



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0098950  
(43) 공개일자 2011년09월02일

(51) Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)  
B32B 7/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7016052

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월09일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년07월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/067311

(87) 국제공개번호 WO 2010/068665

국제공개일자 2010년06월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-317253 2008년12월12일 일본(JP)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박  
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

오타 아야코

일본 158-8583 도쿄도 세타가야쿠 다마가와다이  
2-33-1

(74) 대리인

김진희, 강승욱

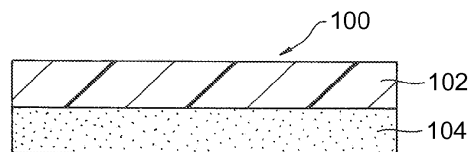
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 광 축적 적층체

(57) 요약

본 발명은 내부 및 외부 도로 표면, 계단, 벽 표면 등의 (만입부와 돌출부를 갖는) 파형 표면에 대하여 적절한  
가요성 특성을 가지며, 순응 특성을 가지며, 얇으며, 탁월한 광 축적 능력을 갖는 광 축적 적층체를 제공한다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

광 축적 층; 및 광 축적 층 상에 위치된 적층물을 포함하고, 적층물은 (i) 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체, (ii) 백색 안료제, 및 (iii) 아미노 라디칼 함유 비방향족 비닐 (메트) 아크릴 유형 중합체를 포함하는 광 축적 적층체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 적층물은 100 중량부의 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체에 대하여 25 내지 150 중량부의 백색 안료제를 포함하는 광 축적 적층체.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적층물의 두께는 0.02 mm 내지 0.1 mm의 범위인 광 축적 적층체.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 광 축적 층은 광 축적 부분 및 지지 부분을 포함하는 광 축적 적층체.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 바닥 표면 접착제 층을 추가로 포함하며, 상기 바닥 표면 접착제는 광 축적 적층체에 적층되는 광 축적 적층체.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 광 축적 적층체에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 아크릴 유형 백색 접착제 층이 적층된 광 축적 적층체에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 광 축적 재료를 이용하는 시트 또는 바닥재가 실제로 사용될 수 있다. 그러한 시트 또는 바닥재의 사용에 있어서, 광 축적 재료에 의해 흡수되는 광의 에너지로부터 어둠 속에서 광을 발생시키는 재료가 선택될 수 있다. 이들 시트 또는 바닥재는 재난 방지 표시, 안전 표시로서, 또는 상이한 유형의 디자인 지표로서 사용될 수 있다. 광 축적 재료가 그의 후방 표면 상에서 광을 발생시키는 시점에, 광 억제 층이 제공된다면, 광 축적 능력이 추가로 증가된다. 이 때문에, 억제 특성을 갖는 재료가 광 축적 재료를 함유하는 층의 후방 표면 상에 제공될 수 있다. 이 경우에, 억제 특성을 갖는 그러한 층 상에 접착제 층이 제공될 수 있다.

### 발명의 내용

#### 과제의 해결 수단

[0003] 본 발명은 광 축적 층 및 광 축적 층 상에 적층된 층을 포함하는 광 축적 적층체에 관한 것이다. 적층 층은 아크릴 유형 백색 접착제 층일 수 있다. 접착제 층은 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체, 백색 안료제, 및 아미노 라디칼을 함유하고 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 (메트) 아크릴 유형 중합체를 함유할 수 있다.

#### 도면의 간단한 설명

[0004] <도 1>

도 1은 본 발명에 따른 광 축적 적층 재료의 일례를 도시하는 단면도이다.

<도 2a 및 도 2b>

도 2a 및 도 2b는 본 발명에 따른 광 축적 적층 재료의 일례를 도시하는 도면이며, 여기서 도 2a는 3차원 도면을 나타내고, 도 2b는 단면도를 나타낸다.

<도 3>

도 3은 본 발명에 따른 광 축적 적층 재료의 일례를 도시하는 단면도이다.

<도 4>

도 4는 참조 실제 시험 1에 따라 측정된 흑색 부분에서 일어나는 휘도 감소의 비를 보여주는 그래프이다.

<도 5>

도 5는 참조 실제 시험 2에 따른 측정값인 24시간(1일) 후의 90도 박리 접착력(N/25 mm)을 보여주는 그래프이다.

<도 6>

도 6은 참조 실제 시험 2에 따른 측정값인 1주일 기간 후의 90도 박리 접착력(N/25 mm)을 보여주는 그래프이다.

