



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월06일
 (11) 등록번호 10-0782421
 (24) 등록일자 2007년11월29일

(51) Int. Cl.
B32B 7/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7009817
 (22) 출원일자 2003년07월24일
 심사청구일자 2006년06월29일
 번역문제출일자 2003년07월24일
 (65) 공개번호 10-2003-0070614
 (43) 공개일자 2003년08월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2001/021079
 국제출원일자 2001년06월29일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/58945
 국제공개일자 2002년08월01일
 (30) 우선권주장
 09/769,703 2001년01월25일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US5216826A
 W000/05305
 EP0826482A

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
 미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
콜라자리차드
 미국미네소타주55133-3427
 세인트폴피.오.박스33427
요한센하이네
 미국미네소타주55133-3427
 세인트폴피.오.박스33427
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
강승욱, 김성기

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김용일

(54) 정합성 다층 시이트 재료

(57) 요약

본 발명은 필름, 접착제 층 및 임의의 박리 라이너를 포함하는 다층 시이트 재료에 관한 것이다. 필름은 실질적으로 비결정질인 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 혼합물이고, 연화점, E-모듈러스, 신장율 및 잔류 응력을 비롯한 특정한 물리적 특성을 지닌다.

(72) 발명자

콘래드사빈

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

리부렌

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 혼화물의 필름으로서, 상기 폴리에스테르는, 필름이 40℃ 내지 80℃ 범위 내의 온도에서 연화될 수 있고, 실온에서 70 N/mm² 내지 1000 N/mm² 범위 내의 E-모듈러스, 실온에서 50% 이상의 파단 신장율 및 60℃에서 40% 미만의 잔류 응력(%)을 나타내도록 비결정질이고, 상기 필름은 제1 주표면과 제2 주표면을 갖는 것인 필름, 및 (ii) 상기 필름의 제1 주표면 상의 접착제 층을 포함하는 다층 시이트 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 박리 라이너를 더 포함하는 것인 다층 시이트 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 폴리에스테르의 Tg가 26℃ 미만이고, 제2 폴리에스테르의 Tg가 24℃ 이상인 다층 시이트 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 필름은 실온 내지 60℃에서 84% 이상의 E-모듈러스 강하율(%)을 나타내는 것인 다층 시이트 재료.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 필름은 60℃에서 15% 미만의 변형 회복률(%)을 나타내는 것인 다층 시이트 재료.

청구항 6

(a) 제1항 또는 제2항에 기재된 다층 시이트 재료를 제공하는 단계, 및 (b) 다층 시이트 재료의 필름의 제2 주표면을 디자인으로 이미지화시켜서 이미지화된 그래픽 필름을 형성시키는 단계를 포함하는, 그래픽 필름에 디자인을 제공하는 방법.

청구항 7

필름이 이미지화되어 있는, 제1항 또는 제2항에 기재된 다층 시이트 재료를 포함하는 이미지화된 그래픽 필름.

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

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 정합성 다층 시이트 재료, 이것의 제조 방법 및 이것의 그래픽 필름으로서 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그래픽 필름에 디자인을 제공하는 방법 뿐만 아니라 기재의 표면에 그래픽 디자인을 제공하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 그래픽 필름은, 예를 들면 광고 또는 장식 목적으로, 예를 들면 디자인, 예컨대 이미지, 그래픽, 텍스트 및/또는 정보를 창문, 빌딩, 포장도로 또는 차량, 예컨대 자동차, 밴, 버스, 트럭, 스트리트카 등에 부착하는 데 사용된다. 상기 언급된 기재들, 예를 들면 차량들의 다수의 표면, 예컨대 리벳 덮는(overlaying) 평평한 표면, 파형 패널, 만곡부(curvatures) 또는 다양한 표면 모듈딩(예, 차체 측부, 구조 또는 장식 모듈딩)은 불규칙하고/하거나 불균일하다.

<3> 그래픽 필름은, 필름이 곡선부 또는 돌출부 주위로 신장될 수 있거나, 필름을 파열시키거나 탈층화시키는 일 없이(정합성 있게) 함입부 내로 하향 가압될 수 있도록, 기재 표면 상의 곡선부, 함입부(depressions) 또는 돌출부를 수용하는 필름을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 결과적으로 기재 표면으로부터 탈적층화되거나 박리되는 일 없이(평하고 터지는 일 없이) 불규칙한 표면 및/또는 불균일한 표면 위로 부착될 수 있는 필름을 갖는 것이 바람직하다. 더구나, 그래픽 필름은 이미지화 가능하고(즉, 인쇄 및/그래픽을 위한 수용성(receptive) 표면을 갖고), 실외 용도에 우수한 내후성을 나타낸다.

<4> 폴리비닐 클로라이드(PVC) 필름은 통상적으로 그래픽 필름을 비롯한 광범위하게 다양한 용도에 사용한다. PVC는 그러한 용도에 유리한 많은 특성을 갖는다. 예를 들면, PVC 그래픽 필름은 기재, 예를 들면 차량의 외장 상에 존재하는 다양한 토포그래피(topography)에 대하여 정합성을 갖는다. 그러나, PVC 필름 및 이것의 그래픽 필름으로서 용도는 다수의 단점을 겪고 있다. 일반적으로, 할로젠 함유 플라스틱의 용도는 여러 환경적 이유로 바람직하지 못하다. PVC 필름의 또 다른 단점은 그러한 필름 내에 가소제의 사용을 수반한다는 점이다. 가소제는 전

형적으로 그러한 필름을 보다 가요성이 있고 보다 정합성이 있게 제조하기 위해서 PVC 그래픽 필름에 필요하다. 그러나, 가소제는 필름 내에서 이동할 수 있는데, 그러한 이동은 필름의 성능을 변화시킬 수 있다. 게다가, 그러한 가소제는 인접한 접착제 층을 열화시키는데, 이는 기재의 표면에 대한 필름의 접착성을 감소시킨다. PVC 그래픽 필름의 또 다른 단점은 필름이 부착 후 평하고 터지는 경향이 있다는 것이다.

- <5> 폴리올레핀 필름 및 이것의 상응하는 그래픽 필름으로서 용도는 폴리올레핀 필름이 전형적으로 할로겐 또는 가소제를 함유하지 않는다는 점에서 유리하긴 하지만, 폴리올레핀 필름은 이미지화하기 어려우므로, 추가의 이미지 수용층, 예컨대 잉크 수용층, 토너 수용층, 프라이머층 등의 부착을 필요로 한다. 게다가, PVC 그래픽 필름과 같은 폴리올레핀 그래픽 필름은 평하고 터지는 경향을 나타낸다.
- <6> 평하고 터지는 현상(popping-up)은 전형적으로 부착 중에 불규칙한 표면 위치에서 그래픽 필름 내의 잔류 응력의 존재로 인하여 발생하며, 상기 응력은 접착제의 유지력을 초과한다. 평하고 터지는 현상의 문제점을 최소화하기 위한 종래의 시도에 있어서, 그래픽 필름은 고도의 유지력을 제공하기 위해 고도의 점착성 접착제를 구비하고/하거나, 필름을 충분히 이완시키기 위해 100℃ 이상의 상대적으로 매우 높은 온도에서 기재 표면 상에 부착한다.

발명의 상세한 설명

- <7> 발명의 개요
- <8> 불균일한 표면 및/또는 불규칙한 표면에 결합될 수 있고 공지된 제품 또는 필름 재료가 지니지 못한 다양한 특성을 가질 수 있는, 특히 그래픽 용도에 사용하기 위한 시이트 재료 및/또는 필름에 대한 수요가 여전히 계속되고 있다. 또한, 비용 면에서 효과적이고 간편한 방식으로 그러한 시이트 재료를 생산하고자 하는 요구도 존재한다. 또한, 시이트 재료는 우수한 인쇄성을 나타내고, 실외 용도에 적합하며, 불균일한 기재 표면에 보다 우수하게 정합되는 것이 바람직하다.
- <9> 특히, 상대적으로 온화한 가열, 예를 들면 온도 약 40℃ 내지 약 80℃의 부착 하에 부착하기가 용이하고, 그러한 부착 온도에서 낮은 잔류 응력을 나타내며, 동시에 실온에서 우수한 취급용이성을 나타낼 수 있는 시이트 재료를 제공하는 것이 바람직하다.
- <10> 본 발명자들에 의해 밝혀진 바에 의하면, 우수한 취급용이성 뿐만 아니라 불규칙한 기재 표면 상으로 온화한 가열 매개된 부착의 용이성은 적어도 2가지 실질적으로 비결정질 폴리에스테르를 포함하는 혼화물을 포함하고 있는 시이트 재료용 베이스 필름을 제공함으로써 실현할 수 있다. 또한, 본 발명자들에 의해 밝혀진 바에 의하면, 적어도 2가지 실질적으로 비결정질 폴리에스테르를 포함하는 혼화물을 포함하고 있는 필름은 60℃에서 우수한 응력 이완 특성을 갖고 있으며, 그러한 필름을 포함하는 시이트 재료는 기재 표면 상에 부착한 후 평하고 터지는 현상에 대한 낮은 경향을 나타낸다. 또한, 그러한 필름은 디자인에 의해 용이하게 인쇄되거나 부착될 수 있다.
- <11> 따라서, 본 발명은
- <12> (i) 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 혼화물의 필름으로서, 상기 폴리에스테르는, 필름이 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내의 온도에서 연화될 수 있고, 실온에서 70 N/mm² 내지 1000 N/mm² 범위 내의 E-모듈러스, 실온에서 50% 이상의 과단 신장을 및 60℃에서 40% 미만의 잔류 응력(%)을 나타내도록 실질적으로 비결정질이고, 상기 필름은 제1 주표면과 제2 주표면을 갖는 것인 필름,
- <13> (ii) 상기 필름의 제1 주표면 상의 접착제 층, 및
- <14> (iii) 임의로 박리 라이너
- <15> 을 포함하는 다층 시이트 재료를 제공한다.
- <16> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료는 실온에서(즉, 23℃, 바람직하게는 50% 상대 습도에서) 비닐계 필름 또는 시이트 재료와 유사한 매우 우수한 취급용이성을 유리하게 나타낸다. 또한, 본 발명에 따른 다층 시이트 재료는 상대적으로 온화한 가열의 부착 하에, 예를 들면 가열 총(heat gun)을 사용하는 부착 하에 용이하게 연화될 수 있으므로, 불균일한 기재 표면 및/또는 불규칙한 기재 표면에, 예를 들면 수작업 또는 표준 압착기(squeegee)를 이용하여 용이하게 부착할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 정합성 시이트 재료를 생성시키기 위해서 첨가된 가소제의 존재를 필요로 하지 않는다. 상기 필름은 실질적으로 어떠한 가소제도 함유하지 않는 것이 바람직하다. "실질적으로 어떠한 가소제도 함유하지 않는"이라는 표현은 필름이 필름의 총중량을

기준으로 0.25 중량% 미만의 가소제를 함유한다는 것을 의미한다. 필름은 가소제를 전혀 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다.

