



등록특허 10-2440987



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월06일
(11) 등록번호 10-2440987
(24) 등록일자 2022년09월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *B32B 7/12* (2019.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
C09J 7/20 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 175/04 (2013.01)
B32B 7/12 (2019.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7004914
- (22) 출원일자(국제) 2015년07월24일
심사청구일자 2020년06월10일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월22일
- (65) 공개번호 10-2017-0038005
- (43) 공개일자 2017년04월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/041981
- (87) 국제공개번호 WO 2016/018749
국제공개일자 2016년02월04일
- (30) 우선권주장
62/031,426 2014년07월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

WO2013019706 A2*
JP2014529753 A
JP2012521478 A
JP2010064448 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 10 항

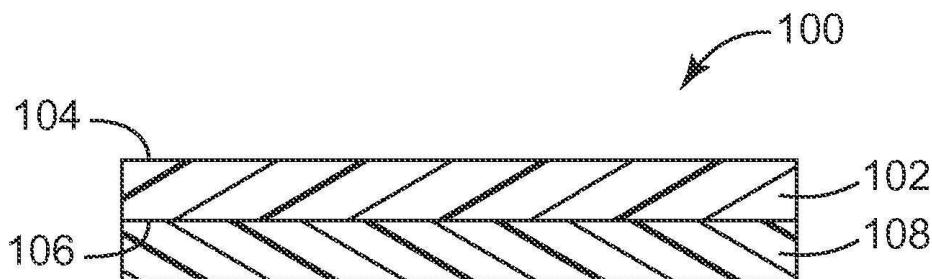
심사관 : 이홍재

(54) 발명의 명칭 열가소성 폴리우레탄 조성물, 그의 물품 및 방법

(57) 요약

개선된 열가소성 폴리우레탄 조성물, 물품 및 관련 방법이 본 명세서에 개시된다. 이러한 조성물은 경질 세그먼트 함량이 57 중량% 내지 80 중량% 범위인 지방족 열가소성 폴리우레탄을 포함한다. 경질 코트 조성물은 70 이상의 쇼어 D 경도를 갖고, 150% 이상의 25°C에서의 파단 신율 시험 결과를 나타낼 수 있다. 경질화될 때, 이러한 재료는 중간 온도에서 높은 정도의 신율 및 높은 경도 둘 모두를 나타내면서 장식용 및/또는 보호용 기능을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/664 (2013.01)

C08G 18/755 (2013.01)

C08G 18/758 (2013.01)

C09J 7/25 (2018.01)

(72) 발명자

군데일 제레미 피

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

라자마니 비제이

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

에가시라 켄

일본 141-8684 도쿄 시나가와쿠 기타시나가와
6-7-29

린 츠아 후이

타이완 10682 타이베이 섹션 2 둔화 사우쓰 로드
넘버 95 6에프

쿠오 쓰 소우

타이완 10682 타이베이 섹션 2 둔화 사우쓰 로드
넘버 95 6에프

명세서

청구범위

청구항 1

경질 세그먼트 함량이 57 중량% 내지 80 중량% 범위인 지방족 열가소성 폴리우레탄을 포함하며, 쇼어 D 경도가 70 이상이고, 25°C에서 파단 신율 시험 결과가 150% 이상인, 경질 코트 조성물로서,

상기 지방족 열가소성 폴리우레탄은 선형 중합체 사슬을 가지며,

상기 지방족 열가소성 폴리우레탄은 중량 평균 분자량이 100,000 g/몰 내지 800,000 g/몰 범위인, 경질 코트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 경질 세그먼트 함량이 62 중량% 내지 72 중량% 범위인, 경질 코트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 쇼어 D 경도가 80 이상인, 경질 코트 조성물.

청구항 4

서로 반대쪽에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 가지고 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 경질 코트 조성물을 포함하는 경질 코트 층; 및

제2 주 표면의 적어도 일부에 걸쳐서 연장되는 접착제 층

을 포함하는, 복합 필름.

청구항 5

제4항에 있어서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 폴리올과 지방족 아이소시아네이트의 반응 생성물인, 복합 필름.

청구항 6

제4항에 있어서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 0.7 내지 1.5 범위의 $\tan \delta$ 를 나타내는, 복합 필름.

청구항 7

제4항에 있어서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 실질적으로 단봉 분자량 분포(monomodal molecular weight distribution)를 가지며 2.0 내지 6.0 범위의 다분산 지수를 갖는, 복합 필름.

청구항 8

3차원 기재를 보호하는 방법으로서,

제4항의 복합 필름을 제공하는 단계; 및

복합 필름을 50°C 초과의 열성형 온도에서 3차원 기재 상에서 열성형하는 단계를 포함하며,

복합 필름은 열성형 온도에서 250% 이상의 파단 신율 시험 결과를 나타내는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 복합 필름을 열성형하는 단계는 복합 필름을 이중 진공 열성형하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 10

3차원 기재를 보호하는 방법으로서,

제7항의 복합 필름을 제공하는 단계; 및

복합 필름을 50°C 초과의 열성형 온도에서 3차원 기재 상에서 열성형하는 단계를 포함하며,

복합 필름은 열성형 온도에서 250% 이상의 과단 신율 시험 결과를 나타내는, 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

폴리우레탄 조성물, 이로부터 유도된 필름, 및 관련 방법이 제공된다. 더 구체적으로, 제공되는 폴리우레탄 조성물은 보호 및 장식용 필름 응용에 적합한 열가소성 폴리우레탄이다.

배경 기술

[0002]

폴리우레탄은 큰 상업적 및 산업적 중요성을 갖는 광범위한 부류의 중합체를 대표한다. 이러한 재료는 광범위한 물성을 갖도록 제형화될 수 있는 한편, 폴리우레탄은 그의 내마모성, 인성, 가요성, 내충격성, 인열 강도 및 내화학성에 대해서 잘 알려져 있다. 주요한 응용에는 필름, 코팅, 탄성중합체 및 폼(foam)이 포함된다. 필름 및 코팅은 환경적 풍화작용, 화학물질에의 노출, 열 및/또는 마모로부터 기재(substrate)를 보호하는 데 특히 유리할 수 있다. 또한, 폴리우레탄은 아주 투명하도록 공학적으로 제조될(engineered) 수 있고, 원한다면 장식 용 응용을 위해 그래픽 아트(graphic art)를 갖는 필름 및 코팅으로 형성될 수 있다.

[0003]

화학적으로, 폴리우레탄은 그의 특징적인 카르바메이트 (-NH-CO-O-) 연결에 의해 구별되고, 촉매의 존재와 함께 다작용성 아이소시아네이트와 다작용성 다이올 또는 더 일반적으로는 폴리올을 반응시킴으로써 일반적으로 제조된다. 두 가지 일반적인 유형의 폴리우레탄, 즉 열경화성 및 열가소성 유형이 존재한다. 열경화성 폴리우레탄은 공유 결합에 의해 고도로 가교결합된다. 열가소성 폴리우레탄은 자가-배열(self-ordering) 블록 구조를 갖는 선형 중합체 사슬을 특징으로 한다. 이러한 폴리우레탄은 일반적으로 비가교결합되지만, 약간은 가교결합될 수도 있다. 일반적으로, 열가소성 폴리우레탄의 블록 구조는 교대하는 "경질"(hard) 및 "연질"(soft) 세그먼트를 포함하고, 이들 세그먼트는 서로 말단에서 말단으로 공유 결합된다. 경질 세그먼트는 합쳐져서 결정질 영역을 형성하는데, 이는 주위 온도에서 물리적 가교결합처럼 작용하지만, 가열시 용융된 상태로 변환된다. 그 결과, 열가소성 폴리우레탄은 3차원 물품 상으로 열성형되는 데 아주 적합하며, 용이하게 재가공될 수 있다.

[0004]

폴리우레탄의 유리한 소정 응용은 경질 코트 응용에서의 그의 용도와 관련된다. 이에는, 예를 들어 가혹한 환경 조건으로부터 자동차 차량의 외장 표면을 보호하는 페인트 보호 필름 또는 페인트 대체 필름이 포함된다. 그러한 환경 조건에는 돌, 모래, 잔해(debris) 및 곤충으로부터의 충돌뿐만 아니라 일반적인 옥외 풍화작용이 포함되고, 이는 시간이 지남에 따라 자동차 외장을 실질적으로 열화시킬 수 있다. 폴리우레탄 복합 필름은 미국 특허 제5,405,675호 (사와카(Sawka) 등); 제5,468,532호 (호(Ho) 등); 제6,607,831호 (호); 제6,383,644호

(혹스(Fuchs)); 및 국제특허 공개 WO 2008/042883호 (호 등)에 이미 기재되어 있다.

