

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-178366

(P2005-178366A)

(43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int.Cl.⁷

B 2 9 C 47/00

B 2 9 C 47/12

// B 2 9 K 105:04

F I

B 2 9 C 47/00

B 2 9 C 47/12

B 2 9 K 105:04

テーマコード (参考)

4 F 2 0 7

審査請求 有 請求項の数 26 O L (全 62 頁)

(21) 出願番号	特願2004-331856 (P2004-331856)	(71) 出願人	500033771
(22) 出願日	平成16年11月16日 (2004.11.16)		トレクセル・インコーポレーテッド
(62) 分割の表示	特願平10-511883の分割		アメリカ合衆国マサチューセッツ州018
原出願日	平成9年8月26日 (1997.8.26)		01, ウォバーン, シックス・ロード
(31) 優先権主張番号	60/024, 623		45
(32) 優先日	平成8年8月27日 (1996.8.27)	(74) 代理人	100089705
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	60/026, 889	(74) 代理人	100071124
(32) 優先日	平成8年9月23日 (1996.9.23)		弁理士 今井 庄亮
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100076691
(31) 優先権主張番号	08/777, 709		弁理士 増井 忠武
(32) 優先日	平成8年12月20日 (1996.12.20)	(74) 代理人	100075236
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 栗田 忠彦
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰

最終頁に続く

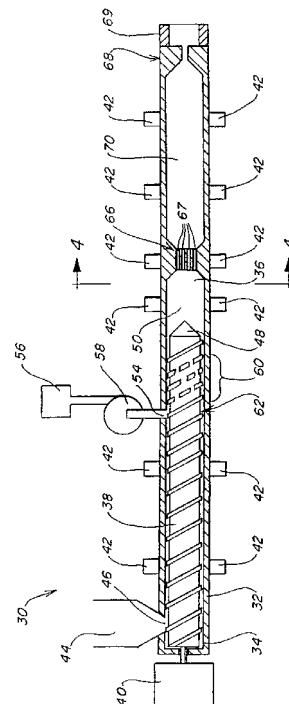
(54) 【発明の名称】 微孔性ポリマーの押出方法及び押出装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 微孔質材料を連続的にワイヤ上に押し出して、ワイヤに固定された、非常に薄い、本質的な独立気泡型の微孔質絶縁被膜を生成することができる。他の非常に薄い微孔質物品も同様に製造する。

【解決手段】 結晶質及び半結晶質ポリマー微孔質材料を含めた、ポリマー微孔質発泡材料を製造するために有用な、連続ポリマー押出し核形成系と方法を提供する。圧力低下速度は幾つかの実施態様において重要なパラメーターであり、本発明はこれら及び他のパラメーターを制御するための系を提供する。1つの態様は、滞留室によって成形ダイから分離される多重路核形成器を含む。他の態様は、多重路核形成区分を包含する、有利な厚さの物品を製造するためのダイを含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発泡ポリマー材料先駆体と発泡剤との流体単一相溶液の第 1 流を確立する工程と；
この流れを分離部分に分割し、分離部分の各々を別々に核形成させることによって、溶液を連続的に核形成させる工程とを含む方法。

【請求項 2】

分離部分を同時に核形成させることを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

連続核形成工程が、分離部分の各々を補助的な核形成剤の不存在下で溶液中に核形成座を発生させるために十分な溶解性変化の条件に暴露させることによって、分離部分の各々中に発泡剤の核形成座を発生させることを含む、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 4】

第 1 流を少なくとも 2 つの分割溶液流に分岐させ、少なくとも 2 つの分割流の各々を溶液中に核形成座を発生させるために十分な溶解性変化の条件に、補助的な核形成剤の不存在下で、このような溶解性変化を生じうる条件下で暴露させることによって、少なくとも 2 つの分割流中に発泡剤の核形成座を発生させることを含む、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも 2 つの該部分を再結合させて、核形成した流体ポリマー材料の再結合流を形成することをさらに含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 6】

ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液の流れを形成し、この流れを少なくとも 2 つの流れに分岐させ、少なくとも 2 つの流れ中に発泡剤の核形成座を発生させ、該少なくとも 2 つの流れを再結合させることを含む、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

ポリマー材料と超臨界流体発泡剤との単一相溶液流を形成し、該流れを少なくとも 2 つの流れに分岐させ、該少なくとも 2 つの流れ中に発泡剤の核形成座を発生させ、該少なくとも 2 つの流れを再結合させることを含む、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

該少なくとも 2 つの部分の各々を、核形成座を発生させるために十分な圧力低下速度で圧力低下に暴露させることによって、核形成座を発生させることを含む、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。 30

【請求項 9】

該部分を少なくとも約 10^8 座/cm³ の密度で核形成座を発生させるために十分な圧力低下速度での圧力低下に暴露させることを含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

該部分を少なくとも約 0.3 GPa/秒の圧力低下速度での圧力低下に暴露させて、核形成座を発生させることを含む、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

該部分を少なくとも約 1 GPa/秒の圧力低下速度での圧力低下に暴露させて、核形成座を発生させることを含む、請求項 8 記載の方法。 40

【請求項 12】

該部分を少なくとも約 3 GPa/秒の圧力低下速度での圧力低下に暴露させて、核形成座を発生させることを含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 13】

該部分を少なくとも約 5 GPa/秒の圧力低下速度での圧力低下に暴露させて、核形成座を発生させることを含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 14】

該部分を少なくとも約 7 GPa/秒の圧力低下速度での圧力低下に暴露させて、核形成 50

座を発生させることを含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 15】

該部分を少なくとも約 10 GPa / 秒の圧力低下速度での圧力低下に暴露させて、核形成座を発生させることを含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 16】

該部分を少なくとも約 15 GPa / 秒の圧力低下速度での圧力低下に暴露させて、核形成座を発生させることを含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 17】

第 1 流がガス気泡と、ガス気泡の核とを本質的に含まない、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

分離部分を結合させて、再結合流を画定することをさらに含む、請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

再結合流が均質な、核形成した未発泡流体ポリマー材料流である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 20】

少なくとも約 20 l b / 時の速度で流動する第 1 流を確立し、該流れを少なくとも 2 つの分割流に分岐させ、該少なくとも 2 つの流れに核形成座を発生させることを含む、請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

少なくとも約 40 l b / 時の速度で流動する第 1 流を確立し、該流れを少なくとも 2 つの分割流に分岐させ、該少なくとも 2 つの流れに核形成座を発生させることを含む、請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】

少なくとも約 60 l b / 時より大きい速度で流動する第 1 流を確立し、該流れを少なくとも 2 つの分割流に分岐させ、該少なくとも 2 つの流れに核形成座を発生させることを含む、請求項 1 ~ 21 のいずれかに記載の方法。

【請求項 23】

少なくとも約 80 l b / 時より大きい速度で流動する第 1 流を確立し、該流れを少なくとも 2 つの分割流に分岐させ、該少なくとも 2 つの流れに核形成座を発生させることを含む、請求項 1 ~ 22 のいずれかに記載の方法。

【請求項 24】

少なくとも約 100 l b / 時より大きい速度で流動する第 1 流を確立し、該流れを少なくとも 2 つの分割流に分岐させ、該少なくとも 2 つの流れに核形成座を発生させることを含む、請求項 1 ~ 23 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】

第 1 流を少なくとも 5 つの分割流に分岐させ、該少なくとも 5 つの流れ中に核形成座を発生させることを含む、請求項 1 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

【請求項 26】

該少なくとも 2 つの流れを再結合させて、核形成した流体ポリマー材料の単一再結合流を形成することと；

該再結合流を、気泡の成長を限定し、材料の最終的発泡を防止するために十分な高圧の条件に暴露させることと；

材料の最終的発泡を可能にする圧力にまで流れに加える圧力を低下させながら、再結合流れを所望の形状に成形すること

をさらに含む、請求項 1 ~ 25 のいずれかに記載の方法。

【請求項 27】

該部分を再結合させて、再結合流を形成し、該再結合流を、気泡の成長を限定し、材料の最終的発泡を防止するために十分な、約 1500 p s i 以下の高圧の条件に暴露し、次

10

20

30

40

50

に、該再結合流を所望の形状に成形することを含む、請求項 26 記載の方法。

【請求項 28】

暴露工程が材料を圧迫し、冷却することを含む、請求項 26 記載の方法。

【請求項 29】

再結合流を成形し、成形した再結合流を周囲条件に暴露させて、少なくとも 1 / 8 インチの横断面寸法を有する微孔質発泡物品を製造することを含む、請求項 27 又は 28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

再結合流を成形し、成形した再結合流を周囲条件に暴露させて、少なくとも 1 / 8 インチの最小断面寸法を有する微孔質発泡物品を製造することを含む、請求項 27 ~ 29 のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 31】

成形した再結合流を周囲条件に暴露させて、少なくとも 1 / 4 インチの横断面寸法を有する微孔質発泡物品を製造することを含む、請求項 29 又は 30 のいずれかに記載の方法。

【請求項 32】

該少なくとも 2 つの部分再結合させて、核形成した流体ポリマー材料の単一再結合流を形成して、該再結合流を所望の形状に成形し、該再結合流を周囲条件中に放出する、請求項 1 ~ 31 のいずれかに記載の方法。

【請求項 33】 20

少なくとも約 10 l b / 時の速度で流動する流体ポリマー材料中に、周囲条件下で気体である流体を導入し、約 1 分間未満の期間内に、該流体と該ポリマーとの単一相溶液を生成し、該流体が該溶液の重量に基づいて少なくとも約 2 重量 % の量で該溶液中に存在することを含む方法。

【請求項 34】

少なくとも約 60 l b / 時の速度で流動する流体ポリマー材料中に該流体を導入し、約 1 分間未満の期間内に、該流体と該ポリマーとの単一相溶液を生成し、該流体が該溶液の重量に基づいて少なくとも約 5 重量 % の量で該溶液中に存在することを含む、請求項 32 記載の方法。

【請求項 35】 30

約 1 分間未満の期間内に、該流体と該ポリマーとの単一相溶液を生成し、該流体が該溶液の重量に基づいて少なくとも約 8 重量 % の量で該溶液中に存在することを含む、請求項 33 又は 34 のいずれかに記載の方法。

【請求項 36】

少なくとも約 80 l b / 時の速度で流動する流体ポリマー材料中に該流体を導入し、約 1 分間未満の期間内に、該流体と該ポリマーとの単一相溶液を生成し、該流体が該溶液の重量に基づいて少なくとも約 5 重量 % の量で該溶液中に存在することを含む、請求項 33 ~ 35 のいずれかに記載の方法。

【請求項 37】

少なくとも約 120 l b / 時の速度で流動する流体ポリマー材料中に該流体を導入し、約 1 分間未満の期間内に、該流体と該ポリマーとの単一相溶液を生成し、該流体が該溶液の重量に基づいて少なくとも約 5 重量 % の量で該溶液中に存在することを含む、請求項 32 ~ 36 のいずれかに記載の方法。 40

【請求項 38】

押出機スクリューを含み、周囲条件下で気体である流体の供給源に連結したオリフィスを有する押出機バレルを用意し、各オリフィスの前をスクリューのねじ山が通過し、それによって、オリフィスが少なくとも約 0.5 パス / 秒の速度でねじ山によって閉鎖及び再開放されるように、スクリューを回転させながらバレル中にオリフィスから該流体を注入することを含む、請求項 32 ~ 37 のいずれかに記載の方法。

【請求項 39】 50

ねじ山が各オリフィスの前を少なくとも約 2 パス／秒の速度で通過する、請求項 38 記載の方法。

【請求項 40】

ねじ山が各オリフィスの前を少なくとも約 8 パス／秒の速度で通過する、請求項 38 又は 39 のいずれかに記載の方法。

【請求項 41】

バレルと少なくとも 1 個のオリフィスとを有する押出機を用意し、周囲条件において気体である流体を該少なくとも 1 個のオリフィスを通して該バレル中に少なくとも約 1 1 b／時の速度で注入することを含む、請求項 32～40 のいずれかに記載の方法。

【請求項 42】

バレルと少なくとも 1 個のオリフィスとを有する押出機を用意し、周囲条件において気体である流体を該少なくとも 1 個のオリフィスを通して該バレル中に少なくとも約 1 1 b／時の速度で注入して、該バレル中に単一相溶液を生成することを含む、請求項 32～41 のいずれかに記載の方法。

【請求項 43】

押出機バレルが、周囲条件において気体である流体の供給源に連結した少なくとも約 1 0 0 個のオリフィスを包含する、請求項 32～42 のいずれかに記載の方法。

【請求項 44】

押出機バレルが、周囲条件において気体である流体の供給源に連結した少なくとも約 3 0 0 個のオリフィスを包含する、請求項 43 記載の方法。

【請求項 45】

押出機バレルが、周囲条件において気体である流体の供給源に連結した少なくとも約 5 0 0 個のオリフィスを包含する、請求項 44 記載の方法。

【請求項 46】

押出機バレルが、周囲条件において気体である流体の供給源に連結した少なくとも約 7 0 0 個のオリフィスを包含する、請求項 45 記載の方法。

【請求項 47】

押出機バレルが、周囲条件において気体である流体の供給源に連結した少なくとも約 1 0 0 0 個のオリフィスを包含する、請求項 46 記載の方法。

【請求項 48】

発泡材料の先駆体を受容するように設計されたその入口端部における入口と、押出機から発泡材料を放出するように設計されたその出口端部における出口と、入口端部から出口端部に向かって下流方向に流体ポリマー流を通路内で前進させるように構成され、配置された、該入口と該出口とを連結する密閉路と、核形成領域であって、それを通して流動する、流体ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液が核形成される上記核形成領域とを有する押出機を用意する工程と；

押出機内を下流方向に流動する流体ポリマー材料の流れを確立する工程と； 周囲条件において気体である流体を押出機の注入位置から該流れ中に注入する工程と、

該流れを注入位置の下流かつ核形成領域の上流において、約 1 5 0 0 p s i 以下変化する圧力下に維持する工程とを含む方法。

【請求項 49】

発泡剤を注入位置において流体ポリマー材料中に注入する工程を含む請求項 1～48 のいずれかに記載の方法において、該流れを注入位置の下流かつ核形成領域の上流において、約 1 0 0 0 p s i 以下変化する圧力下に維持する工程を含む上記方法。

【請求項 50】

該流れを注入位置の下流かつ核形成領域の上流において、約 7 5 0 p s i 以下変化する圧力下に維持する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 51】

該流れを注入位置の下流かつ核形成領域の上流において、約 5 0 0 p s i 以下変化する

10

20

30

40

50

圧力下に維持する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 52】

該流れを注入位置の下流かつ核形成領域の上流において、約 2000 psi 以上かつ約 4500 psi 以下の圧力下に維持する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 53】

確立工程が少なくとも約 40 l b / 時の速度で押出機内を流動する流体ポリマー材料の流れを確立することを含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 54】

確立工程が少なくとも約 60 l b / 時の速度で押出機内を流動する流体ポリマー材料の流れを確立することを含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 55】

確立工程が少なくとも約 90 l b / 時の速度で押出機内を流動する流体ポリマー材料の流れを確立することを含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 56】

確立工程が少なくとも約 120 l b / 時の速度で押出機内を流動する流体ポリマー材料の流れを確立することを含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 57】

少なくとも約 60 l b / 時の速度で押出機内を流動する流体ポリマー材料の流れを確立する工程と、CO₂ を少なくとも約 1 l b / 時の速度で注入位置から該流れ中に導入し、少なくとも約 2.5 重量%の CO₂ を包含する流体流を生成する工程とを含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 58】

周囲条件下で気体である流体を少なくとも約 4 個のオリフィスから同時に該流れ中に導入する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 59】

周囲条件下で気体である流体を少なくとも約 25 個のオリフィスから同時に該流れ中に導入する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 60】

周囲条件下で気体である流体を少なくとも約 50 個のオリフィスから同時に該流れ中に導入する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 61】

周囲条件下で気体である流体を少なくとも約 100 個のオリフィスから同時に該流れ中に導入する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 62】

周囲条件下で気体である流体を少なくとも約 300 個のオリフィスから同時に該流れ中に導入する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 63】

周囲条件下で気体である流体を少なくとも約 500 個のオリフィスから同時に該流れ中に導入する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 64】

周囲条件下で気体である流体を少なくとも約 700 個のオリフィスから同時に該流れ中に導入する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 65】

周囲条件下で気体である流体を少なくとも約 1000 個のオリフィスから同時に該流れ中に導入する工程を含む、請求項 49 記載の方法。

【請求項 66】

押出機スクリュウのねじ山を少なくとも約 0.5 パス / 秒の速度でオリフィスの各々の前を通過させながら、周囲条件下で気体である流体をオリフィスから導入する工程を含む、請求項 58 ~ 65 のいずれかに記載の方法。

【請求項 67】

10

20

30

40

50

押出機スクリュウのねじ山を少なくとも約 2 パス／秒の速度でオリフィスの各々の前を通過させながら、周囲条件下で気体である流体をオリフィスから導入する工程を含む、請求項 6 6 記載の方法。

【請求項 6 8】

導入工程が、押出機スクリュウのねじ山を少なくとも約 8 パス／秒の速度でオリフィスの前を通過させながら、周囲条件下で気体である流体をオリフィスから導入することを含む、請求項 6 6 記載の方法。

【請求項 6 9】

導入工程が、押出機スクリュウのねじ山を少なくとも約 1 パス／秒の速度でオリフィスの各々の前を通過させながら、周囲条件下で気体である流体をオリフィスから導入することを含む、請求項 6 6 記載の方法。 10

【請求項 7 0】

発泡ポリマー材料先駆体と発泡剤との流体単一相溶液の流れを確立する工程と；
該流体単一相流の絶え間無く続く連続部分内の圧力を増加する速度で連続的に低下させることによって該溶液を連続的に核形成させる工程と；
該材料から微孔質物品を成形する工程とを含む方法。

【請求項 7 1】

微孔質材料をワイヤ基体上に連続的に押し出すことを含む方法。

【請求項 7 2】

ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液を、横断面積が下流方向に減少する核形成路に通すことによって、連続的に核形成させる工程と、該材料をワイヤ周囲の微孔質材料として発泡させる工程とを含む、請求項 7 1 記載の方法。 20

【請求項 7 3】

ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液の流動する流れを約 1 5 0 0 p s i 未満の圧力において確立し、該流れの絶え間無く続く連続部分内の圧力を少なくとも約 0 . 3 G P a / 秒の速度で連続的に低下させることによって、ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液を連続的に核形成させる工程と、該材料をワイヤ周囲の微孔質材料として発泡させる工程とを含む、請求項 7 1 又は 7 2 のいずれかに記載の方法。 30

【請求項 7 4】

ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液の流動する流れを確立し、該流れの絶え間無く続く連続部分内の圧力を増大する速度で連続的に低下させることによって、ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液を連続的に核形成させる工程と、該材料をワイヤ周囲の微孔質材料として発泡させる工程とを含む、請求項 7 1 ～ 7 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7 5】

ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液であって、該発泡剤が溶液中に約 3 . 5 重量 % 未満の量で存在する該単一相溶液から約 5 0 ミクロン未満の本質的に均一なサイズの気泡を有する微孔質ポリマー材料をワイヤ上に連続的に押し出す工程を含む、請求項 7 1 ～ 7 4 のいずれかに記載の方法。 40

【請求項 7 6】

ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液であって、該発泡剤が溶液中に約 3 . 5 重量 % 未満の量で存在する該単一相溶液から約 5 0 ミクロン未満の本質的に均一なサイズの気泡を有する微孔質ポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む方法。

【請求項 7 7】

約 0 . 5 mm 未満の厚さを有する微孔質ポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む、請求項 7 6 記載の方法。

【請求項 7 8】

約 0 . 2 5 mm 未満の厚さを有する微孔質ポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む 50

、請求項 77 記載の方法。

【請求項 79】

約 0.1 mm 未満の厚さを有する微孔質ポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む、請求項 78 記載の方法。

【請求項 80】

核形成路を含む押し出し装置中に含有される、ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液であって、核形成路前の発泡剤注入点後の系中の最低圧力において測定して、該発泡剤が溶液中に約 80% 飽和濃度未満の量で存在する該単一相溶液から、約 50 ミクロン未満の平均サイズの本質的に均一なサイズの気泡を有する微孔質ポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む方法。

10

【請求項 81】

ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液から、約 50 ミクロン未満平均サイズの本質的に均一サイズの気泡を含み、約 0.5 mm 未満の最小横断面寸法を有する本質的独立気泡型の微孔質ポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む方法。

【請求項 82】

約 0.25 mm 未満の最小横断面寸法を有するポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む、請求項 80 記載の方法。

【請求項 83】

約 1 未満の I. V. の発泡 P E T を連続的に押し出す工程を含む方法。

【請求項 84】

約 8 lb/ft^3 未満の密度の発泡結晶質又は半結晶質ポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む方法。

20

【請求項 85】

発泡調節性改質剤を本質的に含まない発泡微孔質の結晶質又は半結晶質ポリマー材料を連続的に押し出す工程を含む方法。

【請求項 86】

ポリマー材料と発泡剤との流体未核形成単一相溶液を受容するように構成され、配置されたポリマー受容端部と、発泡材料を周囲条件に放出するように構成され、配置されたポリマー・フォーム押し出端部と、該ポリマー受容端部を該フォーム押し出端部に連結する流路であって、流体ポリマーが該流路を 40 lb 流体/時 より大きい速度で通るときに該流体ポリマー中に少なくとも約 0.3 GPa/秒 の圧力低下を生じるような、長さで横断面寸法とを有する該流路とを含むポリマー押し出装置に取り付け可能なポリマー成形ダイ。

30

【請求項 87】

ポリマー流体と、周囲条件下で気体である発泡剤との単一相均質溶液を受容するためのその上流端部の環状入口と；発泡ポリマー材料を放出するためのその下流端部の環状出口と；該入口と該出口とを連結する流路であって、核形成路を画定する第 1 上流区分と、該核形成路を該出口と連結し、本質的に一定の幅と下流方向に増大する半径の環状ギャップを画定する第 2 下流区分とを包含する該流路とを含むポリマー成形ダイ。

【請求項 88】

該流路が、ほぼ CO_2 と均質に混合された流体ポリマー中に、 CO_2 と混合された該流体ポリマーが約 40 lb 流体/時 の速度で流路を通過するときに少なくとも約 1 GPa/秒 の圧力低下速度を生じるような、長さで横断面寸法とを有する、請求項 86 又は 87 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

40

【請求項 89】

該流路が、ほぼ CO_2 と均質に混合された流体ポリマー中に、 CO_2 と混合された該流体ポリマーが約 40 lb 流体/時 の速度で流路を通過するときに少なくとも約 3 GPa/秒 の圧力低下速度を生じるような、長さで横断面寸法とを有する、請求項 85 記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 90】

該流路は、ほぼ CO_2 と均質に混合された流体ポリマー中に、 CO_2 と混合された該流

50

体ポリマーが約 40 l b 流体／時の速度で流路を通過するときに少なくとも約 5 G P a／秒の圧力低下速度を生じるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 89 記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 91】

該流路が、ほぼ C O₂ と均質に混合された流体ポリマー中に、C O₂ と混合された該流体ポリマーが約 40 l b 流体／時の速度で流路を通過するときに少なくとも約 7 G P a／秒の圧力低下速度を生じるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 90 記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 92】

該流路が、ほぼ C O₂ と均質に混合された流体ポリマー中に、C O₂ と混合された該流体ポリマーが約 40 l b 流体／時の速度で流路を通過するときに少なくとも約 10 G P a／秒の圧力低下速度を生じるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 91 記載のポリマー成形ダイ。 10

【請求項 93】

該流路が、ほぼ C O₂ と均質に混合された流体ポリマー中に、C O₂ と混合された該流体ポリマーが約 40 l b 流体／時の速度で流路を通過するときに少なくとも約 15 G P a／秒の圧力低下速度を生じるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 92 記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 94】

流路が少なくとも 2 つの分離流体チャンネルを包含する、請求項 86～93 のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 95】

該流路が、核形成した流体ポリマー材料を受容し、該材料を成形し、該材料を膨張させ、発泡させるように設計された成形チャンネルと連通した少なくとも 2 つの分離流体チャンネルを包含する、請求項 94 記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 96】

該流路が少なくとも 2 つの分離チャンネルを含み、該少なくとも 2 つの分離チャンネルが、押出機から発泡ポリマー材料を放出し、かつ該少なくとも 2 つの分離チャンネルの各々からの発泡材料を、該少なくとも 2 つの分離チャンネルの各々から出る分離流体流が結合して、連続的な発泡物品を形成する形式で導くように配置されている、請求項 94 又は 95 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。 30

【請求項 97】

該流路が、押出機から発泡ポリマー材料を周囲条件の環境中に放出するように配置された少なくとも 2 つの分離チャンネルを包含する、請求項 94～96 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 98】

流体チャンネルの寸法と位置とが、核形成した材料中の特定の位置において特定の核形成特徴を実現するように選択される、請求項 94～97 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 99】

該流路が少なくとも 2 つの分離チャンネルの環状配置を含む、請求項 86～98 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。 40

【請求項 100】

該流路が少なくとも 2 つの分離収束チャンネルの環状配置を含む、請求項 99 記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 101】

該流路が、少なくとも 2 つの分離核形成路と流体連通する収束環を含む、請求項 86～100 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 102】

該流路が、それぞれ本質的に円形横断面を有する少なくとも 2 つの分離チャンネルを含 50

む、請求項 86～101 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 103】

該流路が、それぞれ非円形横断面を有する少なくとも 2 つの分離チャンネルを含む、請求項 86～101 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 104】

該流路が、それぞれ本質的に方形横断面を有する少なくとも 2 つの分離チャンネルを含む、請求項 86～101 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 105】

