



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

(51) . Int. Cl.

*B32B 27/10* (2006.01)

*B32B 27/16* (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0028302

*B32B 29/06* (2006.01)

(43) 공개일자 2007년03월12일

*B32B 27/16* (2006.01)

*B32B 29/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7014194

(22) 출원일자 2006년07월14일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년07월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/018917

(87) 국제공개번호 WO 2005/058597

국제출원일자 2004년12월17일

국제공개일자 2005년06월30일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00420485 2003년12월18일 일본(JP)

(71) 출원인 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤  
일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메1반1고

(72) 발명자 요코찌, 에이이찌로  
일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고다이니  
폰 인사츠 가부시키가이샤 내  
다찌하라, 겐이찌  
일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고다이니  
폰 인사츠 가부시키가이샤 내

(74) 대리인 주성민  
위혜숙

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 화장재

(57) 요약

내찰상성 등의 표면 내구성, 및 내함몰성, 내수성, 내유성 등의 내부 내구성 둘 다를 양립시키는 화장재를 얻는 것을 과제로 한다.

본 발명은 열경화성 수지 함침 종이 위에 전리 방사선 경화성 수지 도공지를 적층하고, 가열 가압하여 일체화시켜 이루어지는 화장재를 제공하며, 상기 화장재는 표면층(S)과 그 이면에 적층일체화된 기재층(B)을 포함하며, 표면층(S)은 표면층으로부터 적어도 전리 방사선 경화성 수지의 경화물을 포함하는 표면 수지층(2), 열경화성 수지의 미경화물의 삼출을 차단하는 차단층(3), 종이 중에 열경화성 수지가 함침되면서 경화되어 이루어지는 함침 지층(1)을 적층하여 이루어지며, 기재층(B)은 적어도 그 최외측 표면이 종이 중에 열경화성 수지가 함침되면서 경화되어 이루어지는 함침 지층을 포함한다.

**대표도**

도 2

**특허청구의 범위****청구항 1.**

표면층과 그 이면에 적층 일체화된 기재층을 포함하고, 표면층은 표면측으로부터 적어도 전리 방사선 경화성 수지의 경화물을 포함하는 표면 수지층, 열경화성 수지의 미경화물의 삼출을 차단하는 차단층, 종이 중에 열경화성 수지가 함침되면서 경화되어 이루어지는 함침 지(紙)층을 적층하여 이루어지고, 기재층은 적어도 그 최외측 표면이 종이 중에 열경화성 수지가 함침되면서 경화되어 이루어지는 함침 지층을 포함하는 것을 특징으로 하는 화장재.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 차단층이 함침 지층을 구성하는 종이의 표면측 내부에 함침되어 이루어지는 함침 차단층의 형태로 이루어지는 것을 특징으로 하는 화장재.

**청구항 3.**

제2항에 있어서, 표면 수지층과 함침 차단층 사이에 패턴 잉크층을 갖는 것을 특징으로 하는 화장재.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 차단층이 함침 지층의 표면측에 존재하고 함침 종이 중에는 함침되지 않은 독립 차단층의 형태로 이루어지는 것을 특징으로 하는 화장재.

**청구항 5.**

제4항에 있어서, 표면 수지층과 독립 차단층 사이 또는 독립 차단층과 함침 지층 사이 중 어느 하나에 패턴 잉크층을 갖는 것을 특징으로 하는 화장재.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, 차단층이 함침 지층의 표면측에 존재하고, 함침 종이 중에는 함침되어 있지 않은 독립 차단층의 형태와 함침 지층을 구성하는 종이의 표면측 내부에 함침되어 이루어지는 함침 차단층의 형태 둘 다를 포함하는 것을 특징으로 하는 화장재.

**청구항 7.**

제6항에 있어서, 표면 수지층과 독립 차단층 사이 또는 독립 차단층과 함침 차단층 사이 중 어느 하나에 패턴 잉크층을 갖는 것을 특징으로 하는 화장재.

## 청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 차단층이 2액 경화형 우레탄 수지의 경화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 화장재.

## 청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 수지층이 알킬렌 옥시드 변성 중합성 화합물을 포함하는 전리 방사선 경화성 수지의 경화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 화장재.

## 청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 화장재 및 피착 기재를 갖는 것을 특징으로 하는 화장판.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 건재, 가구 등의 표면 화장재에 사용되는 화장재에 관한 것이다.

#### 배경기술

종래부터 건재, 가구 등의 표면 화장재로서 다양한 구성의 것이 있다. 예를 들면, 일본 특허 공고 (소)26-4540호 공보 및 일본 특허 공고 (소)37-6143호 공보에는 소위 열경화성 수지 화장판이 개시되어 있다. 이 화장판은 티탄백 안료를 혼초한 미터평량 80 내지 120 g/m<sup>2</sup> 정도의 티탄지에 패턴을 인쇄한 후에 멜라민 수지, 디알릴프탈레이트 수지 등의 열경화성 수지의 미경화물(예비 중합체, 단량체)을 함침하고, 이 함침 종이를 기판이 되는 폐놀 수지 함침 종이(코어지), 목판 등 위에 중첩하고, 가열 가압하여 상기 함침 수지를 가교 경화시키는 동시에 전층을 적층 일체화하여 이루어지는 것으로, 내찰상성은 불충분하지만, 내마모성, 내수성, 내유성 등의 내구성이 양호하다는 이점을 갖는다.

또한, 일본 특허 공고 (소)49-39166호 공보 및 일본 특허 공고 (소)59-1111호 공보에는 평량 20 내지 30 g/m<sup>2</sup> 정도의 박엽지, 인쇄 형성한 패턴층, 및 열경화성 수지 도료를 도공, 경화시켜 이루어지는 표면 보호층을 포함하는 층 구성을 한 화장재로서, 목질판 등의 기판 상에 접착하여 사용하는 것이 개시되어 있다. 상기 표면 보호층을 제공하기 위한 열경화 수지로서, 폴리올을 주요제로 하고 이소시아네이트를 경화제로 이용하는 2액 경화형 우레탄 수지를 이용하는 소위 우레탄도 공지, 아미노 알키드 수지를 이용하는 소위 아미노알키드 도공지 등이 있다.

이 타입의 화장재는 내찰상성 및 내마모성, 내수성, 내유성 등의 내구성 전반이 열경화성 수지 화장판보다 떨어질 뿐 아니라, 기재층이 박막의 종이이기 때문에 열경화성 수지 화장판에 비해 내함몰성이 약하다. 즉, 타박이나 충격적 하중을 가한 경우, 종이 또는 그 기부가 연질인 경우에는 기부까지 함몰된다. 또한, 특히 마루재로서 사용한 경우, 캐스터에 의한 국부적 하중에 따른 함몰이 발생된다.

또한, 일본 특허 공고 (소)49-31033호 공보, 일본 특허 제2856862호 공보 및 일본 특허 제2860779호 공보에는 종이 위에 패턴층을 설치하고, 그 패턴층 위에 전리 방사선 경화성 수지 도료를 도공, 경화시켜 이루어진 표면 보호층을 설치하여 이루어진 구성의 화장재로서, 목질판 등의 기판 상에 접착하여 사용하는 것이 개시되어 있다. 모두 불포화 폴리에스테르 수지, (메트)아크릴레이트계 예비 중합체 또는 단량체 등으로 이루어지는 전리 방사선 경화성 수지 도료를 도공하고, 전자선, 자외선 등의 전리 방사선을 조사하여 가교, 경화시킨 도막으로부터 표면 보호층을 형성한 것으로, 소위 전리 방사선 경화성 수지 도공지라 불린다.

이 화장재는 경질의 전리 방사선 경화성 수지를 표면 보호층으로서 채용했기 때문에 내찰상성은 양호하다. 또한, 전리 방사선 조사에 의해 단시간(수초 정도 이하)에 도막의 경화가 완료되기 때문에 생산성이 높다. 특히, 일본 특허 제2860779호 공보에 기재된 것은 구형 α-알루미나 입자를 표면 보호층 중에 첨가했기 때문에, 열경화성 수지 화장판에 비해 내찰상성이 동등 이상이면서 내마모성은 상회한다. 그러나, 기재층이 박막의 종이이기 때문에, 우레탄 도공지와 마찬가지로 열경

화성 수지 화장판에 비해 내함몰성, 내캐스터성이 약하다. 또한, 도막 자체의 내수성이나 내유성은 양호하지만, 일단 도막의 편 훌 또는 도공지의 단면으로부터 종이 중에 물 또는 기름이 침입하면 종이 자체는 내수성 및 내유성이 약하기 때문에 도공지 전체의 내수성 및 내유성이 불충분하다.

