(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
B32B 27/32
B32B 27/40

(11) 공개번호 10-2004-0070205
(43) 공개일자 2004년08월06일

(21) 출원번호 10-2004-7008617
(22) 출원일자 2004년06월04일
번역문 제출일자 2004년06월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/033742
(87) 국제공개번호 WO 2003/049942
(86) 국제출원출원일자 2002년10월22일
(87) 국제공개일자 2003년06월19일

(30) 우선권주장 01204788.2 2001년12월07일 EP(EP)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427

(72) 발명자 푸크스,이리스엘.
독일 47877 빌리히 클라이네 프렌 15

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 보호성 폴리우레탄 층을 포함하는 다층 시트

요약

본 발명은 차량의 문 또는 창문 기둥에 장식 보호 필름으로 사용하기 위한 다층 시트에 관한 것이다. 상기 다층 시트는 (i) 두께가 150 ㎛ 이하이고 올레핀-비닐 카르복실산 공중합체의 이오노머로부터 형성된 중합체성 필름, (ii) 중합체성 필름의 제1면에 산 기를 함유하는 폴리우레탄과 가교제의 가교 반응 생성물을 포함하는 가교된 폴리우레탄 층 및 (iii) 제1면과 반대쪽인 중합체성 필름의 제2면에 접착층을 포함한다.

색인어

차량, 다층 시트, 폴리우레탄, 접착층

명세서

기술분야

본 발명은 차량의 문 또는 창문 기둥에 장식 및 보호 필름으로서 사용하기 위한 감압성 접착제 코팅된 다층 시트에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 다층 시트를 보유하는 차량 뿐 아니라 상기 다층 시트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

자동차 산업에 사용하기 위한 접착제-코팅된 필름은 공지되어 있고, 차량의 외부 표면에 기능 및 장식 특징을 추가하기 위해 최근 가장 빈번하게 사용되어 왔다. 예를 들면, EP 1 004 608에는 다층 보호성 접착 시트가 개시되어 있다. 상기 시트는 전형적으로 페인트에 대한 스톤 칩이 우세한 저지대 영역에서의 차체의 비교적 편평한 부분, 예를 들어 차체의 편평한 범퍼 표면 및 편평한 측면 패널에 접착된다. 상기 시트는 시트가 접착된 차체의 특정 부분을 보호하는 것으로 교시된다.

반면에, 자동차 산업에서는 또한 차량 페인트 색상과 어울리거나 조화되어 다양한 미적 효과를 제공하는 채색 필름과 같은 장식 필름이 요구된다. 예를 들면, 장식 필름은 전형적으로 차의 앞문과 뒷문 사이의 기둥에 접착되도록 요구된다. 불행하게도, B-필라로서 통상적으로 공지되어 있는 이러한 기둥에 필름을 접착했을 때, 필름이 조급하게 리프팅될 수 있다는 점에서 이러한 영역에 장식 및(또는) 기능적 필름을 접착하는 것은 문제가 있었다.

따라서, 스크래치 없는 균일하고 미적인 외관을 유지하는 동시에, 장기간 후 및 자연 풍화 및 자동 차량 세척 사이클의 영향하에서조차 분리되거나 리프팅되거나 플래깅되지 않고 차체 기둥에 접착되어 유지될 수 있는 접착제-코팅된 필름을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 바람직하게는, 이러한 필름은 또한 용매 저항성, 내풍화성 (weatherability) 및(또는) 마모 저항성이 양호할 것이다.

발명의 요약

제1 측면에서, 본 발명은 차량의 문 또는 창문 기둥에 장식성 보호 필름으로서 사용하기 위한 다층 시트를 포함한다. 상기 다층 시트는 (i) 두께가 150 ㎛ 이하이고 올레핀-비닐 카르복실산 공중합체의 이오노머로부터 형성된 중합체성 필름, (ii) 중합체성 필름의 제1면에 산 기를 함유하는 폴리우레탄과 가교제의 가교 반응 생성물을 포함하는 가교된 폴리우레탄 층 및 (iii) 제1면과 반대쪽인 중합체성 필름의 제2면에 접착층을 포함한다.

본 발명의 다층 시트는 양호한 마모 및 스크래치 저항성, 높은 용매 및 풍화 저항성을 갖는다. 특히, 상기 다층 시트는 차량 적용시 문 또는 창문 기둥 둘레에 랩핑되고 장시간에 걸쳐 리프팅 없이 접착 상태로 유지되는 능력을 갖는다. 유리하게는, 문 또는 창문 기둥의 외관을 개선시키기 위해 착색된, 원한다면 무광택의 표면이 다층 시트에 제공될 수도 있다. 따라서, 본 발명의 다층 시트는 차체에 장 식 필름으로서 사용될 수 있다.

또한, 본 발명은 다층 시트를 문 기둥 또는 창문 기둥에 부착시킨 전동 차량, 특히 자동차, 버스 또는 트럭을 포함한다.