발명의 내용

[0005] 경질 코트 응용에 관해서, 열경화성 및 열가소성 폴리우레탄 재료는 상충되는 이점 및 결점이 존재한다. 열가 소성 페인트 보호 필름은 최소한의 성능 요건을 충족시킬 수 있지만, 증가된 내열특성(stain resistance), 내화학성 및 자외광 (UV) 안정성으로부터 이득을 볼 것 같다. 열경화성 폴리우레탄은 일반적으로 높은 정도의 내열 특성, 내화학성 및 UV 저항성을 나타내지만, 다수의 코팅 단계를 필요로 하여 제조 원가를 올리고, 자동차 차량의 불규칙한 윤곽에 따라 신장되고 정합될 수 없게 하는 높은 필름 모듈러스(modulus)를 갖는다. 게다가, 높은 정도의 경도 및 신율 둘 모두를 동시에 달성하는 것은 종래 기술의 열가소성 폴리우레탄 재료에 의해 적절하게 다뤄지지 않았던 기술적인 문제이다.

[0006] 개선된 열가소성 폴리우레탄 조성물, 물품 및 관련 방법이 본 명세서에 개시된다. 이들 조성물은 기존의 경질 코트 조성물과 비교할 경우 놀랍게도 높은 내열특성, 내마모성, 내스크래치성, UV 저항성 및 유리 처리 화학물 질에 대한 저항성을 나타내는 한편, 또한 높은 수준의 경도에서 매우 높은 정도의 신율을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 재료의 가공성은 이들 재료가 보호 및 장식용 응용을 위한 이중 진공 열성형(종종, 진공 접촉 결합으로 지칭됨) 부품에 특히 적합하게 한다. 게다가, 이들 폴리우레탄은 더 연질인 반응성의 압출된 열가소성 폴리우레탄 코팅에 대해 뛰어난 접착력을 보여, 블랙아웃 필름(black out film)에서부터 이중 진공 열성형품에 이르기까지 다양한 가능성 있는 응용을 갖는 하이브리드 복합 필름 구조를 가능케 한다.

[0007] 일 태양에서, 경질 코트 조성물이 제공된다. 경질 코트 조성물은 경질 세그먼트 함량이 57 중량% 내지 80 중량% 범위인 지방족 열가소성 폴리우레탄을 포함하고, 이때 경질 코트 조성물은 쇼어(Shore) D 경도가 70 이상이고, 25°C에서의 파단 신율 시험 결과(Elongation at Break test result)가 150% 이상이다.

[0008] 다른 태양에서, 복합 필름이 제공되는데, 이 필름은 서로 반대쪽에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖고 전술한 경질 코트 조성물을 포함하는 경질 코트 층; 및 제2 주 표면의 적어도 일부에 걸쳐서 연장되는 접착제 층을 포함한다.

[0009] 또 다른 태양에서, 복합 필름을 기재에 적용하는 방법이 제공되는데, 이 방법은 경질 세그먼트 함량이 57 중량% 내지 80 중량% 범위이고 쇼어 D 경도가 70 이상이고 파단 신율 시험 결과가 150% 이상인 지방족 폴리우레탄 층을 포함하는 경질 코트 층을 형성하는 단계; 경질 코트 층의 주 표면에 걸쳐서 접착제 층을 배치하는 단계; 및 접착제 층을 기재에 접합하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1 내지 도 4는 다양한 실시 형태에 따른 복합 필름의 단면도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

정의

[0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,

[0013] "주위 조건"은 25°C의 온도 및 1 기압 (약 100 킬로파스칼)의 압력을 의미하고;

[0014] "촉매"는 화학 반응 속도를 증가시킬 수 있는 물질을 의미하고;

[0015] "다이올"은 정확히 두 개의 하이드록실 작용기를 갖는 화합물을 의미하고;

[0016] "다이아이소시아네이트"는 정확히 두 개의 아이소시아네이트 작용기를 갖는 화합물을 의미하고;

[0017] "경질화된다"는 조성물의 물리적 상태 및 화학적 상태를 변경하여 이 조성물이 유체 상태에서 덜 유체인 상태로 변환되도록 하는 것, 접착성 상태에서 비접착성 상태로 되는 것, 용해성 상태에서 불용성 상태로 되는 것, 화학 반응에서의 소비에 의해 중합성 재료의 양을 감소시키는 것, 또는 특정 분자량을 갖는 재료에서 더 높은 분자량을 갖는 재료로 되는 것을 의미하고;

[0018] "경질화성"은 경질화되는 것이 가능함을 의미하고;

[0019] "폴리아이소시아네이트"는 둘 이상의 아이소시아네이트 작용기를 갖는 화합물을 의미하고;

- [0020] "폴리올"은 둘 이상의 하이드록실 작용기를 갖는 화합물을 의미하고;
- [0021] "단쇄 다이올"은 중량 평균 분자량이 185 g/몰 이하인 다이올을 의미한다.
- [0022] 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용
- [0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은 소정의 상황 하에서 소정의 이점을 제공할 수 있는, 본 명세서에 기재된 실시 형태들을 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다른 실시 형태 또한 바람직할 수 있다. 더욱이, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 시사하지 않으며, 본 발명의 범주로부터 다른 실시 형태를 배제하고자 하는 것은 아니다.
- [0024] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수형 ("a," "an," 및 "the")은 그 문맥이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, 단수형의 구성요소에 대한 언급은 하나 이상의 구성요소와 당업자에게 공지된 균등물을 포함할 수 있다.
- [0025] 용어 "포함하다" 및 이의 변형은 이러한 용어들이 수반된 기술 내용에 나타내는 제한적인 의미를 갖지 않는다는 것을 알게 된다. 게다가, 단수형 용어, "적어도 하나"(at least one) 및 "하나 이상"(one or more)은 본 명세서에서 서로 바꾸어서 사용된다.
- [0026] 좌측, 우측, 전방, 후방, 상부, 하부, 측면, 상측, 하측, 수평, 수직 등과 같은 상대적인 용어가 본 명세서에서 사용될 수 있으며, 만일 그렇다면, 특정 도면에서 관찰된 조망으로부터 기인된다. 이를 용어는 단지 설명을 단순화하기 위하여 사용되지만 임의의 방식으로 본 발명의 범주를 제한하기 위한 것은 아니다. 도면은 반드시 축척대로 도시된 것은 아니다.
- [0027] 본 명세서 전체에 걸쳐 "일 실시 형태", "소정 실시 형태", "하나 이상의 실시 형태" 또는 "실시 형태"에 대한 언급은 그 실시 형태와 관련하여 기재된 특정 특징, 구조, 재료, 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나의 실시 형태에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐 "하나 이상의 실시 형태에서", "소정 실시 형태에서", "일 실시 형태에서" 또는 "실시 형태에서"와 같은 어구의 출현은 반드시 본 발명의 동일한 실시 형태를 언급하는 것은 아니다. 더욱이, 특정 특징, 구조, 재료 또는 특성은 하나 이상의 실시 형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.
- [0028] 필름 구조체
- [0029] 하나의 예시적인 실시 형태에 따른 복합 필름이 도 1에 예시되며, 이는 참조 번호 100으로 표시된다. 복합 필름(100)은 상부 표면(104) 및 하부 표면(106)을 갖는 경질 코트 층(102)을 포함한다. 복합 필름(100)은 경질 코트 층(102)의 하부 표면(106)에 걸쳐서 연장되는 베이스 층(108)을 추가로 포함한다. 선택적으로 그리고 도시된 바와 같이, 베이스 층(108) 및 경질 코트 층(102)은 이를 층(102, 108)이 본질적으로 전체 하부 표면(106)을 따라서 서로 직접 접촉하도록 서로 적층된다. 원한다면, 베이스 층(108)은 하부 표면(106)의 단지 일부를 따라서 경질 코트 층(102)과 접촉할 수 있다.
- [0030] 베이스 층(108)은 도 1에서 직선의 기하학적 구조를 갖는 것으로서 도시되어 있지만, 이는 임의의 다수의 상이한 구성(configuration)을 취할 수 있다. 예를 들어, 베이스 층(108)은 양의 곡률(curvature) 및/또는 음의 곡률의 영역을 포함하는 3차원의 윤곽을 가질 수 있다. 예시적인 베이스 층에는 시트, 장식용 물품, 그래픽, 금속성 증기 코트, 아크릴 컬러 코트 및 이들의 조합이 포함된다. 베이스 층(108)이 평평한 시트로서 형성된다 할지라도, 이는 이후 다이-커팅(die-cut), 열성형, 엠보싱, 또는 다르게는 그의 원래 형태와 상이한 형태로 형성될 수 있다. 여기에 도시되지는 않았지만, 접착제 또는 기계 장치를 사용하여 베이스 층(108)을 별도의 기재에 고정시킬 수 있다.
- [0031] 경질 코트 층(102)은 당면한 응용을 기준으로 임의의 적합한 두께로 제공될 수 있다. 전형적으로, 경질 코트 층(102)은 5 마이크로미터 내지 300 마이크로미터 범위의 두께를 갖는다. 자동차 차체 패널 상에 형성되는 보호용 필름에 대한 전형적인 전체 필름 두께는 50 마이크로미터 이상, 75 마이크로미터 이상 또는 100 마이크로미터 이상이다. 동일하거나 대안적인 실시 형태에서, 필름 두께는 1.27 밀리미터 이하, 1.1 밀리미터 이하 또는 1.0 밀리미터 이하이다.
- [0032] 도 2는 2개의 층 대신에 3개의 층을 갖는 다른 실시 형태에 따른 복합 필름(200)을 도시한다. 도 1의 실시 형태와 같이, 복합 필름(200)은 경질 코트 층(202)과, 경질 코트 층(202)의 하부 표면(206)을 따라 서로 접촉하는 베이스 층(208)을 포함한다. 베이스 층(208)은 상부 표면(210) 및 하부 표면(212)을 갖는다. 접착제 층(214)

이 베이스 층(208)의 하부 표면(212)에 접촉하고 이를 따라서 연장된다.

