



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0030089

(43) 공개일자 2016년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 25/06 (2006.01) *C08G 8/10* (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01) *C08J 9/236* (2006.01)

C08J 9/32 (2006.01) *C08J 9/35* (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01) *C09K 21/14* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 25/06 (2013.01)

C08G 8/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7034278

(22) 출원일자(국제) 2014년05월07일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년12월01일

(86) 국제출원번호 PCT/AU2014/050029

(87) 국제공개번호 WO 2014/179842

국제공개일자 2014년11월13일

(30) 우선권주장

2013901615 2013년05월07일 오스트레일리아(AU)

(71) 출원인

엑스플람 피티와이 리미티드

오스트레일리아 빅토리아 3205 사우스 멜버른 앨버트 로드 150 레벨 3 - 스위트 3.01

(72) 발명자

브레이스거들, 렌

오스트레일리아 빅토리아 3205 사우스 멜버른 앨버트 로드 150 레벨 3 스위트 3.01 엑스플람 피티와이 리미티드 씨/오

몬티, 마이클

오스트레일리아 빅토리아 3205 사우스 멜버른 앨버트 로드 150 레벨 3 스위트 3.01 엑스플람 피티와이 리미티드 씨/오

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박장원

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 폼 복합재

(57) 요약

본 발명은, 발포성 폴리스티렌 입자, 페놀 레졸 수지, 발포성 열가소성 미소구체 및 산성 촉매를 포함하는 폴리스티렌-페놀 폼 복합재 및 전구체 조성물을 개시한다. 본 복합재는 우수한 난연성을 나타내며, 표준 발포된 폴리스티렌 가공 장비에서 적합하게 제조될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 9/0061 (2013.01)
C08J 9/236 (2013.01)
C08J 9/32 (2013.01)
C08J 9/35 (2013.01)
C08L 61/06 (2013.01)
C09K 21/14 (2013.01)
C08J 2203/22 (2013.01)
C08J 2300/22 (2013.01)
C08J 2325/06 (2013.01)

(72) 발명자

스미스, 고든

오스트레일리아 빅토리아 3205 사우스 멜버른 앨버트 로드 150 레벨 3 스위트 3.01 엑스플람 피티와이 리미티드 씨/오

클라크, 스티븐

오스트레일리아 빅토리아 3205 사우스 멜버른 앨버트 로드 150 레벨 3 스위트 3.01 엑스플람 피티와이 리미티드 씨/오

맥밀란, 스티븐

오스트레일리아 빅토리아 3205 사우스 멜버른 앨버트 로드 150 레벨 3 스위트 3.01 엑스플람 피티와이 리미티드 씨/오

글린, 줄리안

오스트레일리아 빅토리아 3205 사우스 멜버른 앨버트 로드 150 레벨 3 스위트 3.01 엑스플람 피티와이 리미티드 씨/오

오르핀, 머레이

영국 허어포드셔 에이치알 6 0비에스 레오민스터 버쳐 커먼 파인우드 하우스

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 (a) 내지 (d)를 포함하는, 미립자 조성물:

- (a) 발포성 폴리스티렌 입자;
- (b) 페놀 레졸 수지;
- (c) 발포성 열가소성 미소구체; 및
- (d) 산성 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

발포성 폴리스티렌 입자가 부분적으로 발포되는, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

발포성 폴리스티렌 입자의 밀도가 5 kg/m^3 내지 20 kg/m^3 인, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 충전재를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

충전재가 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 내지 60 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

충전재가 표면 처리된 충전재인, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

페놀 레졸 수지가 하기의 (a) 내지 (d)의 특성 중 하나 이상을 가지는 반응성 레졸 수지로부터 유래되는, 조성물:

- (a) 500 cP 내지 4,000 cP의 점도;
- (b) 2 중량% 내지 7 중량%의 수분 함량;
- (c) 25% 미만의 유리 페놀 함량; 또는
- (d) 3% 미만의 유리 포름알데하이드 함량.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

발포성 열가소성 미소구체는 평균 입자 크기가 1미크론 내지 50미크론이며,

발포성 미소구체가, 열가소성 폴리머 셸 내에 캡슐화되는 추진제를 함유하는, 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

열가소성 폴리머 셸이, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, α -에톡시아크릴로니트릴, 푸마로아크릴로니트릴, 크로토아크릴로니트릴, 아크릴 에스테르, 메타크릴 에스테르, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 다이클로라이드, 비닐 피리딘, 비닐 에스테르 및 이들의 유도체 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 모노머로부터 유래되는, 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

산성 촉매가 유기 강산, 유기 강산의 에스테르, 무기 약산, 무기 약산의 에스테르 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 조성물.

청구항 11

하기의 (a) 내지 (c)를 포함하는 폴리스티렌-페놀 폼 복합재(foam composite):

- (a) 발포된 폴리스티렌;
- (b) 경화된 페놀 레졸 수지; 및
- (c) 발포된 열가소성 미소구체.

청구항 12

제12항에 있어서,

발포된 폴리스티렌 및/또는 발포된 열가소성 미소구체가 적어도 부분적으로, 페놀 수지에 가용화되는, 복합재.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서,

복합재가, 복합재의 총 중량을 기준으로, 30 중량% 내지 70 중량%의 (a), 20 중량% 내지 60 중량%의 (b), 및 0.5 중량% 내지 5 중량%의 (c)를 포함하는, 복합재.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

복합재의 틈새 부피(interstitial volume)가 5% 미만, 바람직하게는 1% 미만, 보다 바람직하게는 0.5% 미만인, 복합재.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

복합재가 ASTM C272에 따른 흡수율이 8 부피% 미만인, 복합재.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

ISO 17554에 따라 측정되는 50kW에서의 비질량 손실율이 $8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ 미만인, 복합재.

청구항 17

제11항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

복합재가 AS1530.4에 따라 100 mm 두께의 패널에 대해 10분 초과의 절연 실패 시간을 나타내는, 복합재.

청구항 18

제11항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

발포된 폴리스티렌 입자가, 평균 입자 크기가 0.1 mm 내지 5 mm인 발포성 폴리스티렌 입자로부터 유래되며,

발포성 폴리스티렌 입자가, 발포제를 함유하는, 복합재.

청구항 19

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

발포된 열가소성 미소구체가, 평균 입자 크기가 1미크론 내지 50미크론인 발포성 열가소성 미소구체로부터 유래되며,

발포성 미소구체가, 열가소성 폴리머 셀 내에 캡슐화되는 충전제를 함유하는, 복합재.

청구항 20

제19항에 있어서,

열가소성 폴리머 셀이, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, α -에톡시아크릴로니트릴, 푸마로아크릴로니트릴, 크로토아크릴로니트릴, 아크릴 에스테르, 메타크릴 에스테르, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 다이클로라이드, 비닐 피리딘, 비닐 에스테르 및 이들의 유도체 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 모노머로부터 유래되는, 복합재.

청구항 21

제11항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 충전제를 추가로 포함하는, 복합재.

청구항 22

제21항에 있어서,

충전제가 표면 처리된 충전제인, 복합재.

청구항 23

제11항 내지 제22항 중 어느 한 항에 따른 폼 복합재를 포함하는, 건축용 복합재 블록, 패널 또는 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 폴리스티렌-페놀 폼 복합재, 및 복합재의 제조에 적합한 미립자 조성물에 관한 것이다. 폼 복합재는, 특히, 독점적으로는 아니지만, 절연 및 내화 적용에 유용한 유리한 특성을 가진다.

배경 기술

[0002] 폴리스티렌 폼 슬라브 또는 형태는 빌딩 건축에서 단일 또는 방음에 광범위하게 사용된다. 폴리스티렌 폼 슬라브 또는 형태의 제조를 위한 종래의 공정은 하기와 같다:

[0003] 1. 발포성 폴리스티렌은 입자 크기에 대해 등급을 매긴 미립자 형태로 제조업체로부터 공급된다. 이 미립자 폴리스티렌은, 이에 용해되는 펜탄과 같은 발포제를 일부 가진다.

[0004] 2. 입자는 유동층에서, 통상 증기에 의해, 열에 노출된다. 입자가 유동층의 하부로부터 상부로 지나감에 따라, 입자들은 연화되고, 펜탄이 고체 용액으로부터 손실됨에 따라, 방출된 기체는 연화된 폴리스티렌 입자가 이들의 본래 부피의 50배까지 발포되게 한다. 입자는 밀도가 매우 낮은 거의 구형으로 된다. 발포된 폴리스티렌 입자는 층의 상부에서 수집된다. 입자는 이러한 일차 발포 공정 후에도 여전히 소량의 펜탄을 함유한다.

