



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0091109
(43) 공개일자 2015년08월07일

- | | |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>B42D 5/00</i> (2006.01) <i>B32B 27/26</i> (2006.01) | (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터 |
| (52) CPC특허분류
<i>B42D 5/003</i> (2013.01)
<i>B32B 27/26</i> (2013.01) | (72) 발명자
토요타 아초시
일본 141-8684 도쿄 시나가와-구 기타시나가와
6-7-29 |
| (21) 출원번호 10-2015-7016826 | 야펠 로버트 에이. |
| (22) 출원일자(국제) 2013년11월27일
심사청구일자 없음 | 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속) |
| (85) 번역문제출일자 2015년06월24일 | |
| (86) 국제출원번호 PCT/US2013/072156 | |
| (87) 국제공개번호 WO 2014/085534
국제공개일자 2014년06월05일 | |
| (30) 우선권주장
61/731,964 2012년11월30일 미국(US) | (74) 대리인
유미특허법인 |

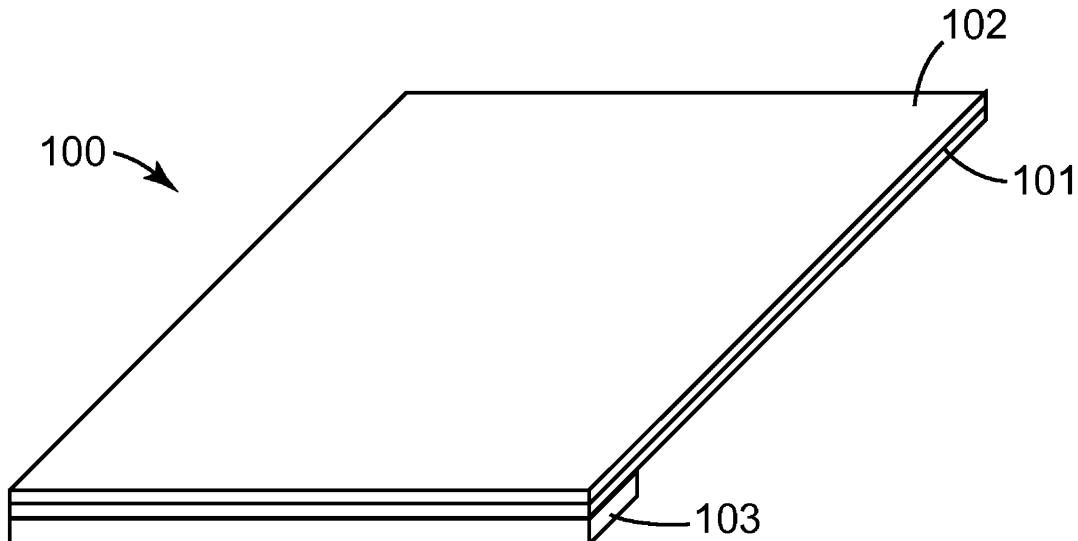
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 투명 노트 시트 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

(1) 제1 주면 및 제2 주면을 갖는 기재; (2) 기재의 제1 주면 상의 기록 수용 층 - 기록 수용 층은 미세 양각 구조체를 갖는 노출된 면 또는 기록 표면을 가짐 -; 및 (3) 제2 주면의 적어도 일부분 상의 재배치 가능한 감압 접착제 층의 적어도 하나의 세그먼트를 포함하며; 여기서, 기재 및 기록 수용 층은 가시광 투과율이 약 80% 이상이고 헤이즈가 약 60% 이하인, 노트 시트. 또한 그러한 시트의 제조 방법.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

존슨 미쉘 에이. 에프.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

말리 레이비드 웨.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

거스탑슨 프레드릭 제이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

리우 란 에이치.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

양 유

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 제1 주 면(main face) 및 제2 주 면을 갖는 기재; (2) 상기 기재의 제1 주 면 상의 기록 수용 층(writing receptive layer) - 상기 기록 수용 층은 미세 양각 구조체(fine relief structure)를 갖는 노출된 면을 가짐 -; 및 (3) 상기 제2 주 면의 적어도 일부분 상의 재배치가능한 감압 접착제 층의 적어도 하나의 세그먼트를 포함하며;

상기 기재 및 상기 기록 수용 층은 가시광 투과율이 약 80% 이상이고 헤이즈(haze)가 약 60% 이하인, 노트 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기록 수용 층은 상기 기재의 제1 주 면의 실질적으로 전부를 덮는, 노트 시트.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 미세 양각 구조체의 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)는 약 $0.1 \mu\text{m}$ 이상이고, 인접 피크간 거리 (NNp)에 대한 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)의 비 (R_a/NNp)는 약 0.01 이상인, 노트 시트.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 미세 양각 구조체의 인접 피크간 거리 (NNp)에 대한 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)의 비 (R_a/NNp)는 약 0.04 이하인, 노트 시트.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 기록 수용 층은 이온화 방사선 경화된 수지를 포함하는, 노트 시트.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 기록 수용 층은 연필 경도 H 이상의 경도를 갖는, 노트 시트.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 기록 수용 층 상에 배치된 입자를 추가로 포함하며, 상기 입자는 평균 직경이 약 100 nm 이하인, 노트 시트.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 입자는 실리카 입자인, 노트 시트.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 재배치가능한 감압 접착제 층은 상기 기재의 제2 주 면의 실질적으로 전부를 덮는, 노트 시트.

청구항 10

- (1) 제1 주 면 및 제2 주 면을 갖는 기재를 제공하는 단계;
- (2) 상기 제1 주 면에 투명한 수지 코팅 재료를 적용하여, 제1 주 면을 갖는 코트 층 전구체를 형성하는 단계;
- (3) 상기 코트 층 전구체의 표면을 롤러 표면과 접촉시키고, 이어서 상기 롤러 표면을 상기 코트 층 전구체로부터 분리하는 단계;

- (4) 상기 코트 층 전구체를 경화시켜 수지 코트 층을 형성하는 단계; 및
 (5) 재배치가능한 감압 접착제의 적어도 하나의 세그먼트를 상기 기재의 제2 주 면의 적어도 일부분 상에 적용하는 단계를 포함하여;
 투명 노트 시트를 제조하는, 노트 시트의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 수지 코트 층을 형성하는 단계 후에, 상기 수지 코트 층 상에, 평균 직경이 약 100 nm 이하인 나노입자를 포함하는 용액을 코팅하는 단계를 추가로 포함하는, 노트 시트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기록가능한 전방 표면 및 감압 접착제 층이 제공된 후방 표면을 갖는 투명 노트 시트; 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기록가능한 전방 표면 및 감압 접착제 층이 제공된 후방 표면을 갖는 노트 시트는 비즈니스 또는 학습 환경에서 의사소통 도구, 문서의 특정 부분을 지시하기 위한 마킹 도구 등으로서 널리 사용된다.

[0003] 그러한 제품의 예에는 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)의 포스트-잇(POST-IT)® 브랜드 등으로 알려진 메모, 노트, 플래그 등과 같은 시트 제품이 포함된다. 이러한 제품을 사용하면, 시트의 전방 표면에 정보를 기록할 수 있고 원하는 피착물에 부착할 수 있다. 대안적으로, 이러한 노트 시트를 플래그로서 사용하여 문서, 책의 페이지 등과 같은 피착물의 특정 부분을 마킹할 수 있고; 부착 위치를 변경하기 위해서 또는 더 이상 원하지 않을 때, 피착물을 손상시키지 않으면서 박리/제거할 수 있다.

[0004] 국제특허 공개 WO88/09983호 (마일스(Miles) 등)는 가요성 중합체 재료를 기재로서 사용하는 실질적으로 투명한 노트 시트를 개시한다. 기재의 제1 단부의 후방 표면은 감압 접착제로 코팅되며, 제2 단부의 전방 표면은 그 위에 기록하는 것이 가능하다. 베이스 (피착물)에 부착 시에, 피착물 상에 기록된 문자를, 시트를 통과해 판독하는 것이 가능하다.

[0005] 가요성 중합체 재료 (즉, 수지 필름)를 기재로서 사용하는, 감압 접착제를 갖는 시트 제품의 경우, 시트의 전방 표면 상의 기록을 가능하게 하기 위해 (이하에서, "기록성"(writability)으로 지칭됨), 미세 양각 구조체(fine relief structure)가 보통 시트의 전방 표면 상에 형성된다. 종래의 수지 필름을 사용하는 플래그와 같은, 감압 접착제를 갖는 시트의 경우, 이러한 미세 양각 구조체를 형성하기 위해서 비드 또는 입자를 포함하는 코팅을 시트의 전방 표면에 적용하는 방법이 전형적으로 사용된다. 이러한 방법에서는, 비드 또는 입자의 크기 및 형상을 갖는 볼록부 및 오목부가 시트의 전방 표면 상에 형성된다. 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 제2011-131513호는 평균 입자 크기가 0.3 μm 내지 10 μm인 탄산칼슘 및 평균 입자 크기가 1 μm 내지 10 μm인 실리카 입자를 포함하는 기록 층으로 코팅된 부착가능한 플래그를 기재한다.

[0006] 감압 접착제 층을 사용하여 피착물에 시트를 부착할 때 피착물의 정보의 판독을 가능하게 하기 위해 투명한 노트 시트에 대한 필요성이 빈번하게 발생한다.

[0007] 바람직한 기록성을 얻기 위해서, 시트의 전방 표면 상에 미세 양각 구조체가 보통 형성된다. 볼록부 및 오목부를 갖는 시트의 전방 표면에서는 광 산란이 쉽게 일어난다. 추가로, 상기에 기재된 바와 같이, 시트의 전방 표면 상의 미세 양각 구조체는 비드 또는 입자를 포함하는 수지를 시트의 전방 표면에 코팅함으로써 형성된다. 그러므로, 볼록부 및 오목부에 의해 유발되는 광 산란에 더하여, 코팅 층의 굴절률과 코팅 층에 포함된 입자 또는 비드의 굴절률 사이에 차이가 있기 때문에, 이들의 계면에서 광 산란이 쉽게 일어난다. 그 결과, 이러한 광 산란 요인으로 인해, 시트의 전방 표면은 백색으로 보일 것이며, 무광(matte) 외관이 나타날 것이고, 헤이즈(haze) 값이 높을 것이며, 원하는 높은 투명성이 얻어지지 않는다.

[0008] 상기한 바와 같이, 종래의 시트 제품에서는, 입자 또는 비드를 포함하는 수지 코팅 재료를 시트의 전방 표면에 적용하는 방법이, 수지 시트의 전방 표면 상에 미세 양각 구조체를 형성하는 방법으로서 알려져 있다. 그러나, 이러한 경우에, 입자 또는 비드는 수지 코팅 재료 중에 균일하게 분산되어야만 한다. 그러한 균일한 분산물의

코팅을 제거하는 것은 용이하지 않다.

[0009] 플래그 등과 같이 시트 제품 분야 이외의 분야에서 수지 기재의 표면에 볼록부 및 오목부를 제공하는 공지의 방법은: (1) 엠보싱 마감(emboss finishing), (2) 샌드 블라스트 마감(sand blast finishing), 및 (3) 헤어라인 마감(hairline finishing)을 포함한다.

[0010] 엠보싱 마감의 경우, 예를 들어, 양각 구조체가 제공된 표면을 갖는 롤러를 열가소성 수지 표면 상에 열-프레싱 하여, 수지 표면 상에 롤러의 표면 형상을 전사하고 미세한 볼록부 및 오목부를 형성한다. 그러나, 이러한 방법의 경우, 사용될 수 있는 수지 시트의 유형이 열가소성 수지 시트로 제한되고, 특수한 패턴이 제공된 롤러 등과 같은 툴을 제조하여야만 한다. 더욱이, 미세한 볼록부 및 오목부를 재현하는 것은 어렵다.

