



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0108043
(43) 공개일자 2017년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/00 (2006.01) B29C 44/34 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/0066 (2013.01)
B29C 44/3461 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7022614
(22) 출원일자(국제) 2016년01월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년08월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/050616
(87) 국제공개번호 WO 2016/113328
국제공개일자 2016년07월21일
(30) 우선권주장
15461505.8 2015년01월14일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
신도스 에스.에이.
폴란드 피엘-32-600 오스비엥침 케미코우 1
(72) 발명자
콘드라토위츠, 필립 루카스
폴란드 피엘-30-382 크라코프, 유엘.티모트코바
28/4
로제크, 피터
폴란드 피엘-31-589 크라코프, 유엘.솔티소프스
카 35에이/4
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

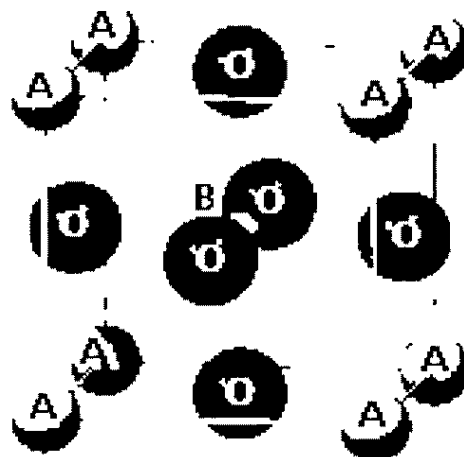
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 비닐 방향족 중합체 발포체내에서의 페로브스카이트 구조의 미네랄의 용도

(57) 요약

이 발명은 비닐 방향족 중합체 발포체내에서의 페로브스카이트 구조의 미네랄의 용도에 관한 것으로, i) 열전도도 감소용, ii) 기계적 특성 (즉, 압축 강도 및 굽힘 강도)의 증대용, iii) 발포체의 자기 소화성 개선용 용도이다. 상기 중합체 발포체는 a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 균으로부터 선택되는 것인 분말 무기 첨가제와, b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말로 이루어진 균으로부터 선택되는 것인 분말 탄소질 첨가제와, c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체로 이루어진 균으로부터 선택되는 것인 1개 이상의 불투열성 첨가제를 더 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 3/22 (2013.01)
C08J 9/141 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/32 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08J 2325/04 (2013.01)
C08J 2325/06 (2013.01)
C08K 2003/325 (2013.01)

(72) 발명자

미코스젝-오펜찰스카, 마르제나

폴란드 피엘-41-707 루다 슬라스카, 유엘. 로비엥
카 15/1

우트라타, 카밀

폴란드 피엘-43-229 크웍리스, 유엘. 오제호바 19
에이

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 무기 첨가제와,
- b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 탄소질 첨가제와,
- c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체

로 이루어진 군으로부터 선택되는 불투열성 첨가제 1개 이상을 포함하는 비닐 방향족 중합체내의 미네랄의 구조가 페로브스카이트 구조의, 일반식 ABX_3 인 미네랄의 용도.

상기 일반식 중, A 및 B는 양이온이고, X는 음이온이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄은

- i) ISO 8301에 따라 측정되는, 상기 비닐 방향족 중합체 발포체의 열전도도의 감소용이거나,
- ii) EN 13163에 따라 측정되는, 상기 비닐 방향족 중합체 발포체의 압축 및 굽힘 강도의 증가용이거나,
- iii) EN ISO 11925-2, 종기로는 DIN 4102 B1, B2에 따라 측정되는, 상기 비닐 방향족 중합체 발포체의 자기 소화성 개선용인 것인 용도.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄은 일반식 ABX_3 인 것인 용도.

상기 일반식 중 A와 B는 양이온이고, X는 음이온이며, A는 Ca, Sr, Ba, Bi, Ce, Fe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 4

선행 청구항들 중 어느 하나의 항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄은 일반식 ABX_3 인 것인 용도.

상기 일반식 중 A와 B는 양이온이고, X는 음이온이며, B는 Ti, Zr, Ni, Al, Ga, In, Bi, Sc, Cr, Pb, 암모늄기 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 5

선행 청구항들 중 어느 하나의 항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄은 일반식 ABX_3 인 것인 용도.

상기 일반식 중 A와 B는 양이온이고, X는 음이온이며, X는 산소, 할로겐화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 6

선행 청구항들 중 어느 하나의 항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄은

- (i) 표준 ASTM C1069 및 ISO 9277에 따라 측정시 BET 표면적이 $0.01 \text{ 내지 } 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이고,

종기로는 상기 BET 표면적이 $0.05 \text{ 내지 } 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이며,

더 종기로는 상기 BET 표면적이 $0.1 \text{ 내지 } 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 것인 용도.

청구항 7

선행 청구항들 중 어느 하나의 항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄은 추가로

(ii) 말번 마스터사izer (Malvern Mastersizer) 2000 장치를 이용하여 측정시 평균 입자 크기가 0.01 내지 100 μm 범위이고,

종기로는 상기 평균 입자 크기가 0.1 내지 50 μm 범위이며,

더 종기로는 상기 평균 입자 크기가 0.5 내지 30 μm 범위인 것인 용도.

청구항 8

선행 청구항들 중 어느 하나의 항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄은 추가로

(iii) 수분 함량이 0.01 내지 3.0 중량% 범위이고,

종기로는 상기 수분 함량이 0.05 내지 1.5 중량% 범위인 것인 용도.

청구항 9

선행 청구항들 중 어느 하나의 항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄의 양은 (고체 및 존재하는 경우 액체) 첨가제는 포함하지만 추진제는 포함하지 않는 비닐 방향족 중합체에 대하여 0.01 내지 50 중량% 범위이고,

종기로는 페로브스카이트 구조의 미네랄의 양은 0.05 내지 25 중량% 범위이며,

더 종기로는 페로브스카이트 구조의 미네랄의 양은 0.1 내지 15 중량% 범위이고,

가장 종기로는 페로브스카이트 구조의 미네랄의 양은 0.5 내지 12 중량% 범위인 것인 용도.

청구항 10

선행 청구항들 중 어느 하나의 항에 있어서, 중합체는 스티렌 동중 중합체 또는 스티렌 공중합체인 것인 용도.

청구항 11

제10항에 있어서, 중합체는 스티렌 공중합체이고 공단량체는 p-tert 부틸스티렌인 것인 용도.

청구항 12

i) 비닐 방향족 중합체를 압출기에 공급하는 단계와,

ii) 일반식이 ABX_3 (일반식 중, A 및 B는 양이온이고, X는 음이온이다)이며, 페로브스카이트 결정 구조로서, 필요에 따라 열안정제 및 난연제인 미네랄을 첨가하는 단계와,

iii) 상기 중합체 용융물에 발포제를 주입하는 단계와,

iv) 상기 균질 혼합물을 압출하는 단계와,

v) 상기 혼합물을 수중 펠렛화기에서 혼합물을 펠렛화하여 과립을 얻는 단계

를 포함하고, 여기서 상기 과립은,

a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 균으로부터 선택되는 분말 무기 첨가제와,

b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀으로 이루어진 균으로부터 선택되는 분말 탄소질 첨가제와,

c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체

인 것인 팽창성 중합체 과립의 제조 방법.

청구항 13

i) 비닐 방향족 단량체와 필요에 따라 1개 이상의 공단량체를 반응기에 첨가하고, 이어서

- i1) 임의의 중합성 현탁 보조제,
- i2) 불투열성 첨가제 (일반식이 ABX_3 (일반식 중 A와 B는 양이온이고, X는 음이온이다)인 페로브스카이트 구조의 미네랄 및 추가의 불투열성 첨가제),
- i3) 난연제,
- i4) 반응 개시제인 1개 이상의 과산화물 (또는 2개 이상의 과산화물의 혼합물)을 첨가하는 단계와,
- ii) 탈염수와,
- ii1) 무기산 염인 1개 이상의 현탁제,
- ii2) 반응 개시제인 1개 이상의 과산화물 (또는 2개 이상의 과산화물의 혼합물),
- ii3) 음이온성 표면 활성화 화합물 및/또는 고분자량 화합물 (예컨대, 친수성 및/또는 양친매성 중합체)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 현탁 안정제를 첨가하는 단계와,
- iii) 중합 반응을 계속하는 단계 (종기로는, 비닐 방향족 단량체(들)의 농도가 중합체 중량에 대하여 1000 중량 ppm 미만으로 될 때까지)와,
- iv) 상기 중합 단계 도중 또는 그 후에 발포제를 첨가하는 단계와,
- v) 냉각 단계 및 이어서 과립을 물로부터 분리하는 단계를 포함하고,

여기서 상기 페로브스카이트 결정 구조의 미네랄과 상기 추가의 불투열성 첨가제는 불투열성 첨가제로서 i2)에 도입되고, 또한 단계 ii) 및/또는 단계 iii)에도 도입될 수 있으며,

여기서 상기 추가의 불투열성 첨가제는

- a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 무기 첨가제와,
- b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 탄소질 첨가제와,
- c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체의 1개 이상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 팽창성 중합체 과립의 제조 방법.

청구항 14

- i) 괴상(塊狀) 예비 중합 반응기 (또는 연속 반응기의 첫째 반응기)에
 - i1) 비닐 방향족 단량체 및 필요에 따라 공단량체 (종기로는 p-tert-부틸스티렌) 1개 이상과,
 - i2) 첨가제 용액 1개 이상과,
 - i3) 필요에 따라 재순환시킨 단량체의 흐름을 연속적으로 공급하는 단계와,
- ii) 상기 중합 반응기 또는 일련의 연속 반응기에서 중합 반응을 계속하는 단계와,
- iii) 불투열성 첨가제 (일반식이 ABX_3 (일반식 중, A 및 B는 양이온이고, X는 음이온이다)이며, 페로브스카이트 결정 구조의 미네랄과 추가의 불투열성 첨가제) 및 필요에 따라 추가의 첨가제 (종기로는 내화제)를 첨가하는 단계와,
- iv) 상기 중합체를 탈기시키는 단계와,
- v) 용융 상태의 중합체를 압출기에, 종기로는 중합 공장으로부터 직접 공급하는 단계와,
- vi) 필요에 따라 상승제와 열안정제를 포함하는 난연제계를 첨가하는 단계와,

- vii) 발포제를 주입하는 단계와,
- viii) 균질한 중합체 혼합물을 압출하는 단계와,
- ix) 수중 펠렛화기에서 펠렛화하여 과립을 얻는 단계

를 포함하고,

여기서 상기 추가의 불투열성 첨가제는

- a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 무기 첨가제와,
- b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 탄소질 첨가제와,
- c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체

의 1개 이상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 팽창성 중합체 과립의 제조 방법.

청구항 15

1개 이상의 추진제, x) 일반식이 ABX_3 (일반식 중, A 및 B가 양이온이고, X는 음이온이다)이며, 페로브스카이트 결정 구조인 미네랄과, y) 비닐 방향족 단량체 및 필요에 따라 공단량체 1개 이상의 중합체를 포함하고,

- a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분말 무기 첨가제와,
- b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분말 탄소질 첨가제와,
- c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체

로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 1개 이상의 불투열성 첨가제

를 더 포함하는 것인 팽창성 중합체 과립.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 과립은 제12항 내지 제14항 중 어느 하나의 항에 따른 제조 방법으로 얻을 수 있는 것인 팽창성 중합체 과립.

청구항 17

x) 일반식이 ABX_3 (일반식 중, A 및 B는 양이온이고, X는 음이온이다)이며, 페로브스카이트 결정 구조인 미네랄과, y) 비닐 방향족 단량체 및 필요에 따라 공단량체 1개 이상의 중합체를 포함하고,

- 밀도가 8 내지 30 kg/m^3 이고,

- ISO 8301에 따라 측정시 열전도도가 25 내지 $35 \text{ mW/K} \cdot \text{m}$ 이며,

- a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분말 무기 첨가제와,
- b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분말 탄소질 첨가제와,
- c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체

로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 1개 이상의 불투열성 첨가제를 더 포함하는 것인 팽창 중합체 발포체.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 발포체는 제15항 또는 제16항에 따른 팽창성 중합체 과립의 팽창으로 얻을 수 있는 것인 팽창 중합체 발포체.

