(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월20일
(11) 등록번호 10-1009968
(24) 등록일자 2011년01월14일

(51) Int. Cl.
B29C 45/14 (2006.01) *B32B 23/20* (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7019193
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년01월05일
심사청구일자 2008년08월05일
(85) 번역문제출일자 2008년08월05일
(65) 공개번호 10-2008-0092413
(43) 공개일자 2008년10월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/000462
(87) 국제공개번호 WO 2007/081915
국제공개일자 2007년07월19일
(30) 우선권주장
60/756,676 2006년01월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US19904936936 A1
US19985750234 A1
전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자
애버리 데니슨 코포레이션
미합중국 캘리포니아주 91103 파사데나 노스 오렌지 그로우브 블러바드 150
(72) 발명자
로이스 존 이.
미국 46356 인디애나주 로웰 아일랜드 드라이브 286
쿤스 엘. 스캇
미국 46373 인디애나주 세인트 존 사우스 오크우드 드라이브12367
(74) 대리인
유미특허법인

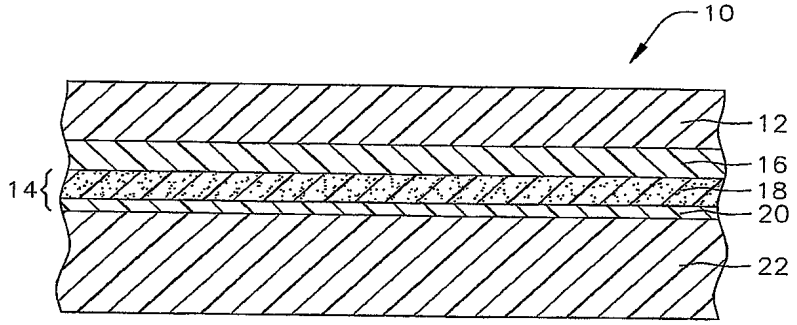
심사관 : 이현송

(54) 장식성 자동차 부품용 고광택 라미네이트

(57) 요 약

투명한 UV 광-안정화된 셀룰로오스계 외측 필름, 선택적 프라이머층, 잉크층 및 불투명층을 포함하는 가요성 자유 필름을 포함하는 열성형 가능한 장식성 자동차용 라미네이트. 상기 셀룰로오스계 외측 필름은 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 및/또는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트를 포함할 수 있다. 상기 셀룰로오스계 필름은 폴리머계 시트 또는 필름으로 적층되고, 높은 광택 및 DOI와 함께 내장용 및 외장용 자동차 용도에 적합한 내구성을 유지하면서 삼차원 형상으로 열성형될 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

열성형 가능한(thermoformable) 자동차용 라미네이트로서,

열성형 가능한 폴리머계 백킹 시트(backing sheet) 및 상기 백킹 시트에 접합된 자동차 품질의 장식층(decorative layer)을 포함하고,

상기 장식층은 자유 필름(free film)으로서 형성된 셀룰로오스계 외측 필름을 포함하고,

상기 라미네이트는 상기 라미네이트의 외측 표면 상에 광-안정화된 광학적으로 투명한 열가소성 셀룰로오스 에스테르 필름층, 및 상기 셀룰로오스계 외측 필름과 상기 백킹 시트 사이에 하나 이상의 컬러층을 포함하고, 상기 컬러층은 상기 셀룰로오스계 외측 필름을 통해 보일 수 있는,

자동차용 라미네이트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 외측 필름과 상기 컬러층 사이에, 셀룰로오스 에스테르 물질을 함유하는 광학적으로 투명한 프라이머층을 추가로 포함하고, 상기 컬러층 및 상기 프라이머층 모두는 아크릴계 수지상 물질(acrylic resinous material)과 블렌딩된 셀룰로오스 에스테르 물질을 포함하는, 자동차용 라미네이트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 외측 필름은 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트를 포함하고, 상기 하나 이상의 컬러층은 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트를 포함하는 셀룰로오스 에스테르 성분을 포함하는, 자동차용 라미네이트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광-안정화된 외측 필름은 블렌딩된 UV 억제제 및 UV 광 안정화제를 함유하는, 자동차용 라미네이트.

청구항 5

열성형 가능한 장식성 자동차용 라미네이트의 제조 방법으로서,

자유 필름으로서, 셀룰로오스 에스테르 물질을 함유하는 가요성이고 광학적으로 투명한 열가소성 셀룰로오스계 필름을 제공하고, 하기 단계 (a)-(b)에 의해 열성형 가능한 장식층을 형성하는 단계:

(a) 상기 셀룰로오스계 필름에 광학적으로 투명한 프라이머 코트를 적용하고, 상기 셀룰로오스계 필름 상에 프라이머 코트를 건조시키는 단계로서, 상기 프라이머 코트는 접착성을 가진 미착색 수지상 잉크 또는 페인트 코트 전색제(vehicle)와 블렌딩된 셀룰로오스 에스테르 물질을 하나의 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 단계, 또는

(b) 상기 셀룰로오스계 필름에 착색된 수지상 물질로 된 하나 이상의 컬러층을 적용하고 상기 컬러층을 건조하여 장식성 패턴을 형성하는 단계로서, 상기 착색된 수지상 물질은 접착성을 가진 착색된 수지상 전색제와 블렌딩된 셀룰로오스 에스테르 물질을 하나의 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 단계; 및

반경성(semi-rigid) 열성형 가능한 폴리머계 백킹 시트에 상기 셀룰로오스계 필름의 장식층 쪽을 적층하여 열성형 가능한 자동차용 라미네이트를 형성하는 단계

를 포함하는, 자동차용 라미네이트의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 필름의 외측 표면에 내열성 폴리머계 임시 캐리어 시트를 적층하는 단계를 포함하고, 상기 캐리어 시트는 상기 장식성 시트를 상기 백킹 시트에 적층하는 동안 상기 장식성 시트를 지지하는, 자동차용 라미네이트의 제조 방법.

청구항 7

셀룰로오스 에스테르 물질을 함유하는, 광학적으로 투명하고 광-안정화된 셀룰로오스계 외측 필름, 상기 셀룰로오스계 외측 필름에 적용되고 셀룰로오스 에스테르 물질을 함유하는 광학적으로 투명한 선택적 프라이머층, 및 상기 셀룰로오스계 외측 필름을 통해 보일 수 있도록 위치한, 셀룰로오스 에스테르 물질을 함유하는 컬러층을 포함하는 열성형 가능한 장식층, 및

상기 장식층에 접합된 열성형 가능한 폴리머계 백킹 시트

를 포함하는 다층 라미네이트로서,

삼차원 성형품을 형성하도록 300°F보다 높은 온도에서 열성형 가능한 상기 장식층과 상기 백킹 시트의 조합체는, 이미지의 선명도(distinctness-of-image; DOI)가 65 이상이거나, 60° 에서의 표면 광택이 75 광택 단위(gloss unit) 이상이거나, 또는 이미지 선명도(distinctness-of-image; DOI)가 65 이상이면서 60° 에서의 표면 광택이 75 광택 단위(gloss unit) 이상인 다층 라미네이트.

청구항 8

제7항에 있어서,

셀룰로오스 아세테이트 부티레이트를 함유하는 보호성 외측 필름이 자유 필름으로서 형성되어 있는 다층 라미네이트.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 외측 필름이,

(a) 광-안정화된 아세틸화 셀룰로오스 에스테르 물질, 또는

(b) 외부로부터의 가소제를 필수적으로 함유하지 않는 자유 필름, 또는

(c) 2 중량% 미만의 가소제를 함유하는 자유 필름, 또는

(d) 블렌딩된 UV 흡수제 및 UV 광 안정화제

를 포함하는 다층 라미네이트.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 라미네이트가 하기 (a)-(c)를 특징으로 하는 자동차용 다층 라미네이트:

(a) 60° 에서 85%보다 큰 김서림-방지(anti-fogging) 값을 가짐, 또는

(b) 32℃에서 Ford DVM-0036-MA 및 Ford DVM-0039-MA 각각에 따라 선탠 로션(suntan lotion) 및 방충제에 대한 내성을 가짐, 또는

(c) 상기 라미네이트는 1~3mm 및 3~10mm의 주파수에 있어서 20 미만의 표면 평활도 웨이브 스캔(wave scan value)을 가지는 삼차원 형상으로 열성형 가능함.

청구항 11

자유 필름으로서 형성되고 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트를 함유하는 셀룰로오스 에스테르 성분을 포함하는 투명한 열가소성 보호성 외층, 및 상기 외층에 접합되고 상기 외층을 통해 보이는 하나 이상의 컬러층을 포함하는 열성형 가능한 장식성 다층 라미네이트로서,

상기 외층은 상기 자유 필름에 분산된 UV 억제제 및 UV 광-안정화 물질의 블렌드에 의해 광-안정화되고, 상기

컬러층은 셀룰로오스 에스테르 물질 및 분산된 안료를 함유하는,

열성형 가능한 장식성 다층 라미네이트.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 보호성 외측 표면이 하기 (a)-(c)를 특징으로 하는 열성형 가능한 장식성 다층 라미네이트:

(a) 145℃ 이상의 유리 전이 온도,

(b) 75 광택 단위 이상의 60° 광택, 또는

(c) 65 이상의 이미지 선명도(distinctness-of-image; DOI).

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 컬러층이 하기 (a)-(b)를 함유하는 열성형 가능한 장식성 다층 라미네이트:

(a) 아크릴 수지와 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트의 블렌드, 또는

(b) 상기 외층에 함유된 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 성분의 유리 전이 온도보다 낮은 유리 전이 온도를 가진 셀룰로오스 에스테르 성분.

