

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B32B 27/06  
B32B 27/20  
B32B 27/00  
B32B 7/02

(45) 공고일자 1999년04월01일  
(11) 등록번호 특0182799  
(24) 등록일자 1998년12월14일

(21) 출원번호	특 1991-022189	(65) 공개번호	특 1992-011711
(22) 출원일자	1991년 12월 05일	(43) 공개일자	1992년 07월 24일
(30) 우선권주장	7/624, 195 1990년 12월 06일 미국(US)		
(73) 특허권자	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 컴퍼니 게리 리 그리스월드		
(72) 발명자	미합중국 미네소타 55144-1000 세인트 폴 3엠 센타 리 알프레드 퍼벨카 미합중국 미네소타 55144-1000 세인트 폴 3엠 센타 데이비드 메닉스 번즈 미합중국 미네소타 55144-1000 세인트 폴 3엠 센타 레이몬드 패트릭 존스톤 미합중국 미네소타 55144-1000 세인트 폴 3엠 센타 에드워드 에스. 신배취 미합중국 미네소타 55144-1000 세인트 폴 3엠 센타 나영환, 도두형		
(74) 대리인	나영환, 도두형		

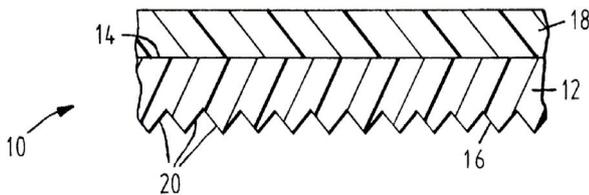
심사관 : 이희명

(54) 영속적인 형광성 제품

요약

본 발명은 자외선 가리기 스크린 층과 규정된 중합체 매트릭스 중에 용해된 규정된 일광 형광 염료를 함유한 칼라층을 포함하는 형광성 물품에 관한 것이다. 이 물품은 영속적인 형광성과 햇빛 노출에 대한 분해 내성을 갖는다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

영속적인 형광성 제품 (article)

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 특징의 역반사성 구체에의 일부를 나타낸 단면도.

제2도는 본 발명의 또 다른 역반사성 구체에의 일부를 나타낸 단면도.

제3도는 본 발명의 또 다른 역반사성 구체에의 일부를 나타낸 단면도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 영속적 형광성을 지닌 제품에 관한 것으로서, 이중 한 구체에는 특히 영속적 형광성을 나타내는 역반사성 시이팅에 관한 것이다.

역반사성 표지(signs)는 고도의 야간 가시성 때문에, 도로상의 안전 표지 및 안내 표지용으로 널리 사용되어 왔다. 이러한 표지의 주간 가시성을 향상시키기 위해, 역반사성 뿐만 아니라 형광성을 갖는 표지를

제조하자는 제안이 있었다. 미국 특허 제 3,830,682호 (로우랜드)에는 형광염료, 예를 들어 로다민 및 형광 염료가 혼합된 입방체-모서리형의 역반사성 시이팅(sheeting)이 개시되어 있다. 이로써 제조된 표지는 형광성 주위 외관 및 밝은 유색의 역반사성을 제공한다.

역반사성 형광 시이팅이 갖는 문제점은, 옥외의 직사광선을 받는 등 햇빛에 비교적 적절히 노출되는 경우에 시이팅의 형광성이 감성된다는 점이다. 많은 형광 염료는 색이 바래거나 무색화가 된다. 이러한 형광성의 손실에 따르면, 표지의 역반사성 외관이 변화될 뿐 아니라 시이팅의 주위 색상이 퇴색됨으로써, 표지의 효율성이 손상되고 이의 안전성 면에서의 효율도 경감된다. 일부 경우에는, 6달 정도의 단기간 동안에도 이러한 감성이 이루어질 수 있다.

미국 특허 제 3,830,682호 (로우랜드)에는, 로다민 및 형광성 염료와 같은 형광 염료와 합성 플라스틱 수지를 포함하는 역반사성 제품이 개시되어 있다.

일본 공개 번호 제 2-16042호 (출원 번호 제 63-165914호 ; 고시지외 다수)에는, 차단층과 형광 착색제 함유층을 포함한 형광성 제품이 개시되어 있는데, 이때 스크린층은 한정된 범위의 빛을 투과시킨다. 상기 '682호 특허에 의하면, 상기 스크린층은 370nm에서 30% 이상 및 340nm에서 20% 미만의 투과도를 지녀야만 한다. 또한 상기 '682호 특허에는 착색제로서 임의의 형광성 착색제를 사용할 수도 있으며, 착색된 층의 결합제 또는 기재는 결정적인 제한이 없음이 개시되어 있다.

본 발명은, 형광성의 영속성이 상당히 향상된 제품, 다시 말하면 심지어 직사광선에 장기간 노출되어도 제품의 형광 특성이 예상보다 길게 유지되는 제품을 제공한다. 일광, 즉 바닥 수준의 태양 방사선은, 파장이 약 290nm 내지 가시광선 범위내인 전자기 방사선을 포함한다.

간략히 요약하면, 본 발명의 형광성 제품은 제1면과 제2면을 가진 칼라층과 상기 칼라층의 제1면에 배치된 차단층을 포함하며, 이때 a) 상기 칼라층은 규정된 중합체 기재 중에 용해된 규정된 형광성 염료를 포함하며; b) 상기 차단층은 가시광선을 거의 투과시키며 이 층에 입사되는 자외선의 대부분을 차단하는 수단을 포함한다.

상기 칼라층과 차단층은 규정된 방식으로 배열된 별도의 층이거나, 직접적으로 또는 중간 접착제층을 통해 적층될 수 있다.

특히 유용한 구체예에 있어서, 상기 제품은 역반사성이고, 칼라층은 거의 투명하며, 제2면, 즉 이면상에 형성된 역반사성 부재를 가지거나, 또는 그것의 제2면상에 배치된 역반사성 부재를 포함한 역반사성 베이스(base) 층을 지닌다.

