(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
B44C 5/04

(45) 공고일자 2001년05월02일
(11) 등록번호 10-0287357
(24) 등록일자 2001년01월26일

(21) 출원번호	10-1995-0702340	(65) 공개번호	특1995-0704127
(22) 출원일자	1995년06월09일	(43) 공개일자	1995년11월17일
번역문제출일자	1995년06월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/11530	(87) 국제공개번호	WO 94/13496
(86) 국제출원일자	1993년11월30일	(87) 국제공개일자	1994년06월23일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 브라질 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	7/988759 1992년12월10일 미국(US)		

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니 스프레이그 로버트 월터
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 호,치아-타이
미합중국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 피. 오. 박스 33427
맥뮬렌, 칼 더블유.
미합중국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 피. 오. 박스 33427
소우카, 레이몬드 엠.
미합중국 미네소타 55133-3427 세인트 폴피. 오. 박스 33427

(74) 대리인 김영, 장수길

심사관 : 민만호

(54) 색층을 갖는 다층 그래픽 제품

요약

다층 그래픽 제품(10)은 기재, 상기 기재(16)상에 배치된 하나 이상의 색층(12), 및 상기 기재와 색층위에 놓인 보호 표면층(18)을 포함한다. 상기 색층은 상기 표면층을 통해 볼수 있으며 공중합체성 결합제중의 착색제를 포함한다. 상기 결합제는 올레핀 단량체와, 팬던트 카복실 그룹을 갖는 제 2 단량체의 공중합 생성물을 포함한다. 상기 기재는 중합체성 필름, 접착제 또는 제거성 순간 라이너일수도 있다. 상기 보호 표면층을 그래픽 제품에 내부 표면 보호 특성을 부여하도록 제조하거나, 또는 상기 그래픽 제품을 내후성 및 화학물질 내성이 되도록 제조할 수도 있다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

색층을 갖는 다층 그래픽 제품

[발명의 배경]

[발명의 분야]

일반적으로, 본 발명은 다층 그래픽 제품, 보다 구체적으로, 기재, 상기 기재상에 배치된 색층, 및 상기 위에 놓인 보호 표면층을 포함하는 다층 그래픽 제품에 관한 것이다.

[관련 분야의 설명]

다층 그래픽 제품을 장식, 정보 및/또는 기능상의 이유로 각종표면에 적용시킬수 있다. 이들 다층 구조물은 종종 플라스틱 필름(상기 자체가 착색될수도 있다)상에 적층되거나, 코팅되거나 또는 날염된 하나이상의 연속 또는 비-연속 색층을 함유한다.

장식적인 그래픽 제품은 전형적으로, 예를들어 자동차, 선박, 상업용 또는 주거용 부동산, 사인, 스토어 디스플레이등과 같이 이들이 적용되는 표면의 가시적인 매력을 증진시키는 매우 대비적인 다색성 구조물이다. 정보 그래픽 제품은 예를들어 도로 표지 및 면허판을 구성하는데 사용되는 방향, 위치 표시, 지시 및 등록을 제공한다. 기능성 그래픽 제품은 이들이 적용되는 표면, 특히 옥외 표면에 내후성 및 내마모성을 부여한다.

시중의 알려진 그래픽 제품의 색층들은 종종 다양한 착색제, 휘발성 유기 용제 및 가소제와 블렌딩된 폴리(비닐 클로라이드)(PVC)결합제를 함유한다. PVC 용제는 전형적으로 색층 배합물의 40 내지 60중량%를 제공한다. 그러나, 다양한 환경적 및 건강상의 이유로, 이들 용제의 사용을 감소시키거나 또는 배제시키는 것이 바람직하다. 유사하게, PVC 가소제의 사용을 감소시키거나 배제시키는 것이 바람직하다. 가소제는 그래픽의 인접층내로 이동하여 색층 및 주변 표면 모두에 가시적인 변화를 일으킬수 있다. 상기 색층의 물리적인 안정성이 불리한 영향을 받을수도 있다. 최종적으로, PVC 가소제는 환경적으로도 우호적인 것으로 간주되지는 않는다.

시중의 알려진 색층 조성물은 단지 제한된 부류의 기재, 주로 PVC, 아크릴 및 우레탄에만 적합하다. 이들 기재는 불량한 가요성을 가질수 있으며, PVC는 환경적으로 바람직하지 않다.

따라서, 색층 조성물 및 그래픽 제품 모두에서 PVC-기재 물질(및 이와 관련된 용제 및 가소제)의 사용을 감소시키거나 배제시켜야할 실질적인 필요성이 존재한다.

[발명의 개요]

일반적으로, 본 발명은 기재, 상기 기재상에 배치된 하나이상의 색층, 및 상기 기재와 색층위에 놓인 보호 표면층을 포함하는 다층 그래픽 제품에 관한 것이며, 이때 상기 색층은 상기 표면층을 통해 가시적이다. 상기 색층은 공중합체성 결합제증의 착색제를 포함한다. 광범위하게, 상기 결합제는 올레핀 단량체(바람직하게 에틸렌)와, 펜던트 카복실 그룹을 갖는 제 2 단량체(바람직하게 아크릴산 는 메타크릴산)의 공중합 생성물을 포함한다. 상기 제 1 단량체는 상기 결합제의 99내지 70몰%(보다 바람직하게 91 내지 97몰%)를 차지하는 반면, 상기 제 2 단량체는 상응하게 1 내지 30몰%(보다 바람직하게 9 내지 3몰%)를 차지한다. 상기 공중합체성 결합제를 폴리우레탄 분산액과 같은 제 2 의 결합제로 보충할수도 있다.

유기 안료, 무기 안료, 금속(예를들어, 알루미늄) 박편, 진주광택 물질, 잉크 및 염료를 비롯한 다수의 착색제가 본 발명의 범위내에 유용하다.

그래픽 제품은 상기 그래픽 제품중에, 각각의 색층이 배치된 기재 및 임의의 다른 색층들에 대해 연속적이거나 불연속적일수 있는 다수개의 색층을 포함할수도 있다. 이러한 구조는 다착색된 그래픽 제품을 제공하는데 특히 적합하다.

색층(들)이 배치되는 기재는 중합체성 필름, 접착제 또는 제거성 순간 라이너와 같은 다양한 물질에 의해 제공될수 있다. 유용한 중합체성 필름 기재로는 알파-올레핀, 에틸렌-변형된 공중합체 및 삼원공중합체, 폴리우레판 및 고무상 중합체가 있다. 그러나, 올레핀/비닐 카복실레이트 공중합체의 이온중합체, 예를들어 에틸렌/아크릴산 및 에틸렌/메타크릴산 공중합체의 이온중합체가 바람직하다. 중합체성 필름기재를 포함하는 상기와 같은 구조물들도 그래픽 제품을 표면에 결합시키기 위해서는 접착제, 예를들어 감압성 점착제를 포함할수 있다.

보호 표면층은 그래픽 제품이 내부 표면 보호 특성을 갖도록; 즉 내부 세척액, 음식, 화장료등에 내성이도록 제조할수 있다. 내부 표면 보호 특성을 제공하는 표면층 물질의 예로는 방향족 디이소시아네이트와 폴리에테르 폴리올의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄-기재 물질이 있다.

한편으로, 보호 표면층을, 그래픽 제품이 풍화 및 화학적 노출에 대해 내성이 되도록 제조할수도 있다. 이점에 대해서, 지방족 디이소시아네이트와 폴리에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 또는 폴리아크릴산 폴리올의 반응 생성물과 같은 폴리우레탄-기재 물질이 바람직하다.

본 발명의 그래픽 제품을 자동차, 선박, 눈자동차, 간판등을 포함한 광범위하게 다양한 기재에 적용시킬수 있다.

[도면의 간단한 설명]

본 발명을 하기 도면을 참고로 보다 충분히 인식하게 될것이며, 상기 도면에서 유사한 참고 번호는 유사하거나 동일한 성분을 나타낸다. 도면에서:

제1도는 여러개의 선택적인 층을 나타내는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 한 실시태양의 확대 정면도이고;

제2도는 여러개의 선택적인 층을 나타내는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제 2 실시태양의 확대 정면도이다.

