



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월18일  
 (11) 등록번호 10-1256271  
 (24) 등록일자 2013년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 9/20* (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)

*C08F 12/08* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7000975

(22) 출원일자(국제) 2005년06월09일

심사청구일자 2010년06월09일

(85) 번역문제출일자 2007년01월15일

(65) 공개번호 10-2007-0034587

(43) 공개일자 2007년03월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/006200

(87) 국제공개번호 WO 2005/123816

국제공개일자 2005년12월29일

(30) 우선권주장

10 2004 028 768.6 2004년06월16일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문현

JP2001525001 A

KR1020040073277 A

KR1020010012557 A

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자

닷코, 아킴

독일 69181 라이멘 틸스트라쎄 27

한, 클라우스

독일 67281 키르히하임 임 뷔겐 9

알멘딩거, 마르쿠스

독일 67149 맥켄하임 그로스가쎄 36

(74) 대리인

김영, 장수길

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 감소된 열전도율을 갖는 스티렌 중합체 입자 발포 물질

**(57) 요 약**

본 발명은 중합체 밀도가 25 g/l 미만이고, DIN 52612에 따라 10°C에서 결정한 열전도율  $\lambda$  이 32 mW/m\*K 미만인 발포 스티렌 및 또한 이를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

수성 혼탁액 중에서 스티렌을 중합시키고, 발포제로 함침시켜 발포성 스티렌 중합체를 제조하는 방법으로서, 중합반응이 스티렌 중합체를 기준으로 0.5 내지 5중량%의 그래파이트 입자, 및 비이온성 계면활성제의 존재하에 수행되고, 사용되는 비이온성 계면활성제가 스티렌 중합체를 기준으로 0.01 내지 2중량% 범위의 말레산 무수물 공중합체 (MA), 폴리이소부틸렌 무수물 (PIBSA) 또는 이들 중 하나와 히드록시폴리에틸렌 글리콜 에스테르와의 반응생성물 또는 이들 중 하나와 아민과의 반응생성물인 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 수성 혼탁액 중에서 공중합성 단량체를 추가로 중합시키는 방법.

### 청구항 3

발포제 함유 스티렌 중합체 용융물의 압출 및 수중 펠릿화에 의해 발포성 스티렌 중합체를 제조하는 방법으로서, 스티렌 중합체를 기준으로 0.5 내지 5중량%의 그래파이트 입자 및 비이온성 계면활성제를 스티렌 중합체 용융물로 혼합시키고, 사용되는 비이온성 계면활성제가 스티렌 중합체를 기준으로 0.01 내지 2중량% 범위의 말레산 무수물 공중합체 (MA), 폴리이소부틸렌 무수물 (PIBSA) 또는 이들 중 하나와 히드록시폴리에틸렌 글리콜 에스테르와의 반응생성물 또는 이들 중 하나와 아민과의 반응생성물인 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 비이온성 계면활성제의 수 평균 분자량이 500 내지 3000g/mol의 범위인 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 방법에 의해 수득되는 발포성 스티렌 중합체로서, 예비발포 및 결합(weld)되어 밀도가 7 내지 20 g/1 범위이고 DIN 52612에 따라 10°C에서 결정한 열전도율  $\lambda$ 가 27 내지 31 mW/m\*K의 범위이며 0.5 내지 5중량%의 그래파이트를 포함하는 발포 폴리스티렌 발포체로 제조될 수 있는 발포성 중합체.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 발포 폴리스티렌 발포체가 2 내지 15 셀/mm을 갖는 것인 발포성 스티렌 중합체.

### 청구항 7

제5항에 있어서, 발포 폴리스티렌 발포체의 셀이 90부피% 이상의 무기 기체를 포함하는 기체로 충진되는 것인 발포성 스티렌 중합체.

### 청구항 8

제5항에 있어서, 발포 폴리스티렌 발포체가 1 내지 50  $\mu\text{m}$  범위의 평균 입자 크기를 갖는 그래파이트를 1 내지 4 중량% 포함하는 것인 발포성 스티렌 중합체.

