



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0123330
 (43) 공개일자 2016년10월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/14* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B32B 3/16 (2006.01) *B32B 3/30* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *B32B 7/12* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2013.01)
B32B 27/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7024723
- (22) 출원일자(국제) 2015년02월13일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년09월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/015828
- (87) 국제공개번호 WO 2015/123526
 국제공개일자 2015년08월20일
- (30) 우선권주장
 61/939,534 2014년02월13일 미국(US)
 61/973,357 2014년04월01일 미국(US)

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

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 고온 안정성을 갖는 가요성 미소구체 물품

(57) 요 약

복수의 연질 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하는 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하는 결합제 수지 층 - 연질 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올을 포함하고, 폴리(알콕시) 폴리올에는 가교결합제가 본질적으로 없음 -; 및 결합제 수지 층의 제1 주 표면에 부분적으로 매립되고 접착된 복수의 미소구체를 포함하는 물품이 제공되며, 여기서, 지방족 폴리우레탄 중합체의 세그먼트 및 모이어티의 특정 화학적 실체 및 상대적인 양은 물품에서의 10°C 이하의 유리 전이 온도 및 25°C로부터 175°C까지 15 MPa 미만으로 변화하는 물품에서의 저장 탄성을 부여하기에 충분하다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/18 (2013.01)

B32B 27/20 (2013.01)

B32B 27/28 (2013.01)

B32B 27/286 (2013.01)

B32B 27/40 (2013.01)

B32B 3/16 (2013.01)

B32B 3/30 (2013.01)

B32B 7/02 (2013.01)

B32B 7/12 (2013.01)

(72) 발명자

크리쉬난 비백

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) 복수의 연질 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하는 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하는 결합제 수지 층 - 연질 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올을 포함하고, 폴리(알콕시) 폴리올에는 가교결합제가 본질적으로 없음 -; 및

(b) 결합제 수지 층의 제1 주 표면에 부분적으로 매립되고 접착된 복수의 미소구체

를 포함하며,

지방족 폴리우레탄 중합체의 세그먼트 및 모이어티(moiety)의 특정 화학적 실체(chemical identity) 및 상대적인 양은 물품에서의 10°C 이하의 유리 전이 온도 및 25°C로부터 175°C까지 15 MPa 미만으로 변화하는 물품에서의 저장 탄성률을 부여하기에 충분한, 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 경질 세그먼트의 양은 15 내지 85 중량%이고, 연질 세그먼트의 양은 15 내지 85 중량%이고, 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량은 80 중량% 이상이고, 중량은 폴리우레탄 중합체의 중량을 기준으로 하는, 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 저장 탄성률의 변화는 25°C로부터 175°C까지 7 MPa 미만인, 물품.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 저장 탄성률의 변화는 25°C로부터 175°C까지 5 MPa 미만인, 물품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 175°C에서의 저장 탄성률은 0.2 MPa 초과인, 물품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 175°C에서의 저장 탄성률은 1 MPa 초과인, 물품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 175°C에서의 저장 탄성률은 3 MPa 초과인, 물품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 물품의 표면의 약 60% 이상이 복수의 미소구체로 덮인, 물품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 결합제 층의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함하는, 물품.

청구항 11

제10항에 있어서, 제2 층은 가요성 재료를 포함하는, 물품.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 가요성인, 물품.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 용매에 저항성인, 물품.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 0.3 이하의 마찰 계수를 나타내는, 물품.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 고온(elevated temperatures)에서 기재에 열 접합되는, 물품.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 10,000 g/몰 미만이고, 경질 세그먼트는 600 g/몰 미만의 분자량을 갖는 다이올로부터 유도되는, 물품.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰 이상인, 물품.

청구항 18

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰 내지 6,000 g/몰인, 물품.

청구항 19

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰 내지 3,000 g/몰인, 물품.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제 수지 층은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이며, 약 30 내지 200 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 미소구체를 포함하는, 물품.

청구항 21

제1항에 있어서, 폴리우레탄 중합체는 20 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연질 세그먼트를 함유하는, 물품.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄 중합체 내의 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량은 중합체의 80 중량% 이상인, 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온 안정성을 갖는 가요성 미소구체 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 장식 보호 표면은 많은 소비자 응용에서 사용된다. 가전 제품, 자동차 인테리어 및 페인트, 소비자 전자 디바이스, 예를 들어, 랩톱 컴퓨터 및 핸드헬드 디바이스, 및 의복, 예를 들어 의류 및 신발류가 모두, 소비자가 재

료의 수명(lifecycle) 내내 높은 미용성 및 미학성을 유지하면서 스크래치, 마모 및 마멸로부터의 상당한 보호를 제공하는 재료를 선호하는 예이다. 넓은 온도 범위에서 사용될 때 균열 및/또는 다른 결함이 없는 고품질의 유연성 표면이 그의 미학적 매력 때문에 다수의 소비자에게 특히 흥미롭다.

[0003] 유리 비드로 구성된 내구성 있는 장식 라미네이트 및 필름이 널리 알려져 있다. 이러한 저광택 구조물은 전형적으로 그 구조물에 높은 내구성 및 장식 특성을 부여하는 노출된 유리 비드 표면으로 이루어진다. 그러한 구조물의 낮은 마찰 특성이 또한 개시되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4849265호 (우에다(Ueda))는, 노출되거나 또는 얇은 중합체 코팅으로 표면 코팅된 경질 미소구체 (유리 또는 플라스틱)를 함유하는 내마모성 장식 라미네이트를 개시한다. 다른 예는 미국 특허 제5620775호 (라페르(LaPerre))인데, 이는 유리와 함께 노출된 유리 비드 표면을 갖게 함으로써 제조되는, 내구성 있고 마찰 계수가 낮은 중합체 필름을 개시한다. 다른 예는 미국 특허 제8420217호 (존슨(Johnson))인데, 이는 탄성, 열경화성 코어 층 및 코어 층의 양면 상의 열가소성 접합 층을 포함하는 탄성 접합 필름을 개시하며, 여기서, 열경화성 코어 층은 (i) 다작용성 아이소시아네이트와 (ii) (a) 폴리에스테르 디아울, (b) 가교결합제, 및 (c) 경질 세그먼트를 포함하는 폴리올들의 조합물의 반응 생성물로서 형성되는 폴리우레탄이다.

[0004] 마찰 계수가 낮고, 유기 용매에 저항성이며, 또한 가시적 결함이 없는, 고온 안정성을 갖는 가요성 미소 구체 물품이 요구된다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은, 마찰 계수가 낮고, 유기 용매에 저항성이며, 또한 가시적 결함이 없는, 고온 안정성을 갖는 가요성 미소구체 물품을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 하기 실시 형태들을 제공한다:

[0006] 일부 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 연질 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하는 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하는 결합제 수지 층 - 연질 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올을 포함하고, 폴리(알콕시) 폴리올에는 가교결합제가 본질적으로 없음 - 과; 결합제 수지 층의 제1 주 표면에 부분적으로 매립되고 접착된 복수의 미소구체를 포함하는 물품을 제공하며, 여기서, 지방족 폴리우레탄 중합체의 세그먼트 및 모이어티(moietiy)의 특정 화학적 실체(chemical identity) 및 상대적인 양은 물품에서의 10°C 이하의 유리 전이 온도 및 25°C로부터 175°C 까지 15 MPa 미만으로 변화하는 물품에서의 저장 탄성률을 부여하기에 충분하다.

[0007] 일부 실시 형태에서, 경질 세그먼트의 양은 15 내지 85 중량%이고, 연질 세그먼트의 양은 15 내지 85 중량%이고, 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량은 80 중량% 이상이고, 중량은 폴리우레탄 중합체의 중량을 기준으로 한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 저장 탄성률의 변화가 25°C로부터 175°C까지 7 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 저장 탄성률의 변화가 25°C로부터 175°C까지 5 MPa 미만이다.

[0008] 일부 실시 형태에서, 물품은 175°C에서의 저장 탄성률이 0.2 MPa 초과이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 175°C에서의 저장 탄성률이 1 MPa 초과이다. 일부 실시 형태에서, 물품의 175°C에서의 저장 탄성률은 3 MPa 초과이다. 일부 실시 형태에서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 물품의 표면의 약 60% 이상이 복수의 미소구체로 덮인다. 일부 실시 형태에서, 물품은 제1 결합제 층의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 가요성 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 가요성이다.

[0010] 일부 실시 형태에서, 물품은 유기 용매에 저항성이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 0.3 이하의 마찰 계수를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 물품은 고온에서 기재에 열 접합된다.

[0011] 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 10,000 g/몰 미만이고, 경질 세그먼트는 600 g/몰 미만의 분자량을 갖는 디아울로부터 유도된다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰 이상이다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰 내지 6,000 g/몰이다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰 내지 3,000 g/몰이다.

[0012] 일부 실시 형태에서, 결합제 수지 층은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이며, 약 30 내지 200 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 미소구체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체는 20 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연질 세그먼트를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체 내의 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량은 중합체의 80 중량% 이상이다.

[0013] 본 발명의 상기 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 기재하고자 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.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 임의의 실시 형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 그의 적용에 있어서 하기의 설명에 기술되는 구성요소들의 구성 및 배열의 상세 사항에 제한되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태가 가능할 수 있으며, 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된 어법 및 용어는 설명을 위한 것으로, 제한으로서 여겨져서는 안 된다는 것이 이해되어야 한다. 본 명세서에서 "구비하는", "포함하는", 또는 "갖는" 및 이들의 변형의 사용은 그 앞에 열거된 항목 및 그 등가물뿐만 아니라 추가 항목을 포함하는 의미이다. 본 명세서에 언급되는 임의의 수치 범위는 하한값으로부터 상한값까지의 모든 값을 포함한다. 예를 들어, 농도 범위가 1% 내지 50%로 언급되어 있는 경우, 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 이를 값을 포함하는 수치 값들의 모든 가능한 조합이 본 출원에 명시적으로 언급되어 있는 것으로 여겨져야 한다.

