

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08J 9/00

(11) 공개번호 특2002 - 0005618
(43) 공개일자 2002년01월17일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 7011566
(22) 출원일자 2001년09월11일
 번역문 제출일자 2001년09월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/05855
(86) 국제출원출원일자 2000년03월07일

(87) 국제공개번호 WO 2000/53669
(87) 국제공개일자 2000년09월14일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 - 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카연방, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그레나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 유고슬라비아, 남아프리카, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 기네비쑈, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	60/123,813	1999년03월11일	미국(US)
	60/123,814	1999년03월11일	미국(US)
	60/126,887	1999년03월30일	미국(US)
	60/126,888	1999년03월30일	미국(US)

(71) 출원인

더 다우 케미칼 캄파니
그래햄 이. 테일러
미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030

(72) 발명자

차우드하리브하라트아이
미국텍사스주77584펠랜드우드바인플레이스3419
터심마틴에이취
미국미시간주48642미들랜드페퍼밀써클1408
베리러셀피
독일데 - 77855감스후르스트임클라인펠트38

(74) 대리인

이병호

심사청구 : 없음

(54) 올레핀 중합체 및 α - 올레핀/비닐 또는 α - 올레핀/비닐리덴 인터폴리머 혼합 발포체

요약

본 발명은 표면이 평활하고/하거나 연속기포 함량이 20용적% 이상이고 가교결합된 겔 함량이 10% 이하이며 최소 단면적이 1000mm^2 이상이고 밀도가 250kg/m^3 이하인 중합체 혼합물을 제공한다. 당해 중합체 혼합물은 비닐 또는 비닐리덴 방향족 단량체 및/또는 입체 장애된 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 단량체(1) 및 하나 이상의 에틸렌 및 C_{3-20} 지방족 α - 올레핀(2)이 중합된 실질적인 랜덤 공중합체(A)와, 하나 이상의 에틸렌, C_{3-20} 지방족 α - 올레핀, 및 극성 그룹을 함유하는 C_{3-20} 지방족 α - 올레핀을 기재로 하는 올레핀 중합체(B)를 포함한다. 올레핀 중합체(B)는 성분(A)에서 발견되는 비닐 또는 비닐리덴 방향족 단량체는 포함하지 않는다.

색인어

발포체, 올레핀 중합체, α - 올레핀/비닐 공중합체, α - 올레핀/비닐리덴 공중합체, 중합체 혼합물.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 올레핀계 중합체와 하나 이상의 α - 올레핀/비닐 단량체 인터폴리머 및 α - 올레핀/비닐리덴 단량체 인터폴리머와의 혼합물을 기재로 하는 중합체 발포체에 관한 것이다. 비닐 및 비닐리덴 단량체는 방향족, 입체 장애된 지방족, 또는 지환족일 수 있다. 본 발명은 특히 이러한 혼합물을 기재로 하는 연속기포 중합체 발포체에 관한 것이며, 특히 이러한 발포체는 연질의 가요성이며, 바람직하게는 밀도가 낮다. 본 발명은 또한 보다 바람직하게는 표면이 평활하고 외관이 보기 좋고, 이보다 바람직하게는 올레핀계 중합체로만 제조되는 발포체에 비해 작용성이 개선된 혼합물을 기재로 하는 저밀도 중합체 발포체(연속기포형 또는 독립기포형)에 관한 것이다. 이러한 발포체는 바람직하게는 불용성 겔 함량이 낮다는 점에서 명백한 바와 같이 가교결합이 거의 없다.

다양한 열가소성 중합체가 중합체 발포체 제조에 사용될 수 있다. 특정한 열가소성 중합체가 각종 유용한 특성 및 치수를 갖는 구조물을 다른 것들보다 용이하게 제공한다. 예를 들면, 폴리스티렌은 비교적 광범위한 온도에 걸쳐서 발포되어 다양한 범위의 연속기포 함량을 갖는 발포체를 형성하는 무정형 중합체이다. 한편, 반결정질 중합체는 온도가 이들의 결정질 융점을 초과함에 따라 전형적으로 점도 및 용융 강도가 급격하게 저하되어 좁은 온도 범위(폴리스티렌에 비해 좁은 범위)에 걸쳐서 발포되는 것이 통상적이다. 이는 대체로 독립기포형이 압도적인 발포체를 형성시킨다. 반결정질 중합체의 용융강도를 증가시킴으로써 온도 범위를 넓히고 가공 특성의 범위를 개선시키는 한 방법은, 과산화물, 방사선 조사 또는 기타 통상적인 수단에 의해 중합체를 가볍게 가교결합시키는 단계를 포함한다. 그럼에도 불구하고, 생성된 발포체는 통상 독립기포형이 압도적이다(연속 기포 함량 20용적% 미만).

가교결합되지 않은 저밀도 올레핀계 중합체 발포체는 전형적으로 제조시 거친 표면을 갖는다. 발포체를 시효처리함에 따라, 발포체의 수축 또는 팽창에 의해 발포체의 표면 조도가 증가할 수 있다. 거친 표면은 다수의 용도에 있어서 미관상 바람직하지 않다(예: 쿠션 포장재). 이 경우, 이러한 거친 표면은 최종 발포체 제조시 제거되어 폐기물이 될 수 있다.

PCT 공보 WO/98910015는 폴리올레핀과 α - 올레핀/비닐리덴 단량체 인터폴리머의 혼합물을 기재한다. 실시예 26, 27 및 실시예 29 내지 31은 이러한 혼합물로부터 제조한 발포체 물질에 관한 것이다. 실시예 26은 폭이 32mm이고 두께가 15 내지 17mm인 발포체 물질에 관한 것이다. 실시예 27은 폭이 34.5mm이고 두께가 19mm인 물질에 관한 것이다. 실시예 29 내지 31은 독립기포형 발포체의 제조에(연속기포 함량 20% 미만)를 나타내지만, 발포체 크기에 대해서는 언급하지 않는다.

발명의 요약

본 발명의 한 양태는, 가교결합된 겔 함량이 10% 이하이고(바람직하게는, 최소 단면적이 1000mm^2 이상), 밀도가 250kg/m^3 이하인 중합체 발포체로서, 당해 발포체 중에서 중합체의 70중량% 이상이,

(A) (1) 하나 이상의 비닐 또는 비닐리덴 방향족 단량체(a), 하나 이상의 입체 장애된 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 단량체(b) 또는 하나 이상의 방향족 비닐 또는 비닐리덴 단량체와 하나 이상의 입체 장애된 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 단량체의 혼합물(c)로부터 유도된 단량체 단위 8 내지 65몰% 및

(2) 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 지방족 α - 올레핀 또는 이들의 혼합물로부터 유도된 단량체 단위 35 내지 92몰%를 포함하며,

성분(1) 및 성분(2)로부터 유도된 단량체 단위가 80몰% 이상이고, 용융 용량이 0.05 내지 $1000\text{g}/10\text{분}$ 이고 결정질 융점(T_m) 또는 유리 전이 온도(T_g)가 약 80°C 이하인 하나 이상의 실질적인 랜덤 인터폴리머 5 내지 60중량% 및

(B) 성분(1)(a), 성분(1)(b) 또는 성분(1)(c)로부터 유도되는 단량체 단위를 전혀 함유하지 않으며, 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 지방족 α - 올레핀 및 극성 그룹을 함유하는 탄소수 3 내지 20의 지방족 α - 올레핀으로부터 선택되는 단량체로부터 유도되는 단량체 단위가 80몰% 이상인 하나 이상의 중합체 95 내지 40중량%의 혼합물[성분(A)와 성분(B)의 함량은 당해 혼합물, 즉 성분(A)와 성분(B)의 총 중량을 기준으로 한다]을 포함하는 중합체 발포체이다.

당해 혼합물은 기타 중합 가능한 단량체를 함유할 수 있으며, 발포체는 하나 이상의 통상의 발포 촉진제, 첨가제 또는 이들 둘 다를 함유할 수 있다. 또한, 당해 발포체는 연속기포 함량, 총 발포 용적을 기준으로 하여, 20용적% 이상이다. 목적하는 연속기포 함량을 얻기 위해 중합체 용융 강도를 증대시키는 가교결합을 사용하거나 기포 벽을 파괴하는 충전재(예: 카본 블랙)를 첨가하거나 기포 벽을 기계적으로 파괴할 필요는 없다.

성분(A) 또는 성분(B)의 유리 전이 온도(T_g) 및 결정질 융점(T_m)은 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 집적한다. 다음 과정을 DSC 집적에 사용한다: 샘플을 180°C 로 급속 가열하고, 4분 동안 180°C 를 유지함으로써 완전히 용융시키며, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 예측 T_g 보다 약 40°C 낮은 온도로 냉각시키고, 이 온도에서 4분 동안 유지하여 DSC 열균처리하고 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 에서 150°C 로 가열한다. T_m 은 용융 곡선으로부터 수득하며 용융 곡선의 피크 용융 온도이다. T_g 는 DSC 용융 곡선으로부터 하프 - 하이트(half - height) 방법을 사용하여 수득한다(이는 제2 가열이라고도 한다).

본 발명은 상기 중합체 발포체를 제조하기 위한 압출 발포방법에 관한 것이다. 당해 방법은, 혼합물을 중합체 용융물로 전환시키는 단계(I); 승압에서 중합체 용융물에 하나 이상의 발포제를, 당해 중합체 용융물에 포함된 중합체 1kg당 0.2 내지 5.0g - mol의 총량으로 존재하도록 도입하여, 성형 가능한 겔을 형성시키는 단계(II); 성형 가능한 겔을 최적의 온도로 냉각시키는 단계(III); 및 단계(III)으로부터의 성형 가능한 겔을 다이로 통해 저압 영역으로 압출하여 발포체를 형성하는 단계(IV)를 포함한다.

발명의 상세한 설명

본원에서, 특정한 그룹에 속하는 원소 또는 금속에 관해서는 CRC 프레스 인코포레이티드(CRC Press, Inc.)가 1989년에 발표하여 저작권을 갖고 있는 원소 주기율표를 참고로 한다. 특정 그룹(들)에 대한 참고는 특정 그룹(들)을 번호 매기는 IUPAC 시스템을 사용하는 원소 주기율표에서 반영된 바와 같은 특정 그룹에 대해 이루어진다.

달리 언급하지 않는 한, 모든 범위는 상한 및 하한과 그 사이의 모든 수를 포함한다.

"하이드로카빌"은 임의의 지방족, 지환족, 방향족, 아릴 치환된 지방족, 아릴 치환된 지환족, 지방족 치환된 방향족 또는 지방족 치환된 지환족 그룹을 의미한다. "하이드로카빌옥시"는 산소 결합이 중간에 혼입되어 있고 여기에 탄소 원자가 결합되어 있는 하이드로카빌 그룹을 의미한다. "지방족" 화합물은 탄소 원자의 집적이 직쇄 또는 측쇄인 화합물을 의미한다.

"공중합체"는 2개의 상이한 단량체로부터 유도된 단량체 단위가 중합되어 있는 중합체를 의미한다.

"인터폴리머"는 2개 이상의 상이한 단량체로부터 유도된 단량체 단위가 중합되어 있는 중합체를 의미한다. 이들은 공중합체, 삼원공중합체 및 사원공중합체를 포함한다. "단량체 단위"는 단일 단량체로부터 유도된 중합체 주쇄 부분을 의미한다.

"연속기포형 발포체"는 ASTM D2856 - 94에 따라 연속기포 함량이 20용적% 이상인 발포체를 의미한다. "연질 발포체"는 밀도가 250kg/m³ 이하인 발포체에서 애스커 C 경도(Asker C hardness)가 80미만, 바람직하게는 70 미만, 보다 바람직하게는 60 미만인 발포체를 의미한다.

성분(A)

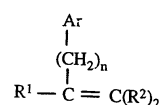
본 발명의 "실질적인 랜덤 인터폴리머" (SRIP)는 문헌에 기재된 바와 같이 베르누이(Bernoulli) 통계학적 모델 또는 1차 또는 2차 마르코비안(Markovian) 통계학적 모델에 의해 설명될 수 있는 단량체 분포를 갖는다[참고: J.C. Randall in POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, Carbon - 13 NMR Method, Academic Press New York, 1977, pp. 71 - 78]. 바람직한 SRIP는, 총 비닐 방향족 단량체 함량의 15% 이하가 3을 초과하는 단위의 비닐 방향족 단량체 블록에서 나타나도록 하는 비닐 방향족 단량체 분포를 갖는다. 보다 바람직하게는, 당해 인터폴리머는 고도의 이소택틱성 또는 신디오택틱성을 나타내지 않는다. 이는, 이의 탄소 - 13 핵자기 공명(C¹³ - NMR) 스펙트럼에서, SRIP가, 주쇄 메틸렌과 메틴 탄소의 총 피크 영역의 75%를 초과하지 않는 메조 이중선 배열 또는 라세믹 이중선 배열을 나타내는 메틴 탄소 및 주쇄 메틸렌에 상응하는 피크 영역을 가짐을 의미한다.

성분(A)의 일부로서 본 발명의 발포체에 존재하는 SRIP는 하나 이상의 에틸렌 및 C₃₋₂₀ 지방족 α - 올레핀 단량체(i), 하나 이상의 비닐 또는 비닐리덴 방향족 단량체 및 입체 장애된 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 단량체(ii), 및 임의로 상기 성분(i) 및 (ii) 이외의 20몰% 이하의 중합 가능한 에틸렌계 불포화 단량체(iii)를 중합시켜 제조한다. 당해 인터폴리머는, 성분(i) 및 (ii)로부터 유도된 단량체 단위를 80몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 100몰% 갖는다.

