



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0061301  
 (43) 공개일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 9/00* (2006.01) *C08L 61/28* (2006.01)  
*C08K 3/36* (2006.01) *C08K 7/20* (2006.01)  
*C08G 12/32* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7023515  
 (22) 출원일자(국제) 2012년02월20일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2013년09월05일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/052835  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/113740  
 국제공개일자 2012년08월30일  
 (30) 우선권주장  
 11155750.0 2011년02월24일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**바스프 에스이**  
 독일 데-67056 루트빅샤펜  
 (72) 발명자  
**슈타인케 토비아스 하인츠**  
 독일 67346 슈페이어 피흐트리프트슈트라쎄 35베  
**우라노바 타티아나**  
 독일 67063 루트비히샤펜 크니치슈트라쎄 3  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **미립자 충전제를 갖는 멜라민 수지 발포체**

**(57) 요약**

중양 입자 직경이 5 μm 내지 3 mm 범위인 0.01 내지 45 중량% 의 미립자 충전제를 포함하는 멜라민/포름알데히드 발포체로서, 중량% 가 발포체 제조에 사용되는 멜라민/포름알데히드 선축합물 및 충전제의 총 중량을 기준으로 하는 멜라민/포름알데히드 발포체.

(72) 발명자

**한 클라우스**

독일 67281 키르히하임 임 뷔겐 9

**바움가르틀 호르슈트**

독일 67063 루드비히사첸 뤼트폴트슈트라쎄 217

**피크 크리슈토프**

독일 68259 만하임 위르겐-페흘링-백 7

**파트 베른하르트**

독일 68259 만하임 무다우어 링 30

**네셀 페터**

독일 67067 루드비히사첸 브라이테 슈트라쎄 134

**쉬르홀츠 엔스-우베**

독일 64625 벤샤임 브뤼허슈트라쎄 27

**베슈터 베티나**

독일 67133 막스도르프 하르텐부르크슈트라쎄 16

**콰드벡-제거 한스-위르겐**

독일 67098 바트 뒤르크하임 하인리히-베르만-슈트라쎄 5

**퐁 데이브**

미국 45140 유에스에이 오하이오주 캘리 드라이브 9714

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

평균 입자 직경이 5  $\mu\text{m}$  내지 3 mm 범위인 0.01 중량% 내지 45 중량% 의 미립자 충전 물질을 포함하는 멜라민-포름알데히드 발포체로서, 중량% 가 발포체 제조에 사용되는 충전 물질 + 멜라민-포름알데히드 선축합물의 총 중량을 기준으로 하는 멜라민-포름알데히드 발포체.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 1 중량% 내지 30 중량% 의 미립자 충전 물질을 포함하는 멜라민-포름알데히드 발포체로서, 중량% 가 발포체 제조에 사용되는 충전 물질 + 멜라민-포름알데히드 선축합물의 총 중량을 기준으로 하는 멜라민-포름알데히드 발포체.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 미립자 충전 물질이 10  $\mu\text{m}$  내지 1000  $\mu\text{m}$  범위의 평균 입자 직경을 갖는 멜라민-포름알데히드 발포체.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 미립자 충전 물질이 무기 물질을 포함하는 멜라민-포름알데히드 발포체.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 미립자 충전 물질이 석영, 감람석, 현무암, 유리 구 (glass sphere), 세라믹 구, 점토 광물, 술페이트, 카르보네이트, 규조토, 실리케이트, 콜로이드 실리카 또는 그 혼합물을 포함하는 멜라민-포름알데히드 발포체.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 미립자 충전 물질이 유기 중합체를 포함하는 멜라민-포름알데히드 발포체.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 미립자 충전 물질이 폴리우레탄, 멜라민-포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드 또는 그 혼합물을 포함하는 멜라민-포름알데히드 발포체.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 미립자 충전 물질이 발포체 의 기공 구조 내에 내장되어 있고, 평균 입자 직경이 발포체 구조의 평균 기공 직경에 상응하는 멜라민-포름알데히드 발포체.

### 청구항 9

멜라민-포름알데히드 선축합물을 용매 중에 산, 분산제, 블로잉제 (blowing agent) 및 미립자 충전 물질을 사용해 블로잉제의 비등 온도 초과 온도에서 발포시킨 후, 건조시키는 것을 포함하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 멜라민-포름알데히드 발포체의 제조 방법.

