

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
G02B 5/124

(11) 공개번호 특2000-0005164
(43) 공개일자 2000년01월25일

| | | | |
|---------------|--|-------------|---------------|
| (21) 출원번호 | 10-1998-0707833 | | |
| (22) 출원일자 | 1998년10월01일 | | |
| 번역문제출일자 | 1998년10월01일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US1996/12461 | (87) 국제공개번호 | WO 1997/37250 |
| (86) 국제출원출원일자 | 1996년07월29일 | (87) 국제공개일자 | 1997년10월09일 |
| (81) 지정국 | AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브 라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이 슬란드 일본 북한 | | |
| (30) 우선권주장 | 08/625,156 1996년04월01일 미국(US) | | |
| (71) 출원인 | 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니 스프레이그 로버트 월터 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터 월슨 부루스 비. | | |
| (72) 발명자 | 미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 프레이 쉐릴 엠. 미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 | | |
| (74) 대리인 | 나영환, 이상섭 | | |

심사청구 : 없음

(54) 결합되어 있는 구조화된 역반사 시이트

요약

본 발명은 구조화된 역반사 부재의 배열을 포함하는 구조화된 역반사 필름, 구조화된 역반사 부재에 근접하게 위치한 열가소성 밀봉 필름 및 밀봉 필름과 구조화된 역반사 필름 사이에 존재하는 결합제를 포함하며, 상기 결합제가 밀봉 필름을 구조화된 역반사 필름에 결합시키는 것인 역반사 시이트를 제공하는데 있다.

대표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은 결합제를 사용하여 밀봉 필름을 구조화된 역반사 필름에 결합시킨 구조화된 역반사 시이트에 관한 것이다.

배경기술

역반사 시이트는 입사 광을 그 광원으로 재반사시키는 성능을 갖는다. 이러한 유리한 성질은 다양한 물품에 역반사 시이트를 광범위하게 사용할 수 있게 한다. 역반사 시이트의 전형적인 예로는 미소구계 시이트와 큐브 코너 시이트가 있다.

경우에 따라 "비이드계" 시이트로서 언급되기도 하는 미소구계 시이트는 해당 기술 분야에 잘 알려져 있는데, 보통 결합제 층에 적어도 부분적으로 함입되어 있으며, 역반사 시이트에 결합된 정반사 또는 확산 반사 물질(예를 들면, 안료 입자, 금속 파편, 또는 증기 코트)을 지니고 있는 대부분 유리 미세구 또는 세라믹 미세구를 사용한다. 그러한 역반사기의 예들은, 예를 들면 미국 특허 제3,190,178호(맥켄지), 제4,025,159호(맥그라스), 제5,064,272호(베일리 등) 및 제5,066,098호(쿨트)에 개시되어 있다.

구조화된 역반사기는 전형적으로 보통 평평한 정면을 지닌 시이트와 후면으로부터 돌출되어 있는 구조화

된 역반사 부재를 포함한다. 다양한 구조화된 역반사기중의 하나가 큐브 코너 역반사기이다. 일반적으로, 큐브 코너 반사 부재는 한 코너에서 만나는 3개의 상호 수직 측면을 지닌 3면(trihedral) 구조를 갖는다. 사용할 때, 역반사기는 일반적으로 의도된 관찰자의 예상된 위치로 향하게 배치된 정면으로 배열되어 있다. 입사 광은 정면으로 시이트에 입사하여 시이트의 몸체를 통과함으로써, 정면이 광원을 향한 실질적인 방향으로 존재할 수 있도록 내부적으로 구조화된 부재의 면에 의해 반사된다. 즉, 입사 광은 역반사된다.

전형적으로, 광선은 총 내부 반사(TIR) 또는 정반사 코팅물, 예를 들면 증착된 알루미늄 필름에 의한 구조화된 역반사 부재의 면에서 반사한다. 총 내부 반사에 의존하는 반사기는 면과 물질 사이에 전형적으로 굴절율이 낮은 인터페이스, 전형적으로 공기를 필요로 한다. 큐브 코너 구조화된 역반사 시이트의 예는 미국 특허 제3,712,706호(스담), 제4,025,159호(맥그래스), 제4,202,600호(벌크 등), 제4,243,618호(반아남), 제4,349,598호(화이트), 제4,576,850호(마텐스), 제4,588,258호(호프만), 제4,775,219호(아펠돈 등), 제4,895,428호(벨슨 등), 5,272,562호(코데르) 및 제5,450,235호(스미드 등) 또한 PCT 출원 공개 WO 95/11464호(벤슨 등)과 WO 95/11469호(벤슨 등)에 개시되어 있다. 전형적으로, 구조화된 역반사 시이트는 약 50 칸델라/룩스/m² 이상인 역반사성 휘도(즉, 역반사율)를 나타낸다.

구조화된 역반사 시이트가 수분(예를 들면, 실외에서 또는 고습도에서)에 노출되기 쉬운 경우에 있어서, 구조화된 역반사 시이트를, 예를 들면 미국 특허 제4,025,159호(맥그래스), 제5,117,304호(후앙) 및 제5,272,562호(코데르)에 개시되어 있는 바와 같은 밀봉 필름으로 캡슐화시킬 수 있다. 통상적인 밀봉 필름은 구조화된 표면에 접촉되는 단일층 또는 다층 열가소성 필름 또는 단일층 또는 다층 열가소성/열경화성 필름일 수 있다. 밀봉 필름은 구조화된 부재 주위에 공기 인터페이스를 유지시켜 보다 낮은 굴절율에 의한 역반사율을 유지한다. 또한, 밀봉 필름은 환경 노출에 의해 발생하는 열화로부터 표면을 보호한다.

전형적으로, 밀봉 필름 상에 열과 압력을 가하여 엠보싱 도구로 셀 패턴(즉, 셀)을 형성시킴으로써, 밀봉 필름을 구조화된 필름에 접착시킨다. 밀봉 필름과 구조화된 부재의 팁(tip) 사이에서 이들 접촉 면적은 역반사 기능을 하지 않는다. 또한, 밀봉 필름을 구조화된 필름에 결합시키는 데 사용되는 열은 결합 부근의 구조화된 부재를 비틀어 광을 역반사시킬 수 있는 성능을 저하시킬 수 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은 구조화된 역반사 부재의 배열, 이 구조화된 부재에 근접하게 위치한 열가소성 밀봉 필름 및 밀봉 필름과 구조화된 역반사 부재 사이에서 존재하는 결합제를 포함하며, 상기 결합제가 밀봉 필름을 구조화된 역반사 부재에 결합시키는 것인 역반사 시이트를 제공한다.

결합제와 밀봉 필름은 물질의 2개의 분리 층으로서 접촉한다. 결합제는 밀봉 필름과 구조화된 역반사 부재의 배열 사이에 불연속 층을 형성하는 것이 바람직하다.

결합제는 방사선 경화성 성분을 포함하는 결합제 전구체로부터 제조할 수 있다. 이 방사선 경화성 성분은 양이온 경화성 물질, 자유 라디칼 경화성 수지, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 방사선 경화성 성분은 아크릴레이트를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

다른 측면에 있어서, 결합제는 반응성 희석제와 필름 형성제를 포함하는 결합제 전구체로부터 제조할 수 있다. 일부 바람직한 반응성 희석제는 단일 작용기 아크릴레이트 단량체 또는 다작용기 아크릴레이트 단량체를 포함한다. 일부 바람직한 필름 형성제는 단일 작용기 아크릴레이트 올리고머 또는 다작용기 아크릴레이트 올리고머를 포함한다.

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 다양한 실시태양의 역반사 시이트를 제조하는 방법을 포함한다.

본 발명의 다양한 실시태양의 상기 특성 및 기타 특성은 하기 도면의 간단한 설명 및 발명의 상세한 설명에서 보다 충분히 설명하고 있는데, 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용하여 표시하였다. 그러나, 상세한 설명 및 도면(실제 축적하여 도시한 것이 아님)은 단지 본 발명을 예시 설명하기 위한 것이기 때문에, 본 발명의 영역을 부적절하게 제한하고자 하는 방식으로 이해해서는 안된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 큐브 코너 역반사 시이트의 후면의 평면도임.

도 2는 도1에 도시된 큐브 코너 부재의 배열의 단면도임.

도 3은 본 발명에 따른 역반사 시이트의 한 실시태양의 단면도임.

도 4는 큐브 코너 필름과 밀봉 필름을 결합시키는 데 사용되는 결합제의 한 패턴을 도시한 개략도임.

도 5는 양각 구조를 포함하는 본 발명에 따른 역반사 시이트의 대안적인 실시태양의 단면도임.

도 6은 본 발명에 따른 역반사 시이트를 제조하는 데 유용한 큐브 코너 역반사 필름에서 양각 구조를 도시한 한 패턴의 평면도임.

도 7은 밀봉 필름에서 확장된 양각 구조를 포함하는 본 발명의 큐브 코너 역반사 시이트의 대안적인 실시태양의 단면도임.

이들 도면은 실제 축적하여 도시한 것이 아니고, 단지 예시 설명하기 위한 것으로서 제한되어 있지 않다.

상세한 설명

본 발명의 바람직한 실시태양을 설명할 때, 명료하게 설명하게 위해서 특정 용어를 사용할 것이다. 그러나, 본 발명은 그렇게 선택된 특정 용어들에 의해 제한되는 것이 아니라, 그렇게 선택된 각각의 용어가

유사한 결과를 가져다 주는 모든 기술적 등가물을 포함하는 것으로서 이해하여야 한다.

본 발명에 따른 구조화된 역반사 시이트는 복수개의 구조화된 부재를 포함하는 구조화된 역반사 필름과, 이 역반사 부재에 접촉되어 셀 패턴을 형성하는 밀봉 필름을 포함한다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이, "구조화된 역반사 시이트"와 이것의 변형물들은 입사 광을 역반사시키기 위해 사용되는 모든 역반사 필름을 포함한다. 구조화된 역반사 시이트의 한 전형적인 예로는 하기 다양한 논고에서 사용되는 큐브 코너 역반사 시이트 및 그 변형물이 있지만, 본 발명은 전형적인 큐브 코너 구조물 이외에도 기타 기하학적 구조물을 포함하는 역반사 시이트를 포함한다.

도 1과 도 2는 전형적인 반복된 큐브 코너 역반사 시이트(10)의 일부를 개략적으로 예시한 것이다. 이러한 유형의 물품의 기하학적 구조와 형태는, 예를 들면 미국 특허 제3,810,804호(로랜드)와 제4,588,258호(호프만)에 개시되어 있다. 도 1과 도 2를 참고 인용할 때, 도면 부호(12)는 일반적으로 시이트(10)의 한 측면 상에 배열 상태로 배치된 구성물의 미세한 큐브 코너 부재 중 1종을 나타낸 것이다. 각 부재(12)는 실질적으로 서로 수직인 3개의 노출된 평면(14)을 지니며, 바닥면 중심에 수직으로 정렬된 꼭지점을 지닌 3면 프리즘의 형태를 갖는다. 면(14)들 사이 각은 배열되어 있는 각 큐브 코너 부재 대한 동일한 각, 즉 약 90도이다. 그러나, 각은 소정의 용도에 따라 90도로부터 약간 벗어날 수 있다. 각 큐브 코너(12)의 꼭지점(16)이 큐브 코너 부재의 바닥면 중심과 수직으로 정렬될 수 있지만, 미국 특허 제4,588,258호(호프만)에 개시되어 있는 바와 같이 바닥면 중심으로부터 경사질 수도 있다. 미국 특허 제4,588,258호(호프만)에 개시되어 있는 시이트가 바람직한 데, 그 이유는 상기 시이트가 복수개의 단면 사이에 넓은 역반사 각을 제공하기 때문이다.

도 1에 예시되어 있는 바와 같이, 시이트(10)에서의 큐브 코너 부재(12)는 모두 치수가 동일하고, 바닥면이 동일한 평면에 존재하며, 열과 행의 배열로 또는 패턴으로 정렬되어 있을 수 있다. 그러나, 필요한 경우, 배열 상태의 상이한 부재는 다양한 치수 및 배향을 가질 수 있다. 큐브 코너 부재(12)는 몸체부(13) 위에 배치되는데, 이 몸체부의 아래면 또는 정면(20)은 실질적으로 평활하거나 평평하다. "기저(land)"라고 언급하는 경향이 있는 몸체부(30)는 전형적으로 큐브 코너 광학 부재(12)와 일체화되어 있다. 시이트의 기저부 치수 대 각각의 큐브 코너 부재의 치수는 제조시 선택된 방법에 따라, 결국 시이트의 최종 사용 용도에 따라 좌우될 수 있다.

본 발명에 따른 역반사 시이트에서 밀봉 필름은 구조화된 필름의 구조화된 부재를 환경적 열화로부터 보호한다. 또한, 밀봉 필름은 총 내부 반사에 필요로 하여 요구된 굴절률 차이를 보유하는 구조화된 부재 주위에 밀봉된 공기 층을 제공한다. 전형적으로, 밀봉 필름은 복수개의 밀봉된 셀을 형성하는 패턴으로 구조화된 역반사 필름에 열적으로 결합되거나 엠보싱되어 있을 수 있다. 본 발명과 관련하여 유용한 셀 패턴은 다양할 수 있지만, 일부 예는 미국 특허 제4,025,159호(맥그라스)에 개시되어 있다.

전형적으로, 본 발명의 역반사 시이트는 ASTM 방법 E810-94에 따라 시이트를 평평하게 놓은 상태에서 입사각 -4도와 관찰각 -2도로 측정 했을 때, 역반사 휘도, 즉 역반사 계수를 약 50 칸델라/룩스/m² 이상, 바람직하게는 약 250 칸델라/룩스/m² 이상, 보다 바람직하게는 약 500 칸델라/룩스/m² 이상 나타낸다.

본 발명의 바람직한 실시태양은 밀봉 필름을 구조화된 역반사 필름에 결합시켜 환경적 공격으로부터 구조화된 부재를 보호하는 밀봉 필름 상에 배치된 결합제의 분리층을 포함한다. 일부 실시태양에 있어서, 또한 결합제는 역반사 시이트에 추가적인 기계적 강도를 제공한다. 또한, 구조화된 역반사 필름, 밀봉 필름 및/또는 결합제는 역반사 시이트에 칼라를 부여할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 역반사 시이트의 특정한 실시태양은 밀봉 필름의 표면과 마주보는 표면 상의 구조화된 역반사 필름 위에 배치된 오버레이 필름을 포함한다.

