



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0140817
(43) 공개일자 2016년12월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 5/16 (2006.01) B32B 27/14 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
B32B 27/42 (2006.01) B32B 7/02 (2006.01)
B44C 1/17 (2006.01) B44C 5/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 5/16 (2013.01)
B32B 27/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7030089
(22) 출원일자(국제) 2015년04월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년10월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/023758
(87) 국제공개번호 WO 2015/153701
국제공개일자 2015년10월08일
- (30) 우선권주장
61/974,214 2014년04월02일 미국(US)
62/095,333 2014년12월22일 미국(US)

- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
클라크 존 씨
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
쿠젤 알렉산더 제이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

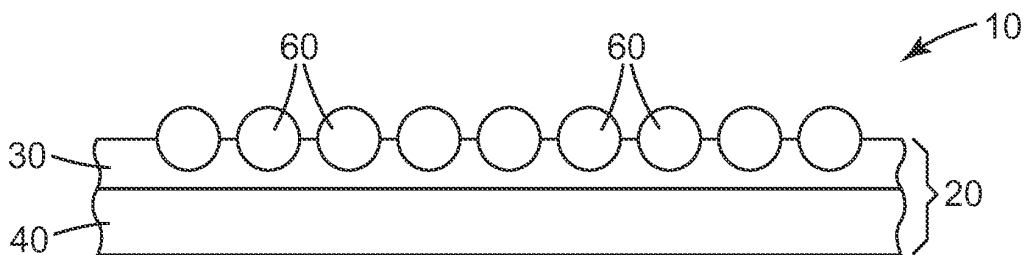
전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 발명의 명칭 내마멸성 미소구체 물품

(57) 요약

물품으로서, 중합체 층 및 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 제1 층을 포함하는 순응성 물품; 및 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 표면의 반대측에 있는 제1 층의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접착된 복수의 미소구체를 가지며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하인, 물품이 제공된다. 물품으로서, 중합체 층을 포함하는 순응성 물품; 및 순응성 물품의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접착된 복수의 미소구체를 가지며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하이고, 또한 장식 물품인, 물품이 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/20 (2013.01)

B32B 27/32 (2013.01)

B32B 27/34 (2013.01)

B32B 27/36 (2013.01)

B32B 27/40 (2013.01)

B32B 27/42 (2013.01)

B32B 7/02 (2013.01)

B44C 1/17 (2013.01)

B44C 5/0476 (2013.01)

(72) 발명자

쿤시 벤자민 알

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

크리쉬난 비벅

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

워커 크리스토퍼 비 주니어

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

명세서

청구범위

청구항 1

물품으로서,

- (a) 중합체 층 및 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 제1 층을 포함하는 순응성 물품; 및
 - (b) 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 표면의 반대측에 있는 제1 층의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접착된 복수의 미소구체를 포함하며,
- 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하인, 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 층은, 물품이, b*의 변화가 70 미만인 것으로 측정된 바와 같이, 승온 및 상승된 습도에서 옐로우 머스타드에 대해 내열특성을 나타내도록 선택되는, 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 순응성 물품의 두께는 50 마이크로미터 초과인, 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층은 선형 수지 및 낮은 가교결합 밀도를 갖는 수지 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.

청구항 5

제4항에 있어서, 선형 수지는 하기의 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품: 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄 우레아, 폴리폴리에스테르, 폴리카르보네이트, ABS, 폴리올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 중합체 및 공중합체, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 불소 함유 중합체 및 공중합체, 실리콘, 실리콘 함유 공중합체, 네오프렌과 같은 열가소성 탄성중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 공중합체, 및 이들의 조합.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 파괴 연신율(%)이 26% 초과인, 물품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 순응성 물품의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함하는, 물품.

청구항 9

제8항에 있어서, 제2 층은 가요성 재료를 포함하는, 물품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 용매에 저항성인, 물품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 0.3 이하의 마찰 계수를 나타내는, 물품.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 승온에서 기재에 가열 접합되는, 물품.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 층은 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하며, 지방족 폴리우레탄 중합체는 복수의 연질 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하며, 연질 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이들의 조합을 포함하고, 연질 세그먼트에는 본질적으로 가교결합제가 없는, 물품.

청구항 14

제13항에 있어서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 10,000 g/mol 미만이고, 경질 세그먼트는 분자량이 600 g/mol 미만인 다이올로부터 유래되는, 물품.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 이상인, 물품.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 6,000 g/mol인, 물품.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 3,000 g/mol인, 물품.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 순응성 물품은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이고, 평균 직경이 약 30 내지 200 마이크로미터인 미소구체를 포함하는, 물품.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 지방족 폴리우레탄 중합체는 50 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연질 세그먼트를 함유하는, 물품.

청구항 20

제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 지방족 폴리우레탄 중합체 내의 경질 및 연질 세그먼트의 총량은 중합체의 90 중량% 이상인, 물품.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층과 중합체 층 사이에 배치된 적어도 하나의 추가 층을 추가로 포함하는, 물품.

청구항 22

제21항에 있어서, 폴리우레탄 층과 중합체 층 사이에 배치된 제2 추가 층을 추가로 포함하는, 물품.

청구항 23

물품으로서,

(a) 중합체 층을 포함하는 순응성 물품; 및

(b) 순응성 물품의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접착된 복수의 미소구체를 포함하며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하이고, 또한 장식 물품인, 물품.

청구항 24

제23항에 있어서, 순응성 물품은 중합체 층과 복수의 미소구체 사이에 배치된 제1 층을 추가로 포함하는, 물품.

청구항 25

제24항에 있어서, 제1 층은, 물품이, b^* 의 변화가 70 미만인 것으로 측정된 바와 같이, 승온 및 상승된 습도에 서 옐로우 머스타드에 대해 내열특성을 나타내도록 선택되는, 물품.

청구항 26

제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 순응성 물품의 두께는 50 마이크로미터 초과인, 물품.

청구항 27

제24항에 있어서, 제1 층은 선형 수지 및 낮은 가교결합 밀도를 갖는 수지 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.

청구항 28

제27항에 있어서, 선형 수지는 하기의 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품: 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄 우레아, 폴리폴리에스테르, 폴리카르보네이트, ABS, 폴리올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 중합체 및 공중합체, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 불소 함유 중합체 및 공중합체, 실리콘, 실리콘 함유 공중합체, 네오프렌과 같은 열가소성 탄성중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 공중합체, 및 이들의 조합.

청구항 29

제27항 또는 제28항에 있어서, 파괴 연신율(%)이 26% 초과인, 물품.

청구항 30

제23항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.

청구항 31

제23항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 순응성 물품의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함하는, 물품.

청구항 32

제23항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 층은 가요성 재료를 포함하는, 물품.

청구항 33

제23항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 용매에 저항성인, 물품.

청구항 34

제23항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 0.3 이하의 마찰 계수를 나타내는, 물품.

청구항 35

제23항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 승온에서 기재에 가열 접합되는, 물품.

청구항 36

제23항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 층은 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하며, 지방족 폴리

우레탄 중합체는 복수의 연결 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하며, 연결 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이들의 조합을 포함하고, 연결 세그먼트에는 본질적으로 가교결합제가 없는, 물품.

청구항 37

제36항에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 10,000 g/mol 미만이고, 경질 세그먼트는 분자량이 600 g/mol 미만인 다이올로부터 유래되는, 물품.

청구항 38

제36항 또는 제37항에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 이상인, 물품.

청구항 39

제36항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 6,000 g/mol인, 물품.

청구항 40

제36항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 3,000 g/mol인, 물품.

청구항 41

제36항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 층은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이고, 평균 직경이 약 30 내지 200 마이크로미터인 미소구체를 포함하는, 물품.

청구항 42

제36항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄 중합체는 50 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연결 세그먼트를 함유하는, 물품.

청구항 43

제36항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄 중합체 내의 경질 및 연결 세그먼트의 총량은 중합체의 90 중량% 이상인, 물품.

청구항 44

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 내마멸성 시험(Abrasion Resistance Test)에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 1.00 이하인, 물품.

청구항 45

제23항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 내마멸성 시험에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 1.00 이하인, 물품.

발명의 설명

배경 기술

[0001] 본 발명은 개선된 내마멸성을 갖는 미소구체 물품에 관한 것이다.

[0002] 장식 보호 표면은 많은 소비자 응용에서 사용된다. 가전 제품, 자동차 인테리어 및 페인트, 소비자 전자 디바이스, 예컨대 랩톱 컴퓨터 및 핸드헬드 디바이스, 및 어패럴, 예컨대 의복 및 신발은 모두, 소비자가 재료의 수명(lifecycle) 내내 우수한 장식적 외관 및 미관을 유지하면서 스크래치, 마모 및 마멸로부터의 상당한 보호를 제공하는 재료를 선호하는 예이다. 넓은 온도 범위에서 사용될 때 균열 및/또는 기타 결함이 없는 고품질 정합성 표면은 그의 미적 매력으로 인해 다수의 소비자에게 특히 관심의 대상이다.

[0003] 유리 비드로 이루어진 내구성 있는 장식 라미네이트 및 필름이 널리 알려져 있다. 이러한 저광택 구조물은 전

형적으로 그 구조물에 높은 내구성 및 장식 특성을 부여하는 노출된 유리 비드 표면으로 이루어진다. 그러한 구조물의 낮은 마찰 특성이 또한 개시되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제4849265호 (우에다(Ueda))는, 노출되거나 또는 얇은 중합체 코팅으로 표면 코팅된 경질 미소구체 (유리 또는 플라스틱)를 함유하는 내마멸성 장식 라미네이트를 개시한다. 다른 예는 미국 특허 제5620775호 (라페르(LaPerre))인데, 이는 유리와 함께 노출된 유리 비드 표면을 갖게 함으로써 제조되는, 내구성 있고 마찰계수가 낮은 중합체 필름을 개시한다. 다른 예는 미국 특허 제8420217호 (존슨(Johnson))이며, 이는 탄성 열경화성 코어 층 및 코어 층의 양면 상의 열가소성 접합 층을 포함하는 탄성 접착 필름을 개시하는데, 여기서 열경화성 코어 층은 (i) 다작용성 아이소시아네이트와 (ii) (a) 폴리에스테르 다이올, (b) 가교결합제, 및 (c) 경질 세그먼트를 포함하는 폴리올들의 배합물의 반응 생성물로서 형성되는 폴리우레탄이다.

[0004] 낮은 마찰 계수를 갖고 또한 가시적 결함이 없는 내마멸성 미소구체 물품에 대한 필요성이 있다. 구체적으로는, 심지어 단단한 재료(예컨대, 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가 가능한 쓰리엠 웨트드라이 P320 그리트(3M WETORDRY P320 GRIT) 샌드페이퍼)로부터의 손상을 최소화하는 내마멸성 미소구체 물품 및 이에 따라 그로부터 유래된 물품의 수명 및 미관을 연장시키는 그러한 내마멸성 미소구체 물품에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 낮은 마찰 계수를 갖고 또한 가시적 결함이 없는 내마멸성 미소구체 물품을 제공한다. 본 발명은 또한, 심지어 단단한 재료(예컨대, 쓰리엠 웨트드라이 P320 그리트 샌드페이퍼)로부터의 손상을 최소화하는 내마멸성 미소구체 물품 및 이에 따라 그로부터 유래된 물품의 수명 및 미관을 연장시키는 그러한 내마멸성 미소구체 물품을 제공한다. 일 태양에서, 본 발명은 하기 실시 형태를 제공한다:

[0006] 일 태양에서, 본 발명은, 물품으로서, 중합체 층 및 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 제1 층을 포함하는 순응성 물품; 및 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 표면의 반대측에 있는 제1 층의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접착된 복수의 미소구체를 포함하며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하인, 물품을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은, 물품이, b*의 변화가 70 미만인 것으로 측정된 바와 같이, 승온 및 상승된 습도에서 옐로우 머스타드에 대해 내열특성을 나타내도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, 순응성 물품의 두께는 50 마이크로미터 초과이다.

[0007] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 선형 수지 및 낮은 가교결합 밀도를 갖는 수지 중 적어도 하나로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 선형 수지는 하기의 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택된다: 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄 우레아, 폴리폴리에스테르, 폴리카르보네이트, ABS, 폴리올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 중합체 및 공중합체, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 불소 함유 중합체 및 공중합체, 실리콘, 실리콘 함유 공중합체, 네오프렌과 같은 열가소성 탄성중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 공중합체, 및 이들의 조합. 일부 실시 형태에서, 물품은 파괴 연신율(%)이 26% 초과이다.

[0008] 일부 실시 형태에서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 물품은 순응성 물품의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 가요성 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 유기 용매에 저항성이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 0.3 이하의 마찰 계수를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 물품은 승온에서 기재에 가열 접합된다.

[0010] 일부 실시 형태에서, 중합체 층은 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하며, 지방족 폴리우레탄 중합체는 복수의 연결 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하며, 연결 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이들의 조합을 포함하고, 연결 세그먼트에는 본질적으로 가교결합제가 없다. 일부 실시 형태에서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 10,000 g/mol 미만이고, 경질 세그먼트는 분자량이 600 g/mol 미만인 다이올로부터 유래된다. 일부 실시 형태에서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 이상이다. 일부 실시 형태에서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 6,000 g/mol이다. 일부 실시 형태에서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 3,000 g/mol이다. 일부 실시 형태에서, 순응성 물품은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이고, 평균 직경이 약 30 내지 200 마이크로미터인 미소구체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 지방족 폴리우레탄 중합체는 50 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연결 세그먼트를

함유한다. 일부 실시 형태에서, 지방족 폴리우레탄 중합체 내의 경질 및 연질 세그먼트의 총량은 중합체의 90 중량% 이상이다.

[0011] 일부 실시 형태에서, 물품은 제1 층과 중합체 층 사이에 배치된 적어도 하나의 추가 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 폴리우레탄 층과 중합체 층 사이에 배치된 제2 추가 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 내마멸성 시험(Abrasion Resistance Test)에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 1.00 이하이다.

[0012] 다른 태양에서, 본 발명은, 물품으로서, 중합체 층을 포함하는 순응성 물품; 및 순응성 물품의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접촉된 복수의 미소구체를 포함하며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하이고, 또한 장식 물품인, 물품을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 순응성 물품은 중합체 층과 복수의 미소구체 사이에 배치된 제1 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은, 물품이, b*의 변화가 70 미만인 것으로 측정된 바와 같이, 승온 및 상승된 습도에서 옐로우 머스타드에 대해 내열특성을 나타내도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, 순응성 물품의 두께는 50 마이크로미터 초과이다.

[0013] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 선형 수지 및 낮은 가교결합 밀도를 갖는 수지 중 적어도 하나로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 선형 수지는 하기의 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택된다: 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄 우레아, 폴리폴리에스테르, 폴리카르보네이트, ABS, 폴리올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 중합체 및 공중합체, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 불소 함유 중합체 및 공중합체, 실리콘, 실리콘 함유 공중합체, 네오프렌과 같은 열가소성 탄성중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 공중합체, 및 이들의 조합. 일부 실시 형태에서, 물품은 파괴연신율(%)이 26% 초과이다. 일부 실시 형태에서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된다.

[0014] 일부 실시 형태에서, 물품은 순응성 물품의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 가요성 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 유기 용매에 저항성이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 0.3 이하의 마찰 계수를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 물품은 승온에서 기재에 가열 접합된다.

[0015] 일부 실시 형태에서, 중합체 층은 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하며, 지방족 폴리우레탄 중합체는 복수의 연질 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하며, 연질 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이들의 조합을 포함하고, 연질 세그먼트에는 본질적으로 가교결합체가 없다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 10,000 g/mol 미만이고, 경질 세그먼트는 분자량이 600 g/mol 미만인 다이올로부터 유래된다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 이상이다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 6,000 g/mol이다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 3,000 g/mol이다. 일부 실시 형태에서, 중합체 층은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이고, 평균 직경이 약 30 내지 200 마이크로미터인 미소구체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체는 50 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연질 세그먼트를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체 내의 경질 및 연질 세그먼트의 총량은 중합체의 90 중량% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 내마멸성 시험에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 1.00 이하이다.

[0016] 본 발명의 상기 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 기술하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점이 상세한 설명으로부터 그리고 청구범위로부터 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 첨부 도면과 관련하여 본 발명의 다양한 실시 형태의 하기의 상세한 설명을 고찰함으로써 본 발명이 보다 완전히 이해될 수 있다.

도 1은 본 개시된 물품의 실시 형태의 정단면도이다.

도 2는 본 개시된 물품의 실시 형태의 정단면도이다.

도 3은 종래 기술 물품의 SEM 현미경 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 물품의 SEM 현미경 사진이다.

