

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) . Int. Cl. <sup>7</sup> G02B 5/128	(45) 공고일자 10-0500222 (24) 등록일자 2005년06월30일	2005년07월11일
--	---	-------------

(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문 제출일자 (86) 국제출원번호 국제출원일자	10-2000-7007075 2000년06월23일 2000년06월23일 PCT/US1998/006914 1998년04월06일	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 국제공개일자	10-2001-0033565 2001년04월25일 WO 1999/32908 1999년07월01일
---	---	---	--

## (81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 캐나다, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 기니 비사우,

AP ARIPO특허 : 캐나다, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/996,950 1997년12월23일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캠판  
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 조셉윌리암디  
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

파벨카리에이  
미국미시간주55133-3427세이트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인 김승호  
나영환  
신정건

심사관 : 정소연

(54) 재귀반사성 물품용 우레탄/아크릴레이트 비드 본드

요약

우레탄 중합체가 열가소성이고 아크릴레이트 성분이 열경화성인 우레탄/아크릴레이트 상호침투성 중합체 네트워크를 포함하는 비드 본드 조성물(15)인 무용매 비드 본드 조성물을 사용하는 재귀반사성 물품. 무용매 비드 본드는 디이소시아테이트, 디올, 다중작용성 아크릴레이트 및 첨가제의 혼합물로서 도포되고, 열경화되어 고무같은 열경화성 고체가 된다. 아크릴에 우수한 접착, 질김 및 고도의 재귀반사율을 갖는 최종 재귀반사성 시트 구조물(10)은 다중작용성 아크릴레이트를 방사선으로 조사 경화시켜 제조한다.

## 내용도

### 도 1

#### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 우레탄 중합체가 열가소성이고 아크릴레이트 성분이 열경화성인 우레탄/아크릴레이트 상호침투성 중합체 네트워크를 포함하는 무용매 결합재 조성물을 사용하는 재귀반사성 물품에 관한 것이다.

#### 배경기술

초기 재귀반사성 시트는 노출된 렌즈 구성을 가지나, 이것의 재귀반사광은 노출된 렌즈의 렌즈 표면이 물로 덮히면 희미해졌다. 이 문제는 미국 특허 제2,407,680호(팜퀴스트 등)에 개시된, 렌즈가 평평하고 투명한 커버 필름을 갖는 시트 내에 매립된 기밀 밀봉된 렌즈 재귀반사성 시트에 의해 해결되었다. 이것은 시트의 앞면이 습하거나 건조한 것에 상관없이, 입사광선이 거울상 반사층에 집중되도록 하였다. 미국 특허 제3,190,178호(맥켄지 '178)에서는 동일한 문제를 다른 방법, 즉 렌즈가 결합재 층 내에 부분적으로 매립되어 있는 노출된 렌즈 형태의 재귀반사성 시트를 개질함으로써 해결한다. 맥켄지 '178에서 노출된 렌즈는 커버 필름에 의해 보호되며, 결합재 층은 상호연결성 라인의 네트워크를 따라 봉인되어서, 공기 경계면을 갖고 캡슐화된 렌즈 내에 기밀 밀봉된 다수의 셀(cell)을 형성한다. 이러한 노출된 렌즈 시트는 "캡슐화된 렌즈 재귀반사성 시트"라고 불리운다. 맥켄지 '178에 개시된 캡슐화된 렌즈 재귀반사성 시트는 (1) 유리 미소구와 같은 렌즈 단일 층을 실질적으로 각 미소구의 직경 50%를 초과하지 않는 깊이로 담체 웹(web) 내로 매립하는 단계, (2) 거울상 반사성 물질을 담체 웹의 렌즈-포함 표면 상에 위치시키는 단계, (3) 결합재 물질의 용액을 거울상 반사성 부착물 상에 도포하는 단계, (4) 결합재를 건조시킨 후, 담체 웹을 박리하여 결합재에 부분적으로 매립된 렌즈를 남겨놓는 단계, (5) 커버 필름을 노출된 렌즈 위에 덮는 단계, (6) 상호 연결된 라인의 네트워크를 따라 열파 압력을 가하여 결합재 물질을 연화시켜 렌즈 주위를 흘러 커버 필름과 접촉시켜 상술한 기밀 밀봉된 셀을 형성하는 단계에 따라 제조한다. 결합재 물질은 실크 스크린법에 의해 다른 색상이 도포된 임의의 부분에 백색 및 더 깨끗한 색상을 시트에 부여하는 통상  $TiO_2$ 와 같은 백색 안료를 포함하여 만든다. 렌즈 사이의 거울상 반사성 물질, 통상 알루미늄이 담체 웹에 의해 운반되어 버리면, 시트의 색상 및 상단 필름의 접착력이 향상된다.

초기 결합재 층은 통상 고분자량의 선형 열가소성 아크릴레이트 및 안료를 포함하였다. 미국 특허 제4,025,159호( 맥그라스 '159)에서, 커버 필름과 기재 시트를 함께 결합한 후에 결합재를 경화하여 캡슐화된 렌즈 구조물의 내구성을 향상시켰다. 미국 특허 제4,653,854호(미타야)는 비드 본드용 아크릴레이트 중합체의 주체에 붙어있는 현수(pendent) 히드록시기를 부착시키는 것을 개시한다. 폴리이소시아네이트를 제제에 혼합하면 우레탄 결합의 형성을 통해 결합재의 가교가 일어났다.

이러한 개량은 제품의 내구성 및 제조와 관련된 문제의 해결에 도움이 되었으나, 일반적으로 코우팅 공정에 대량의 용매를 필요로 하였다. 비용 및 환경을 고려해 볼 때, 이것은 재귀반사성 시트의 제조 공정의 단점이다.

