



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월27일  
(11) 등록번호 10-1933322  
(24) 등록일자 2018년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 10/02 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08F 10/02 (2013.01)  
C08J 9/00 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0166727  
(22) 출원일자 2017년12월06일  
심사청구일자 2017년12월06일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2015189911 A\*  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자  
한화토탈 주식회사  
충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103  
(72) 발명자  
이영실  
충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103  
박지용  
충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103  
(74) 대리인  
특허법인성암

심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **발포체용 폴리에틸렌 수지 및 이로부터 제조된 성형품**

**(57) 요약**

본 발명은 에틸렌 및 탄소수 6 내지 10의 알파-올레핀을 포함하는 폴리에틸렌 수지에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지는 상기 용융온도(Tm)와 연화점(Tv)의 상관관계가 하기 <식 1>로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지에 관한 것이다.

<식 1>

$$3.5Tm-330 \leq Tv \leq 3.5Tm-325$$

또한, 본 발명의 폴리에틸렌 수지로 제조된 성형품은 발포특성 및 인장강도가 우수하다.

(52) CPC특허분류

*C08F 2500/08* (2013.01)

*C08F 2500/12* (2013.01)

*C08F 2500/18* (2013.01)

*C08J 2323/06* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

W02012121163 A1\*

KR1020070119642 A

KR1020110127956 A

JP2008510031 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

에틸렌 및 탄소수 6 내지 10의 알파-올레핀을 포함하는 폴리에틸렌 수지에 있어서,  
상기 폴리에틸렌 수지는 용융온도( $T_m$ )와 연화점( $T_v$ )의 상관관계가 하기 <식 1>로 표시되고,  
전단박화지수(Shear thinning index, STI)가 1 내지 20인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

<식 1>

$$3.5T_m - 330 \leq T_v \leq 3.5T_m - 325$$

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 탄소수 6 내지 10의 알파-올레핀은 1-헥센 또는 1-옥텐인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 폴리에틸렌 수지는 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 폴리에틸렌 수지는 용융온도( $T_m$ , Melting temperature)가 120 내지 130°C인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 폴리에틸렌 수지는 연화점( $T_v$ , Vicat softening temperature)이 100 내지 125°C인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 폴리에틸렌 수지의 용융흐름지수(ASTM D1238, 190°C, 2.16kg)는 0.1 내지 10g/10min인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,  
상기 폴리에틸렌 수지의 용융흐름지수 비(MI 21.6kg/MI 2.16kg)는 20 내지 80인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌

수지.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지 100중량부에 대하여 중화제 0.01 내지 0.2중량부 및 산화방지제 0.01 내지 0.3중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지는 밀도(ASTM D1505, 23℃)가 0.925 내지 0.945g/cm<sup>3</sup>인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

**청구항 11**

제1항 내지 제7항, 제9항 및 제10항 중 어느 한 항의 폴리에틸렌 수지로 제조된 성형품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 발포특성이 우수하며 동시에 인장강도가 우수한 발포체용 폴리에틸렌 수지 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 일반적으로 비드(bead)형 발포체 중 폴리스티렌계 제품이 범용 포장재로 널리 사용되고 있으나, 최근 제품 포장의 고급화 및 안전성 향상 요구가 증가하면서 이에 폴리스티렌계 제품의 물리적 취약성(깨짐성, 반복 완충성)을 보강하는 대체품으로 올레핀 계통의 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌계 제품이 선호되고 있다. 이 중 폴리에틸렌계 발포체는 폴리스티렌계 또는 폴리프로필렌계 발포체 대비 유연성과 인성이 우수한 장점으로 최근 칩대용 매트리스, 휴대폰과 같은 전자제품 박스 내장재 등의 용도로 사용이 급격히 증가되고 있다.

[0004] 폴리에틸렌계 발포체는 첨가제와 폴리에틸렌 수지를 혼합하여 소형 펠렛으로 제립하는 단계, 소형 펠렛을 발포제 및 발포 향상을 위한 첨가제와 함께 오토클레이브 반응기 내에서 혼합 후 높은 온도와 압력하에서 함침, 상압으로 급격히 감압하면서 발포체 비드를 제조하는 단계, 발포체 비드를 금형에 넣고 고온 스팀 장치를 이용하여 실제 제품을 성형하는 단계, 총 3단계로 제조 공정을 구분할 수 있다. 이에 따라 최종 성형품의 기계적 물성뿐만 아니라 발포체 비드 제조 시 우수한 발포특성이 요구된다.