- [0005] 3. 건조 입자는, 벽이 다수의 작은 구멍들에 의해 관통되는 몰드 내로 도입된다. 그런 다음, 건조 입자는 압축될 수 있다. 증기는 폴리스티렌 입자를 함유하는 용기 내로 도입된다. 폴리스티렌 입자는 연화되고, 잔여의 펜탄은 방출된다. 이 제2 단계에서, 차지(charge)의 부피 팽창은, 함께 입자들에 힘을 가하고 이들을 융합시켜, 단일한 경량의 발포된 폴리스티렌 폼을 형성하는, 몰드 벽에 의해 함유된다.
- [0006] 4. 몰드가 블록 형태인 경우, 발포된 폴리스티렌의 블록들은 후속해서 슬라브로 잘라진다. 이들 슬라이스는 절연 벽 또는 패널의 중심부로서 사용될 수 있다.
- [0007] 폴리스티렌 폼의 단점은 불에 타고/타거나 불에서 용융되어 구조 강도를 손실시키는 경향이 높다는 점이다. 그에 반해, 페놀 수지 매트릭스를 포함하는 폼, 즉, 페놀 폼은 물질의 한 부류로서, 이들의 우수한 내화성 및 열적 특성으로 알려져 있지만, 많은 적용 분야들에서 이들의 상업적인 잠재성은 높은 취성 및 마손도(friability)를 특징으로 하는 이들의 불량한 구조적 특성으로 인해 방해받을 수 있다.
- [0008] 상기 한계들 중 하나 이상을 해결하는 신규 폼 생산물 및 조성물을 확인하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 하기의 (a) 내지 (d)를 포함하는, 미립자 조성물을 제공한다:
- [0010] (a) 발포성 폴리스티렌 입자;
- [0011] (b) 반응성 페놀 레졸 수지;
- [0012] (c) 발포성 열가소성 미소구체; 및
- [0013] (d) 산성 촉매.
- [0014] 미립자 조성물은, 실질적으로 유동성인, 우수한 취급 품질을 가진다. 유리한 유동성은, 제작 가동 동안에 입자의 수송 및 조작을 용이하게 할 수 있다. 더욱이, 레졸 수지는 매우 반응성이긴 하지만, 이는 잠재적인 상태로 미립자 조성물에 존재하며, 경화를 유도하기 위해 적합하게 활성화될 수 있다.
- [0015] 반응성 페놀 레졸 수지는 부분적으로 경화된 상태로 미립자 조성물에 존재할 수 있다.
- [0016] 본원에서 사용되는 바와 같이, '부분적으로 경화된 상태'라는 용어는, 페놀 레졸 수지가 80℃ 초과 또는 70℃ 초과의 온도로 처리되지 않았을 수 있음을 의미한다. 또한, 페놀 레졸 수지는 1시간 초과 동안 80℃ 초과 또는 70℃ 초과의 온도로 처리되지 않을 수 있다. 다른 예로, 페놀 레졸 수지는 0.5시간 초과 동안 80℃ 초과 또는 70℃ 초과의 온도로 처리되지 않았을 수 있다.
- [0017] 미립자 조성물은 실질적으로 건조할 수 있다. 본 맥락에서 사용되는 바와 같이, '실질적으로'라는 용어는, 미립자 조성물이 조성물과 물의 총 중량을 기준으로, 물을 10 중량% 미만, 물을 7 중량% 미만, 물을 5 중량% 미만, 물을 3 중량% 미만, 물을 1 중량% 미만 또는 물을 0 중량%로 함유함을 의미한다. 미립자 조성물은 고착 건조(tack-free) 상태일 수도 있다.
- [0018] 반응성 페놀 레졸 수지는 물에서 실질적으로 불용성일 수 있다.
- [0019] 본원에 개시되는 바와 같은 미립자 조성물은 상기 개시되는 특징들 중 임의의 하나 또는 임의의 조합을 가질 수 있다.
- [0020] 미립자 조성물은 충전제, 특히 보강 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 다양한 충전제들이 입수가 가능하다. 하나 이상의 충전제는 최종 생성물에 요구되는 특징들에 따라 사용될 수 있다. 적합한 비제한적인 충전제로는, 미립자 실리카, 탈크, 카울린, 클레이 및 이산화티탄, 유리 섬유, 나노복합체 및 나노입자를 포함한다. 무기 화합물, 특히 미립자 무기 화합물이 사용될 수 있다. 충전제는 미립자 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 내지 60 중량%, 1 중량% 내지 20 중량%, 또는 2 중량% 내지 15 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0021] 미립자 충전제의 특성은, 예를 들어 충전제의 표면 특성을 변형시키기 위해, 하나 이상의 제제로 처리됨으로써 적합하게 변형될 수 있다. 이러한 처리는, 예를 들어, 액체, 특히 수성 액체에서 가용성 충전제의 용해도를 감소시킬 수 있다. 변형제(들)의 선택은 충전제의 원하는 특징에 따라 다를 것이다. 바람직한 부류의 변형제로는 실란을 포함한다.

- [0022] 충전재는 입자 크기가 0.1 mm 내지 5 mm, 또는 0.5 mm 내지 2 mm일 수 있다. 미립자 충전재는 과립형 봉산일 수 있다. 입자 크기가 약 1 mm인 과립형 봉산이 적합하다. 과립형 봉산은 실란으로 처리되어, 실란이 코팅된 과립형 봉산으로 생산될 수 있다. 실란은 봉산의 수용성을 감소시키도록 작용한다.
- [0023] 미립자 조성물은, 산성 촉매의 존재하에, 발포성 폴리스티렌 입자, 페놀 레졸 수지, 열가소성 발포성 미소구체, 및 선택적으로 충전재를 조합함으로써 제조될 수 있다.
- [0024] 미립자 조성물의 구성 성분 중 적어도 하나는 수용액, 분산액 또는 현탁액의 형태로 제공될 수 있다. 부분 경화를 수반할 수 있는 미립자 조성물의 형성 공정 동안에, 적어도 일부의 물은 조성물로부터 제거될 수 있으며, 그 결과, 미립자 조성물은 실질적으로 건조하게 되어, 자유 유동하고 쉽게 수송가능하다. 본 맥락에서 사용되는 바와 같이, 용어 '실질적으로'란, 미립자 조성물이 조성물과 물의 총 중량을 기준으로, 물을 10 중량% 미만, 물을 7 중량% 미만, 물을 5 중량% 미만, 물을 3 중량% 미만, 물을 1 중량% 미만 또는 물을 0 중량%로 함유함을 의미한다.
- [0025] **발포성 폴리스티렌 입자**
- [0026] 발포성 폴리스티렌 입자는, 평균 입자 크기가 0.1 mm 내지 5 mm, 0.5 mm 내지 3 mm, 0.5 mm 내지 1.5 mm, 또는 0.7 mm 내지 1.0 mm일 수 있다.
- [0027] 발포성 폴리스티렌 입자의 밀도는 5 kg/m^3 내지 20 kg/m^3 , 7 kg/m^3 내지 18 kg/m^3 , 또는 9 kg/m^3 내지 14 kg/m^3 일 수 있다.
- [0028] 발포성 폴리스티렌 입자는 적어도 하나의 발포제를 함유할 수 있다. 바람직한 폴리스티렌 발포제는, 휘발성 액체이며 발포제의 증발을 통해 또는 가열되는 경우 발포제의 분해를 통해 중공 기체(blowing gas)를 발생시키는, 액체 물리적 발포제를 포함한다.
- [0029] 발포성 폴리스티렌 입자에 존재하는 발포제의 양은 1 중량% 내지 12 중량%, 2 중량% 내지 10 중량%, 또는 4 중량% 내지 8 중량%일 수 있다.
- [0030] 사용에 적합한 다수의 발포제들은 당해 기술분야에 잘 공지되어 있다. 발포제는 -50°C 내지 100°C , 또는 0°C 내지 50°C 의 대기압 비점을 가진 액체일 수 있다.
- [0031] 발포제의 예로는, 탄화수소, 할로젠화된 탄화수소, 알코올, 케톤 및 에테르와 같은 유기 화합물을 포함한다. 탄화수소 발포제의 구체적인 예로는, 프로판, 부탄, 펜탄, 이소펜탄 및 헥산을 포함한다. 펜탄은 예시적인 발포제이다.
- [0032] 발포성 폴리스티렌 입자는, 폴리스티렌 폼 입자를 형성하기 위해 중공되어야 하는 폴리스티렌 입자의 제조에 보편적으로 사용되는 스티렌 폴리머로부터 유래될 수 있다. 단독 모노머로서 스티렌을 사용하는 것뿐만 아니라, 다른 첨가 중합가능한 모노머가 사용될 수 있으며, 이러한 코폴리머는 본 명세서에서 용어 폴리스티렌에 의해 포함된다. 스티렌은 항상, 폴리스티렌 폴리머의 주성분으로서 존재한다.
- [0033] 발포성 폴리스티렌 입자는 발포되지 않거나, 또는 부분적으로 발포된 폴리스티렌 입자 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 발포성 폴리스티렌 입자는 부분적으로 발포될 수 있다.
- [0034] 발포성 폴리스티렌 입자는, 하나 이상의 첨가제, 예컨대 난연제, 매연 억제제, 정전기 방지제, 유동성 개선제, 포밍(foaming) 변형제, 및 발포성 폴리스티렌 입자에서 보편적으로 확인되거나 사용되는 다른 첨가제의 첨가에 의해 변형될 수 있다. 예를 들어, 발포성 폴리스티렌 입자는 탄소 또는 그래파이트로 코팅되거나 함침될 수 있다.
- [0035] **페놀 레졸 수지**
- [0036] 페놀에 대한 포르말데하이드의 비가 1 초과(통상 약 1.5)로 제조된 염기-촉매된 페놀-포르말데하이드 수지는 레졸이라 지칭된다. 미립자 조성물에 존재하는 페놀 레졸 수지는, 25°C 의 온도에서 점도가 500 cP 내지 4,000 cP 이거나, 25°C 의 온도에서 점도가 1000 cP 내지 3000 cP인 반응성 페놀 레졸 수지로부터 유래될 수 있다. 미립자 조성물에 존재하는 반응성 페놀 레졸 수지는, 반응성 페놀 레졸 수지와 물의 총 중량을 기준으로 수분 함량이 2 중량% 내지 7 중량%일 수 있거나, 반응성 페놀 레졸 수지와 물의 총 중량을 기준으로 수분 함량이 3 중량% 내지 6 중량%일 수 있다. 반응성 페놀 레졸 수지는, 반응성 페놀 레졸 수지와 물의 총 중량을 기준으로 유리 페놀 함량이 25 중량% 미만, 20 중량% 미만 또는 18 중량% 미만일 수 있다. 유리 페놀 함량은 10 중량% 내지

