

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B32B 27/28

(11) 공개번호 특2000-0057453
(43) 공개일자 2000년09월 15일

(21) 출원번호	10-1999-7005086	(87) 국제공개번호	WO 1998/25763
(22) 출원일자	1999년06월08일	(87) 국제공개일자	1998년06월18일
번역문제출일자	1999년06월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/06992		
(86) 국제출원출원일자	1997년04월25일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 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 포르투갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지아 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 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 가나		
(30) 우선권주장	8/761,912 1996년12월09일 미국(US)		
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니 스프레이그 로버트 월터		
(72) 발명자	미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터 오제다제임알		
(74) 대리인	미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427 나영환, 이상섭		

심사청구 : 없음

(54) 자외선 보호된 신디오택틱 폴리스티렌 오버레이 필름

요약

본 발명은, 극한 환경 온도 및 습도 하에 치수 안정성을 유지할 수 있는 자외선 내후성 필름(1) 구조물에 관한 것이다. 상기 필름의 기본 중합체인 신디오택틱 폴리스티렌(3)은, 특징적으로 낮은 흡습률, 우수한 열 안정성 및 높은 투명도를 갖는다. sPS 필름을 자외선 차단 코팅(5)과 함께 사용하면, 단순히 자외선 흡수제와 배합된 sPS 수지를 주성분으로 하는 비보호된 sPS 필름(들)에 비해 자외선에 의한 변색 및 감성 면에서 상당히 우수하다. 본 발명의 sPS 커버 필름은, 표지(1) 및 다른 옥외 용도의 오버레이 필름으로서 유용하고, 자외선 차단 또는 내성 면에서 자외선 흡수제 부하된 아크릴 필름과 상응하며, 아크릴, 폴리에스테르 및 플루오로 중합체 오버레이 필름의 대체물로서 가격 면에서 경쟁력이 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 통상적으로 자외선(UV) 보호된 필름, 특히 옥외용 커버 필름으로 유용한 자외선 보호된 신디오택틱 폴리스티렌 필름에 관한 것이다.

배경기술

현재, 광전 봉입물, 표지용 오버레이 필름 및 이와 유사한 옥외 용도로 적합한 수지로는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 충격 변성된 PMMA, PMMA 배합물 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)가 사용된다. 이들 필름은, 높은 내충격성을 비롯한 많은 바람직한 기계적 특성을 가지는 한편, 흡습 팽창률(CHE) 역시 높다 (하기 표 1 참조). 따라서, 이들 필름은 모두 고온 및 고습 환경에서 치수가 변형되기 쉽다. 또한, 이들 대다수의 필름은 수분에 의한 가수 분해 반응이 일어나기 쉽다. 예를 들어 문헌 ["Concise Encyclopedia

of Polymer and Science Engineering", pp. 1307-09(1990)]을 참조한다. 따라서, PMMA는, 표준 조건 하에서는 비교적 높은(약 105℃) 유리 전이 온도(T_g)를 가지나, 고습 환경에서는 수(水) 가소화로 인해 T_g 가 상당히 저하된다. PET 역시 가수 분해로 인한 분자량의 저하 및 T_g 저하(68℃)를 비롯한 흡습과 관련된 유사한 단점을 갖는다.

[표 1]

sPS, PMMA 및 PET의 흡습률(%) 및 흡습 팽창률(CHE) 데이터		
필름	흡습률(%)	흡습 팽창률(ppm/% RH)
sPS	0.03	0.5
PMMA	1.5	15
ET	0.5	10

옥외 용도로 현재 사용되는 많은 필름은 천연물(예, 면지) 및 인공물(예, 낙서)로 오염되기 쉽다. 이를 방지하기 위해, 중합체 계면 활성제 및 옥사졸린 중합체 가교결합체로부터 가교 결합성 및 수성을 가지며 표면 에너지가 낮은 몇 종의 플루오로케미칼 코팅계를 제조한 바 있다. 이들 물질은, 예를 들어 미국 특허 제5,382,639호, 제5,294,662호, 제5,006,624호 및 제4,764,564호에 기재되어 있다.

중합체 필름을 옥외 용도로 사용하는 경우에 발생하는 또다른 문제점은 자외선에 노출된다는 것이다. 중합체 필름이 자외선에 장기간 노출되면, 손상되기 쉽고, 광산화 작용에 의해 경시적으로 황화(黃化)되는 경향이 있다. 자외선은 금속 촉매 및 제조 공정으로부터 잔류하는 다른 불순물에 의해서도 흡수될 수 있기 때문에, 심지어 중합체 자체가 스펙트럼의 자외선 영역에서 투명한 경우라 할지라도 이러한 경향은 나타난다. 예를 들어, 알 허트 외 다수의 문헌 [SPE Trans, Vol. 1, 1(1961)]을 참조한다. 따라서, 표지 및 다른 옥외 용도로 사용되는 대부분의 중합체 필름은, 여기된 상태의 소광제(掃光劑)로서 작용하는 자외선 흡수(UVA) 첨가제 및/또는 다른 화합물, 과산화수소 분해제 또는 유리 라디칼 스캐빈저와 기재 수지를 배합하는 방식으로 자외선에 의한 감성으로부터 안정화시킨다. 장애 아민의 광안정화제(HALS)가 특히 양호한 라디칼 스캐빈저인 것으로 밝혀졌다. UVA 첨가제는 스펙트럼의 자외선 영역에서 자외선을 흡수하는 작용을 한다. 한편, HALS는, 자외선 노출 기간 동안 중합체 매트릭스 내에 형성된 라디칼을 제거하는 작용을 한다. 자외선 안정성을 향상시키는 데 사용되는 물질류에 대해서는, 알 개치터, 에이치 멀러 및 피 클렘추크의 문헌 [Plastics Additives Handbook, pp. 194-95(3판, Hanser Publishers, New York)]에 기재되어 있다.

일부 경우, 자외선 민감성 물질을 자외선 흡수 탑코트로 보호하는 방법을 사용하기도 했었다. 따라서, PCT/US93/05938에는, 자외선 민감성 기재 상에 탑코트로서 도포할 수 있는 자외선 흡수 중합체로 이루어진 수성 라텍스가 개시되어 있다. 이와 유사하게, 에이치 라자비 외 다수의 논문 "Paradigm Shift In UV Protection Technology"(SPE 컨퍼런스에서 발표한 논문, 1993.10.12)에는, 캐리어 중합체의 골조에 자외선 흡수제가 공유 결합되어 있는 자외선 흡수 탑코트가 기재되어 있다.

이제까지 자외선 안정화제에 대한 연구가 계속 진행되어 왔으나, 특이적 입체 규칙성을 가진 중합체의 개발에 대한 연구 역시 상당히 진행되었다. 따라서, 최근 개발된 촉매 반응 기술에 의하면, 신디오택틱 구조만을 가진 폴리스티렌 입체 이성체를 합성할 수 있었다. 이 물질(본 명세서에서는, 신디오택틱 폴리스티렌 (sPS)으로 칭함)은, 양호한 치수 안정성 및/또는 내열성 또는 내습성을 가진 각종 제품을 제조하는데 사용되어 왔다. 이에 대한 참고 문헌으로는 미국 특허 제5,496,919호(나카노), 미국 특허 제5,188,930호(후나키 외 다수), 미국 특허 제5,476,899호(후나키 외 다수), 미국 특허 제5,389,431호(야마사키), 미국 특허 제5,346,950호(네기 외 다수), 미국 특허 제5,318,839호(아라이 외 다수), 미국 특허 제5,273,830호(야구치 외 다수), 미국 특허 제5,219,940호(나카노), 미국 특허 제5,166,238호(나카노 외 다수), 미국 특허 제5,145,950호(후나키 외 다수), 미국 특허 제5,127,158호(나카노) 및 미국 특허 제5,082,717호(야구치 외 다수)가 있다.

sPS 필름은 고온 및 고습 환경에서 치수 안정성이 높기 때문에, 표지 용도 및/또는 다른 옥외 용도의 오버레이 필름으로 바람직하게 사용될 수 있다. 그러나, sPS 필름은, 자외선 흡수 촉매 잔류물, 중합체 쇄종의 과산화물이 및/또는 고온 처리 과정 중에 형성된 산화 생성물의 존재로 인해 종종 발생하는 현상인 자외선에 의한 분자량 저하 및 황화 현상이 일어나기 쉽다. 또한, 다른 폴리스티렌과 마찬가지로, sPS는 활성화된 3급 수소를 다량 함유하기 때문에, 자체적으로 화학적 불안정성을 갖는다. 이들 수소는, 광화학적으로 추출되어 자유 라디칼 분해 과정을 개시하는 경향이 있다.

