



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년10월10일  
 (11) 등록번호 10-1784126  
 (24) 등록일자 2017년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B44C 3/02* (2006.01) *B44C 1/00* (2006.01)  
*B44C 1/20* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*B44C 3/02* (2013.01)  
*B44C 1/00* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-7015845(분할)  
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월30일  
 심사청구일자 2016년06월14일  
 (85) 번역문제출일자 2016년06월14일  
 (65) 공개번호 10-2016-0073429  
 (43) 공개일자 2016년06월24일  
 (62) 원출원 특허 10-2014-7005046  
 원출원일자(국제) 2012년07월30일  
 심사청구일자 2014년02월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/048773  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/019699  
 국제공개일자 2013년02월07일  
 (30) 우선권주장  
 61/514,308 2011년08월02일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20090062473 A1\*  
 US20100028587 A1\*  
 US20020094444 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
 스 33427 쓰리엠 센터  
 (72) 발명자  
**스틸맨 로날드 에스**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
 스 33427 쓰리엠 센터  
**닐슨 존 에이**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
 스 33427쓰리엠 센터  
**라이온 키스 알**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
 스 33427 쓰리엠 센터  
 (74) 대리인  
**제일특허법인**

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 배성주

(54) 발명의 명칭 **그래픽 용품**

**(57) 요약**

본 출원은 그래픽 필름으로서 유용한 용품에 관한 것이다. 구체적으로, 본 출원은, 열가소성 폴리우레탄 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 중합체 블렌드를 포함하는 필름 층; 및 상기 필름의 적어도 하나의 표면에 인접한 잉크 층을 포함하는 용품에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트이다. 일부 실시 형태에서, 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트이다.

(52) CPC특허분류  
*B44C 1/20* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

열가소성 폴리우레탄 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 용융 블렌딩 중합체로부터 수득된 필름 층; 및 상기 필름 층의 적어도 하나의 표면에 인접한 잉크 층을 포함하는 용품으로서,

상기 용융 블렌딩 중합체는, 상기 열가소성 폴리우레탄과 셀룰로오스 에스테르의 총 중량을 기준으로 하여 열가소성 폴리우레탄을 10 중량% 초과로 포함하고,

상기 잉크는 피에조 잉크젯 잉크, 열전사 잉크, 자외선 경화성 잉크, 솔벤트계 잉크 및 라텍스 잉크로 이루어진 군으로부터 선택되는, 용품.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트인, 용품.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트인, 용품.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 필름 층은 고온 용융 공정에 의해 제조되는, 용품.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필름층은 ASTM D882-10에 따라 측정했을 때 61% 이상의 극한 변형률(ultimate strain)을 나타내는, 용품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 필름 용품, 그의 제조 방법, 및 그래픽 필름으로서의 그의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 예를 들어, 그래픽 필름은, 예를 들어, 광고 또는 장식 목적을 위해, 창문, 건물, 포장도로 또는 차량, 예를 들어, 자동차, 밴, 버스, 트럭, 시가 전차 등에, 디자인, 예를 들어, 이미지, 그래픽, 텍스트 및/또는 정보를 적용하는 데 사용된다. 다수의 표면, 예를 들어, 차량은 불규칙하고/하거나 고르지 않다.

[0003] 그래픽 필름을 위해서는, 필름이 기재(substrate) 표면 상의 만곡부, 함몰부(depression), 또는 돌출부를 수용하여, 필름의 파단 또는 탈층 없이 필름이 만곡부 또는 돌출부 주위에서 신장될 수 있거나 함몰부 내로 눌러 들어갈 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 특징은 일반적으로 일치성(conformability)으로 지칭된다. 필름은 적용 후에 기재 표면으로부터 탈층되거나 떨어지지 (팝핑-업(popping-up)으로 알려짐) 않는 것이 또한 바람직하다. 그래픽 필름은 또한 이미지 형성가능하며 (즉, 인쇄 및/또는 그래픽을 수용할 수 있으며) 실외 용을 위한 양호한 내후성을 나타낸다.

[0004] 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 필름이 그래픽 필름을 포함한 매우 다양한 응용에 통상적으로 사용된다. PVC는 그러한 응용에 유리한 많은 특성들을 가지며, 현재의 인쇄 기술들, 예를 들어, 피에조 잉크젯(piezo ink jet)을 사용하여 용이하게 인쇄된다. 예를 들어, PVC 그래픽 필름은 기재, 예를 들어, 차량의 외면에 존재하는 다양한 형태들에 대해 일치성이다. 그러나, 일부 경우에, 할로젠-함유 플라스틱의 적용은 환경적 이유로 인해 바람직하지 않을 수 있다.

[0005] 폴리올레핀 필름 및 그래픽 필름으로서의 그의 상응하는 용도는, 전형적으로 할로젠을 함유하지 않는다는 점에

서 유리하다. 그러나, 폴리올레핀 필름은 이미지 형성이 어렵고 따라서 추가적인 이미지 수용 층(image receptive layer), 예를 들어, 잉크 수용 층, 토너 수용 층, 프라이머 층 등의 적용을 필요로 할 수 있다.

**발명의 내용**

- [0006] 본 출원은 그래픽 필름으로서 유용한 용품에 관한 것이다. 구체적으로, 본 출원은, 열가소성 폴리우레탄 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 중합체 블렌드를 포함하는 필름 층; 및 상기 필름의 적어도 하나의 표면에 인접한 잉크 층을 포함하는 용품에 관한 것이다.
- [0007] 일부 실시 형태에서, 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트이다. 일부 실시 형태에서, 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트이다.
- [0008] 상기 필름 층은 폴리에스테르, 스티렌 공중합체 (예를 들어, 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체), 가소제, 폴리(메트)아크릴레이트, 또는 이들 재료 모두를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상기 필름 층은 고온 용융 가공성이다.
- [0009] 잉크 수용 층이 상기 필름 층과 상기 잉크 층 사이에, 상기 필름 층의 표면 상에 존재할 수 있다.
- [0010] 일부 실시 형태에서, 상기 잉크 층은 피에조 잉크젯 잉크, 자외선 경화성 잉크, 솔벤트 잉크(solvent ink), 또는 라텍스 잉크이다.
- [0011] 상기 필름 층은 UV 안정제 또는 안료를 포함할 수 있다.
- [0012] 일부 실시 형태에서, 상기 용품은 상기 잉크 층 반대쪽에, 상기 필름 층에 인접한 접착제 층을 갖는다. 상기 접착제 층은 구조화된(structured) 접착제 층일 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0013] 본 발명의 용품은 필름, 및 상기 필름의 하나의 주 표면(major surface) 상의 잉크 층을 포함한다.
- [0014] 본 발명에 따른 필름은 중합체 블렌드를 포함한다. 상기 블렌드는 열가소성 폴리우레탄 및 셀룰로오스 에스테르를 포함한다. 상기 셀룰로오스 에스테르는, 예를 들어, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 또는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트일 수 있다. 일반적으로, 상기 필름은 고온 용융 가공성이다. 다른 재료들이 상기 중합체 블렌드 내에 추가로 블렌딩될 수 있다. 예를 들어, 폴리(메트)아크릴레이트가 상기 중합체 블렌드에 첨가될 수 있다.
- [0015] 열가소성 폴리우레탄 재료들이 상기 셀룰로오스 에스테르와 블렌딩된다. 상기 열가소성 폴리우레탄은 지방족 또는 방향족일 수 있다. 유용한 열가소성 폴리우레탄에는, 예를 들어, 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인크.(Lubrizol Advanced Materials, Inc.)로부터 상표명 에스탄(ESTANE), 예를 들어, 에스탄 58213, 에스탄 58277, 에스탄 ALR CL87A TPU, 및 에스탄 ALR E60D TPU로; 미국 텍사스주 더우드랜즈 소재의 헌츠맨 폴리우레탄스(Huntsman Polyurethanes; 헌츠맨 인터내셔널 엘엘씨(Huntsman International LLC)의 국제 사업부)로부터 크리스탈그란(KRYSTALGRAN) PN3429-218 및 크리스탈그란 PN03-217로; 그리고 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코퍼레이션(Bayer Corporation)으로부터 텍신(TEXIN) 3044 및 텍신 3075로 판매되는 것들이 포함된다.
- [0016] 폴리우레탄 및 셀룰로오스 에스테르 재료들의 블렌딩은 중합체들의 적합한 혼합물을 생성하는 임의의 방법에 의해 행해진다. 일부 실시 형태에서, 상기 혼합물은 다중상(multi-phase) 시스템이다. 상기 중합체들은 몇몇 방법들을 사용하여 블렌딩될 수 있다. 특히, 상기 중합체들은 용융 블렌딩 또는 용매 블렌딩에 의해 블렌딩될 수 있다. 용융 블렌딩의 예에는 단축 압출, 이축 압출 또는 내부 혼합기 (예를 들어, 상표명 밴버리(BANBURY)로 판매되는 것들)가 포함된다. 용매 블렌딩에서는, 블렌드 내의 중합체들이, 사용되는 용매에 상당히 용해되어야 한다.
- [0017] 상기 열가소성 폴리우레탄은 10 중량% 초과, 일부 실시 형태에서, 40 중량% 초과, 일부 실시 형태에서, 60 중량% 이하, 일부 실시 형태에서, 90 중량% 이하로 존재한다. 상기 열가소성 폴리우레탄의 중량 백분율은 상기 폴리우레탄과 상기 셀룰로오스 에스테르의 총 중량을 기준으로 한다. 상기 블렌드 비는 일반적으로 상기 필름의 요구되는 특징들의 우선순위를 매김으로써 결정된다. 블렌드들 및 그들의 특징들의 특정 예는 본 명세서의 실시예 섹션에서 알 수 있다.
- [0018] 첨가제들을 상기 블렌드 중에 포함시켜 상기 블렌드를 포함하는 생성되는 필름의 특성들을 조정할 수 있다. 예

