



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월20일
(11) 등록번호 10-1869577
(24) 등록일자 2018년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/18 (2006.01) B29C 44/34 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01) C08L 25/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7014813
(22) 출원일자(국제) 2011년11월07일
심사청구일자 2016년11월07일
(85) 번역문제출일자 2013년06월10일
(65) 공개번호 10-2013-0103571
(43) 공개일자 2013년09월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/069489
(87) 국제공개번호 WO 2012/062682
국제공개일자 2012년05월18일
(30) 우선권주장
10190893.7 2010년11월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100016373 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트빅샤펜 암 라인 칼-보쉬-스트라쎄 38
(72) 발명자
루크대셀, 홀게르
독일 67487 장크트 마르틴 임 반홀쯔 14
쉬프스, 카르스텐
독일 67346 스파이에르 암 로쓰스프룽 17
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 임희진

(54) 발명의 명칭 발포성이 개선된 발포성 열가소성 비드를 제조하는 방법

(57) 요약

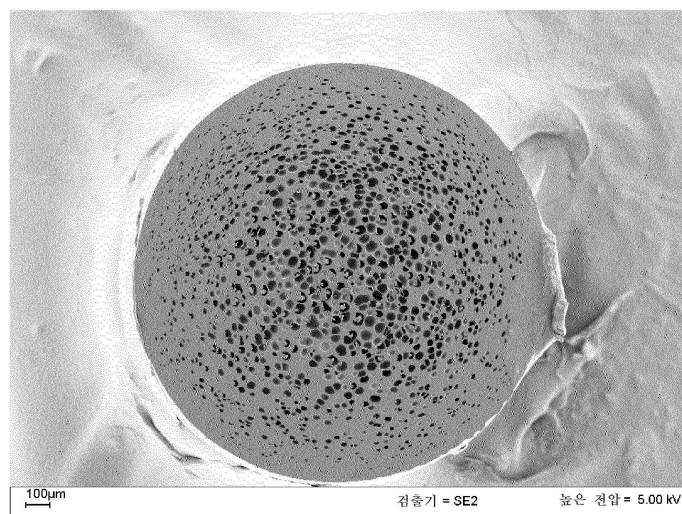
각 경우 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 기준으로

0.1 내지 5 중량%의 핵제 D),

1 내지 10 중량%의, 본질적으로는 중합체 비드 내에 잔류하는 발포제 E),

0.01 내지 5 중량%의, 공동을 형성하는 공발포제 F)를 포함하는, 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 다이 플레이트를 통해 압출하고 1.5 내지 15 bar의 압력 하에서 액체를 포함하는 챔버에서 펠렛화함으로써 공동 포함 발포성 열가소성 중합체 비드를 제조하는 방법, 및 또한 상기 방법에 의해 수득할 수 있는, 평균 직경이 0.1 내지 50 μm 인 공동을 포함하는 발포성 열가소성 중합체 비드 물질.

대표도 - 도1



(72) 발명자

한, 클라우스

독일 67281 키르히하임 임 뷔젠 9

아쓰만, 옌스

독일 68165 만하임 후고-볼프-스트라세 6

호프만, 마크시밀리안

독일 68167 만하임 마크스-요세프-스트라세 6

명세서

청구범위

청구항 1

발포제를 포함하는 중합체 용융물을 다이 플레이트를 통해 압출하고 1.5 내지 15 bar의 압력 하에서 액체를 포함하는 챔버에서 펠렛화함으로써 공동 포함 발포성 열가소성 중합체 비드를 제조하는 방법으로서, 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 사용하는 것을 포함하며, 상기 용융물이 각 경우 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 기준으로

0.1 내지 5 중량%의 핵제 D),

2 내지 6 중량%의, 본질적으로는 중합체 비드 내에 잔류하는 발포제 E),

0.05 내지 1 중량%의, 공동을 형성하는 공발포제 F)

를 포함하고, 여기서 핵제 D)는 활석, 이산화규소, 운모, 점토, 제올라이트, 칼슘 카르보네이트, 또는 폴리에틸렌 왁스이고, 발포제 E)는 지방족 $C_3 - C_7$ 탄화수소 또는 이들의 혼합물이고, 공발포제 F)는 질소, 이산화탄소, 아르곤, 헬륨, 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 발포제를 포함하는 중합체 용융물이 0.5 중량% 미만의 물을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 액체를 포함하는 챔버가 20 내지 80℃의 온도에서 가동되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 발포제를 포함하는 중합체 용융물이 각 경우 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 기준으로

A) 45 내지 97.79 중량%의 스티렌 중합체,

B1) 1 내지 45 중량%의, 융점이 105 내지 140℃인 폴리올레핀,

B2) 0 내지 25 중량%의, 융점이 105℃ 미만인 폴리올레핀,

C1) 0.1 내지 25 중량%의 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체,

C2) 0 내지 10 중량%의 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록 공중합체,

D) 0.1 내지 5 중량%의 핵제,

E) 2 내지 6 중량%의, 본질적으로 중합체 비드 내에 잔류하는 발포제, 및

F) 0.05 내지 1 중량%의, 공동을 형성하는 공발포제

를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 다이 플레이트를 통해 압출하고 1.5 내지 15 bar의 압력 하에서 액체를 포함하는 챔버에서 펠렛화함으로써 공동 포함 열가소성 중합체 비드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발포성 성형가능 발포체는 중합체 펠렛의 후함침 (postimpregnation)을 통한 현탁 방법 또는 용융 압출 방법에 의해 제조될 수 있다. 용융 압출 방법은 가능한 출발 물질 및 첨가제에 대해 특히 다용도이다.

[0003] 용융 함침 방법에 의한 발포성 중합체의 제조 방법은 공지되어 있다. 다양한 중합체 시스템으로의 적용이 다수의 물질, 예를 들면 아크릴로니트릴 함유 스티렌 공중합체 (WO 제2009/000872호) 및 탄성이 부여된 발포성 성형가능 발포체 (WO 제2009/112549호)에 대해 현재 입증되었다.

[0004] 성형가능 발포체의 특성은 셀 구조, 예를 들면 셀 크기 또는 셀 크기 분포에 상당히 의존한다. 이에 따라, 예를 들어, 셀 크기에 영향을 주어 열적, 기계적 및 광학적 특성, 및 감축을 변화시킬 수 있다. 적용되는 공정-기술 파라미터로 인해, 셀 구조의 제어를 물질 구성의 변화 없이 단지 제한되게 달성할 수 있다.

[0005] 이에 따라, 셀 크기의 제어는 시스템에 계면을 제공하여 중합체 및 핵제 사이의 상 경계에서의 불균일한 핵생성을 위한 에너지 장벽을 감소시키는 핵제, 예를 들어 무기 첨가제, 및 왁스와 같은 유기 핵제를 사용함으로써 종종 달성한다.

[0006] 그러나, 이러한 유형의 핵제가 때때로 낮은 효율을 가지며 발포체의 기계적 특성 또는 연소 특성에 악영향을 주기 때문에 핵제는 단지 제한된 적합성을 가진다. 예를 들어, 활석과 같은 무기 미립자상 핵제의 첨가는 예를 들면 굽힘 에너지 또는 내균열성을 통해 특징지어지는 인성을 감소시킬 수 있다. 무기 핵제의 커플링을 개선하여 기계적 특성을 개선시키기 위해 상용화제 또는 표면 개질된 충전제를 사용할 수 있으나 이들은 결과적으로 보다 낮은 핵생성 효율을 나타낸다.

[0007] 게다가 무기 핵제는 상 분리를 가능케 하기 위해 핵생성을 필요로 하는 중합체에서 낮은 용해도를 가져야 한다. 이에 따라, 예를 들어, 올레핀계 왁스는 올레핀계 중합체에서 사용될 수 없다. 올레핀계 왁스, 예를 들면 루왁스® (Luwx®)와 같은 유기 핵제는 모든 물질에 적합한 것은 아니다. 또한, 강화 스티렌 발포체는 올레핀계 핵제를 사용할 수 없으며, 이는 물질 내에서의 상 분리를 제공하지 않고 대신 폴리올레핀 상으로 이동하기 때문이다. 따라서 효과적인 핵생성을 달성하는 것이 불가능하다.

