



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월14일

(11) 등록번호 10-1512214

(24) 등록일자 2015년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/00 (2006.01) B29C 39/16 (2006.01)

B32B 7/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7023506

(22) 출원일자(국제) 2009년03월18일

심사청구일자 2013년12월27일

(85) 번역문제출일자 2010년10월21일

(65) 공개번호 10-2010-0127841

(43) 공개일자 2010년12월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/037470

(87) 국제공개번호 WO 2009/120548

국제공개일자 2009년10월01일

(30) 우선권주장

61/039,209 2008년03월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP08011274 A

KR1020010023011 A

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

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

(72) 발명자

존슨 마이클 에이

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

브랜드리스 프랭크 에이

캐나다 엔6에이 4티아이 온타리오 런던 옥스포드 스트리트 이스트 1840

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

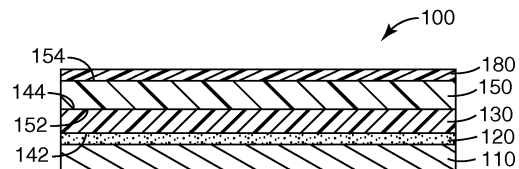
심사관 : 한성호

(54) 발명의 명칭 다층 물품과 그의 제조 및 사용 방법

(57) 요약

다층 물품은 열성형성 기재, 기층, 및 선택적 투명 보호 층을 포함한다. 페인트 필름 복합체의 제조 방법과, 그에 의해 제조된 형상화된 물품이 또한 개시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

닐슨 켄트 이

캐나다 엔6에이 4티아이 온타리오 런던 옥스포드
스트리트 이스트 1840

호 찰리 씨

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

명세서

청구범위

청구항 1

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;

열성형성 기재의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면을 가지며, 폴리우레탄 총 중량의 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트(segment)를 갖는 폴리우레탄을 포함하는 중합체 물질을 포함하고, 실질적으로 등방성인 기층(base layer)을 포함하며;

기층의 제1 주 표면은 열성형성 기재의 제2 주 표면에 영구적으로 부착되고 공유 결합된, 다층 물질.

청구항 2

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;

열성형성 기재의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면을 가지며, 폴리우레탄 총 중량의 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트를 갖는 폴리우레탄을 포함하는 중합체 물질을 포함하고, 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 기층을 포함하며;

기층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제1 및 제2 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이고, 기층의 제1 주 표면은 열성형성 기재의 제2 주 표면에 영구적으로 부착되고 공유 결합된, 다층 물질.

청구항 3

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;

열성형성 기재의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제1 중합체 물질을 포함하는 기층과;

기층의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 폴리우레탄 총 중량의 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트를 갖는 폴리우레탄을 포함하는 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 포함하며;

기층 및 투명 보호 층 중 적어도 하나는 실질적으로 등방성이고, 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하며, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명한, 다층 물질.

청구항 4

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;

열성형성 기재의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제1 중합체 물질을 포함하는 기층과;

기층의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 폴리우레탄 총 중량의 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트를 갖는 폴리우레탄을 포함하는 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 포함하며;

열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하고, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명하며;

i) 기층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제1 및 제2 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이거나,

ii) 투명 보호 층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제3 및 제4 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이거나, 또는

iii) i) 및 ii) 둘 모두인, 다층 물질.

청구항 5

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;

접착제 층과;

접착제 층에 의해 열성형성 기재의 제2 주 표면에 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제1 중합체 물질을 포함하는 기층과;

기층의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 폴리우레탄 총 중량의 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트를 갖는 폴리우레탄을 포함하는 제2 중합체 물질을 포함하고, 실질적으로 등방성인 투명 보호 층을 포함하며;

열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하고, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명한, 다층 물품.

청구항 6

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;

접착제 층과;

접착제 층에 의해 제2 주 표면에 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제1 중합체 물질을 포함하는 기층과;

기층의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 폴리우레탄 총 중량의 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트를 갖는 폴리우레탄을 포함하는 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 포함하며;

열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하고, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명하며;

i) 기층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제1 및 제2 성형 웹의 주 표면의 실질적인 역상이거나,

ii) 투명 보호 층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제3 및 제4 성형 웹의 주 표면의 실질적인 역상이거나, 또는

iii) i) 및 ii) 둘 모두인, 다층 물품.

청구항 7

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면 - 상기 제2 주 표면은 반응성 기를 포함함 - 을 갖는 열성형성 기재를 제공하는 단계와;

경화성 중합체 물질 전구체를 함유하며 반응성 기와 공유 결합에 의해 반응하는 경화성 조성물을 제2 주 표면 및 성형 웹과 접촉시켜 열성형성 기재와 성형 웹 사이에 배치되는 경화성 조성물의 롤링 बैं크(rolling bank)를 형성하는 단계와;

경화성 조성물의 적어도 일부분이 열성형성 기재와 성형 웹 사이에 샌드위치되게 하면서 열성형성 기재, 성형 웹 및 경화성 조성물의 각각의 적어도 일부분을 닢(nip)에 통과시켜 경화성 층 전구체를 제공하는 단계와;

경화성 층 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 중합체 물질을 포함하는 기층을 제공하는 단계를 포함하며;

열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하고, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명한, 다층 물품을 제조하는 방법.

청구항 8

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재를 제공하는 단계 - 기층은 열성형성 기재의 제2 주 표면에 부착되며, 제1 중합체 물질을 포함함 - 와;

경화성 중합체 물질 전구체를 함유하는 경화성 조성물을 기층 및 성형 웹과 접촉시켜 기층과 성형 웹 사이

에 배치되는 경화성 조성물의 롤링 बैं크를 형성하는 단계와;

경화성 조성물의 적어도 일부분이 기층과 성형 웹 사이에 샌드위치되게 하면서, 열성형성 기재, 기층, 성형 웹 및 경화성 조성물의 각각의 적어도 일부분을 닢에 통과시켜 경화성 층 전구체를 제공하는 단계와;

경화성 층 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 제공하는 단계를 포함하는, 다층 물품을 제조하는 방법.

청구항 9

제1 성형 웹과, 제1 성형 웹에 해제가능하게 부착되며 제1 중합체 물질을 포함하고 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 기층을 제공하는 단계와;

경화성 중합체 물질 전구체를 함유하는 경화성 조성물을 기층 및 제2 성형 웹과 접촉시켜 기층과 제2 성형 웹 사이에 배치되는 경화성 조성물의 롤링 बैं크를 형성하는 단계와;

경화성 조성물의 적어도 일부분이 기층과 제2 성형 웹 사이에 샌드위치되게 하면서, 제1 성형 웹, 기층, 제2 성형 웹 및 경화성 조성물의 각각의 적어도 일부분을 닢에 통과시켜 경화성 층 전구체를 제공하는 단계와;

경화성 층 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 제공하는 단계와;

제1 성형 웹을 기층으로부터 분리하는 단계와;

제1 접착제 층을 기층의 제1 주 표면 상에 배치하는 단계와;

제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재를 제공하는 단계와;

제1 접착제 층을 열성형성 기재의 제2 주 표면에 영구적으로 부착시키는 단계를 포함하는, 다층 물품을 제조하는 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 제1 중합체 물질 및 제2 중합체 물질 중 적어도 하나는 폴리우레탄을 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 폴리우레탄은 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트를 갖는 방법.

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

발명의 설명

배경 기술

- [0001] 제조된 물품의 표면을 장식하여 이 제품에 있어서 미적으로 기분 좋은 외관을 생성하는 것이 일반적인 관행이다. 전통적으로 이것은 전형적으로 페인트로부터 증발되어 물품의 표면을 장식하는 균일한 필름의 형태로 고형물을 뒤에 남기는 용매를 포함하는 액상 페인트 및 클리어 코트의 사용을 통하여 달성되었다.
- [0002] 전통적인 차량 조립 방법은 전형적으로 가시적인 차량 부품들을 도색하고/하거나 코팅하여 보호적인 그리고 미적이고 매력적인 외부 표면을 제공하는 스프레이 도색 단계를 포함한다. 그러나, 스프레이 도색 공정은 시간이 걸리며, 일반적으로 특수 취급 및/또는 환경 쟁점을 나타내는 휘발성 유기 용매를 포함한다.
- [0003] 운송 산업에서는 당업계에서 "페인트 필름" 및 "페인트 보호 필름"으로 공지된 장식 필름의 개발 및 사용을 통하여 차량 조립 공장에서 용매를 감소시키려고 노력하였다. 페인트 필름 배후의 원래의 아이디어는 단순히 라이너 상에 코팅되고 건조되는 통상적인 페인트를 이용하는 것이었다. 이어서 라이너는 페인트 필름으로부터 해제가능하게 제거되는데, 상기 페인트 필름은 그 후 예를 들어 3차원적으로 형상화된 차체 부품에 적용된다. 페인트의 외양을 개선하기 위하여, 투명 클리어 코트(clear coat) (대개 클리어 코트로 공지됨)는 유색 페인트(colored paint) (대개 베이스 코트(base coat)로 공지됨) 상에 도포되는 것으로 공지되어 있다. 이와 유사하게, 페인트 필름은 컬러 층 상에 배치된 투명 클리어 층을 가질 수 있다. 페인트 보호 필름은 전형적으로 접착제 층과 조합된 투명 클리어 층을 갖는다.
- [0004] 그러나, 고품질 적용 (예를 들어, 구김(wrinkle) 및/또는 주름(pucker)이 없음)의 달성은 특히 크게 또는 심하게 굴곡진 표면에 적용될 경우 페인트 필름 및 페인트 보호 필름에서 심각한 관심 사항인 채로 남아있다.
- [0005] 페인트 필름 및 페인트 보호 필름의 제조에 사용되는 2가지 주된 기술, 즉, (1) 용액 캐스팅(solution-casting) 및 (2) 압출이 있다. 전형적으로 이들 방법 각각은 용매 증발 (용액 캐스팅) 또는 중합체 용융 (압출)을 위하여 승온 (120℃ 내지 250℃ 또는 그 이상)의 사용을 필요로 한다. 그러한 온도는 페인트 필름의 색상 및 기타 외양 특성의 변경을 열적으로 유도하는 경향이 있어서, 색상 및 외양의 매칭이 성취되기 어려워지게 한다.
- [0006] 고풍택 및 높은 이미지 선명성이 자동차 피니시(finish)에 있어서의 가장 일반적인 필요 조건들 중에 있다. 용매 기재 페인트 및 클리어 코트는 전형적으로 허용가능한 외양이 가능한 반면, 압출된 플라스틱 필름은 바람직한 풍부한 '속광(wet-look)'의 성취가 잘 안된다.
- [0007] 페인트 필름 또는 페인트 보호 필름이 3차원 형상화 차량 부품들에 적용될 경우, 예를 들어 적용 동안 완성된 차체 부품들이 미적으로, 그리고 가능하게는 기능적으로 부적당해지도록 하는 페인트 필름의 신장, 구겨짐 및/또는 주름잡힘과 같은 문제에 직면할 수 있다. 이들 문제는 (예를 들어, 압출 동안) 필름의 분자 배향에 의해 더욱 더 나빠지게 될 수 있어서 필름의 신장성이 필름 배향에 따라 달라지게 된다.

발명의 내용

- [0008] 일 태양에서, 본 발명은

- [0009] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;
- [0010] 열성형성 기재의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면을 가지며, 중합체 물질을 포함하고 사실상 등방성인 기층(base layer)을 포함하며; 기층의 제1 주 표면은 열성형성 기재의 제2 주 표면에 영구적으로 부착되어 공유 결합된, 다층 물품을 제공한다.
- [0011] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0012] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;
- [0013] 열성형성 기재의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면을 가지며, 중합체 물질을 포함하고, 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 기층을 포함하며; 기층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제1 및 제2 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이고, 기층의 제1 주 표면은 열성형성 기재의 제2 주 표면에 영구적으로 부착되어 공유 결합된, 다층 물품을 제공한다.
- [0014] 소정 실시 형태에서, 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하며, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명하다. 소정 실시 형태에서, 중합체 물질은 실리콘, 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정 실시 형태에서, 중합체 물질은 폴리우레탄을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 폴리우레탄은 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트(segment)를 갖는다. 소정 실시 형태에서, 다층 물품은 기층의 제2 주 표면에 해제가능하게 부착되어 접촉하는 라이너를 추가로 포함한다.
- [0015] 소정 실시 형태에서, 다층 물품은 투명 보호 층을 추가로 포함하며, 투명 보호 층은 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는다. 소정 실시 형태에서, 다층 물품은 투명 보호 층의 제2 주 표면에 해제가능하게 부착되어 접촉하는 라이너를 추가로 포함한다.
- [0016] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0017] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;
- [0018] 열성형성 기재의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제1 중합체 물질을 포함하는 기층과;
- [0019] 기층의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 포함하며;
- [0020] 기층 및 투명 보호 층 중 적어도 하나는 사실상 등방성이고, 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하며, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명한, 다층 물품을 제공한다.
- [0021] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0022] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;
- [0023] 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제1 중합체 물질을 포함하는 기층과;
- [0024] 기층의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 포함하며;
- [0025] 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하고, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명하며;
- [0026] i) 기층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제1 및 제2 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이거나,
- [0027] ii) 투명 보호 층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제3 및 제4 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이거나, 또는
- [0028] iii) i) 및 ii) 둘 모두인, 다층 물품을 제공한다.
- [0029] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0030] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;

- [0031] 접착제 층과;
- [0032] 접착제 층에 의해 열성형성 기재의 제2 주 표면에 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제1 중합체 물질을 포함하는 기층과;
- [0033] 기층의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제2 중합체 물질을 포함하고, 사실상 등방성인 투명 보호 층을 포함하며;
- [0034] 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하고, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명한, 다층 물품을 제공한다.
- [0035] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0036] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재와;
- [0037] 접착제 층과;
- [0038] 접착제 층에 의해 제2 주 표면에 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제1 중합체 물질을 포함하는 기층과;
- [0039] 기층의 제2 주 표면에 접촉하여 영구적으로 부착된 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 가지며, 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 포함하며;
- [0040] 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하고, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명하며;
- [0041] i) 기층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제1 및 제2 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이거나,
- [0042] ii) 투명 보호 층의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 개개의 상응하는 제3 및 제4 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이거나, 또는
- [0043] iii) i) 및 ii) 둘 모두인, 다층 물품을 제공한다.
- [0044] 소정 실시 형태에서, 기층의 제2 주 표면은 표면 형상 회복성을 나타낸다. 소정 실시 형태에서, 투명 보호 층의 제2 주 표면은 표면 형상 회복성을 나타낸다. 소정 실시 형태에서, 제2 중합체 물질은 실리콘, 폴리에테르, 아크릴, 폴리우레탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정 실시 형태에서, 제2 중합체 물질은 폴리우레탄을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 폴리우레탄은 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트를 갖는다. 소정 실시 형태에서, 다층 물품은 열성형성 기재의 제1 주 표면 상에 배치된 접착제 백사이즈(backsize)를 추가로 포함한다. 소정 실시 형태에서, 다층 물품은 기층의 제2 주 표면에 해제가능하게 부착되어 접촉하는 라이너를 추가로 포함한다. 소정 실시 형태에서, 다층 물품은 투명 보호 층의 제2 주 표면에 해제가능하게 부착되어 접촉하는 라이너를 추가로 포함한다.
- [0045] 유리하게는, 본 발명에 따른 다층 물품은 거의 없거나 전혀 없는 휘발성 유기 용매 내용물 (예를 들어, 사실상 또는 본질적으로 용매가 없는 및/또는 필름 두께와 관련하여 본질적으로 어떠한 용매 구배(solvent gradient)도 갖지 않는 다층 물품으로 이어짐), 길이 및 폭과 관련하여 사실상 동일한 기계적 특성, 매우 낮은 가시적 결함률(defect rate), 고광택 및 우수한 선명성(distinctness of image) (예를 들어, 속광), 및 페인트 필름 외양을 손상시키지 않고서도 다층 물품을 형상화된 부품으로 성형하는 능력과 같은, 그러나 이에 한정되지 않는, 하나 이상의 유용한 물리적 및 미적 특성을 일반적으로 갖는다.
- [0046] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명에 따른 다층 물품을 열성형하는 단계를 포함하는, 다층 물품을 사용하는 방법을 제공한다.
- [0047] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명에 따른 다층 물품을 사출 클래딩(injection cladding)하는 단계를 포함하는, 다층 물품을 사용하는 방법을 제공한다.
- [0048] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명에 따른 다층 물품을 소정의 형상으로 성형하는 단계를 포함하는, 형상화된 물품을 성형하는 방법을 제공한다. 소정 실시 형태에서, 소정의 형상은 차체 부품에, 차량 트림(trim)에 또는 기기 하우징의 적어도 일부분에 상응한다. 소정 실시 형태에서, 소정의 형상은 차체 부품 또는 차량 트림에 상응한다. 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명에 따른 형상화된 물품의 성형 방법에 의해 성형된 형상화된 물품을

제공한다.

- [0049] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0050] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면 - 상기 제2 주 표면은 반응성 기를 포함함 - 을 갖는 열성형성 기재를 제공하는 단계와;
- [0051] 경화성 중합체 물질 전구체를 함유하며 반응성 기와 공유 결합에 의해 반응하는 경화성 조성물을 제2 주 표면 및 성형 웹과 접촉시켜 열성형성 기재와 성형 웹 사이에 배치되는 경화성 조성물의 롤링 बैं크(rolling bank)를 형성하는 단계와;
- [0052] 경화성 조성물의 적어도 일부분이 열성형성 기재와 성형 웹 사이에 샌드위치되게 하면서 열성형성 기재, 성형 웹 및 경화성 조성물의 각각의 적어도 일부분을 닢(nip)에 통과시켜 경화성 층 전구체를 제공하는 단계와;
- [0053] 경화성 층 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 중합체 물질을 포함하는 기층을 제공하는 단계를 포함하며;
- [0054] 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하고, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명한, 다층 물품을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0055] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0056] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재를 제공하는 단계 - 기층은 열성형성 기재의 제2 주 표면에 부착되며, 제1 중합체 물질을 포함함 - 와;
- [0057] 경화성 중합체 물질 전구체를 함유하는 경화성 조성물을 기층 및 성형 웹과 접촉시켜 기층과 성형 웹 사이에 배치되는 경화성 조성물의 롤링 बैं크를 형성하는 단계와;
- [0058] 경화성 조성물의 적어도 일부분이 기층과 성형 웹 사이에 샌드위치되게 하면서, 열성형성 기재, 기층, 성형 웹 및 경화성 조성물의 각각의 적어도 일부분을 닢에 통과시켜 경화성 층 전구체를 제공하는 단계와; 경화성 층 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 제공하는 단계를 포함하는, 다층 물품을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0059] 소정 실시 형태에서, 본 방법은 열성형성 기재의 접착제 층을 기층의 제1 주 표면 상에 배치하는 단계를 추가로 포함한다. 소정 실시 형태에서, 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하며, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명하다.
- [0060] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0061] 제1 성형 웹과, 제1 성형 웹에 해제가능하게 부착되며 제1 중합체 물질을 포함하고 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 기층을 제공하는 단계와;
- [0062] 경화성 중합체 물질 전구체를 함유하는 경화성 조성물을 기층 및 제2 성형 웹과 접촉시켜 기층과 제2 성형 웹 사이에 배치되는 경화성 조성물의 롤링 बैं크를 형성하는 단계와;
- [0063] 경화성 조성물의 적어도 일부분이 기층과 제2 성형 웹 사이에 샌드위치되게 하면서, 제1 성형 웹, 기층, 제2 성형 웹 및 경화성 조성물의 각각의 적어도 일부분을 닢에 통과시켜 경화성 층 전구체를 제공하는 단계와;
- [0064] 경화성 층 전구체를 적어도 부분적으로 경화시켜 제2 중합체 물질을 포함하는 투명 보호 층을 제공하는 단계와;
- [0065] 제1 성형 웹을 기층으로부터 분리하는 단계와;
- [0066] 제1 접착제 층을 기층의 제1 주 표면 상에 배치하는 단계와;
- [0067] 제1 주 표면 및 제1 주 표면 반대쪽의 제2 주 표면을 갖는 열성형성 기재를 제공하는 단계와;
- [0068] 제1 접착제 층을 열성형성 기재의 제2 주 표면에 영구적으로 부착시키는 단계를 포함하는, 다층 물품을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0069] 소정 실시 형태에서, 열성형성 기재 및 기층 중 적어도 하나는 착색제를 포함하며, 기층과 열성형성 기재의 조합물은 불투명하거나 반투명하다. 소정 실시 형태에서, 본 방법은 제2 접착제 층을 열성형성 기재의 제1 주 표면 상에 배치하는 단계를 추가로 포함한다. 소정 실시 형태에서, 제1 중합체 물질 및 제2 중합체 물질 중 적어도 하나는 실리콘, 폴리에테르, 아크릴, 폴리우레탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정 실시 형태에서, 제1 중합체 물질 및 제2 중합체 물질 중 적어도 하나는 폴리우레탄을 포함한다. 소정 실시 형

태에서, 폴리우레탄은 35 내지 65 중량%의 양의 경성 세그먼트를 갖는다.