### 청구항 10

건축물 구축, 자동차, 함선 및 궤도 차량 구축, 우주선 구축 또는 덮개 산업에서의 열 절연 및 방음을 위한, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 멜라민-포름알데히드 발포체의 용도.

## 명세서

**기술분야**

[0001] 본 발명은 멜라민 수지 발포체, 그 제조 방법 및 그 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] EP-A-1 146 070 및 WO-A-2007/23118 은 멜라민-포름알데히드 발포체의 화재 특성을 개선하기 위한 각각 암모늄 염 및 나트륨 실리케이트로의 함침을 개시한다. 그러나, 이들은 그 기계적 특성에 있어서 요망되는 무언가를 남긴다.

[0003] DE-A-10 2007 009127 은 섬유 함량이 0.5 중량% 내지 50 중량% 인 멜라민-포름알데히드 수지 기재의 섬유-강화된 발포체를 개시한다. 사용되는 섬유 충전제는 유리, 탄소 또는 멜라민 수지의 짧거나 또는 긴 섬유를 포함하고, 섬유의 길이:직경 비는 바람직하게는 5:1 내지 500:1 범위이다.

[0004] WO-A-2009/021963 은 선축합물의 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 50 중량% 의 무기 나노입자를 포함하는 멜라민-포름알데히드 축합 생성물 기재의 연마 발포체의 제조 방법을 개시한다. 무기 나노입자는 평균 입자 크기가 1000 nm 미만, 바람직하게는 100 nm 미만이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0005] 일반적으로, 멜라민-포름알데히드 축합 생성물 기재의 발포체는 섬유 또는 입자의 부분으로서 그 기계적 특성에 있어서 반갑지 않은 열화를 겪는 것으로 관찰되며, 이는 개선된 화재 특성 또는 광학 효과 (예를 들어, 착색 증가) 와 같은 특정 효과의 달성을 위해 사용될 수 있다.

[0006] 본 발명은 상기 언급된 단점을 타개하고, 더 특히는 미충전 발포체의 양호한 기계적 특성을 실질적으로 보유하는 충전 멜라민 수지 발포체를 제공하는 것이 그 목적이다.

[0007] 상기 목적이 평균 입자 직경이 5 μm 내지 3 mm 범위인 0.01 중량% 내지 45 중량% 의 미립자 충전 물질을 포함하는 신규의 멜라민-포름알데히드 발포체에 의해 달성되는 것으로 밝혀졌다 (중량% 는 발포체 제조에 사용되는 충전 물질 + 멜라민-포름알데히드 선축합물의 총 중량을 기준으로 함).

[0008] 본 발명의 멜라민-포름알데히드 발포체는 하나 이상, 즉 1 내지 10 개, 바람직하게는 1 내지 5 개, 더 바람직하게는 1 내지 3 개, 훨씬 더 바람직하게는 1 또는 2 개, 가장 바람직하게는 1 개의 미립자 충전 물질을 0.01 중량% 내지 45 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량% 포함한다 (중량% 모두는 발포체 제조에 사용되는 미립자 충전 물질 + 멜라민-포름알데히드 선축합물의 총 중량을 기준으로 함).

[0009] 본 발명에 따라, 미립자 충전 물질은 평균 입자 직경이 5 μm 내지 3 mm 범위, 바람직하게는 10 내지 1000 μm 범위, 더 바람직하게는 100 내지 600 μm 범위 이다 (d<sub>50</sub> 값, 평균 수치, 화상 분석과 조합된 광학 또는 전자 현미경을 통한 측정). 미립자 충전 물질의 입자 크기 분포는 모노-, 바이- 또는 멀티모달 (multimodal) 일 수 있다.

[0010] 미립자 충전 물질의 개별 입자 그 자체는 때로는 1 차 입자로 칭하는 보다 소형의 응집 입자로 구성될 수 있다. 예를 들어, 미립자 충전 물질을 상기 기재된 입자 직경을 갖는 응집 입자 형태로 사용할 수 있으며, 상기 경우에 각 응집물은 보다 소형의 1 차 입자로 이루어진다. 응집 형태의 상기 입자는 원칙적으로 당업자에 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있으며; 예를 들어 응집 보조제를 1 차 입자에 첨가한 후 혼합함으로써 수득가능하다.

[0011] 본 발명에 따라, 충전 물질은 입자 형태로 존재하며, 바람직하게는 입자의 가장 긴 축 대 가장 짧은 축의 비가 4:1 내지 1:1 범위이고, 구형 충전 물질이 특히 바람직하다.