청구항 19

x) 일반식이 ABX_3 (일반식 중, A 및 B는 양이온이고, X는 음이온이다)이며, 페로브스카이트 결정 구조인 미네랄과, y) 비닐 방향족 중합체를 포함하는 마스터 배치에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조의 미네랄의 양은 상기 마스터 배치의 중량에 대하여 10 내지 70 중량% 범위이고, 상기 마스터 배치는

- a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분말 무기 첨가제와,
 - b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분말 탄소질 첨가제와,
 - c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체
- 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 1개 이상의 불투열성 첨가제를 더 포함하는 것인 마스터 배치.

청구항 20

제19항에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄의 양은 마스터 배치의 중량에 대하여 10 내지 65 중량% 범위, 좋기로는 20 내지 60 중량% 범위, 더 좋기로는 25 내지 55 중량% 범위인 것인 마스터 배치.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, y)는 ISO 1133에 따라 측정시 용융 지수가 4 내지 30 g/10분 범위인 비닐 방향족 중합체이고,

상기 비닐 방향족 중합체는 좋기로는 동중 중합체이거나 p-tert-부틸스티렌 또는 알파-메틸 스티렌의 공중합체인 것인 마스터 배치.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 1개 이상의 실레인 (좋기로는 아미노프로필트리에톡시실레인, 아미노프로필트리메톡시실레인 및 페닐트리에톡시실레인으로 이루어진 군으로부터 선택됨)을 더 포함하고,

상기 실레인의 양은 좋기로는 마스터 배치 내의 불투열성 첨가제의 중량에 대하여 0.01 내지 1 중량% 범위인 것인 마스터 배치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이 발명은 비닐 방향족 중합체 발포체내에서의 페로브스카이트 구조의 미네랄의 용도에 관한 것으로, 좋기로는 발포체의 i) 열전도도 감소용, ii) 기계적 특성 (즉, 압축 강도 및 굽힘 강도) 증대용 또는 iii) 자기 소화성 개선용 용도이다. 이 발명은 역시 팽창성 중합체 과립의 제조 방법과 팽창성 중합체 과립에 관한 것이다. 또한, 이 발명은 비닐 방향족 중합체 발포체와 페로브스카이트 구조의 미네랄을 포함하는 마스터 배치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비닐 방향족 중합체는 알려져 있고 각종 용도로 채용되는 팽창 제품의 제조에 사용되는데, 가장 중요한 용도는 단열용이다. 이것이 우수한 기계적 및 자기 소화성 특성뿐만 아니라 열전도도가 낮은 팽창 비닐 방향족 중합체에 대한 요구가 지속적으로 증가하는 이유이다.

[0003] 일반적으로 열흡수체 (예컨대, 카본 블랙), 열산란체 (예컨대, 실리카 및 산화티탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 미네랄) 및 열반사체 (예컨대, 알루미늄 안료 및 흑연)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 불투열성 첨가제의 첨가에 의하여 비닐 방향족 중합체 발포체의 열전도도가 감소되는 것으로 알려진다. 이러한 종류의 중합체의 예로서는 비닐 방향족 단량체 (특히, 스티렌)와 필요에 따라 공단량체의 현탁 중합으로 얻어진 것을 들 수 있다. 이러한 종류의 중합체의 다른 예로서는 범용 폴리스티렌 또는 이의 공중합체의 압출로 얻어진 것을 들 수 있다.

[0004] 일반적으로, IR 광선의 경로를 연장하기 위해 열복사선을 흡수하거나 산란시킬수 있는 불투열성 첨가제 조합물을 첨가하면 열전도도의 현저한 감소가 초래된다. 그러나, IR 반사체의 첨가가 가장 유리한 효과를 유도한다.

IR 산란체와 IR 반사체의 조합물은 일반적인 IR 흡수체 (카본 블랙 등)의 농도 감소에 영향을 줄 수 있고 폴리스티렌 발포체의 자기 소화성 효과를 개선하는 것을 유도한다. 그러나, 특히 압출 공정에 있어서, 카본 블랙의 첨가는 허용 가능한 자기 소화성 특성을 유지하기 위해, 예컨대, 독일 공업 표준 DIN 4102 (B1, B2)에 따른 난연성 시험을 통과하기 위한 적절한 성능을 유지하려면 비교적 다량의 브롬계 난연제의 첨가가 필요하다.

[0005] 탄소계 불투열성 첨가제로 채워진 비닐 방향족 중합체로 만들어진 발포체의 열안정성이 불량하다는 것도 문제이다. 흑색 또는 회색을 띠는 이러한 발포체는 상대적으로 다량의 열에너지를 흡수하므로, 건물벽에 사용된 것으로 만들어진 단열판은 크게 수축되거나 변형될 수 있다. 따라서, 절연 성능이 저하될 수 있다. 마지막으로, 열전도도가 현저하게 감소한 물질을 얻으려면, 셀 크기 분포도가 좁은 최적의 셀 구조를 만들려는 경우, 카본 블랙, 흑연 또는 특히 미세한 불투열성 첨가제는 조해제로도 작용하고 기포 형성에 부정적인 영향을 미치므로, 이들 첨가제 사용에 몇 가지 문제점이 확인되었다.

[0006] 한편으로는, 열산란체 종류의 불투열성 충전제가 소량으로 존재하는 것은 난연성 중합체 발포체의 자기 소화성 특성이 실질적으로 저하되게 하지 않는다. 오히려, 이러한 특성은 개선되지만, 발포체 열전도도의 감소는 탄소계 첨가제를 포함하는, 즉 열흡수체 또는 열반사체 종류 (특히, 카본 블랙 및/또는 흑연)의 난연성 첨가제를 포함하는 발포체에서 보다 현저하지 않다.

[0007] WO 2006/058733 A1은 a) 무기 분말 물질 (규산 등)로 이루어진 균으로부터 선택되는 충전제 및 b) 카본 블랙 또는 흑연을 함유하는 팽창성 스티렌 중합체 과립을 교시하고 있다. a) 충전제의 양은 5 내지 50 중량%이고, b) 카본 블랙 또는 흑연의 양은 0.1 내지 10 중량%이다. WO 2006/058733 A1의 상기 충전제는 평균 입자 직경이 1 내지 100 μm 범위이다.

[0008] EP 0 620 246 A1은 폴리스티렌 경질 발포체 (EPS 또는 XPS)에서 불투열성 물질의 용도를 교시하고 있다. 불투열성 물질의 예에는 금속 산화물 (Fe_2O_3 또는 Al_2O_3 등), 비금속 산화물 (SiO_2 등), 금속 분말, 알루미늄 분말, 탄소 (카본 블랙, 흑연 또는 다이아몬드 등) 또는 유기 착색제 또는 착색 안료를 들 수 있다.

[0009] JP 63183941은 폴리스티렌 발포체의 열전도도를 저감시키기 위해 특정 입도 및 열복사 반사율의 알루미늄 안료, 산화티탄 및 흑연의 용도를 교시하고 있다. JP 63183941의 표 1에 나열된 실시예 6에서 사용된 실리카 분말은 평균 입자 크기가 3.2 μm 이다.

[0010] EP 0 632 552 A, JPH 08311232 및 JP 2001279014는 분말 세라믹을 함유하는 발포체와 유도체 렌즈의 제조 방법에서 이러한 발포체의 용도를 교시하고 있다.

[0011] WO 2010/128369 A1은 코크스, 흑연 및 카본 블랙 및 필요에 따라 과장이 100 내지 20,000 cm^{-1} 범위인 활성 무기 첨가제로부터 선택되는 1종 이상의 불투열성 물질을 포함하는, 내부 충전제가 균일하게 분산된 비닐 방향족 (공)중합체의 비드/과립의 팽창 및 소결로 얻어지는 팽창 중합성 매트릭스를 포함하는 팽창 단열 제품을 교시하고 있다. 상기 중합성 매트릭스는 스티렌과 고리 또는 비닐기로 치환된 1개 이상의 비닐 방향족 공단량체의 공중합체 및/또는 폴리스티렌 혼합물과 혼합물에 대한 10 중량% 초과인 스티렌과 양립가능하고 유리 전이 온도가 $>100^\circ\text{C}$ 인 열가소성 중합체를 포함한다.

[0012] US 2012/0091388 A1은 a. 흑연, b. 임의의 자기 소화성 브롬화 첨가제, c. b.에 대한 임의의 상승제 및 d. 임의의 무기 첨가제를 포함하는 팽창 비닐 방향족 중합체를 개시하고 있다. d. 무기 첨가제의 예로는 산화 실리콘 (에어로실리카 등)이 있다. 일반적인 에어로실리카의 BET 표면적은 100 m^2/g 보다 훨씬 높고, 입자 크기는 10 nm보다 훨씬 작다. 예를 들어, 팽창성 비닐 방향족 중합체 과립을 제조하는 압출 공정에서 에어로실리카를 사용하는 경우, 에어로실리카의 높은 BET 때문에, 예컨대 1 중량%와 같은 소량의 에어로 실리카가 존재하더라도 공정을 안정화시키는 것이 불가능하고, 레올로지의 결과적인 개질이 너무 강해 압력이 급격히 증가하고, 공정 및 과립을 안정화시키는 것이 불가능하다.

[0013] WO 2012/024709 A1은 황을 함유하는 고품 탄소를 함유하는 난연 팽창성 중합체를 교시하고 있고, 여기서 황의 함량은 적어도 2000 ppm이다. 고품 첨가제의 예로는 무연탄, 코크스 및 탄소 먼지가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 원하는 팽창 중합체 발포체는 발포체의 자기 소화성과 기계적 특성을 불투열성 충전제가 없는 팽창 중합체와 동

일한 범위로 유지하며, 동시에 발포체의 열전도도를 감소시키는 불투열성 충전제의 종류와 양을 함유해야 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 이 발명은 다음의 관점을 가지고 있다.

[0016] (I) 비닐 방향족 중합체 발포체내에서의 페로브스카이트 구조의 미네랄의 용도,

[0017] (II) 팽창성 중합체 과립의 제조 방법,

[0018] (III) x) 페로브스카이트 구조의 미네랄과, y) 비닐 방향족 중합체를 포함하는 팽창성 중합체 과립,

[0019] (IV) x) 페로브스카이트 구조의 미네랄과, y) 비닐 방향족 중합체를 포함하는 팽창성 중합체 발포체,

[0020] (V) x) 페로브스카이트 구조의 미네랄과, y) 비닐 방향족 중합체를 포함하는 마스터 배치.

상세한 설명

[0022] 제1 관점에 있어서, 이 발명은 일반식 ABX_3 인 미네랄의 용도에 관한 것으로, A 및 B는 양이온이고, X는 음이온이고, 여기서 미네랄은 비닐 방향족 중합체 발포체내에서의 페로브스카이트 결정 구조 (이하, “페로브스카이트 구조의 미네랄” 또는 “페로브스카이트” 라고 함)를 가진다. 상기 발포체는 a) 실리카 및 인산칼슘 분말로부터 선택되는 분말 무기 첨가제, b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말로부터 선택되는 분말 탄소질 첨가제 그리고 c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 불투열성 첨가제를 더 포함한다.

[0023] 제1 관점의 제1 구체적인 예에 따르면, 이 발명은 비닐 방향족 중합체 발포체의 열전도도를 감소시키기 위한 페로브스카이트 구조의 미네랄의 용도에 관한 것이고, 상기 감소는 ISO 8301에 따라 측정된다.

[0024] 제1 관점의 제2 구체적인 예에 따르면, 이 발명은 기계적 특성을 개선하기 위한, 특히 비닐 방향족 중합체 발포체의 압축 강도와 굽힘 강도를 증가시키기 위한 페로브스카이트 구조의 미네랄의 용도에 관한 것으로, 상기 압축 강도와 굽힘 강도의 증가는 EN 13163에 따라서 측정된다.

