



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월25일
(11) 등록번호 10-2629420
(24) 등록일자 2024년01월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 27/08 (2006.01) B29C 48/00 (2019.01)
 B29C 48/21 (2019.01) B29C 48/91 (2019.01)
 B32B 27/16 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)
 B32B 27/26 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
 B32B 27/40 (2006.01) B32B 37/15 (2006.01)
 B32B 7/12 (2019.01)
- (52) CPC특허분류
 B32B 27/08 (2021.01)
 B29C 48/022 (2019.02)
- (21) 출원번호 10-2020-7016781
- (22) 출원일자(국제) 2018년11월16일
 심사청구일자 2021년11월16일
- (85) 번역문제출일자 2020년06월11일
- (65) 공개번호 10-2020-0083587
- (43) 공개일자 2020년07월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/081651
- (87) 국제공개번호 WO 2019/097031
 국제공개일자 2019년05월23일
- (30) 우선권주장
 62/587,426 2017년11월16일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020010031125 A*
 KR1020100046273 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 에스더블유엠 록셈부르크
 록셈부르크, 콘텐 엘-5326, 17 루 에드몬드 로이
 터
- (72) 발명자
 콜레트, 데이비드
 미국 01075 메사추세츠주 사우스 헤이들리 산 소
 우시 드라이브 52
- 스튜어트, 레이
 미국 94062 캘리포니아주 레드우드 시티 토이온
 웨이 807
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 23 항

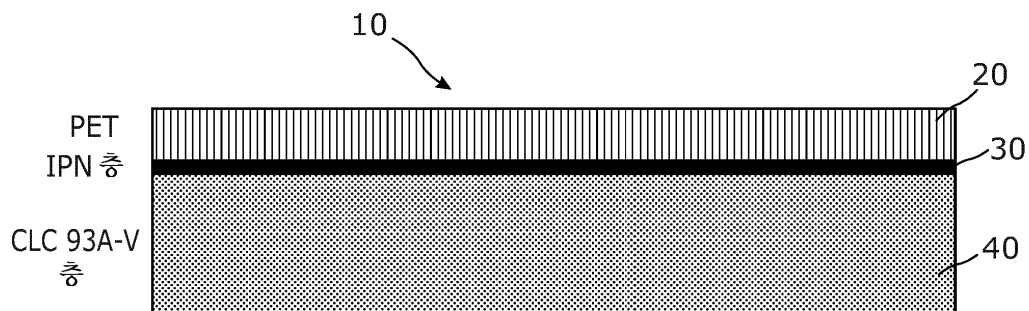
심사관 : 김선한

(54) 발명의 명칭 상호침투 중합체 네트워크를 갖는 열가소성 중합체 필름

(57) 요약

상호침투 중합체 네트워크 (IPN) 층 및 중합체 층을 갖는 다층 필름을 포함하는 열가소성 중합체 필름이 제공된다. 다층 열가소성 중합체 필름은 예를 들어 얼룩 및 스크래치 내성뿐만 아니라, 유해한 환경 조건 또는 요소로부터 표면을 보호하는데 유용한 높은 광택과 같은 유익하고 바람직한 특성을 가질 수 있다. 상호침투 중합체 네트워크를 갖는 다층 필름의 제조 방법이 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29C 48/21 (2021.08)
B32B 27/16 (2021.01)
B32B 27/18 (2013.01)
B32B 27/26 (2013.01)
B32B 27/36 (2013.01)
B32B 27/365 (2013.01)
B32B 27/40 (2013.01)
B32B 37/153 (2020.08)
B32B 7/12 (2019.01)

갈리카, 제임스

미국 01027 메사추세츠주 웨스트햄프턴 노스 로드
260

(72) 발명자

윌리엄스, 나타니엘

미국 01940 메사추세츠주 린필드 스트라우트 에비
뉴 4

명세서

청구범위

청구항 1

제1 층 및 제2 층을 포함하는 다층 필름으로,

제1 층은 상호침투 네트워크를 포함하고,

여기서 상호침투 네트워크는 가교결합 전에,

폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 열가소성 중합체;

아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 알릴 이소시아누레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체인 가교결합된 성분; 및

광개시제

를 포함하고, 여기서 상기 단량체 및 광개시제는 열가소성 중합체와 조합되고, 단량체가 가교결합되어 제1 층 내에 상호침투 네트워크를 형성하며;

제2 층은 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 제2 열가소성 중합체의 하나 이상의 층을 포함하는

다층 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 가교결합된 성분이 트리알릴 이소시아누레이트 (TAIC), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 및 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (DTMPTA), 및 삼관능성 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 광개시제가 1-히드록시-시클로헥실-페닐 케톤, 옥시-페닐-아세트산 2-[2-옥소-2-페닐-아세트시-에톡시]-에틸 에스테르 및 옥시-페닐-아세트산 2-[2-히드록시-에톡시]-에틸 에스테르의 혼합물 2-[2-(2-옥소-2-페닐아세틸)옥시에톡시]에틸 2-옥소-2-페닐 아세테이트, 포스핀 옥시드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드, 메틸벤조일포르메이트, 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논], 2,2-디메톡시-1,2-디페닐-에타논, 에틸 페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)포스피네이트, 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스피네이트, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스피네이트 및 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논]의 혼합물, 올리고(2-히드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로파논), 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로파논의 블렌드, 피파라지노 기재 아미노알킬페논 및 PPTA의 블렌드, 폴리에틸렌 글리콜 디(베타-4-[4-(2-디메틸아미노-2-벤질)부타노일 페닐]피페라진)프로피오네이트, (2,3-디히드로-6-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)-1,1,3-트리메틸-3-[4-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페닐]-1H-인덴; 2,3-디히드로-5-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)-1,1,3-트리메틸-3-[4-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페닐]-1H-인덴 및 2-히드록시-2-메틸프로피오페논), 30% 2-히드록시-2-메틸프로피오페논과 혼합된 70% 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논], 폴리테트라메틸렌글리콜 250 및 카르복시메톡시-벤조페논의 디에스테르, 및 (1-프로파논, 1,1'-(옥시디-4,1-페닐렌)비스[2-히드록시-2-메틸- 및 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤]으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 열 안정화제를 추가로 포함하는 다층 필름.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 0.2 mil 내지 3 mil의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 층이 3 mil 내지 8 mil의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 65 중량% 내지 75 중량%의 제1 열가소성 중합체 및 20 중량% 내지 30 중량%의 가교결합된 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 8

제7항에 있어서, 제1 열가소성 중합체가 제1 층의 72 중량%이고, 가교결합된 성분이 제1 층의 24 중량%인 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 90 % 초과 of 광 투과율의 사피® 얼룩 제거 값을 나타내는 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 4.5 내지 22 델타 YI의 타르 얼룩 제거를 나타내는 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 85 초과 of 광택 단위의 스크래치 내성을 나타내는 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 90 초과 of 광택 단위의 광택을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층이 제2 층의 하나의 주요 표면에 결합됨을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1 층과 PSA 층 사이에 제2 층이 위치하도록 제2 층의 반대 주요 표면에 결합된 감압 접촉제 (PSA) 층을 추가로 포함하는 다층 필름.