청구항 14

광-안정화된 셀룰로오스 에스테르 물질을 포함하는 광학적으로 투명한 셀룰로오스계 외측 필름,

상기 셀룰로오스계 외측 필름의 하부에 위치하고 상기 셀룰로오스계 외측 필름을 통해 보일 수 있는 하나 이상의 컬러층, 및

상기 컬러층에 접합된 폴리머계 백킹 시트

를 포함하고,

조합된 상기 셀룰로오스계 외측 필름, 상기 컬러층 및 상기 백킹 시트는 75 광택 단위 초과의 60° 광택 레벨을 유지하면서 삼차원 형상으로 열성형되어 있는,

성형된 다층 자동차용 라미네이트.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 외측 필름이 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트를 함유하는, 성형된 다층 자동차용 라미네이트.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 외측 필름과 상기 컬러층 사이에 투명한 프라이머층을 포함하고,

상기 프라이머층은 하기 (a)-(c)를 포함하는 성형된 다층 자동차용 라미네이트:

(a) 셀룰로오스 에스테르 물질,

(b) 접착성을 가진 미착색 수지상 잉크 또는 페인트 전색제와 블렌딩된 셀룰로오스 에스테르 물질, 또는

(c) 아크릴계 수지상 물질 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 하나 이상의 컬러층이 하기 (a)-(c)를 포함하는 성형된 다층 자동차용 라미네이트:

(a) 셀룰로오스 에스테르 물질,

(b) 접착성을 가진 착색 수지상 잉크 또는 페인트 전색제와 블렌딩된 셀룰로오스 에스테르 물질, 또는

(c) 아크릴계 수지상 물질 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트를 함유하는 셀룰로오스 성분.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 외측 필름이 145℃ 이상의 유리 전이 온도를 가지는 성형된 다층 자동차용 라미네이트.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 외측 필름이 UV 흡수제 및 UV 광 안정화제와 조합된 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트를 포함하는 성형된 다층 자동차용 라미네이트.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 고광택 라미네이트에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 장식성 마감 처리된 내장 및 외장용 자동차 부품 제조용으로서의 이러한 라미네이트의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차의 설계와 제조에는, 예를 들면 장식성 내장용 자동차 부품의 제조에 사용되는 재료와 공정 부문에 있어서 독특한 일련의 문제점이 있다. 그러한 자동차 내장 부품들로는 복합 형상으로 성형되는 다층 라미네이트로 만들어진 대시보드(dashboard) 및 그 밖의 패널 구조물이 포함된다. 장식성 패턴에서의 두드러진 디자인 스타일에 대한 요건에 부가하여, 이들 부품들은 또한, 몇 가지 열거하자면 경도나 인성, 내마모성 및 내약품성을 포함하는 엄격한 기능적 요건을 충족시켜야 한다. 자동차용 라미네이트는 통상적으로 열성형(thermoforming)에 의해 원하는 완성된 형상(finished shape)을 생성하도록 만들어진다. 그러한 고온 성형에 의해 제조된 부품들은 고광택 및 이미지의 선명도(distinctness-of-image; DOI), 눈에 띄는 표면 거칠기 또는 "오렌지 필(orange peel)"의 부재, 및 광학적 투명성 또는 헤이즈의 부재와 같은, 완성된 부품에 대해 요구되는 소정의 광학적 성질을 유지해야 한다.

[0003] 역사적으로, 내장용 장식성 마감처리에는 비닐 및 폴리우레탄이 사용되어 왔다. 이들 재료는 방충제(insect repellent) 및 선탠 로션(suntan lotion)과 같은 것에 대한 내약품성이 불충분하다. 이들 재료는 또한 스크래치(scratch) 및 흠(mar)에 대해 취약하다. 아크릴류과 같은 다른 재료들은 내약품성 면에서의 어느 정도 개선을 나타내고 단단하기 때문에 스크래치 및 흠에 대한 내성이 상대적으로 양호하다. 그러나, 아크릴류는 경도가 높기 때문에 매우 취성(brittle)이고 가공하기가 어렵다. 아크릴류는 또한 에어백 도어와 같은 내충격성을 요구하는 어플리케이션에 이용하기에는 지나치게 취성일 수 있다. PVDF/아크릴 블렌드도 외장용 자동차 부품뿐 아니라 자동차 내장 라미네이트용 톱코트(topcoat)의 제조에 사용되었다. 이들 재료는 우수한 내약품성을 갖지만, 비닐 및 폴리우레탄 필름과 비교할 때 스크래치 및 흠에 대한 내성이 근소하게 더 나은 정도이다.

[0004] 보다 구체적으로, 다층으로 이루어진 자동차용 라미네이트가 오늘날 점차 가중되는 기능적 규격 및 장식성 규격을 충족시켜야 하는 다양한 응용 분야에서 사용되고 있다. 그러한 라미네이트는 통상 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리우레탄(PU), PVDF/아크릴 블렌드 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 아크릴류로 만들어진 1~5 mil 두께의 톱코트 필름을 포함한다. 많은 제조자들은 현재 PVC, PVDF/아크릴 및 PU 필름이 나타내는 것보다 더 양호한 내마모성 및 내약품성을 요구하고 있다. PVDF/아크릴 블렌드를 사용하여 오늘날 제조된 필름은 내약품성을 가질 수는 있지만, 원하는 수준의 내마모성은 불충분할 수 있다. PMMA 필름은 향상된 내마모성 및 흠에 대한 내성을 갖지만, PVDF/아크릴 블렌드와 비교하면 내약품성이 부족하다. PMMA 필름은 높은 광택 및 DOI를 제공할 수 있지만, 취성이기 때문에, 인쇄, 적층, 열성형 및 몰딩을 통해 처리하기가 상대적으로 더 어렵다. 자동차 내장 부품용으로 PVC 필름이 사용되었으나, 고도의 열, 습도 및 UV 방사선에 노출되었을 때 내후성 효과에 대해 취약하다.

[0005] 따라서, 적층 및 고온 열성형 기술에 의해 제조될 수 있을 뿐 아니라, 오늘날의 자동차 규격에 의해 요구되는 광학적 성질, 내구성, 내후성 및 내약품성을 달성하는 완성된 부품을 생성할 수 있는 장식성 자동차 내장용 라미네이트가 요구된다.

발명의 상세한 설명

[0006] 요약하면, 본 발명의 일 실시예는 내약품성, 흠 또는 마모에 대한 내성, 고광택 및 DOI와 같은 광학적 성질 및 내후성의 매우 효과적인 밸런스를 포함하여, 내장용 자동차 용도의 OEM 기준을 충족시키는 표면 성질을 가진 마감처리된 장식성 층을 가진 성형품(shaped article)을 제공한다. 유사한 물품이 자동차 외장용 용도에 대한 특정한 요건을 충족시킬 수 있다. 본 발명의 물품을 제조하는 공정에 있어서, 장식층은 인쇄, 건조 잉크 전사-적층(transfer-laminating) 및 열성형 기술의 조합에 의해 마감처리된 부품 상에 형성된다. 이어서, 열성형된 라미네이트는 예를 들면 사출-클래딩(injection-cladding) 기술에 의해 하부의 플라스틱 기판에 접합 또는 몰딩될 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명의 장식층은 자유 필름으로서 성형되고, 모든 후속되는 처리 단계에 걸쳐 자동차 외장용 용도에 충분한 성질을 유지한다. 본 명세서에서 본 발명은 플라스틱 자동차 내장용 패널의 표면 또는 다른 유사한 부품에 적용되는 장식층의 측면에서 설명되지만, 본 발명은 또한 외장용 자동차 용도에 적합한 물품을 포함하여, 내장용 자동차 용도에 대해 요구되는 것과 마찬가지의 광학적 성질, 내구성, 내후성 및 내약품성을 구비한 장식층을 가진 다른 열성형되거나 성형된 제조품에도 적용될 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 실시예는, 광학적으로 투명한 가소성 셀룰로오스 필름 및 상기 셀룰로오스 필름에 적용되어 건조된 광학적 프라이머층을 포함하는 장식층을 포함하는, 내장용 자동차용 라미네이트와 같은 성형품을 제조하는 방법을 포함한다. 건조 페인트 또는 건조 잉크의 다중 인쇄 패턴을 포함할 수 있는 착색된 컬러층이 셀룰로오스 필름 또는 광학적 프라이머 코트에 적용되어 건조된다. 상기 컬러층은 광학적인 착색된 불투명층을 함유할

수 있다. 장식층은 반경성인(semi-rigid) 열성형 가능한 합성 수지계 백킹 시트(backing sheet)에 전사되어 열성형 가능한 다층 장식성 라미네이트를 형성한다. 상기 셀룰로오스 필름은 장식성 라미네이트의 보호용 외측 표면을 제공한다. 장식성 라미네이트는 그 후 열성형되어, 내장용 자동차 용도에 필요한 광학적 성질, 내구성, 내후성 및 내약품성의 조합을 유지하는 삼차원 성형품을 생성한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 실시예는 폴리머계 백킹 시트 또는 필름 및 상기 백킹 시트 또는 필름에 접합된 자동차 품질 장식층을 포함하는 열성형 가능한 다층 자동차용 라미네이트를 포함한다. 상기 장식층은 그의 외부 표면 상에 광-안정화된 셀룰로오스계 외측 필름, 및 하부에 형성되고 셀룰로오스계 외측 필름을 통해 볼 수 있는 하나 이상의 컬러층을 포함한다. 상기 컬러층은 컬러층에 있는 장식성 인쇄 패턴과 백킹 시트 또는 필름 사이에 선택적인 불투명층을 함유할 수 있다. 상기 열성형 가능한 라미네이트는 또한, 상기 셀룰로오스계 외측 필름과 상기 착색층 사이에 셀룰로오스계 물질을 함유하는 광학적으로 투명한 (착색되지 않은) 프라이머층을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 셀룰로오스계 외측 필름은 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트를 함유한다. 상기 프라이머층은 상기 착색층을 상기 셀룰로오스계 외측 필름에 접합시키기 위한, 조합된 셀룰로오스계 물질 및 아크릴계 수지상 물질과 같은 접합 물질을 포함할 수 있다. 이 프라이머층은 예를 들면 착색층의 일부로서 적용된 아크릴계 인쇄 잉크에 접합된다.

[0009] 열성형 단계는 장식층을 실질적으로 연신(elongation)시킬 수 있다. 셀룰로오스계 외측 필름은 열성형되는 동안 자동차 내구성, 내약품성, 광택 및 그 밖의 외관 성질을 유의적으로 소실하지 않고 약 50% 내지 약 150%, 또는 그 이상으로 연신될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에서, 셀룰로오스계 외측 필름은, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(CAB), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 셀룰로오스 프로피오네이트(CP), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(CAP), 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트 및 이들의 혼합물을 포함하는 셀룰로오스 함유 물질의 군으로부터 선택되는 셀룰로오스 에스테르 물질을 포함한다. 본 발명에서 외측 필름의 1차 수지상 성분으로서 바람직한 셀룰로오스계 물질은 CAB이다. 다른 실시예에서, CAB는, 예를 들면, CAP와 같은 다른 셀룰로오스계 수지, 또는 아크릴 및/또는 우레탄과 같은 다른 수지와 혼합될 수 있다. 인쇄 잉크는 PMMA와 같은 아크릴계 수지를 포함할 수 있는데, 이것은 CAP와 같은 셀룰로오스 에스테르 및 안료와 조합될 수 있다. 내장용 자동차 용도에 적합한 장식층을 가진 마감처리된 생성물은, (1) 약 25 중량% 내지 약 50 중량%의 PMMA 및 약 50 중량% 내지 약 75 중량%의 CAP를 함유하는 고체 함량을 가진 광학적 프라이머; (2) 안료를 제외하고, 약 50 중량% 내지 약 80 중량%의 PMMA와 같은 아크릴 수지 및 약 20 중량% 내지 약 50 중량%의 CAP와 같은 셀룰로오스 에스테르를 함유하는 고체 함량을 가진 인쇄 잉크; 및 (3) 안료 및 불투명층의 1차 수지상 성분으로서 아크릴계 수지상 물질을 함유하는 불투명층을 포함하는 시스템으로 만들어질 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 셀룰로오스계 외측 필름은 조합된 UV 억제제 및 광 안정화제를 함유하는, CAB와 같은 광-안정화된 셀룰로오스 에스테르 물질을 포함하고; 프라이머층은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 아크릴 수지와, CAP와 같은 셀룰로오스 에스테르 물질의 블렌드를 포함하고; 인쇄 잉크는 아크릴 수지 및 CAP와 같은 셀룰로오스계 물질을 포함한다. 이 장식층은, 바람직하게는 아크릴계 수지상 접합 물질에 분산된 안료를 함유하는 접착제층과 불투명층 중 어느 하나에 의해 열성형 가능한 폴리머계 백킹 시트에 접합된다. 얻어지는 라미네이트는, 자동차 외관, 내구성, 내후성 및 내약품성을 유지하면서, 앞에서 설명한 종래 기술의 물질에 비해 향상된 성능을 제공하는 삼차원 형상으로 열성형될 수 있다.