세번째로, 본 발명은 또한:

(a) 두께가 150 ㎛ 이하이고 올레핀-비닐 카르복실산 공중합체의 이오노머로부터 형성된 중합체성 필름을 제공하는 단계;

(b) 상기 중합체성 필름의 제1면에 산 기를 함유하는 폴리우레탄 및 가교제를 포함하는 조성물을 도포하는 단계;

(c) 상기 제1면과 반대쪽인 상기 중합체성 필름의 제2면에 접착층을 도포하는 단계; 및

(d) 폴리우레탄 층의 가교반응을 유발하는 단계

를 포함하는 다층 시트의 제조 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 다층 시트는 두께가 150 ㎛ 이하, 바람직하게는 130 ㎛ 이하이고 올레핀-비닐 카르복실산 공중합체의 이오노머로부터 형성된 중합체성 필름을 포함한다. 바람직한 올레핀-비닐 카르복실산 공중합체의 이오노머는 리튬, 나트륨, 칼륨, 아연, 알루미늄 및 칼슘의 양이온을 포함하는 다양한 금속 양이온과 배합된 에틸렌-아크릴산 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체이다. 시판되는 적합한 이오노머 수지로는 이.아이. 듀폰 드 네모아 amp; 캄파니 (E.I. DuPont de Nemours amp; Co.)로부터 수득가능한 설린 ™ (Surlyn) 족의 물질들이 포함된다. 전형적으로, 중합체성 필름의 두께는 50 ㎛ 내지 150 ㎛, 바람직하게는 70 ㎛ 내지 120 ㎛일 것이다.

올레핀/비닐 카르복실레이트 공중합체의 이오노머로부터 형성된 중합체성 필름은 우수한 광학 특성, 높은 가요성, 양호한 열 저항성 및 원하는 수축 거동을 갖는다. 폴리우레탄과 배합하면, 전동 차량 차체에 외부 적용시 사용하기 위한 우수한 보호성을 갖는 다층 시트가 수득된다.

다층 시트의 가교된 폴리우레탄 층은 산 기를 함유하는 폴리우레탄과 일반적으로 폴리우레탄의 산 기와 반응하여 가교된 3차원 네트워크를 제공할 수 있는 가교제의 반응으로 유도된 가교된 폴리우레탄을 대부분의 양으로 포함한다.

가교된 폴리우레탄 층의 폴리우레탄은 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 기재의 폴리우레탄일 수 있다. 용제형 (solvent borne) 조성물도 또한 고려되지만 폴리우레탄 층은 수용형 (aqueous borne) 조성물로부터 형성되는 것이 바람직하다. 폴리카르보네이트 폴리우레탄은 본 발명에서 일반적으로 바람직하고, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카르보네이트 폴리아민과 지방족 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 지방족 디이소시아네이트의 반응 생성물을 포함한다. 바람직하게는, 폴리카르보네이트 기재의 폴리우레탄의 산가는 15 mg KOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 18 mg KOH/g 이상이다. 또한, 바람직하게는 폴리우레탄 층에서의 폴리카르보네이트 기재의 폴리우레탄의 쾨니히 (Koenig) 경도는 150초 이상, 바람직하게는 175초 이상, 더욱 바람직하게는 200초 이상이다.

폴리카르보네이트 기재의 폴리우레탄의 수용형 분산물 및 그의 제조 방법은 당업계에 공지되어 있고, 예를 들면 GB1549458 및 GB1549459에 기재되어 있다. 본 발명과 관련하여 사용하기 위한 폴리카르보네이트 기재의 폴리우레탄은 시판되며, 예를 들면 네덜란드 발비크 (Waalwijk) 아베시아 (Avecia)로부터 시판되는 네오레즈 ™ (NEOREZ) R-986 및 네오레즈 ™ R-985 및 독일 크레펠트 아베르딩크-볼레이 게엠베하 (Aberdingk-Boley GmbH)로부터 시판되는 알베르딩크 ™ (ALBERDINGK) U 911이 포함된다

폴리이소시아네이트, 특히 지방족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 지방족 디이소시아네이트와 폴리에스테르 디올, 폴리에스테르 디아민, 폴리에테르 디올 또는 폴리에테르 디아민의 축합으로 형성된 폴리우레탄도 사용할 수 있다. 이러한 폴리우레탄은 예를 들어 US 5,532,058에 기재되어 있다. 산 기를 보유하는 시판되는 폴리에테르 폴리우레탄으로는 독일 크레펠트 아베르딩크-볼레이 게엠베하로부터 시판되는 알베르딩크 ™ U 600 A가 포함된다. 시판되는 폴리에스테르 기재의 폴리우레탄으로는 네덜란드 발비크 아베시아로부터 시판되는 네오레즈 ™ R960이 포함된다.

다층 시트의 폴리우레탄 층은 상이한 폴리우레탄들의 블렌드물, 예를 들어 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올 기재의 폴리우레탄과 폴리카르보네이트 기재의 폴리우레탄의 블렌드물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 대부분의 예를 들어 60 중량% 이상의 폴리카르보네이트 기재의 폴리우레탄으로부터 형성된 폴리우레탄 층 을 사용하는 것이 바람직할 것이다. 본 발명에 따라, '대부분'은 60 중량% 이상을 의미한다.

