



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0043723
(43) 공개일자 2011년04월27일

(51) Int. Cl.

C08L 25/06 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01) *C08J 9/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7004513

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월28일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년02월25일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/059697

(87) 국제공개번호 WO 2010/012702

국제공개일자 2010년02월04일

(30) 우선권주장

08161337.4 2008년07월29일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자

슈프스, 카르스텐

독일 67342 슈페이어 암 로쓰스프룽 17

한, 클라우스

독일 67281 키르흐하임 임 뷔겐 9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 팽창가능한 열가소성 중합체 블렌드

(57) 요약

본 발명은 폴리스티렌, 탄성 블록 공중합체 및 폴리페닐렌 에테르를 기재로 하는 팽창가능한 열가소성 중합체 블렌드에 관한 것이다.

(72) 발명자

크놀, 콘라트

독일 68199 만하임 탄해우저링 71

루크데셀, 훌게르

독일 67487 세인트 마틴 임 반홀츠 14

아쓰만, 엔스

독일 68165 만하임 휴고-볼프-스트라쎄 6

빈터링, 헬무트

독일 67067 루드비샤펜 코니크스트라쎄 85

특허청구의 범위

청구항 1

폴리스티렌 P1,

1종 이상의 비닐방향족 단량체 및 1종 이상의 디엔 단량체로 이루어진 탄성 블록 공중합체 P2, 및 적절한 경우 발포성 폴리스티렌과 함께 배합된 물질의 형태인, 폴리페닐렌 에테르 P3 을 포함하며, 여기서 포함된 성분 P2의 양이 P1, P2 및 P3를 기준으로 4.5 중량% 초과인 팽창가능한 열가소성 중합체 블렌드.

청구항 2

제1항에 있어서, 발포제를 포함하는 팽창가능한 열가소성 중합체 블렌드.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, P1, P2 및 P3 전체를 기준으로

93 내지 41 중량%의 P1,

5 내지 45 중량%, 특히 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상의 P2, 및 2 내지 14 중량%의 P3

을 포함하는 중합체 블렌드.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

1종 이상의 추가의 중합체 P4, 및

적절한 경우, 그 자체로 통상적인 첨가제

를 또한 포함하는 중합체 블렌드.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, P2가 경질 상을 형성하고 비닐방향족 단량체의 중합 단위가 혼입된 블록 A, 및 연질 상을 형성하고 비닐방향족 단량체 및 또한 디엔의 중합 단위가 혼입된 엘라스토머성 블록 B/A 를 포함하는 것인 중합체 블렌드.

청구항 6

제5항에 있어서, 블록 A의 유리 전이 온도 Tg가 25°C 초과이고, 블록 B/A의 유리 전이 온도 Tg가 25°C 미만이고, 블록 A 대 블록 B/A의 상 부피 비가 전체 블록 공중합체를 기준으로 경질 상의 비율이 1 내지 40 부피%이고 디엔의 중량비가 50 중량% 미만이도록 선택되는 것인 중합체 블렌드.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 중합체 블렌드를 포함하는 펠렛화 중합체 물질.

청구항 8

- a) 제1항에 따른 성분 P1, P2 및 P3의 혼합,
- b) 바람직하게는 압출기에서의 용융,
- c) 탈휘발화,
- d) 발포제 및, 적절한 경우, 첨가제의 혼합을 통한 혼입,

- e) 냉각,
 - f) 다이 플레이트를 통한 배출, 및
 - g) 펠렛화
- 를 통한 제6항에 따른 중합체 블렌드의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 따른 중합체 펠렛의 응합을 통해 수득가능한 성형가능한 발포체 성형물.

청구항 10

제9항에 따른 성형 발포체의 포장 물질로서의 용도.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 팽창가능한 열가소성 중합체 블렌드, 이 중합체 블렌드로부터 수득가능한 펠렛, 상기 중합체 블렌드의 제조 방법, 및 또한 발포체에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

현탁 중합을 통한 팽창가능한 스티렌 중합체, 예컨대 팽창가능한 폴리스티렌 (EPS)의 제조 방법은 오랜 기간 동안 공지되었다. 이를 방법의 단점은 과량의 폐수 발생 및 이의 처분을 필요로 한다는 것이다. 중합체는 내부물을 제거하기 위해 건조되어야 한다. 현탁 중합 반응은 또한 통상적으로 광범위한 비드 크기 분포를 초래하고, 이로 인해 다양한 비드 분획물로의 복잡한 체질이 필요하다.

[0003]

팽창된 및 팽창가능한 스티렌 중합체는 또한 압출 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 여기서, 발포체는 예로서 압출기에 의해 중합체 용융물로 혼합에 의해 혼입되며, 다이 플레이트를 통해 운반되고, 펠렛화되어 미립자 또는 연장된 펠렛을 제공한다 (US-A-3,817,669호, GB-A-1,062,307호, EP-B 0 126 459호, US-A-5,000,891호).

[0004]

EP-A 668 139호에는 발포체를 포함하는 용융물이 분산, 체류, 및 냉각 단계에서 정적 혼합 부재에 의해 제조되고, 이어서 펠렛화되는 팽창가능한 폴리스티렌 펠렛 (EPS)의 제조 방법이 기재되어 있다. 고화 온도를 조금 초과하는 온도로 용융물을 냉각시키는 것은 과량의 열의 소산을 필요로 한다.

