

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 2월 16일 (16.02.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/020894 A1

- (51) 국제특허분류: C08J 9/20 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01) C08K 7/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/009536
- (22) 국제출원일: 2010년 12월 29일 (29.12.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0078441 2010년 8월 13일 (13.08.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 경상북도 구미시 공단동 290, 730-710 Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **김유호 (KIM, Yu Ho)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **김상혁 (KIM, Sang Hyuk)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **조사은 (CHO, Sa Eun)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **김일진 (KIM, Il Jin)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 서울 강남구 역삼동 648번지 허바허바빌딩 6층, 135-911 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2012/020894 A1

(54) Title: FLAME RETARDANT EXPANDABLE POLYSTYRENE-BASED POLYMERIZED BEADS, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법

(57) Abstract: A preparation method of flame retardant expandable polystyrene-based polymerized beads of the present invention comprises the following steps: mixing (a) about 70-95 wt% of a styrene-based monomer, (b) about 1-10 wt% of a char-generating thermoplastic resin, and (c) about 4-29 wt% of inorganic foam particles to prepare a dispersion; and polymerizing the dispersion. The method of the present invention does not need any further processing steps, has excellent productivity, and enables the size of beads to be easily controlled.

(57) 요약서: 본 발명의 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드의 제조방법은 (a) 스티렌계 단량체 약 70 내지 약 95 중량%, (b) 차르(char) 생성 열가소성 수지 약 1 내지 10 중량% 및 (c) 무기 발포체 입자 약 4 내지 29 중량%를 혼합하여 분산액을 제조하고; 그리고 상기 분산액을 중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 방법은 가공단계를 더 거칠 필요가 없으며, 생산성이 우수하고 비드 크기의 조절이 용이하다.

명세서

발명의 명칭: 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 스티렌계 단량체에 차르(char)생성 열가소성 수지와 무기 발포체 입자를 도입하여 함께 중합함으로써, 우수한 난연성, 단열성능 및 탁월한 기계적 강도를 나타내는 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로 발포성 폴리스티렌의 발포 성형품은 높은 강도, 경량성, 완충성, 방수성, 보온성 및 단열성이 우수하여 가전제품의 포장재, 농수산물 상자, 부자, 주택 단열재 등으로 사용되고 있다. 그 중에서 특히 발포성 폴리스티렌은 국내 수요의 70% 이상이 주택 단열재나 샌드위치 판넬의 심재로 이용되고 있다.
- [4] 그러나, 근래에 들어서 발포성 폴리스티렌은 화재 유발 요인으로 지목되고 있어서 사용이 제한되고 있다. 따라서, 발포성 폴리스티렌을 주택 단열재 등에 적용하기 위해서는 난연재료 수준의 난연성이 요구된다.
- [5] 대한민국 등록특허 0602205호에서는 폴리스티렌 발포체 입자에 팽창흑연, 열경화성 수지 및 경화촉매를 코팅, 경화시켜 불연성 난연 폴리스티렌 발포입자를 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [6] 대한민국 등록특허 0602196호에서는 폴리스티렌 발포입자에 수산화 알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 수산화 금속 화합물, 열경화성 액상 페놀수지, 페놀수지 경화촉매를 코팅, 가교시키는 단계를 포함하는 난연 폴리스티렌 발포체 수지입자를 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [7] 상기 특허들은 열경화성 수지로 발포 비드 표면을 가교시키는데, 이로 인해 스티름에 의한 2차 발포를 저해시켜, 성형체(패널)를 만드는 과정에서 입자 간의 융착 및 강도 저하를 야기시키는 문제가 있다. 뿐만 아니라, 상기 특허들은 페놀, 멜라민과 같은 열경화성 수지의 사용으로 인해 환경오염을 발생시키고, 열경화성 수지 또는 무기물을 코팅하기 위한 설비 투자, 무기물에 의한 수지의 물성 저하 등의 단점을 가지고 있다.
- [8] 따라서, 환경 오염을 방지하면서 성형체를 만드는 과정에서 융착 및 강도 저하를 막을 수 있는 난연 발포성 폴리스티렌 발포 수지의 제조방법에 대한 요구가 계속되어 왔다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 목적은 자기소화성 난연이 아닌 KS F ISO 5660-1에서 난연 재료 이상의 우수한 난연성을 갖는 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 다른 목적은 별도의 가공단계를 더 거칠 필요 없이 생산성이 우수한 난연성을 갖는 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 또 다른 목적은 우수한 난연성, 단열성능 및 탁월한 기계적 강도를 나타내는 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 또 다른 목적은 환경오염을 야기시키지 않고 적은 설비투자만으로 제조가능한 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명의 또 다른 목적은 우수한 가공성을 갖는 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [15] 본 발명의 또 다른 목적은 중합방식을 도입하여 크기 조절이 용이한 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [16] 본 발명의 또 다른 목적은 탄소입자 함유율을 높일 수 있는 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [17] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드를 이용한 난연 폴리스티렌 발포체를 제공하는 것이다.
- [18] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드를 이용하여 난연성, 열전도도 및 기계적 강도의 물성 밸런스가 뛰어나 샌드위치 판넬에 적합한 난연 폴리스티렌 발포체를 제공하는 것이다.
- [19] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 상세히 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[20]