[0005] 종래기술로 미국 등록특허 제9,309,384호에 따르면 폴리에틸렌계 수지의 발포 배율 및 입자 크기 등의 발포 특성을 개선시키기 위해 중화제 및 산화방지제를 포함한 첨가제 총량을 제한하는 방법을 제시하고 있지만, 수지 자체 특성을 통한 발포 특성 개선이 아니며, 인장강도와 같은 기계적 물성은 언급하고 있지 않고, 일본 등록특허 제5498162호 폴리프로필렌계 수지 발포 입자가 시차 주사 열량 측정(DSC)를 통해 저온측 및 고온측의 흡열피크가 나타나며, 각각의 흡열피크의 온도와 용해열량이 상기 특허에서 제시한 범위 내 일 때 발포특성, 외관, 내열성 및 기계적 물성이 우수하다고 명시되어 있다. 그러나, 흡열피크의 온도와 연화점의 상관관계식을 통해 제시한 범위 내에서 발포 특성 및 기계적 물성이 향상됨을 설명한 본 특허와는 차이가 있다.

[0006] 또한, 일본 공개특허 특개2011-219688호에 따르면, 폴리에틸렌계 수지 발포 입자가 시차 주사 열량 측정(DS

C)를 통해 저온측 용해열량 영역과 고온측 용해열량 영역의 2개 영역을 가지고, 저온측 용해 열량 영역이 DSC 상 미분곡선 중 극소값을 가질 때 발포 성형체의 용착성이 좋고 외관이 우수하다고 기재되어 있으나, 발포 특성 및 발포체의 기계적 물성은 언급되어 있지 않으며, 흡열피크의 온도와 연화점의 상관 관계식을 통해 제시한 범위 내에서 발포 특성 및 기계적 물성이 향상된 본 발명과 차이가 있다.

[0007] 또한, 일본 공개특허 특개2009-144096호에 따르면 용점이 상이한 2종의 수지를 혼합하여 기계적 물성을 향상시키는 방법이 제안되어 있지만, 폴리프로필렌계 수지에 관한 것이며, 2종의 수지가 충분히 혼합되지 않았을 때 기계적 물성이 저하될 수 있는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 발포특성이 우수하며 동시에 인장강도가 우수한 발포체용 폴리에틸렌 수지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 폴리에틸렌 수지로 제조된 성형품을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 양상은,

[0013] 에틸렌 및 탄소수 6 내지 10의 알파-올레핀을 포함하는 폴리에틸렌 수지에 있어서,

[0014] 상기 폴리에틸렌 수지는 용융온도(Tm)와 연화점(Tv)의 상관관계가 하기 <식 1>로 표시되는 폴리에틸렌 수지를 제공하는 것이다.

[0015] <식 1>

[0016]  $3.5Tm-330 \leq Tv \leq 3.5Tm-325$

**발명의 효과**

[0018] 본 발명에 따른 발포체용 폴리에틸렌 수지는 발포 특성 및 인장강도가 우수하여 침대용 매트리스, 휴대폰 등 전자제품 박스 내장재 등 다양한 용도에 적용될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명은 발포특성이 우수하며 동시에 인장강도가 우수한 발포체용 폴리에틸렌 수지에 관한 것으로, 에틸렌 및 탄소수 6 내지 10의 알파-올레핀을 포함하는 폴리에틸렌 수지에 있어서,

[0022] 상기 폴리에틸렌 수지는 용융온도(Tm)와 연화점(Tv)의 상관관계가 하기 <식 1>로 표시될 수 있다.