[0012] 유용한 미립자 충전 물질은 원칙적으로 임의의 물질을 포함하지만, 바람직한 것은 당업자에 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있는 무기 물질 또는 유기 중합체이다.

[0013] 유용한 무기 미립자 충전 물질은 바람직하게는 석영, 감람석, 현무암, 유리 구 (glass sphere), 세라믹 구, 점토 광물, 예를 들어 카올린, 암모늄 포스페이트 및 인산, 슬레이트, 예컨대 황산암모늄, 황산바륨 및 황산칼슘, 카르보네이트, 예컨대 탄산칼슘, 및 백운석 CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 규조토, 수산화물, 예컨대 알루미늄, 수산화칼슘 및 수산화마그네슘, 아연 보레이트, 안티몬 3 산화물 및 안티몬 5 산화물, 실리케이트, 예컨대 알루미늄 실리케이트

및 칼슘 실리케이트, 예컨대 규회석  $\text{CaSiO}_3$ , 실리마나이트  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , 하석  $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ , 홍주석  $\text{Al}_2[\text{O}|\text{SiO}_4]$ , 장석  $(\text{Ba,Ca,Na,K,NH}_4)(\text{Al,B,Si})_4\text{O}_8$ , 시이트-실리케이트, 예컨대 몬모릴로나이트 (녹점토)  $(\text{Al,Mg,Fe})_2[(\text{OH})_2|(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}] \cdot \text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_4$ , 질석  $\text{Mg}_2(\text{Al,Fe,Mg})[(\text{OH})_2|(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}] \cdot \text{Mg}_{0.35}(\text{H}_2\text{O})_4$ , 알로페인  $\text{Al}_2[\text{SiO}_5]_6\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 고풍석  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , 할로이사이트  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 물라이트  $\text{Al}_8[(\text{O,OH,F})|(\text{Si,Al})_4\text{O}_4]_4$ , 활석  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , 수화 황산염  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 운모, 예를 들어 백운모, 콜로이드 실리카 또는 그 혼합물, 바람직하게는 과립형 광물, 예컨대 모래 및 유리 구이다.

[0014] 유용한 미립자 유기 중합체는 바람직하게는 폴리우레탄, 멜라민-포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드 또는 그 혼합물이다.

[0015] 미립자 충전 물질을 코팅 또는 비코팅으로 사용할 수 있다. 코팅 물질의 양은 넓은 한계 내에서 가변적일 수 있고, 일반적으로 미립자 충전 물질을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량% 범위, 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량% 범위이고, 유리하게는 코팅 물질의 사용량은 코팅을 보장하기에 충분한 최소량이다.

[0016] 유용한 코팅 물질은 중합체, 예를 들어 멜라민-포름알데히드 수지를 포함한다. 코팅을 위한 적합한 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지 또는 에폭시 수지가 당업자에 공지되어 있다. 상기 수지가, 예를 들어 [Encyclopedia of Polymer Science und Technology (Wiley)] 에 하기 챕터 제목하에 발견될 수 있다: a) 폴리에스테르, 불포화: Edition 3, Vol. 11, 2004, pp. 41-64; b) 폴리우레탄: Edition 3, Vol. 4. 2003, pp. 26-72 및 c) 에폭시 수지: Edition 3, Vol. 9, 2004, pp. 678-804. 나아가, [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley)] 는 하기 챕터를 포함한다: a) 폴리에스테르 수지, 불포화: Edition 6, Vol. 28, 2003, pp. 65-74; b) 폴리우레탄: Edition 6, Vol. 28, 2003, pp. 667-722 및 c) 에폭시 수지: Edition 6, Vol. 12, 2003, pp. 285-303. 나아가, 아미노- 또는 히드록시-관능기화 중합체, 더 특히는 폴리비닐아민 또는 폴리비닐 알코올을 사용할 수 있다. 유사하게, 포스페이트, 실리케이트 및 보레이트기 또는 그 조합 기체의 무기 코팅 물질을 사용할 수 있다.

[0017] 미립자 충전 물질은 또한 발포체 구조에 대한 부착을 개선하기 위해 그 표면에 화학적 관능기화를 나타낼 수 있다. 충전 물질 표면의 화학적 관능기화가 원칙적으로 당업자에 공지되어 있고, 예를 들어 W02005/103107 에 기재되어 있다.