- <17> 또한, 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 60℃에서 우수한 응력 이완 특성을 나타내므로, 본 발명에 따른 다층 시이트 재료는 불균일한 표면 및/또는 불규칙한 표면 상에 부착한 후 평하고 터지는 경향을 유리하게도 낮게 나타낸다. 특히, 고도의 접착성 접착제의 도포는 평하고 터지는 현상을 최소화시키기 위해 반드시 필요한 것이 아니므로, 약하게 접착하는 제거 가능하고/하거나 재배치 가능한 접착제는 효과적으로 도포할 수 있다. 그러한 접착제를 함유한 시이트 재료는 단기간 또는 비영구적 용도에 매우 바람직하다.
- <18> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은, 이미지 수용성이 이미지 수용층의 부착을 통해 추가로 강화될 수 있긴 하지만, 일반적으로 추가 층 없이 직접 이미지화 가능하다. 특히, 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 필름 표면 상에 추가 이미지 수용층을 부착하는 일 없이 표준 잉크 및/또는 토너를 사용하여 통상적인 스크린 인쇄 기법 및 정전기 인쇄 기법에 의해 직접 이미지화할 수 있는 것이 유리하다.
- <19> 따라서, 본 발명의 다른 양태는 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 그래픽 필름으로서 용도 뿐만 아니라 본 발명에 따른 다층 시이트 재료를 포함하는 이미지화된 그래픽 필름의 제공이며, 여기서 필름은 이미지화된다.
- <20> 본 발명의 추가 양태는 다음과 같은 단계들, 즉
- <21> (a) 본 발명에 따른 다층 시이트 재료를 제공하는 단계, 및
- <22> (b) 다층 시이트 재료의 필름의 제2 주표면을 디자인으로 이미지화시키는 단계
- <23> 를 포함하는, 그래픽 필름에 디자인을 제공하는 방법이다.
- <24> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료는 우수한 내후성을 나타내므로, 실외 용도에 유리하게 적합하다.
- <25> 본 발명의 추가 양태는 다음과 같은 단계들, 즉
- <26> (a) 본 발명에 따른 다층 시이트 재료를 제공하는 단계,
- <27> (b) 다층 시이트 재료의 필름의 제2 주표면을 디자인으로 이미지화시켜서 이미지화된 그래픽 필름을 형성시키는 단계, 및
- <28> (c) 이미지화된 그래픽 필름을 기재의 표면 상에 부착하는 단계
- <29> 를 포함하는, 기재에 그래픽 디자인을 제공하는 방법이다.
- <30> 기재에 본 발명에 따른 그래픽 디자인을 제공하는 대안적인 방법은 본 발명에 따른 이미지화된 그래픽 필름을 기재의 표면 상에 부착하는 단계를 포함한다.
- <31> 상기 방법들 뿐만 아니라 이미지화된 그래픽 필름의 부착은 불규칙한 표면 및/또는 불균일한 표면을 갖고 있는 기재에 특히 유리하다. 본 발명의 추가 양태는 기재에 접촉되어 있는 이미지화된 그래픽 필름의 제공을 포함하는데, 기재에 접촉되어 있는 이미지화된 그래픽 필름 뿐만 아니라 이미지화된 그래픽 필름을 포함하는 차량에 있어서, 이미지화된 그래픽 필름은 실외 환경에 노출된다.
- <32> 또한, 본 발명은 다음과 같은 단계들, 즉
- <33> (a) 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 혼화물의 필름을 제공하는 단계로서, 상기 폴리에스테르는, 필름이 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내의 온도에서 연화될 수 있고, 실온에서 70 N/mm² 내지 1000 N/mm² 범위 내의 E-모듈러스, 실온에서 50% 이상의 파단 신장율 및 60℃에서 40% 미만의 잔류 응력(%)을 나타내도록 실질적으로 비결정질이고, 상기 필름은 제1 주표면과 제2 주표면을 갖는 것인 단계,
- <34> (b) 필름의 제1 주표면 상에 접착제 층을 도포하는 단계, 및
- <35> (c) 임의로, 접착제 층을 박리 라이너로 피복하여 다층 시이트 재료를 형성시키는 단계
- <36> 를 포함하는, 다층 시이트 재료의 제조 방법을 제공한다.
- <37> WO 00/5305호에는 둘다 용점이 약 93℃ 이상인 제1 중합체와 제2 중합체의 혼화물을 포함하는 테이프 배킹 조성물 뿐만 아니라 그러한 테이프 배킹 조성물을 포함하는 가요성 필름이 제안되어 있다. 2가지 중합체에 대해서 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 및 폴리아미드 중합체가 설명되어 있다. 그러나, 결정도에 대하여 최

적화되어 있고, 상승된 온도를 수반하는 용도, 예컨대 자동차 페인트 마스킹 테이프 용도에 유용할 것으로 설명되어 있는 개시된 필름은 적어도 93℃까지의 온도에 대하여 내열성을 갖는다.

<38> 본 발명에 관한 상세한 설명

<39> 본 발명의 다층 시이트 재료는 필름, 필름의 하나의 주표면 상의 접착제 층, 및 임의로 접착제 층 상의 박리 라이너를 포함한다.

<40> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 혼합물을 포함하고, 상기 폴리에스테르는 실질적으로 비결정질이다. 실질적으로 비결정질 폴리에스테르는, 바람직하게는 시험 방법 DIN 53 765에 따라 수행한 시차 주사 열량법(DSC: Differential Scanning Calorimetry)으로 측정했을 때, 바람직하게는 11% 미만, 보다 바람직하게는 약 6% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 1% 미만의 결정도를 갖는 폴리에스테르를 포함한다. 실질적으로 비결정질 폴리에스테르는, 바람직하게는 시험 방법 DIN 53 765에 따라 수행한 DSC로 측정했을 때, 0%의 결정도를 갖는 폴리에스테르, 즉 150℃까지, 바람직하게는 220℃까지 측정 가능한 용점을 전혀 갖지 않은 폴리에스테르를 포함하는 것이 가장 바람직하다.

<41> 폴리에스테르 혼합물을 포함하는 필름의 물리적 특성 뿐만 아니라 연화 거동은, 예를 들면 개별 폴리에스테르를 적절히 선택하고/하거나, 혼합물내 그 개별 폴리에스테르의 비율을 다양하게 함으로써 달성할 수 있다.

<42> 바람직하게는 하기 설명한 방법에 따라 수행한 동적 기계적 열 분석(DMTA: Dynamic Mechanical Thermal Analysis)으로 측정했을 때, 제1 폴리에스테르는 26℃ 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 갖고, 제2 폴리에스테르는 24℃ 이상의 Tg을 갖는 것이 바람직하다. 제1 폴리에스테르는 -60℃ 내지 25℃ 범위 내의 Tg을 갖는 것이 보다 바람직하고, -50℃ 내지 25℃ 범위 내의 Tg을 갖는 것이 가장 바람직하다. 제2 폴리에스테르는 28℃ 내지 150℃ 범위 내의 Tg을 갖는 것이 보다 바람직하고, 30℃ 내지 100℃ 범위 내의 Tg을 갖는 것이 가장 바람직하다.

<43> 임의의 적합한 실질적으로 비결정질 폴리에스테르는 혼합물의 제1 폴리에스테르 또는 제2 폴리에스테르로서 사용할 수 있다. 적합한 실질적으로 비결정질 폴리에스테르는 열가소성 방향족 및/또는 선형 포화 단독중합체 또는 공중합체 폴리에스테르 수지를 포함한다. 높은 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 보다 구체적으로 적합한 실질적으로 비결정질 폴리에스테르는 이동성 구성성분을 최소화하는 데 바람직하다. 높은 Mw 폴리에스테르는, 바람직하게는 약 30,000 내지 약 150,000의 Mw, 보다 바람직하게는 약 40,000 내지 약 120,000의 Mw, 가장 바람직하게는 약 50,000 내지 약 90,000의 Mw를 갖는 폴리에스테르를 포함한다. 적합한 폴리에스테르의 예에는 VITEL 1070B, 1750B 및 3300B와 같은 시리즈 VITEL 브랜드(미국 매사추세츠주 미들레톤 소재, Bostik) 하에 상업적으로 입수 가능한 비결정질 폴리에스테르 수지가 포함된다. 다른 예에는 DYNAPOL S1313, S1421, S1420, S1606 및 S1611과 같은 시리즈 DYNAPOL 브랜드(독일 마를 소재, Huls AG) 하에 상업적으로 입수 가능한 비결정질 폴리에스테르 수지가 포함된다.

<44> 혼합물 내의 제1 폴리에스테르와 제2 폴리에스테르는 상용성인 것이 바람직하다(즉, 실온에서 사람의 육안에 폴리에스테르들의 전체 상 분리의 증거가 전혀 존재하지 않는다). 혼합물은 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르의 Tg에 의해 정의된 범위 내에 속하는 값에서 1개의 Tg 또는 2개의 Tg을 나타내는 것이 바람직하다.

<45> 제1 폴리에스테르는 상대적으로 연질 폴리에스테르이고, 제2 폴리에스테르는 상대적으로 경질 폴리에스테르이다.

<46> 상대적으로 연질 폴리에스테르는, 바람직하게는 실온에서 200 N/mm² 미만의 E-모듈러스 및/또는 350% 이상의 파단 신장율, 보다 바람직하게는 100 N/mm² 미만의 E-모듈러스 및/또는 400% 이상의 파단 신장율, 가장 바람직하게는 50 N/mm² 미만의 E-모듈러스 및/또는 500% 이상의 파단 신장율을 갖는 폴리에스테르를 포함한다. 적합한 상대적으로 연질 폴리에스테르의 예에는 VITEL 3300B 뿐만 아니라 DYNAPOL S1313, S1421 및 S1420이 포함된다.

<47> 상대적으로 경질 폴리에스테르는, 바람직하게는 실온에서 200 N/mm² 이상의 E-모듈러스 및/또는 350% 미만의 파단 신장율, 보다 바람직하게는 350 N/mm² 이상의 E-모듈러스 및/또는 200% 미만의 파단 신장율, 가장 바람직하게는 500 N/mm² 이상의 E-모듈러스 및/또는 50% 미만의 파단 신장율을 갖는 폴리에스테르를 포함한다. 적합한 상대적으로 경질 폴리에스테르의 예에는 VITEL 1070B 및 1750B 뿐만 아니라 DYNAPOL S1606 및 S1611이 포함된다.

<48> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 60℃에서 40% 미만의 잔류 응력(%)을 갖는다. 잔류 응력(%)은 하기

설명한 바와 같이 DIN 53 441에 따른 시험 방법을 이용하여 측정하는 것이 바람직하다. 잔류 응력(%)은 (1분 응력 ÷ 100% 신장시 초기 응력) × 100으로서 정의된다. 기재 표면 상에 부착한 후 평하고 터지는 다층 시이트 재료의 임의 경향을 보다 더 최소화하기 위해서, 필름은 바람직하게는 60℃에서 35% 미만, 보다 바람직하게는 30% 미만의 잔류 응력(%)을 갖는다. 평하고 터지는 현상의 임의의 경향을 훨씬 더 최소화하기 위해서, 다층 시이트 재료의 필름은, 바람직하게는 하기 설명한 바와 같이 DIN 53 441에 따른 시험 방법을 이용하여 측정했을 때, 구체적으로 15% 미만, 보다 구체적으로 11% 미만의 60℃에서의 낮은 변형 회복율(%)을 갖는 것이 바람직하다. 변형 회복율(%)은 ((100% 신장시 길이 - 24 시간후 길이) ÷ 신장전 초기 길이) × 100으로서 정의된다. 필름은 실온에서 바람직하게는 약 53% 미만, 보다 바람직하게는 50% 미만, 가장 바람직하게는 47% 미만의 잔류 응력(%)을 갖는다.