[0011] 샌드 블라스트 마감은 수지 기재 표면에 연마 재료 및 압축 공기를 분무하여 표면을 연마하는 공정이다. 추가로, 헤어라인 마감은 선반(lathe) 등을 사용하여 좁은, 머리카락-유사 스크래치를 수지 기재 표면에 제공하는 공정이다. 그러나, 이를 마감 공정의 경우, 가공 장치가 필요하며, 더욱이 미세한 볼록부 및 오목부를 조정하는 것이 용이하지 않다.

[0012] 우수한 기록성을 나타내는, 고도로 투명한, 저 헤이즈 노트 시트에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0013] 본 발명은 우수한 기록성을 나타내는, 고도로 투명한, 저 헤이즈 노트 시트를 제공한다. 본 발명은 그러한 시트의 제조 방법을 또한 제공한다.

[0014] 간단하게 요약하면, 본 발명의 노트 시트는 (1) 제1 주 면(main face) 및 제2 주 면을 갖는 기재; (2) 기재의 제1 주 면 상의 기록 수용 층(writing receptive layer) - 기록 수용 층은 미세 양각 구조체를 갖는 노출된 면을 가짐 -; 및 (3) 제2 주 면의 적어도 일부분 상의 재배치가능한 감압 접착제 층의 적어도 하나의 세그먼트를 포함하여; 여기서, 기재 및 기록 수용 층은 가시광 투과율이 약 80% 이상이고 헤이즈가 약 60% 이하이다.

[0015] 간략하게 요약하면, 본 발명의 방법은

[0016] (1) 제1 주 면 및 제2 주 면을 갖는 기재를 제공하는 단계;

[0017] (2) 상기 제1 주 면에 투명한 수지 코팅 재료를 적용하여, 제1 주 면을 갖는 코트 층 전구체를 형성하는 단계;

[0018] (3) 코트 층 전구체의 표면을 롤러 표면과 접촉시키고, 이어서 롤러 표면을 코트 층 전구체로부터 분리하는 단계;

[0019] (4) 코트 층 전구체를 경화시켜 수지 코트 층을 형성하는 단계; 및

[0020] (5) 재배치가능한 감압 접착제의 적어도 하나의 세그먼트를 기재의 제2 주 면의 적어도 일부분 상에 적용하는 단계를 포함하여;

[0021] 투명 노트 시트를 제조한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 본 발명은 도면을 참조하여 추가로 설명된다.

도 1은 본 발명의 노트 시트의 예시적인 실시 형태의 사시도이다.

도 2는 도 1의 노트 시트의 단면도이다.

도 3은 도 1의 노트 시트의 일부분의 확대 단면 개략도이다.

도 4는 본 발명의 노트 시트의 다른 예시적인 실시 형태의 단면도이다.

도 5는 본 발명의 노트 시트를 제조하는 데 사용되는 제조 시스템의 실례의 개략도이다.

도 6은 본 발명의 기록 표면에 대한 미세 양각 특징부의 형성을 나타내는 개략도이다.

도 7은 본 발명의 노트 시트의 다른 예시적인 실시 형태의 단면도이다.

도 8은 본 발명의 다른 예시적인 실시 형태의 노트 시트의 일부분의 확대 단면 개략도이다.

도 9는 수성 젤 잉크 펜을 사용하여 본 발명의 노트 시트 상에 기록하는 것을 나타내는 개략도이다.

도 9a는 펜 팁과 본 발명의 노트 시트의 기록 수용 층 사이의 접촉 상태의 확대 단면도이다.

도 10은 실시예의 노트 시트의 전방 표면의 양각 구조체에서 인접 피크간 거리 (NNp)의 정의를 나타내는 도면이다.

도 11은 본 발명의 노트 시트의 일 실시 형태의 전방 표면의 미세 양각 상태를 나타내는 전자 현미경 사진이다.

도 12는 인접 피크간 거리 (NNp)에 대한 미세 양각 구조체의 산술 표면 거칠기 (R_a)의 비 (R_a/NNp)와 헤이즈 값 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 13은 인접 피크간 거리 (NNp)에 대한 미세 양각 구조체의 산술 표면 거칠기 (R_a)의 비 (R_a/NNp)와 기록성 평가 점수 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.

이들 도면은 축척대로 도시된 것은 아니며, 단지 예시적이고 비제한적인 것으로 의도된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 노트 시트는: (1) 제1 주 면 및 제2 주 면을 갖는 기재; (2) 기재의 제1 주 면 상의 기록 수용 층 - 기록 수용 층은 미세 양각 구조체를 갖는 노출된 면을 가짐 -; 및 (3) 제2 주 면의 적어도 일부분 상의 재배치 가능한 감압 접착제 층의 적어도 하나의 세그먼트를 포함한다. 본 발명에 따르면, 기록 수용 층을 제공하는 것에 더하여, 기재 및 기록 수용 층은 가시광 투과율이 약 80% 이상이고 헤이즈가 약 60% 이하이다. 본 발명의 노트 시트는, 특히, 노트 시트가 부착되어 있는 밑에 있는 피착물을 판독 또는 관찰 가능한 것이 바람직한 용도를 위한, 메모, 노트, 라벨, 플래그 등으로서 사용하기에 매우 적합하다.

[0024] 본 실시 형태의 노트 시트의 수지 코트 층의 표면 상에 형성된 미세 양각 구조체는 수지 코트 층 자체에 의해 구성되며 매끄러운(smooth) 미세 양각 구조체이다. 이러한 양각 구조체는, 종래 기술에서처럼 양각 구조체가 비드 또는 입자의 형상을 반영하게 되는, 비드 또는 입자의 혼합물을 포함하는 수지 코트 층에 의해 형성되지 않는다. 이러한 미세 양각 구조체는 연필 등과 같은 필기 도구를 사용하여 기록하는 것이 가능한 표면을 제공할 수 있지만, 양각 구조체가 오직 수지 코트 층에 의해서만 구성되기 때문에, 비드 또는 입자의 굽절률과 수지의 굽절률 사이의 차이에 기초한, 계면에서의 광 산란은 발생하지 않는다. 그 결과, 종래의 노트 시트 제품과 비교하여, 더 낮은 헤이즈 값과 함께 더 투명한 외관을 갖는 노트 시트가 제공될 수 있다.

[0025] 이러한 노트 시트의 경우, 연필, 샤프연필, 유성 펠트 마커, 유성 볼펜, 마커 등과 같은 필기 도구를 사용하여 원하는 문자 및 그레픽을 노트 시트의 전방 표면 상에 그릴 수 있다. 더욱이, 노트 시트는 문서 또는 그림 상에 재배치 가능하게 부착할 수 있으며, 부착 전 및 후에 노트 시트를 통과해 문서 또는 그림을 더욱 명확하게 볼 수 있다. 노트 시트를 지도 또는 그림에 부착한 다음 밑에 있는 이미지를 추적하는 용도가 본 발명에 의해 가능한 예시적인 용도이다.

기재

[0027] 당업자는 적합한 기재 재료를 용이하게 선택할 수 있을 것이다. 기재(101)는 본 발명의 투명 노트의 제작 및 그의 사용을 위해 적합한 가요성 및 인열 강도를 나타내어야 한다.

[0028] 다수의 공지의 중합체 필름 등이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 기재는, 적어도 교차 방향으로, 투명하여서, 가시광 범위에서의 투과율이 약 80% 이상, 바람직하게는 약 90% 이상이어야 한다. 원한다면 기재는 착색될 수 있다.

[0029] 예시적인 유용한 수지 재료에는 폴리에스테르, 트라이아세테이트 (TAC), 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카르보네이트, 셀룰로오스 아세테이트, 및 폴리(메틸 메타크릴레이트) 필름; 폴리올레핀 필름, 예를 들어, 이축 배향 폴리프로필렌 (BOPP), 동시 이축 배향 폴리프로필렌 (S-BOPP) 등이 포함된다. 더욱이, 수지 기재(101)는 폴리아미드, 폴리이미드, 폐놀 수지, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 에폭시 등, 또는 이들의 블랜드를 포함할 수 있다.

[0030] 기재(101)의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 전형적으로 약 0.5 mm 미만, 더욱 전형적으로 약 0.02 내지 약 0.2 mm일 것이다.

[0031] 기재(101)는, 예를 들어, 선택된 특성들을 최적화하도록, 단층 또는 다층일 수 있다. 기재의 시트 또는 필름은

종래의 필름 제조 기술 (예를 들어, 캐스팅, 압출 등)을 사용하여 용이하게 형성될 수 있다. 선택적으로, 생성된 기재에 원하는 특성을 부여하기 위해, 필름은 예를 들어, 단축, 이축 등으로 배향될 수 있다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 기재(101)의 제1 주면 (즉, 전방 면일 것임)은 그에 대한 수지 코트 층(102)의 접착 상태를 개선하기 위해 처리될 수 있다. 이러한 처리의 실례에는 화학 처리, 코로나 처리 (예를 들어 공기 또는 질소 코로나), 플라즈마 처리, 화염 처리 등이 포함된다. 또한, 도 4에 예시된 바와 같이, 프라이머 층(104)이 기재(101)의 전방 표면 상에 형성될 수 있다.

[0033] 일부 실시 형태에서, 제2 주면 (즉, 생성된 노트의 사용 중에 피착물을 향해 있을 것임)은 그에 대한 접착 재료의 접착성을 개선하기 위해 처리될 수 있다.

기록 수용 층

[0035] 본 발명의 노트의 중요한 특징은 기재의 제1 주면 상의 기록 수용 층인데, 기록 수용 층은 미세 양각 구조체를 갖는 노출된 면을 갖는다.

[0036] 적합한 기록 수용 층은 기재의 제1 주면 상에서,

[0037] (1) 상기 제1 주면에 투명한 수지 코팅 재료를 적용하여, 제1 주면을 갖는 코트 층 전구체를 형성하는 단계;

[0038] (2) 코트 층 전구체의 제1 주면 또는 표면을 롤러 표면과 접촉시키고, 이어서 롤러 표면을 코트 층 전구체로부터 분리하여, 코트 층 전구체의 표면에 볼록부 및 오목부, 즉 미세 양각 특징부를 부여하는 단계; 및

[0039] (3) 코트 층 전구체를 경화시켜 수지 코트 층을 형성하는 단계에 의해 형성될 수 있다.

[0040] 본 발명의 기록 수용 층을 제조하는 데 사용될 수 있는 무광 마감 필름을 제조하는 예시적인 시스템 및 방법이 미국 특허 출원 공개 제2009/0029054호(야펠(Yapel) 등)에 개시되어 있으며, 이는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0041] 이러한 방법에서, 롤러 표면과 코트 층 전구체를 접촉시킨 후에 분리할 때, 롤러 표면에 밀착된 부분의 코트 층 전구체의 접성은 코트 층 전구체의 얻어지는 표면 상에 미세 양각 구조체가 형성되게 한다. 이어서, 코트 층 전구체를 경화시켜, 원하는 미세 양각 구조체를 그에 "고정"(fix)한다.

[0042] 이러한 방법을 통해 미세 양각 특징부를 형성하는 것의 이점은, 노트에 원하는 기록성 특성을 부여하는 원하는 미세 양각 특징부를 부여하기 위해서 코팅에 입자 또는 비드를 혼입할 필요가 없다는 점이다. 종래의 제품에서는, 매트릭스를 둘러싸는 그러한 입자들 사이의 굴절률 변화 및 다른 불연속성으로 인해 광 산란이 발생하며, 이는 원하는 투명성을 저해한다.