20 중량%, 또는 14 중량% 내지 18 중량%일 수 있다. 반응성 페놀 레졸 수지는, 유리 포름알데하이드 함량이 반응성 페놀 레졸 수지와 물의 총 중량을 기준으로 3 중량% 미만 또는 1 중량% 미만일 수 있다. 반응성 페놀 레졸 수지는 pH가 7 이하일 수 있거나 pH가 6.6 이하일 수 있다. 반응성 페놀 레졸 수지는 상기 개시되는 특징들 중 임의의 하나 또는 임의의 조합을 가질 수 있다.

[0037] **발포성 열가소성 미소구체**

[0038] 발포성 열가소성 미소구체는 평균 입자 크기가 1미크론 내지 100미크론, 2미크론 내지 50미크론, 또는 5미크론 내지 20미크론일 수 있다. 발포성 열가소성 미소구체는 발포되지 않거나 부분적으로 발포된 미소구체 또는 이들의 혼합물로부터 유래될 수 있으며, 호모폴리머 또는 코폴리머로 제조된 열가소성 폴리머 셸을 포함할 수 있다. 상이한 열가소성 미소구체들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0039] 열가소성 미소구체의 열가소성 폴리머 셸은, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, α -에톡시아크릴로니트릴, 푸마로아크릴로니트릴, 크로토아크릴로니트릴, 아크릴 에스테르, 메타크릴 에스테르, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 다이클로라이드, 비닐 피리딘, 비닐 에스테르 및 이들의 유도체 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 모노머로부터 유래될 수 있다.

[0040] 열가소성 폴리머 셸은 적어도 비닐리덴 클로라이드 모노머로부터 유래될 수 있다.

[0041] 발포성 미소구체는 열가소성 폴리머 셸 내에 캡슐화된 추진제를 함유할 수 있다. 미소구체는, 추진제의 비점보다 높게 가열되고, 폴리머 셸의 연화점보다 높게 가열됨으로써 발포될 수 있다.

[0042] 추진제는 폴리머 셸 내에 가두어진 휘발성 액체일 수 있다. 적합한 추진제는 이소펜탄, 이소부탄, n-부탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 석유 에테르 및 펜탄 또는 이들의 혼합물과 같으나 이로 한정되지 않는 다양한 단쇄 알칸 및 단쇄 이소알칸을 포함한다.

[0043] 적합한 열가소성 미소구체는 70°C 내지 100°C, 또는 85°C 내지 95°C 범위에서 연화되기 시작할 수 있으며, 최대 발포는 100°C 내지 150°C, 또는 115°C 내지 125°C 범위에서 발생할 수 있다.

[0044] 발포성 열가소성 미소구체는 수성 분산액의 형태로 제공될 수 있으며, 그런 다음, 미립자 조성물을 형성하기 위해 이러한 수성 분산액으로서 첨가될 수 있다. 수성 분산액 내의 발포성 미소구체의 양은 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 60 중량%, 분산액의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 40 중량%, 또는 분산액의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 25 중량%일 수 있다.

[0045] 발포성 미소구체는, 미립자 조성물을 형성하기 위해 다른 성분들과 혼합되기 전에, 하나 이상의 충전재와 조합될 수 있다. 바람직하게는, 발포성 미소구체의 수성 분산액은 미립자 충전재로 처리된다. 필요한 경우, 충전재는 적합한 변형제로 전처리될 수 있다.

[0046] **산성 촉매**

[0047] 산성 촉매는 무기 강산 또는 유기 강산 또는 이들의 에스테르일 수 있다. 유기 강산은 벤젠 설폰산, 톨루엔 설폰산, 페놀 설폰산, 크실렌 설폰산, β -나프탈렌 설폰산, α -나프탈렌 설폰산, 이의 에스테르 및 이들의 혼합물을 비롯한 설폰산 및 이들의 에스테르를 포함한다. 산은 추가로, 무기 약산 및 이의 에스테르를 단독으로 또는 혼합물로서 추가로 포함할 수 있다. 이용될 수 있는 산은 보다 추가로, 둘 이상의 유기 강산의 혼합물; 둘 이상의 유기 강산의 에스테르의 혼합물; 둘 이상의 무기 약산의 혼합물; 및 둘 이상의 무기 약산의 에스테르의 혼합물, 뿐만 아니라 상이한 산 또는 이들의 에스테르의 혼합물을 포함한다. 적합한 촉매는 포스페이트 에스테르, 및 인산과 유기 강산, 예컨대 파라-톨루엔 설폰산 또는 임의의 다른 설폰산 또는 이의 에스테르의 혼합물이다. 산 및/또는 에스테르 중 임의의 둘 이상의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0048] **다른 성분들**

[0049] 다른 성분들은 특정한 물리적 특성을 개선하거나 비용을 줄이기 위해 조성물에 포함될 수 있다. 이들은 발포성 폴리스티렌, 페놀 레졸 수지 또는 열가소성 미소구체 중 하나 이상에 첨가되거나, 이들 성분을 혼합하여 미립자 조성물을 형성하는 임의의 단계에서 첨가될 수 있다. 예를 들어, 염소, 브롬, 붕소, 인 또는 암모니아, 특히 인산암모늄을 함유하는 난연제가 첨가되어, 내화성을 개선할 수 있다. 발포성 그래파이트 또한, 유용하게 이용될 수 있다. 그래파이트는 불과 접하게 될 때와 같이 고온에 노출되는 경우 발포될 수 있다.

[0050] 하나 이상의 계면활성제 또한, 조성물에 존재할 수 있다. 적합한 계면활성제로는 실리콘 폴리테트라, 특히, 실리콘 글리콜 코폴리머를 포함한다. 수성 에멀전을 함유하는 규소와 같은 발수제가 또한, 흡수를 조절하거나 감

소시키기 위해 첨가될 수 있다.