[0008] 마찬가지로 저용해도 발포제를 사용하여 셀 밀도의 증가를 달성할 수 있다. 그러나, 이러한 유형의 발포체는 매우 높은 용액 압력을 필요로 하고 예비발포된 비드 또는 완전히 발포된 성형물에서 긴 체류 시간을 가진다. 즉 이들은 방법 및 적용 특이적인 단점을 갖는다.

[0009] 발포성 중합체의 발포체 구조 및 발포체 특성의 제어를 위한 유기 발포제 및 비활성 기체의 용도는 현재까지 광범위하게 기재되지는 않았다. 발포체 압출뿐만 아니라 발포성 및 발포된 비드를 망라하는 일부 관련 특허 명세서를 하기에 요약한다.

[0010] WO 제2004/022636호에는 발포제로서 물을 사용한 발포체 비드의 제조에 대해 기재되어 있다. 물 상용성을 개선

하기 위해서, 에탄올 및 아세톤과 같은 가용화제를 사용한다. 게다가, 추가 발포제, 예를 들면 펜탄, 부탄, 및/또는 CO₂가 사용된다. 물 첨가의 주된 목표는 발포성 펠렛 중의 유기 발포제의 양을 감소시키기 위해서이며, 셀 크기에 대한 영향은 기재되어 있지 않다.

- [0011] DE 제198 190 58호에는 초기 발포 수준이 낮은 발포성 스티렌 중합체의 제조 및 용도에 대해 기재되어 있다. 발포제로서 펜탄을 사용한 현탁 중합 공정 및 용융 함침 방법에서 공정 파라미터를 변화시킴으로써 발포되지 않은 물질의 벌크 밀도보다 0.1 내지 20% 낮은 벌크 밀도로의 초기 발포를 달성할 수 있다. 초기 발포의 의도는 상대적으로 조악한 셀을 가진 발포체의 제조를 가능케 하기 위한 것이다. 그러나, 물질의 균질한 초기 발포의 달성은 선택된 공정 조건에 매우 크게 의존하며, 변화의 범위에 제한이 있다.
- [0012] WO 제2005/092959호에는 다상의 중합체 시스템에서 복수의 발포제의 용도에 대해 기재되어 있다. 그의 목표는 나노크기 구조로의 발포제의 선택적 함침 및 후속 발포를 통한 나노다공성 발포체의 제조이다. 상기 문헌에서 미세 셀 구조를 달성하기 위한 필요한 예비조건은 다상의 블렌드 구조이다.
- [0013] 예를 들어, EP-A 제846 141호에는 발포제 조합물의 용도에 대해 기재되어 있다. 발포성 스티렌 중합체 제조 공정의 연속적인 실시에서 C₃ 내지 C₇ 탄화수소를 개별적으로 또는 발포제로서의 CO₂와의 혼합물 형태로 첨가한다. 공정은 특정 전환율까지 스티렌 중합체를 벌크 중합하고, 현탁액 안정화제를 사용하여 생성된 액체 형태의 예비 중합체를 수성상에 분산시키고, 후속 중합하여 완료하는 것을 포함한다. 임의의 공정 단계 동안 발포제를 첨가할 수 있다. CO₂를 사용할 때 CO₂ 흡수제를 사용하면 더욱 유리하다. 제조 공정 동안 또는 이후의 CO₂의 특정 기능에 대한 어떠한 설명도 없다.
- [0014] EP-A 제987 292호에는 200 내지 600 g/l의 벌크 밀도를 제공하기 위한 비닐방향족 중합체의 예비팽창, 및 무기 기체, 특별히 O₂- 또는 N₂-함유 기체의 함침 이후 물질의 후속 후팽창에 대해 기재되어 있다. 상기 문헌에서 예비발포 및 후함침 단계는 상이한 시간에 수행한다. 모든 경우에서 후함침 단계가 발포를 위해 필요하다.
- [0015] EP-B 제1 000 115호에는 특별히 폴리스티렌을 기재로 하는 발포성 중합체 펠렛의 제조 방법에 대해 기재되어 있다. 중합체로의 적합한 발포제의 함침 후, 아토타이징 공정 및 생성된 펠렛의 후속 냉각이 수행된다. 가능한 상기 발포제는 특히 탄화수소, 클로로플루오로카본, CO₂, N₂ 및 공기, 또는 회가스이다. CO₂, N₂ 및 공기 사용으로 인한 특정 효과는 기재되어 있지 않다.
- [0016] US 제2,864,778호에는 발포성 스티렌 중합체를 제조하기 위한 지방족 탄화수소 이외 낮은 비율의 CO₂의 용도에 대해 기재되어 있다. 현탁 공정에 의한 중합 반응 이전 또는 동안 CO₂의 첨가로 상대적으로 미세한 셀 발포체를 제조할 수 있다. 본 목적을 위해 필요한 비율은 매우 낮게 기재되어 있다. 실시예에서, 심지어 0.4 중량% 이하의 비율에서도 효과가 발생한다. 미세 셀 생성물을 달성하기 위한 다른 시스템, 또는 발포성 스티렌 중합체의 제조를 위한 다른 공정에 대한 설명은 없다.
- [0017] US 제3,328,497호에는 발포성 스티렌 중합체 및 혼성중합체 (interpolymer)로부터 발포체를 제조하기 위한 기체, 특별히 N₂ 및 공기의 용도에 대해 기재되어 있다. 기재된 공정은 비점이 80℃ 미만인 유기 발포제를 포함하는 발포성 중합체의 부분 팽창 및 상승된 기체 압력 및 낮은 온도의 대기로의 신속한 전달을 포함한다. 최종 단계에서, 상승된 온도에서 단힌 금형에서의 추가 팽창을 통해 발포체를 수득한다. 기재된 기체의 펠렛에 의한 흡수는 물질의 예비팽창 이후에 EP 제987 292호와 유사하게 달성되며, 셀 구조에 대한 특정 효과에 대해서는 기재되어 있지 않다.
- [0018] US 제5,391,581호에는 에틸렌 기재 수지로 제조된 발포체 비드를 제조하기 위한 지방족 탄화수소 또는 지환족 탄화수소 및 CO₂로 제조된 발포제 혼합물의 용도에 대해 기재되어 있다. 발포 펠렛의 셀의 크기는 CO₂ 및 추가로 도입된 무기 핵제를 사용하여 균질하게 만들어질 수 있으나, 발포성 비드와는 다르게 성형물 제조 이전 추가적인 팽창은 가능하지 않다.
- [0019] US 제2006/0022366호에는 복수의 발포제를 사용하는 스티렌 기재 중합체 시스템의 발포 시트 (XPS)의 압출에 대해 기재되어 있다. 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 또는 이들의 혼합물과 조합되어 발포제로서 사용되는 물질은 유리하게는 비점이 140℃ 미만인 물, CO₂, 에테르, 또는 디알킬 카르보네이트이다. 공기와 비교하였을 때 보다 신속한 투과 공정 및 상기한 발포제의 사용은 발포 공정 이후에 압력을 감소시키며, 이는 추가 형상화 공정에 유리하다.

[0020] US 제2007/0049649호에는 중합체가 압출기에서 높은 압력 하에서 기체와 함께 또는 초임계 상태의 액체와 함께 가공되어 균질 단일-상 혼합물이 제공되고 압출되는, 미세공동을 포함하는 발포 중합체 비드의 제조 방법에 대해 기재되어 있다.

[0021] EP-A 제0 761 729호에는 퍼슬페이트 및 전해질의 존재 하의 현탁 중합을 통해 수득되는, 직경이 약 0.1 내지 30 μm 인 미세공동을 100개 미만으로 갖는 발포성 스티렌 수지 비드에 대해 기재되어 있다.

발명의 내용

[0022] 본 발명의 목적은 용융물에 포함되는 발포제의 함량이 감소되었지만 그럼에도 불구하고 보다 빠른 예비발포 및 셀 구조의 제어된 조정을 가능케 하고, 발포성이 개선된 발포성 열 가소성 중합체 비드를 제조하는 방법을 발견하는 것이었다.