청구항 15

제1 층 및 제2 층을 포함하는 다층 필름으로,

제1 층은 상호침투 네트워크를 포함하고,

여기서 상호침투 네트워크는

폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 열가소성 중합체;

가교결합 전에 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 알릴 이소시아누레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량

체를 포함하는 가교결합된 성분; 및

광개시제를 포함하고,

여기서 상기 단량체 및 광개시제는 열가소성 중합체와 조합되고, 단량체가 가교결합되어 제1 층 내에 상호침투 네트워크를 형성하고,

제1 층 필름은 90 % 초과 of 광 투과율의 샤피[®] 얼룩 제거 값, 4.5 내지 22 델타 YI의 타르 얼룩 제거, 85 초과 of 광택 단위의 스크래치 내성, 및 90 초과 of 광택 단위의 광택을 갖고;

제2 층은 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 제2 열가소성 중합체의 하나 이상의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 필름.

청구항 16

(a) 제1 열가소성 중합체를 단량체와 조합하여 상호침투 네트워크 전구체를 형성하고, 여기서 제1 열가소성 중합체는 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되고, 여기서 단량체는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 알릴 이소시아누레이트로 이루어진 균으로부터 선택된 것인 단계,

(b) 상호침투 네트워크 전구체를 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 제2 열가소성 중합체와 공압출시켜 다층 필름을 형성하는 단계; 및

(c) 상호침투 네트워크 전구체를 경화시켜 상호침투 네트워크를 형성하는 단계를 포함하고, 여기서 다층 필름은 상호침투 네트워크 층 및 제2 열가소성 중합체의 하나 이상의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 17

(a) 제1 열가소성 중합체를 단량체와 조합하여 상호침투 네트워크 전구체를 형성하고, 여기서 제1 열가소성 중합체는 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되고, 여기서 단량체는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 알릴 이소시아누레이트로 이루어진 균으로부터 선택된 것인 단계,

(b) 상호침투 네트워크 전구체를 압출하는 단계;

(c) 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 제2 열가소성 중합체를 압출하는 단계;

(d) 상호침투 네트워크 전구체를 제2 열가소성 중합체 상에 침착시키는 단계; 및

(e) 상호침투 네트워크 전구체를 경화시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 다층 필름이 90 % 초과 of 샤피[®] 얼룩 제거 값, 4.5 내지 22 델타 YI의 타르 얼룩 제거, 85 초과 of 광택 단위의 스크래치 내성, 및 90 초과 of 광택 단위의 광택을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 19

제16항 또는 제17항에 있어서, 제1 열가소성 중합체 및 단량체에 광개시제를 첨가하는 것을 추가로 포함하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 20

제16항 또는 제17항에 있어서, 첨가제 또는 안정화제를 제1 열가소성 중합체 및 단량체에 첨가하는 것을 추가로 포함하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 21

제16항 또는 제17항에 있어서, 필름을 전자빔, 자외선, 조사 또는 열에 의해 경화시키는 것을 특징으로 하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 22

제16항 또는 제17항에 있어서, 단량체를 혼합, 컴파운딩 또는 흡수에 의해 제1 열가소성 폴리우레탄과 조합하는 것을 특징으로 하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 23

제16항 또는 제17항에 있어서, 상호침투 네트워크 층이 0.2 mil 내지 3 mil의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] [관련특허]
- [0002] 본 출원은 2017년 11월 16일에 출원된 미국 가출원 제 62/587,426 호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그의 전체 내용이 본원에 참고로 포함되었다.
- [0003] [기술분야]
- [0004] 본 개시내용은 다층 보호 중합체 필름, 보다 특히, 기후, 용매, 파편 및/또는 먼지를 포함한, 유해 환경 조건 또는 요소에 노출된 표면의 보호를 위한 다층 중합체 필름에 관한 것이다. 보다 더 특히, 본 개시내용은 상호침투 중합체 네트워크층을 포함하는 다층 중합체 필름, 및 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0005] 보호 중합체 필름, 예컨대 폴리우레탄 필름은, 극한 환경 조건 또는 요소, 예컨대 열, 태양, 수분, 바람, 파편, 먼지, 또는 예를 들어 비, 우박, 눈, 또는 진눈개비와 같은 곳은 날씨로 인한 것들, 또는 용매 등과 같은 유독한 또는 부식성 화학물질에 기인하는 것들에 노출될 수 있는 임의의 노출된 또는 페인팅된 금속, 유리 또는 플라스틱 표면에 대한 강력하고 내구성인 차폐물을 제공하기 위해 사용된다. 이러한 보호 폴리우레탄 필름은 마모, 칩핑, 열화 또는 변색, 및 이러한 상황 하에서 표면의 마멸로부터 손상을 방지하는데 유용하다. 이러한 필름은, 예를 들어, 자동차, 트럭, 기기, 모바일 장치, 컴퓨터, 전자 디스플레이 스크린 및 이상을 보호하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 보호 폴리우레탄 필름은 열경화성 또는 열가소성일 수 있다.
- [0006] 열경화성 폴리우레탄은 열가소성 폴리우레탄에 비해 전형적으로 보다 우수한 내마모성, 내열성 및 경도를 나타낸다. 열경화성 폴리우레탄은 일반적으로 가교결합된 중합체 사슬의 네트워크를 포함하기 때문에, 열경화성 폴리우레탄은 전형적으로 고가의 캐스팅 공정을 사용하여 형성된다. 대조적으로, 열가소성 폴리우레탄은 승온에서 유동할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄의 유동성은 예를 들어 사출 성형 또는 압출과 같은 덜 비싼 기술에 의해 그의 제조를 가능하게 한다.
- [0007] 상호침투 중합체 네트워크 (IPN)는 서로의 존재 하에서 중합되고/되거나 가교결합된 2 이상의 중합체의 조합이다. 미국 특허 제 8,168,260 호에 기재된, 가교결합된 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위한 한 가지 접근법은, 중합체 및 열가소성 폴리우레탄 (TPU)의 양 말단에 말단 관능성 라디칼-중합성기를 갖는 TPU의 가교결합시 화학 결합 형성을 수반한다. 이러한 상호침투 중합체 네트워크 또는 IPN은, 복합체가 합금을 형성하는 개개의 중합체로부터 유도되고 종종 특이적으로 기인하는, 특정 유리한 이점을 집합적으로 가질 수 있게 하는 상이한 중합체의 조합인, 중합체 합금과 유사하게 볼 수 있다. 이러한 특성의 예는, 예를 들어 투명성 또는 경도를 포함할 수 있다.
- [0008] 다층 보호 필름의 층은 상이한 특성을 부여하고 상이한 이점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 한 층은 얼룩 내성

