



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0018896  
 (43) 공개일자 2009년02월24일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08J 9/06</i> (2006.01) <i>C08J 9/00</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 23/00</i> (2006.01) <i>B60R 13/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7027097<br/>             (22) 출원일자 2008년11월05일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2008년11월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2007/008690<br/>             국제출원일자 2007년04월06일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2007/117663<br/>             국제공개일자 2007년10월18일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             60/790,328 2006년04월06일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>다우 글로벌 테크놀로지스 인크.</b><br/>             미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>세하노비시, 카이란</b><br/>             미국 48309 미시간주 로체스터 크리스탈 드라이브 2195<br/> <b>오너-텔리오만리, 디렘</b><br/>             미국 48360 미시간주 레이크 오리온 베릿지 서클 520<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>김영, 양영준</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 26 항

**(54) 팽창성 폴리올레핀 조성물 및 팽창된 폴리올레핀 조성물을 함유하는 절연 차량 부품**

**(57) 요약**

자유 팽창하여 안정한 발포체를 형성하는 폴리올레핀 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 적어도 하나의 열-활성화 팽창제를 포함하고, 전형적으로 적어도 하나의 열-팽창된 가교제를 포함한다. 조성물은 자동차 응용에서 밀봉제 및 소음/진동 절연재로서 효과적이다.

(72) 발명자

**마르티네즈, 펠리페, 비.**

미국 77082 텍사스주 휴스턴 로브롤리 파인즈 웨이  
3206

**데코빅, 후제어**

미국 48098 미시간주 트로이 호우텐 5920

**차우드하리, 바라트, 인두**

미국 08540 뉴저지주 프린스턴 미셸 코트 14

**엘-카티브, 알리, 자파르**

미국 48126 미시간주 디어본 테이셴 7814

**호, 토이, 에이치.**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 오키드 스트리트  
54

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- 1) 고체 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 공동 내로 삽입하고,
- 2) 공동에 있는 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을, 폴리올레핀 조성물을 팽창 및 가교시키기에 충분한 온도까지 가열하고,
- 3) 폴리올레핀 조성물을 자유 팽창시켜 공동의 적어도 일부를 채우는 발포체를 형성하는 것을 포함하고,  
여기에서 열 팽창성 폴리올레핀 조성물이
  - a) 조성물의 중량을 기준으로 하여 35 내지 99.5 중량%의, (1) 가교가능한 에틸렌 단독중합체, (2) 에틸렌 및 적어도 하나의 C<sub>3-20</sub> α-올레핀 또는 비-공액 디엔 또는 트리엔 공단량체의 가교가능한 혼성중합체, (3) 가교가능한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 및 가수분해가능한 실란 기를 함유하는 적어도 하나의 C<sub>3-20</sub> α-올레핀의 혼성중합체, 또는 (4) 이들의 2 이상의 혼합물 (상기 단독중합체, 혼성중합체 또는 혼합물은 190 °C/2.16 kg 하중 조건 하에서 ASTM D1238에 따라 측정될 때 0.05 내지 500 g/10 분의 용융 지수를 갖는다);
  - b) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 7 중량%의, 성분 a)를 위한 열 활성화 가교제 (상기 가교제는 120 °C 이상 300 °C 이하의 온도까지 가열될 때 활성화된다);
  - c) 조성물의 중량을 기준으로 하여 1 내지 25 중량%의, 120 °C 이상 300 °C 이하의 온도까지 가열될 때 활성화되는 열-활성화 팽창제;
  - d) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 20 중량%의, 팽창제를 위한 가속화제;
  - e) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 25 중량%의, 에틸렌 및 적어도 하나의 산소-함유 공단량체의 공중합체; 및
  - f) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 산화방지제를 포함하는 것인 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 폴리올레핀 조성물을 140 내지 220 °C의 온도로 가열함으로써 열 팽창 단계를 수행하는 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 단계 2)에서 조성물이 초기 부피의 적어도 1000%까지 팽창하는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 조성물이 0.5 내지 7 %의 성분 b)를 함유하는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 단계 2)에서 조성물이 초기 부피의 적어도 1500%까지 팽창하는 방법.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 활성화될 때 팽창제가 분해되어 질소, 이산화탄소 또는 암모니아 기체를 방출하는 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 성분 a)가 LDPE인 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 성분 a)의 용융 지수가 190 °C/2.16 kg 하중의 조건 하에서 ASTM D1238에 따라 측정될 때 0.05 내지 50 g/10분인 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 성분 a)의 용융 지수가 190 °C/2.16 kg 하중의 조건 하에서 ASTM D1238에 따라 측정될 때 0.2 내지 50 g/10분인 방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 가교제가 퍼옥시드, 퍼옥시에스테르 또는 퍼옥시카르보네이트 화합물인 조성물.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 가교제가 디쿠밀 퍼옥시드인 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 팽창제가 아조디카르본아미드인 조성물.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 가속화제가 산화아연 또는 산화아연과 적어도 하나의 아연 카르복실레이트의 혼합물인 조성물.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 조성물의 중량을 기준으로 하여 2 내지 7%의 성분 e)를 함유하고, 산소-함유 공단량체가 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 히드록시알킬 아크릴레이트, 히드록시알킬 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트인 조성물.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 적어도 하나의 산화방지제를 더욱 함유하는 조성물.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 공동이 자동차의 부품, 조립품 또는 부-조립품에 포함되는 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 부품, 조립품 또는 부-조립품을 소성-경화성 코팅물로 코팅하고, 소성-경화성 코팅물이 경화될 때 열-팽창 단계를 수행하는 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 부품, 조립품 또는 부-조립품이 보강 관, 보강 채널, 로커(rocker) 패널, 필라 공동 또는 전면 하중 빔을 포함하는 방법.

**청구항 19**

a) 조성물의 중량을 기준으로 하여 40 내지 99.5 중량%의, (1) 가교가능한 에틸렌 단독중합체, (2) 에틸렌 및 적어도 하나의 C<sub>3-20</sub> α-올레핀 또는 비-공액 디엔 또는 트리엔 공단량체의 가교가능한 혼성중합체, (3) 가교가능한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 및 가수분해가능한 실란 기를 함유하는 적어도 하나의 C<sub>3-20</sub> α-올레핀의 혼성중합체, 또는 (4) 이들의 2 이상의 혼합물 (상기 단독중합체, 혼성중합체 또는 혼합물은 190 °C/2.16 kg 하중 조건 하에서 ASTM D1238에 따라 측정될 때 0.1 내지 500 g/10 분의 용융 지수를 갖는다);

b) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 7 중량%의, 성분 a)를 위한 열 활성화 가교제 (상기 가교제는 120 °C 이상 300 °C 이하의 온도까지 가열될 때 활성화된다);

c) 조성물의 중량을 기준으로 하여 1 내지 25 중량%의, 120 °C 이상 300 °C 이하의 온도까지 가열될 때 활성화되는 열-활성화 팽창제; 및

d) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 20 중량%의 팽창제를 위한 가속화제;

- e) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 10 중량%의, 에틸렌 및 적어도 하나의 산소-함유 공단량체의 공중합체; 및
- f) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 산화방지제를 포함하는 고체 비-접착성 열 팽창성 폴리올레핀 조성물.

**청구항 20**

- a) 조성물의 중량을 기준으로 하여 40 내지 80.75 중량%의, ASTM D1238 조건 E, 190 °C, 2.16 kg 하중에 따라 측정될 때 0.1 내지 50 g/10 분의 용융 지수를 갖는 LDPE 수지;
- b) 조성물의 중량을 기준으로 하여 8 내지 25 중량%의 아조디카르보아미드;
- c) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.2 내지 5 중량%의, 120 °C 내지 300 °C의 온도에서 분해되는 유기 퍼옥사이드;
- d) 조성물의 중량을 기준으로 하여 8 내지 20 중량%의, 산화아연 또는 산화아연과 적어도 하나의 아연 카복실레이트의 혼합물;
- e) 조성물의 중량을 기준으로 하여 2 내지 7 중량%의, 에틸렌 및 적어도 하나의 산소-함유 공단량체의 공중합체; 및
- f) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.25 내지 3 부의 적어도 하나의 산화방지제를 포함하는, 22 °C에서 고체 형태인 열 팽창성 폴리올레핀 조성물.

**청구항 21**

- 1) 제20항의 고체 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 공동 내로 삽입하고,
- 2) 공동에 있는 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을, 폴리올레핀 조성물을 팽창시키기에 충분한 온도까지 가열함으로써 열-팽창 단계를 수행하여, 공동의 적어도 일부를 채우는 발포체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 공동이 자동차의 부품, 조립품 또는 부-조립품에 포함되는 방법.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 부품, 조립품 또는 부-조립품을 소성-경화성 코팅물로 코팅하고, 소성-경화성 코팅물이 경화될 때 열-팽창 단계를 수행하는 방법.

**청구항 24**

제23항에 있어서, 부품, 조립품 또는 부-조립품이 보강 관, 보강 채널, 로커 패널, 필라 공동 또는 전면 하중 받침을 포함하는 방법.

**청구항 25**

제19항의 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 기관에 적용하고, 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 팽창시키기에 충분한 온도까지 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 가열함으로써 열-팽창 단계를 수행하여, 기관과의 접촉 시에 열 팽창성 폴리올레핀 조성물이 자유 팽창하여 기관에 부착되는 발포체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 26**

제20항의 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 기관에 적용하고, 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 팽창시키기에 충분한 온도까지 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 가열함으로써 열-팽창 단계를 수행하여, 기관과의 접촉 시에 열 팽창성 폴리올레핀 조성물이 자유 팽창하여 기관에 부착되는 발포체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

