리스티렌 수지제품이 얼어졌다. 인스탄트누들에 사용되는 컵리를 포함하는 조미료를 위에서 언급한 컵에 80% 정도 채우고 그 컵을 확장된 폴리스티렌 수지필름으로 씌 후 필름을 수축시켜 봉합하도록 가열한 후 오븐에서 60℃로 유지시켰다.

이렇게 하여 컵리의 노란색이 입자들(응착면)을 통과하여 밖으로 침투하는지 않는지를 관찰했다.(테스트 I)

100시간 후에도 아무런 침투가 관찰되지 않았으며 그 컵은 인스탄트 컵리의 보관 용기로 아무런 하자가 없음을 발견했다. 또한 공기름을 섞은 셀러드유를 그 컵에 넣고 기름이 발포성 입자를 통과해 밖으로 나오는가를 관찰한 결과 50시간 후에도 침투는 관찰되지 않았다.

더구나 1ℓ의 물에 2g의 소디움 알킬벤젠 설포네이트를 녹이고 1g의 에티오크롬 블랙 T를 분산시킨 색있는 용액을 그 컵에 담았고 침투를 관찰한 결과 1시간후에도 침투는 관찰되지 않았으며 침투가 불가능함을 확인했다.

## [실시예 2-19]

실시예 1과 같이 성형컵이 제조되었는데 이때 변화시킨 스테아린산 아연의 양과 성형시간은 도표 6에 나타나 있다. 테스트 I(커피 테스트)의 결과와 테스트 II(셀러드유 테스트)의 결과가 도표 6에 나타나 있다.

소니움 알킬벤젠설포네이트와 에티오크롬 블랙 T의 수용액이 컵 밖으로 침투되는가를 관찰한 결과 1시간 후에도 침투가 없음을 확인했다.

## [표 6]

실시예	발포성 공중합체 용액		스테아린산아연의 사용량(g)	성형시간(초)	시험 I (시각)	시험 II (시각)
	형식	사용량(g)				
1	참고예 1	0.6	1.5	5	100 또는 2이상	50 또는 2이상
2	" 2	0.6	0	4	"	"
3	" 3	0.6	1.5	4	"	"
4	" 4	0.6	1.5	5	50 또는 2이상	25 또는 2이상
5	" 5	1.2	0	5	"	"
6	" 6	1.2	0	4	"	"
7	" 7	1.2	1.5	4	"	"
8	" 8	1.2	1.5	5	"	"
9	" 9	0.6	1.5	5	100 또는 2이상	50 또는 2이상
10	" 10	0.6	0	4	"	"
11	" 11	0.6	0	4	"	"
12	" 12	1.2	0	5	50 또는 2이상	"
13	" 13	1.2	1.5	5	50 또는 2이상	25 또는 2이상
14	" 14	0.6	1.5	4	100 또는 2이상	50 또는 2이상
15	" 15	0.6	1.5	4	"	"
16	" 16	1.2	1.5	5	50 또는 2이상	"
17	" 17	1.2	1.5	5	100 또는 2이상	"
18	" 18	1.2	0	4	"	"
19	" 19	1.2	0	4	"	"

(주) 시험 I : 커피 시험, II : 셀러드유 시험

## [비교예 1]

실시에 1에서 사용된 발포성 폴리스티렌 수지입자의 1000g의 표면은 1.5g의 징크스티어리트로 피복되었다. 예 1과 동일한 이 입자들로부터 얻어진 컵에 대하여 비슷한 커리테스트를 실행하였다. 30분 후 노란색은 컵의 바깥 면으로 침투해 나왔으며 실지로 사용될 수 없음이 판명되었다.

또한 예 1과 같은 혼합셀리드유 테스트를 실행한 결과 30분 이내에 컵 외벽으로의 침출이 현저히 관찰되었다. 비교예 1에서 얻어진 성형제품-컵-을 절단함에 있어서 절단면에 있는 발포성 입자는 완전히 잘려졌고 용착도 가장 훌륭한 것에 대해 거의 100%였다.

#### [실시에 20]

직경 1.0-1.5mm의 폴리스티렌 수지입자에 발포제 5.5W/W%부탄과 발포조제로써 1.5W/W%의 싸이클로hex산을 함침시킴에 있어서 참고예 9에서 합성된 플루오리네이티드 블럭공중합체의 25% 에탄올 용액 8g을 1000g의 폴리스티렌 반응용액을 유지시킨 후 상온으로 냉각시킨 후 밖으로 꺼내 세척한 다음 건조시켜서 발포성 폴리스티렌 수지입자를 얻었다.

