(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08J 9/30
B32B 5/18

(45) 공고일자 1994년04월16일
(11) 공고번호 특1994-0003260

(21) 출원번호	특1986-0009536	(65) 공개번호	특1987-0004830
(22) 출원일자	1986년11월12일	(43) 공개일자	1987년06월01일

(30) 우선권주장 797,358 1985년11월12일 미국(US)

(71) 출원인 더블유.알.그레이스 앤드 캄파니-코네이컷 윌리암 엘.베이커
미합중국 뉴욕 10036 뉴욕 애비뉴 오브 더 아메리카스 1114

(72) 발명자 로버트 찰스 시슬러
미합중국 오하이오 44305 아크론 필그림 스트리트 1680
레이몬드 에드워드 도우니
미합중국 오하이오 44321 코플레이 클립사이드 드라이브 3080
헤롤드 크라이그 로렌쯔
미합중국 마사추세츠 02738 마리온 스토네이 런 25
서얼레이 헤버트 저니간
미합중국 마사추세츠 02744 뉴 베드 포드 와렌 스트리트 10
파울 안토니 도링톤
미합중국 마사추세츠 02745 뉴 베드 포드 필립스 로우드 2094-1
존 실비아
미합중국 마사추세츠 02744 뉴 베드 포드 아퀴드넥 스트리트 182

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 황여현 (책자공보 제3601호)

(54) 경화발포된 중합체 조성물, 그 제조방법 및 그로부터 제조된 적층판

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

경화발포된 중합체 조성물, 그 제조방법 및 그로부터 제조된 적층판

[도면의 간단한 설명]

제1도는 경화된 발포체 적층판을 제조하는 본 발명 공정을 나타내는 개략도.

제2도는 제1도에서 제조한 경화발포된 적층판을 확대시킨 단면도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방사선 경화성 조성물 및 방사선 경화성 조성물로부터 고분자 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 방사선 경화성 중합체 조성물이 기계적으로 기포화되도록 하고 그 기포체(froth)를 방사선으로 경화시켜 발포체를 생성시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 발포 및/또는 미발포된 방사선 경화 조성물을 사용하여 제조한, 인쇄용 블랭킷(blankets)과 같은 적층판, 및 이 적층판을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 적층판은 특히 박층의 발포체가 사용되는 분야에 적용할 수 있다.

압축 인쇄용 블랭킷, 및 인쇄용 블랭킷, 조판공 고무, 상자 다이 설치판 및 연신 쉬트(drawsheets)와 같은 기타 인쇄 예술장치에 발포체를 사용하는 방법은 본 분야에 잘 알려져 있다.

압축 인쇄용 블랭킷은 비압축 인쇄용 블랭킷에 비하여 인쇄용판, 인쇄용 블랭킷 및 인쇄될 종이 또는 기타 물질 사이에 허용량의 압력을 얻기 위하여 정확한 하부층전(underpacking)의 필요성을 제거

하는 이점을 인쇄기에 제공한다. 광범위 스퀴이즈(squeeze)에 걸쳐 압력을 비교적 일정하게 유지시키기 위하여 이들 압축 인쇄용 블랭킷에 발포체를 종종 사용한다. 발포체는 정상적으로 매우 얇은 층으로 존재한다. 발포체는 우수한 내압축 경화성, 균일한 압축성 및 균일한 치수(균일하게 인쇄될 수 있도록)를 지니며, 블랭킷 제조시에 적용될 수 있고 균일한 치수로 경화될 수 있는 성질의 것이어야 한다는 점이 중요하다.

발포제 및 팽창제, 즉 정상적으로 고온에서 분해작용에 의해 이산화탄소와 같은 기체를 방출할 수 있는 화합물은 과거에서 중합체 격자 및 유기용매중에 중합체를 용해시킨 용액으로부터 발포체를 제조하기 위하여 사용하였다. 이들 발포체는 황을 경화제로서 사용하여 고온에서 장시간에 걸쳐 경화시킨다.

이들 계는 균일한 압축성, 균일한 두께 및 우수한 내압축 경화성이 중요한 발포체 층을 제조하기 위하여 사용될 경우, 고온에서 발포, 경화시키고 물 또는 용매를 제거하면 불균일한 발포체가 생성될 수 있다는 점에서 결함이 있다. 이는 작업하는데 시간이 소요되며, 충분히 경화되어 발포체 구조 및 치수를 유지하기 전에 발포체가 부분적으로 붕괴될 경우 특히 그렇다. 이들 결함은 불균일한 압축성에 기여할 수 있다.

그러므로 균일한 치수로 성형되어 경화될 수 있는, 우수한 내압축경화성 및 균일한 압축성을 지니는 발포체가 필요하다.

본 발명의 수행에 따라, (a) 방사선 경화성 조성물을 기계적으로 기포화시키고, (b) 기포화된 조성물을 방사선으로 경화시킴을 특징으로 하여, 경화발포된 중합체를 제조하는 방법을 기술한다.

또한 (a) 아크릴화 폴리에스테르 우레탄 올리고머 (b) 하이드록시에틸 메타크릴레이트 반응성 희석제, (c) 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 광증감제, (d) 트리-아릴 포스페이트 가소제 및 (e) 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 계면활성제로 이루어진 방사선-경화성 조성물이 기술되어 있다.

본 발명 방법은 고온, 팽창제, 용매제거 및 장시간의 경화시간을 필요로 하지 않는다.

또한 경화 발포된 중합체 조성물이 기술되어 있다.

또한 미-발포형태 또는 본 발명 방법에 의해 제조된 발포체의 또는 양형태의 방사선-경화 조성물로 이루어진 적층판이 기술되어 있다. 광경화성 조성물을 화학선을 사용하여 직물기질을 통해 방사선 경화시킴으로써 적층판을 제조하는 방법도 기술되어 있다. 또한 매트(matte) 또는 텍스쳐드 가공된 투명 필름과 접촉시켜 방사선 경화성 조성물을 방사선 경화시킴으로써 경화된 중합체에 접착성 없고/없거나 텍스쳐드 가공된 표면을 제공함을 특징으로 하여 적층판을 제조하는 방법도 기술되어 있다.

본 발명 방법을 더 잘 이해하기 위하여 첨부된 도면을 참고할 것이며, 이 도면들은 예시하기 위한 것이며 이로써 제한하려는 것이 아니다.

제1도는 본 발명 형태중 하나를 개략적으로 설명한다. 직물기질(10)을 운반장치(11)에 연속적으로 주입한다. 기포화된 방사선 경화성 조성물(14)은 기계적 기포장치(12)로부터 기질(10)의 표면상에 연속적으로 침적된다. 제2층의 직물(16)을 기포화된 방사선 경화성 조성물(14)의 표면에 연속적으로 배치시킨후, 즉시 직물 및 발포체의 복합물을 조절날(18)의 하부로 통과시켜 점(20)에서 발포체 및 적층판의 치수를 경화시킨다. 그후 복합물을 방사선(22)에 노출시켜 발포체를 경화시킴으로써 2개층의 직물(10) 및 (16) 및 경화된 발포체(15)로 이루어진 경화된 발포체 적층판(24) (제2도)을 성형한다.

본 발명의 발포체는 우수한 내압축성 및 내압축 경화성을 갖는다. 이들 특성은 균일한 내압축성 및 우수한 내압축 경화성이 아주 바람직한 인쇄용 블랭킷과 같은 제품에 발포체가 사용될때 중요하다. 본 발명의 발포체는 예를들면 균일한 치수로 도포함으로써 사용할 수 있다. 이 발포체는 또한 균일한 비중을 갖는다. 치수 및 비중이 균일하면 압축성, 즉 인쇄용 블랭킷과 같은 감압성(感壓性) 제품에서 중요한 특징이 균일해진다.