**명세서**

- <1> 본 출원은 미국 가 출원 번호 60/790,328호 (2006년 4월 6일 출원)의 특권을 청구한다.
- <2> 본 발명은 팽창성 폴리올레핀 조성물 및 현장발포(foam-in-place) 보강 및/또는 절연 재료로서의 그의 용도에 관한 것이다.
- <3> 중합체 발포체는 자동차 산업에서 점점 더 응용이 증가하고 있다. 이러한 발포체는 구조 보강, 부식 방지 및 음향과 진동의 감폭을 위해 사용된다. 많은 경우에, 사전-형성된 부품을 구조물의 나머지에 조립하기보다는 오히려 요구되는 장소에서 발포체가 형성될 수 있다면, 제조가 가장 간단하고 최소의 비용이다.
- <4> 많은 경우에 발포 단계가 다른 제조 공정 내로 통합될 수 있기 때문에 현장발포 제형이 선호된다. 많은 경우에, 자동차 코팅물 (예컨대, 이른바 "E-코트" 재료와 같은 양이온 침착 하도제)과 동시에 발포 단계를 수행할 수 있다. 이러한 경우에, E-코트를 적용하기 전 또는 후에 반응성 발포체 제형을 자동차 부품 또는 부조립품에 적용하고 이어서 코팅물을 소성함으로써 이러한 발포체가 형성될 수 있다. 이어서, 코팅물이 소성될 때 발포체 제형이 팽창되고 경화된다.
- <5> 폴리우레탄 발포체는 보통 기관에 대해 뛰어난 접착성을 나타내기 때문에 이러한 응용에서 사용된다. 그러나, 폴리우레탄 발포체는 2개의 중요한 문제점을 겪는다. 첫 번째 문제는 이러한 발포체 제형이 보통 2-부분 조성물이라는 것이다. 이것은, 출발 물질들을 계량하고, 혼합하고 분배해야 함을 의미하고, 이것은 종종 비용이 들 뿐만 아니라 큰 공장 공간을 차지할 수 있는 장치를 요구한다. 이러한 응용에서 사용될 수 있는 일부 1-부분 수분 경화성 폴리우레탄 발포체 조성물이 존재하지만, 수분 경화는 느리고 보통 저 밀도 발포체를 생성할 수 없다.
- <6> 폴리우레탄 발포체에서의 두 번째 문제점은 아민 및 이소시아네이트와 같은 반응성 화학물질에 작업자가 노출되는 것이다.
- <7> 이러한 문제점에 추가로, 발포가능한 폴리우레탄 조성물은 E-코트와 같은 코팅물이 소성 및 경화된 후에 적용되어야 한다.
- <8> 이러한 문제점의 결과로, 폴리우레탄 발포체를 팽창성 폴리올레핀 조성물로 대체하는 것을 시도하였다. 폴리올레핀은 고체의 1-성분 재료라는 장점을 가지고 있다. 따라서, 이들은 발포체 보강 또는 절연을 필요로 하는 특정한 공동 내로 삽입하기 위해 편리한 형태 및 크기로 압출되거나 달리 형성될 수 있다. 이러한 조성물은 E-코트 소성 단계의 조건 하에서 팽창되도록 제형될 수 있다.
- <9> 내열성 및 기관으로의 접착성은 팽창성 폴리올레핀 조성물과 관련되고, 이러한 이유 때문에 극성의 산소-함유 단량체와 에틸렌의 공중합체가 이러한 응용에서 선호되고 있다. 따라서, 예를 들어 미국 특허 5,385,951호에서, 에틸렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체가 그의 발포 특징, 열 안정성 및 접착 성질로 인하여 선택되는 폴리올레핀으로 기재되어 있다. EP 452 527 A1 및 EP 457 928 A1에서, 에틸렌 및 비닐 아세테이트와 같은 극성 공단량체의 공중합체가 그들의 내열성으로 인하여 바람직하다. WO 01/30906은 말레 안히드라이드-변형 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 사용을 기재하고 있다.
- <10> 팽창성 폴리올레핀은 이러한 응용에서 최적으로 수행하지 않는다. 안정한 발포체 형성은 팽창 과정 동안에 폴리올레핀이 가교되는 것을 필요로 한다. 폴리올레핀의 연화 및 팽창제의 활성화에 관련되어 가교 반응의 시점이 매우 중요하다. 가교 반응의 시점이 매우 중요하다. 가교가 너무 일찍 일어난다면, 수지질 덩어리가 충분히 팽창될 수 없다. 너무 늦은 가교는 불완전한 팽창을 일으킬 수 있거나 심지어 발포체를 붕괴시킬 수도 있다. 이러한 문제점의 결과로서, 통상적으로 이용가능한 팽창성 폴리올레핀 생성물은 보통 그들의 초기 부피의 단지 300 내지 1600% 만 팽창한다. 최소 량의 재료를 사용하여 공동을 더욱 완전히 채우기 위해서는 더욱 높은 팽창이 요망된다. 초기 부피의 1800% 이상, 특히 2000% 이상으로 팽창되는 재료가 매우 바람직하다.
- <11> 미국 특허 5,385,951, EP 452 527A1, EP 457 928A1 및 WO 01/30906에 기재된 것과 같은 조성물과 더욱 혼화하면, 폴리올레핀이 팽창 과정 동안에 너무 일찍 연화되는 경향이 있다. 연화되거나 용융된 수지는 가교 및 팽창될 수 있기 전에 공동의 바닥으로 흘러내리는 경향이 있다. 공동이 유체를 떠받칠 수 없다면, 폴리올레핀 조성물은 팽창 및 가교가 일어나기 전에 심지어 누출될 수도 있다.
- <12> 그 결과, 팽창된 재료는 이용가능한 공간을 균일하게 채우기 보다는 오히려 공동의 바닥을 차지하게 된다. 공동이 작다면, 단순히 더 많은 팽창성 조성물을 사용함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있다. 이것은 비용을 증

가시키고, 더욱 크거나 더 많은 복잡한 공동이 채워져야 할 때에는 문제점을 해결하지 못한다. 일부 경우에는, 공동의 단지 일부분에서만 보강 또는 절연이 요구된다. 팽창성 폴리올레핀이 가열될 때 흐르는 경향 때문에, 그 일부가 공동의 바닥이 되지 않는 한, 이러한 경우에 팽창성 폴리올레핀을 사용하는 것이 매우 곤란하다.

- <13> 이러한 문제점의 결과로서, 팽창성 폴리올레핀 조성물을 고-용융 지지체 위에 형성하는 것이 일반적이다. 지지체는 팽창 단계가 완결될 때까지 폴리올레핀 조성물을 공동 내의 제 자리에 고정시키는 것을 돕는다. 지지체가 유체를 보유하도록 설계 (그리고 적절히 배향) 되지 않는 한, 이러한 지지체는 팽창성 폴리올레핀 조성물이 흐르는 것을 단지 지연시키는 경향이 있고 막지는 못한다. 이러한 접근법에서의 다른 문제는, 이것이 제조 단계를 추가하고 따라서 비용을 증가시킨다는 것이다. 또한, 지지된 팽창성 폴리올레핀은, 종종 그것이 사용되는 각각의 공동을 위해 개별적으로 설계되어야 한다. 이것은 특별한 부품을 제조하고 발명해야 하기 때문에 더 많은 비용을 추가한다. 이러한 추가 비용 및 복잡성에도 불구하고, 팽창성 폴리올레핀을 사용할 때 매우 높은 실패율이 경험된다. 바람직하게는 단순한 압출 공정에서, 다양한 공동을 쉽게 채우기 위해 사용될 수 있고 낮은 실패율을 가진 형태로, 저렴하게 생산될 수 있는 팽창성 폴리올레핀 조성물을 제조하는 것이 매우 요망되고 있다.
- <14> 하나의 측면에서, 본 발명은
- <15> 1) 고체 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 공동 내로 삽입하고,
- <16> 2) 공동에 있는 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을, 폴리올레핀 조성물을 팽창 및 가교시키기에 충분한 온도까지 가열하고,
- <17> 3) 폴리올레핀 조성물을 자유롭게 팽창시켜 공동의 적어도 일부를 채우는 발포체를 형성하는 것을 포함하고,
- <18> 여기에서 열 팽창성 폴리올레핀 조성물이
- <19> a) 조성물의 중량을 기준으로 하여 35 내지 99.5 중량%의, (1) 가교가능한 에틸렌 단독중합체, (2) 에틸렌 및 적어도 하나의 C<sub>3-20</sub> α-올레핀 또는 비-공액 디엔 또는 트리엔 공단량체의 가교가능한 혼성중합체, (3) 가교가능한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 및 가수분해가능한 실란 기를 함유하는 적어도 하나의 C<sub>3-20</sub> α-올레핀의 혼성중합체, 또는 (4) 이들의 2 이상의 혼합물 (상기 단독중합체, 혼성중합체 또는 혼합물은 190 °C/2.16 kg 하중 조건 하에서 ASTM D1238에 따라 측정될 때 0.05 내지 500 g/10 분의 용융 지수를 갖는다);
- <20> b) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 7 중량%의, 성분 a)를 위한 열 활성화 가교제 (상기 가교제는 120 °C 이상 300 °C 이하의 온도까지 가열될 때 활성화된다);
- <21> c) 조성물의 중량을 기준으로 하여 1 내지 25 중량%의, 120 °C 이상 300 °C 이하의 온도까지 가열될 때 활성화되는 열-활성화 팽창제;
- <22> d) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 20 중량%의 팽창제를 위한 가속화제;
- <23> e) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 25 중량%의, 에틸렌 및 적어도 하나의 산소-함유 공단량체의 공중합체; 및
- <24> f) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 산화방지제
- <25> 를 포함하는 것인 방법이다.
- <26> 다른 측면에서, 본 발명은
- <27> a) 조성물의 중량을 기준으로 하여 35 내지 80.75 중량%의, 190 °C/2.16 kg 하중 조건 하에서 ASTM D1238에 따라 측정될 때 0.1 내지 50 g/10 분의 용융 지수를 가진 LDPE 수지;
- <28> b) 조성물의 중량을 기준으로 하여 8 내지 25 중량%의, 아조디카르보아미드;
- <29> c) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.2 내지 5 중량%의, 120 °C 내지 300 °C의 온도에서 분해되는 유기 퍼옥시드;
- <30> d) 조성물의 중량을 기준으로 하여 8 내지 20 중량%의, 산화아연 또는 산화아연 및 적어도 하나의 아연 카르복실레이트의 혼합물;
- <31> e) 조성물의 중량을 기준으로 하여 2 내지 7 중량%의, 에틸렌 및 적어도 하나의 산소-함유 공단량체의