[0015] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "장식 물품"은 1.0 칸델라/럭스/제곱미터 이하의 재귀반사 계수를 갖는 물품을 의미한다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품은 재귀반사 계수가 0.5 칸델라/럭스/제곱미터 이하이다. 일부 더욱 바람직한 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품은 재귀반사 계수가 0.1 칸델라/럭스/제곱미터 이하이다.

[0016] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 용어 "가요성"은 시험되는 재료가 이하에 개시된 가요성 시험(Flexibility Testing) 시험 방법을 통과함을 의미한다.

[0017] 본 발명은, 선형 수지 및 가교결합 밀도가 낮은 수지 중 적어도 하나로부터 선택되며 제2 주 표면 반대편에 제1 주 표면을 갖는 제1 결합제 층; 및 제1 결합제 층의 제1 주 표면에 적어도 부분적으로 매립되고 접착된 복수의 미소구체를 포함하는 제1 표면을 적어도 갖는 물품을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 열성형성 또는 신장성(stretchable)인 것이 바람직하다. 물품이 열성형성 또는 신장성이기 위해서는, 제1 결합제 층과 같은, 물품 내의 재료가 소정 특성을 가져야만 한다. 신장성을 결정하기 위한 예시적인 시험 방법은 ASTM D882-10에 따라 수행되는 인장 시험에 포함된다. 일부 실시 형태에서, 물품에는, 예를 들어 불균질체(벼블, 암점, 광점 등)와 같은 가시적 결함이 없는 것이 바람직하다.

[0018] 물품이 성형성으로 되기 위한 다른 기준은 성형 또는 신장 동안 일어나는 연신을 파괴, 균열, 또는 다른 결함 발생 없이 견뎌낼 수 있다는 것이다. 이는, 용융 유동되는 온도를 갖는 재료를 사용하고 그러한 온도 부근에서 성형함으로써 달성될 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(rubber plateau region)에서의 낮은 저장 탄성률에 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. 또한, 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.

[0019] 전사 캐리어

[0020] 본 발명의 전사 코팅 방법은 본 명세서에 개시된 미소구체 전사 물품을 형성하는 데 사용될 수 있으며, 상기 미소구체 전사 물품으로부터 본 명세서에 개시된 미소구체 물품이 형성될 수 있다. 미소구체 물품은 놀랍도록 개선된 미관을 갖는다.

[0021] 본 명세서에 개시된 전사 캐리어는 지지 층 및 상기 지지 층에 접착된 열가소성 이형 층을 포함한다. 전사 캐리어의 열가소성 이형 층은 일시적으로 복수의 투명 미소구체를 부분적으로 매립한다. 전사 캐리어는 복수의 투명 미소구체에 대해, 그리고 복수의 투명 미소구체의 반대편 면이 적어도 부분적으로 매립된 결합제 층에 대해 낮은 접착력을 가져서, 전사 캐리어를 제거하여 복수의 투명 미소구체의 표면을 노출시킬 수 있다.

[0022] 지지 층

[0023] 지지 층은 "치수적으로 안정"해야 한다. 다시 말하면, 지지 층은 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 층인 경우, 지지 층은 바람직하게는 전사 캐리어의 열가소성 이형 층의 용점보다 높은 용점을 가져야 한다. 전사 캐리어를 형성하기에 유용한 지지 층에는 종이, 및 2축 배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐 등과 같은 중합체 필름 - 이들은 양호한 온도 안정성 및 인장성을 나타내므로 비드 코팅, 접착제 코팅, 건조, 인쇄 등과 같은 가공 작업을 거칠 수 있음 - 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0024] 열가소성 이형 층

전사 캐리어를 형성하기에 유용한 열가소성 이형 층에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 유기 왁스, 이들의 블렌드 등과 같은 폴리올레핀 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 저밀도 내지 중밀도 (약 0.910 내지 0.940 g/cc의 밀도) 폴리에틸렌이 바람직한데, 전사 물품을 제조하는 데 관련될 수 있는 후속 코팅 및 건조 작업을 수용할 만큼 충분히 높은 용점을 갖기 때문이고, 또한 복수의 투명 미소구체에 더하여, 결합제 층으로서 사용될 수 있는 다양한 접착제 재료로부터 이형되기 때문이다.

[0026] 열가소성 이형 층의 두께는 코팅될 미소구체 직경 분포에 따라 선택된다. 결합제 층 매립은 대략적으로 전사 캐리어 매립의 거울 이미지가 된다. 예를 들어, 전사 캐리어의 이형 층 내에 직경의 약 30%까지 매립되는 투명 미소구체는 전형적으로 결합제 층 내에 직경의 약 70%까지 매립된다. 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 매립 공정을 제어하는 것이 바람직하다.

[0027] 복수의 투명 미소구체를 이형 층 내에 부분적으로 매립하기 위하여, 이형 층은 바람직하게는 (본래 접착성이고/ 이거나 가열에 의해) 접착성 상태여야 한다. 복수의 투명 미소구체는, 예를 들어, 복수의 투명 미소구체를 전사 캐리어의 열가소성 이형 층 상에 코팅한 후, 하기 (1) 내지 (3) 중 하나를 행함으로써 부분적으로 매립될 수 있다: (1) 미소구체 코팅된 전사 캐리어를 가열하는 것, (2) 미소구체 코팅된 전사 캐리어에 (예를 들어, 롤러를 사용하여) 압력을 가하는 것, 또는 (3) 미소구체 코팅된 전사 캐리어를 가열하고 그에 압력을 가하는 것.

[0028] 주어진 열가소성 이형 층의 경우, 미소구체 매립 공정은 주로 온도, 가열 시간 및 열가소성 이형 층의 두께에 의해 제어된다. 열가소성 이형 층이 용융됨에 따라, 표면 습윤력 때문에, 임의의 주어진 집단에서의 더 작은 미소구체가 더 큰 미소구체보다 더 빠른 속도로 그리고 더 큰 정도로 매립될 것이다. 치수적으로 안정한 지지 층에 의해 정지될 때까지 미소구체가 가라앉을 것이기 때문에, 열가소성 이형 층과 지지 층의 계면이 매립 접합 표면이 된다. 이러한 이유로, 이러한 계면은 상대적으로 편평한 것이 바람직하다.

[0029] 열가소성 이형 층의 두께는, 대부분의 더 작은 직경의 미소구체의 캡슐화를 방지하여, 전사 캐리어가 제거될 때 미소구체가 결합제 층으로부터 떨어져 나가지 않도록 선택되어야 한다. 다른 한편으로, 열가소성 이형 층은, 복수의 투명 미소구체 중 더 큰 미소구체가 (예를 들어, 결합제 층에 의한 코팅과 같은) 후속 가공 작업 동안 손실되는 것을 방지하기에 충분히 매립되도록 충분히 두꺼워야 한다.

[0030] 미소구체

[0031] 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 (glassware)으로부터의, 통상의 소다 석회 유리 또는 봉규산염 유리를 분쇄하여 전형적으로 제조된다. 통상의 산업용 유리는 그들의 조성에 따라 다양한 굴절률을 가질 수 있다. 소다 석회 규산염 및 봉규산염은 일반적인 유형의 유리 중 일부이다. 봉규산염 유리는 전형적으로 보리아 및 실리카를 알칼리 금속 산화물, 알루미나 등과 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 입수 가능한 유리, 및 미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 코닝 인코포레이티드(Corning Incorporated)로부터 상표명 "파이렉스(PYREX)"로 입수 가능한 유리가 포함된다.

[0032] 분쇄 공정은 유리 입자 크기의 넓은 분포를 산출한다. 유리 입자는, 유리를 가열된 칼럼 내에서 처리하여 구형 소적(droplet)으로 용융시키고, 후속하여 이를 냉각시킴으로써 구형화(spherodized)된다. 모든 비드가 완전한 구체인 것은 아니다. 일부는 편구(oblite)이며, 일부는 함께 용융되고 일부는 작은 벼를을 함유한다.

[0033] 미소구체에는 바람직하게는 결함이 없다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 어구 "결함이 없는"은, 미소구체

가 적은 양의 베블, 적은 양의 불규칙한 형상의 입자, 낮은 표면 거칠기, 적은 양의 불균질체, 적은 양의 바람직하지 않은 색 또는 색조(tint), 또는 적은 양의 기타 산란 중심을 가짐을 의미한다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 미소구체는 투명하며 굴절률이 약 1.60 미만이다. 일부 실시 형태에서, 미소구체는 투명하며 굴절률이 약 1.55 미만이다. 일부 실시 형태에서, 미소구체는 투명하며 굴절률이 약 1.50 미만이다. 일부 실시 형태에서, 미소구체는 투명하며 굴절률이 약 1.48 미만이다. 일부 실시 형태에서, 미소구체는 투명하며 굴절률이 약 1.46 미만이다. 일부 실시 형태에서, 미소구체는 투명하며 굴절률이 약 1.43 미만이다. 일부 실시 형태에서, 미소구체는 투명하며 굴절률이 약 1.35 미만이다.

