



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0022727
(43) 공개일자 2019년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/18 (2006.01) B29C 44/34 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01) B29K 101/12 (2006.01)
B29K 77/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 9/18 (2013.01)
B29C 44/3453 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7002298

(22) 출원일자(국제) 2017년06월21일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2019년01월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/065275

(87) 국제공개번호 WO 2017/220671
국제공개일자 2017년12월28일

(30) 우선권주장
16175980.8 2016년06월23일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38

(72) 발명자
케플러 우베
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38 바스프 에스이 내
바르틀 위르겐
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38 바스프 에스이 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드 분절을 지닌 열가소성 엘라스토머로 구성된 폼 입자를 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은, 폴리아미드 분절을 지닌 열가소성 엘라스토머로 구성된 폼 입자를 제조하는 공정으로서, (a) 현탁 매질 중의 열가소성 엘라스토머의 펠릿의 현탁액을 제조하는 단계, (b) 발포제를 첨가하는 단계, (c) 압력 용기에 현탁액을 함침 압력(IMP)에서 함침 온도(IMT)로 가열함으로써 펠릿에 발포제를 함침하는 단계, (d) 감압 장치를 통해 압력 용기를 비움으로써 현탁액을 감압하고 얻어진 폼 입자를 후처리하는 단계를 포함하는 공정뿐만 아니라 그 공정에 의해 얻을 수 있는 폼 입자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B29C 44/3461 (2013.01)
C08J 9/122 (2013.01)
C08J 9/141 (2013.01)
C08J 9/232 (2013.01)
B29K 2077/00 (2019.01)
B29K 2101/12 (2013.01)
C08J 2300/22 (2013.01)
C08J 2300/26 (2013.01)
C08J 2377/06 (2013.01)

(72) 발명자

알러스 위르젠

독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎌 38 바스프 에스이 내

대쉴라인 크리스티안

독일 44625 헤르네 테스 보르하머스 슈트라쎌 31

구트만 피터

독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎌 38 바스프 에스이 내

프리속 프랭크

독일 49448 램퓌르데 엘라스토그란슈트라쎌 60 바
스프 폴리우레탄스 게엠베하 내

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아미드 분절을 지닌 열가소성 엘라스토머로 구성된 폼 입자를 제조하는 방법으로서,

- (a) 현탁 매질 중의 열가소성 엘라스토머의 펠릿의 현탁액을 제조하는 단계,
- (b) 발포제를 첨가하는 단계,
- (c) 압력 용기에서 현탁액을 함침 압력(IMP: impregnation pressure)에서 함침 온도(IMT: impregnation temperature)로 가열함으로써 펠릿을 발포제로 함침시키는 단계,
- (d) 감압 장치를 통해 압력 용기를 비움으로써 현탁액을 감압하고 얻어진 폼 입자를 후처리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 열가소성 엘라스토머로서는 폴리에테르 블록 아미드(PEBA)가 사용되는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 엘라스토머는 0.5 중량% 내지 7.5 중량% 범위에 있는 질소 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 엘라스토머는 10N의 시험력에서 DIN EN ISO 306에 따른 Vicat 연화점 40 내지 170을 갖는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 펠릿은 1 mg 내지 50 mg 범위에 있는 평균 질량을 갖는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁 매질로서는 물이 사용되는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 발포제로서는 3개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 이산화탄소, 질소 또는 이들의 혼합물이 사용되는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(c)에서의 함침은 80℃ 내지 180℃ 범위에 있는 함침 온도(IMT)에서 수행되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(c)에서의 함침은 현탁액을 2℃/분 이상의 가열 속도 하에 함침 온도(IMT)로 가열하며, 그리고 그것을 함침 온도(IMT) + 2℃ 내지 함침 온도(IMT) - 5℃의 범위에 있는 온도에서 2분 내지 100분의 시간 동안 유지함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(c)에서의 함침은 150 kPa 내지 5500 kPa(절대)의 범위에 있는 함침 압력(IMP)에서 수행되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(c)에서는, 500 kPa 내지 4000 kPa의 범위에 있는 함침 압력 (IMP)이 달성되도록, 30℃ 내지 75℃의 범위에 있는 현탁액의 온도에서 질소가 압력 용기에 공급되는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(d)에서 현탁액의 감압은 볼 밸브를 통해 압력 용기를 팽창 용기 내로 비움으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁액은 단계(d)에서 감압 장치의 하류에 있는 액체 냉각제와 접촉하게 되는 것인 방법.

청구항 14

폴리아미드 분절을 지닌 열가소성 엘라스토머로 구성되고, 20 kg/m³ 내지 250 kg/m³의 범위에 있는 벌크 밀도를 가지며, 그리고 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 폼 입자.

