



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월18일

(11) 등록번호 10-2229801

(24) 등록일자 2021년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 7/04 (2020.01) B29C 48/18 (2019.01)

C08J 5/18 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)

C09J 7/38 (2018.01) C09J 7/40 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C08J 7/042 (2020.08)

B29C 48/18 (2019.02)

(21) 출원번호 10-2018-7029157

(22) 출원일자(국제) 2017년03월11일

심사청구일자 2018년12월27일

(85) 번역문제출일자 2018년10월10일

(65) 공개번호 10-2018-0125157

(43) 공개일자 2018년11월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/021982

(87) 국제공개번호 WO 2017/156507

국제공개일자 2017년09월14일

(30) 우선권주장

62/306,646 2016년03월11일 미국(US)

62/396,825 2016년09월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009299035 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엔트로테크 아이엔씨

미국 오하이오 43212 콜럼버스 키니어 로드 1245

맥콰이어 주니어 제임스

미국 캘리포니아 94920 티뷰론 힐크레스트 로드 8

(뒷면에 계속)

(72) 발명자

맥콰이어 주니어 제임스

미국 캘리포니아 94920 티뷰론 힐크레스트 로드 8

스트레인지 앤드류

미국 오하이오 43085 워싱턴 이브닝 스트리트

6470

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김경희

전체 청구항 수 : 총 24 항

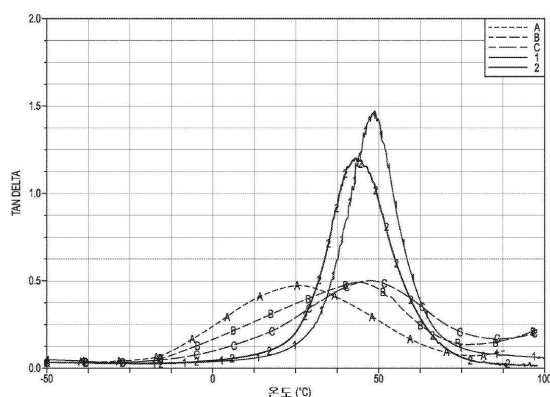
심사관 : 박은주

(54) 발명의 명칭 무결함 중합체 필름, 및 관련 보호 시트, 물품 및 방법

(57) 요약

본 발명의 다층 보호 시트는 예를 들어 교통, 건축 및 스포츠용품 산업에서 광범한 실내 및 실외 적용에 유용하다. 일 실시양태에서, 다층 보호 시트는 적어도 하나의 무결함 캐리어층을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 다층 보호 시트는 동소 중합된 캐리어층을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 다층 보호 시트는 본원에 기재된 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로서 시험하였을 때 적어도 약 0.5의 피크 손실 계수를 가지는 캐리어층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
C09J 7/38 (2018.01)
C09J 7/40 (2018.01)

(73) 특허권자

스트레인지 앤드류

미국 오하이오 43085 워싱턴 이브닝 스트리트 6470

캐논 매튜

미국 오하이오 43206 힐리어드 캐슬브룩 애비뉴
2999

부스 그레고리

미국 오하이오 43206 힐리어드 폰드뷰 코트 5996

(72) 발명자

캐논 매튜

미국 오하이오 43206 힐리어드 캐슬브룩 애비뉴
2999

부스 그레고리

미국 오하이오 43206 힐리어드 폰드뷰 코트 5996

명세서

청구범위

청구항 1

동소 (in-situ) 중합된 폴리우레탄 기반의 캐리어층; 및

접착제층;의 순차 층을 포함하는 다층 보호 시트로서,

이 때, 상기 캐리어층의 반높이 손실 계수는, 다음의 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 40 °C 미만의 온도 범위에서 발생하고,

여기서, 상기 손실 계수 시험은 TA Instruments DMA Q800 분석기(DA Instruments사 제조)로, 길이 5 내지 12 mm, 폭 4 내지 8 mm 및 두께 0.02 내지 0.2 mm의 공칭 샘플 크기를 사용하고, 샘플의 손실 계수를 결정하기 위한 값을 측정하는데 1 Hz의 진동수, 0.3%의 변형률 및 3 °C/분의 램프 속도를 이용하는 것을 특징으로하는 다층 보호 시트.

청구항 2

다음의 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 적어도 0.5의 피크 손실 계수를 갖는, 폴리우레탄 기반의 캐리어층; 및

접착제층;의 순차 층을 포함하는, 다층 보호 시트로서,

여기서, 상기 손실 계수 시험은 TA Instruments DMA Q800 분석기(DA Instruments사 제조)로, 길이 5 내지 12 mm, 폭 4 내지 8 mm 및 두께 0.02 내지 0.2 mm의 공칭 샘플 크기를 사용하고, 샘플의 손실 계수를 결정하기 위한 값을 측정하는데 1 Hz의 진동수, 0.3%의 변형률 및 3 °C/분의 램프 속도를 이용하는 것을 특징으로하는 다층 보호 시트.

청구항 3

무결합의 폴리우레탄 기반 캐리어층; 및

접착제층;을 포함하는 다층 보호 시트로서,

이 때, 상기 캐리어층의 반높이 손실 계수는, 하기 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 40 °C 미만의 온도 범위에서 발생하고,

여기서, 손실 계수 시험은 TA Instruments DMA Q800 분석기(DA Instruments사 제조)로, 길이 5 내지 12 mm, 폭 4 내지 8 mm 및 두께 0.02 내지 0.2 mm의 공칭 샘플 크기를 사용하고, 샘플의 손실 계수를 결정하기 위한 값을 측정하는데 1 Hz의 진동수, 0.3%의 변형률 및 3 °C/분의 램프 속도를 이용하는 것을 특징으로하는 다층 보호 시트.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착제층의 반대편에 있는 캐리어층 측상에 탑코트층을 추가로 포함하는 다층 보호 시트.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 탑코트층이 폴리우레탄을 기반으로 한 것인 다층 보호 시트.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어층이 기본적으로 미반응 용매를 함유하지 않는 다층 보호 시트.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 캐리어층이 상기 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 적어도 0.5의 피크 손실 계수를 가지는 다층 보호 시트.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어층이 상기 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 적어도 0.8의 피크 손실 계수를 가지는 다층 보호 시트.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어층이 상기 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 적어도 1.2의 피크 손실 계수를 가지는 다층 보호 시트.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어층이 상기 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로서 시험하였을 때, 적어도 35 °C의 온도에서 발생하는 피크 손실 계수를 갖는 다층 보호 시트.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 캐리어층의 반높이 손실 계수는, 상기 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 40 °C 미만의 온도 범위에 걸쳐 발생하는 다층 보호 시트.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착제층이 압감 접착제를 포함하는 다층 보호 시트.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착제층의 외부 표면에 이형 필름을 추가로 포함하는 다층 보호 시트.

청구항 14

제4항에 있어서, 상기 탑코트층의 외부 표면에 중합체 라이너를 추가로 포함하는 다층 보호 시트.

청구항 15

그의 적어도 일부분에 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 시트를 가진 적어도 하나의 표면을 포함하는 물품.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 물품은 동력 차량을 포함하는 물품.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 물품은 자전거를 포함하는 물품.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 시트를 제공하는 단계; 및

상기 시트를 동력 차량의 표면에 적용하는 단계;를 포함하는, 동력 차량의 표면을 보호하기 위한 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 시트의 사용 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 표면이 적어도 부분적으로 페인트칠이 된 방법.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 보호 시트를 형성하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 적어도 두 층을 동시에 형성하도록 동소 중합되는 중합성 조성물의 공-압출에 의해 적어도 두 층이 형성되는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 사람 육안으로 보았을 때 상기 캐리어층 내에서 결함을 검출할 수 없는 시트.