[0043] 추가로, 이러한 방법에서는, 롤러 표면과 미경화 코트 층 전구체를 접촉시키고 후속하여 이들을 분리함에 따라 발생하는 코트 층 전구체의 표면의 형태 변화를 사용하여 미세 양각 구조체를 형성할 수 있다. 그러므로, 극도로 간단한 공정을 사용하여, 미세 양각 구조체를 갖는 전방 표면을 갖는 노트 시트를 형성할 수 있다.

[0044] 본 명세서에서, 하기 용어들은 하기와 같이 정의된다.

[0045] 용어 "시트"는 "필름"을 포함하며, 그의 두께는 제한되지 않지만, 전체 두께가 1 mm 미만인 얇은 시트형 또는 필름형 라미네이트 제품을 포함한다.

[0046] 용어 "미세 양각 구조체"는 볼록부 및 오목부의 평균 피치가 필기 도구의 팁의 직경보다 적어도 충분히 더 작은 제품을 지칭하며, 전형적으로, 볼록부 및 오목부의 인접 피크간 평균 거리 (NNp)가 약 100 μm 이하인 제품을 지칭한다.

[0047] 용어 "투명한"은, 특히 어떠한 설명도 주어지지 않은 경우에, 가시광 범위에서의 투명성을 지칭하는 것으로 이해될 것이다.

[0048] 용어 "중합체"는 중합체, 공중합체 (예를 들어, 2종 이상의 상이한 단량체를 사용하여 형성되는 중합체), 올리고머 및 이들의 조합을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 달리 지시되지 않는다면, 볼록 공중합체 및 랜덤 공중합체 둘 모두가 포함된다.

[0049] 용어 "재배치가능한 감압 접착제 층"은, 소정 피착물에 노트 시트를 부착한 후에 사용자가 노트 시트를 용이하게 박리/제거할 수 있으며 노트 시트를 원하는 피착물에 재부착할 수 있는 접착 강도를 갖는 감압 접착제 층을 지칭한다.

- [0050] 용어 "코팅 재료"는, 기재 표면 상에 코팅될 수 있는, 유동성, 비-고체 재료 (예를 들어 액체 또는 젤 재료)를 지칭한다.
- [0051] 용어 "코트 층 전구체"는 기재 상에 적용된 코팅 재료로부터 형성되는 층, 즉, 최종 경화 완료 전의 비-고체 코팅 재료의 층을 지칭한다.
- [0052] 용어 "면-측 롤러"(face-side roller)는 기재의 제1 주 면 상에 코팅 재료를 코팅하여 얻어지는 코트 층 전구체의 제1 표면과 직접 접촉하는 표면을 포함하는 롤러 또는 다른 도구를 지칭한다. 면-측 롤러의 이러한 표면은, 코트 층 전구체의 표면의 미세 가공을 수행하기 위해 코트 층 전구체와 접촉시키는 "롤러 표면"으로서 사용될 수 있다. 면-측 롤러는 원통형 롤러일 필요는 없으며, 면-측 롤러와 실질적으로 동일한 하나 이상의 접촉 표면을 제공하는 도구가 사용될 수 있다. 실제 원통형 롤러를 사용하는 경우, 면-측 롤러는, 하나 이상의 구동 롤러 상에 있으며 그에 의해 구동되는 벨트를 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 다양한 구성을 포함할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시 형태의 노트 시트를 이제 도면을 참고하여 상세하게 설명할 것이다.
- [0054] 도 1은 이러한 실시 형태에 따른 노트 시트의 외관을 나타내는 사시도이고 도 2는 동일한 것을 나타내는 개략 단면도이다. 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 노트 시트(100)는 기재(101), 및 기재(101)의 전방 표면 (제1 주 면) 상에 형성된 기록 수용 층(102)을 포함한다. 추가로, 노트 시트(100)에서, 기재(101)의 후방 표면 (제2 주 면)의 적어도 일부분 상에 감압 접착제 층(103)이 제공된다.
- [0055] 이러한 실시 형태의 노트 시트(100)의 평면 형상은 도 1에 도시된 직사각형 형상에 제한되지 않으며, 그의 용도에 따라, 원형, 벨트-형상, (직사각형 이외의) 다각형, 다양한 부정형 형상일 수 있거나, 또는 특정 디자인의 형상으로 형성될 수 있다.
- [0056] 도 3은 감압 접착제 층(103)이 형성되어 있지 않은 노트 시트(100)의 일부분의 개략 확대 단면도를 나타낸다. 도 3에 나타난 바와 같이, 기록 수용 층(102)은 그의 표면 (노출된 면) 상에 매끄러운, 미세 양각 구조체(102S)를 갖는다. 이러한 미세 양각 구조체(102S)로 인해, 연필, 샤프 연필, 유성 볼펜, 유성 펠트 마커 등과 같은 필기 도구를 사용하여 기록 수용 층(102)의 표면 상에 기록하는 것이 가능하다. 감압 접착제 층(103)이 존재하지 않는 영역에서 노트 시트(100)의 가시광 범위에서의 투과율은 약 80% 이상, 바람직하게는 약 90% 이상이다. 헤이즈는 약 60% 이하, 바람직하게는 약 50% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 40% 이하이다.
- [0057] 미세 양각 구조체(102S)의 표면 형상은 당업자에게 공지된 다양한 파라미터 (R_a , R_z , NNP , NNV 또는 S_m 등)에 의해 나타내어질 수 있다. 이러한 파라미터는 표면 거칠기 또는 피크 높이 또는 밸리 깊이 등을 나타낸다. 이들은 구매가능한 프로파일 측정 장비를 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 미세 양각 구조체(102S)의 표면 형상은 인접 오목부간 평균 거리, 즉, 인접 피크간 거리 (NNP) 및 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)에 의해 표시될 수 있다.
- [0058] 인접 피크간 거리 (NNP)는 약 $100 \mu m$ 이하이다. 더욱 바람직하게는, 인접 피크간 거리 (NNP)는 보통 사용되는 필기 도구의 펜 팁의 직경보다 충분히 더 작도록 구성될 수 있으며, 즉, 약 $80 \mu m$ 이하 또는 약 $50 \mu m$ 이하일 수 있다.
- [0059] 기록 수용 층(102)의 표면의 기록성은 사용되는 필기 도구의 유형에 따라 달라질 것이다. 그러나, 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)가 약 $0.1 \mu m$ 이상 또는 약 $0.2 \mu m$ 이상이고, 인접 피크간 거리 (NNP)에 대한 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)의 비 (R_a/NNP)가 약 0.01 이상, 바람직하게는 약 0.015 이상이면, 대표적인 필기 도구 (HB 연필)를 사용하는 경우에, 통상의 종이 상에 기록할 때와 대략 동일한 우수한 기록성이 얻어질 수 있다.
- [0060] 이러한 노트 시트의 광학 특성은 노트 시트(100)를 구성하는 각각의 기재(101) 및 기록 수용 층(102)의 광학 특성에 따라 좌우된다. 기록 수용 층(102)의 광학 특성은 주로 기록 수용 층(102)의 미세 양각 구조체에 따라 좌우된다. 인접 피크간 거리 (NNP)에 대한 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)의 비 (R_a/NNP)가 약 0.04 이하, 및 바람직하게는 약 0.035 이하인 경우에, 약 80% 이상 또는 바람직하게는 약 90%의 투과율을 유지하면서, 헤이즈 값이 약 60% 이하, 바람직하게는 약 50% 이하, 또는 더욱 바람직하게는 약 40% 이하인 우수한 투명성이 얻어질 수 있다.
- [0061] 즉, 인접 피크간 거리 (NNP)에 대한 수지 코트 층(102)의 미세 양각 구조체의 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)의 비 (R_a/NNP)가 약 0.01 이상 약 0.04 이하인 경우에, 우수한 기록성 및 투명성 둘 모두를 갖는 노트 시트가 제공될

수 있다. 더욱 우수한 기록성 및 투명성을 얻기 위해, 비 (R_a/NN_p)가 0.015 이상 약 0.03 이하 또는 약 0.02 이상 약 0.025 이하가 되도록 구성될 수 있다.

[0062] 상기에 기재된 실시 형태에서, 미세 양각 구조체(102S)는 NN_p 및 R_a 의 두 파라미터에 의해 표시되지만, 다른 파라미터에 의한 표시를 배제하는 것은 아니다. 예를 들어, 산술 평균 표면 거칠기 (R_a) 대신에 프로파일 R_z (JIS B0601-2001 표준)의 최대 높이가 사용되고, 프로파일 R_z 의 최대 높이가 $1\text{ }\mu\text{m}$ 또는 $2\text{ }\mu\text{m}$ 이상이고, 인접 피크간 거리 (NN_p)에 대한 수지 코트 층(102)의 미세 양각 구조체의 프로파일 (R_z)의 최대 높이의 비 (R_z/NN_p)가 약 0.1 이상, 및 바람직하게는 약 0.15 이상일 수 있는 경우에, 우수한 기록성을 갖는 노트 시트가 제공될 수 있다. 비 (R_z/NN_p)가 약 0.4 이하, 바람직하게는, 약 0.35 이하가 되도록 구성될 수 있는 경우에, 우수한 투명성을 갖는 노트 시트가 제공될 수 있다. 인접 피크간 거리 (NN_p)는 거칠기 프로파일 요소, R_{sm} (JIS B0601-2001 표준)의 평균 폭과 매우 유사할 수 있다.

[0063] 기록 수용 층(102)을 위해 사용되는 재료는 제한되지 않지만, 바람직하게는 (이하에 기재된) 미세 가공 공정이 적용될 수 있는 투명한 수지 재료이다. 이러한 관점에서, 소정 조건 하에서 유동성을 갖고, 기재의 전방 표면 상에 코팅될 수 있고, 미세 가공 후 표면 상의 미세 양각 구조체가 실질적으로 유지되는 상태로 경화될 수 있는 투명한 수지 재료가 바람직하게 사용된다.

[0064] 추가적으로, 수지 코트 층의 표면 상에 기록하기 위해서 다양한 필기 도구가 사용되기 때문에, 경화된 수지 코트 층의 표면은, 연필 등과 같은 필기 도구가 표면에 스크래치를 형성하지 않도록 하는 강도 (예를 들어, 연필 강도 H 이상의 강도)를 가질 수 있다.

[0065] 예를 들어, 이온화 방사선 (UV선 또는 전자 빔) 경화성 수지, 수용성 수지의 수용액, 및 소정 유형의 용매에 수지가 용해되어 있는 용액과 같은 액체 수지; 열가소성 수지; 및 열경화성 수지가 수지 코트 층 재료로서 사용될 수 있다.

[0066] 이온화 방사선 경화성 수지의 예에는 UV선, 전자 빔 등이 조사될 때 가교결합/경화되는 광중합성 단량체, 올리고머, 예비중합체 등이 포함된다. 1종의 광중합체성 예비중합체가 사용될 수 있거나, 또는 2종 이상의 광중합성 예비중합체의 조합이 사용될 수 있다. 양이온성 중합-유형 및 라디칼 중합-유형 광중합체성 예비중합체가 존재한다. 양이온성 중합-유형 광중합체성 예비중합체의 예에는 에폭시계 수지, 비닐 에테르계 수지 등이 포함된다. 에폭시계 수지의 예에는 비스페놀계 에폭시 수지, 노볼락-유형 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지 등이 포함된다. 라디칼 중합-유형 광중합체성 예비중합체는 특히 바람직하게는 분자 내에 2개 이상의 아크릴로일 기를 갖는 아크릴 예비중합체 (경질 예비중합체)이고, 이는 하드코트 층의 재료로서 사용될 수 있기 때문에 가교결합/경화될 때 3차원 네트워크 구조를 형성한다.

