



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G06K 19/06 (2006.01) G06K 19/16 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월27일 10-0686999 2007년02월20일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자 변역문 제출일자	10-2006-7004861 2006년03월09일 2006년03월09일 2006년03월09일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0095953 2006년09월05일
(86) 국제출원번호 국제출원일자	PCT/JP2004/016854 2004년11월12일	(87) 국제공개번호 국제공개일자	WO 2005/048217 2005년05월26일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00386016 2003년11월14일 일본(JP)

(73) 특허권자 기와 가가쿠 고교 가부시킴가이샤
일본국 와카야마켄 와카야마시 미나미타나베초 33

(72) 발명자 유카와 시게오
일본국 와카야마켄 와카야마시 오구라 620-5

다나카 마사노부
일본국 와카야마켄 기노카와시 기시가와초 기타 196-1 기와가가쿠 고
교 가부시킴가이샤 기시가와 고쥬 내

(74) 대리인 한양특허법인

(56) 선행기술조사문헌 JP04086701A JP54039764B2
JP04011002B2
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김창주

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 시큐리티용 재귀성 반사 시트 및 그 제조방법

(57) 요약

위조가 곤란하고, 박리하면 재이용 불가능하고, 인쇄된 화상이 착색 유리 등의 부착 대상의 영향을 받지 않고 시인 가능하고, 또한 야간에도 선명하게 시인 가능한 시큐리티용 재귀성 반사 시트 및 그 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절을 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6) 및 점착제층(7)을 이 순서로 구비하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트로서, 상기 인쇄 수지층(4)이 마크를 형성하고, 상기 바인더층(2) 중에 상기 고굴절을 유리 비드(3)가 배치되며, 상기 표면층(1) 방향에서 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절을 유리 비드(3)의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층(4)의 위치가 중복하지 않고, 상기 인쇄 수지층(4)이 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

표면층, 바인더층, 고굴절율 유리 비드, 인쇄 수지층, 초점층(焦點層), 금속층 및 점착제층을 이 순서로 구비하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트로서,

상기 인쇄 수지층이 마크를 형성하고,

상기 바인더층 중에 상기 고굴절율 유리 비드가 배치되며,

상기 표면층 방향으로부터 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절율 유리 비드의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층의 위치가 중복되지 않고,

상기 인쇄 수지층이 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 바인더층이 열경화형 수지를 포함하는 조성물로 형성되어 있는 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 초점층과 상기 금속층 사이에 추가로 자기 파괴성층을 포함하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 자기 파괴성층이 상기 금속층과의 밀착력이 낮은 수지조성물로 형성되는 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 5.

제1항에 있어서, 추가로 자기 파괴성층을 포함하고, 상기 금속층과 상기 자기 파괴성층 사이에 상기 점착제층이 배치되는 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 자기 파괴성층이 홀로그램 또는 회절 격자를 포함하는 필름 또는 취약한 필름 또는 담지 필름에 규칙적 또는 불규칙적인 박리 처리를 실시한 필름인 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 표면층 및 상기 바인더층이 동일한 수지 조성물로 형성되어 있는 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 8.

제1항에 있어서, 가열에 의해 승화성 염색제를 화상 형성 수지층 내부에 침투시켜 착색하는 것이 가능한 시큐리티용 재귀성 반사 시트로서, 상기 표면층이 표면으로부터 순서대로 상기 승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 승화성 염색제를 통과시키는 표면 수지층과, 상기 승화성 염색제와 친화성이 있는 화상 형성 수지층과, 상기 승화성 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층을 포함하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 염료 이행 방지 수지층이 유리 전이 온도(Tg)가 70℃ 이상, 또한 SP값 9.0 이상의 비닐계 수지를 주 성분으로 하는 수지층인 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 염료 이행 방지 수지층의 막두께가 1 μ m 이상 100 μ m 이하인 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 염료 이행 방지 수지층이 권취 방향 및 폭방향에 각각 10% 이상 연신된 2축 연신 필름인 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 2축 연신 필름의 150℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 권취 방향의 수축률이 1.0% 이하인 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 13.

제8항에 있어서, 상기 화상 형성 수지층이 분자량 1300이하의 저분자량 화합물을 0중량% 이상 20중량% 이하 함유하는 수지층인 시큐리티용 재귀성 반사 시트.

청구항 14.

표면층, 바인더층, 고굴절율 유리 비드, 인쇄 수지층, 초점층 및 금속층을 이 순서로 구비하는 제1항에 기재된 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 위한 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반(原反)으로서,

상기 인쇄 수지층이 마크를 형성하고,

상기 바인더층 중에 상기 고굴절율 유리 비드가 배치되며,

상기 표면층 방향으로부터 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절을 유리 비드의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층의 위치가 중복하지 않고,

상기 인쇄 수지층이 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반.

청구항 15.

제1항에 기재된 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조방법으로서,

표면층 상에 바인더층을 적층하고,

상기 바인더층 상에 인쇄하여 인쇄 수지층을 형성하며,

상기 인쇄 수지층을 상온에서 경화시키고,

상기 바인더층에 점착성이 발현하는 온도까지 상기 바인더층을 가열하고,

고굴절을 유리 비드를 상기 인쇄 수지층이 형성되어 있지 않은 부분의 상기 바인더층에 매립하고,

상기 바인더층 상, 상기 인쇄 수지층 상 및 상기 고굴절을 유리 비드 상에 초점층을 적층하고,

상기 초점층 상에 금속층을 형성하며,

상기 금속층 상에 점착제층을 형성하는 것을 포함하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 표면층이 표면으로부터 순서대로 승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 승화성 염색제를 통과시키는 표면 수지층과, 상기 승화성 염색제와 친화성이 있는 화상 형성 수지층과, 상기 승화성 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층을 포함하며,

상기 염료 이행 방지 수지층 상에 상기 바인더층을 적층하는 것을 포함하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조방법.

청구항 17.

승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 승화성 염색제를 통과시키는 표면 수지층과,

상기 승화성 염색제와 친화성이 있고, 상기 승화성 염색제에 의해 층의 두께 방향에 화상을 형성시킨 인쇄층과,

상기 승화성 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층과,

바인더층과,

고굴절을 유리 비드와,

인쇄 수지층과,

초점층과,

금속층과

점착제층을 이 순서로 구비하는 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트로서,

상기 인쇄 수지층이 마크를 형성하고,

상기 바인더층 중에 상기 고굴절을 유리 비드가 배치되며,

상기 표면 수지층 방향으로부터 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절을 유리 비드의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층의 위치가 중복되지 않고,

상기 인쇄 수지층이 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 초점층과 상기 금속층 사이에 추가로 자기 파괴성층을 포함하는 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트.

청구항 19.

제17항에 기재된 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제조방법으로서,

전사지에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고,

제8항에 기재된 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 표면 수지층측에 상기 전사지의 화상 형성면을 접촉시키고,

그 후 가열 처리를 행하여 상기 승화성 염색제를 승화시켜 상기 표면 수지층을 투과시키고, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시켜 인쇄층을 얻고, 상기 전사지를 제거하는 것을 특징으로 하는 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제조 방법.

청구항 20.

제17항에 기재된 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제조방법으로서,

제8항에 기재된 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 표면 수지층 상에, 인쇄 표시가 가능하고, 상기 표면 수지층과 접하지 않은 면측은 상기 승화성 염색제를 함유한 잉크의 흡수성이 있고, 또한 가열 처리에 의해 상기 승화성 염색제를 승화시켜 상기 표면 수지층을 투과시키며, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시키는 것이 가능하고, 가열 처리 후, 상기 표면 수지층으로부터 필름 상태로 박리하는 것이 가능한 박리성 잉크 수용층을 형성하고,

상기 박리성 잉크 수용층에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고,

그 후 가열 처리를 행하여 상기 승화성 염색제를 승화시켜 상기 표면 수지층을 투과시키고, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시켜 인쇄층을 얻고, 상기 박리성 잉크 수용층을 박리하는 것을 특징으로 하는 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 시큐리티용 재귀성 반사 시트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

종래로부터, 세계 어느 나라에서나 정규 등록된 차량에는, 그 차량에 고유의 넘버가 부여되어, 그 차의 전후에 넘버 플레이트로서 부착되어 있다. 그러나, 최근 자동차 도난이 많이 발생하여, 이 도난 차량의 넘버 플레이트를 다른 차량의 넘버 플레이트로 바꿔 붙이기 때문에, 도난차의 적발이 곤란해지고 있다. 게다가 넘버 플레이트만이 도난되어, 범죄 행위에 악용되는 케이스도 증가 경향에 있다.

이와 같은 문제를 해결하기 위해서, 차량 정보 및 위조 방지 기능을 구비한 스티커를 차량의 내측 창문에 부착하는 것이 제안되어 있다. 그와 같은 투명한 부착 대상에 안쪽에서 부착하고, 바깥쪽에서 관찰하는 스티커로서는, 예를 들면, 지지체 상에 문자 정보 및 바코드 등의 차량 정보를 표시한 인쇄층과, 이 인쇄층의 상면에 홀로그램 등을 포함하여, 형성된 자기 파괴성층을 포함한, 고치기 불가능한 차량 인식용 스티커가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 이 차량 인식용 스티커는, 상기 자기 파괴성층에 점착제층을 설치하고, 그 점착제층을 통해서 부착 대상에 부착된다. 이와 같이 일단 부착된 상기 차량 인식용 스티커는, 벗겨내면 상기 자기 파괴성층이 파괴되기 때문에, 재이용이 불가능해지는 특성을 갖는다.

또, 그와 같은 투명한 부착 대상에 안쪽에서 부착하고, 바깥쪽에서 관찰하는 스티커로서는, 투명 점착제층, 홀로그램층, 및 광 투과 억제층이 적층되어 있는, 이면 부착용 홀로그램 스티커가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 이 광 투과 억제층은, 어두운 색의 계열이고, 홀로그램 화상의 시각적 콘트라스트를 향상시키기 위해서, 홀로그램층의 배면에 가시광의 투과를 억제한다. 따라서, 부착 대상에 부착된 투명 점착제층의 측에서 보면, 홀로그램층은 광 투과 억제층을 배경으로 시인 용이해진다. 또한, 상기 광 투과 억제층으로서, 염료나 안료로 적절히 착색한 플라스틱 필름 등을 이용할 수 있다.

그러나, 부착 대상 위에 부착된 상기 특허문헌 1의 차량 인식용 스티커에서는, 부착 대상측에서 볼 때, 자기 파괴성층, 문자 정보 등을 포함하고 있는 인쇄층, 및 지지체층의 순서로 설치되어 있다. 따라서, 부착된 채로의 상태에서, 지지체층을 어떠한 수단으로 깎아내면, 인쇄층에 도달하는 것이 가능하다. 그리고, 인쇄층을 깎아내어, 매직잉크 등의 수단을 이용하여 문자 정보 등을 변경한 후에, 다른 인쇄층을 새롭게 형성함으로써, 이 스티커를 벗겨내지 않고 이면측에서 위조하는 것이 가능해지는 문제가 있었다.

또, 상기 특허문헌 1의 차량 인식용 스티커에는, 이 문제를 피하기 위해서, 인쇄층을 자기 파괴형의 필름 상에 형성하였다고 해도, 부착 대상측에서 보면, 자기 파괴성층으로서 이용한 홀로그램 등의 인증 패턴이, 이 인쇄층에 의해서 차단되어, 식별이 곤란해지는 문제점이 있었다. 그렇게 하면, 위조된 문자 정보 등을 포함하고 있는 인쇄층을 갖는 스티커와, 상기 특허문헌 1의 차량 인식용 스티커를, 부착 대상측에서 보고 구별하는 것은 곤란해지기 때문에, 용이하게 위조 스티커가 이용될 우려가 높았다.

또, 부착 대상 위에 부착된 상기 특허문헌 2의 이면 부착용 홀로그램 스티커에서는, 부착 대상측에서 볼 때, 투명 점착제층, 홀로그램층, 및 광 투과 억제층의 순서로 설치되어 있다. 따라서, 상기 특허문헌 2에는, 문자 정보 등의 화상을 형성하는 것은 기재되어 있지 않고, 가령 화상이 형성되었다고 해도 어두운 색 계열의 광 투과 억제층을 배경으로 하게 되기 때문에, 화상을 보기 어렵게 되는 문제가 있었다.

또한, 상기 특허문헌 1 및 2에 기재된 스티커의 부착 대상으로서, 차의 스모크 유리나 같은 착색 유리, 유색 열선 차단 필름, 금속 증착된 필름 등이 부착된 유리 등이 있다. 이들의 부착 대상에 부착된 상기 스티커를 부착 대상측에서 보면, 상기 유리에 의해 스티커 상에 인쇄된 화상을 선명하게 식별할 수 없고, 또한 홀로그램층의 인증 패턴의 식별도 곤란해지는 문제점이 있었다. 나아가서, 이러한 유리에 부착된 상기 스티커의 인쇄면은, 상기 부착 대상측에서 광을 조사하더라도 상기 유리 등이 광의 투과를 저해하기 때문에, 상기 스티커의 인쇄면의 화상을 식별하는 것이 매우 곤란하였다.

또한, 장식성이 부여된 재귀성 반사 시트로서, 투명한 고착층 표면에 복수의 투명구가 매립되고, 재귀성 반사 시트의 일부에 투명구가 배치되지 않은 투광부가 고착층에 설치된 것이 있다(예컨대, 특허문헌 3 참조). 이 투명구의 배면에 직접반사층을 설치한 경우와 반사층을 설치하지 않은 경우가 있지만, 모두 투명구의 배치되지 않은 부분이 투광부로서, 광이 투과하는 설계로 되어 있다. 이 제조법은 우선, 임시 고착층 표면에 구획선부(K)의 인쇄가 행해지고, 투명구가 임시 고착층 표면의 구획선부(K) 이외의 부분으로 매립되며, 다음에, 증착에 의해 임시 고착층의 투명구로 반사층을 형성하고, 고착층 표면을 임시 고착층의 표면을 따라 압압된 후 고착층으로부터 임시 고착층이 벗겨짐으로써 투명구가 고착층에 전사되고, 투명구가 전혀 배치되지 않은 투광부가 고착층으로 설치된 것이다.

상기 특허문헌 3에 있어서, 투명구 이외의 부분에는 반사층이 형성되어 있지 않기 때문에, 바깥층바깥층 문자 정보 및 바코드 등의 차량 정보를 표시한 인쇄층 또는 홀로그램 등을 배치했다고 해도, 광투과부가 존재하기 때문에, 시인성이 나쁘다는 결점이 있었다. 또한, 재귀성 반사 시트로서 이용하는 경우, 투명구의 배면에 직접 반사층을 형성하고 있기 때문에, 노출 렌즈형 또는 캡슐 렌즈형으로서의 용도용으로, 투명구의 상부에 공기층이 필요해지고, 시큐리티용 스티커로서 이용하는 것은 문제가 있다. 또한, 제조방법에 있어서는 투명구를 일단 임시 고착층에 매립한 후, 압압에 의해 고착층에 전사되기 때문에, 공정이 번잡하고, 또한, 투명구가 전혀 배치되지 않은 부분을 광불투과성으로 하는 방법에 대해서는 기재되어 있지 않다. 게다가, 승화성 염색제를 사용하여 화상을 형성하는 경우에는, 상기 화상 형성시의 가열에 의해 상기한 공기층이 팽창하여 버블형상이 되어 시트 외관이 손상되거나, 이 공기층을 형성하고 있는 필름이 파열되는 등으로 바람직하지 못하다.