청구항 23

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 50배까지의 배율로 보았을 때 상기 캐리어층 내에서 결함을 검출할 수 없는 시트.

청구항 24

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착제층이 (메트)아크릴레이트 화학물질을 포함하는 시트.

청구항 25

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 출원은 각각 그 전체가 본원에 참고로 포함되는, 2016년 3월 11일자로 출원된 미국 가특허출원 제62/306,645호 및 2016년 9월 20일자로 출원된 미국 가특허출원 제62/396,825호의 이익을 주장한다.

[0003]

본 발명은 일반적으로 표면 보호에 유용한 무결합 중합체 필름, 관련 보호 시트, 이의 제조 및 사용 방법, 및 무결합 중합체 필름을 포함하는 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0004]

다양한 보호 시트가 공지되어 있다. 이들 중 다수는 하나 이상의 폴리우레탄 층을 기반으로 한다. 폴리우레탄 화학물질은 일반적으로 환경 저항, 내화학적, 내마모성, 내스크래치성, 광학 투명성 및 기타 종종 바람직한 특성을 비롯한 하나 이상의 특성을 제공한다.

[0005]

Argotec, LLC (매사추세츠 그린필드 소재) 및 entrotech, Inc. (오하이오 콜롬버스 소재) 등 다양한 공급업체로부터 상업적으로 입수가능한 단일층 폴리우레탄 필름이 많이 있다. 단일층 폴리우레탄 필름은 다층 시트 용도에서 캐리어층으로서 유용한 것으로 밝혀졌다. 그러나, 이러한 필름 자체만으로는 특정 유형의 표면을 보호하는데 사용이 제한적인 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 페인트칠된 표면을 보호하기 위해서는 보통 최근 페인트칠된 표면으로 제공되는 광택 외관을 유지하는 것이 필요하다. 단일층 폴리우레탄 필름과 관련된 문제 중 하나는 원하는 광택 외관을 유지하는 능력이 부족한 경우가 종종 있다는 것이다.

[0006]

광택 유지 및 환경 저항과 같은 필름의 특성을 개선하기 위해 폴리우레탄 필름을 다층 보호 시트의 형태로 다른 재료와 결합시키려는 시도가 있어 왔다. 일부 경우에, 이와 같은 개선된 특성을 부여하기 위해 외부 (또는 탑코트) 층이 폴리우레탄 캐리어층에 도포된다. 그러나, 보호 시트 내에 추가적인 재료 층을 포함하면 다른 특성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다; 예를 들어, 보호 시트 구조체에 더 많은 두꺼운 재료 층이 포함됨에 따라 일반적으로 보호 시트의 가요성이 감소된다. 감소된 가요성은 윤곽이 잡힌 표면에 충분한 접착을 위해 보호 시트를 적절하게 맞추는 것을 더욱 어렵게 만들뿐만 아니라, 사용 중에 보호 시트 끝이 너무 빨리 들뜨게 할 수도 있다. 또한, 인접한 층간의 부적절한 상용성으로 인해 이러한 다층 보호 시트 내에서 잠재적인 층간 박리로 이어질 수 있다.

[0007]

몇 가지 보호 시트를 현재 시장에서 즉시 구입할 수 있다. 예를 들어, 미네소타 세인트 폴에 소재한 Minnesota

Mining & Manufacturing Co. ("3M")는 SCOTCHGARD 및 VENTURESHIELD 상품으로 폴리우레탄 기반 시트 "페인트 보호 필름"을 판매하고 있다. 3M 사에 의한 PCT 특허 공개 제WO 02/28636호에는 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 가요성 중합체 시트 물질 및 시트 물질의 제1 주 표면의 적어도 일부를 덮는 압감 접착제층을 포함하는 마감 필름이 기재되어 있다. 마감 필름은 3M 사로부터 SCOTCHCAL PAINT PROTECTION FILM PUL 0612의 상품명으로 상업적으로 입수가능하고 지방족 폴리카프로락톤 기반 열가소성 우레탄 탄성중합체를 포함하는 6 mil 중합체 필름을 포함하는 것으로 기재되어 있다. 여기에 기재된 중합체 필름의 형성 방법의 예로는 압출, 캘린더링, 습식 캐스팅 등이 있다. 그 후, 수성 폴리우레탄 코팅이 중합체 필름의 한 면에 형성되고, 중합체 필름의 다른 면은 아크릴 압감 접착제에 적층된다.

[0008] 3M Innovative Properties Co.에 의한 PCT 특허 공개 제WO 03/002680호는 가요성 기재, 상기 기재의 배면 상에 배치된 접착제층, 및 상기 기재의 전면 상에 배치된 보호층을 포함하는 접착 시트를 기재하고 있다. 여기에 기재된 보호층은 무기 산화물의 친수성 제제와 경화 수지를 함유하는 친수성 필름으로 제조된다. 기재는 폴리에스테르 폴리올과 다작용성 이소시아네이트 화합물의 반응 생성물을 갖는 제1 폴리우레탄 수지를 함유한 층을 포함한다. 바람직하게는, 기재는 제1 폴리우레탄 수지를 함유하는 하부층과, 보호층에 부착되고 폴리카보네이트 폴리올과 다작용성 이소시아네이트 화합물의 반응 생성물을 갖는 제2 폴리우레탄 수지를 함유하는, 하부층과 보호층 사이에 배치된 상부층을 포함한다. 상부층은 바람직하게는 하부층의 제1 폴리우레탄 수지와 비교하여 경질의 폴리우레탄 수지를 포함함으로써, 보호층 내 경화 수지가 비교적 경질이고 저온 신장물이 기재의 하부층의 것보다 크게 다르더라도, 전체 기재와 보호층 사이의 접착이 상부층을 통해 효율적으로 증가되는 것이 가능하다. 하부층의 제1 폴리우레탄 수지를 형성하는 폴리에스테르 폴리올은 카프로락톤디올을 주쇄에 갖는 디올로부터 형성될 수 있다.

[0009] 3M Innovative Properties Co.에 양도된 미국 특허 제8,765,263호에는 제1 층, 제2 층 및 압감 접착제 (PSA) 층을 포함하는 다층 보호 필름이 기재되어 있다. 제1 층은 적어도 폴리에스테르 기반 폴리우레탄, 폴리카보네이트 기반 폴리우레탄 또는 이 둘의 조합물 또는 블렌드를 포함한다. 제2 층은 적어도 폴리카프로락톤 기반 열가소성 폴리우레탄을 포함한다. 제1 층의 하나의 주 표면은 제2 층의 하나의 주 표면에 결합되고, PSA 층은 제2 층의 반대 주 표면에 제1 층과 PSA 층 사이에 제2 층이 샌드위치되도록 결합된다. 제2 층을 형성하는 주된 방법은 다이를 통해 고온에서 폴리카프로락톤 기반 열가소성 폴리우레탄을 압출하는 것으로 알려져 있지만, 캐스팅 및 사출 성형도 또한 알려져 있다.

발명의 내용

[0010] 생성된 폴리우레탄에 우수한 물, 오일, 용매 및 염소 저항성을 부여하는 능력뿐만 아니라 이들이 속한 다른 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄에 비해 우수한 레올로지 및 점탄성 특성으로 인해, 폴리카프로락톤 기반 폴리우레탄이 종종 보호 시트에 사용된다. 폴리카프로락톤 기반 폴리우레탄의 이러한 사용을 기술한 상기 언급된 3개의 각 3M 특허 공보에서, 폴리카프로락톤 기반 폴리우레탄 층은 접착제층에 인접하여 위치한다. 그러나, 상업적으로 입수가능한 페인트 보호 필름 제품은 사용 후 표면으로부터 제거되는 경우 표면상에 바람직하지 않은 양의 접착제 잔사를 남기곤 하는 것으로 공지되어 있다. 보호될 표면상에 접착제 잔사의 존재는 보호 시트의 개념에 배치된다. 따라서, 특성을 추가로 개선하기 위해 대안적인 보호 시트 형태가 여전히 필요하다.