배킹 층 또는 접착 층은, 필요한 경우 역반사 시이트 상에 제공하여 그 역반사 시이트를 기재에 고정시킬 수 있다. 다양한 열 활성화된 접착제, 용매 활성화된 접착제, 압감성 접착제 또는 기타 접착제는 역반사 시이트를 기재에 접착시키기 위해서 상기 시이트의 후면에 도포하거나 적층시킬 수 있다. 또한, 필요한 경우 박리 라이너는 접착제 층 상에 배치할 수 있다. 한 응용에 있어서, 본 발명에 따라 제조된 역반사 시이트는, 내부 표지 또는 외부 표지로서, 예를 들면 교통 통제, 상업 광고, 정보 등에 사용하기 위한 표지판에 부착시킬 수 있다.

도 3은 본 발명의 큐브 코너 역반사 시이트(30)의 한 실시태양을 개략적으로 도시한 단면도이다. 이러한 실시태양에 있어서, 큐브 코너 역반사 시이트(30)는 복수개의 큐브 코너 부재(32)와 몸체 또는 "기저"부(34)를 포함하는 큐브 코너 필름(35), 밀봉 필름(36), 및 밀봉 필름과 큐브 코너 필름 사이에 배치되어 이들을 서로 결합시키는 결합제의 불연속 층(38)을 포함한다. 밀봉 필름(36)은 큐브 코너 부재(32)에 미치는 환경적 열화로부터 보호를 제공하고, 또한 역반사 시이트(30)에 추가적인 기계적 강도를 제공할 수 있다.

또한, 도 3은 큐브 코너 부재 필름(35)의 정면 상에 위치하는 광학적 오버레이 필름(40)을 도시하고 있다. 바람직한 실시태양에 있어서, 오버레이 필름(40)은 시이트(30)의 정면에 위치한 최외각층이다. 큐브 코너 필름(35)의 기저부(34)는 큐브 코너 부재(32)의 바닥면에 바로 인접하게 배치되어 있는 층으로서 오버레이 층(40)과 구별된다.

본 발명에 따른 역반사 시이트에 있어서, 큐브 코너 필름(35)과 광학 오버레이 필름(40)은 각각 광 투과성 중합체 물질(착색제가 없음)을 포함하는 것이 바람직할 수 있는데, 이 경우 큐브 코너 필름(35)의 큐브 코너 부재(32)와 기저부(34)의 중합체 물질은 동일하거나 상이할 수 있다. 광은 정면(41)을 통과하여 큐브 코너 시이트(30)로 입사된다. 이어서, 광은 시이트를 통과하여 큐브 코너 부재(32)의 평면에 부딪힌다. 이어서, 반사된 광은 화살표(43)로 표시되어 있는 바와 같이 광이 들어온 일반적인 방향으로 실제 되돌아 나간다.

큐브 코너 필름(35)(또는 본 발명에 따른 모든 구조화된 역반사 필름) 또는 오버레이 필름(40)의 중합체 물질은 광 투과성을 갖는 것이 바람직하다(착색제가 없음). 이것은 중합체가 주어진 파장에서 입사 광을 약 70% 이상 투과시킨다는 것을 의미한다. 중합체의 광 투과율은 바람직하게는 약 80% 이상, 보다 바람직

하게는 약 90% 이상이다. 따라서, 특히 바람직한 광 투과성 중합체는 거의 투명하다. 본 발명의 밀봉 필름(36)과 결합제(38)의 중합체 물질은 광투과성일 수 있거나 아닐 수 있지만, 구조화된 부재를 열화시킬 수 있는 물질에는 일반적으로 불침투성을 지닌다.

큐브 코너 필름(35), 밀봉 필름(36), 결합제(38) 및 오버레이 필름(40) 중 1개 이상은 변형시켜 영료 및/또는 안료와 같은 착색제를 포함할 수 있다. 대개, 역반사 시이트(30)는 일광 또는 임의의 다른 거의 비시준화된 광(즉, 비역반사된 광)에서 제1 칼라와, 일반적으로 시준화된 광, 예를 들면 자동차 전조등(즉, 일반적으로 역반사된 광)을 조사할 경우의 제2 칼라를 나타낸다. 착색제를 시이트(30)의 성분에 함유시키는 방법은 당업자에게 알려져 있다.

큐브 코너 필름(35)과 밀봉 필름(36)은 결합제(38)의 분리층을 사용하여 함께 결합시킬 수 있다. 도 3에 도시된 바와 같이, 결합제(38)는 밀봉 필름(36) 상에 불연속적으로 도포하는 것이 바람직하다. 도 4는 밀봉 필름(36) 상에 결합제(38)를 도포한 바람직한 한 실시태양을 도시한 것이다. 도 4의 패턴은 일련의 셀(24)을 형성하는 데, 각각의 셀(24)은 인쇄 도구 또는 기타 코팅기에 의해 형성되는 패턴에 일반적으로 상응하는 밀봉 다리(seal legs)(26)에 의해 결합되어 있다.

결합제(38)를 밀봉 필름(36)에 도포하는 반복 패턴을 사용하는 것이 바람직할지라도, 또한 결합제(38)는 반복 단위를 비롯하여 원하는 모든 패턴으로 제공되는 것 이외에도 밀봉 필름(36) 위에 무질서하게 분산되어 제공될 수 있다. 또한, 필요한 경우 모든 패턴은 도 4에 도시된 바와 같이 셀을 형성하거나 아니면 형성하지 않을 수도 있다.

결합제(38)에 의해 덮여 있는 표면적의 양은 결합 강도와 역반사 효율 사이에 경쟁적 필요에 따라 조절하여야 한다. 경쟁적 필요를 조절하기 위해서, 결합제(38)는 큐브 코너 필름(35)과 밀봉 필름(36) 사이의 인터페이스를 최대 약 50% 까지 차지하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 최대 약 30% 까지, 가장 바람직하게는 최대 약 15% 내지 20% 까지이다.

또한, 결합제(38)는 밀봉 필름(36) 보다는 큐브 코너 필름(35)에 선택적으로 도포할 수 있다. 이러한 측면을 이용한다면, 결합제(38)의 물리적인 특성, 예를 들면 점도는, 예를 들면 도 4에 도시된 바와 같은 셀을 특징 지을 수 있는 매우 잘 한정된 밀봉 다리를 유지하도록 유의 깊게 조절할 필요가 있을 수 있다.

또한, 결합제(38)의 두께는 역반사 시이트의 결합 강도 및 역반사 효율에 중요한 역할을 한다. 결합제(38)의 보다 두꺼운 층은 결합 강도를 개선시킴과 동시에 영향받은 큐브 코너 부재(32)의 표면적을 보다 더 습윤시켜서 총 내부 반사와 역반사 효율을 감소시킬 수 있다. 반대로, 보다 얇은 두께는 역반사 효율을 개선시킬 수 있지만, 큐브 코너 필름(35)과 밀봉 필름(36) 사이의 결합 강도를 저하시킬 수 있다. 본 발명에 따라 주어진 모든 구조화된 역반사 시이트에 있어서, 결합제(38)의 실질적인 두께는 일련의 인자, 예를 들면 사용되는 특정 결합제 조성물의 결합력, 결합제가 차지하는 표면적, 및 큐브 코너 필름(35)과 밀봉 층(36) 사이의 요구되는 결합 강도에 따라 좌우된다. 한 예로서, 결합제(38)를 패턴화(패턴 구조는 하기에 보다 충분히 설명되어 있음)시키고, 밀봉 필름(36) 약 15% 내지 20%를 차지하는 역반사 시이트에 있어서, 결합제(38)는 두께 약 75 μm 내지 300 μm 를 제공하는 것이 바람직하다. 그러나, 전형적으로 결합제(38)의 두께는 큐브 코너 부재의 높이와, 밀봉된 밀봉부를 필요로 하는 경우 결합된 면적에서 밀봉된 밀봉부에 대한 요구에 따라 좌우되기 때문에, 결합제의 충분한 양을 도포하여야 만이 결합된 상태의 큐브 들 사이의 면적을 충전시킬 수 있다.

결합제(38)를 사용하는 것은 밀봉 필름(36)을 엠보싱하고 이 밀봉 필름을 큐브 코너 필름(35)에 결합시키는 필요성을 제거함으로써, 밀봉 필름(36)에서 톱니 형상 및 기타 불연속성의 형상을 방지할 수 있다. 이와 같이 함으로써, 본 발명에 따라 구조화된 역반사 시이트는 역반사 시이트와 알루미늄 표지판과 같은 기재 사이에 수분 침투성을 감소시킬 수 있다. 그러한 수분 침투성은 습도에 의해 야기되는 구조물의 휨을 발생시킬 수 있는 데, 상기 구조물의 휨은 시이트와 기재 사이에 층이 갈라지는 편재된 부분을 초래할 수 있다. 이것은 거의 딱딱한 배킹에 필름(30)을 부착시키는 데 접착제를 사용할 경우에 실제 해당된다(즉, 접착제를 충전하지 않거나, 아니면 적합하게 충전하여도 역반사 시이트에서 임의의 톱니 형상으로 채워진다).

결합제(38)를 밀봉 필름(35)에 도포하는 데 적합한 모든 방법을 본 발명과 관련하여 사용할 수 있다. 그러한 방법의 예로는 스프레이 코팅법, 로토그래피어 인쇄법, 스크린 인쇄법, 노치드(notched) 바 코팅법 등을 들 수 있다.

도 5는 큐브 코너 필름(130)의 또 다른 실시태양을 도시한 것이다. 그러한 역반사 큐브 코너 시이트(130)의 실시태양은 복수개의 큐브 코너 부재(132)를 지닌 큐브 코너 필름(135)과 이 부재(132)에 부착되어 있는 기저부(134)를 포함한다. 또한, 역반사 시이트(130)는 도 3에서 도시하고 있는 실시태양에 관하여 existing 바와 같이 오버레이 필름(도시되어 있지 않음)을 포함할 수 있다. 큐브 코너 필름(35)(도 3에 도시되어 있음)과 큐브 코너 필름(135)(도 5와 도 6에 도시되어 있음) 간의 주요 차이점은 큐브 코너 필름(135)이 기저부(134)로부터 돌출하여 큐브 코너 부재(132)의 팁을 지나 연장되는 양각 구조(137)를 포함한다는 것이다.

도 6을 보면, 양각 구조(137)는 도시한 바와 같은 패턴의 마루(ridges)(150)로서 제공될 수 있는 데, 상기 마루는 큐브 코너 부재(132)가 위치하는 면적(152)을 한정한다. 양각 마루(150)의 반복 패턴은 양각 구조(137)의 바람직한 실시태양일지라도, 양각 구조(137)는 교차하지 않는 마루로서 제공될 수 있으며, 또한 무질서하게 배향될 수도 있다. 추가 대안으로서, 양각 구조(137)는 돌출부(134) 위로 용기한 비연결된 평판으로서 제공될 수 있다. 그러한 실시태양에 있어서, 평판은 패턴화된 배열로 위치하거나 큐브 코너 필름(135)의 표면 위로 무질서하게 분산될 수 있다.

또한, 역반사 시이트(130)는 양각 구조(137)에 부착되어 있는 결합제(138)의 층을 포함한다. 결합제(138)는 밀봉 필름(136) 상에 제공되는 것이 바람직하지만, 대안적으로 결합제(138)는 양각 구조(137)의 표면 상에 제공된 후 밀봉 필름(136)에 부착될 수 있다. 또다른 변형예에 있어서, 결합제(138)는 밀봉 필름(136)의 표면을 덮고 있는 바와 같이 도 5에 도시되어 있지만, 불연속 층(반복 패턴으로 또는 그 밖의 패턴으로)으로 제공될 수 있다. 어떠한 상황에서도 일차적인 필요 조건은 큐브 코너 필름(135)을 밀봉 필름

(136)에 결합시키는 결합제(128)의 양이 충분하여 소정의 결합 강도를 제공할 수 있어야 하고, 필요한 경우 밀봉된 밀봉부를 제공할 수 있어야 한다.

도 5에 도시된 실시태양에 관한 추가 변형물은 도 7에 도시되어 있다. 도 5에 도시한 바와 같이, 큐브 코너 필름(135)과 연결된 양각 구조(137)를 제공하기 보다는 오히려 시이트(230)의 밀봉 필름(236)에 양각 구조(237)를 제공할 수 있다. 이어서, 밀봉 필름 상의 양각 구조(137)는 결합제(238)의 층으로 코팅되어 큐브 코너 필름(235)에 부착될 수 있다. 이러한 실시태양에 있어서, 다소 보충적인 방식으로 큐브 코너 부재(232)를 수용하여 결합 강도를 보다 더 상승시키는 양각 구조(237)의 상부 표면을 조직화하거나 아니면 변형시키는 것이 유리할 수 있다. 또한, 양각 구조(237)를 조직화하는 것은 결합제(238)의 보유 상태를 밀봉 필름(236)과 큐브 코너 필름(235) 사이에 형성된 밀봉 면적에 따라 강화시킬 수 있다.

구조화된 역반사 필름 또는 밀봉 필름에서 양각 구조를 포함하는 한가지 이점은 구조화된 부재의 틈과 양각에 의해 점유하지 못한 면적의 밀봉 필름 사이에 추가적인 공간을 제공할 수 있다는 것이다. 이러한 추가 공간은 구조화된 부재의 틈이 확실히 밀봉 필름과 접촉하지 않도록 할 경우 유용하다. 상기 틈이 밀봉 필름과 접촉한다면, 굴절율은 내부 반사가 일어나지 않아 광을 구조화된 부재로부터 "누출"시킴으로써 역반사 시이트의 효율을 저하시킬 정도로 차이가 생긴다.