[0023] 이에 따라, 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 다이 플레이트를 통해 압출하고 1.5 내지 15 bar 압력 하에서 액체를 포함하는 챔버에서 펠렛화함으로써 공동 포함 발포성 열가소성 중합체 비드를 제조하는 방법으로서, 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 사용하는 것을 포함하고, 상기 용융물이 각 경우 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 기준으로

[0024] 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.3 내지 1.0 중량%의 핵제 D),

[0025] 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 내지 6 중량%의, 본질적으로는 중합체 비드 내에 잔류하는 발포제 E),

[0026] 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%의, 공동을 형성하는 공발포제 F)

[0027] 를 포함하는 것인 방법을 발견하였다.

[0028] 놀랍게도, 공동을 형성하는 휘발성 액체/기체 공발포제 F)의 사용으로 발포성 펠렛에서 셀 구조가 달성될 수 있고 그 결과 후속 발포 절차가 개선될 수 있으며 셀 크기가 제어될 수 있음을 발견하였다.

[0029] 적합한 핵제 D)는 무기 또는 유기 핵제이다. 적합한 무기 핵제의 예는 활석, 이산화규소, 운모, 점토, 제올라이트, 또는 칼슘 카르보네이트이다. 적합한 유기 핵제의 예는 루왁스[®]로서 판매되는 폴리에틸렌 왁스와 같은 왁스이다. 활석을 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 사용되는 발포제 (성분 E)는 발포제를 포함하는 중합체 용융물의 성분 A) 내지 F) 전체를 기준으로 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 3 내지 8 중량%의 물리적 발포제를 포함한다. 발포제는 상온 (20 내지 30°C) 및 대기압에서 기체 또는 액체일 수 있다. 그의 비점은 중합체 혼합물의 연화점 미만이어야 하며, 일반적으로 -40 내지 80 °C, 바람직하게는 -10 내지 40°C이어야 한다. 적합한 발포제의 예는 할로겐화 또는 할로젠 무함유 발포제, 예를 들면 지방족 C₃ 내지 C₈-탄화수소, 알콜, 케톤, 또는 에테르이다. 적합한 지방족 발포제의 예는 n-프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 네오펜탄과 같은 지방족 C₃ 내지 C₈-탄화수소, 시클로부탄 및 시클로펜탄과 같은 시클로지방족 탄화수소, 메틸 클로라이드, 에틸 클로라이드, 메틸렌 클로라이드, 트리클로로플루오로메탄, 디클로로플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 디클로로테트라플루오로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소, 및 이들의 혼합물이다. 하기 할로젠 무함유 발포제가 바람직하다. 이소부탄, n-부탄, 이소펜탄, n-펜탄, 네오펜탄, 시클로펜탄, 및 이들의 혼합물.

[0031] 발포제가 발포제를 기준으로 이소펜탄 또는 시클로펜탄을 25 내지 100 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 95 중량%의 비율로 포함하면, 저장 이후 발포제-보유 능력이 개선될 수 있고, 보다 낮은 최소 벌크 밀도가 달성될 수 있다. 30 내지 98 중량%, 특히 35 내지 95 중량%의 이소펜탄 및 70 내지 2 중량%, 특히 65 내지 5 중량%의 n-펜탄으로 제조된 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0032] 바람직하게 사용되는 발포제 E)는 지방족 C₃ 내지 C₇-탄화수소 또는 이들의 혼합물, 특히 바람직하게는 이소부탄, 이소펜탄, n-펜탄 및 이들의 혼합물을 포함한다. 발포제를 포함하는 중합체 용융물이 0.5 중량% 미만의 물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 공동 모폴로지조정하기 위한 방법은 또한 예비핵생성이라고 명명될 수 있고, 공동은 본질적으로 공발포제 F)를 통해 형성된다.

[0034] 공동을 형성하는 공발포제 F)는 중합체 중에서의 용해도 면에서 실제 발포제 E)와 상이하다. 제조 방법에서, 발포제 E) 및 공발포제 F)는 먼저 충분히 높은 압력에서 중합체 중에 완전히 용해된다. 압력이 추후, 바람직하

게는 단기간에, 감소되고, 이에 따라 공발포제 F)의 용해도가 감소된다. 이는 중합 매트릭스 내에서 상 분리의 개시를 유발하며, 예비핵생성 구조가 생성된다. 실제 발포제 E)가 상대적으로 높은 용해도를 가지고/가지거나 낮은 확산 속도를 가지므로, 대부분 중합체 중에 용해되어 있다. 시스템의 과도한 핵생성을 억제하고 실제 발포제 E)가 물질 외부로 확산되는 것을 감소시키기 위해 바람직하게는 압력 강화와 동시에 온도 강하를 수행한다. 이는 이상적인 펠렛화 조건과 함께 공발포제 F)를 사용함으로써 달성된다.

[0035] 적어도 80 중량%의 공발포제 F)가 24 시간 내에 25℃, 대기압, 및 50% 상대습도에서 저장 중인 발포성 열가소성 비드로부터 배출되는 것이 바람직하다. 발포성 열가소성 비드 중의 공발포제 F)의 용해도는 바람직하게는 0.1 중량% 미만이다.

[0036] 실제 발포제 E)와 비교하였을 때 보다 높은 확산 속도 및/또는 보다 높은 투과성 및/또는 보다 높은 증기 압력을 또한 가지는 공발포제 F)를 사용하는 것이 바람직하다. 공발포제 F)가 복수의 이러한 특성을 나타내는 것이 특히 바람직하다. 핵생성 공정에 추가적인 도움을 제공하기 위해, 소량의 통상적인 핵제, 예를 들어 활석과 같은 무기 입자가 사용될 수 있다.

[0037] 모든 경우에서, 예비핵생성 공정 동안 사용되는 공발포제 F)의 첨가량은 일반적인 공정 조건 하에서의 최대 용해도를 초과해야 한다. 이에 따라 중합체 중에서의 용해도가 낮지만 적절한 공발포제 F)를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 것들 중에는 특히 질소, 이산화탄소, 및 공기와 같은 기체, 또는 희가스가 있고, 낮은 온도 및 압력에서 다수의 중합체 중의 용해도가 감소하는 질소가 특히 바람직하다. 그러나, 다른 액체 첨가제를 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0038] 질소 및 이산화탄소와 같은 비활성 기체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 그의 적합한 물리적 특성과 함께 두 기체는 낮은 비용, 양호한 이용가능성, 용이한 취급, 및 비반응성 또는 비활성 거동의 특징을 갖는다. 예를 들어, 거의 모든 경우에 두 기체의 존재 하에서는 중합체의 분해가 발생하지 않는다. 상기 기체는 대기로부터 수득되기 때문에, 그들은 또한 환경에 영향을 미치지 않는다.

[0039] 본원에서 사용되는 공발포제 F)의 양은 (i) 펠렛화까지의 용융 함침 동안 소정의 용융 온도 및 소정의 용융 압력에서 용해되어 있기에 충분히 적으며, (ii) 펠렛화에 사용되는 물의 압력 및 온도에서 중합체로부터의 분리 및 핵생성을 제공하기에 충분히 많아야 한다. 바람직한 일 실시양태에서, 사용되는 발포제의 적어도 1종이 상온 및 대기압에서 기체이다.

[0040] 게다가 예비핵생성 이후 짧은 시간 내에 발포성 펠렛으로부터 완전히 배출되고 이에 따라 추가 팽창 공정에 영향을 미치지 않는 공발포제 F)를 사용하는 것이 바람직하다. 공발포제 F)로서 질소, 이산화탄소, 아르곤, 헬륨, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0041] 공발포제 F)로서의 질소와 함께 핵제 D)로서의 활석을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0042] 특히, 금속 드럼 및 옥타빈 (octabin)을 발포성 펠렛의 수송 및 저장을 위해 사용할 수 있다. 드럼이 사용되는 경우, 고려되어야 할 사항은 공발포제 F)의 유리 (liberation)가 때때로 드럼 내 압력을 증가시킬 수 있다는 것이다. 이에 따라 사용될 포장은 바람직하게는 드럼 밖으로 기체를 투과함으로써 압력 소산을 가능케 하는 옥타빈 및 드럼과 같은 개방 팩 (open pack)이다. 여기서 확산에 의한 공발포제 F)의 배출을 가능케하고 확산에 의한 실제 발포제 E)의 배출을 최소화하거나 억제하는 드럼이 특히 바람직하다. 이는 예를 들어 발포제 및 공발포제 F) 각각에 적절한 방식으로 실링 물질을 선택함으로써 가능해질 수 있다. 공발포제 F)에 대한 실링 물질의 투과성이 공발포제 E)에 대한 실링 물질의 투과성보다 적어도 20배 높은 것이 바람직하다.

