



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월25일  
(11) 등록번호 10-1882044  
(24) 등록일자 2018년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)  
C08K 5/3492 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)  
C08L 33/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7028545  
(22) 출원일자(국제) 2012년03월30일  
심사청구일자 2017년03월30일  
(85) 번역문제출일자 2013년10월29일  
(65) 공개번호 10-2014-0018320  
(43) 공개일자 2014년02월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/031402  
(87) 국제공개번호 WO 2012/135595  
국제공개일자 2012년10월04일  
(30) 우선권주장  
61/470,568 2011년04월01일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1019950002887 B1\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
마이즈 데이비드 더블유  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
타카르 버말 브이  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김진희

전체 청구항 수 : 총 2 항

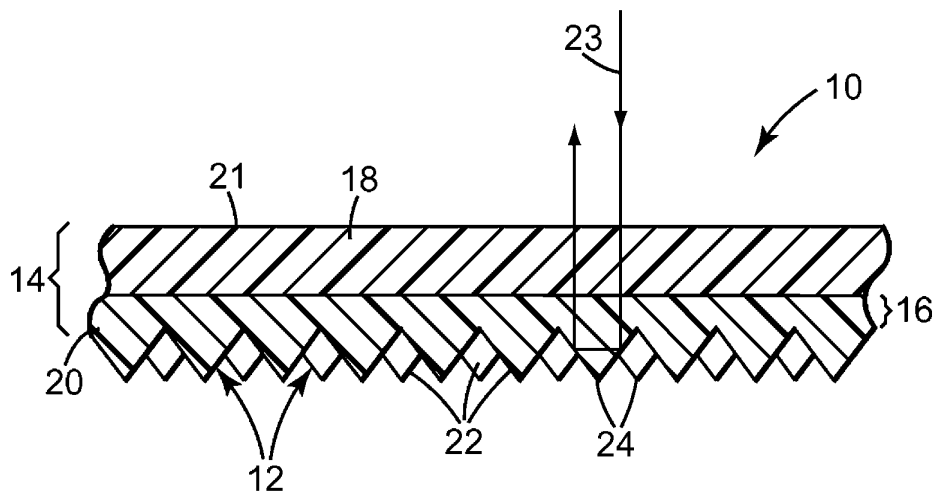
심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 트라이아진계 자외선 흡수제를 포함하는 필름

(57) 요약

본 출원은 일반적으로 적어도 하나의 트라이아진계 자외선 흡수제를 포함하는 EAA 필름에 관한 것이다. 본 출원은 또한 일반적으로 트라이아진계 자외선 흡수제를 포함하는 EAA 필름을 포함하는 재귀반사성 시트재(retroreflective sheeting)에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시 형태는 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 및 트라이아진계 UVA를 포함하는 필름에 관한 것이다. 본 발명의 다른 태양은 복수의 큐브 코너 요소; 및 큐브 코너 요소에 인접한 본체 층을 포함하며, 본체 층은 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 및 트라이아진계 UVA를 포함하는 재귀반사성 시트재와 관련된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**번즈 데이비드 엠**

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

**울슨 데이비드 비**

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

**파벨카 리 에이**

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

(56) 선행기술조사문헌

JP09504622 A\*

JP2004520284 A

JP2003521538 A

KR1020080081087 A

US20010016241 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

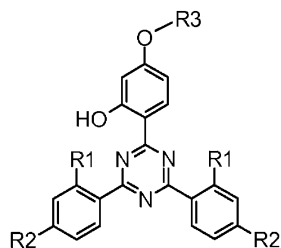
## 청구범위

## 청구항 1

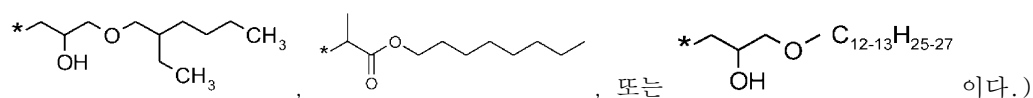
폴리(에틸렌-코-아크릴산); 및

하기 식으로 표시되는 트라이아진계 UVA

를 포함하는 필름:



(상기 식에서, R1은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고, R2는 H, CH<sub>3</sub>, 또는 페닐이고, R3은 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,



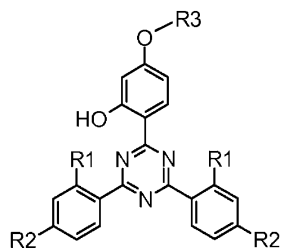
## 청구항 2

복수의 큐브 코너 요소(cube corner element); 및

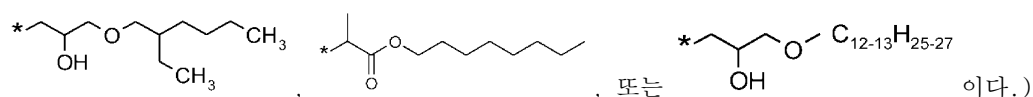
큐브 코너 요소에 인접한 본체 층으로서, 폴리(에틸렌-코-아크릴산)과 하기 식으로 표시되는 트리아진계 UVA를 포함하는 본체 층

