



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월18일
(11) 등록번호 10-1786505
(24) 등록일자 2017년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/232 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7010472

(22) 출원일자(국제) 2010년09월22일
심사청구일자 2015년07월06일

(85) 번역문제출일자 2012년04월23일

(65) 공개번호 10-2012-0094162

(43) 공개일자 2012년08월23일

(86) 국제출원번호 PCT/AT2010/000346

(87) 국제공개번호 WO 2011/035357
국제공개일자 2011년03월31일

(30) 우선권주장
A 1505/2009 2009년09월24일 오스트리아(AT)
A 1506/2009 2009년09월24일 오스트리아(AT)

(56) 선행기술조사문헌
EP00806451 A1*
KR1020070105963 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
준포르 쿤스트슈토프 게젤샤프트 엠.베.하.
오스트리아 장크트 펠덴-래들버그 티롤러 슈트라
쎄 14 (우: 3105)

(72) 발명자
에버슈탈러, 로만
오스트리아 아-3200 오버-그라펜도르프 패브릭가
쎄 11
힌터마이어, 게르하르트
오스트리아 아-3100 장크트 펠덴 플로리아니베크
4/11

(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 28 항

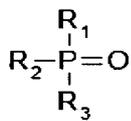
심사관 : 임희진

(54) 발명의 명칭 **방염성의 발포성 중합체**

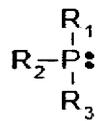
(57) 요약

본 발명은 내연제로서의 하나 이상의 인 화합물 그리고 추가의 내연제 혹은 내연 상승 작용제(flame-retardant synergist)로서의 하나 이상의 황 화합물로 이루어진 조합물(combination)이 내연제 계(system)로서 함유된 방염성의 발포성 중합체와 관련이 있다. 본 발명에 따르면, 상기 인 화합물은

- 인 원소 및/또는
- 하나 이상의 무기 인 화합물 및/또는
- 아래와 같은 일반식 (I) 또는 (II):



(I)



(II)

의 하나 이상의 유기 인 화합물이고, 상기 일반식에서 기 R₁, R₂ 및 R₃은 각각 서로 독립적인 유기 또는 무기 기를 의미하며, 그리고 상기 황 화합물은

- 황 원소 및/또는
- 하나 이상의 무기 또는 유기 황 화합물 혹은 황 함유 화합물이다.

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 발포제를 함유하고,

내연제 계(system)가 내연제로서 하나 이상의 인 화합물; 및 추가의 내연제 또는 내연 상승 작용제로서 하나 이상의 황 화합물, 하나 이상의 황 함유 화합물 및 황 중 하나 이상의 조합을 함유하고,

a) 상기 인 화합물이

- 인 원소,

- 하나 이상의 무기 인 화합물, 또는 이의 가수분해물 또는 염 및

- 하나 이상의 하기 일반식 (I) 또는 (II)의 유기 인 화합물의 NR_4^+ 염 또는 이의 가수분해물:



중 하나 이상이고, 여기서, R은 유기 기이고,

상기 일반식에서 기(residue) R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 유기 또는 무기 기를 나타내며,

b) 상기 황 화합물이

- 황 원소 및

- 하나 이상의 무기 또는 유기 황 화합물 또는 황 함유 화합물 중 하나 이상이고,

중합체의 총 중량을 기준으로, 상기 인 화합물이 0.5 내지 25 중량%의 양으로 포함되고, 상기 황 화합물이 0.5 내지 25 중량%의 양으로 포함된 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체(EPS).

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

황색의 시클로옥타 황(S_8)이 중합체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 포함된 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 황 화합물이 115°C 미만의 열 무게 측정(TGA)을 이용한 분석에서 10 중량% 미만의 중량 감소를 나타내는 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 인 화합물이 115℃ 미만의 열 무게 측정(TGA)을 이용한 분석에서 10 중량% 미만의 중량 감소를 나타내는 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 황 화합물이 하나 이상의 S-S-결합을 가지고, 하나 이상의 황 원자는 2가(bivalent)의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 발포성 스티렌 중합체가 스티렌의 단독 중합체 및 공중합체로 이루어진 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 9

제 1항 및 제4항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 방염성의 발포성 스티렌 중합체의 제조방법에 있어서,

제 1항 및 제4항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 정의된 하나 이상의 인 화합물을 내연제로서 사용하고, 제 1항 및 제4항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 정의된 하나 이상의 황 화합물을 추가의 내연제 또는 내연 상승 작용제로 사용하는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

- 이동식 또는 고정식 믹서를 이용하여, 인 화합물, 황 화합물 및 발포제를 스티렌 중합체 용융물과 혼합한 다음에 이어서 과립화하거나,
- 이동식 또는 고정식 믹서를 이용하여, 인 화합물 및 황 화합물을 과립 폴리스티렌 중합체에 혼합하고 용융한 다음에 이어서 상기 용융물을 발포제와 혼합하여 과립화하거나,
- 인 화합물 및 황 화합물을 과립 모양의 발포성 스티렌 중합체(EPS)와 혼합한 다음에 이어서 상기 용융물을 용융하고 과립화하거나,
- 인 화합물, 황 화합물 및 발포제의 존재하에 수성 현탁액 속에서 스티렌을 현탁-중합함으로써 과립을 제조하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체의 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 방법이

- 분자량(Mw)이 120,000 g/mol을 초과하는 스티렌 중합체(PS) 과립 또는 발포성 스티렌 중합체(EPS) 과립; 인 화합물; 및 황 화합물을 하나의 압출기 내부에 함께 투입하는 단계,
- 모든 성분들을 압출기 내에서 함께 용융하는 단계,
- 120℃를 초과하는 온도에서 모든 성분들을 혼합하는 단계, 및
- 1-20 bar의 압력을 받는 수중 과립화에 의해 30 내지 100℃의 수온에서 5 mm 미만의 과립 크기로 과립화하는 단계를 포함하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체의 제조방법.

청구항 12

제 9항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체(EPS).

청구항 13

제 1항 및 제4항 내지 제 8항 중 어느 한 항에서 정의된 하나 이상의 인 화합물을 내연제로서 함유하고, 제 1항 및 제4항 내지 제 8항 중 어느 한 항에서 정의된 하나 이상의 황 화합물을 추가의 내연제 또는 내연 상승 작용

제로서 함유하는, 스티렌 중합체 폼.

청구항 14

제 1항 및 제4항 내지 제 8항 중 어느 한 항에서 정의된 방염성의 발포성 스티렌 중합체로부터 수득될 수 있는, 스티렌 중합체 폼.

청구항 15

제 13항에 있어서, 하기 중 하나 이상을 만족하는, 스티렌 중합체 폼:

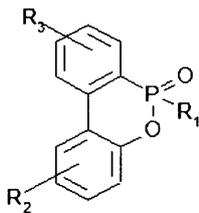
- 7 내지 200 g/l의 밀도를 갖음; 및
- mm³당 0.5개 초과인 기포를 지닌 밀폐 기포(closed cell), 또는 80% 초과인 기포가 밀폐 기포인 구조를 갖음.

청구항 16

삭제

청구항 17

아래와 같은 일반식 (I)의 하나 이상의 인 화합물의 NR₄⁺ 염 또는 이의 가수분해물이 내연제로서 함유되어 있고, 여기서, R은 유기 기이고:



(I)

상기 일반식에서,

기 R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로, -H, 치환되거나 치환되지 않은 C₁-C₁₅알킬, C₁-C₁₅알케닐, C₃-C₈시클로알킬, C₆-C₁₈아릴, C₇-C₃₀알킬아릴, C₁-C₈알콕시 또는 C₁-C₈알킬티오이거나, -OH, 또는 -SH이거나, 이들의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄 또는 포스포늄 염을 의미하고,

추가인 내연제 또는 내연 상승 작용제로서 황, 하나 이상의 황 함유 화합물 및 황 화합물 중 하나 이상이 포함되고,

상기 인 화합물이 내연제로서 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 25 중량%의 양으로 포함된 것을 특징으로 하는, 하나 이상의 발포제를 함유하는 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 기 R₁ 내지 R₃이 각각 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬-, 알콕시- 또는 알킬티오 기인 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 19

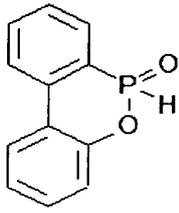
제 17항에 있어서,

상기 기 R₁ 내지 R₃이 각각 황-함유 치환체, 인-함유 치환체, 또는 황-함유 치환체 및 인-함유 치환체를 구비하는 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 20

제 17항에 있어서,

인 화합물로서 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(DOPO):



의 NR_4^+ 염 또는 이의 가수분해물이 함유된 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 21

삭제

청구항 22

제 17항에 있어서,

황색(yellow) 시클로옥타 황(S_8)이 중합체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 포함된 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 23

제 17항에 있어서,

상기 황 함유 화합물 또는 황 화합물이 115℃ 미만에서 열 무게 측정(TGA)을 이용한 분석에서 10 중량% 미만의 중량 감소를 나타내는 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 24

제 17항에 있어서,

상기 황 함유 화합물 또는 황 화합물이 하나 이상의 S-S-결합을 가지며, 이때 하나 이상의 황 원자는 2가의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 25

제 17항에 있어서,

상기 발포성 스티렌 중합체가 스티렌의 단독 중합체 및 공중합체로 이루어진 발포성 스티렌 중합체(EPS) 또는 발포성 스티렌 중합체(EPS) 과립인 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체.

청구항 26

제 17항 내지 제 20항 및 제 22항 내지 제 25항 중 어느 한 항에 따른 방염성의 발포성 스티렌 중합체의 제조방법에 있어서,

제 1항, 제 6항, 제 17항 및 제 20항 중 어느 한 항에 정의된 하나 이상의 일반식 (I)의 인 화합물의 NR_4^+ 염, 또는 이의 링이 개방된 가수분해물이 내연제로서 사용되고,

제 1항, 제 22항, 제 23항 및 제 24항 중 어느 한 항에 정의된 황, 하나 이상의 황 함유 화합물 및 황 화합물 중 하나 이상이 추가의 내연제 또는 내연 상승 작용제로서 사용되는 것을 특징으로 하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체의 제조방법.

청구항 27

제 26항에 있어서,

- 이동식 또는 고정식 믹서를 이용하여, 인 화합물, 황 또는 황 화합물 및 발포제를 스티렌 중합체 용융물과 혼

합한 다음에 이어서 과립화하거나,

- 이동식 또는 고정식 믹서를 이용하여, 인 화합물 및 황 또는 황 화합물을 과립 폴리스티렌 중합체에 혼합하고 용융한 다음에 이어서 상기 용융물을 발포제와 혼합하여 과립화하거나,
- 인 화합물 및 황 또는 황 화합물을 과립 발포성 스티렌 중합체(EPS)와 혼합한 다음에 이어서 상기 용융물을 용융하고 과립화하거나,
- 인 화합물, 황 화합물 및 발포제의 존재하에 수성 현탁액에서 스티렌을 현탁-중합함으로써 과립을 제조하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체의 제조방법.