경화된 고분자 재료를 제조하기 위하여 조성물을 방사선 처리하는 방법이 본 분야에 잘 알려져 있으며, 여기에는 사용할 수 있는 여러가지 형태의 방사선, 광개시제 및/또는 광증감제가 언제 사용되어야 하는가, 어떤 조성물(예 : 반응성 희석제/올리고머 조성물)이 방사선에 의해 경화되고 /되거나 중합반응될 수 있는가 등이 기술되어 있다.

고분자 발포체를 제조하기 위한 액체 조성물의 기계적 기포화 방법도 또한 잘 알려져 있다.

본 발명은 잘 알려져 있는 방사선법과 함께 잘 알려져 있는 기계적 기포화법을 사용하여, 전 표면이 균일한 압축성을 가질뿐 아니라 우수한 내압경화성을 갖는 고분자 발포체 층을 제조할 수 있다는 발견을 포함한다. 이들 두 특성은 인쇄 장치에서 사용되는 매우 얇은 발포체층에 있어서 아주 중요하다.

일반적으로, 본 명세서에 기술된 것과는 달리, 통상적인, 잘 알려져 있는 기계적 기포 및 방사선 경화법이 적용될 수 있으며, 본 발명의 실시에서 사용된다.

방사선 경화법 및 방사선 경화성 조성물을 나타내는 대표적인 선행기술로는 미합중국 특허 제 3,560,237호, 제3,535,193호, 제3,637,419호, 제3,700,541호, 제3,700,574호, 제3,715,293호, 제 3,719,638호, 제3,891,523호, 제3,899,611호, 제4,038,350호, 제4,112,017호, 제4,376,800호, 제 4,387,012호, 제4,483,951호, 제4,057,188호 및 영국 특허 제1,304,112호가 있다.

본 명세서에서 사용되는 용어 “방사선 경화”는 광중합, 광경화, 및 공유 탄소-탄소 가교결합, 단독중합, 공중합, 측쇄결합(branching) 및 그래프팅을 포함하는(이로써 제한하려는 것이 아님), 방사선으로부터 생성된 모든 형태의 고분자 매트릭스(망상)구조를 의미한다.

본 발명의 발포체 및 발포체 층은 다음과 같은 특성을 갖는다.

기포화법으로부터 생성된 공극(기포)은 필수적으로 구형이며, 비어 있으며, 즉 속이빈 미소구 또는 미소기구(氣球) 또는 무른 기포 또는 화학적 팽창제의 부산물 또는 이들의 나머지와 같은 이물질을 함유하지 않는다. 발포체는 또한 거의 독립된 기포이다.

발포체 층은 표피가 거의 없다. 이 발포체 층은 선행기술의 발포체들과는 상이하며, 여기에서 발포체 층의 상부 및 하부의 어느 한쪽 또는 양쪽은 한층 낮은 농도의 공극, 즉 근본적으로 의도적으로 또는 비의도적으로 발포체 층의 중간부분보다 더 낮은 공극 대고체 비율을 가지므로 비교적 미발포된 표피층을 형성한다.

발포체 층이 예를들면 인쇄용 블랭킷에서 매우 얇을 경우, 발포체 층내에 거의 공극이 없는 조밀층이 형성되면 발포체의 저밀도 부분이 심히 감소될 수 있다. 예를들면, 발포체 층이 두께가 0.3㎜이고 각각의 두께가 0.1㎜인 거의 발포되지 않은 정상부 및 기저부를 함유할 경우, 층의 중앙 발포부분은 두께가 단지 0.1㎜일 것이다. 본 발명의 표피없는 발포체의 경우 총 0.3㎜의 두께만큼 필수적으로 발포될 것이다.

이는 압축성을 증가시킬 뿐아니라 발포부분의 치수를 변화시켜야 한다. 예를들면, 발포체 층을, 경화전 또는 경화중에 도포하여 적용할 경우, 압축성의 변화율은 본 발명의 발포체의 경우보다 언급된 선행기술의 발포체의 경우에 더욱 클 것이다.

선행기술의 발포체는 박층의 중합체를 염과 배합시킨후 그 염을 물로 추출시켜 공극을 형성시킴으로써 제조한다. 이 염 추출법에서는 불규칙적인 비구형, 비탄원형의 공극이 형성되며, 이 공극은 서로 결합하여 공극 망상구조를 생성시키는 경향이 현저하다. 본 발명의 발포체는 불규칙한 모양의 공극 및 이들 망상구조를 지니지 않는다. 전술한 바와같이, 본 발명의 발포체에 있어서 공극은 차라리 필수적으로 구형이다.

어떤 발포체는 미소기구 또는 기초 스폰지 고무 또는 발포체를 사용하는 동안 완전하게 남이 있거나 발포체를 사용하는 동안 붕괴 또는 파괴되는 미소구 또는 연약한 기포의 존재를 필요로 하며, 나머지 발포체는 공극내에 잔류한다. 본 발명 발포체의 공극은 비어 있으며, 즉 공극구조 또는 그의 자취를 함유하지 않는다.

본 발명의 발포체는 독립기포의 발포체이다.

즉, 정상적으로는 공극 용적의 80% 이상이 망상구조 또는 세공을 형성하기 위하여 상호 작용하지 않는다. 본 발명의 발포체는 박층, 예를들면 0.08 내지 1.0㎜, 특히 0.25 내지 0.5㎜의 표준치수를 갖는 박층에 사용될 경우 특히 유리하다.

적층판은 본 발명의 방법 및 발포체를 사용하여 생성시킬 수 있으며, 여기에서 발포체는 추가의 접착제를 사용하지 않고 2개 층의 직물 사이에 삽입하여 직물에 발포체를 접착시킨다. 발포제는 자신의 직물 접착성이다.

본 발명의 방사선 경화성 조성물은 기계적 기포화가 허용되는 액체 밀도를 가져야 한다. 조성물을 가열함으로써 액체 밀도를 수득할 수 있을 경우, 이러한 가열이 허용될 수 있다.

방사선 경화성 조성물은 고분자량의 중합체를 중합체와 충분히 혼화되기 쉬운 반응성 희석제와 혼합시켜 기질에 적용하기 적절한 점도를 가지는 발포용 조성물을 생성시킴으로써 수득할 수 있다.

또 하나의 방법으로서 고체 조성물을 가열하여 적절한 점도를 갖는 용융 액체 상태로 되게할 수 있다.

본 발명의 공정은 이로써 제한되지 않고, 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌과 같은 공액된 디엔의 단독중합체 뿐아니라 부타디엔/스티렌 및 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체와 같은 공액 디엔 및 비닐 모노머의 공중합체와 함께 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 중합체체의 다른 예로는 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 터폴리머 뿐아니라 폴리크로로프렌 및 천연고무가 있다.

방사선 경화성 조성물이 올리고머, 즉 저분자량 중합체(정상적으로는 분자량이 30,000, 더욱 정상적으로 500 내지 6,000의 범위, 가장 정상적으로는 1,000 내지 5,000의 범위임)로부터 제조되며 올리고머는 점도가 실온에서 또는 약간 가열할 경우 액체 상태일만큼 충분히 낮을 경우에는, 올리고머가 방사선 경화성 조성물의 부분으로서 반응성 희석제의 존재 또는 부재하에 사용될 수 있다. 비반응성 희석제가 사용될 경우, 올리고머 자체는 복사단계중에 중합체 매트리스를 형성할 수 있을 만큼 반응성이지 않으면 안된다. 즉 올리고머는 필요한 경우 광개시제 및/또는 광증감제의 존재하에서 탄소-탄소 2중 결합 형태의 불포화 및/또는 방사선에 의해 활성화된 에폭시드 그룹과 같은 반응성 부위를 함유하여 유리기 및/또는 양이온 경화물을 생성시켜야 한다. 반응성 희석제가 사용될 경우 올리고머는 반응성 또는 비반응성일 수 있다. 올리고머가 비반응성일 경우에는 반응성 희석제가 중합체 망상구조를 형성할 수 있을 만큼 다작용성인 것이 바람직하다.