특허문헌 1 : 일본국 특개 2002-366036호 공보

특허문헌 2 : 일본국 특개 2000-206884호 공보

특허문헌 3 : 일본국 특개 2002-14212호 공보

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명은 위조가 곤란하고, 박리하면 재이용 불가능하고 인쇄된 화상이, 착색 유리 등의 부착 대상의 영향을 받지 않고 시인 가능하고, 또한 야간에도 선명하게 시인 가능한 시큐리티용 재귀성 반사 시트 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는,

표면층, 바인더층, 고굴절율 유리 비드, 인쇄 수지층, 초점층(焦點層), 금속층 및 점착제층을 이 순서로 구비하는 시큐리티용 재귀성 반사 시트로서,

상기 인쇄 수지층이 마크를 형성하고,

상기 바인더층 중에 상기 고굴절율 유리 비드가 배치되며,

상기 표면층 방향으로부터 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절율 유리 비드의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층의 위치가 중복되지 않고,

상기 인쇄 수지층이 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트는, 승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 염색제를 통과시키는 표면 수지층과, 상기 승화성 염색제와 친화성이 있고, 상기 염색제에 의해 층의 두께 방향에 화상을 형성한 인쇄층과, 상기 승화성 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층과, 바인더층과, 고굴절율 유리 비드와, 인쇄 수지층과, 초점층, 금속층 및 점착제층을 이 순서로 구비하는 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트로서,

상기 인쇄 수지층이 마크를 형성하고, 상기 바인더층 중에 상기 고굴절율 유리 비드가 배치되며, 상기 표면 수지층 방향으로부터 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절율 유리 비드의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층의 위치가 중복되지 않고, 상기 인쇄 수지층이 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

(발명의 효과)

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는 상기 인쇄 수지층의 위치와 상기 고굴절율 유리 비드의 배치 위치가 중복되지 않는다고 하는, 일반 시장에서는 입수 곤란한 특수한 구성을 갖기 때문에, 위조 방지 효과를 향상시키는 것이 가능해진다.

또한, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는 부착 대상에 부착한 후, 박리되면 금속층이 파괴되기 때문에 재이용 불가능하다. 또한, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는 상기 고굴절을 유리 비드 등을 포함하기 때문에, 인쇄 수지층에 형성된 마크는 야간에도 선명하게 시인 가능하다.

실시예

본 발명의 시큐리티용(화상 부착) 재귀성 반사 시트는 상기 표면층 방향으로부터 상기 시큐리티용(화상 부착) 재귀성 반사 시트의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절을 유리 비드의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층의 위치가 중복되지 않는다. 따라서, 상기 시큐리티용(화상 부착) 재귀성 반사 시트를 상기 표면층측으로부터 보면, 상기 인쇄 수지층의 부분은 상기 유리 비드에 차폐되지 않고 상기 금속층까지 비쳐 보인다. 그 결과, 본 발명의 시큐리티용(화상 부착) 재귀성 반사 시트에 있어서는 상기 인쇄 수지층이 형성하는 마크를 금속조로 시인할 수 있다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서, 상기 바인더층은 열경화형 수지를 포함하는 조성물로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 상온에서의 경화가 억제된 열경화형 수지, 더욱 바람직하게는 상온에서의 경화가 진행되지 않은 열경화형 수지를 포함하는 조성물로 형성된다. 이 때에 사용되는 경화제로서는 아미노 수지나 블록 폴리이소시아네이트 수지 등이 바람직하다. 이러한 조성물로 형성되면, 상기 인쇄 수지층을 상온에서 경화시킬 때, 상기 바인더층이 경화하는 것을 억제하고, 후에 상기 바인더층에 열점착 성능이 충분히 유지되기 때문이다. 또한, 상기 유리 비드를 배치한 후에는, 가열함으로써 상기 바인더층을 경화시킬 수 있고, 그 결과, 상기 바인더층 중에서 상기 유리 비드를 충분히 고착할 수 있고, 또한 상기 초점층과 상기 바인더층 사이에 가교가 형성되며, 그 결과, 상기 초점층과 상기 바인더층의 층간 밀착성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서, 상기 초점층과 상기 금속층 사이에 추가로 자기 파괴성층을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 자기 파괴성층은 상기 금속층과의 밀착력이 낮은 수지 조성물로 형성되는 것이 바람직하다. 일단 부착 대상에 부착된 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 박리하면, 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 금속층이 파괴되어 재사용을 할 수 없게 되어 바람직하기 때문이다. 또는, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서는, 추가로 자기 파괴성층을 포함하고, 상기 금속층과 상기 자기 파괴성층 사이에 상기 점착제층이 배치되는 것이 바람직하다. 이 때에 사용되는 상기 자기 파괴성층은 홀로그램 또는 회절 격자를 포함하는 필름 또는 취약한 필름 또는 담지 필름에 규칙적 또는 불규칙적인 박리 처리를 실시한 필름인 것이 바람직하다. 차량 등의 창 유리 외측에 부착된 경우, 창 유리의 내측으로부터 보았을 때에, 홀로그램 또는 회절 격자 등이 시인되어 위조되었는지 어떤지를 용이하게 판단할 수 있기 때문에, 이러한 필름이 바람직하다. 또한, 일단 부착 대상에 부착된 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 박리하면, 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 홀로그램 또는 회절 격자를 포함하는 필름 등이 파괴되어 재사용할 수 없게 되기 때문에, 이러한 필름이 바람직하다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서, 상기 표면층 및 상기 바인더층이 동일한 수지 조성물로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 표면층 및 상기 바인더층을 동일 조성물로 함으로써 상기 표면층과 상기 바인더층을 단일층으로서 한번에 제작할 수 있고 가공 비용을 삭감할 수 있어 바람직하다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트 중, 가열에 의해 승화성 염색제를 화상 형성 수지층 내부에 침투시켜 착색하는 것이 가능한 시큐리티용 재귀성 반사 시트로서, 상기 표면층은 표면으로부터 순서대로 상기 승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 염색제를 통과시키는 표면 수지층과, 상기 염색제와 친화성이 있는 화상 형성 수지층과, 상기 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 표면 수지층과, 상기 화상 형성 수지층과, 상기 염료 이행 방지 수지층을 포함하면, 상기 표면 수지층측으로부터 상기 화상 형성 수지층으로 상기 염색제를 도입하고, 가열에 의해 상기 염색제를 상기 화상 형성 수지층 내부에 침투시켜 화상을 형성하는 것이 가능하기 때문이다. 또한, 이와 같이 화상을 형성하기 때문에, 상기 화상 형성 수지층 중에 층의 두께 방향에 화상이 형성된다. 따라서, 화상에 입체감이 있고, 인쇄층을 잘라내어 위조하는 것은 불가능해져 위조 방지 효과를 비약적으로 향상시키는 것이 가능해진다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서, 상기 염료 이행 방지 수지층은 유리 전이 온도(Tg)가 70°C 이상, 또한 SP값 9.0 이상의 비닐계 수지를 주성분으로 하는 수지층인 것이 바람직하다. 이러한 염료 이행 방지 수지층을 포함하기 때문에, 경시적으로 상기 승화성 염색제가 점착제층으로 이행하여, 화상의 윤곽의 희미해짐 등이 발생하여 화상이 불선명해지는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 화상 형성 수지층에 형성된 화상은 장기에 걸쳐 안정적이다. 나아가서, 이와 같이 염료 이행 방지 수지층을 설치함으로써 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 바인더층에 가소제 등을 첨가하여 유연성을 부여할 수 있기 때문에, 3차원 곡면의 부착 대상면에 부착할 때에 이 곡면에 추종 시키기에 필요한 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 가요성과 신장을 얻는 것이 가능해지기 때문이다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서, 상기 염료 이행 방지 수지층의 막두께는 1 μ m 이상 100 μ m 이하인 것이 바람직하다. 상기 막두께가 1 μ m 이상이면 충분히 염료 이행 방지 효과가 발휘되기 때문이다. 상기 막두께가 100 μ m 이하이면 강직성을 회피할 수 있기 때문에 기재로의 부착이 용이해지기 때문이다. 상기 막두께는 바람직하게는 2 μ m 이상 80 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 3 μ m 이상 60 μ m 이하이다.

또한, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서, 상기 염료 이행 방지 수지층은 권취 방향 및 폭 방향에 각각 10% 이상 연신된 2축 연신 필름인 것이 바람직하다. 이러한 2축 연신 필름이면, 경시적으로 상기 승화성 염색제가 점착제층으로 이행하여, 화상의 윤곽의 희미해짐 등이 발생하여 화상이 불선명하게 되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 화상 형성 수지층에 형성된 화상은 장기에 걸쳐 안정적이다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서, 상기 2축 연신 필름의 150 $^{\circ}$ C에서 30분 가열했을 때의 필름의 권취 방향의 수축률은 1.0% 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 저수축률의 2축 연신 필름을 사용함으로써, 가열되었을 때 발생하는 주름이나 줄을 억제할 수 있기 때문이다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서, 상기 화상 형성 수지층은 분자량 1300 이하의 저분자량 화합물을 0중량% 이상 20중량% 이하 함유하는 수지층인 것이 바람직하다. 저분자량 화합물의 함유량을 저감함으로써, 상기 화상 형성 수지층으로부터 염료가 이행되는 것을 방지할 수 있기 때문이다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반(原反)은, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 위한 원반이고, 표면층, 바인더층, 고굴절을 유리 비드, 인쇄 수지층, 초점층 및 금속층을 이 순서로 구비하고, 상기 인쇄 수지층이 마크를 형성하며, 상기 바인더층 중에 상기 고굴절을 유리 비드가 배치되고, 상기 표면층 방향으로부터 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절을 유리 비드의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층의 위치가 중복되지 않고, 상기 인쇄 수지층이 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로부터 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조 방법은 표면층 상에 바인더층을 적층하고, 상기 바인더층 상에 인쇄하여 인쇄 수지층을 형성하며, 상기 인쇄 수지층을 상온에서 경화시켜, 상기 바인더층에 점착성이 발현하는 온도까지 상기 바인더층을 가열하고, 유리 비드를 상기 인쇄 수지층이 형성되어 있지 않은 부분의 상기 바인더층에 매립하고, 상기 바인더층 상, 상기 인쇄 수지층 및 상기 고굴절을 유리 비드 상에 초점층을 적층하며, 상기 초점층 상에 금속층을 형성하고 상기 금속층 상에 점착제층을 형성하는 것을 포함한다.

이 제조방법에 의하면, 상기 바인더층에 점착성이 발현하는 온도까지 가열하해도, 상기 인쇄 수지층은 점착성이 발현하지 않기 때문에 고굴절을 유리 비드를 상기 바인더층에 매립해도 상기 인쇄 수지층이 형성되어 있는 부분에는 매립되지 않는다. 따라서, 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 상기 표면층측으로부터 보면, 상기 인쇄 수지층의 부분은 상기 유리 비드에 차폐되지 않고 상기 금속층까지 비쳐 보인다. 그 결과, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 있어서는 상기 인쇄 수지층이 형성하는 마크를 금속조로 시인할 수 있다.

상기 표면층이 표면으로부터 순서대로, 승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 염색제를 통과시키는 표면 수지층과, 상기 승화성 염색제와 친화성이 있는 화상 형성 수지층과, 상기 승화성 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층을 포함하고, 상기 염료 이행 방지 수지층 상에 바인더층을 적층하는 것을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 표면 수지층과 상기 화상 형성 수지층과, 상기 염료 이행 방지 수지층을 포함하면, 상기 표면 수지층측으로부터 상기 화상 형성 수지층으로 상기 염색제를 도입하고, 가열에 의해 상기 염색제를 상기 화상 형성 수지층 내부에 침투시켜 화상을 형성하는 것이 가능하기 때문이다. 또한, 이렇게 화상을 형성하기 때문에, 상기 화상 형성 수지층 중에 층의 두께 방향에 화상이 형성된다. 따라서, 화상에 입체감이 있어 인쇄층을 깎아내어 고치는 것은 불가능해지며, 위조 방지 효과를 비약적으로 향상시키는 것이 가능해진다.

본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트는 상기와 같이, 승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 염색제를 통과시키는 표면 수지층과, 상기 승화성 염색제와 친화성이 있고, 상기 염색제에 의해 층의 두께 방향에 화상을 형성한 인쇄층과, 상기 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층과, 바인더층과, 고굴절을 유리 비드와, 인쇄 수지층과, 초점층과, 금속층과, 점착제층을 이 순서로 구비하고, 상기 인쇄 수지층이 마크를 형성하며, 상기 바인더층 중에 상기 고굴절을 유리 비드가 배치되고, 상기 표면 수지층 방향으로부터 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 두께 방향으로 관찰했을 때에, 상기 고굴절을 유리 비드의 배치 위치와 상기 인쇄 수지층의 위치가 중복되지 않고, 상기 인쇄 수지층이 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 이러한 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트는 투명성이 뛰어난 승화성 염색제를 승화시켜, 층의 두께 방향에 화상을 형성한 인쇄층을 포함하기 때문에, 화상

에 입체감이 있어 인쇄층을 잘라내어 고치는 것은 불가능해지고, 위조 방지 효과를 비약적으로 향상시키는 것이 가능해진다. 상기 초점층과 상기 금속층 사이에 더욱 자기 파괴성층을 포함하는 것이 바람직하다. 또는, 더욱 자기 파괴성층을 포함하고, 상기 금속층과 상기 자기 파괴성층 사이에 상기 점착제층이 배치되는 것이 바람직하다. 상기 표면 수지층, 상기 염료 이행 방지 수지층, 상기 바인더층, 상기 고굴절율 유리 비드, 상기 인쇄 수지층, 상기 초점층, 상기 금속층, 상기 점착제층 및 상기 자기 파괴성층으로서는 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트와 동일한 것이 바람직하다. 또한, 상기 인쇄층의 수지는 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 화상 형성 수지층과 동일한 것이 바람직하다.

상기 표면 수지층, 상기 승화성 염색제와 친화성이 있고, 상기 염색제에 의해 층의 두께 방향에 화상을 형성한 상기 인쇄층, 상기 염료 이행 방지 수지층, 상기 바인더층, 상기 고굴절율 유리 비드, 상기 인쇄 수지층, 상기 초점층, 상기 금속층 및 상기 점착제층을 이 순서로 구비하는 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제조방법(이하, 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제1 제조방법이라 칭함)은 전사지에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 표면 수지층측에 상기 전사지의 화상 형성면을 접촉시키고, 그 후 가열 처리를 행하여 상기 승화성 염색제를 승화시켜, 상기 표면 수지층을 투과시키고, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시켜 인쇄층을 얻고, 상기 전사지를 제거하는 것을 특징으로 한다. 한편, 이 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제1 제조방법에서 이용하는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는, 상기 표면 수지층, 상기 화상 형성 수지층, 상기 염료 이행 방지 수지층, 상기 바인더층, 상기 고굴절율 유리 비드, 상기 인쇄 수지층, 상기 초점층, 상기 금속층 및 상기 점착제층을 이 순서로 구비하는 것이다. 이 제조방법에 의해, 상기 표면 수지층측으로부터 승화성 염색제를 승화시켜 염색함으로써 상기 화상 형성 수지층 내부에 화상을 형성하고 있기 때문에, 문자 정보뿐만 아니라 차량의 사진 화상 등을 선명한 화상으로 얻을 수 있다. 또한, 상기 염료 이행 방지 수지층에 의해 경시적으로 상기 승화성 염색제가 점착제층으로 이행함으로써 화상의 윤곽의 희미해짐 등이 발생하여 화상이 불선명하게 되는 것을 방지할 수 있다.