[0005]

펠렛화를 위한 다양한 방법이 압출 후 발포가 실질적으로 회피되는 것을 목표로 제안되었으며, 예에는 수중 펠렛화 (EP-A 305 862호), 분무 미스트 (WO 03/053651호), 또는 미립화 (US-A-6,093,750호)가 있다.

[0006]

발포체 제품의 이상적인 단열 특성 및 양호한 표면을 달성하기 위한 결정적으로 중요한 요소는 팽창가능한 스티렌 중합체 (EPS)의 발포 동안 설정된 셀 수 및 발포체 구조이다. 압출에 의해 제조된 EPS 펠렛은 종종 발포성이 아니어서 이상적인 발포체 구조의 발포체를 제공하지 못한다.

[0007]

WO 94/25516호, EP-A 682 077호, DE-A 197 10 442호, 및 EP-A 0 872 513호에는 탄성 폴리스티렌 발포체를 위한 팽창가능한 고무-개질 스티렌 중합체가 기재되어 있다.

[0008]

WO 2005/06652호에는 5 내지 100 중량%의 스티렌 공중합체 A), 0 내지 95 중량%의 폴리스티렌 B), 및 A) 및 B) 외에 0 내지 95 중량%의 열가소성 중합체 C)를 포함하는 팽창가능한 열가소성 중합체 펠렛으로 이루어진 예비 발포된 발포체 비드의 응합을 통해 수득가능한, 밀도가 10 내지 100 g/1인 성형가능한 발포체 성형물, 및 또한 상기 팽창가능한 열가소성 중합체 펠렛의 제조 방법이 기재되어 있다. 예로서, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN)가 스티렌 공중합체 A)로서 기재되어 있다.

[0009]

공지된 블렌드 계가 고무-개질 스티렌 중합체의 상대적으로 높은 함량으로 사용될 경우, 제품은 통상적으로 단지 상대적으로 높은 밀도의 발포체이다. 본 발명의 목적은 이러한 블렌드를 사용하여 쉽게 수득가능하고 가공성이 양호한 저밀도 발포체를 제공하는 것이다.

[0010]

이제, 하부의 팽창가능한 열가소성 중합체 펠렛이 폴리페닐렌 에테르를 포함할 경우, 특히 유리한 특성을 갖는 성형가능한 발포체 및 이로부터 제조된 성형물이 수득된다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 발명은
- [0012] 폴리스티렌 P1,
- [0013] 1종 이상의 비닐방향족 단량체 및 1종 이상의 디엔 단량체로 이루어진 탄성 블록 공중합체 P2, 및
- [0014] 적절한 경우 발포성 폴리스티렌과 함께 배합된 물질의 형태인 폴리페닐렌 에테르 P3를 포함하며, 포함된 성분 P2의 양이 P1, P2 및 P3 전체를 기준으로 4.5 중량% 초과인 팽창가능한 열가소성 중합체 블렌드를 제공한다.
- [0015] 본 발명은 또한 본 발명의 중합체 블렌드로부터 수득가능한 중합체 펠렛, 및 또한 해당 중합체 펠렛의 성형가능한 발포체 및 성형가능한 발포체 성형물의 제조를 위한 용도를 제공한다.
- [0016] 본 발명의 성형가능한 발포체 성형물은 높은 내용매성, 양호한 온도 변화에 대한 내성, 높은 기계적 강성, 취입 특성을 양호하게 유지시키는 능력, 및 양호한 가공성을 갖는다.
- [0017] 한 바람직한 실시양태에서, 중합체 블렌드는 P1, P2, 및 P3 전체를 기준으로 P2를 4.5 중량% 초과로 포함한다. 한 특히 바람직한 실시양태에서, P1, P2, 및 P3 전체를 기준으로 중합체 블렌드는
- [0018] 93 내지 41 중량%의 P1,
- [0019] 5 내지 45 중량%, 특히 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상의 P2, 및
- [0020] 2 내지 14 중량%의 P3을 포함한다.
- [0021] 사용되는 폴리스티렌 P1은 자유-라디칼 경로에 의해 중합된 충격성-개질 폴리스티렌 (HIPS) 또는 투명유리형 폴리스티렌 (GPPS), 또는 음이온 중합 폴리스티렌 (APS), 또는, 예를 들어, 음이온 중합 충격성-개질 폴리스티렌 (AIPS)을 포함할 수 있다.
- [0022] 한 특히 바람직한 실시양태에서, 예를 들어, GPPS 또는 충격성-개질 폴리스티렌 (HIPS), 또는 GPPS 및 HIPS로 이루어진 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0023] 탄성 블록 공중합체 P2는 바람직하게는 경질 상을 형성하고 비닐방향족 단량체의 중합 단위가 혼입된 하나 이상의 블록 A, 및/또는 제1 엘라스토머성 (연질) 상을 형성하고 디엔 단량체를 포함하는 하나 이상의 블록 B, 및 연질 상을 형성하고 비닐방향족 단량체 및 또한 디엔의 중합 단위가 혼입된 하나 이상의 엘라스토머성 블록 B/A를 포함하며, 블록 A의 유리 전이 온도 Tg는 25°C 초파이고, 블록 B 및 B/A의 유리 전이 온도 Tg는 25°C 미만이고, 블록 A 대 블록 B/A의 상 부피 비는 전체 블록 공중합체를 기준으로 경질 상의 비율이 1 내지 40 부피%이고 디엔의 중량비가 50 중량% 미만이도록 선택된다. 적합한 블록 공중합체는 예를 들어 WO-A-95/35335호에 기재되어 있다.
- [0024] 이러한 유형의 엘라스토머성 블록 공중합체를 수득하는 방법은 상기 변수를 사용하여 연질 상을 비닐방향족과 디엔의 랜덤 공중합체로부터 형성하며, 비닐방향족 및 디엔의 랜덤 공중합체를 극성 공용매의 존재 하의 중합으로 수득하는 것이다.
- [0025] 한 바람직한 블록 공중합체는 예를 들어 하기 화학식 1 내지 11 중 하나에 의해 나타낼 수 있다:
- [0026] (1) $(A-B/A)n$; (2) $(A-B/A)n-A$; (3) $B/A-(A-B/A)n$; (4) $X-[(A-B/A)n]m+I$; (5) $X-[(B/A-A)n]m+I$; (6) $X-[(A-B/A)n-A]m+I$; (7) $X-[(B/A-A)n-B/A]m+I$; (8) $Y-[(A-B/A)n]m+I$; (9) $Y-[(B/A-A)n]m+I$; (10) $Y-[(A-B/A)n-A]m+I$; (11) $Y-[(B/A-A)n-B/A]m+I$.
- [0027] 여기서,
- [0028] A는 비닐방향족 블록이며,
- [0029] B/A는 연질 상, 즉 디엔 단위 및 비닐방향족 단위의 랜덤 배열로 이루어진 블록이고,
- [0030] X는 n-관능성 개시제의 라디칼이며,
- [0031] Y는 m-관능성 커플링제의 라디칼이고,

