

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 3월 26일 (26.03.2020) **WIPO | PCT**

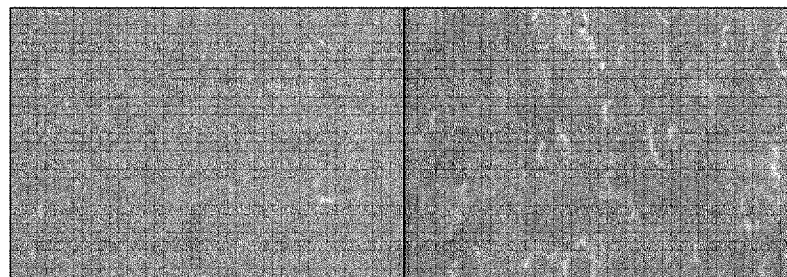


(10) 국제공개번호
WO 2020/059917 A1

- (51) 국제특허분류: *C08J 9/04* (2006.01) *C08K 9/08* (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01) *A43B 13/04* (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01) *A43B 13/18* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011195
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 20일 (20.09.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: 주식회사 금양 (**KEUM YANG CO., LTD.**) [KR/KR]; 47028 부산시 사상구 낙동대로960번길 81, Busan (KR).
- (72) 발명자: 박진욱 (**PARK, Jin Wook**); 50650 경상남도 양산시 동면 금오13길 38 605동 1404호, Gyeongsangnam-do (KR). 조강진 (**JO, Kang Jin**); 48261 부산시 수영구 호암로9번길 7 1503호, Busan (KR). 전영배 (**JEON, Young Bae**); 46271 부산시 금정구 동부곡로19번길 22 602호, Busan (KR). 유해나 (**YOU, Hae Na**); 50654 경상남도 양산시 물금읍 새실로 11 709동 1504호, Gyeongsangnam-do (KR). 김재춘 (**KIM, Jae Chun**); 48427 부산시 남구 황령대로319번가길 189 201동 1203호, Busan (KR). 이상진 (**LEE, Sang Jin**); 46522 부산시 북구 화명신도시로 219 107동 603호, Busan (KR). 김지후 (**KIM, Ji Hoo**); 46921 부산시 사상구 사상로 475-15 202호, Busan (KR). 김명우 (**KIM, Myeong Woo**); 46509 부산시 북구 효열로 1 101동 102호, Busan (KR).
- (74) 대리인: 한라특허법인(유한) (**HALLA PATENT & LAW FIRM**); 06265 서울시 강남구 강남대로 262 9층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: RESIN COMPOSITION WITH IMPROVED SHRINKAGE COMPRISING MIXED BLOWING AGENT

(54) 발명의 명칭: 수축률이 향상된 혼합발포제 포함하는 수지 조성물



비교예 2
AA

실시예 1
BB

AA ... Comparative example
BB ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to mixed blowing agents comprising a chemical blowing agent and a physical blowing agent and, particularly, to a mixed blowing agent comprising a chemical blowing agent and a physical blowing agent, and a resin composition comprising the mixed blowing agent. In particular, conventional problems are solved by applying, to the resin composition, a mixed blowing agent in which an inorganic chemical blowing agent and a physical blowing agent that is thermally expandable microspheres are mixed.

(57) 요약서: 본 발명은 화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하는 혼합발포제에 관한 것으로, 구체적으로 화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하는 혼합발포제 및 이를 포함하는 수지 조성물을 제공한다. 특히, 무기계의 화학적 발포제와 열팽창성 미소구인 물리적 발포제를 혼합한 혼합발포제를 상기 수지 조성물에 적용하여 종래의 문제점을 해결하는 것이 특징이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/059917 A1

럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 수축률이 향상된 혼합발포제 포함하는 수지 조성물 기술분야

- [1] 본 발명은 중조를 포함하는 화학적 발포제 및 코어-셸 형태의 물리적 발포제를 포함하는 혼합발포제 및 이를 포함하고 수축률을 개선한 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 발포체(Foam or sponge)는 발포제(blowing agent)를 수지(resin or polymer) 내에 혼합 후, 이를 몰드 등에 넣고, 가열 및 가압하여 제조한다.
- [3] 위와 같은 발포 공정은 크게 화학적 발포제를 이용한 화학 발포와 캡슐형 발포제 등의 물리적 발포제를 이용한 물리 발포로 나뉜다. 화학적 또는 물리적 발포제를 단독으로 사용하는 경우에는 상호 보완이 힘든 단점이 존재한다.
- [4] 화학적 발포제는 가공시, 암모니아(ammonia), 폼아마이드(formamide) 등의 유해 가스가 발생하는 문제가 있다.
- [5] 이를 해결하기 위해 물리적 발포 메커니즘을 이용한 열팽창성 미소구 등의 물리적 발포제의 개발이 진행되었다. 미소구 내의 탄화수소가 열에 의해 상변화되어 팽창하는 메커니즘을 이용한 것이다. 구체적으로 열팽창성 미소구는 외곽 수지 내에 탄화수소를 봉합하는 형태로, 열이 가해지면 탄화수소가 가스 상으로 전이되어 큰 부피 팽창이 일어나고, 이로 인해 발포제의 부피가 약 50배 이상 팽창한다.
- [6] 열팽창성 미소구는 화학 발포제의 유해가스 발생 문제 등의 단점을 상쇄시키나 최종 제품의 발포율이 화학 발포제에 비해서 떨어지며, 수지에 따라 차이는 있으나, 균일한 발포체를 얻기 힘든 단점이 있다.
- [7] 화학적 발포제중 무기계열의 발포제인 중탄산나트륨(NaHCO_3 , 이하 중조)을 이용하여 흡열 반응을 통해 발포를 진행하는 경우도 있다. 이 경우 경제성 및 발포압이 상대적으로 우수하다. 하지만 발포후 수축 문제를 야기하여 치수 안정성이 불안정한 문제가 존재한다.
- [8] 한국공개특허 제2017-0055437호는 발포 폴리스티렌 조성물 및 이를 이용한 압출 폴리스티렌 폼의 제조방법에 관한 것으로, 화학적 발포제로 탄산수소나트륨을 사용하고 있다. 특히, 팽창흑연 분말을 이용하여 단열성을 개선시키고 직사광선에 의한 변형률을 억제하는 특징을 개시하고 있으나, 화학적 발포제를 사용함으로써 생기는 수축현상의 해결방법을 제시하고 있지 못하고 있다.
- [9] 한국공개특허 제2015-025523호는 히드라지드계 발포제 및 무기 발포제를 포함하는 발포제 조성물에 관한 것으로, 무기 발포제로 중탄산나트륨, 중탄산암모늄 등을 사용하고 있음을 개시하고 있다. 그러나 발포체를 형성후