폴리우레탄은 폴리우레탄의 산 기와 쉽게 반응하는 적합한 가교제와 가교결합된다. 바람직하게는, 가교제는 100℃ 미만의 온도에서 경화되는 것을 허용한다. 폴리우레탄을 가교시키기 위해 사용할 수 있는 가교제의 예로는 멜라민, 예를 들어 시안아미드 (Cyanamide) 회사로부터 시판되는 시멜 ™ (Cymel) 303, 시멜 ™ 373, 우레아, 벤조구안아민, 예를 들어 시멜 ™ 1123, 글리콜우릴, 예를 들어 시멜 ™ 1172 및 다관능성 카르보디이미드, 예를 들어 유로켐 (Eurochem)으로부터 시판되는 우카링크 ™ (UCARLINK) XL 29 SE가 포함된다. 본 발명에 사용하기 위해 특히 바람직한 종류의 가교제는 다관능 아지리딘이다. 적합한 다관능 아지리딘의 예로는 US 3,225,013에 개시된 아지리딘이 포함된다. 바람직하게는, 다관능 아지리딘은 삼관능 아지리딘이다. 특별한 예는 트리메틸올 프로판 트리스[3-아지리디닐 프로피오네이트]; 트리메틸올 프로판 트리스[3(2-메틸-아지리디닐)-프로피오네이트]; 트리메틸올 프로판 트리스[2-아지리디닐 부티레이트]; 트리스(1-아지리디닐)포스핀 옥시드; 트리스(2-메틸-1-아지리디닐)포스핀 옥시드; 펜타에리트리톨 트리스-3-(1-아지리디닐 프로피오네이트); 및 펜타에리트리톨 테트라키스-3-(1-아지리디닐 프로피오네이트)이다. 시판되는 다관능 아지리딘으로는 오하이오주 클리브랜드 비.에프. 굳리치 케미칼 캄파니 (B.F. Goodrich Chemical Co.)로부터 상표명 'XAMA-2' (트리메틸올프로판-트리스-(β-(N-아지리디닐)프로피오네이트) 및 'XAMA-7' (펜타에리트 리톨-트리스-(β-(N-아지리디닐)프로피오네이트)로 시판되는 것 및 메사추세츠주 윌밍톤 제네카 레진스 (Zeneca Resins)로부터 상표명 '네오크릴 (NeoCryl) CX-100'로 시판되는 것이 포함된다.

가교제는 일반적으로 폴리우레탄 100 중량부에 대해 5 중량부 내지 15 중량부의 양으로 사용될 것이다.

폴리우레탄 층은 보호 코팅에 통상적으로 사용되는 성분, 예를 들면 항산화제 또는 자외선 방사 안정화제를 추가로 함유할 수 있다. 예를 들면, 다층 시트의 특별한 착색이 요구되는 경우에, 다층 시트의 폴리우레탄 층을 착색할 수 있다. 특히 바람직한 채색 안료는 염색 안료이고, 가장 바람직하게는 수용형 염색 안료이다. 폴리우레탄 층에 첨가하기에 적합한 염색 안료는 수용성 또는 수분산성 결합제와 혼합된 염색 안료를 포함하는 페이스트의 형태일 수 있다. 본 발명의 폴리우레탄 층에 사용할 수 있는 시판되는 염색 안료로는 ISL 케미 게엠베하 (ISL Chemie GmbH)로부터 시판되는 이소버살 ™ (Isoversal) WL 및 바스프 (BASF)로부터 상표명 루코닐 ™ (Luconyl)로 시판되는 염색 안료가 포함된다. 전형적으로, 염색 안료는 폴리우레탄 층의 유익한 성질을 허용불가능한 수치로 감소시키지 않으면서 0.5 phr (백분율) 내지 10 phr의 양으로 폴리우레탄 층에 첨가될 수 있다.

또한, 소광제 (matting agent)를 폴리우레탄 코팅 조성물 중에 사용하여 폴리우레탄 층에 소광제를 제공함으로써, 광택이 없거나 윤이 나지 않는 외관을 다층 시트의 폴리우레탄 표면에 제공할 수 있다. 부가적으로, 소광제는 다층 필름의 마 모 저항성을 향상시킬 수도 있음이 밝혀졌다.

본 발명에 사용하기 위한 소광제는 입자 크기가 약 30 ㎛ 미만, 바람직하게는 약 10 ㎛ 미만인 무기 및 유기 미립자 물질을 포함한다. 소광제는 표면으로부터 잔광(殘光)이 반사될 때 잔광을 산란시키는 역할을 한다. 무기 소광제로는 탄산칼슘; 규산 화합물, 예를 들어 이산화규소, 규산알루미늄 및 규산마그네슘; 점토; 활석; 규조토; 알루미나; 산화아연; 황산칼슘 및 황산바륨이 포함되나, 이에 제한되지 않는다. 유기 소광제로는 합성 중합체, 예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트; 폴리테트라플루오로에틸렌; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리아미드 기재의 미세 왁스, 및 셀룰로스 및 전분과 같은 미립자 형태의 천연물 중합체가 포함되나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명에서, 바람직한 소광제는 실리카 및 규산염과 같은 규산 화합물의 입자를 포함한다.

폴리우레탄 조성물에 포함되는 소광제의 양은 소광제가 많을수록 소광 효과가 증가되는 식으로 마감된 코팅물의 외관에 직접적으로 영향을 준다. 일반적으로 소광제는 고체를 기준으로 0.1 중량% 내지 15 중량%의 양으로 사용된다. 바람직한 범위는 폴리우레탄 층을 형성하기 위한 코팅 조성물의 고체를 기준으로 0.5 중량% 내지 10 중량%이다.

