

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C08J 9/04

B29C 47/00

C08F 10/06

(45) 공고일자 1999년03월20일

(11) 등록번호 특0169075

(24) 등록일자 1998년10월08일

(21) 출원번호

특1996-702100

(65) 공개번호 특1996-705873

(22) 출원일자

1996년04월24일

(43) 공개일자 1996년11월08일

번역문제출일자

1996년04월24일

(86) 국제출원번호

PCT/JP 95/00126

(87) 국제공개번호 WO 95/20622

(86) 국제출원일자

1995년01월31일

(87) 국제공개일자 1995년08월03일

(81) 지정국

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 데
마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르
크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴

국내특허 : 캐나다 중국 영국 일본 대한민국 미국 베트남 멕
시코

(30) 우선권주장

94-9394 1994년01월31일 일본(JP)

(73) 특허권자

아사히 가세이 고교 가부시끼가이샤 유미꾸라 레이이찌

일본국 530 오사까후 오사까시 기따꾸 도지마하마 1쪼메 2방 6고

(72) 발명자

후까사와 요시히또

일본국 513 미에겐 스즈까시 히라따나까마찌 1쪼메 3-221

하시모또 사또시

일본국 710 오까야마겐 구라시끼시 니시아찌신덴 590 아사히 가세이 구라시
끼료

(74) 대리인

주성민

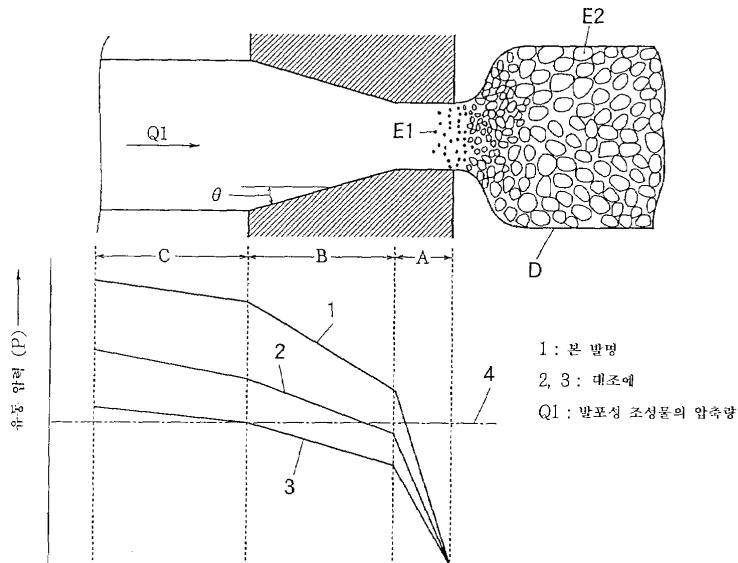
심사과 : 품질표**(54) 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체****요약**

본 발명은 기포벽에 의해 규정되는 다수의 독립 기포를 함유하여 이루어진 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체로서, 상기 기포벽은 발포체의 매트릭스를 구성하고, 이 매트릭스는 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 3.0×10^6 포이즈 이상이고, 2축 신장 변형 경화율 α 가 0.25 이상[단, 2축 변형 경화율은 다음식]:

$$\alpha = 0.77 \times (\log \eta_2 - \log \eta_1)$$

(식 중, η_1 은 2축 신장 변형이 0.01일 때의 2축 신장 정도를 나타내고, η_2 는 2축 신장 변형이 0.2일 때의 2축 신장 정도를 나타냄)로 정의된다]인 프로필렌 중합체 수지로 이루어지고, 20mm 이상의 두께, 0.005 내지 0.03g/cm^3 의 밀도, 0.4 내지 2.0mm의 평균 기포 직경 및 80% 이상의 독립 기포율(단, 독립 기포율은 발포체내의 독립 기포 및 연속 기포의 전체 체적에 대한 독립 기포의 체적의 %로서 정의된다)을 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체에 관한 것이다. 본 발명의 수지 발포체는 높은 완충 성능 및 기계적 강도 특성 뿐 아니라 경량을 나타내므로, 다양한 크기로 절단 가공한 후 생성된 수지 발포체 제품은 완충 포장재, 부유재 및 단열재 분야에서 유리하게 사용될 수 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

프로필렌 중합체 수지 압출 발포체

[발명의 배경]

[기술 분야]

본 발명은 신규 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체에 관한 것이다. 더욱 상세히는, 본 발명은 높은 점탄성 특성을 갖는 프로필렌 중합체 수지로 이루어진 매트릭스로 이루어지고, 20mm 이상의 큰 두께와 $0.03g/cm^3$ 이하의 작은 밀도를 갖고, 평균 기포 직경이 0.4 내지 2.0mm이며, 독립 기포율이 80% 이상이 신규 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체에 관한 것이다. 본 발명의 발포체는 경량일 뿐 아니라, 높은 완충성능 및 우수한 기계적 강도를 가지므로, 각종 형상으로 절단 가공되어 완충 포장재, 부유재 및 단열재 등의 분야에서 유리하게 이용되는 것이 가능하다.

[배경기술]

종래에는, 폴리에틸렌 중합체 수지 압출 발포체가 널리 알려져 있으나, 그의 물성 측면에서 문제점들이 있었다. 한편, 프로필렌 중합체 수지는 폴리에틸렌 수지에 비하여 높은 강성을 가지므로, 프로필렌 중합체 수지로부터 발포체를 제조할 경우 적은 양으로 수지를 사용해도 높은 기계적 강성을 나타내는 발포체를 얻을 수 있어서, 경량 및 우수한 기계적 특성을 갖는 발포체 제품을 제조할 수 있다. 따라서, 근년에는 프로필렌 수지 발포체를 개발하려는 다양한 시도가 있었다.

예를들면, 일본국 특개평 제4-363227/1992호 공보, 국제특허공개 제91/13933호 공보(일본국 특표평 제5-506875/1993호 공보에 대응) 등에는 프로필렌 중합체 수지를 매트릭스로 한, 밀도가 $0.03g/cm^3$ 이하인 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체가 개시되어 있다. 그러나, 종래 알려진 밀도가 $0.03g/cm^3$ 이하인 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체는 높은 완충 성능을 발휘하기에 충분한 두께 및 독립 기포율을 갖지 못하므로, 완충 포장재로서 이용하기에는 불만족스럽다.

종래 알려진 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 우선 에틸렌 중합체 수지나 프로필렌 중합체 수지와 같은 올레핀 중합체 수지를 기재 수지로서 제조하고, 상이한 두께를 갖는 압출 발포체에 대해 수지 발포체의 두께와 이 발포체가 발휘하는 완충 성능 사이의 관계를 구하기 위한 실험을 수행하고, 수득된 결과를 나타내는 동적 충격 특성 곡선의 그래프를 이용하여 고찰을 수행하였다.

즉, 첨부된 도면 제3도는 JIS Z 0235 포장용 완충 재료의 동적 압축 시험 방법에 준하여, 상이한 두께의 폴리에틸렌 수지 압출 발포체(밀도가 $0.025g/cm^3$, 두께가 각각 20, 30, 40mm임)에 대하여 구하였으며, 발포체에 발생되는 정적 응력과 이 발포체에 대한 1회의 낙하 시험에 의해 유지되는 피크 가속도 사이의 관계를 나타내는 동적 충격 특성 곡선의 그래프이다. 제3도 및 다음의 설명으로부터, 본 발명에 사용되는 완충 성능이라는 용어의 의미가 명확해지는 것과 동시에, 그 완충 성능을 효과적으로 발현시키기 위하여 두께가 20mm 이상인 발포체가 필요하다는 것이 이해될 것이다.

제3도의 동적 충격 특성 곡선을 표시하는 그래프에 있어서, 종축은 피크 가속도 J(0-100G)를 나타내고, 대수 스케일의 횡축은 점적 응력 I($0.02-0.4kgf/cm^2$)를 나타낸다. 이 그래프는 60cm의 높이로부터 가속도 계를 내장한 주를 낙하시키고, 낙하시 그의 가속도계로 측정한 최대 가속도를 피크 가속도로 하며, 그 주를 발포체 위에 정치시킬 때 발포체에 발생하는 응력을 점적 응력으로 하여, 양자의 관계를 플롯팅한 것

이다. 또한, 이 실험에 이용된 정적 응력은 5 내지 50kg 정도의 중량을 갖는 오디오 등의 가전 제품이나 퍼스널 컴퓨터 등의 OA 기기, 또는 동일한 정도의 중량을 갖는 정밀 기기 등을 발포체 위에 정치시킬 때 발생하는 0.02 내지 0.4kgf/cm^2 의 범위로 하였다. 또, 제3도에서 t20, t30, t40의 기호는 각각 발포체의 두께가 20mm, 30mm, 40mm인 것을 나타낸다. 상기 정적 응력의 범위에 있어서의 최대로 낮은 피크 가속도(이하, 피크 가속도의 최소치라 부름)는 발포체를 가전 제품 등의 완충 포장재로서 사용한 경우, 상기 가전 제품 등에 걸리는 최대로 작은 피크 가속도(부하), 즉 그 발포체의 최고 완충 성능의 값을 나타내는 것이다.

일반적으로, 상기 가전 제품 등에 고장이나 파손이 발생하지 않은 피크 가속도는 80G 이하인 것으로 밝혀졌다. 제3도는 상기의 정적 응력 범위에 있어서, 두께가 20mm 미만인 발포체로는 포장체 낙하시에 피포장체에 있는 상기 가전 제품 등의 상품에 걸리는 피크 가속도가 허용치인 80G를 초과하므로, 상품이 고장 또는 파쇄될 가능성이 높으므로, 두께가 20mm 미만인 발포체는 상기 가전 제품 등의 완충 포장재로서 사용하기 어렵다는 것을 보여준다.

또한, 본 발명자들이 연구한 결과, 반복하여 충격을 가할 경우 압출 발포체의 완충 성능을 유지하기 위하여 압출 발포체의 독립 기포율을 80% 이상으로 할 필요가 있었다는 것을 밝혀내었다. 독립 기포율이 80% 미만일 경우, 압출 발포체의 1회 낙하시의 피크 가속도의 최소치에 대한 2 내지 5회째의 낙하시에 측정한 피크 가속도의 최소치의 비가 크게 되므로, 완충 재료로서의 신뢰성이 낮고, 일반적으로 완충 포장재로서 사용할 수 없다.

더우기, 본 발명자들의 연구 결과, 두께가 20mm 이상인 완충 포장용 압출 발포체에는 평균 기포 직경이 0.4 내지 2.0mm 범위 내로 존재하는 것이 필요하다는 것을 밝혀내었다. 평균 기포 직경이 0.4mm 미만인 압출 발포체에는, 발포체 제조시의 압축 방향의 압축 응력에 대한 두께 방향의 압축 응력의 비가 크게 되어서, 발포체의 사용 방향에서 보다 완충 성능이 크게 변화하고, 사용 방향에 충분히 주의할 필요가 있어, 완충 포장재로서의 상품 가치가 상당히 떨어지게 된다. 또한, 역으로 평균 기포 직경이 2.0mm를 초과하여 큰 평균 기포 직경을 갖는 발포체는 표면 외관이 나쁘고, 또한 기포벽이 두껍기 때문에 측감이 불량하여, 완충 포장재로서의 상품 가치가 저하되게 된다.

한편, 상기한 일본국 특개평 제4-363227호 공보 및 국제특허공개 제91/13933호 공보에는, 저밀도 폴리에틸렌으로부터의 압출 발포체의 제조에 비해 프로필렌 중합체 수지로부터 압출 발포체를 제조하는 것이 어렵다는 것이 기재되어 있다. 예를들면, 일본국 특개평 제4-363227호 공보에는 프로필렌 중합체 수지가 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 결정화도가 높기 때문에 근소한 온도 변화에 따라 점탄성이 크게 변화하여 발포 적성 온도 범위가 특히 협소하고, 실제로 압출 발포 공정에는 이 온도 범위로의 수지 온도의 조정이 어렵기 때문에 양호한 발포체를 얻는 것이 어렵다고 기재되어 있다. 그래서, 이 문제를 해결한 프로필렌 중합체 수지를 압출 발포체를 제조하는 방법에 제안되었다. 즉, 일본국 특개평 제4-363227호 공보에는 230°C 에서 용융 인장력이 7gf 이상인 프로필렌 중합체를 이용할 경우, 밀도 0.18 내지 0.018 g/cm^3 , 두께 10 내지 100mm의 압출 판상 발포체를 얻을 수 있다는 것이 기재되어 있다. 또한, 국제특허공개 제91/13933호에는 주요 부분은 선행이지만, 고분자량의 소량 성분은 고밀도로 분지된 특수한 프로필렌 중합체 수지를 사용할 경우, 두께가 0.5 내지 5.0mm인 프로필렌 중합체 수지의 사이트상 압출 발포체를 얻을 수 있다는 것이 기재되어 있다.

그렇지만, 상기 국제특허공개 제91/13933호 공보에 제안된 수지를 사용함으로써 밀도가 0.04 내지 0.4g/cm^3 범위이고, 두께가 5mm 이하의 발포 사이트상이기만 하다면 양질의 발포체가 얻어지지만, 발포체의 두께를 20mm 이상으로 높일 경우 판상 발포체에는 파포가 심하게 발생되어 독립 기포율이 급속히 떨어진다는 중대한 문제가 있다. 이 독립 기포율의 저하를 방지하기 위하여 기포 핵제 등을 첨가할 경우, 기포 직경은 0.4mm 미만으로 미소화되므로, 발포체의 두께가 커지고, 또한 발포체의 압축 응력이나 완충 성능에 이방성이 발생하여, 표면에 비늘상의 요철이 발생하거나, 판상 발포체 전체가 파형상으로 변형되는 현상(이하, 코르게이트 현상이라 부름)이 발생하므로, 결국 양질의 발포체를 얻는 것이 곤란하게 된다.

또 한편, 상기 일본국 특개평 제4-363227호 공보에 제안된 수지를 이용할 경우, 주요한 불량 현상으로서 국제특허공개 제91/13933호에 설명된 것과 동일한 문제가 발생한다. 이것은, 230°C 에서 용융 인장력이 7gf 이상이라는 특성이 상기 국제특허공개 제91/13933호에 이용된 수지의 특성과 동일하고, 기재 수지의 본질적인 문제점을 개선시키는 것이 아니기 때문이다. 즉, 일본국 특개평 제4-363227호 공보에는 밀도 0.018 내지 0.18g/cm^3 , 두께 10 내지 100mm의 압출 판상 발포체를 수득하는 것이 기재되어 있지만, 실제로는 예를들면 밀도가 0.10 내지 0.18g/cm^3 정도의 범위의 저발포체이기 때문에, 그 두께를 30 내지 100mm 정도로 높이는 것이 가능하지만, 발포체의 밀도를 0.03g/cm^3 이하의 고발포체로 하는 것은 그의 두께가 단지 10mm 이하로 얇은 두께의 판상 · 사이트상의 발포체를 제조하므로, 완충 포장재로 사용할 경우 만족할 만한 완충 성능을 발휘하는 것이 불가능하다. 또한, 상기 공보에는 발포체의 모든 특성의 기술을 비교적 정확한 실시예로 함유하는 것으로 보이지만, 단지 두께가 2mm 이하인 발포체만을 기재하고 있어서, 상술한 기술적 배경이 존재하는 것으로 보여진다.