공중합체; 및

- <32> f) 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.25 내지 3 부의 적어도 하나의 산화방지제
- <33> 를 포함하는, 22 °C에서 고체 형태인 열 팽창성 폴리올레핀 조성물이다.
- <34> 본 발명의 열 팽창성 조성물은 몇 가지 장점을 제공한다. 이것은 전형적으로 사용 조건 하에서 고도의 팽창을 달성할 수 있다. 조성물의 초기 부피의 1000% 초과, 1500% 초과, 1800% 초과 및 심지어 2500% 초과 팽창이 150 내지 200 °C의 소성 온도 범위에 걸쳐 종종 관찰된다. 많은 경우에, 열 팽창성 조성물은 팽창 과정 동안에 자기-지지된다. 이것은 조성물이 팽창 과정 동안에 공동의 바닥으로 흐르는 것을 막기 위해 조성물을 지지체에 부착시키는 필요성을 없앨 수 있다. 또한, 팽창된 조성물은 자동차 조립 공정에서 종종 겪게 되는 바와 같이 고온에 반복하여 노출될 때 치수적으로 매우 안정한 경향이 있다.
- <35> 본 발명은 또한, 본 발명의 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 기관에 적용하고, 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 팽창시키기에 충분한 온도까지 열 팽창성 폴리올레핀 조성물을 가열함으로써 열-팽창 단계를 수행하여, 기관과의 접촉 시에 열 팽창성 폴리올레핀 조성물이 자유 팽창하여 기관에 부착되는 발포체를 형성하는 것을 포함하는 방법이다.
- <36> 도 1은 음향 주파수 범위에 걸쳐 본 발명의 구현양태에 의해 나타나는 삽입 손실을 나타내는 그래프이다.
- <37> 도 2는 음향 주파수 범위에 걸쳐 본 발명의 구현양태에 의해 나타나는 삽입 손실을 나타내는 그래프이다.
- <38> 본 발명의 조성물은 에틸렌 단독중합체 또는 특정한 에틸렌 혼성중합체를 주 성분으로서 함유한다. 단독중합체 또는 혼성중합체는 바람직하게는 탄성체가 아니고, 이것은 본 발명의 목적을 위하여 단독중합체 또는 혼성중합체가 ASTM 4649의 절차에 따라 20 °C에서 원래 길이의 2배로 연신될 때 40% 미만의 탄성 회복율을 나타낸다는 것을 의미한다.
- <39> 에틸렌 중합체 (성분 a))는 0.05 내지 500 g/10분의 용융 지수 (190 °C/2.16 kg 하중의 조건 하에서 ASTM D 1238)를 갖는다. 더욱 높은 용융 지수 중합체는 더 많이 유동되고 더 낮은 용융 강도를 가지며 열 팽창 단계 동안에 충분히 빠르게 가교되지 않을 수도 있기 때문에, 용융 지수는 바람직하게는 0.05 내지 50 g/10분이다. 더욱 바람직한 에틸렌 중합체는 0.1 내지 10 g/10분의 용융 지수를 갖고, 특히 바람직한 중합체는 0.3 내지 5 g/10분의 용융 지수를 갖는다.
- <40> 에틸렌 중합체 (성분 a))는 바람직하게는 적어도 105 °C, 더욱 바람직하게는 적어도 110 °C의 용점을 나타낸다.
- <41> 적절한 유형의 혼성중합체는 하나의 에틸렌 및 적어도 하나의 C<sub>3-20</sub> α-올레핀이다. 다른 적절한 유형의 혼성중합체는 하나의 에틸렌 및 적어도 하나의 비-공액 디엔 또는 트리엔 단량체이다. 혼성중합체는 하나의 에틸렌, 적어도 하나의 C<sub>3-20</sub> α-올레핀 및 적어도 하나의 비-공액 디엔 단량체일 수도 있다. 혼성중합체는 바람직하게는 랜덤 혼성중합체이고, 여기에서 공단량체는 혼성중합체 사슬 내에 랜덤하게 분포된다. 가수분해가능한 실란기를 함유하도록 상기 단독중합체 및 공중합체의 어느 것을 변형시킬 수도 있다. 단독중합체 및 혼성중합체는 산소-함유 단량체 (실란-함유 단량체 이외)를 중합함으로써 형성된 반복 단위를 2 몰% 미만으로 적절히 함유한다. 단독중합체 및 혼성중합체는 이러한 반복 단위를 1 몰% 미만으로 적절히 함유하고, 더욱 바람직하게는 이러한 반복 단위를 0.25 몰% 미만으로 함유한다. 가장 바람직하게는, 이들은 이러한 반복 단위를 갖지 않는다.
- <42> 이러한 중합체의 예는 저 밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 고 밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 및 선형 저 밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)을 포함한다. 또한, 단쇄 분지를 함유하지만 필수적으로 장쇄 분지를 함유하지 않는 (즉, 0.01 미만의 장쇄 분지/1000개 탄소 원자) 이른바 "균일" 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 유용하다. 추가로, 실질적으로 선형 장쇄 분지 에틸렌 단독중합체에서와 마찬가지로, 장쇄 및 단쇄 분지를 양쪽 모두 함유하는 실질적으로 선형 에틸렌 α-올레핀 혼성중합체도 유용하다. "장쇄 분지"는 α-올레핀 또는 비-공액 디엔 단량체를 혼성중합체 내에 혼입하는 것으로부터 얻어지는 단쇄 분지보다 더욱 긴 사슬 길이를 가진 분지를 가리킨다. 장쇄 분지는 바람직하게는 10개 초과, 더욱 바람직하게는 20개 초과 탄소 원자 길이이다. 장쇄 분지는 평균적으로 주 중합체 사슬과 동일한 공단량체 분포를 가지며, 이것이 부착된 주 중합체 사슬만큼 길 수 있다. 단쇄 분지는 α-올레핀 또는 비-공액 디엔 단량체를 혼성중합체 내에 혼입하는 것으로부터 얻어지는 분지를 가리킨다.
- <43> LDPE는 자유 라디칼 개시제를 사용하는 고압 중합 방법에서 제조되는 장쇄 분지 에틸렌 단독중합체이다. LDPE는 바람직하게는 0.935 g/cc 이하의 밀도를 갖는다 (본 발명의 목적을 위하여 ASTM D792에 따라 모든 수치 밀도가 결정된다). 이것은 0.905 내지 0.930 g/cc의 밀도, 특히 0.915 내지 0.925 g/cc의 밀도를 갖는다. LDPE는

뛰어난 가공 특징 및 낮은 비용에 기인하여 바람직한 에틸렌 중합체이다. 적절한 LDPE 중합체는 미국 가 특허 출원 60/624,434 및 WO 2005/035566호에 기재된 것을 포함한다.

- <44> HDPE는 선형 폴리에틸렌 장쇄로 주로 구성된 선형 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 혼성중합체이다. HDPE는 전형적으로 0.01 미만 장쇄 분지/1000개 탄소 원자를 함유한다. 이것은 적절하게는 적어도 0.94 g/cc의 밀도를 갖는다. HDPE는 예를 들어 미국 특허 4,076,698호에 기재된 바와 같이 지글러 중합 촉매를 사용하는 저압 중합 방법으로 적절하게 제조된다.
- <45> LLDPE는 0.940 미만의 밀도를 가진 단쇄 분지 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 혼성중합체이다. 이것은 보통 HDPE와 유사한 방식으로 지글러 촉매를 사용하는 저압 중합 방법으로 제조되지만, 메탈로센 촉매를 사용하여 만들어질 수 있다.  $\alpha$ -올레핀 공단량체가 중합체 사슬 내로 혼입될 때 단쇄 분지가 형성된다. LLDPE는 전형적으로 0.01 미만의 장쇄 분지/1000개 탄소 원자를 함유한다. LLDPE의 밀도는 바람직하게는 약 0.905 내지 약 0.935, 특히 약 0.910 내지 0.925이다.  $\alpha$ -올레핀 공단량체는 적절하게는 3 내지 20개 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 12개 탄소 원자를 함유한다. 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-헥센, 5-메틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센 및 비닐시클로헥산이 적절한  $\alpha$ -올레핀 공단량체이다. 4 내지 8개 탄소 원자를 가진 것이 특히 바람직하다.
- <46> "균일" 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 미국 특허 3,645,992호에 기재된 것과 같이 또는 미국 특허 5,026,798호 및 5,055,438호에 기재된 것과 같은 이른바 단일 부위 촉매를 사용함으로써 편리하게 제조된다. 공단량체가 주어진 혼성중합체 분자 내에 랜덤하게 분포되고, 혼성중합체 분자는 유사한 에틸렌/공단량체 비율을 갖는 경향이 있다. 이러한 혼성중합체는 적절하게는 0.940 미만, 바람직하게는 0.905 내지 0.930, 특히 0.915 내지 0.925의 밀도를 갖는다. 공단량체는 LLDPE에 관해 상기 기재된 것과 같다.
- <47> 실질적으로 선형 에틸렌 단독중합체 및 공중합체는 미국 특허 5,272,236호 및 5,278,272호에 기재된 것과 같이 만들어진 것을 포함한다. 이러한 중합체는 적절하게는 0.97 g/cc 이하, 바람직하게는 0.905 내지 0.930 g/cc, 특히 0.915 내지 0.925의 밀도를 갖는다. 실질적으로 선형 단독중합체 및 공중합체는 적절하게는 평균적으로 0.01 내지 3 장쇄 분지/1000개 탄소 원자, 바람직하게는 0.05 내지 1 장쇄 분지/1000개 탄소 원자를 갖는다. 이러한 실질적으로 선형 중합체는 LDPE와 유사하게 쉽게 처리될 수 있고, 이러한 근거로 바람직한 유형이다. 이들 중에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체가 더욱 바람직하다. 공단량체는 LLDPE에 관해 상기 기재된 것과 같다.
- <48> 이에 추가로, 에틸렌 및 적어도 하나의 비공액 디엔 또는 트리엔 단량체의 혼성중합체가 사용될 수 있다. 이러한 혼성중합체는 상기 기재된 것과 같은  $\alpha$ -올레핀으로부터 유래된 반복 단위를 함유할 수 있다. 적절한 비공액 디엔 또는 트리엔 단량체는 예를 들어 7-메틸-1,6-옥타디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 5,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 3,7,11-트리메틸-1,6,10-옥타트리엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 1,6-헵타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,8-노나디엔, 1,9-데카디엔, 1,10-운데카디엔, 비시클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔 (노르보르나디엔), 테트라시클로도데센, 1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔 및 5-에틸리덴-2-노르보르넨을 포함한다.
- <49> 상기 기재된 유형의 에틸렌 단독중합체 또는 혼성중합체는 가수분해가능한 실란 기를 함유할 수 있다. 규소 원자에 부착된 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 히드로카르빌 기 및 규소 원자에 부착된 적어도 하나의 가수분해가능한 기를 가진 실란 화합물과 그래프트중합 또는 공중합함으로써, 이러한 기는 중합체 내에 혼입될 수 있다. 이러한 기의 혼입 방법은 예를 들어 미국 특허 5,266,627호 및 6,005,055호 및 WO 02/12354호 및 WO 02/12355호에 기재되어 있다. 에틸렌성 불포화 히드로카르빌 기의 예는 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 및  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시 알릴 기를 포함한다. 가수분해가능한 기는 메톡시, 에톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로피오닐옥시, 및 알킬- 또는 아릴아미노 기를 포함한다. 비닐트리에티옥시실란 및 비닐트리메티옥시실란과 같은 비닐트리아록시실란이 바람직한 실란 화합물이고; 이러한 경우에 변형된 에틸렌 중합체는 각각 트리에톡시실란 및 트리메톡시실란 기를 함유한다.
- <50> 이러한 수지는 양호한 용융 강도 및/또는 안정한 발포체를 형성하는데 도움이 되는 확장가능한 점도를 갖는 경향이 있기 때문에, 장쇄 분지를 가진 에틸렌 단독중합체 또는 혼성중합체가 일반적으로 바람직하다. 많은 경우에 장쇄 분지 물질이 혼합물에 양호한 용융 강도 및/또는 높은 확장가능한 점도를 제공할 수 있기 때문에, 장쇄 분지 및 단쇄 분지 또는 선형 에틸렌 중합체의 혼합물이 또한 유용하다. 따라서, 실질적으로 선형 에틸렌 단독중합체와 LLDPE 또는 HDPE와의 혼성중합체의 혼합물일 수 있듯이, LDPE와 LLDPE 또는 HDPE의 혼합물이 사용될 수 있다. LDPE와 실질적으로 선형 에틸렌 단독중합체 또는 혼성중합체 (특히 혼성중합체)의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