該流路が、それぞれ本質的に半円形横断面を有する少なくとも 2 つの分離チャンネルを含む、請求項 86～101 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

10

【請求項 106】

該流路が少なくとも 2 つの分離平行チャンネルを含む、請求項 86～105 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 107】

該流路が少なくとも 2 つの分離非平行チャンネルを含む、請求項 86～105 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 108】

該流路が、材料成形区分に収束する少なくとも 2 つの分離チャンネルを含む、請求項 86～107 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 109】

20

該流路が、それらの長さに沿って横断面が変化する少なくとも 2 つの分離チャンネルを含む、請求項 86～108 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 110】

該チャンネルの横断面がダイの入口から中央部分まで減少し、次にダイの出口方向に増大する、請求項 109 記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 111】

該流路が少なくとも 2 つの分離した同心環状チャンネルを含む、請求項 86～102 及び 109 のうちのいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 112】

該流路が、各々がそれを通過する発泡剤と均質に混合された流体ポリマー中に圧力低下を生じさせる少なくとも 2 つの分離チャンネルと、少なくとも約 60 l b / 時の速度で微孔質材料を押し出すように構成され、配置されたダイとを含む、請求項 86～111 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

30

【請求項 113】

該流路が、各々がそれを通過する発泡剤と均質に混合された流体ポリマー中に圧力低下を生じさせる少なくとも 2 つの分離チャンネルと、少なくとも約 80 l b / 時の速度で微孔質材料を押し出すように構成され、配置されたダイとを含む、請求項 112 記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 114】

該流路が、各々がそれを通過する発泡剤と均質に混合された流体ポリマー中に圧力低下を生じさせる少なくとも 2 つの分離チャンネルと、少なくとも約 100 l b / 時の速度で微孔質材料を押し出すように構成され、配置されたダイとを含む、請求項 113 記載のポリマー成形ダイ。

40

【請求項 115】

ポリマー材料と発泡剤との流体未核形成単一相溶液を受容するように構成され、配置されたポリマー受容端部と、核形成したポリマー材料を放出するように構成され、配置された、核形成したポリマー材料放出端部と、該受容端部を該放出端部に連結する流路であって、流体ポリマーが該流路を 40 l b 流体 / 時の速度で通るときに該流体ポリマー中に少なくとも約 0.3 G P a / 秒の圧力低下を生じるような、長さと横断面寸法とを有する該流路とを含むポリマー押出装置と組み合わせて用いるために構成され、配置されたポリ

50

マー材料核形成器と；

核形成器の放出端部と連通する入口と、出口とを有する、核形成器によって放出される微孔質材料の密度を制御するための室であって、少なくとも約0.25インチの直径と、少なくとも1の長さ対直径比率とを有し、室内のポリマー材料を少なくとも約150 p s iの圧力に維持し、それによってポリマー材料中の気泡の形成と成長とを抑制するように構成され、配置された該室とを含む系。

【請求項116】

微孔質材料先駆体を受容するように設計された、その入口端部における入口と；押出機から微孔質材料を放出するように設計されたその出口端部における出口と；該入口と該出口とを連結する密閉路であって、発泡剤を受容し、流路内の高圧において流動状態の、発泡剤と該先駆体との均質な単一相溶液を含有し、該溶液を流体流として流路内で該入口端部から該出口端部に向かって下流方向に前進させ、ポリマー材料核形成器と該室とを含む該密閉路とをさらに含む、請求項115記載の系。

10

【請求項117】

該室が、核形成した流体ポリマー材料の少なくとも2つの流れを受容するように設計されたその入口端部に少なくとも2つの分離入口を含む、請求項115又は116にいずれかに記載の系。

【請求項118】

該室に付随した温度制御要素をさらに含む、請求項115～117にいずれかに記載の系。

20

【請求項119】

該室に付随した冷却要素をさらに含む、請求項118記載の系。

【請求項120】

該核形成器の流路が、約6重量%のCO₂と均質に混合された流体ポリマーが該流路を通って約40 l b流体／時の速度で通過するときに、該CO₂混合流体ポリマー中に少なくとも約1 G P a／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項115～119にいずれかに記載の系。

【請求項121】

該核形成器の流路が、約6重量%のCO₂と均質に混合された流体ポリマーが該流路を通って約40 l b流体／時の速度で通過するときに、該CO₂混合流体ポリマー中に少なくとも約3 G P a／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項120記載の系。

30

【請求項122】

該核形成器の流路が、約6重量%のCO₂と均質に混合された流体ポリマーが該流路を通って約40 l b流体／時の速度で通過するときに、該CO₂混合流体ポリマー中に少なくとも約5 G P a／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項121記載の系。

【請求項123】

該核形成器の流路が、約6重量%のCO₂と均質に混合された流体ポリマーが該流路を通って約40 l b流体／時の速度で通過するときに、該CO₂混合流体ポリマー中に少なくとも約7 G P a／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項122記載の系。

40

【請求項124】

該核形成器の流路が、約6重量%のCO₂と均質に混合された流体ポリマーが該流路を通って約40 l b流体／時の速度で通過するときに、該CO₂混合流体ポリマー中に少なくとも約10 G P a／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項123記載の系。

【請求項125】

該核形成器の流路が、約6重量%のCO₂と均質に混合された流体ポリマーが該流路を

50

通って約 40 l b 流体／時の速度で通過するときに、該 CO₂ 混合流体ポリマー中に少なくとも約 15 GPa／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 124 記載の系。

【請求項 126】

該核形成器の流路が少なくとも 2 つの分離チャンネルを含み、これらの各々が、約 6 重量 % の CO₂ と均質に混合された流体ポリマーが該少なくとも 2 つの分離チャンネルを通過して約 40 l b 流体／時の速度で通過するときに、該 CO₂ 混合流体ポリマー中に少なくとも約 1 GPa／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 115～125 のいずれかに記載の系。

【請求項 127】

該核形成器の流路が少なくとも 2 つの分離チャンネルを含み、これらの各々が、約 6 重量 % の CO₂ と均質に混合された流体ポリマーが該少なくとも 2 つの分離チャンネルを通過して約 40 l b 流体／時の速度で通過するときに、該 CO₂ 混合流体ポリマー中に少なくとも約 3 GPa／秒の累積圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 126 記載の系。

【請求項 128】

該核形成器の流路が少なくとも 2 つの分離チャンネルを含み、これらの各々が、約 6 重量 % の CO₂ と均質に混合された流体ポリマーが該少なくとも 2 つの分離チャンネルを通過して約 40 l b 流体／時の速度で通過するときに、該 CO₂ 混合流体ポリマー中に少なくとも約 5 GPa／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 127 記載の系。

【請求項 129】

該核形成器の流路が少なくとも 2 つの分離チャンネルを含み、これらの各々が、約 6 重量 % の CO₂ と均質に混合された流体ポリマーが該少なくとも 2 つの分離チャンネルを通過して約 40 l b 流体／時の速度で通過するときに、該 CO₂ 混合流体ポリマー中に少なくとも約 7 GPa／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 128 記載の系。

【請求項 130】

該核形成器の流路が少なくとも 2 つの分離チャンネルを含み、これらの各々が、約 6 重量 % の CO₂ と均質に混合された流体ポリマーが該少なくとも 2 つの分離チャンネルを通過して約 40 l b 流体／時の速度で通過するときに、該 CO₂ 混合流体ポリマー中に少なくとも約 10 GPa／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 129 記載の系。

【請求項 131】

該核形成器の流路が少なくとも 2 つの分離チャンネルを含み、これらの各々が、約 6 重量 % の CO₂ と均質に混合された流体ポリマーが該少なくとも 2 つの分離チャンネルを通過して約 40 l b 流体／時の速度で通過するときに、該 CO₂ 混合流体ポリマー中に少なくとも約 15 GPa／秒の圧力低下速度を生ずるような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 130 記載の系。

【請求項 132】

核形成器が、微孔質材料を少なくとも約 60 l b／時の速度で核形成させるように構成され、配置されている、請求項 115～131 のいずれかに記載の系。

【請求項 133】

核形成器が、微孔質材料を少なくとも約 90 l b／時の速度で核形成させるように構成され、配置されている、請求項 132 記載の系。

【請求項 134】

核形成器が、微孔質材料を少なくとも約 120 l b／時の速度で核形成させるように構成され、配置されている、請求項 133 記載の系。

【請求項 135】

該室の出口に連結可能なポリマー成形ダイをさらに含む、請求項 115～134 のい

10

20

30

40

50

れかに記載の系。

【請求項 1 3 6】

該核形成器の流路が本質的に円形の横断面を有する、請求項 1 1 5～1 3 5 のいずれかに記載の系。

【請求項 1 3 7】

該核形成器の流路が本質的に非円形の横断面を有する、請求項 1 1 5～1 3 5 のいずれかに記載の系。

【請求項 1 3 8】

該核形成器の流路が、チャンネルの長さに沿って変化する横断面を有する、請求項 1 1 5～1 3 7 のいずれかに記載の系。

10

【請求項 1 3 9】

該流路の横断面が下流方向に増大する、請求項 1 3 8 記載の系。

【請求項 1 4 0】

該流路の横断面が下流方向に減少する、請求項 1 3 8 記載の系。

【請求項 1 4 1】

該流路の横断面が最初に減少し、次に下流方向に増大する、請求項 1 3 8 記載の系。

【請求項 1 4 2】

該核形成器の流路が、少なくとも 2 つの分離チャンネルによって画定される圧力低下を生じるように構成され、配置され、これらの分離チャンネルの少なくとも 1 つが本質的に円形の横断面を有する、請求項 1 1 5～1 4 1 のいずれかに記載の系。

20

【請求項 1 4 3】

該核形成器の流路が、少なくとも 2 つの分離チャンネルによって画定される圧力低下を生じるように構成され、配置され、これらの分離チャンネルの少なくとも 1 つが本質的に非円形の横断面を有する、請求項 1 1 5～1 4 1 のいずれかに記載の系。

【請求項 1 4 4】

該核形成器の流路が、少なくとも 2 つの分離チャンネルによって画定される圧力低下を生じるように構成され、配置され、これらの分離チャンネルの少なくとも 1 つが、チャンネルの長さに沿って変化する横断面を有する、請求項 1 1 5～1 4 3 のいずれかに記載の系。

【請求項 1 4 5】

該チャンネルの横断面が下流方向に増大する、請求項 1 4 4 記載の系。

30

【請求項 1 4 6】

該チャンネルの横断面が下流方向に減少する、請求項 1 4 4 記載の系。

【請求項 1 4 7】

該チャンネルの横断面が最初は減少し、次に下流方向に増大する、請求項 1 4 4 記載の系。

【請求項 1 4 8】

ポリマー材料と発泡剤との流体未核形成単一相溶液を受容するように構成され、配置されたポリマー受容端部と、核形成した流体の放出端部と、該ポリマー受容端部を該放出端部に連結する流路であって、横断面寸法が下流方向に減少する該流路とを含むポリマー核形成器を包含するポリマー押出装置であって、ポリマー材料と発泡剤との流体未核形成単一相溶液を核形成器の受容端部に供給し、微孔質材料を連続押出物の形状に連続的に押し出すように構成され、配置された上記装置。

40

【請求項 1 4 9】

微孔質材料の製造系であって、

微孔質材料先駆体を受容するように設計されたその入口端部における入口と、押出機から微孔質材料を放出するように設計されたその出口端部における出口と、該入口を該出口に連結する密閉路であって、密閉路内の高圧において流体状態の、発泡剤と該先駆体との均質単一相溶液を含有し、該溶液を該路内で流体流として、該入口端部から該出口端部に向かって下流方向に前進させるように構成され、配置されており、かつ核形成路を包含し

50

、該核形成路がそれを通過する発泡剤と微孔質材料先駆体との単一相溶液を核形成させることができる該密閉路とを有する押出機を含み、

該押出機がワイヤを受容して、該ワイヤを該密閉路と連通するように位置付けるために適合している上記系。

【請求項 1 5 0】

該密閉路と連通するワイヤ供給源と；系から放出される微孔質ポリマー材料被覆ワイヤを受容するように位置付けられたワイヤ取り出しデバイスとをさらに含む、請求項 1 4 9 記載の系。

【請求項 1 5 1】

核形成路が、下流方向に本質的に一定率で減少する横断面積を有する、請求項 1 4 9 又は 1 5 0 のいずれかに記載の系。 10

【請求項 1 5 2】

横断面積が下流方向に増大する率で減少する、請求項 1 4 9 又は 1 5 0 のいずれかに記載の系。

【請求項 1 5 3】

該核形成路が、該単一相溶液を補助的な核形成剤の不存在下で溶液中に核形成座を発生させるために十分な溶解性変化の条件に暴露させるように構成され、配置されている、請求項 1 4 9 ～ 1 5 2 のいずれかに記載の系。

【請求項 1 5 4】

該密閉路が押出機スクリーと、該路を発泡剤供給源に連結させる複数個のオリフィスとを路内に含有し、該スクリーがねじ山を包含し、該オリフィスが、30 r p m のスクリー回転速度において、ねじ山が少なくとも約 0.5 パス／秒の速度で各オリフィスの前を通過するように配置されている、請求項 1 4 9 ～ 1 5 3 のいずれかに記載の系。 20

【請求項 1 5 5】

ワイヤと；該ワイヤ周囲の約 0.5 mm 未満の最大厚さを有する微孔質材料被膜とを含む物品。

【請求項 1 5 6】

該被膜が約 0.25 mm 未満の最大厚さを有する、請求項 1 5 5 記載の物品。

【請求項 1 5 7】

該微孔質材料被膜が微孔質ポリオレフィンの被膜である、請求項 1 5 5 又は 1 5 6 のいずれかに記載の物品。 30

【請求項 1 5 8】

該微孔質材料被膜が約 30 ミクロン未満の平均気泡サイズを有する、請求項 1 5 5 ～ 1 5 7 のいずれかに記載の物品。

【請求項 1 5 9】

該微孔質材料被膜が約 20 ミクロン未満の平均気泡サイズを有する、請求項 1 5 8 記載の物品。

【請求項 1 6 0】

該微孔質材料被膜が約 10 ミクロン未満の平均気泡サイズを有する、請求項 1 5 9 記載の物品。 40

【請求項 1 6 1】

該微孔質材料被膜が約 50 ミクロンの最大気泡サイズを有する、請求項 1 5 5 ～ 1 6 0 のいずれかに記載の物品。

【請求項 1 6 2】

該微孔質材料被膜が約 35 ミクロンの最大気泡サイズを有する、請求項 1 6 1 記載の物品。

【請求項 1 6 3】

該微孔質材料被膜が約 25 ミクロンの最大気泡サイズを有する、請求項 1 6 2 記載の物品。

【請求項 1 6 4】

該微孔質材料被膜が約 30 ミクロン未満の平均気泡サイズと約 50 ミクロン未満の最大気泡サイズとを有する、請求項 155～163 のいずれかに記載の物品。

【請求項 165】

該微孔質材料被膜が約 20 ミクロン未満の平均気泡サイズと約 35 ミクロンの最大気泡サイズとを有する、請求項 164 記載の物品。

【請求項 166】

該微孔質材料被膜が約 10 ミクロン未満の平均気泡サイズと約 25 ミクロンの最大気泡サイズとを有する、請求項 165 記載の物品。

【請求項 167】

該微孔質材料被膜が約 5 ミクロン未満の平均気泡サイズを有する、請求項 155～166 のいずれかに記載の物品。 10

【請求項 168】

該微孔質材料被膜が約 15 ミクロンの最大気泡サイズを有する、請求項 155～167 のいずれかに記載の物品。

【請求項 169】

該微孔質材料被膜が本質的に独立気泡型である、請求項 155～168 のいずれかに記載の物品。

【請求項 170】

該微孔質材料被膜が、水中に 24 時間浸漬した後に、被膜の重量に基づいて約 0.1 重量% 未満の吸湿性を有する、請求項 155～169 のいずれかに記載の物品。 20

【請求項 171】

微孔質被膜が、24 時間 100% 相対湿度条件に暴露した後に、本質的に零の吸湿性を有する、請求項 155～170 のいずれかに記載の物品。

【請求項 172】

微孔質材料被膜が約 0.25% 未満の吸湿性を有する、請求項 155～171 のいずれかに記載の物品。

【請求項 173】

微孔質材料被膜が約 0.5% 未満の吸湿性を有する、請求項 172 記載の物品。

【請求項 174】

1 未満の I.V. の発泡 PET を含む物品。 30

【請求項 175】

8 lb/ft³ 未満の密度の発泡微孔質結晶質又は半結晶質ポリマー材料を含む物品。

【請求項 176】

発泡調節性改質剤を本質的に含まない発泡微孔質結晶質又は半結晶質ポリマー材料を含む物品。

【請求項 177】

微孔質材料が PET である、請求項 175 又は 176 のいずれかに記載の物品。

【請求項 178】

発泡材料の連続製造方法であって、 40
結晶質又は半結晶質ポリマー材料を含む連続流を確立する工程と；
ポリマー材料と発泡剤との均質単一相溶液を連続的に形成する工程と；
該均質単一相溶液を急激な圧力低下に暴露させて、核形成したポリマー材料を生成する工程と；

微孔質ポリマー材料を加工領域に連続的に押し出す工程とを含む上記方法。

【請求項 179】

該押し出し工程が成形された微孔質製品を加工領域中に本質的に直ちに放出する工程を含む、請求項 178 記載の連続方法。

【請求項 180】

結晶質又は半結晶質ポリマー材料が無充填材料である、請求項 178 又は 179 のいずれかに記載の方法。

【請求項 181】

結晶質又は半結晶質ポリマー材料が充填剤を含有する、請求項 178 又は 179 のいずれかに記載の方法。

【請求項 182】

結晶質又は半結晶質ポリマー材料が、充填剤を含めた核形成剤を含有しない、請求項 178～180 のいずれかに記載の方法。

【請求項 183】

均質単一相溶液がポリマー材料の結晶融点を越える温度で形成される、請求項 178～182 のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 184】

該均質単一相未核形成溶液中の発泡剤の濃度が、該溶液の少なくとも約 3 重量%である、請求項 178～183 のいずれかに記載の方法。

【請求項 185】

該均質単一相未核形成溶液中の発泡剤の濃度が、該溶液の少なくとも約 5 重量%である、請求項 184 記載の方法。

【請求項 186】

該均質単一相未核形成溶液中の発泡剤の濃度が、該溶液の少なくとも約 7 重量%である、請求項 185 記載の方法。 20

【請求項 187】

該均質単一相未核形成溶液中の発泡剤の濃度が、該溶液の少なくとも約 10 重量%である、請求項 186 記載の方法。

【請求項 188】

ポリマー材料と発泡剤との流体単一相溶液の連続流動流を確立する工程と；

該溶液を連続的に核形成させ、該溶液を成形ダイに通して押し出し、発泡させて、ポリマー材料の T_g よりも少なくとも $100^\circ F$ ($37.8^\circ C$) 高いダイ温度において微孔質発泡ポリマー材料を製造する工程とを含む上記方法。

【請求項 189】 30

該微孔質ポリマー材料をポリマー材料の T_g よりも少なくとも $120^\circ F$ ($48.9^\circ C$) 高いダイ温度において押し出す工程を含む、請求項 188 記載の方法。

【請求項 190】

該微孔質ポリマー材料をポリマー材料の T_g よりも少なくとも $200^\circ F$ ($93.3^\circ C$) 高いダイ温度において押し出す工程を含む、請求項 188 記載の方法。

【請求項 191】

発泡させるべき材料と発泡剤とを少なくとも約 $0.3 GPa$ / 秒の速度での圧力低下に暴露させて、約 $50 \mu m$ 未満の平均直径を有する複数個の気泡を含み、気泡が材料全体にわたって実質的に分布している発泡材料を製造する工程を含む、請求項 188～190 のいずれかに記載の方法。 40

【請求項 192】

ポリマー材料を連続的に成形して、ダイから周囲条件に放出する工程を含む、請求項 188～191 のいずれかに記載の方法。

【請求項 193】

ポリマー材料を、周囲条件に放出する少なくとも約 5 秒間内に、該ポリマー材料の T_g よりも少なくとも $100^\circ F$ ($37.8^\circ C$) 高い温度に維持しながら、ポリマー材料を連続的に成形し、ダイから周囲条件に放出する工程を含む、請求項 188～192 のいずれかに記載の方法。

【請求項 194】

該材料をダイにおいて能動的に冷却せずに押し出す工程を含む、請求項 188～193 50

のいずれかに記載の方法。

【請求項 195】

該ポリマー材料が結晶質又は半結晶質ポリマー材料である、請求項 188～194 のいずれかに記載の方法。

【請求項 196】

結晶質又は半結晶質ポリマー材料から成る群から選択されるポリマーを含む材料中に発泡剤を連続的に導入し、該材料を発泡材料の形状にさせることによって得られる発泡材料であって、連続押出物の形状であり、該連続押出物が微孔質発泡材料である、上記発泡材料。

【請求項 197】

該ポリマー材料が少なくとも約 10% の充填剤を包含する、請求項 1～196 のいずれかに記載の物品。

【請求項 198】

該ポリマー材料が少なくとも約 25% の充填剤を包含する、請求項 1～197 のいずれかに記載の物品。

【請求項 199】

該ポリマー材料が少なくとも約 50% の充填剤を包含する、請求項 1～198 のいずれかに記載の物品。

【請求項 200】

該発泡剤が化学的発泡剤である、請求項 1～199 のいずれかに記載の方法。

【請求項 201】

該発泡剤が周囲条件下で大気ガスである、請求項 1～200 のいずれかに記載の方法。

【請求項 202】

該発泡剤が超臨界二酸化炭素である、請求項 193 記載の方法。

【請求項 203】

流体ポリマーが 500 ポンド流体／時より大きい速度で該路を通過するときに、高い圧力低下が生じて、微孔質ポリマー材料の生成を可能にするように構成され、配置された、請求項 86～114 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 204】

流体ポリマーが 1000 ポンド流体／時より大きい速度で該路を通過するときに、高い圧力低下が生じて、微孔質ポリマー材料の生成を可能にするように構成され、配置された、請求項 86～114 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 205】

流体ポリマーが 1500 ポンド流体／時より大きい速度で該路を通過するときに、高い圧力低下が生じて、微孔質ポリマー材料の生成を可能にするように構成され、配置された、請求項 86～114 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 206】

流体ポリマーが 2000 ポンド流体／時より大きい速度で該路を通過するときに、高い圧力低下が生じて、微孔質ポリマー材料の生成を可能にするように構成され、配置された、請求項 86～114 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【請求項 207】

該路が、約 6 重量% の CO_2 と均質に混合された流体ポリマー中に高い圧力低下を生じするような、長さと横断面寸法とを有する、請求項 86～114 のいずれかに記載のポリマー成形ダイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的にはポリマーフォームの加工に関するものであり、さらに詳述するならば、微孔性及び超微孔性材料の物質密度、気泡密度、厚さ及び形状を調節し得る、連続的微孔性ポリマー押出システム及びその方法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

発泡ポリマー材料はよく知られているが、これらは通常、溶融したポリマーの流れの中に物理的発泡剤を導入して、その発泡剤とポリマーとを混合し、その混合物を造形しながら大気中に押出することにより製造される。大気条件にさらすことで発泡剤は気化し、それによってポリマー中に気泡が成形する。同条件下では、気泡を独立した状態にするのが可能で、その結果、独立気泡材料が得られる。これ以外の一般的により激しい発泡条件下では、気泡が破裂するか、または相互に連結するようになり、その結果、開放気泡材料が得られる。物理的発泡剤の代わりとして、ポリマー材料中で化学分解が進行し、気体となるような化学的発泡剤を用いることもできる。

10

【0003】

米国特許第3,796,779号(Greenberg;1976年3月12日)には、溶融プラスチックの流れの中への気体の注入、及びフォーム製造のための発泡が記載されている。この記載方法によれば、通常、例えば100ミクロン位またはそれ以上の比較的大きな気孔または気泡が、プラスチック内部に形成される。この方法によると、材料の単位体積に対する気孔または気泡の数は比較的少なく、しばしばその材料は、それ全体における気泡の分布が不均一であることが分かる。そのため通常この方法では、薄いシート及び仕上げが極平滑なシートの製造は不可能で、製造された材料の機械的強度及び靱性は通常比較的低い。

【0004】

20

米国特許第4,548,775号(Hayashi等)には、ダイ中にあけられた多数の穴から発砲性樹脂を押出すること、さらに、それらの穴から押出された材料と一緒に溶融することを含む方法が記載されている。Hayashi等によるこの方法は、一つ穴のダイを用いて、発砲材料上に高密度なスキン層を成形するため計画されたものであるが、その押出物は、材料がダイを出た後で発砲することによって脱泡するため、スキン層を均一に成形することは不可能である。

【0005】

米国特許第3,624,192号(McCoy等)には、フォームボードを成形するため、熱可塑性高分子芳香族樹脂を成核剤と混合し、網状構造またはスリットを通して押出することが記載されている。

30

【0006】

米国特許第3,720,572号(Soda等)には、融合発砲性樹脂ストランドが多数成形された細長い微孔性製品として定義される、“合成木材”の製造が記載されている。このストランド間の縁取剤は木理に類似しており、これは本発明が目的とするものである。

【0007】

米国特許第4,473,665号(Martini-Vvedensky等;1984年9月25日)には、気泡の直径が約100ミクロン未満である発砲性ポリマーの製法が記載されている。Martini-Vvedensky等の方法では、材料の先駆物質を発泡剤で飽和してその材料を高圧下に置き、さらにその圧力を一気に降下させると、発泡剤が核形成して気泡が形成されるようになる。さらにこの材料を一気に凍結させると、微孔が望ましい分布のまま維持される。

