



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0160622
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 37/15 (2006.01) B32B 27/06 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)
B32B 37/06 (2006.01) B32B 38/00 (2006.01)
B32B 5/32 (2006.01) C08J 9/10 (2006.01)
C08J 9/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 37/153 (2020.08)
B32B 27/065 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7037160

(22) 출원일자(국제) 2021년03월26일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2022년10월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2021/024485

(87) 국제공개번호 WO 2021/202309

국제공개일자 2021년10월07일

(30) 우선권주장

16/836,229 2020년03월31일 미국(US)

16/836,389 2020년03월31일 미국(US)

(71) 출원인

도레이 플라스틱 아메리카 인코오포레이티드

미국 로드 아일랜드 02582-7500 노스 킹즈타운 벨
버 애비뉴 50

(72) 발명자

시에라드즈키, 파웰

미국 02852 로드 아일랜드 노쓰 킹즈타운 벨버 애
비뉴 50 도레이 플라스틱 아메리카 인코오포레
이티드 내

볼드윈, 제시 주드

미국 02852 로드 아일랜드 노쓰 킹즈타운 벨버 애
비뉴 50 도레이 플라스틱 아메리카 인코오포레
이티드 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박보현

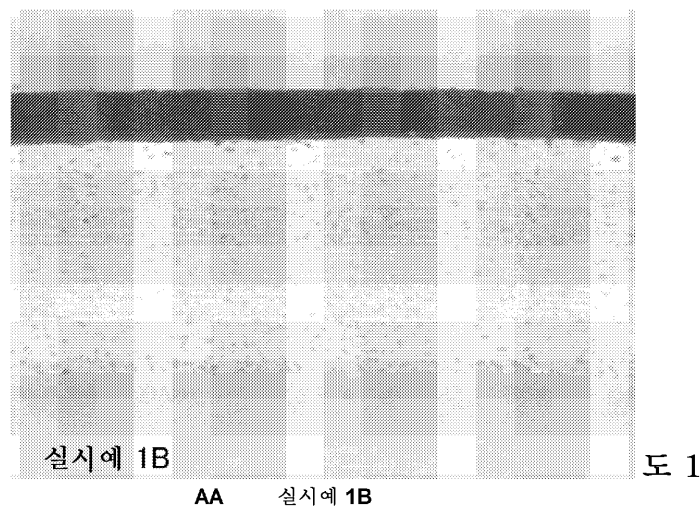
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 폴리아미드 캡 층을 갖는 공압출 가교된 폴리올레핀 발포체의 제조 방법

(57) 요약

폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 발포체 층; 및 폴리아미드 캡 층을 포함하는 물리적으로 가교된 독립 기포 연속 다층 발포체 구조물이 본원에 기재되어 있다. 다층 발포체 구조물은, 적어도 1개의 발포체 조성물 층 및 적어도 1개의 캡 조성물 층을 포함하는 다층 구조물을 공압출시키고, 공압출된 구조물에 이온화 방사선을 조사하고, 조사된 구조물을 연속적으로 발포시킴으로써 획득될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/18 (2013.01)
B32B 37/06 (2013.01)
B32B 38/0008 (2021.01)
B32B 5/32 (2021.05)
C08J 9/103 (2013.01)
C08J 9/34 (2013.01)
B32B 2038/0084 (2013.01)
B32B 2310/0806 (2013.01)

(72) 발명자

벤-다트, 덴

미국 02852 로드 아일랜드 노쓰 킹즈타운 벨버 애
비뉴 50 도레이 플라스틱 아메리카 인코오포레이
티드 내

보크, 케이틀린 미셸

미국 02852 로드 아일랜드 노쓰 킹즈타운 벨버 애
비뉴 50 도레이 플라스틱 아메리카 인코오포레이
티드 내

명세서

청구범위

청구항 1

다층 발포체 구조물을 형성하는 방법이며,
제1 층으로서,
폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 조합
및
화학적 발포제
를 포함하는 제1 층, 및
제1 층의 일면 상의 제2 층으로서,
폴리아미드, 및
폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 조합
을 포함하는 제2 층
을 공압출시키고;
공압출된 층에 이온화 방사선을 조사하고;
조사된 공압출된 층을 발포시키는 것
을 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 층이 적어도 70 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 조합
을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 층이 적어도 40 wt%의 폴리아미드를 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 층이 최대 50 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로
필렌과 폴리에틸렌의 조합; 및 적어도 40 wt%의 폴리아미드를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 층의 두께가 1 mm 미만인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 가교 프로모터를 0.5-5 wt%의 양으로 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 첨가제를 1-20 wt%의 양으로 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 층이 첨가제를 1-10 wt%의 양으로 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리프로필렌이 230℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에틸렌이 190℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층 중의 화학적 발포제의 양이 3-15 wt%인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 화학적 발포제가 아조디카본아미드를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 이온화 방사선이 알파, 베타 (전자), x선, 감마, 및 중성자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 공압출된 구조물을 최대 4회 별도로 조사하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 이온화 방사선이 200-1500 kV의 가속 전압을 갖는 전자 빔인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 흡수된 전자 빔 선량이 10-500 kGy인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 이온화 방사선이 압출된 구조물을 20-75%의 가교도로 가교시키는 것인 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 발포가, 조사된 구조물을 용융 염 및 방사 히터 또는 열풍 오븐을 사용하여 가열하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 다층 발포체 구조물의 밀도가 20-250 kg/m³인 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 다층 발포체 구조물이 0.05-1.0 mm의 평균 독립 기포 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 다층 발포체 구조물이 0.2-50 mm의 두께를 갖는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련 출원에 대한 상호-참조>

[0002] 본 출원은 2020년 3월 31일자로 출원된 미국 출원 제16/836,229호 및 2020년 3월 31일자로 출원된 미국 출원 제16/836,389호를 우선권 주장하며, 이들 출원의 전체 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0003] <개시내용의 분야>

[0004] 본 발명은 다층 폴리올레핀 발포체 / 폴리아미드 캡 구조물, 및 이들 구조물의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 공압출 가교된 폴리올레핀 다층 발포체 / 폴리아미드 캡 구조물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 가교된 폴리올레핀 발포체는 다양한 상업적 적용, 예컨대 이에 제한되지는 않으나, 도어 패널과 같은 차량 내장에서의 트림(trim) 구성요소에서 사용될 수 있다. 차량 도어 패널 상에 사용될 폴리올레핀 발포체를 제조하기 위해서는, 전형적으로 먼저 발포체 층을 필름, 직물 또는 포일에 라미네이팅하여 이중라미네이트(bilaminate)를 생성시킨다. 이어서, 상기 가요성 이중라미네이트를 경질(hard) 기판과 조합하여 패널을 제작해야 한다.

[0006] 가요성 이중라미네이트를 패널과 조합하기 위해 자동차 산업 내에서 다양한 제조 방법이 이용된다. 이들 방법은 특히, 열성형 기술, 예컨대 네가티브 진공 성형(negative vacuum forming; NVF) 및 포지티브 진공 성형(positive vacuum forming; PVF), 압축 성형, 및 저압 성형(low pressure molding; LPM)을 포함한다.

[0007] 저압 성형에서는, 필름, 직물 또는 포일이 금형의 "A" 표면을 대면하도록 하여 이중라미네이트를 금형 내로 배치한다. 금형을 폐쇄하고, 폴리프로필렌을 공동의 "B" 면으로 주입한다 - 금형을 충전하여 패널을 형성함. 상업적 제조 공정에서 폴리프로필렌은 약 200℃에서 주입되는 초고(very high) 용융 유동 (230℃에서 10분당 50-125 그램) 충격 개질된 단독중합체 또는 랜덤 공중합체인 것이 보편적이다.

[0008] LPM의 설계 및 구현에 문제가 발생한다. 주입 온도가 발포체의 용융 온도보다 훨씬 높을 수 있기 때문에 주입 지점 주위 및 그 내의 고온 폴리프로필렌이 발포체를 열화시키거나 전단 제거할 수 있다. 한 시나리오에서, 주입 지점 주위 및 그 내의 "A" 표면으로부터 "오렌지 필(orange peel)" 유형의 시각적 결함이 관찰될 수 있다. 또 다른 시나리오에서, 주입 지점 주위의 발포체가 완전히 전단 제거될 수 있다 - 주입 부위에 필름, 직물 또는 포일의 가시적 함몰(depression)을 남김.

[0009] 제조업체는 이들 문제를 감소시키는데 도움을 주는 다양한 기술을 구현하여 왔다. 한 가지 기술은 이중라미네이트의 오펜(offal) 부분에 폴리프로필렌을 주입하는 것이다. 이는 일반적으로 금형 공동 내에서의 발포체 전단 및 열화 문제를 해결하는데 효과적이지만 패널 제작 비용을 증가시킨다. 오펜에 주입하려면 오펜이 금형의 적어도 1개의 면을 따라 더 길어야 한다. 이어서, 주입 면을 따른 오펜이 주입된 폴리프로필렌을 또한 함유할 것이다. 추가적인 오펜 - 이중라미네이트 및 주입된 폴리프로필렌 둘 다를 포함함 - 낭비 비용이 상당할 수 있다. 또한, 오펜은 용이하게 재활용가능하지 않다 - 상기 추가적인 낭비 비용에 추가로 더해짐.

[0010] LPM에서 발포체 전단 및 열화 결함을 감소시키는 또 다른 기술은 가요성 삼중라미네이트(trilaminate)를 사용하는 것이다. 삼중라미네이트는 이중라미네이트의 "B" 면에 라미네이팅된 가요성 단독중합체계 TPO 또는 TPE 층을 갖는 LPM 이중라미네이트와 동일할 수 있다. TPO 또는 TPE 층은 주입되는 폴리프로필렌과 발포체 사이의 회생 스킨 층 및/또는 보호 스킨 층으로서 작용한다.

[0011] 그러나, LPM에서 삼중라미네이트를 사용하는 경우에도 문제가 발생한다. TPO 또는 TPE 층 두께가 전체 이중라미네이트 두께와 관련하여 상당할 수 있으며, 이는 재료 비용을 증가시킨다. 삼중라미네이트를 제조하기 위해서는, 제2 라미네이션 단계가 필요하며, 이는 삼중라미네이트 비용을 추가로 증가시킨다. 마지막으로, 보호 TPO 또는 TPE 층은 또한 주입 부위에서 전단 및 열화되기 쉽다. LPM 기술을 사용하는 차량 도어 패널 제조업체는 보편적으로 삼중라미네이트의 오펜 부분에 폴리프로필렌을 계속 주입하여 오고 있다. 이와 같은 셋업을 위해 필요한 오펜의 양은 이중라미네이트를 사용하는 것보다 적지만, 금형 공동으로 직접 주입하는 경우 필요한 것보다 여전히 더 많은 오펜을 필요로 한다. 추가적인 오펜 - 삼중라미네이트 및 주입된 폴리프로필렌 둘 다를 포함함 - 낭비 비용이 상당하다. 오펜 재활용의 어려움은 상기 제조 기술에 추가로 비용을 부가시킨다.

발명의 내용

[0012] 연속 공정에서 적어도 1개의 폴리아미드 캡 층을 갖는 물리적으로 가교된 독립 기포 폴리올레핀 발포체를 제조하는 것이 가능함을 발견하였다. 다층상 구조물을 필름, 직물 또는 포일에 라미네이팅하여 이중라미네이트를

생성시킬 수 있다. 이어서, 이중라미네이트는 LPM 적용에서 사용될 수 있으며, 차량 내장 트림 구성요소를 제조하기 위해 사용되는 전통 LPM 이중라미네이트 및 삼중라미네이트와 연관된 문제를 극복할 수 있다.

[0013] 일부 실시양태에서, 폴리아미드 층은 주입되는 폴리프로필렌에 대한 보다 효과적인 보호 층 (TPO 또는 TPE 층 대비)으로서 작용할 수 있다. 보편적인 상업적 폴리아미드는 용융 온도가 광범위하게 다양하지만 대부분은 단독중합체 폴리프로필렌보다 높은 용융 온도를 나타낸다. 따라서, 주입되는 폴리프로필렌의 용융 온도보다 높은 뿐만 아니라 주입 온도보다 높은 폴리아미드가 선택될 수 있다. 폴리아미드의 높은 용융 온도는, 폴리아미드가 주입된 폴리프로필렌과 접촉하는 경우 - 주입 지점에서조차도 - 무손상으로 남아 있어 용융되지 않거나 순전한 배리어를 제공하도록 할 수 있다. 아울러, 오픈 영역에서의 주입이 불필요해져서 오픈 낭비 비용을 추가로 감소시킬 수 있다. 폴리아미드 캡 층은, LPM 공정을 위해 적절히 선택되는 경우 비-희생 층이 됨으로써 TPO 또는 TPE 층보다 실질적으로 더 얇을 수 있으며, 이로 인해 재료 비용을 추가로 감소시킬 수 있다.

[0014] 말레산 무수물로 그래프팅된 폴리프로필렌은 폴리올레핀과 폴리아미드 간의 적합한 상용화제일 수 있다. 말레산 무수물 그래프팅 층격 개질된 폴리프로필렌 단독중합체 및 말레산 무수물 그래프팅된 폴리프로필렌 랜덤 공중합체는 상업적으로 풍부하다. 이는 전통 LPM 제조 공정에서 극미한 조절과 함께 주입된 층격 개질된 단독중합체 또는 랜덤 공중합체의 직접 교체를 고려할 수 있게 한다.