이제까지 sPS의 자외선에 대한 내성을 개선시키고자 하는 몇몇 시도가 있어왔다. 따라서, 미국 특허 제5,496,919호(나카노)에는, sPS계 수지를 각종 첨가제(예, 산화방지제 및 자외선 흡수제)와 배합하여 sPS계 제품을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, sPS 필름 중에 UVAs 및 HALS를 사용하는 것으로는 장기간의 옥외 내후성이 약간만 개선되는 것으로 밝혀졌다. 최근까지 표지 및 다른 옥외 용도의 시판되는 sPS계 오버레이 필름이 개발되지 못한 것은, 자외선에 대해 안정화된 sPS 필름을 제조하지 못한 데 그 원인이 있는 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은, 양호한 치수 안정성을 가지고, 자외선 감성에 대해 내성을 가지며, 표지 및 다른 옥외 용도에 사용하기 적합한 sPS 오버레이 필름을 제공하는 것이다. 이 목적 및 다른 목적은 후술되는 본 발명에 의해 달성된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 극한 온도 및 습도 환경 하에서 치수 안정성을 유지할 수 있는 자외선 내후성의 필름 구조물에 관한 것이다. 필름의 기본 중합체인 신디오택틱 폴리스티렌은, 낮은 흡습률, 우수한 열 안정성 및 높은 투명도를 특징으로 한다. sPS 필름을 자외선 차단 코팅과 함께 사용하면, 자외선에 의한 변색 및 감성

에 대한 내성 수준이, 단순히 자외선 흡수제만을 배합한 비보호된 sPS 수지계 필름(들)에 비해 실질적으로 월등하다. 본 발명의 sPS 커버 필름은, 표지 및 다른 옥외 용도의 오버레이 필름으로 유용하고, 자외선 차단 또는 자외선 내성 면에서 자외선 흡수제 부하된 아크릴 필름과 상당하는 수준이며, 아크릴, 폴리 에스테르 및 플루오로중합체 오버레이 필름의 대체물로서 가격 면에서 경쟁력이 있다.

본 발명의 하나의 실시 형태에서, sPS 커버 필름은, 적어도 한 면에 하나의 PMMA 층이 구비된 sPS 함유 기재를 포함한다. PMMA는, 스티렌과 제2 단량체(이 제2 단량체는 아크릴산의 에스테르와 이것의 알킬 및 아릴 유도체로 구성된 군 중에서 선택됨)와의 공중합체, 바람직하게는 블록 공중합체를 함유하는 중간 결합층을 통해 sPS 기재에 결합되는 것이 바람직하다. PMMA에는 자외선 차단 물질 및/또는 색소를 첨가할 수도 있다. 이 실시 형태는, PMMA 층에 염료를 첨가할 수 있다는 점에서 컬러 표지 용도에 특히 유리하다. 이로써, 염료를 sPS 층에 혼합시켰을 때 종종 관찰되는 색상 이동(color shift)이 방지되므로, 기존의 표지와 색상이 동일한 표지를 제조할 수 있다.

또다른 실시 형태에서는, 자외선 흡수 단량체와 플루오로 단량체의 공중합체를 포함하는 코팅을 sPS 기재에 구비시킨다. 이와 같이 코팅을 구비시키면 필름의 표면 에너지가 낮아져 필름을 용이하게 세정할 수 있고, 또한 낙서에 내성을 가지게 된다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 결합층 및 PMMA 외피층과 함께 sPS 중심층을 포함하는 본 발명의 커버 필름 구조물의 개요도이다.

도 2는, 본 발명에 따라 제조된 필름 내에 봉입된 광전 기재의 개요도이다.

도 3은, 본 발명에 따라 제조된 필름 내에 봉입된 광전 기재에 대해 실시한 습도-동결 사이클 시험의 프로파일이다.

도 4는, 각종 이축 배향 필름의 수축률을 시간과 함수 관계로서 나타낸 그래프이다.

도 5는, 두께가 각기 다른 자외선 차단층으로 코팅된 sPS 필름의 투과율을 파장과 함수 관계로서 나타낸 그래프이다.

바람직한 실시 형태에 대한 상세한 설명

본 발명은, 극한 온도 및 습도 환경에서 그 치수 안정성을 유지할 수 있는 자외선 내후성의 필름 구조물에 관한 것이다. 필름의 기본 중합체인 신디오택틱 폴리스티렌은, 높은 T_g , 특징적으로 낮은 흡습률 및 비극성의 화학 구조(이는 PET 및 PMMA에 비해 필름의 열 성능/소수성 치수 성능을 개선시키는 작용을 함)를 갖는다. 또한, sPS는 일반 용도의 폴리스티렌(즉, 어택틱 폴리스티렌 또는 aPS)에 비해 결정질을 가지므로, 열 수축 및 수분 흡수에 대해 보다 큰 내성을 갖는다. 또한, sPS는 투명하기 때문에, 높은 가시성이 요구되는 표지 및 다른 용도의 커버 필름으로 사용하기에 적합하다. 또한, sPS는 어택틱 폴리스티렌에 비해 우수한 기계적 특성(예, 보다 높은 모듈러스 및 인장 강도)을 갖는다.

본 발명에 따르면, sPS 기재는 자외선 차단 물질로 이루어진 코팅을 구비하고 있어, 스펙트럼의 자외선 영역으로부터 방사되는 빛이 자외선 차단층에 의해 흡수되는 한편, 스펙트럼의 가시 영역으로부터 방사되는 빛(또는 이것의 소정 부분)은 효율적으로 투과시킨다. 이론으로 정립시키고자 하는 바는 아니라, 자외선 차단층은, 모든 태양 자외선을 완전히 흡수하는 방식으로 하도막의 보호 스크린으로 작용한다. 이와 달리, sPS 수지가 단순히 자외선 흡수제와 배합되는 경우에는, sPS 필름의 표면이 유효량의 자외선에 여전히 노출되므로 필름 표면에 걸쳐 유의적인 감성 및 변색이 이루어진다.

본 발명에서는, 필름의 의도한 용도에 따라 다양한 등급의 sPS를 사용할 수 있다. 그러나, 대부분의 용도에 사용되는 sPS의 분자량은 약 200,000 내지 약 450,000이다. 특정 용도에서는, 각종 단량체 또는 중합체류에 원하는 특성을 부여하기 위해, sPS를 이들 물질과 그라프트시키거나, 공중합시키거나, 또는 배합할 수도 있다. 예를 들어, 일부 경우에는 sPS를 각기 다른 양의 이소택틱 또는 어택틱 폴리스티렌과 배합할 수도 있다. 또한, 필름에 요구되는 치수 안정성이 필름 고유의 수준보다 높은 경우에는, sPS를 소정 수준까지 가교 결합시킬 수도 있다.

