

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C08L 25/08

C08J 9/16

(45) 공고일자 1985년02월27일

(11) 공고번호 85-000133

(21) 출원번호	특 1981-0002734	(65) 공개번호	특 1983-0006354
(22) 출원일자	1981년07월28일	(43) 공개일자	1983년09월24일
(30) 우선권주장	104539/80 1980년07월29일 일본(JP) 131323/80 1980년09월19일 일본(JP) 50428/81 1981년04월02일 일본(JP)		
(71) 출원인	히다찌가세이고오교가부시끼가이샤 요코야마 료오지 일본국 도오교도 신주꾸꾸 니시신주꾸 2쵸메 1방 1고		
(72) 발명자	스기다니 하쓰오 일본국 이바라기켄 나카군 도오까이무라 미나미다이 쥬다꾸 7-4 구도 다케오 일본국 이바라기켄 히다찌시 오기쓰쵸 3812-65 무코야마 요시유키 일본국 이바라기켄 히다찌시 니시나루사와쵸 3-20-5 가와이 히로마사 일본국 지바켄 이찌하라시 이이누마 173 히다찌가세이료네		
(74) 대리인	이준구, 백락신		

**심사관 : 김학수 (책자공보 제1040호)****(54) 팽창성 스티렌 계열 수지 조성물****요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

팽창성 스티렌 계열 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 내열성이 우수한 팽창성 스티렌 계열수지 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 프로판, 부탄, 펜탄, 메틸클로라이드, 디클로로모노 프루오로메탄 등과 같이 쉽게 휘발하는 발포제 1 내지 20중량%를 함유한 스티렌 계열수지는 팽창성 스티렌 계열 수지로 알려져 있다. 이런 팽창성 스티렌 계열 수지를 스팀등으로 가열할 경우 다수의 작은 폐쇄셀(Cell)이 형성됨으로써 팽창되므로 폐쇄주형법 또는 압출주형법에 따른 모양을 갖는 발포성 스티렌 계열수지 생성물을 쉽게 제조할 수 있다. 이런 발포성 주형 생성물은 식품컨테이너, 완충물질, 보온재 및 부유물질 등으로 사용된다. 그러나, 폴리스티렌계열 수지를 주성분으로 사용할 경우 발포성 생성물은 내열성이 적고 100℃ 이상에서 장시간 노출시킬 경우 수축으로 인해 본래 형태를 유지시키기가 어렵다.

따라서, 내열성을 증진시키기 위한 여러가지 방법이 제시되어 왔다. 예를들어, 폴리에틸렌, 프로필렌, 폴리(페닐렌에테르) 등과 같은 폴리머와 혼합하는 방법, 말레인 산 무수물과 공중합시키는 방법 [참조:영국특허 제 1,352,563] ; 호실리코오일의 사용 ; 교차결합제의 첨가 등이다. 그러나, 이러한 방법에 의해 제조된 팽창성 수지 조성물은 팽창정도가 그렇게 높지 않고, 내열성도 여전히 낮았다.

본 발명은 상기 문제점을 보완한 팽창성 스티렌 계열수지 조성물 및 이의 제법에 관한 것이다. 본 발명의 팽창성 스티렌 계열 수지 조성물은 그 분자 구조내에 다음 구조식(1)의 그룹 하나이상을 함유하는 스티렌 계열수지와 발포제, 그리고 필요한 경우 그 분자내에 적어도 두가지의 가수분해 가능한 그룹을 함유하는 오르가노실란 화합물 하나이상으로 이루어진 팽창성 스티렌 계열수지 조성물이다.



상기 구조식에서,

R은 불활성의 1가 유기 그룹이고

Y는 가수분해 가능한 그룹이고,

n은 1내지 3의 정수이다.

그 분자 구조내에 구조식(I)의 그룹 하나 이상을 함유한 스티렌 계열수지와 발포제로 이루어진 본 발명의 팽창성 스티렌 계열수지 조성물은 스티렌계열 모노머 하나이상과, 다음 구조식(II)의 화합물을 함유하는 스티렌계열 모노머 이외의 비닐 계열 모노머 적어도 하나 이상을 수성매체내에서 현탁액 중합시켜 스티렌 계열수지를 얻고, 이 스티렌 계열수지를 중합반응동안 또는 중합반응후 발포제로 침지시켜 비드 또는 입자형태의 팽창성 계열수지 조성물을 제조한다.



상기 구조식에서,

X는 공중합 가능한 이중결합을 적어도 하나 함유한 유기 그룹이고,

Y, R 및 n은 전술한 바와 같다.

또한, 그 분자 구조내에 구조식(I)의 그룹하나 이상을 함유한 스티렌 계열수지와 발포제로 이루어진 본 발명의 팽창성 스티렌 계열수지 조성물은 스티렌 계열 폴리머 하나 이상과 스티렌 계열 모노머 및 또는 비닐계열 모노머 하나 이상으로 이루어진 폴리머 용액(여기서 구조식(II)의 화합물은 상기 스티렌 계열폴리머 구성성분의 일부 및 또는 상기 비닐 계열 모노머 구성성분의 일부로서 포함된다)을 수성 매체내에서 현탁액 중합시킨 후 생성된 스티렌 계열수지를 중합반응동안 또는 중합반응후 발포제로 침지시켜 비드 또는 입자형태의 팽창성 스티렌 계열수지 조성물을 제조하기도 한다.

본 발명에서, "스티렌 계열 수지"는 스티렌 계열 모노머의 호모폴리머 또는 코폴리머 및 스티렌 계열 모노머와 다른 하나 이상의 비닐계열 모노머와 코폴리머를 포함한다. 스티렌 계열수지는 단독으로 또는 이들의 혼합물로 사용할 수 있다. 스티렌 계열 모노머에는 스티렌과 치환된 스티렌(예:  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 3급-부틸스티렌 등)이 있다. 이런 스티렌계열 모노머는 단독으로 이들의 혼합물로 사용할 수 있다. 소량의 디비닐벤젠은 스티렌계열 모노머 또는 모노머 혼합물과 함께 사용할 수 있다.