바람직한 조성물은 반응성 올리고머 및 반응성 희석제의 배합물이다.

경화된 발포체는 매트릭스, 즉 중합체 망상조직이다. 망상조직은 사용될 경우 반응성 희석제의 단독중합체 및/또는 올리고머가 반응성일 경우 올리고머와 희석제와의 공중합체로 이루어진다. 매트릭스의 중합체 물질 사이에는 공유 결합성 탄소-탄소 가교결합이 이루어질 수도 있다. 가교결합은 예를들면 화학선보다 전자빔 방사선에 의해 더욱 잘 일어날 수 있다.

본 명세서에서 달리 언급되지 않는한 방사선 경화에 관한 선행기술에 의해 제시된 일반 규칙이 적용된다. 예를들면, 일반적으로 화학선이 사용될 경우 방사선 경화성 조성물은 반응성 있는 탄소-탄소 이중결합, 즉 불포화를 함유해야 하며, 광개시제 및/또는 광증감제를 사용해야 한다. 그러나, 전자빔과 같은 보다 고에너지의 방사선을 사용할 경우, 불포화 및 광지시약/광증감체가 필요하지 않게 된다. 전반적으로, 선행기술 내용과 연결된 단순한 시험은 목적하는 특정한 결과에 대한 적절한 방사선 매개변수를 선택할 수 있게 한다.

광개시제 및 광증감제 뿐아니라 올리고머, 반응성 희석제, 계면활성제, 가소제 등과 같은 용어는 본 분야에 잘 알려져 있으며 다음에 이들 용어에 대하여 간단히 기술한다.

올리고머에는 약간의 모노머 단위만을 함유하는 저분자량의 중합체가 포함된다. 대표적인 올리고머는 수평균 분자량이 500 내지 6,000 범위인 올리고머이며 어떤 경우에는 30,000 정도의 분자량의 올리고머가 고려된다.

올리고머는 반응성 또는 비반응성일 수 있다. 반응성 올리고머에는,필요한 경우 광개시제 및 /또는 광증감제의 존재하에, 방사선에 노출시킴으로써 유리기를 형성할 수 있고 정상적으로 불포화를 함유하는 올리고머가 포함된다. 올리고머에는 유리기 메카니즘이 아닌 메카니즘에 의해 방사선에 노출시켜 경화시킬 수 있는 물질, 예를들면 광분해적으로 생성된 양이온 촉매에 의해 방사선 경화되는 에폭시드가 포함될 수 있음을 이해해야 한다. 반응성 올리고머는 중합체 반응성 희석제의 망상조직내에 혼입된 비반응성 올리고머와 반대로 방사선에 의해 개시되는 중합 또는 가교결합에 이들 반응성 올리고머가 참여하기 때문에 바람직하다.

반응성 희석제는 올리고머에 적합한 저점도 모노머이며, 올리고머의 점도를 다루기 쉬운 액체상태로 저하시키며 또한 방사선 개시되는 중합반응 또는 가교결합반응에 관여하는데 사용된다. 반응성 희석제는 다작용성 모노머 또는 1작용성 모노머일 수 있다. 대표적인 다작용성 모노머는 디- 및 트리-아크릴레이트 및 메타크릴레이트이다. 대표적인 다작용성 모노머는 알킬-아크릴레이트, 아릴-아크릴레이트 및 알콕시알킬-아크릴레이트 및 메타크릴레이트이다. 반응성 희석제는 올리고머의 점도를 감소시키는 작용을 할뿐 아니라 경화속도 및 경화 조성물의 성질에도 영향을 미친다.

광개시제는 광자극으로부터 생성된 단분자 분열에 의하여 유리기와 같은 반응성 물질을 생성시킴으로써 유리기 부가 중합반응을 촉진시키는데 효과적인 화합물이다.

광증감제는 에너지 공여 또는 전이형태 또는 수소분리형태의 광화학적 2분자 반응을 통해 또는 이온 또는 기를 생성하는 모노머 또는 첨가제와 함께 공여체-수용체 착화합물을 형성시킴으로써 유리기 부가 중합반응을 촉진시키는데 효과적인 화합물이다.

기포화되고 방사선 경화되어야 할 방사선 경화성 조성물중에 가소제 및 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다.

가소제는 가공을 용이하게 하고 최종 생성물의 유연성 및 경도를 증진시키기 위해서 조성물에 가하는 화합물이다.

계면활성제는 액체의 표면장력을 감소시키거나 두 액체간 또는 액체 및 고체간 계면장력을 감소시키며 기포체의 안정성을 증진시키는 화합물이다.

“방사선 경화성”은 본래 광개시제 및/또는 광증감제의 부재하에, 또는 광개시제 및/또는 광증감제를 사용하여 방사선에 노출시킴으로써 가교결합 및/또는 중합 및/또는 공중합될 수 있음을 의미한다. 방사선은 마이크로파 및 전파 영역의 열복사 및 저에너지 전자선은 포함하지 않고 감마선, X-선 및 사이클로트론 또는 베타트론 중에서 가속될때 아원자 대전입자와 같은 전리선은 포함한다.

광경화성은 화학선 형태, 즉 가시 및 자외 스펙트럼 영역의 방사선에 의해 경화될 수 있음을 언급하는데 사용된다. 광중합성 조성물은 화학선에 의해 경화될 수 있는 조성물이며 일반적으로 광개시제 및/또는 광증감제를 함유한다.

전술한 모든 것은 본 분야에 잘 알려져 있는 방사선 경화법에 대한 윤곽이다.

“기계적 기포화(mechanical frothing)”는 방사선 경화성 조성물중에서 프레온™과 같은 액상 기체를 가압시켜 기체상태로 팽창시키거나 아조디카본아미드와 같은 발포제를 분해시킴으로써 2산화탄소와 같은 기체의 동일 반응계내 생성과 달리, 발포제가 전혀 없는 방사선 경화성 액상 조성물 전체에 기계적 장치에 의하여 기체를 분산시킴을 의미한다. 기계적 기포화는 기포체라하는 기포를 액체중에 고농도로 분산시키기 위하여 고전단 교반 또는 혼합에 의하여 방사선 경화성 조성물중에 공기 또는 기타 불활성(즉, 조성물과 비반응성) 기체를 도입 및 분산시킴을 포함한다. 기계적 기포화는 또한 방사선 경화성 액상 조성물로부터 외부적으로 발생된 기체가 상기 조성물 전체에 걸쳐 거품을 일으킴을 의미한다.

기계적 기포화에 사용되는 대표적인 장치 및 방법에 혼합기 : 클로이도밀과 같은 균질화기 : 액체중에 기체를 연속적으로 주입하여 높은 교반성 및 분산성을 제공하는 기계적 기포화 장치(Oakes Machine Corporation and Ease Inc. 제품) : 위성모양 기어를 갖는 Hobart 믹서와 같은 와이어 휘프(Whip) 등이 있다.

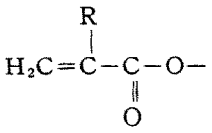
기포체는 정상적으로 박리성 쉬트상, 기질상 또는 두 기질 사이에 분포되며, 두 기질중 하나 또는 둘 모두에 방사선에 통과되도록 한후 경화될 때까지 방사선에 기포체를 노출시킨다.

전술한 바와 같이, 액체이거나 가열하여 액체로 만들수 있는 방사성 경화성 조성물은 어느것이거나 경화 발포된 중합체를 제조하는 공정에서 사용할 수 있다. 필요한 유일한 기준은 기포화될 수 있고 방사선에 의해 경화될 때까지 기포화 상태로 유지될 수 있다는 것이다. 바람직하게는 방사선 경화성 조성물은 다음 (a) 내지 (e)를 함유할 수 있다.

