(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08J 9/35

(11) 공개번호 특2002-0073128
(43) 공개일자 2002년09월19일

(21) 출원번호 10-2002-7003843
(22) 출원일자 2002년03월23일
번역문 제출일자 2002년03월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/04481
(86) 국제출원출원일자 2000년02월22일
(87) 국제공개번호 WO 2001/23462
(87) 국제공개일자 2001년04월05일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카연방, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도, 유고슬라비아, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 09/405,531 1999년09월24일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터

(72) 발명자 페레즈마리오에이
미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427
웨이드로버트디
미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427
고줌존이
미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427
센게르엘스베른드체릴엘
미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427
겔센마르크디
미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인 구기완
김두규

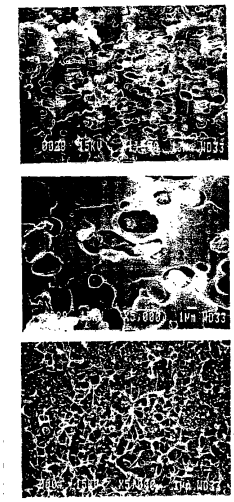
심사청구 : 없음

## (54) 열가소성/열경화성 하이브리드 발포체 및 그 제조방법

### 요약

본 발명은 열경화성 재료가 열가소성 재료의 연속 상 중에 불연속 상을 형성시키는, 열가소성 재료와 열경화성 재료의 혼합물을 포함하는 발포체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 열가소성 매트릭스 중에 미경화 방사능 활성화가능 경화제 및 미경화 열경화성 재료를 포함하는 발포체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 뱃치법 및 연속법에 의해 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 발포체의 특정 용도(예: 플렉소그래피 마운팅 테이프)에 관한 것이다.

### 대표도



### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 열가소성 매트릭스 중의 열경화성 재료의 불연속 상(相)을 포함하는 발포체(foams) 및 발포체 물품(foam articles)에 관한 것이다.

#### 배경기술

발포성 중합체 재료는 수많은 산업 분야에 사용되어 왔다. 일반적으로, 발포체는 열가소성 재료 또는 열경화성 재료로 제조된다. 폴리우레탄 발포체는 가장 광범위하게 공지된 열경화성 중합체 발포체를 포함한다. 일반적으로, 열경화성 발포체는 발포체 형성이 일어날 때 경화되고, 발포체 형성 후의 경화는 불가능하거나 불필요하다. 공업적으로 가장 많이 이용되는 열가소성 중합체 발포체로는 폴리스티렌 발포체 및 폴리에틸렌 발포체를 들 수 있다.

화학적 발포제(blowing agent) 및 물리적 발포제 둘다를 사용하여 발포성 구조물을 제조하여 왔다. 화학적 발포제는 일반적으로 가열시 분해되어 기체를 생성시키는 재료이다. 중합체 매트릭스 내의 기포 형성은 중합체 발포체를 생성시킨다. 물리적 발포제는 중합체와 혼합되어 발포체를 형성시키는, 상온 및 상압에서 일반적으로 기체 상태인 재료이다. 일반적으로, 물리적 발포제는 고압 하에서 액체 또는 초임계 형태로 발포 공정에 사용된다. 액체 또는 초임계 이산화탄소는 물리적 발포제의 대표적인 예이다. 온도의 증가 또는 압력의 감소시, 발포제는 팽창하여, 그것이 혼합되는 중합체 매트릭스 중에 발포체를 생성시킨다.

발포 테이프(foam tape)는 중요한 산업 세그멘트(industrial segment)를 포함한다. 전형적인 구조물(construction)은 받침층(backing layer)을 가질 수 있는 발포층, 및 반대쪽 면 상의 접착층(예: 감압성 접착층)을 포함한다. 대안으로, 발포층의 양면에 접착층을 코팅하여 예컨대 마운팅 테이프(mounting tape)를 제조할 수 있다. 상기 테이프는 발포체의 성질에 따라 다르겠지만 강성이거나 연성일 수 있고, 두껍거나 얇을 수 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 개요

본 발명은 혼입된 열경화가능 재료를 보유하는 열가소성 발포체, 및 열경화가능 재료를 경화시킴으로써 생성되는 발포체에 관한 것이다. 열가소성 중합체 매트릭스용 팽윤제(swelling agent) 및 가소제일 수 있고 열경화가능 재료가 열가소성 매트릭스 내에 도입될 수 있게 하는 용매일 수 있는 발포제를 사용하여, 본 발명의 발포체를 제조할 수 있다.

본 발명의 발포체는 유용한 특성[예: 가변 모듈러스(modulus)]를 보유하도록 제조될 수 있다. 상기 발포체의 이러한 특성은 예를 들어 특수한 패턴으로[예컨대, 중합체 발포체의 결상 방식(image-wise) 경화를 통해] 발포 마운팅 테이프의 모듈러스 및 강성(剛性; stiffness)을 증가시킬 수 있다. 이러한 성능은 명백한 사용 상의 장점을 구성한다. 또한, 상기 발포체는 발포 셀(foam cell) 내의 캡슐화된 재료를 제공하도록 제조될 수 있다. 이러한 유형의 발포체는 발포 셀의 파단에 의해 필요에 따라 접촉될 수 있는 반응성 재료를 분리시키는데 사용할 수 있다. 본 발명의 방법은 최대 45 중량%의 열경화성 재료를 포함하는 열가소성 발포체의 제조를 가능하게 한다.

본 발명의 일 실시양태는 1종 이상의 열가소성 재료의 연속 상 중에 1종 이상의 양이온으로 경화가능한(cationically-curable) 열경화성 재료의 불연속 상을 포함하는 발포체를 특징으로 한다. 다른 실시양태에 있어서, 발포체는 1종 이상의 열경화성 재료용 불활성화된 방사능-활성화가능(radiation-activatable) 경화제를 추가로 포함한다. 연이어, 열경화성 재료의 전부 또는 일부를 경화시킬 수 있다. 또한, 상기 열경화성 재료는, 예컨대 플렉소그래피 마운팅 테이프 (flexographic mounting tape)로 사용될 경우 선택적으로 경화될 수 있다. 열경화성 재료는 발포 셀 내에 함유될 수 있거나 열가소성 재료 내에 내포될 수 있다. 열경화성 재료는 열가소성 재료 및 열경화성 재료의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 45 중량%를 포함할 수 있다.

본 발명의 다른 실시양태는 본 발명의 발포체 재료를 포함하는 물품을 특징으로 한다. 상기 물품은 플렉소그래피 인쇄판 구조물 또는 플렉소그래피 마운팅 테이프를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 발포체를 포함하는 물품의 하나 이상의 표면은 코팅물(예: 감압성 접착제)로 피복될 수 있다. 또한, 상기 물품은 열경화성 재료의 포켓(pocket)을 캡슐화하는 열가소성 매트릭스를 포함할 수 있다.

본 발명의 다른 실시양태는, 열경화성 재료가 연속 열가소성 상 중에 불연속 상을 형성시키도록 균일하게 분산된 혼합물을 형성시키고 유지하기에 충분한 온도 및 압력에서 1종 이상의열가소성 재료와 1종 이상의 양이온으로 경화가능한 열경화성 재료 및 1종 이상의 발포제를 혼합시키고, 혼합물을 성형시키며, 감소된 압력에 혼합물을 노출시켜 핵 생성(

nucleation) 및 셀 형성을 야기시킴으로써, 하이브리드 열가소성/열경화성 필름을 제조하는 방법을 특징으로 한다. 발포제는 화학적 발포제이거나 물리적 발포제일 수 있고, 상기 방법은 뱃치(batch)법 또는 연속법으로 수행할 수 있다. 또한, 계면활성제 및 안정화제를 첨가할 수 있다.

본 발명의 명세서에 사용된 용어는 다음과 같다:

" 열가소성/열경화성" 은 열가소성 재료와 열경화성 재료 둘다를 함유하는 재료를 의미한다.

" 초임계 유체" 는 액체의 밀도 및 용매화 특성, 및 기체의 점도, 투과율 및 확산도의 특성을 갖는 상태로 압축된, 일반적으로 상온 및 상압에서 기체인 물질을 의미하고; 초임계 유체는 임계점[임계점은 임계 온도 $T_c$ 및 임계 압력 $P_c$ 에 의해 결정되며, $T_c$ 및 $P_c$ 는 특정 기체에 따라 달라짐(예를 들어, 이산화탄소의 $T_c$ 및 $P_c$ 는 각각 약 31 ℃ 및 7.4 MPa(1078 psia)임)] 위에 존재하는 단상(單相; single phase) 재료이다.

" 발포체 밀도" 는 소정 부피의 발포체의 중량을 의미한다.

" 중합체 매트릭스" 는 발포체의 중합체 영역 또는 " 비(非)셀[non-cell]" 영역을 의미하고; 중합체 매트릭스는 열가소성 재료 내에 내포되는 임의의 열경화성 재료 및 연속 열가소성 상을 포함한다.

" 작용기" 는 탄화수소 분자 내의 수소 원자를 치환하는 단위로서 작용하는 원자 또는 원자단을 의미하고, 상기 작용기의 존재는 상기 분자에 특유한 특성을 부여한다.

" 열경화성 재료" 및 " 열경화가능 재료" 는 본 명세서에서 호환가능하게 사용되며, 가열시 또는 방사선 조사시 가교때문에 비가역적으로 고화되는 재료를 의미한다.

" 하이브리드(hybrid)" 는 2 이상의 상이한 특성 또는 유형을 갖는 구조물(예컨대, 열가소성/열경화성 재료)을 의미한다.

" 양이온으로 경화가능한 단량체" 는 양이온 부분에 노출될 경우 중합가능한 단량체를 의미한다.

본 명세서에 사용된 바와 같은 " 중합가능 조성물" 또는 " 경화가능 조성물" 은 개시제(initiator) 시스템과 양이온으로 경화가능한 단량체의 혼합물을 의미하고; 알콜 및 보조제(adjuvant)가 선택적으로 존재할 수 있다.

" 경화하다" 및 " 중합하다" 라 함은 호환가능하게 사용되고; 임의의 순서에 의해 또는 순서의 조합에 의해 화학선(actinic radiation)(예: 열, 광) 또는 전자 빔의 형태로 조성물에 충분한 에너지를 공급함으로써, 조성물의 물리적 상태를 변경시키거나, 유체인 조성물을 덜 유체 상태로 변형시키거나 점착성인 조성물을 비점착성 상태로 되게 하거나, 가용 상태인 조성물을 비가용성 상태로 되게 하거나, 또는 화학 반응에서의 조성물의 소비에 의해 중합가능 재료의 양을 감소시키는 것을 의미한다.

" 가변 모듈러스(variable modulus)" 는 일반적으로 패턴화된 열경화 처리에 의해 유발되는, 예컨대 2개의 주요 평행 표면 간의 재료의 단면을 통한 불균일 압축 모듈러스 및/또는 전술한 표면 영역 위의 불균일 압축 모듈러스를 나타낸다는 것을 의미한다.

본 발명의 중합체 발포체의 하나 이상의 실시태양의 장점은 가변 모듈러스 특성을 제공하는, 동일 물품 내의 전부 또는 일부의 경화 및 미경화 세그멘트의 존재이다. 모듈러스는 소정의 발포체 단면을 통해 수직 방향 및/또는 수평 방향으로 변화할 수 있다. 발포체의 단면을 통한 모듈러스의 편차는 경사(傾斜) 곡선(gradient) 또는 별개의 완화(緩和) 곡선(transition)을 나타낼 수 있다. 이러한 특성은 플렉소그래피 인쇄를 비롯한 다수의 용도에 이용될 수 있는 장점이 있다.

본 발명의 하나 이상의 실시태양의 장점은 열가소성 매트릭스 내에 도입될 수 있는 증가된 양의 열경화성 단량체이다. 이는 열가소성 발포체가 열경화성 재료의 몇몇 양호한 특성(예: 강화 특성)을 보유하도록 할 수 있다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태는 열가소성/열경화성 발포체 시스템 중에 45 중량%의 열경화성 재료의 혼입을 허용한다. 이러한 높은 열경화성 재료의 중량%를 달성하는 한 수단은 발포제로서 $CO_2$ (바람직하게는 액체 또는 초임계 유체 형태로)를 사용하는 것이다. 열경화성 단량체는 열가소성 재료보다 $CO_2$에 더 혼화성이 있는 경향이 있다. 이는 $CO_2$가 농축되는 열경화성 재료가 풍부한 도메인(domain)을 생성시킨다. 발포 공정 기간 중 $CO_2$의 배출 후, 열경화성 재료는 팽창하는 $CO_2$에 의해 형성된 셀과 열가소성 매트릭스 사이에분배될 수 있다.

본 발명의 하나 이상의 실시태양의 장점은, 가교가 소정의 물품을 가공하는 추가의 단계를 방해하지 않는 한, 열경화성 단량체가 공극(void) (셀) 형성 전 또는 후에 가교될 수 있다. 가교는 발포성 구조물의 기계적 특성(예: 압축성, 인장성 및 가습성)을 변화시킬 수 있다.

본 발명의 하나 이상의 실시태양의 장점은, 생성되는 발포성 구조물의 표면 특성이 적절하게 변경될 수 있고, 공정 조건 또는 사용되는 열경화성 재료에 의해 조절될 수 있다는 것이다. 예를 들어, 열가소성 발포체 물품의 표면은 예컨대 열가소성 재료보다 더 극성이거나 더 습윤성일 수 있는 에폭시 수지의 발포성 재료 내에 봉입시킴으로써 접착성 코팅에 보다 더 상용성있게 할 수 있다.

본 발명의 하나 이상의 실시태양의 장점은 본 발명이 신규 캡슐화 기법을 제공한다는 것이다. 캡슐화는 활성화가 바람직할 때까지 반응성 재료를 분리하는데 사용할 수 있다. 이는 예컨대 필요에 따른 구조 에폭시의 경화, 접착제의 선택적 유발(triggering), 잠재적으로 위험한 반응 물질의 안전한 조작, 및 감압성 접착제(PSA)/구조 하이브리드 접착제를 허용한다.

상세한 설명

발포체 재료 및 물품

본 발명의 일 실시양태는 열가소성 재료의 연속 상 또는 매트릭스 중에 열경화성 재료의 불연속 상을 포함하는 발포체를 제공한다. 본 발명의 발포체는 50 중량% 이상의 열가소성 재료를 포함한다. 열경화성 재료는 발포체의 셀 (공극) 내에 있을 수 있거나 또는 직접 열가소성 매트릭스 내에 있을 수 있다. 열가소성 재료 및 이에 내포된 열경화성 재료는 발포체의 중합체 매트릭스를 형성한다.

시간에 대한 저장 온도에서 흐를 수 있는 매트릭스 재료(즉, 시간 및 온도 의존성 흐름 특성을 갖는 재료)를 사용하여 발포체를 제조할 수 있다. 이러한 흐름 성능은 발포체 셀 구조물이 붕괴되도록 함으로써, 열가소성 매트릭스 내에 캡슐화된 열경화성 단량체 포켓을 보유하는 재료를 생성시킬 수 있다. 이들 특성은 열가소성 매트릭스 내에 재료들을 캡슐화하는데 사용될 수 있는 장점이 있다. 열경화성 재료 및 발포제와 혼화성인 재료는 발포체 셀 내에 침착될 수 있다.