를 들어, 상기 첨가제는 인쇄 성능을 변경시킬 수 있거나, 내구성을 향상시킬 수 있거나, 환경적 안정성을 변경시킬 수 있거나, 기계적 특성들을 조정할 수 있거나, 외양을 변화시킬 수 있는 등일 수 있다. 첨가제들의 특정 예에는 기타 중합체 (예를 들어, 폴리에스테르, 스티렌 공중합체, 예를 들어, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리비닐클로라이드), 단량체성 또는 중합체성 가소제, 안료, 염료, 광학 증백제 (optical brightener), 충전제, 자외광 흡수제, 자외선 안정제, 산화방지제, 난연제 등이 포함된다. 이러한 첨가제들 각각은 원하는 결과를 제공하는 양으로 사용된다.

[0019] 안료는 색, 불투명도와 같은 필름의 광학 특성들을 변경시키기 위해, 그리고 UV 내후성(weathering resistance)을 개선하기 위해 사용될 수 있다. 적합한 안료에는, 예를 들어, 이산화티타늄, 카본 블랙, 또는 임의의 구매가능한 안료가 포함된다. 전형적으로, 안료는 전체 필름 중량의 0.5 내지 최대 약 40 중량%의 양으로 일반적으로 사용된다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 백색 안료가 사용되는 경우, 안료는 필름의 약 10 내지 25 중량%로 존재한다.

[0020] 충전제를 사용하여 상기 중합체 블렌드를 증량하거나, 또는 상기 필름의 특성들을 변경시킬 수 있으며, 예를 들어, 인열 특성을 개선하거나, 강성을 증가시키거나, 내화성을 개선하거나, 또는 상기 필름의 표면 점착성을 감소시킬 수 있다. 충전제의 예에는 탄산칼슘, 실리케이트, 실리코-알루미늄에이트, 안티모니 트라이옥사이드, 운모, 흑연, 활석 및 기타 유사한 광물 충전제, 세라믹 미소구체, 유리 또는 중합체 비드 또는 버블, 금속 입자, 섬유, 전분 등이 포함된다. 충전제는 전형적으로 전체 필름 중량의 0.5 내지 최대 약 40 중량%, 예를 들어, 10 중량% 초과로 사용된다.

[0021] 상기 필름은, 자외광 또는 열에 의해 야기되는 환경적 노화(aging)로부터의 보호를 추가로 향상시키기 위하여, 자외광 흡수제, 자외광 안정제, 열 안정제 및/또는 산화방지제를 추가로 포함할 수 있다. 자외광 (UV) 흡수제에는 하이드록시페닐벤조트리아아졸 및 하이드록시벤조페논이 포함된다. UV 안정제는 보통 장애 아민 광 안정제 (HALS)이다. 산화방지제에는, 예를 들어, 장애 페놀, 아민, 그리고 황 및 인 수산화물 분해제가 포함된다. 전형적으로, 그러한 첨가제들은 전체 필름 중량의 약 0.1 내지 최대 약 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0022] 필름은 당업자에게 공지된 임의의 통상적인 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 필름은 용융 압출 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 압출은 공지된 필름 제조 방법이다. 본 출원에서, 압출은, 용융된 스트림들의 용융 가공을 의미한다. 공압출은 다수의 스트림들이 동시에 존재하며, 이어서 단일의 통합된 구조, 또는 공압출된 필름으로 조합됨을 의미한다. 압출 공정의 예에는 캐스트 압출 또는 블로운 필름 압출(blown film extrusion) 중 어느 하나를 사용하는 단층 또는 다층 압출이 포함된다.

[0023] 일반적으로 상기 공정은 다이를 통해 공급 재료를 그의 용융 온도 이상에서 가공함으로써 진행되며, 이에 의해 필름이 생성된다. 공압출된 필름은 일반적으로 공압출 공정 내에 놓여진 모든 용융된 공급 재료들의 복합체 (composite)이다.

[0024] 상기 필름은, 대안적으로, 용매-기반 방법을 사용하는 코팅을 통해 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 블렌드는 나이프 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 로드 코팅, 커튼 코팅 및 에어 나이프 코팅과 같은 방법에 의해 코팅될 수 있다. 이어서, 코팅된 용매-기반 블렌드는, 건조를 촉진하도록, 예를 들어, 오븐에 의해 제공되는 것과 같은 승온에서 건조시켜 용매를 제거한다.

[0025] 필름은, 예를 들어 배향(orientation)에 의해 추가로 가공될 수 있다. 필름 배향의 일례는 이축 배향이다. 이축 배향은 필름을 서로 수직인 두 방향으로, 일반적으로 다운-웹(down-web) 방향 및 크로스-웹(cross-web) 방향으로 연신시키는 것을 포함한다. 전형적인 작업에서는, 새로 압출된 용융된 필름이 냉각 롤 상에 공급되어 급랭된 비정질 필름을 생성하며, 이 필름은 다운-웹 방향으로 잠시 가열 및 신장되고, 이어서 텐터 프레임 (tenter frame)을 통과하도록 하여 안내되며, 여기서 이는 적당한 가열에 의해 횡방향으로 연신된다. 다운-웹 방향 연신은 두 세트의 닙 롤 사이를 통과시킴으로써 달성될 수 있는데, 이때 제2 세트는 제1 세트보다 더 높은 속력으로 회전한다.

[0026] 상기 필름은 다층 필름 구조물일 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 필름의 층들은 상이한 재료일 수 있거나, 또는 상이한 첨가제를 갖는 동일한 재료일 수 있거나, 또는 상이한 블렌드 비를 갖는 동일한 재료일 수 있다. 예를 들어, 다층 필름 구조물은 본 출원의 중합체 블렌드를 포함하는 필름 층 및 제2 필름 층을 사용하여 제조될 수 있다. 상기 제2 필름 층은 본 출원의 중합체 블렌드, 또는 상이한 중합체 또는 블렌드를 포함할 수 있으며, 상기 필름 층들 중 하나에 안료를 포함할 수 있다. 구체적으로, 필름은 백색 층 위에 투명 층을 포함할 수 있거나, 또는 상이한 안료 색상 위에 백색 층을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 "필름"

을 언급하는 경우, 이는 단층뿐만 아니라 다층 필름을 포함한다.