과제 해결 수단

- [21] 본 발명의 하나의 관점은 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 (a) 스티렌계 단량체 약 70 내지 약 95 중량%, (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지 약 1 내지 10 중량% 및 (c) 무기 발포제 입자 약 4 내지 29 중량%를 혼합하여 분산액을 제조하고; 그리고 상기 분산액을 중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [22] 한 구체예에서 상기 분산액에 발포제를 투입한 후, 중합할 수 있다.
- [23] 다른 구체예에서 상기 중합 중에 발포제를 투입하여 중합할 수 있다.
- [24] 또 다른 구체예에서 상기 중합 후 발포제를 투입할 수 있다.

- [25] 상기 발포제는 (a)+(b)+(c) 100 중량부에 대하여 약 3 내지 8 중량부로 투입할 수 있다.
- [26] 구체예에서는 상기 찰르(char)생성 열가소성 수지(b)는 주쇄에 산소결합, 방향족기 또는 이들의 조합을 가질 수 있다.
- [27] 구체예에서 상기 찰르(char)생성 열가소성 수지(b)는 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 에테르, 폴리우레탄, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에스테르, 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다.
- [28] 다른 구체예에서 상기 찰르(char)생성 열가소성 수지(b)는 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리우레탄 수지로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다.
- [29] 상기 무기 발포체 입자(c)는 팽창흑연, 규산염, 피얼라이트 및 백사로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다.
- [30] 상기 무기 발포체 입자(c)는 평균입경이 약 10 내지 1,000 μm 이며, 팽창온도가 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상일 수 있다.
- [31] 상기 분산액은 블로킹방지제, 핵제, 산화방지제, 탄소 입자, 충전제, 대전방지제, 가소제, 안료, 염료, 열안정제, UV 흡수제, 난연제, 피옥시드 개시제, 현탁 안정제, 발포제, 쇄 전달제, 팽창 보조제로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [32] 본 발명의 다른 관점은 상기 방법으로 형성된 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드에 관한 것이다. 상기 비드는 평균입경이 0.5 내지 3 mm 일 수 있다.
- [33] 다른 구체예에서 상기 비드는 (a) 스티렌계 단량체 약 70 내지 약 95 중량%, (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지 약 1 내지 10 중량% 및 (c) 무기 발포체 입자 약 4 내지 29 중량%를 중합하여 형성된 폴리스티렌계 중합형 비드이며, 상기 중합형 비드는 (a)+(b)+(c) 100 중량부에 대하여 발포제가 약 3 내지 8 중량부로 함침된 것을 특징으로 한다.
- [34] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 중합형 비드를 발포시켜 형성된 발포체에 관한 것이다. 상기 발포체는 50 mm 두께의 샘플을 KS F ISO 5660-1에 따라 콘히터의 복사열 50kW/m² 에서 5분간 가열 후 측정된 잔류층 두께가 약 10 mm 이상일 수 있다.
- [35] 상기 발포체는 밀도가 약 5 내지 100 g/l 일 수 있다.
- [36]

발명의 효과

- [37] 본 발명은 자기소화성 난연이 아닌 KS F ISO 5660-1에서 난연 재료 이상의 우수한 난연성을 가지며, 별도의 가공단계를 더 거칠 필요 없어 생산성이 우수하고, 우수한 난연성, 단열성능 및 탁월한 기계적 강도를 나타내며, 환경오염을 야기시키지 않고 적은 설비투자만으로 제조가능하고, 우수한 가공성을 가지며, 중합방식을 도입하여 크기 조절이 용이하고, 탄소입자

함유율을 높일 수 있는 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드 및 그 제조방법을 제공하며, 상기 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드를 이용하여 난연성, 열전도도 및 기계적 강도의 물성 발란스가 뛰어나 샌드위치 판넬에 적합한 난연 폴리스티렌 발포체를 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[38]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[39] 본 발명의 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드는 (a) 스티렌계 단량체, (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지 및 (c) 무기 발포체 입자를 중합하여 형성된다.