40

【0008】

米国特許第5,158,986号(Cha等;1992年10月27日)には、発泡剤として超臨界液を用いる微孔性ポリマー材料の製造が記載されている。Cha等のバッチ法では、プラスチック製品を一定時間、圧力をかけて超臨界液中に浸し、その後素早く周囲条件に戻して溶解性の変化と核形成とを起こさせる。連続法では、ポリマーシートを押出し、次に高圧下で超臨界液の入った容器内のローラーを通し、さらにこれを素早く周囲条件にさらす。別な連続法では、超臨界液-飽和溶融ポリマーの流れをつくる。この流れを素早く加熱すると、その結果生じた熱力学的不安定性(溶解性の変化)が核形成部位を

50

生み出す。この間、システムは気泡の著しい成長を防ぐよう、圧力下に維持される。続いてこの材料を、圧力を低下させ気泡が成長可能となる金型キャビティへと注入する。

【0009】

一般的に連続押出法においては、その代表的目的に、高い生産速度（流速）、望ましい形状、サイズ、物質密度及び気泡密度を有する材料、特に比較的薄いまたは厚い部分を有する材料の製造、及び表面が高度に平滑な材料の製造が含まれる。もちろんそれらすべての場合において、可能な限り低コストで材料を製造することが一つの目的である。通常の発泡法が非常に高い押出速度で作動可能であるのに対し、一般的に知られている連続微孔性押出の生産速度は、通常の方法で達成可能な速度に及ばない。通常の発泡ポリマー法では、通常のフォーミングダイを用い、一般に製品を望ましい形状、サイズ及び密度にすることが可能である。しかしながら、極薄い材料または極厚い微孔性材料の押出は困難なこともある。厚いシートの場合、押出によって製造した厚い製品の全体にわたって、必要とされる溶解性の変化を均一に生じさせ、厚い微孔性製品を連続して製造することは困難または不可能である。シートの厚みの割には気泡サイズが大きな薄いシートに関しては、シート中の小さな穴により、個々の気泡の直径をシートの厚みよりも大きくすることが可能になる。既知の薄いフォームシートの押出法は、その多くにさらなる制御の問題が存在している。従って、ワイヤのような支持体上に、通常のフォーム気泡材料の薄い塗膜を押出するための挑戦が続けられている。特にワイヤのように支持体を水分から隔離しなければならない場合、その支持体の塗布にフォーム材料を用いるのであれば、そのフォームは本質的に完全な独立気泡材料でなければならない。そのため、ワイヤ上に薄い独立気泡ポリマー材料を押出し、様々な条件下で電気絶縁特性が得られる塗膜を成形することは困難または不可能であった。

10

20

【0010】

フォーム製品を製造するための発泡剤としては、クロロフルオロカーボン（CFC's）、ヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC's）及びアルカン（ブタン、ペンタン、イソペンタン）が伝統的に用いられてきた。これらの発泡剤は、発泡の制御に優れていることが報告されており、同時にそれらはポリマーに部分的に溶解性で、材料のガラス転移温度（T_g）を下げる可塑剤として働くことにより、機械的強度、平滑なフォーム及び壊れにくい気泡というような、フォームの物理的特性を得るのに必要な押出溶融物の冷却工程を可能にすることも報告されている。これら発泡剤が関与する環境問題はいくらかあるが、しかしながら、発泡剤として環境への影響が少ない二酸化炭素、窒素及び空気のような大気ガスを用いる方向に努力が向けられており、いくつかのケース（例えば、上記の米国特許第5,158,986号（Cha）を参照）では成功を収めつつある。しかし、発泡の際、大気ガスを用いて十分な制御をすることは、通常の発泡剤を用いる場合よりもより困難であった。いくつかの参考文献には、本来、ポリマーへの大気ガスの溶解性は通常の発泡剤よりも低く、そのため、T_g及び溶融粘度が同程度には減少せず、必要な溶融流れを維持するために大気ガスを用いる場合、比較的高い加工温度が必要とされる。より高い加工及び溶融温度は、通常の発泡剤を用いる同様な条件に比べ、ポリマー溶融強度の低下を導く可能性が生じ、その結果多くの場合、溶融物が大気中に放出された際、爆発性の気泡膨張を引き起こす。

30

40

【0011】

いくつかの例では、大気ガスを発泡剤とする方法における制御は、発泡剤を混和する際の高溶融加工、続く、押出及び発泡に先立つ溶融強度を高めるための溶融物の冷却にかかっている。特に、発泡剤として二酸化炭素のみを用いた、非晶質ポリマーの発泡に焦点を当てたいくつかの特許及び文献では、溶融物及び／またはダイの温度の限界値が特定の温度を越えないように抑えられている。

【0012】

例えば、1984年3月13日に提出されたWinsteadの米国特許第4,436,676号、及び、1993年11月30日及び1993年10月5日にそれぞれ提出されたWelshの米国特許第5,266,605号及び5,250,577号には、二酸

50

化炭素の発泡剤のみを用いて成形した非晶質ポリマーフォームを、押出する前に冷却したことを報告している。1996年4月24日にBaumgart等により公表された、欧州特許出願EP 0 707 935 A2（管財人BASF）には、押出を制御するため、温度を大きく降下させて非晶質ポリマー材料を押出したことを報告している。

【0013】

上記の工程及び材料の限界、特に温度の限界から、普通の技術熟練者は、特に大気ガスを用いた場合の結晶性及び半結晶性ポリマーの微孔性加工を、高度に制御し、高容量で行うことに期待を持たないであろう。結晶性及び半結晶性ポリマーは、個々の結晶溶融温度（ T_m ）がそれらのガラス転移温度よりも遥に高いという点で非晶質材料とは異なる。これらの材料は、 T_m まで冷却すると急激に固化し、それから先の加工を不可能にしてしまうであろう。非晶質ポリマーの場合と同様、この急激な固化に先立って強く冷却しても、ポリマーの溶融強度には顕著な増大はないであろう。何故ならばポリマーのその温度は、 T_g よりも遥に高いことが必要とされるからである。結晶性及び半結晶性ポリマーは、非晶質ポリマーの限界温度よりも十分高い温度（ T_g と比較して）で加工しなければならず、このことが、気泡の膨張を誘発し、気泡を小さなサイズに維持することを極めて困難なものにしている。 10

【0014】

そのため大気ガスを用いる微孔性材料の製造は、主として T_g を越える温度で粘性となり、容易に流れる非晶質ポリマーに焦点が当てられてきた。

上記及び他の文献には、微孔性材料の製造に関するいくつかの方法が報告されているが、産業界においては、結晶性及び半結晶性の微孔性材料を製造することが可能な連続法が求められている。 20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

そのため本発明の一つの目的は、高品質の微孔性材料を望み通りの様々な厚さで製造すること、ワイヤの塗膜としての微孔性材料を製造すること、及び高品質の結晶性及び半結晶性の微孔性材料を製造することに関して有用な、高い押出量の連続的微孔性または超微孔性ポリマー押出システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、微孔性材料及び微孔性製品を製造するための方法、及びそのシステムを提供する。ある局面において、本発明は、液体、すなわち発泡ポリマー材料の前駆物質と発泡剤との単層溶液の最初の流れをつくること、及びその流れを分離した部分に分流させて、その各分離部分を別個に核形成させることにより、前駆物質と混合した発泡剤を連続的に核形成させることを含む方法を提供する。ある態様において、分離された部分は、最初の流れが分岐して少なくとも二つの溶液の流れとなり、それぞれの分流が別個に核形成されることによって、同時に核形成が可能である。分岐した流れは再び合流し、核形成された液体のポリマー材料の一つの流れとなる。核形成は、分離された各部分を、補助成核剤の存在しない溶液中で核形成部位をつくるのに十分な溶解性の変化、または熱力学的不安定性の条件下に置くことにより、効果的に行うことが可能である。さらにこの方法には、再び一つになった流れにかかる圧力を、材料が最終的に発泡し得る圧力にまで低下させながら、再合流した流れを望みの形状に成形することが含まれていてもよい。 40

【0017】

別な局面において本発明は、液体のポリマー材料を、周囲条件下では気体であり、発泡剤の役割を成し得る液体と素早く混合するための方法を提供する。この方法には、少なくとも約101bs/hrの流速で流れている液体のポリマー材料中に、周囲条件下で気体である液体を導入する方法が含まれる。約1分間に満たぬ時間で、その液体とポリマーとの単層溶液がつくられる。その液体は、溶液中にその溶液の重量に対して少なくとも約2重量%の量で存在する。ある態様においてその方法は、周囲温度下で気体である液体を、 50

押出機バレルの少なくとも一つのオリフィスを通して注入することにより行われる。別な態様においてこの方法には、その液体を、バレル中の少なくとも約100のオリフィスを通して注入することが含まれていてもよい。本発明のこの局面から、混合を様々に調整して用いることが可能であると分かるし、本発明の他の方法と連結して用いると特に有利であることも分かる。

【0018】

別な局面において本発明は、押出装置内で、液体ポリマー材料と、周囲条件下では気体であり、発泡剤の役割を成し得る液体との混合物にかかる圧力分布を比較的一定に維持することを含む方法を提供する。とりわけこの方法には、その入口の端に、発泡材料の前駆物質を受容するように計画された入口と、その出口の端に、発泡材料を押出機から放出するように計画された出口とを有し、液体ポリマーの流れがその入口の端から出口の端へ向かって下流方向に流れるように構築及び調整された、その入口を出口と結ぶ密閉された通路とを有する押出機を提供することが含まれる。この方法には、押出機内で、下流方向への液体ポリマー材料の流れを安定化させること、及びその流れの中に、周囲条件下では気体である液体を押出機の注入部位で導入することが含まれる。その流れは、約105.5 kg/cm² (1,500 psi)を越えない程度の様々な圧力下、注入部位では下流へ、発泡領域では上流へとなるように維持される。押出機には、液体ポリマー物質と発泡剤との単層溶液がそこを通過して核形成される核形成領域が含まれていてもよく、注入部位での下流への流れ、及び核形成領域での上流への流れは、比較的一定の圧力で維持が可能である。周囲条件下では気体であり、発泡剤の役割を成し得る液体は、一つ以上のオリフィス、例えば4、25、50、100またはそれ以上のオリフィスを通して押出機内への導入することが可能で、その液体は、それらを通して同時に導入可能である。気体の導入は、押出機バレル内でねじ山を含むスクリュースにより、少なくとも約0.5パス/秒、またはそれ以上の速度で各オリフィスを通過させて行うことができる。

10

20

【0019】

別な局面において本発明は、発泡しようとする材料内に極めて高い圧力低下率を生み出す方法を提供する。ある方法には、発泡剤を含む、発泡しようとする材料の流れを安定化させること、及び発泡しようとする材料の流れが絶え間無く続いている部分内部の圧力を、それが上昇した率だけ連続して低下させることが含まれる。これには、液体、すなわち発泡ポリマー材料の前駆物質と発泡剤との単層溶液を安定化させること、及びその単層溶液の流れが絶え間無く連続している部分内部の圧力を、それが上昇した率だけ連続して低下させることが含まれていてもよい。

30

【0020】

別な局面において本発明には、ワイヤ支持体上に微孔性材料を連続して押出することを含む方法が含まれる。

また別な局面により本発明は、ポリマー材料と発泡剤との単層溶液から、平均サイズが約50ミクロン未満で、本質的に均一なサイズの気泡を有する微孔性ポリマー材料を連続して押出することを含む方法を提供する。この方法では、発泡剤は溶液中に約80%未満の飽和濃度で存在している。飽和濃度は、この方法が行われる押出装置の発泡剤が注入される場所より後、核形成通路より前の、システム中最も低い圧力下で決定される。

40

【0021】

別な局面において本発明は、平均サイズが約50ミクロン未満で、本質的に均一なサイズの気泡を有する、本質的に独立気泡の微孔性ポリマー材料を連続して押出することを含む方法を提供する。このポリマー材料の横断面の寸法は約0.5ミリ未満と極小さく、これがポリマー材料と発泡剤との単層溶液から押出される。

【0022】

別な局面において本発明には、I.V.が1未満の発泡ポリエチレンテレフタレート(PET)を連続して押出することを含む方法が含まれる。別な局面には、密度が約81 lb s. / ft³ 未満の発泡した結晶性または半結晶性ポリマー材料の連続した押出が含まれる。別な局面においてこの方法には、発泡制御性調節剤を本質的に含むことなく、結晶性

50

または半結晶性ポリマー材料を押出することが含まれる。

【0023】

また本発明は、発泡材料の製造方法を提供する。結晶性または半結晶性ポリマー材料の連続した流れを安定化させる。この流れは、ポリマー材料と発泡剤との連続した均質の単層溶液である。この均質な単層溶液を急激に圧力低下させ、核形成したポリマー材料を成形し、さらにこの材料を微孔性ポリマー材料として作業場に連続して押出する。

【0024】

また、液体、すなわちポリマー材料と発泡剤との単層溶液の連続した流れを安定化させること、その溶液を連続して核形成させること、及びその溶液をフォーミングダイに通して押出及び発泡させることを含む方法が提供される。この方法において、微孔性発泡ポリマー材料は、ポリマー材料の T_g よりも高い、少なくとも 100°F (37.8°C) のダイ温度で製造される。

10

【0025】

同時に本発明は、一連のシステム及びフォーミングダイを提供する。ある局面において本発明は、ポリマー押出装置に取り付け可能なポリマーフォーミングダイを提供する。このダイには、液体、すなわち核形成されていない、ポリマー材料と発泡剤との単層溶液を受容するように構築及び調整されたポリマー受容端、発泡材料を周囲条件に放出するように構築及び調整されたポリマーフォーム押出端、及びポリマー受容端をフォーム押出端とつなぐ液体通路が含まれる。この通路の長さ及び横断面の寸法は以下に定義の通りである。約6重量%の CO_2 と均質に混合した液体ポリマーが、約 401 b s 、液体/時間の速度で通路を通過する時、その液体ポリマー中には、少なくとも約 0.3 GPa /秒の圧力低下が生じる。この圧力低下を生み出す液体通路には、1本の流路または少なくとも2本の分岐した液体流路が含まれていてもよく、これらは順に、ポリマー微孔性フォーム材料を成形するための成形流路と連結している。

20

【0026】

また本発明は、ポリマー押出装置と組み合わせて用いるよう、構築及び調整されたポリマー材料の核形成器 (nucleator) を含むシステムも提供する。この核形成器には、液体、すなわち核形成されていない、ポリマー材料と発泡剤との単層溶液を受容するように構築及び調整されたポリマー受容端、核形成ポリマー材料を放出するように構築及び調整された核形成ポリマー放出端、及びその受容端を放出端とつなぐ液体通路が含まれる。この通路の長さ及び横断面の寸法は、上記定義のように以下の通りである。約6重量%の CO_2 と均質に混合した液体ポリマーが、約 401 b s 、液体/時間の速度で通路を通過する時、その液体ポリマー中には少なくとも約 0.3 GPa /秒の圧力低下が生じる。さらにこのシステムには、核形成器から放出された微孔性材料の密度を調節するための室も含まれている。この室は核形成器の放出端と連結している入口と、出口とを有し、その直径は少なくとも約 0.25 インチであり、直径に対する長さの比率は少なくとも1である。この室は、室内部のポリマー材料が、少なくとも約 10.5 kg/cm^2 (150 psi) の圧力下に維持されるように構築及び調整されている。これにより、室内部での気泡の形成及び成長は妨げられる。

30

【0027】

また本発明は、液体、すなわち核形成されていない、ポリマー材料と発泡剤との単層溶液を受容するように構築及び調整されたポリマー受容端、核形成された液体の放出端、及びそのポリマー受容端を放出端とつなぐ液体通路を有するポリマー核形成器を含む、ポリマー押出装置を提供する。その通路は、下流方向に向かってその横断面の寸法が減少しており、その装置は、核形成器の受容端に、液体、すなわち核形成されていない、ポリマー材料と発泡剤との単層溶液を供給するように構築及び調整されている。

40

【0028】

別な態様において本発明は、微孔性材料を製造するためのシステムを供給する。このシステムには、微孔性材料の前駆物質を受容するための入口と、微孔性材料を押出機から放出するように計画された出口、及びその入口を出口とつなぐ密閉された通路が含まれる。

50

この通路は、発泡剤を受容して、その発泡剤と前駆物質との均質な単層溶液をその通路内で高圧下に液体状態で収容し、さらにその溶液を通路内に、液体流として入口から出口へと下流方向へ流すように構築及び調整されている。この密閉通路には、発泡剤と微孔性材料の前駆物質との単層溶液がそこを通過して核形成可能な、核形成通路が含まれる。押出機は、ワイヤを受け、そのワイヤを前記通路に通ずる場所に置くために用いられる。別なシステムまたはこのシステムには、システムから出てくる微孔性ポリマー材料—塗布ワイヤを受け取るために置かれた、ワイヤ取り上げ装置が含まれていてもよい。

【0029】

ある態様において、上記方法の全ては、それ以外の方法と一緒に用いることも可能であり、さらにいずれの方法も、単独で、または上記システムのいずれかを用いる、またはそれらシステムのいずれかを組み合わせて用いる他のいずれかの方法と組み合わせて用いることも可能である。同様に、システムのいずれかを単独で、または組み合わせて用いることも可能であるし、さらに上記方法の1種以上と、単独でまたは組み合わせて用いることも可能である。これらのシステム及び方法は、下記の発明の詳細な記載に詳しく記載されており、また任意で何らかの調整が可能な特徴は、そのいずれも、その調整以外の別な調整を行うことが可能である。

【0030】

また本発明は、一連の製品も提供する。ある局面において本発明は、結晶性または半結晶性ポリマー材料を含む材料に発泡剤を連続して導入すること、及びそうすることでその材料を発泡材料の形に成形すること、これらによって得られる発泡材料を提供する。その発泡材料は連続押出品の形を成し、微孔性である。別な局面において本発明は、ワイヤ、及びその厚さを極薄い微孔性材料に関してここに記載した通りにすることのできる、ワイヤを取り巻く微孔性材料の塗膜を含む製品を提供する。この塗膜は、ワイヤにしっかりと付着しており、優れた電気絶縁性を提供する。この微孔性材料の厚みは、最大で約0.5ミリ未満である。この材料は微孔性ポリオレフィンも可能で、気泡の平均サイズは約30ミクロン未満である。ある態様において、この材料の気泡サイズは最大で約50ミクロン未満である。この材料は本質的に独立気泡であり、吸湿性は、24時間浸水後の塗膜の重量に対して約0.1重量%未満である。

【0031】

別な局面において本発明は、I. V. が1未満の発泡PETを含む製品を提供する。別な局面には、密度が 8 lbs. / ft^3 未満の発泡した結晶性または半結晶性ポリマー材料が含まれる。別な局面には、発泡制御性調節剤を本質的に含まない、発泡した結晶性または半結晶性ポリマー材料が含まれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

「微孔性押出方法及び装置」の名称で1996年8月27日にBurmham等により出願され共願中である米国仮出願番号60/024,623号明細書（出願中）、「微孔性押出方法及び装置」の名称で1996年9月23日にKim等により出願された共願中である米国仮出願番号60/026,889明細書（出願中）及び「微孔性押出方法及び装置」の名称で1996年12月20日に提出された米国出願番号08/777,709号明細書（出願中）の全てを参考文献として本明細書に組み込む。

【0033】

本発明の種々の実施形態及び態様は、以下の定義によって、より一層理解されるであろう。本明細書に使用される用語「核形成」とは、周囲条件下に気体である種の溶解した分子である高分子物質の均一な単一相溶液が、気泡が成長する「核化」部位と定義する種の分子のクラスター形成を受ける方法と定義される。即ち、「核形成」とは、均一な一相溶液から高分子材料中で発泡剤の少なくともいくつかの分子の凝集の部位が形成される多相混合物への変化を意味する。「核形成剤」は、分散形態の薬剤、例えばタルク又はその他のフィラー粒子であり、重合体に添加され、そして単一相均質溶液から核形成部位の形成を促進することができる。従って、「核形成部位」は、核形成剤が存在する重合体内の位置とは規定するものではない。「核形成された」とは、周囲条件下に気体であり、次いで

核形成部位の形成を導く事項（代表的には熱力学的不安定さ）となる溶解形態の種を含む流動性単一相均質溶液の状態を言う。「核形成されていない」とは、高分子物質の均一な単一相溶液及び周囲条件下に気体である溶解形態の種に核形成部位が存在しないことによって既定される状態である。

【0034】

本発明は、微孔性又は超微孔性高分子材料を押出すシステムを提供する。この材料は、ワイヤ等の支持体上に押出することができる。本発明の目的のため、微孔性高分子材料は、直径約100ミクロン未満の寸法の気泡を含有する発泡材料又は一般に1平方センチメートル当たり約 10^6 気泡を超える気泡密度の材料、好ましくは両方の性質を有する材料と定義される。ある実施形態においては、本発明の微孔性材料は、直径約50ミクロン未満、好ましくは30ミクロン未満の寸法の気泡を含んでいる。微孔性材料の空隙率は、一般に5%から98%の範囲で変化する。超微孔性材料は、本発明の目的のため1 μ m未満の気泡寸法及び1平方センチメートル当たり約 10^{12} 気泡を超える気泡密度と定義される。

10

【0035】

好ましい実施形態において、約50ミクロン未満の平均気泡寸法を有する本発明の微孔性材料が製造される。いくつかの実施形態において、特に小さい気泡寸法が望ましく、そしてこれらの実施形態において、本発明の材料は、約20ミクロン未満、より好ましくは約10ミクロン未満、より一層好ましくは約5ミクロン未満の平均気泡寸法を有している。微孔性材料は、約100ミクロンの最大気泡寸法を有しているのが好ましい。特に小さい気泡寸法が望ましい実施形態において、材料は、約50ミクロン、より好ましくは約25ミクロン、そしてより一層好ましくは約15ミクロンの最大気泡寸法を有することができる。一群の実施形態は、これらの記述した平均気泡寸法と最大気泡寸法の全ての組み合わせを包含する。例えば、この一群の実施形態における一実施形態は、最大気泡サイズが約50ミクロンで約30ミクロン未満の平均気泡サイズを有する微孔性材料を含み、別の実施形態として、最大気泡サイズが約35ミクロンで約30ミクロン未満の平均気泡寸法等である。即ち、種々の目的に意図される微孔性材料は、その目的に見合った平均気泡寸法と最大気泡寸法との特定の組み合わせで製造することができる。気泡寸法の制御を以下により詳細に説明する。一群の好ましい実施形態において、本発明の微孔性材料の空隙率を図14を参照にして以下に記載する。

20

【0036】

一実施形態において、本質的に独立気泡性微孔性材料が製造される。本明細書で使用される「本質的に独立気泡性」とは、約100ミクロンの厚さで材料を通じて接続された気泡通路を含まない材料と規定することを意味する。

30

【0037】

全ての実施形態に必要なではないが、本発明の一群の実施形態は、発泡剤と混合された液状高分子材料の一相溶液の流れの個別部分の個別核形成によるものである。次いで、個別部分を再結合して流れ又は物品を形成する。好ましい実施形態において、個別部分を個別に核形成する。流れを個別部分に分割し、個別部分を同時に個別に核形成し、そして個別部分を再結合して単一の核形成された流れ又は微孔性物品を形成することによって、より高い生産量を達成することができ、そしてより厚い部品を作ることができる。何故ならば少量の核形成及び少量の再結合を行って多量化すると、重合体の断面中くまなく良好な均一性の高品質の気泡となるからである。

40

【0038】

液体流れの個別部分の個別の核形成及び流れの再結合は、装置の成形ダイの上流に位置する多通路で行うことができる。この方法で、核形成及び成形を分離し、個別核形成が非常に良好な均一性で核形成の高い密度の比較的大きな断面の流れとなり、そしてこの流れを大きい断面の高気泡密度の流れに使用できる成形ダイに供給して種々の部品を成形する。成形から核形成を分離することによって、核形成は最終製品の形状に拘束されず行われる。この一群の組み合わせにおいて、室内の液状高分子状混合物の圧力及び温度を制御する室によって、多通路核形成器を成形ダイから分離することができる。従って、材料の密

50

度及び気泡密度を制御することができる。個別部分の再結合を促進するために、静止ミキサー等のミキサーを、以下に説明するように核形成器の下流に、必要に応じて室70内に配置することができる。

【0039】

成形からの核形成の分離は、この技術の利点を達成しながら単一孔核形成器又は多通路を含まないその他の核形成器を用いることによって行うことができる。

別の群の実施形態において、核形成及び成形は同一の一般領域内で、即ち核形成－成形ダイで行われ、そして核形成－成形ダイは複数の個別の多通路含むことができ、即ち従来技術において代表的に達成可能なものよりも高い生産量及びより厚い部品とすることができる。

10

【0040】

図1を参照にして、本発明の一実施形態による押出システム30を模式的に説明する。押出システム30は、第一の上流側端部34及び第二の下流側端部36を有するバレル32を含む。バレル32内での回転のために、上流端部で駆動モータ40に作動自在に接続された押出スクリュー38が取り付けられている。詳細には示さないが、押出スクリュー38は、供給部、転換部、気体射出部、混合部及び計量添加部を含んでいる。

【0041】

押出バレル32に沿って、必要に応じて温度制御装置42が配置される。制御装置42は、電気ヒータであることができ、温度制御流体用の通路等を含むことができる。装置42を使用して押出バレル内のペレット化されたあるいは液状の高分子材料を加熱して計量添加を促進し及び／又は流れを冷却して粘度、表皮形成及び、ある場合には発泡剤固化を制御することができる。温度制御は、バレルに沿って異なる場所で別個に操作することができ、即ち一箇所又はそれ以上の場所を加熱しそして一箇所又はそれ以上の異なる場所を冷却することができる。いかなる数の温度制御装置を設けてもできる。