적합한 α - 올레핀은, 탄소수 3 내지 20(C₃₋₂₀), 바람직하게는 3 내지 12(C₃₋₁₂), 보다 바람직하게는 3 내지 8(C₃₋₈)인 지방족 α - 올레핀이다. 본원에서 사용되는 하첨자는, 예를 들면, 단량체에 함유된 탄소(C) 원자의 개수를 나타낸다. 특히 적합한 α - 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부텐 - 1, 4 - 메틸 - 1 - 펜텐, 헥센 - 1 또는 옥텐 - 1, 그리고 에틸렌과 프로필렌, 부텐 - 1, 4 - 메틸 - 1 - 펜텐, 헥센 - 1 및 옥텐 - 1 중의 하나 이상의 조합을 포함한다. 기타 임의의 중합 가능한 에틸렌계 불포화 공단량체는 노르보넨 및 C₁₋₁₀ 알킬 또는 C₆₋₁₀ 아릴 치환된 노르보넨을 포함하며, 에틸렌/스티렌/노르보넨 인터폴리머가 예시될 수 있다.

성분(A)에 사용하기에 적합한 비닐 또는 비닐리덴 방향족 단량체는 다음 화학식 1의 화합물을 포함한다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R^1 은 수소 및 저급(C_{1-4}) 알킬 라디칼 중에서 선택되며, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고,

R^2 는 각각 독립적으로 수소 및 C_{1-4} 라디칼 중에서 선택되며, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고,

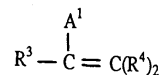
Ar은 페닐 그룹이거나 할로젠(또는 할로-), C_{1-4} 알킬 및 C_{1-4} 할로알킬 중에서 선택된 치환체 또는 잔기로 일치한 내지 오치환된 페닐 그룹이고,

n은 0 내지 4의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 보다 바람직하게는 0이다.

비닐 방향족 단량체의 예는 스티렌, 비닐 톨루엔, α -메틸스티렌, t-부틸 스티렌, 클로로스티렌, 및 이들의 이성체를 포함한다. 특히 적합한 비닐 방향족 단량체는 스티렌, 및 저급 알킬(C_{1-4}) 또는 할로젠(예: 염소 또는 브롬)으로 치환된 이의 유도체를 포함한다. 바람직한 단량체는 스티렌, α -메틸 스티렌, 저급 알킬 또는 페닐 환 치환된 스티렌 유도체(예: 오르토-, 메타- 및 파라-메틸스티렌), 환 할로젠화 스티렌, 파라-비닐 톨루엔 또는 이의 혼합물을 포함한다. 보다 바람직한 비닐 방향족 단량체는 스티렌이다.

"입체 장애된 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 화합물"은 다음 화학식 2의 부가중합 가능한 비닐 또는 비닐리덴 단량체이다.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

A^1 은 C_{6-20} 사이클릭 지방족 그룹, 3급-부틸, 또는 치환되거나 치환되지 않은 노르보닐 그룹이고,

R^3 은 수소 또는 C_{1-4} 알킬 그룹, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고,

R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-4} 알킬 그룹, 바람직하게는 수소 또는 메틸이거나,

R^3 과 A^1 은 함께 환 시스템을 형성한다.

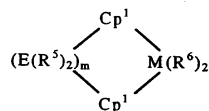
바람직한 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 화합물은, 에틸렌계 불포화결합을 함유하는 탄소 원자 중의 하나가 3급 또는 4급 치환된 단량체를 포함한다. 적합한 A^1 치환체의 예는 사이클로헥실, 사이클로헥세닐 및 사이클로옥테닐을 포함한다. 보다 바람직한 화합물은 사이클로헥센 및 치환된 사이클로헥센의 각종 이성체성 비닐-환 치환된 유도체, 및 5-에틸리덴-2-노르보넨을 포함한다. 특히 적합한 화합물은 1-, 3- 및 4-비닐사이클로헥센을 포함한다.

SRIP 제조는, 본원에 전체적으로 참조 인용되는 두 문헌, 즉 EP-A 제0,416,815호 및 미국 특허 제5,703,187호에 기재되어 있는 바와 같이, 하나 이상의 메탈로센 또는 한정된 기하학적 구조의 촉매와 각종 조촉매의 존재하에 중합 가능한 단량체의 혼합물을 중합시키는 방법을 포함한다. 바람직한 중합 조건은 3000기압(304MPa) 이하의 압력 범위와 -30 내지 200°C의 온도 범위를 포함한다. 개별 단량체의 단량체 자가중합온도보다 높은 온도에서 중합을 수행하고 미반응 단량체를 회수하면, 자유 라디칼 중합과 같은 메카니즘에 의해 일부 단량체들이 이들 각각의 단독중합체로 전환될 수 있다.

SRIP를 제조하기 위한 적합한 촉매 및 공정 조건의 예는 1991년 5월 20일에 출원된 미국 특허원 제702,475호(EP - A 제514,828호)와 미국 특허 제5,055,438호, 제5,057,475호, 제5,096,867호, 제5,064,802호, 제5,132,380호, 제5,189,192호, 제5,321,106호, 제5,347,024호, 제5,350,723호, 제5,374,696호, 제5,399,635호, 제5,470,993호, 제5,703,187호 및 5,721,185호에 기재되어 있으며, 이러한 특허 및 특허원은 모두 본원에 참조로 인용되어 있다.

SPIP의 제조는 적합하게는 다음 화학식 3의 촉매의 존재하에 -30 내지 250°C의 온도에서 이루어진다.

화학식 3



위의 화학식 3에서,

Cp¹는, 각각 독립적으로, M에 대해 p-결합된 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹이고,

E는 C 또는 Si이고,

M은 4족 금속, 바람직하게는 Zr 또는 Hf 가장 바람직하게는 Zr이고,

R⁵은, 각각 독립적으로, H이거나 탄소(C) 또는 규소(S) 원자수가 30 이하, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10인 하이드로카빌, 실라하이드로카빌 또는 하이드로카빌실릴이고,

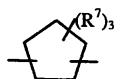
R⁶은, 각각 독립적으로, H 또는 할로이거나 H 또는 탄소(C) 또는 규소(S) 원자수가 30 이하, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10인 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 실라하이드로카빌, 하이드로카빌실릴이거나,

2개의 R⁶ 그룹이 함께 C₁-₁₀ 하이드로카빌 치환된 1,3-부타디엔을 형성할 수 있으며,

m은 1 또는 2이다.

임의로, 하지만 바람직하게는, 중합은 활성화 조촉매의 존재하에 수행된다. 특히 적합한 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹은 다음 화학식 4의 화합물을 포함한다.

화학식 4



위의 화학식 4에서,

R⁷은, 각각 독립적으로, H이거나 탄소(C) 또는 규소(S) 원자수가 30 이하, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10인 하이드로카빌, 실라하이드로카빌 또는 하이드로카빌실릴이거나,

2개의 R⁷ 그룹은 설포 그룹의 2가 유도체를 형성할 수 있다.

바람직하게는, R⁷은 각각 독립적으로 (모든 이성체의 경우도 포함해서) 수소(H), 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 벤질, 페닐 또는 실릴이거나, (경우에 따라) 2개의 R⁷ 그룹이 함께 결합하여 인데닐, 플루오레닐, 테트라하이드로인덴일, 테트라하이드로플루오레닐 또는 옥타하이드로플루오레닐과 같은 융합 환 시스템을 형성한다.

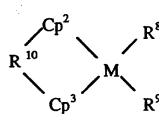
특히 바람직한 촉매는, 예를 들면, 라세믹 - (디메틸실란디일) - 비스 - (2 - 메틸 - 4 - 페닐인데닐) 지르코늄 디클로라이드, 라세믹 - (디메틸실란디일) - 비스 - (2 - 메틸 - 4 - 페닐인데닐) 지르코늄 1,4 - 디페닐 - 1,3 - 부타디엔, 라세믹 - (디메틸실란디일) - 비스 - (2 - 메틸 - 4 - 페닐인데닐 - 지르코늄 디 - C₁₋₄ 알킬, 라세믹 - (디메틸실란디일) - 비스(2 - 메틸 - 4 - 페닐인데닐) 지르코늄 디 - C₁₋₄ 알콕사이드, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

적합한 한정된 기하학적 구조의 티탄계 촉매는 [N - (1,1 - 디메틸에틸) - 1,1 - 디메틸 - 1 - [(1,2,3,4,5 - h) - 1,5,6,7 - 테트라하이드로 - s - 인다센 - 1 - 일]실란아미네이트(2 -) - N]티탄 디메틸; (1 - 인데닐)(3급 - 부틸아미도)디메틸 - 실란 티탄 디메틸; ((3 - 3급 - 부틸(1,2,3,4,5 - h) - 1 - 인데닐)(3급 - 부틸아미도)디메틸실란 티탄 디메틸; 및 ((3 - 이소프로필)(1,2,3,4,5 - h) - 1 - 인데닐)(3급 - 부틸아미도)디메틸실란 티탄 디메틸, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 인터폴리머를 제조하는 다른 방법은 다양한 문헌에 기재되어 있다. 롱고 및 그래시와 다니엘로의 문헌[참고: Longo and Grassi, Makromol. Chem., Volume 191, pages 2387 to 2396(1990); D'Ann iello et al., Journal of Applied Polymer Science, Volume 58, pages 1701 - 1706(1995)]에는 메틸알루미늄 산(M AO) 및 사이클로펜타디에닐 - 티탄 트리클로라이드(CpTiCl₃)를 기재로 하는 촉매 시스템을 사용하여 에틸렌 - 스티렌 공중합체를 제조하는 방법이 보고되어 있다. 쑤 및 린의 문헌[참고: Xu and Lin, Polmer Preprints, Am. hem. Soc., Div. Polym. Chem., Volume 35, pages 686,687 (1994)]에는 MgCl₂/TiCl₄/NdCl₃/Al(iBu)₃ 촉매를 사용하여 스티렌과 프로필렌의 랜덤 공중합체를 제공하는 방법이 보고되어 있다. 루 등의 문헌[참고: Lu et al, Journal of Applied Polymer Science, Volume 53, pages 1453 to 1460(1994)]에는 TiCl₄/NdCl₃/MgCl₂/Al(Et)₃ 촉매를 사용하여 에틸렌과 스티렌을 공중합하는 방법이 기재되어 있다. 시메츠 및 멀하프트의 문헌[참고: Semetz and Mulhaupt, Macromol. Chem. Phys., v. 197, pp. 1071 - 1083, 1997]에는 MeSi(Me₄Cp)(N - 3급 - 부틸)TiCl₂ - /메틸알루미늄 산 지글러 - 낫타 촉매를 사용하여 스티렌을 에틸렌과 공중합시키는 것에 중합 조건이 미치는 영향이 기재되어 있다. 아라이, 토시아키 및 스즈키의 문헌[참고: Arai, Toshiaki and Suzuki, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Volume 38, pages 349,350(1997)] 및 미국 특허 제5,652,315호에는 브릿징된 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 에틸렌과 스티렌 공중합체가 기재되어 있다. 프로필렌/스티렌 및 부텐/스티렌과 같은 알파 - 올레핀/비닐 방향족 단량체 인터폴리머의 제조방법은 미국 특허 제5,244,996호 또는 제5,652,315호에 기재되어 있거나 DE 197 11 339 A1에 기재되어 있다. 인터폴리머 성분을 제조하기 위해 기술된 상기 모든 방법은 본원에 참조로 인용되어 있다. 또한, 이소타킵성이 높아서 " 실질적으로 랜덤" 하지 않음에도 불구하고, 토루 아리아 등의 문헌[참고: Toru Aria et al., Polymer Preprints Vol, 39, No. 1, March 1998]에 기재되어 있는 에틸렌과 스티렌의 랜덤 공중합체도 본 발명의 발포체 제조시 혼합 성분으로서 사용될 수 있다.

SRIP는 또한 다음 화학식 5의 화합물을 사용하여 JP 07/278230에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.

화학식 5



위의 화학식 5에서,

Cp² 및 Cp³는 각각 독립적으로 사이클로펜타디에닐 그룹, 인데닐 그룹, 플루오레닐 그룹, 또는 이들의 치환체이고,

R⁸ 및 R⁹은 각각 독립적으로 H 원자, 할로젠 원자, C₁₋₁₂ 하이드로카본 그룹, 알콕시 그룹 또는 아릴옥실 그룹이고,

M은 4족 그룹, 바람직하게는 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf), 가장 바람직하게는 Zr이고,

R¹⁰은 Cp²와 Cp³를 가교결합시키는 데 사용되는 알킬렌 그룹 또는 실란디일 그룹이다.

SRIP는 또한 WO 95/32095; WO 94/00500; 및 문헌[참고: Plastics Technology, p. 25(1992.09)에 기재된 방법]에 의해 제조될 수 있으며, 이러한 문헌은 전체적으로 모두 본원에 참조로 인용되어 있다. 1996년 9월 4일자로 출원된 미국 특허원 제08/708,869호와 WO 98/09999에 기재되어 있는 바와 같은 알파 - 올레핀/비닐 방향족/비닐 방향족/알파 - 올레핀 테트라드 하나 이상을 포함한다.

SRIP 제조시 일정량의 어탁틱 비닐 방향족 단독중합체를 제조될 수 있다. 이는 전형적으로 본 발명에 대해 유해한 영향을 거의 미치지 않으며, 허용될 수 있다. 경우에 따라, 통상적인 기술에 의해 목적하는 인터폴리머로부터 당해 단독중합체를 분리할 수도 있다. 본 발명의 목적에 따르면, 어탁틱 비닐 방향족 단독중합체의 양은, 인터폴리머와 어탁틱 비닐 방향족 단독중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 30중량% 미만, 보다 바람직하게는 20중량% 미만이다.

SRIP는 그래프팅, 수소화 및 작용성화(예: 설폰화 또는 염소화)와 같은 통상적인 방법에 의해 개질될 수 있다.