[0035] 성형 공정 동안 물품이 신장될 때, 제1 결합제 층의 표면 상에서의 미소구체의 상대적인 위치가 변화할 것이다. 미소구체의 위치의 변화는 실질적으로 균일한 이격을 야기하는 것이 바람직하다. 실질적으로 균일한 이격은, 물품이 변형됨에 따라 개별 미소구체들 사이의 간격이 증가하는 경향이 있을 때 일어난다. 이는, 미소구체의 클러스터들 사이의 간격은 증가하지만 개별 미소구체들은 서로 가깝게 유지되는 경향이 있는 덜 바람직한 상황과 대조적이다. 또한, 물품의 결합제 층에서 균열이 발생한다면, 미소구체의 클러스터들 사이에 간극이 생길 것이고, 실질적으로 균일한 이격이 일어나지 않을 것이다. 일부 실시 형태에서, 미소구체들이 연신 방향으로는 분리가 증가하고 직교 방향으로는 분리가 증가하지 않는 경향이 있도록, 물품을 한 방향으로는 연신하고 다른 방향으로는 연신하지 않을 수 있다. 이러한 경우에, 미소구체들이 신장 방향에서는 상대적으로 크게 분리되지 만 직교 방향에서는 적게 분리되더라도, 그 결과로 얻어지는 미소구체는 실질적으로 균일한 이격을 갖는다. 실질적으로 균일한 이격은, 필름의 표면 상의 임의의 직선을 따른 미소구체들 사이의 평균 거리를 관찰함으로써 확인되는데, 이때 미소구체들 사이의 균일한 거리는 균일한 이격을 나타낸다. 필름의 표면 상의 상이한 방향으로의 2개의 상이한 선을 비교할 때, 실질적으로 균일한 이격을 갖기 위해 미소구체들 사이의 평균 거리가 유사 할 필요는 없다.

[0036] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 미소구체가 표면 상에 완전한 단층으로 무작위로 적용될 때, 미소구체들은 상당히 가깝게 패킹되기 때문에 자연스럽게 실질적으로 균일한 이격을 갖는 것으로 여겨진다. 그러나, 미소구체가 더 낮은 면적 커버리지(area coverage), 예를 들어, 30% 내지 50% 커버리지로 무작위로 적용되는 경우에는, 미소구체들이 반드시 균일한 이격을 생성하는 것은 아니다. 예를 들어, 일부 경우에, 무작위로 또는 정전기 인력에 의해 몇몇 미소구체들의 클러스터가 형성되어, 표면 상의 다른 영역이 미소구체가 없는 채로 남겨질 수 있다. 우선 미소구체들의 더욱 조밀하게 패킹된 층을 형성하고, 후속하여 물품의 표면을 신장시킴으로써, 미소구체들의 무작위 배치와 비교하여 미소구체들의 더욱 균일한 이격이 발생할 수 있다.

입자 크기 결정

[0038] 미소구체는 전형적으로 유용한 입자 크기 분포를 제공하도록 스크린 체(screen sieve)를 통해 크기가 결정된다. 또한, 체질(sieving)이 미소구체의 크기를 특정짓는 데 사용된다. 체질에 관해서는, 제어된 크기의 구멍을 갖는 일련의 스크린들이 사용되며, 구멍을 통과하는 미소구체는 그 구멍 크기와 동일하거나 그보다 작은 것으로 추정된다. 미소구체의 경우, 이는 미소구체가 스크린 구멍에 대해 어떻게 배향되든 미소구체의 단면 직경이 거의 항상 동일하기 때문에 그러하다. 경제성을 제어하고 결합제 층 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 제한할 것을 필요로 할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 평균 미소구체 직경의 유용한 범위는 약 5 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터 (전형적으로 약 35 내지 약 140 마이크로미터, 바람직하게는 약 35 내지 90 마이크로미터, 및 가장 바람직하게는 약 38 내지 약 75 마이크로미터)이다. 20 내지 180 마이크로미터 범위 밖에 속하는 소수 (미소구체의 총 수를 기준으로 0 내지 5 중량%)의 더 큰 미소구체들 및 더 작은 미소구체가 용인될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 미소구체의 멀티모달(multi-modal) 크기 분포가 유용하다.

[0039] 일부 실시 형태에서, 미소구체들의 혼합물의 "평균 직경"을 계산하기 위하여, 표준 체들의 스택(stack)을 통해, 예를 들어 100 그램 샘플과 같은 주어진 중량의 입자들을 체질할 것이다. 최상측 체는 최대 등급의 구멍을 가질 것이고, 최하측 체는 최소 등급의 구멍을 가질 것이다. 본 발명을 위하여, 평균 단면 직경은 하기의 체들의 스택을 사용함으로써 효과적으로 측정될 수 있다.

미국 체 지정 번호

공청 구명 (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

[0040]

[0041] 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, 유용한 소프트웨어에는 프리웨어(free ware)로서 미국 메릴랜드주 베데스다 소재의 엔아이에이치(NIH)로부터 상표명 "이미지 J"(IMAGE J)로 구매가능한 것이 포함된다.

[0042] 접착 촉진제

[0043] 일부 실시 형태에서, 미소구체는, 특히 내습성과 관련하여, 제1 결합제 층에 대한 그의 접착력을 최대화하기 위하여, 실란 커플링제, 티타네이트, 유기-크롬 착물 등 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들과 같은 접착 촉진제로 처리된다.

[0044] 그러한 접착 촉진제의 처리 수준은 미소구체 백만 중량부당 접착 촉진제 50 내지 1200 중량부 정도이다. 더 작은 직경을 갖는 미소구체는 전형적으로 그의 더 높은 표면적으로 인해 더 높은 수준으로 처리될 것이다. 처리는 전형적으로, 접착 촉진제의 (예를 들어, 에틸 알코올 또는 아이소프로필 알코올과 같은) 알코올 용액과 같은 물은 용액을 미소구체와 분무 건조 또는 습식 혼합한 후에, 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.

[0045] 결합제 층

[0046] 결합제 층 ("제1 결합제 층" 또는 "결합제 수지 층"으로도 지칭됨)은 전형적으로 유기 중합체 재료이다. 이는 투명 미소구체 그 자체에 대해 또는 처리된 미소구체에 대해 양호한 접착력을 나타내어야 한다. 결합제 층을

미소구체의 표면 상에 배치하기 위한 공정 범위 내에서 상용성이기만 하다면, 미소구체를 위한 접착 촉진제를 결합제 층 그 자체에 직접 첨가하는 것이 또한 가능할 것이다. 결합제 층은, 한쪽은 열가소성 이형 층 내에 그리고 다른 쪽은 제1 결합제 층 내에 매립된 미소구체로부터 전사 캐리어를 제거할 수 있도록, 전사 캐리어의 열가소성 이형 층으로부터의 충분한 이형을 갖는 것이 중요하다.

[0047] 결합제 층에 유용한 결합제에는 하기 선형 재료들 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 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 부타다이엔 공중합체, 및 이들의 조합. 일부 실시 형태에서, 중합체 매트릭스 복합제에는 수지 중 나노입자, 수지 중 섬유 등이 포함된다. 조합에는 재료들의 임의의 조합, 예를 들어 상호침입 네트워크(interpenetrating network), 이중 경화 시스템(dual cure system) 등이 포함될 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 결합제 층을 위해 선택되는 선형 재료는 폴리우레탄 또는 플루오로중합체이다. 가장 바람직한 실시 형태에서, 결합제 층을 위해 선택되는 선형 재료는, 예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 3M 다이나마르(DYNAMAR) 중합체 가공 첨가제 FX 5912로 입수 가능한, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체에 기반하며 융점이 110 내지 126°C인 플루오로씨모플라스틱과 같은, 지방족 폴리우레탄 중합체 또는 플루오로플라스틱이다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품은 가교결합되지 않거나 매우 약하게 가교결합된 결합제 층을 갖는다. 성형 공정에서 변형된 후에 더 적은 탄성 회복 에너지를 갖는 물품을 생성하는 데 바람직한 경우에, 약하게 가교결합된 재료가 고도로 가교결합된 재료에 비해 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 재료가 매우 큰 정도의 연신을 제공하는 데 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 제공하는 데 유용하다.

[0049] 일부 실시 형태에서, 물품은 비교적 낮은 성형 온도를 갖는 열가소성 층과 커플링된 탄성 층을 포함한다. 폴리카르보네이트 및 폴리카르보네이트 블렌드, 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 비결정질 PET, 예를 들어, 무정형 PET 또는 PETG가 몇몇 예시적인 열가소성 물질이다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 폴리우레탄 분산물, 용매로부터 코팅되는 2 성분 (또는 본 명세서에서 "2K"로도 지칭됨) 우레탄, 100% 고형물 2 성분 우레탄 및 2층 우레탄을 포함하는 결합제 수지 시스템을 제공한다. 결합제 층은, 예를 들어, 고온 용융 또는 압출과 같은 것을 통해 용액, 수성 분산물, 또는 100% 고형물 코팅으로부터 형성될 수 있다. 결합제 층은 투명하거나, 반투명하거나, 불투명할 수 있다. 결합제 층은 유색이거나 무색일 수 있다. 결합제 층은, 예를 들어, 무색 투명할 수 있거나, 또는 불투명, 투명, 또는 반투명 염료 및/또는 안료로 착색될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어 금속성 플레이크 안료와 같은 특수 안료를 포함하는 것이 유용할 수 있다.