- [0032] m 및 n 은 1 내지 10의 자연수이다.
- [0033] 화학식 A-B/A-A, X-[$-B/A-A$] $_2$, 및 Y-[$-B/A-A$] $_2$ (약어의 의미는 상기 기재함) 중 하나의 블록 공중합체가 바람직하고, 연질 상이 블록 (12) (B/A)1-(B/A)2; (13) (B/A)1-(B/A)2-(B/A)1, 또는 (14) (B/A)1-(B/A)2-(B/A)3로 세분되는 블록 공중합체가 특히 바람직하며, 여기서 개개의 블록 B/A 중 이들의 비닐방향족/디엔 비는 상이하거나 (B/A)1 및 (B/A)2로 제한되는 블록 내에서 연속적으로 변경되며, 개개의 서브블록의 유리 전이 온도 Tg는 250°C 미만이다.
- [0034] 각각의 분자 중 복수의 블록 B/A 및/또는 A의 물 질량이 상이한 블록 공중합체가 마찬가지로 바람직하다.
- [0035] 전반적인 중요한 요소는 단순히 엘라스토머성 블록 공중합체가 형성되는 것이기 때문에, 오직 비닐방향족 단위로 이루어진 블록 A 대신에 블록 B가 발생하는 것이 동일하게 가능하다. 이러한 공중합체의 가능한 구조의 예에는 (15) 내지 (18): (15) B-(B/A); (16) (B/A)-B-(B/A); (17) (B/A)1-B-(B/A)2; (18) B-(B/A)1-(B/A)2가 있다.
- [0036] 본 발명의 목적을 위해, 스티렌 및 또한 α -메틸스티렌 및 비닐톨루엔, 및 또한 이들 화합물의 혼합물이 바람직한 비닐방향족 화합물이다. 바람직한 디엔은 부타디엔 및 이소프렌, 및 또한 페페릴렌, 1-페닐부타디엔, 및 또한 이들 화합물의 혼합물이다.
- [0037] 한 특히 바람직한 단량체 조합은 부타디엔 및 스티렌이다. 하기의 모든 중량 데이타 및 부피 데이타는 이 조합을 기준으로 하며, 공업적 동등물의 스티렌 및 부타디엔이 사용될 경우, 데이타는 적절한 경우 상응한 환산을 필요로 한다.
- [0038] B/A 블록은 약 75 내지 30 중량%의 스티렌 및 25 내지 70 중량%의 부타디엔으로 이루어진다. 연질 블록의 비율은 부타디엔이 35 내지 70%이고 스티렌이 65 내지 30%인 것이 특히 바람직하다.
- [0039] 단량체 조합이 스티렌/부타디엔일 경우에, 전체 블록 공중합체 중 디엔의 중량비는 15 내지 65 중량%이고, 비닐방향족 성분의 중량비는 이에 상응하여 85 내지 35 중량%이다. 단량체 구성이 25 내지 60 중량%의 디엔 및 75 내지 40 중량%의 비닐 방향족 화합물로 이루어진 부타디엔-스티렌 블록 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0040] 블록 공중합체는 바람직하게는 극성 공용매를 첨가한 비극성 용매 중에서의 음이온 중합에 의해 제조된다. 사용되는 용매는 바람직하게는 지방족 탄화수소, 예컨대 시클로헥산 또는 메틸시클로헥산을 포함한다. 극성 비양성자성 화합물, 예컨대 에테르 및 3차 아민이 루이스 염기로서 바람직하다. 특히 효과적인 에테르의 예에는 테트라하이드로푸란 및 지방족 폴리에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르가 있다. 언급될 수 있는 3차 아민에는 트리부틸아민 및 피리딘이 있다. 소량, 예를 들어 0.5 내지 5 부피%의 극성 공용매를 비극성 용매에 첨가한다. 0.1 내지 0.3 부피%의 테트라하이드로푸란이 특히 바람직하다. 대부분의 경우에서 약 0.2 부피%의 양이 적당한 것으로 실험에서 나타났다.
- [0041] 루이스 염기의 첨가된 양, 및 이의 구조는 디엔 단위의 1,2 및 1,4 연결 비율 및 공중합 변수를 결정한다. 예를 들어, 중합체의 비율은 모든 디엔 단위를 기준으로 1,2 연결이 15 내지 40%이고 1,4 연결이 85 내지 60%이다.
- [0042] 음이온 중합 반응은 바람직하게는 유기금속 화합물에 의해 개시된다. 알칼리 금속, 특히 리튬 화합물이 바람직하다. 개시제의 예에는 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 및 tert-부틸리튬이 있다. 유기금속 화합물은 화학적으로 불활성인 탄화수소 중의 용액의 형태로 첨가된다. 첨가되는 양은 중합체의 목적하는 분자량에 좌우되나, 통상적으로 단량체를 기준으로 0.002 내지 5 mol%이다.
- [0043] 중합 온도는 0 내지 130°C일 수 있다.
- [0044] 온도의 범위는 바람직하게는 30 내지 100°C이다.
- [0045] 고체 중 연질 상의 부피비가 기계적 특성을 결정하는데 중요하다.
- [0046] 디엔 서열 및 비닐방향족 서열로 이루어진 연질 상의 부피비는 바람직하게는 60 내지 95%, 바람직하게는 70 내지 90%, 특히 바람직하게는 80 내지 90%이다. 비닐방향족 단량체로부터 제조된 블록 A는 경질 상을 형성하며, 이의 부피비는 이에 상응하여 5 내지 40%, 바람직하게는 10 내지 30%, 특히 바람직하게는 10 내지 20%이다.
- [0047] 두 상의 부피비는 대조 전자 현미경 또는 고체-상태 NMR 분광법에 의해 측정될 수 있다.
- [0048] 비닐방향족 블록의 비율은 폴리디엔 분획물의 오스뮴 분해 후 침전 및 칭량에 의해 결정될 수 있다.