SRIP에서 비닐 또는 비닐리덴 방향족 단량체 및/또는 입체 장애된 지방족 또는 지환족 단량체 함량(1)은 바람직하게는 8 내지 65몰%, 보다 바람직하게는 15 내지 65몰%이다. 당해 인터폴리머에서는 또한 에틸렌 및/또는 C₃₋₂₀ 지방족 알파 - 올레핀 함량(2)이 바람직하게는 35 내지 92몰%이고, 특히 표면이 매끄러운 발포체를 제조하는 경우에는 보다 바람직하게는 35 내지 85몰%이다. 이러한 몰%는 함량(1)과 함량(2)의 합한 몰을 기준으로 한 것이며, 각각의 경우 총 합은 100몰%이다.

SRIP(성분 A)의 용융 유량(I₂)은 ASTM(American Society for Testing and Materials; 미국 시험 및 재료 협회) 시험 D1238, 190°C/2.16 kg 중량)에 따라 집적한 바에 따르면 바람직하게는 0.05 내지 1000g/10min, 보다 바람직하게는 0.1 내지 100g/10min, 보다 더 바람직하게는 0.2 내지 50g/10min이다. 또한, 분자량분포(중량 평균 분자량/수 평균 분자량(M_w/M_n) 또는 MWD)는 1.5 내지 20, 보다 바람직하게는 1.8 내지 10, 보다 더 바람직하게는 2 내지 5이다.

성분(B)

혼합물 성분(B)로서 사용하기에 적합한 올레핀계 중합체는 비닐 또는 비닐리덴 방향족 단량체 또는 입체적으로 장애된 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 단량체로부터 유도된 단량체 단위를 전혀 함유하지 않으며, 에틸렌, 치환되지 않은 C₃₋₂₀ 지방족 알파 - 올레핀, 또는 극성 그룹 함유 지방족 C₃₋₂₀ 알파 - 올레핀으로부터 선택되는 단량체 1몰% 이상으로부터 유도된 단량체 단위를 단량체 단위의 총 몰수를 기준으로 하여 80몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 100몰%를 포함한다. 당해 올레핀계 중합체는 단독중합체, 공중합체 또는 인터폴리머일 수 있다. 적합한 극성 그룹 함유 지방족 알파 - 올레핀 단량체는, 예를 들면, 에틸렌계 불포화 니트릴(예: 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 에타크릴로니트릴), 에틸렌계 불포화 무수물(예: 말레산 무수물), 에틸렌계 불포화 아미드(예: 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드), 에틸렌계 불포화 카복실산(일작용성 또는 이작용성 모두 해당)(예: 아크릴산 또는 메타크릴산), 에틸렌계 불포화 카복실산의 에스테르(특히, 저급, 예를 들면, C₁₋₆ 알킬 에스테르)(예: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 - 아크릴레이트, n - 부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 2 - 에틸 - 헥실아크릴레이트), 에틸렌계 불포화 디카복실산 이미드(예: N - 알킬 말레이미드, 또는 N - 페닐 말레이미드와 같은 N - 아릴 말레이미드)를 포함한다. 바람직한 극성 그룹 함유 단량체는 아크릴산, 비닐 아세테이트, 말레산 무수물 및 아크릴로니트릴을 포함한다. 올레핀계 중합체는 불소, 염소 또는 브롬과 같은 할로젠을 함유할 수 있다. 바람직한 할로젠 함유 올레핀계 중합체는 염소화 폴리에틸렌(CPE)를 포함한다. 바람직한 올레핀계 중합체는 에틸렌 또는 지방족(지환족 포함) C₂₋₁₈ 알파 - 올레핀의 단독중합체 또는 인터폴리머를 포함한다. 이러한 바람직한 중합체의 예는 에틸렌 또는 프로필렌의 단독중합체, 및 2개 이상의 C₂₋₁₈ 알파 - 올레핀 단량체의 인터폴리머이다. 기타 바람직한 올레핀계 중합체는 에틸렌과 하나 이상의 기타 C₃₋₈ 알파 - 올레핀(예: 1 - 부텐, 4 - 메틸 - 1 - 펜텐, 1 - 헥센 또는 1 - 옥텐)과의 인터폴리머를 포함한다.

가교결합이 실질적으로 없는 것이 바람직할 수 있지만, 성분(A) 및 성분(B) 모두에서 중합체를 가볍게 가교결합시키는 통상의 수단을 사용하여 중합체의 전단 박막화를 증대시키면서도 열가소성을 유지시킬 수 있다. 이러한 수단은, 예를 들면, 방사선 조사, 아지드 또는 과산화물(이러한 예에 한정되는 것은 아님)과 같은 커플링제의 사용을 포함한다. 가교결합도는 발포능, 계면 강도 및 기계적 특성 중의 하나 이상을 개선시키는 중합체 용융 강도를 증대시킬 수 있다. 이러한 방식으로 개질되는 중합체의 예는 프로팩스™ PF814(몬텔 제품) 및 다플로이™ 130D(보레알리스 제품)와 같은 용융 강도가 높은 PP이다.

본원에서 사용되는 "커플링제"는 임의로 중합체 또는 중합체 혼합물을 커플링 또는 임의로 발포시키는 데 사용되는 화합물 또는 이들의 혼합물을 의미한다. 전형적인 커플링 화합물은 다작용성이고 이의 C-H 결합에 삽입반응이 일어날 수 있다. 이러한 다작용성 화합물은 C-H 삽입반응이 일어날 수 있는 작용성 그룹을 2개 이상, 바람직하게는 2개 갖는다.

적합한 커플링제는 과산화물, 실란, 황, 방사선 또는 아지드계 경화 시스템을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 각종 가교결합 기술에 대한 모든 설명이 미국 특허원 제08/921,641호 및 제08/921,642호에 기재되어 있으며, 이들 특허원은 둘 다 1997년 8월 27일자로 출원되었으며 본원에 전체적으로 참조 인용되어 있다. 열, 가습 경화 및 방사선 단계를 조합 사용하는 이중 경화 시스템이 효과적으로 사용될 수 있다. 이중 경화 시스템은, 본원에 참고로 인용되어 있는 1995년 9월 29일자로 출원한 미국 특허원 제536,022호에 기재 및 청구되어 있다. 예를 들면, 과산화물 커플링제를 실란 커플링제와 함께 사용하거나 과산화물 커플링제를 방사선과 함께 사용하거나 황 함유 커플링제를 실란 커플링제와 함께 사용하는 것 등이 바람직하다.

C-H 결합에 삽입될 수 있는 다작용성 화합물은 또한 알킬 및 아릴 하이드라존의 염 및 디아조 화합물과 같은 카르벤 형성 화합물과, 알킬 및 아릴 아지드($R-N_3$), 아실 아지드($R-C(O)N_3$), 아지도포르메이트($R-O-C(O)-N_3$)[예: 테트라메틸렌 비스(아지도-포르메이트)(참고: 미국 특허 제3,284,421호), 설폰일 아지드($R-SO_2-N_3$), 포스포릴 아지드($(R)_2-(PO)-N_3$), 포스핀산 아지드($R_2-P(O)-N_3$) 및 실릴 아지드(R_3-Si-N_3)와 같은 니트렌 형성 화합물을 포함한다.

폴리(설폰일 아지드)는 반응성 설폰일 아지드 그룹($-SO_2N_3$)을 2개 이상 갖는 임의의 화합물이다. 바람직한 폴리(설폰일 아지드)는 화학식 $X-R-X$ 의 구조(여기서, X는 각각 SO_2N_3 이고, R은 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌 에테르 또는 규소 함유 그룹으로서, SRIP와 설폰일 아지드 사이의 반응이 용이하도록 하기에 충분하게 설폰일 아지드 그룹을 분리시키기에 충분한 정도로 탄소, 산소 또는 규소, 바람직하게는 탄소 원자를 충분히, 보다 바람직하게는 1개 이상, 보다 더 바람직하게는 2개 이상, 가장 바람직하게는 3개 이상의 탄소, 산소 또는 규소, 바람직하게는 탄소 원자를 작용성 그룹 사이에 갖는다.

"불활성적으로 치환된"은 생성된 가교결합된 중합체의 바람직한 반응(들) 또는 바람직한 특성을 부적합하게 방해하지 않는 원자 또는 그룹으로 치환되었음을 나타낸다. 이러한 그룹은 불소, 지방족 또는 방향족 에테르, 실록산을 포함할 뿐만 아니라, 2개를 초과하는 SRIP 쇄가 결합되는 경우에는 설폰일 아지드 그룹을 포함한다. 적합한 구조에서 R은 아릴, 알킬, 아릴 알킬아릴, 아릴알킬 실란 또는 헤테로사이클릭 그룹, 또는 상술한 바와 같이 설폰일 아지드 그룹을 분리시키며 불활성인 기타 그룹을 포함한다. 보다 바람직하게는, R은 설폰일 그룹 사이의 1개 이상의 아릴 그룹을 포함하며, 가장 바람직하게는 2개 이상의 아릴 그룹(R이 4,4'-디페닐에테르 또는 4,4'-비페닐)을 포함한다. R이 1개의 아릴 그룹인 경우, 당해 그룹은 바람직하게는 나프틸렌 비스(설폰일 아지드)의 경우에서와 같이 1개를 초과하는 환이다. 폴리(설폰일)아지드는 이러한 화합물로서 1,5-펜탄 비스(설폰일 아지드), 1,8-옥탄 비스(설폰일 아지드), 1,10-데칸 비스(설폰일 아지드), 1,10-옥타데칸 비스(설폰일 아지드), 1-옥틸-2,4,6-벤젠 트리스(설폰일아지드), 4,4'-디페닐 에테르 비스(설폰일 아지드), 1,6-비스(4'-설폰아지도페닐)헥산, 2,7-나프탈렌 비스(설폰일 아지드), 및 분자당 평균 염소수가 1 내지 8이고 설폰일 아지드 그룹수가 2 내지 5인 염소화 지방족 탄화수소의 혼합 설폰일 아지드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 폴리(설폰일 아지드)는 옥시-비스(4-설폰아지도벤젠), 2,7-나프탈렌 비스(설폰일 아지드), 4,4'-비스(설폰일 아지드)비페닐, 4,4'-디페닐 에테르 비스(설폰일 아지드) 및 비스(4-설폰아지도페닐)메탄, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

커플링 되는 폴리(설폰일 아지드) 및 중합체 또는 혼합물을, 혼합물 중에서 용점이 가장 낮은 성분의 용점 이상의 제1 온도에서 혼합하고, 혼합 후, 제1 온도보다 높은 제2 온도, 통상 $100^{\circ}C$ 를 초과하고, 보다 빈번하게는 $150^{\circ}C$ 를 초과하는 온도에서 가열 반응시킨다. 바람직한 온도 범위는 사용되는 아지드의 성질에 따라 좌우된다.

커플링용으로, 설폰일 아지드를 중합체와 혼합하고, 설폰일 아지드의 분해 온도 이상의 온도로 가열한다. "분해 온도"는, 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 집적되는 바와 같이 당해 공정에서 질소 및 열을 제거하면서 아지드가 이의 상응하는 설폰일 니트렌으로 전환되는 온도를 나타낸다.

기타 적합한 커플링제는 페놀, 알데히드-아민 반응 생성물, 치환된 우레아, 치환된 구아니딘, 치환된 크산테이트, 치환된 디티오카바메이트, 황 함유 화합물(예: 티아졸, 이미다졸, 설펜아미드, 티우라미디설파이드, 파라퀴논디옥심, 디벤조파라퀴논디옥심, 황) 및 이들의 혼합물을 포함한다[참고: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, 2nd edition, Interscience Publishers, 1968; and Organic Peroxides, Daniel Seem, Vol. 1, Wiley - Interscience, 1970].

적합한 과산화물은 방향족 디아실 퍼옥사이드, 지방족 디아실 퍼옥사이드, 이염기성 산 퍼옥사이드, 케톤 퍼옥사이드, 알킬 퍼옥시에스테르, 알킬 하이드로퍼옥사이드(예: 디아세틸 퍼옥사이드), 디벤조일퍼옥사이드; 비스-2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 디-3급-부틸 퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 3급-부틸퍼벤조에이트, 3급-부틸쿠밀퍼옥사이드, 2,5-비스(3급-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 2,5-비스(3급-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥실렌-3; 4,4',4'-테트라-(3급-부틸퍼옥시)-2,2-디사이클로헥실프로판, 1,4-비스-(3급-부틸퍼옥시)이소프로필-벤젠, 1,1-비스(3급-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 라우로일 퍼옥사이드, 석신산 퍼옥사이드, 사이클로헥산 퍼옥사이드, 3급-부틸 퍼아세테이트 및 부틸 하이드로퍼옥사이드를 포함한다.

적합한 페놀은 미국 특허 제4,311,628호에 기재되어 있으며, 이의 기재 내용은 본원에 참고로 인용되어 있다. 페놀계 경화제의 한 예는, 알칼리성 매질 중에서의 할로젠 치환된 페놀 또는 C₁₋₁₀ 알킬 치환된 페놀과 알데히드와의 축합생성물 또는 2작용성 페놀디알콜의 축합물이다.

적합한 알데히드-아민 반응 생성물은 포름알데히드-암모니아; 포름알데히드-에틸클로라이드-암모니아; 아세트알데히드-암모니아; 포름알데히드-아닐린; 부틸알데히드-아닐린; 및 헵타알데히드-아닐린을 포함한다.

적합한 치환된 우레아는 트리메틸티오우레아; 디에틸티오우레아; 디부틸티오우레아; 트리페닐티오우레아, 1,3-비스(2-벤조티아졸릴머캅토메틸)우레아; 및 N,N-디페닐티오우레아를 포함한다.

적합한 치환된 구아니딘은 디페닐구아니딘; 디-0-톨릴구아니딘; 디페닐구아니딘 프탈레이트; 및 디카테콜 보레이트의 디-0-톨릴구아니딘 염을 포함한다.

적합한 치환된 크산테이트는 아연 에틸크산테이트, 나트륨 이소프로필크산테이트, 부틸크산틴산 디설파이드, 칼륨 이소프로필크산테이트, 및 아연 부틸크산테이트를 포함한다.