상기한 바와 같이, 상기 일본국 특개평 제4-363227호 공보 및 국제특허공개 제91/13933호 공보에 제안된 수지를 이용하는 경우, 어떠한 제조 조건을 사용하더라도 밀도가 0.005 내지 0.03g/cm^3 이고, 두께가 20mm 이상을 만족하고, 독립 기포율이 높은 발포체를 얻는 것이 불가능하다.

따라서, 프로필렌 중합체 수지 발포체로 두께가 20mm 이상인 것을 완충 포장재로 할 경우, 두께 2 내지 3mm인 사이트상의 발포체를 열이나 접착제 등을 이용하여 라미네이팅시켜 접층 발포체를 얻는 것도 가능하지 않았다. 그러나, 이러한 접층 발포체에는 발포체의 접착면이 경질이기 때문에, 피포장체의 상품이 경질 접착면에 접촉하는 경우 상품이 손상될 위험이 있고, 특히 경질층의 노출면과 다른 면에는 압축 응력이나 완충 성능의 이방성이 커지고, 사용하는 방향에 주의가 필요하게 되기 때문에, 완충 포장재로서의 상품 가치가 상당히 저하되게 된다. 또, 이러한 접층에 의한 후막판의 제조는 종래 압출 발포 공정에 추가되어, 접층 공정이라고 하는 부가적 공정이 필요하게 되어, 제조 비용이 큰폭으로 상승한다고 하는 불

리한 점이 있다.

상기한 상황하에서, 본 발명자들은 높은 완충 성능과 기계적 강도를 갖고, 또한 경량으로 뛰어난 외관을 갖는 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체를 개발하기 위하여 깊이 연구하였다. 그 결과, 놀랍게도 압출기에 투입하기 전의 수지(이하, 종종 기재 수지라 부름)로서, 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 4.5×10^6 포이즈 이상이고, 2축 변형 경화율 α 가 0.30 이상인 프로필렌 중합체 수지를 압출 발포 성형에 사용할 경우, 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 3.0×10^6 포이즈 이상이고, 2축 변형 경화율 α 가(2축 변형 경화율은 나중에 정의함) 0.25 이상인 프로필렌 중합체 수지로 이루어진 발포체의 매트릭스를 구성하는 기포벽에 의해 형성되는 다수의 독립 기포를 함유하며, 종래 그의 실현이 불가능하였던 단일 층 발포체로서 두께가 20mm 이상이고, 또한 밀도가 0.005 내지 0.03g/cm³이고, 평균 기포 직경이 0.4 내지 2.0mm이고, 독립 기포율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 발포 특성을 갖는 후막의 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체를 얻는 것이 가능하다는 것을 알게 되었다.

이 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체는 JIS Z 0235 포장용 완충 재료의 동적 압축 시험 방법에 준하여 60cm 높이로부터 추를 낙하시킬 때 측정되는 피크 가속도의 최소치가 80G 이하의 값을 나타내고, 높은 완충 성능과 기계적 강도를 가지며, 또한 경량으로 우수한 외관을 갖는 것이다.

본 발명은 상기 발견을 기초로 하여 완성하였다.

따라서, 본 발명의 주요 목적은 높은 완충 성능과 기계적 특성을 갖고, 또한 반복하여 낙하시켰을 때에도 완충 성능을 유지할 수 있고, 경량으로도 우수한 외관을 갖는 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체를 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 및 다른 모든 목적, 모든 특징 및 잇점은 첨부된 도면을 참조하고 다음의 상세한 설명 및 청구 범위의 기재로부터 명확해질 것이다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 압출기의 압출용 다이 근방(압출 영역 내외)에 있어서 발포체의 형성 및 기포의 성장 과정을 나타내는 설명도이다.

제2도는 제1도의 곡선 3으로 표시되는 특성을 갖는 발포성 조성물의 유동 압력을 압출량을 증가시키면서 높이는 경우, 압출기에 부착된 압출용 다이 근방(압출 영역 내외)에 있어서의 발포체의 형성 및 기포의 성장 과정을 나타내는 설명도이다.

제3도는 JIS Z 0235 포장용 완충 재료의 동적 압축 시험 방법에 준하여 상이한 두께의 폴리에틸렌 수지 압출 발포체에 대하여 구하였으며, 발포체에 발생되는 정적 응력과 이 발포체에 대한 1회의 낙하 시험에 의해 유지되는 피크 가속도 사이의 관계를 나타내는 동적 충격 특성 곡선의 그래프이다.

제4도는 본 발명의 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체의 수지를 사용하여 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우의 에틸렌 함유율과, 이 발포체의 완충 성능 저하도 K와의 관계 및 이 에틸렌 함유율과 압출 후의 두께 회복율 R과의 관계를 나타내는 그래프이다.

제1도 내지 제4도에 있어서, 참조 번호 및 부호는 다음의 의미를 갖는다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

A : 압출용 다이의 랜드부 영역 B : 압출용 다이의 테이퍼부 영역

C : 압출기의 선단부 영역

D : 특정 수지를 사용하여 얻은 본 발명의 발포체

F' 및 F : 종래 수지를 이용하여 얻은 대조용 발포체

E1, E2, G1 및 G2 : 발포체의 기포 Q1 및 Q2 : 발포성 조성물의 압출량

P : 유동 압력 Θ : 압출용 다이의 테이퍼 각도

J : 피크 가속도 I : 정적 응력

t20 : 두께 20mm의 폴리에틸렌계 발포체의 동적 충격 곡선

t30 : 두께 30mm의 폴리에틸렌계 발포체의 동적 충격 곡선

t40 : 두께 40mm의 폴리에틸렌계 발포체의 동적 충격 곡선

K : 완충 성능 저하도 R : 압축 후 두께 회복율

Et : 에틸렌 함유율

1 : 본 발명에 이용되는 특정 수지를 이용하는 경우, 압출기 및 압출 다이 내의 발포성 조성물의 유동 압력

2, 3, 3' 및 3 : 종래 대조용 수지를 이용하는 경우, 압출기 및 압출 다이 내의 수지의 유동 압력

4 : 발포체의 압출 영역 온도에 있어서의 증기압 값

5 : 완충 성능 저하도 K1.3을 나타내는 선

6 : 압축 후 두께 회복율 R95%를 나타내는 선

[발명의 상세한 설명]

본 발명에 의하면, 기포벽에 의해 규정되는 다수의 독립 기포를 함유하여 이루어진 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체로서, 상기 기포벽은 발포체의 매트릭스를 구성하고, 이 매트릭스는 2축 신장 변형이 0.2일 대 2축 신장 정도가 3.0×10^6 포이즈 이상, 2축 신장 변형 경화율 α 가 0.25 이상[단, 2축 변형 경화율은 다음 식]:

$$\alpha = 0.77 \times (\log \eta_2 - \log \eta_1)$$

(식 중, η_1 은 2축 신장 변형이 0.01일 때의 2축 신장 정도를 나타내고, η_2 는 2축 신장 변형이 0.2일 때의 2축 신장 정도를 나타낸다)로 정의된다]인 프로필렌 중합체 수지로 이루어지고, 20mm 이상의 두께, 0.005 내지 0.03g/cm³의 밀도, 0.4 내지 2.0mm의 평균 기포 직경 및 80% 이상의 독립 기포율(단, 독립 기포율은 발포체내의 독립 기포 및 연속 기포의 전체 체적에 대한 독립 기포의 체적의 %로서 정의된다)을 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체가 제공된다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

먼저, 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위해서, 본 발명의 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체의 특징화(characterization)에 사용되는 각종 파라미터 및 제율성의 의미와 그의 측정 방법을 다음에 열거한다. 이와 관련하여 물성 측정의 대상물이 발포체인 경우에는 발포체 제조후 40°C에서 에이징(aging)을 연속해서 행하여, 30일간의 연속된 에이징 기간 중 발포체의 체적 변화율이 1% 이하인 경우의 발포체를 시험 샘플 발포체로서 사용하여 측정한다.

(1) 2축 신장 정도 및 2축 변형 경화율 α :

2축 신장 정도의 상세한 내용에 대해서는 S.H. Chatraei 등, Journal of Rheology, The Society of Rheology, Inc. 편집, John Wiley Sons, Inc. (U.S.A.) 발행, 25(4), 433-443(1981)을 참조할 수 있다.

측정은 윤활 스퀴즈법 2축 신장 정도 측정 장치, 구체적으로 예를 들면, 일본국 이와모토세이사쿠쇼(岩本製作所)제 액체 2축 신장 정도 측정 장치 BE-100형을 사용하여 행한다. 기본적인 측정 조건으로서 샘플은 발포체 제조에 사용한 기재수지, 또는 발포체를 미리 직경 16±1mm, 두께 6.5±0.5mm의 원반상으로 탈포 성형한 상태로 사용하고, 샘플 및 측정용 플레이트 사이에 개재되는 윤활제로서는 실리콘 오일[일본국 신에쓰가꾸고교(주)제, KF 968-100 CS]을 사용한다. 실리콘 오일을 서로 마주보도록 배치된 200±1°C로 유지된 2개의 플레이트 서로 마주보는 표면에 도포하고, 이어서 플레이트 사이에 전체면이 실리콘 오일로 도포된 샘플을 위치시키고, 플레이트 온도가 200±1°C로 안정하게 유지된 후, 2축 신장 변형 속도 0.01sec⁻¹의 조건 하에서 2축 신장 특성을 측정한다. 측정은 샘플을 두 플레이트 사이에 위치시킨 후, 30분 이내에 행한다. 이와 같이 하여 얻어진 측정치 내의 2축 신장 변형이 0.2일 때의 2축 신장 정도를 2축 신장 정도 η_2 로 하고, 2축 신장 변형이 0.1일 때의 2축 신장 정도를 2축 신장 정도 η_1 로 한다. 한편, 2

축 변형 경화율 α 는 2축 신장 변형 속도 0.01sec⁻¹에서 2축 신장 변형이 각각 0.010이 되는 시간 및 0.2가 되는 시간의 차에 대한 2축 신장 정도의 변화율로서 정의되며, 하기 식으로 계산된다.

$$\alpha = 0.77 \times (\log \eta_2 - \log \eta_1)$$

또한, 2축 변형 경화율에 대해서는 J.J. Linster 등, Polymer Bulletin, 16, 187-194(1986), Springer-Verlag을 참조할 수 있다.

(2) 스웰치(Swell index) S:

스웰치 S는 내경 2.095mm, 길이 8.0mm의 모세관을 통해 650sec⁻¹의 전단 속도로 연직 방향으로 프로필렌 중합체 수지를 용융 상태로 압출하여 얻어지는 박대상(ribbon) 수지 압출체의 직경의 모세관의 내경에 대한 비로서 정의된다. 본 발명에 있어서 스웰치는 일본국 도요세이키(東洋精機)(주)제 캐필로그라프(Capillio-graph) IC를 사용하여 측정된다. 측정의 기본 조건으로서는 내경 2.095mm, 길이 8.0mm의 모세관을 사용하여, 먼저 230°C로 유지된 배럴(barrel)에 기재 수재, 또는 미리 발포체를 탈포 성형한 형태의 수지를 약 10 내지 20g씩 투입하고, 그 때마다 용융 수지내의 공기를 탈기시키기 위해 누름봉(push rod)으로 투입 수지를 2 내지 3회 누르면서 용융 수지가 배럴 체적의 50% 이상이 될 때까지 수지를 투입 한다. 그 후, 파스톤을 하강시키고, 일정한 전단속도(650sec⁻¹)하에 상기 수지를 모세관(내경 2.095mm, 9L이 8.0mm)으로부터 압출시켜 모세관 하면으로부터 10mm 아래 위치에서 회복 스웰 상태의 박대상 수지 압출체의 직경 W(mm)를 측정하여 하기 식으로부터 스웰치(S)를 구한다.

$$S = W / 2.095$$

또한, 상기 측정은 수지 투입 개시후 30분 이내에 행한다.

(3) Mz 및 Mz/Mw:

Z 평균 분자량 Mz 및 중량 평균 분자량 Mw는 고온 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하여 구한다. 측정에는 미합중국 Waters사제 150 C GPC 크로마토그래피 장치를 사용하고, 담체 용매로서 1, 2, 4-트리클로로벤젠, 컬럼으로서 일본국 쇼와덴코(昭和電工)사제 Shodex AT-80 M/S를 사용한다. 측정은 온도 140°C, 용액 농도 0.2%(w/v), 용매 유속 1mL/분의 조건하에서 행한다.

(4) 용융 인장력(Melt tension)

일본국 특허 공개(평)4-363227호 공보에 개시되어 있는 방법에 준하여, 일본국 도요세이키(주)제 캐피로그라프 IC를 사용하여 측정한다. 측정의 기본 조건으로서는 내경 2.095mm, 길이 8.0mm의 모세관을 사용하여, 먼저 230°C로 유지된 배럴에 상기 스웰치(S)의 측정에 사용한 수지와 동일한 것을 스웰치의 측정과

동일한 방법으로 투입하고, 그 수지가 충분히 용융되었다는 것을 확인한 후, 피스톤을 10mm/분의 일정 속도로 하강시켜서, 압출된 박대상 수지 압출체를 인장력 검출 풀리를 통과 이송시켜서 틀러로 권취한다. 이 권취 속도를 증가시키면서 박대상 수지 압출체의 인장력을 측정하고, 권취 속도 78.5m/분 이하에서 박대형 수지 압출체가 파단하지 않는 경우에는 동속도 78.5m/분에서의 인장력을 용융 인장력으로 한다. 또, 동속도 78.5m/분 미만에서 박대상 수지 압출체가 파단한 경우에는 파단 직전의 인장력을 용융 인장력으로 한다.

(5) MFR:

MFR(melt flow rate)은 JIS K7210에 준하여, 시험 온도 230°C, 시험 하중 2.16Kgf에서 측정된 값이다.

(6) 발포체 두께:

[측정 방법]

압출 방향에 수직한 발포체 단면의 폭방향 중앙부의 두께를 슬라이드 캘리퍼스를 사용, 측정하였다.

(7) 독립 기포율 γ :

독립 기포율 γ은 발포체내의 독립 기포 및 연속 기포의 전체 체적에 대한 독립 기포의 체적의 %로서 정의된다.

[샘플 제작]

발포체 단면 중앙부로부터 1번의 길이가 20mm인 입방체의 샘플을 잘라내어 측정용 샘플로 한다. 단, 발포체의 두께가 20mm 미만인 경우에는 그 발포체의 두께를 1번의 길이로 하는 입방체를 잘라내어 측정용 샘플로 한다.

또한, 발포체 단면에 직경 3mm 이상의 구가 들어가는 구멍이 뚫려있는 것은 보이드 현상 있음으로 표시하고, 독립 기포율은 측정하지 아니하였다.