본 발명에 따라, 1 중량% 내지 45 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 10 중량% 내지 25 중량%의 열경화성 재료를 포함하는 열가소성 물품을 제조할 수 있다. 이는 열가소성 물품에 열경화성 재료의 특성(예: 높은 압축 강도)을 부여할 수 있다. 또한, 열경화성 재료가 경화된 발포체 형태의 열가소성 및 열경화성 복합(composite) 재료는 열가소성 및 열경화성 필름 재료에 필적할 만한 압축 강도를 갖는 경량(light weight)의 재료를 제공할 수 있다. 이는 18 중량%의 경화된 열경화성 재료를 포함하는 열가소성 발포체의 압축 강도를 고체 비닐 테이프와 비교함으로써 표 4에 나타낼 수 있다.

일반적으로, 본 발명의 발포체의 셀 크기는 약 1 마이크로미터 내지 200 마이크로미터 범위이다. 일반적으로, 발포체의 공극 부피는 상응하는 밀도의 감소와 함께 5% 이상이다.

발포체 재료가 물품을 제조하는데 사용되는 경우, 열경화성 재료는 미경화되거나, 일부 경화되거나, 전부 경화되거나

또는 임의의 이들 상태의 조합일 수 있다. 대안으로, 상기 발포체 재료는 선택적으로, 즉 결상 방식으로 경화될 수 있다. 특정한 소정의 영상의 네가티브(negative) 형태로 포토그래프 네가티브 또는 마스크를 사용하여 발포체에 방사선 조사할 때 네가티브 또는 마스크 하의 영역이 경화되는 것을 방지함으로써(또는 다른 영역보다 낮은 정도로 경화되도록 함으로써) 결상 방식 경화를 수행할 수 있다. 또한, 본 발명의 발포체는 단면을 통해 수직으로 상이한 레벨의 경화를 보유할 수 있다. 경화 레벨은 소정의 거리에 대하여 급격하게 변화하거나 서서히 변화할 수 있다. 요컨대, 경화 레벨은 발포체를 통해 수평 방향 및/또는 수직 방향으로 변화할 수 있다. 발포체를 미경화 상태로 유지하고자 하는 경우, 경화제는 불필요하다. 발포체를 어느 정도 경화시키고자 하는 경우, 열경화성 재료용 방사능-활성화가능 경화제를 포함하는 것이 바람직하다.

열가소성 발포체에 열경화성 재료(예: 에폭시)를 첨가하면, 열가소성(예: 폴리올레핀) 발포체 물품의 표면에 열경화성 재료의 보다 높은 표면 에너지를 부여할 수 있다. 이와 같이 증가된 표면 에너지는 물품 상에 코팅된 접착제와의 증가된 상용성(compatibility)을 제공한다.

본 발명의 방법은 완전히 형성된 발포체, 즉 열경화성 재료용 미활성 경화제를 함유하는, 성장이 정지된 셀을 제공한다.

제조 방법

본 발명의 발포체는 뱃치법 또는 연속법으로 제조할 수 있다. 혼합 공정은 화학적 발포제 또는 물리적 발포제를 이용할 수 있다. 캐리어(carrier) 유체는 열가소성 재료, 열경화성 재료, 경화제 또는 발포제에 불필요하다.

일반적으로, 열경화성 재료는 열가소성 재료와 실질적으로 비혼화성이다. 이러한 비혼화성은 열경화성 재료의 함량이 약 10 중량% 또는 15 중량% 이상인 열가소성/열경화성 하이브리드 재료의 형성을 억제한다. 이러한 한계를 극복하기 위해, 본 발명은 열가소성 재료를 팽윤시키고, 열경화성 재료가 가용성인 발포제를 사용한다. 이는 보다 높은 중량%의 열경화성 재료가 발포체의 열가소성 매트릭스 내에 도입되는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, 발포제로 이산화탄소를 사용함으로써 1 중량% 내지 45 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 10 중량% 내지 25 중량%의 열경화성 재료를 포함하는 발포체를 제조할 수 있다. 본 발명에 사용되는 열가소성 재료 및 열경화성 재료가 고도의 혼화성이 있는 경우, 열경화성 재료는 발포제가 풍부한 도메인으로 보다 용이하게 이동하고, 결국 상기 도메인은 발포체 공극을 형성시키는 것으로 여겨진다. 따라서, 그와 같은 경우, 대부분의 열경화성 재료는 열가소성 재료 내에 내포되기보다는 발포체 공극 내에 침착될 것으로 예상된다.

열가소성 재료용 가소제이자 열경화성 재료용 용매인 발포제를 사용하는 이외에, 다수의 공정 파라미터를 조작하여 열가소성 재료에 혼입될 수 있는 열경화성 재료의 양에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 고강도(高强度)의 혼합 스크류(screw)가 장착된 공회전(co-rotating) 트윈 스크류(twin-screw) 압출기를 사용하면 혼입된 열경화성 재료의 양이 증가된다는 것이 밝혀졌다. 또한, 발포제는 압력 하에 열가소성 재료 내에 도입될 수 있다. 일반적으로, 압력이 높으면 높을수록 열가소성 재료 내에 혼입될 수 있는 발포제는 많아진다. 마찬가지로, 열경화성 재료를 도입시키기 전에 발포제(예: $CO_2$)를 도입시키고, 열가소성-열경화성 쌍에 적당한 상용화제(compatibilizing agent)를 사용하면, 혼입된 열경화성 재료의 양을 증가시킬 수 있다.

열가소성 상에 첨가되는, 본 발명에 유용한 상용화제는 작용성 폴리올레핀, 즉 올레핀 단량체와 작용성 단량체의 공중합 또는 올레핀 중합에 이은 그라프트(graft) 공중합을 통해 수득되는 추가의 화학 작용성(chemical functionality)을 보유하는 폴리올레핀을 포함한다. 일반적으로, 상기 작용성기는 O, N, S, P 또는 할로겐 헤테로 원자를 포함할 수 있다. 상기 반응성의 작용성기는 카르복실산, 히드록실, 아미드, 니트릴, 무수 카르복실산 또는 할로겐 기를 포함할 수 있다. 다수의 작용성 폴리올레핀이 시판된다. 예를 들어, 공중합된 재료는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(예: 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 DuPont Chemicals에서 시판하는 ELVAX 시리즈), 에틸렌-폴리아미드 공중합체(상기 DuPont에서 시판하는 ELVAMIDE 시리즈), 및 약 10 중량%의 카르복실산 작용기를 포함하는 폴리에틸렌계 공중합체(미국 커넥티컷주 댄버리 소재 Union Carbide Corp.에서 시판하는 ABCITE 1060WH)를 포함한다. 그라프트-공중합된 작용

성 폴리올레핀은 무수 말레산-그라프트프트된 폴리프로필렌[예컨대, 미국 테네시주 킹스포트 소재 Eastman Chemical Co.에서 시판하는 왁스의 EPOLENE 시리즈, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 Himont U.S.A., Inc.에서 시판하는 QUESTRON]을 포함한다. 미국 텍사스주 하우스톤 소재 Shell Chemical Co.에서 시판하는 L-207과 같은 에폭시화된 KRATON 액체 중합체는 상용화제로서 유용할 수 있다. 본 발명에 있어서의 상용화제로서 유용한 추가의 폴리에폭시드는 액체의 에폭시화되고, 공액된 디엔(예: Elf Atochem North America, Inc.에서 시판하는 POLY BD 600 및 POLY BD 605) 및 에폭시화된 폴리프로필렌(예: 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 DuPont Chemicals에서 시판하는 XB602)를 포함한다.

물리적 발포제가 본 발명의 방법에 바람직한데, 이것은 높은 온도에서 화학적 발포제는 분해될 수 있는 반면에 물리적 발포제는 분해되지 않기 때문이다. 물리적 발포제를 사용하는 경우, 공정 온도는 열경화성 재료 및 경화제(curative)의 분해 온도 또는 경화 온도에 의하여만 제한된다. 또한, 저밀도 발포체의 생산이 필요한 경우, 물리적 발포제가 화학적 발포제보다 바람직한데, 이는 일반적으로 물리적 발포제가 중합체 매트릭스의 단위 부피 당 보다 더 많은 양의 기체를 생성시킬 수 있기 때문이다.

이산화탄소가 바람직한 물리적 발포제인데, 이는 열경화성 단량체(예: 에폭시 수지)가 중합체 매트릭스의 연속 상을 포함하는 고분자량의 열가소성 재료보다 $CO_2$에 더 가용성이기 때문이다. 이러한 차이는 열가소성 매트릭스 내의 열경화성 단량체에 풍부한 $CO_2$ 도메인의 생성을 허용한다. 열가소성 재료를 포함하는 용융 혼합물을 열가소성 재료와 균일하게 혼합하고, $CO_2$를 낮은 압력(예컨대, 고압 환경으로부터의 압출시)에 노출시킬 때, $CO_2$의 팽창은 셀의 핵생성 및 형성을 야기시킨다. 이어서, $CO_2$는 열가소성 매트릭스로부터 대기로 배출되고, 열경화성 재료가 남는다. 결과적으로, 열경화성 재료는 $CO_2$ 팽창에 의해 형성된 셀 내에 침착될 수 있다. 예를 들어, 열경화성 재료는 열가소성 매트릭스 내에 형성된 셀의 벽을 정렬시킬 수 있거나 또는 셀 내에 소적(小滴; droplet)을 형성시킬 수 있다. 또한, 열경화성 재료는 제2의 불연속 상으로서의 열가소성 매트릭스 내에 내포될 수 있다. 또한, 상기 열경화성 재료는 셀과 열가소성 매트릭스 사이에 분배될 수 있다.

뱃치법

본 발명의 발포체는 셀 함량의 관찰용으로 교반 성능이 있는 고압의 윈도우(예: 사파이어)가 임의로 장착된 압력 용기(예: 스테인레스 강 반응기); 및 고압 조건 하에서 각종 재료의 첨가를 위한 추가의 압력 조작 시스템을 이용하는 뱃치법에 의해 제조할 수 있다. 반응기에 가열 및/또는 냉각 엘레먼트(element)를 장착할 수 있다. 경우에 따라, 임의로 마이크로프로세서에 의해 조절될 수 있는 온도 조절기에 접속될 수 있는 열전쌍 장치(thermocouple device)에 의해 온도를 모니터링할 수 있다. 또한, 반응기에 마이크로프로세서 공정 조절 유니트를 장착할 수 있다. 또한, 압력을 방출시키고 발포성 기재를 분리시키는 통기 메카니즘(venting mechanism)을 장착시킬 수 있다.

뱃치법에 의해 본 발명의 발포체를 생산하기 위하여, 광개시제를 함유하는 열경화성 단량체와 함께 열가소성 기재를 뷰셀(view cell)에 충전시킬 수 있다. 상기 셀을 밀봉하고 이산화탄소로 충전시킨 후, 소정의 온도 및 압력에 달하게 하고, 지정 기간 동안 평형을 이루도록 할 수 있다. 이어서, 상기 용기를 냉각시킨 후, 이산화탄소를 통기시킬 수 있다. 대안으로, 상기 용기는 통기시키며 상승된 온도 및 압력으로부터 동시에 냉각시킬 수 있고, 통기시 발포성 기재를 회수할 수 있다. 열가소성 기재의 외부 상에의 과잉의 열경화성 단량체의 침착을 회피하기 위해 몇몇 경우에 사용될 수 있는 뱃치법의 다른 변형은, 개시제 함유 열경화성 단량체를 포함하는 다른 용기에 연속하여 하나의 압력 용기 내에 열가소성 기재를 배치시키는 것이다. 상기 시스템이 상승된 온도 및 압력에서 단일 용기 시스템과 마찬가지로 평형을 이루게 한 후, 냉각/통기시킴으로써 발포성 열가소성/열경화성 재료를 분리시킬 수 있다. 대안으로, 압력 용기에 열가소성 재료를 충전시키고, 가열시키고, 이산화탄소로 가압한 후, 상승된 온도 및 압력에서 추가의 압력 조작 시스템에 의해 이산화탄소와 열경화성 단량체의 혼합물을 도입시킬 수 있다.

각종 열가소성/열경화성 발포체의 제조를 위한 구체적인 조건은 가공 처리되는 특정 조성물의 특성 및 특징에 따라 최적화할 수 있다. 뱃치법은 약 1 마이크로미터 내지 200 마이크로미터의 셀 크기를 갖는 발포체의 생산을 가능하게 한다. 또한, 뱃치법은 입수가능한 성형 또는 가공 처리 장비에 의해서만 두께가 제한되는 발포체 재료를 제조하는데 사용할 수 있다. 연이어 방사선 조사에 의해 발포체를 경화시키는 경우, 방사선 조사에 의해 투과될 수 있는 깊이는 일반적으로 발포체의 두께를 제한한다.

연속법

본 발명의 발포체는 연속법으로(예컨대, 단일 압출기 또는 직렬식 압출기 시스템으로) 제조할 수 있다. 단일 압출기를 사용하는 경우, 비록 다운스트림(downstream)에서 열경화성 재료를 첨가할 수 있을지라도, 일반적으로는 압출기의 제1 구역 내에 열가소성 재료 및 열경화성 재료를 공급한다. 발포제의 첨가 전에 또는 발포제의 첨가와 동시에 열경화성 단량체를 첨가할 수 있다. 대안으로, 열경화성 단량체의 첨가 전에 발포제를 첨가할 수 있다. 압출기 스크류는 재료의 혼합물을 반죽하고 압출기를 통해 반죽된 혼합물을 이동시키는 혼합 및 운반 엘레먼트를 갖는 것이 바람직하다.

펠렛(pellet), 빌렛(billet), 패키지(package), 스트랜드(strand) 및 로우프(rope)를 비롯한 임의의 편리한 형태로 압출기에 중합체 재료를 첨가할 수 있다. 중합체 재료 또는 추가의 다운스트림에 첨가제를 첨가할 수 있다. 화학적 발포제를 사용하는 경우, 일반적으로 중합체 재료에 화학적 발포제를 첨가한다. 물리적 발포제를 사용하는 경우, 일반적으로 중합체 재료가 용융되는 지점의 다운스트림에 물리적 발포제를 주입한다. 열가소성 중합체에의 발포제의 첨가는 다른 방법에서 요구되는 것보다 더 낮은 가공 처리 온도에서 발포체의 형성을 가능하게 한다. 이것은 발포제가 열가소성 재료의 유리 전이 온도를 낮추거나 열가소성 재료를 가소화하는 경우에 일어난다.

압출기 내에서 중합체 재료, 첨가제 및 발포제를 용융-혼합함으로써, 열경화성 단량체, 발포제 및 임의의 기타 첨가제가 용융된 열가소성 연속 상 전반에 걸쳐 균일하게 분포되는 것이 바람직한, 발포가능하고 압출가능한 조성물을 제조할 수 있다. 작동 조건(예: 스크류 속도, 스크류 길이, 압력 및 온도)을 선택하여 상기 균일한 분포를 달성할 수 있다. 바람직한 작동 조건은 가공 처리되는 특정 조성물의 특성 및 특징에 따라 달라질 수 있다. 압출기 내의 작동 압력은 압출기 내의 핵 생성 및 셀 형성을 방지하기에 충분한 것이 바람직하다. 압출기 내의 작동 온도는, 임의의 열경화성 단량체의 경화를 유발시키지 않고 용융된 혼합물 내의 모든 중합체를 용융시키기에 충분한 것이 바람직하다. 화학적 발포제를 사용하는 경우, 작동 조건은 발포제가 분해되어 기체를 생성시킬 정도이어야 한다.