[0025] 제1 관점의 제3 구체적인 예에 따르면, 이 발명은 비닐 방향족 중합체 발포체의 자기 소화성을 개선시키기 위한 페로브스카이트 구조의 미네랄의 용도에 관한 것으로, 상기 개선은 EN ISO 11925-2에 따라 측정된다. 페로브스카이트는 점도가 높은 슬릿을 생성하여 화염 형성을 저감시켜 물방울과 불꽃을 저감시킨다. 자기소화성의 개선은 DIN 4102 B1, B2에 따라 측정되는 것이 좋다.

[0026] i) 열전도도의 감소, ii) 특정 기계적 특성 개선 그리고 iii) 자기 소화성을 증가시키기 위한 비닐 방향족 중합체 발포체내에서의 페로브스카이트 구조의 미네랄의 농도는 고체 및 존재하는 경우 액체 첨가제는 포함하지만 추진제는 포함하지 않은 과립중의 비닐 방향족 중합체 중량에 대하여, 0.01 내지 50 중량%, 더 좋기로는 0.05 내지 25 중량%, 가장 좋기로는 0.1 내지 15 중량%, 특히 1 내지 8 중량%와 같은 0.5 내지 12 중량%인 것이 좋다.

[0027] 이 발명에 따라 사용된 페로브스카이트 구조의 미네랄은 일반식 ABX_3 의 결정 구조를 가지고, 여기서 A 및 B는 크기가 다른 양이온이며, X는 양자에 결합한 음이온이고, A 원자는 B 원자보다 크며, 이의 이온 반경은 음이온 X의 이온 반경에 가깝기 때문에 공간군 $Pm3m$ 과 함께 입방 (사방 정계)의 조밀한 채움을 할 수 있다. 이 구조에 있어서는, 산소 음이온과 B 양이온은 6배 배위되고 A 양이온은 12배 배위된다.

[0028] 이상적인 입방형 페로브스카이트 구조는 도 1 (이상적인 입방 페로브스카이트 (ABO_3)의 구조로, 팔면체를 형성하는 A는 양이온을 나타내고, B는 양이온을 나타내며, O는 산소 음이온을 나타냄)에서와 같이 정육면체 모서리에서 양이온 A를 가지고 있고 중앙에 양이온 B를 가지고 있으며, 면심 위치에 산소이온이 있다.

[0029] 화학 양론적 산화물 페로브스카이트의 경우, 양이온 A와 B의 산화수의 합은 6과 같아야 한다.

[0030] A는 Ca, Sr, Ba, Bi, Ce, Fe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 좋다. 또한, A 원자는 유기-무기 혼성기, 예컨대 $(CH_3NH_3)^+$ 로도 나타낼 수 있다.

[0031] 가장 양호한 페로브스카이트 구조의 대표적인 것 중에는 유전체 $BaTiO_3$, 고온 반도체 $YBa_{2-x}Cu_3O_{7-x}$, $R = La^{3+}$,

Pr^{3+} 또는 다른 토이온, $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{2+}, \text{Ce}^{2+}$ 및 다강체 물질인 자기 저항성을 나타내는 물질 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 이 있다.

- [0032] B 원자는 암모늄 관능기뿐만 아니라 Ti, Zr, Ni, Al, Ga, In, Bi, Sc, Cr, Pb로 나타내는 것이 좋다. X 원자는 산소 또는 할로젠화물 이온 또는 이들의 혼합물로 나타내는 것이 좋다.
- [0033] 페로브스카이트는 넓은 파장과 높은 광학 상수, 심지어 원적외선 영역에서도 큰 반사 특성을 갖는다. 따라서, 페로브스카이트는 태양광 등에 포함된 적외선을 반사하여 적외선 영역의 흡수 에너지량을 감소시키는 적외선 반사 물질이다.
- [0034] 양호한 페로브스카이트는 하기에 설명된 바와 같이 표준 ASTM C1069 및 ISO 9277에 따라 측정시 BET 표면적이 0.01 내지 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이다.
- [0035] 페로브스카이트 구조의 미네랄의 BET 표면적을 측정하는 방법은 표준 ASTM C1069 및 ISO 9277에 기반을 두는 것이 좋고, 다음에 따라 수행된다. 제1 단계에서, 2 내지 5 g의 시료를 105에서 건조하고, 냉각과 추가 탈기를 위해 데시케이터에 넣는다. 이어서, 0.3 내지 1.0 g의 건조 물질을 시험관에 칭량하고 약 30분 동안 탈기 장치에 넣는다. 그 후, 시료를 측정 장치로 옮기고 마이크로머리틱스 트리스타 (Micromeritics Tristar) 3000 장비를 사용하여 측정한다.
- [0036] BET 활성 표면적은 좋기로는 0.05 내지 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이고 더 좋기로는 0.1 내지 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이다.
- [0037] 일반적인 페로브스카이트는 말번 마스터사이저 (Malvern Mastersizer) 2000 장치를 사용하는 표준 절차에 따라 측정시 평균 입자 크기가 0.01 내지 $100 \mu\text{m}$ 범위이다. 평균 입자 크기는 좋기로는 0.1 내지 $50 \mu\text{m}$ 범위, 더 좋기로는 0.5 내지 $30 \mu\text{m}$ 범위이다.
- [0038] 이 발명의 설명에 있어서 평균 입자 크기란 평균 1차 입자 크기, $D(v, 0.5)$ 또는 $d(0.5)$ 를 의미하고, 시료의 50%가 작고 50%가 큰 크기이다. 이 값은 또한 질량 중앙 지름 (MMD, Mass Median Diameter) 또는 부피 분포의 중앙값으로도 알려져 있다.
- [0039] 또한, 중합체 발포체의 i) 열전도도, ii) 기계적 및 iii) 자기 소화성은 i) 레이저 회절법으로 측정시 평균 입자 크기가 0.01 내지 $600 \mu\text{m}$ 범위를 가지는 페로브스카이트 구조의 미네랄을 이용하여 개선된다.
- [0040] 추가의 양호한 구체적인 예에 있어서, 페로브스카이트 구조의 미네랄은 열전도도 (300°C)이 $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 미만, 좋기로는 $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이하이다.
- [0041] 또한, 페로브스카이트 구조의 미네랄은 수분 함량이 0.01 내지 3.0 중량% 범위, 좋기로는 0.05 내지 1.5 중량% 범위인 것이 좋다.
- [0042] 이 발명에 따라 사용된 중합체는 1개 (또는 그 이상)의 비닐 방향족 단량체(들), 좋기로는 스티렌 그리고 필요에 따라 1개 이상의 공단량체에 기반을 두고, 즉 이는 동중 중합체 또는 공중합체이다.
- [0043] 이 발명의 모든 관점에 따라 사용되는 중합체는 1개 (또는 그 이상)의 비닐 방향족 단량체(들), 좋기로는 스티렌 그리고 필요에 따라 1개 이상의 공단량체에 기반을 두고, 즉 이는 동중 중합체 또는 공중합체이다.
- [0044] 입체 장애를 가지는 특정 스티렌 공단량체, 특히 p-tert-부틸스티렌 공단량체 또는 알파-메틸 스티렌 공단량체 또는 일부 다른 입체장애 스티렌 공단량체를 스티렌에 첨가하는 것은 비닐 방향족 공중합체 등의 유리 전이 온도를 증가시키는데 유리할 수 있다. 이러한 방식으로, 특정 스티렌 공단량체를 스티렌 단량체에 첨가하는 것은 비닐 방향족 공중합체의 열안정성을 개선시키고, 이는 이어서 이들로 제조된 성형 블록의 치수 안정성을 더 향상시킨다.
- [0045] 이 발명에서 사용된 비닐 방향족 공중합체는 다음과 같이 스티렌 단량체 1 내지 99 중량% 및 그에 상응하는 p-tert-부틸스티렌 단량체 99 내지 1 중량%를 포함하는 것이 좋다 (단량체 총량 대비 중량% 기준).

단량체	양호함 (중량%)	더 양호함 (중량%)	가장 양호함 (중량%)
스티렌	1-99	50-99	70-98
p-tert-부틸 스티렌	99-1	1-50	30-2

[0046]

- [0047] 페로브스카이트 구조의 미네랄 이외에, 이 발명에 따른 물질 (중합체 조성물, 과립, 발포체 및 마스터 배치)은 하기에 설명되는 바와 같은 추가의 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0048] 중합체 발포체는 a) 분말 무기 첨가제 (페로브스카이트 구조의 미네랄 이외의 것), b) 분말 탄소질 첨가제 및 c) 분말 지오폴리머 또는 분말 지오폴리머 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 불투열성 첨가제를 더 포함한다. 분말 무기 첨가제는 실리카 분말 그리고 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다. 분말 탄소질 첨가제는 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.
- [0049] 실리카
- [0050] 이 발명에 따라 사용된 실리카는 무정형이고, 하기 특정 특성을 가진다.
- [0051] (i) BET 표면적이 1 내지 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고,
- [0052] (ii) 평균 입자크기는 3 nm 내지 1,000 nm 범위이다.
- [0053] 실리카의 BET 표면적을 측정하는 방법은 전술한 BET 측정에 대한 방법이다. 이 발명에 따라 사용된 실리카는 BET 표면적이 좋기로는 3 내지 80 g/m^2 , 더 좋기로는 5 내지 70 g/m^2 , 가장 좋기로는 8 내지 60 g/m^2 , 예컨대 10 내지 50 g/m^2 , 특히 13 내지 40 g/m^2 , 또는 약 20 g/m^2 과 같은 15 내지 30 g/m^2 범위이다.
- [0054] 더욱이, 이 발명에 따라 사용된 실리카는 하기의 방법으로 측정시 평균 입자 크기 3 nm 내지 1000 nm로 정의된다.
- [0055] 평균 입자 크기를 측정하는 방법은 다음과 같이 수행된다. 제1 단계에 있어서, 증류수 45g 및 시료 5g을 비커에 넣고 전체 시료가 젖도록 젖는다. 이어서, 시료가 100% 진폭으로 5 분간 외부 초음파 탐침에 분산된다. 측정은 말번 마스터사이어 (Malvern Mastersizer) 2000 장치의 제1차 응축 프로그램을 사용하여 자동적으로 수행된다.
- [0056] 이 발명에 따라 사용된 실리카의 평균 입자 크기는 20 내지 800 nm, 좋기로는 40 내지 400 nm와 같은 30 내지 600 nm, 특히 100 내지 200 nm 범위 내인 것이 좋다.
- [0057] 이 발명에 따라, 실리카는 중합체 (고체 및 존재하는 경우 액체 첨가제는 포함하지만 추진제는 포함하지 않음)의 중량 대비 0.01 내지 2 중량% 미만의 양으로 사용되는 것이 좋다. 더 좋기로는, 실리카는 비닐 방향족 중합체 (고체 및 존재하는 경우 액체 첨가제는 포함하지만 추진제는 포함하지 않음) 중량 대비 0.1 내지 1.6 중량%, 가장 좋기로는 약 1.0 중량%와 같은 0.5 내지 1.5 중량% 양으로 사용된다.
- [0058] 이 발명에 따른 실리카는 무정형 (즉, 비 결정질) 이산화 실리콘이고 실리카 입자는 구형인 것이 좋다.
- [0059] 실리카는 일반적으로 평균 1차 입자 크기가 약 150 nm이고 낮은 BET 표면적 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 엘켄 (ELKEM)으로부터 구득한 시디스타 (Sidistar)형 물질이 가장 양호하고, a)가 시디스타 (Sidistar) T120인 것이 가장 좋다.
- [0060] 인산칼슘
- [0061] 이 발명에 따라 일반적으로 사용된 인산칼슘은 레이저 회절법으로 측정시 입자 크기가 0.01 μm 내지 100 μm 이다. 평균 입자 크기는 0.1 μm 내지 50 μm , 예컨대 0.5 μm 내지 30 μm 인 것이 양호하다. 인산칼슘은 인산삼칼슘 (특히 수산화 인회석 유형)인 것이 좋다.
- [0062] 이 발명에 따르면, 인산칼슘은 존재한다면, 고체 및 존재하는 경우 액체 첨가제는 포함하지만 추진제는 포함하지 않는 비닐 방향족 중합체의 중량에 대하여, 좋기로는 0.01 내지 50 중량%, 더 좋기로는 0.1 내지 15 중량%, 가장 좋기로는 0.5 내지 10 중량%, 특히 1 내지 8 중량% 양으로 사용된다.
- [0063] 또한, 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 등의 b) 탄소계 불투열성 첨가제는 발포체로 나타날 수 있다.
- [0064] 흑연
- [0065] 이 발명에서 양호하게 사용된 흑연은
- [0066] (i) 탄소 함량은 50 내지 99.99 중량% 범위이고

