



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0003523
(43) 공개일자 2022년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/06 (2006.01) B29C 44/24 (2006.01)
B29C 44/50 (2018.01) B29C 48/16 (2019.01)
B29C 48/21 (2019.01) B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) B32B 5/20 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 27/065 (2013.01)
B29C 44/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7034681

(22) 출원일자(국제) 2020년03월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2021년10월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2020/025480

(87) 국제공개번호 WO 2020/205633

국제공개일자 2020년10월08일

(30) 우선권주장

16/370,043 2019년03월29일 미국(US)

16/370,154 2019년03월29일 미국(US)

(71) 출원인

도레이 플라스틱 아메리카 인코오포레이티드

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

(72) 발명자

벤-다트, 덴

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

볼드윈, 제시 주드

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박보현

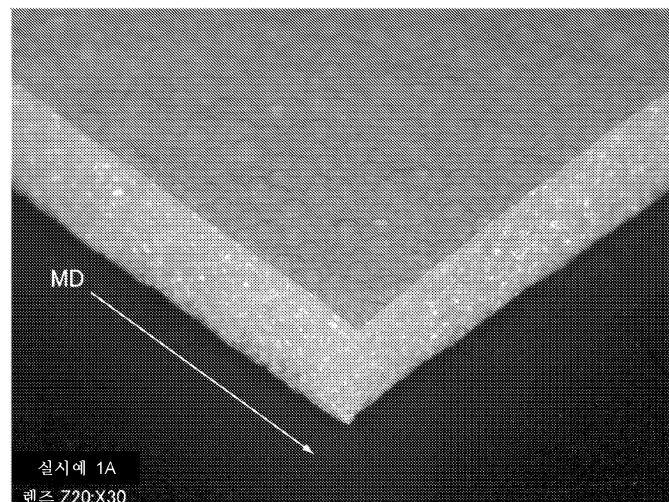
전체 청구항 수 : 총 41 항

(54) 발명의 명칭 KEE 캡 층을 갖는 공압출 가교된 폴리올레핀 발포체

(57) 요약

본 개시내용은 적어도 1개의 발포체 폴리프로필렌/폴리에틸렌 층과 KEE 캡 층을 포함하는, 물리적으로 가교된 독립 기포 연속 다층 발포체 구조물에 관한 것이다. 다층 발포체 구조물은 적어도 1개의 발포체 층 조성물 층과 적어도 1개의 캡 층 조성물 층을 포함하는 다층 구조물을 공압출시키고, 공압출된 구조물에 이온화 방사선을 조사하고, 조사된 구조물을 연속적으로 발포시킴으로써 얻을 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B29C 44/50 (2013.01)

B29C 48/16 (2021.08)

B29C 48/21 (2021.08)

B32B 27/18 (2013.01)

B32B 27/32 (2021.01)

B32B 5/20 (2013.01)

C08J 9/0061 (2013.01)

C08J 9/103 (2013.01)

(72) 발명자

보크, 케이틀린 미셸

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

시에라드즈키, 파웰

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

명세서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 공압출된 발포체 층; 및 발포체 층의 일면 상의 공압출된 캡 층으로서, 적어도 15 wt%의 케톤-에틸렌-에스테르 (KEE) 삼원공중합체, 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 캡 층을 포함하는 다층 발포체 구조물.

청구항 2

제1항에 있어서, 공압출된 발포체 층이 2-15 wt%의 KEE를 포함하는 것인 다층 발포체 구조물.

청구항 3

제1항에 있어서, 공압출된 발포체 층이 적어도 70 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 것인 다층 발포체 구조물.

청구항 4

제1항에 있어서, 발포체 층이 첨가제를 1-20 wt%의 양으로 포함하는 것인 다층 발포체 구조물.

청구항 5

제1항에 있어서, 캡 층이 첨가제를 1-8 wt%의 양으로 포함하는 것인 다층 발포체 구조물.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리프로필렌이 230℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 것인 다층 발포체 구조물.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리에틸렌이 190℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 것인 다층 발포체 구조물.

청구항 8

제1항에 있어서, 다층 발포체 구조물의 밀도가 20-250 kg/m³인 다층 발포체 구조물.

청구항 9

제1항에 있어서, 20-75%의 가교도를 갖는 다층 발포체 구조물.

청구항 10

제1항에 있어서, 0.05-1.0 mm의 평균 독립 기포 크기를 갖는 다층 발포체 구조물.

청구항 11

제1항에 있어서, 0.2-50 mm의 두께를 갖는 다층 발포체 구조물.

청구항 12

폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 공압출된 발포체 층; 및 발포체 층의 일면 상의 공압출된 캡 층으로서, 적어도 15 wt%의 케톤-에틸렌-에스테르 (KEE) 삼원공중합체, 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 캡 층을 포함하는 다층 발포체 구조물; 및 발포체 층의 반대측인 캡 층의 일면 상의 적층체 층을 포함하는 적층체.

청구항 13

제12항에 있어서, 적층체 층이 가요성 필름 또는 호일인 적층체.

청구항 14

제12항에 있어서, 적층체 층이 반-가요성 또는 경질 보드, 플랭크, 타일 또는 기재인 적층체.

청구항 15

제12항에 있어서, 적층체 층이 비발포 또는 발포된 것인 적층체.

청구항 16

제12항에 있어서, 공압출된 발포체 층이 2-15 wt%의 KEE를 포함하는 것인 적층체.

청구항 17

제12항에 있어서, 공압출된 발포체 층이 적어도 70 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 것인 적층체.

청구항 18

제12항에 있어서, 발포체 층이 첨가제를 1-20 wt%의 양으로 포함하는 것인 적층체.

청구항 19

제12항에 있어서, 폴리프로필렌이 230℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 것인 적층체.

청구항 20

제12항에 있어서, 폴리에틸렌이 190℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 것인 적층체.

청구항 21

바닥재 시스템이며,

상단 바닥 층;

하부-바닥 층; 및

하부-바닥 층과 상단 바닥 층 사이에 배치된 적어도 하나의 밀판 층

을 포함하고, 여기서 적어도 하나의 밀판 층은,

폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 공압출된 발포체 층; 및

발포체 층의 일면 상의 공압출된 캡 층으로서,
적어도 15 wt%의 케톤-에틸렌-에스테르 (KEE) 삼원공중합체, 및
폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합
을 포함하는 캡 층
을 포함하는 다층 발포체 구조물을 포함하는 것인
바닥재 시스템.

청구항 22

다층 구조물을 형성하는 방법이며,
폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합;
화학적 발포제
를 포함하는 제1 층; 및
제1 층의 일면 상의 제2 층으로서,
적어도 15 wt%의 케톤-에틸렌-에스테르 (KEE) 삼원공중합체; 및
폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합
을 포함하는 제2 층
을 공압출시키고;
공압출된 층에 이온화 방사선을 조사하고;
조사된 공압출된 층을 발포시키는 것
을 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 제1 층이 2-15 wt%의 KEE를 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 제1 층이 적어도 70 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 25

제22항에 있어서, 제1 층이 첨가제를 1-20 wt%의 양으로 포함하는 것인 방법.

청구항 26

제22항에 있어서, 제2 층이 첨가제를 1-8 wt%의 양으로 포함하는 것인 방법.

청구항 27

제22항에 있어서, 폴리프로필렌이 230℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 것인 방법.

청구항 28

제22항에 있어서, 폴리에틸렌이 190℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 것인 방법.

청구항 29

제22항에 있어서, 제1 층 중의 화학적 발포제의 양이 4-10 wt%인 방법.

청구항 30

제22항에 있어서, 화학적 발포제가 아조디카본아미드를 포함하는 것인 방법.

청구항 31

제22항에 있어서, 제1 층이 가교제를 포함하는 것인 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 제1 층 중의 가교제의 양이 1-3 wt%인 방법.

청구항 33

제22항에 있어서, 이온화 방사선이 알파, 베타 (전자 빔), X선, 감마, 및 중성자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 34

제22항에 있어서, 공압출된 구조물에 최대 4회 별개로 조사하는 것인 방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 이온화 방사선이 200-1500 kV의 가속 전압을 갖는 전자 빔인 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 흡수되는 전자 빔 선량이 10-500 kGy인 방법.

청구항 37

제22항에 있어서, 이온화 방사선이 압출된 구조물을 20-75%의 가교도로 가교시키는 것인 방법.

청구항 38

제22항에 있어서, 발포가, 조사된 구조물을 용융 염 및 복사 가열기 또는 열풍 오븐으로 가열하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 39

제22항에 있어서, 다층 발포체 구조물이 $20-250 \text{ kg/m}^3$ 의 밀도를 갖는 것인 방법.

청구항 40

제22항에 있어서, 다층 발포체 구조물이 0.05-1.0 mm의 평균 독립 기포 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 41

제22항에 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 2019년 3월 29일에 출원된 미국 정식 특허 출원 번호 16/370,043 및 2019년 3월 29일에 출원된 미국 정식 특허 출원 번호 16/370,154에 대해 우선권 이익을 주장하며, 이들의 개시내용은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 본 개시내용은 KEE (케톤-에틸렌-에스테르) 삼원공중합체 캡 층을 갖는 다층 발포체 구조물에 관한 것이다. 보다 특히, 본 개시내용은 KEE 캡 층을 포함하는, 물리적으로 가교된 독립 기포 연속 다층 발포체 구조물에 관한

것이다.

배경 기술

[0004] 폴리올레핀 발포체는 다양한 응용 예컨대 비제한적으로 차량 내장에서의 트림 구성요소, 지붕재 멤브레인 (roofing membrane), 및 바닥재 밀판(flooring underlayment)에 사용될 수 있다. 이러한 다양한 응용에 사용되는 경우에, 폴리올레핀 발포체는 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 스킨 또는 폴리비닐 클로라이드 발포체에 접합될 수 있다. 전통적으로, 폴리올레핀 발포체와 폴리비닐 클로라이드 사이에서 만족스러운 접착을 얻기 위해서는, 폴리올레핀 발포체에 코로나, 플라즈마 또는 화학물질과 같은 표면 개질 처리를 적용하였다. 그 후에, 접착 프라이머 및/또는 접착제를 표면 개질된 폴리올레핀 발포체에 적용하여 만족스러운 접착을 얻었다.

[0005] 그러나, 폴리올레핀 발포체의 표면을 개질한 후 발포체를 프라이머 및/또는 접착제로 코팅하는 것은 발포체의 제조와 최종 적용 사이에서의 부가적인 가공 단계이다. 이는 공정을 상업적 목적에 대해 비경제적이게 할 수 있는 비용을 추가시킬 수 있다. 추가로, 폴리올레핀 표면 개질 - 특히 코로나를 이용한 개질 -은 또한 일시적일 수 있으며, 처리된 발포체가 창고 또는 소매점에서 장기간 동안 보관되는 경우에는 적합하지 않을 수 있다.

발명의 내용

[0006] 폴리올레핀 발포체 층 조성물을 KEE (케톤-에틸렌-에스테르) 삼원공중합체 캡 층과 공압출시키면, (a) 폴리올레핀 발포체의 표면을 코로나, 플라즈마 또는 화학물질로 처리하여 발포체 표면을 개질시키는 것; 및 (b) 표면 개질된 폴리올레핀 발포체에 접착 프라이머 및/또는 접착제를 적용하는 것 둘 다와 연관된 문제를 극복할 수 있는 것으로 밝혀졌다. KEE는 PVC에 고도로 혼화성이기 때문에 (따라서 그와 고도로 상용성이기 때문에), KEE 캡 층을 갖는 공압출된 폴리올레핀 발포체는 표면 처리, 프라이머 및/또는 접착제를 필요로 하지 않고서도 PVC에 용이하게 열 접합될 것으로 예상된다. 또한, 코로나와 달리, KEE 캡 층은, 창고 또는 소매점에서의 장기간이 제품을 프라이머 또는 접착제에 대한 접착에 덜 감수성이 되도록 할 수 있는 "보관 수명"을 갖지 않는다.

[0007] 일부 실시양태에서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 공압출된 발포체 층; 및 발포체 층의 일면 상의 공압출된 캡 층으로서, 적어도 15 wt%의 케톤-에틸렌-에스테르 삼원공중합체 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 캡 층을 포함하는 다층 발포체 구조물이 제공된다. 일부 실시양태에서, 공압출된 발포체 층은 2-15 wt%의 KEE를 포함한다. 일부 실시양태에서, 공압출된 발포체 층은 적어도 70 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 발포체 층은 첨가제를 1-20 wt%의 양으로 포함한다. 일부 실시양태에서, 캡 층은 첨가제를 1-8 wt%의 양으로 포함한다. 일부 실시양태에서, 폴리프로필렌은 230℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 폴리에틸렌은 190℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물의 밀도는 20-250 kg/m³이다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 20-75%의 가교도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 0.05-1.0 mm의 평균 독립 기포 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 0.2-50 mm의 두께를 갖는다.

[0008] 일부 실시양태에서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 공압출된 발포체 층, 및 발포체 층의 일면 상의 공압출된 캡 층으로서, 적어도 15 wt%의 KEE 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 캡 층을 포함하는 다층 발포체 구조물; 및 발포체 층의 반대측인 캡 층의 일면 상의 적층체 층을 포함하는 적층체가 제공된다. 일부 실시양태에서, 적층체 층은 가요성 필름, 호일 또는 발포체이다. 일부 실시양태에서, 적층체 층은 반-가요성 또는 경질 보드, 플랭크, 타일 또는 기재이다. 일부 실시양태에서, 적층체 층은 PVC, KEE, 또는 PVC 및 KEE의 블렌드를 포함한다.

[0009] 일부 실시양태에서, 다층 구조물을 형성하는 방법에 제공되며, 상기 방법은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합 및 화학적 발포제를 포함하는 제1 층, 및 제1 층의 일면 상의 제2 층으로서, 적어도 15 wt%의 케톤-에틸렌-에스테르 삼원공중합체 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함하는 제2 층을 공압출시키고, 공압출된 층에 이온화 방사선을 조사하고, 조사된 공압출된 층을 발포시키는 것을 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 층은 2-15 wt%의 KEE를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 층은 적어도 70 wt%의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 층은 첨가제를 1-20 wt%의 양으로 포함한다. 일부 실시양태에서, 제2 층은 첨가제를 1-8 wt%의 양으로 포함한다. 일부 실시양태에서, 폴리프로필렌은 230℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용

용 유동 지수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 폴리에틸렌은 190℃에서 10분당 0.1-25 그램의 용융 유동 지수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 제1 층 중의 화학적 발포제의 양은 4-10 wt%이다. 일부 실시양태에서, 화학적 발포제는 아조디카본아미드를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 층은 가교제를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 층 중의 가교제의 양은 1-3 wt%이다. 일부 실시양태에서, 이온화 방사선은 알파, 베타 (전자 빔), X선, 감마, 및 중성자로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 공압출된 구조물에 최대 4회 별개로 조사한다. 일부 실시양태에서, 이온화 방사선은 200-1500 kV의 가속 전압을 갖는 전자 빔이다. 일부 실시양태에서, 흡수되는 전자 빔 선량은 10-500 kGy이다. 일부 실시양태에서, 이온화 방사선은 압출된 구조물을 20-75%의 가교도로 가교시킨다. 일부 실시양태에서, 발포는, 조사된 구조물을 용융 염 및 복사 가열기 또는 열풍 오븐으로 가열하는 것을 포함한다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 20-250 kg/m³의 밀도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 0.05-1.0 mm의 평균 독립 기포 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 0.2-50 mm의 두께를 갖는다.