- [0070] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명에 따른 다층 물품의 제조 방법에 따라 제조된 다층 물품을 제공한다.
- [0071] 유리하게는, 본 발명에 따른 다층 물품의 제조 방법은 낮은 코팅 결함률을 가지며, 휘발성 유기 용매를 거의 사용하지 않거나 또는 전혀 사용하지 않고서 실시될 수 있으며, 용매의 단일 코팅 패스(coating pass)에서 성취될 수 없는 두께의 필름의 제조에 적합하며, 이방성의 기계적 특성을 갖는 필름을 생성하는 것이 쉽다. 그리고, 본 발명에 따른 다층 물품의 제조 방법은 특수 효과(예를 들어, 금속 박편(flake) 효과, 진주 광택 효과)의 안료-함유 다층 물품의 제조에 유용하다.
- [0072] 하기 정의가 본 명세서 및 특허청구범위 전체에 걸쳐 적용된다.
- [0073] "피착물"은 부착되는 물체를 말한다.
- [0074] "사실상 등방성"은 적어도 하나의 기계적 특성이 길이 방향 및 폭 방향을 따라 변하지 않거나 또는 단지 약간 변하는 것을 의미하며, 또한 두께 방향을 가로질러서 유기 용매 구배가 없음을 의미한다. 따라서, 압출된 중합체 층은 중합체 층의 적어도 하나의 기계적 특성이 그의 폭을 따라 측정된 동일한 기계적 특성과 비교하여 그의 길이를 따라 측정할 때 상이하게 될 때 사실상 등방성이 아닌 것으로 간주된다. 부가적으로, 용매-캐스팅된(solvent-cast) 중합체 층은 중합체 층이 그의 두께를 가로질러 유기 용매 농도 구배를 가질 때 사실상 등방성이 아닌 것으로 간주된다. 그러한 농도 구배는 일반적으로 중합체 층이 용매 캐스팅되었음을 나타낸다.
- [0075] "본질적으로 등방성인"이라는 것은 길이 및 폭과 관련하여 동일한 기계적 특성을 가지며, 두께와 관련하여 유기 용매 구배를 갖지 않음을 의미한다.
- [0076] "사실상 용매가 없는"이라는 것은 0.5 중량% 이하의 휘발성 유기 용매를 포함함을 의미한다.
- [0077] "본질적으로 용매가 없는"이라는 것은 0.3 중량% 이하의 휘발성 유기 용매를 포함함을 의미한다.
- [0078] "성형 웹"(forming web)는 기층 또는 투명 보호 층의 상응하는 주 표면이 제거가능하게 또는 영구적으로 형성된 주 표면을 갖는 필름, 층, 벨트 또는 기타 웹 형상 기재를 말한다.
- [0079] "층"은 달리 특정되지 않으면 단일 층(unitary layer)을 말한다.
- [0080] "1부분 우레탄" 및 "2부분 우레탄"은 폴리우레탄을 형성하도록 반응하는 경화성 수지류를 말한다.
- [0081] 2개의 피착물과 관련하여 "영구적으로 부착되다"라는 것은 접착제 층에 대하여 또는 두 피착물 중 어느 하나에 대하여 유의한 물리적 손상(예를 들어, 접착제 층 또는 두 피착물 중 어느 하나에 인열 또는 갈라짐)을 야기하지 않고서는 기계적으로 분리가능하지 않음을 의미한다.
- [0082] "폴리우레탄"은 골격 중에 $-OC(=O)NH-$ 및/또는 $-HNC(=O)NH-$ 기를 갖는 반복 서브유닛을 갖는 중합체를 말한다.
- [0083] "열성형성"은 열성형이 가능함을 의미한다.
- [0084] "열성형"은 전형적으로 유기 중합체 물질을 포함하는 재료의 시트 또는 필름이 성형 온도로 가열되고 이어서 온도 조절된 단일 표면 주형 위에 또는 그 내부로 신장되는 공정을 말한다. 시트는 냉각될 때까지 주형 표면에 대하여 유지된다. 이어서, 성형된 부분은 시트 또는 필름으로부터 트리밍(trim)된다.
- [0085] "휘발성 유기 용매"는 1기압(101.3 kPa)의 압력에서 초기 비점이 250°C 이하인 임의의 유기 용매를 말한다.
- [0086] 본 발명의 다른 목적 및 이점이 하기 도면, 수반되는 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 첨부된 특허청구범위로부터 더욱 명백해지게 될 것이며, 도면에서 유사 숫자는 유사 부분들을 말한다.

도면의 간단한 설명

- [0087] 도 1은 본 발명에 따른 예시적 다층 물품의 측면도.
- 도 2는 본 발명에 따른 예시적 다층 물품의 측면도.
- 도 3은 본 발명에 따른 열성형된 예시적 다층 물품의 측면도.
- 도 4는 차체 부품 및 차량 트림으로 형상화된 본 발명에 따른 다층 물품을 나타내는 자동차의 사시도.
- 도 5는 본 발명에 따른 다층 물품의 예시적 성형 방법을 도시한 개략적인 측면 사시도.

본 발명은 다양한 변형 및 대안적인 형태로 용이하게 개조될 수 있으며, 도면에 예로서 예시된 그의 구체예가 더욱 상세히 설명될 것이다. 그러나, 본 발명을 기술되는 특정 실시예로 제한하려는 것이 아님을 이해하여야 한다. 오히려, 본 발명은 본 발명의 사상 및 범주 내에 포함되는 모든 변형, 등가물 및 대안을 포함하고자 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0088] 본 발명의 원리의 이해를 증진시키기 위해, 본 발명의 구체적인 실시 형태의 설명이 이어지며, 구체적인 언어가 구체적인 실시 형태를 설명하기 위해 사용된다. 그럼에도 불구하고, 구체적인 언어의 사용에 의해 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것이 아님을 이해할 것이다. 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자가 일반적으로 생각할 수 있는 바와 같이 논의된 본 발명의 원리의 변경, 추가의 수정, 및 그러한 추가의 응용이 고려된다.
- [0089] 다층 물품의 예시적 실시 형태가 도 1에 광범위하게 도시되어 있다. 이제 도 1을 참고하면, 다층 물품(100)은 열성형성 기재(110), 선택적 접착제 층(120), 및 기층(130)을 포함한다. 열성형성 기재(110)는 제1 주 표면(112) 및 제1 주 표면(112) 반대쪽의 제2 주 표면(114)을 갖는다. 기층(130)은 제1 주 표면(142) 및 제1 주 표면(142) 반대쪽의 제2 주 표면(144)을 갖는다. 기층(130)의 제1 주 표면(142)은 열성형성 기재(110)의 제2 주 표면(114)에 영구적으로 접합된다. 몇몇 실시 형태에서, 열성형성 기재(110)는 선택적 타이 층(tie layer)(111) (제2 주 표면(114)을 포함함) 및 벌크 부분(bulk portion) (108)을 포함한다. 기층(130)은 열성형성 기재(110)에 영구적으로 부착되어 공유 결합에 의해 접합된다(즉, 연속적인 일련의 화학적 공유 결합을 통하여 접합된다).
- [0090] 존재할 경우, 선택적 투명 보호 층(150)은 제1 주 표면(152) 및 제1 주 표면(152) 반대쪽의 제2 주 표면(154)을 갖는다. 선택적 투명 보호 층(150)의 제1 주 표면(152)은 기층(130)의 제2 주 표면(144)에 접촉하여 영구적으로 부착된다.
- [0091] 존재할 경우, 선택적 보호 라이너(180)가 기층(130)의 제2 주 표면(144)에, 또는 선택적 투명 보호 층(150)이 존재할 경우, 투명 보호 층(150)의 제2 주 표면(154)에 해제가능하게 부착된다.
- [0092] 열성형성 기재(110)
- [0093] 열성형성 기재는 예를 들어 필름 (예컨대, 연속 필름) 및/또는 시트의 형태일 수 있다. 열성형성 기재는 유연하고 가요성이거나, 강성이고 자기-지지성이거나, 또는 그 사이의 임의의 강성일 수 있다. 열성형성 기재는 임의의 두께, 전형적으로는 약 0.01 밀리미터 내지 10 밀리미터, 더 전형적으로는 약 0.1 밀리미터 내지 5 밀리미터를 가질 수 있지만, 이것은 필요 조건이 아니다.
- [0094] 열성형성 기재는 평평하거나 평평하게 될 수 있거나, 또는 이것은 차체 부품에 상응하는 형상 또는 몇몇 기타 3차원 형상으로 성형될 수 있다. 전형적으로, 열성형성 기재는 이것이 산업용 열성형 장비와 함께 기꺼이 사용될 수 있기에 충분한 크기일 것이지만, 이것은 필요 조건이 아니다. 열성형성 기재, 또는 그의 적어도 벌크 부분은 하나 이상의 열가소성 물질 및/또는 공유 결합에 의해 약간 가교결합된 중합체 물질을 포함할 수 있어서 열성형 공정(들)에서 유용한 온도(들)에서 충분한 변형성을 나타낸다. 그러한 물질의 예에는 플루오로중합체, 예를 들어 플루오르화 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 폴리클로로트라이플루오로에틸렌; 열가소성 실리콘; 폴리에테르; 아크릴 (예를 들어, 폴리(부틸 아크릴레이트), 폴리(아이소부틸 메타크릴레이트), 폴리(메틸 아크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(프로필 메타크릴레이트), 및 폴리아크릴로니트릴); 폴리에스테르, 예를 들어 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜, 및 폴리카프로락톤; 폴리(비닐 에테르), 예를 들어 폴리(비닐 아세테이트); 셀룰로오스계 물질, 예를 들어 에틸 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 및 셀룰로오스 니트레이트; 폴리올레핀, 예를 들어 폴리(4-메틸펜트-1-엔), 폴리부틸렌, 폴리아이소부틸렌, 폴리스티렌 (고충격 폴리스티렌을 포함함), 폴리에틸렌 (저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌을 포함함), 및 폴리프로필렌; 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌 공중합체; 폴리에테르아미드; 폴리에테르 에테르 케톤; 폴리에테르이미드; 폴리카르보네이트; 이오노머 수지, 예를 들어 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아(E. I. du Pont de Nemours)에 의해 상표명 설라인(SURLYN)으로 판매되는 이오노머 수지; 천연 고무, 폴리아미드, 예를 들어 나일론-6 및 나일론-6,6; 폴리이미드; 열가소성 폴리우레탄; 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체; 스티렌 및 부타다이엔의 공중합체; 폴리카르보네이트; 및 이들의 블렌드 및 혼합물이 포함된다.
- [0095] 이들 물질은 예를 들어 가소제, 유동 첨가제, 충전제, 산화방지제, 광 안정제, 착색제 (예를 들어, 염료, 금속

박편 또는 안료) 및 난연제와 같은 첨가제와 조합되어 사용될 수 있다.

[0096] 열성형성 기재는 (예를 들어, 기층 반대면 상에) 다수의 층 또는 구성요소를 가질 수 있거나, 또는 이것은 단일 (unitary) 열성형성 기재일 수 있다.

[0097] 열성형성 기재는 제2 주 표면의 적어도 일부를 포함하는 표면 처리(surface treatment)를 가져서 기층에의 부착을 향상시킬 수 있다. 표면 처리의 예에는 화염 처리, 코로나 처리, 및 단량체들의 반응성 그래프팅(reactive grafting) (기층과 반응성이거나 또는 기층의 제조에 사용된 단량체 및/또는 올리고머에 반응성인 적어도 하나의 작용기 (예를 들어, 하이드록실, 에폭시, 트리아알콕시실릴 또는 카르복실)를 갖는 자유 라디칼 중합성 단량체의 존재 하에 전자 빔 방사에 의한 것임)을 포함한다. 그러한 반응성 그래프팅에 유용한 단량체의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-트리아에톡시실릴에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 글리시딜 아크릴레이트가 포함된다. 전형적으로 그러한 처리는 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌), 실리콘 및 플루오로중합체와 같은 저 에너지 물질에의 부착의 향상에 유용하다.

[0098] 선택적 타이 층

[0099] 선택적으로, 열성형성 기재의 제2 주 표면의 적어도 일부분은 타이 층을 포함할 수 있는데, 상기 타이 층은 선택적으로 열성형성 기재(110)의 벌크 부분을 선택적 접착제 층(120) 또는 기층(130)에 공유 결합에 의해 접합시킬 수 있다. 타이 층에 유용한 물질의 예에는 폴리아미드, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 염소화 폴리올레핀, 말레산 무수물 그래프팅된 중합체 및 이들의 조합이 포함된다.

[0100] 선택적 접착제 층(120)

[0101] 선택적 접착제 층은 기층을 열성형성 기재에 영구적으로 부착시킬 수 있는 임의의 접착제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 접착제 층은 감압 접착제, 핫멜트(hot melt) 접착제, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 감압 접착제의 예에는 점착성 부여 또는 점착성 비부여 물질, 예를 들어 점착성 부여 천연 고무, 점착성 부여 합성 고무, 점착성 부여 스티렌 블록 공중합체, 자가 점착성 또는 점착성 부여 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 공중합체, 자가 점착성 또는 점착성 부여 폴리(알파-올레핀), 및 자가 점착성 또는 점착성 부여 실리콘이 포함된다. 핫멜트 접착제의 예에는 폴리에스테르, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리에테르를 기재로 하는 핫멜트 접착제가 포함된다. 선택적 접착제 층은 임의의 두께를 가질 수 있지만, 전형적으로 두께 범위가 1 내지 100 마이크로미터일 것이다.

[0102] 선택적 접착제 층은 임의의 적합한 기술에 의해 공급될 수 있다. 예를 들어, 선택적 접착제 층은 기층에 적용되기 전에 열성형성 기재에 적용될 수 있거나, 또는 이것은 기층에 적용되고 이어서 열성형성 기재에 접합될 수 있다. 선택적 접착제 층에 적합한 적용 방법은 예를 들어 분무, 용매 코팅 및 라미네이션을 포함한다.

[0103] 기층(130)

[0104] 기층(130)은 구현된 바와 같이, 열성형성인 물질을 포함한다.

[0105] 기층(130)에서 사용하기에 적합한 중합체 물질의 예에는 용융-가공성 중합체 물질, 예를 들어 열가소성 또는 약간 가교결합된 중합체 물질, 및 몇몇 경우 심지어 열경화성 중합체 물질이 포함된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "열경화성"은 용융 유동이 일어날 수 없는 정도까지 화학적으로 가교결합됨을 의미한다.

[0106] 적합한 중합체 물질의 예에는 실리콘 (예를 들어, 선택적으로 적절한 촉매의 존재 하에 실리콘 수지를 수분 경화시킴으로써 제조되는 바와 같음), 폴리에테르 (예를 들어, 선택적으로 적절한 촉매의 존재 하에 1부분 또는 2부분 에폭시 수지의 중합에 의해), 아크릴 (예를 들어, 아크릴 단량체(들)의 열중합 또는 광중합에 의해 제조되는 바와 같음), 폴리우레탄 (예를 들어, 선택적으로 적절한 촉매의 존재 하에 1부분 또는 2부분 우레탄 수지의 축합 중합에 의해 제조되는 바와 같음) 및 이들의 조합이 포함된다.

[0107] 전형적으로, 중합체 물질은 주위 조건에서 또는 주위 조건 근처에서 가스를 방출하지 않는 성분들 (예를 들어, 단량체, 올리고머, 경화제, 개시제)로부터 제조된다. 따라서, 기층(130)을 형성하기 이전에 휘발성 성분들을 제거하기 위하여 상기 성분들을 함유하는 기층(130)을 진공 하에 두는 것이 전형적으로 바람직하다. 일반적으로, 유용한 필름 특성들을 성취하기 위하여, 부가 중합성 단량체 및 올리고머 (예를 들어, 에폭시, 아크릴레이트)의 작용기는 적어도 한 개(1개), 더 전형적으로는 적어도 1.1개, 1.2개, 1.3개, 1.4개, 1.5개, 또는 심지어 적어도 1.8개 또는 2.0개 또는 그 이상이어야 한다. 일반적으로, 유용한 필름 특성들을 성취하기 위하여, 축합 중합성 단량체 및 올리고머 (예를 들어, 알콕시실란, 2부분 우레탄)의 작용기는 각각의 반응성 성분 (예를 들어, 폴리아이소시아네이트/폴리올 쌍)에 있어서 적어도 두 개(2개), 더 전형적으로는 적어도 2.1개, 2.2개,

2.3개, 2.4개, 2.5개, 또는 심지어 적어도 2.8개 또는 3.0개, 또는 그 이상이어야 한다. 일반적으로, 보다 낮은 작용성은 상대적으로 증가된 신장성 (예를 들어, 판단신율) 및 상대적으로 보다 낮은 경도와 관련되는 반면, 보다 높은 작용성에서는 그 반대가 일반적으로 적용된다.

[0108] 전술한 경화성 단량체들 및 올리고머들의 조합이 또한 사용될 수 있다 (예를 들어, 실리콘/아크릴레이트 또는 우레탄/아크릴레이트). 물질들의 특정한 선택은 전형적으로 컬러 층(130)의 원하는 물리적 특성 (예를 들어, 강도, 외양, 내후성, 성형성, 내마모성)에 의존할 것이다.

[0109] 실리콘 및 그의 제조를 위한 경화가능한 시스템이 잘 알려져 있다. 실리콘은 예를 들어 수분 경화 실리콘 (예를 들어, RTV 실리콘), 2부분 실리콘 (예를 들어, 하이드록시-종결된 폴리다이메틸폴리실록산의 부분 A 및 트라이알콕시실릴-종결된 폴리다이메틸실록산의 부분 B)의 경화, 또는 비닐 치환된 폴리다이메틸실록산 및 하이드라이드-종결된 폴리다이메틸실록산을 하이드로실릴화 촉매를 사용하여 광경화 또는 열경화시킴으로써 얻어질 수 있다. 게다가, 실리콘은 단량체성 실란, 예를 들어 다이메톡시다이메틸실란, 다이메톡시다이에틸실란, 다이메톡시다이메틸실란, 다이메톡시다이에틸실란, 및 기타 다이알콕시다이알킬실란류; 트라이메톡시메틸실란, 트라이메톡시에틸실란, 트라이메톡시프로필실란, 트라이메톡시메틸실란, 트라이메톡시에틸실란, 및 기타 트라이알콕시알킬실란류; 테트라메톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라프로폭시실란, 및 기타 테트라알콕시실란류; 메틸트라이아이소프로펜옥시-실란, 및 기타 알켄옥시실란류; 메틸트라이아세톡시실란, 및 기타 아실옥시실란류로부터 제조될 수 있다. 선택적으로, 예를 들어 아세트산, 프로피온산 및 지방산과 같은 산 촉매가 포함될 수 있다.

[0110] 폴리에테르 및 그의 제조를 위한 경화가능한 시스템이 잘 알려져 있다. 폴리에테르의 예에는 에틸렌옥시, 프로필렌옥시 및/또는 부틸렌옥시 단량체 단위를 포함하는 중합체가 포함된다. 폴리에테르는 비가교결합될 수도 있지만, 더 전형적으로는 에폭시 단량체(들) 및 수지(들)의 경화에 의해 가교결합되어 (열경화되어) 생성된다.

[0111] 유용한 에폭시 단량체의 예에는 트라이메틸올프로판 트라이글리시딜 에테르, 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 다이글리시딜 에테르, 사이클로헥산다이메탄올 다이글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 다이글리시딜 에테르, 폴리글리콜 다이글리시딜 에테르, 1,6-헥산다이올 다이글리시딜 에테르, 트라이메틸올에탄 트라이글리시딜 에테르, 피마자유 트라이글리시딜 에테르, 프로폭실화 글리세린 트라이글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르; 다이글리세롤 폴리글리시딜 에테르; 글리세롤 프로폭실레이트 트라이글리시딜 에테르; 트라이메틸올프로판 트라이글리시딜 에테르; 소르비톨 폴리글리시딜 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 다이글리시딜 에테르; 폴리(프로필렌 글리콜) 다이글리시딜 에테르; 네오펜틸 글리콜 다이글리시딜 에테르; N,N-다이글리시딜-4-글리시딜옥시아닐린; N,N-다이글리시딜톨루이딘; 다이글리시딜 1,2-사이클로헥산다이카르복실레이트; 다이글리시딜 비스페놀 A; 다이글리시딜 비스페놀 A의 중합체; 폴리(비스페놀 A-코-에피클로로하이드린) - 글리시딜 말단 캡핑된(capped) - ; 수소화 비스페놀 A 프로필렌 옥사이드 부가물의 다이글리시딜 에테르; 테레프탈산의 다이글리시딜 에스테르; 다이글리시딜 1,2,3,6-테트라하이드로프탈레이트; 스피로글리콜 다이글리시딜 에테르; 하이드로퀴논 다이글리시딜 에테르 및 그 유도체, 프로필렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 스티렌 옥사이드, 비닐사이클로헥센 옥사이드, 비닐사이클로헥센 다이옥사이드, 글리시돌, 부타다이엔 옥사이드, 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르, 사이클로헥센 옥사이드, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸)아디페이트, 다이사이클로펜타다이엔 다이옥사이드, 에폭시화 폴리부타다이엔, 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에테르, 페놀포름알데히드 레졸 또는 노블락 수지의 폴리글리시딜 에테르, 레소르시놀 다이글리시딜 에테르, 및 에폭시 실리콘, 예를 들어 지환족 에폭사이드 또는 글리시딜 에테르 기를 갖는 다이메틸실록산, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 에폭시 수지 및 단량체는 예를 들어 광촉매 또는 루이스 산(Lewis acid) (예를 들어, BF_3)을 사용하여 중합시킬 수 있다.

[0112] 2부분 에폭시 수지 (예를 들어 아민 또는 티올 경화제의 부분 A 및 에폭시 기 작용성 수지를 갖는 부분 B를 가짐)가 널리 입수가능하며, 또한 사용될 수 있다.

[0113] 아크릴 중합체는 자유 라디칼 중합성 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴레이트류 (즉, 아크릴레이트류 및/또는 메타크릴레이트류) 및 비닐 에스테르 작용화 물질의 자유 라디칼 중합에 의해 제조될 수 있다. 특히 유용한 것은 (메트)아크릴레이트류이다. 이들은 (메트)아크릴레이트류 (메트)아크릴아미드류, 비닐 피롤리딘 및 아즈락톤류와 같은 단량체 및/또는 올리고머일 수 있다. 그러한 단량체는 모노-, 다이- 또는 폴리아크릴레이트류 및 메타크릴레이트류, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 아크릴산, n-헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이

트, 글리세롤 다이아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이메타크릴레이트, 트라이메탄올 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트라이올 트라이메틸아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산다이올 다이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐 다이메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐-다이메틸메탄, 트리스-하이드록시에틸 아이소시아네이트 트라이메타크릴레이트; 분자량 200-500 g/몰의 폴리에틸렌 글리콜의 비스-메타크릴레이트류, 아크릴레이트화(acrylated) 단량체의 공중합가능한 혼합물, 예를 들어 미국 특허 제4,652,274호 (보처(Boettcher) 등)에 개시된 것, 및 아크릴레이트화 올리고머, 예를 들어 미국 특허 제4,642,126호 (자도르(Zador) 등)에 개시된 것을 포함하는데, 상기 미국 특허들의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 전형적으로, 열개시제 (예를 들어, 과산화물 또는 아조 개시제, 예컨대 아조비스(아이소부티로니트릴)) 또는 광개시제 (예를 들어, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상표명 다로큐르(DAROCUR) 및 이르가큐어(IRGACURE)로 입수가능함).

[0114] 전술한 단량체들의 경화를 위한 방법 및 촉매를 미국 특허 제5,252,694호 (윌렛(Willett) 등))에서 찾아볼 수 있으며, 상기 미국 특허의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0115] 소정 실시 형태에서, 중합체 물질은 폴리우레탄을 포함한다.

[0116] 폴리우레탄은 예를 들어 하나 이상의 폴리올 및/또는 폴리아민 및/또는 아미노알코올을, 선택적으로 비반응성 성분(들)의 존재 하에 하나 이상의 폴리아이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 내후성이 있어야 할 것 같은 응용에 있어서, 폴리올, 폴리아민, 및/또는 아미노알코올 및 폴리아이소시아네이트에는 방향족기가 없는 것이 전형적으로 바람직하다.

[0117] 적합한 폴리올은 예를 들어 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코퍼레이션(Bayer Corporation)으로부터 상표명 데스모펜(DESMOPHEN)으로 구매가능한 물질을 포함한다. 폴리올은 폴리에스테르 폴리올 (예를 들어, 데스모펜 631A, 650A, 651A, 670A, 680, 110, 및 1150); 폴리에테르 폴리올 (예를 들어, 데스모펜 550U, 1600U, 1900U, 및 1950U); 또는 아크릴릭 폴리올 (예를 들어, 데모펜(Demophen) A160SN, A575, 및 A450BA/A)일 수 있다.