20

【0042】

押出バレル32は、液状高分子材料の先駆体を受けるように構成されそして配置される。スチレン系重合体、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン類、フルオロ重合体、架橋性重合体、ポリアミド類、ポリスチレン及びポリ塩化ビニル等のポリ芳香族類を含む無定形、半結晶及び結晶材料を使用することができる。先駆体が孔46内に射出され、そして例えば重合助剤を介してバレル内で重合されるが、代表的には、これは孔46を通じて押出バレル内に供給されるペレット化された高分子材料を含有させるための標準ホッパー44を含む。化学発泡剤を使用する場合、これらは代表的にホッパー44に導入された重合体ペレットに配合される。

30

【0043】

図1におけるスクリュー38の下流側端部48の直下流は、温度調節可能であり、そして制御領域、補助混合領域、補助計量添加領域等である領域50である。例えば、領域50は、以下に記載する通り核形成に先立って液状高分子流れの温度を制御する温度制御装置を含むことができる。代わりにあるいは加えて領域50は、標準混合装置（図示せず）又はギアポンプ等の流れ制御装置（図示せず）を含むことができる。別の実施形態において、領域50は、タンデム型押出装置の第二スクリューで置き換えられ、上記第二スクリューは必要に応じて冷却領域を含む。

40

【0044】

物理的発泡剤を使用する場合、システム30のバレル32に沿って、物理的発泡剤の供給源56を有する流体連通部(fluid communication)内の受口がある。（この装置は化学発泡剤単独で使用する場合には必要でない）。炭化水素類、クロロフルオロ炭素類、窒素、二酸化炭素等の当業者に公知の種々の発泡剤のいずれも本発明のこの実施形態に関連して使用することができ、そして好ましい実施形態によると、供給源56は、発泡剤として二酸化炭素を提供する。圧力及び計量添加装置58は、代表的には発泡剤供給源56と受口54との間に設けられる。超臨界液状発泡剤が特に好ましく、特に超臨界二酸化炭素が好ましい。

【0045】

50

種々の発泡剤の何れも、例えば物理発泡剤及び化学発泡剤を本発明に関連して使用することができる。好適な化学発泡剤は、代表的には臨界温度または押出を達成可能な他の条件で分解可能でありかつ一種又はそれ以上の気体、例えば窒素、二酸化炭素又は一酸化炭素を放出する比較的分子量有機化合物を含む。例えば、アゾジカルボンアミド等のアゾ化合物が挙げられる。化学発泡剤を使用する場合、発泡剤は、系に供給される重合体ペレット内に配合されることによりあるいは当業者に有効な他の技術により本発明のシステムに導入することができる。

【0046】

装置58を使用して発泡剤の量を一群の実施形態に従って高分子流れ及び発泡剤の重量に基づいて約1%ないし15重量%、好ましくは約3%ないし12重量%、より好ましくは約5%ないし10重量%、より一層好ましくは約7%ないし9重量%のレベルで制御するように発泡剤を計量添加することができる。以下に示す別の一群の実施形態において、より低いレベルの発泡剤を使用することが好ましい。読者に明らかとなるように、異なるレベルの発泡剤が異なる条件下に及び／又は本発明に従って選択できる異なる目的のために望ましい。

【0047】

圧力及び計量添加装置を、駆動モータ40及び／又はギアポンプの駆動メカニズム（図示せず）と接続されて高分子材料の流れとおの関係において発泡剤の計量添加を制御して液状高分子混合物における発泡剤の重量パーセンテージを非常に正確に制御する制御装置（図示せず）と接続する。

【0048】

受口54が押出バレルに沿った種々の場所のいずれにも配置することができるが、好ましい実施形態によると、これを押出スクリュウの混合部分60の直ぐ上流にそしてスクリュウが破断されていない螺旋山(unbrokenflights)を含むスクリュウの位置62に配置される。

【0049】

図2を参照して、発泡剤受口の好ましい実施形態を詳細に説明し、そして加えてバレルの対向する頂部および底部側の二個の受口を示す。この好ましい実施形態において、受口54は、スクリュウ38（非常に破断された螺旋山を含む）の混合部分60から上流の領域に約4全螺旋未満、好ましくは約2全螺旋未満あるいは1全螺旋未満の混合部分の上流の間隔で配置される。このように配置されて、射出された発泡剤は非常に迅速かつ均等に液状高分子流れに混合されて発泡材料先駆体及び発泡剤の単一相溶液を直ちに製造する。

【0050】

受口54は、説明する好ましい実施形態において、発泡剤供給源を押出バレルと接続する複数の穴64を含む多穴受口である。上述の通り、好ましい実施形態において複数の受口54が放射状に種々の位置で押出バレルに設けられており、そして互いに縦方向に整列することができる。例えば、複数の受口54は、各々多数の穴64を含んで12時、3時、6時及び9時の位置に押出バレルに配置することができる。この方法で、各穴64を発泡剤穴と考慮した場合、本発明は、バレルを発泡剤の供給源と流動可能に接続する押出バレルと流体連通する少なくとも約10個、好ましくは少なくとも約40個、より好ましくは約100個、より好ましくは少なくとも約300個、より好ましくは少なくとも約500個及びより一層好ましくは少なくとも約700個の発泡剤穴を有する押出装置を包含する。

【0051】

また、好ましい実施形態において1個又は複数個の発泡剤穴が好ましいスクリュウをバレル中に取り付けた場合に1個又は複数個の発泡剤穴が隣接する螺旋山頂部、破断螺底部65である位置に押出バレルに沿って配置される（図2に示す通り）。この方法で、スクリュウが回転すると、各螺旋山は、各穴を周期的に通過するかあるいは「擦りつける」。この擦りつけは、一実施形態において螺旋山が配列させた際に穴を完全に閉塞するのに十分な長い場合、各穴が周期的に閉塞することによって本質的に迅速に各穴が開閉することによって発泡剤及び液状発泡材料の迅速な混合が増加する。その結果、射出直後にかつ混合に先立って液状高分子材料における発泡剤の比較的細かく分割された分離した領域とな

る。この配置において、約30rpmの標準スクリュウ回転速度で、各穴を、少なくとも毎秒0.5パス、より好ましくは毎分約1パス、より好ましくは毎分約1.5パス及びより一層好ましくは毎分約2パスの速度で螺子山が通過する。好ましい実施形態において、穴54は、スクリュウの先端の部分（上流側端部34）から約15～約30バレル直径の距離で配置される。

【0052】

記載の配置は、一連の実施形態により実施される本発明の方法を促進する。この方法は、少なくとも約40lbs/hrの速度で流れる液状高分子材料内に周囲条件下に気体である発泡剤を約1分未満の期間内に導入し、重合体中の発泡剤液の単一相溶液を製造することを含む。発泡剤液は、溶液中にこの配列における溶液の重量に基づいて少なくとも約2.5重量%の量で存在する。好ましい実施形態において、液状高分子材料の流速は、少なくとも約60lbs/hr、より好ましくは少なくとも約80lbs/hrであり、そして特に好ましい実施形態においては少なくとも約100lbs/hr以上であり、そして発泡剤液は、少なくとも約3重量%、より好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは少なくとも約7重量%及びより一層好ましくは少なくとも約10重量%の量で発泡剤が溶液中に存在する状態で（上記の通り、別の群の好ましい実施形態においてはより低いレベルの発泡剤を使用するが）、発泡剤を添加し、そして1分以内に単一相溶液を発泡させる。これらの配置において、毎時少なくとも約2.4 lbsで、発泡剤、好ましくはCO₂を液体流れに導入し、そしてその中で混合して単一相溶液を形成する。八方剤の添加速度を重合体の流速に調和させて最適発泡剤濃度を達成する。

【0053】

図1に示す実施形態に再び戻ると、システムは、成形から核形成を分離することによって、非常に小さい断面積または非常に大きい断面寸法を有する物品における非常に微細さ気泡寸法、高い気泡密度及び制御された気泡密度を有する微孔性又は超微孔性生成物を製造できるシステムが提供される。このシステムは、図1の実施形態において、微孔性材料の高分子先駆体の液状単一相溶液及び発泡剤を受ける発泡剤射出受口54から充分に下流に位置する核形成器66及び核形成器66の下流に位置する成形ダイ68を含む。上記の好ましい実施形態において、核形成器66は、各々核形成器の上流の押出バレルの領域をその下流の押出器の領域と流動自在に接続する複数の個別の核形成通路を含む多通路核形成器である。

【0054】

本明細書において使用される「核形成通路」とは、微孔性高分子材料発泡押出装置の一部を形成し、そして装置を操作するよう設計する条件（一般には核形成器の上流で約1500ないし約5000psiの圧力でかつ毎時高分子材料約10lbs以上の流速）で、システム内で発泡剤と混合された高分子材料の単一相溶液の圧力を核形成を促進する割合で特定の発泡剤濃度の飽和圧力より下に降下させる通路と定義することを意味する。核形成通路は、必要に応じてその他の核形成通路とともに押出器の核形成または核形成領域を規定する。多通路核形成通路がいくつかの実施形態において好ましいが、本発明の一態様は、その最も広い意味では核形成及び成形の分離を含み、そしてこの態様においていかなる配置も発泡した材料先駆体及び発泡剤の単一相溶液の流れを発泡剤を核形成するのに十分な溶解度変化させる核形成器としての役割を果たす。この溶解度変化は、迅速な温度変化、迅速な圧力変化及び組み合わせを含み、そして当業者はこの方法で核形成を達成する種々の配置を認識するであろう。

【0055】

迅速な温度変化を選択して核形成を達成するが、温度制御装置を核形成器66に設けることができる。温度制御による核形成は、本明細書の参照文献として取りこまれている米国特許第5,158,986号明細書（Cha等）に記載されている。温度制御装置は、単独であるいは中を流れる液状高分子材料の高い圧力降下を作る核形成器66の流体通路と組み合わせて使用することができる。

【0056】

上述の通り、成形から核形成を分離すると、ダイに供給する高度に核形成された非常に

均一な高分子材料の大きい液体流とすることができる。また、成形からの核形成の分離は、成形が核形成を必要としない点で有利である。従来技術の流行は、発泡剤が周囲条件に流れる（代表的には発泡加工）圧力から発泡剤と高分子材料の液状混合物を開放すると、発泡剤の危険な膨張が起こりそして連続気泡性材料が作り出されるのために、圧力降下を介した発泡性材料における制御が努力目標であると仮定している。連続気泡性材料の製造が種々の製品に望ましいが、独立気泡性材料を製造する目標がしばしばあり、そして独立気泡性微孔性材料が本発明において好ましい。制御の難しさは、発泡剤と高分子材料との液状混合物を発泡に先立って維持することが重合体の熔融温度を越える温度でかつ非常に高圧で維持することによって達成されるということにより難しくなる。高圧、高温条件から周囲条件へ迅速に移行することは、制御して達成するのが困難である。迅速な圧力降下を達成できても、周囲温度への移行が迅速に起こらなければ、気泡は不適當に膨張し続ける。

10

【0057】

本発明の従って、成形ダイ68及び核形成器66を成形を制御して達成できるように制御される条件となるのに十分な距離により互いに分離することができる。即ち、核形成器の下流の圧力及び温度条件は、高密度核形成を達成できるように単一相溶液を維持する必要がある上流のものより過酷とする必要がない。滞留室70を核形成器66と成形ダイ68との間に配置して温度及び所望により圧力を制御する。もちろん、上記室内に圧力制御装置を設けない場合、圧力は室を通じた流れを介して自然にある程度降下する。好ましくは、滞留室は、1又はそれ以上の温度制御装置42によりアドレスされた(addressed)外壁を有する。説明はしないが、温度制御装置42は、例えば冷却液等の温度制御液を通過させることができる流体通路を含むことができる。

20

【0058】

室70は、核形成された材料が多通路核形成器から出現した際にこれらの流れを再結合すること及び室内に残る時間の長さ（「滞留時間」）を変え、そして室内で外圧及び温度を変えることによって核形成された材料の気泡成長を制御することを含むいくつかの機能を有している。室は、静止ミキサー等の混合要素を含んで核形成された流れを結合しそしてより均一な温度又は発泡剤濃度を提供することができる。室の冷却機能を使用して重合体の外側に皮膜を形成することができる。発泡成長の程度は、重合体溶融物の滞留、外圧及び温度の関数である。少なくとも約10秒、20秒、40秒、1分又は1.25分の滞留時間も使用することができるが、本発明の好ましい室は、長さを変えて約1.5分の滞留時間として設計される。

30

【0059】

高分子材料と発泡剤との核形成された液状混合物を室70内で冷却することによって、ほとんど同時の膨張を伴わずに成形を行うことができる。即ち、気泡の膨張が制御された方法で滞留室内で生じ、次いで成形するに充分高い温度で高分子材料と非常に小さい気泡との液体混合物の状態、混合物を成形ダイ68に通過させそして最終製品に成形することができる。

【0060】

更に図1に示されるのは、成形ダイ68の下流の所望により設けられる成形要素69である。成形要素69は、膨張を制限し、更に押出物を冷却し（例えば要素69内の図示しない液状冷却路又はその他の温度制御装置を介して）、あるいはこれらを組み合わせることによって押出成形された製品の厚さ又は形状を更に制御することができる。要素69なしで、押出物を、成形ダイ68から出現した際に周囲条件へ押出す（成形ダイの出口の下流の高分子押出物のみにより制限される）。

40

【0061】

図1を参照して、本発明のいくつかの配置を説明する。一方において、高分子押出物は核形成通路から周囲条件内で出現し、そしてそこで再結合される。このことは、核形成器66の下流の成分の除去を含み、そして図3及び図5が押出物の囲い及び成形を提供する核形成器の下流の領域を含むことを除いて図3及び図5を参照にして以下に説明する。別の

50

実施形態において、成形要素69だけが核形成器の下流に存在する（図3及び図5の実施形態と同様にして）。他方において、システムは、核形成器66及びその下流の囲い（室70）及び室の端部の絞り（成形ダイ68）を含む。別の方法で説明すると、本発明は、1ないしそれ以上の核形成通路を規定するように構成され配置された1またはそれ以上の絞り及びおのおの必要に応じて温度制御及び／又は成形性を含む1またはそれ以上の核形成通路の上流及び／又は下流の1またはそれ以上の絞りを含む。

【0062】

制御された成長気泡が成形ダイ68の直状りゅうの滞留室70内で均一に分配されるので、非常に小さい気泡が生じそして気泡がシート内に充分に含有されるように（気泡はシートを横切る穴を作成しない）気泡成長を制御することによってシート等の非常に薄い製品を製造することができ、そして非常に厚い製品を製造することができる（特に多穴核形成器を使用して）。これに対して、代表的従来で微孔性方法において完全な微孔発泡方法が成形ダイにおいて行われるが、代表的には単一段階で迅速な気泡成長が材料の大きい断面のいたるところで生ぜず、そして核形成を引き起こすのに十分な圧力降下速度を大きな断面寸法の核形成器により達成するのが困難であるので厚い材料を製造するのが困難である。

【0063】

好ましい実施形態において、核形成器66は、バレルより供給される高分子材料と発泡剤との液状の核形成されていない溶液を受けるように構成され配置された押出バレルと流体連通された核形成された重合体受け端を含む。核形成器は、核形成された高分子材料を気泡成長を制御する条件下に含有するように構成され配置された滞留室70と連通する核形成された重合体放出端及び上記受け端を放出端に接続する液体通路を含む。核形成器の液体通路は、通路を通じた所望の圧力降下速度を作る長さ及び断面寸法を有している。一連の実施形態において、圧力降下速度は比較的高く、そして広範囲の圧力降下率が達成可能である。毎時約40ポンド流体の速度で通路を通過する約6重量%CO₂と均質に混合された溶融高分子材料中で少なくとも約0.1GPa/秒の圧力降下速度が通路を通じて達成される。好ましくは、寸法は、これらの条件下に少なくとも約0.3 GPa/秒、より好ましくは少なくとも約1 GPa/秒、より好ましくは少なくとも約3 GPa/秒、より好ましくは少なくとも約5 GPa/秒及びより一層好ましくは少なくとも約7、10または15 GPa/秒の通路を通じた圧力降下速度を作成する。

【0064】

核形成器は、高い生産量で材料を製造するのに特に好適である。滞留室70は、一連の実施形態において約0.25インチ、別の一連の実施形態において約0.4インチ、別の一連の実施形態において約0.6インチ、別の一連の実施形態において約0.8インチ及び別の一連の実施形態において約1.0インチの最小断面寸法を有している（即ち、環状断面を有する直径又は環状通路の断面等）。室70は、少なくとも約1、好ましくは少なくとも約2、より好ましくは少なくとも約3の長さとの比率を有している。長さとの比率は、少なくとも10であることが好ましく、好ましくは20、より好ましくは40である。室70は、少なくとも約150psi、好ましくは少なくとも約500psiの圧力で室内に高分子材料を維持するように構成され配置されている。従って、滞留室は、1またはそれ以上の温度制御、出口穴寸法、断面直径及びこれに下がついて圧力を制御する長さの組み合わせを包含すべきである。

【0065】

次いで図3を参照にして、成形ダイから分離された核形成器66を含まないが迅速な核形成及び制御された気泡成長が可能となり高品質の微孔性又は超微孔性材料を製造できる以外は押出システム30と同様な押出システム80を説明する。システム80は、一般にシステム30と同様な構成成分を含むが、本発明の成形ダイ82は、高分子材料と発泡剤との単一相溶液が導入される個別の核形成通路83を含む多通路ダイである。各核形成通路は、核形成を引き起こすのに十分な材料における圧力降下を提供し、そして核形成通路から出現する核形成された製品を再結合して、従来技術においては気泡寸法、密度又はその他の態様を妥協せずには達成不能又は達成が困難である寸法を有する微孔性又は超微孔性材料を形成す

る。

【0066】

従って、核形成器66が多孔核形成器であるシステム30の好ましい実施形態及び成形ダイ82を含むシステム80の実施形態において、核形成器66及び核形成成形ダイ82の各々は、各々高分子材料と発泡剤との液状単一相溶液を受けるように構成され、核通路は溶融高分子材料が毎時約40ポンド流体の速度で通路を通過する約6重量%CO₂と均質に混合された際に溶融高分子材料中で少なくとも約0.1、1、3、5、7、10又は15Gpa/秒の圧力降下速度を作成するように構成される。CO₂百分率及び流速のこれらの条件は、核形成通路の構造の限定要素であり、そして本発明に従って使用される特定の流速及び/又は発泡剤濃度に関する限定を意図するものではない。核形成通路は、種々の実施形態によると、本明細書に記載されたその他の流速及び/又は発泡剤濃度に従って液状重合体と発泡剤の溶液における上記の圧力降下を提供するように構成される。

10

【0067】

これらの流体通路のより詳細な記載を以下に示し、そして核形成器66又はダイ82のいずれかに適用される記載を他方に適用することができる。従って、好ましい実施形態による核形成器66及びダイ82の各々は、材料及び発泡剤を含有する流体流を個別の部分に分割しそして各々の個別部分を個別に核形成することによって発泡すべき材料と混合された発泡剤を核形成する。ダイ82は、上記実施形態において発泡された材料を、更に構成することなしに周囲条件に曝された溝に放出するように構成され配置される。

20

【0068】

本発明の核形成器及び/又はダイの核形成能力は、タルク等の発泡助剤を必要とせずに高分子材料と発泡剤との流体単一相溶液を核形成するように構成され配置された押出装置を包含する。従来の発泡技術において、限られた数の核形成剤粒子及び得られた低気泡密度及び気泡寸法は、非常に薄い被膜を含むワイヤ用途等の数多くの用途に適用不能である。核形成助剤も、例えば不純物の導入を介したワイヤにおける表れ減少する。このことは不純物及び核形成を起こさせる燃焼遅延剤等の高分子押出しに通常添加される添加剤が本発明において押出成形される混合物から排除されるとまでは言えない。事実、核形成助剤をいくつかの実施形態の配合に添加することができる。しかしながら、多くの実施形態においては、核形成は、核形成助剤なしでなされる。

30

【0069】

核形成器66及びダイ82は、核形成に必要とされる高圧力降下速度を作り出すために発泡剤一含有高分子材料の流れを制限するように設計され、そしてディスクの面で複数の穴を形成することによってあるいは代わりに複数の穴から成る多孔性材料から形成することによってなし得る。圧力降下の程度は穴の長さを変えることによって変化させることができる。溶融重合体のせん断速度は、穴の断面寸法を変えることによって変化させることができる。必要とされる溶解度変化の度合いが重合体の種類、温度及び流速により変化するので、異なる核形成器を異なる用途に意図することができる。

40

【0070】

図4は、本発明の一実施形態における多孔核形成器を説明する図1の線4-4に沿った断面図である。この多孔核形成器は、図示された通り複数の核形成通路を有している。本発明の多孔核形成器66及びダイ82の配置は、核形成を意図する各成分の少なくとも部分において非常に類似している。

40

【0071】

図5は、個別の核形成器66を使用しない本発明のダイとしての役割を果たし得る環状ダイ90の断面図である。このダイは、複数の溝を通じた核形成を引き起こし、そして制御された方法で成形し、そして微孔性材料の形成を行うことによって溶解度変化の程度を達成するように意図されている、このダイは、環状流体入口92（この入口は円形等の非環状であることができる）、環状流体出口94及びより大きい直径の円筒形部分の製造を可能とするように入口から出口までの距離の関数として半径を増加させる入口と出口を接続する環状部分96を含む。代わりに、環状部分は、半径を減少して小直径円筒を製造することがで

50

きる。図示の通り環状部分69はまた、下流方法に断面積を増加して圧力降下速度を制御するが、一定の断面積であることもあるいは断面積を減少させることもできる。断面積を増加または減少した部分は、本発明に包含される。また、入口92と出口94の間には、各々これを横切る圧力降下をもたらす核形成を行うように構成され配置された複数の核形成通路100を含むダイの多通路核形成部分98が配置されている。別の実施形態において、ダイは多数の核形成通路100というのではなく単一核形成通路を含んでいる。

【0072】

図示の通り、ダイ90は、核形成通路から出現する核形成された材料を再結合し、その後押出成形して最終部品を形成する成形部分104を含んでいる。冷却溝106又はその他のダイを冷却する手段を核形成部分98の上流及び／又は下流に設けて粘度、気泡内の圧力を制御することができ、そして周囲条件へ曝した際の押出物の成形性を制御することができる。ダイを通過する際の重合体溶融物の温度を制御する能力により押出物の表面の不完全部分を作り得る非常に多きい気泡の成長を極小化することによって気泡寸法の制御を改善することができる。また、押出物の表面上の平滑な皮膜も形成できる。

【0073】

図5において、核形成部分98を、部分96中等の多くの位置に設けることができる。更に、環状断面及び半径を変化することができる。例えば、流れが入口92及び出口94であるようにダイを配置することができる。

図6は、核形成部分98内の円形断面の核形成通路100を示す図5の線6-6に沿った断面図である。

【0074】

図7及び図8は、各変更ダイの線6-6に沿って断面を切り取った図5のダイ90の変更実施形態を説明する。図7において、核形成通路108は、各々核形成部分の外側限界からその内側限界まで通過する湾曲スリットである。図8は、核形成部分の周囲に各々延長した核形成スリット110を含んでいる。

【0075】

別の実施形態において図5の線6-6に沿って切り取りそして核形成部分のみ示す図9は、半円形切込みが互いに配列して複数の核形成通路を形成するように配置された各々複数の半円形の切込み116を含む複数の同心環114を含んでいる。図9の最上部及び最下部の同心環114は、半円形切込み116が整列せず、互いに連通して核形成通路を規定する一連の同心円状のうねりを提供するように1ないし複数の同心環114を周囲に分岐して配置することができる。図10は、各3枚の頂部板117が一面だけに半円形切込みを含み、そして底部板119が切込みを含まない図9のものと同様な配置を説明し、この配置は、複数の半円形断面の個別の通路を規定している。

【0076】

図5～10は、本発明の環状ダイ90が、望ましい圧力降下及び通路を横切る圧力降下速度が達成され、そして通路を通じて流れる流体を再結合して最終製品を形成できる限り種々の配置のいずれのスリット又は通路により規定される核形成通路を含むことができることを説明している。その他の考慮される配置は、例えばいくつかあるいは全ての穴がスリットにより連絡している一連の穴等のスリットと穴との組み合わせを含んでいる。これらの配置において、押出成形された製品の厚さあるいは断面寸法は、液体通路の付加的な層を設けることによって制御することができる。例えば、ダイ又は核形成器は、所望の圧力降下及び圧力降下速度が達成される限り、異なる通路のいかなる組み合わせを有することもできる。

【0077】

図5～10はまた、本発明のダイの厚い微孔性材料、即ち大きい断面寸法を有する材料を押出す能力を説明する。図5～図10のいずれについても、各個別の核形成通路が固定された断面寸法を残したまま核形成の環の幅を増加することを達成できることを見出すことができる。従って、非常に均一な厚い材料を製造しながら、圧力降下速度は、一定とすることができる。押出成形に続いて図5に示すもののようなダイから押出された円筒形の微孔

10

20

30

40

50

性材料を、長さ方向に切断して、種々の幅及び厚さの本質的に非涙波型シートを製造することができ、この際に厚さは上記の通りに制御されそして幅は環状流体出口94の半径を調節することによって制御される。