[0023] <식 1>

[0024]  $3.5Tm-330 \leq Tv \leq 3.5Tm-325$

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 수지는 에틸렌 및 탄소수 6 내지 10의 알파-올레핀을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 폴리에틸렌 수지는 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지가 바람직하며, 에틸렌 호모 중합체와 하나의 단량체와의 공중합체를 나타낸다. 또한, 중밀도 폴리에틸렌 또는 고밀도 폴리에틸렌을 사용할 경우 밀도가 높고, 연화점(Tv) 역시 높기 때문에 발포 효율이 크게 떨어질 수 있다.

[0028] 상기 단량체로는 예를 들어 헥센-1, 옥텐-1과 같은 6 내지 10의 탄소원자를 포함하는 선형 올레핀이 바람직하다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 용융온도(Tm)와 연화점(Tv)의 상관관계는 하기 <식 1>로 표시될 수 있다.

[0031] <식 1>

[0032]  $3.5Tm-330 \leq Tv \leq 3.5Tm-325$

- [0034] 상기 <식 1>은 용융온도(Tm)에 상응하는 적절한 연화점(Tv) 값 범위를 의미한다.
- [0035] 상기 <식 1>에서 용융온도(Tm)는 폴리에틸렌 수지의 기계적 물성을 나타내고, 상기 용융온도가 <식 1>을 만족하면, 폴리에틸렌 수지는 발포 특성 및 인장강도가 우수하고, 발포체의 셀 크기가 일정하다. 또한, 상기 연화점(Tv)이 식 1을 만족하면 발포 특성이 우수하여 셀 크기가 균일하다.
- [0036] 따라서, 상기 용융온도(Tm)와 연화점(Tv)이 <식 1>을 만족시키면 발포특성 및 인장강도가 우수한 폴리에틸렌 수지를 제공할 수 있다.
- [0037] 그러나, 연화점(Tv)가 <식 1> 보다 높을 경우 발포가 잘 안되어 효율이 떨어지게 되고, 낮을 경우 발포체의 사이즈가 불균일하여 기계적 물성이 저하되는 문제가 나타날 수 있다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 수지는 용융온도(Tm, Melting temperature)가 120 내지 130℃이고, 연화점(Tv, Vicat softening temperature)이 100 내지 125℃일 수 있다.
- [0040] 상기 용융온도(Tm, Melting temperature)는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 통해 ASTM E793에 따라 측정했을 때 120℃ 내지 130℃일 수 있으며, 바람직하게는 122℃ 내지 128℃이다.
- [0041] 상기 용융온도가 120℃ 미만인 경우에는 인장강도와 같은 기계적 물성이 저하되는 문제가 있을 수 있고, 130℃를 초과할 경우 발포 효율이 떨어지며, 셀의 크기가 작게 성형되는 문제가 있을 수 있다.
- [0042] 상기 연화점(Tv, Vicat softening temperature)은 100 내지 125℃일 수 있으며, 바람직하게는 110 내지 120℃이다.
- [0043] 상기 연화점이 100℃ 미만이면, 발포체의 사이즈가 불균일하여 기계적 물성이 저하되는 특성이 있으며, 125℃를 초과하면 발포 효율이 떨어지고 셀의 크기가 작게 성형되는 문제가 나타날 수 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 수지의 용융흐름지수(MI, Melt Index)는 ASTM D1238 2.16kg의 하중으로 190℃에서 측정했을 때 0.1 내지 10g/10min이며, 바람직하게는 1 내지 5g/10min이다.
- [0046] 상기 용융흐름지수가 0.1g/10min 미만인 경우 흐름성이 저하되어 가공 및 발포가 어렵고, 10g/10min을 초과할 경우 인장강도와 같은 기계적 물성이 저하되어 문제가 있을 수 있다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 수지는 21.6kg의 하중으로, 190℃에서 측정한 용융흐름지수와 2.16kg의 하중으로, 190℃에서 측정한 용융흐름지수의 비율(MI 21.6kg/MI 2.16kg)인 용융흐름지수 비(Melt Flow Rate Ratio, MFRR)는 20 내지 80일 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 40일 수 있다.
- [0049] 상기 용융흐름지수 비가 20 미만이면, 흐름성이 저하되어 소형 펠렛 제조 시 가공이 어려울 수 있으며, 80을 초과하면 인장 특성이 저하되어 발포체 성형품의 내구성이 약할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 수지의 제로전단점도(Zero shear viscosity,  $\eta_0$ )는 레오메트릭 ARES 유량계를 사용하여 190℃의 온도에서 주파수 스위프(Frequency Sweep) 방식으로 동적 유동성 데이터를 측정되었으며, 10,000 내지 100,000Poise이 바람직하다.
- [0052] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 수지의 전단박화지수(STI)는 1 내지 20이고, 바람직하게는 2 내지 10이다.
- [0053] 상기 전단박화지수가 1 미만일 경우 소형 펠렛 제조 시 흐름성이 저하되어 가공이 어려울 수 있으며, 20을 초과하면 인장 특성이 저하되어 발포체 성형품의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 있어서 상기 폴리에틸렌 수지의 밀도는 0.925 내지 0.945g/cm<sup>3</sup>이며, 바람직하게는 0.930 내지 0.940g/cm<sup>3</sup>이다.
- [0055] 상기 밀도가 0.925g/cm<sup>3</sup> 미만일 경우 인장강도와 같은 기계적 물성이 저하될 수 있고, 0.945g/cm<sup>3</sup>을 초과하면 범위보다 높을 경우 발포가 어려워 폼 가공에 문제가 있을 수 있다.
- [0057] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 수지 총 100중량부에 대하여 중화제 0.01 내지 0.2 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 0.1중량부 및 산화방지제 0.01 내지 0.3중량부, 바람직하게는 0.05 내지 0.2중량부를 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 중화제 함량이 0.01중량부 미만이면 가공시 중합체 내에 잔류하는 촉매 잔사를 충분히 중화시키지 못해 변색 또는 산화되는 등의 문제가 있을 수 있고, 0.2중량부를 초과하면 발포 공정에서 셀의 크기를 작게 만들 수