- [0051] 미립자 조성물의 구성 성분 중 하나 이상은 다른 첨가제 및/또는 변형제로 처리될 수 있다. 예를 들어, 이들은 탄소, 특히 수성 분산된 탄소와 같은 열 전도성 변형제로 처리될 수 있다. 열가소성 미소구체는, 미립자 조성물의 다른 성분들과 조합되기 전에, 탄소, 특히 수성 분산된 탄소와 같은 열 전도성 변형제로 처리될 수 있다.
- [0052] 전술한 바와 같이, 본원에 개시되는 바와 같은 미립자 조성물은 경화될 수 있는 페놀 레졸 수지를 포함한다.
- [0053] 본 발명은, 산성 촉매, 발포성 폴리스티렌 입자 및 발포성 열가소성 미소구체, 및 선택적으로 충전재의 존재하에, 본원에 개시되는 바와 같은 페놀 레졸 수지를 경화함으로써 형성되는 폴리스티렌-페놀 폼 복합재를 제공한다. 복합재는, 적어도 부분적으로, 경화된 페놀 수지에서 가용화 및/또는 혼합되는, 발포된 폴리스티렌 및/또는 발포된 열가소성 미소구체로 특징지어질 수 있다. 발포된 폴리스티렌 및/또는 발포된 열가소성 미소구체는 또한, 적어도 부분적으로, 경화된 페놀 수지와 화학적으로 반응하여, 공유 결합을 형성할 수 있다.
- [0054] 본 발명은 또한, 하기의 (a) 내지 (c)를 포함하는 폴리스티렌-페놀 폼 복합재를 제공한다:
- [0055] (a) 발포된 폴리스티렌;
- [0056] (b) 경화된 페놀 레졸 수지; 및
- [0057] (c) 발포된 열가소성 미소구체.
- [0058] 본 발명은 또한, 하기의 (a) 내지 (c)를 포함하는 폴리스티렌-페놀 폼 복합재를 제공하며:
- [0059] (a) 발포된 폴리스티렌;
- [0060] (b) 경화된 페놀 레졸 수지; 및
- [0061] (c) 발포된 열가소성 미소구체.
- [0062] 여기서, 발포된 폴리스티렌 및/또는 발포된 열가소성 미소구체는, 적어도 부분적으로, 경화된 페놀 수지에서 가용화 및/또는 혼합된다.
- [0063] 본 발명은 또한, 하기의 (a) 내지 (c)를 포함하는 폴리스티렌-페놀 폼 복합재를 제공하며:
- [0064] (a) 발포된 폴리스티렌;
- [0065] (b) 경화된 페놀 레졸 수지; 및
- [0066] (c) 발포된 열가소성 미소구체;
- [0067] 여기서, 복합재는, ISO 17554에 따라 측정 시, 50kW에서의 비질량 손실율이 $8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ 미만, $6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ 미만, $4 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ 미만, 또는 $2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ 미만이다.
- [0068] 본 발명은 또한, 하기의 (a) 내지 (c)를 포함하는 폴리스티렌-페놀 폼 복합재를 제공하며:
- [0069] (a) 발포된 폴리스티렌;
- [0070] (b) 경화된 페놀 레졸 수지; 및
- [0071] (c) 발포된 열가소성 미소구체;
- [0072] 여기서, 복합재는, AS1530.4에 따라 100 mm 두께의 페닐에 대해 30분 초과, 20분 초과, 또는 10분 초과와 절연 실패 시간을 나타낸다.
- [0073] 본원에 개시되는 바와 같은 폼 복합재는, 복합재의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 내지 80 중량%의 (a), 20 중량% 내지 60 중량%의 (b), 및 0.5 중량% 내지 5 중량%의 (c)를 포함할 수 있거나, 복합재는, 복합재의 총 중량을 기준으로, 35 중량% 내지 65 중량%의 (a), 25 중량% 내지 50 중량%의 (b), 및 1.5 중량% 내지 5 중량%의 (c)를 포함한다.
- [0074] 본원에 개시되는 바와 같은 폼 복합재는 유리하게는, 낮은 틱새 부피를 가진다. 이론으로 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 페놀상 내에서의 폴리스티렌상 및/또는 열가소성 미소구체상의 가용화 및/또는 혼합은 적어도 부분적으로는 낮은 틱새 부피에 기여하는 것으로 여겨진다. 틱새 부피는 5% 이하, 3% 이하, 1% 이하, 0.5% 이하 또는 0.3% 이하일 수 있다.

- [0075] 본원에 개시되는 바와 같은 폼 복합재는 유리하게는, ASTM C272(샌드위치 건축용 중심부 물질의 흡수율에 대한 표준 시험 방법)에 따라 낮은 흡수율을 가질 수 있다. 폼 복합재의 흡수율은 8 부피% 이하, 7 부피% 이하 또는 5 부피% 이하일 수 있다. 흡수율은 또한, 4 부피% 내지 8 부피%, 또는 5 부피% 내지 7 부피%일 수 있다.
- [0076] 본원에 개시되는 바와 같은 폼 복합재는 우수한 물리적 특성 및 화학적 특성을 가진다. 폼 복합재는 내화성이 높으며, 경화된 페놀 레졸 수지는 강성 및 취성이지 않으나, 역으로, 자연상에서는 단단하고 탄력성이 있다.
- [0077] 폴리스티렌-페놀 폼 복합재는 추가로, 전술한 바와 같이, 하나 이상의 충전재 또는 처리된 충전재를 포함할 수 있다.
- [0078] **발포된 폴리스티렌**
- [0079] 발포된 폴리스티렌은, 평균 입자 크기가 0.1 mm 내지 5 mm, 0.5 mm 내지 3 mm, 또는 0.5 mm 내지 1.5 mm인 발포성 폴리스티렌 입자로부터 유래될 수 있다.
- [0080] 발포성 폴리스티렌 입자는 적어도 하나의 발포제를 함유할 수 있다. 바람직한 폴리스티렌 발포제는, 휘발성 액체이며 발포제의 증발을 통해 또는 가열되는 경우 발포제의 분해를 통해 중공 기체(blowing gas)를 발생시키는, 액체 물리적 발포제를 포함한다.
- [0081] 사용에 적합한 다수의 발포제들은 당해 기술분야에 잘 공지되어 있다. 이상적으로는, 발포제는 -50℃ 내지 100℃, 또는 0℃ 내지 50℃의 대기압 비점을 가진 액체이어야 한다.
- [0082] 발포제의 예로는, 탄화수소, 할로겐화된 탄화수소, 알코올, 케톤 및 에테르와 같은 유기 화합물을 포함한다. 탄화수소 발포제의 구체적인 예로는, 프로판, 부탄, 펜탄, 이소펜탄 및 헥산을 포함한다. 펜탄은 바람직한 발포제이다.
- [0083] 본원에서 사용되는 바와 같이, 발포성 폴리스티렌 입자는, 폴리스티렌 폼 입자를 형성하기 위해 중공되어야 하는 폴리스티렌 입자의 제조에 보편적으로 사용되는 스티렌 폴리머로부터 유래된다. 단독 모노머로서 스티렌을 사용하는 것뿐만 아니라, 다른 첨가 중합가능한 모노머가 사용될 수 있으며, 이러한 코폴리머는 본 명세서에서 용어 폴리스티렌에 포함된다. 스티렌은 항상, 폴리스티렌 폴리머의 주성분으로서 존재한다.
- [0084] 본원에서 사용되는 바와 같이, 발포성 폴리스티렌 입자는 발포되지 않거나, 또는 부분적으로 발포된 폴리스티렌 입자 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 이로써, 상대적으로 높은 수준의 발포된 폴리스티렌이 최종 폼 복합재 내로 혼입될 수 있다.
- [0085] 본원에서 사용되는 바와 같이, 발포성 폴리스티렌 입자는, 하나 이상의 첨가제, 예컨대 난연제, 매연 억제제, 정전기 방지제, 유동성 개선제, 포밍(foaming) 변형제, 및 발포성 폴리스티렌 입자에서 보편적으로 확인되거나 사용되는 다른 첨가제의 첨가에 의해 변형될 수 있다.
- [0086] **경화된 페놀 레졸 수지**
- [0087] 경화된 페놀 레졸 수지는 본원에 개시되는 바와 같이, 열 적용을 통해 페놀 레졸 수지로부터 형성될 수 있다. 증기는 바람직한 열원이며 바람직한 경화 처리이다.
- [0088] **발포된 열가소성 미소구체**
- [0089] 발포된 열가소성 미소구체는, 평균 입자 크기가 1미크론 내지 100미크론, 2미크론 내지 50미크론, 또는 5미크론 내지 20미크론인 발포성 열가소성 미소구체로부터 유래된다. 발포된 열가소성 미소구체는 발포되지 않거나 부분적으로 발포된 미소구체 또는 이들의 혼합물로부터 유래될 수 있으며, 호모폴리머 또는 코폴리머로 제조된 열가소성 폴리머 셸을 포함할 수 있다.
- [0090] 열가소성 미소구체의 열가소성 폴리머 셸은, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, α-에톡시아크릴로니트릴, 푸마로아크릴로니트릴, 크로토아크릴로니트릴, 아크릴 에스테르, 메타크릴 에스테르, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 다이클로라이드, 비닐 피리딘, 비닐 에스테르 및 이들의 유도체 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 모노머로부터 유래된다.
- [0091] 열가소성 폴리머 셸은 비닐리덴 클로라이드 모노머로부터 유래될 수 있다.
- [0092] 발포성 미소구체는 열가소성 폴리머 셸 내에 캡슐화된 추진제를 함유할 수 있다. 미소구체는, 추진제의 비점보다 높게 가열되고, 폴리머 셸의 연화점보다 높게 가열됨으로써 발포될 수 있다.