[0012] 본 발명은 자동차 용도에 충분한 내구성, 내후성 및 내약품성과 함께 매우 높은 광택 및 DOI를 가진 자동차 품질 장식층을 제공한다. 셀룰로오스계 외측 필름은 아크릴 필름과 관련된 취성을 극복함으로써 가공 처리를 더 용이하게 한다. 상기 필름은 높은 열성형 온도에서, 원하는 삼차원 형상으로 성형되기에 충분한 수준의 가요성(flexibility)을 제공한다. 셀룰로오스계 외측 필름은 또한, 예를 들면, 아크릴보다 더 양호한 저온 내충격성을 가진다. 셀룰로오스계 외측 필름은 열성형 이후에 매끄러운 무결점 외측 표면을 생성하기에 충분한 수준의 인성을 보유한다. 이러한 수준의 인성은 약 145℃를 초과하는 유리 전이 온도(Tg), 및 다른 실시예에서는 약 150℃ 이상의 유리 전이 온도를 특징으로 한다. 성형된 셀룰로오스 라미네이트는 또한 종래 기술의 표면용 물질보다 양호한 내약품성과 함께 경도 및 스크래치와 흠에 대한 내성의 균형 면에서 개선을 보인다. 이러한 개선 사항은, 일 실시예에서, 이하에서 설명하는 바와 같이, 엄격한 내장용 자동차 외관 및 내구성 요건을 충족시키기에 충분한 수준에서 이루어진다.

[0013] 본 발명의 이러한 태양 및 기타의 태양은 이하의 상세한 설명 및 첨부 도면을 참조함으로써 더 완전히 이해될 것이다.

실 시 예

[0019] 자동차용으로 사용될 수 있는 장식성 열성형 가능한 다층 라미네이트는, 자유 필름을 성형하는 단계, 상기 자유 필름 상에 인쇄하는 단계, 건조 페인트 또는 잉크의 전사-적층 단계를 포함하는 가공 단계와 복잡한 윤곽을 가질 수 있는(highly contoured) 성형된 라미네이트를 형성하는 열성형 기술의 조합에 의해 제조된다. 성형된 라미네이트는 이어서 하부의 기체(substrate material)에 몰딩될 수 있다. 열성형된 라미네이트는 사출-클래딩 기술에 의해 기체에 접합될 수 있다. 본 발명의 방법 및 물품의 용도를, 대시보드, 계기 패널, 도어 패널, 에어백 커버 등과 같은 자동차 내장재의 기계적 부품을 커버하는 데 사용되는 성형된 장식성 자동차 내장용 부품과 관련하여 설명한다. 이들 성분들은 그것이 가진 기능적 특성 때문에, 예를 들면 외관, 내마모성, 내약품성 및 UV 내성과 같은 내후성에 대해 동일한 엄격한 자동차 규격을 반드시 가질 필요는 없는 순전히 심미적 내장 장식성 부품과는 구별된다. 그러나, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고, 특정한 외부 자동차 용도와 같은 상기 방법 및 성형품의 다른 최종 용도도 있을 수 있다.

[0020] 도 1은 본 발명의 원리에 따른 장식성 다층 라미네이트의 성분들을 나타낸다. 도 1의 라미네이트는 이하에서 설명되고 도 3에 예시된 다중 스테이지 캐스팅 또는 코팅 공정에 의해 제조된다. 그 경우, 장식성 라미네이트는 도 4에 도시된 바와 같은 열성형 가능한 폴리머계 백킹 시트에 전사-적층될 수 있고, 이어서 도 5에 도시된 바와 같은 원하는 삼차원 형상으로 열성형될 수 있다. 도 2는 장식성 라미네이트가 열성형된 다음 몰딩된 기판 시트에 접합되어 있는, 본 발명의 한 형태를 예시한다.

[0021] 도 1을 참조하면, 열성형 가능한 장식성 라미네이트(10)는 바람직하게는 자유 필름으로서 형성된, 광학적으로 투명한 성형가능한 보호성 외측 필름 또는 톱코트(12)를 포함한다. 투명한 외측 필름의 아래쪽에는, 연속된 층으로서 코팅되고 필수적으로 착색되지 않은 선택적 층간 삽입된(intervening) 프라이머층(16)을 이용하여 하부의 컬러층(14)이 적용될 수 있으며, 그 결과 상기 컬러층(14)에 의해 제공된 장식성 패턴이 프라이머층과 외측 필름(12)을 통해 보일 수 있다. 컬러층은 하나 이상의 전면색(solid color)으로 하나 이상의 장식성 착색된 컬러 코트(18)를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 컬러 코트는 인쇄 잉크 또는 안료를 함유하는 유사한 용매계 수지상 코팅재를 사용하여 분리된 인쇄 패턴으로서 적용된다. 인쇄 잉크의 층들은 예를 들면 장식성 나뭇결(wood grain) 패턴을 형성하도록 순차적으로 적용될 수 있다.

[0022] 컬러층(14)은 또한 착색된 불투명층(20)을 포함할 수도 있다. 일 실시예에서, 인쇄 잉크의 층들은 불연속 패턴으로 적용되고, 컬러 코트의 마지막을 형성하는 연속적 착색된 불투명층에 의해 배경색(background color)이 제공된다. 이와는 달리, 이하에서 설명하는 열성형 가능한 백킹 시트에 함유된 안료는 외측 필름층(12)을 통해 볼 수 있는 배경색의 적어도 일부를 제공할 수 있다.

[0023] 장식성 라미네이트(10)는 또한 열성형 가능한 반경성 폴리머계 백킹 시트(22)를 포함한다. 보호성 외측 필름(12) 및 그 하부의 컬러층(14)에 의해 제공되는 라미네이트의 장식 부분은 이하에서 설명하는 전사-적층 기술에 의해 백킹 시트에 접합된다. 일 실시예에서, 불투명층 계면에서 충분한 접착성이 있는 경우에 백킹 시트는 컬러층(14)에 직접 접합될 수 있고, 또 다른 경우에, 백킹 시트는 층간 삽입된 접착성 타이 코트(tie coat)(도시되지 않음)에 의해 장식성 필름에 접합될 수 있다.

[0024] 보호성 외측 필름(12)은 높은 광택과 양호한 광학적 투명도, 성형성 및 내마모성을 가진 셀룰로오스계 물질을 포함한다. 상기 셀룰로오스계 필름 형성 물질은 앞에서 설명한 것과 같은 셀룰로오스 에스테르 물질을 포함한다. 외측 필름(12)의 일 실시예에서, 셀룰로오스 에스테르 물질은 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(CAB) 및/또는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(CAP)와 같은 아세틸화 셀룰로오스계 물질을 포함한다. 고광택 응용을 위해서, 셀룰로오스계 필름은 75 광택 단위(gloss unit)를 초과하여 60° 광택 레벨로 외측 표면을 생성할 수 있으며, 이어지는 열성형을 통해 이 레벨보다 높은 광택이 유지된다. 테스트 결과, 셀룰로오스계 물질은, 양호한 수준의 스크래치 및 흠에 대한 내성과 함께 선탠 로션 및 방충제와 같은 물질에 대한 양호한 수준의 내약품성을 제공하도록 조제될 수 있는 것으로 나타났다. 셀룰로오스계 물질은 또한 아크릴계 필름과 비교할 때 향상된 가요성을 가지며, 셀룰로오스계 필름은 열성형되는 동안 자동차 광학적 성질 및 내구성을 유지하는 능력을 향상시킨다. 셀룰로오스계 물질은 열성형 처리조건에서 높은 인장 강도를 가지며, 얻어지는 인성은 Tg가 상대적으로 낮은 물질과 비교할 때 향상된 표면 평활도(smoothness)(감소된 오렌지 필)를 나타냈다. 외측 필름(12)에 있어서, 약 145℃ 초과, 바람직하게는 약 150℃ 이상의 원하는 유리 전이 온도(Tg)는, 예를 들면, CAB 함유 외측 필름에서 약 40% 미만의 비교적 낮은 부티릴 레벨(비교적 높은 아세틸 함량 대비)에 의해 얻어진다.

[0025] 일 실시예에서, 셀룰로오스계 필름은 광 안정화된 자유 필름으로서 조제된다. 셀룰로오스계 물질은 가소제, UV

흡수제 및 UV 광 안정화제와 조합될 수 있고, 다른 실시예에서는 외측 필름이 가소제를 함유하지 않을 수 있지만, 셀룰로오스계 물질은 특정의 UV 억제제 및/또는 광 안정화 물질과 같은 다른 첨가제에 의해 어느 정도 "가소화"될 수 있다. 몇몇 실시예에서(이하에서 설명됨), 셀룰로오스계 외측 필름(12), 특히 CAB를 함유하는 자유 필름은 그의 주성분으로서 필수적으로는 외부로부터 첨가된 가소제를 함유하지 않는다. 셀룰로오스계 필름은 UV 흡수제 및 UV 광 안정화제의 블렌드를 함유함에 따라 본 명세서에서는 "광-안정화된" 필름으로서 기재된다. 테스트 결과, 이들 성분은 OEM 자동차 규격을 충족시키는 수준으로 UV 방사선에 대한 우수한 내구성을 생성한다.

[0026] 일 실시예에서, 셀룰로오스계 성분은 약 94 중량% 이상의 필름의 건조 필름-형성 물질(비휘발성 고체), 및 조합된 선택적 가소제 및 조합된 UV 흡수제 및 광 안정화 물질을 포함하는 첨가제(비휘발성 고체)를 잔량인 약 6 중량%의 양으로 포함한다. 앞에서 언급한 바와 같이, 셀룰로오스계 성분은 주로 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트를 포함한다. 일 실시예에서, 셀룰로오스계 필름 포뮬레이션은 약 97~약 99 중량%의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트; 0~약 2 중량%의 가소제; 및 약 1~약 4 중량%의 블렌딩된 UV 흡수제 및 광 안정화제를 포함한다. 보다 구체적으로, 안정화제 물질 자체는 약 25~약 85 중량%의 UV 흡수제와 약 15~약 75 중량%의 광 안정화제인 중량비로 블렌딩될 수 있다. 더욱 구체적으로, 안정화제 물질은 셀룰로오스계 필름-형성 물질 중에, 약 0.75~약 2.5 중량% UVA(또는 UVAs) 및 약 0.5~약 2 중량% HALS 범위로 블렌딩될 수 있다.

[0027] 셀룰로오스계 보호성 외측 필름의 일 실시예는 Eastman Chemical Company로부터 입수 가능한 CAB-381 또는 CAB-171-15와 같은 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트로부터 조제된다. 이 물질은 Ciba Specialty Chemicals사로부터 입수 가능한 UV 흡수제(UVA)인 Tinuvin 928(벤조트리아졸) 및/또는 Tinuvin 479(하이드록시페닐 트리아진) 및 힌더드 아민 광 안정화제(HALS)인 Tinuvin 123(아미노에테르) 또는 고체형 HALS인 Tinuvin 152를 포함하는 UV 흡수제/광 안정화제 블렌드 및 선택적인 가소제와 블렌딩될 수 있다.