을 포함하는 재귀반사성 시트재:

을 포함하는 재귀반사성 시트재:



(상기 식에서, R1은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고, R2는 H, CH<sub>3</sub>, 또는 페닐이고, R3은 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,



### 청구항 3

## 삭제

#### 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

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 출원은 일반적으로 적어도 하나의 트리아진계 자외선 흡수제를 포함하는 폴리(에틸렌-코-아크릴산) ("EAA") 필름에 관한 것이다. 본 출원은 또한 일반적으로 트리아진계 자외선 흡수제를 포함하는 EAA 필름을 포함하는 재귀반사성 시트재(retroreflective sheeting)에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 재귀반사성 시트재는 입사광을 그것이 유래하는 공급원을 향해 방향전환시킬 수 있다. 이러한 독특한 능력으로 인해 재귀반사성 시트재는 다양한 물품 상에서 광범위하게 사용되어 왔다. 재귀반사성 시트재의 예시적인 용도에는, 예를 들어, 도로 표지(road sign), 바리케이드(barricade), 번호판(license plate), 도로 표지병(pavement marker) 및 도로 표지 테이프(pavement marking tape)뿐만 아니라, 차량 및 의류용 재귀반사성 테이프가 포함된다. 두 가지 유형의 재귀반사성 시트재: 비드형 시트재 및 프리즘형, 또는 큐브 코너(cube corner), 시트재가 있다. 비드형 시트재는 다수의 유리 또는 세라믹 미소구체(microsphere)를 채용하여 입사광을 재귀반사시킨다. 프리즘형 시트재는 전형적으로 다수의 큐브 코너 요소를 채용하여 입사광을 재귀반사시킨다.

### 발명의 내용

[0003] 본 발명의 일 실시 형태는 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 및 트리아진계 UVA를 포함하는 필름에 관한 것이다. 상기 필름은 하나를 초과하는 트리아진계 UVA를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 시트재는 큐브 코너 요소와 본체 층(body layer) 사이의 랜드 층(land layer)을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 벤조트리아졸계 UVA 및 벤조페논계 UVA 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 두께가 약 20 마이크로미터 내지 약 1,000 마이크로미터이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 두께가 약 33 마이크로미터 (1.3 밀(mi)) 내지 약 101.6 마이크로미터 (4 밀)이다. 일부 실시 형태에서, 트리아진계 UVA는 분자량이 약 350 초과이다. 일부 실시 형태에서, 트리아진계 UVA는 하나 이상의 벌키 측기(bulky side group)를 갖는다.

[0004] 본 발명의 다른 태양은 복수의 큐브 코너 요소; 및 큐브 코너 요소에 인접한 본체 층을 포함하며, 본체 층은 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 및 트리아진계 UVA를 포함하는 재귀반사성 시트재와 관련된다. 시트재는 하나를 초과하는 트리아진계 UVA를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 시트재는 큐브 코너 요소와 본체 층 사이의 랜드 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 벤조트리아졸계 UVA 및 벤조페논계 UVA 중 적어도 하나를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 재귀반사성 시트재는 두께가 약 20 마이크로미터 내지 약 1,000 마이크로미터인 본체 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 두께가 약 33 마이크로미터 (1.3 밀) 내지 약 101.6 마이크로미터 (4 밀)이다. 일부 실시 형태에서, 트리아진계 UVA는 분자량이 약 350 초과이다. 일부 실시 형태에서, 트리아진계 UVA는 하나 이상의 벌키 측기를 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

[0005] <도 1>

도 1은 예시적인 큐브 코너 재귀반사성 시트재의 단면도.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 다양한 실시 형태 및 구현예가 상세하게 설명될 것이다. 이러한 실시 형태는 어떠한 방식으로든 본 출원의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 되고, 변경 및 수정이 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다. 예를 들어, 많은 실시 형태, 구현예, 및 실시예는 재귀반사성 시트재를 구체적으로 참조하여 논의되지만, 이는 본 출원의 범주를 이러한 하나의 예시적인 구현예로 제한하도록 해석되어서는 안 된다. 아울러, 몇몇 최종 용도만이 본 명세서에서 논의되었지만, 본 명세서에서 구체적으로 설명되지 않은 최종 용도가 본 출원의 범주 내에 포함된다. 이와 같이, 본 출원의 범주는 특허청구범위에 의해 결정되어야 한다.