- [0049] 중합체에서 발견될 수 있는 상의 비는 중합이 항상 완결되도록 하는 경우 사용된 단량체의 양으로부터 계산될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 목적을 위해서, 블록 공중합체는 B/A 블록으로부터 형성된 연질 상의 부피비 (%) 및 연질 상 중 디엔 단위의 비율 (스티렌/부타디엔 조합의 경우 25 내지 70 중량%임)로부터 수득된 비율을 통해 명백히 규정된다.
- [0051] 유리 전이 온도 (T_g)는 비닐방향족 화합물을 블록 공중합체의 연질 블록으로 랜덤 혼입시키는 것과 중합 반응 동안 루이스 염기를 사용하는 것에 영향을 받는다. 전형적인 유리 전이 온도는 -50 내지 $+250^\circ\text{C}$, 바람직하게는 -50 내지 $+50^\circ\text{C}$ 이다.
- [0052] 여기서 블록 A의 몰 질량은 통상적으로 1000 내지 200000 , 바람직하게는 3000 내지 80000 [g/mol]이다. 한 분자 내에서 A 블록은 몰 질량이 상이할 수 있다.
- [0053] 블록 B/A의 몰 질량은 통상적으로 2000 내지 250000 [g/mol]이고, 바람직한 값은 5000 내지 150000 [g/mol]이다.
- [0054] 블록 B/A는 블록 A와 같이 또한 한 분자 내에서 몰 질량 값이 상이할 수 있다.
- [0055] 바람직한 중합체 구조는 A-B/A-A , X-[-B/A-A]_2 , 및 Y-[-B/A-A]_2 이며, 여기서 랜덤 블록 B/A 자체는 블록 $\text{B}_1/\text{A}_1-\text{B}_2/\text{A}_2-\text{B}_3/\text{A}_3-\dots$ 로 세분될 수 있다. 랜덤 블록은 2 내지 15개의 랜덤 서브블록, 특히 바람직하게는 3 내지 10개의 서브블록으로 이루어지는 것이 바람직하다. 산업적 조건하에 음이온 중합 반응을 피하기 어렵기 때문에, 랜덤 블록 B/A를 최대 수의 서브블록 B_n/A_n 으로 나누는 것이 서브블록 B_n/A_n 내의 구성에 구배가 있을지라도 B/A 블록이 전반적으로 실질적으로 완전한 랜덤 중합체로서 거동한다는 명확한 이점을 제공한다 (하기 참조). 따라서 루이스 염기를 이론양 미만으로 첨가하여, 이에 따라 1,4 디엔 연결의 비율을 증가시키고 유리 전이 온도 T_g 를 낮추고 중합체의 가교 민감성을 감소시키는 것이 분명히 가능하다. 일부 비율의 서브블록이 높은 디엔 분획으로 제공될 수 있다.
- [0056] 비닐방향족 화합물을 포함한 총 중량에 대한 디엔으로 이루어진 중량비는 바람직하게는 25 내지 70%이다. 이어서 블록 A는 비닐방향족 화합물을 첨가함으로써 물질상에 중합될 수 있다. 대신에, 커플링 반응을 사용하여 필요한 중합체 블록을 서로 결합시키는 것이 또한 가능하다. 이관능성 개시의 경우, B/A 블록이 먼저 생성되고, 이어서 A 블록이 생성된다.
- [0057] 사용되는 폴리페닐렌 에테르 P3의 몰 질량 (중량 평균 M_w)은 통상적으로 10000 내지 80000 g/mol, 바람직하게는 20000 내지 60000 g/mol이다. 이는 DIN 53 726에 따라 25°C 에서 클로로포름 중 0.5 중량% 농도 용액으로 측정된 0.2 내지 0.9 dL/g, 바람직하게는 0.35 내지 0.8dL/g, 및 특히 0.45 내지 0.6dL/g의 환원 비점도 (n_{red})에 상응한다. 특히 적합한 물질 계는 지이 플라스틱스 (GE Plastics) (사빅 (SABIC))에 의해 시판되는 제품 노릴 (Noryl) 8890C이다.
- [0058] 특히 바람직한 폴리페닐렌 에테르는 화학식 $(-\text{Ar}-\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4-\text{O}-)$ 의 반복 단위를 가지며,
- [0059] 상기 식에서,
- [0060] Ar은 아릴 라디칼이고,
- [0061] R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 은 서로 독립적으로 1가의 치환기, 특히 수소, 할로겐화물, 특히 염소 및 브롬, 알킬, 특히 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 라우릴, 스테아릴; 알콕시, 특히 메톡시 및 에톡시이다.
- [0062] 상기 기재된 화학식의 단일 반복 단위를 갖는 단일중합체가 사용될 수 있으며, 또한 2종 이상의 반복 단위의 조합을 사용하는 공중합체도 사용될 수 있다.
- [0063] 적합한 폴리페닐렌 에테르는 바람직하게는 o-이치환 폐놀의 산화 커플링에 의해 제조된다. 언급될 수 있는 치환기의 예에는 할로겐 원자, 예컨대 염소 또는 브롬, 및 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이 있으며, 이들은 바람직하게는 알파 위치에 3차 수소 원자를 갖지 않고, 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸 라디칼이 있다. 알킬 라디칼은 이어 할로겐 원자, 예컨대 염소 또는 브롬, 또는 히드록실기에 의해 치환될 수 있다. 가능한 치환기의 다른 예에는 알콕시 라디칼, 바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 라디칼, 또는 폐닐 라디칼이 있고, 적절한 경우 할로겐 원자 및/또는 알킬기에 의해 치환된다. 다양한 폐놀의 공중합체가 역시 적합하며, 예에는 2,6-디메틸페놀 및 2,3,6-트리메틸페놀의 공중합체가 있다. 물론, 또한 다양한 폴리페닐렌