일정한 축척으로 작성되지 않을 수 있는 전술된 도면이 본 발명의 다양한 실시 형태를 개시하지만, '발명을 실시하기 위한 구체적인 내용'에 언급된 바와 같이, 다른 실시 형태가 또한 고려된다. 모든 경우에, 이러한 개시 내용은 명백한 제한에 의해서가 아니라 예시적인 실시 형태의 표현으로서 현재 개시되는 발명을 기술한다. 본 발명의 범주 및 사상에 속하는 많은 다른 변형 및 실시 형태가 당업자에 의해 고안될 수 있음을 이해하여야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 임의의 실시 형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 그의 적용에 있어서 하기의 설명에 기재되는 구성요소들의 구성 및 배열의 상세 사항에 제한되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태들이 가능하며 다양한 방식으로 실행 또는 실시될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된 어법 및 용어는 설명의 목적을 위한 것으로, 제한으로서 여겨져서는 안 된다는 것이 이해되어야 한다. 본 명세서에서 "구비하는", "포함하는", 또는 "갖는" 및 이들의 변형의 사용은 그 뒤에 열거된 항목 및 그 등가물뿐만 아니라 추가 항목을 포함하는 것으로 의미된다. 본 명세서에 언급되는 임의의 수치 범위는 하한값으로부터 상한값까지의 모든 값을 포함한다. 예를 들어, 농도 범위가 1% 내지 50%로 기재되어 있다면, 2% 내지 40%, 10% 내지 30%, 또는 1% 내지 3% 등과 같은 값이 명시적으로 열거된 것으로 의도된다. 이들은 단지 구체적으로 의도되는 것의 예이며, 열거된 최저값과 최고값 사이이고 이들 값을 포함하는 수치 값들의 모든 가능한 조합이 본 출원에 명시적으로 기술되어 있는 것으로 여겨져야 한다.
- [0019] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "장식 물품"은 재귀반사 계수가 1.0 칸델라/럭스/제곱미터 이하인 물품을 의미한다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 본 개시된 물품은 재귀반사 계수가 0.5 칸델라/럭스/제곱미터 이하이다. 일부 더 바람직한 실시 형태에서, 본 개시된 물품은 재귀반사 계수가 0.1 칸델라/럭스/제곱미터 이하이다.
- [0020] 일부 실시 형태에서, 본 발명은, 물품으로서, 중합체 층 및 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 제1 층을 포함하는 순응성 물품; 및 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 표면의 반대측에 있는 제1 층의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접촉된 복수의 미소구체를 가지며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하인, 물품을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은, 물품으로서, 중합체 층을 포함하는 순응성 물품; 및 순응성 물품의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접촉된 복수의 미소구체를 가지며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하이고, 또한 장식 물품인, 물품을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 순응성 물품의 두께는 50 마이크로미터 초과이다.
- [0021] 일부 실시 형태에서, 물품은 열성형성 또는 신장성(stretchable)인 것이 바람직하다. 물품이 열성형성 또는 신장성이기 위해서, 물품, 예컨대 순응성 물품 내의 재료는 소정 특성을 가져야만 한다. 신장성을 결정하기 위한 예시적인 시험 방법이 ASTM D882-10에 따라 수행되는 인장 시험에 포함되어 있다. 일부 실시 형태에서, 물품에는, 예를 들어 불균질성(버블, 어두운 스폿, 밝은 스폿 등)과 같은 시각적 결함이 없는 것이 바람직하다.
- [0022] 물품이 성형성으로 되기 위한 다른 기준은, 파괴, 균열, 또는 다른 결함 발생 없이 성형 또는 신장 동안 일어나는 연신(elongation)을 견뎌낼 수 있다는 것이다. 이는, 용융 유동되는 온도를 갖는 재료를 사용하고 그러한 온도 근처에서 성형함으로써 성취될 수 있다. 일부 경우에, 유동하지 않는 가교결합된 재료가 사용될 수 있지만, 연신 동안 균열이 발생할 가능성이 더 크다. 이러한 균열 발생을 피하기 위해서는, 고무질 평탄역 영역(rubbery plateau region)에서의 낮은 저장 모듈러스에 의해 나타날 수 있는 바와 같이, 가교결합 밀도가 낮게 유지되어야만 한다. 예상 가교결합도는 또한 가교결합당 평균 분자량의 역수로서 어렵될 수 있는데, 이는 재료의 성분들에 기초하여 계산될 수 있다. 게다가, 일부 실시 형태에서, 성형은 비교적 낮은 온도에서 수행될 수 있는데, 가교결합된 재료의 유리 전이 온도를 초과하여 온도가 증가함에 따라, 그의 연신 능력이 감소하기 시작하기 때문이다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 물품은 파괴 연신율(%)이 26% 초과이다.
- [0023] 전사 캐리어
- [0024] 본 발명의 전사 코팅 방법은, 본 개시된 물품을 형성할 수 있는 미소구체 전사 물품을 형성하는 데 사용될 수 있다. 물품은 놀라운 정도로 개선된 미관을 갖는다.
- [0025] 본 명세서에 개시된 전사 캐리어는 지지 층 및 거기에 접합된 열가소성 이형 층을 포함한다. 전사 캐리어의 열가소성 이형 층은 일시적으로 복수의 투명 미소구체를 부분적으로 매설한다. 전사 캐리어는 복수의 투명 미소구체 및 순응성 물품에 대해 낮은 접착력을 가지며, 여기서 복수의 투명 미소구체의 반대측 면은 적어도 부분적으로 매설되어, 복수의 투명 미소구체의 표면을 노출시키도록 전사 캐리어가 제거될 수 있게 한다.

- [0026] 지지 층
- [0027] 지지 층은 "치수적으로 안정"해야 한다. 다시 말하면, 이는 전사 물품의 제조 동안 수축, 팽창, 상 변화 등이 일어나지 않아야 한다. 유용한 지지 층은, 예를 들어 열가소성, 비-열가소성 또는 열경화성일 수 있다. 당업자는 본 명세서에 개시된 전사 물품에 유용한 지지 층을 선택할 수 있을 것이다. 지지 층이 열가소성 층이라면, 이는 바람직하게는 전사 캐리어의 열가소성 이형 층의 용점보다는 높은 용점을 가져야 한다. 전사 캐리어를 형성하기에 유용한 지지 층에는 종이 및 2축 배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리프로필렌, 폴리메틸렌테렌 등과 같은 중합체 필름 - 이들은 우수한 온도 안정성 및 인장 강도를 나타내며, 따라서 이들은 비드 코팅, 접착제 코팅, 건조, 인쇄 등과 같은 가공 작업을 거칠 수 있음 - 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0028] 열가소성 이형 층
- [0029] 전사 캐리어를 형성하기에 유용한 열가소성 이형 층에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 유기 왁스, 이들의 블렌드 등과 같은 폴리올레핀 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 저밀도 내지 중밀도 (약 0.910 내지 0.940 g/cc의 밀도) 폴리에틸렌이 바람직한데, 그 이유는 전사 물품을 제조하는 데 관련될 수 있는 후속의 코팅 및 건조 작업을 수행할 만큼 충분히 높은 용점을 갖기 때문이고, 또한 복수의 투명 미소구체에 더하여, 순응성 물품에 사용될 수 있는 다양한 재료로부터 이형되기 때문이다.
- [0030] 열가소성 이형 층의 두께는 코팅하고자 하는 미소구체 직경 분포에 따라 선택된다. 순응성 물품 매설은 대략적으로 전사 캐리어 매설의 거울상이 된다. 예를 들어, 전사 캐리어의 이형 층 내에 직경의 약 30%까지 매설되는 미소구체는 전형적으로 순응성 물품 내에 그의 직경의 약 70%까지 매설된다. 복수의 미소구체의 미끄럼성 (slipperiness) 및 패킹 밀도(packing density)를 최대화하기 위하여, 전사 캐리어가 제거된 후에, 주어진 집단에서의 더 작은 미소구체 및 더 큰 미소구체의 상부 표면이 결국 대략 동일한 높이가 되도록 매설 공정을 제어하는 것이 바람직하다.
- [0031] 복수의 미소구체를 이형 층 내에 부분적으로 매설하기 위하여, 이형 층은 바람직하게는 (본래 점착성이고/이거나 가열에 의해) 점착성 상태여야 한다. 복수의 미소구체는, 예를 들어 단계 (1) 내지 (3) 중 하나에 의해 전사 캐리어의 열가소성 이형 층 상에 복수의 미소구체를 코팅함으로써, 부분적으로 매설될 수 있다. (1) 미소구체 코팅된 전사 캐리어를 가열하는 단계, (2) 미소구체 코팅된 전사 캐리어에 (예를 들어, 롤러를 사용하여) 압력을 적용하는 단계, 또는 (3) 미소구체 코팅된 전사 캐리어를 가열하고 그것에 압력을 적용하는 단계.
- [0032] 주어진 열가소성 이형 층의 경우, 미소구체 매설 공정은 주로 온도, 가열 시간 및 열가소성 이형 층의 두께에 의해 제어된다. 열가소성 이형 층이 용융됨에 따라, 임의의 주어진 집단의 더 작은 미소구체는 표면 습윤력 때문에 더 큰 미소구체보다 더 빠른 속도로 그리고 더 큰 정도로 매설될 것이다. 열가소성 이형 층과 지지 층의 계면은 매설 접합 표면이 되는데, 그 이유는 치수적으로 안정한 지지 층에 의해 정지될 때까지 미소구체가 가라앉을 것이기 때문이다. 이러한 이유로, 이러한 계면은 비교적 편평한 것이 바람직하다.
- [0033] 열가소성 이형 층의 두께는, 더 작은 직경의 미소구체들 중 대부분의 캡슐화를 방지하여, 전사 캐리어가 제거될 때 이들이 순응성 물품으로부터 당겨 떨어져 나가지 않도록 선택되어야 한다. 한편, 열가소성 이형 층은, 복수의 미소구체들 중 더 큰 미소구체가 (예를 들어, 순응성 물품에 의한 코팅과 같은) 후속 가공 작업 동안 손실되는 것을 방지하기에 충분히 매설되도록 충분히 두꺼워야 한다.
- [0034] 미소구체
- [0035] 본 발명에 유용한 미소구체는 다양한 재료, 예를 들어 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합으로부터 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 미소구체는 유리 비드이다. 유리 비드는 대체로 구형 형상이다. 유리 비드는, 전형적으로 재생 공급원으로부터, 예를 들어 글레이징(glazing) 및/또는 유리제품(glasswear)으로부터의, 통상의 소다 석회 유리 또는 붕규산염 유리를 분쇄하여 전형적으로 제조된다. 통상의 산업용 유리는 그의 구성에 따라 다양한 굴절률을 가질 수 있다. 소다 석회 규산염 및 붕규산염은 일반적인 유형의 유리 중 일부이다. 붕규산염 유리는 전형적으로 보리아 및 실리카를 알칼리 금속 산화물, 알루미늄과 같은 다른 원소의 산화물과 함께 함유한다. 산화물 중에서도 보리아 및 실리카를 함유하는, 업계에서 사용되는 일부 유리에는 E 유리, 및 미국 미주리주 캔자스 시티 소재의 쇼트 인더스트리즈(Schott Industries)로부터 상표명 "넥스테리온 글래스(NEXTERION GLASS) D"로 입수가능한 유리, 및 미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 코닝 인코포레이티드(Corning Incorporated)로부터 상표명 "파이렉스(PYREX)"로 입수가능한 유리가 포함된다.

- [0036] 분쇄 공정은 유리 입자 크기의 넓은 분포를 산출한다. 유리 입자는, 유리를 가열된 컬럼 내에서 처리하여 구형 소적(droplet)으로 용융시키고, 이어서 이를 냉각시킴으로써 구형화된다. 모든 비드가 완전한 구체인 것은 아니다. 일부는 편구(oblate)이며, 일부는 함께 용융되고 일부는 작은 버블을 함유한다.
- [0037] 미소구체는 바람직하게는 결함이 없다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 어구 "결함이 없는"은, 미소구체가 적은 양의 버블, 적은 양의 불규칙한 형상의 입자, 낮은 표면 거칠기, 적은 양의 불균질성, 적은 양의 바람직하지 않은 색상 또는 색조, 또는 적은 양의 기타 산란 중심을 가짐을 의미한다.
- [0038] 성형 공정 동안 물품이 신장될 때, 순응성 물품의 표면 상의 미소구체들의 상대적인 위치는 변할 것이다. 미소구체의 위치의 변화는 실질적으로 균일한 간격을 생성하는 것이 바람직하다. 실질적으로 균일한 간격은, 물품이 변형됨에 따라 개별 미소구체들 사이의 거리가 증가하는 경향이 있을 때 일어난다. 이는, 미소구체의 클러스터들 사이의 거리가 증가하지만 개별 미소구체들은 서로 가깝게 유지되는 경향이 있는 덜 바람직한 상황과 대조적이다. 또한, 물품의 순응성 물품에서 균열이 발생한다면, 미소구체들의 클러스터들 사이에 간극이 생길 것이고, 실질적으로 균일한 간격이 발생되지 않을 것이다. 일부 실시 형태에서, 미소구체들이 연신 방향으로 이격이 증가하고 직교 방향으로 이격이 증가하지 않는 경향이 있도록, 물품을 한 방향으로 연신하고 다른 방향으로 연신하지 않을 수 있다. 이러한 경우에, 미소구체들이 신장 방향으로 상대적으로 큰 이격을 갖지만 직교 방향으로 작은 이격을 갖더라도, 그 결과로 얻어지는 미소구체는 실질적으로 균일한 간격을 갖는다. 실질적으로 균일한 간격은, 필름의 표면 상의 임의의 직선을 따른 미소구체들 사이의 평균 거리를 관찰함으로써 확인되는데, 이때 미소구체들 사이의 균일한 거리는 균일한 간격을 나타내는 것이다. 필름의 표면 상의 상이한 방향으로의 2개의 상이한 선을 비교할 때, 미소구체들 사이의 평균 거리는 실질적으로 균일한 간격을 갖기 위해 유사할 필요는 없다.
- [0039] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 미소구체가 표면 상에 완전한 단층으로 무작위로 적용될 때, 미소구체들은 상당히 가깝게 패킹되기 때문에 자연스럽게 실질적으로 균일한 간격을 갖는 것으로 여겨진다. 그러나, 미소구체가 더 낮은 면적 커버리지, 예를 들어 30% 내지 50% 커버리지로 무작위로 적용되는 경우에는, 미소구체들이 반드시 균일한 간격을 생성하는 것은 아니다. 예를 들어, 일부 경우에, 무작위로 또는 정전기 인력에 의해 몇몇 미소구체의 클러스터가 형성되어, 표면 상의 다른 영역이 미소구체가 없는 채로 남겨질 수 있다. 우선 미소구체들의 더 조밀하게 패킹된 층을 형성하고, 그 후에 물품의 표면을 신장시켜, 미소구체들의 무작위 배치와 비교하여 미소구체들의 더 균일한 간격을 일으킬 수 있다.
- [0040] 성형된 물품에서의 미소구체들의 실질적으로 균일한 간격은 물품에 사용되는 재료의 특성들의 적절한 균형이 제공될 때 성취된다.
- [0041] 입자 크기 결정
- [0042] 미소구체는 전형적으로 유용한 입자 크기 분포를 제공하도록 스크린 체(screen sieve)를 통해 크기가 결정된다. 또한, 체질(sieving)이 미소구체의 크기를 특징짓는 데 사용된다. 체질에 관해서는, 제어된 크기의 구멍을 갖는 일련의 스크린들이 사용되며, 구멍을 통과하는 미소구체는 그 구멍 크기와 동일하거나 그보다 작은 것으로 여겨진다. 미소구체의 경우, 이는 미소구체가 스크린 구멍에 대해 어떻게 배향되든 미소구체의 단면 직경이 거의 항상 동일하기 때문에 그러하다. 경제성을 제어하고 순응성 물품의 표면 상에 미소구체들의 패킹을 최대화하기 위하여 가능한 한 넓은 크기 범위를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 일부 응용은 더 균일한 미소구체 코팅된 표면을 제공하도록 미소구체 크기 범위를 제한하는 것을 필요로 할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 평균 미소구체 직경의 유용한 범위는 약 5 μm 내지 약 200 μm (전형적으로 약 35 내지 약 140 μm , 바람직하게는 약 35 내지 90 μm , 그리고 가장 바람직하게는 약 38 내지 약 75 μm)이다. 20 내지 180 마이크로미터 범위 밖에 속하는 소수 (미소구체의 총수를 기준으로 0 내지 5 중량%)의 더 큰 미소구체 및 더 작은 미소구체가 용인될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 미소구체의 멀티모달 크기 분포가 유용하다.
- [0043] 일부 실시 형태에서는, 미소구체들의 혼합물의 "평균 직경"을 계산하기 위하여, 표준 체들의 스택(stack)을 통해, 예를 들어 100 g 샘플과 같은 주어진 중량의 입자들을 체질할 것이다. 최상위 체는 최대 등급의 구멍을 가질 것이며, 최하위 체는 최소 등급의 구멍을 가질 것이다. 본 발명의 목적을 위하여, 평균 단면 직경은 하기의 체들의 스택을 사용함으로써 효과적으로 측정될 수 있다.

미국 제 지정 번호

공칭 구멍 (마이크로미터)

80 180

100 150

120 125

140 106

170 90

200 75

230 63

270 53

325 45

400 38

500 25

635 20

[0044]

[0045]

대안적으로, 평균 직경은 입자의 크기 결정을 위한 임의의 통상적으로 알려진 현미경 방법을 사용하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 광학 현미경법 또는 주사 전자 현미경법 등이 임의의 이미지 분석 소프트웨어와 조합하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 소프트웨어는 프리웨어(free ware)로서 미국 메릴랜드주 베데스다 소재의 엔아이 에이치(NIH)로부터 상표명 "이미지 J"(IMAGE J)로 구매가능하다.

[0046]

접착 촉진제

[0047]

일부 실시 형태에서, 미소구체는, 특히 내습성과 관련하여, 순응성 물품에 대한 그의 접착력을 최대화하기 위하여, 실란 커플링제, 티타네이트, 유기-크롬 착물 등 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들과 같은 접착 촉진제로 처리된다.

[0048]

그러한 접착 촉진제의 처리 수준은 미소구체 백만 중량부당 접착 촉진제 대략 50 내지 1200 중량부이다. 더 작은 직경을 갖는 미소구체는 전형적으로 그의 더 높은 표면적으로 인해 더 높은 수준으로 처리될 것이다. 처리는 전형적으로, 접착 촉진제의 희석된 용액, 예컨대 (예를 들어, 에틸 또는 아이소프로필 알코올과 같은) 알코올 용액을 미소구체에 분무 건조시키거나 미소구체와 습식 혼합한 후, 미소구체들이 함께 달라붙는 것을 방지하도록 텀블러 또는 오거-공급형 건조기(auger-fed dryer) 내에서 건조함으로써 달성된다. 당업자는 접착 촉진제로 미소구체를 최상으로 처리하는 방법을 결정할 수 있을 것이다.