압출기의 출구 말단에서, 발포가능하고 압출가능한 조성물을 계량하여 성형 출구 오리피스(shaping exit orifice)를 보유하는 다이[예: 환상(annular), 막대형(rod), 프로필(profile) 또는 슬릿(slit) 다이] 내로 보내는 것이 바람직하다. 상기 조성물이 성형 오리피스를 나갈 때, 상기 조성물은 감소된 압력(일반적으로는 상압)에 노출된다. 압력 강하는 물리적 발포제(또는 화학적 발포제에 의해 생성된 기체)가 팽창되도록 하고, 이로써 핵 생성 및 셀 형성을 초래하여 중합체 조성물의 발포를 야기시킨다.

발포체의 형태는 오리피스의 형태에 의해 좌우될 것이다. 다양한 형태(예: 연속 시트형, 튜브형, 막대형 등)가 생성될 수 있다. 이용가능한 장비의 한계(다이 오리피스 크기, 가공 처리 속도 등)에 따라 다르겠지만, 본 발명의 연속법에 의해 다양한 두께의 발포체를 제조할 수 있다.

재료

본 발명에 유용한 바람직한 재료는 2개의 광범위 카테고리 및 수개의 서브카테고리로 구분된다. 제1 카테고리는 열가소성이거나 가열성형가능한 재료이다. 제2 카테고리는 양이온으로 경화가능한 열경화성 재료 또는 열경화가능 단량체 및 올리고머인 재료이다. 열경화성 재료는 첨가 중합, 축합 중합 및 가교를 비롯한 촉매 작용 또는 에너지(열 에너지, 빛 에너지, 소리 에너지)의 영향 하에 실질적으로 불용융성이거나 불용성인 생성물로 경화되거나 중합되는 재료이다. 본 발명의 범위는 1종 이상의 열가소성 재료 및 1종 이상의 열경화성 재료의 배합물을 생산하여 유용한 최종 생성물을 제조하는 것이다.

조성물 내의 열경화성 재료의 중량 + 열가소성 재료의 중량의 총중량을 기준으로, 열경화성 재료와 열가소성 재료의 중량비(열경화성 재료 : 열가소성 재료)는 약 1:99 내지 약 45:55이다.

열가소성 중합체

광범위하게 다양한 중합체는 열가소성이라고 알려져 있다. 열가소성 중합체는 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리실록산, 폴리아크릴레이트, 폴리아릴레이트, 폴리비닐, 폴리에테르, 폴리올레핀, 폴리아미드, 불소 중합체, 질산 셀룰로오스(cellulosics), 및 이들의 배합물 및 합성물을 포함한다. 바람직한 열가소성 재료는 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리올레핀을 포함한다.

본 발명에 유용한 폴리에스테르는, 배합되는 열경화성 재료 또는 열가소성 재료의 분해(degradation) 온도보다 낮은 온도에서 생성되는 폴리에스테르가 열가소성 거동(behavior)을 나타내는 한, 지방족 또는 방향족 폴리올과 지방족 또는 방향족 폴리카르복실산의 축합 중합체를 포함한다. 예를 들어, 유용한 폴리에스테르는 폴리올 및 임의의 1가 알콜; 폴리카르복실산 및 임의의 1염기 카르복실산; 및/또는 히드록시카르복실산을 주성분으로 한 중축합물(polucondensates)이다.

폴리에스테르 제조를 위해 특히 적당한 폴리카르복실산은 하기 일반식에 상응하는 것이다:

$$A(-COOH)_x$$

상기 일반식 중, A는 x가 (2)를 나타내는 경우 공유 결합을 나타내거나, 또는 A는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직한 지방족 x-작용기, 5개 내지 16개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직한 고리형 지방족 (cycloaliphatic) 작용기, 7개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직한 지방족-방향족 작용기, 6개 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직한 방향족 작용기, 또는 고리 내에 헤테로 원자(예: N, O 또는 S)를 함유하고, 2개 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 방향족 또는 고리형 지방족 작용기를 나타내고; x는 2 내지 4, 바람직하게는 2 또는 3의 정수를 나타낸다. 상기 폴리카르복실산의 바람직한 예로는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 트리메틸아디프산, 아젤라산, 세바스산, 데칸 디카르복실산, 도데칸 디카르복실산, 푸마르산, 말레산, 헥사히드로테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 벤젠-1,3,5-트리카르복실산, 벤젠-1,2,4-트리카르복실산, 벤젠-1,2,3-트리카르복실산, 나프탈렌-1,5-디카르복실산, 벤조페논-4,4'-디카르복실산, 티페닐설폰-4,4'-디카르복실산, 부탄 테트라카르복실산, 트리카르발릴산, 에틸렌 테트라카르복실산, 피로멜리트산, 벤젠-1,2,3,4-테트라카르복실산, 벤젠-1,2,3,5-테트라카르복실산을 들 수 있다.

바람직한 히드록시카르복실산은 하기 일반식에 상응하는 것이다:

$$(HOOC-)_y A(-OH)_z$$

상기 일반식 중, A는 전술한 바와 같고; y 및 z는 독립적으로 1 내지 3, 바람직하게는 1 또는 2의 정수를 나타낸다.

바람직한 예로는 글리콜산, 락트산, 만델산, 말산, 시트르산, 타르타르산, 2-, 3-, 4-히드록시벤조산, 및 히드록시벤젠 디카르복실산을 들 수 있다.

특히, 폴리에스테르의 생산에 사용하기에 적당한 폴리올은 하기 일반식에 상응하는 것이다:

$B(-OH)_a$

상기 일반식 중, B는 2개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 a-작용성 지방족 라디칼, 5개 내지 16개의 탄소 원자를 함유하는 고리형 지방족 라디칼, 7개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 방향족-지방족(araliphatic) 라디칼, 6개 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 라디칼, 2개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하며 N, O 또는 S를 함유하는 헤테로고리형(heterocyclic) 라디칼을 나타내고; a는 2 내지 6, 바람직하게는 2 또는 3의 정수를 나타낸다.

상기 폴리올의 바람직한 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2-  및 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3-, 1,4-  및 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,6-  및 2,5-헥산디올, 1,12-도데칸디올, 1,12-  및 1,18-옥타데칸디올, 2,2,4-  및 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 트리메틸롤 프로판, 트리메틸롤 에탄, 글리세롤, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리트리톨, 만니톨, 1,4-비스-히드록시메틸 시클로헥산, 시클로헥산-1,4-디올, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 비스-(4-히드록시페닐)-메탄, 비스-(4-히드록시페닐)-설폰, 1,4-비스-(히드록시메틸)-벤젠, 1,4-디히드록시-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 1,4-비스-(ω-히드록시에톡시)-벤젠, 1,3-비스-히드록시알킬 히단토인, 트리스-히드록시알킬 이소시아누레이트, 및 트리스-히드록시알킬-트리아졸리단-3,5-디온을 들 수 있다.

폴리에스테르 폴리카르복실산의 생산에 사용하기에 적당한 다른 폴리올은 전술한 폴리올 상에의 임의로 치환된 알킬렌 산화물(예: 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 부틸렌 산화물 및 스티렌 산화물)의 첨가에 의해 수득되는 히드록시알킬 에테르이다.

상기 폴리올의 바람직한 예로는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 1,4-비스-(2-히드록시에톡시)-시클로헥산, 1,4-비스-(2-히드록시에톡시-메틸)-시클로헥산, 1,4-비스-(2-히드록시에톡시)-벤젠, 4,4'-비스-(2-히드록시에톡시)-디페닐메탄, 4,4'-비스-(2-히드록시에톡시)-2-디페닐프로판, 4,4'-비스-(2-히드록시에톡시)-디페닐 에테르, 4,4'-비스-(2-히드록시에톡시)-디페닐 설폰, 4,4'-비스-(2-히드록시에톡시)-디페닐 케톤, 및 4,4'-비스-(2-히드록시에톡시)-디페닐 시클로헥산을 들 수 있다.

또한, 사용되는 카르복실산 또는 카르복실산 유도체, 및 사용되는 폴리올도 물론 올리고머일 수 있다.

고리형 지방족 구조를 함유하는 알콜과 산의 잔기는 각각 알콜성 기의 수소 원자와 카르복실기의 히드록실 라디칼에 의해 환원된 알콜 및 산이라고 이해될 수 있다. 고리형 지방족 구조를 함유하는, 특히 바람직한 알콜과 산의 잔기는 이합체화된 지방산 및 이합체화된 지방 알콜이다.

바람직한 폴리에스테르는 예컨대 DE-OS 제2,942,680호 및 미국 특허 제3,549,570호에 기재되어 있다. 바람직한 폴리에스테르의 수평균 분자량은 약 700 내지 약 8000일 수 있다.

본 발명의 가열성형가능 성분으로서 유용한 폴리아미드로는 중합체 주쇄(backbone) 내의 아미드기(-CONH-)의 존재에 의해 특징지워지는, 완전히 예비 중합된(pre-polymerized) 축합 중합체를 들 수 있다. 예컨대, 다작용성 카르복실 함유 종(예: 다작용성 아민 함유 디카르복실산 또는 디카르복실산 할라이드)의 축합 중합에 의해, 또는 아민 작용성 및 카르복실 작용성 둘다를 가지는 이작용성 분자의 자기 축합(self-condensation)에 의해 폴리아미드를 제조한다. 반응성 종은 개별적으로 지방족 종, 방향족 종, 탄소고리형 종, 다환형 종, 포화 종, 불포화 종, 직쇄 종 또는 분지쇄 종

일 수 있다. 폴리아미드는 단일 폴리아민 종과 단일 폴리카르복실-작용성 종의 중합 생성물, 및 폴리카르복실 종의 혼합물과 폴리아민 종의 혼합물의 중합 생성물일 수 있다. 산업계는 다수의 폴리아미드 제조 경로를 발전시켜 왔으며, 상기 경로 모두는 본 발명에 포함된다. " 나일론" 이라고 공지된 폴리아미드의 일반적 분류는 상업 분야에서 가장 많이 사용되지만, 본 발명의 정의는 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 바람직한 폴리아미드로는 나일론 6, 나일론 6,6, 나일론 6,10, 나일론 12, 및 나일론 재료 군(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 DuPont Co.에서 시판) 및 폴리아미드의 VERSAMIDE 군(미국 펜실베니아주 앰블러 소재 Henkel Corp.에서 시판)을 들 수 있다.

본 발명에 유용한 열가소성 우레탄 중합체는 하나 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 1종 이상의 화합물, 및 이소시아네이트기와 상호 반응하는 1종 이상의 -OH 작용기를 포함하는 1종 이상의 화합물을 포함한다. 유용한 모노이소시아네이트로는 옥타데실 이소시아네이트, 부틸 이소시아네이트, 헥실 이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트, 벤질 이소시아네이트, 나프틸 이소시아네이트 등을 들 수 있다. 유용한 디이소시아네이트로는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HMDI), 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI), 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 1,5- 및 1,4-나프탈렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

본 발명에 유용한 열가소성 단독중합체 올레핀으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리-1-펜텐, 폴리-1-헥센, 폴리-1-옥텐 및 관련 폴리올레핀을 들 수 있다. 바람직한 단독중합체 폴리올레핀으로는 폴리에틸렌(예: 미국 미시간주 미드랜드 소재 Dow Chemical Co.에서 시판하는 Dow HDPE 25455) 및 폴리프로필렌(예: 미국 텍사스주 하우스톤 소재 Shell Chemicals에서 시판하는 Shell DS5D45, 또는 미국 텍사스주 하우스톤 소재 Exxon Chemicals에서 시판하는 Exxon ESCORENE 3445 및 3505G)를 들 수 있다. 또한, 폴리(에틸렌-프로필렌) 공중합체 [poly(ethylene-co-propylene)] (예: Shell Chemicals에서 시판하는 SRD7-462, SRD7-463 및 DS7C50), 폴리(프로필렌-1-부텐) 공중합체[poly(propylene-co-1-butene)] (예: Shell Chemicals에서 시판하는 SRD6-328) 및 관련 공중합체를 비롯한 알파-올레핀의 공중합체도 유용하다. 바람직한 공중합체는 폴리(에틸렌-프로필렌) 공중합체이다. 또한, 미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재 Huls America Inc.에서 시판하는 VESTOPLST 시리즈도 유용하다.

또한, 본 발명의 발포체는 작용성 단량체와 올레핀 단량체의 공중합 또는 올레핀 중합에 연이은 그라프트 공중합을 통해 수득되는 작용성 폴리올레핀, 즉 추가의 화학 작용성을 가지는 폴리올레핀을 포함한다. 일반적으로, 상기 작용성 기로는는 O, N, S, P 또는 할로겐 헤테로 원자를 들 수 있다. 상기 반응성의 작용성 기로는 카르복실산, 히드록실, 아미드, 니트릴, 무수 카르복실산 또는 할로겐 기를 들 수 있다. 다수의 작용성화된 폴리올레핀이 시판된다. 예를 들어, 공중합된 재료로는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(예: 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 DuPont Chemicals에서 시판하는 ELVAX 시리즈), 에틸렌-폴리아미드 공중합체(DuPont Chemicals에서 시판하는 ELVAMIDE 시리즈) 및 약 10 중량%의 카르복실산 작용기를 포함하는 폴리에틸렌계 공중합체(미국 커넥티컷주 댄버리 소재 Union Carbide Corp.에서 시판하는 ABSITE 1060WH)를 들 수 있다. 그라프트 공중합된 작용성 폴리올레핀의 예로는 무수 말레산-그라프트된 폴리프로필렌(예: 미국 테네시주 킹스포트 소재 Eastman Chemical Co.에서 시판하는 왁스의 EPOLENE 시리즈 및 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 Himont U.S.A., Inc.에서 시판하는 QUESTRON)을 들 수 있다.

열경화성 중합체

본 발명에 유용한 양이온으로 경화가능한 열경화성 중합체 또는 " 열경화성 재료" 로는 에폭시, 시아네이트 에스테르 및 비닐(즉, 아크릴레이트 이외의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합으로부터 수득되는 중합체)를 들 수 있다. 상기 중합체는 각각의 단량체 또는 축합 반응물의 양이온성 중합에 의해 제조할 수 있다.

