



등록특허 10-2107870



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월07일  
(11) 등록번호 10-2107870  
(24) 등록일자 2020년04월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 9/00* (2006.01) *B29C 44/18* (2006.01)  
*C08J 9/10* (2006.01) *C08L 31/04* (2006.01)  
*C08L 33/02* (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)  
*C08L 35/06* (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)  
*C08L 9/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08J 9/0023* (2013.01)  
*B29C 44/18* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7016107
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월12일  
심사청구일자 2018년11월12일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월17일
- (65) 공개번호 10-2015-0087330
- (43) 공개일자 2015년07월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/073537
- (87) 국제공개번호 WO 2014/079723  
국제공개일자 2014년05월30일
- (30) 우선권주장  
102012221192.6 2012년11월20일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문현  
KR1020040004541 A  
WO2008034755 A1
- (73) 특허권자  
헨켈 아게 운트 코. 카게아아  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
- (72) 발명자  
콜슈트롱 라이너  
독일 68723 플랑크슈타트 괴테슈트라쎄 2/1  
야마다 다카히토  
독일 69117 하이델베르크 클링겐타이히슈트라쎄 6
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 손창호

(54) 발명의 명칭 열 팽창성 제형

**(57) 요 약**

본 명세서는 하기를 포함하는 열 팽창성 제형에 관한 것이다: (a) 비닐 아세테이트, (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 과산화적 가교성 이원 공중합체, 상기 이원 공중합체는 190 °C 의 시험 온도 및 2.16 kg 의 시험 로드와 함께 DIN EN ISO 1133 에 따라 측정되는 3 g/10 분 이하의 용융 흐름 지수를 가짐; (b) 하나 이상의 과산화물; (c) 하나 이상의 화학적 취입제; (d) 하나 이상의 디엔 단량체 기반의 하나 이상의 중합체; 및 (e) 단일 또는 다중 불포화 탄화수소로부터 선택되는 하나 이상의 제 1 단량체 및 (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 제 2 단량체 기반의 하나 이상의 삼원중합체.

(52) CPC특허분류

*C08J 9/0061* (2013.01)

*C08J 9/103* (2013.01)

*C08J 9/105* (2013.01)

*C08L 31/04* (2013.01)

*C08L 33/02* (2013.01)

*C08L 33/06* (2013.01)

*C08L 35/06* (2013.01)

*C08L 9/00* (2013.01)

*C08L 9/06* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기를 포함하는 열 팽창성 제제:

- (a) 비닐 아세테이트, (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 과산화적 가교성 이원 공중합체, 여기서 이원 공중합체는 190 °C 의 시험 온도 및 2.16 kg 의 시험 하중과 함께 DIN EN ISO 1133 에 따라 측정되는 3 g/10분 이하의 용융 흐름 지수를 가짐,
- (b) 하나 이상의 과산화물,
- (c) 하나 이상의 화학적 취입제 및
- (d) 하나 이상의 디엔 단량체 기반의 하나 이상의 중합체 및
- (e) 모노- 또는 폴리불포화 탄화수소로부터 선택되는 하나 이상의 제 1 단량체 및 (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 제 2 단량체 기반의 하나 이상의 삼원중합체.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 과산화적 가교성 중합체 (a) 가 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 관능화 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-부틸 아크릴레이트 공중합체, 관능화 에틸렌-부틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 및 에틸렌-2-에틸헥실 아크릴레이트 공중합체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 성분 (a) 로서 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 술폰산 히드라자이드 및/또는 아조디카르본아미드를 취입제로서 함유하는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 중합체 (d) 가 폴리부타디엔 단독중합체, 폴리이소프렌 단독중합체 및 부타디엔-이소프렌 공중합체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 중합체 (d) 가 신디오택틱 구조 (syndiotactic structure) 를 갖는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 삼원중합체 (e) 가 스티렌, 글리시딜 (메트)아크릴산 에스테르 및 말레산 무수물로부터 선택되는 제 3 단량체 단위를 갖는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 추가로 하나 이상의 저분자 다관능성 아크릴레이트를 함유하는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 저분자 다관능성 아크릴레이트를 본질적으로 갖지 않는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서, 추가로 하나 이상의 탄화수소 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 열 팽창성 제제.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 열 팽창성 제제를 갖고, 공동에 적합화된 형상을 갖는 것을 특징으로 하는, 구성요소의 공동을 밀봉하기 위한 배플 부품.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 공동에서 고정을 허용하는 하나 이상의 체결 요소를 갖는 것을 특징으로 하는 배플 부품.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서, 담체 구조를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 배플 부품.

**청구항 14**

제 11 항에 따른 배플 부품이 공동에 도입되고 이후 130 °C 초과의 온도로 가열되어 열 팽창성 제제가 팽창하고 공동을 밀봉하는, 구성요소의 공동을 밀봉하는 방법.

**청구항 15**

제 11 항에 있어서, 물 및/또는 습기에 대항한 구성요소의 공동의 밀봉 및/또는 구성요소의 공동의 음향 밀봉에 사용되는 것을 특징으로 하는 배플 부품.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 특수, 과산화적 가교성, 이원 공중합체 (binary copolymer), 하나 이상의 디엔 단량체 기반의 중합체 및 특수 삼원중합체를 함유하는 열 팽창성 제제, 공동을 밀봉하기 위한 이러한 제제를 함유하는 배플 부품 (baffle part), 상기 배플 부품을 제조하는 방법 및 상기 배플 부품을 사용한 구성요소 내의 공동을 밀봉하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 현대 차량 및 차량 부품은 내부로부터의 해당 몸체 부분의 부식을 야기할 수 있는 습기 및 오염물의 침입을 방지하기 위해 밀봉되어야 하는 다양한 공동을 가지고 있다. 이는 특히 현대 자립형 차체 구축에 관한 것이고, 여기서 중량 프레임 구조는 조립식 공동 프로파일의 경량, 구조적 강성 프레임 구조로 대체된다. 상기 구축은 습기 및 오염물이 들어가지 않도록 밀봉되어야 하는 시스템-관련 계열의 공동을 갖는다. 상기 밀봉은 또한 상기 공동에서의 공기증기 전파를 방지하고 이에 따라 불쾌한 차량 작동 및 바람 소리를 감소시키고 이에 따라 차량에서의 구동 안락성을 증가시키려는 목적을 수행한다.

[0003] 상기 공동을 포함하는 상기 프레임 및 차체 부품은 예를 들어 반각 구성요소로부터 사전제작될 수 있는데, 이는 이후 폐쇄 할로우 프로파일을 형성하기 위해 이후 시점에 용접, 리베팅, 클린치 및/또는 접착 (gluing)에 의해 결합된다. 이에 따라, 상기 유형의 디자인과 함께, 공동은 자동차 차체의 조기 조립 단계에서 쉽게 접근될 수 있어, 밀봉 및 소리-흡수 배플 부품이 기계식 서스펜션, 상응하는 유지 장치, 보어홀 (borehole)에의 삽입 또는 용접에 의해 이러한 차체 외각 페이스 (body shell phase)에 고정될 수 있다. 또한, 상기 할로우 프로파일은 압출 방법, 하이드로포밍, 다이-캐스팅 또는 연신 방법에 의해 강철, 알루미늄 또는 플라스틱 물질로부터 제작될 수 있다. 생성된 공동은 이러한 프로파일의 끝에서 교차 부분에 개구부를 통해서만 접근될 수 있다.

[0004] 상기 공동에서 밀봉 및/또는 음향 효과를 갖는 배플 부품은 흔히 "기둥형 충전제 (pillar filler)", "배플" 또는 "음향 배플"로 나타내어진다. 원칙적으로, 이는 이의 주변 영역에 담체 및 팽창성 중합체 제제를 포함하는 열 팽창성 성형 차체 또는 성형 차체로 완전히 이루어진다.