[40] 구체예에서는 상기 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드는 (a) 스티렌계 단량체 약 70 내지 약 95 중량%, (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지 약 1 내지 10 중량% 및 (c) 무기 발포체 입자 약 4 내지 29 중량%를 혼합하여 분산액을 제조하고; 그리고 상기 분산액을 현탁중합하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[41]

[42] (a) 스티렌계 단량체

[43] 구체예에서 상기 스티렌계 단량체는 스티렌(styrene), 알파메틸 스티렌(α -methyl styrene), 파라메틸 스티렌(p-methyl styrene)등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다. 이중 바람직하게는 스티렌이다.

[44] 구체예에서 상기 스티렌계 단량체는 스티렌과 함께 다른 에틸렌형 불포화 단량체를 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 에틸렌형 불포화 단량체로는 알킬스티렌, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 디페닐 에테르 또는 α -메틸스티렌 등이 사용될 수 있다. 구체예에서는 스티렌 80 내지 100 중량% 및 에틸렌형 불포화 단량체는 0 내지 20 중량%로 혼합하여 사용할 수 있다.

[45] 상기 스티렌계 단량체는 (a)+(b)+(c) 100 중량% 중 약 70 내지 약 95 중량%로 포함한다.

[46]

[47] (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지

[48] 상기 (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지는 주쇄에 산소결합을 갖거나 방향족기를 가질 수 있으며, 혹은 산소결합과 방향족기 모두를 가질 수 있다.

[49] 구체예에서 상기 (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지로는 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 에테르, 폴리우레탄 등이 사용될 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 다른 구체예에서는 PPS나 PET, PcT와 같은 폴리에스테르계, 폴리아미드 등도 사용될 수 있다. 상기 수지들은 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용될 수 있다.

[50] 구체예에서 상기 폴리카보네이트로서는 중량평균분자량이 약 10,000 내지 약 30,000 g/mol 인 것을 들 수 있으며, 약 15,000 내지 약 25,000 g/mol인 것이 바람직하다.

- [51] 구체에에서 상기 폴리페닐렌 에테르로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체, 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리에틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 등이 사용될 수 있다. 바람직하기로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 사용되며, 이 중에서 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 가장 바람직하다.
- [52] 상기 폴리페닐렌 에테르의 고유점도는 열안정성이나 작업성을 고려하여 25°C의 클로로포름 용매에서 측정된 고유점도가 약 0.2 내지 0.8 dl/g 인 것이 사용될 수 있다.
- [53] 상기 폴리페닐렌 에테르는 높은 유리전이온도로 인해 스티렌계 수지와 혼합할 경우 보다 높은 내열성을 부여할 수 있으며, 스티렌계 수지와 모든 비율로 혼합될 수 있다.
- [54] 상기 열가소성 폴리우레탄은 디이소시아네이트와 디올 화합물을 반응시켜 제조할 수 있으며, 필요에 따라 연쇄이동제를 포함할 수 있다. 상기 디이소시아네이트로는 방향족, 지방족 및 지환족의 디이소시아네이트 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 2,4-톨루일렌 디이소시아네이트, 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐 메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, o-, m- 또는 p-크실렌 디이소시아네이트, 테트라 메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데칸메틸렌디이소시아네이트, 시클로헥산 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트류를 들 수 있다.
- [55] 상기 디올 화합물로는 폴리에스테르 디올, 폴리카프로락톤 디올, 폴리에테르 디올, 폴리카보네이트 디올 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예컨대, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 부탄 1,2-디올, 부탄 1,3-디올, 부탄 1,4-디올, 부탄 2,3-디올, 부탄 2,4-디올, 헥산 디올, 트리메틸렌 글리콜, 테트라 메틸렌 글리콜, 헥센글리콜 및 프로필렌 글리콜, 폴리테트라 메틸렌 에테르 글리콜, 디히드록시 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 등을 들 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [56] 본 발명에서 상기 (b) 차르(char) 생성 열가소성 수지는 (a)+(b)+(c) 100 중량% 중 약 1 내지 10 중량%로 포함한다. 만일 (b) 차르(char) 생성 열가소성 수지가 약 1 중량% 미만 사용 시에는 Char 발생 저하에 따라 난연이 저하될 수 있고, 약 10

중량% 초과 시에는 단열재 제조 시 높은 유리전이온도로 인해 기계적 물성이 저하될 수 있다. 바람직하게는 약 1 내지 약 5 중량%로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 3.5 중량% 이다.

[57]

[58] (c)무기발포체 입자

[59] 상기 무기발포체 입자(c)는 팽창흑연, 규산염, 펄라이트, 백사로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[60] 본 발명에서 무기 발포체 입자는 차르 형성제(char former)로 작용한다. 따라서 수지와 용융 압출시 깨지지 않고 형태를 유지하여야 하고, 난연성과 기계적 강도 및 열전도성을 만족하기 위해 일정한 크기를 가질 것이 요구된다.