본 발명에 유용한 양이온으로 중합가능한 단량체로는 에폭시 함유 재료, 시아네이트 에스테르, 알킬 비닐 에테르, 고리형 에테르, 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 톨루엔, N-비닐 화합물, 1-알킬 올레핀(알파-올레핀), 락탐, 고리 변형된 (ring-strained) 디엔 및 고리형 아세탈을 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 따라 중합될 수 있는 고리형 에테르(예: 에폭시드)는 Frish 및 Reegan의 문헌[Ring-Opening Polymerizations Vol.2(1969)]에 기재되어 있는 것들을 포함한다. 적당한 1,2-고리형 에테르로는 단량체 또는 중합체 유형의 에폭시드를 들 수 있다. 방향족, 고리형 지방족 및 글리시딜 에테르 유형의 1,2-에폭시드가 특히 적당하다. 광범위하게 다양한 상업용 에폭시 수지가 유용하며, 이는 Lee 및 Neville의 문헌[Handbook of Epoxy Resins(1967)] 및 P. Bruins의 문헌[Epoxy Resin Technology(1968)]에 열거되어 있다. 본 발명에 따라 중합될 수 있는 1,3- 및 1,4-고리형 에테르의 대표적인 예로는 옥세탄, 3,3-비스(클로로메틸)옥세탄 및 테트라히드로푸란을 들 수 있다.

추가의 양이온으로 중합가능한 단량체는 미국 특허 제5,252,694호 칼럼 4 제30행 내지 칼럼 5 제34행에 기재되어 있다. 이러한 부류의 바람직한 단량체로는 에폭시 수지 EPON828 및 EPON10001F(미국 텍사스주 하우스톤 소재 Shell Chemicals), 및 고리형 지방족 에폭시 단량체의 ERL 시리즈[예: ERL-4221 또는 ERL-4206 (미국 커넥티컷주 댄버리 소재 Union Carbide Corp.)를 들 수 있다.

임의로, 본 발명의 경화가능 조성물에 에폭시 수지의 사슬 연장제(chain extender)로서 모노히드록시알콜 및 폴리히드록시알콜을 첨가할 수 있다. 알콜의 적당한 예로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 펜타에리트리톨, 1,2-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 1,4-시클로헥산디올 및 글리세롤을 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

바람직하게는, 히드록실기를 함유하는 화합물, 특히 약 2개 내지 50개의 히드록실기를 함유하는 화합물, 무엇보다도 약 50 내지 25,000, 바람직하게는 약 50 내지 2,000의 중량 평균 분자량을 가지는 화합물[예: 2개 이상, 일반적으로는 약 2개 내지 8개, 바람직하게는 약 2개 내지 4개의 히드록실기를 함유하는 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 아미드, 또는 히드록실기를 함유하는 이들 화합물의 예비 중합체]는 본 발명에 따른 유용한 화합물이고; 이들은 예컨대 Saunders의 문헌[High Polymers, Vol. XVI, " Polyurethanes, Chemistry and Technology," Vol. I, pp 32-42, 44-54 및 Vol. II, pp 5-6, 198-199(1962, 1964)] 및 [Kunststoff-Handbuch, Vol. VII, pp 45-71 (1966)]에 기재되어 있다. 물론, 2개 이상의 히드록실기를 함유하며 약 50 내지 50,000의 분자량을 가지는 전술한 화합물의 혼합물(예: 폴리에테르와 폴리에스테르의 혼합물)을 사용하는 것은 허용될 수 있다.

몇몇 경우에, 저융점 및 고융점의 폴리히드록실 함유 화합물을 서로 배합하는 것은 특히 잇점이 있다(German Offenlegungsschrift 제2,706,297호).

본 발명에 따라 사용하기에 적당한, 2개 이상의 반응성 히드록실기를 함유하는 저분자량의 화합물[분자량(Mn) 약 50 내지 400]은 히드록실기(일반적으로는 약 2개 내지 8개, 바람직하게는 약 2개 내지 4개의 반응성 히드록실기)를 함유하는 화합물이 바람직하다. 또한, 2개 이상의 히드록실기를 함유하고 약 50 내지 400 범위의 분자량을 가지는 상이한 화합물의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 상기 화합물의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4- 및 2,3-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 1,4-시클로헥산디올, 트리메틸롤프로판, 1,4-비스-히드록시메틸 시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 디브로모부텐디올(미국 특허 제3,723,392호), 글리세롤, 트리메틸롤프로판, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸롤에탄, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 소르비톨, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 고급(higher) 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 고급 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 고급 폴리부틸렌 글리콜, 4,4'-디히드록시 디페닐 프로판 및 디히드록시 메틸 히드로퀴논을 들 수 있다.

본 발명의 목적에 적당한 다른 폴리올은 히드록시 알데히드와 히드록시 케톤 [" 포르모스(formose)" ] 또는 다가 알콜 {촉매로서 금속 화합물 및 공촉매로서 엔디올을 형성시킬 수 있는 화합물의 존재하에 포름알데히드 수화물의 자기 축합 (autocondensation)에서 형성되며 환원에 의해 수득되는 다가 알콜 [" 포르미톨(formitol)]}의 혼합물이다(German Offenlegungsschrift 제2,639,084호, 제2,714,084호, 제2,714,104호, 제2,721,186호, 제2,738,154호 및 2,738,512호).

또한, 다가 알콜[예: 카르바우왁스 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(에틸렌 글리콜 메틸 에테르), 폴리(에틸렌 글리콜) 테트라히드로푸르푸릴 에테르, 폴리(프로필렌 글리콜)도 본 발명의 조성물에 사용할 수 있다.

고분자량의 폴리올은 200 내지 20,000 범위의 분자량(Mn)을 갖는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 산화물 중합체(예: 미국 커넥티컷주 댄버리 소재 Union Carbide Corp.에서 시판하는 CORBOWAX 폴리에틸렌 산화물 재료), 200 내지 5,000 범위의 분자량을 갖는 카프로락톤 폴리올(예: Union Carbide에서 시판하는 TONE 폴리올 재료), 200 내지 4,000 범위의 분자량을 갖는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(예: 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 DuPont Co.에서 시판하는 TERATHANE 재료), 말단에 히드록실이 있는 폴리부타디엔 수지(예: Elf Atochem에서 시판하는 POLY BD 재료), 페녹시 수지(예: Phenoxy Associates, Rock holl, SC에서 시판하는 페녹시 수지 또는 다른 제조업체에 의해 공급되는 균등 재료)를 포함한다.

또한, 이작용성 단량체도 사용할 수 있으며, 본 발명의 방법에 유용한 상기 이작용성 단량체의 예로는 단량체 당 양이온에 반응하는 하나 이상의 작용성을 보유하는 이작용성 단량체를 들 수 있다. 상기 단량체의 예로는 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 및 히드록시부틸 아크릴레이트를 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 유용한 열경화성 시아네이트 에스테르 수지는, 각각 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 -OCN 작용기를 가지며 일반적으로 약 50 내지 약 500, 바람직하게는 약 50 내지 약 250의 시아네이트 당량을 가지는 시아네이트 에스테르 화합물(단량체 및 올리고머)을 포함한다. 일반적으로, 단량체 및 올리고머의 분자량은 약 150 내지 약 2,000이다. 분자량이 너무 작으면, 시아네이트 에스테르는 용해되기 어려운 결정 구조를 가질 수 있다. 분자량이 너무 크면, 시아네이트 에스테르의 다른 수지와의 상용성은 불량해질 수 있다.

본 발명의 바람직한 바람직한 조성물은 하기 화학식 I, II, III 또는 IV에 따른 1종 이상의 시아네이트 에스테르를 포함한다. 화학식 I은 하기와 같이 표현된다:

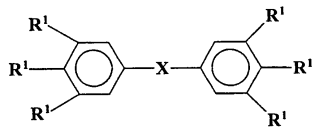
화학식 I

$$Q(OCN)_p$$

상기 화학식 중, p는 1 내지 7, 바람직하게는 2 내지 7의 정수이고; Q는 5개 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 1가, 2가, 3가 및 4가 방향족 탄화수소, 및 7개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 0개 내지 5개의 방향족, 고리형 지방족 또는 다환 지방족 1가 또는 2가 탄화수소 연쇄기(linking group)를 포함한다. 임의로, Q는 비과산성(non-peroxidic) 산소, 황, 비(非)포스피노(non-phosphino) 인, 비(非)아미노 질소, 할로겐 및 실리콘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 내지 10개의 헤테로 원자를 포함할 수 있다.

화학식 II는 하기와 같이 표현된다:

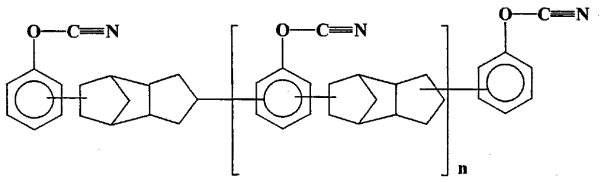
화학식 II



상기 화학식 중, X는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 단일 결합의 저급 알킬렌기, -S- 또는 $SO_2$ 기이고; 각각의 $R^1$ 은 독립적으로 수소, 1개 내지 3개의 탄소 원자를 가지는 알킬기 또는 시아네이트기(-OC≡N)이다(단, 1개 이상의 $R^1$ 기는 시아네이트기임). 바람직한 화합물에 있어서, 각각의 $R^1$ 기는 -H, 메틸 또는 시아네이트 기이다(단, 2개 이상의 $R^1$ 기는 시아네이트기임).

화학식 III은 하기와 같이 표현된다:

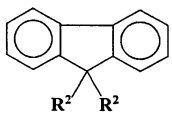
화학식 III



상기 화학식 중, n은 0 내지 약 5의 수이다.

화학식 IV는 하기와 같이 표현된다:

화학식 IV



상기 화학식 중, 각각의 $R^2$ 는 독립적으로

 이고;

각각의 $R^3$ 은 독립적으로 -H, 약 1개 내지 약 5개의 탄소 원자를 가지는 저급 알킬기, 또는 시아네이트 에스테르기, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 시아네이트 에스테르기이다(단, $R^3$ 은 모두 1개 이상의 시아네이트 에스테르기를 포함함).

유용한 시아네이트 에스테르 화합물로는 다음과 같은 것들을 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다:

1,3- 및 1,4-디시아나토벤젠;

2-tert-부틸-1,4-디시아나토벤젠;

2,4-디메틸-1,3-디시아나토벤젠;

2,5-디-tert-부틸-1,4-디시아나토벤젠;

테트라메틸-1,4-디시아나토벤젠;

4-클로로-1,3-디시아나토벤젠;

1,3,5-트리시아나토벤젠;

2,2'- 및 4,4'-디시아나토비페닐;

3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디시아나토비페닐;

1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,8-, 2,6- 및 2,7-디시아나토나프탈렌;

1,3,6-트리시아나토나프탈렌;

비스(4-시아나토페닐)메탄;

비스(3-클로로-4-시아나토페닐)메탄;

비스(3,5-디메틸-4-시아나토페닐)메탄;

1,1-비스(4-시아나토페닐)에탄;

2,2-비스(4-시아나토페닐)프로판;

2,2-비스(3,3-디브로모-4-시아나토페닐)프로판;

2,2-비스(4-시아나토페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판;

비스(4-시아나토페닐)에스테르;

비스(4-시아나토페녹시)벤젠;

비스(4-시아나토페닐)케톤;

비스(4-시아나토페닐)티오에테르;

비스(4-시아나토페닐)설폰;

트리스(4-시아나토페닐)포스페이트; 및

트리스(4-시아나토페녹시)포스페이트.

또한, 페놀 수지로부터 유도된 시안산 에스테르(예컨대, 미국 특허 제3,962,184호에 기재되어 있는 바와 같음), 노볼

락으로부터 유도된 시안화된 노볼락 수지(예컨대, 미국 특허 제4,022,755호에 기재되어 있는 바와 같음), 비스페놀형 폴리카르보네이트 올리고머로부터 유도된 시안화된 비스-페놀형 폴리카르보네이트 올리고머(미국 특허 제4,026,913호에 기재되어 있는 바와 같음), 말단에 시아노기가 있는 폴리아릴렌 에테르(미국 특허 제3,595,900호에 기재되어 있는 바와 같음), 오르토(ortho) 수소 원자가 없는 디시아네이트 에스테르(미국 특허 제4,740,584호에 기재되어 있는 바와 같음), 디시아네이트와 트리시아네이트의 혼합물(미국 특허 제4,709,008호에 기재되어 있는 바와 같음), 다환 지방족기를 함유하는 다중 방향족(polyaromatic) 시아네이트(미국 특허 제4,528,366호에 기재되어 있는 바와 같음)[예: 미국 뉴욕주 호손 소재 Ciba Geigy에서 현재 시판하는 QUATREX 7187], 플루오르화탄소 시아네이트(미국 특허 제3,733,349호에 기재되어 있는 바와 같음), 및 시아네이트(미국 특허 제4,195,132호 및 제4,116,946호에 기재되어 있음)도 유용한데, 상기 특허 모두 시아네이트에 관한 교시를 한다.

또한, 할로겐화된 시아니드와 페놀-포름알데히드 예비 축합물의 반응에 의해 수득되는 폴리시아네이트 화합물도 유용하다.

바람직한 시아네이트 에스테르 수지 조성물의 예로는 저분자량(Mn)(예: 약 250 내지 약 5,000)의 올리고머[예컨대, 비스페놀-A 디시아네이트(예: " AROCY B-30 시아네이트 에스테르 반고체 수지" )]; 저분자량의 테트라 O-메틸 비스-페놀 F 디시아네이트 올리고머(예: " AROCY M-30 시아네이트 에스테르 반고체 수지" ); 저분자량의 티오디페닐 디시아네이트 올리고머(예: " AROCY T-30" )을 들 수 있고, 이들은 모두 미국 뉴욕주 호손 소재 Ciba-Geigy Corp.에서 시판한다.

전술한 바와 같은 폴리히드록실 화합물(예: " 폴리올" )은 본 발명에 유용한 시아네이트 에스테르의 제조에 유용할 수 있다.

발포제

화학적 발포제는 열가소성-열경화성 중합체 용융 혼합물을 발포시키는데 사용할 수 있다. 적당한 화학적 발포제로는 중탄산나트륨과 시트르산의 혼합물, 디니트로소펜타메틸렌테트라민, p-톨루엔설포닐 히드라지드, 4,4'-옥시비스(벤젠설포닐 히드라지드), 아조디카르보나미드(1,1'-아조비스포름아미드), p-톨루엔설포닐 세미카르바지드, 5-페닐테트라졸, 5-페닐테트라졸 유사체, 디이소프로필히드라조디카르복실레이트, 5-페닐-3,6-디히드로-1,3,4-옥사디아진-2-온, 및 수소화붕소나트륨을 들 수 있다. 일반적으로, 화학적 발포제는 혼합물의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 첨가할 수 있다.

본 발명에 유용한 물리적 발포제는 용융 혼합물이 다이를 빠져 나가는 온도 및 압력에서 증기인 임의의 천연 대기 물질이다. 물리적 발포제는 기체 또는 액체로서, 바람직하게는 액체로서 중합체 재료 내에 도입될 수 있고, 초임계 상태일 수 있다. 사용되는 물리적 발포제는 생성되는 발포체 물품 내의 추구되는 특성에 따라 달라질 수 있다. 발포제를 선택함에 있어 고려되는 인자는 사용되는 중합체 재료에 관한 발포제의 독성, 증기압 프로필, 조작의 용이성 및 용해도이다. 가연성(flammable) 발포제[예컨대, 펜탄, 부탄 및 기타 유기 물질(예: 수소화플루오로탄소(HFC) 및 수소화클로로플루오로탄소(HCFC))]를 사용할 수 있지만, 비가연성, 비독성, 비(非) 오존 고갈성 발포제가 사용하기에 보다 용이하므로(환경 및 안전 염려가 덜함) 바람직하다. 적당한 물리적 발포제의 예로는 이산화탄소, 질소, SF6, 아산화질소, 과불소화된 유체(예: $C_2F_6$), 아르곤, 헬륨, 불활성 기체(예: 크세논), 공기(질소와 산소의 혼합물), 및 이들 물질의 혼합물을 들 수 있다. 일반적으로, 물리적 발포제는 열가소성 재료 내의 발포제의 용해도에 따라 다르겠지만 혼합물의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 20 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

첨가제

임의의 보조제를 첨가하는 것도 또한 본 발명의 범위 내에 있다.