- [0093] 추진제는 폴리머 셸 내에 가두어진 휘발성 액체일 수 있다. 적합한 추진제는 이소펜탄, 이소부탄, n-부탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 석유 에테르 및 펜탄 또는 이들의 혼합물과 같으나 이로 한정되지 않는 다양한 단쇄 알칸 및 단쇄 이소알칸을 포함한다.
- [0094] 적합한 열가소성 미소구체는 70℃ 내지 100℃, 또는 85℃ 내지 95℃의 온도 범위에서 연화되기 시작할 수 있으며, 최대 발포는 100℃ 내지 150℃, 또는 115℃ 내지 125℃의 온도 범위에서 발생할 수 있다.
- [0095] **다른 성분들**
- [0096] 다른 성분들은, 선행 기술의 폴리스티렌 폼과 관련하여 기술된 것들, 및 미립자 조성물에 관해 상기 개시된 바와 같은 것들과 같은, 폼 복합체에 포함될 수 있다.
- [0097] **폼 복합체의 특성**
- [0098] 복합체의 특징은 경화된 페놀 레졸 수지의 가소화, 및 이와 미소구체의 열가소성 셸 및/또는 폴리스티렌 입자와의 물리적 및/또는 화학적 상호작용이다. 페놀 수지는 용해될 수 있고/있거나, 미소구체의 열가소성 호모폴리머/코폴리머 및/또는 폴리스티렌 입자와 혼합 및/또는 가교될 수 있으며, 그 결과, 복합체 생성물이 형성될 수 있다. 복합체가 열원에 노출되는 경우, 이는 유리하게는 이의 구조적 온전성을 유지한다.
- [0099] 가용화 및/또는 혼합 및/또는 화학적 상호작용은 적어도 부분적으로, 폼 복합체의 낮은 틈새 부피 및 낮은 흡수율에 기여할 수 있다.
- [0100] 물리적 상호작용이 발생하는 경우, 이는 상호관통성 폴리머 네트워크를 형성하는 폴리머 얽힘(entanglement) 형태일 수 있다.
- [0101] 폼 복합체는 다른 구조 폼과 비교해, 탄력적 또는 준탄력적(semi-resilient)이며 무르지 않을 수 있다. 밀도는 제형 및 첨가제에 따라, 10 kg/m³ 내지 50 kg/m³, 바람직하게는 10 kg/m³ 내지 40 kg/m³, 보다 바람직하게는 10 kg/m³ 내지 30 kg/m³ 범위로 생성될 수 있다. 명백하게 가연성인 미소구체 및 폴리스티렌 함량에도 불구하고, 폼 복합체는, 아마도 페놀 수지에 의한 미소구체의 폴리머 셸 및/또는 폴리스티렌의 가용화 및/또는 혼합 및/또는 화학적 상호작용으로 인해, 온도 및 불에 대해 저항력이 높다. 종래의 페놀 폼 및 수지는 종종 스폐링(spalling)/핑킹(pinking)을 겪는 반면, 바람직한 화염 안정성 또한, 관찰된다.
- [0102] 유리한 내화성은 놀라운 것이다. 열가소성 미소구체 및 폴리스티렌 입자는 열경화성으로 되며, 따라서, 열에 노출 시 타게되는 것으로 여겨진다. 이는, 가열 시 용융되는 열가소성 수지와는 대조적이다.
- [0103] 본 발명은 또한, 본원에 개시되는 바와 같은 폼 복합체를 포함하는 복합체 블록을 제공한다.
- [0104] 본 발명은 또한, 본원에 개시되는 바와 같은 폼 복합체를 포함하는 패널 또는 시트를 제공한다.
- [0105] 블록, 패널 및/또는 시트는 예를 들어, 건축에서 단열 및/또는 방음을 필요로 하는 용도에 유리하게 사용된다.
- [0106] 본 발명은 또한, 본원에 개시되는 블록, 패널 및/또는 시트를 포함하는 건축 자재를 제공한다.
- [0107] 본 명세서 전체에서, 용어 "포함한다" 또는 "포함하는" 또는 이에 대한 문법적인 변화형은 언급된 특징, 정수, 단계 또는 성분의 존재를 명시하기 위해 취해져야 하지만, 구체적으로 언급되지 않는 이들의 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계, 성분 또는 군의 존재 또는 첨가를 배제하지 않는다.
- [0108] 간략화를 위해, 단지 소정의 범위들이 본원에서 명쾌하게 개시된다. 그러나, 명쾌하게 언급되지 않는 범위를 언급하기 위해 임의의 하한으로부터의 범위는 임의의 상한과 조합될 수 있을 뿐만 아니라, 명쾌하게 언급되지 않는 범위를 언급하기 위해 임의의 하한으로부터의 범위는 임의의 다른 하한과 조합될 수 있으며, 동일한 방식으로, 명쾌하게 언급되지 않는 범위를 언급하기 위해 임의의 상한으로부터의 범위는 임의의 다른 상한과 조합될 수 있다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0109] 이제, 특정한 실시형태 및 실시예를 참조로 본 개시내용을 기술하는 것이 편리할 것이다. 이들 실시형태 및 실시예는 단지 예시적인 것이며, 본 개시내용의 범위를 제한하려는 것으로 간주되어서는 안 된다. 당업자에게 명확할 것인 기술되는 개시내용에 대한 변화는 본 개시내용의 범위 내에 포함되는 것임이 이해될 것이다. 마찬가지로, 본 개시내용은 본 문서에서 명확하게 언급되지 않는 영역에서 적용을 발견할 수 있으며, 일부 적용들은

구체적으로 기술되지 않는다는 사실은 본 개시내용의 전반적인 적용가능성에 대한 제한으로서 간주되어서는 안 된다.

[0110] **열가소성 미소구체**

[0111] 열가소성 미소구체가 가열되는 경우, 폴리머 셸은 점차 연화되고, 셸 내의 액체는 기체화되고 발포되기 시작한다. 열이 제거되는 경우, 셸은 딱딱해지고, 미소구체는 이의 발포된 형태로 남아있다. 완전히 발포되는 경우, 미소구체의 부피는 40배 넘게 증가한다. 상당한 밀도 감소는 낮은 농도, 예를 들어 3 중량%의 열가소성 미소구체에서도 달성될 수 있다. 중공 미소구체의 가장 두드러진 이점은, 밀도의 함수인 중량부를 감소시키는 잠재성이다. 전통적인 미네랄계 첨가제, 예컨대 탄산칼슘, 석고, 운모, 실리카 및 탈크와 비교하여, 중공 미소구체는 훨씬 더 낮은 밀도를 가진다. 전형적인 로딩은 1.5 중량% 내지 5 중량%이며, 이는 25 부피 이상과 동등할 수 있다.

[0112] 본원에 개시되는 바와 같은 조성물 및 폼 복합재의 제조에 적합한 발포성 열가소성 미소구체는 다양한 형태들로 사용될 수 있다. 이들은 물에 분산된 슬러리 형태일 수 있거나, 건조된 형태로 사용될 수 있다. 수성 분산액이 바람직하다. 적합한 미소구체는 상표명 Expancel[®] 하에 AkzoNobel사에 의해 공급된다.

[0113] **페놀 레졸 수지**

[0114] 본원에 개시되는 바와 같이, 경화, 즉, 부분적으로 경화된 또는 실질적으로 완전히 경화된 수지의 형성에 적합한 페놀 레졸 수지는 과량의 알데하이드와 치환 또는 비치환 페놀과의 염기-촉매화된 축합 반응에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 치환된 페놀은, 치환체가 페놀(들)과 알데하이드(들)의 축합을 방해하지 않는 것들이다. 적합한 치환체로는 할로젠 또는 하이드록시기, 알킬기 혹은 아릴기를 포함한다. 비치환 페놀이 가장 바람직하다. 적합한 알데하이드는 포름알데하이드(트리옥산과 같은 올리고머/폴리머 포함), 푸르푸랄, 당 및 셀룰로스 가수분해물이다. 바람직한 알데하이드는 포름알데하이드이다. 일 실시형태에서, 알데하이드 : 페놀의 몰 비는 1.4 내지 1.8:1, 예를 들어, 약 1.6:1이다. 바람직한 방법에서, 페놀 레졸 수지가 제조되는 온도는 65℃ 미만, 예를 들어 60℃±2℃ 이하, 또는 약 60℃ 이하여야 한다. 65℃라는 이 제한 온도는 바람직하게는, 염기성 촉매가 활성인 동안에, 즉, 염기성 촉매가 중화될 때까지, 유지된다. 이 제한 온도는 반응성 메틸올(-CH₂OH) 기에 의해 페놀 방향족 고리가 최대치 치환되게 하며, 폴리머에서 저분자량만 발달하게 한다. 그런 다음, 물은 선택적으로, 바람직한 규격(specification)으로 증류제거될 수 있다. 생성되는 저분자량(바람직하게는 1000 달톤 미만)으로 인해, 반응성 페놀 레졸 수지는 상 분리 없이도 물에서 매우 가용성이며, 희석 수성 조건 하에 가공하기에 충분히 반응적으로 남아있다.

[0115] 적합한 알칼리 촉합 촉매는 암모니아, 수산화암모늄, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화바륨이다. 수산화나트륨이 바람직한 촉매이다.

[0116] 페놀 레졸 수지는, 축합 촉매로서의 수산화나트륨의 존재하에 페놀과 과량의 포름알데하이드로부터 제조될 수 있다.