이상의 화장재를 종합 평가하면, 내찰상성 등의 표면 내구성에서는 전리 방사선 경화성 수지 도공지가 가장 우수하다. 또한, 내함몰성, 내수성, 내유성 등의 내부 내구성 면에서는 열경화성 수지 화장판이 가장 우수하다. 따라서, 양자의 장점, 단점을 서로 보충하는 것으로서, 일본 특허 공고 (소)58-7465호 공보 및 일본 특허 공고(평)5-64104호에 기재된 바와 같이, 우선 열경화성 수지 화장판을 기재로 하고, 그 위에 표면층으로서 전리 방사선 경화성 수지 도공지를 적층한 것이 제안되었다. 단, 경화가 완료된 열경화성 수지 화장판에서는 열경화성 수지의 반응이 종결되었기 때문에, 그 위에 전리 방사선 경화성 수지 도공지를 적층하더라도 충분한 접착성을 얻을 수 없다. 또한, 흡수성이 있고 강도도 약한 지층에서는 내수성, 내함몰성이 저하된다. 따라서, 미경화된 열경화성 수지 화장판의 표면에 전리 방사선 경화성 수지 도공지를 상기 도공지의 지층층이 열경화성 수지 화장판층을 향하도록 하여 탑재하고, 프레스기로 가열 가압하여 열경화성 수지 화장판의 경화와 동시에 전리 방사선 경화성 수지 도공지를 접착하면서 경화성 수지를 지층의 섬유 중에 침투시키고, 투묘 효과로 양층의 접착성을 강화시키고, 게다가 지층의 강도를 강화시키면서 흡수성도 봉쇄하는 구조으로 하고 있다.

#### <발명의 개요>

본 발명자들이 상기 일본 특허 공고 (소)58-7465호 공보 및 일본 특허 공고(평)5-64104호 공보에 기재된 화장재에 대하여 검토한 결과, 추가로 해결해야 할 과제가 발견되었다. 즉, 가열 가압 공정(열 프레스)시에 전리 방사선 경화성 수지 도막을 투과하여 열경화성 수지가 화장판의 표면에 삼출되기 때문에, 의장 외관이 저하되는 동시에 전리 방사선 경화성 수지 도막이 본래 갖는 표면 내구성이 손상된다는 것이다.

본 발명자들이 이 현상을 구명한 결과, 그 원인은 다음과 같음이 판명되었다. 우선, 제1 원인은 가열 가압시에 딱딱하고 취약한 전리 방사선 경화성 수지 도막에 미소한 균열이 생기고, 그 균열을 통해 미경화(경화 도중)된 열경화성 수지의 미경화물(예비 중합체 또는 단량체)이 도막을 관통하는 것이다. 또한, 제2 원인은 전리 방사선 경화성 수지의 도막 자체는 높은 가교 밀도로 차폐성은 높지만, 현실적으로 종이에 도공하면 종이의 표면 조도가 크고 종이의 침투성이 높으면서 불균일하기 때문에 도막에는 미소한 편 훌이 천공되고, 그 천공을 통하여 열경화성 수지의 미경화물이 도막을 관통하는 것이다.

본 발명은 이러한 배경을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적으로 하는 바는 종래의 화장재의 추가적인 개량을 지향하여 내찰상성 등의 표면 내구성, 및 내함몰성, 내수성, 내유성 등의 내부 내구성 둘 다를 양립시키는 화장재를 얻는 데에 있다.

청구항 1에 기재된 발명으로서 화장재는 표면층과 그 이면에 적층 일체화된 기재층을 포함하고, 표면층은 표면층으로부터 적어도 전리 방사선 경화성 수지의 경화물을 포함하는 표면 수지층, 열경화성 수지의 미경화물의 삼출을 차단하는 차단층, 종이 중에 열경화성 수지가 함침되면서 경화되어 이루어지는 함침 지(紙)층을 적층하여 이루어지며, 기재층은 적어도 그 최외층 표면이 종이 중에 열경화성 수지가 함침되면서 경화되어 이루어지는 함침 지층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

청구항 2에 기재된 발명으로서 화장재는 청구항 1에 기재된 화장재에 있어서, 차단층이 함침 지층을 구성하는 종이의 표면층 내부에 함침되어 이루어진 함침 차단층의 형태로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

청구항 3에 기재된 발명으로서 화장재는 청구항 2에 기재된 화장재에 있어서, 표면 수지층과 함침 차단층 사이에 패턴 잉크층을 갖는 것을 특징으로 한다.

청구항 4에 기재된 발명으로서 화장재는 청구항 1에 기재된 화장재에 있어서, 차단층이 함침 지층의 표면층에 존재하고 함침 종이 중에는 함침되지 않은 독립 차단층의 형태로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

청구항 5에 기재된 발명으로서 화장재는 청구항 4에 기재된 화장재에 있어서, 표면 수지층과 독립 차단층 사이 또는 독립 차단층과 함침 지층 사이 중 어느 하나에 패턴 잉크층을 갖는 것을 특징으로 한다.

청구항 6에 기재된 발명으로서 화장재는 청구항 1에 기재된 화장재에 있어서, 차단층이 함침 지층의 표면층에 존재하고, 함침 종이 중에는 함침되어 있지 않은 독립 차단층 형태와 함침 지층을 구성하는 종이의 표면층 내부에 함침되어 이루어지는 함침 차단층 형태 둘 다를 포함하는 것을 특징으로 한다.

청구항 7에 기재된 발명으로서 화장재는 청구항 6에 기재된 화장재에 있어서, 표면 수지층과 독립 차단층 사이 또는 독립 차단층과 함침 차단층 사이 중 어느 하나에 패턴 잉크층을 갖는 것을 특징으로 한다.

청구항 8에 기재된 발명으로서 화장재는 청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 기재한 화장재에 있어서, 차단층이 2액 경화형 우레탄 수지의 경화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

청구항 9에 기재된 발명으로서 화장재는 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 화장재에 있어서, 표면 수지층이 알킬렌 옥시드 변성 중합성 화합물을 포함하는 전리 방사선 경화성 수지의 경화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

청구항 10에 기재된 발명으로서 화장판은 청구항 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 화장재 및 피착 기재를 갖는 것을 특징으로 한다.

#### <발명의 효과>

본 발명의 화장재는 열경화성 수지 함침 종이와 전리 방사선 경화성 수지 도공지(紙)를 적층 일체화함으로써, 전리 방사선 경화성 수지 도공지가 갖는 내찰상성 등의 표면 내구성과 열경화성 수지 화장판이 갖는 내함물성, 내수성, 내유성 등의 내부 내구성 둘 다의 장점을 양립시켜 단점을 서로 보완한 것이다.

또한, 열경화성 수지 함침 종이와 전리 방사선 경화성 수지 도공지를 적층하고, 가열 가압하여 일체화할 때에 발생하는 열경화 수지의 미경화물이 전리 방사선 경화성 수지 도막을 관통하여 삼출되는 것이 방지되므로, 의장 외관이 저하되지 않고, 전리 방사선 경화성 수지 도막이 본래 갖는 표면 내구성을 손상시키지 않는다.

또한, 차단층이 독립 차단층 형태와 함침 차단층 형태 둘 다를 포함하는 타입의 화장재에 있어서는 열경화성 수지의 미경화물이 전리 방사선 경화성 수지 도막을 관통하여 삼출되는 것을 방지하는 효과를 보다 확실하게 얻을 수 있다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 화장재는 기본적으로 열경화성 수지 함침 종이 위에 전리 방사선 경화성 수지 도공지를 적층하고, 가열 가압하여 일체화시킴으로써 제조된다. 단, 이 때, 전리 방사선 경화성 수지 도공지의 층 구성에 있어서, 종이와 전리 방사선 경화성 수지 도막 사이에 열경화성 수지의 미경화물(예비 중합체 또는 단량체)을 차단하는 성질을 갖는 차단층을 개재시킨다. 이에 따라, 가열 가압 공정시에, 함침 종이 중의 열경화성 수지의 미경화물이 전리 방사선 경화성 수지 도막을 관통하는 것을 방지한다. 이리하여, 열경화성 수지 화장판과 전리 방사선 경화성 수지 도공지가 각각 갖는 장점을 양립시켜 표면 내구성 및 내부 내구성 모두 우수한 화장재를 얻는 것이다.