(a) 올리고머 : 사용될 수 있는 올리고머의 예를들면 지방족 또는 방향족 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 에폭시 아크릴레이트, 셀룰로스성 아크릴레이트, 알키드 아크릴레이트, 폴리티올, 에폭시드, 폴리에스테르, 특히 불포화된 화합물들 아크릴화 폴리에스테르 우레탄, 비닐에스테르, 아크릴화 에폭시 우레탄, 아크릴화 폴리에스테르우레탄, 아크릴화 폴리에스테르-폴리에테르 우레탄 등이 있다.

대표적인 반응성 올리고머는 다음 구조식에 상응하는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 그룹을 함

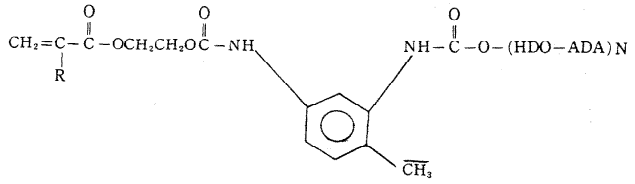
유하는 올리고머이다.

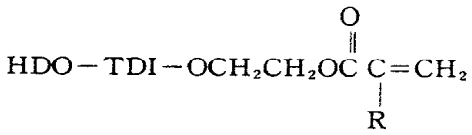


상기식에서 R은 수소 및 메틸로 이루어진 그룹중에서 선택된다.

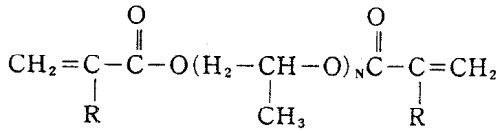
올리고머의 예를 추가로 들면 다음 구조식들에 상응하는 화합물들이다.

[아크릴화 및 메타크릴화 우레탄]

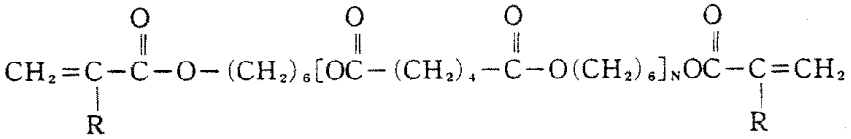




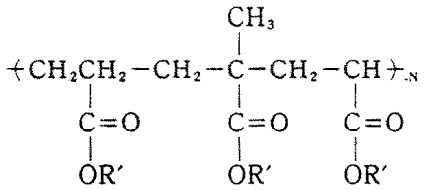
[아크릴화 및 메타크릴화 폴리에테르]



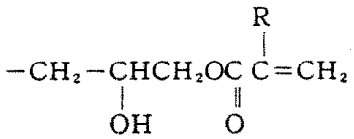
[아크릴화 및 메타크릴화 폴리에스테르]



[아클릴화 아크릴릭스]



상기식에서 R은 각 경우 소수 또는 메틸이고, HDO, ADA 및 TDI는 각각 헥산디올, 아디프산 및 톨루엔 디이소시아네이트의 축합된 형태를 나타내며, N은 전형적으로 1 내지 30의 수이고,


이다.

(b) 단독 중합가능하고 적합하여 올리고머가 반응성이 있을 경우 올리고머와 중합가능하고, 조성물의 점도를 조정하며 경화된 탄성 중합체의 물리적 성질에 기여하는데 사용되는 에틸렌성 불포화 모노머인 반응성 희석제 : 본 발명에서 사용될 수 있는 반응성 희석제의 예를들면 다음과 같다. : 스티렌, 비닐, 톨루엔, α-메틸 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 비닐아세테이트, 2-페녹시 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸필 메타크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 아릴옥시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 알콕시알킬 아크릴레이트, 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트 등

(c) 특히 방사선의 공급원이 전자빔이기보다는 차라리 화학선이고/이거나 올리고머 또는 반응성 희석제가 본래 방사선 경화성이 아닐 경우에 방사선 경화를 개시하거나 촉진시킬 수 있는 광개시제 및/또는 광증감제 : 사용될 수 있는 광개시제/광증감제의 예를들면 다음과 같다 : 벤포페논, 벤조인, 아세토페논, 벤조인메틸에테르, 미흘러의 케톤, 크산톤, 프로피오페논, 플루오레논, 카바졸, 2-, 3- 또는 4-메틸아세토페논, 클로로티오크산톤, 2-아세틸-4-메틸페닐 아세테이트, 2,2-디메톡시-2-페닐

아세토페논 등.

(d) 내압성 및 영구적인 내경화성을 보유하고/하거나 보다 유연한 발포체를 제조하기 위한 가소제 : 본 발명 수행시 사용할 수 있는 가소제의 예를들면 다음과 같다. : 할로겐화 유기 화합물, 트리-아릴 포스페이트, 유기 알코올의 카복실산 에스테르, 유기 알코올의 포스페이트 에스테르 등.

(e) 기포화를 증진시키며 방사선 경화전 및 동안에 기포체를 안정화시키는 계면활성제 : 사용할 수 있는 계면활성제의 예를들면 다음과 같다 : 알킬아릴폴리에테르 알코올, 디옥틸 나트륨 설포석시네이트, 실리콘 유체 등.

사용할 수 있는 성분의 농도는 올리고머 100중량부당 중량부를 기준하여 다음과 같다. : 5 내지 80부, 바람직하게는 15 내지 40부의 반응성 희석제 : 0.5 내지 10부, 바람직하게는 1내지 3부의 광증감제 : 5 내지 30부, 바람직하네는 15 내지 25부의 가소제 : 및 0.5 내지 5부, 바람직하게는 1 내지 2의 계면활성제.

조성물중에는 산화방지제, 억제제, 난연제, 점착부여제 및 그 유사물과 같은 기타 물질을 함유할 수 있으며, 그 기준은 물질이 조성물의 중합반응을 현저히 방해하거나, 방사선의 투과를 억제하지 않는다는 것이다.

화학선을 방사선 경화성 조성물을 경화시키기 위하여 사용할 경우, 조성물 및 화학선이 통과하며 방사선 공급원과 조성물 사이에 위치에는 직물과 같은 기질이면 어떤 기질이거나 연한 색깔, 즉 다량의 화학선을 흡수하며 그러므로 조성물의 경화를 억제할만큼 그렇게 진하지 않은 색이어야 한다. 예를들면 화학선을 사용할 경우 조성물은 카본블랙을 함유해서는 안된다.

바람직한 방사선 경화성 조성물은 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 반응성 희석제로 이루어진다.

특히 바람직한 올리고머는 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜의 혼합물(바람직하게는 각각의 몰비가 약 80/20이다)을 아디프산과 축합시켜 수평균 분자량이 약 500 내지 6,000 바람직하게는 1,000 내지 4,000인 폴리에스테르를 생성시키는 물질이다. 그후 폴리에스테르 올리고머를 톨루엔 디이소시아네이트와 반응시켜 폴리에스테르 우레탄을 제조한후 이를 하이드록시에틸 아크릴레이트 및 하이드록시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 화합물을 사용하여 아크릴화시킨다. 최종 생성물은 전형적으로 3,000 내지 6,000의 분자량을 가질 수 있다.

하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드폭시에틸 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콘 디메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르루릴 메타크릴레이트, 이소시아네이토 메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1, 6-헥산디올 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨-테트라메타크릴레이트가 반응 희석제로서 특히 바람직하다.

기포화는 방사선 경화성 조성물 및 공기 또는 질소와 같은 불활성 기체를 주입한 많은 상업적으로 이용가능한 고전단 혼합기중 어느것이거나를 사용함으로써 수행하는 것이 가장 좋다. 기체 대 액체의 비를 조정하여 목적하는 공극용적 및 압축성 뿐아니라 물리적특성을 지니는 발포체를 제조한다. 일반적으로, 기체는 경화 발표체에 대하여 10 내지 90용적%, 바람직하게는 15 내지 65용적%를 나타낼 수 있다.