[0049]

순응성 물품

[0050]

이제 도 1을 참조하면, 일부 실시 형태에서, 본 발명은 순응성 물품(20)을 갖는 물품(10)을 제공한다. 일부 실

시 형태에서, 순응성 물품(20)은 중합체 층(40)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 순응성 물품(20)은 중합체 층(40)의 주 표면들 중 하나를 따라 배치된 제1 층(30)을 포함한다.

- [0051] 일부 실시 형태에서, 제1 층(30)은 중합체 층(40)과 복수의 미소구체(60) 사이에 배치된다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 복수의 미소구체(60)는 제1 층(30)의 제1 주 표면에 부분적으로 매설되고 접촉될 수 있다. 이 제 2를 참조하면, 일부 실시 형태에서, 복수의 미소구체(120)가 중합체 층(110)의 제1 주 표면에 부분적으로 매설되고 접촉된 물품(100)이 제공된다.
- [0052] 일부 실시 형태에서, 제1 층(30)과 중합체 층(40) 사이에 배치된 적어도 하나의 선택적인 추가 층이 있을 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 선택적인 추가 층은 중합체 층, 접착제 층 또는 둘 모두일 수 있다. 이러한 추가 층은, 예를 들어, 복수의 미소구체가 부분적으로 매설되고 접촉되는 제1 주 표면의 반대 측에 있는 제1 층의 주 표면을 따라 배치될 수 있다. 하나 초과와 선택적인 추가 층이 사용되는 경우, 이들은, 예를 들어 중합체 층이, 복수의 미소구체가 부분적으로 매설되고 접촉되는 제1 주 표면의 반대측에 있는 제1 층의 주 표면을 따라 배치되고, 접착제 층이 중합체 층과 중합체 층 사이에 배치되는 바와 같이, 다양한 구성으로 배치될 수 있다.
- [0053] 중합체 층
- [0054] 중합체 층은 전형적으로 유기 중합체 재료이다. 이는 투명 미소구체 그 자체에 대해 또는 처리된 미소구체에 대해 우수한 접착력을 나타내어야 한다. 중합체 층을 미소구체의 표면 상에 배치하기 위한 공정 범위 내에서 양립가능하기만 하다면, 미소구체를 위한 접착 촉진제가 중합체 층 그 자체에 직접 첨가될 수 있음이 또한 가능하다. 중합체 층은, 한쪽은 열가소성 이형 층 내에 그리고 다른 쪽은 중합체 층 내에 매설된 미소구체로부터 전사 캐리어를 제거할 수 있도록, 전사 캐리어의 열가소성 이형 층으로부터의 충분한 이형력을 갖는 것이 중요하다.
- [0055] 중합체 층에 유용한 재료는 하기의 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다: 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄 우레아, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, ABS, 폴리올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 중합체 및 공중합체, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 불소 함유 중합체 및 공중합체, 실리콘, 실리콘 함유 공중합체, 네오프렌과 같은 열가소성 탄성중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 공중합체, 및 이들의 조합. 일부 실시 형태에서, 중합체 매트릭스가 중합체 층에 사용될 수 있다. 예를 들어, 중합체 매트릭스 복합재에는 수지 중 나노입자, 수지 중 섬유 등이 포함된다. 결합에는 재료들의 임의의 조합, 예컨대 상호침입 네트워크(interpenetrating network), 이중 경화 시스템(dual cure system) 등이 포함될 수 있다.
- [0056] 일부 실시 형태에서, 본 개시된 물품은, 가교결합되지 않거나 매우 약하게 가교결합된 중합체 층을 갖는다. 약하게 가교결합된 재료는, 성형 공정, 예컨대 열성형에서 변형된 후에 더 적은 탄성 회복 에너지를 갖는 물품을 생성하는 것이 바람직할 경우, 고도로 가교결합된 재료에 비하여 유용할 수 있다. 또한, 약하게 가교결합된 재료는 고도로 가교결합된 재료와 비교하여 파괴 전에 더 큰 정도의 연신을 수용하는 경향이 있다. 일부 실시 형태에서, 가교결합되지 않은 재료는 파괴 없이 매우 높은 정도의 연신을 제공하는 것이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, 약하게 가교결합된 재료는 가교결합되지 않은 재료에 비해 더 우수한 내화학성, 및 시간 경과에 따른 크리프 및 다른 치수 불안정성에 대한 저항성을 제공하므로 유용하다.
- [0057] 가교결합 밀도는 가교결합점당 평균 분자량과 반비례 관계에 있다. 가교결합점당 평균 분자량은 미국 특허 제 6,040,044호에 개시된 것과 동일한 일반적인 개념을 사용하여 계산할 수 있다. 방정식은 하기와 같다:
- [0058] 가교결합점당 평균 분자량 = 총 중량 / 가교결합점의 수
- [0059] 우선 각각의 성분에 대한 (몰수)*(분자량)의 곱을 계산하고 이어서 제형 중 각각의 성분에 대한 곱을 합계하여 총 중량을 계산하였다. 이는 또한 하기와 같이 나타낼 수 있다:
- [0060] 시그마 (포함된 각각의 성분의 몰수 × 각각의 성분의 분자량)
- [0061] 가교결합점의 수는 가교결합점의 밀도를 재료의 부피와 곱한 것으로서 계산할 수 있다. 가교결합점의 밀도는 문헌[*Macromolecules*, Vol. 9, No. 2, pages 206-211 (1976)]에 기재된 방법을 사용하여 계산할 수 있다. 한 경우는, 일부 분자가 분자당 2개 초과와 작용기를 갖는 타입 A의 임의의 작용기 및 모든 분자가 분자당 2개의 작용기를 갖는 타입 B의 작용기와의 단계-성장 공중합을 수반한다. 이러한 경우에, $[X_m]$ 로 표기되는, m개의 사슬을 연결하는 가교결합점의 밀도는 하기 방정식으로 계산할 수 있다:

$$[X_m] = \sum_{f_i=m}^{f_k} [A_{f_i}]_0 P(X_{m,f_i})$$

[0062]

[0063]

상기 방정식은, 상기 참고문헌[Macromolecules]에서의 방정식 49이다. 이 방정식에서, f_i 는 공단량체의 작용도(degree of functionality)이고, f_k 는 계에서의 최고 작용도이고, m 은 3 내지 f_k 의 범위이고, $[A_{f_i}]_0$ 는 작용도 f_i 를 갖는 공단량체의 초기 농도이고, $P(X_{m,f_i})$ 는 작용도 f_i 의 단량체가 정확히 m 개의 사슬에 대한 가교결합점으로서의 역할을 할 확률이다. 총 가교결합 밀도, $[X]$ 는 m 은 3으로부터 f_k 까지의 모든 $[X_m]$ 의 합계이다. 확률 $P(X_{m,f_i})$ 는 하기 방정식에 의해 계산할 수 있다:

$$P(X_{m,f_i}) = \binom{f_i}{m} P(F_{Aout})^{f_i-m} [1 - P(F_{Aout})]^m$$

[0064]

[0065]

상기 방정식은, 상기 참고문헌[Macromolecules]에서의 방정식 45이며, 여기서 $P(F_{Aout})$ 은 임의의 작용기가 무한 중합체 네트워크에 부착된 상보적 화학기에 화학 결합하지 않을 확률이다. 이러한 확률은 하기 방정식을 수치적으로 풀어 나타낼 수 있다:

$$rp^2 \sum_i a_{f_i} P(F_{Aout})^{f_i-1} - P(F_{Aout}) - rp^2 + 1 = 0$$

[0066]

[0067]

상기 방정식은, 상기 참고문헌[Macromolecules]에서의 방정식 22이다. 이 방정식에서, p 는 타입 A의 화학 작용기의 반응 변환율이고, r 은 작용기 B에 대한 작용기 A의 몰비이고, a_f 는 작용도 f 를 갖는 분자 상의 작용기의 몰 분율이다.

[0068]

다른 유형의 화학계에서 가교결합점의 수를 계산하는 데 사용될 수 있는 유사한 방정식이 상기 참고문헌[Macromolecules]에 교시되어 있다. 이러한 다른 유형의 화학계에는 2가지 별개의 유형의 작용기에 대해 2 초과 작용도를 갖는 성분을 수반하는 사슬 부가 중합 또는 단계-성장 공중합이 포함된다.

[0069]

이러한 계산은, 계산된 예상 가교결합 밀도와 비교하여 실제 가교결합 밀도를 낮출 수 있는, 오염물로서 반응 내로 도입되는 수분을 고려하지 않음에 주의하여야 한다. 오염물 수분을 고려하여, 하이드록실 또는 아민 작용기의 몰수에 비해 다소 과도한 몰의 아이소시아네이트 작용기를 부가할 수 있다. 또한, 이들 방정식은 하이드록실 또는 아민 작용기의 몰수에 비해 과도한 몰의 아이소시아네이트 작용기가 부가될 때 일어날 수 있는 수분 경화를 고려하지 않으며, 이러한 수분 경화는 예상 가교결합 밀도와 비교하여 실제 가교결합 밀도를 증가시킬 수 있다.

[0070]

일부 실시 형태에서, 중합체 층은 낮은 가교결합 밀도를 갖는 수지를 포함한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 가교결합점당 분자량이 약 2,800 g/mol 초과인 약하게 가교결합된 재료를 포함하는 수지가 본 발명에 유용하다.

[0071]

일부 실시 형태에서, 본 발명은, 폴리우레탄 분산물, 용매로부터 코팅된 2K 우레탄, 100% 고형물 2K 우레탄 및 2층 우레탄을 포함하는 중합체 시스템을 제공한다. 중합체 층은, 예를 들어, 고온 용융 또는 압출과 같은 것을 통해 용액, 수성 분산물, 또는 100% 고형물 코팅으로부터 형성될 수 있다. 중합체 층은 투명하거나, 반투명하거나, 또는 불투명할 수 있다. 이는 유색이거나 무색일 수 있다. 중합체 층은, 예를 들어, 투명하고 무색일 수 있거나, 또는 불투명, 투명, 또는 반투명 염료 및/또는 안료로 착색될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어 금속 플레이트 안료와 같은 특수 안료를 포함하는 것이 유용할 수 있다.

[0072]

전형적으로 중합체 층은 투명 미소구체가 전사 캐리어의 이형 층 내에 부분적으로 매설된 후에 전사 캐리어 상에 형성된다. 전형적으로 중합체 층은 부분적으로 매설된 투명 미소구체 위에 직접 코팅 공정에 의해 코팅되지만, 또한 먼저 별개의 기재 상에 순응성 물품을 형성하고 그 후에 기재로부터 중합체 층을 전사하여 투명 미소구체를 덮음으로써, 또는 별개의 캐리어로부터 열 라미네이션을 통해 투명 미소구체 위에 제공될 수 있다.

[0073]

일부 실시 형태에서, 중합체 층은 복수의 연결 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 갖는 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함한다. 연결 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 또는 이들의 조합을 포함

할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리(알콕시) 폴리올에는 가교결합제가 없다. 일부 실시 형태에서, 폴리카르보네이트 폴리올은 카르보네이트 기 "-O-C(=O)-O-" 및 하이드록실 작용기를 함유한다. 본 발명에 적합한 폴리카르보네이트 폴리올에는 쿠라레이(Kuraray)로부터 구매가능한 것들이 포함되는데, 여기서는 카르보네이트 기, 1,6 헥산다이올, 및 3-메틸 1,5 펜탄다이올이 폴리카르보네이트 다이올을 구성한다. 3-메틸 1,5 펜탄 다이올은, 폴리카르보네이트 다이올과 아이소시아네이트를 중합하여 폴리카르보네이트 폴리우레탄을 제조함에 있어서, 사슬 연장제로서 또한 유용하다. 폴리카르보네이트 다이올이 3-메틸 1,5 펜탄 다이올을 포함하는 경우에, 3-메틸 1,5 펜탄 다이올의 사용은 혼화성 제형을 제공할 수 있다.

[0074] 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 10,000 g/mol 미만이다. 일부 실시 형태에서, 경질 세그먼트는 분자량이 600 g/mol 미만인 다이올로부터 유래된다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 이상이다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 6,000 g/mol이다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 3,000 g/mol이다. 일부 실시 형태에서, 순응성 물품은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이고, 평균 직경이 약 30 내지 200 마이크로미터인 미소구체를 포함한다.

[0075] 일부 실시 형태에서, 지방족 폴리우레탄 중합체는 50 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연질 세그먼트를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 지방족 폴리우레탄 중합체 내의 경질 및 연질 세그먼트의 총량은 중합체의 90 중량% 이상이다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 제2 추가 층이 폴리우레탄 층과 중합체 층 사이에 배치된다.

[0077] 제1 층

[0078] 제1 층은 원하는 응용에 따라 다양한 재료로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 제1 층은 본 개시된 내마멸성 물품이 열성형성, 내열특성, 내용매성, 또는 이들의 조합이도록 선택될 수 있다.

[0079] 제1 층은 전형적으로 불소-함유 유기 중합체 재료이다. 일부 실시 형태에서, 투명 미소구체는 제1 층의 제1 주 표면 내에 부분적으로 매설되고 거기에 접착된다. 제1 층은 투명 미소구체 그 자체에 대해 또는 처리된 미소구체에 대해 우수한 접착력을 나타내어야 한다. 제1 층을 미소구체의 표면 상에 배치하기 위한 공정 범위 내에서 양립가능하기만 하다면, 미소구체를 위한 접착 촉진제가 제1 층 그 자체에 직접 첨가될 수 있음이 또한 가능하다. 제1 층은, 한쪽은 열가소성 이형 층 내에 그리고 다른 쪽은 제1 층 내에 매설된 미소구체로부터 전사 캐리어를 제거할 수 있도록, 전사 캐리어의 열가소성 이형 층으로부터의 충분한 이형력을 갖는 것이 중요하다. 본 발명의 내열특성 물품에서, 노출된 비드 표면은 제1 층에 의해 덮이지 않는다.

[0080] 본 발명의 제1 층은, 생성된 물품이 승온 및 상승된 습도에서 옐로우 머스타드에 대해 내열특성을 나타내도록 선택된다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 그러한 제1 층을 사용하여 제조되는 물품은, b*의 변화가 70 미만, 바람직하게는 50 미만, 그리고 가장 바람직하게는 20 미만인 것으로 측정된 바와 같이, 승온 및 상승된 습도에서 옐로우 머스타드에 대해 내열특성을 나타낸다.

[0081] 의외로, 제1 층의 불소-함유 중합체는 원하는 내열특성 특성을 나타내기 위하여 적어도 하나의 부분 플루오르화 또는 비-플루오르화 단량체로부터 부분적으로 유래되는 것으로 밝혀졌다. 부분 플루오르화 성분의 일례는 비닐리덴 플루오라이드이다. 예기치 않게도, 원하는 내열특성 특성은 최저 표면 에너지를 갖는 재료와 반드시 부합하는 것은 아닌 것으로 밝혀졌다.

[0082] 또한 예기치 않게도, 그러한 내열특성 특성은 제1 층의 불소-함유 중합체 내의 불소 원자의 양 및 위치와 관련된 것으로 밝혀졌다. 이는 포함된 단량체들의 중량비뿐만 아니라 각각의 단량체의 중합성 사슬 길이를 따른 그 중량 기준의 불소 함량 둘 모두를 고려함으로써 계산될 수 있는데, 이때 불소 함량에는, 중합성 사슬로부터 1회 제거된 원자들 상에 존재하는 불소 원자가 포함된다. 일례로서, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 비닐리덴 플루오라이드의 10:40:50 중량비의 공중합체는 골격 불소 함량이 67.7%일 것이다. 이는 하기와 같이 계산하였다.

[0083] 테트라플루오로에틸렌: C2F2, 분자량 100.01, 단량체성 불소 함량 76.0%, 중량비 10%;

[0084] 헥사플루오로프로필렌: C3F6, 분자량 150.02, 단량체성 불소 함량 76.0%, 중량비 40%;

[0085] 비닐리덴 플루오라이드: C2H2F2, 분자량 64.03, 단량체성 불소 함량 59.3%, 중량비 50%.

[0086] $(0.1 \times 0.76) + (0.4 \times 0.76) + (0.5 \times 0.593) \times 100 = 67.7\%$.