무용매 결합재 기술을 셀의 재귀반사성 시트의 구성에 적용하기 위한 노력은 일반적으로 1층 이상의 반응성 희석제 중에 고분자량의 아크릴레이트 중합체를 용해시키는 단계 및 물질을 따뜻하게 코우팅시키는 단계로 구성되었다. 그러나 이 기술은, 예를 들면 비드 박리를 위해 저온으로의 냉각이 요구되는 것과 같은 특정 단점을 갖는다. 벨리슬레 등의 미국 특허 제 4,721,649호는 "매립된 렌즈" 재귀반사성 시트용 중합체 결합재 층으로서 무용매의, 열성형 가능한 2-성분 우레탄의 사용을 개시하였다. 미국 특허 제 4,897,136호(배일리 등 '136) 및 제5,064,272호(배일리 등 '272)는 열가소성 우레탄 또는 올레핀 중합체(즉, 에틸렌 메타크릴산)를 사용하여 가요성 셀 재귀반사성 시트용 무용매 결합재를 개량함을 개시하였다.

매립된 렌즈 재귀반사성 시트에 사용하는 용매-기초 반상호침투성(semi-interpenetrating) 중합체 네트워크 조성물은 미국 특허 제5,008,142호(월슨 등)에 개시된다.

#### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 요약

본 발명은 그 제조에 용매를 사용하지 않고 중합체 결합재 층에 의해 지지되는 재귀반사성 부재(element)를 제공함으로써 상술한 단점을 해결하고 있다. 결합재 층은 비교적 저온에서 조사 경화되는 단량체의 존재시 열성형 가능하고, 충분한 그린 스트렝스(green strength)를 갖는 물질을 제공하여 지지체 필름에서 광학 부재를 제거하고, 장기간의 저장 기간을 갖는다. 또한, 열성형 가능한 고체를 셀 재귀반사성 시트에서 방사선으로 조사하여 커버 필름에 우수한 접착제력을 제공하고, 가온하에서 강도 및 열적 안정성을 제공할 수 있다. 산업적 관행에 따라 광학 부재는 비드가 필요하지 않다고 생각되나, 결합재는 종종 "비드 본드" 조성물 또는 층으로서 이용될 것이다.

본 발명의 제1 양태는 부재가 우레탄/아크릴레이트 반상호침투성 네트워크를 포함하는 비드 본드 층에 의해 지지되는 것을 특징으로 하는, 밀봉된 셀 내의 캡슐화된 재귀반사성 부재를 포함하는 재귀반사성 시트를 제공하는 것으로 요약된다.

본 발명의 제2 양태는 다음의 단계를 포함하는 캡슐화된 렌즈 재귀반사성 시트의 제조 방법을 제공하는 것으로 요약된다:

(a) 비드 본드 조성물이 예비중합체(prepolymer), 디올 또는 이것의 균등물, 및 1이상의 아크릴레이트 단량체의 혼합물을 포함하는 것으로 특징지어지는, 재귀반사성 부재를 포함하는 담체 웹 상에 결합 조성물을 방출하는 단계;

(b) 비드 본드 조성물에 열에너지를 가하여, 폴리우레탄을 포함하는 열가소성 비드 본드 층을 형성하는 단계;

(c) 재귀반사성 부재 및 열가소성 비드 본드 층에서 담체 웹을 박리하는 단계;

(d) 커버 필름, 예를 들면 아크릴 커버 필름에 열가소성 비드 본드 층을 엠보싱(embossing)하는 단계; 및

(e) 비드 본드 층에 충분한 양의 방사선을 조사하여 아크릴레이트를 경화시켜 반상호침투성 우레탄/아크릴레이트 네트워크를 형성하는 단계.

본 발명의 제3 양태는 본 발명의 재귀반사성 물품을 포함하는 표지 및 안내판과 같은 구성을 포함한다.

셀 재귀반사성 시트의 구성은 공지된 반면, 우레탄/아크릴레이트 반상호침투성 중합체 네트워크(세미-IPN)와 같은 무용매 기술을 사용하여 비드 본드 층을 형성하는 것은 신규하다.

비드 본드 물질이 가져야 하는 많은 주 요건은 다음을 포함하는 것이 바람직하다: (1) 경화되지 않는 상태에서 적절한 코우팅 점도(예, 25°C에서 약 20,000 cps), (2) 지지 담체로부터 광학 부재를 제거하는 적당한 기계적 힘, 및 (3) 엠보싱 단계 동안 또는 이전의 열가소성.

본 발명의 바람직한 구체예는 상술된 요건을 충족시켜, 용매 제거에 실현가능한 접근법을 제공하고, 더 나은 내상성(耐傷性) 물질을 제공한다. 세미-IPN은 참여하지 않는 단량체의 존재하에서 선형 중합체를 합성하고, 제2단계로 참여하지 않는 단량체를 중합화하는 방법, 또는 단량체에 예비형성된 선형 중합체를 용해시켜 단량체를 중합화하는 방법에 의해 형성된다. 다른 상태에서, 결과는 비유사한 중합체 네트워크에 고여 있는 선형 중합체이다. 본 발명에서, 선형 성분은 우레탄이고 네트워크 성분은 아크릴레이트이다. 세미-IPN의 우레탄 선형 성분은 "B-단계"로 중합화하여(예를 들면, 열 경화 메카니즘을 이용), 고무같은 열가소성 고체를 형성하고, 중합체 커버 필름을 엠보싱하고, 가교 결합하여(조사 경화 메카니즘을 사용) 아크릴레이트 네트워크 성분을 형성할 수 있다.

### 예시적 구체예의 상세한 설명

본원에서 사용되는 "반-상호침투성 중합체 네트워크"(세미-IPN)은 2층 이상의 단량체를 독립적으로 중합시켜 형성시킨 2종 이상의 중합체의 중합체 네트워크를 의미하는데, 여기에서 상기 중합체는 독립적이나 물리적으로 고여 있고 본질적으로 이들간에 화학 결합이 없으며, 상기 1종 이상의 중합체는 가교 결합되어 있고(즉, 열경화성), 1종 이상은 가교 결합되어 있지 않는(즉, 열가소성) 중합체이고; 상호 결합되지 않으나 이들 중 하나는 가교 결합된 2종 중합체의 고여 있는 배합물이 형성된다. 세미-IPN은 당업계에 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면 [문헌: D.Klempner 등, Editors, 상호침투성 중합체 네트워크(Interpenetrating Polymer Networks), American Chemical Society (Washington, D.C., 1994); Sperling, L.H., 상호침투성 중합체 네트워크 및 관련 물질(Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials), Plenum, (New York, 1981); 및 Gupta 등, Polymer International, 35(1994) 109]를 참조한다.