[0015] 일부 실시양태에서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 조합 및 화학적 발포제를 포함하는 제1 층, 및 제1 층의 일면 상의 제2 층으로서, 폴리아미드, 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 제2 층을 공압출시키고; 공압출된 층에 이온화 방사선을 조사하고; 조사된 공압출된 층을 발포시키는 것을 포함하는, 다층 발포체 구조물을 형성하는 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 제1 층은 적어도 70 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제2 층은 적어도 40 wt%의 폴리아미드를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제2 층은 최대 50 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 조합; 및 적어도 40 wt%의 폴리아미드를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제2 층은 1 mm 미만일 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 층은 가교 프로모터를 0.5-5 wt%의 양으로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 층은 첨가제를 1-20 wt%의 양으로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제2 층은 첨가제를 1-10 wt%의 양으로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 폴리프로필렌은 230℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 폴리에틸렌은 190℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 층 중의 화학적 발포제의 양은 3-15 wt%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 화학적 발포제는 아조디카본아미드를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온화 방사선은 알파, 베타 (전자), x선, 감마, 및 중성자로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 공압출된 구조물은 최대 4회 별도로 조사될 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온화 방사선은 200-1500 kV의 가속 전압을 갖는 전자 빔일 수 있다. 일부 실시양태에서, 흡수된 전자 빔 선량은 10-500 kGy일 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온화 방사선은 압출된 구조물을 20-75%의 가교도로 가교시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포는 조사된 구조물을 용융 염 및 방사 히터 또는 열풍 오븐을 사용하여 가열하는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물의 밀도는 20-250 kg/m³일 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 0.05-1.0 mm의 평균 독립 기포 크기를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 0.2-50 mm의 두께를 가질 수 있다.

[0016] 본원에 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥이 달리 명확하게 나타내지 않는 한, 복수 형태도 포함하도록 의도된다. 또한, 본원에 사용된 용어 "및/또는"은 연관된 열거된 항목 중 1개 이상의 임의의 및 모든 가능한 조합을 지칭 및 포괄하는 것으로 이해되어야 한다. 추가로, 본원에 사용된 용어 "포함한다", "포함한", "포함하다" 및/또는 "포함하는"은 언급된 특색, 정수, 단계, 작업, 요소, 구성요소 및/또는 단위의 존재를 명시하지만, 1개 이상의 다른 특색, 정수, 단계, 작업, 요소, 구성요소, 단위, 및/또는 그의 군의 존재 또는 추가를 배제하지는 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 본원에 기재된 측면 및 실시양태는 측면 및 실시양태로 "이루어진" 및/또는 "본질적으로 이루어진" 것을 포함하는 것으로 이해된다. 본원에 기재된 모든 방법, 시스템, 조성물 및 장치에 대해, 방법, 시스템, 조성물 및 장치는 열거된 구성요소 또는 단계를 포함할 수 있거나, 또는 열거된 구성요소 또는 단계로 "이루어진" 또는 "본질적으로 이루어진" 것일 수 있다. 시스템, 조성물 또는 장치가 열거된 구성요소로 "본질적으로 이루어진" 것으로 기재된 경우에, 시스템, 조성물 또는 장치는 열거된 구성요소를 함유하며, 시스템, 조성물 또는 장치의 성능에 실질적으로 영향을 미치지 않는 다른 구성요소를 함유할 수 있지만, 시스템, 조성물 또는 장치의 성능에 실질적으로 영향을 미치는, 명백하게 열거된 이러한 구성요소 이외의 임의의 다른 구성요소는 함유하지 않거나;

또는 시스템, 조성물 또는 장치의 성능에 실질적으로 영향을 미치기에 충분한 농도 또는 양의 가외의 구성요소는 함유하지 않는다. 방법이 열거된 단계로 "본질적으로 이루어진" 것으로 기재된 경우에, 방법은 열거된 단계를 함유하며, 방법의 결과에 실질적으로 영향을 미치지 않는 다른 단계를 함유할 수 있지만, 방법의 결과에 실질적으로 영향을 미치는, 명백하게 열거된 이러한 단계 이외의 임의의 다른 단계는 함유하지 않는다.

[0018] 개시내용에서, 다양한 실시양태에서의 특정 구성요소, 특정 조성물, 특정 화합물 또는 특정 성분을 "실질적으로 함유하지 않는"이란, 중량 기준으로 약 5% 미만, 약 2% 미만, 약 1% 미만, 약 0.5% 미만, 약 0.1% 미만, 약 0.05% 미만, 약 0.025% 미만, 또는 약 0.01% 미만의 특정 구성요소, 특정 조성물, 특정 화합물 또는 특정 성분이 존재함을 의미한다. 바람직하게는, 특정 구성요소, 특정 조성물, 특정 화합물 또는 특정 성분을 "실질적으로 함유하지 않는"이란, 중량 기준으로 약 1% 미만의 특정 구성요소, 특정 조성물, 특정 화합물 또는 특정 성분이 존재함을 가리킨다.

[0019] 부가적인 이점은 하기 상세한 설명으로부터 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하게 명백해질 것이다. 본원의 예 및 설명은 제한적인 것이 아니라 성질상 예시적인 것으로 간주되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0020] 다양한 실시양태를 단지 예로서 첨부 도면을 참조하여 기재하며, 여기서:

도 1은 100X 배율에서의 비발포된 실시예 1B의 마이크로톰(microtome) 슬라이스의 단면 이미지이고;

도 2는 캡 표면으로부터 45° 및 20X 배율에서의 발포된 실시예 1B의 이미지이고;

도 3은 100X 배율에서의 비발포된 실시예 2A의 마이크로톰 슬라이스의 단면 이미지이고;

도 4는 캡 표면으로부터 45° 및 20X 배율에서의 발포된 실시예 2A의 이미지이고;

도 5는 100X 배율에서의 비발포된 실시예 2D의 마이크로톰 슬라이스의 단면 이미지이고;

도 6은 캡 표면으로부터 45° 및 20X 배율에서의 발포된 실시예 2D의 이미지이고;

도 7은 100X 배율에서의 비발포된 실시예 2G의 마이크로톰 슬라이스의 단면 이미지이고;

도 8은 캡 표면으로부터 45° 및 20X 배율에서의 발포된 실시예 2G의 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 적어도 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그의 조합을 포함하는 발포체 층, 및 적어도 폴리아미드를 포함하는 캡 층을 포함하는 가교된 독립 기포 공압출된 다층 발포체 구조물을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 가교된 독립 기포 공압출된 다층 발포체 구조물 층의 제조 방법은 (a) 공압출, (b) 조사 및 (c) 발포의 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 공압출은 다수의 층의 재료를 동시에 압출하는 것이다. 이와 같은 유형의 압출에서는, 재료를 목적하는 형태로 압출할 수 있는 압출 헤드(다이)로 일정 부피 처리량의 재료를 전달하도록 2개 이상의 압출기가 활용된다.

[0023] 공압출 단계에서, 발포체 조성물을 다수의 압출기에 공급하여 비발포된 다층 구조물을 형성할 수 있다. 예를 들어, "A" 발포체 조성물을 1개의 압출기에 공급할 수 있고, "B" 발포체 조성물을 제2 압출기에 공급할 수 있다. 성분을 압출기에 공급하는 방법은 이용가능한 압출기 및 재료 취급 장비의 설계에 기반할 수 있다. 필요한 경우에, 발포체 조성물 성분의 예비블렌딩을 수행하여 그의 분산을 용이하게 할 수 있다. 이러한 예비블렌딩을 위해 헨셸(Henshel) 혼합기가 사용될 수 있다. 모든 성분을 예비-블렌딩하고, 압출기에서 단일 포트를 통해 공급할 수 있다. 성분을 또한 각각의 성분에 대해 지정된 별도의 포트를 통해 개별적으로 공급할 수 있다. 예를 들어, 가교 프로모터 또는 임의의 다른 첨가제가 액체인 경우에는, 프로모터 및/또는 첨가제를 고체 성분과 예비블렌딩하는 것 대신에, 압출기 상의 공급 게이트(또는 게이트들)를 통해 또는 압출기 상의 벤트(vent) 개구부(벤트가 구비된 경우)를 통해 첨가할 수 있다. 예비블렌딩과 개별 성분 포트 공급의 조합이 또한 이용될 수 있다.

[0024] 각각의 압출기는 일정량의 각각의 조성물을 1개 이상의 매니폴드에 이어 시팅(sheeting) 다이로 전달하여 비발포 공압출된 다층 시트를 생성시킬 수 있다. 재료를 공압출하기 위한 2가지 보편적인 방법: (1) 공급 블록 매니폴드; 및 (2) 다이 내의 다중-매니폴드가 존재한다. 공급 블록 매니폴드의 요소는 (a) 상부, 중간 및 하부 층을 위한 유입 포트; (b) 별도의 유동 스트림을 공급 블록 안쪽의 1개의 라미네이팅 용융 스트림 내로 안내하

는 유선형 용융 라미네이션 구역; (c) 공급 블록과 시트 다이 사이의 어댑터 플레이트; 및/또는 (d) 시트 다이 (단층 다이와 유사함)를 포함할 수 있으며, 여기서 라미네이팅 용융 스트림은 다이 중앙으로 진입하고, 매니폴드를 따라 확산되어 별개의 다층 압출물로서 다이 출구에서 유출된다. 다중-매니폴드 다이의 요소는, (a) 1개 초과와 공급 채널이 존재하는 것; (b) 각각의 용융 채널이 유동 제어를 위한 그 자체의 초커(choker) 바를 갖는 것; 및/또는 (c) 용융 스트림이 출구 근처의 다이 안쪽으로 수렴하고 별개의 다층 압출물로서 나오는 것을 제어하고는, 단층 다이와 유사할 수 있다.

[0025] 층 두께는 매니폴드(들) 및/또는 다이의 설계에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 80/20 공급 블록 매니폴드는 각각의 압출기의 속도 및 크기가 그에 준해서 매칭되는 경우에 조성물을 대략 4:1 비로 전달할 수 있다. 이와 같은 비는 예를 들어 (a) 1개의 압출기와 또 다른 것 사이의 상대적 압출 속도; (b) 각각의 압출기의 상대적 크기; 및/또는 (c) 개별 층의 조성 (즉, 점도)을 변화시킴으로써 변경될 수 있다.

[0026] 전체 다층 시트의 두께는 전체 다이 간격에 의해 제어될 수 있다. 그러나, 전체 다층 시트 두께는 추가로 예를 들어, 용융된 다층 압출물을 신장 (즉, "연신")시키는 것 및/또는 용융된 다층 압출물을 닢(nip)을 통해 평탄화시키는 것에 의해 조절될 수 있다.

[0027] 다층 구조물은 상이한 조성물로 구성된 적어도 2개의 층을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 구조물은, 발포체 조성물로 구성된 적어도 1개의 층, 및 비-발포체 캡 조성물로 구성된 적어도 1개의 층을 포함한다. 일부 실시양태에서, 구조물은 B/A 층상 구조물, B/A/B 층상 구조물, B/A/C 층상 구조물일 수 있거나, 또는 다수의 다른 층을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 구조물은 추가의 층, 예컨대 타이(tie) 층, 필름 층, 및/또는 추가의 발포체 층을 특히 포함할 수 있다.

[0028] 압출기에 공급되는 캡 조성물은 적어도 1종의 폴리아미드 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 압출기에 공급되는 발포체 조성물은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그의 조합을 포함할 수 있다.

[0029] 폴리아미드는 아미드 기 (-CONH-)를 쇠의 반복 부분으로서 함유하는 중합체이다. 폴리아미드는 2종의 이관능성 단량체의 축합 반응에 의해 또는 시클릭 화학적 화합물의 개환 부가 중합에 의해 제조된 지방족 폴리아미드를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 폴리아미드는 단독중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 또는 블렌드일 수 있다. 중요하게는, 반결정질 폴리아미드 또는 폴리아미드 블렌드가 무정형 폴리아미드 또는 폴리아미드 블렌드에 비해 바람직하다. 상업적으로 입수가능한 지방족 폴리아미드 단독중합체는 유형 6, 11, 12, 46, 410, 56, 510, 511, 512, 513, 514, 66, 69, 610, 612, 613, 1010, 1012 및 1212를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 상업적으로 입수가능한 지방족 폴리아미드 공중합체는 유형 6/66, 6/69, 610/66 및 56/12를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 상업적으로 입수가능한 지방족 폴리아미드 삼원공중합체는 유형 6/66/12를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0030] 폴리프로필렌은 폴리프로필렌, 충격 개질된 폴리프로필렌, 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체, 충격 개질된 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체, 메탈로센 폴리프로필렌, 메탈로센 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체, 메탈로센 폴리프로필렌 올레핀 블록 공중합체 (제어된 블록 연쇄를 가짐), 폴리프로필렌계 폴리올레핀 플라스틱머, 폴리프로필렌계 폴리올레핀 엘라스토-플라스틱머, 폴리프로필렌계 폴리올레핀 엘라스토머, 폴리프로필렌계 열가소성 폴리올레핀, 및 폴리프로필렌계 열가소성 엘라스토머 블렌드를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 폴리프로필렌은 고(high) 용융 강도 유형일 수 있다. 아울러, 폴리프로필렌은 말레산 무수물로 그래프팅될 수 있다.

[0031] 폴리에틸렌은 LDPE, LLDPE (단독중합체, 부텐 또는 헥산 또는 옥텐과의 공중합체, 부텐 및/또는 헥센 및/또는 옥텐과의 삼원공중합체), VLDPE (단독중합체, 부텐 또는 헥센 또는 옥텐과의 공중합체, 부텐 및/또는 헥센 및/또는 옥텐과의 삼원공중합체), VLLDPE (단독중합체, 부텐 또는 헥센 또는 옥텐과의 공중합체, 부텐 및/또는 헥센 및/또는 옥텐과의 삼원공중합체), HDPE, 폴리에틸렌-프로필렌 공중합체, 메탈로센 폴리에틸렌, 메탈로센 에틸렌-프로필렌 공중합체, 및 메탈로센 폴리에틸렌 올레핀 블록 공중합체 (제어된 블록 연쇄를 가짐)를 포함하나, 이에 제한되지는 않으며, 이들 중 임의의 것은 아세테이트 및/또는 에스테르 기를 함유하는 그래프팅된 상용화제 또는 공중합체를 함유할 수 있다. 이들 폴리에틸렌은 말레산 무수물로 그래프팅될 수 있다. 이들 폴리에틸렌은 또한, 아세테이트 및/또는 에스테르 기를 함유하는 공중합체 및 삼원공중합체일 수 있으며, 아세테이트 및/또는 에스테르 기를 함유하는 공중합체 및 삼원공중합체 이오노머일 수 있다.