청구항 28

제 26항에 있어서,

상기 방법이

- 분자량(Mw)이 120,000 g/mol을 초과하는 스티렌 중합체(PS) 과립 또는 발포성 스티렌 중합체(EPS) 과립; 인 화합물; 및 황 화합물을 하나의 압출기 내부에 함께 투입하는 단계,
- 모든 성분들을 압출기 내에서 함께 용융하는 단계,
- 120℃를 초과하는 온도에서 모든 성분들을 혼합하는 단계, 및
- 1-20 bar의 압력을 받는 수중 과립화에 의해 30 내지 100℃의 수온에서 5 mm 미만의 과립 크기로 과립화하는 단계를 포함하는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체의 제조방법.

청구항 29

제 26항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는, 방염성의 발포성 스티렌 중합체(EPS).

청구항 30

제 17항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 정의된 하나 이상의 일반식 (I)의 인 화합물의 NR₄⁺ 염, 또는 이의 가수 분해물을 내연제로서 함유하고,

제 17항, 제 22항, 제 23항 및 제 24항 중 어느 한 항에 정의된 황, 하나 이상의 황 함유 화합물 또는 황 화합물 중 하나 이상을 추가의 내연제 또는 내연 상승 작용제로서 함유하는, 중합체 폼.

청구항 31

제 17항 내지 제 20항 및 제 22항 내지 제 25항 중 어느 한 항에 따른 방염성의 발포성 스티렌 중합체로부터 수득될 수 있는 중합체 폼.

청구항 32

제30항에 있어서,

하기 중 하나 이상을 만족하는, 중합체 폼:

- 7 내지 200 g/l의 밀도를 갖음; 및
- mm³당 0.5개 초과인 기포를 지닌 밀폐 기포, 또는 80% 초과인 기포가 밀폐 기포인 구조를 갖음.

청구항 33

삭제

발명의 설명

기술 분야

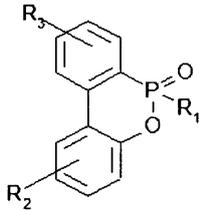
본 발명의 제 1 양태는 내연제로서의 하나 이상의 인 화합물 그리고 추가의 내연제 또는 내연 상승 작용제

[0001]

(flame-retardant synergist)로서의 하나 이상의 황 화합물로 이루어진 조합물(combination)이 내연제 계(system)로서 함유되어 있는, 하나 이상의 발포제를 함유하는 방염성의 발포성 중합체와 관련이 있다.

[0002] 본 발명은 또한 상기와 같은 중합체를 제조하기 위한 방법, 또한 상기와 같은 내연제 계로 보호된 중합체 폼(foam) 및 이와 같은 중합체 폼을 제조하기 위한 방법, 그리고 상기 내연제 계를 발포성 중합체 및 중합체 폼에 사용하는 특별한 용도와도 관련이 있다.

[0003] 본 발명의 특히 바람직한 제 2 양태는 아래와 같은 일반식 (I)의 하나 이상의 인 화합물 또는 이들의 가수분해물 또는 염이 내연제로서 함유되어 있는, 하나 이상의 발포제를 함유하는 방염성의 발포성 중합체와 관련이 있으며:



(I)

[0004]

상기 일반식에서 기 R은 각각 서로 독립적이며:

[0005]

[0006] -H, 치환된 또는 치환되지 않은 C₁-C₁₅-알킬, C₁-C₁₅-알케닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₆-C₁₈-아릴, C₇-C₃₀-알킬아릴, C₁-C₈-알콕시 또는 C₁-C₈-알킬티오, 또는 -OH 또는 -SH 그리고 이들의 알칼리금속-, 알칼리토금속-, 암모늄- 또는 포스포늄-염을 의미한다.

[0007] 상기 제 2 양태에 따른 본 발명은 또한 상기와 같은 중합체를 제조하기 위한 방법, 또한 상기와 같은 내연제로 보호된 중합체 폼(foam) 및 이와 같은 중합체 폼을 제조하기 위한 방법, 그리고 상기 내연제를 발포성 중합체 및 중합체 폼에 사용하는 특별한 용도와도 관련이 있다.

[0008] 본 발명의 제 1 양태(청구항 1 내지 16):

[0009] 중합체 폼에 내연제를 제공하는 것은 수많은 분야에서 중요하거나 또는 이미 기술되어 있다. 발포성 폴리스티렌(eps)으로 이루어진 폴리스티렌-입자 폼 또는 폴리스티렌-압출 성형(extrusion) 폼 플레이트(xps)를 건물용 절연 재료로서 사용하는 것에 대한 규제들은 대다수의 경우에 내염 장비(equipment)를 요구한다. 폴리스티렌-단독(homo)- 및 공중합체는 주로 할로젠을 함유하고 특히 브롬과 화합된 헥사브롬시클로데칸(HBCD)과 같은 유기 화합물에 의해서 점화가 어려워지도록 만들어진다. 하지만, 상기와 같은 그리고 브롬과 화합된 일련의 다른 물질들은 환경- 및 건강을 위태롭게 할 수 있다는 이들 자체의 잠재성 때문에 토론에 부쳐졌거나 또는 이미 금지되었다.

[0010] 그 대안으로서 할로젠을 함유하지 않은 수많은 내연제가 존재한다. 하지만, 할로젠을 함유하지 않은 내연제는 할로젠을 함유하는 내연제와 동일한 내염 효과에 도달하기 위하여 일반적으로 훨씬 더 많은 양이 사용되어야만 한다.

[0011] 조밀한(compact) 열가소성 중합체에 사용될 수 있는 할로젠을 함유하지 않은 내연제는 다른 무엇보다도 상기와 같은 이유에서 중합체 폼에 동일한 방식으로 사용될 수 없는 경우가 많은데, 그 이유는 할로젠을 함유하지 않은 내연제가 발포 프로세스를 방해하거나 또는 중합체 폼의 기계적인 및 열적인 특성들에 영향을 미치기 때문이다. 그 밖에 현탁 중합 반응에 의해서 발포성 폴리스티렌을 제조하는 경우에는 높은 내연제 양이 현탁액의 안정성을 감소시킴으로써 제조방법을 방해하거나 또는 제조방법에 악영향을 미칠 수도 있다.

[0012] 조밀한 중합체에서 사용되는 내연제가 중합체 폼 내부에서 야기할 효과는 상기와 같은 폼의 독특성 및 상이한 발화 특성으로 인해서 또는 상이한 발화 테스트 때문에 예상할 수가 없다.

배경 기술

[0013] 선행 기술에는 인을 함유하는 물질을 발포성 중합체에 사용하는 것이 기본적으로 공지되어 있다:

[0014] EP-A 834 529호는 인 화합물 및 물을 분리시키는 금속 수산화물로 이루어진 혼합물을 할로젠을 함유하지 않은 내연제로서 함유하는 발포성 스티렌 중합체를 기술한다. 바람직하게는 5 내지 10 중량%의 Mg(OH) 및 5 내지 10 중량%의 트리페닐 인산염(TPP)이 압출 성형기 내에서 용융된 폴리스티렌 내부로 삽입되어 과립으로 되고, 그 다음에 수성 현탁액 내에서 상기 과립에 발포제가 주입된다.

[0015] WO 00/34342호는 5 내지 50 중량%의 팽창 흑연 그리고 경우에 따라서는 2 내지 20 중량%의 인 화합물이 내연제로서 제공된 상태에서 스티렌의 현탁 중합 반응에 의해 발포성 폴리스티렌을 제조하기 위한 방법을 기술하고 있다.

[0016] 그밖에 예컨대 WO 2006/027241호에는 중합체 폼을 위한 할로젠을 함유하지 않은 내연제, 다시 말해 인 화합물 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파-펜탄트렌-10-옥사이드(6H-디벤즈[c,e]-옥사포스포린-6-옥사이드, DOP-O, CAS [35948-25-5])이 기술되어 있다.

[0017] 상기 내연제는 이미 어느 정도는 우수하게 사용될 수 있지만, 상기와 같은 중합체 또는 중합체 폼을 불에 더 잘 견딜 수 있도록 만들고, 그리고 가급적 내연제 함량이 적거나 또는 내연제가 함유되지 않은 상태에서도 내화성이 증가 되어야만 한다는 요구가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 제 1 양태의 과제는 내연제 함량이 적고 품질이 우수하며 내화성이 우수한 방염성의 발포성 중합체를 제조하는 것이다.

[0019] 이 경우에는 중합체가 예를 들어 DIN 4102-2에 따른 B2-소형 버너 테스트 또는 EN 11925-2에 따른 발화 테스트와 같이 예컨대 건축물에 적용하기 위한 내화성과 관련하여 제기되는 엄격한 요구 조건들을 충족시킬 수 있다는 점이 특히 바람직하다.

[0020] 본 발명의 제 1 양태의 또 다른 과제는 상기와 같은 중합체를 제조하기 위한 바람직한 방법을 제시하는 것이다.

[0021] 본 발명의 제 1 양태의 한 가지 추가의 과제는 할로젠을 함유하지 않지만 질적인 요구 조건에 상응하고, 발화 특성이 바람직하며 그리고 기계적인 특성이 우수한 방염성 중합체 폼을 제조하는 것 그리고 이와 같은 방염성 중합체 폼을 제조하기 위한 바람직한 방법을 제시하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기 과제들은 본 발명의 제 1 양태의 독립 청구항 1, 9, 12 및 16에 의해서 해결된다.

[0023] 상기 과제는 서문에 언급된 유형의 중합체 또는 중합체 폼의 경우에, 내연제 계 내에서 내연제로서 작용을 하는 인 화합물이

[0024] - 인 원소, 특히 적린, 및/또는

[0025] - 하나 이상의 무기 인 화합물 또는 이들의 가수분해물 또는 염, 및/또는

[0026] - 아래와 같은 일반식 (I) 또는 (II):



[0027] 의 하나 이상의 유기 인 화합물 또는 이들의 가수분해물 또는 염이고, 상기 일반식에서 기 R₁, R₂ 및 R₃은 각각 서로 독립적인 유기 또는 무기 기를 의미하며,

[0029] 그리고 내연제 또는 내연 상승 작용제(flame-retardant synergist)로서 작용을 하는 황 화합물이

[0030] - 황 원소, 및/또는

[0031] - 하나 이상의 무기 또는 유기 황 화합물 또는 황 함유 화합물임으로써 해결된다.

[0032] 확인된 놀라운 사실은, 상기와 같은 방염성 중합체 및 중합체 폼이 내연체로서 예상하지 못한 정도의 효과를 나타낸다는 것이다. 그로 인해 내연제의 전체 양이 감소될 수 있으며, 이와 같은 사실은 다른 무엇보다도 제조방법에서 그리고 제품의 비용, 기계적인 특성 등과 같은 측면에서 수많은 장점들을 제공해준다. 특히 발포 프로세스 및 폼의 기계적인 특성도 영향을 받지 않음으로써, 고품질의 제품이 생성된다.