있는 문제가 있을 수 있다.

- [0059] 상기 중화제의 대표적인 예로는 칼슘 스테아르산, 아연 스테아르산, 마그네슘 알루미늄 하이드록시 카보네이트, 산화아연, 마그네슘 하이드록시 스테아르산 또는 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있으며, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0060] 또한, 상기 산화방지제 함량이 0.01중량부 미만이면 보관시 변색, 가공 중 점도 변화 등의 문제가 있고, 0.3중량부를 초과하면 수지의 기계적 물성을 저하시키는 문제가 있을 수 있다.
- [0061] 상기 산화방지제의 대표적인 예로는 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠(1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene), 1,6-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온아미도]헥산(1,6-Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido]hexane), 1,6-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아미도]프로판(1,6-Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido]propane), 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)]메탄(tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinamate)]methane), 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트(Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol-di-phosphite), 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트(Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)Pentraerythritol-di-phosphite), 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄 Tetrakis[methylene-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] methane, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트(Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite) 등을 예시할 수 있으며, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0063] 본 발명에 있어서, 상기와 같이 제조된 폴리에틸렌 수지는 발포 시트를 포함한 성형품 제조에 모두 사용될 수 있다.
- [0064] 상기 폴리에틸렌 수지를 이용하여 제조된 성형품은 발포효율이 좋고 동시에 인장강도와 같은 기계적 물성이 우수한 특징을 지니고 있다.
- [0066] 본 발명은 하기 실시예 및 비교예에 의하여 보다 구체적으로 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 예에 지나지 않으며 본 발명의 보호범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0068] **용융온도(Melt temperature, Tm)**
- [0069] 용융온도(Tm)은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 통해 ASTM E793에 따라 측정하였다. 시료를 200℃까지 승온한 다음, 등온상태로 10분간 유지 후 10℃/min의 속도로 30℃까지 냉각하여 시료에 남아 있는 열이력을 제거하였다. 이를 1분간 유지한 다음 10℃/min의 속도로 200℃까지 승온하여 vacant dish와 열출입량 차이를 비교 측정하여 용융온도(Tm)를 측정하였다.
- [0071] **제로전단점도 (Zero shear viscosity,  $\eta_0$ )**
- [0072] 제로전단점도는 레오메트릭 ARES 유량계를 사용하여 190℃의 온도에서 주파수 스위프 (Frequency Sweep) 방식으로 동적 유동성 데이터를 측정하여 계산되었다. 평행 플레이트 구조 내의 간격은 2mm이고, 플레이트 직경은 25mm이며, 변형진폭은 10%, 주파수는 0.05~300rad/sec 범위에서 측정하였으며, 케로모델(Carraeu Model)을 사용하여 값이 계산되었다.
- [0074] **전단박화지수 (Shear thinning index, STI)**
- [0075] 전단박화지수는 ARES로부터 측정된 주파수 0.1rad/sec에서의 콤플렉스점도와 주파수 100rad/sec에서의 콤플렉스점도의 비로부터 계산되었다.
- [0077] **연화점 (Vicat softening temperature, Tv)**
- [0078] ASTM D1525에 준하여 측정하였다.
- [0080] **용융흐름지수(Melt Index, MI)**
- [0081] ASTM D1238에 따라서 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정하였다
- [0083] **용융흐름지수 비 (Melt Flow Rate Ratio, MFRR)**
- [0084] MI21.6(21.6k하중, 190℃에서의 용융흐름지수)/MI2.16(2.16kg하중, 190℃에서의 용융흐름지수)