도 1은 본 발명에 따른 화장재의 기본 구성을 나타내는 개략 단면도이다. 그리고, 도 2 내지 도 5는 각각 도 1에서 A로 나타낸 부분의 확대도이고, 각종 실시 형태 중 대표적인 것을 나타낸다. 단, 본 발명의 화장재는 이들 도 2 내지 5에 도시한 형태로만 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 따른 화장재(D)의 기본 구성은 도 1에 나타낸 바와 같이, 표면층(S)과 그 이면에 적층 일체화된 기재층(B)을 포함한다. 이 중 표면층(S)은 도 2에 나타낸 바와 같이, 종이에 열경화성 수지를 함침시켜 경화하여 이루어진 함침 지층(1), 그 표면에 형성된 전리 방사선 경화성 수지의 경화물을 포함하는 표면 수지층(2), 및 양 층 사이에 개재되어 기재층(B)을 구성하는 열경화성 수지의 미경화물이 경화가 완료되는 동안에 표면에 삼출되는 것을 차단하는 성능(이하, 단순히 "열경화성 수지 삼출 차단성"이라고도 함)이 있는 차단층(3)을 포함한다. 한편, 기재층(B)은 적어도 그 최외측 표면이 열경화성 수지를 함침 경화하여 이루어진 종이를 포함한다.

상기 도 2에 나타내는 화장재(D)는 본 발명의 가장 단순한 형태이다. 표면층(S)은 표면 수지층(2)과 함침 지층(1) 사이에, 기재층(B)을 구성하는 열경화성 수지의 미경화물이 표면에 삼출되는 것을 차단하는 차단층(3)을 갖는 구성으로 되어 있다. 이 화장재에서의 차단층(3)은 열경화성 수지 삼출 차단성 수지가 종이에 함침된 함침 차단층(3a)의 형태를 취하고 있다.

도 3 내지 5에 나타내는 화장재는 모두 표면층(S)이 함침 지층(1)과 표면 수지층(2) 사이에 패턴 잉크층(4)을 갖는 형태이다.

도 3에 나타내는 화장재(D)는 표면 수지층(2)과 패턴 잉크층(4) 사이에 차단층(3)을 갖는 구성으로 되어 있다. 이 화장재에서의 차단층(3)은 열경화성 수지 삼출 차단성 수지만으로 이루어지는 독립 차단층(3b)의 형태를 채용하고 있다. 또한, 표면 수지층(2)과 독립 차단층(3b) 사이에 패턴 잉크층(4)을 갖는 형태를 취할 수도 있다.

도 4에 나타내는 화장재(D)는 함침 지층(1)과 패턴 잉크층(4) 사이에 차단층(3)을 갖는 구성으로 되어 있다. 이 화장재에서의 차단층(3)은 열경화성 수지 삼출 차단성 수지가 종이에 함침된 함침 차단층(3a)의 형태를 취하고 있다.

도 5에 나타내는 화장재(D)는 표면 수지층(2)과 패턴 잉크층(4) 사이 및 함침 지층(1)과 패턴 잉크층(4) 사이 둘 다에 각각 차단층(3)을 갖는 형태이다. 상기 화장재에서의 표면 수지층(2)과 패턴 잉크층(4) 사이의 차단층(3)은 열경화성 수지 삼출 차단성 수지만으로 이루어지는 독립 차단층(3b)의 형태를 취하고 있고, 함침 지층(1)과 패턴 잉크층(4) 사이의 차단층(3)은 열경화성 수지 삼출 차단성 수지가 종이에 함침된 함침 차단층(3a)의 형태를 취하고 있다.

한편, 패턴 잉크층에 대해서도 도 3 내지 5에 나타낸 것에 한정되는 것은 아니고, 각각의 형태의 화장재에서의 패턴 잉크층 형성 가능한 각 층 사이, 즉, 표면 수지층과 독립 차단층 사이, 표면 수지층과 함침 차단층 사이, 독립 차단층과 함침 지층 사이, 또는 독립 차단층과 함침 차단층 사이 중 어느 하나에 설치될 수 있다.

도 6은 본 발명에 따른 화장재의 대표적인 제조 방법을 나타내는 공정도이다. 이는 도 2 내지 5에 나타낸 화장재 중 가장 층 구성수가 많은 도 5 형태의 화장재를 제조하는 경우를 나타내고 있다. 다른 형태의 화장재의 제조 방법에 대해서는 도 6에 나타내는 제조 방법으로부터 각종 화장재에서 누락되는 층 및 그 제조 방법을 생략하여 생각할 수 있다.

우선, 도 6(a)에 나타낸 바와 같이, 열경화성 수지를 함침하지 않고, 또한 다른 층도 형성하지 않은 종이를 준비하여 이것을 지층(11)으로 한다.

다음으로, 도 6(b)에 나타낸 바와 같이, 롤 코팅, 그라비아 롤 코팅 등의 공지된 도공법 또는 함침법에 의해, 지층(11)의 표면측으로부터 열경화성 수지 삼출 차단성 수지를 함침하여 함침 차단층(12)을 형성한다. 함침 차단층(12)은 지층(11) 내에서 종이의 섬유 사이의 공극에 함침 수지가 충전된 상태로 되어 있다. 한편, 도면에서도 알 수 있는 바와 같이, 함침 차단층(12)은 지층(11)의 이면까지는 도달하지 않도록 멈춘다. 이는 함침 차단층(12)이 지층(11)의 표면에서 이면까지 미치면, 후술하는 가열 가압 공정시에, 기재층(B) 중의 열경화성 수지가 지층(11) 내에 침투되어 투묘 효과로 종이의 섬유와 견고하게 접착되는 것을 방해하게 되어 바람직하지 않기 때문이다. 또한, 본 명세서에 있어서 "표면"이란 화장재로서 사용할 때에 노출되어 관찰되는 측(각 도면에서는 상측)을 의미한다.

이어서, 도 6(c)에 나타낸 바와 같이, 지층(11)의 함침 차단층(12)측의 표면에 공지된 인쇄 또는 도공법에 의해 패턴 잉크층(13), 독립 차단층(14), 및 표면 수지층(15)을 이 순서로 적층 형성한다. 한편, 독립 차단층(14)은 열경화성 수지 삼출 차단성 수지를 도공하여 이루어지지만, 지층(11)의 섬유 사이에 존재하는 것이 아니라, 독립된 층으로서 존재하기 때문에 이와 같이 호칭한다.

계속해서, 도 6(d)에 나타낸 바와 같이, 도 6(c)에 나타낸 구성의 적층체를 미경화 기재층(16) 위에 그 지층(11)측이 미경화 기재층(16)측과 대향하도록 하여 탑재한다. 미경화 기재층(16)은 적어도 표면측이 지층(11) 중에 미경화 상태의 열경화성 수지를 함침한 것 1층 이상을 포함한다(도면에서는 4층의 경우를 나타내고 있다). 그 후, 공지된 열 프레스기를 이용하여 가열 가압 성형을 수행하여 미경화 기재층(16) 중의 열경화성 수지를 지층(11) 내에 침투시키는 동시에 미경화 기재층(16) 및 지층(11) 내의 열경화성 수지를 경화시킨다.

이에 따라, 도 6(e)에 나타낸 바와 같이, 미함침된 지층(11)이 미경화 기재층(16)으로부터 침투된 열경화성 수지에 의해 함침, 경화되어 함침 지층(11')이 되는 동시에, 표면 수지층(15)으로부터 그 함침 지층(11')까지가 표면층(S)이 된다. 또한, 미경화 기재층(16)은 그 중의 미경화된 열경화성 수지가 경화되어 기재층(B)이 된다. 그리고, 표면층(S)과 기재층(B)은 양 층에 걸쳐 존재하는 열경화성 수지의 경화물에 의해 견고하게 접착 일체화된다. 한편, 차단층(함침 차단층(12) 및 독립 차단층(14))에 의해 가열 가압시에 미경화 기재층(16) 중의 미경화 단계의 열경화성 수지가 표면 수지층(15)을 관통하여 표면에 삼출되는 것을 방지한다. 이렇게 하여 도 5 구성의 화장재(D)가 얻어진다.

이하에, 본 발명의 화장재를 구성하는 표면 수지층, 차단층, 함침 지층, 패턴 잉크층 및 기재층 각각에 대하여 설명한다.

표면 수지층(2)은 화장재의 최외측 표면이 되는 층이며, 전리 방사선 경화성 수지의 경화 도막에 의해 형성된다. 이 경화는 가교 경화가 바람직하다. 이 표면 수지층에 의해, 그의 높은 가교성으로부터 내마모성, 내오염성 등의 표면 물성이 우수한

화장재가 얻어진다. 그리고, 표면 수지층은 통상적으로 무색 투명 층으로서 형성된다. 표면 수지층은, 액상으로 한 전리 방사선 경화성 수지(조성물)를 그라비아 코팅, 롤 코팅 등의 공지된 도공법에 의해 도공하고, 도막을 전리 방사선 조사에 의해 가교 경화시켜 형성할 수 있다. 한편, 표면 수지층은 그라비아 인쇄 등에 의한 전면 민인쇄(solid printing)로 형성할 수도 있다. 표면 수지층의 두께는 도공량으로 말하면 통상 1 내지 30 g/m<sup>2</sup>(고형분 기준) 정도이다.