[0032] 압출기에 공급되는 비-발포체 캡 조성물은 적어도 약 40 wt%의 폴리아미드, 바람직하게는 적어도 약 50 wt%의 폴리아미드, 보다 바람직하게는 적어도 약 60 wt%의 폴리아미드, 보다 더 바람직하게는 적어도 약 70 wt%의 폴리아미드를 포함할 수 있다.

- [0033] 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 비-발포체 캡 조성물 중의 폴리아미드는 대략 폴리아미드 40 wt%, 폴리아미드 50 wt%, 폴리아미드 60 wt%, 또는 폴리아미드 70 wt% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 비-발포체 캡 조성물 중의 폴리아미드는 대략 폴리아미드 95 wt%, 폴리아미드 90 wt%, 폴리아미드 85 wt%, 또는 폴리아미드 80 wt% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 비-발포체 캡 조성물 중의 폴리아미드는 대략 폴리아미드 40-95 wt%, 폴리아미드 50-90 wt%, 폴리아미드 60-85 wt%, 또는 폴리아미드 70-80 wt%일 수 있다.
- [0034] 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 비-발포체 캡 조성물 중의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그의 조합의 양은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그의 조합 약 5 wt%, 10 wt% 또는 20 wt% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 비-발포체 캡 조성물 중의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그의 조합의 양은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그의 조합 약 50 wt%, 40 wt%, 35 wt% 또는 30 wt% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 비-발포체 캡 조성물 중의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그의 조합의 양은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그의 조합 5-50 wt%, 10-40 wt%, 또는 20-30 wt%일 수 있다.
- [0035] 압출기에 공급되는 발포체 조성물은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그의 조합을 적어도 약 75 wt%, 바람직하게는 적어도 약 80 wt%, 보다 바람직하게는 적어도 약 85 wt%, 보다 더 바람직하게는 적어도 약 90 wt% 포함할 수 있다.
- [0036] 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 발포체 조성물은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그의 조합이 적어도 약 70 wt%, 80 wt% 또는 85 wt%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 발포체 조성물은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그의 조합이 최대 약 98 wt%, 95 wt% 또는 90 wt%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 압출기에 공급되는 발포체 조성물은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그의 조합이 약 70-98 wt%, 80-95 wt%, 또는 85-90 wt%일 수 있다.
- [0037] 개시된 조성물을 사용하여 폭넓은 범위의 다층 구조물 및 발포체 물품을 생성시킬 수 있기 때문에, 폭넓은 범위의 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 조성물에서 이용하여 다양한 공정-중(in-process) 제조 요건 및 상업적 최종 용도 요건을 충족시킬 수 있다.
- [0038] "폴리프로필렌"의 비제한적 예는 이소택틱 호모폴리프로필렌이다. 상업적으로 입수가 가능한 예는 브라스켄(Braskem)으로부터의 FF018F, 토탈 페트로케미칼스(Total Petrochemicals)로부터의 3271, 및 필립스(Phillips) 66으로부터의 코필렌(COPYLENE)TM CH020을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0039] "충격 개질된 폴리프로필렌"의 비제한적 예는 에틸렌-프로필렌 (EP) 공중합체 고무를 갖는 호모폴리프로필렌이다. 고무는 무정형 또는 반결정질일 수 있지만, 재료가 임의의 플라스틱머 또는 엘라스토머 특성이 되도록 하기에 충분한 양으로 존재하지 않는다. 상업적으로 입수가 가능한 "충격 개질된 폴리프로필렌"의 몇몇 비제한적 예는 브라스켄으로부터의 TI4003F 및 TI4015F, 및 리온델바젤(LyondellBasell)로부터의 프로-팍스(Pro-fax)[®] 8623 및 프로-팍스[®] SB786이다.
- [0040] "폴리프로필렌-에틸렌 공중합체"는 랜덤 에틸렌 단위를 갖는 폴리프로필렌이다. 상업적으로 입수가 가능한 "폴리프로필렌-에틸렌 공중합체"의 몇몇 비제한적 예는 토탈 페트로케미칼스로부터의 6232, 7250FL, 및 Z9421, 브라스켄으로부터의 6D20 및 DS6D81, 및 리온델바젤로부터의 프로-팍스[®] RP311H 및 애드실(ADSYL)[®] 7415XCP이다.
- [0041] "충격 개질된 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체"는, 랜덤 에틸렌 단위를 갖고 에틸렌-프로필렌 (EP) 공중합체 고무를 갖는 폴리프로필렌이다. 고무는 무정형 또는 반결정질일 수 있지만, 재료가 임의의 플라스틱머 또는 엘라스토플라스틱머 특성이 되도록 하기에 충분한 양으로 존재하지 않는다. 상업적으로 입수가 가능한 충격 개질된 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체의 비제한적 예는 브라스켄으로부터의 프리스마(PRISMA)[®] 6910이다.
- [0042] "메탈로센 폴리프로필렌"은 메탈로센 신디오택틱 호모폴리프로필렌, 메탈로센 어택틱 호모폴리프로필렌, 및 메탈로센 이소택틱 호모폴리프로필렌이다. "메탈로센 폴리프로필렌"의 비제한적 예는 리온델바젤로부터의 메토센(METOCENE)[®] 및 엑손모빌(ExxonMobil)로부터의 어치브(ACHIEVE)TM의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 것들이다. 메탈로센 폴리프로필렌은 또한 토탈 페트로케미칼스로부터 상업적으로 입수가 가능하며, 등급 M3551, M3282MZ, M7672, 1251, 1471, 1571 및 1751을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0043] "메탈로센 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체"는 랜덤 에틸렌 단위를 갖는 메탈로센 신디오택틱, 메탈로센 어택틱 및 메탈로센 이소택틱 폴리프로필렌이다. 상업적으로 입수가 가능한 예는 토탈 페트로케미칼스로부터의 루미센(Lumicene)[®] MR10MX0 및 루미센[®] MR60MC2, 리온델바젤로부터의 퓨렐(Purell)[®] SM170G, 및 닛폰포리프로가부

시키가이샤(Japan Polypropylene Corporation)로부터의 윈텍(WINTEC)® 제품 라인을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

- [0044] "메탈로센 폴리프로필렌 올레핀 블록 공중합체"는, 랜덤 분포되지 않은 - 즉, 제어된 블록 연쇄를 갖는 - 교호 결정화가능 경질 "블록" 및 무정형 연질 "블록"을 갖는 폴리프로필렌이다. "메탈로센 폴리프로필렌 올레핀 블록 공중합체"의 예는 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)로부터의 인툰(INTUNE)® 제품 라인을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0045] "폴리프로필렌계 폴리올레핀 플라스틱머" (POP) 및 "폴리프로필렌계 폴리올레핀 엘라스토플라스틱머"는 플라스틱머 및 엘라스토플라스틱머 특성을 갖는 메탈로센 및 비-메탈로센 프로필렌계 공중합체 둘 다이다. 비제한적 예는 다우 케미칼 캄파니로부터의 베르시파이(VERSIFY)® (메탈로센), 엑손모빌로부터의 비스타맥스(VISTAMAX X)® (메탈로센), 및 리온텔바젤로부터의 코아트트로(KOATTRO)™ (비-메탈로센) (부텐-1 계열의 플라스틱머 중합체 - 특정 등급은 부텐-1 단독중합체계이고, 다른 것들은 폴리프로필렌-부텐-1 공중합체계 재료임)의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 것들이다.
- [0046] "폴리프로필렌계 폴리올레핀 엘라스토퍼" (POE)는 엘라스토퍼 특성을 갖는 메탈로센 및 비-메탈로센 프로필렌계 공중합체 둘 다이다. 프로필렌계 폴리올레핀 엘라스토퍼의 비제한적 예는 다우 케미칼 캄파니로부터의 베르시파이® (메탈로센) 및 엑손모빌로부터의 비스타맥스® (메탈로센)의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 이러한 중합체이다.
- [0047] "폴리프로필렌계 열가소성 폴리올레핀" (TPO)은, 열가소성 폴리올레핀 블렌드 (TPO)에 플라스틱머, 엘라스토플라스틱머 또는 엘라스토퍼 특성을 제공하기에 충분한 다량의 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무를 갖는, 폴리프로필렌, 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체, 메탈로센 호모폴리프로필렌, 및 메탈로센 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체이다. TPO 중합체의 비제한적 예는 미즈비시 케미칼 코퍼레이션(Mitsubishi Chemical Corporation)으로부터의 써모런® 및 젤라스(ZELAS)®, 리온텔바젤로부터의 애드플렉스(ADFLEX)® 및 소프트텔(SOFTELL)®, 테크노르 아펙스 캄파니(Teknor Apex Company)로부터의 텔카르(TELCAR)®, 및 닛폰포리프로가부시키가이샤로부터의 웰넥스(WELNEX)™의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 이러한 중합체이다. TPO는 다단계 중합을 통해 (예를 들어, 젤라스®, 애드플렉스®, 소프트텔® 및 웰넥스®) 또는 블렌딩에 의해 (예를 들어, 써모런® 및 텔카르®) 제조될 수 있다.
- [0048] "폴리프로필렌계 열가소성 엘라스토퍼 블렌드" (TPE)는, 열가소성 엘라스토퍼 블렌드 (TPE)에 플라스틱머, 엘라스토플라스틱머 또는 엘라스토퍼 특성을 제공하기에 충분한 다량의 이블록 또는 다블록 열가소성 고무 개질제 (SEBS, SEPS, SEEPS, SEP, SERC, CEBC, HSB 등)를 갖는, 폴리프로필렌, 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체, 메탈로센 호모폴리프로필렌, 및 메탈로센 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체이다. 폴리프로필렌계 열가소성 엘라스토퍼 블렌드 중합체의 비제한적 예는 폴리원 코퍼레이션(Polyone Corporation)으로부터의 GLS™ 디나플렉스(DYNAFLEX)® 및 GLS™ 베르사플렉스(VERSAFLEX)®, 테크노르 아펙스 캄파니로부터의 몬프렌(MONPRENE)®, 및 리온텔바젤로부터의 두라그립(DURAGRIP)®의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 이러한 중합체 블렌드이다.
- [0049] 상기 폴리프로필렌 중 임의의 것은 또한 고 용융 강도 (HMS) 유형일 수 있다. 폴리프로필렌 제조업체는 용융 단계에서 중합체를 강화시키기 위해 다양한 방법을 이용한다. 예를 들어, 장쇄 분지화 (LCB)를 나타내는 폴리프로필렌은 고 용융 강도 폴리프로필렌으로서 식별될 수 있다. 고 용융 강도 폴리프로필렌의 비제한적 예는 보레알리스(Borealis)로부터의 다플로이(DAPLOY)®, 브라스켄으로부터의 암플레오(AMPLEO)®, 및 닛폰포리프로가부시키가이샤로부터의 웨이맥스(WAYMAX)®의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 이러한 중합체이다.
- [0050] 임의의 폴리프로필렌, 그러나 보다 보편적으로 TPO 및 TPE 블렌드는 임의로, 예를 들어 미네랄 오일, 셰브론(Chevron)으로부터의 파라룩스(PARALUX)® 공정 오일 등으로 오일 연장되어 블렌드를 추가로 연화시키거나, 블렌드의 햅틱 특성을 증진시키나, 또는 블렌드의 가공성을 개선시킬 수 있다.
- [0051] "LDPE" 및 "LLDPE"는 각각 저밀도 폴리에틸렌 및 선형 저밀도 폴리에틸렌이다. LDPE의 비제한적 예는 적어도 다우 (예: 640I) 및 노바(Nova) (예: 노바폴(Novapol)® LF-0219-A)에 의해 제공되는 것들을 포함한다. LLDPE의 비제한적 예는 적어도 엑손모빌 (예: LLP8501.67) 및 다우 (예: DFDA-7059 NT 7)에 의해 제공되는 것들을 포함한다. 상업적 LLDPE 중합체는 전형적으로 부텐 및/또는 헥센 및/또는 옥텐의 α -올레핀을 함유하는 공중합체 또는 삼원공중합체이다.
- [0052] "VLDPE" 및 "VLLDPE"는 초저밀도 폴리에틸렌 및 선형 초저밀도 폴리에틸렌이며, 전형적으로 부텐 및/또는 헥센 및/또는 옥텐의 α -올레핀을 함유하는 공중합체 또는 삼원공중합체이다. VLDPE 및 VLLDPE의 비제한적 예는 다

우 케미칼 캄파니로부터의 플렉소머(FLEXOMER)® 및 보레알리스로부터의 특정 등급의 스타밀렉스(STAMYLEX)®의 상표명 하에 상업적으로 입수가가능하다.