【0078】

図11は、複数の核形成通路がその上流端部で高分子材料と発泡剤との単一相溶液を提供する押出器の部分121と連通し、そしてその下流端部で滞留室70又はダイの形成部分であることができる部分124と連通する発明による多通路ダイ又は核形成器118を説明する。核形成通路120は、押出器と軸方向に配列されていないが、押出器軸に対して傾斜している。部分121及び124とも流体的に連通している複数の核形成通路122は、押出器の軸と一直線に配置されていない軸に沿って配置されるが、通路120の軸と一直線に配置されていない。即ち、通路120と通路122は並行でないが、相互に対して傾斜している。通路120と122の各々は、例えば図5の通路100のような個別の、次いで再結合される部分124へと流れる流れを提供することができるかあるいは通路の出口で再結合する流れを提供することができる。即ち、1又はそれ以上の通路は、各通路の末端あるいは末端の前で集中しそして互いに交わる。加えて、上記の通りに、通路は円形、三角形、四角形、スリット等の断面形状を有することができ、そして下流方向に向かって断面を増加あるいは減少することができる。核形成通路が並行でないこの設計は、押出物中の分子配列及び弱い融着線を減らす。明瞭化の目的で、図11において、通路120及び122が中ぐりされた板123を示さないで全ての場所で通路を続けている。通路は、頂部から底部の至るところにあるいは選択された場所に板123が設けられることができる。例えば、各集団は出口で集中し、複数の得られた出口が場所124で再結合される核形成された材料を提供するように一連の集団の通路120及び122を設けることができる。

10

20

【0079】

断面が減少又は増加する通路によりこれを流れる高分子材料の局地的圧力降下の制御がなされる。非円形断面を有しかつこれらの間の間隔が可変である通路は、核形成された材料の分布を制御する。

【0080】

図12a～12hを参照にして、種々の個別通路の配列を説明する。本発明の孔核形成器又はダイの多孔核形部分において種々の配置を設けることができる。図12aは、本質的に円形の断面の通路128を含む物品（核形成器又はダイの核形成通路）を表している。通路はその長さ方向に沿って断面が交わらずあるいは変化しないが、押出器の軸に対して及び互いに傾斜している。図12bは、その長さ方向に沿って断面積が減少する通路132及び長さ方向断面寸法が増加する通路134を含む物品130を表している。図12cは、各々三角形の断面であり、いずれもその長さに沿って断面寸法の変化がない二つの平行な通路138を有する物品136を表している。図12dは、各々本質的に四角形の断面であり、いずれもその長さに沿って断面寸法の変化がない複数の通路142を含む物品140を表している。通路は、押出器の軸に対して配列され、そして各四角形は、その長辺が放射状に一直線にそろえて配置されている。図12eは、各々三角形の断面であり、いずれもその長さに沿って断面寸法の変化がなく、そして各々押出器の軸に対して及び互いに対して傾斜している通路146を含む物品144を表している。図12fは、請求の範囲第140項に記載の物品の通り設計され配置されているが最初により大きい断面を有する通路150を含む物品148を表している。図12gは、各々本質的に円形断面でありそして各々押出器の軸に沿って配置された流体通路154及び156を有する物品152を表している。通路154は、物品の中間点まで下流方向において断面積が減少し、中間点で断面積の増加が始まりそして断面積の端部がその出発断面積と本質的に同一である。通路154は、分岐部分において圧力が十分低い場合集中部分において圧力降下速度及び制御された気泡成長の増加をもたらす。通路156は、同様な断面積で始まりそして終わるが、最大となる中間に向かって断面積が増加する。図12hは、複数の同心環状通路160を含む物品158を表している。この配置を実行可能にする標準スパイダ状配置は説明しない。

30

40

【0081】

50

以下に詳述する図37は、成形する際に非常に高い圧力降下速度で円筒形又はシート状に非常に平滑な薄い微孔性材料を製造するのに特に有効である本発明の環状ダイ201の断面図である。即ち、ダイ201は単一相溶液を受け、そして核形成することができ、そしてほぼ直後に成形が行われる。核形成及び成形は、個別であるが、直ちに連続して行われる。ダイは、環状流体入口203、環状流体出口205及び各々入口203及び出口205に隣接し、そして入口及び出口を接続する環状部分207及び210を含んでいる。上流側の環状部分207は、核形成通路を規定するように選択された一定の半径及び一定の空隙寸法を有している。即ち、部分207は、高分子材料と発泡剤との均一の単一相溶液を受け、そして材料を人族的な圧力降下をさせて核形成を行うように意図されている。部分210は、下流方向で増加するが部分207と同様に一定の空隙寸法を含む半径を有している。部分210の空隙寸法は、代表的には部分207の空隙寸法より大きく、そして核形成された溶液を受けなおかつ気泡成長の制御して微孔性押出物形成するような寸法とされる。

10

【0082】

図37のダイ設計は、意外に平滑な微孔性シート材料の形成するのに良好に制御できるものとして本発明によるものとして扱う。優れた制御は、ダイ201において以下のようにして達成される。核形成された材料を部分210において成長させる場合、部分210が一定幅の空隙を含んでいるのでシートの成長は横方向にのみ生じる。シートの横方向の成長は、部分210で環の半径の一定の増加によりなされ、波うつことなしに成長する。

【0083】

種々の配置を選択することができるが、テーパーが設けられたダイ、即ち下流方向で断面が減少する核形成通路を有するものが、気泡結合を最小化するより合理的なシステム圧力及び少ない発泡剤を使用できるので多くの状況で有利である。例えばワイヤ被覆として使用する場合、得られた微孔性材料は、より良好な水及び水蒸気遮断性を有する点で優れている。本発明において、単一相溶液は、核形成通路の前では核形成されていない状態に保持される。核形成通路が下流方向で断面が減少する場合、溶液は、単一相溶液が達成される混合部分と断面寸法の減少が始まる部分の間で核形成されない状態に保持される。

20

【0084】

下流方向で断面が減少する核形成通路は、高い初期圧力を必要としないで比較的高い圧力降下の領域を含む非線形圧力／変異曲線を作成することによってダイの比較的短い長さを横切って比較的高い圧力降下を作成することを見出した。図13を参照にして、圧力降下図をプロットする。曲線1は、標準押出器形状に代表的な平行領域（直線）核形成通路による代表的な圧力降下図を表す。代表的な通路は、その長さ方向に沿って断面積の変化はなく、従って単位長さ当たりの圧力降下は、通路全体にわたって一定であり即ち、圧力降下曲線は、一定の負の勾配である。曲線5は、高分子材料における発泡剤の実験的臨界溶解度、即ち単一相溶液が存在できる以上でかつ核形成が生じる以下の圧力を表す。

30

【0085】

核形成通路の断面積は、本質的に一定率であるいは変化可能な率で、例えば増加する率で変化することができる（例えば減少する）。即ち、核形成領域は領域は、増加あるいは減少したテーパーを有しており、また凸又は凹状の壁あるいは異なるテーパーを有する壁を有している。従って、一態様において、本発明は、核形成の際に増加する速度で流動性単一相流れの連続した連続領域内で圧力が連続的に減少することを含む方法を提供する。

40

【0086】

本発明は、一態様によると曲線5を横切る圧力降下速度 dP/dt を最大化するのが好ましいという認識を含む。理想的には、圧力降下は、曲線2に示す通り瞬時であるべきである。もちろんこのことは不可能である。平行領域核形成通路において、例えば1.4Gpa/秒（曲線1）を約25Gpa/秒（曲線3）に dP/dt を増加させるためには、必要とされる初期圧力は10,000psiより大きくなければならず、これは押出装置には適用不能である。曲線3は、例えば同一のダイを使用するが流速を劇的に増加させることによってあるいはダイ直径を減少させることによって達成される。

【0087】

50

テーパー付けされた（下流方向で断面積が減少する）核形成通路を含む本発明の核形成器は、高い圧力降下速度及び十分な全体の圧力降下を適用可能なし捨て区操作圧力において達成する問題を解決する。なぜならば、本発明のテーパー付けされた核形成通路は、そこに強制導入される材料において曲線4の圧力状態を作成するからである。テーパーがゼロ（平行領域）から正の値に増加すると、圧力降下速度曲線の傾斜が、通路における単位長さ当たりの圧力降下が増加する場合には非曲線となる。その結果は、曲線が核形成通路による4000psiだけの全体圧力降下である比較的急な傾斜（約25Gpa/秒）を有する臨界溶解濃度による曲線4の部分Aである。従って、4000psiだけを通路の上流で確立する必要がある、そして25Gpa/秒の圧力降下速度が周囲への流体流の臨界圧力出発点以上で達成される。上記の通り、著しく高い圧力降下速度が本発明に従って達成される。

10

【0088】

曲線1～4は、代表的な発泡性高分子材料から得られた流体学的データに基づく核形成通路による圧力計算に基づいている。

テーパー付けされた核形成通路により達成される圧力状態（曲線4）は、従来技術方法において連続気泡性材料が形成される条件下に独立気泡性微孔性材料の形成を促進する。ある dP/dt 及び温度において臨界レベル以上に発泡剤のパーセンテージが増加することは、微孔性材料における気泡結合性を増加させることができる。即ち、一定条件下に、非常に過度の発泡剤は気泡を破壊し得る。一連の実施形態に関連して、従って、その必要量だけの発泡剤を使用することが望ましく、そして本発明のテーパー付けされた核形成通路を使用した際にはより少ないレベルが必要であり、特に飽和レベルよりも実質的に低いレベルで発泡剤であるということを見出した。この試みは、より多くの発泡剤が理論上はより多くの核形成部位を作るので代表的には発泡剤を最大化して、それによって最大気泡密度が達成されることを含む従来技術の試みとは対照的である。圧力降下速度が高い一連の好ましい実施形態において、発泡剤は、約4%未満、好ましくは約3%未満及びより一層好ましくは約2%未満及びより一層好ましくは約1%未満のレベルで押出器内の重合性流れ中に存在する。別の実施形態において、発泡剤は、核形成通路の前の発泡剤射出点後のシステム中に最低圧力において測定して約80重量%飽和濃度未満の量で溶液中に存在する。

20

【0089】

次いで図14を参照して、本発明の一実施形態による微孔性材料をワイヤ上に押出成形するための押出システム102を説明する。押出システム102は、図3の押出システム80と同様であるかあるいは成形ダイから離間配置された核形成器を含む点で図1の押出システム30と同様であり得る。説明する好ましい実施形態において、システム102は、入口166及び出口168を有する核形成通路である圧縮部分164を含んでおり、そして下流方向で断面積が減少している。核形成通路164は、核形成通路164の出口168からの押出成形され、核形成された微孔性材料を受け、そして材料を微孔性材料に発泡させるように配置されたクロスヘッドダイ170と連通している。ワイヤ巻出装置172がワイヤ174をクロスヘッド170へ供給するように配置されている。引取り配列176がクロスヘッドからの微孔性材料で被覆されたワイヤを受けるように配置されている。ワイヤ巻出装置及び引取り装置は公知であり、そして標準配置を本発明において使用する。図示しないが、システムはワイヤ予備加熱装置、巻出装置及び引取り装置の間の冷却槽等の構成要素及び被覆ワイヤの寸法及び電気特性を検知するように配置された静電容量センサ及び厚さセンサ等のセンサを含むことができる。

30

40

【0090】

圧力型ダイを説明しているが、管型工具設計を本発明に使用することができる。圧力型設計は、ワイヤをダイの裏側で重合体流れに曝すダイ及びチップである。管型設計は、ワイヤをでワイヤがダイから出てくるまで重合体に曝さないものである。

【0091】

微孔性材料をワイヤ上に押出すシステムを提供する本発明の形態は、以下の理由で有利である。発泡した材料が増加した空隙率で（単位容量当たり少ない材料）電気特性が高められているので、発泡材料は、ワイヤ絶縁用の固体材料に対して有利である。しかしなが

50

ら、いかなる発泡技術においても発泡した材料の厚さが最大気泡寸法未満の場合には、材料中に穴が存在してしまう。これは、穴が水分の侵入を認めてしまい電気性能を損なうので代表的ワイヤ被覆用途には適用不能である。かかる材料の物理的性質も損なわれてしまう。カテゴリー5及び同様なワイヤの非常に薄い絶縁壁厚さにおいて、ワイヤ上に発泡した絶縁を提供するのは困難あるいは不可能であった。

【0092】

本発明は、気泡性構造が水分に対して比較的機密遮断し、並びにカテゴリー5用途に適当な物理的性質を提供する方法で微細気泡を作成する配置を提供する。

本発明は、一態様によると微孔性材料が約50%未満、好ましくは約30%未満、より一層好ましくは約20%未満の空隙率を有するワイヤ支持体上に微孔性材料を連続的に押出すことを含む方法を提供する。約50%未満、好ましくは約30%未満、より一層好ましくは約20%未満の空隙率を有するワイヤ及びワイヤのまわりの微孔性材料の被膜を含む物品も本発明により提供される。

10

【0093】

上記の通りの単一及びタンデム押出器を適用してワイヤ被覆を含む本発明の全ての技術を行うことができる。組立て物をアダプター、移送管及び巻出装置、ワイヤストレーナー、予備加熱装置、冷却槽、引取装置及びワインダーから成るワイヤ操作システムとして定義される配置は、クロスヘッド組立て物の付加によりワイヤ被覆に適用することができる。

【0094】

気泡構造の均一性は、均一な静電容量、低い誘電定数から得られる高い伝達速度、良好な機械的強度及び低い吸水性のためにこの配置に重要である。固体材料と比較すると、同様な特徴を有する発泡した材料は、比較的燃焼性が低く、従って燃焼の副生成物が少なく、微孔性発泡被覆ワイヤは危険性が少なくなる。

20

【0095】

ワイヤ上への微孔性発泡被膜に関連して、特に薄い微孔性材料が製造される。この利点は、ワイヤ上製造された被膜に制限されず、無支持シート、管状物及びその他の薄い物品に適用することができる薄い材料を製造するのに必要な条件の認識を含んでいる。本発明のこの態様によると、好ましくは約4mm未満、好ましくは約3mm未満、より好ましくは約1mm未満の本質的独立気泡性材料が製造される。いくつかの実施形態においては、極めて薄い微孔性材料、即ち厚さ約0.5mm未満、より好ましくは厚さ約0.25mm未満、より一層好ましくは厚さ約0.2mm未満の材料が製造される。いくつかの特に好ましい実施形態においては、0.1mmのオーダーの材料が製造される。これらの全ての実施形態は、本質的独立気泡性材料を含むことができる。

30

【0096】

上記の通り、本発明は、非常に薄い微孔性材料から成形された種々の材料を包含する。これらの材料は、上記のワイヤ被覆物、管状物、ホースストロー等を含むことができる。

本発明の一形態は、連続重合体押出しにより成形された発泡した、好ましくは微孔状に発泡した結晶性あるいは半結晶性高分子材料を含む。好ましい実施形態において、結晶性あるいは半結晶性高分子材料は、本質的には二酸化炭素単独であり、好ましくは超臨界二酸化炭素である発泡剤を用いて微孔性材料に発泡される。上記の通り、従来技術は、核形成部位の膨張あるいは気泡成長が、例えば押出しの前に熔融物を冷却することによってあるいは気泡成長を凍結するために大気への曝露の際に急冷することによって最少化することができることを一般に教示している。代わりに、従来技術は、かかる膨張が粘度調整剤及び発泡制御性添加剤の使用により制御し得ることを教示している。かかる添加剤は、一般に機能付与して熔融長さ及び／又は熔融弾性を増加させることによって発泡の制御性を増加している。結晶性あるいは半結晶性材料は、例えば押出器においてかかる材料の結晶化を防ぐために T_m 又はそれ以上で操作する必要があるため、無定形材料よりも非常に高い操作温度を必要としている。かかる条件は、例えばポリスチレン等の無定形微孔性材料の製造に関して、微孔性範囲を超えた気泡の発泡を防ぐために無定形重合体の T_g と押出温度

40

50

との差を最少化する必要があることを教示している従来技術とは対照的である。

【0097】

一般に、必要とされる操作温度と結晶性及び半結晶性材料のTgとの差は、表1におけるこのような値の比較によって示される通り無定形重合体に対するよりも非常に大きい。例えば、Tgとポリスチレンを押出するための代表的操作温度との差は約40℃であり、一方LDPEについては、これは約135℃であり、そしてPETについてはこれは約155℃である。この表1において、Tg及びTmは、発泡剤のない高分子材料の値を言う。いかなる理論と結び付けることを望まないが、発泡剤の粘度改質のため操作温度がTmより若干低いらしい。

【0098】

【表1】

表1

材料	材料型	Tg (°C)	Tm (°C)	操作温度 (°C)	デルタ (°C)
ポリスチレン	無低形	90 ~ 100	n/a	140	40~50
低密度ポリエチレン	半結晶	-110	115	110	220
高密度ポリエチレン	半結晶	-110	134	145	255
ポリプロピレン	半結晶	-10	165	180	190
ポリエチレンテレフタレート	半結晶	70	260	230	160
ナイロン6-6	半結晶	50	240		

*「重合体加工のあらまし」 Tadmore, Z., Gogos, C, John Wiley & Sons, New York, 1979,

p38からのTg及びTm

【0099】

驚くべきことに、本発明の方法により、溶融物をTg付近に冷却する必要なしにかつ従来技術で考えられていたような発泡制御性改質剤の粘度の使用なしに結晶及び半結晶性微孔性材料を製造することができる。本発明は、微孔性材料の十分に制御された膨張が、重合体のTgよりも十分に高い温度であっても特に高い圧力降下速度で操作することによって達成することができるという知見を含んでいる。かかる高い圧力降下速度は、結晶及び半結晶性微孔性材料の連続形成を促進する。いかなる理論と結び付けるい意志はないが、各核形成部位に関連する内部力の減少が核形成部位の寸法を減少し、そして発泡の際に非常に小さい気泡を維持することによって達成し得ると確信する。このことは、順に数多くの核形成部位を作成することによって達成される。より多くの気泡間に分布した発泡剤が気泡当たりの発泡剤を少なくし、従って成長の際により小さな気泡となるので、匹敵する加工条件下に、より多くかつより小さい核形成部位を有する核形成されていない溶液が比較的地位かい気泡を製造する。更に、一定圧力下の気体状気泡の壁に対して作用する膨張力が気泡直径の二乗で増加するので、小さい気泡は、大きい気泡が受けるよりも気泡壁の単位面積当たりより小さい膨張力を受ける。小さい部分ほど随伴気体の含有が少なく、従って大きい部分よりも内圧が小さい。内圧の減少により気泡膨張が少なくなる。

【0100】

溶融長さを増加する目的で溶融物を冷却するという従来技術の教示が各核形成部位に含有される気体の分子に関連するエネルギーを減少させることによって膨張力のかかる減少を達成するということを推測する。そのなかに随伴された気体に関連してエネルギーが減少すると内圧が減少し、そして大気へ押出した際に気泡膨張が減少する。

【0101】

この方法により加工することができる半結晶性及び結晶性高分子材料は、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン類、架橋性ポリオレフィン類、PET等のポリエステル類、ナイロン等のポリアミド類及び結晶性であるこれらの共重合体を含む。

【0102】

代表的に教示されているその他の重合体ファミリー（例えば、ポリエチレンテレフタレート中のポリカーボネート）（例えば、Boone G. (Eastman Chemical Co.,) 「食品包装用の膨張した重合体」 Conference Proceedings of Foam Conference, 1996年9月10～12日、Somerset, NJ）を含む発泡制御性添加剤の導入等の改質を要求する標準従来技術材料とは対照的に、特に、非変性標準製造級材料を使用することができる。これらの添加剤は、一般に機能を付与して溶融長さ及び／又は溶融弾性を増加させることによって発泡の制御性を増加させている。この態様において、上記の通りの好ましい平均気泡寸法、最大気泡寸法及び気泡密度を有する微孔性材料を作成することができ、そして本明細書に記載の技術及びシステムにより加工することができる。発泡制御性改質剤を含まない材料の例として、Eastman 9663 PET及びWellman 61802 PETが挙げられる。この方法によると、以下に記載の通りの好ましい平均気泡寸法、最大気泡寸法及び気泡密度を有する半結晶性又は結晶性微孔性材料を作成することができる。

【0103】

かかる結晶性又は半結晶性微孔性材料の製造は、材料を計量添加し、そしてその温度を少なくとも材料の再結晶温度で維持することを含む本発明の方法によって促進される。好ましくは、液状高分子材料流体を、材料の温度を少なくとも重合体の約 T_m 又はそれ以上に上昇させ、次いで材料を結晶性又は半結晶性重合体の T_g より少なくとも約 100°F （少なくとも約 37.8°C ）、好ましくは少なくとも約 120°F （少なくとも約 48.9°C ）、より好ましくは T_g より少なくとも約 150°F （少なくとも約 65.6°C ）高いダイ温度で押出成形物に発泡及び成形しながら材料を周囲条件に押出すことによって確立される。いくつかの実施形態において、発泡及び成形が T_g に対してより一層高いダイ温度で、例えば T_g より少なくとも約 200°F （少なくとも約 65.6°C ）、好ましくは T_g より少なくとも約 250°F （少なくとも約 121°C ）、あるいは T_g より少なくとも約 300°F （少なくとも約 149°C ）高いダイ温度で行われる。これに関連して、 T_g 及び T_m は付加的な発泡剤のない重合体の値を言う。

【0104】

本発明のこの態様は、生産速度少なくとも約 $10\text{lbs}/\text{時}$ 、好ましくは少なくとも約 $25\text{lbs}/\text{時}$ 、より好ましくは少なくとも約 $40\text{lbs}/\text{時}$ 、特に高い生産速度 60 、 80 又は $100\text{ lbs}/\text{時}$ で押出器から結晶性又は半結晶性材料を連続的に押出す方法を促進する。高い生産速度は、結晶性又は半結晶性材料だけでなく本明細書に記載されたその他の材料により達成される驚くべき利点の代表例である。

【0105】

本発明のその他の態様は、発泡された、好ましくは微孔状に発泡された、低い固有粘度(I.V.)の、標準級の低密度のポリエチレンテレフタレート(PET)の製造を含む。従来技術は、発泡した高分子材料の製造において気泡性構造の支持に最低I.V.の材料を使用することが一般に要求されていることを教示している。材料のI.V.が高いと、両方とも気泡成長の支持に寄与する溶融弾性及び溶融長さが高くなることが知られている。本発明は、高い濃度の発泡剤、例えば3重量%以上（低温での操作性を提供する）の発泡剤、より高い圧力降下速度、例えば $0.5\text{Gpa}/\text{秒}$ （良好な成長の抑制を行える数多くの小さな気泡の効率的核形成を提供する）あるいは両方の関係を介したかかる材料の製造を含む。特に本発明は、1未満、あるいは場合により0.8未満のI.V.の発泡したPETの製造を含む。別の態様において、本発明は、 $8\text{lbs}/\text{ft}^3$ 未満の密度の例えばPET等の結晶性又は半結晶性微孔性材料の製造を包含する。別の態様において、本発明は、発泡制御性改質剤が本質的に不含の発泡した結晶性又は半結晶性の製造を包含する。

【0106】

本発明の別の態様は、最少量のフィラーを含む微孔性高分子材料の連続的押出を包含する。フィラーの添加は、流れ改質剤の添加の効果とは反対であると、即ち溶融強度を弱めるものと期待される。本発明の高い圧力降下速度を使用して、全混合物の重量に基づいて少なくとも約10重量%、あるいは少なくとも約25重量%、あるいは少なくとも約35重量%、あるいは少なくとも約50重量%の量でフィラーを有する結晶性及び半結晶性材料を含む

微孔性材料を達成することができる。本明細書に使用される「フィラー」とは、例えば充填されたポリオレフィンに存在できる当業者に公知のものを含む。代表的フィラーは、タルク、燃焼遅延剤等である。

【0107】

本発明の核形成器または核形成ダイのための核形成通路の配列及び数の選択を、以下の物理的原則を考慮して行うことができる。核形成は、材料における相分離による気泡の作成における開始状態である。最終気泡密度、元の材料の単位容量当たりの気泡の数は核形成部位の数に依存する。生成物密度は、気泡密度及び気泡寸法あるいはその代わりに空隙比の関数である。気泡寸法はまた、核形成部位の数及び存在する気体の量等に関連する。従って、核形成数の制御は、連続的微孔性加工に非常に重要である。古典的核形成理論は、式1による数多くのパラメータの関数としての核形成速度(N ;1/秒)を示している。 10

【0108】

$$N = C \cdot f \exp(-\Delta G/kT) \quad (1)$$

式中、 C は気体分子の濃度であり、 f は核を結合する気体の分子に関する振動因子であり[1/秒]、 ΔG は、核形成の活性化エネルギーであり、 k はボルツマン定数であり、そして T は温度である。 ΔG は、式2に従って定義することができる。

【0109】

$$\Delta G = (16\pi r^3) / (3(\Delta P)_2) \quad (2)$$

式中 g は表面エネルギーであり、そして ΔP は飽和圧力までへの圧力降下である。式(1)は、核形成速度が気体分子の濃度に比例し、そして気泡密度は核形成温度が高くなりそして圧力降下が大きくなるに従って高くなることを示している。 20

【0110】

核形成と拡散との間の運動態様を考慮しなければならない。特徴的核形成時間は、特徴的長さ(気泡の直径)及び拡散性の関数である。核形成と気泡成長の間の溶解した気体の競合を避けることによって気泡密度を最大化するために特徴的拡散時間、 Δt_d 、が特徴的核形成速度、 Δt_m 、よりも非常に大きいことが必要である。無次元(dimensionless)分析は、式(3)における基準を示す。