- [0027] 일부 실시 형태에서, 접착제 층이 상기 필름의 하나의 표면에 적용된다. 상기 접착제 층은 압력, 열, 용매, 또는 이들의 임의의 조합에 의해 활성화될 수 있으며, 폴리- $\alpha$ -올레핀, 블록 공중합체, 아크릴레이트, 천연 또는 합성 고무 수지 또는 실리콘에 기반한 유형의 것일 수 있다. 감압 접착제 (PSA) 층이 사용되는 경우, 본 발명에 유용한 PSA는 자가 점착성(self tacky)일 수 있거나, 또는 점착부여제(tackifier)의 첨가를 필요로 할 수 있다. 그러한 재료에는, 점착부여된 천연 고무, 점착부여된 합성 고무, 점착부여된 스티렌 블록 공중합체, 자가 점착성이거나 점착부여된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 공중합체, 자가 점착성이거나 점착부여된 폴리- $\alpha$ -올레핀, 및 점착부여된 실리콘이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0028] 접착제 층은 당업자에게 공지된 임의의 통상적인 기술을 사용하여 적용될 수 있다. 예를 들어, 접착제 층은, 통상적인 코팅 중량 (예를 들어, 0.0004 내지 0.008 g/cm<sup>2</sup>)으로 압출 코팅, 또는 예를 들어, 회전 로드 다이 (rotary rod die), 슬릿 다이 또는 그라비아 롤을 사용하는 코팅에 의해 필름 표면 상에 적용될 수 있다. 상기 접착제 층의 적용은, 선택적으로 이형 라이너로 덮여진, 접착제 층과 필름을 라미네이팅함으로써 또한 달성될 수 있다. 이형 라이너가 사용되는 경우, 상기 접착제가 상기 라이너 상에 코팅되고 상기 필름에 라미네이팅되거나, 아니면 상기 필름 상에 코팅되고 접착제 층에 후속적으로 상기 이형 라이너가 적용된다. 일부 실시 형태에서, 상기 접착제는 상기 필름 및 선택적으로 상기 이형 라이너와 함께 공압출될 수 있다. 상기 접착제 층은 연속 층으로서 적용될 수 있거나, 또는 패턴화된, 불연속 층이 유용할 수 있다. 상기 접착제 층은 전형적으로 두께가 약 5 내지 약 50 마이크로미터이다.
- [0029] 접착제의 예에는, 적용 시점에 감압성인, PSA, 고온 용융 또는 열 활성화 접착제, 예를 들어, 미국 특허 제 4,994,322호 (델가도(Delgado) 등), 미국 특허 제4,968,562호 (델가도), 유럽 특허 EP 0 570 515호, 및 유럽 특허 EP 0 617 708호에 개시된 감압 접착제; 및 미국 특허 제5,296,277호 및 미국 특허 제5,362,516호 (둘 모두 윌슨(Wilson) 등) 및 제5,141,790호 (칼혼(Calhoun) 등)에 개시된 감압 접착제, 및 국제특허 공개 WO 96/1687호 (켈러(Keller) 등), 및 문헌[*Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives*, Ed. D. Satas, 2<sup>nd</sup> Edition, Von Nostrand Reinhold, New York, 1989]에 개시된 임의의 다른 유형의 PSA가 포함된다. PSA의 다른 예는 미국 특허 Re 24,906호 (울리히(Ulrich)), 제4,833,179호 (영(Young) 등), 제5,209,971호 (바부(Babu) 등), 제2,736,721호 (데스터(Dester)), 및 제5,461,134호 (레이어(Leir) 등), 및 문헌[*the Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 13, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1988], 및 문헌 [*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 13, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1964]에 기재되어 있다. 본 발명에 특히 유용한 아크릴레이트계 PSA에는 미국 특허 제4,181,752호(클레멘츠(Clemens) 등) 및 제4,418,120호 (켈리(Kealy) 등), 국제특허 공개 WO 95/13331호 및 문헌[*Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives*, Ed. D. Satas, 2<sup>nd</sup> Edition]에 기재된 것들이 포함된다.
- [0030] 일부 실시 형태에서, 상기 접착제 층은 재부착가능한(repositionable) 접착제 층이다. 본 출원의 목적을 위해, "재부착가능한"이란, 적어도 초기에는, 점착 능력의 실질적인 손실 없이 반복적으로 기재에 부착되고 기재로부터 제거될 수 있음을 말한다. 재부착가능한 접착제는, 적어도 초기에는, 기재 표면에 대한 박리 강도가 통상적인 강한 점착성의 PSA보다 보통은 더 낮다. 적합한 재부착가능한 접착제에는, 둘 모두 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니(Minnesota Mining and Manufacturing Company)에 의해 제조되는 컨트롤택 플러스 필름(CONTROLTAC Plus Film) 브랜드 및 스카치라이트 플러스 시팅(SCOTCHLITE Plus Sheeting) 브랜드에 사용되는 접착제 유형들이 포함된다.
- [0031] 상기 접착제 층은 또한 구조화된 접착제 층, 또는 적어도 하나의 미세구조화된 표면을 갖는 접착제 층일 수 있다. 기재 표면에 그러한 구조화된 접착제 층을 포함하는 필름 용품을 적용할 때, 상기 필름 용품과 상기 기재 표면 사이에는 채널 등의 네트워크가 존재한다. 그러한 채널 등의 존재는 공기가 상기 접착제 층을 통해 측방향으로 통과하게 하며, 따라서 적용 동안 공기가 상기 필름 용품 및 상기 표면 기재 밑으로부터 빠져나가게 한다.
- [0032] 토폴로지 구조화된(topologically structured) 접착제들이 또한 재부착가능한 접착제를 제공하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 접착제의 상대적으로 큰 규모의 엠보싱은 감압 접착제/기재 접촉 면적을 감소시킴에 따라 감압 접착제의 접합 강도를 영구적으로 감소시키는 것으로 설명되어 왔다. 다양한 토폴로지에는 오목 및 볼록 V-홈, 다이아몬드, 킵, 반구, 원추, 분화구, 및 기타 3차원 형상들이 포함되며, 이들 모두는 접착제 층의 베이스 표면보다 유의하게 더 작은 상부 표면적을 갖는다. 일반적으로, 이러한 토폴로지들은 매끄러운 표면의 접착제 층과 비교하여 박리 접착력 값이 더 낮은 접착제 시트, 필름, 및 테이프를 제공한다. 많은 경우에, 토폴로지

구조화된 표면의 접착제는 또한 접촉 시간의 증가와 함께 접착의 느린 구축을 나타낸다.