제1도는 제1면, 즉 전면(14)과 제2면, 즉 이면(16)을 갖는 칼라층(12)과 제1면(14)상에 배치된 덧층 또는 차단층(18)을 포함하는 본 발명의 대표적인 형광성 제품(10)을 나타낸 것이다. 설명된 구체예에서, 차단층(18)은 칼라층(12)에 직접적으로 적층된다. 형광성 제품(10)은 역반사성이며, 칼라층(16)은 그것에 형성된 역반사성 부재(20), 예를 들면 입방체-모서리형의 역반사성 부재를 가진다.

제2도는 제1면(34)과 제2면(36)을 가진 칼라층(32), 및 제1면(34)상에 배치된 차단층(38)을 포함하는 또 다른 대표적인 형광성 제품(30)을 나타낸 것이다. 설명된 구체예에서, 차단층(38)은 중간 접착제층(33)에 의해 칼라층(32)에 결합된다. 제품(30)에 역반사성을 제공하기 위해, 역반사성 베이스 시이트(42)를 중간 접착제 층(40)을 통해 제2면(36)에 결합시켰다.

본 발명의 제품의 칼라층은 규정된 중합체 기재중에 용해된 규정된 주광 형광 염료를 포함한다.

중합체 기재는 보통 가시광선에 거의 투명한 것이 바람직하며, 특히 염료에 의해 방출되는 파장의 빛과 상기 염료가 형광성을 띠게하는 파장의 빛에 투명한 것이 바람직하다. 상기 중합체 기재는 하기 중합체 중 하나 이상중에서 선택된다 : 폴리 카르보네이트, 폴리아크릴 이미드, 폴리에스테르 또는 폴리스티렌. 상기 칼라층이 이것에 형성된 반사성 부재(예, 입방체-모서리형의 반사체)를 가지는 구체예에 있어서, 폴리카르보네이트는 폴리에스테르보다 치수 안정성이 보다 크기 때문에 통상적으로 바람직하다. 상기 기재는 상기 지시된 중합체중 하나를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 단일 중합체 기재 물질로 제조된 칼라 층은 보통, 2개 이상의 중합체의 상당부, 예를 들면 각각 5중량 % 이상으로 제조된 칼라 층보다 더 투명한 경향이 있다. 그러나, 거의 혼화될 수 있는 2개 이상의 거의 투명한 중합체의 혼합물은 대개 투명하므로 본 발명에 사용할 수 있다.

주광 형광 염료, 즉 가시광선의 파장에 노출시켰을 때 가시광선을 방출하는 형광 염료는 다음중에서 선택된다 : 티오크산텐 염료, 티오인디고이드 염료, 벤족사졸 쿠마린 염료, 또는 페릴렌 이미드 염료. 필요하다면, 이들 염료의 배합물을 사용할 수도 있다.

일반적으로, 칼라층은 약 0.01 내지 약 1.0, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.3 중량 %의 염료를 포함한다. 염료를 이보다 소량 함유한 칼라층은 원하는 정도의 밝은 형광도를 나타내지 못한다. 그러나 당업자들은 알 수 있듯이, 명시된 염료 량을 함유한 보다 두꺼운 칼라층은 일반적으로 동일한 염료량을 함유한 얇은 칼라층 보다 더 밝은 형광성 및 더 진한 색을 나타낸다. 다량의 형광 염료를 함유한 칼라층은 자체-퀀칭(quenching) 현상을 나타낼 수 있다. 칼라층의 초기 형광밝기 및 외관이 거의 동일한 본 발명의 2개 실시태양에 있어서, 제1칼라층은 비교적 소량의 염료를 함유한 비교적 두꺼운 두께로 제조되고, 제2칼라층은 비교적 다량의 염료를 함유한 비교적 얇은 두께로 제조되며, 소량의 염료를 함유한 칼라층은 나머지 칼라층에 비해 형광의 영속성이 우수하다. 그러나 이들 두 구체예는 예상했던 바 보다 더 우수한 형광 내구성을 나타내 보였다.

일부 경우, 칼라 층 염료의 주성분은 티오크산텐, 티오인디고이드, 벤족사졸 쿠마린, 및/또는 페릴렌 이미드 염료이다. 그러나 그외의 경우에는, 칼라 층은 형광제품의 색상과 외관을 조절하기 위한 목적으로, 전술된 염료 이외에도 안료와 같은 착색제 또는 기타 염료를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 폴리카르보네이트는 통상 연노랑색 외관을 가지며, 소량, 예를 들어 약 0.01 중량% 이하의 착색제 [중중 염색제로 칭함]가 혼합되면, 거의 무색 또는 투명한 (water white) 외관을 지니게 된다. 상기된 것들 이외의 염료

는 보통 원하는 영속적인 형광성을 나타내지 않기 때문에, 칼라층은 이들 염료를 기껏해야 제한된 양으로 함유할 것이며, 이 염료를 다량 함유하는 칼라층은 햇빛에 장기간 노출시켰을 때 유해한 영향을 받는다. 필요에 따라, 비-형광성 염료 또는 안료를 사용할 수도 있지만, 그러한 염료는 전술한 주광 형광 염료의 형광특성이나 형광 제품의 전체적인 외관을 바람직하지 않게 저해하지 않도록 선택해야만 한다. 역반사성 제품의 경우에는, 사용된 비-형광성 염료 또는 안료가 칼라층의 투명성을 바람직하지 않게 손상시키지 않아야 한다.

상기 제품이 역반사성 시이팅인 일부 구체예에서, 칼라층의 두께는 보통 약 2 내지 25μm(50내지 625μm)인데, 이는 이 두께하에서 특히 역반사성 구체예의 가격과 특성이 유용하게 균형을 이루기 때문이다. 그러나 필요하다면, 이 범위 밖의 두께를 가진 칼라층을 본 발명에 따라 제조할 수도 있다.