청구항 15

제14항에 따른 폼 입자를 스팀에 의해 용융함으로써 얻을 수 있는 폼 성형물.

청구항 16

제15항에 있어서, DIN EN ISO 8307에 따라 측정된, 적어도 55%의 볼 반발 탄성을 갖는 폼 성형물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 현탁액에서 발포제 함침(impregnation)에 의해 폴리아미드 분절을 지닌 열가소성 엘라스토머로 구성된 폼 입자를 제조하는 공정(방법)뿐만 아니라 그 공정에 의해 얻을 수 있는 폼 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] WO 2011/134996에는 팽창 가능한 폴리아미드 펠릿, 및 발포제 함유 중합체 용융물의 압출과 수 존재 하에 팔레트화(palletization)에 의한 상기 폴리아미드 펠릿의 제법이 기술되어 있다. 발포제 함유 펠릿은 예비발포기(prefoamer)에서 발포되어 폼 입자를 생성할 수 있으며, 그리고 자동 성형 기기에서 함께 융합되어 높은 장기간 사용 온도 및 내용매성을 갖는 팽창된 중합체 폼을 생성할 수 있다.

[0003] WO 2006/045513에는 자동 성형 기기 또는 오토클레이브에서 발포제로 적재되어 있는(loaded) 가교결합된 중합체 필름 또는 플레이트를 발포시킴으로써 얻을 수 있는 폴리에테르-폴리아미드 블록 공중합체로 구성되는 독립 기포형(closed-cell) 가교결합된 폼 시트 또는 플레이트가 기술되어 있다.

[0004] WO 2016/030026 및 WO 2016/030333에는 발포제에 의한 중합체 용융물의 함침 및 노즐을 통한 팽창에 의해 폴리아미드, 예컨대 폴리에테르 블록 아미드를 기초로 한 팽창된 중합체 입자를 제조하는 공정이 기술되어 있으며, 여기서 중합체는 사슬 연장제, 예를 들면 에폭사이드 기를 갖는 스티렌-아크릴레이트 공중합체를 포함한다.

[0005] WO 2014/198779에는 이산화탄소 또는 질소로 적재되어 있는 중합체 용융물의 팔레트화에 의해 높은 과단시 신장률을 갖는 열가소성 엘라스토머로 구성되는 팽창된 펠릿을 제조하는 공정이 기술되어 있다. 언급된 열가소성 엘라스토머는, 특히 탄성 폴리에테르 단위 및 결정성 폴리아미드 단위를 갖는 폴리에테르 코폴리아미드이다. 이 공정에 의해 얻어지는 폼 입자는 빈번히 과도하게 높은 벌크 밀도를 갖는다.

[0006] JP-A 60-042432에는 탄성 폼 성형물을 제조하기 위한, 결정성 폴리아미드 분절 및 폴리에테르 분절로 이루어지는 가교결합된 블록 공중합체로 구성되는 폼 입자가 기술되어 있다. 이 공정에 의해 얻어지는 폼 입자도 마찬가지로 과도하게 높은 벌크 밀도를 갖는다.

[0007] 현탁액에서 발포제 함침에 의해 폴리프로필렌(EPP) 또는 생분해성 폴리에스테르로 구성되는 팽창된 폼 입자를 제조하는 공정이, 예를 들면 EP 2 336 225 A1 또는 WO 2015/052019로부터 공지되어 있다.

[0008] WO 2015/052265에는 오토클레이브 반응기에서 기체 CO₂ 또는 N₂로 함침시킴으로써, 단면 외부 표면, 낮은 밀도 및 균일한 기포 분포를 갖는 팽창된, 독립 기포형 열가소성 엘라스토머 입자를 제조하는 공정이 기술되어 있다. 이 공정은 매우 높은 압력, 긴 함침 시간을 요구하며, 그리고 경제적으로는 대규모로 실행하기 어렵다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 목적은, 폴리아미드 분절을 지닌 열가소성 엘라스토머로 구성되고, 낮은 벌크 밀도를 가지며, 그리고 가공되어 고 복원 성능을 갖는 탄성 폼 성형물을 생성할 수 있는 폼 입자를 제조하는 공정을 제공하는 것이었다.