[0043] 예비핵생성, 예를 들면 소량의 질소 및 이산화탄소의 첨가를 통한 예비핵생성은, 발포제를 포함하는 발포성 펠렛 내에서의 셀 모폴로지를 설정할 수 있다. 비드의 중앙에서의 평균 셀 크기는 주변부에서보다 클 수 있고, 밀도는 비드의 주변부에서 더 높을 수 있다. 따라서 발포제의 손실은 가능한 한 최소화된다.

[0044] 예비핵생성에 의해, 예비발포 이후의 셀 크기 감소 및 현저하게 보다 양호한 셀 크기 분포를 달성할 수 있다. 게다가 최소 벌크 밀도를 달성하기 위해 필요한 발포제의 양은 보다 적으며, 게다가 물질의 저장 안정성은 보다 양호하다. 용융물에 첨가된 소량의 질소 또는 이산화탄소는 일정한 발포제 함량에서 예비발포 시간의 뚜렷한 단축 또는 일정한 발포 시간 및 최소 발포제 밀도에서 발포제 양의 뚜렷한 감소를 유발할 수 있다. 게다가 예비핵생성은 생성물 균질성 및 공정 안정성을 개선한다.

[0045] 게다가 본 발명의 중합체 펠렛으로의 발포제의 재함침은 동일한 구성의 펠렛에서보다 뚜렷하게 빠르며 보다 치밀한 것 (즉 비-셀 (non-cellular) 구조)이 가능하다. 첫째로 확산 시간이 보다 짧고, 둘째로 직접 함침 시스

템에서 유추하여 발포에 보다 적은 발포제 양이 필요하다.

- [0046] 마지막으로, 예비핵생성은 특정 밀도를 달성하기 위해 필요한 발포제 함량을 감소시킬 수 있고, 따라서 성형물 또는 슬랩의 제조에서의 이형 시간을 단축시킬 수 있다. 이는 추가-공정 비용을 절감시킬 수 있고 생성물의 품질을 개선시킬 수 있다.
- [0047] 예비핵생성 공정은 일반적으로 모든 발포성 비드에 대해 사용될 수 있다. 기계적 특성의 필요조건이 엄격한 물질 및 일반적으로 사용되는 핵제가 단지 약간의 영향을 미치는 시스템에 바람직하게 사용된다. 예로서, 탄성이 부여된 발포체의 경우에 질소 또는 이산화탄소를 첨가함으로써 미세 셀 구조에서 뚜렷한 개선을 달성하는 것이 가능하다.
- [0048] 예비핵생성 원리는 발포성 비드를 제조하기 위한 용융 함침 기술 뿐만 아니라 현탁 기술에도 이용될 수 있다. 발포제를 흡수한 용융물이 배출된 후 압력-보조 수중 펠렛화를 함으로써 공발포제 F)의 첨가물을 펠렛화시키는 용융 압출 공정에서의 사용이 바람직하다. 펠렛화 파라미터 및 공발포제 F)의 선택을 통해 펠렛의 미세구조를 상기에 기재된 대로 제어할 수 있다.
- [0049] 중합체 용융물 내로 발포제 E) 및 공발포제 F)를 혼입시키기 위한 혼합은 압출기와 같은 동적 혼합기 또는 정적 혼합기를 통해 달성할 수 있다.
- [0050] 공발포제 F)가 상대적으로 다량, 예를 들면 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 기준으로 1 내지 10 중량%인 경우에, 용융 온도를 낮추거나 또는 용융 점도를 낮추어 결과적으로 처리량을 현저하게 증가시키는 것이 가능하다. 이에 따라 비-공격성 조건 하에서 중합체 용융물에 열에 불안정한 첨가제, 예를 들면 난연제를 혼입하는 것이 또한 가능하다. 용융 압출 공정 동안에 본질적으로 공발포제가 방출되므로, 발포성 열가소성 비드 구성의 결과적인 변화는 없다. 상기 영향을 이용하기 위해서, CO₂를 사용하는 것이 바람직하다. N₂를 사용하면 점도에 대한 효과가 덜하다. 이에 따라, 목적하는 셀 구조에 조정을 위해서 질소가 주로 사용된다.
- [0051] 발포성 열가소성 중합체 비드를 펠렛화하기 위한, 액체를 포함하는 챔버는 바람직하게는 20 내지 80℃, 특히 바람직하게는 30 내지 60℃의 온도에서 가동된다.
- [0052] 사용될 수 있는 열가소성 중합체의 예는 스티렌 중합체, 폴리아미드 (PA), 폴리프로필렌 (PP) 또는 폴리에틸렌 (PE)과 같은 폴리올레핀, 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA)와 같은 폴리아크릴레이트, 폴리카르보네이트 (PC), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT)와 같은 폴리에스테르, 폴리에테르 술폰 (PES), 폴리에테르 케톤 (PEK), 또는 폴리에테르 술폰 (PES), 또는 이들의 혼합물이다.
- [0053] 스티렌 공중합체, 예를 들어 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌- α -메틸스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 스티렌-아크릴로니트릴 (SAN), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 (ASA), 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 (MBS), 메틸 메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (MABS) 중합체, 자유라디칼 경로에 의해 중합된 충격-개질된 폴리스티렌 (HIPS) 또는 글래스클리어 (glassclear) 폴리스티렌 (GPPS), 또는 음이온 중합된 폴리스티렌 (APS) 또는 음이온 중합된 내충격성 폴리스티렌 (AIPS)이 바람직하다.
- [0054] 중합체 펠렛의 구성은 성형 발포체의 목적하는 특성에 적절하게 선택할 수 있다. 스티렌 공중합체 성분으로서 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는 성형 발포체의 탄성 및 리질리언스 (resilience)를 개선하기 위한 특정 적합성을 갖는다. SAN 및 ABS와 같은 아크릴로니트릴 함유 스티렌 공중합체를 사용하여 내유성, 및 또한 내용매성, 특히 방향족 용매에 대한 내용매성, 및 내열성을 개선시킬 수 있다.
- [0055] 본 발명의 방법에서, 각 경우 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 기준으로,
- [0056] A) 45 내지 97.79 중량%의 스티렌 중합체,
- [0057] B1) 1 내지 45 중량%의, 융점이 105 내지 140℃인 폴리올레핀,
- [0058] B2) 0 내지 25 중량%의, 융점이 105℃ 미만인 폴리올레핀,
- [0059] C1) 0.1 내지 25 중량%의 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체,
- [0060] C2) 0 내지 10 중량%의 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록 공중합체,
- [0061] D) 0.1 내지 5 중량%의 핵제,
- [0062] E) 1 내지 10 중량%의, 본질적으로 중합체 비드 내에 잔류하는 발포제, 및