[0028] 필름의 가요성을 높이기 위해 소정량의 가소제 첨가제를 셀룰로오스계 필름-형성 물질에 첨가할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 가소제는 Ferro Corp.로부터 입수 가능한 Santicizer 141(S-141) 및/또는 Santicizer 154(S-154)와 같은 포스페이트계 가소제를 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 광 안정화된 셀룰로오스계 외측 필름은 가소제를 함유하지 않는다. 셀룰로오스계 외측 필름을 캐스팅하는 동안 특정 조건 하에서, 바람직한 광택 및 DOI로부터 검출되는 헤이즈를 생성하는 가소제를 필름의 캐스트측에서 플레이트 아웃(plate out)시킬 수 있다. CAB를 함유하는 비-가소화 셀룰로오스계 필름은 필름 인성과 광택/DOI 및 헤이즈 형성에 대한 내성을 향상시켰다.

[0029] 셀룰로오스계 필름은, 장식성 라미네이트를 제조하는 공정용 출발 물질을 제공하기 위해, 바람직하게는 금속 벨트 상에 용매 캐스팅되고 건조되어 지지되지 않은 자유 필름으로서 제거된다. 셀룰로오스계 출발 필름은 바람직하게는 약 1.25~약 3 mil 범위의 두께를 가진다. 바람직한 필름 두께는 약 1.75 mil이다.

[0030] 셀룰로오스계 필름에 접한 다음번 층은 프라이머층(16)으로서 셀룰로오스계 필름(12)과 후속되는 잉크층 사이에 양호한 접착성을 보장하는 데 이용될 수 있다. 프라이머층은 필수적으로 착색되지 않는다. 프라이머는 수지상 접합 물질과 블렌딩된 셀룰로오스 수지 성분을 포함한다. 수지상 접합 물질은 착색되지 않은 수지상 잉크 또는 바람직하게는 착색된 잉크에 사용되는 전색제(vehicle) 및/또는 라미네이트의 프린트 코트 및/또는 칼러 코트에 사용되는 페인트 코트 포뮬레이션과 유사한 페인트 코트 전색제를 포함한다. 셀룰로오스계와 수지상 접합 물질의 블렌드는 외측 필름층과 이어지는 컬러층 물질 모두와 상용성이므로 양측에 대한 접착성을 높여준다. 수지상 접합 물질은 바람직하게는 셀룰로오스계 프라이머 성분과 블렌딩된 아크릴계 수지상 물질이다. 프라이머의 아크릴계 수지 성분은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 수지, 또는 폴리에틸렌메타크릴레이트(PEMA) 수지 또는 이들의 혼합물을 비롯하여, 메타크릴레이트 코폴리머 수지 및 소량의 다른 성분일 수 있다. 프라이머층의 셀룰로오스 성분은 앞에서 설명한 1종 이상의 셀룰로오스 에스테르 물질에 의해 형성된 셀룰로오스 에스테르를 포함한다. 일 실시예는 프라이머층의 1차 셀룰로오스 성분으로서 CAP를 포함한다. 프라이머의 CAP 성분은 셀룰로오스계 외측 필름층(12)의 CAB 성분의 Tg보다 낮은 Tg를 가질 수 있다. 프라이머의 CAP 성분은 다른 셀룰로오스 에스테르 물질과 블렌딩될 수 있지만, 점도를 조절하기 위해 상이한 밀도의 CAP 수지와 함께 CAP 성분을 형성하는 것이 바람직하다. 일 실시예에서, 건조 필름 형태의 프라이머는 약 25~약 50 중량%의 PMMA 및 약 50~75 중량%의 CAP를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 프라이머는 약 50 중량%의 PMMA와 약 50 중량%의 CAP를 포함한다.

[0031] 바람직한 형태의 프라이머 코트는 광 안정화되어 있다. 바람직한 프라이머 포뮬레이션(중량%로 나타낸 건조 필름 고체 함량)은, 약 2~5%의 UV 흡수제 및 광 안정화제와 블렌딩된 약 95~98%의 아크릴 및 CAP 물질을 포함한

다. 바람직한 광 안정화제 물질은 약 1~2 중량%의 UV 흡수제인 Sanduvor 3050 및 약 1~2 중량%의 힌더드 아민 광 안정화제(HALS) Sanduvor 3206(상기 두 가지 물질은 모두 Clariant Corporation으로부터 입수 가능함)을 포함한다. 일 실시예에서, 프라이머 필름은 가소제를 함유하지 않는다. 프라이머층은 바람직하게는 약 10~30 gsm의 건조 코트 중량 또는 약 0.3~약 1.0 mil의 건조 필름 두께를 가진다.

[0032] 프라이머층이 셀룰로오스계 외측 필름(12)에 적용된 후, 하나 이상의 인쇄 잉크의 층(18)이 상기 필름에 적용되어 장식성 인쇄 패턴을 형성한다. 인쇄 코트는 개별적으로 적용되어 연속적으로 건조된다. 인쇄 잉크는 디자인 효과에 따라 변동될 수 있다. 인쇄 패턴은, 예를 들면, 그레인 잉크(grain ink)(나뭇결 패턴을 시뮬레이션하기 위해), 금속성, 새틴 매트(satin matte) 또는 새틴 광택을 포함한다. 일 실시예에서, 인쇄 잉크 물질은 잉크 또는 페인트 코트 전색제 및 안료가 분산된 유기 용매, 통상적으로는 각각 인쇄 잉크와 블렌딩된 다중 안료를 포함하며 셀룰로오스 에스테르 성분과 블렌딩된 수지상 바인더를 포함한다. 인쇄 잉크용 전색제는 아크릴계, 셀룰로오스계, 비닐, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에폭시 또는 스티렌 필름-형성 물질 또는 이들의 블렌드로부터 선택되는 수지상 바인더 물질을 포함할 수 있다. 바람직한 잉크 포뮬레이션은 수지상 바인더 또는 전색제로서 주로 아크릴 수지를 함유한다. 1종 이상의 인쇄 잉크용으로 바람직한 수지상 바인더는 PMMA와 같은 아크릴계 수지상 물질, 주로 CAP로 이루어지는 셀룰로오스 성분, 및 광 안정화 물질의 블렌드, 바람직하게는 자외선 광 흡수제(UVA) 및 힌더드 아민 광 안정화제(HALS)의 블렌드이다. CAP 성분은 다른 셀룰로오스 에스테르 물질과 블렌딩될 수 있지만, CAP 수지와 블렌딩된 아크릴 수지가 우수한 접착성 및 잉크 평활도를 생성한다. 테스트 결과, 아크릴계 수지상 바인더가 비교적 낮고 높은 Tg의 아크릴계 수지상 물질의 블렌드와 함께 최상의 접착성 및 평활도를 생성하는 것으로 나타났다. 높고 낮은 Tg 물질은 약 85℃ 내지 약 100℃ 범위의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 이 범위 내에 있는 높고 낮은 점도의 CAP의 50/50 블렌드는 접착성과 평활도의 양호한 조합을 생성했다. 바람직한 잉크 포뮬레이션의 하나는 약 50% 내지 약 80%의 아크릴 수지, 약 20% 내지 약 50%의 CAP와 같은 셀룰로오스 에스테르 수지, 및 약 2% 내지 약 6%의 광 안정화 물질을 포함한다. 바람직한 광 안정화 물질은 각각 약 1 중량% 내지 2 중량%의 UVA 및 HALS 성분, 바람직하게는 Sanduvor 3050 및 Sanduvor 3206을 포함한다. 아크릴/광-안정화 셀룰로오스계 인쇄 코트는 아크릴/광-안정화 셀룰로오스계 프라이머 코트와 상용성을 가진다.

[0033] 잉크층은 완성된 물품에서 바람직한 착색을 유지하기에 충분한 불투명도를 제공하기 위해 실질적인 안료 레벨을 수용할 수 있다. 복잡한 윤곽을 가진 삼차원으로 성형된 물품에서, 후속되는 열성형 단계에 이어서 은폐(hiding)를 위해 다량의 안료가 필요할 수 있다. 대부분의 컬러에 있어서, 안료 대 바인더 비로 지칭되기도 하는, 잉크 또는 코팅 물질에 함유된 고체 약 3 중량% 내지 약 5 중량%의 안료 레벨은 마감처리된 장식층에서 원하는 불투명도를 생성한다. 안료의 양은 색에 따라 변동된다. 다중 잉크층은 복합 패턴을 얻기 위해 프라이머층에 인쇄될 수 있기 때문에, 잉크의 양은 패턴에서의 상이한 요인에 의해 결정될 수 있다.

[0034] 일 실시예에서, 잉크 포뮬레이션에서의 수지의 적절한 블렌드가 셀룰로오스계 외측 필름과 컬러층 사이에 필요한 접착성을 생성하는 경우에, 다층 라미네이트는 앞에서 설명한 프라이머층 없이 형성될 수 있다.

[0035] 불투명층(20)은 다음으로 최종 인쇄 코트 상에 코팅된다. 불투명층은 인쇄 패턴을 위한 배경색을 제공하도록 전형적으로 전면색의 연속층으로서 적용된다. 불투명층은 바람직하게는 원하는 수준의 불투명도를 제공하기 위해 균일하게 분산된 안료를 함유하는 수지상 바인더를 포함한다. 불투명층 및 인쇄 코트는 약 3~10 gsm(평방미터당 그램수)의 조합된 건조 코트 중량, 또는 약 0.1~0.4 mil의 건조 필름 두께로 적용될 수 있다. 일 실시예에서, 불투명층은 컬러층을 백킹 시트(22)에 접합하기 위한 접착층으로서 기능하는 수지상 바인더를 포함한다. 일 실시예에서, 불투명층은 필수적으로 PMMA와 같은 아크릴계 수지상 물질과, 잔량으로서 용매 및 불투명층 포뮬레이션 중 고체 총량 기준으로 약 3~약 5 중량%의 안료로 구성된다.

[0036] 컬러 코팅 공정에 이어서, 얻어지는 장식성 필름은 전사-적층 기술에 의해 백킹 시트(22)에 적층된다. 이것은 도 1에 도시된 다층 성형 가능한 라미네이트(10)를 형성한다. 일 실시예에서, 백킹 시트는 바람직하게는 폴리머 물질로 이루어진 반경성, 자체 지지형의 성형 가능한 시트이다. 백킹 시트의 두께는 약 10 mil 내지 약 250 mil 범위일 수 있다. 내장 자동차용 라미네이트를 포함하는 응용에서, 백킹 시트의 두께는 약 10~약 40 mil 범위일 수 있고, 하나의 바람직한 백킹 시트 두께는 약 15~20 mil이다.