계면활성제는 본 발명의 발포체의 제조에 있어서 유용한 보조제일 수 있다. 유용한 재료는 자연 상태에서 음이온성, 양이온성 또는 비이온성일 수 있는 극성 또는 비극성 계면활성제를 포함한다. 계면활성제는 본 발명의 열경화성 성분에 의한 열가소성 성분의 습윤을 촉진시킨다. 특히 유용한 계면활성제는 FC 430[미국 미네소타주 세인트 폴 소재 Minnesota Mining and Manufacturing(" 3M" )]과 같은 불소화된 계면활성제를 포함한다.

본 발명에 유용한 다른 첨가제는 요변성제; 점착부여제[예: 로진(rosin) 에스테르, 테르펜, 페놀, 및 지방족 합성 탄화수소 수지, 방향족 합성 탄화수소 수지 또는 지방족 및 방향족 합성 탄화수소 수지의 혼합물], 가소제(물리적 발포제 이외의 가소제), 조핵제(예: 탈크, 실리콘 또는 $TiO_2$), 소수성 또는 친수성 실리카, 탄산칼슘, 방염제, 미세하게 분쇄된 중합체 입자(예: 폴리에스테르, 나일론 또는 폴리프로필렌), 팽창가능 미세구(microsphere), 강화제(toughning agent) [예: 미국 특허 제4,846,905호에 기재되어 있는 강화제]; 안료; 염료; 충전제; 연마제 과립, 안정화제, 광안정화제, 산화방지제, 유동제(flow agent), 점증제(bodying agent), 소광제(flatting agent), 착색제, 결합제, 항진균제, 항박테리아제, 계면활성제; 유리 및 세라믹 비드; 유기 및 무기 섬유(예: 폴리에스테르, 폴리이미드, 유리 섬유 및 세라믹 섬유)의 직포 또는 부직포와 같은 강화 재료; 및 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있는 것으로 당업자에게 공지된 기타 첨가제를 포함한다. 이들은 의도하는 목적을 위해 효과적인 양으로 첨가될 수 있고; 일반적으로 제제의 총중량 당 최대 약 25 중량부의 보조제가 사용될 수 있다. 첨가제는 염기성 조성물의 특성을 변형하여 소정의 효과를 얻을 수 있다. 소정의 특성은 발포체 또는 발포체 물품의 소기의 용도에 의해 좌우된다. 더욱이, 첨가제는 반응성 히드록실 작용성을 함유하는 재료와 같은 반응성 성분일 수 있다. 대안으로, 첨가제(예: 무기 및 유기 충전제를 비롯한 충전제)는 실질적으로 비반응성일 수도 있다.

임의로, 방사선 감수성 조성물 중에 감광제 또는 광가속제 (photoaccelerator)를 포함하는 것은 본 발명의 범위 내이다. 감광제 또는 광가속제의 사용은 본 발명의 잠재적 촉매를 이용하는 방사선 감수성 조성물의 파장 감수성을 변경시킨다. 이는 잠재적 촉매가 입사 방사선을 강하게 흡수하지 않을 때 특히 잇점이 있다. 감광제 또는 광가속제의 사용은 보다 짧은 노출 시간 및/또는 보다 덜 강력한 방사선 공급원의 사용을 가능하게 하는 방사선 감수성을 증가시킨다. 상기 감광제의 예는 S.L. Murov의 참고 문헌[Handbook of Photochemistry, 미국 뉴욕주 소재 Marcel Dekker Inc., 27-35 (1973)]의 표 2-1에 제시되어 있으며, 피렌, 플루오란트렌, 크산톤, 티오크산톤, 벤조페논, 아세토페논, 벤질, 벤조인 및 벤조인의 에테르, 크리센, p-테르페닐, 아세나프텐, 나프탈렌, 페난트렌, 비페닐, 이들 화합물의 치환된 유도체 등을 포함한다. 본 발명의 실시에 사용되는 감광제 또는 광가속제(존재하는 경우)의 양은 일반적으로 유기금속 염 또는 오늄(onium) 염 100 중량부 당 0.01 중량부 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 중량부 내지 1.0 중량부 범위이다.

경화

발포체 중의 열경화성 재료는 발포체가 제조될 때 또는 그 후에 경화될 수 있다. 화학선[예: 자외선(UV radiation), 가시광선, 또는 UV 및/또는 가시광선 및 열의 조합] 및 전자 빔 방사선과 같은 공지의 경화 수단에 의해 열경화성 재료를 경화시킬 수 있다. 열경화성 재료는 미경화 상태이거나 일부 또는 전부 경화될 수 있다. 또한, 열경화성 재료는 선택적으로 경화될 수 있고, 이는 발포체의 일부 영역은 경화될 수 있고 다른 영역은 미경화 상태로 남는다는 것을 의미한다. 이는 영역을 차폐시켜 경화 수단에의 노출로부터 미경화 상태로 남도록 함으로써 특정 패턴의 미경화 및 경화(또는 일부 경화) 발포체를 제공하는 것에 의해 달성할 수 있다.

경화 공정은 양이온성 광개시제를 이용할 수 있다. 광개시제는 열가소성 재료와 열경화성 재료의 혼합 이전에 열경화성 재료에 첨가하거나 혼합 공정 기간 중에 첨가할 수 있다. 일반적으로, 양이온성 광개시제는 연이은 방사선 조사에 의해 광개시제의 활성화를 가능하게 하는, 본 발명의 방법의 높은 가공 처리 및/또는 발포 온도에서 활성화되지 않는다는 장점이 있다. 따라서, 발포된 재료의 생성 후에는 어느 때라도 열경화성 재료를 경화시킬 수 있다. 양이온성 광개시제로서 유용한 적당한 유기금속 착염은 미국 특허 제5,059,701호에 기재되어 있는 것을 포함한다. 미국 특허 제5,059,701호 및 제5,089,536호에 기재되어 있는 양이온성 광개시제 이외에, EPO 제109,851호에 기재되어 있는 유기금속 착염도

본 발명에 유용하다. 본 발명에 사용되는 유용한 유기금속 착염은 하기 화학식을 가진다:

$[(L^1)(L^2)M^b]^{+q}\ Y_b$

상기 화학식 중,

$M^b$는 Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 나타내고;

b는 1가, 2가 또는 3가를 나타내는 정수이며;

$L^1$은 치환 및 비치환 에타$^3$-알릴, 에타$^5$-시클로펜타디에닐, 및 에타$^7$-시클로헵타트리에닐, 및 에타$^6$-벤젠으로부터 선택되는 에타$^6$-방향족 화합물 및 치환 에타$^6$-벤젠 화합물 및 각각 $M^p$의 원자가 껍질에 3개 내지 8개의 파이-전자를 공여할 수 있는 2개 내지 4개의 융합된 고리(fused ring)를 가지는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 동일하거나 상이한 리간드일 수 있는 파이-전자를 공여하는 1개 또는 2개의 리간드를 나타내고;

$L^2$는 일산화탄소, 니트로소늄, 트리페닐 포스핀, 트리페닐 스티빈 및 인, 비소 및 안티몬의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 동일하거나 상이한 리간드일 수 있는 짝수의 시그마-전자를 공여하는 0개 또는 1개 내지 3개의 리간드를 나타내며(단, $M^p$에 공여되는 총 전자 전하는 착물에 q의 순(net) 잔여 양전하를 생성시킴);

q는 착물 양이온 잔여 전하가 1가 또는 2가임을 나타내는 정수이고;

Y는 $BF_4^-$, $AsF_6^-$, $PF_6^-$, $SbF_5OH^-$, $SbF_6^-$ 및 $CF_3^-SO_3^-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로겐 함유 착물 음이온이다.

b는 착물 양이온 상의 전하 q를 중화시키는데 필요한 착물 음이온의 수를 의미하는 1가 또는 2가를 나타내는 정수이다.

바람직한 유기금속 개시제는 시클로펜타디에닐 철 아레네스(CpFe(arenes))이고, $SbF_6^-$가 짝이온임이 바람직하다. CpFe(arenes)은 열적으로 안정하지만 우수한 광개시 촉매이기 때문에 바람직하다.

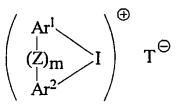
오늄 염을 포함하는 유용한 광화학 양이온 개시제는 구조 ET를 가지는 것으로 기재되어 있다:

여기서, E는 디아조늄, 요오도늄 및 설포늄 양이온으로부터 선택되는 유기 양이온이며, E는 디페닐요오도늄, 트리페닐설포늄 및 페닐티오페닐 디페닐설포늄으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하고;

T는 유기 황산염, 또는 할로겐화된 금속 또는 준금속을 비롯한, 오늄 염의 짝이온인 음이온이다.

특히 유용한 양이온성 개시제는 오늄 염(아릴 디아조늄 염, 디아릴 요오도늄 염 및 트리아릴 설포늄 염을 포함하나 이들에 한정되는 것은 아님)을 포함할 수 있다. 오늄 염의 추가의 예는 미국 특허 제5,086,086호 칼럼 4 제29행 내지 제61행에 기재되어 있다.

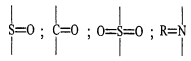
본 발명에 유용한 광개시제는 방향족 요오도늄 착염 및 방향족 설포늄 착염을 포함한다. 방향족 요오도늄 착염은 하기 화학식을 가진다:



상기 화학식 중,

$Ar^1$ 및 $Ar^2$ 는 페닐, 티에닐, 푸라닐 및 피라솔릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 4개 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 방향족기이고;

Z는 산소, 황,



으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

R은 아릴(6개 내지 20개의 탄소 원자를 가짐; 예컨대, 페닐) 또는 아실(2개 내지 20개의 탄소 원자를 가짐; 예컨대, 아세틸, 벤조일 등), 탄소-탄소 결합, 또는



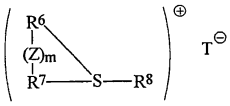
이고;

$R^4$ 및 $R^5$ 는 독립적으로 수소, 1 내지 5개의 탄소 원자를 가지는 알킬 라디칼, 및 2개 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 알케닐 라디칼로부터 선택되며;

m은 0 또는 1이고;

$T^-$ 는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트 및 헥사플루오로안티모네이트로부터 선택되는 할로겐 함유 착물 음이온이다.

방향족 설포늄 착염 광개시제는 하기 화학식에 의해 기술된다:



$R^6$, $R^7$ 및 $R^8$ 은 1이상의 상기 기들이 방향족이라면 동일하거나 상이할 수 있으며, 상기 기들은 4개 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 방향족기(예: 치환 및 비치환 페닐, 티에닐, 푸르푸릴) 및 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 알킬 라디칼로부터 선택될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 " 알킬" 은 치환 및 비치환 알킬 라디칼을 포함하는 것으로 의미된다. 바람직하게는, $R^6$, $R^7$ 및 $R^8$ 은 각각 방향족기이고;

Z, m 및 $T^-$ 는 상기 정의된 바와 같다.

본 발명에 사용하기에 적당한 방향족 설포늄 착염 중 바람직한 염은 트리페닐설포늄, 헥사플루오로포스페이트 및 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트와 같은 트리아릴 치환된 염이다. 트리아릴 치환된 염은 모노-아릴 및 디-아릴 치환된 염보다 열에 더 안정하기 때문에 바람직하다.

개시제는 촉매 작용에 효과적인 양으로 존재하고, 그 양은 일반적으로 단량체 또는 단량체 혼합물 총 100 중량부를 기준으로 약 0.01 중량부 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 약 0.025 중량부 내지 약 2 중량부 범위이다. 개시제 혼합물을 사용하는 경우, 개시제 혼합물의 총량은 마치 단일 개시제를 사용하는 것과 같다.

공압출

본 발명의 발포체는 2 이상의 층을 가지는 재료 또는 물품을 제조하는데 사용할 수 있다. 이는 적당한 피드블록(feedblock)(예: 다층 피드블록)을 가지는 압출기 다이를 통하여 다른 중합체 재료의 층과 발포 또는 발포가능 재료를 공압출시킴으로써, 또는 다층 다이를 사용함으로써 달성할 수 있다. 예를 들어, 다층 피드블록 및 3층 다이는 미국 텍사스주 오렌지 소재 Cloeren Company에서 시판한다.

다수의 상이한 실시태양의 다층 발포체는 본 발명의 발포체를 사용하여 제조할 수 있다. 다중 인접 발포층을 가지는 재료 또는 물품은 동일하거나 상이한 재료를 포함하는 발포층으로 제조할 수 있다. 또한, 공압출 방법은 다른 유형의 재료(예: 비발포성 중합체 재료)와 본 발명의 발포체를 함께 압출시키는데 사용할 수 있다. 본 발명의 발포체는 다층 구조물의 하나 이상의 내부 및/또는 외부 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 모든 다른 층은 단일 발포층 또는 서로 인접할 수 있는 다중 발포층을 포함할 수 있고; 다중 비발포층은 서로 인접하거나 전술한 임의의 조합에 인접할 수 있다. 다이를 빠져 나오기 전에 층 내에 함께 혼합물을 공급하는 다층 다이의 상이한 유입구(inlet)에 상이한 용융 혼합물을 공급하는 전술한 연속법을 사용하여, 각각의 발포가능하고 압출가능한 혼합물을 가공 처리할 수 있다. 일반적으로, 상기 층은 연속 연속법을 위해 전술한 바와 같은 방법으로 발포할 수 있다. 다층 물품을 제조하는 경우, 유사한 점도를 가지는 재료를 사용하여 인접층을 형성시키는 것이 바람직하다.

구조물의 인접층을 형성시킬 재료가 가공 처리 기간 중 실질적으로 상이한 온도로 가열되는 경우, 상이한 재료가 다이를 빠져 나가기 직전까지 상이한 재료를 열적으로 분리시키는 다이를 사용할 수 있다(예컨대, 미국 특허 제5,599,602호의 도 4 참조). 이는 상이한 온도를 가지는 재료를 접촉시키는 역효과(예: 발포체를 용융시키거나 붕괴시키는 역효과 또는 계속되는 셀 확장을 야기시키는 역효과)를 감소시키거나 제거할 수 있다.

적층

또한, 다층 발포체 물품은 단일층 또는 다층 발포체 물품에 중합체 또는 비중합체 층을 첨부함으로써 제조할 수 있다. 적층에 의해 상기 층들을 첨부할 수 있다. 적당한 적층 기법의 예로는 당업계에 주지된 제조 후 적층 기법; 또는 미국 특허 제5,422,189호 실시예 P1 및 P2에 기재되어 있는 압출 적층 기법을 들 수 있다.