[측정법]

ASTM-D2856에 기재되어 있는 방법에 준하여, 일본국 도시바-벡크만(東芝-BECKMAN)(주)제 공기 비교식 비중계 930에 의해 측정되는 발포체의 진(眞)체적 V_x 를 사용하여 다음 식에 따라 독립 기포율을 계산하고, 5개의 샘플에 대한 평균치로 구한다.

$$\gamma = (V_x - W / \rho) \times 100 / (V_a - W / \rho) (\%)$$

[식 중, V_x :상기 방법으로 측정되는 발포체의 진체적=발포체를 구성하는 수지의 체적과 발포체 내의 독립 기포 부분의 기포 전체 체적과의 합(cm^3)

V_a :발포체의 외부 치수로부터 계산되는 발포체의 곁보기 체적(cm^3)

W :발포체의 중량(g);

ρ :발포체를 구성하는 수지의 밀도(g/cm^3)]

(8) 코루게이트(corrugate)의 발생 상태(평균 기포 직경에 의해 평가한다):

코루게이트의 발생 상태는 압출되는 관상 발포체의 성형 방법 등에 따라 크게 변화하며, 따라서 정량적인 평가는 매우 어렵다. 이런 이유 때문에 본 발명에서는 코루게이트의 발생과 밀접하게 관련되는 평균 기포 직경(독립 기포 및 연속 기포의 전체 기포의 평균 직경)을 측정하고, 그 측정값으로부터 코루게이트의 발생 상태를 평가한다. 평가 방법에 대해서는 후술한다.

[샘플 제작]

발포체의 측정 방향에 수직인 두께 단면을 갖도록 발포체를 5mm 두께로 잘라낸다.

[평균 기포 측정법](그리드라인(Gridline)법)

절단면의 확대사진($\times 10$)을 제작하고, 이 사진 상에 발포체 단면의 두께 $t(\text{mm})$ 방향으로 수직선을 긋고, 이 직선에 접촉하고 있는 기포수 L 을 계수하여 하기 식에 따라 평균 기포 직경을 계산한다.

$$\text{평균 기포 직경}(\text{mm}) = 1.625 \times (t/L)$$

또한, 발포체 단면에 직경 3mm 이상의 구가 들어가는 구멍이 뚫려 있는 것은 보이드 현상 있음으로 표시하고, 평균 기포 직경은 측정하지 아니하였다.

(9) 주의 1회 낙하시험에서 피크 가속도의 최소치 J_1 및 제2회째로부터 제5회째까지의 낙하시험에서 피크 가속도의 평균 최소치 J_{AV} :

J_1 은 $0.02\text{--}0.4\text{Kgf/cm}^2$ 범위의 상이한 복수의 정적 응력을 발포체에 발생시키는 복수개의 추를 각각 60cm 높이로부터 발포체 표면에 1회 낙하시키는, 주의 1회 낙하시험에서 낙하시 각각의 추에 걸리는 피크 가속도를 정적 응력에 대해 플롯하여 얻어지는 원만한 곡선으로부터 읽혀지는 최소의 피크 가속도값으로서 정의된다.

J_{AV} 는 주의 1회 낙하시험과 동일한 조건에서 1회 낙하시험한 후, 주의 낙하시험을 1회 낙하시험의 경우와 동일하게 4회 반복해서 행하여, 각 정적 응력에 대해 제2회째로부터 제5회째까지의 피크 가속도의 평균치를 구하고, 그 값을 정적 응력에 대해 플롯하여 얻어지는 원만한 곡선으로부터 읽혀지는 최소의 피크 가

속도값으로 정의된다.

[샘플 제작]

샘플은 발포체의 압축 방향에 평행한 서로 대향하는 2개의 면간 거리로 규정되는 두께를 갖는 발포체를 상기 두께 방향으로 절단하고, 상기 대향하는 2개의 면이 그의 1개의 면에 추를 낙하시켰을 때 발포체에 하기의 각 정적 응력이 발생하도록 하는 면적을 갖도록 한다.

[측정법]

JISZ0235 포장용 완충 재료의 동적 압축 시험 방법에 준하여 측정한다. 정적 응력이 $0.02\text{--}0.4\text{Kgf/cm}^2$ 범위이고, $0.02\text{--}0.1\text{Kgf/cm}^2$ 범위에서는 0.01Kgf/cm^2 씩 차이가 나고, $0.1\text{--}0.4\text{Kgf/cm}^2$ 범위에서는 0.1Kgf/cm^2 씩 차이가 나도록 추가 낙하하는 발포체 면에 면적, 또는 층의 종량을 조정하면서 가속도계를 내장시킨 추를 자유 낙하 높이 60cm로부터 발포체 면상에 30초 간격으로 5회 낙하시키고, 낙하시에 추에 발행하는 피크 가속도를 가속도계로 측정 기록한다. 측정치는 1회 낙하시험에서 피크 가속도 및 제2회째로부터 제5회째까지의 낙하시험에서 각 응력마다의 피크 가속도의 평균치를 각각 정적 응력에 대해 플롯하고, 각각의 경우에 있어서 각각의 점을 완만한 곡선으로 연결함으로써 2개의 동적 충격 곡선을 작성하고, 이 2개의 곡선으로부터 상기 정적 응력 범위 내에서 가장 작은 피크 가속도값을 각각 추의 1회 낙하시험에서 피크 가속도의 최소값 J_1 및 그 발포체의 추의 제2-제5회째의 낙하시험에서 피크 가속도의 평균 최소치 J_{AV} 라고 정의한다.

(10) 완충 성능의 저하도 K:

완충 성능의 저하도 K는 하기 일반식에 의해 J_1 및 J_{AV} 값(상기 항목 9로부터 얻음)으로부터 얻는다:

$$K=J_{AV}/J_1$$

(11) 압축후 두께 회복율 R:

압축후 두께 회복율 R은, 발포체에 500mm/분의 속도로 그의 두께 방향으로 압력을 가하여 발포체를 원 발포체 두께의 90%만큼 압축시키고, 발포체를 압력으로부터 완화시키고, 완화된 발포체를 24시간 동안 정치시키고, 그의 두께를 회복시키고, 회복된 발포체 두께를 측정함으로써 얻으며, 여기서 R은 원 발포체 두께에 대한 회복된 발포체 두께의 백분율로 규정된다.

[샘플 제작]

샘플은 독립기포율을 측정하기 위한 샘플의 제조와 실질적으로 동일한 방법으로 제조한다.

[측정법]

샘플 발포체의 두께(T_1)을 측정한다.

발포체에 500mm/분이 속도로 그의 두께 방향으로 압력을 가하여 샘플 발포체를 원 발포체 두께(T_1)의 90% 만큼 압축시키고, 샘플 발포체를 압력으로부터 완화시키고, 완화된 발포체를 24시간 동안 $20\pm2^\circ\text{C}$ 및 65%의 상대 습도에서 정치시키고, 그의 두께를 회복시키고, 회복된 발포체 두께(T_2)를 측정한다. 압축후 두께 회복율 R은 하기 일반식으로 산출한다:

$$R(\%)=(T_2/T_1) \times 100$$

3개의 상이한 샘플에 대하여 측정하고, 얻은 데이터의 평균치를 산출한다.

(12) 압축 응력 이방성 Z:

[샘플 제작]

샘플은 독립 기포율을 측정하기 위한 샘플의 제조에서 사용된 것과 동일한 방법으로 제조한다.

[측정법]

측정은 실질적으로 일본국 공업 표준(JIS) Z 0234에 규정된 포장 완충재용 정적 압축 시험 방법에 준하여 행한다. 10mm/분의 부하율로 샘플 발포체에 압력을 가하여 발포체를 원 발포체 두께의 25%만큼 압축시킨다. 이 때, 발포체 압축면의 부하도 V(Kgf) 및 면적 U(cm^2)를 측정한다. 응력 Y는 하기 일반식에 의해 V 및 U값으로부터 얻는다:

$$Y=V/U$$

샘플 발포체에 대하여 각각 압축 방향 및 두께 방향으로 샘플 발포체를 따로 압축시키고, 5개의 샘플에 대하여 각 방향에 대해 수직으로 발생된 응력 각각을 측정하고, 얻은 데이터의 평균치를 산출한다. 따라서, 압축 방향으로 발생한 압축 응력 Y_E (평균치) 및 두께 방향으로 발생한 압축 능력 Y_T (평균치)를 얻고, 하기 일반식에 의해 압축 응력 이방성 Z를 산출한다:

$$Z=Y_E/Y_T$$

(13) 발포체의 밀도:

[샘플 제작]

샘플은 독립 기포율을 측정하기 위한 샘플의 제조에 사용된 것과 동일한 방법으로 제조한다.

[측정법]

측정은 JIS K6767에 규정된 방법에 준하여 행한다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체의 가장 중요한 특징 중 하나는 본 발명의 발포체의 매트릭스를 구성하는 수지의 점탄성 특성에 있다(이 수지는 하기 종종 매트릭스 수지로 칭함).

보다 상세히 말해서, 발포체의 매트릭스 수지(즉, 발포체 자체로부터 얻은 수지)는 특정한 점탄성 특성을 나타내는데, 이는 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 3.0×10^6 포이즈이고, 2축 신장 경화율 α 가 0.25 이상(2축 신장 경화율은 나중에 정의함)이다. 본 발명의 발포체를 제조하기 위해 압출기에 공급되는 기재 수지에 있어서, 상기 매트릭스 수지의 점탄성 특성에 대응하는 그의 점탄성 특성은 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 4.5×10^6 포이즈 이상이고, 2축 신장 경화율 α 가 0.30 이상(2축 신장 경화율은 나중에 정의함)으로 나타난다. 즉, 본 발명자들은 압출기 중의 수지 조성물의 유동 압력을 증가시키고, 압축 다이 중의 발포체 발생을 억제하도록 고안된 하기 언급되는 변형된 압출 발포법과 함께 상기 특정 프로필렌 중합체 수지(기재 수지)를 조합하여 사용함으로써, 수지의 압출 발포 기전이 성공적으로 개선됨을 발견하였다. 그 결과, 20mm 이상의 큰 발포체 두께에서도 0.005 내지 $0.03g/cm^3$ 의 밀도, 0.4 내지 2.0mm이 평균 기포 직경 및 80% 이상의 독립 기포율 등의 우수한 특성을 나타내는 본 발명의 프로필렌 중합체 수지 발포체의 제공이 구현되었다.

하기로, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 기재 수지인 상기 특정 점탄성 특성을 갖는 프로필렌 중합체 수지와, 종래의 기술로 수지 발포체를 제조하기 위한 기재 수지로 사용되었던 프로필렌 중합체 수지의 압출 발포 기전에 있어서의 차이를 설명한다. 설명에서, 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체는 제조하기가 어려울 뿐 아니라, 상술한 종래의 기술로는 본 발명에 의해 제공되는 것과 같은 우수한 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체를 제조할 수 없을 이해할 것이다.

본 발명이 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체의 제조 방법의 가장 중요한 특징은, 압출 다이 중에서의 발포체 발생을 억제시키는데 있다(이하 이러한 발포를 종종 다이내 발포체로 칭함). 제1도는 압출기의 압출 다이 영역의 근방 영역(즉, 압출 영역 내외)에서의 기포의 성장 및 발포체 형성의 설명도이다. 제1도의 그래프에서, 종축은 압출 영역 중의 발포성 조성물(용융 수지, 발포제 및 첨가제의 혼합물로서, 이하 종종 단순히 발포성 조성물로 칭함)의 유동 압력(P)을 나타낸다. 제1도에서, 문자 A, B 및 C는 각각 압출기에 있어서 랜드부 영역, 테이퍼부 영역 및 압출 다이의 선단부 영역을 표시하고, 각각 그 아래에 나타낸 곡선은 압출량 Q1의 영역 (A), (B) 및 (C)에서의 발포성 조성물의 유동 압력 변화를 나타내며, 여기서 발포성 조성물은 $0.03g/cm^3$ 이하의 밀도를 갖는 매우 확장된 발포체를 제공할 수 있다. 제1도의 그래프에서, 곡선을 가로지르는 선 4(점-대쉬선)는 압출 영역의 온도에서의 발포성 조성물에 함유된 발포제의 증기압을 나타낸다. 제1도의 문자 D는 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 특정 수지인 기재 수지(3)로 이루어지는 발포성 조성물로부터 제조된 발포체를 표시하며, 기포 성장 과정을 개략적으로 설명하고 있다. 문자 E1 및 E2는 각각 발포성 조성물에서 발생된 기포 및 발포체를 형성하기 위해 성장한 기포를 표시한다. 제1도에서, 곡선 1은 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 발포성 조성물의 유동 압력 변화를 나타낸다[이러한 기재 수지는 수지(3)으로 동정됨(하기 실시예 참조)(MFR:1.9; 2축 신장 변형율이 0.2일 때 2축 신장 정도가 6.7×10^6 포이즈 이상이고, 2축 신장 경화율 α 는 0.48임(2축 신장 경화율은 나중에 정의함)]. 곡선 2 및 93은 각각 종래의 발포체를 제조하는데 사용되어 왔던 비교용 수지(시판되는 수지제품)로 이루어진 발포성 조성물의 유동 압력 변화를 나타낸다. 곡선 2로 표시되는 유동 압력 특성을 갖는 비교용 기재수지는 수지(12)로 확인된다(하기 대조예 참조)[시판되는 수지(MFR:0.5; 2축 신장 변형율이 0.2에서의 2축 신장 정도 4.2×10^6 포이즈 및 0.22의 2축 변형 경화율 α)]. 곡선 3으로 표시되는 유동 압력 특성을 갖는 비교용 기재 수지는 수지(14)로 동정된다[시판되는 수지(MFR:3.0; 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도 2.5×10^6 포이즈 이상이고, 2축 변형 경화율 α 는 0.22임(2축 변형 경화율은 나중에 정의함)].

제1도에서, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 특정 기재 수지(곡선 1로 표시함)는 종래의 발포체를 제조하는데 사용되는 시판되는 비교용 수지(비교용 수지의 유동 압력 특성을 각각 곡선 2 및 3으로 표시함)로 이루어지는 조성물에 비하여 압출 전체 영역에서 높은 유동 압력 특성을 나타냄이 명백하다. 또한 제1도에서, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 특정 수지의 발포성 조성물은 적어도 압출 다이의 랜드부 영역(A)의 상향 영역에서는 선 4로 표시되는 발포제의 증기압 이상의 높은 유동 압력을 나타냄이 명백하다. 일반적으로, 선 4(발포제의 증기압을 나타냄)와 곡선(발포성 조성물이 유동 압력 변화를 보여줌)의 교차점은 기포 핵생성의 출발점이다. 따라서, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 특정 수지(특정 수지의 유동 압력 특성을 곡선 1로 표시함)로 이루어지는 발포성 조성물의 경우, 영역(A)의 측면 상향에서 발포체 발생이 완전 억제되어서, 발포성 조성물이 영역(A)에 이를 때에만 기포 E10이 발생되며 시작하고, 발생된 기포는 다이 개구의 크기와 비슷한 작은 두께로 압출되면서 점차로 E2로 성장한다. 이로부터, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 특정 수지는 다이내 발포체 발생을 억제하기에 충분한 유동 정도 특성을 나타냄을 이해할 것이다.