[0051] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 결합제 수지 층은 복수의 연질 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하는 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 폴리(알록시) 폴리올이다. 일부 실시 형태에서, 폴리(알록시) 폴리올에는 바람직하게는 가교결합제가 본질적으로 없다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 "가교결합제가 본질적으로 없다"는 것은 결합제 수지 층을 구성하는 조성물에 유효량의 가교결합제가 존재하지 않음을 의미한다. 예를 들어, 이는 결합제 수지 층을 구성하는 조성물의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 이하의 가교결합제일 수 있다.

[0052] 일부 실시 형태에서, 경질 및 연질 세그먼트, 및 경질 및 연질 세그먼트의 모이어티의 특정 화학적 실체 및 상대적인 양은 10°C 이하의 유리 전이 온도 및 25°C로부터 175°C까지 15 MPa 미만으로 변화하는 저장 탄성률을 부여하기에 충분하다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 10,000 g/몰 미만이다. 일부 실시 형태에서, 경질 세그먼트는 600 g/몰 미만의 분자량을 갖는 다이올로부터 유도된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 10,000 g/몰 미만이고, 경질 세그먼트는 600 g/몰 미만의 분자량을 갖는 다이올로부터 유도된다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰 이상이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰 내지 6,000 g/몰, 및 더욱 바람직하게는 500 g/몰 내지 3,000 g/몰이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰

내지 6,000 g/몰, 및 더욱 바람직하게는 500 g/몰 내지 3,000 g/몰이고, 경질 세그먼트는 600 g/몰 미만의 분자량을 갖는 다이올로부터 유도된다.

[0053] 일부 실시 형태에서, 경질 세그먼트의 양은 결합제 수지 층을 구성하는 조성물의 총 중량을 기준으로 15 내지 85 중량%이다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트의 양은 결합제 수지 층을 구성하는 조성물의 총 중량을 기준으로 15 내지 85 중량%이다. 일부 실시 형태에서, 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량은 결합제 수지 층을 구성하는 조성물의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 결합제 수지 층이 유도되는 조성물은 20 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연질 세그먼트를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 결합제 수지 층이 유도되는 조성물은 폴리우레탄 중합체 내에 중합체의 80 중량% 이상의 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량을 함유한다.

[0054] 더욱 더 바람직한 실시 형태에서, 경질 세그먼트의 양은 15 내지 85 중량%이고, 연질 세그먼트의 양은 15 내지 85 중량%이고, 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량은 80 중량% 이상이며, 중량은 결합제 수지 층이 유도되는 폴리우레탄 중합체의 중량을 기준으로 한다. 일부 실시 형태에서, 결합제 수지 층이 유도되는 폴리우레탄 중합체는 20 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연질 세그먼트를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 결합제 수지 층이 유도되는 폴리우레탄 중합체는 폴리우레탄 중합체 내에 중합체의 80 중량% 이상의 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량을 함유한다.

[0055] 경질 세그먼트의 중량 퍼센트는 600 g/몰 미만의 분자량을 갖는 다이올의 중량 퍼센트와 아이소시아네이트 성분의 중량 퍼센트를 합하여 계산한다.

[0056] 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체는 저장 탄성률의 변화가 25°C로부터 175°C까지 7 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체는 저장 탄성률의 변화가 25°C로부터 175°C까지 5 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 생성되는 결합제 수지 층은 175°C에서의 저장 탄성률이 0.2 MPa 초과이다. 일부 실시 형태에서, 생성되는 결합제 수지 층은 175°C에서의 저장 탄성률이 1 MPa 초과이다. 일부 실시 형태에서, 생성되는 결합제 수지 층은 175°C에서의 저장 탄성률이 3 MPa 초과이다.

[0057] 일부 실시 형태에서, 결합제 수지 층은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이며, 약 30 내지 200 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 미소구체를 포함한다.

[0058] 전형적으로 결합제 층은 투명 미소구체가 전사 캐리어의 이형 층 내에 부분적으로 매립된 후에 전사 캐리어 상에 형성된다. 전형적으로 결합제 층은 부분적으로 매립된 투명 미소구체 위에 직접 코팅 공정에 의해 코팅되지만, 또한 먼저 별개의 기재 상에 결합제 층을 형성하고 후속하여 상기 기재로부터 결합제 층을 전사하여 투명 미소구체를 덮음으로써, 또는 별개의 캐리어로부터 열 라미네이션을 통해 투명 미소구체 위에 제공될 수 있다.

기재 층

[0060] 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, 비합성, 직포 및 부직포, 예를 들어 나일론, 폴리에스테르 등을 포함함), 중합체 코팅된 천, 예를 들어 비닐 코팅된 천, 폴리우레탄 코팅된 천 등; 가죽; 금속; 페인트 코팅된 금속; 종이; 중합체 필름 또는 시트, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 아크릴, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 탄성중합체, 예를 들어, 천연 및 합성 고무 등; 및 예를 들어 폴리우레탄 폼(foam), 폴리에틸렌 폼, 밸포 고무 등을 포함하는 개방 셀 폼 및 폐쇄 셀 폼 중 적어도 하나로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 기재는, 예를 들어, 의류 물품 또는 신발류; 자동차, 선박, 또는 다른 운송 수단의 시트 커버재(covering); 자동차, 선박, 또는 다른 운송 수단의 차체(body); 정형외과용 장치; 전자 디바이스, 핸드헬드 디바이스, 가전 제품 등의 형태일 수 있다.

[0061] 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. 결합제 층은 일부 실시 형태에서는 연속적이거나 또는 일부 실시 형태에서는 불연속적이다. 전형적으로, 기재 층은, 존재하는 경우 연속적이지만, 이는 불연속적일 수도 있다. 본 명세서에 개시된 미소구체 코팅된 물품에서, 모든 층은 선택적으로 연속적이거나 또는 불연속적일 수 있다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 물품이 기재 층에 접합되는 경우에, 본 명세서에 개시된 물품은 물품의 왜곡 또는 다른 결함 없이 다양한 기재에 열접합될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품은 적어도 하나의 기재에 열접합될 수 있다.

[0063] 제2 층

일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품은 결합제 층의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 가요성 재료이다. 본 발명에서 제2 층에 유용한 비제한적인 예시적인 가요성 재료에는 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 부타다이엔 공중합체, 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 중합체 매트릭스 복합재에는 수지 중 나노입자, 수지 중 섬유 등이 포함된다. 조합에는 재료들의 임의의 조합, 예를 들어 상호침입 네트워크, 이중 경화 시스템 등이 포함될 수 있다.

[0065] 그래픽 층 옵션

본 명세서에 개시된 결합제 층은 선택적으로 또한 원하는 기재를 위한 접착제로서 작용하는 기능을 수행할 수 있고/있거나 안료(들)를 추가로 포함하여 그래픽 기능을 또한 가질 수 있다.

결합제 층은, 기재 접착제로서 또한 기능하도록 선택되는 경우, 예를 들어, 이미지의 형태로 착색되고 제공될 수 있는데, 이는, 예를 들어 별개의 기재에 대한 전사를 위한 그래픽의 형태로 접착제를 스크린 인쇄함으로써 이루어진다. 그러나, 일부 경우에 결합제 층은 바람직하게는 무색 투명하여서, 기재, 그 아래에 놓인 별개의 그래픽 층 (불연속적인 착색된 중합체 층), 또는 그래픽 이미지의 형태로 선택적으로 착색되고 선택적으로 인쇄된 별개의 기재 접착제 (불연속적인 층)로부터의 색의 투과를 가능하게 할 수 있다.

전형적으로, 그래픽 이미지가 요구되는 경우, 이는 적어도 하나의 착색된 중합체 층에 의해 복수의 투명 미소구체의 반대편에 있는 결합제 층의 표면 상에 개별적으로 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 이에 한정되지 않는다. 잉크일 수 있는, 착색된 중합체 층은 스크린 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄, 리소그래피, 전사 전자사진술(transfer electrophotography), 전사 포일, 및 직접 또는 전사 제로그래피(xerography)를 포함하지만 이에 한정되지 않는 다양한 방법을 통해 인쇄될 수 있다. 착색된 중합체 층은 투명하거나, 불투명하거나, 또는 반투명할 수 있다.

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

다른 방법은, 연속적인 착색된 가소화 비닐 층을 캐스팅하기 전에 결합제 층 상에 그래픽 층 (예를 들어, 불연속적인 착색된 중합체 층)을 제공하여, 예를 들어 가죽의 이미지에 가깝게 하는 것을 포함한다.

[0071] 선택적인 접착제 층(들)

본 명세서에 개시된 미소구체 코팅된 물품 및 전사 물품은, 결합제 층에 더하여, 각각 선택적으로 하나 이상의 접착제 층을 추가로 포함할 수 있다. 결합제 층 또는 결합제 층에 선택적으로 접착되는 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, 결합제 층이 또한 원하는 기재를 위한 접착제로서 기능할 수 없는 경우에 선택적으로 존재할 수 있다. 기재 접착제 층 (뿐만 아니라 임의의 다른 선택적인 접착제 층)은, 결합제 층을 위해 사용되는 동일한 일반적인 유형의 중합체 재료를 포함할 수 있으며 동일한 일반적인 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 접착되는 다른 층에도 접착될 수 있도록 선택되어야 한다. 기재 접착제 층은, 존재하는 경우, 일부 실시 형태에서 연속적일 수 있거나 또는 일부 실시 형태에서 불연속적일 수 있다.

본 발명에 개시된 접착제 층(들)에 유용한 접착제는 2개의 피착물을 함께 접착하기에 유용한 중합체 조성물을 포함한다. 접착제의 예는 감압 접착제, 열 활성화 접착제 및 라미네이팅 접착제이다.