"비닐 계열 모노머"는 상술한 스티렌 계열 모노머가 아닌)것으로서 아크릴로니트릴 같은 시안화비닐 화합물;메틸 아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 하이드록시메틸, 아크릴레이트 등과 같은 아크릴산에스테르;메틸 메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 하이드록시메틸 메타아크릴레이트 등과 같은 메타아크릴산 에스테르;말레산 무수물과 같은 불포화 카복실산 무수물 및 이의 모노-또는 디알킬 에스테르;상술한 구조식(II)의 화합물:비닐 아세테이트, 비닐클로라이드;아크릴산, 메타아크릴산 등이 있다. 이런 비닐계열 모노머는 단독으로 또는 이들중 2개이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 팽창정도, 주형제품의 응용 점착성, 주형 제품의 표면외관 및 제조회로(manufacturing cycle)을 고려해 볼 때 스티렌 또는 이의 치환된 유도체의 함량이 50중량% 이상인 스티렌 계열 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

스티렌 계열 수지는 그의 분자 구조내에 화학적으로 결합된 구조식(I)의 그룹을 함유하여야 한다. 구조식(I)의 그룹은 스티렌 계열 수지내에 0.03내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 0.05내지 10중량%로 함유되는 것이 바람직하다. 이 양은 0.03중량%이하로 소량일 경우 발포성 제품의 내열성을 증진되지 않고 양이 20중량%이상으로 다량일 경우 팽창정도는 현저하게 감소되어 스팀에 의해 발포 주형이 어렵다. 통상의 팽창성 폴리스티렌과 같은 발포성 및 발포수행시 동일한 성질을 얻기 위해서, 그리고 발포성 제품의 내열성을 증진시키기 위해서는 그 분자 구조내에 3.03, 바람직하게는 0.05 내지 5중량%의 구조식(I) 그룹을 함유한 스티렌 계열 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하기로는 발포수행 및 발포주형성이 약간 감소될지라도 내열성과 용매 저항성을 현저하게 증진시키기 위해 그 분자 구조내에5내지 20중량%의 구조식(I)그룹을 함유한 스티렌 계열수지를 사용하는 것이다.

구조식(I)에서, 가수분해 가능한 그룹 Y는 메톡시, 에폭시, 부톡시 등과 같은 탄소수 1내지 6의 알콕시그룹;포리밀옥시, 아세톡시, 프로필렌옥시 등과 같은 아실옥시그룹;  $-ON=C(CH_3)_2$ ,  $-ON=C(CH_3)C_2H_5$ ,  $-ON=C(C_6H_5)_2$  등과 같은 탄소수 1내지 14의 하이드록시 이민노그룹;  $-NHCH_2$ ,  $-NHC_2H_5$ ,  $-NH(C_6H_5)$  등과 같은 알킬아미노 또는 아실아미노그룹이 바람직하다.

n이 2 또는 3일 경우 치환제 Y는 같거나 다를 수 있다. 불활성의 1가 유기 그룹 R은 탄소수 1내지 18의 탄화수소그룹(특히 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 테트라데실, 옥타데실그룹), 아릴그룹, 아르알킬그룹, 알크아릴그룹, 예를들어 페닐그룹, 나프틸그룹, 톨릴그룹, 크실릴그룹 등이 있다.

구조식(I)의 그룹을 스티렌 계열 수지에 도입시키는 방법에 있어서 다음 방법들을 사용할 수 있다.

1) 스티렌 계열 모노머 하나이상 또는 스티렌계열 모노머와 비닐계열 모노머 같은 다른 모노머 하나 이상을 중합시킬 경우, 다음 구조식(II)의 화합물을 비닐계열 모노머로서 스티렌계열 모노머와 공중합시킨다.



상기 구조식에서,

X, Y, R 및 n은 전술한 바와 같다.

중합방법으로는 현탁액중합, 벌크중합, 용액중합등을 사용할 수 있다.

구조식(II)에서 공중합가능한 이중결합함 유기 그룹 X는 비닐그룹, 알릴그룹, 부테닐그룹등과 같은 탄소수 2내지 65의 알케닐그룹;사이클로헥세닐그룹, 사이클로펜타디에닐그룹, 사이클로헥사디에닐그룹 같은 사이클로 알케닐그룹;  $\gamma$ -메타 아크릴옥시크로필그룹 등과 같은 불포화아실옥시 알킬그룹:  $\gamma$ -메

타아크릴옥시에틸프로필에테르 그룹같은 불포화아실옥시 알콕시그룹;구조식  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$  -의 그룹등이 있다. 이 그룹들 중에서,  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필 그룹같은 불포화아실옥시알킬그룹과  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필에테르 그룹같은 불포화아크릴옥시알콕시 그룹이 가장 바람직하다.

구조식(II)의 화합물 중에서 다음 구조식(III)의 화합물이 가장 바람직하다.



상기 구조식에서,

X'는 상술한 X에서 정의된 바와같은 알케닐그룹 또는 불포화 아실옥시 알킬그룹이고,

Y'는 상술한 Y에서 정의된 바와같은 알콕시그룹이다.

구조식(II)의 오르가노실란 화합물로는  $\gamma$ -메타아크릴옥시 프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타아크릴옥시에틸프로필 에테르트리메톡시실란,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ -가 바람직하다.

중합개시제로는 벤조일퍼옥사이드, 디클로로벤조일퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, 디-3급-부틸퍼옥사이드, 2,5-디(옥시퍼벤조에이트)-헥센-3, 1,3-비스(3급-부틸퍼옥시이소프로필)-벤젠, 라우토일퍼옥사이드, 3급-부틸퍼아세테이트, 2,5-디부틸-2,5-디(3급-부틸퍼옥시) 헥센-3, 2,5-디메틸-2,5-디(3급-부틸퍼옥시) 텍산, 3급-부틸벤조에이트, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 메틸사이클로헥산 퍼옥사이드 등과 같은 퍼옥사이드;아조비스이소부티로니트릴, 디메틸아조다이소부티레이트 등과 같은 아조계열 화합물 등이 있다. 이런 중합개시제는 단독으로 또는 이들의 혼합물로 사용할 수 있다. 중합 개시제의 양은 사용된 비닐계열 모노머의 종류와 폴리머의 분자량에 따라 다르며, 스티렌 계열 모노머와 비닐계열 모노머의 총중량을 기준하여 0.1내지 4중량%가 바람직하다.

반응을 수성매체를 사용하여 현탁액 중합법으로 수행할 경우 불용성 포스페이트, 수용성고급폴리머 보호콜로이드같은 분산제를 중합시스템에 가할 수 있다. 불용성 포스페이트로는 트리칼슘 포스페이트, 로논트리칼슘포스페이트 마그네슘 포스페이트 등이 있다. 이 불용성 포스페이트는 중합시스템내에 존재하는 물질의 총량을 기준하여 0.01중량%이상을 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고급 폴리머보호콜로이드에는 폴리(비닐알콜);알킬셀룰로즈, 하이드록시알킬 셀룰로즈, 카복시알킬셀룰로즈 등과 같은 수용성 셀룰로즈 유도체;나트륨 폴리아크릴레이트 등이 있다. 수용성 고급폴리머 보호 콜로이드는 중합시스템내에 존재하는 물질의 총량을 기준하여 1내지 0.001중량%를 사용하는 것이 바람직하다. 이 이외에, 수용성 무기염, 음이온성 계면활성제 하나이상을 사용할 수도 있다.