[0005] 이러한 배플 부품은 개구 구조에 대한 행잉 (hanging), 클립핑 (clipping), 나사고정 또는 용접에 의해 차체 외

각에 체결된다. 카커스 (carcass) 에 구조물을 가까이 오게 한 후에 및 차체에 대한 추가 전처리 후에, 오븐으로부터의 가공 열은 이후 음극 침지 페인팅 (cathodic dip painting) 의 경화에 이용되어, 배플 부품의 팽창성 부분의 팽창을 촉발시키고, 이에 따라 공동의 가교 부위를 밀봉한다.

[0006] 상기 배플 부품의 차체 및 기하학 및 열 팽창성 제제의 조성 모두는 최근 보다 최적화되고 있는 매개변수이다.

소리-흡수 공동에 대해 이의 기하학에 있어서 개별적으로 적합화된 열 팽창성 조성물 및 담체 물질을 포함하는 배플 부품이 일반적으로 사용된다.

[0007] 담체 물질 팽창성 조성물로부터의 2성분 배플 부품의 제작은 매우 복잡하므로, 경화 동안의 런아웃 없이, 심지어 담체 구조물의 부재 하에서도 공동을 확실하게 밀봉시킬 배플 부품을 개발하는 것에 대한 요구가 오랫동안 있었다. 동시에, 큰 팽창으로 인한 상이한 기하학의 공동을 확실히 밀봉할 수 있는 -이상적으로는 담체 물질 없는- 보편적으로 이용가능한 배플 부품을 성형하는데 사용될 수 있고 높은 팽창 비율을 갖는 발포체를 이용 가능하게 하는 것이 요구되고 있다.

[0008] 따라서, 예를 들어 WO-A1-2001/30906 은 자립형 열 팽창성 조성물에 관한 것이고, 팽창 이전에 이러한 조성물이 하나 이상의 개질 폴리에틸렌, 하나 이상의 히드라지드 취입제, 하나 이상의 탄화수소 수지 및 하나 이상의 황함유 경화제를 함유할 것임을 제안한다. 이러한 명세서에 따른 작용제는 1000 % 이하의 팽창 비율을 특징으로 한다.

[0009] 또한, WO 2008/034755 A1 은 하나 이상의 무수물-관능화 열가소성 수지, 하나의 아민-관능화 잡복 경화제 및 하나 이상의 잡복 취입제 (이는 바람직하게는 담체 물질과 함께 사용됨) 로부터의 높은 팽창 비율을 갖는 열 경화성 조성물의 제조를 제안하고 있다.

## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 목적은 담체를 필요로 하지 않고 동시에 높은 팽창 비율을 갖는 열 팽창성 조성물을 이용가능하게 하여, 이러한 조성물로부터 제조된 배플 부품이 다양한 공동 구조물에서 보편적으로 사용될 수 있게 하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명에 따른 조성물은 자동차 산업의 경화 공정 요건을 만족시킬 수 있었야 하고, 여기서 이러한 공정은 일반적으로 음극 침지 페인팅의 경화를 위한 오븐을 통하여, 제조된 차량의 통과 동안 이루어진다.

[0012] 이러한 유형의 경화를 사용하면, 차량의 모든 부분이 경화 오븐에서 동일한 온도로 가열되지 않는다는 문제가 있다. 따라서, 들어오는 영역은 경화 공정 동안 가열 공급원에 더 가까워지고 이에 따라 더 높은 온도에 노출된다 ("과베이킹").

[0013] 그러나 다른 영역은 구조물로 인해 열로부터 차폐되고 최적 경화 온도에 도달하는데 실패할 수 있다 ("저베이킹 (underbaking)"). 따라서, 특히 구조적 공동의 영역은 흔히 두꺼운 금속 벽에 의해 차폐되고 이를 둘러싼 조성물로 인해 최적 온도로 가열되지 않는다. 다른 말로 이러한 영역은 이때 일반적으로 이때 최적 조건보다 상당히 더 낮은 최대 단계를 간단히만 달성한다. 따라서 열 팽창성 조성물이 상기 유형인 경우, 이들은 넓은 온도 범위에 걸쳐서 및 심지어 상이한 경화 시간과 함께 충분한 정도로 팽창될 것이고, 특히 더 높은 온도에서 붕괴되지 않을 것이 유리하다.

[0014] 당업계의 작용제의 최신 기술 상태는 상기 배플 부품의 모든 요구를 아직 완전히 만족시킬 수 없다.

[0015] 특수 과산화적 가교성 이원 공중합체, 하나 이상의 디엔 단량체 기반의 중합체 및 또한 특수 삼원중합체를 함유하는 열 팽창성 제제는 상기 열 팽창성 제제로 이루어진 요건을 큰 정도로 만족시킴이 이제 밝혀졌다. 본 발명에 따른 제제는 경화/팽창을 위한 물질의 필요한 가열 동안 높은 내구성을 가지며, 이에 따라 또한 일부 경우에 심지어 임의의 담체 물질의 사용 없이 및 중력의 영향 하에 부착 지점으로부터 떨어지거나 미끌어지는 제제 없이, 높은 팽창도를 달성할 수 있게 한다.

[0016] 따라서 본 발명의 제 1 주제는 하기를 포함하는 열 팽창성 제제이다:

[0017] (a) 비닐 아세테이트, (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 과산화적 가교성 이원 공중합체, 여기서 이원 공중합체는 190 °C 의 시험 온도 및 2.16 kg 의 시험 하중을 사용해 DIN EN ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 흐름 지수가 3 g/10분 이하임,