- [0086] **밀도**
- [0087] ASTM D1505에 준하여 측정하였다.
- [0089] **셀 밀도**
- [0090] 리터 당 발포체 중량을 측정하였다.
- [0092] **인장강도 및 신율**
- [0093] 제조된 비드 발포체를 금형 내에 충전하여 압축성형을 통해 발포시트를 제조한 후 ISO 1798에 준하여 측정하였다.
- [0095] 이하, 당업자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명을 하기의 실시예 및 비교예에 의하여 보다 구체적으로 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 예에 지나지 않으며, 본 발명의 보호범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0097] **실시예 1 및 2의 에틸렌 및 알파-올레핀 공중합체 제조**
- [0098] **[지글러-나타 촉매의 제조]**
- [0099] 마그네슘 47.8g(1.968mol)과 요오드 5.0g(0.02mol)을 기계식 교반기가 장착된 5리터의 유리반응기 내에서 2400ml의 정제된 헵탄에 현탁시켰다. 이 혼합물의 온도를 85℃로 올려서 테트라부톡시티타늄 44.9ml(0.165mol)과 티타늄테트라클로라이드 22.8ml(0.205mol)를 주입하여 혼합한 다음, 1-클로로부탄 318ml(3.05mol)을 4시간에 걸쳐 적가하였다. 주입 완료 후 2시간의 추가반응을 실시한 다음, 충분한 양의 헥산으로 4회 세척을 하였다. 여기에 테트라에톡시실란 8.240ml(0.037mol)을 주입하여 60℃에서 1시간 추가 반응시켰다. 이렇게 얻어진 촉매는 정제된 헥산에 슬러리 상태로 보관하였다.
- [0101] **[에틸렌 및 알파-올레핀 공중합]**
- [0102] 상기 제조된 촉매와 조촉매 트리노말옥틸알루미늄(TnOA) 및 중합온도 90℃, 중합압력 19.5kgf/cm<sup>2</sup>, 에틸렌 35mol% 조건으로 기상 유동층 반응기에서 폴리에틸렌 수지를 중합하였다.
- [0104] **[제립]**
- [0105] 상기 제조된 파우더 형의 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지 100중량부에 산화방지제로 Songnox-1010 0.05중량부, Songnox-6260 0.03중량부, Irgafos-168 0.08중량부 및 중화제로 calcium stearate 0.05중량부를 헨셀믹서로 혼합한 후, 이축압출기로 200℃에서 가공하여 펠렛 형태로 제조하였다.
- [0107] **발포입자 제조**
- [0108] 폴리에틸렌 수지 조성물로 이루어지는 발포 입자는 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다. 먼저 폴리에틸렌 수지 조성물을 127℃의 온도 조건에서 압출기 내에서 용융 후 대기압 하에서 스트랜드 형상으로 밀어내고, 이어서 수중에 가라앉혀 냉각시킨 후 펠렛타이저로 커트하여 소형 펠렛 입자를 제조한다. 소형 펠렛 입자로서는 통상 길이가 0.5~2mm, 바람직하게는 1~1.5mm가 되도록 조절하며 개당 평균 중량은 0.1~50mg, 바람직하게는 0.5~10mg 이 되도록 조절한다. 상기 방법으로 제조된 소형 수지 펠렛 입자를 내압 오토클레이브 반응기 내에서 발포제를 혼합하여 126℃, 4Mpa의 발포 조건에서 20배 배율로 발포하여 비드(bead) 발포체를 얻는다.
- [0110] **[실시예 1]**
- [0111] 상기 제조방법으로 중합된 용융지수(MI) 2.0g/10min, 밀도(Density) 0.930g/cm<sup>3</sup>의 1-헥센 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지.
- [0113] **[실시예 2]**
- [0114] 실시예 1과 동일한 방법으로 중합된 용융지수(MI) 2.2g/10min, 밀도(Density) 0.935g/cm<sup>3</sup>의 1-헥센 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지.
- [0116] **[비교예 1]**
- [0117] 지글러-나타 촉매 하에 중합된 용융지수(MI) 4.5g/10min, 밀도(Density) 0.933g/cm<sup>3</sup>의 1-부텐 선형 저밀도 폴리