차단층은 칼라 층의 제1면 또는 전면에 배치되어 상기 제품에 입사되는 자외선으로부터 칼라층을 차폐시킨다. 상기 면은 노출되므로 형광성을 지니는 것이 바람직하다. 역반사체 구체예의 경우, 이 면은 역반사성을 보이는데, 즉 이 면에 입사되는 차량의 헤드라이트의 빛이 역반사된다. 제1도에 제시된 바와 같이 차단층(18)은 칼라층(12)과 직접 접촉하거나, 제2도에 제시된 바와 같이 차단층(38)이 중간층(33)을 통해 칼라층(32)에 결합될 수 있거나, 또는 제3도에 제시된 바와 같이, 차단층(58)이 칼라층(52)에 거의 접하지 않으면서 칼라층(52)의 전면에 배열될 수도 있다. 상기 차단층과 칼라층은, 차단층이 거의 모든 칼라층을 보호하도록 거의 함께 연장되는 것이 바람직하다.

차단층 및 이 스크린층과 칼라층 사이의 접착제 중간층(사용되는 경우에 한함)은 칼라층내의 형광 염료에 의해 방출되는 파장의 가시광선에 거의 투명할 뿐만 아니라, 염료를 발색시키는 파장의 빛에 거의 투명한 것이 바람직하다. 바닥 수준에서, 태양 방사선은 약 290nm 이상의 파장을 가진 전자기 방사선을 포함하는데, 이때 약 400 내지 약 700nm 범위가 통상적으로 가시광선 범위로 간주된다. 보다 낮은 파장을 가진 방사선은, 칼라층 염료의 형광 영속성에 최대의 손상을 주는 것으로 믿어지며, 따라서 차단층은 약 340nm 이하의 파장, 보다 바람직하게는 약 370nm 이하의 파장, 가장 바람직하게는 약 400nm 이하의 파장을 갖는 입사광선의 상당부, 즉 약 10% 이상, 보다 바람직하게는 약 50% 이상, 및 가장 바람직하게는 거의 전부를 차단하는 것이 바람직하다. 상기 파장범위의 방사선은 중합체 기재층 형광 염료의 형광 밝기의 손실을 야기하는 주원인이 된다. 일부 구체예에서는, 상기 스크린층이 약 400nm 이상의 파장 내지는 염료를 발색시키는 파장 이하의 파장을 가진 스크린 전자기선일 수도 있다. 상기 차단층이 칼라층에 대한 보다 효과적인 보호작용을 제공하긴 하나, 제조된 제품이 원하는 색을 갖도록 칼라층의 색을 배합하는 경우에는 상기 차단층이 칼라 외관을 갖도록 고려해야 한다. 필요에 따라, 선별된 가시 파장을 가리기 위해 유색 스크린층, 칼라층, 및/또는 중간 접착제층(존재하는 경우에 한함)을 사용하여 제품의 형광 반응을 조절할 수 있다.

상기 스크린층은 자외선을 차단시키는 수단을 포함하는데, 이 수단은 복사선을 필요에 따라 자체적으로 차단시키는 물질로 제조될 수 있거나, 또는 선별된 차단제를 함유함에 따라 원하는 특성이 부여된 기재 물질을 포함할 수도 있다. 중간 접착제층을 사용하는 경우에는, 이 층에 자외선 차단제를 함유시켜 스크린층으로 작용시킬 수도 있다.

칼라층에 자외선 차단제를 함유시키면 그안에 함유된 형광 염료의 형광 영속성이 약간 향상되나, 본원에 제공된 바와 같이 별도의 스크린층과 칼라층을 사용함에 따라 제공되는 잇점에 비한다면 그 효과가 미비하다.

이 이론에 국한시키려는 것은 아니지만, 상기 스크린층은, 상기 거론된 바와 같이 방사선을 차단시킴으로써 상기 염료와 중합체 기재 물질 사이의 아직 규명되지 않은 감성 및/또는 반응(발생가능함)을 방지할 수 있다. 본 발명자가 알고 있는 한도내에서, 본 발명의 잇점은 본원에 기재된 형광 염료와 중합체 기재 물질을 조합하여 사용함에 따라 얻어지는 것이다.

상기 거론된 바와 같이, 어떤 구체예에서, 본 발명의 제품은 역반사성이다. 이러한 특성은, 제1도에 제시된 바와 같이, 칼라 층(12)의 제2면(16)상에 역반사성 부재(20)를 형성시키거나; 또는 제2도에 제시된 바와 같이 투명한 중간접착제층(40)에 의해 역반사성 베이스 시이트(42)를 칼라층(32)의 제2면(36)에 부착시키거나, 또는 상기 베이스 시이트와 칼라층을 서로 직접 접하도록 적층시킴으로써(도시되지 않음) 이를 수 있다. 제2도에 제시된 바와 같이, 역반사성 베이스 시이트(42)는 그 이면(46)에 형성된 입방체-모서리형의 역반사부를 가진 부재를 포함한다. 다른 구체예에 있어서, 역반사성 베이스 시이트는 미소구형 역반사성 구조체를 포함할 수 있으며, 이 구조체는 예를 들면 투명한 미소구의 단층과 칼라층인 이 단층의 이면에 배치된 반사 수단을 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 스크린층/칼라층 조합체는 미국 특허 제 3,190,178호(맥켄지)에 개시된 바와 같이, 캡슐화된-렌즈 역반사성 시이트의 커버 필름의 전면에 적층시킬 수도 있거나, 또는 캡슐화된-렌즈 시이팅의 커버 필름으로서 사용할 수도 있다. 역반사체의 구체예에서는, 칼라층 또는, 역반사성 부재와 스크린층 사이의 역반사성 부재의 전면에 배치된 칼라층의 적어도 일부가 가시광선에 거의 투명해야만 한다.

