



미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

하렐스태드,로버타,이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

바레라,데니스,에이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인

주성민

김영

심사관 : 이동욱

## (54) 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 라이너

### 요약

규칙배열 중합체를 포함하는 이형 표면을 갖는 이형 라이너가 제공된다. 본 발명의 이형 라이너는 이형제의 도포없이 다양한 물질에 대하여 이형성을 제공하고, 비교적 높은 가열뒤틀림 온도를 갖고, 대부분의 중합체 조성물을 경화시키는데 사용되는 방사선원에 의해 영향을 받지 않는다. 본 발명의 이형 라이너는 물리적 또는 광학적 특성을 제공하기 위하여 코팅 및 다른 가소성 물질로 전달될 수 있는 패턴으로 마이크로모사될 수 있다. 따라서, 패턴화된 물품의 제조 방법도 또한 제공되며, 경화성 조성물로부터 고체 물체를 제조하는 방법도 제공된다.

### 대표도

도 2

### 색인어

규칙배열 중합체, 이형 라이너, 마이크로모사

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 이형 라이너, 보다 구체적으로는 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 라이너에 관한 것이다. 본 발명은 또한 패턴화된 표면을 갖는 각종 물품의 제조에 사용되는 상기 이형 라이너의 용도에 관한 것이다.

#### 배경기술

이형 라이너는 제품에 기계적 강도 및 지지체를 제공하고, 운송 및 저장 동안에 제품을 보호하고, 제품에 이형성을 제공 (이형 라이너로부터 지지된 제품을 꺼낼 필요가 있을 때)하는 것을 포함하여 각종 목적으로 산업에 널리 사용된다. 예를 들면, 이형 라이너는 자기-점착 바닥 타일의 운송 및 저장시에 이들 제품 상에 존재하는 점착제 표면을 사용시까지 보호하기 위하여 사용되며, 사용시에는 이형 라이너가 용이하게 제거되어 버려진다.

이형 라이너는 또한 경화성 조성물로부터 물품을 제조하기 위한 공업용 도구로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 경화성 조성물을 이형 라이너 상에 코팅시켜 경화시킨 다음, 이어서 얻어진 경화된 제품을 추가의 가공, 사용 및(또는) 분포를 위해 제거할 수 있다. 이형 라이너가 표면 조직을 가질 경우, 표면 조직이 경화된 물품에 부여될 수 있다. 상기 제품은 화학적 가교 결합 기술, 방사선 가교결합 기술 등을 사용하여 경화될 수 있는 조성물로부터 제조될 수 있다. 방사선 경화성 조성물은, 이 조성물이 코팅된 후에 신속하게 경화되어 신속한 사이클 시간을 가져올 수 있다는 점에서 특히 유용하다.

각종 물질을 사용하여 이형 라이너를 제조해왔다. 예를 들면, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 실리콘 고무, 및 이들 물질들의 각종 공중합체를 포함하는 이형 라이너가 당 업계에 공지되어 있다. 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 플루오르화 중합체의 이형 라이너가 또한 공지되어 있다. 그러나, 이들 물질들 중 다수, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에스테르는 비교적 낮은 가열뒤틀림 온도를 갖거나 또는 승온에서 그들의 이형성을 상실한다. 결과적으로, 이들 물질은 예를 들면 약 85 °C 이하의 온도의 저온 분야로 제한된다.

또한, 이들 물질 중 다수는 라이너가 바람직한 이형성을 갖도록 하기 위하여 일반적으로 이형 라이너에 혼입되거나 또는 이형 라이너 상에 코팅되는 이형제의 사용을 필요로 한다. 그러나, 이형제의 사용은 제조 과정을 복잡하게 하고, 완제품 내로의 불순물의 도입을 불러일으켜 때때로 바람직한 물리적 특성의 감소가 수반된다.

추가로, 많은 상업적으로 입수가능한 이형 라이너는 자외선 또는 전자 비임 방사선원에의 노출을 통해서와 같이 방사선 경화 기술을 사용하여 경화되어야 하는 물질이 이형 라이너 상에 지지되어 있는 방법에 사용할 수 없다. 따라서, 종래의 이형 라이너에 사용된 일부 중합체들은 자외선 또는 전자 비임 방사선을 조사하였을 때 그들의 이형성을 상실하거나 또는 물리적 변형을 일으킨다. 예를 들면, 실리콘 고무를 포함하는 이형 라이너를 전자 비임 방사선에 노출시킬 때, 전자 비임 방사선은 이형 라이너 내에 그래프팅 및 다른 화학 반응을 유발시켜 라이너가 그의 표면 상에 지지된 물품과 결합하게 만든다.

다른 이형 라이너는 이형 라이너를 통한 조사에 의해 라이너 상에 지지된 물질들을 경화시키기 위해 적당하지 않은 많은 양의 입사 방사선을 흡수한다. 이러한 관통-경화 (through-curing)는 접착제 합성, 접착제 가교결합, 방사선 경화 모사 (replication) 또는 경화되어야 하는 물질이 2개의 이형 라이너들 사이에 샌드위치되어 있는 경우와 같은 분야에 바람직하다.

많은 선행 기술의 이형 라이너들은 현재 플루오르화 중합체, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌 [이.아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 캄파니 (E.I. duPont de Nemours and Company)로부터 상품명 "테플론 (Teflon)" 하에 상업적으로 입수할 수 있음]으로부터 제조된다. 이들 이형 라이너들은 각종 물질에 대하여 양호한 이형성을 나타내지만, 이것은 너무 비싸서, 한번 사용 후에 이형 라이너를 버리게 되는 경우와 같은 많은 분야에서 경제적으로 실행할 수 없다.

다수의 선행 기술의 이형 라이너는 또한 접착제 및 마이크로모사 (microreplication) 분야에서 관심을 갖는 물질 및 조성물과 상용성이 못하다. 구체적으로는, 많은 이형 라이너는 저 점도 용융 중합체 혼합물과 큰 표면 에너지 차를 나타내어, 코팅 작업 동안에 디웨팅 (dewetting)과 같은 문제를 일으킬 수 있다. 이러한 경우에, 용융 혼합물은 바람직한 균일한 코팅을 형성하는 대신에 이형 라이너의 표면 상에 "구슬모양을 이루기 (bead up)" 쉽다. 한편, 균일한 코팅이 그 위에 용이하게 형성될 수 있는 많은 물질들은 바람직한 이형성을 제공하지 못한다.

따라서 당 업계에서는 낮은 표면 에너지성을 갖고, 고온에서 열변형에 견디고, 방사선 경화 기술과 상용성이며, 방사선-경화성 조성물의 관통-경화를 가능하게 하고, 비교적 저렴한 이형 라이너를 필요로 한다. 또한 당 업계에서는 용융 혼합물에 대한 디웨팅 문제를 나타내지 않고서 양호한 이형성을 제공하는 이형 라이너 (예를 들면, 완제품에 대해서는 바람직한 이형성을 나타내지만, 용융 혼합물에 대해서는 양호한 침윤성을 나타내는 이형 라이너)를 필요로 한다.

많은 선행기술의 이형 라이너와 관련된 다른 문제점은 이들이 투입 중합체 망상조직 (Interpenetrating Polymer Networks) (IPNs)에 양호한 이형성을 제공할 수 없다는 것이다. IPNs는 생성된 독립적인 가교결합된 중합체 망상조직이 물리적으로 뒤얽혀 있지만, 그들 사이에 화학적 결합은 본질적으로 없도록 (즉, 서로 화학적으로 결합되지 않은 2개의 가교결합된 중합체들의 엔킨 혼합물이 생성됨) 2종 이상의 단량체들의 서로 존재하에서의 독립적인 중합에 의해 형성된 2종 이상의 중합체의 망상조직이다. 몇몇 보다 중요한 IPNs로는 동시 IPNs, 순차 IPNs, 구매 IPNs, 라텍스 IPNs, 열가소성 IPNs, 및 세미-IPNs를 들 수 있다. 이들 및 다른 타입의 IPNs, 그들의 물리적인 특성 (예를 들면 상 다이어그램), 및 그들의 제조 및 특성화 방법이 예를 들면 문헌 [스펠링 (L.H. Sperling) 및 미쉬라 (V. Mishra), "Current Status of Interpenetrating Polymer Networks", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 7, No. 4, 197-208 (1996년 4월); 스펠링, "Interpenetrating Polymer Networks: An Overview", *Interpenetrating Polymer Networks*, 클렘프너 (D. Klemfner), 스펠링 및 우트락키 (L.A. Utracki) 편집, *Advances in Chemistry Series #239*, 3-38 (1994); "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", p. 279, Vol. 8 (John Wiley & Sons, New York, 1984); 및 스펠링, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials" (Plenum Press, New York, 1981)]에 기재되어 있다.

그들의 독특한 분자 구조 때문에, IPNs는 많은 매우 바람직한 물리적인 특성을 갖는다. 그러나, 대부분의 선행 기술의 이형 라이너는 IPNs, 특히 보다 바람직한 몇몇 IPNs, 예를 들면 우레탄 아크릴레이트 IPNs에 대하여 매우 열등한 이형성을 나

타낸다. 그 결과, 종종 IPNs로부터 구조 (예를 들면, 마이크로모사된) 표면을 갖는 물품을 제조하기 어렵고, 또한 이형 라이너와 이형가능하게 연결될 수 있는 물품을 IPNs로부터 제조하기 위한 편리한 방법도 없다. 따라서 당 업계에서는 우레탄 아크릴레이트 IPNs와 같은 IPNs에 대하여 양호한 이형성을 제공하고, 상기 IPNs에 구조 또는 패턴화된 표면을 부여하는데 사용될 수 있는 이형 라이너를 필요로 한다.

이들 및 다른 요구사항들은 이하 설명되는 바와 같이, 본 발명에 의해 충족된다.

<발명의 요약>

본 발명은 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 라이너, 및 패턴화된 표면을 갖는 물품의 제조에 사용되는 상기 이형 라이너의 용도에 관한 것이다.

한 면에서, 본 발명은 물품이 이형 라이너에 이형가능하게 연결될 수 있도록 충분한 양의 규칙배열성을 갖는 충분한 양의 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는, 지지 표면을 갖는 이형 라이너에 관한 것이다.

다른 면에서, 본 발명은 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 라이너 및 이 이형 라이너 상에 이형가능하게 배치되는 물품을 포함하는 조립체에 관한 것이다.

또 다른 면에서, 본 발명은 패턴화된 물품의 제조 방법에 관한 것이다. 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는, 패턴화된 표면을 갖는 이형 라이너가 제공된다. 이형 라이너 상의 패턴이 조성물에 부여되어 패턴화된 물품을 생성시킬 수 있도록 하는 방식으로 이형 라이너 상에 조성물이 배치된다. 이어서 패턴이 물품의 표면 상에 실질적으로 보유되는 방식으로 물품을 이형 라이너로부터 제거한다.

또 다른 면에서, 본 발명은 경화성 조성물로부터 고체 물체의 제조 방법에 관한 것이다. 방사선 경화성 조성물이 이형 라이너를 통한 조사에 의해 경화될 수 있도록 방사선원에 의해 발생된 방사선에 충분히 투과성인 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 라이너와 함께, 방사선원이 제공된다. 이어서 방사선 경화성 조성물을 이형 라이너 상에 코팅시키고, 조성물이 충분히 경화되어 이형 라이너로부터 실질적으로 고체 물질로 제거될 수 있을 때까지 충분한 양의 방사선에 노출시킨다.

