



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월12일  
(11) 등록번호 10-2275227  
(24) 등록일자 2021년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 3/30 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)  
B32B 27/32 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01) B32B 7/12 (2019.01)  
(52) CPC특허분류  
B32B 3/30 (2013.01)  
B32B 27/08 (2021.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7007019  
(22) 출원일자(국제) 2014년08월14일  
심사청구일자 2019년08월14일  
(85) 번역문제출일자 2016년03월17일  
(65) 공개번호 10-2016-0044016  
(43) 공개일자 2016년04월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/050982  
(87) 국제공개번호 WO 2015/026610  
국제공개일자 2015년02월26일  
(30) 우선권주장  
61/867,388 2013년08월19일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004523792 A\*  
US20020106486 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
샤테르지 리마  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
존슨 스티븐 에이  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 5 항

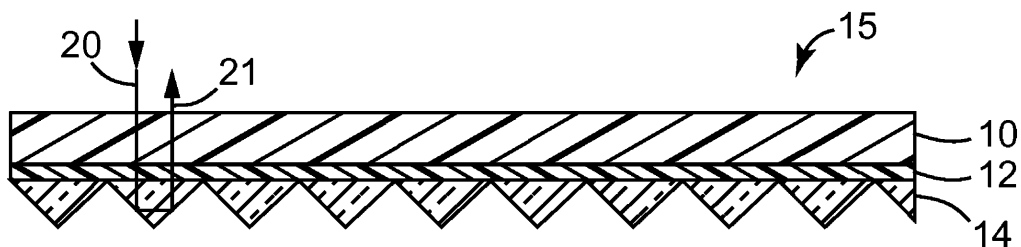
심사관 : 임상진

(54) 발명의 명칭 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함하는 재귀반사성 시트류

(57) 요약

본 출원은 일반적으로 재귀반사성 용품 및 재귀반사성 용품의 제조 방법에 관한 것이다. 재귀반사성 용품은 본체 층과 이산형 절두형 큐브 코너 요소 사이에 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함한다. 실질적으로 무정형인 중합체성 층은 가공 중에 재귀반사성 용품 상에 가해지는 응력의 적어도 일부를 흡수하고/하거나, 소산시키고/시키거나, 수용한다. 결과적으로, 증가된 충실도를 가진 이산형 절두형 큐브 코너 요소가 형성될 수 있다. 따라서, 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함하는 재귀반사성 시트류는 실질적으로 무정형인 중합체성 층이 결여된 유사하게 제조되고 구성된 시트류에 비교하여 증가된 휘도를 갖는다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*B32B 27/32* (2021.01)

*B32B 27/322* (2013.01)

*B32B 27/34* (2013.01)

*B32B 27/36* (2013.01)

*B32B 7/12* (2019.01)

*B32B 2307/416* (2013.01)

*B32B 2307/51* (2013.01)

*B32B 2307/518* (2013.01)

(72) 발명자

**왓킨스 로버트 에프**

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**타카르 비말 브이**

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

결정질 본체 층;

복수의 이산형 절두형 큐브 코너(discrete truncated cube corner) 요소; 및

상기 본체 층과 상기 큐브 코너 요소 사이의, 15% 미만의 결정화도를 갖는 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함하는 재귀반사성 용품(retroreflective article)으로서,

상기 실질적으로 무정형인 중합체성 층이, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 폴리(에틸렌 나프탈렌 다이카르복실레이트)의 무정형 공중합체; 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 함유하는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 코폴리에스테르(PETG 코폴리에스테르); 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 함유하는 폴리(에틸렌 나프탈렌 다이카르복실레이트) 코폴리에스테르(PEN 코폴리에스테르); 80/20 테레프탈레이트/아이소프탈레이트 CoPET; 폴리(비닐 클로라이드); 폴리(에틸렌-코-아크릴산); 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트); 폴리카르보네이트; PMMA; 폴리아크릴레이트; 및 무정형 코폴리에스테르 중 하나 이상을 포함하고,

상기 중합체성 층이 1400 MPa 이하의 탄성률을 갖는,

재귀반사성 용품.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 본체 층의 탄성률이 2500 MPa 이상인, 재귀반사성 용품.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 본체 층이 이축 배향되고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 나일론 중 하나 이상을 포함하는, 재귀반사성 용품.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중합체성 층의 탄성률이 1100 MPa 미만인, 재귀반사성 용품.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 실질적으로 무정형인 중합체성 층이 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 폴리(에틸렌 나프탈렌 다이카르복실레이트)의 무정형 공중합체; 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 함유하는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 코폴리에스테르(PETG 코폴리에스테르); 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 함유하는 폴리(에틸렌 나프탈렌 다이카르복실레이트) 코폴리에스테르(PEN 코폴리에스테르); 80/20 테레프탈레이트/아이소프탈레이트 CoPET; 폴리카르보네이트; 폴리(비닐 클로라이드); 폴리(에틸렌-코-아크릴산); 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트); PMMA; 및 무정형 코폴리에스테르 중 하나 이상을 포함하는, 재귀반사성 용품.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**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

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 출원은 일반적으로 재귀반사성 용품(retroreflective article) 및 재귀반사성 용품의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 재귀반사성 용품은 재료 상에 입사되는 광을 발광원(originating light source)을 향해 다시 방향전환시키는 능력을 특징으로 한다. 이러한 특성은, 예를 들어, 교통 표지 및 개인 안전 용품에 사용되는 시트류에서의 재귀반사성 용품의 광범위한 용도로 이어졌다. 재귀반사성 시트류는 다양한 교통 관제 용품, 예를 들어, 도로 표지판, 바리케이드(barricade), 번호판(license plate), 도로 표지병(pavement marker) 및 표시 테이프(marking tape)뿐만 아니라, 차량 및 의류용 재귀반사성 테이프에 통상적으로 채택된다.
- [0003] 간혹 프리즘성, 마이크로프리즘성, 삼중 거울(triple mirror), 또는 내부 전반사 시트류라고 지칭되는 큐브 코너(cube corner) 시트류는 재귀반사성 시트류의 일 유형이다. 이러한 유형의 재귀반사성 시트류는 입사광을 재귀반사하기 위하여 전형적으로 다수의 큐브 코너 요소를 포함한다. 전형적으로 재귀반사성 시트류는 일반적으로 평면인 전면, 및 배면으로부터 돌출되는 큐브 코너 요소의 어레이를 갖는다. 큐브 코너 반사 요소는 단일 코너에서 만나는 3개의 대략 서로 수직한 측면들을 갖는 일반적으로 3면체인 구조, 즉, 큐브 코너를 포함한다. 사용 중에, 전면이 일반적으로 의도되는 관찰자 및 광원의 예상되는 위치를 향해 배치되도록 재귀반사기가 배열된다. 전면 상에 입사하는 광은 시트에 들어가고 시트의 본체를 통과하여 요소의 3개의 면 각각에 의해 반사되어, 광원에 실질적으로 평행한 방향으로 전면을 빠져나간다.
- [0004] 이러한 프리즘성 큐브 코너 시트류의 일 제조 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제3,689,346호(Rowland) 및 제5,691,846호(Benson et al)에 기재되어 있다. 이들 특허에는 일반적으로 복제될 음성 주형 표면 상에 가교결합성인 부분적으로 중합된 수지를 침착시키고 수지를 화학선 또는 열에 노출시켜 수지를 고형화함으로써 큐브 코너 재귀반사성 용품을 연속적으로 복제하는 방법이 기재되어 있다. 재료가 침착된 후에 경화되므로, 그 공정은 흔히 "주조 및 경화"라고 지칭된다. 이러한 제조 방법의 단점은, 생성되는 시트류가 고형화 또는 경화시에 상대적으로 높은 수준의 수축을 나타내는 큐브 코너 요소를 가지므로 큐브 코너 미세구조 내에 광학적 결함(즉, 원하는 최대 재귀반사율이 아니라 광 산란을 생성시키는 큐브 코너의 면 사이의 각도 변화)을 야기한다는 것이다. 복제된 큐브 코너 요소의 면 사이의 각도가 제어되고 유지되지 못할 경우(예를 들어, 수축 효과, 주형으로부터의 제거시의 왜곡, 또는 열 응력 또는 기계적 응력으로 인한 왜곡에 기인함), 재귀반사 효율이 현저하게 영향을 받을 것이다. 심지어 큐브 코너 기하 형태의 제어 및 유지의 미약한 결여도 생성된 재귀반사성 효율에 유의적인 악영향을 미칠 수 있다.
- [0005] 미국 특허 제5,988,820호(Huang et al)에는 고탄성률 큐브 및 저탄성률 본체 층이 기재되어 있다. 이러한 조합은, 재귀반사율의 실질적인 손실을 겪지 않으면서 시트류가 고도로 굴곡될 수 있으므로 유리하다. 큐브 코너 요소는 굴곡 중에 탁월한 치수 안정성을 나타내며, 따라서 정합시에 양호한 재귀반사성 성능을 제공한다. 치수 안정성 및 양호한 재귀반사성 성능은 고온에서 유지될 수 있다. 그러나, 저탄성률 본체 층의 사용은 주조 및 경화 가공을 허용하기 위한 담체(예를 들어, 폴리에스테르 담체)의 사용을 필요로 한다. 담체 없이는, 권취 및 권출 공정 중에 저탄성률 본체 층이 너무 많이 연신될 것이다.
- [0006] 미국 특허 제6,325,515호(Coderre et al) 및 제7,329,447호(Chirhart et al)에는 PET 및 COPET를 포함하는 "이중층" 오버레이 층이 기재되어 있다. 이 특허의 오버레이 층은 기저의 광학 구조(예를 들어, 큐브 코너 요소)를 환경으로부터 보호한다.