반응을 용액중합법으로 수행할 경우, 크실렌, 톨루엔 같은 유기용매 또는 통상적인 유기용매를 사용할 수 있다.

2) 구조식(I)의 그룹을 함유하지는 않으나, 상기 (1)과 동일한 방법으로 제조된 스티렌 계열수지 하나 이상과 구조식(II)의 화합물 하나 이상을 강한 밀링(milling) 반죽 및 전단, 커팅(cutting) 등으로 처리하여 스티렌계열수지내에 발생된 프리라디칼과 구조식(II) 화합물내의 이중결합과 반응시킨다. 더욱이, 스티렌계열수지를 프리라디칼이 발생되도록 처리하여 구조식(II)의 화합물에 그래프트(graft)시킨다.

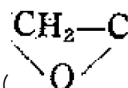
3) 다음 구조식(IV)의 화합물 하나 이상을, 카복실그룹, 하이드록실그룹, 아미드그룹, 에폭시그룹 등과 같은 작용성그룹을 갖는 스티렌 계열수지(예:스티렌-말레산 무수물 코폴리머, 스티렌-메타아크릴산 코폴리머, 스티렌 - $\beta$ -하이드록시메타아크릴레이트 코폴리머, 스티렌-아크릴아미드 코폴리머 등)에 그래프트시킨다.



상기 구조식에서,

X'는 카복실그룹, 하이드록실그룹, 아미드그룹, 에폭시그룹 등과 반응하는 그룹으로서, 에폭시그룹, 아미노그룹 등이고,

Y,R 및 n은 전술한 바와 같다.



구조식(IV) 화합물 예로는,  $\gamma$ -글리시드옥시 프로필트리메톡시메톡시실란( $\text{HCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란( $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ),  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란( $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )등이 있다.

이 반응은, 예를들어  $\gamma$ -글리시드 옥시프로필트리메톡시실란을 톨루엔, 크실렌등과 같은 고비점 용매내에서 스티렌-메타아크릴산 코폴리머에 가한 후 교반하면서 80℃이상으로 가열하여(사용된 용매의 비정보다는 높지 않게함) 수행한다.

4) 폴리스티렌 또는 스티렌 계열 코폴리머 입자물물에 현탁시키고, 교반하여 가열한 후 중합촉매 존재하에 스티렌계열 모노머, 기타 중합 가능한 모노머, 구조식(II)의 화합물과 반응시켜 구조식(I)의 그룹을 폴리머에 도입시킨다. 이 경우 상기(1)의 방법을 사용할 수 있다.

5) 상기 (1)의 방법으로 수득된 구조식(I)의 그룹을 함유한 스티렌 계열수지를 스티렌계열 모노머에 녹이고 현탁액, 벌크, 용액등의 중합법을 사용하여 폴리머를 사용한다. 중합방법은 상기(1)과 동일한 방법으로 수행할 수 있다.

버드 또는 입자형태의 팽창성 스티렌 계열수지 조성물은 스티렌 계열 모노머 하나이상, 구조식(II)의 화합물을 함유한 비닐계열 모노머 하나이상을 수성매체내에서 현탁액 중합시켜 스티렌계열 수지를 얻고, 이를 중합반응동안 또는 중합반응이 끝난 후 발포제로 침지시킨다. 중합반응은 50℃ 내지 물같은 수성매체의 비점에서 수행하는 것이 바람직하다.

구조식(II) 화합물의 양은 스티렌 계열수지내의 구조식(I) 그룹의 양이 0.03 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5내지 10중량%로 되도록 조절하여야 한다. 구조식(II)의 화합물은 중합반응동안 또는 중합반응전에 가할 수 있다. 또는 구조식(II)의 화합물 하나 이상을 함유한 비닐계열 모노머 하나 이상을 수성매체에 현탁시킨 스티렌계열 폴리머 입자에 가할 수도 있다. 버드 또는 입자형태의 팽창성 스티렌 계열수지 조성물은 스티렌계열 폴리머 하나이상과 비닐계열 모노머 하나이상으로된 폴리머용액 여기서 구조식의 화합물은 스티렌계열 폴리머 구성성분의 일부 및 또는 비닐 계열모노머 구성성분의 일부로서 포함된다)을 수성매체 내에서 현탁액 중합시키고 생성된 스티렌 계열수지에 중합반응동안 또는 중합반응이 끝난 후 발포제를 침지시킨다. 이 경우 스티렌 계열 수지내의 구조식(I) 그룹의 양은 구조식(II) 화합물 첨가량을 조절하면서 0.03내지 20중량%로 조절하는 것이 바람직하다. 더욱이 스티렌계열 폴리머(A):비닐계열 모노머(B)의 혼합비율A/B=5/95 내지 60/40(중량비)로 하는 것이 바람직하다. 혼합비가 상기범위밖일 경우 수성매체 내에서 폴리머 용액의 안정한 현탁액을 얻기가 어렵다.

폴리머 용액은 스티렌 계열 모노머 하나이상과 구조식(II)의 화합물 하나이상을 함유한 비닐계열 모노머 하나 이상을 전환율 5내지 60중량%, 바람직하기로는 10내지 50중량%로 벌크 중합시켜 수득할 수 있다. 이어서 생성된 폴리머 용액을 수성매체내에서 현탁액 중합시킨다. 이 현탁액 중합반응에는 상기(1)의 현탁액 중합조건을 사용할 수 있다. 상술한 방법들에 따라 본 발명의 팽창성 스티렌계열수지 조성물은 버드 또는 입자형태로 수득되는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용될 수 있는 발포제는 스티렌계열수지 및 본 발명 조성물의 다른성분의 연화점보다 낮은 비점을 갖는 것으로서, 스티렌수지 조성물에 녹지 않거나 약간 녹는 것이어야 한다. 이런 발포제로는 프로판 부탄, 펜탄등과 같은 지방족 탄화수소;사이클로부탄, 사이클로펜탄 등과 같은 지방족 탄화수소;메틸클로라이드, 디클로로디 푸루오로메탄, 트리클로로메탄, 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌등과 같은 할로겐화탄화수소가 있다. 발포제는 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있으며, 스트렌계열수지 중량의 1내지 20중량%로 사용하는 것이 바람직하다.