<도 7a, 도 7b, 및 도 7c>

도 7a, 도 7b, 및 도 7c는 각각의 개별 샘플을 참조 시험 1에 따라 은폐 특성의 시험에 사용된 시트에 접착하였을 때 촬영한 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0005] 본 발명은 내부 및 외부 도로 표면, 계단, 벽 표면 등의 (만입부와 돌출부를 갖는) 파형(wavy) 표면에 대하여 적절한 가요성 특성을 갖는 광 축적 적층체를 제공한다. 적층체는 순응(compliant) 특성을 가지며, 얇으며, 탁월한 광 축적 능력을 갖는다.
- [0006] 본 발명은 (만입부 및 돌출부를 갖는) 파형 표면에 대하여 적절한 가요성 특성을 가지며, 순응 특성을 가지며, 얇으며, 탁월한 광 축적 능력을 갖는 광 축적 적층체를 제공한다. 본 발명은 또한 물에 의해 젖게 될 수 있는, 내부 및 외부 도로 표면 또는 벽 표면, 및 계단 등과 같은 장소에서도 접착(접합) 특성을 유지할 수 있는 광 축적 적층체를 제안한다.
- [0007] 도 1은 본 발명에 따른 광 축적 적층체의 일례를 도시하는 단면도를 나타낸다. 이는 본 발명에 따른 광 축적 적층체(100)의 단면도의 일례를 개략적으로 도시하는 도면이다. 광 축적 적층체(100)는 광 축적 층(102) 및 아크릴 유형 백색 접착제 층(또는 적층물)(104)이 적층되어 있는 적층체이다.
- [0008] 광 축적 층(102)은 광 축적 형광 재료를 함유하는 수지로부터 형성된다. 수지 재료에 관하여 특별한 제한은 없다. 예를 들어, 종래 기술에 따라 사용되는 재료가 사용될 수 있다. 그러나, 하기의 재료들 중 임의의 한 유형 또는 그들의 둘 이상의 유형의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다: 무엇보다도, 투명하고 가요성 특성을 갖는 폴리우레탄, 비닐 클로라이드 유형 중합체, 아크릴 유형 중합체, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 실리콘, 플루오르화 유형 중합체, 또는 에폭시 유형 중합체. 그 다음, 선택적으로, 가교결합제를 첨가하고 이들 중합체 재료들을 가교결합시키는 것이 또한 가능하다. 수지 재료에 관하여, 이는 또한 표면 개선제, 경화제, 착색제, 향균제, 첨가제, 또는 다른 성능 향상제를 함유하는 재료일 수 있다.
- [0009] 광 축적 형광 재료에 관하여, 예를 들어 알루미늄 산 염 유형 광 축적 형광 재료 또는 설파이드 화합물 유형 형광 광 재료 등의 종래 기술로부터 알려진 재료를 적절하게 선택하는 것이 가능하며, 특별한 제한은 없다. 예를 들어, 소정 실시 형태에서, GLL-300, G-300(베이직 스페셜티 사이언스 컴퍼니(Basic Specialty Science Company)에 의해 제조됨, 유로폼 도핑된(활성화된) - 디스프로슘 상호-도핑된 알루미늄 산의 스트론튬 염( $\text{SrAlO}_4\text{:Eu, Dy}$ )), 또는 GSS(베이직 스페셜티 사이언스 컴퍼니에 의해 제조됨, 구리 도핑된 - 아연 설파이드( $\text{ZnS:Cu}$ ))를 사용하는 것이 가능하다.
- [0010] 본 발명에 따른 광 축적 층은 펠릿, 페이스트, 또는 분말 형태의 수지로 형성될 수 있는 층이다. 광 축적 형광 물질이 원하는 혼합물에 첨가되고, 이는 캘린더링, 압출 성형 또는 배향(신장) 등과 같은 종래 기술로부터 알려진 방법을 통하여 형성된다.

- [0011] 광 축적 층의 두께에 관하여 특별한 제한은 없지만, 이는 대략 0.1 mm 내지 대략 5 mm의 범위일 수 있다.
- [0012] 적층물, 또는 아크릴 유형 백색 접착제 층(104)은 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체, 백색 안료 제, 및 아미노 라디칼을 함유하고 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 (메트) 아크릴 유형 중합체를 함유한다.
- [0013] 본 발명의 설명에서, 용어 "(메트) 아크릴"은 "아크릴 또는 메타크릴"의 의미를 갖는다. 또한, 용어 "카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체"는 "카르복실 라디칼 함유 중합체"라고 하고, 용어 "아미노 라디칼을 함유하고 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 (메트) 아크릴 유형 중합체"는 "아미노 라디칼 함유 중합체"라고 한다.
- [0014] 아크릴 유형 백색 접착제에 관하여, 카르복실 라디칼 함유 단량체로서 얻어지는 중합체인 카르복실 라디칼 함유 중합체는 구조적 성분으로서 사용되고, 이는 중합된다. 또한, 아미노 라디칼 함유 단량체로서 얻어지는 중합체인 아미노 라디칼 함유 중합체는 구조적 성분으로서 사용되고, 이는 중합된다. 이들 두 라디칼이 혼합 및 조합 되고, 이 혼합물에 의해, 접착제 내부의 백색 안료 재료의 특성이 개선되고 백색 안료 재료가 접착제 내부에 안정하게 유지된다. 이 때문에, 보다 대량의 안료 재료를 함유하는 백색 접착제를 제안하는 것이 가능하다.
- [0015] 아크릴 유형 백색 접착제에 관하여, 특히 바람직한 접착제는 (i) 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 접착 중합체 및 또한 (ii) 전술된 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체에 대하여 대략 25 중량부 내지 대략 150 중량부의 양의 백색 안료 재료 및 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 아미노 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체로부터 형성된다.
- [0016] 전술된 착색제의 혼입을 통하여, 즉 중합체 재료 내에 백색 안료 재료의 사전 분산을 통하여, 접착제 내부에 더욱 더 대량의 백색 안료 재료를 안정적으로 분산시키는 것이 가능하다.
- [0017] 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체
- [0018] 전술된 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체에 관하여, 이는 주 성분으로서 모노 에틸렌계 불포화 단량체를 갖는 중합체 재료이며, 그 일부가 카르복실 라디칼 함유 모노 에틸렌계 불포화 단량체(카르복실 라디칼 함유 모노 에틸렌계 불포화 단량체)를 함유하는 재료이다. 전술된 모노 에틸렌계 불포화 단량체에 관하여, 이는 주 성분이 중합체인 재료이며, 통상 그것은 화학식  $CH_2=CR^1COOR^2$  (이 화학식에서,  $R^1$ 은 수소 또는 메틸 라디칼을 나타내고,  $R^2$ 는 직쇄, 환형 또는 분지형 유형 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼, 알콕실 알킬 라디칼, 페녹시 알킬 라디칼, 하이드록시 알킬 라디칼, 환형 에테르 라디칼을 나타냄)로 표시될 수 있다. 적절한 단량체 재료는 예를 들어 하기의 재료로부터 선택될 수 있다: 메틸 (메트) 아크릴레이트, 에틸 (메트) 아크릴레이트, n-부틸 (메트) 아크릴레이트, 아이소-아밀 (메트) 아크릴레이트, n-헥실 (메트) 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 (메트) 아크릴레이트, 아이소-옥틸 (메트) 아크릴레이트, 아이소-노닐 (메트) 아크릴레이트, 데실 (메트) 아크릴레이트, 또는 도데실 (메트) 아크릴레이트, 사이클로 헥실 (메트) 아크릴레이트 등의 알킬 (메트) 아크릴레이트; 페녹시 에틸 (메트) 아크릴레이트 등의 페녹시 알킬 (메트) 아크릴레이트; 메톡시 프로필 (메트) 아크릴레이트, 2-메톡시 부틸 (메트) 아크릴레이트 등의 알콕실 알킬 (메트) 아크릴레이트; 2-하이드록시 에틸 (메트) 아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필 (메트) 아크릴레이트, 4-하이드록시 부틸 (메트) 아크릴레이트 등의 하이드록시 알킬 (메트) 아크릴레이트; 글리시딜 (메트) 아크릴레이트, 테트라 하이드로 푸르푸릴 (메트) 아크릴레이트 등의 환형 유형 에테르 함유 (메트) 아크릴레이트 등. (선택적으로) 요구조건에 따라서, 하나의 유형 또는 둘 이상의 유형의 모노 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0019] 카르복실 라디칼 함유 모노 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 불포화 모노카르복실산; 이타콘산, 푸마르산, 시트라콘산, 말레산 등의 불포화 다이-카르복실산;  $\omega$ - 카르복시 폴리카프로 락톤 모노 아크릴레이트,  $\beta$ -카르복시 에틸 아크릴레이트, 또는 2 - (메트) 아크릴로일 옥시 에틸 석신산 등으로 구성될 수 있다.
- [0020] 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체는, 예를 들어 80 내지 99.5 중량부의 전술된 모노 에틸렌계 불포화 단량체와 0.5 내지 20 중량부의 전술된 카르복실 라디칼 함유 모노 에틸렌계 불포화 단량체의 비로 공중합함으로써 얻어질 수 있다. 또는, 그것은 모노 에틸렌계 불포화 단량체의 양이 90 내지 99 중량부의 범위 내에 있도록 하고, 카르복실 라디칼 함유 모노 에틸렌계 불포화 단량체의 양이 1 내지 10 중량부의 범위 내에 있도록 함으로써 얻어질 수 있다.
- [0021] 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체의 중량 평균 분자량에 관하여 특별한 제한은 없지만, 이는 중