[0033] 본 명세서에서 인 화합물이라는 용어는 인 원소로 이해되거나 또는 추론될 뿐만 아니라, 유기 및 무기 인 화합물 및/또는 인을 함유하는 화합물 그리고 이들의 가수분해물 또는 염으로도 이해되거나 또는 추론된다.

[0034] 인 원소는 네 가지 동질 이형의(allotropy) 변체 내에서 백색, 적색, 흑색 및 자색 인으로 나타난다. 이와 같은 각각의 기본 타입이 다양한 결정 구조를 형성함으로써, 물리적인 특성 및 반응성에서도 차이가 생긴다. 내연체로서는 적린이 가장 바람직하게 사용될 수 있다.

[0035] 무기 인 화합물로서는 바람직하게 (폴리)인산염, 즉 인산의 축합 되지 않은 염 또는 암모늄 인산염 및 암모늄 폴리인산염과 같은 축합된 염이 논의된다.

[0036] 본 발명에 따라 사용된 아래와 같은 일반식 (I) 또는 (II)의 유기 인 화합물은:



[0037]

[0038] 단량체 유기 인 화합물과 같은 인 유기 화합물로부터 선택될 수 있거나, 또는 중합체 유기 인 화합물, 무기 인 화합물 등으로부터 선택될 수 있으며, 이 경우 R₁, R₂ 및 R₃은 선행 기술로부터 당업자에게 공지된 서로 독립적인 유기 또는 무기 기이다.

[0039] 치환체 또는 기 R은 서로 무관하고, 동일하거나 상이할 수 있거나, 아니면 심지어 완전히 없을 수도 있다. 기 R은 바람직하게 각각 서로 독립적인 의미를 가질 수 있다: -H, 치환된 또는 치환되지 않은 C₁-C₁₅-알킬, C₁-C₁₅-알케닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₆-C₁₈-아릴, C₇-C₃₀-알킬아릴, C₁-C₈-알콕시 또는 C₁-C₈-알킬티오, 또는 -OH 또는 -SH 그리고 이들의 알칼리금속-, 알칼리토금속-, 암모늄- 또는 포스포늄-염.

[0040] 일반식 (I)에 따른 인 화합물의 선택적인 치환체 R의 "알킬"-성분은 분지될 수 없거나 또는 분지될 수 있는 포화된 지방족 화합물뿐만 아니라 포화되지 않은 지방족 화합물로도 이해될 수 있으며, 본 경우에는 포화되지 않은 기들이 바람직하다. 치환체 R은 바람직하게 아릴 기보다 6개 이상 더 많지 않은, 더 바람직하게는 4개 또는 3개 이상 더 많지 않은, 더욱 바람직하게는 2개 이상 더 많지 않은 탄소 원자 또는 페닐을 갖는 짧은 사슬의 알킬 기들을 포함한다. 사슬의 길이가 더 짧은 기들이 바람직한데, 그 이유는 사슬의 길이가 더 긴 기들, 높은 포화도 그리고 더 많은 개수의 치환체들은 내염 효과에 불리한 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 특히 효과가 큰 인 화합물들은 가급적 치환되지 않은 상태가 바람직하다.

[0041] 치환체 R이 존재하는 경우에는, 상기 치환체가 바람직하게 내염 효과를 더욱 개선하기 위하여 예컨대 -SH, -SO₂NH₄, -SO- 또는 -SO₂-와 같은 황을 함유하는 치환체를 구비하거나 또는 예컨대 -PO(OH)₂ 등과 같은 인을 함유하는 치환체를 구비한다.

[0042] 인 화합물의 임의의 SH- 또는 OH-기의 선택적인 염들 중에서는 암모늄- 및 포스포늄 염이 바람직한데, 그 이유는 상기 염들도 마찬가지로 내염 효과에 도움을 줄 수 있기 때문이다. 암모늄- 및 포스포늄-이온들은 수소 원자 대신에 각각 네 개까지의 유기 기, 예컨대 전술된 치환체 R(즉 NR₄⁺ 또는 PR₄⁺)을 구비할 수 있지만, 이때 암모늄의 경우에는 수소가 치환체로서 바람직하다.

[0043] 상기와 같은 일반식 (I) 또는 (II)의 인 화합물에 대한 예들은 인산 에스테르-, 인산 아마이드에스테르- 및 인니트릴 화합물을 포함한 단량체 유기 인 화합물과 같은 유기 인 화합물 및 이들의 염, 예를 들어 인산의 에스테르와 같은 인산의 유기 화합물, 예를 들어 트리페닐포스핀, 트리페닐포스핀 산화물 및 트리크레실포스핀 산화물 등과 같은 하이포 인산, 포스핀 및 포스핀 산화물의 화합물이다.

[0044] 할로겐과 화합된 인 화합물을 제외한 인 화합물의 단점은, 도입부에 언급된 바와 같이 충분한 내염 효과에 도달하기 위해서는 일반적으로 상기 인 화합물이 상대적으로 높은 농도로 사용되어야만 한다는 것이다. 이러한 높

은 농도는 대부분 중합체 폼 내에서 폼 구조의 붕괴를 야기한다. 그렇기 때문에 본 발명의 과제는 이와 같은 농도를 가급적 줄이는 것이었다. 이와 같은 농도 감소는 놀랍게도 내염 효과를 평균 이상으로 개선한 황 함유 화합물을 추가로 첨가함으로써 성취되었다.

- [0045] 발포성 중합체의 한 가지 바람직한 실시예에서는 상기 인 화합물(들)이 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 25 중량%, 특히 3 내지 15 중량%의 양으로 내연제로서 포함되어 있다.
- [0046] 115℃ 미만에서 열 무게 측정(TGA, thermogravimetry)을 이용한 분석에서 10 중량% 미만의 중량 감소를 나타내는 인 화합물이 바람직한 것으로 입증되었다.
- [0047] 본 명세서에서 황 화합물이라는 용어는 황 원소로 이해되거나 추론될 뿐만 아니라 유기 및 무기 황 화합물 및/또는 황 함유 화합물 그리고 이들의 가수분해물 및 염으로도 이해되거나 추론된다.
- [0048] 발포성 중합체의 한 가지 바람직한 실시예에서는 상기 황 화합물(들)이 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 25 중량%, 특히 3 내지 15 중량%의 양으로 내연제로서 포함되어 있다.
- [0049] 얻어진 EPS-파립을 기준으로 바람직하게 0.1 내지 10 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양으로, 특히 바람직하게는 약 2 중량%의 양으로 첨가되는 황 원소 또는 황색의 시클로옥타 황(S₈)이 특히 우수하게 적합하다.
- [0050] 황 화합물로서는 예를 들어 설파이드, 설파이트, 설페이트, 설페인, 설펡실레이트, 설펡, 설펡산염, 티오설페이트, 티오나이트, 티오네이트, 디설페이트, 설펡시화물, 황 질화물, 황 할로겐화물 및/또는 티올, 티오에테르, 티오펜 등과 같은 유기 황 화합물 등이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0051] 또한, 예컨대 암모늄 티오설페이트, 디카프로락탐디설파이드, 아연설파이드, 폴리페닐렌설파이드 등과 같이 115℃ 미만에서 열 무게 측정(TGA, thermogravimetry)을 이용한 분석에서 10 중량% 미만의 중량 감소를 나타내는 황 화합물도 바람직한 것으로 입증되었다.
- [0052] 황 함유 화합물 또는 황 화합물이 적어도 하나의 S-S-결합을 갖는 경우가 특히 바람직하며, 이 경우 하나 이상의 황 원자는 예컨대 디설파이드, 디티오나이트, 시스틴, 아밀페놀디설파이드, 폴리-3차-부틸페놀디설파이드 등과 같이 2가의 형태로 존재한다.
- [0053] 인 화합물 및 황 화합물의 특히 바람직한 조합물들은:
- [0054] - 황색의 황(S₈)을 함유하는 암모늄폴리포스페이트,
- [0055] - 암모늄티오설페이트를 함유하는 암모늄폴리포스페이트,
- [0056] - 아연 황화물을 함유하는 암모늄폴리포스페이트,
- [0057] - 시스틴을 함유하는 트리페닐포스핀 및 폴리페닐렌설파이드를 함유하는 트리페닐포스핀이다.
- [0058] 본 발명에 따른 발포성 중합체들은 바람직하게 특히 스티렌의 단독- 및 공중합체로 이루어진, 바람직하게는 유리같이 투명한 폴리스티렌(GPPS), 충격 방지 폴리스티렌(HIPS), 음이온으로 중합 반응된 폴리스티렌 또는 충격 방지 폴리스티렌(A-IPS), 스티렌-알파-메틸스티렌-공중합체, 아크릴니트릴-부타디엔-스티렌 중합체(ABS), 스티렌-아크릴니트릴(SAN), 아크릴니트릴-스티렌-아크릴에스테르(ASA), 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS), 메틸 메타크릴레이트-아크릴니트릴-부타디엔-스티렌(MABS)-중합체 또는 이들의 혼합물 또는 폴리페닐렌에테르(PPE) 또는 폴리페닐렌설파이드(PPS)와의 혼합물로 이루어진 발포성 스티렌 중합체(EPS) 또는 발포성 스티렌 중합체(EPS)이다. 다른 아닌 폴리스티렌에 대해서는 질적으로 고품질의의 제품에 대한 요구 수준이 특히 높다.
- [0059] 전술된 스티렌 중합체들은 기계적인 특성들 또는 온도에 대한 안정성을 개선하기 위하여 경우에 따라 혼화성(compatibility)을 촉진하는 촉진제를 사용해서 폴리아미드(PA)와 같은 열가소성 중합체, 폴리프로필렌(PP) 또는 폴리에틸렌(PE)과 같은 폴리올레핀, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)와 같은 폴리에스테르, 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르케톤 또는 폴리에테르설파이드(PES) 또는 이들의 혼합물과 일반적으로는 중합체 용융물을 기준으로 총 최대 30 중량%까지의 비율로, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위 안에 있는 비율로 혼합될 수 있다.
- [0060] 또한, 전술된 양 범위 안에서는 예컨대 소수성으로 변형되었거나 또는 기능화된 중합체 또는 올리고머, 폴리아크릴레이트 또는 폴리디엔과 같은 천연 고무, 예컨대 스티렌-부타디엔-블록 공중합체 또는 생물학적으로 분해될

수 있는 지방족 또는 지방족/방향족 코폴리에스테르와의 혼합물도 가능하다.