- [0018] (b) 하나 이상의 과산화물,
- [0019] (c) 하나 이상의 화학적 취입체 및
- [0020] (d) 하나 이상의 디엔 단량체 기반의 하나 이상의 중합체 및
- [0021] (e) 모노- 또는 폴리불포화 탄화수소로부터 선택되는 하나 이상의 제 1 단량체 및 (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 제 2 단량체 기반의 하나 이상의 삼원중합체.
- [0022] 본 발명에 필수적인 제 1 성분은 용융 흐름 지수가 3 g/10분 이하인, 비닐 아세테이트, (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 단위를 함유하는 과산화적 가교성 이원 공중합체이다. "과산화적 가교성"은 수소 원자가 자유 라디칼 개시제의 작용에 의해 주체 또는 측쇄로부터 추출되어 제 2 반응 단계에서 다른 중합체 사슬을 공격할 라디칼을 남길 수 있는 상기 중합체인 것으로 당업자에 의해 이해된다. "이원 공중합체"는 두 개의 상이한 단량체의 중합 반응으로부터 유래된 모든 공중합체를 포함하는 것으로 본 발명에 따라 이해된다. 여기서 본 발명은 당연히 또한 예를 들어 분해 반응 또는 불순물로 인해 이들이 이원 공중합체의 특성에 영향을 주지 않도록 소량으로 이의 중합체 사슬에 흔입된 추가 단량체를 갖는 상기 공중합체를 포함한다.
- [0023] 본 발명에 따른 과산화적 가교성 이원 공중합체는 비닐 아세테이트, (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 단위를 함유한다. "아크릴레이트" 앞의 접두사 "(메트)"는 일반적으로 이러한 단량체가 아크릴산 및/또는 이의 유도체 및 메트아크릴산 및/또는 이의 유도체를 포함할 수 있음을 의미한다. 이러한 군의 특히 바람직한 단량체 단위는 비닐 아세테이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트이다. 비닐 아세테이트는 이러한 본 발명에 따른 군의 특히 바람직한 대표물이다.
- [0024] 본 발명에 따른 이원 공중합체 (a)의 제 2 단량체는 바람직하게는 알켄으로부터 선택된다. 에틸렌은 본 발명의 의미에서 이원 공중합체 (a)의 특히 바람직한 제 2 단량체이다.
- [0025] 제 1 바람직한 구현예에서, 적어도 과산화적 가교성 이원 공중합체는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 관능화 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-부틸 아세테이트 공중합체, 관능화 에틸렌-부틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 및 에틸렌-2-에틸헥실 아크릴레이트 공중합체로부터 선택된다.
- [0026] "관능화 공중합체"는 바람직하게는 사슬 말단에 추가 히드록시드 기, 카르복실 기, 무수물 기, 아크릴레이트 기 및/또는 글리시딜 메트아크릴레이트 기가 제공된 공중합체인 것으로 본 발명에 따라 이해된다.
- [0027] 본 발명의 의미에서 특히 유리한 것은 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-부틸 아크릴레이트 공중합체 및 이의 관능화 유도체이다. 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 특히 관능기를 갖지 않는 대표물이 본 발명에 따라 특히 바람직할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 따른 과산화적 가교성 이원 공중합체는 3 g/10분 이하의 용융 흐름 지수를 특징으로 한다. 과산화적 가교성 중합체의 용융 흐름 지수는 용융 흐름 계량기에서 본 발명에 따라 측정되는데, 여기서 중합체는 가열가능 실린더에서 190 °C 하에 용융되고 이후 적용 로드 (applied load) (2.16 kg) 으로부터 산출된 압력에서 정의된 표준 노즐을 통해 강제된다. 노즐을 통과하는 조성물의 양은 시간의 함수로 측정된다.
- [0029] 과산화적 가교성 중합체, 특히 용융 흐름 지수가 0.05 g 내지 2.5 g/10분, 특히 0.1 g 내지 2.0 g/10분 인 임의 관능화 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체는 본 발명에 따라 특히 바람직하다.
- [0030] 비닐 아세테이트 함량이 이원 공중합체의 총 중량을 기준으로 9 내지 22 중량%, 특히 15 내지 20 중량%, 가장 특히 17.5 내지 19 중량% 인 하나 이상의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 함유하는 열 팽창성 제제는 특히 본 발명에 따라 바람직하다.
- [0031] 본 발명에 따르면 열 팽창성 제제는 바람직하게는 본 발명에 따른 하나 이상의 과산화적 가교성 이원 공중합체 (a) 40 중량% 이상을 함유한다. 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 50 내지 80 중량%, 특히 58 내지 62 중량%의 하나 이상의 과산화적 가교성 이원 공중합체 (a)를 함유하는 열 팽창성 제제가 특히 바람직하다.
- [0032] 본 발명에 따른 열 팽창성 제제는 바람직하게는 하나 이상의 과산화물을 본 발명에 필수적인 제 2 성분으로서 함유한다. 본 발명에 따르면 유기 과산화물을 예컨대 케톤 과산화물, 디아실 과산화물, 퍼에스테르, 퍼케탈

및 히드로페옥시드가 특히 바람직하다. 예를 들어, 큐밀 히드로페옥시드, t-부틸 페옥시드, 비스(tert-부틸 페옥시)-디이소프로필벤젠, 디(tert-부틸페옥시이소프로필)벤젠, 디큐밀 페옥시드, t-부틸페옥시벤조에이트, 디알킬페옥시디카르보네이트, 디페옥시케탈 (예를 들어, 1,1-디-tert-부틸페옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산), 케톤 페옥시드 (예를 들어, 메틸 에틸 케톤 페옥시드) 및 4,4-디-tert-부틸페옥시-n-부틸발레레이트가 특히 바람직하다.

[0033] 예를 들어 Akzo Nobel 및 Pergan GmbH 사에 의해 시판되는 과산화물 예컨대 3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥-3-신, 디-tert-부틸 페옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥산, tert-부틸큐밀 페옥시드, 디(tert-부틸페옥시이소프로필)벤젠, 디큐밀 페옥시드, 부틸-4,4-디(tert-부틸페옥시) 발레레이트, tert-부틸페옥시-2-에틸헥실카르보네이트, 1,1-디-(tert-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, tert-부틸페옥시벤조에이트, 디-(4-메틸벤조일) 페옥시드 및 디벤조일 페옥시드가 본 발명에 따라 특히 바람직하다.

[0034] 사용된 과산화물이 실온에서 본질적으로 불활성이고 오로지 더 높은 온도로 가열될 때 (예를 들어 130 °C 내지 240 °C의 온도로 가열될 때) 활성화되는 경우가 본 발명에 따라 유리한 것으로 증명되었다. 사용된 과산화물이 65 °C에서 60 분 초과의 반감기를 갖는 경우 (즉, 사용된 과산화물의 절반 미만이 과산화물을 함유하는 열 팽창성 제제를 65 °C로 60 분 동안 가열한 후에 분해됨) 가 본 발명에 따라 특히 유리하다. 본 발명에 따르면 115 °C에서 60 분의 반감기를 갖는 상기 과산화물이 특히 바람직할 수 있다.

[0035] 과산화물로서 디-(tert-부틸-페옥시이소프로필)벤젠을 사용하는 것이 본 발명에 따라 특히 바람직할 수 있다. 이는 예를 들어 Akzo Nobel 사로부터 상품명 Perkadox® 14-40 B-PD 또는 Perkadox® 14-40 K PD의 상품명으로 또는 Pergan 사로부터 상품명 Peroxan® BIB 40 GS 또는 Peroxan® BIB 40 P으로 시판된다.

[0036] 본 발명에 따른 또 다른 형태에서, 또한 디큐밀 페옥시드, 예컨대 Akzo Nobel 사로부터 Perkadox® BC 40 K PD, Perkadox® BC 40BGR DD 또는 Perkadox® BC 40 B PD의 상품명으로 시판되는 것, 또는 Pergan 사로부터 Peroxan® DC 40 GS, Peroxan® DC 40 P 또는 Peroxan® DC 40 PK의 상품명으로 시판되는 것을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0037] 또한, 하나 이상의 과산화물이 이것이 고체 불활성 담체 예컨대 칼슘 카르보네이트 및/또는 실리카 및/또는 카울린에 적용되는 형태로 사용되는 경우가 본 발명에 따라 유리하다.

[0038] 하나 이상의 과산화물은 바람직하게는 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 과산화물의 활성 성분 함량으로서 각각 측정되는, 0.2 내지 2 중량%, 특히 0.3 내지 1 중량%, 가장 특히 0.4 내지 0.6 중량%의 양으로 본 발명에 따른 열 팽창성 제제에 함유된다.

[0039] 열 팽창성 제제는 바람직하게는 본 발명에 필수적인 제 3 성분으로서 하나 이상의 화학적 취입제를 함유한다.

[0040] 화학적 취입제는 열에 노출될 때 분해되고 이에 따라 기체를 방출하는 화합물인 것으로 본 발명에 따라 이해된다.

[0041] 상기 화학적 취입제의 예는 아조 화합물, 히드라자이드 화합물, 니트로소 화합물 및 카르바자이드 화합물, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴, 아조디카르본아미드 (ADCA), 디니트로소펜타메틸렌 테트라민, 4,4'-옥시비스(벤젠술폰산 히드라자이드) (OBSH), 아조시클로헥실니트릴, 아조디아미노벤젠, 벤젠-1,3-술포닐히드라자이드, 칼슘 아자이드, 4,4'-디페닐디술포닐아자이드, 디페닐술폰-3,3'-디술포히드라자이드, 벤젠-1,3-디술포히드라자이드, 트리히드라지노트리아진, p-톨루엔술포닐 히드라자이드 및 p-톨루엔술포닐 반카르바자이드 (semicarbazide)를 포함한다.

[0042] 아조디카르보아미드 및/또는 술폰산 히드라자이드의 사용은 본 발명에 따라 바람직한 것으로 증명된다. 바람직한 술폰산 히드라자이드는 특히 4,4'-옥시비스(벤젠술폰산 히드라자이드) (OBSH), 벤젠-1,3-술폰산 히드라자이드 및 4-메틸벤젠술폰산 히드라자이드를 포함한다. 아조디카르본아미드는 본 발명에 따른 가장 특히 바람직한 화학적 취입제이다.