다층 시트는 폴리우레탄 층을 보유하는 중합체성 필름의 주요 면에 반대 쪽인 중합체성 필름의 주요 면에 접착층을 추가로 포함한다. 일반적으로 접착층은 통상적인 이형지 (release liner)로 보호된다. 본 실시양태에 사용하기에 적합한 접착층은 정상적으로 점착성인 감압성 접착제를 포함하는 것이 바람직하다. 후자 가 본 발명에 바람직하다. 특히 적합한 감압성 접착제는 예를 들면, 폴리아크릴레이트, 합성 및 천연 고무, 폴리부타디엔 및 공중합체 또는 폴리이소프렌 및 공중합체를 기재로 한다. 폴리디메틸실록산 및 폴리메틸페닐실록산과 같은 실리콘 기재의 접착제도 사용할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 감압성 접착제는 폴리아크릴레이트-기재의 접착제인데, 이는 폴리아크릴레이트-기재의 접착제가 높은 투명도, UV-안정성 및 노후 저항성과 같은 성질을 제공하기 때문이다. 본 발명에 사용할 수 있는 폴리아크릴레이트 접착제로는 예를 들면, US 4 418 120; US Re 24,906 (울리치 (Ulrich)), US 4 619 867; US 4 835 217 및 WO 87/00189에 기재되어 있는 것이 포함된다. 바람직하게는, 폴리아크릴레이트 감압성 접착제는 C_4-C_{12} 알킬아크릴레이트 및 아크릴산의 가교된 공중합체를 포함한다. 폴리아크릴레이트 감압성 접착제는 로진 에스테르와 같은 점착제도 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 유용한 접착제는 표면과의 접착 결합에 실질적으로 반대 영향을 주지 않는 양으로 제공되는 한, 첨가제, 예를 들어 분쇄 유리, 이산화티타늄, 실리카, 유리 비드, 왁스, 점착제, 저분자량 열가소성 물질, 올리고머 종류, 가소제, 안료, 금속성 박편 및 금속성 분말이 혼입될 수 있다. 일반적으로, 접착층은 25 내지 560 미크론의 두께로 제공된다. 다층 시트를 차체에 도포하는 것과 같은 특정한 적용을 위해서는, 접착제가 초기의 재배치성을 가짐으로써 영구 결합이 형성되기 전에 시트를 원하는 위치에 맞도록 조정할 수 있는 것이 바람직하다. 전형적으로, 이러한 재배치성은 US 3 331 729에 개시된 바와 같이 접착 표면에 미세한 유리 버 블의 층을 제공함으로써 달성할 수 있다.

본 발명의 다층 시트는 두께가 150 ㎛ 이하이고 올레핀-비닐 카르복실산 공중합체의 이오노머로부터 형성된 중합체성 필름의 제1면에, 산 기를 함유하는 폴리우레탄 및 가교제를 포함하는 코팅 조성물을 코팅함으로써 수득할 수 있다. 코팅하기 전에, 바람직하게는 중합체성 필름을 코로나-처리하거나 화염-처리하거나, 또는 별법으로 하나 이상의 프라이머 층을 중합체성 필름에 제공하여 중합체성 필름으로의 폴리우레탄 층의 양호한 코팅성 및 접착성을 보증할 수 있다.

또한, 수성 분산물로부터 폴리우레탄 코팅 조성물을 코팅하는 것도 바람직하다. '수성 분산물'이라는 용어는 분산물 중의 대부분의 유체상이 물로 구성됨을 의미한다. 유체상은 유기 용매, 특히 수혼화성 용매를 추가로 함유할 수 있다. 바람직하게는, 분산물 중의 유체상은 물 60 중량% 이상 및 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상을 함유할 것이다. 코팅 조성물은 전형적으로 가교제 및 염색 안료 및 소광제와 같은 다른 어떤 임의의 화합물을 추가로 함유한다. 코팅 조성물 중 고체의 총량은 전형적으로 25 중량% 내지 50 중량%로 변화될 것이다. 본 발명의 바람직한 실시양태와 관련하여, 고체 80 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 중량% 내지 100 중량%가 폴리우레탄 및 가교제에 의해 형성될 것이다. 코팅 조성물은 일반적으로 5 내지 15 미크론의 건조 두께를 수득하기에 충분한 양으로 도포될 것이다.

중합체성 필름에 폴리우레탄 코팅 조성물을 코팅하기 위해 임의의 통상적인 코팅 기술을 사용할 수 있다. 유용한 코팅 기술의 예로는 메이어 (Meyer) 막대 코 팅, 분무 코팅, 스크린 인쇄, 회전 스크린 코팅 뿐 아니라 그라비어 (gravure) 코팅, 예를 들어 직행 (순행) 그라비어 코팅, 역행 그라비어 코팅 및 오프셋 그라비어 코팅이 포함된다.

코팅된 폴리우레탄 코팅 조성물의 가교결합은 일반적으로 가열에 의해 달성할 것이다. 가열은 직접적인 열을 공급함으로써 또는 간접적으로 예를 들면 적외선 방사에 의해 달성할 수 있다. 전형적으로, 코팅물을 20초 내지 5분 동안 바람직하게는 20초 내지 60초 동안, 50℃ 내지 140℃ 바람직하게는 90℃ 내지 125℃의 온도로 가열하여 충분한 수준의 폴리우레탄 층의 가교결합을 수득한다.

중합체성 필름의 반대면을 접착 코팅 조성물로 코팅하여 중합체성 필름에 접착층을 제공한다. 접착 코팅 조성물은 무용매이거나, 용매를 기재로 하거나, 물을 기재로 할 수 있다. 코팅을 대신하여, 접착층을 중합체성 필름에 적층시킬 수 있다. 접착층은 폴리우레탄 코팅 조성물을 중합체성 필름에 코팅한 후에 또는 폴리우레탄 코팅 조성물을 코팅하기 전에 제공될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 예시되나, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.