"그린 스트랭스"는 재귀반사성 비드 또는 부재를 제공된 비드 담체로부터 제거하거나 부착하는 비경화된 비드 본드 층의 능력을 의미한다.

달리 특정하지 않는 한, 하기에 설명한 퍼센트는 모두 중량 퍼센트이다.

본 발명은 무용매 비드 본드 층을 사용하고, 시트 기술 분야의 많은 예시적 특징을 지닌 셀 재귀반사성 시트를 제공한다. 무용매 비드 본드는 종래의 혼합 및 경화 장치를 사용하여 제조할 수 있는 우레탄/아크릴레이트 세미-IPN으로 구성된다. 또한, 비드 본드 층은 열성형되고 조사되어, 중합체 커버 필름, 예를 들면 폴리-메틸-메타크릴레이트 필름(PMMA)에 우수하게 부착되는 경질의 강한 코우팅을 형성할 수 있다. 우레탄/아크릴레이트 반-상호침투성 중합체 네트워크를 사용하여 제조된 셀 재귀반사성 시트는 세미-IPN에서 얻어지는 형태 및 질긴 우레탄 성분의 혼입에 기인한 강한 내상성을 지닐 수 있다.

셀 재귀반사성 시트(10)의 단면도는 도1에 도시하였고, 중합체 결합재(15)(비드 본드)에 매립된 재귀반사성 부재(13)의 기재 시트, 및 기밀 밀봉된 셀(11')를 형성하는 좁은 가교 결합(22)의 네트워크에 의해 재귀반사성 부재의 기재 시트로부터 간격있게 위치한 중합체 커버 필름(12)을 포함한다. 재귀반사성 부재는 직경의 약 절반 깊이까지 금속성 증기 코우트(17)로 코우팅된 유리 비드(16)로 건조(建造)된다. 또한 최종 구조물은 시트 뒷면에 임의의 라이너(liner)(18) 또는 접착층(20) 및 박리 라이너(21)를 포함하여, 표지용 이면과 같은 기재에 시트를 접착시키는 목적에 응용할 수 있다.

바람직한 우레탄 성분은 (a) 2작용성 이소시아네이트과 폴리올의 혼합물로부터 유도된 예비중합체와 (b) 디올 또는 디올 균등물의 반응 생성물로부터 유도된, 방사선 경화성 아크릴레이트 단량체의 존재하에 형성된다. 우레탄 중합체는 방사선

으로 조사 경화가능한 아크릴레이트 단량체를 경화시키지 않고, 비드 볼드 성분을 열 경화시켜 형성하여, 선형 가교 결합된 폴리우레탄을 제공할 수 있다. 최적의 결과를 위해, 우레탄 중합체 제조를 위한 예비중합체 및 디올의 정확한 화학량을 관찰하여야 한다. 거의 등물량의 물질을 예비중합체 혼합물에 사용하는 것이 바람직하다. 생성된 선형 폴리우레탄은 바람직하게는 약 -20 내지 약 60°C; 보다 바람직하게는 약 0 내지 약 50°C; 가장 바람직하게는 약 20 내지 약 40°C의 유리 전이온도,  $T_g$ 를 갖는다. 예비중합체는, 폴리스티렌 표준에 대하여 평가한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피를 사용하여 측정하였을 때, 바람직하게는 약 500 내지 약 10,000g/몰, 보다 바람직하게 약 500 내지 약 5,000g/몰, 가장 바람직하게 약 500 내지 약 3,000g/몰의 수평균 분자량( $M_n$ )을 갖는다.

예비중합체의 2작용성 이소시아네이트 성분은 임의의 지방족, 고리형 지방족, 방향족 또는 이종고리형 디이소시아네이트, 또는 이러한 디이소시아네이트의 임의의 배합물을 수 있다. 특히 적절한 디이소시아네이트는 다음 식에 상응한다:



상기 식에서 Q는 다음을 표시한다:

2 내지 100개의 탄소 원자 및 0 내지 50개의 이종원자를 포함하는 지방족 탄화수소 라디칼;

4 내지 100개의 탄소 원자 및 0 내지 50개의 이종원자를 포함하는 고리형 지방족 탄화수소 라디칼;

5 내지 15개의 탄소 원자 및 0 내지 10개의 이종원자를 포함하는 방향족 탄화수소 라디칼 또는 이종고리형 방향족 라디칼;

8 내지 100개의 탄소 원자 및 0 내지 50개의 이종원자를 포함하는 아르지방족 탄화수소 라디칼.

Q에 존재할 수 있는 이종원자는 비-과옥사이드 산소, 황, 비-아미노 질소, 할로겐, 실리콘 및 비-포스피노 포스포러스를 포함한다.

적절한 디이소시아네이트의 예는 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아노도메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IDPI), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨릴렌 디이소시아네이트, 퍼히드로-2,4'- 및 -4,4'디페닐메탄 디이소시아네이트( $H_{12}$ -MDI), 헥사히드로-1,3- 및 -1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,3- 및 -1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'- 및 -4,4'-디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMIDI)의 혼합물, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 이들의 이성체 혼합물 및 이들의 올리고머, 및 상기 디이소시아네이트의 임의의 배합물을 포함한다.

디이소시아네이트는 우레탄 예비중합체에 우수한 가공성을 부여하는 시판 디이소시아네이트가 바람직하다. 이러한 디이소시아네이트의 예는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 메틸렌-비스-(4-시클로헥실이소시아네이트), 이소포론 디이소시아네이트, 나프탈렌 1,5-디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트의 이성체, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 이소포론 디이소시아네이트가 가장 바람직하다.