을 부여할 수 있는 반면, 또 다른 층은 칩 내성을 부여할 수 있다. 따라서, 예를 들어 얼룩 및 긁힘 내성뿐만 아니라 높은 광택과 같은 상이한 이점을 제공하는 IPN 층 및 중합체 층을 포함하는 다층, 보호 중합체 필름을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

- [0009] 본 개시내용은 일반적으로 상호침투 중합체 네트워크 (IPN) 층 및 유해한 환경 조건 또는 요소로부터 표면을 보호하는데 유용한 유익한 특성을 갖는 중합체 층을 갖는 다층 필름을 포함하는 열가소성 중합체 필름에 관한 것이다.
- [0010] 한 실시양태에 따르면, 다층 보호 필름은 상호침투 네트워크를 포함하는 제 1 층, 및 열가소성 중합체의 하나 이상의 층을 포함하는 제2 층을 포함할 수 있다. 상호침투 네트워크는 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 열가소성 중합체, 및 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 알릴 이소시아누레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 가교결합된 성분을 포함할 수 있다. 제2 층은 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 열가소성 중합체를 포함할 수 있다.
- [0011] 하나의 예시적인 실시양태에서, 열가소성 폴리우레탄은 지방족, 폴리카프로락톤-기재 열가소성 폴리우레탄일 수 있다.
- [0012] 특정 실시양태에서, 상호침투 네트워크 층은 약 90 % 초과인 광 투과율의 값을 제공하는 이소프로판올 와이프에 의한 건조된 샤피 (Sharpie)[®] 잉크 제거를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 상호침투 네트워크 층은 약 4.5 내지 약 22 델타 YI (황색도 지수 변화)의 타르 얼룩 제거를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 상호침투 네트워크 층은 약 85 초과인 광택 단위의 스크래치 내성을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 상호침투 네트워크 층은 약 90 초과인 광택 단위의 광택을 가질 수 있다.
- [0013] 본 개시내용은 또한 먼저 열가소성 중합체를 단량체와 조합하여 상호침투 네트워크 전구체를 형성하는 단계, 상호침투 네트워크 전구체 및 제2 열가소성 중합체를 순차적으로 압출 또는 공압출하여 다층 필름을 형성하는 단계, 및 상호침투 네트워크 전구체를 경화시켜 상호침투 네트워크를 형성하는 단계를 포함하는, 상호침투 네트워크 층 및 열가소성 중합체 층을 포함하는 다층 필름의 제조 방법을 제공한다. 제1 및 제2 열가소성 중합체는 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단량체는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 알릴 이소시아누레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0014] 본 발명의 다양한 실시양태에 의해 충족되는 바람직한 목적을 본원에서 언급하는 것은, 이들 목적 중 임의의 것 또는 모두가 개별적으로 또는 집합적으로, 본 발명의 가장 일반적인 실시양태에서 또는 그의 더욱 구체적인 실시양태 중 어느 하나에서 본질적인 특징으로서 제시되는 것을 암시하거나 시사하는 것으로 의도되지 않는다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 본 명세서에 포함되고 본 명세서의 일부를 구성하는 첨부된 도면은 본 명세서의 몇몇 실시양태를 예시하고, 설명과 함께 본 개시내용의 원리를 설명하는 역할을 한다.
 도 1은 본 개시내용의 다층 필름의 예시적 실시양태의 단면도이다.
 도 2는 도 1의 다층 필름의 탄소-탄소 이중 결합 전환율 및 샤피[®] 얼룩 제거성 대 경화 속도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 달리 언급되지 않는 한, 임의의 정량적 값은 단어 "약" 또는 "대략" 등이 언급되든 그렇지 않은 대략적이다. 본원에 기재된 물질, 방법 및 예는 단지 예시적인 것이며 제한하려는 의도가 아니다. 임의의 분자량 또는 분자 질량 값은 대략적이고, 단지 설명을 위해 제공된다.
- [0017] 본 개시내용은 상호침투 중합체 네트워크 (IPN) 층 및 중합체 층을 갖는 다층 필름을 포함하는 열가소성 중합체 필름을 제공한다. 다층 열가소성 중합체 필름은 표면을 유해한 환경 조건 또는 요소로부터 보호하는데 유용한 유리하고 바람직한 특성, 예를 들어 얼룩 및 스크래치 내성과 같은 것뿐만 아니라, 높은 광택을 가질 수 있다.
- [0018] 제1 및/또는 제2 층 내의 열가소성 중합체는 상업적으로 입수가 가능한 제품일 수 있다. 일부 실시양태에서, 열가

소성 중합체는 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리카프로락톤, 또는 이들의 조합일 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 중합체는 전형적으로 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 형성된다. 폴리올은 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 및 폴리카프로락톤 폴리올을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 폴리올은 폴리카프로락톤-기재일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 열가소성 폴리우레탄은 지방족, 폴리카프로락톤-기재 열가소성 폴리우레탄일 수 있다.

[0019] 폴리이소시아네이트는 4,4'-다이소시아네이토디시클로헥실메탄 (H12MDI)과 같은 2 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.

[0020] 가교결합 (즉, 경화) 전에, 상호침투 네트워크 전구체는 열가소성 중합체 및 단량체를 포함할 수 있다. 가교결합 후에, 상호침투 네트워크는 열가소성 중합체 및 가교결합된 성분, 예를 들어, 가교결합된 단량체를 포함할 수 있다. 단량체 및 가교결합된 성분은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 및 알릴 이소시아누레이트를 포함할 수 있다. 전형적인 단량체 및 가교결합된 성분은 트리알릴 이소시아누레이트 (TAIC), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (DTMPTA), 및 삼관능성 메타크릴레이트 (사렛 (Saret) SR 517R)를 포함할 수 있다.