[0033] 도 3은 경질 코트 층(302)이 베이스 층(308) 상에 배치되고 이어서 접착제 층(314) 상에 배치되는, 또 다른 실시 형태에 따른 복합 필름(300)을 도시한다. 도시된 바와 같이, 접착제 층(314)은 하부 기재(316) 상에 배치된다. 그러나, 베이스 층(108, 208, 308)과 같이, 기재(316)의 크기 또는 형태에 대한 특별한 제한은 없다.

[0034] 도 4는 경질 코트 층이 고도로 충전되어 불투명한 "블랙아웃"(black out) 필름을 형성하는 또 다른 실시 형태에 따른 2층 복합 필름(400)을 도시한다. 그러한 필름은, 예를 들어 자동차 응용을 위한 페인트 대체 필름에 적합할 수 있다. 도시된 바와 같이, 복합 필름(400)은 접착제 층(414) 상으로 직접 코팅된 경질 코트 층(402)을 포함한다. 경질 코트 층(402)은 흑색 안료 또는 염료로 고도로 충전되어 필름 전체를 불투명하게 만든다는 점에서 상기에 기재된 것과 상이하다. 블랙아웃 필름 응용에서, 접착제 층(414)은 보통 감압 접착제 층이지만, 다른 접착제가 또한 가능할 수 있다.

[0035] 비록 상기 도면에 예시되지 않았지만, 노출된 접착제 층 표면 (예를 들어, 접착제 층(214, 414))을 갖는 복합 필름은 접착제 층 표면에 걸쳐서 연장되고 이와 접촉하는 이형 라이너(release liner)를 추가로 포함할 수 있다. 이형 라이너는 접착제 층이 경질 코트 층과 이형 라이너 사이에 개재하도록 접착제 층의 적어도 일부 상에 이형가능하게 접합된다. 이러한 구성은 접착제 층을 보호하고, 복합 필름의 취급을 용이하게 한다.

[0036] 하나 이상의 추가 층이 복합 필름의 주 표면 중 어느 하나에 코팅되거나 적층될 수 있다. 대안적으로, 하나 이상의 중간 층이 복합 필름에 존재하는 임의의 2개의 인접한 층들 사이에 개재될 수 있다. 그러한 층 또는 층들은 상기에 기재된 것과 유사할 수 있거나, 구조적으로 또는 화학적으로 구별될 수 있다. 구별되는 층에는, 예를 들어 상이한 중합체의 압출된 시트, 금속 증기 코팅, 인쇄된 그래픽, 입자 및 프라이머(primer)가 포함될 수 있고, 연속 또는 불연속일 수 있다. 예를 들어, 도 2에서, 타이(tie) 층이 베이스 층(208)과 접착제 층(214) 사이에 배치되어 2개의 층들 사이의 접착 품질을 개선시킬 수 있다.

[0037] 원한다면, 복합 필름(100, 200, 300)은 기재, 예컨대 차량용 차체 패널 상으로 적층될 수 있고, 이때 베이스 층(108, 208, 308)은 기재와 접촉하여 코팅된 물품을 제공한다. 대안적으로, 베이스 층(108, 208, 308)은 이 층이 이미 기재에 부착되거나 또는 다르게는 기재에 결합된 구성으로 제공될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기재는 3차원 윤곽을 갖는 중합체 기재이다. 유용한 기재에는, 예를 들어 자동차 차량에서 내장 구성요소의 형태를 갖는 사출 성형된 기재가 포함될 수 있다.

[0038] 하나 이상의 추가 층이 경질 코트 층(102, 202, 302, 402)의 외향 표면 상에 영구적으로 또는 일시적으로 배치될 수 있다. 예를 들어, 경질 코트 층은 그 자체가 다수의 경질 코트 층을 포함할 수 있다. 경질 코트 층(102, 202, 302)과 같이, 본 명세서에 기재된 임의의 다른 층은 염색되거나 착색되어 복합 필름의 외관을 변경시킬 수 있다.

[0039] 전술한 경질 코트 층, 베이스 층, 접착제 층 및 다른 추가적인 층들의 화학 조성과 관련된 더 상세한 내용이 하기에 기재된다.

경질 코트 조성물

[0041] 전형적으로, 복합 필름의 노출된 외측 표면 상에서, 경질 코트 층은 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 중합시킴으로써 합성되는 폴리우레탄 층으로 구성된다.

[0042] 폴리우레탄 합성에서 사용되는 폴리올에는, 예를 들어 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 및 이들의 조합이 포함된다. 적합한 폴리올의 예에는 바이엘 코포레이션(Bayer Corporation; 미국 웨슬베이니아주 피츠버그 소재)으로부터 상표명 데스모펜(DESMOPHEN)으로 구매가능한 재료가 포함된다. 폴리올은 폴리에스테르 폴리올 (예를 들어, 데스모펜 63 IA, 650A, 65 IA, 670A, 680, 110 및 1150); 폴리에테르 폴리올 (예를 들어, 데스모펜 550U, 1600U, 1900U 및 1950U); 또는 아크릴 폴리올 (예를 들어, 데모펜(DEMOPHEN) A160SN, A575 및 A450BA/A); 폴리카프로락톤 폴리올, 예를 들어 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.; 미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 상표명 톤(TONE)(예를 들어, 톤 200, 201, 230, 2221, 2224, 301, 305 및 310) 또는 솔베이(Solvay; 영국 체셔주 워링턴 소재)로부터 상표명 카파(CAPA)(예를 들어, 카파 2043, 2054, 2100, 2121, 2200, 2201, 2200A, 2200D, 2100A, 3031, 3091 및 3051)로 입수가능한 카프로락톤 폴리올; 폴리카르보네이트 폴리올 (예를 들어, 피카시안 폴리머스(Picassian Polymers)(미국 매사추세츠주 보스턴 소재)로부터 상표명 PC-1122, PC-1167 및 PC-1733 또는 바이엘 코포레이션으로부터 상표명 데스모펜 2020E로 입수가능한 폴리카르보네이트 폴리올); 및 이들의 조합일 수 있다.