[0018] 본 발명의 멜라민-포름알데히드 발포체는 발포 물질의 오픈-셀 스캐폴딩 (open-cell scaffolding) 으로서, 상기 스캐폴딩이 다수의 상호연결되고 3-차원적 분지형 스트럿 (strut) 을 포함하고, 이의 각각에서 미립자 충전체가 기공 구조 내에 내장되어 있는 것을 포함한다. 입자 크기는 바람직하게는 발포체 구조의 평균 기공 직경에 상응하고, 상기 평균 기공 직경은 바람직하게는 10 내지 1000  $\mu\text{m}$  범위, 더 특히는 50 내지 600  $\mu\text{m}$  범위이다 ( $d_{50}$  값, 평균 수치, 화상 분석과 조합된 광학 또는 전자 현미경을 통한 측정). 따라서, 미립자 충전체는 오픈-셀 발포체의 기공 구조 내에 이상적으로 결합될 수 있고, 기공 스캐폴딩의 모든 측면으로부터 고정화될 수 있다. 이를 위해서는, 통상적으로 충전체의 입자 크기가 발포 물질의 기공 크기보다 작아 전체 발포 물질의 분포가 보장될 수 있도록 선택되어야 하기 때문에, 상기와 같은 구조는 발포 물질을 충전 물질로 후속 함침시킴으로써 제조될 수 없다.

[0019] 본 발명의 멜라민-포름알데히드 발포체의 제조를 위해 사용되는 멜라민-포름알데히드 선축합물은 일반적으로 포름알데히드 대 멜라민의 몰비가 5:1 내지 1.3:1 범위, 바람직하게는 3.5:1 내지 1.5:1 범위이다.

[0020] 이들 멜라민-포름알데히드 축합 생성물은 멜라민 이외에 0 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 30 중량%, 더 특히는 0 중량% 내지 20 중량% 의 기타 열경화-형성체, 및 포름알데히드 이외에 0 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 30 중량%, 더 특히는 0 중량% 내지 20 중량% 의 기타 알데히드를 공축합 형태로 포함할 수 있다. 바람직할 것은 비개질된 멜라민-포름알데히드 선축합물이다.

[0021] 유용한 열경화-형성체는, 예를 들어 알킬- 및 아릴-치환된 멜라민, 우레아, 우레탄, 카르복사미드, 디시안디아미드, 구아니딘, 술폰아미드, 술폰아미드, 지방족 아민, 글리콜, 페놀 또는 그 유도체를 포함한다.

[0022] 유용한 알데히드는, 예를 들어 아세트알데히드, 트리메틸올아세트알데히드, 아크롤레인, 벤즈알데히드, 푸르푸랄, 글리옥살, 글루타르알데히드, 프탈알데히드, 테레프탈알데히드 또는 그 혼합물을 포함한다. 멜라민-포

름알데히드 축합 생성물에 관한 추가적인 세부사항이 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume 14/2, 1963, pages 319 to 402] 에 밝혀져 있다.