[61] 상기 무기 발포체 입자(c)는 평균입경이 약 10 내지 1,000 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 차르 형성제 역할을 할 수 있어 원하는 난연성을 얻을 수 있고, 목적하는 기계적 강도와 열전도도를 얻을 수 있다. 바람직하게는 약 100 내지 750 μm , 더욱 바람직하게는 약 150 내지 500 μm 이다. 이와 같이 입도가 비교적 작은 팽창흑연을 적용할 경우 보다 거대한 입도의 팽창 흑연을 이용하는 것보다 현탁액의 안정성이 보다 양호하고, 제조된 입자의 내부 물 함량을 현저히 낮출 수 있다.

[62] 상기 팽창흑연은 층간에 삽입 가능한 화학종을 흑연의 층상 결정 구조사이에 삽입시킨 후에 이를 열처리 또는 마이크로파로 처리함으로써 제조할 수 있다. 구체예에서는 흑연을 산화제로 처리하여 흑연층 사이에 SO_3^{2-} , NO_3^- 와 같은 화학종을 도입하여 층간 화합물을 형성시키고, 이러한 층간 화합물이 형성된 흑연을 빠르게 가열하거나 마이크로파를 조사하여 층간에 결합된 화학종을 가스화시킨 후 그 압력에 의해 흑연을 수백배 내지 수천배로 팽창시켜 제조할 수 있으며, 상업적 구입이 용이하다.

[63] 본 발명에서는 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 팽창하는 팽창흑연을 사용한다.약 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 팽창하는 팽창흑연을 적용할 경우, 중합 반응시 팽창 흑연 입자가 변형되거나 깨지지 않아 차르 형성제(char former) 역할을 기대할 수 있다. 바람직하게는 약 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 더욱 바람직하게는 약 300 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 팽창하는 팽창흑연을 사용한다. 가장 바람직하게는 팽창온도가 약 310 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

[64] 상기 규산염으로는 유기화 층상실리케이트가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 규산나트륨, 리튬실리케이트 등이 사용될 수 있다.본 발명에서 규산염은 차르(char)를 형성하여 차단막을 형성하여 난연성을 극대화시킨다. 이러한 유기화 층상실리케이트는 스멕타이트(smectite)계, 카올린나이트(kaolinite)계, 일라이트(illite)계 등의 점토를 유기화하여 개질한 것을 사용한다. 상기 점토로는 에컨대 몬모릴로나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 사포나이트(saponite), 버미큘라이트(vermiculite), 카올리나이트(kaolinite), 하이드로마이카(hyromicas) 등을 사용할 수 있다. 상기 점토를 유기화하는 개질제로는 알킬아민염 또는 유기인산염을 사용할 수 있으며,

알킬아민염으로는 디도데실암모늄염, 트리도데실암모늄염 등을 사용할 수 있고, 유기인산염은 테트라부틸인산염, 테트라페닐인산염, 트리페닐헥사데실인산염, 헥사데실트리부틸인산염, 메틸트리페닐인산염, 에틸트리페닐인산염 등을 사용할 수 있다. 상기 알킬아민염 또는 유기인산염은 층상실리케이트의 층간 금속이온과 치환되어 층간 거리를 벌려주며 층상실리케이트의 물성을 유기물과 친화성이 있게 변화시켜 수지와 혼련이 가능하게 한다.