- [0087] 이러한 계산은 헥사플루오로프로필렌의 트라이플루오로메틸 기 상의 불소 원자를 포함함에 유의하는데, 그것은 헥사플루오로프로필렌 단량체의 중합성 사슬로부터 제거된 단 하나의 원자이기 때문이다.
- [0088] 본 발명의 일부 실시 형태에서, 불소-함유 중합체의 중합체 골격을 따른 불소 함량은 약 27 중량% 내지 약 72 중량%이다.
- [0089] 원하는 불소 함량을 갖는 불소-함유 재료들이 있을지라도, 이들은 승온 및 상승된 습도에서 고열특성 물질, 예컨대 엘로우 머스타드에 대해 원하는 수준의 내열특성을 나타낼 수 없다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 불소 원자가 펜던트 측쇄 또는 말단 기에 유일하게 또는 주로 존재하는 재료들은 본 발명의 물품의 원하는 내열특성 특성을 나타내지 않는 것으로 여겨진다. 불소 원자가 펜던트 측쇄 또는 말단 기에 유일하게 또는 주로 존재하는 재료들은 실온 및 실내 습도에서는 엘로우 머스타드에 대해 적절한 내열특성을 제공할 수 있지만, 이들은 승온 및 상승된 습도에서는 그렇게 하지 못하는 것으로 확인되었다.
- [0090] 제1 층의 불소-함유 중합체는 바람직하게는 용매로부터 또는 수성 분산물로부터 코팅가능하다. 용매 코팅 또는 수성 분산물의 사용은 더 낮은 가공 온도와 같은 이점을 제공하며, 이는 다시 전사 캐리어에서의 폴리에틸렌과 같은 재료의 사용을 가능하게 한다. 더 낮은 가공 온도는 또한 일반적으로 최종 물품에서 감소된 열 응력을 가져온다. 게다가, 소정의 더 높은 비점 용매의 사용은 건조 및 경화된 제1 층 내에 포획된 공기의 양이 감소된 물품을 유리하게 제공할 수 있다.
- [0091] 용매 또는 수성 분산물로부터 코팅가능한 것에 더하여, 제1 층의 불소-함유 재료는 바람직하게는 건조 시에 연속 필름을 형성한다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 필름 연속성 - 즉, 핀홀 및 다른 불연속부가 없음 - 은 엘로우 머스타드, 혈액, 와인 등과 같은 고열특성 물질에 대한 본 발명의 물품의 저항성에 기여하는 것으로 여겨진다. 또한, 그러한 필름 연속성은 향상된 기계적 특성뿐만 아니라 전사 캐리어로부터 제1 층으로의 개선된 비드 전사에도 기여하는 것으로 여겨진다.
- [0092] 또한 의외로, 본 발명의 일부 실시 형태의 경우, 선택적인 보강 층을 제공하기 전에 표면 처리를 사용해야 할 필요가 없는 것으로 확인되었다. 전형적으로, 플루오로중합체는 그것을 다른 재료에 접합하기 전에 표면 처리된다. 그러한 처리에는 플라즈마, 코로나, 및 화학적 에칭, 예를 들어 나트륨 에칭이 포함된다.
- [0093] 제1 층에 유용한 재료에는, 하기 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이로 한정되지 않는 불소-함유 중합체가 포함된다: 플루오로올레핀 및 플루오로우레탄. 플루오로올레핀에는 탄성중합체성 플루오로올레핀 중합체, 열가소성 플루오로올레핀 중합체, 다작용성 아크릴레이트 또는 다작용성 아민과 가교결합된 탄성중합체성 플루오로올레핀 중합체, 및 다작용성 아민과 가교결합된 열가소성 플루오로올레핀 중합체가 포함된다. 플루오로우레탄에는 가교결합된 플루오르화 폴리우레탄이 포함된다. 이들 재료가 서로 혼화성인 한, 그들의 임의의 조합이 또한 사용될 수 있다.
- [0094] 유용한 탄성중합체성 플루오로올레핀 중합체의 예에는 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "쓰리엠 다이네온 퍼옥사이드 큐어 플루오로엘라스토머 FPO 3740" (3M DYNEON PEROXIDE CURE FLUOROELASTOMER FPO 3740)으로 입수가능한 것과 같은, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 비닐리덴 플루오라이드의 브롬-함유 공중합체; 및 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "쓰리엠 다이네온 플루오로엘라스토머 E-20575"로 실험 또는 개발 중인 제품으로서 입수된 것과 같은 초저점도 플루오로중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 유용한 열가소성 플루오로올레핀 중합체의 예에는 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "쓰리엠 다이내마르 폴리머 프로세싱 애디티브 FX 5912" (3M DYNAMAR POLYMER PROCESSING ADDITIVE FX 5912)로 입수가능한 것과 같은, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 유용한 공가교결합된 플루오로중합체의 예에는 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 유에스케이, 엘엘씨(Sartomer USA, LLC)로부터 상표명 사토머 SR 344로 입수가능한, 다작용성 아크릴레이트, 예컨대 펜타에리트릴 트라이아크릴레이트와 공반응된 탄성중합체성 플루오로올레핀이 포함되지만 이로 한정되지 않으며, 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 유에스케이, 엘엘씨로부터 상표명 사토머 SR 351H로 입수가능한 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트가 또한 사용될 수 있다. 아민과 가교결합된 유용한 플루오로중합체의 예에는, 미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 헌츠만 코퍼레이션(Huntsman Corporation)으로부터 상표명 제파민(JEFFAMINE) T403으로 입수가능한 것과 같은 다작용성 1차 아민, 및 미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 서모 피셔 사이언티픽(Thermo Fisher Scientific)의 자회사인 아크로스 오가닉스(ACROS Organics)로부터 코드 번호 32034100으로 입수된 것과 같은 폴리에테리민과 반응된 열가소성 플루오로올레핀이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 플루오로우레탄의 유용한 비제한적인 예는, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼즈 사이언스 엘엘씨(Bayer

Materials Science LLC)로부터 상표명 데스모두르(DESMODUR) N3300A로 입수가 가능한 것과 같은 다작용성 지방족 아이소시아네이트 수지계 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HDI)와 미국 뉴욕주 오렌지버그 소재의 다이킨 아메리카(Daikin America)로부터 상표명 제플(ZEFFLE) GK 570으로 입수가 가능한 것과 같은 플루오르화 폴리하이드록시-함유 중합체의 반응으로부터 유래된 것이다.

- [0095] 예를 들어, 중국 특허 제101314684호 및 중국 특허 제101319113호는 35 내지 40%의 불소 함량을 갖는 것으로서 제플 GK 570을 개시한다. 예를 들어, 일본 특허 제2010182862호는 35%의 불소 함량을 갖는 것으로서 제플 GK 570을 개시한다. 전술한 문헌들은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다.
- [0096] 본 개시된 물품이 내열특성 및 열성형성하기 위해서, 제1 층은 가교결합되지 않거나 또는 매우 약하게 가교결합되는 것이 바람직하다. 약하게 가교결합된 재료는 성형 공정에서 변형된 후의 탄성 회복 에너지가 더 적기 때문에 고도로 가교결합된 재료에 비해 바람직하다. 또한, 약하게 가교결합된 재료는 고도로 가교결합된 재료와 비교하여 파괴 전에 더 큰 정도의 연신을 수용하는 경향이 있다. 일부 실시 형태에서, 가교결합되지 않은 재료는 파괴 없이 매우 높은 정도의 연신을 제공하는 것이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, 약하게 가교결합된 재료는 가교결합되지 않은 재료에 비해 더 우수한 내화학성, 및 시간 경과에 따른 크리프뿐만 아니라 다른 치수 불안정성에 대한 저항성도 제공하므로 바람직하다.
- [0097] 제1 층은 투명하거나, 반투명하거나, 또는 불투명할 수 있다. 제1 층은, 예를 들어, 투명하고 무색일 수 있거나, 또는 불투명, 투명, 또는 반투명 염료 및/또는 안료로 착색될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어 금속 플레이크 안료와 같은 특수 안료를 포함하는 것이 유용할 수 있다.
- [0098] 전형적으로 제1 층은 투명 미소구체가 전사 캐리어의 이형 층 내에 부분적으로 매설된 후에 전사 캐리어 상에 형성된다. 전형적으로 제1 층은 부분적으로 매설된 투명 미소구체 위에 직접 코팅 공정에 의해 코팅되지만, 또한 먼저 별개의 기재 상에 제1 층을 형성하고 그 후에 기재로부터 제1 층을 전사하여 투명 미소구체를 덮음으로써, 또는 별개의 캐리어로부터 열 라미네이션을 통해 투명 미소구체 위에 제공될 수 있다.
- [0099] 본 개시된 전사 및 미소구체 코팅된 물품에서, 복수의 투명 미소구체는 전형적으로 제1 층의 제1 주 표면 상에 배치되어 충분한 연필 경도 및 마멸 특성을 제공한다.
- [0100] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 본 발명의 내열특성 물품 내의 미소구체들 사이의 또는 아래의 영역들에 파단이 없도록 연속적이다. 다른 실시 형태에서, 제1 층은 미소구체들 사이의 영역들에서 연속적이지만, 그것은 본 발명의 내열특성 물품 내의 미소구체 아래에는 존재하지 않을 수 있다. 후자의 실시 형태에서는, 미소구체 그 자체가, 제1 층이 부재하는 경우의 원하는 내열특성 특성을 제공하고 있다.
- [0101] 일부 실시 형태에서, 제1 층에 유용한 재료는 하기의 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다: 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄 우레아, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, ABS, 폴리올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 중합체 및 공중합체, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 불소 함유 중합체 및 공중합체, 실리콘, 실리콘 함유 공중합체, 네오프렌과 같은 열가소성 탄성중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 공중합체, 및 이들의 조합. 일부 실시 형태에서, 중합체 매트릭스 복합체가 중합체 층에 사용될 수 있다. 예를 들어, 중합체 매트릭스 복합체는 수지 중 나노입자, 수지 중 섬유 등을 포함할 수 있다. 결합에는 재료들의 임의의 조합, 예컨대 상호침입 네트워크, 이중 경화 시스템 등이 포함될 수 있다.
- [0102] 기재 층
- [0103] 본 명세서에 개시된 미소구체 코팅된 물품 및 전사 물품은 선택적으로 하나 이상의 기재 층(들)을 포함할 수 있다. 적합한 기재 층의 예에는 천 (합성 천, 비합성 천, 직포 및 부직포, 예컨대 나일론, 폴리에스테르 등을 포함함), 중합체 코팅된 천, 예컨대 비닐 코팅된 천, 폴리우레탄 코팅된 천 등; 가죽; 금속; 페인트 코팅된 금속; 종이; 중합체 필름 또는 시트, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 아크릴, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 탄성중합체, 예컨대 천연 및 합성 고무 등; 및, 예를 들어 폴리우레탄 폼, 폴리에틸렌 폼, 발포 고무 등을 포함한 개방-셀 폼 및 폐쇄된 셀 폼 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 기재는, 예를 들어 의류 또는 신발류; 자동차, 선박, 또는 기타 차량의 시트 커버; 자동차, 선박, 또는 기타 차량의 차체; 정형외과 장치; 전자 디바이스 (예를 들어, 가요성 전자기기 및 가요성 디스플레이를 포함함), 핸드 헬드 디바이스, 가전 제품; 스포츠 용품 등의 형태일 수 있다.
- [0104] 본 명세서에 개시된 전사 물품 및 미소구체 코팅된 물품에서, 전형적으로 복수의 투명 미소구체는 일부 실시 형태에서 연속 층으로서 제공되거나 또는 일부 실시 형태에서 불연속 층으로서 제공된다. 순응성 물품은 일부 실

시 형태에서는 연속적이거나 또는 일부 실시 형태에서는 불연속적이다. 기재 접착제는, 존재하는 경우, 일부 실시 형태에서는 연속적일 수 있거나 또는 일부 실시 형태에서는 불연속적일 수 있다. 전형적으로, 기재 층은, 존재하는 경우 연속적이지만, 이는 불연속적일 수도 있다. 본 명세서에 개시된 미소구체 코팅된 물품에서, 모든 층은 선택적으로 연속적이거나 또는 불연속적일 수 있다.

[0105] 일부 실시 형태에서, 물품이 기재 층에 접합되는 경우에, 본 개시된 물품은 물품의 변형 또는 거기에서의 다른 결함 없이 다양한 기재에 열적으로 접합될 수 있다.

[0106] 그래픽 층 선택사항

[0107] 본 개시된 순응성 물품은 선택적으로 또한 원하는 기재를 위한 접착제로서 작용하는 기능을 수행할 수 있고/있거나, 또한 그래픽 기능을 갖도록 안료(들)를 추가로 포함할 수 있다.

[0108] 순응성 물품은, 기재 접착제로서 또한 기능하도록 선택되는 경우, 예를 들어, 이미지의 형태로 착색되고 제공될 수 있는데, 이는, 예를 들어 별개의 기재에 대한 전사를 위한 그래픽 형태로 접착제를 스크린 인쇄함으로써 이루어진다. 그러나, 일부 경우에 순응성 물품은 바람직하게는 무색이고 투명해서, 기재, 그 아래에 놓인 별개의 그래픽 층 (불연속적인 착색된 중합체 층), 또는 그래픽 이미지 형태로 선택적으로 착색되고 선택적으로 인쇄된 별개의 기재 접착제 (불연속 층)로부터의 색의 투과를 가능하게 할 수 있다.

[0109] 전형적으로, 그래픽 이미지가 요구되는 경우, 이는 적어도 하나의 착색된 중합체 층에 의해 복수의 투명 미소구체의 반대편에 있는 순응성 물품의 표면 상에 별개로 제공된다. 선택적인 착색된 중합체 층은, 예를 들어 잉크를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 잉크의 예에는 착색된 비닐 중합체 및 비닐 공중합체, 아크릴 및 메타크릴 공중합체, 우레탄 중합체 및 공중합체, 에틸렌과 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 금속 염의 공중합체, 및 이들의 블렌드 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 착색된 중합체 층 - 이는 잉크일 수 있음 - 은 스크린 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄, 리소그래피, 전사 전자사진술 (transfer electrophotography), 전사 포일, 및 직접 또는 전사 제로그래피(xerography)를 포함하지만 이로 한정되지 않는 다양한 방법을 통해 인쇄될 수 있다. 착색된 중합체 층은 투명하거나, 불투명하거나, 또는 반투명할 수 있다.

[0110] 착색된 중합체 층(들)은 다수의 절차에 의해 본 발명의 물품 내에 포함될 수 있다. 예를 들어, 전사 캐리어는 그의 이형 층 내에 매설된 투명 미소구체의 층을 가질 수 있으며, 그 후에 이형 층의 미소구체 매설된 표면은 순응성 물품의 투명 층으로 코팅된다. 이러한 미소구체 및 접착제 코팅된 전사 캐리어는, 예를 들어 연속적인 착색된 가소화 비닐 층을 순응성 물품 위에 코팅하고 직포 또는 부직포를 그 위에 습식 라미네이팅함으로써 캐스팅 라이너(casting liner)로서 기능할 수 있다.

[0111] 다른 방법은, 연속적인 착색된 가소화 비닐 층을 캐스팅하기 전에 순응성 물품 상에 그래픽 층 (예를 들어, 불연속적인 착색된 중합체 층)을 제공하여, 예를 들어 가족의 이미지에 가깝게 하는 것을 포함한다.

[0112] 선택적인 접착제 층(들)

[0113] 본 개시된 물품 및 전사 물품은 각각 선택적으로 하나 이상의 접착제 층을 추가로 포함할 수 있다. 순응성 물품 또는 순응성 물품에 선택적으로 접합되는 재료의 층(들)을 기재에 접합하기 위한 수단을 제공하기 위하여, 예를 들어 기재 접착제 층이 선택적으로 물품 내에 포함될 수 있다. 이러한 선택적인 접착제 층(들)은, 예를 들어, 순응성 물품이 또한 원하는 기재를 위한 접착제로서 기능할 수 없을 때, 선택적으로 존재할 수 있다. 기재 접착제 층(뿐만 아니라 임의의 다른 선택적인 접착제 층)은 순응성 물품에 사용되는 것과 동일한 일반적 유형의 중합체 재료를 포함할 수 있으며, 동일한 일반적 절차에 따라 적용될 수 있다. 그러나, 사용되는 각각의 접착제 층은 원하는 층들을 함께 접착시키도록 선택되어야 한다. 예를 들어, 기재 접착제 층은 의도된 기재에 뿐만 아니라 그것이 접합되는 다른 층에도 접착할 수 있도록 선택되어야 한다.

[0114] 보강 층(들)

[0115] 예를 들어 복수의 투명 미소구체의 층으로부터 전사 캐리어를 분리시키는 능력을 향상시키기 위해, 선택적인 층이 본 개시된 물품 및 전사 물품 내에 포함될 수 있다. 그러한 물품에서 보강 층으로서 기능할 수 있는 그러한 선택적인 층은 전형적으로 복수의 미소구체와 기재 접착제 층 사이에 위치될 것이다. 유용한 보강 층의 예에는, 예를 들어 추가적인 기재 층(들)이 포함될 것이다.

[0116] 미소구체 코팅되고 접착제 코팅된 전사 캐리어는 천 접착제, 예컨대 폴리에스테르, 또는 폴리아미드로 코팅되고, 이어서 직포 또는 수분 투과막에 라미네이팅되어, 예를 들어 의복을 위한 미끄러운 라이너(slippery

liner)로서 기능할 수 있다.

[0117] 엠보싱

[0118] 본 발명의 물품은 선택적으로 엠보싱될 수 있다. 엠보싱 절차는 전형적으로, 엠보싱 가능한 기재에 접합되고 전사 캐리어가 제거된 상태에 있는 물품에, 예를 들어 가열된 패턴화된 롤러 조립체 또는 가열된 패턴화된 압판 프레스에 의해 열 및 압력을 가하는 것을 포함할 것이다. 엠보싱된 물품의 경우, 순응성 물품은 엠보싱 작업 동안 용융되지 않는 것이 바람직한데, 이는 미소구체 매설 수준을 유지하면서 이와 동시에 균열 없이 변형될 만큼 충분히 가요성인 상태로 유지하기 위함이다. 다른 엠보싱 방법은 전사 물품을, 예를 들어 거친 천(coarse fabric)과 같은 불규칙한 기재에 열적으로 라미네이팅하는 것일 것인데, 이는 전사 캐리어가 제거된 후에, 전사 물품의 표면이 그 아래에 있는 불규칙한 층에 정합되도록 하는 방법이다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품 및 전사 물품을 가공할 때 열성형이 사용될 수 있다.

[0119] 일부 응용의 경우에, 비드 비표면적 커버리지를 얻는 것이 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 물품의 외부 표면의 약 40% 이상이 복수의 미소구체로 덮인다. 일부 실시 형태에서, 물품의 외부 표면의 약 60% 이상이 복수의 미소구체로 덮인다. 일부 실시 형태에서, 물품은, 제1 주 표면의 적어도 일부분이 복수의 미소구체로 덮여 있는데, 이때 커버리지는 제1 주 표면의 그러한 부분의 30% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 물품은, 제1 주 표면의 적어도 일부분이 복수의 미소구체로 덮여 있는데, 이때 커버리지는 제1 주 표면의 그러한 부분의 50% 이하이다. 일부 실시 형태에서, 필름의 한 영역에서 미소구체로 덮인 영역의 퍼센트는 하나의 커버리지 밀도, 예를 들어 약 71%일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 필름의 다른 영역에서 미소구체로 덮인 영역의 퍼센트는 동일하거나 상이한 커버리지 밀도, 예를 들어 47%일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 필름의 또 다른 영역에서 미소구체로 덮인 영역의 퍼센트는 동일하거나 상이한 커버리지 밀도, 예를 들어 44%일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품은 실질적으로 균일한 간격을 둔 복수의 미소구체를 포함한다.