상기 표면 수지층, 상기 승화성 염색제와 친화성이 있고, 상기 염색제에 의해 층의 두께 방향에 화상을 형성한 상기 인쇄층, 상기 염료 이행 방지 수지층, 상기 바인더층, 상기 고굴절율 유리 비드, 상기 인쇄 수지층, 상기 초점층, 상기 금속층 및 상기 점착제층을 이 순서로 구비하는, 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제조방법(이하, 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제2 제조방법이라 칭함)은, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 표면 수지층 상에, 인쇄 표시가 가능하고, 상기 표면 수지층과 접하지 않은 면측은 상기 염색제를 함유한 잉크의 흡수성이 있고, 또한 가열 처리에 의해 상기 염색제를 승화시켜 상기 표면 수지층을 투과시키고, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시키는 것이 가능하고, 가열 처리 후, 상기 표면 수지층으로부터 필름 상태에서 박리하는 것이 가능한 박리성 잉크 수용층을 형성하고, 상기 잉크 수용층에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고, 그 후 가열 처리를 행하여 상기 승화성 염색제를 승화시켜 상기 표면 수지층을 투과시키고, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시켜 인쇄층을 얻고, 상기 박리성 잉크 수용층을 박리하는 것을 특징으로 한다. 한편, 이 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제2 제조방법에서 이용하는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는, 상기 표면 수지층, 상기 화상 형성 수지층, 상기 염료 이행 방지 수지층, 상기 바인더층, 상기 고굴절율 유리 비드, 상기 인쇄 수지층, 상기 초점층, 상기 금속층 및 상기 점착제층을 이 순서로 구비하는 것이다. 이 제조방법에 의해, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성하는 경우, 상기 잉크 수용층으로의 화상의 인쇄 공정, 승화 염색 공정이 자동화되기 때문에, 간편하게 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트 및 그 제조방법을 실시형태에 의거하여 이하에 상세히 설명한다.

(실시형태 1)

도 1은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 일례를 도시하는 단면도이다. 시큐리티용 재귀성 반사 시트(100)는 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6) 및 점착제층(7)의 순서로 적층되어 구성되어 있다.

상기 표면층(1) 및 상기 바인더층(2)의 재질로서는, 구체적으로는, 예컨대 반응성 관능기를 함유하는 플루오로올레핀계 공중합체, 폴리에스테르계 수지, 알키드계 수지, 폴리우레탄계 수지, 비닐계 수지, 반응성 관능기를 갖는 아크릴계 중합체를 베이스 수지 성분으로 하고, 아미노 수지, 에폭시 수지, 폴리이소시아네이트, 블록폴리이소시아네이트와 같은 경화제 및/또는 경화 촉매를 배합한 것은 상기 표면층에 사용 가능하고, 상기 바인더층용의 경화제로서는, 상온 경화형이 아닌 아미노 수지, 블록폴리이소시아네이트 등의 상온에서 경화하지 않은 경화제가 사용 가능하다. 상기 표면층(1) 및 상기 바인더층의 재질로서 든 수지 성분은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다. 상기 표면층(1) 및 상기 바인더층(2)에 사용하는 수지의 형태로서는, 용액형, 비수분산형, 수용성 타입, 수분산 타입 중 어느 것이라도 사용 가

능하지만, 용액형이 특히 바람직하다. 한편, 상기 바인더층(2)을 형성하는 수지 조성물의 분자량이 높으면 높을수록 상온에서의택을 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 상기 바인더층(2)의 건조 막두께는, 예컨대 유리 비드의 입자 직경의 10~90%, 바람직하게는 20~80%, 더욱 바람직하게는 30~70%에 설정되는 것이 바람직하다.

상기 표면층(1)은, 예컨대, 공정용 필름으로서의 폴리에스테르 필름 상에 도포 건조하여 형성되고, 다시 그 위에 바인더층이 적층된다. 상기 표면층(1)은 필요에 따라서 2층 이상의 다층 구조를 가져도 좋다. 또한, 표면층(1)과 바인더층(2)을 동일 조성물로 구성함으로써 상기 표면층과 바인더층을 동일층으로서 구성하는 것도 가능하다. 이 때에는, 공정용 필름 상에 직접 바인더층용 수지를 도포 건조하여 형성하고, 바인더층을 표면층의 분만큼 두껍게 형성하면 좋다. 이 공정용 필름은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조 공정 도중 또는 최종 공정 종료 후, 필요에 따라서 박리된다.

또한, 상기 표면층(1)으로서, 폴리에스테르계 수지 필름을 사용하면, 상기 표면층(1)을 제조할 때에 이용하는 공정용 필름이 표면층(1)으로서의 역할도 겸비하고 있기 때문에, 그대로 상기 표면층(1)으로서 사용할 수 있어 바람직하다. 상기 표면층(1)은 연신된 필름이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2축 연신된 필름이다.

또한, 상기 바인더층(2)의 재질로서는, 열경화형 수지를 포함하는 조성물이 보다 바람직하다. 이러한 조성물로 형성된 상기 바인더층(2)은 열점착성을 유지하기 위해서 계로서는 열경화 성분을 포함하지만 아직 열가소의 상태인 것처럼, 상온에서의 경화가 억제된 열경화형 수지, 더욱 바람직하게는 상온에서의 경화가 진행하지 않은 열경화형 수지를 포함하는 조성물로 구성하는 것이 바람직하다. 이에 따라 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조방법의 일례에 있어서, 가열에 의해 상기 바인더층(2)에 점착성을 발현시키는 것이 가능해진다. 나아가서, 172gf/cm²(1.687N/cm²)의 하중으로 상온에서 10일간 블로킹 테스트했을 때, 상기 바인더층(2)과 지지 필름으로서 상기 표면층(1) 및 상기 바인더층(2)을 제조할 때에 이용하는 공정용 필름 이면이 블로킹 현상을 일으키지 않는 수지 조성물이 더욱 바람직하다.

상기 굴절율 유리 비드(3)는, 예컨대 굴절율 2.00~2.40, 바람직하게는 2.10~2.30인 것을 들 수 있다. 굴절율이 2.0 이상이면, 상기 초점층이 필요로 하는 막두께가 너무 두껍게 되기 때문에, 상기 초점층 성형시의 가열 온도에서, 유리 비드의 구경과 동심원에 수지를 성형하는 것이 용이하게 되기 때문이다. 또한, 굴절율이 2.4 이하이면 그와 같은 굴절율의 상기 유리 비드를, 결정화를 방지하여, 투명한 유리 비드를 정밀하게 공업적으로 생산하는 것이 용이하기 때문이다. 또한, 그 입자 직경은, 예컨대 5~300 μ m, 바람직하게는 20~100 μ m인 것을 들 수 있다. 상기 유리 비드의 입자 직경이 5 μ m 이상이면 상기 초점층이 필요로 하는 막두께가 극도로 너무 얇게 되지 않고, 막두께의 컨트롤이 가능하기 때문이다. 상기 유리 비드의 입자 직경이 300 μ m 이하인 경우, 상기 초점층이 필요로 하는 막두께가 너무 두껍게 되지 않기 때문에, 상기 초점층 성형시의 가열 온도에서 유리 비드의 구경과 동심원에 수지를 성형하는 것이 용이하게 되기 때문이다.

상기 인쇄 수지층(4)은 상온 경화형 수지를 주성분으로 하는 조성물로 형성된다. 이러한 조성물로 형성되는 상기 인쇄 수지층(4)은, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조방법의 일례에 있어서, 상기 인쇄 수지층(4)을 형성한 후, 용제를 휘발시키고 나서 상온에서 경화시키기 위해서 한 번 권취할 필요가 있다. 이 때의 상기 인쇄 수지층(4)은택이 없는 것이 바람직하다. 상기 인쇄 수지층(4)은 이와 같이 권취되고 상온에서 경화를 진행시켜 두면, 가열에 의해 상기 바인더층(2)에 점착성을 발현시킬 때에 점착성의 발현을 억제할 수 있기 때문이다. 상기 인쇄 수지층(4)의 재료로서는 알키드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 에폭시계 수지, 우레아계 수지, 규소계 수지, 아크릴실리콘계 수지, 우레탄계 수지, 비닐계 수지, 아크릴계 수지 등의 수지와 상기 수지에 도입된 반응성 관능기와 상온에서 반응하는 경화제 및 또는 경화 촉매와의 반응에 의해 상온에서 3차원 경화할 수 있는 조성물을 들 수 있다.

상기 초점층(5)은, 예컨대, 폴리우레탄계 수지, 폴리비닐아세탈계 수지, 아크릴계 수지, 알키드계 수지, 폴리에스테르계 수지 등을 베이스 폴리머 성분으로 하는 조성물로 형성된다. 이들 조성물은 비가교 타입으로서 사용할 수 있고, 아미노 수지, 에폭시 수지, 폴리이소시아네이트, 블록폴리이소시아네이트와 같이 경화제를 배합하여 열경화 타입으로서도 사용할 수 있다.

상기 금속층(6)은 예컨대 알루미늄, 금, 은, 구리, 니켈, 크롬, 마그네슘, 아연 등의 금속으로 형성할 수 있고, 그 중에서도 작업성, 금속층의 형성 용이함, 광의 반사 효율 내구성 등을 고려하면, 알루미늄, 크롬 또는 니켈이 바람직하다. 또한, 상기 금속층(6)은 2종 이상의 금속으로 이루어지는 합금으로 형성해도 좋다. 상기 금속층(6)의 두께는 사용하는 금속에 따라서 상이하지만, 예컨대 5~200nm, 바람직하게는 10~100nm이다. 상기 금속층(6)의 두께가 5nm 이상인 경우에는, 금속층의 은폐성이 충분하기 때문에, 반사층으로서의 목적을 충분히 다할 수 있기 때문이다. 또한, 반대로 상기 금속층(6)의 두께가 200nm 이하인 경우에는, 금속층에 크랙이 발생하기 어렵고, 비용도 억제되기 때문에 바람직하다.

상기 점착제층(7)은 통상의 점착제를 이용하여 제조할 수 있다. 두께도 특별히 한정되지 않는다.

상기 점착제로서는, 아크릴산에스테르 공중합체로 이루어지는 아크릴계, 실리콘 고무와 실리콘 레진으로 이루어지는 실리콘계, 천연 고무나 합성 고무로 이루어지는 고무계 점착제를 적용할 수 있다. 고무계 점착제로서는 천연 고무, 합성 고무, 재생 고무를 주체로 하고 있고, 그것에 점착 부여제, 노화 방지제의 3성분으로 이루어지며, 필요에 따라서 연화제, 가교제, 충전제 등 여러 가지의 재료를 선택할 수 있다. 아크릴계 점착제로서는 용제형과 에멀전형, 수용성형의 수성형 및 핫멜트형, 액상 경화형의 무용제형을 사용할 수 있고, 특히 용제형은 내후성, 내열노화성이 뛰어나며, 장기 신뢰성이 높은 영구 점착 혹은 재박리 성능을 유지할 수 있어 바람직하다. 또한, 내열성, 내용제성, 내가소제 이행성을 향상시키기 위해서 관능기를 갖는 모노머를 베이스 폴리머 중에 포함하여 상기 관능기와 반응하는 가교제와 사용하면 더욱 바람직하다. 관능기를 갖는 아크릴 모노머로서는, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 무수 말레인산, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, N-메틸올아크릴아마이드, N-메틸올메타크릴아마이드, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, t-부틸아미노에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 가교제로서는 펠라민 수지, 요소 수지, 폴리이소시아네이트, 에폭시 수지, 금속 킬레이트, -COOH 함유 폴리머, 산무수물, 폴리아민 등을 들 수 있지만, 가열하여 승화성의 염색제를 화상 형성 수지층에 침투시킬 때에 내열 변색 적성이 요구된다. 또한 상기 가열시에 포름알데히드 등의 유해 물질이나 자극성 성분의 발생을 억제하기 위해서는 에폭시 수지, 금속 킬레이트, 지방족 폴리이소시아네이트 등의 경화제의 적용이 보다 바람직하다. 또한 저온에서의 점착제나 폴리올레핀으로의 점착성을 보충할 목적으로 점착 부여제를 필요에 따라서 사용하면 좋다. 또한 실리콘계 점착제는 내열성, 내한성이 특별히 요구되는 경우에 적용하는 것이 바람직하다.

상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 포함되는 상기 마크로서는, 넘버 플레이트, 발효일, 국기(현장(縣章), 주장(州章) 등의 공장(公章)), 차량의 사진 화상, 상기 차량 정보의 일부 또는 전부와 대응된 바코드 등의 차량 정보, 소유자 명의 등의 개별 정보, 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트 전면에 얇게 인쇄한 심벌 마크 등을 들 수 있다(도 13 참조). 이들의 화상을 조합하여 인쇄함으로써 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 위조 방지 성능을 더욱 향상시키는 것이 가능하다.

또한, 보다 높은 시큐리티 성능이 요구되는 경우에는, 보다 큰 정보량을 입력할 수 있는 IC 유닛을 사용할 수 있다. 이 경우에는, 후술하는 표면 수지층(11)의 표면에 IC 유닛을 점착제층 또는 점착제층을 통해 적층하면 좋다. 또한, IC 유닛의 위에 취약성의 필름을 점착제 또는 점착제층을 통해서 부착하면, IC 유닛의 바뀌 붙이기 등이 불가능해져, 위조 방지성이 향상되어 더욱 바람직하다. 또한, 상기 표면 수지층(11) 상에 IC 유닛을 부착할 스페이스를 마련해 놓고, 상기 스페이스의 아래에 대응하는 부분의 후술하는 화상 형성 수지층(12)에는 화상을 형성하지 않도록 해 두는 것이 바람직하다. IC 유닛을 부착한 스페이스 하층의 상기 화상 형성 수지층(12)에 화상이 형성되어 있으면, 승화성 염색제가 경시적으로 상기 표면 수지층(11)을 통과하여 IC 유닛의 점착제층으로 이행함으로써 화상의 윤곽의 희미해짐 등이 발생하여, 화상이 불선명해지는 일이 있기 때문이다.

IC 유닛으로서, 예컨대 비접촉형이고 근접형인 IC 유닛을 들 수 있고, CPU : 중앙 연산자, RAM : 일반 데이터용 고속 메모리, ROM : 프로그램 저장을 위한 호출 전용의 메모리, EEPROM : 데이터 저장을 위해서 사용하는 독출 전용의 메모리, 인터페이스 : IC 카드와 외부와의 통신 제어를 실시, 코프로 : RSA의 데이터를 고속으로 실행하기 위한 전용 프로세서, 이들을 접속하는 안테나 코일을 구비하고 있는 것이 바람직하다.

(실시형태 2)

도 2는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 다른 일례를 도시하는 단면도이다. 시큐리티용 재귀성 반사 시트(200)는 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 자기 파괴성층(8), 금속층(6) 및 점착제층(7)의 순서로 적층되어 구성되어 있다.

상기 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6) 및 점착제층(7)에 있어서는 실시형태 1에서 기술한 것과 같다.

상기 자기 파괴성층(8)은 상기 금속층(6)과의 밀착력이 낮은 수지 조성물을 이용하여 형성되는 것이 바람직하다. 이 수지 조성물로서는, 예컨대, 실리콘계 수지, 불소계 수지, 알키드계 수지, 아크릴계 수지, 셀룰로오스계 수지 등을 베이스 폴리머 성분으로 하는 조성물을 들 수 있다. 상기 자기 파괴성층(8)은 규칙적인 혹은 불규칙적인 패턴을 갖고 있어도 좋다.

(실시형태 3)

도 3은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 다른 일례를 도시하는 단면도이다. 시큐리티용 재귀성 반사 시트(300)는 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6), 점착제층(7) 및 자기 파괴성층(18)의 순서로 적층되어 구성되어 있다.