- [0053] "메탈로센 폴리에틸렌"은 비-탄성 내지 엘라스토머 범위의 특성을 갖는 메탈로센계 폴리에틸렌이다. 메탈로센 폴리에틸렌의 비제한적 예는 다우 케미칼 캄파니로부터의 엔게이지(ENGAGE)™, 엑손모빌로부터의 엔에이블(ENABLE)™ 및 엑시드(EXCEED)™, 및 보레알리스로부터의 퀘오(QUEO)®의 상표명 하에 상업적으로 입수가가능하다.
- [0054] "메탈로센 폴리에틸렌 올레핀 블록 공중합체"는 랜덤 분포되지 않은 - 즉, 제어된 블록 연쇄를 갖는 - 교호 결정화가가능 경질 "블록" 및 무정형 연결 "블록"을 갖는 폴리에틸렌이다. "메탈로센 폴리에틸렌 올레핀 블록 공중합체"의 예는 다우 케미칼 캄파니로부터의 인퓨즈(INFUSE)™ 제품 라인을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0055] 모든 상기 폴리에틸렌은 말레산 무수물로 그래프팅될 수 있다. 상업적으로 입수가가능한 비제한적 예는 미즈이 케미칼스(Mitsui Chemicals)로부터의 애드머(ADMER)® NF539A, 다우로부터의 듀폰(DuPont)™ 바이넬(BYNEL)® 4104, 및 아르케마(Arkema)로부터의 오레박(OREVAC)® 18360이다. 많은 상업적 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌은 또한 고무를 함유함을 참고해야 한다.
- [0056] 이들 폴리에틸렌은 또한, 아세테이트 및/또는 에스테르 기를 함유하는 공중합체 및 삼원공중합체일 수 있다. 공단량체 군은 비닐 아세테이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 아크릴산을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 비제한적 예는 다우로부터의 듀폰™ 바이넬®, 듀폰™ 엘박스(ELVAX)® 및 듀폰™ 엘발로이(ELVALOY)®; 아르케마로부터의 에바탄(EVATANE)®, 로타더(LOTADER)® 및 로트릴(LOTRYL)®; 엑손모빌로부터의 에스코렌(ESCORENE)®, 에스코르(ESCOR)® 및 옵테마(OPTEMA)®의 상표명 하에 상업적으로 입수가가능하다.
- [0057] 상기 열거된 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌은 관능화될 수 있다. 관능화된 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌은 그래프팅된 단량체를 포함한다. 전형적으로, 단량체는 자유 라디칼 반응에 의해 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌에 그래프팅되었다. 관능화된 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 제조하기에 적합한 단량체는 예를 들어 올레핀계 불포화 모노카르복실산, 예컨대 아크릴산 또는 메타크릴산, 및 상응하는 tert-부틸 에스테르, 예컨대 tert-부틸 (메트) 아크릴레이트, 올레핀계 불포화 디카르복실산, 예컨대 푸마르산, 말레산 및 이타콘산, 및 상응하는 모노- 및/또는 디-tert-부틸 에스테르, 예컨대 모노- 또는 디-tert-부틸 푸마레이트 및 모노- 또는 디-tert-부틸 말레이트, 올레핀계 불포화 디카르복실산 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 술폰- 또는 술폰닐-함유 올레핀계 불포화 단량체, 예컨대 p-스티렌술포산, 2-(메트)아크릴아미도-2-메틸프로펜술포산 또는 2-술폰닐-(메트)아크릴레이트, 옥사졸리닐-함유 올레핀계 불포화 단량체, 예컨대 비닐옥사졸린 및 비닐옥사졸린 유도체, 및 에폭시-함유 올레핀계 불포화 단량체, 예컨대 글리시딜 (메트)아크릴레이트 또는 알릴 글리시딜 에테르이다.
- [0058] 가장 보편적으로 상업적으로 입수가가능한 관능화된 폴리프로필렌은 말레산 무수물로 관능화된 것들이다. 비제한적 예는 미즈이 케미칼스로부터의 애드머® QF 및 QB 시리즈, 리온텔바젤로부터의 플렉사르(PLEXAR)® 6000 시리즈, 다우로부터의 듀폰™ 바이넬® 5000 시리즈, 및 아르케마로부터의 오레박® PP 시리즈이다.
- [0059] 가장 보편적으로 상업적으로 입수가가능한 관능화된 폴리에틸렌은 또한 말레산 무수물로 관능화된 것들이다. 비제한적 예는 미즈이 케미칼스로부터의 애드머® NF 및 SE 시리즈, 리온텔바젤로부터의 플렉사르® 1000, 2000 및 3000 시리즈, 다우로부터의 듀폰™ 바이넬® 2100, 3000, 3800, 3900, 4000 시리즈, 및 아르케마로부터의 오레박® PE, T, 및 로타더® 시리즈 중 일부이다.
- [0060] 다양한 산업에서 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌으로 폴리아미드를 상용화하는 가장 인기 있는 방법은 말레산 무수물 그래프팅된 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌을 사용하는 것이다. 예를 들어, 가요성 식품 패키징에서, 필름 사이에 말레산 무수물 그래프팅된 폴리프로필렌의 타이 층을 적용함으로써 폴리프로필렌 필름에 폴리아미드 필름을 접착시킬 수 있다.
- [0061] 다른 그래프팅된 단량체로 관능화된 폴리에틸렌이 또한 상업적으로 입수가가능함을 참고하기 바란다. 비제한적 예는 다우로부터의 듀폰™ 바이넬® 1100, 2200 및 3100 시리즈, 및 아르케마로부터의 로타더® AX 시리즈를 포함한다.
- [0062] 또한, 말레산 무수물로 관능화된 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 이외의 중합체가 또한 상업적으로 입수가가능함을 참고하기 바란다. 예를 들어, 애디반트(Addivant)로부터의 로알터프(ROYALTUF)® 시리즈가 말레산 무수물로 관능화된 EPDM 고무의 시리즈이다. 또 다른 예에서, 크라톤(Kraton)으로부터의 크라톤® FG 시리즈는 말레산 무

수물로 관능화된 SEBS 중합체의 시리즈이다.

- [0063] 캡 층은 적어도 1종의 압출 등급 또는 범용 등급 폴리아미드를 함유할 수 있다. 압출 및 범용 폴리아미드는 대략 고점도 내지 대략 중점도인 것을 특징으로 할 수 있다. 고점도 내지 중점도 폴리아미드는 발포가능 층의 용융 유동 특성과 매칭할 가능성이 더 높을 수 있다 - 각각의 공압출된 층에서 다이의 중앙에서부터 연부까지 더 큰 두께 균일성을 유발함. 대부분의 폴리아미드 유형은 흡습성이며, 폴리아미드 층의 수분 함량은 그의 용융 유동, 및 소정의 전단 속도에서의 유동에 대한 그의 내성에 영향을 미칠 수 있다. 유동 특성에 영향을 미치는 수분 함량으로 인해 전형적으로, 용융 유량 및 용융 부피 속도에 대한 대체 표준이 폴리아미드에 적용된다. ISO 307 및 ASTM D789는 폴리아미드의 점도를 정량화하기 위해 이용되는 그러한 두 가지 표준이다. ISO 307에서는, 특정한 명시된 용매를 사용하여 묽은 용액에 폴리아미드를 용해시켜 점도 수치를 결정할 수 있다. ASTM D789에서는, 특정한 명시된 용매를 사용하여 진한 용액에 폴리아미드를 용해시켜 상대 점도를 결정할 수 있다. 상응하는 표준 ISO 16396-1 및 ASTM D6779는 표준 시스템 하에 제품을 식별하기 위해 상업적 폴리아미드 제조업체에 지침을 제공한다. 이들 명명법 시스템은 폴리아미드 제조업체가 등급을 압출 (캐스트 필름, 시트 등), 사출 성형, 중공 성형 등에 적합한 것으로 식별하는데 도움을 줄 수 있다. 점도 수치 및 상대 점도 수치는 대부분의 폴리아미드 제조업체가 공개하지 않음을 참고하는 것이 중요하다. 오히려, 폴리아미드 수치는 전형적으로 일반 점도 범주 (초저, 저, 중 (또는 표준), 중-고, 고 등) 및 권장 가공 적용 (일반 압출, 사출, 컴파운딩, 모노필라멘트, 용융 방사, 산업용 얇 등) 하에 판매된다.
- [0064] 본원에 제공된 임의의 발포가능 층 및/또는 임의의 캡 층의 조성물은 230℃에서 10분당 약 0.1 내지 약 25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 적어도 1종의 폴리프로필렌을 함유할 수 있다. 본원에 제공된 임의의 발포가능 층 및/또는 임의의 캡 층의 조성물은 또한 190℃에서 10분당 약 0.1 내지 약 25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 적어도 1종의 폴리에틸렌을 함유할 수 있다. 일부 실시양태에서, 폴리프로필렌(들) 및/또는 폴리에틸렌(들)의 용융 유동 지수는 바람직하게는 각각 230℃ 및 190℃에서 10분당 약 0.3 내지 약 20 그램, 보다 바람직하게는 각각 230℃ 및 190℃에서 10분당 약 0.5 내지 약 15 그램이다. 중합체에 대한 "용융 유동 지수" (MFI) 값은 2.16 kg 플런저를 사용하여 10분 동안 폴리프로필렌 및 폴리프로필렌계 재료에 대해서는 230℃에서 및 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌계 재료에 대해서는 190℃에서 ASTM D1238에 따라 정의 및 측정된다. 시험 시간은 비교적 높은 용융 유동 수치에 대해서는 감소될 수 있다.
- [0065] MFI는 중합체의 유동 특성의 척도를 제공할 수 있으며, 중합체 재료의 분자량 및 가공성에 대한 지표이다. 높은 MFI 값은 낮은 점도에 상응한다. MFI 값이 지나치게 높은 경우에는, 본 개시내용에 따른 압출이 만족스럽게 수행될 수 없다. 지나치게 높은 MFI 값과 연관된 문제는 압출 동안의 낮은 압력, 두께 프로파일을 설정하는 문제, 낮은 용융 점도로 인한 불균일한 냉각 프로파일, 불량한 용융 강도, 및/또는 기계 문제를 포함한다. 역으로, 낮은 MFI 값은 높은 점도에 상응한다. 지나치게 낮은 MFI 값은 용융 가공 동안의 높은 압력, 시트 품질 및 프로파일 문제, 및 발포제 분해 및 활성화의 위험을 야기하는 더 높은 압출 온도를 야기할 수 있다.
- [0066] 상기 MFI 범위는 또한, 발포에 영향을 미치는, 재료의 점도를 반영할 수 있기 때문에 발포 공정에 있어서 중요하다. 어떠한 이론에 얽매이고자 하는 의도는 없지만, 특정한 MFI 값이 더 효과적인 여러 이유가 존재하는 것으로 생각된다. MFI가 더 낮은 재료는, 분자 쇄 길이가 더 커짐에 따라 일부 물리적 특성을 개선시켜서, 응력이 가해질 때 쇄가 유동하는데 필요한 에너지를 더 많이 생성할 수 있다. 또한, 분자 쇄 (MW)가 길어질수록, 쇄가 결정화할 수 있는 결정 실체가 더 많아져서, 분자간 결합을 통해 더 큰 강도를 제공한다. 그러나, 지나치게 낮은 MFI에서는, 점도가 지나치게 높아진다. 반면에, MFI 값이 더 높은 중합체는 더 짧은 쇄를 갖는다. 따라서, MFI 값이 더 높은 소정의 부피의 재료에서, MFI가 더 낮은 중합체에 비해 현미경 수준에서 더 많은 쇄 말단이 존재하고, 이는 회전할 수 있으며 그러한 회전에 필요한 공간으로 인해 자유 부피를 생성할 수 있다 (예를 들어, 중합체의 Tg 또는 유리 전이 온도 초과에서 발생하는 회전). 이는 자유 부피를 증가시킬 수 있고, 응력의 용이한 유동을 가능하게 한다.
- [0067] 중합체 이외에도, 압출기에 공급되는 조성물은 또한, 개시된 다층상 구조물의 제조와 상용성인 첨가제를 함유할 수 있다. 보편적인 첨가제는 유기 퍼옥사이드, 산화방지제, 윤활제, 가공 조제, 열 안정화제, 착색제, 난연제, 대전방지제, 핵형성제, 가소제, 향미생물제, 살진균제, 광 안정화제, UV 흡수제, 블로킹방지제, 충전제, 탈취제, 냄새 흡착제, 포킹방지제, 휘발성 유기 화합물 (VOC) 흡착제, 반-휘발성 유기 화합물 (SVOC) 흡착제, 증점제, 기포 크기 안정화제, 금속 탈활성화제, 및 그의 조합을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0068] 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 프로모터(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 20 PPR%, 약 15 PPR%, 약 10 PPR% 또는 약 8 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체

층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 프로모터(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 1 PPR%, 약 2 PPR%, 약 4 PPR% 또는 약 6 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 프로모터(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 1-20 PPR%, 약 2-15 PPR%, 약 4-10 PPR%, 또는 약 6-8 PPR%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 프로모터(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 발포체 층 조성물의 약 1-20 wt%, 약 2-15 wt%, 약 3-10 wt%, 약 4-8 wt%, 또는 약 5-7 wt%일 수 있다.

[0069] 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 20 PPR%, 약 15 PPR%, 약 10 PPR%, 약 7 PPR%, 약 5 PPR% 또는 약 3 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 0.5 PPR%, 약 1 PPR%, 약 2 PPR% 또는 약 3 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 0.5-20 PPR%, 약 1-10 PPR%, 또는 약 2-7 PPR%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 첨가제(들)의 양은 캡 층 조성물의 약 0.5-20 wt%, 약 1-10 wt%, 또는 약 2-6 wt%일 수 있다.

[0070] 성분이 압출기에 공급되는 방법과는 상관 없이, 압출기 내의 전단력 및 혼합은 균질 층을 생성시키기에 충분할 수 있다. 동방향-회전 및 역방향-회전 이축 스크류 압출기는 압출기 배럴을 통해 균일한 특성을 갖는 층을 압출시키기에 충분한 전단력 및 혼합을 제공할 수 있다.

[0071] 비에너지는 층에 대한 성분의 압출 동안 얼마나 많은 일이 적용되는지 및 압출 공정이 얼마나 강력한지의 지표이다. 비에너지는 킬로그램당 기준으로 정규화된, 압출기에 의해 가공되는 재료에 적용되는 에너지로서 정의된다. 비에너지는 시간당 킬로그램 단위의 공급되는 총 재료당 적용된 킬로와트 단위의 에너지로 정량화된다. 비에너지는 하기 식에 따라 계산된다:

[0072]
$$\text{비에너지} = \frac{KW(\text{적용됨})}{\text{공급 속도} \left(\frac{kg}{hr} \right)}, \text{ 여기서}$$

[0073]
$$KW(\text{적용됨}) = \frac{KW(\text{모터 정격}) * (\text{소수 형태의 최대 허용치로부터의 } \% \text{ 토크}) * RPM(\text{실제 가동 RPM}) * 0.97 (\text{기어박스 효율})}{Max RPM (\text{압출기의 능력})}$$

[0074] 비에너지는 압출기 내의 성분의 전단 및 혼합의 양을 정량화하기 위해 사용될 수 있다. 본원에 개시된 다층 구조물을 형성하기 위해 사용되는 압출기는 적어도 약 0.100 kW · hr/kg, 바람직하게는 적어도 약 0.125 kW · hr/kg, 보다 바람직하게는 적어도 약 0.150 kW · hr/kg의 비에너지를 생성할 수 있다.