수축되는 현상에 대한 해결방법을 제시하고 있지 못하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 구체적인 목적은 아래와 같다.
- [11] 본 발명은 화학적 발포제중 무기계 발포제와 물리적 발포제의 조합을 통하여 적합한 발포 형태를 제시하는 것을 목적으로 한다.
- [12] 열팽창성 미소구는 화학적 발포제에 비하여 내부압이 낮아 높은 발포율을 기대하기 어렵다. 본 발명은 이에 대처하기 위하여 물리적 발포제와 화학적 발포제를 적절히 혼합한 것을 일 기술적 특징으로 한다. 구체적으로 신발용, 샌달용, 매트, 벽지 등의 백색의 발색이 필요한 제품에 적용하기 위해 EVA(Ethylene Vinyl Acetate copolymer), PVC(Poly Vinyl Chloride), SBR(Styrene-butadiene Rubber)의 베이스 수지에 화학적 발포제와 물리적 발포제의 혼합 하이브리드 발포제를 적용한다. 또한 적정한 발포제 함량에 따라 사용 용도에 맞는 적정 발포 배율을 갖고 특히, 발포후 수축 문제를 해결할 수 있는 발포체를 구현하여 신발용, 샌달용, 매트, 벽지 등에 적용하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 베이스 수지; 및 화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하는 혼합발포제를 포함하고, 상기 화학적 발포제는 무기계 발포제이고, 상기 물리적 발포제는 열팽창성 미소구인 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [14] 상기 베이스 수지는 에틸렌-비닐 아세테이트(Ethylene-vinyl acetate, EVA), 폴리비닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 스티렌-부타디엔 러버(Styrene-butadiene Rubber, SBR) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [15] 상기 무기계 발포제는 중탄산나트륨(NaHCO_3)일 수 있다.
- [16] 상기 열팽창성 미소구는, 열가소성 수지를 포함하는 외피; 및 상기 외피에 내포되는 발포 화합물을 포함할 수 있다.
- [17] 상기 열가소성 수지는 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN), 메틸메타아크릴레이트(Methylmethacrylate, MMA), 메타아크릴릭산(Methacrylic acid, MAA), 아크릴릭산(Acrylic acid, AA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 발포 화합물은 탄화수소(Hydrocarbon)로 구성 되어 있으며, 이소부탄(iso-Butane), 이소펜탄(iso-Pentane), 헥산(Hexane), 옥탄(Octane) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

- [18] 상기 수지 조성물은 상기 베이스 수지 100중량부 기준으로 상기 혼합발포제를 2중량부 내지 5중량부 포함할 수 있다.
- [19] 상기 혼합발포제는 상기 화학적 발포제 및 상기 물리적 발포제를 1:0.5 내지 1:1의 질량비로 포함할 수 있다.
- [20] 상기 수지 조성물은 안정화제, 발포 촉진제, 충전제, 윤활제, 가교제, 가교 촉진제, 가소제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [21] 상기 수지 조성물의 일 형태는 상기 베이스 수지로 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 또는 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 및 저밀도 폴리에틸렌(Low-density polyethylene, LDPE)의 블렌드 수지 100중량부; 상기 화학적 발포제로 중탄산나트륨(NaHCO_3) 1 내지 3중량부; 상기 물리적 발포제로 외피가 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 발포 화합물이 이소펜탄(iso-Pentane)인 열팽창성 미소구 1 내지 3중량부; 발포 촉진제 1 내지 5중량부; 충전제 10 내지 30중량부; 윤활제 1 내지 5중량부; 및 가교제 0.1 내지 2중량부를 포함할 수 있다.
- [22] 상기 수지 조성물의 다른 형태는 상기 베이스 수지로 폴리비닐 클로라이드(PVC) 100중량부;
- [23] 상기 화학적 발포제로 중탄산나트륨(NaHCO_3) 1 내지 3중량부; 상기 물리적 발포제로 외피가 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 발포 화합물이 이소펜탄(iso-Pentane)인 열팽창성 미소구 1 내지 3중량부; 안정화제 1 내지 5중량부; 충전제 10 내지 50중량부; 윤활제 1 내지 5중량부; 및 가소제 50 내지 200중량부를 포함할 수 있다.
- [24] 상기 수지 조성물의 또 다른 형태는 상기 베이스 수지로 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 100중량부; 상기 화학적 발포제로 중탄산나트륨(NaHCO_3) 1 내지 3중량부; 상기 물리적 발포제로 외피가 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 발포 화합물이 이소펜탄(iso-Pentane)인 열팽창성 미소구 1 내지 3중량부; 발포 촉진제 1 내지 5중량부; 윤활제 1 내지 5중량부; 가교제 1 내지 5중량부; 및 가교 촉진제 0.1 내지 2중량부를 포함할 수 있다.
- [25] 본 발명에 따른 발포체는 상기 수지 조성물이 발포된 것일 수 있다.
- [26] 상기 발포체는 신발의 미드솔/인솔/아웃솔, 벽지 또는 매트일 수 있다.

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따르면 화학적 발포제만을 사용할 때 보다 유해 가스 발생량을 감소시키고, 우수한 발포 성능 및 치수안정성을 가지는 발포체를 제공할 수 있다.

- [28] 본 발명에 따른 수지 조성물을 사용하면 기포가 선명하고 표면이 고르게 형성된 발포체를 얻을 수 있다.
- [29] 본 발명에 따르면 물리적 발포제인 열팽창성 미소구만을 발포제로 사용할 때 보다 팽창성을 높일 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [30] 도 1은 베이스 수지를 EVA로 하였을 경우 실시예 1 및 비교예 1의 방법에 따라 제조된 발포체의 사진을 나타낸 것이다.
- [31] 도 2은 베이스 수지를 PVC로 하였을 경우 실시예 2 및 비교예 2의 방법에 따라 제조된 발포체의 사진을 나타낸 것이다.
- [32] 도 3은 베이스 수지를 SBR로 하였을 경우 실시예 3 및 비교예 3의 방법에 따라 제조된 발포체의 사진을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [34] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [35] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [36] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물

및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

- [37] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [38]
- [39] 본 발명에 따른 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물은 베이스 수지; 및 화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하는 혼합발포제를 포함한다. 상기 화학적 발포제는 무기계 발포제이고, 상기 물리적 발포제는 열팽창성 미소구이다.
- [40] 이하 본 발명의 구성을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [41]
- [42] 상기 베이스 수지는 에틸렌-비닐 아세테이트(Ethylene-vinyl acetate, EVA), 폴리비닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 스티렌-부타디엔 러버(styrene-butadiene rubber, SBR) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [43] 상기 베이스 수지는 펠릿(pellet) 및 베일(bale) 등이 형태로 제공될 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니고 powder, granule 및 flake 등의 형태로 제공될 수도 있다.
- [44] 상기 베이스 수지를 상기 혼합발포제와 함께 니더(Kneader), 오픈롤(Open roll) 등으로 컴파운딩(Compounding)한 뒤, 압출, 사출 또는 컴프레션 몰딩(Compression molding) 등의 방법으로 발포하여 발포체를 제조할 수 있다.
- [45] 상기 EVA, PVC 및 SBR은 내열성 및 내한성이 우수하고 온도에 따른 변형이

적다. 또한 용착성이 강하고, 강성이 우수하며, 충격 흡수 및 복원력이 뛰어나다. 이에 더해 내유, 내약품성이 우수하고, 난연 처리가 가능하며, 특히, 소각시 유독가스(다이옥신 등) 발생이 없고, 화학적으로 안정되어 있어 인체와 환경에 대한 안정성을 확보할 수 있다.