[0011] 보호 시트에 통상적으로 사용되는 베이스/캐리어 필름을 형성하는데 전형적으로 사용되는 제조 방법 (이 방법은 이미 중합된 조성물로부터 필름을 형성하기 위한 압출 및 그밖의 다른 방법을 전형적으로 수반함) 때문에, 상기 필름의 화학적 및 물리적 특성이 제한되어 왔다. 미국 특허 제8,828,303호는 이러한 제한 사항 중 일부를 기술한다. 예를 들어, 일부 중합체 화학물질은 상대적으로 높은 분자량 및/또는 가교화의 존재로 인해 핫멜트 가공될 수 없으며, 이와 같은 높은 분자량과 가교화는 둘 다 (일반적으로 핫멜트 가공을 사용하여 중합체 필름을 제조하는 통상적인 방법에 따라 수행되는 바와 같이) 조성물의 예비성형된 펠렛을, 필름이 그 위에 형성되는 기재 또는 중합체 조성물의 분해 온도보다 낮은 온도에서 핫멜트 가공하는 것을 불가능한 것은 아니지만 어렵게 할 수 있다. 습식 캐스팅 중합체 필름 형성 방법 또한 단점을 가진다. 시스템이 용매제나 수계나에 상관없이, 중합체 필름을 형성하기 위해 먼저 원하는 기재상에 코팅한 다음, 건조시켜 용매화 또는 분산 매질 (즉, 유기 용매 또는 물)을 제거해야 한다. 따라서, 충분한 두께를 가진 중합체 필름의 형성은 습식 캐스팅 방법을 사용하는 경우 문제가 될 수 있다. 또한, 일부 중합체 화학물질은 이 중합체 또는 그의 성분이 통상적인 용매 및 분산 매질에서 충분히 용해되지 않기 때문에, 습식 캐스팅 방법을 사용하여 중합체 필름으로 형성될 수 없다.

[0012] 따라서, 통상적으로 제조된 중합체 필름의 특성은 종래의 방법을 사용하여 필름으로 형성될 수 있는 특정 중합체 화학물질로 제한되며, 상기 방법 또한 전형적으로 이미 중합된 조성물로부터 필름을 형성하기 위한 압출 및

그밖의 다른 방법을 수반한다. 이들이 형성되는 방법으로 인해, 통상적으로 제조된 중합체 필름은 전형적으로 겔화, 다이 라인 및 게이지 라인 중 적어도 하나로부터 발생하는 결함을 겪게 된다. 예를 들어 최종 제품의 시각적 특성에 부정적인 영향을 미치기 때문에, 결함의 출현은 의도된 응용에 중합체 필름의 적합성을 보장하기 위해 형성된 중합체 필름의 철저한 테스트와 분석이 필요하다.

[0013] 겔화는 최종 생성물에서 겔 입자 ("겔"이라고도 함)의 존재로 이어진다. "겔"은 일반적으로 중합체 가공 시, 예를 들어 적어도 부분적으로 중합된 조성물일 수 있는 점성 조성물로 이해되며, 비교적 고 분자량을 갖는 것 및/또는 상당량의 갇힌 기체를 함유하는 것 (예를 들어, 공기 또는 이산화탄소와 같은 반응 부산물)이 있다. 겔은 자체로 다양한 형태로 나타날 수 있으며 종종 중합된 조성물을 중합체 필름으로 가공하는 동안 과열로 인해 생성될 수 있다. 예를 들어, 겔은 가교화 형태를 취할 수 있거나, 압출 중 수지의 정체 및/또는 사역에서 촉매 또는 다른 유기 또는 무기 잔류물로 인할 수 있거나, 산화 관련 발생의 저하 (예컨대 수분으로 인한 이산화탄소 기포)로 인할 수 있거나, 또는 공급 사슬에 그의 뿌리를 가질 수 있다. 겔화는 중합체 물질 (예를 들어, 필름)의 균일한 층의 형성을 어렵게 할 수 있다.

[0014] 기원에 관계없이, 결함은 중합체 필름에서 약점과 과열을 초래할 수 있고, 일반적으로 많은 응용에 대한 중합체 필름의 적합성을 떨어뜨리게 된다. 따라서 결함의 존재 여부와 정도를 판단하기 위해 공급 사슬 전체에 걸쳐 철저한 노력이 기울여진다. 많은 결함은 사람의 육안으로 볼 때 쉽게 감지된다. 분광학을 포함하여 결함 검출을 위한 다른 방법이 또한 사용될 수 있다. 검출된 경우, 결함이 발견된 중합체 필름은 보통 폐기되어야 하며 이는 상당한 낭비를 초래한다.

[0015] 따라서, 관련 다층 보호 시트 및 물품에 사용하기 위한 대체 중합체 필름 및 이의 형성 방법은 필름에 개선된 특성을 부여하는 것이 바람직하다. 결함이 없는 중합체 필름이 바람직하다.

[0016] 발명의 요약

[0017] 본 발명의 다층 보호 시트는 적어도 개선된 캐리어층을 포함하며, 예를 들어 교통, 건축 및 스포츠용품 산업에서 광범한 실내 및 실외 적용에 유용하다. 보호 시트는 보호가 요구되는 임의의 물품 표면의 적어도 일부에 유리하게 적용될 수 있다. 이러한 물품은 예를 들어 수많은 기타 적용 분야에서 동력 차량 및 비동력 차량 (예를 들어, 통상적인 자전거)을 포함한다. 보호할 표면은 페인트칠되거나 페인트칠되지 않을 수 있다.

[0018] 일 실시양태에서, 다층 보호 시트는 무결함 캐리어층을 포함한다. 통상적으로 형성된 폴리우레탄 캐리어층 (즉, 통상적인 형성은 전형적으로 이미 중합된 조성물로부터 필름을 형성하기 위한 압출 및 다른 방법을 포함하며, 여기서는 필름을 형성하기 위해 사용된 물질의 중합이 실질적으로 그로부터 필름의 형성 전에 완료된다)을 포함하는 종래 보호 시트와 비교하여, 본 발명의 보호 시트는 접착제층에 인접하여 이러한 층을 포함하지 않으며, 결과적으로 그에 의해 부여된 가공 효율 외에, 하나 이상의 목적하는 특성에서 예상치 못한 개선을 가져온다.

[0019] 본 발명의 일 측면에 따라, 본 발명의 보호 시트에서 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층은 동소에서 중합된다. 본원에서 사용되는 경우, 중합성 조성물이 "동소 (in-situ)"에서 목적하는 중합체 필름으로 중합될 때, 필름을 포함하는 중합체의 중합은 중합성 조성물이 소정 필름 포맷으로 배치되기 직전, 배치되는 동안 또는 그 직후에 개시되고, 중합은 본질적으로 그러한 배치 동안 또는 그 직후에 완료되는 것으로 이해해야 한다. 전형적으로 중합이 개시되는 시기와 관련하여 사용되는 "직전" 및 "직후"는 약 30초 이하의 기간을 가리킨다. 놀랍게도, 동소에서 중합된 폴리우레탄 기반 캐리어층의 사용은 이에 의해 부여된 가공 효율에 외에도, 시각적 특성을 비롯해 요구되는 물리적 성질의 개선을 촉진시키는 것으로 밝혀졌다.