[0118] 적합한 폴리아민류는 예를 들어 지방족 폴리아민, 예컨대 에틸렌 다이아민, 1,2-다이아미노프로판, 2,5-다이아미노-2,5-다이메틸헥산, 1,11-다이아미노운데칸, 1,12-다이아미노도데칸, 2,4- 및/또는 2,6-헥사하이드로톨루올렌다이아민, 및 2,4'-다이아미노-다이사이클로헥실메탄; 및 방향족 폴리아민, 예컨대 2,4- 및/또는 2,6-다이아미노톨루엔 및 2,4'- 및/또는 4,4'-다이아미노다이페닐메탄; 아민-중결된 중합체, 예컨대 헌츠맨 케미칼(Huntsman Chemical) (미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재)로부터 상표명 제파민(JEFFAMINE) 폴리프로필렌 글리콜 다이아민 (예를 들어, 제파민 XTJ-510)으로 입수가능한 것 및 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 노베온 코퍼레이션(Noveon Corp.)으로부터 상표명 하이카(Hycar) ATBN (아민-중결된 아크릴로니트릴 부타다이엔 공중합체)으로 입수가능한 것과, 미국 특허 제3,436,359호 (후빈(Hubin) 등) 및 미국 제4,833,213호 (레이어(Leir) 등)에 개시된 것 (아민-중결된 폴리에테르류, 및 폴리테트라하이드로푸란 다이아민류), 및 이들의 조합을 포함한다.

[0119] 적합한 아미노알코올류는 예를 들어, 2-아미노에탄올, 3-아미노프로판-1-올, 전술한 것의 알킬-치환된 버전, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0120] 적합한 폴리아이소시아네이트 화합물은 예를 들어 방향족 다이아이소시아네이트류 (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-다이아니딘 다이아이소시아네이트); 5-클로로-2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트; 및 1-클로로메틸-2,4-다이아이소시아나토 벤젠), 방향족-지방족 다이아이소시아네이트류 (예를 들어, m-자일릴렌 다이아이소시아네이트 및 테트라메틸-m-자일릴렌 다이아이소시아네이트); 지방족 다이아이소시아네이트류 (예를 들어, 1,4-다이아이소시아나토부탄; 1,6-다이아이소시아나토헥산; 1,12-다이아이소시아나토도데칸; 및 2-메틸-1,5-다이아이소시아나토펜탄); 치환족 다이아이소시아네이트류 (예를 들어, 메틸렌다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트; 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트 (아이소포론 다이아이소시아네이트

이트); 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 구매가능한 폴리아이소시아네이트류 (예를 들어, 데스모두르 XP7100 및 데스모두르 N 3300A), 및 이들의 조합을 포함한다.

- [0121] 몇몇 실시 형태에서, 폴리우레탄은 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트 및 적어도 하나의 폴리올을 포함하는 성분들의 반응 생성물을 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 폴리우레탄은 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트 및 적어도 하나의 폴리올을 포함하는 성분들의 반응 생성물을 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 상기 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트는 지방족 폴리아이소시아네이트를 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 지방족 폴리올을 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리카르보네이트 폴리올을 포함한다.
- [0122] 전형적으로, 폴리우레탄(들)은 신장가능하고/하거나 유연하다. 예를 들어, 폴리우레탄(들), 또는 폴리우레탄을 포함하는 임의의 층은 (주위 조건에서) 과탄산율이 적어도 10, 20, 40, 60, 80, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 350, 또는 심지어 적어도 400% 또는 그 이상일 수 있다.
- [0123] 소정 실시 형태에서, 폴리우레탄은 경성 세그먼트, 전형적으로는 하나 이상의 폴리아이소시아네이트에 상응하는 세그먼트를 임의의 조합으로, 35, 40, 또는 45 중량%로부터 최대 50, 55, 60, 또는 심지어 65 중량%까지의 양으로 갖는다.
- [0124] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, wt%는 물질의 총 중량을 기준으로 한 중량%를 의미하며,
- [0125] 경성 세그먼트 wt% = (단쇄 다이올 및 폴리올의 중량 + 단쇄 다이- 또는 폴리아이소시아네이트의 중량)/수지의 총 중량이고,
- [0126] 여기서, 단쇄 다이올 및 폴리올은 당량 중량이 185 g/eq 이하이고, 작용기가 2개 이상이며;
- [0127] 단쇄 아이소시아네이트는 당량 중량이 320 g/eq 이하이고, 작용기가 2개 이상이다.
- [0128] 전형적으로 하나 이상의 촉매가 2부분 우레탄에서 포함된다. 2부분 우레탄을 위한 촉매는 잘 알려져 있으며, 예를 들어 알루미늄-, 비스무트-, 주석-, 바나듐-, 아연-, 주석-, 및 지르코늄-기재의 촉매를 포함한다. 주석-기재의 촉매는 폴리우레탄의 형성 동안 가스 방출량을 유의하게 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 주석-기재의 촉매의 예에는 다이부틸주석 화합물류, 예를 들어 다이부틸주석 다이아세테이트, 다이부틸주석 다이라우레이트, 다이부틸주석 다이아세틸아세토네이트, 다이부틸주석 다이메프캅티드, 다이부틸주석 다이옥토에이트, 다이부틸주석 다이말레에이트, 다이부틸주석 아세토닐아세토네이트, 및 다이부틸주석 옥사이드가 포함된다. 존재할 경우, 전형적으로 임의의 촉매가 적어도 200 ppm(parts per million, 중량 기준), 300 ppm, 또는 그 이상의 수준으로 포함되지만, 이것은 필요 조건은 아니다.
- [0129] 추가적인 적합한 2부분 우레탄류는 미국 특허 제6,258,918 B1호 (호(Ho) 등) 및 미국 특허 제5,798,409호 (호)에 개시되어 있는데, 상기 미국 특허들의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0130] 일반적으로, 2부분 우레탄 중 폴리올, 폴리아민 및/또는 아미노알코올에 대한 폴리아이소시아네이트의 양은 대략적으로 화학량론적 당량으로 선택되지만, 몇몇 경우 상대적인 양을 다른 비에 맞추어 조정하는 것이 바람직할 수도 있다. 예를 들어, 약간의 화학량론적 과량의 폴리아이소시아네이트가 폴리올, 폴리아민, 및/또는 아미노알코올의 고도의 혼입의 보장에 유용할 수 있지만, 중합 후 존재하는 임의의 여분의 아이소시아네이트기는 전형적으로 반응성 수소를 갖는 물질 (예를 들어, 외래의 수분, 알코올, 아민 등)과 반응할 것이다.
- [0131] 기층(130)은 하나 이상의 선택적 첨가제, 예를 들어 난연제, 충전제, 산화방지제, UV광 흡수제, 장애 아민 광안정제(hindered amine light stabilizer, HALS), 가소제, 및 리올로지 조절제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0132] 몇몇 실시 형태에서, 기층(130)은 하나 이상의 휘발성 유기 용매를 전형적으로 약 5% 미만, 더 전형적으로는 일(1)% 미만, 더 전형적으로는 0.5% 미만의 양으로, 그리고 더욱 더 전형적으로는 0.3% 또는 심지어 0.1% 미만의 양으로 포함할 수 있거나, 또는 기층(130)은 심지어 본질적으로 용매가 없을 수도 있다.
- [0133] 기층(130)은 임의의 두께를 가질 수 있으며 열성형성 기재와 경계에서 동연적일 수 있거나, 또는 이것은 열성형성 기재의 주 표면의 단지 일부분 또는 별도의 부분들 상에 배치될 수 있다. 전형적으로, 기층(130)의 두께는

약 8 마이크로미터 (0.3 mil) 내지 약 0.51 밀리미터 (20 mil), 그리고 더 전형적으로는 약 80 마이크로미터 (3 mil) 내지 약 0.2 밀리미터 (7 mil)의 두께를 갖는다.

[0134] 유리하게는, 기층(130)은 예를 들어 본 발명에 따른 방법의 적어도 몇몇 실시 형태에 따라 제조될 경우 사실상 또는 심지어 본질적으로 등방성이고/이거나 사실상 또는 심지어 본질적으로 용매가 없을 수 있다. 이는 생성된 기층(130)의 배향이 일어나지 않는 조건 하에서 두 성형 웹 사이에서 기층 전구체를 중합시킨 전형적인 결과이며, 심지어 휘발성 유기 용매가 존재하는 경우에도 용매 캐스팅 동안 일어나는 증발로 인하여 어떠한 휘발성 유기 용매 구배도 형성되지 않는다.

[0135] 대안적으로, 또는 부가적으로, 기층(130)의 제 1 및 제2 주 표면의 각각은 예를 들어 본 발명에 따른 방법의 적어도 몇몇 실시 형태에 따라 제조될 경우 상응하는 성형 웹의 주 표면의 실질적인 역상일 수 있다. 이 특징은, 기층(130)이 상응하는 두 성형 웹의 주 표면과 밀착 접촉되면서 기층(130)이 형성되도록 기층 전구체의 중합이 일어나고 그럼으로써 기층(130)의 제1 및 제2 주 표면(142, 144)에 소정의 표면 토포그래피(topography)가 부여되도록 두 성형 웹 사이에 기층(130)을 형성시키는 것에 의해 직접적으로 생길 수 있는데, 각각의 소정의 토포그래피는 기재를 형성하는 상응하는 웹의 주 표면의 실질적인 역상이다. 몇몇 실시 형태에서, 성형 웹은 해제가 가능한 라이너 (이형 라이너)를 포함할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 열성형성 기재는 성형 웹들 중 하나를 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 열성형성 기재 및 선택적 접착제 층은 성형 웹들 중 하나를 포함한다.

[0136] 소정 실시 형태에서, 기층(130)은 예컨대 도 5에 일반적으로 예시된 본 발명의 방법에 따라 제조될 경우 본질적으로 가시적 표면 결함이 없을 수 있으며, 즉 0.3 m의 거리에서 정상적인 20/20 시력(normal 20/20 vision)에 의해 육안으로 인지가능한 표면 결함이 없을 수 있다.

[0137] 기층(130)은 예를 들어 무광택으로부터 광택까지의 범위의 임의의 원하는 외양을 가질 수 있다. 기층(130)이 다층 물품의 외부 표면을 형성할 경우, 기층(130)의 제2 주 표면은 영구적으로 변형된(즉, 왜곡된) 것들을 비롯하여 기층(130)의 제2 주 표면의 사실상 모든 영역에서 ASTM 시험 방법 D2457-03 "플라스틱 필름 및 고형 플라스틱의 경면 광택도의 표준 시험 방법(Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics)"에 따른 60도 광택도가 적어도 약 60 광택 단위, 그리고 전형적으로는 적어도 약 80 광택 단위인 것이 바람직할 수 있다. 이와 유사하게, 기층(130)이 다층 물품의 외부 표면을 형성할 경우, 기층(130)의 제2 주 표면은 영구적으로 변형된 것들을 비롯하여 기층(130)의 제2 주 표면의 사실상 모든 영역에서 ASTM 시험 방법 D5767-95 "코팅 표면의 선형성 광택도의 기계적 측정을 위한 표준 시험 방법(Standard Test Methods for Instrumental Measurement of Distinctness-of-Image Gloss of Coating Surfaces)"에 따른 선형성이 적어도 약 60, 그리고 전형적으로는 적어도 약 80인 것이 바람직할 수 있다.

[0138] 몇몇 실시 형태에서, 기층(130)의 제2 주 표면은 표면 형상 회복성을 나타낸다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "표면 형상 회복성"은 자발적으로 또는 가열시에 내부에 만들어진 압입부로부터 그의 이전의 비-압입된 시각적 외양으로 신속하게 회복되는 물질(예를 들어, 기층 또는 투명 보호 층)의 표면의 능력을 말한다. 이론에 의해 구제되고자 함이 없이, 표면 형상 회복성은 적어도 부분적으로는 (예를 들어, 기층(130) 또는 투명 보호 층(250)에서) 중합체 물질에 의해 형성되는 3차원 가교결합 네트워크 (화학적 또는 물리적)의 존재에서 생기는 것으로 여겨지며, 여기서, 가교결합은 충분한 분자량을 갖는 가요성 세그먼트에 의해 분리되어 이 세그먼트는 처음에 성형될 때 랜덤 코일(random coil)로 적어도 꺾이지만 변형될 (예를 들어, 압입될) 경우 선형으로 연장된다. 정치 또는 가열시에 당해 물질은 그의 원래 치수로 되돌아가며, 그러한 중합체 물질의 층의 표면의 경우 이 표면은 그의 원래 외양으로 회복된다.

[0139] 이러한 거동이 가능한 세그먼트의 예에는 분자량이 대략 적어도 약 1500, 2000, 2500, 또는 심지어 적어도 약 3000 g/몰, 또는 그 이상인 폴리에스테르 다이올 또는 폴리에테르 다이올로부터 유도되는 폴리우레탄 중 세그먼트가 포함된다.

[0140] 선택적 투명 보호 층(150)

[0141] 선택적으로, 투명 보호 층(150)이 기층(130)과 조합되어 존재할 수 있다. 투명 보호 층은 투명 필름을 형성할 수 있는 임의의 물질을 포함할 수 있다. 예에는 자동차 산업에서 클리어 코트 또는 클리어 코트 필름으로서 사용되는 것으로 공지된 임의의 물질이 포함된다. 클리어 코트는 예를 들어 용매로부터의 캐스팅(casting out of solvent)에 의해 적용될 수 있다. 클리어 코트 필름 (전형적으로, 그의 주 표면 상에 감압 접착제 층을 가짐)은 통상적인 기술을 이용하여 라미네이션될 수 있다.

- [0142] 투명 보호 층(150)의 형성에서 사용하기에 적합한 물질의 추가의 예에는 미국 특허 제6,258,918 B1호 (호 등) 및 미국 특허 제5,798,409호 (호)에 개시된 투명 폴리우레탄이 포함된다.
- [0143] 선택적 투명 보호 층(150)은 임의의 두께를 가질 수 있으며, 기층(130)과 경계에서 동연적일 수 있거나, 또는 이것은 기층(130)의 제2 주 표면의 단지 일부분 또는 별도의 부분들 상에 배치될 수 있다. 전형적으로, 투명 보호 층(150)의 두께는 약 10 마이크로미터 (0.4 mil) 내지 약 0.76 밀리미터 (30 mil), 그리고 더 전형적으로는 약 200 마이크로미터 (6 mil) 내지 약 0.36 밀리미터 (14 mil)의 두께를 갖는다.
- [0144] 선택적 보호 라이너(180)
- [0145] 선택적 보호 라이너(180)는 기층(130)의 제2 주 표면 또는 선택적 투명 층 (존재할 경우)의 제2 주 표면의 최외 측에 접촉 상태로 존재하여 해제가 가능하게 부착될 수 있다. 적합한 보호 라이너는 예를 들어 접착제 또는 저 표면 에너지 코팅으로 선택적으로 코팅된 중합체 시트, 필름, 또는 종이를 포함한다. 적합한 저 표면 에너지 코팅은 예를 들어 폴리아크릴, 실리콘 및/또는 불소화합물계 물질로부터 형성되는 것을 포함할 수 있다.
- [0146] 다층 물품의 추가적인 예시적 실시 형태가 도 2에 광범위하게 예시되어 있다. 이제 도 2를 참고하면, 다층 물품(200)은 열성형성 기재(110), 선택적 접착제 층(120), 및 기층(240)을 포함한다. 기층(240)은 제1 주 표면(242) 및 제1 주 표면(242)의 반대쪽의 제2 주 표면(244)을 갖는다. 다양한 실시 형태에서, 기층(240)은 열성형성 기재(110)에 접촉하여 영구적으로 부착될 수 있거나, 또는 이것은 선택적 접착제 층(120)에 의해 열성형성 기재(110)에 영구적으로 부착될 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 열성형성 기재(110)는 선택적 타이 층(111) (제2 주 표면(114)을 포함함) 및 벌크 부분(108)을 포함한다. 투명 보호 층(250)은 제1 주 표면(252) 및 제2 주 표면(254)을 갖는다. 투명 보호 층(250)의 제1 주 표면(252)은 기층(240)의 제2 주 표면(244)에 접촉하여 영구적으로 부착된다. 존재할 경우, 선택적 보호 라이너(180)는 투명 보호 층(250)의 제2 주 표면(254)에 해제가 가능하게 부착된다.
- [0147] 이들 실시 형태에서, 열성형성 기재(110), 선택적 접착제 층(120), 및 선택적 보호 라이너(180)는 상기에 기재된 바와 같다.
- [0148] 기층(240)
- [0149] 기층(240)은 중합체 물질을 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 기층(240)은 기층(130)과 동일한 반면, 다른 실시 형태에서는 이것은 상이하다.
- [0150] 기층(240)에서 유용한 중합체 물질의 예는 기층(130)에서 사용하기에 적합한 모든 것을 포함하지만, 또한 그 외에, 또는 그 대신에, 기층(130)의 원하는 특성을 성취하기에 적합하지 않은 기타 중합체 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 기층(240)은 예를 들어 하나 이상의 열가소성 폴리올레핀, 열가소성 폴리우레탄, 열가소성 아크릴, 열가소성 플루오로중합체, 열가소성 폴리아미드, 열가소성 폴리에스테르, 열가소성 폴리카르보네이트 또는 이들의 조합을 포함하는 압출된 열가소성 물질로부터 형성될 수 있다. 또한, 기층(240)은 예를 들어 그라비어(gravure) 코팅을 사용하여 용매 캐스팅 방법에 의해 형성될 수 있다. 그러한 경우에, 전형적으로 기층(240)은 열가소성 또는 열경화성일 수 있는 중합체성 결합제 중에 분산된 하나 이상의 착색제를 포함한다. 중합체성 결합제의 예에는 아크릴, 우레탄, 실리콘, 폴리에테르, 페놀계 물질, 아미노플라스틱 및 이들의 조합이 포함된다. 기층(240)은 잉크의 인쇄에 의해 또한 형성될 수 있다.
- [0151] 기층(240)은 하나 이상의 선택적 첨가제, 예를 들어 난연제, 충전제, 산화방지제, UV광 흡수제, 장애 아민 광안정제(HALS), 가소제, 및 리올로지 조절제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0152] 몇몇 실시 형태에서, 기층(240)은 하나 이상의 휘발성 유기 용매를 전형적으로 약 5% 미만, 더 전형적으로는 일 (1)% 미만, 더 전형적으로는 0.5% 미만의 양으로, 그리고 더욱 더 전형적으로는 0.3% 또는 심지어 0.1% 미만의 양으로 포함할 수 있거나, 또는 기층(240)은 심지어 본질적으로 용매가 없을 수도 있다.
- [0153] 기층(240)은 임의의 두께를 가질 수 있으며 열성형성 기재와 경계에서 동연적일 수 있거나, 또는 이것은 열성형성 기재의 주 표면의 단지 일부분 또는 별도의 부분들 상에 배치될 수 있다. 전형적으로, 기층(240)의 두께는 약 8 마이크로미터 (0.3 mil) 내지 약 0.51 밀리미터 (20 mil), 그리고 더 전형적으로는 약 80 마이크로미터 (3 mil) 내지 약 0.2 밀리미터 (7 mil)의 두께를 갖는다.
- [0154] 투명 보호 층(250)
- [0155] 무엇보다도 우선 투명 보호 층(250)은, 이것이 착색될 수도 있지만, 투명하거나, 또는 더 전형적으로는 본질적

으로 무색이다.

- [0156] 투명 보호 층(250)에 유용한 중합체 물질의 예에는, 착색제가 거의 또는 전혀 혼입되지 않는다는 것을 제외하고는 기층(130)에서 사용하기에 적합한 모든 것이 포함된다.
- [0157] 투명 보호 층(250)은 임의의 두께를 가질 수 있으며, 기층(240)과 경계에서 동연적일 수 있거나, 또는 이것은 기층(240)의 제2 주 표면의 단지 일부분 또는 별도의 부분들 상에 배치될 수 있다. 전형적으로, 투명 보호 층(250)의 두께는 약 10 마이크로미터 (0.4 mil) 내지 약 0.76 밀리미터 (30 mil), 그리고 더 전형적으로는 약 0.2 밀리미터 (6 mil) 내지 약 0.36 밀리미터 (14 mil)의 두께를 갖는다.
- [0158] 유리하게는, 투명 보호 층(250)은, 예를 들어 본 발명에 따른 방법의 적어도 몇몇 실시 형태에 따라 제조될 경우 사실상 또는 심지어 본질적으로 등방성이고/이거나 사실상 또는 심지어 본질적으로 용매가 없을 수 있다. 이는 생성된 투명 보호 층(250)의 배향이 전혀 일어나지 않는 조건 하에서 두 성형 웨브 사이에서 투명 보호 층 전구체를 중합시킨 전형적인 결과이며, 심지어 휘발성 유기 용매가 존재하는 경우에도 용매 캐스팅 동안 일어나는 증발로 인하여 어떠한 휘발성 유기 용매 구배도 형성되지 않는다.
- [0159] 대안적으로, 또는 부가적으로, 투명 보호 층(250)의 제1 및 제2 주 표면의 각각은 예를 들어 본 발명에 따른 방법의 적어도 몇몇 실시 형태에 따라 제조될 경우 상응하는 성형 웨브의 주 표면의 실질적인 역상일 수 있다. 이 특징은, 투명 보호 층(250)이 상응하는 두 성형 웨브의 주 표면과 밀착 접촉되면서 투명 보호 층이 형성되도록 투명 보호 층 전구체의 중합이 일어나고 그림으로써 투명 보호 층(250)의 제1 및 제2 주 표면(252, 254)에 소정의 표면 토포그래피가 부여되도록 두 성형 웨브 사이에 투명 보호 층(250)을 형성시키는 것에 의해 직접적으로 생길 수 있는데, 각각의 소정의 토포그래피는 기재를 형성하는 상응하는 웨브의 주 표면의 실질적인 역상이다. 몇몇 실시 형태에서, 성형 웨브는 해제가능한 라이너 (이형 라이너)를 포함할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 열성형성 기제는 성형 웨브들 중 하나를 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 열성형성 기제 및 선택적 접착제 층은 성형 웨브들 중 하나를 포함한다.
- [0160] 소정 실시 형태에서, 예를 들어 일반적으로 도 5에 예시된 본 발명의 방법에 따라 제조될 경우 투명 보호 층(250)은 본질적으로 가시적 표면 결함이 없을 수 있다.
- [0161] 투명 보호 층(250)은 예를 들어 무광택으로부터 광택까지의 범위의 임의의 원하는 외양을 가질 수 있다. 투명 보호 층(250)이 다층 물품의 외부 표면을 형성할 경우, 기층(130)의 제2 주 표면은 영구적으로 변형된(즉, 왜곡된) 것들을 비롯하여 기층(130)의 제2 주 표면의 사실상 모든 영역에서 ASTM 시험 방법 D2457-03 "플라스틱 필름 및 고형 플라스틱의 경면 광택도의 표준 시험 방법(Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics)"에 따른 60도 광택도가 적어도 약 60 광택 단위, 그리고 전형적으로는 적어도 약 80 광택 단위인 것이 바람직할 수 있다. 이와 유사하게, 투명 보호 층(250)이 다층 물품의 외부 표면을 형성할 경우, 투명 보호 층(250)의 제2 주 표면은 영구적으로 변형된 것들을 비롯하여 투명 보호 층(250)의 제2 주 표면의 사실상 모든 영역에서 ASTM 시험 방법 D5767-95 "코팅 표면의 선영성 광택도의 기계적 측정을 위한 표준 시험 방법(Standard Test Methods for Instrumental Measurement of Distinctness-of-Image Gloss of Coating Surfaces)"에 따른 선영성이 적어도 약 60, 그리고 전형적으로는 적어도 약 80인 것이 바람직할 수 있다.
- [0162] 이것은 기층(130)과 본질적으로 동일한 조성을 가질 수 있기 때문에, 몇몇 실시 형태에서, 투명 보호 층(250)의 제2 주 표면은 마찬가지로 표면 형상 회복성을 나타낸다.
- [0163] 착색제
- [0164] 본 발명에 따른 다층 물품의 소정 실시 형태에서, 다층 물품의 적어도 하나의 층 및/또는 기재 중 적어도 하나는 착색제를 추가로 포함한다. 착색제의 양과, 임의의 착색된 층 또는 기재의 두께에 따라 기재 또는 영향을 받은 층은 투명하거나, 반투명하거나 불투명할 수 있다. 예를 들어, 기층(예컨대 130 또는 240)과 열성형성 기제의 조합은 불투명하거나 반투명할 수 있다.
- [0165] 착색제의 예에는 자동차 또는 그래픽 기술분야에 공지된 임의의 착색제 (예를 들어, 고성능 또는 자동차 등급 안료 (착색 안료이든지, 백색 안료이든지, 흑색 안료이든지 간에), 진주 광택 안료, 이산화티타늄, 카본 블랙, 금속 박편, 염료 및 이들의 조합)가 포함된다. 전형적으로, 착색제는 다층 물품의 의도된 용도에 있어서 허용 가능한 내광(lightfastness) 및 내후(weathering) 특성뿐만 아니라 기층의 기타 성분과의 상용성도 갖도록 선택된다. 하나 초과 착색제의 조합이 이용될 수 있다. 다층 물품 중 기층(130)이 불투명하거나 반투명하도록 충분한 착색제가 사용되어야 하지만, 과량의 착색제는 기층(130)의 물리적 특성을 열화시키는 경향이 있을 수도 있다. 전형적으로, 착색제의 양은 기층(130)의 총 중량의 약 20% 미만, 15% 미만, 10% 미만, 7% 미만, 또는 5%

미만일 것이지만, 이것은 필요 조건은 아니다.