본 발명에 사용된 sPS는 통상 비치환된 스티렌 단량체로부터 유도된 것이나, 알킬, 아릴 및 다른 치환기를 포함하는 스티렌 단량체를 각기 다른 양으로 사용할 수도 있다. 따라서, 예를 들어, 파라-메틸스티렌 단량체를 약 5% 내지 약 10% 사용하면 생성된 필름의 투명도가 향상되는 것으로 밝혀졌다.

자외선 차단 코팅은, 당업계에 공지된 바와 같이 임의의 수단(예, 그라비에, 에어 나이프, 커튼, 슬롯 및 다른 코팅법, 또는 공압출법, 적층법, 화학 접착법, 침지법 및 증기 또는 용매 침착법)에 의해 sPS 기재에 제공할 수 있다. Sorbalite(상표명) 및 이와 유사한 수성 라텍스로 이루어진 자외선 차단층을 사용하는 경우에는, 그라비에 또는 에어 나이프 코팅법을 통해 코팅을 도포하는 것이 바람직하다. 일부 용도에서는, sPS 수지 자체를 자외선 흡수 물질과 배합할 수도 있다.

sPS는 표면 에너지가 특징적으로 낮기 때문에, 자외선 차단층을 도포하기 전에 기재 표면을 제조하는 것이 유리한 경우가 종종 있다. 수성 라텍스 코팅을 sPS 기재에 도포하고자 하는 경우에는, 코로나 처리 또는 플레임 처리를 통해 도포할 수도 있다. 그러한 처리에 의하면, 필름 표면에 걸쳐 반응성 라디칼이 형성되어 기재의 소수성이 향상된다. 또한, 코팅의 표면 장력을 sPS 기재 자체의 수준 이하로 저하시키는 데에는 계면활성제를 사용하는 것이 유리할 수도 있으며, 이로써 코팅이 기재에 걸쳐 균일하게 도포될 수 있다.

sPS와 상용성인 자외선 흡수 코팅 또는 층을 sPS 기재에 도포하는 것이 대개는 바람직하나, sPS 기재와 비상용성인 자외선 흡수층으로 sPS 기재를 코팅하거나 또는 이들을 공압출시킬 필요가 있는 경우도 있다. 그러한 경우에는, 자외선 흡수 코팅 또는 층이 기재로부터 박리되는 경향이 있을 수도 있다. 이 문제는, 공압출 도포시 자외선 차단층과 기재 모두에 견고하게 결합될 수 있는 물질을 함유하는 중간 결합층을 사

용함으로써 해소시킬 수 있다. 그러한 물질로는, 자외선 차단층에 양호한 친수성을 가진 제2 단량체와 스티렌과의 공중합체가 빈번히 사용된다. 따라서, 예를 들어, 자외선 차단층이 PMMA를 함유하는 경우에는, 결합층이 아크릴산, 아크릴산의 에스테르와, 아크릴산 및 이것의 에스테르의 알킬 및 아릴 유도체로 이루어진 군 중에서 선택된 제2 단량체와 스티렌과의 공중합체로 구성될 수도 있다. 코팅 도포시에는, sPS 기재 상에 하도층 또는 하도층을 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 특정 용도에 요구되는 구체적 하도층 또는 하도층은, 용도에 따른 특이적 각종 인자(예, 자외선 차단 물질의 사용 종류)에 따라 좌우된다는 것을 당업자들은 알 것이다.

본 발명의 자외선 차단층에는 당업자에게 공지된 각종 자외선 차단 물질(예, 산화세륨, 산화티탄 및 다른 입상 또는 콜로이드 자외선 흡수제)을 코팅된 필름의 원래 용도에 따라 사용할 수도 있다.

또한, 본 발명에는 분자 또는 단량체 유기 자외선 흡수제를 사용할 수도 있다. 그러나, 유기 자외선 흡수제를 사용하는 경우에는, 자외선 차단 물질로서, 단량체류를 중합시키거나, 그러한 단량체류를 또다른 단량체류, 소중합체 또는 중합체와 공중합시켜 중합체 또는 공중합체로 형성시켜 고분자량의 자외선 흡수 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 물질은, 자외선 흡수 코팅의 표면에 취출(吹出)하는 경향이 적다는 점에서 이들의 단량체 동족물에 비해 유리하다. 취출 현상은 통상 필름을 변색시키거나 또는 필름에 반점을 형성시키며, 또한 정상 표면의 연마 작용에 의해 자외선 흡수 물질을 궁극적으로 제거할 수도 있다.

본 발명에 사용하기 적합한 자외선 흡수 단량체로는, 벤조트리아졸 또는 벤조페논의 비닐 작용화된 단량체의 동중 중합체 및 공중합체, 및 이들 물질과 가소화제 또는 합체제와의 혼합물이 있다. 그러한 단량체의 일례는, 노랑코 인코포레이티드에서 Norbloc(상표명) 7966으로 시판하는 (2-(2')-히드록시-5-메타크릴로일옥시메틸-페닐)-2H-벤조트리아졸이다. 이들 물질과, 이들 물질의 제조 방법은, 예를 들어 미국 특허 제4,927,891호, 제4,892,915호, 제4,785,063호, 제4,576,870호, 제4,528,311호, 제3,761,272호, 제3,745,010호, 제4,652,656호, 제4,612,358호, 제4,455,368호 및 제4,443,534호, 유럽 특허 제0,282,294호, PCT/US93/05938(라자비), 및 일본 공개 57-45169와 58-38269에 기재되어 공지되어 있다.

자외선 흡수 단량체(물론, 자외선 흡수 물질은 적당히 작용화되어 있는 것으로 가정함)와 공중합될 수 있는 적당한 단량체로는, 아크릴산, 이것의 에스테르, 및 아크릴산과 이것의 에스테르의 알킬 및 아릴 유도체, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 스티렌, 우레탄 및 이와 유사한 단량체가 있다. 또한, 일부 용도에는 플루오로지방족 라디칼 포함의 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들면 퍼플루오로알킬 아크릴레이트 에스테르[예, $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$] 또는 플루오로알킬 비닐 에테르[예, $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{F}_{15}$]도 적당하다. 본 발명에 사용되는 단량체는 실질부를 1개 이상 포함할 수도 있다. 자외선 흡수 단량체에 의해 형성된 공중합체는 블록 공중합체, 교호 공중합체, 랜덤 공중합체 또는 그라프트 공중합체일 수 있다.

본 발명에 따라 sPS 및/또는 자외선 차단층에 각종 첨가제를 첨가할 수도 있다. 그러한 첨가제로는 가교결합제, 산화방지제, 가공조제, HALS, 자외선 흡수제, 윤활제, 염료, 안료 및 다른 색소, 충전제, 미립자(예, 실리카 및 다른 유기 산화물), 가소화제, 섬유 및 다른 보강제, 광학적 증백제 및 각종 단량체가 있다.

커버 필름의 내연마성을 향상시키기 위해, 최종 구조물의 하나 이상의 층에, 조성물의 중합체 성분과 안정한 분산액을 형성할 수 있는 콜로이드 실리카 또는 이와 유사한 무기 산화물을 부하시킬 수도 있다. 그러한 무기 산화물, 및 이것을 사용하여 내연마성 코팅을 형성시키는 방법은, 예를 들어 미국 특허 출원 제08/494,157호에 기재되어 있다.

양호한 낙서 방지 특성 및 양호한 내인소성(耐刮性, scratch resistance)을 갖는데 필요한 필름에서, sPS 기재는 자외선 흡수 단량체와 플루오로지방족 라디칼 함유의 에틸렌계 불포화 단량체와의 공중합체로 코팅할 수 있다. 후자의 단량체는 부분 플루오르화 또는 퍼플루오르화될 수 있으나, 말단부가 퍼플루오르화되는 것이 바람직하다. 따라서, 예를 들어, 플루오로지방족 라디칼 함유의 에틸렌계 불포화 단량체는 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 말단기를 포함할 수도 있다.