구조화된 역반사 필름

구조화된 부재, 바람직하게는 기저부의 중합체 물질은 열가소성이고 최종 제품이 고효율의 역반사성뿐만 아니라 충분한 내구성 및 내후성을 지니도록 열가소성으로서 다른 중합체에 비하여 높은 굴절율을 지닌 굳고 단단한 물질인 경향이 있다. 본 명세서에서 "열가소성"이라는 용어는 통상적인 의미로서 사용된 것으로 열에 노출될 경우 연화되고, 냉각시킬 경우 원래 상태로 복원되는 물질을 의미한다.

구조화된 부재의 적합한 중합체 물질로는 굴절율이 비교적 높고, 유리전이 온도(Tg) 및 용융점(Tm)이 비교적 높은 열가소성 물질이 있다. 전형적으로, 구조화된 부재의 중합체의 굴절율은 약 1.5 이상이다. 전형적으로, Tg는 약 100°C, 바람직하게는 약 120°C 이상이다.

일반적으로, 구조화된 부재에 사용되는 열가소성 중합체는 비결정질 또는 반결정질이다. 오버레이 필름이 없는 실시태양에 있어서, 구조화된 부재, 바람직하게 기저부에 사용되는 열가소성 중합체는 이들 중합체가 환경적 요소로부터 열화되는 것을 방지할 수 있도록 화학적으로 그리고 기계적으로 내구성을 지닌다. 상술한 바와 같이, 구조화된 역반사 필름의 기저부에 사용되는 중합체 물질은 구조화된 부재에 사용된 중합체와 동일할 수 있다.

구조화된 부재에 사용될 수 있는 열가소성 중합체의 예로는 아크릴 중합체, 예를 들면 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리카보네이트, 폴리아미드, 셀룰로오스류, 예를 들면 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스(아세테이트-부티레이트) 공중합체, 셀룰로오스 니트레이트, 폴리에스테르, 예를 들면 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 플루오로중합체, 예를 들면 폴리(글로로플루오로에틸렌), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리아미드, 예를 들면 폴리(카프로락탐), 폴리(아미노 카프로산), 폴리(헥사메틸렌 디아민-아디프산) 공중합체, 폴리(아미드-이미드) 공중합체 및 폴리(에스테르-이미드) 공중합체, 폴리에테르케톤, 폴리(에테르이미드), 폴리올레핀, 예를 들면 폴리(메틸펜탄), 폴리(페닐렌 에테르), 폴리(스티렌) 및 폴리(스티렌) 공중합체, 예를 들면 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체, 폴리(스티렌-아크릴로니트릴-부타디엔) 공중합체, 실리콘 변형된 중합체[즉, 소 중량%(10 중량% 이하)의 실리콘을 함유하는 중합체], 예를 들면 실리콘 폴리아미드와 실리콘 폴리카보네이트, 플루오로 변형된 중합체, 예를 들면 퍼플루오로폴리(에틸렌테레프탈레이트), 및 상기 중합체의 혼합물, 폴리이미드와 아크릴 중합체의 혼합물, 폴리(메틸메타크릴레이트)와 플루오로중합체의 혼합물을 들 수 있다.

구조화된 부재의 경우, 바람직한 열가소성 중합체는 아크릴 중합체, 폴리카보네이트, 폴리아미드 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 중합체는 내충격성, 치수 안정성, 열 안정성, 환경적 안정성, 투명성, 도구 또는 주형으로부터의 우수한 박리성 및 고 굴절율과 같은 1개 이상의 이유 때문에 바람직하다. 구조화된 부재의 경우 가장 바람직한 중합체로는 폴리카보네이트, 예를 들면 페놀-A 폴리카보네이트가 있는데, 이러한 것으로는 상품명 모베이 마크롤론(MOBAY MARKROLON) 2407 및 2507(펜실베이니아주 피치버그 소재의 모베이 코포레이션의 제품)과 상품명 렉산(LEXAN) 123R(미시간주 피츠필드 소재의 제너럴 일렉트릭 컴퍼니의 제품)이 있다.

본 발명의 구조화된 역반사 필름에 사용되는 중합체 물질은 첨가제, 예를 들면 산 스캐빈저 및 UV 흡수제를 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 공정 중에 그리고 환경적 조건(예를 들면, UV 방사선)에 노출시 중합체 물질의 열화를 방지하는 데 유용하다. 폴리카보네이트의 경우 산 스캐빈저의 예로는 아인산염 안정화제를 들 수 있다. UV 흡수제의 예로는 벤조트리아졸의 유도체, 예를 들면 상품명 틴우빈(TINUVIN) 327, 328, 900, 1130 및 틴우빈-P(뉴욕주 아드슬레이 소재의 시바-게이 코포레이션의 제품); 벤조페논의 화학적 유도체, 예를 들면 상품명 우비놀(UVINUL)-M40, 408 및 D-50(뉴저지주 클리프톤 소재의 바스트 코포레이션의 제품) 및 신테이스(SYNTASE) 800(2-히드록시-4-n-옥틸 벤조페논)(인디애나주 웨스트 라파이엠티 소재의 그레이트 레이크스 케미컬의 제품); 및 디페닐아크릴레이트의 화학적 유도체, 예를 들면 상품명 우비놀-N35와 539(뉴저지주 클리프톤 소재의 바스프 코포레이션의 제품)를 들 수 있다. 특정 중합체 물질은 제조업자로부터 구입할 경우 아인산염 안정화제 및/또는 UV 흡수제를 포함한다.

기타 첨가제, 예를 들면 착색제, 광 안정화제, 자유 라디칼 스캐빈저 또는 항산화제, 가공 처리 보조제, 예를 들면 점착방지제, 박리제, 윤활제 등은 구조화된 층의 중합체 물질에 첨가할 수도 있다. 이들 첨가제는 소정의 결과를 달성하는 데 충분한 양으로 구조화된 층의 중합체 물질 내에 포함될 수 있는데, 이것은 당업자라면 용이하게 결정할 수 있다.

물론, 선택된 특정 착색제는 시이트의 소정의 칼라에 따라 좌우된다. 착색제를 사용할 경우, 착색제는 역반사 시이트의 투명성을 바람직하게 못할 정도로 손상시키지 말아야 한다. 착색제는 염료 및/또는 안료를 포함할 수 있다. 착색제는 구조화된 필름의 총 중량을 기준으로 하여 전형적으로 약 0.01 중량% 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

사용 가능한 광 안정화제는 입체 장애된 아민을 포함하며, 구조화된 필름의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.5 중량% 내지 2.0 중량%로 보통 사용한다. 아주 광범위하게 다양한 입체 장애된 아민 광 안정화제를 유익하게 사용할 수 있다. 그러한 아민의 예로는 2,2,6,6-테트라알킬 피페리딘 화합물, 이외에도 상품명 틴우빈-144, 292, 622, 770 및 상품명 치마소르브(CHIMASSORB)-944(뉴욕주 아드슬레이 소재의 시바-게이 코포레이션의 제품)를 들 수 있다.

전형적으로, 자유 라디칼 스캐빈저 또는 항산화제는 구조화된 필름의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 0.5 중량%로 사용할 수 있다. 적합한 항산화제는 입체 장애된 페놀 수지, 예를 들면 상품명 이가녹스(IRGANOX)-1010, 1076 및 1035, 이외에도 상품명 MD-1024 및 상품명 이가폭스(IRGAFOX)-168(뉴욕주 아드슬레이 소재의 시바-게이 코포레이션의 제품)을 포함한다.

기타 가공 처리 보조제를 소량, 전형적으로 중합체 수지 1 중량% 이하로 첨가하는 것은 가공성을 개선시킬 수 있다. 유용한 가공 처리 보조제는 지방산 에스테르 또는 지방산 아마이드(코네티컷주 노르웨크 소재의 글리코 인코포레이티드의 제품), 이외에도 금속 스테아레이트(뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션의 제품)를 포함한다.

구조화된 역반사 필름을 제작하기 위한 다양한 기술과 방법이 알려져 있다. 예를 들면, 본 발명의 역반사 시이트의 구조화된 역반사 필름은, 구조화된 부재를 형성시키는 데 적합한 복수개의 동공을 지닌 주형 표면을 갖고 있는 도구를 사용하여, 광 투과성 물질로부터 복수개의 구조화된 부재를 형성함으로써 제조할 수 있다. 필요할 경우, 오버레이 필름은 구조화된 부재의 바닥면에 고정되어 기저(land)로서 작용할 수 있으며, 아니면 오버레이 필름은 구조화된 역반사 필름의 기저부에 의해 구조화된 부재에 고정할 수 있다. 이러한 단계들은 알려져 있는 다양한 방법, 예를 들면 미국 특허 제3,689,346호(로랜드), 제3,811,983호(로랜드), 4,332,847호(로랜드), 제4,601,861호(프리콘 등) 및 제5,450,235호(스미스 등)에 의해 수행할 수 있다.

밀봉 필름

본 발명의 큐브 코너 역반사 시이트에 있어서, 밀봉 필름은 구조화된 역반사 필름의 후면에 사용한다. 밀봉 필름은 대부분의 구조화된 부재의 주위에 공기 공간을 보유하고 있다. 공기에 대한 굴절율이 구조화된 부재에 사용되는 물질에 대한 굴절율 보다 작기 때문에, 총 내부 반사는 촉진되어 소정의 반사율을 제공한다. 또한, 밀봉 필름은 외부 물질, 예를 들면 물, 오일, 먼지 등에 대하여 차단막으로서 기능을 수행하며, 구조물에 기계적 강도를 제공할 수 있다. 전형적으로, 밀봉 필름은 실제 연속적이고, 구조화된 부재의 배열과 함께 동시에 실제 연장된다. 밀봉 필름은 적어도 최초 사용할 때 결합체로부터 분리되어 뚜렷히 구분되어 있다.

밀봉 필름에 사용되는 적합한 중합체 물질은, 실외용으로 역반사 시이트를 장기간 동안 사용할 수 있도록, 일반적으로 웨더링(예를 들면, UV 광, 수분)에 의한 열화에 대해 저항성을 지닌 열가소성 물질이다. 상기 열가소성 중합체 물질은 기재, 예를 들면 알루미늄 판에 구조물을 정착시키기 위한 접착제를 사용하여 코팅시킬 경우 기재로서 역할을 할 수도 있기 때문에, 열가소성 중합체 물질은 접착제에도 잘 정착될 수 있도록 선택되어야 한다. 불투명하거나 착색된 밀봉 필름을 필요로 하는 경우, 마찬가지로 밀봉 필름에 사용되는 중합체 물질은 다양한 안료 및/또는 염료와 상용성이 있어야 한다.

밀봉 필름에 사용되는 열가소성 중합체의 예로는 아크릴 중합체, 예를 들면 폴리(메틸 메타크릴레이트); 폴리카보네이트; 폴리이미드; 셀룰로오스류, 예를 들면 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스(아세테이트-부티레이트) 공중합체, 셀룰로오스 나이트레이트; 폴리에스테르, 예를 들면 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트); 플루오로중합체, 예를 들면 폴리(클로로플루오로에틸렌), 폴리(비닐리덴 플루오라이드); 폴리아미드, 예를 들면 폴리(카프로락탐), 폴리(아미노 카프로산), 폴리(헥사메틸렌 디아민-아디프산) 공중합체, 폴리(아미드-이미드) 공중합체 및 폴리(에스테르-이미드) 공중합체; 폴리테트라 케톤; 폴리(에테르이미드); 폴리올레핀, 예를 들면 폴리(메틸펜탄); 폴리(페닐렌 에테르); 폴리(페닐렌 설파이드); 폴리(스티렌); 폴리술폰; 실리콘 변형된 중합체(즉, 소 중량%(10 중량% 이하)의 실리콘을 함유하는 중합체), 예를 들면 실리콘 폴리아미드와 실리콘 폴리카보네이트; 플루오로 변형된 중합체, 예를 들면 퍼플루오로폴리(에틸렌테레프탈레이트); 및 상기 중합체의 혼합물, 예를 들면 폴리이미드와 아크릴 중합체의 혼합물 및 폴리(메틸메타크릴레이트)와 플루오로중합체의 혼합물; 아이오노머 에틸렌 공중합체; 가소화된 비닐 할라이드 중합체; 산 작용기 폴리에틸렌 공중합체; 지방족 폴리우레탄 또는 방향족 폴리우레탄; 폴리-알파-올레핀; 스티렌과 아크릴로니트릴의 혼합물에 의해 그라프팅된 에틸렌-프로필렌-비공역 디엔 삼원 공중합체(아크릴로니트릴 EPDM 스티렌 또는 "ASE"으로서 알려지기도 함)를 비롯한 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체("EPDM")의 중합체; 그라프트 고무 조성물, 예를 들면 스티렌 및 아크릴로니트릴 또는 이들의 유도체에 의해 그라프팅된 가교 아크릴레이트 고무 물질(예를 들면, 부틸 아크릴레이트)을 포함하는 조성물과, 스티렌 및 아크릴로니트릴 또는 또는 이들의 유도체(예를 들면, 알파-메틸 스티렌과 메타크릴로니트릴)에 의해 그라프팅된 부타디엔 물질 또는 부타디엔과 스티렌 또는 아크릴로니트릴의 공중합체를 포함하는 조성물(즉, "ABS" 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체로서 알려짐), 이외에도 보통 "ABS" 중합체로서 언급되기도 하는 인용 가능한 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(즉, 비그라프트 공중합체); 이들의 조합물 또는 혼합물을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 "공중합체"라는 용어는 3원 공중합체, 4원 공중합체 등을 포함한다.

밀봉 필름에 사용하기에 바람직한 중합체는 상기 AES, ASA 및 ABS로서 언급되는 스티렌계의 다상(multiphase) 공중합체 수지(즉, 비혼화성 단량체의 다상 스티렌계 열가소성 공중합체)와 이들의 조합물 또는 혼합물 내에 속한다. 이러한 중합체는 미국 특허 제4,444,841호(헬러), 제4,202,948호(피스코에) 및 제5,306,548호(자브로키 등)에 개시되어 있다. 혼합물은 각 층이 상이한 수지인 다층 필름 형태로 존재할 수 있고, 아니면 단일 필름으로 압출되는 중합체의 물리적인 혼합물일 수 있다. 예를 들면, ASA 수지 및/또는 ABS 수지는 ABS 위로 공압출시킬 수 있다. 다상 AES 수지, ASA 수지 및 ABS 수지는 이들 단독으로, 함께, 또는 다양한 다른 수지와 조합으로 사용하여 주형성 제품, 예를 들면 정원용 시설물, 보우트 선체, 창틀 및 자동차 차체 부품을 제작할 수 있을 정도로 다양한 용도에 사용한다.