[0120] 일부 실시 형태에서, 본 개시된 물품은, 예를 들어 제2 층과 같은 추가 층을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 가요성 재료이거나 이를 포함한다.

[0121] 일부 실시 형태에서, 물품은, 하기 실시예 부분에 포함된 내용매성 시험 방법에 사용되는 것과 같은 유기 용매에 저항성이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 0.35 이하, 바람직하게는 0.3 이하, 그리고 더 바람직하게는 0.25 이하의 마찰 계수를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 물품은 승온에서 기재에 가열 접합된다. 일부 실시 형태에서, 앞서 개시된 물품들 중 임의의 것은 내마멸성 시험에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 1.00 이하이며, 바람직하게는 내마멸성 시험에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 0.40 이하이며, 그리고 더 바람직하게는 내마멸성 시험에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 0.15 이하이다.

[0122] 본 발명의 예시적인 실시 형태들 및 예시적인 실시 형태들의 조합의 비제한적인 목록이 하기에 개시된다:

[0123] 실시 형태 1. 물품으로서, (a) 중합체 층 및 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 제1 층을 포함하는 순응성 물품; 및 (b) 중합체 층의 제1 주 표면을 따라 배치된 표면의 반대측에 있는 제1 층의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접착된 복수의 미소구체를 포함하며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하인, 물품.

[0124] 실시 형태 2. 실시 형태 1에 있어서, 제1 층은, 물품이, b*의 변화가 70 미만인 것으로 측정된 바와 같이, 승온 및 상승된 습도에서 옐로우 머스타드에 대해 내열특성을 나타내도록 선택되는, 물품.

[0125] 실시 형태 3. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 순응성 물품의 두께는 50 마이크로미터 초과인, 물품.

[0126] 실시 형태 4. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 제1 층은 선형 수지 및 낮은 가교결합 밀도를 갖는 수지 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.

[0127] 실시 형태 5. 제4항에 있어서, 선형 수지는 하기의 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품: 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄 우레아, 폴리폴리에스테르, 폴리카르보네이트, ABS, 폴리올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 중합체 및 공중합체, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 불소 함유 중합체 및 공중합체, 실리콘, 실리콘 함유 공중합체, 네오프렌과 같은 열가소성 탄성중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 공중합체, 및 이들의 조합.

[0128] 실시 형태 6. 실시 형태 4 또는 실시 형태 5에 있어서, 파괴 연신율(%)이 26% 초과인, 물품.

[0129] 실시 형태 7. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.

- [0130] 실시 형태 8. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 순응성 물품의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함하는, 물품.
- [0131] 실시 형태 9. 실시 형태 8에 있어서, 제2 층은 가요성 재료를 포함하는, 물품.
- [0132] 실시 형태 10. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 유기 용매에 저항성인, 물품.
- [0133] 실시 형태 11. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 0.3 이하의 마찰 계수를 나타내는, 물품.
- [0134] 실시 형태 12. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 승온에서 기체에 가열 접합되는, 물품.
- [0135] 실시 형태 13. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 중합체 층은 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하며, 지방족 폴리우레탄 중합체는 복수의 연결 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하며, 연결 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이들의 조합을 포함하고, 연결 세그먼트에는 본질적으로 가교결합제가 없는, 물품.
- [0136] 실시 형태 14. 실시 형태 13에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 10,000 g/mol 미만이고, 경질 세그먼트는 분자량이 600 g/mol 미만인 다이올로부터 유래되는, 물품.
- [0137] 실시 형태 15. 실시 형태 13 또는 실시 형태 14에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 이상인, 물품.
- [0138] 실시 형태 16. 실시 형태 13 내지 실시 형태 15 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 6,000 g/mol인, 물품.
- [0139] 실시 형태 17. 실시 형태 13 내지 실시 형태 16 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 3,000 g/mol인, 물품.
- [0140] 실시 형태 18. 실시 형태 13 내지 실시 형태 17 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 순응성 물품은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이고, 평균 직경이 약 30 내지 200 마이크로미터인 미소구체를 포함하는, 물품.
- [0141] 실시 형태 19. 실시 형태 13 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 지방족 폴리우레탄 중합체는 50 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연결 세그먼트를 함유하는, 물품.
- [0142] 실시 형태 20. 실시 형태 13 내지 실시 형태 19 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 지방족 폴리우레탄 중합체 내의 경질 및 연결 세그먼트의 총량은 중합체의 90 중량% 이상인, 물품.
- [0143] 실시 형태 21. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 제1 층과 중합체 층 사이에 배치된 적어도 하나의 추가 층을 추가로 포함하는, 물품.
- [0144] 실시 형태 22. 실시 형태 21에 있어서, 폴리우레탄 층과 중합체 층 사이에 배치된 제2 추가 층을 추가로 포함하는, 물품.
- [0145] 실시 형태 23. 물품으로서, 중합체 층을 포함하는 순응성 물품; 및 순응성 물품의 주 표면에 부분적으로 매설되고 접착된 복수의 미소구체를 가지며, 압축 모듈러스가 0.5 MPa 이하이고, 또한 장식 물품인, 물품.
- [0146] 실시 형태 24. 실시 형태 23은, 순응성 물품은 중합체 층과 복수의 미소구체 사이에 배치된 제1 층을 추가로 포함하는, 물품.
- [0147] 실시 형태 25. 실시 형태 24에 있어서, 제1 층은, 물품이, b*의 변화가 70 미만인 것으로 측정된 바와 같이, 승온 및 상승된 습도에서 옐로우 머스타드에 대해 내열특성을 나타내도록 선택되는, 물품.
- [0148] 실시 형태 26. 실시 형태 23 내지 실시 형태 25 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 순응성 물품의 두께는 50 마이크로미터 초과인, 물품.
- [0149] 실시 형태 27. 실시 형태 24에 있어서, 제1 층은 선형 수지 및 낮은 가교결합 밀도를 갖는 수지 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.
- [0150] 실시 형태 28. 실시 형태 27에 있어서, 선형 수지는 하기의 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품: 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄 우레아, 폴리폴리에스테르, 폴리카르보네이트, ABS, 폴리올레핀, 아

크릴산 및 메타크릴산 에스테르 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 중합체 및 공중합체, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 불소 함유 중합체 및 공중합체, 실리콘, 실리콘 함유 공중합체, 네오프렌과 같은 열가소성 탄성중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 공중합체, 및 이들의 조합.

- [0151] 실시 형태 29. 실시 형태 27 또는 실시 형태 28에 있어서, 파괴 연신율(%)이 26% 초과인, 물품.
- [0152] 실시 형태 30. 실시 형태 23 내지 실시 형태 29 중 어느 하나에 있어서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.
- [0153] 실시 형태 31. 실시 형태 23 내지 실시 형태 30 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 순응성 물품의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함하는, 물품.
- [0154] 실시 형태 32. 실시 형태 23 내지 실시 형태 31 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 제2 층은 가요성 재료를 포함하는, 물품.
- [0155] 실시 형태 33. 실시 형태 23 내지 실시 형태 32 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 유기 용매에 저항성인, 물품.
- [0156] 실시 형태 34. 실시 형태 23 내지 실시 형태 33 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 0.3 이하의 마찰 계수를 나타내는, 물품.
- [0157] 실시 형태 35. 실시 형태 23 내지 실시 형태 34 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 승온에서 기체에 가열 접합되는, 물품.
- [0158] 실시 형태 36. 실시 형태 23 내지 실시 형태 35 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 중합체 층은 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하며, 지방족 폴리우레탄 중합체는 복수의 연결 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하며, 연결 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이들의 조합을 포함하고, 연결 세그먼트에는 본질적으로 가교결합제가 없는, 물품.
- [0159] 실시 형태 37. 실시 형태 36에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 10,000 g/mol 미만이고, 경질 세그먼트는 분자량이 600 g/mol 미만인 다이올로부터 유래되는, 물품.
- [0160] 실시 형태 38. 실시 형태 36 또는 실시 형태 37에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 이상인, 물품.
- [0161] 실시 형태 39. 실시 형태 36 내지 실시 형태 38 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 6,000 g/mol인, 물품.
- [0162] 실시 형태 40. 실시 형태 36 내지 실시 형태 39 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 연결 세그먼트는 수평균 분자량이 500 g/mol 내지 3,000 g/mol인, 물품.
- [0163] 실시 형태 41. 실시 형태 36 내지 실시 형태 40 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 중합체 층은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이고, 평균 직경이 약 30 내지 200 마이크로미터인 미소구체를 포함하는, 물품.
- [0164] 실시 형태 42. 실시 형태 36 내지 실시 형태 41 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 폴리우레탄 중합체는 50 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연결 세그먼트를 함유하는, 물품.
- [0165] 실시 형태 43. 실시 형태 36 내지 실시 형태 42 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 폴리우레탄 중합체 내의 경질 및 연결 세그먼트의 총량은 중합체의 90 중량% 이상인, 물품.
- [0166] 실시 형태 44. 실시 형태 1 내지 실시 형태 22 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 내마멸성 시험에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 1.00 이하인, 물품.
- [0167] 실시 형태 45. 실시 형태 23 내지 실시 형태 43 중 어느 하나의 실시 형태에 있어서, 내마멸성 시험에 따른 85° 각도에서의 광택 변화가 1.00 이하인, 물품.
- [0168] 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 본 발명의 범주 및 사상을 벗어남이 없이 당업자에게 명백하게 될 것이다.
- [0169] 실시예

[0170] 재료

명칭	설명
FP1	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 쓰리엠 다이아마르 폴리머 프로세싱 애디티브 FX 5912 로 입수가 가능한, 용점이 110 내지 126°C 이고 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 비닐리덴 플루오라이드의 삼원공중합체를 기재로 한 자유-유동 과립형 플루오로일가소성 가공 보조제.
FP2	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 쓰리엠 다이아마르 폴리머 프로세싱 애디티브 FX 5911 로 입수가 가능한, 용점이 110 내지 126°C 이고 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 비닐리덴 플루오라이드의 삼원공중합체를 기재로 한 자유-유동 과립형 플루오로중합체 가공 보조제.
아민 1	미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 헌츠만 코포레이션(Huntsman Corporation)으로부터 상표명 제파민 T403 으로 입수가 가능한, 평균 분자량이 약 440 이고, 중 아민 함량이 6.1 내지 6.6 meq/g 이고, 지방족 폴리에테르 사슬의 말단에 있는 2 차 탄소 원자 상에 위치된 1 차 아민기를 갖는, 골격 내의 옥시프로필렌 반복 단위를 기재로 한 삼작용성 1 차 아민.
ICN 1	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨(Bayer MaterialScience LLC)로부터 상표명 테스모두르 W 로 입수가 가능한, 당량이 최대 132 이고 NCO 함량이 최소 31.8%이고 응고점이 25°C 인, 액체 지방족 다이아이스시아네이트, 다이사이클로헥실메탄 다이아이스시아네이트.
ICN 2	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨로부터 상표명 테스모두르 N3300A 로 입수가 가능한, 당량이 대략 193 이고, NCO 함량이 21.8%이고, 단량체성 HDI 함량이 최대 0.2%인, 헥사메틸렌 다이아이스시아네이트 (HDI)에 기반한 무용매 다작용성 지방족 아이소시아네이트 수지.
POH 1	미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈 스펙셜티 케미칼즈(King Industries Specialty Chemicals)로부터 상표명 K-플렉스(K-FLEX) 188 로 입수가 가능한, 하이드록실(hydroxyl number)가 230 이고 하이드록실 당량이 244 인 액체 지방족 폴리에스테르 폴리올.
POH 2	미국 캔자스주 위치타 소재의 인비스타(Invista)로부터 상표명 테라탄(TERATHANE) 650 으로 입수가 가능한, 분자량이 625 내지 675 이고, 하이드록실가가 166 내지 180 이고, 용점이 11 내지 19°C 인 왁스질 고체인, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜.
POH 3	미국 코네티컷주 미들버리 소재의 켐투라 코포레이션(Chemtura Corporation)으로부터 1,4-부탄다이올로 입수가 가능한, 분자량이 90 이고 비점이 23°C 인 액체 다이올.
FPOH 1	미국 뉴욕주 오렌지버그 소재의 다이킨 아메리카로부터 상표명 제품 GK 570 으로 입수가 가능한, 아이소시아네이트와의 반응에 적합한, 하이드록실가가 55 내지 65 mg KOH/g 수지인, 테트라플루오로에틸렌 단량체 및 비닐 단량체의 공중합체의 n-부틸 아세테이트 중 65% 고형분 용액, 이는 35 내지 40 중량%의 불소를 함유하는 것으로 여겨진다.
POH 4	미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 쿠라레이 아메리카(Kuraray America)로부터 MPD 로 입수가 가능한 3-메틸-1,5 펜탄다이올.
POH 5	미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 쿠라레이 아메리카로부터 쿠라레이 폴리올 C2090 으로 입수가 가능한, 분자량이 2000 이고 OH 가가 56 인 3-메틸-1,5 펜탄다이올 및 1,6 헥산다이올(9:1)을 기재로 한 액체 폴리카르보네이트 폴리올.

[0171]

T12	미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Incorporated)로부터 상표명 탭코(DABCO) T-12 로 입수가 가능한, 액체 촉매인 다이부틸주석 다이라우레이트(DBTDL).
CAT 1	미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Incorporated)로부터 상표명 폴리캣(POLYCAT) 8 로 입수가 가능한 폴리우레탄 촉매.
MEK	메틸 에틸 케톤
MIBK	메틸 아이소부틸 케톤
EtOAc	에틸 아세테이트
붕규산염 유리 미소구체	미국 미주리주 몰라 소재의 모 사이 인코포레이티드(Mo Sci Incorporated)로부터 입수한, 평균 크기가 38 내지 75 마이크로미터의 범위이고, 표준 베케이션 방법(standard Becke line method)에 의해 결정할 때 굴절률이 1.47 이고, 밀도가 2.23 g/cc 인, 타입 1 붕규산염 유리 미소구체 비드.
붕규산염 유리 분말	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 스트러티지 머티리얼즈 인코포레이티드(Strategic Materials Incorporated)로부터 "파이렉스 7740"으로 입수가 가능한, 크기 분포가 200 메시 미만이고 밀도가 2.23 g/cc 인, 밀링된 붕규산염 유리 분말.
소다 석회 규산염 미소구체	미국 테네시주 칼럼비아 소재의 스와코 인더스트리즈, 인코포레이티드(Swarco Industries, Incorporated)로부터 입수한, 평균 크기가 44 내지 53 마이크로미터의 범위이고, 표준 베케이션 방법에 의해 결정할 때 굴절률이 1.52 이고, 밀도가 2.52 g/cc 인, 실란 처리된 소다 석회 규산염 미소구체 비드.
PC/PBT	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨로부터 상표명 베이폴(BAYFOL) CR 6-2 로 입수가 가능한, 마크로론(MAKROLON)(PC)/폴리에스테르(PBT) 블렌드를 기재로 한, 공칭 두께가 0.18 mm (0.007 인치)인 압출 필름.
불	탈이온수
SI1	미국 노스캘리포니아주 샌프란시스코 소재의 폴리시 테크놀로지즈(PolySi Technologies)로부터 상표명 PST-850 으로 입수가 가능한, 점도가 50 센티푸아즈 (50 밀리파스칼)인 다이메틸폴리실록산.
SI2	미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 겔레스트 인코포레이티드(Gelcast Incorporated)로부터 상표명 DMS-C16 으로 입수가 가능한, 점도가 50 내지 65 센티푸아즈 (50 내지 65 밀리파스칼)인 카르비놀(하이드록실) 말단화된 폴리다이메틸실록산.
IPA	아이소프로필 알코올
TAIC	트라이알릴 아이소시아누레이트
A1100	미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인코포레이티드(Momentive Performance Materials Incorporated)로부터 상표명 실퀘스트(SILQUEST) A1100 으로 입수가 가능한, 투명 액체 커플링제인 감마-아비노프로필트라이메톡시실란.
PET 1	일본 도쿄 소재의 미츠비시 플라스틱스, 인크.(Mitsubishi Plastics, Inc.)로부터 상표명 호스타판(HOSTAPHAN) 3SAB 로 입수가 가능한, 접착력을 개선하도록 화학적으로 처리된 2 밀(mil) 투명 폴리에스테르 필름.
TPU	미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 루브리졸 어드밴스드 머티리얼즈(Lubrizol Advanced Materials)로부터 상표명 이스탄(ESTANE) UB 410B TPU 로 입수가 가능한, 공칭 두께가 0.10 밀리미터 (0.004 인치)이고, 쇼어 A 경도(Shore A Hardness)가 70 이고, 용점이 86°C (187°F)이고, 유리 전이 온도 (Tg)가 -30°C (-20°F)인 반투명 폴리에스테르 열가소성 폴리우레탄(TPU) 고온 용융 접착제.
실퀘스트 A1100	미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인코포레이티드로부터 상표명 "실퀘스트 A1100"으로 시판되는, 투명 액체 커플링제인 감마-아비노프로필트라이메톡시실란.