- [0033] 미세구조화된 접착제 표면을 갖는 접착제 층은, 접착제 표면의 기능성 부분 위에 있으며 접착제 표면으로부터 바깥쪽으로 돌출하는, 접착제 또는 복합 접착제 "페그"(peg)들의 균일한 분포를 포함할 수 있다. 그러한 접착제 층을 포함하는 필름 용품은, 기재 표면 상에 놓일 때, 재부착가능한 시트 재료를 제공한다 (미국 특허 제 5,296,277호 참조). 그러한 접착제 층은 보관 및 가공 동안 접착제 페그들을 보호하기 위해, 부합하는 미세구조화된 이형 라이너를 또한 필요로 한다. 미세구조화된 접착제 표면의 형성은, 예를 들어, 국제특허 공개 WO 98/29516호에 기재된 바와 같이, 상응하는 미세-엠보싱된 패턴을 갖는 이형 라이너 상에 접착제를 코팅하거나, 또는 상응하는 미세-엠보싱된 패턴을 갖는 이형 라이너에 맞대어 접착제, 예를 들어, PSA를 압축함으로써 또한 달성될 수 있다.
- [0034] 원한다면, 접착제 층은 다수의 접착제 하위층(sub-layer)을 포함하여 조합 접착제 층 조립체를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 접착제 층은, PSA 또는 재부착가능한 접착제의 연속 또는 불연속 오버레이어(overlayer)를 갖는 고온 용융 접착제의 하위층을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 접착제 층은 선택적으로 이형 라이너로 보호될 수 있다. 상기 이형 라이너는 바람직하게는 접착제-반발성이며 더욱 구체적으로는 적용되는 접착제에 비해 낮은 표면 에너지의 화합물로 코팅되어 있거나 개질되어 있는 종이 또는 필름을 포함한다. 오르가노 실리콘 화합물, 플루오로중합체, 폴리우레탄 및 폴리올레핀이 이러한 목적을 수행할 수 있다. 상기 이형 라이너는 또한 접착제-반발성 화합물의 첨가를 갖거나 갖지 않고서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, PVC, 폴리에스테르로부터 생성되는 중합체 시트일 수 있다. 상기에 언급된 바와 같이, 상기 이형 라이너는 접착제 층에 구조를 부여하기 위한 미세구조화되거나 미세-엠보싱된 패턴을 가질 수 있다.
- [0036] 일 실시 형태에서, 본 발명의 용품은 열가소성 우레탄 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 필름을 제공하는 단계, 및 상기 필름의 제1 주 표면 상에 접착제 층을 적용하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서는, 이어서, 상기 접착제 층을 이형 라이너로 덮어서 필름 용품을 형성한다. 다른 실시 형태에서는, 접착제 층을 선택적인 이형 라이너로 덮고, 이어서, 상기 접착제 층을 상기 필름의 상기 제1 주 표면 상에 적용하여 필름 용품을 형성한다.
- [0037] 필름은 이미지 형성가능하기 때문에, 즉, 잉크 층을 수용할 수 있기 때문에, 본 출원의 필름은 그래픽 필름으로서 유리하게 사용될 수 있다. 이미지 형성되며, 열가소성 우레탄 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 이미지 형성된 그래픽 필름은 다양한 그래픽 응용에서 특히 유용하다.
- [0038] 디자인을 갖는 그래픽 필름, 예를 들어, 이미지 형성된 그래픽 필름을 제공하는 방법은 열가소성 우레탄 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 필름을 제공하는 단계, 및 상기 필름의 적어도 하나의 표면 상에 잉크 층을 제공하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 상기 잉크 층은 디자인을 생성한다.
- [0039] 상기 필름을 이미지 형성하는 데 적합한 이미지 형성 기술에는 잉크젯 인쇄, 열 물질 전사(thermal mass transfer), 플렉소 인쇄, 염료 승화, 스크린 인쇄, 정전 인쇄, 오프셋 인쇄, 그라비아 인쇄 또는 기타 인쇄 공정들이 포함된다. 유용한 잉크에는 피에조 잉크젯 잉크, 열전사 잉크, 자외선 경화성 잉크, 솔벤트계 잉크 및 라텍스 잉크가 포함된다.
- [0040] 탑 코트(top coat)가 또한 기능성 층으로서 이용될 수 있다. 상기 탑 코트는 중합체일수 있으며, 예를 들어, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 또는 폴리아크릴로 제조될 수 있다. 탑 코트는 표면 특성을 변경시키는 데 사용될 수 있으나, 예를 들어, 이미지 위의, 보호층으로서 또한 사용될 수 있다.
- [0041] 상기 필름을 또한 통상적인 프라이머 코팅으로 처리하고/하거나 화염 또는 코로나 방전에 의해 및/또는 기타 표면 처리에 의해 활성화하여, 기능성 층의 접착성 및/또는 그에 대한 접착제 층의 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 상기 필름은 탁월한 내후성 특성을 나타내기 때문에, 본 발명에 따른 상기 필름뿐만 아니라 이미지 형성된 그래픽 필름은 실외 그래픽 용도에 유리하게 적합하다. 예를 들어, 기재에 접착된 이미지 형성된 그래픽 필름이 특히 유리한데, 여기서, 상기 이미지 형성된 그래픽 필름은 실외 환경에 노출된다.
- [0043] 그래픽 디자인을 갖는 기재를 제공하는 방법은 열가소성 폴리우레탄 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 필름을 제공하는 단계; 상기 필름의 적어도 하나의 표면 상에 잉크 층을 제공하여, 예를 들어, 필름의 표면을 디자인으로 이미지 형성하여, 이미지 형성된 그래픽 필름을 형성하는 단계; 및 상기 이미지 형성된 그래픽 필름을 상기 기재의 표면에 적용하는 단계를 포함한다.
- [0044] 상기 이미지 형성된 그래픽 필름은 가열될 수 있으며, 이어서, 상기 필름이 상기 기재의 상기 표면에 접착되고,

일부 실시 형태에서, 상기 이미지 형성된 그래픽 필름은 상기 필름이 상기 기재의 상기 표면에 접착될 때 가열된다. 상기 가열된 이미지 형성된 그래픽 필름은, 만곡부 또는 돌출부 주위에서 상기 필름을 신장시키고/신장시키거나 함몰부 내로 시트 재료를 가압함으로써, 상기 기재의 상기 표면의 윤곽에 용이하게 일치될 수 있다. 일반적으로, 가열은 최대 약 80℃의 온도, 예를 들어 약 40℃ 내지 약 80℃의 온도에서 수행될 수 있다. 기재에 부착된 상기 이미지 형성된 그래픽 필름은 팽팽 업체에 대해 낮은 경향을 나타내기 때문에, 기재된 방법 및 접착된 그래픽 필름은 불규칙하고/하거나, 거칠고/거칠거나, 고르지 않은 표면, 예를 들어 만곡된 표면을 갖는 기재에 특히 바람직하다. 특정 실시 형태에서, 기재는 차량, 창문, 건물, 또는 포장도로이다.

[0045] 소정 상황에서, 적용 후에 필름을 기재 표면으로부터 용이하게 제거할 수 있는 것이 유리할 수 있다. 제거가능성을 향상시키기 위하여, 본 발명의 필름은 제거 온도에서 접착 강도보다 큰 파단 인장력(tensile at break)을 가질 수 있다.

[0046] 실시예

[0047] 이들 실시예는 단지 예시의 목적만이며 첨부된 청구의 범위의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다. 실시예 및 명세서의 나머지에서 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다.

재료

PU 1	크리스탈그란 PN3429-218, 쇼어 A 경도 (Shore A Durometer)가 90 이고, 인장 강도가 55.1 MPa (8000 psi)이고, 극한 연신율(ultimate elongation)이 450%이고, 100% 연신율에서의 인장 모듈러스가 5.5 MPa (800 psi)이고, 열용융 범위가 90 내지 130℃ (105 내지 265°F)인, 폴리에스테르에 기반한 지방족 열가소성 폴리우레탄; 미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 힌츠맨 폴리우레탄스 (힌츠맨 인터내셔널 엘엘씨의 국제 사업부)로부터 입수가 가능함.
PU 2	크리스탈그란 PN03-217, 쇼어 A 경도가 92 이고, 인장 강도가 52 MPa (6500 psi)이고, 극한 연신율이 450%이고, 100% 연신율에서의 인장 모듈러스가 7 MPa (1050 psi)이고, 연화 범위가 90 내지 125℃ (194 내지 257°F)인, 폴리카프로락톤에 기반한 지방족 열가소성 폴리우레탄; 미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 힌츠맨 폴리우레탄스 (힌츠맨 인터내셔널 엘엘씨의 국제 사업부)로부터 입수가 가능함.
PU 3	에스탄 58277, 쇼어 A 경도가 92 이고, 인장 강도가 62.1 MPa (9000 psi)이고, 극한 연신율이 450%이고, 100% 연신율에서의 인장 모듈러스가 9.7 MPa (1400 psi)이고, Tm (DSC)이 130℃ (266°F)이고, Tg (DSC)가 -20℃ (-4°F)인, 방향족 폴리에스테르계 열가소성 폴리우레탄; 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 루브리콜 어드밴스드 머티어리얼스, 인크.로부터 입수가 가능함.
PU 4	에스탄 58213, 쇼어 A 경도가 75 이고, 인장 강도가 37.9 MPa (5500 psi)이고, 극한 연신율이 680%이고, 100% 연신율에서의 인장 모듈러스가 2.8 MPa (400 psi)이고, Tm (DSC)이 110℃ (230°F)이고, Tg (DSC)가 -30℃ (-22°F)인, 방향족 폴리에스테르계 열가소성 폴리우레탄; 미국 오하이오주 클리블랜드

[0048]

