

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>6</sup> C08J 9/16	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년06월02일 10-0492199 2005년05월20일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7010512	(65) 공개번호	10-2001-0012557
(22) 출원일자	1999년11월13일	(43) 공개일자	2001년02월15일
번역문 제출일자	1999년11월13일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/002457	(87) 국제공개번호	WO 1998/51734
국제출원일자	1997년05월14일	국제공개일자	1998년11월19일

(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 일본, 대한민국, 라트비아, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 터키, 우크라이나, 미국, 폴란드, 루마니아, 싱가포르,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

(73) 특허권자

바스프 악티엔게젤샤프트  
독일 테-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자

글릭, 귀스카르트  
독일테-55129마인쯔안덴뮌헨베겐11

한,클라우스  
독일테-67281키르히하임임뷔젠9

바트샤이테르,칼-하인쯔  
독일테-67112무터슈타트루드빅샤페너스트라쎄29

나에젤레,디이터  
독일테-67550보름스스켈스트라쎄6

카엠페르,크누트  
독일테-67065루드빅샤펜페터스스트라쎄1

후제만,볼프람  
독일테-67435노이스타트요제프-폰-아이헨도르프-스트라쎄4

호빌레르,프리데르  
독일테-67098바트뒤르크하임임하제네크2

(74) 대리인

주성민  
김영

심사관 : 박함용

(54) 흑연 입자를 함유하는 발포성 스티렌 중합체의 제조 방법

요약

본 발명은 스티렌을 흑연 입자의 존재하에 수성 현탁액 중에서 중합함으로써 흑연 입자를 함유하는 발포성 스티렌 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**색인어**

흑연, 현탁액, 중합, 발포성 스티렌, 중합체.

**명세서**

본 발명은 흑연 입자를 함유하는 발포성 미립자상 스티렌 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

팽창된 폴리스티렌 발포체는 오랫동안 공지되어 있고 다수의 분야에서 입증되어 왔다. 상기 발포체는 발포제로 함침시킨 폴리스티렌 입자를 발포화한 후 얻어진 발포체 입자를 함께 접촉시킴으로써 제조되어 성형물을 형성한다. 중요한 적용 분야는 빌딩 및 구조물에서의 단열이다.

단열용으로 사용된 팽창된 폴리스티렌 발포체 보드의 밀도는 일반적으로 약 30 g/l인데, 그 이유는 팽창된 폴리스티렌 발포체의 열전도도가 상기 밀도에서 최소값을 갖기 때문이다. 재료 및 공간을 절약하기 위하여, 보다 낮은 밀도, 특히 15 g/l 미만인 밀도를 갖는 발포체 보드를 단열을 위해 사용하는 것이 바람직하다. 상기 발포체의 제조는 기술적으로는 문제점이 없다. 그러나, 상기 낮은 밀도를 갖는 발포체 보드는 단열 성능을 급격하게 감소시켜 열전도도 등급 035 (DIN 18 164, 1부)의 필요조건을 만족시키지 않는다.

발포체의 열전도도는 카본 블랙, 금속 산화물, 금속 분말 또는 안료와 같은 무열 재료의 혼입에 의해 감소될 수 있음은 공지되어 있다.

따라서, 유럽 특허 공개 공보 제372 343호에는 카본 블랙 1 내지 25 중량%를 함유하는 폴리스티렌 발포체가 기재되어 있다. 카본 블랙의 입도는 10 내지 100 nm이다. 기재된 폴리스티렌 발포체는 주로 압출법에 의해 제조되고, 바람직하게 밀도는 32-40 g/l이다. 또한, 폴리스티렌 중 카본 블랙 농축물을 발포제와 함께 폴리스티렌 용융물로 혼합하고 상기 혼합물을 압출하고 결정화하여 발포제를 함유하는 미립자상 폴리스티렌을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이는 다소 복잡한 방법이다.

국제 특허 공개 공보 제94/13721호에는 카본 블랙의 입도가 150 nm 초과인 유사 발포체가 기재되어 있다.