### 청구항 9

제5항에 있어서, 발포 폴리스티렌 발포체가 70중량% 이상의 브롬 함량을 갖는 유기 브롬 화합물을 포함하고, DIN 4102에 따른 연소 테스트 B2를 통과하는 것인 발포성 스티렌 중합체.

### 청구항 10

제5항에 있어서, 발포 폴리스티렌 발포체의 밀도가 10 내지 16 g/1 범위이고 DIN 52612에 따라 10°C에서 결정한 열전도율  $\lambda$ 가 28 내지 30 mW/m\*K의 범위인 것인 발포성 스티렌 중합체.

### 청구항 11

삭제

## 청구항 12

삭제

## 명세서

## 기술분야

- [0001] 본 발명은 밀도가 25 g/l 미만이고, DIN 52612에 따라 10°C에서 결정한 열전도율  $\lambda$ 가 32 mW/m\*K 미만인 발포스티렌 중합체 및 또한 이를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

## 배경기술

- [0002] 발포 폴리스티렌은 오래동안 알려져 왔으며 많은 분야에서 유용하다는 것이 증명되었다. 이들 발포체는 발포제로 함침된 폴리스티렌 입자를 발포시킨 후, 이와 같이하여 제조된 발포체 입자를 함께 결합시켜 성형체를 수득함으로써 제조된다. 중요한 분야의 용도는 빌딩 및 건축물의 단열이다.

- [0003] 단열용 발포 폴리스티렌을 포함하는 발포체 보드는 통상적으로 약 30 g/l의 밀도를 갖는데, 이는 이러한 밀도에서 발포 폴리스티렌의 열전도율이 최소치를 보이기 때문이다. 재료를 절약하기 위하여, 낮은 밀도, 특히 15 g/l 미만의 밀도를 갖는 단열용 발포체 보드를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, 그러한 낮은 밀도를 갖는 발포체 보드는 매우 불량한 열전도율을 가지므로, 열전도율 클래스 035 (DIN 18 164, Part 1)의 요구를 만족시키지 못한다.

- [0004] 폴리스티렌 발포체의 열전도율을 저하시키기 위하여, 불투열성(athermanous) 물질 예컨대 카본 블랙 (EP-A 372 343, EP-A 620 246), 그래파이트 (EP-A 981 574 및 EP-A 981 575) 또는 알루미늄 소판 (WO 00/043442)이 다양한 방법으로 이들에 첨가되어왔다. 혼입 방법이나 종류에 따라 다량의 불투열성 물질이 요구되었고, 이들의 기핵 작용(nucleating action) 때문에 균일한 혼입에 문제를 일으킬 수 있다. 더욱이, 이로부터 제조된 발포체의 기계적 성질 및 이들의 연소 거동이 불리하게 영향을 받을 수 있다.

- [0005] 폴리스티렌 발포체의 열전도율은 셀(cell) 기체의 종류와 양에 의해서도 영향을 받는다. 환경적인 이유로, 할로겐-함유 발포제는 탄화수소를 포함하는 휘발성 발포제로 대체되어 왔다. 일반적으로, 후자의 경우 발포성 폴리스티렌을 발포시킨 후 단시간 이내에 발포체로부터 확산되어 빠져나오기 때문에, 발포 직후 측정한 열전도율은 저장시에 다시 약간 증가한다.

## 발명의 상세한 설명

- [0006] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 언급한 단점을 해소하고, 개선된 열전도율, 양호한 기계적 성질 및, 특히, 양호한 방염성을 갖는 발포 스티렌 중합체를 제공하는 것이다. 또한, 발포된 후 소성되어 개선된 열전도율을 갖는 발포 스티렌 중합체를 수득할 수 있는, 발포제를 함유하는 발포성 스티렌 중합체의 제조방법이 제공된다.