	소재의 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인크.로부터 입수가가능함.
PU 5	에스탄 ALR CL87A TPU, 쇼어 A 경도가 85 내지 90 이고, 인장 강도가 62.2 MPa (9015 psi)이고, 극한 연신율이 410%이고, 100% 연신율에서의 인장 모듈러스가 6.9 MPa (1000 psi)인, 지방족, 폴리카프로락톤계 열가소성 우레탄 (TPU); 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인크.로부터 입수가가능함.
PU 6	에스탄 ALR E60D TPU, 쇼어 D 경도가 60 이고, 인장 강도가 57.2 MPa (8300 psi)이고, 극한 연신율이 360%이고, 100% 연신율에서의 인장 모듈러스가 15.2 MPa (2200 psi)인, 투명한 지방족 열가소성 폴리우레탄 (TPU); 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인크.로부터 입수가가능함.
PU 7	텍신 3044, 쇼어 A 경도가 92이고, 인장 강도가 29.0 MPa (4200 psi)이고, 극한 연신율이 440%이고, 100% 연신율에서의 인장 모듈러스가 8.3 MPa (1200 psi)이고, 비카트(Vicat) 연화 온도가 39℃ (102°F)이고, Tg (DMA)가 -20℃ (-4°F)인, 지방족 폴리에스테르계 열가소성 폴리우레탄; 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티어리얼사이언스 엘엘씨(Bayer MaterialScience LLC)로부터 입수가가능함.
PU 8	텍신 3075 (개발품 텍신 825342), 쇼어 D 경도가 76 이고, 인장 강도가 37.8 MPa (5482 psi)이고, 극한 연신율이 372%이고, 100% 연신율에서의 인장 모듈러스가 23.8 MPa (3447 psi)인, 지방족 폴리에스테르계 열가소성 폴리우레탄; 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티어리얼사이언스 엘엘씨로부터 입수함.
CAB 1	테나이트(TENITE) 부티레이트 485E3720008 클리어(Clear), 8% 비스(2-에틸헥실) 아디페이트 가소제를 함유하며, 인장 강도가 47.6 MPa (6900 psi)이고, 극한 연신율이 50%이고, 굴곡 모듈러스(flexural modulus)가 1586 MPa (2.30E5 psi)이고, 비카트 연화 온도가 109℃ (228°F)인, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트; 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트먼 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Company)로부터 입수가가능함.
CAB 2	테나이트 부티레이트 485E3720016 클리어, 16% 비스(2-에틸헥실) 아디페이트 가소제를 함유하며, 인장 강도가 33.8 MPa (4900 psi)이고, 극한 연신율이 50%이고, 굴곡 모듈러스가 1103 MPa (1.60E5 psi)이고, 비카트

[0049]

CAP 3	셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 482-20, 하기 특성들을 갖는 분말: 용점이 188 내지 210℃이고, 유리 전이 온도 (T <sub>g</sub> )가 147℃이고, 아세틸 함량이 1.3 중량%이고, 프로피오닐 함량이 48 중량%이고, 하이드록실 함량이 1.7 중량%임; 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능함.
CAP 4	테나이트 프로피오네이트 307A4000015 클리어 Trsp, 15% 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)를 함유하는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트; 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능함.
CAP 5	15% 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트) 및 35% TiO <sub>2</sub> 를 함유하는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 EX000640-059-3; 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능함.
A1	파라플렉스(PARAPLEX) A-8600 폴리에스테르 아디페이트, 중분자량 중합체 에스테르; 미국 일리노이주 시카고 소재의 홀스타 컴퍼니(HallStar Company)로부터 입수가 가능함.
A2	에드멕스(ADMEX) 770, 아디프산과 프탈산의 블렌드에 기반한 중분자량 내지 고분자량 중합체 가소제; 미국 일리노이주 로즈몬트 소재의 벨시콜 케미칼, 엘엘씨(Velsicol Chemical, LLC)로부터 입수가 가능함.
A3	설린(SURLYN) 1705-1, 용점 (DSC)이 95℃ (203°F)이고, 비카트 연화점이 65℃ (149°F)인, 에틸렌/메타크릴산 아연 이오노머 수지; 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인크.(E. I. duPont de Nemours and Company, Inc.)로부터 입수가 가능함.
A4	엘바스(ELVAX) 4260, 용점 (DSC)이 72℃ (162°F)인, 전형적으로 28 중량% 비닐 아세테이트 및 15 중량% 메타크릴산을 함유하는, 고분자량 에틸렌-비닐 아세테이트 / 산 삼원공중합체 수지; 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인크.로부터 입수가 가능함.
A5	PP H110-02N, 용점 (DSC)이 161℃ (322°F)이고, 밀도가 0.9 g/cc 인 폴리프로필렌 단일중합체; 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 플라스틱스(Dow Plastics)로부터 입수가 가능함.
A6	이스트맨(EASTMAN) 코폴리에스테르 14285, 연화점이 100℃ (212°F) 초과인 고체 폴리에스테르 중합체; 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼

[0050]

	컴퍼니로부터 입수가가능함.
A7	비텔(VITEL) 2200B, 높은 인장 강도 및 낮은 연신율을 나타내며, 유리 전이 온도 (Tg) (개시)가 63℃ (145°F)이고, 인장 강도가 66.2 MPa (9600 psi)이고, 극한 연신율이 7%이고, 분자량 (중량 평균)이 47,500 인, 열가소성, 고분자, 방향족, 선형 포화 비결정성 중합체; 미국 매사추세츠주 미들턴 소재의 보스틱(BOSTIK)으로부터 입수가가능함.
A8	레바멜트(LEVAMELT) 800, 비닐 아세테이트 함량이 80 중량% 이상인, 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체; 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 란세스 코포레이션(LANXESS Corporation)으로부터 입수가가능함.
A9	쿠라레이(KURARAY) LA 2250, 대략 31 중량% 폴리(메틸 (메트)아크릴레이트)를 갖는 전체 트라이블록 공중합체를 함유하고, 인장 강도가 9.0 MPa (1305 psi)이고, 최대 인장 연신율이 380%인, (메트)아크릴 열가소성 탄성중합체
A10	스티로플렉스(STYROFLEX) 2G66, 쇼어 A 경도가 91 이고, 인장 강도가 3.1 MPa (450 psi)이고, 인장 모듈러스가 128 MPa (18,600 psi)이고, 비카트 연화 온도가 48℃ (118°F)인, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체; 미국 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프 케미칼 컴퍼니(BASF Chemical Company), 스티롤루션(Styrolution)으로부터 입수가가능함.
3545 C	컴플라이 접착제를 갖는 쓰리엠 컨트롤택 제거가능 그래픽 필름 (3M CONTROLTAC Removable Graphic Film with COMPLY Adhesive) 3545C, 무광 마감(matte finish)을 가지며, 한쪽 면 상에, 0.013 내지 0.025 mm (0.0005 내지 0.001 인치) 두께의, 투명 착색된, 슬라이드가능하고 배치가능한, 공기 이형 채널을 갖는 압력-활성화 접착제를 갖는, 0.10 mm (0.004 인치) 두께의, 백색, 불투명한 폴리올레핀 필름, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가가능함.
IJ 180-10	쓰리엠 컨트롤택 그래픽 필름 IJ 180-10, 두께가 0.05 mm (0.002 인치)인 백색의 불투명한 캐스트 비닐 필름; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가가능함.
IJ 380-10	쓰리엠 컨트롤택 그래픽 필름 IJ 380-10, 탁월한 인치성 및 리프트 저항성(lift resistance)을 갖는, 두께가 0.05 mm (0.002 인치)인 백색의 불투명한 캐스트 비닐 필름; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터

[0051]

	입수가능함.
투명 PVC	스카치칼 일렉트로컷(SCOTCHCAL ELECTROCUT) 그래픽 필름 7725-114, 한쪽 면 상에 0.063 내지 0.09 mm (0.0025 내지 0.0035 인치) 두께 투명 감압 접착제를 가지며, 상기 접착제 위에는 투명한 합성 라이너가 제공되어 있고, 상기 라이너는 적용 전에 제거되는, 0.051 mm (0.002 인치) 두께, 캐스트 투명 비닐 필름, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능함
베이스 금속 패널	0.63 cm 두께 x 7.0 cm 폭 x 27.9 cm 길이 (0.25 x 2.75 x 11 인치)의 예칭되고, 스마트 제거되고(desmatted), 플래시 처리되고(flushed), 양극산화된 알루미늄 패널, 미국 오하이오주 칼리블랜드 소재의 큐-패널 랩 프로덕츠(Q-Panel Lab Products)로부터 입수함.
투명 폴리에스테르 필름	두께가 0.061 mm (0.0024 인치)인, 처리되지 않은, 투명 폴리에스테르 필름.
3640 GPS-114	쓰리엠 스카치칼 글로스 오버라미네이트(Gloss Overlaminat) 3640GPS, 광택 마감을 갖는 투명한 25.4 마이크로미터 (0.001 인치) 두께의 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 필름; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능함.
8518	쓰리엠 스카치칼 글로스 오버라미네이트 8518, 광택 마감을 갖는 투명한 오버라미네이트; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능함.
8580	쓰리엠 스카치칼 글로스 오버라미네이트 8580, 광택 마감을 갖는 투명한 오버라미네이트; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능함.