- [0063] F) 0.01 내지 5 중량%의, 공동을 형성하는 공발포제를
- [0064] 를 포함하는, 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0065] 성분 A
- [0066] 중합체 비드는 표준 폴리스티렌 (GPPS) 또는 내충격성 폴리스티렌 (HIPS), 또는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN), 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS), 또는 이들의 혼합물과 같은 스티렌 중합체 A)를 45 내지 97.8 중량%, 특히 바람직하게는 55 내지 78.1 중량% 포함한다. 발포체 비드 P1을 제조하기 위해 사용되는 발포성 열가소성 중합체 비드는 바람직하게는 스티렌 중합체 A)로서 표준 폴리스티렌 (GPPS)을 포함한다. 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 중량 평균 몰 질량이 120000 내지 300000 g/mol, 특히 190000 내지 280000 g/mol이고, ISO 113에 따른 용융 부피 속도 MVR (200°C/5 kg)이 1 내지 10 cm³/10 분인 표준 폴리스티렌 계열, 예를 들면 바스프 에스이 (BASF SE)의 PS 158 K, 168 N, 또는 148 G가 특히 바람직하다. 성형물을 제공하기 위한 가공 동안, 발포체 비드의 용합을 개선하기 위해서 엠페라[®] 156L (Empera[®] 156L) (이노벤 (Innovene))과 같은 자유 유동성 계열을 첨가할 수 있다.
- [0067] 성분 B
- [0068] 열가소성 중합체 비드는, 성분 B)로서, 용점이 105 내지 140°C인 폴리올레핀 B1) 및 용점이 105°C 미만인 폴리올레핀 B2)를 포함한다. 용점은 10°C/분의 가열 속도에서 DSC (동적 주사 열량측정법 (dynamic scanning calorimetry))에 의하여 측정된 용융 피크이다.
- [0069] 열가소성 중합체 비드는 1 내지 45 중량%, 바람직하게는 4 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 7 내지 15 중량%의 폴리올레핀 B1)을 포함한다. 사용되는 폴리올레핀 B1)은 바람직하게는 밀도가 0.91 내지 0.98 g/l (ASTM D792로 측정함)인 에틸렌 및/또는 프로필렌의 단일중합체 또는 공중합체, 특히 폴리에틸렌을 포함한다. 사용될 수 있는 특정 폴리프로필렌은 사출 성형 계열이다. 사용될 수 있는 폴리에틸렌은 에틸렌으로 제조된 시판용 단일중합체, 예를 들면 LDPE (사출 성형 계열), LLDPE, HDPE, 또는 에틸렌 및 프로필렌으로 제조된 공중합체 (예를 들면 바셀 (Basell)의 모플렌[®]알피220 (Moplen[®]RP220) 및 모플렌[®]알피320 (Moplen[®]RP320), 또는 다우 (Dow)의 버시파이[®] (Versify[®]) 계열), 에틸렌 및 비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌 아크릴레이트 (EA) 또는 에틸렌-부틸렌 아크릴레이트 (EBA)이다. 폴리에틸렌의 용융 부피 지수 MVI (190°C/2.16 kg)는 일반적으로 0.5 내지 40 g/10 분이며, 밀도는 0.91 내지 0.95 g/cm³이다. 또한 폴리이소부텐 (PIB)과의 블렌드 (예를 들면 바스프 악텐게젤샤프트 (BASF Aktengesellschaft)의 오파놀[®] B150 (Oppanol[®] B150))을 사용하는 것이 가능하다. 용점이 110 내지 125°C이며 밀도가 0.92 내지 0.94 g/l인 LLDPE를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0070] 다른 적합한 성분 B1)은 폴리올레핀 블록 PB1 (경질 블록) 및 폴리올레핀 블록 PB2 (연질 블록)로 구성되는, 예를 들면 WO 제2006/099631호에 기재되어 있는 올레핀 블록 공중합체이다. 폴리올레핀 블록 PB1은 바람직하게는 95 내지 100 중량%의 에틸렌으로 구성된다. PB2 블록은 바람직하게는 에틸렌 및 α -올레핀으로 구성되며, α -올레핀으로서 스티렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐, 노르보르넨, 1-데센, 1,5-헥사디엔, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. PB2 블록으로서 α -올레핀을 5 내지 60 중량% 갖는 에틸렌- α -올레핀 공중합체 블록, 특히 에틸렌-옥텐 공중합체 블록을 사용하는 것이 바람직하다. n 이 1 내지 100의 정수인 화학식 (PB1-PB2)_n의 다중블록 공중합체가 바람직하다. 블록 PB1 및 PB2는 본질적으로 선형 사슬을 형성하며 바람직하게는 교호 또는 랜덤 분포를 가진다. PB2 블록의 비율은 올레핀 블록 공중합체를 기준으로 바람직하게는 40 내지 60 중량%이다. 교호하는 경질 PB1 블록 및 연질 탄성 PB2 블록을 가지는 올레핀 블록 공중합체가 특히 바람직하며, 이들은 상표 인퓨즈[®] (INFUSE[®])하에 상업적으로 얻을 수 있다.
- [0071] 상대적으로 적은 비율의 폴리올레핀 B1)으로 발포체-보유 능력이 상당히 향상된다. 이는 발포성 열가소성 중합체 비드의 저장 안정성 및 가공성을 상당히 개선시킨다. 4 내지 20 중량%의 폴리올레핀 범위에서, 양호한 저장 능력을 갖는 발포성 열가소성 중합체 비드가 그로부터 제조된 성형 발포체 탄력 특성의 임의의 손상 없이 수득된다. 이는 예를 들어 25 내지 35%의 상대적으로 낮은 영구 압축 변형률 ϵ_{set} 에서 분명해진다.
- [0072] 발포성 열가소성 중합체 비드는 폴리올레핀 B2)로서 용점이 105°C 미만인 폴리올레핀 B2)를 0 내지 25 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 10 중량% 포함한다. 폴리올레핀 B2)는 밀도가 바람직하게는 0.86 내지 0.90 g/l (ASTM D792에 따라 측정함)이다. 올레핀 기재 열가소성 탄성체 (TPO)가 본 목적

을 위해 특히 적합하다. 예로서 다우로부터 상표 인게이지® 8411 (Engage® 8411)하에 상업적으로 수득될 수 있는 에틸렌-옥텐 공중합체가 특히 바람직하다. 발포체 성형물을 제공하기 위한 가공 이후, 성분 B2)를 포함하는 발포성 열가소성 중합체 비드가 곁힘 에너지 및 극한 인장 강도에서 뚜렷한 개선을 보인다.

[0073]

성분 C

[0074]

다상의 중합체 시스템 분야에서, 대부분의 중합체가 상호 혼화성 (플로리 (Flory))이 없거나 단지 약간 있고 이에 따라 각각의 상이 생성되는 분리가 온도, 압력, 및 화학 구성의 함수로서 발생한다는 것이 공지되어 있다. 비상용성 중합체가 서로 공유결합에 의해 연결되면, 분리가 거시적인 수준에서는 발생하지 않고 단지 미시적인 수준, 예를 들면 단일 중합체 사슬의 길이 규모로 발생한다. 이에 따라 용어 미세상 분리가 이 경우 사용된다. 생성된 라멜라, 육방정, 입방정, 및 복연속성 모폴로지와 같은 폭넓게 다양한 메조스코픽 구조가 발생하며, 이들은 리오토로픽 상과 강한 관련성을 가진다.

[0075]

상용화제 (성분 C)는 목적하는 모폴로지에 대한 제어된 조절을 위해 사용된다. 본 발명은 성분 C1)으로서 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 혼합물, 및 성분 C2)로서 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록 공중합체 (SEBS)를 사용하여 개선된 상용성을 달성한다.

[0076]

상용화제는 폴리올레핀이 풍부한 상과 스티렌 중합체가 풍부한 상 간의 개선된 접착을 유발하며, 통상적인 EPS 발포체와 비교해 볼 때 소량만으로도 발포체의 탄성을 상당히 개선시킨다. 폴리올레핀이 풍부한 상의 도메인 크기에 대한 연구는 상용화제가 표면 장력을 감소시켜 작은 액적을 안정화시킨다는 것을 증명하였다.

[0077]

특히 바람직하게는, 발포성 열가소성 중합체 비드는 발포체를 포함하며 적어도 하나의 연속상을 가지며 연속상 내에 분산된 적어도 두 분산상 P1 및 P2를 갖는 다상의 중합체 혼합물로 구성되며, 여기서

[0078]

a) 연속상은 본질적으로 성분 A로 이루어지고,

[0079]

b) 첫 번째 분산상 P1은 본질적으로 성분 B1 및 B2로 이루어지며,

[0080]

c) 두 번째 분산상 P2는 본질적으로 성분 C1으로 이루어진다.

[0081]

성분 C2)는 바람직하게는 분산상 P1 및 연속상 사이의 상 경계를 형성한다.

[0082]

상기 추가 분산상으로 인해, 상대적으로 높은 연질 상 함량과 2 μm 미만의 분산상 도메인 크기 유지가 가능하다. 이는 동일한 발포성에 대해 성형 발포체 내에서의 상대적으로 높은 곁힘 에너지를 유발한다.