- [0166] "금속성" 페인트로 공지된 금속 박편 함유 페인트는 고도로 특수화된 부류의 페인트이다. 상기 페인트는 자동차 제조업자의 제품에 화려함(glitz) 및 매력(glamour)을 제공하기 위하여 널리 사용된다. 금속성 페인트의 특수한 외양은 페인트 코팅 내의 금속 박편의 랜덤 배향에서 생긴다. 이러한 랜덤 배향은 직접적으로는 용매의 존재 및 페인트로부터의 용매의 증발에서 생긴다. 페인트 내의 대류 유동은 용매가 페인트의 표면으로부터 증발할 때 확립되며, 이는 페인트 표면이 냉각되게 하고 이것은 그 후 표면 페인트가 페인트 내에서 열에 의해 가라앉게 하는데, 여기서 표면 페인트는 페인트로부터 열을 포획하여 더 많은 용매가 증발하는 표면으로 다시 상승할 수 있으며, 이 과정이 반복된다. 이는 금속 박편을 코팅 내에서 순환시켜 금속 박편의 배향이 랜덤화되게 하고, 그럼으로써 원하는 외양을 성취하게 된다. 압출 공정은 금속 박편과 같은 안료류를 배향시키며, 압출 공정에서는 일반적으로 탁월한 외양이 성취될 수 없다. 유리하게는, 몇몇 실시 형태에서, 본 발명에 따른 방법은 용매 코팅 기술에 의해 얻어지는 것에 비견되는 외양을 성취하는 "금속성" 다층 물품의 제조에 유용하다.
- [0167] 형상화된 물품의 제조 방법
- [0168] 도 3에는 다층 물품(200)의 열성형 단계 및 선택적 사출 클래딩 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된 형상화된 물품(300)이 도시되어 있다. 단순 변형이 도시되어 있지만, 복잡한 3차원 형상이 또한 형성될 수 있음이 인지될 것이다.
- [0169] 선택적 사출 클래딩(390)은 열성형성 기재(110)의 제1 주 표면(112)에 접촉하여 영구적으로 부착된다.
- [0170] 선택적 사출 클래딩(390)
- [0171] 존재할 경우, 사출 클래딩(390)이 (이하에 논의된) 사출 클래딩 공정을 통하여 생성된다. 사출 클래딩으로서 사용하기에 적합한 물질의 예에는 충전된 또는 비충전된 중합체, 예를 들어 고충격 변경된 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌 공중합체, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리이미드, 폴리에테르이미드 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0172] 본 발명에 따른 다층 물품은 예를 들어 2차원 시트, 롤일 수 있거나, 또는 본 다층 물품은 3차원의 단순하거나 복잡한 형상으로 영구적으로 변형될 수 있다.
- [0173] 본 발명에 따른 다층 물품은 전형적으로 열성형성이지만, 이것은 필요 조건은 아니다.
- [0174] 2가지의 일반적인 열성형 공정 카테고리가 있다. 대개 1.5 mm 미만 두께(얇은 규격(thin gauge))의 시트가 롤 중 열성형 프레스(thermoforming press)에 전달된다. 대개 3 mm (0.120 in) 초과 두께의 시트가 성형 프레스에 전달되고 최종 치수로 절단되어 팔레트 상에 적층된다. 헤비-게이지(heavy-gauge) 열성형은 전형적으로 시트의 대류 오븐 가열(convection oven heating) 및 수형 주형(male mold), 암형 주형(female mold) 또는 쌍을 이룬 주형(paired mold) 위의 시트의 드레이핑(draping)을 이용한다. 헤비-게이지 부분은 예를 들어 자동차, 냉장고, 스파(spa) 및 샤워 인클로저(enclosure), 및 전기 및 전자 장비와 같은 영구적 구조체 상의 미용적 표면으로서 유용할 수 있다.
- [0175] 유용한 열성형 기술은 예를 들어 진공 성형, 자유 성형(free forming), 드레이프 성형(drape forming), 플러그 및 링 성형(plug and ring forming), 진공 스냅백 성형(vacuum snap-back forming), 에어 슬립 성형(air slip forming), 보조 플러그 성형(plug assist forming), 트윈-시트 성형(twin-sheet forming), 가압 성형, 굽힘 성형, 빌로우 성형(billow forming), 취입 성형(blow forming), 및 압축 성형 (예를 들어, 정합 주형 성형(matched mold forming))을 포함한다. 전술한 방법은 열성형 기술분야에 잘 알려져 있다.
- [0176] 열성형 후, 본 발명에 따른 다층 물품은 사출 클래딩으로 공지된 공정에서 패널을 주형 내에 두고 냉각에 의해 고화되는 용융된 물질을 사출(사출 성형)하고/하거나 열성형성 기재에 대하여 열경화(반응 사출 성형)함으로써 패널 (예를 들어, 차체 패널)에 부착시킬 수 있다. 최종 결과는 양질의 외부 피니시를 갖는 성형된 패널이다.
- [0177] 본 발명에 따른 다층 필름의 사출 클래딩에 사용될 수 있는 물질은 예를 들어 충전된 또는 비충전된 중합체, 예를 들어 고충격 변경된 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌 공중합체, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리이미드, 폴리에테르이미드 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0178] 유리하게는 그리고 놀랍게도, 본 발명에 따른 다층 물품은 이것이 열성형의 응력 및 온도를 견뎌 내어 기능성 기층 및 존재할 경우 투명 보호 층을 유지하고, 외양 면에서 상응하는 도장된 표면에 비견되거나 또는 더 우수한 고품질 외양을 갖는 미적으로 바람직한 외양을 제공하도록, 그리고 예를 들어 차체 부품과 같은 다양한 응용

에서 "그대로" 사용하기에 적합하도록 조제될 수 있다. 또한, 몇몇 실시 형태에서, 생성된 물품은 표면 형상 회복성을 나타내며, 이는 정상적인 사용 동안 표면 외양의 유지를 용이하게 한다.

[0179] 예를 들어, 본 발명에 따른 다층 물품은, 변형 전 선형성 및 적어도 50, 60, 70, 80, 또는 심지어 90% 또는 그 이상의 광택도를 유지하면서 그리고 균열(cracking) 또는 분할(splitting) 없이 맨드릴(mandrel) 주위로 적어도 20, 30, 45, 60, 70, 또는 심지어 90도 각도로 굽힘으로써 영구적으로 변형되어 1, 2, 3, 5 또는 10 cm, 또는 그 이상의 굽힘각의 곡률 반경을 생성할 수 있다.

[0180] 본 발명에 따른 다층 물품으로부터 성형가능한 형상화된 물품의 수는 실질적으로 무한하다. 본 발명에 따른 다층 물품의 실시 형태들을 영구적으로 변형시킴으로써 성형할 수 있는 형상화된 물품의 예에는 차량 트림(vehicle trim) (내부 트림 및/또는 외부 트림), 건축물 트림(architectural trim), 기기 (예를 들어, 냉장고, 스토브(stove), 세탁기 또는 건조기) 하우징 또는 이들의 일부분, 및 차체 부품들이 포함된다.

[0181] 도 4에는 자동차(400) 상에 대표적인 차체 부품들, 구체적으로는 루프(roof) (460), 후드(430), 쿼터 패널(quarter panel) (440, 450), 및 도어(door) (420)가 도시되어 있다. 이들 및 기타 차체 부품들이 육상 차량, 항공기 또는 선박의 부품의 형성용으로 작동가능하게 채용될 (즉, 차원화되고 디자인될) 수 있다. 예를 들어, 차체 부품은 자동차, 트럭, 자전거, 보트, 설상차, 전지형 만능차(all-terrain vehicle), 오토바이, 비행기, 헬리콥터, 호버크라프트(hovercraft), 버스, 트롤리(trolley), 및 철도 차량으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 차량의 차체 부품일 수 있다.

[0182] 차량 트림의 대표적인 예, 구체적으로는 범퍼(415), 미러(425), 그릴(grill)(435) 및 휠 커버(wheel cover; 445)가 도 4에 또한 도시되어 있다. 차량 트림의 추가적인 예에는 내부 트림 구성요소, 예를 들어 대시보드(dashboard) 패널 및 콘솔(console); 및 외부 구성요소, 예를 들어 펜더 연장부(fender extension), 허브 캡(hub cap), 휠용 트림 링, 램프 하우징, 윈도우 레이스(window lace) (윈도우 서라운드(window surround)), 및 기타 외부 패시아(facia) 구성요소가 포함된다.

[0183] 제조 방법

[0184] 도 5는 본 발명에 따른 페인트 필름 복합체 및/또는 이들의 구성 층들의 형성을 위한 예시적인 방법(500)을 예시한다. 이제 도 5를 참고하면, 반응성 성분(들)(503)이 동적 혼합기(510) 내로 공급된다. 혼합된 성분들은 합해져서 반응성 조성물(516)을 형성하며, 이는 롤링 बैं크(515)로 공급된다. 반응성 조성물(516)의 전형적인 형성 방법이 예시되어 있지만, 다른 적합한 방법 (예를 들어, 기계적 교반)이 또한 사용될 수 있음이 인지될 것이다. 롤링 बैं크(515)는 제1 성형 웹(520) (이는 롤러(542) 위를 통과함) 및 제2 성형 웹(521) (이는 공급 롤(feed roll; 523)로부터 풀림) 사이에 배치되지만, 다른 공급 배열이 또한 가능하다 (특히, 열성형성 기재가 하나의 성형 웹으로서 사용될 경우). 도시된 방법이 가요성 성형 웹에 있어서 전형적인 것이지만, 열성형성 기재의 개개의 시트는 상이한 공급 배열을 사용하는 것을 제외하고는 유사한 방식으로 닢 내로 또한 공급될 수 있음이 인지될 것이다. 제1 성형 웹(520) (롤러(542)의 통과 후) 및 제2 성형 웹(521)는 닢(530)을 향하여 전진하여 그를 통과한다.

[0185] 제1 및 제2 성형 웹(520, 521)가 제1 미터링 요소(metering element; 540) (플래튼) 및 제2 미터링 요소(535) (노치 바아)에 의해 형성되는 닢(530)을 통과할 때, 포획된 기포(517)는 사실상 또는 완전히 제거되어 제1 성형 웹(520)과 제2 성형 웹(521) 사이에 샌드위치된 반응성 박막(550)을 제공하게 된다. 제1 및 제2 미터링 요소(540, 535)는 닢 캡(530)을 규정한다.

[0186] 절연 장벽(560)의 통과 후, 반응성 박막(550)은 가열된 플래튼(565)과 접촉하며, 상기 플래튼은 제1 성형 웹(520)과 제2 성형 웹(521) 사이에 샌드위치된 박막(570)이 형성되도록 반응성 조성물(516)의 경화를 용이하게 한다.

[0187] 본 발명에 따른 다층 물품은 예시적 방법(500)을 다양하게 치환하여 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 열성형성 기재 재료가 하나의 성형 웹일 수 있으며, 박막(570)이 기층(130)으로 이어진다.

[0188] 다른 예시적 실시 형태에서, 둘 모두의 성형 웹은 이형 라이너일 수 있으며, 박막(570)이 기층(130)으로 이어진다. 성형 웹들 중 하나의 제거 후, 접착제를 기층(130)의 노출된 표면에 적용하며, 접착제 코팅된 기층은 열성형성 기재 재료에 부착된다.

[0189] 다른 예시적 실시 형태에서, 하나의 성형 웹은 기층(240)이 접촉하여 영구적으로 부착된 열성형성 기재일 수 있으며, 다른 하나의 성형 웹은 이형 라이너이다. 박막(570)은 투명 보호 층(250)으로 이어진다.

- [0190] 많은 특정 조합들이 가능함이 곧 명백해질 것이다. 다른 성형 웹브는 예를 들어 접착제 코팅된 열성형성 기재 및 접착제 코팅된 보호 라이너를 포함한다.
- [0191] 전형적으로, 반응성 조성물(516)은 이것이 반응할 때 열을 발생시키며, 롤링 बैं크의 온도가 주위 온도보다 높은 온도로 상승한다. 따라서, 시간이 지남에 따라 연속 공정 동안 롤링 बैं크(515)의 온도는 정상 상태 온도에 도달될 때까지 상승하며, 이는 롤링 बैं크에서 가열 효과와 냉각 효과의 균형을 유지한다. 정상 상태에 도달될 때까지, 당해 껍은 전형적으로 시간에 따라 동적으로 변화되며, 이는 다양한 두께 및 프로파일의 박막으로 이어진다. 이 문제를 완화시키기 위하여, 롤링 बैं크에 인접한 제1 및 제2 미터링 요소(540, 535) 중 적어도 하나의 적어도 일부는 소정 온도, 바람직하게는 롤링 बैं크의 현 온도 또는 그 이상의 온도로 독립적으로 가열되지만, 보다 덜한 가열이 또한 이용될 수 있다. 도 5에 예시된 바와 같이, 이것은 제2 미터링 요소(535)에 고정된 가열 테이프(585)를 사용하여 달성될 수 있다. 이 가열은 정상 상태 작업에 도달하는 데 필요한 시간 및 그의 수반되는 스타트업 낭비(start up waste)를 감소시키는 효과, 및 선택적으로, 특히 박막의 균일한 두께가 중요한 응용에서 박막 균일성을 갖는다.
- [0192] 몇몇 실시 형태 (예를 들어 제1 및 제2 성형 웹브(520, 521) 중 하나 또는 이들 둘 모두가 둘 모두 이형 라이너인 실시 형태)에서, 제1 및 제2 성형 웹브(520, 521) 중 하나 또는 이들 둘 모두는 그 후 박막의 한 표면 또는 둘 모두의 표면의 노출을 위하여 제거된다.
- [0193] 적합한 성형 웹브는 반응성 박막을 형성 및 지지하기에 충분한 보전성(integrity) 및 가요성을 갖는 필름을 포함한다. 성형 웹브는 이것이 본 발명에 따른 방법에서 사용되기에 충분한 보전성 및 가요성을 갖지만 한다면 임의의 두께를 가질 수 있다. 일반적으로, 필름은 사실상 연속적이고 비다공성이어야 하지만, 몇몇 경우, 약간의 다공성 (예를 들어, 미세다공성)이 허용가능할 수도 있다. 적합한 성형 웹브의 예에는 종이 (처리된 종이를 포함함); 포일; 및 중합체 필름, 예를 들어 폴리에스테르 필름 (예를 들어, PET 폴리에스테르 필름 또는 폴리카프로락톤 필름), 폴리카르보네이트 필름, 셀룰로오스계 필름 (예를 들어, 셀룰로오스 필름), 폴리아미드 필름, 폴리올레핀 필름 (예를 들어, 폴리에틸렌 필름 또는 폴리프로필렌 필름), 폴리아미드 필름, 폴리이미드 필름, 폴리비닐 클로라이드 필름, 또는 기타 중합체; 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0194] 성형 웹브들 중 하나 또는 이들 둘 모두가 이형 라이너로서의 기능을 하는 것으로 의도될 경우, 이것은 예를 들어 실리콘 또는 불소화합물계 물질과 같은 이형체로 처리될 수 있다. 매우 다양한 적합한 이형 라이너가 당업계에 공지되어 있으며, 다수는 구매가능하다.
- [0195] 제1 및 제2 미터링 요소는 임의의 적합한 형태를 가질 수 있다. 예시적인 미터링 요소는 바아(bar), 노치형 바아(notched bar), 롤, 플레이트(platen), 슬래브(slab), 닥터 블레이드(doctor blade), 나이프 에지(knife edge) 및 이들의 조합을 포함한다. 일반적으로, 상기 미터링 요소들은 이들이 롤링 बैं크(rolling bank)의 형성 이전에 사실상 균일한 껍을 형성하도록 선택되고 위치화되어야 한다.
- [0196] 도 5에 도시된 방법을 이용하여 다양한 두께 (예를 들어, 최대 1 밀리미터 또는 그 이상까지의 두께)의 박막을 형성할 수 있다.
- [0197] 미터링 요소들 중 하나 이상은 예를 들어 전기 가열 (예를 들어, 저항 가열 코일 또는 가열 테이프에 의한 것임), 스팀, 적외선 방사, 오일 가열, 열전도, 또는 유도 가열을 포함하는 임의의 적절한 방법에 의해 직접적으로 또는 간접적으로 가열될 수 있다. 열은 제1 및/또는 제2 미터링 요소에 내적으로 또는 외적으로 공급될 수 있다. 가열은 제1 및/또는 제2 미터링 요소의 길이(들)를 따라서 균일하게 또는 불균일하게 제공될 수 있다. 예를 들어, 독립적으로 미터링 요소(들)의 단부들 중 하나 또는 상기 단부 둘 모두는 롤링 बैं크에 인접한 미터링 요소(들)의 부분보다 더 많이 가열될 수 있다.
- [0198] 가열될 경우, 제1 및/또는 제2 미터링 요소의 온도는 일반적으로 롤링 बैं크의 과도한 경화가 일어나지 않도록 충분히 높지 않아야 한다.
- [0199] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0200] [실시예]
- [0201] 달리 기재되지 않는다면, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.
- [0202] 하기 표 1에는 실시예에서 사용한 재료가 열거되어 있다.

[0203]

[표 1]

재료	설명
알베르딩크(Alberdingk) U 933	미국 노스캐롤라이나주 그린즈버러 소재의 알베르딩크 볼레이(Alberdingk Boley)로부터 알베르딩크 U 933 으로 입수가 가능한 수성 폴리우레탄
APU 1014	알베르딩크 볼레이로부터 알베르딩크 APU 1014 로 입수가 가능한 아크릴 개질된 폴리에스테르-폴리우레탄 분산물
에드맥스(Admex) 770	미국 일리노이주 로즈몬트 소재의 벨시콜 케미칼 코포레이션(Velsicol Chemical Corporation)으로부터 에드맥스 770 으로 입수가 가능한, 아디프산 및 프탈산을 기재로 하는 중간 내지 고 분자량 중합체 가소제
AMP 95	미국 미시간주 미들랜드 소재의 앵거스 케미칼 컴퍼니(Angus Chemical Co.)로부터 AMP 95로 입수가 가능한 2-아미노-2-메틸-1-프로판올
바이하이드롤(Bayhydrol) 122	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 바이하이드롤 122로 입수가 가능한 수성 폴리우레탄
블랙 폴리프로필렌 시트	508 마이크로미터의 충격 변경된 폴리프로필렌 시트, 미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재의 헨즈먼 케미칼로부터 입수가 가능한 98% 9403 수지 및 미국 매사추세츠주 혼텐 소재의 클래리언트 코포레이션(Clariant Corp.)으로부터 입수가 가능한 2% 1000110S 흑색 농축물
카파(Capa) 2054	영국 체셔 워링턴 소재의 퍼스토프 유케이 리미티드(Perstorp UK Limited)로부터 카파 2054로 입수가 가능한 선형 폴리에스테르 다이올, 분자량 = 550 g/몰
카파 3031	퍼스토프 유케이 리미티드로부터 카파 3031로 입수가 가능한 폴리카프로락톤 폴리에스테르 트라이올, 분자량 = 300 g/몰
카파 3050	퍼스토프 유케이 리미티드로부터 카파 3050 으로 입수가 가능한 폴리카프로락톤 폴리에스테르 트라이올, 분자량 = 540 g/몰
셀룰로오스 아세테이트 부티레이트-381-0.1	미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트먼 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)로부터 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트-381-0.1 로 입수가 가능한 레벨링제(leveling agent)
코소르브(Cosorb) MOH	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 코소르브 MOH 로 입수가 가능한 UV 광 흡수제
코소르브 OSG	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 코소르브 OSG 로 입수가 가능한 UV 광 흡수제

[0204]

크로모프탈 브라운(Cromophthal Brown) 5R	미국 노스캐롤라이나주 하이 포인트 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corporation)으로부터 크로모프탈 브라운 5R 로 입수가능한 아조 착합물 안료
덱코(DABCO) T-12	우레탄 촉매, 다이부틸주석 디아라우레이트, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스(Air Products and Chemicals)로부터 덱코 T-12 로 입수가능
테스모두르 N 3300A	헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 기재로 하는 지방족 폴리아이소시아네이트, 당량 중량 = 195 g/cq, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 테스모두르 N 3300A 로 입수가능
테스모두르 N 3390	헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 기재로 하는 지방족 폴리아이소시아네이트, 당량 중량 = 214 g/cq, 바이엘 코포레이션으로부터 테스모두르 N 3390 으로 입수가능
테스모두르 N 3600	헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 기재로 하는 지방족 폴리아이소시아네이트, 당량 중량 = 183 g/cq, 바이엘 코포레이션으로부터 테스모두르 N 3600 으로 입수가능
테스모두르 W	바이엘 코포레이션으로부터 테스모두르 W 로 입수가능한 비스(4-아이소시아나토사이클로헥실)메탄 다이아이소시아네이트
디스퍼플라스트(Disperplast) P	미국 코네티컷주 윌링포드 소재의 비와이케이-케미 유에스에이(BYK-Chemie USA)로부터 디스퍼플라스트 P 로 입수가능한 고분자량 불포화 폴리카르복실산 안료 분산제
DMA	N,N-다이메틸아크릴아미드
EC3960	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 스카치-웰드 구조용 접착제 프라이머(Scotch-Weld Structural Adhesive Primer) EC-3960으로 입수가능한 에폭시 프라이머
에데놀(Edenol) 9777	미국 오하이오주 신시내티 소재의 코그니스 올레오케미칼스 엘엘씨(Cognis Oleochemicals LLC)로부터 에데놀 9777 로 입수가능한, 2 에틸헥산올을 포함하는 1,3-부탄다이일 폴리아디페이트를 기재로 하는 중합체성 가소제
페로 블랙(Ferro Black)	불포화 폴리에스테르 중에 분산된 15-40 중량%의 카본 블랙, 미국 뉴저지주 에디슨 소재의 페로 코포레이션(Ferro Corp.)으로부터 페로 블랙 (컬러 번호 11-8805)을 입수가능
폼레즈(Fomrez) 55-112	네오헥틸 글리콜 아디페이트를 기재로 하는 폴리에스테르 다이올, 분자량 = 1000 g/몰, 미국 코네티컷주 미들버리