- [0067] (ii) 입자 크기는 0.01 내지 100 μm 범위인
- [0068] 특성을 가진다.
- [0069] 흑연의 탄소 함량은 좋기로는 95 내지 99.99 중량% 범위 그리고 더 좋기로는 99.5 중량%이다. 탄소 함량은 GK사의 방법 L-03-00A에 따라 측정되는 것이 좋다.
- [0070] 이 발명에 따라 사용된 흑연은 실라스 (Cilas) 930 입자 크기 분석 장치를 사용하는 레이더 회절법인 좋기로는 GK 사의 방법 L-03-00에 따라 측정시 입자 크기가 0.01 내지 100 μm 범위이다. 이 발명에 따라 사용된 흑연의 입자 크기는 0.1 내지 30 μm 인 것이 양호하다. 입자 크기는 0.5 내지 25 μm , 특히 1 내지 10 μm , 특히, 예를 들어 3 내지 8 μm 범위인 것이 가장 양호하다.
- [0071] 흑연의 평균 입자 크기는 5 내지 7 μm 범위, D90은 7 내지 15 μm 범위 그리고 D100은 15 내지 20 μm 범위인 것이 좋다.
- [0072] 이 발명에 따라 양호하게 사용된 흑연의 황 함량은 ASTM D1619에 따라 측정시 10 내지 2000 ppm이고, 더 좋기로는 100 내지 1500 ppm, 특히 400 내지 1000 ppm이다.
- [0073] 이 발명에 따라 양호하게 사용된 흑연의 애쉬 함량은 0.01 내지 2 중량% 범위, 좋기로는 0.1 내지 1 중량% 범위, 특히 0.5 중량% 미만이다. 애쉬 함량은 GK사의 방법 L-02-00에 따라 측정되는 것이 좋다.
- [0074] 이 발명에 따라 양호하게 사용된 흑연의 수분 함량은 0.01 내지 1 중량%, 좋기로는 0.1 내지 0.5 중량%, 특히 0.4 중량% 미만이다. 수분 함량은 GK사의 방법 (L-01-00)에 따라 측정되는 것이 좋다.
- [0075] 흑연은 이 발명에 따라 비닐 방향족 중합체 (고체 및 존재하는 경우 액체 첨가제는 포함하지만 추진제는 포함하지 않음)의 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%, 좋기로는 1.0 내지 8.0 중량% 범위, 더 좋기로는 1.5 내지 7.0 중량% 범위, 특히 2.0 내지 6.0 중량% 범위, 예컨대 2.5 내지 5.0 중량% 범위, 예컨대 3 내지 4 중량% 범위로 존재한다. 더 좋기로는, a) 실리카와 b) 흑연이 중량비 a):b)가 1:1.5 내지 1:8의 범위로 사용되는 것이 좋고, 가장 좋기로는 a) 실리카와 b) 흑연이 중량비 a):b)가 1:2 내지 1:5의 범위로 사용되는 것이 더 좋고, 특히 a) 실리카와 b) 흑연이 중량비 a):b)가 약 1:3으로 사용된다.
- [0076] i) 열전도도의 감소, ii) 기계적 특성의 증가 및 iii) 자기 소화성 특성의 개선의 관점에서 가장 양호한 성능이 달성되고, (불투열성 첨가제로서 페로브스카이트 구조의 필수 미네랄 이외에) 실리카 및 흑연이 존재하는 경우, 특히 엘켄 (Elkem)으로부터 구득한 시디스타 (Sidistar) T120을 중량비 약 1:3으로, 추가의 불투열성 첨가제로서 GK로부터 구득한 천연 흑연 CR5995와의 조성물 형태로 사용하는 경우 흑연의 필요 함량이 감소함으로써 달성된다. 그러면 흑연의 함량을 약 3 중량%로 저감시킬수 있고, 열전도도를 5 내지 6% 흑연을 사용한 것과 같은 수준으로 유지시킬수 있는 반면에, 시디스타 T120 및/또는 페로브스카이트 구조의 미네랄 없이 5 내지 6 중량% 흑연을 함유하는 발포체와 비교하여 기계적 특성이 현저하게 개선된다.
- [0077] 카본 블랙
- [0078] 이 발명에 따라 사용된 카본 블랙은 ASTM 6556에 따라 측정시 BET 표면적이 40 내지 250 m^2/g 보다 크다.
- [0079] 이 발명에 따라 사용된 카본 블랙의 BET 표면적은 41 내지 200 m^2/g , 좋기로는 45 내지 150 m^2/g , 특히 50 내지 100 m^2/g 인 것이 좋다.
- [0080] 이 발명에 따라 양호하게 사용된 카본 블랙의 황 함량은 ASTM D1619에 따라 측정시 50 내지 20,000 ppm 범위, 좋기로는 3,000 내지 10,000 ppm인 것이 좋다.
- [0081] 카본 블랙은 첨가제는 포함하지만 추진제는 제외한 비닐 방향족 중합체의 중량에 대하여 0.1 내지 12 중량%, 좋기로는 0.2 내지 12.0 중량%, 더 좋기로는 1.0 내지 8.0 중량%와 같은 0.5 내지 9.0 중량%, 특히 3.0 내지 6.0 중량%, 2.0 내지 7.0 중량%, 예컨대 약 5.0 중량%의 양으로 존재하는 것이 좋다.
- [0082] c) 지오폴리머 및 지오폴리머 복합체
- [0083] 발포체의 자기 소화성 및 기계적 특성이 충전제 또는 기타 불투열성 첨가제를 첨가하지 않고 팽창된 중합체와 동일한 범위로 유지하는 것이 가능함과 동시에, 즉, c) 지오폴리머 또는 지오폴리머와 다양한 종류의 불투열성 충전제로부터 제조된 지오폴리머 복합체의 첨가에 의해, 열전도도가 크게 감소될 수 있다는 사실이 추가로 발견되었다. 이는 지오폴리머 자체가 내화성을 부여하기 때문에 가능하고, 복합체에서는 불투열성 첨가제, 특히 탄

소 기재의 이들 첨가제 입자를 캡슐화 할 수 있고, 화염, 중합체 또는 난연제와의 모든 상호작용에서 이들을 분리할 수 있다. 지오폴리머 및 지오폴리머 복합체는 열복사 산란 효과를 기반으로 열전도도를 더 감소시킨다.

- [0084] 알루미늄규산염 물질로부터 지오폴리머의 합성은 지오폴리머 공정이라고 불리는 방법으로 이루어지고, 이는 Si-O-Al형 결합을 생성하는 알루미늄산염과 규산염의 증축합 현상을 포함한다. 구체적인 예에 있어서는, 지오폴리머는 매트릭스내의 탄소계 불투열성 충전제를 캡슐화하고, 폴리스티렌-부타디엔 고무에 기재한 것을 포함하는 탄소계 충전제와 브롬화 난연제간의 접촉 (계면)을 제한한다. 이러한 현상은 팽창성 비닐 방향족 중합체 복합체에서 브롬화 난연제의 필요한 농도가 크게 감소하게 한다.
- [0085] 양호한 지오폴리머 복합체는 불투열성 첨가제 성분이 지오폴리머 복합체 제조 도중에 존재하는 공정을 통해 제조되어, 지오폴리머 복합체는 불투열성 첨가제를 혼입한다. 이 불투열성 첨가제 성분은
- [0086] a. 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물, 흑연의 각종 유형 (특히 탄소 함량이 50 내지 90 %인 불량 및 비정질 형태) 및 그래핀과,
- [0087] b. 산화티탄, 티탄철석, 금홍석, 샤모트, 플라이 애쉬, 발연 실리카, 하이드로마그네사이트/훈타이트 미네랄, 황산 바륨과 페로브스카이트 구조의 미네랄
- [0088] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 불투열성 첨가제를 1개 이상 포함하는 것이 좋고,
- [0089] 지오폴리머 복합체의 불투열성 첨가제 성분은 열흡수체 및 열반사체로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소계 불투열성 첨가제를 1개 이상 포함하는 것이 좋고,
- [0090] 특히 불투열성 첨가제 성분은 카본 블랙, 흑연 또는 이들의 혼합물이다.
- [0091] 지오폴리머 복합체의 제조에 대한 더 상세한 내용은 이 발명과 동일한 날에 출원된 발명의 명칭이 "지오폴리머와 이의 복합체 및 팽창성 비닐 방향족 중합체 과립과 이를 포함하는 팽창 비닐 방향족 중합체 발포체"인 국제출원 PCT/EP2016/050594에서 찾을 수 있다.
- [0092] 다음에서, 즉 1개 이상의 a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 무기 첨가제, b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 탄소질 첨가제 및 c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체인 추가의 불투열성 충전제는 추가 불투열성 충전제 또는 첨가제라고 부를 수 있다.
- [0093] 발포체는 또한 조핵제, 난연제, 상승제, 열산화 안정제, 난연성 열안정제 및 분산 보조제를 1개 이상 포함하는 것이 좋다.
- [0094] 예컨대, 특히 압출 공정에서, 난연제계는 보통 2가지 종류의 화합물의 조합물, 즉 x) 브롬화 지방족, 지방족고리, 방향족 또는 적어도 브롬 50 중량%를 함유하는 중합성 화합물, 그리고 바이쿠밀 (즉, 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄) 또는 2-하이드로퍼옥시-2-메틸프로판 또는 과산화 디쿠밀, 수산화 큐민 또는 3,4-디메틸-3,4-디페닐부탄이 될 수 있는 제2의 화합물 (즉, 시너지 화합물, y)로 존재한다.
- [0095] 난연제계의 총합량, 즉 x) 더하기 y)는 일반적으로 고체 및 존재하는 경우 액체 첨가제는 포함하지만 추진제는 포함하지 않는 비닐 방향족 중합체 중량에 대하여 0.1 내지 5.0 중량%, 종기로는 0.2 내지 3 중량% 범위이다. 브롬 화합물 x) 대 시너지 화합물 y)의 중량 대 중량비는 종기로는 1:1 내지 15:1, 보통은 3:1 내지 10:1, 특히 2:1 내지 7:1 범위이다.
- [0096] 추가의 관점에 있어서, 이 발명은 (II) 팽창성 중합체 과립에 관한 것이다. 이 발명에 따른 과립은 a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 무기 첨가제, b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 탄소질 첨가제와 c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 추가 불투열성 첨가제를 포함한다.
- [0097] 제1의 구체적인 예 (IIa)에 있어서는, 방법은
- [0098] i) 비닐 방향족 중합체를 압출기에 투입하는 단계,
- [0099] ii) 페로브스카이트 구조의 미네랄 및 필요에 따라 열안정제와 화염 억제제를 첨가하는 단계,
- [0100] iii) 중합체 용융물에 발포제를 주입하는 단계,