[0010] 상기 목적은, 폴리아미드 분절을 지닌 열가소성 엘라스토머로 구성된 폼 입자를 제조하는 공정으로서,

[0011] (a) 현탁 매질 중의 열가소성 엘라스토머의 펠릿의 현탁액을 제조하는 단계,

[0012] (b) 발포제를 첨가하는 단계,

[0013] (c) 압력 용기에서 현탁액을 함침 압력(IMP: impregnation pressure)에서 함침 온도(IMT: impregnation temperature)로 가열함으로써 펠릿을 발포제로 함침시키는 단계,

[0014] (d) 감압 장치를 통해 압력 용기를 비움으로써 현탁액을 감압하고 얻어진 폼 입자를 후처리하는 단계

[0015] 를 포함하는 공정에 의해 달성되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 열가소성 엘라스토머로서는, 에테르 연결부(ET)를 지닌 연질 분절을 갖는 폴리아미드 TPE(TPA)(TPA-ET), 에스테르 연결부(ES)를 지닌 연질 분절을 갖는 폴리아미드 TPE(TPA)(TPA-ES) 또는 에테르 및 에스테르 연결부(EE) 둘 다를 지닌 연질 분절을 갖는 폴리아미드 TPE(TPA)(TPA-EE), 특히 바람직하게는 폴리에테르 블록 아미드(PEBA)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0017] 열가소성 엘라스토머는 0.5 중량% 내지 7.5 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%의 범위에 있는 질소 함량을 갖는 것이 바람직하다. 그 질소 함량은 원소 분석에 의해 측정될 수 있다. 폴리아미드 블록의 비율 및 이로 인한 경질 분절의 비율은 질소 함량으로부터 계산될 수 있다.

[0018] 일반적으로, 열가소성 엘라스토머는 단계(a)에서 펠릿의 형태로 사용된다. 0.2 내지 10 mm, 특히 0.5 내지 5 mm의 평균 직경을 갖는 실린더형, 타원형 또는 구형 펠릿을 사용하는 것이 바람직하다. 실린더형 또는 타원형 펠릿의 사례에서, 그 직경은 본 발명의 목적상 가장 긴 치수이다.

[0019] 개별 펠릿은 일반적으로 1 내지 50 mg의 범위, 바람직하게는 5 내지 25 mg의 범위에 있는 평균 질량을 갖는다. 이러한 펠릿의 평균 질량(입자 중량)은 각 사례에서 10개의 펠릿을 3회 평량한 산술 평균으로서 측정된다. 이러한 바람직한 실린더형 또는 난형 펠릿은 해당 기술 분야의 당업자에게 공지된 모든 배합 공정과 냉간 절단 또는 열간 절단으로서 후속 팔레트화에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 그것은 트윈 스크류식 압출기에서, 임의로 추가 첨가제와 함께, 모든 성분들을 배합하며, 압출기로부터 압출하고, 임의로 냉각하며, 그리고 팔레트화함으로써 제조될 수 있다. 이러한 공정은, 예를 들면 문헌[Kunststoff Taschenbuch, Hauser-Verlag, 28th edition, 2001]에 기술되어 있다.

[0020] 펠릿은 열가소성 엘라스토머뿐만 아니라 임의로 통상적인 첨가제, 예컨대 항산화제, 안정화제, 난연제, 왁스, 충전제, 안료 및 염료를 포함할 수 있다. 기포 구조를 조정하기 위해서 조핵제, 예컨대 탈크, 파라핀, 왁스, 카본 블랙, 흑연, 발열 실리카(pyrogenic silica), 천연 또는 합성 제올라이트 또는 벤토나이트를 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 일반적으로 펠릿을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%의 범위에 있는 양으로 사용된다.

[0021] 펠릿은 적당한 현탁 매질, 예를 들면 물, 극성 유기 용매, 예컨대 알콜, 케톤 또는 이들의 혼합물 중에 현탁된다. 일반적으로, 현탁 매질로서는 물이 사용된다.

[0022] 일반적으로, 현탁 매질의 양은, 현탁 매질에 대한 펠릿의 중량비로서 상 비율(phase ratio)이 0.2 내지 0.9의 범위에 있도록, 선택되어야 한다.