적층에 적당한 재료는 일반적으로 기체 및 액체에 투과성인 비다공성 반정질 중합체(예: 반정질 폴리올레핀)과 같은 장벽(barrier) 재료; 접촉되는 재료보다 더 낮은 표면 에너지를 가지는 재료(예: 실리콘 및 불소 중합체)와 같은 방출 재료; 직물 재료(무명, 스크림 및 천); 부직 재료(예: 폴리프로필렌 및 폴리에스테르); 및 감압성 접착 재료(예: 폴리아크릴레이트 공중합체 및 점착부여성 스티렌 공중합체)를 포함한다.

용도

본 발명의 발포체는 테이프 지지체(tape backing), 필름, 섬유, 코팅 및 성형된 물품을 비롯하여 여러 가지 목적을 위해 사용할 수 있다.

본 발명의 발포체는 가변 모듈러스 발포체가 바람직한 용도에 특히 적합하다. 예를 들어, 플렉소그래피 인쇄 산업은 가변 모듈러스 발포체를 이용할 수 있는 장점이 있다. 플렉소그래피 인쇄는 회전 강철 실린더 상에 적재된 영상 보유(image-bearing) 탄성 중합체 인쇄판이 기재에 잉크를 전사하는데 사용되는 기법이다. 플렉소그래피는 간행된 문헌[Flexography: Principles and Practices, 미국 뉴욕주 론콘코마 소재 Foundation of Flexographic Technical Association (1991)]에 보다 상세하게 설명되어 있다.

플렉소그래피 인쇄에 있어서의 인쇄의 질에 영향을 미치는 변수는 판의 두께 및 탄성, 인쇄기의 배치, 인쇄의 유형[고체 영역(solid area) 대 망판(half-tone)]을 포함한다. 판의 탄성 중합체 성질은 인쇄된 영상의 질이 실린더에 판을 적재하는데 사용되는 방법에 부분적으로 좌우된다는 것을 의미한다. 일반적으로, 이중면(double-sided) 접착제 발포 테이프는 판을 적재하는데 사용한다.

최적의 인쇄질을 위해, 발포 테이프의 압축 특성을 고려하여야 한다. 마운팅 테이프에 있어서, 상이한 유형의 플렉소그래피 인쇄는 상이한 정도의 강성을 필요로 한다. 민인쇄(solid printing) 및 라인 아트(line art)의 경우, 강성 마운팅 테이프가 바람직하다. 고체 및 망판(또는 도트) 인쇄 영역이 단일 인쇄판 상에 결합되는 조합 인쇄(combination printing)는 난제(難題; challenge)에 직면하게 한다.

본 발명의 발포체는 상기 난제에 대한 해결책을 제공할 수 있다. 본 발명의 발포체 및 발포체 재료는 물품 내 또는 물품 상의 상이한 위치에서 상이한 모듈러스를 가지는 물품이 되도록 제조할 수 있고; 상기 물품은 민인쇄 또는 라인 아트 영역에서 강성이 있으며, 도트 또는 망판 인쇄 영역에서 보다 연질인 상태로 있을 수 있다. 결과적으로, 본 발명의 발포체는 단일 모듈러스 발포체를 사용하여 수득한 결과보다 조합 판의 인쇄 질을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 발포체는 미국 특허 제5,074,209호 및 제5,275,102호에 기재되어 있는 플렉소그래피 판 구조물에 적당할 수 있다.

열가소성 매트릭스 내에 열경화성 재료를 혼입시킨 본 발명의 발포체는, 상기 발포체 상에 코팅될 수 있는 접착제와의 상용성이 열가소성 재료만으로 구성된 발포체보다 우수하다. 일반적으로 열경화성 재료는 극성 부분을 포함하기 때문에, 열가소성 재료보다 일반적으로 더 높은 표면 에너지를 갖는다. 따라서, 발포체 물품 중 열가소성 연속 상의 표면에 존재하는 열경화성 재료는 발포체 물품의 표면 에너지, 극성 또는 반응성을 향상시킬 수 있다. 물품 표면이 접착제와 접촉하는 경우, 표면 에너지가 높을수록 물품 표면의 습윤성을 증가시킬 수 있다. 접착제는 가공 처리 기간 중에 매트릭스 재료와 혼합될 수 있거나, 또는 발포체 물품 또는 재료의 표면 상에 용매 코팅되거나 용융 코팅되거나 또는 공압출될 수 있다. 혼합된 조성물의 경우, 예컨대 열경화성 재료 및 접착제 내의 극성 부분의 존재때문에, 열경화성 재료의 혼입은 임의의 상기 방법에 있어서 열가소성 매트릭스가 접착제와 상용화되는 것을 촉진시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 발포체는 캡슐화 방법에 유용할 수 있다. 캡슐화는 활성화를 원할 때까지 반응성 재료를 분리시키는데 사용할 수 있다. 이는 예컨대 구조 에폭시를 필요시 경화시키고, 접착제를 선택적으로 유발시키며, 잠재적 위험성이 있는 반응물을 안전하게 조작하는 것 및 PSA/구조적 하이브리드 접착제를 허용한다. 예를 들어, 열경화성 재료 및 이의 경화 촉매는 열가소성 매트릭스 내에 캡슐화할 수 있다. 대안으로, 예컨대 열경화가능 재료 및 경화 촉매를 분리하여 캡슐화하는 열가소성 층을 공압출시키거나 적층시킴으로써 구조물의 독립된 층 내에 열경화가능 재료 및 경화 촉매를 캡슐화할 수 있다. 연이어, 압력, 전단, 연마 또는 기타 다른 수단을 사용하여 열경화성 재료와 경화 촉매의 혼합에 영향을 미칠 수 있다. 캡슐화된 재료는 열경화성 재료와 혼화성인 재료를 운반하는 열경화성 재료 또는 순수한 열경화성 재료일 수 있다. 각종 재료에 마이크로캡슐을 사용하는 다른 예는 미국 뉴욕주 소재 Marcel Dekker, Inc.에 의해 발행된 Asaji Kondo의 문헌[Microcapsule Processing Technology (1979)]에서 찾을 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

도 1 및 도 2는 각각 1,500×및 5,000×배율로, 뱃치법(batch method)에 의해 제조된 본 발명의 폴리프로필렌/에폭시 필름의 단면의 주사 전자 현미경(SEM) 디지탈 영상(digital image) 마이크로그래프를 도시한 것이다.

도 3은 5,000×배율로, 본 발명의 연속 방법에 의해 제조된 경화 폴리에틸렌/방향족 에폭시 필름의 단면의 주사 전자 현미경(SEM) 디지탈 영상 마이크로그래프를 도시한 것이다.

## 실시예

하기 실시예에 의해 본 발명을 예시할 수 있다.

시험 방법

밀도

방법 1.

ASTM D792-86 방법에 따라 25 ℃의 탈이온수 중에서 발포체 재료의 밀도를 측정하였다. 샘플을 1.27×2.54 ㎝의 단편(piece)으로 절단하고, METTLER AG245 고정밀 저울(미국 뉴저지주 하이트스타운 소재 Mettler-Toledo, Inc.) 상에서 칭량하고, 수(水) 하에 배치시켰다. 밀도 측정 고정구를 사용하여 배수된 물의 질량을 측정하였다.

방법 2.

어떤 경우에는, 대용량(bulk) 샘플을 직경 8 ㎜의 원(circle)으로 천공함으로써 발포체의 밀도를 측정하고, 마이크로미터로 발포체의 두께를 측정하고, 개별 샘플을 칭량하고, 계산된 샘플 부피를 기초로 하여 평균 밀도를 산정하기도 하였다. 조건 당 최소 3개의 샘플을 사용하였다. 미국 매사츄세츠주 히야니스 소재 Sentinel Products Co.에서 시판하는 96 kg/m$^3$ 및 192 kg/m$^3$ 의 EVA 발포체 샘플을 사용하여, 상기 방법에 의해 수득한 결과를 보정(calibration)하였다.

압축 모듈러스

압축 모듈러스(E')(단위 부피 당 물질의 부피의 변화에 대한 단위 면적 당 물질에 가해지는 압축력의 비율)을 측정하고, RHEOMETRICS ORCHESTRATOR 소프트웨어 패키지(미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재 Rheometric Scientific)가 장착된 Rheometrics Solids Analyzer II를 사용하여 계산하고, 평행판 압축 모드 내에서 작동시켰다. 메틸 에틸 케톤으로 용매를 세척하여 표면으로부터 미량의 액체 에폭시 수지를 제거함으로써 발포체 샘플을 제조한 후, 467MP의 Laminating Adhesive(미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M에서 시판함)를 사용하여 8 ㎜ 직경의 발포체 디스크를 적층시켜 8 ㎜의 최소 샘플 두께를 수득하였다.

샘플에 100 g의 일정한 정적(靜的) 예비 하중을 가한 후, 각종 발포체의 힘 대 변위 응답(displacement response)에 대하여 측정하였다. 동적 변형율 주파수 스위프 모드(Dynamic Strain Frequency Sweep Mode)" 내의 기구를 작동시킴으로써 동적 조건 하에 측정하였다. 소프트웨어는 입력 데이타에 기초하여 E'값을 산정하였다. 정적 압축 시험에 있어서, 기록된 평균 E값은 기구에 의해 기록된 최초 10개의 데이터점의 값을 평균함으로써 반응 곡선의 직선 부분 내의 직선 기울기로부터 계산된 것이었다.

뱃치법

사파이어 윈도우, 자석 교반기가 장착되고, 고압 하에 각종 재료를 첨가하는 추가의 압력 조작 시스템이 임의로 장착된 50 mL 스테인레스강 뷰 셀 내에서 하기 실시예를 제조하였다. 전기 엘레먼트에 의해 셀의 외면을 가열하였다. 온도 조절기에 접속된 열전쌍에 의해 온도를 조절하였다.

실시예 1. 에폭시-폴리프로필렌 필름

0.52 g의 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 (ERL 4221, 미국 커넥티컷주 댄버리 소재 Union Carbide Corp.), 및 ERL 4221의 중량을 기준으로 2 중량%인 $Ar_3SSbF_6$ 광개시제(미국 특허 제4,173,476호의 실시예 1에 기재되어 있는 것처럼 제조됨)가 들어 있는 50 mL 반응 용기 내에 6개의 폴리프로필렌 필름(DS7C50 폴리프로필렌, 미국 커넥티컷주 댄버리 소재 Union Carbide Corp.) 샘플[각각 0.6 cm×15 cm×0.25 mm로 측정하고, 총 1.242 g로 칭량함]을 배치시켰다. 용기를 밀봉시키고 이산화탄소로 충전시킨 후, 155 ℃ 및 260 kg/cm$^2$ (3700 psig)에서 1 시간 동안 샘플이 평형을 이루도록 하였다. 이어서, 압력을 감소시키면서 10 분 이상 50 ℃로 용기를 냉각시킨 후, 50 ℃에서 30 분 동안 유지시켰다. 마지막으로, 용기를 41 ℃로 냉각시키고, 압력을 204 kg/cm$^2$ (2900 psig)로 감소시켰다. 이산화탄소를 통기시킨 후, 샘플을 23 ℃에서 12 시간 동안 방치하고, 이어서 용기로부터 단일 불투명 융합 스트립(fused strip)으로서 회수하고, 1.52 g으로 칭량되었다.

실시예 2. 에폭시-폴리프로필렌 필름

140 ℃에서 반응 용기를 유지시킴으로써 스트립을 융합시키지 않았다는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재되어 있는 바와 같이 6개의 폴리프로필렌 필름 샘플을 처리하였다. 상기 온도에서 1 시간 동안 반응 용기를 유지시킨 후, 상기 용기를 40 ℃로 냉각시켜 압력을 204 kg/cm $^2$ (2900 psig)로 감소시켰다. 상기 조건에서 약 20 분 동안 샘플을 유지시켰다. 용기를 통기시킨 후, 6개의 불투명 백색 스트립을 제거하고, 깨끗한 부직 천(KIMWIPES, 미국 조지아주 로스웰 소재 Kimberly Clark Corp.)으로 닦어 과잉의 에폭시 수지가 없도록 하였다. 이어서, BL350 자외선 경화 전구(미국 매사츄세츠주 댄버스 소재 Osram Sylvania, Inc.) 하에 스트립을 배치시키고 샘플로부터 2.5 cm 거리에서 5 분 동안 방사선 조사하여, 1.5 mJ/cm $^2$ 의 선량을 생성시켰다.

인장 샘플 고정구가 장착된 Seico Instruments DMA 200 Rheometer(미국 캘리포니아주 토란스 소재 Seico Instruments)를 사용하여 경화된 스트립의 동적, 기계적 특성을 측정하였다. 2 ℃/분 및 1 Hz로 -60 ℃에서 200 ℃까지 샘플을 시험하였다. 죠오(jaw) 간의 분리는 20 mm이었다. 경화된 재료의 인장 저장 모듈러스는 최초 폴리프로필렌 스트립의 인장 저장 모듈러스보다 크다고 나타났다. 동일한 폴리프로필렌 재료로 제조된 4개의 샘플에 대한 인장 모듈러스 시험을 수행하였다: (1) 본 발명의 경화 발포체, (2) 본 발명의 미경화 발포체, (3) 열경화성 재료를 함유하지 않는, 방사선 조사된 열가소성 발포체, (4) 열경화성 재료를 함유하지 않는, 방사선 조사된 비발포성 중합체 필름(대조군 샘플). 데이터는 경화 발포체와 대조군 필름이 필적할 만한 인장 모듈러스를 갖는다는 것을 나타내었다. 이는 본 발명이 중합체 필름만큼 강하지만 보다 낮은 밀도를 갖는 재료를 제공할 수 있다는 것을 입증한다. 데이터는 본 발명의 경화 발포체 및 대조군 필름이 본 발명의 미경화 발포체보다 더 높은 인장 모듈러스를 갖는다(23 ℃에서 약 2배 높고, 최대 약 160 ℃의 온도까지 인장 모듈러스의 차이가 커짐)는 것을 나타내었다. 이는 중합체 재료가 가공 처리하기 보다 용이하도록 본 발명에 따라 가소화될 수 있으나, 그 후 미발포 필름만큼 강하게 사용하기 위해 경화시킬 수 있다는 것을 입증한다. 또한, 데이터는 본 발명의 경화 발포체가 열경화성 재료를 함유하지 않는 경화 발포체보다 더 높은 인장 모듈러스를 갖는다(23 ℃에서 약 1배 더 높이고, 최대 약 160 ℃의 온도까지 인장 모듈러스의 차이가 커짐)는 것을 나타내었다.

도 1 및 도 2는 본 실시예의 경화 발포체[샘플 (1)]의 SEM 마이크로그래프이다. 공극 내의 보다 엷게 착색된 덩어리(lump)는 에폭시이고, 매트릭스 내의 보다 엷게 착색된 영역은 소형 에폭시 도메인이다.