에테르의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0064] 비닐방향족 중합체와 상용성인, 즉 이를 중합체에 완전히 또는 매우 실질적으로 가용성인 폴리페닐렌 에테르를 사용하는 것이 바람직하다 (문헌 [A. Noshay, Block Copolymers, 8 내지 10 면, Academic Press, 1977] 및 [O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, 117 내지 189면] 참조).

[0065] 폴리페닐렌 에테르의 예에는 폴리(2,6-디라우릴-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2,6-디메톡시-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2,6-디에톡시-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2-메톡시-6-에톡시-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2-에틸-6-스테아릴옥시-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2,6-디-클로로-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2-메틸-6-페닐-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2,6-디벤질-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2-에톡시-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2-클로로-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2,5-디브로모-1,4-페닐렌 에테르)가 있다. 치환기가 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼인 폴리페닐렌 에테르를 사용하는 것이 바람직하며, 예에는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌 에테르), 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌 에테르), 및 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌 에테르)가 있다.

[0066] 단일중합체는 개개의 폐놀의 반응에 의해 제조될 수 있고, 공중합체는 또한 2종 이상의 상이한 폐놀의 반응에 의해 제조될 수 있다. PPE 공중합체는 상기 폴리페닐렌 에테르 중 하나로부터 트리알킬페놀, 예컨대 2,3,6-트리메틸페놀의 첨가에 의해 제조될 수 있다. 폴리페닐렌 에테르 및 비닐방향족 중합체, 예컨대 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 및 클로로스티렌으로 이루어진 그라프트 공중합체가 또한 적합하다.

[0067] 중합체 P1 및 P2에 더불어, 물질은 또한 P1 및 P2 외에 또한 1종 이상의 중합체 P4를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 중합체 P4의 예에는 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 (ASA), 폴리아미드 (PA), 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌 (PP) 또는 폴리에틸렌 (PE), 폴리아크릴레이트, 예컨대 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 폴리카르보네이트 (PC), 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 폴리에테르 숀폰 (PES), 폴리에테르 케톤 (PEK), 또는 폴리에테르 술파이드 (PES), 또는 이들의 혼합물이 있다. 폴리아미드 (PA)가 바람직하다.

[0068] 한 특히 바람직한 실시양태에서, 중합체 블렌드는 발포제를 포함하는 중합체 용융물을 기준으로 균일하게 분산된 1종 이상의 발포제를 2 내지 12 중량%, 바람직하게는 3 내지 9 중량%의 총 비율로 포함한다. 적합한 발포제는 EPS에서 통상적으로 사용되는 물리적 발포제, 예를 들어 2 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소, 알콜, 케톤, 에테르, 에스테르, 또는 할로겐화 탄화수소가 있다. 이소부탄, n-부탄, 이소펜탄, 또는 n-펜탄을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 공발포제는 에탄올, 아세톤, 메틸알 (디메톡시메탄), 및 메틸 포르메이트이다.