- [0023] 현탁 매질 중의 펠릿의 균일한 분포를 달성하기 위해서, 현탁 보조제가 일반적으로 첨가된다. 적당한 현탁 보조제로는 수불용해성 무기 안정화제, 예컨대 트리칼슘 포스페이트, 마그네슘 피로포스페이트, 금속 카보네이트, 예컨대 칼슘 카보네이트뿐만 아니라 폴리비닐 알콜 및 이온성 또는 비이온성 계면활성제가 있다. 이 현탁 보조제는 일반적으로 0.01 중량% 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.
- [0024] 단계(b)에서는 발포제가 첨가된다. 대기압 하에서 -10 내지 125℃의 범위에 있는 비점을 갖는 휘발성 물질 또는 기체, 예컨대 이산화탄소 또는 질소가 일반적으로 사용된다. 중합체 매트릭스의 벌크 밀도, 기포 구조 및 결정화도가 발포제의 유형 및 양의 선택에 의해 영향을 받을 수 있다. 발포제로서는, 3개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 특히 n-부탄 및 이소부탄, 이산화탄소, 질소 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 부탄을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 발포제는 일반적으로 펠릿을 기준으로 1 내지 50 중량%의 양으로 사용된다.
- [0025] 질소도, 열가소성 엘라스토머의 DSC에 있어서 제1 용점 피크 아래의 개시 온도에서, 예를 들면 30 내지 75℃의 범위에서, 주입하고 함침 반응기에서 내부 압력을 200 내지 3000 kPa로 상승시킴으로써, 보조 발포제로서 첨가될 수 있다.
- [0026] 단계(c)에서 함침은 80 내지 180℃의 범위에 있는 함침 온도(IMT)에서 수행되는 것이 바람직하다. 이를 위해서, 일반적으로 현탁액은 바람직하게는 2℃/분 이상의 가열 속도 하에 함침 온도(IMT)로 가열되고, 임의로 그 온도에서 또는 IMT + 2℃ 내지 IMT - 5℃의 범위에서 2분 내지 100분의 시간(유지 시간 HT) 동안 유지된다.
- [0027] 발포제의 유형 및 양, 및 온도 또는 기체 처리에 따라, 압력(함침 압력 IMP)이 단련 압력 용기에서 달성된다. 단계(c)에서 함침은 150 내지 5500 kPa의 범위, 특히 바람직하게는 500 내지 4000 kPa(절대)의 범위에 있는 함침 압력(IMP)에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0028] 단계(c)에서는, 압력 용기는 30 내지 75℃의 범위에 있는 현탁액의 온도에서 설정된 함침 압력(IMP) 하에 질소가 공급되는 것이 바람직하다.
- [0029] 단계(c)에서 얻어지는 발포제 함유 펠릿은 발포되어 후속 단계(d)에서 감압에 의해 폼 입자를 생성하게 된다. 단계(d)에서 현탁액의 감압은 일반적으로 개방 섷-오프 밸브를 통해 압력 용기를 팽창 용기 내로 비움으로써 수행된다. 섷-오프 밸브로서는, 밸브, 슬라이더, 코크 또는 플랩을 사용하는 것이 가능하고, 볼 밸브를 사용하는 것이 바람직하다. 압력 용기를 비우는 동안, 현탁액은 대기압(1013 Pa)으로 직접 감압될 수 있거나, 100 내지 1000 kPa의 범위에 있는 게이지 압력을 갖는 중간 용기에서 감압될 수 있다. 질소를 도입하여 감압 동안 압력 용기 내의 압력(압박 압력(expression pressure))을 일정하게 유지하거나, 또는 감압 전에 수초 동안 질소를 주입하여 그 압력을 최고 6000 kPa, 바람직하게는 3000 내지 4000 kPa의 범위의 압박 압력으로 증가시키는 것이 또한 유리할 수 있다. 압박 압력의 증가는 보다 낮은 벌크 밀도 및 보다 좁은 폼 입자 크기 분포를 갖는 폼 입자를 얻는 것을 가능하게 한다.
- [0030] 단계(d)에서, 현탁액은 감압 장치의 하류에서 액체 냉각제와 접촉하게 되는 것이 바람직하다. 이 단계는, 급냉(quenching)이라고도 칭하는 것으로, 예를 들어 EP-A 2 336 225에서 팽창 가능한 폴리프로필렌(EPP)의 제법에 대하여 기술되어 있다. 본 발명의 공정은 수식 $[(\text{급냉수의 질량})/(\text{현탁 매질의 질량}) = 0.5 - 2.0]$ 에 상응하는 물의 양을 사용하여 수행하는 것이 바람직하다.
- [0031] 임의의 후처리(work-up) 단계에서는, 사용되어 폼 입자에 여전히 부착되어 있는 현탁 보조제가 얻어지는 폼 입자로부터 제거될 수 있다. 그 폼 입자는 후속적으로 여과 또는 원심분리에 의해 액체 상으로부터 세정 및 분리된 후, 건조된다.
- [0032] 본 발명의 공정에 의해 얻을 수 있는 폴리아미드 분절을 지닌 열가소성 엘라스토머로 구성된 폼 입자는 20 내지 250 kg/m³의 범위에, 특히 바람직하게는 35 내지 150 kg/m³의 범위에, 매우 특히 바람직하게는 40 내지 120 kg/m³의 범위에 있는 벌크 밀도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0033] 팽창된 폼 입자는 일반적으로 적어도 대략적인 구형이다. 정밀한 기하구조 형상 또는 직경은 출발 펠릿의 선택된 기하구조 및 입자 중량에 따라 그리고 생성된 벌크 밀도에 따라 좌우된다.
- [0034] 본 발명에 따라 제조되는 발포된 폼 입자는 주로 독립 기포형이고, 여기서 독립 기포의 체적 비율의 측정은 DIN EN ISO 4590(August 1, 2003)에 근거한 방법에 의해 수행되고, 일반적으로 1 내지 750개 기포/mm², 바람직하게는 2 내지 500개 기포/mm², 특히 5 내지 200개 기포/mm², 특히 바람직하게는 10 내지 100개 기포/mm²의 기포 밀