[0021] 특정 실시양태에서, 상호침투 네트워크 또는 그의 전구체는 하나 이상의 자외선 (UV) 광개시제를 포함할 수 있다. 적합한 UV 광개시제는 1-히드록시-시클로헥실-페닐 케톤 (예를 들어, 이르가큐어 (Irgacure) 184), 옥시-페닐-아세트산 2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]-에틸 에스테르 및 옥시-페닐-아세트산 2-[2-히드록시-에톡시]-에틸 에스테르의 혼합물 2-[2-(2-옥소-2-페닐아세틸)옥시에톡시]에틸 2-옥소-2-페닐 아세테이트 (예를 들어, 이르가큐어 754), 포스핀 옥시드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드 (예를 들어, 이르가큐어 819), 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 (예를 들어, 다로큐어 (Darocure) TPO 또는 게노큐어 (Genocure) TPO), 메틸벤조일포르메이트 (예를 들어, 옴니라드 (Omnirad) MBF 또는 이르가큐어 MBF), 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논] (예를 들어, KIP 150), 2,2-디메톡시-1,2-디페닐-에타논 (예를 들어, BDK), 에틸 페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)포스피네이트, 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스피네이트 (예를 들어, IGM 옴니라드 TPO-L), 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일) (페닐포스피네이트 및 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논])의 혼합물 (예를 들어, IGM 옴니라드 BL-723), 올리고(2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논) (예를 들어, IGM 에사큐어 원 (Esacure One)), 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로파논의 블렌드 (예를 들어, IGM 옴니라드 4265), 피파라지노 기재 아미노알킬페논 및 PPTTA의 블렌드, 폴리에틸렌 글리콜 디(베타-4-[4-(2-디메틸아미노-2-벤질)부타노일페닐]피페라진)프로피오네이트 (예를 들어, IGM 옴니폴 910), (2,3-디히드로-6-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)-1,1,3-트리메틸-3-[4-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페닐]-1H-인덴; 2,3-디히드로-5-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)-1,1,3-트리메틸-3-[4-(2-히드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페닐]-1H-인덴 및 2-히드록시-2-메틸프로피오페논), 30% 2-히드록시-2-메틸프로피오페논과 혼합된 70% 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논] (예를 들어, IGM 에사큐어 KIP 100F), 폴리테트라메틸렌글리콜 250 및 카르복시메톡시-벤조페논의 디에스테르 (예를 들어, IGM 옴니폴 BP), 및 (1-프로파논, 1,1'-(옥시디-4,1-페닐렌)비스[2-히드록시-2-메틸- 및 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤) (예를 들어, PL 인더스트리즈 (Industries) PL-704)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0022] 상호침투 네트워크 층 및/또는 열가소성 중합체 층은 첨가제, 열 안정화제, UV 흡수제 (예컨대, 티누빈 234) 등을 함유할 수 있다. 전형적인 열 안정화제는 펜타에리트리톨 테트라키스 (3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트) (예를 들어, 이르가녹스 1010)를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0023] 본 개시내용의 다층 중합체 필름은 제2 열가소성 중합체 층의 주요 표면에 결합된 제1 상호침투 네트워크 층을 가질 수 있다. 2 개의 층은 예를 들어 공압출 동안 직접 결합될 수 있다. 별법으로, 하나의 층은 이형 라이너 상에 압출된 후, 다른 층에 적층될 수 있다. 특정 실시양태에서, 제1 상호침투 네트워크 층은 제2 열가소성 중합체 층의 주요 표면에 결합될 수 있고, 접착제는 제2 층이 제1 층과 접촉제 층 사이에 있도록 제2 층의 반대쪽 주요 표면에 결합될 수 있다. 한 실시양태에서, 접착제는 감압성 접착제 (PSA)일 수 있다.

[0024] 본 개시의 한 측면에 따르면, IPN 층의 두께는 약 3 mil 이하일 수 있다. 한 실시양태에서, IPN 필름의 두께는 약 0.2 mil 내지 약 3 mil의 범위일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, IPN 필름의 두께는 약 0.5 mil 내지 약 1.5 mil의 범위일 수 있다.

[0025] 본 개시내용의 또 다른 측면에 따르면, 제2의 열가소성 중합체 층의 두께는 약 8 mil 이하일 수 있다. 한 실시

양태에서, 열가소성 폴리우레탄 베이스 층의 두께는 약 3 mil 내지 약 8 mil의 범위일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 열가소성 폴리우레탄 베이스 층의 두께는 약 4.5 mil 내지 약 6.5 mil의 범위일 수 있다.

[0026] 다층 필름의 두께는 약 5.5 mil 내지 약 9.0 mil의 범위일 수 있다. 한 실시양태에서, IPN 표면 층의 두께는 약 0.5 mil일 수 있고, 열가소성 폴리우레탄 베이스 층(들)의 두께는 약 5.5 mil일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, IPN 표면층의 두께는 약 1 mil일 수 있고, 열가소성 폴리우레탄 베이스 층(들)의 두께는 약 5 mil일 수 있다.

[0027] 제1 층은 다양한 중량%의 제1 열가소성 중합체 및 가교결합된 성분을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제1 층은 제1 열가소성 중합체 약 65 중량% 내지 약 75 중량%, 및 가교결합된 성분 약 20 중량% 내지 약 30 중량%를 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 제1 열가소성 중합체는 제1 층의 약 72 중량%이고, 가교결합된 성분은 약 28 중량%이다.

[0028] 본 개시의 한 측면에 따르면, 다층 중합체 필름은 높은 광택, 및 스크래치 및 얼룩 내성 특성을 가질 수 있다. 광택은 60°의 각도(°)로 측정하고 100 광택 단위(GU)("GU, 60°" 또는 "60° 광택")의 검은 유리 표준을 사용하여 보정할 수 있다. 얼룩 내성은 관련 기술분야에 공지된 방법, 예컨대 예를 들어, 각각 이소프로필 알콜 또는 버그 및 타르 제거제로 닦아낸 후 흑색 영구 마커 또는 타르의 필름으로부터의 제거에 의해 측정될 수 있다. 특정 실시양태에서, 제1, IPN 층 및/또는 다층 필름은 약 90% 초과와 광 투과율 또는 2 이하(0-5의 등급, 0=유지 마커 얼룩 없음)의 영구적 또는 방수성 마커(예를 들어, 샤피® 마커) 제거 값을 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 제1, IPN 층 및/또는 다층 필름은 약 5.0 델타 YI(황색도 지수 변화)미만의 타르 얼룩 제거 또는 2 미만(0-5의 등급, 여기서 0=유지된 타르 얼룩 없음)을 갖는다.