프로판 및 또는 부탄을 발포제로 사용할 경우 폴리스티렌 또는 스티렌 계열 코폴리머를 위해 소량의 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이런 용매로는 에틸렌 디클로라이드, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌벤젠, 톨로엔, 크실렌, 에틸벤젠 등이 적합하다. 두가지 이상의 가수분해 가능한 그룹을 갖는 오르가노실란(오르가노실란 화합물은 필요한 경우 본 발명 조성물에 가할 수 있다)은 다음 구조식(V)으로 나타낼 수 있다.



상기 구조식에서,

Y는 전술한 바와 같고,

R'는 탄소수 1내지 18의 알킬그룹, 아릴그룹, 아르알킬그룹, 알카노일그룹 등과 같은 1가

유기그룹;또는 탄소수 2내지 6의 알케닐그룹, 사이클로알케닐그룹, 불포화아실옥시알킬그룹, 불포화아실옥시알콕시그룹, 구조식  $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_xOCH_2CH(OH)CH_2O(CH_2)_2$  -의 그룹등과 같은 공중합 가능한 이중결합 함유그룹;바람직하기로는 구조식(I)에서 정의한 R이고, n은 2내지 4의 정수이다. 구조식(V)의 화합물은 스티렌 계열 수지중량을 기준하여 20중량%이하로 사용하는 것이 바람직하다. 구조식(V)의 화합물은 생성된 팽창성 스티렌계열 수지조성물의 내열성을 증진시키기 위한 보조제로 유효하다. 구조식(V)화합물의 예로는 메틸 실리케이트, 에틸실리케이트, 프로필실리케이트, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸에틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란 등이 있다.

구조식(I) 그룹을 함유한 스티렌계열 수지에 발포제를 침지시키는 방법은 여러가지가 있는데 이는 다음과 같다. 수성매체에 현탁된 스티렌 계열수지 입자(현탁액 중합에 의해 수득된 것) 또는 펠릿에 발포제를 압축 침지시키는 방법;상술한 스티렌계 수지와 발포제를 반죽하는 방법;상술한 스티렌계열수지를 발포제 액체 상태)에 담그는 방법 등, 더욱이 발포제를 현탁액 중합반응동안, 바람직하게는 전환율이 50중량% 이상된 후 상술한 스티렌 계열 수지에 압축 침지시킬 수 있다. 두가지 이상의 가수분해 가능한 그룹을 함유한 구조식(V)의 화합물은 중합반응동안 또는 중합반응후에 발포제로 침지시킬 때 발포제와 함께 스티렌계열 수지와 혼합하거나 또는 중합반응동안 또는 중합반응 후 스티렌 계열수지와 혼합한 후 발포제로 침지시키거나 또는 이와 반대로 행할 수 있다.

본 발명의 팽창성 스티렌 계열 수지 조성물은 안료, 방화제, 산화방지제, 대전방지제 등과 같은 다른 통상적인 첨가제 하나 이상을 함유할 수 있다. 본 발명의 팽창성 스티렌 계열 수지 조성물의 발포는 가열하면서 및 또는 강압하에 수행할 수 있으며, 공업적으로 널리 사용되는 통상의 스티렌 계열수지의 발포 및 팽창주형법을 본 발명 조성물에 사용할 수 있다. 예를 들어, 수지가 입자형태일 경우 이 입자를 스팀에 의해 일시적으로 발포시킨 후 주형기 내에서 스팀발포시켜 발포성 제품을 얻는다. 더욱이 발포성 제품은 압출 발포기를 사용하여 얻을 수도 있다. 팽창성 스티렌계열 수지 조성물의 팽창정도는 임의로 낮은 정도 내지 높은 정도로 할 수 있다.

팽창성 스티렌계열 수지 조성물로 부터 수득된 발포성 제품은 내열성이 우수하다. 이 이유는 폴리머에 화학적으로 결합된 구조식(I)그룹 또는 구조식(I)그룹 내에 분산된 구조식(V)의 오르가노실란 화합물과 스티렌계열 수지가 겔화 폴리머를 얻기 위해 가열하는 동안 교차결합반응을 일으키기 때문인 것으로 추측된다 이 교차결합반응은 원래 발포 지형단계에서는 일어나기 어렵다. 따라서, 교차결합으로 인한 발포억제는 일어나기 어려우므로 다량 발포된 발포성 제품이 쉽게 제조된다. 이는 본

발명 조성물의 가장 중요한 특징중 하나이다. 이 장점을 강화시키기 위해서는 본 발명의 팽창성 스티렌 계열 수지 조성물을 지형시키기전 물 또는 스팀으로 처리하거나 스팀주형시키는 것이 바람직하다.

발포성 제품에서 교차결합반응은 온도에 따라 다르다. 교차결합 반응은 100℃이하에서는 점진적으로 진행되는 반면, 100℃ 이상에서는 급히 진행된다. 따라서 생성된 주형제품은 내열성을 증진시키기 위한 특수처리를 할 필요가 없으며, 조건에 따른 내열성을 갖는다. 어떤 경우, 주형제품은 사용목적에 따라 사용전에 물 또는 스팀처리하여 일처리(때때로 물 또는 스팀으로 처리한 후 열처리한다) 하는 것이 바람직하다. 어떤 경우, 본 발명의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물로부터 제조된 발포성 제품의 내열성은, 팽창정도에 따라 약간의 차이는 있지만, 통상의 팽창성 스티렌계열 수지로 부터 제조된 발포성 제품의 내열성보다 우수하다. 덧붙여, 발포성 제품을 열처리할 경우 생성된 제품의 용매저항성도 현저하게 증진된다.

요약해서, 본 발명의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물은 다음과 같은 특징을 갖는다:

- a) 통상적으로 사용되는 스팀을 사용한 발포 주형법을 본 발명 조성물에 사용할 수 있다.
- b) 발포성 제품은 주형후 통상의 방법으로 끝처리 할 수 있다.
- c) 발포성 제품을 자연적으로 또는 의도적으로 고온에서 가열할 경우 통상의 발포성 제품과는 달리 수축이 일어나지 않는다.
- d) 발포성 제품을 열처리할 경우 이 제품은 열변형에 대한 저항성과 용매 저항성이 우수하다.
- e) 비드 또는 입자형태의 팽창성 스티렌 계열수지 조성물은 제조 후 즉시 숙성하지 않은채 일시적으로 발포시킨 후 발포주형시킬 지라도 균일한 다수의 셀을 갖는 발포성 제품을 얻을 수 있다. 따라서 중합반응 후 또는 중합반응동안 셀을 조절하기 위한 특수처리 또는 조작을 할 필요가 없다.