- [0007] 따라서, 본 발명자들은 상기 발포 스티렌 중합체를 발견하였다.

- [0008] 바람직하게는, 발포 스티렌 중합체는 7 내지 20 g/l 범위, 바람직하게는 10 내지 16 g/l 범위의 밀도에서도, DIN 52612에 따라 10°C에서 결정한 열전도율  $\lambda$ 가 32 mW/m\*K 미만, 바람직하게는 27 내지 31 mW/m\*K의 범위, 특히 바람직하게는 28 내지 30 mW/m\*K이다.

- [0009] 발포 스티렌 중합체는 바람직하게는 2 내지 15 셀/mm을 갖는다.

- [0010] 일반적으로, 발포제가 대부분 셀로부터 빠져나온 경우에도, 즉, 셀이 90부피% 이상, 바람직하게는 95 내지 99부피%의 무기 기체, 특히 공기를 포함하는 기체로 충진된 경우에도 낮은 열전도율이 얻어진다.

- [0011] 발포 스티렌 중합체는 바람직하게는 70중량% 이상의 브롬 함량을 갖는 유기 브롬 화합물을 함유한다. 이러한 방식으로 DIN 4102에 따른 연소 테스트 B2를 통과하는 자가-소화성 발포 스티렌 중합체를 얻는 것이 가능하게 된다.

- [0012] 본 발명의 발포(expanded) 스티렌 중합체는 상응하는 발포성(expandable) 스티렌 중합체를 예비발포시키고 소성시켜서 얻을 수 있다.

- [0013] 본 발명의 목적을 위하여, 발포성 스티렌 중합체는 발포제 함유 스티렌 중합체이다.