- [0043] 상기의 것 중에서, 소정의 지방족 폴리올 화학종은 내용매성, 내열특성, 자가-치유 및 장기간에 걸쳐 자외광 및 가시광에 노출될 때의 내황변성을 비롯한 특히 유리한 특성을 제공하는 것으로 관찰되었다. 이러한 화학종에는 지방족 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리올레핀 폴리올과 함께 이들의 공중합체 및 혼합물이 포함된다.
- [0044] 폴리아이소시아네이트의 예에는 방향족 다이아이소시아네이트 (예를 들어, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트; 2,5-톨루엔 다이아이소시아네이트; 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트; m-페닐렌 다이아이소시아네이트; p-페닐렌 다이아이소시아네이트; 메틸렌 비스(o-클로로페닐 다이아이소시아네이트); 메틸렌다이페닐렌-4,4'-다이아이소시아네이트; 폴리카르보다이이미드-개질된 메틸렌다이페닐렌 다이아이소시아네이트; (4,4'-다이아이소시아나토-3,3',5,5'-테트라에틸) 다이페닐메탄; 4,4'-다이아이소시아나토-3,3'-다이메톡시바이페닐 (o-다이아니시딘 다이아이소시아네이트); 5-클로로-2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트; 및 1-클로로메틸-2,4-다이아이소시아나토벤젠), 방향족-지방족 다이아이소시아네이트 (예를 들어, m-자일릴렌 다이아이소시아네이트 및 테트라메틸-m-자일릴렌 다이아이소시아네이트); 지방족 다이아이소시아네이트 (예를 들어, 1,4-다이아이소시아나토부탄; 1,6-다이아이소시아나토헥산; 1,12-다이아이소시아나토도데칸; 및 2-메틸-1,5-다이아이소시아나토펜탄); 지환족 다이아이소시아네이트 (예를 들어, 메틸렌다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트; 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트 (아이소포론 다이아이소시아네이트); 2,2,4-트라이메틸헥실 다이아이소시아네이트; 및 사이클로헥실렌-1,4-다이아이소시아네이트), 2개의 아이소시아네이트 작용기에 의해 종결된 중합체 또는 올리고머 화합물 (예를 들어, 폴리옥시알킬렌, 폴리에스테르, 폴리부타다이에닐 등) (예를 들어, 톨루엔-2,4-다이아이소시아네이트-종결된 폴리프로필렌 옥사이드 글리콜의 다이우레탄); 바이엘 코포레이션 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)으로부터 상표명 몬두르(MONDUR) 또는 데스모두르(DESMODUR)로 구매 가능한 폴리아이소시아네이트 (예를 들어, 데스모두르 XP7100 및 데스모두르 3300), 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0045] 이들 중에서, 특히 유리한 폴리아이소시아네이트는 지방족 폴리아이소시아네이트를 포함한다. 지방족 폴리아이소시아네이트는 일반적으로 그의 방향족 상대 물질(counterpart)과 비교하여 우세한 내후성을 제공하는 것으로 관찰되었다. 특히 바람직한 화학종에는 다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트, 아이소포론 다이아이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소시아네이트와 함께 이들의 공중합체 및 혼합물이 포함된다.
- [0046] 바람직한 실시 형태에서, 열가소성 폴리우레탄은 실질적으로 가교결합되지 않는다. 이러한 경우, 일반적으로 상기의 폴리아이소시아네이트 및 폴리올은 각각 다이아이소시아네이트 및 다이올이고, 이들 성분의 각각은 2개의 작용기를 갖는다. 그러한 작용기는 긴 선형 중합체 사슬을 생성하고, 이는 폴리우레탄 재료가 승온에서 재가공될 수 있게 한다. 그럼에도 불구하고, 일부 경우에 적은 정도의 가교결합이 허용될 수 있다.
- [0047] 열가소성 폴리우레탄의 선형 중합체 사슬은 긴 저-극성의 "연질 세그먼트" 및 더 짧은 고-극성의 "경질 세그먼트"를 일반적으로 함유한다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트 및 경질 세그먼트는 아이소시아네이트, 단쇄다이올 및 장쇄 다이올을 포함하는 1-단계 반응으로 합성된다. 변환 시에, 아이소시아네이트 및 단쇄 다이올은 접합적으로 경질 세그먼트를 형성하는 한편, 장쇄 다이올은 단독으로 연질 세그먼트를 형성한다. 주위 조건에서, 경질 세그먼트는 폴리우레탄의 미세구조에서 결정질 또는 의사-결정질(pseudo-crystalline) 영역을 형성하며, 이는 그의 탄성의 원인이 된다. 연질 세그먼트는 폴리우레탄 재료의 손쉬운 신장을 가능하게 하는 연속 매트릭스를 제공한다. 연질 세그먼트 부분은 폴리우레탄 조성물의 대부분의 상일 수도 있거나 아닐 수도 있다.
- [0048] 장쇄 다이올은 중량 평균 분자량이 단쇄 다이올의 중량 평균 분자량보다 상당히 더 크다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어 장쇄 다이올은 중량 평균 분자량이 500 g/몰 이상, 600 g/몰 이상, 700 g/몰 이상, 800 g/몰 이상, 900 g/몰 이상 또는 950 g/몰 이상이다.
- [0049] 일부 실시 형태에서, 열가소성 폴리우레탄은, 열가소성 폴리우레탄의 전체 중량에 비해, 50 중량% 이상, 51 중량% 이상, 52 중량% 이상, 53 중량% 이상, 54 중량% 이상, 55 중량% 이상, 56 중량% 이상, 57 중량% 이상, 58 중량% 이상, 59 중량% 이상, 60 중량% 이상, 61 중량% 이상, 62 중량% 이상, 63 중량% 이상, 64 중량% 이상, 65 중량% 이상, 66 중량% 이상, 67 중량% 이상, 68 중량% 이상, 69 중량% 이상 또는 70 중량% 이상의 경질 세그먼트 함량을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 열가소성 폴리우레탄은, 열가소성 폴리우레탄의 전체 중량에 비해, 90 중량% 이하, 89 중량% 이하, 88 중량% 이하, 87 중량% 이하, 86 중량% 이하, 85 중량% 이하, 84 중량% 이하, 83 중량% 이하, 82 중량% 이하, 81 중량% 이하, 80 중량% 이하, 79 중량% 이하, 78 중량% 이하, 77 중량% 이하, 76 중량% 이하, 75 중량% 이하, 74 중량% 이하, 73 중량% 이하, 72 중량% 이하, 71 중량% 이하 또는 70 중량% 이하의 경질 세그먼트 함량을 갖는다.

- [0050] 경질 세그먼트 함량은 열가소성 폴리우레탄을 제조하는 데 사용되는 출발 재료의 상대적인 중량으로부터 계산될 수 있다. 본 명세서에 기재된 실시 형태에서, 경질 세그먼트 함량은 하기 수학식을 사용하여 결정된다:
- $$\text{경질 세그먼트 중량\%} = 100\% \times [(\text{단쇄 다이올} + \text{다이아이소시아네이트})\text{의 중량}] / [(\text{폴리올} + \text{다이아이소시아네이트})\text{의 중량}]$$
- [0051] 경질 세그먼트 중량% = $100\% \times [(\text{단쇄 다이올} + \text{다이아이소시아네이트})\text{의 중량}] / [(\text{폴리올} + \text{다이아이소시아네이트})\text{의 중량}]$
- [0052] 장쇄 및 단쇄 다이올의 상대적인 양은 원하는 경도에 따라 광범위한 범위에 걸쳐 달라질 수 있는 반면, 폴리올(모든 다이올을 포함함)에 대한 폴리아이소시아네이트의 상대적인 총량은 일반적으로 화학량론적 등가량이도록 선택된다. 일부 경우, 한 성분, 예컨대 폴리올을 과량으로 사용하여 다른 성분의 미반응 잔여물을 최소화하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0053] 폴리아이소시아네이트 화학종과 폴리올 화학종 사이의 중합 속도는 적합한 촉매의 도움에 의해 전형적으로 가속된다. 예시적인 실시 형태에서, 경질 코트 조성물은 다이부틸주석 다이라우레이트, 다이부틸주석 다이아세테이트, 제1주석 옥토에이트(stannous octoate), 트라이에틸렌 다이아민, 지르코늄 촉매 및 비스무스 촉매를 비롯한 매우 다양한 임의의 공지된 우레탄 촉매를 사용하여 제조된다.
- [0054] 중합 후 폴리우레탄의 전체 분자량은 열성형 응용을 위해 높은 강도 및 신율 특성을 제공하도록 충분히 높아야 하지만, 중합체의 용융 가공이 지나치게 복잡해질 만큼 높아서는 안 된다. 예시적인 실시 형태에서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 중량 평균 분자량이 100,000 g/몰 이상, 150,000 g/몰 이상, 200,000 g/몰 이상, 250,000 g/몰 이상, 300,000 g/몰 이상, 350,000 g/몰 이상 또는 400,000 g/몰 이상일 수 있다. 예시적인 실시 형태에서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 중량 평균 분자량이 800,000 g/몰 이하, 750,000 g/몰 이하, 700,000 g/몰 이하, 650,000 g/몰 이하 또는 600,000 g/몰 이하일 수 있다.
- [0055] 일부 실시 형태에서, 열가소성 폴리우레탄은 실질적으로 단봉 분자량 분포(monomodal molecular weight distribution)를 갖는다. 그러한 분포는, 예를 들어 미국 특허 제8,128,779호 (호 등)에 개시된 방법을 사용하여 달성될 수 있다. 중량 평균 분자량과 수 평균 분자량의 비로서 정의되는 폴리우레탄의 다분산 지수는 1.1 이상, 1.5 이상, 2.0 이상, 2.5 이상 또는 3.0 이상일 수 있다. 동일하거나 대안적인 실시 형태에 관해서, 폴리우레탄의 다분산 지수는 6.0 이하, 5.7 이하, 5.5 이상 또는 5.0 이상일 수 있다.
- [0056] 개시된 경질 코트 조성물이 긴 기간에 걸쳐 가혹한 환경 조건에 놓이게 될 때 표면 마감의 열화를 회피하거나 실질적으로 감소시키기에 충분한 경도를 나타내는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 자동차 페인트 보호 응용에 있어서, 경질 코트 조성물은 보호용 필름의 예상 수명 동안 돌, 모래, 도로의 잔해 및 곤충으로부터의 스크래치를 견디기에 충분히 경질이어야 한다. 예시적인 실시 형태에서, 경질 코트 조성물은 쇼어 D 경도가 70 이상, 71 이상, 72 이상, 73 이상, 74 이상, 75 이상, 76 이상, 77 이상, 78 이상, 79 이상, 80 이상, 81 이상, 82 이상, 83 이상, 84 이상, 85 이상, 86 이상, 87 이상, 88 이상, 89 이상, 90 이상, 91 이상, 92 이상, 93 이상, 94 이상 또는 95 이상이다.
- [0057] 경질 코트 조성물의 예시적인 실시 형태는 경질 코트 층이 3차원의 복잡한 곡률을 갖는 기재 상에서 신장되게 하는 기계적 특성을 갖는다. 마주칠 수 있는 상이한 기재의 다양성으로 인하여, 경질 코트 조성물은 과단되지 않으면서 상당한 거리에 걸쳐 균일하게 신장될 수 있는 것이 바람직할 수 있다. 25°C에서, 경질 코트 조성물은 140% 이상, 145% 이상, 150% 이상, 155% 이상, 160% 이상, 165% 이상, 170% 이상, 175% 이상, 180% 이상, 185% 이상, 190% 이상, 200% 이상, 205% 이상, 210% 이상, 215% 이상, 220% 이상, 225% 이상, 230% 이상, 235% 이상, 240% 이상, 245% 이상 또는 250% 이상의 과단 신율 시험 결과(그의 세부 사항은 하기 실시예에서 정의될 것임)를 선택적으로 갖는다.
- [0058] 제공된 경질 코트 조성물이 과단되지 않고 신장되는 능력은 고온에서 실질적으로 향상될 수 있다. 추가적으로, 항상 정도는 예상치 못한 것이었다. 열성형 온도에서 가공될 때, 예를 들어 제공된 경질 코트 조성물의 필름은 통상적인 경질 코트 필름보다 훨씬 더 큰 정도로 신장되는 것으로 관찰되었다. 50°C에서, 예를 들어 제공된 경질 코트 조성물은 160% 이상, 165% 이상, 170% 이상, 175% 이상, 180% 이상, 185% 이상, 190% 이상, 195% 이상, 200% 이상, 205% 이상, 210% 이상, 215% 이상, 220% 이상, 225% 이상, 235% 이상, 240% 이상, 245% 이상, 250% 이상, 260% 이상, 270% 이상, 280% 이상, 290% 이상, 300% 이상, 310% 이상, 320% 이상 또는 330% 이상의 과단 신율 시험 결과를 가질 수 있다.
- [0059] 동적 기계적 분석에서, $\tan \delta$ (또는 저장 모듈러스와 손실 모듈러스의 비, E''/E')는 주어진 중합체의 유리 전이 온도에서 사이클마다 열로서 소멸되는 변형 에너지의 양의 측정치이다. 일부 실시 형태에서, 제공된 경질 코트 조성물은 0.7 이상, 0.75 이상, 0.8 이상, 0.85 이상 또는 0.9 이상의 $\tan \delta$ 피크(peak)를 나타낸다.