제3도에는, 버튼-형의 역반사체인 본 발명의 또 다른 역반사체 구체예를 나타낸 것이다. 제품(50)은 제1면(54)과 제2면(56)을 가진 칼라층(52), 상기 제1면(54)상에 배치된 차단층(58) 및 베이스 부재(60)를 포함하며, 스크린층(58)과 베이스 부재(60)는 칼라층(52)를 봉입하고 있다. 제2면(56)은 그안에 역반사성 부재(62)가 형성되어 있고, 스크린층(58)과 칼라층(52)은 제시된 바와 같이 서로 이격 배치될 수 있거나, 또는 서로 접촉하여 배치될 수도 있다. 제품(50)을 표지판과 같은 배경(제시되지 않음)에 부착시킴으로써, 제1면(54)은 볼 수 있고 또한 역반사 효과를 제공하도록 구비되며, 차단층(58)은 본 명세서에 기술된 바대로 칼라층(52)의 형광 영속성을 보호한다.

필요에 따라, 본 발명의 제품을 상당히 단단하거나 또는 유연한 형태로 제조할 수도 있다. 예를 들어 일부 제품의 구체예는, 직경 약 1cm의 맨드릴에 감길 수 있을 정도로 충분히 유연성을 띌 수도 있다.

#### [실시예]

본 발명은 하기의 실시예를 통해 보다 상세히 설명할 것이며, 이에 의해 본 발명을 제한시키려는 것은

아니다. 특별한 지시가 없는 한, 모든 양은 중량부로 표시한다.

하기의 약어를 본 실시예에 사용한다 :

약어	의미
AU	아크릴 우레탄;
PAI	폴리아크릴 이미드;
PC	폴리카르보네이트;
PO	폴리올레핀 공중합체;
PEC	폴리에스테르 카르보네이트;
PET	폴리에틸렌 테레프탈레이트;
PMMA	폴리메틸메타크릴레이트;
PS	폴리스티렌;
PVC	폴리 염화 비닐(가소화된 상태);
SCA	용액형 아크릴;
RED GG 확스트 셀라니즈사 제공);	HOSTASOL RED GG-솔벤트 오렌지63 티오크산텐 염료(
RED 5B 확스트 셀라니즈사 제공);	HOSTASOL RED 5B-Vat Red 41 티오인디고이드 염료(
LUMOGEN 공);	LUMOGEN F240 오렌지-페릴렌이미드 염료(바스프 제
MACROLEX 마린 염료(모베이사 제공);	MACROLEX 10GN - 솔벤트 옐로우 160 : 1 벤즈옥사졸 쿠
3G 산텐 염료(확스트 셀라니즈사 제공); 및	HOSTASOL YELLOW 3G - 솔벤트옐로우 98 티오크
GREEN GOLD 염료(BASF 제공)	FLUOROL GREEN GOLD 084 - 솔벤트 그린 5 페릴렌

일광에 대한 가속적 옥외 노출을 가장하기 위해, 실시예 1 내지 4에서는 ASTM G 26-B 형, A 방법에 따라 보로실리케이트 내부 및 외부 필터가 구비된 수냉식 제논 아아크 장치를 이용하여 102분 동안 약 63°C 온도의 블랙 패널에 샘플을 노출시킨 후, 탈이온수를 분사하면서 18분 동안 다시 이에 노출시켰다. 이 장치에 1000시간 노출시킨 것은 옥외에서 직사광선에 수개월 동안 계속 노출시킨 것과 동일한 것으로 믿어진다.

다른 지시가 없는 한, 하기의 시험 방법을 이용했다.

[색]

색은 하기 지시된 2가지 기술중 한 기술로 측정했다.

첫 번째 기술(본원에서는 ISC 로 칭함)에서는, 분광감지계 집적구(Spectrosensor Integrating Sphere) 비색계(어플라이드 컬러 시스템사 제공)를 다음의 조건하에서 사용하였고, 측정은 400 내지 700nm 범위에 걸쳐 매 10nm 마다 이루어졌다.

D 65 밝기.

0/45 형태.

큰 면적의 시야 - 거울 포함.

2. 위치의 관측장치.

200%의 반사율 셋팅.

두 번째 기술(본원에서는 CSC 로 칭함)에서는 컴퍼스칸(Compuscan) 비색계(어플라이드 컬러 시스템사 제공)를 다음의 조건하에서 사용하였고, 측정은 400 내지 700nm 범위에 걸쳐 매 20nm 마다 이루어졌다 :

D 65 밝기.

d/0 형태.

30nm 크기의 구멍.

2. 위치의 관측장치.

ISC 와 CSC는 동일한 색 판정 결과를 제공하는 것으로 간주된다.

피크 보존율은 지시된 시간 동안 노출시킨 후 샘플의 반사율 대 처음 최고 반사율의 파장에 노출시키기

전의 샘플의 반사율의 비로서 계산하였다.

지시된 시간 동안 노출 시킨 후의 샘플과 비노출된 샘플간의 CIELAB 색차이 (델타 E)를 측정했다. 델타 E는 여러 가지 색 벡터 성분과 함수 관계이다. 따라서 본원에 제공된 델타 E 결과는 쌍을 이룬 샘플(이때, 칼라층은 표에 제시된 바와 같이 동일함) 내에서만 비교해야 하며, 별도 쌍들의 샘플간에는 비교할 수 없다. 예를 들어, 샘플 5-1에서 수득한 델타 E는 샘플 5-A와 비교할 수 있으나, 샘플 5-B 또는 5-2에서 수득된 델타 E에 대해서는 별 의미가 없다.

[형광성 보유도]

형광성은, ELXE 500 와트 전원으로 작동되는 제논 램프, 모델 1680 0.22m 이중 분광계 검출기, 모델 1681 0.22m 분광계 공급원, 및 2nm의 해상도에서 SPEX DM 300 소프트웨어로 작동되는 프로덕트-포-리서 어취 (Products-for-Research) 광전증배관 R 298/115/381 모델로 구성되는 SPEX 브랜드 플루오로로그 분광 광도계를 사용하여 측정했다.