적합한 디티오카바메이트는 구리 디메틸-, 아연 디메틸-, 텔루륨 디에틸-, 카드뮴 디사이클로헥실-, 납 디메틸-, 납 디메틸-, 셀레늄 디부틸-, 아연 펜타메틸렌-, 아연 디데실-, 및 아연 이소프로필옥틸-디티오카바메이트를 포함한다.

적합한 티아졸은 2-머캅토벤조티아졸, 아연 머캅토티아졸릴 머캅타이드, 2-벤조티아졸릴-N,N-디에틸티오카바미드 설파이드, 및 2,2-디티오비스(벤조티아졸)을 포함한다.

적합한 이미다졸은 2-머캅토이미다졸린 및 2-머캅토-4,4,6-트리메틸디하이드로피리미딘을 포함한다.

적합한 설펜아미드는 N-3급-2-벤조티아졸-, N-사이클로헥실벤조티아졸-, N,N-디이소프로필벤조티아졸-, N-(2,6-디메틸모르폴리노)-2-벤조티아졸-, 및 N,N-디에틸벤조티아졸-설펜아미드를 포함한다.

적합한 티우라미디설파이드는 N,N'-디에틸-, 테트라부틸-, N,N'-디이소프로필디옥틸-, 테트라메틸-, N,N'-디사이클로헥실-, 및 N,N'-테트라라우릴-티우라미디설파이드를 포함한다.

또는, 실란 커플링제가 사용될 수 있다. 이와 관련해서, 본 발명의 중합체를 효과적으로 그래프트 할 수 있는 임의의 실란이 사용될 수 있다. 적합한 실란은 에틸렌계 불포화 하이드로카빌 그룹(예: 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 사이클로헥세닐 또는 γ - (메트)아크릴옥시 알릴 그룹) 및 가수분해 가능한 그룹(예: 하이드로카빌옥시, 하이드로카보닐옥시 또는 하이드로카빌아미노 그룹)을 포함하는 불포화 실란을 포함한다. 가수분해 가능한 그룹의 예는 메톡시, 에톡시, 포밀옥시, 아세톡시, 프로피오닐옥시 및 알킬 또는 아릴아미노 그룹을 포함한다. 바람직한 실란은 중합체에 그래프트될 수 있는 불포화 알콕시 실란을 포함한다. 이들 실란 및 이들의 제조방법은 미국 특허 제5,266,627호에 보다 완전하게 기재되어 있으며, 이의 교시는 본원에 참조로 인용되어 있다. 비닐 트리메톡시 실란(VTMS), 비닐 트리에톡시 실란, γ - (메트)아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란 및 이러한 실란의 혼합물은 본 발명에서 사용하기에 바람직한 실란 커플링제이다.

올레핀계 중합체는 또한 기타 비방향족 인터폴리머화 가능한 단량체(예: C_{4-20} 디엔, 바람직하게는 부타디엔 또는 5-에틸디엔 - 2 - 노르보넨)를 기재로 하는 단량체 단위를 최대 20몰%까지 함유할 수 있다. 올레핀계 중합체는 장쇄 또는 단쇄 분지도(LCB 또는 SCB)와 이의 분포에 의해 추가로 특징지워진다.

기존의 LCB 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)와 같은 올레핀계 중합체는 자유 라디칼 개시제를 사용하여 고압 중합방법으로 제조될 수 있다. 본 발명의 조성물에서 사용되는 경우, LDPE는 통상 밀도(ρ)가 0.94g/cc 미만(ASTM D 792)이고 용융 유량(I_2)이 0.01 내지 100g/10min, 바람직하게는 0.1 내지 50g/10min이다(ASTM 시험 D 1238, 조건 I).

LCB를 함유하지 않는 올레핀계 중합체, 예를 들면, 선형 저밀도 폴리에틸렌 중합체(불균질 LLDPE) 또는 선형 고밀도 폴리에틸렌 중합체(HDPE)는 전형적으로 지글러 중합 반응으로부터 생성된다. 미국 특허 제4,076,698호는 이러한 공정을 기술하였다. 이들 올레핀계 중합체는 "불균질 중합체"로 언급될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 HDPE는 통상 주로 선형 폴리에틸렌 장쇄로 이루어진다. HDPE는 ρ (ASTM - D1505)가 0.94g/cc 이상이고 I_2 (ASTM - 1238, 조건 I)가 0.01 내지 100g/10min, 바람직하게는 0.1 내지 50g/10min이다.

불균질 LLDPE는 일반적으로 ρ (ASTM - D792)가 0.85 내지 0.94g/cc 이상이고 I_2 (ASTM - 1238, 조건 I)가 0.01 내지 100g/10min, 바람직하게는 0.1 내지 50g/10min이다. LLDPE는 바람직하게는 에틸렌과 하나 이상의 C_{3-18} , 보다 바람직하게는 C_{3-8} α - 올레핀이 중합된 것이다. 바람직한 α - 올레핀은 1 - 부텐, 4 - 메틸 - 1 - 펜텐, 1 - 헥센 및 1 - 옥텐을 포함한다.

기타 적합한 올레핀계 중합체는 통상 균일하게 분지된 것으로 지칭되는 중합체 또는 균질 중합체를 포함하며, 이의 한 예는 균질 LLDPE이다. 균질 중합체는 LCB를 전혀 함유하지 않으며, 오직 단량체로부터 유도된 측쇄만을 갖는다(2개 이상의 탄소 원자를 갖는 경우). 균질 중합체는 미국 특허 제3,645,99호에 기술된 바와 같이 제조된 것들과, 올레핀 농도가 비교적 높은 배치식 반응기에서 일명 단좌 촉매를 사용하여 제조한 것들(미국 특허 제5,026,798호 및 제5,055,438호에 기재된 것들)을 포함한다. 균일하게 분지된 균질 중합체는 통상 소정의 인터폴리머 분자 내의 공단량체 분포가 랜덤하며 인터폴리머 분자 사이의 에틸렌/공단량체 비가 유사하다.

적합한 균질 LLDPE는 ρ (ASTM - D792)가 0.85 내지 0.94g/cc이고 I_2 (ASTM - 1238, 조건 I)가 0.01 내지 100g/10min, 바람직하게는 0.1 내지 50g/10min이다. 균질 LLDPE는 바람직하게는 불균질 LLDPE와 동일한 단량체로부터 생성되는 것이 바람직하다.

특히 적합한 올레핀계 중합체 그룹은 종종 실질적인 선형 에틸렌/ α - 올레핀계 중합체 또는 실질적인 선형 에틸렌 중합체(총체적으로 "SLEP"라고 함)라고 한다. SLEP는 LDPE와 유사한 가공성을 가지며, LLDPE와 유사한 강도 및 인성을 갖는다. 기존의 균질 중합체와 같이, SLEP는 단일 용융 피크를 가지는데, 이는 기존의 지글러 촉매로 중합된 2개 이상의 용융 피크를 갖는 불균질 선형 에틸렌/ α - 올레핀(EAO) 인터폴리머와 대비된다(용융 피크는 시차 주사 열량계,

즉 DSC를 사용하여 집적한다). 본원에 참조로 인용되어 있는 미국 특허 제5,272,236호 및 제5,278,272호에는 SLEP 및 이들의 제조방법이 기재되어 있다.

적합한 SLEP는 ρ (ASTM - D792)가 0.85 내지 0.97g/cc, 바람직하게는 0.85 내지 0.955g/cc, 특히 0.855 내지 0.92g/cc이고 I_2 (ASTM - 1238, 조건 190°C/2.16kg)가 0.01 내지 1000g/10min, 바람직하게는 0.1 내지 100g/10min, 특히 0.01 내지 10g/10min이다.

기타 적합한 올레핀계 중합체는 1999년 7월 22일자로 출원된 미국 특허원 제09/359,486호 및 이에 상응하는 PCT 국제출원(1997년 7월 24일자로 공개된 WO 제97/26287호)에 기재되어 있으며, 이들의 교시는 본원에 참조 인용되어 있다. 이들 EAO 인터폴리머는 I_2 가 1000g/10min을 초과하거나 M_n 이 11,000 미만이다.

SLEP는 에틸렌, 프로필렌 또는 4-메틸-1-펜텐과 같은 C_{2-20} α -올레핀의 단독중합체일 수 있다. 또한, 에틸렌과 C_{3-20} α -올레핀, C_{2-10} 아세틸렌성 불포화 단량체 또는 C_{4-18} 디올레핀 중의 하나 이상과의 인터폴리머일 수 있다. SLEP 인터폴리머는 또한 하나 이상의 기타 불포화 단량체들이 중합된 것일 수 있다.

성분(B)로서 사용하기에 적합한 바람직한 중합체는, LDPE, HDPE, 불균질 및 균질 LLDPE, SLEP, 폴리프로필렌(PP) [이소타틱 폴리프로필렌, 신디오타틱 및 고무 경화된 폴리프로필렌을 포함] 또는 에틸렌-프로필렌 인터폴리머(EP), 염소화 중합체(예: CPE), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), 및 에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA) 중의 하나 이상을 포함한다. EVA, EAA 및 CPE의 경우, I_2 (ASTM - 1238, 조건 190°C/2.16kg)가 통상 0.01 내지 1000g/10min, 바람직하게는 0.01 내지 100g/10min, 특히 0.01 내지 10g/10min이다. 만족스러운 PP는 용융유량(MFR)(ASTM - 1238, 조건 230°C/2.16kg)가 0.01 내지 1000g/10min, 바람직하게는 0.01 내지 100g/10min, 특히 0.01 내지 10g/10min이다.

혼합물 조성

성분(A)와 성분(B)의 혼합물에서, 성분(A)는 혼합물의 5중량% 이상, 바람직하게는 15중량% 이상, 가장 바람직하게는 20중량% 이상이고, 바람직하게는 60중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 55중량% 이하, 가장 바람직하게는 50중량% 이하의 양으로 존재한다. 모든 %는 성분(A)와 성분(B)의 총 중량을 기준으로 한다. 따라서, 성분(B)의 바람직한 함량은 단순히 100중량%에서 성분(A)의 양을 뺀 값과 같다.

중합체 혼합물에서 성분(A)를 60중량% 이상 사용하는 경우, 생성되는 생성물의 밀도가 250kg/m^3 이상이 되어 발포체가 붕해될 것이다. 중합체 혼합물 속에 성분(A)를 5중량% 미만 사용하면, 연속기포 함량이 그다지 증가하지 않거나 표면 특성(즉, 평활성)이 그다지 개선되지 않는다.

본 발명의 혼합물은 당해 분야에 공지된 임의의 적합한 수단에 의해, 예를 들면, 바람직한 비율로 펠릿 형태로 건식 혼합한 다음 나사형 압출기 또는 밴버리 혼합기와 같은 장치 속에서 용융 혼합함으로써 제조할 수 있다. 건식 혼합된 펠릿은, 예를 들면, 사출 성형에 의해 최종 고체 상태의 제품으로 직접 용융 가공될 수 있다. 혼합물은 또한 혼합물 성분을 분리하지 않으면서 직접 중합에 의해 제조될 수 있다. 직접 중합은, 예를 들면, 반응기 1개에서 또는 직렬 또는 병렬로 연결되어 있는 2개 이상의 반응기에서 하나 이상의 촉매를 사용할 수 있으며, 작동 조건, 단량체 혼합물 및 촉매 선정 중의 하나 이상을 변경시킬 수 있다.

본 발명의 발포체의 중합체 부분은, 필요하다면, 성분(A) 및 성분(B) 이외의 중합체를 30중량% 이하 함유할 수 있다. 그러나, 발포체의 중합체 부분은 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 성분(A) 및 성분(B)를 70중량% 이상, 보다 바람직하게는 90중량% 이상, 가장 바람직하게는 100중량% 함유하는 것이 바람직하다.

중합체 혼합물 성분을 선정하는 데 있어서, 중합체의 점도를 조절하면 혼합이 개선되어 발포체의 공백 또는 발포체 표면 상의 기포 형성과 같은 문제를 최소화시키는 경향이 있다. 이는 또한 발포체 특성을 개선시키는 작용을 한다.

상술한 중합체 혼합물 조성물은 임의의 통상적인 방법을 사용하여 발포체 생성물로 전환시킬 수 있다. 발포체 생성물은, 예를 들면, 열가소성 중합체 발포체, 압출된 중합체 스트랜드 발포체, 팽창 가능한 열가소성 발포체 비드, 팽창된 열가소성 발포체 비드 또는 팽창 및 융합된 열가소성 발포체 비드를 포함한다. 당해 발포체 생성물은 임의의 통상적인 공정 또는 방법을 사용하여 제품으로 전환될 수 있다. 예를 들면, 팽창, 합체 및 접합 중의 임의의 하나 이상의 방법을 사용하여, 특히 팽창 가능한 발포체 비드로부터 이러한 제품을 제조할 수 있다. 당해 발포체 생성물은 압출된 시트, 라운드, 로드, 판자 및 프로필과 같은 임의의 공지된 물리적 형상을 취할 수 있다. 팽창 가능한 비드를 전술한 구조를 포함하지만 이에 한정되지는 않는 발포체 생성물을 사용하여 임의의 공지된 구조로 성형할 수 있다.

통상적인 LDPE 발포체 공정은 적합한 발포체가 제조될 수 있는 온도 범위의 견지에서 상당히 제한된다. 이러한 범위는 종종 1°C 이하이다. 본 발명의 중합체 혼합물 발포체는 이보다 넓은 2 내지 6°C의 범위이다. 이로 인해, 연속기포 함량과 같은 발포체 특성을 선택하는 데 있어서 조절의 폭이 더 커진다.