유럽 특허 공개 공보 제620 246호에는 미립자상 무열 재료, 특히 카본 블랙과 또한 흑연을 함유하는 팽창된 폴리스티렌 발포체 성형물이 기재되어 있다. 성형물의 밀도는 20 g/l 미만이다. 입자를 성형물에 혼입시키는 것은 바람직하게는 예비 발포화된 폴리스티렌 비드의 표면을 코팅하거나 또는 아직 발포화되지 않은 폴리스티렌 입자체에 매립시킴으로써 수행된다. 그러나 폴리스티렌 입자의 표면 상에 입자를 분포시키는 것은 예비발포화된 비드의 접촉을 대단히 손상하여 저품질의 발포체를 유발하며, 또한 입자는 성형물의 표면에서 벗겨질 수 있다. 두 경우 모두에서 입자는 폴리스티렌 입자의 내부에 균일하게 분포되지 않는다.

본 발명의 목적은 낮은 밀도 및 특히 낮은 열전도도를 갖는 팽창된 폴리스티렌 발포체를 형성하고 양호한 가공 특성 및 양호한 물리적 특성을 갖도록 가공될 수 있는, 흑연을 함유하는 발포성 스티렌 중합체를 제조하는 간편한 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 상기 목적이 흑연의 존재하에 스티렌의 현탁 중합에 의해 달성됨을 알게 되었다.

본 발명은 스티렌을 필요한 경우 공단량체 20 중량%와 함께 평균 입도가 1 내지 50 μm인 흑연 입자의 존재하에 수성 현탁액 중에서 중합하고, 중합하기 전, 중합하는 동안 또는 중합한 후에 발포제를 첨가하는 것을 포함하는, 흑연 입자를 함유하는 발포성 스티렌 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 균일하게 분포된 평균 입도 1 내지 50 μm의 흑연 입자 0.05 내지 25 중량%를 함유하고 평균 직경이 0.2 내지 2 mm인 구상 비드 형태의 발포성 스티렌 중합체를 제공한다.

국제 특허 공보 제95/10558호는 카본 블랙의 폴리스티렌과의 상용성을 카본 블랙을 가소제로 코팅하여 개선시키는 것을 권장하고 있다. 코팅된 열블랙의 존재하에 스티렌의 중합, 발포제의 첨가 및 얻어진 발포성 입자의 냉각을 포함하는 상기 발포체의 다수의 제조 방법이 제시되어 있다. 그러나, 이러한 스티렌의 벌크 중합은 전환율 100 %로 수행될 수 없으므로 발포성 입자는 여전히 잔류 단량체를 함유한다. 놀랍게도 흑연 존재하에 스티렌의 현탁 중합은 대조적으로 이러한 문제점 없이 진행되어 완결되었다.

본 발명의 목적상 발포성 스티렌 중합체는 발포제 함유 스티렌 중합체이다.

본 발명의 발포성 스티렌 중합체는 중합체 매트릭스로서 특히 단일 폴리스티렌, 또는 중합체 중량을 기준으로 하여 에틸렌계 불포화 공단량체, 특히 알킬 스티렌, 디비닐 벤젠, 아크릴로니트릴 또는 α-메틸 스티렌을 20 중량% 함유하는 스티렌 공중합체를 포함한다.

본 발명의 현탁 중합에서 통상의 보조제, 예를 들면 과산화물 개시제, 현탁 안정화제, 발포제, 쇄이동제, 발포 보조제, 핵형성제 및 가소제가 첨가될 수 있다. 얻어진 스티렌 중합체를 기준으로 하여 난연제 바람직하게는 0.6 내지 6 중량%, 및

난연성 상승제 0.1 내지 1 중량%를 첨가하는 것이 특히 바람직하다. 바람직한 난연제로는 지방족, 고리지방족 및 방향족 브롬 화합물, 예를 들면 헥사브로모시클로도데칸, 펜타브로모노클로로시클로헥산 및 펜타브로모페닐 알릴 에테르가 있다. 적합한 상승제로는 C-C- 또는 O-O-불안정성 유기 화합물, 예를 들면 비쿠밀 및 디쿠밀 퍼옥시드가 있다. 발포제는 스티렌 중합체를 기준으로 하여 3 내지 10 중량%로 첨가된다. 이는 중합 전, 중합 동안 또는 중합 후에 현탁액에 첨가될 수 있다. 적합한 발포제로는 탄소 원자수 4 내지 6의 지방족 탄화수소가 있다. 현탁 안정화제로서 무기 픽커링(Pickering) 분산제, 예를 들면 피로인산마그네슘 또는 인산칼슘을 사용하는 것이 유리하다.