본 발명의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물, 특히 비드 또는 입자형태의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물은 내열성이 우수한 발포성제품, 예를들어 급열수 탱크를 위한 보온재, 태양에너지 사용기구를 위한 보온재, 급속기와를 위한 기반물질, 식품컨테이너를 위한 보온재, 자동차 및 배를 위한 보온재, 열수파이프 보온덮개, 에어콘 풍동(風洞), 사이징 보드(sizing board) 자동차부품, 금속성 연립주형 판별 등을 제조하는데 적합하다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하여 모든 부와%는 특별한 지시가 없는 한 중량에 관한 것이다.

#### [실시예 1]

회전 교반기가 장치된 4l들이 오토클레이브에 1,500g(100부)의 탈무기수, 2.25g(0.15부)의 염기성 인산칼슘, 0.045g(0.003부)의 나트륨 도데실벤젠설포네이트 및 0.15g(0.01부)의 황산나트륨을 넣고 균일하게 분산시킨다. 이어서 7.5g(0.5부)의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 1,500g(100부)의 스티렌에 녹인 용액을 오토클레이브에 가하고, 3.75g(0.25부)의 벤조일퍼옥 사이드와 1.5g(0.10부)의 3급-부틸퍼벤조에이트를 녹여 오토클레이브에 가한다. 교반하면서 온도를 90℃로 올린후 중합반응이 시작된다. 중합반응이 시작된 3시간 후 1.5g(0.10부)의 염기성 인산칼슘을 오토클레이브에 가하고 중합반응을 5시간 더 계속한다. 이어서 15g(1.0부)의 에틸벤젠을 오토클레이브에 가하고 20분 후 150g의 부탄가스(액체상태 250ml, 비중0.63)를 질소가스와 함께 오토클레이브에 압축, 공급한다.

부탄가스 공급이 끝난 2시간 후 온도를 125℃로 올리고 이 온도에서 4시간동안 유지시킨다음 30℃로 냉각시켜 시스템으로 부터 불필요한 가스를 제거한다. 여과 및 건조 후 팽창성 스티렌계열 수지 조성물 입자가 수득되는데, 이 입자는 8.5%의 발포제인 부탄을 함유한다. 체로걸러 얻어진 1.68내지 0.84mm 크기의 입자를 스팀에 의해 일시적으로 발포시켜 용적이 60배로 확대된 일시적 1자가 발포성 입자를 얻는다. 이 일시적 발포성 입자를 주형틀에 충전시켜 30cm×30cm×25cm두께 16mm의 상자를 얻고 일정하 조건하, 0.8내지 1.2kg/cm<sup>2</sup>의 증기압하에 스팀주형기계로 주형시켜 표면외관이 좋고 융합성이 우수한(즉, 발포성 비드(bead)가 빈 공간없이 조밀하게 결합됨) 주형제품을 얻는다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

#### [실시예 2]

실시예 1의 방법을 반복하되 단 7.5g(0.5부)의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란과 7.5g(0.5부)을 메틸실리케이트( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ )를 1,500g(100부)의 스티렌에 녹인 용액을 사용한다. 수득된 주형제품은 외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형제품을 사용하여 내. 성과 용매저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

#### [실시예 3]

실시예 1의 방법을 반복하되, 단 30g(2부)의 메틸메타아크릴레이트와 7.5g(0.5부)의  $\gamma$ -메타아크릴 옥시프로필트리메톡시실란을 1,470g(98부)의 스티렌에 녹인 용액을 사용한다. 수득된 주형제품은 표면외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

#### [실시예 4]

실시예 1의 방법을 반복하되, 15g(1.0부)의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용한다. 수득된 주형제품은 표면외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매저항

성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

#### [실시예 5]

회전교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 1,500g(100부)의 탈무기수, 2.25g(0.15부)의 염기성 인산칼슘, 0.045g(0.003부)의 나트륨 도데실벤젠설포네이트 및 0.15g(0.01부)의 황산나트륨을 넣고 균일하게 분산시킨다. 이어서 15g(0.01부)의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 1,500g(100부)의 스티렌에 녹인 용액을 오토클레이브에 가하고, 3.75g(0.25부)의 벤조일 퍼옥사이드와 1.5g(0.10부)의 3급-부틸 퍼벤조에이트를 오토클레이브에 가한다. 교반하며 온도를 90℃로 상승시킨 후 중합반응이 시작된다. 중합반응 시작 3시간 후 1.5g(0.10부)의 염기성 인산칼슘을 오토클레이브에 가하고 중합반응을 5시간 더 계속한다. 냉각 탈수화 및 건조 후 분류하여 입자크기가 1.68내지 0.84mm인 스티렌계열 폴리머 입자 1,200g을 얻는다. 교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 1,800g의 0.4%폴리(비닐알콜) 수용액(상품명:GOHSENO KH-20, 일본합성화학 주식회사 제조), 1,200g(100부)의 상술한 폴리스티렌 계열 폴리머 입자(또는 비드) 및 12g(1.0부)의 에틸벤젠을 넣고 온도를 80℃로 상승시킨다.

10분 후 200ml의 부탄가스(액체상태)를 질소가스와 함께 오토클레이브에 압축 공급한다. 부탄가스를 다 공급한 2시간 후 다시 125℃로 상승시키고, 이 온도에서 4시간동안 교반하여 방치한다. 이어서 오토클레이브를 30℃로 냉각시키고 불필요한 가스를 시스템으로 부터 제거한다. 여과 및 건조 후 입자형태의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물을 수득한다. 생성된 입자를 사용하여 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻는다. 수득된 주형제품은 표면외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

#### [실시예 6]

실시예 5의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 스티렌에 녹이지 않고 스티렌만을 사용하여 중합시킨 후 스티렌의 전환율이 30중량%에 달했을 때 15g의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 현탁용액에 가한다. 생성된 입자를 사용하여 실시예 1의 방법으로 주형 제품을 얻는다. 수득된 주형제품은 표면외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

#### [실시예 7]

실시예 5의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시 프로필트리메톡시 실란을 스티렌에 녹이지 않고 스티렌만을 사용하여 중합시킨 후 스티렌의 전환율이 60중량%에 달했을 때 15g의  $\gamma$ -메타아크릴 옥시프로필트리메톡시실란을 가한다. 생성된 입자를 사용하여 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻는다. 수득된 주형제품은 표면외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