[0037] 본 발명에서 사용되기에 유용한 백킹 시트 물질은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 폴리프로필렌과 폴리에틸렌을 포함하는 열가소성 올레핀(TPO), 및 폴리에스테르를 포함한다. 본 발명에서 바람직한 폴리에스테르 시트재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PETG)과 같은 코폴리에스테르를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 장식성 필름은 전사-적층 공정의 열과 압력 하에서 백킹 시트에 직접 접합될 수 있다. 예를 들어 아크릴계 불

투명층을 이용함으로써 ABS 백킹 시트에 충분한 접착성을 제공할 수 있다. 다른 예에서, 전사-적층 공정중에 장식성 필름을 TPO 또는 PETG 백킹 시트에 접합하기 위해 별도의 접착성 타이 코트(tie coat)를 이용할 수 있다.

[0038] 장식성 필름을 폴리머계 백킹 시트에 전사-적층시키는 공정은, 열과 압력 하에 장식성 필름을 백킹 시트에 접합하는 고온 적층 공정을 포함한다. 본 발명의 라미네이트에 대한 그러한 전사-적층 공정의 예는 이하에서 도 4를 참조하여 보다 상세히 설명된다.

[0039] 상기 방법의 다음 단계에서, 열성형 가능한 라미네이트(10)는 원하는 삼차원 형상으로 열성형된다. 이것은 도 2에 도시된 성형품(23)의 표면 성분으로 나타난 성형품(10)을 형성한다. 라미네이트를 윤곽을 가진 형상으로 성형하는 데 사용되는 열성형 기술은 해당 기술에 공지되어 있고, 예를 들면 Spain 외에 허여된 미국특허 제6,835,267호에 기재되어 있으며, 상기 특허 문헌은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 본 발명의 라미네이트에 적용되는 열성형 기술은 전형적으로 약 300°F를 넘는 성형 온도, 통상적으로는 약 300~360°F인 온도에서 수행된다.

[0040] 열성형 단계에 이어서, 도 2에 도시된 성형된 라미네이트(10)는 하부의 기재 시트 또는 패널(24)에 접합될 수 있다. 다양한 몰딩 공정이 사용될 수 있지만, 해당 기술에서 통상적인 실행은 인서트-몰드(insert-mold) 공정으로서, 열성형된 라미네이트(10)를 사출 몰드에 넣고, 기재(24)를 형성하는 몰딩 재료를 열성형 후에 사출 성형하는 공정을 포함한다. 이로써 기재 물질은 성형된 백킹 시트의 외측 필름(12) 반대쪽에 접합된다. 기재 패널(24)을 형성하는 데에는 다양한 플라스틱 몰딩 재료가 사용될 수 있다. 전형적으로 이러한 재료로는 백킹 시트(22)에 함유된 물질과 상용성인 폴리머 물질이 포함된다. 이러한 물질로는 TPO, ABS, PETG와 같은 코폴리에스테르, 폴리올레핀 등이 포함될 수 있다. 이들 기재 몰딩 재료는 또한 부가적 충전재 또는 겔을 함유한 다른 물질을 함유할 수 있고, 그 경우에 백킹 시트(22)는 기재 물질에 함유된 모든 결함이 장식성 필름층(12)에 의해 형성된 외측 표면에 전사되거나 또는 외측 표면의 광학적 투명도를 붕괴시키는 것을 막는 보호성 계면을 제공할 수 있다.

[0041] 장식성 컬러층(14)을 셀룰로오스계 외측 필름(12)에 적용하는 공정을 도 3에 나타낸다. 셀룰로오스계 필름은 초기에 셀룰로오스계 물질을 금속 벨트 상에 코팅하고 가열 구역을 통과시켜 용매를 증발시킴으로써 건조된 마감처리 필름을 형성하는 용매 캐스팅 공정(도시되지 않음)에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는 자제 지지형 자유 필름 형태(캐리어에 의해 지지되지 않을 수 있는)인 셀룰로오스계 필름은 도 3의 코팅 공정에서 출발 물질로서 사용된다. 셀룰로오스계 외측 필름(12)은 자체 지지 필름으로서 형성된다는 의미에서 본 명세서에서는 "자유 필름"이라 지칭되며, 캐스팅 기술이나 압출 공정 중 어느 하나에 의해 제조될 수 있다. 다음으로, 자유 필름은 필름-형성 공정으로부터 제거되어, 얻어지는 자동차용 라미네이트 상에 "A급" 마감처리를 가진 톱 코트로서 완성된다. 필름-형성 단계에 이어서, 자유 필름은 선택적인 프라이머 코팅 스테이션을 통과한 다음, 다중 인쇄 스테이지를 통과하여 셀룰로오스계 필름 상에 원하는 인쇄 패턴을 형성한다. 앞에서 언급한 바와 같이, 자유 필름은 투명하거나 광학적으로 청정한 필름으로 제공됨으로써, 셀룰로오스계 필름에 적용된 인쇄 패턴은 필름(및 임의의 선택적 프라이머 코트)을 통해 보일 수 있다.

[0042] 도 3은 인쇄 패턴과 불투명층을 자유 필름에 적용하는 다중 인쇄 스테이지의 예를 나타낸다. 우선 셀룰로오스계 필름(12)이 롤 형태로 권취되고, 롤에서 풀려서 제1 스테이지(26)로 통과하고, 여기서 투명 프라이머층(16)이 셀룰로오스계 필름에 코팅된다. 제1 스테이지에서, 셀룰로오스계 필름(12)은 텐션 롤(tension roll)(28, 30, 32, 34)을 통과한 다음 그라비어 실린더(gravure cylinder)(36), 닥터 블레이드(도시되지 않음), 및 필름의 그라비어 실린더 반대쪽에 있는 가압 롤(38)를 가진 코팅 스테이션으로 이송된다. 그라비어 실린더는 연속적 코팅으로서 프라이머 코트를 셀룰로오스계 필름에 적용한다. 이어서, 프라이머 코팅된 필름은 프라이머 코트를 건조시키기 위한 건조 오븐(40)으로 이송된다.

[0043] 다음으로, 프라이머 코팅된 필름(41)은 제1 스테이지 오븐(40)으로부터 제2 스테이지(42)로 진행하여, 필름의 건조된 프라이머 코팅측 표면에 제1 착색 잉크층이 인쇄된다. 제2 스테이지는 텐션 롤(43, 44, 46, 48) 및 장식성 인쇄 패턴의 제1 인쇄 코트 부분을 적용하기 위한 그라비어 인쇄 실린더(50)를 포함한다. 인쇄된 필름은 이어서 코팅된 잉크 패턴으로부터 용매를 증발시키기 위한 제2 스테이지 건조 오븐(52)으로 이송된다.

[0044] 선행 그라비어 스테이션과 유사하게 배열된 후속 그라비어 인쇄 스테이션에서는 하나 이상의 부가적 인쇄 코트가 필름에 적용될 수 있다. 각각의 경우에, 인쇄 코트는 그라비어 실린더에 의해 적용된 다음, 차례로 건조 오븐을 통과하고, 최종 컬러 코팅 스테이지(54)로 이송된다. 코팅 공정의 이 스테이지는 그라비어 실린더(64)에 의해, 또는 역전 롤 코트 기술, 또는 당업자에게 알려져 있는 다른 인쇄 기술에 의해 연속적 불투명층(200을 장

식성 필름에 적용하는 컬러 코팅 스테이지로 인도하는 텐션 롤(56, 68, 60, 62)을 포함한다. 인쇄되고 컬러 코팅된 필름은 이어서 오븐(66)에서의 최종 건조 스테이지를 통과한 다음, 장식성 컬러 코팅된 라미네이트(68)는 최종 건조 스테이지로부터 이송되어 마감처리된 롤(70)로 권취된다.

[0045] 도 4는 도 3의 코팅 공정에 이어지는 처리 시퀀스를 나타낸다. 도 4의 공정에서, 임시적 내열성 폴리에스테르 적층 필름(72)이 풀림 롤(unwind roll)(74)로서 제공된다. 상기 적층 필름은 바람직하게는, Mylar(DuPont사의 등록상표), Hoechst사의 Hostaphan 2000 폴리에스테르 필름 등과 같은 고광택 배향 폴리에스테르 필름이다. 컬러 코팅된 필름(70)은 가열된 적층 드럼(78) 및 고무 가압 롤(80)을 포함하는 적층 스테이션(76)에서 풀림 롤로서 제공된다. 폴리에스테르 적층 필름은 텐션 롤(82)을 돌아 적층 스테이션으로 이송되어 웹 클리너(web cleaner)(84)를 통과한다. 적층 드럼 온도는 대략 350~375°F일 수 있고, 컬러 코팅된 필름의 셀룰로오스계 필름측을 폴리에스테르 필름의 하부에 접합시키기에 충분한 압력으로 적용된다. 적층된 필름(86)은 이어서 약 100°F의 온도에서 가동되는 냉각 롤(88)의 하부에 접촉하도록 이송된다. 코팅된 필름의 하부(컬러 코팅된 측면)은 아래쪽을 향하고 있어 대기에 노출되어 있으므로, 모든 잔류 용매는 제거될 수 있다. 다음으로, 라미네이트(86)는 텐션 롤(90)과 접촉하도록 이송되고 닙 롤(nip roll)(92)과 가압 접촉하게 된 다음 마감처리된 공급 롤(supply roll)(94)로 권취된다.

[0046] 컬러 코팅된 필름(70)의 셀룰로오스계 외측 필름측은 후속되는 전사-적층 단계에서의 처리 조건을 향상시키기 위해 폴리에스테르 적층 필름(72)에 적층된다. 장식성 필름을 백킹 시트(22)에 고온 적층하는 동안, 폴리에스테르 적층 필름은 셀룰로오스계 필름이 적층 드럼에 들러붙는 것을 방지하는 보호 필름으로서의 기능을 가진다. 금속 적층 드럼이 사용되는 경우에는, 도 4의 공정에 도시된 바와 같은 폴리에스테르 적층 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 대안적으로, 셀룰로오스계 필름이 실리콘 고무 적층 롤 등을 통해 백킹 시트에 적층되는 조건에 있어서, 폴리에스테르 적층 및 보호 필름(72)의 사용을 생략할 수 있다.

[0047] 도 5는 장식성 컬러 코팅된 필름을 백킹 시트에 전사-적층하는 공정을 나타낸다. 도시된 공정에서, 마감처리된 롤 형태(94)로 되어 있는 적층된 장식성 필름(86)은 공급 롤(96)로서 제공되어 있는 백킹 시트(22) 상부에 위치한 공급 롤로서 제공된다. 2개의 필름(86, 22)은 텐션 롤의 분리된 시스템을 돌아서, 가열된 적층 드럼(100) 및 고무 가압 롤(102)를 포함하는 적층 스테이션(98)으로 이송된다. 상기 두 필름은 약 350~375°F의 드럼 온도에서 적층된 후, 라미네이트(104)는 제어 하에 온도 강하시키는 일련의 냉각 롤(106, 108)을 거쳐 이송된다. 적층된 필름이 적절히 냉각되면, 상기 필름은 최종 텐션 롤러 시스템으로 이송된 다음, 일시적 적층 필름(72)은 라미네이트로부터 벗겨지고, 마감처리된 롤(110)로서 권취된다. 얻어지는 장식성 열성형 가능한 라미네이트(10)는 마감처리된 롤(112)로서 권취된다. 마감처리된 라미네이트(10)는 이어서, 앞에서 설명한 바와 같은 후속 열성형 및/또는 몰딩 기술로 처리될 수 있다.