량 평균 분자량이 대략 100,000 내지 대략 2,000,000 또는 대략 300,000 내지 대략 1,000,000의 범위인 재료일 수 있다.

[0022] 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체에 관하여, 이는 아크릴 유형 백색 접착제의 주 성분으로서 사용될 수 있으며, 그의 배합량은 아크릴 유형 백색 접착제의 총량이 100 중량부로서 설정될 때, 대략 35 중량부 내지 대략 80 중량부의 범위 내에 있도록 할 수 있다.

[0023] 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 아미노 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체

[0024] 전술된 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 아미노 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체는, 그의 주 성분으로서 모노 에틸렌계 불포화 단량체를 가지며, 부분 아미노 라디칼 함유 불포화 단량체가 함유되고, 방향족 비닐 단량체가 중합체 재료의 구조적 성분으로서 함유되지 않은 중합체이다. 그러한 모노 에틸렌계 불포화 단량체에 관하여, 이는 접착제 내의 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체와 동일하며, 전술된 방향족 비닐 단량체에는 스티렌,  $\alpha$ - 메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 나프탈렌, 비닐 안트라센, 비닐 안트라센 퀴논, (메트) 아크릴아미드 방향족 아민, 또는 하이드록실 라디칼 함유 방향족 화합물의 (메트) 아크릴레이트 등이 포함된다. 방향족 아민은 아닐린, 벤질 아민, 나프틸 아민, 아미노 안트라센, 아미노 안트라스 퀴논, 또는 그들의 유도체일 수 있다. 하이드록실 라디칼 함유 방향족 화합물은 전술된 방향족 아민에 상응하는 하이드록실 라디칼 함유 화합물일 수 있다. 아미노 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체를 얻기 위한 방법으로서, 모노 에틸렌계 불포화 단량체 및 아미노 라디칼 함유 불포화 단량체를 공중합시키는 방법을 사용하는 것이 가능하다.

[0025] 아미노 라디칼 함유 불포화 단량체의 경우, 하기의 단량체가 사용될 수 있다: N, N - 다이메틸 아미노 에틸 아크릴레이트(DMAEA), N, N - 다이메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(DMAEMA) 등의 다이 알킬 아미노 알킬 (메트) 아크릴레이트; N, N - 다이메틸 아미노 프로필 아크릴아미드(DMAPAA), N, N - 다이메틸 아미노 프로필 메타크릴아미드 등의 다이알킬 아미노 알킬 (메트) 아크릴아미드; N, N - 다이메틸 아미노 에틸 비닐 에테르, N, N - 다이에틸 아미노 에틸 비닐 에테르 등의 다이알킬 아미노 알킬 비닐 에테르; 또는 그 혼합물.

[0026] 아미노 라디칼 함유 중합체는 예를 들어 대략 80 내지 대략 99.5 중량부 범위의 양의 모노 에틸렌계 불포화 단량체와 대략 0.5 내지 대략 20 중량부 범위의 양의 아미노 라디칼 함유 불포화 단량체를 공중합함으로써 얻어질 수 있다. 또는, 모노 에틸렌계 불포화 단량체의 양을 대략 90 내지 대략 99 중량부의 범위로, 그리고 아미노 라디칼 함유 불포화 단량체의 양을 대략 1 내지 대략 10 중량부의 범위로 설정할 수 있다.