- <49> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 실온에서 70 N/mm² 내지 1000 N/mm² 범위 내의 E-모듈러스를 갖는다. E-모듈러스는 하기 설명한 바와 같이 시험 방법 DIN 53 457에 따라 측정하는 것이 바람직하다. 실온에서 취급용 이성을 더욱 강화시키기 위해서, 필름은 실온에서 바람직하게는 약 85 N/mm² 내지 700 N/mm² 범위, 보다 바람직하게는 100 N/mm² 내지 550 N/mm² 범위 내의 E-모듈러스를 갖는다. 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 실온에서 50% 이상의 파단 신장율을 갖는다. 파단 신장율은 하기 설명한 바와 같이 시험 방법 DIN 53 457에 따라 측정하는 것이 바람직하다. 실온에서 취급용 이성을 훨씬 더 최대화시키기 위해서, 필름은 바람직하게는 75% 내지 600% 범위, 보다 바람직하게는 100% 내지 550% 범위 내의 파단 신장율을 갖는다. 필름의 두께는 250 μm 이하인 것이 바람직하다. 필름의 두께는 30 μm 내지 200 μm 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 40 μm 내지 175 μm 범위 내인 것이 가장 바람직하다.
- <50> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 약 40℃ 내지 약 80℃의 범위 내의 온도에서 연화될 수 있다. 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내의 온도에서 필름을 연화시키는 성능은 실온 내지 60℃에서 바람직하게는 84% 이상, 보다 바람직하게는 88% 이상, 가장 바람직하게는 92% 이상의 E-모듈러스 강하율(%)에 의해 입증된다. 실온 내지 60℃에서의 E-모듈러스의 강하율(%)은 ((실온에서의 E-모듈러스 - 60℃에서의 E-모듈러스) ÷ 실온에서의 E-모듈러스) × 100으로서 정의된다. 필름은 60℃에서 바람직하게는 25 N/mm² 미만, 보다 바람직하게는 20 N/mm² 미만, 가장 바람직하게는 15 N/mm² 미만의 E-모듈러스를 갖는다.
- <51> 특수한 상황에서, 부착 후 기재 표면으로부터 다층 시이트 재료를 용이하게 제거할 수 있는 것이 바람직할 수 있다. 제거가능성을 강화시키기 위해서, 본 발명의 다층 시이트 재료의 필름은, 바람직하게는 하기 설명한 바와 같이 시험 방법 DIN 53 457에 따라 측정했을 때, 바람직하게는 실온에서 7 N/mm² 이상, 보다 바람직하게는 9 N/mm² 이상의 파단 인장을 갖는다.
- <52> 폴리에스테르의 혼화는 폴리에스테르의 실질적으로 균질한 분배를 발생시키는 임의의 방법에 의해 수행한다. 폴리에스테르는 다수의 방법을 이용하여 혼화할 수 있다. 특히, 폴리에스테르는 물리적 수단, 용융 혼화 또는 용매 혼화에 의해 혼화할 수 있다.
- <53> 분산성 혼합, 분배성 혼합 또는 이 분산성 혼합과 분배성 혼합의 조합을 제공하는 물리적 혼화 장치는 균질한 혼화물을 제조하는 데 유용하다. 물리적 혼화의 배치식 및 연속식 방법은 모두 이용할 수 있다. 배치식 방법의 예에는 롤링 밀 또는 BANBURY 브랜드 내부 혼합기가 포함된다. 연속식 방법의 예에는 단일 스크루 압출법, 트윈 스크루 압출법, 디스크 압출법, 왕복 단일 스크루 압출법, 및 핀 배럴 단일 스크루 압출법이 포함된다.
- <54> 또한, 폴리에스테르는 내부 혼합기와 같은 배치 공정을 이용하거나, 바람직하게는 단일 스크루 압출기 또는 트윈 스크루 압출기를 사용하여 용융 혼화할 수 있다.
- <55> 또한, 폴리에스테르는 용매 혼화에 의해 제조할 수 있다. 이러한 경우, 혼화물 내의 폴리에스테르는 사용된 용매 중에 실질적으로 용해 가능해야 한다.
- <56> 훨씬 더 큰 제제화 범위의 경우, 폴리에스테르 혼화물은 하나 이상의 실질적으로 비결정질 폴리에스테르를 더 포함할 수 있다. 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르와 관련하여 사용하기에 적합한 실질적으로 비결정질 폴리에스테르들은 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르에 대하여 설명한 것들과 동일할 수 있다. 혼화물 내의 실질적으로 비결정질 폴리에스테르는 상용성인 것이 바람직하다(즉, 실온에서 사람의 육안에 폴리에스테르의 전체 상 분리의 증거가 전혀 존재하지 않는 것이 바람직하다). 3가지 이상의 폴리에스테르를 포함하는 혼화물에서, 혼화물은 부착된 폴리에스테르 중에서 특히 가장 낮은 Tg 및 가장 높은 Tg에 의해 정의된 범위 내

에 속하는 값에서 단일 Tg 또는 다수의 Tg를 나타내는 것이 바람직하다.

- <57> 2가지 실질적으로 비결정질 폴리에스테르를 사용하는 경우, 제1 폴리에스테르는 혼화물 내에 30 중량% 내지 90 중량%의 양으로 존재할 수 있고, 제2 폴리에스테르는 혼화물 내에 10 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재할 수 있으며, 상기 중량 백분율은 혼화물 내의 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로 한다. 제1 폴리에스테르는 바람직하게는 35 중량% 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 40 중량% 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 한편 제2 폴리에스테르는 바람직하게는 15 중량% 내지 65 중량%, 보다 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량%의 양으로 존재한다.
- <58> 3가지 이상의 실질적으로 비결정질 폴리에스테르를 함유하는 혼화물의 경우, 본 발명의 측면에서 26°C 미만의 Tg를 갖고/갖거나, 상대적으로 연질 폴리에스테르인 폴리에스테르(들)의 총 백분율은 바람직하게는 30 중량% 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 35 중량% 내지 85 중량%, 가장 바람직하게는 40 중량% 내지 80 중량%이다. 본 발명의 측면에서 24°C 이상의 Tg를 갖고/갖거나, 상대적으로 경질 폴리에스테르인 폴리에스테르(들)의 총 백분율은 바람직하게는 10 중량% 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 15 중량% 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량%이다. 상기 주어진 중량 백분율은 혼화물 내의 실질적으로 비결정질 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로 한다.
- <59> 또한, 첨가제, 예컨대 안료, 충전제, 자외선 광 흡수제, 자외선 안정화제, 에너지 전이제, 항산화제, 난연제 등도 폴리에스테르 혼화물 내에 혼화되어 상기 혼화물을 포함하는 필름의 특성을 개질시킬 수 있다. 이들 첨가제의 각각은 소정의 결과를 생성할 수 있는 양으로 사용된다. 첨가제의 총 농도는 바람직하게는 100 phr(parts per hundred parts of resin) 미만, 보다 바람직하게는 80 phr 미만이다. 여기서 수지는 임의의 첨가제, 예컨대 안료 첨가제의 임의의 비결정질 폴리에스테르 성분을 포함하지 않은 실질적으로 비결정질 폴리에스테르의 수지 혼합물로서 이해되어야 한다.
- <60> 안료는 필름의 광학 특성, 예컨대 칼라, 불투명도의 광학 특성을 개질시키고, UV 내후성을 개선시키는 데 사용할 수 있다. 적합한 안료에는, 예를 들면 비결정질 폴리에스테르 내에 과립화된 안료를 함유하고 적어도 300°C 까지 내열성이 있는 RENOL-CT-Weiss CTX 488과 같은 등록상표명 RENOL-CT 하에 독일 라혼스테인 소재의 클라리언트 마스터배치 GmbH(Clariant Masterbatch GmbH)로부터 상업적으로 입수 가능한 안료 제제가 포함된다. 전형적으로, 안료는 약 30 phr 내지 약 70 phr의 양으로 사용된다.
- <61> 충전제는 중합체 혼화물을 증량하거나, 필름의 특성을 개선시키는 데, 예컨대 마모 특성을 개선시키거나 또는 필름의 표면 점착성을 개선시키는 데 사용할 수 있다. 무기 충전제의 예에는 탄산칼슘, 규산염, 실리카-알루미늄 나이트, 마이카, 흑연, 탈크 및 다른 유사한 광물 충전제가 포함된다. 다른 충전제에는 입자 유형 충전제, 예컨대 세라믹 미소구, 유리 또는 중합체 비이드, 유리 또는 중합체 버블, 금속 입자, 섬유 등이 포함된다. 적합한 세라믹 미소구의 예에는 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링으로부터 ZEEOSPHERES 브랜드 세라믹 마이크로스피어 하에 상업적으로 입수 가능한 것으로 직경이 10 μm 이하인 실리카-알루미나 미소구가 포함된다. 무기 충전제 및/또는 입자 유형 충전제는 전형적으로 1 phr 내지 30 phr의 양으로 사용된다.
- <62> 또한, 적합한 충전제는 비결정질 또는 반결정질 폴리올레핀 수지를 포함한다. 반결정질 폴리올레핀 수지 충전제의 경우, 수지는 다층 시이트 재료의 부착 온도 이상의 용융 온도(Tm)를 갖는 것이 바람직하고, 80°C 이상의 용융 온도를 갖는 것이 보다 바람직하다. Tm은 ASTM D-3418 시험 방법에 따른 DSC를 이용하여 측정하는 것이 바람직하다. 적합한 폴리올레핀 수지 충전제의 예에는 등록상표명 SURLYN 8320 하에 입수 가능한 폴리(에틸렌-코-메타아크릴산)의 아이노머, 등록상표명 ELVALOY PTW 하에 입수 가능한 에폭시 작용화된 에틸렌 공중합체 및 등록상표명 FUSABOND MB-226B 하에 입수 가능한 말레산 무수물 그라프트 폴리에틸렌이 포함되며, 이들은 모두 미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재하는 듀폰 컴파니로부터 입수한 것이다. 전형적으로, 중합체 충전제, 예를 들면 폴리올레핀 충전제는 약 1 phr 내지 약 35 phr의 양으로 사용된다.
- <63> 혼화물은 기본적으로 임의의 실질적으로 반결정질 폴리에스테르 수지를 함유하지 않는 것이 바람직하긴 하지만, 상기 혼화물은 중합체 충전제 형태의 실질적으로 반결정질 폴리에스테르 또는 첨가된 안료의 성분을 함유할 수 있는데, 단 필름의 원하는 연화성, E-모듈러스, 과단 신장율 및 잔류 응력(%) 특성이 유지되어야 한다. 이러한 본 발명의 목적에 있어, 실질적으로 반결정질 폴리에스테르 수지는 바람직하게는 10% 이상, 보다 바람직하게는 5% 이상, 가장 바람직하게는 1% 이상의 결정도를 갖는 폴리에스테르 수지를 포함한다. "기본적으로 임의의 실질적으로 반결정질 폴리에스테르 수지를 함유하지 않은"이라는 표현은 혼화물이 임의의 실질적으로 반결정질 폴리에스테르 수지를 바람직하게는 4 phr 이하, 보다 바람직하게는 2 phr 이하로 함유한다는 것을 의미한다. 상기