또 다른 면에서, 본 발명은 우레탄 아크릴레이트 IPNs와 같은 IPNs로부터 패턴화된 표면을 갖는 물품의 제조 방법 및 이렇게 제조된 물품에 관한 것이다. 이 방법에 따라, 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 패턴화된 표면을 갖는 이형 라이너가 제공된다. 이형 라이너 상의 패턴이 조성물에 부여되어 패턴화된 물품을 생성시킬 수 있도록 하는 방식으로 이형 라이너 상에 IPN을 포함하는 조성물이 배치된다. 이어서 패턴이 물품의 표면 상에 실질적으로 보유되는 방식으로 물품을 이형 라이너로부터 제거한다.

또 다른 면에서, 본 발명은 (a) 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 라이너, 및 (b) 상기 이형 라이너 상에 이형가능하게 배치되는 IPN을 포함하는 물품을 포함하는 조립체에 관한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 이형 라이너 및 이형 라이너 상에 이형가능하게 지지된 물품을 포함하는 조립체의 횡단면으로 나타낸 측면도이다.

도 2는 패턴화된 표면을 갖는 본 발명의 이형 라이너 및 이형 라이너 상에 이형가능하게 지지된 물품을 포함하는 조립체의 횡단면으로 나타낸 측면도이다.

도 3은 본 발명의 이형 라이너의 제조에 적합한 시스템의 한 실시태양의 개략도이다.

본 발명이 도면에 예시한 특정 실시태양으로 및 하기하는 상세한 설명에 기재된 것으로 제한되지 않음을 이해해야 한다. 오히려, 첨부된 특허 청구의 범위에 의해 정의되는 본 발명의 본질 및 영역 내에 속하는 모든 변형물, 등가물 및 대체물들을 포함한다. 당 업계의 통상의 숙련인들이 본 발명의 원리 및 실행을 알고 이해할 수 있도록 실시태양들을 선택하여 설명한다.

**발명의 상세한 설명**

축매 기술에서의 현재의 발전은 소위 "규칙배열" 형태를 갖는 사슬 단편을 포함하는, 폴리스티렌과 같은 비닐 방향족 중합체의 합성을 가능하게 하였다. 규칙배열성은 단량체의 이중 결합에 포함된 탄소 원자들 중의 하나가 2개의 상이한 치환체를 가질 때 비닐 단량체가 커져가는 중합체 사슬에 첨가될 수 있는 하나의 패턴을 말한다. 상기 단량체들의 헤드-투-테일(head-to-tail) 방식의 중합은 주쇄의 탄소 원자가 한개 건너씩 입체 이성질 현상 부위인 중합체 사슬을 생성시킨다. 이 탄소 원자를 "유사비대칭" 또는 "키랄" 탄소 원자라 한다. 각 유사비대칭 탄소 원자는 2가지 구별가능한 배위들 중의 하나로 존재할 수 있다. 대응하는 비닐 단량체들이 커져가는 중합체 사슬에 첨가될 때 상기 탄소 원자들의 배위에 따라, 생성되는 사슬은 불규칙배열, 동일배열 또는 규칙배열일 수 있다.

예를 들면, 치환체 X 및 Y를 갖는 헤드-투-테일 주쇄의 유사비대칭 탄소를 생각해보자. 주쇄 탄소 원자들 사이의 결합이 평면의 지그재그 패턴을 형성하도록 중합체 주쇄가 배향되는 경우에 각 X 및 Y 치환체는 상기 주쇄에 의해 형성되는 평면의 위 또는 아래에 놓여지게 된다. 모든 X 치환체들이 주쇄의 한 면에 놓여지는 한편 모든 Y 치환체들이 다른 면에 놓여진다면, 중합체 사슬은 동일배열 배위를 갖는다고 말해진다. X 및 Y 치환체들이 주쇄의 위 및 아래에 랜덤하게 분포되는 경우에는 중합체 사슬은 불규칙배열 배위를 갖는다고 말해진다. X 및 Y 치환체들이 주쇄의 위 및 아래에 교대로 나타나는 경우 중합체는 규칙배열 배위를 갖는다고 말해진다. 달리 말하면, 규칙배열 중합체 사슬의 측기들은 주쇄가 단일 평면내에 놓여지도록 배열될 때 주쇄의 위 및 아래에 대칭적 및 재현 방식으로 배열된다. 예를 들면, 규칙배열 폴리스티렌의 경우, 페닐기(측기)는 완전히 연장된 탄소-탄소 주쇄의 지그재그 패턴에 의해 형성된 평면의 위 및 아래에 교대로 배치된다. 규칙배열성은 문헌 [루딘(Rudin), "The Elements of Polymer Science and Engineering", Academic Press, 128-132 페이지 (1982)]에 기재되어 있다.

규칙배열 비닐 방향족 중합체는 양호한 치수 안정성, 열 안정성 및(또는) 내습성을 나타내는 각종 물품을 제조하는데 사용되어 왔다. 오버레이 필름(overlay film)에서의 규칙배열 폴리스티렌의 사용은, 예를 들면 본 양수인의 동시계류중인 출원인, 대리인 참조번호 53059USA8A를 갖는 1996년 9월 12일에 출원된 미국 특허 출원 일련번호 제08/761,912호에 설명되어 있다. 역반사 필름 또는 시트재료, 구체적으로는 마이크로모사된 입방-코너(cube-corner)(마이크로프리즘) 역반사 필름 및 시트재료에서의 규칙배열 비닐 방향족 중합체의 사용 및 상기 필름 또는 시트재료의 표시판 분야에서의 용도가 본 명세서에서 참고문헌으로 인용하고 있는, 본 출원과 동일자에 출원된, 대리인 참조번호 53984USA7A를 갖는 본 양수인의 동시계류중인 출원에 설명되어 있다.

규칙배열 비닐 방향족 중합체 및 이들 중합체의 제조 방법은 미국 특허 제5,496,919호 [나카노(Nakano)]; 제5,188,930호 [후나기(Funaki) 등]; 제5,476,899호(후나기 등); 제5,389,431호 [야마사키(Yamasaki)]; 제5,346,950호 [네기(Negi) 등]; 제5,318,839호 [아라이(Arai) 등]; 제5,273,830호 [야구찌(Yaguchi) 등]; 제5,219,940호(나카노); 제5,166,238호(나카노 등); 제5,145,950호(후나기 등); 제5,127,158호(나카노); 및 제5,082,717호(야구찌 등)에 기재되어 있다. 또한 일본 특허 공개 제187708/1987호를 참고할 수도 있다.

본 발명은 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 라이너에 관한 것이다. 특히 바람직한 실시태양에서, 규칙배열 비닐 방향족 중합체는 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 규칙배열 폴리스티렌 사슬 단편을 포함한다. 규칙배열 비닐 방향족 중합체는 이들을 이형 라이너를 제조하는데 극히 적합하게 만드는 몇가지 특성들을 갖는다. 구체적으로는, sPS는 고유적으로 약 29.4 다인/cm의 낮은 표면 에너지를 갖는다. 따라서, 이들 중합체를 혼입시킨 이형 라이너는 이형체의 사용을 필요로 하지 않고서 각종 상이한 물질들에 대하여 우수한 이형성을 제공한다. 본 발명의 이형 라이너는 또한 일반적으로 접착제 및 마이크로모사 분야에서 관심을 갖는 물질과 상용성이고, 코팅 작업 동안에 상기 물질에 의해 용이하게 습윤된다. 추가로, 본 발명의 이형 라이너는 비교적 높은 가열뒤틀림 온도를 가져서, 열 가공처리를 필요로 하는 분야에 이들이 특히 적합하게 만든다. 특히, 본 발명의 이형 라이너는 100 °C를 초과하는, 심지어는 최대 약 240 °C의 온도에서 치수 일체성 및 이형성을 모두 유지하여, 그의 가공 온도가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리에스테르 이형 라이너의 경우에 너무 높은 열 경화성 물질과 함께 사용할 수 있도록 만든다. 또한, 본 발명의 이형 라이너는 폴리에테트라플루오로에틸렌 이형 라이너에 비하여 훨씬 더 양호한 침윤성을 제공하고 상당히 덜 비싸서, 그들을 1회 사용 후에 버릴 수 있을 정도로 저렴하면서도 여러번 사용할 수 있을 정도로 내구적하도록 만든다.

본 발명의 이형 라이너는 또한 대표적으로 중합체 가공처리에 필요한 레벨의 전자 비임 또는 자외선을 조사하였을 때 일체성 및 이형성을 유지하여, 방사선 경화성 재료들이 이형 라이너 상에 지지되는 동안에 경화될 수 있도록 만든다. 경화 후, 얻어진 경화된 물품은 라이너로부터 용이하게 제거될 수 있다. 또한, 본 발명의 이형 라이너에 사용된 규칙배열 중합체가 305 nm와 같이 짧은 파장 아래의 자외선에 대하여 투과성이기 때문에, 이형 라이너를 통해 방사선 경화성 조성물을 경화시킬 수 있다. 이러한 관통 경화는 마이크로모사, 접착제 합성, 및 접착제 가교결합과 같은 분야에, 또는 경화성 조성물이 이형 라이너에 의해 부분적으로 또는 전체적으로 둘러싸여지거나 또는 2개의 이형 라이너 사이에 샌드위치되는 경우에 특히 유리하다.

본 발명의 이형 라이너는 이형 라이너 상에 형성된 물품에 전달될 수 있는, 마이크로모사된 표면조직과 같은 패턴을 갖도록 제조될 수 있다. 이것은 이형 라이너가 독특한 물리적 및(또는) 광학적 특성을 갖는 물품을 제조하기 위한 공구로서 사용될 수 있도록 한다.

도 1은 물품 (16)을 이형가능하게 지지하는 평활한 이형 표면 (14)를 갖는 본 발명의 이형 라이너 (12)를 포함하는 조립체 (10)을 예시한다. 이형 라이너로부터 제거되는 과정의 물품을 도 1에 나타낸다.

일반적으로, 이형 라이너는 물품이 이형 라이너에 이형가능하게 연결될 수 있도록 충분한 양의 규칙배열성을 갖는 충분한 양의 규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함한다. 본 발명에 사용하기 적합한 대표적인 규칙배열 비닐 방향족 중합체로는 다양한 규칙배열 폴리(스티렌), 폴리(알킬 스티렌), 폴리(아릴 스티렌), 폴리(스티렌 할라이드), 폴리(알콕시 스티렌), 폴리(비닐 에스테르 벤조에이트), 폴리(비닐 나프탈렌), 폴리(비닐스티렌), 및 폴리(아세나프탈렌), 뿐만 아니라 수소첨가된 중합체 및 이들 구조 단위를 함유하는 혼합물 또는 공중합체를 들 수 있다. 폴리(알킬 스티렌)의 예로서는 하기하는 이성체들을 들 수 있다: 폴리(메틸스티렌), 폴리(에틸스티렌), 폴리(프로필스티렌), 및 폴리(부틸스티렌). 폴리(아릴 스티렌)의 예로서는 폴리(페닐스티렌)의 이성체를 들 수 있다. 폴리(스티렌 할라이드)에 관해서는, 예로서 하기하는 이성체들을 들 수 있다: 폴리(클로로스티렌), 폴리(브로모스티렌), 및 폴리(플루오로스티렌). 폴리(알콕시 스티렌)의 예로는 하기하는 이성체들을 들 수 있다: 폴리(메톡시스티렌) 및 폴리(에톡시스티렌). 이들 예 중에서, 바람직한 스티렌 기 중합체는 폴리스티렌, 폴리(p-메틸 스티렌), 폴리(m-메틸 스티렌), 폴리(p-3급 부틸 스티렌), 폴리(p-클로로스티렌), 폴리(m-클로로스티렌), 폴리(p-플루오로스티렌), 및 스티렌 및 p-메틸스티렌의 공중합체이다. 이들 중합체 중에서, 폴리스티렌, 폴리(p-플루오로스티렌), 폴리(p-메틸스티렌) 및 스티렌 및 p-메틸스티렌의 공중합체가 가장 바람직하다.