영상능(映像能, imageability)이 중요한 용도에서는, sPS 기재를 영상화 가능한 자외선 흡수 코팅으로 코팅할 수도 있다. 그러한 코팅은, 예를 들어 각종 우레탄, 아크릴, 옥사졸론 및 옥사진 수지로 제조할 수도 있다. 하나의 구체예는 몬산토 컴파니(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)에서 시판하는 수성 자외선 차단 코팅인 Sorbalite(상표명) OU(옥외용 우레탄)이다. 이 코팅 중의 라텍스는, 고분자량의 UVA 공중합체를 주성분으로 함유한다. 다른 구체예로는 가교 결합성 옥사졸론 또는 옥사진계 코팅이 있다. 그러한 영상화 가능한 코팅은 통상의 코팅법(예, 그라비에, 에어 나이프, 커튼 등)을 통해 도포할 수 있다.

본 발명에 사용된 영상화 가능한 코팅은 고도로 가교결합된 것이 바람직하다. 그러한 고도로 가교결합된 물질은, 보다 우수한 내인소성, 내용매성 및 광택 보유성을 비롯한 다수의 잇점을 가지면서, 영상화제(예, 잉크, 토너, 염료 및 안료)와 충분한 접착력을 가짐으로써 영상화가 가능하다. 이와 달리, 대다수의 플루오로케미칼 또는 플루오로 중합체 코팅은 표면 에너지가 상당히 낮아 양호한 낙서 내성을 제공하나, 영상화를 유도하지는 못한다.

필름은, 본 발명에 따라 sPS계 필름의 한면 이상에 중합체 결합된 자외선 흡수제를 도포함으로써 제조할 수도 있다. 이후, 생성된 필름을 분광분석계로 분석하여 촉진 자외선 노출 및/또는 장기간의 옥외 내후성에 대한 안정성을 측정한다. 자외선을 완전 흡수하는 필름 구조물(즉, 290~350 nm의 광파장에서 투과율이 $< 0.5\%$ 인 것)은, 자외선 차단체에 의해 충분히 보호된 것으로 간주한다. 그러한 필름 구조물은, 자외선 내후 처리시, 종래의 보호된 오버레이 필름에 비해 자외선에 의한 변색을 감소시키는 데 있어 훨씬 효과적인 것으로 밝혀졌으며, 또한 표지 기재에 대한 유해한 자외선 효과를 감소시키는 데에도 훨씬 효과적이다. 실제로, 제논 아크 실험용 촉진 노출 장치에 노출된 Sorbalite(상표명) 코팅 sPS 필름은, PMMA 커버 필름과 동등한 수준의 내변색성(즉, 낮은 b^* 삼차극치) 및 광택 보유도를 갖는 것으로 입증되었다. 그러나, 비보호된 sPS 필름, 및 UVAs 및/또는 HALS와 배합된 sPS 필름은, 1000 시간 미만으로 노출시킨 경우에도 심한 정도로 황화되고 광택 보유도를 잃게 된다.

본 발명의 필름 중의 자외선 흡수 코팅의 두께는, 기재에 요구되는 보호 수준, 합성 필름에 요구되는 물리적 특성 및 자외선 흡수 공단량체의 농도에 따라 달라질 수 있다. 그러나, 자외선 흡수 코팅은 두께가 약 2 μ 내지 약 10 μ 인 것이 통상적이며, 약 5 μ 가 바람직하다.

도 1에 도시된 본 발명의 하나의 실시 형태에서, 표지 용도의 커버 필름(1)은, 자외선 흡수 물질(예, 자외선 흡수 공단량체)가 다량 부하된 PMMA 코팅(5)으로 sPS 기재(3)를 코팅하여 제조한다. PMMA 코팅은, 아크릴산, 이것의 에스테르와, 아크릴산 및 이것의 에스테르의 알킬 및 아릴 유도체로 구성된 군 중에서 선택된 단량체와 스티렌의 공중합체(7)(바람직하게는, 블록 공중합체)에 의해 sPS 기재의 한면 또는 양면에 접착된다. 따라서, 예를 들어, 상기 공중합체는 스티렌과 메틸메타크릴레이트의 블록 공중합체일 수도 있다. PMMA 코팅은 커버 필름에 우수한 내후성을 부여하는 한편, sPS 기재는 우수한 치수 안정성을 제공한다. 많은 표지 용도의 산업적 또는 관리적 기준에서는, 특정의 용도로 사용되는 표지에 특이적 배경색을 사용할 것을 요구하고 있다. 통상적으로, 필요한 색조는, 원하는 색상을 낼 수 있는 농도의 승인된 염료 또는 안료 1종 이상을 코팅 수지와 배합하면 제공된다. 그러나, sPS를 특정의 염료 또는 안료와 배합하는 경우 나타나는 색상은, 동일 염료 또는 안료를 또다른 수지와 배합했을 때 관찰되는 색상과 다를 수도 있다. 예를 들어, sPS를 청색의 분산 염료 #198(안트로퀴논 염료)와 배합하여 생성된 필름의 색상은, 동일한 염료로 처리한 PMMA 필름의 색상과 색조면에서 다르다(통상, 보다 옅거나 또는 덜 진함). 이는, 기존의 PMMA 커버 표지를 sPS 커버 필름을 가진 표지로 교체시키고자 하는 경우에 특히 문제가 되는데, 이러한 교체를, sPS 필름에 원하는 색상 조화를 재연시키기 위해서는 추가의 가공 또는 배합 단계가 필요할 수 있기 때문이다. 그러나, 상기 실시 형태의 PMMA 층에 색소를 부하시키는 경우에는, PMMA에 이미 설정된 염료 제제 및 농도를 사용하여 동일한 색상 조화를 재연할 수 있다.

본 발명의 또다른 실시 형태에서는, (a) 옥사졸린부 또는 옥사진부와 반응할 수 있는 1개 이상의 음이온 부를 가진 수용성 또는 수분산성 중합체, (b) 1개 이상의 옥사졸린부 또는 옥사진부를 가진 수용성 또는 수분산성 중합체 또는 소중합체, 및 (c) 자외선 차단 물질로 이루어진 수용액, 수성 에멀전 또는 수성 분산액을 포함하는 수성 조성물로 sPS 기재를 코팅한다. 자외선 차단 물질은 상기 (a) 및/또는 (b)와 배합할 수도 있다. 대안적으로, 자외선 차단 물질은, (a) 및/또는 (b)와 공중합된 단량체일 수도 있다. 내인 소성이 요구되는 경우에는, 조성물에 무기 산화물, 바람직하게는 콜로이드 실리카를 더 함유시킬 수도 있다. (a) 및 (b)의 중합체 또는 소중합체 중 1종 이상은 1 개 이상의 플루오로지방족 부를 가지며, 중합체 또는 소중합체(a) 또는 (b) 중 하나는 1개 이상의 실릴부를 더 함유할 수도 있다.