[0067] 아크릴 예비중합체의 예에는 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 멜라민 아크릴레이트, 폴리플루오로알킬 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 등이 포함된다. 우레탄 아크릴레이트계 예비중합체는, 예를 들어, 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올을 폴리아이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄 올리고머를 얻고, (메트)아크릴산과의 반응에서 폴리우레탄 올리고머를 에스테르화시켜 얻을 수 있다. 폴리에스테르 아크릴레이트계 예비중합체는, 예를 들어, 다가 카르복실산 및 다가 알코올의 축합에 의해 얻어지는, 양측 분자 말단에 하이드록시 기를 갖는 폴리에스테르 올리고머의 하이드록시 기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화하거나, 또는, 알킬렌 옥사이드를 다가 카르복실산에 부가하여 얻어지는 올리고머의 말단 하이드록시 기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화하여 얻어질 수 있다. 에폭시 아크릴레이트계 예비중합체는, 예를 들어, 비교적 낮은 몰 중량의 비스페놀-유형 에폭시 수지 또는 노볼락 에폭시 수지의 옥시란 고리를 (메트)아크릴산과 반응시켜 에스테르화함으로써 얻어질 수 있다.

[0068] 필요한 대로, 중합체는, 예를 들어, 산화방지제, 안정제, 항오존제(antiozonant), 가소제, 염료, UV 흡수제, 장애 아민 광 안정제 (HALS), 안료 등과 같은 다른 유기 또는 무기 첨가제를 포함할 수 있다.

[0069] 희석제가 상기한 이러한 중합체 재료에 선택적으로 첨가될 수 있다. 희석제의 예에는 프로포실화 (2) 네오펜틸 글리콜 디아이아크릴레이트 (사토머, 엘엘씨.(Sartomer, LLC.)에 의해 제조된 SR9003) 등이 포함된다.

접착제

[0070] 도 1 및 도 2에서는, 감압 접착제 층(103)이 기재(101)의 후방 표면 (제2 주면)의 하나의 에지 상에만 형성되지만, 감압 접착제 층(103)의 형성 영역은 특별히 제한되지 않는다. 노트 시트의 용도에 따라, 감압 접착제 층

(103)은 기재(101)의 후방 표면의 전체 영역의 50% 이하, 30% 이하, 또는 20% 이하 상에 형성될 수 있다. 감압 접착제 층(103)은 단일 영역뿐만 아니라 복수의 영역 상에 형성될 수 있다. 추가로, 감압 접착제 층(103)은 전체 영역 또는 일부 영역에 무작위로 또는 규칙적으로 배열된 도트로서 형성될 수 있다.

[0072] 감압 접착제 층(103)은 재배치가능한 접착제 층이며, 즉, 감압 접착제 층(103)은, 노트 시트(100)가 원하는 피착물에 처음에 고정된 후에 재부착이 가능하게 한다. 상기한 감압 접착제 층(103)의 예에는 탄소수 4 내지 14의 알킬 기를 갖는 적어도 하나의 유형의 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 적어도 하나의 유형의 극성 공단량체의 중합체로부터 형성되는 미소구체 접착제 층이 포함된다.

[0073] 탄소수 4 내지 14의 알킬 기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 단량체의 예에는 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 아이소아밀 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 아이소데실 메타크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 및 아이소데실 아크릴레이트가 포함된다.

[0074] 극성 공단량체의 예에는 아크릴산, N-비닐파롤리돈, N-비닐카프로락탐, 비닐 피리딘, 메타크릴산, 아크릴아미드, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 아크릴로니트릴, 메타크릴 니트릴, 아이소보르닐 아크릴레이트, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, 및 하이드록시에틸메타크릴레이트가 포함된다. 상기한 단량체에 더하여, 다작용성 단량체가 조합되어 사용될 수 있으며, 부분 가교결합된 구조가 형성될 수 있음에 유의한다.

[0075] 미소구체 접착제의 평균 입자 크기는, 예를 들어, 약 1 μm 내지 약 200 μm 일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 평균 입자 크기는, 예를 들어, 약 60 μm 내지 약 120 μm , 또는 대안적으로, 약 30 μm 내지 약 60 μm 이다. 미소구체 접착제를 사용하여 감압 접착제 층(103)을 형성함으로써, 접착제가 점 또는 매우 작은 영역에서 피착물과 접촉할 수 있을 것이다. 결과로서, 재배치가능한 특징이 향상된다. 접착제의 조성에 대해서는 미국 특허 제3,691,140호 (실버(Silver)), 제4,166,152호 (베이커(Baker) 등), 및 제5,571,617호 (쿠프라이더(Cooprider) 등)가 참조될 수 있다.

[0076] 도 5 및 도 6을 참고하면서 본 발명의 노트 시트의 예시적인 제조 방법을 설명할 것이다. 이러한 실시 형태에 따른 제조 방법은, 기재 상에 코팅 재료를 코팅하여 코트 층 전구체를 형성하는 단계, 및 그 후에, 미경화 코트 층 전구체와 롤러 표면을 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0077] 도 5는 이러한 실시 형태의 노트 시트를 연속 제조하는 데 사용되는 제조 장치 시스템의 예를 나타낸다. 이러한 제조 장치 시스템은 4가지 주요 스테이션 (제1 스테이션 내지 제4 스테이션)을 포함한다. 이러한 시스템의 구성 및 이를 사용하는 제조 방법에 대해서는 국제특허 공개 WO2009/029054호가 참조될 수 있다.

[0078] 기재(101)가 시스템에 도입되고, 우선 제1 스테이션(10)에서는, 코트 층 전구체를 형성하도록 코팅 재료가 제1 주 면에 적용된다. 다음으로, 제2 스테이션(20)에서는, 코트 층 전구체의 점도를 조정하도록, 필요한 대로, 가열, 건조 등과 같은 처리가 수행된다. 이어서, 제3 스테이션(30)에서는, 롤러 표면을 코트 층 전구체와 접촉시킴으로써 코트 층 전구체의 표면에 미세한 볼록부 및 오목부가 형성된다. 그 후에, 제4 스테이션(40)에서는, 미세 양각 구조체가 표면 상에 형성되어 있는 코트 층 전구체가 경화되어 기록 수용 층을 산출한다. 롤러(51 내지 54) 등을 회전시켜 기재(101)를 각각의 스테이션 사이에서 연속적으로 이송한다. 설명의 편의를 위해, 코팅 재료로 코팅된 수지 기재(101)는 간단히 "시트 재료"로 언급되고, 각각의 공정을 통하여 전진한 결과로서의 코트 층 전구체의 상태 변화에 기초하여 "시트 재료(100A 내지 100D)"로서 지칭됨에 유의한다.

[0079] 각각의 스테이션의 상세한 설명이 하기에 제공된다.

[0080] 제1 스테이션(10)에서는, 예를 들어, 다이 코팅 장치(12)를 사용하여 코팅 재료를 기재(101)에 적용하여 코트 층 전구체를 형성한다. 코팅 방법은 다이코팅에 한정되지 않으며, 다른 예에는 슬라이드 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 롤 코팅, 그라비어코팅, 나이프 코팅, 유체 베어링 코팅, 분무 코팅 등이 포함된다. 코팅 재료의 점도 (제1 점도)를 바람직하게는 코팅 방법에 맞게 조정하여, 코팅 재료가 기재(101) 상에 실질적으로 굳일하게 적용될 수 있으며, 바람직하게는 액체 또는 젤과 같이 유동성을 갖는 재료가 되게 한다. 코팅 재료의 점도는 용매 첨가, 가열 등에 의해 조정될 수 있다. 코트 층 전구체의 필름 두께는, 코팅 재료의 점도, 공급된 코팅 재료의 양, 코팅 재료의 고형물 함량, 기재의 이송 속도 등을 조정함으로써 조정될 수 있다. 예를 들어, 제2 스테이션(20)에 통과 후에, 코트 층 전구체의 두께는 약 0.5 μm 내지 약 10 μm 및 바람직하게는 약 0.5 μm 내지 약 5 μm 으로 조정된다.

[0081] 제2 스테이션(20)에서는, 기재(101) 상에 코팅된 코트 층 전구체의 점도를 조정한다. 즉, 제3 스테이션(30)에서 코트 층 전구체가 면-측 롤러(31)와 접촉할 때에 적합하게 되도록 점도 (제2 점도)를 조정한다. 제2 점도는

제1 점도보다 크다. 코트 층 전구체를 가열하거나, 또는 대안적으로, 전조하여 코트 층 전구체 중의 용매를 증발시킴으로써 점도를 증가시킬 수 있다. 대안적으로, 경화제를 포함하는 코팅 재료를 사용하는 경우에는, 가열에 의해 또는 UV선 또는 전자 빔 조사 등에 의해 코트 층 전구체를 부분적으로 경화시킴으로써 (경화제의 효과를 통해) 점도를 증가시킬 수 있다. 가열기를 포함하는 온도 제어가능한 챔버 또는 온도 제어된 롤러 등이 제2 스테이션(20)에서 사용된다. 점도를 조정할 필요가 없는 경우에는, 제2 스테이션(20)이 생략될 수 있음에 유의한다.

[0082] 제3 스테이션(30)에서는, 면-측 롤러(31)의 표면이 코트 층 전구체와 접촉하게 된다. 도 5에 나타난 바와 같이, 제3 스테이션(30)은 백업 롤러(31B)를 포함할 수 있으며, 제2 스테이션(20)으로부터 이송된, 코트 층 전구체가 제공된 기재(100B)가 면-측 롤러(31)와 백업 롤러(31B) 사이에 샌드위칭될 수 있다. 도 5는 제3 스테이션(30)에서 1개의 면-측 롤러(31)가 사용되는 경우를 도시하지만, 면-측 롤러의 수는 1개에 제한되지 않으며, 2개 이상, 또는 3개 이상의 면-측 롤러가 사용될 수 있음에 유의한다.

[0083] 강, 알루미늄, 크롬 도금 강, 탄성중합체, 목재, 수지, 또는 세라믹으로 형성된 원통형 롤, 또는 탄성중합체 제제로 덮인 롤이 면-측 롤러(31)로서 사용될 수 있다.

[0084] 면-측 롤러(31) 자체가 가열되거나 냉각될 수 있음에 유의한다. 이러한 경우에, 면-측 롤러(31)와 접촉하게 될 때 코트 층 전구체가 또한 가열되거나 냉각된다.

[0085] 제3 스테이션(30)을 통과한 후에는, 코트 층 전구체의 표면 상에 미세 양각 구조체가 형성되어 있는 노트 시트(100C)가 제4 스테이션(40)으로 이송된다. 노트 시트(100C)는, 코팅 재료를 응고시키나 경화시키도록 제4 스테이션(40)의 챔버 내의 조건에 노출된다. 응고 또는 경화의 이러한 단계는 전형적으로 바람직하게는 질소 가스 등과 같은 불활성 가스로 펴진된 챔버 내에서 수행된다. 제4 스테이션(40)은, 자외선 (UV) 또는 적외선 (IR), 가시광, x-선, 감마선, e-빔 등과 같은 전자기파 공급원 또는 열원인, 공급원(42)을 포함한다. 제4 스테이션(40)은 공급원(42)과 유사하거나 비슷한 복수의 공급원 또는 복수의 개별 스테이션을 포함할 수 있다. 제4 스테이션(40)은 제2 스테이션(20)에 의해 적용되는 것과 동일한 유형의 처리 (예를 들어, 가열 또는 냉각)를 적용하도록 구성될 수 있다. 선택적인 디플렉터(deflector) 또는 쉴드(shield)(41)는, 공급원(42)으로부터 방출되는 열 또는 방사선을 디플렉팅하여 코트 층 전구체로 향하게 할 수 있다. 제4 스테이션(40)을 통과한 후에, 미세 양각 구조체는 그의 형태를 실질적으로 유지하면서 경화되어, 노트 시트(100D)가 된다.