- <51> 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체는 조성물의 40 내지 99 중량%를 구성한다. 이것은 바람직하게는 조성물의 80 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이하를 구성한다. 본 발명의 바람직한 조성물은 45 내지 80 중량%, 또는 45 내지 70 중량%의 에틸렌 중합체 또는 공중합체를 함유한다. 특히 바람직한 조성물은 50 내지 65 중량%의 에틸렌 중합체 또는 공중합체를 함유한다.
- <52> 2 이상의 상기 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체의 혼합물이 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 혼합물은 상기 기재된 용융 지수를 가질 것이다.
- <53> 가교제는, 그 자체로 또는 일부 붕괴 또는 분해 생성물을 통하여, 에틸렌 단독중합체 또는 혼성중합체 (성분 a) 간에 분자간 결합을 형성하는 물질이다. 가교제는 열-활성화되고, 이것은 120 °C 미만의 온도에서, 가교제가 에틸렌 중합체 또는 혼성중합체와 매우 느리게 반응하거나 또는 전혀 반응하지 않고, 따라서 대략 실온 (~ 22 °C)에서 저장 안정성인 조성물이 형성됨을 의미한다.
- <54> 가교제의 열-활성화 성질이 달성될 수 있는 몇 가지 가능한 메커니즘이 존재한다. 바람직한 유형의 가교제는 낮은 온도에서 비교적 안정하지만, 가교를 형성하는 반응 중을 발생시키기 위해 상기 언급된 범위 내의 온도에서 분해된다. 이러한 가교제의 예는 하기 기재된 바와 같이 다양한 유기 퍼옥시 화합물이다. 대안적으로, 가교제는 고체일 수도 있고 따라서 낮은 온도에서 비교적 비반응성이지만, 활성 가교제를 형성하기 위하여 120 내지 300 °C의 온도에서 용융된다. 유사하게, 가교제는 상기 언급된 온도 범위 내에서 용융되거나 붕괴되거나 파괴되는 물질에 캡슐화될 수도 있다. 가교제는 이러한 온도 범위 내에서 해제되는 불안정한 붕괴체로 붕괴될 수도 있다. 가교제는 가교 반응을 완결하기 위하여 촉매 또는 자유-라디칼 개시제의 존재를 필요로 할 수도 있다. 이러한 경우에, 상기 언급된 온도 범위 내에서 활성이 되는 촉매 또는 자유 라디칼 개시제를 조성물에 포함시킴으로써 열 활성화가 달성될 수도 있다.
- <55> 본 발명의 가장 넓은 측면에서 임의적이긴 하지만, 특히 성분 a)의 용융 지수가 1 이상일 때, 본 발명의 조성물에서 가교제를 사용하는 것이 매우 바람직하다. 사용되는 가교제의 양은 사용되어지는 특정한 가교제에 의존하여 다소 다양하다. 대부분의 경우에, 가교제는 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 7%의 양으로 적절히 사용되지만, 일부 가교제는 다소 더 많거나 더 적은 양으로 사용될 수 있다. 적어도 10 중량%, 특히 약 20 중량%의 겔 함량을 가진 팽창된 가교 조성물을 생성하기 위하여, 일반적으로 (적절한 가공 조건과 함께) 충분한 가교제를 사용하는 것이 바람직하다. ASTM D-2765-84 방법 A에 따라서 본 발명의 목적을 위하여 겔 함량이 측정된다.
- <56> 퍼옥시드, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시카르보네이트, 폴리(술폰일 아지드), 페놀, 아지드, 알테히드-아민 반응 생성물, 치환된 우레아, 치환된 구아니딘, 치환된 크산테이트, 치환된 디티오카르바메이트, 황-함유 화합물, 예컨대 티아졸, 이미다졸, 솔벤아미드, 티우라미디설파이드, 파라퀴논디옥심, 디벤조파라퀴논디옥심, 황 등을 포함하여 넓은 범위의 가교제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 이러한 유형의 적절한 가교제는 미국 특허 5,869,591호에 기재되어 있다.
- <57> 바람직한 유형의 가교제는 유기 퍼옥시 화합물, 예컨대 유기 퍼옥시드, 유기 퍼옥시에스테르 또는 유기 퍼옥시카르보네이트이다. 유기 퍼옥시 화합물은 그들의 명목상 10-분 반감기 분해 온도를 특징으로 할 수 있다. 명목상 10-분 반감기 분해 온도는, 유기 퍼옥시 화합물의 이분의 일이 표준 시험 조건 하에서 10분 내에 분해되는 온도이다. 따라서, 유기 퍼옥시 화합물이 110 °C의 명목상 10-분 반감기 온도를 갖는다면, 유기 퍼옥시 화합물의 50%가 10분 동안 그 온도에 노출될 때 분해될 것이다. 바람직한 유기 퍼옥시 화합물은 표준 조건 하에 120 내지 300 °C, 특히 140 내지 210 °C 범위의 명목상 10-분 반감기를 갖는다. 유기 퍼옥시 화합물이 본 발명의 조성물 내에 배합될 때, 유기 퍼옥시 화합물의 실제 분해 속도가 명목상의 속도보다 다소 높거나 낮을 수 있음을 주목한다. 적절한 유기 퍼옥시 화합물의 예는 t-부틸 퍼옥시이소프로필카르보네이트, t-부틸 퍼옥시라우레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일옥시)헥산, t-부틸 퍼옥시아세테이트, 디-t-부틸 디퍼옥시프탈레이트, t-부틸 퍼옥시말레 산, 시클로헥산은 퍼옥시드, t-부틸 디퍼옥시벤조에이트, 디쿠밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산, t-부틸쿠밀 퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, 1,3-디(t-부틸퍼옥시 이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디-t-부틸퍼옥시)-헥산-3, 디-이소프로필벤젠 히드로퍼옥시드, p-메탄 히드로퍼옥시드 및 2,5-디메틸헥산-2,5-디히드로퍼옥시드를 포함한다. 바람직한 팽창제는 디쿠밀 퍼옥시드이다. 유기 퍼옥시 가교제의 바람직한 양은 조성물의 0.5 내지 5 중량%이다.
- <58> 적절한 폴리(술폰일 아지드)가교제는 분자 당 적어도 2개의 술폰일 아지드 (-SO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) 기를 가진 화합물이다. 이러한 폴리(술폰일 아지드) 가교제는 예를 들어 WO 02/068530에 기재되어 있다. 적절한 폴리(술폰일 아지드) 가

교제의 예는 1,5-펜탄 비스(술폰닐 아지드), 1,8-옥탄 비스(술폰닐 아지드), 1,10-데칸 비스(술폰닐 아지드), 1,18-옥타데칸 비스(술폰닐 아지드), 1-옥틸-2,4,6-벤젠 트리스(술폰닐 아지드), 4,4'-디페닐 에테르 비스(술폰닐 아지드), 1,6-비스(4'-술폰아지도페닐)헥산, 2,7-나프탈렌 비스(술폰닐 아지드), 옥시-비스(4-술폰닐아지도벤젠), 4,4'-비스(술폰닐 아지도)비페닐, 비스(4-술폰닐아지도페닐)메탄, 및 분자 당 평균 1 내지 8개 염소 원자 및 2 내지 5개 술폰닐 아지드 기를 함유하는 염소화된 지방족 탄화수소의 혼합된 술폰닐 아지드를 포함한다.

<59> 에틸렌 중합체가 가수분해가능한 실란 기를 함유할 때, 물이 적절한 가교제이다. 물은 습한 환경으로부터 그것에 확산될 수도 있고, 그 결과 가교 반응을 완결하기 위해서는 ppm 양으로 충분하다. 또한, 물이 조성물에 첨가될 수도 있다. 이러한 경우에, 물은 적절하게는 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 1.5 부의 양으로 사용된다. 높은 수준의 물이 중합체를 팽창시키는 역할을 한다. 전형적으로, 경화 반응을 촉진하기 위하여 촉매가 물과 함께 사용된다. 이러한 촉매의 예는 유기 염기, 카르복실 산 및 유기금속 화합물, 예컨대 유기 티타네이트 및 납, 코발트, 철, 니켈, 주석 또는 아연의 착물 또는 카르복실레이트이다. 이러한 촉매의 특정한 예는 디부틸주석 디라우레이트, 디옥틸주석말레레이트, 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥토에이트, 주석아세테이트, 주석 옥토에이트, 납 나프테네이트, 아연 카프틸레이트 및 코발트 나프테네이트이다. WO 2006/017391호에 기재된 바와 같은 다중치환된 방향족 술폰산이 또한 유용하다. 조기 가교를 방지하기 위하여, 상기 기재된 온도 범위 내에서만 물질을 방출하는 셀에 물 또는 촉매 또는 양쪽 모두를 캡슐화할 수도 있다.

<60> 다른 유형의 가교제는 분자 당 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 3개의 반응성 비닐 또는 알릴 기를 가진 다작용성 단량체 화합물이다. 일부 초기-단계 분지화를 제공하기 위하여 다른 유형의 가교제 (주로 퍼옥시 화합물)와 조합하여 주로 사용되기 때문에, 이러한 물질은 보통 "공동-시약"으로 알려져 있다. 이러한 공동-시약의 예는 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트 및 트리알릴멜리테이트이다. 트리알릴실란 화합물이 또한 유용하다. 다른 적절한 부류의 공동-시약은 폴리니트록실 화합물, 특히 적어도 2개의 2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시 (TEMPO) 기 또는 이러한 기의 유도체를 가진 화합물이다. 이러한 폴리니트록실 화합물의 예는 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페라딘-4-일)세바케이트, 디-t-부틸 N 옥실, 디메틸 디페닐피롤리딘-1-옥실, 4-포스폰옥시 TEMPO 또는 TEMPO와의 금속 착물이다. 다른 적절한 공동-시약은 α-메틸 스티렌, 1,1-디페닐 에틸렌뿐만 아니라 미국 특허 5,346,961호에 기재된 것을 포함한다. 공동-시약은 바람직하게는 1000 미만의 분자량을 갖는다.

<61> 공동-시약은 일반적으로 에틸렌 중합체 또는 공중합체와의 가교 반응에 관여하는 자유 라디칼의 존재를 필요로 한다. 이러한 이유 때문에, 자유 라디칼 생성 시약을 일반적으로 공동-시약과 함께 사용한다. 상기 기재된 퍼옥시 가교제는 모든 자유 라디칼 생성제이고, 이러한 가교제가 존재한다면, 조성물 내에 추가의 자유 라디칼 개시제를 제공하는 것이 보통 필요하지 않다. 공동-시약이 가교를 증대시킬 수 있기 때문에, 이러한 유형의 공동-시약은 전형적으로 퍼옥시 가교제와 함께 사용된다. 공동-시약은 퍼옥시 가교제가 사용될 때 매우 작은 양, 예컨대 조성물의 약 0.05 내지 1 중량%로 적절히 사용된다. 퍼옥시 가교제가 사용되지 않는다면, 공동-시약이 다소 다량으로 사용된다.