예비중합체 혼합물에서 본 발명의 폴리올 성분은 액형, 올리고머의 2작용성 알코올이 바람직하다. 폴리올은 바람직하게 약 90 내지 약 5,000, 보다 바람직하게 약 90 내지 약 1,000g/몰 범위의 수평균 분자량( $M_n$ )을 갖는다. 적절한 폴리올의 예는 폴리(에틸렌 옥사이드) 화합물의 카르보왁스<sup>TM</sup>400, 600, 800 및 1000 시리즈(코네티컷주 단버리의 유니온 카바이드에서 시판), 카프로라톤 폴리올, 예를 들면 폴리올의 톤<sup>TM</sup>200, 201, 210, 230, 240 및 260 시리즈(유니온 카바이드에서 시판), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 폴리올, 예를 들면 폴리올의 폴리 THF<sup>TM</sup>250, 650, 1000 및 2000 시리즈(뉴저지주 파십파니의 바스프, 코프.에서 시판), 폴리프로필렌 옥사이드 폴리올, 히드록시-말단의 폴리부탄디엔 물질, 예를 들면 폴리올의 폴리 bd<sup>TM</sup> 시리즈(웬실베니아주 필라델피아의 Elf 아토켐에서 시판), 폴리카보네이트 폴리올, 예를 들면 KM-10-1667<sup>TM</sup> 및 KM-10-1733<sup>TM</sup> 폴리카보네이트 디올(메사추세츠주 피아보디의 스탈 USA에서 시판), 폴리우레탄 폴리올, 예를 들면 K-플렉스 UD-320-100<sup>TM</sup> 폴리우레탄 디올(코네티컷주 노르워의 킹 인더스트리에서 시판), 방향족 폴리에테르 폴리올, 예를 들면, 신팍 8024<sup>TM</sup> 폴리올(사우스 캐롤라이나주 스파르탄버그의 밀리켄 케미칼에서 시판) 및 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 폴리카보네이트의 랜덤한 공중합체, 예를 들면 폴리올의 폴리 THF<sup>TM</sup>CD 시리즈(뉴저지주 마운트 올리브의 바스프 코포레이션에서 시판)을 포함한다. 폴리에스테르 폴리올은 폼레즈<sup>TM</sup> 족(Formrez<sup>TM</sup> Family)(일리노이주 멜로스파크의 위트코에서 시판), 예를 들면 폼레즈<sup>TM</sup> 11-112, 22-55, 33-56, 44-58, 55-112 폴리올 또는 루코플렉스<sup>TM</sup> 족(뉴저지주, 힙스빌의 RUCO 폴리머 코포레이션에서 시판), 예를 들면 루코플렉스<sup>TM</sup> S-101, S-102, S-105, S-107, S-1014, S-1021, S-1028 및 S-1034 디올을 포함한다.

폴리카프로라톤 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리우레탄 디올 및 폴리에스테르 폴리올은 내후성 때문에 바람직하다. 폴리카프로라톤 폴리올, 예를 들면 톤<sup>TM</sup> 폴리카프로라톤(유니온 카바이드에서 시판)이 가장 바람직하다.

본 발명에 사용하기에 적절한 기타의 폴리올은 선택적으로 치환된 알킬렌 옥사이드, 예를 들면 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 스티렌 옥사이드를 상기에 언급한 폴리올 상에 첨가함으로써 수득한 히드록시알킬 에테르를 포함한다. 이러한 히드록시알킬 에테르 폴리올의 바람직한 예는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글

리콜, 트리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 1,4-비스-(2-히드록시에톡시)시클로헥산 및 1,4-비스-(2-히드록시에톡시-메틸)-시클로헥산, 1,4-비스-(2-히드록시에톡시)-벤젠을 포함한다. 이 물질은 상대적으로 저분자량을 가지며 우레탄 예비중합체 중쇄 내로의 혼입 강도를 돋는다.

바람직하게, 폴리올은 디올이고, 반응물의 이소시아네이트 대 폴리올(NCO:OH)몰비가 바람직하게 약 1.8:1 내지 약 2.2:1이 되기에 충분한 양으로 존재한다.

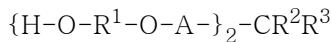
또한, 필요에 따라 삼작용성 또는 그 이상의 작용성 이소시아네이트 또는 폴리올 소량(예, 약 1 내지 5중량%)을 비드 본드의 열성형을 방해할 수 없는 수준으로 우레탄 예비중합체에 첨가한다.

또한, 예비중합체 또는 우레탄 전구체를 구입할 수 있다. 틀루엔-디이소시아네이트 폴리에테르 예비중합체 PET-75D, -70D, 95A 및 PPT-95A 또는 지방족-폴리에테르 예비중합체 APC-722 및 APC-1225(펜실베니아주 알렌타운의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스에서 시판)가 특히 유용하다. 본 발명에 사용하기에 적절한 시판되는 기타 예비중합체는 방향족 폴리우레탄, 예를 들면 PBA2280 및 PBA2210 예비중합체(엘라웨어주 월밍تون의 ICI에서 시판) 및 루프라네이트 MP-102, -215 및 WLIC 3236T 예비중합체(뉴저지주 파십파니의 바스프 코프.에서 시판)를 포함한다.

우레탄 성분은 전술한 예비중합체와 저분자량의 디올 또는 디올 균등물, 바람직하게는 분자량( $M_n$ ) 62 내지 약 360g/mol 범위의 디올과의 반응 생성물이다. 디올은 주쇄 강도를 제공하여 생성되는 우레탄 중합체를 단단하게 한다. 우레탄 중합체는 전술한 예비중합체 전구체를 디올 및 아크릴레이트와 결합하고, 비반응된 아크릴레이트의 존재하에서 우레탄 중합체를 형성하여 제조할 수 있으며, 또는 예비중합체를 분리 형성 후, 디올 및 아크릴레이트와 결합하여 제조할 수 있다. 원한다면, 예비중합체 중의 유리 이소시아네이트의 수준은 디올 및 아크릴레이트의 첨가 전에(예, 전공 박리에 의해) 감소시킬 수 있다. 예비중합체의 형성 후에, 우레탄 예비중합체 중의 유리 이소시아네이트 단량체 함량은 우레탄 예비중합체 총 중량의 약 5중량% 미만을 나타내는 것이 바람직하고, 약 2중량% 미만을 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

바람직한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판 디올, 1,2-, 1,3-, 1,4- 및 2,3-부탄 디올, 1,5-펜탄 디올, 1,6-헥산 디올, 1,8-옥탄 디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산(1,4-시클로헥산 디메탄올), 2-메틸-1,3-프로판 디올, 디브로모부텐 디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판 디올, 1,6- 및 2,5-헥산 디올, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산 디올, 시클로헥산-1,4-디올, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)-벤젠, 1,3-비스-히드록시알킬 하단토인스, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 및 이들의 배합물을 포함한다.