본 발명자들은 스티렌 (또는 스티렌과 공단량체의 혼합물) 중 폴리스티렌 (또는 상응하는 스티렌 공중합체)의 용액이 현탁 중합의 개시에 존재하는 경우 현탁액의 안정화도에 유리함을 알게 되었다. 스티렌 중 폴리스티렌의 용액 0.5 내지 30 중량% 농도, 특히 3 내지 20 중량% 농도로 출발하는 것이 바람직하다. 이는 단량체 중 갖 제조된 폴리스티렌을 용해시켜 제조될 수 있으나, 발포성 폴리스티렌의 제조에서 얻어진 비드로부터 스크리닝되는 대형 및 소형 분획물을 사용하여 유리하게 제조된다. 실제적으로는, 이러한 유용하지 않은 대형 및 소형 분획물의 직경은 각각 2.0 mm 초과 및 0.2 mm 미만이다. 재활용 폴리스티렌 및 재활용 폴리스티렌 발포체가 사용될 수도 있다. 또다른 가능성은 벌크 스티렌을 전환율 0.5 내지 70%로 예비중합한 후 이 프리폴리머를 수성상 중에서 흑연 입자와 함께 현탁하여 중합을 완결하는 것이다.

사용된 흑연의 평균 입도는 1-50  $\mu\text{m}$ , 특히 2.5-12  $\mu\text{m}$ 이고, 벌크 밀도는 100-500 g/l이고, 비표면적은 5-20  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 천연 흑연 또는 분쇄된 합성 흑연을 사용할 수 있다.

본 발명의 현탁 중합에서 흑연 입자는 바람직하게는 얻어진 스티렌 중합체를 기준으로 하여 0.05 내지 25 중량%, 특히 2 내지 8 중량%로 첨가된다. 이는 폴리스티렌 중 분말 형태이거나 또는 입자체 농축물로서 사용될 수 있다. 또한, 원칙적으로는 현탁 중합시키는 동안, 바람직하게는 중합 사이클의 전반기 동안에만 흑연 입자를 첨가할 수 있다. 이 경우에 폴리스티렌의 첨가는 불필요하다. 현탁 중합은 비드형, 필수적으로는 흑연 입자가 균일하게 분포된 평균 직경 0.2 내지 2 mm의 구상 입자를 형성한다. 이는 통상적인 코팅제, 예를 들면 금속 스테아레이트, 글리세릴 에스테르 및 미분 실리케이트로 코팅될 수 있다.

흑연 입자를 함유하는 발포성 스티렌 중합체를 가공하여 밀도가 5-35 g/l, 바람직하게는 8 내지 25 g/l 및 특히 10-15 g/l인 폴리스티렌 발포체를 형성할 수 있다.

상기 목적상, 발포성 입자는 예비발포화된다. 이는 일반적으로 입자를 예비발포체 중 증기로 가열함으로써 달성된다.

이어서 상기 방법으로 예비발포화된 입자는 서로 접촉되어 성형물을 형성한다. 상기 목적상 예비발포화된 입자는 기밀되고 증기로 처리될 수 있도록 밀폐되지 않는 주형으로 도입된다. 냉각 후에 성형물을 꺼낼 수 있다.

본 발명의 발포성 스티렌 중합체로부터 제조된 발포체는 우수한 단열 성능을 나타낸다. 상기 효과는 특히 낮은 밀도에서 명백하다. 따라서, 발포성 스티렌 중합체에 흑연 2 중량%를 첨가하여 밀도가 10 g/l인 발포체의 열전도도를 44  $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$ 로부터 35  $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$  미만으로 감소시킬 수 있다.

유의적으로는 동일 열전도도에서 스티렌 중합체의 밀도를 감소시키는 성능은 달성하고자 하는 재료를 절약하게 한다. 종래 발포성 스티렌 중합체와 비교하여 동일 단열도가 상당히 낮은 벌크 밀도에서 달성될 수 있기 때문에 본 발명에 따라 제조된 발포성 폴리스티렌 입자가 사용되는 경우 보다 얇은 발포체 보드가 사용될 수 있으며, 이는 공간을 절약하게 한다.