상기 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6) 및 점착제층(7)에 대해서는 실시형태 1에서 전술과 같다.

상기 자기 파괴성층(18)으로서는, 전술과 같이 임의로 소정의 패턴을 갖는 홀로그램 또는 회절 격자를 포함하는 필름, 혹은 취약한 필름이나 담지 필름에 규칙적 또는 불규칙적인 박리 처리를 실시한 자기 파괴성 필름 등인 것이 바람직하다.

이 경우에, 차량 등의 창 유리에 부착할 수 있도록 하기 위해서는, 별도 이형 필름 상에 형성한 점착제층을 자기 파괴성층 상에 마주하도록 접합하는 등으로 실시형태 1과 동일하게 자기 파괴성층 상에 점착제층을 형성해 두면 좋다.

상기 홀로그램으로서는, 평면 홀로그램, 체적 홀로그램 중 어느 것이어도 좋고, 평면 홀로그램의 경우, 릴리프 홀로그램이 양산성, 내구성 및 비용의 면에서 바람직하고, 부피 홀로그램의 경우, 리프만 홀로그램이 화상 재현성 및 양산성의 면에서 바람직하다. 그 밖에, 프레넬 홀로그램, 프라운호퍼 홀로그램, 렌즈리스푸리에 변환 홀로그램, 이미지 홀로그램 등의 레이저 재생 홀로그램 및 레인보우 홀로그램 등의 백색광 재생 홀로그램, 또한 그것들의 원리를 이용한 컬러 홀로그램, 컴퓨터 홀로그램, 홀로그램 디스플레이, 멀티플렉스 홀로그램, 홀로그래픽 스테레오그램 등을 이용할 수 있다.

또한, 상기 회절 격자로서는 홀로그래픽 회절 격자, 전자선 묘화 장치 등에 의해 기계적으로 형성한 회절 격자 등을 이용할 수 있다.

또한, 취약한 필름을 형성하는 수지로서는, 예컨대, 비교적 저중합도의 폴리비닐알코올, 아크릴계 수지, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 니트로셀룰로오스 수지, 아세틸셀룰로오스 수지, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 수지, 염화비닐 아세트산 비닐 공중합체의 열가소성 수지, 그리고, 이들의 수지 복합계의 투명한 자외선경화형 폴리머 수지, 또는 이들의 수지 복합계의 투명한 전자선 경화형 폴리머 수지, 또한 저중합도의 불포화 폴리에스테르, 우레탄, 에폭시계의 투명한 열경화형 폴리머 수지, 그리고, 이들의 수지 복합계의 자외선 경화형 모노머 수지, 또는 이들의 수지 복합계의 전자선 경화형 모노머 수지, 또한 폴리에스테르계 또는 우레탄계의 열경화성 모노머 수지, 실리콘 수지, 파라핀 왁스, 아마인유 등 건성유계의 투명 니스 등을 들 수 있다. 담지 필름의 예로서는, 폴리에스테르계 필름, 폴리카보네이트계 필름, 아크릴 수지계 필름 및 셀룰로오스수지계 필름 등이 있다.

박리 처리제는 실리콘계 수지, 불소계 수지, 아크릴계 수지, 알키드계 수지, 염화고무계 수지, 염화비닐-아세트산 비닐공중합 수지, 셀룰로오스계 수지, 염소화 폴리프로필렌 수지 혹은 이들에 오일 실리콘, 지방산 아미드, 스테아르산 아연을 첨가한 것 등을 들 수 있다. 또한, 무기물을 사용해도 좋다.

(실시형태 4)

도 4는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 다른 일례를 도시하는 단면도이다. 시큐리티용 재귀성 반사 시트(400)는 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6) 및 점착제층(7)의 순서로 적층되어 구성되어 있다. 상기 표면층(1)은 표면 수지층(11), 화상 형성 수지층(12) 및 염료 이행 방지 수지층(13)의 순서로 적층되어 구성되어 있다.

상기 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6) 및 점착제층(7)에 대해서는 실시형태 1에서 전술한 것과 같다.

상기 표면 수지층(11)은 전술과 같이 승화성 염색제와 친화성이 약하고 또한 상기 염색제를 통과시키는 것이 바람직하다. 이러한 표면 수지층(11)의 재질로서, 올레핀계의 수지 즉 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등, 비닐 알코올계의 수지 즉 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 수지 등 불소계 수지, 실리콘계 수지, 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 표면 수지층(11)의 재질로서는, 불소계 수지나 실리콘 변성 아크릴 수지를 주성분으로 하는 합성 수지가 바람직하다. 이들은 내자외선 적성이 높고, 또한, 염색제와의 비친화성이 높기 때문이다.

상기 표면 수지층(11)은 임의로 첨가제 등을 포함해도 좋다. 또한, 상기 표면 수지층(11)의 건조 막두께는, 예컨대 약 1 μ m~약 80 μ m, 바람직하게는 약 2 μ m~약 60 μ m, 더욱 바람직하게는 약 3 μ m~약 40 μ m이다.

불소계 수지를 주성분으로 하는 합성 수지로서는, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 클로로트리플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체 등의 플루오로올레핀계 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드 등의 불소계 수지를 들 수 있다.

불소계 수지를 주성분으로 하는 합성 수지를 이용하여 표면 수지층을 제조하기 위해서는, 예컨대 플루오로 올레핀계 공중합체로 이루어지는 불소계 수지를, 용액 유연법(캐스트법) 등의 가공 방법으로써 필름형상으로 형성하는 방법이 바람직하다. 또한, 반응성 관능기를 갖는 용체에 가용인 플루오로 올레핀계 공중합체와, 이 반응성 관능기와 반응하는 경화제 및/또는 경화 촉매와의 반응에 의해 필름형상으로 형성하는 방법이 보다 바람직하다.

실리콘 변성 아크릴 수지를 주성분으로 하는 합성 수지의 구체적인 대표예를 나타내면, 하기의 것을 들 수 있다.

- (1)가수분해성 실릴기를 가지는 비닐계 단량체를 공중합한 비닐계 공중합체에 가수분해 촉매를 더하여 경화 필름으로 한 것.
- (2)아미노기 및/또는 카르복시기를 갖는 비닐계 단량체를 공중합한 비닐계 공중합체에, 1분자 중에 에폭시기와 가수분해성 실릴기를 함께 갖는 화합물을 더하여 경화 필름으로 한 것.
- (3)실리콘 수지를 그래프트 중합한, 수산기를 갖는 비닐계 공중합체에, 폴리이소시아네이트 화합물을 더하여 경화 필름으로 한 것.
- (4)실리콘 수지를 그래프트 중합한, 가수분해성 실릴기를 갖는 비닐계 공중합체에, 가수분해 촉매를 더하여 경화 필름으로 한 것.

상기 표면 수지층(11)은, 또한, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 가장 바깥층에 위치하기 때문에, 인쇄층보다 외측에 위치하고, 상기 인쇄층 중의 화상을 형성하는 염색제를 자외선, 유리 크리너, 물 등으로부터 보호할 수 있으며, 내구성을 향상시키는 것도 가능하다.

상기 표면 수지층(11), 상기 화상 형성 수지층(12) 및 상기 염료 이행 방지 수지층(13)에 포함되는 첨가제로서는, 자외선 흡수제, 광 안정제, 산화 방지제 등을 들 수 있다. 이들은, 단독 또는 조합하여 이용해도 좋다. 이들 첨가제를 함유시킴으로써, 상기 표면 수지층(11), 상기 화상 형성 수지층(12) 및 상기 염료 이행 방지 수지층(13)의 내구성을 보다 한층 더 향상시킬 수 있기 때문이다.

상기 자외선 흡수제로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 예컨대, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 시아노아크릴레이트계, 살리실레이트계 및 옥살산 아닐리드계 등을 이용할 수 있다. 상기 광 안정화제로서는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 예컨대, 힌더드 아민계 화합물 등을 이용할 수 있다. 상기 산화 방지제로서는, 예컨대, 힌더드 페놀계 화합물, 아민계 산화 방지제, 유헥계 산화 방지제 등을 이용할 수 있다.

한편, 상기 표면 수지층(11), 상기 화상 형성 수지층(12) 및 상기 염료 이행 방지 수지층(13)에 포함되는 상기 첨가제는 분자량이 큰 것을 이용하는 것이 바람직하다. 분자량이 큰 자외선 흡수제, 광 안정제, 산화 방지제 등의 첨가제를 사용하면, 상기 표면 수지층으로부터의 상 분리에 의한 페이즈의 출현, 블리드 아웃, 상기 표면 수지층층에서 행하는 가열 처리시에 상기 첨가제가 휘발하는 현상이라는 문제를 억제할 수 있기 때문이다.

상기 화상 형성 수지층(12)은 전술과 같이 승화성 염색제와 친화성이 있고, 상기 승화성 염색제에 의해 층의 두께 방향에 화상을 형성하는 것이 가능한 층이 바람직하다.

상기 화상 형성 수지층(12)의 재질로서는 상기 승화성 염색제와 친화성이 있는 합성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 승화 확산해 온 승화성 염색제를 효율적으로 포착하여 고농도로 발색시킬 수 있기 때문이다. 상기 화상 형성 수지층(12)의 재질로서는, 내열성이 있는 수지가 보다 바람직하다. 승화 염색시의 가열 온도 약 150℃~약 200℃에서 현저히 연화되거나, 텍(끈적거림 소위 점착성인 것)이 발현하거나 하는 일이 없기 때문이다. 상기 화상 형성 수지층(12)의 재질로서는, 방사선으로 경화하는 수지를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 방사선의 유용한 형태는 전자선, 자외선, 핵 방사선, 극초단파 방사선 및 열을 포함하고, 상기 방사선으로 경화하는 물질은 당업계에서는 주지이다.

상기 화상 형성 수지층(12)은 분자량 1300 이하, 바람직하게는 분자량 2000 이하, 보다 바람직하게는 3000 이하인 저분자 화합물의 저분자량 화합물을 0중량% 이상 20중량% 이하 포함하는 층인 것이 바람직하다. 상기 저분자량 화합물은 일단 정착한 승화성 염색제를 서서히 확산시키고, 그 결과, 상기 화상 형성 수지층(12) 중의 화상의 윤곽이 불선명하게 되는 등의 문제를 발생시키기 때문이다. 한편, 상기 화상 형성 수지층(12) 중의 저분자량 화합물의 함유량은 0중량% 이상 20중량% 이하, 바람직하게는 0중량% 이상 15중량% 이하, 보다 바람직하게는 0 중량% 이상 10중량% 이하이다.

상기 화상 형성 수지층(12) 중, 가소제 등의 첨가물을 포함할 수 있지만, 그 함유량은 낮은 편이 바람직하다. 상기 첨가물은 일단 정착한 승화성 염색제를 서서히 확산시키고, 그 결과, 상기 화상 형성 수지층(12) 중의 화상의 윤곽이 불선명하게 되는 등의 문제를 발생시킬 가능성이 있기 때문이다.

상기 화상 형성 수지층(12)에는 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상의 자외선을 컷트할 수 있을 정도의 자외선 흡수제를 상기 화상 형성 수지층(12)에 균일하게 분산하여 함유시키는 것이, 염색제를 자외선 등으로부터 보호하는 데에 있어서 바람직하다. 이러한 요구 특성을 만족하는 상기 화상 형성 수지층(12)의 재질로서는, 구체적으로는 아크릴계 수지, 알키드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 에폭시계 수지 등의 합성 수지가 사용 가능하다.

상기 화상 형성 수지층(12)의 건조 막두께는 예컨대 약 3~약 100 μm , 바람직하게는 약 5~약 80 μm , 더욱 바람직하게는 약 10 μm ~60 μm 이다.

상기 염료 이행 방지 수지층(13)으로서, 전술과 같이 유리 전이 온도(Tg)가 70 $^{\circ}\text{C}$ 이상 또한 SP값(Solubility Parameter, 용해성 파라미터) 9.0 이상의 비닐계 수지를 주체로 하는 수지층인 것이 바람직하다. 상기 염색제의 이행을 방지하는 것이 가능해지기 때문이다. 상기 염료 이행 방지 수지층(13)으로서, 특히 아크릴계 수지를 주성분으로 하는 수지로 형성하는 것이 바람직하다.

상기 Tg값은 바람직하게는 80 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 더욱 바람직하게는 90 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다. 상기 Tg값이 70 $^{\circ}\text{C}$ 이상이면, 한여름의 옥외와 같은 고온시에도 상기 승화성 염색제의 이행을 충분히 방지할 수 있기 때문이다.

상기 SP값은 바람직하게는 9.25 이상이고, 더욱 바람직하게는 9.50 이상이다. 여기서 말하는 SP값이란 수지의 극성을 나타내는 파라미터이고, SP값이 높을수록 수지의 극성이 높은 것을 나타내고 있다.

SP값은 이하에 서술하는 방법으로 측정할 수 있지만, 아크릴계 수지가 아크릴계 공중합체인 경우, 그 SP값은 이용하는 아크릴계 단량체의 호모폴리머의 SP값을 미리 측정함으로써 예측할 수 있다. 즉, 공중합체를 구성하는 각각의 아크릴계단량체의 중량분율과 호모폴리머의 SP값을 곱한 것의 합으로 아크릴계 공중합체의 SP값을 추정할 수 있다.

예컨대, 아크릴계 단량체의 호모폴리머의 SP값의 실측에는 메틸메타크릴레이트의 호모폴리머=10.6, n-부틸메타크릴레이트의 호모폴리머=8.4, 에틸메타크릴레이트의 호모폴리머= 9.5, β -히드록시에틸메타크릴레이트의 호모폴리머=11.5, n-부틸아크릴레이트의 호모폴리머=8.6이다.

상기의 측정값을 이용하여 아크릴계 공중합체, 예컨대, 메틸메타크릴레이트/n-부틸아크릴레이트/ β -히드록시에틸메타크릴레이트=50/40/10(중량비)으로 이루어지는 공중합체의 SP값은 $(10.6 \times 0.5) + (8.6 \times 0.4) + (11.5 \times 0.1) = 9.89$ 로 추측된다. 이 공중합체의 SP값의 추측값 9.89는, 이하의 방법으로 실측한 9.92에 가까운 수치이다.

아크릴계 수지의 SP값의 측정 방법은 다음과 같다.

수지 고형분의 0.5g을 100ml 마이어 플라스크로 칭량하여 테트라히드로푸란(THF) 10ml를 더하여 수지를 용해한다. 얻어진 용액을 액온 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하여 마그네틱교반기로 교반하면서, 50ml 뷰렛을 이용하여 핵산을 적하해가고, 용액에 탁함 발생한 점(탁점)의 적하량(Vh)을 구한다.

다음에, 핵산의 대신에 탈이온수를 사용했을 때의 탁점에서의 적하량(Vd)을 별도로 구한다.