[0020] 본원에서 사용된 "손실 계수"는 시험된 캐리어층에 대한 손실 탄성률 대 저장 탄성률의 비를 지칭한다. 손실 계수는 궁극적으로 재료의 감쇠 품질의 효과 지표이다. "피크 손실 계수"는 캐리어층을 시험했을 때 결정된 가장 높은 손실 계수값을 나타낸다. 재료의 손실 계수가 높을수록 에너지 흡수 및 분산을 효율적으로 수행하는데 재료의 효율이 높아진다.

[0021] 본 발명의 다른 측면에 따라, 본 발명의 보호 시트에서 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층은 아래 설명된 손실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 적어도 약 0.5, 적어도 약 0.8, 또는 심지어 적어도 약 1.2의 피크 손실 계수를 가진다.

[0022] 본 발명의 예시적인 실시양태에 따라, 본 발명의 다층 보호 시트는 하나의 주 표면상에 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층 및 접착제층을 포함한다. 추가 실시양태에 따라, 다층 보호 시트는 다음과 같은 순차 층을 포함한다: 탑코트층; 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층; 및 접착제층.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 보호 시트에 사용된 폴리우레탄 기반 캐리어층 및 종래 보호 시트에 사용된 통상적으로 형성된 폴리우레탄 캐리어층에 대한 손실 계수 (Tan Delta라고도 함) 대 온도의 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 보호 시트에 사용된 폴리우레탄 기반 캐리어층 및 종래 보호 시트에 사용된 통상적으로 형성된 폴리우레탄 캐리어층에 대한 저장 탄성을 대 온도의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 적어도 하나의 무결함 중합체 필름 층을 그안에 포함하는 개선된 다층 보호 시트에 관한 것이다. 본 발명의 보호 시트는 유리하게는 개선된 특성을 가지는 표면을 보호할 수 있을 뿐만 아니라 통상적으로 형성된 폴리우레탄 캐리어층을 포함하는 종래의 보호 시트보다 표면으로부터 더 깨끗하게 제거될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 측면에 따라, 연신 동안 전형적으로 사용되는 통상적으로 형성된 폴리우레탄 캐리어층보다 더 많은 에너지 및/또는 충격을 흡수할 수 있는 폴리우레탄 기반 캐리어층을 접착제층에 인접하여 제공함으로써 사용 후 보호 시트가 제거되는 표면상에 남는 접착제 잔사가 최소화되거나 없다. 즉, 본 발명의 보호 시트에 사용되는 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층은 통상적으로 형성된 폴리우레탄 캐리어층과 관련된 것보다 더 효과적인 감쇠 품질 (본원에 기술된 "피크 손실 인자"로 입증됨)을 나타낼 수 있다. 접착제층에 인접하여 이러한 층을 포함하게 되면 보호 시트의 적용 동안 접착제층의 양호한 계속적인 고정 가능성이 가능하게 되고, 따라서 보호 시트를 제거한 후에 표면상에 접착제가 덜 남아있게 된다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 다층 보호 시트 내 개별 층들의 특성은 이러한 폴리우레탄 기반 캐리어층을 사용할 때 본 발명에 따라 보다 잘 균형을 이루게 된다. 예를 들어, 상대적으로 높은 모듈러스의 탑코트층이 보호 시트 내에 존재하는 경우, 이러한 탑코트층에 인접하여 상대적으로 높은 손실 계수를 가지는 폴리우레탄 기반 캐리어층은 보호 시트가 신장 및/또는 충격을 받을 때 보호 시트의 두께에 걸쳐 보다 균일한 속도와 정도의 복원력을 가능하게 한다.
- [0027] 바람직하게는, 본 발명의 다층 보호 시트는 유리하게는 보다 균형 잡힌 성질로 표면을 보호하고 표면으로부터 제거 후에 잔류 접착제를 덜 남길 뿐만 아니라, 비-평면 표면에 적용 용이성 및 보호가 가능하도록 복원성을 증대시킨다. 본원에서 사용된 "복원성"은 신장 후 실질적으로 그의 원래의 상태로 복원되는 재료의 신장 및 복원 능력을 의미한다. 바람직한 다층 보호 시트는 그의 초기 길이의 약 125%까지의 길이로 신장 (즉, 연신)된 경우 실질적으로 그의 원래의 상태로 복원될 수 있다. 바람직하게는, 다층 보호 시트는 그의 초기 길이의 약 150%까지의 길이로 신장된 경우 실질적으로 그의 원래의 상태로 복원될 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따라, 다층 보호 시트는 파괴되기 전에 그의 초기 길이의 최대 약 200% 이상의 길이로 연신될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 예시적인 실시양태에 따라, 본 발명의 다층 보호 시트는 그의 하나의 주 표면상에 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층 및 접착제층을 포함한다. 추가의 실시양태에 따라, 다층 보호 시트는 다음과 같은 순차 층을 포함한다: 탑코트층; 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층; 및 접착제층. 각 층에 대해 아래에서 더 자세히 설명하겠다. 또한, 본 발명의 다층 보호 시트는 그 전체가 본원에 참고로 인용되는 "Protective Sheets, Articles, and Methods"라는 명칭의 미국 특허 출원 제62/306,645호에 개시된 바와 같이 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층과 접착제층 사이에 샌드위치된 탄성층을 포함할 수 있다.
- [0029] 캐리어층
- [0030] 본원에서 "캐리어층"이라는 용어는 접착제층에 인접한 중합체 필름의 층(들)을 지칭하기 위해 사용된다. 특정 상황에서, 캐리어층은 또한 "베이스층", "지지층" 또는 유사 표기로 지칭될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 보호 시트의 캐리어층은 다중 층 (즉, "n"개의 개별 층)을 포함하는 경우 "중첩 (mid-ply) 층"으로 지칭된다. 그러나, 본 발명의 보호 시트의 캐리어층은 본 발명의 다른 실시양태에 따라 단일 필름층일 수 있다. 다중 층이 캐리어층을 형성하는 경우, 각각의 "n"개의 개별 층들은 동일하거나 상이한 화학물질일 수 있다. 예시적인 실시양태에서, "n"개의 각 개별 층들은 본질적으로 동일한 화학물질을 갖는다.
- [0031] 본 발명의 일 측면에 따라, 본 발명의 보호 시트에 사용되는 캐리어층은 폴리우레탄을 기반으로 한다. 간단히 나타내면, 본원에서 사용되는 용어 "폴리우레탄"은 우레탄 (카바메이트로도 알려짐) 결합, 우레아 결합 또는 이들의 조합 (즉, 폴리(우레탄-우레아)의 경우)를 함유하는 중합체를 포함한다. 따라서, 폴리우레탄 기반 캐리어층은 적어도 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 이들의 조합을 포함한다. 또한, 폴리우레탄 기반 캐리어층은 중합

체 주쇄가 중합 공정 중에 동소에서 형성되는 우레탄 및/또는 우레아 반복 결합을 적어도 40%, 바람직하게는 적어도 60%, 더욱 바람직하게는 적어도 80% 가지는 중합체를 기반으로 한다.