[0069] 본 발명은 또한

[0070] a) 성분 P1, P2 및 P3을 혼합하고,

[0071] b) 바람직하게는 압출기에서, 용융시키고,

[0072] c) 탈휘발화하고,

[0073] d) 적절한 경우, 발포제 및, 적절한 경우, 첨가제를 혼합하여 혼입시키고,

[0074] e) 냉각하고,

[0075] f) 다이 플레이트를 통해 배출시키고, 적절한 경우,

[0076] g) 수조에서 10 내지 15 bar의 수압에서, 바람직하게는 0.65 mm 펠렛화 다이를 통해, 펠렛화함으로써

[0077] 중합체 블렌드를 제조하는 방법을 제공한다.

[0078] 본 발명의 팽창가능한 중합체 펠렛을 제조하기 위해서, 발포제는 혼합에 의해 중합체 용융물에 혼입된다. 방법은 하기 단계를 포함한다: a) 용융물 제조, b) 혼합, c) 냉각, d) 운반, 및 e) 펠렛화. 각각의 이들 단계는 플라스틱 가공에 공지된 장치 또는 장치 조합을 사용하여 수행될 수 있다. 혼합에 의한 혼입에 적합한 장치는 정적 또는 동적 혼합기, 예컨대 압출기이다. 중합체 용융물은 중합 반응기로부터 직접 얻거나, 혼합 압출기에서 직접 제조되거나, 또는 중합체 펠렛의 용융을 통해 별도의 용융 압출기에서 제조될 수 있다. 용융물의 냉각은 혼합 어셈블리 또는 별도의 냉각기에서 수행할 수 있다. 사용될 수 있는 펠렛화기의 예에는 가압 수중 펠렛화

기, 회전식 나이프가 있고 온도-조절 액체의 분무-미스트를 통해 냉각시키는 펠렛화기, 또는 미립화를 수반하는 펠렛화기가 있다. 방법을 수행하는 장치의 적합한 배열의 예를 하기에 기재하였다:

[0079] a) 중합 반응기 - 정적 혼합기/냉각기 - 펠렛화기

[0080] b) 중합 반응기 - 압출기 - 펠렛화기

[0081] c) 압출기 - 정적 혼합기 - 펠렛화기

[0082] d) 압출기 - 펠렛화기

[0083] 배열은 또한 첨가제, 예를 들어 고체 또는 열-민감성 첨가제를 도입하기 위한 보조 압출기를 가질 수 있다.

[0084] 발포제를 포함하는 중합체 용융물이 다이 플레이트를 통해 운반될 때 발포제를 포함하는 중합체 용융물의 온도는 통상적으로 140 내지 300°C, 바람직하게는 160 내지 240°C이다. 유리 전이 온도 부근으로 냉각시키는 것은 불필요하다.

[0085] 다이 플레이트는 적어도 발포제를 포함하는 폴리스티렌 용융물의 온도로 가열된다. 다이 플레이트의 온도는 바람직하게는 발포제를 포함하는 중합체 용융물의 온도보다 20 내지 100°C 높다. 이로 인해 다이에서의 중합체의 침착이 방지되고 펠렛화가 문제 없이 수행된다.

[0086] 시장성이 높은 펠렛 크기를 수득하기 위해서, 다이의 배출구에서 다이 구멍의 직경 (D)는 0.2 내지 1.5 mm, 바람직하게는 0.3 내지 1.2 mm, 특히 바람직하게는 0.3 내지 0.8 mm이어야 한다. 심지어 다이 팽창 후에도, 이는 펠렛 크기를 2 mm 미만, 특히 0.4 내지 1.4 mm로 조절하여 설정하는 것을 가능하게 한다.

[0087] 다이 팽창은 문자량 분포뿐만 아니라 다이의 기하구조에 의해 영향을 받을 수 있다. 다이 플레이트는 바람직하게는 L/D 비가 2 이상인 구멍을 가지며, 여기서 길이 (L)은 직경이 다이의 배출구에서의 직경 (D) 이하인 다이 부분을 나타낸다. L/D 비는 바람직하게는 3 내지 20이다.

[0088] 다이 플레이트 내의 다이 입구에서 구멍의 직경 (E)는 통상적으로 다이의 배출구에서의 직경 (D)보다 2배 이상 커야 한다.

[0089] 한 실시양태에서 다이 플레이트는 원뿔형 유입구가 있는 구멍을 갖고, 유입구 각 α 가 180° 보다 작으며, 바람직하게는 30 내지 120°이다. 또 다른 실시양태에서, 다이 플레이트는 원뿔형 출구가 있는 구멍을 갖고, 출구 각 β 가 90° 보다 작으며, 바람직하게는 15 내지 45°이다. 스티렌 중합체에서 조절된 펠렛 크기 분포를 생성하기 위해서, 다이 플레이트는 상이한 배출구 직경 (D)의 구멍을 갖출 수 있다. 다이 기하구조의 다양한 실시양태는 또한 서로 조합될 수 있다.

[0090] 가공성을 개선하기 위해서, 마무리된 팽창가능한 중합체 펠렛은 글리세롤 에스테르, 대전방지제, 또는 고결방지제로 코팅될 수 있다.