- [0101] iv) 균질 혼합물을 압출하는 단계, 및
- [0102] v) 상기 혼합물을 수중 펠렛화기로 펠렛화하여 과립을 얻는 단계
- [0103] 를 포함하는 팽창성 중합체 과립의 제조 방법이다.
- [0104] 압출 공정 (IIa)는
- [0105] i) 제1 혼합기에 비닐 방향족 중합체를 포함하는 제1 중합체 성분을 투입하는 단계와,
- [0106] ii) 제1 첨가제 성분을 a) 제1 혼합기에 투입하여, 제1 중합체 성분과 제1 첨가제 성분으로부터 제1 혼합물을 생성하는 단계와,
- [0107] iii) 비닐 방향족 중합체를 포함하는 제2 중합체 성분을 b) 제2 혼합기에 투입하는 단계와,
- [0108] iv) 제2 혼합기의 공정 조건이 더 높은 전단력을 제공함으로써 제1 혼합기의 공정 조건보다 더 엄격한, 제2 첨가제 성분을 b) 제2 혼합기에 투입하여, 제2 중합체 성분과 제2 첨가제 성분으로부터 제2 혼합물을 생성하는 단계와,
- [0109] v) 제1 및 제2 혼합물을 합하여 제3 혼합물을 생성하는 단계와,
- [0110] vi) 발포제를 c) 제3 혼합물에 주입하여 제4 혼합물을 생성하는 단계와,
- [0111] vii) 제4 혼합물을 섞는 단계와,
- [0112] viii) 제4 혼합물을 펠렛화하여 과립을 얻는 단계
- [0113] 를 포함하는 것이 좋다.
- [0114] 제1 중합체 성분은 ISO 1133에 따라 측정시 용융지수가 4 내지 20 g/10 분인 비닐 방향족 중합체일 수 있다.
- [0115] 제2 중합체 성분은 ISO 1133에 따라 측정시 용융지수가 4 내지 30 g/10 분인 비닐 방향족 (예컨대, 스티렌) 동중 중합체 (또는 종기로는 p-tert-부틸 스티렌 또는 알파-메틸 스티렌의 공중합체)일 수 있다.
- [0116] 제2 관점의 제1 및 양호한 구체적인 예에 따르면, 이 발명은 팽창성 과립을 얻기 위해 제1 및 제2 첨가제 성분을 궁극적으로 충전제로 충전되고 펠렛화된 혼합물에 별도로 첨가하는 것을 허용한다. 제1 및 제2 첨가제 성분을 별도로 첨가하기 때문에, 상기 공정은 매우 유연하고 매우 상이한 공정 요건을 가지는 첨가제의 제조를 가능하게 하며, 특히 이러한 가공 조건하에서 그들의 안정성의 관점에서, 상이한 첨가제 성분은 원하는 기능을 잘 수행하게 할 수 있다. 일반적으로, 페로브스카이트 구조의 미네랄의 적어도 일부 (및 종기로는 전부)는 압출 공정에서 제2 첨가제 성분의 일부로서 도입되는 반면에, 난연제계의 적어도 일부 (및 종기로는 전부)는 압출 공정에서 제1 첨가제 성분의 일부로서 도입된다. 이는 난연제계가 일반적으로, 특히 페로브스카이트 구조의 미네랄과 비교하여 보다 적당한 처리 조건을 필요로 하기 때문에 유리하다. 따라서, 이 발명에 따라, 페로브스카이트 구조의 미네랄을 포함하는 혼합물은 이러한 유형의 첨가제에 대한 양호한 고전단력을 제공하는 전용 혼합기에서 제조되어, 적절하게 분산된다.
- [0117] 제1 별법으로서, 제2 첨가제 성분 (예컨대, 페로브스카이트 구조의 미네랄과 추가의 불투열성 충전제)은 높은 전단과 양호한 분산을 제공하는 장치에서 중합체와 혼합될 수 있고, 얻어진 혼합물은 직접적으로, 즉 용융물로서, 제1 첨가제 성분을 함유하는 혼합물과 합해져, 궁극적으로 발포제로 충전된 혼합물을 얻는다.
- [0118] 제2 별법으로서, 제2 첨가제 성분 (예컨대, 페로브스카이트 구조의 미네랄과 추가의 불투열성 충전제)은 중합체와 혼합될 수 있고, 마스터 배치로서 제공될 수 있다. 이러한 마스터 배치는 공장 설계가, 예컨대 고전단 조건과 같은, 페로브스카이트 구조의 미네랄에 양호한 공정 조건을 허용하지 않는 공장 설계의 경우에 유리하다. 예를 들어, 마스터 배치는 전용 공정 설비에서 오프 사이트로 제조될 수 있고, 현장에서 그러한 공정 설비를 제공해야 하는 것은 생략할 수 있다. 페로브스카이트 구조의 미네랄과 추가의 불투열성 충전제를 포함하는 마스터 배치는 이 발명의 제5의 관점의 대상이고, 하기에서 설명된다.
- [0119] 제2 관점 (IIb)의 제2 구체적인 예에 따르면, 팽창성 중합체 과립은
- [0120] i) 비닐 방향족 단량체와 필요에 따라 1 이상의 공단량체를 반응기에 첨가하고, 이어서
- [0121] i1) 임의의 중합성 현탁 보조제
- [0122] i2) 불투열성 충전제 (페로브스카이트 구조의 미네랄 및 추가적 불투열성 첨가제),

- [0123] i3) 난연제
- [0124] i4) 반응 개시제로서 1개 이상의 과산화물 (또는 2개 이상의 과산화물의 혼합물)
- [0125] 을 첨가하는 단계와,
- [0126] ii) 탈염수와
- [0127] ii1) 무기산 염인 1개 이상의 현탁제
- [0128] ii2) 반응 개시제로서 1개 이상의 과산화물 (또는 2개 이상의 과산화물의 혼합물)
- [0129] ii3) 음이온성 표면 활성 화합물 및/또는 고분자량 화합물 (예컨대, 친수성 및/또는 양친매성 중합체)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 현탁 안정제
- [0130] 를 첨가하는 단계와,
- [0131] iii) 중합을 계속하는 단계 (종기로는 중합체의 중량에 대하여, 비닐 방향족 단량체의 농도가 중량당 1000 ppm 미만이 될 때까지)와,
- [0132] iv) 중합단계 도중 또는 이후에 발포제를 첨가하는 단계와,
- [0133] v) 냉각 및 이어서 물로부터 과립을 분리하는 단계
- [0134] 를 포함하는 수성 현탁 중합 공정으로 제조된다.
- [0135] 이 발명에 따른 필수적인 불투열성 충전제 (즉, 페로브스카이트 구조의 미네랄)는 마스터 배치의 형태로 첨가될 수 있고, 이는 현탁 중합 공정의 개시시에 도입될 수 있거나, 단량체 및/또는 단량체와 공단량체의 혼합물에 용해될 수 있다. 전술한 것과 같은 추가적 불투열성 충전제, a), b) 및 c)에 대해서도 동일하게 적용된다.
- [0136] 이 발명에 따르면, 페로브스카이트 구조의 미네랄과 추가의 불투열성 충전제는 불투열성 충전제 i2)로서 도입될 수 있고, 이들은 또한 이 현탁 공정의 단계 ii) 및/또는 단계 iii)에 도입될 수도 있다.
- [0137] 중합체 과립은 인산칼슘, 인산 마그네슘 종류와 같은 잘 알려진 무기 인산염, 또는 현탁제로서의 염의 조합을 이용하여 제조된다. 이들 염은 미세하게 분할된 형태로 또는 현장 반응의 생성물 (예컨대, 인산 나트륨 및 황산 마그네슘 사이)로서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0138] 염은 도데실벤젠 설펡산 나트륨 또는 폴리(나프탈렌포름알데하이드) 설펡산 나트륨과 같은 음이온성 표면 활성 화합물에 의한 현탁 작용으로 지지된다. 이러한 표면 활성 화합물은 또한 메타바이아황산 나트륨 및 과황산 칼륨과 같은 그들의 전구체를 사용하여 현장에서 제조될 수 있다. 현탁액은 또한 폴리비닐알콜 또는 하이드록시에틸셀룰로오스 또는 하이드록시프로필메틸셀룰로오스와 같은 고분자량 유기 중합체로 안정화 될 수 있다.
- [0139] 현탁액의 안정도를 개선하기 위해, 비닐 방향족 단량체 양에 대하여, 중합체 (새로운 비닐 방향족 중합체 또는 이전 중합으로부터의 폐 비닐 방향족 중합체)의 30 중량% 이하는 임의의 현탁 보조제로서 첨가될 수 있고, 종기로는 5 내지 15 중량%이다. 이는 현탁액 생성을 촉진하는 시약 혼합물 (모든 첨가제를 포함한 단량체)의 점도를 증가시킨다. 동일하거나 유사한 효과는 적절한 용융 점도 (중합체 농도 1% 내지 30%)가 얻어질 때까지 단량체 또는 공단량체와 첨가제의 혼합물의 괴상(塊狀) 예비 중합에 의해 달성될 수 있다.
- [0140] 가장 양호한 공정에서, 중합 단계 iii)의 개시 전에, 농축된 마스터 배치 형태의 불투열성 충전제가 스티렌 및/또는 공단량체, 특히 p-ter-부틸스티렌과 이의 혼합물에 첨가된다. 마스터 배치는, 예컨대 마스터 배치 배합 공정에서 예비 실레인화 또는 실레인화된 불투열성 충전제 (즉, 페로브스카이트 구조의 미네랄 및 추가적인 것, a), b) 및 c)) 10 내지 60%를 함유하여 이의 친수성을 감소시킬 수 있다.
- [0141] 이어서, 전술한 현탁제, 현탁 안정제, 불투열성 충전제, 난연제 및 억제제의 존재, 필요에 따라 적어도 현탁 보조제의 존재하에, 현탁 수용액 상태로 중합을 계속한다.
- [0142] 중합 공정은 개시제에 의해서 촉발된다. 일반적으로, 2개의 유기 과산화물이 개시제로서 사용된다. 온도 80~95℃에서 반감기가 약 1 시간인 제1 과산화물은 반응을 시작하고 실행하는데 사용된다. 105~125℃에서 반감기가 약 1 시간인 다른 하나는 소위 고온 사이클 (HTC)이라는 고온에서 계속되는 이어지는 중합 공정 도중에 사용된다. 카본 블랙이 존재하는 상기 특정 공정에 대해, 카본 블랙 존재에 의해 야기되는 부정적인 억제 효과에도 불구하고 적절한 평균 분자량을 달성하기 위해 3개의 과산화물 조성물을 사용하였다. 종기로는 고온 사이클 과산화물 (120℃)로서 디쿠밀 과산화물 및 tert-부틸페록시-2-에틸헥실카보네이트 과산화물 그리고 저온 사이클 과

산화물 (82~90℃)로서 tert-부틸-2-에틸페록시헥사노에이트를 사용하였다.