[0172]

[0173]

시험 방법

[0174]

압축 모듈러스(E')

[0175]

물품을 압축 모듈러스에 대해 평가하였다. 압축 상태에서 측정되고 이하에서 압축 모듈러스로 지칭되는 모듈러스는, 0.2% 변형률, 1 Hz (6.28 rad/sec)의 주파수, RSA-2 고체 분석기(Solids Analyzer) (미국 뉴저지주 피스 카타웨이 소재의 레오메트릭스 사이언티픽, 인크.(Rheometrics Scientific, Inc.))를 사용한 100 g의 법선력에 의해 평행판들 사이에 두께가 0.2 내지 3.8 밀리미터 (0.008 내지 0.15 인치)이고 직경이 25 밀리미터 (1 인치)인 샘플 디스크를 23°C (73° F)에서 압축 상태로 놓고, 샘플의 응력 반응을 측정함으로써 얻었다. 압축 모듈러스 결과는 메가파스칼 (MPa)로 기록하였다.

[0176]

재귀반사율 시험

[0177]

재귀반사 계수 (Ra)의 측정은, -4.0도의 입사각 및 1도의 관찰각에서 측정되는, ASTM 표준 E 809-94a의 절차 B에 확립되어 있는 절차에 따라 다양한 구조물의 비드 부착된(beaded) 표면 상에서 직접 행하였다. 이들 측정에 사용되는 광도계가 미국 방어 공개(Defensive Publication) 제T987,003호에 기술되어 있다. Ra는 칸델라/제곱미터/력스로 기록하였다. 재귀반사성 물품은 전형적으로 2 초과의 재귀반사 계수를 나타낸다.

[0178] 내마멸성 시험

[0179] 마멸 전과 후에 본 발명의 물품의 광택 특성을 평가하여 내마멸성을 결정하였다. 마이크로-TRI-광택계(micro-TRI-gloss meter) (미국 메릴랜드주 실버 스프링 소재의 비와이케이-가드너 인코포레이티드(BYK-Gardner Incorporated)에 의해 제조됨)를 사용하여 85°의 각도에서 샘플의 노출된 비드 부착된 표면의 초기 광택을 측정하였다. 2개의 샘플을 평가하였다. 다음으로, 비드 부착된 표면이 마멸 시험을 위해 노출되도록, 이중 코팅된 감압 접착 테이프를 사용하여 슬라이딩 시편 플랫폼에 샘플을 부착하였다. 25 밀리미터 (1 인치) 디스크의 연마지 (상표명 "쓰리엠 웨토드라이 시트 P320 그리트"로 입수가 가능함; 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능한 산화알루미늄 기반 샌딩 페이퍼)를 이중 코팅된 감압 접착 테이프를 사용하여 시험 아암의 단부에 있는 원형 툴 홀더에 부착하였다. 이어서, 툴 홀더를 샘플의 비드 부착된 표면의 표면까지 부드럽게 낮추고, 시험 아암이 샘플 표면에 대해 평행함을 보장하도록 조정하고, 5 N 하중을 제자리에 놓았다. 슬라이딩 시편 플랫폼을 25회 사이클/분의 속도로 75회 사이클 동안 툴 홀더 아래에서 수평 왕복 운동으로 이동시켰다. 스트로크 길이는 3.8 센티미터 (1.5 인치)였다. 다음으로, 샘플을 회수하고, 그의 표면을 아이소프로필 알코올로 축축해진 미세섬유 천을 사용하여 깨끗하게 와이핑하였다. 이어서, 깨끗해진 표면을 85°의 각도에서의 광택에 대해 다시 평가하였다. 초기 광택 및 마멸 후 광택(abraded gloss) (이는 무단위임)의 평균값을 사용하여 광택 변화를 결정하였으며, 이를 기록하였다. 더 낮은 광택 변화는 더 큰 내마멸성임을 나타내었다.

[0180] 마멸된 샘플 및 마멸되지 않은 샘플 중 일부를 또한 주사 전자 현미경법 (SEM)에 의해 평가하여 내마멸성을 평가하였다. 마멸 후 비드 상부가 부러진 사례를 갖는 샘플은 전형적으로 광택 값에 있어서 더 큰 변화를 나타내었다.

[0181] 내열특성 - 머스타드

[0182] 물품들에 라벨을 붙이고, 영구 마킹 펜을 사용하여 그들의 후면 (즉, 노출된 비드 표면의 반대측) 상에 직경이 5.08 센티미터 (2 인치)인 원을 제공하였다. 백색 본드지의 시트를 샘플 아래에 놓고, 헌터 랩스 미니스캔 (Hunter Labs MiniScan) EZ 분광광도계 (모델 번호 4500L, 미국 버지니아주 레스턴 소재의 헌터 어소시에이츠 래버러토리, 인코포레이티드(Hunter Associates Laboratory, Incorporated))를 사용하여, 필름 또는 라미네이트의 전면 (즉, 노출된 비드를 갖는 표면)으로부터 원의 중심에서 L*, a*, 및 b*를 측정하였다. 다음으로, 프랑스 100% 내추럴 클래식 옐로우 머스타드(French's 100% Natural Classic Yellow Mustard)를 면봉을 사용하여 원의 경계 내에서 필름의 전면 상에 적용하고 균일하게 분포시켰다. 이러한 방식으로 제조된 샘플을 72시간의 시간 동안 66°C (150° F)의 온도 및 85%의 상대 습도의 열 및 습도 챔버 내에 두었다. 챔버로부터 꺼낸 후에, 필름을 온수로 행구고, 종이 타월로 와이핑하여, 시험 표면으로부터 남아 있는 물질을 제거하였다. 이러한 과정 동안에 필름을 파열시키지 않도록 주의하였다. 건조시킨 후에, L*, a*, 및 b*를 앞에서와 같이 측정하고, b* 값의 변화를 기록하였다. b* 파라미터를 선택하였는데, 이것이 CIE (International Commission on Illumination, 국제조명위원회) 1976 색공간(Color Space)에 규정된 바와 같은 청색-황색의 척도이기 때문이다. 50 이하, 또는 30 이하, 또는 심지어는 20 이하의 값이 바람직하다.

[0183] 내용매성

[0184] 아세톤 습윤 면봉을 비드 부착된 표면 상에 적용하고 표면이 건조될 때까지 원운동으로 움직임으로써 물품을 평가하였다. 어느 비드이든 필름 표면으로부터의 탈착이 관찰되거나 또는 비드 손실 없이 10회의 반복이 완료될 때까지 이 절차를 반복하였다. 비드 파괴가 관찰되거나 또는 비드 파괴 없이 10회의 반복이 완료될 때까지 반복 횟수를 기록하였다. 비드 파괴가 관찰될 때까지 취해진 반복 횟수를 기록하거나, 또는 비드 파괴 없이 10회 반복이 완료되었다면 "합격" 등급을 배정하였다.

[0185] 인장 연신율

[0186] 하기의 파라미터를 사용하여 ASTM D882-10: "얇은 플라스틱 시팅의 인장 특성에 대한 표준 시험 방법" (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting)에 따라 23°C (73° F)에서 최종 변형률(ultimate strain) (파괴 연신율)을 측정하였다. 25.4 밀리미터 (1 인치) 폭 및 100 밀리미터 (4 인치) 길이의 3개의 직선 섹션 시편을 필름 샘플로부터 잘라내고, 시험 전에 22 +/- 2°C (72° F)에서 최소 15분 동안 컨디셔닝하였다. 고무로 커버된 평행 그립들 사이의 이격 거리는 50.8 밀리미터 (2 인치)이고, 크로스헤드 속도는 50.8 밀리미터/분 (2 인치/분)이었다. 시스템 제어기에 의해 이격 속도, 힘 측정, 및 데이터 계산을 수행하였다.

[0187] 마찰 계수 시험

- [0188] 테이블 탑 박리 시험기(table top peel tester)를 사용하여, 물품을 마찰 계수에 대해 평가하였다. 밀도가 약 0.25 그램/제곱센티미터인, 3.2 밀리미터 (0.013 인치) 두께의 탄성중합체성 폼(foam)을 두께가 약 6 밀리미터 (0.024 인치)인 63.5 밀리미터 (2.5 인치) 정사각형의 편평한 강 기재 - 중량은 폼을 포함하여 대략 200 그램임 - 에 접합하였다. 다음으로, 기재보다 대략 5 밀리미터 더 긴, 63.5 밀리미터 (2.5 인치)의 길이를 갖는 자립형 비드 필름을, 기재의 폼으로 덮인 표면 위에 놓아서, 필름이 기재의 리딩 에지(leading edge) 주위를 둘러싸게 하였다. 필름 수용하도록 필름에 구멍을 내었고, 시험 동안 편으로 기재를 잡아당겼다. 이러한 시험 물품을, 필름 면을 아래로 하여, 아이소프로필 알코올 와이핑된 15.2 센티미터 × 25.4 센티미터 (6 인치 × 10 인치) 이상의 크기의 유리 표면 상에 놓았다. 테이블 탑 박리 시험기를 마찰 계수 모드에서 사용하여 약 2.29 미터/분 (90 인치/분)의 속도로 약 5초 이상 동안 유리 표면을 가로질러 시험 물품을 잡아당겼다. 폼을 갖는 강 기재의 중량으로부터의 힘을 1.00로 하여 변환기를 보정하였다. 이러한 방식으로 견인력(pulling force)을 마찰 계수(COF)로서 바로 판독하였다. 측정 시작 1초 후에 시작하는 COF 값의 그래프를 평가하여 동적 (운동) 마찰 계수를 결정하였다. 데이터를 초당 10회 판독하는 속도로 수집하고 평균을 기록하였다. 각각의 필름에 대해 3개의 샘플을 시험하고 이들 3개의 마찰 계수 측정치의 평균을 기록하였다.
- [0189] 비드 캐리어의 제조 방법
- [0190] 붕규산염 비드 캐리어 1
- [0191] 미국 미주리주 롤라 소재의 모 사이 인코포레이티드로부터의 붕규산염 유리 미소구체 비드를 3 그램/분의 속도로 수소/산소 화염에 통과시킴으로써 이를 화염 처리하고, 자석을 사용하여 금속 불순물을 제거한 스테인리스강 용기 내에 수집하였다. 생성된 유리 미소구체를 하기 방식으로 600 ppm의 실케스트 A1100으로 처리하였다. 실란을 물에 용해하고, 이어서 혼합하면서 미소구체 비드에 첨가하고, 하룻밤 공기 건조한 후에, 110℃에서 20 분 동안 건조하였다. 이어서, 건조된, 실란 처리된 미소구체 비드를 체질하여, 임의의 덩어리를 제거하고 75 마이크로미터 이하의 크기를 갖는 비드를 제공하였고, 이는 자유로이 유동하였다. 생성된 실란 처리된 투명 미소구체를, 약 140℃ (284° F)로 예열된, 폴리에틸렌 코팅된 종이 기재를 포함하는 전사 캐리어 상에, 기계적 시프터(sifter)를 사용하여 캐스케이드 코팅하여, 확대 이미징 시스템에 의해 결정할 때, 직경의 약 30 내지 40%에 해당하는 깊이로 폴리에틸렌 층 내에 매설된 투명 미소구체의 균일한 층을 갖는 비드 캐리어를 형성하였다.
- [0192] 붕규산염 비드 캐리어 2
- [0193] 하기와 같이 변경하여 붕규산염 비드 캐리어 1에 대해 상기에 기재된 바와 같이, 직경의 약 30% 내지 40%에 해당하는 깊이로 폴리에틸렌 층 내에 매설된 투명 미소구체 비드의 균일한 층을 갖는 비드 캐리어를 제조하였다. 금속 불순물을 제거하기 전에, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 스트러티직 머티리얼즈 인코포레이티드로부터의 붕규산염 유리 분말을 화염 처리에 2회 통과시켰다.
- [0194] 소다 석회 규산염 비드 캐리어
- [0195] 소다 석회 규산염 미소구체 비드를 입수한 그대로 사용하여, 하기 방식으로 비드 캐리어를 제조하였다. 유리 미소구체 비드를 하기 방식으로 600 ppm의 실케스트 A1100으로 처리하였다. 실란을 물에 용해하고, 이어서 혼합하면서 미소구체 비드에 첨가하고, 하룻밤 공기 건조한 후에, 110℃에서 20분 동안 건조하였다. 이어서, 건조된, 실란 처리된 미소구체 비드를 체질하여, 임의의 덩어리를 제거하고 75 마이크로미터 이하의 크기를 갖는 비드를 제공하였고, 이는 자유로이 유동하였다. 생성된 실란 처리된 투명 미소구체를, 약 140℃ (284° F)로 예열된, 폴리에틸렌 코팅된 종이 폴리에스테르 필름 라이너를 포함하는 전사 캐리어 상에, 기계적 시프터를 사용하여 캐스케이드 코팅하여, 확대 이미징 시스템에 의해 결정할 때, 직경의 약 30 내지 40%에 해당하는 깊이로 폴리에틸렌 층 내에 매설된 투명 미소구체의 균일한 층을 갖는 비드 캐리어를 형성하였다.
- [0196] 비교예 1
- [0197] 파트 A: FPOH 1의 용액 12.7 그램에 2.3 그램의 EtOAc 및 3.06 그램의 T12 (최종 건조된 폴리우레탄 수지 중 300 ppm)를 첨가하여 55% 고형물 (w/w) FPOH 1/T12 용액을 제공하였다. EtOAc 중 ICN 2의 50% 고형물 (w/w) 용액을 또한 제조하였다. FPOH 1/T12 용액 및 ICN 2 용액을 각각 238.4 그램/분 및 56.5 그램/분으로 정적 혼합기 내로 공급하여, 나이프 코팅기를 사용하여 44.5 센티미터 (17.5 인치)의 폭으로 상기 (비드 캐리어의 제조 방법)에 기재된 바와 같이 제조된 붕규산염 비드 캐리어 2 상에 294.9 그램/분의 산출 속도를 제공하였다. 9.14 미터/분 (30 피트/분)의 속도로 코팅을 수행하고, 이어서 각각 71℃, 93℃, 93℃, 93℃, 93℃ (160 F, 200° F, 200° F, 200° F, 200° F)의 5개의 오픈 내에서 일렬로 건조 및 경화시켰다. 이렇게 해서, 40.4 그램/제곱미터 (0.13 온스/제곱피트)의 건조된 코팅 중량을 제공하였다. 아이소시아네이트 당량 대 하이드록실

당량의 대략적인 비는 1.045:1.0이었다. 이렇게 해서, 플루오로-우레탄 제1 층이 상부에 있는 붕규산염 비드 캐리어 2를 얻었다.

[0198] 파트 B: 각각 127.7 그램/분 및 106.0 그램/분으로 정적 혼합기 내에서 진공 탈기된 ICN 2 및 POH 1을 혼합함으로써 100% 고형물 2-파트 폴리우레탄을 제조하여, 제1 층의 노출된 표면 상에 233.8 그램/분의 산출 속도를 제공하여 118 그램/제곱미터 (0.39 온스/제곱피트)의 건조 면적 중량을 얻었다. 게다가, 549 ppm의 T12 (폴리올 기준)를 POH 1 공급물 내에 포함시켰다. 4.57 미터/분 (15 피트/분)의 속도로 코팅을 수행하고, 이어서 모두 74°C (165° F)로 설정된 5개의 오븐 내에서 건조 및 경화시켰다. 아이소시아네이트 당량 대 하이드록실 당량의 대략적인 비는 1.05:1.0이었다. 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 플루오로-우레탄 제1 층 내에 부분적으로 매설된 붕규산염 비드, 플루오로-우레탄 제1 층 위로의 폴리우레탄 수지의 코팅, 및 제1 층과 접촉된 면의 반대측 폴리우레탄 층의 면 상의 PET 1을 갖는 전사 물품을 얻었다.

[0199] 전사 캐리어를 제거함으로써, 한쪽 면은 부분적으로 매설된 붕규산염 미소구체 비드로 그리고 다른 쪽 면은 폴리우레탄 수지의 층으로 균일하게 코팅된 플루오로-우레탄 제1 층, 및 제1 층과 접촉된 면의 반대측 폴리우레탄 층의 면 상의 PET 1을 갖는 0.25 밀리미터 (0.010 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.

[0200] 실시예 1

[0201] 파트 A: 각각 90°C로 설정된 3개의 건조 오븐 및 25.4 센티미터 (10 인치) 폭의 코팅 헤드를 갖는 코팅 라인을 사용하여, MIBK 중 FP1의 18% 고형물 (w/w) 용액을 1.52 미터/분 (5 피트/분)의 속도로, 상기 (비드 캐리어의 제조 방법)에 기재된 바와 같이 제조된 35.6 센티미터 (14 인치) 폭의 소다 석회 규산염 비드 캐리어 상에 적용하였다. 총 건조 시간은 6분이었다. 코팅 헤드 상에서의 갭 설정치는 18.95 그램의 건조 FP1/제곱미터 (0.062 온스의 건조 FP1/제곱피트) 라이너의 건조 면적 중량을 생성하도록 설정하였다. 건조시킨 후에, 플루오로중합체 코팅된 소다 석회 규산염 비드 캐리어의 샘플을, 하기와 같이 변경하여 미국 특허 제5,888,594호 (다비드 (David) 등)에 상세히 기재된 사내제작된(homebuilt) 플라즈마 처리 시스템을 사용하여, 3.0 미터/분 (10 피트/분)으로 1000 표준 세제곱센티미터/분 (sccm)의 질소 유량, 및 90 밀리토르 하에서 2000 와트로 그의 노출된 플루오로중합체 표면 상에서 플라즈마 처리하였다: 드럼 전극의 폭은 108 센티미터 (42.5 인치)로 증가시켰으며, 플라즈마 시스템 내의 2개의 구획들 사이의 이격을 제거하여 모든 펌핑이 터보-몰레큘러 펌프에 의해 수행되도록 하였다. 이렇게 해서, 플라즈마 처리된 플루오로중합체 제1 층이 상부에 있는 소다 석회 규산염 비드 캐리어를 얻었다.