전리 방사선 경화성 수지로서는 구체적으로 문자 중에 라디칼 중합성 불포화 결합 또는 양이온 중합성 관능기를 갖는, 예비 중합체(소위 올리고머도 포함) 및(또는) 단량체(이하, 이들을 총칭하여 "화합물"이라고도 함)를 적절히 혼합한, 전리 방사선에 의해 가교 경화가 가능한 조성물이 바람직하게 사용된다. 한편, 여기서, 전리 방사선이란 문자를 중합시켜 가교시킬 수 있는 에너지를 갖는 전자파 또는 하전 입자를 의미하며, 통상적으로는 전자선(EB) 또는 자외선(UV)이 일반적이다.

상기 예비 중합체 또는 단량체는 구체적으로는 문자 중에 (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기 등의 라디칼 중합성 불포화기, 에폭시기 등의 양이온 중합성 관능기 등을 갖는 화합물을 포함한다. 이들 예비 중합체, 단량체는 단일체로 사용하거나 또는 복수종 혼합하여 사용한다. 또한, 여기서, 예를 들어, (메트)아크릴로일기란 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타낸다. 또한, 전리 방사선 경화성 수지로서는 폴리엔과 폴리티올의 조합에 의한 폴리엔/티올계의 예비 중합체도 바람직하게 사용된다.

문자 중에 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 예비 중합체의 예로는 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, 멜라민(메트)아크릴레이트, 트리아진(메트)아크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 문자량으로서는 통상 250 내지 100,000 정도의 것이 사용된다. 한편, (메트)아크릴레이트란 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 나타낸다.

문자 중에 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 단량체의 예로는 일관능성 단량체로서 메틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸 헥실(메트)아크릴레이트, 폐녹시에틸(메트)아크릴레이트 등이 있다. 또한, 다관능성 단량체로는 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등이 있다.

문자 중에 양이온 중합성 관능기를 갖는 예비 중합체의 예로서는 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 화합물 등의 에폭시계 수지, 지방산계 비닐 에테르, 방향족계 비닐 에테르 등의 비닐 에테르계 수지의 예비 중합체가 있다. 티올로서는 트리메틸올 프로판 트리티오글리콜레이트, 펜타에리트리톨 테트라티오글리콜레이트 등의 폴리티올이 있다. 또한, 폴리엔으로서는 디올과 디이소시아네이트에 의한 폴리우레탄의 양단에 알릴 알코올을 부가한 것 등이 있다.

한편, 본 발명에서는 가열 가압 성형시에 기재층 또는 함침 지층으로부터 삼출되는 경화 도중의 열경화성 수지 미경화물을 차단하는 것이 과제이지만, 이 과제를 해결하기 위한 바람직한 수단의 하나로서, 차단층 형성에 더하여, 추가로 이 표면 수지층의 전리 방사선 경화성 수지에 알킬렌 옥시드 변성 중합성 화합물을 함유하는 수지를 사용한다. 표면 수지층에 알킬렌 옥시드 변성 중합성 화합물을 함유한 전리 방사선 경화성 수지를 채용함으로써, 해당 화합물의 알킬렌 옥시드 부분이 친수성이기 때문에, 그렇지 않은 경우에 비해 표면 수지층 자체의 열경화성 수지 미경화물과의 친화성을 저하시킬 수 있다. 그 결과, 표면 수지층에 도달한 멜라민 수지 예비 중합체 등의 열경화성 수지 미경화물이 표면 수지층을 관통하는 것을 억제하고, 표면 수지층 자신에 의해 화장재 표면에 열경화성 수지의 삼출을 차단할 수 있다. 그리고, 표면 수지층을 알킬렌 옥시드 변성 중합성 화합물을 함유하는 전리 방사선 경화성 수지로 구성함으로써, 표면 수지층과 함침 지층 사이에 존재하는 차단층의 기능을 더욱 보강하여 한층 더 열경화성 수지의 삼출 차단 효과는 양호해진다.

상기 알킬렌 옥시드 변성 중합성 화합물은 상기 각종 전리 방사선으로 중합 반응할 수 있는 화합물의 문자 중에 추가로 알킬렌 옥시드 변성 부분을 갖는 화합물로서, 이러한 알킬렌 옥시드 변성 중합성 화합물의 구체예로서는 용도에 맞는 것을 적절히 사용할 수 있다. 알킬렌 옥시드로서는 메틸렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 등을 적용할 수 있지만, 후술하는 이유로 특히 에틸렌 옥시드가 본 발명에서는 최적이다. 이하, 특히 에틸렌 옥시드를 주로 설명한다.

이 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물의 구체예로는 예를 들면, 트리메틸올 프로판 에틸렌 옥시드 변성 트리(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 변성 디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그리고, 에틸렌 옥시드 변성 부분에서의 에틸렌 옥시드 반복 단위의 연쇄수( $n$ )(1 문자당 갯수)가 증가할수록 친수성이 증가하고, 그 때문에 열경화성 수지 미경화물의 차단성이 향상되지만, 그 반면, 친수성 증가에 의해 표면 수지층의 내수성, 및 수성 잉크 등 수성 오염물에 대한 내오염성은 저하된다. 따라서,  $n$ 값은 적절히 조정할 수 있다. 예를 들면,  $n$ 은 2 내지 20, 보다 바람직하게는 4 내지 15로 한다. 한편, 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물은 2 관능, 3 관능, 또는 그 밖의 관능수, 예를 들면 4 관능 이상의 화합물일 수도 있다. 이들은 표면 수지층으로서 요구되는 물성을 적절히 감안하여 결정할 수 있다.

표면 수지층(2)에 사용하는 전리 방사선 경화성 수지는 전리 방사선으로 중합 반응할 수 있는 수지 성분 전량을 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물로 구성할 수 있지만, 열경화성 수지 미경화물의 차단성 이외의 그 밖의 물성, 예를 들면, 표면의 수성 잉크 등에 대한 내오염성과의 균형으로, 적절히 그 밖의 전리 방사선으로 중합 반응할 수 있는 중합성 화합물을 병용 할 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물만으로 표면 수지층의 친수성이 증가하기 때문에 열경화성 수지 미경화물의 차단성은 양호해지지만, 그 반면, 수성 물질에 대한 친화성이 증가하여 수성 잉크 등의 수성 오염 물질에 대한 내오염성이 저하될 수 있다. 이러한 경우에는 친수성이 아닌 중합성 화합물, 예를 들면, 에틸렌 옥시드 비변성 아크릴레이트 단량체(통상적인 아크릴레이트 단량체)를 배합하는 것이 바람직하다. 열경화성 수지 미경화물의 차단성과 수성 오염 물질에 대한 내오염성을 양립시키는 경우에는, 상기 배합비는 (에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물)/(에틸렌 옥시드 비변성 아크릴레이트 단량체)=3/7 내지 5/5(질량비)의 범위가 바람직하다.

한편, 프로필렌 옥시드도 에틸렌 옥시드와 동류의 알킬렌 옥시드 화합물이지만, 에틸렌 옥시드 변성 화합물 대신에 프로필렌 옥시드 변성 화합물을 사용하면, 에테르 결합의 상대적 비율이 적어지는 만큼 친수성 증가 경향이 적어 열경화성 수지 미경화물의 차단성 면에서는 에틸렌 옥시드 변성 화합물의 경우에 미치지 못한다. 또한, 에틸렌 옥시드 변성 화합물 이외에 사용할 수 있는 전리 방사선 경화성 수지로서 상기 화합물을 들 수 있고, 이들을 적절히 사용할 수 있다.

전리 방사선 경화성 수지를 자외선으로 가교시키는 경우에는 전리 방사선 경화성 수지에 광중합 개시제를 첨가한다. 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 수지계의 경우에는 광중합 개시제로서 아세토페논류, 벤조페논류, 티오크산톤류, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르류를 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 양이온 중합성 관능기를 갖는 수지계의 경우에는 광중합 개시제로서 방향족 디아조늄염, 방향족 술포늄염, 방향족 요오도늄염, 메탈로센 화합물, 벤조인 술폰산 에스테르 등을 단독으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 한편, 이들 광중합 개시제의 첨가량은 전리 방사선 경화성 수지 100 질량부에 대하여 0.1 내지 10 질량부이다.

한편, 상기 전리 방사선 경화성 수지에는 필요에 따라 추가로 각종 첨가제를 첨가할 수도 있다. 이를 첨가제로는 예를 들면, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 아세트산비닐 수지, 아크릴 수지, 셀룰로오스계 수지 등의 열가소성 수지, 탄산칼슘, 황산바륨, 후술하는 바와 같은 감마제 등의 미분말로 이루어지는 체질 안료(총전제), 실리콘 수지, 왁스 등의 윤활제, 염료, 안료 등의 착색제 등을 들 수 있다.