- [65] 구체에에서는 유기화 층상실리케이트로서 몬모릴로나이트를 C_{12} - C_{20} 의 알킬아민염으로 개질(modified)한 것을 사용할 수 있다. 구체에에서 유기화 몬모릴로나이트(이하 m-MMT로 표기함)는 층간에 Na + 대신에 디메틸 디하이드로게네이티드 탈로우 암모늄(dimethyl dihydrogenated tallow ammonium)으로 유기화될 수 있다.
- [66] 상기 퍼얼라이트(Perlite)는 열처리된 팽창 퍼얼라이트가 사용될 수 있다. 상기 팽창 퍼얼라이트는 퍼얼라이트를 약 870 ~ 1100°C 정도의 열을 가하면, 수분을 포함하는 휘발성분이 기화하면서 생기는 증발압력이 각각의 과립(granule)입자를 원형의 유리질 입자로 약 10 ~ 20 배 정도 팽창하여 제조할 수 있다.
- [67] 구체에에서 상기 팽창된 퍼얼라이트(Expanded Perlite)는 비중이 약 0.04 ~ 0.2 g/cm³ 인 것이 사용될 수 있다. 상기 범위에서 우수한 분산성을 갖는다.
- [68] 상기 백사는 발포백사인 것이 사용될 수 있다.
- [69] 본 발명에서 상기 무기 발포체 입자(c)는 (a)+(b)+(c) 100 중량% 중 약 4 내지 29 중량%로 사용될 수 있다. 무기 발포체 입자를 29 중량% 초과 사용시에는 중합 안정성이 저하될 수 있으며 4 중량% 미만 사용시에는 난연성능의 저하될 수 있다. 바람직하게는 약 8 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 가장 바람직하게는 약 10 내지 20 중량%이다.
- [70] 상기 (a) 스티렌계 단량체, (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지 및 (c) 무기 발포체 입자를 혼합하여 분산액을 제조한 다음, 상기 분산액을 중합하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 상기 중합은 현탁중합이 바람직하게 적용될 수 있다.
- [71] 이때 발포체를 중합반응 이전에, 동안에 또는 이후에 첨가할 수 있다.
- [72] 상기 발포체는 본 발명이 속하는 기술분야에 잘 알려져 있으며, C_{3-6} 의 탄화수소, 에컨대 프로판, 부탄 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산; 트리클로로플루오로메탄, 디클로로플루오로메탄, 디클로로테트라플루오로에탄 등과 같은 할로젠화 탄화수소 등이 사용될 수 있다. 이중 부탄, 펜탄, 헥산이 바람직하다.
- [73] 본 발명에서 상기 발포체는 (a)+(b)+(c) 100 중량부에 대하여 약 3 내지 8 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 우수한 가공성 가지는 장점이 있다.
- [74] 또한 본 발명의 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드는 중합 중 혹은 상기 분산액에 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 블로킹방지제,

핵제, 산화방지제, 탄소 입자, 충전제, 대전방지제, 가소제, 안료, 염료, 열안정제, UV 흡수제, 난연제 등이 사용될 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 함께 적용될 수 있다.

[75] 또한 현탁 중합반응 동안 통상적인 보조제, 예를 들어 퍼옥시드 개시제, 현탁 안정제, 발포제, 쇠 전달제, 팽창 보조제, 성핵제 등을 첨가할 수 있다. 상기 보조제들은 분산액에 포함될 수 있다.

[76] 상기 블로킹방지제는 발포시 입자끼리 달라붙거나, 단열재 제조시 융착이 쉽게 될 수 있도록 선택적으로 사용할 수 있는 물질로, 예로는 에틸렌-비닐아세트산 공중합물이 사용될 수 있다.

[77] 상기 핵제로는 폴리에틸렌 왁스를 사용할 수 있다.

[78] 상기 난연제로는 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐포스페이트, 비스페놀 에이 디페닐포스페이트와 같은 인계 난연제 또는 헥사브로모사이클로도데칸, 트리브로모페닐 알릴에테르와 같은 할로젠계 난연제를 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 비스페놀 에이 디페닐포스페이트가 사용될 수 있다.

[79] 상기 현탁 안정제로는 무기 피커링 (Pickering) 분산제, 예를 들어 피로인산마그네슘 또는 인산칼슘을 이용하는 것이 유리하다.

[80] 이와 같이 중합 반응을 통해 0.5 내지 3 mm 범위인 비드형의, 본질적으로 둥근 입자를 제조하게 된다.

[81] 또한 한 구체예에서는 상기 중합하여 제조된 중합형 비드는 코팅제, 예를 들어 금속 스테아레이트, 글리세롤 에스테르 또는 미립자 실리케이트로 코팅될 수 있다.

[82] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드를 이용하여 제조된 난연 폴리스티렌 발포체를 제공한다.

[83] 상기 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드로부터 형성된 발포체는 상기에서 제조된 중합형 비드를 예비 발포 시킨 후 융합시켜 성형물로 수득될 수 있다. 상기 예비 발포는 스팀으로 입자를 가열시킴으로써 수행될 수 있다.

[84] 구체예에서는 예비 발포체 입자를 비-기밀 금형에 도입하고, 입자를 스팀과 접촉시킨다. 성형물은 냉각시킨 후 제거할 수 있다.

[85] 상기 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드로부터 형성된 발포체는 50 mm 두께의 샘플을 KS F ISO 5660-1에 따라 콘히터의 복사열 50kW/m² 에서 5분간 가열 후 측정된 잔류층 두께가 약 10 mm 이상, 바람직하게는 약 11 내지 45 mm 일 수 있다.

[86] 본 발명의 발포체는 가전제품의 포장재, 농수산물 상자, 주택 단열재 등에 모두 적용될 수 있으며, 난연성, 기계적 강도 및 단열성이 우수하여 주택단열재나 철판 사이의 단열재 심재를 끼워서 제작되는 샌드위치 패널의 심재로 적합하게 적용될 수 있다.