기포체를 혼합기로부터 배출시키고 박리성 쉬트 또는 기질상에 배취식으로 또는 연속적으로 분포시킨다. 본 발명의 바람직한 형태에서는 연속적인 방법이 사용되며, 이때 박리성 쉬트 또는 기질을 도포장치(spreading means)에 통과시키거나 콘베이어 벨트상에 지지될 동안 이동시키고, 경화될 기포체의 치수를 정확하게 하기 위하여 조절 블레이드와 같이 도포장치 뒤에 기포체의 층을 만든다. 방사선의 공급원을 도포장치의 하류에 장치하여 발포체를 신속히 경화시킴으로써 치수의 변화, 기포의 소실 또는 기포 크기의 변화를 피한다. 예를들면, 전형적인 조건에서 기포체는 적절한 치수로 도포한 후 5초 미만 사이에 경화될 수 있다. 본 발명은 또한 치수를 변동시킬 수 있는 용매를 증발시킬 필요성 및 그로부터 생성되는 방출물을 함유하고/하거나 회수할 필요성을 제거한다. 본 발명은 일반적으로 실온 및 대기압하에서 수행된다는 점 때문에 또한 에너지가 절약된다. 경화후 발포체를 박리 쉬트로부터 제거하거나 박리 쉬트 또는 기질과 함께 유지하여 그대로 사용하거나 적층판으로 추가 가공할 수 있도록 롤러상에 저장할 수 있다.

또 하나의 바람직한 형태에서는, 뜻밖에도 기포체를 밀직포 또는 부직포의 광비투과성인 2개의 기질 사이에 삽입시키고 그 직물을 화학선에 노출시켜 기포체를 경화시킬 수 있음을 발견하였다. 기질의 유일한 기준은 특정한 형태의 방사선을 투과시킬 수 있고 기질이 방사선 경화성 조성물에 의해 불리한 영향을 받아서는 안된다는 점이다. 본 발명 수행시 사용할 수 있는 직물의 예를들면 다음과 같다. : 면, 나일론, 폴리에스테르, 아라미드(aramid), 레이온, 아크릴릭스 등, 직물의 형태, 즉 그의 조직, 재료의 형태, 침지 조성물 등에 따라, 보다 많거나 또는 보다 적은 양(강도)의 화학선이 적절한 경화도에 필요할 것이다. 또한 화학선이 사용될 경우, 기질은 연한 색이어야 한다.

상업적으로 이용 가능한 고강도의 화학선 또는 고에너지 전자빔 공급원을 사용할 경우, 방사선 경화성 중합체 조성물을 완전히 경화시키는데 필요한 시간이 통상적으로 약 0.5초 내지 약 60초, 바람직하게는 1 내지 15초로서 짧기 때문에 적층판에 추가의 층을 더하기 위하여 추가의 단계를 수행할 수 있다.

경화의 상태는 노출시간, 방사선의 양, 방사선 공급원과 조성물의 거리 및 방사선 공급원이 조성물을 통과하는 속력을 조절함으로써 변동시킬 수 있음을 이해해야 한다. 중합체로 하여금 후속 가공에 공헌하도록 할 수 있는 어떤 특성을 중합체에 부여하기 위하여 여러가지의 경화상태를 사용할 수 있다.

기포화 재료는 방사선에 의해 완전히 경화시킬 필요가 없다는 점이 본 발명 수행의 이점임을 주의해

야 한다. 발포체가 그의 구조를 무기한 유지시키고, 즉 기포화 재료의 현저한 부분이 충돌되는 것을 피하며 치수를 유지하게 할만큼 충분한 정도로 기포화 재료를 경화시켜야만 충분하다. 방사선 경화성 조성물을 황 또는 과산화물과 같은 기타의 경화제와 배합시켜 예를들면 보다 고온에서 목적하는 정도로 경화를 완결시킬 수 있거나 방사선을 사용하여 경화를 완결시킬 수 있다.

때로는, 예를들면 발포된 조성물의 표면이 후속하는 적층 제조시 적용될 재료의 층에 접착시키기 위하여 접착성이 있는 상태로 유지되는 것이 바람직할 경우에는, 방사선 경화성 조성물을 부분적으로만 경화시키는 것이 실제로 유리할 수 있다. 그후 경화를 완결시킬 수 있다.

가압 경화에 대한 내성이 필요한 경우에는, 정상적으로 폴리설파이드 가교결합이 존재하지 않도록 하기 위하여 황의 부재하에 경화시켜 폴리설파이드 가교결합을 지니지 않는 중합체 매트릭스를 제조하는 것이 가장 좋다.

어떤 단계에서든지 여러가지의 층, 예를들면 본 발명의 방법에 의해 제조된 추가의 발포체 층 ; 또하나의 층의 기질을 고착시키기 위해 또는 표면 피복물로서 사용되는 미발포 방사선 경화성 조성물 ; 투명한 필름, 특히 매트를 함유하거나 텍스쳐드 가공된 투명한 필름을 적층에 가하여, 접착성 없는 표면을 제공하는 박리 쉬트로서 작용하도록 기포화 또는 비기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층에 위치시키거나, 필름이 무늬 또는 디자인 ; 접착제 ; 기타 통상적인 고무 ; 또는 이들의 배합물로 텍스쳐드될 경우에는 표면효과를 유발시킬 수 있음을 발견하였다.

본 발명 공정의 하나의 이점은 실온에서 그 공정을 수행시킬 수 있다는 점이다. 또하나의 이점은 불활성 대기를 필요로 하지 않는다는 점이다. 뜻밖에도, 공기 억제되는 방사선 경화성 조성물, 즉 공기 또는 산소가 경화를 억제하는 조성물까지도 공기가 기포성 기체로서 사용될 경우에 경화되어 방사선 경화성 조성물 및 기포성 구조의 공기의 매트릭스로 이루어진 발포체를 제조할 수 있음이 발견되었다. 물론, 반응은 또한 불활성 대기중에서, 예를들면 질소의 존재하에서 수행시킬 수 있다.

4개의 주요 복사 에너지 공급원으로는 감마선, 고에너지 전자, 중성자 및 화학선이 있다. 이들 각 공급원은 각각 자신의 장점 및 단점을 갖는다. 중합체를 경화시키기 위해 복사 에너지를 사용하는 방법은 아주 최근에 유래된 것이다. 지난 수년동안에 가장 상업적으로 관심을 끄는 2가지 공급원, 즉 화학선 및 전자빔이 산업용으로 개발되어 왔을 뿐이다. 방사선을 생성시키는데 필요한 기기 또는 장치는 본 발명의 주제가 아니며, 필요한 강도의 방사선을 생성시킬 수 있는 본 분야에 알려져 있는 공급원 또는 기기는 어느것이거나 사용될 수 있다.

본 발명 수행용으로 특히 적절하도록 개발된 방사선 경화성 조성물은,

(a) 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 :

(b) 하이드록시에틸 메타크릴레이트(반응성 희석제) :

(c) 2, 2-디메톡시-2-페닐아세토페논(광증감제) :

(d) 트리-아릴 포스페이트의 혼합물(가소제) ; 및

(e) 폴리옥시에틸렌 옥틸 페놀 계면활성제로 이루어진다.

본 발명의 방사선 경화성 조성물은 적층판, 특히 유연한 적층판에 특히 유용하다.