밀봉 필름에 사용되는 매우 바람직한 중합체로는 다상의 AES 수지와 ABS 수지 및 이들의 혼합물이 있다.

이러한 중합체는 시간에 따라 역반사 시이트의 박리 강도의 보유력에 기여한다.

구입 가능한 AES 수지와 ASA 수지 또는 이들의 조합물의 예로는 상품명 로벨(ROVEL)(미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미컬스 컴퍼니의 제품), 상품명 로란(LORAN) S757과 797(독일 루드빅스하펜 소재의 바스프 악디엔게젤샤프트의 제품), 상품명 센트렉스(CENTREX) 833과 401(코벡티켓주 스프링필드 소재의 바이어 플라스틱의 제품), 상품명 젤로이(GELOY)(뉴욕주 쉘커크 소재의 제너럴 일렉트릭의 제품) 및 상품명 바이텍스(VITAX)(일본 도교 소재의 히타치 케미컬 컴퍼니의 제품)을 들 수 있다. 일부 구입 가능한 AES 물질 및/또는 ASA 물질은 자체 내에 ABS를 혼합시킬 수 있다. 또한, 밀봉 필름은 상기 나열한 물질의 혼합물 또는 조합물로부터 제조할 수 있다. 구입 가능한 SAN 수지는 상품명 타이릴(TYRIL)(미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미컬의 제품)을 포함한다. 구입 가능한 ABS 수지는 상품명 시올락(CYOLAC), 예를 들면 시올락 GPX 3800(마이애미주 피츠필드 소재의 제너럴 일렉트릭 제품)을 포함한다. 구입 가능한 폴리카보네이트/ABS 수지는 상품명 펄스(PULSE) 1350과 1370(미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미컬스 제품)을 포함한다.

이들 중합체 조성물은 UV 안정화제 및 광산화제를 비롯한 기타 성분, 예를 들면 상품명 이가녹스(시바-게이의 제품), 충전제, 예를 들면 탈크, 강화제, 예를 들면 마이카(MICA) 또는 유리 섬유, 인화 방지제, 정전기 방지제, 주형 박리제, 예를 들면 상품명 록실(LOXIL) G-715 또는 록실 G-40(뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션 제품) 또는 상품명 왁스(WAX) E(노스캐롤리나주 사롯데 소재의 획스트 쉘라니즈 코포레이션의 제품)와 같은 지방산 에스테르를 포함할 수 있다. 또한, 안료와 염료 같은 착색제는 밀봉 필름의 중합체 조성물 내에 혼합시킬 수 있다. 착색제의 예로는 금홍석 TiO_2 안료인 상품명 R960(벨라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰 드 네무르의 제품), 산화철 안료, 카본 블랙, 황화카드뮴 및 구리 프탈로시아닌을 들 수 있다. 경우에 따라서, 상기 나열한 중합체는 1종 이상의 첨가제, 특히 안료 및 안정화제와 함께 구입할 수 있다. 전형적으로, 이러한 첨가제는 소정의 특징을 부여할 수 있을 정도의 양만큼 사용해야 한다. 첨가제는 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 0.02 중량% 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 내지 10 중량%의 양으로 사용된다.

밀봉 필름의 두께는 본 발명에 있어서 중요한 것이 아니다. 그 두께는 조절하여 최종 형성된 시이트에 있어서 소정의 가요성 및/또는 비용을 얻을 수 있다. 전형적으로, 밀봉 필름의 두께는 구조화된 부재의 높이보다 더 낮다. 전형적으로, 구조화된 부재의 높이는 약 500 μm 이하, 바람직하게는 약 200 μm 이하이다. 전형적으로, 밀봉 필름 두께는 약 250 μm 이하, 바람직하게는 200 μm 이하, 보다 바람직하게는 25 μm 내지 80 μm 이다. 일반적으로, 밀봉 필름의 최소 두께는 압출 기술에 의해 유도됨으로써, 전형적으로 약 10 μm 이상, 바람직하게는 약 25 μm 이상이다. 이러한 얇은 필름은 본 발명과 동일 날짜에 출원되어 함께 계류 중인 미국 특허 출원 제08/6266,790호[발명의 명칭: EXTRUDING THIN MULTIPHASE POLYMER FILMS, 대리인 명세서 번호 52496USA3A]에 상세하게 개시되어 있는 압출 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

결합제

결합제는 밀봉 필름을 구조화된 역반사 시이트에 결합시키는데 사용되는 올리고머 물질 또는 중합체 물질이다. 결합제는 코팅하기 위해 충분히 유동성을 지닌 유체로서 도포한 후, 응결되어 필름을 형성하는 결합제 전구체로부터 제조한다. 응결은 경화(즉, 중합 및/또는 가교)시키거나 또는 건조(예를 들면, 액체를 증발시킴)와 경화시킴으로써 달성할 수 있다. 결합제 전구체는 유기 용매계 조성물, 수계 조성물 또는 100% 고형(거의 용매가 없음) 조성물일 수 있다. 즉, 결합제는 100% 고형 체제로부터 제조하거나 아니면 연속적인 건조와 경화에 의해 용매(예를 들면, 케톤, 테트라히드로푸란, 또는 물)를 제거하여 코팅할 수 있다. 결합제 전구체로는 거의 무용매(즉, 1 중량% 이하임)인 100% 고형 체제가 바람직하다. 이것은 결합제 전구체에 존재하는 비반응성 희석제(하기에 설명됨)가 약 1 중량% 이하라는 것을 의미한다. 따라서, 100% 고형 결합제 전구체는 광범위하게 다양한 경화 메카니즘(예를 들면, 공기 중의 산소에 의한 산화성 경화, 열 경화, 수분 경화, 고에너지 방사선 경화, 촉합 중합, 부가 중합 및 이들의 조합)에 의하여 용매를 증발시키지 않고 중합 및/또는 가교시킬 수 있다.

결합제를 사용하는 것은 전형적으로 열에 의해 결합시키는, 즉 열에 의해 엠보싱시키는 것 이상으로 역반사 시이트에 또 다른 이점을 제공할 수 있다. 열에 의한 결합 시스템에 있어서, 열 에너지 및/또는 압력은 결합부 부근의 구조화된 부재를 비틀 수 있다. 본 발명에서는 결합체로서 유용한 일부 물질이 유리한데, 그 이유는 그러한 물질들이, 예를 들면 방사선 경화성 시스템을 사용하는 것 외에도 열 경화에 좌우되지 않고, 또한 결합부 부근의 구조화된 부재를 비틀지 않을 정도로 건조하는 동안 비교적 낮은 준위의 열 에너지를 사용할 수 있기 때문이다.

결합제 전구체는 비가역적으로 경화된 올리고머/중합체 물질을 형성할 수 있는 것으로서, 경우에 따라서는 "열경화성" 전구체라는 용어로 바꾸어 사용할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 "열경화성" 전구체라는 용어는 열 뿐만 아니라 기타 에너지원, 예를 들면 전자빔, 자외선, 가시광선 등을 가하거나, 아니면 적절한 시기에 화학적 촉매, 수분 등을 첨가하여 비가역적으로 경화되는 반응성 시스템을 언급한 것이다. 따라서, "반응성"이라는 용어는 성분들이 상호 반응(또는 자체 반응)하고/하거나 선택적이지만 바람직하게는 중합, 가교 또는 이들의 조합에 의해 상기 언급한 메카니즘 중 어느 것을 사용하여 밀봉 필름 및 역반사 필름과 반응한다는 것을 의미한다.

결합제 전구체에 사용하기 위해 선택된 성분들은 밀봉 필름 및 구조화된 역반사 필름과 상호 반응하여 내구성 결합을 형성한다. "상호 반응"이라는 용어는 다양한 상호 반응 메카니즘, 예를 들면 표면 인성, 분해 또는 밀봉 필름 및 구조화된 역반사 필름에 사용되는 중합체의 침투성을 언급한 것이다. 또한, 결합제 전구체의 성분과 밀봉 필름 및 구조화된 역반사 필름 사이에는 공유적 상호 반응(예를 들면, 중합 및/또는 가교)이 존재할 수 있다. 그러나, 상호 반응의 정도는 그렇게 크지 않아 역반사 시이트의 일체성을 손상시키지 않는다.

특정 성분들은 역반사 시이트의 내구성 및 내후성을 강화시키기 위해 사용할 수 있다. 또한, 결합제 전구체는 패턴 코팅을 위해 적합한 유동성을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 불투명성은 본 발명에 의해 얻을 수 있는데, 그 이유는 결합제 전구체의 성분들이 다양한 안료를 유용한 농도로 현탁시키거나 분산시킬

수 있기 때문이다.

결합제를 제조하기에 적합한 물질은 반응성 성분을 포함하는 결합제 전구체, 즉 광범위하게 다양한 메카니즘(예를 들면, 산화성 경화, 축합, 수분 경화, 자유 라디칼 시스템의 방사선 또는 열 경화 등, 또는 이들의 조합)에 의해 가교 및/또는 중합될 수 있는 물질이다. 그 예로는 아미노 수지(즉, 아미노플라스틱 수지), 예를 들면 알킬레이트화된 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지 및 알킬레이트화된 벤조구안아민-포름알데히드 수지; 아크릴레이트 수지(아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함함), 예를 들면 비닐 아크릴레이트, 아크릴레이트화된 에폭사이드, 아크릴레이트화된 우레탄, 아크릴레이트화된 폴리에스테르, 아크릴레이트화된 아크릴, 아크릴레이트화된 폴리에테르, 아크릴레이트화된 오일 및 아크릴레이트화된 실리콘; 알키드 수지, 예를 들면 우레탄 알키드 수지; 폴리에스테르 수지; 반응성 우레탄 수지; 페놀 포름알데히드 수지(즉, 페놀 수지), 예를 들면 레졸 수지 및 노볼락 수지; 페놀/라텍스 수지; 에폭시 수지, 예를 들면 비스페놀 에폭시 수지; 이소시아네이트; 이소시아누레이트; 알킬 알콕시실란 수지를 비롯한 폴리실록산 수지; 반응성 비닐 수지 등을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이, "수지" 또는 "수지 시스템"이라는 용어는 단량체, 올리고머, 중합체 또는 이들의 조합물을 포함하는 다분산 시스템을 의미한다.

이러한 반응성 결합제 전구체 성분은 다양한 메카니즘(예를 들면, 축합 중합 또는 부가 중합)에 의해, 예를 들면 열 에너지, 방사선 에너지 등을 사용하여 경화시킬 수 있다. 방사선 에너지의 신속한 실행 형태(예를 들면, 5 분 이하, 바람직하게는 5초 이하 동안 조사하는 것이 필요로 함)가 바람직하다. 전자빔(E-빔) 방사선은 착색 정도가 심한 코팅물을 관통하는 성능, 속도 및 가해진 에너지의 효율적인 이용 및 조절의 용이성 때문에 특히 바람직하다. 방사선 에너지의 다른 유용한 형태는 자외선/가시광선, 핵 방사선, 적외선, 마이크로파장의 방사선을 포함한다. 특정한 경화 메카니즘에 따라, 결합제 전구체는 축매, 개시제 또는 경화제를 추가로 포함하여 중합 및/또는 가교 공정을 더욱더 개시 및/또는 촉진하는데 도움을 준다.

축매를 첨가함으로써 열 에너지 및/시간에 의해 경화될 수 있는 반응성 결합제 전구체 성분의 예로는 페놀 수지, 예를 들면 레졸 수지 및 노볼락 수지; 에폭시 수지, 예를 들면 비스페놀 A 에폭시 수지; 및 아미노 수지, 예를 들면 아크릴레이트화된 우레아-포름알데히드 수지, 말라민-포름알데히드 수지 및 알킬레이트화된 벤조구안아민-포름알데히드 수지를 들 수 있다. 이러한 반응성 성분들을 함유하는 결합제 전구체는 수지 시스템에 따라 좌우되는 자유 라디칼 열 개시제, 산 촉매 등을 포함할 수 있다. 열적 자유 라디칼 개시제의 예로는 퍼옥사이드, 예를 들면 벤조일 퍼옥사이드 및 아조 화합물을 들 수 있다. 전형적으로, 그러한 반응성 결합제 전구체 성분은, 실온 경화성 시스템이 알려져 있지만, 경화시키기 위해 실온(25°C 내지 30°C) 이상의 온도를 필요로 한다.

레졸 페놀 수지는 중량을 기준으로 하여 포름알데히드 대 페놀의 몰 비율이 약 1:1 이상 또는 1:10이고, 전형적으로 약 1.5:1.0 내지 약 3.0 : 1.0이다. 노볼락 수지는 포름알데히드 대 페놀의 몰 비율이 중량을 기준으로 하여 약 1:1 이하이다. 구입 가능한 페놀 수지의 예로는 알려져 있는 상품명 두레즈(DUREZ)와 상품명 바르콧(VARCO)[텍사스주 달라스 소재의 옥시덴탈 케미칼스 코포레이션의 제품], 상품명 레지녹스(RESINOX)[미조리주 세인트 루이스 소재의 몬산토의 제품] 및 상품명 에로펜(AEROFENE)과 상품명 에로탭(AEROTAP)[오하이오주 컬럼버스 소재의 아쉬랜드 케미컬 컴퍼니의 제품]을 들 수 있다.