동일하거나 대안적인 실시 형태에서, 제공된 경질 코트 조성물은 1.5 이하, 1.45 이하, 1.4 이하, 1.35 이하 또는 1.3 이하의 $\tan \delta$ 피크를 나타낸다.

[0060] 상기의 $\tan \delta$ 값을 갖는 폴리우레탄은 이중 진공 열성형 응용에서 뛰어난 성능을 갖지만, 낮은 복원력(memor y)을 나타낸다. 냉각 후 응력 상태에서 중합체 분자가 유지됨으로써 생기는 복원력은 경질 코트와 하부 층 또는 기재 사이의 접합부에 응력을 가한다면 열성형 응용에 바람직하지 않을 수 있다. 제공된 경질 코트 조성물은 주위 조건에서 유리질의 탄성 거동을 나타내며, 이는 상대적으로 낮은 $\tan \delta$ 를 특징으로 한다. 25°C에서, 예를 들어 $\tan \delta$ 는 0.4 미만, 0.35 미만, 0.3 미만, 0.25 미만 또는 0.20 미만일 수 있다.

[0061] 일부 실시 형태에서, 경질 코트 조성물 및 이와 관련된 복합 필름의 이중 진공 열성형은 25°C 이상, 35°C 이상, 40°C 이상, 50°C 이상 또는 60°C 이상의 온도에서 발생한다. 일부 실시 형태에서, 복합 필름의 이중 진공 열성형은 180°C 이하, 170°C 이하, 165°C 이하, 160°C 이하, 150°C 이하 또는 140°C 이하의 온도에서 발생한다.

[0062] 종종 3차원 오버레이 방법(Three-dimension Overlay Method, "TOM")으로도 지칭되는 이중 진공 열성형은 당업자에게 공지된 임의의 적합한 기기를 사용하여 수행될 수 있다. 그러한 기기에는 일본 소재의 퓨즈 배콤 포밍 컴퍼니(Fuse Vacuum Forming Company)에 의해 제조된 진공 성형기가 포함된다. 이중 진공 열성형의 추가의 태양은 미국 특히 출원 공개 제2011/10229681호 (사카모토(Sakamoto) 등)에 기재되어 있다.

베이스 층 조성물

[0064] 일부 실시 형태에서, 베이스 층(108)은 보호되어야 할 주어진 기재 상에서 신장될 수 있는 중합체, 예컨대 지방족 열가소성 폴리우레탄 또는 폴리비닐클로라이드로부터 제조된다.

접착제 조성물

[0066] 예시적인 실시 형태에서, 접착제 층은 주위 조건에서 통상 접착성이 감압 접착제이다. 적합한 감압 접착제는 폴리아크릴레이트, 합성 및 천연 고무, 폴리부타다이엔 및 공중합체 또는 폴리아이소프렌 및 공중합체에 기초할 수 있다. 폴리다이메틸실록산 및 폴리메틸페닐실록산과 같은 실리콘계 접착제가 또한 사용될 수 있다. 특히 바람직한 감압 접착제에는 폴리아크릴레이트계 접착제가 포함되며, 이는 높은 투명도, UV-안정성 및 내노화성과 같은 유리한 특성을 나타낼 수 있다. 보호용 필름 응용에 적합한 폴리아크릴레이트 접착제는, 예를 들어 미국 특히 제4,418,120호 (킬리(Kealy) 등); 제RE24,906호 (울리치(Ulrich)); 제4,619,867호 (샤보노(Charbonneau) 등); 제4,835,217호 (하스켓(Haskett) 등); 및 국제특허 공개 WO 87/00189호 (봉크(Bonk) 등)에 기재되어 있다.

[0067] 바람직하게는, 폴리아크릴레이트 감압 접착제는 C4-C12 알킬아크릴레이트 및 아크릴 산의 가교결합성 공중합체를 포함한다. 접착제는 가교결합제와 함께 또는 가교결합제 없이 사용될 수 있다. 유용한 가교결합 반응에는 화학적 가교결합 및 이온성 가교결합이 포함된다. 화학적 가교결합제에는 폴리아지리딘 및/또는 비스아미드가 포함될 수 있고, 이온성 가교결합제에는 알루미늄, 아연, 지르코늄 또는 이들의 혼합물의 금속 이온이 포함될 수 있다. 화학적 가교결합제와 이온성 가교결합제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리아크릴레이트 감압 접착제에는 로진 에스테르와 같은 접착부여제가 포함된다. 본 발명에 유용한 접착제는, 표면에 대한 접착제 접합의 품질을 과도하게 저하시키지 않는 양으로 제공되는 한, 가루 유리(ground glass), 이산화 티타늄, 실리카, 유리 비드(bead), 왁스, 접착부여제, 저분자량 열가소성 물질, 올리고머 화학종, 가소화제, 안료, 금속 플레이크 및 금속 분말과 같은 접착제도 포함할 수 있다.

[0068] 감압 접착제에 대한 대안으로서, 접착제 층(214)은 실온에서는 접착성이 아니지만 가열시 접착성이 되는 열 응용 접착제를 포함할 수 있다. 그러한 접착제에는 아크릴, 에틸렌 비닐 아세테이트, 및 폴리우레탄 재료가 포함된다.

제조 방법

[0070] 도 1 내지 도 4에 도시된 복합 필름의 제조는, 기재된 바와 같이, 2개 이상의 층 - 이들 층은 이어서 서로 결합됨 - 을 형성하는 단계를 포함한다. 복합 필름을 구성하는 층은 병렬로 또는 직렬로 제조될 수 있다.

[0071] 경질 코트 층은 구체적으로 본 기술 분야의 당업자에게 알려진 통상의 기술을 이용하여 형성될 수 있다. 그러한 기술에는, 예를 들어 기재 상 코팅 또는 압출이 포함된다. 당업자는 배치식 또는 연속식 기술 중 어느 하나를 사용하여 개시된 경질화성 조성물을 기재 상으로 코팅 또는 압출할 수 있다.

[0072] 바람직한 방법에서, 열가소성 폴리우레탄 층은 이를 압출 다이를 통해 승온에서 압출시킴으로써 형성된다. 열

가소성 폴리우레탄 층은 열가소성 폴리우레탄을 원하는 형태로 주조하거나 또는 다르게는 성형(예를 들어, 사출 성형)함으로써 또한 형성될 수 있다.