[0086] 미세 양각 구조체를 형성할 때, 제2 스테이션(20)에서 코트 층 전구체의 제2 점도가 조정됨에 유의한다. 코팅 재료를 코팅할 때 제1 점도가 갖는 유동성만큼 유동성이 높지는 않지만, 제2 점도를 갖는 코트 층 전구체가 면-측 롤러(31)와 접촉할 때에 과도한 응고가 일어나지는 않는다. 그러므로, 제3 스테이션(30)에서 형성된 코트 층 전구체의 노출된 면의 양각 구조체는 제4 스테이션(40)에서 그의 형태를 실질적으로 유지하면서 경화될 수 있다.

[0087] 본 발명의 실시 형태에서, 면-측 롤러(31)는, 주목할 만한 특징부가 없는 토포그래피(topography)를 갖는, 비교적 매끄러운 표면을 가질 수 있다. 그러나, 일부 실시 형태에서, 면-측 롤러(31)는 코트 층 전구체의 표면 상에 비무작위 패턴 및 토포그래피를 부여하기 위한 디자인 패턴 또는 다른 식별가능한 표면 특징부를 포함할 수 있다.

[0088] 코트 층 전구체의 표면 상에 형성된 미세 양각 구조체는, 코트 층 전구체의 점도, 코트 층 전구체의 두께, 면-측 롤러(31)의 회전 속도, 면-측 롤러(31)와 수지 코트 층의 표면 사이의 접촉각, 경화 시간 등과 같은 파라미터를 조정함으로써 최적의 양각 형태를 갖도록 조정될 수 있음에 유의한다.

[0089] 도 6은 면-측 롤러(31)를 사용하여 코트 층 전구체의 노출된 면에 미세 양각 구조체를 형성하는 제3 스테이션(30)에서의 공정을 개략적으로 나타내는 도이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 기재(101)의 이동에 따라 코트 층 전구체(102A)는 회전하는 면-측 롤러(31)의 표면과 접촉한다. 그 후에, 기재(101)의 이동 및 면-측 롤러(31)의 회전에 따라, 면-측 롤러(31)의 표면이 코트 층 전구체(102A)로부터 분리되지만, 이때에, 코트 층 전구체와 면-측 롤러(31)의 표면 사이의 응집성으로 인해, 코트 층 전구체의 핀업(pickup)이 일어나고 코트 층 전구체의 표면 상에 볼록부 및 오목부가 생성된다.

[0090] 임의의 특정 이론에 의해 구애되지는 않지만, 코트 층 전구체(102A)와 돌출된 특징부를 갖지 않는 면-측 롤러(31)의 매끄러운 표면 사이의 상호 작용이 코트 층 전구체(102A)의 표면 상에 미세 양각 형태를 유발하는 것으로 생각된다. 이러한 경우에, 코트 층 전구체(102A)의 일부분은 면-측 롤러(31)의 표면에 접착하기에 충분한 접착 특성을 갖는다. 추가로, 이러한 시점에, 코트 층 전구체(102A)는 제2 스테이션(20)에서 수행된 점도 조정

의 결과로서 응집성을 가지며 쉽게 유동하지 않는다. 따라서, 코트 층 전구체(102A)가 면-측 롤러(31)와 접촉할 때, 과도한 양의 코트 층 전구체(102A)가 면-측 롤러(31)의 표면으로 옮겨 가지는 않을 것이고, 코트 층 전구체(102A)가 과도하게 변형되지는 않을 것이다. 그러나, 면-측 롤러(31)에 접착시킨 후에 그로부터 분리함으로써, 코트 층 전구체(102A)의 표면의 최외측 층에 의해, 미세한 볼록부 및 오목부를 부여하기에 충분한 표면 토포그래피가 형성되는 것으로 생각된다.

[0091] 일부 실시 형태에서, 초기 공정에서는, 적은 부피의 코트 층 전구체(102A)가 면-측 롤러(31)에 접착할 수 있음에 유의한다. 그러나, 후속 공정에서는, 코트 층 전구체(102A)가 면-측 롤러(31)에 의해 꾹입되는 것과 실질적으로 동일한 속도로 코팅 재료가 면-측 롤러(31)로부터 연속적으로 분리되는 정상 상태가 달성된다.

[0092] 이러한 실시 형태의 공정에 따르면, 면-측 롤러(31) 자체의 표면 특징부를 재현하지 않으면서 수지 코트 층의 표면 상에 미세 양각 형태를 제공할 수 있다. 이러한 공정은 면-측 롤러(31)의 표면 특징부가 코팅 층으로 전사되지 않는다는 점에서 종래의 엠보싱 마감과는 상이하다.

[0093] 게다가, 다른 스테이션 (도시되지 않음)에서, 코팅 장치를 사용하여, 제4 스테이션(40)으로부터 나온, 미세 양각 구조체를 갖는 수지 코트 층을 갖는 노트 시트(100D)의 수지 시트 기재의 제2 주면의 적어도 일부분에 프라이머를 적용한다. 그 후에, 프라이머를 건조한다. 게다가, 이형체를 제1 주면의 일부분에 적용한 후에, 감압 접착제를 코팅한 다음 건조한다. 예를 들어, 최종 제품의 크기를 고려하여, 최종 제품 노트 시트의 후방 표면의 에지를 따라 약 15 mm 내지 50 mm의 폭을 갖는 부분에 감압 접착제를 적용한다. 그 후에, 감압 접착제를 건조한다. 노트 시트의 용도에 따라 감압 접착제가 노트 시트의 후방 표면 전체에 적용될 수 있음에 유의한다. 적용된 감압 접착제는, 도 5에 도시된 제4 스테이션(40)에서와 같이, 자외선 (UV) 또는 적외선 (IR), 가시광, x-선, 감마선, e-빔 등과 같은 전자기파 공급원 또는 열원인, 공급원을 포함하는 경화 장치에 의해 경화될 수 있다.

[0094] 게다가, 수지 코트 층 및 감압 접착제 층이 형성되어 있는 연속 노트 시트는 절단 스테이션으로 이송된다. 대안적으로, 코팅된 기재는, 연속 노트 시트가 예를 들어 권취 를 상에 권취되는 권취 스테이션으로 향할 수 있다. 최종 제품의 용도에 따라 다른 공정 스테이션 (예를 들어, 패키징 스테이션)이 포함될 수 있다.

[0095] 본 발명의 실시 형태가 상기에 기재되어 있지만, 최종 제품으로서 얻어지는 노트 시트의 형태는 이에 제한되지 않는다. 상기 공정 후에 또는 공정 동안 문자, 색, 가장자리(border), 및 다양한 패턴과 같은 장식이 노트 시트의 일부분에 부가될 수 있다. 추가로, 노트 시트의 평면 형상은 직사각형, 원형, 다각형, 부정형, 또는 다양한 다른 형상일 수 있다.

[0096] 이러한 실시 형태에 따르면, 롤과의 접촉 공정을 포함하는 독특한 방법을 사용하여 수지 코트 층 상에 미세 양각 구조체를 형성함으로써 기록성 및 투명성 둘 모두를 갖는 노트 시트가 제공될 수 있다. 그러나, 투명성이 반드시 필요하지는 않은 노트 시트를 형성하는 경우에도, 동일한 공정을 사용하여 전방 표면 상에 미세 양각 구조체를 형성하고 기록성을 갖는 노트 시트를 제작할 수 있다. 안료, 금속 분말, 금속 산화물 등과 같은 첨가제를 수지 코팅 재료에 첨가함으로써 원하는 색을 갖는 노트 시트를 형성하는 것이 또한 가능하며, 수지 기재로서 불투명 재료를 사용하는 것이 가능하다.

[0097] 다음으로, 특히 수성 잉크 또는 수성 젤-유형 잉크를 사용하는 필기 도구가 사용되는 경우에, 기록성이 추가로 개선될 수 있는 노트 시트를 다른 실시 형태의 노트 시트로서 설명할 것이다.

[0098] 전술한 실시 형태의 노트 시트의 경우, 수지 코트 층 상에 형성된 미세 양각 구조체로 인해, 볼펜, 연필 등과 같은 필기 도구가 사용되는 경우에 우수한 기록성 및 높은 투명성이 보장될 수 있다. 그러나, 수지 코트 층의 표면이 아크릴 수지 등과 같은 하드코트 재료로 형성되는 경우에는, 다른 필기 도구를 사용하여서는 우수한 기록성을 얻지 못하는 경우가 있다. 그 이유는 표면이 수성 잉크 흡수 층 재료가 아님으로 인해 그리고 수성 잉크에 대한 표면 장력 습윤성의 영향이 낮음으로 인해 수성 잉크 및 수성 젤-유형 잉크가 반발되기 때문이다.

[0099] 도 7 및 도 8은 다른 실시 형태의 노트 시트의 단면도를 나타낸다. 도 7에 나타난 바와 같이, 이러한 노트 시트의 경우, 상기한 실시 형태의 노트 시트의 수지 코트 층(102)의 미세 양각 구조체(102S) 상에 무기 나노입자가 분산/배치된다. 본 명세서에서, 무기 나노입자가 배치된 층은 무기 나노입자 층(210)으로 지칭된다. 도 8에 나타난 바와 같이, 면-측 롤러를 사용하여 형성되는 미세 양각 구조체의 산술 표면 거칠기 (R_a) 또는 인접 페크간 거리 (NNP)와 비교하여 무기 나노입자의 크기가 충분히 작기 때문에, 게다가, 가시 범위의 과장보다 크기가 충분히 더 작기 때문에, 노트 시트의 투명성에 대해서는 영향이 거의 없음에 유의한다. 추가로, 무기 나노입자 층(210)은 수지 코트 층(102)의 양각 구조체에 영향을 주지 않기에 충분히 얇다. 따라서, 투명성을 유

지하면서, 수성 잉크 또는 수성 젤-유형 잉크를 사용하는 필기 도구에 대한 기록성이 개선될 수 있다.

[0100] 구체적으로, 가시 영역의 파장보다 짧은 평균 입자 직경을 갖는 무기 나노입자, 예를 들어, 평균 입자 직경이 1 nm 이상 및 100 nm 이하, 50 nm 이하, 또는 더욱 바람직하게는, 10 nm 이하인 입자가 무기 나노입자 층(210)을 위해 사용될 수 있다. 입자 직경은 투과 전자 현미경법 (TEM), 동적 광 산란법, 또는 레이저 분석 산란법과 같은 공지의 방법에 의해 측정될 수 있다. 추가로, 무기 나노입자는 실리카, 알루미나, 산화주석, 산화안티몬, 지르코니아, 티타니아, 또는 이들의 2종, 또는 3종 이상의 조합으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함할 수 있다. 전형적으로, 실리카 입자가 사용될 수 있다.

[0101] 수지 코트 층(102)의 미세 양각 구조체(102S) 상에 무기 나노입자 층(210)을 형성하기 위하여, 코트 층(102)을 형성한 후에, 무기 나노입자를 포함하는 용액을 수지 코트 층 상에 적용한 다음 건조한다. 예를 들어, 실리카 입자를 사용하는 경우에, 물이 비히클로서 사용되며, 실리카 나노입자가 물에 분산되어 있는 콜로이드 용액 (닛산 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Nissan Chemical Industries, Ltd.)에 의해 제조되며 그로부터 입수가능한, 스노우텍스(SNOWTEX®))이 적용된다.