[0029] 특정 실시양태에서, 제1, IPN 층 및/또는 다층 필름은 약 85 초과와 광택 단위의 스크래치 내성을 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 제1, IPN 층 및/또는 다층 필름은 약 85 초과와 광택 단위의 광택을 가질 수 있다. 스크래치 내성은 관련 기술분야에 공지된 방법, 예를 들어 (1) 초기 광택이 60도(입사광과 수직 사이의 각도)에서 입사광의 경면 반사로서 측정될 수 있고, (2) 스크래칭된 광택이 스크래칭과 동시 또는 직후에 측정될 수 있고(예를 들어, 샌드페이퍼로 연삭), 및 (3) 회복 광택도가 스크래칭 후 소정의 시간, 즉, 스크래칭 후 24 시간에 측정될 수 있는 것과 같은 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

[0030] 본 개시내용의 한 측면에 따르면, 다층 중합체 필름은 깨끗하거나 투명할 수 있고, 특정 응용 예컨대 페인트 보호에 적합할 수 있다. 그러나, 일부 실시양태에서, 다층 중합체 필름은 원하는 대로 착색될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, 열가소성 폴리우레탄 또는 반응성 혼합물은 안료 또는 다른 착색제를 포함할 수 있다. 다층 중합체 필름은 표면에 적용하기 전에 보호될 표면에 맞도록 성형되고 크기를 맞출 수 있다. 예를 들어, 다층 중합체 필름은 차량의 다양한 부분을 자외선 광, 기후, 먼지, 돌 등과 같은 파편으로부터의 스크래치로부터 보호하기 위해 사용될 수 있다.

[0031] 본 개시내용의 또 다른 측면에 따라, IPN 층 및 열가소성 중합체 층을 포함하는 본원에 개시된 다층 중합체 필름의 제조 방법이 제공된다. 일반적으로, 방법은 제1 열가소성 중합체를 단량체와 조합하여 IPN 전구체를 형성하고, IPN 전구체를 제2 열가소성 중합체에 결합시키고, IPN 전구체를 경화시키는 것을 포함한다. 대안적으로, IPN 전구체 층은 이형 라이너 상에 침착되고, 경화된 후, 제2 열가소성 층에 적층될 수 있다.

[0032] 제1 열가소성 폴리우레탄을 단량체와 조합하는 것은 통상적인 방법, 예를 들어 밴버리(Banbury) 혼합 기계, 패럴 연속 혼합기(FCM™), 브라벤더(Brabender) 기기를 사용하는 것, 또는 이축 스크류 압출기를 사용하는 컴파운딩과 같은 것에 의해 수행될 수 있다. 흡수는 예를 들어, 펠릿 형태의 열가소성 폴리우레탄 중합체를 단량체를 포함하는 용액과 조합함으로써, 열가소성 폴리우레탄 중합체 펠릿이 용액의 성분을 흡수함으로써 발생할 수 있다.

[0033] 다층 중합체 필름의 층은 압출, 캘린더링 및 용매 캐스팅과 같은 관련 기술분야에 공지된 통상적인 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 다중-매니폴드 공압출 다이 또는 공압출 피드블록 접근법을 사용하여 제1 IPN 층 및 제2 열가소성 중합체 층의 공압출에 의해 다층 필름을 형성할 수 있다. 층은 또한 순차적으로 압출될 수 있다. 방법은 또한 다층 필름을 접착제 층에 적층하여, 제2 열가소성 중합체 층이 IPN 층과 접착제 층 사이에 "샌드위치"되도록 하는 것을 포함할 수 있다. 접착제는 아크릴, 폴리우레탄, 실리콘, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 에폭시, 시아노아크릴레이트 등을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 접착제는 감압 접착제(PSA)일 수 있다.

[0034] IPN 전구체 층은 전자빔, 자외선 광, 조사 또는 열을 비롯한 임의의 적합한 수단에 의해 가교결합 또는 경화될

수 있다. 경화는 IPN 전구체 층을 제2 열가소성 중합체 층에 결합시키기 전 또는 후에 일어날 수 있다.

[0035] **실시예**

[0036] **실시예 1**

[0037] TPU 93A의 펠릿 (지방족 폴리카프로락톤 기재 열가소성 폴리우레탄, 루브리졸 코포레이션 (Lubrizol Corp.), 위클리프 오하이오주 소재)을 70 °C에서 테트라히드로푸란 중에 용해시켜 10 % 중합체의 용액을 수득하였다. 용액을 다양한 양의 TAIC (사르토머 아르케마 (Sartomer Arkema)) 및 일정량의 광개시제 이르가큐어 184 (1-히드로시클로헥실 페닐 케톤) (바스프(BASF))와 조합한 후, 이형 라이너 상에 캐스팅하였다.

[0038] 실온에서 용매 증발 후 60 °C, 최종적으로 100 °C에서, 50 내지 100 μm 두께의 투명 필름을 수득하였다. 건조 필름 중 TAIC의 함량은 15 % 내지 50 % 초과로 다양한 반면, 이르가큐어 184의 함량은 4 %로 유지되었다. 필름에 (연속적으로) 3 x 15 초 내지 15 분 동안 질소로 플러싱된 챔버에서 UV 광을 조사하였다.

[0039] 얼룩 내성의 평가를 위해, 필름을 샤피® 펜 및 도로 타르로 마킹하고, 80 °C에서 1 시간 동안 가열하고, 얼룩 강도의 감소가 없을 때까지 이소프로판올로 세척하였다. 첨가제가 없는 TPU 93A의 필름 및 UV 노출이 대조군으로서 제공되었다. 필름 유연성의 평가를 위해, 필름을 180 도까지 굴곡시켜 균열에 의한 파손을 관찰하였다. 가교결합된 필름의 겔 함량을 측정하였다. 얼룩 내성은 필름을 샤피® 펜 및 도로 타르로 마킹함으로써 측정하였다. 필름을 80 °C에서 1 시간 동안 가열한 후, 얼룩 강도가 더 이상 감소되지 않을 때까지 이소프로판올로 세척하였다.