바람직한 디올의 또 다른 군은 히드록시알킬화된 비스페놀 유도체를 포함한다. 이 군 중의 바람직한 디올은 다음의 일반식을 갖는다:



상기 식에서  $R^1$ 은 1 내지 10개의 탄소 원자로 구성된 직쇄 또는 분지쇄 또는 고리형 알킬렌기(예, 메틸렌, 에틸렌, 부틸렌, 데실렌) 또는 7 내지 14개의 탄소 원자로 구성된 알킬렌 기(예, 벤질리덴, 1,2-디페닐에틸렌, 페닐에틸렌)이고;  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로 1 내지 약 30개의 탄소 원자 및 0 또는 1 내지 약 10개의 헤테로원자의 알킬기, 아르알킬기, 시클로알킬기, 알크아릴기, 또는 아릴기(바람직하게는 메틸, 에틸 및 트리플루오로메틸)일 수 있으며,  $R^2$  및  $R^3$ 가 함께 2 내지 약 660개의 탄소 원자 및 0 또는 1 내지 약 10개의 헤테로원자, 예를 들면 O 및 N을 포함하는 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌, 또는 아르알킬렌 기를 포함할 수 있다.

특정한 바람직한 히드록시알킬화 비스페놀 유도체는 9,9-비스(4-히드록시에톡시페닐)플루오렌(즉, 플루오레논의 히드록시에톡시화 비스페놀), 2,2-비스-(4-히드록시에톡시페닐)부탄(즉, 2-부탄온 히드록시에톡시화 비스페놀), 2,2-비스-(4-히드록시에톡시페닐)헥사플루오로프로판(즉, 히드록시에톡시화 비스페놀 F), 2,2-비스-(4-히드록시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스-(4-히드록시에톡시페닐)노보난, 2,2-비스-(4-히드록시에톡시페닐)-5,6-시클로펜타노노보난, 및 1,1-비스-(4-히드록시에톡시페닐)시클로헥산을 포함한다.

우레탄 성분에서 바람직한 공반응물의 또 다른 군은 소위 "디올 균등물", 예를 들면 테스모펜™PAC XP-7023, 7053, 7059 및 7068과 같은 2작용성 아스파르산 에스테르(펜실베니아주 피츠버그의 마이엘에서 시판)를 포함한다.

전술한 우레탄 성분은 이하에서 설명하는 열적 수단에 의해 경화되는 것이 바람직하다. 필요하다면, 촉매를 조성물에 사용하여 경화 속도를 향상시킬 수 있다.

폴리이소시아네이트 및 활성 수소-함유 화합물의 반응용 촉매는 당업계에 주지되어 있다; 예를 들면, 미국 특허 제4,495,061호(메이어 등)를 참조한다. 바람직한 촉매는 유기금속성 화합물 및 아민을 포함한다. 유기금속성 화합물은 오르가노틴 화합물, 예를 들면 디메틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디메르캅타이드, 디메틸틴 디티오글리콜레이트 및 디옥틸틴 디티오글리콜레이트일 수 있다. 아민 촉매는 3차 아민, 예를 들면 트리에틸렌 아민, 디모폴리노디에틸에테르, 및 트리스(디메틸아미노 에틸)페놀이 바람직하다. 일반적으로, 촉매는 0.02 내지 0.30중량%로 반응 혼합물에 존재하며, 0.06 내지 0.20중량%가 바람직하고, 0.07 내지 0.15중량%가 더욱 바람직하다.

아크릴레이트 성분은, 우레탄 예비중합체 접도를 감소시키기에 충분히 낮은 접도를 갖지만, 최종 구조물에 취성(brittleness)을 주지 않을 정도 또는 휘발성 문제가 없을 정도의 높은 분자량을 갖는 단일- 또는 다중-작용성 아크릴레이트 단량체를 포함한다.

사용할 수 있는 아크릴레이트의 군은 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화 에폭시화된 콩 및 아마인유, 방향족 우레탄 아크릴레이트, 지방족 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트, 아크릴화 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 아크릴화 폴리부타디엔, 아크릴화 멜라민 및 기타 지방족 단일- 및 다중- 작용성 아크릴레이트를 포함한다.

유용한 아크릴레이트의 특정 예는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 비페닐 아크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 에톡실화 폐녹시에틸 아크릴레이트, 노닐 폐놀 에톡실레이트 모노아크릴레이트,  $\beta$ -카복시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 테트라하이드로페푸릴 아크릴레이트, 테트라하이드로페푸릴 메타크릴레이트, 4-(부틸시클로헥실) 아크릴레이트, 디시클로펜테닐 아크릴레이트, 디시클로펜테닐 옥시에틸 아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트, 히드록시 에틸 아크릴레이트, 히드록시 프로필 아크릴레이트, 히드록시 에틸 메타크릴레이트, 히드록시 프로필 메타크릴레이트,  $n$ -비닐 피롤리돈, 시클로헥실 아크릴레이트, 에톡시화 모노아크릴레이트, 일작용성 방향족 아크릴레이트, 에톡시화 방향족 아크릴레이트, 일작용성 지방족 우레탄 아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 프로포시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 디아놀 디아크릴레이트, 디아놀 디메타크릴레이트, 테트라브로모 디아놀 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 웬다에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로포시화 트리아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 웬타아크릴레이트, 디메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 알콕시화 테트라아크릴레이트, 고도 알콕시화 테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르, 웬타에리트리톨 트리알릴 아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 디알릴 아크릴레이트를 포함한다.

아크릴레이트는 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 및 디웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 웬타아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다.

필요하거나 원한다면, 기타의 성분을 비드 본드 조성물에 첨가할 수 있다. 이러한 첨가 성분의 예는 안료, 염료, 항산화제, 힌더드 아민 광 안정화제, 자외선 흡수제, 유동 조절제, 가소제, 탄성제, 및 기타의 중합체 개질제를 포함한다.