실시예

A. 실시예에 사용된 물질

폴리우레탄 예비중합체

네오레즈 ™ R985 - 네덜란드 발비크 아베시아 (네오레진스 (NeoResins))로부 터 시판되는 폴리카르보네이트 에스테르 기재의 폴리우레탄

네오레즈 ™ R960 - 네덜란드 발비크 아베시아 (네오레진스)로부터 시판되는 폴리에스테르 기재의 폴리우레탄

알베르딩크 U 600 A - 폴리에테르 기재의 폴리우레탄, 독일 크레펠트 알베르딩크 볼레이

가교제

네오크릴 ™ CX100 - 다관능 아지리딘 가교제, 네덜란드 발비크 아베시아 (네오레진스)

규산 소광제

아세마트 ™ OK 607 - 2 ㎛, 독일 프랑크푸르트 암 마인 데구싸 휠스 아게 (Degussa Huels AG)로부터 시판되는 처리된 침강 실리카

아세마트 ™ OK 412 - 3 ㎛, 독일 프랑크푸르트 암 마인 데구싸 휠스 아게로부터 시판되는 처리된 침강 실리카

아세마트 ™ OK 520 - 3 ㎛, 독일 프랑크푸르트 암 마인 데구싸 휠스 아게로부터 시판되는 처리된 침강 실리카

아세마트 ™ TS 100 - 4 ㎛, 독일 프랑크푸르트 암 마인 데구싸 휠스 아게로부터 시판되는 비처리된 침강 실리카

기타

이소버살 WL - 20449/9177, 흑색 안료 페이스트, 30% 안료 함량, 독일 퀴르텐 (Kuerten) ISL 케미

콜라닐 (Colanyl) PR 130, 흑색 안료 페이스트, 30% 안료 함량, 독일 프랑크푸르트 클래리언트 (Clariant) (독일) 게엠베하로부터 시판됨

B. 시험 방법

광택

수동 광택 계측기 (독일 게레트스리드 (Geretsried) 비크 가드너 게엠베하 (Byk Gardner Gmbh)로부터 모델 마이크로-TRI-글로스로서 시판됨)를 이용하여 DIN (Deutsche Industrie Norm; 독일 공업 규격) 67530에 따라 광택을 측정하였다. 측정각은 60 ° 이었다.

플래깅

본 시험은 접착제-코팅된 필름이 차의 문 기둥 또는 창문 기둥 주위에 접착될 수 있는지 및 백킹에 의해 발휘되는 회복력을 받으면서 접착 상태로 유지될 수 있는지의 여부를 결정하기 위해 고안되었다.

실시예 1에 사용된 방법에 따라 제조된 흑색 접착제-코팅된 필름의 2.54 cm 너비의 샘플을 두께가 약 1 mm인 알루미늄 패널에 접착하였다. 샘플의 길이는 약 8 cm이었다. 손의 압력으로 고무-코팅된 롤러를 이용하여 샘플을 알루미늄 시험 패널에 접착하였다. 필름 약 1 cm 길이를 알루미늄 패널의 가장자리를 지나도록 연장시켰다. 접착된 샘플을 24시간 동안 23℃ 및 50% 상대 습도에서 조절하였다.

패널의 가장자리를 지나 연장된 필름의 부분을 2 mm가 연장되어 남도록 트리밍하였다. 이어서, 1 mm는 알루미늄 패널의 가장자리 (두께)를 덮고, 1 mm는 시험 패널의 더 낮은 (반대쪽) 표면에 접착되도록, 2 mm 연장부로 알루미늄

패널의 가장자리 주위를 랩핑하였다. 시험 패널의 가장자리 및 더 낮은 표면에서의 필름은 상기와 같은 고무 코팅된 수동 롤러로 아래로 롤링되었다.

접착된 샘플을 23℃ 및 50% 상대 습도에서 24시간 동안 방치하였다. 이어서, 샘플을 가장자리 (알루미늄 패널의 가장자리는 필름의 2 mm 연장부에 의해 랩핑됨)에서 알루미늄 패널로부터의 접착제-코팅된 필름의 리프팅 (플래깅)에 대해 관찰하였다.

합격 = 24시간 후 리프팅 없음

불합격 = 접착제-코팅된 필름의 랩핑 부분이 부분적 또는 전체적으로 리프팅됨

용매 저항성

접착제-코팅된 필름의 적용 샘플을 아틀라스 일렉트릭 디바이시즈 캄파니 (Atlas Electric Devices Co) (미국 일리노이주 시카고)로부터 모델 CM5로서 시판되는 미국 섬유 화학 염색자 협회 (American Association of Textile Chemists and Colorists) (A.A.T.C.C.) 마찰견뢰도 시험기 (crockmeter)에 장착하였다. 마찰 시험은 A.A.T.C.C. 시험 방법 8 - 1972에 따라 수행하였다.

시험에 사용되는 3개의 시험 유체는 각각 메틸 이소부틸케톤 (MIBK), 이소프로필 알콜 (IPA) 및 고급 옥탄 가솔린이었다.

경화 폴리우레탄 탑-코트를 보유하는 치수가 5.1 cm x 12.7 cm (2 인치 x 5 인치)인 접착제-코팅된 필름의 샘플을 알루미늄 패널에 접착시키고, 패널을 A.A.T.C.C. 마찰견뢰도 시험기에 장착하였다. 시험 유체로 포화된 탈지면을 마찰 천으로 사용하였다. 용매로 적신 면 (cotton)을 이용하여 이소프로필 알콜 (IPA)로 400 주기, 고급 옥탄 가솔린으로 200 주기 또는 메틸이소부틸케톤 (MIBK)으로 50 주기 동안 샘플 표면을 마찰시켰다.

용매 저항성을 하기 등급에 따라 가시적으로 서열화하였다:

4 = 시험 후 가시적인 흔적 없음

3 = 가시적인 흔적이 경미함

2 = 실질량의 표면 코팅이 제거됨

1 = 중합체성 필름 백킹으로 관통하여 완전히 마찰됨

마모 (마찰견뢰도 시험기)

치수가 5.1 cm x 12.7 cm (2 인치 x 5 인치)인 접착제-코팅된 필름의 샘플을 시험 플레이트에 접착한 후, 아틀라스 일렉트릭 디바이시즈 캄파니 (미국 일리노이주 시카고)로부터 모델 CM5로서 시판되는 미국 섬유 화학 염색자 협회 (A.A.T.C.C.) 마찰견뢰도 시험기에 장착시켰다. 마찰 시험은 A.A.T.C.C. 시험 방법 8 - 1972에 따라 수행하였다.