감압 접착제 조성물은 하기를 포함하는 특성을 갖는 것으로 당업자에게 잘 알려져 있다: (1) 실온에서 강력하면

서 영구적인 접착성, (2) 손가락 압력 이하의 압력에 의한 접착성, (3) 피착물 상에의 충분한 유지력, 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거될 수 있기에 충분한 응집 강도. 감압 접착제로서 잘 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 접착성, 박리 접착력, 및 전단 유지력의 요구되는 균형을 가져오는 데 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 설계되고 제형화된 중합체이다. 특성들의 적절한 균형을 얻는 것은 간단한 과정이 아니다. 열 활성화 접착제는 실온에서는 비접착성이지만, 고온에서 접착성으로 되어 기재에 접합될 수 있다. 이러한 접착제는 보통 실온보다 높은 유리 전이 온도(T_g) 또는 융점(T_m)을 갖는다. 온도가 T_g 또는 T_m 보다 높게 상승될 때, 저장 탄성을 보통 감소하고 접착제가 접착성으로 된다.

[0075] 라미네이팅 접착제 (때때로 접촉 접착제로도 지칭됨)는 분배 직후에 2개의 기재에 대해 접합을 형성하도록 설계된 접착제이다. 일단 접착제가 분배되었으면, 접착제가 2개의 기재에 대해 접합을 형성할 수 있는, 때때로 "가용 시간"(open time)으로 지칭되는, 제한된 시간이 존재한다. 일단 가용 시간이 경과하였으면, 라미네이팅 접착제는 더 이상 접착성 접합을 형성할 수 없다. 라미네이팅 접착제의 예는 고온 용융 접착제, 액체 매질 중 중합체 재료 또는 중합체 재료를 형성하도록 경화가능한 재료의 용액 또는 분산물, 및 경화성 접착제이다. 라미네이팅 접착제를 기재 상에 코팅하고, 제2 기재를 접착제 표면에 접촉시키고, 형성된 3층 구조물을 냉각, 건조, 및/또는 경화시켜 라미네이트를 형성한다. 라미네이팅 접착제의 예에는 핫 글루 건(hot glue gun)에 사용되는 글루 스틱(glue stick) (이는 냉각 시에 접합을 형성하는 고온 용융 유형의 접착제임), 때때로 "화이트 글루"(white glue)로 지칭되는 카세인 글루 (이는 건조 시에 접합을 형성하는 수계 분산물임), 및 시아노아크릴레이트 접착제 (이는 공기애 노출 시에 경화되어 접합을 형성함)가 포함된다.

[0076] 보강 층(들)

[0077] 예를 들어 복수의 투명 미소구체의 층으로부터 전사 캐리어를 분리하는 능력을 향상시키기 위해, 선택적인 층이 본 명세서에 개시된 미소구체 코팅된 물품 및 전사 물품 내에 포함될 수 있다. 그러한 물품 내에서 보강 층으로서 기능할 수 있는 그러한 선택적인 층은 전형적으로 복수의 투명 미소구체와 기재 접착제 층 사이에 위치될 것이다. 유용한 보강 층의 예에는, 예를 들어, 추가적인 기재 층(들)이 포함될 것이다.

[0078] 엠보싱

[0079] 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 압반 프레스에 의해 열 및 압력을 가하는 것을 포함할 것이다. 엠보싱된 물품의 경우, 미소구체 매립 수준을 유지하면서 이와 동시에 균열 없이 변형될 만큼 충분히 가요성이도록, 결합제 층이 엠보싱 작업 동안 용융되지 않는 것이 바람직하다. 다른 엠보싱 방법은, 전사 물품을, 예를 들어 거친 천(coarse fabric)과 같은 불규칙한 기재에 열적으로 라미네이팅하여, 전사 캐리어가 제거된 후에 전사 물품의 표면이 그 아래에 있는 불규칙한 층에 정합되도록 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품 및 전사 물품을 가공할 때 열성형이 사용될 수 있다.

[0080] 일부 응용의 경우에, 비드 비표면적 커버리지(specific bead surface area coverage)를 얻는 것이 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 물품의 표면의 약 40% 이상이 복수의 미소구체로 덮인다. 일부 실시 형태에서, 물품의 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 균일하게 이격된 복수의 미소구체를 포함한다.

[0081] 본 발명의 물품은 또한 바람직하게는 용매에 저항성이다. 예를 들어, 하기에 포함된 내용매성 시험 개시 내용에 따른, 메틸 에틸 케톤과 같은 용매에 노출된 표면으로부터의 미소구체 손실이 10% 미만인, 본 발명에 따라 제조된 물품이 용매에 저항성인 것으로 간주된다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품은 유기 용매에 저항성인 것이 특히 바람직하다.

[0082] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 물품은 마찰 계수가 0.3 이하이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 본

명세서에 개시된 물품은 마찰 계수가 0.2 이하이다.

[0083] 일부 실시 형태에서, 물품은 저장 탄성률의 변화가 25°C로부터 175°C까지 7 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 저장 탄성률의 변화가 25°C로부터 175°C까지 5 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 175°C에서의 저장 탄성률이 0.2 MPa 초과이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 175°C에서의 저장 탄성률이 1 MPa 초과이다. 일부 실시 형태에서, 물품은 175°C에서의 저장 탄성률이 3 MPa 초과이다.

[0084] 일부 실시 형태에서, 결합제 수지 총은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이며, 약 30 내지 200 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 미소구체를 포함한다.

[0085] 본 발명의 예시적인 실시 형태들 및 예시적인 실시 형태들의 조합의 비제한적인 목록이 하기에 개시된다:

[0086] 실시 형태 1. 물품으로서,

[0087] (a) 복수의 연질 세그먼트 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하는 지방족 폴리우레탄 중합체를 포함하는 결합제 수지 총 - 연질 세그먼트는 폴리(알콕시) 폴리올을 포함하고, 폴리(알콕시) 폴리올에는 가교결합제가 본질적으로 없음 -; 및

[0088] (b) 결합제 수지 총의 제1 주 표면에 부분적으로 매립되고 접착된 복수의 미소구체를 포함하며,

[0089] 지방족 폴리우레탄 중합체의 세그먼트 및 모이어터의 특정 화학적 실체 및 상대적인 양은 물품에서의 10°C 이하의 유리 전이 온도 및 25°C로부터 175°C까지 15 MPa 미만으로 변화하는 물품에서의 저장 탄성률을 부여하기에 충분한, 물품.

[0090] 실시 형태 2. 실시 형태 1에 있어서, 경질 세그먼트의 양은 15 내지 85 중량%이고, 연질 세그먼트의 양은 15 내지 85 중량%이고, 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량은 80 중량% 이상이고, 중량은 폴리우레탄 중합체의 중량을 기준으로 하는, 물품.

[0091] 실시 형태 3. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 저장 탄성률의 변화는 25°C로부터 175°C까지 7 MPa 미만인, 물품.

[0092] 실시 형태 4. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 저장 탄성률의 변화는 25°C로부터 175°C까지 5 MPa 미만인, 물품.

[0093] 실시 형태 5.

[0094] 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 175°C에서의 저장 탄성률은 0.2 MPa 초과인, 물품.

[0095] 실시 형태 6. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 175°C에서의 저장 탄성률은 1 MPa 초과인, 물품.

[0096] 실시 형태 7. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 175°C에서의 저장 탄성률은 3 MPa 초과인, 물품.

[0097] 실시 형태 8. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 복수의 미소구체는 유리, 중합체, 유리 세라믹, 세라믹, 금속, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 물품.

[0098] 실시 형태 9. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 물품의 표면의 약 60% 이상이 복수의 미소구체로 덮인, 물품.

[0099] 실시 형태 10. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 제1 결합제 총의 제2 주 표면을 따라 배치된 제2 층을 추가로 포함하는, 물품.

[0100] 실시 형태 11. 실시 형태 10에 있어서, 제2 층은 가요성 재료를 포함하는, 물품.

[0101] 실시 형태 12. 실시 형태 10 또는 실시 형태 11에 있어서, 가요성인, 물품.

[0102] 실시 형태 13. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 유기 용매에 저항성인, 물품.

[0103] 실시 형태 14. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 0.3 이하의 마찰 계수를 나타내는, 물품.

[0104] 실시 형태 15. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 고온에서 기재에 열 접합되는, 물품.

[0105] 실시 형태 16. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 10,000 g/몰 미만이고, 경질 세그먼트는 600 g/몰 미만의 분자량을 갖는 다이올로부터 유도되는, 물품.

[0106] 실시 형태 17. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 연질 세그먼트는 수 평균 분자량이 500 g/몰

이상인, 물품.