실시예 3. 화학적 발포제

175 ℃에서 5 분 동안 60 rpm으로 Brabender PLASTICORD 모델 EPL-V5501 역회전 혼합기 내에서 90 중량부의 LDPE를 가열 및 교반함으로써 저밀도 폴리에틸렌 열가소성 재료(LDPE, TENITE 1550P, 미국 테네시주 킹스포트 소재 Eastman Chemical Co.)와 고리형 지방족 에폭시 수지(ERL-4221, 미국 커넥티컷주 댄버리 소재 Union Carbide Corp.)의 혼합물을 제조한 후, 계속 교반하면서 10 중량부의 에폭시드를 첨가하고, 5 분 동안 가열하였다. 혼합기를 개방하여 대기압 하에 두었다. 폴리에틸렌+에폭시드의 총중량을 기준하여 5 중량%로 열 발포제 p,p'-옥시비스(벤젠설포닐 히드라진)(OBSH, CELOGEN OT, 미국 커넥티컷주 미들베리 소재 Uniroyal Chemical Co., Inc.)을 첨가하고, 1 분 동안 추가로 교반하고 가열한 후 혼합물을 제거하였다. 모델 2759-248 수압 인쇄기(미국 인디아나주 와바쉬 소재 Carver Inc.) 내에 혼합물의 일부를 배치시키고, 인쇄판 가장자리 주변의 갭(gap)을 통해 재료를 발포시키고 확장시켰다. 생성되는 발포체 재료는, 두께가 약 1 mm이었고, 방법 1에 의해 측정하였을 때 288 kg/m $^3$ 내지 720 kg/m $^3$ 의 밀도를 나타내었다.

연속법

실시예 4. 물리적 발포제

20 mm의 전면(front) 직경 및 31.8 mm의 후면(rear) 직경을 가지고, 300 mm의 효율적인 실린더 길이를 가지며, 집약(intensive) 혼합 스크류가 장착되어 있고, 4개의 가열 구역을 가지는, 원추형 트윈 스크류 압출기(모델 #557-2212의 혼합 스크류가 장착된 모델 Rheomex TW 100, 미국 뉴저지주 파라무스 소재 Haake, Inc.) 에서 이산화탄소 함유 혼합물을 압출시킴으로써 발포성 재료를 제조하였다. 구역 1 내지 4의 온도는 각각 약 380 ℃, 395 ℃, 400 ℃ 및 400 ℃이었다. 교차 카운터 회전 스크류 얼라인먼트(intermeshing counter rotating screw alignment)를 사용하였다. 스크류 속도는 100 rpm으로 설정하였다. 분 당 60 g의 속도로 압출기의 구역 1 내에 고밀도 폴리에틸렌(HDPE 25455, 미국 미시간주 미드랜드 소재 Dow Chemical Company)을 포함하는 열가소성 펠렛을 공급하였다. 이중 헤드가 장착된 계량 피스톤 펌프(모델 AA-100-S, 미국 캘리포니아주 나파 소재 Eldex Laboratoriess, Inc.)에 의하여 실린더[5516 kPa(800 psi)의 게이지 압력을 가짐]로부터 구역 2에 액체 $CO_2$를 주입하였다. 펠렛 공급 포트(port)와 기체 유입구 사이에 용융 시일(seal)을 형성시키는데 주의하였다. 80 ℃에서 15 분 동안 교반된 케틀(kettle) 내에서 미국 텍사스주 하우스톤 소재 Shell Chemical Company에서 EPON 828로서 시판하는 방향족 에폭시(약 2 중량% 에폭시 농도) 중에 트리아릴 설포늄 안티모네이트 분말 R-231164를 포함하는 촉매를 미리 용해시켰다. 기체 유입구의 다운스트림에서 4 rpm으로 설정된 제니스(Zenith) 펌프(모델 HPB 4740, 미국 커넥티컷주 스탠포드 소재 Parker Hannifin Corporation)를 사용하여 에폭시/촉매 혼합물을 액체로서 주입하고, 약 1.3 중량%의 에폭시 농도를 제공하였다. 압출기 및 다이 내의 작동 압력은 약 21 kg/cm$^2$ (300 psi)이었다. 혼합물은 상온 및 상압에 노출되었을 때 발포되었다. 발포성 필름을 수집하는데 사용되는 유니벡스 테이크오프 유니트(Univex take off unit)(모델 SFR 100, 옵션 C, 미국 뉴저지주 사우스 하켄색 소재 C.W. Brabender Instrument Incorporated)의 일부인 캐스트 휠(cast wheel)을 75 ℃로 유지시켰다. 테이크오프 유니트는, 조정가능한 갭 및 장력을 가지며 액체의 가열 및 냉각을 위해 중심부에 구멍이 뚫린 크롬판 스테인레스강을 포함하였다. 모델 옵션 C는 낮은 rpm-높은 토크 조건(13 rpm에서 0.25)에 적당하다. 압출 후 그리고 발포체가 완전히 형성된 후(즉, 셀 성장의 정지후) 발포체 내의 열경화성 재료를 경화시켰다. 2개의 BL350 전구(미국 매사츄세츠주 댄버스 소재 Osram Sylvania, Inc.)를 사용하여 자외선 경화를 행하였다. 압출된 샘플의 측면 당 총 방사선 선량은 평방 센티미터 당 1.5 주울이었다. 이어서, 75 ℃에서 30 분 동안 오븐 내에 샘플을 배치시켜 경화를 마무리하였다. 샘플의 두께는 0.53 mm 내지 0.58 mm이었다.

도 3은 이 방법에 의해 제조된 발포체의 SEM을 나타낸 것이다. 엷게 착색된 도트(약 0.1 ㎛의 직경)은 열가소성 재료 내에 내포된 에폭시이다. 또한, 셀 공극 중 일부는 에폭시로 약간 코팅된다는 것을 알 수 있다. 엷게 착색되고 상호 접속된 웨브와 같은(web-like) 구조는 에폭시가 풍부한 열가소성 매트릭스 재료의 일부이다.

실시예 5. 물리적 발포제

길이 대 직경의 비율이 37:1이고 공회전 스크류가 장착되어 있으며 12개의 가열 구역이 있는 30 mm 직경의 트윈 스크류 압출기(모델 ZSK-30, 미국 뉴저지주 람세이 소재 Werner & Pfleiderer Corp.) 내에서 이산화탄소를 함유하는 혼합물을 압출시킴으로써 발포성 재료를 제조하였다. 압출기의 온도 프로필은 다음과 같다: 구역 1, 149 ℃; 구역 3-12, 177 ℃. 다이 온도는 약 191 ℃이었다. 구역 2, 4, 6 및 8 내에 전방의 반죽 블록을 포함하고, 잔여 구역 내에 전방 운반 엘레먼트를 가지는 고강도 혼합 스크류 배치를 사용하였다. 스크류 속도는 222 rpm으로 설정하였다. 약 75.6 g/분의 속도로 K-tron 스크류 공급기(미국 뉴저지주 피트만 소재 K-tron America)를 사용하여 구역 1 내에 열가소성 펠렛을 공급하였다. $CO_2$를 계량하여 약 8.5 g/분으로 구역 5 내에 보냄으로써 에폭시의 도입 이전에 열가소성 재료의 가소화를 보조하고, 에폭시를 계량하고 136 kg/cm$^2$ (1947 psig)의 압력에서 제니스 펌프(미국 노스캐롤리아주 샌포드 소재 Parker Hannifin Corp.)를 사용하여 구역 7 내에 보냈다. 압출기 내의 작동 압력은 168 kg/cm$^2$ (2405 psig)이었다. 제2 제니스 용융 펌프는 1.2 m의 넥 튜브(neck tube)에 의해 압출기에 접속된 15 cm 나비의 필름 다이에 용융 혼합물의 유량을 일정하게 4.5 kg/시로 유지시켰다. 상기 재료는 다이를 빠져 나올 때 발포되고, 상온 및 상압에 노출되었다. 압출되는 웨브의 산출 속도와 동등한 속도로 회전하는 니켈-크롬 플라즈마 에칭된 스테인레스강 주조 실린더 상에 다이를 빠져 나오는 재료를 주조하였다. 상기 재료의 두께는 약 0.82 mm 내지 1.03 mm이었고, 주조 실린더와 실리콘-고무 닙핑 롤(nipping roll) 사이의 6 mm의 갭 또는 "닙(nip)" 내에 발포체 재료를 통과시킴으로써 재료를 유지시켰다.

이 실시예의 발포체는 에폭시를 기준으로 2 중량%인 $Ar_3SSbF_6$ 광개시제(미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M) 및 TENITE 1550 폴리프로필렌(미국 테네시주 킹스포트 소재 Eastman Chemical Co.)을 가지는 고리형 지방족 에폭시(ERL-4221, 미국 커넥티컷주 댄버리 소재 Union Carbide Corp.)를 포함하였다. 에폭시의 중량%는 에폭시+폴리프로필렌의 총중량을 기준으로 한 것이었다. 370 nm의 파장 및 15 분의 노출 시간에서 80 mW/cm $^2$의 최대 출력 에너지를 가지는 모델 250 플렉소 노출 유니트(Flexo Exposure Unit)(미국 뉴저지주 미들섹스 소재 Kelleigh Corp.)를 사용하여 발포성 재료를 광경화시켰다. 이어서, 80 ℃에서 1 시간 동안 샘플을 열적으로 사후경화(postcure)시켰다. 다양한 양의 에폭시 수지를 함유하는 경화 발포체의 특성은 표 1에 나타나 있다. 발포체 샘플의 밀도는 방법 2에 의해 측정하였다.

[표 1]

| 에폭시의 공칭 중량% | 밀도(Kg/m$^3$) | 압축 모듈러스($10^5$ Pa) | |
|---|---|---|---|
| | | 경화 | 미경화 |
| 0 | 530 | | NA |
| 5 | 547 | 4.21 | 5.28 |
| 10 | 650 | 8.18 | 12.6 |
| 15 | 704 | 14.2 | 13.8 |
| 18 | 715 | 14.5 | 14.0 |
| 18* | 515 | 12.4 | 23.3 |

*닙 롤 갭은 1.0 mm로 설정함

표 1의 데이타는 하이브리드 발포체 재료의 열경화성 성분의 경화가 발포체의 압축 모듈러스를 증가시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 표 1의 데이타는 에폭시의 중량%가 증가됨에 따라, 경화 및 비경화 발포체 재료의 압축 모듈러스가 증가된다는 것을 나타낸다. 또한, 경화 발포체 재료의 압축 모듈러스가 이의 미경화 압축 모듈러스에 비하여 상대적으로 증가하여, 결국 에폭시 중량%는 미경화 및 경화 재료의 압축 모듈러스가 거의 동등하게 되는 정도에 이르게 되었다. 이는 열가소성 매트릭스 내의 열경화성 재료의 분포, 2가지 성분의 상용성 정도 및 발포체의 셀 크기에 거의 기인하였다. 또한, 발포체 내의 에폭시 수지의 분포는 초임계 $CO_2$ 중의 수지의 용해도 프로필에 의해 영향을 받았다. 또한, 발포체 특성의 개발은 18 중량%의 에폭시 수지를 포함하는 표의 2개의 발포체 간의 특성 차이(여기서, 공정에 있어서의 유일한 차이는 재료가 다이를 빠져 나간 후의 닙 롤 갭이었음)에 의해 나타나듯이, 발포 공정에 따라 다르다.

실시예 6. 화학적 발포제

저밀도 폴리에틸렌 열가소성 재료(LDPE, TENITE 1550P) 및 15 중량%(폴리에틸렌+에폭시드의 총중량을 기준으로)의 개량된 아조디카르바미드 화학적 발포제(CELOGEN 754, 미국 커넥티컷주 미들베리 소재 Uniroyal Chemical Co., Inc)를 압출기에 가하기 전에 혼합하였다. 열가소성 재료를 도입시키는 포트 아래의 포트에서 제니스 펌프를 사용하여, 고리형 지방족 에폭시 수지(ERL-4221)와 에폭시의 중량을 기준으로 1 중량%인 양이온성 광개시제($Ar_3SSbF_6$)의 혼합물을 압출기 내에 펌프로 주입하였다.

압출기 배럴(barrel)의 작동 압력은 42 kg/cm $^2$(605 psig)이었고; 압출기의 온도 프로필은 구역 1이 138 ℃, 구역 3이 143℃, 구역 5가 138 ℃, 구역 7이 127 ℃, 구역 9가 116 ℃, 구역 11이 104 ℃이었다는 것을 제외하고는, 일반적으로 실시예 5에 기재되어 있는 바와 같이 0.25 mm의 두께로 발포성 필름을 압출하였다. 실시예 5에 기재되어 있는 바와 같이, 모델 250 플렉소 노출 유니트(미국 뉴저지주 미들섹스 소재 Kelleigh Corp.)를 사용하여 발포성 재료를 광경화시켰다. 미경화 및 경화 발포체는 표 2에 보여지는 특성을 나타내었다.

[표 2]

| 에폭시의 공칭 중량% | 밀도(Kg/m$^3$) | 압축 모듈러스($10^5$ Pa) | |
|---|---|---|---|
| | | 미경화 | 경화 |
| 0 | 352 | 1.23 | NA |
| 15 | 608 | 6.72 | 5.67 |

표 2는 아조디카르바미드 발포제를 사용하여 시스템 내에 저점도의 에폭시 수지를 도입시킬 경우 농후한 발포체가 형성되었다는 것을 나타낸다. 발포체를 경화시키면, 실시예 5에 기재되어 있는 조건 하에서 모듈러스를 측정하였을 때 모듈러스가 약간 감소되었다.

실시예 7. 다층 발포체 구조물

발포성 코어 상의 다양한 조성물의 비발포 표면층을 압출시키는데 3층 압출 다이(미국 텍사스주 오렌지 소재 Cloeren Co.에서 시판함)를 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 5에 기재되어 있는 바와 같이 다층 발포체 구조물을 제조하였다. 압출기 작동 압력은 약 78 kg/cm$^2$ (1110 psig)이었다. 압출기 온도 프로필은 구역 1이 121 ℃, 구역 3이 149 ℃, 구역 5 내지 구역 12가 177 ℃이었다. 실시예 5에 기재되어 있는 트윈 스크류 압출기는 다이의 중앙(center) 오리피스를 공급하는데 사용하였다. 한쌍의 단일 스크류 압출기(미국 뉴저지주 세다 그로브 소재 Killion Extruders)에 의해, 3층 다이의 상부 및 하부 오리피스 내에 펠렛화된 열가소성 수지를 공급하였다. 외층 재료가 압출기에 공급될 때 고체가 아닌 경우, 추가의 스크류 공급기(미국 오하이오주 유니온타운 소재 Bonnot Company)를 사용하여 단일 스크류 압출기를 공급하였다. 생성되는 복합 발포성 재료의 조성 및 밀도는 표 3에 나타내었다. 다층 구조물의 상부층 및 하부층의 두께는 각각 약 0.037 mm이었다. 중간층의 두께는 약 1.1 mm 내지 2.1 mm의 범위에 있었다. 실시예 5에 기재되어 있는 방법에 따라 샘플을 경화시켰다. 표에 있어서,

모든 제제는 2 중량%(에폭시 수지의 중량을 기준으로)의 $Ar_3SSbF_6$ 광개시제와 함께 ERL-4221 에폭시를 함유한다;

PE는 TENITE 1550P LDPE이며;

EVA는 ELVAX 260 에틸렌-비닐 아세테이트(미국 델라웨어주 DuPont Chemical Co.)이고;

C8은 폴리(옥텐)(미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M)이며;

FC430은 상용화제로서 비이온성 형광 지방족 중합체 에스테르(미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M)이고;

폴리 THF 250은 상용화제로서 약 200 내지 4,000 범위의 분자량을 가지는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(미국 뉴저지주 파르시파니 소재 BASF)이다.