<62> 다른 유형의 적절한 가교제는 에폭시- 또는 안히드라이드-작용성 폴리아미드이다.

<63> 유사하게, 팽창제가 상기 기재된 높은 온도에서 활성화되고, 상기 내용과 유사하게 팽창제는 다양한 메카니즘을 통해 높은 온도에서 활성화될 수 있다. 적절한 유형의 팽창제는 기체를 형성하기 위해 높은 온도에서 반응하거나 분해되는 화합물; 높은 온도에서 용융, 붕괴, 파괴 또는 팽창되는 물질에 캡슐화되는 기체 또는 휘발성 액체, 팽창성 미소구, 120 내지 300 °C의 비점을 가진 물질 등을 포함한다. 팽창제는 바람직하게는 22 °C에서 고체 물질이고, 바람직하게는 50 °C 미만의 온도에서 고체 물질이다.

<64> 팽창제는 발열 (이들이 기체를 생성할 때 열을 방출) 및 흡열 (이들이 기체를 방출할 때 열을 흡수)로서 분류될 수 있다. 발열 유형이 바람직하다.

<65> 바람직한 유형의 팽창제는 높은 온도에서 분해되어 질소를 방출하거나, 덜 바람직하게는 암모니아 기체를 방출하는 것이다. 이들 중에는, 이른바 "아조" 팽창제 (발열 유형) 뿐만 아니라 특정한 히드라이드, 세미-카르바지드 및 니트로소 화합물 (이것의 다수가 발열 유형이다)이 있다. 이들의 예는 아조비스이소부티로니트릴, 아조디카르보아미드, p-톨루엔술폰닐 히드라이드, 옥시비스술폰히드라이드, 5-페닐 테트라졸, 벤조일술폰히드로아지드, p-톨루엔술폰닐세미카르바지드, 4,4'-옥시비스(벤젠술폰닐 히드라이드) 등을 포함한다. 이러한 팽창제는 셀로젠(Celogen)<sup>(R)</sup> 및 트라셀(Tracel)<sup>(R)</sup>과 같은 상표명으로 통상적으로 입수가능하다. 여기에서 유용한 통상적으로 입수가능한 팽창제는 셀로젠<sup>(R)</sup> 754A, 765A, 780, AZ, AZ-130, AZ1901, AZ760A, AZ5100, AZ9370, AZRV를

포함하고, 이들 모두는 아조디카르보아미드 유형이다. 셀로젠<sup>(R)</sup> OT 및 TSH-C는 유용한 술폰닐히드라지드 유형이다. 아조디카르보아미드 팽창제가 특히 바람직하다.

- <66> 2 이상의 상기 발포제의 배합물이 사용될 수도 있다. 발열 및 흡열 유형의 배합물이 특히 중요하다.
- <67> 상기 기재된 바와 같은 질소- 또는 암모니아 방출 팽창제, 특히 아조-유형이 가속화제 화합물과 함께 사용될 수 있다. 가속화제 화합물은 본 발명의 조성물이 약 175 °C 미만의 온도, 특히 160 °C 미만의 온도에서 팽창될 때 특히 바람직하다. 전형적인 가속화제 화합물은 아연 벤조술폰네이트, 및 다양한 전이 금속 화합물, 예컨대 전이 금속 산화물 및 카르복실레이트를 포함한다. 아연, 주석 및 티타늄 화합물, 예컨대 산화아연; 아연 카르복실레이트, 특히 지방산의 아연 염, 예컨대 스테아르산아연; 이산화티탄 등이 바람직하다. 산화아연 및 산화아연과 아연 지방산 염의 혼합물이 바람직한 유형이다. 유용한 산화 아연/스테아르산아연 배합물은 진스타브(Zinstabe) 2426 (펜실바니아주 모나카 호아스헤드 코포레이션)으로 통상적으로 입수가능하다.
- <68> 가속화제 화합물은 팽창제의 피크 분해 온도를 소정의 범위로 감소시키는 경향이 있다. 따라서, 예를 들어 아조디카르보아미드 자체는 200 °C 이상에서 분해되지만, 가속화제 화합물의 존재 하에서 그의 분해 온도는 140 °C 내지 150 °C 또는 심지어 그 미만으로 감소될 수 있다. 가속화제 화합물은 조성물의 0 내지 20 중량% 또는 4 내지 20 중량%를 구성할 수도 있다. 조성물이 175 °C 미만, 바람직하게는 160 °C 미만의 온도에서 팽창될 때 바람직한 양은 6 내지 18%이다. 가속화제는 팽창제와는 별도로 조성물에 첨가될 수도 있다. 그러나, 일부 상업용 등급의 팽창제는 "예비활성화" 물질로서 시판되고, 이미 일부 량의 가속화제 화합물을 함유한다. 이러한 "예비활성화" 물질이 또한 유용하다.
- <69> 다른 적절한 유형의 팽창제는 높은 온도에서 분해되어 이산화탄소를 방출한다. 이러한 유형 중에는, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소암모늄 및 탄산암모늄 뿐만 아니라 이들의 하나 이상과 시트르산과의 혼합물이 있다. 이들은 보통 발열 유형과 함께 사용되지 않는 한 덜 바람직한 흡열 유형이다.
- <70> 다른 적절한 유형의 팽창제가 중합체 쉘 내에 캡슐화된다. 이들은 흡열 유형의 팽창제이고, 바람직하게는 발열 유형과 함께 사용된다. 쉘은 상기 언급된 범위 내의 온도에서 용융되거나, 분해되거나 파괴되거나 단순히 팽창된다. 쉘 재료는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, 비닐 수지, 에틸렌 비닐 아세테이트, 나일론, 아크릴 및 아크릴레이트 중합체 및 공중합체 등으로부터 제조될 수 있다. 팽창제는 상기 기재된 바와 같이 예를 들어 탄화수소, 예컨대 n-부탄, n-펜탄, 이소부탄 또는 이소펜탄을 포함하여 액체 또는 기체 (STP에서) 유형; R-134a 및 R152A와 같은 플루오로카본; 또는 질소 또는 이산화탄소를 방출하는 화학 팽창제일 수도 있다. 이러한 유형의 캡슐화된 팽창제는 익스판셀(Expancel)<sup>(R)</sup> 091WUF, 091WU, 009DU, 091DU, 092DU, 093DU 및 950DU로서 통상적으로 입수가능하다.
- <71> 120 °C 내지 300 °C의 온도에서 끓는 화합물이 팽창제로서 사용될 수도 있다. 이러한 화합물은 C<sub>8-12</sub> 알칸 뿐만 아니라 이 온도 범위에서 끓는 다른 탄화수소, 히드로플루오로카본 및 플루오로카본을 포함한다.
- <72> 조성물은 에틸렌 및 하나 이상의 산소-함유 공단량체 (실란이 아님)의 공중합체를 더욱 함유할 수도 있다. 공단량체는 에틸렌성 중합가능하고 에틸렌과 공중합체를 형성할 수 있다. 이러한 공단량체의 예는 아크릴 및 메타크릴산, 아크릴 또는 메타크릴산의 알킬 및 히드록시알킬 에스테르, 비닐 아세테이트, 글리시딜 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 비닐 알콜 등을 포함한다. 공중합체는 조성물의 0 내지 25 중량%를 구성할 수 있고, 바람직하게는 그의 2 내지 7 중량%를 구성할 수 있다. 공중합체는 다양한 기관에 대해 팽창된 조성물의 접착성을 개선시킬 수 있다. 이러한 공중합체의 특정한 예는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체, 예컨대 에틸렌-메틸 아크릴레이트 또는 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체; 에틸렌-글리시딜 (메트)아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-글리시딜 (메트)아크릴레이트-알킬 아크릴레이트 삼원공중합체, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체, 에틸렌 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등을 포함한다.
- <73> 본 발명의 조성물은 하나 이상의 산화방지제를 함유할 수도 있다. 산화방지제는 조성물을 팽창시키고 가교하기 위해 사용되는 온도에 의해 유발될 수 있는 목탄화 또는 변색을 방지하는데 도움이 될 수 있다. 이것은 팽창 온도가 약 170 °C 이상, 특히 190 °C 내지 220 °C일 때 특히 중요한 것으로 밝혀졌다. 적어도 특정한 양으로 산화방지제의 존재는 가교 반응을 심각하게 방해하지 않는다. 이것은, 특히 피옥시 팽창제가 사용되는 바람직한 경우에, 이것이 산화방지제의 존재 하에서 활성이 억제될 것으로 예상되는 강력한 산화제이기 때문에, 놀라운 일이다.