- [0143] 공정의 종결은 일반적으로 비닐 방향족 중합체 또는 공중합체에 대한 1000 중량ppm 미만의 잔류 비닐 단량체의 농도로 표시된다. 공정의 종결시에 얻어지는 비닐 방향족 중합체 또는 공중합체는 일반적으로 평균 분자량 (Mw)이 50 내지 600 kg/mol, 종기로는 150 내지 450, 가장 종기로는 100 내지 350 kg/mol 범위이다. 현탁 중합에서 분자량을 조절하는 절차는 잘 알려져 있고 거대분자 과학 저널 (Journal of Macromolecular Science), 거대분자 이화학 평가 (Review in Macromolecular Chemistry and Physics) C31 (263), (1991) 215 내지 288쪽에 자세히 기재되어 있다.
- [0144] 중합 공정 도중에, 통상적인 첨가제는 단량체(들), 현탁 보조제가 있는 그들의 용액에, 예비 중합체에 또는 현탁액에 직접적으로 첨가될 수 있다. 난연제, 조색제, 대전방지제, 발포제 및 착색제와 같은 첨가제는 공정 도중에 중합체 방울내에 머물러 최종 생성물에 존재한다. 종래의 첨가제 농도는 전술한 바와 같이 압출 공정에서와 동일하다.
- [0145] 이 현탁 공정에 적합한 난연제계는 전술한 압출 공정에서 사용되는 것과 유사하다. 1가지 적절한 계는 2종류 화합물, 즉 브롬화 지방족, 지방족고리, 브롬을 적어도 50 중량% 함유하는 방향족성 또는 중합성 화합물 (헥사브로모사이클로도데칸, 펜타브로모모노클로로사이클로헥산 또는 중합성 브롬 화합물, 특히 브롬화 스티렌 부타디엔 고무 등) 및 예컨대, 개시제 또는 과산화물 이 될 수 있는 상승제성 화합물이라 불리는 제2 화합물 (디쿠밀 과산화물, 수산화 큐민 및 3,4-디메틸-3,4-디페닐부탄)의 조합물이다. 난연제계의 함량은 일반적으로 비닐 방향족 중합체 (단량체의 중량에 개시시에 첨가되는 경우 중합체의 중량을 더한 것)의 총량에 대하여 0.1 내지 5.0 중량%, 종기로는 0.2 내지 3 중량% 범위이다. 브롬 화합물과 상승제성 화합물간의 비율을 1:1 내지 15:1, 일반적으로 3:1 내지 5:1 중량 대 중량 범위인 것이 바람직하다.
- [0146] 발포제 또는 발포제들은 중합 도중에 현탁액 상에 첨가되는 것이 좋고, 지방족 또는 탄소 1 내지 6개를 함유하는 고리형 탄화수소 및 그들의 유도체로부터 선택되는 것이다. 일반적으로 n-펜탄, 사이클로펜탄, i-펜탄, 이들 중 2개의 조합물 또는 그들의 혼합물이 사용된다. 또한, 할로겐화된 지방족 탄화수소 또는 탄소 1 내지 3개를 함유하는 알콜이 일반적으로 사용된다. 발포제 또는 발포제들은 또한 중합 종결 후에 첨가될 수도 있다.
- [0147] 중합 종결시에, 팽창성 스티렌성 중합체의 구형 입자는 평균 직경이 0.3 내지 2.3 mm, 종기로는 0.8 내지 1.6 mm 범위인 과립으로서 얻어진다. 입자들은 그 크기에 따라 상이한 평균 분자량 분포를 가질 수 있지만, 모두 중합체 매트릭스에 균질하게 분산된 사용된 첨가제를 함유한다.
- [0148] HTC 단계 이후 최종 단계에서, 덩어리는 예컨대 35℃까지 냉각되고, 중합체 과립은 종기로는 원심 분리 공정에서 물로부터 분리된다. 이어서, 입자는 건조되고 종기로는 지방산 및 스테아린산 염의 모노글리세라이드 및 트리글리세라이드의 혼합물로 코팅된다.
- [0149] 반응기에서 입자를 배출한 후, 이들은 전형적으로 세척되는데 먼저 물로, 이어서 수용액상의 비이온 계면활성제로, 그리고 마지막으로 물로 다시 세척되고, 그 다음 온도가 35~65℃ 범위인 뜨거운 공기로 건조시키고 말린다.
- [0150] 최종 생성물은 일반적으로 코팅 (압출된 과립과 동일함)을 적용함으로써 전처리되고 압출 생성물과 동일한 방법으로 팽창될 수 있다.
- [0151] 제2 관점의 제3의 구체적인 예 (IIc)에 따르면, 팽창성 중합체 과립은
- [0152] i) 피상 예비 중합 반응기 (또는 연속 반응기의 첫째 반응기)에 연속적으로
- [0153] i1) 비닐 방향족 단량체 및 필요에 따라 공단량체 (종기로는 p-tert-부틸스티렌) 1개 이상과,
- [0154] i2) 첨가제 용액 1개 이상과,
- [0155] i3) 필요에 따라 재순환시킨 단량체
- [0156] 의 흐름을 제공하는 단계와,
- [0157] ii) 예비 중합 반응기 또는 일련의 연속 반응기에서 중합을 계속하는 단계와,
- [0158] iii) 불투열성 충전제 (페로브스카이트 구조의 미네랄과 추가적인 불투열성 첨가제)를 첨가하는 단계와,
- [0159] iv) 중합체를 탈기시키는 단계와,
- [0160] v) 용융액 상태의 중합체를 종기로는 중합 공장으로부터 직접, 압출기로 투입하는 단계와,

- [0161] vi) 상승제 및 열안정제를 포함하는 난연제계를 필요에 따라 첨가하는 단계와,
- [0162] vii) 발포제를 주입하는 단계와,
- [0163] viii) 균질한 중합체 혼합물을 압출하는 단계와,
- [0164] ix) 수중 펠렛화기로 펠렛화하여 과립을 얻는 단계
- [0165] 를 포함하는 연속 피상 공정으로 제조된다.
- [0166] 반응기 또는 연속 반응기를 수평으로 배열하는 것이 좋다. 연속 반응기가 사용되는 경우에는, 종기로는 반응기 최대 5개, 특히 반응기 3개와 같은 반응기 최대 4개가 있다.
- [0167] 연속 피상 중합은 압출 공정과 조화하는 공정이지만, 비닐 방향족 중합체 또는 공중합체는 불투열성 첨가제와 함께 용융 상태로 사용되고 압출기는 중합 공장에 의해 직접 공급받는다.
- [0168] 피상 중합 반응기 (또는 연속 반응기의 첫째 반응기)는 비닐 방향족 단량체, 특히 스티렌 및 필요에 따라 이의 비닐 방향족 공단량체, 예컨대 p-tert-부틸스티렌이 계속적으로 공급된다.
- [0169] 이 단계에서, 마스터 배치 형태 또는 분말 형태의 불투열성 충전제는 피상 중합 반응기, 1개 이상의 첨가제 및 필요에 따라 공정으로부터 회수된 재순환된 단량체로 공급된다.
- [0170] 불투열성 첨가제 (예컨대, 마스터 배치)는 비닐 방향족 단량체에 용해되거나 또는 중합 반응기에 공급되기 전에 용해되는 것이 좋다.
- [0171] 중합 반응은 개시제의 첨가 없이 열적으로 개시된다. 열 수집을 용이하게 하기 위해, 중합은 일반적으로 예컨대 단일 고리 방향족 탄화수소의 존재하에서 수행된다.
- [0172] 예비 중합 반응기로부터 예비 중합된 덩어리는 일련의 수개의 수평 반응기를 통해 펌핑되고, 중합 반응은 이어서 계속된다.
- [0173] 피상 중합 단계의 종결 단계에서, 나머지 중합하지 않은 단량체는 용융물의 탈기에 의해 제거된다.
- [0174] 피상 중합에서 생성되고 불투열성 충전제를 함유하는 용융 상태의 비닐 중합체는 온도 100 내지 250℃, 종기로는 150 내지 230℃ 범위에서 압출기로 공급된다. 다음 단계에서, 난연제계 및 조핵제는 중합체 용융물에 공급된다. 또한, 2종류의 난연 화합물, 즉 브롬화 지방족, 지방족고리, 적어도 브롬 50 중량%를 함유하는 방향족성 또는 중합성 화합물과 비쿠밀 (2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄) 또는 2-하이드로페록시-2-메틸프로판일 수 있는 상승제성 화합물로 불리는 제2의 화합물이 사용될 수 있다. 첨가제의 농도는 전술한 바와 같이 일반적으로 압출 공정에서와 동일하다.
- [0175] 다음 단계에서, 발포제는 용융된 중합체 혼합물에 주입되고 혼합된다. 발포제 또는 발포제들은 현탁 공정과 동일하고, 즉 지방족 또는 탄소 1 내지 6개인 탄화수소 및 그들의 유도체로부터 선택되는 것이다. 이어서 모든 첨가제와 발포제를 가지는 중합체가 압출되어 팽창성 비드를 생성한다.
- [0176] 첨가제 및 발포제를 포함하는 균질한 중합체 혼합물을 다이에 펌핑하여, 직경 0.5~0.8 mm인 수개의 실린더형 다이 구멍을 통해 압출시키고, 흐르는 물로 즉시 냉각시키고 가압된 수중 펠렛화기에서 한 조의 회전 칼로 절단하여 마이크로펠렛 (과립)을 얻는다.
- [0177] 마이크로 펠렛은 물로 운송되고, 세척되고, 배수되고 분별된다. 최종 생성물은 현탁 및 압출 공정과 동일한 방식으로 전처리된다.
- [0178] 추가의 관점에 있어서, 이 발명은 (III) 1개 이상의 추진제를 포함하는 팽창성 중합체 과립, x) 페로브스카이트 구조의 미네랄과, y) 비닐 방향족 단량체 및 필요에 따라 공단량체 1개 이상의 중합체에 관한 것이다.
- [0179] 팽창성 중합체 과립은 제2 관점에 따른 방법으로 얻어질 수 있는 것 (및 더 좋기로는 얻어지는 것)이 좋다.
- [0180] 팽창성 중합체 과립은 추가로 상기 추가적 불투열성 첨가제 a), b) 및 c) 1개 이상을 포함한다. 구체적으로, 팽창성 중합체 과립은 a) 실리카 및 인산칼슘 분말, b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말 및 c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가적인 불투열성 첨가제 1개 이상을 더 포함한다.
- [0181] 추가의 관점에 있어서, 이 발명은 x) 페로브스카이트 구조의 미네랄과, y) 비닐 방향족 단량체 및 필요에 따라

1개 이상의 공단량체의 중합체를 포함하는 (IV) 팽창 비닐 방향족 중합체 발포체에 관한 것이다. 상기 팽창 중합체 발포체는

[0182] - 밀도가 8 내지 30 kg/m³이고,

[0183] - 열전도도가 25~35 mW/K·m이다.

[0184] 발포체는 a) 실리카 및 인산칼슘 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 무기 첨가제, b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 분말 탄소질 첨가제 및 c) 분말 지오폴리머 및 분말 지오폴리머 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 불투열성 첨가제를 더 포함한다.

[0185] 좋기로는, 팽창 중합체 발포체는 얻어질 수 있고, 더 좋기로는 제3 관점에 따라 팽창성 중합체 과립의 팽창에 의해 얻어진다.

[0186] 제5 관점에 따르면, 이 발명은 (V) 마스터 배치에 관한 것이다. 마스터 배치는 x) 페로브스카이트 구조의 미네랄과, y) 비닐 방향족 중합체를 포함하고, 마스터 배치의 중량에 대하여 x)의 양은 10 내지 70 중량% 범위이다.

[0187] x) 페로브스카이트 구조의 미네랄의 양은 마스터 배치의 중량에 대하여, 좋기로는 10 내지 65 중량%, 더 좋기로는 20 내지 60 중량%, 특히 25 내지 55 중량% 범위이다.

[0188] 양호한 구체적인 예에 있어서, y)는 ISO 1133에 따라서 측정시 용융 지수가 4 내지 30 g/10분 범위인 비닐 방향족 중합체이고, 상기 비닐 방향족 중합체는 동중 중합체 또는 p-tert 부틸 스티렌 또는 알파-메틸 스티렌의 공중합체인 것이 좋다.

[0189] 마스터 배치는 성분 x) 페로브스카이트 구조의 미네랄과, y) 비닐 방향족 중합체에 더하여, 추가적인 불투열성 첨가제 a) 내지 c) 1개 이상을 더 포함한다. 마스터 배치에 존재하는 추가적인 불투열성 충전제는 a) 실리카 및 인산칼슘, b) 흑연, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연화 카본 블랙, 흑연 산화물 및 그래핀 그리고 c) 지오폴리머 및 지오폴리머 복합체의 1종 이상의 분말이다. 이들 추가적 분말 불투열성 충전제는 매우 빈번하게 페로브스카이트 구조의 미네랄에 의해 요구되는 조건들과 유사한 공정조건을 요구한다.