에폭시 수지는 옥시란을 가지고 있으며, 개환에 의해 중합한다. 에폭시 수지는 이들의 골격 및 치환기의 성질을 아주 다양하게 할 수 있다. 예를 들면, 골격은 보통 에폭시 수지와 관련된 임의의 유형일 수 있고, 치환기는 실온에서 옥시란 고리와 반응하는 활성 수소 원자가 없는 임의의 기일 수 있다. 허용 가능한 치환체의 대표적인 예로는 할로겐, 에스테르기, 에테르기, 술포네이트기, 실록산기, 니트로기 및 포스페이트기를 들 수 있다. 가장 통상적으로 주입 가능한 에폭시 수지 중 하나는 디페닐올 프로판(즉, 비스페놀 A)과 에피클로히드린 이 반응하여 2,2-비스[4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]프로판(비스페놀 A의 디글리시딜 에테르)를 형성하는 반응 생성물이다. 그러한 물질로는 상품명 에폰(EPON)(예를 들면, 에폰 828, 1004 및 100F)[셀 케미컬 컴퍼니의 제품]과 상품명 데르(DER)(예를 들면, 데르 331, 331 및 334)[미시간주 미드랜드 소재의 다우 케미컬 컴퍼니의 제품]가 있다. 기타 적합한 에폭시 수지는 페놀 포름알데히드 노볼락의 글리시딜 에테르인 상품명 덴(DEN)(예를 들면, 덴 431 및 428)[다우 케미컬 컴퍼니의 제품]을 포함한다.

아미노 수지(즉, 아미노플라스틱 수지)는 포름알데히드와 아민의 반응 생성물이다. 아민은 전형적으로 우레아 또는 멜라민이다. 가장 일반적인 아미노 수지로는, 알킬레이트화된 벤조구안아민-포름알데히드 수지가 알려져 있긴 하지만, 알킬레이트화된 우레아-포름알데히드 수지와 멜라민-포름알데히드 수지가 있다. 멜라민-포름알데히드 수지는 전형적으로 내구성과 내약품성이 필요한 실외용으로 사용한다. 그러나, 전형적으로 아미노 수지는 그 자체로 사용하지 못하는 데, 그 이유는 아미노 수지가 쉽게 부서지는 경향이 있기 때문이다. 따라서, 아미노 수지는 다른 수지 시스템과 조합하는 경향이 있다. 예를 들면, 아미노 수지는 이 아미노 수지와 반응하는 작용기를 함유하는 알키드, 에폭시, 아크릴 또는 기타 수지와 조합함으로써, 양 수지 시스템의 양호한 성질을 이용할 수 있다.

보다 바람직한 결합제 전구체로는 방사선을 이용하는 경화성인 것들이 있다. 이것들은 본 명세서에서 방사선 경화성 물질로서 언급된다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "방사선 경화" 또는 "방사선 경화성"이라는 용어는 자외선, 가시광선, 전자빔 또는 이들의 조합에 노출시킴과 동시에, 선택적으로 적당한 축매 또는 개시제를 함께 사용하여 수지 시스템을 중합 및/가교시키는 단계를 포함하는 경화 메카니즘을 언급한 것이다. 여기에는 전형적으로 2가지 유형의 방사선 경화 메카니즘, 즉 자유 라디칼 경화 및 양이온성 경화가 존재한다. 이것들은 보통 1단계 경화 또는 1가지 유형의 경화 메카니즘을 포함한다. 또한, 자유 라디칼 물질과 양이온성 물질의 혼합물은 경화되어 양 시스템으로부터 소정의 성질을 부여할 수 있다. 또한, 하기 설명한 바와 같은 이중 경화 시스템 및 혼성 경화 시스템도 가능하다.

양이온성 시스템에 있어서, 양이온성 광개시제는 자외선/가시광선에 노출되자마자 반응하여 분해됨으로써 산 촉매를 생성시킨다. 이 산 촉매는 이온성 메카니즘에 의해 가교 반응을 전개시킨다. 방향족 수지 및 비닐 에테르계 올리고머가 사용될 수도 있지만, 에폭시 수지, 특히 시클로지방족 에폭시는 양이온성 경화에 사용되는 가장 일반적인 수지이다. 또한, 폴리올은 사슬 연장제 및 유연제로서 에폭시와 함께 양이온

성 경화에 사용할 수 있다. 또한, 문헌[에크버그 등, "UV Cure of Epoxysiloxanes", Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Volume IV, Practical Aspects and Applications, 포오시에르 및 라베크 편저, Elsevier Applied Science, 뉴욕, Chapter 2, pp. 19-49(1993)] 상에 개시되어 있는 에폭시실록산은 양이온성 광개시제를 사용하여 경화시킬 수 있다. 양이온성 광개시제는 오늄 양이온의 염, 예를 들면 아릴설포늄 염, 이외에도 유기금속 염을 포함한다. 양이온성 광개시제의 예는 미국 특허 제4,751,38호(투메이 등)과 제4,985,340호(플라조티), 및 유럽 특허 출원 제306,161호와 제306,162호에 개시되어 있다. 에폭시실록산의 경우 적합한 광개시제로는 광활성 요오드늄 염인 상품명 UV9310C(뉴욕주 워터포드 소재의 GE 실리콘의 제품)이 있다.

자유 라디칼 시스템에 있어서, 방사선은 불포화 물질의 중합을 개시하는 반응성 화학종을 고도로 매우 빠르게 그리고 조절하여 생성시킨다. 자유 라디칼 경화성 물질의 예로는 아크릴레이트 수지, 현수된 α, β -불포화 카르보닐기를 지닌 아미노플라스틱 유도체, 현수된 아크릴레이트기가 1개 이상인 이소시아네이트 유도체, 현수된 아크릴레이트기가 1개 이상인 이소시아네이트 유도체, 불포화 폴리에스테르(예를 들면, 유기 2가산(diacid)과 글리콜의 축합 생성물), 폴리엔/티올/실리콘 시스템, 기타 에틸렌계 불포화된 화합물, 및 이들의 혼합물과 조합물을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 이러한 방사선 경화성 시스템은 문헌[알렌 등, "UV and Electron Beam Curable Pre-Polymers and Diluent Monomers: Classification, Preparation and Properties", Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Volume 1, Fundamentals and Methods, 포오시에르 및 라베크 편저, Elsevier Applied Science, 뉴욕, Chapter 5, pp. 225-262(1993); Federation Series on Coatings Technology: Radiation Cured Coatings, Federation of Societies for Coatings Technology, 필라델피아, 펜실베이니아, pp. 7-13(1986); 및 Radiation Curing Primer 1: Inks, Coatings and Adhesives, RadTech International North America, 노스브룩, 일리노이, pp. 45-53(1990)]에 보다 상세하게 개시되어 있다.

자유 라디칼 경화성 시스템은, 열 에너지를 사용하여 경화시킬 수 있지만, 시스템 내에 자유 라디칼(예를 들면, 퍼옥사이드 아조 화합물)이 존재하는 한 방사선 에너지를 사용하여 경화시킬 수 있다. 따라서, "방사선 경화성", 보다 구체적으로 자유 라디칼 경화성"이라는 용어는 열 에너지를 사용하여 경화시킬 수 있는 시스템의 영역을 포함하고, 더욱이 자유 라디칼 경화 메커니즘을 포함한다는 것을 의미한다. 반대로, "방사선 경화된"이라는 용어는 방사선 에너지에 노출됨으로써 경화되는 시스템을 의미한다.

본 발명에 사용되는 적합한 아크릴레이트 수지로는 아크릴레이트화된 우레탄(즉, 우레탄 아크릴레이트), 아크릴레이트화된 에폭시(즉, 에폭시 아크릴레이트), 아크릴레이트화된 폴리에스테르(즉, 폴리에스테르 아크릴레이트), 아크릴레이트화된 아크릴, 아크릴레이트화된 실리콘, 아크릴레이트화된 폴리메테르(예를 들면, 폴리메테르 아크릴레이트), 비닐 아크릴레이트 및 아크릴레이트화된 오일을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이, "아크릴레이트" 또는 "아크릴레이트 작용기"라는 용어는 단량체, 올리고머 및 중합체일 수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 의미한다.

아크릴레이트화된 우레탄은 히드록시 말단화된 NCO에 의해 연장된 폴리에스테르 또는 폴리메테르의 디아크릴레이트 에스테르이다. 아크릴레이트 우레탄은, 아크릴레이트화된 지방족 우레탄이 웨더링에 덜 민감하기 때문에 바람직할 수 있지만, 지방족 또는 방향족일 수 있다. 구입 가능한 아크릴레이트화된 우레탄의 예로는 상품명 포토머(PHOTOMER)(예를 들면, 포토머 6010)[뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션의 제품], 상품명 에베크릴(EBECRYL) 220(분자량 1000의 6개 작용기를 지닌 지방족 우레탄 아크릴레이트), 에베크릴 284(1,6-헥사디올 디아크릴레이트에 의해 희석된 분자량 1200의 지방족 우레탄 디아크릴레이트), 에베크릴 4827(분자량 1600의 지방족 우레탄 아크릴레이트), 에베크릴 4830(테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트에 의해 희석된 분자량 1200의 지방족 우레탄 디아크릴레이트), 에베크릴 6602(트리메틸올프로판 에폭시 트리아크릴레이트에 의해 희석된 분자량 1300의 3개의 작용기를 지닌 지방족 우레탄 아크릴레이트) 및 에베크릴 8402(분자량 1000의 지방족 우레탄 디아크릴레이트)[조지아주 스미르나 소재의 UCB Radcure 인코포레이션의 제품]; 상품명 사르토머(SARTOMER)(예를 들면, 사르토머 9635, 9645, 9655, 963-B80, 966-A80)[펜실베이니아주 웨스트 체스트 소재의 사르토머 컴퍼니의 제품]; 및 상품명 우비탄(UVITHANE)(예를 들면, 우비탄 782) [일리노이주 시카고 소재의 모튼 인터네셔널의 제품]을 들 수 있다.

아크릴레이트화된 에폭시는 에폭시 수지의 디아크릴레이트 에스테르, 예를 들면 비스페놀 A 에폭시 수지의 디아크릴레이트 에스테르이다. 구입 가능한 아크릴레이트화된 에폭시의 예로는 상품명 에베크릴 600(분자량 525의 비스페놀 A 에폭시 디아크릴레이트), 에베크릴 629(분자량 550의 에폭시 노볼락 아크릴레이트) 및 에베크릴 860(분자량 1200의 에폭시화된 대두유 아크릴레이트)[조지아주 스미르나 소재의 UCB Radcure 인코포레이션의 제품]과, 상품명 포토머 3016(비스페놀 A 에폭시 디아크릴레이트), 포토머 3038(에폭시 아크릴레이트/트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 글리콜 디아크릴레이트 혼합물), 포토머 3071(변형된 비스페놀 A 아크릴레이트) 등[뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션의 제품]을 들 수 있다.

아크릴레이트화된 폴리에스테르는 아크릴산을 2가염기 산/지방족/디올계 폴리에스테르와 반응시킨 반응 생성물이다. 구입 가능한 아크릴레이트화된 폴리에스테르의 예로는 상품명 포토머 5007(분자량 2000의 6개의 작용기를 지닌 아크릴레이트), 포토머 5018(분자량 1000의 4개의 작용기를 지닌 아크릴레이트) 및 포토머 5000(다른 아크릴레이트화된 폴리에스테르)[뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션의 제품]와, 상품명 에베크릴 81(분자량 1000의 4개의 작용기를 지닌 변형된 폴리에스테르 아크릴레이트), 에베크릴 450(지방산 변형된 폴리에스테르 헥사아크릴레이트) 및 에베크릴 830(분자량 1500의 6개의 작용기를 지닌 폴리에스테르 아크릴레이트)[조지아주 스미르나 소재의 UCB Radcure 인코포레이티드의 제품]를 들 수 있다.

아크릴레이트화된 아크릴은 연속 반응으로 자유 라디칼을 형성할 수 있는 반응성 현수 및 말단 아크릴산을 가진 아크릴 올리고머 또는 아크릴 중합체이다. 구입 가능한 아크릴레이트화된 아크릴의 예로는 상품명 에베크릴 745, 754, 767, 1701 및 1755(조지아주 스미르나 소재의 UCB Radcure 인코포레이티드의 제품)를 들 수 있다.

아크릴레이트화된 실리콘, 예를 들면 실온에서 가황 처리된 실리콘은 연속 반응으로 자유 라디칼을 형성

할 수 있는 반응성 현수 또는 말단 아크릴산기를 지닌 실리콘계 올리고머 또는 중합체이다. 이들 아크릴레이트 및 기타 아크릴레이트는 문헌[알렌 등, "UV and Electron Beam Curable Pre-Polymers and Diluent Monomers: Classification, Preparation and Properties", Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Volume I, Fundamentals and Methods, 포오시에르 및 라베크 편저, Elsevier Applied Science, 뉴욕, Chapter 5, pp. 225-262(1993); Federation Series on Coatings Technology: Radiation Cured Coatings, Federation of Societies for Coatings Technology, 필라델피아, 펜실베이니아, pp. 7-13(1986); 및 Radiation Curing Primer I: Inks, Coatings and Adhesives, RadTech International North America, 노스브룩, 일리노이, pp. 45-53(1990)]에 보다 상세하게 개시되어 있다.

현수된 아크릴레이트기가 1개 이상인 이소시아누레이트 유도체와 현수된 아크릴레이트기가 1개 이상인 이소아네이트 유도체는 미국 특허 제4,652,274호(보에처 등)에 개시되어 있다. 아크릴레이트기를 지닌 이소시아누레이트 수지의 예로는 트리스(히드록시메틸)이소시아누레이트의 트리아크릴레이트를 들 수 있다.

방사선 경화성 아미노플라스틱 수지는 1 분자당 또는 1 올리고머당 현수된 α, β -불포화 카르보닐기 1개 이상을 지닌다. 이러한 불포화 카르보닐기는 아크릴레이트기 메타크릴레이트기 또는 아크릴아미드기일 수 있다. 아크릴아미드기를 지닌 수지의 예로는 N-(히드록시메틸)-아크릴아미드, N,N'-옥시디메틸렌비스아크릴아미드, 오르쏘- 및 파라-아크릴아미도메틸화된 페놀, 아크릴아미도메틸화된 페놀 노볼락, 글리콜유릴 아크릴아미드, 아크릴아미도메틸화된 페놀 및 이들의 조합을 들 수 있다. 이러한 물질들은 미국 특허 제 4,903,440호(레이슨 등), 제5,055,113호(레이슨 등) 및 제5,236,472호(커크 등)에 더 자세히 개시되어 있다.

