



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0114840
(43) 공개일자 2008년12월31일

(51) Int. Cl.	(71) 출원인 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 일본 오사카후 오사카시 기타구 니시텐마 2조메 4-4
C08J 9/22 (2006.01) C08J 9/06 (2006.01)	
C08J 5/18 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)	
(21) 출원번호 10-2008-7028283(분할)	(72) 별명자 다떼오, 에이지 일본 3490101 사이따마깽 하스다시 구로하마 3535 세키스이가가쿠고교가부시키가이샤 나이
(22) 출원일자 2008년11월19일	시라이시, 고지 일본 3490101 사이따마깽 하스다시 구로하마 3535 세키스이가가쿠고교가부시키가이샤 나이
심사청구일자 없음	
(62) 원출원 특허 10-2005-7018538	
원출원일자 2005년09월30일	(74) 대리인 위혜숙, 주성민
심사청구일자 2007년06월25일	
번역문제출일자 2008년11월19일	
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/010217	
국제출원일자 2004년07월16일	
(87) 국제공개번호 WO 2005/007731	
국제공개일자 2005년01월27일	
(30) 우선권주장 JP-P-2003-275595 2003년07월16일 일본(JP)	

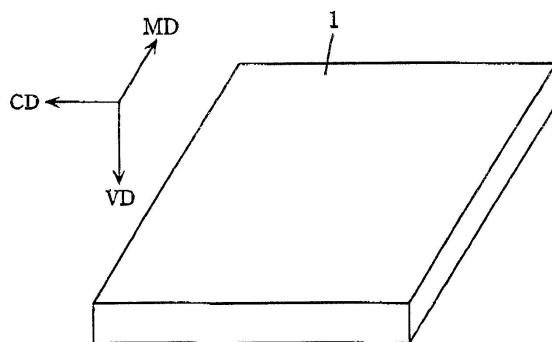
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트, 그의 제조 방법 및 점착 테이프

(57) 요 약

본 발명은 우수한 유연성 및 내열성을 유지하면서 두께를 얇게 할 수 있는 가교 폴리올레핀계 수지 압출 발포 시트를 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 형성된 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 얻어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트로서, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도가 5 내지 60 중량%이고 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1이며, 상기 폴리올레핀계 수지는 종합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 형성된 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 얻어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트로서, 이 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도가 5 내지 60 중량%이고 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1이며, 상기 폴리올레핀계 수지는 중합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트.

청구항 3

폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 형성된 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 얻어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트로서, 이 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도가 5 내지 60 중량%이고 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18이며, 상기 폴리올레핀계 수지는 중합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트

청구항 4

제1항에 있어서, JIS K6767에 준거한 25% 압축 강도가 4.9×10^4 Pa 이하이고, MD 또는 CD 중 적어도 한 방향에서의 23°C에서의 인장 강도가 1.96×10^6 Pa 이상이며, 90°C에서의 MD의 가열 치수 변화율이 -10% 이상인 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트.

청구항 5

제3항에 있어서, JIS K6767에 준거한 25% 압축 강도가 4.9×10^4 Pa 이하이고, MD 또는 CD 중 적어도 한 방향에서의 23°C에서의 인장 강도가 1.96×10^6 Pa 이상이며, 90°C에서의 MD의 가열 치수 변화율이 -10% 이상인 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트.

청구항 6

두께가 0.05 내지 2 mm인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트와, 이 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 적어도 한 면에 적층 일체화된 점착제층을 포함하는 점착 테이프로서, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 형성된 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 얻어진 것이며, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도가 5 내지 60 중량%이고 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1이며, 상기 폴리올레핀계 수지는 중합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 점착 테이프.

청구항 7

두께가 0.05 내지 2 mm인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트와, 이 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 적어도 한 면에 적층 일체화된 점착제층을 포함하는 점착 테이프로서, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 형성된 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 얻어진 것이며, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도가 5 내지 60 중량%이고 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18이며, 상기 폴리올레핀계 수지는 중합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리

에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 점착 테이프.

청구항 8

종합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 제조하는 공정, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 5 내지 60 중량%의 가교도로 가교시키는 공정, 및 가교시킨 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열, 발포시켜 얻어진 발포 시트를 발포시의 용융 상태를 그대로 유지한 채로 MD 또는 CD 중 어느 한 방향 또는 양방향을 향해서 연신시켜 발포 시트의 기포를 연신하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1 또는 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법.

청구항 9

종합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 제조하는 공정, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열하여 5 내지 60 중량%의 가교도로 가교시키면서 발포시키는 공정, 및 얻어진 발포 시트를 발포시의 용융 상태를 그대로 유지한 채로 MD 또는 CD 중 어느 한 방향 또는 양방향을 향해서 연신시켜 발포 시트의 기포를 연신하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1 또는 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법.

청구항 10

종합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 제조하는 공정, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 5 내지 60 중량%의 가교도로 가교시키는 공정, 가교시킨 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열, 발포시켜 발포 시트를 제조하는 공정, 이 발포 시트를 가열하여 용융 또는 연화 상태로 하는 공정, 및 상기 발포 시트를 MD 또는 CD 중 어느 한 방향 또는 양방향을 향해서 연신시켜 발포 시트의 기포를 연신하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1 또는 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법.