얻어진 Vh 및 Vd로부터 UH, CLARKE [J.Polym.Sci.A-1, Vol.5, 1671-1681(1967)]에 의해 나타낸 하기 식을 이용하여, 수지의 SP값(δ)을 구할 수 있다.

$$\delta = [(V_{mh})(1/2)\delta_{mh} + (V_{md})(1/2)\delta_{md}] / [(V_{mh})(1/2) + (V_{md})(1/2)]$$

여기에서,

$$V_{mh} = (V_h \cdot V_t) / (\phi_h \cdot V_t + \phi_t \cdot V_h),$$

$$V_{md} = (V_d \cdot V_t) / (\phi_d \cdot V_t + \phi_t \cdot V_d)$$

$$\delta_{mh} = \phi_h \cdot \delta_h + \phi_t \cdot \delta_t,$$

$$\delta_{md} = \phi_d \cdot \delta_d + \phi_t \cdot \delta_t$$

ϕ_h, ϕ_d, ϕ_t ; 탁점에서의, 헥산, 탈이온수, THF의 체적분률

$$(\phi_h = V_h / (V_h + 10), \phi_d = V_d / (V_d + 10))$$

$\delta_h, \delta_d, \delta_t$; 헥산, 탈이온수, THF의 SP값

V_h, V_d, V_t ; 헥산, 탈이온수, THF의 분자용량(ml/mol)

아크릴계 수지를 제조할 때에 사용하는 비닐계 단량체로서는,

스티렌, α -메틸스티렌, p-(t-부틸)스티렌 또는 비닐톨루엔과 같은 비닐 방향족계 단량체;

메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, i-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, i-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 디브로모프로필(메타)아크릴레이트, 트리브로모페닐(메타)아크릴레이트 또는 알콕시알킬(메타)아크릴레이트와 같은 각종의 (메타)아크릴레이트류;

말레인산, 푸마르산 또는 이타콘산과 같은 불포화 디카르본산과 1가의 알코올과의 디에스테르류;

아세트산 비닐, 벤조산 비닐, "베오바"(재팬 에폭시 레진사제, 비닐에스테르의 상품명)와 같은 비닐에스테르류;

"비스코트 8F, 8FM, 17FM, 3F 또는 3FM" (오사카 유기화학사제, 불소 함유계 아크릴 단량체의 상품명), 퍼플루오로시클로헥실(메타)아크릴레이트, 디퍼플루오로시클로헥실 푸마레이트 또는 N-i-프로필퍼플루오로옥탄술폰아미드에틸(메타)아크릴레이트와 같은 (퍼)플루오로알킬기 함유의 비닐에스테르류, 비닐에테르류, (메타)아크릴레이트류 또는 불포화 폴리 카르본산 에스테르류와 같은, 불소함유 중합성 화합물;

(메타)아크릴아미드, 디메틸(메타)아크릴아미드, N-t-부틸(메타)아크릴아미드, N-옥틸(메타)아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 디메틸아미노프로필아크릴아미드 또는 알콕시화 N-메틸올화(메타)아크릴아미드와 같은, 아미드 결합 함유 비닐계 단량체류;

디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트와 같은 디알킬아미노알킬(메타)아크릴레이트류;

(메타)아크릴산, 크로톤산, 말레인산, 푸마르산, 이타콘산과 같은, 카르복시기 함유 비닐계 단량체류;

2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트와 같은, 수산기 함유(메타)아크릴레이트류;

(메타)아크릴로니트릴, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (β-메틸)글리시딜(메타)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 비닐에톡시실란, α-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 트리메틸실록시에틸(메타)아크릴레이트와 같은, 그 밖의 공중합성 비닐계 단량체 등을 들 수 있다.

상기 염료 이행 방지 수지층(13)에 사용하는 아크릴계 수지는, 전술과 같은 비닐계 단량체류를 이용하여, 상압하 또는 가압하에서 회분식, 반회분식 또는 연속식의 용액 중합법 등의 공지의 중합(반응) 방법에 의해 제조할 수 있다. 그 때, 아조비스이소부틸로니트릴, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 공지의 라디칼 발생 중합 촉매를 중합 조건에 따라서 단독 또는 다수종을 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 용액 중합법에서 이용하는 용제는 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화 수소, 에스테르류, 케톤류, 알코올류 등의 용제로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

다음에 SP값 9.0 이상의 아크릴계 수지의 제조예를 설명한다.

(참고예 1)

교반 장치, 온도계, 불활성 가스 도입구 및 콘덴서를 구비한 4구 플라스크에 아세트산 n-부틸의 1000부를 주입하여 110℃로 승온한다. 다음에, 메틸메타크릴레이트의 650부, n-부틸메타크릴레이트의 245부, 2-히드록시에틸메타크릴레이트의 100부, 메타크릴산의 5부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트의 15부로 이루어지는 혼합물을, 110℃에서 4시간 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 온도를 110℃로 유지하면서 6시간 반응을 계속하여 불휘발분 약 50%의 아크릴계 공중합체 (a-1)을 얻었다. 건조 후, 얻어진 아크릴계 공중합체 (a-1)의 SP값을 측정할 바, 10.16이었다.

(참고예 2~6)

비닐계 단량체의 비율을 표 1에 나타내는 비율과 같이 변경한 것 이외에는 참고예 1과 동일하게 하여 아크릴계 공중합체 (a-2)~(a-6)을 얻었다. 건조 후에 측정할, 이들의 SP값도 표 1에 나타낸다.

[표 1]

비닐계 단량체(부)	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6
스티렌	100	200	-	200	-
메틸메타크릴레이트	200	500	800	-	400
에틸메타크릴레이트	200	-	-	450	-
에틸아크릴레이트	-	-	190	-	100
n-부틸메타크릴레이트	100	200	-	-	300
t-부틸메타크릴레이트	-	-	-	200	-
n-부틸아크릴레이트	195	95	-	150	190
2-히드록시에틸메타크릴레이트	200	-	-	-	-
메타크릴산	5	5	10	-	10
SP값	9.79	9.64	10.49	9.02	9.54

상기 염료 이행 방지 수지층(13)은 이러한 아크릴계 수지를 주성분으로 하는 수지를 미경화로 사용하거나, 혹은 반응성 관능기를 갖는 아크릴계 수지와, 이 반응성 관능기와 반응하는 경화성 물질과 함께 사용하여, 가교된 3차원 구조의 폴리머로서 사용하면, 승화성 염색제의 이행을 방지할 수 있어 바람직하다.

상기 염료 이행 방지 수지층(13)은 임의로 첨가제를 포함해도 좋다.

상기 염료 이행 방지 수지층(13)의 건조 막두께는, 예컨대 약 1μm~약 100μm, 바람직하게는 약 2μm~약 80μm, 더욱 바람직하게는 약 3μm~약 60μm이다.

또한, 상기 염료 이행 방지 수지층(13)은 권취 방향 및 폭방향으로 각각 10% 이상 연신된 2축 연신 필름인 것이 바람직하다. 상기 염료 이행 방지 수지층(13)은, 150℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 권취 방향의 수축률이 1.0% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 2축 연신 필름의 연신율은 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 100% 이상, 더욱 바람직하게는 200% 이상이다. 상기 연신 배율은 10% 이상이면, 승화성 염색제의 이행을 충분히 방지할 수 있기 때문이다. 또한, 상기 2축 연신 필름은 가열에 의해 고정된 길이로 하거나 또는 릴렉스시켜 유리 전이 온도 이상의 온도에서 어닐링 가공을 실시하는 것이 바람직하다. 가열에 의해 승화성의 염색제를 수지 내부에 침투시켜 착색할 때의 열에 의해서 2축 연신 필름이 수축함에 따른 주름이나 줄의 발생을 억제할 수 있기 때문이다. 상기 수축률은 바람직하게는 0.8% 이하, 보다 바람직하게는 0.6% 이하이다. 수축률이 1.0% 이하이면, 상기 가열 시에 2축 연신 필름이 수축함에 의한 주름이나 줄의 발생을 억제할 수 있기 때문이다. 상기 2축 연신 필름으로서는, 특히 폴리에스테르 필름이 바람직하다.

한편, 본 발명에서 사용되는 승화성 염색제로서는, 대기압하 70~260℃의 온도에서 승화 또는 증발하는 염료가 바람직하다. 그와 같은 승화성 염색제로서는, 예컨대, 아조 화합물, 안트라퀴논류, 퀴노프탈론류, 스티릴류, 디페닐메탄류, 트리페닐메탄류, 옥사진류, 트리아진류, 크산텐류, 메틴 화합물, 아조메틴 화합물, 아크리딘류, 디아진류 등의 염료 및 염기성 염료를 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 염색제로서는, 1,4-디메틸아미노안트라퀴논, 브롬화 또는 염소화 1,5-디히드록시-4,8-디아미노-안트라퀴논, 1,4-디아미노-2,3-디클로로-안트라퀴논, 1-아미노-4-히드록시안트라퀴논, 1-아미노-4-히드록시-2-(β-메톡시에톡시)안트라퀴논, 1-아미노-4-히드록시-2-페녹시안트라퀴논, 1,4-디아미노안트라퀴논-2-카르복산의 메틸에스테르, 에틸에스테르, 프로필에스테르 또는 부틸에스테르, 1,4-디아미노-2-메톡시안트라퀴논, 1-아미노-4-아닐리노안트라퀴논, 1-아미노-2-시아노-4-아닐리노(또는 시클로헥실아미노)안트라퀴논, 1-히드록시-2-(p-아세트아미노페닐아조)-4-메틸벤젠, 3-부틸-4-(니트로페닐아조)피라졸론, 3-히드록시퀴노프탈론 등이 바람직하다.

상기 염기성 염료로서는, 예컨대, 말라카이트그린, 메틸바이올렛 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 상기 염기성 염료로서는 아세트산나트륨, 나트륨에틸레이트, 나트륨메틸레이트 등으로 변성한 염료 등이 바람직하다.

(실시형태 5)

도 5는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반의 일례를 도시하는 단면도이다. 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반(10)은 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5) 및 금속층(6)의 순서로 적층되어 구성되어 있다. 상기 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절율 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5) 및 금속층(6)에 대해서는 실시형태 1에서 전술한 것과 같다. 예컨대 이 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반(10)의 금속층(6) 상에, 점착제층(7)을 형성함으로써 시큐리티용 재귀성 반사 시트(100)를 얻을 수 있다. 점착제층(7)은 실시형태 1에서 전술한 것과 같다.

(실시형태 6)

다음에, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조방법의 일례를 설명한다. 도 6~10 중 1은 표면층, 2는 바인더층, 3은 고굴절율 유리 비드, 4는 인쇄 수지층, 5는 초점층이다.

상기 방법은 전술과 같이, 표면층(1) 상에 바인더층(2)을 적층하고(도 6 참조), 상기 바인더층(2) 상에 인쇄하여 인쇄 수지층(4)을 형성하며(도 7 참조), 상기 인쇄 수지층(4)을 상온에서 경화시켜 상기 바인더층(2)에 점착성이 발현하는 온도까지 상기 바인더층(2)을 가열하고, 고굴절율 유리 비드(3)를 상기 인쇄 수지층(4)이 형성되어 있지 않은 부분의 상기 바인더층(2)에 매립하고(도 8 및 도 9 참조), 상기 바인더층(2) 상에 초점층(5)을 적층하며(도 10 참조), 상기 초점층(5) 상에 금속층을 형성하여 상기 금속층 상에 점착제층을 형성하는 것을 포함한다.

표면층(1) 상에 바인더층(2)을 적층하는 공정은 상기 바인더층(2)의 건조 막두께가, 사용하는 고굴절율 유리 비드(3)의 입자 직경의 10~90%, 바람직하게는 20~80%, 더욱 바람직하게는 30~70%의 두께가 되도록 상기 바인더층 형성용 수지를 포함하는 용액을 도포하고, 상온 건조 또는 가열 건조에 의해 용제를 휘산시킴으로써 행할 수 있다. 상기 용제의 휘산은 상기 바인더층 형성용 수지가 가열에 의해 경화가 진행되는 온도 이하에서 가열하여 행하는 것이 바람직하다. 상기 용제의 휘산 후, 형성한 상기 바인더층의 프로브 택은 23±2℃의 환경 온도에서, 예컨대, 0~40gf(0~392mN), 바람직하게는 0~30gf(0~294mN), 더욱 바람직하게는 0~20gf(0~196mN)가 되는 것이 바람직하다.

일반적으로는 상기 바인더층(2)을 제작하는 속도보다도, 상기 바인더층(2) 상에 인쇄하여 인쇄 수지층(4)을 형성하는 인쇄 공정의 속도쪽이 훨씬 빠르기 때문에, 다음 공정의 인쇄 수지층(4)의 인쇄 공정으로 이동하는 경우에 바인더층(2)의 시트를 완성의 상태에서 한번 감아 올릴 필요가 있다. 이 때, 상기 바인더층(2)의 프로브 택이 23±2℃의 환경 온도에서 40gf

(392mN) 이하이면, 감아 올릴때에 상기 바인더층(2)의 시트에 블로킹 현상이 발생하는 것을 억제할 수 있어 바람직하다. 또한, 상기 인쇄 수지층(4)의 인쇄시에 가이드 롤에 상기 바인더층(2)이 접촉하지 않고 부드럽게 주행할 수 있기 때문에 바람직하다.

상기 프로브 택이란 프로브 택 테스터(니치반 주식회사제, ASTM D-2979에 준거)로, 5mmφ의 스테인레스 스틸제 표면 마무리 AA#400 연마 및 경면의 프로브 로드를 이용하여 박리 속도 1cm/초, 측정 하중 9.8±0.1g(황동제), 접촉 시간 1초, 측정 환경 23±2℃, 상대 습도 65±5%의 시험 조건에서 측정한 택 강도를 의미한다.

상기 바인더층(2) 상에 인쇄하여 인쇄 수지층(4)을 형성하는 공정은, 그라비아 인쇄, 실크 스크린 인쇄, 플렉소 인쇄, 돌출판 인쇄 등 공지 방법으로 행할 수 있다.

상기 인쇄 수지층(4)을 상온에서 경화시키는 공정은, 예컨대, 상온에서 7일간, 바람직하게는 10일간, 보다 바람직하게는 14일간 행할 수 있다.

상기 바인더층(2)에 점착성이 발현하는 온도까지 상기 바인더층(2)을 가열하는 공정은, 상기 바인더층(2)을 형성하는 수지의 종류에 따라서 상이하지만, 예컨대 90~110℃, 바람직하게는 100~120℃, 보다 바람직하게는 110~130℃에서 행할 수 있다. 또한 가열 시간은, 예컨대 0.5~1분, 바람직하게는 1~2분, 보다 바람직하게는 1.5~3분이다.

고굴절을 유리 비드(3)를 상기 인쇄 수지층(4)이 형성되어 있지 않은 부분의 상기 바인더층(2)에 매립하는 공정은, 예컨대, 바인더층(2)을 가열하여 점착성을 갖게 하고, 그 후, 표면층(1), 바인더층(2) 및 인쇄 수지층(4)을 포함하는 적층물을 유리 비드를 포함하는 조 중에 통과시키거나, 고굴절을 유리 비드(3)를 상기 적층물의 바인더층(2)의 표면에 살포시키기도 한다. 그렇게 하면, 상기 고굴절을 유리 비드(3)는 상기 바인더층(2)의 점착성이 있는 영역에만 부착하고, 택이 없는 영역에는 부착하지 않는다. 그 후 다시 가열을 진행시키면 상기 유리 비드(3)는 상기 바인더층(2)에 가라앉아 고착된다. 그 후, 잉여의 상기 유리 비드(3)는 진공 버큘으로 흡인하거나, 물세척 등에 의해 제거하면 바람직하다.

상기 바인더층(2) 상, 상기 인쇄 수지층(4) 상 및 상기 고굴절을 유리 비드(3) 상에 초점층(5)을 적층하는 공정은, 상기 초점층용 수지 조성물의 용액을 초점층(5)으로서 최적인 건조 막두께가 얻어지도록 도포한 후, 상건(常乾) 혹은 가열에 의해 건조함으로써 행할 수 있다. 상기 건조 조건은 상기 초점층용 수지의 종류, 초점층용 수지 중의 반응성 관능기의 종류, 경화제의 종류 및 용제의 종류에 따라 적절하게 결정할 수 있다. 상기 도포는 나이프 코터, 콤파 코터, 롤 코터, 리버스 롤 코터, 플로우 코터와 같이 도장 장치를 사용해도, 스프레이 도장해도 좋다.