규칙배열성은 탄소 동위원소 방법을 사용한 NMR 분석 (<sup>13</sup>C-NMR)에 의해 정성적으로 및 정량적으로 측정될 수 있다.

<sup>13</sup>C-NMR 방법에 의해 측정된 배열성은 규칙배열 배위를 갖는 중합체의 중량% 단위로 또는 규칙배열 배위에서 서로에 연속적으로 결합된 구조 단위 (디아드 및 펜타드)들의 비율 단위로 나타낼 수 있다. 제1 방법의 면에서는, 본 발명의 바람직한 규칙배열 중합체는 약 20 중량% 이상, 바람직하게는 약 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 85 중량%, 및 가장 바람직하게는 약 95 중량% 이상의 규칙배열 사슬 단편을 포함한다. 제2 방법의 면에서는, 바람직한 규칙배열 중합체는 라세미 디아드의 비율이 약 75% 이상, 바람직하게는 약 85% 이상이고, 라세미 펜타드의 비율이 약 30% 이상, 바람직하게는 약 50% 이상이도록 하는 규칙배열성을 갖는다.

몇몇 경우에, 규칙배열 비닐 방향족 중합체는 이형 라이너에 바람직한 특성을 부여하기 위하여 다양한 다른 단량체 또는 중합체 종들과 그래프팅, 공중합 또는 블렌딩될 수 있다. 예를 들면, 이형 라이너는 규칙배열 방향족 중합체 및 임의로 다른 종류의 규칙배열 및(또는) 비규칙배열 중합체의 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. 이러한 다른 종류의 중합체로는 폴리오렌, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 또는 폴리펜텐; 폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트; 폴리아미드, 폴리티오에테르, 폴리술폰, 폴리우레탄, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 할로겐화 비닐 중합체, 예를 들면 상표명 테플론 (TEFLON) (등록상표) 하에 시판되는 것, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 중합체 블렌드의 경우, 규칙배열 비닐 방향족 중합체 100 중량부 당 바람직하게는 0.01 내지 50 중량부의 다른 종류의 중합체가 사용될 수 있다. 몇몇 실시태양에서, 규칙배열 폴리스티렌이 다양한 양의 동일배열 또는 불규칙배열 폴리스티렌과 블렌딩될 수 있다.

본 발명에 사용된 하나의 바람직한 규칙배열 폴리스티렌 중합체가 실질적으로 전적으로 치환되지 않은 스티렌 단량체로부터 유도될 수 있지만, 다양한 양의 다른 공중합가능한 단량체들 (이들 중 몇몇은 알킬, 아릴 및 다른 치환체들을 함유할 수 있음)도 또한 중합체 내로 혼입될 수 있다. 예를 들면, 바람직한 규칙배열 폴리스티렌 공중합체는 약 100 중량부의 스티렌 단량체 및 최대 약 20 중량부의 1종 이상의 다른 공중합가능한 단량체 (유사비대칭성을 갖거나 또는 갖지 않을 수 있음)를 포함하는 단량체로부터 유도될 수 있다. 규칙배열 비닐 방향족 중합체 군을 정의하는데 있어서 상기 열거한 단일중합체들에 대한 단량체 외에, 상기한 다른 단량체의 대표적인 예로는 올레핀 단량체, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 옥텐, 및 데센; 디엔 단량체, 예를 들면 부타디엔 및 이소프렌; 시클릭 올레핀 단량체; 시클릭 디엔 단량체; 및 극성 비닐 단량체, 예를 들면 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물 및 아크릴로니트릴을 들 수 있다.

특히 바람직한 규칙배열 폴리스티렌 공중합체는 스티렌 100 중량부 및 파라메틸스티렌 1 내지 10, 바람직하게는 4 또는 5 중량부로부터 유도된다. 폴리스티렌 공중합체 내로 상기한 양의 파라메틸스티렌 단량체의 혼입은 생성되는 이형 라이너의 투명성을 개선시키기 위한 것으로 밝혀졌다. 스티렌 100 중량부 및 파라메틸스티렌 4 중량부로부터 유도된 특히 바람직한 비닐 방향족 규칙배열 폴리스티렌 중합체의 한 예는 다우 케미칼 캄파니 (Dow Chemical Company)로부터 상표명 퀘스트라 (QUESTRA) (등록상표) 하에 상업적으로 입수할 수 있다.

많은 분야에서, 본 발명의 이형 라이너에 이용된 비닐 방향족 규칙배열 중합체의 분자량은 중요하지 않다. 넓은 범위내의 분자량을 갖는 중합체가 이로운 결과와 함께 사용될 수 있다. 일반적으로, 중량 평균 분자량 ( $M_w$ )은 10,000 이상, 바람직하게는 50,000 내지 3,000,000, 보다 바람직하게는 50,000 내지 약 400,000일 수 있다. 마찬가지로, 분자량 분포 또한 많은 분야에서 중요하지 않고, 좁거나 또는 넓을 수 있다. 예를 들면,  $M_w:M_n$ 의 비는 1.0 내지 10일 수 있으며, 이 때  $M_n$ 은 평균 분자량이다.

본 발명의 이형 라이너는 임의로 이형 라이너의 물리적인 특성을 향상시키기 위하여 1종 이상의 첨가제들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 이형 라이너는 착색제, 무기 충전제, 자외선 ("UV") 흡수제, 광 안정제, 유리 라디칼 스캐빈저, 항산화제, 대전방지제, 가공조제, 예를 들면 점착방지제, 윤활제, 가교결합제, 다른 첨가제 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 착색제는 대표적으로는 규칙배열 중합체 100 중량부를 기준하여 약 0.01 내지 30 중량%로 첨가된다.

간판 및 다른 옥외 분야에 사용되는 대부분의 중합체 필름은 기본 수지에 UV 흡수 (UVA) 첨가제 및(또는) 여기 상태 킨칭제 (quencher), 과산화수소물 분해제 또는 유리 라디칼 스캐빈저로 작용하는 다른 화합물을 배합시켜 UV 분해에 대하여 안정화된다. 힌더드-아민 광 안정제 (HALS)는 특히 양호한 라디칼 스캐빈저인 것으로 밝혀졌다. UVA 첨가제는 스펙트럼의 UV 영역 내의 복사선을 흡수하는 작용을 한다. 이와는 달리 HALS는 UV선에 노출 동안에 중합체 매트릭스 내에서 생기는 라디칼들을 킨칭하는 거동을 한다. UV 안정성을 개선시키기 위하여 사용되는 물질의 타입에 대한 내용은 문헌 [R. Gachter, H. Muller, and P. Klemchuk (Editors), "Plastics Additives Handbook", pp. 194-95 (3rd Ed., published by Hanser Publishers, New York)]에서 찾아볼 수 있다.

UV 흡수제는 대표적으로 규칙배열 중합체 100 중량부를 기준하여 약 0.5 내지 2.0 중량%로 첨가된다. 적합한 UV 흡수제의 예로는 모두 미국 뉴욕주 아드슬리 소재의 시바-가이거 코퍼레이션 (Ciba-Geigy Corporation)으로부터 상업적으로 입수가 가능한 티누빈 (TINUVIN) (등록상표) 327, 328, 900 및 1130, 및 티누빈-P (등록상표)와 같은 벤조트리아졸의 유도체; 미국 뉴저지주 클리프톤 소재의 바스프 코퍼레이션 (BASF Corporation)으로부터 상업적으로 입수가 가능한 유비놀 (UVINUL) (등록상표) M40, 408 및 D-50과 같은 벤조페논의 화학적 유도체; 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 네빌-신테즈 오르가닉스 인크. (Neville-Synthese Organics, Inc.)로부터 상업적으로 입수가 가능한 신타제 (SYNTASE) (등록상표) 230, 800 및 1200; 미국 뉴저지주 클리프톤 소재의 바스프 코퍼레이션으로부터 상업적으로 입수가 가능한 유비놀 (등록상표) N35 및 3039와 같은 디페닐아크릴레이트의 화학적 유도체; 산도즈 코퍼레이션 (Sandoz Corp.)으로부터 입수할 수 있는 산두버 (Sanduvor) VSU와 같은 옥사닐리드; 사이텍 인더스트리즈 (Cytac Industries)로부터 입수할 수 있는 사이아소브 (Cyasorb) UV 1164와 같은 트리아진; 및 살리실레이트 유도체를 들 수 있다.

사용될 수 있는 광 안정제로는 힌더드 아민을 들 수 있으며, 이것은 규칙배열 중합체 100 중량부를 기준하여 약 0.5 내지 2.0 중량%로 사용된다. 힌더드 아민 광 안정제의 예로는 모두 미국 뉴욕주 아드슬리 소재의 시바-가이거 코퍼레이션으로부터 입수할 수 있는 티누빈 (등록상표) 144, 292, 622 및 770, 및 키마소르브 (CHIMASSORB) (등록상표) 944, 및 2,2,6,6-테트라알킬 피페리딘 화합물을 들 수 있다. 유리 라디칼 스캐빈저들도 또한 사용될 수 있으며, 대표적으로는 규칙배열 중합체 100 중량부를 기준하여 약 0.01 내지 0.5 중량%로 사용된다.

적합한 항산화제로는 모노포스파이트 및 디포스파이트를 포함하는 인 항산화제 및 페놀 항산화제를 들 수 있다. 본 발명의 이형 라이너에 사용하기 적합한 모노포스파이트로는 트리스(2,4-tert-부틸-페닐)포스파이트 및 트리스(모노- 또는 디-노닐페닐)포스파이트를 들 수 있으나, 이들로 한정되지는 않는다. 본 발명에 사용하기 적합한 디포스파이트 항산화제로는 디스테아릴펜타에리트리톨 디포스파이트 및 디옥틸펜타에리트리톨 디포스파이트를 들 수 있으나, 이들로 제한되지는 않는다. 페놀 항산화제의 대표적인 예로서는 2,6-디tert부틸-4-메틸페놀, 2,6-디페닐-4-메톡시페놀 및 2,2'-메틸렌비스(6-tert부틸-4-메틸페놀)을 들 수 있다. 본 발명에 사용하기 적합한 다른 항산화제로는 힌더드 페놀 수지, 예를 들면 미국 뉴욕주 아드슬리 소재의 시바-가이거 코퍼레이션으로부터 상업적으로 입수할 수 있는, 이르가노스 (IRGANOX) (등록상표) 1010, 1076, 1035, 1425, 또는 MD-1024, 또는 이르가포스 (IRGAFOS) (등록상표) 168을 들 수 있다.