[0075] 임의의 발포가능 층은 화학적 발포제 (CFA)를 함유할 수 있다. 임의의 발포가능 층에 대한 압출 온도는 화학적 발포제의 열 분해 개시 온도보다 0-10°C 낮을 수 있고, 바람직하게는 10°C 넘게 낮을 수 있다. 압출 온도가 발포제의 열 분해 온도를 초과하면, 발포제가 분해되어, 바람직하지 않은 "예비발포(prefoaming)"를 유발할 것이다. 임의의 캡 층에 대한 압출 온도는 캡 층에 인접한 임의의 발포가능 층 중의 화학적 발포제의 열 분해 개시 온도보다 0-10°C 낮을 수 있고, 바람직하게는 10°C 넘게 낮을 수 있다. 캡 층의 압출 온도가 인접 층 중의 발포제의 열 분해 온도를 초과하면, 인접 층 중의 발포제가 분해되어, 바람직하지 않은 "예비발포"를 또한 유발할 수 있다.

[0076] 발포체 층 조성물은 다양한 상이한 화학적 발포제를 포함할 수 있다. 화학적 발포제의 예는 아조 화합물, 히드라진 화합물, 카르바지드, 테트라졸, 니트로소 화합물, 및 카르보네이트를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 추가로, 화학적 발포제는 단독으로 또는 임의의 조합으로 이용될 수 있다. 일부 실시양태에서는, 일부 실시양태에서 사용될 수 있는 1종의 화학적 발포제가 아조디카본아미드 (ADCA)이다. ADCA 화학적 발포제의 예는 피.티. 라우텐 오즈카 케미칼(P.T. Lauten Otsuka Chemical)에 의해 제조된 유니폼(UNIFOAM)® TC-18I이다. ADCA의 열 분해는 전형적으로 약 200 내지 240°C의 온도에서 발생한다. ADCA가 압출기에서 열 분해되는 것을 방지하기 위해, 압출 온도는 200°C 이하로 유지될 수 있다.

[0077] 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 조성물의 약 30 PPR%, 약 20 PPR%, 약 15 PPR%, 약 10 PPR% 또는 약 8 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 조성물의 약 1 PPR%, 약 2 PPR%, 약 3 PPR%, 약 4 PPR% 또는 약 5 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 조성물의 약 1-30 PPR%, 약 2-20 PPR%, 약 3-15 PPR%, 약 4-10 PPR%, 또는 약 5-8 PPR%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 발포체 층 조성물의 약 1-30 wt%, 약 2-20 wt%, 3-15 wt%, 약 4-10 wt%, 또는 약 5-7 wt%일 수 있다. 화학적 발포제의 양은 특히 비

발포된 시트 두께, 목적하는 발포체 두께, 목적하는 발포체 밀도, 압출되는 재료, 가교 백분율, 화학적 발포제의 유형에 따라 달라질 수 있다 (상이한 발포제는 유의하게 상이한 양의 가스를 발생시킬 수 있음).

[0078] 화학적 발포제의 상기 열거된 양은 단지 ADCA에 특이적일 수 있음을 참고하기 바란다. 다른 발포제는 CFA 질량 당 다양한 양의 부피 가스를 생성할 수 있고, 그에 준해서 고려될 수 있다. 예를 들어, ADCA 대 화학적 발포제 p-톨루엔술포닐 세미카르바지드 (TSS)를 비교하였을 때에, 발포가능 층이 40 PPR% ADCA를 함유하는 경우에는, 발포 단계 동안 거의 동일한 양의 가스를 발생시키기 위해 약 63 PPR% TSS가 필요할 것이다.

[0079] 열 분해성 발포제의 분해 온도와 최고 융점을 갖는 중합체의 융점 사이의 차이가 크면, 발포제 분해를 위한 촉매가 사용될 수 있다. 예시적인 촉매는 산화아연, 산화마그네슘, 스테아르산칼슘, 글리세린 및 우레아를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 압출에 대한 온도 하한은 최고 융점을 갖는 중합체의 온도일 수 있다. 압출 온도가 최고 융점을 갖는 중합체의 용융 온도 미만으로 떨어지면, 바람직하지 않은 "불용융물"이 나타난다. 발포 시에, 이러한 온도 하한 미만에서 압출된 압출 층은 불균일한 두께, 비-균일한 기포 구조, 기포 붕괴 포켓, 및 다른 바람직하지 않은 속성을 나타낼 수 있다.

[0080] 발포제가 물리적인지, 화학적인지, 또는 조합인지와는 상관 없이, 전형적인 압출 발포는 양쪽 1차 표면이 개시된 방법으로 제조된 등가의 구조물보다 유의하게 더 거친 중합체 시트를 생성시킨다. 다층 (뿐만 아니라 단일 층) 발포체 시트의 표면 프로파일은 많은 적용에서 중대할 수 있으며, 따라서 압출 발포된 시트는 이들 적용에 사용되지 않을 수 있다. 이들 적용은 목적하는 특성, 예컨대, 필름, 직물, 섬유 층, 및 가죽에 대한 라미네이션의 용이함; 라미네이션에서의 접촉 면적 백분율; 시각적 미관 등을 얻기 위해 평활한 발포체 표면을 필요로 할 수 있다. 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 PCT 공보 WO 2016109544는, 개시된 방법에 의해 제조된 압출 발포된 중합체 시트와 등가의 발포된 중합체 시트 사이의 표면 조도에서의 차이를 예시하는 실시예를 포함하고 있다.

[0081] 압출 발포된 물품의 더 거친 표면은 일반적으로 (본 개시내용에 따라 제조된 발포체와 비교했을 때) 더 큰 크기의 기포에 기인할 수 있다. 기포 크기 및 기포 크기 분포는 대부분의 상업적 적용에서 중대하지 않을 수도 있지만, 표면 조도가 기포 크기의 함수이기 때문에, 더 큰 기포를 갖는 발포체는, 평활한 발포체 표면을 필요로 하는 적용에 대해서는 더 작은 기포를 갖는 발포체보다 덜 바람직할 수 있다.

[0082] 비발포 공압출된 다층 구조물의 두께는 약 0.1 내지 약 30 mm, 약 0.2 내지 약 25 mm, 약 0.3 내지 약 20 mm, 또는 약 0.4 내지 약 15 mm일 수 있다. 일부 실시양태에서, 임의의 개별 캡 층은 적어도 약 0.02 mm, 적어도 약 0.05 mm, 적어도 약 0.1 mm, 적어도 약 0.15 mm, 또는 적어도 약 0.2 mm의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 임의의 개별 캡 층은 약 1.0 mm, 약 0.7 mm 또는 약 0.4 mm 이하의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 임의의 개별 캡 층은 약 0.01-1.0 mm 또는 0.02-0.7 mm의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 비발포된 캡 두께는, 이것이 전체 비발포 공압출된 다층상 시트에 비해 얼마나 얇을 수 있는지에 있어서 제한적이지 않고, 약 0.1 μ m만큼 얇을 수 있거나, 또는 다층상 가요성 패키징 및 배리어 필름에서 사용되는 매우 얇은 타이 층의 전형적인 두께일 수 있다.

[0083] 일부 실시양태에서, 비발포 공압출된 다층 구조물의 발포체 층은 약 0.1-5 mm, 약 0.5-4 mm, 약 1-3 mm, 또는 약 1-2 mm의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 비발포 공압출된 다층 구조물의 발포체 층은 약 5 mm, 약 3 mm, 약 2 mm, 약 1.5 mm, 약 1 mm 또는 약 0.5 mm 이하의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 비발포 공압출된 다층 구조물의 발포체 층은 약 0.1 mm, 약 0.5 mm, 약 1 mm, 약 1.5 mm, 약 2 mm 또는 약 3 mm 이상의 두께를 가질 수 있다.

[0084] 일부 실시양태에서, 비발포 공압출된 다층상 구조물의 전체 두께는 평탄한 기저부 위쪽에 부착된 스템(stem) 스타일의 두께 게이지를 사용하여 측정될 수 있다. 게이지의 팁(tip)에는 1.6 mm 반경의 반구형 접촉점이 장착될 수 있다. 스템을 들어올리고, 비발포된 구조물을 기저부 상으로 배치한다. 측정 동안 접촉점에서 구조물 상으로 100-150 gf의 힘이 가해질 수 있다.

[0085] 일부 실시양태에서, 비발포 공압출된 다층상 구조물의 캡 층의 두께는 현미경을 사용하여 측정될 수 있다. 캡 층 두께를 측정하기 위해, 연속 시트로부터 작은 샘플의 구조물을 절단하고, 마이크로톰을 사용하여 샘플의 단면을 얇은 섹션으로 슬라이싱할 수 있다. 섹션을 관찰 현미경 아래에 배치할 수 있다. 측정은 디지털 또는 전통 현미경을 사용하여 수행될 수 있다. 전형적인 상업용 디지털 현미경은 두께 측정을 용이하게 하는 다양한 소프트웨어 특징부를 가질 수 있다. 전통 상업용 현미경은 두께 측정을 용이하게 하는 측정 눈금이 있는 렌즈를 가질 수 있다.

- [0086] 캡은 용융되는 경우에 발포 단계 동안 발포가능 층(들)의 팽창을 유의하게 방해하지 않도록, 얇으며 용이하게 휘어질 수 있다. 다른 층(들)의 발포 팽창을 방해할 수 있는 많은 물리적 특성 중에는 캡의 두께, 가요성, 및 용융 강도가 있다. 발포가능 층(들)의 두께, 가요성, 용융 강도, 및 가교 백분율 뿐만 아니라 발포된 층의 최종 두께 및 밀도가 또한 캡이 발포가능 층(들)의 팽창을 억제하는지의 인자이다. 최대 캡 두께에 대한 일반 가이드라인은 전체 공압출 비발포된 시트의 약 20%, 약 15%, 약 10% 또는 약 5% 이하이어야 한다는 것이다. 캡 두께가 전체 공압출 비발포된 시트의 약 20%를 초과하는 경우에는, 다층상 시트가 가열 및 발포됨에 따라, 그 자체로 다층상 시트 컬링(curling), 부클링(buckling) 및 폴딩(folding)에 대한 문제가 발생할 수 있다.
- [0087] "물리적" 가교와 "화학적" 가교 간에 구별하는 것이 중요하다. 화학적 가교에서, 가교는 가교 프로모터를 사용하지만 이온화 방사선을 사용하지 않고 발생된다. 화학적 가교는 전형적으로 피옥시드, 실란, 또는 비닐실란을 사용하는 것을 수반한다. 피옥시드 가교 공정에서, 가교는 전형적으로 압출 다이에서 발생한다. 실란 및 비닐실란 가교 공정에 대해, 가교는 전형적으로 압출된 재료의 가교를 열 및 수분으로 가속화시킬 수 있는 2차 작업에서 압출 후 발생한다. 화학적 가교 방법과는 상관 없이, 화학적으로 가교된 발포체 시트는 전형적으로 개시된 방법으로 제조된 등가의 구조물보다 유의하게 더 거친 1차 표면을 나타낸다. 다층 (뿐만 아니라 단일 층) 발포체 시트의 표면 프로파일은 많은 적용에서 중대할 수 있으며, 따라서 화학적으로 가교된 발포체 시트는 이들 적용에 사용되지 않을 수 있다. 이들 적용은 목적하는 특성, 예컨대, 필름, 직물, 섬유 층, 및 가죽에 대한 라미네이션의 용이함; 라미네이션에서의 접촉 면적 백분율; 시각적 미관 등을 얻기 위해 평활한 발포체 표면을 필요로 할 수 있다. PCT 공보 WO 2016109544는 개시된 방법에 의해 제조된 화학적으로 가교된 발포된 중합체 시트와 등가의 발포된 중합체 시트 사이의 표면 조도에서의 차이를 예시하는 실시예를 포함하고 있다.
- [0088] 화학적으로 가교된 발포된 물품의 더 거친 표면은 일반적으로 (본 개시내용에 따라 제조된 발포체와 비교했을 때) 더 큰 크기의 기포에 기인할 수 있다. 기포 크기 및 크기 분포는 대부분의 상업적 적용에서 중대하지 않지만, 표면 조도가 기포 크기의 함수이기 때문에, 더 큰 기포를 갖는 발포체는, 평활한 발포체 표면을 필요로 하는 적용에 대해서는 더 작은 기포를 갖는 발포체보다 덜 바람직할 수 있다.
- [0089] 이온화 방사선의 예는 알파, 베타 (전자), x선, 감마, 및 중성자를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 특히, 균일한 에너지를 갖는 전자 빔이 가교된 폴리올레핀 발포체 / 가교된 폴리올레핀 캡 구조물을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 전자 빔 조사 시의 노출 시간, 조사 빈도 및 가속 전압은 의도된 가교도 및 다층상 구조물의 두께에 따라 광범위하게 다양할 수 있다. 그러나, 이온화 방사선은 일반적으로 약 10 내지 약 500 kGy, 약 20 내지 약 300 kGy, 또는 약 20 내지 약 200 kGy의 범위일 수 있다. 노출이 지나치게 낮으면, 발포 시에 기포 안정성이 유지되지 못할 수 있다. 노출이 지나치게 높은 경우에는, 생성된 다층상 발포체 구조물의 성형성이 불량할 수 있다. 성형성은 다층상 발포체 시트가 열성형 적용에서 사용되는 경우에 바람직한 특성이다. 또한, 비발포된 시트는, 전자 빔 방사선에 대한 노출 시에 발열적 열 방출에 의해 연화될 수 있으므로, 노출이 지나치게 높은 경우에는 구조물이 변형될 수 있다. 추가로, 중합체 구성요소는 또한 과도한 중합체 쇄 절단으로 인해 열화될 수 있다.
- [0090] 공압출 비발포된 다층상 시트에 최대 4회 별도로, 바람직하게는 2회 이하, 보다 바람직하게는 단지 1회 조사할 수 있다. 조사 빈도가 약 4회를 초과하는 경우에는, 중합체 구성요소가 열화를 겪을 수 있으므로, 발포 시에, 예를 들어 생성된 발포체 층(들)에서 균일한 기포가 생성되지 못할 것이다. 압출된 구조물의 두께가 약 4 mm 초과인 경우에는, 1차 표면(들) 및 내부 층의 가교도를 더 균일하게 하기 위해, 다층상 프로파일의 각각의 1차 표면에 이온화 방사선을 조사하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0091] 전자 빔 조사는 다양한 두께를 갖는 공압출된 시트가 전자의 가속 전압을 제어함으로써 효과적으로 가교될 수 있다는 이점을 제공한다. 가속 전압은 일반적으로 약 200 내지 약 1500 kV, 약 400 내지 약 1200 kV, 또는 약 600 내지 약 1000 kV의 범위일 수 있다. 가속 전압이 약 200 kV 미만이면, 방사선이 공압출된 시트의 내부 부분에 도달하지 못할 수 있다. 그 결과, 내부 부분의 기포가 발포 시에 조대하며 불균일할 수 있다. 부가적으로, 소정의 두께 프로파일에 대해 지나치게 낮은 가속 전압은, 발포된 구조물에서 아킹(arc)을 야기하여, "핀홀" 또는 "터널"을 유발할 수 있다. 반면에, 가속 전압이 약 1500 kV 초과이면, 중합체가 열화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 방사선원은 조사 동안 공압출 비발포된 다층 시트의 B 층을 대면할 수 있다. 일부 실시양태에서, 방사선원은 조사 동안 공압출 비발포된 다층 시트의 A 층을 대면할 수 있다.
- [0092] 선택된 이온화 방사선의 유형과는 상관 없이, 가교는 압출된 구조물의 조성물이 "도레이 겔 분획 백분율 방법 (Toray Gel Fraction Percentage Method)"에 의해 측정 시에 약 20 내지 약 75% 또는 약 30 내지 약 60% 가교될 수 있도록 수행될 수 있다. "도레이 겔 분획 백분율 방법"에 따르면, 비-가교된 폴리올레핀 구성요소를 조