[0010] 본원의 "약" 값 또는 파라미터에 대한 언급은 그 값 또는 파라미터 그 자체에 대한 편차를 포함 (및 기재)한다. 예를 들어, "약 X"를 언급하는 기재는 "X"의 기재를 포함한다. 추가로, 일련의 값 또는 파라미터에 이어지는 어구 "미만", "초과", "최대", "적어도", "이하", "이상", 또는 다른 유사한 어구는 각각의 값 또는 파라미터에 대한 어구를 상기 일련의 값 또는 파라미터에 적용하도록 의도된다. 예를 들어, 층이 약 20 wt%, 약 15 wt%, 또는 약 10 wt% 미만의 화학적 발포제를 갖는다는 진술은, 층 중의 화학적 발포제의 중량 백분율이 약 20 wt% 미만, 약 15 wt% 미만, 또는 약 10 wt% 미만일 수 있음을 의미하도록 의도된다.

[0011] 본원에 사용된 단수 형태는 문맥이 달리 명백하게 나타내지 않는 한, 복수 형태도 포함하도록 의도된다. 또한, 본원에 사용된 용어 "및/또는"은 연관된 열거된 항목 중 1개 이상의 임의의 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 유닛의 존재를 명시하지만, 1개 이상의 특색, 정수, 단계, 작업, 요소, 구성요소, 유닛, 및/또는 그의 군의 존재 또는 첨가를 배제하지는 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0012] 본원에 기재된 측면 및 실시양태는 측면 및 실시양태로 "이루어진" 및/또는 "본질적으로 이루어진" 것을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본원에 기재된 모든 방법, 시스템, 조성물 및 장치에 대해, 방법, 시스템, 조성물 및 장치는 열거된 구성요소 또는 단계를 포함할 수 있거나, 또는 열거된 구성요소로 "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.

[0013] 본 개시내용에서, 다양한 실시양태에서 특정한 구성요소, 특정한 조성물, 특정한 화합물 또는 특정한 성분을 "실질적으로 함유하지 않는"은 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 특정한 구성요소, 특정한 조성물, 특정한 화합물 또는 특정한 성분이 존재하는 것을 의미한다. 바람직하게는, 특정한 구성요소, 특정한 조성물, 특정한 화합물 또는 특정한 성분을 "실질적으로 함유하지 않는"은 중량 기준으로 약 1% 미만의 특정한 구성요소, 특정한 조성물, 특정한 화합물 또는 특정한 성분이 존재하는 것을 나타낸다.

[0014] 추가의 이점은 하기 상세한 설명으로부터 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하게 명백해질 것이다. 본원의 예 및 설명은 성질상 제한적인 것이 아니라 예시적인 것으로 간주되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 다양한 실시양태가 첨부 도면을 참조하여 기재된다.

도 1a는 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45°에서의 실시예 1A의 이미지이고;

도 1b는 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45°에서의 실시예 1B의 이미지이고;

도 2a는 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 2A의 이미지이고;
 도 2b는 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 2B의 이미지이고;
 도 3은 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 3의 이미지이고;
 도 4a는 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 4A의 이미지이고;
 도 4b는 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 4B의 이미지이고;
 도 5는 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 5의 이미지이고;
 도 6은 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 6의 이미지이고;
 도 7은 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 7의 이미지이고;
 도 8은 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 8의 이미지이고;
 도 9는 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 9의 이미지이고;
 도 10은 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 10의 이미지이고;
 도 11은 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45° 에서의 실시예 11의 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] KEE 캡 층을 갖는 가교된 독립 기포 공압출 폴리올레핀 발포체, 뿐만 아니라 KEE 캡 층을 갖는 가교된 독립 기포 공압출 폴리올레핀 발포체를 제조하는 방법이 본원에 기재된다. 특히, 폴리올레핀 발포체 층 조성물을 KEE 캡 층과 공압출시키면, 폴리올레핀 발포체의 표면을 코로나, 플라즈마 또는 화학물질로 처리하고/거나 표면 개질된 폴리올레핀 필름에 접착 프라이머 또는 접착제를 적용하는 것과 연관된 문제를 극복할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 구체적으로, 본원에 개시된 구조물은 폴리비닐 클로라이드 필름 및 폴리비닐 클로라이드 발포체에 용이하게 접합될 수 있고, 보관 수명이 증가함에 따라 제품이 프라이머 및 접착제에 덜 부착되게 되는 것을 방지할 수 있다.
- [0017] KEE 캡 층(들)을 갖는 가교된 독립 기포 공압출 폴리올레핀 발포체를 제조하는 방법은 (a) 공압출; (b) 조사; 및 (c) 발포의 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 공압출은 다수의 재료 층의 동시 압출이다. 이러한 유형의 압출은 정상(steady) 부피 재료 처리량을 압출 헤드(다이)에 전달하기 위해 2개 이상의 압출기를 이용할 수 있으며, 이는 재료를 목적하는 형태로 압출시킬 수 있다. 공압출 단계에서, 조성물을 다수의 압출기에 공급하여 비발포된 다층 구조물을 형성할 수 있다. 예를 들어, "A" 발포체 층 조성물을 1개의 압출기에 공급할 수 있고, "B" 캡 층 조성물을 제2 압출기에 공급할 수 있다. 성분을 압출기에 공급하는 방법은 이용가능한 압출기 및 재료 취급 장비의 설계에 기초할 수 있다. 필요한 경우에, 발포체 및 캡 층 조성물의 성분의 블렌딩을 압출기에 공급하기 전에 수행하여, 그의 분산을 촉진할 수 있다. 헨셸(Henshel) 혼합기가 이러한 블렌딩을 위해 사용될 수 있다. 모든 성분을 블렌딩하고, 압출기에서 단일 포트를 통해 공급할 수 있다. 성분을 또한 각각의 성분에 대해 지정된 별개의 포트를 통해 개별적으로 공급할 수 있다. 예를 들어, 가교 촉진제 또는 임의의 다른 첨가제가 액체인 경우에는, 촉진제 및/또는 첨가제를 고체 성분과 혼합하는 것 대신에, 압출기 상의 공급 게이트 (또는 게이트들)을 통해 또는 압출기의 통기구 개구부 (통기구가 구비된 경우)를 통해 첨가할 수 있다. 블렌딩된 성분 및 개별 성분 포트 공급의 조합이 또한 사용될 수 있다.
- [0019] 각각의 압출기는 정상량의 각각의 조성물을 1개 이상의 매니폴드로 전달할 수 있다. 이어서, 1개 이상의 매니폴드를 시트화 다이를 통해 공급하여 비발포된 공압출된 다층 시트를 생성시킬 수 있다. 재료를 공압출시키는 2종의 통상의 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) 별개의 유동 스트림을 공급 블록 내부의 1개의 적층화 용융물 스트림으로 채널링하는 층류 용융 적층 영역; (c) 공급 블록과 시트 다이 사이의 어댑터 플레이트; 및/또는 (d) 시트 다이 (단층 다이와 유사함)를 포함할 수 있으며, 여기서 적층화 용융물 스트림이 다이의 중심에 진입하고, 다이 출구로부터 유출하여 매니폴드를 따라 별개의 다층 압출물로서 확산한다. 다중-매니폴드 다이의 요소는 (a) 1개 초과와 공급 채널이 존재하는 것; (b) 각각의 용융물 채널이 유동 제어를 위한 그 자체의 초커 바를 갖는 것; 및/또는 (c) 용융물 스트림이 출구 근처의 다이 내부에서 수렴하고 별개의 다층 압출

물로서 발생하는 것을 제외하고는, 단층 다이와 유사할 수 있다.

- [0020] 본원에 제공된 다층 구조물의 층 두께는 매니폴드(들) 및/또는 다이의 설계에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 80/20 공급 블록 매니폴드는 각각의 압출기의 속도 및 크기가 이에 따라 매칭되는 경우에 조성물을 대략 4:1 비로 전달할 수 있다. 50/50 공급 블록 매니폴드는 각각의 압출기의 속도 및 크기가 이에 따라 매칭되는 경우에 조성물을 대략 1:1 비로 전달할 수 있다. 이러한 비는, 예를 들어 (a) 각각의 압출기에 공급되는 물질의 양; (b) 1개의 압출기와 또 다른 것 사이의 상대적 압출 속도; (c) 각각의 압출기의 상대적 크기; 및/또는 (d) 개별 층의 조성 (즉, 점도)을 변화시킴으로써 변경될 수 있다.
- [0021] 전체 다층 시트의 두께는 전체 다이 간격에 의해 제어될 수 있다. 그러나, 전체 다층 시트 두께는 또한 용융된 다층 압출물을 신장 (즉, "연신")시키고/거나 용융된 다층 압출물을 닦을 통해 평탄화시킴으로써 조정될 수 있다.
- [0022] 본원에 개시된 다층 구조물은 상이한 조성물로 제조된 적어도 2개의 층을 포함할 수 있으며, 여기서 층 중 적어도 1개는 KEE (케톤-에틸렌-에스테르) 삼원공중합체를 함유할 수 있다. 추가로, 다층 구조물은 발포가능하거나 발포된 조성물로 제조된 적어도 1개의 층을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 구조물은 적어도 1개의 "A" 폴리올레핀 발포체 층 및 적어도 1개의 "B" KEE 캡 층을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, "B" KEE 캡 층은 폴리올레핀을 또한 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, "A" 폴리올레핀 발포체 층은 KEE를 또한 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, "B" KEE 캡 층은 또한 발포가능하거나 발포된 것일 수 있다.
- [0023] 압출기에 공급되는 발포가능 조성물은 적어도 1종의 폴리프로필렌, 적어도 1종의 폴리에틸렌, 및/또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물은 다층 구조물의 폴리올레핀 발포체 층 (A)를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물은 다층 구조물의 KEE 캡 층 (B)를 형성할 수 있다.
- [0024] 발포성 조성물의 폴리프로필렌은 탄성 또는 연화 성분을 함유할 수 있다. 탄성 또는 연화 성분은 전형적으로 에틸렌 또는 고무 성분이며, 따라서 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 블렌드, 및 폴리프로필렌계 열가소성 엘라스토머 블렌드를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 게다가, 폴리프로필렌은 폴리에테르 아민으로 개질될 수 있다.
- [0025] 발포성 조성물의 폴리에틸렌은 LDPE, LLDPE (단독중합체, 부텐 또는 헥센 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 그라프팅된 상용화제 또는 공중합체를 함유할 수 있다.
- [0026] 압출기에 공급되는 발포체 층 조성물은 또한 적어도 1종의 KEE를 포함할 수 있다. KEE는 케톤-에틸렌-에스테르 삼원공중합체를 포함한다. 한 예는 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트/일산화탄소 (E/nBA/CO) 삼원공중합체이다. 다른 예는 에틸렌/비닐 아세테이트/일산화탄소 (E/VA/CO) 삼원공중합체 및 에틸렌/2-에틸 헥실 아크릴레이트/일산화탄소 (E/EHA/CO) 삼원공중합체를 포함한다. 이들 중합체는 다양한 단쇄 분지 및 단량체 연쇄를 나타낼 수 있다.
- [0027] 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 조성물의 약 70 PPR%, 약 75 PPR%, 약 80 PPR%, 약 85 PPR%, 약 90 PPR% 또는 약 95 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 조성물의 약 100 PPR%, 약 95 PPR%, 약 90 PPR%, 약 85 PPR%, 약 80 PPR% 또는 약 75 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 발포체 조성물의 적어도 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 65 wt%, 약 70 wt%, 약 75 wt%, 약 80 wt%, 약 85 wt%, 또는 약 90 wt%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 발포체 층 조성물의 약 95 wt%, 약 90 wt%, 약 85 wt%, 약 80 wt%, 약 75 wt%, 약 70 wt%, 약 65 wt% 또는 약 60 wt% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 적어도 1종

의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 발포체 층 조성물의 약 50-95 wt%, 약 65-90 wt%, 약 70-90 wt%, 또는 약 70-85 wt%일 수 있다.

[0028] 일부 실시양태에서, KEE의 양은 발포체 층 조성물의 약 20 PPR%, 약 15 PPR%, 약 10 PPR% 또는 약 5 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, KEE의 양은 발포체 층 조성물의 약 0.1 PPR%, 약 1 PPR%, 약 5 PPR%, 약 10 PPR% 또는 약 15 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 KEE의 양은 발포체 층 조성물의 약 20 wt%, 약 15 wt%, 약 10 wt%, 약 5 wt% 또는 약 1 wt% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, KEE의 양은 발포체 층 조성물의 약 0.1 wt%, 약 1 wt%, 약 5 wt%, 약 10 wt% 또는 약 15 wt% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, KEE의 양은 발포체 층 조성물의 약 0.1-20 wt%, 약 1-15 wt%, 약 2-10 wt%, 또는 약 3-5 wt%일 수 있다.

[0029] 압출기에 공급되는 캡 층 조성물은 적어도 1종의 KEE 및 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌 (상기 기재된 바와 같은 KEE, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌)을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물은 다층 구조의 KEE 캡 층 (B)를 형성할 수 있다.

[0030] 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 KEE의 양은 캡 층 조성물의 약 15 PPR%, 약 30 PPR%, 약 40 PPR%, 약 50 PPR%, 약 60 PPR%, 약 70 PPR%, 약 80 PPR% 또는 약 90 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 KEE의 양은 캡 층 조성물의 약 100 PPR%, 약 90 PPR%, 약 80 PPR%, 약 70 PPR%, 약 60 PPR%, 약 50 PPR%, 약 40 PPR% 또는 약 30 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 KEE는 캡 층 조성물의 약 15 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt%, 약 70 wt%, 약 80 wt%, 약 90 wt% 또는 약 95 wt% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 KEE의 양은 캡 층 조성물의 약 100 wt%, 약 95 wt%, 약 90 wt%, 약 80 wt%, 약 70 wt%, 약 60 wt%, 약 50 wt%, 약 40 wt% 또는 약 30 wt% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 KEE는 캡 층 조성물의 약 15-85 wt%, 약 30-70 wt% 또는 약 40-60 wt%일 수 있다.

[0031] 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 캡 층 조성물의 약 85 PPR%, 약 70 PPR%, 약 60 PPR%, 약 50 PPR%, 약 40 PPR%, 약 30 PPR%, 약 20 PPR%, 약 15 PPR% 또는 약 10 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 캡 층 조성물의 약 5 PPR%, 약 10 PPR%, 약 15 PPR%, 약 20 PPR%, 약 30 PPR%, 약 40 PPR%, 약 50 PPR%, 약 60 PPR% 또는 약 70 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 캡 층 조성물의 약 85 wt%, 약 70 wt%, 약 60 wt%, 약 50 wt%, 약 40 wt%, 약 30 wt%, 약 20 wt%, 약 15 wt% 또는 약 10 wt% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 캡 층 조성물의 약 5 wt%, 약 10 wt%, 약 15 wt%, 약 20 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt%, 약 50 wt%, 약 60 wt% 또는 약 70 wt% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 적어도 1종의 폴리에틸렌의 양은 캡 층 조성물의 약 15-85 wt%, 약 30-70 wt%, 또는 약 40-60 wt%일 수 있다.