반대로, 제1도에서 명백한 바와 같이, 종래의 발포체를 제조하는데 사용되는 비교용 기재 수지(비교용 기재 수지의 유동 압력 특성을 곡선 2 및 3으로 표시함)는 다이내 발포체 발생을 억제하는데 충분한 유동 정도 특성을 나타내지 않는다. 비교용 기재 수지를 발포체 제조에 사용하는 경우, 영역(B) 중에서 발포가 발생하여[영역(B) 중의 기포 발생 과정은 제1도에 나타나지 않음], 압출 방향으로의 조성물(발포증)의 선속도가 영역(B) 및 그의 하향 영역에서 증가하는 반면, 발포성 조성물 내의 압력은 뚜렷이 저하된다. 그 결과, 다수의 소기포가 동시에 발생하며, 그와 동시에 발포체(제조증)가 발포제의 숨은 열에 의해 신속하게 냉각되어, 발포체는 발포체 외면의 경화가 진행된 상태로 다이 외부로 압출된다. 따라서, 제조된 발포체는 다이 개구의 크기와 비슷한 작은 두께만을 갖는다. 또한, 압출 다이의 랜드부 영역에서 발생된 마찰로 인해 제조된 발포체의 표면에서 스캐일형 오목-볼록 영역이 발생한다. 한편, 압출된 생성물의 내부 중

양부에 존재하는 기포는 비냉각 부위에서 계속 성장한다. 그 결과, 발포체의 다양한 부분에서, 국소적으로 내응력이 발생하고, 이에 이어 응력의 완화가 발생하여, 생성된 발포체가 응력의 완화로 인해 그 위에 코루게이트를 생성하기 쉽다. 이러한 이유로, 종래의 발포체를 제조하는데 사용되는 비교용 기재 수지(비교용 수지의 유동 압력 특성은 곡선 2 및 3으로 표시됨)로부터는 양호한 품질의 발포체를 얻을 수 없다.

비교용 수지와, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 특정 수지간의 유동 정도 특성의 상술된 차이는 단지 예를 들면 수지간의 MFR 특성 또는 용융 인장력 특성의 차이를 근거로 해서는 논의할 수 없다. 본 발명자들은, 압출 영역 중의 압출된 발포성 수지 조성물의 유동 압력 증가는 압출 다이의 테이퍼부 영역(B)를 통해 유동하는 발포성 조성물의 신장성 유동에만 좌우되어야 하기 때문에, 발포성 조성물의 수지의 신장 정도를 고려해야만 한다는 생각을 가졌다. 이러한 관점에서, 본 발명자들은 2축 신장 정도 파라미터를 기준으로 하여 수지의 유동 정도 특성에 대하여 집중적인 연구를 하였다. 그 결과, 상술한 차이들의 필수적인 점들이 처음으로 분명해졌다.

설명한대로, 발포체를 제조하는데 사용되는 기재 수지가 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 4.5×10^6 포이즈 이상인 경우 그의 2축 신장 정도는 3×10^6 포이즈 이상이고(발포체의 매트릭스 수지에 있어서 2축 신장 변형이 0.2일 때 그의 2축 신장 정도는 3×10^6 포이즈 이상임), 발포 조성물의 소위 다이내 발포체 발생이 효과적으로 억제될 수 있다. 즉, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 프로필렌 중합체가 사용되는 경우, 다이내 발포체 발생이 효과적으로 억제되어, 폴리에틸렌 수지에 적합한 종래의 압출 발포 장치가 사용되는 경우에도 양호한 품질의 두꺼운 발포체를 제공할 수 있다. 본 발명자들에 의한 연구에 따르면, 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 15×10^6 로 큰 프로필렌 중합체 수지도 성공적으로 제조할 수 있다. 다양한 기능을 갖는 압출기들을 이용하여 다양한 기하학(압출 방향에 수직인 선을 따른 단면도 상에서)을 갖고, 단면적이 큰 발포체의 제조를 용이하게 할 필요가 있을 경우에는, 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 6.0×10^6 내지 15.0×10^6 인 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

다음, 비교용 기재 수지로 이루어진 발포성 조성물의 압출 발포체의 형태를 설명하는 제2도에 관하여, 본 발명의 압출 발포체의 또 다른 중요한 특징으로서 비교적 큰 독립 기포가 풍부한 기포 구조의 잔자성을 하기 설명할 것이다.

제2도는 압출기에 부착된 압출 다이 균방(즉, 압출 영역 내외)에서의 기포의 성장 및 발포체의 형성을 나타내는 다이아그램이며, 여기서 제1도의 곡선 3으로 표시된 유동 압력 특성을 갖는 수지를 사용하고, 여기서 수지로 이루어지는 발포성 조성물의 유동 압력은 압출기 중에서 압출량을 증가시킴으로써 상승된다. 즉, 제1도에서 곡선 3으로 표시된 유동 압력 특성을 갖는 비교용 기재 수지로 이루어지는 발포성 조성물을 사용하고, 발포성 조성물의 압출량을 Q2로 상승시킴으로써 발포성 조성물에 대한 전단 속도를 증가시킨다. 제2도에서, 압출 영역 중에서 발포성 조성물의 유동 압력은 선 3'(3)로 나타내고, 압출 영역 내외 중에서의 기포의 성장 및 발포체의 형성을 개략적으로 나타내었다. 제2도에서, 선 3'는 제1도의 선 3에 대응하는 발포성 조성물과 동일한 발포성 조성물에 의해 발현되는 유동 압력 특성을 나타내고, 압출 영역 내부에서의 기포의 발생 및 기포 성장 과정은 파선 F'로 나타내었다. 선 3는 곡선 3'에 해당하는 수지로부터 제조된 발포체의 기포 구조의 잔자성을 개선시키도록 변형된 성분 조성을 갖는 발포성 조성물의 유동 압력 특성을 나타내고, 압출 영역 외부에서의 기포의 성장 및 발포체 형성은 선 3에 대한 실선 F를 나타낸다.

제2도에서, 발포성 조성물의 유동 압력은 압출 영역 내부 중의 조성물에 대한 전단 속도(이 전단 속도는 다이 개구 크기에 대한 발포성 수지 조성물의 압출량에 따라 변화함)를 변화시킴으로써 조절할 수 있고, 따라서 사용되는 압출 장치를 적절히 선택함으로써 다이내 발포를 억제할 수 있다. 전단 속도의 조정 가능성은, 장치의 경제성을 무시한다면 비제한적인 것 같다. 따라서, 제2도에서 각각 곡선 3' 및 3로 표시된 유동 압력 특성을 갖는 각 발포성 조성물 모두는, 제1도에서 곡선 1로 표시되는 유동 압력 특성을 갖는 발포성 조성물의 경우와 같이, 각 발포성 조성물의 발포가 영역(A)의 영역 상향에서 완전 억제되어, 각 발포성 조성물이 개별적으로 영역(A)에 도달하는 경우에만 기포 G1이 발생하고, 발생된 기포 G1은 다이 외부로 압출되어 나오고 성장하여 기포 G2가 된다. 그러나, 제2도에서 곡선 3'로 표시되는 유동 압력을 갖는 발포성 조성물의 경우, 발포성 조성물의 압출량이 Q2로 상승하기 때문에, 제조된 발포체의 선속도가 압출 방향으로 증가하고, 따라서 발포성 조성물이 확장 출발점이 압출 방향으로 이동하고, 발포성 조성물의 압력이 신속히 저하된다. 그 결과, 다수의 소기포가 동시에 발생하고, 그와 동시에, 생성된 발포체의 외면이 발포시에 발생되는 열인 발포제의 숨은 열에 의해 신속히 냉각되어, 제조된 발포체를 신속히 경화시킨다. 따라서, 이렇게 형성된 발포체는 제1도에 나타난 발포체(D)보다 더 얇게 된다. 또한, 이 경우, 또 다른 심각한 문제가 발생한다. 즉, 제조된 발포체의 냉각 및 경화 공정 중에, 발포체 중의 밀폐 기포를 한정하는 기포벽이 크게 파괴되고 기포간의 소통을 초래함으로써 밀폐 기포율을 신속히 저하시킨다. 두께가 더 증가된 발포체를 제조하는 경우에는, 기포벽의 파괴로 인한 상기 기포 소통 현상이 증진되어, 발포체 중에 벌집형 공동 구조가 생성된다(이러한 현상은 이하 종종 공동 현상이라 칭함). 따라서, 두께가 20mm 이상인 발포체를 제조하려고 하는 경우에는, 독립 기포는 높은 비율로 얻을 수 없고, 이는 심각한 문제가 된다.

이러한 문제의 해결 수단으로서, 기포 핵제의 양을 선 3로 표시되는 유동 압력 특성을 갖는 발포성 조성물에 사용되는 것과 동일한 수준까지 증가(발포성 조성물에 첨가하기 위한 것)시켜, 생성된 발포체의 독립 기포율을 증가시키는 것을 고려해 볼 수 있다. 그러나, 이러한 방법을 사용하는 경우, 선 3'로 표시되는 유동 압력 특성을 갖는 발포성 조성물의 경우와 같이, 기포 G1은 발포성 조성물이 영역(A)에 이를 때에만 발생하고, 기포 G1이 다이 외부로 압출되어 나와서 성장하여 기포 G2가 된다. 그러나, 이러한 방법에서는, 다수의 소기포 G1이 영역(A) 내에서 동시에 발생한다. 이러한 발생된 상당수의 소기포를 발포제의 숨은 열(이 열은 발포시 발생함)로 신속히 냉각시키고, 그 결과, 압출된 생성물의 외면은 불가피하게 신속히 경화된다. 따라서, 발포체의 외부 크기는 기포의 성장이 완료되기 전에 고정되고, 따라서, 각각의 기포는 평활화되고 생성된 두께는 더이상 증가되지 않는다. 한편, 압출된 생성물이 내부 중앙부의 비냉각부에 존재하는 기포는 계속 성장한다. 그 결과, 생성된 발포체 중에 내부 응력이 국소적으로 발생하고, 이어서 응력의 완화가 발생한다. 응력이 완화될 때, 전체 발포체에 걸쳐 코루게이트가 생겨서 제2

도에서 F로 나타나는 바와 같이 파도형의 판상 발포체가 필수적으로 형성된다.

다시 말해, 매우 확장된 발포체의 제조에 있어서, 종래의 발포체를 제조하는 데 사용되어 왔던 시판되는 기재 수지를 사용함으로써, 기포 파괴로 인한 기포 소통 현상 및 코루게이트 현상과 같은 바람직하지 않은 현상을 동반하여 불가피하게는 상당수의 소기포가 발생하고, 따라서 생성된 발포체는 성장하여 만족스러운 두께를 가지지 못함으로써 발포체의 코루게이트를 생성시킬 수 있다. 결과적으로, 종래의 기재 수지로는 제1도에 설명된 발포체의 형성 방법을 구체화하기가 불가능하다[여기서는 곡선 1로 표시된 유동 압력 특성을 갖는 특정 지개 수지를 사용함(본 발명)]. 반대로, 본 발명에서는, 영역 (A)에서 발생된 적절한 수의 소기포 E1이 압출 영역 외부로 원활하게 압출되어 성장하게 되고 대형 기포 E2가 되어서, 문자 D로 표시되는 확장 부분으로 나타나는 바와 같이 기포의 확장이 발생하고, 기포가 냉각 및 독립 기포가 풍부한 실질적으로 구형 기포의 조합으로 고정되어 양호한 품질의 두꺼운 발포체를 형성한다.

본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 특정 기재 수지와, 종래의 발포체를 제조하는데 사용되는 기재 수지간의 상기 점에서 차이는, 전자는 비교적 직경이 큰 독립 기포가 풍부한 발포체 기포의 수용능 및 기포의 잔자성을 갖고, 반면에 후자는 이러한 특성을 갖지 않는다는 것이다. 다시 말해, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 기재 수지는, 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도가 4.5×10^6 포이즈 이상(발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 2축 신장 정도는 3×10^6 포이즈 이상임)을 나타내어야만 한다는 요건뿐 아니라, 2축 변형 경화율 α 가 0.30 이상(발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 2축 변형 경화율이 0.25 이상(2축 변형 경화율은 나중에 정의함)임)이어야 한다는 요건도 만족시키는 반면, 종래의 발포체에 사용되는 프로필렌 중합체 수지 중 어느 것도 이러한 요건을 만족시키지 않는다.

상기한 바와 같이, 본 발명자들은 그의 냉각 및 경화 과정 중 종래의 발포체에서 발생하는 불리한 현상인 발포체의 기포벽의 파괴 및 기포 소통이 독립 기포벽(막)을 형성시키는데 사용되는 수지에 본래 존재하는 다음의 두가지 결함, 즉 독립 기포의 냉각 및 경화 과정 중의 기포벽의 고파괴성 및 독립 기포의 성장 과정 중 균일한 두께를 갖는 기포막 형성의 어려움으로 인해 초래되는 것으로 가정하였다. 이러한 가정을 근거로, 독립 기포벽이 서로 마주보고 구성되어 있다는 사실에서, 적어도 수지의 2축 특성, 즉 수지의 2축 신장 정도 및 2축 변형 강화율 α 를 중요한 것으로 인지하여, 비교적 직경이 큰 독립 기포가 풍부한 발포체 기포 수용능 및 기포의 잔자성을 갖는 수지의 개발을 위해 집중적인 연구를 행하였다. 그 결과, 본 발명자들은 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체를 제조하기에 적합한 기재 수지의 개발에 성공하였으며, 발명을 완성하였다.

본 발명에서, 발포체의 매트릭스를 구성하는 수지(즉, 매트릭스 수지를 구체화하기 위한 상기 특성들은 발포체를 제조하는데 사용되는 기재 수지의 특성으로 부터 유도된다.

본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 기재 수지에서, 2축 신장 변형이 0.2일 때 기재 수지의 2축 신장 정도가 4.5×10^6 포이즈 이상이어야 한다는 요건(발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 정도는 3.0×10^6 이상임)은 여전히 유동가능한 상태인 수지의 기포막의 유동을 억제하는데 기여한다. 유동의 이러한 억제에 의해, 기포막은 그의 표면 인장력을 견디기에 충분하도록 질겨져서, 기포막은 그의 냉각 및 경화 과정에서 파괴되지 않는다. 한편, 기재 수지의 2축 변형 경화율 α 가 0.30 이상(발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 2축 변형 경화율이 0.25 이상임)인 요건은 여전히 유동가능한 상태인 기포막의 균일한 유동에 기여하여, 균일한 두께를 갖는 기포막이 형성될 수 있다. 또한 이 요건은 수지가 확장되는 동안 불균일한 두께를 갖는 바람직하지 않은 기포막이 형성되었을 경우에도 유리한 효과를 부여한다. 즉, 이러한 바람직하지 않은 기포막이 형성되었을 경우에도, 변형 경화로 인해 기포막의 얇은 부분에 높은 신장 정도가 부여되어, 기포막이 더 얇아지지 않을 뿐 아니라 낮은 신장 정도를 갖는 그의 두꺼운 부분에서의 기포막의 신장성이 개선되어 전체적으로 기포막의 박막화를 억제한다. 따라서, 기포의 냉각 및 경화 과정 중에서 기포막의 얇은 부분에서 발생하기 쉬운 기포막의 국부적인 파괴가 방지될 수 있다. 이러한 관점으로부터, 독립 기포를 높은 비율로 갖는 우수한 발포체의 제조를 위해서는, 2축 신장 정도가 5.0×10^6 포이즈 이상(발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 3.3×10^6 이상임)이고, 2축 변형 경화율 α 가 0.35 이상(발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 0.30 이상임)인 기재 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 2축 경화율 α 가 0.2일 때 2축 신장 정도가 6.0×10^6 포이즈 이상(발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 4.0×10^6 이상임)이고, 2축 변형 경화율 α 가 0.40 내지 0.60(발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 0.35 내지 0.55임)인 기재 수지를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 본 발명자들은 0.70의 큰 2축 변형 경화율 α 를 나타내는 기재 수지를 제조하는데 성공하였다.