청구항 11

종합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 제조하는 공정, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열하여 5 내지 60 중량%의 가교도로 가교시키면서 발포시켜 발포 시트를 제조하는 공정, 이 발포 시트를 가열하여 용융 또는 연화 상태로 하는 공정, 및 상기 발포 시트를 MD 또는 CD 중 어느 한 방향 또는 양방향을 향해서 연신시켜 발포 시트의 기포를 연신하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1 또는 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 우수한 유연성, 내열성을 갖는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트, 그의 제조 방법 및 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 이용한 점착 테이프에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 종래부터 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 광범위한 용도로 이용되고 있으며, 이 용도로서는, 예를 들면, 점착 테이프의 기재, 접착제의 기재 외에 전자 기기용 시일재 등을 들 수 있다. 그리고, 이들 용도에서 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 그 두께를 얇게 하는 것과, 유연성이 요구되고 있다.
- <3> 이러한 폴리올레핀계 수지 발포 시트로서는, 특히 문헌 1에 폴리올레핀계 수지에 무기 충전재를 첨가한 다음에 시트화하고, 이 시트를 연신하여 다공화함으로써 유연성 및 기계적 강도를 향상시켜 이루어지는 다공성 시트가 제안되어 있다.
- <4> 그러나, 상기 다공성 시트는 그의 고발포 배율화가 곤란하기 때문에, 충분한 유연성을 갖지 않으며, 상기 다공성 시트에는 가교 처리가 실시되어 있지 않기 때문에 다공성 시트를 구성하고 있는 폴리올레핀계 수지의 용점 이상에서의 연신 처리를 할 수 없어, 연신 처리 중에 다공성 시트에 왜곡이 발생되어 다공성 시트가 사용 중에 수축된다는 문제점이 있었다.
- <5> 또한, 폴리올레핀계 수지 발포 시트로서는, 특히 문헌 2에 소정 밀도를 갖는 초 밀도 폴리에틸렌 수지와 발포제를 포함하며, 1 Mrad 이하의 전자선을 조사한 시트 형상물을 발포시켜 얻어진 가교 에틸렌계 수지 발포체가 제안되어 있다.
- <6> 그러나, 상기 가교 에틸렌계 수지 발포체도 충분한 유연성 및 내열성을 갖는 것이 아니며, 따라서, 발포 배율을 높게 하여 유연성을 향상시키는 것도 고려할 수 있지만, 발포 배율을 높게 하면 두꺼운 발포체 밖에 얻을 수 없다는 문제점이 있었다.
- <7> 특히 문헌 1: 일본 특허 공고 (평)7-64942호 공보
- <8> 특히 문헌 2: 일본 특허 공고 (평)6-76505호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <9> 본 발명은 우수한 유연성 및 내열성을 유지하면서 두께를 얇게 할 수 있는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트, 그의 제조 방법 및 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 이용한 점착 테이프를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제 해결수단

- <10> 본 발명의 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 형성된 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 얻어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트로서, 이 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도가 5 내지 60 중량 %이고 기포 종횡비가 소정 범위 내에 있으며, 상기 폴리올레핀계 수지는 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <11> 본 발명의 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 구성하는 폴리올레핀계 수지는 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지만을 포함하는 것, 또는 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지와 다른 폴리올레핀계 수지를 포함하는 것 중 어느 하나일 수도 있다.
- <12> 그리고, 폴리올레핀계 수지 중에서의 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지의 함유량은 40 중량% 이상으로 한정되며, 50 중량% 이상이 바람직하고, 60 중량% 이상이 보다 바람직하며, 100 중량%가 특히 바람직하다. 또한, 상기 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지의 함유량이 100 중량%이라는 것은 폴리올레핀계 수지로서 상기 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지만을 이용한 경우를 의미한다.
- <13> 폴리올레핀계 수지 중에서의 상기 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지의 함유량이 40 중량% 이상으로 한정되는 이유를 설명한다. 제1 이유는 하기와 같다.

- <14> 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 후술하는 바와 같이 발포 시트를 발포시키거나 가열하에서 소정 방향으로 연신시킴으로써 제조된다. 이 발포 시트의 연신시에는 발포 시트의 기포는 연신 방향으로 연장되어 기포벽끼리가 근접된 상태가 되므로 폴리올레핀계 수지에 접착성을 갖는 수지(예를 들면, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체)를 이용하면, 기포벽끼리가 상호 밀착 일체화되어 원하는 범위의 기포 종횡비를 얻을 수 없다. 한편, 본 발명의 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트에는 유연성이 요구되고 있다.
- <15> 따라서, 폴리올레핀계 수지로서, 상기 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것을 이용함으로써 폴리올레핀계 수지에 접착성을 증가시키지 않고 유연성을 부여하고, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 기포 종횡비를 소정 범위 내로 하여 기계적 강도를 향상시킬 뿐만 아니라 유연성을 우수하게 하고 있다.
- <16> 제2 이유는 하기와 같다. 상기 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지는 그 분자량 분포가 좁으며, 공중합체의 경우 어떤 분자량 성분에도 공중합체 성분이 거의 같은 비율로 도입되어 있다. 따라서, 발포 시트를 균일하게 가교시킬 수 있다. 그리고, 발포 시트를 균일하게 가교시키고 있으므로 발포 시트를 균일하게 연신시킬 수 있어, 얻어지는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 두께를 전체적으로 균일한 것으로 할 수 있기 때문이다.
- <17> 상기 중합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지로서는, 중합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 에틸렌과 소량의 α -올레핀을 공중합함으로써 얻어지는 직쇄 형상 저밀도 폴리에틸렌이 바람직하다.
- <18> 또한, 상기 α -올레핀으로서는 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 등을 들 수 있다.
- <19> 또한, 메탈로센 화합물이란, 일반적으로, 전이 금속을 π 전자계의 불포화 화합물 사이에 둔 구조의 화합물을 말하며, 비스(시클로펜타디에닐) 금속 치체가 대표적인 예이다.
- <20> 그리고, 본 발명에서의 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물로서는, 구체적으로는 티탄, 지르코늄, 니켈, 팔라듐, 하프늄, 백금 등의 4가의 전이 금속에 1 또는 2 이상의 시클로펜타디에닐환 또는 그 유연체가 리간드(배위자)로서 존재하는 화합물을 예로 들 수 있다.
- <21> 상기 리간드로서는, 예를 들면, 시클로펜타디에닐환; 탄화수소기, 치환 탄화수소기 또는 탄화수소-치환 메탈로이드기에 의해 치환된 시클로펜타디에닐환; 시클로펜타디에닐올리고머환; 인데닐환; 탄화수소기, 치환 탄화수소기 또는 탄화수소-치환 메탈로이드기에 의해 치환된 인데닐환 등을 들 수 있다. 이들 π 전자계의 불포화 화합물 이외에도 리간드로서 염소나 브롬 등의 1가의 음이온 리간드 또는 2가의 음이온 퀼레이트 리간드, 탄화수소, 알콕시드, 아릴아미드, 아릴옥시드, 아미드, 아릴아미드, 포스파이드(phosphide), 아릴포스파이드 등이 전이 금속 원자에 배위 결합할 수도 있다.
- <22> 또한, 시클로펜타디에닐환으로 치환하는 탄화수소기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 세틸기, 페닐기 등을 들 수 있다.
- <23> 이러한 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물로서는, 예를 들면, 시클로펜타디에닐티타늄트리스(디메틸아미드), 메틸시클로펜타디에닐티타늄트리스(디메틸아미드), 비스(시클로펜타디에닐)티타늄디클로라이드, 디메틸실릴테트라메틸시클로펜타디에닐-t-부틸아미드지르코늄디클로라이드, 디메틸실릴테트라메틸시클로펜타디에닐-t-부틸아미드하프늄디클로라이드, 디메틸실릴테트라메틸시클로펜타디에닐-p-n-부틸페닐아미드지르코늄클로라이드, 메틸페닐실릴테트라메틸시클로펜타디에닐-t-부틸아미드하프늄디클로라이드, 인데닐티타늄트리스(디메틸아미드), 인데닐티타늄트리스(디에틸아미드), 인데닐티타늄트리스(디-n-프로필아미드), 인데닐티타늄비스(디-n-부틸아미드) (디-n-프로필아미드) 등을 들 수 있다.
- <24> 상기 메탈로센 화합물은 금속의 종류나 배위자의 구조를 바꿔 특정한 공촉매(조촉매)와 조합함으로써 각종 올레핀의 중합 시에 촉매로서의 작용을 발휘한다. 구체적으로는, 중합은 통상적으로 이들 메탈로센 화합물에 공촉매로서 메틸알루미늄산(MAO), 봉소계 화합물 등을 가한 촉매계에서 행해진다. 또한, 메탈로센 화합물에 대한 공촉매의 사용 비율은 10 내지 1,000,000 몰배가 바람직하고, 50 내지 5,000 몰배가 보다 바람직하다.
- <25> 그리고, 폴리에틸렌계 수지의 중합 방법으로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 불활성 매체를 이용하는 용액 중합법, 실질적으로 불활성 매체가 존재하지 않는 괴상 중합법, 기상 중합법 등을 들 수 있다. 또한, 중