- [0032] 폴리우레탄 기반 캐리어층은 본 발명의 방법에 따라, 적어도 하나의 이소시아네이트 반응성 (예를 들어, 폴리올과 같은 하이드록시 작용성) 성분 및 적어도 하나의 이소시아네이트 작용성 (예를 들어, 폴리이소시아네이트) 성분을 포함하는 성분들을 반응시켜 제조된다. 예를 들어, 본 발명의 방법에 따른 폴리우레탄 기반 캐리어층의 형성에 유용한 예시적인 중합성 조성물의 성분은 발명의 명칭이 "Methods for Polymerizing Films In-Situ Using a Radiation Source"로서 전체가 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제8,828,303호에 기재되어 있다.
- [0033] 예시적인 실시양태에서, 중합성 조성물의 중합은 자외선, 열 방사선 및 전자빔 방사선으로부터 선택되는 적어도 하나의 조사원을 사용하여 개시된다. 본 발명의 방법은 연속 처리 또는 배치 처리를 이용할 수 있다. 예를 들어, 상대적으로 낮은 에너지의 자외선 (예를 들어, 약 100 mW/cm^2 미만의 에너지를 가짐)을 사용하는 폴리우레탄 기반 캐리어층의 웹-기반 동소 중합과 같은 연속 공정이 본 발명의 일 실시양태에서 사용될 수 있다. 또 다른 예로서, 별도의 기재상에 자외선-경화성 조성물을 코팅하고 이를 조사하여 동소에서 폴리우레탄 기반 캐리어층을 형성하는 것과 같은 배치 처리가 본 발명의 다른 실시양태에서 사용될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 방법의 바람직한 측면에 따라, 폴리우레탄 기반 캐리어층을 형성하기 위한 중합성 조성물은 기본적으로 용매가 없다. 예를 들어, 용매 기반 공정과 관련된 환경 및 안전 문제 이외에, 용매 기반 공정은 전형적으로 중합된 조성물로부터 과량의 용매를 효과적으로 제거하기 위해 높은 온도의 사용을 수반한다. 즉, 폴리우레탄 기반 캐리어층은 실질적으로 미반응 용매가 없는 것이 바람직하다. 따라서, 이들이 형성되는 중합성 조성물은 기본적으로 용매를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0035] 임의의 적합한 첨가제가 캐리어층에 존재할 수 있다. 다른 첨가제는 의도하는 용도에 기초하여 당업자에게 공지된 바와 같이 선택된다. 당업자는 원하는 효과를 위해 사용되는 첨가제의 양을 용이하게 결정할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시양태에 따라, 캐리어층은 약 5 미크론 내지 약 1,250 미크론의 두께를 갖는다. 안에 있는 "n"개의 각 개별 필름 층은 두께가 약 5 미크론 내지 최대 약 50 미크론으로 얇을 수 있으며, 보다 두꺼운 층의 존재는 예를 들어 충격 적용에 특히 유용하다. 그러나, 보다 큰 복원성을 부여하기 위해, 약 220 미크론 이하의 두께를 갖는 캐리어층이 본 발명의 일 측면에 따라 사용된다. 추가 측면에 따라, 캐리어층은 약 180 미크론 이하의 두께를 갖는다. 예를 들어, 캐리어층은 약 120 미크론 내지 약 180 미크론의 두께를 가질 수 있다. 더 얇은 캐리어층을 사용함으로써 캐리어층 및 이에 따른 전체 보호 시트의 복원성이 강화되고, 이에 의해 시트의 전체 비용이 감소된다.
- [0037] 통상적으로 형성된 폴리우레탄 캐리어층 (즉, 통상적인 형성은 전형적으로 이미 중합된 조성물로부터 필름을 형성하기 위한 압출 및 다른 방법을 포함하며, 여기서는 필름을 형성하기 위해 사용된 물질의 중합이 실질적으로 그로부터 필름의 형성 전에 완료된다)을 포함하는 종래 보호 시트에 비해, 본 발명의 보호 시트는 접착제층에 인접하여 이러한 층을 포함하지 않고, 결과적으로 그에 의해 부여된 가공 효율 외에, 하나 이상의 목적하는 특성에서 예상치 못한 개선을 가져온다.
- [0038] 본 발명의 일 측면에 따라, 본 발명의 보호 시트 중의 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층은 동소에서 중합된다. 예를 들어, 둘 다 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제8,828,303호 및 미국 특허 공보 제US-2011-0137006-A1호는 이러한 동소 중합에 의해 형성된 방법 및 필름을 기술한다. 놀랍게도, 동소에서 중합된 폴리우레탄 기반 캐리어층의 사용은 그에 의해 부여된 가공 효율 이외에 요구되는 물리적 특성의 개선을 가능케 하는 것으로 밝혀졌다.
- [0039] 전형적으로 압출되는 종래 캐리어층과 달리, 본 발명의 동소 중합된 캐리어층은 일반적으로 열가소성이 아니다. 본 발명의 동소 중합된 캐리어층은 통상적인 압출 캐리어층과 매우 유사한 외관 및 촉감을 갖는다. 그러나, 개선된 중합체 구조는 일부 특성이 현저히 상이한 본 발명의 동소 중합된 캐리어층을 제공한다.
- [0040] 이러한 현저히 상이한 특성 중 한 가지는 내용매성이다. 본 발명의 바람직한 동소 중합된 캐리어층의 내용매성은 통상적인 가교화 (즉, 열경화성) 물질의 것과 유사하다. 열가소성 물질에 있어서 전형적인 바와 같이, 압출된 물질은 일반적으로 용매, 예를 들어 테트라하이드로푸란에 침지되는 경우 완전히 용해될 것이지만, 본 발명의 동소 중합된 물질은 동일한 용매에 침지되는 경우 미미한 팽윤만을 나타낸다.
- [0041] 또 다른 현저히 상이한 특성은 저장 탄성률이다. 열가소성 물질에 전형적인 바와 같이, 압출 물질은 일반적으로 온도가 상승함에 따라 저장 탄성률이 계속해서 떨어진다. 그러나, 본 발명의 바람직한 동소 중합된 캐리어층의 저장 탄성률은 고무 고원 영역 - 약간 가교된 탄성중합체와 일치하는 특성을 나타낸다는 점에서 상당히 상이하

다. 일 실시양태에서, 바람직한 동소 중합된 폴리우레탄 기반 캐리어층의 저장 탄성률은 통상적인 압출 온도에 서 열가소성 폴리우레탄의 것보다 약 두 자릿수 높다.

[0042] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 본 발명의 보호 시트 중의 개선된 폴리우레탄 기반 캐리어층은 아래 설명된 손 실 계수 시험 방법에 따라 독립형 필름으로 시험하였을 때, 적어도 약 0.5, 적어도 약 0.8, 또는 심지어 적어도 약 1.2의 피크 손실 계수를 가진다.

[0043] 도 1에 도시된 바와 같이, 아래 설명된 손실 계수 시험 방법에 따라 시험된 압출된 (즉, 통상적으로 형성된) 폴 리우레탄 캐리어층 필름 (즉, 각각 ARGOTEC 49510, ARGOTEC 49510-60DV 및 ARGOTEC 46510의 상품명으로 Argotec, LLC (매사추세츠 그림필드 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 폴리우레탄 기반 캐리어층을 나타내는 A, B 및 C로 표시된 데이터 곡선으로 묘사됨)의 피크 손실 계수는 0.5 초과의 피크 손실 계수를 가지는 (즉, 1 및 2로 표시된 데이터 곡선으로 묘사됨) 본 발명에 따른 것보다 훨씬 낮다. 도 1에 도시된 바와 같이, 압출된 폴리우레탄 캐리어 필름에 대해 시험된 피크 손실 계수는 약 25 °C에서 발생하였지만, 본 발명의 보호 시트에 사용된 폴리우레탄 기반 캐리어 필름에 대해 시험된 피크 손실 계수는 적어도 약 35 °C의 온도에서 발생하였다.