[바람직한 실시태양의 상세한 설명]

본 발명의 광범위한 태양으로, 다층 그래픽 제품은 기재, 상기 기재상에 배치된 색층, 및 상기 색층과 기재 모두 위에 놓인 투명한 보호 표면층을 포함한다. 상기 색층은 여러개의 독립적인 색층들을 포함할수 있으며, 표면층과 기재사이, 또는 표면층과 기재 모두의 아래에 배치될수 있다. 이러한 실시태양에서, 상기 기재는 일시적이거나 영구적일수 있다. 결과적으로, 상기 기재를 중합체성 필름, 접착층 또는 순간 라이너로서 다양화시킬수도 있다. 보호 표면층은 상기 그래픽 제품을 옥외 환경에 사용하기에 적합하도록 제조하거나, 또는 내부 용도에는 수요가 적은 것에 대해 디자인할수 있다. "투명한"이란 용어는 하부에 놓인 색층(들)의 외형으로 부터 표면층을 제거하지 않고서도 상기 표면층을 통해 상기 색층을 볼수 있음을 의미한다.

본 발명의 다수의 실시태양을 하기 설명 및 첨부된 도면을 참고로 보다 쉽게 이해하게 될 것이다. 도면에서, 제 1 도는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품(10)의 한 실시태양을 예시하며, 상기 예시된 실시태양은 다수개의 선택적인 요소들을 포함하며, 이는 하기에 보다 충분하게 설명될 것이다. 그래픽 제품(10)은 중합체성 필름층(16)과 같은 기재상에 배치된 제 1 색층(12) 및 제 2 색층(14)을 포함한다. 투명한 보호 표면층(18)이 필름층(16)과 색층(12) 및 (14) 모두위에 놓여있다. 그래픽 제품(10)은 접착층(20) 및 상기 접착제를 보호하는 제거성 순간이형 라이너(22)를 추가로 포함한다.

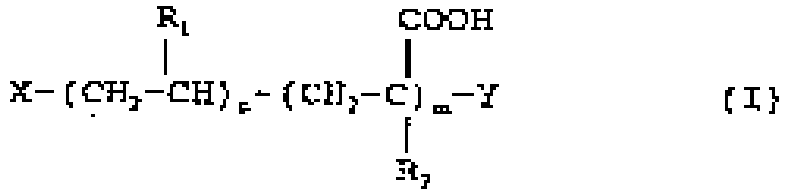
본 발명의 광범위한 실시태양으로, 색층(12) 및 (14)중의 단지 하나만이 필요하다. 그러나, 다수의 바람

직한 그래픽 제품에서, 하나이상의 색층이 바람직하며, 특히 다착색된 그래픽 제품이 요구되는 경우가 그러하다. 유사하게, 제 1 도가 2개의 색층(12) 및 (14)를 예시하지만, 본 발명이 그렇게 제한되는 것은 아니며, 본 발명에 따른 그래픽 제품들은 3개이상의 색층들을 포함할수도 있고, 이때 구체적인 갯수는 종종 목적하는 가시적인 외관, 제작 간편성, 비용등에 의해 지시된다.

더욱 또한, 각각의 색층은 상기가 배치된 기재 및 상기 제품중의 임의의 다른 색층들에 대해 연속적이거나 불연속적일수도 있다. 불연속적인 색층들은 다수개의 상이한 색층들을 동시에 볼수 있게하는 하나이상의 색층을 사용하는 구조에 특히 바람직하다.

일반적으로, 각각의 색층은 유사한 배합에 의해 제공될수 있다. 결과적으로, 본 발명에 유용한 색층의 조성에 대한 하기 논의는 색층(12) 및 (14)(뿐아니라 그래픽 제품에 포함될수 있지만 도면에는 별도로 예시하지 않은 다른 색층들)에 동등하게 적용된다.

본 발명에 유용한 색층은 결합제, 착색제 및 다양한 선택 성분들을 포함하는 수용액, 유화액 또는 분산액에 의해 제공될수 있다. 혼합물을 주로 연속상중의 물질의 입자 크기에 따라 수용액, 미세분산액, 미세유화액, 분산액 또는 유화액으로 분류한다. 결합제는 바람직하게 올레핀 단량체와, 펜던트 카복실 그룹을 함유하는 제 2 단량체의 공중합 생성물을 포함하는 공중합체성 결합제를 포함한다. 이들 공중합체성 결합제는 하기 일반식(I)을 갖는다:



{I}

상기식에서,

R_1은 H 또는 C_{1-6} 알킬 그룹이고;

R_2는 H, C_{1-6} 알킬 그룹, -CN, 에스테르 그룹 또는

R_3-COOH(여기에서 R_3 는 임의의 알킬 그룹이다)이고;

X 및 Y 는 독립적으로 올레핀 단량체의 잔기 또는 제 2 단량체의 잔기이고;

n 은 올레핀 단량체가 상기 공중합체성 결합제의 약 70 내지 99몰%를 제공하도록 선택된 수이고;

m 은 제 2 단량체가 상응하게 상기 공중합체성 결합제의 약 1 내지 30몰%를 제공하도록 선택된 수이다.

유리하게, 상기와 같은 물질은 하기 설명하는 바와 같은 제작잇점을 제공하는 고온 용융 접착 특성을 나타낼수도 있다. 결과적으로, 결합제로서의 이들 물질의 유용성은, 바람직하게 우수한 성질의 고온용융 접착 특성을 제공하도록 선택된 용융 지수에 의해 영향받을수 있다. 상기 용융 지수가 너무 높은 경우, 생성된 결합제는 너무 유연하고, 온도 내성이 감소될수도 있으며, 크리프 내성이 없을수도 있다. 다른 한편으로, 용융 지수가 너무 낮으면, 상기 결합제는 고온 용융 접착제로서 유용하기에는 너무 단단할수도 있으며 상기가 배치되는 기재에 우수한 결합을 형성할수 없을수도 있다. 이들 지침 범위내에서, 약 50내지 2000의 용융 지수(ASTM-1238-88에 의해 측정)가 바람직하며, 약 50내지 1500의 용융 지수가 훨씬 더 바람직하다(상기 용융 지수를 결합제의 함수로서 나타낸 반면, 착색제 또는 다른 물질의 첨가는 색층의 용융 지수를 상당하게 변경시키지 않을 것으로 예상된다. 따라서, 결합제의 용융 지수를 또한 색층의 용융 지수의 전체 지표로 간주할수도 있다).

가장 바람직한 공중합체성 결합제는 에틸렌 아크릴산 및 에틸렌 메타크릴산 공중합체이다. 이들 물질에서, 에틸렌 단량체는 바람직하게 상기 결합제의 약 91 내지 97몰%를 차지하는 반면, 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체(상기의 경우에)는 상응하게 약 3 내지 9몰%를 차지한다.

적합한 시판 공중합체성 결합제로는 대략 20중량%(9몰%)의 아크릴산 및 300의 용융 지수를 갖는 Adcote™-50T4938, 20중량%(9몰%)의 아크릴산 및 1,300의 용융 지수를 갖는 Adcote™-50T4990, 및 13중량%(7.5몰%)의 메타크릴산 및 60의 용융 지수를 갖는 Adcote™-562200이 있다. 이들 각 물질은 모톤 인터내쇼날(Morton International)사로 부터 입수할수 있다. 또한 마이카 코포레이션(Mica Corp.)으로 부터 시판되는 20중량%(9몰%)의 아크릴산 및 300의 용융 지수를 갖는 MICA™G-927도 유용하다.

시판되는 공중합체성 결합제는 전형적으로 상기 수지의 수성분산성을 개선시키기 위해서 카복실산 작용기가 염기로 중화된 염으로서 제공된다. 결과적으로, 상기 일반식(I)은 그의 염기성 염을 포함함은 물론이다. 카복실산 작용기의 중화에 유용한 염기로는 암모니아 및 다른 아민이 있다. 수산화 나트륨 및 수산화 칼륨도 또한 사용할수 있으나, 수분 민감성 및 금속 이온의 비-증발에 기인하여 덜 바람직하다.