[0027] 아미노 라디칼 함유 중합체의 중량 평균 분자량에 관하여 특별한 제한은 없지만, 예를 들어 중량 평균 분자량이 대략 1,000 내지 대략 500,000, 대략 5,000 내지 대략 200,000 또는 대략 10,000 내지 대략 100,000의 범위 내에 있도록 할 수 있다.

[0028] 아미노 라디칼 함유 중합체의 배합량에 관하여, 아크릴 유형 백색 접착제의 총량이 100 중량부로서 취해지는 경우, 이는 대략 5 중량부 내지 대략 20 중량부의 범위 내에 있도록 할 수 있다. 또한, 아크릴 유형 백색 접착제가 백색 착색제(white color agent)를 함유하는 경우, 적절한 착색제의 일 성분으로서 사용되는 것이 가능하다.

[0029] 이들 중합체의 공중합은 라디칼 중합체에 의해 수행될 수 있다. 이 경우에, 용액 중합, 현탁 중합 또는 응집 중합 또는 기타 잘 알려진 중합 방법을 사용하는 것이 가능하다. 개시제로서는, 하기의 제제를 사용하는 것이 가능하다: 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 비스 (4-tert-부틸 사이클로 헥실) 퍼옥시 다이카르보네이트 등의 유기 과산화물, 또는 2,2'-아조 비스 아이소-부틸로니트릴, 2, 2'-아조 비스-2-메틸 부틸로 니트릴, 4,4'-아조 비스-4'-시아노 발레르산, 2, 2'-아조 비스 (2-메틸 프로피온산) 다이 메틸 에스테르, 아조 비스 2,4-다이메틸 발레로 니트릴(AVN) 등의 아조 유형 중합 개시제. 이들 중합 개시제의 사용량으로는, 단량체 혼합 재료가 100 중량부로서 취해질 때, 이는 0.05 내지 5 중량부의 범위 내에 있도록 설정될 수 있다.

[0030] 백색 안료 재료

[0031] 백색 안료 재료가 예를 들어 하기의 재료로부터 선택될 수 있다: 탄산아연(탄산의 아연 염), 황화아연, 또는 산화티타늄(이산화티타늄). 또한, 선택적으로 활석, 카올린, 탄산칼슘을 사용하는 것이 가능하다. 이들 백색 안료 재료는 단일 재료로서 개별적으로 사용될 수 있거나 또는 둘 이상의 유형을 혼합하고 이들 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 또한, 이들 백색 안료 재료는 임의의 유형의 형태일 수 있거나, 그들은 종래 기술로부터 잘 알려진 방법에 따라 상이한 유형의 분산 처리를 거친 재료인 것이 또한 가능하다.

[0032] 백색 안료 재료의 함량은 소정의 은폐 특성과 합치되도록 근사적으로 선택될 수 있다. 예를 들어, 전술된 카르복실 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체 100 중량부에 대하여, 그 함량은 대략 25 중량부 내지 대략 150

중량부의 범위 내에 있도록 할 수 있다.

[0033] 착색제

[0034] 착색제는 백색 안료 재료, 및 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 아미노 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체를 함유한다. 여기서, 백색 안료 재료 및 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 아미노 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체는 상응하게 상기에 보고된 설명에 따른다.

[0035] 본 발명의 상세한 설명에서, 착색제 내의 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 아미노 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체는 "착색제 중합체"로 보고된다. 또한, 착색제 내에 원래 존재하지 않는 중합체는 "접착제 중합체"로 보고된다.

[0036] 착색제 중합체에 관하여, 장기간 안정성 특성을 유지한다는 관점에서, 전술된 접착제 중합체와 상용성인 중합체가 바람직하다.

[0037] 착색제는 전술된 백색 안료 재료 및 전술된 착색제 중합체가 종래 기술의 방법에 따라 혼합될 때 얻어질 수 있다. 예를 들어, 이는 페인트 진탕기(paint shaker), 샌드 그라인드 밀(sand grind mill), 볼 밀, 아트리티터 밀(attritor mill), 또는 3개 몸체 롤 밀(three-body roll mill) 등을 사용하여 혼합함으로써 얻어질 수 있다. 이 때, (요구조건에 따라) 선택적으로, 수성 유형 또는 유기 유형의 용매 매질을 첨가하는 것이 또한 가능하다.

[0038] 착색제는 바람직하게는 안료 입자가 응집되지 않고 또한 제조 직후에는 물론 제조 및 조제 후 오랜 기간이 지난 후에도 (예를 들어, 대략 1 개월 수준까지) 잘 분산된 상태로 유지되는 재료이다. 이들 조건은, 예를 들어 샌드 그라인드 밀, 볼 밀, 아트리티터 밀, 또는 3개 몸체 롤 밀 등의 비교적 강한 혼합력을 갖는 장치를 사용하여 조제 및 제조하는 경우뿐만 아니라, 페인트 진탕기 등의 비교적 약한 혼합력을 갖는 장치를 사용하는 경우에도 동일하다. 비교적 약한 혼합력을 갖는 장치가 사용될 경우에, 비교적 짧은 기간(예를 들어, 대략 10 분 수준) 동안 혼합하고 조합함으로써, 제조 직후에는 물론 제조 및 조제 후 오랜 시간이 지난 후에도 잘 분산된 상태로 유지되는 재료를 얻는 것이 가능하다.