형광성 보유도는, 비노출된 샘플의 피크 방출 파장에서, 비노출된 샘플의 형광강도에 대한 지시된 시간 동안 노출시킨 후의 샘플의 형광 강도의 백분비로서 계산했다.

[실시에 1]

이 실시예에는 본 발명에 따른 스크린층의 용도와 칼라 층의 중합체 기재 조성물간의 관계를 설명한 것이다. 각 샘플에서, 칼라층은 0.2 중량 %의 HOSTASOL Red GG, 즉 티오크산텐 염료를 함유하고 있다.

샘플 1-1과 비교 샘플 1-A에서, 칼라층은 12 밀(300 $\mu$ m) 두께의 무색 자외선 - 안정화 폴리카르보네이트 (LEXAN 123R-112 ; 제너럴 일렉트릭 컴퍼니사) 압출 필름으로 주구성되며, 이것은 소량의 염색제 및 이형제를 포함한다. 샘플 1-1에서, 차단층은 폴리 메틸 메타크릴레이트(LUCITE 47K; 듀폰사 제공) 및 1.2 중량%의 TINUVIN 327, 즉 벤조트리아졸 자외선 흡수제 (시바 - 가이 기사)를 주성분으로 하는 3밀(75 $\mu$ m) 두께의 필름이었다. 비교 샘플 1-A 에서는, 자외선 흡수제가 함유되지 않은 유사 필름을 차단층으로서 사용했다.

샘플 1-2와 비교샘플 1-B에서, 칼라 층의 주성분은 폴리아크릴 이미드(롬 앤드 하스 사)인 KAMAX T-260의 6밀(150 $\mu$ m) 두께의 압출된 KAMAX T-260 필름이며, 여기에 0.2 중량%의 CYASORB UV 5411, 즉 벤조트리아졸 자외선 흡수제(아메리칸 시안아미드 제공)를 첨가했다. 샘플 1-2에서, 차단층은 주성분이 지방족 아크릴 폴리우레탄과 3중량 %의 고체 UVINUL 400, 즉 벤조페논 자외선 흡수제(BASF 제공)인 2밀(50 $\mu$ m) 두께의 용매 성형 필름으로서, 그 한편에는 1밀(25 $\mu$ m) 두께의 압감성 접착제, 즉 아지라딘과 가교결합된 이소옥틸 아크릴레이트 / 아크릴산의 층이 구비되어 있다. 미국 특허 제 4,808,471호 (그룬진저)에는 그러한 필름이 개시되어 있으며, 미국 특허 Re. 24,906 (울리히)에는 상기 접착제가 개시되어 있다. 비교 샘플 1-B 에서는, 자외선 흡수제가 없는 유사 필름을 차단층으로서 사용했다.

샘플 1-3과 비교 샘플 1-C에서, 칼라층의 주성분은 6밀(150 $\mu$ m) 두께의 압출된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (고유점도 0.59, 분자량 약 20,000 내지 25,000) 필름이었다. 샘플 1-3과 비교 샘플 1-C의 경우, 차단층은 각각 샘플 1-2 및 비교 샘플 1-B에서 사용한 것과 유사했다.

샘플 1-4과 비교 샘플 1-D에서, 칼라층은 6밀(150 $\mu$ m) 두께의 압착 변형된 폴리스티렌 (STYRON 615 APR ; 다투 케미칼 사)의 압출필름으로 주구성되며, 이것에는 0.2 중량 %의 CYASORB UV 5411가 첨가되었다. 샘플 1-4와 비교 샘플 1-D에서, 차단층은 각각 샘플 1-2와 비교 샘플 1-B에 사용된 것과 유사하였다. 각 차단층은, 샘플 1-2와 비교 샘플 1-B에서와 같이 중간 접착제를 통해 칼라층의 제1면에 결합시켰다.

비교 샘플 1-E 와 1-F에서, 칼라층은 12밀 (300 $\mu$ m) 두께의, 0.2 중량 %의 CYASORB UV 5411을 함유한 LUCITE 47K (듀폰제공), 즉 폴리메틸 메타크릴레이트의 압출 필름으로 주구성되었다. 비교 샘플 1-E의 차단층은 비교샘플 1-B에서 사용했던 것과 유사하다. 비교 샘플 1-F 에서는 차단층을 사용하지 않았다.

비교 샘플 1-G와 1-H에서, 칼라층은 0.2 중량 %의 CYASORB UV 5411을 함유한 APEC DP9-9308NT (모베이사 제공), 즉 폴리에스테르 카르보네이트의 6밀 (150 $\mu$ m) 두께의 압출 필름으로 주구성되었다. 샘플 1-G에서, 차단층은 샘플 1-2에서 사용한 것과 유사하다. 비교 샘플 1-H에서는, UV 흡수제가 없는 유사 필름을 차단층으로 사용했다.

비교 샘플 1-I와 1-J에서, 칼라층은 2밀 (50 $\mu$ m) 두께의 아크릴 우레탄의 용액 성형 필름으로 주구성 되었다. 샘플 1-I의 차단층은 샘플 1-2에서 사용한 것과 유사했다. 비교 샘플 1-J에서는, 자외선 흡수제가 없는 유사 필름을 차단층으로서 사용했다.

비교 샘플 1-K와 1-L에서, 칼라층은 3밀 (75 $\mu$ m) 두께의 가소화된 폴리염화비닐의 용액 성형 필름으로 주구성 되었다. 샘플 1-K에서, 차단층은 샘플 1-2에서 사용한 것과 유사하다. 비교 샘플 1-L에서는, 자외선 흡수제가 없는 유사 필름을 차단층으로 사용했다.

샘플 1-1과 비교 샘플 1-A, 1-E 및 1-F에서는, 각 차단층과 칼라층을 모두 입방체-모서리형의 역반사성 부재를 형성하도록 성형된 압인기에 배치한 후 (단, 차단층이 칼라층의 제1면과 접하도록 함), 약 204 $^{\circ}$ C에서 압인시킴으로써 칼라 층의 제2면 상에 입방체 모서리형의 역반사 부재를 형성시켰다.