- [0061] 친화성 촉진제로서는 예컨대 말레인산 무수물-변형된 스티렌 공중합체, 에폭시기를 함유하는 중합체 또는 유기 실란이 적합하다.
- [0062] 내연제 계의 효과는 열적인 라디칼 형성체인 디쿠밀퍼옥사이드, 디3차-부틸퍼옥사이드 또는 디쿠밀과 같은 적합한 내연 상승 작용제의 첨가에 의해서 더욱 개선될 수 있다.
- [0063] 또한, 벨라민, 벨라민시아누레이트, 금속 산화물, 금속 수산화물과 같은 추가의 내연제 또는 Sb₂O₃ 또는 아연-화합물과 같은 추가의 상승 작용제를 추가로 사용할 수도 있다.
- [0064] 중합체 또는 중합체 폼이 완전히 할로젠을 함유하지 않아야 한다는 요구를 고집하지 않는다면, 인 화합물을 사용함으로써 그리고 헥사브롬시클로데칸(HBCD)과 같은 할로젠을 함유하는, 특히 브롬과 화합된 내연제를 더 적은 양만큼, 바람직하게는 0.05 내지 1, 특히 0.1 내지 0.5 중량%의 범위 안에 있는 양만큼 첨가함으로써 할로젠이 감소된 폼이 제조될 수 있다.
- [0065] 본 발명의 추가의 한 가지 양태는 상기와 같은 중합체의 제조와 관련이 있다. 본 발명에 따라 서문에 언급된 방염성의 발포성 중합체들은 전술된 인 화합물 그리고 황 및/또는 황을 함유하는 적어도 하나의 화합물 또는 황 화합물을 본래 공지된 방식으로 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0066] 이 경우 한 가지 바람직한 방향의 방법에서는 하나 또는 다수의 인 화합물(들), 황 화합물(들) 및 발포제가 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 스티렌 중합체 용융물과 혼합된 다음에 이어서 과립으로 된다.
- [0067] 대안적으로는 하나 또는 다수의 인 화합물(들), 그리고 황 화합물(들)이 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 과립 모양의 폴리스티렌 중합체에 혼합되고 용융되며, 그 다음에 이어서 상기 용융물이 발포제와 혼합되어 과립으로 될 수도 있다.
- [0068] 또 다른 대안으로서 하나 또는 다수의 인 화합물(들) 및 황 화합물(들)이 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 과립 모양의 EPS로 제조하거나 또는 상기 과립 모양의 EPS에 혼합하고, 그 다음에 이어서 상기 혼합물이 용융되어 과립으로 될 수도 있다.
- [0069] 또 다른 대안으로서 하나 또는 다수의 인 화합물(들), 황 화합물(들) 및 발포제가 존재하는 상태에서 스티렌이 수성 현탁액 속에서 현탁-중합 반응함으로써 과립이 제조될 수도 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 방염성의 발포성 스티렌 중합체(EPS)를 제조하기 위한 본 발명에 따른 한 가지 추가의 방법은 다음과 같은 단계들을 포함한다:
- [0071] - 분자량(Mw)이 120,000 g/mol을 초과하는, 바람직하게는 150,000 내지 250,000 g/mol의 범위 안에 있는, 특히 바람직하게는 180,000 내지 220,000 g/mol의 범위 안에 있는 PS- 또는 EPS-과립, 그리고 하나 또는 다수의 인 화합물(들), 황 화합물(들) 및 경우에 따라서는 하나 또는 다수의 추가 첨가물을 계량하여 하나의 압출기 내부에 함께 제공하는 단계,
- [0072] - 모든 성분들을 압출기 내에서 함께 용융시키는 단계,
- [0073] - 하나 이상의 발포제를 선택적으로 추가로 계량하여 제공하는 단계,
- [0074] - 120℃를 초과하는 온도에서 모든 성분들을 혼합하는 단계,
- [0075] - 예컨대 1-20 bar의 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 30 내지 100℃, 특히 50 내지 80℃의 수온에서 5 mm 미만의, 바람직하게는 0.2 내지 2.5 mm의 과립 크기로 과립화 하는 단계,
- [0076] - 경우에 따라서는 예컨대 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 아미드의 금속 염, 실리케이트와 같은 코팅제로 표면을 코팅하는 단계.
- [0077] 할로젠을 함유하지 않은 본 발명에 따른 방염성의 발포성 스티렌 중합체(EPS) 및 스티렌 중합체 압출 성형 폼(XPS)은 발포제, 하나 또는 다수의 인 화합물(들) 그리고 황 원소 및/또는 황 함유 화합물 또는 황 화합물을 중합체 용융물 속에 혼합하고 그 다음에 이어서 압출 성형함으로써 폼 플레이트, 폼 스트랜드(strand), 또는 발포성 과립으로 제조될 수 있다.
- [0078] 바람직하게 발포성 스티렌 중합체는 120,000을 초과하는, 특히 바람직하게는 180,000 내지 220,000 g/mol의 범위 안에 있는 분자량을 갖는다. 전단 변형 및/또는 온도 작용에 의한 분자량 감소로 인해 일반적으로 발포성

폴리스티렌의 분자량은 약 10,000 g/mol로 사용된 폴리스티렌의 분자량 아래이다.

- [0079] 스티렌 중합체 용융물에는 전술된 열 가소성 중합체, 특히 스티렌 중합체 및 발포성 스티렌 중합체(EPS)가 상기 용융물의 특성을 현저히 악화시키지 않는 양으로, 일반적으로는 최대 50 중량%의 양으로, 특히 1 내지 20 중량%의 양으로 혼합될 수도 있다.
- [0080] 발포제를 함유하는 스티렌 중합체 용융물은 일반적으로 상기 발포제를 함유하는 스티렌 중합체 용융물을 기준으로 총 2 내지 10 중량%, 바람직하게는 3 내지 7 중량%의 비율로 균일하게 분포된 하나 또는 다수의 발포제를 함유한다. 발포제로서는 통상적으로 EPS에 사용된 물리적인 발포제, 예컨대 2개 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소, 알코올, 케톤, 에테르 또는 할로젠과 화합된 탄화수소가 적합하다. 바람직하게는 이소-부탄, n-부탄, 이소-펜탄, n-펜탄이 사용된다. XPS를 위해서는 바람직하게 CO₂, 또는 알코올 또는 케톤과의 혼합물이 사용된다.
- [0081] 첨가된 발포제의 양은 발포성 스티렌 중합체(EPS)가 7 내지 200 g/l, 바람직하게는 10 내지 50 g/l의 팽창 능력을 갖도록 선택된다.
- [0082] 본 발명에 따른 발포성 스티렌 중합체(EPS)은 일반적으로 최대 700 g/l, 바람직하게는 590 내지 660 g/l의 범위 안에 있는 부피 밀도(bulk density)를 갖는다.
- [0083] 또한, 상기 스티렌 중합체 용융물에는 첨가물, 세균 형성제, 충전제, 연화제, 용해성의 그리고 불용해성의 무기 및/또는 유기 색소 및 염료, 예컨대 카본 블랙, 흑연 또는 알루미늄 분말과 같은 IR-흡수체가 함께 또는 예컨대 믹서 또는 측면 압출 성형기를 통해 공간적으로 분리된 상태로 첨가될 수 있다. 일반적으로 상기 색소 및 염료는 0.01 내지 30의 범위 안에 있는, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위 안에 있는 양으로 첨가된다. 특히, 극성 염료의 경우에 염료를 스티렌 중합체 내에 균일하게 그리고 극소 분산 상태로(micro disperse) 분배하기 위해서는 분산 보조제, 예컨대 유기 실란, 에폭시 기를 함유하는 중합체 또는 말레인 산 무수물로 채워진 스티렌 중합체를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 연화제는 스티렌 중합체를 기준으로 0.05 내지 10 중량%의 양으로 사용될 수 있는 미네랄 오일, 프탈레이트이다.
- [0084] 본 발명의 한 가지 추가의 양태는 서문에 기술된 인 화합물들 중에 하나 이상의 인 화합물, 그리고 황 원소 및/또는 황을 함유하는 적어도 하나의 화합물 또는 황 화합물을 내연제로서 함유하는 중합체 폼, 특히 스티렌 중합체-입자 폼 또는 압출 성형된 폴리스티렌-경질 폼(XPS)(rigid foam)과 관련이 있다.
- [0085] 한 가지 바람직한 중합체 폼은 본 발명에 따른 방염성의 발포성 중합체로부터, 특히 발포성 스티렌 중합체(EP S)로부터, 특히 중합체 소구체(globule)의 발포 및 소결(sintering)에 의해서 또는 과립의 압출 성형에 의해서 얻어질 수 있다.
- [0086] 할로젠을 함유하지 않은 방염성의 중합체 폼은 바람직하게 8 내지 200 g/l의 범위 안에 있는, 특히 바람직하게는 10 내지 50 g/l의 범위 안에 있는 밀도를 갖고, 바람직하게는 80% 이상까지, 특히 바람직하게는 95 내지 100%까지 밀폐 기포형(closed-cell)이거나 또는 mm³당 0.5개 초과와 기포를 갖는 주로 밀폐 기포형의 기포 구조를 갖는다.
- [0087] 본 발명에 따라 상기 인 화합물들 중에 하나 이상의 인 화합물은 황 및/또는 황 함유 화합물 또는 황 화합물과 조합되어 발포성 중합체에, 특히 발포성 스티렌 중합체(EPS) 또는 발포성 스티렌 중합체(EPS)에 또는 중합체 폼에, 특히 발포성 중합체로부터 발포에 의해서 얻을 수 있는 스티렌 중합체-입자 폼에 또는 압출 성형된 폴리스티렌-경질 폼(XPS)에 내연제 또는 내연 상승 작용제로서 사용된다.
- [0088] 방염성의 압출 성형된 폴리스티렌-경질 폼(XPS)을 제조하기 위하여 인 화합물, 황 화합물 및 발포제가 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 스티렌 중합체 용융물과 혼합된 다음에 이어서 발포되거나, 또는 인 화합물 및 황 화합물이 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 과립 형태의 폴리스티렌 중합체에 혼합되고 용융되며, 그 다음에 이어서 상기 용융물이 발포제와 혼합되어 발포된다.
- [0089] 상기 사용 가능한 인 화합물 및 황 화합물은 이와 같은 화합물들을 제조하기 위한 방법과 마찬가지로 당업자에게 일반적인 전문 지식으로서 공지되어 있다.
- [0090] 방염성의 발포성 중합체, 예컨대 EPS를 과립 또는 구슬의 형태로 제조하기 위한 방법도 근본적으로 당업자에게 공지되어 있다. 상기 인 화합물 및 황 화합물을 함유하는 본 발명에 따른 중합체의 제조는 실제로 유사하게 이루어진다. 따라서 예를 들어 WO 2006/027241호의 실시예들이 이용될 수 있다. 이와 같은 내용은 중합체 폼 또

는 XPS에도 적용된다.