도(기포 수/면적)를 갖는다.

- [0035] 결정성 구조를 특성화하기 위해서, 팽창된 폼 입자는 ISO 11357-3(독일 버전, April 1, 2013)에 따라 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 검사될 수 있다. 이를 위해서, 폼 입자 3-5 mg가 20℃/분의 가열 속도 하에 20℃ 내지 200℃에서 가열되고, 결과로 얻어지는 열류는 제1 운전에서 측정된다. 사용된 열가소성 엘라스토머의 유형에 따라, 적어도 2개의 흡열 피크가 각각의 사례에 있어서 제1 DSC 운전에서 측정될 수 있다.
- [0036] 폼 입자는 스팀에 의해 함께 용융되어 낮은 성형 밀도를 갖는 폼 성형물을 생성할 수 있다. 그 성형 밀도는 70-300 kg/m³의 범위에 있는 것이 바람직하고, 80-200 kg/m³의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0037] 사용된 열가소성 폴리아미드 엘라스토머에서 연질 상의 유형 및 비율에 따라, 놀랍게도 250 kPa(게이지 압력) 미만, 특히 80 내지 150 kPa의 범위에 있는 낮은 스팀 압력이 사용될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 공정에 의해 얻어질 수 있는 폼 입자의 용융에 의해 얻어지는 폼 성형물의 기계적 특성은 일반적으로 사용된 열가소성 폴리아미드 엘라스토머에 따라 그리고 성형물의 제조에서 사용된 충전 공정의 유형에 따라 좌우되기도 한다.
- [0039] 그러나, 폼 성형물은 놀랍게도 사용된 열가소성 폴리아미드 엘라스토머의 넓은 경도 범위(쇼어 경도 A)에 대하여 높은 탄성 및 복원 성능을 나타낸다. 폼 성형물은 항상 DIN EN ISO 8307:2007(볼 반발에 의한 탄성의 측정 DIN EN ISO 8307:2008-03)에 따라 측정된 55% 이상의 볼 반발 탄성을 갖는다.
- [0040] 본 발명은 후술하는 실시예에 의해 예시되지만, 그 실시예에 의해 제한되지 않는다.
- [0041] **실시예**
- [0042] 시험 방법:
- [0043] 특히, 사용된 원료뿐만 아니라 결과로 얻어지는 폼 입자 및 성형물을 특성화하기 위해서, 후술하는 시험 방법 및 파라미터를 이용하였다:
- [0044] DSC에 의한 용점 측정:
- [0045] DSC Q100(TA Instruments)을 사용하는 ISO 11357-3(독일 버전, April 1, 2013)에 따른 절차. 사용된 열가소성 엘라스토머 또는 펠렛 형태인 본 발명에 따른 다른 열가소성 엘라스토머의 용점을 측정하기 위해서, 3-5 mg을 제1 운전에서 20℃/분의 가열 속도로 20℃ 내지 200℃에서 가열하고, 후속적으로 10℃/분 하에 20℃로 냉각하고, 이어서 10℃/분의 가열 속도로 추가 가열 주기(제2 운전)를 수행하였다. 제2 운전에서 최대 피크의 온도를 용점으로서 기록하였다.
- [0046] DSC에 의한 결정성 구조:
- [0047] 치밀한 열가소성 엘라스토머 또는 팽창된 폼 입자의 결정성 구조를 특성화하기 위해서, 3-5 mg을 20℃/분의 가열 속도로 20℃ 내지 200℃에서 가열하고, 결과로 얻어지는 열류를 측정하였다.
- [0048] 벌크 밀도:
- [0049] 측정은 DIN EN ISO 60: 2000-1에 기초한 방법에 의해 수행하였다. 여기서, 폼 입자는 선결정된 기하구조를 갖는 깔대기(벌크 물질로 완전 충전됨)에 의해 기지의 부피를 갖는 측정 실린더 내로 도입하고, 과량의 벌크 물질은 스트레이트 엷지 바에 의해 측정 실린더로부터 제거하며, 측정 실린더의 함량은 평량하여 측정하였다.
- [0050] 사용된 깔대기는 높이 40 cm, 개방 각도 35℃ 및 직경 50 mm를 지닌 유출구를 보유하였다. 측정 실린더는 내부 직경 188 mm 및 부피 10 L를 보유하였다.
- [0051] 벌크 밀도(BD)는 총 질량[kg]/0.01[m³]으로서 제시하였다. 3회 측정의 평균(kg/m³)은 벌크 밀도로서 기록하였다.
- [0052] 치밀도(DC):
- [0053] 치밀도(DC)는 벌크 밀도(BD)에 대한 성형 밀도(MD)의 비율이다. $DC = MD[kg/m^3]/BD[kg/m^3]$.
- [0054] 고온 저장:
- [0055] 시험 견본(180 × 60 × MD mm)은 적당한 저장 온도(110℃)로 예열된 오븐에 배치하고, 그 온도에서 96 시간 동