샘플 1-2, 1-3 및 1-4와 비교 샘플 1-B, 1-C, 1-D, 1-G, 1-H, 1-I, 1-J, 1-K 및 1-L에서, 차단층은 전술한 바와 같이 중간 접착제를 통해 칼라층의 제1면에 결합시켰다. 역반사성 베이스 시이팅(3M사의 SCOTCHLITE 상표명 역반사성 시이팅 다이아몬드 등급 제 3970호)를 동일한 접착제를 이용하여 칼라층의 제2면에 결합시켰다.

결과는 하기 표 1에 정리하였다.

[표 1]

샘플	기재 <sup>1</sup>	차단층 <sup>2</sup>	시간 <sup>3</sup>	피크 보존율 <sup>4</sup>	델타 E <sup>5</sup>	형광성 보유도 <sup>6</sup>
1-1	PC	유	1000	71	18	85
1-A	PC	무	1000	55	30	67
1-2	PAI	유	1000	84	14	90
1-B	PAI	무	1000	73	31	72
1-3	PET	유	1000	93	6	103
1-C	PET	무	1000	84	9	79
1-4	PS	유	500	77	21	NM <sup>f</sup>
1-D	PS	무	500	68	29	NM <sup>f</sup>
1-E	PMMA	유	1000	57	27	52
1-F	PMMA	무	1000	57	27	60
1-G	PEC	유	1000	69	20	76
1-H	PEC	무	1000	69	20	70
1-I	AU	유	500	48	84	NM <sup>g</sup>
1-J	AU	무	500	47	88	NM <sup>g</sup>
1-K	PVC	유	500	41	100	NM <sup>g</sup>
1-L	PVC	무	500	40	100	NM <sup>g</sup>

기재 중합체

차단층이 UV 차단제를 함유했는지 여부(1-F에는 차단층을 사용하지 않았음)

노출시간(시)

피크 보존율

GSC에 의해 측정된 CIELAB 색 차이

형광성 보유도

측정되지 않음, 그러나 눈으로 관찰한 바에 의하면, 샘플 1-4는 샘플 1-D보다 높은 형광성 보유도를 가진 것으로 나타났다.

측정되지 않음, 눈으로 관찰한 바에 의하면 색의 보유도가 거의 없는 것으로 나타남.

이러한 결과는, 본 발명의 효과가 칼라 층의 중합체 기재 물질에 좌우됨을 설명해 준다.

[실시예 2]

실시예 2는 차단층의 중합체 기재를 변경시킨 예를 설명한 것이다.

샘플 2-1, 2-2 및 2-3과 비교 샘플 2-A, 2-B, 및 2-C에서, 칼라층은 0.12 중량 %의 HOSTASOL Red GG를 함유한 폴리카르보네이트 (LEXAN 123R-112)의 압출 필름 (두께 12 밀 ; 30 μm)로 주구성 되었다. 샘플 2-4와 비교 샘플 2-D는, 칼라층이 0.2 중량 %의 형광염료를 함유하고 있는 점을 제외하고는 서로 유사하다.

샘플 2-1과 비교 샘플 2-A 에서는, 역반사성 부재를 칼라층의 제2면에 엠보싱 처리한 후, 실시예 1의 일부 샘플에 사용된 바와같이 중간 접착제층을 통해 칼라 층의 제1면에 차단층을 결합시켰다. 상기 차단층은 2밀 (50μm) 두께의 아크릴 폴리우레탄 필름이었다. 샘플 2-1에서, 차단층은 3중량 %의 UVINUL 400을

함유했다.

샘플 2-2와 비교 샘플 2-B에서는, 역반사성 부재를 칼라층의 제2면에 엠보싱 처리한 후, 칼라 층의 제1면에 차단층을 직접적으로 열적층시켰다. 상기 차단층은 2밀 (50 $\mu$ m) 두께의 에틸렌/아크릴산 공중합체 필름이었다. 샘플 2-2의, 차단층은 자외선 흡수제를 함유하였다.

샘플 2-3과 비교 샘플 2-C 에서는, 역반사성 부재를 칼라층의 제2면에 엠보싱 처리한 후, 칼라 층의 제1면상에 차단층을 용액 성형하여 건조시켰다. 상기 차단층은 0.8 내지 1.0밀 (20 내지 25 $\mu$ m) 두께의 용액형 아크릴, 즉 ACRYLOID B66(롬 앤드 하스사 제공) 필름이었다. 샘플 2-3의 차단층은 1.2중량 %의 TINUVIN 327을 함유했다.

샘플 2-4와 비교 샘플 2-D 에서는, 역반사성 부재를 칼라층의 제2면에 엠보싱 처리한 후, 샘플 1-1과 1-A에서와 같이 폴리메틸 메타그릴레이트 차단층을 각각 칼라층의 제1면에 적층시켰다. 상기 차단층은 3밀 (75 $\mu$ m) 두께의 LUCITE 47K 필름이었다. 샘플 2-4의 차단층은 1.2중량 %의 TINUVIN 327을 포함했다.

지시된 파장(nm)에서 차단층의 투과율은 다음과 같았다.

[표 2a]

차단층	400	370	340	300
2-1	84	43	0	0
2-A	78	75	69	59
2-2	80	2	0	0
2-B	84	77	70	67
2-3	87	10	1	1
2-4	89	88	88	86
2-4	56	0	0	0
2-D	87	81	71	67

제조된 형광 제품에서 수득된 형광 영속성 결과는 표 2b에 제시한다.