【0111】

$$\Delta t_m / t_d = D / (N \cdot d^5) \ll 1 \quad (3)$$

式中、 D は拡散性であり、 N は核形成速度であり、そして d は特徴的長さである。 30

式(1)から、気体分子の濃度及び飽和圧力に対する圧力降下の度合いが気泡密度の制御に重要な因子であることが判る。連続微孔性加工において、最大量の気体濃度及び拡散性は気体及び重合体の種類に依存する。重合体及び気体を与えられた際に、圧力降下はパイプを通じた流れに周知のげんそくにより決定できる重要なプロセス変数である。式(4)は、圧力降下がペギ法則粘度モデル、パイプの直径パイプのランド長さ及び容量流速に依存していることを示す。

【0112】

$$\Delta P = 4m \cdot \{[(8(3 + 1/n)Q) / (\pi d^3)]^n \cdot L\} / d \quad (4)$$

式中 ΔP は圧力降下であり、 m 及び n はペギ法則定数であり、 L はパイプのランド長さであり、 d はパイプの直径であり、そして Q は容量流速である。 40

【0113】

圧力降下速度は、連続微孔性加工における核形成のための別の重要な因子である。圧力降下は、圧力降下及びパイプ中の滞留時間を計算することによって決定することができる。式(5)は、圧力降下速度 dP/dt が粘度、パイプ直径及び容量流速の関数であることを示している。

【0114】

$$dP/dt = 16m \cdot \{[(8(3 + 1/n)Q) / (\pi d^3)]^n \cdot Q\} / \pi d^3 \quad (5)$$

核形成器の設計は、流れが高いせん断速度領域において不安定となるので重合体流れのせん断速度により拘束される。

【0115】

本発明のこれらの及び他の実施形態の作用は、以下の実施利からより十分に理解されるであろう。以下の実施例は、本発明の利点を説明するためのものであり、本発明の全ての範囲を説明するものではない。

【0116】

以下の略語を以下の実施例のために適用する。

L = 穴の長さ
 d = 穴直径
 N = 穴の数
 V_f = 最終押出物の粘度
 A_f = 押出物の断面積
 A_0 = 全穴の断面積総計
 r_f = 微孔性プラスチックの密度
 r_0 = 発泡前のプラスチック／CO₂ 溶液の密度
 M = 押出出力の塊流速
 r_0 = 各穴の直径
 V_0 = 出口における未発泡材料の密度
 g = セン断速度

10

【実施例】

【0117】

実施例 1

20

下記の実施例は本発明におけるダイの限界寸法を、近似式分析を用いて、決定するための工程を記載したものである。かかる実施例により、当業者は、微孔性プラスチックを作るために用いることが可能な別種のダイの設計を行うことができるようになるが、そのことは、本発明の請求の範囲の中に含まれるものである。

【0118】

もしプラスチックが3方向すべてに一様に膨張すると仮定すると、微孔性プラスチックの密度 ρ_f の、形成されていないプラスチックの密度 ρ_0 に対する割合は、最初の近似として、下記の式で表すことができる。

$$\rho_f / \rho_0 = (1/a)^3 \quad (6)$$

30

ここで a は、発泡中の線膨張比率をあらわす。式 6 は、密度を二分の一にしたい場合は、線膨張比率が約 1.26 でなくてはならないということをあらわしている。

【0119】

もしダイが、プラスチックが押し出し成形される際に、多数の円孔を有するとすると、孔の領域の、押し出し成形されたものの最終的な総領域に対する領域比率によって、最初の近似から、最終的な密度が決定される。かかる連続関係は下記の式を必要とする：

$$M = \rho_f A_f V_f = \rho_0 A_0 V_0 \quad (7)$$

40

ここで、 ρ = (密度)、 A = (領域)、 V = (速度)、(下付の f) = (発泡させたもの)、(下付の 0) = (発泡させてないもの)、をそれぞれあらわす。 $V_f = a V_0$ と仮定すると、領域比率は下記の式であらわすことができる：

$$A_f / A_0 = a^2 \quad (8)$$

ここで A_0 は各々の孔の領域 A_i に孔の数 N を掛けたものである。望ましい密度減少を与えるために必要な孔数は、下記の式であらわされる：

$$N = A_f / (a^2 A_f) \quad (9)$$

50

もし押し出し成形器が質量流量速度 M で加工処理できると仮定すると、各々の孔に対する流量速度を計算することができる。孔あたりの体積流量速度 q_i は質量流量速度と関係させて、下記の式であらわされる：

$$q_i = M / N \rho_0 \quad (10)$$

一つの孔に対する流量速度は圧力の微変化量 Δp と関係させて下記の式であらわされる：

$$q_i = [(\pi r_0^3) / (1/n + 3)] [r_0 / 2m] (\Delta p / L)^{1/n} \quad (11)$$

10

ここで L = (孔の長さ)、 r_0 = (孔の直径)、そして m 及び n は下記の式であらわされる力法則の粘度モデルに対する物質係数である：

$$\eta = m (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (12)$$

【0120】

式9は孔の長さに対して Δp で解くことができる。上記の式を用いることによって、所定の流量速度並びに必要な圧力の微変化量及び圧力の微変化速度における、所定のプラスチックを加工するために要求される孔の概数を計算することができる。例えば、比重が0.3であるポリスチレンの微孔性泡を作りたい、流量速度が 200 lbs/h の場合、各々の直径が0.018インチである130の孔を用いると良い。圧力の微変化量及び圧力の微変化速度は、孔に対してそれぞれ 44 MPa 及び 4 GPa/s と計算され、ここにおいて m を $17,420 \text{ N s}^{0.2} / \text{m}^2$ 及び n を0.3と仮定したが、かかる数値は 430°D における衝撃等級のポリスチレン (Novacore/Monsanto 3350) に対して報告されているものである。粘度は CO_2 の濃度及び作業温度に影響されるので、かかる計算結果を洗練されたものとするためには、実際の粘度のデータを用いるべきである。さらに、孔中の圧力は、プラスチックがダイに入るまで、プラスチック/ガス溶液を一相に保つために、十分高くなくてはならない。実際は、かかる圧力は孔の長さを通して減少し、及びそれゆえに大きい圧力の微変化速度が必然である。

20

【0121】

30

実施例2：微孔性物質用の直列ワイヤー押し出し成形システム

2インチ、 $32/1 \text{ L/D}$ の第一押し出し成形器及び2.5インチ、 $34/1 \text{ L/D}$ の第二押し出し成形器を含む、直列の押し出し成形ライン (アクロン エクストゥルuder、カナル フルトン社製、オハイオ) を配列した。 CO_2 を第一成形器に導入するための導入システムを、送り込み部分から約20直径の距離に位置させた。導入システムは、円周状、放射状に等間隔でおかれた4つのポートを含有し、各々のポートは176のオリフィスを含有し、各々のオリフィスは0.02インチの直径を有しており、合わせて704のオリフィスがある。

【0122】

第一押し出し成形器には、一般的な第一段階の送り込み部分、過渡部分及び調量部分を含有し、さらに発泡剤分散のためのマルチフライト (4フライト) 混合部分を含有するという、二段スクリュウを装備した。かかるスクリュウは、第一段階の調量部分及び発泡剤導入点間の圧力の微変化量が最小化されてる際の、発泡剤の高圧導入用に設計された。かかる混合部分は、導入ポートにおいて切れ目の無い4つのフライトを含有するため、オリフィスはフライトによって拭われた (開けられ及び閉じられた)。80RPMのスクリュウ速度において、各々のオリフィスは一秒あたり5.3回の頻度で拭われた。かかる混合部分及び導入システムにより、発泡剤及び重合物質の一層溶液を非常に迅速に得ることができた。

40

【0123】

前記の導入部分は、 5500 psi にも達する圧力のもと、 0.2 乃至 12 lbs/h

50

rとなる発泡剤の質量流量度を正確に測定するために、空気作動制御バルブを含有した。

第二押し出し成形器には、深いチャンネルと切れ目の無い3つのフライトを有する冷却スクリーンを装備し、このことにより、発泡剤導入部分と核形成点（今回の場合はダイ）の入り口との間における、微孔性物質前駆体の圧力プロファイルを、1500 psiより大きくなることのないように、そして多くの場合はかなりそれより低く保つことが可能となった。

【0124】

かかるシステムには、第二押し出し成形器の出口において、90度アダプター及び水平に据え付けた移動チューブを装備し、そのことにより、移動チューブの終わりに据え付けたGenca LovolTM（クリヤーウォーター社製、フロリダ）クロスヘッドを通してワイヤーを供給することが可能となった。7度内包テーパーを有する、出口のO.D.が0.0291インチであるダイを用いた。0.021インチのダイヤモンドチップを用いた。

【0125】

24 AWG 固体銅ワイヤーを、クロスヘッドの前方の標準的分配システム、ストレートナ、及び予熱器を利用して、クロスヘッドに供給した。冷却溝、ニップロール引き抜き具、及び巻き取り器をクロスヘッドの下流に設置し、ワイヤーを冷却して拾い上げた。

【0126】

放風弁を移動チューブ中に位置させ、小さいワイヤーの薄い被覆に対する適切な流量制御を行った。

【0127】

実施例3：微孔性物質の押し出し成形。難燃剤高密度ポリエチレンを24 AWG 固体銅ワイヤーへ

ポリエチレン錠剤（ユニオンカーバイド社製、UNIGARD-HPTM DGD A-1412 Natural、1.14 g/cc）を、第一スクリーンのホッパーから実施例2に記載の押し出し成形システムへと、重力供給した。第一スクリーンの速度は15 RPMであり、総出力（ブリード及びダイ）として15 lbs/hrの微孔性物質を与えた。第二スクリーンの速度は3 RPMであった。第二押し出し成形器の外筒温度は、第二押し出し成形器の末端で測定した融点336°を保つように設定した。CO₂ 発泡剤を0.54 lbs/hrの速度で導入し、溶解物中に3.6重量%の発泡剤を存在させた。導入ポートとクロスヘッドの入り口との間の圧力プロファイルを、3400 psiと4040 psiの間で維持した。約1.2 lbs/hrの流体微孔性物質前駆体がクロスヘッド中を流れ、かかる流量は放風弁を調節することによって制御した。

【0128】

図15及び16は、ワイヤーを取り除いた後の、本実施例の微孔性物質ワイヤー被覆横断面のSEM画像の写真複写であり、十分均一で平均サイズが約20ミクロンであり、最大セルサイズが25ミクロンであるセルが見受けられる。物質密度は約0.96 g/ccであり、セル密度は約40×10⁶ セル/ccであった。平均被覆厚みは約0.005インチであった。

【0129】

実施例4：非常に薄い微孔性物質の押し出し成形。難燃性ポリオレフィンワイヤーの24 AWG 固体銅ワイヤーへの被覆

難燃剤充填ポリオレフィン、極薄の微孔性絶縁被覆として、24 AWG 固体銅ワイヤーへと押し出し成形被覆した。

【0130】

実施例2に記載のものと類似の直列押し出し成形システムを使用した。かかるシステムは、1.5インチ、33:1 L/D 第一押し出し成形器、2インチ、24:1 L/D 第二押し出し成形器、圧力型ダイ（0.0393インチの直径）を備えたクロスヘッド、ワイヤー分配器、ワイヤー予熱器、ワイヤーストレートナ、冷却溝、ベルト巻き上げ型引き抜き具、及び巻き取り器を含有していた。乾燥ホッパーを、プレコンディションポリマー錠

10

20

30

40

50

剤に対して、過剰の水分を取り除くために使用した。

【0131】

難燃剤充填ポリオレフィンを、乾燥ホッパーから押し出し成形システムへと、重力供給した。第一スクリュウの速度は40RPMであり、それから計算された質量流量速度は27.1lb/hr（ブリードポートを使用しなかった）であった。第二スクリュウの速度は8RPMであった、第二押し出し成形器の外筒設定温度を、押し出し成形器の末端における融点400・（204℃）を維持するように設定した。CO₂発泡剤を、0.1lb/hrの速度で導入することにより、物質中に、ポリマーの重量に対して0.9%の発泡剤が存在するようにした。導入ポートとクロスヘッドの入り口との間の圧力プロファイルを、それぞれ4100psiと3600psiの間に維持した。ダイの前方の推定圧力は1500psiであった。ワイヤーライン速度は約600fpmであった。初期冷却長がダイの出口から10インチの距離にある冷却溝によって、微孔性物質の0.016インチの厚さの被覆を、48%の物質減少率で（計算された物質密度は名目上0.73g/cc）、制作した。冷却溝の初期冷却長がダイの出口から91インチの距離になるように置き直すことによって（その他は同一条件）、減少率が固体物質の27%である0.013インチの厚さの被覆を達成した。

【0132】

図17及び18は、ワイヤーを取り除いた後の（必要とされる破壊プロファイルの創造を容易にするため）、生じた0.016インチの厚さの微孔性物質ワイヤー被覆横断面のSEM画像の写真複写である。セルの大きさは約8ミクロン乃至約10ミクロンの直径の範囲内にある。図19及び20は、ワイヤーを取り除いた後の、0.013インチの厚さの微孔性ワイヤー被覆横断面のSEM画像の写真複写である。セルの大きさは約5ミクロン乃至約10ミクロンの直径の範囲にある。

【0133】

本実施例の微孔性物質ワイヤー被覆を、本質的に導体（ワイヤー）に囲ませて固定し、微孔性物質被覆の内部表面と導体の外部表面との間に認識できる隙間がないようにした。図24はワイヤー被覆試料の光学顕微鏡写真の写真複写であり、かかる試料については、ワイヤーを除去してはなく、エポキシ樹脂の上に置かれており、微孔性物質の被覆及びワイヤーの横断面を示すために切断してある。図24における明るい領域は銅の導体であり、暗い領域は微孔性物質ワイヤー被覆である。

【0134】

0.016インチの厚さのワイヤー被覆試料を、ワイヤーを除去する前に、UL444セクション6.2粉砕耐性試験に提出し、すべての試料が合格した。

【0135】

実施例5：非常に薄い微孔性物質の押し出し成形。難燃性ポリオレフィンワイヤーの24AWG固体銅ワイヤーへの被覆

難燃剤を充填したポリオレフィン錠剤を、ホッパーから実施例4に記載の直列押し出し成形システムへと重力供給した。第一スクリュウ速度は55RPMで、ワイヤーに対して13.7lbs/hr、及びブレードポットを通して17.8lbs/hrの計算された質量流量速度を与えた。第二スクリュウ速度は、11RPMに設定した。第二押し出し成形器の外筒設定温度を、押し出し成形器の末端において、400・（204℃）の融点を維持できるように設定した。CO₂発泡剤を、名目上一時間あたり0.1lbsの速度で導入したところ、ポリマー重量あたり0.7%の発泡剤が物質中に存在するようになった。導入ポートとクロスヘッドの入り口との間の圧力プロファイルは、4900psiと4100psiとの間であった。ダイの前方の概算圧力は2000psiであった。ワイヤーライン速度は約820fpmであった。直径が0.032インチのダイを用いた。初期冷却長がダイの出口から19インチである冷却溝によって、微孔性物質の0.007インチの厚さの被覆を、20%の密度減少率で（固体物質からは、計算された物質の密度は名目上1.13g/ccであった）、作製した。

【0136】

図 2 1 及び 2 2 は、ワイヤーを取り除いた後の、生じた 0.007 インチの厚さの微孔性物質ワイヤー絶縁被覆横断面の SEM 画像の写真複写である。セルの大きさは約 5 ミクロン乃至約 10 ミクロンの直径の範囲内である。

【0137】

図 2 3 は、本実施例のワイヤー被覆試料（ワイヤーを除去していない）の光学顕微鏡写真の写真複写であり、かかる試料は、エポキシ樹脂の上に置かれており、微孔性物質の被覆及びワイヤーの横断面を示すために切断した（明：銅の導体；暗：押し出し成形ワイヤー被覆）。

【0138】

0.007 インチの厚さのワイヤー被覆試料を、ワイヤーを除去する前に、UL444 セクション 6.2 耐圧試験に提出し、すべての試料が合格した。

【0139】

実施例 6：微孔性物質のための直列押し出し成形システム

アクリル直列押し出し成形器を実施例 2 に記載の方法で、しかしながら実施例 2 に記載のアダプター、移動チューブ、クロスヘッド、ダイ、ワイヤー分配器及び巻き取り器、並びにブレードを含まずに、配列した。その代わりに、第二押し出し成形器の末端に、ダイアダプター並びに 0.080 出口オリフィス及び 0.60 ランド長の円筒ロッドダイを設置した。かかるダイアダプターに、ダイに入る直前の融点及び圧力を測定するためのタップを装備した。

【0140】

かかるシステムは計測部分を含有し、そのことによって、発泡剤導入ポートの直前とダイへ入っていく点との間において、直列システムを通して少なくとも 6 ヶ所での圧力及び融点の測定ができるようになり、物質の状態を正確に観測することが可能になった。溶解物流の分散を避けるために、スクリュウに沿って、赤外線装置を用いて融点を測定した。

【0141】

実施例 7（対照実験）：非微孔性ポリエチレンテレフタレート（PET）の押し出し成形

PET 錠剤（ウェルマン社製、0.8 IV、ボトル等級レジン）を、コネール（フランクリン社製、ペンシルバニア）乾燥システム中で、使用の直前に 350 ° で 4 時間乾燥した。かかる錠剤を、乾燥ホッパーから実施例 6 に記載の押し出し成形器システムへと、重力供給した。第一スクリュウ速度は 26 RPM であり、総出力約 531 lbs/hr の物質を与えた。第二スクリュウの速度は 5 RPM であった。第二押し出し成形器の外筒温度を、第二押し出し成形器の終わりで測定した融点 532 ° を維持するように設定した。CO₂ 発泡剤を 1.01 lbs/hr の速度で導入することにより、溶解物中に 2.0 % の発泡剤が存在するようにした。導入ポートとダイの入り口との間の圧力プロファイルを、2910 psi と 3100 psi の間に維持した。ダイに対する微圧力変化速度は 2.2 GPa/sec であった。

【0142】

図 2 5 は押し出し成型物横断面の SEM 画像の写真複写であり、平均サイズが約 100 ミクロン乃至約 300 ミクロンである比較的大きくて、非均一なセルを示している。

【0143】

実施例 8：微孔性ポリエチレンテレフタレート（PET）の押し出し成形

パラメータ及び装置は、実施例 7 に記載のものと同様のものを選択したが、例外として第一スクリュウの速度を 41 RPM とし、そのことによって微孔性物質の総出力は約 851 lbs/hr となった。CO₂ 発泡剤を 1.71 lbs/hr の速度で導入することにより、溶解物中での発泡剤を 2.0 重量%に、及び導入ポート部分とダイの入り口との間の圧力プロファイルを 3210 psi と 3430 psi の間にすることを達成した。ダイに対する微圧力変化速度は 3.9 GPa/sec であった。

【0144】

図 2 6 は、押し出し成型物横断面の SEM 画像の写真複写であり、平均サイズ約 20 ミクロンの実質上均一なセルをあらわしており、最大セルサイズは約 40 ミクロンであった

。物質密度は、約 $40 \text{ lbs} / \text{ft}^3$ であり、セル密度は約 $2.5 \times 10^8 \text{ cells} / \text{cm}^3$ であった。

【0145】

本実施例は、実施例7と合わせて、高い微圧力変化速度によって、固定された発泡剤の重量%及び融点において、小さいセルを有する高密度のセルが得られることを実験的に例証したものである。

【0146】

実施例9（対照実験）：難燃性ポリエチレン（FRPE）の押し出し成形

FRPE 錠剤（ユニオンカーバイド社製、UNIGARD-HPTM DGD A-1412 Natural、 $1.14 \text{ g} / \text{cc}$ ）を、第一押し出し成形器のホッパーから、実施例6に記載のシステムに加えて、90度アダプター及び移動チューブの末端に Genca LovolTM（クリヤーウォーター社製、フロリダ）クロスヘッドを有する第二押し出し成形器の出口に水平に設置された移動チューブ、を含有するシステムに対して重力供給した。放風弁を移動チューブ中に置くことにより、ダイを通して適切な流量を達成した。

【0147】

第一スクリュウの速度は 25 RPM であり、物質の総出力は約 $32 \text{ lbs} / \text{hr}$ であった。第二スクリュウの速度は 8 RPM であった。第二押し出し成形器の外筒温度を、第二押し出し成形器の終わりで測定した融点 331° を維持するように設定した。 CO_2 発泡剤を、 $0.84 \text{ lb} / \text{hr}$ の速度で導入することにより、溶解物中の発泡剤を 2.6 重量%にした。導入ポートとダイの入り口との間の圧力プロファイルを 2800 psi と 2280 psi の間に維持した。

【0148】

図27は、押し出し成型物横断面のSEM画像の写真複写であり、セルの平均サイズが約 25 ミクロン乃至約 50 ミクロンであることをあらわしている。物質密度は約 $0.8 \text{ g} / \text{cc}$ であり、セル密度は約 $15 \times 10^6 \text{ cells} / \text{cc}$ であった。かかる押し出し成型物は非均一な分布を有しており、物質の中心においてはスキン近傍の領域と比較してかなり大きなセルがあり、押し出し成型物の中心付近においてはセル密度の明らかな減少が見受けられた。

【0149】

実施例10：微孔性難燃性ポリエチレン（FRPE）の押し出し成形

パラメータ及び装置は、実施例9に記載のものと同様のものを選択したが、例外として微孔性物質の総出力を約 $27 \text{ lbs} / \text{hr}$ とした。 CO_2 発泡剤を溶解物中で 3.1 重量%の発泡剤密度で存在させ、導入ポート部分とダイの入り口との間の圧力プロファイルを 3520 psi と 3350 psi の間にすることを達成した。ダイに対する微圧力変化速度は $1.1 \text{ Gpa} / \text{sec}$ であった。

【0150】

図28は、押し出し成型物横断面のSEM画像の写真複写であり、平均サイズ約 $17 - 25$ ミクロンの実質上均一なセルをあらわしており、最大セルサイズは約 35 ミクロンであった。物質密度は、約 $0.85 \text{ g} / \text{cc}$ であり、セル密度は約 $61 \times 10^6 \text{ cells} / \text{cm}^3$ であった。

【0151】

本実施例は、実施例9と合わせて、高い微圧力変化速度によって、本質的に等しい発泡剤の重量%及び融点において、小さいセルを有する高密度のセルが得られることを実験的に例証したものである。

【0152】

実施例11：微孔性物質に対する長い単押し出し成形システム

NRM（ポーカタック社製、コネティカット） 4.5 インチ $44 / 1 \text{ L} / \text{D}$ 長単押し出し成形ラインに、供給部分から約 25 直径の距離におかれた、 CO_2 を導入するための導入システムを装備した。かかる導入部分は、円周状、放射状に等間隔でおかれた4つのポ

ートを含有し、かかる各々のポートは417のオリフィスを含有し、総量1668の各々のオリフィスは0.02インチの直径を有していた。

【0153】

かかる押し出し成形器に、一般的な一段供給部分、障壁フライト移行部分、及び測定部分を含有する二段スクリュウを装備し、さらに発泡剤の分散のためにマルチフライト（6つのフライト）混合部分を装備した。かかるスクリュウは、第一測定部分と発泡剤導入点との間における最小化された圧力微変化での、発泡剤の高圧導入用に設計された。かかるスクリュウの第二段階は、6つのフライトが導入部分において切れ間がないためにオリフィスがフライトによって拭われる（開かれて閉じられる）という6つのフライトを有する混合部分を含有していた。80RPMのスクリュウ速度において、各々のオリフィスはフライトによって、一秒間に8回の頻度で拭われた。かかる混合部分及び導入システムにより、発泡剤及びポリマー物質からなる単相溶液を非常に迅速に調製できた。5500psiにも達する圧力下、0.21lbs/hr乃至501lbs/hrとなる発泡剤の質量流量を正確に測定するために、かかる導入部分は空気作動制御弁を含有した。

10

【0154】

スクリュウの第二段階にもまた、深いチャンネルと3つの切れ間のないフライトを有する冷却部分を装備し、かかる冷却部分によってポリマー溶解物流を冷却することが可能となった。

【0155】

かかるシステムは、押し出し成形器の末端において、ダイアダプター並びに、間隔が0.34インチ、内径が0.4インチ及びランド長が2インチである円筒状環状ダイを含有した。かかるダイアダプターに、ダイに入る直前の融点及び圧力を測定するためのタップを装備した。

20

【0156】

かかるシステムは計測部分を含有し、そのことによって、発泡剤導入ポートの直前とダイへ入っていく点の間で、システムを通して少なくとも7ヶ所での圧力及び融点の測定が行えるようになり、物質の状態を正確に観測することが可能になった。溶解物流の分散を避けるために、スクリュウに沿って、赤外線装置を用いて融点を測定した。

【0157】

実施例12：非微孔性充填物質の押し出し成形。可塑ポリビニルクロライド（PVC）

30

PVC錠剤（約1.3重量%の充填剤、高い可塑性）。かかる錠剤を、ホッパーから実施例11に記載の押し出し成形器システムへと、重力供給した。第一スクリュウ速度は30RPMであり、総出力約2461lbs/hrの物質を与えた。冷却部分の外筒温度を、押し出し成形器の終わりで測定した融点約300°を維持するように設定した。CO₂発泡剤を2.5b/hrの速度で導入することにより、溶解物中にPVC及び可塑剤の重量あたり1.6重量%の発泡剤が存在するようにした。ダイに対する微圧力変化速度は0.3GPa/secであった。

【0158】

図29は押し出し成型物横断面のSEM画像の写真複写であり、200ミクロン以上の、非常に大きくて、非均一なセルを示している。物質密度は約0.96g/ccであり、セル密度は約 3×10^4 cells/ccであった。