뿐만 아니라 입자에 1.0g의 징크스티어리트를 첨가했고 이 징크스티어리트가 입자에 용기에 넣고 피복되도록 교반하여 전술한 발포성 폴리스티렌 수지입자를 얻었다. 실시에 1과 같이 언급한 합성물은 용적밀도 40g/l로 예비 발포되어 예비 발포성 입자가 되었다.

대기에서 12시간동안 예비 발포성 입자를 건조 및 유지시킨후 10mm 두께의 박스형 성형으로 배출되었고 거기에 0.7kg/cm<sup>2</sup>의 증기로 25초 동안 가열되었다. 냉각후 성형으로부터 발포성 성형 폴리스티렌 수지제품이 얻어졌다. 2g의 소디움 알킬벤젠 설포네이트를 녹이고 1g의 에티오크롬 블랙 T를 분산시킨 착색용액을 박스형 성형제품에 넣고 일어나는지를 관찰했다. 24시간 후에도 침투는 관찰되지 않았으며 언급한 성형제품은 오랜 시간후에도 거의 물의 침투를 허용하지 않았다는 것을 확인했다.

#### [비교예 2]

플루오리네이티드 공중합체를 첨가하지 않고 실시에 20을 반복했다. 1000g의 같은 발포성 폴리스티렌 수지는 1.0g의 징크스티어리트로 균일하게 피복되었고 똑같은 침투테스트를 착색 용액을 가지고 실시하였다. 5분후 착색 용액이 성형 박스형 제품의 전체 바깥면으로 침투하는 것을 관찰했다.

#### [실시에 21]

블로우잉 첨가제로써 5.0W/W%의 n-펜탄을 포함하는 1000g의 AS수지(아크릴로나이트릴-스티렌 공중합체의 25W/W%)표면을 참고예 7에서 합성된 플루오리네이티드 랜덤 공중합체의 25% n-부탄올 용액 2g으로 피복시켜 발포성 AS 수지입자 합성물을 얻었다.

이렇게 얻어진 입자는 대기상태에서 90℃의 포화증기로 5분간 회전식 교반 예비 발포장치에서 균일하게 가열되어 용적밀도 20g/l에 예비 발포성 입자를 얻었다.

대기에서 12시간 동안이 예비 발포성 입자를 건조 및 유지시킨 후 20mm두께의 박스형 균형에 충전시킨 다음 0.9kg/cm<sup>2</sup>의 증기로 40초간 가열시켰다. 물로 냉각 시킨 후 금형으로부터 발포성 AS수지 성형제품이 얻어졌다. 2g의 소디움 알킬벤젠 설포네이트를 녹이고 1g의 에티오크롬 블랙 T를 분산시켜 얻은 착색용액을 박스형 성형제품에 넣고 바깥벽으로의 침투를 관찰했다.

24시간 후에도 침투는 관찰되지 않았으며 언급한 성형제품은 오랜시간 후에도 물의 침투를 허용하지 않는다는 사실을 확인했다.

#### [비교예 3]

플루오리네이티드 공중합체를 첨가하지 않고 예 21을 반복했다. 역시 얻어진 박스형 성형제품에 착색 용액의 침투 테스트를 실시하였다. 15분후 성형제품의 바깥벽에 착색 용액의 침투를 관찰할 수 있었다.

#### [실시에 22]

폴리스티렌 수지('YukalonEC-60A', 상표명, 미스버시 석유화학 회사제조)는 물 용매에 분산되었고 가교제로 디큐말페록사이드를 그리고 중합촉매로 t-부틸퍼벤조네이트를 스티렌 단량체(위의 폴리스티렌 수지에 대해 67W/W%)에 분산시켜 얻은 용액을 중합이 일어나도록 폴리스티렌 수지입자에 흡착되게 하기 위하여 위에서 언급한 물용매에 천천히 떨어뜨렸다.

그리고 n-부탄이 수지입자에 함침되기 위하여 첨가되었고 냉각후 9.0W/W%의 n-부탄을 포함하는 발포성 폴리스티렌 수지입자가 얻어졌다.

얻어진 발포성 폴리스티렌 수지입자 1000g에 참고예 9에서 합성된 플루오리네이티드 블럭공중합체의 25% 에탄올 용액 2g이 첨가되었고 이 혼합물은 공중합체가 입자의 표면에 피복되도록 용기내에서 교반되었고 결국 합성물을 얻었다.