기타 적합한 에틸렌계 불포화 수지는 전형적으로 에스테르기, 아미노기 및 아크릴레이트기를 함유하는 단량체 화합물, 올리고머 화합물 및 중합체 화합물을 포함한다. 이러한 에틸렌계 불포화 화합물은 분자량이 약 4,000 이하인 것이 바람직하다. 상기 불포화 화합물은 지방족 모노히드록시기 또는 지방족 폴리히드록시기 및 불포화 카르복실산, 예를 들면 카르복실산, 메타크릴산, 이카콘산, 말레인산 등을 함유하는 화합물의 반응으로부터 제조된 에스테르인 것이 바람직하다. 아크릴레이트 수지의 대표적인 예들은 이외에도 존재한다. 기타 에틸렌계 불포화 수지는 모노알릴 에스테르, 폴리알릴 에스테르 및 폴리메타알릴 에스테르 및 카르복실산의 아미드, 예를 들면 디알릴 프탈레이트, 디알릴 아디페이트 및 N,N-디알릴아디프아미드, 이외에도 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 톨루엔을 포함한다. 또한, 기타 예로는 트리스(2-아크릴오일-옥시메틸)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리(2-메틸아크릴옥시메틸)-s-트리아진, 아크릴아미드, 메틸아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-비닐피페리돈 및 N-비닐피페리돈을 포함한다.

이중 경화 수지 시스템에 있어서, 중합 또는 가교는 동일한 반응 메카니즘 또는 상이한 반응 메카니즘을 통해 2 분리 단계로 일어난다. 혼성 경화 수지 시스템에 있어서, 중합 또는 가교의 2가지 메카니즘은 자외선/가시광선 또는 전자 빔 방사선에 동시에 노출시킬 경우 일어난다. 이들 시스템에서 일어날 수 있는 화학적 경화 메카니즘은 아크릴 이중 결합의 라디칼 중합, 스티렌 또는 기타 단량체의 불포화 폴리메스테르의 라디칼 중합, 알릴 작용기의 공기 건조, 비닐 에테르 또는 에폭시의 양이온성 경화, 이소시아네이트의 촉합 및 산 촉매에 의한 열 경화를 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 따라서, 이중 경화 시스템 및 혼성 경화 시스템은 예를 들면, 방사선 경화를 열 경화와 조합하거나, 방사선 경화를 수분 경화와 조합할 수 있다. 전자빔 경화와 자외선/가시광선 경화의 조합도 사용할 수 있다. 경화 메카니즘을 조합하는 것은, 예를 들면 1 구조물에 2가지 유형의 작용기를 지닌 물질들을 혼합시키거나 1가지 유형의 작용기를 지닌 상이한 물질들을 혼합시킴으로써 달성할 수 있다. 이러한 시스템은 문헌[피터스, "Overview of Dual-Cure and Hybrid-Cure Systems in Radiation Curing", Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Volume III, Polymer Mechanisms, 포오시에르 및 라베크 편저, Elsevier Applied Science, 뉴욕, Chapter 6, pp. 177-217(1993)]에 개시되어 있다.

방사선 경화성 물질 중, 자유 라디칼 경화성 물질이 바람직하다. 이들 중, 아크릴레이트는 본 발명의 결합제 전구체에 사용할 경우 특히 바람직하다. 그러한 물질의 예로는 단일 작용기 아크릴레이트 또는 다작용기 아크릴레이트(즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트), 아크릴레이트화된 에폭시, 아크릴레이트화된 폴리에스테르, 아크릴레이트화된 방향족 또는 지방족 우레탄, 아크릴레이트화된 아크릴, 아크릴레이트화된 실리콘 등, 및 이들의 혼합물 또는 조합물을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 이러한 물질들은 다양한 분자량(예를 들면, 평균 분자량 100 내지 2000)의 단량체 또는 올리고머(즉, 전형적으로 단량체 단위 2개 내지 100개, 보통 단량체 단위 2개 내지 20개를 함유하며, 분자량이 적당히 저급인 중합체)일 수 있다. 바람직한 결합제 전구체는 아크릴레이트화된 에폭시, 아크릴레이트화된 폴리에스테르, 아크릴레이트화된 방향족 또는 지방족 우레탄 및 아크릴레이트화된 아크릴을 포함한다. 보다 바람직한 결합제 전구체는 아크릴레이트 방향족 또는 지방족 우레탄을 포함하고, 가장 바람직한 결합제 전구체는 아크릴레이트화된 지방족 우레탄을 포함한다.

자유 라디칼 방사선 경화성 시스템은 최종 경화된 물질의 골격을 형성하는 올리고머 및/또는 중합체(필름 형성제로서 언급되기도 함)와, 경화 조성물의 점도를 조정하기 위한 반응성 단량체(반응성 희석제로 언급되기도 함)를 포함한다. 필름 형성제가 전형적으로 올리고머 물질 또는 중합체 물질이지만, 일부 단량체 물질도 필름을 형성할 수 있다. 전형적으로, 이와 같은 시스템은 자외선/가시광선 또는 전자빔을 사용하는 것이 필요하다. 또한, 자외선/가시광선 경화성 시스템은 광개시제를 유도한다. 물 또는 유기 용매는 시스템의 점도를 감소(따라서, 비반응성 희석제)시키는 데, 이것은 용매를 증발시키기 위해 보통 열처리를 필요로 한다. 따라서, 본 발명의 결합제 전구체는 물 또는 유기 용매를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 즉, 결합제 전구체는 100% 고형 제제인 것이 바람직하다.

바람직한 본 발명의 결합제 전구체는 반응성 희석제와 필름 형성제를 포함한다. 반응성 희석제는 1종 이상의 단일 작용기 또는 다작용기 단량체 화합물을 포함한다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이, 단일 작용기는 화합물이 탄소 탄소 이중 결합 1개를 함유한다는 것을 의미하고, 다작용기는 화합물이 촉합에 의해 가교할 수 있는 탄소 탄소 이중 결합 1개 이상 또는 또다른 화학적 반응기를 함유한다는 것을 의미한다. 탄소 탄소 이중 결합 및 다른 화학적반응기를 지닌 수지의 예로는 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트, 이소부톡시메틸 아크릴아미드 및 메타크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란을 들 수 있다. 적합한 반응성 희석제는 점도를 조정하기 위해 방사선 경화성 시스템에 보통 사용되는 것들이다. 상기 반응성 희석제로는,

| | | | |
|--------------|---------------------------------|-------|-------|
| 포토머 4072 | 트리메티올 프로판 프로포실레이트 트리아크릴레이트 | none | trace |
| 포토머 4149 | 트리메틸올 프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트 | trace | trace |
| 포토머 8061 | 메톡시 트리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트 | trace | yes |
| 포토머 8149 | 메톡시 에톡실레이트화된 트리메틸프로판 디아크릴레이트 | trace | yes |
| 사르토머 213 | 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 | yes | yes |
| 사르토머 238 | 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 | yes | yes |
| 사르코머 256 | 2(에톡시-에톡시) 에틸 아크릴레이트 | yes | yes |
| 사르토머 268 | 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 | yes | trace |
| 사르토머 272 | 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 | yes | yes |
| 사르토머 285 | 테트라히드록시 푸르푸릴 아크릴레이트 | yes | yes |
| 사르토머 306 | 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 | trace | trace |
| 사르토머 497 | n-비닐 포름아미드 | yes | yes |
| 사르토머 506 | 이소보르닐 아크릴레이트 | none | yes |
| 사르토머 9008 | 알콕실레이트화된 아크릴레이트 | trace | trace |

[표 1b]

| 단량체 | 물질의 종류 | 센트렉스 833 | 폴리카보네 이트 |
|--|-----------|-------------|-------------|
| +리모넨 옥사 이드 | 리모넨 옥사이드 | yes | yes |
| -리모넨 옥사 이드 | 리모넨 옥사이드 | yes | yes |
| NVP | n-비닐 피롤리돈 | yes | yes |
| yes : 양성반응이 두드러짐. trace : 양성반응이 미약함. none : 양성반응이 전혀 없음. | | | |

상술한 바와 같이, 열가소성 중합체는 단일 작용기 또는 다작용기 올리고머 이외에 또는 우선하여 필름 형성제로서 사용할 수 있다. 따라서, 전술한 많은 밀봉 필름 물질(예, AES 및/또는 ASA 물질)은 결합제 전구체에 사용할 수 있다. 바람직하게, 결합제 전구체의 점도 및 유동성을 조정하고/조정하거나 필름의 수축량을 감소시키는데 도움을 줄 수 있는 제2 필름 형성제로서 단일 작용기 또는 다작용기 올리고머 이외에도 이들 열가소성 중합체를 사용할 수 있다. 예를 들면, 상품명 센트렉스로 구입 가능한 ASA 및/또는 AES 수지의 펠릿이 바람직한데, 그 이유는 상기 펠릿이 다양한 단량체(즉, 반응성 희석제)에 용해되고 방사선에 의해 경화 가능(예를 들면, 자외선/가시광선의 방사선에 노출시 가교 결합)하기 때문이다. 그러나, 반응성 희석제와 반응하지 않거나 자체 반응하지 않는 기타 열가소성 중합체도 사용할 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제4,025,159호(맥그라스)의 결합제에 사용되는 거의 비반응성인 열가소성 아크릴레이트 삼원 중합체를 본 발명의 결합제 전구체에 사용할 수 있다.

결합제 전구체는 고분자량 반응성 수지(예를 들면, 아크릴레이트화된 올리고머) 및/또는 구조화된 필름 및/또는 밀봉 필름의 열가소성 중합체를 용해화하는 것을 보조하는 전술한 희석제 단량체 이외에도 다양한 용매를 함유할 수 있다. 이러한 용매는 비반응성 희석제 또는 비반응성 단량체로서 언급되는 데, 그

이유는 상기 용매가 예를 들면, 본 발명의 방법의 경화 조건 하에서 결합제 전구체의 반응성 수지와 거의 중합하지 않거나 가교 결합하지 않기 때문이다. 이러한 목적을 위한 적절한 용매로는 다양한 케톤 용매, 테트라히드로푸란, 크실렌 등을 들 수 있다. 그러나, 대안적으로 그리고 바람직하게 결합제 전구체는 전술한 바와 같은 100% 고형 조성물일 수 있다.

원하는 경우, 결합제 전구체에 착색제(즉, 안료 및 염료)를 함유시킬 수 있다. 적합한 착색제의 예로는 TiO_2 , 프탈로시아닌 블루, 카본 블랙, 염기성 카보네이트 화이트 납, 산화 아연, 황화 아연, 산화 안티몬, 산화 지르코늄, 납 술포크롬산염, 비스무트 바나듐산염, 비스무트 몰리브덴산염 이외에도 기타 안료, 특히 미국 특허 제5,272,562호(코테르)에 개시된 불투명성 안료를 들 수 있다. 착색제는 소정의 칼라를 제공할 수 있을 정도의 양만큼 사용할 수 있으며, 다양한 방식으로 결합제 전구체에 첨가할 수도 있다. 예를 들면, 착색제는 ASA 및/또는 AES의 펠릿에 포함시킬 수 있다. 전형적으로 그리고 바람직하게 안료는, 예를 들면, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(펜실베이니아주 도일스타운 소재의 펜 칼라의 상표명 9WJ로 구입 가능함) 중의 분산 형태로 사용한다.

결합제 전구체는 결합제 전구체의 총중량을 기준으로 하여 반응성 희석제 약 5 중량% 내지 25 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 결합제 전구체 내의 필름 형성제 및 임의의 안료의 양은 소정의 불투명도, 가요성, 점도 등에 따라 좌우된다. 결합제 전구체는 결합제 전구체의 총 중량을 기준으로 하여 필름 형성제를 약 25 중량% 내지 95 중량%의 양으로 안료를 50 중량% 이하의 양으로 함유하는 것이 바람직하다.

광개시제는 통상적으로 본 발명의 자외선/가시광선에 의한 경화성 결합제 전구체에 포함된다. 광중합 개시제(즉, 광개시제)의 예시적인 예로는, 유기 퍼옥사이드, 아조 화합물, 퀴논, 벤조페논, 니트로소 화합물, 아크릴 할라이드, 히드로존, 머캅토 화합물, 피릴륨 화합물, 트리아크릴이미다졸, 비스이미다졸, 클로로알킬트리아진, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 티옥산톤, 아세토페논 유도체 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 구체적인 예로는 벤질, 메틸 *o*-벤조에이트, 벤조인, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르, 벤조페논/3차 아민, 아세토페논, 예를 들면 2,2-디에톡시아세토페논, 벤질 메틸 케탈, 1-히드록시시클로헥실페닐 케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-벤질-2-N,N-디에틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄올, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀 옥사이드, 2-메틸-1-4(메틸티오), 페닐-2-모르폴리노-1-프로판올, 비스(2,6-디메톡시벤조일)(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 옥사이드 등을 들 수 있다. 이러한 광개시제는 상표명 다로쿠르(DAROCUR) 265(2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온과 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드의 50:50 혼합물) 및 상품명 CGI 1700(비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀과 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 25:75 혼합물)[뉴욕주 호돈 소재의 시바-게이코프레이션의 제품]을 포함한다. 전형적으로, 광개시제는 소정의 반응 속도를 제공할 수 있을 정도의 양만큼 사용한다. 이러한 광개시제는 결합제 전구체의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.

결합제 전구체 내에 함유될 수 있는 기타 첨가제는 충전제, 소포제, 접착 증진제, 평활제, 습윤제, 윤활 보조제, 안정화제, 가소제, 점착 증진제 등을 포함할 수 있다. 이것들은 반응성 또는 비반응성일 수 있지만, 통상적으로는 비반응성이다. 반응성 가소제의 예로는 상품명 사르박스(SARBOX) SB-600 및 SB-510E35(사르토퍼 컴퍼니의 제품)가 있다. 전형적으로, 이러한 첨가제는 소정의 특성을 얻을 수 있는 양만큼 사용한다. 첨가제는 결합제 전구체의 총중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.