40

【0159】

実施例13：微孔性充填物質の押し出し成形。可塑ポリビニルクロライド（PVC）

システム及びパラメータは、実施例12に記載のものと同様のものを選択したが、例外としてダイ間隔を0.012インチ、内径を0.538インチ、ランド長を0.25インチとした。第一スクリュウ速度は15RPMであり、総出力約1761lbs/hrの物質を与えた。CO₂発泡剤を1.951b/hrの速度で導入することにより、溶解物中にPVC及び可塑剤の重量あたり1.7重量%の発泡剤が存在するようにした。ダイに対する微圧力変化速度は6.9GPa/secであった。

【0160】

50

図30は、押し出し成型物横断面のSEM画像の写真複写であり、平均サイズ約20ミクロンの実質上均一なセルをあらわしており、最大セルサイズは約35ミクロンであった。物質密度は、約 0.88 g/cc であり、セル密度は約 $8 \times 10^7 \text{ cells/cm}^3$ であった。

【0161】

本実施例は、実施例12と合わせて、高い微圧力変化速度によって、本質的に等しい発泡剤の重量%及び融点において、小さいセルを有する高密度のセルが得られることを実験的に例証したものである。

【0162】

実施例14：非微孔性ポリプロピレンの押し出し成形

システムは、実施例6に記載と同様のものを用いたが、例外としてダイランド長を1.2インチとした。ポリプロピレン錠剤（PP1602-WF、カンタムケミカル社製、シンシナティ）を、ホッパーから押し出し成形器システムへと、重力供給した。第一スクリュウ速度は11.5RPMであり、総出力約14.4lbs/hrの物質を与えた。第二スクリュウ速度は4.8RPMであった。第二押し出し成形器の外筒温度を、第二押し出し成形器の末端で測定した融点約400°を維持するように設定した。CO₂発泡剤を1.04lb/hrの速度で導入することにより、溶解物中に7.2重量%の発泡剤が存在するようにした。導入ポートとダイの入り口との間における圧力プロファイルは890psiと1090psiの間に維持した。ダイに対する微圧力変化速度は0.15GPa/secであった。

【0163】

図31は、押し出し成型物横断面のSEM画像の写真複写であり、平均サイズ約150ミクロンの比較的大きいセルをあらわしている。物質密度は、約 0.57 g/cc であり、セル密度は約 $322 \times 10^3 \text{ cells/cm}^3$ であった。

【0164】

実施例15：微孔性ポリプロピレンの押し出し成形

システム及びパラメータは、実施例14に記載のものと同様のものを、下記の例外と共に用いた。ダイ直径を0.04インチ、ダイランド長を0.688インチとした。第一スクリュウ速度は60.5RPMであり、総出力約45lbs/hrの物質を与えた。第二スクリュウ速度は20RPMであった。CO₂発泡剤を3.0lb/hrの速度で導入することにより、溶解物中に6.7重量%の発泡剤が存在するようにした。導入ポートとダイの入り口との間における圧力プロファイルは2010psiと3420psiの間に維持した。ダイに対する微圧力変化速度は15GPa/secであった。

【0165】

図32は、押し出し成型物横断面のSEM画像の写真複写であり、平均サイズ約20ミクロンの本質的に均一なセルをあらわしている。物質密度は、約 0.44 g/cc であり、セル密度は約 $246 \times 10^6 \text{ cells/cm}^3$ であった。

【0166】

実施例16：相対的連続気泡微孔質FRPEの押出

実施例16および17は、CO₂の増加する濃度が連続気泡構造を生じることを示す。

【0167】

ダイ直径が0.06インチでランドの長さが0.688インチのストレート円筒形ダイを、Genca Lovolヘッドの代わりに移送管に取り付けたことを除いて、実施例9のようなシステムを使用した。

【0168】

第一スクリュウの速度は80.1RPMで、約98.8lbs/時の材料の全出力を与えた。第二押出機のパレル温度を、第二押出機の端で測定して約340°Fの熔融温度を維持するように設定した。CO₂発泡剤を5.0lb/時の速度で射出し、溶融体中5.1重量%の発泡剤となった。射出受口とダイの入口との間の圧力プロファイルは、2370～3940psiに維持された。ダイを通じての圧力低下速度は7.5GPa/秒だっ

た。

【0169】

図33は、約10～20ミクロンの平均サイズの気泡を有する相対的連続気泡微孔質物質を示す押出物の断面図のSEM像のフォトコピアである。物質密度は約0.85 g/ccで、気泡密度は約 196×10^6 気泡/秒だった。

【0170】

実施例17：相対的独立気泡微孔質FRPEの押出

実施例16のシステムが使用された。第一スクリュウの速度は30.2 RPMで、約39.4 lbs/時の材料の全出力を与えた。第二スクリュウの速度は8 RPMだった。第二押出機のパレル温度を、第二押出機の端で測定して約340°Fの熔融温度を維持するように設定した。CO₂発砲剤を1.081 lb/時の速度で射出し、溶融体中2.7重量%の発砲剤となった。射出受口とダイの入口との間の圧力プロファイルは、1640～2810 psiに維持された。ダイを通じての圧力低下速度は2.1 GPa/秒だった。

【0171】

図34は、約20ミクロンの平均サイズの気泡を有する相対的独立気泡微孔質物質を示す押出物の断面図のSEM像のフォトコピアである。物質密度は約0.76 g/cc（比較的低い）だった。気泡密度は約 119×10^6 気泡/ccだった。吸湿性は、実施例16の連続気泡物質のその半分以下だった。低物質密度および低吸湿性は、相対的により独立気泡の構造を示す。

【0172】

実施例18：多穴ニュクリエーターを含むフラット圧力プロファイル押出システム

下記を例外として、実施例6のパラメーターおよび装置が選ばれた。59 RPMのスクリュウ速度で、それぞれのオリフィスが1秒につき3.9回のふき取り頻度でフライトによりふき取られるように、スクリュウは設計された。

【0173】

多穴ニュクリエーター（66、図1）は、その長さによって断面寸法が変わらない88の円筒形造核通路を含んでいた。各造核通路は0.031インチの穴直径および0.394インチのランド長さを有していた。

【0174】

さらに、押出物スタンドを、ダイ面から約1インチ離れた位置での散水を用いてダイからの流出で冷却した。噴霧システムで使用した水の温度は約70°Fだった。

【0175】

実施例19：多穴ニュクリエーターを用いる微孔質ポリエチレンテレフタレート（PET）の押出

本実施例は、発砲、低I.V.、未改質標準製造等級、低密度の結晶性高分子物質の製造を示す。実施例7のようにPETペレットが得られ、加工された。実施例18のようなシステムが使用された。第一スクリュウの速度は59 RPMで、約116 lbs/時の材料の全出力を与えた。第二スクリュウの速度は18 RPMだった。第二押出機のパレル温度を、第二押出機の端で測定して約451°Fの熔融温度を維持するように設定した。CO₂発砲剤を7.61 lb/時の速度で射出し、溶融体中6.5%の発砲剤となった。CO₂発砲剤およびポリマーの単相溶液が、発砲剤の射出後1秒以下で、特別には約0.6秒以内で造られた。多穴ニュクリエーターを通じての圧力低下速度は0.80 GPa/秒だった。大変フラットな圧力プロファイルが、射出後に達成された圧力の間に維持され、多穴ニュクリエーターの造核通路の入口は、大変フラットなプロファイルで4100～4520 psiだった（図35）。

【0176】

図36は、約65ミクロンの最大気泡サイズを有する、約40ミクロンの平均サイズの実質的に均一な気泡を示す押出物の断面図のSEM像のフォトコピアである。物質密度は約5 lbs/ft³で、気泡密度は約 4.5×10^8 気泡/cm³だった。

【0177】

10

20

30

40

50

実施例 20-21：微孔質無充填ポリビニルクロリド（PVC）の押出

下記を例外として、実施例 11 のシステムおよびパラメーターが選ばれた。押出機には、ストレートランドおよび周囲への出口つきの棒押出ダイが備わっていた。可塑剤を有する PVC ペレットが得られ、押し出された。

【0178】

実施例 20：1321 lbs / 時の流速が確立された。CO₂ 発砲剤を射出し、7.5 重量%で発砲剤を確立した。ダイを通じての圧力低下速度は 2.75 GPa / S だった。ダイは 95 ミルの直径の円形開口と、1.52 インチのランド長さとを有していた。60 ミクロンの平均気泡サイズを有する微孔質物質が製造された。

【0179】

実施例 21：2711 lbs / 時の流速が確立された。6.83 %の CO₂ 発砲剤が導入され、圧力低下速度は 4.17 GPa / S だった。ダイは実施例 20 のものと同じだった。45 ミクロンの平均気泡サイズを有する微孔質物質が得られた。

【0180】

実施例 22-26：微孔質充填ポリビニルクロリド（PVC）の押出

周囲条件への環状ストレートランドダイが使用され、約 1 / 3 重量%の充填剤（可塑化）を含む PVC ペレットが使用されたことを除いて、実施例 20 および 21 のシステム、パラメーターおよび物質が選ばれた。下記の表 2 は、パラメーターおよび結果を示す。ガス%は、PVC および可塑剤の 1 lb につきの CO₂ 1 lb s に基づく。

【0181】

【表 2】

表 2

実施例 No.	流量 lb / 時	dP / dt GPa / s	ガス %	ΔP psi	ギャップ ミル	ランド インチ	気泡 μ s
22	241	.33	3.06	2880	34	2	80
23	235	.36	3.94	3190	34	2	25
24	293	1.41	2.41	3640	20	.85	50
25	296	1.33	3.24	3400	20	.85	30
26	166	6.76	4.66	4570	12	.25	15

【0182】

実施例 27：滞留チャンバーにより調整可能なギャップリップダイから分離された環状ニョクリエーターからの微孔質物質の押出

NRM（Pawcatuck、コネチカット）2.5 インチ 42 / 1 LD ロング単一押出ラインには、供給部門から約 18 直径の距離に配置された CO₂ の射出のための射出システムが備わっていた。射出システムには、4 つの円周内で等分に間隔を取った、放射状に配置された受口が含まれ、それぞれの受口には 305 のオリフィスが含まれ、それぞれのオリフィスが 0.02 インチの直径で、全部で 1220 のオリフィスがあった。

【0183】

押出機には、従来の第一段階供給、バリヤーフライト転移、および計量の部門、それに続く発砲剤分散のためのマルチフライト（6 つのフライト）混合部門を含む 2 段階スクリュウが備わっていた。スクリュウは、第一段階計量部門と発砲剤射出箇所との間で、最小化圧力低下で発砲剤の高圧射出を実施するように設計されていた。スクリュウの第二段階には、オリフィスがフライトによりふき取られる（開閉）ように射出受口で壊れていない 6 つのフライトを有する混合部門が含まれていた。混合部門および射出システムは、発砲

10

20

30

40

50

剤と高分子物資との単相溶液の非常に早い確立を可能とした。

【0184】

射出システムには、0.2~121 b s /時の速度、5500 p s iまでの圧力で発砲剤の質量流速を正確に計量するために、空気作動制御弁が含まれていた。

スクリュウの第二段階にはさらに、ポリマーの熔融流れを冷却する能力を与えた、深溝を有する冷却部門、3フライトついで壊れたフライトを有する2フライト冷却部門が含まれていた。

【0185】

システムには、押出機の端に、ダイアダプター、および0.020インチのギャップ、0.88インチの内径、0.45~0.65インチのランド長さを有する円筒形環状ダイが含まれていた。ダイアダプターには、ダイに入る直前の熔融温度および圧力を測定するためのタップが備わっていた。 10

【0186】

システムには、物質の状態を正確に監視するために、ダイに入る箇所への発砲剤射出受口の前の位置の間で、システム全体を通じて少なくとも7箇所で熔融流れの圧力および温度を測定できる計測が含まれていた。スクリュウによって、熔融温度を赤外線装置で測定して、熔融流れの破裂を避けた。発砲シートの厚さを制御するためのニュクリエーターから下流への調整可能ギャップリップ部門が使用された。このダイは図37に示され、固定部門202および調整部門204からなるマンデル200を含む。調整部門は、位置206に円形シムを配置することにより、固定部門から離して配置できる。ダイ外部本体208が固定される。図示されるダイは、ダイのセンターラインから45°の角度212で分岐する環状流路210を有する。実験は70°の分岐角度を有するダイによっても実施された。ギャップ開口214は、20ミルの典型的な値からニュクリエーターの環状ギャップ216を変えることなく、シムの使用により20~50ミルに調整できる。 20

【0187】

可変ギャップリップダイが、ダイギャップの生成品の厚さへの影響を調査するために使用された。例として、約841 b /時の流速、約246 ° Fの熔融温度で、6重量% C O₂のポリスチレンを、25~50ミルのダイリップギャップ開口で70°の角度で分岐するダイに造形した。25ミルギャップについてほぼ位置218で測定された圧力は、予想したように、50ミルギャップについて測定した圧力(2060 p s i)よりも高かった(2710 p s i)。これらの実験において、発砲シートの厚さは、25ミルギャップのダイについては100ミルから50ミルギャップのダイの150ミルに増加した。これら2つのダイリップギャップの間の気泡サイズおよび気泡密度における差は、有意義とはみなされなかった。 30

【0188】

実施例28：先細ダイを使用した微孔質PETの押出

本実施例は、発砲、低I.V.、未改質標準製造等級、非常に低密度の結晶性高分子物質の製造を示す。下記を例外として、実施例6のパラメーターおよび装置が選ばれた。53RPMのスクリュウ速度で、それぞれのオリフィスが1秒につき3.5回のふき取り頻度でフライトによりふき取られるように、スクリュウは設計された。 40

【0189】

0.040インチの出口ODおよび18.4度の包含テーパーを有するダイが使用された。このダイのテーパー長さは0.750インチだった。黄銅の冷却ブロックがダイのテーパー長さ部門の外部に搭載された。この冷却ブロックには、テーパーの長さによってダイの温度を制御するために、ダイのテーパー長さ周辺に熱媒油の流れを可能とする溝が含まれていた。

【0190】

実施例7のようにPETペレットが得られ、加工された。実施例18のシステムが使用された。第一スクリュウの速度は53RPMで、約961 b s /時の材料の全出力を与えた。第二スクリュウの速度は18RPMだった。第二押出機のパレル温度を、第二押出機 50

の端で測定して約 472 ° F の溶融温度を維持するように設定した。CO₂ 発砲剤を 6.0 lb / 時の速度で射出し、溶融体中 6.3 % の発砲剤となった。CO₂ 発砲剤とポリマーとの単相溶液が、発砲剤の射出後 1 秒以下で、特別には約 0.6 秒以内で造られた。先細ダイを通じての圧力低下速度は 14.9 GPa / 秒だった。大変フラットな圧力プロファイルが、射出後に達成された圧力の間に維持され、多穴ニュクリエーターの造核通路の入口は、大変フラットなプロファイルにおいて 3,580 ~ 3,250 psi だった。

【0191】

図 38 は、約 65 ミクロンの最大気泡サイズをもつ、約 40 ミクロンの平均サイズの実質的に均一な気泡を示す押出物の断面図の SEM 像のフォトコピアである。物質密度は約 3.21 lbs / ft³ で、気泡密度は約 7.3 x 10⁸ 気泡 / cm³ だった。

10

【0192】

実施例 29：微孔質物質用タンデム押出ライン

27mm 40 : 1 L / D 逆転二軸スクリュース第一押出機 (American Leistritz Extruder、サマーヴィル、ニュージャージー)、および 21 / 246 : 1 L / D 単軸スクリュース第二押出機 (Akron Extruders、カナルフルトン、オハイオ) を含むタンデム押出ラインが、直角形状に配置された。100 lb / 時までの供給ができる損失重量フィーダーが、第一押出機の供給口の上に搭載された。正確に制御された出力のポリマーペレットが、損失重量フィーダー、および第一押出機に与えられた重力から計量された。第二押出機への CO₂ の射出のための射出システムが、第二押出機への入口から約 8 直径の位置に配置された。射出システムには、4 つの円周内で等分に間隔を取った、放射状に配置された受口が含まれ、それぞれの受口には 131 のオリフィスが含まれ、それぞれのオリフィスが 0.02 インチの直径で、全部で 524 のオリフィスがあった。

20

【0193】

二軸スクリュース第一押出機には、従来の供給、溶融、混合、換気、圧力発生部門を用いるマッチドペアスクリュースが備わっていた。スクリュースペアーは、高充填剤ローディングレベルの分散および圧力発生のために設計されていた。この第一押出機の出口は、長さが約 8 インチの短い接続アダプターを用いる第二押出機の入口に接続された。

【0194】

射出システムには、0.2 ~ 211 lbs / 時の速度、5500 psi までの圧力で発砲剤の質量流速を正確に計量するために、空気作動制御弁が含まれていた。

30

第二押出機には、溶融供給、発砲剤分散、ポリマー / 発砲剤ブレンドの冷却を与えるために特別に設計されたスクリュースが備わっていた。溶融供給部門は、発砲剤射出に先立って均一なポリマーの流れおよびポリマー密封を与えるために設計された浅い一条ねじ部門だった。この部門には、オリフィスがフライトによりふき取られる (開閉) ように射出受口で壊れていない 6 つのフライトを含む多条ねじ発砲剤分散部門が続いた。35 rpm のスクリュース速度で、各オリフィスが 1 秒につき 3.5 回のふく取り頻度でふき取られた。スクリュースの冷却部門は、ポリマーを冷却し、微孔質物質前駆体の圧力プロファイルを維持するために、発砲剤の射出と約 1,500 psi しか変化しないニュクリエーション箇所 (この場合ダイ) への入口との間に与えられた深溝、三条ねじ部門だった。

40

【0195】

システムには、第二押出機からの出口に、ダイアダプターおよび 10 インチ幅のフラットダイ (Production Components、オークレール、WI) (図 37) が備わっていた。ダイアダプターには、ダイへ入る直前に溶融温度および圧力を測定するためのタップが備わっていた。フラットダイには、従来のコートハンガータイプの流動分布溝、および屈曲リップ調整システム、および 0.188 インチのランド長さを有する 0.000 ~ 0.040 インチの流出ギャップを与えるダイリップセットを含んでいた。

【0196】

さらに、従来の三本ロールスタックおよびテンションワインダーが与えられた。三本ロールスタックには、6 インチ直径のロール、および 65 ° F ~ 200 ° F のロール温度調

50

整を与える温度制御ユニットが備わっていた。

【0197】

実施例30：非常に薄いポリプロピレン・シートの押出成形

30重量%のタルクを含有するポリプロピレン・ペレットを、実施例29に述べたタンデム押出成形ラインに計量して加えた。

【0198】

減量フィーダー(weight loss feeder)を60lb/時の出力を供給するように調節した。スクリー速度は第1スクリーでは約330rpmに、第2スクリーでは38rpmに設定した。第2バレル温度はダイの入口で350°F(176.7°C)の熔融温度を維持するように設定した。CO₂発泡剤を0.84lb/時の公称速度で注入して、材料中に2.0ポリマー重量%発泡剤を生じた。ダイギャップは0.004インチに調節した。3ロールスタックのニップは0.015インチに設定し、ダイ出口から約1.5インチに配置した。ロール温度は75°F(23.9°C)に設定した。

10

【0199】

上記条件は、0.67g/ccの密度において0.020インチ厚さX10インチ幅である製品を製造した。1.14g/ccの公称固体材料密度に基づく、得られた密度低下は41%である。ダイ・ランド長さは約XGPa/sである。図39と40は、15~35ミクロンの気泡サイズを示す、この薄い微孔質シートのSEM断面のフォトコピーである。

【0200】

20

実施例31：非常に薄いポリプロピレン・シートの押出成形

30重量%のタルクを含有するポリプロピレン・ペレットを、実施例29に述べたタンデム押出成形ラインに計量して加えた。

【0201】

減量フィーダー(weight loss feeder)を60lb/時の出力を供給するように調節した。スクリー速度は第1スクリーでは約333rpmに、第2スクリーでは38rpmに設定した。第2バレル温度はダイの入口で330°F(165.6°C)の熔融温度を維持するように設定した。CO₂発泡剤を0.84lb/時の公称速度で注入して、材料中に2ポリマー重量%発泡剤を生じた。ダイギャップは0.004インチに調節した。3ロールスタックのニップは0.015インチに設定し、ダイ出口から約1.5インチに配置した。ロール温度は75°F(23.9°C)に設定した。

30

【0202】

上記条件は、0.80g/ccの密度において0.15インチ厚さX10インチ幅である製品を製造した。1.14g/ccの公称固体材料密度に基づく、得られた密度低下は30%である。ランド長さを横切る算出圧力低下は約0.87GPa/sである。

【0203】

図41と42は、15~35ミクロンの範囲の気泡サイズを示す、この薄い微孔質シートのSEM断面のフォトコピーである。

当業者は、本明細書に挙げた全てのパラメーターが例証であることを意味し、実際のパラメーターが、本発明の方法及び装置を適用する特定の用途に依存することを容易に理解するであろう。それ故、上記実施態様が実施例としてのみ提示され、添付請求の範囲及びその同等物の範囲内で本発明を特に上述した以外に実施可能であることを理解すべきである。

40

【図面の簡単な説明】

【0204】

【図1】多孔核形成器、その下流の滞留室及び上記滞留室の下流の成形ダイを含む本発明の押出システムを表す。

【図2】多孔発泡剤供給口配列及び押出スクリーを表す。

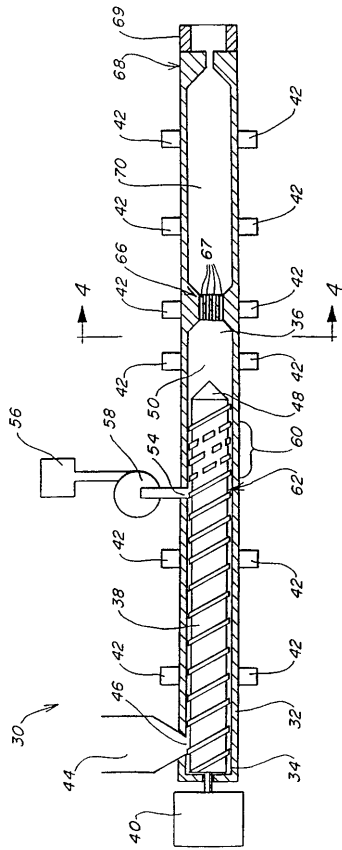
【図3】多通路核形成及び成形ダイを含む本発明の押出システムを表す。

【図4】図1の4-4線に沿った断面図である。

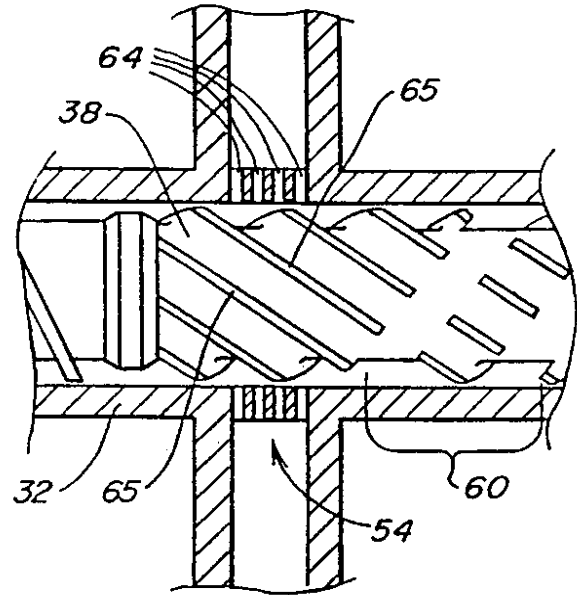
50

- 【図 5】本発明による多通路核形成及び成形ダイを表す。
- 【図 6】図 5 の 6-6 線に沿った断面図である。
- 【図 7】本発明の変更形態による図 5 の 6-6 線に沿った断面図である。
- 【図 8】本発明の更に別の変更形態による図 5 の 6-6 線に沿った断面図である。
- 【図 9】図 5 に表された種類の形成ダイの多同心板核形成器を表す。
- 【図 10】別の形態による図 5 に表された種類の形成ダイの多同心板核形成器を表す。
- 【図 11】別個の傾斜核形成通路を含む多孔核形成又は形成ダイを表す。
- 【図 12】図 12a~12h は、種々の通路配列及び断面を有する多孔核形成器又は成形ダイの核形成部分を表す。
- 【図 13】標準押出ダイ構成に代表的な並列喰切型（直線）核形成通路を通じた圧力降下のプロット、並列喰切型核形成通路を通じた理想的な圧力降下及び下流方向の断面積が減少する本発明の核形成通路を通じた圧力分布のプロットを表す。 10
- 【図 14】テーパが設けられた核形成通路を含む本発明のワイヤ押出システムを表す。
- 【図 15】ワイヤ上に被覆され次いでワイヤを除去した微孔性高分子物質の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）画像の写真コピーである。
- 【図 16】高倍率の図 15 の被膜の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 17】ワイヤ上に被覆され次いでワイヤを除去した微孔性高分子物質の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 18】高倍率の図 17 の被膜の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 19】微孔性ワイヤ被覆物の別の例の SEM 画像の写真コピーである。 20
- 【図 20】高倍率の図 19 の微孔性ワイヤ被覆物の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 21】微孔性ワイヤ被覆物の別の例の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 22】高倍率の図 21 の微孔性ワイヤ被覆物の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 23】ワイヤを除去せずエポキシに据付けた図 21 及び図 22 のワイヤ被覆物サンプルの光学顕微鏡の写真コピーである。
- 【図 24】ワイヤを除去せずエポキシに据付けた図 21 及び図 22 のワイヤ被覆物サンプルの光学顕微鏡の写真コピーである。
- 【図 25】非微孔性であるポリエチレンテレフタレート（PET）押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 26】微孔性押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。 30
- 【図 27】不均質燃焼遅延性ポリエチレン（FRP）押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 28】微孔性 FRPE 押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 29】非微孔性の充填され可塑化されたポリ塩化ビニル（PVC）押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 30】微孔性の充填され可塑化されたポリ塩化ビニル（PVC）押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 31】非微孔性ポリプロピレン押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 32】微孔性ポリプロピレン押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 33】比較的連続気泡性の微孔性 FREP 押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。 40
- 【図 34】比較的独立気泡性の微孔性 FREP 押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 35】各々 6.5% CO₂ 発泡剤を含有する溶融 PET の射出及び核形成にブロー成形した後、安定させた圧力分布のグラフである。
- 【図 36】微孔性 PET 押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 37】本発明の実施形態による多核化通路を表す。
- 【図 38】微孔性 PET 押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 39】微孔性ポリプロピレン押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 40】高倍率の図 39 の物質の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 41】別の例の微孔性ポリプロピレン押出物の断面の SEM 画像の写真コピーである。
- 【図 42】高倍率の図 41 の物質の SEM 画像の写真コピーである。 50