[0044] 또한, 반높이 손실 계수 (피크 손실 계수 것의 절반값이며 각 곡선에 대해 두 개가 있음)는 예시적인 실시양태 에서, 압출된 폴리우레탄 기반 캐리어 필름에 대해 약 40 °C 초과, 심지어 약 45 °C 초과와 온도 범위에 걸쳐 발생하는 것과 대조적으로, 일부 실시양태에서, 본 발명의 보호 시트에 사용되는 시험된 폴리우레탄 기반 캐리 어 필름에 대해서는 약 40 °C 미만, 약 30 °C 미만, 일부 실시양태에서는 심지어 약 20 °C 미만의 온도 범위에 서 발생하였다. 도 1의 A 및 B로 표시된 데이터 곡선의 경우 반높이 손실 계수는 53 °C인 것으로 측정되었다. 도 1에서 C로 표시된 데이터 곡선의 경우 반높이 손실 계수는 49 °C인 것으로 측정되었다. 도 1에서 1로 표시된 데이터 곡선의 경우 반높이 손실 계수는 18 °C인 것으로 측정되었다. 도 1에서 2로 표시된 데이터 곡선의 경우 반높이 손실 계수는 22 °C인 것으로 측정되었다.

[0045] 도 2에 도시된 바와 같이, 후술하는 저장 탄성률 시험 방법에 따라 시험된 압출된 (즉, 통상적으로 형성된) 폴 리우레탄 캐리어층 필름 (즉, A, B 및 C로 표시된 데이터 곡선에 의해 예시된 바와 같이)의 저장 탄성률은 본 발명의 보호 시트에 사용되는 폴리우레탄 기반 캐리어 필름의 것보다 상대적으로 낮은 온도에서 특정 값까지 저 하된다.

[0046] 바람직하게는, 캐리어층도 결함이 없다. 본원에 사용된 "결함"은 예를 들어, 겔 입자, 다이 라인 또는 케이지 라인과 같은 시각적 결점으로 이해된다. 본원에 사용된 "무결함"은 최대 결함 직경의 관점으로 기재된 바와 같 이 표 1에 나타난 최대 허용 결함을 초과하지 않는 중합체 필름을 지칭한다.

표 1

[0047]

결함 직경 (mm)	최대 허용치 (sq. in.)
0.1-0.6	없음
0.7-1.4	10/25 (5 × 5 샘플)
1.5-2.9	3/25 (5 × 5 샘플)
3.0-5.0	1/600 (12 × 50 패널)

[0048] 바람직하게는, 사람 육안으로 보아 중합체 필름 내에서 결함은 검출가능하지 않다. 보다 바람직하게는, 약 50배 까지의 배율로 보아도 중합체 필름 내에서 결함을 검출할 수 없었다.

[0049] 유리하게는, 바람직한 실시양태에서, 중합체 필름이 통상의 반응기에서 형성되지 않기 때문에 통상적인 p-겔은 형성되지 않는다. 마찬가지로, 바람직한 실시양태에서, 통상적인 압출기를 사용하여 중합체 필름이 형성되지 않 기 때문에 통상적인 e-겔을 형성할 수 없다. 일단 중합되면, 본 발명의 바람직한 중합체 필름은 결코 열가소성 변형을 겪지 않고, 결코 압출기를 통과하지도 않으며, 통상적인 압출 온도에서 열적 사이클을 겪지 않는다. 또 한, 본 발명에 따른 바람직한 중합체 필름이 통상적인 압출기를 사용하여 형성되지 않는다면, 겔 형성에 기여하 는 것으로 알려져 있고 상기 형성 방법에 통상적으로 요구되고 사용되는 가공 보조제 (예를 들어, 슬립 및 안티 블록 첨가제)가 필요없으며, 바람직하게는 본 발명에 따른 중합체 필름의 형성 방법으로부터 배제된다. 생성된 중합체 필름은 결함이 없다.

[0050] 집착제층

[0051] 집착제층은 임의적인 탑코트층이 존재하는 쪽에 대향한 캐리어층의 주 평면 측 상에 인접하여 존재한다. 임의의

적합한 접착제가 본 발명에 따른 접착제층에 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 접착제층은 압감 접착제를 포함한다.

- [0052] 임의의 적합한 화학물질이 접착제층의 기본 중합체에 사용될 수 있지만, (메트)아크릴레이트 - 즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 - 화학물질이 바람직하다. 그렇지만, 다른 적합한 화학물질도 당업자에게 공지되어 있으며, 이로는 예를 들어, 합성 및 천연 고무, 폴리부타디엔 및 이의 공중합체, 폴리이소프렌 및 이의 공중합체, 및 실리콘 (예를 들어, 폴리디메틸실록산 및 폴리메틸페닐실록산)을 기반으로 하는 것들이 포함된다. 임의의 적합한 첨가제가 접착제층의 기본 중합체와 함께 존재할 수 있다.
- [0053] 특히, 당업자에게 공지된 바와 같이 중합된 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 아크릴산 단량체를 기반으로 하는 접착제가 본 발명의 일 실시양태에서 유용한 것으로 밝혀졌다. 접착제는 예를 들어 통상적인 알루미늄 또는 멜라민 가교제를 사용하여 가교화될 수 있다.
- [0054] 일 실시양태에서, 접착제층은 약 5 미크론 내지 약 150 미크론의 두께를 갖는다. 다른 실시양태에서, 접착제층은 약 30 미크론 내지 약 100 미크론의 두께를 갖는다. 그러나, 접착제층의 두께는 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 상당히 변할 수 있다.
- [0055] 표면상에 도포될 때까지, 접착제층은 예를 들어 통상적인 박리 라이너를 사용하여 보호될 수 있다. 따라서 시트는 적용될 때까지 롤 또는 다른 형태로 용이하게 보관 및 운송될 수 있다.
- [0056] 임의적인 탑코트층
- [0057] 일반적으로, 본 발명의 보호 시트에서 접착제층에 대향한 동소 중합된 폴리우레탄 기반 캐리어층 측상의 외부로 노출된 임의의 비접착제층이 "탑코트층"으로 지칭된다. 그 명칭에 맞게, 임의로 존재하는 탑코트층은 제품에 적용된 보호 시트의 겉으로 노출된 외면층이다. 임의의 적합한 형태의 재료가 본 발명의 보호 시트의 탑코트층에 사용될 수 있다. 예를 들어, 탑코트층은 그의 기본 중합체로서 폴리카보네이트, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리(메트)아크릴레이트 (예: 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트), 폴리우레탄, 그의 개질된 (예를 들어, 하이브리드) 중합체 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 탑코트층에 유용한 예시적인 폴리카보네이트 기반 폴리우레탄에 대한 설명은 미국 특허 제4,476,293호를 참조한다. 추가의 예시적인 탑코트층에 대한 설명은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 공보 제US-2008-0286576-A1호를 참조한다.
- [0058] 바람직하게는, 광택 보유, 내오염성 및 다른 바람직한 성능 특성을 극대화하기 위해, 탑코트층은 비교적 고 분자량의 것이다. 즉, 탑코트층은 본 발명의 일부 실시양태에 따라 압출에 의해 형성될 수 있지만, 탑코트층은 바람직하게는 압출이 실시되지 않을 정도의 (즉, 폴리우레탄이라면, 폴리우레탄이 당업자에 의해 압출-등급 폴리우레탄으로 간주되지 않는) 충분한 분자량을 가진다. 바람직한 실시양태에서, 탑코트층은 본 발명의 폴리우레탄 기반 캐리어층에 추가로 동소 중합된다.
- [0059] 시트의 탑코트층을 보호하기 위해, 시트가 기재에 적용되기 전 또는 후에, 중합체 라이너 (예를 들어, 투명 폴리에스테르 라이너) 등이 사용되고 제거될 수 있다.
- [0060] 보호 시트 형성
- [0061] 보호 시트의 개별 층들은 각각 당업자의 지식에 따라 본 발명에 따른 다층 보호 시트로 형성되고 조립된다. 캐리어층을 형성하는 경우, 예를 들어, 캐리어층을 별도의 캐리어 필름 (예: 폴리에스테르 필름) 상에 형성하여 지지된 캐리어층을 형성한 후, 다층 보호 시트의 접착제층을 캐리어층상에 형성할 수 있다. 이어 지지 캐리어 필름을 어느 시점에 제거하여, 캐리어층의 하부면을 바깥으로 노출시키고, 그 후 임의로 그 위에 탑코트층과 함께 조립할 수 있다.
- [0062] 접착제층의 제조를 위해, 임의의 적합한 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 캐리어층 상에 접착제층의 직접 (예를 들어, 동소에서) 형성에 대한 대안으로서, 원하는 두께의 접착 필름이 일 실시양태에 따라 그리고 당업자에게 공지된 바와 같이 이형 필름상에 캐스팅될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 이형 필름상에 지지된 접착 필름을 캐리어층과 조립할 수 있고, 다층 보호 시트를 물품의 표면에 접착시키기 전에 이형 필름을 제거한다.
- [0063] 바람직한 실시양태에서, 방법론 및 조립 순서와 관련하여 달리 제한되지는 않지만, 적어도 캐리어층은 동소에서 중합된다. 이러한 실시양태의 다른 측면에 따라, 보호 시트의 다른 각 개별 층들은 최종 다층 보호 시트로 조립되기 전에 제조된다. 다른 각 개별 층들의 형성을 위한 임의의 적합한 방법이 당업자에게 공지된 바와 같이 사용될 수 있다.