[0048] **실시예**

[0049] 이하의 실시예에서, 수치는 중량부이다.

[0050] 실시예 1

[0051] 본 발명의 원리에 따른 셀룰로오스계 필름(12)의 일 실시예는 다음과 같은 포뮬레이션을 이용하여 제조되었다.

[0052]

성분	부
[0053] 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	95
[0054] 가소제	3
[0055] UVA/HALS	2

[0056] (1) 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트는 Eastman Chemical Company로부터 입수 가능한 CAB-381로 식별되는 물질이다.

[0057] (2) UVA/HALS는 자외선 흡수제와 힌더드 아민 광 안정화제가 1:1의 비율로 블렌딩된 광-안정화 블렌드이다. UVA는 Ciba Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 Tinubin 928을 포함하고, HALS는 Tinuvin 123을 포함한다.

[0058] (3) 이 실시예에서 사용된 가소제는 BASF사로부터 상품명 Palatinol로 입수 가능한 TOTM(트리옥틸 트리멜리테이트)를 포함했다.

[0059] (4) 필름 고체 성분을 THF(테트라하이드로푸란) 용매 중에 분산하고, 스테인리스 강 벨트 상에 용매 캐스팅하고

건조하여 자유 필름을 형성했다. 캐스트 셀룰로오스계 필름-형성 물질의 고체 함량은 약 20~25 중량%였다.

[0060] 실시예 2

[0061] 하기 포뮬레이션은 프라이머 코트 및 하나 이상의 잉크층용으로 사용될 수 있는 셀룰로오스 수지/아크릴 수지 전색제의 일례를 제공한다:

[0062] 성분	부
[0063] 폴리메틸메타크릴레이트	5.18
[0064] 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트	5.18
[0065] UVA	0.21
[0066] HALS	0.21
[0067] 톨루엔	35.69
[0068] 메틸 프로필 케톤	35.69
[0069] IPOH	4.49
[0070] 1-니트로프로판	13.36

[0071] (1) PMMA 성분은 Lucite International Inc.로부터 입수 가능한 Elvacite 2021을 포함한다.

[0072] (2) 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트는 Eastman Chemical Company로부터 입수 가능한 CAP-482-20을 포함한다.

[0073] (3) UVA는 Clariant Corporation으로부터 입수 가능한 Sanduvor 3050을 포함하고, HALS는 Sanduvor 3206을 포함한다.

[0074] (4) 1-니트로프로판은 Angus Chemical Company로부터 입수 가능한 다작용성 용매이다.

[0075] 실시예 3

[0076] 아크릴/CAP 프라이머 코트는 실시예 2에서의 전색제 약 91~92 중량%와 아울러 실시예 2에서 확인된 용매를 포함하는 잉크 희석제 약 8~9 중량%로부터 제조될 수 있다.

[0077] 이와는 달리, 실시예 2의 전색제의 고체 함량은 또 다른 프라이머 코트 전색제를 제공하기 위해 약 50% 내지 약 80%의 아크릴 수지와 약 50% 내지 약 20%의 CAP를 함유하도록 변경될 수 있다.

[0078] 실시예 4

[0079] 아크릴/CAP 나뭇결 잉크 코트는 실시예 2의 전색제 약 92~93 중량%, 실시예 2의 용매를 포함하는 잉크 희석제 약 3~4 중량%, 및 안료 약 3~5 중량%를 함유하는 잔량으로부터 제조될 수 있다. 선택된 색에 따라서 여러 가지 안료를 조합하여 사용할 수 있다.

[0080] 대안적인 금속성 잉크 포뮬레이션은 실시예 2에서 얻어진 아크릴/CAP 전색제 약 85%, 용매 약 10~12%, 및 Avery Dennison Corporation으로부터 입수 가능한 Metalure와 같은 금속 플레이크(flake) 약 3~4%를 함유할 수 있다.

[0081] 실시예 5

[0082] 본 발명의 원리에 따른 셀룰로오스계 필름(12)의 또 다른 실시예를 하기 포뮬레이션으로부터 제조했다:

[0083] 성분	부
[0084] 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	97.4
[0085] UVA(a)	1
[0086] UVA(b)	0.5
[0087] HALS	1

[0088] 스테아르산 0.1

[0089] (1) CAB 수지 물질은 Eastman Chemical Company로부터 입수 가능한 분말 형태의 CAB-171-15를 포함했다.

[0090] (2) UVA(a)는 Ciba Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 자외선 억제제 Tinuvin 928을 포함했다.

[0091] (3) UVA(b)는 Ciba Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 자외선 억제제 Tinuvin 479을 포함했다.

[0092] (4) HALS 성분은 Ciba Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 힌더드 아민 광 안정화제 Tinuvin 128을 포함했다.

[0093] (5) 스테아르산 성분은 건조 이후 스테인리스 강 캐스팅 벨트로부터 자유 필름을 제거하기 위한 박리제 또는 이형제이다.

[0094] (6) 필름 성분들은 THF에 용해되어 자유 필름을 형성하도록 캐스팅되었다. 건조 필름-형성 물질의 고체 함량은 약 20~25 중량%였다.

[0095] 이 실시예는 가소제를 함유하지 않았다. 이하에 기재되는 것과 같은 1종 이상의 포스페이트계 가소제를 약 2%(고체의 중량%) 이하로 함유하는 다른 유사한 셀룰로오스계 필름을 제조할 수 있다.

[0096] 실시예 6

[0097] 하기 포뮬레이션은, 프라이머 코트에 사용되고 또한 실시예 5에 기재된 CAB 필름용 하나 이상의 잉크층에 사용되는 셀룰로오스계/아크릴계 수지의 일 실시예를 제공한다.

[0098]

성분	부
[0099] 폴리메틸메타크릴레이트	4.28
[0100] 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트	9.54
[0101] UVA	0.20
[0102] HALS	0.20
[0103] 톨루엔	34.32
[0104] 메틸 프로필 케톤	34.32
[0105] IPOH	4.31
[0106] 1-니트로프로판	12.84

[0107] (1) PMMA 성분은 Lucite International Inc.로부터 입수 가능한 Elvacite 2009를 포함한다.

[0108] (2) 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트는 Eastman Chemical Company로부터 입수 가능한 CAP-482-0.5을 포함한다.

[0109] 이 실시예에서, 수지상 구조물 내 CAP 성분의 양은 아크릴 성분의 양보다 많고; 이 경우에는 약 75/25의 비율이다. Elvacite 2009 성분은 실시예 2에서 사용된 Elvacite 2021에 비해 얻어지는 조성물의 Tg를 더 낮추고; 이 실시예에서 사용한 CAP 물질은 실시예 2의 CAP 성분에 비해 더 낮은 점도의 코팅을 생성한다. 또 다른 실시예에서, Tg 및 점도를 조절하기 위해 두 가지 CAP 성분을 블렌딩할 수 있다.

[0110] 실시예 7

[0111] 실시예 4 및 6의 잉크 시스템은 실시예 3에 기재된 잉크 시스템과 유사한 것으로, 여기서 CAP 성분은 아크릴/CAP 블렌드에 함유된 수지상 고체를 약 20% 내지 약 50% 포함한다. 상기 잉크 시스템의 CAP 성분은 또한 CAP 482-20 및/또는 CAP 482-21의 다양한 조합을 포함하도록 변경될 수도 있다.

[0112] 실시예 8

[0113] 도 1의 열성형 가능한 라미네이트를 자동차 내장제 규격에서 전형적으로 사용되는 내구성 및 외관 성질에 대한 다양한 테스트 처리되는 테스트 패널로 만들었다. 상기 테스트 패널은 실시예 1 및 5에서의 포뮬레이션과 유사한 광-안정화 셀룰로오스계 외측 필름을 사용하고 실시예 2, 3, 4, 6 및 7에서의 포뮬레이션과 유사한 프라이머 코트 및 컬러 코트층을 구비하도록 만들어졌다.

[0114] 내약품성

[0115] 선스크린 및 별도로 방충제로 포화된 치즈클로스(cheesecloth)를 사용하여 내약품성 테스트를 실행했다. 상기 포화된 천을 각각의 테스트 패널 표면 상에 1시간 동안 고정하기 위해 500g의 추(weight)를 사용했다. 테스트용 추를 제거한 후, 기포발생(blistering), 팽윤 또는 눌린 자국(impression)과 같은 결함 여부에 대해 표면을 관찰했다. 선스크린 및 방충제에 대한 내성을 테스트한 테스트 패널에 대해 아래와 같은 등급 기준을 사용했다:

[0116]

등급	선탠 로션	방충제
1	가시적 효과가 없음	가시적 효과 없음
2	스폿/변색	스폿/변색
3	50% 미만의 매우 약한 자국, 컬러 전사 없음	50% 미만의 매우 약한 자국, 컬러 전사 없음
4	>50% 자국, 컬러 전사 없음	>50% 자국, 컬러 전사 없음
5	>50% 자국, 컬러 전사 있음	>50% 자국, 컬러 전사 있음
6	기포발생/완전한 코팅 제거	기포발생/완전한 코팅 제거

[0117] 허용가능한 최소 등급은 3이다.

[0118] 셀룰로오스계 외측 필름의 다양한 포뮬레이션을 내약품성에 대해 비교 시험했다. 실시예 1 및 실시예 5의 포뮬레이션과 같은 광-안정화 필름은 유사한 아크릴, 폴리우레탄 및 비닐 테스트 패널에 비해 내약품성의 향상을 가져왔다. 셀룰로오스계 외측 필름층을 가진 열성형된 테스트 패널은 Ford DVM-0036-MA(4-04)에 따라 시험한 선스크린 내성에 대해 등급 1 및 2이 얻어졌고, Ford DVM-0039-MA(4-04)에 따른 방충제 내성에 대해서는 등급 3이 얻어졌다.

[0119] 상기 테스트 패널은 또한 하기 물질을 포함하는 다양한 유체에 대한 내성에 잇어서 여러 가지 OEM 테스트 규격에 합격했다:

[0120] (a) 산, 수분, 용매 및 유리 세정제 내성 -- Daimler/Chrysler LP-4G3PB-31-01(2-05)

[0121] (b) 산/알칼렌 -- GM 9517P

[0122] (c) 세정제 -- Ford WSS-M15P34-C1

[0123] (d) 석유, 오일, 알코올에 대한 내약품성 -- 다양한 Honda 및 Toyota OEM 테스트 규격에 합격했음

[0124] (e) GM9900P(8-02) 내장 부품 스폿 노출에 준한 GM 내약품성 테스트 규격에 합격했음.

[0125] 경도, 마모 및/또는 흠에 대한 내성

[0126] 열 성형된 테스트 페널의 경도(또는 마모 및 흠에 대한 내성)에 대한 테스트를 Taber Industries사로부터 입수가능한 Multi-Finger Scratch/Mar Tester 710과 같은 5 핑거 스크래치 시험 기구를 사용하여 실시했다. 테스트 패널은 5 핑거 스크래치 테스트의 최소 8 뉴턴(Nt)의 조건에서 스크래치가 없을 것을 요구하는 Ford 규격에 합격했다.