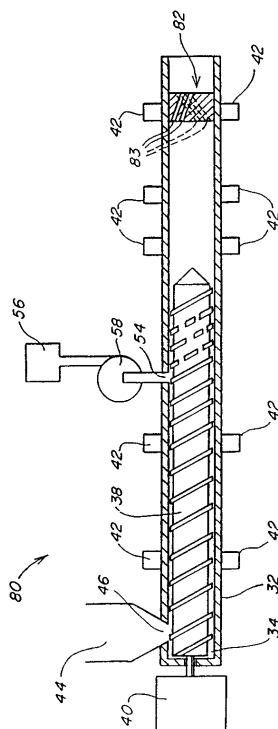
【図 1】



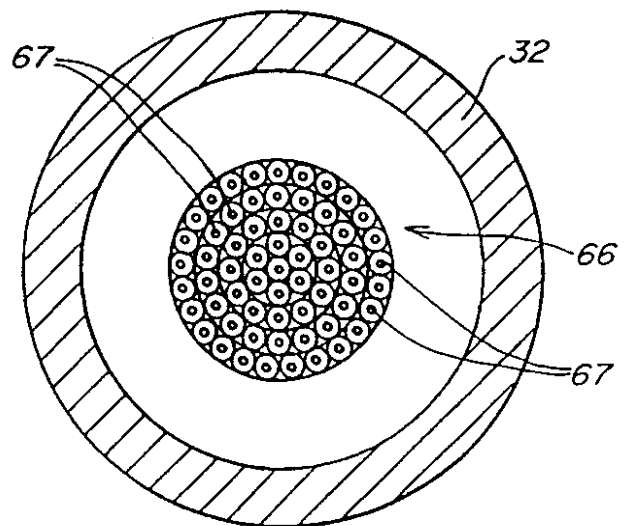
【図 2】



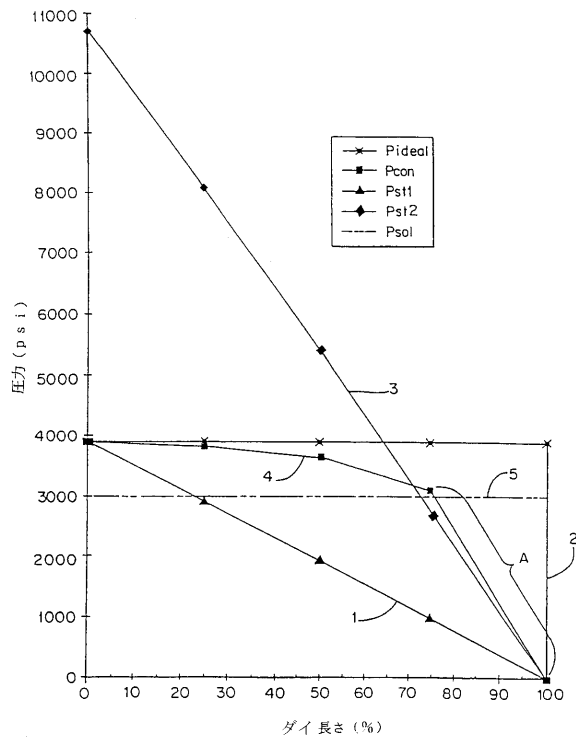
【図 3】



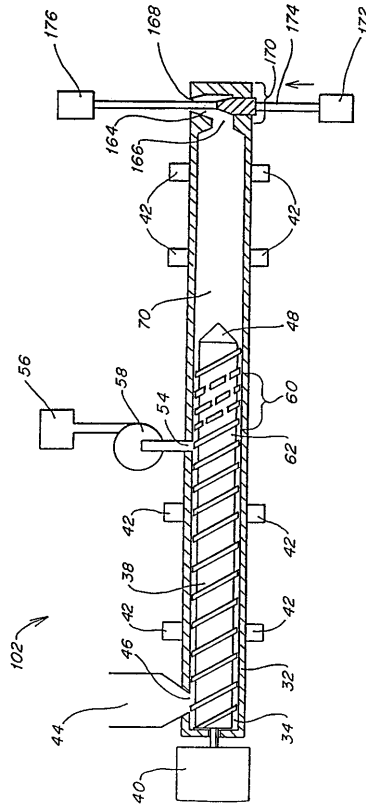
【図 4】



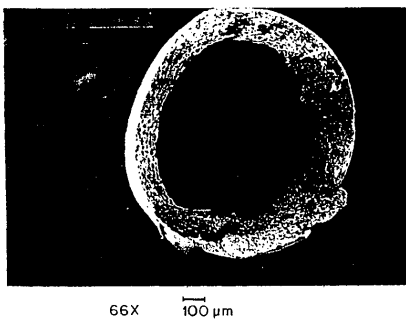
【図 13】



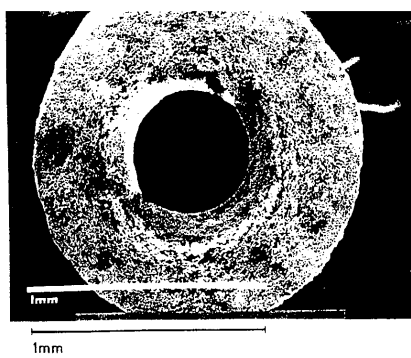
【図 14】



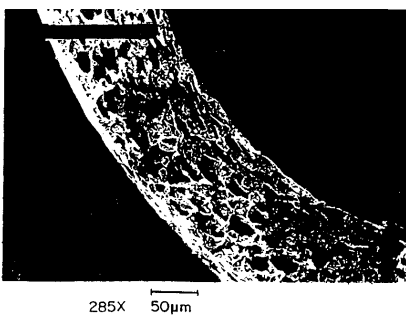
【図 15】



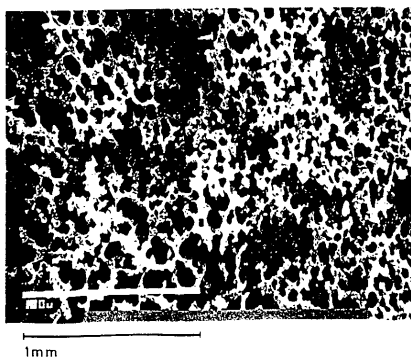
【図 17】



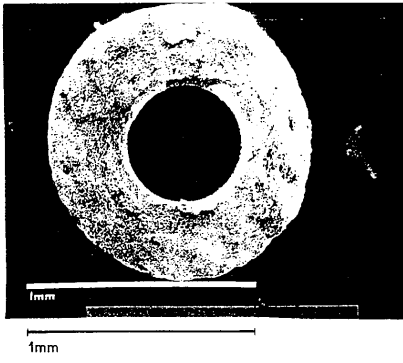
【図 16】



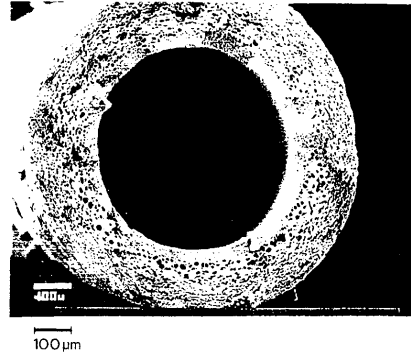
【図 18】



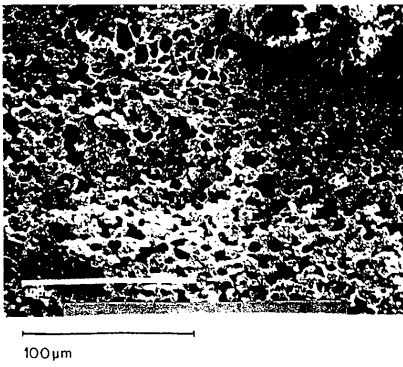
【図 19】



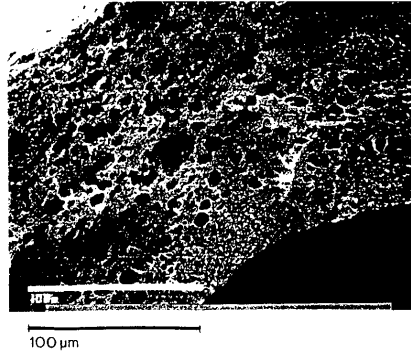
【図 21】



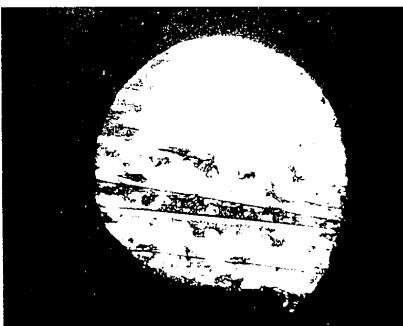
【図 20】



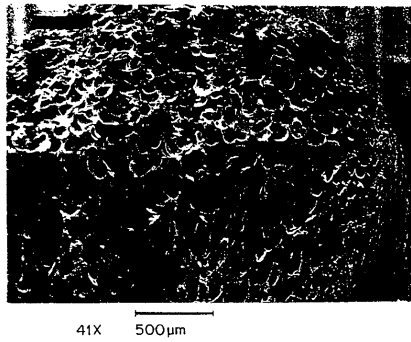
【図 22】



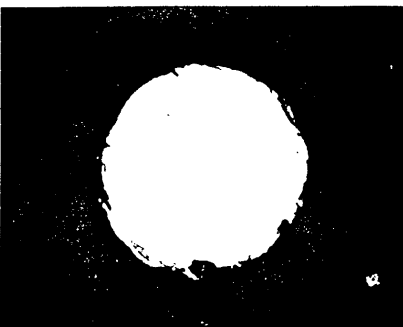
【図 23】



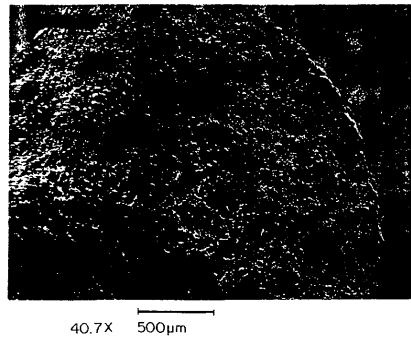
【図 25】



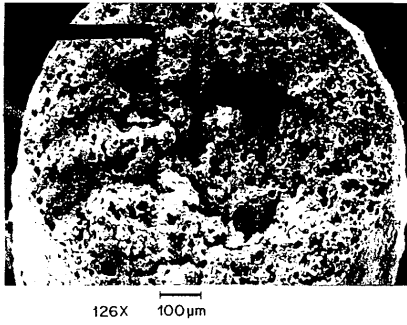
【図 24】



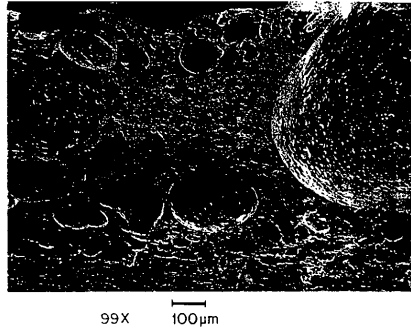
【図 26】



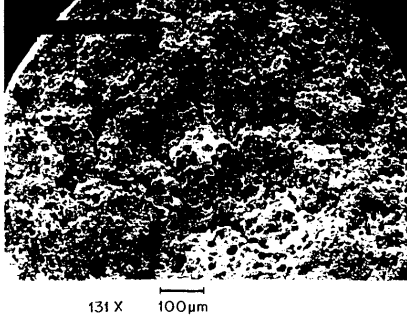
【図 27】



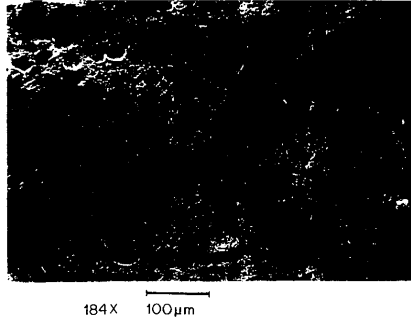
【図 29】



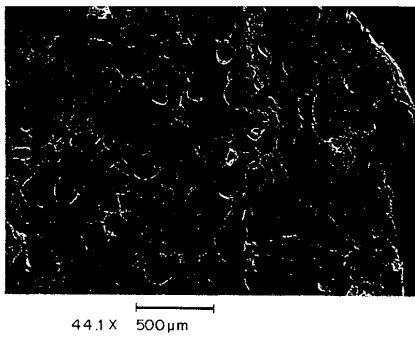
【図 28】



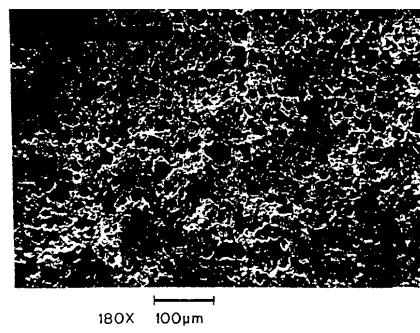
【図 30】



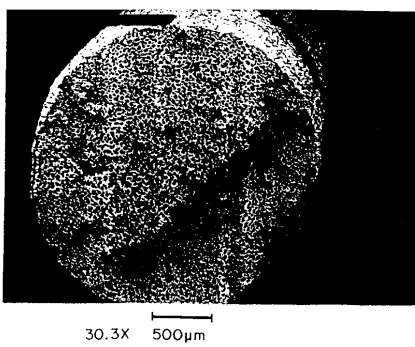
【図 31】



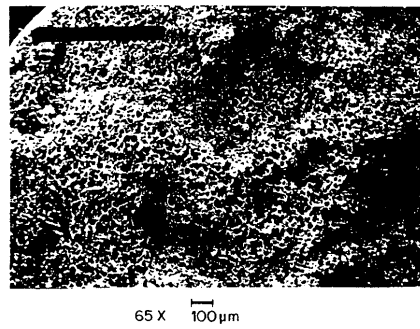
【図 33】



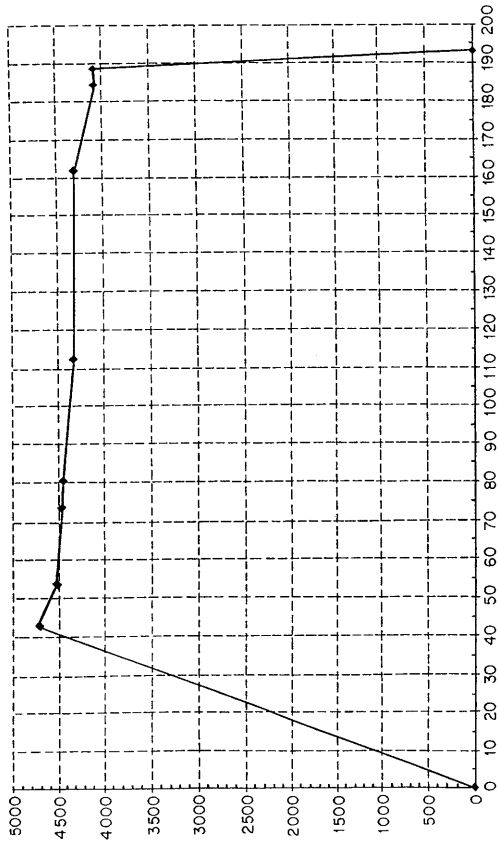
【図 32】



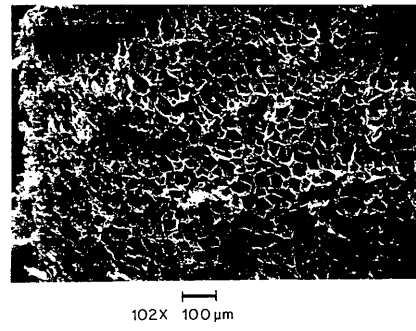
【図 34】



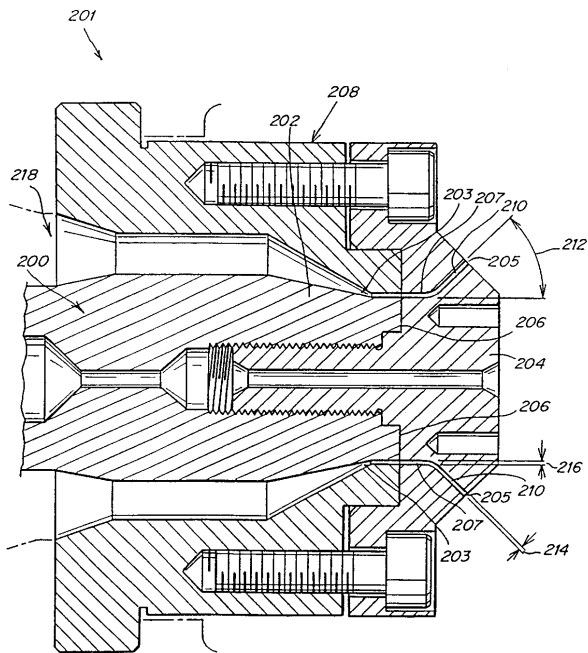
【図 3 5】



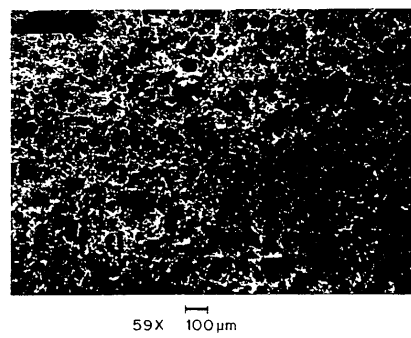
【図 3 6】



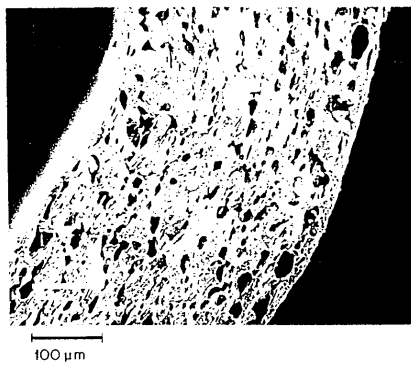
【図 3 7】



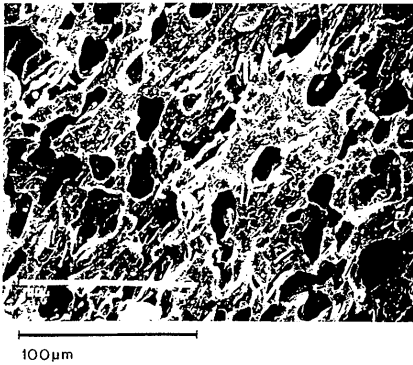
【図 3 8】



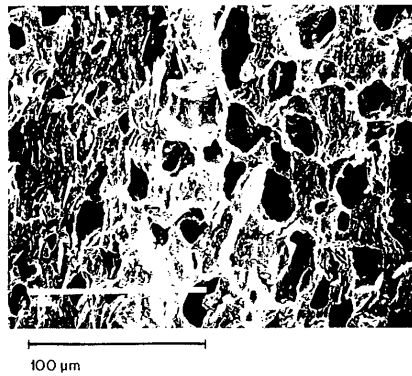
【図 3 9】



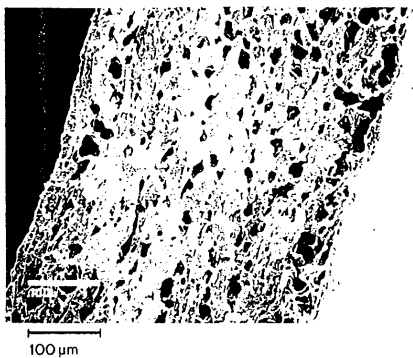
【図 4 0】



【図 4 2】



【図 4 1】



【手続補正書】

【提出日】平成16年12月3日(2004.12.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

回転するスクリューと押出機バレルとの間のポリマー加工空間内で、少なくとも約5 l b s /時の速度で流れるポリマー材料の流れを確立すること；ポリマー材料の流れの中へ、押出機バレルの複数個のオリフィスを通して発泡剤を、回転するスクリューのねじ山が該オリフィスを通りながら導入すること；及び該ポリマー材料と該発泡剤を混和してポリマー材料と発泡剤との単一相溶液を形成することを含む方法。

【請求項2】

該押出機が発泡剤源へ連結され、少なくとも0.5 スクリューねじ山パス/秒の速度で複数個の各オリフィスを通り該回転するスクリューで該発泡剤を該流体ポリマー材料の流れへ導入するように構造され、配置された複数個のオリフィスを包含する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

該ねじ山が少なくとも8パス/秒の速度で各オリフィスを通り、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

該発泡剤が少なくとも1 l b /時の速度で流体ポリマー材料の流れへ導入される、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

該発泡剤が少なくとも 10 l b s /時の速度で導入される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

該押出機が該複数個のオリフィスの下流に核形成領域を含有し、そこにおいて通過する流体ポリマー材料と発泡剤との単一相溶液が核形成される、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

該流体ポリマー流が該押出機中の該複数個のオリフィスの下流かつ核形成領域の上流において約 1000 p s i 以下変化する圧力下に維持される、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

該流体ポリマー流が該押出機中の該複数個のオリフィスの下流かつ核形成領域の上流において約 2000 p s i 以上かつ約 4500 p s i 以下の範囲で変化する圧力下に維持される、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

該流体ポリマー材料の流れが少なくとも約 40 l b s /時の速度で該押出機中に確立される、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

該流体ポリマー材料の流れが少なくとも約 120 l b s /時の速度で該押出機中に確立される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

該方法の製品が 50 ミクロン未満の平均気泡サイズを有する微孔質ポリマー材料である、1 ～ 10 請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

該微孔質ポリマー材料が少なくとも約 10^6 気泡 / c m³ の気泡密度を有する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

該微孔質ポリマー材料が本質的に独立気泡型である、請求項 11 又は 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

約 0.25 mm 未満の最少断面寸法を有するポリマー材料を連続的に押出すことを含む、請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

該ポリマー材料が本質的に気泡調節性改質剤を含まない、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

該ポリマー材料が約 8 l b s / f t³ 未満の密度を有する、請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

該ポリマー材料が充填剤を包含する、請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

該ポリマー材料が充填剤を含めた核形成剤を含まない、請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

該発泡剤が周囲条件下で大気ガスである、請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

該発泡剤が超臨界二酸化炭素である、請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

該ポリマー材料が、形成後まもなく、非大気ガスを含まない気泡を包含する、請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】

前記ポリマー材料が複数個の発泡気泡を包含し、前記発泡気泡が非大気ガスの不存在下で発泡したままである、請求項 1～21 のいずれかに記載の方法。

【請求項 23】

バレル中で回転して少なくとも約 5 l b s /時の流速を有する流体ポリマー材料の流れを確立するように構造され、配置されたスクリーを有する押出機を含む系であって、該押出機が、発泡剤源へ連結され、該回転するスクリーのねじ山が複数個のオリフィスを通過しながら該発泡剤を流体ポリマー材料の流れへ導入するように構造され、配置された該複数個のオリフィスを包含し、該押出機が、該ポリマー材料と該発泡剤とを混和してポリマー材料と発泡剤との単一相溶液を形成するように設計されている、系。

【請求項 24】

該押出機が少なくとも 100 個の該オリフィスを包含する、請求項 23 に記載の系。

【請求項 25】

該押出機が少なくとも 300 個の該オリフィスを包含する、請求項 24 に記載の系。

【請求項 26】

該押出機が核形成通路を有し、そこにおいて通過する発泡剤と微孔質ポリマー材料先駆体との単一相溶液が核形成でき、該核形成通路が該単一相溶液が微孔質ポリマーを生成するに十分な補助的核形成剤の不存在下で該溶液中に核形成座を発生させるのに十分な溶液性変化の条件にさらされるように構成され、配置されている、請求項 23～25 のいずれかに記載の系。

フロントページの続き

- (72)発明者 バーナム, セオドア・エイ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02178, ベルモント, チェスター・ロード 32
- (72)発明者 チャー, スン・ダブリュー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02132, ウェスト・ロックスベリ, コーウィング・ストリート 38
- (72)発明者 ワラット, ロバー・エイチ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02116, ボストン, セイント・ボトルフ・ストリート 79, アpartment・ナンバー 3
- (72)発明者 キム, ローランド・ワイ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02143, サマーヴィル, フェアファックス・ストリート 25, アpartment・ナンバー 2
- (72)発明者 アンダーソン, ジェル・アール
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01950, ニューベリポート, ボイルストン・ストリート 15
- (72)発明者 スティーブンソン, ジェームズ・エフ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07960, モーリスタウン, ウッド・ロード 24
- (72)発明者 スー, ナム・ピー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01776, サッドベリ, メイナード・ファーム・ロード 34
- (72)発明者 パラバー, マシュー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02173, レキシントン, パートウェル・ロード 72

Fターム(参考) 4F207 AA04 AA24 AB02 AG20 KA01 KA11 KB18 KF01 KF04 KL58
KL83