## 발명의 내용

- [0007] 본 출원의 발명자들은 주조 및 경화 가공이 가능하고 우수한 휘도(또는 재귀반사율)를 갖는 재귀반사성 용품을 형성하기에 충분한 큐브 코너 요소 충실도(fidelity)를 갖는 더 저가의 가요성 재귀반사성 용품에 대한 필요성을 인식하였다. 본 출원의 발명자들은 본체 층과 이산형 절두형 큐브 코너(discrete truncated cube corner) 요소 사이에 무정형 중합체성 층을 포함하는 재귀반사성 용품을 형성함으로써 이들 목표 전부가 달성될 수 있음을 인식하였다. 본 발명자들은 무정형 중합체성 층의 포함이 가공 중에 용품 상에 가해지는 응력의 적어도 일부를 흡수하고/하거나, 소산시키고/시키거나, 수용한다는 것을 인식하였다. 이들 응력은 주조 및 경화 가공 중에 특히 높다. 결과적으로, 증가된 충실도를 가진 큐브 코너 요소가 형성될 수 있다. 따라서, 무정형 중합체성 층을 포함하는 재귀반사성 용품은 무정형 중합체성 층이 결여된 재귀반사성 용품에 비교하여 증가된 휘도를 갖는다.
- [0008] 일부 실시 형태는 (1) 본체 층; (2) 복수의 이산형 절두형 큐브 코너 요소; 및 (3) 본체 층과 큐브 코너 요소 사이의 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함하는 재귀반사성 용품에 관한 것이다.

- [0009] 일부 실시 형태는 (1) (a) 본체 층; 및 (b) 실질적으로 무정형인 중합체층을 포함하는 중합체성 층을 포함하는 기재를 제공하는 단계; 및 (2) 기재의 중합체성 층 상에 복수의 이산형 절두형 큐브 코너 요소를 형성하는 단계를 포함하는, 재귀반사성 용품을 형성하는 방법에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층 및 중합체성 층은 공압출된다. 일부 실시 형태에서, 기재의 본체 층 및 중합체성 층은 공압출되며, 이축 배향된다. 일부 실시 형태에서, 본체 층 및 중합체성 층은 블로운 필름(blown film) 공정에 의해 제조된다. 일부 실시 형태는 복수의 이산형 절두형 큐브 코너 요소 상에 경면 반사성 층(specular reflective layer)을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0010] 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 1750 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 2000 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 2500 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 3000 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 3300 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 및 나일론 중 하나 이상을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 이축 배향되며, 여기서 본체 층은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트), PTFE, 및 나일론 중 하나 이상을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 두께는 약 20  $\mu\text{m}$  내지 약 2500  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0011] 일부 실시 형태에서, 이산형 절두형 큐브 코너 요소의 평균 높이는 약 1.8 밀(45  $\mu\text{m}$ ) 내지 약 2.5 밀(63.5  $\mu\text{m}$ )이다.
- [0012] 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1750 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1500 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1300 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1000 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 두께는 약 1.0  $\mu\text{m}$  내지 약 100  $\mu\text{m}$ 이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 두께는 약 5  $\mu\text{m}$  내지 75  $\mu\text{m}$ 이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 결정화도는 15% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 결정화도는 10% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층 및 큐브 코너 요소는 상호침투 네트워크(interpenetrating network)를 형성한다. 일부 실시 형태에서, 실질적으로 중합체성인 층의 연화점은 약 45°C 내지 160°C이다.
- [0013] 중합체성 층에 사용하기 위한 예시적인 중합체는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 폴리(에틸렌 나프탈렌 다이카르복실레이트)의 무정형 공중합체; 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 함유하는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 코폴리에스테르(PETG 코폴리에스테르); 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 함유하는 폴리(에틸렌 나프탈렌 다이카르복실레이트) 코폴리에스테르(PEN 코폴리에스테르); 폴리카르보네이트, 폴리(비닐 클로라이드); 폴리(에틸렌-코-아크릴산); 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트); PMMA; co-PMMA; 충격-개질된 PMMA(impact-modified PMMA); 폴리아크릴레이트; 무정형 코폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PETG), 폴리사이클로헥실렌다이메틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PCTG), 폴리(1,4-사이클로헥실렌다이메틸렌-1,4-사이클로헥산 다이카르복실레이트)(PCCD), 아이소프탈레이트 공중합체, 코폴리에스테르 에테르(예를 들어, 이스트만 네오스타(Eastman NEOSTAR)(상표) 탄성중합체 FN005, FN006, 및 FN007, 및 ECDEL(상표) 탄성중합체 9965, 9966, 및 9967(또한 미국 특허 공개 제20090130606144호(Bacon)에 기재되어 있음)과 같은 것들), 80/20 CoPET(테레프탈레이트/아이소프탈레이트), 및 PET/CoPET(60/40 테레프탈산/세바스산 CoPET)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층은 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)의 단일중합체를 포함하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층은 이축 배향 중합체를 포함한다.
- [0014] 일부 실시 형태에서, 용품은 이산형 절두형 큐브 코너 요소에 접촉되는 감압 접착제 층을 추가로 포함하며, 감압 접착제 층이 하나 이상의 이산형 장벽 층(discrete barrier layer)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 용품은 큐브 코너 요소에 인접한 경면 반사성 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 용품의 휘도는 250 칸델라/룩스/ $\text{m}^2$  이상이다. 다른 실시 형태에서, 용품의 휘도는 600 칸델라/룩스/ $\text{m}^2$  이상이다. 일부 실시 형태에서, 용품의 휘도는 1000 칸델라/룩스/ $\text{m}^2$  이상이다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 용품은 고속도로 표지 용품(highway signage article), 거리 표지 용품(street signage article), 번호판 시트류, 번호판, 개인 안전 장치, 개인 안전 의류, 식별성(conspicuity) 용품, 차량 경고 용품, 및 캔버스 코팅 용품 중 하나이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본체 층 및 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함하는 기재의 측면면도이다.
- 도 2는 복수의 이산형 절두형 큐브 코너 요소에 인접한 도 1에 나타난 기재를 포함하는 재귀반사성 용품의 측면



면도이다.