[46]

[47] 본 발명은 상기 화학적 발포제로서, 무기계 발포제(이하, 화학적 무기발포제)를 사용하는 것이 일 기술적 특징이다.

[48] 상기 무기계 발포제는 바람직하게 중탄산나트륨(Sodium hydrogen carbonate, NaHCO_3)이다. 이때 화학적 무기발포제로 상기 중탄산나트륨 이외의 다른 발포제를 사용하게 되면 기포 조형 효과가 떨어지게 되어 생산성에 악영향을 미치게 된다.

[49]

[50] 본 발명에 있어서 상기 물리적 발포제는 열팽창성 미소구인 것이 특징이다.

[51] 상기 열팽창성 미소구는 외피와 상기 외피에 내포되는 발포 화합물을 포함한다. 상기 열팽창성 미소구는 코어(core)-셸(shell) 구조를 갖는다.

[52] 상기 열팽창성 미소구의 평균 입자 직경은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게 10 내지 $100\mu\text{m}$ 이다. 보다 바람직하게는 10 내지 $50\mu\text{m}$ 이다. 열팽창성 미소구의 평균 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 미만일 경우 미소구의 팽창 성능이 낮아질 수 있으며, 평균 입자 직경이 $100\mu\text{m}$ 초과할 경우 발포 화합물의 충전 효율이 저하되고, 베이스 수지와 혼합할 경우 작업성이 떨어질 수 있다. 상기 평균 입자 직경은 시판의 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정기, 예를 들어 마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정할 수 있다. 또한 전자현미경 사진에서 임의로 200개의 입자를 추출하고 평균 입자 직경을 산출해도 좋다.

[53] 상기 열팽창성 미소구는 열팽창성 미소구의 전체 중량을 기준으로 상기 발포 화합물을 10 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 40중량% 포함한다.

[54] 상기 열팽창성 미소구의 팽창 개시 온도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 80°C 내지 200°C 이다. 보다 바람직하게 100°C 내지 190°C 이다. 이때 상기 팽창 개시 온도가 80°C 미만일 경우, 내열성이 낮고 열팽창성 미소구의 팽창 성능이 낮아질 수 있다. 또한 200°C 초과할 경우 최대 발포 온도가 높아지고 열팽창성 미소구의 팽창 성능이 저하될 수 있다.

[55] 상기 열팽창성 미소구의 최대 팽창 온도는 300°C 미만인 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어날 경우 충분한 발포 배율을 얻을 수 없게 된다.

[56] 상기 열팽창성 미소구는 내열성이 우수하므로, 사출 성형 등의 이용에 바람직하다.

[57] 상기 열팽창성 미소구의 최대 팽창 배율은, 20배 내지 200배이다. 바람직하게는 50배 내지 180배이다. 최대 팽창 배율이 200배를 초과할 경우 열팽창성 미소구를 함유하는 발포체의 표면이 불규칙하고 거칠어 질 수 있다.

[58] 상기 열팽창성 미소구의 제조방법은 열가소성 모노머 및 발포 화합물 포함하는

유상을 준비하는 단계; 증류수 및 분산 안정제를 포함하는 수상을 준비하는 단계; 상기 유상 및 상기 수상을 혼합하여 현탁액을 형성하는 단계; 및 상기 현탁액을 현탁 중합하여 열팽창성 미소구를 제조하는 단계;를 포함한다.

- [59] 상기 열가소성 모노머는 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN), 메틸메타아크릴레이트(Methylmethacrylate, MMA), 메타아크릴릭산(Methacrylic acid, MAA), 아크릴릭산(Acrylic acid, AA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [60] 상기 발포 화합물은 이소부탄(iso-Butane), 이소펜탄(iso-Pentane), 노르말펜탄(Normal pentane, N-pentane), 헥산(Hexane), 옥탄(Octane) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄화수소(Hydrocarbon)일 수 있다.
- [61] 본 발명의 유상은 상기 열가소성 모노머 및 발포 화합물 외에 필요에 따라 유기 용매를 더 포함할 수 있다.
- [62] 상기 열가소성 모노머, 발포 화합물 및 유기 용매 등을 혼합하여 본 발명의 유상을 준비할 수 있다.
- [63] 상기 분산 안정제는 콜로이드 실리카(Colloidal Silica, C.S), 알루미늄졸, 수산화마그네슘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 콜로이드 실리카일 수 있다.
- [64] 상기 열팽창성 미소구를 화학적 무기발포제와 혼합하여 사용하면 백색도와 내황변 효과가 기존의 열팽창성 미소구를 사용하는 경우에 비해 현저히 향상된다.
- [65] 상기 현탁액을 형성하는 단계에서 유상 및 수상을 혼합하는 방법은 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어 수상에 유상을 혼합할 수도 있고, 유상에 수상을 혼합할 수도 있으며, 별도의 용기에 수상과 유상을 각각 투입하여 혼합할 수도 있다. 다만 추가적으로 균질기(homogenizer)를 사용하여 전단응력(shear stress)을 증가시켜 분산을 도울 수 있다.
- [66] 본 발명에 있어서 상기 유상 및 수상의 중량비는 20:80 내지 40:60이다. 상기 범위를 벗어나게 되면, 열팽창성 미소구의 평균 입자 직경의 조절에 있어서 10 μ m 미만의 작은 입자가 분포하게 될 확률이 높고, 유상에 존재하는 탄화수소의 양이 적어 발포율이 낮아지므로 발포제로서의 역할을 제대로 수행하지 못할 수 있다. 또한 균질기로 혼합 후 합성 반응이 시작될 때 개시와 가교 중 급격하게 점도가 상승하여 회전 전단력을 반응물에 적용할 수 없게 되므로 열팽창성 미소구의 합성이 불가하게 될 수 있다.
- [67] 상기 현탁액은 균질기를 사용하여 상기 수상과 유상을 1000 내지 1500rpm으로 10분 내지 30분 동안 혼합하여 얻을 수 있다. 1000rpm 미만이면 수상 및 유상의 혼합이 제대로 이루어지지 않아 열팽창성 미소구의 입도 편차가 커질 수 있고, 1500rpm을 초과하면 액적이 형성된 후 균질기에 의해 다시 분리가 되어 원하는 형태의 입자를 형성하기 어려울 수 있다. 또한 10분 미만이면 수상 및 유상이