[0102] 무기 나노입자에 의한 수지 코트 층(201)의 표면 개질 효과를 충분히 얻기 위해서, 무기 나노입자를 포함하는 코팅 용액은, 포함된 나노입자의 고형물 함량이 적어도 약 1% 이상, 바람직하게는 약 5% 이상 또는 약 10% 이상인 콜로이드 용액이다.

[0103] 게다가, 무기 나노입자의 평균 입자 직경은 약 1 nm 이상, 바람직하게는 약 3 nm 이상, 및 더욱 바람직하게는 약 10 nm 이상인 것이 충분하다. 그러나, 무기 나노입자의 크기가 약 100 nm을 초과하는 경우에는, 수성 젤 잉크 펜에 대한 기록성 개선 효과가 감소하는 경향이 있다. 이러한 관점에서, 크기는 약 60 nm 이하 및 바람직하게는 약 30 nm 이하이다. 상기한 평균 입자 직경은 가시광의 파장과 비교하여 충분히 더 작으며, 따라서, 수지 코트 층(102)의 헤이즈 값에 대한 영향이 거의 없다.

[0104] 무기 나노입자를 포함하는 용액에 결합제를 추가로 포함함으로써, 무기 나노입자가 수지 코트 층(102)의 표면에 단단하게 결합될 수 있다. 수성 잉크 흡수 층으로서 기능하는 재료가 콜로이드 용액에 첨가될 수 있음에 유의 한다. 예를 들어, 폴리비닐알코올 (PVA) 등과 같은 결합제가 첨가되는 경우, 기록된 잉크의 건조 시간이 단축 될 수 있으며 수성 잉크 흡수 능력이 무기 나노입자 층(210)에 부가될 수 있다.

[0105] 도 9는, 수성 젤-유형 잉크를 사용하는 필기 도구(50)를 사용하여 노트 시트(200)의 전방 표면 상에 기록하는 경우에, 필기 도구(50)의 펜 팁(51)과 노트 시트(200)의 전방 표면 사이의 접촉 상태를 나타내는 개략 부분 단면도이다. 도 9a는 펜 팁(51)과 노트 시트(200)의 표면 사이의 접촉 상태의 확대 단면도이다. 도 9A에 나타난 바와 같이, 수성 볼펜 또는 수성 젤-유형 잉크를 사용하는 펜을 사용하여 노트 시트의 전방 표면 상에 기록할 때, 미세 양각 구조체(102S) 상의 무기 나노입자 층(210)에 의해 제공되는, 전방 표면의 나노-수준의 미세 입자의 존재는, 수성 잉크 또는 수성 젤-유형 잉크의 반발을 감소시키고 노트 시트(200)의 전방 표면 상의 잉크의 고정성을 개선한다. 결과로서, 이러한 필기 도구를 사용할 때의 기록성을 개선하는 것이 가능하다.

실시예

[0107] 본 발명의 하기 예시적인 실시예 및 비교예를 참고하여 본 발명을 추가로 설명할 것이다.

실시예 1 내지 실시예 24

[0109] 실시예 1 내지 실시예 24에서는, 폭이 약 9 인치 (22.86 cm)이고 두께가 약 5/1000 인치 (0.127 mm)인, 프라이머 처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름 (듀폰 테이진 필름즈 유.에스.(DuPont Teijin Films U.S.)로부터 구매가능한, 멜리넥스(MELINEX™) 618)을 기재로서 사용하여 본 발명의 노트를 제조하였다.

[0110] 표 1에 나타낸 바와 같이, 구매가능한 자외선-경화성 아크릴 수지 하드코트 재료 (쓰리엠에 의해 제조된, 906 하드코트)를 단독으로 사용하거나, 또는 프로폭실화 (2) 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (사토며 엘엘씨.에 의해 제조된, SR9003)와의 블렌드로 혼합하여, 코트 층 전구체를 제조하였다.

[0111] 도 5에 나타낸 제조 시스템과 동일한 구성을 갖는 연속 제조 시스템을 사용하여, PET 필름 상에 수지 코팅 재료를 적용한 후에, 면-측 롤러를 사용하여 수지 코트 층의 표면 상에 미세 양각 구조체를 형성하였다. 이어서, 다른 시스템의 코팅 장치 및 가열 장치를 사용하여, 미세 양각 구조체를 갖는 PET 기재의 후방 표면 측에 프라이머를 적용하고, 전방 표면 측에 이형제를 적용하고, PET 기재의 후방 표면의 일부분에 접착제를 적용하였다. 각각의 코팅제의 적용 후에 오븐에서 연속적으로 PET 기재를 건조하였다. 따라서, 감압 접착제를 갖는 권취된 노트 시트 라미네이트를 얻었다. 이어서, 이러한 라미네이트를 원하는 크기로 절단하여 실시예의 노트 시트를

얻었다.

[0112] 구체적으로, 제1 스테이션(10)에서는, 다이 코팅 장치 (일본 나라현 소재의 히라노 테크시드 컴퍼니, 리미티드(Hirano Tecseed Company, Ltd.)로부터의, 히라노(HIRANO)® 멀티 코터(Multi Coater) 모델 M-200 코팅기)를 코팅 재료의 코팅 장치로서 사용하였다. 코팅기의 다이 슬롯과 시트 기재 사이의 간극을 약 7 mm이 되도록 설정하였고, 시트 기재를 약 50 피트/분 (약 15.3 미터/분)의 속도로 이송하였다. 이어서, 제2 스테이션(20)의 가열 노(heating furnace)에서, 시트 기재에 적용된 코트 층 전구체 중의 용매를 진조시켰다. 각각의 실시예에서 제2 스테이션(20)을 통과한 후의 코트 층 전구체의 두께가 표 1에 나타나 있다.

[0113] 제3 스테이션(30)에서는, 폭이 약 9 인치 (228.6 mm)인 롤러 표면을 갖는 1개의 면-측 롤러의 표면을, 약 30 psig의 게이지 압력으로 코트 층 전구체를 누르도록, 코트 층 전구체와 접촉시켰다. 사용된 면-측 롤러의 표면은 실질적으로 편평하였고, 산술 평균 표면 거칠기 (R_a)가 약 32이고 쇼어(shore) A 경도가 약 60인 에틸렌 프로필렌 다이엔 단량체 (EPDM) 고무를 이의 재료로서 사용하였다.

비교예 1 내지 비교예 3

[0115] 비교예 1 내지 비교예 3은 구매가능한 수지 필름 기재를 사용하는 플래그이다. 각각의 비교예의 제품명 및 제조 회사가 하기에 열거되어 있다.

[0116] 비교예 1: 구매가능한 플래그 (제품명: "스미토모 쓰리엠 컴퍼니 리미티드(Sumitomo 3M Co., Ltd.)로부터 입수 가능한, 토메이미다시(Tomeimidashi)")

[0117] 비교예 2: 구매가능한 플래그 (제품명: 리요힌 케이카쿠 컴퍼니 리미티드(Ryohin Keikaku Co., Ltd.)로부터 입수 가능한, "하타마마요메루(Hattamamayomeru)")

[0118] 비교예 3: 구매가능한 플래그 (제품명: 세키사이 케미칼 컴퍼니 리미티드(Sekisui Chemical Co., Ltd.)로부터 입수 가능한, "메모 패드 노트 (플래그) (Memo Pad Notes (flag))")

특성 평가

[0120] 투과율 및 헤이즈: ASTM D1003에 따라, 헤이즈 측정기 (미국 메릴랜드주 콜롬비아 소재의 비와이케이-가드너(BYK-Gardner)로부터 입수 가능한 헤이즈-가드 플러스(Haze-Gard Plus™) HB4725)를 사용하여 투과율 및 헤이즈 값을 측정하였다. 각각의 실시예의 노트 시트에 대해 하기 식을 사용하여 3개의 상이한 위치에서 헤이즈 값을 측정하고, 이를 값을 평균하였다:

[0121] 헤이즈 값 = (투과된 산란 광선의 광량/투과된 총 광선의 광량) × 100%.

[0122] 양각: 수지 노트 시트의 양각 형태 (산술 표면 거칠기(R_a) 및 인접 피크간 거리(NNp)의 측정)

[0123] 레이저 현미경 VK-9710 (일본 소재의 케이엔스(Keyence)로부터 제조됨)을 사용하여, 산술 표면 거칠기(R_a) 및 인접 피크간 거리(NNp)를 측정하였다. 각각의 실시예의 노트 시트의 실질적으로 중심에서 1cm 미만의 실질적으로 정사각형의 영역을 측정 대상으로서 선택하였다. 도 10에 나타난 바와 같이, 인접 피크간 거리(NNp)는 2개의 인접한 불록부들 사이의 거리였으며, 측정 대상 영역 전반의 평균 값으로서 계산하였다. 하기 식에 의해 인접 피크간 거리(NNp)를 계산하였으며, 여기서, 피크 밀도는 단위 면적 ($1 \mu\text{m}^2$) 내의 피크의 수로서 측정하였다.

$$\text{NNp} = \frac{1}{\sqrt{\text{피크 밀도}}}$$

[0124] 기록성: 2가지 유형의 볼펜/필기 도구 (미츠비시 펜슬 컴퍼니, 리미티드(Mitsubishi Pencil Co., Ltd.)에 의해 제조된, 유성 볼펜 SG-100-07: 텁 크기= 0.7 mm, 잉크= SA-7N; 및 연필 미츠-비시(Mitsu-Bishi) 9800, 경도= HB)를 사용하여, 노트 시트의 전방 표면 상에 직경이 약 2 인치인 5개의 원을 연속하여 그렸다. 하기를 고려한 3단계 척도를 사용하여 기록성의 점수를 매겼다: 1) 그려진 선의 페이딩(fading)의 존재/부재; 2) 그려진 마크의 진하기(darkness); 3) 기록의 용이성; 4) 그려진 마크의 고정성 (그려진 마크를 문질렀을 때 번짐(bleeding) 존재/부재) 등. 하기 척도로 기록성의 점수를 매겼다: 3= 매우 양호, 2= 양호, 1= 허용가능. 통상의 종이 상에 기록할 때와 기록성이 실질적으로 동등한 경우에는, 기록성에 3점 (매우 양호)을 주었다.

결과

[0127]

실시예 4의 노트 시트의 전방 표면의 미세 양각 구조체의 현미경 사진이 도 11에 나타나 있다.

[0128]

실시예 1 내지 실시예 24 각각에 대한, 제조 조건 (코팅 재료의 조성 비, 코트 층 전구체의 필름 두께), 양각 형태 평가 (표면 거칠기 및 인접 피크간 거리), 광학 특성 (투과율 및 헤이즈), 및 기록성이 표 1에 나타나 있다.

[0129]

실시예 1의 노트 시트, 및 비교예에 사용된 구매가능한 필름 유형 플래그의 광학 특성이 표 2에 나타나 있다.

[0130]

표 1의 데이터에 기초한 헤이즈 값 및 (R_a/NN_p) 값이 도 12에 나타나 있다. 추가로, 기록성 및 (R_a/NN_p) 값이 도 13에 나타나 있다.