도 3은 경면 반사성 층 또는 코팅에 인접한 도 2의 용품을 포함하는 재귀반사성 용품의 측면면도이다.

도 4는 랜드 층(land layer)에 의해 분리되는 복수의 이산형 절두형 큐브 코너 요소에 인접한 도 1의 기재를 포함하는 재귀반사성 용품의 측면면도이다.

도면들은 반드시 일정한 축척으로 도시된 것은 아니다. 도면에 사용된 유사한 도면 부호는 유사한 구성 요소를 지칭한다. 그러나, 주어진 도면에서 구성요소를 지시하기 위한 도면 부호의 사용은 동일한 도면 부호로 표기된 다른 도면의 그 구성요소를 제한하도록 의도되지 않음이 이해될 것이다.

하기의 상세한 설명에서는 첨부 도면을 참고하는데, 이 도면은 명세서의 일부를 형성하고, 예로서 일 예시적인 특정 실시 형태를 도시한다. 다른 실시 형태가 고려되고 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어나지 않고서 이루어질 수 있다는 것을 이해하여야 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 다양한 실시 형태 및 구현예가 상세하게 기재될 것이다. 이들 실시 형태 및 구현예는 어떠한 방식으로든 본 출원의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 되며, 본 개시의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 변경 및 개질이 이루어질 수 있다. 예를 들어, 많은 실시 형태, 구현예, 및 실시예는 재귀반사성 시트류를 구체적으로 참조하여 논의되지만, 이는 본 출원의 범주를 이러한 하나의 예시적인 구현예로 제한하도록 해석되어서는 안 된다. 아울러, 몇몇 최종 용도만이 본 명세서에서 논의되었지만, 본 명세서에서 구체적으로 기재되지 않은 최종 용도가 본 출원의 범주 내에 포함된다. 이와 같이, 본 출원의 범주는 오로지 청구범위에 의해 결정되어야 한다.

[0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "시트류"는 중합체성(예를 들어, 합성) 재료의 얇은 조각을 지칭한다. 시트류는 임의의 폭 및 길이를 가질 수 있으며, 이러한 치수는 시트류가 그로부터 제조된 장비(예를 들어, 공구의 폭, 슬롯 다이 오리피스 폭 등)에 의해서만 제한된다. 재귀반사성 시트류의 두께는 전형적으로 약 0.004 인치(0.1016 mm) 내지 약 0.10 인치(2.54 mm)의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 시트류의 두께는 약 0.012 인치(0.3048 mm) 미만이다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 시트류의 두께는 약 0.010 인치(0.254 mm) 미만이다. 재귀반사성 시트류의 경우, 폭은 전형적으로 12 인치(30 cm) 이상이다. 일부 실시 형태에서, 폭은 48 인치(76 cm) 이상이다. 일부 실시 형태에서, 시트류가 편리하게 취급되는 롤-제품(roll-good)으로 제공되도록, 시트류는 최대 약 50 야드(45.5 m) 내지 100 야드(91 m)까지 그의 길이에 있어서 연속적이다. 그러나 대안적으로 시트류는 롤-제품으로서가 아니라 개별적인 시트로서 제조될 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 바람직하게는 시트는 치수에 있어서 완성 용품에 상응한다. 예를 들어, 재귀반사성 시트류는 표준 미국 표지판(예를 들어, 30 인치 × 30 인치(76 cm × 76 cm))의 치수를 가질 수 있으며, 따라서 시트류를 제조하기 위해 채택되는 미세구조화 공구는 대략 동일한 치수를 가질 수 있다.

[0018] 본 개시는 일반적으로 본체 층과 이산형 절두형 큐브 코너 요소 사이에 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함하는 재귀반사성 용품에 관한 것이다. 실질적으로 무정형인 중합체성 층은 가공 중에 재귀반사성 용품 상에 가해지는 응력의 적어도 일부를 흡수하고/하거나, 소산시키고/시키거나, 수용한다. 이들 응력은 주조 및 경화 가공 중에 특히 높다. 결과적으로, 증가된 충실도를 가진 큐브 코너 요소가 형성될 수 있다. 따라서, 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함하는 재귀반사성 용품은, 실질적으로 무정형인 중합체성 층이 결여되지만 동일한 공정에 의해 동일한 재료로 제조된 재귀반사성 용품에 비교하여 증가된 휘도를 갖는다. 또한, 실질적으로 무정형인 본체 층의 사용은 더 높은 탄성률의 본체 층의 사용을 허용하고 (적어도 일부 경우에) 별개의 담체 층에 대한 필요성을 제거하며, 이에 의해 비용 및 제조 단계를 감소시키고, 이에 의해 제조 효율을 증가시킨다.

[0019] 도 1은 기재(13)가 본체 층(10) 및 중합체성 층(12)을 포함하는 본 개시의 예시적인 일 실시 형태의 측면면도이다. 중합체성 층(12)은 실질적으로 무정형인 중합체를 포함한다.

[0020] 도 2는 재귀반사성 용품(15)이 (도 1의) 기재(13), 및 중합체성 층(12)에 인접한 복수의 이산형 절두형 큐브 코너 요소(14)를 포함하는 본 개시의 예시적인 일 실시 형태의 측면면도이다. 들어가는 광(광선(20))에 의해 나타냄)은 복수의 큐브 코너 요소 중 하나에 의해 재귀반사되고, 그것이 용품 상에 입사된 각도와 대략 동일한 각도로 재귀반사성 용품을 빠져나간다(광선(21))에 의해 나타낸 바와 같음).

[0021] 도 3은 본 개시에 따른 재귀반사성 용품(18)의 예시적인 일 실시 형태의 측면면도이다. 재귀반사성 용품(18)은 본체 층(10), 중합체성 층(12), 중합체성 층(12)에 인접한 복수의 이산형 절두형 큐브 코너 요소(14), 및 복수

의 이산형 절두형 큐브 코너 요소(14) 상의 경면 반사성 층 또는 코팅(16)을 포함한다. 들어가는 광(광선(20)에 의해 나타냄)은 복수의 큐브 코너 요소 중 하나에 의해 재귀반사되고, 그것이 용품 상에 입사된 각도와 대략 동일한 각도로 재귀반사성 용품을 빠져나간다(광선(21)에 의해 나타낸 바와 같음).

[0022] 도 4는 재귀반사성 용품(22)의 측면면도이다. 재귀반사성 용품(22)이 인접한 큐브 코너 요소(14) 사이에 랜드 층(24)을 포함한다는 점을 제외하고는, 재귀반사성 용품(22)은 도 2의 재귀반사성 용품(15)과 실질적으로 동일하다. 일부 실시 형태(나타내지 않음)에서, 재귀반사성 용품(22)은 경면 반사성 층을 부가적으로 포함한다.

[0023] 용어 "본체 층"은 전형적으로 이산형 절두형 큐브 코너 요소가 부착되거나 인접하는 재료를 지칭한다. 본 개시에서, 실질적으로 무정형인 중합체성 층이 본체 층의 일부인 경우에, 큐브 코너 요소는 본체 층의 중합체성 층 측면에 부착되거나 직접 인접한다. 중합체성 층이 본체 층의 일부가 아닌 경우에, 큐브 코너 요소는 본체 층에 인접하지만(예를 들어, 부근에 있음) 부착되거나 직접 인접하지는 않는다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 본체 층의 두께는 약 20  $\mu\text{m}$  내지 약 2500  $\mu\text{m}$ 이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 두께는 약 20  $\mu\text{m}$  내지 약 1000  $\mu\text{m}$ 이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 이산형 절두형 큐브 코너 요소와는 상이한 재료(들)이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 하나 이상의 광투과성 또는 투명 중합체성 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 그 자체가 하나 초과와 층을 포함할 수 있다. 본체 층이 다중 층을 포함하는 일부 실시 형태에서, 이들 층은 하나 초과와 조성물을 포함할 수 있으며, 조성물은 층에 의해 변동될 수 있다.