[표 3]

| 층 구조물 | | | | 밀도 ($Kg/m^3$) | 압축 모듈러스 ($10^6$ Pa) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 상부 | 중간 | | 하부 | | 미경화 | 경화 |
| | 에폭시의 공칭 중량% | 열가소성 재료 | | | | |
| PE | 0 | PE | PE | 638 | | NA |
| PE | 5 | PE | PE | 627 | | |
| PE | 15 | PE | PE | | | |
| PE | 20 | PE | PE | 779 | 12.8 | 15.5 |
| PE | 20 | PE | PE | 755 | | |
| PE | 20 | PE | PE | 826 | 12.7 | 9.28 |
| PE | 30 | PE | PE | 819 | | |
| PE | 20 | PE | EVA | 853 | 19.9 | 13.7 |
| PE | 10 | PE + 3중량% FC430 | EVA | 782 | | |
| PE | 20 | PE + 3중량% FC430 | EVA | 826 | 0.89 | 2.86 |
| PE | 20 | 90/10 PE/EVA + 3 중량% FC430 | EVA | 827 | 0.95 | 1.29 |
| PE | 10 | 90/10 PE/EVA | C8 | 738 | 13.4 | 20.2 |
| PE | 20 | 90/10 PE/EVA | C8 | 834 | | |
| EVA | 10 | 90/10 PE/EVA + 30 중량% THF250 | EVA | 786 | 1.14 | 3.63 |
| EVA | 20 | 90/10 PE/EVA + 30 중량% THF250 | EVA | 682 | 12.1 | 48.1 |

발포체 샘플들의 단일 8mm 직경의 천공 디스크들을 함께 적층시켜 8 mm 이상의 높이로 적재물(stack)을 형성시킴으로써 경화 및 비경화 다층 발포체 재료에 대한 힘 대 편향(deflection)을 측정하였다. 선택된 미경화 발포체 및 실시예 5에 기재되어 있는 바와 같이 경화되고 시험된 발포체는 표 3에 제시된 특성을 나타내었다. 표 3에 열거된 모든 샘플이 압축 모듈러스에 대해 시험된 것은 아니었다.

표 1 및 표 3의 데이타의 비교는 단일층 구조물보다 다층 구조물을 사용하면 더 높은 밀도의 발포체를 수득한다는 것을 나타내었다. 열경화성/열가소성 발포체에 상용화제를 사용하는 것은 압축 모듈러스에 대한 열경화성 재료의 경화 효과를 향상시킨다.

실시예 8. 플렉소그래피 인쇄 질의 평가

플렉소그래피 인쇄 질에 대한 발포체의 가변 모듈러스 특성의 효과는 인쇄시 플랙소그래프 인쇄판 하에 마운팅 재료로서의 용도에 의해 검측하였다. 폴리에틸렌-에폭시 발포체(18*중량% 에폭시, 실시예 5에서 나옴, 표 1)는 메틸 에틸 케톤으로 용매-제거하여 미량의 액체 에폭시 수지를 표면으로부터 제거한 후, 0.46 mm의 균일 캘리퍼스에 갈았다. 노출 시간이 12분이고 열적 사후경화를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 5의 방법에 따라 이 발포체를 경화시켰다. 발포체 상부에 사진용 네가티브를 이중인화하고 네가티브를 통해 조사함으로써 발포체 상에 영상을 생성시켰다. 네가티브를 플렉소그래피 인쇄 산업에서 통상 사용되는 각종 시험 패턴에 통합시켜 인쇄 질을 평가하였다. 이들 특징은 독특한 영역의 고체한 망판 인쇄를 포함하였다. 조사 이후 발포체 상에 눈에 띄는 영상이 나타나지 않기 때문에 영상처리 시간에 참조 표시를 발포 재료 상에 만들어 네가티브의 방향을 표시하였다. 동일한 네가티브를 사용하여 인쇄시 사용되었던 광중합체 인쇄 평판을 영상처리하였다.

사용된 인쇄판은 제조자의 지시에 따라 영상처리 및 현상한 CYREL EXL 광중합체 평판(미국 델라웨어주 윌밍톤의 E. I. DuPont de Nemours and Co.에서 판매)이었다. 평판의 두께는 1.7mm이었다.

명목상 두께가 0.05mm인 아크릴레이트 전사 테이프(카탈로그 번호 제465호 접착제, 미국 미네소타주 세인트 폴의 3M사에서 판매)를 바탕 발포체의 각 전면에 부착시켜 명목상 두께가 0.56mm인 이중면 테이프를 제공하였다. 이 이미지화 테이프를 사용하여 대응하는 영상을 보유한 광 중합체 평판을 탑재시킴으로써, 평판 중 경화된 영역을 시험 영상 중 고체한 색상 부위에 대응시켰다. 경화되지 않고 이미지화되지 않은 대조 샘플인 동일한 18*중량% 에폭시 발포 재료는 동일한 패턴을 보유한 제2 인쇄판 하에 탑재하였다. 두개의 종래 고정 모듈러스 열가소성 발포 플렉소그래피 인쇄 마운팅 테이프 및 고체 비닐 테이프(미국 미네소타주 세인트 폴의 3M사에서 시판하는 CUSHION MOUNT 1020 및 1120 및 412DL 고체 비닐 테이프)도 인쇄기로 사용하여 동일한 시험 패턴을 보유한 시험 평판과 비교하였다. RSA II를 사용하여 인쇄 시험 기재로부터 동적 압축 모듈러스를 측정하였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

[표 4]

| 주파수 | 18 중량%의 미경화 에폭시 | 18 중량%의 경화에폭시 | 1020 테이프 | 1120 테이프 |
|---|---|---|---|---|
| (Hz) | ($10^5$ Pa) | ($10^5$ Pa) | ($10^5$ Pa) | ($10^5$ Pa) |
| 0.1 | 7.12 | 25.6 | 7.96 | 4.73 |
| 0.15849 | 7.50 | 26.6 | 8.68 | 4.53 |
| 0.25119 | 7.90 | 27.7 | 8.79 | 4.47 |
| 0.3981 | 8.23 | 28.5 | 8.96 | 4.58 |
| 0.63095 | 8.91 | 29.7 | 9.49 | 4.76 |
| 0.99998 | 9.67 | 30.9 | 9.78 | 4.94 |
| 1.58487 | 10.5 | 32.1 | 10.1 | 5.13 |
| 2.51186 | 11.4 | 33.3 | 10.5 | 5.31 |
| 3.98105 | 12.4 | 34.8 | 10.8 | 5.53 |
| 6.30962 | 13.6 | 35.9 | 11.2 | 5.68 |
| 10.0002 | 14.9 | 37.4 | 11.6 | 5.99 |
| 15.9 | 16.4 | 38.8 | 12.2 | 6.23 |

이들 동적 측정에 의하면, 본 발명의 18 중량%의 경화 에폭시 발포체 재료는 미경화 재료 및 두 개의 상업용 열가소성 발포 테이프보다 상당히 더 딱딱하였다는 것을 보여주며, 열가소성 발포체 보다 경화될 때 더 우수한 고체 영상을 인쇄할 수 있는 것으로 예상된다. 또한, 미경화 재료는 모듈러스 값이 CUSHION MOUNT 1020 테이프와 근접하여 발포체가 미경화 영역에서 우수한 망판 영상을 얻을 수 있다.

평판 및 테이프를 병용하여 41-42 dyn/㎠ 의 표면 에너지로 코로나-처리된 직렬 백색 폴리에틸렌 필름 상에 시험 영상을 인쇄하였다. 모든 시험에 대해 수계 마젠타 플렉소그래피 인쇄 잉크, WBJ-26865 AQUAZELL Process Red(미국 위스콘신주 네엔아의 Progressive Ink Co.에서 시판함)를 사용하였다. 이탈리아 밀란의 Carraro Graphic Equipment, Inc.에서 제조한 Carint Model S12 wide-web central impression flexographic press를 사용하여 모든 인쇄 샘플을 제조하였다.

고체 색상 인쇄 영역의 시험 영상 내 고체 잉크 밀도(SID)의 측정을 통해 이미지화된 가변성 모듈러스 발포체의 인쇄질을 평가하였다. SID는 제조자의 지시에 따라 마젠타 잉크에 대해 수정된 Gretag D186 사진 농도계(스위스, 주리히의 Gretag AG에서 판매)를 사용하여 측정하였다. SID 값은 평균 값을 얻기 위해 각 인쇄 조건의 10개 샘플 상 동일한 3개의 지점에서 판독되었다. SID는 122, 183 및 244 m/분의 속도 범위에 걸쳐 인쇄기 상 3개의 다른 수준의 압축["Kiss" (즉, 평판의 완전한 이미지를 제공하는 최소 수준의 압축), 0.05 mm 및 0.1 mm]에서 측정하였다.

통상적인 연성 마운팅 발포체는 낮은 초기값의 SID을 나타냈으며, 발포체의 감쇠 효과로 인해 인쇄기 속도 증가와 함께 SID가 손실되었다. 발포 테이프가 경질일 수록 더 높은 SID 값을 제공하며 SID 상 인쇄기 속도에 영향을 덜 미친다.

고체한 비닐 테이프는 최고의 SID 값을 제공하였으며 인쇄기 속도에 실질적으로 효과가 없었다. 바람직한 열가소성/열경화성 발포 마운팅 테이프는 조합 인쇄용으로 최적화되어 미경화 상태에서 발포-유사 거동을 나타내나 경화(영상처리)된 상태에서 더 고체 테이프처럼 거동할 수 있다. 표 5는 " Kiss" 압축 수준에서 인쇄 운행으로부터 나온 측정된 SID 데이타를 보여준다.

[표 5]

| 샘플 마운팅 테이프 | 인쇄기 속도(m/초) | | |
|---|---|---|---|
| | 122 | 183 | 244 |
| | SID | | |
| 412DL 비교예 | 1.34 | 1.38 | 1.36 |
| 1020 비교예 | 1.26 | NT | 1.06 |
| 1120 비교예 | 1.14 | NT | 0.86 |
| 영상처리되지 않은 18% 에폭시 | 1.28 | 1.28 | 1.23 |
| 영상처리된 18% 에폭시 | 1.38 | 1.40 | 1.42 |

이들 결과는 실험 발포체 중 열경화성 영역이 경화될 때 시험된 인쇄 영역에서 고체 잉크 밀도의 절대값이 증가하며, 발포체의 열경화성 부위가 경화될 때 인쇄기 속도 증가와 함께 SID 값이 감소하려는 경향이 역전되었다는 것을 보여준다. 결과에 의하면 본 발명의 하이브리드 발포체가 플렉소그래피 인쇄에 잇점을 줄 수 있는 독특한 가변 모듈러스 특성을 제공할 수 있는 성능을 갖고 있음을 보여준다.

본 발명의 다른 실시태양들도 하기 청구범위의 범주 내에 속한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

1종 이상의 열가소성 재료의 연속 상(continuous phase) 중에 1종 이상의 양이온으로 경화가능한(cationically-curable) 열경화성 재료의 불연속 상(discontinuous phase)을 포함하고, 열경화성 재료를 경화시키는 1종 이상의 불활성화된 방사능 활성화가능(radiation-activatable) 경화제를 임의로 추가 포함하는 발포체(foam)를 포함하는 재료(material).

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 열경화성 재료는 최소한 부분적으로 경화되는 것을 특징으로 하는 재료.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 열경화성 재료는 선택적으로 경화되는 것을 특징으로 하는 재료.

### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 재료는 플렉소그래피 마운팅(flexographic mounting) 재료인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 열경화성 재료를 포함하는 다수의 발포체 셀(cell)을 보유하는 것을 특징으로 하는 재료.

### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 열경화성 재료는 열가소성 재료와 열경화성 재료의 배합 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 45 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 열경화성 재료는 열가소성 매트릭스 재료 중에 마이크로캡슐화되는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 8.

제1항의 발포체 재료를 포함하는 물품(article).

청구항 9.

제1항의 발포체를 포함하는 플렉소그래피 인쇄판.

청구항 10.

제1항의 발포체를 포함하는 플렉소그래피 마운팅 테이프.

청구항 11.

1종 이상의 열가소성 재료의 연속 상 중의 1종 이상의 양이온으로 경화가능한(cationically-curable) 열경화성 재료의 불연속 상 및 1종 이상의 발포체를 포함하고, 열경화성 재료를 경화시키는 1종 이상의 활성화가능(activatable) 경화제를 임의로 추가 포함하는 발포가능 조성물.

청구항 12.

하이브리드(hybrid) 열가소성/열경화성 발포체를 제조하는 방법으로서,

열경화성 재료가 열가소성 재료의 연속 상 중에 불연속 상을 형성하도록 균일하게 분산된 혼합물을 형성 및 유지시키기에 충분한 온도 및 압력에서, 1종 이상의 양이온으로 경화가능한 열경화성 재료 및 1종 이상의 발포제와 1종 이상의 열가소성 재료를 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 성형하는 단계; 및

상기 혼합물을 감소된 압력에 노출시켜 핵 생성(nucleation) 및 셀 형성을 일으키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 혼합물은 열경화성 재료용 1종 이상의 활성화가능 경화제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 혼합물은 계면활성제 및 상용화제(compatibilizer)로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제12항에 있어서, 상기 열경화성 재료는 생성되는 발포체의 다수의 셀 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제12항에 있어서, 상기 열경화성 재료는 용융액 중 약 1 중량% 내지 45 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제12항에 있어서, 상기 열경화성 재료를 최소한 부분적으로 경화시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제12항에 있어서, 상기 열경화성 재료를 선택적으로 경화시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

제12항에 있어서, 상기 발포체는 압출기 내에서 연속적으로 생산되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

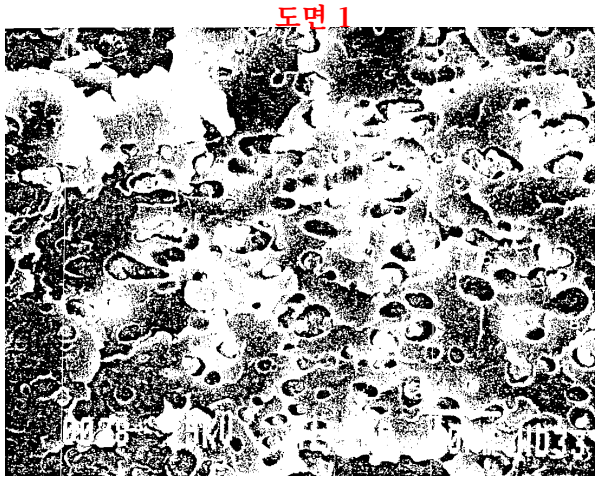
제12항에 있어서, 상기 발포체 재료는 다층 구조물 내에 혼입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 발포체 재료는 공압출 또는 사후압출(post-extrusion) 처리에 의해 혼입되는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면 1



도면 2



도면 3