성물에 용해시키기 위해 테트라린 용매를 사용한다. 원칙적으로, 비-가교된 폴리올레핀 재료를 테트라린에 용해시키며, 가교도는 전체 조성물 중의 가교된 재료의 중량 백분율로 표현된다. 중합체 가교 퍼센트를 결정하기 위해 사용되는 장치는, 100 메쉬 (0.0045 인치 와이어 직경); 유형 304 스테인레스 스틸 백; 번호가 있는 와이어 및 클립; 미야모토(Miyamoto) 자동온도 조절 오일 조 장치; 분석용 저울; 흠(fume) 후드; 가스 버너; 고온 오븐; 대전방지 건; 및 뚜껑을 갖는 3개의 3.5 리터 광구(wide mouth) 스테인레스 스틸 용기를 포함한다. 사용되는 시약 및 재료는 테트라린 고분자량 용매, 아세톤, 및 실리콘 오일을 포함한다. 구체적으로, 비어있는 와이어 메쉬 백을 칭량하고, 중량을 기록한다. 각각의 샘플에 대해, 100 밀리그램 $\pm$ 5 밀리그램의 샘플을 칭량해 내고, 와이어 메쉬 백으로 옮긴다. 와이어 메쉬 백, 및 전형적으로 얇게 슬라이싱된 발포체 절단물 형태인 샘플의 중량을 기록한다. 각각의 백을 상응하는 번호의 와이어 및 클립에 부착한다. 용매 온도가 130℃에 도달할 때에, 다발 (백 및 샘플)을 용매에 침지시킨다. 샘플을 위아래로 약 5 또는 6회 진탕하여, 임의의 공기 버블을 방출시키고, 샘플을 완전히 습윤시킨다. 샘플을 교반기에 부착하고, 용매가 발포체를 용해시킬 수 있도록 세 (3)시간 동안 교반한다. 이어서, 샘플을 흠 후드 내에서 냉각시킨다. 샘플을 1차 아세톤의 용기 내에서 위아래로 약 7 또는 8회 진탕함으로써 세척한다. 샘플을 제2 아세톤 세척으로 2회차 세척한다. 세척된 샘플을 상기와 같이 새로운 제3 아세톤 용기 내에서 1회 더 세척한다. 그런 다음, 샘플을 흠 후드 내에 매달아서 약 1 내지 약 5분 동안 아세톤을 증발시킨다. 이어서, 샘플을 건조 오븐 내에서 120℃에서 약 1시간 동안 건조시킨다. 샘플을 최소 약 15분 동안 냉각시킨다. 와이어 메쉬 백을 분석용 저울 상에서 칭량하고, 중량을 기록한다. 그런 다음, 식 $100 \times (C-A)/(B-A)$ 를 사용하여 가교를 계산하며, 여기서 A = 비어있는 와이어 메쉬 백 중량이고; B = 와이어 백 중량 + 테트라린에의 침지 전의 발포체 샘플이고; C = 와이어 백 중량 + 테트라린에의 침지 후의 용해된 샘플이다.

[0093] 폴리아미드는 테트라린에 용해되지 않음을 참고하는 것이 중요하다. 따라서, 상기 방법으로 계산된 겔 백분율은 가교된 폴리올레핀 구성요소(들) 플러스 폴리아미드 구성요소(들)를 포함한다.

[0094] 적합한 가교 프로모터는 상업적으로 입수가능한 이관능성, 삼관능성, 사관능성, 오관능성, 및 보다 고관능성의 단량체를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 가교 단량체는 액체, 고체, 펠릿, 및 분말 형태로 이용가능하다. 예는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 1,6-헥사디올 디아크릴레이트, 1,6-헥사디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 테트라메틸올 메탄 트리아크릴레이트, 1,9-노난디올 디메타크릴레이트 및 1,10-데칸디올 디메타크릴레이트; 카복실산의 알릴 에스테르 (예컨대, 트리멜리트산 트리알릴 에스테르, 피로멜리트산 트리알릴 에스테르, 및 옥살산 디알릴 에스테르); 시아누르산 또는 이소시아누르산의 알릴 에스테르, 예컨대 트리알릴 시아누레이트 및 트리알릴 이소시아누레이트; 말레이미드 화합물, 예컨대 N-페닐 말레이미드 및 N,N'-m-페닐렌 비스말레이미드; 적어도 2개의 트라이본드를 갖는 화합물, 예컨대 프탈산 디프로파길 및 말레산 디프로파길; 및 디비닐벤젠을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 부가적으로, 이러한 가교 프로모터는 단독으로 또는 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 이관능성 액체 가교 단량체인 디비닐벤젠 (DVB)이 본 개시내용에서 가교 프로모터로 사용될 수 있다. 예를 들어, 적합한 상업적으로 입수가능한 DVB는 다우의 DVB HP를 포함할 수 있다.

[0095] 발포체 층 조성물 중의 가교 프로모터의 양은 조성물의 약 5 PPR%, 약 4 PPR%, 약 3 PPR%, 약 2.5 PPR%, 약 2 PPR%, 약 1.5 PPR% 또는 약 1 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 가교 프로모터의 양은 조성물의 약 0.5 PPR%, 약 1 PPR%, 약 1.5 PPR%, 약 2 PPR%, 약 2.5 PPR%, 약 3 PPR% 또는 약 4 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 가교 프로모터의 양은 조성물의 약 0.5-5 PPR%, 약 0.5-3 PPR%, 약 1-3 PPR%, 또는 약 2-3 PPR%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 가교 프로모터의 양은 발포체 층 조성물의 약 0.5-5 wt% 또는 약 1-3 wt%일 수 있다.

[0096] 가교 프로모터의 상기 열거된 양은 단지 DVB에만 특이적일 수 있음을 참고하기 바란다. 다른 가교 프로모터는 DVB보다 가교 시에 더 또는 덜 효율적일 수 있다. 따라서, 또 다른 가교 프로모터의 필요량은 그에 준해서 고려되어야 한다. 가교 프로모터는 이온화 방사선 선량, 가교되는 중합체, 단량체의 화학 구조, 단량체 상의 관능기의 수, 및 단량체가 액체인지 또는 분말인지에 기반하여 가교 효율이 다양할 수 있다.

[0097] 가교는 다양한 상이한 기술을 사용하여 발생될 수 있으며, 상이한 중합체 분자 사이의 분자간, 및 단일 중합체 분자의 부분 사이의 분자내 둘 다에서 형성될 수 있다. 이러한 기술은 중합체 쇄와는 별도로 가교 프로모터를 제공하는 것, 및 가교를 형성할 수 있거나 또는 가교를 형성하도록 활성화될 수 있는 관능기를 함유하는 가교 프로모터가 혼입된 중합체 쇄를 제공하는 것을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0098] 공압출된 시트에 조사한 후, 발포는 가교된 다층상 시트를 열 분해성 블로잉제의 분해 온도보다 더 높은 온도로

가열함으로써 달성될 수 있다. 발포는 연속 공정으로 약 200-260℃ 또는 약 220-240℃에서 수행될 수 있다. 연속 발포체 시트의 제조에 있어서, 연속 발포 공정이 회분식 공정에 비해 바람직할 수 있다.

[0099] 발포는 전형적으로 용융 염, 방사 히터, 수직 또는 수평 열풍 오븐, 마이크로웨이브 에너지, 또는 이들 방법의 조합을 사용하여 가교된 다층상 시트를 가열함으로써 수행될 수 있다. 발포는 또한, 예를 들어 오토클레이브 중 질소를 사용하는 함침 공정에 이어, 용융 염, 방사 히터, 수직 또는 수평 열풍 오븐, 마이크로웨이브 에너지, 또는 이들 방법의 조합을 통한 자유 발포로 수행될 수 있다. 임의로, 발포 전에, 가교된 다층상 시트를 예열에 의해 연화시킬 수 있다. 이는, 특히 두껍고 강성인 시트를 사용한 발포 시 구조물의 팽창을 안정화시키는 것을 도울 수 있다.

[0100] 다층상 발포체 시트의 전체 두께는 JIS K6767에 따라 측정될 수 있다.

[0101] 다층상 발포체 시트의 캡 층의 두께는 현미경을 사용하여 측정될 수 있다. 캡 층을 측정하기 위해, 연속 발포된 시트로부터 작은 샘플의 발포체 구조물을 취할 수 있다. 샘플은 가외의 날카로운 블레이드를 사용하여 절단할 수 있으며, 현미경을 사용하여 절단부를 따라 샘플의 단면을 관찰할 수 있다. 측정은 디지털 또는 전통 현미경을 사용하여 수행될 수 있다. 전형적인 상업용 디지털 현미경은 두께 측정을 용이하게 하는 다양한 소프트웨어 특징부를 가질 수 있다. 전통적인 상업용 현미경은 두께 측정을 용이하게 하는 측정 눈금이 있는 렌즈를 가질 수 있다.

[0102] 다층상 발포체 시트의 밀도는 JIS K6767에 의해 측정 시에, "코어" 밀도가 아니라 섹션 또는 "전체" 밀도를 사용하여 정의 및 측정될 수 있다. 상기 기재된 방법을 사용하여 제조된 다층상 발포체 시트는 약 20-250 kg/m³, 약 30-200 kg/m³, 또는 약 50-150 kg/m³의 섹션 또는 "전체" 밀도를 갖는 발포체를 생성시킬 수 있다. 섹션 밀도는 블로잉제의 양 및 압출된 구조물의 두께에 의해 제어될 수 있다. 다층상 발포체 시트의 밀도가 약 20 kg/m³ 미만이면, 밀도를 얻기 위해 필요한 다량의 화학적 블로잉제로 인해 시트가 효율적으로 발포되지 못할 수 있다. 부가적으로, 시트의 밀도가 약 20 kg/m³ 미만이면, 발포 단계 동안 시트의 팽창이 점점 더 제어하기 어려워질 수 있다. 아울러, 다층상 발포체 시트의 밀도가 약 20 kg/m³ 미만이면, 발포체가 점점 더 기포 붕괴되는 경향이 될 수 있다. 따라서, 약 20 kg/m³ 미만의 밀도에서 섹션 밀도 및 두께가 균일한 다층상 발포체 시트를 제조하는 것이 어려울 수 있다.

[0103] 일부 실시양태에서, 다층상 발포체 시트는 약 250 kg/m³의 섹션 밀도에 제한되지 않는다. 약 350 kg/m³, 약 450 kg/m³ 또는 약 550 kg/m³의 섹션 밀도를 갖는 발포체가 또한 제조될 수 있다. 그러나, 더 큰 밀도는 일반적으로 소정의 적용에서 사용될 수 있는 다른 재료와 비교했을 때에 비용이 너무 많이 들 수 있기 때문에, 발포체 시트는 약 250 kg/m³ 미만의 밀도를 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0104] 상기 방법을 사용하여 제조된 발포체 층은 독립 기포를 가질 수 있다. 바람직하게는, 기포의 적어도 90%, 바람직하게는 적어도 95%, 보다 바람직하게는 98% 초과가 비손상 기포 벽을 갖는다. 평균 기포 크기는 약 0.05 내지 약 1.0 mm, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.7 mm일 수 있다. 평균 기포 크기가 약 0.05 mm 미만이면, 발포체 구조물의 밀도가 전형적으로 250 kg/m³ 초과일 수 있다. 평균 기포 크기가 1 mm 초과인 경우에는, 발포체가 불균일한 표면을 가질 수 있다. 또한, 발포체 내 기포의 집단이 바람직한 평균 기포 크기를 갖지 않는 경우에는, 발포체 구조물이 바람직하지 않게 찢어질 가능성이 있다. 이는 발포체 구조물이 신장되거나 그의 일부가 2차 공정에 적용되는 경우에 발생할 수 있다. 발포체 층(들) 내 기포 크기는, 비교적 둥근 발포체 구조물의 코어 내의 기포의 집단, 및 비교적 평탄하고 얇고/거나 타원형인 발포체 구조물의 표면 근처의 스킨 내의 기포의 집단에 해당되는 양봉 분포를 가질 수 있다.