결합제 전구체를 밀봉 필름 및/또는 구조화된 역반사 필름에 도포시키는 임의의 적합한 방법은 본 발명과 관련하여 사용할 수 있다. 결합제 전구체를 밀봉 필름에 연속적으로 도포하는 것은 양각의 마루 구조를 지닌 구조화된 역반사 필름인 경우에 사용할 수 있다. 결합제의 패턴 코팅은, 밀봉 필름을 구조화된 역반사 필름에 직접 결합시키는 도포 방법인 경우에 바람직하다. 코팅 방법의 선택은 결합제 전구체의 점도, 소정의 코팅 두께, 코팅 속도 등에 따라 좌우된다. 적합한 코팅 방법은 나이프 코팅법, 로드 코팅법, 그라뷰 코팅법, 노치 바 코팅법 및 스크린법을 포함한다. 본 발명에 사용되는 결합제의 층을 도포하는 일부 유용한 방법은 미국 특허 제4,327,130호, 제4,345,543호, 제4,387,124호 및 제4,442,144호(모두 피프킨에 양도)에 개시되어 있다.

결합제의 두께는 결합제 전구체의 점도 및 필름 형성, 사용된 코팅기의 유형, 소정의 최종 특성, 및 구조화된 역반사 필름의 형태에 따라 좌우된다. 한가지 고려해야 할 점은 밀봉 다리(seal legs)를 따라 밀봉된 결합부를 제공할 필요가 있는 것이다. 밀봉 다리의 기능은 구조화된 부재의 높이에 의해 대부분 이루어진다. 전형적으로, 습윤 코팅 두께는 25 μm 이하로 사용할 수도 있지만, 특히 양각의 구조를 도 5 및 도 7(구조화된 부재의 높이는 하나의 인자에 의해 보다 작을 수 있음)에서 도시한 바와 같이 제공하는 경우 약 75 μm 내지 약 300 μm 로 사용할 수 있다.

결합제 전구체를 밀봉 필름 및/또는 구조화된 역반사 필름 상에 코팅한 후, 이것을 에너지원에 노출시켜 경화를 개시하는 것이 바람직하다. 적절하고 바람직한 에너지원의 예로는 열 에너지 및 기타 유형의 방사선 에너지를 포함한다. 에너지 양은 여러 인자, 예를 들면 수지의 화학적 성질, 코팅한 후의 결합제 전구체의 치수 및 임의의 첨가제 유형과 그 양, 특히 안료 하중에 따라 좌우된다. 열 에너지의 경우, 온도는 약 30°C 내지 약 100°C이다. 노출 시간은 약 5분 내지 약 24 시간일 수 있으며, 시간이 길수록 온도는 더 낮추는 것이 적합하다.

본 발명에 사용하기에 적합한 방사선 에너지원은 전자 빔, 자외선, 가시광선 또는 이들의 조합을 포함한다. 자외선 방사선은 파장이 약 200 nm 내지 약 400 nm의 범위 내에 존재하는 비임자성 방사선을 언급한 것이다. 가시광선 방사선은 파장이 약 400 nm 내지 약 800 nm 내의 범위에 존재하는 비임자성 방사선을 언급한 것이다. 바람직한 방사선은 전자 빔 방사선인데, 그 이유는 전자빔 방사선이 구조화된 역반사 필름을 또는 밀봉 필름을 관통하거나 아니면 둘다 관통하여 결합층을 경화시킬 필요가 있기 때문이다. 이온화 방사선으로서 알려지기도 한 전자빔 방사선은 에너지 준위 약 0.1 Mrad 내지 10 Mrad, 바람직하게는 3 Mrad 내지 8 Mrad, 더욱 바람직하게는 약 5 Mrad 내지 6 Mrad에서, 그리고 가속 전압 준위 약 75 KeV 내지 약 5 meV, 바람직하게는 100 KeV 내지 300 KeV에서 사용할 수 있다.

오버레이 물질

본 발명의 오버레이 필름(40; 도 3)은 구조화된 역반사 필름을 공격하는 외부 물질, 예를 들면 유기 용매, 물, 오일, 먼지 등에 대한 차단막을 제공하는 데 사용한다. 따라서, 오버레이 필름에 사용되는 중합체 물질은 일반적으로 웨더링(예를 들면, 자외선) 및 환경적 공격에 의한 열화에 대해 내성을 가짐으로써, 보통 장기간 동안 실외용으로 역반사 시이트를 사용 가능하게 한다. 오버레이의 중합체 필름은 구조화된 역반사 필름의 중합체 물질에 양호한 접착력을 가져야 하고, 광투과성이여야 한다. 오버레이 필름에 사용되는 중합체 물질은 실제 투명한 것이 바람직하다. 일부 응용에 있어서, 또한 오버레이 필름은 그래픽 또는 표지에 대한 메시지를 제공하는데 사용되는 잉크에 양호한 접착력을 가질 필요가 있다. 오버레이 필름에 사용되는 중합체 물질은 구조화된 역반사 필름에 부착시킬 때의 온도에서 물리적인 일체성을 보유하는 것이 바람직하다.

열가소성 구조화된 물질인 경우 오버레이는 전형적으로 열에 의해 주형시킨 후 구조화된 역반사 시이트 필름에 결합시킨다. 전형적으로, 오버레이 필름은 열가소성 물질이다. 오버레이 필름에 사용할 수 있는 중합체의 예로는 플루오로화된 중합체, 예를 들면 폴리(클로로트리플루오로에틸렌)[예를 들면, 상품명 켈(KEL)-F800(미네소타주 세인트 폴 소재의 3M의 제품)], 폴리(테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌)공중합체[예를 들면, 상품명 예삭(EXAC) FEP(메사추세츠주 브랑톤 소재의 노튼 퍼포먼스의 제품)], 폴리(테트라플루오로에틸-퍼플루오로(알킬) 비닐 에테르)공중합체[예를 들면, 상품명 예삭 PEA(노튼 퍼포먼스의 제품)] 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 또는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌)공중합체[예를 들면, 상품명 키나르(KYNAR)(펜실베이니아주 필라델피아 소재의 펜와트 코포레이션의 제품)]; 아이노머 에틸렌 공중합체, 예를 들면 나트롬 이온 또는 아연 이온을 지닌 폴리(에틸렌-메타크릴산)공중합체[예를 들면, 상품명 서릴린(SURLYN)-8920 및 서릴린-9910(델라웨어주 윌밍톤 소재의 E.I. 듀폰드 네무르의 제품)]; 저급 폴리올레핀, 예를 들면 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 초저밀도 폴리에틸렌; 가소화된 비닐 할라이드 중합체, 예를 들면 가소화된 폴리(비닐클로라이드); 산 작용기를 포함하는 폴리에틸렌 공중합체, 예를 들면 폴리(에틸렌-말레인산)공중합체 및 폴리(에틸렌-푸마르산)공중합체; 아크릴 작용기 중합체, 예를 들면 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸렌-알킬아크릴레이트)[이러한 경우, 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등 아니면 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ (n 은 0 내지 20임)] 및 폴리(에틸렌-비닐아세테이트)공중합체; 및 디이소시아네이트로부터 유도되는 지방족 및 방향족 폴리우레탄, 예를 들면 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥실 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 이들 이소시아네이트의 조합물, 폴리디올, 예를 들면 폴리펜틸렌 아디페이트 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리카프로락톤 디올, 폴리-1,2-부틸렌 옥사이드 글리콜 및 이들 폴리디올의 조합물, 및 사슬 연장제, 예를 들면 부탄디올 또는 헥산 디올을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

구입 가능한 우레탄 중합체로는 상품명 PN-03 또는 3429(뉴햄프셔주 시브룩 소재의 모튼 인터내셔널의 제품) 또는 상품명 X-4107(오하이오주 글리블랜드 소재의 B.F. 굿리치 컴퍼니의 제품)을 들 수 있다. 상기 중합체의 조합물을 오버레이 필름에 사용할 수 있다.

오버레이 필름의 경우 바람직한 중합체는 플루오로화된 중합체, 예를 들면 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF), 아크릴 작용기 중합체, 예를 들면 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA) 및 이들의 조합물을 포함한다. 중합체의 매우 바람직한 군은 PVDF와 PMMA의 혼합물을 포함하는 데, 이 혼합물은 PMMA 약 60 중량% 내지 95 중량%와 PVDF 약 5 중량% 내지 40 중량%를 함유한다. 이러한 혼합물에 있어서, PMMA는 오버레이 필름의 내구성에 기여하고, 반면에 PVDF는 약품(예를 들면, 유기 용매) 안정성 및 오버레이 필름의 가요성에 기여한다. 또한 PMMA는, 예를 들면 부틸 아크릴레이트 고무에 의해 충격 변형될 수 있지만, PMMA는 충격 변형되는 것이 바람직하지 않다. 충격 변형된 PMMA 물질의 예로는 상품명 CP924(델라웨어주 윌밍톤 소재의 ICI 폴리머스의 제품으로서, 벤조트리아졸 UV 흡수제인 틴우빈 900에 의해 얻을 수 있음)를 들 수 있다. 또한, 충격 비변형된 PMMA 물질은 "직쇄형" PMMA로서 언급된다. "직쇄형" PMMA의 적합한 공급원으로는 상품명 V0-45(펜실베이니아주 브리스톨 소재의 아토하스 노쓰 아메리카 인코포레이티드의 제품) 및 상품명 CP 81 아크릴(델라웨어주 윌밍톤 소재의 ICI 폴리머스의 제품)을 들 수 있다. PVDF 물질로는 상품명 솔베이(SOLVEY) 및 상품명 솔리프(SOLEF)[텍사스주 휴스턴 소재의 솔텍스 폴리머 코포레이션의 제품]과 상품명 키나르(펜실베이니아주 필라델피아 소재의 엘프아토크 노쓰 아메리카 인코포레이티드의 제품)를 들 수 있다. 이러한 다작용기들은 적합한 기계적 특성, 구조화된 역반사 필름에 대한 양호한 접착력, 투명성, 강화된 용매 불활성 및 환경적 안정성과 같은 이유중 1개 이상에 해당하는 것이 바람직하다.

오버레이 필름은 필요할 경우 단일층 또는 다층 필름일 수 있으며, 전형적으로 그 두께가 약 10 μm 내지 약 200 μm 이다. 또한, 오버레이 필름과 구조화된 역반사 필름 간의 접착력은 얇은 결합층(도 3에 도시하지 않았음)을 구조화된 역반사 필름과 오버레이 사이에 배치시킴으로써, 개선시킬 수 있다. 대안적으로, 아니면 부가적으로 일부 유형의 표면 처리 방법은 접착력을 강화시키는 데 사용할 수 있다.

본 발명의 오버레이 필름에 사용되는 다작용기 물질은 구조화된 층에 대하여 전술한 첨가제를 포함할 수 있다. 즉, 오버레이 필름은 산 스캐빈저, UV 흡수제, 이외에도 착색제, 광안정화제, 윤활제 등을 포함할 수 있다. UV 흡수제를 사용하는 것은 오버레이 필름에 매우 유리하다.

실시에

본 발명에 따른 역반사 시이트의 특성 및 이점은 하기 실시예에서 보다 상세하게 예시하고자 한다. 그러나, 인지하고 있는 바와 같이, 실시예는 그러한 목적에 적합하지만, 사용되는 구체적인 성분과 그 양, 이외에도 기타 조건 및 그 세부 항목은 본 발명의 영역을 부적절하게 제한하는 방식으로 구성해서는 안된다. 하기 시험은 본 발명의 큐브 코너 역반사 시이트의 샘플을 평가하는 데 사용한다.

Z-박리 시험

인장 결합 Z-박리 시험은 ASTM D-952-93을 기준으로 하였다. 시험하고자 하는 견본을 2개의 금속 고정물

사이에 부착시켰다. 하기 실시예를 대상으로 하여, 시험은 표면적이 6.5 cm^2 인 각 가장자리 상의 스틸 25.4 mm의 큐브 블록인 상부 고정물을 사용하는 것으로 시작하였다. 하부 고정물은 두께가 1.6 mm인 알루미늄 판 5 cm×30.5 cm이었다. 시험을 위해, 30 mm²인 본 발명의 역반사 시이트의 견본을 적합한 압감성 테이프, 예를 들면 상품명 스코치(SCOTCH) 접착 테이프 NO.419(미네소타주 세인트 폴 3M 회사의 제품)의 층을 지닌 상부에 그리고, 비스아미드 가교제[미국 특허 제4,418,120호(켈리 등)에 개시되어 있음]에 의해 가교된 이소옥틸 아크릴레이트-아크릴산 공중합체의 비가 93:7인 압감성 접착제[가교시키기 전의 고유 점도는 ASTM D446-93 시험 방법("93:7 접착제")을 사용하여 20℃에서 변형된 오스트왈드 50 점도계로 측정할 경우, 1.5 내지 1.7 이었음]을 지닌 하부에 덮었다. No.419 접착제 테이프는 사용하기 전에 적어도 24 시간 동안 탄산칼슘을 함유하는 건조기에 저장함으로써 조건화시켰다. 시이트를 배치하고, 알루미늄 판의 중앙 아래의 밀봉 필름 면과 금속 블록을 시이트의 정상면에 배치하였다. 이어서, 시이트를 상부 블록의 가장자리를 따라 절단하여 샘플 25.4 mm² x 25.4 mm²를 만들어 시험하였다. 이어서, 조립된 샌드위치틀 60초 동안 1900 N의 힘으로 압축하였다. 스틸 큐브를 표준 인장 시험 장치의 상부 조(jaw)에 고정시키고, 알루미늄 판을 시험기의 하부 맞물림 고정물에 2 측면을 따라 고정하였다. 조를 50cm/min의 속도로 빠르게 분리하여, 힘에 대한 변위 곡선을 측정하고, 최고치 힘을 기록하였다.