[87]

- [88] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해 될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시목적에 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[89]

발명의 실시를 위한 형태

[90] 실시예

[91] 실시예 1

- [92] 용해조에 스티렌 단량체 82 중량부 과 폴리페닐렌 에테르 (MEP사 PX100F) 3 중량부, 평균입자 크기 180 μm 이상인 팽창흑연 (ADT사 MPH803) 15 중량부, 개시제로 벤조일 퍼옥사이드 0.3 중량부, t-부틸퍼록시벤조에이트 0.1 중량부, 헥사브로모 사이클로도데칸 0.55 중량부, 알킬벤젠술폰산나트륨 0.01 중량부를 투입하여 60분간 교반하였다. 이후 100L 반응기에 초순수 100 중량부, 분산제로 트리칼슘 포스페이트 0.3 중량부를 투입하고 30분간 교반하였다. 상기로부터 얻은 유기 상을 100L 반응기에 혼입한 후, 현탁액을 신속하게 90°C로 승온시키고, 90°C에서 4시간 유지하였다. 4시간 후, 여기에 펜탄 혼합가스가스를 8 중량부를 투입한 후, 125 °C의 온도에서 6시간 유지하여 발포성 폴리스티렌을 제조하였다. 5 시간 건조 후, 코팅 완료된 발포 폴리스티렌 비드를 평판성형기에 넣고 0.5kg/cm²의 스팀압력으로 목적하는 발포체 성형품을 제작하였다. 그 후, 50°C 건조실에서 24시간 건조한 후, 재단하여 난연성, 열전도율 및 기계적 강도 측정을 위한 시험편을 제작하였다.

- [93] 상기 제작된 시험편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 측정하였다.

[94]

[95] 물성측정방법

- [96] (1) 난연성: 건축물 내장재료 및 구조의 난연성 시험방법 KS F ISO 5660-1에 따라 난연 테스트를 하였다. 100 mm × 100 mm × 50 mm의 심재 샘플을 제작하여 5분간 가열 후 균열 발생여부와 잔류층 두께(mm)를 측정하고 가스유해성 시험을 하였다.

- [97] (2) 열전도율(W/m·K): 샘플의 비중이 30kg/m³에서 한국산업규격 KS L 9016에 규정된 보온재의 열전도율 측정 방법으로 측정하였다.

- [98] (3) 압축강도(N/cm²): 샘플 비중이 30kg/m³에서 한국공업규격 KS M 3808에 규정된 발포 폴리스티렌 보온재의 압축강도 측정 방법에 준하여 측정하였다.

- [99] (4) 굴곡강도(N/cm²): 샘플 비중이 30kg/m³에서 한국공업규격 KS M 3808에 규정된 발포 폴리스티렌 보온재의 굴곡강도 측정 방법에 준하여 측정하였다.

[100]

[101] 실시예 2

- [102] 중합시 차르(char)생성 열가소성 수지인 폴리페닐렌 에테르 (MEP사 PX100F) 3 중량부를 5중량부로 변경 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게

실시하였다.

[103]

[104] **실시예 3**

[105] 중합시 무기 발포체 입자인 평균입자 크기 180 μm 이상인 팽창흑연을 (ADT사 MPH803) 20 중량부로 변경 투입, 찰르(char)생성 열가소성 수지인 유동지수(250°C, 12kg) 10.5 g/10min 인 폴리카보네이트(제일모직 SC-1620) 3 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[106]

[107] **실시예 4**

[108] 중합시 무기 발포체 입자인 평균입자 크기 180 μm 이상인 팽창흑연을 (ADT사 MPH803) 20 중량부로 변경 투입, 찰르(char)생성 열가소성 수지인 유동지수(250°C, 12kg) 10.5 g/10min 인 폴리카보네이트(제일모직 SC-1620) 5 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[109]

[110] **비교실시예 1**

[111] 중합시 팽창흑연 2 중량부를 사용하여 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 건축물 내장재료 및 구조의 난연성 시험방법 KS F ISO 5660-1에 따라 난연 테스트를 하였을 때 연소 시 팽창된 카본층이 부족하여 열전달을 막지 못해 완료 후 잔류층이 거의 남지 않았으며 균열이 발생하여 난연재료에 준하는 성능을 얻지 못 하였다.

[112]

[113] **비교실시예 2**

[114] 중합시 Char 형성이 용이한 수지로 유동지수(250°C, 12kg) 10.5g/10min인 폴리카보네이트(제일모직 SC-1620)로 변경하여 투입한 것을 제외하고는 상기 비교실시예 1과 동일하게 실시하였다. KS F ISO 5660-1에 따라 난연 테스트를 하였을 때 연소 시 팽창된 카본층이 부족하여 열전달을 막지 못해 완료 후 잔류층이 거의 남지 않았으며 균열이 발생한 것을 확인하였다.