놀랍게도, 본 발명의 발포성 스티렌 중합체를 가공하여 어느 문제점도 없는 저밀도 발포체를 제조할 수 있다. 당업자들은 흑연이 핵형성제로서 작용하여 바람직하지 않은 미세 기포가 있는 발포체를 유발할 것으로 여길 것이지만, 발포체 손실 또는 발포체의 기포 구조의 교란이 발생하지 않는다. 또한, 연소 시험 B2 및 대부분의 경우 B1까지도 통과한 자체 소화성 발포체가 난연제의 첨가에 의해 제조될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 예시된다. 구체적인 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다.

#### <실시예 1>

폴리스티렌 (BASF 제품 PS 158 K) 2.55 kg을 스티렌 17.03 kg 중에 용해시키고 분말 흑연 (Graphitwerk Kropfmuehle KG, UF2 96/97) 196 g, 즉 스티렌 및 폴리스티렌의 총량을 기준으로 하여 흑연 1%를 디쿠밀 퍼옥시드 59.6 g 및 디벤조일 퍼옥시드 20.4 g을 첨가하며 용액 중에 균일하게 현탁하였다. 유기상을 50 l 교반 용기내 탈이온수 19.5 l에 도입하였다. 수성상은 피로인산나트륨 69.8 g 및 황산마그네슘 129.5 g을 함유하였다. 펜탄 195.8 g을 현탁액으로 계량 첨가한 후 80 °C로 가열하였다. 140분 후에 유화제 K 30/40 (Bayer AG) 3.51 g을 첨가하였다. 또다른 30분 후에 펜탄 1175.1 g을 추가로 계량 첨가하고 134 °C에서 중합을 완결하였다. 수성상을 분리하여 평균 직경이 0.82 mm인 균일한 진한색 비드를 얻었다. 비드는 증기를 사용하여 3분 후에 벌크 밀도 11.8 g/l로 발포화될 수 있다. 열전도도를 DIN 52 612에 따라 10 °C에서 측정하여 그 값이 35  $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$ 였다.

#### <실시예 2>

실시예 1을 흑연 2%를 사용하여 반복하였다. 벌크 밀도가 10 g/l인 발포체 비드의 열전도도는 34  $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$ 였다.

#### <실시예 3>

실시예 1을 흑연 4%를 사용하여 반복하였다. 벌크 밀도 12 g/l에서 열전도도는 34  $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$ 였다.

#### <비교예 4>

실시에 1을 흑연을 첨가하지 않고 반복하였다. 벌크 밀도가 10 g/l인 발포체 비드의 열전도도는 44 mW/m·K였다.

<실시에 5>

실시에 2를 헥사브로모시클로도데칸 127 g 및 난연제계로서 비쿠밀 85 g을 첨가하여 반복하였다. 중합을 125 °C에서 수행하였다. 열전도도 34 mW/m·K 및 방화 등급 B 2의 필요조건을 만족하였다.

<실시에 6>

교반 압력 용기내 탈이온수 150부, 피로인산나트륨 0.1부, 스티렌 100부, 벤조일 퍼옥시드 0.45부, t-부틸 퍼벤조에이트 0.15부 및 흑연 분말 UFT 99.5 (Kropfmuehle) 5부, 헥사브로모시클로도데칸 (HBCD) 2부 및 디쿠밀 퍼옥시드 0.4부의 혼합물을 교반하며 90 °C로 가열하였다.

90 °C에서 2시간 후에 폴리비닐피롤리돈의 10 % 농도 수용액 4부를 첨가하였다.

교반을 또다른 2시간 동안 90 °C에서 계속하고 n-펜탄 80 % 및 이소펜탄 20 %의 혼합물 7부를 첨가하였다. 이어서 혼합물을 2시간 동안 110 °C에서 교반시키고 최종적으로 2시간 동안 140 °C에서 교반시켰다.

얻어진 발포성 폴리스티렌 비드를 탈이온수로 세척하고 0.7-1.0 mm로 스크리닝한 후 온기 중에서 건조하였다.

비드를 유동 증기 중에서 예비발포화하고 1일 동안 저장한 후 밀폐된 주형에서 증기로 더 처리함으로써 함께 접착하여 밀도 15 g/l의 발포체 블록을 얻었다.