[0032] 광범위한 다층 구조물 및 발포체 물품이 개시된 조성물을 사용하여 생성될 수 있기 때문에, 광범위한 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 KEE가 조성물에 사용되어 다양한 공정-중(in-process) 제조 조건 및 상업적 최종 용도 요건을 충족시킬 수 있다.

[0033] 상업적으로 입수가 가능한 케톤-에틸렌-에스테르 (KEE) 삼원공중합체의 비제한적 예는 다우 케미칼 캄파니로부터의 엘발로이(ELVALOY)® HP 시리즈 (E/nBa/Co 삼원공중합체) (예를 들어, 엘발로이® HP441, 엘발로이® HP641 등) 및 또한 다우 케미칼 캄파니로부터의 엘발로이® 741, 엘발로이® 742 및 엘발로이® 4924 (E/VA/CO 삼원공중합체)를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0034] "폴리프로필렌"의 비제한적 예는 이소택틱 호모폴리프로필렌이다. 상업적으로 입수가 가능한 예는 브라스켄(Braskem)으로부터의 FF018F, 토탈 페트로케미칼스(Total Petrochemicals)로부터의 3271, 및 코노코(Conoco)로부터의 코필렌(COPYLENE)™ CH020을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0035] "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.

- [0036] "폴리프로필렌-에틸렌 공중합체"는 랜덤 에틸렌 단위를 갖는 폴리프로필렌이다. 상업적으로 입수가 가능한 "폴리프로필렌-에틸렌 공중합체"의 몇몇 비제한적 예는 토탈 페트로케미칼로부터의 6232, 7250FL, 및 Z9421, 브라스켄으로부터의 6D20 및 DS6D81, 및 리온델바젤로부터의 프로-팍스® RP311H 및 애드실(ADSYL)TM 7415 XCP이다.
- [0037] "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 엘라스토머 특성이 되도록 하기에 충분한 양으로 존재하지 않는다. 상업적으로 입수가 가능한 충격 개질된 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체의 비제한적 예는 브라스켄으로부터의 프리스마(PRISMA)® 6910이다.
- [0038] "메탈로센 폴리프로필렌"은 메탈로센 신디오택틱 호모폴리프로필렌, 메탈로센 어택틱 호모폴리프로필렌, 및 메탈로센 이소택틱 호모폴리프로필렌이다. "메탈로센 폴리프로필렌"의 비제한적 예는 리온델바젤로부터의 메토센(METOCENE)TM 및 엑손모빌(ExxonMobil)로부터의 어치브(ACHIEVE)TM의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 것들이다. 메탈로센 폴리프로필렌은 또한 토탈 페트로케미칼로부터 상업적으로 입수가 가능하며, 등급 M3551, M3282MZ, M7672, 1251, 1471, 1571, 및 1751을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0039] "메탈로센 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체"는 랜덤 에틸렌 단위를 갖는 메탈로센 신디오택틱, 메탈로센 어택틱, 및 메탈로센 이소택틱 폴리프로필렌이다. 상업적으로 입수가 가능한 예는 토탈 페트로케미칼로부터의 루미센(Lumicene)® MR10MX0 및 루미센® MR60MC2, 및 리온델바젤로부터의 퓨렐(Purell)® SM170G를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0040] "메탈로센 폴리프로필렌 올레핀 블록 공중합체"는, 랜덤 분포되지 않은 - 즉, 제어된 블록 연쇄를 갖는 - 교호결정화가능 경질 "블록" 및 무정형 연질 "블록"을 갖는 폴리프로필렌이다. "메탈로센 폴리프로필렌 올레핀 블록 공중합체"의 예는 더 다우 케미칼 캄파니(the Dow Chemical Company)로부터의 인툰(INTUNE)TM 제품 라인을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0041] "폴리프로필렌계 폴리올레핀 플라스틱머" (POP) 및 "폴리프로필렌계 폴리올레핀 엘라스토플라스틱머"는 플라스틱머 및 엘라스토플라스틱머 특성을 갖는 메탈로센 및 비-메탈로센 프로필렌계 공중합체 둘 다이다. 비제한적 예는 더 다우 케미칼 캄파니로부터의 베르시파이(VERSIFY)TM (메탈로센), 엑손모빌로부터의 비스타맥스(VISTAMAXX)TM (메탈로센), 및 리온델바젤로부터의 코아트트로(KOATTRO)TM (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.
- [0042] "폴리프로필렌계 폴리올레핀 엘라스토머" (POE)는 엘라스토머 특성을 갖는 메탈로센 및 비-메탈로센 프로필렌계 공중합체 둘 다이다. 프로필렌계 폴리올레핀 엘라스토머의 비제한적 예는 더 다우 케미칼 캄파니로부터의 베르시파이TM (메탈로센) 및 엑손모빌로부터의 비스타맥스TM (메탈로센)의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 이러한 중합체이다.
- [0043] "폴리프로필렌계 열가소성 폴리올레핀 블렌드" (TPO)는 열가소성 폴리올레핀 블렌드 (TPO)에 플라스틱머, 엘라스토플라스틱머 또는 엘라스토머 특성을 제공하기에 충분한 다량의 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무를 갖는, 폴리프로필렌, 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체, 메탈로센 호모폴리프로필렌, 및 메탈로센 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체이다. 폴리프로필렌계 폴리올레핀 블렌드 중합체의 비제한적 예는 JSR 코포레이션(JSR Corporation)으로부터의 엑셀링크(EXCELINK)TM, 미츠비시 케미칼 코포레이션(Mitsubishi Chemical Corporation)으로부터의 써모런(THERMORUN)TM 및 젤라스(ZELAS)TM, 리온델바젤로부터의 애드플렉스(ADFLEX)TM 및 소프트텔(SOFTELL)TM, 및 텐코르 아펙스 캄파니(Teknor Apex Company)로부터의 텔카르(TELCAR)TM의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 이러한 중합체 블렌드이다.
- [0044] "폴리프로필렌계 열가소성 엘라스토머 블렌드" (TPE)는 열가소성 엘라스토머 블렌드 (TPE)에 플라스틱머, 엘라스토플라스틱머 또는 엘라스토머 특성을 제공하기에 충분한 다량의 이블록 또는 다중블록 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 엘라스토머 블렌드 중합체의 비제한적 예는 폴리원 코포레이션(Polyone Corporation)으로부터의 GLSTM 디나플렉스(DYNAFLEX)TM 및 GLSTM 베르사플렉스(VERSAFLEX)TM, 텐코르 아펙스 캄파니로부터의 몬프렌(MONPRENE)®, 및 아. 숄만(A. Schulman)으로부터의 두라그립(DURAGRIP)®의 상표명 하에 상업적으로 입수가 가능한 이러한 중합체 블렌드이다.
- [0045] "VLDPE" 및 "VLLDPE"는 탄성 또는 연화 성분, 전형적으로 부텐 및/또는 헥센 및/또는 옥텐의 α -올레핀을 함유

하는 초저밀도 폴리에틸렌 및 선형 초저밀도 폴리에틸렌이다. VLDPE 및 VLLDPE의 비제한적 예는 더 다우 케미칼 캄파니로부터의 플렉소머(FLEXOMER)TM 및 보레알리스(Borealis)로부터의 특정한 등급의 스타밀렉스(STAMYLEX)TM의 상표명 하에 상업적으로 입수가가능하다.

[0046] "LDPE" 및 "LLDPE"는 각각 저밀도 폴리에틸렌 및 선형 저밀도 폴리에틸렌이다. LDPE 및 LLDPE의 비제한적 예는 적어도 엑손모빌(ExxonMobil)TM에 의해 제공되는 것 (예를 들어, LLP8501.67) 및 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)에 의해 제공되는 것 (예를 들어, DFDA-7059 NT 7)을 포함한다. 상업적 LLDPE 중합체는 전형적으로 부텐 및/또는 헥센 및/또는 옥탄의 α -올레핀을 함유하는 공중합체이다.

[0047] "메탈로센 폴리에틸렌"은 비-탄성 내지 엘라스토머 범위의 특성을 갖는 메탈로센계 폴리에틸렌이다. 메탈로센 폴리에틸렌의 비제한적 예는 다우 케미칼 캄파니 케미칼 캄파니로부터의 엔게이지(ENGAGE)TM, 엑손모빌TM로부터의 엔에이블(ENABLE)TM 및 엑시드(EXCEED)TM, 및 보레알리스로부터의 퀘오(QUEO)TM의 상표명 하에 상업적으로 입수가가능하다.

[0048] "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 더 다우 케미칼 캄파니 케미칼 캄파니로부터의 인퓨즈(INFUSE)TM 제품 라인을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0049] 이러한 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 다우 케미칼 캄파니로부터의 비넬(BYNEL)[®], 엘박스(ELVAX)[®] 및 엘발로이(ELVALOY)[®]; 아르케마(Arkema)로부터의 에바탄(EVATANE)[®], 로타더(LOTADER)[®], 및 로트릴(LOTRYL)[®]; 엑손모빌로부터의 에스코렌(ESCORENE)TM, 에스코르(ESCOR)TM, 및 옵테마(OPTEMA)TM의 상표명 하에 상업적으로 입수가가능하다.

[0050] 상기 열거된 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌은 관능화될 수 있다. 관능화된 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌은 그래프팅된 단량체를 포함한다. 전형적으로, 단량체는 자유 라디칼 반응에 의해 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌에 그래프팅된다. 관능화 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 제조하기에 적합한 단량체는, 예를 들어 올레핀계 불포화 모노카르복실산, 예를 들어 아크릴산 또는 메타크릴산, 및 상응하는 tert-부틸 에스테르, 예를 들어 tert-부틸 (메트) 아크릴레이트, 올레핀계 불포화 디카르복실산, 예를 들어 푸마르산, 말레산 및 이타콘산, 및 상응하는 모노- 및/또는 디-tert-부틸 에스테르, 예를 들어 모노- 또는 디-tert-부틸 푸마레이트 및 모노- 또는 디-tert-부틸 말레이이트, 올레핀계 불포화 디카르복실산 무수물, 예를 들어 말레산 무수물, 술폰- 또는 술폰닐-함유 올레핀계 불포화 단량체, 예를 들어 p-스티렌술포산, 2-(메트)아크릴아미도-2-메틸프로펜술포산 또는 2-술폰닐-(메트)아크릴레이트, 옥사졸리닐-함유 올레핀계 불포화 단량체, 예를 들어 비닐옥사졸린 및 비닐옥사졸린 유도체, 및 에폭시-함유 올레핀계 불포화 단량체, 예를 들어 글리시딜 (메트)아크릴레이트 또는 알릴 글리시딜 에테르이다.

[0051] 가장 통상적으로 상업적으로 입수가가능한 관능화 폴리프로필렌은 말레산 무수물로 관능화된 것들이다. 비제한적 예는 미쓰이 케미칼스(Mitsui Chemicals)로부터 애드머(ADMER)[®] QF 및 QB 시리즈, 리온텔바젤로부터의 플렉사르(PLEXAR)[®] 6000 시리즈, 다우 케미칼 캄파니로부터의 비넬[®] 5000 시리즈, 및 아르케마로부터의 오레박(OREVAC)[®] PP 시리즈이다.

[0052] 가장 통상적으로 상업적으로 입수가가능한 관능화 폴리에틸렌은 또한 말레산 무수물로 관능화된 것들이다. 비제한적 예는 미쓰이 케미칼스로부터의 애드머[®] NF 및 SE 시리즈, 리온텔바젤로부터의 플렉사르[®] 1000, 2000, 및 3000 시리즈, 다우 케미칼 캄파니로부터의 비넬[®] 2100, 3000, 3800, 3900, 4000 시리즈, 및 아르케마로부터의 오레박[®] PE, T, 및 로타더[®] 시리즈 중 일부이다.

[0053] 다른 그래프팅된 단량체로 관능화된 폴리에틸렌이 또한 상업적으로 입수가가능하다. 비제한적 예는 다우 케미칼 캄파니로부터의 비넬[®] 1100, 2200, 및 3100 시리즈, 및 아르케마로부터의 로타더[®] AX 시리즈를 포함한다.

[0054] 말레산 무수물로 관능화된 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 이외의 중합체가 또한 상업적으로 입수가가능하다는 것에 유의한다. 예를 들어, 애디반트(Addivant)로부터의 로알트프(ROYALTUF)[®] 시리즈는 말레산 무수물로 관능화된 EPDM 고무의 시리즈이다. 또 다른 예에서, 크라톤(Kraton)으로부터의 크라톤(KRATON)TM FG 시리즈는 말레산 무수물로 관능화된 SEBS 중합체의 시리즈이다.