[0007] 도 1은 예시적인 프리즘형 재귀반사성 시트재(10)의 일부분의 단면도이다. 재귀반사성 시트재(10)는 복수의 큐브 코너 요소(12) 및 본체부(body portion; 14)를 포함한다. 도 1에 도시된 실시 형태에서, 본체부(14)는 랜드 층(16) 및 본체 층(18)을 포함한다. 본체 층(18)은 전형적으로 재귀반사성 시트재(10)를 환경적 요소들로부터 보호하고/하거나 재귀반사성 시트재(10)에 상당한 기계적 완전성(mechanical integrity)을 제공하는 기능을 한다. 도 1에 도시된 예시적인 실시 형태에서, 본체 층(18)은 재귀반사성 시트재(10)의 전면(front side) 상의 최외층이다. 광은 전방 표면(21)을 통해 재귀반사성 시트재(10)에 입사한다. 이어서, 화살표(23)에 의해 개략적으로 도시된 바와 같이, 광은 본체부(14)를 통과하고, 큐브 코너 요소(12)의 면(22)에 부딪쳐, 광이 들어온 방향으로 되돌아간다. 당업자는 재귀반사성 시트재(10)가 또한 하나 이상의 상부 필름(도시되지 않음) 및/또는 시일(seal) 필름을 포함할 수 있음을 알 것이다. 또한, 당업자는 일부 실시 형태에서 본체 층(18)이 상부 필름으로서 작용할 수 있음을 알 것이다.

[0008] 큐브 코너 요소(12)는 본체부(14)의 제1 면 또는 후면(20)으로부터 돌출한다. 큐브 코너 요소(12)는 전형적으로 탄성 계수가  $3 \times 10^8$  파스칼 초과인 광 투과성 중합체 재료로 형성된다. 광 투과성이란, 중합체가 소정 과정에서 중합체에 입사하는 광의 세기(intensity)의 약 70% 이상을 투과할 수 있음을 출원인은 의미한다. 일부 실시 형태에서, 큐브 코너 요소에 사용되는 중합체는 광 투과율이 80% 초과이며, 다른 실시 형태에서, 입사광의 90% 초과를 투과한다. 큐브 코너 요소(12)는 전형적으로 높이가 약 20 내지 약 500 마이크로미터의 범위, 더욱 전형적으로는 약 35 내지 약 180 마이크로미터의 범위이다.

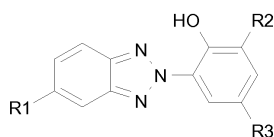
[0009] 일부 실시 형태에서, 큐브 코너 요소(12)와 랜드 층(16)은 유사하거나 동일한 유형의 중합체로부터 제조된다. 일부 실시 형태에서, 랜드 층(16)은 최소 두께 (예를 들어, 약 0 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 대략적으로 약 1 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터의 범위)이다. 일부 실시 형태에서, 랜드 층은 최소 두께인 것이 바람직하나, 그러한 구체적인 실시 형태에서, 랜드 층(16)과 본체 층(18) 사이에 편평한 계면이 제공될 수 있도록 재귀반사성 시트재(10)가 약간의 랜드 층(16)을 소유하는 것이 바람직할 수 있다. 도 1에 도시된 구체적인 실시 형태에서, 랜드 층(16)은 큐브 코너 요소(12)의 기부(14)에 바로 인접하여 배치되는 층인 것에 의해 본체 층(18)과 구분된다. 그러나, 당업자는 본 개시 내용이, 예를 들어, 랜드 층을 포함하지 않는 재귀반사성 시트재, 훨씬 더 얇거나 더 두꺼운 랜드 층을 포함하는 재귀반사성 시트재, 및/또는 랜드 층 및 본체 층이 동일한 재료인 재귀반사성 시트재와 같은, 이러한 구체적인 실시 형태의 변형들을 포함하고자 함을 알 것이다.

[0010] 본체 층(18)은 전형적으로 탄성 계수가  $7 \times 10^8$  파스칼 미만인 광 투과성 중합체 재료를 포함한다. 본체 층(18)은 전형적으로 두께가 약 20 마이크로미터 내지 약 1,000 마이크로미터, 바람직하게는 약 50 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 약 33 마이크로미터 (1.3 밀) 내지 101.6 마이크로미터 (4 밀)이다. 도 1에 도시된 구체적인 실시 형태는 단일 본체 층(18)을 갖지만, 본체부(14) 내에 하나를 초과하는 본체 층(18)을 제공하는 것이 본 발명의 범주에 속한다. 예를 들어, 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제5,450,235호(스미스(Smith) 등)에 기재된 바와 같이, 다양한 중합체가 본체 층에 사용될 수 있다. 한 가지 그러한 예시적인 중합체는 폴리(에틸렌-코-아크릴산) ("EAA"로도 지칭됨)이다.