상기 공중합체성 결합제를 추가의 제 2 결합제와 블렌딩하거나 또는 상기를 보충하여 색층의 인장 강도, 내열성 및 환경적 내후성뿐아니라, 상기 색층이 배치되는 기재에 대한 상기의 결합을 개선시킬수도 있다. 이점에 대해서 특히 유용한 것은 지방족 또는 방향족 플리이소시아네이트(바람직하게 디이소시아네이트)와, 폴리에테르 폴리올, 또는 보다 바람직하게 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리카보네이트 폴리올과 같은 활성 수소 함유 물질의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄 분산액이다. 상기와 같은 반응성 시스템은 또한 단쇄 디올(예: 1,4-부탄디올)및/또는 단쇄 디아민을 포함하여 중합체 특성을 개선시킬수도 잇다.

색층은 착색된(백색 및 흑색 포함) 형광성 유기 및 무기 안료; 금속 박편, 예를들어 알루미늄 박편; 진주광택 물질; 잉크; 염료등과 같은 착색제를 또한 포함한다.

선택적으로, 상기 공중합체성 결합제는 가교결합될수도 있다. 상기 결합제의 카복실 작용기를 공유 또는 이온 가교결합제로 가교결합시킴으로써 상기 색층의 다양한 물리적 특성이 유리한 영향을 받을수 있다. 예를들어, 가교결합 크기를 조절함으로써, 경도(즉, 모듈러스), 치수 안정성(온도 및 습도의 변화에 대하여), 고온 용융 접착 특성(예; 용융 온도), 인장 강도, 접착 및 내열성이 개선될수 있다.

유용한 공유 가교결합제는 전형적으로 다작용성 아지리딘, 다작용성 카보디이미드, 에폭사이드, 멜라민, 또는 이들 시약의 혼합물을 포함한다. 그러나, 상기 결합제는 바람직하게 1가 또는 다가 이온 가교결합제로 가교결합된다. 이온 가교결합이 바람직한데, 그 이유는 승온에서 이온 결합은 가역적으로 분리되어 색층이 기재에 열가소적으로 적층되기 때문이며, 이점에 있어서 상기 공중합체성 결합제의 고온 용융접착 특성이 유용하다.

이온 가교결합제는 바람직하게 금속 양이온, 예를들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 바륨, 티탄, 지르콘, 철, 알루미늄, 아연 및 다른 유사반응 금속들의 양이온을 기본으로 한다. 이들 가교결합제는 종종 수성분산성 염 또는 유기 금속 착체로서 공급된다. 염에서, 금속 양이온은 임의의 다수 양이온성 물질, 예를들어 클로라이드, 니트레이트, 설페이트, 보레이트, 포스페이트, 아세테이트, 옥타노에이트, 스테아레이트, 올리에이트, 및 메톡시 에톡시 에톡시 카보네이트 옥사이드 뿐아니라, 다른 유기 및 무기 음이온과 결합한다. 적합한 유기금속 착체에는 산화 아연, 이산화지르콘, 산화 망간, 산화 알루미늄, 및 산화 칼슘이 있다.

매우 바람직한 이온 가교결합제는 지르콘을 기본으로 하며, 여기에는 수산화 지르콘, 질산 지르콘, 이산화 지르콘, 규산 지르콘, 황산 지르콘, 탄산 지르콘, 아세트산 지르콘, 및 탄산 알모늄 지로콘이 있다.

가교결합제(이온 또는 공유)는 전형적으로 상기 공중합체성 결합제 100부당(phr) 약 0 내지 35부, 보다 바람직하게 0.05 내지 10phr, 가장 바람직하게 0.1 내지 4.5phr의 수준으로 포함된다.

색층에 혼입시킬수 있는 다른 임의의 첨가제로는 공용매, 계면활성제, 소포제, 산화방지제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 살충제등이 있다. 계면활성제는 색층을 기재에 적용시키기 전에 상기 결합제중 착색제의 분산성을 개선시키며, 상기 색층이 젖는 것을 개선 시킬수 있다.

제 1 도에 대해서, 그래픽 제품(10)은 기재를 또한 포함한다. 상기 나타내고 하기에 보다 상세하게 설명하는 바와 같이, 상기 기재는 다양한 형태를 취할수 있다. 제 1 도의 실시태양에서, 상기 기재는 그래픽 제품의 강도 및/또는 유연성을 향상시키는 중합체성 필름(16)을 포함한다. 중합체성 필름 기재를 제공하기에 적합한 물질에는 알파-올레핀, 예를들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이들의 블렌드 및 공중합체; 에틸렌 변형된 공중합체, 예를들어 에틸렌-비닐 아세테이트, 에틸렌-아크릴산, 에틸렌-메타크릴산, 에틸렌-메타크릴레이트, 및 이들 물질의 블렌드 및 혼합 중합체, 예를들어 에틸렌-메타크릴레이트-아클리산 삼원공중합체; 폴리우레탄; 폴리(비닐 클로라이드); 및 고무상 중합체, 예를들어 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 삼원공중합체, 고무 변형된 폴리올레핀(예: 에틸렌-프로필렌 고무, 열가소성 올레핀등), 및 스티렌-부타디엔 고무가 있다.

특히 바람직한 기재는 올레핀/비닐 카복실레이트 공중합체의 이온중합체, 예를들어 다양한 금속 양이온, 예를들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 아연, 알루미늄 및 칼슘의 양이온과 결합된 에틸렌-아크릴산 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체를 포함한다. 적합한 시판 이온중합체 수지로는 이. 아이. 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니에서 시판되는 Surlyn™ 계 물질이 있다.

제 1 도에 대해서, 그래픽 제품(10)은 선택적으로, 매우 바람직하게, 접착층(20)을 포함한다.
통상적으로, 접착층(20)은 그래픽 제품(10)을 표면(도면에 별도로 도시하지 않음)에 결합시킨다. 상기 나타낸 바와 같이, 필름층(16)도 또한 그래픽 제품(10)의 선택적인 요소이며, 제 1 도와 관련하여, 색층이 배치된 기재로서 나타내었다. 필름층(16)이 제공되지 않고 접착층(20)이 제공된 경우, 상기 접착층은 색층의 기재로서 작용할수도 있다.

접착층(20)은 그래픽 제품을 표면에 결합시키는데 통상적으로 사용되는 광범위하게 다양한 임의의 접착제에 의해 제공될수 있다. 감압성 접착제가 여기에 특히 유용하다. 아크릴, 천연 고무, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체를 기본으로 하는 접착제, 및 실리콘-기재 접착제, 예를들어 폴리디메틸실록산 및 폴리메틸페닐실록산을 사용할수 있다. 본 발명에 유용한 접착제에, 분쇄 유리, 이산화 티탄, 실리카, 유리 비이드, 왁스, 점착제, 저분자량 열가소성물질, 올리고머성 종들, 가소제, 안료, 금속 박편, 금속 분말등과 같은 첨가제를, 이들이 상기 그래픽 필름을 표면에 결합시키는 접착 능력에 실질적으로 불리한 영향을 미치지 않는 양으로 제공되는 한, 혼입시킬수도 있다.

기재에 적용되는 접착제의 표면을 영구적으로 결합시키기 전에 그래픽 제품의 재배치가 허용되도록 처리할수도 있다. 접착제 재배치능력은 다니엘슨(Danielson)등의 미합중국 특허 제 3,331,729 호에 예시된 바와 같이 상기 접착제 표면에 미세한 유리 기포층을 제공함으로써 성취될수 있다.

제 1 도에는 또한 전형적으로 그래픽 제품(10)을 표면에 적용시키기 전에 먼지 및 다른 오염물질들로 부터 접착층(20)을 보호하는 기능을 갖는 제거성 라이너(22)가 도시되어 있다. 유용한 라이너에는 실리콘 코팅된 종이 또는 중합체성 필름이 있다. 필름층(16) 및 접착층(20)이 제공되지 않는 경우, 라이너(22)는 색층(들)의 기재로서 작용할수도 있다.