[0043] 열 팽창성 제제가 140 °C 미만의 온도에서 이미 활성화된 제 1 취입제 및 160 °C 초과의 온도에서만 활성화되는 제 2 취입제를 함유하는 경우가 본 발명에 따라 바람직할 수 있다.

[0044] 이러한 구현예의 맥락에서, 각각 열 팽창성 제제의 총 조성물을 기준으로 5 내지 18 중량%, 특히 7 내지 15 중

량%, 가장 특히 9 내지 13 중량%의 취입제 함량을 갖는 제제가 유리한것으로 증명되었다.

[0045] 본 발명에 따른 화학적 취입제는 유리하게는 활성화제 및/또는 촉진제, 예를 들어 아연 화합물 (예를 들어, 아연 산화물, 아연 스테아레이트, 아연 디톨루엔 술피네이트, 아연 디벤젠 술피네이트), 마그네슘 산화물 및/또는 (개질) 우레아와의 조합으로 사용될 수 있다. 아연 화합물, 특히 아연 산화물은 특히 본 발명에 따라 특히 바람직하다.

[0046] 본 발명에 따르면, 취입제가 이미 활성화 형태로 사용되는지 또는 열 팽창성 제제가 또한 취입제 이외에 상용하는 활성화제 및/또는 촉진제, 예를 들어 아연 산화물을 함유하는지의 여부는 실질적으로 문제가 되지 않는다.

[0047] 본 발명에 따른 열 팽창성 제제가 활성화제 및/또는 촉진제, 특히 아연 화합물, 가장 특히 아연 산화물을 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 0 내지 15 중량%, 특히 0.2 내지 5 중량%, 가장 특히 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 양으로 함유하는 경우가 특히 유리한 것으로 증명되었다.

[0048] 또한, 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 5 내지 18 중량%, 특히 7 내지 15 중량%, 가장 특히 9 내지 13 중량%의 이미 활성화된 아조디카르본아미드의 양을 함유하는 제제가 유리한 것으로 증명되었고, 여기서 사용된 활성화 아조디카르본아미드는 활성화 아조디카르본아미드의 양을 기준으로 1 내지 10 중량%의 활성화제 함량을 갖는다.

[0049] 열 팽창성 제제는 본 발명에 필수적인 제 3 성분으로서 하나 이상의 디엔 단량체 기반의 중합체 하나 이상을 함유한다. 비록 이론적으로 디엔 단량체에 대해 제한이 없기는 하지만, 하나 이상의 알칸디엔 단량체 기반의 중합체가 사용되는 경우가 본 발명에 따라 유리한 것으로 증명되었다. 디엔 단량체 기반의 단독중합체는 특히 본 발명에 따른 특히 바람직한 중합체 (d) 일 수 있다.

[0050] 비관능화 중합체 (d)의 사용이 일반적으로 바람직함에도 불구하고, 예외적인 경우에, 중합체 (d)는 또한 바람직하게는 사슬 말단에서 추가 히드록시드 기, 카르복실 기 및 히드라이드 기, 아크릴레이트 기 및/또는 글리시딜 메트아크릴레이트 기에 의해 관능화될 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 특히 바람직한 디엔 단량체는 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔 및 이소프렌이다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌은 본 발명에 따른 가장 특히 바람직한 디엔 단량체이다.

[0052] 또한, 30,000 g/mol 이상의 평균 분자량을 갖는 중합체 (d)는 본 발명에 따라 바람직한 것으로 증명되었다. 50,000 g/mol 이상의 평균 분자량을 갖는 중합체 (d)는 본 발명에 따라 특히 바람직하다. 이러한 맥락에서 중합체의 평균 분자량은 표준으로서 폴리스티렌을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정될 수 있는 중량-평균 분자량 ( $M_w$ )인 것으로 이해된다.

[0053] 특히 유리한 특성은 중합체 (d)가 폴리부타디엔 단독중합체, 폴리이소프렌 단독중합체 및 부타디엔 이소프렌 공중합체에 의해 형성된 기로부터 선택되는 경우에 수득될 수 있다. 따라서, 이러한 중합체 (d)를 함유하는 본 발명의 제제는 사출 성형에 의한 양호한 사출 거동, 양호한 내구성 및 경화 동안의 낮은 유출 (runoff)을 특징으로 한다.

[0054] 또한, 중합체 (d)가 1,3-부타디엔을 단량체 성분으로서 함유하는 경우가 본 발명에 따라 바람직하다.

[0055] 또한, 본 발명에 따르면, 1,3-부타디엔을 기반으로 하고 90 mol% 이상의 1,2-연결을 갖는 폴리부타디엔이 바람직하다. 상기 폴리부타디엔은 또한 본 발명에 따라 1,2-폴리부타디엔으로 나타내어진다.

[0056] 또한 중합체 (d)가 신디오택틱 구조 (syndiotactic structure)를 갖는 경우가 바람직할 수 있다. 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔은 본 발명의 의미에서 특히 바람직한 중합체 (d)이다.

[0057] 또한, 성분 (d)가 실온에서 고체인 경우가 본 발명에 따라 특히 바람직하다. 본 발명에 따르면, 중합체는 이러한 중합체의 기하학이 나타낸 온도에서 1 시간 이내에, 특히 24 시간 이내에 중력의 영향 하에 변형되지 않는 경우에 "고체"로서 나타내어진다.

[0058] 용융 흐름 지수가 2 g/10분, 특히 2 내지 10 g/10분, 가장 특히 3 내지 7 g/10분인 하나 이상의 디엔 단량체 기반의 중합체는 본 발명에 따라 특히 바람직하다. 성분 (d)의 용융 흐름 지수는 중합체가 가열가능한 실린더에서 150 °C 하에 용융되고 적용된 로드 (2.16 kg)로부터 산출된 압력 하에 정의된 표준 노즐 (DIN EN ISO 1133)을 통해 강제되는 용융 흐름 계량계에서 본 발명에 따라 측정된다. 배출된 중량은 시간의 함수로 측정된다.