특히 바람직한 실시 형태에서는, sPS 기재를,

(a) 1개 이상의 플루오로지방족 라디칼 함유 아크릴레이트, 1개 이상의 카르복시 함유 단량체, 및 트리알콕시실릴알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 트리알콕시실릴알킬 머캡탄(이때, 알킬은 1개 내지 약 10개의 탄소 원자를 포함하고, 알콕시는 1개 내지 약 3개의 탄소 원자를 포함함)으로부터 유도된 1개 이상의 실릴부로부터 유도된 공중합 단위를 가진 수용성 또는 수분산성 중합체 또는 소중합체,

(b) 1개 이상의 옥사졸린부 또는 옥사진부를 가진 수용성 또는 수분산성 중합체 또는 소중합체,

(c) Norbloc(상표명) 7966 등의 자외선 흡수제, 및

(d) 평균 입경이 약 5 nm 이상인 콜로이드 실리카로 이루어진 수용액, 수성 에멀전 또는 수성 분산액을 포함하는 수성 조성물로 코팅한다. 상기 조성물은, 경화시, 콜로이드 실리카가 내부에 함체된 가교결합 중합체 코팅(예를 들어, 카르복실기와 옥사졸린부 또는 옥사진부와 반응으로부터 유도된 하나 이상의 아미드-에스테르 가교 결합부를 함유한 코팅)을 형성한다. 그러한 코팅은, 표면 에너지가 낮은 경질 코팅으로 제공되어 sPS 기재에 내연마성을 부여하며, 또한 각종 sPS 합성 구조물(예, 1개 이상의 sPS 층과 PMMA 등의 또다른 물질 1층 이상을 포함하는 다층 복합체, 또는 sPS 1층 이상과 광영상화 기재를 포함하는 다층 복합체)에 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명의 오버레이 필름은 각종 기재에 도포하여 이들 기재를 광전 부재 및 자외선으로부터 보호할 수 있으며, 또한 용매 및 부식에 대한 내성을 제공할 수 있다. 통상, 본 발명의 커버 필름으로 코팅할 수 있는 기재의 종류로는 강성 기재 및 가요성 기재(예, 플라스틱, 유리, 금속 및 세라믹)가 있다. 대표적인 예로는 광학 필름, 안경, 선글라스, 광학 기기, 조명, 시계 렌즈 등에 사용되는 렌즈, 및 벽지 및 비닐 바닥 등의 장식면이 있다. 또한, 본 발명의 커버 필름은 통상 옥외용 보호 필름으로서, 또는 (광전 부재 및 자외선으로부터의 보호가 필요한 경우) 광전 부재 또는 전기 부품의 봉입 용도 또는 표지 용도에 유용하다. 금속 표면에 본 발명의 커버 필름을 도포하면 상기 금속 표면에 내부식성이 부여될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 본 발명의 필름으로 처리된 장식성 금속 스트립 및 거울 상에 광택을 유지시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 필름에 염료 및 안료를 첨가한 후, 이들 필름을 표면에 장식 스트립 또는 커버로 도포할 수 있다.

본 발명의 필름의 하나의 특히 중요한 용도는, 표현 예술 및 영상화 용도에서 보호용 오버레이 필름으로서의 용도이다. 따라서, 예를 들어, 본 발명의 커버 필름은, 사진, 벽화, 페인팅, 그림, 차량, 여권, 운전 면허증 및 다른 증명서 등의 표현 예술 도안을 보호하는 데 유리하게 사용될 수 있다. 특히 사진 용도에서는, 오버레이 필름을 본 명세서에 기재된 바와 같이 내연마성 코팅으로 코팅하여 빈번한 취급으로부터 유발되는 기재의 손상을 감소시킬 필요가 있는 경우가 종종 있다.

하기 실시예는 본 발명의 다양한 특징을 예시한 것이며, 이들에 의해 본 발명이 국한되는 것은 아니다. 이들 실시예에 있어, 고성능 커버 필름의 특성 평가 시에는 조절된 85°C/85% RH의 환경에 장기간(> 500 시간) 노출시키는 것이 바람직하다. 심각한 수축 또는 팽창없이 이러한 종류의 풍화를 견디는 커버 필름은, 가장 극한 풍화 조건에서 내구성을 갖는 것으로 간주한다.

실시예

실시예 1

이 실시예는, 본 발명에 사용하기 적합한 sPS 필름의 제조 방법을 예시한 것이다.

신디오택틱 폴리스티렌(sPS) 필름을, 혼합 스크류가 설치된 4.5 인치(11.43 cm)의 압출기를 사용하여 통상의 폴리에스테르 필름 배향 라인으로 제조하였다. 4%의 파라-메틸스티렌(pMS) 공단량체를 함유하는 275,000 분자량의 sPS 수지(미국, 미네소타, 미들랜드 소재의 다우 케미칼 캄파니 제품)를 압출기에 공급하였다. 영역 1 내지 7의 압출기 온도는 580°F(304°C)이고, 게이트 온도는 580°F(304°C)이었다. 압출물을 여과하고, 기어 펌프 및 벡 튜브를 사용하여 필름 다이로 펌핑하였다. 사용된 온도는, 여과부 550°F, 기어 펌프 630°F, 벡 튜브 610°F 및 다이 620°F이었다. 중합체 시트를 다이로부터 배출시켜, 정전기적 피닝이 설치된 냉각된 성형 휠 상의 성형 웹 상에서 성형하였다. 성형 휠은 150°F로 유지시켰다.

이후, 성형 웹을 일련의 아이들러 롤을 사용하여 길이 방향(MD)으로 연신시킨 후 240°F(116°C)의 연신 온도로 적외선 가열하였다. 길이 방향 연신비는 약 3.0:1이었다. 이후, 연신된 웹의 길이를, 240°F(116°C)의 연신 영역에서 작동하는 필름 텐터를 사용하여 폭 방향(TD)으로 연신시킨 후 470°F(243°C)의 온도에서 열 경화시켰다. 폭 방향 연신비는 약 3.3:1이었다.

실시예 2

이 실시예는, sPS 필름에 자외선 흡수 코팅을 도포하여 자외선에 대한 내성을 부여하는 방법을 예시한 것이다.

Sorbalite(상표명) OU 수성 라텍스 용액(몬산토 코포레이션 제품)을 고형분 함량이 15.6%가 될 때까지 희석시켰다. 유니온 카바이드 코포레이션(미국 코벡티컷 덴버 소재)에서 시판하는 트리톤 TX-100 계면활성제 0.1% 용액을 상기 용액에 첨가하여 그 표면 장력을 40.5 다인/cm까지 저하시켰다. 이후, 에어 나이프 코팅기를 사용하여 1 J/cm²의 에너지 밀도로 공기 코로나 처리함으로써, 상기 용액을 실시예 1의 sPS 필름에 도포하였다. 에어 나이프는, 70 fpm(21.3 m/분)의 선 속도, 도포기 롤 속도 50 rpm 및 에어 나이프 압력 1 psi(6.9 kPa)로 설정하였다. sPS 필름은, 코팅된 필름의 자외선 흡수율 스펙트럼으로 측정된 결과 균일한 8μm 두께의 Sorbalite(상표명) OU 층을 갖는 것으로 평가되었다.

실시예 3

하기 실시예는, sPS 코팅된 기재의 환경적 안정성을 예시한 것이다.

실시예 1의 필름(8) 샘플을, 실시예 2의 기술을 이용하여 3M의 10A/AA(92/8) 아크릴레이트 접착제(9)로 코팅한 후, 도 2에 도시된 바와 같이 동일한 광전 기재(11)(태양 전지) 샘플을 봉입시키는 데 사용하였다. 또한, 동일한 광전 기재를 sPS 대신 PMMA, PET와 PMMA-PVDF 배합물로 코팅하여 비교용 샘플을 제조하였다.

이 샘플은, 85°C/85%의 상대 습도로 유지시킨 환경 챔버 내에서 1000 시간 이상 동안 처리한 후, 온도가 85°C 내지 -40°C로 조절되는 10회의 가열-냉각 사이클로 처리하였다(도 3 참조). 이후, 이 샘플을 치수 변형의 가시적 징후 면에서 평가하였다.

sPS 코팅된 샘플은 우수한 치수 안정성을 나타내 보였다. 반면에, PMMA, PET 또는 PMMA-PVDF 배합물 필름에 봉입된 샘플은 높은 수축률, 필름 박리도 또는 테두리 위축으로 인해 시험에서 손상되었다.