상기 초점층(5) 상에 금속층을 형성하는 공정은, 통상의 증착법, 스퍼터링법, 전사법, 플라즈마법 등을 이용하여 행할 수 있다. 특히 작업성의 면에서 증착법, 스퍼터링법이 바람직하게 이용된다.

상기 금속층 상에 점착제층을 형성하는 공정은 종래 공지의 통상 방법에 따라서, 행할 수 있다.

(실시형태 7)

다음에, 상기 표면층이 표면으로부터 순서대로 상기 승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 염색제를 통과시키는 표면 수지층과, 상기 염색제와 친화성이 있는 화상 형성 수지층과, 상기 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층을 포함하고, 상기 염료 이행 방지 수지층은 유리 전이 온도(Tg)가 70℃ 이상, 또한 SP값 9.0 이상의 비닐계 수지를 주성분으로 하는 수지층인 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조방법의 일례를 설명한다. 이 제조방법은, 상기와 같이 표면 수지층을 준비하고, 상기 표면 수지층 상에 화상 형성 수지층을 형성하며, 상기 화상 형성 수지층 상에 염료 이행 방지 수지층을 형성하고, 상기 염료 이행 방지 수지층 상에 바인더층을 적층하며, 상기 바인더층 상에 인쇄하여 인쇄 수지층을 형성하고, 상기 인쇄 수지층을 상온에서 경화시켜 상기 바인더층에 점착성이 발현하는 온도까지 상기 바인더층을 가열하고, 고굴절을 유리 비드를 상기 인쇄 수지층이 형성되어 있지 않은 부분의 상기 바인더층에 매립하고, 상기 바인더층 상, 상기 인쇄 수지층 상 및 상기 고굴절을 유리 비드 상에 초점층을 적층하여 상기 초점층 상에 금속층을 형성하며, 상기 금속층 상에 점착제층을 형성하는 것을 포함한다. 상기 표면 수지층은 상기의 표면 수지층의 형성 재료인 수지를, 용액 유연법(캐스트법) 등의 가공 방법으로, 필름형상으로 형성하여 준비해도 좋다. 상기 화상 형성 수지층을 상기 표면 수지층 상에 형성하는 공정은, 예컨대, 화상 형성 수지층의 상기 재질의 용액을, 상기 표면 수지층 상에 도포하고, 계속해서 건조함으로써 행할 수 있다. 상기 염료 이행 방지 수지층을 상기 화상 형성 수지층 상에 형성하는 공정은, 예컨대, 상기 염료 이행 방지 수지층의 상기 비닐계 수지를 상기 화상 형성 수지층 상에 도포하고, 계속해서 건조함으로써 행할 수 있다. 상기 염료 이행 방지 수지층 상에 바인더층을 적층하는 공정은, 실시형태 6의 표면층(1) 상에 바인더층(2)을 적층하는 공정과 동일하다. 상기 바인더층 상에 인쇄하여 인쇄 수지층을 형성하는 공정, 상기 인쇄 수지층을 상온에서 경화시키는 공정, 상기 바인더

층에 접착성이 발현하는 온도까지 상기 바인더층을 가열하는 공정, 고굴절을 유리 비드를 상기 인쇄 수지층이 형성되어 있지 않은 부분의 상기 바인더층에 매립하는 공정, 상기 바인더층 상, 상기 인쇄 수지층 상 및 상기 고굴절을 유리 비드 상에 초점층을 적층하는 공정, 상기 초점층 상에 금속층을 형성하는 공정 및 상기 금속층상에 점착제층을 형성하는 공정은, 실시형태 6과 동일하다.

(실시형태 8)

다음에, 상기 표면층이 표면으로부터 순서대로 상기 승화성 염색제와 친화성이 약하고, 또한 상기 염색제를 통과시키는 표면 수지층과, 상기 염색제와 친화성이 있는 화상 형성 수지층과, 상기 염색제의 이행을 방지하는 염료 이행 방지 수지층을 포함하고, 상기 염료 이행 방지 수지층이 권취 방향 및 폭 방향으로 각각 10% 이상 연신된 2축 연신 필름인 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조방법의 일례를 설명한다. 이 제조방법은 상기와 같이 염료 이행 방지 수지층으로서 상기 2축 연신 필름을 준비하고, 상기 염료 이행 방지 수지층 상에 바인더층을 적층하며, 상기 바인더층 상에 인쇄하여 인쇄 수지층을 형성하고, 상기 인쇄 수지층을 상온에서 경화시켜 상기 바인더층에 접착성이 발현하는 온도까지 상기 바인더층을 가열하고, 고굴절을 유리 비드를 상기 인쇄 수지층이 형성되어 있지 않은 부분의 상기 바인더층에 매립하고, 상기 바인더층 상, 상기 인쇄 수지층 상 및 상기 고굴절을 유리 비드 상에 초점층을 적층하여 상기 초점층 상에 금속층을 형성하고, 별도로 이형 필름 상에 형성한 점착제층을 상기 금속층 상에 마주하도록 접합하고, 상기 금속층 상에 점착제층을 형성하며, 상기 이형 필름으로 상기 점착제층을 보호한 후, 상기 염료 이행 방지 수지층 상에 상기 화상 형성 수지층을 형성하고, 상기 화상 형성 수지층 상에 상기 표면 수지층을 형성하는 것을 포함한다. 상기 염료 이행 방지 수지층은, 예컨대, 폴리에스테르 필름을 2축 연신하여 준비할 수 있다. 상기 염료 이행 방지 수지층 상에 바인더층을 적층하는 공정은, 실시형태 6의 표면층 (1) 상에 바인더층(2)을 적층하는 공정과 동일하다. 상기 바인더층 상에 인쇄하여 인쇄 수지층을 형성하는 공정, 상기 인쇄 수지층을 상온에서 경화시키는 공정, 상기 바인더층에 접착성이 발현하는 온도까지 상기 바인더층을 가열하는 공정, 고굴절을 유리 비드를 상기 인쇄 수지층이 형성되어 있지 않은 부분의 상기 바인더층에 매립하는 공정, 상기 바인더층 상, 상기 인쇄 수지층 상 및 상기 고굴절을 유리 비드 상에 초점층을 적층하는 공정, 상기 초점층 상에 금속층을 형성하는 공정, 상기 금속층 상에 점착제층을 형성하는 공정은 실시형태 6과 동일하다. 상기 염료 이행 방지 수지층 상에 상기 화상 형성 수지층을 형성하는 공정은, 예컨대, 화상 형성 수지층의 상기 재질의 용액을 상기 염료 이행 방지 수지층 상에 도포하고, 계속하여 건조함으로써 행할 수 있다. 상기 화상 형성 수지층 상에 상기 표면 수지층을 형성하는 공정은, 상기의 표면 수지층의 형성 재료인 수지를 상기 화상 형성 수지층 상에 도포하고, 계속하여 건조함으로써 행할 수 있다.

(실시형태 9)

다음에, 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 일례를 설명한다. 도 11은 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 일례를 도시하는 단면도이다. 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트(500)는 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절을 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6) 및 점착제층(7)의 순서로 적층되어 구성되어 있다. 상기 표면층(1)은 표면 수지층(11), 인쇄층(22)(염료 염색층(50)을 포함함) 및 염료 이행 방지 수지층(13)의 순서로 적층되어 구성되어 있다.

상기 바인더층(2), 고굴절을 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 금속층(6), 점착제층(7), 표면 수지층(11) 및 염료 이행 방지 수지층(13)에 대해서는 실시형태 3에서 전술한 것과 같다. 상기 초점층과 상기 금속층 사이에 추가로 자기 파괴성층을 포함하는 것이 바람직하다. 이 자기 파괴성층에 대해서는, 실시형태 2에서 전술한 것과 같다. 또한, 추가로 자기 파괴성층을 포함하고, 상기 금속층과 상기 자기 파괴성층 사이에 상기 점착제층이 배치되는 것이 바람직하다. 이 자기 파괴성층에 대해서는 실시형태 3에서 전술한 것과 같다.

상기 인쇄층(22)은 상기 승화성 염색제에 의해 층의 두께 방향에 화상이 형성된 층이고, 염료 염색층(50)을 포함하는 것이 외에는 상기 화상 형성 수지층(12)과 동일한 구성이다. 상기 염료 염색층(50)은 층의 두께 방향에 상기 승화성 염색제에 의해 화상이 형성된 층이다.

(실시형태 10)

다음에, 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제1 제조방법의 일례를 설명한다.

상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제1 제조방법은, 전술과 같이 전사지에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 표면 수지층층에 상기 전사지의 화상 형성면을 접촉시키며, 그 후 가열 처리를 행하여 상기 승화성 염색제를 승화시켜 상기 표면 수지층을 투과시키고, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시켜 인쇄층을 얻으며, 상기 전사지를 제거하는 것을 특징으로 한다. 한편, 이 본 발명의 시큐리티용 화상 부착

재귀성 반사 시트의 제1 제조방법에서 이용하는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는, 상기 표면 수지층, 상기 화상 형성 수지층, 상기 염료 이행 방지 수지층, 상기 바인더층, 상기 고굴절율 유리 비드, 상기 인쇄 수지층, 상기 초점층, 상기 금속층 및 상기 점착제층을 이 순서로 구비하는 것이다.

전사지에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하는 공정은, 예컨대, 전자 사진법, 정전 기록법, 잉크젯법, 감열 전사법 등을 이용하여 행할 수 있다.

상기 전사지로서는, 일반적으로 시판되어 있는 잉크젯용 인쇄 용지, 승화 전사 용지 등을 이용할 수 있다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 표면 수지층측에 상기 전사지의 화상 형성면을 접촉시키는 공정은, 예컨대, 전사지의 인쇄면을 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 표면 수지층측에 대고, 상기 전사지와 상기 표면 수지층 사이의 공기를 배제하여 충분히 밀착시켜 행할 수 있다.

상기 가열 처리 방법으로서, 예컨대, 진공 가열 압착기나 오븐 건조기, 원적외선 가열 장치 등을 이용하여 약 100~약 200℃, 수10초로부터 수분간 가열하는 방법을 이용할 수 있다. 상기 가열에 의해 상기 승화성 염색제가 전사지 상에서 승화하여 상기 표면 수지층(11)을 투과하고, 화상 형성 수지층(12)으로 이행하여 화상 형성 수지층(12)의 내부에 확산 염색되어 화상을 형성한다. 따라서, 상기 화상 형성 수지층(12)의 두께 방향에 화상을 형성할 수 있고, 염료 염색층(50)을 포함하는 인쇄층(22)을 얻을 수 있다.

(실시형태 11)

다음에, 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제2 제조방법의 일례를 설명한다. 도 12 중, 9는 박리성 잉크 수용층, 11은 표면 수지층, 12는 화상 형성 수지층, 13은 염료 이행 방지 수지층, 2는 바인더층, 3은 고굴절율 유리 비드, 4는 인쇄 수지층, 5는 초점층, 6은 금속층 및 7은 점착제층이다.

상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제2 제조방법은, 전술과 같이 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 상기 표면 수지층 상에, 인쇄 표시가 가능하고, 상기 표면 수지층과 접하지 않는 면측은 상기 염색제를 함유한 잉크의 흡수성이 있으며, 또한 가열 처리에 의해 상기 염색제를 승화시켜 상기 표면 수지층을 투과시키고, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시키는 것이 가능하고, 가열 처리 후, 상기 표면 수지층으로부터 필름 상태로 박리하는 것이 가능한 박리성 잉크 수용층을 형성하고(도 12 참조), 상기 잉크 수용층에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고, 그 후 가열 처리를 행하여 상기 승화성 염색제를 승화시켜 상기 표면 수지층을 투과시키고, 상기 화상 형성 수지층에 화상을 형성시켜 인쇄층을 얻고, 상기 박리성 잉크 수용층을 박리하는 것을 특징으로 한다. 한편, 이 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제2 제조방법에서 이용하는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는, 상기 표면 수지층, 상기 화상 형성 수지층, 상기 염료 이행 방지 수지층, 상기 바인더층, 상기 고굴절율 유리 비드, 상기 인쇄 수지층, 상기 초점층, 상기 금속층 및 상기 점착제층을 이 순서로 구비하는 것이다.

상기 박리성 잉크 수용층(9)으로서, 예컨대, 친수성 수지로 제조되어도 좋다. 상기 친수성 수지로서는 폴리에틸렌글리콜, 아크릴계 수지, 불소계 수지, 미변성 및 변성 폴리비닐알코올, 폴리에스테르, 아크릴우레탄, 아세트산비닐계, 무수말레인산 공중합체, 알킬에스테르의 Na염, 젤라틴, 알부민, 카세인, 전분, SBR 라텍스, NBR 라텍스, 셀룰로오스계 수지, 아미드계 수지, 멜라민계 수지, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈, 이들을 양이온 변성한 것, 또한, 친수기를 부가한 것 등을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

상기 박리성 잉크 수용층(9)에는 실리카, 클레이, 탈크, 규조토, 제올라이트, 탄산칼슘, 알루미늄, 산화아연, 티탄 등의 필러를 첨가해도 좋다.

상기 박리성 잉크 수용층(9)은 상기 수지 재료의 용액을 상기 표면 수지층(11) 상에 도포하여 가열 건조하여 형성할 수 있다.

상기 박리성 잉크 수용층(9)에 상기 염색제를 함유한 잉크를 이용하여 인쇄하는 방법으로서, 열전사, 정전 인쇄, 그라비아 인쇄, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 인쇄 방법으로서 잉크젯법이 바람직하다. 간편하게 풀 컬러 인쇄가 가능하기 때문이다. 잉크젯법에서도, 특히 온디맨드형이 잉크의 사용효율의 점에서 경제적이어서 바람직하다.

상기 가열 방법으로서, 예컨대, 진공 가열 압착기나 오븐 건조기, 원적외선 가열 장치 등을 이용하여 약 100~약 200℃, 수10초로부터 수분간 가열하는 방법을 이용할 수 있다. 가열 온도로서는 150-200℃가 보다 바람직하다. 승화성 염색제의

승화를 보다 단시간에 효율적으로 행하여 작업성을 좋게 하기 때문이다. 또한, 가열 전에, 인쇄된 상기 박리성 잉크 수용층(9)의 표면은 지축 건조 레벨까지 건조시켜 두는 것이 바람직하다. 가열 처리했을 때에 승화성 염색제를 균일하게 확산할 수 있기 때문이다.

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는 점착제층의 위에, 이형지, 이형 필름 등의 이형재와 접합시켜도 좋다. 상기 이형재는 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 이용할 수 있다.

실시에

이하 실시예를 이용하여 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 있어서 「부」는 중량부를 나타낸다. 또한, 「%」는 중량%를 의미한다.

실시에 1

우선, 표면층(1)으로서 2축 연신 폴리에스테르 필름을 준비하고, 상기 표면층(1) 상에 바인더층(2)을 형성하기 위한 수지 조성물을 건조 막두께가 약 30 μ m가 되도록 도포하고, 70 $^{\circ}$ C에서 5분간 가열 건조하여 용제를 휘발시키고, 바인더층(2)을 형성하여 표면층(1)과 바인더층(2)의 적층체를 얻었다. 이 때의 바인더층(2)을 형성하는 수지 조성물의 배합은 베코라이트 M-6401-50(다이넨 잉크 화학 공업 주식회사 제, 오일프리 알키드 수지, 고형분 50%)의 5부, 슈퍼베카민 J-820-60(다이넨 잉크 화학 공업 주식회사제, 부틸화멜라민 수지, 고형분 60%)의 1.5부, 베카민 P-198(다이넨 잉크 화학 공업 주식회사제, 경화 촉매)의 0.5부, 올레핀계 특수 공중합물 엘바로이 551(미쓰이듀폰폴리케미칼 주식회사제, THF 25% 용액) 70부, 아크릴계 수지(스티렌/메틸메타크릴레이트/연질 모노머로 이루어지고, Tg가 50 $^{\circ}$ C, 수산기가가 약14) 15부(고형분 45%), 에폭시계 가소제 O-130P(아사히 덴카 공업 주식회사제) 3부이다.