한편, 감마제는 내마모성을 더욱 향상시킬 경우에 필요에 따라 첨가한다. 감마제로서는 (전리 방사선 경화성 수지의 가교 도막보다) 경질인 무기질 입자가 사용된다. 무기질 입자의 재질로는 카울리나이트, 알루미나( $\alpha$ -알루미나 등), 알루미노실리케이트, 실리카, 유리, 탄화규소, 질화붕소, 다이아몬드, 산화세륨 등을 들 수 있다. 무기질 입자의 형상은 구, 회전 타원체, 다면체(입방체, 정팔면체, 그 밖의 다면체 등), 인편형, 부정형 등이다. 무기질 입자의 평균 입경은 3 내지 30  $\mu\text{m}$  정도가 바람직하다. 평균 입경이 너무 작으면 내마모성 향상 효과가 저하되고, 너무 크면 표면 평활성이 저하된다. 무기질 입자의 첨가량은 수지 성분 전량에 대하여 5 내지 30 질량부이다.

한편, 전리 방사선의 전자선원으로서는 콕크로프트 왈頓(Cockcroft-Walton)형, 핸디크래프트형, 공진 변압기형, 절연 코어 변압기형, 또는 직선형, 다이나미트론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기를 이용하여 70 내지 1000 keV, 바람직하게는 80 내지 300 keV의 에너지를 갖는 전자를 조사하는 것이 사용된다. 또한, 자외선원으로서는 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크등, 블랙 라이트, 메탈 할라이드 램프 등의 광원이 사용된다. 자외선의 파장으로서는 통상적으로 190 내지 380 nm의 파장 영역이 주로 사용된다.

차단층(3)은 도 2 및 도 4에 나타낸 바와 같이, 함침 지층(1)을 구성하는 종이의 표면층 내부에 함침되어 이루어지는 함침 차단층(3a) 형태, 도 3에 나타낸 바와 같이, 함침 지층(1)의 표면층에 존재하고, 함침 지층 중에는 함침되지 않은 독립 차단층(3b) 형태, 및 도 5에 나타낸 바와 같이, 함침 차단층(3a)과 독립 차단층(3b) 둘 다를 갖는 형태가 있다(한편, 함침 차단층과 독립 차단층 둘 다를 총칭하여 단순히 "차단층"이라 함).

차단층(3)은 표면 수지층(2)과 함침 지층(1) 사이에 존재하고, 열경화성 수지 미경화물(예비 중합체, 단량체 등)의 침투를 차단하는 성능을 갖는 수지로 구성된다. 차단층(3)의 기능 발현 메카니즘은 이하의 두 메카니즘의 복합 효과라 생각된다. 즉, 하나는 차단층 자체가 가열 가압시에 열경화성 수지 미경화물이 함침 지층 내로부터 표면 수지층을 향해 투과되는 것을 방지하는 것이다. 다른 하나는 차단층을 개재함으로써, 표면 수지층을 도공한 후 이를 경화시키는 동안에 표면 수지층이 종이 내에 불균일하게 침투하여 핀홀이 천공되고, 다공질화되는 것을 방지하여 표면 수지층을 치밀하게 한다. 그 결과, 표면 수지층의 결합부에 열경화성 수지 미경화물이 투과하는 것을 방지한다.

이러한 메카니즘에 의해 열경화성 수지 미경화물이 표면 수지층 표면으로 삼출되는 것을 방지하기 위해서, 차단층의 도공량(건조 시간)은 1 내지  $20 \text{ g/m}^2$  정도가 바람직하다. 이 이하이면 차단 효과가 불충분하고, 이 이상은 도포하더라도 그 효과가 포화되기 때문에 불필요하다.

차단층(3)을 구성하는 수지로서는 우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지 등이 사용되지만, 그 중에서도 우레탄 수지가 바람직하다. 우레탄 수지로서는 2액 경화형 우레탄 수지, 1액 경화형(습기 경화형) 우레탄 수지, 열가소성 우레탄 수지 등이 사용된다.

2액 경화형 우레탄 수지는 폴리올을 주요제로 하고 이소시아네이트를 가교제(경화제)로 하는 우레탄 수지인데, 폴리올로서는 분자 중에 2개 이상의 수산기를 갖는 것으로, 예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아크릴 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올 등이 사용된다. 또한, 이소시아네이트로서는 분자 중에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 다가 이소시아네이트가 사용된다. 예를 들면, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 크실렌 이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 등의 방향족 이소시아네이트, 또는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 수소 침가 톨릴렌 디이소시아네이트, 수소 침가 디페닐메탄 디이소시아네이트 등의 지방족(또는 지환식) 이소시아네이트가 사용된다. 또는 상기 각종 이소시아네이트의 부가체 또는 다향체를 사용할 수도 있다. 예를 들면, 톨릴렌 디이소시아네이트의 부가체, 톨릴렌 디이소시아네이트 삼량체 등이 있다. 한편, 상기 이소시아네이트에 있어서, 지방족(또는 지환식) 이소시아네이트는 내후성, 내열화변성도 양호하게 할 수 있다는 점에서 바람직하고, 구체적으로 예를 들면 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 들 수 있다.

한편, 1액 경화형 우레탄 수지는 분자 말단에 이소시아네이트기를 갖는 예비 중합체를 필수 성분으로 하는 조성물이다. 상기 예비 중합체는 통상적으로는 분자 양쪽 말단에 각각 이소시아네이트기를 1개 이상 갖는 예비 중합체이고, 구체적으로는 폴리카보네이트 골격, 폴리우레탄 골격, 폴리부타디엔 골격, 폴리에스테르 골격 등을 골격으로 하는, 폴리이소시아네이트 예비 중합체이다. 이소시아네이트기는 공기 중의 수분에 의해 서로 반응하여 쇄연장 반응을 일으키고, 그 결과, 분자쇄 중에 요소 결합을 갖는 반응물을 생성시키고, 이 요소 결합에 추가로 분자 말단의 이소시아네이트기가 반응하여 뷰렛 결합을 일으켜 분지되고, 가교 반응을 일으킨다.

이들 우레탄 수지 중에서도 2액 경화형 우레탄 수지가 차단성 면에서 바람직하다. 그 중에서도 특히, 포화 아크릴폴리올(분자 중에 불포화 결합을 포함하지 않음)과 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트로 구성되는 것이 바람직하다. 그리고, 차단성을 높이기 위해서는 가교 밀도가 높은 편이 바람직하다.

또한, 상기 아크릴 수지로서는 폴리(메트)아크릴산메틸, 폴리(메트)아크릴산에틸, 폴리(메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산메틸-(메트)아크릴산부틸 공중합체, (메트)아크릴산메틸-스티렌 공중합체, (메트)아크릴산메틸-(메트)아크릴산부틸-(메트)아크릴산-2-히드록시에틸 공중합체, (메트)아크릴산메틸-(메트)아크릴산부틸-(메트)아크릴산-2-히드록시에틸-스티렌 공중합체 등의 아크릴 수지 [여기서, (메트)아크릴이란 아크릴 또는 메타크릴의 의미로 사용함] 를 들 수 있다.

함침 지층(1)은 종이에 열경화성 수지가 함침되어 경화된 것이다. 종이로서는 박엽지, 티탄지, 런터지, 상질지, 크래프트지, 일본 종이 등을 들 수 있으며, 미터평량이 20 내지  $100 \text{ g/m}^2$  정도인 종이가 사용된다.

종이에 열경화성 수지 미경화물을 함침시키는 시기는 (1) 우선, 종이에 열경화성 수지 미경화물 액을 함침시키고, 그 후 차단층, 패턴 잉크층, 표면 수지층을 형성하고, 그 상태에서 표면층(S)을 기재층(B) 표면에 탑재하여 가열 가압하는 형태, (2) 우선, 미함침된 종이 표면에 차단층, 패턴 잉크층, 표면 수지층을 형성하고, 그 후 종이 이면측에 열경화성 수지 미경화물 액을 함침시키고, 그 상태에서 표면층(S)을 기재층(B) 표면에 탑재하여 가열 가압하는 형태, (3) 우선, 미함침된 종이 표면에 차단층, 패턴 잉크층, 표면 수지층을 형성하고, 그 후 종이가 미함침된 상태 그대로 표면층(S)을 기재층(B) 표면에 탑재하여 가열 가압하며, 가열 가압 중에 기재 내로부터 미함침된 종이 내로 열경화성 수지 미경화물이 침투되어 함침되는 형태가 있다. 어느 것에서나 종이에 함침된 열경화성 수지 미경화물이 경화되는 시기는 가열 가압 성형 단계이다.