- [0014] 본 발명의 발포성 스티렌 중합체는 중합체 매트릭스로서 특히 호모폴리스티렌, 또는 중합체의 중량을 기준으로 20중량% 이하의 에틸렌계 불포화 공단량체, 특히 알킬스티렌, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴 또는  $\alpha$ -메틸스티렌과의 스티렌 공중합체를 포함한다. 폴리스티렌 및 기타 중합체의 배합물, 특히 고무 및 폴리페닐렌 에테르를 포함하는 것들도 가능하다.
- [0015] 스티렌 중합체는 통상의 공지된 보조제 및 첨가제, 예를 들면 내연제, 기핵제, UV 안정화제, 쇄이동제, 발포제, 가소제, 안료 및 항산화제를 더욱 포함할 수 있다.
- [0016] 발포성 입자는 통상의 공지된 코팅 물질, 예를 들면 금속 스테아레이트, 글리세릴에스테르 및 미분된 실리케이트로 코팅된다.
- [0017] 발포성 스티렌 중합체의 입자 크기는 바람직하게는 0.2 - 2 mm의 범위이다.
- [0018] 불투열성 입자의 사용량은 이들의 종류 및 작용에 따라 달라진다. 발포 스티렌 중합체는 바람직하게는 0.5 내지 5중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 4중량%의 불투열성 입자를 함유한다. 바람직한 불투열성 입자는 1 내지 50  $\mu\text{m}$  범위의 평균 입자 크기를 갖는 그래파이트, 카본 블랙 또는 알루미늄이다.
- [0019] 바람직한 그래파이트는 1 내지 50  $\mu\text{m}$ , 특히 2.5 내지 12  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기, 100 내지 500 g/1의 벌크 밀도 및 5 내지 20  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 것이 바람직하다. 천연 그래파이트 또는 밀링된 합성 그래파이트를 사용하는 것이 가능하다. 그래파이트 입자는 바람직하게는 스티렌 중합체 중에 0.05 내지 8중량%, 특히 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0020] 그래파이트 입자의 사용과 관련하여 한 가지 문제점은 그래파이트 입자 함유 발포 폴리스티렌의 용이한 연소성이다. 빌딩 및 건축물에 사용하기 위하여 필요한 연소 테스트(DIN 4102에 따른 B1 및 B2)를 통과하려면, 본 발명의 바람직한 실시태양에서는, 내연제, 특히 70중량% 이상의 브롬 함량을 갖는 유기 브롬 화합물을 기재의 내연제가 발포성 스티렌 중합체에 첨가된다. 브롬 화합물은 발포성 스티렌 중합체의 중량을 기준으로 (상승작용제 없이) 3중량% 초과의 양으로 첨가되어야 한다.
- [0021] 이러한 양의 내연제는 놀랍게도 카본 블랙 함유 발포 폴리스티렌의 기계적 성질에 불리한 영향을 미치지 않는다.
- [0022] 지방족, 시클로지방족 및 방향족 브롬 화합물 예컨대 헥사브로모시클로도데칸, 펜타브로모노클로로시클로헥산, 펜타브로모페닐 알릴 에테르가 특히 유용하다.
- [0023] 브롬-함유 내연제의 작용은 C-C-반응성 또는 O-O 반응성 유기 화합물의 첨가에 의해 상당히 개선된다. 적합한 내연성 상승작용제의 예들은 디쿠밀 및 디쿠밀 퍼옥시드이다. 바람직한 조합물은 0.6 내지 5중량%의 유기 브롬 화합물 및 0.1 내지 1.0중량%의 C-C 반응성 또는 O-O 반응성 유기 화합물을 포함한다.
- [0024] 본 발명의 발포성 스티렌 중합체는 다양한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0025] 한 실시태양에서, 불투열성 입자 및 비이온성 계면활성제가 스티렌 중합체의 용융물과, 바람직하게는 압출기내에서 혼합된다. 이 경우, 발포제는 동시에 첨가되어 용융된다. 불투열성 입자는, 유리하게는 혼탁 중합반응에서 형성된 발포제 함유 폴리스티렌 비드의 체에 의해 걸러진 과도하게 큰 분획 및 과도하게 작은 분획을 사용하여, 발포제 함유 스티렌 중합체의 용융물로 혼입될 수 있다. 발포제 및 불투열성 입자를 함유하는 폴리스티렌 용융물은 압출된 후 쿠핑되어 발포제 함유 펠릿을 얻는다. 불투열성 입자가 강한 기핵 작용을 가질 수 있기 때문에, 발포를 피하기 위해서는 압출후에 신속히 가압하여 용융물을 냉각시켜야 한다. 따라서, 유리하게는 폐쇄계 중에서 가압하게 수중에서 펠릿화시키는 것이 수행된다.
- [0026] 별도의 공정 단계에서 발포제를 불투열성 입자 함유 스티렌 중합체에 첨가하는 것도 가능하다. 이 경우, 펠릿은 바람직하게는 발포제와의 수성 혼탁액에 함침된다.
- [0027] 이 세가지 경우 모두에 있어서, 미분된 불투열성 입자 및 비이온성 계면활성제가 직접적으로 폴리스티렌 용융물에 첨가될 수 있다. 그러나, 불투열성 입자는 폴리스티렌 중의 농축물 형태로 용융물에 첨가될 수도 있다. 그러나, 폴리스티렌 펠릿 및 불투열성 입자를 함께 압출기에 도입하고, 폴리스티렌을 용융시키고 이를 불투열성 입자와 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0028] 또한, 불투열성 입자 및 비이온성 계면활성제가 혼탁 매질로서 일반적으로 사용되는 물에 충분히 안정한 한 이들을 혼탁 중합반응에 혼입시키는 것이 원칙적으로 가능하다. 이 경우 이들은 단량체성 스티렌이 혼탁화되기