#### [실시예 8]

회전 교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 1,500g(100부)의 탈무기수 3.0g(0.2부)의 염기성 인산칼슘, 0.15g(0.01부)의 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 4.5g(0.3부)의 탄산칼슘 및 1,050g(70부)을 폴리스티렌 입자(입자크기:0.71 내지 1.0mm)를 넣고 온도를 80℃로 올리면서 교반한다. 15g(1.0부)의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 420g(30부)의 스티렌에 녹인 용액을 매회 110g씩 3회에 걸쳐 20분 간격으로 오토클레이브에 적가한다. 잔류용액에 37.5g(0.25부)의 벤조일 퍼옥사이드와 1.5g(0.10부)의 3급-부틸 퍼벤조에이트를 가하고 녹인다. 30분 후 생성된 용액을 오토클레이브에 가하고 온도를 80℃로 올린 후 250ml의 부탄가스(액체상태 158)를 질소가스와 함께 오토클레이브에 압축 공급한다. 부탄가스를 다 가한 30분 후 온도를 다시 115℃로 올리고 2시간 후 이 온도를 유지시키면서 3시간 교반하고 30℃로 냉각시켜 불필요한 가스를 시스템으로부터 제거한다. 여과 및 건조 후 입자형태의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물을 수득한다.

생성된 입자를 사용하여 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻는다. 수득된 주형제품은 표면외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

#### [실시예 9]

41들이 4구 플라스크에 1,800g(150부)의 크실올을 넣고, 불활성가스를 통과시키면서 교반하며, 100℃로 가열한다. 이어서 1,200g(100부)의 스티렌, 15g(1.25부)의 아조비스이소부티로니트릴과 30g(2.5부)의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 함유한 용액을 플라스크에 2시간 동안 적가한다. 반응온도를 140℃로 올리고 반응이 최종점에 도달할 때까지 3시간 더 반응시킨다. 이어서 용매로 사용된 크실올을 가열하면서 증류시켜 분리시킨다. 생성된 스티렌 계열수지를 펠릿화기계를 사용하여 펠릿화시킨다. 다음 회전교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 1,500g(50부)의 탈무기수, 3.0g(0.1부)의 염기성 인산칼슘, 0.15g(0.005부)의 나트륨도데실벤젠 설포네이트, 4.5g(0.15부)의 탄산칼슘 및 1,050(35부)의 상술한 펠릿을 넣고 교반하여 온도를 80℃로 올린다.

15g(0.5부)의 에틸벤젠을 오토클레이브에 가하고 250ml의 부탄가스(액체상태, 158g)를 질소가스와 함께 오토클레이브에 압축 공급한다. 30분 후 온도를 다시 115℃로 올리고 2시간 후 이 온도에서 교반하여 3시간 방치하고 30℃로 냉각시켜 시스템에서 불필요한 가스를 제거한다. 여과 및 건조 후 입

자형태의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물을 수득한다. 생성된 입자를 사용하여 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻는다. 수득된 주형제품은 표면외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

[비교실시예 1]

실시예 1의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌수지 입자를 수득한다.

실시예 1의 방법으로 표면외관이 좋고 융합성이 우수한 주형제품을 얻는다. 이 주형제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

[비교실시예 2]

실시예 2의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시 프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고, 팽창성 폴리스티렌 수지입자를 얻는다.

실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

[비교실시예 3]

실시예 3의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시 프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌수지 입자를 수득한다. 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다.

결과는 표 1에 기술되어 있다.

[비교실시예 4]

실시예 5의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시 프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌수지입자를 수득한다. 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻고 이를 사용하여 내열성 및 용매저항성을 시험한다. 결과는 표 1에 기술되어 있다.

[비교실시예 5]

실시예 7의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시 프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌수지 입자를 수득한다. 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매저항성을 시험한다. 결과는 표 1에 기술되어 있다.

[비교실시예 6]

실시예 8의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시 시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌 수지 입자를 수득한다. 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 1에 기술되어 있다.

[비교실시예 7]

실시예 9의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시 프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌 수지입자를 수득한다. 실시예 1의 방법으로 주형제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 1에 기술되어 있다. 내열성과 용매 저항성 시험은 다음의 방법으로 수행한다.

내열성 시험

10cm×10cm×2.5cm의 주형제품을 125℃의 일정한 온도 욕세트에 4시간 동안 방치한다.

용적수축율을 다음 식으로 계산한다:

$$\text{용적수축율} = \left(1 - \frac{\text{열처리 후 용적}}{\text{열처리 전 용적}}\right) \times 100(\%)$$

용매 저항성 시험

내열성 시험 전후의 주형제품 1g을 200ml의 테트라하이드로푸란(THF) 내에서 10시간 동안 환류하에 가열한 후 불용성 물질 함량을 측정한다.





좋고 융합성이 우수하다. 이 주형 제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 2에 기술되어 있다.

[실시예 15]

41들이 4구 플라스크에 1,800g(150부)의 크실올을 넣고 불활성 가스를 통과시키면서 교반하며 100℃로 가열한다. 이어서, 1,200g(100부)의 스티렌, 15g(1.25부)의 아조비스이소부티로니트릴과 180g(15부)의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 혼합한 용액을 2시간에 걸쳐 플라스크에 적가한 다음, 반응 온도를 140℃로 올리고 반응이 최종점에 도달할 때까지 3시간 더 계속 반응시킨다. 이어서, 용매로 사용된 크실올을 가열하면서 증류시켜 분리시킨다. 생성된 스티렌계열 수지는 펠릿화 기계를 사용하여 펠릿화 시킨다.

회전 교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 1500g(50부)의 탈무기수, 3.0g(0.1부)의 염기성 인산 칼슘, 0.15부(0.005부)의 나트륨도데실벤젠설포네이트, 4.5g(0.15부)의 탄산칼슘과 1,050g(35부)의 상술한 펠릿을 넣고 교반하며 온도를 80℃로 올린 다음, 15g(0.5부)의 에틸 벤젠을 오토클레이브에 가하고 250ml의 부탄가스(액체상태, 158g)를 질소가스와 함께 오토클레이브에 압축, 공급한다. 부탄 가스를 다 공급한 후 30분 간격을 두고, 온도를 다시 115℃로 올리고 이 온도를 유지시키면서 3시간 동안 교반한 다음, 30℃로 냉각시켜 불필요한 가스를 시스템에서 제거한다. 여과 및 건조 후 입자 형태의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물을 수득한다.

생성된 입자를 사용하여 실시예 10의 방법으로 주형 제품을 얻는다. 수득된 주형 제품은 표면 외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형 제품을 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 2에 기술되어 있다.