[0091] 황 또는 황 화합물의 첨가가 어떻게 이루어질 수 있는지도 공지되어 있다. 따라서 황 원소는 예를 들어 캡슐 형태로 또는 코팅된 과립 또는 입자로서 제공될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0092] 상기 제 1 양태에 따른 본 발명은 다섯 가지의 구체적인, 하지만 제한적으로 이해되어서는 안 되는 실시예 1 내지 5를 참조하여 아래에서 상세하게 설명된다. 실시예 6 내지 10에서는 내연제 계의 상승 작용을 보여주기 위한 비교 예들이 다루어진다:

[0093] 구체적인 바람직한 실시예들은

[0094] - 황색의 황(S₈)을 함유하는 암모늄 폴리포스페이트(APP),

[0095] - 암모늄티오설페이트(ATS)를 함유하는 암모늄 폴리포스페이트(APP),

[0096] - 아연설페이드(ZnS)를 함유하는 암모늄 폴리포스페이트(APP),

[0097] - 시스틴을 함유하는 트리페닐포스핀 및

[0098] - 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 함유하는 트리페닐포스핀으로 이루어진 내연제 조합을 보여주고 있다.

예 1(실시예 - APP + S):

[0100] 취득된 EPS-과립을 기준으로 12 중량%의 암모늄폴리포스페이트(APP) 및 2 중량%의 황색의 황(S₈)을 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체(SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 Mw = 200,000 g/mol, 비일관성(inconsistency) Mw/Mn = 2.5)에 혼합하고 190℃의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

예 2(실시예 - APP + ATS):

[0102] 취득된 EPS-과립을 기준으로 12 중량%의 암모늄폴리포스페이트(APP) 및 5 중량%의 암모늄티오설페이트(ATS)을 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체(SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 Mw = 200,000 g/mol, 비일관성 Mw/Mn = 2.5)에 혼합하고 150℃의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

예 3(실시예 - APP + ZnS):

[0104] 취득된 EPS-과립을 기준으로 12 중량%의 암모늄폴리포스페이트(APP) 및 5 중량%의 아연설페이드(ZnS)를 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체(SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 Mw = 200,000 g/mol, 비일관성 Mw/Mn = 2.5)에 혼합하고 190℃의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

예 4(실시예 - 트리페닐포스핀 + 시스틴):

[0106] 취득된 EPS-과립을 기준으로 12 중량%의 트리페닐포스핀 및 5 중량%의 시스틴을 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체(SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 Mw = 200,000 g/mol, 비일관성 Mw/Mn = 2.5)에 혼합하고 190℃의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

[0107] 예 5(실시예 - 트리페닐포스핀 + PPS):

[0108] 수득된 EPS-과립을 기준으로 12 중량%의 트리페닐포스핀 및 5 중량%의 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체(SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 $M_w = 200,000 \text{ g/mol}$, 비일관성 $M_w/M_n = 2.5$)에 혼합하고 190°C의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

[0109] 예 6(예 1 내지 3에 대한 비교 예 - 단지 APP):

[0110] 황 또는 황 화합물을 첨가하지 않았다는 차이점으로 예 1을 반복하였다.

[0111] 예 7(예 4 및 5에 대한 비교 예 - 단지 트리페닐포스핀):

[0112] 황 또는 황 화합물을 첨가하지 않았다는 차이점으로 예 4를 반복하였다.

[0113] 예 8(예 3에 대한 비교 예 - 단지 ZnS):

[0114] 인 화합물을 첨가하지 않았다는 차이점으로 예 3을 반복하였다.

[0115] 예 9(예 5에 대한 비교 예 - 단지 PPS):

[0116] 인 화합물을 첨가하지 않았다는 차이점으로 예 5를 반복하였다.

[0117] 예 10(기준 예 - HBCD):

[0118] 수득된 EPS-과립을 기준으로 2 중량%의 HBCD(헥사브롬시클로도데칸)를 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체(SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 $M_w = 200,000 \text{ g/mol}$, 비일관성(inconsistency) $M_w/M_n = 2.5$)에 혼합하고 190°C의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

[0119] 아래의 표 1은 결과들을 일목요연하게 열거하고 있으며, 본 경우에는 규정된 테스트 피스(test piece)의 발화 특성 그리고 발포된 폼 구슬이 붕괴될 때까지의 시간 또는 안정성을 검사하였다.

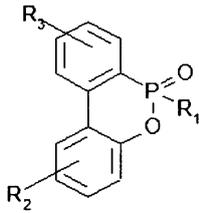
[0120] 표 1: 발포성 중합체 또는 중합체 폼의 검사

	발화 검사	안정성
(예 1에 따른) 시험 1	2	1
(예 2에 따른) 시험 2	2	1
(예 3에 따른) 시험 3	3	1
(예 4에 따른) 시험 4	1	3
(예 5에 따른) 시험 5	2	2
(예 6에 따른) 시험 6	5	1
(예 7에 따른) 시험 7	4	3
(예 8에 따른) 시험 8	5	1
(예 9에 따른) 시험 9	4	1
(예 10에 따른) 기준 시험	1	1

[0121]

[0122] 전술된 예 1 내지 10의 생성물을 이용한 검사를 통해서 두 개의 우측 열에 있는 시험 결과들을 얻었다.

- [0123] 상기 표에서 예 6 내지 9는 예 1 내지 5를 위한 기준점이다. 선행 기술을 위한 기준으로서는 예 10이 유효하다.
- [0124] 결과들이 1 내지 5의 숫자 값으로 표기됨으로써, 시험의 모든 평가들은 상기 기준 시험 10을 참조하며, 이 경우 작은 숫자, 특히 1은 더 바람직한 경향이 있고, 상대적으로 더 큰 숫자, 특히 5는 더 바람직하지 않다.
- [0125] 상세하게 설명하면:
- [0126] 발화 검사(표 1의 2열):
- [0127] 예들로부터 얻어진 EPS-과립을 포화 수증기에 의해 15 내지 25 kg/m³의 부피 밀도를 갖는 폼 구슬로 예비 발포 하였고, 24시간 동안 중간 저장하였으며, 성형 부품 자동화 장치 내에서 폼 플레이트로 성형하였다.
- [0128] 상기 폼 플레이트로부터 2 cm 두께의 테스트 피스를 절단하였고, 상기 테스트 피스를 72시간 후에 DIN 4102-2에 따른 발화 테스트(B2 - 소형 버너 테스트)에서 70℃의 온도에서 컨디셔닝(conditioning) 하였다.
- [0129] 1 내지 5의 숫자로 평가된 결과들을 헥사브롬시클로로데칸(HBCD)으로 내염 처리된 EPS(예 8)에 대하여 상대적으로 평가하였다. 이때 "발화 검사" 열에 있는 1의 값들은 테스트 물질이 자체 발화 특성과 관련하여 HBCD-보호된 EPS와 아주 동일한 특성을 나타낸다는 것을 의미한다. 5의 값들은 발화 특성이 매우 나쁘고, 내염 처리되지 않은 EPS의 발화 특성에 상응한다는 것을 의미한다.
- [0130] 폼 구조의 안정성(표 1의 3열):
- [0131] 상기 예들로부터 얻어진 EPS-과립을 포화 수증기에 노출시켰고, 구슬의 붕괴가 기록될 때까지의 시간을 측정하였다. 상기 시간을 결과들에 대한 요약서에서 내연제 없는 EPS 입자들에 대하여 상대적으로 평가하였다. 인을 기본으로 하는 내연제의 연화 작용에 의해서 상기 EPS 입자들은 예비 발포시에 상이한 안정성을 나타냈다.
- [0132] 이때 3열에 있는 1의 값들은 구슬이 정상적인 안정성을 갖는다는 것을 의미한다. 5의 값들은 성형 부품 제조에 적합한 폼 구조가 생성되지 않으면서 구슬이 즉시 붕괴된다는 것을 의미한다.
- [0133] 상기 결과들로부터 분명하게 알 수 있는 바와 같이, 예 1 내지 5의 제작 재료들은 예 6 내지 9의 제작 재료들에 비해 발화 검사에서 놀라울 정도로 확실하게 개선된 결과들을 나타냈으며, 이와 같은 수준의 결과들은 예상할 수 없었던 결과들이다.
- [0134] 인 화합물의 단독 첨가(예 6 및 7)에 의해서뿐만 아니라 황 화합물의 단독 첨가(예 8 및 9)에 의해서도 대등한 결과들에는 도달할 수 없었다.
- [0135] 내화 특성은 인 화합물과 황 화합물을 동시에 첨가함으로써 상승적으로 작용하였다.
- [0136] 따라서 본 발명에 따른 또는 상기와 같은 방식으로 보호된 중합체 및 폼은 발화 특성과 관련하여 인 화합물만으로 또는 황 화합물만으로 보호된 중합체보다 훨씬 더 바람직하다.
- [0137] 놀랍게도 안정성도 마찬가지로 단지 사소한 영향만을 받았거나 심지어 증가하였다.
- [0138] 본 발명의 제 2 양태(청구항 17 내지 33):
- [0139] 본 발명의 특히 바람직한 제 2 양태는 아래와 같은 일반식 (I)의 하나 이상의 인 화합물 또는 이들의 가수분해물 또는 염이 내연제로서 함유되어 있는, 하나 이상의 발포제를 함유하는 방염성의 발포성 중합체와 관련이 있으며:



(I)

[0140]

[0141]

[0142]

[0143]

[0144]

[0145]

[0146]

[0147]

[0148]

상기 일반식에서 기 R은 각각 서로 독립적이며:

-H, 치환된 또는 치환되지 않은 C₁-C₁₅-알킬, C₁-C₁₅-알케닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₆-C₁₈-아릴, C₇-C₃₀-알킬아릴, C₁-C₈-알콕시 또는 C₁-C₈-알킬티오, 또는 -OH 또는 -SH 그리고 이들의 알칼리금속-, 알칼리토금속-, 암모늄- 또는 포스포늄-염을 의미한다.

상기 제 2 양태에 따른 본 발명은 또한 상기와 같은 중합체를 제조하기 위한 방법, 또한 상기와 같은 내연제로 보호된 중합체 폼 및 이와 같은 중합체 폼을 제조하기 위한 방법, 그리고 상기 내연제를 발포성 중합체 및 중합체 폼에 사용하는 특별한 용도와도 관련이 있다.

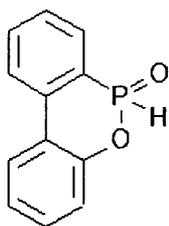
중합체 폼에 내연제를 제공하는 것은 수많은 분야에서 중요하거나 또는 이미 기술되어 있다. 발포성 폴리스티렌(EPS)으로 이루어진 폴리스티렌-입자 폼 또는 폴리스티렌-압출 성형 폼 플레이트(XPS)를 건물용 절연 재료로서 사용하는 것에 대한 규제들은 대다수의 경우에 내염 장비를 요구한다. 폴리스티렌-단독- 및 공중합체는 주로 할로젠을 함유하고, 특히 브롬과 화합된 헥사브롬시클로로데칸(HBCD)과 같은 유기 화합물에 의해서 점화가 어려워지도록 만들어진다. 하지만, 상기와 같은 그리고 브롬과 화합된 일련의 다른 물질들은 환경- 및 건강을 위태롭게 할 수 있다는 이들 자체의 잠재성 때문에 토론에 부쳐졌거나 또는 이미 금지되었다.