본 발명의 발포체는 상기 특정 프로필렌 중합체 수지 및 발포제로 이루어지는 발포성 수지 조성물을 압출 발포시켜 제조할 수 있다. 본 발명의 발포체를 제조하기 위해, 프로필렌 중합체 수지를 압출기 중에서 고압하고 고온에서 발포제와 용융시켜 발포성 수지 조성물을 제조하고, 제조된 발포성 수지 조성물을 냉각시키는 압출 발포로 불리는 방법을 사용할 수 있다. 냉각된 수지 조성물을 이어서 저압하에 압출 다이의 배출구로부터 압출하여(이 압출 다이는 압출기 실린더의 선단부에 제공됨), 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체를 얻는다.

발포제의 예로는 무기 발포제, 휘발형 발포제 및 분해형 발포제가 있다. 무기 발포제의 특정 예로는 이산화탄소, 공기 및 질소 가스가 있다. 휘발형 발포제의 특정 예로는, 프로판, n-부탄, i-부탄, 펜tan 및 헥산과 같은 지방족 탄화수소, 시클로부탄 및 시클로펜тан과 같은 지환족 탄화수소, 트리클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 테트라플루오로에탄, 디플루오로에탄, 디클로로테트라플루오로에탄, 메틸 클로라이드, 에틸 크로라이드 및 메틸렌 클로라이드와 같은 할로겐화 탄화수소가 있다. 분해형 발포제의 특정 예로는 아조디카본아이드, 디니트로소펜타메틸렌테트라민, 아조비시소부티로니트릴 및 종탄산나트륨이 있다. 상기 발포제는 개별적으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 발포제는 종래에 수지 발포체의 제조에 사용되어 오던 양으로 사용한다.

본 발명의 발포체의 제조를 위한 장치 및 조건에 관하여, 압출기 및 압출 다이 중에서의 발포성 수지 조성물의 유동 압력을 증가시키기 위해서 및 소위 다이내 발포체 발생을 억제하기 위해서, 하기 세가지 수

단을 취하는 것이 바람직하다. 첫번째 수단은 기재 수지에 첨가되는 열안정화제를 일반적으로 사용되는 표준량의 약 10% 양으로 사용함으로써, 그 분자량의 저하로 인한 초고분자량 부분(이 부분은 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 지개 수지의 가장 중요한 특징임)을 억제하고, 하기하는 바와 같이 압출기 중에서 그의 분자 사슬을 절단함으로써 저하시킨다. 두번째 수단은 압출기의 내부 온도를 조절하여 압출기 중에 보유되는 수지의 온도가 195°C를 초과하지 않도록 하는 것이다. 세번째 수단은 적합한 압출기를 선택하여 수지의 분자 사슬 중에 발생되는 응력을 비교적 작게 하는 것이다. 또한, 압출기 실린더의 선단부에 부착된 다이의 테이퍼 각도(θ)(제1도 참조)을 약 40° 내지 약 50°로 조정하는 것이 바람직하다. 상기 조건은 사용되는 장치의 유형에 따라 달라진다. 따라서, 이러한 조건을 미리 예비 실험으로 확인하는 것이 바람직하다.

본 발명의 발포체의 제조시에, 수지의 압출량을 증가시키지 않으면서 발포체의 두께를 증가시키기 위해서는, 상기한 바와 같은 특정 범위의 2축 신장 정도 및 2축 변형 경화율을 나타내는 프로필렌 종합체 수지(기재 수지로서)의 사용 외에, 스웰 S가 2 이상인 기재 수지(이 경우, 스웰도 S는 제조될 발포체의 매트릭스 수지에 있어서는 1.8 이상이 됨)를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 약 0.020g/cm³의 밀도 및 30mm 이상의 두께를 갖는 발포체를 얻기 위해서는, 스웰도 S가 3.0 내지 5.0인 기재 수지를 사용하는 것이 특히 바람직하다(이 경우, 제조될 발포체의 매트릭스 수지의 스웰도 S는 2.0 내지 3.5가 됨).

본 발명의 프로필렌 종합체 수지 압출 발포체는 특정 발포 특성, 즉 20mm 이상의 두께, 0.005 내지 0.03g/cm³의 밀도, 0.4 내지 2.0mm의 평균 기포 직경 및 80% 이상의 독립 기포율을 갖는다.

본 발명의 발포체는 상기한 바와 같이 (JIS) Z 0235에 따른 1회 추 낙하시험에서 피크 가속의 최소치에 있어서 80G 이하를 나타낸다. 이러한 발포체는 유리하게는 가전 장치 등을 위한 완충 포장재로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명자들이 행한 실험에 따르면, 다음과 같이 확인되었다. 발포체의 두께가 20mm 이상일지라도, 그의 밀도가 0.005g/cm³ 미만 또는 0.03g/cm³ 이상일 경우에는, 일반식 $K=J_{AV}/J_1$ (여기서, J_1 은 상기한 바와 같이 1회 추 낙하시험에서의 피크 가속의 최소치이고, J_{AV} 는 상기한 바와 같은 2회째 내지 5회째 추 낙하시험에서의 피크 가속의 최소치임)로 규정되는 완충 성능 저하도 K가 불리하게도 1.5를 초과한다. 따라서, 이러한 발포체는 완충 포장재로 사용할 경우 기계적인 문제 및 포장 제품의 손상의 위험을 초래하게 된다. 또한, 발포체가 80% 미만의 독립 기포율을 갖는 경우, 완충 성능 저하도 K가 불리하게는 1.5를 초과하여, 발포체는 완충 포장재로서 실질적으로 유용도를 상실한다. 또한, 발포체의 평균 기포 직경이 0.4mm 미만인 경우, 코루게이트가 발생할 뿐 아니라 압축 응력 이방성 Z(이는 압출에 의한 발포체의 제조시 압출 방향으로 발생되는 압축 응력 대 두께 방향으로 발생된 압축 응력비로 규정됨)도 1.5를 초과하여, 제조된 발포체는 방향에 따라 달라지는 완충 성능을 갖게 된다. 따라서, 발포체의 실제 사용시, 발포체 구조가 사용되는 방향 및 취급 용이성 등을 주의깊게 선택해야 하는데, 이러한 방향에 따른 발포체의 완충 포장재로서의 상업적 가치가 매우 낮아진다. 한편, 발포체의 평균 기포 직경이 2.0mm 이상일 경우, 이러한 프로필렌 종합체 수지는 표면 외관이 불량할 뿐 아니라 큰 두께의 기포벽으로 인해 발포체 촉감이 불유쾌하다는 단점을 가져서, 발포체의 상업적 가치가 매우 낮아진다.

또한, 부서지기 쉬운 제품(특히 파괴되기 쉬워서 상기한 바와 같은 1회 추 낙하시험에서 피크 가속의 최소치 J_1 가 65G 이하를 나타냄)을 위한 완충 포장재로서, 상기한 물성 외에 30mm 이상의 두께를 갖는 발포체를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 완충 성능(1회 추 낙하시험에서의 피크 가속의 최소치 J_1 및 완충 성능 저하도 K로 나타냄)을 바람직한 수준으로 유지시키기 위해서는, 발포체의 밀도가 0.015 내지 0.025g/cm³이고 발포체의 독립 기포율이 90% 이상인 것이 바람직하다.

제4도에서, 본 발명의 프로필렌 종합체 수지 압출 발포체를 사용하여 얻은 그래프를 나타내었고, 여기서 에틸렌 함량 및 완충 성능 저하도 K간의 관계식과 함께 에틸렌 함량 및 압축후 두께 회복률 ROI 나타나 있다.

제4도에서, 좌편의 종축은 0.1 간격으로 증가하는 1.0 내지 1.5 범위의 완충 성능 저하도 K를 나타내고, 우편의 종축은 1% 간격으로 증가하는 90 내지 100% 범위의 압축후 두께 회복률 R을 나타내며, 획축은 0.01 내지 10% 범위의 대수 스캐일의 에틸렌 함량을 나타낸다. 또한 제4도의 그래프에서, 빈원은 완충 성능 저하도 K의 값을 나타내고, 흑원은 압축후 두께 회복률 R의 값을 나타낸다. 선 5(점-대쉬선)는 완충 성능 저하도 K에 있어서 1.3의 수준을 나타내고, 선 6(파선)은 압축후 두께 회복률 ROI에 대하여 허용 가능한 수준으로서 95%의 수준을 나타낸다. 상기한 바와 같이, 압축후 두께 회복률 R은 발포체의 두께 방향으로 발포체에 압력을 가하여 발포체를 원 발포체 두께의 90% 만큼 압축시키고, 발포체를 압력으로부터 완화시키고, 완화된 발포체를 24시간 동안 정치시키고, 그의 두께를 회복시키고, 회복된 발포체 두께를 측정하여 얻는 것으로서, R은 원 발포체 두께를 기준으로 하여 회복된 발포체 두께의 백분율로 규정된다. 압축후 두께 회복률 ROI 95% 미만일 경우, 블레이드를 이용한 압축 절단 가공(이는 발포체의 처리 방법 중 하나임) 후의 발포체의 두께 회복률은 만족스럽지 못하게 되므로, 발포체는 압출 절단 가공될 수 없다.

제4도에서 명백한 바와 같이, 완충 성능 저하도 K로 환산하여 1.3 이하로 낮은 극히 우수한 완충 성능을 나타내고, 압축 절단 가공과 같은 특정 압축 가공후에 우수한 압축 두께 회복율을 나타내기 위해서는, 발포체의 매트릭스 수지가 에틸렌을 함유하는 것이 극히 효과적이다. 에틸렌 성분의 효과는 0.01중량% 이상의 에틸렌 함량에서 나타나기 시작하고, 0.05 내지 4중량%의 에틸렌 함량에서 크게 증가하며, 효과의 증가는 약 8중량%의 에틸렌 함량에서 완만해진다. 이 사실은 에틸렌을 함유하는 수지를 사용함으로써 총격이 반복될 때에도 포장이 높은 수준의 완충 성능을 유지해야 하는 완충 포장재의 제조 분야 및 블레이드를 이용한 압축 절단 가공 등의 압축에 의한 특정 가공에 의한 완충 포장재의 처리 분야에서 유리하다.

본 발명에서, 수지의 Z 평균 분자량(Mz) 및 중량 평균 분자량(Mw)을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한다. 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 기재 수지는 Mz가 8×10^6 이상, 바람직하게는 8×10^6 내지

40×10^6 (매트릭스 수지의 경우, 프로필렌 중합체 수지의 M_z 는 2×10^6 이상, 바람직하게는 2×10^6 내지 20×10^6 인 것이 바람직함)이고, M_z/M_w 값이 10 이상, 바람직하게는 10 내지 50(매트릭스 수지의 경우, 프로필렌 중합체 수지의 M_z/M_w 값이 5 이상, 바람직하게는 5 내지 25인 것이 바람직함)인 프로필렌 중합체 수지인 것이 바람직하다. M_z 는 고분자량 부분이 수지의 평균 분자량에 기여하는 정도를 평가하는 기준으로 사용된다. 한편, M_w 는 저분자량 부분이 수지의 평균 분자량에 기여하는 정도를 평가하는 기준으로 사용된다. 종래에 발포체를 제조하는데 사용되어온 프로필렌 중합체 수지는 1.0×10^7 이상의 초고분자량 부분 대량을 함유하지 않기 때문에, 종래의 프로필렌 중합체 수지라면 어느 것도 8×10^6 이상의 M_z 를 가지지 않을 것으로 추정된다. 상기 초고분자량 부분이 수지 중에 존재함으로써, 종래의 프로필렌 중합체 수지는 가지지 않는 하기 세가지 잇점을 가진다. 첫번째 잇점은 상기 초고분자량 부분의 분자 사슬이 서로 쉽게 얹히기 때문에 제조되는 발포체에서 높은 2축 변형 경화율을 달성할 수 있다는데 있다. 두번째 잇점은 제조되는 발포체에서 높은 2축 신장 정도를 달성할 수 있다는데 있다. 세번째 잇점은 용융 발포체 중의 수지의 탄성이 높아지기 때문에 높은 평균 지수 S 를 달성할 수 있다는데 있다.

M_z/M_w 값은 분자량 분포의 폭을 나타낸다. 종래의 수지 발포체 제조에서, 10 이상의 높은 M_z/M_w 값을 갖는 기재 수지의 사용은 아직 알려진 바 없다.

M_z/M_w 값이 높다는 것을 기재 수지가 상기한 바와 같이 초고분자량 부분 뿐 아니라 다른 저분자량 부분도 함유함을 나타낸다. 저분자량 부분이 존재함으로 인해, 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 발포성 수지 조성물의 전단 점도는, 수지 중 초고분자량 부분의 높은 함량에도 불구하고 매우 높아지지 않는다. 따라서, 10 이상의 높은 M_z/M_w 값을 갖는 기재 수지를 사용하는 경우, 발포체 제조용 압출기의 스크류가 견뎌야 하는 부하도가 낮은 수준으로 억제될 수 있다는데 유리하다.

그러나, 일반적으로 수지 중 초고분자량 부분의 정밀성을 동정하기는 어려우므로, 수지 중 초고분자량 부분의 함량을 수지의 점탄성 특성, 즉 2축 신장 정도 및 2축 변형 경화율로 환산하여 평가하는 것이 보다 쉽고, 정확하며 권장할 만하다. 이러한 이유에서, 본 발명에서는 수지의 특성을 상기한 점탄성 특성으로 환산하여 표현한다.