바람직한 실시태양에서, 이형 라이너는 이형 라이너의 투명성을 향상시키는데 효과적인 양의 이르가노스 1425를 함유한다. 이 항산화제는 약 260 °C의 용점을 갖는데, 이것은 규칙배열 폴리스티렌 중합체의 용점과 대략 동일하다. 이 물질은 중합체가 용융 상태에서부터 고화될 때 규칙배열 폴리스티렌의 결정도를 감소시켜 투명성을 향상시키는 것으로 생각된다. 구체적으로는, 이 항산화제가 규칙배열 비닐 방향족 중합체 100 중량부 당 약 0.0001 내지 2 중량부, 보다 바람직하게는 약 0.001 내지 1 중량부, 및 가장 바람직하게는 약 0.01 내지 0.5 중량부의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

소량의 다른 가공조제, 대표적으로는 규칙배열 비닐 방향족 중합체 100 중량부 당 1 중량부 이하의 가공조제가 중합체의 가공성을 개선시키기 위하여 첨가될 수 있다. 유용한 가공조제로는 지방산 에스테르 또는 미국 컨넥티컷주 노르워크 소재의 글리코 인크 (Glyco Inc.)로부터 입수할 수 있는 지방산 아마이드, 미국 뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션 (Henkel Corp.)으로부터 입수할 수 있는 금속 스테아레이트 또는 미국 뉴저지주 소머빌 소재의 획스트 셀라니즈 코포레이션 (Hoechst Celanese Corporation)으로부터 입수할 수 있는 왁스 E (WAX E) (등록상표)를 들 수 있다.

경우에 따라, 규칙배열 비닐 방향족 중합체는 또한 얻어지는 이형 라이너의 전반적인 특성을 최적화시키는 난연제와 같은 물질을 함유할 수 있다.

본 발명의 이형 라이너에 사용하기 적합한 무기 충전제의 예로는, IA, IIA, IVA, VIA, VIIA, VIII, IB, IIB, IIIB 또는 IVB족 원소들의 산화물, 수산화물, 황화물, 질화물, 할로겐화물, 탄산염, 아세트산염, 인산염, 아인산염, 유기 카르복실산염, 규산염, 티탄산염 또는 붕산염, 뿐만 아니라 이들의 수화 화합물을 들 수 있다. 예를 들면, IA족 원소를 포함하는 적합한 무기 충전제로는 불화리튬 및 보락스 (붕산나트륨의 수화물 염)를 들 수 있다. IIA족 원소를 포함하는 적합한 무기 충전제로는 탄산마그네슘, 인산마그네슘, 산화마그네슘 및 염화마그네슘을 들 수 있다. 상기한 족 원소들을 포함하는 다른 적합한 무기 충전제들이 미국 특허 제5,188,930호 (후나끼 등)에 기재되어 있다.

이형 라이너의 두께는 대부분의 응용분야에 있어서 중요하지 않으며, 일반적으로 의도하는 용도에 의해 결정된다. 이형 라이너는 내구적이도록 충분히 두꺼워야 하지만, 규칙배열 중합체 물질이 버려지지 않도록 충분히 얇아야 한다. 또한, 몇몇 분야에서는, 이형 라이너가 가요성인 것이 바람직하고, 이들 경우에 라이너의 두께는 최종 용도에 의해 결정되게 된다. 일반적으로, 이형 라이너는 약 10 밀 (0.25 mm) 내지 약 30 밀 (0.75 mm) 범위일 수 있다.

본 발명의 이형 라이너는 경화성 조성물로부터 고체 물체를 제조하는데 사용될 수 있다. 이들 응용분야에서는, 이형 라이너는 유체 경화성 조성물로 코팅된 다음, 경화성 조성물이 적절한 경화 기술을 사용하여 경화되어 물품을 형성시킨다. 예를 들면, 경화성 조성물이 열 경화성이라면, 이형 라이너 및 이형 라이너 상에 지지된 조성물은 가열되어 경화를 달성할 수 있다. 조성물이 방사선 경화성일 경우, 조성물은 조사되어 경화를 달성할 수 있다. 이형 라이너가 자외선에 대하여 투과성이기 때문에, 경우에 따라 자외선 에너지를 이용한 조사가 이형 라이너를 통해 일어날 수 있다. 유체 조성물의 사용에 대한 대안으로서, 열경화성이거나 또는 열가소성 또는 방사선 경화성일 수 있는 중합체 건조 분말 조성물을 이형 라이너 상에 코팅하여 용융시켜 코팅을 형성한 다음 이 물질에 적절한 경화 기술을 사용하여 경화시킨다.

도 2는 조립체 (10')가 이형 라이너 (12')가 패턴화된 이형 표면 (18)을 갖는 것을 제외하고는 도 1의 이형 라이너 (12)와 동일한 이형 라이너 (12')를 포함하는 본 발명의 다른 실시태양을 예시한다. 이형 라이너 (12')에는 임의의 바람직한 패턴이 부여될 수 있으며, 이러한 방식으로 마이크로모사된 필름과 같은 패턴화된 물품을 제조하기 위한 공구로서 이용될 수 있다. 마이크로모사된 필름은 공업에서 다양한 용도를 갖는다. 예를 들면, 마이크로모사된 플라스틱 렌즈는 많은 랩탑 컴퓨터의 스크린 및 두상투영기에 사용된다. 추가로, 마이크로모사된 필름은 많은 보안 뱃지, 운전 면허증 및 신분확인 카드 상에 사용되며, 이 때 그들의 패턴은 이들 타입의 신분확인증을 위조하기 매우 어렵게 만든다. 마지막으로, 마이크로모사된 필름을 포함하는 구조 접착체는 골프 클럽, 의료용 이식물, 및 다른 금속 제품의 미세한 마무리가공에 우수한 성능을 제공한다.

예시를 위하여, 이형 라이너 (12')의 이형 표면 상에 형성된 패턴은 입방 코너 역반사 패턴에 대응하는 마이크로모사된 패턴이다. 패턴은 이형 라이너 상에 형성된 역반사 물품 (20)에 부여된다. 역반사 물품은 임의의 원하는 시간에 이형 라이너로부터 용이하게 제거될 수 있다. 역반사 물품, 예를 들면 역반사 시트재료는 입사광을 다시 그의 광원을 향하도록 실질적으로 평행한 경로로 재배치시키는 특성을 갖는다. 따라서 이들 물질은 대표적으로는 고속도로 사인, 거리 사인, 포장도로 마킹, 및 열악한 조명 조건하에서 중요한 가시성을 제공하는 의류용 테이프 및 패치에 사용된다.

오늘날 광범위하게 사용되는 본질적으로 하기하는 2가지 타입의 역반사 시트재료가 있다: 미소구 기재 시트재료 및 입방 코너 시트재료. 종종 비디드 (beaded) 시트재료로 언급되는 미소구 기재 시트재료는 당 업계에 공지되어 있으며, 대표적으로는 적어도 부분적으로 결합체 층 중에 매립되고 빛을 역반사시키기 위하여 관련된 거울 또는 확산 반사 물질 (예를 들면, 안료 입자, 금속 플레이크)을 갖는 다수의 미소구를 사용한다. 이와는 달리, 입방 코너 시트재료는 대표적으로 입사광을 역반사시키기 위하여 경질의 상호연결된 입방 코너 요소들을 사용한다.

입방 코너 역반사체들은 대표적으로는 일반적으로 평면인 전면 표면 및 후면 표면으로부터 돌출되는 입방 코너의 배열을 갖는 시트재료를 포함한다. 입방 코너 반사 요소들은 상호연결된 일반적으로 3면체 구조를 포함하며, 이들 각각은 대략 상호 수직으로 측면과 만나서 1개의 코너를 형성하고, 따라서 입방-코너로 특성화된다. 사용시에, 역반사체는 전면 표면이

일반적으로 입사광 및 의도되는 관찰자 모두의 예상 위치를 향해 배치되도록 배열된다. 전면 표면에 대한 입사 광은 시트로 들어가서 시트 본체를 통과하고, 요소들의 면에 의해 내부적으로 반사되어 실질적으로 광원을 향하는 방향으로 전면 표면을 빠져 나간다. 이것을 역반사로 언급한다. 광선들은 대표적으로는 크게 상이한 역반사율을 갖는 의도적으로 연행된 매질, 예를 들면 공기와의 계면으로부터의 전체 내부 역반사 (TIR) 때문에 또는 역반사 코팅, 예를 들면 증착된 알루미늄 때문에 입방 면들에서 반사된다. 입방 코너 타입의 역반사체들의 예는 미국 특허 제3,684,348호 [로우랜드 (Rowland)], 미국 특허 제3,712,706호 [스탐 (Stamm)], 미국 특허 제3,810,804호 (로우랜드), 미국 특허 제3,817,596호 [다나카 (Tanaka)], 미국 특허 제4,025,159호 [맥그래스 (McGrath)], 미국 특허 제4,576,850호 [마르텐스 (Martens)], 미국 특허 제4,588,258호 [후프만 (Hoopman)], 미국 특허 제4,775,219호 [애플돈 (Appledorn) 등], 미국 특허 제4,895,428호 [넬슨 (Nelson) 등], 미국 특허 제5,138,488호 [스즈크체크 (Szczech)] 및 미국 특허 제5,706,132호 [네스테가드 (Nestegard) 등]에 기재되어 있다.

본 발명의 이형 라이너는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 한 방법에 따르면, 적합한 규칙배열 비닐 방향족 중합체 공급물을 다른 중합체(들) 및(또는) 단량체(들) 및 첨가제와 함께, 압출기 내로 공급시키고, 용융시켜 필름 형태로 압출시킨다. 이어서 얻어진 필름을 임의적으로 기계 및(또는) 폭 방향으로 신장시키면서 적합한 열원, 예를 들면 가열 롤, 오븐 또는 적외선 가열 장치를 사용하여 어닐링시킬 수 있다.

패턴화된 표면을 갖는 이형 라이너를 제조하는데 특히 바람직한 한 방법을 도 3에 개략적으로 나타낸다. 거기서, 이형 라이너 (12")는 압출 가공 시스템 (10")을 사용하여 연속 방식으로 제조된다. 제1 단계에서는, 이형 라이너 내로 혼입되어야 하는 원료 (22)를 호퍼 (24) 내에 위치시킨다. 원료는 규칙배열 중합체(들), 비규칙배열 중합체(들) (있을 경우) 및 임의의 다른 선택적인 첨가제를 포함한다. 시스템이 압출기 (26)을 포함시키기 때문에, 원료의 중합체 성분들은 바람직하게는 가공을 용이하게 하기 위하여 열가소성이지만, 열경화성 중합체도 경우에 따라 사용될 수 있다. 원료의 중합체 성분들은 바람직하게는 압출을 용이하게 하기 위하여 펠릿 형태로 공급된다.

원료는 호퍼로부터 압출기로 공급된다. 압출기는 원료의 중합체 성분들을 용융시킬 수 있는 임의의 적합한 압출기일 수 있으며, 예를 들면, 일축 스크류 압출기 또는 이축 스크류 압출기일 수 있다. 한 실시태양에서, 4개의 가열 대역들을 갖는 32 mm KL 시리즈 일축 스크류 킬리온 (Killion) 압출기 [미국 뉴저지주 세다 그로브 소재 데이비스 스탠다드 코포레이션 (Davis Standard Corp.)]가 적합한 것으로 밝혀졌다. 4개의 가열 대역들은 원료의 중합체 성분들을 분해시키지 않고서 용융시키기에 효과적인 임의의 온도(들)로 설정될 수 있다. 예를 들면, 4개의 온도 대역들은 퀘스트라 (QUESTRA) (등록상표) 중합체를 가공시킬 때 대표적으로는 각각 520 °F (271 °C) (호퍼에 근접한 공급 대역, 16), 560 °F (293 °C), 580 °F (304 °C) 및 580 °F (304 °C) (게이트에 근접한 방출 대역, 22)로 설정된다. 이러한 온도 프로파일은 일반적으로 당 업계에서는 온도 램프 (ramp)로 언급된다. 온도 램프의 사용은 중요하지는 않지만, 접착성 문제를 최소화시키는 것을 도와서, 압출기의 공급 구역에서 백업 (back-up)을 피하게 한다. 압출 동안에, 중합체 성분들은 용융되어 있을 경우 원료의 다른 다양한 성분들과 철저히 혼합되어 실질적으로 균일한 압출물 (28)을 제공한다.