- 적절하게 혼합되지 않아 액적이 형성되지 않을 수 있고, 30분을 초과하면 상온 또는 상온 이하의 비점인 탄화 수소의 증발로 발포제의 양이 줄어들 수 있다.
- [68] 상기 현탁액에는 t-부틸퍼옥시아세테이트, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 등과 같은 중합 개시제 및 계면활성제 등을 더 첨가할 수 있다.
- [69] 상기 "현탁 중합"은 수상 및 유상이 혼합되어 있는 상태에서의 중합을 의미한다. 이에 따라, 현탁액 내에서 가교 가능한 부분이 가교화되어 셀을 형성하고, 셀의 내부에 탄화 수소를 포함하는 열팽창성 미소구를 형성할 수 있다.
- [70] 상기 현탁 중합을 구체적으로 보면, 현탁 중합하는 것은 가압, 승온 반응 및 회전력을 가할 수 있는 구조를 갖는 반응기에서 수행된다.
- [71] 상기 현탁 중합에서 압력은 1 내지 5kgf/cm^2 이다. 이때 1kgf/cm^2 미만일 경우 점도가 충분히 상승하지 않아 고른 임펠러의 회전으로 인한 고른 전단력의 전달이 일어나지 않을 수 있고, 5kgf/cm^2 초과할 경우 열팽창성 미립자의 입자 크기를 조절하기 어려울 수 있다. 또한 이때 회전력은 50 내지 800rpm일 수 있다. 상기 범위를 벗어나게 되면 열팽창성 미소구의 입자 크기를 조절하는 것이 어려울 수 있다.
- [72] 상기 회전 전단력은 반응기의 임펠러 구조에 의하여 가해지며, 중합시 온도는 50°C 내지 70°C 에서 수행된다.
- [73]
- [74] 상기 수지 조성물은 상기 베이스 수지 100중량부를 기준으로 상기 혼합발포제를 2중량부 내지 5중량부 포함할 수 있다.
- [75] 상기 혼합발포제는 상기 화학적 무기발포제 및 상기 물리적 발포제를 1:0.5 내지 1:1의 질량비로 포함할 수 있다. 상기 물리적 발포제의 질량비가 상기 범위를 초과할 경우, 상기 수지 조성물을 발포시켜 제조한 발포체의 백색도가 떨어지고 발포 배율이 낮아질 수 있으며, 상기 물리적 발포제의 질량비가 상기 범위 미만일 경우, 발포체의 표면이 매끄럽지 못하고 가교 공정이 반드시 필요하게 되어 공정 편의성이 떨어질 수 있다.
- [76]
- [77] 상기 수지 조성물은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 안정화제, 발포 촉진제, 충전제, 윤활제, 가교제, 가교 촉진제, 가소제, 고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [78] 상기 안정화제는 고체 또는 액체 형태인 통상적인 PVC 안정화제, 예를 들면, Ca/Zn, Ba/Zn, Pb, Sn 또는 유기 화합물(OBS)계 안정화제가 사용된다.
- [79] 상기 발포 촉진제로 산화마그네슘, 산화수은, 산화주석, 산화카드뮴, 산화납, 산화칼슘, 산화아연 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 사용된다.
- [80] 상기 충전제로 마그네슘, 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 탄산칼슘 및 이들의

조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 사용된다.

[81] 상기 윤활제로는 스테아르산 아연염 또는 스테아린산이 사용된다.

[82] 상기 가교제는 황(sulfur), 불용성황(insoluble sulfur) 및 유기과산화물 중에서 선택될 수 있다. 이때 상기 유기과산화물로 바람직하게

티-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트(t-butyl peroxy isopropyl carbonate),

티부틸퍼옥시루레이트(t-butyl peroxy laurate), 벤토일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 티-부틸퍼옥시아세테이트(tbutyl peroxy acetate),

티-부틸퍼옥시베조네이트(t-butyl peroxy benzoate),

디-티-부틸디퍼옥시페탈레이트(di-t -butyl diperoxy phthalate),

티-부틸퍼옥시말릭산(t-butyl peroxy maleic acid),

사이클로헥산퍼옥사이드(cyclohexanone peroxide),

티-부틸크밀퍼옥사이드(t-butyl cumyl peroxide),

티-부틸하이드로퍼옥사이드(t-butyl hydroperoxide),

1-1-비스-(티-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산(1,1-bis-(t-butyl peroxy)-3,3,5-trimethyl cyclohexane), 디크밀퍼옥사이드(dicumyl peroxide),

2,2-비스-(티-부틸퍼옥시) 부탄(2,2-bis-(t-butyl peroxy) butane),

메틸에틸케톤퍼옥사이드(methyl ethyl ketone peroxide),

1,1-디-(티-부틸퍼옥시)사이클로헥산(1,1-di-(tbutylperoxy)cyclohexane),

2,5-디메틸-2,5-디-(티-부틸퍼옥시)헥산-3(2,5-dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexane-3),

2,5-디메틸-2,5-디-(벤토일퍼옥시)헥산-3(2,5-dimethyl-2,5-di-(benzoylperoxy)hexane-3), 2,5-디

메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산(2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane),

2,5-디메틸-2,5-디-(벤조일퍼옥

시)헥산-3(2,5-dimethyl-2,5-di-(benzoylperoxy)hexyne-3),

2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산-3(2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane-3), 디-티-부틸퍼옥사이드(di-t-butylperoxide),

엔-부틸-4,4-비스(티-부틸퍼옥시)발레이트(n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy) valerate),

2,2'-비스(부틸퍼옥시 이소프로필)벤젠(2,2'-bis(butylperoxy isopropyl)benzene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 선택 된다.

[83] 상기 가교 촉진제로는 Thiazole계, Sulfenamide계, Thiocarbamate계, Guanidine계, Thiurame계 또는 Thiourea계 중에서 선택될 수 있다. 바람직하게

메르캅토벤조티아졸(MBT), 디벤조티아졸디설파이드(MBTS),

2-메르캅토벤조티아졸의 아연염(ZnMBT),

테트라메틸티우람모노설파이드(TMTM), 테트라메틸티우람디설파이드(TMTD),

테트라에틸티우람의설파이드(TETD), 테트라부틸티우람의설파이드(TBTD),

디펜타메틸렌티우람테프라설파이드(DPTT),

진크디에틸디티오카바메이트(ZDEDC),

진크디엔부틸디티오카바메이트(ZDBDC),
진크에틸펜닐디티오카바메이트(ZEPDC),
진크디메틸디티오카바메이트(ZDMDC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서
선택된 어느 하나가 사용된다.

[84] 상기 가소제로는 염화비닐수지의 연질용도에 일반적으로 사용되는 가소제 즉,
디옥틸프탈레이트, 디이소데실프탈레이트 등의 프탈레이트계 가소제, 디옥틸
아디페이트, 디옥틸 세바케이트 등의 이 염기산 에스테르 가소제, 트리메리트산
에스테르 가소제, 폴리에스테르 가소제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서
선택된 어느하나가 사용된다.

[85]

[86] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 수지 조성물은 베이스 수지가 에틸렌-비닐
아세테이트(EVA), 또는 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 및 저밀도
폴리에틸렌(LDPE)의 블렌드일 수 있다. 이 때, 상기 수지 조성물은 상기 베이스
수지 100중량부를 기준으로, 화학적 무기발포제 및 물리적 발포제는 각각 1 내지
3중량부, 발포 촉진제 1 내지 5중량부, 충전제 10 내지 30중량부, 윤활제 1 내지
5중량부 및 가교제 0.1 내지 2중량부를 포함할 수 있다.