[0039] 가교결합제

[0040] 아크릴 유형 백색 접착제는 선택적으로 가교결합제를 또한 함유할 수 있다. 그러한 제제는 무엇보다도 하기의 재료로부터 선택될 수 있다: 비스 아미드 유형 가교결합제(예를 들어, 1,1'- 아이소-프탈로일 비스 (2-메틸 아질리딘)), 아질리딘 유형 가교결합제(예를 들어, 니폰 카탈리스트 컴퍼니(Nippon Catalyst Company)에 의해 제조된 케밀라이트(Chemilite) PZ33, 아비시아(Abishia)에 의해 제조된 네오크릴(NeoCryl) CX-100), 카르보 다이-이미드 유형 가교결합제(예를 들어, 니신보 컴퍼니(Nishinbo Company)에 의해 제조된 카르보딜라이트(Carbodilite) V-03, V-05, V-07), 에폭시 유형 가교결합제(예를 들어, 소켄 카가쿠 컴퍼니(Soken Kagaku Company)에 의해 제조된 E-AX, E-5XM, E5C), 아이소시아네이트 유형 가교결합제(예를 들어, 니폰 폴리우레탄(Nippon Polyurethane)에 의해 제조된 코로네이트(Coronate) L, 코로네이트 HK, 바이엘 컴퍼니(Bayer Company)에 의해 제조된 데스모두르(Desmodur) H, 데스모두르 W, 데스모두르 I).

[0041] 가교결합제의 첨가량에 관하여, 이는 카르복실 라디칼 함유 중합체 내의 카르복실 라디칼에 대하여, 또는 아미노 라디칼 함유 중합체 내의 아미노 라디칼에 대하여 0.01 내지 0.5 당량이 되도록 할 수 있다.

[0042] 백색 착색제는 전술된 백색 안료 재료 및 전술된 방향족 비닐 단량체를 함유하지 않는 아미노 라디칼 함유 (메트) 아크릴 유형 중합체가 종래 기술 방법에 따라 혼합될 때 얻어질 수 있다.

[0043] 예를 들어, 이는 각각의 성분들이 혼합 장치 내에 거의 동시에 도입되고, 페인트 진탕기, 샌드 그라인드 밀, 볼 밀, 아트리티터 밀, 또는 3개 몸체 롤 밀 등을 사용하여 혼합될 때 얻어질 수 있다. 이때, (요구조건에 따라) 선택적으로, 전술된 가교결합제 또는 잘 알려진 수성 또는 유기 유형 용매 매질을 사용하는 것이 가능하다. 전술된 백색 안료 재료가 수성 또는 유기 유형 용매 매질 내에서 혼합되고, 그 후에 그것이 나머지 성분들과 혼합되는 것도 또한 가능하다.

[0044] 또한, 아크릴 유형 백색 접착제가 착색제를 함유하는 경우, 그것은 카르복실 라디칼 함유 아크릴 유형 중합체 및 착색제가 종래 기술 방법에 따라 혼합되고 조합될 때 얻어질 수 있다.

[0045] 아크릴 유형 백색 접착제 층은 본질적으로 접착 특성을 가지며, 그것이 상당량의 백색 안료 재료를 함유한다는 사실 때문에, 이는 또한 충분한 은폐 특성을 구비한다. 그러한 접착제 층을 본 발명에 따른 광 축적 적층체의 광 축적 층 상에 적층함으로써, 2개의 층, 즉 은폐 특성을 갖는 층 및 접착제 층을 사용할 필요가 있게 된다.

따라서, 백색 접착제 층의 두께가 얇게 되도록 하더라도, 충분한 은폐 특성을 얻는 것이 가능하다. 그리고, 그 때문에, 광 축적 적층체의 전체 몸체의 두께를 제한하는 것이 가능하다.

[0046] 아크릴 유형 백색 접착제 층의 두께는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 이는 대략 0.02 mm 내지 대략 0.1 mm 가 되도록 할 수 있다.

[0047] 광 축적 층이 광을 발생시키는 시점에서, 이는 아크릴 유형 백색 접착제 층에 의해 반사될 수 있으며, 그 때문에 광 발생 효율이 증가된다.

[0048] 도 2a는 본 발명에 따른 광 축적 적층체의 일례를 도시하는 3차원 도면이다. 도 2b는 도 2 a의 광 축적 적층체를 도시하는 단면도이다.

[0049] 광 축적 층(202)은 광 축적 형광 재료를 포함하는 수지로 이루어진 광 축적 부분(203) 및 광 축적 형광 재료를 실제로 함유하지 않는 수지로부터 형성되는 지지 부분(205)으로 형성되는 구조를 갖는 층일 수 있다. 도 2a 및 도 2b에 도시된 예에 있어서, 광 축적 부분(203) 및 지지 부분(205)에 사용될 수 있는 수지에 관하여 특별한 제한은 없다. 예를 들어, 도 1의 설명에 따라 보고된 것과 같은 투명하고 가요성 특성을 갖는 수지를 사용하는 것이 가능하다.

[0050] 광 축적 부분(203) 및 지지 부분(205)의 형상, 광 축적 부분(203) 및 지지 부분(205)의 표면적 비, 또는 그들의 부피 비에 관하여 특별한 제한은 없으며, 이들은 상이한 조건에 따라 적절히 선택될 수 있다. 광 축적 부분(203)의 광 발생 효율을 증가시키기 위하여, 광 축적 부분(203) 및 아크릴 유형 백색 접착제 층(204)이 접촉되어 있는 것이 바람직하다.