안 저장하였다.

[0056] 표면/엣지의 평가는 다음과 같이 수행하였다:

[0057] 시험 건본의 표면 및 엣지는 등급의 척도에 따라 저장 시간 동안 24시간마다 평가하였다. 이를 위해서, 시험 건본은 오븐에서 잠시 동안 꺼내었다.

평가	등급
변화 없음	1
엣지에서의 마모	2
엣지의 분해	3
엣지의 분해 + 표면에 대한 0 내지 5 mm 깊이 손상	4
엣지의 분해 + 표면에 대한 5 내지 10 mm 깊이 손상	5
샘플이 약한 엣지 압력 하에 분해된다.	6

[0058]

[0059] 고온 저장 종료 후, 시험 건본은 오븐으로부터 주의깊게 꺼내고, 실온 조건 하에 24 시간 동안 실온에서 저장하고, 후속적으로 치수 변화를 슬라이딩 캘리버에 의해 측정하였다.

[0060] 치수 변화(길이, 폭, 높이)는 하기 수식에 따라 계산하였다:

[0061] $CD = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$

[0062] $CD = \text{치수 변화}(\%)$

[0063] $L_0 = \text{원래 치수}$

[0064] $L_1 = \text{고온 저장후 치수}$

[0065] 내열성은 표면 및 엣지가 어떠한 변화도 나타내지 않을 때 만족스러운 것(OK)으로 나타내고, 길이, 폭 및 높이에서의 평균 치수 변화는 < 10%이었다. 이것은 이러한 치수 변화가 저온에서 저장한 사례에서만 달성될 때에 제한되었다.

[0066] 출발 물질

[0067] 본 발명에 따른 실시예에서는 TPA-EE, 즉 폴리에테르 블록 아미드(PEBA)를 열가소성 폴리아미드 엘라스토머(TPA)로서 사용하였다. 그러한 제품은, 예를 들어 상품명 PEBAX 하에 Arkema Speciality Polyamides에 의해 공급되고 있다. 하기 표 1에 열거된 제품은 연질 폴리테트라하이드로푸란 단위 및 결정성 폴리아미드 단위(PA-12)로 구성되어 있다.

표 1: 사용된 열가소성 폴리아미드 엘라스토머

Pebax		2533 SA 01	3533 SA 01	4033 SA 01	7233 SA 01
밀도[g/cm ³]	ISO 1183	1.00	1.00	1.00	1.01
융점[°C]	ISO 11357	134	144	160	174
Vicat 온도 (1 daN 에서의) [°C]	ISO 306	58	77	131	164
경도 [쇼어 A / 쇼어 D]	ISO 868	77 / 27	82 / 33	90 / 42	- / 69
기술된 방법에 의한 특성화					
펠릿, 입자 중량 [mg]		18	21	21	17
펠릿, 벌크 밀도 [kg/m ³]		602	589	614	588
DSC Tmax (제 1 온전) [°C]		70 / 142	78 / 149	- / 164	- / 171
원소 분석 (EA) N [%]		1.4	1.8	3.4	6.6
PA 블록의 비율 [중량%] (EA 에 의해 N 으로부터 계산됨)		19.8	25.4	48.0	93.1

[0068]