[0131]

[표 1]

예 번호	코팅 재료 (906HC:9003) 혼합 비	목표 두께 (μm)	R_a (μm)	NN (μm)	R_a/NN (-)	투과율 (%)	헤이즈 (%)	볼펜 기록성*1	HB 연필 기록성*2
1	100:0	1.33	0.52	24.8	0.0210	94	29.9	3	3
2	100:0	1.5	0.51	21.9	0.0232	94.2	33.9	3	3
3	100:0	1.75	0.66	26.8	0.0247	93.7	39.6	3	3
4	100:0	2	0.68	27.2	0.0248	94.2	42.3	3	3
5	100:0	2.5	0.94	31.7	0.0298	94	47.2	3	3
6	100:0	3	1.16	37.3	0.0312	94	47	3	3
7	100:0	3.5	1.44	42.3	0.0340	94.1	49	3	3
8	100:0	4	1.93	54.3	0.0356	94.1	51.8	3	3
9	100:0	5	2.14	58.2	0.0369	93.8	52	3	3
10	90.5:9.5	2	0.75	48.9	0.0153	94.6	21	3	3
11	90.5:9.5	2.5	0.99	56.8	0.0175	94.6	23.5	3	3
12	90.5:9.5	3	1.20	65.3	0.0183	93.7	27.3	3	3
13	90.5:9.5	3.5	1.47	70.5	0.0209	94.5	30.4	3	3
14	90.5:9.5	4	1.65	78.5	0.0210	94.7	33	3	3
15	100:0	0.93	0.30	18.0	0.0166	94.2	25.3	3	2
16	100:0	0.75	0.22	14.5	0.0151	93.8	21.3	3	2
17	90.5:9.5	1.08	0.38	32.0	0.0120	94.7	11.9	2	2
18	90.5:9.5	1.5	0.50	37.2	0.0134	94.5	16.4	2	2
19	90.5:9.5	1.75	0.70	45.3	0.0154	94.5	18.5	2	2
20	80:20	1	0.26	37.7	0.0070	92.9	2.73	3	1
21	80:20	0.9	0.25	32.2	0.0076	93	2.89	3	1
22	80:20	0.8	0.22	29.8	0.0073	93	2.87	3	1
23	80:20	0.7	0.20	24.6	0.0079	93	3.67	3	1
24	80:20	0.6	0.14	18.8	0.0075	92.8	3.37	3	1

[0132]

[표 2]

샘플	헤이즈 (%)	투과율 (%)
실시예 1	29.9	94.0
비교예 1	85.16	79.18
비교예 2	77.67	97.01
비교예 3	66.80	96.40

[0134]

실시예 25 내지 실시예 41

[0135]

실시예 25에서는, 폭이 약 9 인치 (22.86 cm)이고 두께가 약 2/1000 인치 (0.0508 mm)인, 프라이머 처리된 PET 필름 (듀폰 테이진 필름즈 유.에스.로부터 구매가능한, 멜리넥스™ 618)을 기재로서 사용하였다. 추가로, 구매 가능한 자외선-경화성 아크릴 수지 하드코트 재료 (쓰리엠에 의해 제조된, 906 HC)를 코팅 재료로서 단독으로 사용하였다. 이러한 변경을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 24에 대해 기재된 것과 동일한 공정 조건에 따라 실시예 25의 노트 시트를 제작하였다.

[0137]

실시예 26 내지 실시예 41에서는, 콜로이드 실리카 및 다른 재료를 (미리 결정된 조성비로) 혼합하여 제조된 혼합 용액을 실시예 25의 노트 시트의 미세 양각 구조체를 갖는 노출된 면 상에 적용하였다. 그 후에, 약 100°C의 온도에서 노트 시트를 건조하여 양각 구조체를 갖는 표면 상에 무기 나노입자의 층을 형성하였다. 실시예 26에서는, 콜로이드 실리카가 없는 혼합 용액을 사용하였으며, 따라서 무기 나노입자의 층이 형성되지 않았음에 유의한다.

[0138]

상기한 혼합 용액은, 하기 5가지 유형의 콜로이드 실리카 수용액 중 임의의 것 (낫산 케미칼 인더스트리즈, 리미티드에 의해 제조된 스노우텍스®; ST-C, ST-CXS, ST-CM, ST-XL, 및 MP-ZL로 입수가능함), 물, 증점제 (롬 앤드 하스 재팬(ROHM AND HAAS JAPAN)에 의해 제조되는, 프라이멀(PRIMAL™) TT-935), 및 중화제인 암모니아수 (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)에 의해 제조됨)를 미리 결정된 조성비로 혼합하여 제조하였다. 각각의 실시예를 위한 용액의 조성 조건은 표 4에 나타나 있다.

[0139] 광학 특성에 대한 무기 나노입자의 존재/부재의 영향을 확인하기 위해서, 실시예 1 내지 실시예 24에서와 동일한 조건에 따라 실시예 25 및 실시예 31의 투과율 및 헤이즈 값을 측정하였다. 결과가 표 3에 나타나 있다. 추가로, 실시예 31에 사용된 콜로이드 실리카 수용액을 포함하는 혼합 용액을, 미세 양각 구조체를 제작하지 않은 채로, 실시예 25에 사용된 것과 동일한 PET 필름의 표면 상에 직접 코팅하고 이어서 노트 시트를 건조하여 비교예 5를 제조하였다.

[0140] 실시예 25 및 실시예 31 및 비교예 5의 기록성이 표 3에 나타나 있다.

[0141] 3가지 유형의 젤-유형 잉크 볼펜 (하기 1 내지 3) 및 연필 (하기 4)에 대해 실시예 25 내지 실시예 41의 기록성을 평가하였다. 하기를 고려한 3단계 척도를 사용하여 기록성의 점수를 매겼다: 1) 그려진 선의 페이딩의 존재/부재 및 2) 그려진 마크의 진하기. 하기 척도로 기록성의 점수를 매겼다: 3= 매우 양호, 2= 양호, 1= 허용 가능. 통상의 종이 상에 기록할 때와 기록성이 실질적으로 동등한 경우에는, 기록성에 3점 (매우 양호)을 주었다. 결과는 표 3 및 표 4에 나타냈다.

[0142] 1) 미츠비시 펜슬 컴퍼니, 리미티드에 의해 제조된, 유니-볼 시구노(uni-ball Siguno) (흑색)

[0143] 2) 지브라 컴퍼니 리미티드(Zebra Co., Ltd.)에 의해 제조된, 젤 볼펜 사라사(Gel Ballpoint Pen Sarasa) (흑색)

[0144] 3) 파일롯트 코포레이션(Pilot Corporation)에 의해 제조된, G-2 (흑색)

[0145] 4) 미츠비시 펜슬 컴퍼니, 리미티드에 의해 제조된, HB 연필 9800

[0146] [표 3]

예 번호	나노입자 총 면적 (μm ²)	코트 층 전구체 두께 (μm)	R _a (μm)	투과율 (%)	헤이즈 (-)	NNP _a (μm)	Ra/NNP (-)	기록성			
								젤 잉크 볼펜 1	젤 잉크 볼펜 2	젤 잉크 볼펜 3	HB 연필 4
25	해당 없음	1.5	0.708	89.9	47.0	24.8	0.0239	1	1	1	3
31	존재함	1.5	-	89.9	41.6	-	-	3	3	2	3
비교예 4	존재함	해당 없음	해당 없음	해당 없음	해당 없음	해당 없음	해당 없음	1	1	1	3

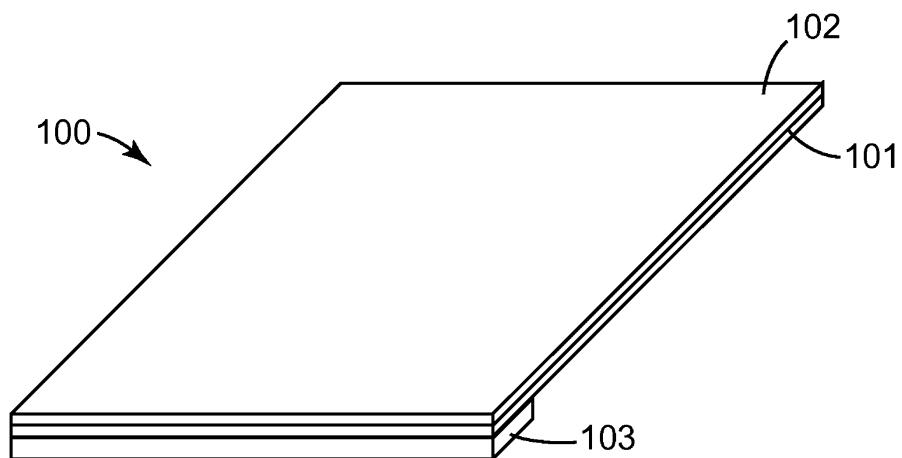
[0147] [표 4]

예 번호	실리카 수용액	실리카 입자 크기 (nm)	고형물/실리카 수용액 (%)	물 (%)	총-검체 (%)	총-화재 (%)	기록성			
							젤 잉크 볼펜 1	젤 잉크 볼펜 2	젤 잉크 볼펜 3	HB 연필 4
26	ST-C	10-20	0	99	1	0.1	1	1	1	3
27	ST-C	10-20	0.1	99.9	1	0.1	1	1	1	3
28	ST-C	10-20	0.5	98.5	1	0.1	2	1	1	3
29	ST-C	10-20	1	99	1	0.1	2	2	2	3
30	ST-C	10-20	2	97	1	0.1	2	2	2	3
31	ST-C	10-20	5	94	1	0.1	3	3	2	3
32	ST-C	10-20	10	89	1	0.1	3	3	3	3
33	ST-C	10-20	18	81	1	0.1	3	3	3	3
34	ST-CXS	4-6	5	93.9	1	0.1	3	3	3	3
35	ST-CXS	4-6	2	96.9	1	0.1	3	3	3	3
36	ST-CM	20-30	5	93.9	1	0.1	3	3	2	3
37	ST-CM	20-30	2	96.9	1	0.1	2	2	1	3
38	ST-XL	40-60	5	93.9	1	0.1	3	3	2	3
39	ST-XL	40-60	2	96.9	1	0.1	3	2	1	3
40	MP-ZL	70-100	5	93.9	1	0.1	3	3	1	3
41	MP-ZL	70-100	2	96.9	1	0.1	3	3	1	3

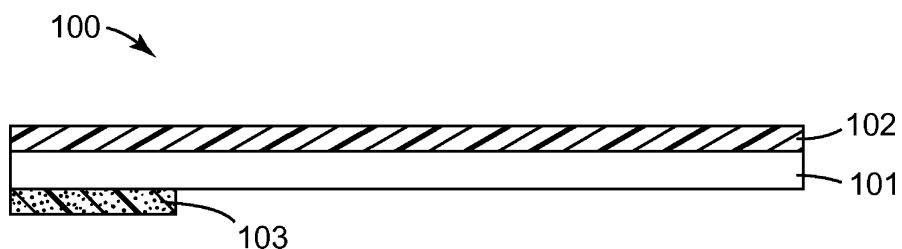
[0149] [0150] 본 명세서에 인용된 모든 특허, 특히 문현 및 간행물의 완전한 개시 내용이 참고로 포함된다. 상기 상세한 설명 및 예들은 단지 명확한 이해를 위해 주어졌다. 그로부터 어떠한 불필요한 제한도 유추되어서는 안 된다. 당업자에게 자명한 변화가 특허청구범위에 의해 한정되는 본 발명의 범주 내에 포함될 것이므로, 본 발명은 도시되고 설명된 정확한 상세 사항으로 제한되지 않는다.