- [0055] 본원에 제공된 임의의 발포가능 층 및 임의의 캡 층의 조성물은 230℃에서 10분당 약 0.1 내지 약 25 그램의 용융 유동 지수를 갖는 적어도 1종의 폴리프로필렌 및/또는 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.
- [0056] MFI는 중합체의 유동 특징의 척도를 제공할 수 있으며, 중합체 재료의 분자량 및 가공성에 대한 지표이다. 높은 MFI 값은 낮은 점도에 상응한다. MFI 값이 너무 높은 경우 (이는 낮은 점도에 상응함)에는, 본 개시내용에 따른 압출이 만족스럽게 수행될 수 없다. 너무 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. 반대로, 낮은 MFI 값은 높은 점도에 상응한다. 너무 낮은 MFI 값은 용융 가공 동안 높은 압력, 시트 품질 및 프로파일 문제, 및 발포제 분해 및 활성화의 위험을 야기하는 더 높은 압출 온도를 야기할 수 있다.
- [0057] 상기 MFI 범위는 또한 발포에 영향을 미치는 물질의 점도를 반영할 수 있기 때문에 발포 공정에 있어서 중요하다. 어떠한 이론에 얽매이지는 않지만, 특정한 MFI 값이 훨씬 더 효과적인 여러 이유가 존재하는 것으로 여겨진다. MFI가 더 낮은 재료는, 분자쇄 길이가 더 커짐에 따라 일부 물리적 특성을 개선시켜서, 응력이 적용되었을 때에 쇠가 유동하는데 필요한 더 많은 에너지를 생성시킬 수 있다. 또한, 분자쇄 (MW)가 더 길수록, 쇠가 결정화할 수 있는 결정 실체가 더 많아져서, 분자간 결합을 통해 더 큰 강도를 제공한다. 그러나, 너무 낮은 MFI에서는, 점도가 너무 높아진다. 다른 한편으로는, MFI 값이 더 높은 중합체는 더 짧은 쇠를 갖는다. 따라서, MFI 값이 더 높은 주어진 부피의 재료에서, MFI가 더 낮은 중합체에 비해 현미경 수준에서 더 많은 쇠 말단이 존재하고, 이는 회전하고 이러한 회전에 필요한 공간으로 인해 자유 부피를 생성시킬 수 있다 (예를 들어, 중합체의 T_g , 또는 유리 전이 온도 초과에서 발생하는 회전). 이는 자유 부피를 증가시킬 수 있고, 응력 하의 용이한 유동을 가능하게 한다.
- [0058] 중합체 이외에도, 압출기에 공급되는 조성물은 개시된 다층 구조물의 제조와 상용성인 첨가제를 또한 함유할 수 있다. 통상의 첨가제는 유기 퍼옥사이드, 산화방지제, 윤활제, 가공 조제, 열 안정화제, 착색제, 난연제, 대전방지제, 핵형성제, 가소제, 항미생물제, 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. 적합한 산화방지제 패키지는 토레이 인더스트리즈, 인크.(Toray Industries, Inc.)에 의해 개발되고 테크머 PM에 의해 제제화된 표준 산화방지제의 블렌드인 PR023 및/또는 토레이 플라스틱스 (아메리카), 인크. (Toray Plastics (America), Inc.)에 의해 제제화되고 암파인 케미칼(Amfine Chemical)에 의해 블렌딩된 산화방지제의 블렌드인 PR086을 포함한다. 적합한 가공 조제는 테크머 PM으로부터의 TPM11166을 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 추가의 예는 테크머 PM으로부터의 흑색 농축물인 PM91399를 포함할 수 있다.
- [0059] 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 및/또는 캡 층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 촉진제(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 20 PPR%, 약 15 PPR%, 약 10 PPR%, 약 8 PPR%, 약 6 PPR%, 약 4 PPR%, 약 2 PPR% 또는 약 1 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 및/또는 캡 층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 촉진제(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 0.5 PPR%, 약 1 PPR%, 약 2 PPR%, 약 4 PPR%, 약 6 PPR%, 약 8 PPR%, 약 10 PPR% 또는 약 15 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 및/또는 캡 층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 촉진제(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 조성물의 약 0.5-20 PPR%, 약 1-10 PPR%, 약 1.5-5 PPR%, 또는 약 2-3 PPR%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 촉진제(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 발포체 층 조성물의 약 1-20 wt%, 약 3-15 wt%, 약 5-10 wt%, 또는 약 6-8 wt%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 화학적 발포제(들) 및 가교 촉진제(들) 이외의 첨가제(들)의 양은 캡 층 조성물의 약 0.5-10 wt%, 약 1-6 wt%, 또는 약 1.5-5 wt%일 수 있다.
- [0060] 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 압

출시키기에 충분한 전단력 및 혼합을 제공할 수 있다.

- [0061] 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 전체 재료당 적용되는 킬로와트 단위의 에너지로 정량화된다. 비에너지는 하기 식에 따라 계산된다.

$$\text{비에너지} = \frac{KW(\text{적용됨})}{\text{공급률} \left(\frac{kg}{hr} \right)}, \text{여기서}$$

$KW(\text{적용됨})$

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

[0062]

- [0063] 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 0.120 kW·hr/kg, 보다 바람직하게는 적어도 약 0.150 kW·hr/kg의 비에너지를 생성시킬 수 있다.

[0064]

임의의 발포가능 층은 화학적 발포제 (CFA)를 함유할 수 있다. 임의의 발포가능 층에 대한 압출 온도는 화학적 발포제의 열 분해 개시 온도보다 적어도 10°C 낮을 수 있다. 압출 온도가 발포제의 열 분해 온도를 초과하는 경우에는, 발포제가 분해되어, 바람직하지 않은 "사전발포(prefoaming)"를 유발할 것이다. 임의의 캡 층에 대한 압출 온도는 캡 층에 인접한 임의의 발포가능 층 중의 화학적 발포제의 열 분해 개시 온도보다 적어도 10°C 낮을 수 있다. 캡 층의 압출 온도가 인접한 층 중의 발포제의 열 분해 온도를 초과하는 경우에는, 인접한 층 중의 발포제가 분해되어, 바람직하지 않은 "사전발포"를 또한 유발할 수 있다.

[0065]

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 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서 사용될 수 있는 1종의 화학적 발포제는, 아조디카본아미드 (ADCA)이다. 화학적 발포제의 예는 피.티. 라우텐 오츠카 케미칼 (P.T. Lauten Otsuka Chemical)의 유니폼(UNIFOAM)® TC-18I이며, 이는 비들 소이어 코퍼레이션(Biddle Sawyer Corporation)에 의해 수입되고 미국에서 아조폼(Azofoam)® TC-18I로 판매된다. ADCA의 열 분해는 전형적으로 약 190 내지 230°C의 온도에서 발생한다. ADCA가 압출기에서 열 분해되는 것을 방지하기 위해, 압출 온도는 190°C 이하로 유지될 수 있다.

[0066]

발포체 층 조성물 및/또는 캡 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 조성물의 약 30 PPR%, 약 20 PPR%, 약 15 PPR%, 약 10 PPR%, 약 8 PPR% 또는 약 5 PPR% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 및/또는 캡 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 조성물의 약 1 PPR%, 약 5 PPR%, 약 10 PPR%, 약 15 PPR% 또는 약 20 PPR% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 및/또는 캡 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 조성물의 약 1-30 PPR%, 약 2-20 PPR%, 약 5-15 PPR%, 또는 약 6-10 PPR%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포체 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 발포체 층 조성물의 약 1-20 wt%, 약 2-15 wt%, 약 5-10 wt%, 또는 약 6-8 wt%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캡 층 조성물 중의 화학적 발포제의 양은 캡 층 조성물의 약 0.1-5 wt%, 약 0.5-3 wt%, 또는 약 1-2 wt%일 수 있다. 화학적 발포제의 양은 특히 비발포된 시트 두께, 목적하는 발포체 두께, 목적하는 발포체 밀도, 압출되는 재료, 가교 백분율, 화학적 발포제의 유형에 따라 달라질 수 있다 (상이한 발포제는 상당히 상이한 양의 가스를 발생시킬 수 있음).

[0067]

화학적 발포제의 상기 열거된 양은 단지 ADCA에 특이적일 수 있다는 것에 유의한다. 다른 발포제는 CFA 질량당 변동하는 양의 부피 가스를 생성시킬 수 있고, 이에 따라 고려될 수 있다. 예를 들어, ADCA 대 화학적 발포제 p-톨루엔술포닐 세미카르바지드 (TSS)를 비교했을 때에, 발포가능 층이 40 PPHR ADCA를 함유하는 경우에는, 발포 단계 동안 거의 동일한 양의 가스를 발생시키기 위해 약 63 PPHR TSS가 필요할 것이다.

[0068]

열 분해성 발포제의 분해 온도와 최고 융점을 갖는 중합체의 융점 사이의 차이가 큰 경우에는, 발포체 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 저하되는 경우에는, 바람직하지 않은 "불용융물"이 나타난다. 발포 시에, 이러한 온도 하한 미만에서 압출된 압출 층은, 불균일한 두께, 불균일한 기포 구조, 기포 붕괴 포켓, 및 다른 바람직하지 않은 속성을 나타낼 수 있다.

- [0069] 비발포된 다층 시트의 압출 및 발포된 다층 시트의 압출 (통상적으로 "압출 발포"로 지칭됨)은 상당히 상이하다. 압출 발포는 물리적 발포제, 화학적 발포제, 또는 물리적 발포제와 화학적 발포제의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있다. 물리적 발포제는 높은 압력 하에 중합체 용융물에 직접 주입되는 무기 및 유기 가스 (질소, 이산화탄소, 펜탄, 부탄 등)일 수 있다. 가스는 중합체 용융물이 압출 다이로부터 나옴에 따라 핵형성하고, 팽창하여, 발포된 중합체를 생성시킬 수 있다. 화학적 발포제 - 예컨대 상기 기재된 예 -는 분해 온도에서 발열 또는 흡열 분해되어 가스를 생성시키는 고체일 수 있다. 화학적 발포제로부터 발생하는 전형적인 가스는 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 암모니아 등을 포함한다. 화학적 발포제를 압출 발포시키기 위해, 화학적 발포제를 중합체 용융물 중에 분산시키고, 용융물을 여전히 압출기 및 다이 내에 있는 동안에 발포제의 분해 온도 초과로 가열할 수 있다. 중합체 용융물이 압출 다이로부터 나옴에 따라, 발포된 중합체가 제조될 수 있다.
- [0070] 발포제가 물리적인지, 화학적인지, 또는 조합인지와는 상관 없이, 전형적인 압출 발포는 두 1차 표면이 개시된 방법으로 제조된 등가의 구조물보다 상당히 더 거친 중합체 시트를 생성시킨다. 다층 (뿐만 아니라 단일 층) 발포제 시트의 표면 프로파일은 많은 응용에서 중대할 수 있으며, 따라서 압출 발포된 시트는 이러한 응용에 사용되지 않을 수 있다. 이러한 응용은 목적하는 특성 예컨대 필름, 직물, 섬유 층 및 가죽에 대한 적층 용이성; 적층의 접촉 면적 백분율; 시각적 미관 등을 얻기 위해 매끄러운 발포제 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.
- [0071] 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 응용에서 중대하지 않을 수도 있지만, 표면 조도가 기포 크기의 함수이기 때문에, 더 큰 기포를 갖는 발포체는, 매끄러운 발포체 표면을 필요로 하는 응용에 대해서는 더 작은 기포를 갖는 발포체보다 덜 바람직할 수 있다.
- [0072] 비발포된 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. 임의의 개별 A 또는 B 층은 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. 임의의 개별 A 또는 B 층은 약 0.2 mm, 약 0.15 mm, 또는 약 0.10 mm 이하의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 비발포된 공압출된 다층 구조물의 캡 층은 약 0.1-300 마이크로미터, 약 25-200 마이크로미터, 또는 약 30-175 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 비발포된 공압출된 다층 구조물의 캡 층은 300 마이크로미터 미만, 250 마이크로미터 미만, 200 마이크로미터 미만, 175 마이크로미터 미만, 150 마이크로미터 미만, 125 마이크로미터 미만, 100 마이크로미터 미만, 90 마이크로미터 미만, 80 마이크로미터 미만, 70 마이크로미터 미만, 60 마이크로미터 미만, 50 마이크로미터 미만, 40 마이크로미터 미만, 30 마이크로미터 미만, 20 마이크로미터 미만, 10 마이크로미터 미만, 5 마이크로미터 미만, 또는 1 마이크로미터 미만의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 비발포된 공압출된 다층 구조물의 캡 층은 1 마이크로미터 초과, 5 마이크로미터 초과, 10 마이크로미터 초과, 20 마이크로미터 초과, 30 마이크로미터 초과, 40 마이크로미터 초과, 50 마이크로미터 초과, 60 마이크로미터 초과, 70 마이크로미터 초과, 80 마이크로미터 초과, 90 마이크로미터 초과, 100 마이크로미터 초과, 125 마이크로미터 초과, 150 마이크로미터 초과, 175 마이크로미터 초과, 200 마이크로미터 초과, 또는 250 마이크로미터 초과인 두께를 가질 수 있다. 비발포된 캡 두께는, 이것이 전체 비발포된 공압출된 다층 시트에 비해 얼마나 얇을 수 있는지에 있어서 제한적이지 않고, 약 0.1 μm 만큼 얇을 수 있거나, 또는 다층 가요성 포장 및 배리어 필름에 사용되는 매우 얇은 타이 층의 전형적인 두께일 수 있다. 일부 실시양태에서, 비발포된 공압출된 다층 구조물의 발포체 층은 약 0.1-5 mm, 약 0.5-3 mm, 약 1-2 mm, 또는 약 1-1.5 mm의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 비발포된 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, 비발포된 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.
- [0073] 캡 층이 발포되도록 의도되지 않거나 또는 단지 간략하게 발포되는 경우에 대해, 캡은 용융되는 경우에 발포 단계 동안 발포가능 층(들)의 팽창을 유의하게 방해하지 않도록, 얇으며 용이하게 유연하게 될 수 있다. 다른 층(들)의 발포 팽창을 방해할 수 있는 많은 물리적 특성 중에, 캡의 두께, 가요성, 용융 강도 및 가교 백분율이 있다. 유사하게, 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 방해하는지의 인자이다. 최대 캡 두께에 대한 일반 가이드라인은 전체 공압출된 비발포된 시트의 약 20%, 약 15%, 약 10%, 또는 약 5% 이하일 수 있다. 캡 두께가 전

체 공압출된 비발포된 시트의 약 20%를 초과하는 경우에는, 다층 시트가 가열되고 발포됨에 따라, 그 자체로 다층 시트 컬링, 부클링 및 폴딩에 대한 문제가 발생할 수 있다.

[0074] 공압출된 시트를 (예를 들어, 2개의 압출기에 의해) 제조한 후, 압출된 다층 시트에 이온화 방사선을 주어진 노출로 조사하여 다층 시트의 조성물을 가교시키고, 그에 의해 조사된 가교된 다층 구조물을 얻는다. 이온화 방사선은 종종 폴리프로필렌(들), 폴리프로필렌계 재료, 일부 폴리에틸렌(들), 및 일부 폴리에틸렌계 재료에 대해 충분한 가교도를 생성시킬 수 없다. 따라서, 가교를 촉진하기 위해, 가교 촉진제를 압출기에 공급되는 조성물에 첨가할 수 있다. 이온화 방사선에 의해 가교된 중합체는 통상적으로 "물리적으로 가교된" 것으로 지칭된다.

[0075] "물리적" 가교와 "화학적" 가교를 구별하는 것은 중요하다. 화학적 가교에서, 가교는 가교 촉진제를 사용하지만 이온화 방사선을 사용하지 않고 생성된다. 화학적 가교는 전형적으로 퍼옥시드, 실란, 또는 비닐실란을 사용하는 것을 수반한다. 퍼옥시드 가교 공정에서, 가교는 전형적으로 압출 다이에서 발생한다. 실란 및 비닐실란 가교 공정에 대해, 가교는 전형적으로 압출된 재료의 가교를 열 및 수분으로 가속화시키는 2차 작업에서 압출 후에 발생한다. 화학적 가교 방법과는 상관 없이, 화학적으로 가교된 발포체 시트는 전형적으로 개시된 방법으로 제조된 등가의 구조물보다 상당히 더 거친 1차 표면을 나타낸다. 다층 (뿐만 아니라 단일 층) 발포체 시트의 표면 프로파일은 많은 응용에서 중대할 수 있으며, 따라서 화학적으로 가교된 발포체 시트는 이러한 응용에 사용되지 않을 수 있다. 이러한 응용은 목적하는 특성 예컨대 필름, 직물, 섬유 층 및 가죽에 대한 적층 용이성; 적층의 접촉 면적 백분율; 시각적 미관 등을 얻기 위해 매끄러운 발포체 표면을 필요로 할 수 있다. PCT 공개 WO 2016109544는 개시된 방법에 의해 제조된 화학적으로 가교된 발포된 중합체 시트와 등가의 발포된 중합체 시트 사이의 표면 조도에서의 차이를 예시하는 실시예를 포함하고 있다.

[0076] 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 응용 분야에서 중대하지 않을 수도 있지만, 표면 조도가 기포 크기의 함수이기 때문에, 더 큰 기포를 갖는 발포체는, 매끄러운 발포체 표면을 필요로 하는 응용에 대해서는 더 작은 기포를 갖는 발포체보다 덜 바람직할 수 있다.