본 발명의 중합체 발포체는 통상적인 발포체 제조기술로부터 용이하게 수득될 수 있다. 예를 들면, 통상적인 압출 발포 공정을 사용하여, 중합체 혼합물 성분들을 중합체 용융물로 전환시키고 발포체를 중합체 용융물에 혼입하여 성형 가능한 겔을 형성한다. 이어서, 성형 가능한 겔을 다이를 통해 압출시켜 목적하는 생성물을 형성시킨다. 다이 및 작동 조건에 따라, 생성물은 압출된 발포체 판자 또는 로드로부터 합체된 발포체 스트랜드 생성물을 통해 발포체 비드로 변형된 다음, 궁극적으로 성형 가능한 비드의 절단된 스트랜드로 변형될 수 있다.

다이를 통해 성형 가능한 겔을 압출시키기 전에, 전형적으로 겔을 최적 온도로 냉각시킨다. 발포체를 제조하기 위한 최적 온도는 통상 각각의 성분들의 중합체 유리전이온도(T_g)보다 높거나, 충분한 정도의 결정화도를 갖는 경우에는 T_m 부근의 용점(T_m)을 갖는다. "부근"이란 해당 온도와 이보다 조금 높거나 낮은 온도를 나타내며, 이러한 온도 폭은 안정한 발포체가 존재하는지의 여부에 주로 좌우된다. 당해 온도는 바람직하게는 T_m 의 $\pm 30^\circ\text{C}$ 이다. 본 발명의 발포체의 경우, 최적 발포 온도는 발포체가 붕괴되지 않는 범주이다.

발포체는 압출기, 혼합기 또는 블렌더를 사용하는 방법과 같이 당해 분야에 공지된 임의의 수단에 의해 중합체 용융물 속으로 혼합되거나 혼입될 수 있다. 당해 발포체는 용융 중합체 재료의 대부분이 팽창하지 않도록 하고 통상 발포체가 균질하게 분산되도록 하기에 충분한 승압에서 중합체 혼합물과 혼합한다. 임의로, 핵 형성제는 중합체 용융물과 혼합되거나 중합체 재료와 건식 혼합된 다음 가소화 또는 용융될 수 있다.

성분(A) 및 성분(B)는 건식 혼합되어 압출기 호퍼에 공급될 수 있다. 성분(B)가 적어도 부분적으로 용융 상태에 있는 상태에서, 성분(A)가 또한 압출기에 첨가될 수 있다. 이와 같이 첨가되는 경우, 성분(A)는 안료와 같은 기타 첨가제 또는 성분을 포함할 수 있는 중합체 농축물의 일부일 수 있다.

발포체의 물리적 특성을 최적화하기 위해, 전형적으로, 성형 가능한 겔을 용융물 혼합을 촉진하는 온도로부터 보다 저온으로 냉각시킨 다음, 겔이 다이를 통과하도록 한다. 당해 겔을 압출기 또는 기타 혼합 장치 또는 별도의 냉각기 속에서 냉각시킨다.

압출된 발포체, 압출된 스트랜드 발포체 또는 발포체 비드를 제조하는 경우, 냉각된 성형 가능한 겔은 목적하는 형태의 다이(적정 개수의 구멍이 뚫려 있는 다이)를 통과해서, 발포를 촉진시키는 감압 또는 저압 영역에 도입된다. 저압 영역은 성형 가능한 겔이 다이를 통해 압출되기 전에 유지되는 압력보다 압력이 낮다. 저압은 대기압 이상 또는 대기압 이하(진공)일 수 있으나, 대기압 정도가 바람직하다.

본 발명의 발포체 구조는 본 발명의 조성물을 다중 오리피스 다이를 통해 압출시킴으로써 합체된 스트랜드 형태로 형성될 수 있다. 용융 압출물의 인접 스트림들이 발포 공정 동안 서로 접촉되어 접촉 표면이 서로 충분한 정도의 접착력으로 접촉되어 일체형 발포체 구조물을 제공할 수 있도록 오리피스를 배열한다. 다이에서 배출되는 용융된 압출물 스트림은

바람직하게는 스트랜드 또는 프로필의 형태를 취하며, 바람직하게는 발포, 합체, 그리고 서로 접착하여 일체형 발포체 구조물을 형성한다. 바람직하게는, 합체된 개별 스트랜드 또는 프로필은, 발포체의 제조, 성형 및 사용시 겪게 되는 응력하에서 스트랜드의 이탈을 방지하도록 일체형 구조물에서 접착 상태를 유지한다. 본원에 참조로 인용되고 있는 미국 특허 제3,573,152호 및 제4,824,720호는 합체형 구조물을 제조하는 데 사용되는 장치 및 방법이 기재되어 있다.

본 발명의 발포체는 또한 본원에 참조로 인용되고 있는 미국 특허 제4,323,528호 및 제5,817,705호에 제시되는 누적 압출 공정 및 장치를 사용하여 제조한다. "압출기 - 집적 시스템"으로 통상 공지되어 있는 당해 장치는 연속식 보다는 간헐식으로 공정을 수행한다. 당해 장치는, 성형 가능한 겔이 발포가 일어나지 않도록 하는 조건하에 유지되는 지연 영역 또는 집적장치를 포함한다. 지연 영역에는 저압 영역(예: 대기압 영역)에 개방되어 있는 배출 다이가 장착되어 있다. 당해 다이는 바람직하게는 지연 영역에 대해 외부에 있는 게이트에 의해 개방되거나 밀폐될 수 있는 오리피스스를 갖는다. 게이트의 작동은 성형 가능한 조성물이 다이를 통해 유동하도록 한다는 점 이외에는 당해 조성물에 전혀 영향을 미치지 않는다. 게이트를 개방함과 거의 동시에 메카니즘(예: 기계적 램)에 의해 겔에 기계적 압력을 부가하면 겔이 다이를 통해 저압 영역으로 압출된다. 이러한 기계적 압력은 성형 가능한 겔을 다이 내부에 충분한 발포가 일어나지 않도록 하기에 충분히 빠르면서 발포체에 불규칙한 단면적 또는 형태가 형성되지 않도록 하기에 충분히 느린 속도로 다이를 통과하도록 하기에 충분한 힘이다. 이와 같이 간헐적으로 작동하는 이외에, 공정 및 이의 공정 생성물은 연속 압출 공정으로 제조된 것과 꼭 같다.

본 발명의 발포 구조물은 또한 발포제를 함유하는 미리 팽창된 비드의 압출에 의해 제품으로 성형하기에 적합한 발포체 비드로 성형될 수 있다. 당해 비드는 다양한 형태의 제품을 형성하는 팽창 시간으로 성형될 수 있다. 팽창된 비드와 성형된 팽창된 빔 발포 제품의 제조방법은 문헌에 기재되어 있다[참고: Plastic Foams, Part II, Frisch And Saunders, pp. 544 - 585, Marcel Dekker, Inc.(1973) and Plastic Materials, Brydson, 5th Ed., pp. 426 - 429, Butterworths(1989)].

팽창 가능한 비드 및 팽창된 비드는 बै치식으로 또는 압출 공정에 의해 제조될 수 있다. 팽창 가능한 비드의 बै치식 제조방법은 팽창 가능한 폴리스티렌(PS)의 제조와 유사하다. 용융 혼합 또는 반응기내 혼합에 의해 제조된 중합체 혼합물 과립을 승온 및 승압의 가압 용기 속에서 수성 현탁액 중의 발포제 또는 무수 상태의 발포제로 함침시킨다. 과립을 감압 영역으로 신속하게 방출시켜서 과립을 발포체 비드로 팽창시키거나, 팽창되지 않은 비드로서의 과립을 냉각 및 방출시킨다. 별도의 단계에서 팽창되지 않은 비드를, 예를 들면, 증기 또는 고온 공기로 가열하여 이들을 팽창시킨다.

압출방법은 다이 오리피스에 대해 상술한 통상적인 발포체 압출 공정에 따른다. 다이는 다수의 구멍을 갖는다. 발포되지 않은 비드를 제조하기 위해, 다이 오리피스로부터 배출되는 발포 가능한 스트랜드를 냉수욕에서 바로 급냉시켜서 발포를 방지한 다음 급냉된 스트랜드를 펠릿화한다. 또는, 스트랜드를 다이 표면에서 펠릿 또는 과립으로 절단한 다음 과립을 팽창시킴으로써 스트랜드를 발포체 비드로 전환시킨다.

이어서, 발포체 비드를 당해 분야에 공지된 임의의 수단에 의해, 예를 들면, 주형에 발포체 비드를 장전하고 주형을 압축하여 비드를 압축시킨 다음, 예를 들면, 증기로 비드를 가열하여 비드를 합체, 접합시켜 제품을 형성한다. 임의로, 당해 비드는 승압 및 승온에서 공기 또는 기타 발포제로 함침된 다음, 주형에 장전될 수 있다. 추가로, 당해 비드는 가열된 다음 장전될 수 있다. 이어서, 당해 발포체 비드는 당해 분야에 공지된 적합한 성형 방법에 의해 블록 또는 성형품으로 성형될 수 있다. 이러한 방법 중의 일부는 본원에 참조 인용되는 미국 특허 제3,504,069호 및 제3,953,558호에 교시되어 있다. 본원에 참조 인용되는 문헌[참고: C.P.Park, supra, p.191, pp.197 - 198, and pp.227 - 229]은 상기 방법 및 성형 방법에 대해 잘 교시하고 있다.

본원에 참조 인용되어 있는 미국 특허 제4,379,853호 및 제4,464,484호는 발포체 비드의 제조방법을 기재하고 있다. 발포체가 아니라 발포체 비드를 제조하는 경우, 우선 본 발명의 발포체를 제조하는 데 사용되는 혼합물을 과립화 수지 펠릿과 같은 분리된 수지 입자로 전환시킨다. 이러한 수지 입자들을 이들이 실질적으로 불용성인 액체 매질(예: 물)에 현탁시킨 다음, 액체 매질에 발포제를 도입한다. 오토클레이브와 같은 가압 용기 속에 승온 및 승압을 사용하면 입자를 발포제로 함침하는 것이 촉진된다. 함침된 입자들을 가압 용기로부터 대기압 또는 감압 영역으로 방출시키고 입자를 발포체 비드로 팽창시킨다.

전술한 압출공정의 변형태로 팽창 가능한 열가소성 중합체 비드를 용이하게 수득할 수 있다. 당해 변형태는, 발포 가능한 겔을 발포가 발생하는 온도 미만으로 냉각시키는 단계(a), 냉각된 겔을 하나 이상의 오리피스를 갖는 다이를 통해 압출시켜서 상응하는 다수의 필수적으로 연속적인 팽창 가능한 열가소성 스트랜드를 형성하는 단계(b) 및 팽창 가능한 열가소성 스트랜드를 펠릿화하여 팽창 가능한 열가소성 비드를 형성하는 단계(c)를 필요로 한다.

임의의 통상적인 발포제가 본 발명의 발포체 제조에 사용될 수 있다. 이러한 통상적인 발포제는 크게 3가지로 분류된다: 무기 발포제, 유기 발포제 및 화학적 발포제. 적합한 무기 발포제는 질소, 육불소화황(SF_6), 아르곤, 물, 공기 및 헬륨을 포함한다. 유기 발포제는 이산화탄소(CO_2), 지방족 C_{1-9} 탄화수소, 지방족 C_{1-3} 알콜, 및 완전 또는 부분적 할로젠화 지방족 C_{1-4} 탄화수소를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 지방족 탄화수소는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄 등을 포함한다. 지방족 알콜은 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 이소프로판올을 포함한다. 완전 및 부분적 할로젠화 지방족 탄화수소는 플루오로카본, 클로로카본, 및 클로로플루오로카본을 포함한다. 플루오로카본의 예는 메틸 플루오라이드, 퍼플루오로메탄, 에틸 플루오라이드, 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a), 플루오로에탄(HFC-161), 1,1,1-트리플루오로에탄(HFC-143a), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판, 펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 퍼플루오로에탄, 2,2-디플루오로프로판, 1,1,1-트리플루오로프로판, 퍼플루오로프로판, 디클로로프로판, 디플루오로프로판, 퍼플루오로부탄, 퍼플루오로사이클로부탄을 포함한다. 본 발명에 사용하기 위한 부분 할로젠화 클로로카본 및 클로로플루오로카본은 메틸 클로라이드, 메틸렌 클로라이드, 에틸 클로라이드, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄(HCFC-141b), 1-클로로-1,1-디플루오로에탄(HCFC-142b), 클로로디플루오로메탄(HCFC-22), 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄(HCFC-123) 및 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄(HCFC-124)을 포함한다. 완전 할로젠화 클로로플루오로카본은 트리클로로모노플루오로메탄(CFC-11), 디클로로디플루오로메탄(CFC-12), 트리클로로-트리플루오로에탄(CFC-113), 디클로로디클루오로메탄(CFC-114), 클로로헥사플루오로프로판 및 디클로로헥사플루오로프로판을 포함한다. 화학적 발포제는 아조디카본아미드, 아조디이소부티로니트릴, 벤젠-설포하이드라지드, 4,4-옥시벤젠 설포닐-세미카바지드, p-톨루엔 설포닐 세미-카바지드, 바륨 아조디카복실레이트, N,N'-디메틸-N,N'-디니트로소-테레프탈아미드, 트리하이드라지노 트리아진, 및 시트르산과 중탄산나트륨의 혼합물[예: 하이드로세롤(HydrocerolTM)이라는 상표명으로 비링거 인겔하임에서 시판하는 각종 제품]을 포함한다. 전술한 발포제는 모두 단독으로 사용되거나 하나 이상의 기타 발포제와 함께 사용될 수 있다.

발포제 또는 발포제 혼합물은 중합체 용융물을 발포 가능한 겔로 전환시키기에 충분한 양으로 존재한다. 중합체 용융물 중에 존재하는 중합체 1kg당 바람직하게는 발포제 0.2 내지 5.0g-mol, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3.0g-mol, 더 바람직하게는 0.7 내지 2.5g-mol의 함량으로 사용된다.