제 1 도에 대해서, 투명한 보호 표면층(18)이 다양한 물질들에 의해 제공될수도 있으며, 이때 상기 물질은 주로 하부에 놓인 그래픽 제품층에 제공되어야 하는 보호정도에 따르며, 부수적으로 그래픽 제품의 특성에 따라 다르다. 예를들어, 옥외용으로 사용하고자 하는 그래픽 제품은 내후성, 내마모성 및 화학물질 노출 내성을 필요로 할수 있다. 내부용으로 사용하고자 하는 그래픽 제품은 덜 엄격한 조건에 노출될수있다.

일반적으로, 폴리우레판-기재 표면층이 유용하다. 폴리우레탄-기재 표면층은 폴리이소시아네이트 및 활성 수소 함유 물질의 반응 생성물을 포함한다. 지방족 및 방향족 폴리이소시아네이트를 사용할수 있다. 하기

논의되는 바와 같이, 지방족 폴리이소시아네이트는 외부용도로 바람직하고; 방향족 폴리이소시아네이트는 내부 용도로 바람직하다.

적합한 지방족 디이소시아네이트를 이소포론 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 비스-(4-이소시아네이토사이클로헥실)메탄, 및 1,4-사이클로헥실 디이소시아네이트중에서 선택할수 있다. 유용한 방향족 폴리이소시아네이트에는 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, p-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 및 나프탈렌 디이소시아네이트가 있다.

유용한 활성 수소 함유 화합물은 폴리에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 및 폴리아크릴산 폴리올 뿐아니라, 외부용도로 이들물질의 임의의 블렌드, 및 내부용으로 폴리에테르 폴리올을 포함한다.

폴리우레탄-기재 표면층을 제공하기 위한 반응성 시스템은 중합체 특성을 변경시키기 위해서 단쇄 디올(예: 1,4-부탄 디올) 및 단쇄디아민(예: 에틸렌 디아민)을 포함할수도 있다. 폴리우레탄 반응 생성물의 개념이 상기 물질의 존재를 포함함은 물론이다.

두부분의 용매-기재 폴리우레탄의 유용한 표면층을 제공한다. 통상적인 용매 시스템으로는 크실렌, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 글리콜 에테르,예를들어 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 디에틸렌 글리콜 에틸에테르 아세테이트 뿐아니라, 이들 물질의 블렌드 및 혼합물을 사용하는 것들이 있다.

그러나, 수성-기재 폴리우레탄 분산액이 바람직한데, 그 이유는 상기가 용매-기재 대응부분 보다 환경적으로 더 적합하기 때문이다. 수성-기재 폴리우레탄 분산액은 소량의 유기 공용매를 함유할수도 있다.

본 발명의 유용성을 갖는 폴리우레탄-기재 표면층은 폴리우레탄/아크릴산 수지 분산액 블렌드 및 폴리우레탄/수성 에폭시 블렌드를 포함한다. 상기 블렌드에서, 폴리우레탄 성분이 우세하며, 상기는 아크릴 또는 에폭시 성분의 분산된 도 또는 미세영역인 연속상을 제공한다. 상기 아크릴 또는 에폭시 성분은 전형적으로 상기 블렌딩된 표면층의 약 25 내지 30%이하로 제공된다.

옥외 환경에 유용한 표면층이 또한 내부용도로 사용될수도 있다. 그러나, 다양한 비-폴리우레탄-기재 보호 표면층도 또한 내부용으로 사용될수 있다. 이러한 물질에는 올레핀/비닐 카복실산 공중합체, 예를들어 에틸렌/아크릴산 및 에틸렌/메타크릴산 공중합체 뿐아니라, 공중합체가 다양한 금속 양이온, 예를들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 아연, 알루미늄 및 칼슘의 양이온과 결합된 상기 공중합체의 이온중합체성 변형물이 있다. Surlyn™ 계열의 이온중합체 수지가 적합한 시판 물질이다. 또한 유용한 것은 폴리에스테르(예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트),폴리올레핀(예: 폴리에틸렌), 에틸렌/비닐 아세테이트, 및 에틸렌/메틸아크릴레이트이다. 제 2 도에 대해서, 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품(24)의 두번째 실시태양이 도시되어 있다. 그래픽 제품(24)은 제 1 색층(12), 제 2 색층(14), 중합체성 필름층(16), 투명한 보호 표면층(18), 접착층(20)및 제거성 라이너(22)를 포함하며, 이들은 상기에 보다 충분히 개시되어 있다. 제 2 도의 구조물은 색층(12)및 (14)가 중합체성 필름층(16)의 위보다는 아래에 배치되어 있다는 점이 제 1 도의 구조물과 다르며, 이러한 구조물을 때로 "매몰 그래픽"이라 칭한다. 매몰 그래픽은 보호표면층(18)과 중합체성 필름층(16)이 모두 존재하기 때문에 제 1 도의 구조물에 비해 환경적 풍화, 화학물질 노출 및 마모성에 대해, 하부에 놓인 색층(12) 및(14)를 추가로 보호한다. 제 2 도에서, 필름층(16) 또는 접착층(20)을 색층이 배치된 기재로서 간주할수 있다.

본 발명의 다층 그래픽 제품을 다양한 접근방법으로 쉽게 제작할수 있다. 예를들어, 보호 표면층을 제조하고 제거성 라이너상에 주조할수 있다. 색층을 직접 코팅, 고온 이동 적층화 또는 스크린 인쇄에 의해 상기 표면층에 적용시킬수도 있다. 다수개의 색층을 포함하는 경우, 이들을 연속적으로 적용시킬수 있다. 상기 색층이 착색제로서 진주광택 물질 또는 금속 박편을 포함하는 경우, 고온 이동 적층화에 의해 색층을 적용시키는 것이 바람직하다.

한편으로, 색층 및 표면층을 직렬로 코팅시킬수도 있다. 직렬 코팅은 표면층을 코팅, 건조 또는 부분 건조시킨 다음 색층을 상도및 건조시키는 2단계 공정일수 있다. 또다른 직렬 코팅 공정은 표면층과 색층을 박막 유동 코터로 부터 동시에 코팅시킴을 포함한다. 이어서 접착제를 색층상에 코팅시키거나 또는 별도로 제거성 라이너상에 주조하고 색층에 이동 적층시킬수 있다.

더욱 또한, 제작 단계의 순서를 변화시킬수도 있다. 예를들어, 접착제를 제거성 라이너상에 주조하고 건조시킨 다음 색층으로 상도 시키거나 또는 상기 2개의 물질을 직렬 코팅시킬수도 있다. 이어서 표면층을 색층상에 코팅시키거나 , 분무시키거나 또는 스크린 인쇄시키고 건조시킬수 있다. 한편으로, 표면층을 색층에 적층시킬수 있다.

더욱 또한, 도면에 별도로 도시하지는 않았지만, 다층 그래픽 제품은 상기 구조물의 다른 인접층들 사이에 하나이상의 연결층을 포함할수도 있다. 연결층들을 결합시켜 결합이 불충분한 층들의 경우에 인접한 다른 층들과의 결합을 향상시킬수도 있다. 연결층 물질을 다층 그래픽 제품을 포함하는 미리 성형되거나 제공된 층들상에 코팅시키거나 또는 상기 제품을 제작하는 특정 수단에 따라 상기와 함께 동시압출 시킬수도 있다. 적합한 연결층 물질은 폴리프로필렌상에 그래프트된 말레산 무수물, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 폴리우레탄, 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 및 멜라민 아크릴 물질을 포함할수 있다.

한편으로, 상기 제품의 인접층들간의 결합을 코로나 방전 및 플라스마 노출과 같은 다양한 산소화 처리를 통해 증진시킬수도 있다. 이러한 경우에, 연결층의 추가의 포함은 불필요할수도 있다.

중합체성 필름층 기재를 포함하는 구조물에 대해서, 상기 필름층을 경우에 따라 주조, 압출, 캘린터링 또는 취입하고 연속적으로 초벌칠하거나 달리 처리하여 후속 적용된 층돌에 대한 결합을 개선시킬수도 있다. 색층(들)을 보호 표면층 및 접착제에서와 같이 코팅, 스크린인쇄 또는 이동 적층화시킬수 있다. 이들 제작 단계의 순서를 변화시킬수도 있다. 예를들어, 필름층을 미리 제공된 색층상으로 압출시킬수도 있다. 일반적으로, 색층을 이동 적층화와 관련시키는 제작 공정이 바람직한데, 그 이유는 상기가 색층 결합제의 고온 용융 접착 특성을 유리하게 이용하기 때문이다.