합 온도는 통상적으로 -100°C 내지 300°C 에서 행해지고, 중합 압력은 통상적으로 상압 내지 100 kg/cm^2 로 행해진다.

- <26> 메탈로센 화합물은 활성점의 성질이 균일하고 각 활성점이 동일한 활성도를 구비하고 있기 때문에, 합성하는 중합체의 분자량, 분자량 분포, 조성 및 조성 분포 등의 균일성이 높아진다. 따라서, 이들 메탈로센 화합물을 중합 촉매로서 이용하여 중합된 폴리올레핀계 수지는 분자량 분포가 좁으며, 공중합체의 경우 어떤 분자량 성분에도 공중합체 성분이 대개 같은 비율로 도입되어 있다는 특징을 갖는다.
- <27> 또한, 중합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지 이외의 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지 등을 들 수 있다.
- <28> 상기 폴리에틸렌계 수지로서는, 중합 촉매로서 4가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지 이외이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 직쇄 형상 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌을 50 중량% 이상 함유하는 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌을 50 중량% 이상 함유하는 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 병용될 수 있다. 에틸렌- α -올레핀 공중합체를 구성하는 α -올레핀으로서는 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен 등을 들 수 있다.
- <29> 또한, 상기 폴리프로필렌계 수지로서는 예를 들면, 폴리프로필렌, 프로필렌을 50 중량% 이상 함유하는 프로필렌- α -올레핀 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 병용될 수 있다. 프로필렌- α -올레핀 공중합체를 구성하는 α -올레핀으로서는 예를 들면, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен 등을 들 수 있다.
- <30> 그리고, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도는 작으면 발포 시트를 연신할 때에 발포 시트의 표면 균방부의 기포가 과포되어 표면 거칠기가 생겨 얻어지는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 외관성이 저하되는 한편, 크면 발포성 폴리올레핀계 수지 조성물의 용융 점도가 지나치게 커져서 발포성 폴리올레핀계 수지 조성물을 가열 발포할 때에 발포성 폴리올레핀계 수지 조성물이 발포에 추종되기 어렵게 되어 원하는 발포 배율을 갖는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트가 얻어지지 않기 때문에 5 내지 60 중량%로 한정되며, 10 내지 40 중량%가 바람직하다.
- <31> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도는 하기의 요령으로 측정된 것을 말한다. 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트로부터 약 100 mg 의 시험편을 채취하고, 시험편의 중량 $A(\text{mg})$ 를 정칭한다. 다음에, 이 시험편을 120°C 의 크실렌30 cm^3 중에 침지하여 24시간 방치한 후 200 메쉬의 철망으로 여과하여 철망 상의 불용해분을 채취, 진공 견조하여 불용해분의 중량 $B(\text{mg})$ 를 정칭한다. 얻어진 값으로부터 하기식에 의해 가교도(중량%)를 산출한다.
- <32>
$$\text{가교도(중량\%)} = 100 \times (B/A)$$
- <33> 또한, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 그의 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1이거나, 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 것이 필요하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1이며 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 것이 바람직하다.
- <34> 상세하게는, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트에서의 MD의 평균 기포 직경과 CD의 평균 기포 직경과의 비, 즉 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)는 작으면 발포 배율이 저하되어 유연성이 저하되거나 또는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 두께, 유연성 및 인장 강도에 변동이 발생되는 경우가 있는 한편, 크면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 유연성이 저하되기 때문에 0.25 내지 1이 바람직하며, 0.25 내지 0.60이 보다 바람직하다.
- <35> 또한, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트에서의 CD의 평균 기포 직경과 VD의 평균 기포 직경과의 비, 즉 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)는 작으면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 유연성이 저하되는 한편, 크면 발포 배율이 저하되어 유연성이 저하되거나 또는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 두께, 유연성 및 인장 강도에 변동이 발생되는 경우가 있으므로 2 내지 18이 바람직하며, 2.5 내지 15가 보다 바람직하다.
- <36> 여기서, 도 1에 도시한 바와 같이, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트(1)의 MD[Machine Direction] 란 압출 방향을 말하고, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트(1)의 CD [Crossing Direction] 란 MD(Machine Direction)에

직교하며 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트(1)의 표면을 따르는 방향을 말하며, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트(1)의 VD [Vertical(Thickness) Direction]란 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트(1)의 표면에 대하여 직교하는 방향을 말한다.