[0040] 처리되지 않은 폴리우레탄 필름의 얼룩 강도를 "5"로, 보이는 얼룩이 없으면 "0"으로 평가하였다. TAIC의 25 % 이상을 함유하는 필름은 UV 노출의 5 분 후에 샤피® 및 타르 모두에 대해 유지된 얼룩이 없음 (=0)을 나타내었고; 그의 겔 함량은 93 % 이상이었다. 대조 필름은 샤피® 및 타르 둘 모두에 대한 강한 얼룩 유지(=5)를 나타내었다. 50 % 미만의 TAIC를 함유하는 필름은 5 분 이상의 UV 노출 후에 가요성이었다 (180 도로 접히는 동안 균열을 나타내지 않음). 1 분의 UV 조사 후 25 %의 TAIC를 함유하는 필름은 유지된 샤피® 얼룩을 나타내지 않고 유지된 타르 얼룩 약간 (=1)을 나타냈으며; 이러한 필름은 균열 없이 180 도까지 수회 접혔다. 광택은 60 도에서 입사광의 경면 반사로서 측정하였다. 모든 UV 가교결합된 필름은 투명하고, 무색이고, 높은 광택을 나타내었다.

[0041] **실시예 2**

[0042] TAIC 및 다양한 첨가제를 TPU 93A의 펠릿에 흡수시킴으로써 UV-경화성 체제를 제조하였다. 전체 혼합물은 표 1에 나타난 하기 조성을 가졌다. 흡수된 펠릿의 자가-부착을 방지하기 위해 실머 ACR 디-10 (실테크 코포레이션)을 포함시켰다.

[0043] **표 1**

성분	중량 (g)	농도 (%)
TPU 93A 펠릿	1134	70.8
TAIC	400	25.0
이르가큐어 184	64	4.0
이르가녹스 1010 (항산화제) (바스프)	0.32	0.02
실머 ACR 디-10 (올리고머성 디메틸실록산의 디-아크릴레이트)	3.20	0.2
전체	1602	100.0

[0044]

[0045] 와이어 블레이드 및 가열 베이스가 장착된 키친에이드(KitchenAid)[®] 혼합기에, 혼합기 챔버가 대략 40 °C로 가열된 상태에서, 중합체 펠릿 1134 g을 첨가하였다. 다른 성분들을 조합하여 투명한 액체를 형성하였고, 이를 시간 경과에 따라 작은 증분으로 교반 펠릿에 첨가하였다. 흡수된 펠릿의 중량 증가를 측정함으로써 흡수 공정을 모니터링하였다:

[0046] 9 시간의 흡수 후, 혼합물을 추가로 3 시간 동안 교반하여 모든 성분의 균일한 분포를 보장하였다. 펠릿은 고무성이고 자유-유동성이었다. 1 분취량의 흡수된 펠릿을 테트라히드로푸란에 용해시켜 10 % 고체 용액을 수득하였고, 이를 이형 라이너 상에 캐스팅한 후, 건조시켜 두께가 대략 50 μm인 필름을 수득하였다. 또 다른 분취량을 2 시트의 이형 라이너 사이에 140 °C에서 압축 성형하여 두께 약 50 μm의 필름을 수득하였다. 두 필름을 질소 하에 1 분 동안 UV로 조사하였다. 가교결합된 필름은 투명하고, 무색이고 가요성이었다. 이들을 샤피[®] 펜 및 도로 타르로 얼룩지게 하였다. 유지된 샤피[®] 얼룩 없음 (=0) 및 유지된 타르 얼룩 약간 (=1)이었다.

[0047] **실시예 3**

[0048] TPU 93A 중 삼 및 사관능성 아크릴레이트 단량체를 평가하였다. TMPTA (사르토머 아르케마 (Sartomer Arkema)), TAIC, 및 DTMPA (사르토머 아르케마)를 TPU 93A와 용매 및 용융 블렌딩하고, UV에 의한 가교결합을 및 얼룩 내성에 대해 평가하였다.

[0049] 모든 단량체는 TPU 93A와 분자적으로 상용성이었고, 투명한 필름을 제공하였고, 공기 중에서 1 시간 동안 150 °C에서 열적으로 안정하였다. 단량체는 TPU 93 펠릿을 팽창시켰다. 흡수된 펠릿은 자가-부착성이었다. 0.1 % 미만의 소수성 발연 실리카를 첨가하면 이들이 자유-유동성이 되었다. TAIC는 또한 TPU 93A를 용해시켰다. 적절한 광개시제 (이르가큐어 184 또는 이르가큐어 184와 게노큐어 TPO (Rahn)의 혼합물)를 갖는 모든 단량체, 가교결합된 TPU 93A는 질소에서 UV 노출시에 충분한 길이의 UV 노출 후 얼룩 (샤피[®]/타르) 내성 필름을 제공한다.

[0050] 질소에서의 UV 가교결합 후 TMPTA 및 TAIC의 35 % 이하에서 TPU 93A와의 용매 또는 용융 컵과운당은 가요성이고, 샤피[®] 펜 마크 및 타르에 대해 얼룩 내성이 있는 무색 필름을 제공하였다. TAIC로 가교결합된 필름은 광개시제인 이르가큐어 184/게노큐어 TPO를 갖는 무색인 반면에, TMPTA 및 DTMPA 및 동일한 광개시제를 갖고, UV에 의해 동일하게 가교결합된 것은, 시간 및 광에 대한 노출로 흐릿해진 약간 황색인 색조를 가졌다.

[0051] 약 15 분 동안 시그마 블레이드를 사용하여 약 50 rpm으로 브라벤더 혼합 장치를 사용한 평가에 의해 제안된 바와 같이, 25 내지 35 % 단량체 및 광개시제를 갖는 TPU 93A 제제의 용융 블렌딩 및 압축 성형은 균일한 혼합물을 수득하기 위해 130 °C 내지 150 °C에서 수행될 수 있다.

[0052] 지방족 폴리우레탄 TPU 93A의 필름 광택은 그의 굴절률 ($n_D=1.4878$)과 관련되었다. 더 높은 굴절률은 더 높은 광택을 제공한다. 모든 단량체의 굴절률은 TPU 93A의 굴절률에 근접하였고, 중합체 내로의 단량체 혼입 후 가교결합은 원래의 TPU 93A 필름에 대해 관찰된 것과 동일한 광택도를 제공하였다.