[0073] 원한다면, 경질 코트 층 및 하나 이상의 중간 층은 상승된 온도 및 압력에서 이들 층을 서로 적층시킴으로써 결합될 수 있다. 예를 들어, 경질 코트 층의 하나의 주 표면은 중간 층의 하나의 주 표면에 압력 하에 냉간 적층될 수 있는 한편, 적어도 경질 코트 층의 하나의 주 표면은 또는 경질 코트 층 및 중간 층 둘 모두는 2개의 층들 사이의 적절한 접합을 촉진할 만큼 충분히 높은 승온 하에 있다. "냉간 적층" 공정에서, 이들 층은 주위 온도 환경 근처에서 2개의 닌(nip) 표면들 사이에서 함께 적층된다(즉, 이들 층은 적층 공정 동안 의도적으로 가열된 환경에 놓이지 않는다).

[0074] 유리하게는, 냉각된 표면의 사용은 적층 공정으로부터 발생되는 층의 뒤틀림(warping)을 제거할 수 있거나, 또는 적어도 감소시키는 데 도움이 될 수 있다. 동시에, 폴리우레탄 층들 사이의 계면에서 접촉하는 주 표면은 닌 표면에 의해 가해지는 적층 압력에 의해 충분히 함께 접합될 만큼 충분히 오랫동안 승온으로 유지된다. 냉간 적층은 새롭게 압출된 경질 코트 층을 미리 형성된 중간 층 상으로 직접 적층시킴으로써 달성될 수 있지만, 경질 코트 조성물은 압출 공정으로부터의 상당한 열을 보유한다. 선택적으로, 중간 층은 캐리어 웨브(carrier web) 또는 라이너에 이형가능하게 접합되어 추가의 구조적 강도를 제공한다.

[0075] 대안적으로, 경질 코트 층은 열간 적층 공정을 사용하여 각각의 주 표면을 따라 중간 층에 접합될 수 있다. 이러한 공정에서, 층들의 초기 온도는 너무 낮아서 이를 사이에 적절한 접합을 지속시키지 못하고, 경질 코트 층 또는 중간 층 중 어느 하나 또는 둘 모두의 적어도 하나의 주 표면은 가열되고 가압되어 경질 코트 층과 중간 층 사이의 접합이 촉진된다. 전형적으로, 냉간 또는 열간 적층 공정 중 어느 하나를 사용하여 층들을 함께 접합하기 위한 최소 온도 및 압력은 각각 약 93°C 이상 및 약 10.3 N/cm² 이상이다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 주 표면을 접착제 층에 접합시키기 전에 압출된 경질 코트 층의 주 표면을(예를 들어, 공기 또는 질소를 사용하여) 코로나 처리하는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 처리는 경질 코트 층과 접착제 층 사이의 접착력을 개선시킬 수 있다.

[0077] 본 명세서에 기재된 경질 코트 조성물의 제조 및 가공과 관련된 추가의 상세 내용은 미국 특허 제8,128,779호(호 등)에 기재되어 있다.

[0078] 제공된 조성물, 이의 필름 및 방법은 실시 형태 A 내지 AP의 하기의 총망라되지 않은 일부 목록에 의해 추가로 예시될 수 있다.

[0079] A. 경질 세그먼트 함량이 1 중량%의 증가량으로 57 중량% 이상 내지 80 중량% 이하의 범위 및 이들 사이의 임의의 범위인 지방족 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 경질 코트 조성물로서, 경질 코트 조성물은 쇼어 D 경도가 70 이상이고, 25°C에서 과단 신을 시험 결과가 150% 이상이다.

[0080] B. 실시 형태 A의 경질 코트 조성물로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 경질 세그먼트 함량이 60% 내지 75% 범위이다.

[0081] C. 실시 형태 B의 경질 코트 조성물로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 경질 세그먼트 함량이 62% 내지 72% 범위이다.

[0082] D. 실시 형태 A 내지 실시 형태 C 중 어느 하나의 경질 코트 조성물로서, 경질 코트 조성물은 25°C에서의 과단 신을 시험 결과가 175% 이상이다.

[0083] E. 실시 형태 D의 경질 코트 조성물로서, 경질 코트 조성물은 25°C에서의 과단 신을 시험 결과가 200% 이상이다.

[0084] F. 실시 형태 A 내지 실시 형태 E 중 어느 하나의 경질 코트 조성물로서, 경질 코트 조성물은 쇼어 D 경도가 75 이상이다.

[0085] G. 실시 형태 F의 경질 코트 조성물로서, 경질 코트 조성물은 쇼어 D 경도가 80 이상이다.

[0086] H. 복합 필름으로서, 이는 서로 반대쪽에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 가지고 실시 형태 A 내지 실시 형태 G 중 어느 하나의 경질 코트 조성물을 포함하는 경질 코트 층; 및 제2 주 표면의 적어도 일부에 걸쳐서 연장되는 접착제 층을 포함한다.

[0087] I. 실시 형태 H의 복합 필름으로서, 접착제 층은 감압 접착제를 포함한다.

- [0088] J. 실시 형태 H의 복합 필름으로서, 접착제 층은 열 용융 접착제를 포함한다.
- [0089] K. 실시 형태 H 내지 실시 형태 J 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 폴리올과 지방족 아이소시아네이트의 반응 생성물이다.
- [0090] L. 실시 형태 K의 복합 필름으로서, 폴리올은 지방족 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리올레핀 폴리올, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0091] M. 실시 형태 K 또는 실시 형태 L의 복합 필름으로서, 지방족 아이소시아네이트는 다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트, 아이소포론 다이아이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0092] N. 실시 형태 H 내지 실시 형태 M 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 약 0.7 내지 1.5 범위의 $\tan \delta$ 를 나타낸다.
- [0093] O. 실시 형태 N의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 약 0.8 내지 1.4 범위의 $\tan \delta$ 를 나타낸다.
- [0094] P. 실시 형태 O의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 약 0.9 내지 1.3 범위의 $\tan \delta$ 를 나타낸다.
- [0095] Q. 실시 형태 H 내지 실시 형태 P 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 경질 코트 층은 두께가 5 마이크로미터 내지 300 마이크로미터 범위이다.
- [0096] R. 실시 형태 Q의 복합 필름으로서, 경질 코트 층은 두께가 10 마이크로미터 내지 200 마이크로미터 범위이다.
- [0097] S. 실시 형태 R의 복합 필름으로서, 경질 코트 층은 두께가 50 마이크로미터 내지 100 마이크로미터 범위이다.
- [0098] T. 실시 형태 H 내지 실시 형태 S 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 중량 평균 분자량이 100,000 g/몰 내지 800,000 g/몰 범위이다.
- [0099] U. 실시 형태 T의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 중량 평균 분자량이 300,000 g/몰 내지 700,000 g/몰 범위이다.
- [0100] V. 실시 형태 U의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 중량 평균 분자량이 400,000 g/몰 내지 600,000 g/몰 범위이다.
- [0101] W. 실시 형태 H 내지 실시 형태 V 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 실질적으로 단봉 분자량 분포를 갖고 2.0 내지 6.0의 다분산 지수를 갖는다.
- [0102] X. 실시 형태 W의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 다분산 지수가 2.5 내지 5.5 범위이다.
- [0103] Y. 실시 형태 X의 복합 필름으로서, 지방족 열가소성 폴리우레탄은 다분산 지수가 3.0 내지 5.0 범위이다.
- [0104] Z. 실시 형태 H 내지 실시 형태 Y 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 경질 코트 조성물은 하나 이상의 안료를 추가로 포함한다.
- [0105] AA. 실시 형태 H 내지 실시 형태 Z 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 제1 주 표면은 노출된다.
- [0106] AB. 실시 형태 H 내지 실시 형태 AA 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 복합 필름은 접착제 층의 적어도 일부에 배치되는 이형 라이너를 추가로 포함하고, 접착제 층은 경질 코트 층과 이형 라이너 사이에 개재된다.
- [0107] AC. 실시 형태 H 내지 실시 형태 AB 중 어느 하나의 복합 필름으로서, 복합 필름은 경질 코트 층과 접착제 층 사이에 개재된 중간 층을 추가로 포함한다.
- [0108] AD. 실시 형태 AC의 복합 필름으로서, 중간 층은 열가소성 중합체 층, 금속 증기 코트, 컬러 코트, 잉크 코트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0109] AE. 코팅된 물품으로서, 이는 기재와, 기재를 적어도 부분적으로 코팅하는 실시 형태 H 내지 실시 형태 AD 중 어느 하나에 따른 복합 필름을 포함한다.
- [0110] AF. 실시 형태 AE의 코팅된 물품으로서, 기재는 사출 성형품을 포함한다.