[0202] 다음으로, 상기에 기재된 바와 같이 제조된 소다 석회 규산염 비드 캐리어 상의 노출된 플라즈마 처리된 플루오로중합체 표면과 폴리에틸렌-코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 제2 코팅을 제공하였다. 정적 혼합기를 사용하여, ICN 1:ICN 2 / 79.7:4.2 (w/w)를 함유하는 진공 탈기된 아이소시아네이트 블렌드 83.9 중량부의 혼합물을 POH 2:POH 3 / 84:16 (w/w) 및 900 ppm의 T12 (아이소시아네이트 성분과 폴리올 성분의 합계 중량을 기준으로 하고, 폴리올 공급물 내에 포함됨)를 함유하는 진공 탈기된 폴리올 블렌드 100 중량부와 배합하여, 1.025 당량의 아이소시아네이트 대 1.0 당량의 하이드록실의 대략적인 비를 갖는 100% 고형물 혼합물을 제공하였다. 이어서, 혼합물을 대략 1.5 미터/분 (5 피트/분)의 속도로, 플라즈마 처리된 플루오로중합체 제1 층을 상부에 갖는 소다 석회 규산염 비드 캐리어의 노출된 플루오로중합체 표면과 폴리에틸렌-코팅된 폴리에스테르 이형 라이너 사이에 코팅하였는데, 이를 위해, 코팅된 비드 캐리어와 폴리에스테르 필름의 합계 두께보다 대략 0.076 밀리미터 (0.003 인치) 더 큰 갭 설정치를 갖는 노치 바 코팅기를 사용하였다. 폴리에스테르 이형 라이너의 폴리에틸렌 표면은 폴리우레탄과 접촉하였다. 5분 동안 70°C (158° F)에서 경화시킨 후에, 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 플루오로중합체 제1 층 내에 부분적으로 매설된 소다 석회 규산염 비드, 플루오로중합체 제1 층 위로의 폴리우레탄 수지의 코팅, 및 제1 층과 접촉된 면의 반대측 폴리우레탄 층의 면 상의 폴리에틸렌-코팅된 폴리에스테르 라이너를 갖는 전사 물품을 얻었다.

[0203] 전사 캐리어 및 폴리에틸렌-코팅된 폴리에스테르 이형 라이너를 제거함으로써, 한쪽 면은 부분적으로 매설된 소다 석회 규산염 미소구체 비드로 그리고 다른 쪽 면은 폴리우레탄 수지의 층으로 균일하게 코팅된 플루오로중합체 제1 층을 갖는 비드 필름 물품을 얻었다.

[0204] 파트 B: 하기의 진공 탈기된 재료들을 MAX 60 롱 스피드믹서 컵(Long Speedmixer cup) (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크(FlackTek Inc))에 첨가함으로써 100% 고형물 2-파트 폴리우레탄 폼을 제조하였다: 25.35 그램의 POH 2, 0.09 그램의 POH 3, 122 마이크로리터의 물, 127 마이크로리터의 SI1, 및 36 마이크로리터의 T12. 이들을 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 2분 동안 3500 rpm으로 혼합하였다. 다음으로, 이어서 11.72 그램의 ICN 1 및 2.84 그램의 ICN 2

를 컵에 첨가하고 2500 rpm으로 추가 30초 동안 혼합하였다. 생성된 혼합물을 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 상기 (비드 캐리어의 제조 방법)에 기재된 바와 같이 제조된 소다 석회 규산염 비드 캐리어 사이에 코팅하였는데, 이를 위해 이들 라이너의 합계 두께보다 0.33 밀리미터 (0.013 인치) 더 큰 갭 설정치를 갖는 30.5 센티미터 (12 인치) 폭의 노치 바 코팅기를 사용하였다. 이 물품을 실온에서 4분 동안 경화시킨 후, 100℃ (212° F)의 강제 대류식 오븐 내에서 1시간 동안 경화시켰다. 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너를 제거하고, 물품을 추가 1시간 동안 강제 대류식 오븐에 되돌려 넣었다. 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 폴리우레탄 폼 층 내에 부분적으로 매설된 소다 석회 규산염 비드를 갖는 전사 물품을 얻었다.

[0205] 파트 C: 이어서, 파트 A에서 제조된 비드 필름 물품을, 102 마이크로미터 (0.004 인치) 두께의 압출된 TPU를 사용하여, 파트 B에서 제조된 전사 물품에 라미네이팅하였다. 15.2 센티미터 × 20.3 센티미터 (6 인치 × 8 인치) 플레이트 셋업을 갖는 공기 작동식 자동 디지털 콤보(Digital Combo) DC16AP 14×16 히트 프레스 (미국 매사추세츠주 브록톤 소재의 지오나이트 앤드 컴퍼니 인코포레이티드(GeoKnight & Company Incorporated))를 사용하여 TPU의 노출된 표면을 파트 B의 폴리우레탄 폼 층의 노출된 표면에 접합하였다. 저부 플레이트 온도는 93℃ (200° F)로 설정하고 상부 플레이트 온도는 121℃ (250° F)로 설정하였다. 플레이트들을 30초 동안 41.4 파스칼 (60 파운드/제곱인치)의 압력으로 상이한 면적에서 다수회 합하여 우수한 접착을 보장하였다. 냉각시킨 후, TPU의 노출된 표면을 덮고 있는 이형 라이너를 제거하고, 노출된 TPU 표면을 파트 A에서 제조된 비드 필름 물품의 폴리우레탄 층의 노출된 표면에 접합하였다. 이러한 레이업(layup)을 상기에 기재된 바와 같이 다수회의 압력 적용을 이용하여 가열 접합하였다.

[0206] 위에서 아래로, 하기를 갖는 비드 부착된 폼 라미네이트를 얻었다: 그의 외부의 노출된 쪽 면은 부분적으로 매설된 소다 석회 규산염 미소구체 비드로 그리고 다른 쪽 면은 폴리에틸렌 수지로 균일하게 코팅된 플루오로중합체 제1 층, TPU 접합 층, 폴리우레탄 폼 층, 및 폼 층 내에 부분적으로 매설된 비드를 갖는 소다 석회 규산염 비드 캐리어.

[0207] 실시예 2

[0208] 하기와 같이 변경하여 실시예 1을 반복하였다. 244 마이크로리터의 물을 사용하여 파트 B를 제조하였다.

[0209] 실시예 3

[0210] 하기와 같이 변경하여 실시예 1을 반복하였다. 25.2 그램의 건조 FP1/제곱미터 (0.083 온스의 건조 FP1/제곱피트) 라이너의 코팅 중량으로 파트 A를 제조하였고; 54 마이크로리터의 T12를 사용하여 파트 B를 제조하였다.

[0211] 비교예 2

[0212] 하기와 같이 변경하여 비교예 1을 반복하였다. 파트 B는 MAX 40 스피드믹서 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜덤 소재의 플렉텍 인크)에 하기의 진공 탈기된 재료들을 첨가함으로써 제조된 100% 고형물 2-파트 폴리우레탄 폼이었다. 10.79 그램의 POH 1, 52 마이크로리터의 물, 54 마이크로리터의 SI1, 및 18 마이크로리터의 T12. 이들을 플렉텍 스피드믹서 내에서 1분 동안 3500 rpm으로 혼합하였다. 혼합 후에, 이어서 10.00 그램의 ICN 2를 컵에 첨가하고 3500 rpm으로 추가 1분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 플루오로-우레탄 제1 층이 상부에 있는 붕규산염 비드 캐리어 2의 노출된 표면 사이에 코팅하였는데, 이를 위해 이형 라이너와 1회 코팅된 비드 캐리어의 합계 두께보다 0.076 밀리미터 (0.003 인치) 더 큰 갭 설정치를 갖는 노치 바 코팅기를 사용하였다. 2회 코팅되고 이형 라이너로 덮여서 생성된 비드 필름을 1시간 동안 80℃ (176° F) 강제 대류식 오븐 내에서 경화시켜, 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 플루오로-우레탄 제1 층 내에 부분적으로 매설된 붕규산염 비드, 및 플루오로-우레탄 제1 층 위로의 폴리우레탄 폼의 코팅, 및 제1 층과 접촉된 면의 반대측 폴리우레탄 층의 면 상의 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너를 갖는 전사 물품을 제공하여 얻었다.

[0213] 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거함으로써, 한쪽 면은 부분적으로 매설된 붕규산염 비드로 그리고 다른 쪽 면은 100% 고형물-기반 2-파트 폴리우레탄 폼으로 균일하게 코팅된 플루오로-우레탄 제1 층을 갖는 비드 부착된 폼 물품을 얻었다.

[0214] 비교예 3

[0215] 하기와 같이 변경하여 비교예 2를 반복하였다. T12 대신에 18 마이크로리터의 CAT 1을 사용하여 파트 B를 제조하였다.

[0216] 비교예 4

[0217] 하기와 같이 변경하여 비교예 2를 반복하였다. 하기의 진공 탈기된 재료들: 10.82 그램의 POH 1 및 260 마이크로리터의 물을 MAX 40 스피드믹서 컵에 첨가함으로써 파트 B를 제조하고, 플렉텍 스피드믹서 내에서 1분 동안 3500 rpm으로 혼합하였으며; 이어서, 36 마이크로리터의 CAT 1을 앞에서와 같이 혼합하면서 첨가하고; 이어서, 52 마이크로리터의 SI1을 2분 동안 혼합하면서 첨가하였다. 이어서, 10.05 그램의 ICN 2를 컵에 첨가하고 3500 rpm으로 추가 1분 동안 혼합하였다. 이어서, 생성된 혼합물을, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 비교예 2에 기재된 바와 같은 플루오로-우레탄 제1 층이 상부에 있는 봉규산염 비드 캐리어 2의 노출된 표면 사이에 코팅하였다.

[0218] 비교예 5

[0219] 파트 A: 정적 혼합기를 사용하여, ICN 2의 MEK 중 60% 고형물 용액, 및 300 ppm의 T12 (아이소시아네이트 성분과 폴리올 성분의 합계 중량 기준)를 함유하는, POH 1의 MEK 중 60% 고형물 용액을, 9 부의 ICN 2 대 14.2 부의 POH 1의 중량비로 배합하여, 아이소시아네이트 당량 대 하이드록실의 당량의 대략적인 비를 0.80:1.0으로 제공하였다. 대략 0.10 밀리미터 (0.004 인치)의 갭 설정치를 갖는 노치 바 코팅기를 사용하여, 이 혼합물을 대략 3.0 내지 3.7 미터/분 (10 내지 12 피트/분)의 견인 속도(pull through rate)로 30.5 센티미터 (12 인치) 폭의 봉규산염 비드 캐리어 1 상에 코팅하였다. 이어서, 이것을 강제 대류식 오븐 내에서 93°C (200° F)에서 5분 동안 건조 및 경화시켰다. 폴리우레탄 제1 층이 상부에 있는 생성된 코팅된 비드 캐리어 1을 2주 동안 저장하였다.

[0220] 파트 B: 100% 고형물의 2-파트 폴리우레탄 혼합물을 30초 동안 3450 rpm으로 원심분리 수지 혼합기를 사용하여 컵 내에서 하기의 진공 탈기된 재료들을 배합 및 혼합함으로써 제조하였다: 9.0 그램의 ICN 2, 14.2 그램의 POH 1, 및 7 마이크로리터의 T12. 아이소시아네이트 당량 대 하이드록실 당량의 대략적인 비는 0.80:1.0이었다. 이어서, 이것을 대략 3 미터/분 (10 피트/분)으로, 실리콘 처리된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 폴리우레탄 제1 층이 상부에 있는 봉규산염 비드 캐리어 1의 노출된 표면 사이에 코팅하였는데, 이를 위해 이형 라이너와 1회 코팅된 비드 캐리어의 합계 두께보다 0.051 밀리미터 (0.002 인치) 더 큰 갭 설정치를 갖는 노치 바 코팅기를 사용하였다. 2회 코팅되고 이형 라이너로 덮여서 생성된 비드 필름을 1시간 동안 70°C (158° F) 강제 대류식 오븐 내에서 경화시켜, 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 2층 폴리우레탄 수지 내에 부분적으로 매설된 봉규산염 비드, 및 봉규산염 비드로부터 가장 멀리 있는 폴리우레탄 층의 면 상의 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너를 갖는 전사 물품을 제공하였다. 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거함으로써, 부분적으로 매설된 봉규산염 비드로 한쪽 면이 균일하게 코팅된, 2층 폴리우레탄을 갖는 0.13 밀리미터 (0.005 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.

[0221] 실시예 4

[0222] 하기와 같이 변경하여 실시예 1을 반복하였다. 파트 A는 0.75 중량%의 아민 1 (FP1 기준)을 포함하였고; 제3 오존 구역은 104°C (219° F)로 설정하였고; 코팅 갭은 0.18 밀리미터 (0.007 인치)로 설정하였고; 제2 코팅 층은 생략하였다. 하기와 같이 파트 B를 제조하였다. MAX 60 톨(Tall) 스피드믹서 컵에 하기의 진공 탈기된 재료들을 첨가함으로써 100% 고형물 2-파트 폴리우레탄 폼을 제조하였다: 25.35 그램의 POH 2, 0.09 그램의 POH 3, 240 마이크로리터의 물, 127 마이크로리터의 SI1, 및 36 마이크로리터의 T12. 이들을 플렉텍 스피드믹서 내에서 1분 동안 3500 rpm으로 혼합하였다. 혼합한 후에, 이어서 11.72 그램의 ICN 1, 2.84 그램의 ICN 2를 컵에 첨가하고 2500 rpm으로 추가 30초 동안 혼합하였다. 30.5 센티미터 (12 인치) 폭의 노치 바 코팅기로, 생성된 혼합물을 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로, 0.18 밀리미터 (0.007 인치) 두께의 PC/PBT 필름과 상기에 기재된 바와 같이 제조된 수지 코팅된 봉규산염 비드 캐리어 2 사이에 적용하였는데, 이때 노치 바 코팅기의 갭은 이들 라이너의 합계 두께보다 0.33 밀리미터 (0.013 인치) 더 컸다. 필름을 실온에서 4분 동안 경화시킨 후, 80°C (176° F)의 강제 대류식 오븐 내에서 1시간 동안 경화시켰다.

[0223] 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 제1 층 내에 부분적으로 매설된 봉규산염 비드, 플루오로중합체 제1 층 위로의 폴리우레탄 폼의 코팅, 및 제1 층과 접촉된 면의 반대측 폴리우레탄 폼 층의 면 상의 PC/PBT를 갖는 전사 물품을 얻었다.

[0224] 전사 캐리어를 제거함으로써, 한쪽 면은 부분적으로 매설된 봉규산염 미소구체 비드로 그리고 다른 쪽 면은 폴리우레탄 폼의 층으로 균일하게 코팅된 플루오로중합체 제1 층, 및 제1 층과 접촉된 면의 반대측 폴리우레탄 폼 층의 면 상의 PC/PBT 필름을 갖는 0.25 밀리미터 (0.010 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.

- [0225] 실시예 5
- [0226] MAX 60 톨 스피드믹서 컵에 하기의 진공 탈기된 재료들: 17.10 그램의 POH 2; 4.28 그램의 POH 3; 164 마이크로리터의 물; 및 86 마이크로리터의 SI1을 첨가하고, 플렉텍 스피드믹서를 사용하여 2분 동안 3500 rpm으로 혼합함으로써 100% 고형물 2-파트 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 혼합한 후에, 이어서 19.50 그램의 ICN 1 및 0.50 그램의 ICN 2를 컵에 첨가하고 2500 rpm으로 추가 30초 동안 혼합하였다. 마지막으로, 36 마이크로리터의 T12를 첨가하고 2500 rpm으로 추가 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 소다 석회 규산염 비드 캐리어를 사용하여 실시예 4에 기재된 바와 같이 코팅하였다.
- [0227] 전사 캐리어를 제거함으로써, 부분적으로 매설된 소다 석회 규산염 미소구체 비드로 한쪽 면이 균일하게 코팅된 폴리우레탄 폼 층을 갖고, 다른 쪽 면에는 PC/PBT 필름을 갖는 비드 필름 물품을 얻었다.
- [0228] 실시예 6
- [0229] 하기와 같이 변경하여 실시예 5를 반복하였다. 사용된 양은 25.35 그램의 POH 2; 0.09 그램의 POH 3; 240 마이크로리터의 물; 및 127 마이크로리터의 SI1; 11.72 그램의 ICN 1; 2.84 그램의 ICN 2; 및 36 마이크로리터의 T12였다.
- [0230] 전사 캐리어를 제거함으로써, 부분적으로 매설된 소다 석회 규산염 미소구체 비드로 한쪽 면이 균일하게 코팅된 폴리우레탄 폼 층을 갖고, 다른 쪽 면에는 PC/PBT 필름을 갖는 비드 필름 물품을 얻었다.
- [0231] 실시예 7
- [0232] 파트 A: 1.0% TAIC (FP1을 기준으로 한 w/w)를 갖는 MIBK 중 FP1의 20% 고형물 (w/w) 용액을 실온 (약 23°C (73° F))에서 하룻밤 롤러 상에 있는 밀봉된 자르(jar) 내에서 재료들을 배합함으로써 제조하였다. 노치 바 코팅기 및 각각 90°C (194° F), 90°C (194° F), 및 90°C (194° F)로 설정된 3개의 건조 오븐을 사용하여, 생성된 용액을 1.52 미터/분 (5 피트/분)의 속도로, 상기에 기재된 바와 같이 제조된 35.6 센티미터 (14 인치) 폭의 소다 석회 규산염 비드 캐리어에 적용하였다. 총 건조 시간은 6분이었다. 코팅기 상에서의 겹은 23.1 그램의 건조 FP1/제곱피터 (0.076 온스/제곱피터) 라이너의 면적 중량을 생성하도록 설정하였다. 건조 후에, 노출된 플루오로중합체 표면을 실시예 1에 기재된 바와 같이 플라즈마 처리하였다.
- [0233] 파트 B: 다음으로, 노출된 처리된 플루오로중합체 표면을, 하기의 진공 탈기된 재료들을 MAX 40 스피드믹서 컵에 첨가함으로써 100% 고형물의 2-파트 폴리우레탄 수지로 코팅하였다: 12.33 그램의 ICN 1; 2.90 그램의 ICN 2; 23.80 그램의 POH 2; 및 0.97 그램의 POH 3. 15초 동안 컵에 진공을 직접 적용한 후, 플렉텍 스피드믹서를 사용하여 완전한 진공 하에서 30초 동안 2500 rpm으로 혼합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 회수하고, 마이크로피펫을 사용하여 36 마이크로리터의 T12를 첨가하고, 컵을 15초 동안 진공 하에 다시 두고, 완전한 진공 하에서 2500 rpm으로 추가 30초 동안 혼합하였다. 생성된 혼합물을 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 파트 A에 기재된 바와 같이 제조된 플루오로중합체 제1 층 코팅된 소다 석회 규산염 비드 캐리어 사이에 적용하였는데, 이를 위해 이들 라이너의 합계 두께보다 0.33 밀리미터 (0.013 인치) 더 큰 겹 설정치를 갖는 30.5 센티미터 (12 인치) 폭의 노치 바 코팅기를 사용하였다. 2회 코팅되고 이형 라이너로 덮여서 생성된 비드 필름을 60분 동안 5개의 단계로 각각의 단계에 대해 하기의 온도에서 경화시켰다: 40°C (104° F); 50°C (122° F); 60°C (140° F); 70°C (158° F); 및 최종적으로 80°C (176° F)의 온도.
- [0234] 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 플루오로중합체 제1 층 내에 부분적으로 매설된 소다 석회 규산염 비드, 및 플루오로중합체 제1 층 위로의 폴리우레탄 층의 코팅을 갖는 전사 물품을 얻었다.
- [0235] 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너를 제거함으로써, 한쪽 면은 부분적으로 매설된 소다 석회 규산염 미소구체 비드로 그리고 다른 쪽 면은 폴리우레탄의 층으로 균일하게 코팅된 플루오로중합체 제1 층을 갖는, 0.38 밀리미터 (0.015 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.