[비교실시예 8]

실시예 10의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌 수지입자를 제조한다. 실시예 1의 방법으로 주형 제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 2에 기술되어 있다.

[비교 실시예 9]

실시예 11의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌 수지 입자를 제조한다. 실시예 1의 방법으로 주형 제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 2에 기술되어 있다.

[비교 실시예 10]

실시예 12의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌 수지입자를 제조한다. 실시예 1의 방법으로 주형 제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 2에 기술되어 있다.

[비교 실시예 11]

실시예 14의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌 수지입자를 제조한다. 실시예 1의 방법으로 주형 제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 2에 기술되어 있다.

[비교 실시예 12]

실시예 15의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌 수지입자를 제조한다. 실시예 1의 방법으로 주형 제품을 얻고 이를 사용하여 내열성과 용매 저항성을 시험한다. 결과는 표 2에 기술되어 있다.

[표 2]

샘	품	내열성 시험 후의 수축률 (125°C—4시간)	테트라하이드로푸란 내의 불용성물질 함량	
			내열성 시험 전	내열성 시험 후
실시예				
	10	} 2% 이하	30%	90
	11		40	95
	12		30	90
	13		30	90
	14		30	90
	15		30	95
비교 실시예				
	8	} 80—90%	} 0%(완전히 용해)	} 0%(완전히 용해)
	9			
	10			
	11			

[실시예 16]

회전 교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 7.5g의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3.75g의 벤조일퍼옥사이드 및 1.5g의 3급-부틸 퍼벤조에이트를 1,500g의 스티렌에 녹인 용액을 넣고

교반하여 90℃로 가열하여 벌크 중합시킨다. 2시간 후, (전환율 30중량%) 1,500g의 탈무기수, 3.8g의 염기성 인산칼슘 및 0.045g의 나트륨 도데실벤젠포네이트를 균일하게 분산시킨 현탁액을 시스템에 가하고 현탁액 중합을 6시간 더 계속한다. 이어서, 15g의 에틸벤젠을 시스템에 가하고 20분후 250ml의 부탄가스(액체상태, 158g)를 질소가스와 함께 오토클레이브에 압축, 공급한다. 부탄가스를 다 공급한 2시간 후, 온도를 125℃로 올리고 이 온도를 유지시키면서 4시간 동안 반응시킨 다음 냉각시켜 불필요한 가스를 시스템으로부터 제거한다. 여과 및 건조 후 입자 형태의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물을 수득한다.

체질하여 얻어진 1.68내지 0.84mm 크기의 입자물 스템에 의해 일시적으로 발포시켜 용적이 60배로 확대된 일시적 발포성 입자를 얻는다. 이 일시적 발포성 입자를 주형틀에 충전시키고, 실시예 1과 조건하에 스팀 주형 기계를 사용하여 주형시켜 표면외관이 좋고, 융합성이 우수한 주형 제품을 얻는다. 주형 제품을 125℃의 일정한 온도욕 세트에서 4시간 열처리 할 경우, 용적수축률은 5%이하이다. 상술한 열처리후의 주형제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 유지한다.

#### [실시예 17]

실시예 16의 방법을 반복하되, 단 15g의  $\gamma$ -메타아크릴 옥시프로필트리메톡시실란을 사용한다. 생성된 주형 제품을 125℃의 일정한 온도 욕세트에서 4시간 열처리 할 경우, 용적 수축율은 2%이하이다. 상기 열처리후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 유지한다.

#### [실시예 18]

회전 교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 15g의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3.75g의 벤조일퍼옥사이드 및 1.5g의 3급-부틸퍼벤조에이트를 혼합한 용액을 넣고 교반하면서 90℃로 가열하여 중합 반응시킨다. 중합 반응시 시작된 2.5시간 후(전환율 40중량%) 1,500g의 탈무기수, 3.8g의 염기성 인산칼슘 및 0.45g의 나트륨 도데실벤젠실포네이트를 균일하게 분산시킨 현탁액을 시스템에 가하고 현탁액 중합반을 5.5시간 더 계속한다. 냉각, 탈수화 및 건조 후 분리시켜 1.68내지 0.84mm 크기의 비닐계열 폴리머 입자를 수득한다. 회전 교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 1,800g의 0.4%폴리(비닐 알콜)수용액( GOHSENOL KH-20, 상품명, 일본합성 화학공업주식회사 제조)과 12g을 에틸벤젠을 넣고 80℃로 가열한다. 80℃로 가열한 후, 10분 간격을 두고 200ml의 부탄가스(액체상태)를 질소가스와 함께 오토클레이브에 압축, 공급한다. 부탄가스를 다 공급한 2시간 후, 온도를 125℃로 올리고 이 온도를 유지시키면서 4시간 동안 교반하며 반응시킨 다음 30℃로 냉각시켜 불필요한 가스를 시스템에서 제거한다. 여과 및 건조 후 입자형태의 팽창성 스티렌계열 수지 조성물을 수득한다. 수득된 폴리머 입자는 실시예 16의 것과 동일한 성질을 갖는다. 이 팽창성 스티렌계열 수지 입자를 사용하여 실시예 16의 방법으로 주형 제품을 얻는다. 이 주형 제품은 표면 외관이 좋고 융합성이 우수하다. 이 주형 제품을 125℃의 일정한 온도 욕세트에서 4시간 동안 열처리 할 경우 용적 수축율은 2%이하이다. 상기 열처리 후의 주형제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 유지한다.

#### [실시예 19]

실시예 18의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 스티렌에 녹이지 않고 스티렌만을 사용하여 중합시킨 후, 스티렌의 전환율이 30%에 달했을 때(중합 반응 시작 2시간 후) 15g의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 시스템에 가하고 현탁액 중합시킨다. 생성된 팽창성 스티렌계열 수지 입자를 사용하여 실시예 16의 방법으로 표면 외관이 좋고 융합성이 우수한 주형 제품을 수득한다. 이 주형 제품을 실시예 16과 동일한 방법으로 열처리 할 경우 용적수축율은 2%이하이다. 상기 열처리 후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 유지한다.

#### [실시예 20]

실시예 16의 방법을 반복하되, 단 75g의  $\gamma$ -메타아크릴 옥시프로필트리메톡시실란을 사용한다. 생성된 팽창성 스티렌 계열수지 입자를 사용하여 실시예 16의 방법으로 표면외관이 좋고 융합성이 우수한 주형 제품을 수득한다. 이 주형 제품을 실시예 61과 동일한 방법으로 열처리 할 경우, 용적 수축율은 0.5%이하이다. 상기 열처리 후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 유지한다.