[0011] 미국 특허 제5,450,235호는 또한 본체 층이 UV 흡수체 ("UVA"로도 지칭됨)를 포함할 수 있음을 언급한다. UVA는, 광학 층을 포함하는 필름을 태양광 스펙트럼 (약 290 nm 내지 400 nm) 내의 유해한 태양 방사선으로부터 보호하기 위해 재귀반사성 시트재에 사용된다. 대부분의 UVA는 EAA와 불상용성인데, EAA 필름 밖으로 이동하거나 침출되기 때문이다. UVA가 본체 층 밖으로 이동하거나 침출되는 경우에는, 생성되는 재귀반사성 필름이 그의 UVA 방호성을 잃으며, 유해한 UV광에 대한 노출의 결과로서 열화를 겪을 수 있다. 이러한 열화는 재귀반사성 시트재가 재귀반사성을 잃게 할 수 있으며, 어떤 점에서는, 시트재가 그의 의도된 용도에 더 이상 적합하지 않게 될 수 있다. 오직 벤조트라이아졸계 UVA와 벤조페논계 UVA의 조합만이 EAA 필름 내에 또는 그와 함께 사용되어 왔다.

[0012] 일부 실시 형태에서, 트리아진계 UVA는 본체 층에 용해성이어서, 그를 투명하게 만든다. 투명성은 재귀반사성 응용에 있어서 중요할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 투명은, 본체 층이 약 400 nm 초과 파장에서 본체 층에 입사하는 광의 세기의 약 70% 이상을 투과할 수 있음 (광 투과율)을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 본체는 광 투과율이 80% 초과이며, 다른 실시 형태에서, 광 투과율은 입사광의 90% 초과이다.

[0013] 벤조트라이아졸계 UVA의 화학식이 하기에 나타나 있다:



[0014]

[0015] 일부 예시적인 구매가능한 벤조트라이아졸계 UVA가 표 I에 나타나 있다.

[0016] [표 I]

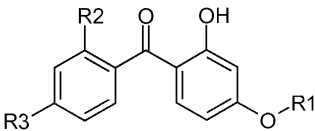
예시적인 구매가능한 벤조트라이아졸계 UVA

명칭	공급업체	R1	R2	R3
티누빈(Tinuvin) <sup>TM</sup> 234 로윌라이트(Lowilite) <sup>TM</sup> 234	바스프(BASF) (미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재) 캠투라 코포레이션 (CHEMTURA Corporation) (미국 코네티컷주 미들버리 소재)	H	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C H <sub>6</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
티누빈 <sup>TM</sup> 326 로윌라이트 <sup>TM</sup> 26	바스프 캠투라 코포레이션	Cl	t-부틸	CH <sub>3</sub>
티누빈 <sup>TM</sup> 327 로윌라이트 <sup>TM</sup> 27	바스프 캠투라 코포레이션	Cl	t-부틸	t-부틸
티누빈 <sup>TM</sup> 328 시아소르브(Cyasorb) <sup>TM</sup> 2337 로윌라이트 <sup>TM</sup> 28	바스프 사이텍 인더스트리즈(CYTEC Industries) (미국 뉴저지주 우드랜드 파크 소재) 캠투라 코포레이션	H	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
티누빈 <sup>TM</sup> 329 시아소르브 <sup>TM</sup> 5411 로윌라이트 <sup>TM</sup> 29	바스프 사이텍 인더스트리즈 캠투라 코포레이션	H	H	1,1,3,3-테트라메틸 부틸
티누빈 <sup>TM</sup> 384	바스프	H	t-부틸	프로판산, C <sub>7</sub> - C <sub>9</sub> 분지형 알킬 에스테르
티누빈 <sup>TM</sup> 928	바스프	H	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C H <sub>6</sub>	1,1,3,3-테트라메틸 부틸
티누빈 <sup>TM</sup> 1130	바스프	H	t-부틸	프로판산, 폴리에틸렌 글리콜 에스테르 (PEG 300)
믹심(Mixxim) <sup>TM</sup> BB100	페어마운트 케미칼 컴퍼니(Fairmount Chemical Co) (미국 뉴저지주 뉴락 소재)	H	CH <sub>2</sub> (이량체)	t-옥틸

[0017]

[0018] 표 I은 분자량이 약 200 내지 약 500의 범위인 예시적인 벤조트라이아졸계 UVA를 나타낸다.

[0019] 벤조페논계 UVA의 화학식이 하기에 나타나 있다.



[0020]

[0021] 일부 예시적인 구매가능한 벤조페논계 UVA가 표 II에 나타나 있다.