본 발명의 다층 그래픽 제품을 다수의 구조물에 적용시킬수도 있다. 이들 구조물은 편평하거나 또는 3차

원의 복합 외형 표면을 가질수도 있다. 상기 복합 표면에 적용시키는 경우, 그래픽 제품은 상기표면으로부터 탈층되거나 들려짐없이 일치되기에 충분히 유연할 필요가 있다. 실제의 필수적인 유연성은 주로 구조물 표면의 성질에 따를 것이다. 자동차 산업에서 접하게되는 일부 통상적인 구조물로는 범퍼 계기판, 필라 포스트, 락커 패널, 팬들 커버, 도어 패널, 트렁크 및 후드 덮개, 거울틀, 계기판, 플로어매트, 도어틀등이 있다. 그래픽 제품(10)은 전형적으로 제거성 이형 라이너(22)에 의해 통상적으로 보호되는 적찹층(20)을 포함한다. 그래픽 제품을, 상기 이형 라이너를 제거함과 동시에 상기 제품을 부드럽고 편평한 방식으로 적용시킴으로써 바람직하게 단일의 연속적인 동작으로 상기 구조물에 적용시킨다. 그래픽 제품을 편평하게 압착시켜 임의의 포집된 공기를 제거하고 하부에 놓인 기재와 우수한 접착 결합을 제공할수 있다.

본 발명에 따른 그래픽 제품을 자동차, 트럭, 오토바이, 기차, 비행기, 선박 및 눈자동차에 적용시킬수도 있다. 그러나, 본 발명은 차량에만 제한되지 않으며 옥외 및 옥내 환경 모두를 비롯한, 다층의 장식, 기능 또는 정보 그래픽 제품이 바람직한 어느곳에나 사용할수 있다. 경우에 따라, 본 발명을, 색층을 역반사 기재상에 형성시킴으로써 착색된 역반사 제품을 제공하는데 사용할수도 있다.

옥내용으로, 보호 표면층(18)을 그래픽 제품에 내부 표면 보호특성을 부여하도록 제조할수도 있다. 상기 나타낸 바와 같이, 방향족 디이소시아네이트 및 폴리에테르 폴리올의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄-기재 물질이 상기에 관해 유용하다. "내부 표면 보호 특성" 이란 손상 내성을 의미하며, 그래픽 제품이 실내 세척액, 음식, 화장료, 그리스, 오일 및 가소제와 접했을때 외관 또는 접착이 감지할 정도로 변화되지 않음을 의미한다.

표면층(18)의 적절한 제조에 따라, 그래픽 제품은 옥외 환경에 사용하기에 특히 적합하다. 상기와 같은 제품은 환경적인 풍화, 화학물질 및 마모 같은 매우 다양한 심한 열화 조건에 노출된다. 지방족 디이소시아네이트와 폴리에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 또는 폴리아크릴 폴리올의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄 기재 표면층이 상기 용도로 유용한데, 그 이유는 상기가 유연하면서 동시에 내후성, 화학물질 내성 및 내마모성을 제공하는 능력이 있기 때문이다.

하기 시험을 사용하여 옥외 환경, 특히 자동차와 관련된 환경에서 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 유용성을 평가할수 있다. 이들 시험은 주요 자동차 제작자들에 의해 채택되었거나 개발되었던 다수의 시험들과 유사하다. 그러나, 모든 시험을 통과하지 못하는 그래픽제품도 특정 최종 사용자에 의해 설정된 용도 및 기준의 필요요건에 따라 옥외용으로 여전히 적합할수도 있다. 또다른 기준을 하기에 나타내지 않는한, 그래픽 제품이 표면 열화, 과도한 수축, 탈층화, 테두리 들뜸, 광택 또는 색상 변화, 접착 손실, 및 균열 또는 잔금화를 비롯한 부당한 효과가 보이지 않는 다면, 상기 제품은 특정 시험에 통과된 것으로 간주한다. 필수적으로, 이들 시험의 결과는 다수 주관적이나, 이 시험들은 오랫동안 자동차 산업에서 외부 내구성을 특성화하는데 사용되어 왔으며 관찰결과는 인정되어온 표준들과 일치해야 한다.

각 시험에서, 그래픽 제품은 시험 기재에 상기 그래픽 제품의 샘플을 결합시키기 위해 감압성 접착제(전형적으로 약 25 내지 51 μm 두께)를 포함한다. 상기 시험 기재(상기 구조물중의 물질들은 채색되거나, 초벌칠되거나, 기타등등일수 있다)는 전형적으로 그래픽 제품의 최종 사용자에 의해 특정화되지만, 자동차 제작자에 의해 특정화된 어떠한 시험 기재도 사용될수 있다. 통상적으로, 시험 기재는 약 30.5cm x 10.2cm 크기이며, 그래픽 제품의 샘플은 하기 나타내는 것을 제외하고 8.9cm x 8.9cm이다. 일단 샘플을 시험 기재에 단단하게 적용시켰으면, 생성된 패널을 주변 조건(23±2℃, 50±5% 상대 습도(R.H.))하에서 24시간동안 예비처리한다. 모든 시험을 달리 나타내지 않는한 주변 조건하에서 수행한다. 더욱 또한, 모든 패널에, 상기 시험의 결론시 및 관찰 기록전에 24시간 주변 조건 회복 주기를 가한다.

하기 시험들을 무순으로 나타낸다.

[표면층 접착; 색층 접착]

표면층 접착 및 색층 접착을 동일한 시험 과정에 따라 평가할 수 있다. 일련의 11개의 평행선을 매 1mm 떨어져 색층 또는 표면층의 표면에 새긴다. 두번째 일련의 11개의 평행선을 매 1mm 떨어져 상기 첫번째 셋트에 수직으로 새겨 각각 약 1mm x 1mm 크기의 사각형 100개의 그리드를 만든다. 각각의 새겨진 선은 하부에 놓인 층에 손상을 주지않으면서 상기층을 완전히 침투할정도로 충분히 깊다. Scotch™표 테이프 #610(3M 캄파니)을 상기 그리드에 단단히 결합시키고 이어서 상기 패널에 대해 90° 각도로 잡아당김으로써 신속히 한번에 연속동작으로 제거한다. 접착율은 원래 100개 사각형의 남은 비율로서 측정되었다. 바람직하게 접착율은 95%이상, 보다 바람직하게 100%이다.

[가열 숙성]

패널을 공기 순환 오븐에서 80±2℃에서 168시간동안 노출시킨다.

[치수 안정성]

그래픽 제품 샘플은 기계적 대류 오븐에서 120±2℃에서 30분간 노출후에 세로방향으로 1.0%이하(보다 바람직하게 0.5%이하)의 수축을 나타낼수도 있다. 상기 샘플의 치수를 2.54cm x 20cm의 치수를 갖는 초기 샘플과 함께 노출 전 및 후에 측정한다.

[습윤 내성]

패널을 38±2℃ 및 99±1% R,H.에서 168시간동안 노출시킨다.

[열/환경 주기]

패널을 매 주기가 (i) 80℃에서 72시간, (ii) 38℃ 및 99±1% R.H.에서 24시간, (iii) -30℃ 에서 7시간, (iv) 38℃ 및 99±1% R.H.에서 17시간, (v) 80℃에서 7시간, (vi) 38℃ 및 99±1% R.H.에서 24시간, (vii) -30℃에서 17시간으로 이루어진 2회의 연속 주기에 노출시킨다.

[자갈 저항성]

일단 상기 개시된 열/환경 주기를 완료한 패널을 SAEJ400(1985년 1월, "표면 코팅제의 칩 내성에 대한 시험')에 따라 시험하고 상기 SAE J400 등급 규모를 사용하여 평가한다. 상기 시험 기재에 대한 필름 절단 흔적이 보이지 않아야 한다.