[0117] 종래의 페놀 수지는, 온도를 약 60±2℃로 조심스럽게 상승시키고, 약 1시간 동안 그 온도에서 유지한 후, 온도를 추가적인 2시간 내지 4시간 동안 약 80℃로 상승시킴으로써, 제조된다. 2개의 단계들은 본질적으로 하기의 (1) 및 (2)이다:

[0118] (1) 60℃에서 포름알데하이드에 의한 페놀 방향족 고리로의 고리 치환; 및

[0119] (2) 분자량을 증가시키기 위해 80℃에서 축합 중합.

[0120] 대조적으로, 본 반응성 페놀 레졸 수지는 예를 들어, 65℃ 이하, 예를 들어, 60±2℃ 이하 또는 약 60℃ 이하로 약 5시간 동안, 또는 반응 혼합물에 대해 25℃에서 13.5센티스톡스 내지 14.5센티스톡스의 중간 점도가 도달할 때까지 가열함으로써만, 수득될 수 있다. 이로써, 방향족 고리의 오르토-위치, 메타-위치 및 파라-위치에서 메틸올(-CH₂OH) 기에 의해 최대치 치환되며, 저분자량만이 구축된다. 그런 다음, 혼합물은 파라-톨루엔 셀프산과 같은 산을 사용하여, pH 7 미만, 또는 pH 5.5 내지 pH 6.6, 또는 pH 약 6으로 중화되며, 그런 다음, 공정 및 반응수의 대부분은 진공하에 약 2% 내지 7%의 수준으로 증류제거될 수 있으며, 그리하여, 반응성이 높은 물질이 제조될 수 있다.

[0121] **충진재**

- [0122] 본원에 개시되는 바와 같이, 미립자 조성물 및/또는 페놀 복합체는 하나 이상의 충전재를 포함할 수 있다. 적합한 비제한적인 충전재로는 무기 화합물, 특히 미립자 무기 화합물을 포함한다.
- [0123] 바람직한 충전재는, 주기율표의 I, II, III 및 IV족 금속, 전이 금속 등, 이들 금속의 옥사이드 또는 복합체 옥사이드, 이들 금속의 염, 예컨대 이들 금속의 플루오라이드, 카르보네이트, 설페이트, 실리케이트, 하이드록사이드, 클로라이드, 셀라이트 및 포스페이트, 이들 금속의 염의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소 금속을 포함한다. 바람직하게는, 금속 옥사이드, 예컨대 비정질 실리카, 석영, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 바륨 옥사이드, 이트륨 옥사이드, 란타넘 옥사이드, 및 이테르븀 옥사이드, 실리카계 복합체 옥사이드, 예컨대 실리카-지르코니아, 실리카-티타니아, 실리카-티타니아-바륨 옥사이드, 및 실리카-티타니아-지르코니아, 유리, 예컨대 보로실리케이트 유리, 유리 섬유, 알루미늄보로실리케이트 유리, 또는 플루오로알루미노실리케이트 유리, 금속 플루오라이드, 예컨대 바륨 플루오라이드, 스트론튬 플루오라이드, 이트륨 플루오라이드, 란타넘 플루오라이드, 및 이테르븀 플루오라이드; 무기 카르보네이트, 예컨대 칼슘 카르보네이트, 마그네슘 카르보네이트, 스트론튬 카르보네이트, 및 바륨 카르보네이트; 및 금속 설페이트, 예컨대 마그네슘 설페이트 및 바륨 설페이트가 사용된다. 다른 적합한 충전재로는, 미립자 실리카, 탈크, 카올린, 클레이, 나노복합체 및 나노입자를 포함한다. 봉산과 같은 다른 무기 화합물이 충전재로서 사용될 수 있다.
- [0124] 충전재는 미립자 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 내지 60 중량%, 1 중량% 내지 20 중량%, 또는 2 중량% 내지 15 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0125] 충전재는 입자 크기가 0.1 mm 내지 5 mm, 또는 0.5 mm 내지 2 mm일 수 있다. 충전재는 과립형 봉산일 수 있다. 입자 크기가 약 1 mm인 과립형 봉산이 적합하다.
- [0126] **변형된 충전제**
- [0127] 충전재를 변형제로 처리하여, 충전재의 표면 특성을 변형시키는 것이 종종 유리하다. 예를 들어, 충전재는 제제로 변형되어, 충전재 용해도 특성을 변화시킬 수 있다. 적합한 변형제는 당해 기술분야에 잘 공지되어 있다. 변형제의 바람직한 한 부류는 실란이다. 실란의 한 부류는 할로알킬실란이며, 이의 예는 하기이다:
- [0128] 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란,
- [0129] 3-클로로프로필트리프로폭시실란, 클로로프로필메틸다이메톡시실란,
- [0130] 클로로프로필메틸다이메톡시실란, 클로로프로필다이메틸에톡시실란,
- [0131] 클로로프로필다이메틸메톡시실란, 클로로에틸트리메톡시실란,
- [0132] 클로로에틸트리에톡시실란, 클로로에틸메틸다이메톡시실란,
- [0133] 클로로에틸메틸다이메톡시실란, 클로로에틸다이메틸메톡시실란,
- [0134] 클로로에틸다이메틸에톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란,
- [0135] 클로로메틸트리메톡시실란, 클로로메틸메틸-다이메톡시실란,
- [0136] 클로로메틸메틸다이메톡시실란, 클로로-메틸다이메틸메톡시실란 또는
- [0137] 클로로메틸다이메틸에톡시실란.
- [0138] 과립형 봉산은 상기 실란 중 하나 이상으로 처리되어, 물에서 봉산의 용해도를 감소시킬 수 있다.
- [0139] **재료 및 공정**
- [0140] 예시적인 실시형태에서, 본원에서 기술되는 바와 같은 하기의 성분들의 예비혼화물이 제조될 수 있다. 성분들을 조합한 후, 예비혼화물은 추가적인 사용을 위해 저장될 수 있다. 혼합물의 비중은 1.4 내지 1.7의 범위일 수 있다. 제작 공정 동안에 연속적인 느린 교반이 이용될 수 있다.
- [0141] **예비혼화물** **%w/w**
- [0142] 발포성 열가소성 미소구체 9.3%
- [0143] 봉산 56.0%
- [0144] 탄소 분산액 15.6%

- [0145] 계면활성제 0.4%
- [0146] 산성 촉매 18.7%
- [0147] 예비혼화물은, 하기에 나타나는 예시적인 비율로 반응성 페놀 레졸과 조합되어, 반응성 액체 매트릭스를 형성할 수 있다. 이 액체 매트릭스는 약 20℃에서 4분 내지 10분의 반감기를 가질 수 있으며, 이후, 시간 발열 가교가 발생할 수 있다. 가교율은 온도 의존적이다.
- [0148] **액체 매트릭스** %w/w
- [0149] 반응성 페놀 레졸 76%
- [0150] 예비혼화물 24%
- [0151] 액체 매트릭스는 하기에 나타나는 예시적인 비율(및 예시적인 범위)로, 부분적으로 발포된 폴리스티렌 입자를 코팅하는 데 사용될 수 있다.
- [0152] **폼 복합재** %w/w
- [0153] 부분적으로 발포된 폴리스티렌 45% (25% 내지 65%)
- [0154] 액체 매트릭스 55% (35% 내지 70%)
- [0155] **코팅**
- [0156] 코팅은 배치 혼합기, 예컨대 리본형 혼합기에서 수행될 수 있다. 성분들은 또한, 부분적으로 발포된 폴리스티렌 입자를 코팅하기 직전에, 액체 매트릭스를 제조함으로써 연속 공정에서 블렌딩될 수 있다.
- [0157] 부분적으로 발포된 폴리스티렌 입자의 스트림은 예를 들어, 액체 매트릭스가 부분적으로 발포된 폴리스티렌 입자의 이동성 표면상에 조금씩 부어지도록, 액체 매트릭스 공급 스트림 아래의 회전형 드럼 내로 도입될 수 있다. 드럼의 회전은, 부분적으로 발포된 폴리스티렌 입자의 표면상에 매트릭스의 고른 분포를 촉진할 수 있다.
- [0158] 회전 드럼 내에 임의의 형태의 스트레이크(strake) 또는 혼합 임펠러(mixing impellor)가 존재하지 않는 것은, 다른 표면들과 접촉하게 되는 매트릭스, 및 혼합기의 파트들에의 잠재적인 접촉을 유리하게 배제할 수 있다.
- [0159] **미립자 조성물을 형성하기 위한 조건화(B-단계화)**
- [0160] 조건화는 편리하게는 예를 들어, 회전 드럼에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 45℃ 내지 60℃로 가열된 공기는 드럼을 통과할 수 있으며, 코팅 물질은 점차 유리수(free water)를 상실하게 될 수 있으며, 부분적으로 발포된 폴리스티렌과 매트릭스 간의 가교 및 결합의 발달을 개시할 수 있다.
- [0161] 조건화 공정 동안에, 생성물의 특징은 습식성의 자유 유동하는 고 점도 유체로부터 점성의 플라스틱으로 변하며, 마지막으로는 가볍게 접촉되는 혼합물의 개별 덩어리로 변하게 될 수 있다.
- [0162] 드럼을 빠져나오는 코팅된 생성물은 메쉬 컨베이어 벨트 또는 트레이 상에 적하할 수 있다. 벨트는, 예를 들어, 45℃ 내지 60℃로 가열된 공기를 코팅된 생성물에 통과시키는 적합한 수단이 구비된 가열된 챔버 내에서 완전히 봉입될 수 있다. 벨트 또는 트레이의 크기 및 속도는, 코팅된 생성물이 약 45분의 기간 동안 원상태의 (undisturbed) 100 mm 두께 층으로서 남아 있도록 하는 크기 및 속도일 수 있다.
- [0163] 복합재 형성 전에, 응집된 물질을 저장고 내로 운송할 준비가 된 개별 코팅된 알갱이로 분쇄하기 위해서는, 그 리즐리(grizzly) 공급장치 또는 과립기와 사이징 메쉬(sizing mesh)의 조합 내로 벨트를 방출하는 것이 요구될 수 있다.
- [0164] **복합재 형성**
- [0165] 클램셸 스타일의 진공 보조식의 발포 폴리스티렌 블록 성형 장비는 코팅된 생성물을 블록으로 가공하는 데 적합할 수 있다. 코팅된 생성물은, 온도가 바람직하게는 코팅 후 4시간 내지 48시간 동안 20℃를 넘지 않는 완전히 환기된 저장 공간에서 평형에 도달하게 될 수 있다. 공기 수송은, 코팅된 생성물 취급 공정 동안에 발생하는 임의의 미세물질을 제거하기 위해, 탈진 스테이션을 통해 물질을 표준 블록 성형기 충전 건으로 운송하는 데 사용될 수 있다.
- [0166] 표준 발포성 폴리스티렌 블록 제조 사이클은, 예를 들어 약 2 bar의 최대 증기압으로 적용될 수 있으며, 진공