그 대안으로서 할로젠을 함유하지 않은 수많은 내연제가 존재한다. 하지만, 할로젠을 함유하지 않은 내연제는 할로젠을 함유하는 내연제와 동일한 내염 효과에 도달하기 위하여 일반적으로 훨씬 더 많은 양이 사용되어야만 한다.

조밀한 열가소성 중합체에 사용될 수 있는 할로젠을 함유하지 않은 내연제는 다른 무엇보다도 상기와 같은 이유에서 중합체 폼에 동일한 방식으로 사용될 수 없는 경우가 많은데, 그 이유는 할로젠을 함유하지 않은 내연제가 발포 프로세스를 방해하거나 또는 중합체 폼의 기계적 및 열적인 특성들에 영향을 미치기 때문이다. 그 밖에 현탁 중합 반응에 의해서 발포성 폴리스티렌을 제조하는 경우에는 높은 내연제 양이 현탁액의 안정성을 감소시킴으로써 제조방법을 방해하거나 또는 제조방법에 악영향을 미칠 수도 있다.

조밀한 중합체에서 사용되는 내연제가 중합체 폼 내부에서 야기할 효과는 상기와 같은 폼의 독특성 및 상이한 발화 특성으로 인해서 또는 상이한 발화 테스트 때문에 예상할 수가 없다.

이와 관련하여 선행 기술에 속하는 WO 2006/027241호에는 중합체 폼을 위한 할로젠을 함유하지 않은 내연제가 기술되어 있으며, 상기 내연제는 폼 프로세스 및 기계적인 특성에 중대한 영향을 미치지 않고, 주로 밀폐 기포형 중합체 폼의 제조도 가능하게 한다. 이와 같은 내연제로서는 1970년대 초기 이후로 공지된 그리고 통상적인 인 화합물이 사용되며, 상기 인 화합물은 예를 들어 JP-A 2004-035495호, JP-A 2002-069313호 또는 JP-A 2001-115047호에 따라 제조될 수 있다. 인 화합물 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드(6H-디벤즈[c,e]-옥사포스포린-6-옥사이드, DOP-O, CAS [35948-25-5])가 특히 바람직한 것으로 언급되지만, 독점적이지는 않다:



DOPO

[0149]

[0150]

상기 내연제는 이미 어느 정도는 우수하게 사용될 수 있지만, 상기와 같은 중합체 또는 중합체 폼을 불에 더 잘 견딜 수 있도록 만들고, 그리고 가급적 내연제 함량이 적거나 또는 내연제가 함유되지 않은 상태에서도 내화성

이 증가 되어야만 한다는 요구가 존재한다.

[0151] 따라서 본 발명의 제 2 양태의 과제는 내연제 함량이 적고 품질이 우수하며 불에 잘 견딜 수 있는 방염성의 발포성 중합체를 제조하는 것이다.

[0152] 본 발명의 제 2 양태의 또 다른 과제는 상기와 같은 중합체를 제조하기 위한 바람직한 방법을 제시하는 것이다.

[0153] 본 발명의 제 2 양태의 한 가지 추가의 과제는 바람직한 발화 특성 그리고 우수한 기계적 특성들을 갖고, 할로젠을 함유하지는 않지만 질적으로 상응하는 방염성의 중합체 폼을 제조하는 것 그리고 이와 같은 중합체 폼을 제조하기 위한 바람직한 방법을 제시하는 것이다.

[0154] 본 발명의 제 2 양태에서는 중합체 또는 중합체 폼이 예를 들어 DIN 4102-2에 따른 B2-소형 버너 테스트 또는 EN 11925-2에 따른 발화 테스트와 같은 건축물에 적용하기 위한 내화성에 대한 엄격한 요구 조건들도 충족시킨다는 사실이 특히 바람직하다.

[0155] 상기 과제들은 독립 청구항 17, 26, 29 또는 33에 의해서 해결된다.

[0156] 중합체와 관련된 본 발명의 제 2 양태에 따른 과제는 황 및/또는 황을 함유하는 적어도 하나의 화합물 또는 황 화합물이 내연제 또는 내연 상승 작용제로서 추가로 첨가됨으로써, 청구항 17의 특징부에 기재된 특징들에 의해서 해결된다.

[0157] 확인된 놀라운 사실은, 상기와 같은 방염성 중합체 및 중합체 폼이 내연제로서 예상하지 못한 정도의 개선된 효과를 나타낸다는 것이다. 그로 인해 내연제의 전체 양이 감소될 수 있으며, 이와 같은 사실은 다른 무엇보다도 제조방법에서 그리고 제품의 비용, 기계적인 특성 등과 같은 측면에서 수많은 장점들을 제공해준다. 특히 발포 프로세스 및 폼의 기계적인 특성도 특별한 영향을 받지 않음으로써, 고품질의 제품이 생성된다.

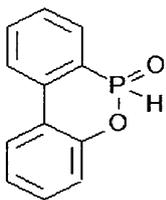
[0158] 일반식 (I)의 치환체 또는 기 R은 서로 무관하고, 동일하거나 상이할 수 있거나, 아니면 심지어 완전히 없을 수도 있다. 따라서 상기 화합물 (I)의 두 개의 벤젠 링에서는 각각 0개 내지 4개의 서로 동일한 또는 서로 상이한 기들이 형성될 수 있으며, 상기 기들은 재차 각각 다른 벤젠 링의 기들과 동일하거나 또는 상이하다.

[0159] 일반식 (I)에 따른 인 화합물의 선택적인 치환체 R의 "알킬"-성분은 분지될 수 없거나 또는 분지될 수 있는 포화된 지방족 화합물뿐만 아니라 포화되지 않은 지방족 화합물로도 이해될 수 있으며, 본 경우에는 포화되지 않은 기들이 바람직하다. 치환체 R은 바람직하게 아릴 기보다 6개 이상 더 많지 않은, 더 바람직하게는 4개 또는 3개 이상 더 많지 않은, 더욱 바람직하게는 2개 이상 더 많지 않은 탄소 원자 또는 페닐을 갖는 짧은 사슬의 알킬 기들을 포함한다. 사슬의 길이가 더 짧은 기들이 바람직한데, 그 이유는 사슬의 길이가 더 긴 기들, 높은 포화도 그리고 더 많은 개수의 치환체들은 내염 효과에 불리한 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 특히 효과가 큰 인 화합물들은 예컨대 DOPO와 같이 치환되지 않은 상태가 바람직하다.

[0160] 치환체 R이 존재하는 경우에는, 상기 치환체가 바람직하게 내염 효과를 더욱 개선하기 위하여 예컨대 -SH, -SO₂NH₂, -SO- 또는 -SO₂-와 같은 황을 함유하는 치환체를 구비하거나 또는 예컨대 -PO(OH)₂ 등과 같은 인을 함유하는 치환체를 구비한다.

[0161] 인 화합물의 임의의 SH- 또는 OH-기의 선택적인 염들 중에서는 암모늄- 및 포스포늄 염이 바람직한데, 그 이유는 상기 염들도 마찬가지로 내염 효과에 기여를 할 수 있기 때문이다. 암모늄- 및 포스포늄-이온들은 수소 원자 대신에 각각 네 개까지의 유기 기, 예컨대 전술된 치환체 R(즉 NR₄⁺ 또는 PR₄⁺)을 구비할 수 있지만, 이때 암모늄의 경우에는 치환체로서 수소가 바람직하다.

[0162] 인 화합물의 특히 바람직한 대표적인 화합물은 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드(DOPO) 화합물



[0163]

[0164] 그리고 링이 개방된 이들의 가수분해물이다.

- [0165] 추가의 바람직한 인 화합물에서는 기 R1이 -OH, -ONH₄, -SH, -S-DOPO 또는 -S-DOPS이다. 상기와 같은 기들로부 터 다음과 같은 인 화합물들이 얻어진다: 9,10-디하이드로-10-하이드록시-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드 (DOPO-OH), 9,10-디하이드로-10-하이드록시-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드-암모늄염 (DOPO-ONH₄), 9,10-디하이드로-10-메르캅토-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드 (DOPO-SH), 비스(9,10-디하이드로-9-옥사-10-옥소-10-포스파-페난트렌-10-일)옥사이드 (DOPO-S-DOPO) 또는 9,10-디하이드로-10-(9,10-디하이드로-10-하이드록시-9-옥사-10-포스파-10-티옥소페난트렌-10-일티오)-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드 (DOPO-DOPS).
- [0166] 발포성 중합체의 한 가지 바람직한 실시예에서는 상기 인 화합물(들)이 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 25 중량%, 특히 3 내지 15 중량%의 양으로 내연제로서 포함되어 있다.
- [0167] 황 화합물로서는 예를 들어 설파이드, 설파이트, 설페이트, 설페인, 설펡실레이트, 설펡, 설펡산염, 티오설페이트, 티오나이트, 티오네이트, 디설페이트, 설펡시화물, 황 질화물, 황 할로겐화물 및/또는 티올, 티오에테르, 티오젠 등과 같은 유기 황 화합물 등이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0168] 얻어진 EPS-과립을 기준으로 바람직하게 0.1 내지 10 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양으로, 특히 바람직하게는 약 2 중량%의 양으로 첨가되는 황 원소 또는 황색의 시클로옥타 황(S₈)이 특히 우수 하게 적합하다.
- [0169] 황 함유 화합물 또는 황 화합물이 115℃ 미만에서 열 무게 측정(TGA)을 이용한 분석에서 10 중량% 미만의 중량 감소를 나타내는 경우가 바람직한 것으로 입증되었으며, 예를 들면 암모늄티오설페이트, 디카프로락탐디설파이드, 폴리페닐렌설파이드, 아연 설파이드 등이다.
- [0170] 황 함유 화합물 또는 황 화합물이 적어도 하나의 S-S-결합을 갖는 경우가 특히 바람직하며, 이 경우 하나 이상의 황 원자는 예컨대 디설파이트, 디티오나이트, 시스틴, 아밀페놀디설파이드, 폴리-3차-부틸페놀디설파이드 등과 같이 2가의 형태로 존재한다.
- [0171] 본 발명에 따른 발포성 중합체들은 바람직하게 특히 스티렌의 단독- 및 공중합체로 이루어진, 바람직하게는 유리같이 투명한 폴리스티렌(GPPS), 충격 방지 폴리스티렌(HIPS), 음이온으로 중합 반응된 폴리스티렌 또는 충격 방지 폴리스티렌(A-IPS), 스티렌-알파-메틸스티렌-공중합체, 아크릴니트릴-부타디엔-스티렌 중합체(ABS), 스티렌-아크릴니트릴(SAN), 아크릴니트릴-스티렌-아크릴에스테르(ASA), 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS), 메틸 메타크릴레이트-아크릴니트릴-부타디엔-스티렌(MABS)-중합체 또는 이들의 혼합물 또는 폴리페닐렌에테르(PPE)와 의 혼합물로 이루어진 발포성 스티렌 중합체(EP) 또는 발포성 스티렌 중합체(EP)이다. 다른 아닌 폴리스티렌 에 대해서는 질적으로 고품질 제품에 대한 요구 수준이 특히 높다.
- [0172] 전술된 스티렌 중합체들은 기계적인 특성들 또는 온도에 대한 안정성을 개선하기 위하여 경우에 따라 혼화성을 촉진하는 촉진제를 사용해서 폴리아미드(PA)와 같은 열가소성 중합체, 폴리프로필렌(PP) 또는 폴리에틸렌(PE)과 같은 폴리에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테 레프탈레이트(PET) 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)와 같은 폴리에스테르, 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테 르케톤 또는 폴리에테르설파이드(PES) 또는 이들의 혼합물과 일반적으로는 중합체 용융물을 기준으로 총 최대 30 중량%까지의 비율로, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위 안에 있는 비율로 혼합될 수 있다.
- [0173] 또한, 전술된 양 범위 안에서는 예컨대 소수성으로 변형되었거나 또는 기능화된 중합체 또는 올리고머, 폴리아 크릴레이트 또는 폴리디엔과 같은 천연 고무, 예컨대 스티렌-부타디엔-블록 공중합체 또는 생물학적으로 분해될 수 있는 지방족 또는 지방족/방향족 코폴리에스테르와의 혼합물도 가능하다.
- [0174] 친화성 촉진제로서는 예컨대 말레인산 무수물-변형된 스티렌 공중합체, 에폭시기를 함유하는 중합체 또는 유기 실란이 적합하다.
- [0175] 인 화합물의 효과는 열적인 라디칼 형성체인 디쿠밀퍼옥사이드, 디3차-부틸퍼옥사이드 또는 디쿠밀과 같은 적합한 내연 상승 작용제의 첨가에 의해서 더욱 개선될 수 있다.
- [0176] 또한, 멜라민, 멜라민시아누레이트, 금속 산화물, 금속 수산화물, 포스페이트, 포스피네이트와 같은 추가의 내 연제 또는 Sb₂O₃ 또는 아연-화합물과 같은 추가의 상승 작용제를 추가로 사용할 수도 있다.
- [0177] 중합체 또는 중합체 폼이 완전히 할로젠을 함유하지 않아야 한다는 요구를 고집하지 않는다면, 인 화합물을 사 용함으로써 그리고 헥사브롬시클로도데칸(HBCD)과 같은 할로젠을 함유하는, 특히 브롬과 화합된 내연제를 더 적