- [0023] 본 발명의 멜라민-포름알데히드 발포체는 하기와 같이 수득가능하다:
- [0024] 미립자 충전 물질을 발포 작업시에 발포체 제조를 위해 사용되는 공급원료, 즉 멜라민, 포름알데히드, 그 혼합물 또는 멜라민-포름알데히드 선축합물에 첨가할 수 있지만, 바람직하게는 발포 작업 전에 첨가한다.
- [0025] 멜라민-포름알데히드 선축합물 및 용매를 바람직하게는 산, 분산제, 블로잉제 (blowing agent) 및 무기 충전 물질을 사용해 블로잉제의 비등 온도 초과 온도에서 발포시킨 후 건조시킬 수 있다.
- [0026] 하나의 특정한 구현예에서, 충전 물질을 발포 작업에 첨가하기 전에 당업자에 공지된 방법에 의해 코팅한다. 상기는, 예를 들어 혼합 장치 (예를 들어, Eirich 로부터의 집약 혼합기) 의 분무 장치로 달성될 수 있다. 충전 물질의 균일 습윤이 상기 방식으로 달성된다. 하나의 특정한 구현예에서, 코팅 물질을 완전히 경화시키지 않아 발포체의 부착을 증가시킬 수 있다.
- [0027] 멜라민-포름알데히드 선축합물로서, 2 개의 성분, 멜라민 및 포름알데히드의 특별히 제조된 선축합물 (리뷰 참조: a) W. Woebcken, Kunststoffhandbuch 10. Duroplaste, Munich, Vienna 1988, b) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3<sup>rd</sup> edition, Vol.1, Amino Resins, pages 340 to 370, 2003, c) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, Vol. 2, Amino Resins, pages 537 to 565. Weinheim 2003) 또는 2 개의 성분, 멜라민 및 포름알데히드의 시판용 선축합물을 사용할 수 있다. 멜라민-포름알데히드 선축합물은 일반적으로 포름알데히드 대 멜라민의 몰비가 5:1 내지 1.3:1 범위, 바람직하게는 3.5:1 내지 1.5:1 범위이다.
- [0028] 본 발명의 발포체의 제조 방법의 바람직한 버전은 하기 단계를 포함한다:
- [0029] (1) 제조된 발포체의 멜라민-포름알데히드 선축합물, 미립자 충전제 및 임의로는 추가의 첨가 성분을 포함하는 현탁물을 제조하는 단계,
- [0030] (2) 단계 (1) 로부터의 현탁물을 블로잉제의 비등 온도 초과 온도에서 가열함으로써 선축합물을 발포시키는 단계,
- [0031] (3) 단계 (2) 로부터 수득한 발포체를 건조시키는 단계.
- [0032] 더 특히는, 개별적 공정 단계 및 각종 가능한 버전이 현재 논의될 것이다.
- [0033] 부분 또는 완전 에테르화 축합물을 수득할 수 있도록, 멜라민-포름알데히드 선축합물을 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올 또는 부탄올의 존재하에 제조할 수 있다. 에테르기의 형성은 멜라민-포름알데히드 선축합물의 용해도 및 완전 경화 물질의 기계적 특성에 영향을 미치는 방식이다.
- [0034] 음이온, 양이온 및 비이온 계면활성제 및 또한 그 혼합물을 분산제/에멀전화제로서 사용할 수 있다.
- [0035] 유용한 음이온 계면활성제는, 예를 들어 디페닐렌 산화물 술포네이트, 알칸- 및 알킬벤젠술포네이트, 알킬나프탈렌술포네이트, 올레핀술포네이트, 알킬 에테르 술포네이트, 지방 알코올 술포네이트, 에테르 술포네이트, α-술포지방산 에스테르, 아실아미노알칸술포네이트, 아실 이세티오네이트, 알킬 에테르 카르복실레이트, N-아실사르코시네이트, 알킬 및 알킬에테르 포스페이트를 포함한다. 유용한 비이온 계면활성제는 알킬페놀 폴리글리콜 에테르, 지방 알코올 폴리글리콜 에테르, 지방산 폴리글리콜 에테르, 지방산 알칸올아미드, 에틸렌 산화물-프로필렌 산화물 블록 공중합체, 아민 산화물, 글리세롤 지방산 에스테르, 소르비탄 에스테르 및 알킬폴리글리코시드를 포함한다. 유용한 양이온 에멀전화제는, 예를 들어 알킬트리암모늄 염, 알킬벤질디메틸암모늄 염 및 알킬피리디늄 염을 포함한다.
- [0036] 분산제/에멀전화제를 멜라민-포름알데히드 선축합물을 기준으로 0.2 중량% 내지 5 중량% 의 양으로 첨가할 수 있다.
- [0037] 분산제/에멀전화제 및/또는 보호 콜로이드를 원칙적으로 임의의 시기에 미정제 분산물에 첨가할 수 있지만, 또한 마이크로캡슐 분산물의 도입시에 용매 중에 이미 존재할 수 있다.
- [0038] 원칙적으로, 본 발명의 방법은 물리적 및 화학적 블로잉제 둘 모두를 사용할 수 있다.
- [0039] 멜라민-포름알데히드 선축합물의 선택에 따라, 혼합물은 블로잉제를 포함한다. 혼합물 중 블로잉제의 양은

일반적으로 발포체를 위한 목적하는 밀도에 따라 다르다.