- <74> 적절한 산화방지제는 페놀 유형, 유기 포스포이트, 포스핀 및 포스포나이트, 장해 아민, 유기 아민, 유기 황 화합물, 락톤 및 히드록실아민 화합물을 포함한다. 적절한 페놀 유형의 예는 테트라키스 메틸렌 (3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)메탄, 옥타데실 3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤젠)-*s*-τρια진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온, 1,1,3-트리스(2'-메틸-4'-히드록시-5'-*t*-부틸페닐)부탄, 옥타데실-3-(3',5'-디-*t*-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시벤젠 프로피온산 C13-C15 알킬 에스테르, N,N-헥사메틸렌 비스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아מיד, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀, 비스[3,3-비스-(4'-히드록시-3'-*t*-부틸페닐)부타논산]글리콜 에스테르 (클라리언트로부터의 호스타눅스 03) 등을 포함한다. 테트라키스 메틸렌 (3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)메탄이 바람직한 페놀 산화방지제이다. 페놀 유형 산화방지제는 조성물의 0.1 내지 1.0 중량%의 양으로 바람직하게 사용된다.
- <75> 적절한 포스포이트 안정화제는 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨 디포스포이트, 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스포이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스포이트, 비스-(2,4-디-*t*-부틸페닐)-펜타에리트리톨 디포스포이트 및 비스-(2,4-디-*t*-부틸페닐)펜타에리트리톨-디포스포이트를 포함한다. 액체 포스포이트 안정화제는 트리스노닐페놀 포스포이트, 트리페닐 포스포이트, 디페닐 포스포이트, 페닐 디이소데실 포스포이트, 디페닐 이소데실 포스포이트, 디페닐 이소옥틸 포스포이트, 테트라페닐 디프로필렌글리콜 디포스포이트, 폴리(디프로필렌글리콜) 페닐 포스포이트, 알킬 (C10-C15) 비스페놀 A 포스포이트, 트리아이소데실 포스포이트, 트리스(트리데실) 포스포이트, 트리라우릴 포스포이트, 트리스(디프로필렌 글리콜) 포스포이트 및 디올레일 수소 포스포이트를 포함한다.
- <76> 포스포이트 안정화제의 바람직한 양은 조성물의 0.1 내지 1 중량%이다.
- <77> 적절한 유기포스핀 안정화제는 1,3 비스-(디페닐포스피노)-2,2-디메틸프로판이다. 적절한 유기포스포나이트는 테트라키스(2,4-디-*t*-부틸페닐-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트 (클라리언트(Clariant)로부터의 산토스타브(Santostab) P-EPQ)이다.
- <78> 적절한 유기황 화합물은 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로프리오네이트]이다.
- <79> 바람직한 아민 산화방지제는 옥틸화 디페닐아민, 2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-디스피로[5.1.11.2]-헤네이코산-21-온 (CAS No 64338-16-5, 클라리언트로부터의 호스타빈 N30), 1,6-헥산아민, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-, 메틸화된 모르폴린-2,4,6-트리카로로-1,3,5-τρια진 반응 생성물과의 중합체 (CAS No 193098-40-7, 사이텍 인더스트리츠로부터의 상표명 시아소르브 3529), 폴리-[[6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-*s*-τρια진-2,4-디일][2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘]이미노]헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)이미노] (CAS No 070624-18-9 (Chimassorb 944, 시바 스페셜티 케미칼스), 1,3,5-τρια진-2,4,6-τρια민-N,N''-[1,2-에탄디일비스[[[4,6-비스[부틸-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)아미노]-1,3,5-τρια진-2-일]이미노]-3,1-프로판디일]]-비스-[N',N''-디부틸-N',N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)-106990-43-6 (시바 스페셜티 케미칼스로부터의 시마소르브 119) 등을 포함한다. 가장 바람직한 아민은 1,3,5-τρια진-2,4,6-τρια민-N,N''-[1,2-에탄디일비스[[[4,6-비스[부틸-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)아미노]-1,3,5-τρια진-2-일]이미노]-3,1-프로판디일]]-비스-[N',N''-디부틸-N',N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)]이다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%의 아민 산화방지제를 함유한다.
- <80> 적절한 히드록실아민은 시바 스페셜티 케미칼스로부터 화이버스타브(Fiberstab) 042로서 입수가 가능한 히드록실비스(수소화 수지 알킬)아민이다.
- <81> 바람직한 산화방지제는 장해 페놀 및 장해 아민의 혼합물이고, 더욱 바람직한 산화방지제 체계는 장해 페놀, 아민 안정화제 및 포스포이트의 혼합물이다. 이러한 혼합물은 조성물의 0.25 내지 2.0 중량%의 양으로 가장 바람직하게 사용된다.
- <82> 상기 성분에 추가로, 조성물은 충전제, 착색제, 염료, 보존제, 계면활성제, 세포 개방제, 세포 안정화제, 살진균제 등과 같은 임의의 성분들을 함유할 수도 있다. 특히, 눌러붙음을 지연시키고/거나 가교를 증대시킬 뿐만 아니라 극성 기관에 대한 접착성을 증가시키기 위하여, 조성물은 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘옥시 (TEMPO)의 하나 이상의 극성 유도체, 예컨대 4-히드록시 TEMPO를 함유할 수도 있다. 일부 추가의 성분들은 팽창 공정 동안에 다양한 기관에 대한 접착성을 개선시킬 수도 있다. 이들의 예는 유성 물질을 흡수하는 충전제를 포함한다. 벤토나이트 점토는 탈크, 탄산칼슘 및 규회석과 같은 물질이다. 추가로, 접착성을 개선하기 위하여, 다양한 가수분해가능한 실란 또는 작용성 실란 화합물이 사용될 수 있다. 이들은 팽창 단계의 온도에

서 열적으로 안정해야 한다. 트리스(3-(트리메티옥시실릴)이소시아누레이트) 및  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란이 유용한 실란 화합물의 예이다.

- <83> 폴리올레핀 조성물은, 팽창 및 가교제가 상당히 활성화되지 않기에 충분히 낮은 온도를 유지하도록 주의하면서, 다양한 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 다양한 성분들의 혼합은 모두 한번에 수행하거나 다양한 단계로 수행할 수 있다.
- <84> 바람직한 혼합 방법은 용융-가공 방법이고, 여기에서 에틸렌 중합체 (성분 (a))를 연화점 이상의 온도로 가열하고 보통 전단 하에서 하나 이상의 다른 성분과 배합한다. 다양한 용융-배합 장치가 사용될 수 있지만, 성분의 정확한 측량, 양호한 온도 조절을 가능하게 하고, 배합된 조성물이 여러 유용한 단면 형태로 형성되도록 하기 때문에 압출기가 특히 적절한 장치이다. 이러한 혼합 단계 동안의 온도는 존재할 수도 있는 어떠한 열-활성화 물질 (즉, 팽창제(들), 가교제, 촉매 등)이 상당히 활성화되지 않도록 충분히 낮게 조절하는 것이 바람직하다. 그러나, 이러한 온도에서 열-활성화 물질의 체류 시간이 짧다면 이러한 온도를 초과하는 것도 가능하다. 이러한 물질의 소량의 활성화는 허용될 수도 있다. 예를 들어, 혼합 단계 동안에 겔의 형성이 최소라는 조건에서, 소량의 가교제 활성화가 허용될 수 있다. 에틸렌 중합체 (성분 (a))가 장쇄 분지가 아닐 때, 에틸렌 중합체의 용융 레올로지를 개선시킬 수 있기 때문에, 이 단계 동안에 특정한 양의 가교가 유리할 수도 있다. 혼합 단계 동안에 생성되는 겔 함량은 10 중량% 미만이어야 하고, 바람직하게는 조성물의 2 중량% 미만이다. 더욱 큰 겔 형성은 조성물을 불균일하게 만들고, 팽창 단계 동안에 불량하게 팽창되도록 한다. 유사하게, 팽창 단계 동안에 조성물이 적어도 100%, 바람직하게는 적어도 500%, 특히 적어도 1000% 만큼 팽창될 수 있도록 혼합 단계 후에 충분한 미반응 팽창제가 남아있는 조건 하에서, 팽창제의 일부 활성화가 허용될 수 있다. 이 과정 동안에 팽창제 손실이 예상된다면, 이러한 손실을 상쇄하기 위하여 추가의 양이 제공될 수도 있다.
- <85> 혼합 단계 동안에 가교 및/또는 발포제를 첨가할 수도 있거나, 또는 용융-혼합 및 부품의 제조에 앞서서 중합체 내로 침지시킬 수도 있다 (바람직하게는, 중합체가 펠릿, 분말 또는 기타 고 표면적 형태의 형태일 때).
- <86> 물론, 열-활성화되지 않은 성분들을 용융 배합하기 위하여 다소 높은 온도를 사용하는 것이 가능하다. 따라서, 고온에서 첫 번째 용융-배합 단계를 수행하고, 다소 냉각한 다음 낮은 온도에서 열-활성화 성분(들)을 첨가함으로써 조성물을 형성할 수 있다. 더 높은 온도를 견딜 수 있는 성분들을 먼저 용융-배합하기 위하여 다수의 가열 대역을 가진 압출기를 사용할 수 있고, 이어서 열-활성화 물질에 배합하기 위해 혼합물을 다소 냉각시킨다.
- <87> 또한, 성분 a) 및/또는 성분 e) 물질에서 다양한 성분들의 하나 이상의 농축물 또는 마스터배치를 형성하고, 더 많은 성분 a) 또는 성분 e) 물질과 용융 배합함으로써 농축물 또는 마스터배치를 원하는 농도로 만들 수 있다. 용융-배합 단계 전에 고체 성분을 함께 건식-배합할 수도 있다.
- <88> 조성물을 제조하는 유용한 방법은 상이한 온도로 독립적으로 가열 (또는 냉각)될 수 있는 다수의 가열 대역을 가진 장치를 사용한 압출 공정이다. 장치는 원료를 도입하기 위해 적어도 2개의 공동을 가지며, 하나는 다른 것의 하류에 있고 따라서 열-활성화 물질이 폴리올레핀 중합체와 별도로 도입될 수 있다. 이러한 방법에서, 폴리올레핀을 장치에 도입하고 하나 이상의 가열 대역에서 용융시킨다. 이러한 가열 대역에서 용융 온도는 원한다면 발포 및 가교제의 활성화 온도보다 상당히 높을 수 있다. 원한다면, 열-활성화되지 않는 첨가제, 예컨대 발포제 가속화제, 임의의 공중합체 및 산화방지제를 폴리올레핀 수지와 동시에 또는 별도로 이 단계에서 첨가할 수 있다. 이어서, 얻어진 용융된 중합체를 이후의 가열 대역으로 옮기고, 이것을 100 내지 150 °C, 바람직하게는 115 내지 135 °C의 온도 범위 내에서 유지하고, 열-활성화 성분 (발포제 및 가교제)을 공급한다. 완전한 용융을 촉진하기 위해 장치의 상류 구획에서 폴리올레핀을 더욱 높은 온도로 가열하기 때문에, 그리고 혼합 장치 (전형적으로 압출기의 나사 또는 나사들)에 의해 도입되는 전단이 상당한 에너지를 도입하고 이것이 조성물을 가열하는 경향이 있기 때문에, 냉각이 일반적으로 필요하다. 냉각을 다양한 방식으로 수행할 수 있다. 편리한 냉각 방법은 혼합 장치 위에서 외피에 냉각 유체 (예컨대 물)를 공급하는 것이다. 열-활성화 성분의 첨가는 어느 정도의 냉각 효과를 갖는 경향이 있다. 혼합 장치는 열-활성화 물질의 첨가의 하류에서 충분한 체류 시간을 제공하여 열-활성화 물질이 조성물에 균일하게 혼합되도록 하지만, 물질의 활성화가 거의 일어나지 않도록 이러한 체류 시간을 최소화하는 것이 바람직하다. 혼합된 조성물을 압출 온도, 바람직하게는 155 °C 미만, 더욱 바람직하게는 120 내지 150 °C로 만들고 다이를 통과시킨다.
- <89> 본 발명의 용융-배합 조성물을 성분 a) 물질의 연화점 미만으로 냉각시켜 고체의 비-점착성 생성물을 형성한다. 조성물을 특정한 보강 또는 절연 응용을 위해 적절한 형태로 형성할 수 있다. 이것은 용융-배합 공정의 마지막에서 가장 편리하게 수행된다. 상기와 같이, 균일한 단면의 조각이 허용될 수 있는 경우에, 조성물을 성형하기 위해 압출 공정이 특히 적절하다. 많은 경우에, 보강되거나 절연되기 위해 공동 내에 꼭 맞도록 충분히 작기만

하다면, 조각의 단면 형태는 공정에 중요하지 않다. 따라서, 많은 특정한 응용을 위하여, 균일한 단면의 압출물을 형성할 수 있고, 특정한 응용을 위해 필요한 물질의 양을 제공하기 위해 필요한 만큼 더 짧은 길이로 단순히 절단할 수 있다.