발포체 기포 크기를 조절하기 위해 중합체 용융물 또는 발포 가능한 겔에 핵 형성제를 첨가할 수 있다. 바람직한 핵 형성제는 탄산칼슘, 활석, 점토, 실리카, 스테아르산바륨, 규조토, 및 시트르산과 중탄산나트륨의 혼합물과 같은 무기 물질을 포함한다. 중합체 발포체를 제조하기 위해 통상적으로 사용되는 기타 핵 형성제가 또한 사용될 수 있다. 핵 형성제가 형성되는 경우, 이는 중합체 용융물 중에 존재하는 중합체 100중량부당 0 초과, 5부 이하의 양으로 존재한다. 이 범위는 바람직하게는 0 초과, 3phr 이하이다.

각종 통상적인 첨가제가 본 발명의 발포체에 혼입될 수 있다. 당해 첨가제는 무기 충전제, 전도성 충전제, 안료, 산화방지제, 산 스캐빈저, 난연제, 자외선 흡수제, 가공 조제, 압출 조제, 투과성 개질제, 정전기방지제 및 기타 열가소성 중합체를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 무기 및 전도성 충전제와 같은 특정한 첨가제도 핵 형성제로서 작용하거나 연속기포의 형성을 촉진시키거나, 이러한 두가지 작용을 모두 수행할 수 있다.

투과성 개질제(또는 안정성 조절제)는 치수안정성을 증가시키기 위해 본 발명의 발포체에 첨가될 수 있다. 바람직한 제제는 C_{10-24} 지방산의 아미드 및 에스테르를 포함한다. 본원에 참조 인용되어 있는 미국 특허 제3,644,230호 및 제4,214,054호는 이러한 제제를 기재하고 있다. 모노에스테르는 또한 발포체 제조 동안 또는 제조 후에 정전기를 감소시킨다. 바람직한 제제의 예는 스테아릴 스테아르아미드, 글리세롤 모노스테아레이트, 글리세롤 모노베헤네이트 및 소르비톨 모노스테아레이트를 포함한다. 존재하는 경우, 이러한 제제는 발포 가능한 겔에서 중합체를 기준으로 하여 0 초과, 10phr 이하의 양으로 사용된다.

본 발명의 발포체를 천공하면 발포체가 발포체로부터 배출되고 공기가 발포체에 유입되는 기체 투과 교환이 증대되거나 촉진된다. 천공된 발포체는 바람직하게는 발포체의 종축 팽창 방향과는 상관없이 다수의 채널을 갖는 것으로 정의된다. 채널은 발포체의 한쪽 표면으로부터 발포체를 부분적으로 통과하거나 발포체의 한쪽 표면으로부터 다른 쪽 외부 표면까지 발포체를 완전히 통과하기도 한다. 이러한 채널은 바람직하게는 실질적으로 전체 외부 발포체 표면에 걸쳐 형성되며, 바람직하게는 균일하거나 거의 균일한 간격을 두고 형성된다. 적합한 간격은 2.5cm 이하, 바람직하게는 1.3cm 이하이다. 본원에 참조로 인용되어 있는 미국 특허 제5,424,016호, 제5,585,058호, WO 92/19439 및 WO 97/22455는 천공에 대한 우수한 정보를 제공한다.

필요하다면, 본 발명의 발포체는 임의의 공지된 수단에 의해 후처리하여 발포체 연속기포 함량을 증가시킨다. 이러한 후처리 방법은 발포체를 기계적으로 압축한 다음 증기 또는 뜨거운 공기에 노출시킴으로서 발포체를 팽창시키는 방법을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

본 발명의 발포체는 치수안정성이 우수하다. 바람직한 발포체는 발포체 팽창 후 30초 이내에 초기 용적 측정을 한 지 한달 후에 측정하는 경우 초기 용적의 80% 이상을 유지한다. 용적 측정은 물의 용적 변위와 같은 적합한 방법을 사용할 수 있다.

본 발명의 발포체는 실질적으로 발포체 또는 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 가교결합된 겔 함량이 10% 이하인 것으로 지시되는 바와 같이 가교결합이 거의 없다(ASTM D-2765-84, 방법A). 가교결합된 겔 함량이 바람직하게는 가능한 낮고, 발포체 특성은 가교결합체 또는 방사선을 사용하지 않으면서 자연적으로 발생하는 가교결합과 같은 극소량의 가교결합으로 인한 악영향을 받지 않는다.

본 발명의 발포체의 ρ 는 250kg/m^3 이하, 바람직하게는 150kg/m^3 미만, 보다 바람직하게는 100kg/m^3 미만, 이보다 더 바람직하게는 80kg/m^3 미만, 가장 바람직하게는 5 내지 100kg/m^3 (ASTM D3575-93, 부록 W, 방법 B에 따라 측정)이다. 발포체의 평균 기포 크기는 0.05 내지 10.0mm, 바람직하게는 0.1 내지 5.0mm, 보다 바람직하게는 0.2 내지 3.0mm(ASTM D3576)이다. 당해 발포체의 연속기포 함량은 성분의 선정 및 공정 조건의 변화에 따라 0.01 내지 99.9 용적%이다. 연속기포 함량이 20용적% 미만인 발포체는 일반적으로 독립기포형 발포체로서 공지된 그룹에 속한다. 연속기포형 발포체로서 공지된 것은 전형적으로 연속기포 함량이 발포체의 총 용적을 기준으로 하여 20용적% 이상, 바람직하게는 25용적% 이상, 보다 바람직하게는 30용적% 이상이다. 연속기포 함량은, 발포체의 총 용적을 기준으로 하여 100용적% 이하, 바람직하게는 95용적% 이하, 보다 바람직하게는 90용적% 이하(ASTM D2856-94)이다.

발포체의 애스커 - C 정도는 80 이하, 바람직하게는 70 이하, 보다 바람직하게는 60 이하이다. 발포체의 경도 측정은 ASTM D2240-97에 따라 기포상 고무 및 사에 대해 애스커 C 듀로미터를 사용하되, 5mm 직경의 구형 결각이 있는 것을 사용한다.

본 발명의 발포체는 바람직하게는 최소 단면적이 1000mm^2 이상, 바람직하게는 1500mm^2 이상, 가장 바람직하게는 2000mm^2 이상이다. "최소 단면적"은 발포체의 최소 단면적을 나타낸다. 예를 들면, 폭 50mm x 두께 20mm x 길이 3m 의 판자형 발포체의 최소 단면적은 1000mm^2 이다. 발포체가 시트 또는 판자형인 경우, 두께는 1mm 이상, 바람직하게는 3mm 이상, 보다 바람직하게는 5mm 이상, 더욱 바람직하게는 7mm 이상이다. 폭은 50mm 이상, 바람직하게는 75mm 이상, 보다 바람직하게는 1000mm 이상이다. 본원에서 사용되는 발포체 판자 또는 시트의 "두께"는 이의 최소 단면적(예: 한 평면으로부터 맞은편 평면까지 측정한 단면적)을 나타낸다. 발포체가 원형 또는 막대형으로 존재하는 경우, 직경은 바람직하게는 40mm 이상, 바람직하게는 50mm 이상, 보다 바람직하게는 75mm 이상이다.

발포체의 강하 테스트 최적 C - 인자(ASTM - D1596)는 6이하, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 4 이하이다.

현재 본 발명의 발포체에 필적하는 밀도와 연속기포 또는 독립기포 함량의 발포체가 사용되는 모든 적용 분야에 본 발명의 발포체가 사용될 수 있다. 이러한 적용 분야에는 컴퓨터, 텔레비전 및 부속용품과 같은 전자제품 완제품의 쿠션 포장재(예: 코너 블록, 보강재, 안장, 주머니, 백, 봉투, 오버랩, 간지, 캡슐재); 폭발성 물질 또는 장치의 포장 또는 보호재; 물건 조작 수단(트레이, 휴대 박스, 박스 라이너, 휴대 박스 삽입물 및 분리대, 분로, 속, 보드, 부분 스페이서 및 부분 분리대); 작업대 보조물(에이프론, 테이블 및 벤치 덮개, 마루 매트, 시트 쿠션); 자동차(헤드라이너, 범퍼 또는 도어에서의 충격 흡수대, 카펫 지지층, 방음재); 부양물(예: 구멍 잭킷, 조끼 및 벨트); 스포츠 및 레저용품(예: 체육 매트 및 바디보드); 단열재(예: 건설 및 건축용 단열재); 방음재(예: 건설 및 건축용 방음재); 개스킷, 그로밋, 밀봉재; 인쇄 및 타이프라이터 감음재; 디스플레이 용기 삽입물; 미사일 컨테이너 패딩재; 군사용 셀 홀더; 운송시 각종 물품의 차단 및 보강재; 보존 및 포장재; 자동차 덜커짐방지 패드, 밀봉재; 의학 장치, 피부 접촉 패드; 쿠션 처리된 펠릿; 및 진동 분리 패드를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 상술한 리스트는 단지 다수의 적합한 적용 분야를 예시한 것이다. 당 분야의 숙련가들에게는 본 발명의 범위 또는 요지에서 벗어나지 않으면서 추가의 적용이 이루어질 수 있음이 명백할 것이다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하며, 이러한 실시예가 본 발명의 범주를 한정하지는 않는다. 아라비아 숫자는 본 발명의 실시예를 설명하며, 알파벳 문자는 비교 실시예를 나타낸다. 별도의 언급이 없는 한, 모든 부 및 %는 중량 기준이며, 모든 온도는 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

시험 방법

성분(A) SRIP의 분자량 지시제로서 I_2 (ASTM D - 1238, 조건 $190^{\circ}\text{C}/2.16\text{kg}$ ("조건(e)"로서 이전에 공지되어 있음))를 사용한다.

SRIP 스티렌 함량과 아탁틱 폴리스티렌(aPS) 농도를 측정하기 위해 양성자 핵자기 공명(^1H NMR)을 사용한다. 1,1,2,2 - 테트라클로로에탄 - d_2 (tce - d_2) 중에서 양성자 NMR 샘플을 제조하여 총 용액 중량을 기준으로 하여 1.6 내지 3.2중량%의 중합체를 함유하는 용액을 수득한다. 샘플 농도를 측정하기 위한 대략적인 지침으로서 중합체 I_2 를 사용하며, 이때 $2\text{g}/10\text{분}$ 을 초과하는 I_2 에 대해 3.2중량%이고, 1.5 내지 $2\text{g}/10\text{분}$ 의 I_2 에 대해 2.4중량%이고, $1.5\text{g}/10\text{분}$ 미만의 I_2 에 대해 1.6중량%이다. 적합한 장치 및 관련 작동 조건은 80°C 에서 샘플 탐침을 갖는 바리안(Varian) vxr 300이고, 5.99ppm 에서 tce - d_2 의 잔여 양성자, 스위프 폭 = 5000Hz , 획득 시간 = 3.002sec , 펄스 폭 = $8\mu\text{sec}$, 주파수 = 300MHz 및 지연 = 1sec 를 기준으로 한다. 기준으로서 M_w 가 192,000인 폴리스티렌의 샘플을 사용한다.

에틸렌 - 스티렌 인터폴리머(ESI) #1 - 3, 5 - 7의 제조방법

촉매로서 1H - 사이클로펜타[1]페난트렌 - 2 - 일)디메틸(t - 부틸아미도) - 실란티탄 1,4 - 디페닐부타디엔을 사용하여, 혼합용 인게솔 - 드레서(Ingersoll - Dresser) 이축 펌프가 구비된 연속 작동식 루프 반응기(36.8갤론(gal) 139리터 용량)에서 ESI #1 - 3, 5 - 6을 제조한다. 체류시간이 약 25분이고 475psig(3,275kPa)에서 반응기에 액체를 충전시킨다. 주입기 및 케닉스(Kenics™) 정적 혼합기를 통해 펌프 흡입부로 원료 및 촉매/조촉매를 공급한다. 2개의 직렬 케미니어 - 케닉스(Chemineer - Kenics™) 10 - 68 타입 BEM 다중관 열 교환기(둘 다 열 전달을 증대시키기 위해 트위스트된 테이프를 함유한다)를 공급하면서 펌프로부터 2" 직경의 라인으로 재료를 방출시킨다. 최종 교환기에서 방출되면서, 루프가 인젝터 및 정적 혼합기를 통해 펌프의 흡입부로 재순환한다. 2개의 교환기 사이의 루프 반응기로부터 방출 스트림을 제거한다.

2개의 상이한 공급원으로부터 반응기에 용매를 공급한다. 새로운 톨루엔 스트림을 사용하여 반응기 밀봉부에 새로운 흐름을 공급한다(20lb/hr(9.1kg/hr)). 650lb/in² 게이지(psig)(4,583kPa)에서 반응기에 용매 및 스티렌을 공급하기 위해 병렬 연결되어 있는 5개의 8480 - 5 - E 풀사피더(Pulsafeeder™) 격막 펌프의 흡입부 상에서 재순환 용매를 장애되지 않은 스티렌 단량체와 혼합한다.

687psig(4,838kPa)에서 반응기에 에틸렌 스트림을 공급한다. 수소를 에틸렌 스트림에 도입한 다음, 에틸렌/수소 혼합물을 용매/스티렌 스트림과 주변에서 혼합한 다음, 반응기에 도입한다. 혼합된 스트림을 반응기 루프에 도입시키면서 2°C로 냉각시킨다.

반응기로부터의 생성물에 촉매 불활성화제(용매와 혼합된 물)를 첨가함으로써 중합을 중지시킨 다음, 무수 중합체 펠릿 형태의 생성물(총 휘발물 1000 미만)을 회수한다.