- [0040] "물리적" 또는 "화학적" 블로잉제가 적합하다 (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. I, 3<sup>rd</sup> ed., Additives, pages 203 to 218, 2003).
- [0041] 유용한 "물리적" 블로잉제는, 예를 들어 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 할로젠화, 더 특히는 염소화 및/또는 불소화 탄화수소, 예를 들어 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 트리클로로에탄, 클로로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본 (HCFC), 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올, 에테르, 케톤 및 에스테르, 예를 들어 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 메틸 아세테이트 또는 에틸 아세테이트를 액체 형태로, 또는 공기, 질소 또는 이산화탄소를 기체로서 포함한다.
- [0042] 유용한 "화학적" 블로잉제는, 예를 들어 활성 블로잉제로서 이산화탄소를 방출시키는, 물과 혼합된 이소시아네이트를 포함한다. 추가로, 산과 혼합된 카르보네이트 및 바이카르보네이트를 사용할 수 있으며, 상기 경우에 이산화탄소가 다시 생성된다. 또한, 아조 화합물, 예를 들어 아조디카본아미드가 적합하다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 혼합물은 하나 이상의 블로잉제를 추가로 포함한다. 상기 블로잉제는 멜라민-포름알데히드 선축합물을 기준으로 0.5 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 1.5 중량% 내지 30 중량%의 양으로 혼합물 중에 존재한다. 비등점이 0 내지 80 °C 인 물리적 블로잉제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0044] 경화제로서, 멜라민 수지의 추가적 축합을 촉매화하는 산성 화합물을 사용할 수 있다. 이들 경화제의 양은 일반적으로 선축합물 모두를 기준으로 0.01 중량% 내지 20 중량% 범위, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 5 중량% 범위이다. 유용한 산성 화합물은, 예를 들어 염산, 황산, 인산, 질산, 포름산, 아세트산, 옥살산, 톨루엔술폰산, 아미도술폰산, 산 무수물 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 및 무기산을 포함한다.
- [0045] 추가의 구현예에서, 제조된 발포체의 멜라민-포름알데히드 선축합물 및 충전 물질 이외에, 혼합물은 또한 에멀전화제 및 또한 임의로는 경화제 및 임의로는 블로잉제를 포함한다.
- [0046] 추가의 구현예에서, 혼합물에는 추가의 첨가 물질이 없다. 그러나, 일부 목적을 위해, 섬유, 염료, 난연제, UV 안정화제, 화재 가스의 독성 저하 또는 탄화 촉진을 위한 제제, 센트 (scent), 광학 발광제 또는 안료와 같은, 미립자 충전 물질 이외의 종래의 첨가 물질을 멜라민-포름알데히드 선축합물을 기준으로 0.1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량% 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 이들 첨가 물질은 바람직하게는 발포 물질의 균일한 분포를 형성한다.
- [0047] 유용한 안료는, 예를 들어 통상적 유기 안료를 포함한다. 이들 안료를 사전에 충전 물질과 혼합할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 방법의 다음 단계는 미립자 충전 물질을 포함하는 발포 물질을 수득하기 위해 일반적으로 미립자 충전 물질 및 멜라민-포름알데히드 선축합물의 현탁물을 가열함으로써 발포시킨 선축합물을 포함한다. 이를 위해, 현탁물을 일반적으로 밀폐 몰드에서 사용되고 발포시키는 블로잉제의 비등점 초과 온도에서 가열한다.
- [0049] 바람직하게는, 에너지의 도입은 0.2 내지 100 GHz, 바람직하게는 0.5 내지 10 GHz 범위의 주파수에서 사용되는 혼합물의 킬로그램 당 5 내지 400 kW, 바람직하게는 5 내지 200 kW, 더 바람직하게는 9 내지 120 kW의 전자기 방사선, 예를 들어 고주파 방사선을 통해 시행될 수 있다. 마그네트론 (magnetron)은 유전체 방사선의 유용한 공급원이고, 하나의 마그네트론, 또는 2 개 이상의 마그네트론을 동시에 사용할 수 있다.
- [0050] 제조된 발포 물질을 최종적으로 건조시켜 발포체로부터 잔류수 및 블로잉제를 제거한다.
- [0051] 후처리를 또한 발포체를 소수화시키는데 활용할 수 있다. 상기 후처리는 바람직하게는 높은 열 안정성 및 낮은 인화성을 갖는 소수성 코팅제, 예를 들어 실리콘, 실리콘에이트 또는 불소화 화합물을 활용한다.
- [0052] 기재된 방법은 발포 물질의 블록/슬래브 (slab)를 제공하며, 이를 임의의 목적하는 형태의 크기로 절단할 수 있다.
- [0053] 발포체 블록 또는 슬래브를 임의로는 추가의 공정 단계에서 열압착시킬 수 있다. 열압착 그 자체가 당업자에 공지되어 있고, 예를 들어 WO 2007/031944, EP-A 451 535, EP-A 111 860 및 US-B 6,608,118 에 기재되어 있다. 열압착은 때로는 발포체의 오픈-셀 구조에의 미립자 충전 물질의 보다 양호한 고정을 제공한다.
- [0054] 발포체의 밀도는 일반적으로 5 내지 100 kg/m<sup>3</sup> 범위, 바람직하게는 10 내지 100 kg/m<sup>3</sup> 범위, 더 바람직하게는