- <90> 대안적으로, 용융-배합된 조성물을 압출하고 펠릿으로 절단할 수 있거나, 그렇지 않으면 더 작은 입자로 형성하고 이것을 공동에 쏟아 붓거나 넣고 팽창시킬 수 있다. 입자를 공동에 삽입하기 위해 메쉬 또는 필름 용기로 포장할 수도 있다. 이러한 경우에, 패키지는 입자를 팽창시킬 수 있어야 하고 따라서 팽창 공정 동안에 신장, 용융, 붕괴 또는 파괴시켜야 한다. 열가소성 포장 재료는 팽창 조건 하에서 용융될 수도 있다. 이러한 경우에, 용융 포장 재료는, 팽창된 조성물의 주변 공동으로의 접착성을 개선하는데 도움이 되는 접착제 층으로서 작용할 수도 있다.
- <91> 특정한 응용을 위하여 필요하다면, 압출, 사출 성형, 압축 성형, 주조 성형, 사출 연신 성형 등을 포함한 적절한 용융-처리 공정을 사용하여 조성물을 특별한 형태로 성형할 수도 있다. 상기와 같이, 조기 겔화 및 팽창을 방지하기 위하여 이러한 공정 동안에 온도를 조절한다.
- <92> 조성물의 다양한 성분을 배합하기 위하여 용액 배합 방법을 사용할 수 있다. 용액 배합은 낮은 혼합 온도를 사용할 가능성을 제공하고, 이러한 방식으로 조기 겔화 또는 팽창을 방지하는데 도움이 된다. 따라서, 에틸렌 중합체 (성분 a))를 용융-가공하기 위해 필요한 온도에 근접한 온도에서 가교제 및/또는 팽창제가 활성화될 때 용액 배합 방법이 특히 유용하다. 상기 기재된 방법을 사용하거나 또는 다양한 주조 방법에 의하여 용액-배합 조성물을 원하는 형태로 형성할 수도 있다. 팽창 단계에서 조성물을 사용하기 전에 용매를 제거하고, 생성물이 팽창될 때 VOC 방출을 감소시키고 비-점착성 조성물을 생성하는 것이 보통 바람직하다. 이것은 다양한 공지된 용매 제거 공정을 사용하여 수행될 수 있다.
- <93> 본 발명의 조성물은 120 내지 300 °C, 바람직하게는 140 내지 230 °C, 특히 140 내지 210 °C 범위의 온도로 가열함으로써 팽창된다. 사용된 특별한 온도는 일반적으로 에틸렌 중합체 (성분 a))를 연화시키기에 충분히 높고, 열-활성화 팽창제 및 열-활성화 가교제를 양쪽 모두 활성화시킨다. 이러한 이유 때문에, 팽창 온도는 수지, 팽창제 및 가교제의 선택과 함께 일반적으로 선택될 것이다. 수지 또는 다른 성분의 열적 붕괴를 막기 위하여, 조성물을 팽창시키기 위해 필요한 것보다 상당히 높은 온도를 피하는 것이 바람직하다. 팽창 및 가교는 전형적으로 1 내지 60분, 특히 5 내지 40분, 가장 바람직하게는 5 내지 20분 내에 발생한다.
- <94> 팽창 단계는 조성물이 초기 부피의 적어도 100%, 바람직하게는 적어도 1000%로 자유롭게 발생하도록 하는 조건에서 수행된다. 이것은 초기 부피의 적어도 1800%, 더욱 더 바람직하게는 초기 부피의 적어도 2000%까지 팽창한다. 본 발명의 조성물은 초기 부피의 3500% 이상까지 팽창할 수도 있다. 더욱 전형적으로, 이것은 초기 부피의 1800 내지 3000%까지 팽창된다. 팽창된 재료의 밀도는 일반적으로 1 내지 10 파운드/ft<sup>3</sup> (16-160 kg/m<sup>3</sup>) 이고, 바람직하게는 1.5 내지 5 파운드/ft<sup>3</sup> (24-80 kg/m<sup>3</sup>)이다.
- <95> 본 발명에서, 가교를 개시하고 팽창제를 활성화하기 위해 충분한 온도로 될 때, 조성물이 초대기압 하에 또는 적어도 하나의 방향에서 다른 물리적 제약 하에 유지되지 않는다면 조성물은 "자유 팽창"하는 것으로 언급된다. 그 결과, 조성물은 필요한 온도에 도달되자마자 적어도 하나의 방향에서 팽창되기 시작할 수 있고, 제약없이 초기 부피의 적어도 100%, 적어도 500% 및 적어도 1000%, 적어도 1500%, 적어도 1800% 또는 적어도 2000%까지 팽창될 수 있다. 가장 바람직하게는, 조성물은 제약없이 충분히 팽창할 수 있다. 따라서, 가교 반응이 발생할 때 조성물이 자유 팽창하기 때문에, 자유 팽창 공정에서 가교가 팽창과 동시에 발생한다. 이러한 자유 팽창 공정은 압출 발포 또는 번(bun) 발포 공정과 같은 공정과는 상이하며, 이 공정에서 수지가 가교되기 시작하고 가교된 수지가 압출기의 다이로 통해 통과하거나 "폭발적 발포"를 개시하기 위해 압력이 방출될 때까지, 조성물이 팽창되는 것을 막기 위해 충분한 압력 하에서 가열된 조성물을 유지한다. 가교 및 팽창 단계의 시점은 압출과 같은 공정에서보다 자유 팽창 공정에서 훨씬 더 중요하고, 여기에서 충분한 가교가 중합체에서 생성될 때까지 압력의 적용을 통해 팽창을 지연시킬 수 있다. 자유 팽창 공정에서 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 및 다른 α-올레핀 또는 비-공액 디엔 또는 트리엔 단량체와의 혼성 중합체로부터 고-팽창 발포체를 생성하는 능력이 놀랍다.
- <96> 팽창된 폴리올레핀 조성물은 주로 개방-셀, 주로 밀폐-셀일 수도 있거나, 개방 및 밀폐 셀의 조합을 가질 수도 있다. 많은 응용을 위하여, 낮은 수 흡수성은 팽창된 조성물의 바람직한 속성이다. 바람직하게는, 제네랄 모터스 프로토콜 GM9640P, 접착제 및 실런트를 위한 수 흡수성 시험 (1992년 1월)에 따라서 시험될 때, 이것은 22 °C에서 4 시간 동안 물에 침지될 때 물에서 30 중량% 이하를 흡수한다.

- <97> 팽창된 폴리우레탄 조성물은 정상 인간 청취 범위에서 주파수를 가진 음향을 감쇠시키는 뛰어난 능력을 나타낸다. 팽창된 중합체의 음향 감쇠 성질을 평가하기 위해 적절한 방법은 삽입 손실 시험을 통한 방법이다. 시험은 방을 연결하는 3" × 3" × 10" (7.5 × 7.5 × 25 mm) 채널을 가진 벽에 의해 분리된, 반향 실 및 반-울림실을 제공한다. 채널을 채우기 위해 발포체 샘플을 절단하고 그 안에 삽입한다. 백색 소음 시그널을 반향실에 도입한다. 마이크로폰은 반향 실 및 반-울림실에서 음향 압력을 측정한다. 삽입 손실을 계산하기 위하여 방에서 음향 압력의 차이를 사용한다. 이러한 시험 방법을 사용하여, 팽창된 조성물은 전형적으로 100 내지 10,000Hz의 전체 주파수 범위에 걸쳐서 20 dB의 삽입 손실을 제공한다. 넓은 주파수 범위에 걸친 이러한 성능은 상당히 이례적이고, 폴리우레탄 및 다른 유형의 발포체 배플 재료와 매우 유리하게 비교한다.
- <98> 본 발명의 팽창성 조성물은 와이어 및 케이블 절연, 보호 패키징, 마루 시스템과 같은 건축 재료, 음향 및 진동 조절 시스템, 장난감, 스포츠 물품, 기구, 각종 자동차 응용품, 잔디 및 정원용 물품, 개인 보호 의류, 의복, 신는 것, 교통제한용 원뿔, 가정용품, 시트, 차단막, 관 및 호스, 프로파일 압출, 밀봉재 및 틈막이, 실내장식품, 여행가방, 테이프 등과 같은 다양한 종류의 응용에서 유용하다.
- <99> 특히 중요한 응용은 밀봉재 및 절연재 (음향, 진동 및/또는 열) 응용, 특히 지상 운송기관 (특히 자동차) 산업이다. 본 발명의 조성물은 밀봉 및/또는 절연을 필요로 하는 공동 안으로 쉽게 침착되고 공동을 부분적으로 또는 완전히 채우기 위해 그 자리에서 팽창된다. 본 명세서에서 "공동"은 보강 또는 절연 재료로 채워지는 일부 공간 만을 의미한다. 특정한 형태는 암시되거나 의도되지 않는다. 그러나, 공동은 조성물이 상기 기재된 바와 같이 적어도 하나의 방향에서 자유 팽창될 수 있어야 한다. 바람직하게는, 공동은 팽창이 진행됨에 따라 압력이 공동에서 상당히 형성되지 않도록 대기에 개방된다.
- <100> 본 발명을 사용하여 편리하게 밀봉 또는 절연되는 차량 구조물의 예는 보강 관 및 채널, 로커(rocker) 패널, 필라(pillar) 공동, 후미등 공동, 상부 C-필라, 하부 C-필라, 전면 하중 빔 또는 기타 중공형 부품을 포함한다. 구조물은 금속 (예컨대 냉간압연 스틸, 아연도금 표면, 갈바닐(galvanel) 표면, 갈바륨(galvalum), 갈판(galfan) 등), 세라믹, 유리, 열가소성 재료, 열경화성 수지, 착색된 표면 등을 포함하여 다양한 재료로 구성될 수도 있다. 특히 중요한 구조물은 본 발명의 조성물을 공동 내에 도입하기 전 또는 후에 전착 도장된다. 이러한 경우에, 조성물의 팽창을 전착 도장의 소성 경화와 동시에 수행할 수 있다.
- <101> 이러한 자동차 응용을 위해 유리하게 사용되는 조성물은 150 내지 210 °C의 전체 온도 범위 내에서 팽창될 수 있고, 그 결과 상이한 일반적으로 사용되는 소성 온도를 위하여 다수의 제형이 요구되지 않는다. 특히 바람직한 조성물은 이러한 조건 하에서 10 내지 40분 이내, 특히 10 내지 30분 이내에 초기 부피의 적어도 1500%까지 팽창을 달성한다.
- <102> 본 발명의 조성물은 열 팽창 단계 동안에 흘러 내리는 경향이 적다. 그 결과, 조성물은 팽창 단계 동안에 공동의 바닥으로 흐르는 경향이 없다. 이 때문에, 조성물은 공동의 단지 일부가 보강 또는 절연을 필요로 하는 응용에 쉽게 적용될 수 있다. 이러한 경우에, 팽창되지 않은 조성물은 필요한 경우 공동의 일부에만 적용되고 이어서 그 자리에서 팽창된다. 필요하다면, 팽창되지 않은 조성물은 예를 들어 기계적 또는 자기적일 수 있는 각종 지지체, 패스너 등을 통하여 공동 내의 특정한 위치에 첨부될 수도 있다. 이러한 패스너의 예는 블레이드, 핀, 푸쉬-핀(push-pin), 클립, 후크 및 압축 핏 패스너를 포함한다. 팽창되지 않은 조성물은 쉽게 압출될 수 있거나 또는 지지체 또는 패스너에 쉽게 첨부될 수 있도록 성형화된다. 이것은 이러한 지지체 또는 패스너 위에서 구조 성형될 수도 있다. 그 대신에, 팽창되지 않은 조성물은 공동 내의 특정한 위치에서 자기-보유되는 방식으로 성형될 수도 있다. 예를 들어, 팽창되지 않은 조성물은 공동 내의 특별한 위치에 첨부될 수 있도록 돌기 또는 후크를 갖도록 압출되거나 성형될 수도 있다.
- <103> 하기 실시예는 본 발명을 예증하기 위해 제공되지만 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 모든 부 및 퍼센트는 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.