우레탄 성분은 비드 본드 조성물에 약 30 내지 약 90중량% 범위의 양으로 존재하는 것이 바람직하고, 약 60 내지 약 80중량%가 더욱 바람직하며, 아크릴레이트 방사선 민감성 성분은 약 5 내지 60중량% 범위의 양으로 존재하는 것이 바람직하고, 약 10 내지 약 30중량%가 더욱 바람직하다. 이 계산 목적을 위해, 디올 또는 디올 균등물의 중량은 우레탄 성분의 중량부로 계산된다. 안료는 조성물의 약 5 내지 약 60중량% 범위의 양으로 조성물에 포함되는 것이 바람직하고, 약 10 내지 약 20중량%가 더욱 바람직하다.

조성물은 재귀반사성 시트, 특히 캡슐화된 렌즈 형태 재귀반사성 시트의 제조시 결합재 층 또는 비드 본드로서 사용한다. 상기 시트는 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들면, 맥켄지 '178 및 베일리 등 '272에 개시되어 있다.

상기 결합재 층은 통상 약 25 내지 500마이크로미터의 두께인, 시트와 유사한 연속층이다. 두께가 약 75 내지 125마이크로미터인 것이 바람직하다. 25마이크로미터 미만의 두께는 기재 및 광학 부재에 접착하기에는 너무 얇고, 500마이크로미터 초과의 두께는 너무 뺏뻣하고 반드시 가격이 비싸다.

상술한 바와 같이, 광학 부재는 결합재 층에 의해 지지되어 빛의 방향을 바꾼다. 광학 부재는 미소구(microsphere)일 수 있고, 모양이 거의 구인 것이 가장 균일하고 효과적인 재귀반사를 제공하는데 바람직하다. 미소구는 또한 거의 투명하여 빛의 흡수를 최소화시켜 입사광선의 많은 %가 재귀반사된다. 용어 "투명"은 빛을 투과시킬 수 있는 능력을 의미하는 것으로 본원에서 사용된다. 미소구는 대개 무색이나, 몇몇 다른 방식으로 턴트화되거나 착색시킬 수 있다. 미소구는 유리, 비유리질 크림 조성물, 또는 합성 수지로부터 제조할 수 있다. 일반적으로, 유리 미소구가 합성 수지로 제조된 미소구보다 덜 비싸고, 더 단단하며, 더 내구성이 좋은 경향이 있기 때문에 바람직하다. 본 발명에 사용될 수 있는 미소구의 예는 다음 미국 특허에 개시된다: 제 1,175,224호(블리커 '224), 제 2,461,011호(테일로 등 '011), 제 2,726,161호(벡 등 '161), 제 2,842,446호(벡 등 '446), 제 2,853,393호(벡 등 '393), 제 2,870,030호(스트라들리 등 '030), 제 2,939,797호(런본 '797), 제 2,965,921호(블란드 '921), 제 2,992,122호(벡 등 '122), 제 3,468,681호(자우페인 '681), 제 3,946,130호(통 등 '130), 제 4,192,576호(통 등 '576), 제 4,367,919호(통 등 '919), 제 4,564,556호(랑지 '556), 제 4,758,469호(랑지 '469), 제 4,772,511호(우드 등 '511), 및 제 4,931,414호(우드 등 '414). 이 특허의 개시는 본원에서 참고로 인용된다.

미소구는 통상 약 10 내지 200 마이크론 범위의 평균 직경을 갖고, 약 25 내지 80 마이크론이 바람직하다. 본 발명에 사용한 미소구는 약 1.5 내지 2.5 범위의 값이 유용할 수 있고, 원하는 시트의 형태에 따라 달라질 수 있으나, 통상 약 1.91의 굴절률을 갖는다.

상술한 바와 같이, 본 발명에 사용된 광학 성분은 광학 부재의 매립된 부분 아래에 배치된 거울상 반사성 금속의 반사층을 가져서 다수의 재귀반사성 부재를 제공할 수 있다. 거울상 반사층을 광학 부재의 매립된 부분 또는 뒷부분 위에 배치시키는 것이 바람직하다. 본원에서 사용되는 용어 "거울상 반사층"은 빛을 반사시킬 수 있는, 바람직하게는 거울상으로 빛을 반사시킬 수 있는 금속 원소를 포함하는 층을 의미한다. 금속은 진공-증착, 증기 코우팅, 화학-증착, 또는 전기를 사용하지 않는 도금에 의해 제조되는 연속적 코우팅일 수 있다. 다양한 금속을 사용하여 거울상 반사층을 제공할 수 있다. 이것은 원소 형태의 알루미늄, 은, 크롬, 니켈, 마그네슘 등을 포함한다. 알루미늄 및 은은 거울상 반사층에 사용하기에 바람직한 금속이다. 알루미늄의 경우에, 금속의 일부는 금속 산화물 및/또는 수산화물의 형태일 수 있다. 알루미늄 및 은 금속은 양호

한 재귀반사성 조도를 제공하기 때문에 바람직하다. 거울상 반사층은 입사광을 반사하기에 충분할 정도로 두꺼워야 한다. 통상, 거울상 반사층은 약 50 내지 150 나노미터 두께이다. 은 코우팅의 반사 색상이 알루미늄 코우팅보다 더 밝을 수 있지만, 알루미늄 거울상 반사층이 보통 바람직하다.

금속층 대신에 유전체 거울을 거울상 반사층으로 사용할 수 있다. 유전체 거울은 빙햄의 미국 특허 제3,700,305호 및 제4,763,985호에 개시되어 공지된 유전체 거울과 유사할 수 있다. 이 특허의 개시는 본원에서 참고로 인용된다.

커버 필름은 시트 물질을 보호하기 위해 이용한다. 이 필름은 통상 투명하고 내구성이 있는 중합체 물질, 예를 들면 폴리카보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 등으로 제조한다.

특히 유용한 투명 커버 필름은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 포함하고, PMMA는 이것의 투명도 및 기타 다른 성질을 외부의 기후 조건하에서 매우 잘 유지한다. 폴리카보네이트 필름은 또한 유용하고, 특히 외부 내구성이 주요하지 않은 곳에서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 셀룰로스 아세테이트, 및 셀룰로스 아세테이트 부티레이트와 같은 필름을 사용할 수 있다. 커버 필름은 통상 약 1 내지 5mil 두께이나 다른 두께를 가질 수도 있다. 설명된 열가소성 커버 필름뿐 아니라, 내부적으로 또한 비드 본드의 물질과 반응할 커버 필름을 사용할 수 있다.