[0190] 더욱이, 마스터 배치는 1개 이상의 실레인을 포함하는 것이 좋다. 양호한 실레인은 예컨대, 아미노프로필트리메톡시실레인 (예컨대, 예보닉 (Evonik)으로부터 구득한 다이나실란 (Dynasylan) AMEO), 아미노프로필트리메톡시실레인 (예컨대, 예보닉 (Evonik)으로부터 구득한 다이나실란 (Dynasylan) AMMO) 그리고 페닐트리에톡시실레인 (예컨대, 예보닉 (Evonik)으로부터 구득한 다이나실란 (Dynasylan) 9265)이다.

[0191] 실레인의 양은 마스터 배치내의 불투열성 첨가제의 중량에 대한 0.01 내지 1 중량% 범위가 좋다.

[0192] 출발 물질로서 첨가제의 특성과 달리, 과립 또는 발포체에 함유된 첨가제의 특성은 결정하기 매우 어렵다는 점에 유의해야 한다. 초기에 사용된 첨가제의 특성을 참고하여 과립 및 발포체내에서의 첨가제를 특성화하는 것이 당업계에서 더 적절하다고 빈번하게 여겨진다.

[0193] 이 발명의 이점은 하기의 실시예로부터 명확해진다. 달리 명시되는 바가 없으면, 모든 백분율은 중량으로 표시된다.

[0194] 또한, 이 발명의 명세서에서 "비닐 방향족 중합체의 중량에 대한" 첨가제의 양이 언급되는 경우에는, 이는 (고체 및 존재하는 경우 액체) 첨가제는 포함하지만 추진제는 포함하지 않는 중합체 성분의 중량에 대한 첨가제의 양을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0195] 팽창성 중합체 과립을 분말 형태의 불투열성 첨가제 (실시에 1 내지 11)를 첨가하여 압출 공정에서 제조하였다.

[0196] 실시예 1 (비교예)

[0197] 중합성 브롬화 난연제 (에머랄드 (Emerald) 3000) 2.5 중량%, 비쿠밀 0.5 중량%, 이가녹스 (Irganox) 1010 0.125 중량%, 이가포스 (Igarfos) 126 0.125 중량%, 에폰 (Epon) 164 0.250 중량%, 자이란 (XIRAN) SZ15170 1 중량% 및 F-2200 HM 1 중량% 양을 함유하는 과립 형태인 비닐 방향족 중합체 혼합물을 주 32D/40 mm 트윈 스크류 공회전 압출기의 주 호퍼에 투입하였다. 주 압출기에서 용융물의 온도는 180℃이었다.

- [0198] 카본 블랙 (BET 표면적이 $55.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 카봇사 (Cabot Corporation)로부터 구득한 리갈 (Regal) 350) 분말을 1쪽의 공급투를 통해 사이드 암 (54D/25 mm) 트윈 스크류 공회전 압출기에, 추진제를 제외한 과립의 총량에 대하여 3 중량%의 양으로 투여하였고, 비닐 방향족 중합체 (과립의 형태)를 이 압출기의 주 호퍼에 투여하였다. 이어서 농도가 40 중량%인 카본 블랙을 함유하는 용융물을 주 압출기로 옮겼다. 압출기 내에서 용융물의 온도는 190°C 이었다.
- [0199] 발포제 (n-펜탄/이소펜탄 혼합물 80/20%)를 사이드 트윈 스크류 압출기로부터의 용융물의 주입으로부터 주 32D/40 mm 압출기, 하류에 주입하였다. 발포제의 농도는 생성물의 총량을 기준으로 5.5 중량%로 계산되었다.
- [0200] 난연제, 비쿠밀, 카본 블랙 및 발포제를 함유하는 비닐 방향족 중합체 용융물을 30D/90 mm 냉각 압출기로 이송하였고, 정적 혼합기, 용융 펌프, 스크린 교환기, 전환 밸브를 통해 펌핑하고 이어서 직경 0.75 mm 구멍을 가지는 다이 헤드들 통해 압출되었고, 마지막으로 회전 칼로 수중 펠렛화를 하였다. 하류, 둥근 생성물 (0.8~1.6 mm 분획이 입자 크기 분포 99.9%인 과립)을 물을 제거하기 위해 원심 분리하였고, 마지막으로 마그네슘 스테아레이트와 글리세린 모노스테아레이트 및 트리스테아레이트의 적절한 혼합물로 코팅하였다. 냉각 압출기에서 용융물의 온도는 170°C 이었다.
- [0201] 코딩 비드를 팽창하여, 팽창 발포제 복합체의 최종 일반 특성을 측정하였다.
- [0202] - 표준 ISO 8301에 따른 열전도도,
- [0203] - 표준 EN 13163에 따른 기계적 특성 (압축 및 굽힘 강도),
- [0204] - EN ISO 11925-2 및 DIN 4102 B1, B2 시험 방법에 따른 인화성.
- [0205] 실시예 2 (비교예)
- [0206] 실시예 1에 따른 성분을 사용하였다. 리갈 (Regal) 350 카본 블랙을 카봇사 (Cabot Corporation)로부터 구득한 BET 표면적이 $71.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 CSX910으로 교체하였다.
- [0207] 실시예 3 (이 발명에 따름)
- [0208] 실시예 1에 따른 성분을 사용하였다. 티탄산 칼슘 1 중량%를 첨가하였고, 리갈 (Regal) 350 3 중량%로 예비 혼합하고, 사이드 암 압출기에 투여하였다. 사이드 암 압출기에서 용융물에서 두 첨가제의 농도는 40 중량%이었다.
- [0209] 실시예 4 (이 발명에 따름)
- [0210] 실시예 3에 따른 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘 함량을 3 중량%까지 증가하였다. 난연제 농도를 2.0 중량%까지, 비쿠밀을 0.4 중량%까지 저감하였고, 이어서 열안정제 역시 저감하였다. 자이란 (XIRAN) SZ15170 및 F-2200 HM은 조성물에 존재하지 않았다.
- [0211] 실시예 5 (이 발명에 따름)
- [0212] 실시예 4에 따른 성분을 다시 사용하였다. 티탄산 칼슘 함량을 5 중량%까지 증가하였다.
- [0213] 실시예 6 (이 발명에 따름)
- [0214] 실시예 5에 따른 성분을 사용하였다. 리갈 (Regal) 350을 CSX910으로 교체하였다.
- [0215] 실시예 7 (이 발명에 따름)
- [0216] 실시예 6에 따른 성분을 사용하였다. 티탄산 칼슘을 티탄산 바륨으로 대체하였다.
- [0217] 실시예 8 (이 발명에 따름)
- [0218] 실시예 1에 따른 공정 및 성분을 사용하였다. 난연제 1 중량%를 첨가하였다. 자이란 (XIRAN) SZ15170과 마찬가지로, 열산화제 및 열안정제를 제외하였다. 티탄산 칼슘 5 중량%를 사용하였다.
- [0219] 실시예 9 (이 발명에 따름)
- [0220] 실시예 8에 따른 공정 및 성분을 사용하였다. 티탄산 칼슘을 티탄산 바륨으로 교체하였다.
- [0221] 실시예 10 (이 발명에 따름)

[0222] 실시예 8에 따른 공정 및 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘을 티탄산 스트론튬으로 교체하였다.

[0223] 실시예 11 (이 발명에 따름)

[0224] 실시예 8에 따른 공정 및 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘을 티탄산 마그네슘으로 교체하였다.

표 1

[0225] 실시예 1 내지 11의 요약.

성분 (중량%)	실시예*										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
GP585X	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
리갈 (Regal) 350	3	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-
CSX 910	-	3	-	-	-	3	3	-	-	-	-
티탄산 칼슘	-	-	1	3	5	5	-	5	-	-	-
티탄산 바륨	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-	-
티탄산 스트론튬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
티탄산 마그네슘	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
에메랄드 Emerald) 3000	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
비쿠밀	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
이가녹스 (Irganox)1010	0.125	0.125	0.125	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-
이가포스 (Irgafos) 126	0.125	0.125	0.125	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-
에폰 (Epon) 164	0.250	0.250	0.250	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-
폴리락스 2000	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
자이란 (XIRAN) SZ15170	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
F-2200 HM	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
펜탄/이소펜탄 80/20	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

[0226] *실시예 1 및 3는 대조예이고, 실시예 3 내지 11은 이 발명에 따른다.

표 2

[0227] 실시예 1 내지 11.

발포체 밀도 ca. 19.0 g/l에서 최종 생성물의 파라미터.											
실시예*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
열전도도(mW/m · K) /ISO 8301/	32.5	31.6	32.0	31.0	30.7	30.1	30.0	32.8	31.4	31.2	30.9
가연성 /EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
가연성/DIN 4102 B1/B2/	+/+	-/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
10% def에서 압 축 강도 (kPa) /EN 13163/	92	98	100	115	122	126	123	125	126	127	128
굽힘 강도 (kPa) /EN 13163/	179	185	186	198	206	212	210	220	222	219	221

[0228] 합격 (+ 또는 B2 또는 B1); 불합격 (-)

[0229] * 실시예 1 및 2는 대조예이고, 실시예 3 내지 11은 이 발명에 따른다.

[0230] 압출 공정에서 마스터 배치 형태의 불투열성 충전제를 첨가하여 팽창성 중합체 과립을 제조하였다 (실시예 12 내지 22).

- [0231] 실시예 1 내지 11을 반복하였다. 마스터 배치를 사이드 암 공회전 트윈 스크류 압출기 - 54D/25 mm와 동일한 압출기에서 제조하였다. 신토스 (Synthos) PS 585X를 마스터 배치의 중합체 담체로 사용하였다. 결과는 실시예 1 내지 11에서 얻어진 것 (분말 형태의 불투열성 충전제를 압출 공정에서 사용하였고 사이드 압출기를 통해 (직접적으로) 투여함)과 매우 유사하였다.
- [0232] **팽창성 중합체 과립을 현탁 공정에서 제조하였다 (실시예 23 내지 33).**
- [0233] 실시예 23 (비교예)
- [0234] 스티렌 20000kg 을 60 m³ 반응기에 투여하였다. 다음 단계에서, 다음의 성분 (스티렌에 대하여 계산됨)을 첨가하였다. 40 중량% 농축 마스터 배치 형인 리갈 (Regal) 350 3.0 중량% (신토스 (Synthos) PS 585X에 기재함), 디비닐벤젠 0.002 중량%, 에메랄드 (Emerald) 3000 2 중량%, 폴리왁스 1000 0.3 중량%, 과산화 디쿠밀 1.0 중량%.
- [0235] 혼합물을 온도 70℃까지 상대적으로 빠르게 가열하였고, 이 온도에서 275 rpm으로 30 분간 혼합하였다. 이어서, 온도를 90℃까지 승온하고, 탈염수 30000kg (온도 60℃)를 첨가하였다. 혼합물은 예비 중합체 현탁액을 즉시 생성하였고, 현탁액을 82℃까지 가열하였다. 즉시, 페록산 (Peroxan) PO 0.3 중량% 및 TBPEHC 0.5 중량%를 첨가하였다. 라디칼 중합체화를 시작하였고, 다음의 계면활성제 조성물을 도입하였다.
- [0236] - 과황산 칼륨 - 0.0001 중량%
- [0237] - 포발 (Poval) 205 - 5% 농축 수용액의 0.18 중량%
- [0238] - 포발 217 (별법으로서는 포발 224) - 5% 농축 수용액의 0.09 중량%
- [0239] - 디클라우드 (DCloud) 45 - 0.1 중량%
- [0240] - 아보셀 (Arbocel) CE 2910HE50LV - 0.1 중량% (J. 레텐마이어 & 쇠흐네 게엠베하 (J. RETTENMAIER & SOEHNE GMBH)가 공급한 하이드록시프로필메틸셀룰로오스)
- [0241] 이어서 중합화는 온도 82에서 120분 동안 계속되었고, 그 다음 온도를 90℃까지 승온하였다. 현탁액은 이 온도에서 120 분간 유지하였고, 현탁액의 입자 정체점을 얻었다. 포발 218의 추가 부분 (5 중량% 농도 수용액의 0.3 중량% 농도임)을 도입하였다. 이 단계에서, 염화 나트륨을 첨가하여 (수상에서 0.5 중량% 양) 중합체의 물 함량을 저장할 수 있다. 대안적으로는, 계면활성제 (도데실벤젠설포산 나트륨, SDBS)를 (0.2 중량% 양으로) 사용할 수 있다.
- [0242] 반응기를 폐쇄하였고, n-펜탄/이소펜탄 80/20% 혼합물을 60분에 걸쳐 5.5 중량% 양으로 첨가하였다. 동시에, 온도를 125℃까지 승온하였다. 이어서 중합체화를 120 분간 계속하였고, 이 시간 이후에 현탁 슬러리를 25℃까지 냉각하였다.
- [0243] 생성물을 반응기에서 제거하였고, 물을 바스켓 원심 분리기에서 제거하였다. 이어서 입자들을 온도 40℃에서 30 분간 유동층 건조기에서 건조하였고, 0.8~1.6 mm 입자 분율의 80%, 0.3~1.3은 15%, 1.0~2.5 mm는 4% 및 더 크거나 작은 입자 1%로 분별하였다. 이어서, 부분들을 압출 공정에서 얻어지는 생성물과 동일한 방법으로 코팅하고, 그 다음 35℃에서 발포체로 팽창시켰다. 이어서 중합체를 물로부터 원심 분리하고, 유동층 건조기에서 건조하였다. 마지막으로, 체질 후에, 과립을 글리세롤 모노스테아레이트 및 글리세롤 트리스테아레이트의 혼합물로 코팅하였다.
- [0244] 실시예 24 (비교예)
- [0245] 실시예 23에 따른 성분을 사용하였다. 리갈 350 카본 블랙을 BET 표면적이 71.8 m²/g인 카봇사 (Cabot Corporation)으로부터 구득한 CSX910으로 교체하였다.
- [0246] 실시예 25 (이 발명에 따름)
- [0247] 실시예 1에 따른 성분을 사용하였다. 티탄산 칼슘 1 중량% (다인아실란 (Dynasylan) 9265 0.1 중량%로 실란화함), 예비 혼합된 리갈 (Regal) 350 3 중량%를 사이드 암 압출기에 40 중량% 농도의 형태로 투여하였다.
- [0248] 실시예 26 (이 발명에 따름)
- [0249] 실시예 25에 따른 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘 함량을 3 중량%까지 증가시켰다. 난연제 농도를 1.5 중량%까