보조를 이용한 부드러운 교차 증기화를 사용하여 적용될 수 있다. 몰드 표면의 연마가 사용되어, 몰드 표면에 가해지는 매트릭스의 기계적 키잉(keying)을 최소화함으로써, 완성된 블록의 완전한 방출을 촉진할 수 있다.

내화성 시험

내화성은 온전성 및 절연의 측면에서 시험될 수 있다.

온전성

온전성은, AS1530.4에 따라 측정 시, 불꽃 및 열기가 한 장소에서 다른 장소로 옮겨가는 것을 저지하는, 건축 요소의 능력으로서 정의될 수 있다. 온전성 범주의 실패는, 시험 표본의 비-노출면에서 계속해서 불꽃이 일어날 때, 또는 고온 불꽃 및 열기가 통과할 수 있는 균열, 틈 및 다른 개구들이 존재할 때, 발생하는 것으로 여겨진다.

절연

절연은, 호주 표준 AS1530.4(건축 자재에 대한 내화성 시험)에 따라 시험 시, 열원에 노출되지 않는 표면의 온도를 명시된 한계 미만으로 유지시키는, 건축 요소의 능력으로서 정의될 수 있다. 절연 범주의 실패는, 비-노출면의 온도 상승이 예정된 역치를 넘어설 때, 발생한 것으로 여겨진다.

본 개시내용에 따라 복합재로부터 제조되는 패널은 AS1530.4에 따라 시험 시, 100 mm 두께의 패널에 대해 30분 동안의 절연을 달성한다.

실시예

하기의 실시예는 표 1에 나타난 바와 같은 성분들을 사용하였다. 열가소성 미소구체 및 탄소 분산액의 중량은 물질에 존재하는 물을 포함한다.

실시예 1

표 1

표 1	
물질	% w/w
발포된 폴리스티렌 (Lambdapor 753p)	69.7
페놀 레졸 수지	23.2
열가소성 미소구체 (Expancel [®] 820 SLU40)	1.74
처리된 봉산	3.48
수성 탄소 분산액	0.46
촉매 (p-톨루엔 설펡산)	1.39

미소구체 조성물의 제조

미립자 봉산을 3-클로로프로필트리메톡시실란으로 처리한 후, 혼합물을 70℃로 30분 동안 가열하였다.

발포성 열가소성 미소구체, 코팅된 봉산, 탄소 분산액 및 촉매를 포함하는 미소구체 조성물을, 성분들을 플라우-셰어 혼합기(plough-share mixer)에서 5분 동안 혼합함으로써 제조하였다. 그런 다음, 생성되는 혼합물을, 1 mm 구멍의 정방향 메쉬가 갖추어진 진공 보조식 Buchner 깔때기를 통해 체질하였다.

미립자 조성물의 제조

폴리스티렌을 18 kg/m³의 밀도로 발포하고, 사일로(silo)에서 11시간 동안 유지시켰다. 부분적으로 발포된 폴리스티렌을 혼합 헤드 내에 68 l/min의 속도로 공급하였다. 페놀 레졸 수지를 혼합 헤드 내에 0.68 kg/min의 속도로 펌핑하였다. 미소구체 조성물을 혼합 헤드 내에 0.208 kg/min의 속도로 펌핑하였다.

멀티 스트림 노즐은, 15℃ 내지 30℃의 온도에서 이동성 폴리스티렌 인자에 대해 페놀 수지 및 미소구체 조성물의 커튼을 공급하였다.

대략 3분 후, 생성되는 혼합물을, 혼합물 위로 지나가는 열기 커튼을 이용하여 제2 회전 드럼 내에 공급하였다.

공기의 온도를 10분의 주행 시간을 이용하여, 50℃ 내지 75℃에서 유지시켰다.

[0185] 방출물을 유동층으로 이송하고, 35℃에서 45분 이하 동안 유지시켰다. 그런 다음, 이 물질을 공기 수송을 통해 클로스 사일로(cloth silo)에 공급하고, 여기서 24시간 동안 유지시켰다.

[0186] **폴리스티렌/페놀 복합재의 제조**

[0187] 그런 다음, 물질을 흡입에 의해 사일로로부터 제거하고, 블록 성형기 사일로 내로 도입한 다음, 아래로 서서히 배출시켜, 블록 몰드를 충전시켰다. 일단 몰드가 충전되고 나면, 증기 사이클을 시작하고, 완성된 복합재를 10분 이내에 수득하였다.

[0188] **실시예 2**

[0189] **미소구체 조성물의 제조**

[0190] 미립자 봉산을 3-클로로프로필트리메톡시실란으로 처리한 후, 혼합물을 70℃로 30분 동안 가열하였다.

[0191] 발포성 열가소성 미소구체, 코팅된 봉산 및 탄소 분산액을 포함하는 미소구체 조성물을, 성분들을 플라우-웨어 혼합기에서 5분 동안 혼합함으로써 제조하였다. 그런 다음, 생성되는 혼합물을, 1 mm 구멍의 정방형 메쉬가 갖추어진 진공 보조식 Buchner 깔때기를 통해 체질하였다.

[0192] **미립자 조성물의 제조**

[0193] 폴리스티렌을 18 kg/m³의 밀도로 발포하고, 사일로에서 11시간 동안 유지시켰다. 부분적으로 발포된 폴리스티렌을 혼합 헤드 내에 68 l/min의 속도로 공급하였다. 페놀 레졸 수지를 혼합 헤드 내에 0.68 kg/min의 속도로 펌핑하였다. 미소구체 조성물을 혼합 헤드 내에 0.167 kg/min의 속도로 펌핑하였다.

[0194] 멀티 스트림 노즐은, 15℃ 내지 30℃의 온도에서 혼합기 내에서 이동성 폴리스티렌 입자에 대해 페놀 수지 및 미소구체 조성물의 커튼을 공급하였다. 촉매를 0.0488 kg/min 속도로 혼합기 방출구에서 혼합기에 첨가하였다.

[0195] 대략 3분 후, 생성되는 혼합물을, 혼합물 위로 지나가는 열기 커튼을 이용하여 제2 회전 드럼 내에 공급하였다. 공기의 온도를 10분의 주행 시간을 이용하여, 50℃ 내지 75℃에서 유지시켰다.

[0196] 방출물을 유동층으로 이송하고, 35℃에서 45분 이하 동안 유지시켰다. 그런 다음, 이 물질을 공기 수송을 통해 클로스 사일로에 공급하고, 여기서 24시간 동안 유지시켰다.

[0197] **폴리스티렌/페놀 복합재의 제조**

[0198] 그런 다음, 물질을 흡입에 의해 사일로로부터 제거하고, 블록 성형기 사일로 내로 도입한 다음, 아래로 서서히 배출시켜, 블록 몰드를 충전시켰다. 일단 몰드가 충전되고 나면, 증기 사이클을 시작하고, 완성된 복합재를 10분 이내에 수득하였다.