상기 조성물이 본 발명의 적층판용 상부 피복물로서 사용될 경우, 계면활성제는 함유하지 않을수 있지만, 함유하지 않아야 할 필요가 있는 것은 아니며 : 소수량의 착색 부여제는 함유할 수 있다. 상기 조성물이 중간층 또는 접착층으로서 사용될 경우 계면활성제 및 가소제는 모두 제외할 수 있으나 제외할 필요가 있는 것은 아니다.

표 1에 표시된 여러가지의 층으로 이루어진 압축성 적층판은 본 발명의 주체인 적층판에 포함되며 이로서 제한되지는 않는다.

[표 1]

압축성 적층 구조물

적층판 층	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	P
1	R	R	R	R	R	R	R	R	R	F	F	F	F	S	R
2	F	S	S	S	S	S	S	F	S	S	PP	PP	S	F	S
3	S	F	F	F	F	F	F	PP	PP	A	S	S	PP	S	PP
4	A	S	S	S	S	S	S	S	F	PSA	A	F			S
5	PSA		F	A	F	PP	PP	A	PP		PSA	S			F
6			S	PSA	S	S	S	PSA	S			A			S
7					A		PP		A			PSA			
8					PSA		S		PSA						

여기에서 F=본 발명 방법에 의해 제조된 방사선 경화성 중합체의 층, PP=미발포 방사선 경화성 중합체 조성물의 층, R=상부 피복물의 층, S=기칠의 층, A=속박층(tie-ply) 접착제의 층, PSA=감압성 접착제의 층.

발포된 방사선 경화성 중합체의 층 F는 전술한 바와같이 본 발명의 방법에 따라 제조한다. 발포체 층은 적층판에 대해서 압축성을 부여하는 역할을 한다. 특히 인쇄 분야에서 발포체 층은 가압경화의 범위를 보정한다.

바람직하게 계면활성제 및 가소제를 함유하지 않는 미발포 방사선 경화성 중합체 조성물의 층 PP는 그에 인접하는 층 사이에서 접착제로서 역할을 한다. 바람직하게는, 층 PP는 또한 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트와 같은 접착 촉진제를 함유할 수 있다.

상부 피복물의 층 R은 많은 통상적인 탄성 중합체 조성물 및 이들의 혼합물, 예를들면 천연고무, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 스티렌 및 부타디엔의 공중합체, 아크릴로니트릴 및 부타디엔의 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴, 부타디엔 및 스티렌의 공중합체, 폴리클로로프렌 등 중 어느 하나로부터 제조할 수 있다. 상기 층 R은 또한 나일론 등과 같은 비탄성 중합체일 수 있다. 이는 또한 미발포된 방사선 경화성 중합체 조성물일 수 있으며, 계면활성제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 인쇄 전이 표면으로서 사용하고자할 경우, 상부 피복물에 대한 바람직한 기준은 상부 피복물이 인쇄 잉크제형에서 사용되는 용매에 대하여 내성이 있어야 한다는 점이다.

가질의 층 R은 직포, 부직포 또는 플라스틱 필름일 수 있다. 직포의 예로는 면, 나일론, 폴리에스테르, 아라미드, 레이온, 아크릴릭스 등이 있다. 부직포는 섬유를 함께 매트화시키고 접착제를 사용하거나 바늘로 꿰메어 이들을 융합시켜 접착시킴으로써 제조한다. 기질층은 적층판에 치수 안정성을 부여한다. 플라스틱 필름의 예로는 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르 등이 있다.

접착제의 층 A는 감압 접착제(pressure sensitive adhesive)가 적층판으로부터 분리되지 않도록 기질 및 감압 접착제 층 사이에 강한 결합을 형성시킬 수 있는 어떤 접착제일 수 있다. 특히 적절한 접착제는 경화제 및 수지와 배합되며 메틸에틸케톤에 용해되는 아크릴로니트릴 및 부타디엔의 공중합체를 기본으로 한다.

감압 접착제의 층 PSA는 실린더 또는 인쇄기와 같은 롤러에 적층판을 부착시키는 고착 수단을 제공한다. 많은 감압 접착제중 어느 것이든지 사용할 수 있다. 감압 접착제의 주요 기준은 그것이 적층판이 판매되어 사용될 때까지 접착성을 보유할 만큼 충분한 보존기간을 지닌다는 점이다. 많은 아크릴성 감압 접착제중 어느 것이든지 특히 적절하다.

적층판 구조물에 대한 다음 기술내용에서, 층의 치수범위(㎜)는 층의 명칭 뒤에 ( )로 표시된다. 표 1의 적층 A는 단일층의 기질(0.13 내지 0.41)상에 기포화 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.25 내지 0.66)을 적용시킨후 이를 경화될 때까지 방사선에 노출시킴으로써 단일층의 기질로부터 제조한다. 상부 피복물 층(0.05 내지 0.25)을 발포체상에 적용시키고 이어서 상부 피복물을 경화시킨다. 그후 기질의 반대면을 접착성 속박층의 층(0.03 내지 0.08)으로 피복시키고 이어서 감압 접착제 층(0.03 내지 0.13)으로 피복시킨다. 적층판 A는 비지니스 폼에 사용될 수 있으며 인쇄기를 봉하여 인쇄판으로부터 종이로 잉크를 운반시킬 수 있다. 적층판 A의 총 지수는 0.90㎜이다.

적층판 B 및 C는 각 층 사이에 발포된 방사선 경화성 중합체의 층 (0.08 내지 0.64)을 각각 삽입한 2 및 3개의 층으로부터 2개 층의 기질 사이에 기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물을 도포시켜 제조한다. 3개의 층을 도포기에 통과시켜 적절한 치수를 제공한 후, 신속히 방사선에 노출시켜 중합체를 경화시키고 층을 결합시킨다. 적층판 C의 경우, 전술한 조작으로부터 수득한 적층판을 기질로서 사용하며, 이 기질상에 기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물의 또 하나의 층(0.08 내지 0.38)을 도포시키고 제3의 기질층(0.10 내지 0.38)으로 덮고, 계량기에 통과시킨 후 방사선에 노출시켜 광중합체를 경화시킨다. 다음에 상부 피복물의 층(0.05 내지 0.50), 바람직하게는 나일론을 보다 바깥쪽 표면중 하나에 적용시킨다. 적층판 B의 전형적인 치수는 약 1.3㎜이고, 적층판 C의 것은 1.7㎜이다.

적층판 B 및 C는 신문 옵셋 인쇄기 상에서 충전용 블랙킹으로서 유용하며, 또한 상부 피복물을 잉크 수용성 및 내용매성이 되도록 선택할 경우 압축성 인쇄기의 블랙킹으로서 사용할 수 있다.

적측판 D 및 E는 상부 피복물로 각각 피복되지 않은 적층판 B 및 C의 보다 외측 기질 표면에 접착성 속박층(0.03 내지 0.08)을 적용시키고, 이어서 감압 접착제의 층(0.03 내지 0.13)을 적용시켜 제조한다.

적층판 D 및 E는 블랭킷이 감압 접착제에 의해 인쇄기 롤러 또는 실린더에 부착된 신문 옵셋 인쇄기 상에서 충전용 블랭킷으로서 유용하다.

적층판 F 및 G는 두 층 사이에 기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.20 내지 0.97)을 각각 삽입하고, 이어서 전술한 바와같이 방사선에 노출시켜 발포제를 경화시킴으로써 3 및 4개 층의 기질(0.10 내지 0.41)로부터 제조한다.

이 삽입 구조물에, 미합포된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.03 내지 0.13)을 도포시키고 이어서 기질을 도포시킨후 방사선에 노출시킴으로써 추가 층의 기질을 부착시킨다. 적층판 G의 경우 4번째 층의 기질을 제2층의 미발포된 방사선 경화성 중합체를 사용하여 제3층에 부착시킨다. 마지막으로, 상부 피복물(0.13 내지 0.51)을 발포체 층에 인접하는 외부 기질층에 적용시킨다. 적층판 F 및 G의 전형적인 치수는 각각 1.7㎜ 및 2.1㎜이다.