- <37> 다음에, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD의 평균 기포 직경은 하기의 요령으로 측정된 것을 말한다. 즉, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 그 CD에서의 대략 중앙부에서 VD에 평행한 면으로 전체 길이에 걸쳐 절단한다.
- <38> 그러한 후, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 절단면을 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 60배로 확대하고, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 VD의 전체 길이가 얻어지도록 사진 촬영한다.
- <39> 얻어진 사진에서의 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 VD의 중앙부에 대응하는 부분에 사진상에서의 길이가 15 cm(확대 전의 실제 길이 2500 μm)의 직선을, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트 표면과 평행하게 되도록 그린다.
- <40> 다음에, 상기 직선상에 위치하는 기포 수를 눈으로 확인하여 카운트하고, 하기식에 기초하여 기포의 MD의 평균 기포 직경을 산출한다.
- <41> $\text{MD의 평균 기포 직경}(\mu\text{m}) = 2500(\mu\text{m})/\text{기포 수(개)}$
- <42> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 VD의 평균 기포 직경은 하기의 요령으로 측정된 것을 말한다. 즉, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD의 평균 기포 직경을 산출할 때의 요령과 마찬가지의 요령으로 사진 촬영을 행한다.
- <43> 얻어진 사진에서, 사진 촬영된 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 절단면을 MD로 4 분할하는 3개의 직선을, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 표면에 대하여 직교하는 방향(VD)으로 발포 시트의 전체 길이에 걸쳐 그린다.
- <44> 그러한 후, 각 직선의 길이를 측정함과 함께 각 직선상에 위치하는 기포 수를 눈으로 확인하여 카운트하여, 하기식에 기초하여 각 직선마다 기포의 VD의 평균 기포 직경을 산출하고, 이들의 상가(相加) 평균을 기포의 VD의 평균 기포 직경으로 한다.
- <45> $\text{VD의 평균 기포 직경}(\mu\text{m}) = \text{사진상에서의 직선의 길이}(\mu\text{m}) / (60 \times \text{기포 수(개)})$
- <46> 다음에, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 CD의 평균 기포 직경은 하기의 요령으로 측정된 것을 말한다. 즉, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 그의 CD에 평행하고 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 표면에 대하여 직교하는 방향(VD)으로 평행한 면으로 두께 방향의 전체 길이에 걸쳐 절단한다.
- <47> 그러한 후, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 절단면을 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 60배로 확대하고, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 두께 방향의 전체 길이가 얻어지도록 사진 촬영한다.
- <48> 그리고, 얻어진 사진에 기초하여, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD의 평균 기포 직경을 측정했을 때와 마찬가지의 요령으로 CD의 평균 기포 직경을 산출한다.
- <49> 또한, 상술한 평균 기포 직경을 측정하는 요령에 있어서, 직선상에 위치하는 기포수를 카운트하는 데 있어서는, 사진상에 나타난 기포 단면에만 기초하여 기포 직경을 판단한다.
- <50> 즉, 기포끼리는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 절단면에서는 기포벽에 의해서 상호 완전히 분리되어 있는 것처럼 보여도, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 절단면 이외의 부분에서 상호 연통하고 있는 경우도 있지만, 본 발명에서는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 절단면 이외의 부분에서 상호 연통하고 있는지의 여부에 대하여 고려하지 않고, 사진상에 나타난 기포막 단면에만 기초하여 기포 형태를 판단하고, 사진상에 나타난 기포막 단면에 의해 완전히 둘러싸인 하나의 공극 부분을 하나의 기포로서 판단한다.
- <51> 그리고, 직선상에 위치한다는 것은 직선이 기포를 상기 기포의 임의의 부분에서 완전히 관통하고 있는 경우를 말하며, 또한, 직선의 양단부에서는 직선이 기포를 완전히 관통하지 않고 직선의 단부가 기포 내에 위치한 상태로 되어 있는 경우에는 이 기포를 0.5개로 하여 카운트하였다.
- <52> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 절단면을 사진 촬영할 때, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 절단면을 착색하면 기포의 판별이 용이할 뿐만 아니라 2500 μm 의 눈금을 함께 확대하여 사진 촬영해 놓으면 사진상에서의 직선 길이가 특정되기 용이해진다.

- <53> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 JIS K6767에 준거한 25% 압축 강도는 크면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 감속이 저하되거나 또는 충격 흡수성이 저하되는 경우가 있으므로 4.9×10^4 Pa 이하가 바람직하고, 지나치게 작으면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 권취할 때에 두께 방향으로 압박되어 두께가 감소되는 경우가 있으므로 2×10^4 내지 4×10^4 Pa가 보다 바람직하다.
- <54> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트에서의 MD 또는 CD 중 적어도 한 방향에서의 23°C에서의 인장 강도는 작으면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 점착 테이프의 기재로서 이용한 경우, 사용 중에 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트가 절단될 우려가 있기 때문에, 1.96×10^6 Pa 이상이 바람직하고, 지나치게 크면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 점착 테이프의 기재로서 이용한 경우에, 점착 테이프를 손으로 절단하기 어렵게 되어 취급성이 저하되는 경우가 있으므로 2.2×10^6 내지 8.0×10^6 Pa가 보다 바람직하다.
- <55> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD 또는 CD에서의 23°C에서의 인장 강도는 JIS K6767에 준거하여 측정된 것을 말한다.
- <56> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 90°C에서의 MD의 가열 치수 변화율은 작으면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 점착 테이프의 기재로서 이용한 경우, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 내열성이 저하되어 열이 가해졌을 때 점착 테이프가 수축되어 점착 테이프가 점착 위치로부터 어긋날 우려가 있으므로 -10% 이상이 바람직하고, 지나치게 크면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 점착 테이프의 기재로서 이용한 경우, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트에 열이 가해졌을 때 점착 테이프가 팽창되어 점착 위치로부터 어긋날 우려가 있으므로 -10 내지 5%가 보다 바람직하며, -2.0 내지 2.0%가 특히 바람직하다.
- <57> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 90°C에서의 MD의 가열 치수 변화율은 측정 온도를 90°C로 한 이외에는 JIS K6767에 준거하여 측정된 것을 말한다.
- <58> 다음에, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법에 대하여 설명한다. 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법으로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, (1) 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 제조하는 공정, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트에 전리성 방사선을 조사하여 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 5 내지 60 중량%의 가교도로 가교시키는 공정, 및 가교시킨 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열, 발포시켜 얻어진 발포 시트를 발포시의 용융 상태를 그대로 유지한 채로 MD 또는 CD 중 어느 한 방향 또는 양방향을 향해서 연신시켜 발포 시트의 기포를 연신하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1 또는 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법, (2) 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지, 열분해형 발포제 및 유기과산화물을 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 제조하는 공정, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열하여 유기과산화물을 분해시켜 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 5 내지 60 중량%의 가교도로 가교시키는 공정, 및 얻어진 발포 시트를 발포시의 용융 상태를 그대로 유지한 채로 MD 또는 CD 중 어느 한 방향 또는 양방향을 향해서 연신시켜 발포 시트의 기포를 연신하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1 또는 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법, (3) 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 제조하는 공정, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트에 전리성 방사선을 조사하여 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 5 내지 60 중량%의 가교도로 가교시키는 공정, 가교시킨 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열, 발포시킨 후에 냉각하여 발포 시트를 제조하는 공정, 이 발포 시트를 다시 가열하여 용융 또는 연화 상태로 하는 공정, 및 상기 발포 시트를 MD 또는 CD 중 어느 한 방향 또는 양방향을 향해서 연신시켜 발포 시트의 기포를 연신하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1 또는 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법, (4) 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포