압출물은 게이트 (30)에서 압출기를 빠져나가고, 넥 튜브 (32)를 통해 압출기 다이 (34)로 이동된다. 퀘스트라 (등록상표) 중합체가 가공처리되는 상기한 예시적인 작업 조건 하에서, 압출물이 게이트로부터 방출될 때 압출물은 대표적으로는 약 596 °F (314 °C)의 온도이다. 압출을 용이하게 하기 위하여, 다이는 대표적으로는 압출물이 다이를 통해 이동될 때 유체이고 열적으로 균질하도록 하기 위하여 가열된다. 상기한 작업 조건을 사용할 때, 580 °F (304 °C)가 적합한 다이 온도인 것으로 밝혀졌다.

적합한 다이 개구 (나타나있지 않음)를 통해 다이로부터 압출물이 방출되는 유속, 및 압출물이 장치의 다운스트림 요소들에 의해 "처리되는" 유속은 이형 라이너의 두께 및 흐림도 (haziness)에 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로, 보다 빠른 압출 속도 및 보다 느린 처리 속도가 보다 두꺼운 이형 라이너를 제공하지만, 보다 빠른 압출 또는 처리 속도는 흐림도를 증가시킬 수 있다. 상기한 일들을 복잡하게 하여, 압출물 두께는 또한 속도와는 독립적으로 흐림도를 증가시키려는 경향이 있다. 상기한 것들을 균형을 이루어, 압출기는 일반적으로 압출물이 다이 개구로부터 원활하게 방출되면서도 바람직한 두께 및 투명성 특성들을 갖는 이형 라이너를 제공하게 할 수 있는 속도로 작업된다.

압출기 다이는 바람직한 이형 라이너의 일반적인 횡단면 형태에 대응하는 형태를 갖는 다이 개구가 제공될 수 있다. 예를 들면, 이형 라이너가 각각 제1 및 제2의 대향하는 주 표면 (36 및 38)을 갖는 필름인 것으로 나타낸 바와 같은 바람직한 실시태양에서, 다이 개구는 편평한 필름 형태이다.

다이 개구로부터 방출되는 압출물은 제1 및 제2 회전가능한 캔 (42 및 44) 상에 작업가능하게 지지되는 이동 벨트 (40) 상에 코팅될 수 있다. 이에 의해 코팅된 압출물은 이동 벨트의 외부 표면 (48) 상에 지지된 유체 코팅 (46)을 제공한다. 벨트가 패턴화되는 경우, 패턴이 생성되는 이형 라이너에 부여되게 된다. 캔은 이동 벨트가 화살표 (54)가 지시하는 방향으로

유체 코팅을 이동할 수 있도록 각각 화살표 (50 및 52)가 지시하는 방향으로 회전한다. 제1 캔은 바람직하게는 중합체가 그의 유리 전이 온도 (및 있을 경우 그의 결정화 온도) 위로 유지되어 적절한 용융 유량을 보장할 수 있도록 승온에서 유지된다. 예를 들면, 퀘스트라 (등록상표) 중합체와 같은 약 260 °C의 용점을 갖는 규칙배열 비닐 방향족 중합체의 경우, 제1 캔을 204 °C 내지 약 216 °C 범위의 온도로 유지하는 것이 적합한 것으로 밝혀졌다. 제2 캔의 온도는 필요에 따라 조절될 수 있지만, 대표적으로는 주위의 작업 조건 하에서 작업되며, 바람직하게는 시스템 (10")의 작업 동안에 가열되지도 냉각되지도 않는다.

캔 중의 적어도 하나는 이동 벨트가 바람직하게는 압출물이 다이 개구를 빠져나가는 선 속도에 대응하는 선 속도를 갖도록 회전가능하게 구동된다. 일반적으로 벨트의 선 속도는 분 당 1 내지 50 피트이다.

압출된 코팅이 이동 벨트 상에 지지되는 동안에, 코팅은 냉각원 (58)에 의해 코팅 상에 공급되는 적합한 냉각 매질 (56)을 사용하여 켈칭된다. 바람직한 실시태양에서, 냉각 매질은 주위 공기이고, 냉각원은 1개 이상의 송풍기이다. 켈칭은 규칙배열 코팅이 고화되도록 하여 이에 의해 이형 라이너 (12")를 형성한다. 켈칭은 이형 라이너에 바람직한 특성들이 제공될 수 있는 한 다양한 속도로 일어날 수 있다. 예를 들면, 켈칭 속도는 이형 라이너의 결정도에 영향을 미치기 쉽다. 결정도는 다시 이형 라이너의 광학 투명성 뿐만 아니라 내열성 및 내구성과 같은 다른 특성들에도 영향을 미친다. 일반적으로, 켈칭 속도가 느릴수록 보다 많은 결정도를 갖는 이형 라이너를 제공한다. 이것은 이형 라이너가 보다 흐리고 취성이면서 보다 내열성있게 만든다. 이와는 달리, 켈칭 속도가 빠를수록 적은 결정도를 갖는 이형 라이너를 제공하여, 이형 라이너가 덜 취성이고 가시광에 보다 투과성있게 만든다 (그러나 이형 라이너 중의 화학 성분은 주로 의존하는 UV선에 대한 투과성은 일반적으로 영향을 받지 않음). 따라서, 투과성 및 향상된 인성이 요구될 때, 보다 빠른 켈칭 속도가 바람직하다. 한편, 내열성이 중요하다면, 보다 느린 켈칭 속도가 바람직하다.

켈칭 후, 얻어진 이형 라이너는 안내 롤러 (60)과 같은 적합한 메카니즘에 의해 이동 벨트로부터 떨어져 나오고, 여기서 이형 라이너는 도 3에 나타낸 바와 같이 적절한 크기 및 형태로 가공처리되어, 후속되는 용도 및(또는) 가공처리를 위해 저장하기 위하여 롤 (62)로서 감겨진다.

제한하고자 함이 아닌 하기하는 실시예들은 본 발명의 다양한 특징들을 예시한다.

### 실시예

#### <실시예 1>

본 실시예는 본 발명에 사용하기 적합한 sPS 필름의 제조를 입증한다.

혼합 스크류가 구비된 4.5" (11.43 cm) 압출기를 갖는 종래의 폴리에스테르 필름 배향 라인 상에서 규칙배열 폴리스티렌 (sPS) 필름을 제조하였다. 275,000의 분자량을 갖고 4% 파라-메틸스티렌 (pMS) 공단량체를 함유하는 sPS 수지 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미탈 캄파니로부터 입수할 수 있는 퀘스트라 (등록상표) 중합체)를 압출기에 공급하였다. 대역 1 내지 7에서의 압출기 온도는 580 °F (304 °C)이었고, 게이트는 580 °F (304 °C)로 유지시켰다. 압출물을 여과시키고, 기어 펌프를 사용하여 넥튜브를 통해 필름 다이로 펌핑시켰다. 사용된 온도는 다음과 같았다:

여과 550 °F (288 °C)

기어 펌프 630 °F (332 °C)

넥튜브 610 °F (321 °C), 및

다이 620 °F (327 °C).

다이를 빠져나오면, 중합체의 시트를 정전 피닝 (pinning)이 구비된 냉각된 주조 휠 상에서 주조 웹으로 성형시켰다. 주조 휠을 150 °F (66 °C)로 유지시켰다.

이어서 주조 웹을 적외선 방사 가열로 240 °F (116 °C)의 연신 온도로 가열시키고, 일련의 아이들러 롤 상에서 기계 또는 길이 방향으로 (MD) 연신시켰다. MD 연신비는 약 3.0:1이었다. 길이 연신된 웹을 이어서 240 °F (116 °C)의 온도에서의 연신 대역 및 470 °F (243 °C)의 온도에서의 열 경화 대역과 함께 작동되는 필름 폭출기 (tenter)를 사용하여 횡방향 또는 폭 방향으로 (TD) 연신시켰다. TD 연신비는 약 3.3:1이었다.

<실시예 2 내지 13>

본 실시예들은 UV 방사선원을 사용하여 sPS 이형 라이너 상에서 다양한 아크릴레이트 제제의 경화를 예시한다.

실시예 2 내지 13 각각을 표 1에 열거한 일관능성 및 다관능성 아크릴레이트 단량체들 중의 1종 이상을 사용하여 제조하였다. 각 실시예의 조성을 표 2에 나타낸다. 각 실시예의 단량체들을 고점도 지방족 우레탄 아크릴레이트 [미국 펜실베이니아주 익스톤 소재 사르토머 캄파니 인크. (Sartomer Co., Inc.)로부터 상업적으로 입수할 수 있는 CN 964] 및 광개시제 [미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바-가이거 코퍼레이션으로부터 상업적으로 입수할 수 있는 다로커 (DAROCUR) (등록상표) 4265]와 혼합하여 실시예 1의 sPS 필름 상에서 UV 경화될 수 있는 조성물을 제공하였다. 혼합물을 4 밀 (0.10 mm)의 코팅 두께로 4 밀 (0.10 mm) 규칙배열 폴리스티렌 (sPS) 이형 라이너 상에 코팅시킨 다음, 6개의 1.2 m 실바니아 (Sylvania) 350 BL 40 와트 광 오버헤드 및 필름 아래의 다른 6개 (총 12개)가 구비된 질소 퍼어징된 UV실에서 10분 동안 경화시켰다.

**[표 1]**  
아크릴레이트 단량체 및 약어

| 아크릴레이트                  | 약어      |
|-------------------------|---------|
| 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트      | TMPTA   |
| 에톡시 에톡시 에틸 아크릴레이트       | EEEA    |
| 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트       | DPP     |
| 에톡실화 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 | TMPEOTA |
| 트리프로필렌 디아크릴레이트          | TRPGDA  |
| 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트       | THFA    |
| 시클로헥실 아크릴레이트            | CHA     |
| 테트라에틸렌 디아크릴레이트          | TEGDA   |
| 페녹시 에틸 아크릴레이트           | POEA    |
| 카프롤락톤 아크릴레이트            | CLA     |
| 이소보르닐 아크릴레이트            | I BOA   |
| 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트      | THFMA   |
| 지방족 우레탄 아크릴레이트          | CN 964  |

sPS에 대한 경화된 코팅의 접착성을 표준 크로스-해치 (cross-hatch) 시험을 사용하여 분석하였는데, 이 시험에 따라 코팅을 크로스-해치 패턴으로 슬리팅하고 3M 스코치 (SCOTCH) (등록상표) 브랜드 850 감압 접착 테이프의 2.54 cm 폭 조각에 적층시켰다. 이어서 테이프를 가능한 한 빨리 손으로 제거하여 sPS 상에 남아있는 경화된 코팅의 양을 평가하여 sPS 상에 보유된 %로 기록하였다. 시험 결과를 표 2에 보고하였는데, 여기서 sPS 이형 라이너는 모든 물질에 대하여 우수한 이형성을 나타낸 것을 알 수 있다.