- [0059] 이러한 구현예의 맥락에서, 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 2 내지 20 중량%, 특히 3 내지 20 중량%, 가장 특히 4 내지 7 중량%의 하나 이상의 디엔 단량체를 기반으로 하는 중합체 함량을 갖는 제제가 유리한 것으로 증명되었다.
- [0060] 본 발명에 필수적인 제 5 성분으로서, 열 팽창성 제제는 모노- 또는 폴리불포화 탄화수소로부터 선택된 하나 이상의 제 1 단량체, 및 (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택된 하나 적어도 제 2 단량체 기반의 삼원중합체 하나 이상을 함유한다.
- [0061] 삼원중합체의 제 1 단량체 단위가 모노- 또는 폴리불포화 비시클릭 (acyclic) 탄화수소인 경우가 본 발명에 따라 바람직한 것으로 증명되었다. 알켄 및 디엔은 특히 이러한 군의 바람직한 대표물이다. 단량체 단위 에틸렌, 프로필렌, 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔 및 이소프렌은 본 발명에 따른 이러한 군의 가장 특히 바람직한 대표물이다.
- [0062] 삼원중합체의 제 2 공단량체는 (메트)아크릴산 및 이의 유도체로부터 선택되고, 여기서 일반적으로 "아크릴레이트" 앞의 접두사 "(메트)"는 이러한 단량체가 아크릴산 및/또는 아크릴산 에스테르 및 메트아크릴산 및/또는 메트아크릴산 에스테르일 수 있음을 의미한다. 본 발명에 따른 삼원중합체가 아크릴산 에스테르 및/또는 메트아크릴산 에스테르를 함유하는 경우, 에스테르의 알코올 성분은 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하는 것으로부터 선택된다. 메틸 에스테르, 에틸 에스테르 및 부틸 에스테르가 특히 사용될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 상기 군으로부터 선택되는 성분 (e)의 제 3 공단량체는 스티렌, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 산 에스테르 및 말레산 무수물에 의해 형성된다.
- [0064] 글리시딜 (메트)아크릴산 에스테르는 본 발명에 따른 아크릴산 및/또는 메트아크릴산과 글리시톨 (2,3-에폭시프로판-1-올)의 에스테르를 포함하는 것으로 이해된다.
- [0065] 특히 양호한 유출 거동은 하기가 삼원중합체 (e)로서 사용될 때 본 발명에 따라 달성된다:
- [0066] - 스티렌-부타디엔-(메트)아크릴레이트 산,
- [0067] - 스티렌-부타디엔-(메트)아크릴산 에스테르,
- [0068] - 에틸렌-(메트)아크릴산 에스테르-글리시딜 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는
- [0069] - 에틸렌-(메트)아크릴산 에스테르-말레산 무수물, 예컨대 특히 에틸렌-에틸 아크릴레이트-말레산 무수물 및 에틸렌-부틸 아크릴레이트-말레산 무수물.
- [0070] 심지어 본 발명에 따른 성분 (e)가 삼원중합체로 정의되는 경우에도, 이는 당연히 또한 공중합체를 포함해야 하고, 이는 기타 단량체, 예를 들어 분해 반응 또는 불순물로부터의 것을 이들이 본 발명에 따른 삼원중합체의 특성에 영향을 주지 않을 소량 정도로 함유한다.
- [0071] 본 발명에 따른 제제에서 본 발명에 따른 삼원중합체의 사용은 경화/팽창에 필요한 물질의 가열 동안 제제의 양호한 내구성을 허용한다. 또한, 놀랍게도 이러한 삼원중합체의 사용이 심지어 상이한 온도에서도 균일한 팽창을 허용한다는 것, 즉 이러한 삼원중합체를 함유하는 제제의 팽창 정도가 저베이킹, 이상적 베이킹 및 과베이킹 조건에서 전통적 제제의 것 미만에서 변화한다는 것이 밝혀졌다.
- [0072] 본 발명에 따른 성분 이외에, 특수 구현예에서 열 팽창성 제제는 하나 이상의 저분자 다관능성 아크릴레이트를 함유할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따르면, 용어 "저분자 다관능성 아크릴레이트"는 2400 g/mol 미만, 바람직하게는 800 g/mol 미만의 분자량 및 둘 이상의 아크릴레이트 기를 갖는 화합물인 것으로 이해된다.
- [0074] 본 발명에 따르면, 분자 당 2, 3 또는 그 이상의 아크릴레이트 기를 갖는 상기 화합물이 유리한 것으로 증명되었다.
- [0075] 바람직한 2관능성 아크릴레이트는 에틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디메트아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메트아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메트아크릴레이트, 트리시클로데칸 디메탄올 디메트아크릴레이트, 1,10-도데칸디올 디메트아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메트아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄디올 디메트아크릴레이트, 1,9-노난디올 디메트아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메트아크릴레이트 및 폴리부틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트이다.

- [0076] 3 개 이상의 아크릴레이트 기를 갖는 바람직한 저분자 아크릴레이트는 글리세롤 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (TMM), 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트 (TMMT), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트 (TMPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트 (TMPTMA), 트리(2-아크릴-옥시에틸) 이소시아누레이트 및 트리(2-메트아크릴옥시에틸) 트리멜리테이트 및 최대 35 개의 EO 단위 및/또는 최대 20 개의 PO 단위를 함유하는 이의 에톡시화 및 프로폭시화 유도체이다.
- [0077] 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA) 및 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트 (TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (TMM), 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트 (TMMT), 펜타에리트리톨 트리메트아크릴레이트, 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트 (TMPTA) 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트로부터 선택되는 저분자 다관능성 아크릴레이트를 함유하는 열 팽창성 제제는 본 발명에 따라 가장 특히 바람직하다.
- [0078] 본 발명에 따르면, 열 팽창성 제제가 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA) 및 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트 (TMPTMA)로부터 선택되는 하나 이상의 저분자 다관능성 아크릴레이트를 함유하는 경우가 특히 유리한 것으로 증명되었다.
- [0079] 저분자 다관능성 아크릴레이트는 바람직하게는 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 0.2 내지 2.5 중량%, 특히 0.4 내지 1.4 중량%의 양으로 열 팽창성 제제에 함유된다.
- [0080] 저분자 다관능성 아크릴레이트의 사용은 열 팽창성 제제가 적은 삼원중합체 (e) 또는 적은 과산화물을 함유하는 경우에 생성된 발포체의 안정성과 관련하여 본 발명에 따라 특히 유리한 것으로 증명되었다. 특히 저분자 아크릴레이트 이외에 최대 1.5 중량%의 과산화물 함량 및 최대 3 중량%의 삼원중합체 함량을 갖는 제제의 경우가 특히 유리한 것으로 증명되었다.
- [0081] 그러나 본 출원을 기초로 형성된 작업 동안에 열 팽창성 제제가 이들이 본질적으로 이러한 저분자 다관능성 아크릴레이트 없이 제형화되는 경우 차선의 경화 온도 하에 그 거동과 관련하여 보다 최적화될 수 있음이 증명되었다. 0.25 중량% 미만, 특히 0.15 중량% 미만의 저분자 다관능성 아크릴레이트를 함유하는 조성물은 "이러한 저분자 다관능성 아크릴레이트를 본질적으로 포함하지 않음"으로 나타내어진다. 저분자 다관능성 아크릴레이트 없이 제형화된 열 팽창성 조성물은 본 발명에 따라 가장 특히 바람직할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 열 팽창성 제제 조성물이 또한 하나 이상의 탄화수소 수지를 함유하는 경우가 바람직할 수 있다.
- [0083] "탄화수소 수지"는 석유 분획으로부터 제조될 수 있고 2500 g/mol의 최대 평균 분자량을 갖는 본 발명에 따른 열가소성 중합체인 것으로 이해된다. 최대 2000 g/mol의 평균 분자량을 갖는 탄화수소 수지는 본 발명에 따라 특히 바람직할 수 있다. 본 특허 출원의 맥락에서, 중합체의 평균 분자량은 일반적으로 중량-평균 분자량인 것으로 이해된다. 본 발명의 맥락에서, 중량-평균 분자량 ( $M_w$ )은 표준으로서 폴리스티렌을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정될 수 있다.
- [0084] 탄화수소 수지는 완전히 지방족 또는 완전히 방향족일 수 있거나 이는 지방족 및 방향족 구조 모두를 가질 수 있다. 또한, 이는 방향족적으로 개질된 지방족 수지일 수 있다. 임의의 경우에, 중합체 매트릭스와의 상용성이 필수적이다. 시판 제품 예컨대 Escorez<sup>®</sup> 1102, Escorez<sup>®</sup> 2173, Escorez<sup>®</sup> 2184, Escorez<sup>®</sup> 2101, Escorez<sup>®</sup> 2105, Novares<sup>®</sup> TK, Novares<sup>®</sup> TL 100, Novares<sup>®</sup> TV, Novares<sup>®</sup> TA, Novares<sup>®</sup> TP, Novares<sup>®</sup> TR, Novares<sup>®</sup> TS, Novares<sup>®</sup> TW, Necires<sup>®</sup> LF 220 및 Nevtac<sup>®</sup> 10가 이러한 목적으로 사용될 수 있다.
- [0085] 10 °C 초과의 연화점, 바람직하게는 40 °C 초과의 연화점, 특히 70 °C 초과의 연화점을 갖는 탄화수소 수지가 본 발명에 따라 특히 바람직하다.
- [0086] 탄화수소 수지는 바람직하게는 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 0.2 내지 25 중량%, 특히 5 내지 20 중량%, 가장 특히 바람직하게는 8 내지 15 중량%의 양으로 열 팽창성 제제에 함유된다.
- [0087] 본 발명에 따른 열 팽창성 제제는 특히 이들이 심지어 높은 팽창 속도에서도 경화 공정 동안 중력의 영향 하에 부착 지점으로부터 흘러내리지 않고, 팽창 동안에 떨어지지 않음을 특징으로 한다. 대신에, 이는 이들이 공동에 도입되는 부위에서 팽창하고 공동의 반대 벽의 방향으로 팽창한다. 따라서, 본 발명에 따르면 열 팽창성 제제가 1000% 이상, 바람직하게는 1500% 이상, 특히 2000% 이상의 팽창도를 갖는 경우가 특히 바람직할 수

있다. 따라서 나타낸 팽창도는 170 °C 의 활성화 온도에서 가열 30분 이후 및 이전에 실온에서의 조성물의 부피를 나타낸다.