[내충격성]

패널을 -30℃에서 4시간동안 처리하고 이어서 가드너 충격 시험기로 2.4J에서 충격을 가한다.

[촉진된 풍화작용]

환경적 내후성(즉, 그래픽 제품이 본원에 사용된 용어와 같은 "내후성"인지의 여부)을 2,000시간의 촉진된 크세논 노출 풍화를 제공하는 SAE J1960(89년 6월, "조절된 조사 수 냉각된 크세논 아크 장치를 사용한 자동차 외장 물질의 촉진된(G-26 유형 BH)노출")에 따라 측정 할수 있다. 상기 시험은 340nm에서 2640kJ/m^2 의 에너지 노출을 사용하였다.

[내마모성]

본원에 사용된 용어와 같은 "내마모성"(또는 "마모 저항성")을 SAE J1847에 따라 헤드당 500g의 하중을 갖는 CS-17 마모 휠이 장착된 텔레딘 타버 마모기 (Teledyne Taber Abraser, Teledyne. Inc.)에 그래픽 제품을 가하여 평가할수 있다. 바람직하게, 상기 그래픽 제품은 1,000 주기후에 시험 기재에 대해 어떠한 마모도 나타내지 않는다.

[10일간의 수 침지]

패널을 10일간 31.5℃의 물에 침지시킨다. 색층과 표면층간의 탈층화(하기에서는 "표면층 탈층화"라 칭함)가 발생해서는 안된다. 또한 접착층과 접착되는 그래픽 제품 층간에 탈층화(하기에서는 "접착층 탈층화"라 칭함)가 일어나서도 안된다.

본 발명의 그래픽 제품을, 상기 제품이 하기 개시되는 염 분무, 연료 내성, 내산성 및 내용매성 시험을 통과하는 경우 본원에 사용된 용어와 같은 "화학물질 노출 저항성"으로서 (즉, 화학물질 내성을 갖는것으로서) 간주할수 있다.

[염 분무]

심한 염 분무 내성을 35℃에서 168시간동안 5% 염용액을 패널에 분무시킴으로써 측정한다.

[연료 내성]

패널을 60% 이소옥탄 및 40% 톨루엔을 포함하는 혼합물중에 매 침지사이에 5분 주변 조건 회복 주기로 5분간 지속적으로 3회 침지시킨다.

[내산성]

0.1N HCl 3방울을 샘플상에 놓고, 시계 접시로 덮고, 공기 순환 오븐에서 38℃에서 30분간 가열한다. 상기 패널을 냉각시키고 이어서 세정한다. 상기 패널을 산성화되지 않고 가열하지 않은 대조용 패널과 비교한다.

[내용매성]

그래픽 제품의 샘플(5.1cm x 12.7cm)을 아메리칸 어쏘시에이션 오브 텍스타일 케미스츠 앤드 칼러리스츠(American Association of Textile Chemists and Colorists, A.A.T.C.C.) 크록미터에 담고 하기 각각의 유체에 별도로 노출시킨다; (i) 전면유리 와셔액(이소프로판올/물 1:1 부피:부피), (ii) 부동액(예: 에틸렌 글리콜), (iii) 자동차 세제, (iv) 오일(SAE 20) 및 (v) #2 디젤 연료. 60초 침투 기간후에, 패널을 25주기동안 A.A.T.C.C. 시험 방법 8-1972, 습윤 크로킹 시험에 따라 문지른다.

본 발명을 하기 비제한적 실시예를 참고로 보다 충분히 이해하게 될 것이다.

[실시예 1 내지 8]

일련의 8개의 색층 조성물을 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 제조하였다. 실시예 1 내지 4 및 8의 색층이 기재상에 코팅시키기에 적합하다. 실시예 5 내지 7을 색층이 기재상으로 스크린 인쇄되도록 제조하였다. 코팅성 및 스크린 인쇄성 색층간의 차이는 주로 용매 시스템에 따라 다르다. 각각의 실시예에서, 성분들의 양은 중량%로 나타낸다.

[표 1a]

성 분	실시예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
에틸렌 아크릴산 공중합체 결합제 (모든 인터내쇼날사에서 시판하는 Adcote™ 50T4983)	77.6	69.1	71.4	20.0	65.2	0.0	55.1	51.5
에틸렌 메타크릴산 공중합체 결합제 (모든 인터내쇼날사에서 시판하는 Adcote™ 56220)	0.0	0.0	0.0	40.0	0.0	63.1	0.0	0.0
수성 폴리우레탄 분산액 (I.C.I.사에서 시판하는 Neorez™ XR-9679)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.5
알코올 지르콘 킬레이트 기포결합제 (바이더솔 엘레트롭사에서 시판하는 Zuccte™ 2C)	1.9	1.9	1.8	1.2	1.9	1.6	1.7	1.3
지방합성점[에어 프로덕츠사에서 시판하는 Surfynol™-104PA)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2
용매(부틸 셀로솔브)	1.0	1.0	0.5	0.0	1.0	0.0	1.5	1.0
용매(부틸 카르비톨)	0.5	0.5	0.5	0.0	1.5	0.5	1.0	0.7
용매(이스트만 케미칼스에서 시판하는 Texanol™)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0
자외선 흡수 안정제[시바 가이기사에서 시판하는 Tinuvin™-123)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
자외선 흡수 안정제[시바 가이기사에서 시판하는 Tinuvin™-1130)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
살충제(튜브이 케미칼스에서 시판하는 Troysan™-192)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
살진균제(튜브이 케미칼스에서 시판하는 Polyphase™-AF-1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[표 1b]

성 분	실시예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
소포제(BYK 케미에서 시판하는 Byk™-024)	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9
증화제(엥거스 케미칼에서 시판하는 Aep™-95)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
흑색 안료(펜 칼라에서 시판하는 Aqualour™LK-20)	14.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
청색 안료(펜 칼라에서 시판하는 Aqualour™UB-17)	0.0	22.3	0.0	0.0	0.0	22.4	0.0	0.0
백색 안료(펜 칼라에서 시판하는 Aqualour™LK-01)	0.0	0.0	21.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
자색 안료(펜 칼라에서 시판하는 Aqualour™UR 16)	0.0	0.0	0.0	25.5	0.0	0.0	25.0	0.0
녹색 안료(펜 칼라에서 시판하는 Aqualour™LG 19)	0.0	0.0	0.0	0.0	21.1	0.0	0.0	23.0
진주광택 물질(펜 컴파니에서 시판하는 Mearlin™ Fire Blue 139V)	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
진주광택 물질(펜 컴파니에서 시판하는 Mearlin™ Super Red 439Z)	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0
진주광택 물질(펜 컴파니에서 시판하는 Mearlin™ Super Green 839V)	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0
최종 색상	흑색	진주빛 청색	백색	진주빛 자색	진주빛 녹색	청색	진주빛 자색	진주빛 녹색
고형분 함량(중량%)	28.5	31.5	35.3	28.0	30.8	29.8	28.0	31.4
휘발성 유기 탄소 함량(%)	3.5	3.5	3.0	10.0	4.5	10.5	4.5	4.2

[표 1c]

성 분	실시예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
안료/결합제 비율(안료 부/건합제 100부)	23.2	43.9	54.6	34.8	41.6	43.2	34.8	44.6

[실시예 9]

실시예 9는 외장용으로 사용하고자 하는 그래픽 제품용으로 적합한 바람직한 수성 폴리우레탄 기재 표면층 조성물을 개시한다.