[0205]

	소재의 켐투라 코포레이션(Chemtura Corp.)으로부터 폼레즈 55-112 로 입수가능
폼레즈 55-225	네오펜틸 글리콜 아디페이트를 기제로 하는 폴리에스테르 다이올, 분자량 = 500 g/몰, 미국 코네티컷주 미들메리 소재의 켐투라 코포레이션으로부터 폼레즈 55-225 로 입수가능
HEA	미국 오하이오주 신시내티 소재의 코그니스(Cognis)로부터 입수가능한 2-하이드록시에틸 아크릴레이트
이르가컬러 옐로우(Irgacolor Yellow) 2GLMA	미국 노스캐롤라이나주 하이 포인트 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 이르가컬러 옐로우 2GLMA 로 입수가능한 비스무트 마나테이트 안료
존크릴(Joncryl)-578	미국 뉴저지주 플로르햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 존크릴-578 로 입수가능한 아크릴릭 폴리올
키플라스트(Keyplast) FL 옐로우(Yellow) FPGN	미국 일리노이주 시카고 소재의 키스톤 애니라인 코포레이션(Keystone Aniline Corporation)으로부터 키플라스트 FL 옐로우 FPGN 으로 입수가능한 형광 염료
K-플렉스(FLEX) 188	폴리에스테르 다이올, 분자량 = 488 g/몰, 미국 코네티컷주 노르워크 소재의 킹 인터스트리츠 인크.(King Industries Inc.)로부터 K-플렉스 188 로 입수가능
K-플렉스 XM-308	선형 포화 폴리에스테르 다이올, 분자량 = 432 g/몰, 미국 코네티컷주 노르워크 소재의 킹 인터스트리츠 인크.로부터 K-플렉스 XM-308 로 입수가능
크라솔(Krasol) LBH 3000	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머(Sartomer)에 의해 공급되는 수소화 하이드록실-중결된 부타다이엔
마크로멜트(Macromelt) 6240	캐나다 온타리오주 비시소가 소재의 헨켈(Henkel)로부터 마크로멜트 MM-6240 으로 입수가능한 폴리이미드 중합체 핫멜트 접착제
마크로멜트 MM-6240	미국 일리노이주 엔긴 소재의 헨켈 어드헤시브즈(Henkel Adhesives)로부터 마크로멜트 MM-6240 으로 입수가능한 폴리이미드 중합체 핫멜트 접착제
메타큐어(Metacure) T-12	우레탄 촉매, 다이부틸주석 다이라우레이트, 미국 펜실베이니아주 안랜타운 소재의 에어 프로텍츠 앤드 케미칼스로부터 메타큐어 T-12 로 입수가능한 다이부틸주석 다이라우레이트 촉매
모노라이트 그린(Monolite Green) 674	미국 펜실베이니아주 헤우코테크 힐스 소재의 휴코테크 리미티드(Heucotech Ltd.)로부터 모노라이트 그린 674 로 입수가능한 구리 프탈로사이아닌 안료

[0206]

네오크릴(Neocryl) CX-100	미국 매사추세츠주 원밍턴 소재의 디에스엠 네오레진스(DSM NeoResins)로부터 네오크릴 CX-100으로 입수가 가능한 폴리아지리딘 가교결합제
오렌지(Orange) 11Y692	미국 펜실베이니아주 도일스타운 소재의 펜 컬러(Penn Color)로부터 오렌지 11Y692로 입수가 가능한 오렌지색 안료 분산물
파라로이드(Paraloid) EXL2600	미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm and Haas Co.)로부터 파라로이드 EXL2600 으로 입수가 가능한 메타크릴레이트/스티렌/부타다이엔 코어-셸(shell) 중합체
PC-1667	폴리카르보네이트 다이올, 분자량 860 g/몰, 미국 매사추세츠주 피바디 소재의 스탈 유에스에이(Stahl USA)로부터 PC-1667 로 입수가 가능
라벤(Raven) 1200 블랙(Black)	흑색 안료 분산물, 90 % 폼레즈 55-225 중의, 미국 펜실베이니아주 체스터 소재의 에보닉-데구사(Evonik-Degussa)로부터의 10 % 라벤 1200 카본 블랙
RD 2788	자동차 등급 아크릴 감압 접착제 전사 테이프
레베르사콜 그래파이트(Reversacol Graphite)	미국 일리노이주 시카고 소재의 키스톤 애니라인 코포레이션으로부터 레베르사콜 그래파이트로 입수가 가능한 광변색 염료
4298 UV 어드히전 프로모터(Adhesion Promoter)	쓰리엠 컴퍼니로부터 스카치-마운트(Scotch-Mount) 4298 UV 어드히전 프로모터로 입수가 가능한 부착 프로모터
실버라인(Silberline) GP 142 SV	은색 홀로그래픽 박편 안료, 12 마이크로미터 x 100 마이크로미터 x 50 마이크로미터, 미국 펜실베이니아주 타마파 소재의 실버라인으로부터 실버라인 GP 142 SV 로 입수가 가능
T10 이형 라이너	50-마이크로미터 (2-mil) 단면 이형 (실리콘 코팅) 폴리에스테르 라이너, 미국 버지니아주 마틴스빌 소재의 클리어실 릴리스 라이너(Clearsil Release Liner) T10 으로 입수가 가능
티누빈(TINUVIN) 123	미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스로부터 티누빈 123 으로 입수가 가능한 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘) 에스테르
티누빈 292	시바 스페셜티 케미칼스로부터 티누빈 292 로 입수가 가능한 비스(1,2,2,5,6-헥사메틸-4-피페리딘) 세바케이트
티누빈 328	UV 광 흡수제, 시바 스페셜티 케미칼스로부터 티누빈 328 로 입수가 가능한 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-다이-tert-헥실페놀

[0207]

티누민 405	UV 광 흡수제, 시바 스펙셀터 케미칼로부터 티누민 405 로 입수가능한 2-[4-[(2-하이드록시-3-(2'-에틸)헥실)옥시]-2- 하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진
TI-퓨어(PURE) R-960	미국 델라웨어주 월링턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 TI-퓨어 R-960 으로 입수가능한 이산화티타늄 안료
TMPTA	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토네 컴퍼니로부터 입수가능한 트라이메틸올프로판 트리아이크릴레이트
톤(Tone) 2221	선형 폴리카프락톤 폴리올, 분자량 = 1000 g/몰, 미국 미시간주 비들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 톤 2221로 입수가능
톤 301	카프로락톤 트라이올, 분자량 = 300 g/몰, 다우 케미칼 컴퍼니로부터 톤 301로 입수가능
톤 305	카프로락톤 트라이올, 분자량 = 550 g/몰, 다우 케미칼 컴퍼니로부터 톤 305로 입수가능
트리톤(TRITON) GR-7M	미국 미시간주 비들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 트리톤 GR-7M 으로 입수가능한 계면활성제
우녹솔 다이올(Unoxol Diol)	다우 케미칼 컴퍼니로부터 우녹솔 다이올로 입수가능한 지환족 다이올
우레트홀(Urethall) 4050-55	폴리에스테르 다이올, 분자량 = 2040 g/몰, 미국 일리노이주 시카고 소재의 홀스타 컴퍼니(HallStar Co.)로부터 우레트홀 4050-55 로 입수가능
우비텍스(Uvitex) OB	미국 노스캐롤라이나주 하이 포인트 소재의 시바 스펙셀터 케미칼스 코포레이션으로부터 우비텍스 OB 로 입수가능한 광 증백제

[0208]

[0209]

100 시리즈의 실시예

[0210]

예비 실시예 101

[0211]

19.8부의 크로모프탈 브라운 5R 안료, 0.99부의 디스퍼플라스트 P 및 79.21부의 애드맥스 770으로 이루어진 안료 분산 페이스트를 제조하였다. 먼저 이 혼합물을, 균일하고 일관된 페이스트 상태에 도달할 때까지 패들 혼합기를 사용하여 블렌딩하고, 이어서 ASTM D1210-05 "헥맨형 게이지"에 의한 안료-비히클 시스템의 분산물의 미세도의 표준 시험 방법(Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage)"에 따라 7.0 이하의 안료 그라인드(grind)에 도달할 때까지 3-롤 페인트 밀을 사용하여 분쇄시켰다.

[0212]

예비 실시예 102

[0213]

혼합물이 22.87부의 모노라이트 그린 674, 0.91부의 디스퍼플라스트 P, 및 76.22부의 애드맥스 770으로 이루어진 것을 제외하고는 예비 실시예 101에서 설명한 바와 같이 안료 분산 페이스트를 제조하였다.

[0214]

예비 실시예 103

[0215]

혼합물이 54.64부의 이르가컬러 옐로우 2GLMA, 2.73부의 디스퍼플라스트 P, 및 42.63부의 애드맥스 770으로 이루어진 것을 제외하고는 예비 실시예 101에서와 같이 안료 분산 페이스트를 제조하였다.

[0216]

예비 실시예 104

[0217]

혼합물이 57.8부의 TI-퓨어 R-960, 1.7부의 디스퍼플라스트 P, 및 40.5부의 에테놀 9777로 이루어진 것을 제외하고는 예비 실시예 101에서 설명한 바와 같이 안료 분산 페이스트를 제조하였다.

[0218]

예비 실시예 105

[0219]

1부의 레베르사쿨 그래파이트 염료를 99부의 K-플렉스 188 내에 용해시킴으로써 염료 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 70℃ 오븐 내에 24시간 동안 두었으며 그에 의해 염료가 K-플렉스 188에 용해되었다.

[0220]

예비 실시예 106

[0221]

미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크.(FlackTek Inc.)로부터 플랙텍 스피드믹서(FlackTek Speedmixer) DAC 150 FV로 입수가능한 원심분리용 수지 혼합기를 사용하여 플랙텍 인크.로부터 입수가능한 맥스

(Max) 40 혼합 컵에서 3450 rpm의 속도로 9.63 g의 K-플렉스 188을 8 g의 테스모두르 N 3300A 및 0.0368 g의 램코 T-12와 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을, 도 5에 일반적으로 도시된 바와 같이 노치 바아 플랫베드 코팅 장치(notched bar flatbed coating apparatus)를 사용하여, 코팅 혼합물의 위와 아래 둘 모두에 63.5 마이크로미터 두께의 폴리에스테르 이형 라이너 (미국 버지니아주 마틴스빌 소재의 씨피필름즈 인크.(CPFilms Inc.)인 코팅된 T10 실리콘 이형 라이너를 사용하여 코팅하였다. 노치 바아와 플랫베드 사이의 갭의 두께를 127 마이크로미터로 설정하였다. 이 혼합물을 코팅 장치의 플랫베드 부분 상에 붓고, 라이너들을 갭을 통하여 잡아당겼으며, 이것에 의해 코팅 혼합물의 롤링 뱅크를 생성하였다. 갭에 통과시킨 후, 두 라이너 사이의 샘플을 따로 두고, 주위 조건 하에 최소 24시간 동안 경화시켰다. 생성된 필름은 시스템 작용기가 2.51개이고 폴리올에 대한 아이소시아네이트의 비가 1.05인 가교결합된 폴리우레탄이었다.

[0222]

예비 실시예 107 내지 예비 실시예 116

[0223]

시스템 작용성을 감소시키고 그에 따라 폴리우레탄 조성물의 가교결합 밀도를 감소시킬 목적으로 화학량론적 백분율의 K-플렉스 188을 2-에틸헥산올로 대체한 것을 제외하고는 예비 실시예 106을 각각의 실시예에 대하여 반복하였다. 실시예 106 내지 실시예 116의 조성을 하기 표 101에 보고한다.

[0224]

[표 101]

예비 실시예	K- 플렉스 188	2- 에틸헥산 올	램코 T- 12	테스모두르 N 3300A	시스템 작용기	NCO/OH 당량 비
106	9.63	0	0.0368	8.0	2.51	1.05
107	9.15	0.26	0.0368	8.0	2.43	1.05
108	8.67	0.51	0.0368	8.0	2.36	1.05
109	8.19	0.77	0.0368	8.0	2.30	1.05
110	7.71	1.03	0.0368	8.0	2.23	1.05
111	7.22	1.28	0.0368	8.0	2.17	1.05
112	6.74	1.54	0.0368	8.0	2.12	1.05
113	6.26	1.8	0.0368	8.0	2.06	1.05
114	5.78	2.05	0.0368	8.0	2.01	1.05
115	5.3	2.31	0.0368	8.0	1.97	1.05
116	4.82	2.57	0.0368	8.0	1.92	1.05

[0225]

[0226]

이어서 예비 실시예 106 내지 예비 실시예 116으로부터의 필름을 웨브 하류(downweb) 또는 기계 방향(machine direction, MD, 코팅의 방향) 및 웨브 폭방향 또는 횡방향(cross-direction, CD) 배향 둘 모두에서 도그본형(dog bone shaped) 샘플로 절단하고, 0.635 cm 폭의 도그본 시편과, 5.1 cm의 크로스헤드 갭 설정치와, 25.4 cm/min의 크로스헤드 속도를 이용하여 ASTM D882-02 "얇은 플라스틱 시트류의 인장 특성의 표준 시험 방법(Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting)"에 따라 시험하였다. 필름의 MD 및 CD 인장 특성이 표 102 (하기)에 예시되어 있으며, 여기서 각각의 필름에 있어서 3개의 복제 필름(replicates)을 시험하고 평균하였고, 이때 표준 편차를 괄호 안에 예시하였다.

[0227] [표 102]

예비 실시예	두께 (마이크로미터)	최대 인장 강도 (MPa)		과단신율 (%)		영율(Young's Modulus) (MPa)	
		기계 방향	웹 폭방향	기계 방향	웹 폭방향	기계 방향	웹 폭방향
106	127	33.1 (0.7)	29.6 (3.4)	85 (6)	78 (12)	490 (18)	442 (37)
107	127	31.0 (2.8)	31.7 (3.4)	98 (2)	100 (13)	327 (46)	291 (43)
108	127	28.3 (1.4)	22.8 (1.4)	107 (19)	84 (15)	128 (148)	248 (87)
109	127	24.1 (0.7)	27.6 (2.1)	114 (5)	133 (8)	93 (106)	35 (3)
110	127	22.1 (2.1)	26.2 (2.8)	154 (8)	157 (6)	30 (3)	36 (4)
111	114	21.4 (2.1)	22.1 (1.4)	169 (8)	172 (6)	34 (3)	32 (4)
112	114	14.5 (0.7)	39.3 (43)	178 (2)	137 (78)	23 (1)	475 (780)
113	114	9.6 (0.7)	10.3 (0.7)	196 (10)	201 (4)	17 (2)	16 (4)
114	114	5.5 (0.7)	5.5 (0.7)	218 (6)	222 (2)	7 (2)	9 (1)
115	114	3.4 (0.0)	4.1 (0.7)	238 (6)	240 (8)	4 (0.3)	6 (2)
116	102	1.4 (0.0)	2.1 (0.0)	245 (57)	272 (12)	6 (1)	1.5 (0.1)

[0228]

[0229]

예비 실시예 106 내지 예비 실시예 116의 인장 특성은 방향에 기초한 임의의 샘플에 있어서의 인장 특성 차이가 실험 오차 내에서 유의하지 않았음을 보이며, 이는 예비 실시예 106 내지 예비 실시예 116의 필름이 길이 및 폭과 관련하여 기계적으로 등방성임을 나타낸다.

[0230]

예비 실시예 117 내지 예비 실시예 126

[0231]

K-플렉스 188을 우레트홀 4050-55로 대체하고, 글리세롤을 조성물의 시스템 작용성을 증가시키고 그에 따라 가교결합 밀도를 증가시키는 수단으로서 사용하고, 데스모두르 N 3300A를 데스모두르 W로 대체한 표 103 (하기)에 보고한 조성물을 사용한 것을 제외하고는 예비 실시예 106의 절차를 반복하였다.

[0232]

[표 103]

예비 실시예	우레트홀 (Urethhall) 4050-55	글리세롤	덴코 T-12	데스모두르 W	시스템 작용기	NCO/OH 당량 비
117	14.83	0	0.0368	2	2.0	1.05
118	13.35	0.04	0.0368	2	2.03	1.05
119	11.86	0.09	0.0368	2	2.07	1.05
120	10.38	0.13	0.0368	2	2.10	1.05
121	13.35	0.27	0.0368	3	2.14	1.05
122	11.12	0.33	0.0368	3	2.17	1.05
123	11.86	0.54	0.0368	4	2.22	1.05
124	11.12	0.78	0.0368	5	2.26	1.05
125	8.9	1.07	0.0368	6	2.3	1.05
126	5.19	1.41	0.0368	7	2.34	1.05

[0233]

[0234]

예비 실시예 117 내지 예비 실시예 126의 인장 특성을 상기 예비 실시예 106 내지 예비 실시예 116에서와 같이 측정하였으며, 이때 그 결과를 표 104 (하기)에 보고하였는데, 여기서 각각의 필름에 있어서 3개의 복제 필름을 시험하여 평균하였으며, 표준 편차를 괄호 안에 예시하였다.

[0235] [표 104]

예비 실시예의 필름 실시예	두께 (마이크로미터)	최대 인장 강도 (MPa)		파단신율 (%)		영율(Young's Modulus) (MPa)	
		기계 방향	웹 폭방향	기계 방향	웹 폭방향	기계 방향	웹 폭방향
117	114	13.1 (0.7)	15.2 (4.9)	777 (22)	788 (64)	7.5 (1.2)	8.4 (2.0)
118	114	22.8 (4)	17.9 (0.7)	740 (47)	698 (54)	12.9 (3.1)	10.5 (2.9)
119	127	21.4 (4)	17.9 (3.4)	662 (32)	622 (11)	14 (3.2)	11.4 (1.8)
120	114	22.1 (8)	15.9 (2.8)	578 (35)	549 (37)	16 (6)	12.1 (1.5)
121	114	23.4 (12)	10.3 (8.3)	521 (3)	401 (113)	17 (8.5)	8.6 (7.6)
122	102	25.5 (5.5)	32.4 (12)	421 (19)	454 (49)	20 (4.4)	26 (10)
123	102	38.6 (2.1)	43.4 (4.1)	384 (12)	400 (12)	32 (7.1)	35 (3.8)
124	102	44.8 (2.8)	33.1 (19)	298 (10)	244 (67)	33 (0.7)	29 (12)
125	102	31.7 (8.3)	22.1 (2.8)	149 (39)	96 (25)	245 (11)	256 (13)
126	102	35.8 (14)	44.1 (2.8)	7.3 (4.3)	7.4 (0.4)	780 (56)	869 (3.3)

[0236]

[0237]

예비 실시예 117 내지 예비 실시예 126의 인장 특성은 방향에 기초한 임의의 샘플에 있어서의 인장 특성 차이가 실험 오차 내에서 유의하지 않았음을 보이며, 이는 예비 실시예 112 내지 예비 실시예 121의 필름이 길이 및 폭과 관련하여 기계적으로 등방성임을 나타낸다.

[0238]

예비 실시예 122

[0239]

블랙 폴리프로필렌 시트를 하기 절차에 따라 프라이밍하였다. 필름을 2.5 kW의 에너지를 이용하여 양면을 에어 코로나 처리하고, 이어서 157.5 라인/cm (400 라인/in) 사각형 패턴 그라비아 실린더를 갖춘 그라비아 롤 코팅기에 공급하고, 30.5 m/min의 라인 속도로 0.01 phr (중량을 기준으로 한 백분의 일(part per hundred by weight))의 키플라스트 FL 옐로우 FPGN을 포함하는 20% TMPTA 및 80% HEA의 용액으로 코팅하였다. 이어서 101 mA의 전류에서 175 kV의 가속 전압에서 5 메가라드의 방사선을 전달하는 전자 빔 공급원에 웹을 노출시켰다. 노출 동안 그리고 노출 후, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트를 폴리프로필렌 필름에 화학적으로 그래프팅하여 중합시켰으며, 롤로 감았다.

[0240]

예비 실시예 123

[0241]

블랙 폴리프로필렌 시트를 하기 절차에 따라 프라이밍하였다. 예비 실시예 22로부터의 전자 빔 프라이밍된 필름의 비코팅된 면을, 30.5 m/min으로 157.5 라인/cm (400 라인/in) 사각형 패턴화 그라비아 실린더를 사용하여 DMA 및 TMPTA의 80/20 용액 중 0.01 phr의 우비텍스 OB를 포함하는 용액으로 코팅하고, 순차적으로 175 kV의 가속 전압 및 81 mA의 전류에서 4 메가라드의 전자 빔 방사선에 노출시켰다.

[0242]

예비 실시예 124

[0243]

미국 텍사스주 어빙 소재의 엑손모바일 코포레이션(ExxonMobil Corp.)으로부터 PP7035.E4로 입수가 가능한 75 마이크로미터 두께의 충격 변경된 폴리프로필렌 필름을 하기 절차에 따라 프라이밍하였다. 필름을 2.5 kW의 에너지를 이용하여 양면을 에어 코로나 처리하고, 이어서 157.5 라인/cm (400 라인/in) 사각형 패턴 그라비아 실린더를 갖춘 그라비아 롤 코팅기에 공급하고, 30.5 m/min의 라인 속도로 0.01 phr의 키플라스트 FL 옐로우 FPGN을 포함하는 20% TMPTA 및 80% HEA의 용액으로 코팅하였다. 이어서 101 mA의 전류에서 175 kV의 가속 전압에서 5 메가라드의 방사선을 전달하는 전자 빔 공급원에 웹을 노출시켰다. 노출 동안 그리고 노출 후, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트를 폴리프로필렌 필름에 화학적으로 그래프팅하여 중합시켰으며, 롤로 감았다.

[0244]

예비 실시예 125

[0245]

미국 텍사스주 어빙 소재의 엑손모바일 코포레이션(ExxonMobil Corp.)으로부터 PP7035.E4로 입수가 가능한 75 마이크로미터 두께의 충격 변경된 폴리프로필렌 필름을 하기 절차에 따라 프라이밍하였다. 예비 실시예 122로부터의 전자 빔 프라이밍된 필름의 비코팅된 면을 30.5 m/min으로 157.5 라인/cm (400 라인/in) 사각형 패턴화 그라비아 실린더를 사용하여 DMA 및 TMPTA의 80/20 용액 중 0.01 phr의 우비텍스 OB를 포함하는 용액으로 코팅하고, 순차적으로 175 kV의 가속 전압 및 81 mA의 전류에서 4 메가라드의 전자 빔 방사선에 노출시켰다.