혼화물은 임의의 실질적으로 반결정질 폴리에스테르 수지를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

- <64> 본 발명의 다층 시이트 재료의 필름이 우수한 내후성 특성을 나타내긴 하지만, 자외선 광 흡수제, 자외선 광 안정화제, 에너지 전이제 및/또는 항산화제는 자외선 광 또는 가열에 의해 발생된 가혹한 환경적 노화에 대한 보호를 더 강화시키기에 데 사용할 수 있다. 자외선(UV) 흡수제는 히드록시페닐벤조트리아졸 및 히드록시벤조페논을 포함하고, 그 예에는 독일 람페르트하임 D-68623에 소재하는 시바 스페셜티 케미칼스 GmbH(Ciba Specialty Chemicals GmbH)로부터 등록상표명 TINUVIN 327 하에 입수 가능한 UV 흡수제가 포함된다. UV 안정화제는 통상적으로 장애된 아민 광 안정화제(HALS)이며, 그 예에는 독일 람페르트하임 D-68623에 소재하는 시바 스페셜티 케미칼스 GmbH로부터 등록상표명 CHIMASSORB 944 하에 입수 가능한 UV 안정화제가 포함된다. 에너지 전이제는 통상적으로 니켈 안정화제이다. 항산화제에는, 예를 들면 장애된 페놀, 아민, 그리고 황 및 인 수산화물 분해제가 포함된다. 전형적으로, 그러한 첨가제는 약 0.1 phr 내지 2 phr의 양으로 사용된다.
- <65> 난연제는 본 발명의 다층 시이트 재료 내에 불꽃 점화 또는 불꽃 전파에 대한 저항성을 함유시키는 데 사용할 수 있다. 그 예에는 브롬화 방향족 화합물, 예컨대 미국 인디애나주 W. 라페이에트에 소재하는 그레이트 레이크스(Great Lakes)로부터 등록상표명 DE83R 하에 입수 가능한 데카브로모디페닐옥사이드, 안티몬 화합물, 예컨대 삼산화안티몬 또는 오산화안티몬, 및 일루미늄 트리히드라이드, 예컨대 미국 조지아주 노르크로스에 소재하는 솔엘름 인드.(Solem Ind.)로부터 등록상표명 MICRALATH 1500 하에 입수 가능한 것이 포함된다. 다른 적합한 난연제는 WO 99/28128호에 기재된 것들을 포함한다. 전형적으로, 난연제는 약 1 phr 내지 약 10 phr의 양으로 사용된다.
- <66> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 필름은 폴리에스테르 혼화물을 제조하고, 이어서 폴리에스테르 혼화물로부터 필름을 형성시킴으로써 제공할 수 있다. 상기 필름은 해당 기술 분야에서 당업자에게 공지된 임의의 통상적인 방법을 이용하여 형성시킬 수 있다. 예를 들면, 필름은 용융 압출 기법을 이용하여 형성시킬 수 있다.
- <67> 필름은 연속식 공정을 통해 형성시킬 수 있다. 연속식 형성 방법은 가열된 필름 다이로부터 폴리에스테르 혼화물을 인출하는 단계 및 이어서 혼화물을 이동 플라스틱 웹 또는 다른 적합한 기체에 접촉시키는 단계를 포함한다. 관련된 연속식 방법은 필름 다이로부터 폴리에스테르 혼화물을 압출하는 단계 및 층화된 생성물을 냉각하여 필름을 형성시키는 단계를 수반한다. 다른 연속식 방법은 폴리에스테르 혼화물을 빠르게 이동하는 플라스틱 웹 또는 다른 적합한 예비 성형된 기체에 직접 접촉시키는 단계를 수반한다. 이러한 방법을 이용하면, 폴리에스테르 혼화물은 가요성 다이 립을 갖는 다이, 예컨대 통상적인 필름 또는 시이트 다이를 사용하여 이동하는 예비 성형된 웹에 부착한다. 이들 연속식 방법 중 어느 것이라도 이용하여 필름을 형성시킨 후, 필름 또는 층은 직접식 방법(예를 들면, 냉각 롤(chill roll) 또는 수조) 및 간접식 방법(예를 들면, 공기 또는 기체 층들)을 모두 이용하여 급냉시킴으로써 고형화시킬 수 있다.
- <68> 용매계 코팅이 바람직하지 않지만, 필름은 용매계 방법을 이용하는 코팅을 통해 형성시킬 수 있다. 예를 들면, 폴리에스테르 혼화물은 그러한 방법, 예컨대 나이프 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 로드 코팅, 커튼 코팅 및 공기 나이프 코팅에 의해 코팅할 수 있다. 이어서, 코팅된 용매계 폴리에스테르 혼화물은, 건조 단계를 촉진시키기 위해서 바람직하게는 상승된 온도, 예컨대 오븐에 공급된 온도에서 건조시켜서 용매를 제거한다.
- <69> 필름은 압출 또는 주조 후 배향시키지 않는 것이 바람직하다, 그러나, 필름의 배향이 필요한 경우, 필름은 필름 내로 응력이 함유되는 것을 최소화하기 위해서 자발적으로 이축 배향시키는 것이 바람직하다.
- <70> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료에서, 접착제 층은 필름의 한 표면 상에 도포된다. 이 접착제 층은 압력, 가열, 용매 또는 이들의 임의 조합에 의해 활성화될 수 있고, 폴리- α -올레핀, 블록 공중합체, 아크릴레이트, 고무/수지 또는 실리콘을 주성분으로 하는 유형을 가질 수 있다. 압감성 접착제(PSA) 층을 사용하는 경우, 본 발명에 유용한 PSA는 자체 점착성일 수 있거나, 점착화제의 첨가를 필요로 할 수 있다. 그러한 물질에는 점착화된 천연 고무, 점착화된 합성 고무, 점착화된 스티렌 블록 공중합체, 자체 점착성이거나 또는 점착화된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 공중합체, 자체 점착성이거나 또는 점착화된 폴리- α -올레핀, 및 점착화된 실리콘이 포함되며, 이에 국한되는 것은 아니다.
- <71> 접착제 층은 해당 기술 분야에서 당업자에게 공지된 임의의 통상적인 기법을 이용하여 도포할 수 있다. 예를 들면, 접착제 층은, 예를 들면 회전식 로드 다이, 슬릿 다이 또는 그라비아 롤을 사용하여 코팅하거나, 또는 통상적인 코팅 중량(예, 0.0001 g/cm^2 내지 0.02 g/cm^2)으로 압출 코팅함으로써 필름 표면 상에 도포할 수 있다. 또한, 접착제 층의 도포는 임의로 박리 라이너에 의해 피복되어 있는 접착제 층으로 필름을 적층화시킴으로써 달성할 수 있다. 박리 라이너를 사용하는 경우, 적층화는 전형적으로 필름에 접착제 층을 도포할 수 있는 바람직

한 방식이다. 접착제 층은 전형적으로는 약 10 μm 내지 약 100 μm , 바람직하게는 약 20 μm 내지 약 60 μm 의 두께를 갖는다.

- <72> 접착제의 예에는 부착시 압감성인 PSA 유형의 고온 용융 또는 가열 활성화된 접착제, 예컨대 미국 특허 제 4,994,322호(텔가도 등), 미국 특허 제4,968,562호(텔가도), EP 0 570 515호 및 EP 0 617 708호에 개시된 압감성 접착제, 미국 특허 제5,296,277호(윌슨 등), 제5,362,516호(윌슨 등), 제5,141,790호(갈호운 등) 및 WO 96/1687호(켈러 등)에 개시된 압감성 접착제, 및 문헌[Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives, Ed.D. Satas, 제2판, Von Nostrand Reinhold, New York, 1898]에 개시된 임의의 다른 유형의 PSA가 포함된다. PSA 유형의 다른 예는 미국 특허 Re 24,906(울리치), 제4,833,179호(영 등), 제5,209,971호(바부 등), 제2,736,721호(테스터) 및 제5,461,134호(레이르 등)에 기재되어 있고, 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 13, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1988] 및 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 13, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1964]에 기재되어 있다. 본 발명에 특히 유용한 아크릴계 PSA 유형은 미국 특허 제4,181,752호(클레먼스) 및 제4,418,120호(키일리 등), WO 95/13331호에 기재되고, 문헌[Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives, Ed.D. Satas, 제2판]에 기재되어 있다.
- <73> 접착제 층은 약하게 접착하고 있는 접착제 층이거나 제거 가능한 접착제 층인 것이 바람직하다. 약하게 접착하고 있는 접착제는 통상의 공격적인 점착성 PSA 미만의 박리 강도, 예를 들면 (30.5 cm/분의 박리 속도를 사용하여 도색된 스틸 기재로부터) 180° 박리 강도가 전형적으로 8 N/cm 미만, 보다 구체적으로 6 N/cm 미만이다. 본 발명의 목적에 있어서, 접착제는, 의도한 기재에 최종 부착한 후 시이트 재료가 시이트의 재료의 의도한 수명의 종점에서 25 피트/시간(7.62 미터/시간)을 초과하는 속도로 수작업 또는 임의의 가열에 의해 기재에 손상을 가하는 일 없이 제거될 수 있다면, "제거 가능한" 것으로 간주한다.
- <74> 접착제 층은 재배치 가능한 접착제 층인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 목적에 있어서, "재배치 가능한"이라는 표현은 적어도 초기에, 반복적으로 기재에 접착되고, 접착 성능을 실질적으로 손상시키는 일 없이 그 기재로부터 제거될 수 있는 성능을 의미하는 것이다. 재배치 가능한 접착제는 보통 통상의 공격적인 점착성 PSA의 경우의 박리 강도보다 더 낮은 기재 표면에 대한 적어도 초기의 박리 강도를 갖는다. 적합한 재배치 가능한 접착제는 CONTROLTAC 플러스 필름 브랜드 및 SCOTCHLITE 플러스 시이팅 브랜드로 사용된 접착제 유형을 포함하며, 상기 양자의 브랜드는 모두 미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 컴퍼니로부터 제조된 것이다.
- <75> 토포그래피 구조화된 접착제 층 또는 적어도 하나의 미세구조화된 표면을 갖는 접착제 층의 도포가 특히 바람직하다. 그러한 구조화된 접착제 층을 포함하는 다층 시이트 재료의 기재 표면에 부착시, 채널 등의 망상구조는 다층 시이트 재료와 기재 표면 사이에 존재한다. 그러한 채널 등의 존재는 공기가 접착제 층을 지나 측부로 통과할 수 있게 하므로, 공기가 부착 중에 다층 시이트 재료 및 기재 표면으로부터 아래로 이탈할 수 있게 한다.
- <76> 또한, 토포그래피 구조화된 접착제는 재배치 가능한 접착제를 제공하는 데 사용할 수 있다. 예를 들면, 접착제의 비교적 크기가 큰 엠보싱은 압감성 접착제/기재의 접촉 면적을 영구적으로 감소시키므로, 압감성 접착제의 결합 강도를 감소시킨다는 것이 설명되어 있다(EP 0 279 579호 참조). 다양한 토포그래피는 접착제 층의 하부 표면보다 현저히 더 작은 상부 표면적을 모두 갖는 오목형 및 볼록형 V-홈, 다이아몬드, 컵, 반구, 콘, 화구 및 다른 3차원 형상을 포함한다. 일반적으로, 이들 토포그래피는 접착제 시이트, 필름 및 테이프에 평활하게 표면화된 접착제 층과 비교하여 보다 더 낮은 박리 접착 값을 제공한다. 많은 경우, 또한 토포그래피 구조화된 표면 접착제는 접촉 시간을 증가시키면서 느린 접착 형성을 나타낸다.
- <77> 미세구조화된 접착제 표면을 갖는 접착제 층은 접착제 표면의 기능성 부분 위에 있고, 접착제 표면으로부터 외향으로 돌출하는 접착제 또는 복합 접착제 "페그(peg)"의 균일한 분배를 포함할 수 있다. 그러한 접착제 층을 포함하는 다층 시이트 재료는 이것이 기재 표면 상에 배치되는 경우 재배치 가능한 시이트 재료를 제공한다(미국 특허 제 5,296,277호 참조). 또한, 그러한 접착제 층은 저장 및 가공 중에 접착제 페그를 보호하기 위해서 일지하는 미세구조화된 박리 라이너를 필요로 한다. 또한, 미세구조화된 접착제 표면의 형성은, WO 98/29516호에 설명되어 있는 바와 같이, 예를 들면 상응하는 미세엠보싱 처리된 패턴을 갖는 박리 라이너 상에 접착제를 코팅하거나, 상응하는 미세엠보싱 처리된 패턴을 갖는 박리 라이너에 대하여 사용하는 접착제, 예를 들면 PSA를 압축시킴으로써 달성할 수 있다.
- <78> 필요한 경우, 접착제 층은 조합 접착제 층 어셈블리를 제공하기 위해서 복수개의 접착제 서브층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 접착제 층은 PSA 또는 재배치 가능한 접착제의 연속적 또는 불연속적 오버층과 함께 고온 용융