- [0107] 실시 형태 18. 실시 형태 1 내지 실시 형태 16 중 어느 하나에 있어서, 연질 세그먼트는 수 평균 문자량이 500 g/몰 내지 6,000 g/몰인, 물품.
- [0108] 실시 형태 19. 실시 형태 1 내지 실시 형태 16 중 어느 하나에 있어서, 연질 세그먼트는 수 평균 문자량이 500 g/몰 내지 3,000 g/몰인, 물품.
- [0109] 실시 형태 20. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 결합제 수지 총은 두께가 50 내지 600 마이크로미터이며, 약 30 내지 200 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 미소구체를 포함하는, 물품.
- [0110] 실시 형태 21. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 폴리우레탄 중합체는 20 중량% 미만의 경질 세그먼트 및 15 내지 90 중량%의 연질 세그먼트를 함유하는, 물품.
- [0111] 실시 형태 22. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나에 있어서, 폴리우레탄 중합체 내의 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 총량은 중합체의 80 중량% 이상인, 물품.
- [0112] 본 발명의 다양한 수정 및 변경이 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에게 명백하게 될 것이다.
- [0113] 실시예

재료

명칭	성명
ICN 1	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엔 머티어리얼 사이언스 엔 엔씨(Bayer MaterialScience LLC)로부터 상표명 퍼스보우로 N3300A로 입수가능한, 낭방이 대략 193 이고, NCO 함량이 21.8%이고, 단방해 HDI 함량이 최대 0.2%, 엑사메틸렌 디아이소시아네이트(HDI)에 기반한 무광재, 다작용성, 저방죽 아이소시아네이트 수지.
ICN 2	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엔 머티어리얼 사이언스 엔 엔씨로부터 상표명 퍼스보우로 W로 입수가능한, 낭방이 최대 132 이고 NCO 함량이 최소 31.8%이고 응고점이 25°C 인, 애제 지환족 디아이아이소시아네이트, 디아이사이클로 헥실세테아 디아이아이소시아네이트.
ICN 3	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엔 머티어리얼 사이언스 엔 엔씨로부터 상표명 퍼스보우로(MONDUR) ML로 입수가능한, 낭방이 대략 126 이고 NCO 함량이 33.4%인, 4,4'-다이페닐에탄 디아이아이소시아네이트의 단방해 방향죽 디아이아이소시아네이트 혼합물.
POH 1	폴리에스터라데인 웨이테로 글리콜, 미국 켄자스주 위치자 소재의 인비스타(Invista)로부터 상표명 테라탄(TERATHANE) 650으로 입수가능한, 분자량이 625 내지 675 이고, 하이드록실기가 166 내지 180 이고, 응점이 11 내지 19°C 인 와스켓 고체.
POH 2	미국 코내티컷주 미들버리 소재의 캠브라 코포레이션(Chemtura Corporation)으로부터 1,4-부탄디아이挺好 입수가능한, 분자량이 90 이고 비점이 23°C 인 애제 나이온.
POH 3	미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 글리세롤로 입수가능한 분자량이 90.1 g/mol이고 비점이 290°C 인 애제 트라이올.
POH 4	미국 앤더슨(Anderson) 카리오노(Keiryuno) 주카고 소재의 홀스타(HallStar)로부터 상표명 우레스스릴(URETHIALL) 4050-55D로 입수가능한, 사용가가 2 이고 분자량이 2040 g/mol인 폴리에스테로 디아이온.
T12	나이부던주주 디아라우데일(DBDTDL), 미국 펜실베이니아주 앤더슨우 소재의 애프로텍스 웨이 캐리칼스 인크.(Air Products and Chemicals Inc.)로부터 상표명 다포코(DABCOP) T-12로 입수가능한 애제 족제.
붕괴산업 유리 미소구체 비드	미국 미주리주 폴라 소재의 모 사이언스코리아이너티드(Mo Sci Incorporated)로부터 입수한, 평균 크기가 38 내지 75 마이크로미터의 벌위이고, 표준 배제경(Becke line) 방법에 의해 결정한 때 굽침률이 1.47 이고, 밀도가 2.23 g/cc 인, 태입 1 봉괴산업 유리 미소구체 비드.
붕괴산업 유리 불규	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 스트리티티 머티어리얼스 인코포레이티드(Strategic Materials Incorporated)로부터 상표명 “파이에스 7740”로 입수가능한, 크기 1mm를 200 매시 미만이고 밀도가 2.23 g/cc 인, 멀링된 봉괴산업 유리 불규.
소다 석회 규산업 미소구체 비드	미국 텍사스주 클립비아 소재의 스와코 인더스壯리즈, 인코포레이티드(Swarco Industries, Incorporated)로부터 입수한, 평균 크기가 44 내지 53 마이크로미터의 벌위이고, 표준 배제경 방법에 의해 결정한 때 굽침률이 1.52 이고, 밀도가 2.52 g/cc 인, 실관 처리된 소다 석회 규산업 미소구체 비드.
설체스트 A1100	간마-아이노포로필드레이비네복식설립, 미국 오하이오주 휴런버스 소재의 보먼터드 커포모نس 머티어리얼스 앤 코포레이티드(Momentive Performance Materials Incorporated)로부터 상표명 “설체스트(SILQUEST) A1100”으로 판매되는 두명 애제 키ഴ팅제.
FPI	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리에 컴퍼니로부터 상표명 3M 나이아나는 종합제 가강 철가루 FX 5912로 입수가능한, 네트와 풍부으로된 펜. 해자풀무으로된 고체로된, 및 비닐리덴 폴리아이드의 강 중합체에 기반하여 응점이 110 내지 126°C 인 자유-유동, 캐릭터 꿈부호로써 썬보글라스터가 가능존재.
TPU	미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 푸르리티온 어드밴스드 머티어리얼스(Lubrizol Advanced Materials)로부터 상표명 에스탄(ESTANE) UB 4108 TPU로 입수가능한, 광원 두께가 0.10 밀리미터(0.005 인치)이고, 쇼어(Shore) A 경도가 70 이고, 응점이 86°C (187°F)이고 유리 젠이 온도(Tg)가 -30°C (-20°F)인, 반부명, 폴리에스테로 원가소성 폴리우레탄(TPU) 고온 용융 접착제.
TAIC	트리아닐워 아이소시아누레이트
MIBK	메틸 아이 소보닐 케톤

신현 반변

도전 기계적 시현 (DMA)

언급된 경우를 제외하고, 동적 기계적 분석기 (모델 Q800 DMA, 미국 텔라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments))를 14.9 mm 내지 21.0 mm (0.59 내지 0.83 인치)의 인장 그립 분리 거리 및 2°C/분의 온도 램프 속도로 사용하여, 0.25 내지 0.55 mm (0.0098 내지 0.0217 인치) 범위의 두께를 갖는 자립형(free-standing) 비드 필름을 실온 (대략 25°C), 및 175°C에서의 그의 저장 탄성을 (E') 및 유리 전이 온도 (T_g)에 대해 평가하였다. 필름 샘플은 폭이 6.0 mm 내지 6.4 mm (0.24 내지 0.25 인치)였다. -50°C에서 시작하여 200°C까지 또는 샘플이 항복할 때까지의 온도 스위프(sweep)를 통해 1.0 Hz의 주파수에서 샘플을 시험하였다. 평가된 각각의 예에 대해 하나의 샘플을 시험하였다.

가요성 시험

언급된 경우를 제외하고, ASTM D6182-00에 따라 0.25 내지 0.55 mm (0.0098 내지 0.022 인치)의 벌위의 두께를

갖는 자립형 비드 필름을 반복하여 구부릴 수 있는지에 대해 평가하였다. 합격은 샘플이 가시적인 손상 없이 100,000회의 굽힘 사이클을 수행하였음을 나타낸다.

[0121] 마찰 계수 시험

언급된 경우를 제외하고, 자립형 비드 필름 샘플을, 테이블 탑 박리 시험기(table top peel tester)를 사용하여 마찰 계수에 대해 평가하였다. 밀도가 약 0.25 g/cc인, 3.2 mm (0.013 인치) 두께의 탄성중합체 폼(foam)을 두께가 약 6 mm (0.024 인치)인 63.5 mm (2.5 인치) 정사각형의 편평한 강 기재 - 그 중량은 폼을 포함하여 대략 200 그램임 - 에 접합하였다. 다음으로, 기재보다 대략 5 mm 더 긴, 63.5 mm (2.5 인치)의 길이를 갖는 자립형 비드 필름을, 기재의 폼으로 덮인 표면 위에 놓아서, 필름이 기재의 리딩 에지(leading edge) 주위를 둘러싸게 하였다. 핀을 수용하도록 필름에 구멍을 뚫고, 시험 동안 핀으로 기재를 잡아당겼다. 이러한 시험 물품을, 필름 면을 아래로 하여, 아이소프로필 알코올 와이핑된 15.2 cm × 25.4 cm (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 중량으로 부터의 힘을 1.00으로 하여 변환기(transducer)를 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 수집하였고 평균을 기록하였다. 각각의 필름에 대해 3개의 샘플을 시험하였고 이들 3개의 마찰 계수 측정치의 평균을 보고하였다. 0.3 이하의 값이 바람직하다.

[0123] 내용매성 시험

언급된 경우를 제외하고, 자립형 비드 필름을, 하기 파라미터를 사용하여 ASTM D5402-06 (2011) 방법 A에 기재된 바와 같이 내용매성에 대해 평가하였다. 용매는 MEK (메틸 에틸 케톤)였다. 치즈클로스(cheesecloth)를 사용하였다. 샘플 크기는 5.1 × 2.5 cm (2 인치 × 1 인치)였다. 시험된 샘플을, 반사광을 사용하여 100X의 현미경 하에서 평가하였다. 현장에서 비드의 수를 세어서, 용매로 문지른 영역을 비드 손실에 대해 검사하였다. 10% 이하의 비드가 없어진 것으로 판찰된 경우, 샘플은 "합격"으로 등급을 매겼다. 10% 초과의 비드가 없어진 것으로 판찰된 경우, 샘플은 "불합격"으로 등급을 매겼다.