실시예 4

PMMA 및 PET 커버 필름에 비해 sPS 필름의 치수 안정성을 평가하기 위해, 또다른 일련의 sPS 필름을 실시예 1에서와 같이 제조한 후 실시예 2의 방식에 따라 코팅하였다. 샘플을 다시 85°C/85% 상대 습도로 유지시킨 환경 챔버 내에서 처리한 후, 평면 내 수축 또는 팽창을 ±0.0001 인치(0.00254 cm)까지 측정할 수 있는 광학적 마이크로미터를 사용하여 평면 내 치수 변화를 빈번하게 측정하는 방식으로 시간과 함수 관계인 치수 안정성을 측정하였다. 그 결과는 도 4에 도시하였다. sPS와 달리, 이축 배향된 PMMA 및 PET 필름은 상당한 수축이 발생하는 것으로 관찰되었다.

실시예 5

치수적으로 안정한 자외선 내후성 필름 구조물의 샘플을 실시예 2에 따라 제조하였다. 이렇게 제조된 필름을, 환경 챔버 내에서 85°C 및 85% 상대 습도(RH) 하에 치수적 안정성에 대해 평가하였다.

치수 변화는, ±0.0001 인치(0.00254 cm)의 평면내 변화를 구별할 수 있는 광학적 마이크로웨브를 사용하여 측정하였다. 측정은 0 내지 1500 시간의 간격을 두고 실시하였다.

흡습 팽창률은, 내셔널 미디어 래보러토리(미국 미네소타 세인트 폴 소재)에서 발표한 "Hygroscopic Evaporation of Ampex and Sony D-1 Tape"(1993.5.5)에 기재된 방법에 따라 시험하였다.

자외선 안정성은, ASTM G 26-95(타입 BH, 방법 A)에 따라 작동하는 제논 아크 노출 장치에 필름 샘플을 노출시켜서 측정하였다. 방사조도는, 340 nm에서 0.35 W/m²가 발생하도록 조절하였다. 색상의 변화는, 노출 이전 및 이후의 CIE b*를 측정하여 평가하였다. 값은 Δb*-b*(CIE 청-황 삼차극치)로서 보고하였다.

시트의 변형은, 85°C/85 RH의 환경에 4000 시간동안 노출시킨 후 필름 샘플을 육안으로 관찰하여 측정하였다.

노치 인장 강도는 전술한 ASTM 방법에 따라 측정하였다.

파단 연신을 및 모듈러스는 ASTM D882-91에 따라 측정하였다.

가공성은 주관적으로 평가하였는데, 이때 "보통"은 필름의 제조 과정 중에 웹이 일부 파손되었음을 의미하고, "양호"는 필름이 실질적으로 보다 균일하게 가공되었음을 의미하는 것이다.

150°C에서의 필름 수축률은 전술한 바와 같이 ASTM D2838에 따라 측정하였다.

이들 측정 결과는 표 2에 제시하였다.

실시에 6

필름을 순차적 방식이 아닌 동시 방식으로 이축 연신시킨 점을 제외하고는 실시예 5에서와 같이 필름을 제조하였다. 연신에 사용된 장치는, 브루크너 어파라테바우 게엠베하(독일 오펜발트 에어바흐 소재)에서 시판하는 콤프 연신기(모델 번호 KOM.NR.8980)이었다.

통상의 연신 단계가 이루어지는 온도는 113℃이었고, 연신비는 MD 3.3 및 TD 4.1이었다. 필름은 240℃에서 열 경화시켰다. 필름의 물리적 특성은 표 2에 제시하였다.

비교예 C1

sPS 대신 충격 변성된 폴리메틸 메타크릴레이트를 사용한 점을 제외하고는, 실시예 5의 필름과 유사한 구조를 가진 필름을 제조하였다. 이 필름의 물리적 특성은 표 2에 제시하였다.

비교예 C2

코팅을 도포하지 않은 점을 제외하고는 실시예 5에서와 유사한 방식으로 필름을 제조하였다. 필름의 물리적 특성은 표 2에 제시하였다.

비교예 C3

폴리불화비닐리덴(미국 텍사스 휴스턴 소재의 솔베이 폴리머즈, 인코포레이티드 제품)과 폴리메틸 메타크릴레이트 수지(아토하스 엔에이, 인코포레이티드 제품)와의 40/60 배합물을 sPS 대신 사용한 점을 제외하고는, 실시예 5의 필름과 유사한 구조를 가진 필름을 제조하였다.

실시에 7

sPS 수지가 0.5%의 Ingonox 1425 산화방지제를 함유한 점을 제외하고는 실시예 6에서와 유사한 방식으로 필름을 제조하였다.

실시에 8

블루 다이 디아렌진 블루 4G(미츠비시 케미칼 인더스트리즈, 리미티드 제품)을 sPS에 0.9 중량%의 양으로 첨가한 점을 제외하고는 실시예 6에서와 유사한 방식으로 필름을 제조하였다. 이 필름의 물리적 특성은 표 2에 제시하였다.

[표 2]

종류	노치 인장 강도(psi)	파단 연신률(%)	모듈러스(kpsi)	가공성	150℃에서의 수축률(%)
실시에 5(sPS, 순차 방식)	-	45 MD32 TD	500 MD650 TD	보통	0.6 MD0.6 TD
실시에 6(sPS, 동시 방식)	5800	55 MD50 TD	525 MD585 TD	양호	0.5 MD0.5 TD
비교예 C1	3900	25	400	보통	8.3 MD11.7 TD
실시에 8(sPS 동시 방식, 블루 다이 사용)	4900	38 MD38 TD	490 MD535 TD	양호	0.7 MD0.7 TD

표 2의 결과는, sPS와 지정된 가공 조건을 사용하면 물리적 특성이 균형을 이룬 필름이 제조될 수 있음을 말해준다.

상기 필름 중 몇개의 환경 노출 특성은 표 3에 제시하였다.

[표 3]

종류	치수 안정성[85℃/85 RH, 4000 시간 처리시의 수축률(%)]	90°F △23RH →92 RH흡습 팽창률(%)	CIE △b* ASTM G 26(타입 BH, 방법 A, 1000 시간)에 따른 자외선 안정성 변화	CIE △b* ASTM G 26(타입 BH, 방법 A, 5000 시간)에 따른 자외선 안정성 변화	85℃/85 RH에서의 처리 후 시트 변형도
코팅처리 하지 않은 경우					
C2	0.03 MD0.03 TD	0.00	40.3	손상	편평 형태, 최소의 변형
C1	5.0 MD7.1 TD	0.26	-0.2	3.0	뒤틀린 형태, 고도로 변형
C3	-	0.13			
코팅 처리한 경우					
실시에 5			-2.1	0.4	

표 3의 결과는, 자외선 차단제로 보호된 sPS 커버 필름이, 고온 및 극한 상대 습도 하에서 최대의 치수 안정성뿐 아니라, 종래의 필름에 비해 우수한 자외선 안정성/내후성을 제공한다는 것을 말해준다.

상기 코팅 필름 중 일부의 스펙트럼 투과율 구성은 도 5에 도시하였다.

도 5에 도시된 결과는, 비코팅된 필름에 비해 본 발명의 코팅된 필름의 자외선 투과율이 훨씬 낮다($290 < \lambda < 370 \text{ nm}$)는 것을 말해준다.