[0025] 일부 예시적인 본체 층은, 예를 들어, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제7,611,251호(Thakkar et al)에 기재되어 있다. 본체 층에 사용하기 위한 예시적인 재료는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트), PTFE, 및 나일론을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 폴리오레핀을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 50 중량%(wt-%) 이상의 탄소 원자수 2 내지 8의 알킬렌 단위(예를 들어, 에틸렌 및 프로필렌)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 이축 배향 중합체를 포함한다.

[0026] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 상대적으로 강직성이며, 이는 그의 탄성률이 1750 MPa 이상임을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 2000 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 2300 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 2500 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 2700 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 탄성률은 3000 MPa 이상이다. 용어 "탄성률"은 탄성률에 대해 하기의 "시험 방법" 섹션에 기재된 시험에 따라 원자력 현미경(AFM: Atomic Force Microscopy)을 사용하여 결정된 탄성률을 의미한다.

[0027] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 하나 이상의 자외선(UV) 흡수제("UVA"라고도 지칭됨)를 포함한다. UVA는, 예를 들어, 광학 층을 함유하는 필름을 태양광 스펙트럼(약 290 nm 내지 400 nm) 내의 유해한 태양 방사로부터 보호하기 위해 재귀반사성 시트류에 사용된다. 일부 예시적인 UVA 재료는, 예를 들어, 미국 특허 제5,450,235호(Smith et al) 및 PCT 공개 제2012/135595호(Meitz et al)에 기재되어 있으며, 이들 양자 모두는 본 명세서에 전체적으로 포함된다.

[0028] 본 개시의 용품은 본체 층과 이산형 절두형 큐브 코너 요소 사이에 중합체성 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층은 본체 층의 일부이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층은 별개의 층이다.

[0029] 중합체성 층은 실질적으로 무정형인 중합체를 포함한다. 중합체의 결정화도는 흔히 중합체의 무정형 성질의 척도로서 사용된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로 무정형인" 또는 "실질적으로 무정형인 중합체"는 결정화도가 20% 미만인 중합체를 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 결정화도는 15% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 결정화도는 10% 미만이다. 예를 들어, X-선 회절과 같은 결정화도의 결정 방법은 잘 알려져 있다.

[0030] 중합체성 층에 사용하기 위한 예시적인 중합체는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 폴리(에틸렌 나프탈렌 다이카르복실레이트)의 무정형 공중합체; 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 함유하는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 코폴리에스테르(PETG 코폴리에스테르); 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 함유하는 폴리(에틸렌 나프탈렌 다이카르복실레이트) 코폴리에스테르(PEN 코폴리에스테르); 폴리카르보네이트, 폴리(비닐 클로라이드); 폴리(에틸렌-코-아크릴산); 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트); PMMA; co-PMMA; 충격-개질된 PMMA; 폴리아크릴레이트; 무정형 코폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PETG), 폴리사이클로헥실렌다이메틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PCTG), 폴리(1,4-사이클로헥실렌다이메틸렌-1,4-사이클로헥산 다이카르복실레이트)(PCCD), 아이소프탈레이트 공중합체, 코폴리에스테르 에테르(예를 들어, 이스트만 네오스타(상표) 탄성중합체 FN005, FN006, 및 FN007, 및 ECDEL(상표) 탄성중합체 9965, 9966, 및 9967(또한 미국 특허 공개 제20090130606144호(Bacon)에 기

재되어 있음)과 같은 것들), 80/20 CoPET(테레프탈레이트/아이소프탈레이트), 및 PET/CoPET(60/40 테레프탈산/세바스산 CoPET)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층은 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)의 단일중합체를 포함하지 않는다.

[0031] 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 두께는 약 1.0  $\mu\text{m}$  내지 약 100  $\mu\text{m}$ 이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 두께는 약 5  $\mu\text{m}$  내지 약 75  $\mu\text{m}$ 이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1750 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1700 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1500 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1300 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 층의 탄성률은 1100 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 실질적으로 무정형인 중합체성 층의 연화점은 약 45°C 내지 160°C이다. 연화점은 AFM(원자력 현미경)을 이용하는 나노 열 분석(Nano thermal analysis)에 의해 문헌[Anasys Instruments, Nano TA™: Nano Thermal analysis, application note #3, "Multilayer Biaxially Oriented Polypropylene (BOPP) Films," authors: Nicolaas-Alexander Gotzen, Guy Van Assche]에 정의된 바와 같이 측정된다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 중합체성 층은 이산형 절두형 큐브 코너 요소의 적어도 일부와 함께 상호침투 네트워크를 형성한다. 일부 실시 형태에서는, 큐브 코너 요소 수지 조성물이 중합체성 층에 접촉될 경우, 1차 경화 처리 후에 큐브 코너 요소의 재료와 중합체성 층의 재료 사이에 상호침투 네트워크가 형성되도록 수지 조성물이 중합체성 층에 침투한다.

[0033] 본 개시에서 큐브 코너 요소는 이산형 절두형 큐브 코너 요소이다. 일반적으로, 절두형 큐브 코너 요소는 실질적으로 동일 평면 상의 2개의 인접한 큐브 코너 요소 어레이의 기본 에지를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 절두형 큐브 코너 요소는 복수의 절두형 큐브 코너 요소를 포함하는 마스터 주형을 형성하기 위해 평면형 기재(예를 들어, 금속 플레이트)의 표면에 형성되는 일련의 홈을 포함한다. 잘 알려진 한 가지 기술에서는, 3 세트의 평행한 홈이 60° 사이각으로 서로 교차하여, 각각 등변 기본 삼각형(equilateral base triangle)을 갖는 큐브 코너 요소의 어레이를 형성한다(본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 특허 제3,712,706호(Stamm) 참조). 다른 기술에서는, 2 세트의 홈이 60° 초과와 각도로 서로 교차하고 제3 세트의 홈은 60° 미만의 각도로 다른 2 세트 각각과 교차하여, 경사진 큐브 코너 요소 정합 쌍들의 어레이를 형성한다(본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 특허 제4,588,258호(Hoopman) 참조).

[0034] 이산형 큐브 코너 요소는 인접한 개별적인 큐브 코너 요소에 융합되거나 연결되지 않는다. 대신에, 인접한 이산형 절두형 큐브 코너 요소는 서로 별개이다. 이는, 예를 들어, 본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 특허 제5,691,846호(Benson et al)(도 6 내지 8 및 관련 논의 참조)에 나타난 용어이다.

[0035] 일부 실시 형태에서, 이산형 절두형 큐브 코너 요소의 높이는 약 1.8 밀 내지 약 2.5 밀이다.

[0036] 절두형 큐브 코너 요소는, 예를 들어, 양자 모두 전체적으로 포함된 미국 특허 제3,712,706호 또는 제4,588,258호에 기재된 것들을 포함하는 임의의 원하는 재료를 포함할 수 있다. 이산형 절두형 큐브 코너 요소에 사용하기 위한 일부 예시적인 재료는, 예를 들어, 중합성 수지를 포함한다. 큐브 코너 요소의 어레이를 형성하기에 적합한 예시적인 중합성 수지는 아크릴레이트 기를 보유한 하나 이상의 화합물과 광개시제의 블렌드일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수지 블렌드는 조사(irradiation)시에 가교결합된 중합체 네트워크의 형성을 보장하기 위해 1작용성, 2작용성, 또는 다작용성 화합물을 함유한다.