[0111] AG. 3차원 기재를 보호하는 방법으로서, 서로 반대쪽에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖고 1 중량%의 증가량으로 57 중량% 이상 내지 80 중량% 이하의 범위 및 이들 사이의 임의의 범위로 경질 세그먼트 함량을 갖는 지방족 폴리우레탄 층을 포함하는 경질 코트 층 - 여기서, 경질 코트 층은 쇼어 D 경도가 70 이상임 - 과; 제1 주 표면 상에 배치되는 베이스 층과; 제2 주 표면 상에 배치되는 접착제 층을 포함하는 복합 필름을 제공하는 단계; 및 복합 필름을 50°C 초과의 열성형 온도에서 3차원 기재 상에서 열성형하는 단계를 포함하며, 복합 필름은 열성형 온도에서 250% 이상의 파단 신율 시험 결과를 나타낸다.

[0112] AH. 실시 형태 AG의 방법으로서, 복합 필름은 열성형 온도에서 275% 이상의 파단 신율 시험 결과를 나타낸다.

[0113] AI. 실시 형태 AH의 방법으로서, 복합 필름은 열성형 온도에서 300% 이상의 파단 신율 시험 결과를 나타낸다.

[0114] AJ. 실시 형태 AG 내지 실시 형태 AI 중 어느 하나의 방법으로서, 경질 코트 조성물은 쇼어 D 경도가 75 이상이다.

[0115] AK. 실시 형태 AJ의 방법으로서, 경질 코트 조성물은 쇼어 D 경도가 80 이상이다.

[0116] AL. 실시 형태 AG 내지 실시 형태 AK 중 어느 하나의 방법으로서, 베이스 층은 열가소성 중합체 층, 금속 증기 코트, 컬러 코트, 잉크 코트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0117] AM. 실시 형태 AG 내지 실시 형태 AL 중 어느 하나의 방법으로서, 복합 필름을 열성형하는 단계는 복합 필름을 이중 진공 열성형하는 것을 포함한다.

[0118] AN. 실시 형태 AM의 방법으로서, 이중 진공 열성형은 25°C 내지 180°C의 범위의 온도에서 일어난다.

[0119] AO. 실시 형태 AN의 방법으로서, 이중 진공 열성형은 40°C 내지 160°C의 범위의 온도에서 일어난다.

[0120] AP. 실시 형태 AO의 방법으로서, 이중 진공 열성형은 60°C 내지 140°C의 범위의 온도에서 일어난다.

실시예

[0122] 시험 방법

[0123] 경도

[0124] 복합 필름의 경질 코트 층의 쇼어 D 경도는 ASTM D2240-05 시험 프로토콜에 따라 측정하였다.

[0125] 파단 인장 강도 및 파단 신율

[0126] 경질 코트 조성물의 인장 특성은 인스트론(INSTRON) 인장 시험기를 사용해 ASTM 시험 방법 D 882인 "얇은 플라스틱 시팅의 인장 특성"(Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting)에 기재된 절차를 사용하여 평가하였다. 파단 인장 강도 및 파단 신율 (%)을 측정하였다. 또한, 응력-변형률 곡선의 초기 선형 부분으로부터 영 계수(Young's Modulus)를 측정하였다. 시편은 폭이 2.54 cm이었고, 이를 1.27 cm 조(jaw) 분리와 함께 30.5 cm/min의 크로스헤드 속도에서 시험하였다. 하기의 5개의 상이한 온도에서 시험을 수행하여 열성형 조건을 시뮬레이션(simulate)하였다: 25°C, 50°C, 75°C, 100°C, 및 125°C.

[0127] 동적 기계적 열적 분석

[0128] 열가소성 필름의 탄성 모듈러스를 1 Hz (6.28 rad/sec)에서 레오메트릭스 솔리드 분석기(Rheometric's Solid Analyzer)(RSA II)를 사용하여 인장 상태에서 -50°C 내지 150°C에서 측정하였다. 전형적인 샘플의 얇은 스트립(strip; 6.865 mm 폭 × 22.8 mm 길이, 및 0.012 mm 내지 0.022 mm의 두께 범위)을 클램프에 장착하고 조였다. 미리 결정된 진폭 및 진동수를 얇은 필름 샘플에 가하고, 재료의 응력 응답을 측정하였다. E' (탄성 모듈러스) 및 E" (손실 모듈러스)를 측정하였다. 온도에 대한 E"/E'비 ($\tan \delta$ 로도 또한 불립), E' 및 E"를 얻었다. $\tan \delta$ 의 최대치에서 T_g 를 얻었다. 또한, T_m 을 기록하였다.

[0129] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 분자량/분포 분석

[0130] 일반적으로 ASTM D5296-11에 기재된 절차를 사용하여, 제조된 폴리우레탄 재료의 평균 분자량 및 분자량 분포를 얻었다. 사용한 기기는 독일 발트브론 휴렛-팩커드-스트라쎄 소재의 애질런트 테크놀로지스(Agilent Technologies)의 모델 1100이었다. 칼럼 세트는 2개의 조르디(Jordi) 겔 DVB 혼합 베드 (15 cm × 4.6 mm 내

경)이었고, 검출기는 시차 굴절기 지수(differential refractor index, DRI)이었다. 10 mL의 클로로폼을 대략 25 내지 30 mg의 샘플에 첨가하여 대략 0.25 내지 0.3% w/v의 농도의 용액을 제공하였다. 용액을 14시간 이상 동안 스월링(swirl)시킨 후, 0.2 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 사용하여 여과하였다. 30 마이크로리터를 주입하고, 용액을 분당 0.3 밀리리터로 수집하였다. 중량 평균 분자량을 다분산도와 함께 기록하였다.

[0131] 설시예 1

[0132] 동방향 회전 이축 압출기에서, 파트 A로서 폴리에스테르 폴리올 폼레즈(FOMREZ) 44, 1,4 부탄 다이올, 티누빈 (TINUVIN) 292, 티누빈 571, T12, 및 파트 B로서 데스모두르 'W'를 개별적으로 공급함으로써 폴리우레탄 조성물을 제조하였다. 압출기는 58-mm 동방향 회전 이축 압출기 (미국 코네티컷주 포카텍 소재의 다비스-스탠다드 (Davis-Standard)로부터 입수가능함)이었다. 압출기는 독립적으로 가열되는 13개의 배럴 구역을 가졌다. 진공 펌프를 압출기에 적용하였다. 배럴 온도, 다이 및 넥 투브 온도를 하기 표에 열거하였다. 66 cm 폭의 드롭 다이(drop die)를 이축 압출기의 출구 단부에 연결하였다.

압출 조건	
압출기 RPM (rpm):	135
구역 2:	193°C
구역 3:	193°C
구역 4:	193°C
구역 5:	188°C
구역 6:	182°C
구역 7:	177°C
구역 8:	160°C
구역 9:	160°C
구역 10:	150°C
구역 11:	150°C
구역 12:	150°C
구역 13:	150°C
넥 투브 온도:	163°C
다이 온도:	163°C

[0133]

[0134] 성분들의 상세한 중량%를 표 2에 요약하였다. 종합된 혼합물을 표준 드롭 다이를 사용하여 압출하고, 대략 20 마이크로미터의 두께 및 64 센티미터의 폭으로 폴리에스테르 필름 (50 마이크로미터의 배향된 폴리에스테르 필름) 상으로 캐스팅하였다. 용융된 커튼(curtain)을 고무 롤 및 금속 캐스팅 롤로 이루어진 닦으로 수직으로 캐스팅한 후 롤에 감았다. 폴리우레탄의 쇼어 D 경도는 60D이었다. 열 인장 및 신율 시험 및 동적 기계적 열적 분석(DMTA)을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 3에 기록하였다.

[0135]

[표 1]

재료

명칭	설명	공급처
1,4 부탄 다이올	사슬 연장제	미국 펜실베이니아주 뉴타운 스퀘어 소재의 아로코 케미칼(Arco Chemical)
카파 2100A	카프로락톤 폴리올 (분자량 = 1000)	벨기에 브뤼셀 소재의 솔베이 에스.에이.(Solvay S.A.)
데스모두로 W	비스(4- 아이소시아노토사이클로헥실) 페탄, 지방족 2 차 다이아이소시아네이트	미국 뉴저지주 위파니 소재의 바이엘 코포레이션
폼레즈 44-111	폴리에스테르 폴리올	미국 코네티컷주 미들베리 소재의 캠투라 코포레이션(Chemtura Corp.)
티누빈-292	장애 아민	독일 루드비히afen 소재의 바스프 에스이(BASF SE)
티누빈-571	UV 광 흡수제	독일 루드비히afen 소재의 바스프 에스이
T12	다이부틸 주석 다이라우레이트 촉매	미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠(Air Products)

[0136]

[0137]

[표 2]

재형 및 특성

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
파트 A					
카파 2100 (중량%)	0.00%	0.00%	62.60%	0.00%	0.00%
폼레즈-44-112 (중량%)	62.60%	70.70%	0.00%	57.80%	51.80%
1,4 부탄 다이올 (중량%)	27.20%	20.00%	27.20%	31.00%	36.00%
T12 (중량%)	0.20%	0.30%	0.20%	0.20%	0.20%
티누빈 292 (중량%)	4.00%	3.60%	4.00%	4.50%	5.00%
티누빈 571 (중량%)	6.00%	5.40%	6.00%	6.50%	7.00%
파트 B					
데스모두로 W (파트 A에 대한 중량%)	80.00%	100.00%	100.00%	110.00%	123.00%
특성					
NCO/OH 경화 비	1.04/1	1.04/1	1.04/1	1.04/1	1.04/1
경질 세그먼트 (중량%)	55.30%	63.60%	63.60%	67.14%	71.30%
쇼어 경도	65D	80D	80D	약 85D	약 90D
중량 평균 분자량	--	431,000	551,000	--	--
다분산도	--	3.48	4.38	--	--

[0138]

실시예 2 내지 실시예 5

[0140]

조성물을 상기의 표 2에 기재된 바와 같이 조절한 것을 제외하고는, 4개의 폴리우레탄 필름을 실시예 1에 기재된 바와 같이 압출하였다. 실시예 2 내지 실시예 5에서 폴리우레탄의 쇼어 D 경도는 각각 80D, 80D, 84D 및 90D이었다. 열, 인장, 신율 및 DMTA 특성을 측정하였고, 이는 표 3에 기록되어 있다.