- [0069] 팽창된 열가소성 엘라스토머의 제조
- [0070] 일반 실험 설명
- [0071] 조성이 표 1에 기술되어 있는, 약 19 mg의 입자 중량을 갖는 펠릿을 사용하였다.
- [0072] 실시예 1-4 및 실시예 6-13:
- [0073] 실험은 80%의 용기 충전도 및 상 비율 0.41로 수행하였다.
- [0074] 펠릿 100 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 28.5 중량%에 상응한 것), 물 245 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 69.6 중량%에 상응한 것), 칼슘 카보네이트 6.7 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 1.9 중량%에 상응한 것), 표면 활성 물질((Lutensol AT 25) 0.13 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 0.04 중량%에 상응한 것) 및 발포제로서 부탄 적당량(사용된 펠릿 양을 기준으로 한 것)을 교반하면서 가열하였다. 이어서, 질소를 액체 상의 온도 50℃에서 추가 주입하고, 내부 압력을 미리 정한 압력(800 kPa)으로 설정하였다. 후속적으로, 함침 온도(IMT)의 달성 후에 및 임의로 유지 시간(HT) 후에 그리고 목적으로 설정된 함침 압력(IMP)에서 감압 장치를 통해 감압을 수행하였다. 여기서, 기체 공간을 선결정된 압박 압력에 이르게 하고, 감압 동안 일정하게 유지하였다. 감압 체트는 감압 장치의 하류에 있는 특정 온도를 갖는 물의 구체적인 부피 흐름(수 급냉)에 의해 임의로 냉각될 수 있다. 실시예 1 내지 4 및 실시예 10에서, 냉각은 비율[(급냉수의 질량)/(현탁 매질의 질량) = 0.85]에 상응하는 25℃에서의 물의 양을 사용하여 수행하였다.
- [0075] 현탁 보조제(현탁화제 및 비누화제)의 제거 및 건조 후에, 결과로 얻어지는 입자의 벌크 밀도(BD)를 측정하였다.
- [0076] 실시예 5:
- [0077] 실시예 1-4에서와 같이 수행하였고, 단 예외로 발포제로서 부탄 대신에 CO₂ 12 중량%를 사용하고, 추가 질소를 주입하지 않았다.
- [0078] 실시예 14:
- [0079] 실험은 용기 충전도 70% 및 상 비율 0.27로 수행하였다.
- [0080] 펠릿 100 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 21.2 중량%에 상응한 것), 물 365 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 77.4 중량%에 상응한 것), 칼슘 카보네이트 6.7 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 1.4 중량%에 상응한 것), 표면 활성 물질(Lutensol AT 25) 0.14 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 0.03 중량%에 상응한 것), 및 발포제로서 부탄 적당량(사용된 펠릿의 양을 기준으로 한 것)을 교반하면서 가열하였다. 질소의 추가 주입을 50℃에서 수행하지 않았다. 후속적으로, 함침 온도(IMT)의 달성 후에 및 임의로 유지 시간(HT) 후에 그리고 목적으로 설정된 함침 압력(IMP)에서 감압 장치를 통해 감압을 수행하였다. 여기서, 기체 공간을 선결정된 압박 압력(3700 kPa)에 이르게 하고, 감압 동안 일정하게 유지하였다.
- [0081] 현탁 보조제(현탁화제 및 비누화제)의 제거 및 건조 후에, 결과로 얻어지는 폼 입자의 벌크 밀도(BD)를 측정하였다.
- [0082] 실시예 15 및 16:
- [0083] 실험은 용기 충전도 80% 및 상 비율 0.31로 수행하였다.
- [0084] 펠릿 100 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 23.4 중량%에 상응한 것), 물 320 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 75.0 중량%에 상응하는 것), 칼슘 카보네이트 6.7 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 1.6 중량%에 상응한 것), 표면 활성 물질(Lutensol AT 25) 0.13 중량부(발포제를 사용하지 않은 전체 현탁액을 기준으로 0.03 중량%에 상응하는 것), 및 발포제로서 부탄 적당량(사용된 펠릿의 양을 기준으로 한 것)을 교반하면서 가열하였다.
- [0085] 실시예 15의 사례에서는 추가 질소를 주입하지 않았다. 실시예 16의 사례에서는 질소를 추가 주입하고, 내부 압력을 액체 상의 온도 50℃에서 미리 정한 압력(800 kPa)으로 설정하였다.
- [0086] 실험의 추가 과정은 실시예 14에서와 같이 수행하였다.