[0037] 본 명세서에 기재된 실시 형태에 사용될 수 있는 자유 라디칼 메커니즘에 의해 중합될 수 있는 수지의 예시적인 예는 에폭시, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 우레탄으로부터 유도된 아크릴계 수지, 에틸렌계 불포화 화합물, 하나 이상의 펜던트 아크릴레이트 기를 갖는 아이소시아네이트 유도체, 아크릴레이트화 에폭시 이외의 에폭시 수지, 및 이들의 혼합물 및 조합을 포함한다. 본 명세서에서, 용어 "아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 양자 모두를 포함하도록 사용된다. 미국 특허 제4,576,850호(Martens)에는 본 개시의 큐브 코너 요소 어레이에 사용될 수 있는 가교결합된 수지의 예가 개시되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제7,611,251호(Thakkar)에 개시된 유형의 중합성 수지를 본 개시의 큐브 코너 요소 어레이에 사용할 수 있다.

[0038] 예를 들어, 본 명세서에 전체적으로 포함된 PCT 공개 제WO 2012/166460호(Benson et al)에 기재된 바와 같이, 이산형 절두형 큐브 코너 요소는 복합 큐브 코너(composite cube corner) 요소일 수 있다. 복합 절두형 큐브 코너 요소는 큐브 코너 요소의 제1 영역 내의 제1 수지 및 그 큐브 코너 요소 내의 제2 영역 내의 제2 수지를 포함한다. 제1 및 제2 수지 중 어느 것이 중합체성 층에 직접 인접한 중합체성 층과 동일하거나 상이할 수 있다. 복수의 큐브 코너 요소는 또한, 본 명세서에 전체적으로 포함된 PCT 공개 제WO 2012/166460호에 기재된

임의의 다른 유형의 복수의 큐브 코너 요소일 수 있다.

- [0039] 일부 실시 형태는 이산형 절두형 큐브 코너 요소 상에 금속성 코팅과 같은 경면 반사성 코팅을 포함한다. 이들 실시 형태는 흔히 "금속화 재귀반사성 시트류"라고 지칭된다. 경면 반사성 코팅은 알루미늄, 은, 또는 니켈과 같은 금속을 증착시키거나 화학적으로 침착시키는 것과 같은 알려진 기술에 의해 적용될 수 있다. 프라이머 층(primer layer)이 큐브 코너 요소의 배면에 적용되어 경면 반사성 코팅의 접착성을 향상시킬 수 있다. 금속화 시트류를 제조하기 위해 사용되는 재료 및 그의 제조 방법을 포함하는, 금속화 시트류에 대한 추가적인 정보는, 예를 들어, 미국 특허 제4,801,193호(Martin) 및 제4,703,999호(Benson)에서 확인할 수 있으며, 이들 양자 모두는 본 명세서에 전체적으로 포함된다.
- [0040] 일부 실시 형태에서는, 별개의 오버레이 필름이 재귀반사성 용품의 관찰면 상에 있다. 오버레이 필름은 개선된 (예를 들어, 실외) 내구성을 제공하거나 영상 수용면(image receptive surface)을 제공하는 것을 지원할 수 있다. 이러한 실외 내구성을 나타내는 것은 풍화 작용(weathering)의 연장된 지속(예를 들어, 1 년, 3 년) 후에 ASTM D49560-1a에서 지시되는 것과 같은 충분한 휘도 규격을 유지하는 것이다. 일부 실시 형태에서, CAP-Y 백 색도는 풍화 작용(예를 들어, 1 년, 3 년) 전 및 후에 15 초과이다.
- [0041] 하나 이상의 밀봉(sealing) 층들(또한 단수형으로 밀폐(seal) 필름 또는 밀봉 필름 또는 밀폐 층이라고도 지칭됨)을 본 출원의 재귀반사성 용품 상에 사용할 수 있다. 밀봉 층(들)은, 예를 들어, 미국 특허 제4,025,159호(McGrath), 제7,611,251호(Thakkar et al), 및 미국 특허 공개 제2013/114143호(Thakkar et al)에 언급된 재료 중 임의의 것을 포함할 수 있으며, 이들 모두는 전체적으로 참고로 포함된다. 일부 실시 형태에서 밀봉 층(들)은, 예를 들어, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 제61/838,562호에 기재된 바와 같이 구조화된다.
- [0042] 일부 실시 형태는 이산형 절두형 큐브 코너 요소와 다층 밀폐 필름 사이에 연장된 복수의 개별적인 밀폐 레그(seal leg)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 이들 밀폐 레그는 하나 이상의 셀을 형성한다. 저굴절률 재료(예를 들어, 가스, 공기, 에어로겔, 또는 예를 들어, 미국 특허 공개 제2010/0265584호(Coggio et al)에 기재된 초저굴절률 재료)가 각각의 셀 내에 봉입될 수 있다. 저굴절률 재료의 존재는 이산형 절두형 큐브 코너 요소와 저굴절률 재료 사이에 굴절률 차이를 생성시킨다. 이는 이산형 절두형 큐브 코너 요소의 표면에서 내부 전반사를 허용한다. 저굴절률 재료로서 공기를 사용하는 실시 형태에서, 공기와 이산형 절두형 큐브 코너 요소 사이의 계면은 흔히 공기 계면이라고 지칭된다.
- [0043] 일부 실시 형태에서 밀봉 층은, 예를 들어, PCT 공개 제WO 2011/091132호(Dennison et al)(본 명세서에 전체적으로 포함됨)에 특허도 2 및 관련 설명을 참조하여 밀봉 층, 접착제 층(28), 및 이형 및 라이너 층(30 및 32)이라고 기재된 층들을 포함하는 다층 필름이다. 일부 실시 형태에서, 다층 필름은 제WO 2011/091132호에 특허 수용체 층(22) 대신에 밀봉 층을 가진 필름(20)을 참조하여 기재된 층을 포함한다. 이러한 경우에, 밀봉 층은 코어 층(24) 상에 있을 것이고, 프라이머 층(26)은 밀봉 층 대향의 코어 층(24) 상에 있다. 제WO 2011/091132 호로부터의 다층 필름(20)은 코어 층(24) 대향의 프라이머 층(26) 상의 접착제 층(28); 프라이머 층(26) 대향의 접착제 층(28) 상의 이형 층(32); 및 접착제 층(28) 대향의 이형 층(30) 상의 라이너 층(32)을 추가적으로 포함한다. 다층 필름은 일반적으로 접착제 층(28)과 이형 층(30) 사이의 계면을 따라 분리될 수 있다.
- [0044] 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 시트류에는 밀봉 필름 및/또는 큐브 코너 요소 상의 경면 반사성 또는 금속 코팅이 결합되어 있다. 예시적인 시트류 구조체는, 예를 들어, 본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 특허 공개 제2013/0034682호(Free et al)에 기재되어 있다. 이들 실시 형태에서, 재귀반사성 시트류는, 예를 들어, 큐브 코너 요소를 포함하는 구조화 표면에 의해 입사광이 재귀반사되는 광학 활성 영역, 및 구조화 표면에 의해 입사광이 실질적으로 재귀반사되지 않는 하나 이상의 광학 불활성 영역을 포함한다. 하나 이상의 광학 활성 영역은 구조화 표면의 일부에 인접한 저굴절률 층 또는 재료를 포함한다. 하나 이상의 광학 불활성 영역은 구조화 표면의 일부에 인접한 감압 접착제를 포함한다. 감압 접착제는 그것에 직접 인접한 구조화 표면의 일부의 재귀반사율을 실질적으로 소멸시킨다. 저굴절률 층은 구조화 표면과 감압 접착제 사이에 "장벽"을 형성함으로써 인접한 구조화 표면의 재귀반사율을 유지하는 것을 지원한다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 시트류는 감압 접착제와 저굴절률 층 사이에 장벽 층을 포함한다. 장벽 층은 감압 접착제가 저굴절률 층 내로 유동하는 것을 실질적으로 방지하기에 충분한 구조적 완전성을 갖는다. 장벽 층을 위한 예시적인 재료는 수지, 중합체성 재료, 잉크, 염료, 및 비닐을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 장벽 층은 저굴절률 재료를 저굴절률 층 내에 포획한다. 저굴절률 재료는 굴절률이 1.3 미만인 재료(예를 들어, 공기 및 저굴절률 재료(예를 들어, 본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 특허 공개 제2012/0038984호(Patel et al)에 기재된 저굴절률 재료))이다. 일부 실시 형태에



서, 재귀반사성 시트류는 이산형 절두형 큐브 코너 요소의 적어도 일부에 접촉된 감압 접촉제 층을 포함한다. 감압 접촉제 층이 하나 이상의 이산형 장벽 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 감압 접촉제는 복수의 이산형 장벽 층을 포함한다.