[0052]

[0053] 시험 방법

[0054] 인장 모듈러스 (영률), 극한 응력(Ultimate Stress), 및 극한 변형률(Ultimate Strain)

[0055] 모듈러스 (영률), 극한 응력, 및 극한 변형률 (연신율)은, 하기 파라미터들을 사용하여 ASTM D882-10: "얇은 플라스틱 시팅의 인장 특성에 대한 표준 시험 방법"(Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheet)에 따라 측정하였다. 25.4 mm (1 인치) 폭, 100 mm (4 인치) 길이이며, 일반적으로 대략 45 내지 65 마이크로미터 사이의 두께를 갖는 3개의 직선 부분 시편을 필름 샘플들로부터 다운웹 방향으로 절단하고, 시험 전에 최소 15분 동안 22 +/- 2°C에서 컨디셔닝하였다. 평행한, 고무로 덮인 그립들 사이의 분리 거리는 50.8 마이크로미터였고, 크로스헤드 속도는 304.8 mm/분 (12 인치/분)이었고, 변형 속도는 6 min<sup>-1</sup>이었다. 분리 속도, 힘 측정, 및 데이터 계산은 시스템 컨트롤러에 의해 수행하였다.

[0056] 인쇄적성(Printability)

[0057] 인쇄적성은, ASTM D7305-08a: "인쇄된 물질의 반사 밀도에 대한 표준 시험 방법"(Standard Test Method for Reflection Density of Printed Matter)에 따른 절대 인쇄 밀도 시험 방법 및 측정 헤드 상에 5 mm 구멍을 갖는 그레태그(Gretag) SPM 50 LT 분광농도계(spectrodensitometer)를 사용하여 평가하였다. 보정 플라크(calibration plaque)를 사용하여 스펙트럼 응답을 보정하였으며 2% 이내로 정확한 것으로 나타났다. 백색 착색된 종이 이형 라이너 상의 25 마이크로미터 (0.001 인치) 두께 아크릴 감압 접착제 층의 라미네이트를, 하기 "필름의 일반적인 제조"에 기재된 바와 같이 제조된 압출 필름 생성물에 실온에서 닙 롤 라미네이팅하여, 접착제의 표면과 압출 필름의 표면을 붙여서 필름 용품을 제공하였다. 상기 백색 착색된 종이 이형 라이너는 광학 밀도가 0.06 내지 0.10이었다. 상기 압출 필름 층의 반대쪽 면 상의 상기 폴리에스테르 캐리어를 제거하고, 상기 필름 용품의 상기 백색 착색된 이형 라이너 면을 스프레이 접착제에 의해 그래픽 필름 캐리어에 부착하였다. 이어서, 뷰텍 울트라뷰(VUTEK UltraVu) II 모델 150 SC 프린터 (미국 뉴햄프셔주 메러디스 소재의 이에프아이 코퍼레이션(EFI Corporation)의 지사인 뷰텍(VUTEK)으로부터 입수함)로 65°C (150°F)의 압반 온도 세팅을 사용하여, 상기 필름 용품의 노출된 표면에 15 cm<sup>2</sup> 이상을 덮는 1차 컬러 바(primary color bar)들을 인쇄하고, 컬러 바들의 인쇄 밀도를 측정하기 전에 최소 24시간 동안 공기 건조하였다.

[0058] 일치성

- [0059] 일치성은, 하기와 같이 ASTM D412-6a<sup>e2</sup>: "가황 고무 및 열가소성 탄성중합체에 대한 표준 시험 방법 - 장력"(Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension)에 따른 인장 세트(tensile set) 시험 방법을 사용하여 평가하였다. 폭이 2.54 cm (1 인치)이고 길이가 10.2 cm (4 인치)인 시험 시편들을 사용하였다. 필름 시험 시편 상의 초기 죠(jaw) 분리 거리 (50.8 mm)를 표시하고, 이어서, 시편을 304.8 mm/분 (12 인치/분)의 속도로, 그의 본래의 길이의 50% 초과 (76.2 mm)까지 신장시키고 30초 동안 유지하였다. 이어서, 상기 시험 시편을 상기 죠 그립으로부터 빼내고, 24 시간 후에 본래의 표시들 사이의 길이를 재 측정하였다. 일치성은, 퍼센트 인장 세트에 의해 측정할 때, 하기와 같이 계산하였다:
- [0060] % 인장 세트 =  $[(L_{24}-L_0) / (L_1 -L_0)] \times 100$
- [0061] 여기서, L<sub>24</sub>는 24시간 후 측정된 길이이고, L<sub>0</sub>은 초기 죠 분리 거리이고, L<sub>1</sub>은 50% 연장된 길이이다. 100%의 인장 세트 값은 0의 탄성 회복에 해당한다. 그러한 값을 갖는 필름은 수축 없이 신장된 상태로 유지된다. 0%의 인장 세트 값은 완전한 탄성 회복에 해당한다.
- [0062] 내구성
- [0063] 실리콘 코팅된 이형 라이너 상의 25 마이크로미터 (0.001 인치) 두께 아크릴 감압 접착제 (아이소옥틸 아크릴레이트:아크릴산 / 90:10 w/w)의 라미네이트를, 1.79 kg/선형 cm (10 파운드/선형 인치)로 고무 롤 라미네이터를 사용하여 실온에서, 하기 "필름의 일반적인 제조"에 기재된 바와 같이 제조된 투명한 압출 필름 생성물에 붙여서 상기 접착제의 표면과 상기 압출 필름의 표면을 접촉시켜 필름 용품을 제공하였다. 5.1 cm (2 인치) 정방형의 조각을 절단한 후에, 상기 이형 라이너를 제거하고, 상기 필름 용품을, 축매된 자동차 유형 백색 에나멜로 페인팅된 알루미늄 패널에 접착하여 노화 샘플을 제공하였다. 이어서, 상기 필름 표면으로부터 상기 폴리에스테르 캐리어를 제거하고, 상기에 기재된 인쇄적성 시험에 사용된 것과 같은 그레태그 SPM 50 LT 분광농도계를 사용하여 상기 필름의 초기 반사 광학 밀도를 측정하였다. 다음으로, 노화 샘플을 90°C (194°F)의 오븐에 넣었다. 7일 후에 샘플을 꺼내어, 이전과 같이 광학 밀도를 다시 측정하였고, 변화를 기록하였다. 3회 측정의 평균을 보고하였다.
- [0064] 필름의 일반적인 제조
- [0065] 모든 필름은, 1.90 cm (0.75 인치) 직경 스크루, 61 cm (24 인치)의 길이를 가지며, 매독스(Maddox) 엘리먼트가 구비된 타입 2523 단축 압출기 (미국 뉴저지주 사우스 핵켄색 소재의 씨.더블유.브라벤더(C.W. Brabender))를 사용하여 압출하였다. 압출기는, 냉각된 공급 스로트(feed throat), 및 하기의, 대략적인 구역 및 다이 온도: Z1: 182°C (360°F); Z2: 188°C (370°F); Z3: 193°C (380°F); Z4: 193°C (380°F); 및 다이: 193°C (380°F)를 사용하여, 90 rpm의 속도에서 작동시켰다. 상기 구역 온도를 특정 필름 제형에 따라 필요한 대로 조정하여 상기 투입 재료들의 용융 점도를 조절한다. 0.102 mm (0.004 인치) 다이 간극을 통해 15.2 cm (6 인치) 폭의 폴리에스테르 캐리어 필름 상에 필름을 압출하여, 대략 50 마이크로미터 +/- 15 마이크로미터 (0.002 인치)의 두께 및 10.2 내지 15.2 cm (4 내지 6 인치)의 폭을 갖는 필름 생성물을 제공하였다. 시험 전에 상기 필름 생성물로부터 상기 폴리에스테르 캐리어를 제거하였다.
- [0066] 하기 표에 나타난 제형들을 갖는 필름들을 "필름의 일반적인 제조"에 기재된 바와 같이 제조한 다음, 상기 시험 방법들에 기재된 바와 같이 평가하였다. 결과를 하기에 나타낸다.

[0067] [표 1A]

제형 - 다양한 폴리우레탄, CAB, 및 CAP 수지들의 효과

실시예	PU 1	PU 2	PU 5	PU 8	PU 7	PU 6	PU 4	PU 3	CAB 1	CAB 3a	CAP 1
1	60								40		
2		60							40		
3			60						40		
4				60					40		
5					60				40		
6						60			40		
7							60		40		
8								60	40		
9	60									40	
10		60								40	
11			60							40*	
12				60						40	
13	60										40
14			60								40
15					60						40
16					60					40	40

\*실시예 11은 CAB 3b를 사용하였음.