- [0087] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 16에 있어서, 실험 파라미터(발포제 유형, 발포제의 양, 함침 온도(IMT), 함침 압력(IMP), 압박 압력) 및 결과로 얻어지는 벌크 밀도(BD)를 표 2에 기록하였다.
- [0088] 상 비율은, 바람직하게는 물인, 현탁 매질(kg으로 표시됨)에 대한 펠릿(kg으로 표시됨)의 비율로서 정의된다.
- [0089] 유지 시간(HT)은 액체 상의 온도가 $IMT - 5^{\circ}C$ 내지 $IMT + 2^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 시간[분]으로서 정의된다.
- [0090] 성형물의 제조:
- [0091] 성형물의 제조는 상업적인 자동 EPP 성형 기기((model K68, Kurtz GmbH) 상에서 수행하였다. 상이한 두께를 갖는 입방형 시험 건본은 치수 $315 \times 210 \times 25$ mm 및 315^*210^*20 mm을 갖는 도구를 사용하여 제조하였다. 성형물은 압력 충전 공정(pressure filling process) 또는 크랙 충전 공정(crack filling process)에 의해 제조하였다. 성형물의 제조 후, 성형물은 $60^{\circ}C$ 에서 16 시간 동안 저장하였다.
- [0092] 성형물에 대한 후속적인 시험의 결과를 하기 표 3에 기록하였다.

표 2: 실시예 1 내지 16에 대한 실험 파라미터

실시예	펠릿 유형	발포제	발포제 함량 [중량%]	N ₂ 도입에서의 현탁액의 T [°C]	IMT [°C]	유지 시간 [분]	IMP [kPa]	압박 압력 [kPa]	수 급명	벌크 밀도 BD [kg/m ³]
실시예 1	Pebax 2533 SA 01	부탄	24.0	50	100.0	2	1970	3400	예	94
실시예 2	Pebax 2533 SA 01	부탄	24.0	50	95.0	2	1830	3400	예	141
실시예 3	Pebax 2533 SA 01	부탄	24.0	50	90.0	15	1670	3400	예	213
실시예 4	Pebax 2533 SA 01	부탄	24.0	50	95.0	13	1800	3400	예	104
실시예 5	Pebax 2533 SA 01	CO ₂	12.0	-	100.0	11	3010	3700	예	215
실시예 6	Pebax 3533 SA 01	부탄	24.0	50	100.0	4	1810	3400	아니오	206
실시예 7	Pebax 3533 SA 01	부탄	24.0	50	103.0	20	1960	3400	아니오	136
실시예 8	Pebax 3533 SA 01	부탄	24.0	50	105.5	17	2020	3400	아니오	107
실시예 9	Pebax 3533 SA 01	부탄	24.0	50	106.5	15	2030	3400	아니오	92
실시예 10	Pebax 3533 SA 01	부탄	24.0	50	106.5	17	2020	3400	예	131
실시예 11	Pebax 4033 SA 01	부탄	24.0	50	132.0	3	2750	3700	아니오	81
실시예 12	Pebax 4033 SA 01	부탄	24.0	50	135.0	3	2780	3700	아니오	40
실시예 13	Pebax 4033 SA 01	부탄	24.0	50	130.0	3	2880	3700	아니오	113
실시예 14	Pebax 7233 SA 01	부탄	24.0	-	156.0	3	2350	3700	아니오	84
실시예 15	Pebax 7233 SA 01	부탄	24.0	-	156.0	3	2960	3700	아니오	36
실시예 16	Pebax 7233 SA 01	부탄	24.0	50	152.0	3	3530	3700	아니오	48

[0093]

표 3: 실시예 1 내지 16 의 품 인자로부터 제조된 성형물에 대한 시험

성형물	품 인자 (표 2)	DC	성형 밀도 [kg/m ³]	인장 응력 [kPa]	압축 응력 [kPa]	파단시 신장률 [%]	반발 탄성 [%]	내열성
M-1	실시에 1	2.1	200	400	165	75	69	n.d.
M-2	실시에 2	1.8	260	450	300	75	68	제한됨 (90°C 에서 OK)
M-4	실시에 4	2.0	210	250	165	55	73	n.d.
M-5	실시에 5	2.0	410	980	650	138	66	n.d.
M-7	실시에 7	2.1	280	490	380	56	75	OK (CD < 10%)
M-8	실시에 8	2.0	215	200	250	26	75	n.d.
M-9	실시에 9	2.4	220	450	260	58	73	OK (CD < 10%)
M-10	실시에 10	2.1	280	480	390	55	74	OK (CD < 10%)
M-11	실시에 11	1.9	150	530	360	35	65	OK (CD < 1%)
M-12	실시에 12	2.4	95	350	170	45	64	n.d.
M-13	실시에 13	1.7	190	490	500	35	61	OK (CD < 1%)
M-16	실시에 16	4.0	160	200	450	20	45	OK (CD < 1%)

n.d.: 측정되지 않음

M-5 및 M-16 은 크랙 충전 공정에 의해 제조됨.