[0022] [표 II]

예시적인 구매가능한 벤조페논계 UVA

명칭	공급업체	R1	R2	R3
시아소르브™ UV531 우비놀(Uvinul)™ 3008 로월라이트™ 22 우비놀™ 408	사이텍 인터스트리즈 바스프 캠투라 코포레이션 바스프	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H
우비놀™ 3040 로월라이트™ 20 시아소르브™ UV9	바스프 캠투라 코포레이션 사이텍 인터스트리즈	CH <sub>3</sub>	H	H
시아소르브™ UV24	사이텍 인터스트리즈	CH <sub>3</sub>	OH	H
우비놀™ 3049	바스프	CH <sub>3</sub>	OH	O CH <sub>3</sub>
우비놀™ 3050	바스프	H	OH	OH
우비놀™ 3000 로월라이트™ 24	바스프 캠투라 코포레이션	H	H	H
우비놀™ 19 시아소르브™ 198	바스프 사이텍 인터스트리즈	H	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
BOBP		C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	H
시아소르브™ UV 416 시아소르브™ UV 2098	사이텍 인터스트리즈	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(O)CH=CH <sub>2</sub>	H	H
시아소르브™ UV 2126	사이텍 인터스트리즈	UV416의 중합체 (약 50,000g/mol)		

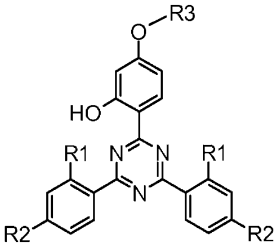
[0023]

[0024] 표 II는 분자량이 약 200 초과인 예시적인 벤조페논계 UVA를 나타낸다.

[0025] 벤조트리아아졸계 UVA와 벤조페논계 UVA의 조합을 포함하는 EAA 필름은 전형적으로 플로리다의 기후에서 연간 약 40% 및 미네소타의 기후에서 연간 약 20%의 이동 속도 (UVA가 EAA 필름 밖으로 이동하고/하거나 침출되는 속도)를 나타낸다.

[0026] 결과적으로, 본 출원의 발명자들은 EAA 본체 층 내에서 더 안정하며 더 장기간 동안 남아있을 하나 이상의 UVA를 찾아낼 필요가 있음을 알았다. 또한, 본 출원의 발명자들은 충분한 장기간 내구성 및 내후성을 제공할 EAA를 포함하는 본체 층을 포함하는 재귀반사성 필름이 필요함을 알았다.

[0027] 본 출원의 발명자들은 특정 부류 또는 유형의 UVA가, 현재 사용되는 UVA와 비교할 때, 약 2배 더 오랫동안 EAA 필름 내에서 유지됨을 알아내었다. 구체적으로, 본 출원은 하나 이상의 트리아아진계 UVA를 EAA 필름에 포함시키는 것에 관한 것이다. 트리아아진계 UVA는 일반적으로 하기 화학식으로 설명된다:



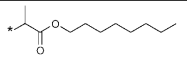
[0028]

[0029] 일부 예시적인 구매가능한 트리아아진계 UVA가 표 III에 나타나 있다.



[0030] [표 III]

예시적인 구매가능한 트라이아진계 UVA

시판명	공급업체	R1	R2	R3
티누빈™ 405	바스프	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
티누빈™ 1577	바스프	H	H	*-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
시아소브™ UV1164	사이텍 인터스트리즈	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
티누빈™ 479	바스프	H	페닐	
티누빈™ 400	바스프	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*-C <sub>12-13</sub> H <sub>25-27</sub>
CGX UVA006	바스프	H	페닐	*-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>

[0031]

[0032] 표 III은 분자량이 약 350 초과인 예시적인 트라이아진계 UVA를 나타낸다.

[0033] 본 출원의 발명자들은 트라이아진계 UVA가, EAA 필름에 사용되는 종래 기술의 UVA보다 약 2배 더 오랫동안 EAA 필름 내에 유지됨을 알아내었다. UVA는 EAA 필름 내에 더 오랫동안 유지되기 때문에, 이러한 필름을 포함하는 재귀반사성 시트재는 그의 재귀반사성을 더 오랫동안 유지한다. 이는, 적어도 부분적으로, UVA를 포함하는 본체 층이 본체 층 밑에 있는 재료들 및 구조체들을 보호한다는 사실 때문이다.

[0034] 일부 실시 형태에서, EAA 필름은 오직 트라이아진계 UVA만을 포함한다. 다른 실시 형태에서, EAA 필름은 하나 이상의 트라이아진계 UVA 및 하나 이상의 추가 UVA를 포함한다. 예시적인 추가 UVA에는 벤조트라이아졸계 및 벤조페논계 UVA가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0035] 일부 바람직한 실시 형태에서, 트라이아진계 UVA는 벌키 측기를 갖는다. 본 명세서에서, 벌키 측기는 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 측기를 지칭하는 데 사용된다. 표 III에 나타난 예시적인 구매가능한 트라이아진계 UVA가 1개 이상의 벌키 측기를 포함하는 UVA의 비제한적인 예이다.

[0036] 하기 실시예는 본 출원의 범주에 속하는 일부 예시적인 구성 및 다양한 실시 형태를 구성하는 방법을 기재한다. 하기 실시예는 예시적인 것으로 의도되며, 본 출원의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0037] 실시예

[0038] 시험 방법

[0039] 재귀반사도 (R<sub>A</sub>): 재귀반사 계수 R<sub>A</sub> (재귀반사도)는, ASTM E-810-03 "공면 기하학을 이용한 재귀반사성 시트재의 재귀반사 계수의 시험 방법"(Test Method for Coefficient of Retroreflection of Retroreflective Sheeting Utilizing the Coplanar Geometry)에 요약된 절차에 따라 측정하였다. R<sub>A</sub>를 별개의 관찰각들에서 측정하고 2개의 인접한 측정된 관찰각 사이의 환상 영역에 걸쳐 평균하였다.