[표 2b]

샘플	기재 <sup>1</sup>	차단층 <sup>2</sup>	시간 <sup>3</sup>	피크 보존율 <sup>4</sup>	델타E <sup>5</sup>	형광성 보유도 <sup>6</sup>
2-1	AU	유	1000	85	7	91
2-A	AU	무	1000	76	12	85
2-2	PO	유	1000	89	7	103
2-B	PO	무	1000	79	13	86
2-3	SCA	유	1000	82	8	NM'
2-C	SCA	무	1000	75	13	NM'
2-4	PMMA	유	1000	77	15	85
2-D	PMMA	무	1000	64	23	67

차단층의 기재 중합체

차단층이 UV 차단제를 함유한 여부

노출시간(시)

피크 보존율

CSC로 측정된 CIELAB 색차이

형광성 보유도

측정되지 않음(그러나 샘플 2-3은 눈으로 관찰한 바에 의하면, 보다 높은 형광성 보유도를 갖는 것으로 결정됨)

상기 결과는, 차단층의 효과가 층의 조성이 아닌 층의 차단 특성에 좌우됨을 말해준다.

[실시예 3]

이 실시예는 2가지 상이한 중합체 기재 물질중에 각기 다른 양의 레드 GG 형광염료를 함유한 칼라층을 설명하는 것이다.

각 샘플에서, 칼라층은 지정량의 염료를 함유하는 12 밀 (300 $\mu$ m) 두께의 압출된 지정 기재 중합체 필름으로 거의 구성되었다. 이 샘플은 모두 1000 시간 동안 노출시켰다. 결과는 표 3에 정리하였다.

[표 3]

샘플	매트릭스 <sup>1</sup>	염료 <sup>2</sup>	차단층 <sup>3</sup>	피크 보존율 <sup>4</sup>	델타 E <sup>5</sup>
3-1	PC	0.01	유	91	8
3-A	PC	0.01	무	82	15
3-2	PC	0.1	유	88	8
3-B	PC	0.1	무	72	17
3-3	PC	0.3	유	63	23
3-C	PC	0.3	무	41	43
3-D	PMMA	0.01	유	63	44
3-E	PMMA	0.01	무	71	31
3-F	PMMA	0.1	유	74	31
3-G	PMMA	0.1	무	76	30
3-H	PMMA	0.3	유	52	27
3-I	PMMA	0.3	무	51	27

기재 중합체

칼라층중의 형광염료의 중량 %

차단층이 UV 차단제를 함유한 지의 여부

ISC에 의해 측정된 CIELAB 색 차이

상기 결과는, 본 발명이 폴리카르보네이트 칼라층 (폴리메틸 메타크릴레이트 칼라층이 아님)의 염료 농도 범위에 걸쳐 유효함을 나타내고 있다.

[실시예 4]

이 실시예에는 각종 염료와 칼라층의 중합체 기재 물질을 설명하는 것이다.  
 결과는 표 4에 정리하였다.

[표 4]

샘플	매트릭스 <sup>1</sup>	염료 <sup>2</sup>	차단층 <sup>3</sup>	시간 <sup>4</sup>	피크 보존율 <sup>5</sup>	델타 E <sup>6</sup>
4-1	PC	RED 5B	유	500	94	7(ISC)
4-A	PC	RED 5B	무	500	81	11(ISC)
4-B	PMMA	RED 5B	유	500	57	71(CSC)
4-C	PMMA	RED 5B	무	500	54	69(CSC)
4-2	PC	MACROLEX	유	1000	87	9(ISC)
4-D	PC	MACROLEX	무	1000	83	12(ISC)
4-E	PMMA	MACROLEX	유	500	58	57(CSC)
4-F	PMMA	MACROLEX	무	500	61	43(CSC)
4-3	PC	LUMOGEN	유	2000	82	9(ISC)
4-G	PC	LUMOGEN	무	2000	65	21(ISC)
4-H	PMMA	LUMOGEN	유	2000	85	15(CSC)
4-I	PMMA	LUMOGEN	무	2000	82	15(CSC)
4-J	PC	GREEN GOLD	유	500	65	23(ISC)
4-K	PC	GREEN GOLD	무	500	73	17(ISC)

기재 중합체

형광 염료

차단층이 UV 차단제를 함유하는 지의 여부

노출시간 (시)

피크 보존율

괄호안에 표시된 기술로 측정된 CIELAB 색 차이

샘플 4-1, 4-A, 4-2, 4-D, 4-3 및 4-G에서, 폴리카르보네이트를 포함하는 칼라층에 염료를 사용했을 때, 그 염료는 전술한 바와 같이 차단층을 사용할 경우 영속적인 형광성이 상당히 향상되었다. 그러나, 대응하는 샘플 4-B, 4-C, 4-E, 4-F, 4-H 및 4-I에서, 폴리메탈 메타크릴레이트를 포함하는 칼라층에 상기 염료를 사용하는 경우에는, 상기 차단층을 함께 사용하여도 영속적인 형광성이 거의 변화되지 않는 것으로 나타났다. 샘플 4-J 와 4-K에서 GREEN GOLD 염료는, 전술한 바와 같이 차단층과 함께 사용되는 폴리카르보네이트를 포함하는 칼라층에 있어서 영속적인 형광성이 개선되지 않은 것으로 나타났다.

[실시예 5]

이 실시예에는 옥외 노출시 본 발명의 적층물에서 수득된 개선된 영속적인 형광성을 설명하고 있다. 알루미늄 쿠폰 (수직 45. 상방을 향하고 남쪽을 향함) 상에 설치된 알루미늄 쿠폰에 각 샘플 (약 7 x 18 cm의 크기)을 접착시킨 후, 아리조나에서 10달 동안 노출시켰다.

각 샘플에 있어서, 차단층은 3밀 (75µm) 두께의 LUCITE 47K 필름으로 주구성되며, 지정된 샘플의 경우에는, 여기에 1.2 중량 %의 TINUVIN 327을 첨가했다. 칼라층의 주성분은, 지정된 중합체 기재 물질과 0.2 중량 %의 지정된 형광 염료이다.

결과는 표 5에 정리하였다.