함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지, 열분해형 발포제 및 유기과산화물을 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 제조하는 공정, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열하여 유기과산화물을 분해시켜 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 5 내지 60 중량%의 가교도로 가교시키면서 발포시킨 후에 냉각하여 발포 시트를 제조하는 공정, 이 발포 시트를 다시 가열하여 용융 또는 연화 상태로 하는 공정, 및 상기 발포 시트를 MD 또는 CD 중 어느 한 방향 또는 양방향을 향해서 연신시켜 발포 시트의 기포를 연신하고, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경)가 0.25 내지 1 또는 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경)가 2 내지 18인 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 제조 방법 등을 들 수 있다.

<59> 상기 열분해형 발포제로서는, 종래부터 발포체의 제조에 이용되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아조디카르복실아미드, N, N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민, p-톨루엔су포닐세미카르바지드 등을 들 수 있고, 아조디카르복실아미드가 바람직하다. 또한, 열분해형 발포제는 단독으로 이용되거나 2종 이상이 병용될 수도 있다.

<60> 그리고, 발포성 폴리올레핀계 수지 조성물 중에서의 열분해형 발포제의 첨가량은 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 발포 배율에 따라서 적절히 결정할 수 있지만, 적으면 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 발포성이 저하되고, 원하는 발포 배율을 갖는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 얻을 수 없는 경우가 있는 한편, 많으면 얻어지는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 인장 강도 및 압축 회복성이 저하되는 경우가 있으므로 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 40 중량부가 바람직하며, 1 내지 30 중량부가 보다 바람직하다.

<61> 또한, 발포성 폴리올레핀계 수지 조성물에는, 필요에 따라서, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸 등의 산화 방지제, 산화 아연 등의 발포 보조제, 기포핵 조정제, 열 안정제, 착색제, 난연제, 대전 방지제, 충전제 등이 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 물성을 손상시키지 않는 범위에서 첨가될 수도 있다.

<62> 그리고, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가교하는 방법으로서는, 예를 들면, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트에 전자선, α 선, β 선, γ 선 등의 전리성 방사선을 조사하는 방법, 발포성 폴리올레핀계 수지 조성물에 미리 유기 과산화물을 배합해 놓고, 얻어진 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가열하여 유기 과산화물을 분해시키는 방법 등을 들 수 있으며, 이들 방법은 병용될 수도 있다.

<63> 상기 유기 과산화물로서는, 예를 들면, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)옥탄, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트, 디-t-부틸퍼옥시드, t-부틸쿠밀퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, α , α' -비스(t-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3, 벤조일퍼옥시드, 쿠밀퍼옥시네오데카네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, t-부틸퍼옥시알릴카보네이트 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 이용되거나 2종 이상이 병용될 수도 있다.

<64> 그리고, 유기 과산화물의 첨가량은, 적으면 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 가교가 불충분해지는 경우가 있는 한편, 많으면 얻어지는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트 중에 유기 과산화물의 분해 잔사가 잔류되는 경우가 있으므로 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부가 바람직하고, 0.1 내지 3 중량부가 보다 바람직하다.

<65> 또한, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시키는 방법으로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 열풍에 의해 가열하는 방법, 적외선에 의해 가열하는 방법, 염욕(salt bath)에 의한 방법, 유욕(oil bath)에 의한 방법 등을 들 수 있으며, 이들은 병용할 수도 있다.

<66> 그리고, 상기 발포 시트의 연신은 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 발포 시트를 얻은 후에 행할 수 있으며, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시키면서 행할 수도 있다. 또한, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 발포 시트를 얻은 후, 발포 시트를 연신하는 경우에는 발포 시트를 냉각시키지 않고 발포시의 용융 상태를 그대로 유지한 채로 계속하여 발포 시트를 연신하거나, 발포 시트를 냉각한 후, 다시 발포 시트를 가열하여 용융 또는 연화 상태로 한 다음에 발포 시트를 연신할 수도 있다.

<67> 여기서, 발포 시트의 용융 상태란 발포 시트를 그 양면 온도가, 발포 시트를 구성하고 있는 폴리올레핀계 수지의 용점 이상으로 가열된 상태를 말한다. 또한, 폴리올레핀계 수지의 용점(°C)이란 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 열량 분석을 행했을 때 얻어지는 결정의 용해에 따른 흡열 피크 중 최대 피크의 온도를 말한다.

<68> 또한, 발포 시트의 연화 상태란 발포 시트를 그 양면 온도 T(°C)가 하기식을 만족시키는 온도로 가열한 상태를

말한다. 또한, 폴리올레핀계 수지의 연화점(℃)이란 ASTM D1525에 기초하여 측정된 비캐트 연화점(vicat softing point)을 말한다.