15 내지 85 kg/m<sup>3</sup> 범위, 더 바람직하게는 40 내지 75 kg/m<sup>3</sup> 범위이다.

- [0055] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 발포체는 바람직하게는 DIN ISO 4590 으로 측정하는 경우 50% 초과, 더 특히는 80% 초과인 오픈-셀 함량을 갖는 오픈-셀 구조를 갖는다.
- [0056] 평균 기공 직경은 바람직하게는 10 내지 1000 μm 범위, 더 특히는 50 내지 600 μm 범위이다.
- [0057] 본 발명의 발포체는 바람직하게는 탄성이 있다.
- [0058] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 발포체를 건축물 구축, 및 자동차, 함선 및 궤도 차량 구축, 우주선 구축 또는 덮개 산업에서의 열 절연 및 방음을 위해, 예를 들어 가옥에서의 열 절연을 위해, 또는 예를 들어 자동차, 항공기, 열차, 함선 등, 패시저 셀 (passenger cell) 또는 엔진 컴파트먼트에서의 방음 물질로서, 또는 쿠셔닝 시팅 (cushioning sitting) 및 라잉 (lying) 표면을 위해 및 또한 의지등받이 및 팔걸이를 위해 각종 방식으로 사용할 수 있다. 적용은 바람직하게는 높은 열 안정성 및 낮은 인화성을 요구하는 부문에서, 예를 들어 기공 버너에서이다.
- [0059] 특정한 적용에서, 본 발명의 발포체의 표면이 원칙적으로 당업자에 공지된 적층물로 적층되는 것이 유리할 수 있다. 상기 적층은, 예를 들어 음향 특성의 상당한 보유로, 소위 "오픈" 시스템, 예를 들어 다공판으로, 그렇지 않으면 "밀폐" 시스템, 예를 들어 플라스틱, 금속 또는 목재 판 또는 호일로 실시될 수 있다.
- [0060] 0.01 중량% 내지 45 중량% 의 미립자 충전 물질을 포함하는 본 발명의 멜라민-포름알데히드 발포체를 미충전 발포체와 비교시 관찰되는 기계적 특성에 있어서 반감지 않은 높은 열화 없이 개선된 화재 특성 또는 광학 효과 (예를 들어, 착색) 와 같은 특정 효과를 유지하는데 사용할 수 있다.
- [0061] 실시예:
- [0062] 비교예 V-A
- [0063] 충전 물질이 없는 멜라민-포름알데히드 발포체의 제조 (WO-A-2009/021963 에 따름)
- [0064] 75 중량부의 분무-건조된 멜라민-포름알데히드 선축합물 (몰비 1:3) 을 25 중량부의 물 중에 용해시킨 후, 선축합물 모두를 기준으로 3 중량% 의 포름산, 2 중량% 의 나트륨 C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-알킬 술페이트, 20 중량% 의 펜탄을 첨가한 다음 교반한 후, 마이크로웨이브 에너지로의 조사에 의해 (발포용) 폴리프로필렌 몰드에서 발포시켰다. 발포 후에, 발포체를 30 분 동안 건조시켰다.
- [0065] 멜라민-포름알데히드 발포체는 밀도가 10 g/l 이고, 램 압력 값이 21.1 N 이다 (멜라민 수지 발포체의 기계적 품질을 평가하기 위한 모든 램 압력 측정을 US-A-4 666 948 에 기재된 바와 같이 수행하였음. 직경 8 mm 및 높이 10 cm 인 원통형 램을 발포 방향에서 90° 각도로 샘플이 찢어질 때까지 직경 11 cm 및 높이 5 cm 인 원통형 샘플로 압축시켰음. 이하에서, 램 압력 값으로도 칭하는 티어링력 (tearing force) [N] 은 발포 물질의 기계적 품질에 관한 정보를 제공함).
- [0066] 실시예 1
- [0067] 충전 물질로서 10 중량% 의 규사 (발포체 제조에 사용되는 미립자 충전 물질 + 멜라민-포름알데히드 선축합물의 총 중량을 기준으로 함) 를 사용하는 멜라민-포름알데히드 발포체의 제조.
- [0068] 75 중량부의 분무-건조된 멜라민-포름알데히드 선축합물 (몰비 1:3) 을 25 중량부의 물 중에 용해시키고, 3 중량% 의 포름산, 2 중량% 의 나트륨 C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-알킬 술페이트, 20 중량% 의 펜탄 (중량% 는 각각 선축합물을 기준으로 함) 및 8.3 중량부의 규사 (입자 크기: 0.3 내지 0.7 mm, 평균 입자 직경 0.5 mm (d<sub>50</sub> 값, 평균 수치, 화상 분석과 조합된 광학 또는 전자 현미경을 통한 측정) 를 첨가한 후, 교반한 다음 마이크로웨이브 에너지로의 조사에 의해 (발포용) 폴리프로필렌 몰드에서 발포시켰다. 발포 후에, 발포체를 30 분 동안 건조시켰다.
- [0069] 발포체는 밀도가 6.6 g/l 이고, 램 압력 값이 20.8 N 이다.
- [0070] 실시예 2-6
- [0071] 실시예 1 을 규사의 보다 높은 함량을 갖는 추가의 발포체를 제조하기 위해 반복하였다.
- [0072] 그 결과가 하기 표 1 에 수합되어 있다:

표 1

실시예	규사 함량 [중량%]*	밀도 [g/L]	램 압력 값 [N]
V-A	0	10	21.1
1	10	6.6	20.8
2	20	7.2	21.0
3	40	8.5	20.7
4	60	11	15.4
5	80	12.3	13.3
6	100	12.5	11.3

[0073]

[0074]

\* 발포체 제조에 사용되는 미립자 충전 물질 + 멜라민-포름알데히드 선축합물의 총 중량을 기준으로 함.

[0075]

실시예 7

[0076]

충전 물질로서 10 중량%의 유리 비드 (발포체 제조에 사용되는 미립자 충전 물질 + 멜라민-포름알데히드 선축합물의 총 중량을 기준으로 함)를 사용하는 멜라민-포름알데히드 발포체의 제조.

[0077]

75 중량부의 분무-건조된 멜라민-포름알데히드 선축합물 (몰비 1:3)을 25 중량부의 물 중에 용해시키고, 3 중량%의 포름산, 2 중량%의 나트륨 C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-알킬 술페이트, 20 중량%의 펜탄 (중량%는 각각 선축합물을 기준으로 함) 및 8.3 중량부의 유형 Microbeads의 유리 비드 (0.4 내지 0.8 mm, Sigmund Lindner GmbH, 평균 입자 직경 0.6 mm (d<sub>50</sub> 값, 평균 수치, 화상 분석과 조합된 광학 또는 전자 현미경을 통한 측정))를 첨가한 후, 교반한 다음 마이크로웨이브 에너지로의 조사에 의해 (발포용) 폴리프로필렌 몰드에서 발포시켰다. 발포 후에, 발포체를 30 분 동안 건조시켰다.

[0078]

발포체는 밀도가 6.8 g/l 이고, 램 압력 값이 21.0 N 이다.

[0079]

실시예 8-12:

[0080]

실시예 7 을 보다 높은 함량의 유리 구를 갖는 추가의 발포체를 제조하기 위해 반복하였다.

[0081]

그 결과가 하기 표 2 에 수합되어 있다:

표 2

실시예	유리 구 함량 [중량%]*	밀도 [g/L]	램 압력 값 [N]
V-A	0	10	21.1
7	10	6.8	21.0
8	20	7.4	21.5
9	40	8.6	21.1
10	60	11.3	15.9
11	80	12.7	12.8
12	100	13.1	11.1

[0082]

[0083]

\* 발포체 제조에 사용되는 미립자 충전 물질 + 멜라민-포름알데히드 선축합물의 총 중량을 기준으로 함.

[0084]

그 예는, 0.01 중량% 내지 45 중량%의 미립자 충전 물질을 포함하는 본 발명의 멜라민-포름알데히드 발포체가 미충전 발포체의 양호한 기계적 특성을 실질적으로 보유하지만, 공지된 비교적 높게 충전된 발포체의 경우에는 기계적 특성이 갑자기 악화되는 것으로 나타낸다.