[0045] 다양한 방법을 사용하여 상기 기재된 재귀반사성 용품을 형성할 수 있다. 일부 방법은 (1) (a) 본체 층; 및 (b) 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 포함하는 중합체성 층을 포함하는 기재를 제공하는 단계; 및 (2) 기재의 중합체성 층 상에 복수의 이산형 절두형 큐브 코너 요소를 형성하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서 이들 방법은, 예를 들어, 양자 모두 본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 특허 제3,689,346호(Rowland) 및 제 5,691,846호(Benson et al)에 기재된 바와 같이 주조 및 경화 가공을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 기재의 본체 층 및 중합체성 층은 공압출된다. 일부 실시 형태에서, 기재의 본체 층 및 중합체성 층은 공압출되며, 이축 배향된다. 일부 실시 형태에서는, 블로운 필름 공정을 사용하여 본체 층 및 중합체성 층을 제조한다. 다른 실시 형태에서, 중합체성 층은 본체 층 상에 코팅된다.

[0046] 일부 방법은 이산형 절두형 큐브 코너 요소 상에 경면 반사성 코팅을 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 경면 반사성 코팅은 금속을 증착시키거나 화학적으로 침착시키는 것과 같은 알려진 기술에 의해 적용될 수 있다. 이러한 방법에 대한 부가적인 상세사항은, 예를 들어, 미국 특허 제4,801,193호(Martin) 및 제4,703,999호(Benson)에 제공되어 있으며, 이들 양자 모두는 본 명세서에 전체적으로 포함된다. 대안적으로, 일부 방법은 경면 반사성 코팅 대신에 밀봉 층을 사용하는 단계 또는 이산형 장벽 재료를 포함하는 감압 접촉제 층을 사용하는 단계를 포함한다.

[0047] 본 개시의 재귀반사성 용품은 다수의 용도를 갖는다. 일부 예시적인 용도는 고속도로 또는 거리 표지 용품, 번호판 시트류, 개인 안전 장치, 개인 안전 의류, 식별성 응용, 차량 경고, 캔버스 코팅 등을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 용품은 고속도로 표지 용품, 거리 표지 용품, 번호판 시트류, 번호판, 개인 안전 장치, 개인 안전 의류, 식별성 용품, 차량 경고 용품, 및 캔버스 코팅 용품 중 하나이다. 재귀반사성 용품이 시트류로서 사용되는 경우, 재귀반사성 시트류가 접촉될 수 있는 일부 예시적인 기제는, 예를 들어, 목재, 알루미늄 시트류, 아연 도금강, 중합체성 재료(예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리카르보네이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리우레탄), 및 이들 및 다른 재료로 제조된 매우 다양한 적층체를 포함한다.

[0048] 본 개시의 재귀반사성 용품은 다양한 이점 및/또는 이익을 갖는다. 예를 들어, 재귀반사성 용품의 다수의 실시 형태는 우수한 가요성을 나타낸다. 적어도 일부 실시 형태에서, 용품은 구부릴 수 있으나 연장할 수 없다. 예를 들어, 배럴 랩핑(barrel wrapping), 트럭 식별성 등을 포함하는 소정의 재귀반사성 시트류 응용에 이러한 가요성이 특히 바람직하다. 부가적으로, 본 개시의 재귀반사성 용품의 일부 실시 형태는, 재귀반사 효율에 의해 정의되는 우월한 광학 특성 및 우월한 외관을 유지할 수 있음과 동시에, 반복되거나 연장된 기간의 극심한 왜곡 및/또는 왜곡성 굴곡으로부터 회복되는 그들의 능력의 관점에서 기계적으로 내구성이다. 또한, 재귀반사성 용품은 광학 특성 또는 재귀반사성 휘도의 유의적인 저하 없이 마모 및 풍화 작용에 대한 장기 노출을 견딜 수 있다. 또한, 재귀반사성 용품은 우수한 재귀반사율을 갖는다. 일부 용품의 휘도는 250 칸델라/룩스/m<sup>2</sup> 이상이다. 일부 용품의 휘도는 600 칸델라/룩스/m<sup>2</sup> 이상, 또는 1000 칸델라/룩스/m<sup>2</sup> 이상이다.

[0049] 하기의 실시예에는 본 출원에 기재된 재귀반사성 용품의 다양한 실시 형태의 일부 예시적인 구조 및 재귀반사성 용품의 제조 방법이 기재되어 있다. 하기 실시예에는 본 출원의 범주에 속하는 일부 예시적인 구성 및 다양한 실시 형태를 구성하는 방법을 기재한다. 하기 실시예에는 예시적인 것으로 의도되며, 본 출원의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0050] 실시예

[0051] 재료

[0052] 비교예 A, 비교예 B 및 실시예 1 내지 실시예 8의 제조에 하기의 재료가 사용되었다.

상표명	재료	공급업체명
14285 PETG	폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜 펠렛	이스트만(Eastman)(미국 테네시주 킹스포트를 소재)
아토글라스(ATOGLAS) PRD 510A	아크릴 공중합체 펠렛	미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아르케마 인코포레이티드(Arkema Inc)
사이캣(CYCAT) 4045	촉매	사이텍(Cytec)(미국 뉴저지주 우드랜드 파크 소재)
사이멜(CYMEL) 327	아미노 수지 가교결합제	사이텍
다로큐어(DAROCURE) 1173	광개시제	바스프(BASF)(미국 뉴저지주 플로렌스 소재)
에버크릴(EBERCRYL) 3720	비스페놀 A 에폭시 다이아크릴레이트	사이텍
HDDA	1,6 헥산다이올 다이아크릴레이트	사이텍
루시린(LUCIRIN) TPO	광개시제	바스프
멜리넥스(MELINEX) 301H/120	한쪽 측면 상에 부정형 폴리에스테르 층을 가진 1.2 밀 두께의 공압출된 결정질 폴리에스테르 필름(30)	듀폰 테이진 필름즈(Dupont Teijin Films)(미국 버지니아주 체스터 소재)
멜리넥스 342/300	무정형 폴리에스테르 층을 가진 3 밀 두께의 공압출된 결정질 폴리에스테르 필름.	듀폰 테이진 필름즈
멜리넥스 389/80	한쪽 측면 필름 상에 부정형 폴리에스테르 층을 가진 0.8 밀 두께의 공압출된 UV 안정성 결정질 폴리에스테르 필름.	듀폰 테이진 필름즈
난야(NanYa) 1N404	고유 점도가 0.64 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛	미국 뉴저지주 리빙스턴 소재의 난야 플라스틱스 코포레이션(NanYa Plastics Corporation)
PS 비즈(PS BEADS)	평균 직경이 약 0.4 mm 인 폴리스티렌 비즈	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니
티누빈(Tinuvin) 1577	UV 흡수제	바스프
UVA 1164	UV 흡수제	사이텍
TMTPA	트라이메틸올 프토포판 트라이아크릴레이트	사이텍
토마돌(TOMADOL) 25-9	비이온성 계면활성제	미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠(Air Products)

[0053]

[0054] 시험 방법

[0055] 재귀반사 계수(회도)(R<sub>0</sub>): 일반적으로 ASTM E810-03, "동일 평면 기하형태를 이용하는 재귀반사성 시트류의 재귀반사 계수에 대한 표준 시험 방법(Standard Test Method for Coefficient of Retroreflection of Retroreflective Sheeting Utilizing the Coplanar Geometry)"에 기재된 방법을 사용하여, 재귀반사 측정기(텐마크 소재의 델타 데니쉬 일렉트로닉스, 라이트 앤드 어쿠스틱스(DELTA Danish Electronics, Light & Acoustics)로부터 구매가능한 레트로사인(Retrosign) GR3)를 사용하여 회도를 측정하였다. 결과는 칸델라/룩스/m<sup>2</sup> 단위로 보고되어 있다.