일반적으로, 시트 물질은 유리 미소구와 같은 재귀반사성 부재의 단일층을 담체 웹 내로, 각 미소구의 직경 50%를 초과하지 않는 깊이로 실질적으로 매립하는 단계; 거울상 반사성 물질을 담체 웹의 재귀반사성 부재를 갖는 표면 위에 증착시키는 단계; 거울상 반사성 증착물 위에 본 발명의 비드 본드 조성물을 코우팅하는 단계; 비드 본드 조성물에 열 에너지를 가하여 열가소성 비드 본드층을 형성하는 단계; 비드 본드 층에 부분적으로 매립된 재귀반사성 부재를 남겨두고 담체 웹을 박리하는 단계; 비드 본드 층의 재귀반사성 부재 면에 중합체 커버 필름을 엠보싱하는 단계; 및 비드 본드 층에 아크릴레이트를 경화시키기에 충분한 양의 방사선을 조사하여 반-상호침투성 우레탄/아크릴레이트 네트워크를 형성하는 단계에 의해 제조한다.

원한다면, 담체 웹 및 이것의 부분적으로 매립된, 증기 코우팅된 재귀반사성 부재(예, 비드)를 선택적으로 박리 코우팅으로 코우팅하여 담체 웹으로부터 비드를 제거하는 것을 도울 수 있다. 적절한 박리 코우팅은 수성 지방산 용액, 1997년 4월 4일에 출원되고, 본 발명의 양수인에게 양수되어 동시 계류 중인 미국 특허 출원 제08/832,878호에 개시된 결정성 조성물 및 통상적 물위에 뜨거나 용매에 뜨는 비드 본드 조성물, 예를 들면 맥켄지 '178 및 맥그拉斯 '159(예, 실시 예2)에 개시된, 용매에 뜨는 조성물을 포함한다. 이러한 박리 코우팅의 사용은 공정 조건의 더 나은 균형 또는 최종 물품에서 물리적 성질을 제공하도록 조력할 수 있다. 예를 들면, 중간체 코우팅은 담체 웹에서 비드의 박리성을 개량하는데 사용될 수 있다.

비드 본드 조성물은 디이소시아네이트 및 폴리올의 예비중합체 혼합물(또는 반응 생성물)을 디올 또는 디올 균등물 및 다른 중작용성 아크릴레이트 및 원한다면, 안료 및 첨가제와 결합시킴으로써 형성한다. 비드 본드 조성물은 전처리된 비드화 지지 웹 상에 방출하거나 코우팅할 수 있다. 별법으로서, 비드 본드 조성물은 열경화시켜 비드 상에 적층시킬 수 있다. 이 방법은 알루미늄 코우팅된 비드를 반사 물질로서 사용하는 경우에 바람직하다. 폴리우레탄 제조용 열 경화 공정은 약 70 내지 약 120°C에서 수행하는 것이 바람직하다. 경화 속도는 또한 원한다면 상술된 측면을 사용함으로써 가속될 수 있다.

담체 웹을 박리한 후, 비드 본드 조성물을 커버 필름, 바람직하게는 아크릴 커버 필름, 가장 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트 상층 필름에 엠보싱시켜서 최종적으로 다중작용성 아크릴레이트를 방사선 조사에 의하여 교차결합시킬 수 있다. 생성된 비드 본드 층이 비교적 경질의 질긴 열경화성이어서 폴리메틸메타크릴레이트에 우수한 접착력(바람직하게는 약 0.4MPa), 좋은 치수 안정성(바람직하게는 100°C 이하 또는 초과 온도에서), 장력 모듈러스(바람직하게는 약 400 내지 약 1400MPa), 파손시 신장율(바람직하게는 약 5 내지 약 200%) 및 파손시 압력(바람직하게는 약 14 내지 약 35MPa)을 지닌다.

본 발명은 다음의 실시예를 참고로 이해될 수 있으며, 실시예는 단순한 예시이지 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 다른 자시가 없는 한 모든 양은 중량부로 표현된다.

## 도면의 간단한 설명

도1은 셀 재귀반사성 시트 일부분의 단면도이다.

### 실시예

물질의 용어 해설

다음의 물질은 다음의 실시예에서 사용한다:

티누빈(TINUVIN<sup>TM</sup>)292 뉴욕주 하우튼의 시바-가이기 코포레이션에서 시판하는 헌더드(hindered) 아민 광 안정화제;

티누빈(TINUVIN<sup>TM</sup>)123 시바-가이기 코포레이션에서 시판하는 헌더드 아민 광 안정화제;

디슬론(DISLON<sup>TM</sup>)1970 뉴저지주 파터슨의 울트라 어디티브 인크.에서 시판하는 탈포제;

IPDI(이소포론 디이소시아네이트) 뉴저지주 피스카타웨이의 홀스 인크에서 시판;

TEGDA(테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트) 펜실베니아주 엑스톤의 사토머에서 시판;

신파(SYNFAC<sup>TM</sup>)8024(에톡시화 비스페놀A), 사우스 캐롤리나주 스파르탄버그의 밀리肯 케미칼스에서 시판;

DBTDL(디부틸틴 디라우레이트) 위스콘신주 밀로키의 알드리치에서 시판.

### 시험 방법

#### 재귀반사성 측정

다음 각각의 시트 물질에 대한 재귀반사성 측정은 7cm 샘플 5cm 상에 역광측정계를 사용하여 수행하였다. 샘플을 감압(pressure sensitive) 접착제를 사용하여 알루미늄 판넬에 부착하고 제1 및 제2 측의 평면에 장착하였다. 샘플에 -4°내지 40°의 입사각으로 조사하고, 재귀반사율을 0.2°관찰 각에서 측정하였다. ASTM E80881에서 정의한 기하학적 좌표를 측 및 각을 정의하는데 사용하였다. 샘플을 샘플 평면에 맞추어 놓고 최대 재귀반사율을 달성하였다. 데이터를 평방 미터 당 륙스 당 칸델라(cd/lx/m<sup>2</sup>)로 기록한다.