열전도도는 DIN 52612에 따라 10 °C에서 측정하여 그 값이 34 mW/m·K였다.

<실시에 7>

대형/소형 EPS 0.498 kg을 스티렌 16.6 kg 중에 용해시키고 분말 흑연 (Graphitwerk Kropfmuehle KG, UF2 96/97) 16.6 g, 즉 스티렌 및 EPS의 총량을 기준으로 하여 흑연 0.1 %를 디쿠밀 퍼옥시드 83.0 g 및 디벤조일 퍼옥시드 4.15 g 및 헥사브로모시클로도데칸 (HBCD) 112.033 g을 첨가하며 용액 중에 균일하게 현탁시켰다. 유기상을 50 l 교반 용기내 탈이온수 19.3 l로 도입하였다. 수성상은 피로인산나트륨 46.127 g 및 황산마그네슘 (Epsom Salts) 86.348 g을 함유하였다. 이어서 현탁액을 40분 동안 80 °C로 가열하였다. 유화제 K 30/40 (Bayer AG) 2.32 g을 첨가하였다. 또다른 40분 후에 펜탄 1330 g을 계량 첨가하고 126 °C에서 중합을 완결하였다.

수성상을 분리하여 평균 직경이 1.18 mm인 균일한 회색 비드를 얻었다. 증기를 사용하여 2회 예비발포화한 후 비드의 벌크 밀도는 10.0 g/l였다. 내부 물 함량은 1.5 % 미만이고 잔류 스티렌 함량은 1000 ppm 미만이었다. 벌크 밀도 10 g/l에서 열전도도는 혼입된 흑연이 없는 생성물의 열전도도보다 2 mW/m·K 낮았다.

<비교예 8>

흑연에 의한 표면 코팅

혼합기에서 예비발포화된 EPS 비드를 흑연 2.0 %와 혼합하였다. 코팅은 완결되지 않았고 흑연은 비드 표면에 걸쳐 균일하지 않게 분포되었다. 추가의 공정 동안 다량의 흑연이 비드 표면에서 벗겨졌다. 결합제 (글리세릴 스테아레이트, 백색 오일)를 사용하여도 코팅 생성물의 품질을 개선시킬 수 없었다. 성형물의 접착은 만족스럽지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

스티렌을 필요한 경우 공단량체 20 중량%와 함께 평균 입도가 1 내지 50 μm인 흑연 입자의 존재하에 과산화물 개시제를 첨가하여 수성 현탁액 중에서 중합하고, 중합하기 전, 중합하는 동안 또는 중합한 후에 발포제를 첨가하는 것을 포함하는, 흑연 입자를 함유하는 발포성 스티렌 중합체의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 중합을 스티렌 중합체를 기준으로 하여 흑연 0.05 내지 25 중량%의 존재하에 수행하는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 현탁 중합을 난연제로서 유기 브롬 화합물의 존재하에 수행하는 것인 방법.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 스티렌 중 폴리스티렌의 용액을 현탁 중합에 사용하는 것인 방법.

**청구항 5.**

제4항에 있어서, 스티렌 중 폴리스티렌 용액 0.5 내지 30 중량%를 사용하는 것인 방법.

**청구항 6.**

제4항에 있어서, 사용되는 폴리스티렌이 발포성 폴리스티렌의 대형 및(또는) 소형 분획물인 것인 방법.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 스티렌이 전환율 0.5 내지 70 %로 예비중합되고, 이 프리폴리머가 흑연 입자와 함께 수성상으로 이동되는 것인 방법.

**청구항 8.**

흑연 입자가 스티렌 중합체 중에 균일하게 분포되고 스티렌 중합체가 평균 직경 0.2 내지 2 mm의 구상 비드의 형태인, 흑연 입자 0.05 내지 25 중량%를 함유하는 미립자상 발포성 스티렌 중합체.

**청구항 9.**

제8항 기재의 미립자상 발포성 스티렌 중합체로부터 제조된 밀도 5 내지 35 g/l의 폴리스티렌 발포체.

**청구항 10.**

제4항에 있어서, 스티렌 중 폴리스티렌 용액 5 내지 20 중량%를 사용하는 것인 방법.