이 시점의 상기 바인더층(2)의 프로브 택 강도는 3gf(29.4mN)이었다. 상기 프로브 택은 프로브 택 테스터(니치반 주식회사제 ASTM D-2979에 준거)로, 5mm ϕ 의 스테인레스 스틸계 표면 마무리 AA# 400 연마 및 경면의 프로브 로드를 사용하여 박리 속도 1cm/초, 측정 하중 9.8 \pm 0.1g(황동제), 접촉 시간 1초, 측정 환경 23 \pm 2 $^{\circ}$ C, 상대 습도 65 \pm 5%의 시험 조건에서 측정된 택 강도이다.

상기 적층체의 시트를 감아 올리고, 다음에 상기 바인더층(2) 상에 그라비아인쇄기로 인쇄 수지층(4)을 형성하는 수지 조성물을 이용하여 마크를 인쇄하여 인쇄 수지층(4)을 형성하고, 표면층(1), 바인더층(2) 및 인쇄 수지층(4)의 적층체를 얻었다. 인쇄 수지층(4)을 형성하는 수지 조성물의 배합은, 수산기 함유 아크릴 수지(다이넨 잉크 화학 공업 주식회사제, 고형분 45%, 용제는 크실렌, 아세트산부틸, 톨루엔, 수산기가 45)가 100부, 경화제로서 이소시아네이트프리폴리머(다이넨 잉크 화학 공업 주식회사제, 고형분 75%, 용제는 아세트산에틸, NCO 함유율15%)가 23부, 부틸셀로솔브아세테이트 10부이다.

다음에, 상기 적층체에 상온에 있어서 약 1주간의 에이징을 행하고, 상기 인쇄 수지층(4)의 경화를 진행시켰다. 다음에, 상기 적층체를 120 $^{\circ}$ C에서 1분 가열하여 상기 바인더층(2)에 점착성을 발현시켰다. 상기 인쇄 수지층(4)측에서 고굴절을 유리 비드(산화티탄을 주성분으로 하는 굴절을 2.23, 입자 직경 67-73 μ m의 고굴절을 유리 비드 : 3)를 살포하여 상기 바인더층(2)에 부착시키고, 이어서 140 $^{\circ}$ C에서 5분간 가열하고, 상기 고굴절을 유리 비드(3)를 상기 바인더층(2)의 점착성이 있는 영역에만 매립하여 고착하였다.

다음에, 상기 적층체의 상기 바인더층(2), 인쇄 수지층(4) 및 상기 고굴절을 유리 비드(3)의 위에 초점층(5)을 형성하는 수지 조성물을 건조 막두께가 16 μ m이 되도록 도포하고, 100 $^{\circ}$ C에서 10분간 가열 건조하며, 또한 140 $^{\circ}$ C에서 10분간 건조하여 용제를 휘발시켜 초점층(5)을 형성하고, 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절을 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4) 및 초점층(5)의 적층체를 얻었다. 이 초점층(5)을 형성하는 수지 조성물은 폴리우레탄 수지, 바녹 L8-974(다이넨 잉크 화학 공업 주식회사제) 100부와 슈퍼베카민 J 820-60(다이넨 잉크 화학 공업 주식회사제)의 10부이다.

다음에, 상기 적층체의 상기 초점층(5)의 위에 알루미늄(금속층(6)의 재료)을 500 \AA 의 막두께가 되도록 진공 증착법에 의해 부착시키고, 상기 표면층(1), 바인더층(2), 고굴절을 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5) 및 금속층(6)을 포함하는 적층물(본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반)을 얻었다.

별도 준비한 2축 연신 폴리에스테르 이형 필름(한 면에 실리콘 코팅하고, 다른 한 면에 대전 방지 가공을 하고, 또한 어닐링 가공을 실시하였다. 두께 50 μ m. 데이진듀폰 필름사제, 상품명 A-31, 150 $^{\circ}$ C에서 30분 가열했을 때의 필름의 권취 방향의 수축률이 0.4%)(이형재(14)) 상에 아크릴계 점착제 파인테크 SPS-1016(다이넨 잉크 화학 공업사제) 약 100부와 가

교제 파인테크 TA-101-K(다이니폰 잉크 화학 공업사제, 점착제용 경화제 킬레이트 타입) 약 2부, 티누빈 900 약 2부, 자외선 흡수제 티누빈 900을 0.2부 배합한 혼합 용액을 건조 막두께가 40 μ m가 되도록 도포하고, 약 100 $^{\circ}$ C에서 약 5분간 가열 건조를 행하여 점착제층(7)을 형성하였다. 그것을 상기 점착제층(7)과 상기 적층체의 금속층(6)이 마주 보도록 하여 접합하고, 이형재 부착 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 얻었다(도 14 참조).

상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 표면층(1)측에서 시인하면, 상기 인쇄 수지층(4)이 형성하는 마크는 금속조로 시인할 수 있다. 또한, 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 야간 라이트를 조사하면, 상기 마크부 이외에는 재귀 반사 효과에 의해서 밝게 빛나고, 상기 마크부는 어둡고, 이 콘트라스트에 의해 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 마크는 선명하게 시인할 수 있었다.

실시예 2

2축 연신 폴리에스테르 필름(표면층(1)) 대신에 150 $^{\circ}$ C에서 30분 가열했을 때의 필름의 권취 방향의 수축률이 0.5%인 2축 연신 폴리에스테르 필름(데이진듀폰 필름사제, 상품명 HSLF8W)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 바인더층(2) 및 인쇄 수지층(4)을 형성하고, 고굴절을 유리 비드(3)를 매립하여 초점층(5)을 형성하였다. 한편, 상기 2축 연신 폴리에스테르 필름은 표면층(1)으로서가 아니라, 염료 이행 방지 수지층(13)으로서 이용하였다. 따라서, 얻어진 적층체는 염료 이행 방지 수지층(13), 바인더층(2), 고굴절을 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4) 및 초점층(5)의 적층체이다.

다음에, 상기 적층체의 상기 초점층(5)의 위에 부가형 박리용 실리콘을 이용하여 그라비아 코터로 소정의 패턴으로서 「OFFICIAL USE」의 문자를 시트의 흐름 방향과 폭 방향에 등간격으로 인쇄하였다. 상기 부가형 박리용 실리콘은 배합액(GE 도시바실리콘사제, XSR7029A/XSR7029B/XSR7029C/n-헥산=100/15/3/482)이다. 상기 인쇄 후, 140 $^{\circ}$ C에서 60초 가열 건조하여 자기 파괴성층(8)을 형성하였다. 이어서 25 $^{\circ}$ C에서 24시간 양생 후에 상기 자기 파괴성층(8)의 위에 실시예 1과 동일하게 하여 금속층(6)을 형성하고, 염료 이행 방지 수지층(13), 바인더층(2), 고굴절을 유리 비드(3), 인쇄 수지층(4), 초점층(5), 자기 파괴성층(8) 및 금속층(6)의 적층체를 얻었다. 다음에, 실시예 1의 경우와 동일하게 금속층(6)상에 점착제층(7) 및 이형 필름(이형재(14))을 적층하였다.

다음에, 상기 적층체의 상기 염료 이행 방지 수지층(13)의 위에, 화상 형성 수지층(12)을 형성하는 수지 조성물의 용액을, 건조 막두께가 약 30 μ m가 되도록 도포하고, 약 140 $^{\circ}$ C에서 약 10분간 가열 건조를 행하여 화상 형성 수지층(12)을 얻었다. 얻어진 화상 형성 수지층(12)에 함유되는 분자량 약 1300이하의 저분자량 화합물은 5% 미만이었다. 한편, 상기 화상 형성 수지층(12)을 형성하는 수지 조성물의 배합은 바녹 D 6-439(다이니폰 잉크 화학 공업사제 알키드 수지, 고형분 수산기가 140, 불휘발분 80%)가 약 100부, 경화제로서 바녹 DN-980(다이니폰 잉크 화학 공업사제 폴리이소시아네이트 프리폴리머, 불휘발분 75%)을 약 82부, 티누빈 900이 약 1부, 티누빈 292가 약 1부이다.

다음에, 상기 화상 형성 수지층(12)의 위에, 표면 수지층(11)을 형성하는 수지 조성물의 용액을 건조 막두께가 약 20 μ m가 되도록 도포하고, 약 140 $^{\circ}$ C에서 약 10분간 가열 건조를 행하여 표면 수지층(11)을 형성하였다. 이렇게 하여, 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 얻었다(도 15 참조).

상기 표면 수지층(11)을 형성하는 수지 조성물의 배합은, 불소계 수지로서 중량 평균 분자량 약 45000인 헥사플루오로프로필렌/에틸비닐에테르/베오바9/아디프산노비닐=50/15/20/15(중량비) 공중합체의 용액(「베오바9」: 재팬 에폭시 레진사제 상품명, 분기 지방산의 비닐 에스테르, 용제는 톨루엔/n-부탄올=70/30중량비의 혼합 용제, 불휘발분 약 50%)이 약 100부, 에폭시 당량 170인 소르비톨폴리글리시딜에테르가 약 7.4부, 디아자비스클로옥탄이 약 0.6부, DICTON WHITE A-5260(산화티탄, 고형분 75%) 12부, (티누빈 900(치바·스페셜티·케미칼즈사제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제)이 약 1부, 티누빈 292(치바·스페셜티·케미칼즈사제, 힌더드 아민계 광안정제)가 약 1부이다.

실시예 3

별도 준비한 잉크젯 방식의 일종인 피에조 방식의 프린터(무토공업사제 RJ-6000)에 의해, 전사지(Gradess S-coat Paper)에 화상을 인쇄하였다. 이 때 사용한 승화형 잉크젯용 잉크는 승화성 염료를 함유하는 기와 화학 공업사제 잉크젯용 잉크(시안, 마젠타, 옐로우, 블랙, 라이트시안, 라이트마젠타의 6색 세트)였다. 실시예 2에서 얻은 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 표면 수지층(11)과, 상기 전사지의 인쇄면이 접하도록 중합하여 히트버클 어플리케이션(HUNT EUROPE사제 VacuSeal 4468)로 진공도 3.99 \times 10³Pa(30mmHg)로써 설정 온도 약 170 $^{\circ}$ C에서 약 7분간 가열 압착 처리를

하였다. 그 결과, 상기 전사지에 인쇄된 컬러 차량, 발행일, 공장, 우편번호 등의 개별 정보를 입력한 바코드 등의 화상이 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 화상 형성 수지층(12)에 확산 염색되어 화상이 전사되고, 인쇄층(22)을 얻고, 이어서 상기 전사지를 박리하여 이형재 부착 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 얻었다(도 16 참조).

상기 이형 필름(이형재)을 벗기고 이 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 차량의 리어 윈도우에 차 바깥에서 접합한 바, 밤낮(야간은 라이트를 조사)에 관계없이 컬러 차량, 발행일, 공장, 우편번호 등의 개별 정보를 입력한 바코드 등을 선명하게 시인할 수 있었다. 또한 마크도 밤낮에 관계없이 선명하게 시인할 수 있었다. 또한 개별 정보를 입력한 바코드는 바코드 리더로 정보를 판독할 수 있었다. 그 후 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 벗긴 바, 리어 윈도우의 유리 면에는 「OFFICIAL USE」의 인쇄 부분과 금속층 사이에서 박리가 생겨 상기 리어 윈도우의 유리 면에는 「OFFICIAL USE」의 문자가 나타났다. 또한 벗겨낸 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트에도 상기 자기 「OFFICIAL USE」가 금속층의 제거 문자로 남고, 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 상기 리어 윈도우로부터 벗겨낸 것을 한눈에 확인할 수 있었다. 또한 벗겨낸 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트에 관해서는 정보의 재기록도 할 수 없고, 재사용하는 것도 불가능하였다. 또한 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 유리판에 부착하여 65℃의 환경에 500시간 방치했지만, 상기한 화상의 에지에는 침전이 발생하지 않고, 화상의 선명성도 소실되지 않고 있었다.

실시에 4

우선, 표면 수지층(11)을 형성한다. 폴리에스테르 필름(지지 필름) 상에 건조 막두께가 약 20 μm 가 되도록 표면 수지층(11)을 형성하는 수지 조성물의 용액을 도포하고, 약 140℃에서 약 10분간 가열 건조를 행하며, 상기 지지 필름 상에 표면 수지층(11)을 형성하였다. 상기 표면 수지층(11)을 형성하는 수지 조성물의 배합은 플루오네이트 K-703(다이니폰 잉크 화학공업사제, 중량 평균 분자량 40000, 고형분 수산가가 72, 불휘발분 약 60%)(불소계 수지)이 약 100부, 마녹 DN-950(경화제)이 약 25부, 티누빈 900(자외선 흡수제)이 약 1부, DICTON WHITE A-5260(산화티탄, 고형분 75%)이 15부, 티누빈 292(산화 방지제)가 약 1부이다.

다음에, 상기 표면 수지층(11) 상에 폴리카보네이트계 무황 변형 우레탄 수지 NY-331(다이니폰 잉크 화학공업사제, 불휘발분 약 25%, 용제 DMF, 100% 모듈러스 약 55kg/cm²)을 이용하여, 건조 막두께가 약 20 μm 가 되도록 도포하고, 약 140℃에서 약 10분간 가열 건조를 행하여 화상 형성 수지층(12)을 형성하였다. 얻어진 화상 형성 수지층에 함유되는 분자량 약 1300 이하의 저분자량 화합물은 3% 미만이었다.

다음에, 상기 화상 형성 수지층(12)의 위에 상기 참고예 2에서 합성된 아크릴계 공중합체(a-2)가 약 100부, 경화제로서 마녹 DN-950(다이니폰 잉크 화학공업사제, 불휘발분 75%)을 약 50부, 배합한 수지 조성물을 건조 막두께가 약 15 μm 가 되도록 도포하여 약 140℃에서 약 10분간 건조를 행하고 염료 이행 방지 수지층(13)을 형성하였다.

상기 염료 이행 방지 수지층(13) 상에 실시예 2와 동일하게 하여 바인더층(2)을 형성하였다. 이하, 실시예 2의 경우와 동일하게 하여 인쇄 수지층(4)을 형성하고, 고굴절율 유리 비드(3)를 매립하며, 초점층(5), 자기 파괴성층(8), 금속층(6), 점착제층(7) 및 이형 필름(이형재)을 적층하여 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 얻었다(도 15 참조).

실시에 5

실시에 4에서 얻은 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 표면 수지층(11) 상에, 수성 불소 수지로서 다이니폰 잉크 화학공업사제 플루오네이트 FEM-600(고형분 45%)을 사용하여 건조 막두께가 약 15 μm 가 되도록 도포하고, 약 110℃에서 약 5분간 가열 건조하였다. 계속해서 상기 건조막 상에 건조 막두께가 약 30 μm 가 되도록 잉크젯 수리제로서 다카마츠 유지사제 MZ-100(비정질 이산화규소, 폴리우레탄 및 비닐계 수지의 혼합물, 고형분 15%, 고형분 중의 다공질 안료 함유율: 약 56%)을 도포하여, 약 110℃에서 약 5분의 가열 건조하여 박리성 잉크 수용층(9)을 형성하였다(도 17 참조).