이렇게 얻어진 입자는 회전식 교반 예비 발포기에서 0.4kg/cm<sup>2</sup> 예비 발포성 입자를 얻었다. 이렇게 얻어진 예비 발포성 입자를 상온에서 6시간 동안 병치한 후 두께 25mm의 박스형 금형에 충전시켰고 0.6k9/cm<sup>2</sup>의 증기로 1.3분간 가열했다. 냉각후 금형으로부터 성형제품이 얻어졌다.

실시에 1에서 사용된 착색용액을 얻어진 성형제품에 넣고 침투를 관찰했다. 24시간 후에도 거의 침투는 관찰되지 않았고 언급한 성형제품은 오랜 시간동안 물의 침투를 거의 허용하지 않는다는 것을 확인했다.

#### [비교예 4]

불소화 공중합체의 첨가를 하지 않고 실시에 22를 반복하여 얻어진 박스형 성형제품에 착색 용액 테스트를 실시하였다. 30분후 착색 용액의 침투가 성형제품의 바깥벽에서 관찰되었다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

스티렌계 수지와, 그 스티렌계 수지의 연성점보다 더 낮은 비등점을 갖는 프로판, n-부탄, 아이소부탄, n-펜탄, 네오펜탄, 또는 디클로로클루오로메탄으로 이루어진 발포성 열가소성 수지입자에 있어서 불소화 비닐중합체 부분과 친수성 비닐중합체 부분으로 이루어진 공중합체가 상기 발포성 열가소성 수지입자의 표면 또는 표면층에 또는 포함되는 것을 특징으로 하는 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체가 발포성 열가소성 수지입자에 대하여 0.005-0.2W/W%의 양으로 사용되는 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.

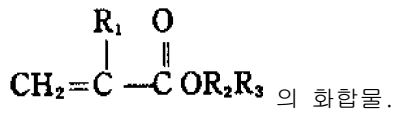
## 청구항 3

제1항에 있어서, 공중합체가, 불소화 비닐중합체 부분이 20-80W/W%이고, 친수성 중합체 부분이 80-20W/W%인 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.

## 청구항 4

제1항에 있어서, 공중합체의 불소화 비닐중합체 부분이 다음의 군중에서 선택된 1 또는 2이상의 불소화 비닐단량체로 구성되는 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.

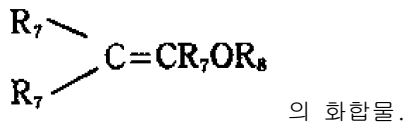
(a)



(여기서, R<sub>1</sub>은 수소, 불소, -CH<sub>3</sub>, -CHF<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>F, -CF<sub>3</sub>, -OCOCH<sub>2</sub>F, -OCOCHF<sub>2</sub> 또는 -C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> (이때 n는 1-10 사이의 정수)이며, R<sub>2</sub>는 -C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> (m은 1-12의 정수) 또는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O이며, R<sub>3</sub>는 -C<sub>q</sub>F<sub>2q+1</sub> (q는 1-16의 정수), -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sub>5</sub> (R<sub>5</sub>는 -C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>C<sub>b</sub>F<sub>2b+1</sub> 또는 -C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>C<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>H를 나타내며, a는 0-10의 정수, b는 0-16의 정수, n은 위

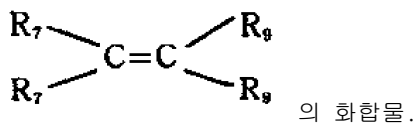
에서 언급한 바와 동일), -(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>H (q는 위와 동일),  $-\overset{\text{R}_6}{\text{N}}\text{COR}_4$  또는  $-\overset{\text{R}_6}{\text{N}}\text{SO}_2\text{R}_4$  (R<sub>4</sub>는 -C<sub>q</sub>F<sub>2q+1</sub>, R<sub>6</sub>는 -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>이며, 여기서 q와 n은 위와 동일)이다.

(b)



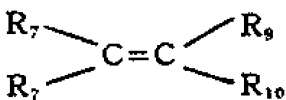
(여기에서, R<sub>7</sub>은 수소 또는 불소이고, R<sub>8</sub>은 -C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>C<sub>b</sub>B<sub>2b+1</sub> (a, b는 위에서와 동일) 또는 -CF<sub>2</sub>CHFCl이다).

(c)



(여기에서, R<sub>7</sub>은 위와 동일하며, R<sub>9</sub>은 수소, 불소 또는 염소이다. R<sub>7</sub>과 R<sub>9</sub>의 적어도 하나는 불소이다).