**실시예**

- <104> **실시예 1**
- <105> 69 부의 0.918, 2.6 MI LDPE (LDPE 621i, 다우 케미칼)를 하케 블렌드(Haake Blend) 600에서 115 °C에서 5 분 동안 30rpm으로 교반하면서 가열하였다. 아조디카르본아미드 (셀로젠 AX-130, 크롭프톤 인더스트리즈) 20 부 및 산화아연 8 부를 첨가하고, 30rpm으로 계속 교반하면서 30분 동안 혼합하였다. 디쿠밀 퍼옥시드 (퍼카독스<sup>(R)</sup> 40-BPd, 약조 노벨) 40% 용액 3부를 첨가하고 앞에서와 같이 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 제거하고 실온

으로 냉각하였다. 냉각 후에, 고체 조성물을 수득하였다. 조성물의 샘플을 110 °C에서 10분 동안 측정가능한 적용 압력 없이 윈도우 프레임 몰드에서 압축 성형하였다. 성형품의 두께는 0.5 인치 (12.5 mm)이다.

<106> 성형된 조성물의 샘플을 4 인치 (10 mm) 길이 모서리를 가진 등변삼각형으로 절단하였다. 삼각형을 삼각형 형태 금속 기둥의 바닥에 삽입하였다. 기둥의 벽을 전착 도장 조성물로 코팅하였다. 기둥의 삼각형 단면은 팽창성 폴리올레핀 조성물의 절단된 조각의 치수에 꼭 일치하고, 따라서 조성물의 모든 팽창이 위로 향하게 될 것이다. 이어서, 폴리올레핀 조성물을 팽창시키기 위해 기둥을 160 °C 오븐 내에 30 분 동안 놓아두고 이어서 실온으로 냉각시켰다. 전착 도장 조성물이 가열 단계 동안에 경화된다.

<107> 팽창된 조성물의 높이를 측정하고, 팽창되지 않은 삼각형의 높이 대 두께를 비교함으로써 팽창을 결정하였다. 물질은 경화 단계 동안에 초기 두께의 약 2800%까지 자유 팽창된다.

<108> 팽창된 물질을 함유한 기둥을 환경 순환 후에 접착성에 대해 시험하였다. 환경 순환은 다음과 같이 5회 주기로 구성된다: 79 °C로 16 시간 노출, 38 °C 및 100% 상대 습도에서 24 시간, 및 29 °C에서 3 시간. 이어서, 기둥을 해체하고 팽창된 조성물로부터 벽을 밀었다. 발포체는 응집 손상을 나타내며, 이 시험에서 바람직하다.

<109> EPA 24B/ASTM 2369에 따라서 팽창된 발포체에 대해 VOC를 측정하였다. VOC는 검출되지 않았다.

<110> 팽창된 발포체 샘플을 제네랄 모터스 프로토콜 GM9640P, 접착제 및 밀봉제에 대한 수 흡수성 시험 (1992년 1월)에 따라서 ~22 °C에서 4시간 동안 물에 침지시켰다. 샘플은 물에서 그의 중량의 29%를 흡수한다.

<111> 팽창된 발포체 샘플을 상기 기재된 삽입 손실 시험으로 시험하였다. 시험 결과를 도 1에 그래프로 나타낸다. 발포체는 약 100 내지 400 헤르쯔의 주파수 범위에 걸쳐 10 내지 15 데시벨 범위의 삽입 손실, 및 약 400 내지 10,000 헤르쯔의 주파수 범위에서 약 24 내지 50 db의 삽입 손실을 제공한다.

<112> 실시예 2 및 3

<113> 팽창성 폴리올레핀 조성물을 하기 성분으로부터 제조하였다.

성분	중량부	
	실시예 2	실시예 3
LDPE <sup>1</sup>	55.7	60.7
디쿠밀 퍼옥시드 <sup>2</sup>	2.5	2.5
아조디카르본아미드 <sup>3</sup>	20	20
산화아연	15	8
산화아연/스테아르산아연 혼합물 <sup>4</sup>	0	7
에틸렌/부틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 혼성중합체 <sup>5</sup>	5	0
산화방지제 혼합물 <sup>6</sup>	1.8	1.8

<sup>1</sup>다이 케이칼로부터의 621i <sup>2</sup>약조 노벨로부터의 퍼카독스 BC-40BP  
<sup>3</sup>크롭프론 인터스트리크로부터의 AZ130 <sup>4</sup>호아스헤드 코포레이션 (미국 펜실바니아주 모나카)로부터의 진스타브 2426 <sup>5</sup>듀폰으로부터의 엘바로이 4170  
<sup>6</sup>장해 페놀, 포스파이트 및 장해 아민 산화방지제의 혼합물

<114> LDPE 및 에틸렌/부틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 혼성중합체 (LDPE 621i, 다우 케미칼)를 하케 블렌드(Haake Blend) 600에서 115 °C에서 5 분 동안 30rpm으로 교반하면서 가열함으로써 실시예 2 및 3을 별도로 제조하였다. 아조디카르본아미드, 산화아연 및 산화아연/스테아르산아연 혼합물을 첨가하고, 30rpm으로 계속 교반하면서 30분 동안 혼합하였다. 디쿠밀 퍼옥시드 및 산화방지제 혼합물을 첨가하고 앞에서와 같이 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 제거하고 실온으로 냉각하였다.

<116> 팽창성 조성물 예 2 및 3의 일부를 실시예 1에 기재된 바와 같이 삼각형으로 절단하고, 실시예 1에 기재된 바와 같이 삼각형 기둥으로 별도로 팽창시켰다. 실시예 2 및 3의 각각에 대하여 중복하여, 즉 한번은 150 °C에서 한번은 205 °C에서 팽창을 수행하였다. 150 °C에서, 실시예 2 및 3의 양쪽 모두를 초기 부피의 3000 내지 3100%로 팽창시켰다. 205 °C에서, 실시예 2를 초기 부피의 2800%로 팽창시키고 실시예 3을 3000%로 팽창시켰다. 이러한 결과는, 조성물이 넓은 범위의 경화 온도에 걸쳐 사용하기 위해 적절함을 나타낸다. 이것은 다양한 전착 도장 소성 온도가 사용되는 자동차 산업에서 중요하다. 넓은 온도 범위에 걸쳐 팽창하는 이러한 조성물의 능력은 상이한 전착 도장 소성 온도를 위해 조성물을 특별하게 제형할 필요성을 없앨 수 있다.

<117> 앞서 기재된 방법을 사용하여 실시예 2에 대해 삽입 손실을 측정하였다. 결과를 도 2에 그래프로 나타낸다.

삽입 손실은 약 300 헤르쯔 미만의 모든 주파수에서 20 데시벨을 초과하고, 300 내지 10,000 헤르쯔의 주파수에서 30 데시벨을 초과한다.

<118> 실시예 4 내지 8

<119> 산화아연 및 디쿠밀 퍼옥시드의 수준이 다음과 같이 변하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 실시예 4 내지 8을 제조하였다.

실시예 번호	중량% 산화아연	중량% 디쿠밀 퍼옥시드
4	12.5	3
5	15	3.5
6	10	3.5
7	10	2.5
8	10	3

<120>

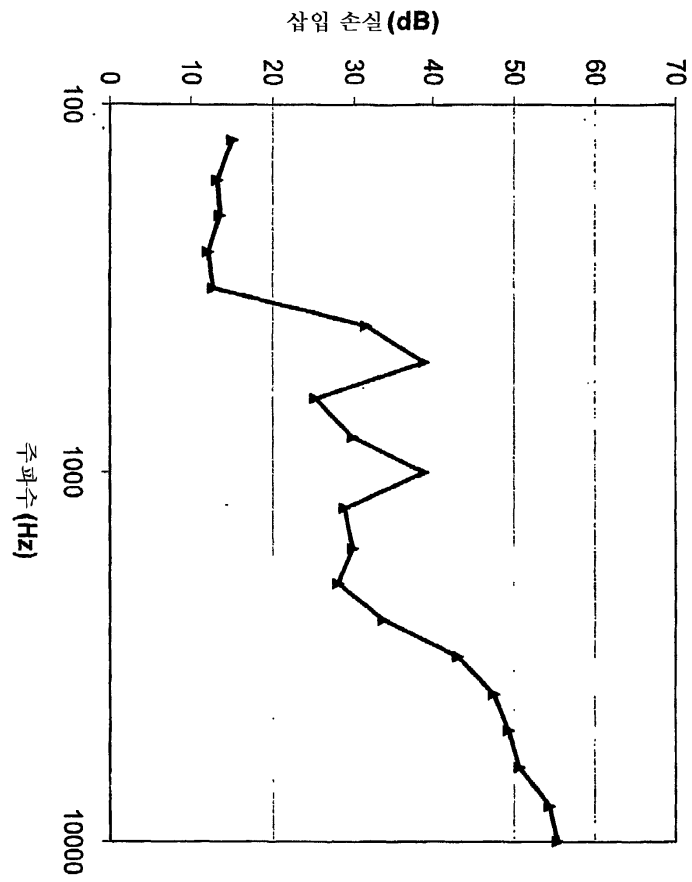
<121> 각각의 조성물의 샘플을 실시예 1에 기재된 바와 같이 압축 성형하고 1.5"×1"×0.5" (37×25×12.5 mm) 구획으로 절단하였다. 각각의 실시예 2 및 4-8로부터의 이중 구획을 알루미늄 팬에서 150 °C, 160 °C 및 205 °C에서 소성하여 각각의 온도에서 수득된 팽창을 결정하였다. 또한, 150 °C에서 팽창이 시작되기 위해 필요한 시간을 결정하였다. 결과를 하기 표에 나타낸다.

실시예 번호	중량% ZnO	중량% 디쿠밀 퍼옥시드	150°C에서 팽창 시간 (분)	팽창%		
				150°C	160°C	205°C
2	15	2.5	20	2900	2900	1700
4	12.5	3	21	2700	3100	1800
5	15	3.5	19	3000	2900	1500
6	10	3.5	26	2100	3100	1600
7	10	2.5	24	2300	3100	2400
8	10	3	25	3500	3600	2000

<122>

도면

도면1



도면2