탈지면을 마찰 천으로 사용하였다. 샘플 표면을 탈지면 패드로 총 400 주기 동안 마찰시켰다.

마모 저항성을 하기 등급에 따라 가시적으로 서열화하였다:

4 = 시험 후 가시적인 흔적 없음

3 = 가시적인 흔적이 경미함

2 = 실질량의 표면 코팅이 제거됨

1 = 중합체성 필름 백킹으로 관통하여 완전히 마찰됨

테이버 (Taber) 마모

테이버 인더스트리즈 (Taber Industries) (뉴욕 토나완다)로부터 시판되는 테이버 마모 테스터 모델 5150을 이용하여 ISO DIS 4586-2에 따라 테이버 마모 시험을 수행하였다.

상기 시험에서 휠 CS 17을 이용하였고, 시험은 200 주기 동안 수행하였다. 적재 중량은 500 g이었다. 시험 결과를 하기 등급에 따라 가시적으로 서열화하였다:

3 = 흑색 탑-코트의 가시적인 마모가 경미함

2 = 실질량의 표면 코팅이 제거됨

1 = 중합체성 필름 백킹으로 관통하여 완전히 마찰됨

가속화된 풍화 (Xe)

알루미늄 패널에 접착된 접착제-코팅된 필름의 샘플을 23℃ 및 50% 상대 습도에서 24시간 동안 조절한 후에, 아틀라스 일렉트릭 디바이시즈 캄파니 (미국 일리노이주 시카고)로부터 시판되는 제논 (Xenon) 내풍화계측기 (weatherometer)에 장착하였다. 작동 온도: 65℃, ASTM 주기 E 42, 각 주기는 102분의 빛, 그 후 18분의 빛 및 물 분무를 포함함. 노출 기간은 2000시간이었다.

합격 = 시험 주기 후 가시적인 변화 없음

불합격 = 표면의 광택 특성, 색상 변화, 필름 크래킹, 접착력 손실 및(또는) 재료로부터의 리프팅에 실질적인 변화 있음

박리 접착력, 180 °

쯔빅크 게엠베하 (Zwick GmbH) (독일, 울름)로부터 모델 Z 010으로서 시판되는 인장 시험기를 이용하여 ASTM D 1000에 따라 박리 접착력을 측정하였다. 인장 시험기의 물림쇠 (jaw)를 300 mm/분으로 떼내었다. 박리 접착을 위해 알루미늄 패널에 접착된 샘플은 폭이 25.4 mm이었다. 체류 시간은 23℃ 및 50% 상대 습도에서 24시간이었다.

수축

폭이 2.54이고 길이가 250 mm 초과인 접착제 코팅된 필름의 샘플을 고무-코팅된 롤러와 손의 압력을 이용하여 길이가 250인 알루미늄 시험 플레이트에 접착시켰다. 샘플을 시험 패널의 길이와 정확히 매치되는 길이로 트리밍하였다. 접착된 샘플을 23℃에서 24시간 동안 저장하였다. 접착된 필름상에서 200 mm의 길이를 측정하고, 측정된 길이의 각 끝에서, 2개의 작은 부분을 필름 샘플의 가장자리에서 서로 200 mm의 간격으로 절단하였다.

접착된 샘플을 120℃에서 30분 동안 강제 통풍 오븐에 두었다. 이어서, 샘플을 꺼내어 23℃에서 2시간 동안 냉각시켰다. 2개의 절단부 사이의 간격을 측정하여 최종 길이를 mm 단위로 수득하고, 하기의 방식으로 200 mm의 원래 길이와 비교하였다:

수축률 (%) = [(200 mm - 최종 길이 (mm)) / 200 mm] x 100

실시예 1

아연 양이온 (듀폰으로부터 설린 ™ 1705-1로 시판됨)으로 부분적으로 중화된 에틸렌-메타크릴산 공중합체 및 안정화 패키지의 혼합물을 포함하는 100 ㎛ 필름을 압출시킴으로써 기재 필름을 제조하였다. 필름 압출에 사용된 조성물은 중합체 수지 제조업자가 추천하는 것과 유사하고 한 쌍의 자외선 방사 관찰기, 부자유 (hindered) 아민 광 안정화제 및 항산화제를 포함하는 자외선 방사 안정화 패키지를 포함한다.

통상적인 압출 방법을 이용하여, 혼합물을 비처리된 폴리에스테르 담체 (독일 비스바덴 미쯔비시 폴리에스테르 필름 게엠베하 (Mitsubishi Polyester Film GmbH)로부터 시판되는 23 ㎛ 호스타판 ™ (Hostaphan))로 압출시켰다. 생성된 필름은 부드러운 면 (폴리에스테르 담체와 인접함) 및 압출 공정 후 압출된 중합체 용융물과 강철 캐스팅 롤의 접촉으로 제공된 거친 면을 갖는다. 냉각 후, 필름을 폴리에스테르 담체로부터 스트리핑하고, 말아 올렸다.

이어서, 이렇게 제조된 필름의 양 면을 필름의 표면 에너지가 56 dyne/cm ^{2} 이상이도록 대기 분위기에서 코로나 처리하였다.