[0236] [표 1]

예	85° 각도에서의 광택 변화	압축 모듈러스 (MPa)	제귀반사율 (R _s) (칸델라/제곱미터/럭스)
CE 1	1.15	NT*	0.0
1	0.15	0.09	0.0
2	0.10	0.09	0.0
3	0.15	0.10	0.0
CE 2	1.10	0.18	0.0
CE 3	1.20	0.47	0.0
CE 4	2.95	0.52	0.0
CE 5	1.50	NT*	0.0
4	0.00	0.04	0.0
5	-0.10	0.17	0.0
6	-0.05	0.05	0.0
7	0.10	0.22	0.0

*각 조물의 높이는 강성으로 인해 압축 모듈러스 시험을 사용하여 시험하는 것이 불가능함

[0237]

[0238] [표 2]

예	내열복성 (켈타 b*)
4	13.62
7	5.32

[0239]

[0240] [표 3]

예	내용매성
CE 1	합격
CE 2	합격
CE 3	합격
CE 4	합격
CE 5	합격
4	합격
5	합격
6	합격
7	합격

[0241]

[0242] [표 4]

예	필름 두께 (mm)	과피 연신율 (%)
7	0.104	>300

[0243]

[0244] POH 5와 POH 4의 블렌딩

[0245] 95 그램의 POH 5 및 5 그램의 POH 4의 투명한 혼합물을 하기와 같이 제조하였다. POH 5 및 POH 4를 250 밀리리터 자르에 첨가하고, 이어서 밀봉하고 12시간 동안 70℃ (158° F)에서 가열한 후, 6시간 동안 실온에서 기계식 롤러 상에 놓았다. 이러한 가열 및 롤링 공정을 하기와 같이 반복하여 투명하고 균질한 혼합물을 제공하고: 70℃에서 1시간, 롤러 상에서 1시간, 70℃에서 1시간, 이를 벤치탑 상에서 냉각되게 하였다.

[0246] 실시예 8

[0247] MAX 60 스피드믹서 컵에 하기의 진공 탈기된 재료들을 첨가함으로써 100% 고형물 2-파트 폴리우레탄을 제조하였다. 12.08 그램의 ICN 1: ICN 2 (85:15/w:w)의 블렌드, 및 상기에 기재된 46.15 그램의 POH 5/POH4 블렌드. 15초 동안 진공을 적용한 후에, 플렉텍 스피드믹서를 사용하여 45초 동안 2600 rpm으로 진공 하에서 성분들을 혼합하였다. 다음으로, 컵을 혼합기로부터 꺼내고, 52 마이크로리터의 T12를 첨가하고, 성분들을 앞에서와 같이 탈기 및 혼합하였다.

[0248] 하기와 같이 변경하여 실시예 7에 기재된 바와 같이 노치 바 코팅기를 사용하여, 생성된 혼합물을 폴리에틸렌-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 봉규산염 비드 캐리어 2 사이에 적용하였다. 사용된 갭 설정치는 0.30 밀리미터 (0.012 인치)였다.

[0249] 1회 코팅되고 이형 라이너로 덮여서 생성된 비드 필름을 먼저 실온에서 2시간 동안 경화시키고, 이어서 60분 동안 5개의 단계로 각각의 단계에 대해 하기와 같이 가열하였다: 40℃ (104° F); 50℃ (122° F); 60℃ (140° F); 70℃ (158° F); 및 최종적으로 80℃ (176° F)의 온도.

- [0250] 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 수지 내에 부분적으로 매설된 붕규산염 비드, 및 비드를 함유하는 면으로부터 폴리우레탄 층의 반대측 면 상의 폴리에틸렌-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너를 갖는 전사 물품을 얻었다.
- [0251] 전사 캐리어 및 폴리에틸렌-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너를 제거한 후에, 부분적으로 매설된 붕규산염 미소구체 비드로 한쪽 면이 균일하게 코팅되고 다른 쪽 면에는 폴리카르보네이트계 폴리우레탄의 층을 갖는, 0.46 밀리미터 (0.018 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.
- [0252] 실시예 9
- [0253] MAX 60 스피드믹서 컵에 하기의 재료들을 첨가함으로써 100% 고형물 2-파트 폴리우레탄 폼을 제조하였다: 26.89 그램의 POH 5, 1.52 그램의 POH 4, 및 0.15 그램의 물. 이들을 플렉텍 스피드믹서를 사용하여 1분 동안 2700 rpm으로 혼합하고, 이후에 150 마이크로리터의 SI2 및 36 마이크로리터의 T12를 첨가한 후, 앞에서와 같이 혼합하였다. 다음으로, 8.50 그램의 ICN 1 및 1.50 그램의 ICN 2를 컵에 첨가하고 앞에서와 같이 추가 1분 동안 혼합하였다.
- [0254] 생성된 혼합물을 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로, 붕규산염 비드 캐리어 2와 플라즈마 처리된 PC/PBT 필름 사이에 적용하였는데, 이를 위해 30.5 센티미터 (12 인치) 폭의 노치 바 코팅기를 사용하였으며, 이때 갭은 라이너와 PC/PBT 필름의 합계 두께보다 0.33 밀리미터 (0.013 인치) 더 컸다. 혼합물은 PC/PBT 필름의 플라즈마 처리된 표면과 접촉하였다. 플라즈마 처리는 하기와 같이 변경하여 전반적으로 미국 특허 제8,634,146호 (다비드 등)의 컬럼 13, 라인 65 내지 컬럼 14, 라인 30에 기재된 바와 같이 수행하였다. 드럼 전극의 폭은 108 센티미터 (42.5 인치)였고; 테트라메틸 실란 침착 단계는 사용하지 않았고; 처리 단계 동안 1000 표준 세제곱센티미터/분 (sccm)의 질소를 산소 대신 사용하였고; 작동 압력은 90 밀리토르였고; 플라즈마 처리 시간은 30 초였다. 1회 코팅되고 플라즈마 처리된 PC/PBT로 덮여서 생성된 비드 필름을 먼저 실온에서 30분 동안 경화시키고, 이어서 80℃에서 1시간 동안 가열하였다.
- [0255] 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 폼 내에 부분적으로 매설된 붕규산염 비드를 갖고, 비드 캐리어 2와 접촉된 면의 반대측 폴리우레탄 폼 층의 면 상에 플라즈마 처리된 PC/PBT 필름을 갖는 전사 물품을 얻었다.
- [0256] 전사 캐리어를 제거함으로써, 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 폼의 한쪽 면 상에 부분적으로 매설된 붕규산염 미소구체 비드를 갖고 폴리우레탄 폼의 반대측 면 상에 플라즈마 처리된 PC/PBT 필름을 갖는 1.68 밀리미터 (0.066 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.
- [0257] 실시예 10
- [0258] 파트 A: 1% TAIC (FP2를 기준으로 한 w/w)를 갖는 MIBK 중 FP2의 15% 고형물 (w/w) 용액을 실온에서 하룻밤 물러 상에 있는 밀봉된 자르 내에서 재료들을 배합함으로써 제조하였다. 각각 90℃ (194°F)로 설정된 3개의 건조 오븐, 25.4 센티미터 (10 인치) 폭의 코팅 헤드를 갖는 코팅 라인을 사용하여, 생성된 용액을 1.52 미터/분 (5 피트/분)의 속도로, 상기에 기재된 바와 같이 제조된 35.6 센티미터 (14 인치) 폭의 붕규산염 비드 캐리어 2 상에 적용하였다. 총 건조 시간은 6분이었다. 공급 속도는 18.95 그램의 건조 FP2/제곱피트 (0.062 온스의 건조 FP2/제곱피트) 라이너의 면적 중량을 생성하도록 설정하였다. 건조시킨 후에, 플루오로중합체 코팅된 붕규산염 비드 캐리어 2의 샘플을 실시예 1에 기재된 바와 같이 플라즈마 처리하였다. 이렇게 해서, 플라즈마 처리된 플루오로중합체 제1 층이 상부에 있는 붕규산염 비드 캐리어 2를 얻었다.
- [0259] 파트 B: 100% 고형물의 2-파트 폴리우레탄 폼을 하기와 같이 제조하였다. 하기의 재료들을 MAX 60 스피드믹서 컵에 첨가하였다: 26.93 그램의 POH 5, 1.52 그램의 POH 4, 및 0.15 그램의 물. 이들을 플렉텍 스피드믹서를 사용하여 1분 동안 2700 rpm으로 혼합하고, 이후에 150 마이크로리터의 SI2 및 36 마이크로리터의 T12를 첨가한 후, 앞에서와 같이 혼합하였다. 다음으로, 8.50 그램의 ICN 1 및 1.50 그램의 ICN 2를 컵에 첨가하고 앞에서와 같이 추가 1분 동안 혼합하였다. 생성된 혼합물을 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로, 붕규산염 비드 캐리어 2와 플라즈마 처리된 PC/PBT 필름 사이에 적용하였는데, 이를 위해 30.5 센티미터 (12 인치) 폭의 노치 바 코팅기를 사용하였으며, 이때 갭은 라이너와 PC/PBT 필름의 합계 두께보다 0.33 밀리미터 (0.013 인치) 더 컸다. 혼합물은 PC/PBT 필름의 플라즈마 처리된 표면과 접촉하였다. 1회 코팅되고 플라즈마 처리된 PC/PBT로 덮여서 생성된 비드 필름을 먼저 실온에서 30분 동안 경화시키고, 이어서 80℃ (176°F)에서 50분 동안 가열하였다.

[0260] 한쪽은 폴리에틸렌 내에 그리고 다른 쪽은 플루오로중합체 제1 층 내에 부분적으로 매설된 봉규산업 비드를 갖고, 다른 쪽 면 상의 플루오로중합체 제1 층 위로의 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 폼 층의 코팅을 갖고, 플루오로중합체 제1 층과 접촉된 면의 반대측 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 폼 층의 면 상에 플라즈마 처리된 PC/PBT를 갖는 전사 물품을 얻었다.

[0261] 전사 캐리어를 제거함으로써, 한쪽 면에는 부분적으로 매설된 봉규산업 미소구체 비드로 그리고 다른 쪽 면에는 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 폼의 층으로 균일하게 코팅된 플루오로중합체 제1 층을 갖고, 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 폼의 반대측 면 상에 플라즈마 처리된 PC/PBT 필름을 갖는, 1.47 밀리미터 (0.058 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.

[0262] 실시예 11

[0263] 하기와 같이 변경하여 실시예 9를 반복하였다: 27.81 그램의 POH 5; 1.49 그램의 POH 4; 0.165 그램의 물; 35 마이크로리터의 T12; 150 마이크로리터의 SI1; 및 10.07 그램의 ICN 1:ICN 2 (85:15/w:w)의 혼합물을 사용하였다. 1회 코팅되고 플라즈마 처리된 PC/PBT로 덮여서 생성된 비드 필름을 먼저 실온에서 30분 동안 경화시키고, 이어서 93℃ (199°F)에서 1시간 동안 가열하였다.

[0264] 전사 캐리어를 제거함으로써, 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 폼의 한쪽 면 상에 부분적으로 매설된 봉규산업 미소구체 비드를 갖고 폴리우레탄 폼의 반대측 면 상에 플라즈마 처리된 PC/PBT 필름을 갖는 2.86 밀리미터 (0.113 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.

[0265] 실시예 12

[0266] 하기와 같이 변경하여 실시예 9를 반복하였다: 27.53 그램의 POH 5:POH 4 (95:5/w:w)의 블렌드; 0.130 그램의 물; 35 마이크로리터의 T12; 150 마이크로리터의 SI1; 및 10.05 그램의 ICN 1:ICN 2 (85:15/w:w)의 혼합물을 사용하였다. 1회 코팅되고 플라즈마 처리된 PC/PBT로 덮여서 생성된 비드 필름을 먼저 실온에서 5분 동안 경화시키고, 이어서 93℃ (199°F)에서 1시간 동안 가열하였다.

[0267] 전사 캐리어를 제거함으로써, 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 폼의 한쪽 면 상에 부분적으로 매설된 봉규산업 미소구체 비드를 갖고 폴리우레탄 폼의 반대측 면 상에 플라즈마 처리된 PC/PBT 필름을 갖는 1.89 밀리미터 (0.074 인치) 두께의 비드 필름 물품을 얻었다.

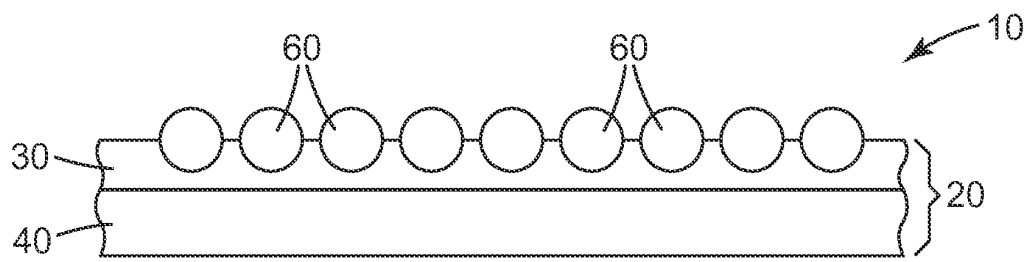
[0268] [표 5]

예	압축 모듈러스 (MPa)	85° 각도에서의 광택 변화	반사율 (Ra) (칸델라/제곱미터/럭스)	COF	내열특성 (렐다 b*)	파괴 연신율 (%)
8	0.384	0.0	0.07	0.294	NT	756
9	0.117	0.1	0.22	0.264	90.50	NT
10	0.106	0.0	0.19	0.240	11.63	NT
11	0.109	0.0	0.23	0.293	NT	NT
12	0.306	0.1	0.14	0.233	NT	NT

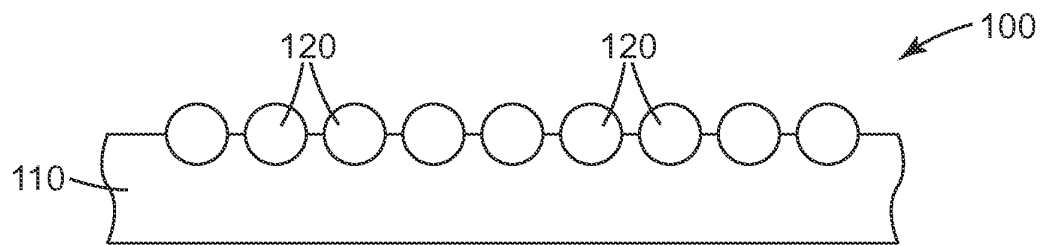
[0269] NT: 시험되지 않음

도면

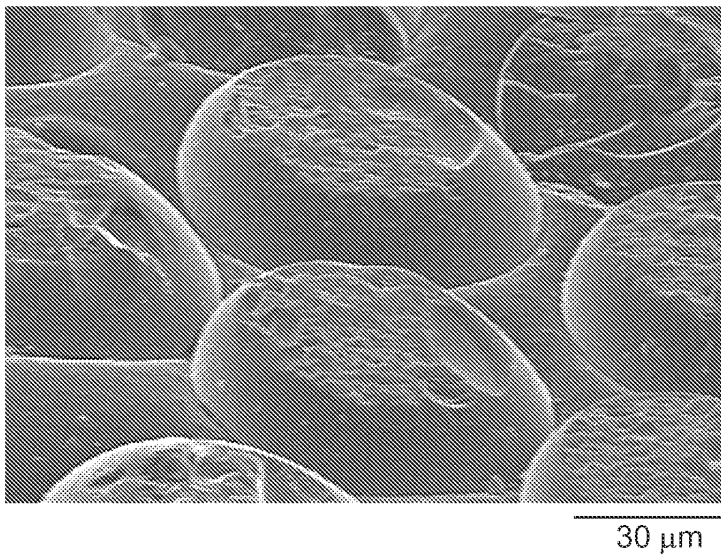
도면1



도면2



도면3



도면4