본 발명에서 사용되는 기재 수지에 있어서, 수지가 선형 배열을 갖는 프로필렌 중합체 수지인 것이 바람직하다. 그 이유는 다음과 같다. 선형 배열을 갖는 프로필렌 중합체 수지가 압출기 중에서 용융 혼연되는 경우에는, 국제특허공개 제91/13933호 공보에서 제안된 수지, 즉 주요 부분인 선형 프로필렌 중합체 및 소량 부분인 선형 프로필렌 중합체로부터 고도로 분자된 측쇄로 이루어진 특정 프로필렌 중합체 수지에 비하여, 2축 신장 정도의 저하 및 2축 변형 경화율의 저하가 작다. 따라서, 용융 혼연 후의 수지의 특성이 중요한 발포체를 제조하는데 사용되는 기재 수지로서, 실질적으로 수지의 예비 선택된 결정적인 특성을 부여하지 않으면서 발포체로 가공될 수 있는 선형 배열을 갖는 수지가 매우 적합한 수지이다. 또한, 상기 주요 부분인 선형 프로필렌 중합체 및 소량 부분인 선형 프로필렌 중합체로부터 고도로 분자된 측쇄로 이루어진 특정 프로필렌 중합체 수지를 제조하기 위한 국제특허공개 제91/13933호 공보에 기재된 방법에서, 선형 프로필렌 중합체로부터의 고도로 분자된 측쇄는 전자 비임 또는 방사를 이용하여 형성시킨다. 따라서, 측쇄가 주쇄에 연결(즉, 가지치기)되는 동안, 주쇄의 절단이 발생하기 쉬워져서 전체적으로 수지의 정도가 증가할 수 없으며, 따라서 수지가 본 발명의 발포체를 제조하는데 사용되는 수지의 2축 신장 고점도에 기여하는 고초분자량을 갖는 것이 불가능할 것으로 생각된다. 일반적으로, 일본국 특개평 제6-192460호 공보에 기재된 바와 같이, 수지가 선형 배열 또는 분지 배열을 갖는가에 대한 결정은 GPC법으로 얻은 데이터를 기준으로 하여 적도한 분자량 분포 곡선을 사용하여 행할 수 있다. 이러한 결정시에, 분자량 분포 곡선의 고분자량 영역에 낙타혹형의 증가가 존재하는 경우, 수지는 분지 구조를 갖는 것으로 판단되는 반면, 이러한 증가분이 존재하지 않을 경우에는, 수지는 선형 배열을 갖는 것으로 판단된다.

본 발명의 발포체 제조용 기재 수지로 사용되는 프로필렌 중합체 수지의 제조는 예를 들면 교반기가 제공된 고정 베드를 갖는 중합 용기 중 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매 존재하에 중합 반응을 행하는 2단계 중합법으로 행할 수 있다(예를 들어, 유럽 특허 제0 463 406 A2호에 대응하는 일본국 특개평 제4-226109호 공보 참조).

구체적으로, 상기 2단계 중합은 45 내지 $55 \text{m} \cdot \text{sec}^{-2}$ 의 미분 가속화에서 진동 볼 밀을 이용하여, 하기 일반식(1)로 표시되는 티타늄- 및 알루미늄-함유 화합물과 하기 일반식(2)로 표시되는 에스테르를 혼합 및 미분하여 얻을 수 있는 지글러-나타 촉매를 사용하여 행할 수 있다.



식 중, n 은 0.1 내지 0.4이고, R^1 은 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기를 나타내고, R^2 는 탄소 원자수 7 내지 14의 페닐알킬기 또는 탄소 원자수 7 내지 14의 페닐기를 나타내며, 여기서 총 탄소 원자수는 19 이하이다.[일반식(2)로 표시되는 에스테르의 특정 예로는 n -에틸 발레레이트 및 에틸 페닐부틸레이트가 있다.]

분자량 조절제로서, 수소를 사용할 수 있다. 제1단계 중합은 중합 압력이 30 내지 40kg/cm^2 이고, 중합 온도가 100 내지 120°C 이며, 반응계 혼합물의 평균 체류 시간이 1 내지 3 시간인 조건 하에서 행하여, 점도 (MFR_1)이 $1-14\text{g}/10\text{분}$ 인 프로필렌 중합체 수지를 얻는다. 이어서, 분자량 조절제로서의 수소를 제거(보다 구체적으로는, 수소 함량이 0.005 몰% 이하로 감소됨)한 후, 제1중합로 얻은 프로필렌 중합체 수지를, 중합 압력이 10 내지 20kg/cm^2 이고, 중합 온도가 40 내지 50°C 이며, 반응계 혼합물의 평균 체류 시간이 3 내지 5시간인 조건 하에서 중합하여, 제1단계 및 제2단계 중합에서 얻은 프로필렌 중합체 수지의 총량을 기준으로 하여 10 내지 20 종량%의 양으로 프로필렌 중합체 수지를 얻는데, 여기서 제2단계 중합후 얻은 프로필렌 중합체 수지의 점도 (MFR_2)은 제1단계 중합에서 얻은 프로필렌 중합체 수지의 점도 (MFR_1)의 $1/4$ 내

지 1/6이다.

상기 2단계 중합에 있어서, 상기 유리한 특성, 즉 특정 분자량 및 특정 분자량 분포 뿐 아니라 이에 따라 부여되는 바람직한 특정의 정탄성 특성을 갖는 프로필렌 중합체 수지를 얻기 위해서는, 제2단계 중합에서 얻은 프로필렌 중합체 수지의 양을 제1단계 및 제2단계 중합에서 얻은 프로필렌 중합체 수지의 총량을 기준으로 10 내지 20중량% 범위로 유지하는 것이 중요하다.

프로필렌 중합체 수지가 에틸렌과 같은 프로필렌 이외의 올레핀과 프로필렌의 공중합체인 경우, 제2단계 중합에서 프로필렌 이외의 올레핀 가스를 제1단계 중합에서 얻은 프로필렌 중합체 수지에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 제1단계 중합에서 얻은 프로필렌 중합체 수지에 첨가되는 프로필렌 이외의 상기 올레핀이 에틸렌인 경우, 본 발명에서 필수적인 특정 정탄성 특성을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체 수지는 그의 에틸렌 함량이 0.05 내지 8중량%인 한 쉽게 제조될 수 있다. 중합을 위한 상기 조건은 중합을 위한 장치의 유형(즉, 중합 반응기의 기하학, 구조 또는 크기, 교반 블레이드의 기하학 등)에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 상기 중합 조건을 고려하면서, 기재 수지를 제조하는데 실제로 사용되는 중합 반응기를 사용하여 예비 실험을 미리 행하는 것이 바람직하다. 이 경우, 각 중합 단계에서의 프로필렌 중합체 수지의 정도를 중합 조건을 조절하는 기준으로 사용할 수 있다.

본 발명에서, 프로필렌 중합체 수지는 프로필렌 단독 중합체 또는 프로필렌과 프로필렌 이외의 올레핀과의 공중합체일 수 있다. 유용한 올레핀의 예로는 에틸렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 3, 4-디메틸-1-부텐, 1-헵텐 및 3-메틸-1-헥센이 있다. 이들 중 에틸렌이 가장 바람직하다.

본 발명에서, 발포체의 기포의 경화를 촉진시키기 위해, 프로필렌 중합체 수지를 위한 공지의 결정 핵제를 발포성 수지 조성물에 첨가할 수 있다. 프로필렌 중합체 수지를 위한 결정 핵제의 예로는 방향족 카르복실산, 디벤질인덴소르비톨, 치환 디벤질리덴 및 소르비톨의 알루미늄염 및 메틸렌비스-(2, 4-디-t-부틸페놀)인산의 나트륨염이 있다. 또한, 필요하다면 기포 발생을 조절하기 위해, 발포성 조성물에 기포 핵제를 첨가할 수 있다. 기포 핵제의 예로는 홀석 및 산화규소와 같은 무기 분말제, 스테아르산아연 및 스테아르산칼슘과 같은 유기 분말제 및 시트르산 및 탄산수소나트륨과 같은 열로 녹해되어 가스를 발생시키는 미분이 있다. 또한, 종래의 발포체를 제조하기 위한 기재 수지의 경우에서와 마찬가지로, 자외선 흡수제, 항산화제, 대전 방지제 및 착색제와 같은 통상의 첨가제를 바람직한 양으로 첨가할 수 있다.

[본 발명을 수행하는 최선의 방식]

본 발명은 하기의 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아닌 참고 실시예, 실시예 및 대조예를 참고로 하여 매우 상세히 설명될 것이다.

실시예 및 대조예에서 얻은 발포체의 다양한 특성 각각에 대하여 평가를 행하였다. 발포체의 특성 각각에 대한 평가는 하기 기준에 따라 행하였다.

코루게이트 현상 발생 (평균 기포 직경으로 확산하여 평가함)

기준 평가 기호 참고 (발포체의 상업적 가치)

< 0.4 mm X 상업적 가치 없음(급격한 코루게이트 현상 관찰됨)

0.4 mm 내지 △ 용도 제한됨 (약간의 코루게이트 현상이 관찰됨)
0.7 mm 미만

≥ 0.7 mm O 상업적 가치 높음(코루게이트 현상 관찰되지 않음)

1회 낙하 시험으로서 1회 추 낙하 시험의 폴크 가속의 최소치 J₁

기준 평가 기호 참고 (발포체의 상업적 가치)

> 80 G X 일반 가전 장치용 완충 포장재로서 사용불가능함

> 65 G 및 △ 일반 가전 장치용 완충 포장재로서 사용가능함
≤ 80 G

≥ 65 G O 부서지기 쉬운 가전 장치용 완충 포장재로 사용 가능함

완충 성능 저하도 K

기준 평가 기호 참고 (포장 제품이 반복 충격을 견디도록
옹용된 완충 포장재로서의 용도)

> 1.5 X 사용불가능함

> 1.3 및 △ 사용이 제한됨
≤ 1.5

≥ 1.3 O 사용가능함

압축 후 두께 회복율 R

기준 평가 기호 참고 (가공성)

< 95% X 귀선(blanking) 블레이드를 사용한 압출 절단
가공을 행할 수 없음

≥ 95% O 귀선 블레이드를 사용한 압출 절단 가공을
행할 수 있음

압축 응력 이방성 Z

기준 평가 기호 참고 (완충 포장재로서의 발포체의 상업적 가치)

> 1.5 X 상업적 가치 없음

≤ 1.5 O 유용함

[총괄 평가]

상기 평가를 기준으로 하여, 실시예 및 대조예에서 얻은 발포체의 평가를 하기와 같이 행하였다:

<u>기준</u>	<u>평가 기호</u>	<u>참고</u>
1개 이상의 항목에서 X 평가된 발포체	X	두께가 큰 판상 발포체 용도로서의 상업적 가치 없음
○ 및 △는 있지만 X 평가는 없는 발포체	△	두께가 큰 판상 발포체 용도로서의 상업적 가치 낮음
모든 항목에서 ○ 평가된 발포체	○	두께가 큰 판상 발포체 용도로서의 상업적 가치 높음

[대조예(프로필렌 종합체 수지의 제조)]

9가지 유형의 프로필렌 종합체 수지(수지 1 내지 9)를 상기 2단계 중합에 따라 제조하고, 기준으로서 점도(MFR)을 사용하였다. 얻은 수지 1 내지 9의 각각에 대하여, 상기 방법에 따라 특징적인 특성을 측정하였다. 대조용 기준으로서 점도(MFR)과 함께 결과를 표 1에 나타내었다. 각각 수지 1 내지 9를 사용한 실시예 1 내지 17 및 수지 3 내지 4를 사용한 대조예 1 내지 6에서 얻은 수지인, 프로필렌 종합체 수지 압출 발포체의 매트릭스를 구성하는 프로필렌 종합체 매트릭스 수지에 관하여, 특징적인 특성의 동정 결과를 표 2에 나타내었다.

제1단계 및 제2단계 중합을 위한 상기 중합 조건을 만족시키지 않은 것을 제외하고는, 프로필렌 종합체 수지를 제조하기 위한 상기 제2단계 중합법에 따라 수지 10 및 11을 얻었다. 또한, 3가지 유형의 시판되는 수지를 수지 12 내지 14로 제공하였다. 수지 12는 일본국의 아사히 케미컬 인더스트리 코포레이션 리미티드(Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)가 제조 및 시판하는 폴리프로필렌 수지 E1100이고, 수지 13은 일본국의 아사히 케미컬 인더스트리 코포레이션 리미티드가 제조 및 시판하는 폴리프로필렌 수지 E3100이고, 수지 14는 미합중국의 히몬트 인크(HIMONT Inc.)가 제조 및 시판하는 PF-815이며, 이는 상기 일본국 특개평 4-363277호 공보의 실시예에서 사용된다. 수지 10 내지 14는 특징적인 값에 대하여 평가하였다. 대조용 기준으로서 점도(MFR)과 함께 결과를 표 3에 나타내었다. 각각 수지 10 내지 14를 사용한 대조예 7 내지 22에서 얻은 프로필렌 종합체 수지 압출 발포체의 프로필렌 종합체 매트릭스 수지에 대하여, 특징적인 특성의 동정 결과를 표 4에 나타내었다.

표 1 및 표 3에 나타난 수지 1 내지 11의 MFR₂ 값은 압출기를 사용하여 분말형의 중합 수지 및 각종 첨가제의 혼합물로부터 제조한 펠릿을 이용하여 얻은 값이다.