ESI #4의 중합방법

475psig(3,275kPa)에서 유동 액체가 충전되어 있는 6갤론(22.7리터), 오일 잭팅된 자동 연속 교반식 자동 반응기(CSTR)에서 ESI #4를 제조한다: 30psig(207kPa)에서 반응기에 톨루엔 용매를 공급한다. 30psig(207kPa)에서 반응기에 장애되지 않은 스티렌 단량체를 공급한다. 600psig(4,137kPa)의 에틸렌 공급 압력을 사용하여 ESI #1 - 3, 5 및 6을 제조하는 데 있어서 합한 스트림을 제조하되, 5°C의 온도에서 반응기에 공급한다. ESI # 1 - 3, 및 5 - 7을 회수하는 데 사용되는 것과 유사한 방법으로 무수 중합체 생성물의 형태로 중합체 생성물을 회수한다.

다양한 각각의 에틸렌 스티렌 인터폴리머(ESI # 1 - 7)를 제조하는 데 사용되는 각종 촉매, 조촉매 및 가공 조건을 표 1에 요약하였고, 이들의 특성을 표 2에 요약하였다. 모든 샘플은 조촉매로서 트리스(펜타플루오로페닐)보란(FAB)(CAS # 001109 - 15 - 5)(Boulder Scientific)를 사용하고 스캐빈저로서 개질된 메틸알루미늄옥산(MMAO)(CAS# 146 905 - 79 - 5)(Akzo Nobel, MMAO - 3A)를 사용한다. 촉매로서 (3급 - 부틸아미도)디메틸(테트라메틸사이클로펜타디에닐)실란 - 티탄(II) 1,3 - 펜타디엔을 사용하여 제조하는 ESI - 1 이외에는, 모든 ESI는 촉매로서 (1H - 사이클로펜타[1] - 페난트렌 - 2 - 일)디메틸(3급 - 부틸아미도) - 실란티탄 1,4 - 디페닐부타디엔을 사용한다.

ESI #S 1-7의 제조조건

ESI #	반응기 온도 °C	용매 유속 LB/HR	에틸렌 유속 LB/HR	수소 유속 SCCM	스티렌 유속 LB/HR	에틸렌 전환율% R-SION	B/TI 비	MMAO /-TI 비
1	90	580	50	30	50	92	3.0	3.3
2	88.0	590	55	250	133	94.0	3.50	4.9
3	61.0	386	20	0	100	88	3.50	2.5
4	N/A	34.99	4.01	10	3	90.94	3.01	5
5	100	432	64	650	36	97	4.0	6.0
6	74	315	24	50	70	93	5.3	8.2
7	79	799	65	700	250	95	3.7	6.0

N/A =입수 못함

ESI #8 및 ESI #9는 각각 WO 98/10015의 표 15의 ESI #2 및 ESI #3이다.

ESI #S 1 - 7.의 특성

ESI #	스티렌 공중합체 중량%	스티렌 공중합체 몰%	aPS 중량%	I ₂ (g/10 min)	피크 결정질 용점 T _m (°C)	T _g (°C)
1	31.1	10.8	2.6	1.10	74.3	-16.3
2	44.6	17.8	11.5	1.52	51.6	-14.6
3	69.5	38.0	8.9	0.94	NONE	+16.3
4	31.3	10.9	1.0	1.0	NM	NM
5	30.8	10.7	0.4	0.40	NM	NM
6	68.4	36.8	2.8	0.84	NM	NM
7	70.1	38.7	6.0	1.08	NM	NM
8	47	20	0.8	1.5	NM	NM
9	69	39	1.8	1.5	NM	NM

NM = 측정되지 않음

추가 혼합물/발포체 성분

LDPE - 1 = LDPE(2.4g/10분의 I₂ 및 0.924g/cm³의 ρ).

LDPE - 2 = LDPE(1.8g/10분의 I₂ 및 0.923g/cm³의 ρ).

LDPE - 3 = LDPE(2.0g/10분의 I₂ 및 0.924g/cm³의 ρ).

PP - 1 = 고온 용융 강도 PP(Montell PROFAXTM PF814).

PP - 2 = 단독중합체 PP(Montell PROFAXTM 6823).

산화방지제 = 이가녹스(IganoxTM) 1010(시바).

핵 형성제 = 활석 또는 하이드로세룰TM CF40E(보링거 인겔하임).

투과성 개질제 = 글리세롤 모노스테아레이트.

실시예(Ex) 1 및 비교실시예(Comp Ex A 및 B)

단축 압출기, 혼합기, 냉각기 및 발포 다이를 포함하는 발포체 장치를 사용하여, 표 3에 제시한 발포 온도에서 표 3에 제시된 조성물로부터 발포 생성물을 제조한다. 모든 샘플은 핵형성제로서 하이드로세룰TM CF40E(보링거 인겔하임)을 사용하고 아무 것도 사용하지 않은 샘플 1e 이외에는 이가녹스 1010 0.06phr, 글리세롤 모노스테아레이트 0.5phr을 사용하며, 모든 양은 총 중합체 중량 100중량부를 기준으로 한다. 생성된 발포체에 대해 표 3에 제시된 바와 같이 물리적 특성을 시험한다. 보드의 치수는 두께가 9 내지 25mm이고 폭이 115 내지 158mm이며 단면적이 1000mm²을 초과한다.

ρ , 연속기포 함량, 기포 크기, 압축 강도(25% 압축시의 강도) 및 압축 경화를 각각 ASTM 시험 방법 제D3575 - 93(부록 W, 방법 B), D2856 - 94, D3573 - 93(부록 B), 및 DIN 53572에 따라 측정한다. 동력학적 쿨링 C - 인자는 ASTM D1596에 따라 측정한다. 발포체를 이의 원래 두께의 90%까지 압축시키고 하중을 제거한 다음 24시간 후의 회복율을 측정함으로써 압축 회복율을 측정한다.

표 3의 데이터에 제시된 바와 같이, PE/ESI 혼합물을 사용하는 발포 온도 윈도우는 4°C(특정 조성물의 경우) 정도로 넓고, LDPE의 경우 발포 윈도우는 전형적으로 1°C 이하보다 훨씬 크다. 또한, 놀랍게도, LDPE/ESI 혼합물은 온도 범위는 ESI 수지의 Tg 및 결정질 융점보다 훨씬 높은 온도 범위인 101 내지 110°C 정도로 높은 온도에서 발포한다.

실시예 1a 내지 1r은, 본 발명의 혼합물이 연속기포 함량이 10 내지 61용적%의 범위인 안정한 발포체를 용이하게 제공한다는 것을 보여준다. 이는, 안정한 발포체의 경우 연속기포 상한이 전형적으로 20용적%인 압출된 LDPE와 대비된다. 이는 온도가 일단 LDPE 결정질 융점을 초과하면 급속하게 점도가 강해지기 때문이다. 점도 강하는 후속적으로 다이 이후에 발포체 강화를 일으킨다.

실시예 1b 내지 1e는, LDPE와의 혼합물에서 ESI - 3을 사용하면, 글리세롤 모노스테아레이트가 존재하지 않고 연속기포 함량이 26용적% 정도로 높은 경우에도, 발포체로부터 이소부탄이 현저하게 서서히 투과한다는 점을 나타낸다(비교 실시예 A 및 B와 대조됨). 이는 본 발명의 혼합물이 투과성 개질제가 부재하는 경우에 조차 치수적으로 안정한 발포체를 제공한다는 점을 보여준다.

표 3의 데이터는, 본 발명의 발포체가 LDPE로 제조된 대조용 발포체(비교실시예 A 및 B)보다 작은 기포를 가짐을 나타낸다. 발포체 1e 내지 1i, 1k 내지 1o 및 1q 내지 1r은 비교실시예 A 및 B의 LDPE 발포체에 비해 경도가 훨씬 낮다. 개선된 연성 및 기포 구조는 보다 매끄러운 표면과 함께 미관을 보다 개선시키며 부드러운 촉감, 연마 처리를 덜 요한다는 점(예: 자동차 부품의 재료 취급시)에서 기능적으로 바람직하다. ESI - 2 및 ESI - 3은 공중합체 스티렌 함량이 15몰% 이상인 반면, ESI - 1은 공중합체 스티렌 함량이 10.8몰%라는 점을 유의해야 한다.

추가로, 일부 LDPE/ESI 혼합물(특히, ESI - 1 및 ESI - 3으로 제조된 것들)은 LDPE만으로 제조된 발포체에 비해 쿨링 특성을 개선시킨다(C - 인자가 보다 낮다). 수학적 C = (G값 x 발포체의 두께)/(강하 높이)[여기서, G값은 실온에서 28일 동안 발포체를 시효처리한 후에 발포체 상에 하중을 강하시킴으로써 ASTM D1596에 따라 측정한다]을 사용하여 최저 G값에 상응하는 정적 하중에서 최적 C - 인자를 산정한다.

실시에/비교실시에		A	B	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	1l	1m	1n	1o	1p	1q	1r
110% (중량%)	100	100	75	75	50	50	50	50	75	75	75	75	75	50	50	50	50	75	75	50	50
EN1 (중량%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	50
EN2 (중량%)	-	-	-	-	-	-	-	-	35	25	25	25	25	50	50	-	-	-	-	-	50
EN3 (중량%)	-	25	25	25	50	50	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
발포 온도 (°C)	111	111	109	105	103	103	101	103	110	109.5	109	108.5	106	105	104	103	101	109	107	106	105
이소부탄 (mm)	8	10	8	8	10	10	10	10	8	8	8	8	8	8	8	10	10	10	8	8	10
액 형성계 (mm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
P (kg/cm²)*	32.6	29.7	35.9	37.3	37.2	26.5	26.5	27.7	35.2	34.5	34.2	33.3	33.7	29.2	27.5	27.7	26.5	38.1	31.5	30.9	30.3
단축기포 용적%	13.9	17.7	28.8	10.7	19.9	20.2	25.9	50.1	50.6	45.7	37.8	19.9	60.9	51.2	49.3	34.0	19.5	11.7	57.9	55.8	53.8
3차원 평균기포 크기 (mm)	1.32	1.23	0.95	0.96	0.88	0.84	0.89	0.99	0.96	1.02	1.02	1.06	0.75	0.84	0.83	0.85	1.08	1.10	0.95	1.00	1.00
이소부탄 중량%	0.87	0.63	0.43	1.30	2.41	2.85	1.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.88	0.00	0.14	0.20	0.40	0.15	0.09	0.03
경도(에스커 (C)	33	28	29	33	29	29	29	27	23	23	23	24	28	14	19	20	20	27	32	17	17
10% 평균 압축 용력 (MPa)	36	35	23	30	34	NM	NM	29	21	NM	NM	NM	29	NM	19	NM	20	NM	39	NM	14
25% 평균 압축 용력 (MPa)	56	61	49	62	55	NM	NM	50	40	NM	NM	NM	49	NM	36	NM	38	NM	56	NM	31
50% 평균 압축 용력 (MPa)	112	104	95	114	108	NM	NM	105	83	NM	NM	NM	100	NM	88	NM	92	NM	108	NM	79
압축 경화율(%)	5.34	5.23	5.61	5.62	3.74	NM	NM	3.94	1.72	NM	NM	NM	5.63	NM	3.71	NM	3.06	NM	7.55	NM	5.61
압축 회복율(%)	97.7	97.2	97.6	97.9	98.6	NM	NM	98.7	97.8	NM	NM	NM	97.8	NM	98.5	NM	98.9	NM	97.2	NM	98.1
1차 강하 C-인자	3.43	3.53	NM	2.81	3.17	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	3.62	NM	NM	4.41	NM	3.39	NM	2.76	2.76
2차 강하 C-인자	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
표면 (RMS)*	R	R	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	R	R	R	R

* 28일 시효처리한 후의 특성; R=기결; S=과거름; NM=과경되지 않음.

실시에 1의 발포제

* 28일 시효처리한 후의 특성: R=기원, S=에크러움, NM=측정되지 않음.

실시에 1의 발포체

실시에 2 및 비교실시에 C 및 D

표 4에 제시된 바와 같은 조성 및 공정 조건을 사용하여 보다 대규모의 압출 발포 라인을 사용하여 실시예 1을 반복한다. ASTM D357 - 93(부록 BB)을 사용하여 크리프를 측정한다.

비교실시예/실시예	C	D	2a	2b
LDPE-2 (중량 %)	100	100	70	70
ESI-7 (중량 %)	0	0	30	30
발포 온도 (°C)	109.2	109.2	105.3	105.3
이소부탄 (phr)	8	12	8	12
산화방지제 (phr)	0.047	0.047	0.054	0.054
활석 (phr)	0.5	0.1	0.5	0.1
글리세롤 모노스테아레이트 (phr)	0.22	0.35	0.22	0.35
ρ (pcf/kg/m ³)	2.17/34.8	1.47/23.6	1.94/31.1	1.32/21.2
판자 두께 (in/mm)	1.88/48	1.38/35	1.64/42	1.94/49
판자 폭 (in/mm)	25.0/635	25.8/655	26.3/668	29.3/744
표면	거칠	거칠	매끄러움	매끄러움
3차원 평균 기포 크기 (mm)	1.29	3.83	1.76	2.36
경도 (에스커 C), 표면 없음	21	9	18	9
연속기포 용적%	7.3	16.5	6.5	16.3
압축 경화율%	21.6	16.2	18	11.5
압축 크리프율(2psi에서 3주)	10	--	6	--
압축 크리프율(1.5psi에서 3주)	--	44	--	23
압축 회복율(%)	97.4	98.2	98.1	98.1

표 4의 데이터는, LDPE와 ESI - 7의 혼합물로부터 제조된 발포체(실시예 2a 및 2b)가 비교용 발포체 C 및 D에 비해 표면이 더 매끄럽고 일정한 양의 발포제를 사용하는 경우 밀도가 더 낮고 압축 경화가 감소되며 압축 크리프가 감소됨을 나타낸다.