에틸렌 수지.

[0119] [비교예 2]

[0120] 지글러-나타 촉매 하에 중합된 용융지수(MI) 2.2g/10min, 밀도(Density) 0.948g/cm<sup>3</sup>의 1-부텐 선형 저밀도 폴리에틸렌.

[0122] [비교예 3]

[0123] 메탈로센 촉매 하에 중합된 용융지수(MI) 0.8g/10min, 밀도(Density) 0.927g/cm<sup>3</sup>의 1-헥센 선형 저밀도 폴리에틸렌.

[0125] 수지 및 발포체 물성 비교

표 1

		단위	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2	비교예3
수지 물성	용융흐름지수 (190℃, 2.16kg)	g/10분	2.0	2.2	4.5	2.2	0.8
	용융흐름지수 비 (21.6kg/2.16kg)	-	29	30	27	30	33
	밀도	g/cm <sup>3</sup>	0.930	0.935	0.933	0.948	0.927
	제로전단점도	Poise	62,720	61,310	42,470	67,080	159,300
	전단박화지수	-	4.4	4.1	4.9	4.7	7.2
	용융온도	℃	125	126	123	131	125
	연화점	℃	111	115	118	126	107
발포체 물성	셀 크기	-	stable	stable	unstable	unstable	unstable
	셀 밀도	g/L	36	36	40	48	28
	인장강도	Kpa	330	430	280	420	440
	신율	%	69	89	60	73	78

[0128] 상기 표 1에서 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지는 용융온도(Tm)와 연화점(Tv)의 상관관계가 하기 식 1을 만족하여, 발포체의 셀 크기가 일정하고, 인장강도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0129] <식 1>

[0130]  $3.5T_m - 330 \leq T_v \leq 3.5T_m - 325$

[0132] 비교예 1은 용융온도 대비 높은 연화점으로 <식 1>을 만족하지 못해 발포체의 셀 크기가 일정하지 않고, 인장강도 및 신율 또한 낮은 특성을 나타냈다.

[0133] 비교예 2는 밀도가 본 발명에서 제시한 범위를 초과하였으며, 용융온도와 연화점의 상관관계 또한 <식 1>을 벗어났다. 따라서, 높은 용융온도로 인해 인장강도는 실시예와 유사한 수준이나, 연화점이 높아 발포체의 셀 크기가 균일하지 않고 셀이 작게 형성되어 셀 밀도가 크게 높은 것을 확인할 수 있다.

[0134] 비교예 3은 메탈로센 촉매로 중합된 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지로, 용융온도와 연화점의 상관관계가 <식 1>을 벗어나 낮은 값을 나타내었으며 발포 특성이 열세하여 셀 크기가 균일하지 않은 특성을 나타내었다.

[0135] 따라서, 본 발명에 의한 폴리에틸렌 수지는 발포특성 및 인장강도가 우수하며, 칩대용 매트리스, 휴대폰 등 전자제품 박스 내장재 등 다양한 용도에 적용될 수 있다.