[0246]

실시예 101

[0247] 예비 실시예 106의 하부 실리콘 이형 라이너를 예비 실시예 122의 프라이밍된 시트로 대체함으로써 예비 실시예 122의 폴리프로필렌 시트 재료의 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 코팅된 표면 상에 예비 실시예 106의 폴리우레탄 조성물을 코팅하였으며, 이는 가교결합 폴리우레탄 코팅된 폴리프로필렌 시트로 이어졌다. 샘플을 주위 조건 하에 적어도 24시간 동안 에이징시킨 후 시험하였다. 식스컷(six cut) 격자 패턴을 사용하는 ASTM D3359-07 "테이프 시험에 의한 부착성 측정을 위한 표준 시험 방법(Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test)", 시험 방법 B를 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능한 스카치 프리미엄 셀로판 테이프(Scotch Premium Cellophane Tape) 610을 사용하여 샘플에서 실시하였다. 폴리프로필렌 시트에의 폴리우레탄 코팅의 부착은 5B로 분류되었으며, 이는 코팅간 부착성(intercoat adhesion)이 100%로 0%의 코팅이 제거되었음을 의미한다.

[0248] 실시예 102

[0249] 실시예 101의 가교결합된 폴리우레탄-코팅된 폴리프로필렌 시트를 가압/진공 열성형기 (모델 2024, 미국 뉴욕주 더블유. 나이악 소재의 랩폼 하이드로-트림 코포레이션(Labform Hydro-Trim Corporation)에 의해 제조)를 사용하여 열성형하였다. 알루미늄 스텝 주형(aluminum step mold)을 사용하여 열성형성 시트가 다양한 기하학적 제약(constraint)에 순응하는 능력을 평가하였다. 폭이 88 mm인 주형은 하기와 같이 좌측으로부터 우측으로의 단면 프로파일을 가졌다: 14 mm 가로에 대하여 12 mm 높이 (영역 A), 12 mm 가로에 대하여 3 mm 높이 (영역 B), 19 mm 가로에 대하여 12 mm 높이 (영역 C), 25 mm 가로에 대하여 6 mm 높이 (영역 D), 19 mm 가로에 대하여 12 mm 높이 (영역 E), 12 mm 가로에 대하여 25 mm 높이 (영역 F), 19 mm 가로에 대하여 12 mm 높이 (영역 G), 25 mm 가로에 대하여 25 mm 높이 (영역 H), 및 14 mm 가로에 대하여 16 mm 높이 (영역 I). 사용한 열성형 조건은 8초의 성형 시간을 이용하여 200℃ (400°F)의 상부 및 하부 오븐 온도에 30초 동안 샘플을 노출시키는 것으로 이루어졌다. 상부 압력은 655 kPa (6.55 bar)이고, 하부 진공은 87.9 kPa (659 torr)이었다.

[0250] 열성형 후 영역 H를 사용하여 광택도를 측정하였다. 예비 실시예 124는 모든 내부 코너에서 0.71-cm의 곡률 반경을 나타내었으며, 폴리우레탄 코팅의 균열이 영역 D-I에 인접한 수직면에서 나타났다. 열경화된 표면의 60도 광택도는 미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재의 비와이케이-가드너(BYK-Gardner)가 제조한 광택계로 측정할 때 85.6 광택 단위였다.

[0251] 실시예 103 내지 실시예 112

[0252] 예비 실시예 107 내지 예비 실시예 117의 코팅 조성물을 실시예 101의 절차에 따라 코팅하고 열성형하였다. 하기 표 105에는 관찰된 열성형 결과가 보고되어 있다.

[0253] [표 105]

실시예	상응하는 예비 실시예	영역 H에서의 60도 광택도	수직 영역이 균열된 곳에 인접한 영역	측정된 곡률 반경 (cm)
103	107	85.5	EFGHI	0.71
104	108	84.6	DEFGHI	0.71
105	109	83.7	DEFGHI	0.71
106	110	85	DEFGHI	0.71
107	111	81.5	DEFGHI	0.71
108	112	76.4	FGH	0.71
109	113	82.7	FGH	0.71
110	114	79.4	FGH	0.71
111	115	78.1	CDFGH	0.71
112	116	71	GH	0.56

[0254]

[0255] 실시예 113 내지 실시예 122

[0256] 예비 실시예 106 내지 예비 실시예 116의 코팅 조성물을 실시예 101의 절차에 따라 코팅하고 열성형하였다. 하기 표 106에는 관찰된 열성형 결과가 보고되어 있다.

[0257] [표 106]

실시예	상응하는 예비 실시예	영역 H에서의 60도 광택도	수직 영역이 균열된 곳에 인접한 영역	측정된 곡률 반경 (cm)
113	16	79.4	GH	0.635
114	39	79.1	GH	0.610
115	40	79.5	GH	0.622
116	41	79.6	FGH	0.648
117	42	81.5	FGH	0.635
118	43	81.1	DEFGHI	0.660
119	44	79.9	DEFGHI	0.660
120	45	82.5	DEFGHI	0.660
121	46	83.3	DEFGHI	0.660
122	47	74.4	FGH	0.635

[0258]

[0259] 실시예 123

[0260] 실시예 101의 가교결합 폴리우레탄 코팅된 폴리프로필렌 시트의 샘플을 예비 실시예 106의 폴리우레탄 코팅 조성물의 두께를 증가시켜서 제조하였다. 각각의 샘플을 미국 뉴욕주 토나완다 소재의 테이버 인더스트리즈 (Taber Industries)에 의해 공급된 스크래치 및 결점 시험기를 사용하여 다임러 크라이슬러(DaimlerChrysler) 규격 LP-463DD-18-01에 따라 내스크래치성에 대하여 평가하였다. 5 뉴턴, 7 뉴턴, 10 뉴턴, 15 뉴턴, 및 20 뉴턴의 힘에 상응하는 상이한 분동을 포함하는 개개의 프로브에 의해 내스크래치성을 결정하였다. 하기 1.0 내지 5.0의 척도로 내스크래치성을 특정함으로써 결과를 결정한다: 1.0 = 스크래치 없음; 2.0 = 매우 약간의 스크래치; 3.0 = 약간의 스크래치; 4.0 = 중간 정도의 스크래치; 5.0 = 심한 스크래치. 폴리우레탄 코팅이 없는 폴리프로필렌 시트의 예를 비교예로서 시험하였다. 스크래치 시험 결과가 하기 표 7에 예시되어 있다.

[0261] [표 107]

코팅 두께 (마이크로미터)	스크래치 및 결점 시험 직후				
	5 뉴턴	7 뉴턴	10 뉴턴	15 뉴턴	20 뉴턴
51	2.0	2.0	3.0	3.0	5.0
102	1.0	2.0	3.0	3.0	5.0
254	1.0	1.0	1.0	2.0	3.0
381	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
508	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
비코팅된 블랙 폴리프로필렌 시트	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0
코팅 두께 (마이크로미터)	스크래치 및 결점 시험한지 3개월 후				
	5 뉴턴	7 뉴턴	10 뉴턴	15 뉴턴	20 뉴턴
51	1.5	2.0	3.0	3.0	5.0
102	1.0	1.5	1.5	2.0	4.0
254	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0
381	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
508	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
비코팅된 블랙 폴리프로필렌 시트	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0

[0262]

[0263] 예비 실시예 106 내지 예비 실시예 126으로부터의 폴리우레탄 필름을 미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼트(TA Instruments)에 의해 제조된 시차 주사 열량계 모델 Q100을 사용하여 시험하여 각각의 필름 조성물의 유리 전이 온도(T_g)를 $^{\circ}\text{C}$ 단위로 결정하였다. 결과는 (하기의) 표 108에 보고되어 있다.

[0264] [표 108]

예비 실시예의 필름	T _g (°C)
106	32.60
107	26.75
108	30.33
109	24.13
110	17.74
111	15.01
112	13.3
113	10.64
114	6.94
115	4.34
116	1.48
117	-47.05
118	-46.48
119	-46.08
120	-46.33
121	-46.44
122	-46.28
123	-46.53
124	-47.81
125	-49.44
126	측정되지 않음

[0265]

[0266] 실시예 124

[0267] 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능한 29 마이크로미터 두께의 다층 광학 필름을 하부 필름으로 사용하여 76.2 마이크로미터의 갭 설정치를 이용하여 예비 실시예 106에서와 같이 폴리우레탄 코팅을 적용하였다. 이어서, 주형으로서 휴대폰을 사용한 것을 제외하고는 코팅된 광학 필름을 실시예 102에서와 같이 열성형하였다.

[0268] 실시예 125

[0269] 254 마이크로미터 두께의 비코팅된 폴리카르보네이트 시트를 하부 라이너 대신 사용하여 50.8 마이크로미터의 갭 설정치를 이용하여 예비 실시예 106에서와 같이 폴리우레탄 코팅을 적용하였다. 코팅된 폴리카르보네이트를 적어도 24시간 동안 중합시키고, 실시예 102의 조건을 이용하여 열성형하였다.

[0270] 실시예 126

[0271] 76.2 마이크로미터의 갭 설정치를 이용한 것을 제외하고는 예비 실시예 106에서와 같이 2부분 에폭시 조성물(쓰리엠 컴퍼니로부터 쓰리엠 스카치-웰드 에폭시 어드헤시브(3M Scotch-Weld Epoxy Adhesive) DP105 클리어로 입수가능함)을 코팅하였다.

[0272] 실시예 127

[0273] 예비 실시예 106에서와 같이 플렉텍 스피드믹서 DAC 150 FV를 사용하여 10 중량부의 A 부분을 1 중량부의 B 부분과 혼합함으로써 2부분 실리콘 고무 화합물(미국 뉴욕주 워터포드 소재의 지이 실리콘즈(GE Silicones)로부터 RTV664로 입수가능함)을 제조하였다. 이어서 이 혼합물을 예비 실시예 106의 절차에서와 같이 코팅하고, 샘플을 24시간 동안 경화시켰다. 그 결과는 고도로 가요성인 실리콘 필름이었다.

[0274] 실시예 128

[0275] 샘플을 1.0 g의 오렌지 11Y692를 예비 실시예 119의 수지 혼합물에 첨가함으로써 제조하고, 이어서 실시예 101에서와 같이 프라이밍 폴리프로필렌 시트 상에 코팅하였다. 샘플을 실온에서 적어도 24시간 동안 에이징시키고, 이어서 실시예 102에서와 같이 열성형하였다. 폴리우레탄 코팅의 임의의 영역에서 균열이 전혀 관찰되지 않았다.

- [0276] 200 시리즈의 실시예
- [0277] 필름 코팅 절차 200
- [0278] 도 5에 일반적으로 예시된 코팅 장치 및 예비 실시예 106에서 상기에 설명한 절차를 사용하여 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 노치 바아를 통하여 순환되는, 49°C (120°F)에서 가열한 유체를 사용하여 노치 바아를 가열하였다. 30 cm (12 in) 폭의 성형 웹들을 상부 및 하부 라이너 둘 모두로서 사용하였다. 필름을 1.5 m/min (5 ft/min)의 라인 속도로 코팅하였다. 가열된 플레이트(565)은 각각 길이가 1.2 m (4 ft)인 5개의 구역을 가졌다. 처음 4개의 구역의 온도는 82.2°C (180°F)로 설정한 반면, 마지막 구역은 실온이었다. 상부 및 하부 라이너에 있어서의 풀림 장력(unwind tension) 및 생성된 코팅된 필름에 있어서의 재권취 장력(rewind tension)을 모두 89 N (20 lb)으로 설정하였다. 노치 바아와 플랫폼에 의해 형성되는 넓에서 두 라이너 사이의 겹을 0.1 mm (4 mil)로 설정하였다. 필름을 코팅하고 롤로 권취한 후, 이것을 실온에서 적어도 3일 동안 컨디셔닝한 후 평가하였다.
- [0279] 시험을 위한 필름의 준비 절차
- [0280] 금속 굽힘 평가 및 에릭센(Erichsen) 내스크래치성의 결정을 위하여, 약 100 마이크로미터 두께의 필름을 상부 및 하부 라이너 둘 모두로서 폴리에스테르 필름을 이용하여 필름 코팅 절차(200)에 따라 제조하였다.
- [0281] 인장 및 연신 특성의 시험을 위하여 둘 모두의 라이너를 제거하고, 2.54 cm 폭의 샘플을 준비하였다.
- [0282] 금속 굽힘 시험, 환경 순환(environmental cycling) 시험, 가속 풍화 시험 및 에릭센 내스크래치성 시험에 있어서, 라이너들 중 하나를 제거하고, 필름의 노출된 면을 0.23 MPa (30 psi)의 넓 압력을 이용하여 두 롤 사이에서 RD 2788 접착제에 라미네이션시켰다. 라미네이션된 샘플을 1일 동안 컨디셔닝한 후 금속 굽힘 및 내스크래치성 평가를 위하여 비도장 시트 금속 패널에 접착제 면을 라미네이션하였다. 비도장 시트 금속에 필름을 라미네이션하는 것은 0.23 MPa (30 psi)의 넓 압력을 이용하여 두 롤 사이에서 행하였다. 라미네이트를 1일 동안 실온에서 컨디셔닝시키고, 상부 라이너를 제거한 후 추가 시험을 수행하였다.
- [0283] 열성형 시험
- [0284] 미국 뉴욕주 더블유.나이악 소재의 하이드로-트림 코포레이션으로부터 하이드로-트림 서모포머(Hydro-trim Thermoformer), 램프 모델 2024로서 입수가 가능한 열성형기를 사용하여 열성형 시험을 행하였다. 30 cm × 30 cm (12 in × 12 in) 시트를 모든 열성형 실험에서 사용하였다. 열성형할 시트를 시트 위 및 아래의 패널의 복사 가열에 의해 연화시켜 조절된 그리고 균일한 가열을 제공하였다. 상부 및 하부 복사 패널을 204°C (400°F)로 설정하였다. 이어서 연화시킨 플라스틱 시트를 가압 성형과 진공 성형의 조합을 사용하여 성형시켰다. 85 kPa (25 in의 Hg)의 진공 및 0.56 MPa (80 psi)의 성형 압력을 성형 작업에 사용하였다. 30초의 가열 시간 및 8초의 성형 시간을 설명한 모든 열성형 실험에서 사용하였다.
- [0285] 시험할 폴리우레탄 조성물을 필름 코팅 절차 200을 사용하여 예비 실시예 122에 따라 제조한 폴리프로필렌 시트의 그래프팅된 면 상에 코팅하였다. 폴리프로필렌 시트를 하부 라이너로서 사용하고, 폴리에스테르 필름을 상부 라이너로서 사용하였다. 필름을 항상 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 코팅을 갖는 면 상에 코팅하였다. 코팅된 롤을 적어도 3일 동안 컨디셔닝한 후, 이것을 열성형 시험을 위하여 30 cm × 30 cm (12 in × 12 in)로 절단하였다.
- [0286] 상이한 샘플들의 열성형 시험에서 3가지의 상이한 주형을 사용하였다:
- [0287] 1. 돔형 주형 - 돔의 기부 내경은 8.9 cm (3.5 in)이고 돔의 높이는 5.8 cm (2.25 in)였다. 열성형된 돔의 표면 상에 균열이 없을 경우 샘플을 "합격"으로 등급화하고, 열성형된 돔의 표면 상에 균열이 있을 경우 샘플을 "불합격"으로 등급화하였다.
- [0288] 2. 직사각형 스텝 주형 - 직사각형 스텝의 치수는 13.3 cm (5.25 in) × 8 cm (3 in) × 1.9 cm (0.75 inch) 높이였다. 스텝의 에지는 수직이었다. 열성형된 직사각형 스텝의 에지 벽 상에 균열이 없을 경우 샘플을 "합격"으로 등급화하고, 열성형된 직사각형 스텝의 에지 벽 상에 균열이 있을 경우 샘플을 "불합격"으로 등급화하였다.
- [0289] 3. 원형 깊이 주형(depth mold) - 이 주형은 13.3 cm (5.25 in) × 8 cm (3 in) × 1.9 cm (0.75 inch) 높이의 직사각형 블록 내에 원형 트로프(trough)를 가졌다. 원의 직경은 19 mm이고 이것의 깊이는 2 mm였다. 열성형된 샘플 내에 균열이 없을 경우 샘플을 "합격"으로 등급화하고, 열성형된 샘플 내에 균열이 있을 경우 샘플을

"불합격"으로 등급화하였다.

[0290] 인장 및 연신 특성 시험

[0291] 상부 및 하부 라이너를 제거한 후 인장 및 연신 시험을 코팅된 라이너 복합 필름에서 실시하였으며, 890 N (200 lb) 로드셀(load cell)을 갖춘, 미국 미네소타주 에덴 프레이리 소재의 엠티에스 시스템스 코포레이션(MTS Systems Corp.)으로부터 엠티에스 리뉴 업그레이드 인스트론(MTS Renew Upgrade Instron), 모델 1122로 입수가 가능한 힘 측정 장치를 이용하여 측정하였다. 크로스헤드들 사이의 조(jaw) 겹을 10 cm (4 in)로 고정하고, 50 cm/min (20 in/min)의 크로스헤드 속도를 사용하였다. 2.54 cm (1 in) 폭의 필름 샘플을 인장 및 연신 시험에서 사용하였다.

[0292] 금속 굽힘 시험

[0293] 금속 굽힘 평가를 금속에 라미네이션된 필름에서 행하였다. 금속 굽힘 시험에 사용한 냉연강 패널은 미국 미시간주 힐스테일 소재의 에이씨티 래버러토리즈로부터 두께가 0.81 mm (32 mil)인 10-cm × 30-cm (4-in × 12-in) 패널로서 획득하였다. 상기 강은 양면에 e-코팅된 프라이머 (ED5100)를 가졌다. 상기 강 패널을 금속 굽힘 시험을 위하여 10-cm × 2.54-cm (4-in × 1-in) 강 쿠펜으로 절단하였다.

[0294] 필름/금속 라미네이트를 금속 벤딩기(bender)로 굽혀서 내부 굽힘각이 45도이고 내부 굽힘 반경이 0.79 mm (0.031 in)인 형상을 형성하였다. 필름을 1일 후에 임의의 크랙 형성에 대하여 관찰하였다. (굽힘부 근처에서) 필름 내에 아래의 금속 기재가 보이는 인열이 전혀 없을 경우 필름 샘플을 "합격"으로 등급화하였다. 굽힘부 근처에서 필름 내에 심지어 약간의 가시적 인열이 있는 경우 필름 샘플을 "불합격"으로 등급화하였다.

[0295] 환경 순환 시험

[0296] 환경 순환 시험을 필름/금속 라미네이트에서 행하였다. 상기 금속 굽힘 시험에서 설명한 바와 같이 라미네이트를 금속 벤딩기로 굽히고, 굽혀진 샘플을 환경 챔버 내에서 1008시간 동안 에이징시켰다. 환경 챔버 내의 각각의 사이클은 하기 조건을 가졌으며, 사이클을 1008시간의 기간에 걸쳐 반복하였다.

[0297] 환경 챔버 내의 각각의 사이클 동안의 조건은 하기와 같았다:

[0298] -30℃에서 17시간,

[0299] 80℃에서 72시간,

[0300] 38℃ 및 100% 상대 습도에서 24시간,

[0301] -30℃에서 7시간,

[0302] 38℃ 및 100% 상대 습도에서 17시간,

[0303] 80℃에서 7시간,

[0304] 38℃ 및 100% 상대 습도에서 24시간.

[0305] 환경 챔버 내에서의 1008시간 후 균열, 부착성의 상실 또는 기타 불합격 양상의 증거가 없을 경우 필름 샘플을 "합격"으로 등급화하였다.

[0306] 표 202, 표 205, 표 206, 및 표 207에서 사용한 용어에 대한 등식이 하기에 주어져 있으며, 여기서 "wt%"는 수지의 총 중량을 기준으로 한 중량%를 의미한다.

[0307] 가교결합 밀도 (wt%) = (단쇄 폴리올의 중량 + 폴리리아이소시아네이트의 중량) / 수지의 총 중량

[0308] 여기서, 단쇄 폴리올은 당량 중량이 185 g/eq 이하이고, 작용기가 2개 초과이며;

[0309] 폴리리아이소시아네이트는 작용기가 2개 초과이다.

[0310] 1,4-부탄다이올의 wt% = (1,4-부탄다이올의 중량)/수지의 총 중량

[0311] 카프로락톤트라이올의 wt% = (카프로락톤 트라이올의 중량)/수지의 총 중량

[0312] 고분자량 폴리올의 wt% = (고분자량 폴리올의 중량) / 수지의 총 중량

[0313] 여기서, 고분자량 폴리올은 당량 중량이 850 g/eq 초과이고 작용기가 2개 이상이다.

[0314] 저분자량 폴리올의 wt% = (저분자량 폴리올의 중량) / 수지의 총 중량

[0315] 여기서, 저분자량 폴리올은 당량 중량이 850 g/eq 이하, 185 g/eq 초과이며, 작용기가 2개 이상이다.

[0316] 2부분 우레탄 제형 201 내지 205

[0317] 표 202 (하기)는 부분 A 및 부분 B로서 조합된 제형 201 내지 제형 205를 예시한다.

[0318] [표 202]

	차지(Charge)	재료	제형 (부)				
			201	202	203	204	205
A 부	1	폼레즈 55-112	50.3	57.3	62.3	17.8	17.8
	2	폼레즈 55-225	0	0	0	7	36
	3	카파 3031	0	0	0	31	31
	4	1,4-부탄다이올	23.5	16.5	11.5	0	0
	5	티누빈 292	3	3	3	6	6
	6	티누빈 405	3	3	3	6	6
	7	티누빈 328	0	0	0	3	3
	8	덱코 T-12	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	9	34B662 흑색 안료 분산물	20	20	20	29	0
B 부	10	데스모두르 W	95	82	68	0	0
	11	폼레즈 55-112	5	18	32	0	0
	12	데스모두르 N 3300 A	0	0	0	100	100
경성 세그먼트 (중량%)			59.3	49.3	39.8	65.5	66.5

[0319]

[0320] 클리어 코트 201의 제조

[0321] 6.42 g의 메틸 아이소부틸 케톤, 6.38 g의 n-부틸 아세테이트, 37.6 g의 자일렌, 및 14.8 g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트를 첨가함으로써 유리 병(jar)에서 용매 블렌드를 제조하였다. 용매 블렌드를 교반시키면서, 2 g의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트-381-0.1, 17.57 g의 존크틸-578, 8.66 g의 카파 2054, 1.33 g의 티누빈 292, 5.24 g의 코소르브 MOH, 및 0.0024 g의 메타큐어 T-12를 첨가하였다. 이 혼합물을 이것이 균질해질 때까지 20분 동안 교반시켰다. 데스모두르 N 3390 (17 g)을 100 g의 상기 용액 혼합물에 첨가하고, 이어서 함한 성분들을 10분 동안 교반시켰다. 용액을 펠라민-아크릴 코팅된 해제가능한 폴리에스테르 캐리어 웹 상에 약 0.03 mm (1 mil) 습윤 두께로 코팅하여 0.001 mm (0.4 mil) 건조 두께를 얻었다. 코팅을 66℃ (150°F)에서 30초, 107℃ (225°F)에서 30초 및 129℃ (265°F)에서 30초 동안 건조 및 부분 경화시켰다.