[0105] 다층상 폴리올레핀 발포체 / 폴리아미드 캡 시트의 전체 두께는 약 0.2 mm 내지 약 50 mm, 약 0.4 mm 내지 약 40 mm, 약 0.6 mm 내지 약 30 mm, 또는 약 0.8 mm 내지 약 20 mm일 수 있다. 두께가 약 0.2 mm 미만이면, 1차 표면(들)으로부터의 유의한 가스 손실로 인해 발포가 효율적이지 못할 수 있다. 두께가 약 50 mm 초과인 경우에는, 발포 단계 동안 팽창이 점점 더 제어하기 어려워질 수 있다. 따라서, 섹션 밀도 및 두께가 균일한 다층상 폴리올레핀 발포체 / 폴리올레핀 캡 시트를 제조하기가 점점 더 어려워질 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포 공압출된 다층 구조물의 캡 층은 약 0.0001-0.2 mm, 약 0.001-0.15 mm, 또는 약 0.05-0.1 mm의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포 공압출된 다층 구조물의 발포체 층은 약 0.5-6 mm, 약 1-5 mm, 또는 약 2-4

mm의 두께를 가질 수 있다.

- [0106] 일부 실시양태에서, 목적하는 두께는 2차 공정, 예컨대 슬라이싱, 스카이빙(skiving) 또는 접합에 의해 수득될 수 있다. 슬라이싱, 스카이빙 또는 접합은 약 0.1 mm 내지 약 100 mm의 두께 범위를 생성할 수 있다.
- [0107] 캡 층의 두께는 다층상 시트의 발포 시에 감소될 수 있다. 이는, 발포가능 층(들)이 팽창하여 결과적으로 캡 층(들)을 신장시키는 것으로 인한 것일 수 있다. 따라서, 예를 들어 다층상 시트가 그의 원래 면적의 2배로 팽창되는 경우에는, 캡 두께가 약 절반이 될 것으로 예상될 수 있다. 다층상 시트가 그의 원래 면적의 4배로 팽창되는 경우에는, 캡 두께가 그의 원래 두께의 약 1/4로 감소될 것으로 예상될 수 있다.
- [0108] 개시된 다층 발포체 구조물은 다양한 적용에서 사용될 수 있다. 하나의 그러한 적용은 LPM을 통해 제조된 물품이다. 요약에서, 차량 내장 (구체적으로, 도어 패널) 내 트림 구성 요소로서의 다층 발포체 구조물에 대한 설명이 제공되었다. 그러나, 다층 발포체 구조물은 차량 도어 패널에 제한되지는 않으며, 다른 차량 내장 부품, 예컨대 도어 롤, 도어 인서트(insert), 도어 스테퍼(stuffer), 트렁크 스테퍼, 팔걸이, 중앙 콘솔, 좌석 쿠션, 좌석 등받이, 헤드레스트(headrest), 좌석 등받이 패널, 무릎 보호대(knee bolster), 또는 헤드라이너(headliner)에서 또한 사용될 수 있다.
- [0109] 또 다른 적용은 열성형된 물품이다. 다층 발포체 구조물을 열성형하기 위해, 구조물을 폴리에틸렌 발포체 층 및 폴리아미드 캡 층의 융점으로 가열할 수 있다. 대부분의 상업적으로 입수가능한 폴리아미드는 개시내용에 기재된 폴리에틸렌 구성요소(들)보다 더 높은 용융 온도를 갖기 때문에, 다층 발포체 구조물을 폴리아미드의 융점으로 가열할 수 있다.
- [0110] 열성형된 물품의 한 예는 자동차 에어 덕트(air duct)이다. 독립 기포 발포체 구조물은 그의 경량 (고체 플라스틱과 비교할 때), 및 덕트를 통한 공기 유동의 온도를 유지하도록 돕는 그의 절연 특성, 및 진동에 대한 그의 내성 (고체 플라스틱에 비해)으로 인해 상기 적용에 특히 적합할 수 있다. 다층상 에어 덕트 외부 상의 폴리아미드 캡 층은 폴리에틸렌 발포체의 기능에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 차량 내장 액체 및 그리스(grease) 및 "후드 아래"와의 접촉으로부터 에어 덕트를 보호할 수 있다. 캡 층은 또한, 차량의 수명 동안 및 설치 동안 천공 및 절단으로부터 발포체 층을 보호할 수 있다. 따라서, 폴리아미드 캡을 갖는 견고한 폴리에틸렌 발포체는 자동차 에어 덕트에 적합할 수 있다.
- [0111] 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 다층 발포체 및 라미네이트 층을 함유하는 라미네이트일 수 있다. 바람직하게는, 라미네이트 층은 캡 층의 반대측인 발포체 층의 일면 (즉, 표면)에 적용될 수 있다. 이들 라미네이트에서, 다층 발포체 구조물은 예를 들어 필름 및/또는 포일과 조합될 수 있다. 이러한 층에 적합한 재료의 예는 폴리비닐 클로라이드 (PVC); 열가소성 폴리에틸렌 (TPO); 열가소성 우레탄 (TPU); 직물, 예컨대 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 천 및 기타 직물; 가죽; 및/또는 섬유 층, 예컨대 부직물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 층은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있는 표준 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 중요하게는, 개시내용의 다층 발포체는 다수의 다른 층을 포함할 수 있다.
- [0112] 이들 라미네이트에서, 층은 화학적 결합, 기계적 수단, 또는 그의 조합에 의해 인접 층에 연결될 수 있다. 인접 라미네이트 층은 또한, 양쪽 모두 주로 소수성 특징 또는 주로 친수성 특징을 갖는 재료들 간에 존재하는 인력, 또는 반대 전자기 전하를 갖는 재료들 간의 인력을 사용하는 것을 포함한 임의의 다른 수단에 의해 서로 고착될 수 있다.
- [0113] 상기 적용 중 임의의 것의 요건을 충족시키기 위해, 본 개시내용의 개시된 구조물은 다양한 2차 공정, 예컨대 이에 제한되지는 않으나 엠보싱, 코로나 또는 플라즈마 처리, 표면 조도화, 표면 평활화, 천공 또는 미세천공, 스플라이싱(splicing), 슬라이싱, 스카이빙, 레이어링(layering), 접합, 및 홀 펀칭(hole punching)으로 처리될 수 있다.
- [0114] <실시예>
- [0115] 실시예를 위한 원료
- [0116] 하기 표 1은 하기 실시예에서 사용된 구성요소의 목록 및 그러한 구성요소의 설명을 제공한다.
- [0117] 표 1

[0118] 폴리아미드 캡 층을 갖는 공압출 가교된 폴리올레핀 발포체를 제조하기 위해 사용된 재료

구성요소	유형	제조업체	MFI	설명 / 주
PA 1212BR-III	PA1212	산동 동천 뉴 테크놀로지	---	상업적으로 제조됨
그릴아미드® L20	PA12	이엠에스-케미 (이엠에스-그리보리)	---	상업적으로 제조됨
플렉사르® PX6006	MAH-g-PP-PE 랜덤 공중합체	리온텔바젤	4.0 (2.16 kg, 230°C)	상업적으로 제조된 말레산 무수물 그래프팅된 폴리프로필렌-폴리에틸렌 랜덤 공중합체
6232	PP/PE 랜덤 공중합체	토탈 페트로케미칼스	1.3 - 1.6 (2.16 kg, 230°C)	상업적으로 제조됨
인퓨즈™ OBC 9107	OBC (PE / 옥탄 공중합체)	다우	0.75 - 1.25 (2.16 kg, 190°C)	상업적으로 제조된 올레핀 블록 공중합체
에드플렉스® Q100F	rTPO (PP/PE 랜덤 공중합체)	리온텔바젤	0.5 - 0.7 (2.16 kg, 230°C)	상업적으로 제조된 반응기 열가소성 폴리올레핀
유니폼® TC-181	화학적 발포제 (ADCA)	피.티. 라우텐 오즈카 케미칼	---	상업적으로 제조된 아조디카본아미드
DVB HP	가교 프로모터	다우	---	상업적으로 제조됨, 80% DVB 함량
“PR086”	산화방지제 패키지	암파인 케미칼	---	100% 산화방지제 분말로 이루어진 도레이 플라스틱 (아메리카) 표준 산화방지제 패키지
“PR023”	산화방지제 패키지 (LDPE 캐리어)	테크머 PM	---	폴리올레핀 발포체를 위한 도레이 플라스틱 (아메리카) 표준 산화방지제 패키지, 테크머 PM에 의해 컴파운딩됨, 14% 산화방지제, 0.35% 스테아르산칼슘, 및 85.65% 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 캐리어 수지로 이루어짐
TPM11166	가공 조제 (LLDPE / 부텐 공중합체 캐리어)	테크머 PM	---	상업적으로 제조된 압출 가공 조제 블렌드
9040	흑색 농축물 (PE / 메틸 아크릴레이트 공중합체 캐리어)	모던 디스퍼전즈	---	상업적으로 제조된 컬러 농축물, 40% 카본 블랙 로딩, 19 Nm 전형적 블랙 카본 입자 크기

[0119]

[0120] 실시예를 위한 전환 공정

[0121] 하기 표 2는 실시예 1 및 2에 대한 제형 및 공압출 정보를 제공한다. 모든 실시예는 다층상 시트를 용융 염을 사용하여 가열함으로써 발포시켰다.

[0122] 표 2

폴리아미드 캡 충을 갖는 공압출 가교된 폴리올레핀 발포체 - 실시예

		제형		첨가제 (PPR% & 전제%)											
		수지 (PPR% & 전제%)				첨가제 (PPR% & 전제%)									
실시예 1	“A” 중 (발포 밀)	PA1212 PA12	MAG-g-PP-PE	PP / PE	OBG (PE	TPPO (PP	화학적 발포제	가교	산화방지제	산화방지제	가공	흑색 농축물			
		펜던트 공중합체	공중합체	공중합체	공중합체 (ADCA)	터	페카지	페카지 (LDPE	무텐	공중합체	케리아)	케리아)			
실시예 2	“B” 중 (발포 밀)	PA	그릴아르®	인퓨즈	에드플	유니폼	DVB	“PR0	“PR0	TPM11					
		1212BR 마드®	PX60	TM OBC	텍스®	® TC-HP	86”	23”	166	9040					
		중 “B” 캡	75%	25%	72.82%	1.0%	0.97%	2%	1.9%						
		중 “A” 중 (발포 밀)	25%	25%	40%	10%	6.50%	2.50%	5.5%	2%					
		중 “B” 캡	75%	25%	72.82%	1.0%	0.97%	2%	1.9%						
		중 “A” 중 (발포 밀)	25%	25%	40%	10%	6.50%	2.50%	5.5%	2%					
		중 “B” 캡	75%	25%	72.82%	1.0%	0.97%	2%	1.9%						

[0123]

[0124]

[0125] 표 2 계속

		공압출					
실시예 ID	층 ID	유형	압출기	압출 비에너지 (kW•hr/kg)	용융 온도 (°C)	비발포된 전체 시트 두께 (mm)	비발포된 캡 두께 (mm)
실시예 1	“B” 캡 층	80/20 공급 블록 매니폴드	동방향-회전 이축 스크류	0.25	199	1.57 - 1.70	0.23 - 0.30
	“A” 층 (발포됨)		동방향-회전 이축 스크류	0.17	기록되지 않음*		---
실시예 2	“B” 캡 층	80/20 공급 블록 매니폴드	동방향-회전 이축 스크류	0.30	185	1.41 - 1.49	0.21 - 0.24
	“A” 층 (발포됨)		동방향-회전 이축 스크류	0.19	기록되지 않음*		---

[0126]

[0127] *용융 프로브 열전쌍이 기능하지 않음

[0128] 하기 표 3은 실시예 1 및 2의 다층 구조물의 조사 및 특성을 제공한다. 실시예 1의 비발포된 시트의 섹션에 3종의 별도의 선량을 조사하고, 추가로 실시예 1A - 1C로 식별하였다. 실시예 2의 비발포된 시트의 섹션에 7종의 별도의 선량을 조사하고, 추가로 실시예 2A - 2G로 식별하였다.

[0129] 표 3

[0130] 폴리아미드 캡 층을 갖는 공압출 가교된 폴리올레핀 발포체 - 실시예

		조사			발포				이미지
실시예 ID	층 ID	어느 층이 방사선원과 대면하는가?	선량 (kGy)	전압 (kV)	발포 온도 (°C)	두께 (캡=mm, 발포체=mm)	전체 밀도 (kg/m³)	전체 겔 (%)	비발포 및 발포된 사진 포함?
실시예 1A	“B” 캡 층	방사선과 대면	45	750	236	0.07	101	45	
	“A” 층 (발포됨)					2.8			
실시예 1B	“B” 캡 층	방사선과 대면	60	750	236	0.08	97	54	예
	“A” 층 (발포됨)					2.7			
실시예 1C	“B” 캡 층	방사선과 대면	75	750	236	0.06	91	58	
	“A” 층 (발포됨)					3.1			
실시예 2A	“B” 캡 층	방사선과 대면	30	750	234	0.05	83	22	예
	“A” 층 (발포됨)					2.6			
실시예 2B	“B” 캡 층	방사선과 대면	45	750	234	0.04	74	32	
	“A” 층 (발포됨)					2.7			
실시예 2C	“B” 캡 층	방사선과 대면	60	750	234	0.04	66	42	
	“A” 층 (발포됨)					3.0			
실시예 2D	“B” 캡 층	방사선과 대면	75	750	234	0.04	62	48	예
	“A” 층 (발포됨)					3.2			
실시예 2E	“B” 캡 층	방사선과 대면	90	750	234	0.03	66	55	
	“A” 층 (발포됨)					3.1			
실시예 2F	“B” 캡 층	방사선과 대면	105	750	234	0.03	64	58	
	“A” 층 (발포됨)					3.3			
실시예 2G	“B” 캡 층	방사선과 대면	120	750	234	0.03	71	61	예
	“A” 층 (발포됨)					3.2			

[0131]

[0132]

100X 배율에서의 실시예 1B, 2A, 2D 및 2G의 비발포된 다층상 구조물의 마이크로톰 슬라이스의 단면 이미지는 도 1, 3, 5 및 7에서 찾아볼 수 있다. 20X 배율에서의 상응하는 발포된 실시예 1B, 2A, 2D 및 2G의 이미지는 도 2, 4, 6 및 8에서 찾아볼 수 있다.