성분	부
Neorez™ XR 9679(ICI사의 수성 폴리우레탄 분산액)	78.4
Neorez™ XR 9649(ICI사의 수성 폴리우레탄 분산액)	8.9
자외선 조사 안정제(시바-가이기사의 Tinuvin™-123)	0.3
자외선 조사 흡수제(BASF사의 Uvinol™ 539)	1.0
용매(푸탄 키르비톨)	9.5
Triton™ GR 7M(유니온 카바이드 사의 유동제)	0.3
Neoryl™ CX-100(ICI사의 가교결합제)	1.6

[실시예10]

실시예 10은 청색층 및 감압성 접착제위에 놓인 투명한 폴리우레탄 기재 보호 표면층을 포함하는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 개시한다. 실시예 9의 조성물을 주조 라이너상의 습윤 코팅시키고 200° F(93℃)에서 2분간 건조시키고, 이어서 250° F(121℃)에서 2분, 이어서 300° F(149℃)에서 2분간 건조시켜 1밀(25㎛) 두께의 폴리우레탄 기재 표면층을 수득하였다. 이어서 실시예 2의 색층 조성물을 상기 표면층상으로 습윤 코팅시키고 150° F(66℃)에서 2분간 건조시키고, 이어서 200° F(93℃)에서 2분, 이어서 250° F(121℃)에서 2분간 건조시켜 1밀(25㎛) 두께의 청색층을 수득하였다. 실리콘 이형 라이너상에 미리 코팅시킨 25㎛ 두께의 아크릴레이트 감압성 접착제를 한쌍의 닙 롤러를 사용하여 색층에 이동 적층시켰다. 상기 색층을 18cm/초의 선속도에서 총 500J/초의 힘으로 미리 코로나 방전 처리시켰다. 이어서 상기 색층을 멜라민 아크릴로 초벌칠하였다. 본 실시예에서, 접착층은 색층이 보호 표면층에 처음 적용된 것처럼 배치된 기재를 제공한다.

[실시예11]

실시예 11은 감압성 접착층, 상기 접착층상에 배치된 제 1 및 제 2 색층, 및 상기 색층위에 놓인 투명한 폴리우레탄 기재 보호 표면층을 포함하는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 개시한다. 보다 구체적으로, 감압성 아크릴레이트 접착제를 약 25㎛의 건조두께로 이형 라이너상에 코팅시켰다. 이어서 실시예 3의 색층 조성물을 상기 접착제상에 코팅시키고 150° F(66℃)에서 2분간 건조시키고, 이이서 200° F(93℃)에서 2분, 이어서 250° F(121℃)에서 2분간 건조시켜 1밀(25㎛) 두께의 건조한 백색층을 수득하였다.

이어서 실시예 6의 색층 조성물을 초음파 가습기 및 157메쉬 스크린을 사용하여 상기 백색층상에 스크린 인쇄하여 청색 및 백색의 체커판 패턴을 수득하였다. 상기 스크린 인쇄된 색층을 175° F(79℃)에서 2분간 건조시키고, 이어서 250° F(121℃)에서 2분간 건조시켰다. 이어서 실시예 9의 폴리우레탄 기재 표면층 조성물을 미리사이징시킨 아크릴레이트 코팅된 주조 라이너상에 코팅시키고 200° F(93℃)에서 2분간 건조시키고, 이어서 250° F(121℃)에서 2분, 이어서 300° F(149℃)에서 2분간 건조시켜 1밀(25㎛) 두께의 투명한 보호층을 수득하였다, 이어서 상기 표면층을 약 225 내지 275° F(107 내지 135℃)의 온도 및 가압하에서 상기 색층에 적층시켰다.

[실시예 12]

실시예 12는 감압성 접착층, 상기 접착층상의 중합체성 필름층, 상기 필름층상의 제 1 및 제 2 색층, 및 상기 색층위에 놓인 투명한 보호 표면층을 포함하는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 개시하며, 완성된 제품을 실질적으로 제 1 도의 구조를 갖는다. 중합체성 필름층은 중합체 필름 수지 제조자가 권장하는 것과 유사한 자외선 조사 안정제 패키지를 함유하고 한쌍의 자외선 조사 흡수제, 장애아민 광안정제 및 산화방지제를 포함하는 1 내지 2밀(25 내지 51㎛)두께의 압출된 Surlyn™-1705 이온중합체 수지로 이루어졌다. 이어서 상기 중합체 필름을 18cm/초의 선속도에서 총 500J/초의 힘으로 코로나 방전 처리하였다. 이이서 상기를 25㎛ 두께의 아크릴레이트 감압성 접착제에 적층시켰다.

이어서 실시예 2의 색층 조성물을 접착제를 갖지 않는 중합체 필름층의 표면상에 코팅시키고 150° F(66℃)에서 2분간 건조시키고, 이이서 200° F(93℃)에서 2분, 이어서 250° F(121℃)에서 2분간 건조시켜 1밀(25㎛)두께의 청색 층을 수득하였다. 이어서 실시예 5의 진주광택 녹색층 조성물을 초음파 가습기 및 157메쉬 스크린을 사용하여 체커판 패턴으로 제 1 색층상에 스크린 인쇄시켰다. 이어서 상기 색층을 실시예 11의 스크린 인쇄된 색층에 대한 프로파일을 사용하여 건조시켰다. 이어서 실시예 9의 투명한 폴리우레탄 기재 보호 표면층을 실시예 10의 공정을 사용하여 미리사이징시킨 아크릴레이트 주조 라이너상에 주조시키고 건조시키고, 스크린 인쇄된 색층에 적층시켰다.

[실시예 13]

실시예 13은 실시예 11에 개시된 것과 유사하나 폴리우레탄 기재의 투명한 보호 표면층을 실시예 12에 개시한 바와 같은 51㎛ 두께의 압출된 Surlyn™-1705 필름에 의해 제공된 표면층으로 대체시킨 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 개시한다. 상기 Surlyn™보호 표면층을 폴리우레탄 기재 표면층에 대해 실시예 11에 개시된 방식으로 스크린 인쇄된 색층에 적층시켰다. 본 실시예의 그래픽 제품은 내후성, 내

마모성 및 화학물질 내성의 필요요건이 덜 요구되는 내장용으로 특히 매우 적합하다.

[실시예 14]

실시예 14는 제 2 도에 예시된 구조를 필수적으로 갖는 본 발명에 따른 매몰된 다층 그래픽 제품의 제조를 개시한다. 보다 구체적으로, 실시예 13의 다층 그래픽 제품을 상기층에 대한 실시예 11의 공정을 사용하여, 폴리우레탄 기재의 투명한 보호 표면층을 적용시켜 제조하였다. 상기 폴리우레탄 기재의 보호 표면층을 Surlyn™중합체 필름층에 적용시켰다. 에틸렌 아크릴산 초벌칠(Adcote™-50T4983)을 상기 표면층과 중합체 필름층사이에 제공하였다.

[실시예 15]

실시예 15는 폴리우레탄 기재의 투명한 보호 표면층을 색층상에 습윤 코팅(적층시키기 보다는)시킨 것을 제외하고 실시예 12에 개시된 구조를 갖는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 예시한다. 상기 습윤 코팅된 보호 표면층을 200° F(93℃)에서 2분간 건조시키고, 이어서 250° F(121℃)에서 4분간 건조시켜 1밀(25μm)의 건조 두께를 수득하였다.

실시예 10, 12 및 15의 다층 그래픽 제품을 외장용도에 대한 유용성을 측정하기 위해서 상술한 다양한 시험을 실시하였다. 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

시험	실시예 10	실시예 12	실시예 15
표면층 접착	통과	통과	통과
색층 접착	NT	통과	통과
밀 문모	통과	통과	통과
인쇄 내성	통과	통과	통과
가솔린 내성	통과	통과	통과
10일간의 수 침지:			
표면층 단층	통과	통과	통과
접착층 박층	통과	통과	통과
최소 이상성	통과	통과	통과
가열 수성	통과	통과	통과
내신성	통과	통과	통과
자갈 저항성	통과	통과	통과
내마모성	통과	통과	통과
내충격성	통과	통과	통과
내습윤성	NT	통과	통과
열/한경 주기	NT	통과	통과
촉진된 풍화작용	*	*	*

NT = 시험 안됨

* 대략 1,000시간이상의 촉진된 풍화작용에서는 데이타를 얻을수 없음. 그래픽 제품은 1,000시간 후에도 파손되지 않았다.