[87] 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 수지 조성물은 베이스 수지가 폴리비닐
클로라이드(PVC)일 수 있다. 이 때, 상기 수지 조성물은상기 베이스 수지
100중량부를 기준으로, 화학적 무기발포제 1 내지 3중량부, 물리적 발포제 1
내지 3중량부, 안정화제 1 내지 5중량부, 충전제 10 내지 50중량부, 윤활제 1 내지
5중량부 및 가소제 50 내지 200중량부를 포함할 수 있다.

[88] 본 발명의 또 다른 실시 형태에 따른 수지 조성물은 베이스 수지가
스티렌-부타디엔 러버(SBR)일 수 있다. 이 때, 상기 수지 조성물은 상기 베이스
수지 100중량부를 기준으로, 화학적 무기발포제 1 내지 3중량부, 물리적 발포제
1 내지 3중량부, 발포 촉진제 1 내지 5중량부, 윤활제 1 내지 5중량부, 가교제 1
내지 5중량부 및 가교 촉진제 0.1 내지 2중량부를 포함할 수 있다.

[89]

[90] 본 발명은 상기 수지 조성물을 발포하여 발포체를 형성한다.

[91] 구체적으로 상기 베이스 수지를 상기 혼합발포제와 함께 니더(Kneader),
오픈롤(Open roll) 등으로 컴파운딩(Compounding)한 뒤, 압출, 사출 또는
컴프레션 몰딩(Compression molding) 등으로 고온 및 고압하에 발포를 하거나,
또는 카렌다롤이나 믹싱용의 오픈롤을 사용하여 쉬트(sheet) 형태로 제조후,
발포체를 형성시킨다.

[92] 상기 발포체를 고온에서 가압하여 발포시키는 것이 특징이다.

[93] 본 발명에 따르면 상기 발포체는 신발 또는 샌들의창(미드솔/인솔/아웃솔),
벽지 또는 매트에 적용할 수 있는 것이 특징이다.

[94] 구체적으로 본 발명에 있어서 신발 창 및 매트 의 경우, EVA 및 PE(LDPE or
LLDPE)가 블렌드된 베이스 수지를 사용한다. 상기 EVA를 주 소재로 사용할

경우 발포 공정시 경량화가 용이하며, 탄성과 복원력, 쿠셔닝이 좋아지게 된다. 또한 상기 베이스 수지에 LDPE 또는 LLDPE 등을 일정량 이상 초과하여 블렌드시 LDPE 또는 LLDPE는 EVA에 비해 비극성이라 신발창을 어퍼(upper)에 접합시 어려움이 생길 수 있다. 또한 아웃솔, 미드솔이 아닌 일체형 유닛 솔(unit-sole)에 적용시 마모가 많이 되는 바닥 앞부분과 뒷부분에 고무 소재를 접착하는 경우도 있는데, 작용기를 많이 가지고 있지 않은 하이드로카본(hydrocarbon)이 주 사슬(main chain)로 구성된 고분자를 많은 양 블렌드 할 경우 접착이 용이하지 못하게 된다.

- [95] 본 발명에 있어서 샌들의 경우, 가격경쟁력과 생산성 향상을 위해 PVC를 베이스 수지로 사용한다. 상기 PVC를 베이스 수지로 사용할 경우 가소제로 DOP(Dioctyl Phthalate)를 사용할 수 있다. 이때 PVC는 DOP와 혼합하여 고온에서 상호작용을 통한 경화 과정을 거친다. 이에 따라 PVC 및 DOP는 1:1 적용되는 것이 바람직하다. 또한 본 발명에 있어서 SBR 또한 샌들의 베이스 수지로 사용할 수 있다. 상기 SBR를 베이스 수지로 사용할 경우 전통적인 가황(vulcanization) 공정을 이용할 수 있는 것이 특징이다. 이에 따라 상기 SBR를 베이스 수지로 사용할 경우 첨가제에 황을 추가하고 가열하여 탄성에 변화를 주는 것이 바람직하다.

- [96] 본 발명에 있어서 벽지의 경우, PVC 및 DOP를 혼합하여 적용하나, 얇게 캐스팅(1T 이하)한 후 고온에서 30초 내지 1분 가열 하는 방법이 적용되므로, 이에 대한 내열성이 요구되는 혼합발포제 및 안정제를 적절히 적용해야 한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [97] 실시예

- [98] <실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2>

- [99] 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 수지 조성물을 준비하였다. 구체적으로 하기 표 1에 나타낸 비율에 따라, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 수지 조성물을 제조하였다.

[100] [표1]

수지 조성물 구성			실시예1(중량부)	비교예1(중량부)	비교예2(중량부)
베이스 수지	EVA(EVA:LDPE=80:20)		100	100	100
화학적 발포제	NaHCO ₃ ((주)금양)		2	4	-
물리적 발포제	열팽창성 미소구(CAP/563J, (주)금양)		2	-	4
첨가제	발포촉진제	ZnO(KS-1, 한일화학공업)	3	3	3
	충전제	CaCO ₃ (유진실업주식회사)	20	20	20
	윤활제	St/A(Stearic acid, LG)	1	1	1
	가교제	DCP(Dicumyl peroxide)	0.9	0.9	0.9

[101]

[102] <실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4>

[103] 전술한 본 발명의 다른 실시예에 따른 수지 조성물을 준비하였다. 구체적으로 하기 표 2에 나타난 비율에 따라, 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4의 수지 조성물을 제조하였다.

[104] [표2]

수지 조성물 구성			실시예2(중량부)	비교예3(중량부)	비교예4(중량부)
베이스 수지		PVC(LP-090, LG)	100	100	100
화학적 발포제		NaHCO ₃ ((주)금양)	2	4	-
물리적 발포제		열팽창성 미소구(CAP/563J, (주)금양)	2	-	4
첨가제	안정화 제	PVC Stabilizer(Ca-St, Dansuk)	2.5	2.5	2.5
	충전제	CaCO ₃ (유진실업주식회사)	50	50	50
	윤활제	St/A(Stearic acid, LG)	1	1	1
	가소제	DOP(Dioctyl phthalate, Siyaku)	100	100	100

[105]

[106] <실시예 3, 비교예 5 내지 비교예 8>

[107] 전술한 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수지 조성물을 준비하였다.

구체적으로 하기 표 3에 나타낸 비율에 따라, 실시예 3, 비교예 5 내지 비교예 8의 수지 조성물을 제조하였다.

[108] [표3]

수지 조성물 구성			실시예3 (중량부)	비교예5 (중량부)	비교예6 (중량부)	비교예7 (중량부)	비교예8 (중량부)
베이스 수지	SBR		100	100	100	100	100
화학적 발포제	NaHCO ₃ ((주)금양)		2	4	-	1	3
물리적 발포제	열팽창성 미소구(CAP/563J, (주)금양)		2	-	4	3	1
첨 가 제	발포촉진 제	ZnO(KS-1, 한일화학공업)	3	3	3	3	3
	윤활제	St/A(Stearic acid, LG)	3	3	3	3	3
	가교제	Sulfur	1	1	1	1	1
	가교촉진 제	TT(Accelerator)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[109]

[110] 실험예

[111] <실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 1 내지 비교예 3>

[112] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 6의 수지 조성물을 이용하여 발포체를 제조하고 관찰한 결과를 하기 표 4와 같이 분석하였다. 이때 발포율(%) 및 수축률(%)은 하기 표 4와 같다.