[0125] 재귀반사도 시험

-4.0도의 입사각 및 1도의 관찰각에서 측정되는 10 ASTM 표준 E 809-94a의 절차 B에 확립된 절차에 따라, 다양한 구조물의 비드형 표면 상에서 직접 재귀반사 계수(Ra)를 측정하였다. 이러한 측정에 사용되는 광도계가 미국 방어 공개(Defensive Publication) 제T987,003호에 기재되어 있다. Ra는 칸델라/제곱미터/럭스 단위로 보고하였다. 재귀반사 물품은 전형적으로 2 초과의 재귀반사 계수를 나타낸다.

[0127] 비드 캐리어의 제조 방법

[0128] 봉규산염 비드 캐리어

봉규산염 유리 분말을, 3 그램/분의 속도로 수소/산소 화염에 통과시킴으로써 화염 처리기에 2회 통과시켜 미소구체를 형성하고, 스테인리스 강 용기에 수집하였는데, 이때 자석을 사용하여 금속성 불순물을 제거하였다. 생성된 유리 미소구체를 하기 방식으로 600 ppm의 실퀘스트 A1100으로 처리하였다. 실란을 물에 용해시키고, 이어서 혼합하면서 미소구체 비드에 첨가하고, 하룻밤 공기 건조한 후에, 110°C에서 20분 동안 건조하였다. 이어서, 건조된, 실란 처리된 미소구체 비드를 체질하여, 임의의 덩어리를 제거하고 75 마이크로미터 이하의 크기를 갖는 비드를 제공하였고, 이는 자유 유동하였다. 생성된 실란 처리된 투명 미소구체를, 약 140°C (284°F)로 예열된, 폴리에틸렌 코팅된 폴리에스테르 필름 기재 라이너를 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 매립된 투명 미소구체의 균일한 층을 갖는 비드 캐리어를 형성하였다.

[0130] 소다 석회 규산염 비드 캐리어

소다 석회 규산염 미소구체 비드를 입수한 그대로 사용하여, 하기 방식으로 비드 캐리어를 제조하였다. 유리 미소구체 비드를 하기 방식으로 600 ppm의 실퀘스트 A1100으로 처리하였다. 실란을 물에 용해시키고, 이어서 혼합하면서 미소구체 비드에 첨가하고, 하룻밤 공기 건조한 후에, 110°C에서 20분 동안 건조하였다. 이어서, 건조된, 실란 처리된 미소구체 비드를 체질하여, 임의의 덩어리를 제거하고 75 마이크로미터 이하의 크기를 갖는 비드를 제공하였고, 이는 자유 유동하였다. 생성된 실란 처리된 투명 미소구체를, 약 140°C (284°F)로 예열된, 폴리에틸렌 코팅된 폴리에스테르 필름 기재 라이너를 포함하는 전사 캐리어 상에, 기계적 시프터를 사용하

여 캐스케이드 코팅하여, 확대 이미징 시스템에 의해 결정할 때, 직경의 약 30 내지 40%에 해당하는 깊이로 폴리에틸렌 층 내에 매립된 투명 미소구체의 균일한 층을 갖는 비드 캐리어를 형성하였다.

[0132] 실시예 1

하기 진공 탈기된 원료들을 하기의 순서로 맥스(MAX) 40 스피드믹서(Speedmixer) 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크(Flacktek Inc))에 첨가하여 100% 고형물 2 파트 폴리우레탄을 생성하였다: 12.22 g의 ICN 2, 2.90 g의 ICN 1, 24.52 g의 POH 1, 및 0.35 g의 POH 2. 15초 동안 직접 컵에 진공을 가하고, 이어서 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 30초 동안 혼합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 꺼내고, 마이크로피펫을 사용하여 36 마이크로리터의 T12를 첨가하고, 이어서 컵을 다시 15초 동안 진공 하에 두었고 추가로 30초 동안 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 혼합하였다. 생성된 혼합물을, 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 라이너들의 합계 두께보다 더 큰 0.33 mm (0.013 인치) 간극을 갖고서, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 상기에 기재된 바와 같이 제조된 봉규산염 비드 캐리어 사이에서 30.5 cm (12 인치) 폭의 노치바 코팅기에 적용하였다. 필름을 실온에서 4분 동안, 그 후에 강제 통풍 오븐에서 80°C에서 1시간 동안 경화시켰다. 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거하여, 한쪽 면 상에 부분적으로 매립된 봉규산염 미소구체 비드를 갖는 100% 고형물계, 2 파트 폴리우레탄 결합제 수지의 0.38 mm (0.015 인치) 두께, 자립형 비드 필름을 얻었다.

[0134] 실시예 2

하기 진공 탈기된 원료들을 하기의 순서로 맥스 40 스피드믹서 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크)에 첨가하여 100% 고형물 2 파트 폴리우레탄을 생성하였다: 12.32 g의 ICN 2, 2.90 g의 ICN 1, 23.07 g의 POH 1, 및 1.71 g의 POH 2. 15초 동안 직접 컵에 진공을 가하고, 이어서 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 30초 동안 혼합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 꺼내고, 마이크로피펫을 사용하여 36 마이크로리터의 T12를 첨가하고, 이어서 컵을 다시 15초 동안 진공 하에 두었고 추가로 30초 동안 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 혼합하였다. 생성된 혼합물을, 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 라이너들의 합계 두께보다 더 큰 0.33 mm (0.013 인치)의 간극을 갖고서, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 상기에 기재된 바와 같이 제조된 봉규산염 비드 캐리어 사이에 30.5 cm (12 인치) 폭의 노치바 코팅기에 적용하였다. 필름을 실온에서 4분 동안, 그 후에 강제 통풍 오븐에서 80°C에서 1시간 동안 경화시켰다. 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거하여, 한쪽 면 상에 부분적으로 매립된 봉규산염 미소구체 비드를 갖는 100% 고형물계, 2 파트 폴리우레탄 결합제 수지의 0.38 mm (0.015 인치) 두께, 자립형 비드 필름을 얻었다.

[0136] 실시예 3

하기 진공 탈기된 원료들을 하기의 순서로 맥스 40 스피드믹서 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크)에 첨가하여 100% 고형물 2 파트 폴리우레탄을 생성하였다: 12.33 g의 ICN 2, 2.90 g의 ICN 1, 23.80 g의 POH 1, 및 0.97 g의 POH 2. 15초 동안 직접 컵에 진공을 가하고, 이어서 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 30초 동안 혼합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 꺼내고, 마이크로피펫을 사용하여 36 마이크로리터의 T12를 첨가하고, 이어서 컵을 다시 15초 동안 진공 하에 두었고 추가로 30초 동안 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 혼합하였다. 생성된 혼합물을, 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 (라이너들의 합계 두께보다 더 큰) 0.33 mm (0.013 인치)의 간극을 갖고서, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 상기에 기재된 바와 같이 제조된 봉규산염 비드 캐리어 사이에서 30.5 cm (12 인치) 폭의 노치바 코팅기에 적용하였다. 필름을 실온에서 4분 동안, 그 후에 강제 통풍 오븐에서 80°C에서 1시간 동안 경화시켰다. 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거하여, 한쪽 면 상에 부분적으로 매립된 봉규산염 미소구체 비드를 갖는 100% 고형물계, 2 파트 폴리우레탄 결합제 수지의 0.38 mm (0.015 인치) 두께, 자립형 비드 필름을 얻었다.

[0138] 실시예 4

하기 진공 탈기된 원료들을 하기의 순서로 맥스 40 스피드믹서 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크)에 첨가하여 100% 고형물 2 파트 폴리우레탄을 생성하였다: 11.72 g의 ICN 2, 2.84 g의 ICN 1, 25.35 g의 POH 1, 및 0.09 g의 POH 2. 15초 동안 직접 컵에 진공을 가하고, 이어서 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 30초 동안 혼

합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 꺼내고, 마이크로피펫을 사용하여 36 마이크로리터의 T12를 첨가하고, 이어서 컵을 다시 15초 동안 진공 하에 두었고 추가로 30초 동안 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 혼합하였다. 생성된 혼합물을, 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 라이너들의 합계 두께보다 더 큰 0.33 mm (0.013 인치)의 간극을 갖고서, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 상기에 기재된 바와 같이 제조된 봉규산염 비드 캐리어 사이에서 30.5 cm (12 인치) 폭의 노치바 코팅기에 적용하였다. 필름을 실온에서 4분 동안, 그 후에 100°C의 강제 통풍 오븐에서 1시간 동안 경화시켰다. 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거하여, 한쪽 면 상에 부분적으로 매립된 봉규산염 미소구체 비드를 갖는 100% 고형물계, 2 파트 폴리우레탄 결합제 수지의 0.38 mm (0.015 인치) 두께, 자립형 비드 필름을 얻었다. 상기에서 나타나 있는 재귀반사도 시험에 따라 실시예 4의 재귀반사도 (Ra)를 시험하였고 0.0 칸델라/제곱미터/勒스인 것으로 측정되었다.

[0140] 실시예 5

하기 진공 탈기된 원료들을 하기의 순서로 맥스 40 스피드믹서 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크)에 첨가하여 100% 고형물 2 파트 폴리우레탄을 생성하였다: 10.36 g의 ICN 2, 2.99 g의 ICN 1, 26.00 g의 POH 1, 및 0.65 g의 POH 2. 15초 동안 직접 컵에 진공을 가하고, 이어서 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 30초 동안 혼합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 꺼내고, 마이크로피펫을 사용하여 36 마이크로리터의 T12를 첨가하고, 이어서 컵을 다시 15초 동안 진공 하에 두었고 추가로 30초 동안 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 혼합하였다. 생성된 혼합물을, 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 라이너들의 합계 두께보다 더 큰 0.33 mm (0.013 인치)의 간극을 갖고서, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 상기에 기재된 바와 같이 제조된 봉규산염 비드 캐리어 사이에서 30.5 cm (12 인치) 폭의 노치바 코팅기에 적용하였다. 필름을 실온에서 4분 동안, 그 후에 강제 통풍 오븐에서 80°C에서 1시간 동안 경화시켰다. 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거하여, 한쪽 면 상에 부분적으로 매립된 봉규산염 미소구체 비드를 갖는 100% 고형물계, 2 파트 폴리우레탄 결합제 수지의 0.38 mm (0.015 인치) 두께, 자립형 비드 필름을 얻었다.