[표 1]

		실시예 1-17 및 대조예 1-6의 발포체를 제조하기 위해 사용된 기재 수지								
		수지 1	수지 2	수지 3	수지 4	수지 5	수지 6	수지 7	수지 8	수지 9
제1 단계 중합 조건	중합 압력 (kg/cm ²)	34	36	32	38	39	35	35	31	34
	중합 온도 (°C)	110	110	110	120	100	120	100	100	120
	반응 혼합물의 평균 체류 시간 (hrs)	2.5	2.0	1.5	1.0	2.5	3.0	2.0	2.5	2.0
제1 단계 중합 분말의 MFR ₁	2.4	5.5	10.7	12.0	8.3	7.9	8.1	7.5	6.8	
	중합 압력 (kg/cm ²)	20	10	10	20	10	20	20	10	10
	중합 온도 (°C)	40	50	50	50	40	40	40	50	40
제2 단계 중합 조건	반응 혼합물의 평균 체류 시간 (hrs)	4.4	3.4	2.5	1.8	4.4	5.0	3.5	4.3	3.6
	제2 단계 중합비 (증량%)	12	16	17	10	12	17	13	15	10
	제2 단계 중합 분말의 MFR ₂ (펠릿화 후)	0.5	1.1	1.9	2.5	2.0	1.6	1.8	1.5	1.6
Z 평균 분자량 (x 10 ⁶)	12.9	29.6	20.0	10.5	18.2	21.0	26.7	31.2	33.8	
M _w /M _n	15.0	39.8	21.9	14.7	22.0	26.1	34.2	39.8	45.3	
2축 신장 절도 (포이즈) (x 10 ⁻⁶)	10.0	8.6	6.7	4.6	9.7	11.4	10.3	12.0	9.3	
2축 변형 경화율 α	0.45	0.54	0.48	0.34	0.43	0.59	0.56	0.58	0.47	
스웰치 S	3.4	3.2	3.2	2.8	3.0	3.4	3.2	3.3	3.3	
용융 인장력 (gf)	9.4	10.5	9.6	4.8	9.2	14.8	14.2	15.7	9.3	
에틸렌 함량 (증량%)	0	0	0	0	0.01	0.05	1.80	4.00	8.00	

[표 2]

	실시예 1-17 및 대조예 1-6에서 제조된 발포체의 매트릭스 수지								
	수지 1	수지 2	수지 3	수지 4	수지 5	수지 6	수지 7	수지 8	수지 9
Z 평균 분자량 ($\times 10^6$)	2.8	4.7	4.1	2.5	4.3	4.8	5.0	5.1	5.1
M _Z /M _w	5.5	9.4	9.2	5.3	8.7	10.1	10.7	11.1	11.2
2축 신장 절도 (포이즈) ($\times 10^{-6}$)	7.3	6.9	5.3	3.9	7.2	8.5	8.0	8.4	7.8
2축 변형 경화율 α	0.42	0.48	0.42	0.31	0.38	0.51	0.48	0.52	0.42
스웰치 S	2.9	2.7	2.7	2.2	2.4	2.8	2.6	2.7	2.7

[표 3]

	대조예 7-22의 발포체를 제조하는데 사용된 기재 수지				
	수지 10	수지 11	수지 12	수지 13	수지 14
제1 단계 종합 조건	증합 압력 (kg/cm ²)	28	32	-	-
	증합 온도 (°C)	100	100	-	-
	반응 혼합물의 평균 체류 시간 (hrs)	2.5	2.0	-	-
제1 단계 종합 분말의 MFR ₁	15.1	15.5	-	-	-
제2 단계 종합 조건	증합 압력 (kg/cm ²)	15	15	-	-
	증합 온도 (°C)	50	40	-	-
	반응 혼합물의 평균 체류 시간 (hrs)	4.6	3.7	-	-
제2 단계 종합비 농 (중량%)	8	7	-	-	-
제2 단계 종합 분말의 MFR ₂ (펠릿화 후)	5.7	6.2	0.5	0.5	3.0
Z 평균 분자량 ($\times 10^6$)	3.1	2.9	4.5	4.3	3.2
M _Z /M _w	7.2	7.1	5.1	5.0	6.5
2축 신장 절도 (포이즈) ($\times 10^{-6}$)	3.6	3.3	4.2	4.3	2.5
2축 변형 경화율 α	0.31	0.26	0.22	0.20	0.44
스웰치 S	2.4	2.4	2.3	2.3	2.1
용융 인장력 (gf)	4.1	3.5	4.2	1.2	13.8
에틸렌 함량 (중량%)	0	1.8	0	1.8	0

[표 4]

	대조예 7-22의 발포체를 제조하는데 사용된 기재 수지				
	수지 10	수지 11	수지 12	수지 13	수지 14
Z 평균 분자량 ($\times 10^6$)	1.7	1.6	2.3	2.2	1.8
M _Z /M _w	3.9	3.7	3.2	3.3	3.6
2축 신장 절도 (포이즈) ($\times 10^{-6}$)	2.5	2.4	3.5	3.0	1.2
2축 변형 경화율 α	0.22	0.20	0.16	0.17	0.36
스웰치 S	1.9	1.8	1.9	1.9	1.7

[실시예 1]

수지(1)을 내경이 45mm인 배럴을 갖는 축 압출기의 공급 영역으로 50kg/시간의 비율로 주입함과 동시에, 여기에 기포 핵제(셀본 에스시-케이사 제조, 일본 에이와 케미칼 인더스트리즈 리미티드 판매)를 수지(1) 100중량부 당 0.02중량부의 양으로 첨가하였다.

압출기의 배럴 온도를 190°C로 맞추고, 압출기의 선단부에 위치하고 있는 혼합 영역으로 발포제(테트라플루오로에탄/에틸 클로라이드 2:8의 몰 비로 혼합된 발포제)를 수지(1) 100중량부 당 18중량부의 양으로 주입하여 수지(1), 발포제 및 기포 핵제의 용융 혼합물로 이루어진 발포성 조성물을 얻었다. 얻어진 발포성 조성물을 압출기의 배출구에 연결된 냉각 장치에서 155°C로 굽일하게 냉각시켰다. 이어서, 수력학적 실린더의 피스톤을 후방으로 이동시켜 발포성 조성물을 내부 용적이 3.6리터이고 압출 온도가 155°C로 맞추어져 있는 축적기 내로 충전시키면서 축적기의 내부 압력을 발포체가 생기지 않게 하는 수준으로 유지하였다. 발포성 조성물을 축적기 내로 충전시키자마자, 축적기의 선단부에 부착되어 있는 압출 다이(테이퍼 각도가 45°이고, 개구의 너비가 180mm이며, 개구의 두께가 1.5mm임)의 차단판(shutting plate)을 개방시키고, 축적기내의 발포성 조성물이 압출 다이에서 발포가 생기지 않는 하한 압출량에서 압출되도록 수력학적 실린더의 피스톤을 이동시켰다. 생성된 압출 발포체를 상부 및 하부 가압 를 사이에 즉시 수용하여 발포체를 성형시켰다.

얻어진 발포체를 밀도, 두께, 독립 기포율, 평균 기포 직경, 1회 추 낙하시험에서의 피크 가속의 최소치 J, 완충 성능 저하도 K, 압축후 두께 회복율 R 및 압축 응력 이방성 Z에 대해 상기한 방법에 따라 평가하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

[실시예 2 내지 17]

수지, 첨가된 발포제의 양, 기포 핵제의 양 및 다이 개구의 두께를 하기 표 5 및 6에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방식으로 발포체를 얻었다. 얻어진 발포체를 상기한 평가 방법에 따라 평가하였다. 그 결과를 하기 표 5 및 6에 나타낸다. 그러나, 생산 조건에 있어서는, 에틸렌을 함유하는 수지 5 내지 9를 사용하는 실시예에서 냉각 장치 중 수지의 냉각 온도 및 축적기의 내부 온도를 155 내지 140°C의 범위 중 수지가 경화된 형태로 다이 개구로부터 방출되지 않도록 방지해 주는 하한 온도로 맞춘 것에 주목해야 한다.

표 5 및 6은, 본 발명에 정의된 요건들을 충족시키는 기재 수지가 사용되는 경우, 적어도 20mm의 두께, 만족할 만한 높은 독립 기포율 및 저수준의 압축 응력 이방성을 가질 뿐만 아니라 1회 추 낙하시험에서 피크 가속의 최소치 J에 있어서 80G 이하를 나타내는 발포체를 얻을 수 있음을 나타낸다. 표 5 및 6은 또한 30mm 이상의 두께를 가질 때 1회 추 낙하시험에서 피크 가속의 최소치 J에 있어서 65G 이하의 우수한 완충 선능을 나타내는 발포체를 얻을 수 있음을 나타낸다. 또한, 표 5 및 6은 에틸렌을 첨가하는 경우 완충 성능을 유지하는데 효과적이고, 압축후 치수 회복율을 개선시킴을 나타낸다.

실시예 16 및 17의 발포체는 실시예 16 및 17의 발포체가 표 6에 나타낸 각 두께를 갖도록 실시예 3에서 얻어진 발포체를 발포체의 두께 방향에 대해 수직인 면을 따라 얇게 절단함으로써 얻었다.

[표 5]

수지	제조 조건					평가 결과								
	첨가된 발포제의 양 (중량%) [*]	핵제의 양 (중량%) [*]	다이 개구의 두께(mm)	발포체의 밀도 (g/cm ³)	발포체의 두께 (mm)	독립 기포율 (%)	평균 기포경 (mm)	피이크 가속의 최소치 J ₁ (1회 후 낙하 시험)	완충 성능 저하도 K	압축 후 두께 회복율 R	압축 응력 이방성 Z	총 평가		
실시예 1 수지 1	18	0.02	1.6	0.019	45	91	1.0 ○	42 ○	1.35 △	93.9 △	1.25 ○	△		
실시예 2 수지 2	18	0.02	1.5	0.020	43	96	1.1 ○	44 ○	1.34 △	94.1 △	1.19 ○	△		
실시예 3 수지 3	18	0.02	1.5	0.019	43	95	1.1 ○	43 ○	1.34 △	94.2 △	1.21 ○	△		
실시예 4 수지 4	18	0.02	1.5	0.020	37	86	1.0 ○	44 ○	1.45 △	92.5 △	1.23 ○	△		
실시예 5 수지 3	15	0.02	1.5	0.026	41	93	1.2 ○	41 ○	1.42 △	92.7 △	1.15 ○	△		
실시예 6 수지 3	25	0.02	1.5	0.014	47	97	0.9 ○	43 ○	1.41 △	92.9 △	1.36 ○	△		
실시예 7 수지 3	40	0	1.5	0.010	42	96	0.8 ○	52 ○	1.47 △	92.3 △	1.44 ○	△		

* : 수지 100 중량부 당 중량부

[표 6]

	제조 조건					평가 결과								
	수지	첨가된 발포제의 양 (중량%) [*]	핵제의 양 (중량%) [*]	다이 개구의 두께(mm)	발포체의 밀도(g/cm ³)	발포체의 두께(mm)	독립 기포율(%)	평균 기포경 (mm)	피크 가속의 최소치 J ₁ (1회 추 낙하 시험)	완충 저하도 K	입출 두께 회복율 R	완충 성능 이상성 Z	압축 응력 이상성 Z	총괄 평가
실시예 8	수지 5	18	0.02	1.5	0.019	45	97	1.0 ○	43 ○	1.33 △	94.5 ○	1.24 ○	△	
실시예 9	수지 6	18	0.02	1.5	0.019	42	98	0.9 ○	42 ○	1.29 ○	95.5 ○	1.27 ○	○	
실시예 10	수지 7	18	0.02	1.5	0.020	41	97	0.8 ○	41 ○	1.24 ○	97.2 ○	1.34 ○	○	
실시예 11	수지 8	18	0.02	1.5	0.019	43	98	0.9 ○	40 ○	1.23 ○	97.5 ○	1.30 ○	○	
실시예 12	수지 9	18	0.02	1.5	0.020	44	97	1.0 ○	41 ○	1.23 ○	97.5 ○	1.25 ○	○	
실시예 13	수지 7	15	0.02	1.5	0.024	40	95	1.2 ○	39 ○	1.28 ○	96.5 ○	1.17 ○	○	
실시예 14	수지 7	25	0.02	1.5	0.013	45	97	0.9 ○	42 ○	1.27 ○	96.8 ○	1.38 ○	○	
실시예 15	수지 7	40	0	1.5	0.010	40	96	0.8 ○	51 ○	1.29 ○	96.1 ○	1.44 ○	○	
실시예 16	수지 3	18	0.02	1.5	0.019	박편상 25	95	1.1 ○	73 △	1.35 △	94.0 △	1.21 ○	△	
실시예 17	수지 3	18	0.02	1.5	0.019	박편상 35	95	1.1 ○	52 ○	1.34 △	94.2 △	1.21 ○	△	

* : 수지 100 중량부 당 중량부

[대조예 1 내지 6]

수지, 첨가된 발포제의 양, 기포 핵제의 양 및 다이 개구의 두께를 하기 표 7에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방식으로 발포체를 얻었다. 대조예 1의 발포체는 실시예 대조예 1의 발포체가 표 7에 나타낸 두께를 갖도록 실시예 3에서 얻어진 발포체를 발포체의 두께 방향에 대해 수직인 면을 따라 얇게 절단함으로써 얻었다. 대조예 1 내지 6에서 얻어진 발포체를 상기한 평가 방법에 따라 평가하였다. 그 결과를 하기 표 7에 나타낸다.

표 7은 20mm 미만의 두께를 갖는 발포체가 1회 추 낙하시험에서 피크 가속의 최소치 J에 있어서 가전 기구 등과 같은 용품에 만족할 만한 완충 성능을 제공하는데 일반적으로 요구되는 값인 80G 이하를 나타낼 수 없음을 나타낸다. 표 7은, 또한 완충 성능의 유지면에서 볼 때 발포체의 밀도 및 독립 기포율에 대한 최적 범위가 존재하고, 사용 방향과 상관없이 압축 응력 및 완충 성능에 있어서 고도의 균일성을 확보하는 면에서 볼 때 평균 기포 직경에 대한 최적 범위가 존재함을 나타낸다.

[대조예 7 내지 13]

수지, 첨가된 발포제의 양, 기포 핵제의 양 및 다이 개구의 두께를 하기 표 8에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방식으로 발포체를 얻었다. 생산 조건에 있어서는, 에틸렌을 함유하는 수지 11 내지 13을 사용하는 실시예에서 냉각 장치중 수지의 냉각 온도 및 축적기의 내부 온도를 155 내지 140°C의 범위 중 수지가 경화된 형태로 다이 개구로부터 방출되지 않도록 방지해 주는 하한 온도로 맞춘 것에 주목해야 한다. 얻어진 발포체를 상기한 평가 방법에 따라 평가하였다. 그 결과를 하기 표 8에 나타낸다.

위 결과는, 공지된 시판용 수지를 사용하는 경우에는 기포 핵제의 양이 실시예 1에서 사용된 것과 동일하다 할지라도 공극을 갖거나 또는 독립 기포율이 매우 낮은 발포체가 얻어짐을 나타낸다. 상기 결과는 또한, 공지된 시판용 수지를 사용하는 경우에 20mm 이상의 두께를 갖고 고도의 완충 성능과 같은 우수한 성능을 나타내는 발포체를 얻기가 매우 어려움을 나타낸다.

[대조예 14 내지 22]

수지, 첨가된 발포제의 양, 기포 핵제의 양 및 다이 개구의 두께를 하기 표 9에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방식으로 발포체를 얻었다. 생산 조건에 있어서는, 에틸렌을 함유하는 수지 11 내지 13을 사용하는 실시예에서 냉각 장치중 수지의 냉각 온도 및 축적기의 내부 온도를 155 내지 140°C의 범위 중 수지가 경화된 형태로 다이 개구로부터 방출되지 않도록 방지해 주는 하한 온도로 맞춘 것에 주목해야 한다. 얻어진 발포체를 상기한 평가 방법에 따라 평가하였다. 그 결과를 하기 표 8에 나타낸다.

위 결과는, 공지된 시판용 수지를 사용하는 경우에는 첨가되는 기포 핵제의 양을 독립 기포율을 개선시키기 위해 증가시킨다 하여도 80% 이상의 독립 기포율을 갖는 발포체를 얻을 수 없음을 나타낸다. 상기 결과는 또한, 공지된 시판용 수지를 사용하는 경우에 얻어진 발포체가 압축 응력 및 완충 성능 각각에 있어서 고도의 이방성을 갖고 20mm 이하의 두께를 가짐을 나타낸다.