[113] [표4]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	실시예 2	비교예 3	비교예 4	실시예 3	비교예 5	비교예 6
발포율 (%)	185	205	168	175	180	162	184	190	167
수축률 (%)	13.0	25.3	10.4	8.1	21.5	6.9	9.8	22.7	7.2
발포율 평가	O	O	X	O	O	X	O	O	X
수축률 평가	O	X	O	O	X	O	O	X	O
발포율 평가 기준: O - 발포율이 170% 이상일 경우, X - 발포율이 170% 미만일 경우 수축률 평가 기준: O - 수축률이 15% 미만일 경우, X - 수축률이 15% 이상일 경우 물성 측정 방법: (1)수축률: demolding 후 상온에서 24hr 냉각 후 측정하였음. (2)발포율: 발포체의 발포 배율은 금형 바닥의 대각선 길이 (L)에 발포체 바닥의 대각선 길이(m)의 비로 계산하였다. 발포율의 %는 $m/L \times 100$ 으로 나타내었다.									

[114] 상기 실험의 결과인 표 4를 참고해 보면, 실시예 1 은 발포율 185% 및 수축률 13.0%로 본 발명의 기준에 모두 만족하는 결과를 보여주고 있는데 반해 비교예1의 경우 수축률의 기준에 도달하고 있지 못 하고 있으며, 비교예 2의 경우 발포율에 있어서 만족할 만한 결과를 보여주지 못하고 있다. 이를 통해 실시예 1의 발포체는 우수한 발포 성능을 갖는 동시에 치수안정성이 우수함을 예상할 수 있다.도 1에는 상기 실시예 1 및 비교예 1의 수지 조성물을 이용하여 제조된 발포체의 사진을 나타낸 것이다. 도면의 실시예 1에 따른 발포체가 비교예 1에 따른 발포체와 비교하여 기포가 선명하고 고르게 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 형성된 기포의 표면이 매끄럽고 일그러짐이 없음을 확인 할 수 있다.

[115] 실시예 2 은 발포율 175% 및 수축률 8.1%로 본 발명의 기준에 모두 만족하는 결과를 보여주고 있는데 반해 비교예 3의 경우 수축률의 기준에 도달하고 있지 못 하고 있으며, 비교예 4의 경우 발포율에 있어서 만족할 만한 결과를 보여주지 못 하고 있다. 이를 통해 실시예 2의 발포체는 우수한 발포 성능을 갖는 동시에 높은 치수안정성을 가지고 있음을 예상할 수 있다.

[116] 도 2에는 상기 실시예 2 및 비교예 3의 수지 조성물을 이용하여 제조된 발포체의 사진을 나타낸 것이다. 도면의 실시예 2에 따른 발포체가 비교예 3에 따른 발포체와 비교하여 기포가 선명하고 고르게 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 형성된 기포의 표면이 매끄럽고 일그러짐이 없음을 확인 할 수 있다.

[117] 실시예 3 은 발포율 184% 및 수축률 9.8%로 본 발명의 기준에 모두 만족하는

결과를 보여주고 있는데 반해 비교예 5의 경우 수축률의 기준에 도달하고 있지 못하고 있으며, 비교예 6의 경우 발포율에 있어서 만족할 만한 결과를 보여주지 못하고 있다. 이를 통해 실시예 3의 발포체 또한 우수한 발포 성능을 갖는 동시에 높은 치수안정성이 있음을 예상할 수 있다.

- [118] 도 3에는 상기 실시예 3 및 비교예 5의 수지 조성물을 이용하여 제조된 발포체의 사진을 나타낸 것이다. 도면의 실시예 3에 따른 발포체가 비교예 5에 따른 발포체와 비교하여 기포가 선명하고 고르게 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 형성된 기포의 표면이 매끄럽고 일그러짐이 없음을 확인 할 수 있다.

[119]

[120] <실시예 3, 비교예 7 내지 비교예 8>

- [121] 상기 실시예 3 및 비교예 7 내지 8의 수지 조성물을 이용하여 발포체를 제조하고 관찰한 결과를 하기와 같이 분석하였다. 이때 발포율(%) 및 수축률(%)은 하기 표 5와 같다.

[122] [표5]

	실시예3	비교예7	비교예8
발포율(%)	184	168	186
수축률(%)	9.8	8.1	20.2
물성 측정 방법: (1)수축률: demolding 후 상온에서 24hr 냉각 후 측정하였음. (2)발포율: 발포체의 발포 배율은 금형 바닥의 대각선 길이 (L)에 발포체 바닥의 대각선 길이(m)의 비로 계산하였다. 발포율의 %는 $m/L \times 100$ 으로 나타내었다.			

- [123] 상기 표 5를 참조하였을 때 비교예 7의 경우 본 발명이 목적하는 발포율인 170%에 도달하지 못하고 있으며, 비교예 8의 경우 발포율이 186%로 높게 나왔으나, 수축률을 15% 미만으로 가진다는 최종 목적 결과에 도달하지 못하고 있음을 알 수 있다.
- [124] 상기 결과를 종합해 볼 때, 본 발명은 베이스 수지를 EVA로 하고, 이에 화학적 무기발포제 및 물리적 발포제를 적용하였을 경우 화학적 무기발포제만을 사용하였을 경우 보다 수축률을 약 50% 향상시키고, 물리적 발포제만을 사용하였을 경우 보다 발포율을 약 10% 향상시킬 수 있는 최적의 수지 조성물 종류 및 수지 조성물 함량을 제공할 수 있음을 확인 할 수 있다.
- [125] 또한 본 발명은 베이스 수지를 PVC로 하고, 이에 화학적 무기발포제 및 물리적 발포제를 적용하였을 경우 화학적 무기발포제만을 사용하였을 경우 보다 수축률을 약 60% 향상시키고, 물리적 발포제만을 사용하였을 경우 보다 발포율을 약 8% 향상시킬 수 있는 최적의 수지 조성물 종류 및 수지 조성물 함량을 제공할 수 있음을 확인 할 수 있다.
- [126] 마지막으로 본 발명은 베이스 수지를 SBR로 하고, 이에 화학적 무기발포제 및 물리적 발포제를 적용하였을 경우 화학적 무기발포제만을 사용하였을 경우

보다 수축률을 약 57% 향상시키고, 물리적 발포제만을 사용하였을 경우 보다 발포율을 약 10% 향상시킬 수 있는 최적의 수지 조성물 종류 및 수지 조성물 함량을 제공할 수 있음을 확인 할 수 있다.