[115]

[116] **비교실시예 3**

[117] 중합시 찰르(char)생성 열가소성 수지인 폴리페닐렌 에테르 (MEP사 PX100F)를 0.1 중량부로 변경 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[118]

[119] **비교실시예 4**

[120] 중합시 Char 형성이 용이한 수지로 유동지수(250°C, 12kg) 10.5g/10min인 폴리카보네이트(제일모직 SC-1620)로 변경하여 투입한 것을 제외하고는 상기 비교실시예 3과 동일하게 실시하였다.

[121]

[122] 표 1

		실시예				비교실시예			
		1	2	3	4	1	2	3	4
(a)		82	80	77	75	95	95	84.9	84.9
(b)	PPE	3	5	-	-	3	-	0.1	-
	PC	-	-	3	5	-	3	-	0.1
(c)		15	15	20	20	2	2	15	15
난연성(잔류층두께 mm)		12	13	15	17	0	0	12	11
균열발생 여부		균열無	균열無	균열無	균열無	균열有	균열有	균열有	균열有
열전도율		0.032	0.033	0.033	0.033	0.033	0.034	0.033	0.034
압축강도		18.8	18.3	18.0	18.0	17.8	18.0	18.1	17.9
굴곡강도		37.2	37.1	37.2	37.2	37.1	37.2	37.1	37.2

[123]

[124] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 실시예 1 내지 4는 난연성 시험방법 KS F ISO 5660-1에 따라 난연 테스트를 하였을 때 연소 시 팽창된 카본층이 절연층으로 작용하여 열의 이동을 방해하므로 후면에 열전달을 막아주어 연소 완료 후 잔류층의 두께가 12 mm 이상의 난연성능을 확인할 수 있었다. 또한 비교실시예에 비해 우수한 기계적 강도와 단열성을 갖는 것을 알 수 있다.

[125]

[126] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야 한다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 스티렌계 단량체 약 70 내지 약 95 중량%, (b) 찰르(char) 생성 열가소성 수지 약 1 내지 10 중량% 및 (c) 무기 발포체 입자 약 4 내지 29 중량%를 혼합하여 분산액을 제조하고; 그리고 상기 분산액을 중합하는;
단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 분산액에 발포제를 투입한 후, 중합하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 중합 중에 발포제를 투입하여 중합하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 중합 후 발포제를 투입하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 5] 제2항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 발포제는 (a)+(b)+(c) 100 중량부에 대하여 약 3 내지 8 중량부인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 찰르(char) 생성 열가소성 수지(b)는 주쇄에 산소결합, 방향족기 또는 이들의 조합을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 찰르(char) 생성 열가소성 수지(b)는 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 에테르, 폴리우레탄, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에스테르, 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 찰르(char) 생성 열가소성 수지(b)는 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리우레탄 수지로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 무기 발포체 입자(c)는 팽창흑연, 규산염, 펄라이트 및 백사로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 무기 발포체 입자(c)는 평균입경이 약 10 내지 1,000 μm 이며, 팽창온도가 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 분산액은 블로킹방지제, 핵제, 산화방지제, 탄소 입자, 충전제, 대전방지제, 가소제, 안료, 염료, 열안정제, UV 흡수제, 난연제, 피옥시드 개시제, 현탁 안정제, 발포제, 쇄 전달제, 팽창 보조제로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

- [청구항 12] 제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제11항중 어느 한 항의 방법으로 형성되며, 평균입경이 0.5 내지 3 mm 인 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드.
- [청구항 13] (a) 스티렌계 단량체 약 70 내지 약 95 중량%, (b) 찌르(char) 생성 열가소성 수지 약 1 내지 10 중량% 및 (c) 무기 발포체 입자 약 4 내지 29 중량%를 중합하여 형성된 폴리스티렌계 중합형 비드이며, 상기 중합형 비드는 (a)+(b)+(c) 100 중량부에 대하여 발포제가 약 3 내지 8 중량부로 함침된 것을 특징으로 하는 난연성 발포 폴리스티렌계 중합형 비드.
- [청구항 14] 제12항의 중합형 비드를 발포시켜 형성되며, 50 mm 두께의 샘플을 KS F ISO 5660-1에 따라 콘히터의 복사열 50kW/m^2 에서 5분간 가열 후 측정된 잔류층 두께가 약 10 mm 이상인 난연성 폴리스티렌계 발포체.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 발포체는 밀도가 약 5 내지 100 g/l인 난연성 폴리스티렌계 발포체.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/009536**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 9/20(2006.01)i, C08L 25/04(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i, C08K 7/24(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 9/20; C08J 9/16; C08L 25/04; C08L 71/12; C08J 9/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: styrene, bead, polycarbonate, polyphenyleneether, expanded graphite.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0601233 B1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 19 July 2006 See abstract, claims 1-9, page 3, example 1.	1-15
Y	JP 2001-525001 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 04 December 2001 See claim 1, pages 6-8, examples 1, 3, 4.	1-15
A	KR 10-0492199 B1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 02 June 2005 See abstract, page 3, claims 1-10.	1-15
A	JP 8019253 B2 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 28 February 1996 See claims 1-15, pages 3-5.	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 SEPTEMBER 2011 (26.09.2011)