접착제의 서브층을 포함할 수 있다.

- <79> 접착제 층은 임의로 박리 라이너에 의해 보호할 수 있다. 박리 라이너는 접착제에 대하여 반발성을 갖는 것이 바람직하고, 보다 구체적으로 종이 또는 필름을 포함하며, 도포된 접착제에 비하여 낮은 표면 에너지를 갖는 화합물에 의해 코팅되거나 개질된다. 유기규소 화합물, 불소중합체, 폴리우레탄 및 폴리올레핀은 그러한 목적에 대해 작용할 수 있다. 또한, 박리 라이너는 접착제에 대한 반발성이 있는 화합물을 첨가하거나 첨가하는 일 없이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, PVC, 폴리에스테르로부터 생성된 중합체 시이트일 수 있다. 상기 언급한 바와 같이, 박리 라이너는 미세구조화되거나 미세엠보싱 처리된 패턴을 가질 수 있다. 적합한 미세엠보싱 처리된 라이너 및 이것의 제조 방법은 WO 98/29516호에 기재되어 있다. 박리 라이너는 25 μm 내지 250 μm , 바람직하게는 80 μm 내지 120 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- <80> 본 발명에 따른 다층 시이트 재료의 제조 방법은, 다음과 같은 단계들, 즉
- <81> (a) 제1 폴리에스테르 및 제2 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 혼화물의 필름을 제공하는 단계로서, 상기 폴리에스테르는, 필름이 약 40°C 내지 약 80°C 범위 내의 온도에서 연화될 수 있고, 실온에서 70 N/mm^2 내지 1000 N/mm^2 범위 내의 E-모듈러스, 실온에서 50% 이상의 파단 신장율 및 60°C에서 40% 미만의 잔류 응력(%)을 나타내도록 실질적으로 비결정질이고, 상기 필름은 제1 주표면과 제2 주표면을 갖는 것인 단계,
- <82> (b) 접착제 층을 필름의 제1 주표면 상에 도포하는 단계, 및
- <83> (c) 임의로 접착제 층을 박리 라이너로 피복하여 시이트 재료를 형성시키는 단계
- <84> 를 포함한다.
- <85> 본 발명의 대안적인 방법에 있어서, (b) 단계에서는 접착제 층의 하나의 주표면을 임의의 박리 라이너로 피복한 후, 접착제 층을 필름의 제1 주표면 상에 도포하여 시이트 재료를 형성시킨다.
- <86> 다층 시이트 재료의 필름이, 특히 40°C 내지 80°C에서 유리한 정합성과 60°C에서 우수한 응력 이완성을 갖고 있고, 이미지화 가능하기 때문에, 본 발명의 다층 시이트 재료는 그래픽 필름으로서 유리하게 사용할 수 있다. 상기 언급한 바람직한 특성으로 인하여, 필름이 이미지화되어 있는, 본 발명에 따른 다층 시이트 재료를 포함하는 이미지화된 그래픽 필름은 다양한 그래픽 용도에 특히 유용하다.
- <87> 그래픽 필름, 예를 들면 이미지화된 그래픽 필름에 디자인을 제공하는 방법은 다음과 같은 단계들, 즉
- <88> (a) 본 발명에 따른 다층 시이트 재료를 제공하는 단계, 및
- <89> (b) 다층 시이트 재료의 필름의 제2 주표면을 디자인으로 이미지화시키는 단계
- <90> 를 포함한다.
- <91> 다층 시이트 재료의 필름은 필름 상에 추가의 이미지 수용층을 부착하는 일 없이 표준 잉크 및/또는 토너를 사용하여 통상적인 스크린 인쇄 기법 및 정전기 인쇄 기법에 의해 직접 이미지화할 수 있는 것이 유리하다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, (b) 이미지화 단계는 스크린 인쇄 또는 정전기 인쇄에 의해 수행하는 것이 바람직하다.
- <92> 필요한 경우, (b) 이미지화 단계 동안, 제1 과정에서는 다층 시이트 재료의 필름의 제2 주표면에 이미지 수용층을 구비시킨 후, 제2 과정에서는 이미지 수용층의 표면에 디자인을 인쇄한다. 이미지 수용 표면은 사용하고자 하는 특정 잉크, 토너 등에 친화성을 갖는 물질을 포함한다. 이미지 수용층을 사용하면, 본 발명의 다층 시이트 재료는 디자인이 기법에 의해 필름에 전사되고, 필름을 직접 이미지화시키는 데 적합할 수 없는 그래픽 용도에 사용할 수 있다. 또한, 이미지 수용층의 부착은 필름 상에 직접 이미지화시키는 데 적합한 것으로 밝혀진 기법에 의한 필름의 이미지화 가능성을 더 강화시킬 수 있다. 스크린 인쇄 및 정전기 인쇄 이외에도, 필름을 이미지화시키는 데 적합한 다른 이미지화 기법은 잉크 젯 인쇄법, 열량 전이법, 플렉소 인쇄법, 염료 승화법 또는 다른 인쇄법을 포함한다.
- <93> 이미지 수용층 이외에도 다른 기능성 층, 예를 들면 감광층을 사용할 수 있다. 상부 보호 코트의 도포가 반드시 필요한 것이 아니지만, 본 발명에 따른 다층 시이트 재료가 바람직한 내긋힘성 등을 나타내기 때문에, 또한 상부 코트는 기능성 층으로서 사용할 수 있다. 상부 코트는 중합체일 수 있고, 예를 들면 폴리우레탄, 폴리카르보네이트 또는 폴리아크릴로 제조할 수 있다.

- <94> 또한, 다층 시이트 재료의 필름은 기능성 층 및/또는 이 기능성 층에 대한 접착제 층의 접착을 강화시키기 위해서 통상적인 프라이머 코팅으로 처리될 수 있고/있거나, 불꽃 또는 코로나 방전에 의해 및/또는 다른 표면 처리에 의해 활성화될 수 있다.
- <95> 다층 시이트 재료의 필름이 매우 우수한 내후성을 나타내기 때문에, 본 발명에 따른 다층 시이트 재료 뿐만 아니라 이미지화된 그래픽 필름은 실외 그래픽 용도에 유리하게 적합하다. 예를 들면, 기재에 접착되어 있는 이미지화된 그래픽 필름이 특히 유리하며, 여기서 이미지화된 그래픽 필름은 실외 환경에 노출된다.
- <96> 기재에 그래픽 디자인을 제공하는 방법은 다음과 같은 단계들, 즉
- <97> (a) 본 발명에 따른 다층 시이트 재료를 제공하는 단계,
- <98> (b) 다층 시이트 재료의 필름의 상부 표면을 디자인으로 이미지화시켜서 이미지화된 그래픽 필름을 형성시키는 단계, 및
- <99> (c) 이미지화된 그래픽 필름을 기재의 표면 상에 부착하는 단계를 포함한다.
- <100> 를 포함한다.
- <101> 기재에 그래픽 디자인을 제공하는 대안적인 방법은 본 발명에 따른 이미지화된 그래픽 필름을 기재의 표면 상에 부착하는 단계를 포함한다.
- <102> 바람직한 방법들의 부착 단계는 (aa) 이미지화된 그래픽 필름을 가열하는 과정 및 (bb) 이미지화된 그래픽 필름을 기재의 표면 상에 접착하는 하는 과정을 포함한다. (aa) 과정 및 (bb) 과정은 임의의 순서로 또는 동시에 수행할 수 있다. 이미지화된 그래픽 필름을 가열한 후, 상기 필름을 기재의 표면에 접착하는 것이 바람직하고, 이미지화된 그래픽 필름을 가열하고, 동시에 상기 필름을 기재의 표면에 접착하는 것이 보다 바람직하다. 가열되는 이미지화된 그래픽 필름은 곡선부 또는 돌출부 주위로 필름을 신장시키고/시키거나, 시이트를 함입부 내로 하향 가압함으로써 기재의 표면의 윤곽(contours)에 용이하게 정합시킬 수 있다. 가열 과정은 바람직하게는 약 80°C 이하의 온도에서, 보다 바람직하게는 약 40°C 내지 약 80°C의 온도에서 수행한다. 기재에 접착되어 있는 이미지화된 그래픽 필름이 평하고 터지는 것에 대하여 낮은 경향을 나타내기 때문에, 기재되는 방법 및 접착된 그래픽 필름은 구체적으로 차량, 창문, 빌딩 또는 포장도로, 보다 구체적으로 차량에서 불균직한 표면 및/또는 불균일한 표면을 갖는 기재에 특히 바람직하다.
- <103> 다층 시이트 재료 및 이 다층 시이트에 부착된 필름은 하기 실시예들에서 예시한다. 이들 실시예는 단지 예시 목적으로 한 것이고, 특허청구범위의 영역에 관련해 제한된다는 것을 의미하지 않는다.
- <104> 실시예 및 명세서 나머지 부분에서 모든 부, 백분율, 비율 등은 달리 특별하게 언급하지 않는 한 중량을 기준으로 한 것이다.