[127] 본 발명은 상기 수축률 및 발포율의 향상뿐만 아니라 도 1 내지 도 3을 통해서 외관상으로 종래의 기술보다 품질이 향상되었음을 확인 할 수 있다.

[128]

[129] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

[130]

[131]

청구범위

- [청구항 1] 베이스 수지; 및
화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하는 혼합발포제를 포함하고,
상기 화학적 발포제는 무기계 발포제이고,
상기 물리적 발포제는 열팽창성 미소구인 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 베이스 수지는 에틸렌-비닐 아세테이트(Ethylene-vinyl acetate, EVA), 폴리비닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 스티렌-부타디엔 러버(Styrene-butadiene Rubber, SBR) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 무기계 발포제는 중탄산나트륨(NaHCO_3)인 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 열팽창성 미소구는,
열가소성 수지를 포함하는 외피; 및
상기 외피에 내포되는 발포 화합물을 포함하는 것인 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 열가소성 수지는 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN), 메틸메타아크릴레이트(Methylmethacrylate, MMA), 메타아크릴릭산(Methacrylic acid, MAA), 아크릴릭산(Acrylic acid, AA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,
상기 발포 화합물은 이소부탄(iso-Butane), 이소펜탄(iso-Pentane), 헥산(Hexane), 옥탄(Octane) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 베이스 수지 100중량부 기준으로 상기 혼합발포제를 2중량부 내지 5중량부 포함하는 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 혼합발포제는 상기 화학적 발포제 및 상기 물리적 발포제를 1:0.5 내지 1:1의 질량비로 포함하는 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.

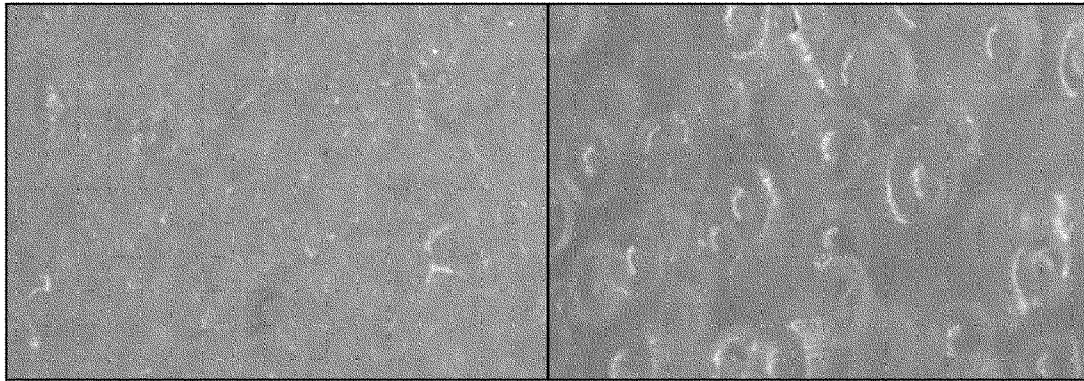
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
안정화제, 발포 촉진제, 충전제, 윤활제, 가교제, 가교 촉진제, 가소제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함하는 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 베이스 수지로 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 또는 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 및 저밀도 폴리에틸렌(Low-density polyethylene, LDPE)의 블렌드 수지 100중량부;
상기 화학적 발포제로 중탄산나트륨(NaHCO_3) 1 내지 3중량부;
상기 물리적 발포제로 외피가 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 발포 화합물이 이소펜탄(iso-Pentane)인 열팽창성 미소구 1 내지 3중량부;
발포 촉진제 1 내지 5중량부;
충전제 10 내지 30중량부;
윤활제 1 내지 5중량부; 및
가교제 0.1 내지 2중량부를 포함하는 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 베이스 수지로 폴리비닐 클로라이드(PVC) 100중량부;
상기 화학적 발포제로 중탄산나트륨(NaHCO_3) 1 내지 3중량부;
상기 물리적 발포제로 외피가 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 발포 화합물이 이소펜탄(iso-Pentane)인 열팽창성 미소구 1 내지 3중량부;
안정화제 1 내지 5중량부;
충전제 10 내지 50중량부;
윤활제 1 내지 5중량부; 및
가소제 50 내지 200중량부를 포함하는 수축률이 향상된 혼합발포제를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 베이스 수지로 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 100중량부;
상기 화학적 발포제로 중탄산나트륨(NaHCO_3) 1 내지 3중량부;
상기 물리적 발포제로 외피가 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile, AN), 메타아크릴로나이트릴(Methacrylonitrile, MAN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 발포 화합물이 이소펜탄(iso-Pentane)인 열팽창성 미소구 1 내지 3중량부;
발포 촉진제 1 내지 5중량부;

윤활제 1 내지 5중량부;
가교제 1 내지 5중량부; 및
가교 촉진제 0.1 내지 2중량부를 포함하는 수축률이 향상된 혼합발포제를
포함하는 수지 조성물.

[청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 수지 조성물이 발포된 것인 발포체.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 발포체는 신발의 미드솔, 신발의 인솔, 신발의 아웃솔, 벽지 또는
매트인 발포체.

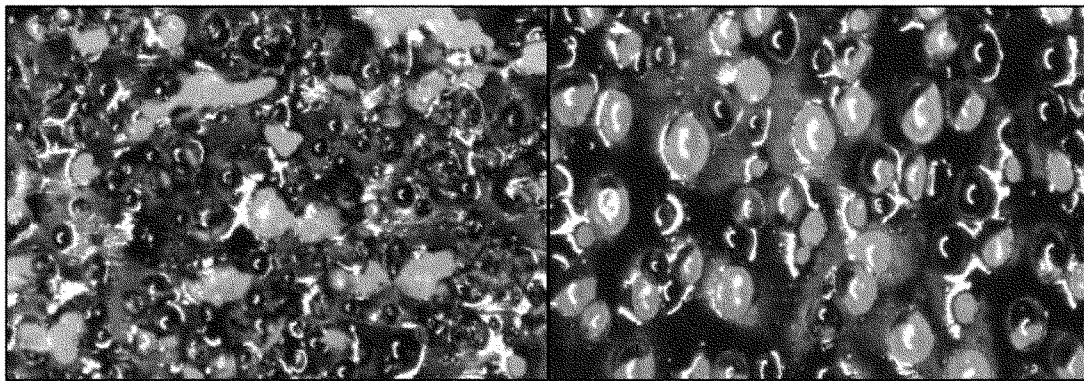
[도1]