[0040] 내후성(Weathering): 하기 실시예들에서는 두 가지 노출 사이클을 사용하였다: (1) "사이클 A"로 지칭되는, ASTM-G-152-06 "비금속 재료의 노출을 위한 개방 불꽃 카본 아크 광 장치를 작동하기 위한 표준 규정"(Standard Practice for Operating Open Flame Carbon Arc Light Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials)의 표 X1.1에 명시된 노출 시험 사이클 "1a"; 및 (2) "사이클 B"로 지칭되는, ASTM G-155-05a "비금속 재료의 노출을 위한 제논 아크 광 장치를 작동하기 위한 표준 규정" (Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials)의 표 X3.1에 명시된 시험 사이클 "1". 노출 시간은 약 1000, 1500 또는 1800 시간이었다.

재료

비드	미국 조지아주 스미르나 소재의 사이텍 인터스트리즈(Cytec Industries)로부터, 상표명 "에베크릴(EBECRYL) 3720"으로 입수한, 비스페놀-A 에폭시 다이아크릴레이트.
DMAEA	사이텍 인터스트리즈로부터 입수한, 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트.
TMPTA	사이텍 인터스트리즈로부터 입수한, 트라이메틸올 프로판 트리아크릴레이트.
HDDA	사이텍 인터스트리즈로부터 입수한, 1,6 헥산다이올 다이아크릴레이트.
TPO	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수한, 광개시제, 2,4,6-트라이메틸벤조일 다이페닐포스핀 옥사이드.
EAA	미국 미시간주 비틀랜드 소재의 다우 컴퍼니(Dow Company)로부터 상표명 "프리마코르(PRIMACOR) 3340"으로 입수한, 에틸렌 산 아크릴레이트.
PET	폴리에틸렌 테레프탈레이트
A/A-EVA	미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰(DuPont)으로부터 상표명 "바이넬(BYNEL) 3101"로 입수한, 산/아크릴레이트 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체.
HDPE	미국 미시간주 랜싱 소재의 리온델 케미칼 컴퍼니(Lyondell Chemical Company)로부터 입수되는 것들과 같은 고밀도 폴리에틸렌 필름.
HPT	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터 상표명 "티누빈 405"로 입수한, 2-[4-[(2-하이드록시-3-(2'-에틸)헥실)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 하이드록시페닐 트리아진
HALS	바스프로부터 상표명 "키마소르브(CHIMASSORB) 944"로 입수한 장애 아민 광안정제, 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-다이일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산다이일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]]
BPN	미국 코네티컷주 미들버리 소재의 캠티라 코포레이션으로부터 상표명 "로월라이트 22"로 입수한 (벤조페논) UV 흡수제.
BTZ	바스프로부터 상표명 "티누빈 328"로 입수한, 2-(2H-벤조트리아아졸-2-일)-4,6-다이-tert-펜틸 페놀 (벤조트리아아졸) UV 흡수제.

[0041]

[0042]

비교예 A 및 실시예 1:

[0043]

(1) 본체 층을 제공하고; (2) 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제5,691,846호 (벤슨(Benson))에 기재된 바와 같이, 본체 층 상에 큐브 코너 미세구조체를 캐스팅(casting)하여 재귀반사성 층을 제조하고; (3) 큐브 코너 미세구조체에 다층 밀봉 필름을 라미네이팅하여, 재귀반사성 필름을 제조하였다.

[0044]

본체 층의 제조: 코로나 처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 캐리어 상에 EAA 및 하나 이상의 자외광 흡수제 (UVA)를 0.01 cm (4 밀)의 필름 두께로 압출하여 본체 층을 제조하였다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이, EAA의 펠렛 및 선택된 UVA를, 구역 1에 대해서는 140°C (284°F)의 온도로, 그리고 압출기 출구 및 다이에서는 175°C (347°F)의 온도로 설정되어 약 175°C (347°F)의 용융물 온도를 야기하는 1.9 cm (0.75 인치) 단축 압출기 (미국 뉴저지주 사우스 헵켄색 소재의 씨.더블유.브라벤더 인스트루먼츠 인크.(C.W. Brabender Instruments Inc.)로부터 입수함) 내로 공급하였다. 용융된 수지가 압출기를 빠져나올 때, 통상적인 수평 필름 다이 (미국 위스콘신주 침페와 폴스 소재의 엑스트루전 다이즈 인터스트리즈 엘엘씨(Extrusion Dies Industries LLC)로부터 상표명 "울트라플렉스(ULTRAFLEX)-40"으로 입수함)에 통과시키고, 약 36 m/min (120 ft/min)으로 이동하는 PET 캐리어 상으로 캐스팅하였다. PET 캐리어 상의 생성된 용융 본체 층을 고무 롤/냉각된 강철 롤 닙(nip) 사이로 진행시켜, 용융된 수지를 층으로 고정화시켰다. EAA 표면을 약 1.5 J/cm<sup>2</sup>의 에너지에서 코로나 처리하였다.