도면

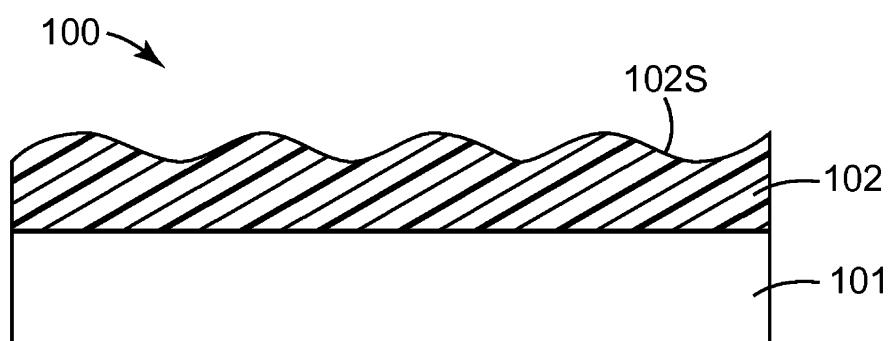
도면1



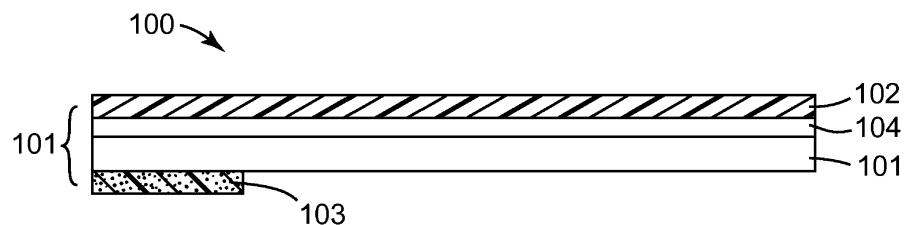
도면2



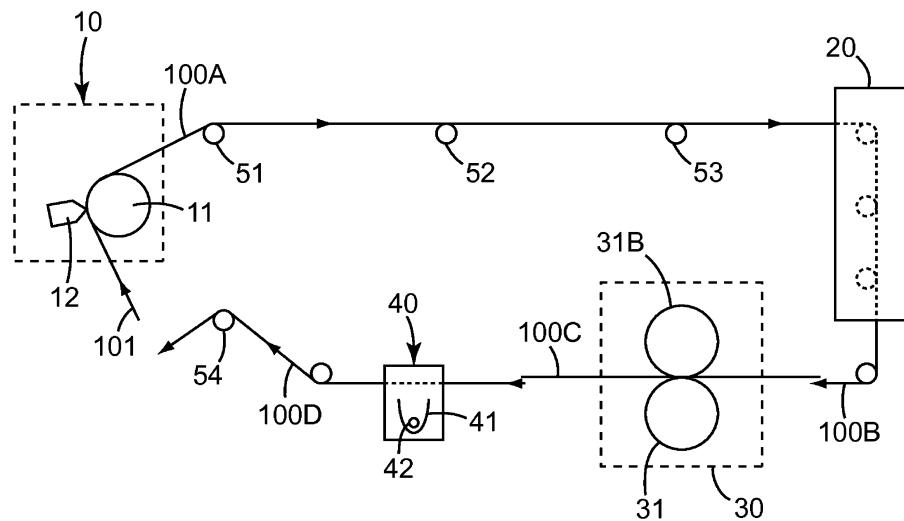
도면3



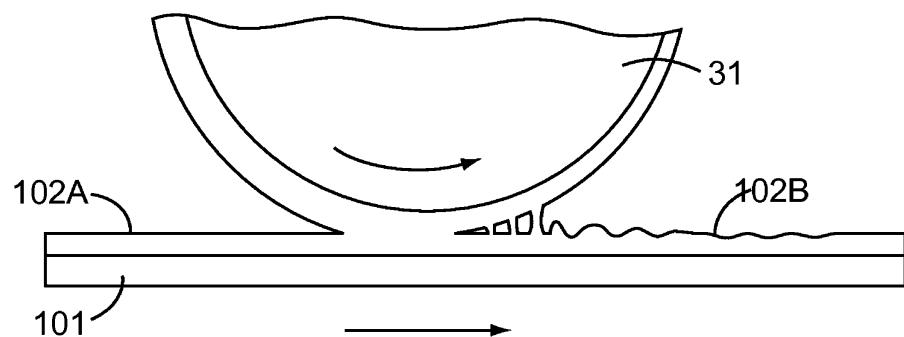
도면4



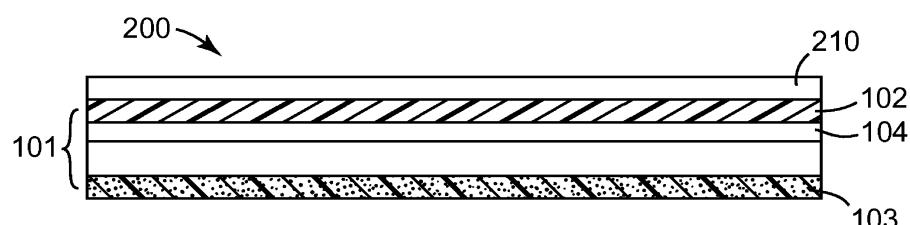
도면5



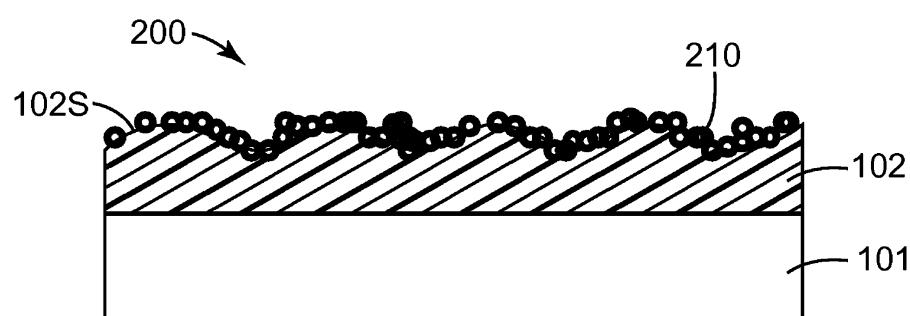
도면6



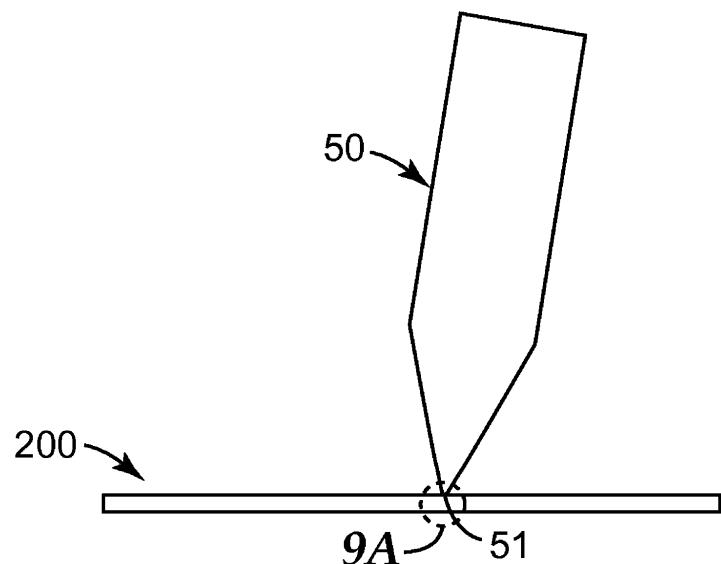
도면7



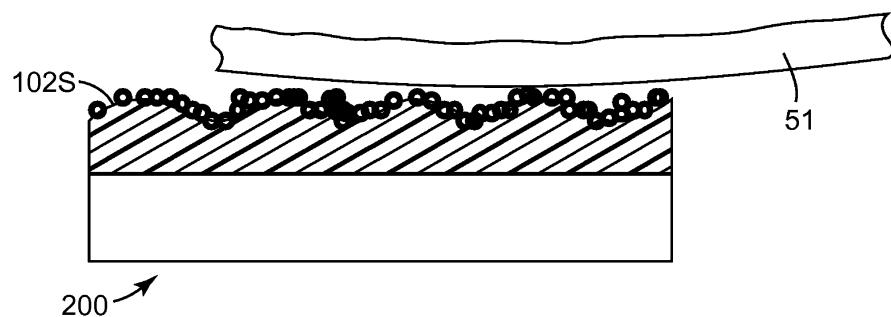
도면8



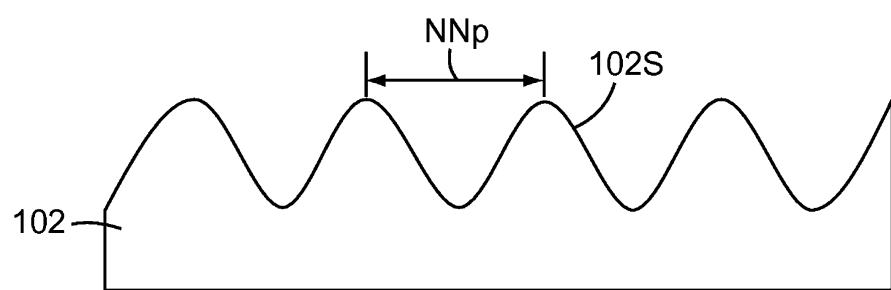
도면9



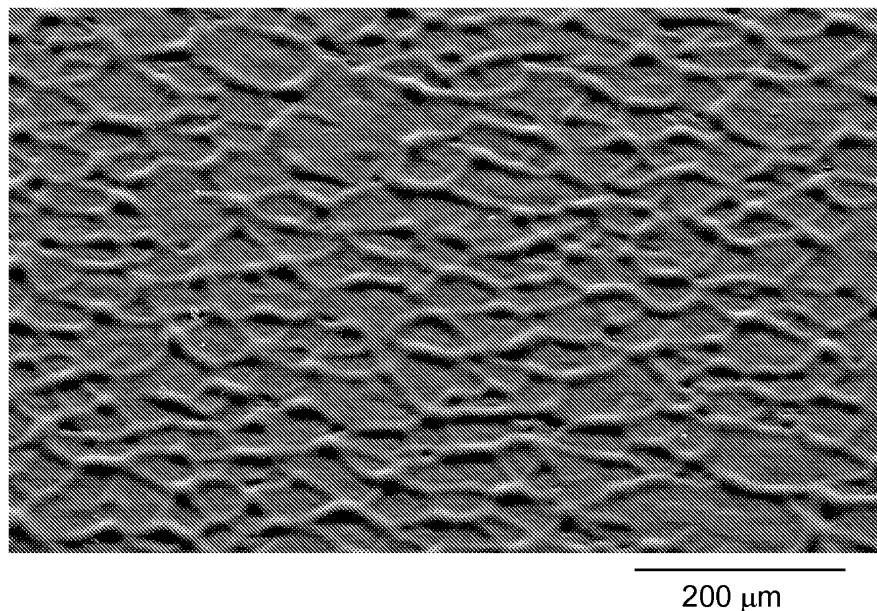
도면9a



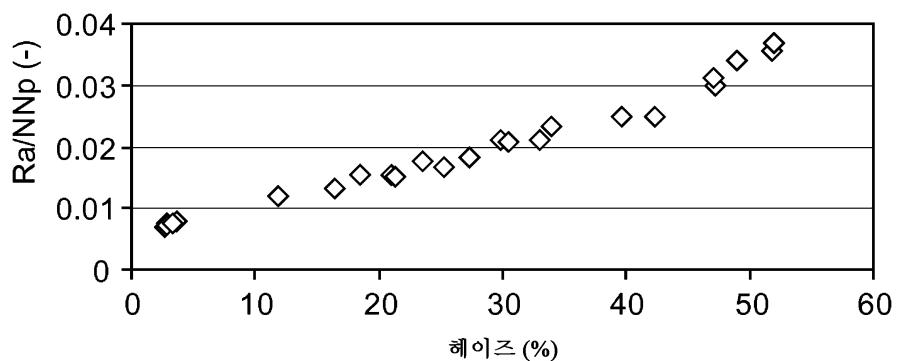
도면10



도면11



도면12



도면13