함침 수지로서는 멜라민 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 에폭시 수지, 구아나민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 등의 열경화성 수지가 사용된다. 기재층(B) 중의 열경화성 수지와 동일하거나 상이한 것일 수 있지만, 동일한 것을 사용하는 편이 기재층(B)과 표면층(S)의 밀착성 면에서 바람직하다. 그리고, 함침 수지는 미경화 상태의 예비 중합체(또는 올리고머), 단량체, 또는 이들 혼합물로 이루어지는 액상 조성물을 필요에 따라 용제로 희석하여 종이에 함침시킨다.

패턴 잉크층(4)은 패턴 등을 표현하기 위한 층이며, 통상적으로는 설치하지만, 필요 없는 경우에는 생략할 수 있다. 또한, 패턴 잉크층을 설치하는 경우, 그 패턴 잉크층의 형성 방법, 재료, 패턴 등의 패턴 잉크층의 내용물은 특별히 제한은 없다.

패턴 잉크층은 통상적으로 잉크를 이용하여 그라비아 인쇄, 실크 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 그라비아 오프셋 인쇄, 잉크젯 인쇄 등의 종래 공지된 인쇄법 등으로 형성한다. 패턴은 예를 들면, 나무결 모양, 돌결 모양, 모래결 모양, 옷감결 모양, 타일조 모양, 벽돌조 모양, 가죽 무늬 모양, 문자, 기호, 기하학 모양, 또는 이들의 2종 이상의 조합 등이다.

한편, 패턴 잉크층(4)의 형성에 사용하는 잉크는 결합제 등으로 이루어지는 비히클, 안료나 염료 등의 착색제, 이들에 적절히 첨가되는 체질 안료, 안정제, 가소제, 촉매, 경화제 등의 각종 첨가제로 이루어지지만, 결합제 수지로서는 열가소성 수지, 열경화성 수지, 전리 방사선 경화성 수지 등으로부터 요구되는 물성, 인쇄 적성 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 니트로셀룰로오스, 아세트산 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 등의 셀룰로오스계 수지, 폴리(메트)아크릴산메틸, 폴리(메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산메틸-(메트)아크릴산부틸-(메트)아크릴산 2 히드록시에틸 공중합체 등의 아크릴 수지, 우레탄 수지, 염화비닐-아세트산 비닐 공중합체, 폴리에스테르 수지, 알카드 수지 등의 단일체 또는 이들을 포함하는 혼합물을 결합제 수지에 사용한다. 또한, 착색제로서는 티탄백, 카본 블랙, 철흑, 벵갈라, 황연, 군청 등의 무기 안료, 아닐린 블랙, 퀴나크리돈 레드, 이소인돌리논 엘로우, 프타로시아닌 블루 등의 유기 안료, 이산화티탄 피복 운모, 알루미늄 등의 박분 등의 광휘성 안료, 또는 그 밖의 염료 등을 사용한다.

기재층(B)은 적어도 최외측 표면층이 열경화성 수지를 함침, 경화한 종이를 포함한다. 이면층에는 필요에 따라 목재, 금속, 무기 요업계 재료 등의 각종 재료의 층을 적층할 수 있다. 종이는 미터평량 50 내지 200 g/m<sup>2</sup> 정도의 크래프트지, 티탄지 등의 통상적인 열경화성 수지 화장판의 기재로서 사용되는 것과 동일한 것을 1 내지 10장 정도 겹쳐서 사용한다. 차단성을 확보하고, 표면층의 색조에 기재층의 색조가 반영되는 것을 방지하기 위해서는 적어도 최외측 표면의 종이가 티탄백 안료를 혼초한 티탄지를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 화장재는 각종 피착 기재에 접착하여 화장판으로서 사용될 수 있다. 구체적으로는, 피착 기판에 접착제층을 개재하여 화장재를 접착시킨다. 이 피착 기재는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 무기 비금속계, 금속계, 목질계, 플라스틱계 등이다.

구체적으로는, 무기 비금속계로는 예를 들면, 초조 시멘트, 압출 시멘트, 슬래그 시멘트, ALC(경량 기포 콘크리트), GRC(유리 섬유 강화 시멘트), 펄프 시멘트, 목편 시멘트, 석면 시멘트, 규산 칼슘, 석고, 석고 슬래그 등의 비-도자기 요업계 재료, 토기, 도기, 자기, 석기, 유리, 범랑, 도자기, 소성 타일, 화산재를 주원료로 한 판 등의 세라믹 등의 무기질 재료 등이 있다.

또한, 금속계로는 예를 들면, 철, 알루미늄, 구리, 스테인레스 강 등을 포함하는 것을 사용할 수 있고, 또한 이들 금속을 도금 등에 의해 실시한 것을 사용할 수도 있다.

또한, 목질계로는 예를 들면, 삼나무, 노송나무, 느티나무, 소나무, 나왕, 티크나무, 멜라피 등 각종 소재의 슬라이스드 베니어, 목재 단판, 목재 합판, 파티클 보드, 중밀도 섬유판(MDF) 등의 목질재 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 적층하여 사용할 수 있다. 한편, 목질계의 판에는 목질판에 한정되지 않고, 종이 분말 함유 플라스틱판, 또는 보강되어 강도를 갖는 종이류도 포함된다.

또한, 플라스틱계에 화장재와의 밀착성을 향상시키기 위해, 원한다면 한쪽 면 또는 양면에 산화법이나 요철화법 등의 물리적 또는 화학적 표면 처리를 실시할 수 있다. 상기 산화법으로서는, 예를 들면 코로나 방전 처리, 크롬 산화 처리, 화염 처리, 열풍 처리, 오존·자외선 처리법 등을 들 수 있고, 요철화법으로서는, 예를 들면 샌드 블라스트법, 용제 처리법 등을 들 수 있다. 이들 표면 처리는 기재의 종류에 따라 적절히 선택되지만, 일반적으로는 코로나 방전 처리법이 효과 및 조작성 등의 면에서 바람직하게 사용된다. 이러한 플라스틱계 기재로서는 각종 합성 수지로 이루어지는 것을 들 수 있다. 합성 수지로서는 ABS 수지, 폐놀 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리메틸펜텐 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리염화비닐리텐 수지, 폴리비닐알코올 수지, 염화비닐-아세트산비닐 공중합 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합 수지, 에틸렌-비닐알코올 공중합 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌 나프탈레이트-이소프탈레이트 공중합 수지, 폴리메타크릴산메틸 수지, 폴리메타크릴산에틸 수지, 폴리아크릴산부틸 수지, 나일론 6 또는 나일론 66 등으로 대표되는 폴리아미드 수지, 삼아세트산 셀룰로오스 수지, 셀로판, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리알릴레이트 수지, 또는 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다. 피착 기재의 형상으로서는 평판, 곡면판, 다각기둥 등 임의적이다.

또한, 이들 외에, 섬유 강화 플라스틱(FRP)판, 페이퍼 허니콤형의 양면에 철판을 붙인 것, 2장의 알루미늄판으로 폴리에틸렌 수지를 협지한 것 등, 각종 소재의 복합체도 기재로서 사용할 수 있다.

또한, 상기 기판은 프라이머층을 형성하는 등의 처리를 실시할 수도 있고, 색채를 조정하기 위한 도장이나 디자인적인 층 면에서의 모양이 미리 형성되어 있을 수 있다. 페착체가 되는 기판으로서는 각종 소재의 평판, 곡면판 등의 판재, 또는 상기 소재가 단일체이거나 또는 복합된 입체 형상 물품(성형품)이 대상이 된다.

화장재에 일본 종이, 양지, 합성지, 부직포, 직포, 한냉사, 함침 종이, 합성 수지 시트 등의 배접재를 접착하여 사용할 수도 있다. 배접재를 접착함으로써, 화장재 자체의 보강, 화장재의 균열이나 파열 방지, 접착제의 화장재 표면으로의 삼출 방지 등의 작용이 이루어져 불량품 발생이 방지되는 동시에 취급이 용이해져 생산성을 향상시킬 수 있다.

이와 같이 하여 접착제를 통해 매 장마다 또는 연속적으로 화장재가 탑재된 기판을 저온 프레스, 고온 프레스, 롤 프레스, 라미네이터, 랩핑, 에지 부착기, 진공 프레스 등의 접착 장치를 이용하여 가압 및 체결하여 화장재를 기판 표면에 접착하여 화장판으로 한다.

접착제는 스프레이, 스프레더, 바코터 등의 도포 장치를 이용하여 도포한다. 이 접착제에는 아세트산비닐 수지계, 우레아 수지계, 멜라민 수지계, 폐놀 수지계, 이소시아네이트계 등의 접착제를 단독으로 또는 임의 혼합한 혼합형 접착제로서 사용된다. 접착제에는 필요에 따라 탈크, 탄산칼슘, 점토, 티탄백 등의 무기질 분말, 소맥분, 목분, 플라스틱 분말, 착색제, 방충제, 곰팡이 방지제 등을 첨가 혼합하여 사용할 수 있다. 일반적으로, 접착제는 고형분율 35 내지 80 질량%로 하고, 도포량 50 내지 300 g/m<sup>2</sup>의 범위에서 기판 표면에 도포된다.