[표 7]

	제조 조건				평가 결과									
	수지	첨가된 발포제의 양 (증량%) [*]	핵제의 양 (증량%) [*]	다이 개구의 두께(mm)	발포체의 밀도 (g/cm ³)	발포체의 두께 (mm)	독립 기포율 (%)	평균 기포경 (mm)	피이크 가속의 최소치 J ₁ (1회 추 낙하 시험)	완충 성능 저하도 K	압축 후 성능 저하도 R	압축 후 회복율 R	압축 용력 이ニング Z	총괄 평가
대조예 1	수지 3	18	0.02	1.5	0.019	박편상 15	95	1.1 ○	85 ×	1.36 △	93.8 △	1.21 ○	×	
대조예 2	수지 3	5	0.02	4.0	0.096	46	94	1.3 ○	41 ○	1.61 ×	91.7 △	1.05 ○	×	
대조예 3	수지 3	8	0.02	2.5	0.045	44	92	1.3 ○	39 ○	1.53 ×	92.0 △	1.09 ○	×	
대조예 4	수지 3	80	0	1.0	0.003	24	97	0.8 ○	55 ○	1.64 ×	91.5 △	1.47 ○	×	
대조예 5	수지 4	18	0	1.5	0.021	38	75	1.5 ○	41 ○	1.53 ×	92.1 △	1.10 ○	×	
대조예 6	수지 3	18	0.25	1.5	0.019	31	98	0.3 ×	57 ○	1.36 △	93.8 △	1.57 ×	×	

^{*} : 수지 100 중량부 당 중량부

[표 8]

	제조 조건				평가 결과									
	수지	첨가된 발포제의 양 (증량%) [*]	핵제의 양 (증량%) [*]	다이 개구의 두께(mm)	발포체의 밀도 (g/cm ³)	발포체의 두께 (mm)	독립 기포율 (%)	평균 기포경 (mm)	피이크 가속의 최소치 J ₁ (1회 추 낙하 시험)	완충 성능 저하도 K	압축 후 성능 저하도 R	압축 후 회복율 R	압축 용력 이ニング Z	총괄 평가
대조예 7	수지 10	18	0.02	1.5	0.028	28	공극 ^{**}	1.1 ○	70 △	1.62 ×	91.7 △	1.32 ○	×	
대조예 8	수지 11	18	0.02	1.5	0.030	26	공극 ^{**}	1.1 ○	72 △	1.57 ×	92.5 △	1.34 ○	×	
대조예 9	수지 12	18	0.02	1.5	0.029	27	공극 ^{**}	1.0 ○	70 △	1.64 ×	91.5 △	1.31 ○	×	
대조예 10	수지 13	18	0.02	1.5	0.030	28	공극 ^{**}	1.1 ○	69 △	1.56 ×	92.6 △	1.35 ○	×	
대조예 11	수지 14	18	0.02	1.5	0.027	29	공극 ^{**}	1.0 ○	68 △	1.63 ×	91.6 △	1.32 ○	×	
대조예 12	수지 12	15	0.02	1.5	0.036	25	공극 ^{**}	1.2 ○	71 △	1.65 ×	91.3 △	1.36 ○	×	
대조예 13	수지 12	15	0.02	1.5	0.023	32	공극 ^{**}	0.9 ○	65 ○	1.63 ×	91.7 △	1.39 ○	×	

^{*} : 수지 100 중량부 당 중량부^{**} : 공극이 발생하지 않으므로 측정하지 않음

[표 9]

	제조 조건				평가 결과									
	수지	첨가된 발포제의 양 (증량%) [*]	핵제의 양 (증량%) [*]	다이 개구의 두께(mm)	발포체의 밀도 (g/cm ³)	발포체의 두께 (mm)	독립 기포율 (%)	평균 기포경 (mm)	피이크 가속의 최소치 J ₁ (1회 추 낙하 시험)	완충 성능 저하도 K	압축 후 성능 저하도 R	압축 후 회복율 R	압축 용력 이ニング Z	총괄 평가
대조예 14	수지 10	18	0.25	1.5	0.025	17	59	0.3 ×	84 ×	1.64 ×	91.5 △	1.63 ×	×	
대조예 15	수지 11	18	0.25	1.5	0.026	16	50	0.3 ×	84 ×	1.55 ×	92.2 △	1.67 ×	×	
대조예 16	수지 12	18	0.25	1.5	0.027	15	20	0.3 ×	85 ×	1.64 ×	91.4 △	1.65 ×	×	
대조예 17	수지 13	18	0.25	1.5	0.026	15	24	0.3 ×	85 ×	1.54 ×	92.7 △	1.64 ×	×	
대조예 18	수지 13	15	0.25	1.5	0.034	13	17	0.3 ×	89 ×	1.55 ×	92.6 △	1.72 ×	×	
대조예 19	수지 13	25	0.25	1.5	0.021	17	31	0.3 ×	82 ×	1.54 ×	92.8 △	1.68 ×	×	
대조예 20	수지 14	18	0.25	1.5	0.024	16	65	0.3 ×	84 ×	1.61 ×	92.0 △	1.69 ×	×	
대조예 21	수지 14	15	0.25	1.5	0.031	14	45	0.3 ×	87 ×	1.65 ×	91.3 △	1.62 ×	×	
대조예 22	수지 14	25	0.25	1.5	0.018	19	72	0.3 ×	82 ×	1.60 ×	91.0 △	1.70 ×	×	

^{*} : 수지 100 중량부 당 중량부

[산업상 이용가능성]

본 발명의 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체는 두께가 20mm이고, 밀도가 0.005 내지 0.03g/cm³이고, 평균 기포 직경이 0.4 내지 2.0mm이며, 독립 기포율이 80% 이상인 단일층 발포체이다. 따라서, 본 발명의 발포체는 발포체의 60cm 높이에서 추를 낙하시키는 일본국 공업 표준 (JIS) Z 0235에 개시된 포장 완충재용 동적 압축 시험 방법에 따라 시험했을 때, 피크 가속의 최소치에 있어서 80G 이하를 나타낸다. 따라서, 프로필렌 중합체 수지 압출 발포체는 높은 완충 성능 및 기계적 강도 특성 뿐 아니라 경량을 나타내므로, 다양한 크기로 절단 가공한 후 생성된 수지 발포체 제품은 완충 포장재, 부유재 및 단열재 분야에서 유리

하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기포벽에 의해 규정되는 다수의 독립 기포를 함유하여 이루어진 프로필렌 중합체 수지 압축 발포체로서, 상기 기포벽은 발포체의 매트릭스를 구성하고, 이 매트릭스는 2축 신장 변형이 0.2일 때 2축 신장 점도가 3.0×10^6 포이즈 이상이고, 2축 신장 변형 경화율은 다음 식: $\alpha = 0.77 \times (\log \eta_2 - \log \eta_1)$ (식 중, η_1 은 2축 신장 변형이 0.01일 때의 2축 신장 점도를 나타내고, η_2 는 2축 신장 변형이 0.2일 때의 2축 신장 점도를 나타냄)로 정의된다]인 프로필렌 중합체 수지로 이루어지고, 20mm 이상의 두께, 0.005 내지 0.03g/cm^3 의 밀도, 0.4 내지 2.0mm의 평균 기포 직경 및 80% 이상의 독립 기포율(단, 독립 기포율은 발포체내의 독립 기포 및 연속 기포의 전체 체적에 대한 독립 기포의 체적의 %로서 정의된다)을 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌 중합체 수지 압축 발포체.

청구항 2

제1항에 있어서, 30mm 이상의 두께를 갖는 발포체.

청구항 3

제1항에 있어서, 발포체 상에 각각 0.02 내지 0.4kgf/cm^2 범위의 상이한 정적 응력을 발생시킬 수 있는 소정의 수의 상이한 주를 사용하고, 각각의 주를 개별적으로 60cm의 높이로부터 발포체에 낙하시켜 정적 응력에 대한 피크 가속도를 얻는 회 주 낙하시험에서 소정의 수의 상이한 주에 걸리는 각각의 피크 가속도의 최소치 J_1 (여기서, J_1 은 정적 응력에 대하여 피크 가속도를 플로팅하여 얻은 평활한 곡선으로부터 읽은 최소치임)가 80G 이하인 발포체.

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 식으로 규정되는 완충 성능 저하도 K가 1.5 이하인 발포체. $K = J_{AV}/J_1$ 여기서, J_1 은 상기 제3항에 정의된 바와 같고, J_{AV} 는 1회 낙하 시험으로 규정된 상기 1회째 주 낙하시험 후 제3항에 규정된 것과 동일한 주 낙하시험을 4회 반복하고, 각 정적 응력에 대하여 2회째로부터 5회째의 낙하 시험에서의 4개의 피크 가속도 값을 얻고, 각 정적 응력에 대한 평균 피크 가속도 값을 계산하고, 정적 응력에 대하여 평균 피크 가속도 값을 플로팅하여 얻은 평활한 곡선으로부터 평균 피크 가속도의 최소치인 J_{AV} 를 읽어서 얻는다.

청구항 5

제1항에 있어서, 제4항에 규정된 완충 성능 저하도 K가 1.3 이하인 발포체.

청구항 6

제1항에 있어서, 발포체에 500mm/분의 속도로 그의 두께 방향으로 압력을 가하여 발포체를 원 발포체 두께의 90% 만큼 압축시키고, 발포체를 압력으로부터 완화시키고, 완화된 발포체를 24시간 동안 정치시키고, 그의 두께를 회복시키고, 회복된 발포체 두께를 측정함으로써 얻은 압축후 두께 회복률 R(여기서, R은 원 발포체 두께에 대한 회복된 발포체 두께의 백분율로 규정됨)이 95% 이상인 발포체.

청구항 7

제1항에 있어서, 압축 응력 이방성 Z가 1.5 이하인 발포체.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 중합체 수지가 선형 중합체 수지인 발포체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 중합체 수지의 에틸렌 함량이 0.05 내지 8중량%인 발포체.

청구항 10

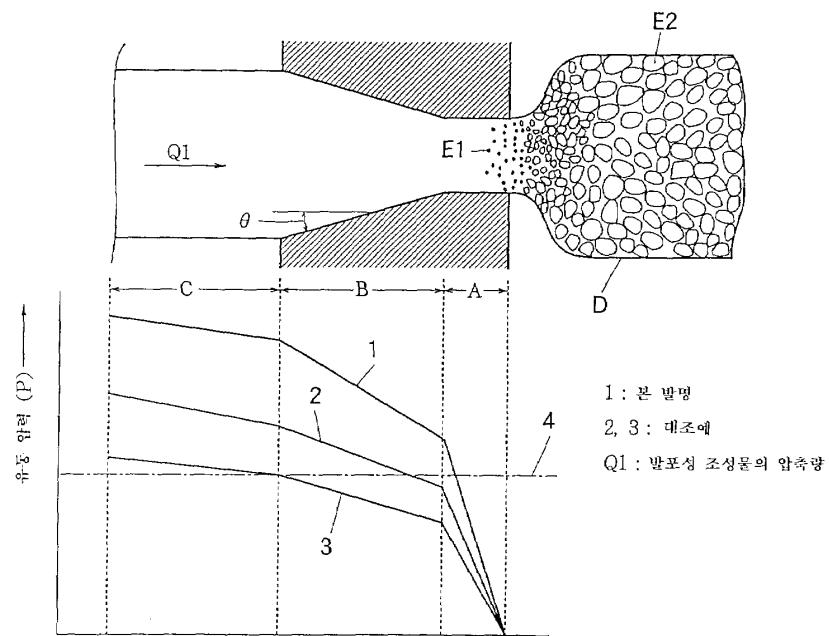
제1항에 있어서, 내경 2.095mm, 길이 8.0mm의 모세관을 통해 650sec^{-1} 의 전단 속도로 연직 방향으로 프로필렌 중합체 수지를 용융 상태로 압출하여 얻어지는 박대상(ribbon) 수지 압출체로부터 얻은 상기 프로필렌 중합체 수지의 스웰치 S(여기서, S는 모세관의 내경에 대한 압출체의 직경비로서 규정됨)가 1.0 이상인 발포체.

청구항 11

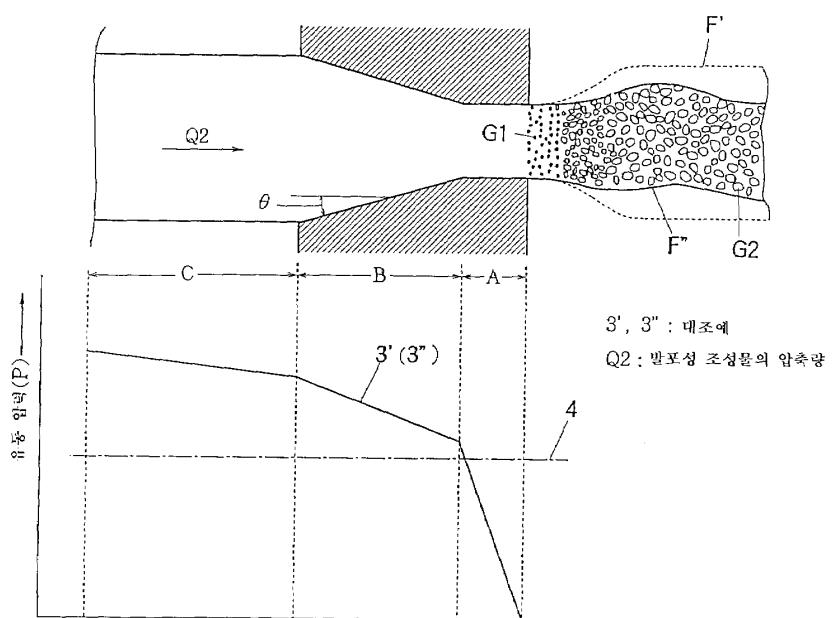
제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프로필렌 중합체 수지의 Z 평균 분자량이 2×10^6 이상이고, M_z/M_w 값(여기서, M_z 및 M_w 각각은 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 Z 평균 분자량 및 중량 평균 분자량임)은 5 이상인 발포체.

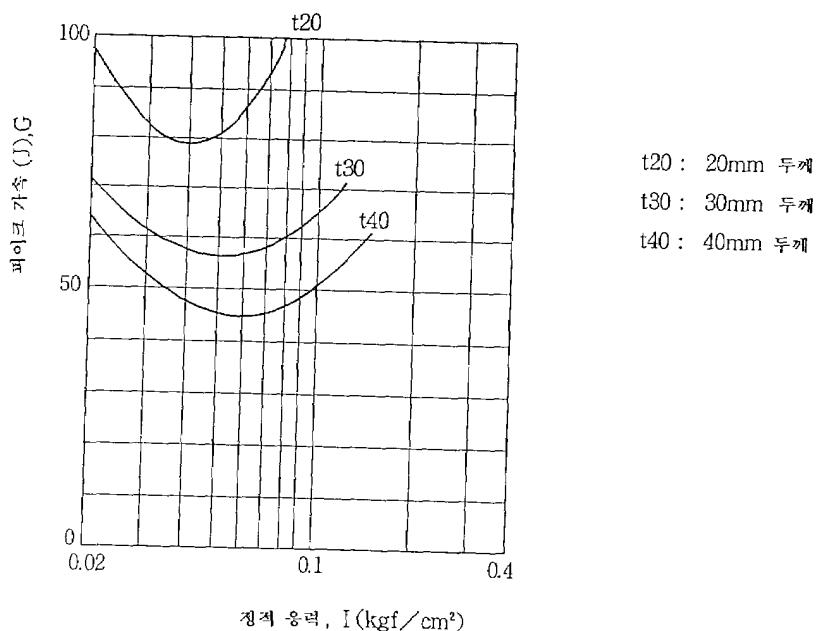
도면

도면1



도면2



도면3**도면4**