[0056] 두께 및 탄성률: 원자력 현미경(AFM)을 사용하여 재귀반사성 시트류의 단면의 층 두께 및 탄성률 측정을 실행하였다. 비교예 A, 비교예 B 및 실시예 1 내지 실시예 8의 반사성 시트류를 3 × 5 mm의 직사각형 샘플로 절단하고, 분석하고자 하는 필름 에지를 노출시킨 상태로 금속 바이스 내에 마운팅하였다. 상당히 평평하고 평탄한 단면을 제공하는 다이아토메(Diatome) 다이아몬드 에지 나이프를 사용하는 라이카 UC7 울트라마이크로톰(Leica UC7 Ultramicrotome)으로 샘플 에지를 절편화하여 시트류 내의 모든 층을 노출시켰다. 피크 포스 퀴터티티브 나노 메카니칼 테크놀로지(PF QNM: Peak Force Quantitative Nano Mechanical Technology)를 이용하는 브루커 아이콘(Bruker Icon) AFM을 사용하여 층을 영상화하였다. 팁을 수직 방향으로 유지하면서 2K 헤르쯔에서 PF QNM의 힘 곡선을 생성시켰다. 데르야긴-뮐러-토포로프(DMT: Derjaguin-Muller-Toporov) 모델을 사용하여 탄성률을 얻었다. 첨부된 소프트웨어로 영상 처리 및 데이터 분석을 실행하였다. 데이터의 단일 라인을 가능하게 하는 소프트웨어의 섹션 기능 또는 데이터의 다중 라인을 영상의 y 방향으로 평균하는 것을 가능하게 하는 회전 박스를 사용하여 영상을 분석하였다. DMT 탄성률 영상(DMT modulus image)에서 섹션 분석의 회전 박스 기능을 사용하여 탄성률 데이터를 얻었다. 일부 실시 형태에서는, 높이 및 DMT 탄성률 영상 양자 모두를 기반으로 두께를 결정하였다. 두께는 마이크로미터(μm) 단위로, 그리고 탄성률은 MPa 단위로 보고되어 있다.

[0057] 비교예 A

[0058] 그의 개시가 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제7,862,187호(Thakkar et al)에 일반적으로 기재된 바와 같이, 큐브 코너 요소를 본체 층 상에 주조하고 이후에 큐브 코너 요소를 경화시킴으로써 재귀반사성 용품을 제조하였다. 결정질 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 본체 층을 사용한 점을 제외하고는, 제US 7,862,187호의 비교예 B에 일반적으로 기재된 바와 같이 비교예 A를 제조하였다. 본체 층을 이축 연신(텐터

링)하여 대략 50  $\mu\text{m}$  두께의 결정질 PET 본체 층을 형성하였다. PET 본체 층을 한쪽 측면 상에 1 J/cm<sup>2</sup>로 코로나 처리하였다. PET 본체 층의 코로나-처리 측면 상에 큐브 코너 요소를 주조하였다.

[0059] 비교예 B

[0060] 예를 들어, 모두 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,893,731호, 및 미국 특허 공개 제2009/0029129호; 제2011/0019280호(예를 들어, [0038] 참조), 및 제2011/0103036호(예를 들어, [0102] 참조)에 일반적으로 기재된 바와 같이, 본체 층이 PET 본체 층의 한쪽 측면 상에 코팅된 프라이머 조성물을 추가로 포함한 점을 제외하고는, 비교예 A에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다. 프라이머 층은 6 wt%의 로플렉스 3208, 0.6 wt%의 사이렐 327, 0.1 wt%의 사이캣 4045, 0.1 wt%의 토마돌 25-9, 및 0.1 wt%의 PS 비즈의 혼합물을 포함하였다.

[0061] 실시예 1

[0062] 본체 층과 큐브 코너 요소 사이에 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 제공한 점을 제외하고는, 비교예 A에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다. 부가적으로, 본체 층의 대향 측면 상에 실질적으로 무정형인 중합체성 층을 제공하였다. PET 본체 층의 양쪽 측면 상의 2개의 무정형 "PETG 14285" 중합체성 층과 함께 PET 본체 층을 공압출하였다. 다층 용품을 이축 연신(텐터링)하였으며(이는 PET 필름의 결정화를 유발하였음), 이후에 약 230°C 내지 260°C(445°F 내지 500°F)의 온도에서 어닐링(annealing)을 적용하였다. PET 본체 층의 두께는 234  $\mu\text{m}$ 였고, 각각의 PETG 층의 두께는 약 10  $\mu\text{m}$ 였다.

[0063] 비교예 A의 큐브 수지 조성물 및 절차를 사용하여 무정형 중합체성 층 상에 큐브 코너 요소를 주조하였다.

[0064] 실시예 2

[0065] 본체 층이 두께가 약 71.2  $\mu\text{m}$ 인 상표명 "난야 1N404"로 입수된 PET 필름을 포함하였고, 무정형 중합체성 층의 두께가 각각 1.9  $\mu\text{m}$ 였던 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다.

[0066] 실시예 3

[0067] (i) 본체 층이 PET/co-PET(60/40 테레프탈산/세바스산 CoPET)의 13개 교호 층을 포함하였고; (ii) 무정형 중합체성 층이 co-PET(80/20 테레프탈레이트/아이소프탈레이트)를 포함한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다. 본체 층 및 무정형 중합체성 층을 공압출하고 큐브 코너 요소를 무정형 중합체성 층 상에 주조하였다.

[0068] 실시예 4

[0069] 본체 층 및 무정형 중합체성 층이 듀폰 테이진 필름즈로부터 상표명 "멜리넥스 301H/120"의 다층 필름으로서 입수된 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다.

[0070] 실시예 5

[0071] 본체 층 및 무정형 중합체성 층이 듀폰 테이진 필름즈로부터 상표명 멜리넥스 342/300의 다층 필름으로서 입수된 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다.

[0072] 실시예 6

[0073] 본체 층 및 무정형 중합체성 층이 듀폰 테이진 필름즈로부터 상표명 멜리넥스 389/80의 다층 필름으로서 입수된 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다.

[0074] 실시예 7

[0075] 본체 층이 1.6 밀(40  $\mu\text{m}$ ) 두께의 투명 PET(쓰리엠으로부터의 0.62 IV 폴리에틸렌 테레프탈레이트) 층을 포함하였고 실질적으로 무정형인 중합체성 층의 두께가 각각 0.1 밀(2.5  $\mu\text{m}$ )이었던 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다. 부가적으로, PET 및 PETG 층 각각은 1.5 wt%의 티누빈 1577을 포함하였다. 제US 4,703,999호(Benson)에 일반적으로 기재된 절차에 따라 이후에 금속성 코팅을 큐브 코너 요소에 적용하였다.