[0127] 가소화된 비닐(PVC), 아크릴, PVDF/아크릴 및 폴리우레탄으로 만들어진 톱 코트 필름을 가진 유사한 테스트 패널로 경도의 비교 테스트를 실시했다. 테스트 결과, 본 발명의 셀룰로오스계 필름은 아크릴 및 비닐 톱 코트 필름과 비슷한 경도 값을 가지는 것으로 나타났고, 상기 경도 값은 PVDF/아크릴 및 폴리우레탄 필름에 비해 스트래치 및 흠에 대한 내성의 향상을 나타냈다. 셀룰로오스계 필름에 대한 테스트 결과는 최소 8 뉴턴의 요구조건을 능가했다.

[0128] 별도로, 테스트 패널을 선텐 로션에 대한 내약품성 시험 후 경도에 대한 시험 및 별도로 방충제에 대한 내약품성 시험 후 경도에 대한 시험을 실시했다. 이들 시험에서, 먼저 테스트 패널을 선스크린 및 방충제에 노출시킨 다음, 외측 필름에 대한 접착성을 측정하기 위해 5 핑거 스크래치 테스트를 이용하여 경도 시험을 실시했다. 셀룰로오스계 테스트 필름을 아크릴, PVC, 폴리우레탄 및 PVDF/아크릴 테스트 패널과 비교했다. 선스크린 내성에 있어서 셀룰로오스계 필름이 다른 테스트 패널에 비해 양호했고, 방충제에 있어서 PVDF/아크릴, 폴리우레탄

및 아크릴 테스트 패널에 비해 향상된 결과를 나타냈다. 양 테스트에서 8 뉴턴 이상의 경도 수치가 얻어졌다.

[0129] 앞에서 설명한 열형성된 테스트 패널은 또한 경도, 내마모성 및/또는 흠에 대한 내성에 있어서 다음을 포함하는 다양한 OEM 테스트에 합격했다:

[0130] (a) Taber Mar -- SAE J948(12-03) - 250 gm, 300 사이클

[0131] (b) 내마모성 -- ASTM D4060(2-02) - 부하 1000 gm, 750 사이클

[0132] (c) 연필 스크래치 테스트 -- Nissan NES M0141(98), 연필 경도 등급 F

[0133] (d) Daimler/Chrysler 스크래치 테스트 -- 463DD-18-01(7-02), 20Nt 이하의 부하에서 합격

[0134] (e) 충격 테스트 -- ASTM D 5420(3-04) 합격

[0135] 내후성

[0136] 크세논 아크 내후성 시험 절차를 이용하여 내후성에 대해 비교 시험을 실시했다. 이들 시험 절차에 따라, 테스트 패널을 불리한 풍화 효과의 증거에 대해 육안으로 관찰하고, 변색, 헤이징 또는 초킹(chalking), 기포발생 또는 균열발생 및 층분리의 증거가 없는 것으로 나타날 때 테스트 패널은 허용가능한 것이다. 내후성 시험은 셀룰로오스계 필름이 본 발명의 광-안정화 물질과 블렌딩되는 경우, 크세논 내후성에 충분히 합격하는 성능을 갖는 것으로 나타났다. 셀룰로오스계 필름 테스트 패널이 합격한 테스트 규격은 크세논 아크 웨더오미터(weatherometer) 시험방법인 1240 kJ에서의 SAE J1885(3-92)을 포함했다. 상기 크세논 풍화를 통과하는 셀룰로오스계 필름은 또한 향상된 내약품성도 나타냈다. 이들 시험 데이터는 아크릴계 테스트 패널에 비해 향상되었음을 나타냈다.

[0137] 별도의 내후성 테스트에서, 열성형된 테스트 패널은 연속된 하기 테스트에 합격이었다:

[0138] (a) 1025,2 kJ에서의 크세논 아크 웨더오미터, 이어서:

[0139] (b) 32℃, 24시간 조건에서 Ford FLTM B1 104-01(1-03)에 준한 내수성, 이어서:

[0140] (c) 접착성 테스트 x-스크라이브(scribe), 898 테입, 100% 접착.

[0141] 표면 성질 - 웨이브 스캔(wave scan)

[0142] 아크릴 테스트 패널은 지나치게 취성이므로 열성형과 같은 처리 조건에 처하게 되면 균열을 일으키게 되는 것으로 나타났다. 본 발명의 가소화 및 비가소화 셀룰로오스계 필름 테스트 패널은 열성형 하에서 향상된 가요성 및 성능을 가짐으로써 광택, DOI 및 오렌지 필의 부재와 같은 향상된 외관 성질을 제공하였다.

[0143] 셀룰로오스계 필름은 또한, PVDF/아크릴 필름과 같은 보다 가요성인 종래의 필름과 비교할 때, 표면 평활도(표면 텍스처의 부재)와 같은 향상된 표면 특성을 제공한다. 열성형 후에 표면 거칠기가 존재하면 오렌지 필을 발생시켜 광택 및 DOI의 감소를 초래할 수 있다. 테스트 표면으로부터의 광 산란의 레벨을 측정하는 웨이브 스캔 기술에 의해 여러 가지 테스트 패널에 대한 표면 평활도를 측정했다. 테스트는 Byk-Gardner 마이크로웨이브 스캔 미터를 사용하여 수행되었다. 테스트의 일부는 예를 들면 1~3mm 및 3~10mm 범위의 파장에서 표면 구조에 대한 광 산란 스펙트럼을 측정함으로써 오렌지 필의 텍스처를 검출한다. 테스트 측정치는 영에서 100까지의 스케일로서 값이 커질수록 매끄러운 것으로부터 고도로 구조화된 것(둔감)을 나타낸다. 본 발명의 셀룰로오스계 필름은 각 범위에서의 테스트 측정치에 있어서 20 또는 그보다 더 양호한(낮은 수치) 테스트 수치를 나타냈다.

[0144] 상기 셀룰로오스계 필름은 또한 열성형 조건 하에서 향상된 인성 및 오렌지 필에 대한 내성을 나타냈다. 웨이브 스캔 측정 결과 PVDF/아크릴 필름에 비해 양호한 것으로 나타났다. 특정 레벨의 표면 텍스처링(오렌지 필)은 셀형 외측 필름 하부의 층들로부터 웨이브형 구조물이, 적층 및 열성형과 같은 처리 단계에서 라미네이트의 하나 이상의 층을 통해 외측 표면까지 전달됨으로써 초래된 것으로 생각된다. 예를 들어, 인쇄 코트 또는 백킹 시트 물질로부터의 표면 구조화의 존재는 상부 표면에서의 오렌지 필 또는 그레인 융기와 같은 바람직하지 않은 표면 결함을 생성하는 텍스처의 축적에 의해 초래될 수 있다. 예를 들어, TPO 백킹 시트는 열성형 하에서 외측 상부 코트 필름이 더 유연해지도록 외측 필름으로 표면 거칠기를 전사시킬 수 있다.

[0145] 상기 셀룰로오스계 필름은, 예를 들면 PVDF/아크릴계 필름에 비해 필름 인성의 레벨이 더 크기 때문에 표면 평활도 및 오렌지 필의 부재를 향상시켰다고 생각된다. 본 발명의 셀룰로오스계 필름은 열성형 온도 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 가진 물질이 특징으로 하는 인성 레벨을 생성하도록 조제될 수 있다. 일 실시예에서, 셀룰로오스계 필름의 유리 전이 온도는 약 145℃(약 290°F)보다 높고, 더 바람직하게는 약 150℃(약 300°F) 이상이고,

또 다른 실시예에서 Tg는 약 160℃(약 320°F) 내지 170℃(약 340°F)이다. 열성형은 약 300~360°F의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 필름의 상대적으로 더 높은 인성은 특히 TPO 백킹 시트에 있어서 웨이브 유발 결함이 표면으로 전사되는 것을 억제시킨다. PVDF/아크릴(약 270°F, 즉 130℃의 Tg를 가짐)과 같은 상대적으로 유연한 필름은 일반적으로 표면 웨이브의 전사에 대한 동일한 레벨의 저항, 또는 동일한 레벨의 내약품성을 제공하지 못한다.

[0146] 김서림 방지(anti-fogging)

[0147] 셀룰로오스계 필름은 또한 내부 김서림 문제를 일으키기 쉬운 비닐 필름에 비해 이점을 제공한다. 비닐 필름의 단점 중 하나는 가소제와 같은 증기형 물질을 발생하기 쉽다는 점으로, 증기상 물질은 자동차 앞유리의 내측에서 응축되고 온도가 높은 환경에서는 증발될 수 있다. 김서림 테스트는 고온 환경에 노출시킨 유리창 표면에 응축된 물질의 양을 측정함으로써 실시했는데, 이때 영에서 100까지의 스케일을 사용하고, 100은 김서림이 없는 경우이다. 김서림은 테스트 물질을 100℃에 노출시키고 실온까지 냉각시킴으로써 측정된다. 다음으로 김서림의 정도를 판정하기 위해 60° 에서의 표면 광택(60° 광택으로도 칭함)을 측정한다. GM 시험 규격에 따르면, 60 광택 단위 이상이 바람직하다. 본 발명의 셀룰로오스계 필름을 가진 테스트 패널은 60° 에서 85 광택 단위를 초과하는 테스트 결과를 생성했으며, 몇몇 경우에는 100의 값을 얻었다. 테스트 패널은 또한 가시적인 김서림 없이 SAE J1756(12-94) 테스트 조건을 합격했다. 셀룰로오스계 필름 테스트 패널은 비닐 테스트 패널보다 일관되게 더 양호한 값을 생성했다.

[0148] 광택 및 DOI

[0149] 또한 광택 및 DOI를 포함하는 표면 또는 외관 성질에 대해 본 발명의 테스트 패널을 테스트했다. 이러한 외관 기준은 예를 들어 Bykgardner Ehsms HunterLab으로부터 입수 가능한 기기와 같은, 자동차 산업에서 사용되는 여러 가지 기기로 측정될 수 있다. DOI는 앞에서 언급한 웨이브 스캔 기기로 측정했다. 테스트 패널은 평판 패널과 열성형된 패널 모두에 있어서, 75 광택 단위를 초과하는 60° 광택 수치 및 65를 초과하는 DOI 값을 나타냈다. 본 발명의 셀룰로오스계 외측 필름을 가진 일련의 테스트 패널 27개를 포함하는 하나의 테스트에서, 60° 광택 수치는 83~91 범위였고, DOI 측정치는 65~80이었다.

[0150] 헤이즈 내성

[0151] 헤이즈 형성을 최소화하는 인자를 판정하기 위해 셀룰로오스계 외측 필름에 대해 실험적 테스트를 실행했다. CAB 필름의 흐린 외관은 특정한 가소제 및 기타 첨가제의 이동과 관련이 있다. 과량의 물 불순물(water impurity)이 헤이즈를 증가시킬 수 있으므로, CAB 포뮬레이션에서 과량의 물 불순물의 효과를 판정하기 위한 테스트도 실행했다.