[0053] **실시예 4**

[0054] TPU 93A와 TMPTA 또는 TAIC의 블렌드에 대한 UV 조사 시간의 길이의 효과를 평가하였다. TPU 93A (71 %) 25 % TMPTA 또는 35 % TMPTA 또는 35 % TAIC 및 3 % 이르가큐어 184 및 1 % 게노큐어 TPO를 함유하는 블렌드를 이형 라이너 상에 첨가제와 함께 테트라히드로푸란 용액으로부터 용매 캐스팅하여, 100 °C에서 건조 후 두께 130 μm의 코팅을 제공하였다. 필름은 투명하고 무색이었다. 필름을 여러 조각으로 절단한 후, 질소 중에서 15, 30, 60, 120 (및 240) 초 (sec) 동안 UV를 사용하여 조사한 후, 샤피[®] 펜 및 타르로 마킹하였다. 조명 시간을 증가시킬 때, 필름은 더 강성이 되었다. 필름을 테트라히드로푸란으로 추출하여 겔 함량을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0055] 표 2

UV 노출 (초)	샤피 [®] 얼룩 레이팅	타르 얼룩 레이팅	샤피 [®] 얼룩 레이팅	타르 얼룩 레이팅	샤피 [®] 얼룩 레이팅	타르 얼룩 레이팅
	TPU 93A 중 25 % TAIC		TPU 93A 중 35 % TAIC		TPU 93A 중 35 % TMPTA	
15	0	5	1	4	1	2
30	0	4	0	3	0	1
60	0	2	0	3	0	1
120	0	1	0	1	0	1
240	0	0	하지 않음	하지 않음	하지 않음	하지 않음

[0056]

[0057]

140 °C에서 압축 성형에 의해 제조된 35 % TMPTA 또는 35 % TAIC 조성물을 함유하는 필름을 사용한 시험은 얼룩 내성에 대해 거의 동일한 결과를 제공하였다.

[0058]

실시예 5

[0059]

TMPTA의 TPU 93A로의 흡수를 수행하였다. TPU 93A 15 그램, TMPTA 8.608 g, 이르가큐어 184 0.737 g 및 게노라드(Genorad) TPO 0.245 g을 헵탄 약 8 g과 함께 스크류-캡 튜브에 넣었다. 혼합물을 70 °C에서 2 일 동안 (또는 110 °C에서 약 5 시간 동안) 유지하였다. 헵탄을 실온에서 증발시키고, 100 °C/1 시간에서 가열함으로써 제거하여 24.5 g의 약하게 자가-부착된 펠릿을 수득하였다. 펠릿은 140 °C에서 2.7 g/10 분 및 150 °C에서 5.1 g/10 분의 용융 지수를 가졌다 (부하: 3.8 kg; 다이: 2.09 mm). 펠릿을 140 °C에서 2 내지 3 mil의 두께로 슬래브로 압축 성형하였고, 이는 용매 캐스팅에 의해 수득된 동일한 조성물의 필름과 동일한 얼룩 내성 거동을 나타내었다. DTMPA를 동일한 방식으로 TPU 93A 내로 흡수시켰다. 흡수를 완료하는데 필요한 시간은 TMPTA에 대해 관찰된 것보다 더 길었다. DTMPA 블렌드는 TMPTA 블렌드와 동일한 얼룩 내성 및 가요성을 제공하였다.

[0060]

TPU 93A에서 25 %의 TMPTA 및 3 %의 이르가큐어 184 및 1 %의 게노큐어 TPO의 블렌드에 대하여 120 °C 내지 160 °C의 용융지수 시험을 반복하였다. 데이터는 이러한 블렌드가 150 내지 160 °C에서 압출가능함을 시사한다.

[0061]

실시예 6

[0062]

24 % TAIC 및 4 % 2,2-디메톡시-1,2-디페닐-에탄은 (IGM)으로 흡수된 72 % CLC 93A-V 펠릿 (지방족 폴리카프로락톤 TPU; 루브리졸 코포레이션)을 포함하는 제제 LR 00736-04를, 샤피[®] 및 타르 얼룩 제거, 스크래치 내성 및 광택에 대해 상업적으로 입수가능한 보호 필름 (엑스펠 얼티메이트 (XPEL Ultimate) (엑스펠 테크 코포레이션 (XPEL Tech. Corp.); 텍사스주 샌안토니오); 선택 (SunTek) (이스트만 케미칼 컴퍼니 (Eastman Chem. Co.); 버지니아주 마틴스빌); 프리미엄실드 엘리트 (PremiumShield Elite) (프리미엄실드 (PremiumShield), 미국 매사추세츠주 홀리스톤 소재) 및 아르고가드 (ArgoGUARD) 49510 (아르고텍 (Argotec), 미국 매사추세츠주 그린필드))과 비교하였다.

[0063]

흑색 마커의 코팅을 필름에 적용하여, 마커가 2 분 동안 경화되도록 하고, 이어서 더 이상의 잉크가 제거가능하지 않을 때까지 IPA-침지된 먼 천을 사용하여 격렬한 70 % 이소프로필 알콜 (IPA) 와이핑에 의해, 샤피[®] 얼룩 제거를 평가하였다. 샤피[®] 얼룩 제거는 투명/투명도 계측기를 사용하여 % 광 투과율 (% LT)로서 측정하였다.

[0064]

타르 반점을 필름에 적용하고 타르/필름 표본을 80 °C에서 60 분 동안 베이킹함으로써 타르 제거를 평가하였다. 이어서, 타르를 GM 버그 및 타르 제거제를 사용하여 먼 천을 사용하여 제거하였다. 타르 제거는 분광계를 사용하여 황색도 지수 (델타 YI)의 변화로서 측정하였다.

[0065]

광택 및 스크래치 내성은 시간 0에서 60 도 (초기 광택), 스크래치 시간 및 스크래치 24 시간 후에 광택 단위로

측정하였다. 일정한 하중 하에 고정된 개수의 연마 와이프에 대해 200 그램 슬레드 상에서 200 그릿 샌드페이퍼를 사용하여 연마함으로써 스크래치가 수행되었다. LR 00736-04는 경쟁적 탑코트 (엑스펠 엘티메이트, 선택, 및 프리미엄셀드 엘리트)로서 우수하고 아르코가드 49510보다 훨씬 더 우수한 샤피® 마크 제거를 입증하였다. LR 00736-04는 경쟁적 탑코트 (엑스펠 엘티메이트, 선택, 및 프리미엄셀드 엘리트)보다 더 우수하고, 아르코가드 49510보다 훨씬 더 우수한 타르 얼룩 제거를 입증하였다. LR 00736-04는 높은 광택을 입증하였다. 스크래치 회복은 최소이지만, 필름은 많이 스크래칭되지 않았다. 결과를 표 3에 나타냈다.