[0051] 도 3은 본 발명에 따른 광 축적 적층체의 일례를 도시하는 단면도이다. 광 축적 적층체(300)는 광 축적 층(302), 아크릴 유형 백색 접착제 층(304) 및 바닥 표면 접착제 층(306)으로 형성될 수 있는 구조를 갖는다. 바닥 표면 접착제(306)는 광 축적 적층체(300)가 표면에 접착되는 시점에 접합 강도를 유지하는 데 효과적이다. 이는 돌출부 및 만입부를 갖는 표면에 대하여 그러하거나, 또는 주로 옥외 등의, 습도가 높은 장소나 비 또는 눈으로부터의 물에 의해 쉽게 젖게 될 수 있는 장소에 접착될 때 그러하다.

[0052] 바닥 표면 접착제에 관하여, 종래 기술에 따른 접착제를 사용하는 것이 가능하며, 특별한 제한은 없다. 예를 들어, 아크릴 유형 접착제, 실리콘 유형 접착제, 고무 유형 접착제, 또는 우레탄 유형 접착제 등을 사용하는 것이 가능하다. 내수 특성 및 순응 특성의 관점에서, 고무 유형 접착제(예를 들어, NBR 등)가 바람직한 한 제재로서 언급될 수 있다. 또한, 많은 경우에 통상의 지상 도로 재료는 저 극성 특성을 갖는 재료이며, 그 때문에 실리콘 유형 접착제 또는 고무 유형 접착제 등의 저 극성 특성을 갖는 접착제의 사용은 그들의 접합 특성이 우수해지기 때문에 바람직하다.

[0053] 바닥 표면 접착제 층의 두께에 관하여 특별한 제한은 없으며, 예를 들어 두께는 대략 0.01 mm 내지 대략 0.5 mm, 또는 대략 0.03 mm 내지 대략 0.2 mm 의 범위일 수 있다.

[0054] 접착제 층을 보호하기 위하여, 광 축적 적층체 상에 라이너가 제공될 수 있다. 이 라이너에 관하여, 이는 접착 테이프 산업 등에서 일반적으로 사용되는 라이너라면 우수한 선택이며, 특정 재료에 대한 제한은 없다. 적절한 라이너로는, 예를 들어 종이; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 또는 셀룰로오스 아세테이트 등의 플라스틱 재료; 또는 그러한 플라스틱 재료로 커버되거나 적층된 종이 재료 등의 재료를 열거할 수 있다. 이들 라이너는 그대로의 상태로 사용될 수 있으며 그것은 우수한 선택이지만, 그들은 실리콘 처리 또는 다른 방법을 사용하여 그들의 이형 특성을 개선하기 위한 처리가 수행된 후 얻어지는 재료인 것이 가능하다.

[0055] 광 축적 적층체에 관하여, 이는 또한 표면 보호층 또는 프라이머 층 등의 기능성 층을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 이는 광 축적 적층체가 접착 대상이 되는 재료에 접착되고 있는 시점에, 일반적인 사용되는 프라이머가 접착 대상이 되는 표면 상에 코팅된다면 우수한 선택이다. 통상적으로, 그러한 프라이머 처리에 의해, 광 축적 적층체와 접착 대상이 되는 재료 사이의 접착력이 증가될 수 있다.

[0056] 또한, 광 축적 층의 표면 상에 (일부 상에 또는 전체 표면 상에), 반구형 또는 피라미드형 마이크로-구조체(미세한 작은 돌출부)를 제공하는 것이 가능하다. 그러한 미세한 마이크로-구조체를 제공함으로써, 미끄럼 방지 효과 또는 얼룩 방지 효과를 얻는 것이 가능하다.

[0057] [실시예]