실시예

- <105> 시험 방법
- <106> A. 폴리에스테르의 특성화
- <107> 1. 동적 기계적 열 분석(DMTA)에 의한 특성화
- <108> 가열된 플라튼(platen) 프레스를 사용하여 이용된 폴리에스테르 수지의 펠릿을 압착하였다. 이어서, 미국 뉴저지주 피스캐터웨이에 소재하는 레오메트릭스 사이언티픽(Rheometrics Scientific)으로부터 입수 가능한 동적 기계적 열 분석 장치, 폴리머 레보레이토리스 DMTA, 모델 MK II를 사용하여 중합체 샘플을 평가하였다. 이어서, 중합체 필름의 2개의 스트립을 절단하고, 인장 모드(동력을 추적하는 정지력)로 평가하였다. 가열 속도 2°C/분, 주파수 1 Hz 및 변형 0.1%를 이용하여 -50°C 내지 150°C에서 저장 모듈러스(G') 대 온도의 플롯(plot), 손실 모듈러스(G'') 대 온도의 플롯 및 전단 tan δ (델타)(G''/G') 대 온도의 플롯을 측정하였다.
- <109> 2. DMTA에 의한 유리 전이 온도, Tg
- <110> DMTA는 중합체의 유리 전이 온도(들)를 측정하는 데 이용할 수 있다. 전단 tan δ 플롯 대 온도 플롯에서 피크가 나타나는 온도는 유리 전이점의 존재를 나타낸다.
- <111> 3. 시차 주사 열량법(DSC)에 의한 용점

- <112> 시차 주사 열량법(DSC)은 폴리에스테르에 있어서 결정도를 지시하는 용점을 확인하기 위한 시도로 이용하였다. 주사는 Pyris™ 소프트웨어 패키지, 버전 3.41를 이용하는 모델 DSC 7(Perkin Elmer)을 사용하여 (ASTM D 3418과 동등한) DIN(Deutsche Industrie Norm) 53 765에 따라 150℃까지 수행하였다.
- <113> 4. E-모듈러스 및 파단 신장율
- <114> 가능한 경우 압출법에 의해 폴리에스테르의 필름을 제조하였다. 이어서, 중합체 필름에 대하여 하기 설명한 방법을 이용하여 폴리에스테르 필름의 E-모듈러스 및 파단 신장율을 측정하였다.
- <115> B. 중합체 필름의 특성화
- <116> 1. 23℃ 및 60℃에서, 인장 강도 및 파단 신장율
- <117> 소프트웨어 패키지 테스트 Xpert™을 이용하는 모델 1446로서 Zwick GmbH(독일 울름 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 인장 시험기를 사용하여 압출된 폴리에스테르계 중합체 필름의 인장 강도 및 파단 신장율을 측정하고, 단 다음과 같은 내용들은 예외로 하였다.
- <118> 2.2 샘플에 대한 인장은 원래 샘플의 가장 작은 단면적과 관련이 없지만, 원래 샘플의 평균 단면적과 관련이 있었다.
- <119> 5.1 기계 방향으로 길이를 갖는 필름 샘플을 절단하여 시험 건본을 제조하였다. 필름 스트립은 전형적으로 사용된 "도그-본(dog-bone)" 형상보다는 오히려 불균일한 2.54 cm 와이드였다. 시험기 조(jaw)에 조이고자 하는 스트립의 단부는 미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M 컴파니로부터 #220 마스킹 테이프로서 입수 가능한 페인트 마스킹에 대해 통상적으로 사용된 종이계 접착제 테이프로 감싸므로써, 건본 길이 50 mm가 테이핑된 단부들 사이에 존재하였다.
- <120> 5.2 샘플 스트립은 샘플의 유리된 50 mm와 각각의 단부에 테이프로 피복된 20 mm를 포함하는 90 mm의 총 길이를 가졌다.
- <121> 8.0 5개의 샘플을 측정하고, 그 값을 평균 내었다.
- <122> 8.1 필름 샘플의 두께를 세 군데에서 측정하고, 평균을 내었다. 50 μm 내지 150 μm 범위 내의 두께를 측정하였는데, 10% 이하의 변수가 발견되었다.
- <123> 8.2 시험기의 조를 305 mm/분(12 인치/분)의 속도로 분리하였다.
- <124> 인장 시험기의 샘플 면적 및 조를 60℃로 유지된 강제 공기 오븐 내에 배치함으로써 인장 강도 및 파단 신장율을 60℃에서 측정하였다. 샘플은 시험하기 전에 60℃로 유지되어 있는 가열된 체임버 내에서 5 분 동안 조건화하였다.
- <125> 2. 23℃ 및 60℃에서, E-모듈러스
- <126> DIN(Deutsche Industrie Norm) 53 457에 따라 E-모듈러스를 측정하였다. 0.5% 내지 1.0% 신장율 사이의 E-모듈러스를 E-모듈러스로서 기재하였다. 시험 건본은 인장 강도 및 파단 신장율에 대하여 상기 설명한 방식으로 제조하였다. 모듈러스 시험을 위해 조를 분리되게 인출하는 속도는 5 mm/분이었다.
- <127> E-모듈러스는 60℃로 유지된 강제 공기 오븐에 인장 시험기의 샘플 면적 및 조를 배치함으로써 60℃에서 측정하였다. 샘플은 시험하기 전에 5 분 동안 60℃로 유지되어 있는 가열된 체임버에서 조건화하였다.
- <128> 필름의 E-모듈러스는 상이한 5개의 건본에 대하여 23℃ 및 60℃에서 각각 측정하고, N/mm²로 기재하였다.
- <129> 3. 23℃ 및 60℃에서, 잔류 응력(%)
- <130> 1분 잔류 응력은 DIN(Deutsche Industrie Norm) 53 441에 따라 시험 장비의 조 내에 계속 유지시키면서 필름 시험 건본을 그 원래 길이의 2배(100% 신장)로 신장시키고, 시험 건본을 이완시킴으로써 측정하였다. 1 분 후 인장 응력을 100% 신장시 원래 인장 응력으로 나눈 후, %로 표시하였다.
- <131> 100% 신장은 305 mm/분(12 인치/분)으로 수행하였다.
- <132> 잔류 응력(%)을 23℃ 및 50% 상대 습도의 제어된 환경 하에서 평가하였다. 60℃로 유지된 강제 공기 오븐에 인장 시험기의 조 및 샘플 면적을 배치함으로써 60℃에서 일련의 시험을 별도로 측정하였다. 시험의 신장 과정과

이완 과정을 모두 60℃에서 수행하였다.

<133> 4. 23℃ 및 60℃에서, 변형 회복율(%)

<134> 변형 회복율은 DIN(Deutsche Industrie Norm) 53 441에 따라 측정하였다. 샘플 제조는 상기 설명한 인장 및 신장의 경우와 동일하였다.

<135> 견본의 길이를 23℃와 60℃에서 각각 모두 변형 전에 측정하였다(100 mm). 견본의 길이는 23℃ 및 60℃에서 100% 신장(200 mm)시 측정하였다. 각각의 경우, 200 mm로 확장한 후, 견본을 인장 시험기로부터 제거하고, 23℃ 및 50% 상대 습도의 제어된 환경에서 24 시간 동안 방치하였다. 24 시간 후, 테이핑된 단부들 간의 길이는 룰러(ruler)를 사용하여 다시 측정하였다. 100% 신장시 길이(200 mm)와 24 시간 후 길이 간의 차이를 계산하였다. 이 수치를 원래 길이(100 mm)로 나눈 후, %로 표시하였다.

<136> 5. 23℃ 및 60℃에서, E-모듈러스 강하율(%)

<137> 23℃와 60℃ 사이에서 E-모듈러스 강하율(%)은 먼저 상기 정의한 방법에 의해 양쪽 온도에서 E-모듈러스를 측정하고, 하기 방정식으로 계산한 후, %로 표시하였다.

<138> $(23^\circ\text{C에서 E-모듈러스} - 60^\circ\text{C에서 E-모듈러스}) / 23^\circ\text{C에서의 E-모듈러스}$

<139> C. 접착제 코팅된 중합체 필름

<140> 1. 파형 패널 상에서 평하고 터지는 현상의 저항성

<141> 실시예에서 제조한 바와 같은 접착제 코팅된 중합체 필름을 시이트의 샘플 크기 30 mm × 50 mm로 절단하였다. 압감성 접착제 코팅으로부터 라이너를 제거하고, 노출된 접착제 표면을 자동차 용도로 설계된 페인트 시스템으로 도색된 파형 스틸 패널에 가압하였다. 파형 스틸 패널 상의 충분히 건조되고 경화된 페인트 시스템은 착색된 불투명한 하부 코트와 무색의 투명한 상부 코트를 포함하였다. 이 파형 패널은 그 전체 길이에 걸쳐 주행하는 트렌치(trench)와 같은 함입부를 지녔다. 트렌치는 깊이가 약 2 cm이었다. 단일 시험 패널 상에 존재하는 트렌치는 (수직에서 보다 덜 기운 경사의) 105°에서 보다 더 완만한 경사의 130°에 이르는 벽의 다양한 경사를 지녔다. 시험 패널의 기하구조는 패널 트럭 및 벤 상에 통상적으로 존재하는 자동차 차체에서 접하게 되는 도색된 스틸의 다양한 윤곽을 모방하도록 형성되었다.

<142> 접착제 코팅된 중합체 필름은 구체적으로 미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M 컴퍼니로부터 입수 가능한 인스트럭션 블루틴(Instruction Bulletin) 5.32의 내용("Converting and Application of 3M SC1100 Graphic Marketing Film for Contours")에 제공된 지시사항에 따라 파형 패널에 부착하였으며, 단 부착 테이프를 전혀 사용하지 않았다는 점은 예외로 하였다. 일반적으로, 부착 절차는 중합체 필름을 표면 상에 부착했던 바와 같이 고온 공기 총으로 가열하는 단계, 가열된 필름을 윤곽으로 하향 가압하는 단계 및 필름을 하향 가압된 바닥에 접착시키고, 동시에 필름을 투명한 면 장갑으로 보호한 손으로 적절히 평활하게 하는 단계를 수반하였다. 접착된 중합체 필름을 지닌 패널을 23℃ 및 50% 상대 습도에서 5 분 동안 유지시킨 후, 필름이 접착되어 있는 하향 가압된 표면으로부터 중합체 필름의 들뜨 현상에 대하여 검사하였다.

<143> 8. 모의 "아쉬트레이(ashtray)" 상에서 평하고 터지는 현상에 대한 저항성

<144> 검정색 아크릴로-니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 중합체를 몰드에 주입하여 아쉬트레이를 닮은 함입부 또는 도어 핸들 아래의 자동차 도어 패널 내의 함입부를 함유하는 3 mm 두께 패널(20 cm × 13 cm)을 형성시켰다. 함입부의 가장자리는 2개의 반대 측면에서 둥글게 하고, 나머지 다른 2개의 반대 측면을 가로 질러 직선으로 하였다. 함입부의 벽을 3 cm 깊이로 하고, 동시에 함입부의 바닥을 향해 약 45°의 각도로 연장하였다. 함입부의 바닥은 코너가 약간 둥근 4 cm 정사각형이었다.

<145> 접착제 코팅된 중합체 필름을 파형 패널에 대하여 상기 설명한 방법으로 패널에 부착하였다. 접착된 중합체 필름을 23℃에서 배치하였다. 이어서, 경시적인 시각적 관찰을 통해 특히 함입부의 벽 및 바닥이 교차하는 면적에서 접착되어 있는 코팅된 중합체 필름이 윤곽 처리된 패널로부터 분리되고/되거나, 들뜨는지를 결정하였다.