#### [실시예 21]

회전 교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 450g의 폴리스티렌 비드 및 1,000g의 스티렌을 넣고 50℃로 가열하여 폴리스티렌 비드를 녹인다. 이어서, 2.63g의 벤조일 퍼옥사이드와 1.05g을 3급-부틸 퍼벤조에이트를, 50g의 스티렌과 15g의  $\gamma$ -메타아크릴 옥시프로필트리메톡시실란의 혼합 용액에 녹인 용액을 충분히 교반하면서 오토클레이브에 가한 다음, 1,500g의 탈무기수, 3.8g의 염기성 인산칼슘과 0.045g의 나트륨 도데실벤젠실포네이트를 균일하게 분산시킨 현탁액을 오토클레이브에 가하고 온도를 90℃로 올려 현탁액중합을 시작한다. 90℃에서 6시간 반응시킨 후, 15g의 에틸벤젠을 오토클레이브에 가하고 20분후 250ml의 부탄가스(액체상태, 158g)를 질소가스와 함께 오토클레이브 압축 공급하고 이어서, 실시예 16의 방법으로 처리한다.

생성된 팽창성 스티렌계열 수지 입자를 사용하여, 실시예 16의 방법으로 표면 외관이 좋고 융합성이 우수한 주형제품을 얻는다. 이 주형 제품을 실시예 16의 방법으로 열처리 할 경우 용적 수축율은 2% 이하이다. 상기 열처리 후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 유지한다.

#### [실시예 22]

회전 교반기가 장치된 41들이 오토클레이브에 225g의 폴리스티렌 비드와 1200g의 스티렌을 넣고, 50℃로 가열하여 폴리스티렌 비드를 녹인다. 이어서, 3.19g의 벤조일퍼옥사이드와 1.23g의 3급-부틸 퍼벤조에이트를, 75g의 스티렌과 15g의  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란의 혼합 용액에 녹인 용액을 충분히 교반하면서 오토클레이브에 가하고 90℃로 가열하여 중합반응을 시작한다. 중합반응 시작 1.5시간후, 1,500g의 탈무기수, 3.75g의 염기성 인산칼슘 및 0.045g의 나트륨도데실벤젠실포네이트를 균일하게 분산시킨 현탁액을 오토클레이브에 가하고 90℃에서 6시간 반응시킨다. 이어서,

15g의 에틸벤젠을 오토클레이브에 가하고 20분 후, 250ml의 부탄가스(액체상태, 158g)를 질소가스와 함께 오토클레이브에 압축, 공급한 다음, 실시예 16의 방법으로 처리한다.

생성된 팽창성 스티렌계열 수지 입자를 사용하여 실시예 16의 방법으로 표면 외관이 좋고 융합성이 우수한 주형제품을 얻는다. 이 주형 제품을 실시예 16의 방법으로 열처리 할 경우, 용적 수축율은 2%이하이다. 상기 열처리 후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 유지한다.

#### [비교 실시예 12]

실시예 16의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌 수지입자를 제조한다. 생성된 팽창성 스티렌계열 수지 입자를 사용하여 실시예 16의 방법으로 표면 외관이 좋고 융합성이 우수한 주형 제품을 얻는다. 이 주형 제품을 실시예 16의 방법으로 열처리 할 경우 용적 수축율은 92%이다. 상기 열처리 후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 잃는다.

#### [비교 실시예 13]

실시예 18의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌수지 입자를 제조한다. 생성된 팽창성 스티렌계열 수지 입자를 사용하여 실시예 16의 방법으로 표면 외관이 좋고 융합성이 우수한 주형 제품을 얻는다. 이 주형 제품을 실시예 16의 방법으로 열처리 할 경우 용적 수축율은 92%이다. 상기 열처리 후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 잃는다.

#### [비교 실시예 14]

실시예 21의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌수지 입자를 제조한다. 생성된 팽창성 스티렌계열 수지 입자를 사용하여 실시예 16의 방법으로 표면외관이 좋고 융합성이 우수한 주형 제품을 얻는다. 이 주형 제품을 실시예 16의 방법으로 열처리 할 경우, 용적 수축율은 93%이다. 상기 열처리 후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 잃는다.

#### [비교 실시예 15]

실시예 22의 방법을 반복하되, 단  $\gamma$ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고 팽창성 폴리스티렌수지 입자를 제조한다. 생성된 팽창성 스티렌계열 수지입자를 사용하여 실시예 16의 방법으로 표면외관이 좋고 융합성이 우수한 주형 제품을 얻는다. 이 주형 제품은 실시예 16의 방법으로 열처리 할 경우, 용적 수축율은 93%이다. 상기 열처리 후의 주형 제품은 발포성 제품으로서의 탄성을 잃는다. 팽창성 스티렌 계열수지입자, 일시적 발포성 입자, 발포성 주형 제품 및 실시예 16내지 22와 비교 실시예 12 내지 15에서 수득된 열처리 후의 발포성 주형 제품 샘플 1g씩을 각각 취하여 100의 클로로포름에 담그고, 속슬렛의 추출기를 사용하여 10시간 동안 추출한다. 결과는 표 3과 같다. 표 3의 결과로부터 분명히 알 수 있듯이 열처리된 주형제품은 교차 결합된 반면, 열처리 전의 주형 제품, 일시적 발포성 입자 및 팽창성 스티렌계열 수지입자는 교차 결합되지 않았다.

[표 3]

샘플	물	불용성 물질 함량(%)				
		오르가노실란화합물의점가량(부)	팽창성스티렌계열수지입자	일시적발포성입자	발포주형제품	열처리후의발포제품
실시예						
16	0.5	<1	<1	<1	30	
17	1.0	<1	<1	<1	>80	
18	1.0	<1	<1	<1	>80	
19	1.0	<1	<1	<1	>50	
20	5.0	<1	<1	<1	>95	
21	1.0	<1	<1	<1	>80	
22	1.0	<1	<1	<1	>80	
비교 실시예						
12	0	0	0	0	0	
13	0	0	0	0	0	
14	0	0	0	0	0	
15	0	0	0	0	0	

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

분자구조내에 0.03 내지 20중량%의 다음 구조식(1)의 그룹 하나 이상을 함유한 스티렌계열 수지와 스티렌 계열 수지 중량을 기준으로 하여 1내지 20중량%의 발포제로 이루어진 팽창성 스티렌계열 수

지 조성물.



(1)

상기 구조식에서, R은 불황성의 1가 유기 그룹이고, Y는 가수분해 가능한 그룹이고, n은 1내지 3의 정수이다.