[0058] 광 축적 층

- [0059] 30 중량부의 광 축적 형광 재료(베이직 스페셜티 사이언스 컴퍼니에 의해 제조된 GLL-300M)를 함유하는 폴리비닐 클로라이드(시네츠 폴리머 컴퍼니(Shinetsu Polymer Company)에 의해 제조된 TUJ-7854)의 층을 제조하였다.
- [0060] 아크릴 유형 백색 접착제 층의 제조
- [0061] 10 중량부의 아크릴 수지 1(메틸 메타크릴레이트(MMA)/부틸 메타크릴레이트(BMA)/다이-메틸-아미노-에틸-메타크릴레이트, DEMAEMA) 공중합체 - 60:34:6(중량비)의 조성비를 갖고, 분자량(Mw)이 68,000이고, Tg가 63℃(계산값)임 - 의 에틸 아세테이트 용액(여기서, 고형물은 39%임)에 대하여, 그리고 50 중량부의 안료 재료 1(백색 안료 재료, 듀폰(DuPont)에 의해 제조된 Ti Pure R960, 이산화티타늄)에 대하여, 40 중량부의 메틸 아이소-부틸 케톤을 첨가하고, 페인트 진탕기(팅키 컴퍼니(Thinky Company)에 의해 제조된 ARE250)를 사용하여, 그것을 10분간 교반하고 안료 재료 프리믹스 용액을 얻었다.
- [0062] 그 후, 100 중량부의 접착제 1(부틸 아크릴레이트(BA)/아크릴로니트릴(AN)/아크릴산(AA) 공중합체 - 조성비가 92:3:5(중량비로서)이고, 아크릴 유형 접착제이며, 여기서 용매제는 에틸 아세테이트이고, 중량 평균 분자량이 360,000이고, Tg가 -46℃(계산값)임)에 대하여, 접착제 및 전술된 프리믹스를, 안료 재료가 40 중량부가 되고 아크릴 수지 1이 8 중량부가 되도록 혼합하고, 그럼으로써 백색 접착제 조성물 재료 용액을 제조하였다. 100 중량부의 접착제 1에 대하여, 0.2 중량부 양의 가교결합제 1(1,1'- 아이소-프탈로일- 비스 (2-메틸 아질리딘)의 톨루엔 용액(여기서, 고형물 함량은 5%임))을 첨가하였다. 전술된 접착제 조성물 재료를 나이프 코터를 사용하여, 폴리에틸렌이 양면 상에 적층된 원지(base paper)로부터 형성된 이형지의 표면에, 건조 후 두께가 30 마이크로미터가 되도록 코팅하였으며, 이어서 이것을 5분 동안 90℃의 온도에서 건조시켰으며, 그것을 건조시키고 가교결합(경화)시켰다.
- [0063] 바닥 표면 접착제 층
- [0064] 고무 유형 접착제(빅 테크노스 컴퍼니(Big technos Company)에 의해 제조된 GRN - 13B) 및 폴리아이소시아네이트 가교결합제(니폰 폴리우레탄 인더스트리즈에 의해 제조된 코로네이트 L-55E)를 100:1의 비(중량비)로 혼합하고, 용매제로서 톨루엔을 사용하여, 그것을 고형물이 대략 30%가 되도록 조절하였으며, 그것을 나이프 코터를 사용하여, 폴리에틸렌이 양면 상에 적층된 원지로부터 형성된 이형지의 표면에, 건조 후 두께가 30 마이크로미터가 되도록 코팅하였으며, 이어서 그것을 5분 동안 90℃의 온도에서 건조시켰으며, 그것을 건조시키고 가교결합(경화)시켰다.
- [0065] 실시예 1
- [0066] 아크릴 유형 백색 접착제 층 및 바닥 표면 접착제 층을 접착하고 조합하여 접착제 층 적층체를 얻었다. 전술된 얻어진 광 축적 층에 프라이머(스미토모 컴퍼니(Sumitomo Company)에 의해 제조된 N200)를 코팅하고 건조시켰으며, 전술된 접착제 층 적층체의 아크릴 유형 백색 접착제 층에 적층을 통하여 접착 및 조합하여 광 축적 적층체를 얻었다.
- [0067] 실시예 2
- [0068] 실시예 1에 기재된 바와 같이 적층체를 제조하였다. 30 중량부의 광 축적 형광 재료(베이직 스페셜티 케미칼스 컴퍼니(Basic Specialty Chemicals Company)에 의해 제조된 GLL-300M)를 함유하는 폴리비닐 클로라이드 수지 층(시네츠 폴리머 컴퍼니에 의해 제조된 TUJ-7854)의 후방 면에, 프라이머(스미토모 컴퍼니에 의해 제조된 N-200)를 코팅하고 건조시켰으며, 그 후, 폴리아이소시아네이트 가교결합제(니폰 폴리우레탄 인더스트리즈에 의해 제조된 코로네이트 L-55E가 100:1로 혼합된 용액)를 나이프 코터를 사용하여, 건조 후 두께가 80 마이크로미터가 되도록 코팅하고, 그것을 건조시켜 광 축적 적층체를 얻었다.
- [0069] 실시예 3
- [0070] 실시예 1에 기재된 바와 같이 적층체를 제조하였다. 30 중량부의 광 축적 형광 재료(베이직 스페셜티 케미칼스 컴퍼니에 의해 제조된 GLL-300M)를 함유하는 폴리비닐 클로라이드 수지 층(시네츠 폴리머 컴퍼니에 의해 제조된 TUJ-7854)의 후방 면에, 프라이머(스미토모 컴퍼니에 의해 제조된 N-200)를 코팅하고 건조시켰으며, 그 후, 바닥 표면 접착제 용액(50 중량부의 백색 안료 재료(스미토모 컴퍼니에 의해 제조된 BW9310(알키드 백색 안료 분산물)))를 함유한 고무 유형 접착제(빅 테크노스 컴퍼니에 의해 제조된 GRN-13B))으로서 얻어진 용액, 및 폴리아이소시아네이트 가교결합제(니폰 폴리우레탄 인더스트리즈에 의해 제조된 코로네이트 L-55E)를 100:1로 혼합하고, 나이프 코터를 사용하여, 건조 후 두께가 80 마이크로미터가 되도록 코팅하고, 그것을 건조시켜 광 축적 적층체를 얻었다.

[0071] 참조 실험 시험 1: 광 축적 성능의 측정

[0072] 흑색 및 백색 둘 모두가 인쇄되었고 은폐 성능 시험에 사용되는 시트에, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 따라 얻어진 광 축적 적층 재료를 접착하고, JIS Z 9107 6.3.2의 절차에 따라, 그리고 휘도 측정 시스템을 사용하여, 상응하는 흑색 부분 및 백색 부분의 광 축적 능력으로서 (통상 사용되는 광원 램프 D65를 20분간 200 럭스 (Lux)에서 사용하여 조사한 후 갑작스럽게 어둡게 한 후의) 잔광 휘도를 측정하였다. 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 접착된 샘플이 도 7a, 도 7b 및 도 7c에 나타나 있다. 잔광 휘도 값은 표 1에 나타나 있으며, 흑색 부분의 휘도 감소비가 상응하게 도 4에 나타나 있다.

[0073] [표 1]

Mcd/m2	0.1	0.5	1	2	3	5	10	20	30	60
1*	2090	1430	1180	890	710	460	230	110	80	40
2*	1990	1410	1150	870	700	470	230	100	70	40
3*	1740	1250	1020	760	600	380	190	90	60	30
4*	1260	820	640	430	310	180	100	50	50	30
5*	1800	1320	1080	810	650	430	200	100	70	40
6*	1730	1280	1060	800	620	410	200	90	70	40

\* 표에서: 1. 실시예 1: 백색 배킹; 2. 실시예 1: 흑색 배킹; 3. 실시예 2: 백색 배킹; 4. 실시예 2: 흑색 배킹; 5. 실시예 3: 백색 배킹; 6. 실시예 3: 흑색 배킹.