**[표 2]**  
아크릴레이트 제제의 UV 경화 및 크로스 해치 접착 결과

| 실시예 | CN 964<br>중량% | 아크릴레이트<br>단량체 | 아크릴레이트 단량체<br>중량% | 다로커 (등록상표)<br>4265 중량% | sPS상에<br>보유된 중합체% |
|-----|---------------|---------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| 2   | 80%           | TMPTA         | 20%               | 1%                     | 0%                |
| 3   | 80%           | EEEA          | 20%               | 1%                     | 1%                |
| 4   | 80%           | DPP           | 20%               | 1%                     | 0%                |
| 5   | 80%           | TMPEOTA       | 20%               | 1%                     | 0%                |
| 6   | 80%           | TRPGDA        | 20%               | 1%                     | 0%                |
| 7   | 80%           | THFA          | 20%               | 1%                     | 1%                |
| 8   | 80%           | CHA           | 20%               | 1%                     | 0%                |

|    |     |       |     |    |    |
|----|-----|-------|-----|----|----|
| 9  | 80% | TEGDA | 20% | 1% | 0% |
| 10 | 80% | POEA  | 20% | 1% | 0% |
| 11 | 80% | CLA   | 20% | 1% | 1% |
| 12 | 80% | IBOA  | 20% | 1% | 0% |
| 13 | 80% | THFMA | 20% | 1% | 0% |

<실시예 14>

본 실시예는 sPS 이형 라이너 상에서 우레탄 아크릴레이트 IPN 제제의 열 경화를 예시한다.

용해된 아크릴레이트-작용성 황-녹색 형광 염료 0.125 g (대리인 참조 번호 53090USA2A를 갖고 1997년 10월 24일에 출원된 본 양수인의 동시계류중인 출원인 미국 특허 출원 일련번호 제08/957,291호에 기재되어 있는 구조 VII)를 함유하는 페녹시 에틸 아크릴레이트 (POEA) 13.63 g 용액을 용해된 퍼카독스 (PERKADOX) (등록상표) 16 0.35 g [미국 컨넥티컷주 스텐포드 소재 악조 노벨 케미칼즈 인크. (Akzo Nobel Chemicals, Inc.)로부터 상업적으로 입수할 수 있음]을 함유하는 POEA 용액 3.00 g; 디부틸 주석 디라우레이트 0.0075 g 및 소포제 (BYK (등록상표)-066) [미국 컨넥티컷주 윌링포드 소재 바이크 케미 (Byk Chemie)로부터 상업적으로 입수할 수 있음] 0.05 g을 함유하는 카프플락톤 아크릴레이트 용액 1.00 g; 및 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR 346) (사르토머 캄파니로부터 상업적으로 입수할 수 있음) 0.88 g, 유비놀 (등록상표) N-3039 (미국 뉴저지주 파르시페니 소재 바스프 코포레이션으로부터 상업적으로 입수할 수 있음) 0.38 g 및 티누빈 (등록상표) 123 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바-가이키 코포레이션으로부터 상업적으로 입수할 수 있음) 0.50 g을 함유하는 신타크 (SYNFAC) (등록상표) 8024 15.00 g의 용액과 합하여 우레탄 아크릴레이트 IPN 제제를 제조하였다. 합한 용액을 나무 주걱으로 혼합하고, 데스모더 (DESMODUR) (등록상표) N-3300 [미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재 바이엘 케미칼즈 (Bayer Chemicals)로부터 상업적으로 입수할 수 있음] 17.49 g으로 처리하고, 공기 혼합기로 1분 동안 교반시키고 진공 (500 mm Hg) 하에 3분 동안 탈기시켰다. 탈기된 용액을 sPS 이형 라이너 (15.2 cm 폭 x 0.10 mm 두께)와 15.2 cm 폭, 0.10 cm 두께의 실리콘-코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 이형 라이너 [미국 캘리포니아주 글렌데일 소재 코어타울즈 에어로스페이스, 인크. (Courtaulds Aerospace, Inc.)로부터 상업적으로 입수할 수 있음] 사이에 4 밀 (0.10 mm)의 두께로 나이프 코팅시키고, 70 °C로부터 120 °C로의 온도 램프로 경화시키고 (2.5 °C/분의 램프 속도로), 90 °C에서 16-17 시간 동안 후경화시켰다. 3층 구조를 서로 박리시켰을 때, IPN 제제는 초기 램프 경화 후 및 최종 후경화 후 모두에서 실리콘-코팅된 PET 층보다는 sPS 층으로부터 용이하게 분리되었다. IPN 제제가 실리콘 처리된 PET 이형 라이너에만 도포되었을 때 실리콘 처리된 PET 이형 라이너로부터 매우 용이하게 떨어지기 때문에, 이것은 sPS 이형 라이너가 매우 양호한 이형성 (실리콘-코팅된 PET 이형 라이너에 의해 제공되는 것보다 더 양호한 이형성)을 제공한다는 것을 나타낸다.

<실시예 15>

본 실시예는 구조 sPS 이형 라이너 상에서 우레탄 아크릴레이트 IPN 제제의 열 경화를 예시한다.

용해된 아크릴레이트-작용성 황-녹색 형광 염료 0.125 g (대리인 참조 번호 53090USA2A를 갖고 1997년 10월 24일에 출원된 본 양수인의 동시계류중인 출원인 미국 특허 출원 일련번호 제08/957,291호에 기재되어 있는 구조 VII)를 함유하는 페녹시 에틸 아크릴레이트 (POEA) 13.63 g 용액을 용해된 퍼카독스 (PERKADOX) (등록상표) 16 0.35 g을 함유하는 POEA 용액 3.00 g; 디부틸 주석 디라우레이트 0.0075 g 및 소포제 (BYK (등록상표)-066) 0.05 g을 함유하는 카프플락톤 아크릴레이트 용액 1.00 g; 및 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR 346) 0.88 g, 유비놀 (등록상표) N-3039 0.38 g 및 티누빈 (등록상표) 123 0.50 g을 함유하는 신타크 (SYNFAC) (등록상표) 8024 15.00 g의 용액과 합하여 우레탄 아크릴레이트 IPN 제제를 제조하였다. 합한 용액을 주걱으로 혼합하고, 데스모더 (DESMODUR) (등록상표) N-3300 17.49 g으로 처리하고, 공기 혼합기로 1분 동안 교반시키고 진공 (500 mm Hg) 하에 3분 동안 탈기시켰다. 용액을 마이크로모사된 sPS 이형 라이너 (15 cm 폭 x 0.10 mm 두께)의 표면구조를 갖는 면과 실리콘-코팅된 PET 이형 라이너 (코어타울즈 에어로스페이스, 인크.로부터 상업적으로 입수할 수 있음) 사이에 0.10 mm의 두께로 나이프 코팅시키고, 70 °C로부터 120 °C로의 온도 램프로 경화시키고 (2.5 °C/분의 램프 속도로), 90 °C에서 16-17 시간 동안 후경화시켰다. IPN 제제는 초기 램프 경화 후 및 최종 후경화 후 모두에서 실리콘-코팅된 PET 층보다는 sPS 층으로부터 용이하게 분리되었고, 이것은 접착성이 미세표면구조를 갖는 sPS 이형 라이너보다 실리콘-코팅된 PET 이형 라이너에 대하여 더 크다는 것을 나타낸다.

<실시예 16>

접착제의 가교결합은 종종 접착제의 유용성을 개선시킨다. 예를 들면, 이형 라이너 상의 가교결합되지 않은 접착제는 이형 라이너를 롤 형태로 저장하였을 때 유동할 수 있거나, 또는 롤을 풀었을 때 분할될 수 있다. 가교결합된 접착제는 이러한 방식으로 유동하거나 또는 분할하려는 경향이 훨씬 적다. 가교결합은 일부 물질에서는 이온화 방사선에 의해 이루어진다. 가교결합은 중합체 사슬들을 함께 묶어 접착제에 추가의 응집 강도를 제공한다.

가교결합된 접착제와 접촉하고 있는 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너 (시험표본 16A에서)의 성능을 종이 지지체가 점토/실리톤 이형제 [독일 고틴겐 소재의 4P 루브 그로팅겐 게엠베하 (4P Rube Grottingen GmbH)로부터 입수할 수 있는 루비실 (Rubisil) GS 138-632/DR]로 함침된 타입의 상업적으로 입수할 수 있는 이형 라이너 (비교 시험표본 16B에서)의 성능과 비교하였다. 각 시험표본의 경우, 점착성의 가교결합가능한 전자 비임 경화성 접착제 (이소옥틸 아크릴레이트 90 중량부 및 아크릴산 10 중량부)를 2개의 종래의 실리콘-타입 이형 라이너 사이의 중간층으로 공급하였다. 이 조립체의 표면 라이너를 제거하여 시험하고자 하는 이형 라이너로 대체시켰다. 이어서 얻어진 조립체를 표면 이형 라이너 (평가되는 라이너)를 통과하는 전자 비임 방사선을 조사하였다. 시험표본을 에너지 사이언스 인크 (Energy Science Inc) (ESI) 모델 (Model) CB300 전자 비임 시스템으로 250 kV에서 4Mrad (40 kGy)의 조사량에 조사시켰다. 조사후, 시험표본을 70 °F 및 50% 상대 습도 (RH)에서 24시간 동안 컨디셔닝시켰다.

이형 라이너의 이형성을 시험하기 위하여, 시험편으로부터 2개의 2.54 cm x 20.3 cm 스트립을 절단해냈다. 각 스트립의 경우, 접착제 및 표면 이형 라이너를 하부의 이형 라이너로부터 분리하여 유리판 상에 위치시켰다. 남아있는 표면 이형 라이너를 90 인치/분 (229 cm/분)의 박리 속도에서 180도 박리 값을 알아보기 위하여 "3M 슬립/박리 시험기 (Slip/Peel Tester)" [아이-매스 인크. (I-Mass Inc.) 모델 # SP-101A 제품]에 부착시켰다. 시험 동안에 박리력을 모니터링하기 위하여 변환기 (모델 MB-05)를 이형 라이너에 부착시켰다. 각 스트립에 대하여 평균 박리 값을 기록하고, 시험편에 대해 보고된 최종 박리 값은 2개의 스트립의 보고된 박리 값의 평균으로 결정하였다.

비교하기 위하여, 접착제가 이형 라이너와 접촉하게 되기 전에 가교결합되는 2개의 이형 라이너 각각을 혼입하는 추가의 시험편을 제조하였다. 이렇게 하기 위하여, 접착제를 먼저 이형제 코팅하지 않은 PET 필름 물질 상에 위치시켰다. 이어서 접착제를 노출된 면으로부터 (표면 라이너 부재하에) 175 kV에서 4 Mrad (40 kGy)에 조사시켰다. 이어서 이형 라이너를 가교결합된 접착제의 표면에 위치시켰다. 시험편을 컨디셔닝시키고, 절단하고, 상기한 바와 같이 박리 시험하였다. 시험 결과는 다음과 같다:

[표 3]

| 시험편       | 229 cm/분에서 180도 박리<br>(예비-가교결합됨) | 229 cm/분에서 180도 박리<br>(라이너 전체를 통해 가교결합됨) |
|-----------|----------------------------------|--|
| 16A       | 94 g/cm                          | 284.5 g/cm                               |
| 16B (비교용) | 91.5 g/cm                        | 221 g/cm                                 |

이들 결과는 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너 (시험편 16A)의 박리 값이 비교 시험편 16B의 값보다 더 높지만 (덜 바람직함), 그럼에도 불구하고 2개의 시험편은 모두 양호한 이형성을 제공하였음을 보여준다. 그러나, 본 발명의 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너는 비교용 라이너에 비하여 2개의 큰 이점을 갖는다. 먼저, 비교용 시험편에 대한 박리 값은 14일 동안의 기간에 걸쳐 증가하는 것으로 관찰되었다. 대조적으로, 규칙배열 폴리스티렌 이형성 값은 시간에 따라 일정하였다. 둘째로, 실리톤으로 함침된 비교용 라이너는 소량의 실리톤을 접착제로 전달시키려는 경향이 있게 된다. 이것은 접착성을 변화시키고 및(또는) 접착제 표면을 오염시킨다. 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너는 상기 코팅을 갖지 않고 따라서 이러한 오염을 야기시키지 않는다.