이어서, 기재 필름의 거친 면에 에틸 아세테이트 중 40% 고체로 용해된 이소옥틸 아크릴레이트 (IOA), 메틸 아크릴레이트 (MA) 및 아크릴산 (AA)을 70 : 22.5 : 7.5의 중량비로 포함하는 아크릴성 감압성 접착제 (PSA) 33 g/m ^{2} 층을 제공하였다. 접착제는 열 가교제 (2-메틸 아지리딘)를 건조 접착제 100부를 기준으로 3.8 중량%의 양으로 포함하

였다. 나이프-코팅기를 이용하여 접착제를 에틸 아세테이트 용액에서 백킹으로 적용시키고, 강제 통풍 오븐에서 건조하였다. PSA 층을 실리콘-코팅지를 포함하는 제거가능한 접착제-반발 이형지로 보호하였다.

폴리카르보네이트-기재의 폴리우레탄 예비중합체 (네덜란드 발비크 아베시아 네오레진스로부터 네오레즈 R 985로 시판됨) 100부를 기준으로 코팅 조성물을 제조하였다. 먼저 가교제 (네덜란드 발비크 아베시아 네오레진스로부터 네오크릴 CX 100으로 시판됨)를 3.5부의 양으로 첨가하고, 혼합물을 400-800 rpm에서 5분 동안 교반하였다. 두번째로, 흑색 안료 페이스트 (독일 퀴르텐 ISL 케미로부터 이소버살 WL 21 20449-9177로 시판됨)를 7.70부의 양으로 첨가하고, 혼합물을 400-800 rpm에서 5분 동안 교반하였다.

마지막으로, 에어 프로덕츠 케미칼 디비전 유럽 (Air Products Chemical Division Europe) (네덜란드 우트레흐트 (Utrecht))으로부터 시판되는 계면활성제 서피놀 (SURFYNOL) 485 1.14 중량부를 첨가하고, 400-800 rpm에서 15분 동안 교반하였다. 마감된 코팅 혼합물을 24시간 동안 방치한 후 코팅하였다.

이어서, 이렇게 제조된 코팅 조성물을 실험실 규모의 나이프-코팅기를 이용하여 접착제가 없는 설린 ™ 기재 필름의 면 (부드러운 면)에 40 ㎛의 습윤 코팅 중량으로 도포하였다. 이어서, 코팅된 기재 시트를 23℃에서 1분 동안 방치한 후, 110℃에서 60초 동안 강제 통풍 오븐에 둠으로써 코팅 조성물을 경화시켰다.

이어서, 하기 시험 방법에 요약한 절차에 따라, 완성된 접착제-코팅된 흑색 보호 필름을 시험하였다. 본 실시예는 폴리우레탄-기재의 탑-코트에 소광제가 없어 높은 광택의 흑색 필름과 상응하는 필름을 나타내었다.

탑-코트의 화학 조성물 및 접착제 코팅된 시트의 전체적인 구성을 표 1에 요약하였다.

접착제-코팅된 필름의 180 ° 박리 접착력을 측정한 결과, 35.8 N/2.54 cm이었다. 접착제-코팅된 흑색 보호 필름의 다른 성질은 표 2에 나타내었다.

실시예 2-3

흑색 코팅 조성물 중 폴리우레탄 예비중합체의 화학 성질을 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 유사한 방식으로 실시예 2 및 3을 제조하였다. 표 1에 요약한 바와 같이, 폴리카르보네이트-기재의 폴리우레탄 대신에 각각 폴리에테르 및 폴리에스테르 기재의 폴리우레탄을 사용하였다.

실시예 4-6

계면활성제를 생략하고 다양한 양의 열분해법 실리카를 실시예 4-6에 각각 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1을 반복하여 흑색 무광택 외관을 가진 필름을 제조하였다. 열분해법 실리카 (독일 프랑크푸르트 데구싸 휠스 아게로부터 시판되는 아세마트 ™ OK 412)를 2.5, 4.0 및 8.0 중량%의 양으로 첨가하였다.

구체적으로는, 네오레즈 100부를 취하고, 먼저 열분해법 실리카와 혼합하였 다. 혼합물을 2000 rpm에서 약 4분 동안 교반하였다. 두번째로, 가교제를 첨가한 후, 안료 페이스트를 첨가하였다. 상기 혼합물을 200 rpm에서 약 10분 동안 교반하였다.

실시예 7-9

두번째 실리카 소광제를 사용한 것을 제외하고 실시예 4-6을 반복하였다. 조성물을 표 1에, 시험 결과를 표 2에 요약하였다.

실시예 10-12

세번째 실리카 소광제를 사용한 것을 제외하고 실시예 4-6을 반복하였다. 조성물을 표 1에, 시험 결과를 표 2에 요약하였다.

실시예 13-14

흑색 코팅 조성물 중 폴리우레탄 예비중합체의 화학 성질을 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 5와 유사한 방식으로 실시예 13 및 14를 제조하였다. 표 1에 요약한 바와 같이, 폴리카르보네이트-기재의 폴리우레탄 대신에 각각 폴리에테르 및 폴리에스테르 기재의 폴리우레탄을 사용하였다.

비교예 1-3

4.0 중량% 실리카를 포함하는 실시예 3의 폴리카르보네이트-기재의 폴리우레탄 코팅 조성물을 실시예 1-10의 설린 ™ 필름과 대략 동일한 두께를 갖는 4개의 다른 중합체성 필름 백킹에 적용시켰다. 비교예 1-3에서 백킹으로서 사용된 중합체성 필름은 각각 폴리프로필렌 (PP), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 및 폴리에틸렌테 레프탈레이트 (PET)였다.

시험 결과를 표 2에 요약하였다. 비교예 1-3은 플래깅 시험에 불합격이었다.

비교예 4

중합체성 필름 백킹의 두께가 100 ㎛이 아니라 250 ㎛인 것을 제외하고, 실시예 5와 유사한 방법으로 비교예 4를 제조하였다. 표 2에 나타낸 바와 같이 접착제-코팅된 필름은 플래깅 시험에 불합격이었다.