상기 박리성 잉크 수용층(9) 상에 실시예 3과 동일하게 하여 화상을 인쇄하였다. 다음에 열풍 건조기(야마토 과학사제 Fine Oven DF6L)를 약 170℃로 설정하여 약 7분간 가열 처리하고, 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 화상 형성 수지층(12)에 컬러 차량, 발행일, 공장, 소유자의 우편번호 등의 개별 정보를 입력한 바코드 등의 화상을 확산 침투시켜 화상을 전사시키고, 인쇄층을 얻으며, 다음에 박리성 잉크 수용층(9)을 필름 상태로 박리하여 이형재 부착 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 얻었다(도 16 참조).

상기 이형 필름(이형재)을 벗겨, 얻어진 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 차량의 리어 윈도우에 차 바깥에서 부착한 바, 밤낮(야간은 라이트를 조사)에 관계없이 컬러 차량, 발행일, 공장, 우편번호 등의 개별 정보를 입력한 바코드 등을 선명하게 시인할 수 있었다. 또한 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트 중의 마크도 밤낮에 관계없이 선명하게 시인할

수 있었다. 또한 개별 정보를 입력한 바코드는 바코드 리더로 정보를 판독할 수 있었다. 또한, 마크도 밤낮에 관계없이 선명하게 시인할 수 있었다. 또한 개별 정보를 입력한 바코드는 바코드 리더로 정보를 판독할 수 있었다. 그 후 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 벗긴 바, 리어 윈도우의 유리면에는 「OFFICIAL USE」의 인쇄 부분과 금속층 사이에서 박리가 생기고, 상기 리어 윈도우의 유리면에는 「OFFICIAL USE」의 문자가 나타났다. 또한 벗겨낸 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트에도 상기 자기 「OFFICIAL USE」가 금속층의 제거 문자로 남고, 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 상기 리어 윈도우로부터 벗겨낸 것을 한눈에 확인할 수 있었다. 또한 벗겨낸 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트에 관해서는 정보의 재기록도 할 수 없고, 재사용하는 것도 불가능하였다. 또한 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 유리판에 부착하여 65℃의 환경에 500시간 방치하였지만, 상기한 화상의 에지에는 침전이 발생하지 않고, 화상의 선명성도 소실되지 않았다.

(비교예 1)

실시에 2의 화상 형성 수지층(12)의 수지 조성물의 배합을 하기와 같이 변경하는 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 얻었다.

상기 화상 형성 수지층(12)의 수지 조성물의 배합은 바녹 D6-439(다이니폰 잉크 화학 공업사제 알키드 수지, 고흥분 수산기가 140, 불휘발분 80%)가 약 100부, 경화제로서 바녹 DN-980(다이니폰 잉크 화학 공업사제 폴리이소시아네이트 프리 폴리머, 불휘발분 75%)을 약 82부, 티누빈 900이 약 1부, 티누빈 292가 약 1부, 고분자 가소제인 폴리에스테르계 가소제 D620(주식회사제이·플러스제, 분자량 약 800) 40부였다. 얻어진 화상 형성 수지층에 함유되는 분자량 약 1300 이하의 저분자량 화합물은 약 22%였다.

완성한 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 실시예 3과 동일하게 하여 컬러 차량, 발행일, 공장, 우편번호 등의 개별 정보를 입력한 바코드 등을 상기 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 화상 형성 수지층(12)에 확산 염색시켜 화상을 전사시키고 인쇄층을 얻었다. 얻어진 이형재 부착 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 상기 이형 필름(이형재)을 벗겨 차량의 리어 윈도우에 차 바깥에서 부착한 바, 바코드 리더로 정보를 판독할 수 없었다. 이 원인은 바코드의 바의 에지에 승화성 염료가 번지고, 그 결과, 바의 선명성이 손상되어 바코드 리더에서의 판독이 불가능해졌다고 생각된다. 또한, 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 유리판에 부착한 후, 65℃의 환경에 200시간 방치한 바, 상기 화상의 에지가 번져 화상의 선명성이 소실되었다.

(비교예 2)

실시에 4의 염료 이행 방지 수지층(13)을 작성하는 공정을 생략하는 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 하여, 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트를 얻었다.

상기 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트에 실시예 5와 동일하게 하여 컬러 차량, 발행일, 공장, 우편번호 등의 개별 정보를 입력한 바코드 등을 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 화상 형성 수지층(12)에 확산 염색시켜 화상을 전사시키고 인쇄층을 얻었다. 얻어진 이형재 부착 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 상기 이형 필름을 벗겨 차량의 리어 윈도우에 차 바깥에서 부착한 바, 리어 윈도우의 유리를 통해서 바코드 리더로 정보를 판독할 수 있었다. 한편, 상기 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트를 유리판에 부착한 후, 65℃의 환경에 200시간 방치한 바, 상기 화상의 에지가 번져 화상의 선명성이 소실되었다. 또한 바코드의 바의 에지에 승화성 염료가 번지고, 그 결과, 바의 선명성이 손상되어 바코드 리더로 정보를 판독할 수 없었다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트는 차량 등의 창 유리 외측에 부착되어 차량 등의 정보를 표시하는 기능을 갖고, 차량의 넘버 플레이트의 위조를 방지하는 용도에도 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

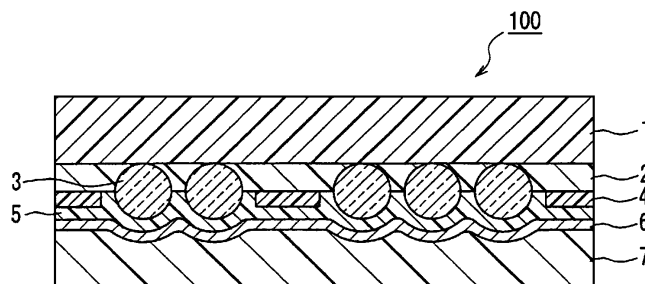
도 1은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 일례를 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 다른 일례를 도시한 단면도이다.

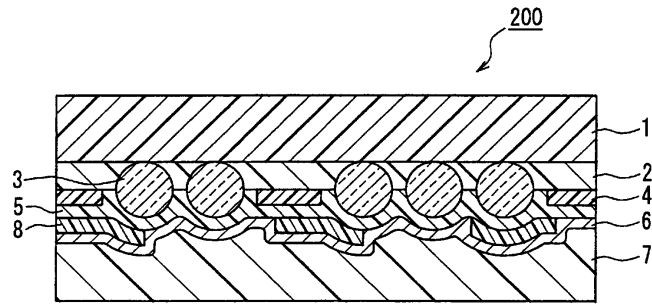
- 도 3은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 다른 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 다른 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트 원반의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 6은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조 공정의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 7은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조 공정의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 8은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조 공정의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 9는 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조 공정의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 10은 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 제조 공정의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 11은 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 12는 본 발명의 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제조 공정의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 13은 화상이 형성된, 본 발명의 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 다른 일례를 도시한 도면이다.
- 도 14는 본 발명의 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 15는 본 발명의 이형재 부착 시큐리티용 재귀성 반사 시트의 다른 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 16은 본 발명의 이형재 부착 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 17은 본 발명의 이형재 부착 시큐리티용 화상 부착 재귀성 반사 시트의 제조 공정의 일례를 도시한 단면도이다.

도면

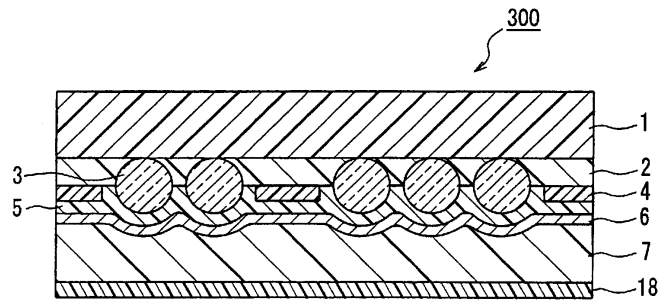
도면1



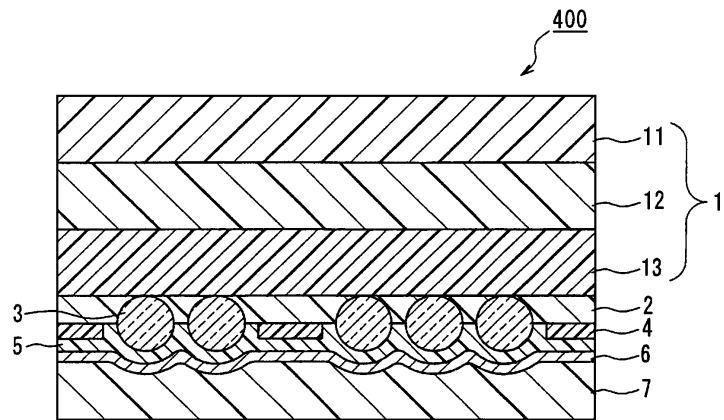
도면2



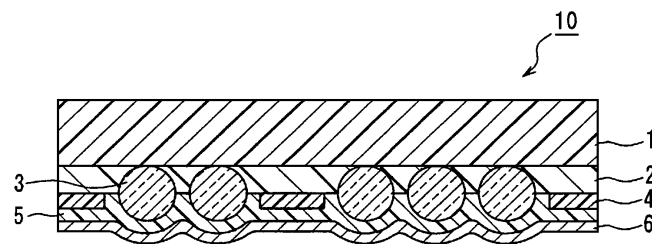
도면3



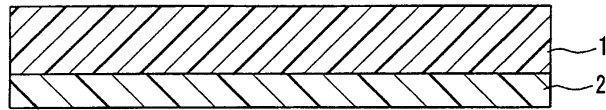
도면4



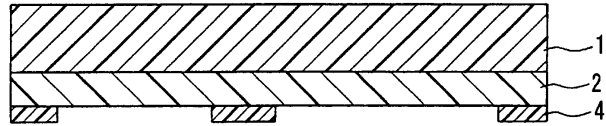
도면5



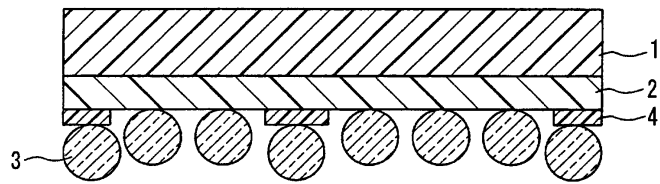
도면6



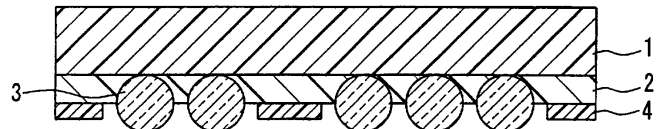
도면7



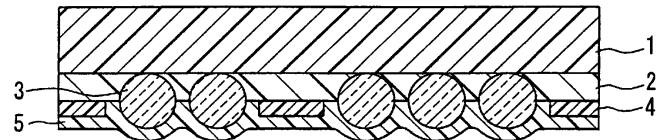
도면8



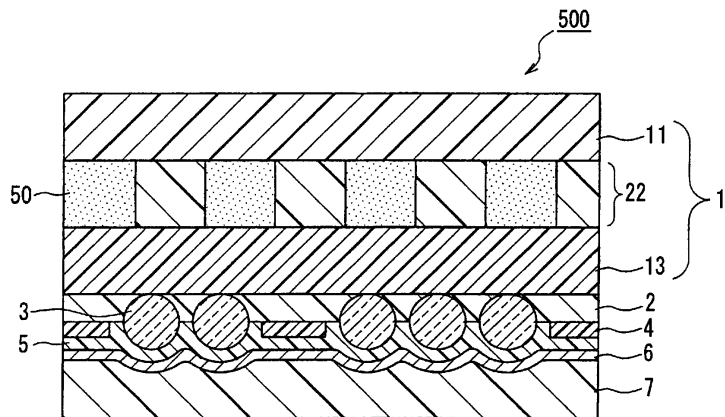
도면9



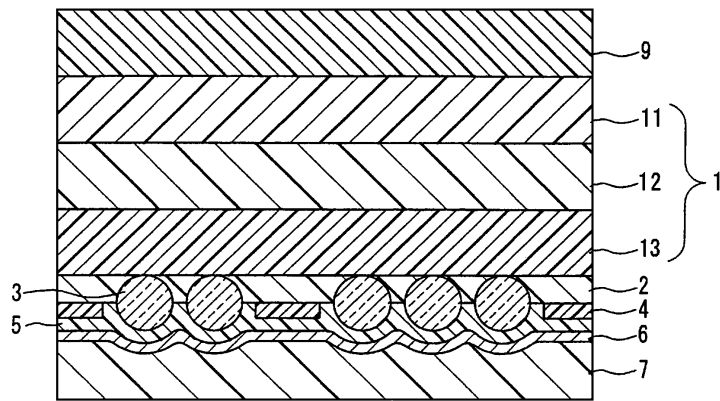
도면10



도면11



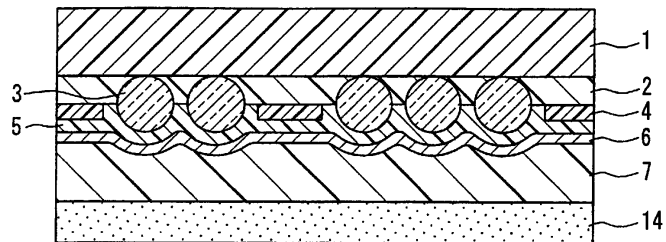
도면12



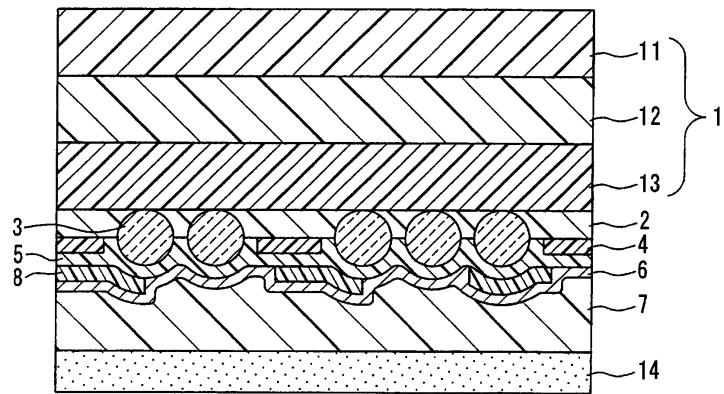
도면13



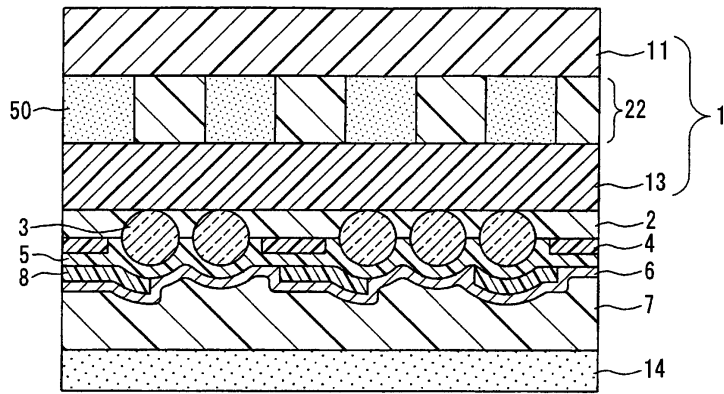
도면14



도면15



도면16



도면17