[0322] 바이하이드롤 122 (100 g)를 0.2 g의 AMP 95, 1.6 g의 코소르브 OSG, 1.3 g의 티누빈 292, 8.0 g의 부틸 카르비톨, 및 0.2 g의 트리톤 GR-7M과 함께 유리 병 내에 넣었다. 탈이온수를 용액 혼합물에 첨가하여 용액 점도를 100 mPa-sec (100 센티푸아즈)와 200 mPa-sec (200 센티푸아즈) 사이로 조절하였다. 코팅 전에, 3.0 g의 네오크틸 CX-100을 100 g의 제조된 용액 혼합물에 첨가하였다. 상기 수-기재의 용액을 10분 동안 교반시키고, 이어서 상기 부분적으로 경화된 용매-기재의 코팅 상에 50 마이크로미터의 습윤 두께로 코팅하여 13 마이크로미터의 건조 두께를 얻었다. 코팅을 79℃ (175°F)에서 30초, 118℃ (245°F)에서 30초, 및 141℃ (285°F)에서 30초 동안 건조 및 경화시켰다.

[0323] 클리어 코트 202의 제조

[0324] 알베르딩크 U 933 (83.78 g)을 8.47 g의 부틸 카르비톨, 0.3 g의 트리톤 GR-7M, 0.03 g의 AMP 95, 1.08 g의 코소르브 OSG, 및 0.45 g의 티누빈 123과 함께 유리 병 내에 넣고, 10분 동안 교반시켰다. 용액 혼합물을 탈이온수로 희석시키고, 그의 점도를 50 mPa-sec (50 센티푸아즈)와 120 mPa-sec (120 센티푸아즈) 사이로 유지하였다. 네오크틸 CX-100 (1.78 g)을 100 g의 코팅 혼합물 용액에 첨가한 후 코팅하였다. 상기 용액을 표준 폴리에스테르 캐리어 웹 상에 50 마이크로미터의 습윤 두께로 코팅하여 약 13 마이크로미터의 건조 두께를 얻었다. 코팅을 79℃ (175°F)에서 30초, 118℃ (245°F)에서 30초, 및 141℃ (285°F)에서 30초 동안 건조 및 경화시켰다.

- [0325] 클리어 코트 203의 제조
- [0326] 클리어 코트 203을 인라인(in-line) 정적 혼합기를 사용하여 A 부분 대 B 부분의 비를 1:1로 하여 제형 205의 A 부분 및 B 부분 (표 202에 예시됨)을 혼합함으로써 제조하고, 상기 필름 코팅 절차 200에 따라 코팅하였다. 코팅 (38 마이크로미터 두께)을 2개의 T10 이형 라이너 사이에 샌드위치시켰으며, 이것에 의해 부분적으로 경화된 투명 필름을 생성하였다. 라이너들 중 하나를 제거하여 노출된 폴리우레탄 투명 층을 남겼다.
- [0327] 실시예 201
- [0328] 하기 절차를 사용하여 제형 201의 A 부분을 제조하였다. 차지 1 내지 차지 4를 유리 병 내에 첨가하고, 교반시켰다. 이어서 혼합물을 100℃로 가열하였다. 이어서, 온도가 여전히 약 100℃가 되도록 하면서 차지 5 내지 차지 8을 첨가하고, 이어서 철저히 교반시켜 반드시 모든 성분들이 혼합물 중에 잘 용해되도록 하였다. 모든 성분들을 용해시킨 후, 차지 9를 혼합물에 첨가하고, 약 10분 동안 교반시켜 반드시 혼합물이 균일하게 혼합되도록 하였다. 생성된 흑색 수지 혼합물을 60℃에서 적어도 12시간 동안 진공 탈기시켰다.
- [0329] 차지 10 내지 차지 12를 혼합하고 이 혼합물을 70℃에서 1시간 동안 교반시킴으로써 제형 201의 B 부분을 제조하였다.
- [0330] 인라인 정적 혼합기를 사용하여 A 부분을 B 부분과 1:1의 비로 혼합하고, 상기 필름 코팅 절차 200에 따라 클리어 코트 201과 블랙 폴리프로필렌 시트 사이에 100 마이크로미터 두께로 코팅하였다.
- [0331] 생성된 불투명 컬러 층/투명 클리어 층 다층 물품을 상기에 설명한 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하였다.
- [0332] 실시예 202
- [0333] 클리어 코트 201 대신 클리어 코트 202를 사용한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다. 동형 주형을 이용하여 열성형한 샘플을 환경 순환 시험에 처하였다. 환경 순환 시험 결과가 표 204에 보고되어 있다.
- [0334] 실시예 203
- [0335] 클리어 코트 201을 T10 이형 라이너로 대체한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.
- [0336] 실시예 204
- [0337] 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.
- [0338] 실시예 205
- [0339] 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체하고, 클리어 코트 202를 클리어 코트 201 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 인장 연신 시험 절차로 평가하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.
- [0340] 실시예 206
- [0341] 제형 202의 A 부분 및 B 부분을 제형 201의 것들 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다. 동형 주형을 이용하여 열성형한 샘플을 환경 순환 시험에 처하였다. 환경 순환 시험 결과가 표 204에 보고되어 있다.
- [0342] 실시예 207
- [0343] 클리어 코트 201을 클리어 코트 202로 대체한 것을 제외하고는 실시예 206을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다. 동형 주형을 이용하여 열성형한 샘플을 환경 순환 시험에 처하였다. 환경 순환 시험 결

과가 표 204에 보고되어 있다.

[0344] 실시예 208

[0345] 클리어 코트 201이 존재하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 206을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0346] 실시예 209

[0347] 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체한 것을 제외하고는 실시예 206을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0348] 실시예 210

[0349] 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체하고, 클리어 코트 202를 클리어 코트 201 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 206을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0350] 실시예 211

[0351] 제형 203의 A 부분 및 B 부분을 제형 201의 것들 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다. 동형 주형을 이용하여 열성형한 샘플을 환경 순환 시험에 처하였다. 환경 순환 시험 결과가 표 204에 보고되어 있다.

[0352] 실시예 212

[0353] 클리어 코트 201을 클리어 코트 202로 대체한 것을 제외하고는 실시예 211을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다. 동형 주형을 이용하여 열성형한 샘플을 환경 순환 시험에 처하였다. 환경 순환 시험 결과가 표 204에 보고되어 있다.

[0354] 실시예 213

[0355] 클리어 코트 201이 존재하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 211을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0356] 실시예 214

[0357] 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체한 것을 제외하고는 실시예 211을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0358] 실시예 215

[0359] 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체하고, 클리어 코트 202를 클리어 코트 201 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 211을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0360] 실시예 216

[0361] 제형 204의 A 부분 및 B 부분을 제형 201의 것들 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0362] 실시예 217

[0363] 클리어 코트 201을 클리어 코트 202로 대체한 것을 제외하고는 실시예 216을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표

203에 보고되어 있다.

[0364] 실시예 218

[0365] 클리어 코트 201이 존재하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 216을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0366] 실시예 219

[0367] 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체한 것을 제외하고는 실시예 216을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0368] 실시예 220

[0369] 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체하고, 클리어 코트 202를 클리어 코트 201 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 211을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0370] 예비 실시예 201

[0371] 제형 201의 부분 A 및 부분 B를 혼합하고 2개의 T10 이형 라이너 사이에 코팅한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 폴리우레탄 필름을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0372] 예비 실시예 202

[0373] 제형 201의 A 부분 및 B 부분을 제형 202의 것들로 대체한 것을 제외하고는 예비 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 폴리우레탄 필름을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0374] 예비 실시예 203

[0375] 제형 201의 A 부분 및 B 부분을 제형 203의 것들로 대체한 것을 제외하고는 예비 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 폴리우레탄 필름을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0376] 예비 실시예 204

[0377] 제형 201의 A 부분 및 B 부분을 제형 204의 것들로 대체한 것을 제외하고는 예비 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 폴리우레탄 필름을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0378] 실시예 221

[0379] 클리어 코트 203을 클리어 코트 201 대신 사용하고, 제형 204의 A 부분 및 B 부분을 제형 201의 것들 대신 사용하고, 블랙 폴리프로필렌 시트를 T10 이형 라이너로 대체한 것을 제외하고는 실시예 201을 반복하였다. 생성된 불투명 다층 필름을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0380] 실시예 222

[0381] 제형 202의 A 부분 및 B 부분을 제형 204의 것들 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 221을 반복하였다. 생성된 불투명 폴리우레탄 필름을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

[0382] 실시예 223

[0383] 불투명 흑색 폴리우레탄 필름에 인접한 라이너의 제거 후 노출된 필름 층을 1.8 m/min (6 ft/min)으로 그리고 0.23 MPa (30 psi)의 압력으로 RD 2788에 라미네이션시킨 것을 제외하고는 실시예 221을 반복하였다. RD 2788 상의 이형 라이너를 벗겨 내고, 접착제 면을 9.1 m/min (30 ft/min)으로 그리고 0.23 MPa (30 psi)의 압력으로

블랙 폴리프로필렌 시트에 라미네이션시켰다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

실시예 224

불투명 흑색 폴리우레탄 필름에 인접한 라이너의 제거 후 노출된 필름 층을 1.8 m/min (6 ft/min)으로 그리고 0.23 MPa (30 psi)의 압력으로 RD 2788에 라미네이션시킨 것을 제외하고는 실시예 221을 반복하였다. RD 2788 상의 이형 라이너를 벗겨 내고, 접착제 면을 9.1 m/min (30 ft/min)으로 그리고 0.23 MPa (30 psi)의 압력으로 블랙 폴리프로필렌 시트에 라미네이션시켰다. 생성된 불투명 다층 물품을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 열성형 시험에 따라 시험하였다. 결과가 표 203에 보고되어 있다.

표 203 (하기)에서, "NM"은 측정하지 않음을 의미한다.

[표 203]

실시예	파단신율 (%)	열성형 시험		
		원형 깊이 주형	직사각형 스텝 주형	돔형 주형
201	NM	합격	합격	합격
202	NM	합격	합격	합격
203	NM	합격	합격	합격
204	매우 취성	NM	NM	NM
205	매우 취성	NM	NM	NM
206	NM	합격	합격	합격
207	NM	합격	합격	합격
208	NM	합격	합격	합격
209	213	NM	NM	NM
210	303	NM	NM	NM
211	NM	합격	합격	합격
212	NM	합격	합격	합격
213	NM	합격	합격	합격
214	188	NM	NM	NM
215	323	NM	NM	NM
216	NM	합격	불합격	불합격
217	NM	합격	불합격	불합격
218	NM	합격	불합격	불합격
219	167	NM	NM	NM
220	153	NM	NM	NM
예비 실시예 201	매우 취성	NM	NM	NM
예비 실시예 202	341	NM	NM	NM
예비 실시예 203	829	NM	NM	NM
예비 실시예 204	85	NM	NM	NM
221	199	NM	NM	NM

[0389] [표 204]

실시예	환경 순환 시험
201	합격
202	합격
206	합격
207	합격
211	합격
212	합격

[0390]

[0391] 실시예 225

[0392] 표 205에서 실시예 225에 대하여 열거한 A 부분의 성분들을 유리 병 내에 (교반하면서) 넣었다. 이 혼합물을 60℃에서 12시간 동안 진공 하에 탈기시켰다. A 부분을 표 205에서 실시예 225에 대하여 열거한 B 부분과 혼합하고, 2개의 T10 이형 라이너 사이에 100 마이크로미터의 두께로 코팅하고, 또한 상부 라이너로서의 T10 이형 라이너와 하부 라이너로서의 블랙 폴리프로필렌 시트 사이에 100 마이크로미터 두께로 코팅하였다. 코팅된 폴리우레탄 필름을 실시예 201에 설명한 바와 같이 경화시켰다. (라이너들 사이에) 생성된 불투명 폴리우레탄 필름을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험 및/또는 열성형 시험에 따라 시험하였으며, 이때 그 결과를 하기 표 205에 예시한다.

[0393] 실시예 226 내지 실시예 235

[0394] A 부분 및 B 부분의 조성물 표 205, 표 206, 및 표 207에 예시한 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 225에서와 같이 실시예 226 내지 실시예 235를 제조하였다.

[0395] (라이너들 사이에) 생성된 불투명 폴리우레탄 필름을 시험을 위한 필름 준비 절차에 따라 시험용으로 준비하고, 인장 연신 시험 및/또는 열성형 시험에 따라 시험하였으며, 이때 그 결과를 하기 표 205 내지 표 207에 예시한다.

[0396]

[표 205]

	실시예 225	실시예 226	실시예 227	실시예 228
A 부				
1,4-부탄다이올	0	9 g	16 g	22.5 g
폼레즈 55-225	99.85 g	90.85 g	83.85 g	58.5 g
덱코 T-12	0.15 g	0.15 g	0.15 g	0.1 g
B 부				
테스모두르 W	54.5 g	76.7 g	94.1 g	100 g
경화 비 (A/B)	100/54.5	100/76.7	100/94.1	81.1/100
가교결합 밀도 (wt %)	0	0	0	0
1,4-부탄다이올의 wt%	0	5.10	8.24	12.40
카프로락톤트라이올 의 wt%	0	0	0	0
고분자량 폴리올의 wt%	0	0	0	0
저분자량 폴리올의 wt%	64.6	51.4	43.2	32.3
경성 세그먼트의 wt%	35.3	48.5	56.7	67.6
파단신율 (%)	32	235	151	66
직사각형 스텝 주형	합격	합격	합격	불합격

[0397]

[0398]

[표 206]

	실시예 227	실시예 228	실시예 229	실시예 230	실시예 231	실시예 232
A 부						
1,4-부탄다이올	16 g	22.5 g	0	0	22.5 g	16 g
폼레즈 55-225	83.85 g	58.5 g	79.9 g	0	0	0
폼레즈 55-112	0	0	0	79.85 g	58.45 g	83.85 g
카파 3031	0	0	20 g	20 g	0	0
덤프코 T-12	0.15 g	0.1 g	0.1 g	0.15 g	0.15 g	0.15 g
B 부						
테스모두르 W	94.1 g	100 g	70.8 g	49.1 g	84.1 g	71.4 g
경화 비 (A/B)	100/94.1	81.1/100	100/70.8	100/49.1	81.1/84.1	100/71.4
가교결합 밀도 (wt %)	0	0	11.71	13.41	0	0
1,4-부탄다이올의 wt%	8.24	12.40	0	0	13.60	9.33
카프로락톤트라이올의 wt%	0	0	11.71	13.41	0	0
고분자량 폴리올의 wt%	0	0	0	53.55	35.40	48.90
저분자량 폴리올의 wt%	43.20	32.30	46.78	0	0	0
경성 세그먼트의 wt%	56.70	67.60	53.20	46.34	64.50	51.00
파단신율 (%)	151	66	73	236	72	142
열성형 시험, 직사각형 스텝 주형	합격	불합격	불합격	합격	합격	합격

[0399]

[0400]

[표 207]

	실시예 230	실시예 233	실시예 234	실시예 235
A 부				
폼레즈 55-112	79.85 g	94.85 g	63.85 g	49.9 g
카파 3031	20 g	5 g	36 g	50 gm
덤프코 T-12	0.15 g	0.15 g	0.15 g	0.1 g
총계	100 g	100 g	100 g	100 g
B 부				
테스모두르 W	49.1 g	32.7 g	66.5 g	81.7 g
경화 비 (A/B)	100/49.1	100/32.7	100/66.5	100/81.7
가교결합 밀도 (wt %)	13.41	3.77	21.62	27.50
1,4-부탄다이올의 wt%	0	0	0	0
카프로락톤트라이올의 wt%	13.41	3.77	21.62	27.50
고분자량 폴리올의 wt%	53.55	71.47	38.35	27.46
저분자량 폴리올의 wt%	0	0	0	0
경성 세그먼트의 wt%	46.34	28.40	61.56	72.50
파단신율 (%)	236	402	10	104
열성형 시험, 직사각형 스텝 주형	합격	합격	합격	불합격

[0401]

[0402]

300 시리즈의 실시예

- [0403] 예비 실시예 301
- [0404] 우녹솔 다이올 (5.5 g)을 플라스틱 비커 내에 넣고, 80℃에서 30분 동안 진공 오븐 (101 kPa의 진공, 30 in Hg의 진공)에서 탈기시켰다. 이어서 상기 다이올을 주위 온도로 냉각시켰다. 테스모두르 N 3300A (14.72 g)를 첨가하고, 이어서 반응물들을 대략 1분 동안 수동으로 교반시켰다. 이어서 댁코 T-12 (0.030 g)를 비커의 내용물에 첨가하고, 15초 동안 수동으로 혼합하고, 이어서 통상적인 실험실 규모 나이프 코팅 장치를 사용하여 2개의 실리콘 코팅지 라이너 (미국 버지니아주 마틴스빌 소재의 써피필름즈 인크.) 사이에 즉각적으로 코팅하였는데, 이는 명목상 0.3 mm의 필름 두께를 제공하도록 맞추어졌다.
- [0405] 생성된 투명 필름을 라이너들 사이에 샌드위치시켰다. 이어서 이 구성을 80℃ 오븐 내에 24시간 동안 두고, 꺼내고, 주위 온도에 추가 2주 동안 두었다.
- [0406] 커스텀 매뉴팩처어링 인코포레이티드(Custom Manufacturing Incorporated (CMI), 미국 미시간주 글래드윈 소재)가 제조한 회전식 진공 성형기(Rotary Vacuum Former)에서 열성형 시도를 실시하였다. 15 cm (6 in) 정사각형 필름을 상기 절차에 따라 준비한 샘플로부터 절단하고, 진공 주형 상에 두고, 마스크 테이프로 고정시켰다. 상부 예열 온도를 316℃ (600°F)로 설정하였다. 상기 진공 성형기의 스테이지를 상승시키고, 주형 위의 예열기에 의해 대략 3분 동안 가열하고, 진공 (133 Pa, 1 mm Hg)을 1분 동안 인가하고, 주형을 진공 성형기로부터 꺼내고, 폴리우레탄의 유리 전이점 미만으로 냉각시킨 후 샘플을 제거하였다. 명확한 형상이 이 필름 샘플로부터 생성되었다.
- [0407] 실시예 301
- [0408] K-플렉스 188 (8.50 g), PC-1667 (8.50 g), 및 페로 블랙 (0.34 g)을 플라스틱 비커에서 합하고, 80℃에서 30분 동안 진공 오븐 (133 Pa, 1 mm Hg)에서 탈기시켰다. 다이올을 50℃로 냉각시키고, 테스모두르 N 3300 A (9.94 g)를 첨가하고, 대략 1분 동안 수동으로 교반시켰다. 댁코 T-12 (0.040 g)를 첨가하고, 합한 성분들을 15초 동안 혼합하고, 통상적인 실험실 규모 나이프 코팅 스테이션을 사용하여 실리콘 코팅 PET 라이너와 마크로폴(Makrofol) (미국 매사추세츠주 셰필드 소재의 셰필드 플라스틱스(Sheffield Plastics)로부터의 25.4 cm (10 mil) DE1-1 개질 폴리카르보네이트) 사이에 즉각적으로 코팅하였는데, 이는 명목상 0.13 mm (5 mil)의 톱코트 두께에 대하여 설정되었다. 코팅된 시트를 80℃에서 24시간 동안 오븐 내에 둔 후 시험하였다. 열성형 시도를 회전식 진공 성형기를 사용하여 실시하였다. 필름을 예열 스테이지를 통하여 자동으로 전진시켰으며, 이때 316℃ (600°F)에서 47초 동안 마지막 예열 스테이션에 체류시켰다. 이 구성이 차지기 시작하기에 충분한 온도에 도달하였다. 진공 성형기의 스테이지를 소정 위치로 이동함에 따라 상승시켰으며, 상기 스테이지를 주형 위의 예열기에 의해 대략 30초 동안 가열하였다. 상기 구성이 주형과 접촉하자마자 진공 (133 Pa, 1 mm Hg 진공)을 인가하였다. 이어서 주형을 필름으로부터 제거하였다. 규정된 형상이 관찰되었으며, 이때 탈층 또는 균열의 증거가 없었다.
- [0409] 실시예 302
- [0410] 반응성 조성물을 개질 폴리(메틸 메타크릴레이트) 수지 (미국 뉴저지주 파시파니 소재의 사이로 인더스트리즈(Cyro Industries)로부터 아크릴라이트(Acrylite) ZK-6으로 입수가가능)의 0.8 mm (30 mil) 두께 시트 상에 코팅한 것을 제외하고는 실시예 301에 대한 절차를 반복하였다. 제형을 폴리(메틸 메타크릴레이트)에 직접적으로 적용하면 우수한 부착이 관찰되었으며, 이외에도 열성형된 부분에 있어서 비견되는 결과, 즉, 탈층 또는 균열이 나타나지 않음이 관찰되었다.
- [0411] 펜에서 제조한 용매-기재의 페인트-필름 폴리우레탄의 특성화
- [0412] 하기 실험은 폴리에스테르 폴리올 및 폴리아이소시아네이트를 반응시킴으로써 제조한 페인트 필름 폴리우레탄 조성물의 밀도 및 유리 전이에 대한 용매 함유의 영향을 보여준다. 이 연구에서 사용한 용매는 톨루엔, 에틸 아세테이트, MIBK (메틸 아이소부틸 케톤), 및 THF (테트라하이드로푸란)를 포함한다. 용매를 4 용스트롬 분자 체에서 24시간에 걸쳐 건조시키고, 수분 측정을 칼 피셔(Karl Fischer) 적정에 의해 실시한 후 사용하였다.
- [0413] 각각의 시도의 준비를 위한 일반적인 방법을 하기와 같이 행하였다. K-플렉스 188 (100% 활성 폴리에스테르 폴리올, 미국 코네티컷주 노르워크 소재의 킹 인더스트리즈(King Industries))를 플라스틱 비커에 첨가하고, 80℃에서 30분 동안 진공 오븐 (0.76 m Hg 진공 (30 in. Hg 진공)에서 탈기시켰다. 이어서 상기 폴리올을 주위 온도로 냉각시켰다. 용매를 포함하는 실시예에 있어서, 폴리올 및 용매를 균질한 혼합물이 형성될 때까지 교반 스틱(stir stick)을 이용하여 블렌딩하였다. 촉매인 댁코 T12 (다이부틸주석 다이라우레이트, 미국 펜실베이니아

아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠)를 컵에 첨가하고, 이어서 수동으로 혼합하였다. 테스모두르 N3300 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터의 HDI (1,6-헥사메틸렌 다이아아소시아네이트) 삼량체)을 원하는 수준으로 첨가하고, 15초 동안 수동으로 혼합하고, 이어서 스피드 믹서 DAC 150 FVZ (미국 사우스캐롤라이나주 랜덤 소재의 플렉텍 인크.)를 사용하여 3600rpm에서 15초 동안 혼합하였다. 테스모두르 W (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터의 다이사이클로헥실메탄-4,4'-다이아아소시아네이트)를 이 연구에서 선택된 샘플을 위하여 사용하였음을 주목한다.