<69> 폴리올레핀계 수지의 연화점-10℃ ≤ T ≤ 폴리올레핀계 수지의 연화점+10℃

<70> 상기 발포 시트를 연신함으로써, 발포 시트의 기포를 소정 방향으로 연신하여 변형시켜 기포 종횡비가 소정 범위 내가 된 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조할 수 있다.

<71> 또한, 발포 시트의 연신 방향에 있어서는, 길이 형상의 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 MD 또는 CD를 향하거나 MD 및 CD를 향해서 연신시킨다. 또한, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 MD 및 CD를 향하여 연신시키는 경우, 발포 시트를 MD 및 CD를 향해 동시에 연신할 수 있으며, 한 방향씩 별도로 연신할 수도 있다.

<72> 상기 발포 시트를 MD로 연신하는 방법으로서는, 예를 들면, 길이 형상의 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포 공정에 공급하는 속도(공급 속도)보다도 발포 후에 길이 형상의 발포 시트를 냉각하면서 권취하는 속도(권취 속도)를 빨리 함으로써 발포 시트를 MD로 연신하는 방법, 및 얻어진 발포 시트를 연신 공정에 공급하는 속도(공급 속도)보다도 발포 시트를 권취하는 속도(권취 속도)를 빨리 함으로써 발포 시트를 MD로 연신하는 방법 등을 들 수 있다.

<73> 또한, 전자(前者)의 방법에서, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트는 그 자신의 발포에 의해 MD로 팽창되므로 발포 시트를 MD로 연신하는 경우에는 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 발포에 의한 MD로의 팽창분을 고려한 다음에 그 팽창분 이상으로 발포 시트가 MD로 연신되도록 시트의 공급 속도와 권취 속도를 조정할 필요가 있다.

<74> 또한, 상기 발포 시트를 CD로 연신하는 방법으로서는, 발포 시트의 CD의 양단부를 한 쌍의 파지 부재에 의해 파지하고, 이 한 쌍의 파지 부재를 상호 이격하는 방향으로 서서히 이동시킴으로써 발포 시트를 CD로 연신하는 방법이 바람직하다. 또한, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트는, 그 자신의 발포에 의해서 CD로 팽창되기 때문에 발포 시트를 CD로 연신하는 경우에는 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 발포에 의한 CD로의 팽창분을 고려한 다음에 그의 팽창분 이상으로 발포 시트가 CD로 연신되도록 조정할 필요가 있다.

<75> 여기서, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD로의 연신 배율은, 작으면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 유연성 및 인장 강도가 저하되는 경우가 있는 한편, 크면 발포 시트가 연신 중에 절단되거나 발포 중의 발포 시트로부터 발포 가스가 빠져나오게 되어 얻어지는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 발포 배율이 현저히 저하되고, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 유연성 및 인장 강도가 저하되거나 품질이 불균일하게 되는 경우가 있으므로 1.1 내지 2.0 배가 바람직하며, 1.2 내지 1.5배가 보다 바람직하다.

<76> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD로의 연신 배율은 하기 요령으로 산출된다. 즉, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 발포 배율의 3승근 F를 구하는 한편, 권취 속도와 공급 속도의 비(권취 속도/ 공급 속도) V를 구하고, 하기식에 기초하여 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD로의 연신 배율을 산출할 수 있다. 단, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 발포 배율은 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 비중을 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 비중으로 나눈 것을 말한다.

<77> 발포 시트의 MD로의 연신 배율(배)=V/F

<78> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 CD로의 연신 배율은 작으면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 유연성 및 인장 강도가 저하되는 경우가 있는 한편, 크면 발포 시트가 연신 중에 절단되거나 발포 중의 발포 시트로부터 발포 가스가 빠져나오게 되어 얻어지는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 발포 배율이 현저히 저하되고, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 유연성 및 인장 강도가 저하되거나 품질이 불균일하게 되는 경우가 있으므로, 1.2 내지 4.5배가 바람직하며, 1.5 내지 3.5배가 보다 바람직하다.

<79> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트에서의 CD의 연신 배율은 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 그의 MD 및 CD로 연신시키지 않고서 가열, 발포시켜 얻어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 CD의 길이를 W_1 로 하는 한편, CD로 연신시킨 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 CD의 길이를 W_2 로 하고, 하기식에 기초하여 산출할 수가 있다.

<80> 발포 시트의 CD로의 연신 배율(배)= W_2/W_1

<81> 이와 같이 하여 얻어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 용도로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 적어도 한면에 점착제층을 적층 일체화하여 점착 테이프로서 이용되거나,

가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 한면에 약제를 도포하여 의료용 점착재로서 이용된다.