[0088] 본 발명에 따른 성분 이외에, 열 팽창성 조성물은 또한 일반적인 성분, 예컨대 염료, 충전제 및 항산화제를 함유한다.

[0089] 사용될 수 있는 충전제는 예를 들어 다양한 분쇄 또는 침전 백악 (chalk), 칼슘 마그네슘 카르보네이트, 탈크, 흑연, 중정석, 규산 또는 실리카 및 실리카계 충전제 (silicate filler) 특히 예를 들어 운모, 예를 들어 클로라이트 형태, 또는 알루미늄-마그네슘-칼슘 실리케이트 유형의 실라카계 충전제, 예를 들어 규화석을 포함한다. 탈크는 특히 바람직한 충전제이다.

[0090] 충전제는 바람직하게는 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 0 내지 16 중량%, 특히 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용된다.

[0091] 착색 성분, 특히 카본 블랙 기반의 흑색 염료는 바람직하게는 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 0 내지 2 중량%, 특히 0.1 내지 0.8 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.15 내지 0.4 중량%의 양으로 본 발명에 따른 열 팽창성 제제에 함유된다.

[0092] 본 발명에 따라 사용된 항산화제 또는 안정화제는 예를 들어 입체 장애 폐놀 및/또는 입체 장애 티오에테르 및/또는 입체 장애 방향족 아민 예를 들어 비스-(3,3-비스-(4'-히드록시-3-tert-부틸페닐)부탄산)글리콜 에스테르 일 수 있다.

[0093] 항산화제 또는 안정화제는 바람직하게는 각각 열 팽창성 제제의 총 중량을 기준으로 0 내지 0.5 중량%, 특히 0.1 내지 0.3 중량%의 양으로 본 발명에 따른 열 팽창성 제제에 존재한다.

[0094] 본 발명에 따른 열 팽창성 제제는 바람직하게는 이들이 22 °C 에서 고체인 방식으로 제형화된다. 열 팽창성 제제는 이러한 제제의 기하학이 나타낸 온도에서 1 시간 이내에, 특히 24 시간 이내에 중력의 영향 하에 변형되지 않는 경우 "고체"로 본 발명에 따라 나타내어진다.

[0095] 본 발명에 따른 열 팽창성 제제는 임의의 적합한 혼합기 예를 들어 혼련기, 이중-암 혼합기 (double-arm mixer), 내부 혼합기, 2축 혼합기, 연속식 혼합기 또는 압출기, 특히 2축 압출기에서 선택된 성분들을 혼합하여 제조될 수 있다.

[0096] 비록 균질한 균일 조성물을 달성하는 것을 용이하게 하도록 성분을 약간 가열하는 것이 유리할 수 있기는 하지만, 과산화물 및/또는 취입제 혼합물을 활성화시킬 수 있는 온도가 달성되지 않는 것을 보장하도록 주의가 기울여져야 한다. 생성된 열 팽창성 제제는 제조된 직후에 예를 들어 취입 성형, 펠릿화, 사출 성형 방법, 몰드 가압 방법, 퀜칭 방법 또는 압출에 의해 형상화될 수 있다.

[0097] 비록 전체 열 팽창성 제제를 제조한 후, 압출시키고 이를 펠릿 형태로 예를 들어 배플 부품의 제조까지 저장하는 것이 본 발명에 따라 바람직할 수 있기는 하지만, 또한 열형성 단계까지 2-성분 작용제로서 열 팽창성 제제를 제형화하는 것이 본 발명에 따라 유리한 것으로 증명되었다.

[0098] 이러한 2-성분 작용제는 바람직하게는 과산화적 가교성 중합체 및 모든 기타 성분의 전체 양 중 적은 분획을 함유하는 제 1 성분을 포함한다. 제 1 성분은 별도로 제조 및 저장될 수 있다. 이러한 전체 제제의 2 개의 성분으로의 분리는 모든 중요한 성분이 제 1 제형 (이는 최종 열 팽창성 제제보다 낮은 중량을 가짐)에 함유되므로 배플 부품의 비용-최적화 제조를 허용한다. 바람직하게는 과산화적 가교성 중합체의 총량의 최대 20%는 제 1 성분에 함유된다. 제 2 성분은 이후 잔여량의 중합체 및 임의로 추가 첨가제 및 보조제 성분을 함유한다. 본 발명에 따르면 제 2 성분이 오로지 잔여량의 중합체를 함유하는 경우가 바람직할 수 있다.

[0099] 배플 부품의 제조 전에, 2-성분 작용제는 이후 2축을 갖는 사출 성형 기계에서 혼합되고 원하는 몰드에 사출될 수 있다. 그러나, 또한 본 발명에 따르면 2-성분 작용제를 먼저 완전한 열 팽창성 제제와 혼합하고, 상기 혼합물을 펠릿화하고, 이후 완전한 펠릿화 제제를 몰드에 별도 단계에서 주입하는 것이 가능하다.

[0100] 열 팽창성 제제의 팽창은 제제가 취입제 및 과산화물의 활성화는 유도하기에 충분한 특정 기간 동안 특정 온도로 가열되는 가열에 의해 이루어진다.

[0101] 제제의 조성 및 생산 라인의 조건에 따르면, 상기 온도는 일반적으로 130 °C 내지 240 °C, 바람직하게는 150 °C 내지 200 °C이고, 이때 유지 시간은 10 내지 90 분, 바람직하게는 5 내지 60 분이다.