[0076] 실시예 8

[0077] 실질적으로 무정형인 중합체성 층이 각각 0.4 밀(10  $\mu\text{m}$ )이었던 점을 제외하고는, 실시예 7에 기재된 바와 같이 재귀반사성 용품을 제조하였다. 이후에 금속성 코팅을 큐브 코너 요소에 적용하였다.

[0078] 하기 표 1은 비교예 A, 비교예 B 및 실시예 1 내지 실시예 8에 사용된 본체 층 구조체 및 무정형 중합체성 층을 요약한다. 표 1에는 각각의 층의 두께 및 탄성률 또한 포함되어 있다. 표 1에서, N/M은 특성이 측정되지 않았을 경우에 사용된다.

[0079] [표 1]

실시예	본체 층			무정형 중합체성 층		
	구성	두께 (μm)	탄성률 (MPa)	구성	두께 (μm)	탄성률 (MPa)
비교예 A	결정질 PET	50	3000	없음	없음	없음
비교예 B	프라이밍된 결정질 PET	50	2600	없음	없음	없음
실시예 1	결정질 PET	234	N/M	PETG 14285	10	N/M
실시예 2	결정질 PET (난야 1N404)	71.2	N/M	PETG 14285	1.9	N/M
실시예 3	PET/co-PET(60/40 세바스산)	N/M	N/M	co-PET(80/20)	N/M	N/M
실시예 4	결정질 PET (멜리넥스 301H/120)	24	N/M	무정형 PET	~ 6	N/M
실시예 5	결정질 PET(멜리넥스 342/300)	63.5	1100	무정형 PET	~13	1400
실시예 6	결정질 PET(멜리넥스 389/80)	15	N/M	무정형 PET	~5	N/M
실시예 7	결정질 PET(3M 으로부터의 0.62 IV 폴리에틸렌 테레프탈레이트)	40	1200	PETG 14285	2.5	1100
실시예 8	결정질 PET(3M 으로부터의 0.62 IV 폴리에틸렌 테레프탈레이트)	40	1200	PETG 14285	10	1400

[0080]

[0081] 상기 기재된 시험 방법을 사용하여, 비교예 A, 비교예 B 및 실시예 1 내지 실시예 8의 재귀반사성 용품에 대해 0.2° 의 관찰각 및 -4° 의 입사각에서의 재귀반사 계수(R<sub>A</sub>)를 측정하였다. 그 결과가 하기 표 2에 보고되어 있다.

[0082] [표 2]

실시예	R <sub>A</sub> (칸델라/독스/m <sup>2</sup> )
비교예 A	133
비교예 B	200
실시예 1	1035
실시예 2	891
실시예 3	1028
실시예 4	699
실시예 5	989
실시예 6	808
실시예 7	1444
실시예 8	1450

[0083]

[0084] 본 명세서에 언급된 모든 참고 문헌은 전체적으로 참고로 포함된다.

[0085] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단어 "상에" 및 "인접하여"는 직접적으로 어떤 것 상에 있는 층 및 간접적으로 어떤 것 상에 있는 층 양자 모두를 포함하며, 다른 층들이 그들 사이에 위치할 수 있다.

[0086] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "주 표면" 및 "주 표면들"은 3 세트의 대향 표면을 갖는 3차원 형상에 관하여 최대 표면적을 가진 표면(들)을 지칭한다.

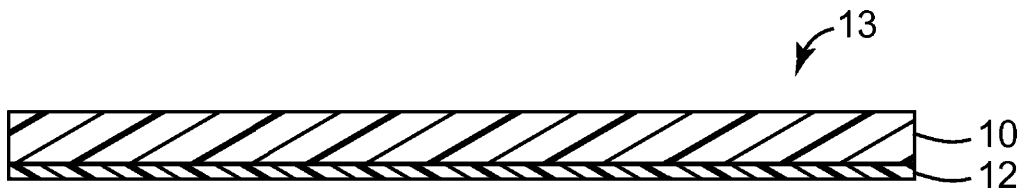
[0087] 달리 지시되지 않는 한, 본 개시 및 청구범위에 사용되는, 특징부의 크기, 양, 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 상기 명세서 및 첨부된 청구범위에 기재된 수치 파라미터들은 본 명세서에 개시된 교시를 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치들이다. 모든 수치 범위는, 달리 언급되지 않는다면, 그 의 종점(endpoint)들 및 종점들 사이의 정수가 아닌 값들을 포함한다.



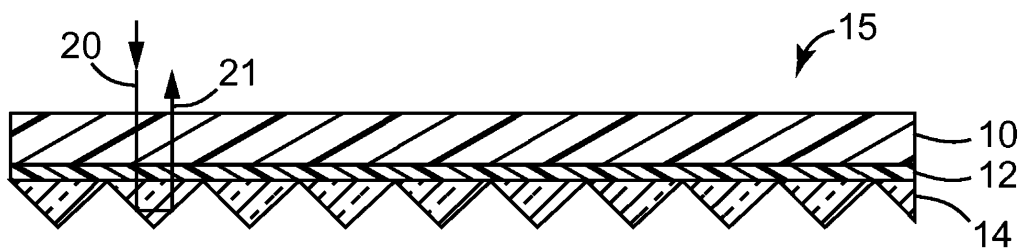
- [0088] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용될 때, 단수 형태는, 그 내용이 명백하게 다르게 지시하지 않는 한, 복수의 지시 대상을 갖는 실시 형태를 포함한다.
- [0089] 본 개시 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 명백히 달리 나타내지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 채택된다.
- [0090] 목록에 뒤따르는 어구, "~ 중 적어도 하나" 또는 "~ 중 하나 이상" 및 "~ 중 하나 이상을 포함한다"는 목록 내의 임의의 하나의 항목 및 목록 내의 둘 이상의 항목들의 임의의 조합을 지칭한다.
- [0091] 본 발명의 다양한 실시 형태 및 구현예가 개시되어 있다. 개시된 실시 형태는 제한이 아닌 예시의 목적을 위해 제공된다. 상기 기재된 구현예 및 기타 구현예는 하기의 청구범위의 범주 내에 속한다. 당업자는 본 발명이, 개시된 바와는 다른 실시 형태 및 구현예로 실시될 수 있음을 파악할 수 있을 것이다. 당업자라면, 전술된 실시 형태 및 구현예의 기본 원리로부터 벗어남이 없이 그러한 실시 형태 및 구현예의 상세 사항에 대해 많은 변경이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명은 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하고자 하는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 단지 예시의 목적으로 제시되고, 본 발명의 범주는 이하의 본 명세서에 개시된 청구범위로만 제한하고자 함을 이해하여야 한다. 또한, 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서 당업자에게 명백해질 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 하기의 청구범위에 의해서만 결정되어야 한다.

## 도면

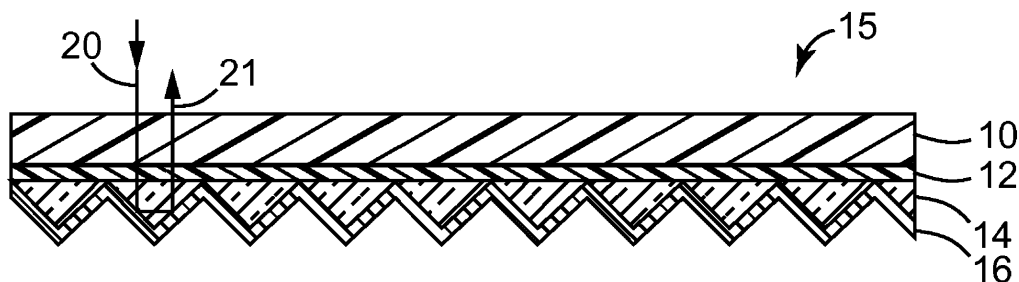
### 도면1



### 도면2



### 도면3



도면4