비교예 2

실시예 1

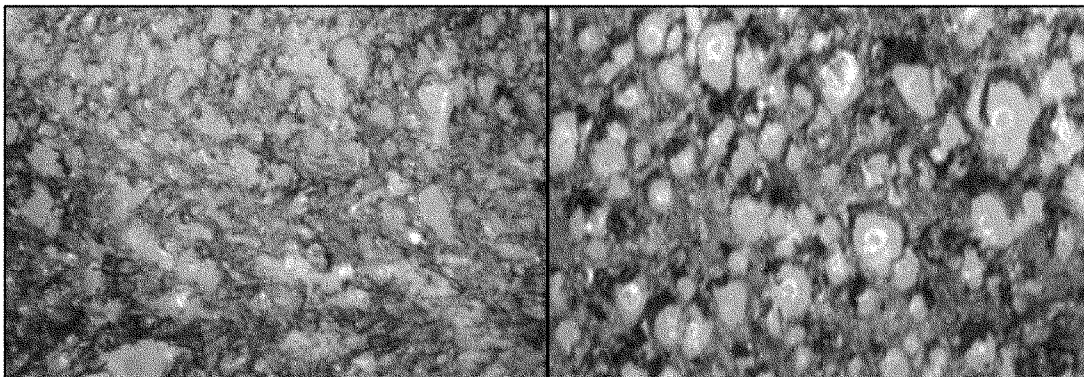
[도2]



비교예 3

실시예 2

[도3]



비교예 5

실시예 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/011195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 9/04(2006.01)i, C08J 9/08(2006.01)i, C08J 9/14(2006.01)i, C08K 9/08(2006.01)i, A43B 13/04(2006.01)i, A43B 13/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 9/04; A43B 13/04; C08J 3/22; C08J 9/06; C08J 9/10; C08J 9/32; C08K 7/22; C08L 101/00; C08L 63/00; C09D 101/00; C09D 129/04; C09J 11/06; C09J 183/04; C08J 9/08; C08J 9/14; C08K 9/08; A43B 13/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: foam, sodium bicarbonate, microsphere, heat expansion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0017611 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 15 February 2017 See claims 1-4, 6.	1-9,12
Y		10-11,13
Y	JP 2012-213615 A (UBE INDUSTRIES LTD.) 08 November 2012 See claim 1; paragraphs [0021], [0024].	10-11,13
X	JP 2012-140608 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO., LTD.) 26 July 2012 See claim 1; paragraphs [0013], [0023], [0029], [0031], [0094]-[0096], [0103].	1-8,12
X	KR 10-2013-0103511 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 23 September 2013 See claim 1.	1,12
A	KR 10-0625456 B1 (PARK, Sang Eun) 20 September 2006 See the entire document.	1-13
A	JP 6277617 B2 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 14 February 2018 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2009-0024743 A (HENKEL AG. & CO. KGAA.) 09 March 2009 See the entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 JUNE 2019 (18.06.2019)

Date of mailing of the international search report

18 JUNE 2019 (18.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/011195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0017611 A	15/02/2017	CN 106432897 A DE 102015225454 A1 US 2017-0037214 A1	22/02/2017 09/02/2017 09/02/2017
JP 2012-213615 A	08/11/2012	None	
JP 2012-140608 A	26/07/2012	JP 5950560 B2	13/07/2016
KR 10-2013-0103511 A	23/09/2013	CN 103080199 A CN 103080199 B EP 2615130 A1 EP 2615130 B1 JP 5787763 B2 TW 201213412 A TW 1538938 B US 2013-0184362 A1 WO 2012-032991 A1	01/05/2013 06/05/2015 17/07/2013 28/09/2016 30/09/2015 01/04/2012 21/06/2016 18/07/2013 15/03/2012
KR 10-0625456 B1	20/09/2006	None	
JP 6277617 B2	14/02/2018	JP 2014-040574 A JP 2014-040575 A JP 6277616 B2 TW 201406901 A TW 1540194 B WO 2014-017294 A1	06/03/2014 06/03/2014 14/02/2018 16/02/2014 01/07/2016 30/01/2014
KR 10-2009-0024743 A	09/03/2009	CN 101802088 A CN 101802088 B DE 102006048739 A1 EP 2046890 A2 JP 2010-513572 A JP 5389643 B2 US 2009-0176903 A1 US 8288447 B2 WO 2007-143646 A2 WO 2007-143646 A3	11/08/2010 20/08/2014 17/04/2008 15/04/2009 30/04/2010 15/01/2014 09/07/2009 16/10/2012 13/12/2007 24/01/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 9/04(2006.01)i, C08J 9/08(2006.01)i, C08J 9/14(2006.01)i, C08K 9/08(2006.01)i, A43B 13/04(2006.01)i, A43B 13/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 9/04; A43B 13/04; C08J 3/22; C08J 9/06; C08J 9/10; C08J 9/32; C08K 7/22; C08L 101/00; C08L 63/00; C09D 101/00; C09D 129/04; C09J 11/06; C09J 183/04; C08J 9/08; C08J 9/14; C08K 9/08; A43B 13/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 발포, 중탄산나트륨, 미소구, 열팽창

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0017611 A (현대자동차주식회사 등) 2017.02.15 청구항 1-4, 6 참조.	1-9, 12
Y		10-11, 13
Y	JP 2012-213615 A (UBE INDUSTRIES LTD.) 2012.11.08 청구항 1; 단락 [0021], [0024] 참조.	10-11, 13
X	JP 2012-140608 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO., LTD.) 2012.07.26 청구항 1; 단락 [0013], [0023], [0029], [0031], [0094]-[0096], [0103] 참조.	1-8, 12
X	KR 10-2013-0103511 A (세키스이가가쿠 고교가부시킴이카이가이샤) 2013.09.23 청구항 1 참조.	1, 12
A	KR 10-0625456 B1 (박상은) 2006.09.20 전체 문헌 참조.	1-13
A	JP 6277617 B2 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 2018.02.14 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2009-0024743 A (헨켈 아게 운트 코. 카게아야) 2009.03.09 전체 문헌 참조.	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 06월 18일 (18.06.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 06월 18일 (18.06.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0017611 A	2017/02/15	CN 106432897 A DE 102015225454 A1 US 2017-0037214 A1	2017/02/22 2017/02/09 2017/02/09
JP 2012-213615 A	2012/11/08	없음	
JP 2012-140608 A	2012/07/26	JP 5950560 B2	2016/07/13
KR 10-2013-0103511 A	2013/09/23	CN 103080199 A CN 103080199 B EP 2615130 A1 EP 2615130 B1 JP 5787763 B2 TW 201213412 A TW I538938 B US 2013-0184362 A1 WO 2012-032991 A1	2013/05/01 2015/05/06 2013/07/17 2016/09/28 2015/09/30 2012/04/01 2016/06/21 2013/07/18 2012/03/15
KR 10-0625456 B1	2006/09/20	없음	
JP 6277617 B2	2018/02/14	JP 2014-040574 A JP 2014-040575 A JP 6277616 B2 TW 201406901 A TW I540194 B WO 2014-017294 A1	2014/03/06 2014/03/06 2018/02/14 2014/02/16 2016/07/01 2014/01/30
KR 10-2009-0024743 A	2009/03/09	CN 101802088 A CN 101802088 B DE 102006048739 A1 EP 2046890 A2 JP 2010-513572 A JP 5389643 B2 US 2009-0176903 A1 US 8288447 B2 WO 2007-143646 A2 WO 2007-143646 A3	2010/08/11 2014/08/20 2008/04/17 2009/04/15 2010/04/30 2014/01/15 2009/07/09 2012/10/16 2007/12/13 2008/01/24