[0083]

발포성 열가소성 중합체 비드에서 성분 C1) 및 C2) 전체는 바람직하게는 3.5 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 6.8 내지 18 중량%이다.

[0084]

발포성 열가소성 중합체 비드에서 성분 B1) 및 B2) 전체 대 성분 C2)의 중량비는 바람직하게는 5 내지 70이다.

[0085]

발포성 열가소성 중합체 비드에서 성분 C1) 대 C2)의 중량비는 바람직하게는 2 내지 5이다.

[0086]

발포성 열가소성 중합체 비드는 성분 C1)으로서 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체를 0.1 내지 25 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 6 내지 9.9 중량% 포함한다.

[0087]

본 목적을 위해 적합한 물질은 예를 들어 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체이다. 총 디엔의 함량은 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 50 중량%이고, 이에 따라 총 스티렌 함량은 바람직하게는 40 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 50 내지 70 중량%이다.

[0088]

상용화제로서, 부타디엔 함량이 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 50 중량%인, 어느 정도 수소화되었거나 수소화되지 않은 스티렌-부타디엔-스티렌 (SBS) 3블록 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 예를 들어 상표 스타이로플렉스® 2G66 (Styroflex® 2G66), 스타이로룩스® 3G55 (Styrolux® 3G55), 스타이로클리어® GH62 (Styroclear® GH62), 크라톤® D 1101 (Kraton® D 1101), 크라톤® D 1155 (Kraton® D 1155), 터프텍® H1043 (Tuftec® H1043), 또는 유로프렌® SOL T6414 (Europren® SOL T6414)하에 상업적으로 수득될 수 있다. 이들은 B 블록 및 S 블록 사이에 급격한 전이를 가지는 SBS 블록 공중합체를 포함한다.

[0089]

발포성 열가소성 중합체 비드는 성분 C2)로서 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록 공중합체 (SEBS)를 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 9.9 중량%, 특히 0.8 내지 5 중량% 포함한다. 적합한 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록 공중합체 (SEBS)는 예를 들어 블록 공중합체 C1)의 올레핀계 이중 결합의 수소화를 통해 수득될 수 있는 것들이다.

적합한 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록 공중합체는 예를 들면 상업적으로 얻을 수 있는 크라톤[®] G 계열, 특히 크라톤[®] G 1650이다.

- [0090] 본 발명의 방법은 평균 직경이 0.1 내지 50 μm , 바람직하게는 1 내지 30 μm 인 공동을 갖는 발포성 열가소성 중합체 비드 물질을 제공할 수 있다.
- [0091] 발포성 열가소성 중합체 비드 물질은 평균 직경이 0.2 내지 2.5 mm이며 단면적 mm^2 당 공동 수가 50 내지 300개, 바람직하게는 70 내지 150개이면 바람직하다. 공동의 수는 예를 들면 광학 현미경을 통해 중합체 비드 물질의 박편으로부터 공동 수를 세어 측정할 수 있다.
- [0092] 바람직하게는 물질의 벌크 밀도는 500 내지 590 kg/m^3 , 바람직하게는 520 내지 580 kg/m^3 이다.
- [0093] 발포성 펠렛의 예비핵화 구조는 보다 양호한 발포성 및 셀 크기의 제어된 조정을 제공할 수 있고, 이에 따라 가공 특성 및 발포체 특성이 상당히 개선된다.
- [0094] 가공성을 개선하기 위해서, 완성된 발포성 열가소성 중합체 비드를 글리세롤 에스테르, 대전 방지제, 또는 응결 방지제로 코팅할 수 있다.
- [0095] 생성된 원형 또는 타원형 비드는 바람직하게는 0.2 내지 10 mm의 직경으로 발포된다. 그의 벌크 밀도는 바람직하게는 10 내지 100 g/l이다.
- [0096] 성형물을 제공하기 위한 예비발포 발포체 비드의 융합, 및 생성된 기계적 특성은 글리세롤 스테아레이트로 발포성 열가소성 중합체 비드를 코팅함으로써 특히 개선된다. 50 내지 100 중량%의 글리세롤 트리스테아레이트 (GTS), 0 내지 50 중량%의 글리세롤 모노스테아레이트 (GMS), 및 0 내지 20 중량%의 실리카로 제조된 코팅을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0097] 발포성 열가소성 중합체 비드는 뜨거운 공기 또는 증기로 예비발포되어 밀도가 8 내지 200 kg/m^3 , 바람직하게는 10 내지 80 kg/m^3 , 특히 10 내지 50 kg/m^3 인 발포체 비드를 제공할 수 있고, 이어 폐쇄된 금형에서 융합되어 발포체 성형물이 제공될 수 있다. 일반적으로 사용되는 게이지 압력은 0.5 내지 1.5 bar, 특히 0.7 내지 1.0 bar이다.
- [0098] 이러한 개념의 사용은 표준 EPS와 비교하여 비슷한 밀도 달성을 위한 발포체 함량을 상당히 감소시킬 수 있고, 따라서 온실 효과를 유발하는 발포체의 사용을 줄일 수 있다. 따라서 동일한 발포체 함량으로 보다 낮은 최소 벌크 밀도가 달성될 수 있다. 더욱이, 예를 들면 저장 및 수송 동안 발포체 손실이 있는 경우 예비핵화 펠렛에 발포체를 재함침하는 것이 실질적으로 보다 용이하다. 대기로부터 미리 수득한 질소 또는 다른 비활성 기체를 예비핵생성 공정에서 사용할 수 있으므로, 열가소성 성형가능 발포체의 발포 능력 개선 및 셀 구조의 보다 양호한 조정을 위한 이러한 개념은 환경을 보호하고 자원을 보존한다.
- [0099] 공동을 형성하는 사용되는 공발포제 F)는 그의 양이 상대적으로 많으면 일반적으로 뚜렷한 가소화 효과를 가진다. 이에 따라 공발포제 F)의 점도 저하 효과는, 다른 것은 동일한 조성에 대해 동일한 온도 프로파일에서 처리량을 증가시키거나 동일한 처리량에서 용융 온도를 감소시킬 수 있게 한다. 펠렛화 다이 또는 혼합기와 같은 가압 장치에서 압력 강하는 그 물질이 동일한 용융 점도를 가지므로 여기서 동일하게 유지된다. 이에 따라, 첫 번째 예에서, 물질 상에 가해지는 열 스트레스가 감소될 수 있고, 또한 난연제와 같은 감열성 물질을 혼입하는 것이 가능하다. 두 번째 예에서, 동일한 공장 시설/장치 가압으로 얻어진 처리량의 증가는 발포성 비드의 보다 비용-효과적인 제조를 가능케 한다.
- [0100] 다른 측면은 실제 발포체의 비율이 용융 점도의 변화없이, 및 공장의 처리량 또는 공정의 실시에 대한 어떠한 조정 필요성 없이도 감소될 수 있다는 것이다. 중합체 중 이산화탄소의 용해도가 상대적으로 높으므로 가소화 공발포제 F)로서 이산화탄소가 바람직하다.
- [0101] 본 발명의 방법에 의해 수득되는 발포성 열가소성 중합체 비드는 상대적으로 높은 셀 수, 즉 미세 셀 구조를 갖는 발포체를 제공하기 위해 가공될 수 있다. 균질한 발포체 구조는 발포체의 기계적 특성 및 열 절연 특성을 개선시킨다.
- [0102] 추가 효과는 발포체 가공을 위한 에너지 비용의 절감이다. 보다 빠른 예비발포 공정은 보다 높은 처리량을 달성할 수 있다. 예비핵생성 공정과 결부된 보다 낮은 발포체 함량은 이형 시간을 상당히 단축시킬 수 있고, 완

전 발포 공정을 위한 사이클 시간 (cycle time)을 단축시킬 수 있다.