실시예 3 : 폴리프로필렌/ESI 혼합물

50rpm으로 190 내지 200°C의 온도에서 8분 동안 하아케(Haake) 혼합 용기를 사용하여 PP와 ESI의 수지 혼합물을 제조한다. 혼합물 뿐만 아니라 순수한 PP, ESI 및 LDPE 수지의 용융 강도 시험을 190°C에서 수행한다. 당해 시험은 연신 공명 또는 파단이 일어날 때까지 일정하게 가속시키는 경우 용융된 중합체의 스트랜드를 인장시키는 단계를 포함한다. 당해 시험은 인취 장치로서 레오텐스 장치와 모세관 레오미터를 사용한다. 인취 속도의 함수로서 스트랜드를 단축 신장하는데 소요되는 힘을 기록한다. 연신 공명 또는 파단이 일어나기 전의 최대 힘이 용융 강도에 상응한다. 시험 조건은 질량 유속이 1.35g/min이고 온도가 190°C이며 모세관 길이가 2.1mm이고 피스톤 직경이 9.54mm이고 피스톤 속도가 0.423mm/sec이며 연신 강하 길이(인취 휠로의 다이 배출)가 100mm이고 가속도가 2.4mm/sec²이며 냉각은 주변 공기를 사용하여 수행한다.

표 5는 시험 결과를 요약한 것이다. 데이터는 PP/ESI 혼합물이 순수 PP에 비해 용융 신도(속도로 측정됨)가 개선되고 순수 LDPE 및 ESI(PP 보다 발포되기 용이한 2개의 중합체)의 용융신도와 유사함을 나타낸다. 이는 PP로부터 중합체 발포체를 제조하는 능력을 개선시키는 것으로 해석된다.

용융 특성 시험 결과

중합체	I ₂ (dg/min)	용융 강도(CN)	속도 (mm/s)
PP-1	1.05	42	48
PP-2	0.16	28	23
LDPE-3	2.04	8	185
ESI-4	0.98	6	237
75/25 PP-1/ESI-4 혼합물	N/A	9	204
75/25 PP-2/ESI-4 혼합물	N/A	9	105

실시예 4

실시예 1에서 사용된 것과 유사한 압출 발포 장치와 스트랜드 발포체 다이를 사용하여, 표 6에 제시된 발포 온도에서 표 6에 제시된 조성물로부터 합체된 발포체 스트랜드 구조의 발포체 판자를 제조한다. 당해 조성물은 또한 활석, 스테아르산칼슘 및 이가녹스™ 1010을 포함하며, 각각 중합체 혼합물 100중량부당 0.6phr의 하중하에 수행되고 발포제로서 이소부탄 5.9phr을 사용한다. 다이는 0.144in(0.36cm)의 거리로 떨어져 있는 직경이 0.42inch(1.07mm)인 다수의 구멍을 갖는다.

표 6은 다수의 발포체의 특성[실온(통상 23°C)에서 7일 동안 시효처리한 후에 측정]을 요약한 것이다. 기포 크기 및 압축 강도에 대한 데이터는 3가지 방향(길이, 폭 및 두께)의 값을 평균 낸 것이다. 압축 경화율(50% 압축시)은 ASTM 시험 D3575 - 93에 따라 측정한다.

실시예 번호	발포체 조성	발포 온도 (°C)	밀도 (pcf/ kg/m ³)	연속 기포 (용적%)	기포 크기 (mm)	압축 강도 (psi/kPa)	압축 경화율 (%)
4a	75/25 PP-1/ESI-5	152	3.28/52.5	40.0	0.83	24.0/165	33.2
4b	75/25 PP-1/ESI-5	151	3.22/51.6	39.2	0.81	22.3/154	33.0
4c	75/25 PP-1/ESI-5	149	3.05/48.9	24.4	0.79	22.6/156	32.8
4d	75/25 PP-1/ESI-5	147	3.10/49.7	22.2	0.92	22.8/157	33.0
4e	50/50 PP-1/ESI-5	146	3.45/55.3	85.5	0.67	9.7/67	12.4
4f	50/50 PP-1/ESI-5	144	N/A	62.9	0.69	N/A	N/A
4g	75/25 PP-1/ESI-6	153	2.74/43.9	71.8	0.73	15.3/105	30.9
4h	75/25 PP-1/ESI-6	151	2.56/41.0	63.2	0.66	14.4/99	31.2
4i	75/25 PP-1/ESI-6	148	2.43/38.9	30.4	0.70	16.3/112	31.2
4j	75/25 PP-1/ESI-6	146	2.43/38.9	22.5	0.70	15.8/109	31.0
4k	50/50 PP-1/ESI-6	146	3.21/51.4	88.3	0.74	9.2/62	23.3
4l	50/50 PP-1/ESI-6	144	2.89/46.3	78.7	0.73	8.6/59	25.1

표 6의 데이터는, PP-1과 ESI-5 및 ESI-6의 혼합물이 연속기포 함량이 22 내지 88용적%의 범위인 안정한 저밀도 발포체를 제공한다는 것을 보여준다. 발포 온도 윈도우는 7°C 정도로 넓다. ESI-5와 ESI-6 함량이 25중량%에서 50중량%로 증가하면 압축 강도가 저하(압축 편향으로 공지됨)되며 압축 경화율도 저하된다. 압축 강도가 낮은 값을 가진다는 것은 보다 연질의 발포체가 수득된다는 것을 나타낸다.

실시예 5 및 비교 실시예 E 및 F

발포제로서 이소부탄을 7.5phr의 농도로 사용하면서 실시예 2를 반복하여, 표 7에 제시된 바와 같이, LDPE-2와 ESI-8 또는 ESI-9와의 혼합물을 제조한다.

실시예/ 비교실시예	발포체 조성	발포 온도 (°C)	발포체 밀도 (pcf/- kg/m ³)	연속기포 (Vol%)
5a	50/50 LDPE-2/ESI- 8	106	2.38/38.1	7.0
E	20/80 LDPE-2/ESI- 8	67	38.67/619	61.5
5b	50/50 LDPE-2/ESI- 9	104	1.95/31.2	3.2
F	20/80 LDPE-2/ESI- 9	82	41.98/672	53.9

표 7의 데이터는, ESI의 함량이 높은 경우(성분(A) 및 성분(B)을 합한 중량을 기준으로 하여 60중량% 이상인 경우) 발포체 붕해가 일어난다는 것을 보여준다.

유사한 결과가 기타 혼합물 조성, 발포제 및 첨가제 배합으로부터 얻어질 수 있으며, 이들은 모두 본원에 기재되어 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

가교결합된 겔 함량이 10% 이하이고 밀도가 250kg/m³ 이하인 중합체 발포체로서, 당해 발포체 중에서 중합체의 70중량% 이상이,

(A) (1) 하나 이상의 비닐 또는 비닐리덴 방향족 단량체(a), 하나 이상의 입체 장애된 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 단량체(b) 또는 하나 이상의 방향족 비닐 또는 비닐리덴 단량체와 하나 이상의 입체 장애된 지방족 또는 지환족 비닐 또는 비닐리덴 단량체의 혼합물(c)로부터 유도된 단량체 단위 8 내지 65몰% 및

(2) 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 지방족 α -올레핀 또는 이들의 혼합물로부터 유도된 단량체 단위 35 내지 92몰%를 포함하며,

성분(1) 및 성분(2)로부터 유도된 단량체 단위가 80몰% 이상이고, 용융 유량이 0.05 내지 1000g/10분이고 결정질 융점 또는 유리 전이 온도가 약 80°C 이하인 하나 이상의 실질적인 랜덤 인터폴리머 5 내지 60중량% 및

(B) 성분(1)(a), 성분(1)(b) 또는 성분(1)(c)로부터 유도되는 단량체 단위를 전혀 함유하지 않으며, 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 지방족 α - 올레핀 및 극성 그룹을 함유하는 탄소수 3 내지 20의 지방족 α - 올레핀으로부터 선택되는 단량체로부터 유도되는 단량체 단위가 80몰% 이상인 하나 이상의 중합체 95 내지 40중량%의 혼합물[성분(A)와 성분(B)의 함량은 당해 혼합물, 즉 성분(A)와 성분(B)의 총 중량을 기준으로 한다]을 포함하는 중합체 발포체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 성분(A)가 성분(1) 15 내지 65몰%와 성분(2) 85 내지 35몰%로부터 중합된 것(여기서 언급된 몰%는 성분(1)과 성분(2)의 총 몰을 100몰%로 하여 산정한 값이다)인 발포체.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 발포체의 연속기포 함량이 20용적% 이상인 발포체.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)(1)이 스티렌이고, 성분(A)(2)가 에틸렌인 발포체.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)가 밀도가 0.94g/cm^3 미만이고 용융 유량이 0.01 내지 100g/10분인 하나 이상의 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체인 발포체.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)가 용융 유량이 0.01 내지 100g/10분인 하나 이상의 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공중합체인 발포체.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)가, 탄소수 3 내지 20의 지방족 α - 올레핀 이외에, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 중합가능한 단량체로부터 유도되는 단량체 단위 1 내지 20몰%를 추가로 함유하는 발포체.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)가, 성분(A)(1) 또는 (A)(2) 이외에, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 중합가능한 단량체로부터 유도되는 중합체 단위 1 내지 20몰%를 추가로 함유하는 발포체.

청구항 9.

제1항에 있어서, 밀도가 5kg/m^3 이상인 발포체.

청구항 10.

제4항에 있어서, 성분(A)가 스티렌으로부터 유도되는 단량체 단위 27몰% 이상을 함유하는 발포체.

청구항 11.

제1항에 있어서, 탄산칼슘, 활석, 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 점토, 실리카, 스테아르산바륨, 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 규조토, 시트르산, 중탄산나트륨 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 하나 이상의 핵형성제를 추가로 포함하는 발포체.

청구항 12.

제1항에 있어서, 무기 충전제, 안료, 산화방지제, 산 스캐빈저, 자외선 흡수제, 난연제, 가공 조제, 압출 조제, 투과성 개질제, 정전기방지제, 기타 열가소성 중합체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 발포체.

청구항 13.

제1항에 있어서, 발포체 내부에 다수의 채널이 형성되어 있으며, 이러한 채널이 발포체의 종축 팽창 방향과 상관없이 기체 투과 교환을 증대시키거나 촉진시키며, 이로써 발포제가 발포체로부터 방출되고 공기가 발포체로 유입되는 발포체.

청구항 14.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)가 밀도가 0.94g/cc 미만이고 용융 유량이 0.01 내지 100g/10분인 폴리에틸렌 단독중합체, 폴리프로필렌 단독중합체, 에틸렌 - 비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌 - 아크릴산 공중합체 중의 하나 이상인 발포체.

청구항 15.

제1항 또는 제2항에 있어서, 두께가 20mm 이상이고 폭이 50mm 이상인 판자, 두께가 1mm 이상이고 폭이 1000mm 이상인 시트 또는 직경이 40mm 이상인 로드 형태를 갖는 발포체.

청구항 16.

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 발포체 비드 또는 팽창 및 융합된 열가소성 발포체 비드로서 성형되며, 이러한 비드의 애스커 C 경도(Asker C hardness)가 80 미만인 발포체.

청구항 17.

제1항 또는 제2항에 있어서, 합체된 스트랜드 형태의 일체형 발포체 구조를 갖는 발포체.

청구항 18.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)가 하나 이상의 커플링제에 의해 개질된 폴리프로필렌인 발포체.

청구항 19.

제18항에 있어서, 커플링제가 아지드 화합물인 발포체.

청구항 20.

혼합물을 중합체 용융물로 전환시키는 단계(I),

승압에서 중합체 용융물에 하나 이상의 발포제를, 당해 중합체 용융물에 포함된 중합체 1kg당 0.2 내지 5.0g - mol의 총량으로 존재하도록 도입하여, 성형 가능한 겔을 형성시키는 단계(II),

성형 가능한 겔을 최적의 온도로 냉각시키는 단계(III) 및

단계(III)으로부터의 성형 가능한 겔을 다이를 통해 저압 영역으로 압출하여 발포체를 형성하는 단계(IV)를 포함하는, 제1항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 따르는 중합체 발포체의 제조방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 다이가 다수의 오리피스를 가지며, 이때 오리피스 간격이, 압출물의 인접 스트림의 표면이 서로 저압 영역에서의 발포 단계 동안 접촉하여 접촉면이 서로 접촉함으로써 합체된 스트랜드 발포체인 일체형 발포체 구조를 제공하기에 충분한 정도로 접촉되기에 충분한 거리인 방법.

청구항 22.

제20항에 있어서, 단계(III) 및 단계(IV)가, 겔을 발포시키지 않는 온도 및 압력이 유지되는 발포 지연 영역에 발포 가능한 겔을 우선 집적시킨 다음 집적된 겔을 다이를 통해 주기적으로 압출시키는 집적 압출 수단을 사용하는 중간 공정을 구성하는 방법.

청구항 23.

제20항에 있어서, 최적 온도가 발포가 일어나지 않는 온도이고, 단계(IV)가 전혀 발포가 일어나지 않도록 변형되고 생성된 압출물이 펄릿화되어 팽창 가능한 열가소성 비드를 형성하는 방법.

청구항 24.

혼합물을 중합체 용융물로 전환시키는 단계(I),

중합체 용융물을 냉각 및 과립화시켜 분리된 수지 입자들을 형성하는 단계(II),

수지 입자를 실질적으로 불용성인 액체 매질 속에서 분산시킴으로써 현탁액을 생성시키는 단계(III),

승온 및 승압에서 현탁액에 하나 이상의 발포제를, 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.2 내지 5.0g - mol/kg의 총량으로 존재하도록 도입하여, 발포제가 혼입되어 있는 수지 입자를 형성시키는 단계(IV) 및

단계(IV)로부터 형성되는 생성물을, 발포체 비드로의 전환을 촉진시키는 환경으로 급속히 방출시키는 단계(V)를 순차적으로 포함하는, 열가소성 발포체 비드 형태의 제1항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 따르는 발포체의 제조방법.