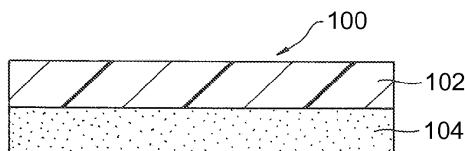
[0074]

[0075] 접착 특성 성능

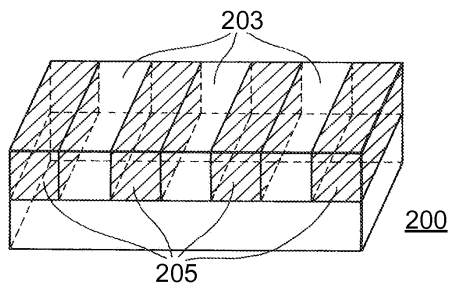
[0076] 실시예 2 및 실시예 3의 광 축적 적층 재료를 25 mm 폭으로 자르고, 그것들을 모르타르 판에 접착하고, 방습형 설비(65℃, 95%) 내에서 24시간(1일) 후에 그리고 1주일 후에 디지털 힘 계측기(이마다 컴퍼니(Imada Company)에 의해 제조됨)에 의해 90도 박리력(N/25 mm)을 측정하고, 접착 특성을 측정하였다. 1일에 대한 결과가 상응하게 도 5에 나타나 있다. 유사하게, 1주일에 대한 결과가 2개의 모르타르 표면 마감(평탄/편평, 및 비편평/파형)에 대하여 도 6에 나타나 있다. 두 그래프 모두의 값은 접착 강도(N/25 mm + 표준 편차)이다.

도면

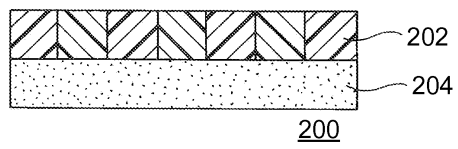
도면1



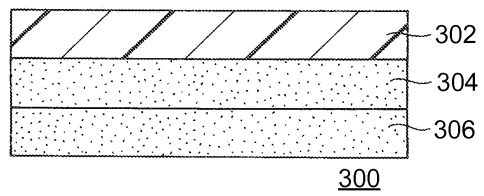
도면2a



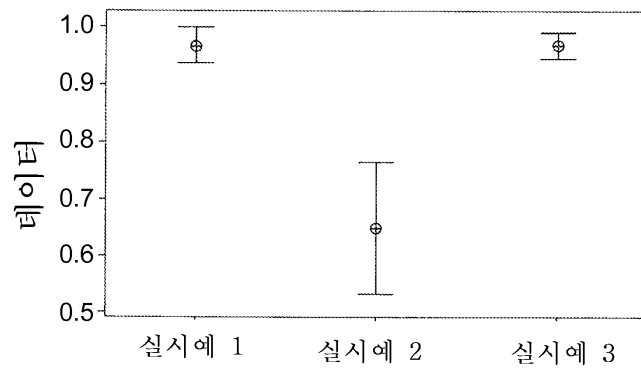
도면2b



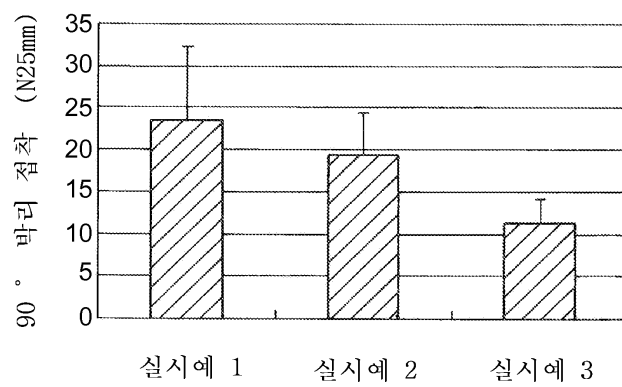
도면3



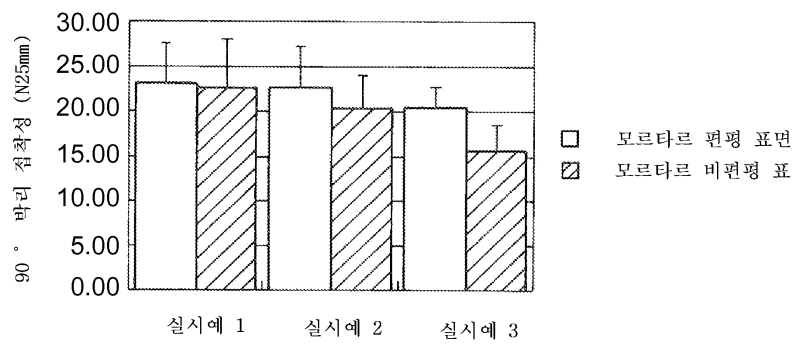
도면4



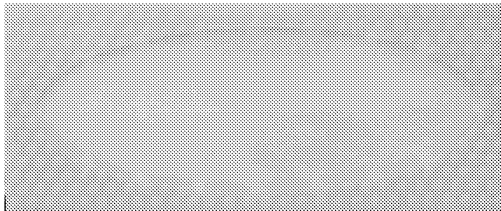
도면5



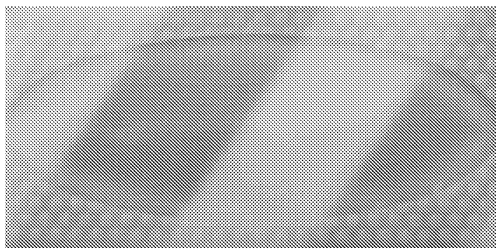
도면6



도면7a



도면7b



도면7c