화장재의 기판 상으로의 접착은 통상적으로 본 발명의 화장재의 이면에 접착제층을 형성하고, 기판을 접착하거나 기판 위에 접착제를 도포하여 화장재를 접착하는 등의 방법에 의한다.

이상과 같이 하여 제조되는 화장판은 또한 상기 화장판을 임의 절단하고, 표면이나 절단 단부에 라우터(router), 커터 등의 절삭 가공기를 이용하여 홈 가공, 모짜기 가공 등의 임의 가식을 실시할 수 있다. 그리고, 다양한 용도, 예를 들면, 벽, 천장, 마루 등의 건축물의 내장 또는 외장재, 창문틀, 도어, 도어 프레임, 난간, 걸레받이, 원형 림(round rim), 몰(maul) 등의 창호의 표면 화장판, 원형 림, 걸레받이 등의 조작 부재의 표면재, 부엌, 장롱, 캐비닛 등의 가구 또는 약전, OA 기기 등의 캐비닛의 표면 화장판, 차량의 내장, 외장 등에 사용할 수 있다.

## 실시예

### [실시예 1]

이 실시예 1에서는 도 3에 나타낸 화장재를 제조하였다. 우선, 평량 30 g/m<sup>2</sup>의 건재용 일반 종이로 이루어지는 지층 상에 패턴 잉크층(4)을 형성하였다. 즉, 질화면과 아크릴 수지를 결합제 수지로 하고, 여기에 티탄백, 뱅갈라, 황연을 포함하는 안료를 첨가한 잉크를 이용하여 그라비아 인쇄로 전면 민인쇄하고, 그 위에 아크릴 수지를 결합제 수지로 하고, 여기에 뱅갈라, 황연, 목을 포함하는 안료를 첨가한 잉크를 이용하여 그라비아 인쇄로 나무결 무늬의 패턴 잉크층(4)을 형성하였다.

이어서, 그 패턴 잉크층(4) 위에 포화 아크릴 폴리올 100 질량부와 1,6 헥사메틸렌 디이소시아네이트 8 질량부를 포함하는 2액 경화형 우레탄 수지에 의한 두께 3 g/m<sup>2</sup>의 독립 차단층(3b)을 그라비아 인쇄로 형성하였다. 추가로 그 위에 표면 수지층(2)을 형성하였다. 즉, 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물로서 아크릴레이트계 3관능 단량체인 트리메틸올 프로판 EO(에틸렌 옥시드) 변성 트리아크릴레이트(에틸렌 옥시드의 연쇄수 n=9)를 포함하는, 하기 조성의 전자선 경화성 수지 도액을 그라비아 오프셋법으로 두께 4 g/m<sup>2</sup>(고형분 기준)으로 도포한 후, 가속 전압 175 kV의 전자선을 5 Mrad 조사하여 표면 수지층의 도막을 가교 경화시켰다. 그 후, 양생하여 독립 차단층(3b)도 가교 경화시킴으로써 표면층(S)(단, 지층은 이 단계에서는 미합침됨)을 얻었다.

전자선 경화성 수지 도액의 조성: (에틸렌 옥시드 변성 단량체:에틸렌 옥시드 비 변성 단량체 = 40:60)

트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트(n=9) 40 질량부

트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 55 질량부

디트리메틸올 프로판 테트라아크릴레이트 5 질량부

소성 카울린 입자(평균 입경: 1.5 μm) 10 질량부

실리카 입자(평균 입경:  $0.005 \mu\text{m}$ ) 0.5 질량부

실리콘 메타크릴레이트 1.5 질량부

이어서, 기재층(B)의 원재료로서, 폐놀 수지 미경화물을 함침한 크래프트지 5장의 표면에 멜라민 수지 미경화물을 함침한 티탄지(티탄백을 30 질량부 함유)를 탑재한 것을 준비하였다. 그리고, 그 탑재물 상에 표면층(S)을 지층이 티탄지층을 향하도록 하여 옮겨놓고, 프레스기에 의해  $130^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ kg/cm}^2$ , 10 분간의 조건으로 가열 가압하였다. 이에 따라, 함침한 폐놀 수지 및 멜라민 수지를 경화시켜 기재층(B)을 형성하는 동시에, 티탄지 중의 멜라민 수지를 지층 중에 함침 경화시켜 함침 지층(1)으로 하고, 표면층(S)과 기재층(B)을 일체화하여 화장재를 얻었다.

[실시예 2]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에  $n$ 값이 4인 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=4$ )를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 3]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에  $n$ 값이 2인 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=2$ )를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 4]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에  $n$ 값이 23인 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=23$ )를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 5]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에 프로필렌 옥시드 변성 단량체(트리메틸올 프로판 프로필렌 옥시드 변성 트리아크릴레이트)를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 6]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에 에폭시 아크릴레이트계 예비 중합체를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 7]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에 폴리에스테르 아크릴레이트계 예비 중합체를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 8]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리 아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에 우레탄 아크릴레이트계 예비 중합체를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 9]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에 폴리에스테르계 단량체를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 10]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에 HPPA 단량체 (2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트)를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 11]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ ) 대신에 변성 알킬 아크릴레이트 단량체를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 12]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ )로 이루어지는 에틸렌 옥시드 변성 단량체와 4관능 아크릴레이트 단량체의 배합비(질량비) 40:60을 30:70으로 변경한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 13]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ )로 이루어지는 에틸렌 옥시드 변성 단량체와 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 및 디트리메틸올 프로판 테트라아크릴레이트를 포함하는 에틸렌 옥시드 비변성 단량체의 배합비(질량비) 40:60을 50:50으로 변경한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 14]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 에틸렌 옥시드 변성 단량체와 에틸렌 옥시드 비변성 단량체의 배합비(질량비) 40:60을 20:80으로 변경한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 15]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 에틸렌 옥시드 변성 단량체와 에틸렌 옥시드 비변성 단량체의 배합비(질량비) 40:60을 60:40으로 변경한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 16]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 에틸렌 옥시드 변성 단량체와 에틸렌 옥시드 비변성 단량체의 배합비(질량비) 40:60을 70:30으로 변경한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 17]

실시예 1에 있어서 표면 수지층(2)의 형성에 이용한 전자선 경화성 수지 도액에서 에틸렌 옥시드 변성 단량체와 에틸렌 옥시드 비변성 단량체의 배합비(질량비) 40:60을 80:20으로 변경한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장재를 제조하였다.

[실시예 18]

실시예 1에 있어서, 패턴 잉크층의 형성에 앞서, 우선 실시예 1의 독립 차단층과 동일 수지 조성물을 지층의 표면에 도공( $3\text{ g/m}^2$ )하고, 지층의 표면 근방에 함침시켜 함침 차단층을 형성하고, 그 후에 패턴 잉크층으로서, 아크릴 폴리올과 이소시아네이트를 포함하는 2액 경화형 우레탄 수지에 착색제로서 산화티탄을 첨가한 잉크를 이용하여 그라비아 인쇄로 전면 민인쇄하는 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도 4에 도시한 바와 같은 화장재를 제조하였다.

### [실시예 19]

실시예 1 내지 18에 의해 제조한 화장재의 이면과 피착 기판으로서 두께 18  $\mu\text{m}$ 의 파티클 보드를, 가부시끼가이샤 오시카 제조의 우레아계 접착제(LS-12A)를 목재 파티클 보드에  $60\text{ g/m}^2$ (습식)의 조건으로 도공하여 형성한 접착제를 통해 접착 시킴으로써 목질의 화장판을 제작하였다. 그 결과, 모든 화장재를 이용한 경우에서, 양호한 접착성을 나타낸다는 것이 확인되었다.

실시예 1 내지 18에서 얻은 화장재를 평가하기 위해, 실시예 1에 있어서 독립 차단층의 형성을 생략한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비교예가 되는 화장재를 얻었다. 실시예 1 내지 18과 이 비교예의 평가 결과는 표 1 및 표 2에 나타낸 바와 같다.

열경화성 수지의 화장재 표면으로의 삼출 차단성은 육안 관찰로 평가하였다. 삼출이 있으면 표면의 광택, 외관이 변화되기 때문에 이러한 외관 변화에 기초하여 삼출이 보이지 않는 것을 양호(○), 삼출이 약간이지만 보이는 것을 약간 양호(△), 명백히 삼출이 보이는 것을 불량(×)으로 하였다.