(d)

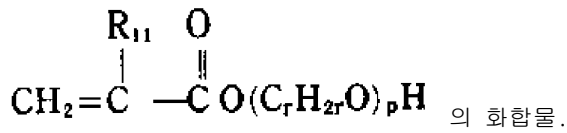


(여기에서 R<sub>7</sub>과 R<sub>9</sub>은 위에서와 동일하며, R<sub>10</sub>은 -C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>F<sub>2b+1</sub> (a와 b는 위에서와 동일)이다).

## 청구항 5

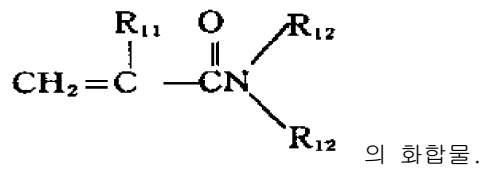
제1항에 있어서, 공중합체의 친수성 비닐중합체 부분이 다음의 군중에서 선택된 1 또는 2이상의 친수성 비닐단량체로 구성되는 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.

(e)



의 화합물.  
(여기에서, R<sub>11</sub>은 수소 또는 -CH<sub>3</sub>이고, r은 1-4의 정수이고, p는 1-20의 정수이다).

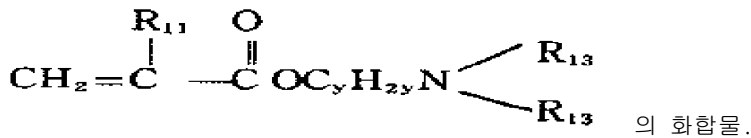
(f)



의 화합물.  
(여기에서, R<sub>11</sub>은 위와 동일하며, R<sub>12</sub>는 수소, -C<sub>r</sub>H<sub>2r+1</sub> (r은 위와 동일), -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>,

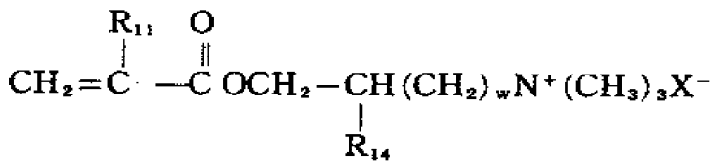
$-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H} \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H} \end{matrix}$  (n은 위와 동일), -C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>CONH<sub>2</sub> (r은 위와 동일), -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CONH<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, COOC<sub>r</sub>H<sub>2r+1</sub> (r은 위와 동일) 또는 -C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>SO<sub>3</sub>H (x는 2-4의 정수)이다.

(g)



의 화합물.  
(여기에서, R<sub>11</sub>은 위와 동일하고, y는 2 또는 3의 정수이며, R<sub>13</sub>은 -C<sub>z</sub>H<sub>2z+1</sub> (z는 1-8의 정수)이다.

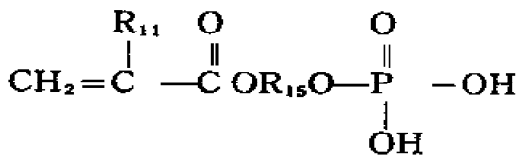
(h)



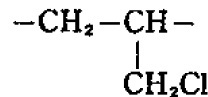
의 화합물

(여기에서, R<sub>11</sub>은 위와 동일하고, R<sub>14</sub>는 수소 또는 -OH이고, w는 0 또는 1의 정수이고, X는 염소, 브롬, 요오드 또는 -COO이다).

(i)

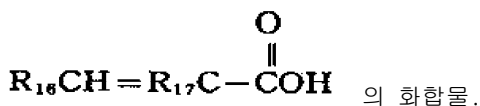


의 화합물.



(여기에서, R<sub>11</sub>은 위와 동일하고, R<sub>15</sub>는 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (y는 위와 동일) 또는 이다).

(j)



의 화합물.

(여기에서, R<sub>16</sub>은 수소, -CH<sub>3</sub> 또는 -COOH이며, R<sub>17</sub>은 수소, -CH<sub>3</sub>, 또는 -CH<sub>2</sub>COOH이다)

(k). N-비닐파이롤리돈.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 공중합체가 블록, 그래프트 또는 랜덤공중합체인 발포성 열가소성수지 입자의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 스티렌계 수지가 스티렌중합체, 메틸스티렌중합체, 스티렌아크릴로나이트릴 공중합체 또는 스티렌-(메타)아크릴산 에스터 공중합체인 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 공중합체가 고급지방산의 금속염을 포함하거나 고급지방산의 금속염에 의하여 피복되어진 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 고급지방산의 금속염이 스테아린산 아연인 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 고급지방산의 금속염이 발포성 열가소성 수지입자에 대하여 0.05-0.2W/W%로 사용되는 발포성 열가소성 수지입자의 제조방법.