[0091] 발포성을 개선하기 위해서, 내부 물의 미분된 액적이 중합체 매트릭스로 도입될 수 있다. 이는 예를 들어 용융된 중합체 매트릭스로 물을 첨가시킴으로써 달성될 수 있다. 물은 발포제 첨가 전, 발포제 첨가와 함께, 또는 발포제 첨가 후에 첨가될 수 있다. 동적 또는 정적 혼합기를 사용하여 물의 균일한 분포를 달성할 수 있다.

[0092] 물의 충분한 양은 통상적으로 전체 중합체 성분을 기준으로 0 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1.5 중량%이다.

[0093] 셀 수가 충분하고 발포체 구조가 균일한 발포체는 직경이 0.5 내지 15 μm인 내부 물 액적의 형태인 내부 물이 90% 이상인 팽창가능한 중합체 펠렛을 발포함으로써 형성된다.

[0094] 첨가되는 발포제 및 물의 양은 발포 전 별크 밀도/발포 후 별크 밀도로 규정된 팽창가능한 중합체 펠렛의 팽창력 α 가 125 이하, 바람직하게는 25 내지 100이도록 선택된다.

[0095] 본 발명의 팽창가능한 중합체 펠렛의 별크 밀도는 통상적으로 700 g/l 이하, 바람직하게는 590 내지 660 g/l이다. 충전제가 사용될 경우, 590 내지 1200 g/l의 별크 밀도가 충전제의 성질 및 양에 따라 발생할 수 있다.

[0096] 중합체 용융물에 첨가될 수 있는 다른 물질은 첨가제, 기핵제, 충전제, 가소제, 난연제, 및 가용성 및 불용성 무기 및/또는 유기 염료 및 안료, 예를 들어 IR 흡수제, 예컨대 카본 블랙, 흑연, 또는 알루미늄 분말이 있으며, 예를 들어 혼합기 또는 보조 압출기를 사용하여 함께 또는 공간적으로 분리하여 첨가될 수 있다.

[0097] 한 바람직한 실시양태에서, 염료 및 안료는 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 양으로 첨가된

다. 스티렌 중합체에서 안료의 균일하고 마이크로분산된 분포를 위해서, 특히 극성 안료의 경우, 분산제, 예를 들어 유기실란, 에폭시드화 중합체, 또는 말레산-무수물-그라프트 스티렌 중합체를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 바람직한 가소제는 미네랄 오일, 낮은 분자량의 스티렌 중합체, 또는 프탈레이트이며, 이들의 사용될 수 있는 양은 스티렌 중합체를 기준으로 0.05 내지 10 중량%이다.

[0098] 본 발명의 팽창가능한 열가소성 중합체 펠렛을 제1 단계에서 바람직하게는 열기 또는 증기에 의해 예비 발포하여, 밀도가 10 내지 250 g/1인 발포체 비드를 제공하고, 제2 단계에서 폐쇄 몰드에서 융합하여, 본 발명의 성형 가능한 발포체 성형물을 제공한다.

[0099] 실시예는 본 발명의 추가의 설명을 제공하지만 본 발명을 제한하지 않는다.

[0100] 실시예:

[0101] 선택된 출발 물질은 다음과 같았다:

[0102] 성분 A: 노릴 8890C 폴리페닐렌 에테르 (지이 플라스틱스)

[0103] 성분 B1: 486 M 충격성-개질 폴리스티렌 (HIPS) (바스프 에스이 (BASF SE)), $M_w/M_n = 3.31$, 분자량 195000

[0104] 성분 B2: 폴리스티렌 (GPPS), 분자량 261000, $M_w/M_n = 3.46$

[0105] 성분 C: 부타디엔/스티렌을 기재로 하는 탄성 블록 공중합체, 분자량 130000; $M_w/M_n = 1.3$, 구성 부타디엔 35% / 폴리스티렌 65%

[0106] 펜탄 S: 이소펜탄 20 중량%, n-펜탄 80 중량%

[0107] 실시예 1

[0108] 12.5 중량%의 성분 C를 220 내지 240°C에서 레이스트리츠 (Leistritz)의 ZSK 18 2축 압출기에서 80.1 중량%의 성분 B1과 함께 용융시켰다. 이어서 중합체 매트릭스를 기준으로 5.6 중량%의 펜탄 S를 중합체 용융물에 넣었다. 이어서 중합체 용융물을 2개의 정적 혼합기에서 균일화하고 180°C로 냉각하였다. 보조 압출기로, 중합체 매트릭스를 기준으로 1.7 중량%의 활석 (HP 320, 오미아카르브 (Omyacarb))을 기핵제로서 마스터배치의 형태로 발포제를 포함하는 주요 용융물 스트립에 첨가하였다. 추가의 두 정적 혼합기로 균일화한 후, 용융물을 가열된 펠렛화 다이 (구경이 0.65 mm인 4개의 구멍이 있고 온도가 280°C인 펠렛화 다이)를 통해 압출하였다. 수중 펠렛화기 (수압 12 bar, 수온 45°C)를 사용하여 중합체 스트랜드를 절단하여, 발포제를 포함하고 좁은 입자 크기 분포 ($d'=1.2$ mm)를 갖는 미니펠렛을 수득하였다.