[0199] 다른 실시형태에서, 사일로 유래의 물질을 사용하여, 복수의 시트 몰드를 충전하고, 후속해서 몰드를 10분 동안 증기화시켜서, 완성된 시트를 제조하였다.

[0200] **실시예 3**

[0201] **미소구체 조성물의 제조**

[0202] 미립자 봉산을 3-클로로프로필트리메톡시실란으로 처리한 후, 혼합물을 70℃로 30분 동안 가열하였다. 물질을 체질하고, 분획을 폐기되는 BS#10 메쉬 상에서 유지시켰다.

[0203] 발포성 열가소성 미소구체, 탄소 분산액 및 촉매를 포함하는 미소구체 조성물을, 그 성분들을 플라우-웨어 혼합기에서 5분 동안 혼합함으로써 제조하였다.

[0204] **미립자 조성물의 제조**

[0205] 폴리스티렌을 18 kg/m³의 밀도로 발포하고, 사일로에서 11시간 동안 유지시켰다. 부분적으로 발포된 폴리스티렌을 혼합 헤드 내에 68 l/min의 속도로 공급하였다. 페놀 레졸 수지를 혼합 헤드 내에 0.68 kg/min의 속도로 펌핑하였다. 미소구체 조성물을 혼합 헤드 내에 0.105 kg/min의 속도로 펌핑하였다. 처리된 봉산을 혼합 헤드 내에 0.102 kg/min의 속도로 공급하였다.

[0206] 멀티 스트림 노즐은, 15℃ 내지 30℃의 온도에서 혼합기 내에서 이동성 폴리스티렌 인자에 대해 페놀 수지 및

미소구체 조성물의 커튼을 공급하였다.

[0207] 대략 3분 후, 생성되는 혼합물을, 혼합물 위로 지나가는 열기 커튼을 이용하여 제2 회전 드럼 내에 공급하였다. 공기의 온도를 10분의 주행 시간을 이용하여, 50℃ 내지 75℃에서 유지시켰다.

[0208] 방출물을 유동층으로 이송하고, 35℃에서 45분 이하 동안 유지시켰다. 그런 다음, 이 물질을 공기 수송을 통해 클로스 사일로에 공급하고, 여기서 24시간 동안 유지시켰다.

[0209] **폴리스티렌/페놀 복합재의 제조**

[0210] 그런 다음, 물질을 흡입에 의해 사일로로부터 제거하고, 블록 성형기 사일로 내로 도입한 다음, 아래로 서서히 배출시켜, 블록 몰드를 충전시켰다. 일단 몰드가 충전되고 나면, 증기 사이클을 시작하고, 완성된 복합재를 10분 이내에 수득하였다.

[0211] 다른 실시형태에서, 사일로 유래의 물질을 사용하여, 복수의 시트 몰드를 충전하고, 후속해서 몰드를 10분 동안 증기화시켜서, 완성된 시트를 제조하였다.

[0212] **실시예 4**

[0213] **미소구체 조성물의 제조**

[0214] 미립자 분산을 3-클로로프로필트리메톡시실란으로 처리한 후, 혼합물을 70℃로 30분 동안 가열하였다. 물질을 체질하고, 분획을 폐기되는 BS#10 메쉬 상에서 유지시켰다.

[0215] 발포성 열가소성 미소구체, 탄소 분산액 및 촉매를 포함하는 미소구체 조성물을, 그 성분들을 플라우-웨어 혼합기에서 5분 동안 혼합함으로써 제조하였다.

[0216] **미립자 조성물의 제조**

[0217] 폴리스티렌을 18 kg/m³의 밀도로 발포하고, 사일로에서 11시간 동안 유지시켰다. 부분적으로 발포된 폴리스티렌을 혼합 헤드 내에 68 l/min의 속도로 공급하였다. 페놀 레졸 수지를 혼합 헤드 내에 0.68 kg/min의 속도로 펌핑하였다. 미소구체 조성물을 혼합 헤드 내에 0.105 kg/min의 속도로 펌핑하였다. 처리된 분산을 혼합 헤드 내에 0.102 kg/min의 속도로 공급하였다.

[0218] 멀티 스트림 노즐은, 15℃ 내지 30℃의 온도에서 혼합기 내에서 이동성 폴리스티렌 인자에 대해 페놀 수지 및 미소구체 조성물의 커튼을 공급하였다.

[0219] 대략 3분 후, 생성되는 혼합물을, 혼합물 위로 지나가는 열기 커튼을 이용하여 제2 회전 드럼 내에 공급하였다. 공기의 온도를 10분의 주행 시간을 이용하여, 50℃ 내지 75℃에서 유지시켰다.

[0220] 방출물을 유동층으로 이송하고, 35℃에서 45분 이하 동안 유지시켰다. 그런 다음, 이 물질을 공기 수송을 통해 클로스 사일로에 공급하고, 여기서 24시간 동안 유지시켰다.

[0221] **폴리스티렌/페놀 복합재의 제조**

[0222] 그런 다음, 물질을 흡입에 의해 사일로로부터 제거하고, 두 면 상에서 마주보고 있는 강철 시트를 사용하거나 사용하지 않은 채, 연속 트랙터 유형의 이동성 벨트 패널 프레스 내로 도입하였다. 프레스 내의 물질을, 이것이 프레스를 통해 지나감에 따라 증기화시켜, 강철, 알루미늄 또는 다른 물질이 마주하고 있는 완성된 절연 패널 또는 완성된 시트를 형성하였다. 연속 프레스는 1 m/min 내지 15 m/min의 속도로 이동하였다.

[0223] 표 2는 실시예 1과 같이 제조한 다른 복합재의 제형을 나타낸 것이다.

표 2

[0224]

표 2	진행 번호	1	2	3	4	5	6	7
	발포된 폴리스티렌 %(w/w)	38.7	52.5	64.8	58.4	52.3	53.5	52.6
	페놀 수지 %(w/w)	47.0	36.4	27.0	31.9	35.8	36.6	36.0
	열가소성 미소구체 %(w/w)	3.5	2.7	2.0	2.4	3.6	1.5	2.7
	처리된 분산 % (w/w)	7.0	5.5	4.0	4.8	5.4	5.5	5.4
	탄소 분산액 %(w/w)	0.9	0.7	0.5	0.6	0.7	0.7	0.7

축매 % (w/w)	2.8	2.2	1.6	1.9	2.2	2.2	2.2
------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0225] 모든 복합재들은, 광범위한 상대적 성분 양을 증가하는 이점을 나타내는 우수한 물리적 특성(낮은 틈새 부피 및 낮은 흡수율)을 가진 것으로 확인되었다. 복합재의 기계적 특성은 발포된 폴리스티렌과 동등하였다.

[0226] **내화성 시험**

[0227] 시험 표본은, 본원에 개시되는 공정에 의해 제조된 바와 같은 폼 복합재를 포함하는 절연 벽 패널로 구성되었다. 패널은 높이가 3.0 m이며, 폭이 1.2 m 또는 0.6 m이고, 두께가 50 mm, 100 mm 및 250 mm였다. 비교 시험은 125 mm 두께의 발포된 폴리스티렌 패널을 사용하여 수행하였다. 시험은 AS 1530.4 '건축 자재, 성분 및 구조에 대한 연소 시험 방법, 파트 4: 건축 요소의 내화성 시험, 섹션 3 벽 - 수직 분리 요소'에 따라 수행하였다. 그 결과를 표 3에 수집한다.

표 3

[0228]

표 3	
물질 및 두께	절연 실패 시간 (분)
본 발명의 복합재 50 mm	15
본 발명의 복합재 100 mm	31
본 발명의 복합재 250 mm	115
비교예의 폴리스티렌 125 mm	6

[0229] 결과로부터, 본원에 개시되는 복합재는 내화성에 있어서 발포된 폴리스티렌을 상당히 능가한다는 것이 분명하다.

[0230] 시험은 또한, ISO 17554에 따라 수행하였다. 이는, 환기가 양호한 조건하에 외부 점화기를 사용하는 조절된 수준의 복사 가열에 수평 배향에서 노출된 실질적으로 편평한 표본의 질량 손실율을 평가하는 소규모 방법이다. 질량 손실율은 표본 질량의 측정에 의해 확인되며, 수치적으로 추론된다. 질량 손실율은 열 방출 속도의 간접적인 측정으로서 사용될 수 있다.

[0231] 시험 조건하에, 발포된 폴리스티렌은 3개의 시험에 대해 50kW에서의 평균 비질량 손실율이 $9.81 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ 인 반면, 본원에 개시되는 복합재는 3개의 시험에 대해 50kW에서의 평균 비질량 손실율이 $1.27 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ 였다. 따라서, 본 발명의 복합재의 경우 상당히 더 느린 연소가 관찰되었다.