[0077] 이온화 방사선의 예는 알파, 베타 (전자 빔), X선, 감마, 및 중성자를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 특히, 균일한 에너지를 갖는 전자 빔이 가교된 폴리에틸렌 발포체 / KEE 캡 구조물을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 전자 빔 조사 시의 노출 시간, 조사 빈도 및 가속 전압은 의도된 가교도 및 다층 구조물의 두께에 따라 광범위하게 달라질 수 있다. 그러나, 이온화 방사선은 일반적으로 약 10 내지 약 500 kGy, 약 20 내지 약 300 kGy, 또는 약 20 내지 약 200 kGy 범위일 수 있다. 노출이 너무 낮은 경우에는, 발포 시에 기포 안정성이 유지되지 않을 수 있다. 노출이 너무 높은 경우에는, 생성된 다층 발포체 구조물의 성형성은 부족할지도 모른다. 성형성은 다층 발포체 시트가 열성형 응용에 사용되는 경우에 바람직한 특성이다. 또한, 비발포된 시트는, 전자 빔 방사선에 대한 노출 시에 발열적 열 방출에 의해 연화되므로, 노출이 너무 높은 경우에 구조물이 변형될 수 있다. 추가로, 중합체 성분은 과도한 중합체 쇄 절단으로 인해 열화될 수 있다.

[0078] 공압출된 비발포된 다층 시트에 최대 4회 별개로, 바람직하게는 2회 이하, 보다 바람직하게는 단지 1회 조사할 수 있다. 조사 빈도가 약 4회 초과인 경우에는, 중합체 성분이 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, 다층 프로파일의 각각 1차 표면에 이온화 방사선을 조사하는 것이 바람직할 수 있다.

[0079] 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 kV 범위일 수 있다. 가속 전압은 약 200 kV 미만인 경우에는, 방사선이 공압출된 시트의 내부 부분에 도달하지 않을 수 있다. 그 결과, 내부 부분의 기포는 발포 시에 조대하며 균일하지 않을 수 있다. 추가로, 가속 전압이 주어진 두께 프로파일에 대해 너무 낮으면, 발포된 구조물에서 아크방전을 초래하여, "핀홀" 또는 "터널"을 유발할 수 있다. 다른 한편으로는, 가속 전압이 약 1500 kV 초과인 경우에는, 중합체가 열화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 방사선원은 조사 동안 공압출된 비발포된 다층 시트의 B 층을 향할 수 있다. 일부 실시양태에서, 방사선원은 조사 동안 공압출된 비발포된 다층 시트의 A 층을 향할 수 있다.

[0080] 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% 가교되도록 수행된다. "도레이 겔 분획 백분율 방법"에 따르면, 테트랄린 용매를 사용하여 비가교된 성분을 조성물 중에 용해시킨다. 원칙적으로, 비가교된 재료는 테트랄린 중에 용해되고, 가교도는 전체 조성물 중의 가교된

재료의 중량 백분율로 표현된다. 중합체의 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; 흡 후드; 가스 버너; 고온 오븐; 대전방지 건; 및 뚜껑을 갖는 3개의 입구가 넓은 3.5 리터 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, 샘플 100 mg $\pm$ 5 mg을 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°C에 도달했을 때에, 다발 (백 및 샘플)을 용매에 침지시킨다. 샘플을 위아래로 약 5 내지 6회 진탕하여, 임의의 공기 버블을 방출시키고, 샘플을 완전히 침윤시킨다. 샘플을 교반기에 부착하고, 용매가 발포체를 용해시킬 수 있도록 3시간 동안 교반한다. 이어서, 샘플을 흡 후드 내에서 냉각시킨다. 샘플을 제1 아세톤 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. 이어서, 샘플을 흡 후드 내에 매달아서 약 1 내지 약 5분 동안 아세톤을 증발시킨다. 이어서, 샘플을 건조 오븐 내에서 120°C에서 약 1시간 동안 건조시킨다. 샘플을 최소 약 15분 동안 냉각시킨다. 와이어 메쉬 백을 분석용 저울 상에서 칭량하고, 중량을 기록한다. 이어서, 가교를 식 $100 \times (C-A)/(B-A)$ 를 사용하여 계산하며, 여기서 A = 비어있는 와이어 메쉬 백 중량이고; B = 와이어 백 중량 + 테트라린에 침지 전의 발포체 샘플이고; C = 와이어 백 중량 + 테트라린에의 침지 후의 용해된 샘플이다.

[0081] 적합한 가교 촉진제는 상업적으로 입수가능한 이관능성, 삼관능성, 사관능성, 오관능성, 및 보다 고관능성 단량체를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 가교 단량체는 액체, 고체, 펠릿, 및 분말 형태로 이용가능하다. 예는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 예컨대 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 테트라메틸올 메탄 트리아크릴레이트, 1,9-노난디올 디메타크릴레이트 및 1,10-데칸디올 디메타크릴레이트; 카르복실산의 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. 추가로, 이러한 가교 촉진제는 단독으로 또는 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 이관능성 액체 가교 단량체인 디비닐벤젠 (DVB)이 본 개시내용에서 가교 촉진제로서 이용될 수 있다. 예를 들어, 적합한 상업적으로 입수가능한 DVB는 다우 케미칼 캄파니의 DVB HP를 포함할 수 있다.

[0082] 발포체 층 조성물 및/또는 캡 층 조성물 중의 가교 촉진제의 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 및/또는 캡 층 조성물 중의 가교 촉진제의 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 및/또는 캡 층 조성물 중의 가교 촉진제의 양은 조성물의 약 0.1-5 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 촉진제의 양은 발포체 층 조성물의 약 0.5-5 wt% 또는 약 1-3 wt%일 수 있다.

[0083] 가교 촉진제의 상기 열거된 양은 단지 DVB에만 특이적일 수 있다는 것에 유의한다. 다른 가교 촉진제는 DVB보다 가교 시에 더 또는 덜 효율적일 수 있다. 따라서, 또 다른 가교 촉진제의 필요량은 이에 따라 고려되어야 한다. 가교 촉진제는 이온화 방사선 선량, 가교되는 중합체, 단량체의 화학 구조, 단량체 상의 관능기의 수, 및 단량체가 액체인지 또는 분말인지에 따라 가교 효율이 달라질 수 있다.

[0084] 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 별도로인 가교 촉진제를 제공하는 것, 및 가교를 형성할 수 있거나 또는 가교를 형성하도록 활성화될 수 있는 관능기를 함유하는 가교 촉진제가 혼입된 중합체 쇄를 제공하는 것을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0085] 공압출된 시트에 조사한 후, 발포는 가교된 다층 시트를 열 분해성 발포제의 분해 온도보다 더 높은 온도로 가열함으로써 달성될 수 있다. 발포는 연속 공정으로 약 200-260°C 또는 약 220-240°C에서 수행될 수 있다. 연속 발포체 시트의 제조에 있어서, 연속 발포 공정이 회분식 공정에 비해 바람직할 수 있다.

[0086] 발포는 전형적으로 용융 염, 복사 가열기, 수직 또는 수평 열풍 오븐, 마이크로웨이브 에너지, 또는 이러한 방

법의 조합을 사용하여 가교된 다층 시트를 가열함으로써 수행될 수 있다. 발포는 또한, 예를 들어 오토클레이브 중 질소를 사용하는 함침 공정, 이어서 용융 염, 복사 가열기, 수직 또는 수평 열풍 오븐, 마이크로웨이브 에너지, 또는 이러한 방법의 조합을 통한 자유 발포로 수행될 수 있다. 임의로, 발포 전에, 가교된 다층 시트를 예열하여 연화시킬 수 있다. 이는 발포 - 특히 두껍고 강성인 시트로의 - 시에, 구조물의 팽창을 안정화시키는 것을 도울 수 있다.

[0087] 다층 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 다층 발포체 시트는 약 $20\text{--}250\text{ kg/m}^3$, 약 $30\text{--}200\text{ kg/m}^3$, 또는 약 $50\text{--}150\text{ kg/m}^3$ 의 섹션 또는 "전체" 밀도를 갖는 발포체를 생성시킬 수 있다. 섹션 밀도는 발포체의 양 및 압출된 구조물의 두께에 의해 제어될 수 있다. 다층 발포체 시트의 밀도가 약 20 kg/m^3 미만인 경우에는, 밀도에 도달하기 위해 필요한 다량의 화학적 발포제로 인해 시트가 효율적으로 발포되지 않을 수 있다. 추가로, 시트의 밀도가 약 20 kg/m^3 미만인 경우에는, 발포 단계 동안 시트의 팽창이 점점 더 제어되기 어려워질 수 있다. 게다가, 다층 발포체 시트의 밀도가 약 20 kg/m^3 미만인 경우에는, 발포체가 점점 더 기포 붕괴되는 경향이 될 수 있다. 따라서, 약 20 kg/m^3 미만의 밀도에서 섹션 밀도 및 두께가 균일한 다층 발포체 시트를 제조하는 것은 어려울 수 있다.

[0088] 다층 발포체 시트는 약 250 kg/m^3 의 섹션 밀도에 제한되지는 않는다. 약 350 kg/m^3 , 약 450 kg/m^3 , 또는 약 550 kg/m^3 의 섹션 밀도를 갖는 발포체가 또한 제조될 수 있다. 그러나, 더 큰 밀도는 일반적으로 주어진 응용에 사용될 수 있는 다른 재료와 비교했을 때에 비용상 비싸기 때문에, 발포체 시트는 약 250 kg/m^3 미만의 밀도를 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0089] 상기 방법을 사용하여 제조된 발포체 층은 독립 기포를 가질 수 있다. 바람직하게는, 기포의 적어도 90%, 바람직하게는 적어도 95%, 보다 바람직하게는 98% 초과가 비손상 기포벽을 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 미만인 경우에는, 발포체 구조물의 밀도가 전형적으로 250 kg/m^3 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, 및 비교적 평탄하고 얇고/거나 타원형인 발포체 구조물의 표면 근처의 피막 내의 기포의 집단을 표현하는 양봉 분포를 가질 수 있다.

[0090] 다층 폴리올레핀 발포체 / KEE 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 미만인 경우에는, 1차 표면(들)으로부터의 상당한 가스 손실로 인해 발포가 효율적이지 않을 수 있다. 두께가 약 50 mm 초과인 경우에는, 발포 단계 동안 팽창이 점점 더 제어되기 어려워질 수 있다. 따라서, 섹션 밀도 및 두께가 균일한 다층 폴리올레핀 발포체 / KEE 캡 시트를 제조하기가 점점 더 어려워질 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포된 공압출된 다층 구조물의 캡 층은 약 0.1-100 마이크로미터, 약 1-100 마이크로미터, 또는 약 5-75 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 발포된 공압출된 다층 구조물의 발포체 층은 약 0.1-5 mm, 약 0.5-5 mm, 약 1-5 mm, 약 2-5 mm, 또는 약 2-4 mm의 두께를 가질 수 있다.

[0091] 일부 실시양태에서, 목적하는 두께는 2차 공정 예컨대 슬라이싱, 스카이빙 또는 접합에 의해 얻을 수 있다. 슬라이싱, 스카이빙 또는 접합은 약 0.1 mm 내지 약 100 mm의 두께 범위를 생성시킬 수 있다.

[0092] 비발포되도록 또는 약간 발포되도록 의도된 캡 층(들)에 대해, 캡 층의 두께는 다층 시트의 발포 시에 감소될 수 있다. 이는, 발포가능 층(들)이 팽창하여 결과적으로 캡 층(들)을 연신시키는 것으로 인한 것일 수 있다. 따라서, 예를 들어 다층 시트가 그의 원래 면적의 2배로 팽창되는 경우에, 캡 두께는 약 절반이 될 것으로 예상될 수 있다. 다층 시트가 그의 원래 면적의 4배로 팽창되는 경우에, 캡 두께는 그의 원래 두께의 약 1/4로 감소될 것으로 예상될 수 있다.

[0093] 개시된 다층 폴리올레핀 발포체 / KEE 캡 시트는 PVC에 대한 접착이 요구되는 응용에 사용될 수 있다. PVC는 가요성 필름, 호일 또는 발포체일 수 있다. PVC는 또한 반-가요성 또는 경질 보드, 플랭크, 타일 또는 기재일

수 있다. 보드, 플랭크, 타일 또는 기재는 고체 또는 발포체일 수 있다. 중요하게는, PVC는 다층 구조의 표면층일 수 있다.

[0094] 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 다층 발포체 및 가요성 적층체 층을 함유하는 적층체이다. 바람직하게는, 적층체 층은 다층 발포체의 KEE 캡 면에 적용될 수 있다. 이들 적층체에서, 다층 발포체 구조물은, 예를 들어 필름, 호일 또는 발포체와 조합될 수 있다. 이러한 적층체 층에 적합한 재료의 예는 가요성 PVC 필름, 가요성 PVC 호일 및 가요성 PVC 발포체를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 층은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있는 표준 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 중요하게는, 개시내용의 다층 발포체는 이들 재료와 한 면 또는 양면 상에서 적층될 수 있고, 다수의 다른 층을 포함할 수 있다. 다층 발포체가 양면 상에 적층되는 경우, 바람직하게는 이들 적층체 층은 다층 발포체의 KEE 캡 층에 적용될 수 있다.

[0095] 다층 발포체 구조물 (또는 다층 발포체 구조물을 포함하는 적층체)은 또한 열성형될 수 있다. 다층 발포체 구조물 또는 적층체를 열성형하기 위해, 발포체를 다층 발포체 / KEE 캡 구조물 내의 모든 층에 대한 블렌드의 용점까지 가열할 수 있다. 임의의 층이 불혼화성 중합체를 갖는 경우, 다층 발포체 구조물은 1개 초과 용점을 나타낼 수 있다. 이 경우에, 다층 발포체 구조물은 전형적으로, 발포체가 다층 발포체 층 조성물의 최저 용점과 최고 용점 사이의 중간 온도로 가열될 때 열성형될 수 있다. 또한, 다층 발포체 구조물은 경질 폴리프로필렌, ABS, 또는 목재 섬유 복합체와 같은 기재 상으로 열성형될 수 있다. 열 활성화 접착제를 사용하여 다층 발포체 / KEE 캡 구조물의 캡핑된 또는 비캡핑된 면에 대한 기재의 접합을 개선시킬 수 있다. 적층체의 경우, 적층체 층은 기재의 대향 면 상에 있을 수 있다 (예를 들어, 적층체 층이 보호 및/또는 장식 목적을 위한 것인 경우에). 기재 자체도 다층 발포체 구조물과 동시에 열성형될 수 있다.