[0141]

비교예 C1

[0142]

미국 특허 제6,607,831호 (호 등)의 표 2의 조성물 C의 성분들을 함께 철저하게 혼합하여 균일한 용액을 형성하였다. 이어서, 노치 바 코팅기를 사용하여 용액을 이형 코팅된 (실리콘) 폴리에스테르 필름 상에 약 76 마이크

로미터의 두께로 코팅하였다. 코팅된 조성물을 건조시키고 85°C의 오븐에서 2분 동안, 121°C의 오븐에서 2분 동안, 그리고 130°C의 오븐에서 2분 동안 부분적으로 경화시켜 약 12 마이크로미터의 두께를 갖는 건조 필름을 형성하였다. 부분적으로 경화된 필름에 남겨진 자유 아이소시아네이트 기의 양은 상기에 기재된 시험 방법에 따라 결정될 경우 63.7 중량%이었다. 이어서, 미국 특허 제6,607,831호의 표 2에 또한 기재된 조성물 B를 제조하고, 노치 바 코팅기를 사용하여 조성물의 C의 부분적으로 경화된 필름 상에 약 101 마이크로미터의 습윤 두께로 코팅하였다. 코팅된 조성물을 상기의 조성물 C에 대한 조건에 따라 건조시켜 약 20 마이크로미터의 건조된 필름 두께를 얻었다. 생성된 복합 필름은 시각적으로 투명하였고, 2개의 충들은 서로 잘 접합되었고, 표면 충 접착 시험(Surface Layer Adhesion Test)을 통과하였다. 열적 인장 및 신율 시험 및 DMTA를 수행하였고, 그 결과는 하기 표 3에 요약되어 있다.

[0143] 비교예 C2

83.78 g의 수계 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 분산액 (미국 노스캐롤라이나주 샤토 소재의 알베르딩크 볼레이 인크.(Alberdingk Boley Inc.)로부터 입수 가능한 알베르딩크 U933), 0.03 g의 pH 조절제 (미국 일리노이주 베팔로 그로브 소재의 앵거스 케미칼 컴퍼니(Angus Chemical Co.)로부터 AMP-95로서 입수 가능한 아미노메틸 프로판올), 0.19 g의 설포석시네이트 타입 음이온성 계면활성제 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수 가능한 트리톤(Triton) GR-7M), 8.47 g의 부틸 카르비톨 (이스트만 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)로부터 입수 가능함), 1.08 g의 2-에틸헥실 α-시아노-α, β'-다이페닐아크릴레이트 UV 광 흡수제, 및 0.45 g의 광 안정제 (아미노에테르 작용기를 기반으로 한 장애 아민 광 안정제)(티누빈 123, 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals))를 혼합함으로써 폴리우레탄 코팅 분산액을 제조하였다. 분산액을 탈이온 수로 희석하여 점도를 70 cP 내지 180 cP로 유지하였다. 코팅 직전에, 1.30%의 아지리딘 가교결합제 (네덜란드 발베이크 소재의 네오레진스 (DSM) 인크.(Neoresins (DSM) Inc.)로부터 입수한 네오크릴(NEOCRYL) CX-100)를 교반 하에 첨가하였다. 분산액을 약 50 마이크로미터의 두께로 폴리에스테르 캐리어 웨브 상으로 코팅하였다. 코팅된 분산액을 각각 약 0.5분 동안 별도의 오븐에서 순차적으로 건조 및 경화시켰다. 오븐 온도를 제1 오븐, 제2 오븐 및 제3 오븐에 대해 각각 121°C, 149°C 및 163°C로 설정하였다. 생성된 경질 코트 필름은 두께가 약 11 내지 12 마이크로미터였다. 열, 인장, 신율 및 DMTA 특성을 측정하였고, 이는 하기의 표 3에 기록되어 있다.

[0145] [표 3]

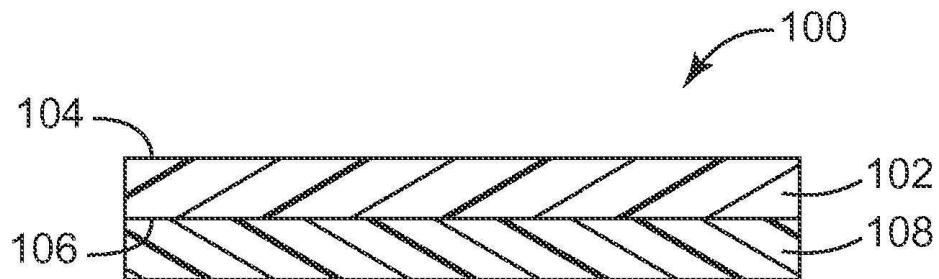
	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	비교 예 C1	비교 예 C2	
온도 단계 부록 기준 점 (DMTA)	25°C	420	237	232	210.8	251.5	96	161
	50°C	해당 없음	285	333	304.6	250.5	119	157
	75°C	해당 없음	426	440	390.5	352.8	106	169
	100°C	해당 없음	613	694	560	679.1	109	187
	125°C	해당 없음	880	913	1613	1435	102	219
기계 특성 측정 법 (DMTA)	T _g (°C)	53.4	62.6	62.4	65.9	72.6	94.9	132.2
	T _m (°C)	147.7	149.7	150.2	150.1	151.2	해당 없음	해당 없음
	tan δ 높이	0.62	0.98	1.04	1.14	1.24	0.52	0.51

[0146]

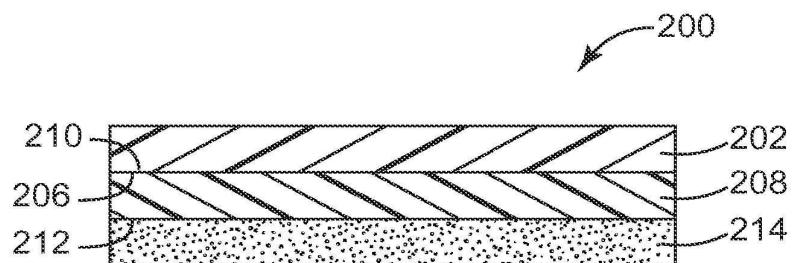
전술한 모든 특허 및 특허 출원은 이에 명시적으로 참고로 포함된다. 본 발명이 특정 실시 형태와 관련하여 기재되었더라도, 이들 실시 형태는 단지 본 발명의 원리 및 응용을 예시할 뿐임을 이해하여야 한다. 당업자는, 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서, 본 발명의 방법 및 장치에 다양한 변형 및 수정이 이루어질 수 있음을 알게 될 것이다. 따라서, 본 발명은 하기의 청구범위 및 그의 등가물의 범주 내에 있는 변경 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

도면

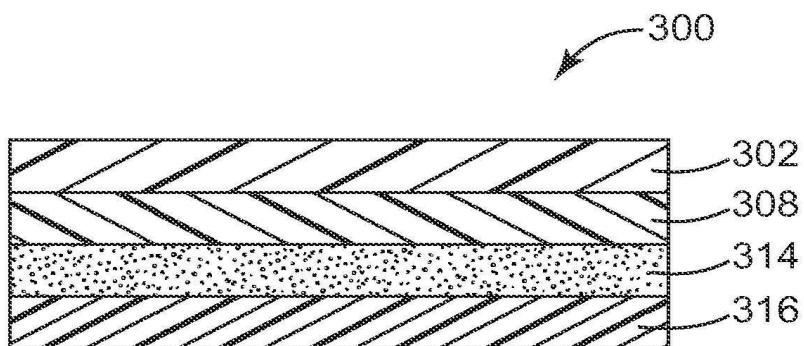
도면1



도면2



도면3



도면4