[0068]

[0069] [표 1B]

결과 - 다양한 폴리우레탄 수지들, CAB, 및 CAP 수지들의 효과

실시예	두께 (마이크로미터)	극한 변형률 (%)	극한 응력 (MPa)	영률 (MPa)	인쇄 밀도					일치성 (%)
					시안(Cyan)	마젠타(Magenta)	황색	흑색	총계	
1	36.7	146	40.7	891.8	1.98	1.95	1.10	2.27	7.29	25
2	49.7	160	32.8	377.9	2.11	1.91	1.10	2.35	7.47	78
3	43.0	114	68.3	981.2	1.94	1.60	1.12	2.41	7.06	59
4	45.0	104	74.3	1679.1	2.16	1.95	1.08	2.16	7.34	63
5	45.0	189	42.5	407.5	1.29	1.15	0.98	1.22	4.64	62
6	44.0	94	52.5	1202.8	1.70	1.56	1.11	2.11	6.47	50
7	59.7	118	22.7	213.7	2.09	1.77	1.08	1.94	6.87	76
8	46.7	61	59.0	1024.2	1.92	1.73	1.08	2.05	6.78	14
9	52.3	210	47.9	59.9	2.12	2.05	1.14	2.29	7.58	5
10	41.0	147	68.6	1016.9	2.09	1.95	1.12	2.30	7.45	0
11	47.7	166	34.0	326.9	1.92	1.73	1.04	2.33	7.01	15
12	49.7	147	54.3	769.5	1.92	1.82	1.08	2.10	6.91	72
13	52.7	121	54.7	956.5	2.26	1.96	1.09	2.31	7.61	55
14	51.0	135	60.7	987.0	2.00	1.65	1.12	2.43	7.20	73
15	51.0	150	48.0	449.4	2.15	1.90	1.09	2.21	7.35	48
16	66.7	30	30.8	916.0	1.63	1.55	1.11	2.06	6.35	

\* 50% 미만의 연신율에서 판단됨.

[0070]

[0071] [표 2A]

제형 - 다양한 PU:CAB 비 및 PU:CAP 비의 효과

실시예	PU 1	CAB 3a	CAP 1
17	60	40	0
18	45	55	0
19	30	70	0
20	15	85	0
21	90	0	10
22	75	0	25
23	60	0	40
24	45	0	55
25	30	0	70
26	15	0	85

[0072]

[0073] [표 2B]

결과 - 다양한 PU:CAB 비 및 PU:CAP 비의 효과

실시예	두께 (마이크로미터)	극한 변형률 (%)	극한 응력 (MPa)	영률 (MPa)	인쇄 밀도					일치성 (%)
					시안	마젠타	황색	흑색	총계	
17	52.3	210	47.9	59.9	2.12	2.05	1.14	2.29	7.58	5
18	50.3	145	45.3	413.8	2.20	2.09	1.16	2.36	7.80	24
19	49.7	121	37.5	572.5	2.21	2.08	1.15	2.30	7.74	80
20	46.7	119	34.7	794.9	2.17	1.99	1.10	2.30	7.55	81
21	58.0	261	47.6	280.8	2.02	1.69	1.22	2.23	7.17	-1
22	55.5	390	50.2	17.1	2.12	1.68	1.06	2.26	7.12	7
23	52.7	121	54.7	956.5	2.26	1.96	1.09	2.31	7.61	55
24	45.3	84	66.8	1527.1	2.22	1.97	1.09	2.29	7.58	75
25	54.5	64	61.0	1796.2	2.20	1.97	1.10	2.29	7.56	68
26	53.3	7	45.7	1693.4	2.09	1.87	1.08	2.18	7.21	*

\* 50% 미만의 연신율에서 파단됨.

[0074]

[0075] [표 3B]

결과 - 가소제 수준의 효과

실시예	두께 (마이크로미터)	극한 변형률 (%)	극한 응력 (MPa)	영률 (MPa)	인쇄 밀도					일치성 (%)
					시안	마젠타	황색	흑색	총계	
27	49.7	142	51.9	385.5	2.24	1.85	1.10	2.41	7.65	16
28	36.7	146	40.7	891.8	1.98	1.95	1.10	2.27	7.29	25
29	57.3	169	51.2	246.7	2.12	1.83	1.08	2.25	7.28	15
30	52.3	210	47.9	59.9	2.12	2.05	1.14	2.29	7.58	5

[0076]

[0077] [표 4A]

제형 - 중합체 가소제의 효과

실시예	PU 1	CAP 1	CAP 3	A1	A2
31	55		38.25	6.75	
32	55		38.25		6.75
33	55	45			

[0078]

[0079] [표 4B]

결과 - 중합체 가소제의 효과

실시예	두께 (마이크로미터)	극한 변형률 (%)	극한 응력 (MPa)	영률 (MPa)	인쇄 밀도					일치성 (%)
					시안	마젠타	황색	흑색	총계	
31	53.0	144	53.6	762.1	2.29	2.03	1.11	2.42	7.85	46
32	51.3	139	57.9	1007.4	2.19	2.00	1.10	2.43	7.72	57
33	45.0	179	64.0	618.4	2.06	1.98	1.11	2.03	7.18	62

[0080]

[0081] [표 5A]

제형 - 다양한 첨가제들의 효과

실시예	PU 1	CAB 1	CAB 5	CAP 2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A 10
34	35	35			30							
35	52	43					5					
36	30		60			10						
37	60		30					10				
38	60		30						10			
39	30			45						25		
40	30			45							25	
41	30			45								25

[0082]

[0083] [표 5B]

결과 - 다양한 첨가제들의 효과

실시예	두께 (마이크로미터)	극한 변형률 (%)	극한 응력 (MPa)	영률 (MPa)	인쇄 밀도					일치성 (%)
					시안	마젠타	황색	흑색	총계	
34	51.3	81	44.0	781.8	2.01	1.69	1.09	2.25	7.04	43
35	77.0	21	13.5	445.7	1.711	1.765	1.096	1.805	6.377	
36	52.7	100	29.4	711.5	1.67	1.73	0.98	1.66	6.04	33
37	54.0	193	36.9	512.2	1.87	1.34	1.00	2.03	6.23	35
38	56.7	198	35.1	353.0	1.99	1.72	1.02	2.00	6.72	27
39	55.0	190	34.8	737.8	1.80	1.78	1.01	1.78	6.37	-3
40	52.7	188	28.1	589.2	1.98	1.97	1.03	1.85	6.83	49
41	51.3	81	44.0	781.8	1.71	1.64	0.98	1.77	6.10	50

ND: 결정/측정되지 않음

\* 50% 미만의 연신율에서 파단됨.

[0084]

[0085] [표 6A]

제형 - 착색된 필름들 및 조합물들

실시예	PU 1	CAB 1	CAB 5	CAP 1	CAP 2	CAP 4
42	38	14	48			
43	45.6	6.4	48			
44	50			10	40	
45	55				45	
46	55		45			
47	55					45

[0086]

[0087] [표 6B]

결과 - 착색된 필름들

실시예	두께 (마이크로미터)	극한 변형률 (%)	극한 응력 (MPa)	영률 (MPa)	인쇄 밀도					일치성 (%)
					시안	마젠타	황색	흑색	총계	
42	48.3	130	51.5	907.7	1.95	1.71	1.01	2.07	6.73	76
43	65.3	164	33.7	691.6	1.88	1.71	1.03	2.02	6.65	43
44	53.7	175	40.6	350.0	1.84	1.82	0.98	2.07	6.71	10
45	52.3	198	23.3	60.4	2.17	1.89	1.11	2.18	7.36	0
46	45.7	290	45.9	101.5	1.65	1.42	.93	1.60	5.60	6
47	48.3	238	48.6	226.1	1.70	1.73	1.07	1.94	6.44	8

[0088]

[0089]

구매가능한 IJ 180-10에 사용되는 접착제를 앞서 기재된 바와 같은 필름들 각각의 한쪽 표면에 라미네이팅함으로써 샘플 46 및 샘플 47을 감압 필름으로 변형시켰다. 이어서, 샘플 47을 샘플 46의 비-접착 표면에 접착하여 차량 장식을 위해 사용되는 그래픽 아트 필름에 전형적인 실시예 필름 라미네이트를 형성하였다. 이러한 라미네이트, 구매가능한 필름의 비교용 샘플 (8518로 오버라미네이팅된 IJ 180-10) 및 두 번째의 구매가능한 필름 (8580로 오버라미네이팅된 IJ 380-10)을, 산업 표준 도구 및 기술을 사용하여, 2010 쉐보레(Chevrolet) HHR 범퍼에 적용하였다. 상기 범퍼의 가장 복잡한 윤곽 위의 표면에 대한 실시예 필름 라미네이트의 적용은 IJ380-10을 사용한 적용에 필적하였다. 몇 시간 후에, 실시예 필름 라미네이트 및 IJ 380-10을 사용한 적용을 리프팅에 대해 시험하였고, 두 제품 모두 리프팅 또는 다른 결함을 나타내지 않았다. IJ 180-10의 적용은 약간의 리프팅을 나타내었다.