- [0103] <실시예>
- [0104] 출발 물질:
- [0105] 성분 A:
- [0106] 용융 점도 지수 MVI (200℃/5kg)가 2.9 cm³/10 분인 폴리스티렌 (바스프 에스이의 PS 158K, M_w = 280000 g/mol, 고유 점도 값 IV 98 ml/g)
- [0107] 성분 B:
- [0108] B1: LLDPE 폴리에틸렌 (LL1201 XV, 엑손 모바일 (Exxon Mobile), 밀도 0.925 g/l, MVI = 0.7 g/10 분, 융점 123℃)
- [0109] B2: 에틸렌-옥텐 공중합체 폴리에틸렌 (다우의 인게이지[®] 8402, 밀도 0.880 g/l, MVI = 18 g/10 분, 융점 72℃)
- [0110] 성분 C:
- [0111] C1.1: 스타이로룩스[®] 3G55, 바스프 에스이의 스티렌-부타디엔 블록 공중합체
- [0112] C1.2: 스타이로플렉스[®] 2G66, 바스프 에스이의 열가소성 탄성 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 (STPE)
- [0113] C2: 크라톤 G 1651, 크라톤 폴리머스 엘엘씨의 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록 공중합체
- [0114] 성분 D:
- [0115] D 핵제: 활석
- [0116] 성분 E:
- [0117] E 95 중량%의 이소펜탄 및 5 중량%의 n-펜탄으로 제조된 발포제 혼합물
- [0118] 성분 F:
- [0119] F 질소 공발포제 (실시예 E1 내지 E17), 이산화탄소 공발포제 (실시예 E19 내지 E36)
- [0120] 발포성 펠렛 E1 내지 E11의 제조
- [0121] 발포성 펠렛을 정적 혼합 장치를 사용하는 용융 함침 방법에 의해 제조하였다. 이를 위해, 중합체를 먼저 압출기에서 가소화시켰고 용융 펌프를 통해 일련의 정적 혼합기 및 열 교환기로 이송시켰다. 첫 번째 정적 혼합기의 투입구에서 공업용 이소펜탄 (95%의 이소펜탄/5%의 n-펜탄)을 공발포제 F)와 함께 첨가하였고, 용융물에 함침시켰다. 해당 조성을 표 1에서 볼 수 있다. 이어서, 열 교환기로 용융물의 온도를 낮추었고, 추가 정적 혼합기를 통해 용융물의 온도를 균질화시켰다. 가압 수증 펠렛화 (수압 12 bar, 수온 50 ℃)를 사용하여 펠렛화 다이 (49개의 0.6 mm 구멍)를 통해 물질을 펠렛화하기 위해, 추가 용융 펌프를 통해 압력을 적용하였다. 비드의 평균 크기는 약 1.25 mm이었다. 총 처리량은 70 kg/h이었다. 다이로부터 배출 시의 용융물 온도는 약 203℃이었다.

표 1: 발포성 펠렛 E1 내지 E11의 구성 (중량부)

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
성분 A	70.2	70.25	70.2	70.15	70.1	70.05	70	70.1	70.1	71.3	71.2
성분 B1	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
성분 B2	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
성분 C1.1								7.8	7.8	7.8	7.8
성분 C1.2	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8				
성분 C2									1.0	1.0	1.0
성분 D (활석)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
성분 E (발포제)	5.9	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	4.8	4.8
성분 F (질소)		0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.20	0.20	0.05	0.10

[0122]

[0123]

발포성 펠렛의 분석

[0124]

투과 전자 현미경 사진 (TEM)은 발포제를 포함하고 셀이 타원형 (어두운 구역, 도 1)인 펠렛의 셀 구조를 나타내며, 이들은 추후에 발포체에서 보다 양호한 발포 능력 및 보다 미세한 셀 구조에 기여하였다. 발포제를 흡수한 이러한 펠렛의 셀 크기 정도는 50 μm 미만이었으며, 1 μm 까지의 셀 크기는 기록된 이미지에서 뚜렷하게 식별할 수 있었다.

[0125]

발포성 펠렛의 처리 및 확인

[0126]

사용된 코팅 성분은 글리세롤 트리스테아레이트 (GTS) 70 중량% 및 글리세롤 모노스테아레이트 (GMS) 30 중량%이었다.

[0127]

발포제를 포함하는 펠렛을 EPS 예비발포기에서 예비발포시켜 저밀도 (15 내지 25 g/l)의 발포제 비드를 수득하였고, 0.7 내지 1.1 bar의 게이지 압력에서 자동화 EPS 성형 기계에서 가공하여 성형물을 수득하였다.

[0128]

성형물에 대해 다양한 기계적 측정을 수행하였다. 선형 EPS와 비교하여 본 발명의 실시예에서 뚜렷한 탄성이 관찰되었고, 매우 높은 리질리언스 때문에 식별할 수 있었다. 압축 강도는 DIN EN 826에 따라 10% 압축에서 측정하였고 휨 강도는 DIN EN 12089에 따라 측정하였다. 굽힘 에너지는 휨 강도에 대해 측정한 값들로부터 측정하였다.

[0129]

표 2에 예비발포 시간 및 이형 시간과 같은 공정 파라미터를 나타내었다. 질소의 첨가가 예비발포 시간 및 이형 시간을 단축시킨다는 것을 명백하게 알 수 있었다. 또한 셀 크기의 현저한 감소를 달성하는 것이 가능하였다. 게다가 발포제의 함량을 특성의 손상 없이 참조예에 비해 상당히 감소시킬 수 있었다.

표 2: 실시예 E1 내지 E15로부터 얻어진 발포체 비드의 가공 및 특성

	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E 10	E 11
비드의 벌크 밀도 [g/L]	615	605	600	560	550	530	520	530	530	560	540
비드 크기 d' [mm]	1.26	1.27	1.26	1.28	1.26	1.27	1.28	1.29	1.27	1.26	1.27
0.1 bar에서 예비발포 시간 [s]	218	178	154	119	108	89	90	92	85	193	157
발포체 비드의 벌크 밀도 [g/L]	21.3	20.8	20.6	21.3	20.5	20.8	20.5	20.4	20.8	20.5	20.9
최소 벌크 밀도를 위한 시간 [s]	660	650	630	540	360	300	240	290	250	360	420
최소 벌크 밀도 [g/L]	20.0	19.2	17.9	17.5	17.2	17.2	16.7	17.2	17.2	19.2	17.9
성형물의 밀도 [g/L]	22.2	20.9	20.5	22.0	20.4	21.3	21.0	22.1	21.2	21.4	21.1
이형 시간 [s]	454	426	402	370	344	297	236	289	273	219	195
셀 수 [1/mm]	1.5	1.7	2.1	4.8	5.6	6.0	7.2	6.1	6.0	4.5	5.0
휨 강도 [kPa]	295	291	270	268	265	252	261	283	292	279	268
굽힘 에너지 [Nm]	5.3	5.1	4.8	4.5	4.8	4	4.2	4.5	4.9	5.3	5.1
압축 강도 s =10% [kPa]	103	99	9	96	92	93	90	100	98	92	91
영구 압축 변형률 [%]	23	23	23	31	31	30	39	28	25	32	34

[0130]

[0131]

발포성 펠렛 E 12 내지 E 17의 제조

[0132]

발포성 펠렛을 용융 함침 방법에 의해 제조하였다. 이를 위해, 먼저 압출기에서 폴리스티렌 158 K (성분 A)를 가소화하였다. 압출기 내에서, 용융물에 공발포제 F)와 함께 공업용 이소펜탄 (95%의 이소펜탄/5%의 n-펜탄)을 함침시켰고, 균질화하였다. 해당 조성을 표 3에서 볼 수 있다. 가압 수중 펠렛화 (수압 12 bar, 수온 47℃)를 사용하여 펠렛화 다이 (2개의 0.65 mm 구멍)를 통해 물질을 펠렛화하기 위해, 압출기 헤드에서 용융 펌프를 통해 압력을 적용하였다. 비드의 평균 크기는 약 1.25 mm이었다. 총 처리량은 4.5 kg/h이었다. 다이로부터 배출시의 용융물 온도는 약 210℃이었다.