<146> 실시예에 사용된 물질

<147> a. 폴리에스테르

<148> VITEL 1070 미국 매사추세츠주 미들레톤에 소재하는 보스틱(Bostik)으로부터 입수 가능한 열가소성, 고분자량, 방향족, 선형, 포화, 경질 및 비결정질 코폴리에스테르 수지. 상기 설명한 동적 기계적 열 분석

(DMTA) 방법에 따라 측정했을 때 유리 전이 온도, Tg 77.6°C. 결정도를 나타내는 용점은 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 150°C까지 전혀 검출할 수 없었다. 파단 신장율 및 E-모듈러스는, 필름이 사용된 방법을 이용하면 압출될 수 없기 때문에, 압출된 필름 상에 대하여 측정할 수 없었다. 수지 제조업자(Bostik)는 제품 팜플렛에서 타입 I(100°C에서 2 시간 압축 성형되고 어닐링 처리됨)에 대하여 ASTM D 638-89로 측정된 파단 신장율이 8%임을 보고하고 있다. 고유 점도 = 0.66, Mw = 61,000.

<149> VITEL 1750 미국 매사추세츠주 미들레톤에 소재하는 보스틱으로부터 입수 가능한 열가소성, 고분자량, 방향족, 선형, 포화, 경질 및 비결정질 코폴리에스테르 수지. 상기 설명한 DMTA 방법에 따라 측정했을 때 유리 전이 온도, Tg 35.8°C. 결정도를 나타내는 용점은 DSC에 의해 150°C까지 전혀 검출할 수 없었다. 시험 방법 하에 상기 인용한 방법에 의해 측정된 바와 같은 파단 신장율(23°C) 및 E-모듈러스(23°C)는 각각 3%이었고, 591 N/mm²이었다. 고유 점도 = 0.90, Mw = 70,000.

<150> VITEL 3300 미국 매사추세츠주 미들레톤에 소재하는 보스틱으로부터 입수 가능한 열가소성, 고분자량, 방향족, 선형, 포화, 연질 및 비결정질 폴리에스테르 수지. 실온에서 가요성 및 약간의 점착성. 상기 설명한 DMTA 방법에 따라 측정했을 때 유리 전이 온도, Tg 21.5°C. 결정도를 나타내는 용점은 DSC에 의해 150°C까지 전혀 검출할 수 없었다. 시험 방법 하에 상기 인용한 방법에 의해 측정된 바와 같은 파단 신장율(23°C) 및 E-모듈러스(23°C)는 각각 535%이었고, 30 N/mm²이었다. 고유 점도 = 0.80, Mw = 63,000 및 M_n = 33,000.

<151> b. 중합체 첨가제

<152> SURLYN 8320 스위스 제네바에 소재하는 듀퐁 드 네무르스 Int'l. S.A.(DuPont de Nemours Int'l. S.A.)로부터 입수 가능한 것으로, MMA 산기가 나트륨 이온에 의해 부분적으로 중화되어 있는 열가소성 에틸렌/메타크릴산(E/MAA) 공중합체. 용융 유동 지수(g/10 분) = 1(ASTM D-1238, 조건 E(중량 2.16 kg)).

<153> ELVALOY PTW 스위스 제네바에 소재하는 듀퐁 드 네무르스 Int'l. S.A.로부터 입수 가능한 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트/n-부틸 아크릴레이트 삼원중합체. 용융 유동 지수(g/10 분)(ASTM D-1238) = 12. 글리시딜 메타크릴레이트 함량은 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)에 의해 측정했을 때 약 5%이었다.

<154> FUSABOND MB226D 스위스 제네바에 소재하는 듀퐁 드 네무르스 Int'l. S.A.로부터 입수 가능한 말레산 무수물 그라프트화된 폴리에틸렌. 용융 유동 속도 = 1.5 g/10 분(AWSTM Ddd-1238 19 = °C/2.16 kg). 용점 = 122°C (ASTM D 3418).

<155> c. 충전제

<156> 이산화티탄 페이스트 독일 라혼스테인에 소재하는 클라리언트 마스터베치 GmbH로부터 Renol Weiss CTX 488로서 입수 가능한 것인, 비결정질 폴리에스테르 중에 70 중량%로 분산된 이산화티탄(피그먼트 화이트 6).

<157> 탄산칼슘 미국 조지아주 아틀란타에 소재하는 J.M. 후버 코퍼레이션(J.M. Huber Corporation)으로부터 HUBERCARB Q2로서 입수 가능한 것인, 입자 크기가 2 μm이고, 미처리되어 있으며, 수분 함량이 <2%인 분쇄된 탄산칼슘.

<158> 세라믹 미소구 미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M 컴파니로부터 3M ZeospheresTM Ceramic Microspheres, Type G-200로서 입수 가능한 것인, 밀도가 2.5 g/cc이고, 10 μm 미만의 직경이 90 부피%인 실리카-알루미나 세라믹 미소구.

<159> d. 다른 첨가제

<160> Tinuvin 327 독일 람페르트하임에 소재하는 시바 스페셜티 케미칼스 GmbH로부터 입수 가능한 것인, 적색 이동 벤조트리아졸 UV 흡수제(2,4-디-tert-부틸-6-(5-클로로벤조트리아졸-2-일)페놀(Mw= 357.9)을 포함하는 UV 안정화제.

<161> Chimasorb 944 독일 람페르트하임에 소재하는 시바 스페셜티 케미칼스 GmbH로부터 입수 가능한 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 올리고머 장해된 아민 광 안정화제(HALS).

<162> 실시예

<163> 실시예 1

- <164> 실시예 1에서, Vitel™ 3300 및 Vitel 1070™ 폴리에스테르 수지를 30 mm 직경의 트윈 스크루 압출기에 총 100 부에 대하여 80:20의 중량비로 공급하였다. Vitel™ 3300은 미국 매사추세츠주 미들레튼에 소재하는 보스틱으로부터 입수 가능한 열가소성, 고분자량, 방향족, 선형, 포화, 연질 및 비결정질 폴리에스테르 수지이다. Vitel 1070™은 미국 매사추세츠주 미들레튼에 소재하는 보스틱으로부터 입수 가능한 열가소성, 고분자량, 선형, 포화, 경질 및 비결정질 코폴리에스테르 수지이다.
- <165> 폴리에스테르 수지 100 부를 기준으로 첨가제를 일정량으로 압출기 내의 수지와 혼합하였다. 첨가제 Tinuvin 327(독일 람페르트하임에 소재하는 시바 스페셜티 케미칼스 GmbH로부터 입수 가능한 적색 이동 벤조트리아졸 UV 흡수제(2,4-디-tert-부틸-6-(5-클로로벤조트리아졸-2-일)페놀(Mw = 357.9))을 포함하는 UV 광 안정화제) 및 Chimasorb 944(독일 람페르트하임에 소재하는 시바 스페셜티 케미칼스 GmbH로부터 입수 가능한 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥사디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]), 올리고머 장애된 아민 광 안정화제(HALS))를 폴리에스테르 수지 100 부를 기준으로 하여 각각 0.5 phr와 0.5 phr의 양으로 첨가하였다.
- <166> 압출기는 미국 뉴저지주 람세이에 소재하는 W & P 코퍼레이션(W & P Corporation)으로부터 상업적으로 입수 가능한 전체 망상구조를 지닌 동시 회전 트윈 스크루 압출기 모델 ZSK이었다. 이 압출기는 내부 직경이 25 mm이고, 길이 대 직경의 비율(R/D)이 46:1이었다. 압출기 배럴은 90℃ 내지 200℃의 온도에서 점진적으로 증가하는 (다이로부터 가장 멀리 떨어져 있는) 제1 5개 영역의 온도와 함께 11개의 가변성 영역에서 가열하였다. 425 rpm의 스크루 속도를 사용하여 용융된 혼화물을 형성시켰다. 이어서, 용융된 혼화물을 용융 펌프로 연속적으로 배출하고, 단일 층의 25 cm 와이드 스롯 다이에 공급하여 압출함으로써 필름을 형성시켰다. 다이 갭은 약 1 mm로 설정하였다.
- <167> 필름 압출물을 회전하는 냉각된(chilled) 물에 의해 지지된 실리콘 코팅된 종이 라이너 상에 주조하였다. 이와 같이 제조된 폴리에스테르 필름의 두께는 75 μm이었다. 실시예 1의 필름의 화학 조성은 하기 표 1에 요약 기재하였다.
- <168> 중합체 필름은 3일 내지 5일의 기간이 지난 후 시험 방법 하에 설명한 기법들을 이용하여 인장 강도, 파단 신장율 및 E-모듈러스를 측정하기 위한 시험을 수행하였다. 또한, 잔류 응력 및 변형 회복도 측정하였다. 시험은 필름이 가열되는 경우 필름의 거동을 측정하기 위해 23℃ 및 60℃에 수행함으로써, 불규칙한 표면에 정합시키고자 하는 가열된 필름의 성능 및 냉각 후 원래 치수로 복원되는 필름의 경향을 평가하였다. 필름 시험 결과는 하기 표 2에 요약 기재하였다.
- <169> 접착제 코팅된 중합체 필름은 상기 설명한 폴리에스테르 필름을 선택하고, 이 필름을 압감성 접착제를 실리콘 처리된 라이너 위에 코팅함으로써 제조한 35 μm 두께 아크릴 전이 테이프에 적층시킴으로써 제조하였다. 상기 압감성 접착제 전이 테이프는 중량비가 90:10이고 고유 점도가 약 0.8인 2-메틸부틸 아크릴레이트(2-MBA)와 아크릴산(AA)의 공중합체로 된 단일층과 비스아미드계 열 가교제를 포함하였다. 접착제 층을 표면화된 폴리에스테르 필름에 적층화시키는 것은 고무 코팅된 로울러를 사용하여 수작업으로 수행하였다. (상기 설명한) 도색된 스틸 기재로부터 그러한 접착제 코팅된 필름을 제거하기 위한 180° 박리력은 30.5 cm/분(12 인치/분)의 박리 속도를 이용하는 경우 약 7.1~7.9 N/cm(18~20 N/인치)이다.
- <170> 이어서, 접착제 코팅된 중합체 필름은 장기간의 시간이 경과한 후 불규칙한 형상의 표면 상에 부착한 이후 평가고 터지는 현상을 저항하는 성능에 대하여 시험하였다.
- <171> 실시예 2~5
- <172> 실시예 1에서 배합으로 사용된 2가지 폴리에스테르 수지를, 독일 라흐스테인에 소재하는 클라리언트 마스터배치 GmbH로부터 Renol Weiss CTX 488로서 입수 가능한 비결정질 폴리에스테르 수지 중의 분산액으로서 제공된 이산화티탄(표 1에서 나타난 양)과 혼합하였다. 안료화된 중합체 필름의 특성들은 하기 표 2에 기재하였다.