[실시예 16]

실시예 16은 감압성 접착층, 상기 접착창상의 중합체성 필름층, 상기 필름층상의 백색층, 및 그위에 놓은 투명한 보호 표면층을 포함하는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 개시한다. 보다 구체적으로, 실시예 12의 중합체성 필름층을 18cm/초의 선속도에서 총 500J/초의 힘으로 코로나 방전처리하고 25μm 두께의 아크릴레이트 감압성 접착제에 적층시켰다. 실시예 3의 색층 조성물을 접착제를 갖지 않는 중합체 필름층의 표면상에 습윤 코팅시키고 150° F(66℃)에서 2분간 건조시키고, 이어서 200° F(93℃)에서 2분, 이어서 250° F(121℃)에서 2분간 건조시켜 1밀(25μm) 두께의 백색층을 수득하였다. 실시예 9의 투명한 폴리우레탄 기재 보호 표면층을 상기 백색층상에 습윤 코팅시키고 200° F(93℃)에서 2분, 이이서 250° F(121℃)에서 4분간 건조시켜 1밀(25μm)의 건조 두께를 수득하였다.

[실시예 17]

실시예 17은 백색층을 실시예 2의 청색 진주광택 색층 조성물로 대체시킴을 제외하고 실시예 16에 개시된 구조를 갖는 본 발명의 다층 그래픽 제품의 제조를 개시한다. 더욱또한, 실시예 9의 투명한 폴리우레판

기재 보호 표면층을 초음파 가습기하에서 60 메쉬 스크린을 사용하여 색층상에 스크린 인쇄시키고 200℃에서 30분간 건조시켰다.

[실시예 18]

실시예 18은 감압성 접착층, 상기 접착층상의 중합체성 필름층, 상기 필름층상의 녹색 지주광택 색층, 및 그위에 놓인 투명한 폴리우레탄 기재 보호 표면층을 포함하는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 개시한다. 보다 구체적으로, 실시예 9의 표면층 조성물을 주조 라이너상에 코팅시키고 200° F(93℃)에서 2분간 건조시키고, 이어서 250° F(121℃)에서 2분, 이어서 300° F(149℃)에서 2분간 건조시켜 1밀(25㎛) 두께의 폴리우레탄 기재 표면층을 수득하였다. 이어서 실시예 5의 녹색 진주광택 색층 조성물을 상기 표면층상에 습윤 코팅시키고 150° F(66℃)에서 2분, 이어서 200° F(93℃)에서 2분, 250° F(121℃)에서 2분간 건조시켜 1밀(25㎛) 두께의 색층을 수득하였다. 상기 중합체성 필름층은 가압 및 약 225 내지 275° F(107 내지 135℃)의 온도에서 색층에 적층된 안정제 패키지를 함유하지 않는 1 내지 2밀(25 내지 51㎛)두께의 압출된 Surlyn™-1706 이온중합체 수지를 포함한다. 상기 중합체 필름층의 노출면을 18cm/초의 선속도에서 총 500J/초의 힘으로 코로나 방전처리하고 25㎛ 두께의 아크릴레이트 감압성 접착제에 적층시켰다.

[실시예 19]

실시예 19는 녹색 진주광택 색층을 실시예 1의 흑색층 조성물로 대체시킴을 제외하고 실시예 18에 개시한 구조를 갖는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 개시한다.

실시예 16 내지 19의 다층 그래픽 제품에 상술한 바와 같이 2,000시간의 촉진된 풍화작용을 가하였다. 각각의 필름이 통과되었다.

[실시예 20]

실시예 20은 실시예 11과 관련되었지만 다수의 예외를 갖는 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 예시한다. 먼저, 실시예 3의 색층 조성물을 실시예 8의 색층 조성물로 대체시키고 3단계의 건조 주기중 처음 단계를 2분보다는 3분으로 하였다. 또한, 실시예 6의 색층 조성물을 실시예 7의 색층 조성물로 대체시켰다.

실시예 20의 다층 그래픽 제품을 상술한 다수의 시험을 실시하였다. 본 실시예의 그래픽 제품은 표면층 접착, 자갈 저항성 및 -30℃ 내충격성 시험은 통과하였지만, 첫번째 색층으로 부터 표면층이 탈층되고 접착층이 두번째 색층으로 부터 탈층되기 때문에 10일간의 수 침지 시험은 실패하였다.

[실시예 21]

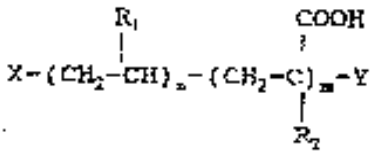
실시예 21은 실시예 20에 개시한 구조를 가지거나, 폴리우레탄 기재의 투명한 보호 표면층을 색층상 습윤 코팅(적층시키기 보다는)시킴을 제외하고 본 발명에 따른 다층 그래픽 제품의 제조를 예시한다. 상기 습윤 코팅된 보호 표면층을 200° F(93℃)에서 2분 및 250° F(121℃)에서 4분간 건조시켜 1밀(25㎛)의 건조 두께를 수득하였다.

첨부된 특허청구범위로 한정되는 본 발명으로 부터 이탈됨없이 상술한 설명 및 도면으로 부터 다양한 변화 및 수정이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기재, 상기 기재상에 배치된 하나이상의 색층, 및 상기 기재와 색층위에 놓인 보호 표면층을 포함하고, 상기 표면층을 통해 상기 색층을 볼수 있는 다층 그래픽 제품에 있어서, 상기 색층이 올레핀 단량체와, 펜던트 카복실 그룹을 갖는 제 2단량체의 공중합 생성물을 포함하는 하기 일반식(그의 염기성 염포함)의 공중합체성 결합제중에 착색제를 포함하는 제품:



상기식에서,

R_1은 독립적으로 H 또는 C_{1-6} 알킬 그룹이고;

R_2 는 H, C_{1-6} 알킬 그룹, -CN, 에스테르 구룹 또는 R_3-COOH(여기에서 R_3 는 임의의 알킬 그룹이다)이고;

X 및 Y 는 독립적으로 올레핀 단량체의 잔기 또는 제 2 단량체의 잔기이고;

n은 올레핀 단량체가 상기 결합제의 70 내지 99몰%를 제공하도록 선택된 수이고;

m 은 제 2 단량체가 상응하게 상기 결합제의 1 내지 30몰%를 제공 하도록 선택된 수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, n이 올레핀 단량체가 상기 결합제의 91 내지 97몰%를 제공하도록 선택된 수이고; m이 제

2 단량체가 상응하게 상기 결합제의 약 9 내지 3몰%를 제공하도록 선택된 수인 다층 그래픽 제품.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 색층이 50내지 2000의 용융 지수를 갖는 다층 그래픽 제품.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 올레핀 단량체가 에틸렌이고, 상기 제 2 단량체가 아크릴산 또는 메타크릴산인 다층 그래픽 제품.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 공중합체성 결합체가 폴리우레탄 분산액과 블렌딩되거나 또는 상기 분산액으로 보충된 다층 그래픽 제품.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 결합제가 금속 양이온 함유 이온성 가교결합제와 가교결합된 다층 그래픽 제품.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 가교결합제가 지르콘 이온을 포함하는 다층 그래픽 제품.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 기재가 알파-올레핀 에틸렌-변형된 공중합체 및 삼원공주합체, 폴리우레탄, 및 고무상 중합체로 이루어진 그룹중에서 선택된 물질로 부터 형성된 다층 그래픽 제품.

청구항 9

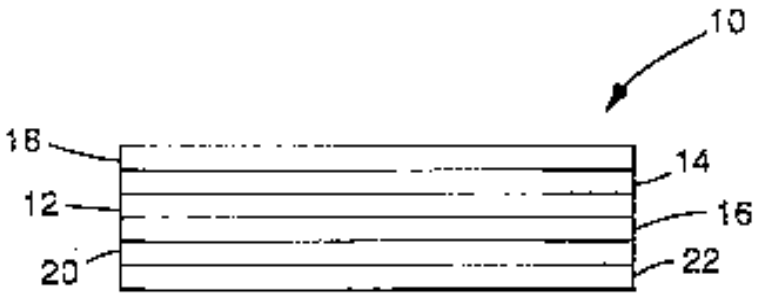
제8항에 있어서, 상기 기재가 에틸렌/아크릴산 공중합체 또는 에틸렌/메타크릴산 공중합체의 이온중합체인 다층 그래픽 제품.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 보호 표면층에 폴리우레탄-기재물질인 다층 그래픽 제품.

도면

도면1



도면2