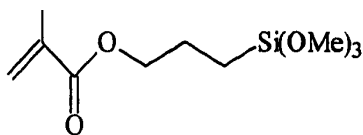
실시예 9

sPS 수지가 7%의 파라-메틸스티렌(pMS)을 함유하고, 이 수지의 분자량이 약 325,000이라는 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 필름을 제조하였다. 이 필름은 실시예 2에 설명된 방법에 따라 코팅하였다. 코팅된 필름은, 실시예 1에 따라 제조한 코팅 필름에 비해 개선된 투명도를 갖는 것으로 밝혀졌다.

실시예 10

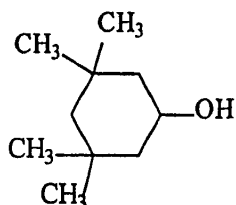
하기 실시예는 가교 결합성을 가진 자외선 흡수 코팅의 제조 방법을 예시한 것이다.

기계적 교반기, 냉각 응축기 및 온도 제어 장치가 설치된 1L 들이의 3목 플라스크에 메틸 메타크릴레이트(25 g), Norbloc(상표명) 7966(40 g), 아크릴산(25 g), 머캅토프로판산(5 g)($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 아조비스(이소부틸니트릴)(0.75 g, VazoTM 64), N-메틸피롤리디논(40 g), 테트라히드로푸란(60 g), 이소프로필 알콜(40 g) 및 A174(5 g), 하기 화학식의 트리메톡시실란 화합물을 첨가하였다.



이 용액을 약 3 분 동안 질소로 세정한 후 가열하여 중합 반응을 개시하였다. 반응이 발열 반응으로 되면, 온도를 75℃로 조절하고 약 12 시간 동안 이 온도로 계속 가열하였다. 이후, 냉각 응축기를 증류 응축기로 교체하고, 이소프로판올 및 THF를 반응 혼합물로부터 증류시켰다. 고형분 함량이 30%로 될 때까지 수성 암모니아 및 물을 첨가하여 반응 혼합물을 중화시킴으로써 거의 투명한 점성 용액(pH 약 7.5)을 제공하였다.

상기 용액(6.0 g의 고형분, 23.6 mm의 COOH기)의 일부를 이소프로페닐옥사졸린/에틸 아크릴레이트 메틸 메타크릴레이트(85/5/10 중량부, 3.0 g의 고형분 함량, 23 mmols, 니폰 샤쿠바이 제품)와 혼합하였다. 이 용액을 콜로이드 실리카 분산액 혼합물(9 g의 NalcoTM 2329, 1.0g의 물 및 3 방울의 진한 NH_3 포함)을 첨가한 후, 0.05%의 TritonTMX-100 및 SurtynolTM420(용액 중량 기준)와, 각각 용액 부피를 기준으로 하여 0.1%의 FC-129 및 FC-170c(플루오로케미칼 비이온성 계면활성제, 3 엠 제품)를 첨가하였다. 최종적으로, 하기 화합물 약 0.5%(고형분 기준)를 첨가하였다.



생성된 배합물은, 기재 상에 코팅하기 전 약 1 일 내지 2 일 동안 실온에서 방치하였다.

실시예 11

하기 실시예는, sPS 필름 상에 가교 결합성의 옥사졸린 코팅을 도포하는 방법을 예시한 것이다. 이러한 형태의 코팅된 필름은, sPS 커버 필름이 영상화 가능하면서, 세정 용매로 기재를 세정할 수 있도록 기재에 내용매성을 부여할 필요가 있는 용도에 유용하다.

#8 메이어 바 코터를 사용하여, 실시예 10의 코팅을 3밀 두께의 sPS 필름에 도포하였다. 코팅된 필름은, 오븐에서 150℃로 2분간 경화시켰다. 생성된 필름은 투명하고, 비코팅된 sPS 샘플에 상당하는 외관을 가졌다. 이 필름의 자외선 스펙트럼은, 스펙트럼의 대부분의 자외선부(290~350 nm)에 걸쳐 약 0.5% 미만의 투과율을 나타내 보였다.

실시예 12

하기 실시예는, 본 발명의 sPS 커버 필름 상에 사용하기 위한 플루오로케미칼 코팅의 제조 방법을 예시한 것이다,

기계적 교반기, 냉각 응축기 및 가열 맨틀이 설치된 5L 들이의 3목 플라스크에, 평균 분자량이 약 600인 FX-13(220 g), Norbloc(상표명) 7966(400 g), 아크릴산(240 g), A-174(100 g), MPA(40 g), 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘올(15 g), VazoTM64(10 g, 고형분을 기준으로 1.0%), NMP(400 g), 이소프로필 알콜(700 g) 및 테트라히드로푸란(400 g)을 첨가하였다. 이 용액은 12 시간 동안 70℃에서 중합시켰다.

상기 용액의 처음 발열 반응은 상당히 주목할만 하였다. 상기 용액은 60℃의 처음 온도에서 90℃의 최대 온도까지 변하였으며, 가열 맨틀은 약 75℃에서 제거하였다. 처음 발열 후, 상기 용액은 90℃에서 약 20 분동안 유지된 뒤 70℃까지 서서히 냉각되고, 대부분의 중합 반응동안 이 온도가 그대로 유지되었다. 중

합 반응이 종결된 후 용액은 투명하였으며, 적당한 점도를 나타내 보였다.

약 57℃ 및 감압 하에 상기 용액으로부터 테트라히드로푸란 및 이소프로필 알콜을 제거하고, 약 830 g의 용매를 회수하였다. 분리된 중합체는 30%의 암모니아 수용액으로 중화시켜 30% 고형분의 용액으로 제공하였다.

이어서, 상기 용액을 CX-Ws-300 가교결합제(10.8% 농도에서 436 g의 고형분 함량, 전체적인 IPO 작용기 3.34 몰 함유)와 배합하였다. 최종 배합물의 고형분 함량은 19.5%이고, pH는 8.2이며, 약간 유백색의 적당한 점성을 나타내보였다.

이어서, 상기 배합물을 약 1.5 시간 동안 60℃에서 노화시키고, 120℃에서 약 10 분 동안 경화시킨 후 투명한 코팅 필름을 얻었다. 코팅은 우수한 제습 특성을 나타내 보였으며, 105℃에서 2 시간동안 가열한 후 측정된 최종 고형분 함량은 20%이었다.

실시예 13

하기 실시예는, sPS 필름에 플루오로케미칼 코팅을 도포하는 방법을 예시한 것이다. 이러한 종류의 코팅 필름은, 커버 필름의 낙서 방지 특성이 특히 중요하되 영상능이 요구되지 않는 용도에 유용하다.

그라비에 유형의 방법을 이용하여, 실시예 12의 조성물을 3밀 두께의 sPS 필름에 도포하였다. 코팅된 필름은, 오븐에서 150℃ 하에 약 3 분 동안 경화시켰다. 생성된 필름은 투명하고, 비코팅된 sPS 샘플에 상응하는 외관을 나타내 보였다. 이 필름의 자외선 스펙트럼은, 스펙트럼의 대부분의 자외선부(290~350 nm)에 걸쳐 약 0.5% 미만의 투과율을 나타내 보였다.

실시예 14

미국 특허 제5,294,662호에 기재된 "펜 시험"을 사용하여 실시예 13의 필름의 낙서 방지 특성을 평가하였다. 이 시험에 따라, 흑색 Sharpie™화인 포인트 영구 마커(샌포드 컴파니 제품)를 사용하여 코팅된 필름의 표면에 걸쳐 세선을 그리고, 그려진 세선의 외관에 근거하여 0 내지 3의 수치로 등급을 분류하였다. 3은 잉크가 완전히 제습되어 불연속선이 형성되는 완전 비습윤성인 경우이고(최선), 2는 잉크가 부분적으로 제습되어 매우 가는 불연속선이 형성되는 경우이고, 1은 일부가 제습되는 경우이며, 0은 비처리된 표면과 동일한 완전 습윤성인 경우이다(최악). 예시를 통해, 폴리테트라플루오로에틸렌 표면 상에 그려진 선은 약간 제습된 상태로서, 1로 분류하였다.