전에 단량체성 스티렌에 첨가되거나 또는 중합반응 동안에, 바람직하게는 중합반응 사이클의 처음 반 동안에 반응 혼합물에 첨가된다. 발포제는 바람직하게는 중합반응 동안에 첨가되나, 나중에 스티렌 중합체 내로 첨가될 수도 있다. 혼탁 중합 반응의 초기에 스티렌 (또는 스티렌과 공단량체와의 혼합물) 중의 폴리스티렌 (또는 적절한 스티렌 공중합체)의 용액의 존재가 혼탁물의 안정성을 개선시킨다는 것이 밝혀졌다. 공정은 바람직하게는 0.5 - 30% 중량 강도, 특히 5 - 20% 중량 강도의 스티렌 중의 폴리스티렌 용액로부터 시작한다. 이는 신선한 폴리스티렌을 단량체에 용해시켜 달성을 수 있으나, 발포성 폴리스티렌의 제조에서 수득한 비드의 분획화 시에 체에 의해 걸러진 과도하게 큰 분획 및 과도하게 작은 분획을 사용하는 것이 유리하다. 실제로는, 그러한 다른 경우에는 사용할 수 없는 과도하게 큰 분획 및 과도하게 작은 분획은 2.0 mm 초과 또는 0.2 mm 미만의 직경을 갖는다. 재생된 폴리스티렌 및 재생된 폴리스티렌 발포체 또한 사용될 수 있다. 또 다른 가능성은, 스티렌을 벌크 상태로 0.5 내지 70%의 전환율까지 예비중합시키고, 예비중합체를 불투열성 입자와 함께 수성상에서 혼탁화시켜 중합반응을 완결하는 것이다.

- [0029] 발포제는 중합체의 중량을 기준으로 약 3 - 10중량%의 통상적인 양으로 첨가된다. 사용되는 발포제는 통상적으로 3 내지 10, 바람직하게는 4 내지 6의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소이다.
- [0030] 발포성 스티렌 중합체는 특히 바람직하게는 스티렌 및 적절하다면, 공중합성 단량체를 수성 혼탁액에서 중합시키고, 발포제로 함침시켜 제조되며, 이때 중합반응은 스티렌 중합체 중량을 기준으로 0.1 내지 5중량%의 그래파이트 입자, 및 비이온성 계면활성제의 존재하에 수행된다.
- [0031] 적합한 비이온성 계면활성제는 예를 들면, 말레산 무수물 공중합체 (MA)(예: 말레산 무수물 및 C<sub>20-24</sub>-1-올레핀으로 이루어짐), 폴리이소부틸렌-숙신산 무수물 (PIBSA), 또는 헤드록시폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 디에틸아미노에탄올 또는 아민 예컨대 트리데실아민, 옥틸아민 또는 폴리에테르아민, 테트라에틸렌펜타아민 또는 이의 혼합물과의 반응 생성물이다. 비이온성 계면활성제의 분자량은 바람직하게는 500 내지 3000 g/mol의 범위이다. 이들은 일반적으로 스티렌 중합체를 기준으로 0.01 내지 2중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1중량% 범위의 양으로 사용된다.
- [0032] 불투열성 입자를 포함하는 신규한 발포성 스티렌 중합체는 가공되어 5 - 35 g/l, 바람직하게는 810 내지 25 g/l 및 특히 10 - 15 g/l의 밀도를 갖는 폴리스티렌 발포체를 수득할 수 있다.
- [0033] 이러한 목적을 위하여, 발포성 입자는 예비발포된다. 이는 통상적으로 예비발포체 중의 스텁에 의해 입자를 가열하여 수행된다.
- [0034] 이러한 방식으로 예비발포된 입자는, 이어서, 함께 결합되어 성형체가 된다. 이러한 목적을 위하여, 예비발포된 입자가 기체 밀봉 방식으로 밀폐되지 않은 몰드로 도입되고, 스텁으로 처리된다. 냉각 후, 성형체를 꺼낼 수 있다.
- [0035] 본 발명의 발포성 스티렌 중합체로부터 제조된 발포체는 우수한 단열성을 갖는다. 이러한 효과는 특히 낮은 밀도에서 명백하다.
- [0036] 열전도율은 동일하게 유지하면서 발포 스티렌 중합체의 밀도를 감소시키는 능력은, 재료의 저감을 달성을 수 있도록 한다. 동일한 단열 효과가 통상적인 발포성 스티렌 중합체와 비교하여 훨씬 더 낮은 벌크 밀도에서 달성이 될 수 있기 때문에, 본 발명에 따라 제조된 발포성 폴리스티렌 입자가 사용되는 경우 보다 얇은 발포체 보드가 사용될 수 있으며, 이는 공간을 절약할 수 있도록 한다.
- [0037] 본 발명의 발포성 스티렌 중합체는 놀랍게도 어떠한 문제도 없이 가공되어 낮은 밀도를 갖는 발포체를 수득할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 발포체는 빌딩 및 빌딩의 일부의 단열용으로, 기계 및 가전 용품의 단열용으로 그리고 또한 포장재로서 사용될 수 있다.
- [0039] 본 발명은 하기 실시예에 의해 예시된다. 보고된 부 및 백분율은 중량 기준이다.