표 1

<173> 중합체 필름 조성 Vitel 3300/Vitel 1070

실시예	폴리에스테르 1		폴리에스테르 2		비결정질 폴리에스테르 내의 TiO ₂ 안료, phr
	타입	중량%	타입	중량%	
1	Vitel 3300	80.0	Vitel 1070	20.0	--
2	Vitel 3300	65.4	Vitel 1070	34.6	42.0
3	Vitel 3300	71.4	Vitel 1070	28.6	42.9
4	Vitel 3300	71.5	Vitel 1070	28.5	66.7
5	Vitel 3300	54.5	Vitel 1070	45.5	41.0

표 2

<174> 중합체 필름 특성 Vitel 330/Vitel 1070

실시예	1	2	3	4	5
인장 강도 23℃, N/mm ²	11.6	20.3	12.9	11.8	12.6
신장율 23℃, %	342	301	255	263	120
E-모듈러스 23℃, N/mm ²	173	233	101	134	519
잔류 응력 23℃, %	35	44	38	40	--
변형 회복율 23℃, %	85	61	73	66	--
인장 강도 60℃, N/mm ²	> 1.7	0.1	0.1	0.1	0.7
신장율 60℃, %	> 500	298	410	310	234
E-모듈러스 60℃, N/mm ²	1	2	3	4	10
잔류 응력 60℃, %	23	6	10	20	13
변형 회복율 60℃, %	0	1	1	4	3
E-모듈러스 강하율, %	> 99	> 99	97	97	98

<175> 실시예 6-12

<176> 실시예 6-12는 실시예 1-5의 2가지 폴리에스테르 수지를 사용하는 추가 실시예를 나타낸 것이다. 중합체 첨가제 및 무기 또는 입자 유형 충전제를 하기 표 3에 나타낸 양으로 압출기에 도입하고, 폴리에스테르와 용융 혼합하였다. 3가지 중합체 첨가제 및 2가지 무기 충전제를 사용하였다.

<177> 중합체 필름의 조성은 하기 표 3에 나타내었다. 중합체 필름의 물리적 특성은 하기 표 4에 요약 기재하였다.

표 3

<178> 중합체 필름 조성 Vitel 330/Vitel 1070 + 첨가제

실시예	폴리에스테르 1		폴리에스테르 2		TiO ₂ 안료 phr	중합체 첨가제		다른 충전제	
	타입	중량%	타입	중량%		타입	phr	타입	phr
6	Vitel 3300	64.3	Vitel 1070	35.7	50.0	Sur lyn	16.7		
7	Vitel 3300	64.8	Vitel 1070	35.2	--	Sur lyn	9.9		
8	Vitel 3300	66.7	Vitel 1070	33.3	--	Elvaloy	23.5		
9	Vitel 3300	65.4	Vitel 1070	34.6	35.0	Elvaloy	10.0		
10	Vitel 3300	66.7	Vitel 1070	34.6	35.0	--	--	CaCO ₃	10.0
11	Vitel 3300	65.4	Vitel 1070	34.6	35.0	--	--	Ceram. spheres	10.0
12	Vitel 3300	65.4	Vitel 1070	34.6	35.0	Elvaloy	3.0	Fusabond	7.0

표 4

<179> 중합체 필름 특성 Vitel 330/Vitel 1070 + 첨가제

실시예	6	7	8	9	10	11	12
인장 강도 23℃, N/mm ²	15.1	15.1	23.6	19.2	16.8	16.5	18.9
신장율 23℃, %	255	331	517	363	252	243	322
E-모듈러스 23℃, N/mm ²	218	284	189	159	331	272	250
잔류 응력 23℃, %	45	33	41	44	43	42	46
변형 회복율 23℃, %	56	39	47	58	63	61	59
인장 강도 60℃, N/mm ²	0.3	--	--	0.2	0.1	0.1	0.2
신장율 60℃, %	227	>500	>500	317	339	246	227
E-모듈러스 60℃, N/mm ²	4	8	11	5	3	2	12
잔류 응력 60℃, %	17	27	33	16	5	6	8
변형 회복율 60℃, %	6	8	8	10	1	1	3
E-모듈러스 강하율, %	98	97	94	97	>99	98	95

<180> 실시예 13-15

<181> 실시예 1에서 설명한 바와 같이 2가지 폴리에스테르의 혼합물을 필름으로 압출하였다. 실시예 13-15에서는 Vitel™ 3300를 Vitel™ 1750과 40:60, 60:40 및 80:20의 중량비로 각각 배합하였다. 중합체 필름 조성은 하기 표 5에 요약 기재하고, 필름의 특성은 하기 표 6에 나타내었다.

<182> 실시예 16

<183> 실시예 16은 실시예 14의 경우와 유사한 폴리에스테르 수지 조성물을 포함하였다. 총 폴리에스테르 수지 100 부외에도 비결정질 폴리에스테르 중의 TiO₂를 53.8 phr의 양으로 첨가하였다. 필름의 조성을 하기 표 5에 요약 기재하고, 필름의 특성은 하기 표 6에 나타내었다.

표 5

<184> 중합체 필름의 화학 조성 Vitel 3300/Vitel 1750

실시예	폴리에스테르 1		폴리에스테르 2		비결정질 폴리에스테르 내의 TiO ₂ 안료, phr
	타입	중량%	타입	중량%	
13	Vitel 3300	40	Vitel 1750	60	--
14	Vitel 3300	60	Vitel 1750	40	--
15	Vitel 3300	80	Vitel 1750	20	--
16	Vitel 3300	59.7	Vitel 1750	40.3	53.8

표 6

<185> 중합체 필름의 특성 Vitel 330/Vitel 1750

실시예	13	14	15	16
인장 강도 23℃, N/mm ²	10.5	12.2	11.0	11.6
신장율 23℃, %	429	479	461	342
E-모듈러스 23℃, N/mm ²	394	261	126	130
잔류 응력 23℃, %	32	34	40	38
변형 회복율 23℃, %	92	90	90	67
인장 강도 60℃, N/mm ²	> 1.4	--	> 2.1	0.1
신장율 60℃, %	> 500	> 500	> 500	442
E-모듈러스 60℃, N/mm ²	1	1	1	3
잔류 응력 60℃, %	24	38	19	15
변형 회복율 60℃, %	6	10	--	0

E-모듈러스 강하율, %	> 99	> 99	> 99	98
---------------	------	------	------	----

<186> 비교 실시예 1-3

<187> 비교 실시예는 실시예 1에서 사용한 바와 같은 동일한 압출 기법에 의해 제조하였다. 비교 실시예 1-3에서는 실시예에서 사용된 각각의 Vitel™ 폴리에스테르를 각각 단독으로 사용하였다. 비교 실시예의 필름의 조성은 하기 표 7에 나타내었다. 폴리에스테르 필름의 특성은 실시예의 중합체 필름에 이용된 것과 동일한 방법으로 평가하고, 하기 표 8에 요약 기재하였다.

<188> 100% Vitel 3300을 함유하는 비교 실시예 1은 23℃에서 매우 낮은 E-모듈러스를 지닌 압출된 필름을 생성하였으므로, 필름은 주위 온도에서 취급하기 매우 어려웠다.

<189> 비교 실시예 2는 100% Vitel 1070를 제공하기 위한 것이다. 그러나, 중합체는 실시예에서 이용된 조건 하에서 너무 쉽게 부서졌다. 따라서, 이 재료는 자체 지지 필름을 생성시키는 데 단독으로 사용할 수 없으므로, 본 발명의 목적에 유용하지 못하였다.

<190> 비교 실시예 3은 Vitel 1750의 압출된 필름을 포함하였다. 필름은 압출할 수 있었지만, 단지 3%만으로 측정된 파단 신장율은 예상한 바와 같이 사용하기에는 필름을 너무 쉽게 부서지게 한다.

<191> 비교 실시예 4

<192> 중합체 필름은 실시예 1에서 설명한 공정을 이용하여 Vitel™ 1070 대 Vitel™ 1750의 80:20(중량:중량) 혼합물로부터 제조하였다. 필름은 단지 1%의 파단 신장율을 나타내었으므로, 이러한 재료 역시 마찬가지로 적합하지 못하였다.

<193> 비교 실시예 5a

<194> 비교 실시예 5a는 (미국 텍사스주 달라스에 소재하는 Fina Oil and Chemical Co.로부터 Fina 3576X 폴리프로필렌 수지로서 입수 가능한) 폴리프로필렌 수지 55.23 중량%, (미국 텍사스주 휴스톤에 소재하는 Huntsman Chemical Co.로부터 Rexflex WL 101로서 입수 가능한) 가요성 폴리프로필렌 40.00 중량% 및 (독일 라흐스테인에 소재하는 클라리언트 마스터배치 GmbH로부터 Clariant 00078556으로서 입수 가능한) 폴리프로필렌 중의 파스텔 그린 안료 분산액(1:20) 4.76 중량%의 혼합물을 포함하는 필름을 압출시킴으로써 제조하였다.

<195> 비교 실시예 5b

<196> 비교 실시예 5b는 (미국 텍사스주 달라스에 소재하는 Fina Oil and Chemical Co.로부터 Fina 3374 폴리프로필렌 수지로서 입수 가능한) 폴리프로필렌 수지 40.0 중량%와 (미국 텍사스주 휴스톤에 소재하는 Huntsman Chemical Co.로부터 Rexflex WL 101로서 입수 가능한) 가요성 폴리프로필렌 60.00 중량%의 혼합물을 포함하는 필름을 압출시킴으로써 제조하였다.

표 7

<197> 비교 실시예의 중합체 필름의 화학 조성

실시예	중합체 1			중합체 2		
	타입	상품명	중량%	타입	상품명	중량%
C1	폴리에스테르	Vitel 3300	100.0	--	--	--
C2	폴리에스테르	Vitel 1070	100.0	--	--	--
C3	폴리에스테르	Vitel 1750	100.0	--	--	--
C4	폴리에스테르	Vitel 1750	80.0	폴리에스테르	Vitel 1070	20.0
C5a	PP	Fina 3576X	55.23	PP	Rexflex WL 101	40.00
C5b	PP	Fina 3374	40.0	PP	Rexflex WL 101	60.0

표 8

비교 실시예의 중합체 필름의 특성

실시예	C1	C2	C3	C4	C5b
인장 강도 23℃, N/mm ²	8.1	*	22.1	9.5	19.1
신장율 23℃, %	535	*	3	1	681
E-모듈러스 23℃, N/mm ²	30	*	591	1,015	119
잔류 응력 23℃, %	53	*	--	--	43
변형 회복율 23℃, %	95	*	--	--	72
인장 강도 60℃, N/mm ²	> 1.4	*	> 1.5	> 1.9	--
신장율 60℃, %	> 500	*	> 500	> 500	> 500
E-모듈러스 60℃, N/mm ²	1	*	1	1	35
잔류 응력 60℃, %	20	*	24	27	50
변형 회복율 60℃, %	--	*	--	10	27
E-모듈러스 강하 율, %	97	*	> 99	> 99	71
* 중합체는 너무 쉽게 부서져서 취급 가능한 필름을 압출할 수 없음. -- 시험되지 않음					

표 9

접착제 코팅된 중합체 필름의 평하고 터지는 현상에 대한 저항성

실시예	모의 "아쉬트레이" 시험	파형 패널 시험
1	3주 후 전혀 들뜨지 않음	--
2	3개월 후 전혀 들뜨지 않음	5개월 후 전혀 들뜨지 않음
3	3주 후 전혀 들뜨지 않음	--
4	3주 후 전혀 들뜨지 않음	--
5	3개월 후 전혀 들뜨지 않음	--
16	--	5개월 후 전혀 들뜨지 않음
C5a	--	24 시간 이내에 들뜨는 현상 발생
-- 시험되지 않음.		