실시예 1

큐브 코너 부재와 밀봉 필름 사이에 결합제를 함유한 역반사 시이트

용융된 폴리카보네이트 수지[펜실베이니아주 피치버그 소재의 모베이 코포레이션의 제품인 마크롤론(MARKOLON) 2407]를, 깊이가 대략 175 μm 인 마이크로큐브 프리즘 오목부(recesses)를 포함하는 가열된 마이크로구조 니켈 도구에 주조 성형하였다. 마이크로큐브 오목부를, 일반적으로 미국 특허 제 4,588,258호(호프만)에 개시되어 있는 바와 같이, 기본 홈(groove)으로부터 거리를 두고 경사지거나 기울어진 광축을 포함하는 쌍으로 이루어진 큐브 코너 부재로서 형성시켰다. 또한, 175 μm 홈을 절단하여 한 방향으로 3 mm의 공간, 다른 한 방향으로 90°인 6 mm의 공간이 되게 세공함으로써, 직사각형 패턴과 같은 맞물림부(grip)를 형성시켰다. 이것은 PCT 출원 WO 95/11469호(벤슨 등) 중의 도 12에 개시되어 있는 바와 같은 양각 마루를 지닌 큐브 코너 시이트를 생산하는 도구를 만들어 낸다. 니켈 도구의 두께는 508 μm 로 하였고, 도구는 216℃에서 가열하여 수행하였다. 온도가 288℃인 용융된 폴리카보네이트를, 마이크로큐브 오목부를 복제하기 위해서 압력 대략 1.03×10^7 파스칼 내지 1.38×10^7 파스칼로 0.7초 동안 도구 상에서 주조 성형하였다. 큐브 코너 오목부를 충전함과 동시에, 추가 폴리카보네이트를 두께 대략 175 μm 로 도구 위에 연속층으로 배치하였다. 전체 큐브 코너 필름은 대략 525 μm (마루 + 큐브 + 기저)이었다.

이어서, 도구를 18 초 동안 실온 공기에 의해 폴리카보네이트를 고형화시킬 수 있는 온도 약 70℃ 내지 90℃로 냉각시켰다. 이어서, 샘플을 마이크로구조화된 도구로부터 분리하였다.

미세한 두께가 50 μm 인 밀봉 필름을, 본 발명과 동일자에 출원되어 계류중인 미국 특허 출원 번호 제 08/625,790호(발명의 명칭: EXTRUDING THIN MULTIPHASE POLYMER FILMS, 대리인 명세서 번호 52496USA3A)에 개시되어 있는 방법에 의해 제조하였다. 수지는 섀트렉스 833(ASA/AES 삼원중합체 혼합물)을 사용하였다.

밀봉 필름을, 간극을 25 μm 로 형성시키는 노치 바 코팅기를 사용하여 코팅하였다. 밀봉 필름을 코팅시키는 데 사용되는 용액은 하기 표 2의 조성을 조합함으로써 제조하였다.

[표 2]

| 성분 | 중량부 |
|---|-----|
| 에베크릴 8402(지방족 우레탄 디아크릴레이트)[조지아주 시미르나 소재의 UCB Radcure 인코포레이티드의 제품] | 50 |
| 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 중에 분산된 TiO ₂ (분산액 9WJ)[펜실베이니아주 도일에스타운 소재의 펜 칼라의 제품] | 25 |
| THF 아크릴레이트(사르토머 285)[펜실베이니아주 웨스트 체스트 소재의 사르토머 회사의 제품] | 25 |

이어서, 코팅된 필름을 양각 마루의 큐브 시이트에 적층시키고, 전자빔(에너지 사이언스 인코포레이티드의 제품인 일렉트로라이트 모델 CB 40을 사용하여 사용량 4 Mrad를 생성시키는 전자빔 175 KeV에 의해 방사됨)에 통과시켰다.

대조용 샘플은 밀봉 필름을 큐브 시이트의 양각 마루에 열에 의하여 적층시켜 제조하였다. 결합제를 전혀 사용하지 않았다.

이어서, 양 샘플을 Z-박리 시험에 따라 복제품 6개를 사용하여 결합 강도에 대하여 시험하였다. 결합제를 사용하여 방사선에 의해 경화된 샘플에 대한 박리 강도는 대조용 샘플의 박리 강도보다 166% 더 컸다.

본 발명에 인용하고 있는 특허, 특허 문헌, 및 공개물은 각각 별도로 참고 인용하고 있지만, 그 전체를 참고 인용하였다. 본 발명의 다양한 변형에 및 변경에는 본 발명의 영역 및 기술에 벗어나지 않는 한 당업자에 의해 명백하게 이해되기 때문에, 본 발명은 본 명세서에 기재된 예시적인 실시태양에 의해 부당하게 제한되어서는 안된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 구조화된 부재의 배열을 포함한 구조화된 역반사 필름, b) 구조화된 필름에 근접하게 위치한 열가소성 밀봉 필름 및 c) 밀봉 필름과 구조화된 역반사 필름 사이에 존재하는 결합제를 포함하고, 상기 결합제가 밀봉 필름을 구조화된 역반사 필름에 결합시키는 것인 역반사 시이트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 결합제가 밀봉 필름과 구조화된 역반사 필름 사이에 불연속 층을 형성하는 것인 역반사 시이트.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 불연속 층이 반복 패턴을 형성하는 것인 역반사 시이트.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 결합제의 불연속 층이 밀봉 필름과 구조화된 역반사 필름 사이의 인터페이스를 최대 약 50% 까지 차지하는 것인 역반사 시이트.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 결합제의 불연속 층이 밀봉 필름과 구조화된 역반사 필름 사이의 인터페이스를 최대 약 30% 까지 차지하는 것인 역반사 시이트.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 결합제의 불연속 층이 밀봉 필름과 구조화된 역반사 필름 사이의 인터페이스를 최대 약 20% 까지 차지하는 것인 역반사 시이트.

청구항 7

제1항에 있어서, 구조화된 역반사 필름과 밀봉 필름 사이에 양각 구조를 더 포함하여 상기 양각 구조가 밀봉 필름을 구조화된 부재와의 접촉으로부터 격리시키는 것인 역반사 시이트.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 양각 구조가 복수개의 마루를 더 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 양각 마루가 일정 패턴으로 형성되어 있는 것인 역반사 시이트.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 결합제가 열 경화성 성분을 포함하는 결합제 전구체로부터 제조되는 것인 역반사 시이트.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 결합제가 방사선 경화성 성분을 포함하는 결합제 전구체로부터 제조되는 것인 역반사 시이트.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 방사선 경화성 성분이 양이온 경화성 수지, 자유 라디칼 경화성 수지 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 방사선 경화성 성분이 이중 경화 수지 또는 혼성 경화 수지를 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 방사선 경화성 성분이 아크릴레이트를 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 아크릴레이트가 아크릴레이트화된 에폭시, 아크릴레이트화된 폴리에스테르, 아크릴레이트화된 방향족 또는 지방족 우레탄, 아크릴레이트화된 아크릴, 아크릴레이트화된 실리콘, 아크릴레이트화된 폴리메테르, 비닐 아크릴레이트 및 아크릴레이트화된 오일로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 역반사 시이트.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 아크릴레이트가 아크릴레이트화된 방향족 또는 지방족 우레탄인 것인 역반사 시이트.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 아크릴레이트가 아크릴레이트화된 지방족 우레탄인 것인 역반사 시이트.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 결합제 전구체가 단일 작용기 또는 다작용기 반응성 단량체를 더 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 단일 작용기 또는 다작용기 반응성 단량체가 아크릴레이트 단량체인 것인 역반사 시이트.

청구항 20

a) 구조화된 부재의 배열을 포함한 구조화된 역반사 필름, b) 구조화된 필름에 근접하게 위치한 열가소성 밀봉 필름 및 c) 밀봉 필름과 구조화된 역반사 필름 사이에 존재하는 결합제를 포함하며, 상기 결합제가 밀봉 필름을 구조화된 역반사 필름에 결합시키고, 상기 결합제가 반응성 희석제 및 필름 형성제를 포함한 방사선 경화성 결합제 전구체로부터 제조되는 것인 역반사 시이트.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 반응성 희석제가 단일 작용기 또는 다작용기 아크릴레이트 단량체를 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 필름 형성제가 열가소성 중합체를 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 필름 형성제가 단일 작용기 또는 다작용기 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 방사선 경화성 결합제 전구체가 다상 스티렌 열가소성 공중합체를 더 포함하는 것인 역반사 시이트.

청구항 25

a) 구조화된 부재의 배열을 포함하는 열가소성 구조화된 역반사 필름을 제공하는 단계, b) 구조화된 부재에 근접하게 위치한 열가소성 밀봉 필름을 제공하는 단계 및 c) 결합제를 사용하여 열가소성 밀봉 필름을 구조화된 역반사 필름에 결합시키는 단계를 포함하여 역반사 시이트를 제조하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 결합제가 방사선 경화성 결합제 전구체로부터 제조된 것인 방법.

청구항 27

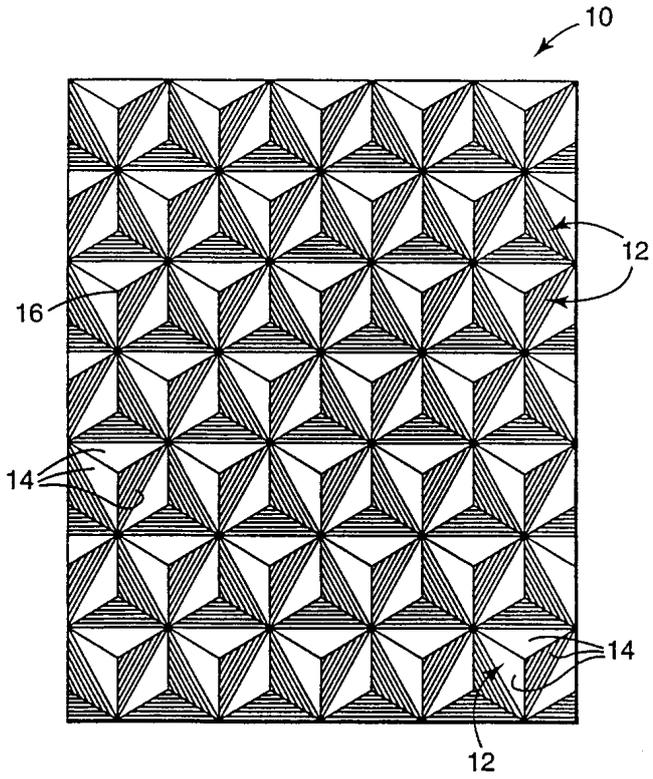
제26항에 있어서, 상기 결합제 전구체가 단일 작용기 또는 다작용기 아크릴레이트 단량체 및 단일 작용기 또는 다작용기 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것인 방법.

청구항 28

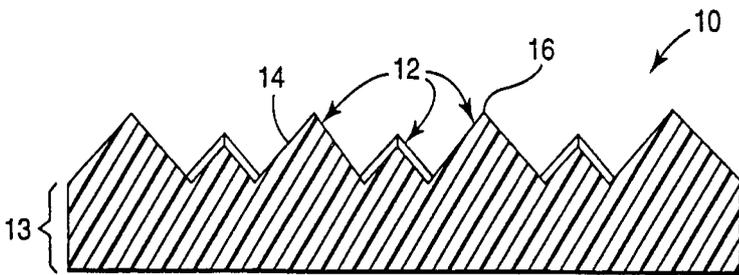
제25항에 있어서, 밀봉 필름을 구조화된 역반사 필름에 결합시키는 단계가 결합제의 불연속 층을 밀봉 필름과 구조화된 역반사 필름 사이에 제공하는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

도면

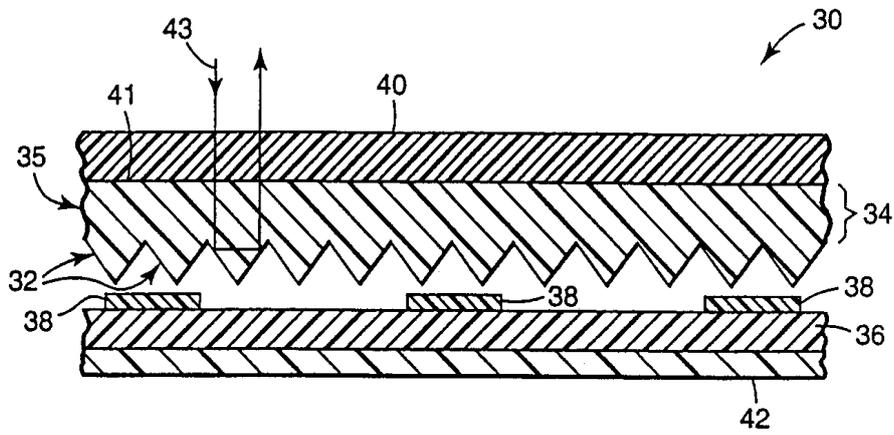
도면1



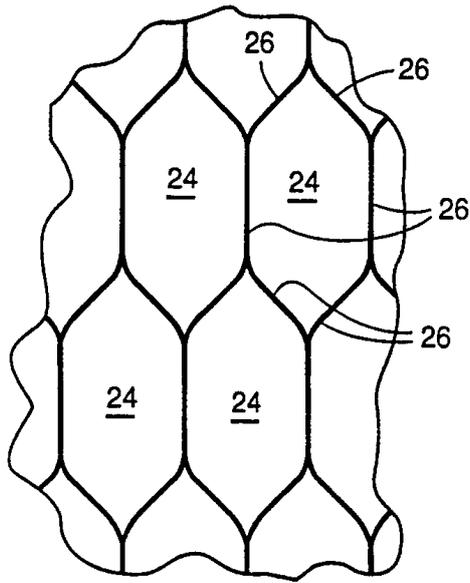
도면2



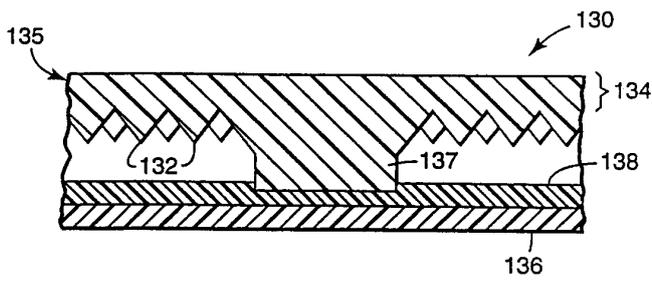
도면3



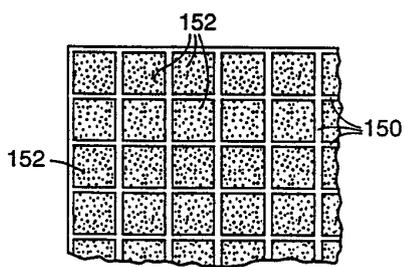
도면4



도면5



도면6



도면7