- <82> 상세하게는, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 기재로 하여 형성된 점착 테이프는 요철면의 요철을 흡수하기 위한 점착 테이프로서 이용되거나, 또는 휴대 전화 및 비디오 카메라 등의 전자 기기 본체 내에 내장되는 전자 부품에 충격이 가해지는 것을 방지하며 전자 기기 본체 내에 먼지 등이 들어가는 것을 방지하기 위한 전자 기기 용 시일재로서 이용되며, 특히, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 우수한 유연성 및 내열성을 유지하면서 두께를 얇게 할 수가 있으므로, 소형화가 현저한 전자 기기 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.
- <83> 그리고, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 점착 테이프의 기재로서 이용하는 경우에는, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 두께는 얇으면 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 유연성 및 인장 강도 등이 저하되어, 얎어지는 점착 테이프의 감촉 및 기계적 강도 등이 저하되는 한편, 두껍게 하더라도 점착 테이프의 성능 향상을 기대할 수 없어 경제성이 저하되므로 0.05 내지 2 mm가 바람직하며, 0.1 내지 8 mm가 보다 바람직하다.
- <84> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 일면 또는 양면에 적층 일체화되는 점착제층을 구성하는 점착제로서는, 종래부터 점착 테이프에 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아크릴계 점착제, 우레탄계 점착제, 고무계 점착제 등을 들 수 있다.
- <85> 또한, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 적어도 한면에 점착제를 도포하여 점착제층을 적층 일체화시키는 방법으로서는, 예를 들면, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 적어도 한면에 코터 등의 도공기를 이용하여 점착제를 도포하는 방법, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 적어도 한면에 스프레이를 이용하여 점착제를 분무, 도포하는 방법, 및 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 적어도 한면에 브러시를 이용하여 점착제를 도포하는 방법 등을 들 수 있다.
- <86> 본 발명의 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 폴리올레핀계 수지 및 열분해형 발포제를 압출기에 공급하여 용융 혼련하고, 압출기로부터 시트 형상으로 압출함으로써 형성된 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 발포시켜 얎어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트로서, 이 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 가교도가 5 내지 60 중량 %이고 기포 종횡비가 소정 범위 내에 있으며, 상기 폴리올레핀계 수지는 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얎어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하므로, 우수한 유연성 및 내열성을 유지하면서 두께를 얇게 할 수가 있다.
- <87> 또한, 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트에서, JIS K6767에 준거한 25% 압축 강도가 4.9×10^4 Pa 이하이며 또한 MD 또는 CD 중 적어도 한 방향에서의 23°C에서의 인장 강도가 1.96×10^6 Pa 이상이며, 90°C에서의 MD의 가열 치수 변화율이 -10% 이상인 경우에는 감촉성, 충격 흡수성 및 내열성이 더욱 우수하다.
- <88> 또한, 두께가 0.05 내지 2 mm인 상기 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 한면에 점착제층을 적층 일체화하여 이루어지는 점착 테이프는 요철면의 요철의 흡수성이 우수할 뿐만 아니라, 우수한 유연성 및 내충격성을 유지하면서 두께를 얇게 할 수가 있으므로 소형 전자 기기의 부품을 보호하기 위한 시일재로서도 바람직하게 사용할 수 있다.
- <89> 그리고, 본 발명의 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 구성하는 폴리올레핀계 수지는 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얎어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유한다.
- <90> 상기 메탈로센 화합물을 이용하여 얎어진 폴리에틸렌계 수지는 유연하지만, 점착성을 거의 갖지 않으며, 따라서, 이 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하고 있는 폴리올레핀계 수지는 그 용융 상태에서 점착성을 거의 보이지 않는다.
- <91> 따라서, 상기 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얎어진 폴리에틸렌계 수지를 40 중량% 이상 함유하는 폴리올레핀계 수지를 발포시켜 얎어지는 발포 시트를 연신하여 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조할 때에, 발포 시트의 기포벽끼리가 근접한 상태로 되어도 기포벽끼리가 밀착 일체화하는 현상을 대체로 방지할 수가 있어, 따라서, 기포 종횡비가 원하는 범위 내에 있는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 간단히 얻을 수 있다.
- <92> 또한, 상기 메탈로센 화합물을 이용하여 얎어진 폴리에틸렌계 수지는 그 분자량 분포가 좁고, 공중합체의 경우 어떤 분자량 성분에도 공중합체 성분이 거의 같은 비율로 도입되어 있으며, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 대략 균일하게 가교시킬 수 있다.
- <93> 따라서, 발포 시트를 연신시켜 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하는 경우, 발포 시트를 전체적으로 균

일하게 연신시킬 수 있어, 얻어지는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 그 두께가 대략 균일할 뿐만 아니라, 기포 종횡비가 전체적으로 균일하여 기계적 강도 및 유연성 등의 품질이 전체적으로 균일하다.

<94> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<95> (실시예 1 내지 4, 비교예 4)

<96> 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 직쇄 형상 저밀도 폴리에틸렌 (엑슨케미칼사 제조, 상품명 "EXACT3027", 밀도: 0.900 g/cm³, 중량 평균 분자량: 2.0, 용점: 98°C, 연화점: 85 °C) 100 중량부, 아조디카르복실아미드 5중량부, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸 0.3 중량부 및 산화아연 1중량부로 이루어지는 발포성 폴리올레핀계 수지 조성물을 압출기에 공급하여 130°C에서 용융 혼련하고, 폭이 200 mm이며 두께가 0.8 mm인 길이가 긴 형상의 발포성 폴리올레핀계 수지 시트로 압출하였다.

<97> 다음에, 상기 길이가 긴 형상의 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 양면에 가속 전압 800 kV의 전자선을 5 Mrad 조사하여 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가교한 후, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 열풍 및 적외선 히터에 의해 250°C로 유지된 발포로(爐) 내에 연속적으로 공급하여 가열, 발포시켰다.

<98> 그러한 후, 얻어진 발포 시트를 발포로로부터 연속적으로 배출한 후, 이 발포 시트를 그 양면의 온도가 200 내지 250°C가 되도록 유지한 상태에서 발포 시트를 그 CD로 연신시킴과 함께 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 발포로로의 공급 속도보다도 빠른 권취 속도로 발포 시트를 권취함으로써 발포 시트를 MD로 연신시키고, 발포 시트의 기포를 CD 및 MD로 연신하여 변형시켜, 표 1에 나타낸 폭, 두께, 가교도 및 발포 배율을 갖는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 얻었다. 또한, 상기 발포 시트의 권취 속도는 발포성 폴리올레핀계 수지 시트 자신의 발포에 의한 MD로의 팽창분을 고려하면서 조정하였다. 또한, 발포 시트의 권취 속도와 공급 속도의 비(권취 속도/ 공급 속도) 및 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD 및 CD의 연신 배율을 표 1에 나타내었다.

<99> 또한, 비교예 4에서는, 발포 시트의 MD 및 CD의 연신 배율이 지나치게 커기 때문에 발포 가스가 빠져나오게 되어, 얻어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 발포 배율이 5.2배로 낮게 되어 있었다.

<100> (실시예 5)

<101> 아조디카르복실아미드의 첨가량을 5 중량부 대신에 3 중량부로 한 것, 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 두께가 0.32 mm가 되도록 압출한 것, 발포 시트의 공급 속도와 권취 속도의 비(공급 속도/권취 속도) 및 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 CD의 폭이 1050 mm가 되도록 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 얻었다.

<102> (실시예 6)

<103> 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 직쇄 형상 저밀도 폴리에틸렌 (엑슨케미칼사 제조, 상품명 "EXACT3027", 밀도: 0.900 g/cm³, 중량 평균 분자량: 2.0, 용점: 98°C, 연화점: 85 °C) 100 중량부, 아조디카르복실아미드 5 중량부, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸 0.3 중량부, 및 산화아연 1 중량부를 포함하는 발포성 폴리올레핀계 수지 조성물을 압출기에 공급하여 130°C에서 용융 혼련하고, 폭이 200 mm이며 두께가 0.8 mm인 길이가 긴 형상의 발포성 폴리올레핀계 수지 시트로 압출하였다.