[0133]

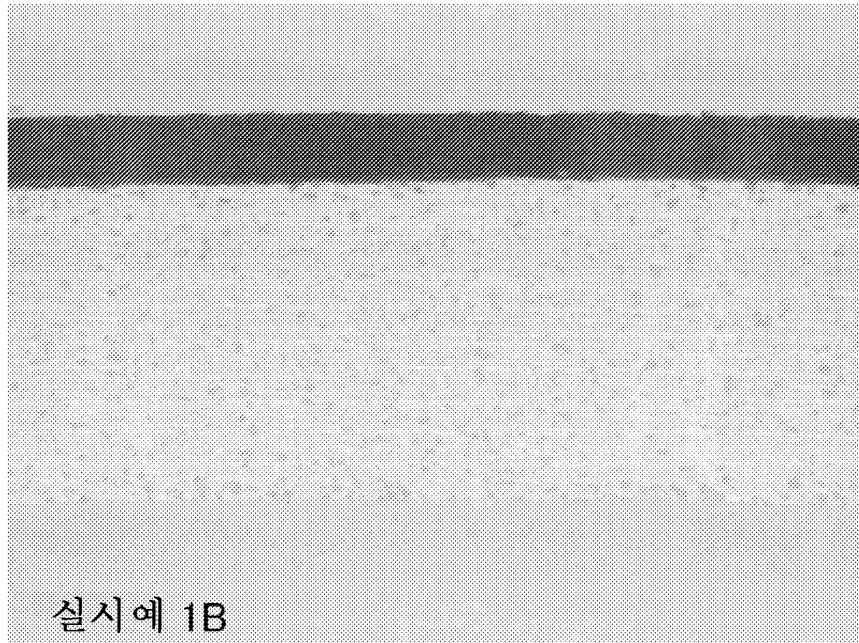
본 출원은 텍스트 및 도면에서 여러 수치 범위를 개시하고 있다. 본 개시내용은 개시된 수치 범위 전반에 걸쳐 실시될 수 있기 때문에, 정확한 범위 제한이 명세서에서 축어적으로 언급되지 않았더라도, 개시된 수치 범위는 본질적으로 중점을 포함한 개시된 수치 범위 내의 임의의 범위 또는 값을 뒷받침한다.

[0134]

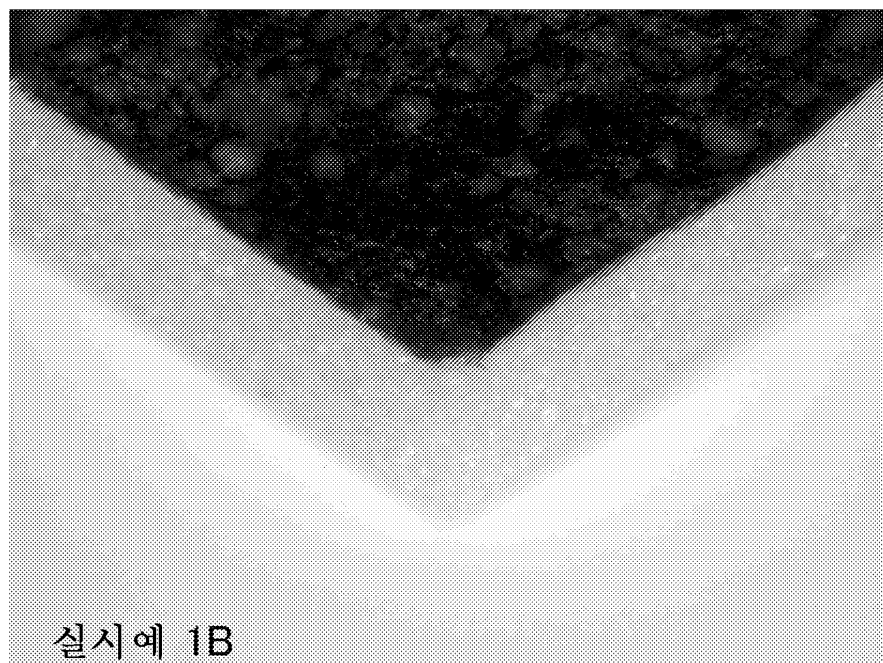
상기 설명은 관련 기술분야의 통상의 기술자가 개시내용을 제조 및 사용하는 것을 가능하게 하기 위해 제시된 것이며, 특정한 적용 및 그의 조건과 관련하여 제공되어 있다. 바람직한 실시양태에 대한 다양한 변형은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하게 명백할 것이며, 본원에 정의된 일반 원칙은 개시내용의 취지 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 다른 실시양태 및 적용에 적용될 수 있다. 따라서, 본 개시내용은 나타낸 실시양태에 제한되도록 의도된 것이 아니며, 본원에 개시된 원칙 및 특색과 일치하는 가장 넓은 범주에 따라야 한다. 마지막으로, 여기서 본 출원에 언급된 특허 및 공보의 전체 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.

도면

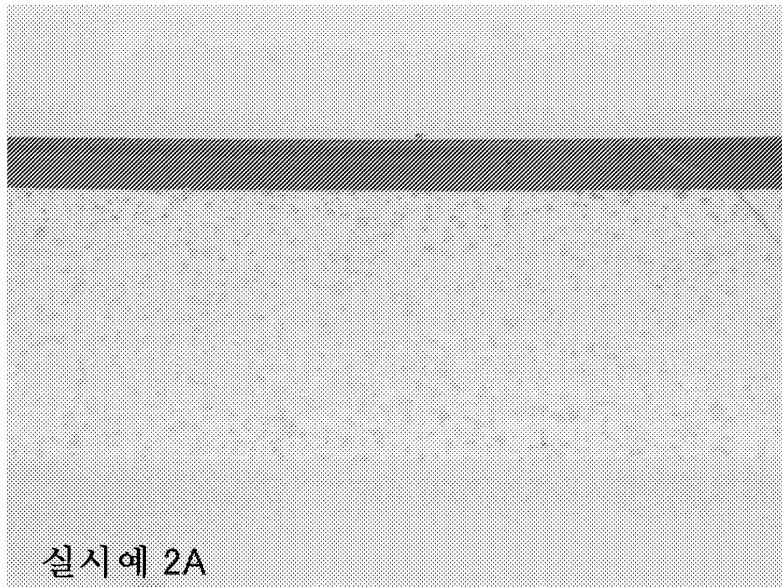
도면1



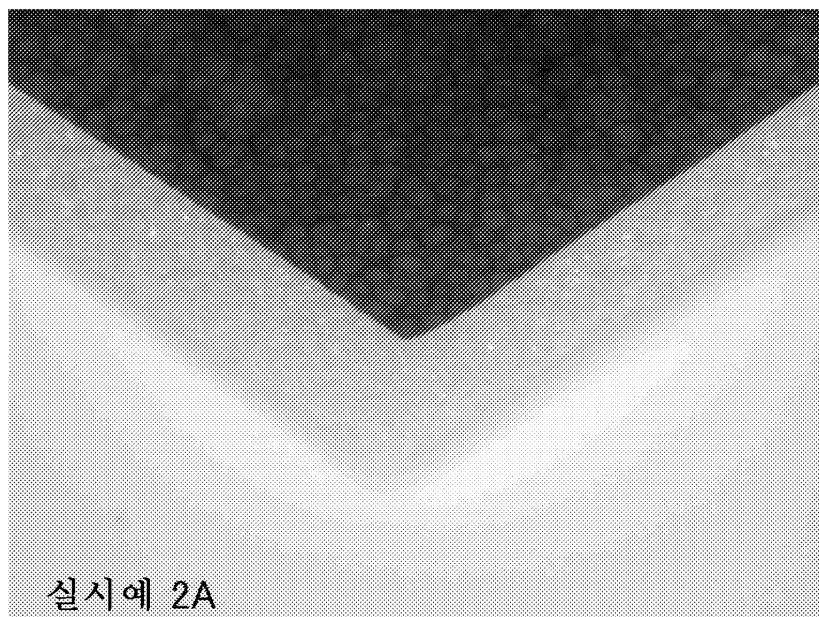
도면2



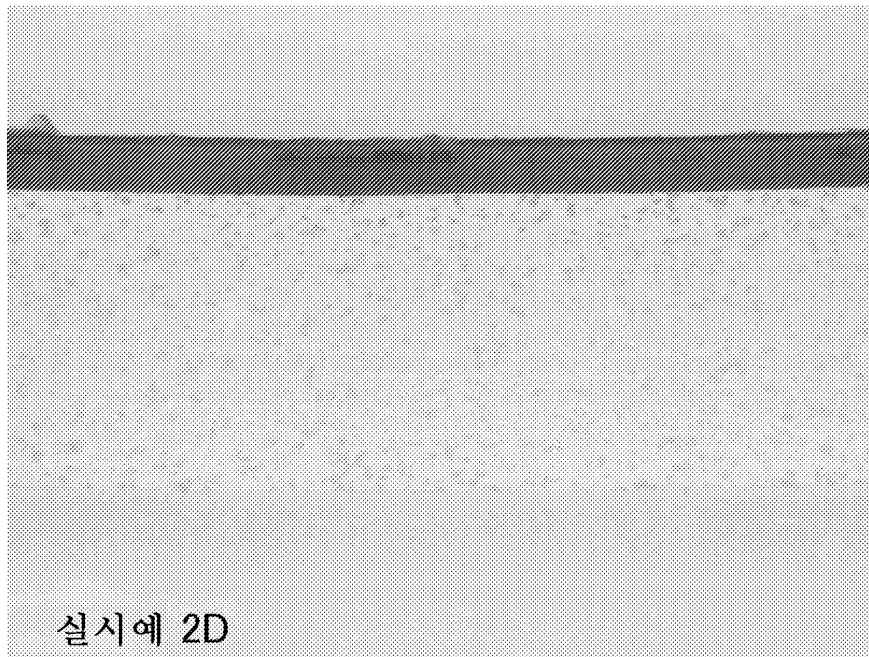
도면3



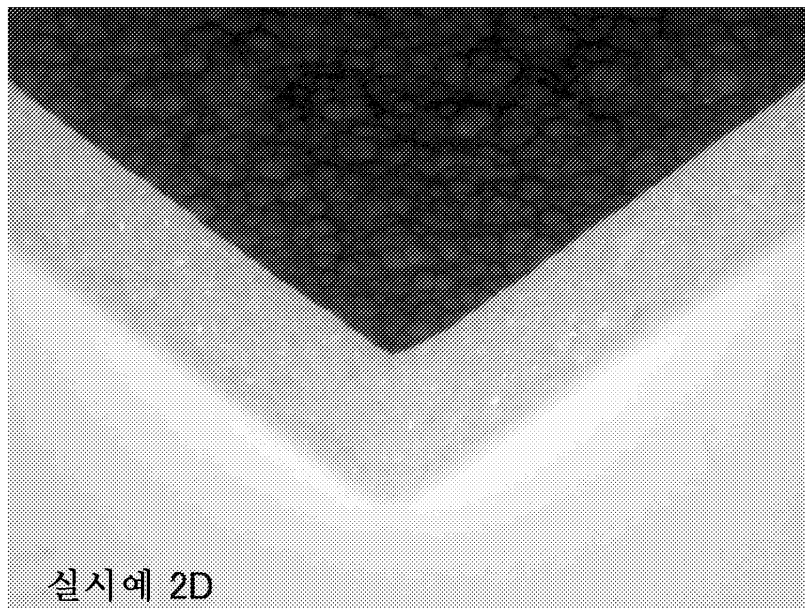
도면4



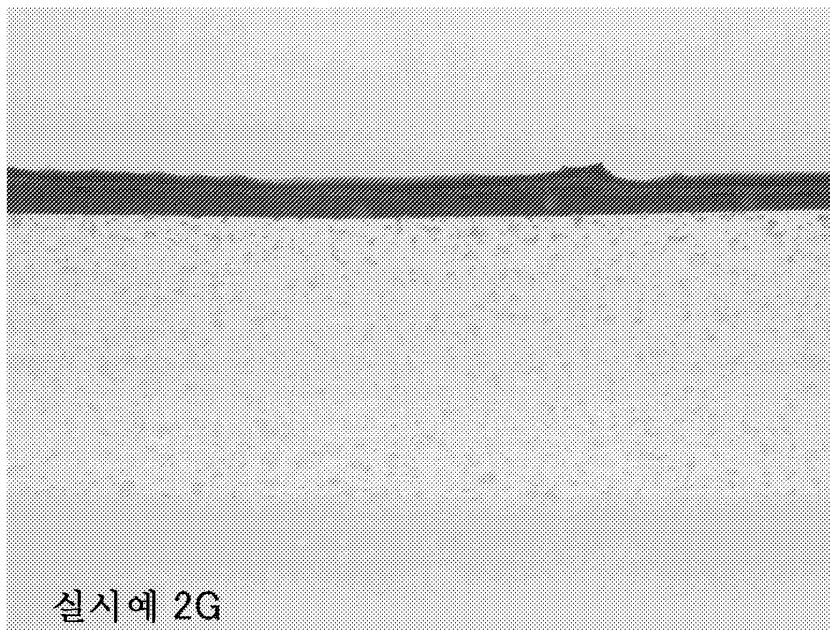
도면5



도면6



도면7



도면8