은 양만큼, 바람직하게는 0.05 내지 1, 특히 0.1 내지 0.5 중량%의 범위 안에 있는 양만큼 첨가함으로써 할로젠이 감소된 폼이 제조될 수 있다.

- [0178] 본 발명의 추가의 한 가지 양태는 상기와 같은 중합체의 제조와 관련이 있다. 본 발명에 따라 서문에 언급된 방염성의 발포성 중합체들은 전술된 내연제 그리고 황 및/또는 황을 함유하는 적어도 하나의 화합물 또는 황 화합물을 본래 공지된 방식으로 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0179] 이 경우 한 가지 바람직한 방향의 방법에서는 내연제, 예를 들어 DOPO, 황 화합물(들) 및 발포제가 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 스티렌 중합체 용융물과 혼합된 다음에 이어서 과립으로 된다.
- [0180] 대안적으로는 내연제, 예를 들어 DOPO, 그리고 황 화합물(들)이 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 과립 모양의 폴리스티렌 중합체에 혼합되고 용융되며, 그 다음에 이어서 상기 용융물이 발포제와 혼합되어 과립으로 될 수도 있다.
- [0181] 또 다른 대안으로서 내연제, 예를 들어 DOPO 및 황 화합물(들)이 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 과립 모양의 EPS로 제조하거나 또는 상기 과립 모양의 EPS에 혼합하고, 그 다음에 이어서 상기 혼합물이 용융되어 과립으로 될 수도 있다.
- [0182] 또 다른 대안으로서 내연제, 예를 들어 DOPO, 황 화합물(들)이 및 발포제가 존재하는 상태에서 스티렌이 수성 현탁액 속에서 현탁-중합 반응함으로써 과립이 제조될 수도 있다.
- [0183] 본 발명에 따른 방염성의 발포성 스티렌 중합체(EPS)를 제조하기 위한 본 발명에 따른 한 가지 추가의 방법은 다음과 같은 단계들을 포함한다:
- [0184] - 분자량(Mw)이 120 000 g/mol을 초과하는, 바람직하게는 150 000 내지 250 000 g/mol의 범위 안에 있는, 특히 바람직하게는 180 000 내지 220 000 g/mol의 범위 안에 있는 PS- 또는 EPS-과립, 그리고 내연제, 특히 DOPO, 황 화합물 및 경우에 따라서는 하나 또는 다수의 추가 첨가물(들)을 계량하여 하나의 압출기 내부에 함께 제공하는 단계,
- [0185] - 모든 성분들을 압출기 내에서 함께 용융시키는 단계,
- [0186] - 하나 이상의 발포제를 선택적으로 추가로 계량하여 제공하는 단계,
- [0187] - 120°C를 초과하는 온도에서 모든 성분들을 혼합하는 단계,
- [0188] - 예컨대 1-20 bar의 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 30 내지 100°C, 특히 50 내지 80°C의 수온에서 5 mm 미만의, 바람직하게는 0.2 내지 2.5 mm의 과립 크기로 과립화 하는 단계,
- [0189] - 경우에 따라서는 예컨대 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 아미드의 금속 염, 실리케이트와 같은 코팅제로 표면을 코팅하는 단계.
- [0190] 할로젠을 함유하지 않은 본 발명에 따른 방염성의 발포성 스티렌 중합체(EPS) 및 스티렌 중합체 압출 성형 폼(XPS)은 발포제, 일반식 (I)의 인 화합물 또는 가수분해 생성물 또는 이들의 염, 그리고 황 원소 및/또는 황 함유 화합물 또는 황 화합물을 중합체 용융물 속에 혼합하고 그 다음에 이어서 압출 성형함으로써 폼 플레이트, 폼 스트랜드, 또는 발포성 과립으로 제조될 수 있다.
- [0191] 바람직하게 발포성 스티렌 중합체는 120,000을 초과하는, 특히 바람직하게는 180,000 내지 220,000 g/mol의 범위 안에 있는 분자량을 갖는다. 전단 변형 및/또는 온도 작용에 의한 분자량 감소로 인해 일반적으로 발포성 폴리스티렌의 분자량은 사용된 폴리스티렌의 분자량 아래에 있는 약 10,000 g/mol이다.
- [0192] 스티렌 중합체 용융물에는 전술된 열 가소성 중합체, 특히 스티렌 중합체 및 발포성 스티렌 중합체(EPS)가 상기 용융물의 특성을 현저히 악화시키지 않는 양으로, 일반적으로는 최대 50 중량%의 양으로, 특히 1 내지 20 중량%의 양으로 혼합된다.
- [0193] 발포제를 함유하는 스티렌 중합체 용융물은 일반적으로 상기 발포제를 함유하는 스티렌 중합체 용융물을 기준으로 총 2 내지 10 중량%, 바람직하게는 3 내지 7 중량%의 비율로 균일하게 분포된 하나 또는 다수의 발포제를 함유한다. 발포제로서는 통상적으로 EPS에 사용된 물리적인 발포제, 예컨대 2개 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소, 알코올, 케톤, 에테르 또는 할로젠과 화합된 탄화수소가 적합하다. 바람직하게는 이소-부탄, n-부탄, 이소-펜탄, n-펜탄이 사용된다. XPS를 위해서는 바람직하게 CO₂, 또는 알코올 또는 케톤과의 혼합물이 사용된다.

- [0194] 첨가된 발포제의 양은 발포성 스티렌 중합체(EPS)가 7 내지 200 g/l, 바람직하게는 10 내지 50 g/l의 팽창 능력을 갖도록 선택된다.
- [0195] 본 발명에 따른 발포성 스티렌 중합체(EPS)은 일반적으로 최대 700 g/l, 바람직하게는 590 내지 660 g/l의 범위 안에 있는 부피 밀도를 갖는다.
- [0196] 또한, 상기 스티렌 중합체 용융물에는 첨가물, 세균 형성제, 충전제, 연화제, 용해성의 그리고 불용해성의 무기 및/또는 유기 색소 및 염료, 예컨대 카본 블랙, 흑연 또는 알루미늄 분말과 같은 IR-흡수체가 함께 또는 예컨대 믹서 또는 측면 압출 성형기를 통해 공간적으로 분리된 상태로 첨가될 수 있다. 일반적으로 상기 색소 및 염료는 0.01 내지 30의 범위 안에 있는, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위 안에 있는 양으로 첨가된다. 특히 극성 염료의 경우에 염료를 스티렌 중합체 내에 균일하게 그리고 극소 분산 상태로 분배하기 위해서는 분산 보조제, 예컨대 유기 실란, 에폭시 기를 함유하는 중합체 또는 말레인 산 무수물로 채워진 스티렌 중합체를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 연화제는 스티렌 중합체를 기준으로 0.05 내지 10 중량%의 양으로 사용될 수 있는 미네랄 오일, 프탈레이트이다.
- [0197] 본 발명의 한 가지 추가의 양태는 서문에 언급된 일반식 (I)의 인 화합물들 중에 하나 이상의 인 화합물, 또는 이들이 링이 개방된 가수분해물 또는 염, 그리고 황 원소 및/또는 황을 함유하는 적어도 하나의 화합물 또는 황 화합물을 내연제로서 함유하는 중합체 폼, 특히 스티렌 중합체-입자 폼 또는 압출 성형된 폴리스티렌-경질 폼(XPS)과 관련이 있다.
- [0198] 한 가지 바람직한 중합체 폼은 본 발명에 따른 방염성의 발포성 중합체로부터, 특히 발포성 스티렌 중합체(EP S)로부터, 특히 중합체 소구체의 발포 및 소결에 의해서 또는 과립의 압출 성형에 의해서 얻어질 수 있다.
- [0199] 할로젠을 함유하지 않은 방염성의 중합체 폼은 바람직하게 8 내지 200 g/l의 범위 안에 있는, 특히 바람직하게는 10 내지 50 g/l의 범위 안에 있는 밀도를 갖고, 바람직하게는 80% 초과까지, 특히 바람직하게는 95 내지 100%까지 밀폐 기포형이거나 또는 mm³당 0.5개 초과와 기포를 갖는 주로 밀폐 기포형의 기포 구조를 갖는다.
- [0200] 본 발명에 따라 일반식 (I)의 상기 인 화합물들 중에 하나 이상의 인 화합물, 또는 이들의 링이 개방된 가수분해물 또는 염은 황 및/또는 황 함유 화합물 또는 황 화합물과 조합되어 발포성 중합체에, 특히 발포성 스티렌 중합체(EPS) 또는 발포성 스티렌 중합체(EPS)에 또는 중합체 폼에, 특히 발포성 중합체로부터 발포에 의해서 얻을 수 있는 스티렌 중합체-입자 폼에 또는 압출 성형된 폴리스티렌-경질 폼(XPS)에 내연제 또는 내연 상승 작용제로서 사용된다.
- [0201] 방염성의 압출 성형된 폴리스티렌-경질 폼(XPS)을 제조하기 위하여 인 화합물, 황 화합물 및 발포제가 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 스티렌 중합체 용융물과 혼합된 다음에 이어서 발포되거나, 또는 인 화합물 및 황 화합물이 이동식 또는 고정식 믹서에 의해서 과립 형태의 폴리스티렌 중합체에 혼합되고 용융되며, 그 다음에 이어서 상기 용융물이 발포제와 혼합되어 발포된다.
- [0202] 본 발명에서 사용될 수 있는 일반식 (I)에 따른 인 화합물 그리고 상기 인 화합물을 제조하기 위한 방법은 당업자에게 충분히 공지되어 있다. 방염성의 발포성 중합체, 예컨대 EPS를 과립 또는 구슬의 형태로 제조하기 위한 방법도 본래 당업자에게 공지되어 있다. 상기 내연제 및 황 또는 황 화합물을 함유하는 본 발명에 따른 중합체의 제조는 실제로 유사하게 이루어진다. 따라서 예를 들어 WO 2006/027241호의 실시예들이 이용될 수 있다. 이와 같은 내용은 중합체 폼 또는 XPS에도 적용된다.
- [0203] 황 또는 황 화합물의 첨가가 어떻게 이루어질 수 있는지도 공지되어 있다. 따라서 황 원소는 예를 들어 캡슐 형태로 또는 코팅된 과립 또는 입자로서 제공될 수 있다.
- [0204] 상기 제 2 양태에 따른 본 발명은 네 가지의 구체적인, 하지만 제한적으로 이해되어서는 안 되는 실시예 1 내지 4를 참조하여 아래에서 상세하게 설명된다. 실시예 5 내지 8에서는 DOPO 및 황의 상승 작용을 보여주기 위한 비교 예들이 다루어진다:
- [0205] 예 1(실시예 - DOPO 7.5% + S):
- [0206] 수득된 EPS-과립을 기준으로 7.5 중량%의 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드 (DOPO) 및 2 중량%의 황색의 황(S₈)을 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체(SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 Mw = 200,000 g/mol, 비일관성 Mw/Mn = 2.5)에 혼합하고 190℃의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이