- [0102] 자동차 공학 분야에서, 본 발명에 따른 제제의 팽창이 경화를 위한 오븐을 통한 차량의 통과 동안 이루어지는 경우에, 별도 가열 단계가 생략되도록 음극 침지 페인팅이 특히 유리하다.
- [0103] 본 발명의 열 팽창성 제제는 넓은 범위의 밀봉 및 접착제 적용물, 예를 들어 차량의 공동을 밀봉하기 위한 배플 부품의 분야에서 사용될 수 있다. 그러나, 예를 들어 문 또는 지붕 영역에서 기판 접착제로서의 사용이 또한 가능하다. 상기 의도된 용도의 경우, 본 발명에 따른 열 팽창성 제제는 직접 압출에 의해 적용될 수 있다. 그러나, 제제는 또한 압출 형태로 적용 부위에 가져와지고, 가압되고, 여기서 강철을 가열하여 일부 융합될 수 있다. 제 3 대안으로서, 공압출물로서의 적용이 또한 가능하다. 이러한 구현예에서 제 2 점성 제제는 본 발명에 따른 열 팽창성 제제의 실제 비점성 성형체 아래의 박층에 적용된다. 이러한 구현예의 맥락에서, 이러한 제 2 점성층은 쉘에 성형체를 부착하는 역할을 한다.
- [0104] 열 팽창성 제제는 이에 따른 배플 부품의 제조, 즉 차량의 공동에 사용된 부품의 제조에 특히 적합하고, 이후 가열에 의해 팽창되고 동시에 경화되어, 가능한 많이 공동을 밀봉한다.
- [0105] 본 발명의 제 2 주제는 이에 따라 공동에 적합화된 형상을 갖고 본 발명에 따른 열 팽창성 제제를 갖는 성분의 공동을 밀봉하기 위한 배플 부품이다.
- [0106] "공동에 적합화된 형상"은 본 발명에 따르면 팽창 이후 공동의 완전한 밀봉을 보장하는 배플 부품의 모든 기하학을 나타내는 것으로 이해된다. 배플 부품의 형상은 공동의 형상에 개별적으로 적합화될 수 있고 상응하는 피크 및/또는 등근 부분을 가질 수 있다. 그러나, 높은 팽창도를 갖는 본 발명에 따른 열 팽창성 조성물의 경우, 다양한 형상, 예를 들어 길이에 맞게 잘려진 물질의 비이드 또는 스트랜드의 형태로 적합한 대량의 도입은 팽창 후에 공동의 완전한 밀봉을 보장하기에 공동에 충분할 수 있다.
- [0107] 상기 배플 부품은 일반적으로 사출 성형 기술에 의해 본 발명에 따른 열 팽창성 제제로부터 제조된다. 열 팽창성 제제는 이후 70 내지 90 °C 범위의 온도로 가열되고 이후 적합하게 고안된 몰드에 사출된다.
- [0108] 배플 부품이 공동에서의 배플 부품의 고정을 허용하는 하나 이상의 체결 요소를 갖는 경우가 본 발명에 따라 바람직하다.
- [0109] 이러한 본 발명의 주제의 특히 바람직한 구현예에서, 배플 부품은 열 팽창성 제제로부터 완전히 제조된다. 따라서 상기 제제는 사전제작 시트를 편평하거나 다이 몰드를 통해 압출하고 이후 이를 길이에 맞게 절단하는 것에 의해 배플 부품의 원하는 형상이 될 수 있다. 이러한 구현예에서 담체 물질을 사용하는 것은 필요하지 않다.
- [0110] 이러한 구현예에서, 체결 요소는 배플 부품의 통합 성분인데, 즉 이러한 체결 요소는 또한 열 팽창성 제제로부터 제작된다. 상기 체결 요소는 별지 (bulge)의 형성을 가정할 수 있고, 이에 따라 공동의 의도된 위치에 남은 배플 부품에 기여할 수 있다.
- [0111] 따라서 체결 요소는 예를 들어 이들이 공동의 개구부에 도입되고 그 결과 이들이 바람직하게는 (예를 들어, 후크 또는 적합한 엘리베이션 (elevation)의 사용을 통해) 개구부로부터 제거될 수 없도록 고안되도록 디자인될 수 있다. 특히 이는 또한 가열로 인한 팽창의 결과 이러한 개구부를 완전히 밀봉시킬 것이므로 체결 요소가 열 팽창성 제제로부터 제조되는 경우가 바람직하다.
- [0112] 본 발명의 주제의 또 다른 구현예에서, 오로지 배플 부품의 주요 성분만이 열 팽창성 제제로부터 제조된다. 이러한 구현예에서 배플 부품은 또한 팽창성 주요 부분 이외에 또 다른 비팽창성 물질 예를 들어 금속 또는 열-저항성 플라스틱으로 이루어진 체결 요소를 함유한다. 따라서, 예를 들어 펀 또는 압축성 스토퍼 (stopper)는 열 팽창성 제제에서 한 모서리에 체결 요소로서 고정될 수 있어, 이는 밀봉하고자 하는 공동의 개구부에 삽입될 수 있다.
- [0113] 비록 본 발명에 따른 열 팽창성 조성물이 담체 물질 없이 배플 부품의 제조를 허용하기는 하지만, 이는 그럼에도 불구하고 또한 담체와 함께 통상적 방식으로 사용될 수 있다. 이러한 구현예에서, 배플 부품은 열 팽창성 제제가 적용되는 담체를 갖는다. 구현예에서, 담체는 밸포체의 봉괴 또는 일부 기타 원치 않는 변형을 방지하기 위해 공동의 벽 방향으로 팽창 밸포체를 유도하는데 사용될 수 있다. 배플 부품의 열 팽창성 제제의 양은 바람직하게는 밸포 물질이 배플 부품과 공동 벽 사이의 빈 공간을 완전히 충전시키고 이에 따라 공동을 밀봉하고 소음의 전달을 방지하도록 선택된다.
- [0114] 담체는 바람직하게는 일반적 사용 조건 하에 충분히 균형 저항성이고 성분의 경화 온도 초과의 용융점 또는 연화점을 갖는 열가소성 물질로 만들어진다. 담체는 바람직하게는 다양한 중합체 물질 예를 들어 폴리에스테

르, 방향족 폴리에테르, 폴리에테르 케톤 및 특히 폴리아미드 예컨대 나일론 66 으로 만들어진다. 중합체 성분 이외에, 담체 물질은 또한 추가 첨가제 및 충전제 예컨대 염료 및/또는 강화 섬유를 함유할 수 있다. 대안적으로, 담체는 또한 금속, 예를 들어 강철 또는 알루미늄으로부터 제조될 수 있다.

[0115] 열 팽창성 제제는 통상적 방법에 의해 담체와 함께 제조될 수 있다. 특히, 이러한 성분이 사출되는 사출 성형 방법이 특히 유리하다. 그러나, 또한 본 발명에 따르면 담체 물질이 별도의 단계에서 사출되고 오로지 이후 별도의 단계에서 임의로 심지어 별도 기계에 의해 담체에 적용된 열 팽창성 조성물인 경우가 바람직하다.

[0116] 본 발명에 따른 배플 부품은 공동을 갖는 임의의 제품에서 사용될 수 있다. 자동차 이외에, 이는 또한 예를 들어 비행기, 철도 차량, 가전 제품, 가구, 건물, 벽, 파티션 또는 심지어 보트를 포함한다.

[0117] 본 발명의 또다른 주제는 구성요소의 공동을 밀봉하는 방법이고, 여기서 본 발명에 따른 배플 부품은 공동에 도입된 후 130 °C 초과의 온도로 가열되어, 열 팽창성 제제가 팽창하고 공동을 밀봉한다.

[0118] 본 발명의 주제의 자세한 사항에 대하여, 다른 주제에 대해 이미 언급된 것이 여기서 또한 적용되고, 반대로도 마찬가지이다.

[0119] 본 발명의 또다른 주제는 물 및/또는 습기에 대항해 구성요소의 공동을 밀봉하고/거나 구성요소의 공동을 음향 밀봉하기 위한 본 발명에 따른 배플 부품의 용도이다.

[0120] 본 발명의 주제의 자세한 사항에 대하여, 다른 주제에 대해 이미 언급된 것이 또한 여기서 적용되고, 반대로도 마찬가지이다.

[0121] 예시적 구현예

[0122] 1. 제형의 제조

[0123] 원료 물질 Escorene<sup>®</sup> Ultra UL 00218 CC 3 및 RB 810 을 먼저 균질한 조성물이 수득될 때까지 표 1 의 사양에 따라 130 °C 에서 혼련 혼합기에서 혼합하였다. 다음으로, 기타 원료 물질을 잇따라 첨가하고, 혼합물을 냉각하여, 혼합물이 99 °C 초과의 온도로 가열되지 않게 하였다.

[0124] 2. 팽창의 측정

[0125] 팽창을 측정하기 위해, 240 mm x 240 mm x 6 mm 의 치수를 갖는 시험체를 완성 시트로부터 절단하고, 이후 순환 공기 오븐에 삽입하고, 이를 표 1 에 열거된 온도 (가열 시간 약 7 내지 10 분) 로 가열하고, 시험체를 이후 표 1 에 열거된 기간 동안 이러한 온도에 두었다. 170 °C 에서의 팽창은 이상적 조건에 해당하고, 이는 자동차 공학에서의 경화 부분으로서 달성된다. 150 °C 에서의 팽창은 저베이킹 조건을 모의하는 한편, 190 °C 에서의 팽창은 과베이킹 조건을 모의한다.