실시예 13의 필름을 펜 시험으로 평가한 결과, 13 등급으로 분류되었다.

전술한 설명은 당업자들이 본 발명을 용이하게 이해할 수 있도록 제시한 것이나, 이들에 의해 본 발명이 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 영역 내에서 이루어지는 변경은 당업자라면 용이하게 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 영역은 첨부된 청구 범위에 의해서만 한정되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

신디오택틱 폴리스티렌을 함유하는 제1층, 및
자외선 차단 물질을 함유하며 상기 제1 층 상에 배치되는 제2층
을 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 자외선 차단 물질이 자외선 차단 단량체와 제2 단량체와의 공중합체인 것이 특징인 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 단량체가 스티렌인 것이 특징인 필름.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 제2 단량체가 우레탄인 것이 특징인 필름.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 제2 단량체가 플루오로케미칼인 것이 특징인 필름.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 제2 단량체가 1개 이상의 실릴부를 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제2 단량체가 1개 이상의 트리알콕시실릴기를 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 제2 단량체가 1개 이상의 옥사졸린부 또는 옥사진부를 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제2층이 수성 라텍스인 것이 특징인 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제2층이 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 자외선 차단 물질이 폴리메틸메타크릴레이트 내에 배치되는 것이 특징인 필름.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 신디오택틱 폴리스티렌이 스티렌과 파라-메틸스티렌의 공중합체인 것이 특징인 필름.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 신디오택틱 폴리스티렌이 스티렌 단량체 약 90% 내지 약 95%와 파라-메틸스티렌 단량체 약 5% 내지 약 10%를 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 14

제1항에 있어서, 표지 기재와 조합되는 것이 특징인 필름.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 제1층에 상기 제2층을 결합시키기 위한 결합 수단을 더 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 결합 수단이, 아크릴산의 에스테르와 이것의 알킬 및 아릴 유도체로 구성된 군 중에서 선택된 단량체와 스티렌과의 공중합체인 것이 특징인 필름.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 단량체가 메틸메타크릴레이트인 것이 특징인 필름.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 제2층이 색소를 더 함유하는 것이 특징인 필름.

청구항 19

신디오택틱 폴리스티렌을 함유하는 제1층,

(a) 폴리메틸메타크릴레이트 및 (b) 자외선 차단 물질을 함유하고 상기 제1층의 제1면 상에 배치되는 제2층, 및

아크릴산의 에스테르와 이것의 알킬 및 아릴 유도체로 이루어진 군 중에서 선택된 단량체와 스티렌과의 공중합체를 함유하고, 상기 제1층과 제2층 사이에 배치되는 제1 결합층

을 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 20

제19항에 있어서,

(a) 폴리메틸메타크릴레이트 및 (b) 자외선 차단 물질을 함유하고 상기 제1층의 제2면 상에 배치되는 제3층, 및

상기 제1층과 제3층 사이에 배치되는 제2 결합층

을 더 포함하는 것이 특징인 필름.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 제2층이,

(a) 옥사졸린부 또는 옥사진부와 반응할 수 있는 음이온부를 1개 이상 가진 수용성 또는 수분산성 중합체 또는 소중합체,

(b) 1개 이상의 옥사졸린부 또는 옥사진부를 가진 수용성 또는 수분산성 중합체 또는 소중합체, 및

(c) 자외선 차단 물질

을 함유하는 수성 조성물인 것이 특징인 필름.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 자외선 차단 물질이 (a)와 공중합되는 단량체인 것이 특징인 필름.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 자외선 차단 물질이 (b)와 공중합되는 단량체인 것이 특징인 필름.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 제2층이 무기 산화물을 더 함유하는 것이 특징인 필름.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 무기 산화물이 콜로이드 실리카인 것이 특징인 필름.

청구항 26

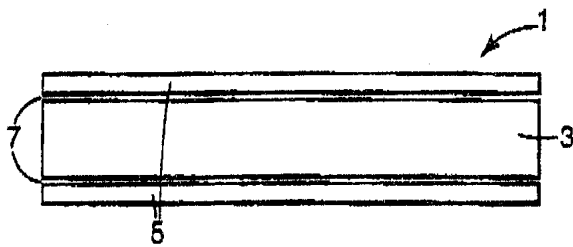
제21항에 있어서, (a) 및 (b) 중 하나 이상이 플루오로 지방족 부를 1개 이상 갖는 것이 특징인 필름.

청구항 27

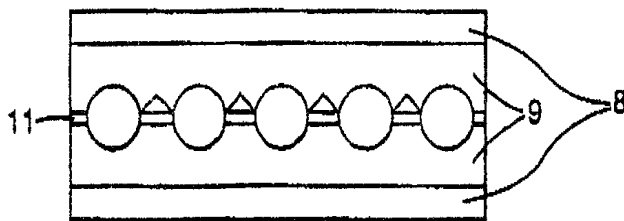
제21항에 있어서, (a) 및 (b) 중 하나 이상이 실릴부를 1개 이상 갖는 것이 특징인 필름.

도면

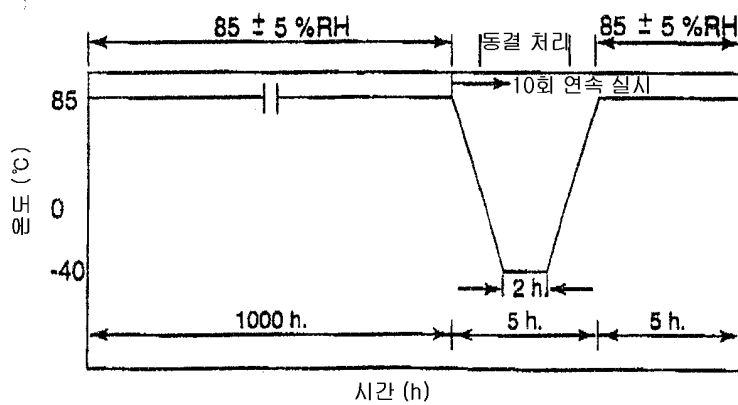
도면1



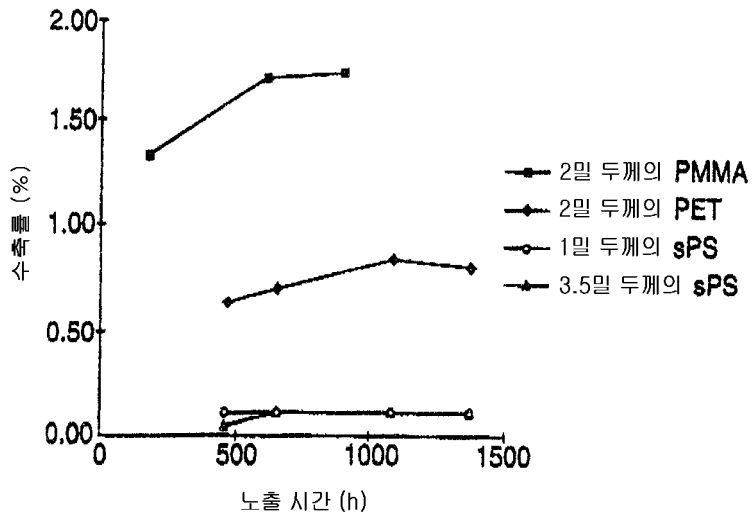
도면2



도면3



도면4



도면5