표 3: 발포성 펠렛의 구성, 실시예 E12 내지 E17로부터 얻어진 발포체 비드의 가공 및 특성

		E12	E13	E14	E15	E16	E17
성분 A (GPPS)		93.4	93.3	93.1	93.9	93.8	93.6
성분 D (활석)		0.5	0.5	0.5	-	-	-
성분 E (발포제)		6.1	6.1	6.1	6.1	-	-
성분 F (질소)		-	0.10	0.30	0.15	0.10	0.30
비드의 벌크 밀도	g/L	550	470	360	620	610	420
비드 크기 d'	mm	1.57	1.58	1.59	1.59	1.60	1.58
0.1 bar에서 예비발포 시간	s	63	40	31	256	240	38
발포체 비드의 벌크 밀도	g/L	20.5	21.3	21.2	20.6	20.2	21.3
최소 벌크 밀도를 위한 시간	s	420	240	120	540	360	150
최소 벌크 밀도	g/L	13.5	12.2	13.5	20.0	17.9	12.8
성형물의 밀도	g/L	21.4	22.7	21.6	20.3	15.2	22.6
이형 시간	s	56	114	52	36	87	469
셀 수	1/mm	6.1	9.3	16.8	0.6	1.2	7.4
힘 강도	kPa	314	342	263	118	99	317
굽힘 에너지	Nm	3.3	4.2	3.3	1.8	1.4	3.5
압축 강도 =10%	kPa	139	138	116	41	33	140
영구 압축 변형률	%	34	31	52	57	48	36

[0133]

[0134]

도 1 및 도 2에, 펠렛 비드 내부에 공동이 균일하게 분포된 실시예 13의 발포성 펠렛 박편의 다양한 확대율에서의 투과 전자 현미경 사진을 나타냈다.

[0135]

발포성 펠렛의 제조

[0136]

발포성 펠렛을 정적 혼합 장치를 사용하는 용융 함침 방법에 의해 제조하였다. 이를 위해, 먼저 압출기에서 중합체를 가소화시켰고, 용융 펌프를 통해 일련의 정적 혼합기 및 열 교환기에 계량 첨가하였다. 첫 번째 정적 혼합기의 투입구에서 공업용 이소펜탄 (95%의 이소펜탄/5%의 n-펜탄)을 공발포제 F)와 함께 첨가하였고 용융물에 함침시켰다. 해당 조성을 표에서 볼 수 있다. 이어서 용융물의 온도를 열 교환기로 낮추었고, 용융물의 온도를 추가 정적 혼합기를 통해 균질화시켰다. 가압 수증 펠렛화 (수압에 대해 표 참조, 수온 47℃)를 사용하여 펠렛화 다이 (2개의 0.65 mm 구멍)를 통해 물질을 펠렛화하기 위해, 추가 용융 펌프를 통해 압력을 적용하였다. 비드의 평균 크기는 약 1.25 mm이었다. 총 처리량은 4.5 kg/h이었다. 다이로부터 배출시의 용융물 온도는 약 207℃이었다.

[0137]

발포성 펠렛 실시예 19 내지 36의 제조

[0138]

발포성 펠렛을 정적 혼합 장치를 사용하는 용융 함침 방법에 의해 제조하였다. 표 4에 물질 구성의 개관을 제공하였다 - 중합체 및 활석 (성분 A 내지 D) 각각의 정량적 비율은 실시예 12 및 실시예 1에서와 동일하였고, 발포제 E) 및 공발포제 F)의 비율은 변경하였다. 이를 위해, 먼저 압출기에서 중합체를 가소화시켰고, 용융 펌프를 통해 일련의 정적 혼합기 및 열 교환기에 계량 첨가하였다. 첫 번째 정적 혼합기의 투입구에서 공업용 이소펜탄 (95%의 이소펜탄/5%의 n-펜탄)을 공발포제 F)와 함께 첨가하였고, 용융물에 함침시켰다. 절차는 실시예 12 및 실시예 9와 동일하였으나, 열 스트레스를 감소시키기 위해 성분 F)로서 질소 대신에 CO₂를 사용하였다. 해당 조성을 표에서 볼 수 있다. 이어서, 용융물의 온도를 열 교환기로 낮추었고, 용융물의 온도를 추가 정적 혼합기를 통해 균질화시켰다. 가압 수증 펠렛화 (수압에 대해 표 참조, 수온 47℃)를 사용하여 펠렛화 다이 (2개의 0.65 mm 구멍)를 통해 물질을 펠렛화하기 위해, 추가 용융 펌프를 통해 압력을 적용하였다. 비드의 평균 크기는 약 1.25 mm이었다. 총 처리량은 4.5 kg/h이었다.

[0139]

가소화 거동 및 처리량 증가, 및 달성될 수 있는 용융물의 온도 감소를 각각 입증하기 위해 정적 혼합기에 걸친 압력 손실을 용융 점도의 척도로서 각 경우에 사용하였다. 사용한 정적 혼합기의 직경은 25 mm이었고, 그의 L/D 비는 15이었다. 여기에서 압력 손실 및 층상 구역에서의 점도 간의 관계는 하기와 같다.

$$\Delta p = Re \, Ne \, \bar{\eta} \, \bar{w} \frac{L}{D^2}$$

상기 식 중, Re , Ne , $\bar{\eta}$, \bar{w} , L 및 D 는 레이놀즈 수, Ne 수, 평균 전단 점도, 평균 유동 속도, 정적 혼합기의 길이, 및 정적 혼합기의 직경이다. CSE-X/8 정적 혼합기의 경우, $Ne \times Re$ 의 값은 일정하며 1200이었다. 평균 유동 속도는

$$\bar{w} = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{(\dot{m}/\rho)}{\pi(D^2/4)}$$

이다.

상기 식 중, \dot{V} , \dot{m} , ρ 및 A 는 부피 처리량, 질량 기준 처리량, 용융물의 밀도, 및 혼합기의 단면적이다.

평균 전단 속도 $\bar{\gamma}$ 에서의 중합체 용융물의 평균 전단 점도 $\bar{\eta}$ 는 하기와 같이 계산한다.

$$\bar{\eta}(\bar{\gamma}) = \bar{\eta} \left(\frac{64}{D} \cdot \frac{(\dot{m}/\rho)}{\pi(D^2/4)} \right)$$

이러한 법칙들에 근거하여, 다양한 온도 및 처리량에서 용융물의 전단 점도를 측정하였다 (표 4). 실시예 19 내지 36의 각 경우는 (정적 혼합기/부 혼합기에서) 점도 및 압력 손실에 대한 CO₂의 효과를 제공하였다. 여기서, 혼합기에서 허용되는 최대 압력 손실 및 허용되는 총 시스템 압력이 있으므로 압력 손실은 기술 제한과 관련된 변수이다. CO₂를 사용하여, 열 스트레스를 감소시키거나 (24/25, 33/34) 단지 펜탄을 포함하는 시스템에 비해 동일한 압력 손실로 처리량을 증가시키는 것 (26/27, 35/36)이 가능하였다. 이 때 CO₂의 사용은 발포 성능에 부정적인 영향을 미치지 않았다.

실시예	발포제를 포함하지 않는 성분	총 처리량	펜탄	CO2	압력 손실	평균 점도	온도
		(kg/h)	(중량%)	(중량%)	(bar)	(Pa.s)	(°C)
E19	B12	4.5	6.5%	0.0%	26	1.276	183
E20	B12	4.5	3.8%	0.0%	65	3.212	183
E21	B12	4.5	3.8%	0.5%	56	2.756	183
E22	B12	4.5	3.8%	1.0%	47	2.304	182
E23	B12	4.5	3.7%	2.8%	30	1.467	183
E24	B12	4.5	3.8%	1.0%	64	3.140	175
E25	B12	4.5	3.7%	2.8%	66	3.238	158
E26	B12	6.2	3.8%	1.0%	62	2.208	183
E27	B12	11.0	3.7%	2.8%	64	1.285	183
E28	B1	4.5	6.1%	0.0%	48	2.314	187
E29	B1	4.5	6.1%	0.5%	44	2.127	186
E30	B1	4.5	6.0%	0.9%	40	1.906	186
E31	B1	4.5	6.0%	1.4%	36	1.703	186
E32	B1	4.5	6.0%	1.8%	32	1.546	186
E33	B1	4.5	6.0%	0.9%	46	2.207	178
E34	B1	4.5	6.0%	1.8%	47	2.255	169
E35	B1	6.1	6.0%	0.9%	48	1.699	186
E36	B1	8.0	6.0%	1.8%	46	1.241	186

도면

도면1



도면2