[0109] 실시예 2

[0110] 12.5 중량%의 성분 C를 220 내지 240°C에서 레이스트리츠의 ZSK 18 2축 압출기에서 80.1 중량%의 성분 B2와 함께 용융시켰다. 이어서 중합체 매트릭스를 기준으로 5.6 중량%의 펜탄 S를 중합체 용융물에 넣었다. 이어서 두 정적 혼합기에서 중합체 용융물을 균일화하고 180°C로 냉각하였다. 보조 압출기로, 중합체 매트릭스를 기준으로 1.7 중량%의 활석 (HP 320, 오미아카르브)을 기핵제로서 마스터배치의 형태로 발포제를 포함하는 주요 용융물 스트립에 첨가하였다. 추가의 두 정적 혼합기로 균일화한 후, 용융물을 가열된 펠렛화 다이 (구경이 0.65 mm인 4개의 구멍이 있고 온도가 280°C인 펠렛화 다이)를 통해 압출하였다. 수중 펠렛화기 (수압 12 bar, 수온 45°C)를 사용하여 중합체 스트랜드를 절단하여, 발포제를 포함하고 좁은 입자 크기 분포 ($d'=1.2$ mm)를 갖는 미니펠렛을 수득하였다.

[0111] 실시예 3

[0112] 20.6 중량%의 성분 C를 220 내지 240°C에서 레이스트리츠의 ZSK 18 2축 압출기에서 72.0 중량%의 성분 B2와 함께 용융시켰다. 이어서 중합체 매트릭스를 기준으로 5.6 중량%의 펜탄 S를 중합체 용융물에 넣었다. 이어서 두 정적 혼합기에서 중합체 용융물을 균일화하고 180°C로 냉각하였다. 보조 압출기로, 중합체 매트릭스를 기준으로 1.7 중량%의 활석 (HP 320, 오미아카르브)을 기핵제로서 마스터배치의 형태로 발포제를 포함하는 주요 용융물 스트립에 첨가하였다. 추가의 두 정적 혼합기로 균일화한 후, 용융물을 가열된 펠렛화 다이 (구경이 0.65 mm인 4개의 구멍이 있고 온도가 280°C인 펠렛화 다이)를 통해 압출하였다. 수중 펠렛화기 (수압 12 bar, 수온 45°C)를 사용하여 중합체 스트랜드를 절단하여, 발포제를 포함하고 좁은 입자 크기 분포 ($d'=1.2$ mm)를 갖는 미니펠렛을 수득하였다.

[0113] 실시예 4

[0114] 20.6 중량%의 성분 C를 220 내지 240°C에서 레이스트리츠의 ZSK 18 2축 압출기에서 성분 A가 3.9 중량%이고 성분 B2가 68.1 중량%인 72.0 중량%의 폴리스티렌 마스터배치와 함께 용융시켰다. 이어서 중합체 매트릭스를 기준으로 5.6 중량%의 펜탄 S를 중합체 용융물에 넣었다. 이어서 두 정적 혼합기에서 중합체 용융물을 균일화하고 180°C로 냉각하였다. 보조 압출기로, 중합체 매트릭스를 기준으로 1.7 중량%의 활석 (HP 320, 오미아카르브)을 기핵제로서 마스터배치의 형태로 발포체를 포함하는 주요 용융물 스트립에 첨가하였다. 추가의 두 정적 혼합기로 균일화한 후, 용융물을 가열된 펠렛화 다이 (구경이 0.65 mm인 4개의 구멍이 있고 온도가 280°C인 펠렛화 다이)를 통해 압출하였다. 수중 펠렛화기 (수압 12 bar, 수온 45°C)를 사용하여 중합체 스트랜드를 절단하여, 발포체를 포함하고 좁은 입자 크기 분포 ($d'=1.2$ mm)를 갖는 미니펠렛을 수득하였다.

[0115] 실시예 1 내지 4에서 수득된 미니펠렛을 하기 기재된 발포체의 제조를 위한 출발 물질로서 사용하였다.

[0116] 펠렛을 0.1 bar의 게이지 압력에서 예비 발포하여 35 내지 20 g/L의 밀도를 얻었고, 12 내지 24 시간 동안 중간 체를 저장한 후, 자동 성형기에서 1.0 bar의 게이지 압력에서 이들의 발포를 완료하여 시험 시트를 수득하였다.

[0117] 생성된 발포체의 특성은 다음과 같았다.

실시예 표

	실시예	1	2	3	4
성분의 구성 트릭스 제	성분 A 합량 중량 %	-	-	-	3.9
	성분 B 합량 중량 %	B1 80.1	B2 80.1	B2 72.0	B2 68.1
	성분 C 합량 중량 %	C 12.5	C 12.5	C 20.6	C 20.6
	기핵제 합량 중량 %	활석 1.7	활석 1.7	활석 1.7	활석 1.7
	발포제 합량 중량 %	펜탄 S 5.7	펜탄 S 5.7	펜탄 S 5.7	펜탄 S 5.7
	발포체 밀도 g/L	33.2	23.7	37.2	25.8
	최소 밀도 g/L	31.2	20.5	33.4	23.8
	10% 압축 강도 kPa	96	91	128	117
	굴곡 강도 kPa	179	239	361	328
	굽힘 에너지 Nm	1.1	3.0	7.0	7.4

[0118] 본 발명의 발포체 4를 발포체 1 내지 3과 비교하였을 때, 본 발명에 의해 엘라스토머 성분 C의 높은 비율과 함께 낮은 발포체 밀도를 달성하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있다.