- [0064] 임의적인 탑코트층의 제조를 위해, 임의의 적합한 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 원하는 두께의 탑코트층을 포함하는 필름을 일 실시양태에 따라 그리고 당업자에게 공지된 바와 같이 평활 필름 (예: 폴리에스테르) 상에 캐스팅하여 지지된 탑코트층을 형성할 수 있다. 일 실시양태에서, 이어 지지된 탑코트층을 캐리어층의 외부로 노출된 면, 즉 접착제층이 위에 조립되는 대향하는 캐리어층의 주 표면에 조립한다. 탑코트층의 형성에 사용되는 평활 필름은 시트의 운송 및 보관 동안 추가적인 보호를 제공하기 위해 다층 보호 시트를 표면에 도포할 때까지 조립체에 남아있을 수 있다. 이 실시양태에 따라, 탑코트층을 캐리어층에 조립하기 위해 임의의 적합한 방법이 이용될 수 있다. 다른 실시양태에 따라, 탑코트층은 탑코트층을 통상적인 방법에 따라 캐리어층 상에 직접 코팅함으로써 형성된다.
- [0065] 진술한 공정은 개별 층들의 제조 후, 다층 보호 시트 형성을 위해 이들 층을 함께 접착하는 것에 관한 것이지만, 본 발명의 다른 실시양태에 따라 시트의 층의 일부가, 예를 들면 액체 형태로 출발하는 중합성 조성물의 공-압출에 의해 동시에 형성될 수 있으며, 이 단계는 전형적으로 약 40 °C 아래의 온도 - 예컨대 일 실시양태에서, 대략 실온에서 수행된다. 캐리어층에 부가하여, 캐리어층 외 다른 층들도 예를 들어 미국 특허 제 8,828,303호, 미국 특허 공보 제US-2011-0137006-A1호에 기재된 바와 같이 동소에서 필름 포맷으로 중합될 수 있다. 어떤 방법이 채용되든지 상관없이 공정은 연속 또는 배치 공정일 수 있다.
- [0066] 보호 시트 용도
- [0067] 본 발명의 보호 시트는 예를 들어 교통, 건축 및 스포츠용품 산업에서 광범한 실내 및 실외 적용에 유용하다. 물품에 보호 시트의 부착을 포함하는 예시적인 적용에는 많은 다른 물품 중에서도 동력 차량 및 비동력 차량 (예를 들어, 통상적인 자전거)을 포함하는 것들을 들 수 있다. 보호 시트가 색상 및/또는 투명도에 영향을 미치는 성분들을 포함할 수 있긴 하더라도, 바람직하게는 본 발명의 보호 시트는 외관상 보이지 않는 보호를 표면에 제공할 수 있는 능력을 최대화하기 위해 평활하고 광택있는 표면과 전체적으로 실질적으로 균일한 두께를 가진다.
- [0068] 사용 중에, 보호 시트가, 바람직하게는 표면의 형상과 일치하는 방식으로 표면에 적용된다. 특히 비평면 표면에 보호 시트를 적용하는 경우 복원성이 중요하고 바람직하다. 시트의 복원력이 별로 좋지 않으면 필름이 너무 많이 늘어나 미세 균열이 발생할 수 있다. 이 경우 이러한 시트를 기재, 특히 볼록 및 오목 피처의 복합 표면을 갖는 기재에 적용하기 위해서는 릴리프 컷 (relief cut)이 필요할 수 있다. 그러나, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 보호 시트를 복합 표면에 적용하는 경우 릴리프 컷은 필요하지 않다. 이러한 다층 보호 시트는 복원성으로 인해 쉽게 정합될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 다층 보호 시트는 당업자의 지식에 기초하여 물품의 표면에 쉽고 용이하게 적용될 수 있다. 접착제층은 일반적으로 그 위에 존재하는 임의의 박리 라이너를 제거하여 접착제를 노출한 후에 보호될 표면에 접착된다. 압감 접착제층을 사용하는 경우, 다층 보호 시트는 표면에 단단히 부착되기 전에 보다 용이하게 재배치될 수 있다.
- [0070] 실시예
- [0071] 예시적인 시험 방법
- [0072] 본 발명의 예시적인 실시양태 및 응용이 다음의 시험 방법과 관련하여 설명된다.
- [0073] 손실 계수 시험 방법
- [0074] 인장 모드로 이 시험을 수행하기 위해 DA Instruments (델라웨어 뉴캐슬 소재)로부터 상표명 TA Instruments DMA Q800으로 입수가 가능한 동적 기계 분석기가 사용되었다. 길이 5 내지 12 mm, 폭 4 내지 8 mm 및 두께 0.02 내지 0.2 mm의 공칭 샘플 크기가 사용되었다. 샘플의 손실 계수를 결정하기 위한 값을 측정하는데 1 Hz의 진동수, 0.3%의 변형률 및 3 °C/분의 램프 속도가 사용되었다.
- [0075] 저장 탄성률 시험 방법
- [0076] 인장 모드로 이 시험을 수행하기 위해 DA Instruments (델라웨어 뉴캐슬 소재)로부터 상표명 TA Instruments DMA Q800으로 입수가 가능한 동적 기계 분석기가 사용되었다. 길이 5 내지 12 mm, 폭 4 내지 8 mm 및 두께 0.02 내지 0.2 mm의 공칭 샘플 크기가 사용되었다. 샘플의 저장 탄성률을 결정하기 위한 값을 측정하는데 1 Hz의 진동수, 0.3%의 변형률 및 3 °C/분의 램프 속도가 사용되었다.
- [0077] 내용매성 시험 방법

[0078] 각 물질의 작은 디스크 (직경 25 mm × 두께 0.16 mm)를 각각 16 mL의 테트라하이드로푸란 (THF)을 함유하는 별도의 병에 침지시켰다. 5분 후 각 실시예 디스크의 용해 및/또는 팽윤을 평가하였다. 각 샘플의 평가를 위해, 디스크가 더 이상 무손상 상태가 아니면 병의 내용물을 200 메쉬 스테인레스 스틸 필터를 통해 부었다. 고체 또는 겔 잔류물이 스크린에 남아 있지 않다면 이는 디스크 재료가 완전히 용해되어 단순히 미세한 조각으로 분해되지 않았음을 입증한다. 5분에도 디스크가 여전히 무손상인 상태로 남아 있으면, 디스크를 총 6시간 동안 THF에 침지된 채로 두었다. 총 6시간의 침지 후에도, 디스크가 여전히 병에서 제거되면 즉시 그의 직경을 측정하였다. 그 후, 디스크를 공기 건조시켰다. 약 24시간 후, 디스크의 직경을 다시 측정하였다.