[표 1]

실시예	수지 유형	수지 상표명	열분해법 실리카 상표명	열분해법 실리카 양, 중량%	백킹 유형	백킹 두께, ㎛
1	PCARB	네오레즈 R 985	--	0	설린 ™	100
2	PETH	알베르딩크 U600A	--	0	설린 ™	100
3	PEST	네오레즈 R 960	--	0	설린 ™	100
4	PCARB	네오레즈 R 985	OK 412	2.5	설린 ™	100
5	PCARB	네오레즈 R 985	OK 412	4.0	설린 ™	100
6	PCARB	네오레즈 R 985	OK 412	8.0	설린 ™	100
7	PCARB	네오레즈 R 985	OK 520	2.5	설린 ™	100
8	PCARB	네오레즈 R 985	OK 520	4.0	설린 ™	100
9	PCARB	네오레즈 R 985	OK 520	8.0	설린 ™	100
10	PCARB	네오레즈 R 985	TS 100	2.5	설린 ™	100
11	PCARB	네오레즈 R 985	TS 100	4.0	설린 ™	100
12	PCARB	네오레즈 R 985	TS 100	8.0	설린 ™	100
13	PETH	알베르딩크 U600A	OK 412	4.0	설린 ™	100
14	PEST	네오레즈 R 960	OK 412	4.0	설린 ™	100
C1	PCARB	네오레즈 R 985	OK 412	4.0	PP	115
C2	PCARB	네오레즈 R 985	OK 412	4.0	LDPE	100
C3	PCARB	네오레즈 R 985	OK 412	4.0	PET	100
C4	PCARB	네오레즈 R 985	OK 412	4.0	설린 ™	250

[표 2]

실시예	광택	플래깅	노후 (Xe)	용매 저항성			마모 (마찰견뢰도시험기)	테이버 마모	수축률 %
				IPA	가솔린	MIBK	면		
1	95.1	P	P	4	4	4	3	3	0.30
2	93.2	--	--	1	1	--	1	--	--
3	101.9	--	--	2	4	--	2	--	--
4	28.4	P	P	3	3	4	4	3	0.30
5	17.3	P	P	4	3	4	4	3	0.18
6	6.9	--	P	4	3	4	4	3	0.33
7	36.4	--	--	--	--	3	--	--	--
8	21.1	P	--	3	3	3	4	3	0.38
9	8.5	--	--	--	--	--	--	--	--
10	28.5	--	--	--	--	--	--	--	--
11	17.3	P	--	3	3	3	4	3	0.38
12	7.5	--	--	--	--	--	--	--	--
13	18.3	P	--	2	1	3	3	3	0.05
14	28.1	P	--	1	2	3	3	3	0.25
C1	21.6	F	--	--	--	3	--	2	0.10
C2	22.9	F*	--	--	--	3	--	2	0.25
C3	21.0	F	--	--	--	3	--	1	0.05
C4	--	F	--	4	3	--	--	--	--

-- 측정하지 않음

* 필름과 접착제 사이에서 불합격

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(i) 두께가 150 μm 이하이고 올레핀-비닐 카르복실산 공중합체의 이오노머로부터 형성된 중합체성 필름, (ii) 중합체성 필름의 제1면에 산 기를 함유하는 폴리우레탄과 가교제의 가교 반응 생성물을 포함하는 가교된 폴리우레탄 층 및 (iii) 제1면과 반대쪽인 중합체성 필름의 제2면에 접착층을 포함하는 다층 시트.

청구항 2.
제1항에 있어서, 산 기를 보유하는 폴리우레탄이 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카르보네이트 폴리아민과 지방족 폴리이소시아네이트의 반응 생성물을 포함하는 폴리카르보네이트 기재의 폴리우레탄을 포함하는 다층 시트.

청구항 3.
제1항에 있어서, 가교된 폴리우레탄 층이 평균 입자 크기가 10 μm 이하인 소광제를 포함하는 다층 시트.

청구항 4.
제3항에 있어서, 소광제가 실리카 소광제를 포함하는 다층 시트.

청구항 5.
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 필름이 에틸렌/아크릴산 공중합체 또는 에틸렌/메타크릴산 공중합체의 이오노머로부터 형성된 다층 시트.

청구항 6.
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 접착층이 정상적으로 점착성인 감압성 접착층을 포함하는 다층 시트.

청구항 7.
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 가교제가 다관능 아지리딘인 다층 시트.

청구항 8.
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 산 기를 보유하는 폴리우레탄의 산가가 15 mg KOH/g 이상인 다층 시트.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 다층 시트를 문 기둥 또는 창문 기둥에 부착시킨 전동 차량.

청구항 10.
(a) 두께가 150 ㎛ 이하이고 올레핀-비닐 카르복실산 공중합체의 이오노머로부터 형성된 중합체성 필름을 제공하는 단계;

(b) 상기 중합체성 필름의 제1면에 산 기를 함유하는 폴리우레탄 및 가교제를 포함하는 조성물을 도포하는 단계;

(c) 상기 제1면과 반대쪽인 상기 중합체성 필름의 제2면에 접착층을 도포하는 단계; 및

(d) 폴리우레탄 층의 가교반응을 유발하는 단계

를 포함하는 다층 시트의 제조 방법.

청구항 11.
제10항에 있어서, 폴리우레탄을 포함하는 조성물이 평균 입자 크기가 10 ㎛이하인 소광제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12.
제10항 또는 제11항에 있어서, 폴리우레탄을 포함하는 조성물이 수용형 (aqueous borne)인 방법.