[0045]

선택된 UVA를 갖는 EAA 본체 층의 조성 (중량% 단위)이 하기 표 1에 나타나 있다.

[0046] [표 1]

선택된 UVA 를 포함하는 EAA 본체 층의 조성

본체 층	UVA	양 (중량%)
본체 층 1	HPT / HALS	1.5 / 0.6
비교 본체 층 A	BPN / BTZ/ HALS	0.96 / 0.64 / 0.64

[0047]

[0048] 재귀반사성 층의 제조: 25 중량% BAED, 12 중량% DMAEA, 38 중량% TMPTA, 25 중량% 1,6 HDDA, 및 0.5 pph (part per hundred)의 TPO의 혼합물을 다이를 통해 고무 롤 상에 캐스팅하여 재귀반사성 층을 제조하였다. 고무 롤을 본체 층의 EAA 면과 접촉시켜 혼합물을 본체 층 상으로 옮겼다. 코팅된 본체 층을, 복수의 큐브 코너 공동(cavity)을 포함하는 77℃ (170°F)로 가열된 패틴화된 공구 롤과 접촉시켰다. 패틴화된 공구 롤을 약 7 m/min (25 fpm)으로 반시계방향 운동으로 회전하는 맨드릴(mandrel) 상에 장착하였다. 본체 층 상에 코팅된 조성물이 큐브 코너 공동을 완전히 채웠고, 전체 구조물을, 236 W/cm (600 W/in)로 설정된 12개의 퓨전(Fusion) "D" 램프 641 (퓨전 시스템즈(Fusion Systems))를 사용하여 본체 층을 통해 경화시켰다. UV 램프의 전방에서 이색성 필터를 사용하였다. 경화 공정을 완료하고 큐브 코너 미세구조체를 갖는 경화된 필름을 패틴화된 공구 롤로부터 떼어내어 재귀반사성 층을 제조하였다. 50%에서 작동하는 퓨전 D UV 램프로 재귀반사성 층을 조사(irradiate)하여 큐브 코너 미세구조체를 통한 사후-UV 조사 경화를 제공하였다. 이어서, 재귀반사성 층을 127℃ (260°F)로 설정된 오븐에 통과시켰다.

[0049]

생성된 큐브 코너 미세구조체는 피치 ( 즉, 일차 홈 간격)가 0.18 mm (0.007 인치)인 3세트의 교차하는 홈을 가졌다. 큐브 코너 기부 삼각형을 형성하는 교차하는 홈은 55.5/55.5/69 도의 각도 및 76.2 마이크로미터 (3.5 밀)의 큐브 코너 요소 높이를 포함하였다. 일차 홈 간격은 기부 삼각형의 2개의 55° 밑각(base angle)을 형성하는 홈들 사이의 홈 간격으로 정의된다.

[0050]

밀봉 필름의 제조: 2010년 6월 1일자로 출원되고 본 출원의 출원인에게 양도된 공개류 중인 미국 특허 출원 제 61/350269호에 기재된 바와 같이 밀봉 필름을 제조하였다. 공압출된 밀봉 필름은 A/A-EVA 필름의 2층 구조물 및 제3 폴리올레핀 층을 포함하였다. 게다가 2층 구조물은 투명한 제1 층 및 착색된 제2 층을 포함하였다. 구체적으로, 착색된 제2 층은 20 중량%의 80/20 TiO<sub>2</sub>/EVA 블렌드와 혼합된 A/A-EVA의 펠렛을 압출기 내로 공급하여 제조하였고, 제3 층은 블로운(blown) 필름 압출 공정을 사용하여 2층 구조물의 착색된 면 상으로 HDPE를 0.005 cm (2 밀)의 두께로 압출하여 제조하였다. 밀봉 필름 구조물의 투명한 A/A-EVA 면을 대략 1 J/cm<sup>2</sup>의 에너지에서 코로나 처리하였다.

[0051]

다음으로, 고무 롤 및 육각형 시일 패턴을 갖는 가열된 엠보스 롤(emboss roll)을 포함하는 121.92 cm (48 in) 폭 라미네이터를 사용하여 재귀반사성 층의 큐브 코너 미세구조체를 밀봉 필름의 투명한 A/A-EVA 층에 라미네이팅하여, 재귀반사성 필름을 제조하였다. 밀봉 필름의 HDPE 층을 121℃ (250°F)의 온도로 가열된 엠보스 롤에 맞대어 위치시켰다. 밀봉 동안, 라미네이션 압력은 4.8 내지 7.6 MPa (700 내지 1100 psi)의 범위였고 라인 속도는 7 m/min (25 fpm)이었다.