적층판 F 및 G는 웹 또는 쉬트 주입 옵셋 인쇄기상의 아바축성 옵셋 인쇄용 블랭킷으로서 유용하다. 발포체 층은 충전범위를 보다 크게 하여 비압축성 블랭킷에 비하여 주어진 영향하에서 압력을 보다 낮게 하는 압축성을 제공한다. 적층판 F는 상부 피복물이 조판공의 고무 화합물로부터 선택되며, 하부 기질 표면에 미발포된 방사선 경화성 중합체의 층을 가할때 조판공의 고무 구조물로서 사용될 수 있다.

적층판 H 및 I는 기질의 층(0.10 내지 0.38), 바람직하게는 폴리비닐클로라이드 필름에 미발포된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층 (0.03 내지 0.08)을 적용시키고, 이어서 방사선에 노출시켜 조성물을 경화시킴으로써 제조한다. 경화된 미발포 조성물에 발포된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.20 내지 0.51)을 적용시키고, 이어서 방사선 경화시킨다. 적층판 H의 경우, 경화 발포된 조성물에 바람직하게는 미발포 방사선 경화성 중합체 변형물의 상부 피복물(0.13 내지 0.51)을
적용시킨다. 적층판 I의 경우 경화발포된 조성물에 제2층의 미발포 조성물을 적용시킨 후 제2층의

기질, 바람직하게는 폴리비닐 클로라이드 필름을 적용시키고, 이어서 방사선 경화시키고 상부 피복물을 적용시킨다. 제1기질층에 접착제 속박-층의 층(0.03 내지 0.08) 및 감압 접착제의 층(0.03 내지 0.13)을 적용시킨다. 적층판 H 및 I의 전형적인 총 치수는 각각 0.81㎜ 및 0.90㎜이다.

적층판 H 및 I는 비지니스형으로 유용하며, 옵셋 인쇄기를 봉하여 잉크를 인쇄판으로부터 이동시킨다.

적층판 J는 기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.38 내지 1.0)을 기질의 층(0.10 내지 0.41)상에, 바람직하게는 직포상에 도포시키고, 기포체를 투명한 박리성 필름으로 덮고 3개의 층을 도포장치에 통과시켜 적절한 치수를 경화시킨후 방사선에 노출시켜 발포체를 경화시킴으로써 제조한다. 경화후, 박리성 필름을 발포체로부터 제거한다. 다음에 접착제 속박층의 층(0.03 내지 0.08) 및 감압 접착제의 층(0.03 내지 0.13)을 기질층의 하부에 적용시킨다. 총 지수는 약 0.81㎜이다.

적층판 K는 기질의 층(0.10 내지 0.41), 바람직하게는 비압축성 폴리에스테르 필름상에 미발포 방사선 경화성 중합체 조성물을 적용시키고 이어서 방사선 경화시킴으로써 제조한다. 경화된 미발포 조성물에 투명한 박리성 필름을 씌은 기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.38 내지 1.0)을 적용시키고 이를 도포장치에 통과시켜 적절한 치수로 경화시킨후 방사선에 노출시켜 발포체 층을 경화시킨다. 다음에 접착성 속박층의 층(0.03 내지 0.08) 및 감압성 접착제의 층(0.03 내지 0.13)을 기질층의 하부에 적용시킨다. 총 치수는 약 0.81㎜이다.

적층판 ㄴ은 샌드위치식으로 2개의 기질층(0.10 내지 0.41)사이에 삽입된 기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.20 내지 0.30)을 도포시키고 도포장치에 통과시켜 적절한 치수로 경화시킨후 구조물을 방사선에 노출시킴으로써 제조한다. 외부 기질표면에 미발포된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.03 내지 0.08)을 적용시키고, 이어서 방사선 경화시킨다. 경화된 미발포 층에 기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.08 내지 0.13)을 적용시키고, 이를 투명한 박리성 필름의 층으로 씌우고 도포장치에 통과시켜 적절한 치수로 경화시킨 후, 방사선에 노출시켜 필름을 경화시킨다. 경화후 박리성 필름을 기포체로부터 제거한다. 다음에 접착제 속박층의 층(0.03 내지 0.08) 및 감압 접착제의 층(0.03 내지 0.13)을 잔류하는 외부기질 표면에 적용시킨다. 전형적인 치수는 1.0㎜이다.

적층판 J,K 및 L은 플랙소 인쇄판용 압축성 충전용 블랭킷으로서 그리고 또한 활판연신 쉬트용 충전 블랭킷으로서 유용하다. 적층판 M은 기질(0.76 내지 1.27)의 한 표면을 미발포된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.03 내지 0.13)로 피복시키고 방사선 경화시켜 제조한다. 그후 기질의 또다른 표면을 기포화된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.08 내지 0.13)으로 피복시키고 이를 박리성 필름으로 덮는다. 그후 적층판을 도포장치에 통과시켜 적절한 치수로 경화시키고 방사선에 노출시켜 경화시킨다. 경화후, 박리성 필름을 발포체로부터 제거한다. 총 치수는 약 0.81㎜이다.

적층판 M은 주름진 판지상자를 방수가공 또는 인쇄할 경우 박스 다이 설치판으로서 유용하다. 이 적층 M은 플랙소판을 보유하기 위한 신장 조절된 기재를 제공한다. 적층판 M은 또한 하부(sub) 적층판으로서 사용할 수 있으며, 여기에서 적층판 B와 같이 조판공 고무의 상부 피복물(1.27 내지 3.8)을 지니는 구조물을 상기 하부 적층판에 적용시키면 총치수가 약 64㎜인 조판공 고무 구조물이 형성된다.

적층판 N은 2개 층의 기질(0.28 내지 0.41) 사이의 기포화된 광중합체 조성물의 층(0.20 내지 1.0)을 도포시키고 3개의 층을 도포장치에 통과시켜 적절한 치수로 경화시킨후 이 구조물을 방사선에 노출시켜 이 조성물을 경화시키고 층을 결합시킴으로써 제조한다. 총 치수는 약 1.07㎜이다.

적층판 N은 기타의 구조물, 예를들면 전술한 적층판 B, C, D, E, F, G 및 L을 제조하기 위하여 하부 적층판으로서 사용할 수 있거나, 절연층으로 또는 가구 등의 표면 손상 등을 막기 위하여 사용하는 테이블포에서 볼수 있는 바와같이 심지로서 사용할 수 있다.

적층판 P는 적층판 F의 변형물이며, 여기에서 상부 피복물, 바람직하게는 미발포된 방사선 경화성 중합체(0.13 내지 0.51)을 미발포된 방사선 경화성 중합체 층에 인접한 기질층에 적용시킨다.

적층판 P는 압축성 옵셋 인쇄용 블랭킷으로서 사용할 수 있다.

전술한 모든 적층판은 하나이상의 압축성 층을 함유하지만 어떤 경우에는 비압축성 적층을 사용하는 것이 가능하거나 바람직할 수도 있다. 이들 적층판은 전술한 방법이 발포체 층의 사용을 제한할 경우 미발포된 방사선 경화성 중합체 조성물의 층을 대신 사용한다는 점을 제외하고는 전술한 것과 같은 방법에 의해 제조할 수 있다. 이들 비압축성 적층 구조물은 다음 표 2에 표시한다. 전형적인 치수는 압축성 적층판과 유사하다.