[0096] 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물 또는 적층체 (이는 열성형되거나 열성형되지 않을 수 있음)는 자동차 내장 부품 예컨대 도어 패널, 도어 롤, 도어 인서트, 도어 스템퍼, 트렁크 스템퍼, 암레스트, 센터 콘솔, 시트 쿠션, 시트 백, 헤드레스트, 시트 백 패널, 기기 패널, 니 볼스터, 또는 헤드라이너에 사용될 수 있다. 이러한 다층 발포체 구조물 또는 적층체 (이는 열성형되거나 열성형되지 않을 수 있음)는 또한 가구 (예를 들어, 상업용, 사무용, 및 주거용 가구) 예컨대 체어 쿠션, 체어 백, 소파 쿠션, 소파 트림, 리클라이너 쿠션, 리클라이너 트림, 카우치 쿠션, 카우치 트림, 슬리퍼 쿠션, 또는 슬리퍼 트림에 사용될 수 있다. 이러한 다층 발포체 적층체 또는 구조물 (이는 열성형되거나 열성형되지 않을 수 있음)은 또한 벽 예컨대 모듈 벽, 이동식 벽, 벽 패널, 모듈 패널, 사무용 시스템 패널, 방 칸막이, 또는 휴대용 파티션에 사용될 수 있다. 다층 발포체 적층체 또는 구조물은 또한, 이동식 또는 고정식일 수 있는 보관 케이스 (예를 들어, 상업용, 사무용, 및 주거용)에 사용될 수 있다. 게다가, 다층 발포체 적층체 및 구조물 (이는 열성형되거나 열성형되지 않을 수 있음)은 또한 커버링 예컨대 체어 쿠션 커버링, 체어 백 커버링, 암레스트 커버링, 소파 커버링, 소파 쿠션 커버링, 리클라이너 쿠션 커버링, 리클라이너 커버링, 카우치 쿠션 커버링, 카우치 커버링, 슬리퍼 쿠션 커버링, 슬리퍼 커버링, 벽 커버링, 및 건축용 커버링에 사용될 수 있다.

[0097] 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물 또는 적층체는 지붕재 멤브레인으로서 및 지붕 방수에서의 구성요소로서 사용될 수 있다. 적층체의 경우: PVC, KEE, 및 PVC/KEE 블렌드가 다층 발포체 구조물에 대한 적층체 층으로서 매우 적합하다. 다층 발포체 구조물의 KEE 캡 층은 적층체 층과 대면할 수 있다.

[0098] 일부 실시양태에서, 다층 발포체 구조물은 다층 발포체 및 비-가요성 적층체 층을 함유하는 적층체이다. 바람직하게는, 다층 발포체는 KEE 캡 면과 함께 적층체 층에 적용될 수 있다. 이들 적층체에서, 다층 발포체 구조물은, 예를 들어 보드, 플랭크, 타일 또는 기재와 조합될 수 있다. 보드, 플랭크, 타일 또는 기재는 발포체일 수 있다. 이러한 층은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있는 표준 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 중요하게는, 개시내용의 다층 발포체는 이들 재료와 한 면 또는 양면 상에서 적층될 수 있고, 다수의 다른 층을 포함할 수 있다. 다층 발포체가 양면 상에 적층되는 경우에, 바람직하게는 이러한 적층체 층은 다층 발포체의 캡 층에 적용될 수 있다.

[0099] 일부 실시양태는 개시된 다층 발포체 구조물의 제1 층, 및 비닐 바닥 타일 또는 바닥재 또는 벽재용 목재-PVC 복합체로 이루어진 제2 층을 포함한다. 이들 적층체에서, 제1 층은 용융 결합에 의해 인접한 타일 또는 복합체에 연결될 수 있다. 바람직하게는, 다층 발포체 구조물의 KEE 캡 층은 제2 층을 대면하는 제1 층의 면 상에 있을 수 있다.

[0100] 비닐 바닥 타일 또는 목재-PVC 복합체에 부착된 다층 발포체는 여러 목적으로 사용될 수 있다. 발포체는 패널이 충격을 받을 때, 예를 들어 부츠 또는 하이힐이 패널 상을 거닐 때, 반영되는 음압(sound pressure) 수준을 감소시킬 수 있다. 발포체는 또한 패널과 하부-바닥 (합판, 배향성 스트랜드보드 (OSB), 콘크리트 등) 사이의

수증기 장벽으로서 작용할 수 있고, 또한 하부-바닥 상의 임의의 불균일성, 범프, 또는 스파이크 (예를 들어 돌출된 못 머리)가 발포체에 의해 완충될 것이기 때문에 다수의 패널 간의 보다 균일한 배치를 제공하는 데 도움이 될 수 있다. 이들 타일 및 복합재는 통상적으로 주거용 주택, 사무실 빌딩, 및 다른 상업용 빌딩에 설치된다.

[0101] 상기 응용 중 임의의 것의 요건을 충족시키기 위해, 본 개시내용의 개시된 구조물은 엠보싱, 코로나 또는 플라즈마 처리, 표면 조면화, 표면 평활화, 천공 또는 미세천공, 스플라이싱, 슬라이싱, 스카이빙, 레이어링, 접합, 및 구멍 펀칭을 포함하나, 이에 제한되지는 않는 다양한 2차 공정에 적용될 수 있다.

[0102] 실시예

[0103] 실시예를 위한 원료

[0104] 하기 표 1은 하기 실시예에 사용된 다양한 성분의 목록 및 이러한 성분의 설명을 제공한다.

[0105] 표 1

성분	유형	제조업체	용량/유동 지수	설명 / 주
6232	PP / PE 랜덤 공중합체	토탈 페트로케미칼스	1.3 - 1.6 (2.16 kg, 230°C)	상업적으로 제조됨
인퓨즈™ OBC 9107	OBC (PE / 옥텐 공중합체)	다우 케미칼 캄파니	0.75 - 1.25 (2.16 kg, 190°C)	상업적으로 제조된 올레핀 블록 공중합체
에드폴텍스™ Q100F	rTPO (PP / PE 랜덤 공중합체)	리온델바젤	0.5 - 0.7 (2.16 kg, 230°C)	상업적으로 제조된 반응기 열가소성 폴리올레핀
플렉사르® PX6006	MAH-g-PP / PE 랜덤 공중합체	리온델바젤	공칭 4.0 (2.16 kg, 230°C)	상업적으로 제조된 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌-폴리에틸렌 랜덤 공중합체
LLP8501.67	LLDPE (LLDPE / 액센 공중합체)	엑손모빌	5.9 - 7.5 (2.16 kg, 190°C)	상업적으로 제조됨
엘발로이® HP441	KEE (케톤 / 에틸렌 / 에스테르 삼원공중합체)	다우 케미칼 캄파니	공칭 8 (2.16 kg, 190°C)	상업적으로 제조된 "KEE": E/nBA/CO = 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트/일산화탄소 삼원공중합체
엘발로이® HP641	KEE (케톤 / 에틸렌 / 에스테르 삼원공중합체)	다우 케미칼 캄파니	공칭 12 (2.16 kg, 190°C)	상업적으로 제조된 "KEE": E/nBA/CO = 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트/일산화탄소 삼원공중합체
아조폼® TC-18I	화학적 발포제 (ADCA)	P.T. 라우텐 오즈카 케미칼	---	상업적으로 제조된 아조디카본아미드
DVB HP	가교 촉진제	다우 케미칼 캄파니	---	상업적으로 제조됨, 80% DVB 함량
"PR023"	산화방지제 패키지 (LDPE 캐리어)	테크머 PM	---	폴리올레핀 발포체를 위한 도레이 플라스틱 (아메리카) 표준 산화방지제 패키지, 테크머 PM에 의해 캡슐화된, 14% 산화방지제, 0.35% 스테아르산칼슘, 및 85.65% 저밀도 폴리올레핀 (LDPE) 캐리어 수지로 이루어짐
"PR086"	산화방지제 패키지	암파인 케미칼	---	폴리올레핀 발포체를 위한 도레이 플라스틱 (아메리카) 표준 산화방지제 패키지, 100% 산화방지제 분말
TPM11166	가공 조제 (LLDPE / 부텐 공중합체 캐리어)	테크머 PM	---	상업적으로 제조된 압출 가공 조제 블렌드
PM91399	흑색 농축물 (LDPE 캐리어)	테크머 PM	---	상업적으로 제조된 농축물, 10% 카본 블랙 로딩, 27 Nm 전형적 카본 블랙 입자 크기

[0106]

[0107] 실시예를 위한 전환 공정

[0108] 하기 표 2는 실시예 1-11에 대한 배합비율을 제공한다.

배합비													
수지 (PPR% & 잔계 %)										첨가제 (PPR % & 잔계 %)			
실시예 ID	종 ID	6232	인퓨즈™ OBC 9107	에드플렉스™ Q100F	플레사르® PX6006	LLP501.67	HR441	엘발모이* HR661	아조플® TC-181	DVB HP	"PR023" "PR086"	TPM11166	PM91399
실시예 1A 및 1B	"B" 캐 증 (발포된)	50%	40%	10%		75.90%	24.10%				0.58%		1.20%
	"A" 증 (발포된)	42.83%	34.26%	8.57%		74.57%	23.67%		6.75%	2.5%	5.5%	0.57%	1.18%
실시예 2A 및 2B	"B" 캐 증					51.22%	48.78%				0.59%		2.44%
	"A" 증 (발포된)	42.83%	34.26%	8.57%		49.71%	47.35%		5.78%	2.5%	4.71%	0.57%	2.37%
실시예 3	"B" 캐 증												
	"A" 증 (발포된)	50%	40%	10%					6.75%	2.5%	5.5%	0.58%	1.20%
실시예 4A 및 4B	"B" 캐 증					75.90%	24.10%				0.58%		1.20%
	"A" 증 (발포된)	42.83%	34.26%	8.57%		74.57%	23.67%		6.75%	2.5%	5.5%	0.57%	1.18%
실시예 5	"B" 캐 증					51.22%	48.78%				0.59%		2.44%
	"A" 증 (발포된)	42.83%	34.26%	8.57%		49.71%	47.35%		5.78%	2.5%	5.5%	0.57%	2.37%

[0109]

실시예 6	"B" 캐 증	25.93%			73.89%			0.60%			3.70%		
	"A" 증 (발포된)	50%	40%	10%	24.90%		70.97%	6.75%	2.5%	5.5%	0.58%	2%	3.56%
실시예 7	"B" 캐 증 (발포된)	51.22%			48.78%			1.54%			0.59%		
	"A" 증 (발포된)	50%	40%	10%	48.98%		46.65%	1.47%	2.5%	5.5%	0.57%	2%	2.33%
실시예 8	"B" 캐 증	51.22%			48.78%			0.59%			2.44%		
	"A" 증 (발포된)	50%	36.36%	9.09%	49.71%		47.35%	6.75%	2.5%	5.5%	0.57%	2%	2.37%
실시예 9	"B" 캐 증	25%			73.65%			0.58%			1.25%		
	"A" 증 (발포된)	50%	40%	10%	24.55%		3.89%	6.75%	2.5%	5.5%	0.57%	2%	1.23%
실시예 10	"B" 캐 증	50%			49.10%			0.58%			1.23%		
	"A" 증 (발포된)	50%	40%	10%	34.26%		8.57%	6.75%	2.5%	5.5%	0.57%	2%	1.23%
실시예 11	"B" 캐 증	73.65%			24.55%			0.58%			1.25%		
	"A" 증 (발포된)	50%	40%	10%	34.26%		8.57%	6.75%	2.5%	5.5%	0.57%	2%	1.23%

하기 표 3은 실시예 1-11의 다량 구조물의 공압률, 조사 및 특성을 제공한다.

공압률															조사		발포	
ID 호기 번호	ID 층 번호	유형	방향성 [축]	비에너지 (kW-hr/kg)		비발포 전체 두께 (mm)	비발포 캔 두께 (μm)	어느 층이 방사선 공급원과 대면하는가?	선량 (kGy)	전압 (kV)	발포 온도 (°F)	용융 임계 온도 (°F) 가열?	두께 (캔=μm, 발포체=mm)		전체 밀도 (kg/m ³)	전체 겔 비율 (%) (도레이 방법) [축]		
				축방향 (C)	단방향 (C)													
실시예 1A 및 1B	"B" 캔 층	50/50 공급 블록 매니폴드	동방향- 회전 이축 스크류	0.20	177	1.49- 1.55	50-140	IR을 향함	50.2	725	428-433	용융 임	10-50 (Ex 1A), 10-40 (Ex 1B)	122 (Ex 1A), 75 (Ex 1B)	44.45			
	"A" 층 (발포됨)		동방향- 회전 이축 스크류	0.18	143								2.9 (Ex 1A), 3.2 (Ex 1B)					
실시예 2A 및 2B	"B" 캔 층	50/50 공급 블록 매니폴드	동방향- 회전 이축 스크류	0.19	176	1.47- 1.53	50-110	IR을 향함	50.2	725	428-433	용융 임	20-50 (Ex 2A), 10-40 (Ex 2B)	119 (Ex 2A), 76 (Ex 2B)	43.44			
	"A" 층 (발포됨)		동방향- 회전 이축 스크류	0.18	143								2.9 (Ex 2A), 3.2 (Ex 2B)					
실시예 3	"B" 캔 층	50/50 공급 블록 매니폴드	동방향- 회전 이축 스크류	0.19	176	1.45- 1.50	50-110	IR을 향함	50.2	725	428-433	용융 임	5-30	78	40.44			
	"A" 층 (발포됨)		동방향- 회전 이축 스크류	0.18	143								3.0					

실시예 4A 및 4B	"B" 캡 층	50/50 공급 블록 메니폴드	동방향- 최전 이축 스크류	0.20	176	1.56- 1.60	50-130	IR을 향함	50.2	725	428-433	용융 열	10-60 (Ex 4A), 10-50 (Ex 4B)	82 (Ex 4A), 79 (Ex 4B)	46, 47
	"A" 층 (발포됨)		동방향- 최전 이축 스크류	0.18	143						3.1 (Ex 4A), 3.6 (Ex 4B)				
실시예 5	"B" 캡 층	50/50 공급 블록 메니폴드	동방향- 최전 이축 스크류	0.19	176	1.53- 1.59	50-130	IR을 향함	50.2	725	428-433	용융 열	10-40	79	48, 49
	"A" 층 (발포됨)		동방향- 최전 이축 스크류	0.18	143						3.4				
실시예 6	"B" 캡 층	50/50 공급 블록 메니폴드	동방향- 최전 이축 스크류	0.19	175	1.48- 1.56	40-110	IR을 향함	50.2	725	428-433	용융 열	10-40	77	43, 44
	"A" 층 (발포됨)		동방향- 최전 이축 스크류	0.18	143						3.2				
실시예 7	"B" 캡 층 (발포됨)	50/50 공급 블록 메니폴드	동방향- 최전 이축 스크류	0.21	167	1.58- 1.62	70-100	IR을 향함	50.2	725	428-433	용융 열	5-50	80	44, 48
	"A" 층 (발포됨)		동방향- 최전 이축 스크류	0.18	143						3.5				
실시예 8	"B" 캡 층		동방향- 최전	0.23	169	1.54- 1.57	70-110	IR을 향함	50.2	725	428-433	용융 열	10-50	86	46, 47

[illegible]

[0114]

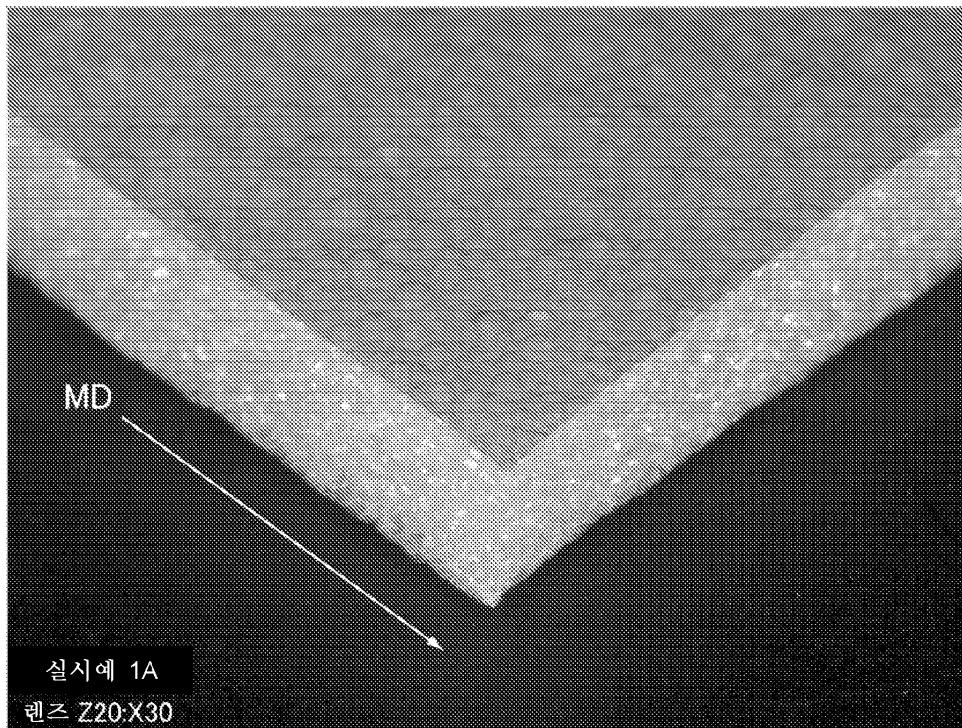
[0115] 30X 배율 및 1차 표면으로부터 45°에서의 실시예 1a, 1b, 2a, 2b, 3, 4a, 4b, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 및 11의 다층 구조물의 이미지는 각각 도 1a, 1b, 2a, 2b, 3, 4a, 4b, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 및 11에서 찾아볼 수 있다.