[표 5]

샘플	매트릭스 <sup>1</sup>	염료 <sup>2</sup>	차단층 <sup>3</sup>	피크 보존율 <sup>4</sup>	델타 E <sup>5</sup>	형광성 보유도 <sup>6</sup>
5-1	PC	PED GG	유	64	21	76
5-A	PC	PED GG	무	53	30	65
5-B	PMMA	PED GG	유	62	22	83
5-C	PMMA	PED GG	무	69	22	85
5-2	PC	PED 5B	유	68	30	46
5-D	PC	PED 5B	무	45	35	32
5-3	PC	LUMOGEN	유	90	4	94
5-E	PC	LUMOGEN	무	73	16	83
5-4	PC	MACROLEX	유	76	21	88
5-F	PC	MACROLEX	무	70	23	80
5-5	PC	3G	유	92	5	89
5-G	PC	3G	무	63	26	71
5-H	PC	GREEN GOLD	유	48	51	18
5-I	PC	GREEN GOLD	무	47	42	47

기재 중합체

형광 염료

차단층이 UV 차단제를 함유하는 지의 여부

피크 보존율

ISC로 측정된 CIELAB 색의 차이

형광성 보유도

본 발명은 그 각종 범위와 사상에서 벗어나지 않는 한도내에서 변형 및 수정이 가능하다는 것을 당업자들은 명백히 이해할 것이다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

제 1면과 제2면을 가진 칼라층, 및 상기 칼라층의 상기 제1면에 배치된 차단(screen)층을 포함하며, 이때 a) 상기 칼라층은 중합체 기재 중에 용해된 주광(daylight) 형광 염료를 포함하고, 상기 형광 염료는 티오크산텐 염료, 티오인디고이드 염료, 벤족사졸 쿠마린 염료 또는 페릴렌 이미드 염료 중 하나 이상을 포함하며, 상기 기재는 폴리카르보네이트, 폴리아크릴이미드, 폴리 에스테르, 또는 폴리스틸렌 중 하나 이상이고; b) 상기 차단층은 가시광선에 거의 투명하며 이 층에 입사되는 자외선의 상당부를 차단시키는 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 2**

제1항에 있어서, a) 상기 칼라층이 약 0.01 내지 약 1.0 중량 %의 상기 염료를 포함하거나; 또는 b) 상기 칼라층이 약 0.05 내지 약 0.3 중량 %의 상기 염료를 포함하거나; 또는 c) 상기 칼라층의 두께가 약 50 내지 약 625  $\mu\text{m}$ 이거나; 또는 d) 상기 칼라층이 부가의 착색제를 추가로 포함하는 것중 하나 이상을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 3**

제1항에 있어서, a) 상기 차단층이 약 340nm 이하의 파장을 갖는 전자기 방사선을 거의 차단시키거나; b) 상기 차단층이 약 370nm 이하의 파장을 갖는 전자기 방사선을 거의 차단시키거나; c) 상기 차단층이 약 400nm 이하의 파장을 갖는 전자기 방사선을 거의 차단시키거나; 또는 d) 상기 차단층이 이 층에 입사되는 자외선의 50% 이상을 차단시키는 것중 하나 이상을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 4**

제1항에 있어서, a) 상기 차단층이 상기 칼라층과 직접 접촉하거나; 또는 b) 상기 차단층이 중간 접착층을 통해 상기 칼라층의 상기 제1면에 결합되는 것을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 칼라층의 상기 제2면상에 배치된 역반사성 베이스 시이트를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 역반사성 베이스 시이트가, 투명한 미소구의 단층과 상기 칼라층에 대향하는 상기 미소구의 면에 배치된 반사 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 칼라층이 상기 제2면 상에 형성된 역반사성 부재를 갖는 것을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 칼라층이 상기 차단층에 직접 적층되고, 상기 역반사성 부재는 입방체-모서리형의 역반사성 부재임을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 9**

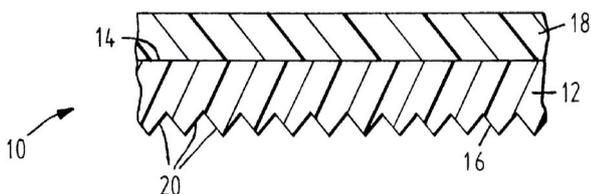
제1항에 있어서, 직경이 약 1cm인 맨드릴 주위에 감길 수 있을 정도로 충분히 유연한 것을 특징으로 하는 형광성 제품.

**청구항 10**

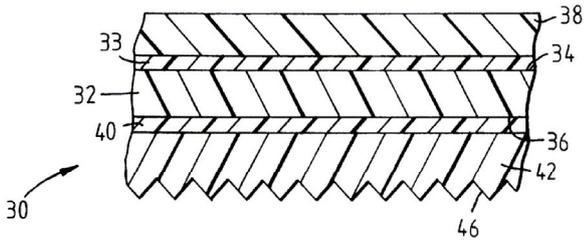
제1면과 제2면을 가진 칼라층, 및 상기 칼라층의 상기 제1면에 배치된 차단층을 포함하며, 이때 a) 상기 칼라층의 주성분은 중합체 기재 중에 용해된 형광 염료이고, 상기 형광 염료는 티오크산텐 염료, 티오인디고이드 염료, 벤족사졸 쿠마린 염료, 또는 페릴렌 이미드 염료중 하나 이상을 주성분으로 하며, 상기 기재는 폴리카르보네이트, 폴리아크릴 이미드, 폴리 에스테르, 또는 폴리스틸렌 중 하나 이상을 주성분으로 포함하고; b) 상기 차단층은 가시광선에 거의 투명하고 이 층에 입사되는 자외선의 상당부를 차단시키는 수단을 포함하며; 상기 칼라층의 상기 제2면상에 역반사성 부재를 포함하거나, 또는 상기 칼라층의 제2면상에 배치된 역반사성 베이스 시이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 형광성 제품.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