[0090]

[표 7A]

상업적 제품들의 예

실시예	설명
48	IJ 180-10
49	3545C
50	IJ 380-10

[0091]

[0092]

[표 7B]

결과 - 상업적 제품들

실시예	두께 (마이크로미터)	극한 변형률 (%)	극한 응력 (MPa)	영률 (MPa)	인쇄 밀도					일치성 (%)
					시안	마젠타	황색	흑색	총계	
48	55.5	185	23.9	1075.6	2.36	2.08	1.12	2.59	8.14	33
49	104.6	683	20.9	263.6	1.59	1.39	0.97	1.61	5.57	19
50	51.6	202	23.4	1021.8	2.30	2.09	1.17	2.43	8.01	15

[0093]

[0094] [표 8]

결과 - 내구성

실시예	설명	광학 밀도, 초기	광학 밀도, 노화	변화
51	PU 1:CAB 3a / 60:40	0.10	0.10	0.00
52	PU 1:CAB 3a / 45:55	0.11	0.11	0.00
53	PU 1:CAB 3a / 30:70	0.11	0.10	-0.01
54	PU 1:CAB 3a / 15:85	0.11	0.10	-0.01
55	PU 1:CAP 1 / 90:10	0.12	0.12	0.00
56	PU 1: CAP 1 / 75:25	0.12	0.12	0.00
57	PU 1: CAP 1 / 60:40	0.11	0.11	0.00
58	PU 1: CAP 1 / 45:55	0.11	0.11	0.00
59	PU 1: CAP 1 / 30:70	0.11	0.10	-0.01
60	PU 1: CAP 1 / 15:85	0.11	0.10	-0.01
61	IJ 180-10	0.07	0.08	0.01
62	투명 PVC	0.11	0.18	0.07
63	베이스 금속 패널	0.08	0.09	0.01
64	투명 폴리에스테르 필름	0.16	0.15	-0.01
65	3640GPS-114	0.09	0.09	0.00

[0095]

[0096] 실시예 66: 본 발명의 용매 캐스트 필름

[0097] 밀봉된 용기에서 80% (w/w)의 N,N-다이메틸 포름아미드, 11% (w/w) PU 1, 및 9% (w/w) CAP 3을 조합하고, 상기 용기를 25℃에서 16시간 동안 롤러 상에 놓아두고, 이어서, 이것을 65℃에서 4시간 동안 가열한 다음, 롤러 상에 25℃에서 추가로 24시간 놓아두어 코팅 용액을 제조하였다. 점성의, 혼탁한 용액을 얻었다. 이것을 0.41 mm (0.016 인치)의 간극 설정으로 305 mm (12 인치) 폭의 노치 바 코팅기(notch bar coater)를 사용하여 96.5 마이크로미터 (0.0038 인치) 두께의, 처리되지 않은 폴리에스테르 필름 기재 상에 코팅하였다. 코팅된 폴리에스테르 기재를 65℃에서 6시간 동안 건조하여, 상기 폴리에스테르 기재 상에 대략 75 마이크로미터 (0.003 인치) 두께로 본 발명의 필름을 제공하였다. 상기 폴리에스테르 기재로부터 상기 필름을 주의 깊게 제거하고 상기한 바와 같이 인쇄 밀도에 대해 평가하였다. 결과가 하기 표 9에 나타나 있다.

[0098] [표 9]

결과 - 인쇄 밀도

실시예	두께 (마이크로미터)	인쇄 밀도				
		시안	마젠타	황색	흑색	총계
66	75	1.673	1.556	1.042	1.797	6.068

[0099]

[0100] 실시예 67

[0101] 하기 층들을 공압출하여 다층 필름을 제조하였다:

- [0102] 1. 55 중량% PU 1과 45 중량% CAP 4의 블렌드의 0.025 mm (1.0 밀)의 제1 층.
- [0103] 2. 0.0051 mm (0.2 밀) 말레이트화 폴리에틸렌 (다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 상표명 앰플리파이(Amplify) GR209로 입수가가능함)의 제2 층,
- [0104] 3. 70 중량% 저밀도 폴리에틸렌 (리온델바젤 코포레이션(LyondellBasell Corporation)으로부터 입수가가능한 에퀴스타 페트로텐(Equistar Petrothene) NA271009)과 폴리원 코포레이션(PolyOne Corporation)으로부터 입수가가능한, 30 중량%의 폴리원(PolyOne) 15077 화이트 CC00038580 백색 안료 마스터배치의 혼합물의 0.065 mm (2.55 밀)의 제3 층,
- [0105] 4. 에틸렌-아크릴산 공중합체 (다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 프라이마코르(Primacor) 1410으로 입수가가능

함)의 0.0064 mm (0.25 밀)의 제4 층.

[0106] 실시예 68

[0107] 하기 층들을 공압출하여 제2 다층 필름을 제조하였다:

- [0108] 1. 55 중량% PU 1과 45 중량% CAP4의 블렌드의 0.061 mm (0.24 밀)의 제1 비착색된 층,
- [0109] 2. 55 중량% PU 1과 45 중량% CAP 2의 블렌드의 0.045 mm (1.76 밀)의 제2 백색 착색된 층.

[0110] 실시예 69

[0111] 하기 층들을 공압출하여 제2 다층 필름을 제조하였다:

- [0112] 3. 55 중량% PU 1과 45 중량% CAP4의 블렌드의 0.010 mm (0.4 밀)의 제1 비착색된 층,
- [0113] 4. 55 중량% PU 1과 45 중량% CAP 5의 블렌드의 0.041 mm (1.6 밀)의 제2 백색 착색된 층.

[0114] 실시예 67 내지 실시예 69의 필름을 제1 층 상에 인쇄하고 상기한 바와 같이 인쇄 밀도에 대해 평가하였다. 결과가 하기에 제공되어 있다:

실시예	인쇄 밀도				
	시안	마젠타	황색	흑색	총계
67	1.753	1.531	1.034	1.638	5.956
68	1.558	1.687	0.99	1.592	5.827
69	1.837	1.894	1.042	1.7	6.473

[0115]

[0116] 구매가능한 IJ 180-10에 사용되는 접착제를 앞서 기재된 바와 같은 필름 각각의 한쪽 표면에 라미네이팅함으로써 샘플 68 및 샘플 47을 감압 필름으로 변형시켰다. 이어서, 샘플 47을 샘플 68의 비-접착 표면에 접착하여 차량 장식을 위해 사용되는 그래픽 아트 필름에 전형적인 실시예 필름 라미네이트를 형성하였다. 이러한 라미네이트, 구매가능한 필름의 비교용 샘플 (8518로 오버라미네이팅된 IJ 180-10) 및 두 번째의 구매가능한 필름 (8580로 오버라미네이팅된 IJ 380-10)을, 산업 표준 도구 및 기술을 사용하여, 2010 웨보레 HHR 범퍼에 적용하였다. 상기 범퍼의 가장 복잡한 윤곽 위의 표면에 대한 실시예 필름 라미네이트의 적용은 IJ380-10을 사용한 적용에 필적하였다. 몇 시간 후에, 실시예 필름 라미네이트 및 IJ 380-10을 사용한 적용을 리프팅에 대해 시험하였고, 두 제품 모두 리프팅 또는 다른 결함을 나타내지 않았다. IJ 180-10의 적용은 약간의 리프팅을 나타내었다.

[0117] 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 당업자에게 명백하게 될 것이다.