[0079] 비교예 C1

[0080] Argotec, LLC (매사추세츠 그린필드 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 ARGOTEC 49510 열가소성 폴리우레탄 필름의 디스크를 상술한 내용매성 시험 방법에 따라 평가하였다. 5분 후, 디스크는 더 이상 무손상 상태가 아니었으며 완전히 용해된 것으로 확인되었다.

[0081] 비교예 C2

[0082] Argotec, LLC (매사추세츠 그린필드 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 ARGOTEC 46510 열가소성 폴리우레탄 필름의 디스크를 상술한 내용매성 시험 방법에 따라 평가하였다. 5분 후, 디스크는 더 이상 무손상 상태가 아니었으며 완전히 용해된 것으로 확인되었다.

[0083] 실시예 1

[0084] 후술하는 예시적인 제형예 (표 2 및 5 참조)에 따라 제조된 필름 3의 디스크를 상술한 내용매성 시험 방법에 따라 평가하였다. 6시간 동안 침지시킨 후, 디스크의 직경은 원래 크기의 160%인 것으로 측정되었다. 공기 건조 후, 디스크는 원래의 25-mm 직경으로 돌아왔으며, 이는 THF가 증발되었음을 입증한다.

[0085] 예시적인 제형예

[0086] 무결합 중합체 필름 및 이를 포함하는 다층 보호 시트를 미국 특허 제8,828,303호에 기술된 방법에 따라 후술하는 각 층에 대한 성분을 사용하여 제조하였다.

[0087] 성분

표 2

[0088]

성분	상품 공급처	설명
고 MW 폴리올	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-457)	수평균 분자량이 2,000을 초과하는 폴리에테르 폴리올
중 MW 폴리올 A	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-456)	수평균 분자량이 1,400 내지 2,000인 폴리에테르 폴리올
중 MW 폴리올 B	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-392)	수평균 분자량이 1,400 내지 2,000인 카프로락톤 기반 폴리올
중 MW 폴리올 C	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-495)	수평균 분자량이 900 내지 1,400인 폴리에테르 폴리올
중 MW 폴리올 D	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-464)	수평균 분자량이 400 내지 900인 폴리에테르 폴리올
저 MW 폴리올	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-386)	수평균 분자량이 400 미만인 사슬 중량제 폴리올
촉매	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-388)	주석 촉매
UV 개시제	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-576)	광개시제
UV 안정제	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-460)	열 · 광 안정제 시스템
이소시아네이트	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-387)	지방족 폴리이소시아네이트
접착제	entrochem, inc., Columbus, Ohio (상품명 ECA-153)	아크릴계 압감 접착제

[0089] 캐리어층

[0090] 본 발명의 다층 보호 시트를 위한 3개의 상이한 캐리어층을 표 2에 기재된 성분 및 표 3 내지 표 5에 나타난 비율의 양에 기초하여 형성하였다. 중량 퍼센트는 캐리어층을 포함한 생성된 필름의 전체 중량을 기준으로 보고된다.

표 3

(필름 1)

중량%	성분
53.0319	고 MW 폴리올
29.0160	중 MW 폴리올 A
0.5223	저 MW 폴리올
0.0049	촉매
0.9852	UV 개시제
0.4926	UV 안정제
10.9471	이소시아네이트

표 4

(필름 2)

중량%	성분
37.4221	중 MW 폴리올 B
5.6133	중 MW 폴리올 C
8.4200	저 MW 폴리올
0.0049	촉매
0.9852	UV 개시제
0.4926	UV 안정제
47.0620	이소시아네이트

표 5

(필름 3)

중량%	성분
10.5903	중 MW 폴리올 B
22.5044	중 MW 폴리올 D
10.4844	저 MW 폴리올
0.0049	촉매
0.9852	UV 개시제
0.4926	UV 안정제
54.9382	이소시아네이트

[0094] 탑코트층

[0095] 본 발명의 다층 보호 시트를 위한 아크릴 기반 폴리우레탄 탑코트층은 지방족 아크릴 폴리올 및 지방족 폴리이소시아네이트 중합체로부터 형성되었는데, 이 성분들은 1 내지 28 미크론, 바람직하게는 5 내지 15 미크론의 두께로 코팅된 후 동소에서 캐리어층 상에 중합되었다. 바람직한 실시양태에서, 중합성 성분들은 약 10 미크론의 두께로 코팅되었다.

[0096] 접착제층

[0097] 본 발명의 다층 보호 시트를 위한 접착제층을 표 2에 기재된 접착 성분을 기초로 형성하고 탑코트층에 대향하는 캐리어층 상에 위치시켰다.

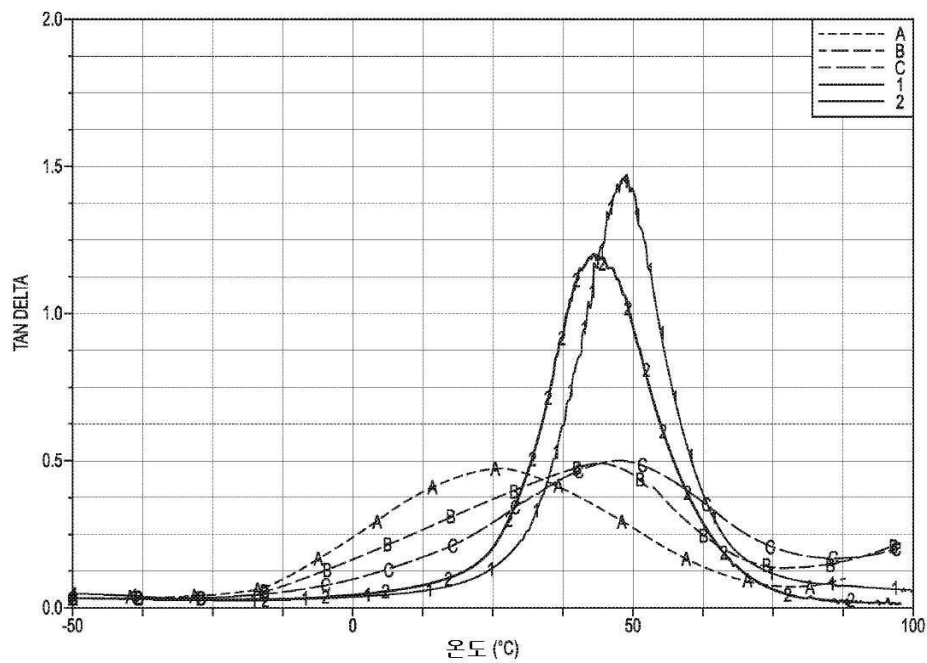
[0098] 첨부된 청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 본 발명의 다양한 변형 및 변경이

이루어질 수 있음이 당업자에게는 자명할 것이다. 임의 방법 청구항에 열거된 단계가 반드시 열거된 순서대로 수행될 필요는 없다는 것을 알아야 한다. 당업자라면 단계를 수행하는데 열거된 순서에서 변형이 있을 수 있음을 인정할 것이다.

[0099] 본원에 설명된 모든 이론은 추가 시험 및 분석이 진행되는 동안 변경될 수 있다. 따라서, 본 발명자들은 예를 들어 보호 시트 및 그 안의 개별 층들과 관련하여 기술된 물리적 특성에 기여하는 인자들에 대해 본원에서 제시하는 어떤 이론에도 구속시키고자 하지 않는다.

도면

도면1



도면2