[0052]

비교예 A:

[0053]

비교 본체 층 A를 사용하여 상기한 바와 같이 재귀반사성 필름을 제조하였다.

[0054]

실시예 1:

[0055]

본체 층 1을 사용하여 상기한 바와 같이 재귀반사성 필름을 제조하였다.

[0056]

비교예 A 및 실시예 1의 재귀반사성 필름을, 상기한 내후성 시험 방법에 따라, 각각 1500 또는 1800시간 동안 노출 사이클 A 및 B에 따르게 하였다. 노출 전 (초기 R<sub>A</sub>) 및 노출 후 (최종 R<sub>A</sub>)에, 0.2° 관찰각 (obs.), -4° 및 30° 입사각 (ent.), 및 0° 및 90° 배향각 (orientation)에서 필름의 재귀반사도 (R<sub>A</sub>)를 측정하였다. 퍼센트 재귀반사도 유지율 (Ret.)을 계산하였다. 결과가 하기 표 2 및 표 3에 보고되어 있다.

[0057] [표 2]

비교예 A와 실시예 1의 비교

예	관찰각/입사각 /배향각 (°)	사이클 A			사이클 B		
		초기 R <sub>A</sub> (cd/lux.m <sup>2</sup> )	최종 R <sub>A</sub> (cd/lux.m <sup>2</sup> )	유지율 (%)	초기 R <sub>A</sub> (cd/lux.m <sup>2</sup> )	최종 R <sub>A</sub> (cd/lux.m <sup>2</sup> )	유지율 (%)
비교예 A	0.2/ -4/ 0	757	246	32	697	398	57
	0.2/ -4/ 90	792	301	38	718	393	55
	0.2 / 30 /0	439	122	28	418	184	44
	0.2/ 30 /90	596	189	32	554	238	43
실시예 1	0.2/ -4/ 0	617	750	122	561	756	135
	0.2/ -4/ 90	617	643	104	487	611	126
	0.2 / 30 /0	327	404	124	302	466	154
	0.2/ 30 /90	439	483	110	353	469	133

[0058]

[0059] [표 2]

비교예 A와 실시예 1의 비교

예	관찰각/입사각 /배향각 (°)	사이클 A (1500 시간)			사이클 A (1800 시간)		
		초기 R <sub>A</sub> cd/lux.m <sup>2</sup>	최종 R <sub>A</sub> cd/lux.m <sup>2</sup>	유지율 (%)	초기 R <sub>A</sub> cd/lux.m <sup>2</sup>	최종 R <sub>A</sub> cd/lux.m <sup>2</sup>	유지율 (%)
비교예 A	0.2/ -4/ 0	757	167	22	697	207	30
	0.2/ -4/ 90	792	196	25	718	229	32
	0.2 / 30 /0	439	61	14	418	71	17
	0.2/ 30 /90	596	87	15	554	111	20
실시예 1	0.2/ -4/ 0	617	807	131	561	764	136
	0.2/ -4/ 90	617	632	102	487	563	116
	0.2 / 30 /0	327	405	124	302	500	165
	0.2/ 30 /90	439	444	101	353	411	117

[0060]

[0061] 종점에 의한 모든 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함하도록 의도된다(즉, 범위 1 내지 10은 예를 들어 1, 1.5, 3.33, 및 10을 포함함).

[0062] 상세한 설명 및 특허청구범위에서 용어 '제1', '제2', '제3' 등은 유사한 요소들을 구별하기 위해 사용되며, 반드시 순차적 또는 연대기적 순서를 설명하기 위한 것은 아니다. 그렇게 사용되는 용어들은 적절한 상황 하에서 상호 교환가능하며 본 명세서에 기재된 본 발명의 실시 형태는 본 명세서에 기재되거나 예시된 것 이외의 순서로 작용할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0063] 더욱이, 상세한 설명 및 특허청구범위에서 용어 '상부', '하부', '위', '아래' 등은 설명적인 목적으로 사용되며 반드시 상대적인 위치를 설명하기 위한 것은 아니다. 그렇게 사용되는 용어들은 적절한 상황 하에서 상호 교환가능하며 본 명세서에 기재된 본 발명의 실시 형태는 본 명세서에 기재되거나 예시된 것 이외의 배향으로 작용할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0064] 당업자라면, 전술된 실시 형태 및 구현예의 기본 원리로부터 벗어남이 없이 그러한 실시 형태 및 구현예의 상세 사항에 대해 많은 변경이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 게다가, 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 본 발명의 사상 및 범주를 벗어남이 없이 당업자에게 명백해질 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 오직 하기의 특허 청구범위에 의해 결정되어야 한다.

도면

도면1