#### Z-박리 시험

장력 결합 Z-박리 시험은 ASTM D 952-93에 기초한다. 시험할 견본을 2개의 금속 고정물 사이에 부착한다. 하기의 실 시예의 목적에 따라, 6.5cm<sup>2</sup> 표면을 제공하고 각각의 모서리가 2.54cm인 알루미늄 큐브 블록인 상부 고정물을 사용하여 시험을 준비하였다. 하부 고정물은 두께가 1.6mm이고 6.4cm 폭 × 19.6cm 길이인 알루미늄 플레이트였다. 시험에서, 본 발명의 재귀반사성 시트의 6.5cm<sup>2</sup> 조각은 스카치(SCOTCH<sup>TM</sup>) 접착 테이트 번호 제4930호(미네소타주 세인트 폴의 3M)와 같은 적절한 감압 테이프 층으로 상층을, 스카치<sup>TM</sup> 접착 테이트 번호 제419호(3M)와 같은 적절한 감압 테이프 층으로 하층을 덮었다. 시트를 알루미늄 플레이트의 중앙부에 이면을 아래로 하여 놓고, 금속 블록을 시트의 상단에 놓았다. 이어서 조립한 샌드위치를 30초동안 139kPa의 힘으로 압축하였다. 알루미늄 큐브를 표준 장력 테스트 기계의 상부 조(jaw)에 확실하게 놓았고, 알루미늄 플레이트를 테스트기의 하부 그립핑 고정물의 2개의 면을 따라 확실히 놓았다. 조를 30.5cm/분에서 신속히 분리하여, 힘 대 변위 측선을 기록하고 최고 힘을 기록하였다.

#### 실시예 1

비드 본드 코우팅을 IPDI:폴리카프로락톤의 비가 2.05:1인 톤(TONE<sup>TM</sup>)201 폴리카프로락톤 폴리올(코네티컷주 단버리의 유니온 카바이드 코프.에서 시판)로부터 제조한 이소시아네이트-캡핑된 예비중합체 291.1부; 5.9부의 티누빈<sup>TM</sup> 292; 1.5부의 디슬론<sup>TM</sup> 1970; 및 53.0부 테그다를 혼합하여 제조하였다. 혼합물을 완전히 교반하고, 탈기하고, 부재(24) 정전 혼합기가 구비된 2:1 혼합 카트리지의 400mL의 큰 통에 넣었다. 유사하게, 108.5부 신파<sup>TM</sup>8024; 0.5부 DBTDL; 32.5부 테그다; 및 1.5부 디슬론<sup>TM</sup>1970의 혼합물을 교반하고, 탈기하고, 혼합 카트리지의 작은 통에 넣었다. 카트리지를 임시 지지 필름에 매립된 알루미늄-증기-코우팅된 글라스 베드를 포함하는 전처리된 웹 상에 배출하였다. 웹을 최고온도 121°C에서 1.83m/분으로 4구역 오븐을 통과시켰다. 차가운 를을 통과한 후, 웹을 0.03mm 폴리에틸렌 태레프탈레이트(PET)로 적층하고, 코어(core) 상에 감았다. 적층된 샘플은 우수한 박리력, 열가소성, PMMA의 적극적 습윤 및 좋은 저장 안정성(2달 이상)을 보여주었다. 셀 반사성 시트의 구조물을 완성하기 위해, 비드 본드를 지지 필름으로부터 박리하여, 149°C에서 0.08mm PMMA 커버 필름으로 열성형하고 3메가라드(200,000 전자 볼트, 15.2m/분)에서 전기 빔을 조사하였다. 생성된 구조물은 커버 필름에 대한 우수한 Z-박리 접착력(0.7메가파스칼±0.03MPa), 우수한 가요성, 조절될 파열(셀 전체가 아니라 적층 라인에서만 파열됨) 및 입사각 -4°에서 320 및 40°에서 177의 우수한 재귀반사율(cd/lx/m<sup>2</sup> 단위, 0.2°관찰각)을 가졌다.

#### 실시예 2

틴 촉매(DBTDL)의 농도를 증가시킨 일련의 비드 본드 코팅을 실시예 1의 성분, 및 티누빈<sup>TM</sup>292 안정제 대신에 티누빈<sup>TM</sup>123 안정제를 사용하여 제조하였다. 실시예 1에서 약술된 공정 조건을 사용하여 셀 재귀반사성 시트를 형성하였다. 열 경화 후, 모든 필름을 지지 필름으로부터 박리하고, 열봉인하고, 전기 빔으로 조사하여 가교 결합시킬 수 있다. 시트의 적절한 성질을 표 1에 나타낸다. 표 1은 실시예 2에 따라 제조한 셀 재귀반사성 시트의 성질이다.

표 1.

촉매 (중량%)	Z-박리 힘 (kPa)	재귀반사율(cd/lx/m <sup>2</sup> )	
		-4°	40°
400ppm	700±40	326	169
600ppm	680±130	308	161
800ppm	780±80	314	172
1000ppm	760±40	310	195

본 발명은 바람직한 구체예를 참고로 설명하나, 하기의 청구범위에 의해 한정되는 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 다양한 변형을 제조할 수 있고 균등물로 이것의 부재를 치환할 수 있음을 당업자는 이해할 것이다.

삭제

(57) 청구의 범위

청구항 1.

밀봉된 셀(11')내에 캡슐화된 재귀반사성 부재(13)를 포함하는 재귀반사성 물품(10)으로서, 이 부재는 우레탄/아크릴레이트 반-상호침투성 네트워크를 포함하는 비드 본드 층(15)에 의해 지지되는 재귀반사성 물품.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 아크릴레이트는 아크릴화 에폭시 수지, 폴리에스테르 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트, 아크릴화 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 지방족 모노- 또는 폴리- 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 재귀반사성 물품.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비드 본드 층은 60 내지 80 중량%의 우레탄, 10 내지 30 중량%의 아크릴레이트, 및 10 내지 20 중량%의 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는 재귀반사성 물품.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.  
삭제

청구항 16.  
삭제

청구항 17.  
삭제

청구항 18.  
삭제

도면

도면1