<실시에 17>

접착제를 시럽과 같은 콘시스턴시를 갖도록 예비중합 (약 15% 전환율)시킨 다음 경화시키고 250 kV에서 전자 비임 4Mrad (40 kGy)로 가교결합시킨 것을 제외하고는, 실시예 16의 방법에 따라 가교결합된 접착제와 접촉하고 있는 본 발명의 이형 라이너의 성능을 5개의 비교 시험편에 대해 비교하였다. 비교에 사용된 상업적으로 입수할 수 있는 이형 라이너 (각각 17B 내지 17F)는 루비실 (Rubisil) GS 138-632/DR (독일 고틴겐 소재의 4P 루브 그로팅겐 게엠베하), 필름 (Film)

#632 [미국 버지니아주 마틴스빌 소재의 코어타울즈 퍼포먼스 필름즈 (Courtaulds Performance Films)], 그레이드 (Grade) #13072 [미국 일리노이주 오크 브루크 소재 렉삼 릴리스 (Rexam Release)], 711/726 E-비임 경화된 실리콘 이형 라이너 [미국 버지니아주 호프웰 소재 골드슈미트 케미칼 코퍼레이션 (Goldschmidt Chemical corp.)] 및 그레이드 #30ES1B [미국 메릴랜드주 브루어 소재 이스턴 파인 페이퍼 (Eastern Fine Paper)]이었다. 결과는 다음과 같았다.

[표 4]

| 시험편 | 타입                   | 229 cm/분에서 180도박리 (예비-경화) | 229 cm/분에서 180도박리 (라이너전체를 통한 경화) |
|-----|----------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 17A | 규칙배열 폴리스티렌           | 320 g/cm                  | 310 g/cm                         |
| 17B | 실리콘/점토 함침지           | 106.7 g/cm                | 294.6 g/cm                       |
| 17C | 실리콘 타입 코팅을 갖는 PET 필름 | 23 g/cm                   | 68.6 g/cm                        |
| 17D | 중합체/실리콘으로 코팅된 종이     | 17.8 g/cm                 | 195.6 g/cm                       |
| 17E | 중합체/실리콘으로 코팅된 종이     | 12.7 g/cm                 | 838.2 g/cm                       |
| 17F | 중합체/실리콘으로 코팅된 종이     | 28 g/cm                   | 68.6 g/cm                        |

실시에 16의 경우에서와 동일하게, 이들 결과는 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너의 박리 값이 몇몇 비교 시험편의 값보다 더 높지만, 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너 박리 값은 시간에 대하여 보다 안정하였다. 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너는 다른 이형 라이너가 일으키기 쉬운 바와 같은, 접착제를 오염시키지 않는다. 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너는 코팅을 갖지 않고 따라서 오염을 야기시키지 않는다.

<실시에 18>

접착제의 중합은 단량체 (낮은 분자량을 갖는 단쇄 화합물)로부터 중합체 사슬의 형성을 포함하는 방법이다. 실리콘 이형 라이너 상의 접착제를 이온화 방사선에 노출시켜 중합시킬 때, 라이너의 이형성은 변한다. 변화는 박리 값의 약간의 증가로부터 접착제가 라이너로부터 떨어지지 않는 상황에 이르기까지의 범위를 갖는다. 이것을 록업 (lock-up) 또는 피닝 (pinning)으로 언급한다. 록업은 화학 반응에 의해 야기되며, 접착제 및 이형 라이너의 타입에 의존한다. 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너 특성들은 접착제의 조사에 사용될 때 시판되는 이형 라이너 특성만큼 많이 변화하지 않는다.

이를 입증하기 위하여, 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너 (시험편 18A)를 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트) 필름이 실리콘 함유 화합물질로 코팅된 타입 (필름 #632, 미국 버지니아주 마틴스빌 소재 코어타울즈 퍼포먼스 필름)의 종래의 이형 라이너 (시험편 18B)와 비교하였다. 각 시험편의 경우, 이소옥틸 아크릴레이트 90 중량부 및 아크릴산 10 중량부의 혼합물을 약 15% 전환율로 중합시켰다. "시립화"로 언급되는 이 과정을 수행하여, 접착제가 코팅 작업에서 취급하기 보다 용이하도록 접착제를 증점화시켰다. 시립을 약 51 μm (2 밀)의 두께로 시험하고자 하는 이형 라이너 상에 코팅시켰다. 코팅을 실시에 16의 시스템을 사용하여 175 kV에서 4 Mrad (40 kGy)로 조사하였다. 조사 후, 이형 코팅을 갖지 않는 PET 필름의 층을 조사된 접착제의 상부의 노출된 표면에 부착시켰다. 얻어진 조립체를 70 °F (21 °C) 및 50% RH에서 24시간 동안 컨디셔닝시켰다. 조립체로부터 2.54 cm 폭 x 20.3 cm 길이의 스트립을 절단해냈다. 이형 코팅을 갖지 않는 PET 필름을 포함하는 스트립의 층을 "3M 슬립/박리 시험기"에 부착시키고, 접착체로부터 이형 라이너를 잡아당기는데 필요한 힘을 측정하기 위하여 이형 라이너 층에 부착시켰다. 90 인치/분 (229 cm/분)의 박리 속도에서 180도 박리 값을 측정하였다. 평균 박리 값을 기록하였다. 이 방법을 다른 스트립에 대하여 반복하여, 2개의 값의 평균을 기록하였다.

비교하기 위하여, 접착제가 이형 라이너와 접촉하게 되기 전에 경화되는 2개의 이형 라이너 각각의 추가의 시험편을 제조하였다. 각 이형 라이너 시험편에 대하여 이렇게 하기 위하여, 시립을 먼저 이형제 코팅을 갖지 않는 PET 필름 상에 위치시켰다. 이어서 코팅된 시립을 표면의 노출된 면으로부터 175 kV에서 6 Mrad (40 kGy)에 조사시켰다. 이어서 시험하고자 하는 이형 라이너를 중합된 접착제의 표면에 위치시켰다. 시험편을 컨디셔닝시키고, 절단하고, 앞의 실시에에서와 같이 박리 시험하였다. 시험 결과는 다음과 같다:

[표 5]

|           |                                |                                     |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 시험편       | 229 cm/분에서 180도 박리<br>(예비-중합됨) | 229 cm/분에서 180도 박리<br>(라이너 상에서 중합됨) |
| 18A       | 99 g/cm                        | 414 g/cm                            |
| 18B (비교용) | 28 g/cm                        | 2154 g/cm                           |

이들 결과는 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너가 비교용 이형 라이너보다 경화 후에 박리성에 있어서 훨씬 더 작은 변화를 나타냈음을 보여준다.

<실시에 19>

시험편들을 175 kV에서 6Mrad (60 kGy)로 조사하는 것을 제외하고는, 실시예 18의 방법에 따라 본 발명의 이형 라이너의 경화 후의 이형 성능을 5개의 비교 이형 라이너에 대해 시험하였다. 각각 시험편 19B 내지 19F에 사용된 상업적으로 입수할 수 있는 이형 라이너는 각각 실시예 17에서 시험편 17B 내지 17F에 사용된 이형 라이너와 동일하였다. 결과는 다음과 같았다.

**[표 6]**

| 시험편 | 타입                   | 229 cm/분에서 180도박리<br>(예비-중합) | 229 cm/분에서 180도박리<br>(라이너 상에서의 중합) |
|-----|----------------------|------------------------------|------------------------------------|
| 19A | 규칙배열 폴리스티렌           | 91.4 g/cm                    | 218.4 g/cm                         |
| 19B | 실리콘/점도 함침지           | 10.2 g/cm                    | 록업                                 |
| 19C | 실리콘 타입 코팅을 갖는 PET 필름 | 17.8 g/cm                    | 록업                                 |
| 19D | 중합체/실리콘으로 코팅된 종이     | 7.6 g/cm                     | 록업                                 |
| 19E | 중합체/실리콘으로 코팅된 종이     | 12.7 g/cm                    | 록업                                 |
| 19F | 중합체/실리콘으로 코팅된 종이     | 10.2 g/cm                    | 록업                                 |

이들 시험에서는, 박리 시험 동안에 접착제 분할되거나 또는 접착제 및 이형 라이너가 분리되지 않는 경우에 록업이 일어난 것으로 판단하였다. 이들 결과는 본 발명의 이형 라이너가 종래의 이형 라이너보다 경화 후에 훨씬 더 양호한 이형 성능을 제공함을 보여준다. 구체적으로는, 시험된 실리콘 이형 라이너가 록업되었다. 실리콘 이형 물질이 전자 비임 방사선을 이용한 조사 동안에 화학적으로 변화하기 때문에 록업이 일어나는 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 이형된 임의의 실리콘 이형 라이너는 여전히 실리콘 불순물을 접착제로 전달시키기 쉽고 및(또는) 시간에 따라 감소된 이형성을 갖는다. 대조적으로, 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너는 실리콘 코팅을 갖지 않으며, 유리 라디칼이 필름 중에 용이하게 형성되지 않으며, 이것은 이온화 방사선에 대하여 안정하게 만든다. 본 발명의 규칙배열 폴리스티렌 이형 라이너는 또한 시간에 따라 보다 안정하기 쉬운 이형성을 갖는다.

<비교 실시예 C1>

본 비교 실시예 및 하기되는 2개의 실시예는 일련의 3개의 라이너, 미처리된 PET, sPS 및 마이크로모사된 sPS 상에서 우레탄 아크릴레이트 IPN의 열 경화를 예시한다.