[0142] 비교예 1

하기 진공 탈기된 원료들을 하기의 순서로 맥스 40 스피드믹서 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크)에 첨가하여 100% 고형물 2 파트 폴리우레탄을 시도하였다: 0.92 g의 POH 3, 1.56 g의 POH 2, 26.20 g의 POH 4, 및 18 마이크로리터 T12를 마이크로피펫을 사용하여 첨가하였다. 15초 동안 직접 컵에 진공을 가하고, 이어서 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 30초 동안 혼합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 꺼내고, 12.0 g의 ICN 3을 첨가하고, 이어서 컵을 다시 15초 동안 진공 하에 두었고 추가로 30초 동안 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 혼합하였다. 생성된 혼합물은 컵 내에서 고형 덩어리로 경화되었다.

[0144] 비교예 2

하기 진공 탈기된 원료들을 하기의 순서로 맥스 40 스피드믹서 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크)에 첨가하여 100% 고형물 2 파트 폴리우레탄을 생성하였다: 7.05 g의 ICN 2, 0.91 g의 ICN 1, 9.17 g의 POH 1, 및 1.25 g의 POH 2. 15초 동안 직접 컵에 진공을 가하고, 이어서 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 30초 동안 혼합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 꺼내고, 마이크로피펫을 사용하여 16.5 마이크로리터의 T12를 첨가하고, 이어서 컵을 다시 15초 동안 진공 하에 두었고 추가로 30초 동안 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 혼합하였다. 생성된 혼합물을, 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 라이너들의 합계 두께보다 더 큰 0.13 mm (0.005 인치)의 간극을 갖고서, 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너와 상기에 기재된 바와 같이 제조된 봉규산염 비드 캐리어 사이에서 30.5 cm (12 인치) 폭의 노치바 코팅기에 적용하였다. 필름을 실온에서 4분 동안, 그 후에 강제 통풍 오븐에서 80°C에서 1시간 동안 경화시켰다. 전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거하여, 한쪽 면 상에 부분적으로 매립된 봉규산염 미소구체 비드를 갖는 100% 고형물계, 2 파트 폴리우레탄 결합제 수지의 0.15 mm (0.006 인치) 두께, 자립형 비드 필름을 얻었다.

[0146]

[표 1]

자립형 비드 필름의 특성

	DMA Tg (°C)	25 °C 에서의 DMA E' (MPa)	175 °C 에서의 DMA E' (MPa)	델타 E' (MPa)	가요성 시험	COF	내용매성
실시예 1	-0.77	7.59	1.98	5.61	작은 결점**	0.161	합격
실시예 2	-2.77	4.80	0.37	4.43	합격	0.173	합격
실시예 3	1.05	12.55	2.31	10.24	합격	0.176	합격
실시예 4	-7.00	7.88	2.22	5.65	합격	0.155	합격
실시예 5	-13.84	2.39	0.33	2.06	합격	0.186	합격
비교예 1*	-	-	-	-	-	-	-
비교예 2	17.25	29.14	1.96	27.19	불합격	NT	NT

* 본 명세서에 개시된 공정으로 필름을 제조할 수 없었고, 따라서 이용가능한 데이터가 없다.

** 실시예 1은 작은 파열을 나타내었지만, 비교예 2에 대해 언급된 파괴와 같이 산산이 부서지는 않았다.

NT: 시험되지 않음

[0147]

[0148] 실시예 6

[0149]

밀봉된 병 내의 재료들을 롤러 상에서 실온 (대략 23°C (73°F))에서 하룻밤 배합하여, 1.0% TAIC (FP1 기준 w/w)를 갖는 MIBK 중 FP 1의 20% 고형물 (w/w) 용액을 제조하였다. 생성된 용액을, 152 cm/분 (5 피트/분)의 속도로 노치바 코팅 헤드 및 각각 90°C, 90°C, 및 90°C로 설정된 3개의 건조 오븐이 구비된 코팅 라인을 사용하여, 상기에 기재된 바와 같이 제조된 35.6 cm (14 인치) 폭 소다 석회 비드 캐리어 상에 적용하였다. 총 건조 시간은 6분이었다. 코팅 헤드에서의 간극 설정은 0.051 mm로부터 0.51 mm까지 (0.002 인치로부터 0.020 인치까지) 다양하였다. 건조 후에, 노출된 플루오로중합체 표면을, CB300 E-빔 디바이스 (미국 매사추세츠주 월밍턴 소재의 에너지 사이언시즈, 인코포레이티드(Energy Sciences, Incorporated))를 사용하여 220 kV의 가속 전압, 6.64 미터/분 (21.8 피트/분)의 라인 속도, 및 10 Mrad의 선량에서 e-빔으로 처리하였다. 다음으로, 하기 진공 탈기된 재료들을 하기와 같은 순서로 맥스 60 톨(Ta11) 스피드믹서 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크)에 첨가하여 100% 고형물 2 파트 폴리우레탄을 제조하였다: 11.72 g의 ICN 2, 2.84 g의 ICN 1, 25.35 g의 POH 1, 및 0.09 g의 POH 2. 15초 동안 직접 컵에 진공을 가하고, 이어서 내용물을 DAC 150.1 FVZ-K 스피드믹서 (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙텍 인크) 내에서 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 30초 동안 혼합하였다. 샘플을 스피드믹서로부터 꺼내고, 마이크로피펫을 사용하여 36 마이크로리터의 T12를 첨가한 후에, 컵을 15초 동안 진공 하에서 탈기시키고, 이어서 추가로 30초 동안 완전 진공 하에서 2500 rpm으로 혼합하였다.

[0150]

생성된 100% 고형물, 2 파트 폴리우레탄 수지 혼합물을, 약 3.0 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 라이너들의 합계 두께보다 더 큰 0.13 mm (0.005 인치)의 간극을 갖는 45.7 cm (18 인치) 폭의 노치바 코팅기를 사용하여, 상기에 기재된 바와 같이 제조된 플루오로중합체 코팅된 소다 석회 비드 캐리어의 노출된 처리된 표면과 트리코 편직 천(tricot knit cloth)(94% 폴리에스테르 / 6% 나일론, 미국 뉴욕주 인우드 소재의 아펙스 밀스 코포레이션(Apex Mills Corporation)으로부터 입수가능함)의 노출된 천 표면 사이에 코팅하였다. 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너를 수지 접촉 면 반대편의 천의 면 상에 또한 도입하였다.

[0151]

얻어진 코팅된 구조물을 실온에서 4분 동안, 그 후에 강제 통풍 오븐에서 100°C (212°F)에서 1시간 동안 경화시켜, 한쪽은 폴리에틸렌에 그리고 다른 쪽은 플루오로중합체 결합제 수지 층에 부분적으로 매립된 소다 석회 규산염 비드, 플루오로중합체 결합제 수지 층 위의 트리코 편직 천 내의 폴리우레탄 수지의 코팅, 및 노출된 폴리우레탄 표면 위의 실리콘-처리된 폴리에스테르 이형 필름 라이너를 갖는 전사 물품을 제공하였다.

[0152]

전사 캐리어 및 실리콘-코팅된 폴리에스테르 필름 이형 라이너 둘 모두를 제거하여, 한쪽 면은 부분적으로 매립된 소다 석회 규산염 미소구체로, 그리고 다른 쪽 면은 트리코 편직 천 내의 폴리우레탄 수지로 균일하게 코팅된 플루오로중합체 결합제 수지를 갖는, 0.61 mm (0.024 인치) 두께 트리코 편직 천-배킹된 비드 필름을 얻었다.

[0153] 비교예 3

[0154]

하기의 변경으로 실시예 6을 반복하고자 시도하였다. 35.50 g의 ICN 2, 4.50 g의 POH 3, 20.00 g의 POH 1, 및 54 마이크로리터의 T12를 사용하여 100% 고형물, 2 파트 폴리우레탄을 제조하였고; 노치바 코팅 간극 두께는

0.33 mm (0.013 인치)였고; 비드 라이너 상에 FP1 코팅이 존재하지 않았고; 편직 천 보강재를 이용하지 않았다. 생성된 재료는 필름을 형성하지 않았고 끈적끈적한 미경화 수지의 영역들을 포함하는 큰 버블들의 덩어리였다. 개선 없이 추가로 4시간 동안 샘플을 100°C (212°F) 강제 통풍 오븐에 넣었다.

[0155]

[표 2]

천 보강된 필름 및 자립형 비드 필름의 특성

	DMA T _g (°C)	25 °C에서의 DMA E* (MPa)	175 °C에서의 DMA E' (MPa)	델타 E' (MPa)	가요성 시험	COF	내용매성
실시예 6	-7.36	11.78	5.56	6.22	합격	0.159	합격
비교예 3*	--	--	--	--	--	--	--

*본 명세서에 개시된 공정으로 필름을 제조할 수 없었고, 따라서 데이터를 얻지 못하였다.

[0156]