[0116] 본 출원은 텍스트 및 도면에서 여러 수치 범위를 개시하고 있다. 본 개시내용은 개시된 수치 범위 전반에 걸쳐 실시될 수 있기 때문에, 정확한 범위 제한이 본 명세서에서 축어적으로 언급되지 않았더라도, 개시된 수치 범위는 본질적으로 중점을 포함한 개시된 수치 범위 내의 임의의 범위 또는 값을 지지한다.

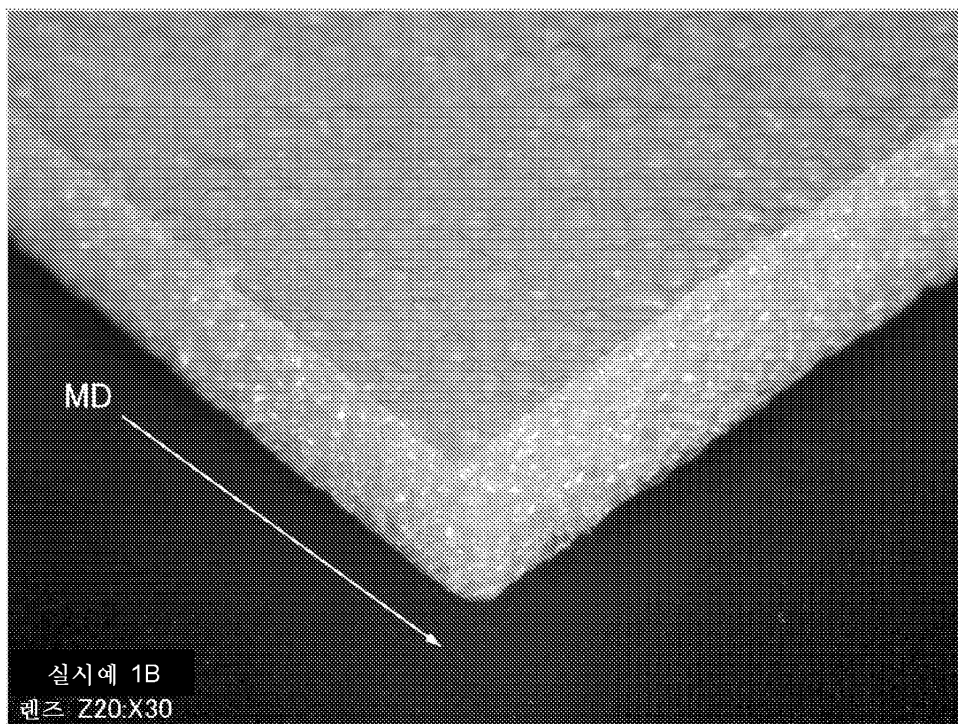
[0117] 상기 설명은 관련 기술분야의 통상의 기술자가 본 개시내용을 제조하고 사용하는 것을 가능하게 하기 위해 제시된 것이며, 특정한 응용 및 그의 조건과 관련하여 제공되어 있다. 바람직한 실시양태에 대한 다양한 변형은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하게 명백할 것이며, 본원에 정의된 일반 원칙은 본 개시내용의 취지 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 다른 실시양태 및 응용에 적용될 수 있다. 따라서, 본 개시내용은 제시된 실시양태에 제한되도록 의도된 것이 아니며, 본원에 개시된 원칙 및 특색과 일치하는 가장 넓은 범주에 따라야 한다. 마지막으로, 본 출원에 언급된 특허 및 간행물의 전체 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.