폴리에스테르 폴리올 [톤 (Tone) (등록상표) 0301, 유니온 카아바이드 코퍼레이션 (Union Carbide Corp.)] 4.28 g, 프로폭실화 네오펜틸 글로콜 디아크릴레이트 [사르토머 (등록상표) SR9003, 미국 펜실베이니아주 익스톤 소재 사르토머 캄파니 인크.] 1.66 g, 이소옥틸 아크릴레이트 (IOA, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M) 7.94 g, 디메틸 아크릴아미드 [미국 뉴저지주 뉴아크 소재 자켄 인더스트리이즈, 인크. (Jarchem Industries, Inc.)] 2.49 g, 이소보르닐 아크릴레이트 (IBA, 사르토머 (등록상표) SR506, 미국 펜실베이니아주 익스톤 소재 사르토머 캄파니) 2.49 g, 티누빈 (등록상표) 123 힌더드 아민 광 안정제 (미국 뉴욕주 태리타운 소재 시바-가이거 코퍼레이션) 0.50 g, 유비놀 (등록상표) 3039 UV 안정제 (미국 뉴저지주 마운트 올리브 소재 바스프 코퍼레이션) 0.38 g, 및 BYK-066 (등록상표) 유량 조절제 (미국 컨넥티컷주 윌링포드 소

재 바이크 케미) 0.06 g을 혼합하여 우레탄 아크릴레이트 IPN 제제를 제조하였다. 이어서 IOA 2.0 g 중의 디-(4-t-부틸 시클로헥실)페옥시디카보네이트 열 유리-라디칼 개시제 (피카독스 (등록상표) 16, 미국 컨넥티컷주 스탠포드 소재 약조 노벨 케미칼즈, 인크.) 0.33 g의 용액을 교반하면서 첨가한 다음, 카프롤락톤 아크릴레이트 (사르토머 (등록상표) SR495, 미국 펜실베이니아주 익스톤 소재 사르토머 캄파니 인크.) 1.0 g 중의 디부틸 주석 디라우레이트 (DBTDL, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미칼 캄파니) 0.0075 g의 용액을 첨가하였다. 합한 용액을 주격으로 혼합하고, 다관능성 지방족 폴리이소시아네이트 [에어테인 (Airthane) (등록상표) ASN-540, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈 (Air Products & Chemicals)] 26.49 g으로 처리하였다. 전체 혼합물을 공기 혼합기로 1분 동안 교반시키고 진공 (500 mm Hg) 하에 1분 동안 탈기시켰다. 탈기된 용액을 15.2 cm 폭 x 0.05 mm 두께의 미처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 라이너와 15.2 cm 폭의 실리콘-코팅된 PET 이형 라이너 (0.10 mm 두께, 미국 캘리포니아주 글렌데일 소재 코어타울즈 에어로스페이스, 인크.) 사이에 6 밀 (0.15 mm)의 두께로 나이프 코팅시킨 다음, 90 °C로부터 120 °C로의 온도 램프로 경화시키고 (1.5 °C/분의 램프 속도로), 90 °C에서 17 시간 동안 후경화시켰다.

<실시에 20>

sPS 라이너 (15.2 cm 폭 x 0.10 mm 두께)를 0.05 mm 두께 미처리된 PET 라이너 대신에 사용한 것을 제외하고는 시험편을 비교실시에 C1에서 설명한 바와 같이 제조하였다.

<실시에 21>

마이크로모사된 sPS 라이너 (15.2 cm 폭 x 0.10 mm 두께)를 0.05 mm 두께 미처리된 PET 라이너 대신에 사용한 것을 제외하고는 시험편을 비교실시에 C1에서 설명한 바와 같이 제조하였다.

각 실시예에 대하여 (비교실시에 C1, 실시예 20 및 21) IPN의 경화가 완료된 후에, 1.27 cm IPN 스트립을 라이너로부터 90도 박리 각으로 제거하는데 필요한 힘을 시리즈 IX 소프트웨어를 갖는 인스트론 (Instron) 모델 1122 [미국 일리노이주 파크 리지 소재의 인스트론 코퍼레이션 (Instron Corp.)]을 사용하여 23 °C에서 30.5 cm/분에서 측정하였다. 시험 라이너의 코팅되지 않은 면을 알루미늄 패널에 부착시키고, 실리콘-코팅된 PET 이형 라이너를 제거하고, 시험 라이너까지 통하지는 않고 IPN를 통해 1.27 cm 스트립을 절단한 다음, 알루미늄 패널을 박리 시험기 내로 클램핑시킨 후에 IPN의 이들 스트립 상에서 잡아당김으로써 이 시험을 수행하였다. 결과를 표 7에서 적어도 4개의 시험편의 평균으로 제공한다.

<비교 실시예 C2>

본 비교 실시예 및 하기되는 실시예는 2개의 라이너, 즉 미처리된 PET 및 sPS 각각 상에서 에폭시 제제의 열 경화를 예시한다.

에폰 (Epon) (등록상표) 828 [미국 텍사스주 휴스턴 소재 셸 케미칼즈 (Shell Chemicals)] 49.3 g, 에폰 (등록상표) 1001 (미국 텍사스주 휴스턴 소재 셸 케미칼즈) 75.7 g, ERL (등록상표) 4221 (미국 컨넥티컷주 덴버리 소재의 유니온 카아바이드) 17.7 g, 톤 (등록상표) 0201 (미국 컨넥티컷주 덴버리 소재 유니온 카아바이드) 98.9 g, 및 톤 (등록상표) 0301 (미국 컨넥티컷주 덴버리 소재 유니온 카아바이드) 5.7 g을 프로필렌 카보네이트 5.0 g [미국 위스콘신주 밀워키 소재 알드리히 케미칼 캄파니 (Aldrich Chemical Co.)] 중에 용해된 (메시틸렌)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>) [Helling, J.F.; Rice, S.L.; Braitsch, D.M.; Mayer, T.; Journal of the Chemical Society (London), Section D, Chemical Communications, 1971, No. 16, p 930에 개략적으로 설명된 방법에 따라 제조되지만, PF<sub>6</sub> 중 대신에 SbF<sub>6</sub> 중들을 제조함] 2.5 g의 용액과 합하여 에폭시 제제를 제조하였다. 용액을 15.2 cm 폭 x 0.05 mm 두께의 미처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 라이너와 15.2 cm 폭, 0.10 mm 두께의 실리콘-코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 이형 라이너 (미국 캘리포니아주 글렌데일 소재 코어타울즈 에어로스페이스, 인크.)에 의해 지지된 7.6 cm 폭, 22.9 cm 길이, 0.64 mm 두께의 알루미늄 패널 [Stock No. AL-39, 미국 오하이오주 클리블랜드 소재 큐-패널 캄파니 (Q-Panel Company)] 사이에 6 밀 (0.15 mm)의 두께로 나이프 코팅시켰다. 이어서, 시험편을 140 °C에서 30분 동안 경화시켰다.

<실시에 22>

sPS 라이너 (15.2 cm 폭 x 0.10 mm 두께)를 0.05 mm 두께 미처리된 PET 라이너 대신에 사용한 것을 제외하고는 시험편을 비교실시에 C2에서 설명한 바와 같이 제조하였다.

각 실시예에 대하여 (비교실시예 C2, 및 실시예 22) 에폭시의 경화가 완료된 후에, 1.27 cm 라이너 스트립을 에폭시로부터 90도 박리 각으로 제거하는데 필요한 힘을 시리즈 IX 소프트웨어를 갖는 인스트론 모델 1122 (미국 일리노이주 파크리지 소재의 인스트론 코포레이션)을 사용하여 23 °C에서 30.5 cm/분에서 측정하였다. "지지하는" 실리콘-코팅된 PET 이형 라이너를 제거하고, 라이너 및 에폭시 모두를 통해 알루미늄까지 1.27 cm 스트립을 절단한 다음, 알루미늄 패널을 박리 시험기 내로 클램핑시켜 이 시험을 수행하였다. 결과를 표 7에서 적어도 4개의 시험편의 평균으로 제공한다.

**[표 7]**  
90도 박리 데이터

| 실시예   | 라이너         | 제제  | 90도 박리 (g/cm) |
|-------|-------------|-----|---------------|
| C1*   | 미처리된 PET    | IPN | 383.9         |
| 20    | 일반 sPS      | IPN | 4.3           |
| 21    | 마이크로모사된 sPS | IPN | 55.4          |
|       |             |     |               |
| C2*   | 미처리된 PET    | 에폭시 | 1464.4        |
| 22    | 일반 sPS      | 에폭시 | 82.1          |
| * 비교용 |             |     |               |

표 7에서의 결과가 예시하는 바와 같이, 일반 및 마이크로모사된 것 모두의 sPS 이형 라이너는 미처리된 PET 이형 라이너와 비교하였을 때, IPN 제제에 대하여 우수한 이형성을 나타내고, 일반 sPS 이형 라이너는 미처리 PET 이형 라이너와 비교하였을 때 에폭시 제제에 대하여 우수한 이형성을 나타낸다.

본 발명은 상기한 특정 실시예로 한정되는 것으로 간주되어서는 안되며, 오히려 첨부된 특허 청구의 범위에서 분명하게 기재되는 바와 같은 본 발명의 모든 면들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서 기재된 본 발명의 실행으로부터 또는 본 명세서를 고려할 때 본 발명의 진정한 영역 및 본질에서 벗어나지 않는 본 발명의 다른 실시태양들이 당 업계의 통상의 숙련인들에 명백하게 드러날 것이다. 각종 변형, 생략, 등가 방법, 뿐만 아니라 본 발명이 적용될 수 있는 수많은 구조물은 본 명세서를 읽어볼 때 본 발명이 속한 당 업계의 통상의 숙련인들에 명백하게 드러날 것이다. 특허 청구의 범위는 이러한 변형 및 장치들을 포함하기 위한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.  
삭제

청구항 2.  
삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

청구항 45.

삭제

청구항 46.

삭제

청구항 47.

삭제

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

삭제

청구항 54.

규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 표면을 갖는 이형 라이너.

#### 청구항 55.

제54항에 있어서, 상기 규칙배열 비닐 방향족 중합체가 규칙배열 폴리스티렌인 이형 라이너.

#### 청구항 56.

제54항 기재의 이형 라이너와 함께, 이형 표면에 이형가능하게 연결된 접착제가 배치된 물품.

#### 청구항 57.

규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하고 3차원 패턴이 배치된 이형 표면을 갖는 이형 라이너를 제공하는 단계, 및 이형 표면 상의 패턴이 물품에 부여될 수 있도록 이형 표면과 물품을 접촉시키는 단계를 포함하는 패턴화된 물품의 제조 방법.

#### 청구항 58.

제57항에 있어서, 규칙배열 비닐 방향족 중합체가 규칙배열 폴리스티렌인 방법.

#### 청구항 59.

규칙배열 비닐 방향족 중합체를 포함하는 이형 라이너를 제공하는 단계,

상기 이형 라이너가 방사선원에 의해 발생하는 방사선에 대하여 충분히 투과성이어서 방사선 경화성 조성물이 상기 이형 라이너를 통한 조사에 의해 경화될 수 있도록, 방사선원을 제공하는 단계,

방사선원에 의해 발생하는 방사선에의 노출에 의해 경화될 수 있는 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계,

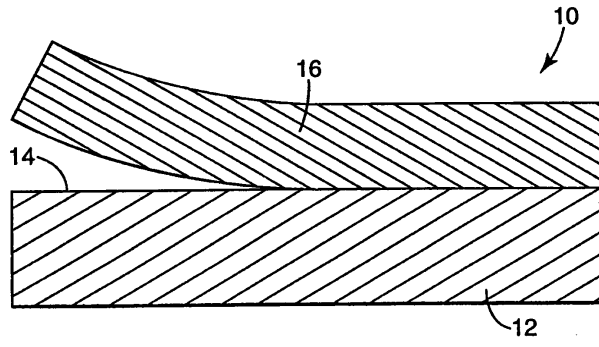
이형 라이너를 경화성 조성물로 코팅시키는 단계, 및

경화성 조성물이 충분히 경화되어 경화된 조성물이 실질적으로 고체 물질로서 이형 라이너로부터 제거될 수 있을 때까지 경화성 조성물을 방사선에 노출시키는 단계

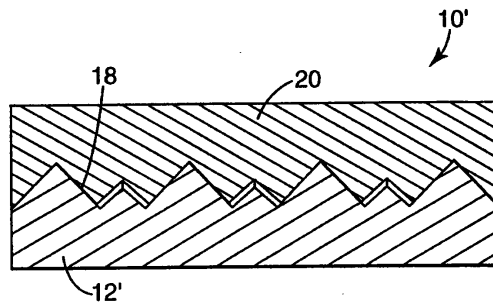
를 포함하는 경화성 조성물로부터 고체 물체의 제조 방법.

도면

도면1



도면2



도면3