### 실시예

- [0040] 출발 물질:
- [0041] 4 - 5 μm의 평균 입자 크기를 갖는 미분 그래파이트 (그라피트베그크 크로프릴 아계, UF 2 98),
- [0042] 비이온성 계면활성제: 말레산 무수물-C<sub>20-24</sub> 1-올레핀 공중합체 (MA)와 트리데실아민 (TDA)의 동몰량 반응

생성물,

[0043] 음이온성 계면활성제: 에멀제이터(Emulgator) K30 (나트륨 알칸솔포네이트, 1% 강도의 수용액, 바이엘 아개)

[0044] 디세틸 페옥소디카보네이트 (페르카독스(등록상표) 24, 약조 노벨 제품)

[0045] 실시예 1 및 2:

[0046] 156.2 g의 헥사브로모시클로도데칸 (HBCD) 및 2.13 kg의 발포성 폴리스티렌의 과도하게 큰 분획 및 과도하게 작은 분획(폴리스티렌)을 14.20 kg의 스티렌에 용해시키고, 80.9 g의 디쿠밀 페옥시드, 14.2 g의 tert-부틸 페옥시-2-에틸헥사노에이트, 14.2 g의 디세틸 페옥소디카보네이트 및 14.2 g의 비이온성 계면활성제 (MA + TDA)를 첨가하면서, 568 g의 미분 그래파이트 (스티렌양을 기준으로 4중량%)를 여기에 균일하게 혼탁화시켰다. 유기상을 50 1 교반 용기 중에서 24.68 1의 탈이온수 및 2.945 kg의 황산 마그네슘/나트륨 피로인산염 침전에 가하였다. 교반하면서 반응 혼합물을 1.5 시간 동안 95°C까지 가열하였다. 이어서, 80°C에 다다르고 115 분 후에 322.1 g의 에멀제이터 K30 (1% 강도)을 가하고, 80°C에 다다르고 190 분 후에 30분 동안 1.06 kg의 펜탄을 가하고, 80°C에 다다르고 225 분 후에 156.2 g의 아모스태트(Armmostat)(2% 강도)를 가하면서, 4.0 시간 동안 130°C까지 가열하였다.

[0047] 수득된 비드를 수성상으로부터 분리시키고, 더운 공기로 건조시키고, 1.0-2.0 mm의 체에 통과시켰다. 비드는 스텀에 의해 예비발포되고, 이어서 함께 결합되어 10 내지 20 g/l의 밀도를 갖는 성형체를 얻었고, 중량이 일정해질 때까지 저장하였다. DIN 52612에 따라 10°C에서 결정한 열전도율 (TCs) (Poensgen 방법)을 표 1에 나타내었다.

[0048] 비교예 C1 및 C2

[0049] 비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 1 및 2를 반복하였다.

### 표 1

실시예	성형체의 밀도 [g/l]	TC [mW/m*K]
1	15 ± 1	31
2	19 ± 1	30
C1	14 ± 1	33
C2	18 ± 1	33

[0050]