지, 과산화 디쿠밀 함량을 0.8 중량%까지 저감하였다.

[0250] 실시예 27 (이 발명에 따름)

[0251] 다시, 실시예 26에 따른 성분을 투여하였다. 티탄산 칼슘 함량을 5 중량%로 증가시켰다.

[0252] 실시예 28 (이 발명에 따름)

[0253] 실시예 27에 따른 성분을 사용하였다. 리갈 (Regal) 350을 CSX910으로 교체하였다.

[0254] 실시예 29 (이 발명에 따름)

[0255] 실시예 28에 따른 성분을 사용하였다. 티탄산 칼슘을 티탄산 바륨 (다인아실란 (Dynasylan) 9265 0.1 중량%로 실란화 함)으로 교체하였다.

[0256] 실시예 30 (이 발명에 따름)

[0257] 실시예 23에 따른 공정 및 성분을 사용하였다. 난연제 (0.6 중량% 양)와 과산화 디쿠밀 (0.4 중량% 양)을 투여하였다. 티탄산 칼슘 5 중량%를 사용하였다.

[0258] 실시예 31 (이 발명에 따름)

[0259] 실시예 30에 따른 공정 및 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘을 티탄산 바륨으로 교체하였다.

[0260] 실시예 32 (이 발명에 따름)

[0261] 실시예 31에 따른 공정 및 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘을 티탄산 스트론튬 (다인아실란 (Dynasylan) 9265 0.1 중량%로 실란화 함)으로 교체하였다.

[0262] 실시예 33 (이 발명에 따름)

[0263] 실시예 32에 따른 공정 및 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘을 티탄산 마그네슘 (다인아실란 (Dynasylan) 9265 0.1 중량%로 실란화 함)으로 교체하였다.

표 3

[0264] 실시예 22 내지 23 요약.

성분 (중량%)	실시예*										
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
GP585X	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
리갈 (Regal) 350	3	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-
CSX 910	-	3	-	-	-	3	3	-	-	-	-
티탄산 칼슘*	-	-	1	3	5	5	-	5	-	-	-
티탄산 바륨*	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-	-
티탄산 스트론튬*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
티탄산 마그네슘*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
에메랄드 (Emerald) 3000	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	0.6	0.6	0.6	0.6
과산화 디쿠밀	1.0	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4	0.4	0.4
폴리왁스 1000	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
펜탄/이소펜탄 80/20 %	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

[0265] * 다인아실란 (Dynasylan) 9265 0.1 중량%로 실란화 함

[0266] * 실시예 23 및 24는 비교예이고, 실시예 25 내지 33은 이 발명에 따른다.

표 4

실시예 23 내지 33. 발포체 밀도 ca. 19.0 g/l에서 최종 생성물 파라미터.											
실시예*	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33

열전도도 (mW/m · K) /ISO 8301/	33.0	32.1	32.3	31.3	31.0	30.4	30.3	33.1	32.0	31.3	31.0
가연성 /EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
가연성 /DIN 4102 B1/B2/	+/+	-/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
10% def.에 서 압축 강 도 (kPa) /EN 13163/	88	90	94	110	119	121	120	124	124	126	129
굽힘강도 (kPa) /EN 13163/	168	177	181	191	201	205	208	217	220	215	223

[0268] 합격 (+ 또는 B2 또는 B1), 불합격 (-)

[0269] * 실시예 23 및 24는 비교예이고, 실시예 25 내지 33은 이 발명에 따른다.

[0270] **팽창성 중합체 과립을 연속 피상 중합 공정 (실시예 34 내지 44)에서 제조하였다.**

[0271] 실시예 34 (비교예)

[0272] 이 일련의 실시예에서, 연속 피상 중합을 3개 연속 반응기에서 수행하였다. 스티렌의 중합을 가열에 의해 시작하였다. 카본 블랙 (카봇 사 (Carbot Corporation)으로부터 구득한 BET 표면적이 $55.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 리갈 (Regal) 350) 분말을 제1 반응기에 과립의 총중량에 대하여 3 중량% 첨가하였다. 중합체 용융물의 중합과 및 탈기 후에 난연제를 양 2.5 중량%로 직접적으로 압출 원료 폴리스티렌에, 비쿠밀 0.5 중량%, 이가녹스 (Irganox) 1010 0.125 중량%, 이가포스 (Irgafos) 126 0.125 중량%, 에폰 (Epon) 164 0.250 중량% 및 핵체 (폴리왁스 2000) 0.3 중량%와 함께 첨가하였다. 압출을 탈기 장치가 부착된 유사한 압출기 32D/40 mm에서 수행하였다. 이소펜탄과 혼합된 펜탄 (80/20%)을 공정 중에 (농도 5.5 중량%로) 압출기에 투입하였다. 과립 형태는 수중 펠렛화 수단에 의해 획득되었다.

[0273] 실시예 35 (비교예)

[0274] 실시예 34에 따른 성분을 사용하였다. 리갈 (Regal) 350 카본 블랙을 카봇사 (Carbot Corporation)으로부터 구득한 BET 표면적이 $71.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 CSX910으로 교체하였다.

[0275] 실시예 36 (이 발명에 따름)

[0276] 실시예 34에 따른 성분을 사용하였다. 티탄산 칼슘 1 중량% (다인아실란 (Dynasylan) 9265의 0.1 중량%로 실란화 함)을 첨가하였고, 리갈 (Regal) 350 3 중량%에 예비 혼합하고 사이드 암 압출기에 투입하였다. 사이드 암 압출기의 용융물의 농도는 40 중량% 이었다.

[0277] 실시예 37 (이 발명에 따름)

[0278] 실시예 36에 따른 성분을 투입하였고, 티탄산 칼슘 함량을 3 중량%까지 증가시켰다. 난연제 농도를 2.0 중량%까지, 비쿠밀은 0.4 중량%까지 저감시키고 열안정제도 이어서 저감시켰다. 자이란 (XIRAN) SZ15170 및 F-2200 HM은 조성물에 존재하지 않았다.

[0279] 실시예 38 (이 발명에 따름)

[0280] 다시, 실시예 36에 따른 성분을 투입하였다. 티탄산 칼슘 함량을 5 중량%까지 증가시켰다.

[0281] 실시예 39 (이 발명에 따름)

[0282] 실시예 38에 따른 성분을 사용하였다. 리갈 (Regal) 350을 CSX910으로 교체하였다.

[0283] 실시예 40 (이 발명에 따름)

[0284] 실시예 39에 따른 성분을 사용하였다. 티탄산 칼슘을 티탄산 바륨 (다인아실란 (Dynasylan) 9265의 0.1 중량%로 실란화 함)으로 교체하였다.

[0285] 실시예 41 (이 발명에 따름)

[0286] 실시예 34에 따른 공정 및 성분을 사용하였다. 난연제 1 중량%를 사용하였다. 자이란 (XIRAN) SZ15170과 같이 열산화제와 열안정제는 존재하지 않았다. 티탄산 칼슘 5 중량%를 사용하였다.

[0287] 실시예 42 (이 발명에 따름)

[0288] 실시예 41에 따른 공정 및 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘을 티탄산 바륨으로 교체하였다.

[0289] 실시예 43 (이 발명에 따름)

[0290] 실시예 42에 따른 공정 및 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘을 티탄산 스트론튬 (다인아실란 (Dynasylan) 9265의 0.1 중량%로 실란화 함)으로 교체하였다.

[0291] 실시예 44 (이 발명에 따름)

[0292] 실시예 43에 따른 공정 및 성분을 사용하였고, 티탄산 칼슘을 티탄산 마그네슘 (다인아실란 (Dynasylan) 9265의 0.1 중량%로 실란화 함)으로 교체하였다.

표 5

[0293] 실시예 34 내지 44의 요약.

성분 (중량%)	실시예*										
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
GP585X	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Regal 350	3	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-
CSX 910	-	3	-	-	-	3	3	-	-	-	-
티탄산 칼슘*	-	-	1	3	5	5	-	5	-	-	-
티탄산 바륨*	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-	-
티탄산 스트론튬*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
티탄산 마그네슘*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
에메랄드 (Emerald) 3000	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
비쿠밀	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
이가녹스 (Irganox) 1010	0.125	0.125	0.125	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-
이가포스 (Irgafos) 126	0.125	0.125	0.125	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-
에폰 (Epon) 164	0.250	0.250	0.250	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-
폴리락스 2000	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
자이란 (XIRAN) SZ15170	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
F-2200 HM	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
펜탄/이소펜탄 80/20	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

[0294] * 다인아실란 (Dynasylan) 9265의 0.1 중량%로 실란화 함

[0295] * 실시예 34 및 35는 비교예이고, 실시예 36 내지 44는 이 발명에 따른다.

표 6

[0296] 실시예 34 내지 44.

발포체 밀도 ca. 19.0 g/l에서 최종 생성물 파라미터.

실시예*	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
열전도도 (mW/m · K) /ISO 8301/	32.7	31.5	32.2	31.1	30.6	30.2	30.1	32.5	31.7	31.2	30.8
가연성 /EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

가연성 /DIN 4102 B1/B2/	+/+	-/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
10% def.에 서 압축 강 도 (kPa) /EN 13163/	90	96	101	114	120	125	124	120	126	128	130
굽힘 강도 (kPa) /EN 13163/	175	181	183	199	205	211	205	215	218	220	222

[0297] 합격 (+ 또는 B2 또는 B1), 불합격 (-)

[0298] * 실시예 34 및 35는 비교예이고, 실시예 36 내지 44는 이 발명에 따른다.

도면

도면1