[0152] 테스트 필름은 UV 억제제, HALS 및 가소제의 다양한 조합물을 함유했다. 헤이즈 형성을 관찰하고 측정하기 위해 CAB 필름을 스테인리스 강 벨트 상에 캐스팅하고 건조했다. 헤이즈는 Gardner Haze-Gard Plus 기기를 사용하여 측정했다. 헤이즈 측정값은 필름 두께 대비 헤이즈 퍼센트로 취했다. 예를 들어, 최대 허용가능한 헤이즈 1%를 가진 2mil 두께의 CAB 필름은 헤이즈/mil 값으로 환산하면 0.5%이다. 약 0.6% 이하의 헤이즈/mil 수치는 눈에 띄지 않는 헤이즈로 간주된다.

[0153] Ferro Corp.로부터 입수 가능한 포스페이트계 가소제인 Santicizer 141(S-141) 및 Santicizer 154(S-154)를 함유하는 다른 유사한 CAB 포뮬레이션에 대해, 실시예 1에 기재된 TOTM 가소제를 사용하여 헤이즈 값을 비교함으로써 실험적 테스트를 실행했다. 다양한 처리 및 건조 조건 하에서, 이들 필름 각각에 대한 헤이즈 값은 일반적으로 0.4 이하의 헤이즈/mil 수치로 얻어질 수 있었다. 가소제 및 UV 억제제 또는 광 안정화제를 함유하지 않은 필름도 동일한 경우에 허용될 수 있는 헤이즈/mil 값을 생성했다.

[0154] CAB 필름의 헤이즈에 대한 물 불순물의 효과를 측정하기 위한 테스트도 실행했다. 테스트 결과, 물 불순물의 존재에 대해 포스페이트계 가소제가 TOTM 가소제보다 현저히 적은 영향을 받는 것으로 나타났다. TOTM 가소제의 물에 대한 용해도는 포스페이트계 가소제의 용해도보다 훨씬 높으며, 이것이 CAB 포뮬레이션에서 물 불순물의 존재에 대해 TOTM 가소제가 더 영향을 받는 사실의 이유가 될 수 있다.

[0155] 그 밖의 테스트 결과, 사실상 가소제가 필름-형성 물질에 첨가되지 않은 광-안정화된 자유 필름과 같은 셀룰로오스계 외측 필름에 의해 본 발명의 개선이 달성될 수 있는 것으로 나타났다. 이 경우에, 필름 인성 또는 경도도 원하는 레벨의 내약품성과 표면 평활도(오렌지 필의 부재)를 생성했으며, 높은 광택 및 높은 DOI와 같은 광학적 성질이 얻어졌다.

[0156] 본 발명의 다른 형태에서, 라미네이트는 압출 공정에 의해 제조될 수 있는데, 그 경우 열가소성 셀룰로오스계 필름이 자유 필름으로서 압출된 다음, 압출된 필름의 온도를 낮추기 위해 복수의 냉각 롤을 통과하여 이송된다. 압출된 필름은 바람직하게는 무용매 압출에 의해 성형되고, 상기 포뮬레이션은 앞에서 설명한 것과 유사한 가소화 및 광-안정화 조성물을 포함한다. 다음으로, 압출된 자유 필름은 앞에서 설명한 것과 유사한 컬러-코팅 및 적층 공정에 이어서 성형된 라미네이트를 제조하기 위한 열성형에서의 출발 물질로서 사용된다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 원리에 따른 고광택 자동차용 라미네이트의 성분들을 예시하는 개략적인 부분 단면도이다.

[0015] 도 2는 본 발명의 원리에 따른, 마감처리된 열성형되고 몰딩된 자동차용 라미네이트를 나타내는 개략적인 부분 단면도이다.

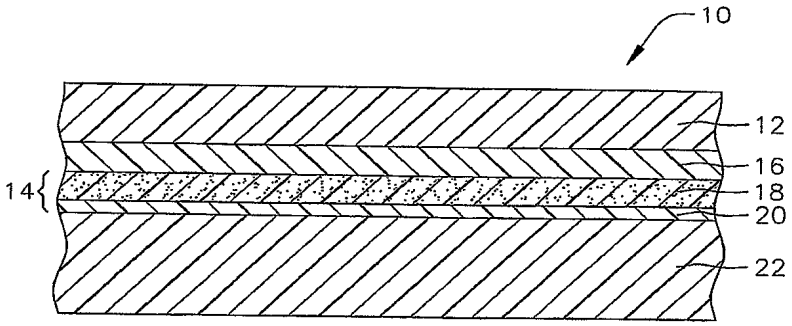
[0016] 도 3은 자유 필름 형태로 셀룰로오스 필름에 적용된 장식성 인쇄 패턴의 일부로서 장식성 잉크 패턴을 적용하는 처리 단계를 나타내는 개략도이다.

[0017] 도 4는 임시의 캐리어로 지지된 장식성 필름을 형성하는 적층 단계를 나타내는 개략도이다.

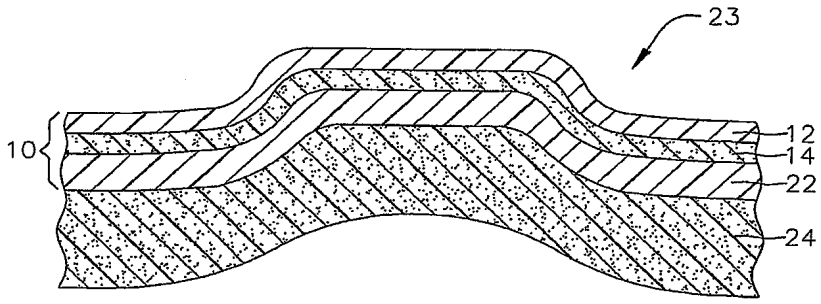
[0018] 도 5는 열성형 가능한 반경성 폴리머계 백킹 시트에 장식성 셀룰로오스 필름을 적층하는 방법을 나타내는 개략도이다.

도면

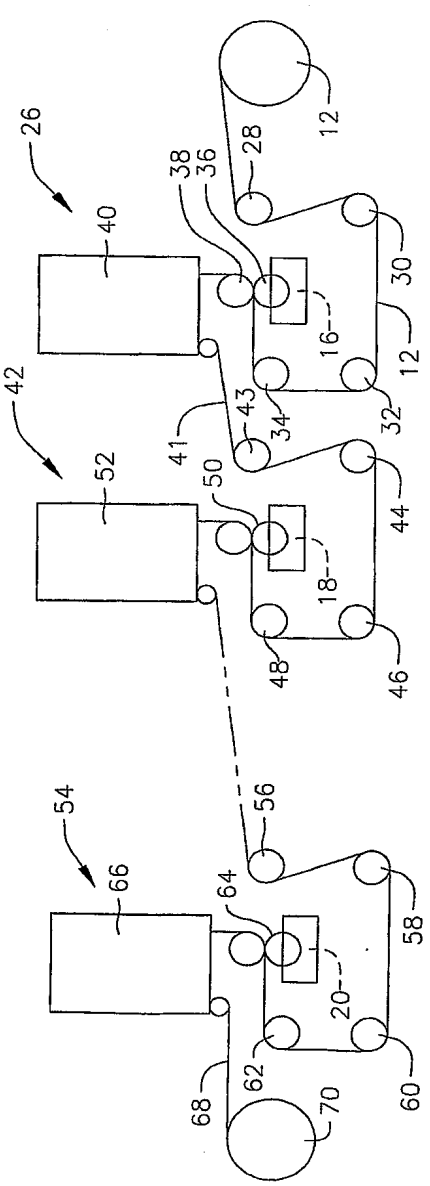
도면1



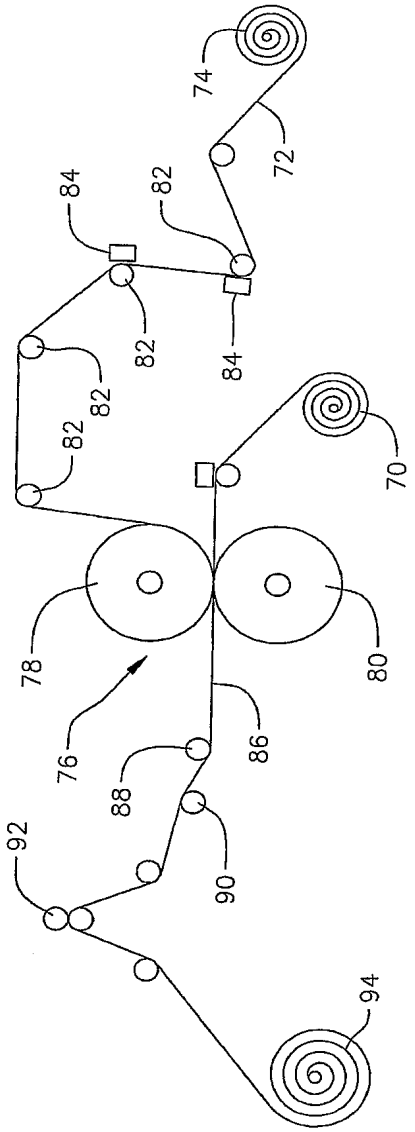
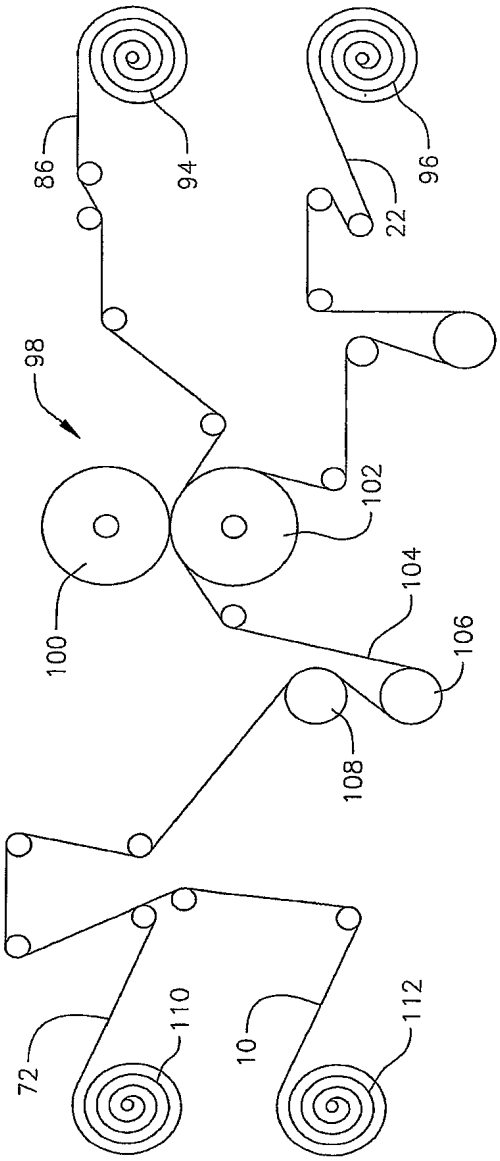
도면2



도면3


26
40
38
36
28
12
30
16
12
42
43
34
32
41
52
50
44
18
48
46
54
56
66
64
58
20
62
60
68
70

도면4



도면5