[표 2]

비압축성 적층 구조물

적층판 층	AA	BB	CC	DD	EE	GG	JJ	LL	MM	NN	O
1	R	R	R	R	R	R	PP	PP	PP	S	PP
2	PP	S	S	S	S	S	S	S	S	PP	S
3	S	PP	PP	PP	PP	PP	A	PP	PP	S	
4	A	S	S	S	S	S	PSA	S			
5	PSA		PP	A	PP	PP		A			
6			S	PSA	S	S		PSA			
7					A	PP					
8					PSA	S					

여기에서 적층판 명칭 AA, BB등은 상기표 1에 상응하는 압축성 적층 구조물로서 열거한 바와 유사한 구조물을 의미한다. 적층판 LL에서는 적층판 L의 발포체 층 제4번은 미발포된 방사선 경화성 중합체의 층에 의해 대체시키고 적층판 L의 발포체 층 제1번은 함유하지 않음을 주의해야 한다.

적층판 O는 미발포 방사선 경화성 중합체 조성물의 층(0.03 내지 0.89)을 기질의 층(0.23 내지 0.64)에 도포시키고, 중합체를 매트 가공된 또는 텍스쳐드 가공된 필름으로 씌우고, 방사선에 노출시켜 그 조성물을 경화시킨 후 필름을 제거시킴으로써 제조한다. 매트 가공된 필름을 사용하면 접착성 없는 표면이 제공된다. 텍스쳐드 가공된 필름의 무늬가 중합체 표면에 부여된다. 총 치수는 약 0.48mm이다.

적층판 O는 지폐 인쇄시 종이 쉬트를 우수한 임프레션(impression)을 수득할 만큼 충분한 장력에 의해 인쇄판에 대하여 유지하는 부드러운 상부 연신 쉬트로서 또는 거칠은 상부 연신 쉬트로서 유용하다. 텍스쳐드 가공된 필름을 사용함으로써 부여된 거친 텍스쳐는 연신 쉬트로부터 종이가 박리되도록 보조한다.

[실시예]

100중량부(pbw)의 아크릴화 폴리에스테르 우레판(Uvithane 782, Morton Thiokol Incorporated 제품), 16중량부의 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 8중량부의 혼합 트리아릴 포스페이트 가소제(Kronitex 100, FMC Corporation 제품), 1.5중량부의 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(Irgacure 651, Ciba-Geigy Corporation 제품) 및 1중량부의 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀(TritonX100, Rohm & Haas Company 제품)계면활성제로 이루어진 방사성 경화성 조성물을 Oakes™ 혼합기 중에서 기포성 기체로서 공기를, 방사선 경화성 조성물을 기준하여 21 내지 28용적%의 공기를 제공할 수 있는 농도로 사용하여 기포화시킨다. 면도용 크림과 유사한 밀도를 나타내는 기포체를 2개 층의 면직물 사이에 삽입시키고 도포장치에 6cm/sec의 속력으로 통과시켜 치수를 경화시킨후, 고강도 수은등(Fusion Systems Corporation 판매)을 사용하여 자외선에 노출시켜 발포체를 경화시킨다. 표 3은 주어진 용적 %의 공기 및 발포체 층의 비중에 대하여 적층의 실제 치수, 압축 및 접착력 결과를 나타낸다. 실질적인 치수는 Randall-Stickney치수 시험장치로 측정한다. 압축결과는 1.16MPa(168pci) 부하를 적용시킴으로써 야기된 최초 치수로부터의 편향의 측정치이다. 접착력 시험을 장력 시험 장치에서 0.85mm/sec(2인치/분)의 횡단속도로 1인치 스트립의 적층상에서 박리 접착력을 측정한다.

상기 발포체는 기포크기가 다양한 기포를 함유한다. 기포중 어떤 것은 아주 크다. 실제로 10% 이상의 기포는 발포체 치수의 25% 이상과 동등한 직경을 갖는다.

[표 3]

공기용적 (%)	비 중	실제치수 (mm)	압축도 (mm)	접착력 (kg/cm_{wd})
21	0.93	1.05	0.095	0.89
28	0.85	1.05	0.121	0.76

기질의 각 층에 대하여 0.38mm의 공칭 치수를 계산하면 발포체 층의 치수가 0.29mm임을 용이하게 측정할 수 있다.

본 발명의 특정한 발포체를 사용하는 것이 바람직한 경우 본 발명이 특정한 어떤 형태의 방사선, 방사선 경화성 조성물 또는 기계적 기포화법의 사용으로 제한되어서는 안됨을 주의해야 한다.

본 발명의 실시에 따라 제조된 모든 발포체가 본 명세서에 기술된 모든 목적 및 장치를 위하여 사용될 수 있는 것은 아님을 이해해야 한다. 예를들면, 모든 발포체가 압축성 인쇄용 블랭킷에 사용하는데 적절한 것은 아니다.

발포체의 중합체 매트릭스가 인쇄 예술 장치에 적절한 압축성 발포체를 함유하기 위해서 꼭 탄성일 필요는 없지만 탄성인 것이 종종 바람직하다.

방사선 형태 및 강도의 선택 뿐만 아니라 방사선 경화성 조성물의 선택 및 발포체가 제조될 경우에 기계적 장치의 형태 및 기법은 목적하는 생성물의 형태에 따라 달라진다. 선택은 방사선 경화 및 발포법에 관한 잘 알려진 선행기술과 연결된 일상 시험을 기준으로 한다. 압축성이기 위하여 발초체는 탄성 중합체를 반드시 함유할 필요가 있는 것이 아님을 주의해야 한다.

본 발명의 대표적인 특정 형태 및 상세한 내용이 본 발명을 설명할 목적으로 기재된 것인 한편, 여러가지의 변경 및 수식을 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서도 행할 수 있음이 본 분야의 전문가에게 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

올리고머, 반응성 희석제, 광개시제 및/또는 광증감제, 가소제 및 계면활성제를 포함하는 방사선-조성물을 기계적으로 기포화시키고 기포화된 조성물을 방사선에 의해 경화시킴을 포함하는 경화발포된 중합체 조성물 제조방법.

청구항 2

제1항의 방법에 따라 제조한 경화발포된 중합체 조성물.

청구항 3

발포층이 제2항의 조성물임을 특징으로 하는, 발포된 중합체 조성물로 이루어진 제1층 및 발포체층에 바로 인접하여 위치한 기질로 이루어진 제2층을 포함하는 2개 이상의 층으로 이루어진 적층판.

청구항 4

제3항에 있어서, 기질이 직물층 및 플라스틱 필름으로 이루어진 그룹중에서 선택되는 적층판

청구항 5

제1항에 있어서, 반응성 희석제가 부틸 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, N-부틸 피롤리돈, 2-페녹시 아크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어지는 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서 발포체층 내의 기포의 10% 이상이 발포체 두께의 25% 이상과 동등한 직경을 갖는 적층판.

청구항 7

제3항에 있어서, 올리고머가 아크릴화된 폴리에스테르 우레탄 올리고머이고, 반응성 희석제가 하이드록시에틸 메타크릴레이트이며, 광증감제가 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논이고 가소제가 트리-아릴 포스페이트이며 계면활성제가 폴리옥시에틸렌 옥틸 페놀인 적층판.

청구항 8

제3항에 있어서, 충전 블랭킷인 적층판.

청구항 9

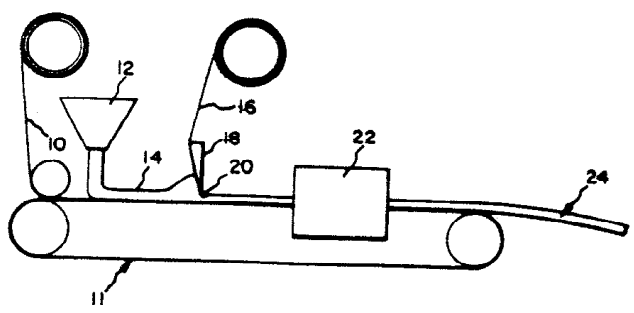
제3항에 있어서, 인쇄용 블랭킷인 적층판.

청구항 10

제3항에 있어서, 상자 다이 설치판인 적층판.

도면

도면1



도면2