Date of mailing of the international search report

26 SEPTEMBER 2011 (26.09.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/009536

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0601233 B1	19.07.2006	AU 2000-25377 A1	26.06.2000
		CN 1135251 C0	21.01.2004
		CN 1329634 A0	02.01.2002
		EP 1137700 A2	04.10.2001
		EP 1137700 B1	01.10.2003
		JP 2002-531647 A	24.09.2002
		US 6444714 B1	03.09.2002
		WO 00-34342 A2	15.06.2000
		WO 00-34342 A3	15.06.2000
JP 2001-525001 A	04.12.2001	EP 0981574 A1	01.03.2000
		EP 0981574 B1	06.09.2000
		JP 04-324250 B2	12.06.2009
		US 6340713 B1	22.01.2002
		WO 98-51735 A1	19.11.1998
KR 10-0492199 B1	02.06.2005	CA 2290007 A1	19.11.1998
		CA 2290007 C	11.07.2006
		EP 0981575 A1	01.03.2000
		EP 0981575 B1	20.09.2000
		JP 03-954112 B2	08.08.2007
		JP 2001-522383 A	13.11.2001
		US 06130265A A	10.10.2000
JP 8019253 B2	28.02.1996	WO 98-51734 A1	19.11.1998
		EP 0265788 A2	04.05.1988
		EP 0265788 A3	23.11.1989
		EP 0265788 B1	21.07.1993
		JP 2109449 C	21.11.1996
		JP 63-150337 A	23.06.1988
		JP 8019253 B	28.02.1996
		US 04727093A A	23.02.1988

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>C08J 9/20(2006.01)i, C08L 25/04(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i, C08K 7/24(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 9/20; C08J 9/16; C08L 25/04; C08L 71/12; C08J 9/14 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:스티렌, 비드, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 에테르, 팽창흑연.		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0601233 B1 (바스프 악티엔게젤샤프트) 2006.07.19 요약, 청구항 1-9, 페이지 3, 실시예 1 참조.	1-15
Y	JP 2001-525001 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2001.12.04 청구항 1, 페이지 6-8, 실험예 1, 3, 4 참조.	1-15
A	KR 10-0492199 B1 (바스프 악티엔게젤샤프트) 2005.06.02 요약, 페이지 3 참조, 청구항 1-10 참조.	1-15
A	JP 8019253 B2 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1996.02.28 청구항 1-15, 페이지 3-5 참조.	1-15
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2011년 09월 26일 (26.09.2011)		국제조사보고서 발송일 2011년 09월 26일 (26.09.2011)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 정태광 전화번호 82-42-481-8386

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0601233 B1	2006.07.19	AU 2000-25377 A1 CN 1135251 C0 CN 1329634 A0 EP 1137700 A2 EP 1137700 B1 JP 2002-531647 A US 6444714 B1 WO 00-34342 A2 WO 00-34342 A3	2000.06.26 2004.01.21 2002.01.02 2001.10.04 2003.10.01 2002.09.24 2002.09.03 2000.06.15 2000.06.15
JP 2001-525001 A	2001.12.04	EP 0981574 A1 EP 0981574 B1 JP 04-324250 B2 US 6340713 B1 WO 98-51735 A1	2000.03.01 2000.09.06 2009.06.12 2002.01.22 1998.11.19
KR 10-0492199 B1	2005.06.02	CA 2290007 A1 CA 2290007 C EP 0981575 A1 EP 0981575 B1 JP 03-954112 B2 JP 2001-522383 A US 06130265A A WO 98-51734 A1	1998.11.19 2006.07.11 2000.03.01 2000.09.20 2007.08.08 2001.11.13 2000.10.10 1998.11.19
JP 8019253 B2	1996.02.28	EP 0265788 A2 EP 0265788 A3 EP 0265788 B1 JP 2109449 C JP 63-150337 A JP 8019253 B US 04727093A A	1988.05.04 1989.11.23 1993.07.21 1996.11.21 1988.06.23 1996.02.28 1988.02.23