도면

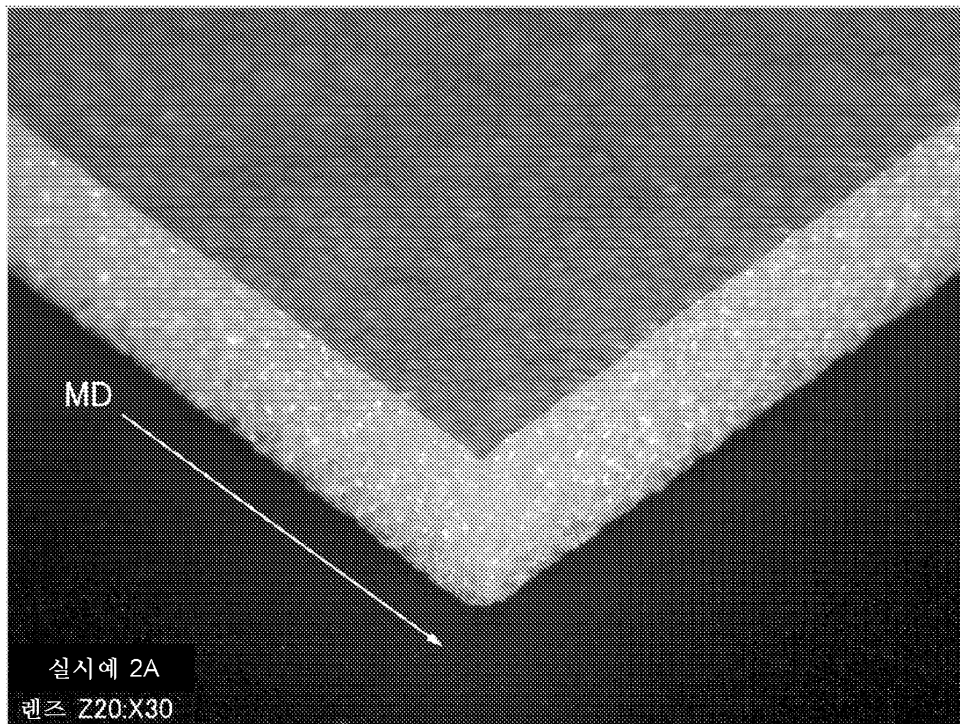
도면1a



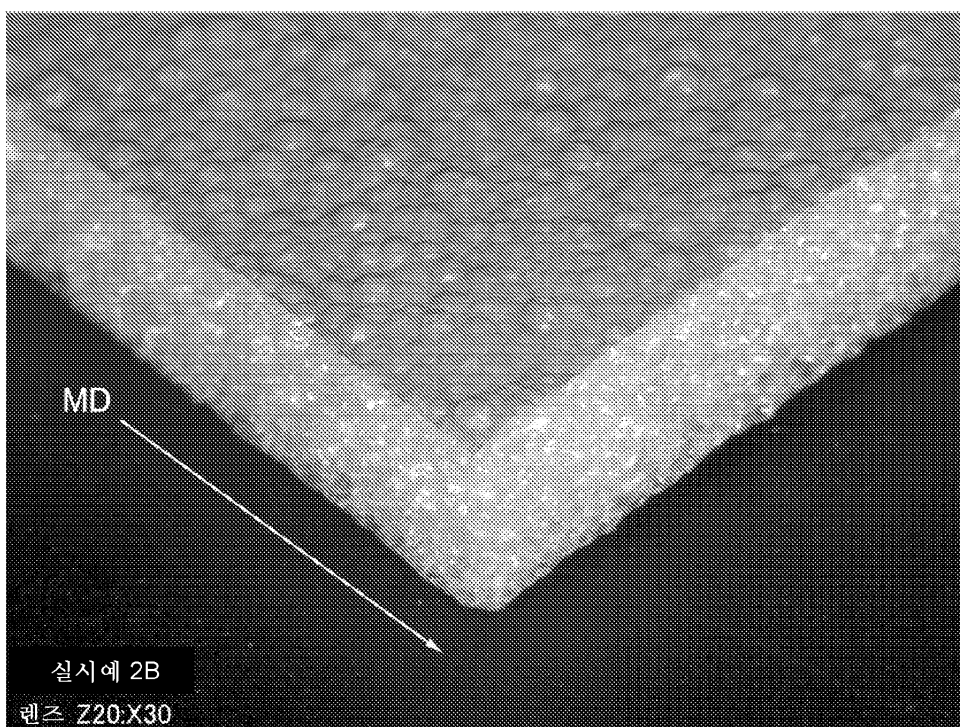
도면1b



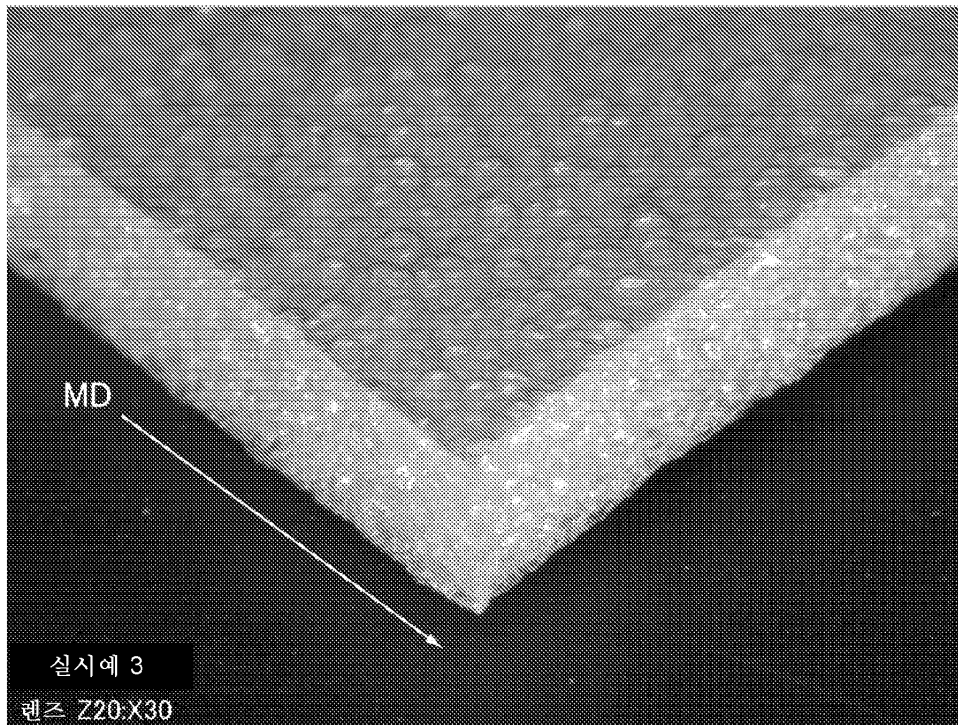
도면2a



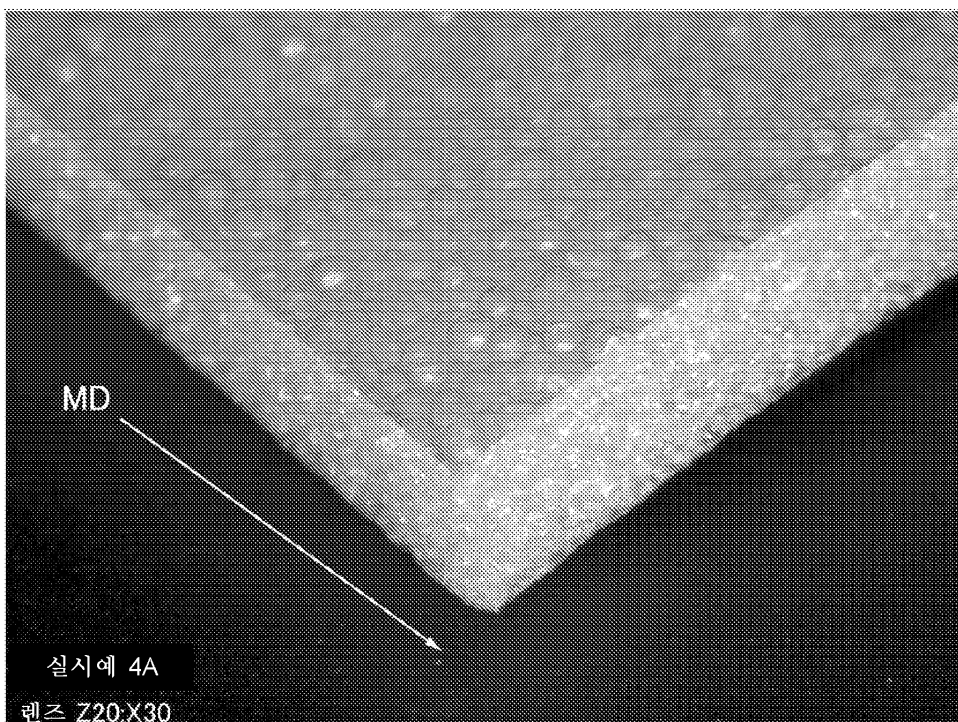
도면2b



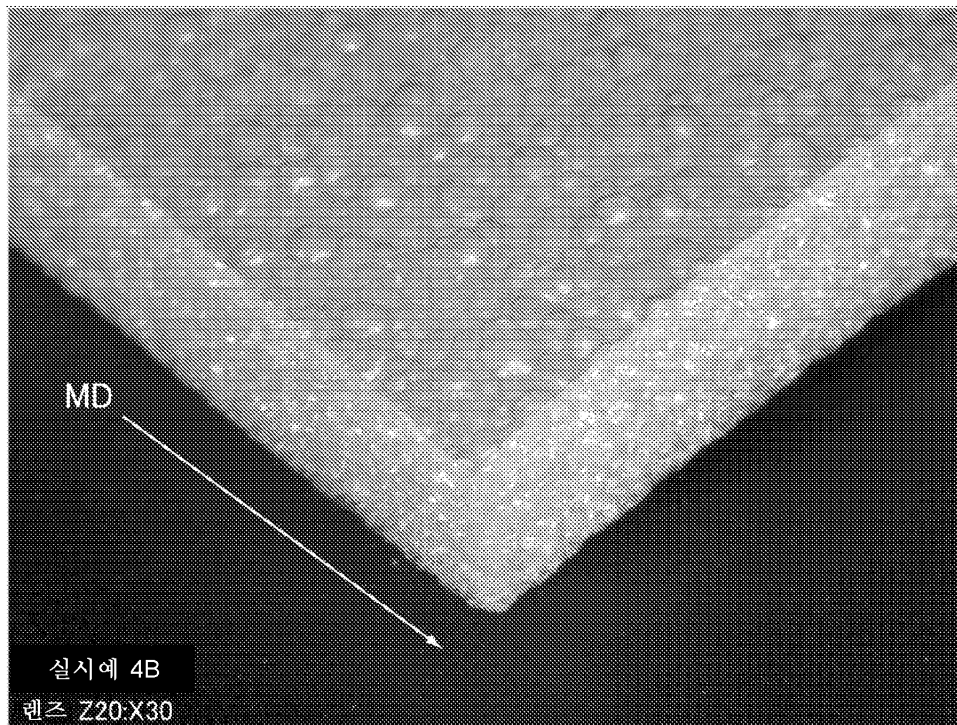
도면3



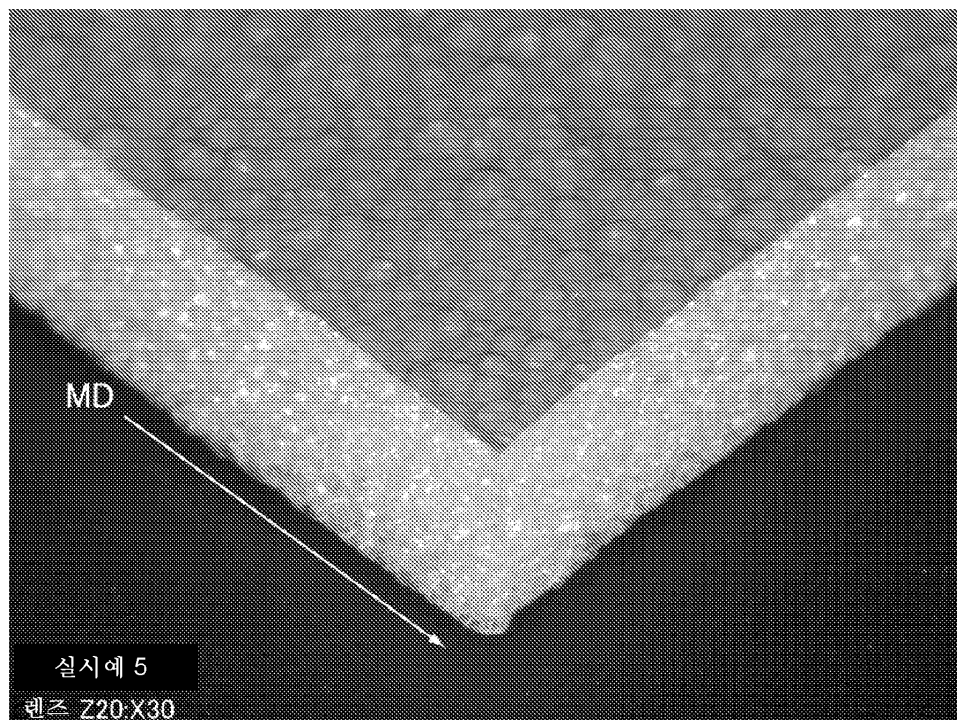
도면4a



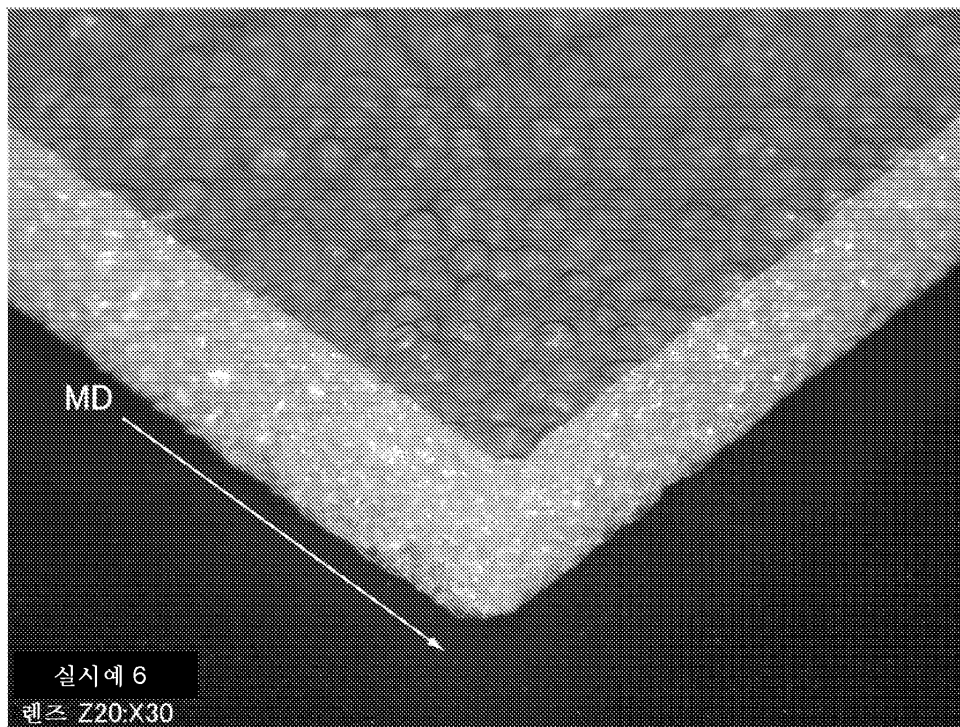
도면4b



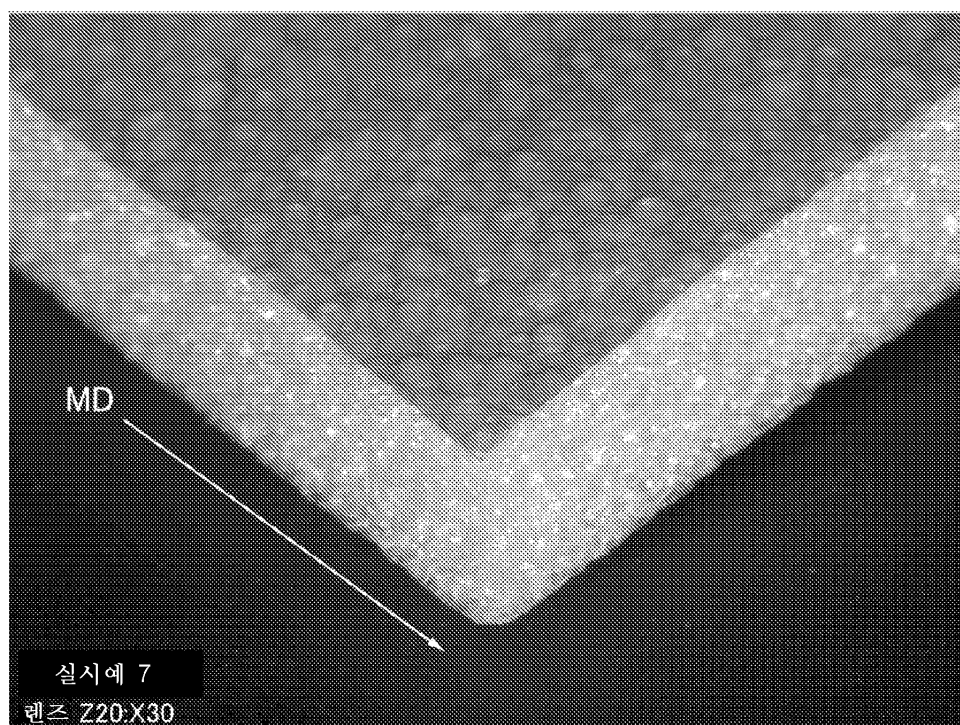
도면5



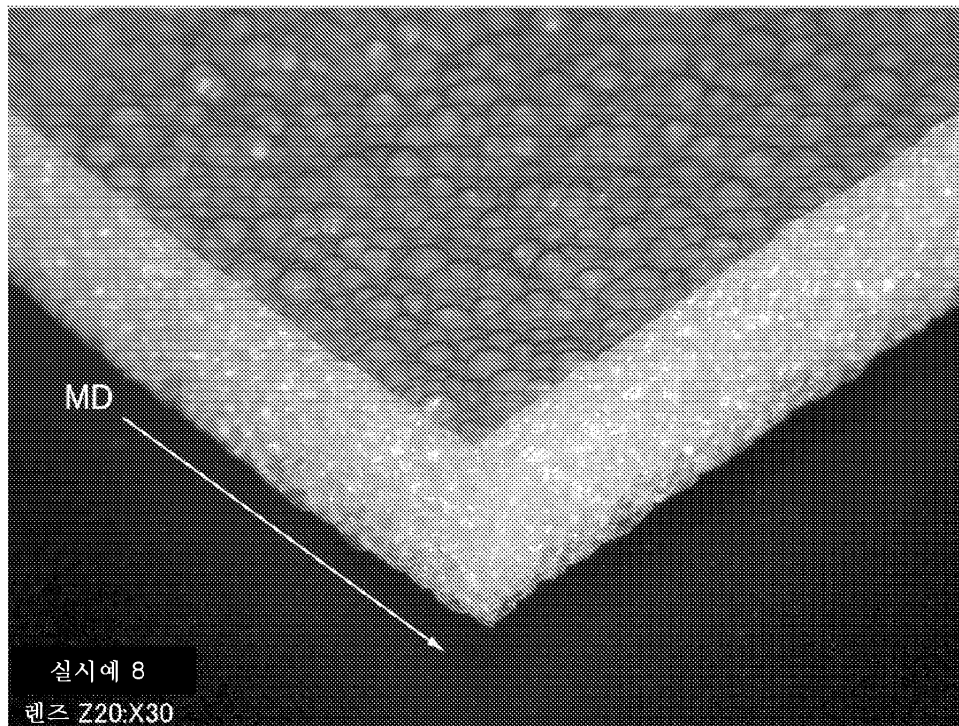
도면6



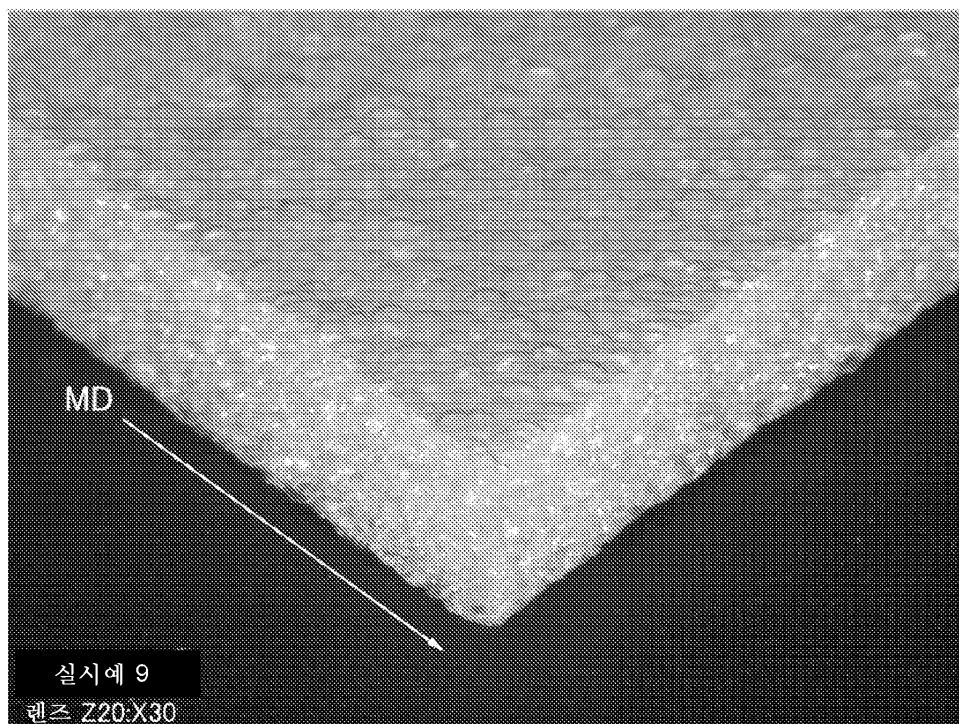
도면7



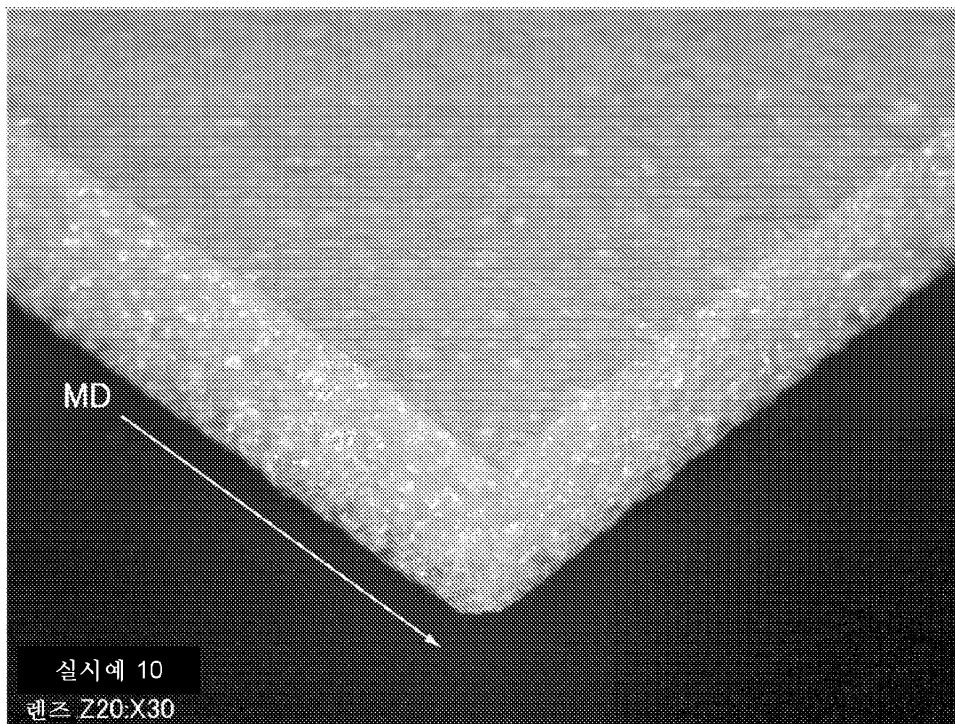
도면8



도면9



도면10



도면11