와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

[0207] 예 2(실시예 - DOPO 15% + S):

[0208] 수득된 EPS-과립을 기준으로 15 중량%의 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드 (DOPO)가 계량 첨가되었다는 차이점으로 예 1을 반복하였다.

[0209] 예 3(실시예 - DOPO 15% + ATS):

[0210] 수득된 EPS-과립을 기준으로 6 중량%의 암모늄티오설페이트(ATS)가 계량 첨가되었다는 차이점으로 예 2를 반복하였다.

[0211] 예 4(실시예 - DOPO 15% + DCDS):

[0212] 수득된 EPS-과립을 기준으로 7 중량%의 디카프로락탐디설파이드(DCDS)가 계량 첨가되었다는 차이점으로 예 2를 반복하였다.

[0213] 예 5(예 1에 대한 비교 예 - 단지 DOPO 7.5% - S 없음):

[0214] 황이 첨가되지 않았다는 차이점으로 예 1을 반복하였다.

[0215] 예 6(예 2에 대한 비교 예 - 단지 DOPO 15% - S 없음):

[0216] 황이 첨가되지 않았다는 차이점으로 예 2를 반복하였다.

[0217] 예 7(비교 예 - 단지 S - DOPO 없음):

[0218] 수득된 EPS-과립을 기준으로 2 중량%의 황색의 황(S₈)을 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체 (SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 Mw = 200,000 g/mol, 비일관성 Mw/Mn = 2.5)에 혼합하고 190℃의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

[0219] 예 8(비교 예 - 단지 HBDC - S 없음, DOPO 없음):

[0220] 수득된 EPS-과립을 기준으로 2 중량%의 HBDC(헥사브롬시클로도데칸)을 2축 압출 성형기의 인입 영역에서 스티렌 중합체(SUNPOR EPS-STD: 6 중량% 펜탄, 사슬의 길이 Mw = 200,000 g/mol, 비일관성 Mw/Mn = 2.5)에 혼합하고 190℃의 압출 성형기 내에서 용융하였다. 이와 같이 얻어진 중합체 용융물을 20 kg/h의 처리량으로 노즐 플레이트를 통해 이송하였고, 압력을 받는 수중 과립화 장치를 이용해서 콤팩트한 EPS-과립으로 과립화 하였다.

[0221] 아래의 표 1은 결과들을 일목요연하게 열거하고 있으며, 본 경우에는 규정된 테스트 피스의 발화 특성 그리고 발포된 폼 구슬이 붕괴될 때까지의 시간 또는 안정성 그리고 냄새를 검사하였다.

[0222] 표 1: 본 발명에 따른 중합체 또는 중합체 폼의 검사

	발화 검사	안정성	냄새
(예 1에 따른) 시험 1	3	3	4
(예 2에 따른) 시험 2	1	4	4
(예 3에 따른) 시험 3	1	2	3
(예 4에 따른) 시험 4	1	3	2
(예 5에 따른) 시험 5	5	2	1
(예 6에 따른) 시험 6	4	4	1
(예 7에 따른) 시험 7	5	1	4
(예 8에 따른) 시험 8	1	1	1

[0223]

[0224]

전술된 예 1 내지 8의 생성물을 이용한 검사를 통해서 우측 열들에 있는 시험 결과들을 얻었다.

[0225]

상기 표에서 예컨대 예 6은 DOPO를 함유하고 황이 없는 방염성 중합체 또는 폼에 상응하게 예 2, 3 및 4에 대한 직접적인 참조- 또는 기준점이 되는데, 그 이유는 동일한 양의 DOPO가 함유되어 있기 때문이다.

[0226]

종래 기술을 위한 추가의 기준으로서는 예 8이 적용된다. 결과들이 1 내지 5의 숫자 값으로 표기됨으로써, 시험의 모든 평가들은 상기 기준 시험 8을 참조하며, 이 경우 작은 숫자, 특히 1은 더 바람직한 경향이 있고, 상대적으로 더 큰 숫자, 특히 5는 더 바람직하지 않다.

[0227]

상세하게 설명하면:

[0228]

발화 검사(표 1의 2열):

[0229]

예들로부터 얻어진 EPS-과립을 포화 수증기에 의해 15 내지 25 kg/m³의 부피 밀도를 갖는 폼 구슬로 예비 발포하였고, 24시간 동안 중간 저장하였으며, 성형 부품 자동화 장치 내에서 폼 플레이트로 성형하였다.

[0230]

상기 폼 플레이트로부터 2 cm 두께의 테스트 피스를 절단하였고, 상기 테스트 피스를 72시간 후에 DIN 4102-2에 따른 발화 테스트(B2 - 소형 버너 테스트)에서 70℃의 온도에서 컨디셔닝 하였다.

[0231]

1 내지 5의 숫자로 평가된 결과들을 헥사브롬시클로로데칸(HBCD)으로 내염 처리된 EPS(예 8)에 대하여 상대적으로 평가하였다. 이때 "발화 검사" 열에 있는 1의 값들은 테스트 물질이 자체 발화 특성과 관련하여 HBCD-보호된 EPS와 아주 동일한 특성을 나타낸다는 것을 의미한다. 5의 값들은 발화 특성이 매우 나쁘고, 내염 처리되지 않은 EPS의 발화 특성에 상응한다는 것을 의미한다.

[0232]

폼 구조의 안정성(표 1의 3열):

[0233]

상기 예들로부터 얻어진 EPS-과립을 포화 수증기에 노출시켰고, 구슬의 붕괴가 기록될 때까지의 시간을 측정하였다. 상기 시간을 결과들에 대한 요약서에서 내연제 없는 EPS 입자들에 대하여 상대적으로 평가하였다. 인을 기본으로 하는 내연제의 연화 작용에 의해서 상기 EPS 입자들은 예비 발포시에 상이한 안정성을 나타냈다.

[0234]

이때 3열에 있는 1의 값들은 구슬이 정상적인 안정성을 갖는다는 것을 의미한다. 5의 값들은 성형 부품 제조에 적합한 폼 구조가 생성되지 않으면서 구슬이 즉시 붕괴된다는 것을 의미한다.

[0235]

냄새(표 1의 4열):

[0236]

예들로부터 얻어진 EPS-과립을 포화 수증기에 의해 15 내지 25 kg/m³의 부피 밀도를 갖는 폼 구슬로 예비 발포하였고, 24시간 동안 중간 저장하였으며, 성형 부품 자동화 장치 내에서 폼 플레이트로 성형하였다.

[0237]

상기 폼 플레이트로부터 2 cm 두께의 테스트 피스를 절단하였고, 다수의 실험실 협력자에 의해 센서를 이용해서 냄새 검사를 실시하였다. 평가는 기준에 따라서, 즉 평가 1에 상응하는 "느낄 수 없음" 내지 평가 5의 "불쾌하고 괴롭다"에 따라서 주관적으로(subjective) 이루어졌다.

[0238]

상기 시험들로부터 분명하게 알 수 있는 바와 같이, 예 2, 3 및 4의 제작 재료들은 예 6의 제작 재료에 비해 발화 검사에서 확실하게 개선된 결과들을 나타냈다. 예 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 단지 황을 첨가하는 경우

만 비교적 더 나쁜 발화 특성을 나타냈지만, 시험 2 내지 4에서는 상기와 같은 수준에서 예상할 수 없었던 놀라울 정도로 우수한 결과들이 나타났다. 따라서 본 발명에 따른 또는 상기와 같은 방식으로 보호된 중합체 및 폼은 적어도 자체 발화 특성과 관련해서는 단지 DOPO만으로 보호된 중합체 및 순수한 황과 혼합된 중합체보다 훨씬 더 바람직하다.

- [0239] DOPO의 양이 더 적은 경우에 이미 예상치 못했던 확실한 내화성 증가 또는 개선이 나타났다(예 5와 비교한 예 1).
- [0240] 놀랍게도 안정성도 마찬가지로 단지 사소한 영향만을 받았거나 심지어 증가하였다.
- [0241] 황을 함유하는 물질의 첨가가 냄새에 대하여 검출될만한 정도의 효과를 나타냈지만, 예를 들어 디카프로락탐디설파이드가 첨가된 시험 4에서는 냄새가 한계 안에서 유지되었다.