<104> 다음에, 상기 길이가 긴 형상의 발포성 폴리올레핀계 수지 시트의 양면에 가속 전압 800 kV의 전자선을 5 Mrad 조사하여 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 가교한 후, 이 발포성 폴리올레핀계 수지 시트를 열풍 및 적외선 히터에 의해 250°C로 유지된 발포로 내에 연속적으로 공급하여 가열, 발포시킨 후에 냉각하여 길이가 긴 형상의 발포 시트를 제조하고, 코일형으로 권취하였다.

<105> 얻어진 발포 시트를 순차적으로 연신 공정에 공급하고, 발포 시트를 그 양면의 온도가 110°C가 될 때까지 가열한 후, 발포 시트를 그 CD로 연신시키면서 발포 시트의 공급 속도보다도 빠른 권취 속도로 발포 시트를 권취함으로써 발포 시트를 MD로 연신시키고, 발포 시트의 기포를 CD 및 MD로 연신하여 변형시켜 표 1에 나타낸 폭, 두께, 가교도 및 발포 배율을 갖는 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 얻었다. 또한, 발포 시트의 권취 속도와 공급 속도와의 비(권취 속도/ 공급 속도) 및 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD 및 CD의 연신 배율을 표 1에 나타내었다.

<106> (비교예 1)

<107> 발포 시트를 CD로 연신하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 얻었다.

<108> (비)교예 2)

발포 시트의 CD의 폭이 2000 mm가 되도록 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하고자 하였지만, 발포 시트가 CD로 절단되어 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 얻을 수 없었다.

<110> (비)교예 3)

중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 직쇄 형상 저밀도 폴리에틸렌 (엑슨케미칼사 제조, 상품명 "EXACT3027", 밀도: 0.900 g/cm³, 중량 평균 분자량: 2.0) 100 중량부를 대신하여 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 직쇄 형상 저밀도 폴리에틸렌 (엑슨케미칼사 제조, 상품명 "EXACT3027", 밀도: 0.900 g/cm³, 중량 평균 분자량: 2.0) 20 중량부 및 폴리에틸렌 수지(밀도: 0.923 g/cm³) 80 중량부를 포함하는 폴리올레핀계 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하고자 하였지만, 발포 시트의 연신 공정에서 발포 시트가 CD로 절단되어 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 얻을 수 없었다.

<112> (비)교예 5)

중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 직쇄 형상 저밀도 폴리에틸렌 (엑슨케미칼사 제조, 상품명 "EXACT3027", 밀도: 0.900 g/cm³, 중량 평균 분자량: 2.0) 100 중량부를 대신하여 중합 촉매로서 4 가의 전이 금속을 포함하는 메탈로센 화합물을 이용하여 얻어진 직쇄 형상 저밀도 폴리에틸렌 (엑슨케미칼사 제조, 상품명 "EXACT3027", 밀도: 0.900 g/cm³, 중량 평균 분자량: 2.0) 20 중량부 및 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체(에틸렌 함유량: 18 중량%) 80 중량부를 포함하는 폴리올레핀계 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트를 제조하였다.

얻어진 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트에서의 MD, CD 및 VD의 평균 기포 직경, 기포 종횡비(MD의 평균 기포 직경/CD의 평균 기포 직경) (표 1에서는 "MD / CD"로 표기함) 및 기포 종횡비(CD의 평균 기포 직경/VD의 평균 기포 직경) (표 1에서는 "CD/VD"로 표기함), JIS K6767에 준거한 25% 압축 강도, MD 및 CD에서의 23°C에서의 인장 강도, 및 90°C에서의 MD의 가열 치수 변화율을 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
권위 속도/공급 속도	2.50	2.50	3.10	4.30	2.15	2.50	2.50	2.50	2.50	4.10	2.50
연신 배율 (배)	MD 1.2	1.2	1.4	2.0	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	2.4	1.2
	CD 2.0	3.0	1.4	1.5	2.4	2.0	1.0	—	—	5.8	2.0
평균 기포 직경 (μm)	MD 112	110	145	200	165	115	115	—	—	190	305
	CD 210	330	142	150	370	218	100	—	—	310	300
	VD 38	24	44	30	28	36	78	—	—	15	48
종횡비	MD / CD 0.53	0.33	1.02	1.33	0.45	0.53	1.15	—	—	0.61	1.02
	CD / VD 5.53	13.75	3.23	5.00	13.21	6.06	1.28	—	—	20.67	6.25
폭 (mm)	860	1300	600	640	1050	860	430	—	—	1300	860
두께 (mm)	0.6	0.4	0.75	0.5	0.1	0.6	1.2	—	—	0.25	0.6
가교도(중량%)	25	25	25	25	25	25	25	—	—	25	25
기포 배율(배)	9.8	9.6	9.9	9.6	4.7	9.9	10.0	—	—	5.2	9.9
25% 압축 강도 ($\times 10^3\text{Pa}$)	3.92	2.94	4.90	3.92	2.94	3.88	9.80	—	—	5.88	2.94
인장 강도 ($\times 10^3\text{Pa}$)	MD 3.03	2.94	3.92	4.41	6.88	2.98	2.99	—	—	5.88	1.27
	CD 2.94	3.92	2.45	2.50	6.96	2.90	2.06	—	—	4.90	0.69
가열 치수	MD -2.0	-0.5	-3.0	-3.5	-3.7	-2.0	-3.0	—	—	-6.0	-20
변화율(%)	CD -5.0	-8.0	-3.0	-3.5	-9.5	-7.0	-1.0	—	—	-8.0	-40

산업 이용 가능성

본 발명의 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트는 이 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트 중 적어도 한면에 점착제 층을 적층 일체화하여 점착 테이프로서 이용하거나, 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 한면에 약제를 도포하여 의료용 점착재로서 이용하기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트의 MD, CD 및 VD를 나타낸 모식도이다.

<부호의 설명>

1: 가교 폴리올레핀계 수지 발포 시트

도면

도면1