표 3

	엑스펠 엘티메이트	선택	프리미엄 셀드 엘리트	LR00736- 04	아르코가드 49510
최대 샤피® 얼룩 제거 (% LT)	92.3	91.2	92.7	91.3	64.5
타르 얼룩 제거 (텔타 YI)	5.89	14.39	8.59	4.45	30.4
스크래치 내성 (광택 단위)					
초기 광택	90.9	93.9	88.6	88.0	87.9
스크래칭된 광택	73.1	73.1	76.2	86.5	86.8
24 시간 광택	77.2	90.1	82.4	87.1	87.6

실시예 7

72 % CLC 93A-V 펠릿 (지방족 폴리카프로락톤 TPU; 루브리졸 코포레이션)에 24 % TAIC 및 4 % 2,2-디메톡시-1,2-디페닐-에탄은 (BDK) 또는 4 % 이르기큐어 184를 흡수시켜 상호침투 네트워크 전구체 블렌드를 형성하였다. IPN 전구체 블렌드를 약 150 °C 내지 약 160 °C에서 공압출하거나, 아르코가드 49510에 적층시켰다. 공압출 또는 적층된 필름을 산소 장벽으로서 사용된 PET를 사용하여 UV 광으로 경화시켜 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 필름 내에 상호침투 중합체 네트워크 (IPN)를 포함하는 다층 중합체 필름을 형성하였다. IPN 층은 약 0.5 mil의 두께를 가졌다. TPU 층의 두께는 약 5.5 mil이었다. 다층 필름은 약 90 % 초과 광 투과율의 샤피® 얼룩 제거 값, 약 5.0 텔타 YI 미만의 타르 얼룩 제거, 약 85 초과 광택 단위의 스크래치 내성, 및 약 90 초과 광택 단위의 광택을 가졌다.

실시예 8

82.3 % SR 355 (DTMPTA (사르토머 아르케마)), 14.3 % BDK 및 3.4 % 열 안정화제를 예비혼합하고 액체 주입 및 수중 펠릿화 능력이 장착된 이축 스크류 압출기를 사용하여 70 % CLC 93A-V 펠릿으로 30 % 로딩으로 혼입하였다. IPN 층을 이 펠릿을 사용하여 두께 약 0.6 mil의 100 %의 로딩으로 압출하면서 단지 CLC 93A-V로 이루어진 TPU 층을 약 5.5 mil의 개별 두께로 동시에 공압출시켰다. 두 층의 계면에 층간 불안정성이 존재하지 않았다. 완전한 구조를 계면에서 IPN 층을 갖는 PET에 적층시켰다. 필름을 압출 12 시간 이내에 수은 마이크로로프 램프를 사용하여 분당 20 피트로 6 회 PET를 통해 UV 경화시켰다. 필름을 감압 접착제로 나중에 코팅하였다.

도 1은 실시예 8에서 제조된 필름 (10)의 단면도를 도시한다. 도시된 실시양태에서, PET 층 (20)은 대략 2.0 mil의 두께를 가질 수 있다. IPN 층 (30)은 대략 0.6 mil의 두께를 가질 수 있다. CLC 93A-V 층 (40)은 대략 5.5 mil의 두께를 가질 수 있다. LR 01267-1로서 확인된 이 물질의 시험 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0073] 표 4

	LR01267-1	KDX	선택	아르고가드 49510-60D-V
최대 샤페 [®] 얼룩 제거 (% LT)	87.9	89.1	83.2	62.2
타르 얼룩 제거 (델타 YI)	21.15	17.88	14.00	21.27
스크래치 내성 (광택 단위)				
초기 광택	93.7	88.5	94.7	93.6
스크래칭된 광택	81.8	87.6	88.9	77.6
24 시간 광택	87.6	87.2	91.5	87.3

[0074]

[0075]

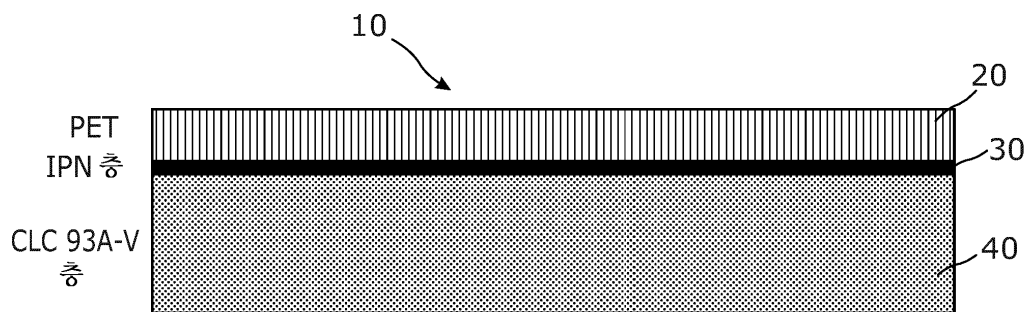
도 2의 그래프에 나타난 바와 같이, 보다 빠른 웹 경화 속도는 감소된 탄소-탄소 이중 결합 전환율 및 감소된 샤페[®] 얼룩 제거성을 초래하였다. Δ%LT는 표시 전에 필름의 초기 % 광 투과율로부터 마커 제거 후 필름의 최종 퍼센트 광 투과율을 차감함으로써 계산된다는 것을 주목한다. 따라서, 숫자가 낮을수록 제거가 더 우수하다.

[0076]

본 발명을 그의 특정 바람직한 실시양태에 따라 본원에 상세히 기재하였지만, 그 안의 많은 변형 및 변화가 통상의 기술자에 의해 수행될 수 있다. 따라서, 상기 개시내용은 그에 의해 제한되는 것으로 해석되어서는 안되지만, 상기 언급된 명백한 변형을 포함하는 것으로 해석되어야 하며, 단지 하기 특허청구범위의 취지 및 범주에 의해 제한된다.

도면

도면1



도면2