내오염성은 내수성, 내유성 지표로서 평가하였다. 삼출 차단이 양호해진 것에 대하여, 그 반면으로 내수성이 저하되어 수성 오염 물질에 대한 내오염성이 저하되지 않았는지를 확인하였다. 구체적으로는, 수성 청색 잉크를 코팅지 표면에 적하하고, 24 시간 방치한 후, 알코올을 스며들게 한 거즈로 닦아내고, 수성 청색 잉크에 의한 오염을 육안 관찰로 평가하였다. 또한, 내유성에 대해서는 셀러드유를 코팅지 표면에 적하하고, 24 시간 방치한 후, 알코올을 스며들게 한 거즈로 닦아내고, 기름 침투에 의한 젖음 색깔을 육안으로 평가하였다. 내수성, 내유성 모두에 대하여, 오염이 보이지 않는 것을 양호(○), 오염이 약간이지만 보이는 것을 약간 양호(△), 명백히 오염이 보이는 것을 불량(×)으로 하였다.

[표 1]

	종합성 화합물	차단층		차단성	내오염성	
		독립	합침		내수성	내유성
실시예 1	에틸렌 옥시드 변성 단량체 ( $n = 9$ )	유	무	○	○	○
실시예 2	에틸렌 옥시드 변성 단량체 ( $n = 4$ )	유	무	○	○	○
실시예 3	에틸렌 옥시드 변성 단량체 ( $n = 2$ )	유	무	△	○	△
실시예 4	에틸렌 옥시드 변성 단량체 ( $n = 2 \sim 3$ )	유	무	△	×	○
실시예 5	프로필렌 옥시드 변성 단량체	유	무	△	△	△
실시예 6	에폭시 아크릴레이트계 예비 중합체	유	무	△	△	△
실시예 7	폴리에스테르 아크릴레이트계 예비 중합체	유	무	△	△	△
실시예 8	우레탄 아크릴레이트계 예비 중합체	유	무	△	△	△
실시예 9	폴리에스테르계 단량체	유	무	△	△	△
실시예 10	HPPA 단량체	유	무	△	△	△
실시예 11	변성 알킬 아크릴레이트 단량체	유	무	△	△	△
실시예 18	에틸렌 옥시드 변성 단량체 ( $n = 9$ )	무	유	○	○	○
비교예	에틸렌 옥시드 변성 단량체 ( $n = 9$ )	무	무	×	△	△

표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 2에서는 차단층 형성에 더하여 표면 수지층의 전리 방사선 경화성 수지에 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물을 함유시켰기 때문에, 열경화성 수지의 화장재 표면 삼출에 대한 차단이 양호할 뿐 아니라, 수성 오염 물질에 대한 내오염성(내수성) 및 내유성도 양호한 결과가 얻어졌다. 다만, 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물이라도

에틸렌 옥시드의 연소수가  $n=2$ 로 너무 작거나(실시예 3), 반대로  $n=23$ 으로 너무 크면(실시예 4), 차단층이 전혀 없는 비교예 1에 비해 개량 효과는 보이지만, 완벽한 수준의 차단성이 얻어지지 않고, 특히  $n$ 값이 크면 친수성이 너무 증가하여 내수성이 저하되어 차단성과 내오염성을 모두 양호하게 할 수는 없었다.

또한, 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물을 대신에 다른 중합성 화합물을 이용한 실시예 5 내지 11에서는, 비교예 1에 비해 개량 효과는 있지만, 완벽한 수준의 차단성이 얻어지지는 않았다. 예를 들면, 알킬렌 옥시드 변성이라는 점에서 동일한 프로필렌 옥시드 변성 중합성 화합물을 이용한 실시예 5에서는, 친수성 정도가 낮기 때문에 차단성이 비교예 1에 비해 어느 정도는 향상되지만, 약간 양호한 것에 그쳤다. 그 밖의 중합성 화합물을 이용한 실시예 6 내지 11도 차단성이 약간 양호한 것에 그쳐 양호한 성능은 얻어지지 않았다.

[표 2]

	배합비 (에틸렌 옥시드 변성 단량체 : 4관능 아크릴레이트 단량체)	차단층		차단성	내오염성	
		독립	합침		내수성	내유성
실시예 1	40 : 60	유	무	○	○	○
실시예 12	30 : 70	유	무	○	○	○
실시예 13	50 : 50	유	무	○	○	○
실시예 14	20 : 80	유	무	△	○	△
실시예 15	60 : 40	유	무	○	×	○
실시예 16	70 : 30	유	무	○	×	○
실시예 17	80 : 20	유	무	○	×	○

또한, 표 2에 나타낸 바와 같이, 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물의 배합비에 의해서도 차단성은 변화되어, 에틸렌 옥시드 변성 단량체 [트리메틸올 프로판 EO 변성 트리아크릴레이트( $n=9$ )] : 4관능 단량체의 배합비(질량비)가 30:70 내지 50:50의 범위일 때 차단성 및 내오염성이 모두 양호해지는 결과가 얻어졌다. 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물의 비율이 적어져 상기 배합비가 20:80이면, 차단성이 약간 양호한 것에 그치고, 반대로 에틸렌 옥시드 변성 중합성 화합물의 비율이 많아져 상기 배합비가 60:40이면, 차단성 및 내유성은 양호하지만 내수성이 불량하였다.

또한, 실시예 1에 있어서, 차단층과 패턴 잉크층의 순서를 교체한 실시예 18에서는 실시예 1과 마찬가지로 차단성과 내오염성(내수성, 내유성)이 모두 양호해지는 결과가 얻어졌다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 화장재의 기본 구성을 나타내는 개략 단면도이다.

도 2는 본 발명의 화장재의 일례를 나타내는 확대 단면도이다.

도 3은 본 발명의 화장재의 일례를 나타내는 확대 단면도이다.

도 4는 본 발명의 화장재의 일례를 나타내는 확대 단면도이다.

도 5는 본 발명의 화장재의 일례를 나타내는 확대 단면도이다.

도 6은 본 발명에 따른 화장재의 대표적인 제조 방법을 나타내는 공정도이다.

<부호의 설명>

D: 화장재 S: 표면층

B: 기재층 1: 함침 지층

2: 표면 수지층 3: 차단층

3a: 함침 차단층 3b: 독립 차단층

4: 패턴 잉크층 11: 지층

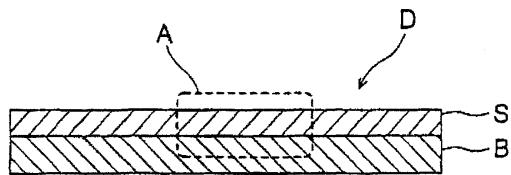
11': 함침 지층 12: 함침 차단층

13: 패턴 잉크층 14: 독립 차단층

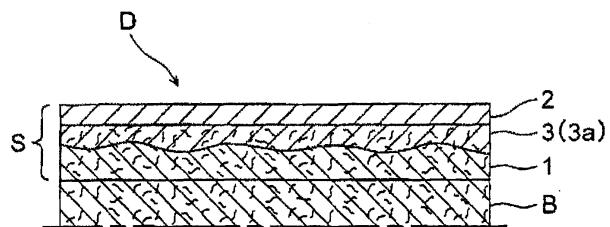
15: 표면 수지층 16: 미경화 기재층

도면

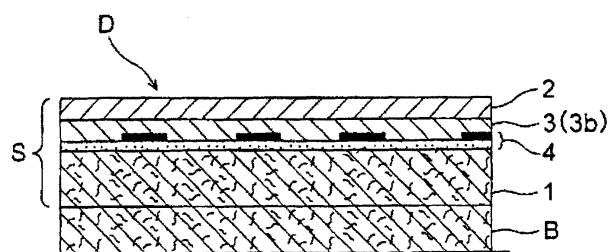
도면1



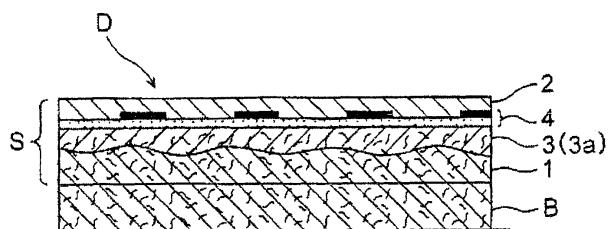
도면2



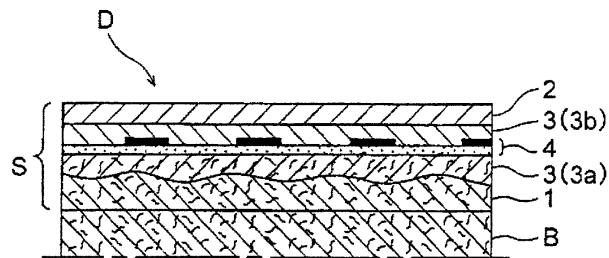
도면3



도면4



## 도면5



## 도면6