[0414]

혼합이 완료되었을 때, 12.0 g의 각각의 샘플을 알루미늄 칭량 디쉬(weighing dish) 내에 부었다. 개개의 샘플을 알루미늄 팬 위에 얹어 놓은 플라스틱 비커를 이용하여 흡 후드(fume hood) 내에 두었다. 샘플들을 48 내지 60시간 동안 정치시킨 후 70℃, 또는 120℃에서 분석하거나 추가로 컨디셔닝하였다. 밀도, 유리 전이 온도 (T_g), 및 중량 손실 퍼센트가 표 S2 내지 표 S4에 보고되어 있다.

[0415]

[표 S1]

샘플	용매	용매 (부)	K-플렉스 188 (부)	테스모두르 N3300 (부)	테스모두르 W (부)	애플 T12 (부)
S1A	대조군	0	12.80	11.61	0	0.04
S1B	대조군	0	13.16	11.24	0	0.04
S1C	5% 톨루엔	1.25	12.60	11.24	0	0.04
S1D	10% 톨루엔	2.56	12.0	10.91	0	0.03
S1E	10% 톨루엔	2.56	12.51	10.38	0	0.03
S1F	30% 톨루엔	7.36	9.23	8.29	0	0.03
S1G	50% 톨루엔	12.41	6.47	5.93	0	0.03
S1H	5% 에틸 아세테이트	1.30	12.55	11.45	0	0.04
S1I	10% 에틸 아세테이트	2.56	12.07	11.01	0	0.03
S1J	10% 에틸 아세테이트	2.55	12.55	10.43	0	0.03
S1K	30% 에틸 아세테이트	7.43	9.07	8.25	0	0.03
S1L	50% 에틸 아세테이트	12.48	6.53	6.00	0	0.02
S1M	5% MIBK	1.28	12.55	11.44	0	0.04
S1N	10% MIBK	2.60	12.03	10.92	0	0.03
S1O	10% MIBK	2.55	12.50	10.45	0	0.03
S1P	30% MIBK	7.40	9.02	8.24	0	0.03
S1Q	50% MIBK	12.42	6.50	5.93	0	0.02
S1R	5% THF	1.27	12.50	11.52	0	0.04
S1S	10% THF	2.55	12.01	10.91	0	0.03
S1T	10% THF	2.56	12.55	11.61	0	0.03
S1U	30% THF	7.39	9.00	8.21	0	0.03
S1V	50% THF	12.49	6.54	5.92	0	0.02
S1W	대조군	0	15.57	0	9.61	0.04
S1X	대조군	0	16.05	0	9.04	0.04
S1Y	10% 에틸 아세테이트	2.53	14.08	0	8.72	0.03
S1Z	10% 에틸 아세테이트	2.52	14.57	0	8.22	0.03

[0416]

[0417]

표 S2에 보고된 T_g 측정치는 크립핑(crimped) 알루미늄 샘플 팬을 이용하여 티에이 인스트루먼트 시차 주사 열량계 모델 Q100을 사용하여 시차 주사 열량법(differential scanning calorimetry, DSC)에 의해 결정하였다. 하기 프로토콜을 제1 및 제2 사이클에 사용하였다: 제1 사이클: 20℃/min으로 실온으로부터 -60℃까지 램프(ramp); 20℃/min으로 -60℃로부터 80℃까지 램프; 그리고 제2 사이클: 50℃/min으로 80℃로부터 -60℃까지 램프; 20℃/min으로 -60℃로부터 80℃까지 램프. 밀도를 아르키메데스법(Archimedes method)을 사용하여 결정하였다. 표 S2 및 S3에서, *는 불량한 기준선을 나타내는데, 상기 기준선으로부터 데이터를 계산한다. 표 S4에서, **는 샘플의 과도한 거품 발생으로 인해 데이터가 없음을 나타낸다.

[0418]

[표 S2]

샘플	용 매	밀도 (g/mL)	DSC에 의한 T _g (°C)	중량 손실 퍼센트 (%), 실온(RT)에서 60시간
S1A	대조군	1.180	31.43	0.05
S1B	대조군	1.175	32.75	0.03
S1C	5% 톨루엔	1.160	14.07	0.01
S1D	10% 톨루엔	1.146	-1.47	-0.08
S1E	10% 톨루엔	1.141	-2.50	-0.02
S1F	30% 톨루엔	1.108	-18.87	-4.19
S1G	50% 톨루엔	1.105	-22.04	-16.60
S1H	5% 에틸 아세테이트	1.160	1.2	-0.01
S1I	10% 에틸 아세테이트	1.148	-12.67	-0.16
S1J	10% 에틸 아세테이트	1.150	-11.98	-0.08
S1K	30% 에틸 아세테이트	1.122	-8.43	-6.29
S1L	50% 에틸 아세테이트	1.126	-20.06	-17.11
S1M	5% MIBK	1.154	8.08	-0.01
S1N	10% MIBK	1.133	-8.95	-0.07
S1O	10% MIBK	1.132	-8.88	-0.03
S1P	30% MIBK	1.076	-15.72	-3.81
S1Q	50% MIBK	1.064	-18.72	-15.87
S1R	5% THF	1.158	6.96	-0.03
S1S	10% THF	1.143	-5.07	-0.04
S1T	10% THF	1.147	-2.39	-0.07
S1U	30% THF	1.112	-22.79	-4.96
S1V	50% THF	1.112	-26.78	-16.73
S1W	대조군	1.138	*	0.02
S1X	대조군	1.141	*	0.03
S1Y	10% 에틸 아세테이트	0.876	9.85	-0.27
S1Z	10% 에틸 아세테이트	0.937	7.12	-0.05

[0419]

[0420]

[표 S3]

샘플	용매	밀도 (g/mL)	DSC에 의한 T _g (℃)	중량 손실 퍼센트, 실온에서 36시간, 70℃에서 24시간
S1A	대조군	1.179	28.07	-0.01
S1B	대조군	1.178	*	0.01
S1C	5% 톨루엔	1.163	10.89	-0.26
S1D	10% 톨루엔	1.148	-2.41	-0.91
S1E	10% 톨루엔	1.146	-2.15	-0.57
S1F	30% 톨루엔	1.127	-5.86	-8.38
S1G	50% 톨루엔	1.122	-5.22	-20.47
S1H	5% 에틸 아세테이트	1.168	3.80	-0.17
S1I	10% 에틸 아세테이트	1.158	-2.00	-1.10
S1J	10% 에틸 아세테이트	1.154	-6.97	-1.00
S1K	30% 에틸 아세테이트	1.146	-9.04	-9.80
S1L	50% 에틸 아세테이트	1.153	-14.94	-20.48
S1M	5% MIBK	1.154	9.46	-0.04
S1N	10% MIBK	1.133	-4.71	-0.74
S1O	10% MIBK	1.134	-8.36	-0.61
S1P	30% MIBK	1.107	-22.68	-7.99
S1Q	50% MIBK	1.108	-14.98	-21.10
S1R	5% THF	1.160	9.30	-0.16
S1S	10% THF	1.152	-5.22	-0.70
S1T	10% THF	1.149	-4.32	-0.59
S1U	30% THF	1.135	-8.31	-8.52
S1V	50% THF	1.137	-18.42	-19.74
S1W	대조군	1.084	*	-0.06
S1X	대조군	1.131	*	-0.2
S1Y	10% 에틸 아세테이트	0.497	38.60	-0.91
S1Z	10% 에틸 아세테이트	0.837	10.99	-0.48

[0421]

[0422] [표 S4]

샘플	용매	밀도 (g/mL)	DSC에 의한 T _g (°C)	증량 손실 퍼센트, 실온에서 60시간, 120°C에서 24시간
S1A	대조군	1.176	38.23	-0.05
S1B	대조군	1.177	*	-0.02
S1C	5% 톨루엔	1.172	34.89	-1.20
S1D	10% 톨루엔	1.165	23.26	-2.86
S1E	10% 톨루엔	1.152	2.27	-1.39
S1F	30% 톨루엔	1.148	15.28	-12.91
S1G	50% 톨루엔	1.163	32.34	-23.65
S1H	5% 에틸 아세테이트	1.167	16.14	-0.76
S1I	10% 에틸 아세테이트	1.166	22.74	-3.39
S1J	10% 에틸 아세테이트	1.152	16.50	-3.08
S1K	30% 에틸 아세테이트	1.152	33.10	-13.24
S1L	50% 에틸 아세테이트	1.170	23.99	-22.87
S1M	5% MIBK	1.162	18.51	-0.96
S1N	10% MIBK	1.153	4.18	-2.25
S1O	10% MIBK	1.143	10.58	-2.29
S1P	30% MIBK	1.153	22.59	-13.82
S1Q	50% MIBK	1.160	23.05	-23.55
S1R	5% THF	1.173	22.44	-0.90

[0423]

S1S	10% THF	1.165	11.86	-2.38
S1T	10% THF	1.153	6.98	-2.49
S1U	30% THF	1.153	7.94	-12.39
S1V	50% THF	1.164	16.17	-22.54
S1W	대조군	0.985	*	-0.06
S1X	대조군	0.996	*	-0.04
S1Y	10% 에틸 아세테이트	**	**	**
S1Z	10% 에틸 아세테이트	**	**	**

[0424]

[0425] 하나의 라이너 상에 또는 2개의 라이너 사이에 캐스팅될 때 용매-기재의 폴리우레탄 페인트-필름의 특성화

[0426]

이 실험은 하나의 라이너 상에 또는 2개의 라이너 사이에 캐스팅될 때 폴리우레탄 페인트 필름의 표면 토폴로지 (topology)에 대한 용매 혼입의 영향을 보여준다. 필름을 표 T1에 보고한 조성에 따라 제조하였다. K-플렉스 188 (100% 활성 폴리에스테르 폴리올)을 플라스틱 비커에 첨가하고, 진공 오븐 (0.76 m Hg 진공 (30 in. Hg 진공))에서 80°C에서 30분 동안 탈기시켰다. 폴리올을 주위 온도로 냉각시키고, 사용할 경우 용매를 첨가하고, 균질한 혼합물이 형성될 때까지 교반 스틱을 이용하여 블렌딩하였다. 촉매인 댁코 T12(다이부틸주석 다이라우레이트)를 컵에 첨가하고, 이어서 수동으로 혼합하였다. 데스모두르 N3300 (HDI 삼량체)을 원하는 수준으로 첨가하고, 15초 동안 수동으로 혼합하고, 이어서 스피드 믹서 DAC 150 FVZ 혼합기를 사용하여 3600 rpm에서 15초 동안 혼합하였다. 이어서 반응성 조성물을 명목상 0.3 mm의 필름 두께에 대하여 맞추어진 실험실 규모 나이프 코트 스테이션을 사용하여 상부 실리콘 폴리-라이너와 하부 실리콘 폴리-라이너 (미국 버지니아주 마틴스빌 소재의 씨피필름즈 인크.에 의해 공급되는 0.064 mm (2.5 mil) 폴리에스테르 이형 라이너) 사이에 즉각적으로 코팅하거나; 또는 32번 메이어 로드를 이용하여 실리콘 폴리-라이너 상에 코팅하거나 또는 PET 상에 코팅하였다.

[0427] [표 T1]

샘플	K-플렉스 188 (부)	용매 1 톨루엔 (부)	용매 2 에틸 아세테이트 (부)	용매 3 물 (부)	덱코 T12 (부)	테스모두르 N3300 부
T1A	12.0	0	0	0	0.01	12.0
T1B	12.0	0	0	0.02	0.01	12.0
T1C	12.0	2.4	0	0	0.01	12.0
T1D	12.0	0	2.4	0	0.01	12.0

[0428]

[0429] 샘플을 주위 온도에서 24시간 동안 건조시켰다. 표면 조도를 미투토요 서프테스트(MITUTOYO SURFTTEST) SJ-401 스타일러스 타입 표면형상 측정 장치(profilometer; 캐나다 온타리오주 미시소가 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0430] 결과가 표 T2에 보고되어 있다.

[0431] [표 T2]

샘플	용매	라이너 유형	라이너 개수	측정된 면	R _a (마이크로미터) (표면 평균)	R _z (마이크로미터) (최심부 평균)	관찰
T1A	없음	실리콘 폴리-라이너	1	공기	0.06	0.3	원활
T1A	없음	실리콘 폴리-라이너	1	라이너	0.10	0.5	원활
T1A	없음	실리콘 폴리-라이너	2	라이너	0.04	0.4	원활
T1B	물	실리콘 폴리-라이너	2	라이너	0.04	0.4	약간의 버블
T1C	톨루엔	실리콘 폴리-라이너	1	공기	0.25	2.0	촉감이 거칠
T1C	톨루엔	실리콘 폴리-라이너	1	라이너	0.08	1.0	원활

[0432]

T1C	톨루엔	실리콘 폴리-라이너	2	라이너	0.35	3.3	라이너들 사이에 포획된 버블
T1D	에틸 아세테이트	PET	1	공기	1.04	5.1	촉감이 거칠
T1D	에틸 아세테이트	실리콘 폴리-라이너	2	라이너	0.12	0.6	라이너들 사이에 포획된 버블

[0433]

[0434] 2개의 라이너 사이에 코팅된 용매-기재의 폴리우레탄 필름의 특성화

[0435] 이들 실험은 용매-기재의 우레탄 페인트 필름 조성물에 있어서 색 및 버블 결함 둘 모두에 대한 혼입된 용매의 영향을 보여준다. 이들 실험에 사용한 용매인 톨루엔을 먼저 분자 체에서 수분이 10 ppm 미만으로 되도록 건조시키고, 전체 제형의 중량을 기준으로 0.10% 내지 50% 범위의 수준으로 제형에 첨가하였다.

[0436] 샘플 - 표 U1 (A-L) - 의 일반적인 제조 방법을 하기와 같이 행하였다. K-플렉스 188 (100% 활성 폴리에스테르 폴리올)을 플라스틱 비커에 첨가하고, 진공 오븐 (0.76 m Hg 진공, 30 in. Hg 진공)에서 80℃에서 30분 동안 탈기시켰다. 이어서 상기 폴리올을 주위 온도로 냉각시켰다. 용매를 포함하는 실시예에 있어서, 폴리올 및 용매를 균질한 혼합물이 형성될 때까지 교반 스틱을 이용하여 블렌딩하였다. 촉매인 덱코 T12 (다이부틸주석 디아우레이트)를 컵에 첨가하고, 이어서 수동으로 혼합하였다. 테스모두르 N3300 (HDI 삼량체)을 x원하는 수준으로 첨가하고, 15초 동안 수동으로 혼합하고, 이어서 스피드 믹서 DAC 150 FVZ (미국 사우스캐롤라이나주 랜드

럼 소재의 플락텍, 인크.)를 사용하여 3600 rp에서 15초 동안 혼합하였다. 하기와 같이 준비한 2개의 실리콘 코팅된 PET 라이너 (씨피필름즈 인크.에 의해 공급된 0.64 mm (2.5 mil) 폴리에스테르 이형 라이너) 사이에 즉각적으로 코팅하였다. 하부 PET 라이너를 0.15 mm (6 mil) 쓰리엠 아크릴릭 플러스 테이프(ACRYLIC PLUS TAPE) PT 1100 (이중 코팅된 아크릴 폼 테이프)의 2개의 스트립을 이용하여 라이닝하여 두께 조절(caliper control)을 제공하였다. 반응성 조성물을 하부 라이너 상에 붓고, 상부 라이너를 금속 바야로 적용하여 재료의 롤링 뱅크를 제공하였다. 이러한 방식으로 준비한 필름을 주위 온도에서 24시간 동안 건조시키고, 이어서 80℃에서 24시간 동안 추가로 경화시켰다. 필름 색 평점이 하기 평점 척도를 사용하여 표 U1에 보고되어 있다: 0 = 투명, 1 = 매우 약간 황색, 2 = 현저한 황색, 3 = 매우 황색.

[표 U1]

샘플	K-플렉스 188 (부)	부	덱코 T12 (부)	데스모두르 N3300 부	80℃에서 24시간 후 필름 색 평점
U1A	15.59	0	0.04	14.29	0
U1B	15.50	0	0.04	12.92	0
U1C	15.58	0	0.05	15.65	2
U1D	15.60	0.04	0.04	14.26	0
U1E	15.55	0.08	0.04	14.16	1
U1F	15.58	0.16	0.04	14.26	2
U1G	15.56	0.22	0.04	14.22	1
U1H	15.56	0.30	0.04	14.23	2
U1I	15.52	0.60	0.04	14.16	2
U1J	15.57	1.56	0.04	14.24	3
U1K	15.50	1.50	0.04	13.00	0
U1L	15.54	1.63	0.04	15.51	3

표 U2 (U2A-U2J)의 샘플을 샘플 U1A - U1L에 대하여 상기에 설명한 바와 같이 제조하였다. 필름을 3개의 동일한 조각으로 즉각적으로 절단하고, 한 부분을 주위 온도에 두고, 한 부분을 70℃ 오븐 내에 15분 동안 두고, 한 부분을 120℃ 오븐 내에 15분 동안 두었다. 필름 형성에 대한 그리고 각각의 온도에서 15분 동안 컨디셔닝한 필름에 대한 데이터가 하기 표에 보고되어 있다.

온도 증가의 영향은 샘플 U2A를 제외한 모든 샘플에 있어서 버블 형성과 관련한 두드러진 결함을 야기하였다.

[0441]

[표 U2]

샘플	K-플렉스 188 (부)	블루엔 (부)	덤프코 T12 (부)	테스모두르 N3300 (부)	실온에서의 15분 후 필름 에이징	70℃에서의 15분 후 필름 에이징	120℃에서의 15분 후 필름 에이징
U2A	15.53	0	0.04	14.63	투명	투명	투명
U2B	15.54	0.16	0.04	14.14	투명	매우, 매우 거의 없는 아주 작은 버블	테이프 상의 큰 버블, 많은 아주 작은 버블
U2C	15.52	0.30	0.04	14.20	중간 정도의 개수의 아주 작은 버블	많은 아주 작은 버블	테이프 상의 큰 버블, 중간 정도의 아주 작은 버블
U2D	15.51	0.61	0.04	14.20	중간 정도의 개수의 아주 작은 버블	많은 아주 작은 버블	테이프 상의 큰 버블, 거의 없는 아주 작은 버블
U2E	15.02	0.90	0.04	13.64	중간 정도의 개수의 아주 작은 버블	테이프 상의 약간의 스폿, 많은 아주 작은 버블	테이프 상의 큰 버블, 약간 거품이 발생함; 많은 아주 작은 버블

[0442]

U2F	15.05	1.52	0.04	13.61	중간 정도의 개수의 아주 작은 버블	테이프 상의 약간의 스폿, 많은 아주 작은 버블	테이프 상의 큰 버블, 약간 거품이 발생함; 매우 많은 아주 작은 버블
U2G	14.52	2.26	0.04	13.28	중간 정도의 개수의 아주 작은 버블	테이프 상의 약간의 스폿, 많은 아주 작은 버블	테이프 상의 큰 버블, 약간 거품이 발생함; 매우 많은 아주 작은 버블
U2H	14.41	2.98	0.04	12.70	중간 정도의 개수의 아주 작은 버블	테이프 상의 약간의 스폿, 많은 아주 작은 버블	테이프 상의 큰 버블, 약간 거품이 발생함; 매우 많은 아주 작은 버블
U2I	11.06	9.10	0.03	10.07	약간의 아주 작은 버블	테이프 상의 약간의 스폿, 많은 아주 작은 버블	구겨지고 균열이 생긴 테이프 상의 스폿
U2J	7.86	14.92	0.02	7.23	필름에 거대한 버블	거의 없는 큰 버블, 약간의 아주 작은 버블	구겨지고 균열이 생긴 테이프 상의 스폿

[0443]

[0444]

형상 기억 시험

[0445]

예비 실시예 106에서 준비한 재료의 시편을 티에이 인스트루먼트 모델 DMA Q800 동적 기계적 시험 장치를 사용하여 동적 기계적 분석에 의해 평가하였다. 재료는 38℃의 탄젠트 델타 피크 온도 (T_g)를 나타냈으며, $T_g - 40^\circ\text{C}$ (-2°C)에서 인장 저장 탄성률(tensile storage modulus; E')이 1900 메가파스칼(MPa)이고, $T_g + 40^\circ\text{C}$ (78°C)에서 인장 저장 탄성률(E')이 6 MPa였다. 재료 (길이 = 7.2 mm, 폭 6.1 mm, 및 높이 = 0.45 mm)의 치수를 가

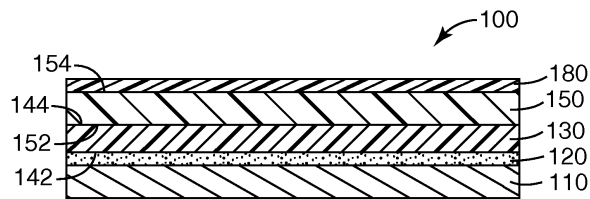
짐)의 시편을 3회의 왜곡-회복 사이클에 처하여 이 재료의 형상 기억성을 측정하였다. 시편을 40℃로 가열하고, 이어서 분당 2 뉴턴(N)에서 최대 8 N까지 증가하는 인장력을 인가하였다 (최대 왜곡률 = 63%). 샘플이 유리질로 되는 -20℃로 샘플을 냉각시키는 동안 최대 인장력을 유지하였다. 이어서 인장력을 -20℃에서 완화(relax)시켰다. 이어서 시편을 40℃로 재가열하였으며 (이때 인장력은 무시가능함), 왜곡률이 3%로 되돌아갔다. 시편의 형상 기억은 약 25℃에서 명백해졌다. 이어서 이 사이클을 2회 더 반복하였으며, 원래 시편과 비교할 때 매번 3%의 왜곡률로 되돌아갔다.

[0446]

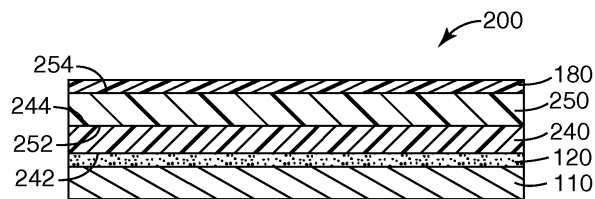
본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 본 발명이 본 명세서에 나타난 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 한다.

도면

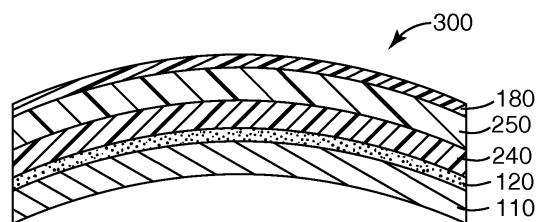
도면1



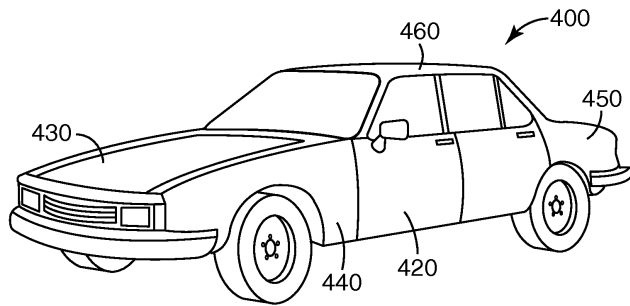
도면2



도면3



도면4



도면5