[0126] 팽창의 정도를 하기 식에 따른 물 대체 방법에 의해 측정하였다:

$$\text{팽창} = \frac{(m2-m1)}{m1} \times 100$$

[0127]

[0128] m1 = 탈이온수 중에서 본래의 상태의 시험체의 질량

[0129]

m2 = 탈이온수 중에서 베이킹 이후 시험체의 질량

[0130]

3. 유출 거동의 측정

[0131] 유출 거동을 측정하기 위해, 10 mm x 10 mm x 4 mm 의 치수를 갖는 시험체를 마감 시트로부터 절단한 후, 순환 공기 오븐에서 100 °C 하에 5 분 동안 수평 오일칠 금속 플레이트 (아연 도금, 3 g/m<sup>2</sup> 으로 오일칠 됨) 에서 용융시켰다. 냉각 이후, 이러한 방식으로 제조된 시트 금속을 순환 공기 오븐에서 175 °C 하에 30 분 동안 수직으로 위치시켜, 생성물을 팽창시켰다. 오븐으로부터의 시트 금속의 제거 이후, 이를 냉각시키고, 생성된 발포체의 유출 및/또는 미끄러짐을 출발 위치와 비교해 평가하였다.

[0132]

4. 제형 및 측정 결과

[0133]

4.1 표 요약

[0134] 정량적 양은 달리 나타내지 않는 한 중량에 의한 백분율 (중량%) 인 것으로 이해된다.

[0135] 표 1:

	VV1	VV2	VV3	VV4	E1	E2	E3
Elvax <sup>®</sup> 470A	71.1	69.8	73.9	71.4	--	59.4	58.9
Escorene <sup>®</sup> Ultra UL 00218 CC3	--	--	--	--	59.4	--	--
RB 810	2.8	5.00	--	2.8	5.0	5.0	5.0
Novares <sup>®</sup> TL 100	10.5	--	10.8	10.4	10.4	10.4	10.5
Necires <sup>®</sup> LF 220	--	10.5	--	--	--	--	--
아연 산화물 Activox <sup>®</sup> B	2.8	2.8	2.9	2.8	2.7	2.7	2.8
Monarch <sup>®</sup> 280	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Perkadox <sup>®</sup> BC 40BGR DD	0.6	0.6	0.6	1.3	1.3	1.3	1.3
Celogen <sup>®</sup> AZ 130	11.1	11.1	11.6	11.1	11.1	11.1	11.1
Lotader <sup>®</sup> AX 8900	--	--	--	--	9.9	9.9	10.0
Sartomer <sup>®</sup> SR 350	0.9	--	--	--	--	--	0.2
총	100	100	100	100	100	100	100
30 min 에서의 팽창 @ 150°C (%)	1500- 1600	1500- 1600	1200- 1300	1200- 1300	1800- 1900	1600- 1700	1400- 1500
30 min 에서의 팽창 @ 170°C (%)	1400- 1500	1400- 1500	200-300	2000- 2100	2500- 2600	2100- 2200	1950- 2000
30 min 에서의 팽창 @ 190°C (%)	500-600	750-800	200-300	800-900	2400- 2500	1800- 1900	1700- 1800
유출 거동	유출 없음, 미끄러짐 없음	다량 유출, 다량 미끄러짐	다량 유출	다량 유출	유출 없음, 미끄러짐 없음	유출 없음, 미끄러짐 없음	유출 없음, 미끄러짐 없음

[0136]

#### 4.2 사용된 시판 제품의 색인

[0137]

Celogen<sup>®</sup> AZ 130 아조디카르본아미드 (Safic Alcan)

[0138]

Elvax<sup>®</sup> 470A 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 (공중합체 중 비닐 아세테이트 함  
량 약 18 중량%, 용점 89 °C, 2.16 kg 의 로드 하에 190 °C 에서 용융 흐름 지수 0.7 g/10분) (DuPont)

[0139]

Escorene<sup>®</sup> Ultra UL 00218 CC3 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 (공중합체 중 비닐 아세테이트 함  
량 약 18 중량%, 용점 86 °C, 2.16 kg 의 로드 및 190 °C 에서 용융 흐름 지수 1.7 g/10분) (Exxon Mobi)

[0140]

Lotader<sup>®</sup> AX 8900 무작위 배열로의 에틸렌, 아크릴산 에스테르 및 글리시딜 메  
트아크릴레이트의 삼원중합체 (아크릴산 에스테르 함량 24 중량%, 글리시딜 메트아크릴레이트 함량 8 중량%)  
(Arkema)

[0141]

Monarch<sup>®</sup> 280 카본 블랙 (99% 이상의 순도) (Cabot)

[0142]

Necires<sup>®</sup> LF 220 탄화수소 수지; 시클로지방족 및 알킬방향족 단량체의 중합 생성물  
(Ruettgers Chemicals)

[0143]

Novares<sup>®</sup> TL 100 탄화수소 수지; 불포화 방향족 C<sub>9</sub> 내지 C<sub>10</sub> 탄화수소의 중합 생성물

(Ruetters Chemicals)

- [0145] Perkadox<sup>®</sup> BC 40BGR DD 백악-실리카 담체 상의 디큐밀 퍼옥시드 약 40 중량% 활성 성분 함량 (Akzo Nobel)
- [0146] RB 810 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔 단독중합체 (2.16 kg 의 로드 및 150 °C 에서 용융 흐름 지수 3 g/10분; 융점 71 °C) (Japan Synthetic Rubber)
- [0147] Sartomer<sup>®</sup> SR 350 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트 (Sartomer)
- [0148] 아연 산화물 Activox<sup>®</sup> B 아연 산화물 (99.9% 의 순도) (NRC Nordmann Rassmann)
- [0149] 4.3 평가
- [0150] 다양한 제형의 정확한 조성 및 다양한 베이킹 조건 하의 팽창 거동 및 유출 거동의 측정 결과를 표 1에 요약하였다.
- [0151] 본 발명에 따른 제제 E1 내지 E3은 시험 조건 하에 1400-2600%의 팽창 값을, 특히 표준 조건 및 과베이킹 조건 하에 1950-2600%의 유리한 값을 갖고, 비교 제형 VV1-VV4는 200-2100%의 명확히 낮은 팽창 부피를 나타낸다. 특히 과베이킹 조건의 경우에, 오로지 최대 900%의 비교 제형 VV1-VV4의 팽창 값이 달성된다.
- [0152] 그러나, 시험된 모든 베이킹 조건을 사용하여, 본 발명에 따른 제형 E1-E3 모두의 팽창 값을 1400% 초과의 일관적으로 높은 수준에서 유지되는 한편, 비교 제형 VV1-VV4는 훨씬 더 큰 변동을 갖는다. 비교 제형의 수축은 특히 과베이킹 조건 (190 °C에서 30 분)을 사용하여 관찰되고, 이는 적용 영역에서 누출을 야기할 수 있다.
- [0153] 본 발명에 따른 조성물 E1-E3의 일관적으로 높은 팽창 값을 기초로, 이러한 조성물을 사용하여 공동을 완전히 및 확실하게 밀봉할 수 있다.
- [0154] 또한, 표 1의 결과는 본 발명에 따른 조성물 E1-E3이 베이킹 동안 유출되거나, 미끌어지거나, 늘어지지 않음을 나타낸다. 특히 수직 위치에서, 밸포체는 베이킹 공정 동안 안정성을 유지한다. 그러나, 비교 제형 VV2-VV4는 베이킹 동안 큰 유출 및 미끌어짐을 나타내어, 수직 위치에서 공동은 이러한 제형을 사용해 완전히 충전될 수 없다. VV1은 베이킹 동안 임의의 유출/미끌어짐을 나타내지는 않지만, 밸포체가 원치 않게 수축하므로 특히 과베이킹 조건 하에서 팽창이 부적절하다.