



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월22일

(11) 등록번호 10-1442280

(24) 등록일자 2014년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 7/02 (2006.01) B32B 37/00 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7006880

(22) 출원일자(국제) 2007년10월02일

심사청구일자 2012년07월30일

(85) 번역문제출일자 2009년04월03일

(65) 공개번호 10-2009-0064560

(43) 공개일자 2009년06월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/080146

(87) 국제공개번호 WO 2008/042883

국제공개일자 2008년04월10일

(30) 우선권주장

60/828,106 2006년10월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US6607831 B2

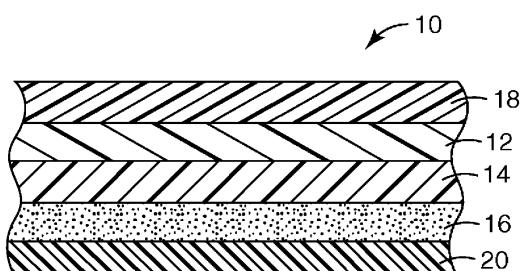
WO2000051799 A1

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 **다층 폴리우레탄 보호 필름의 제조 방법****(57) 요 약**

본 발명은 다층 보호 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 (a) 폴리에스테르계 폴리우레탄 또는 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 부분적으로 가교결합된 폴리우레탄을 포함하는 PU 층을 형성하는 단계, (b) 폴리카프로락톤계 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 TPU 층을 형성하는 단계, (c) 감압 접착제를 포함하는 PSA 층을 형성하는 단계, (d) PU 층의 하나의 주 표면을 TPU 층의 하나의 주 표면에 접합시키는 단계, 및 (e) PSA 층을 TPU 층의 반대편 주 표면에 접합시키는 단계를 포함하며; TPU 층은 PU 층과 PSA 층 사이에 개재된다. 다층 필름은 차량 차체 부분의 도장된 표면을 보호하기 위하여 이용될 수 있다.

**대 표 도 - 도1**

(72) 발명자

존슨, 마이클, 에이.

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

페이셀, 브라이언, 씨.

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

---

오스터태그, 유진, 씨.

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

테일러, 로버트, 디.

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

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 폴리에스테르계 폴리우레탄 또는 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 부분적으로 가교결합된 폴리우레탄을 포함하는 PU 층을 형성하는 단계,
- (b) 폴리카프로락톤계 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 TPU 층을 형성하는 단계,
- (c) 감압 접착제를 포함하는 PSA 층을 형성하는 단계,
- (d) PU 층의 하나의 주 표면을 TPU 층의 하나의 주 표면에 접합시키는 단계, 및
- (e) PSA 층을 TPU 층의 반대편 주 표면에 접합시키는 단계를 포함하며;

TPU 층은 PU 층과 PSA 층 사이에 개재되며,

단계 (a) 또는 (b) 중 적어도 하나는

(i) 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 전구체 재료의 롤링 백크(rolling bank) - 여기서, 상기 롤링 백크는 제1 및 제2 기재와 접촉함 - 를 형성하는 단계,

폴리우레탄 전구체 재료가 사이에 배치된 제1 및 제2 기재를 닌(nip)을 통과시키는 단계, 및

폴리우레탄 전구체 재료가 제1 및 제2 기재와 접촉하는 PU 층 또는 TPU 층을 형성하도록 하는 조건 하에서 폴리우레탄 전구체 재료를 가열하는 단계를 포함하거나 ; 또는

단계 (b)는

(ii) 다이아이소시아네이트와 다이올을 포함하는 성분을 압출기 내로 도입하여 용융 열가소성 폴리우레탄을 제공하는 단계,

적어도 제3 기재와 압출된 용융 열가소성 폴리우레탄을 닌을 통과시켜 제3 기재 상에 열가소성 폴리우레탄 층을 제공하는 단계, 및

열가소성 폴리우레탄을 고형화시키는 단계를 포함하거나; 또는

단계 (a)는 단계 (i)을 포함하고 단계 (b)는 단계 (ii)를 포함하는, 다층 보호 필름을 제조하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (a) 또는 (b) 중 적어도 하나는 PU 층 또는 TPU 층으로부터 제1 또는 제2 기재 중 적어도 하나를 제거하여 각각 PU 층 또는 TPU 층의 외부 표면을 노출시키는 단계를 더 포함하는 방법.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

## 명세서

### 배경기술

[0001]

폴리우레탄 재료의 하나 이상의 층을 포함하는 다층 필름이 알려져 있다. 이들 필름 중 일부는 미국 특허 제 6,607,831호 (호(Ho)), 제5,405,675호 (소우카(Sawka) 등), 제5,468,532호 (호 등), 제6,383,644호 (퍼스(Fuchs)), 및 국제 특허 공개 WO 93/24551 A1호 (피어스(Pears) 등)에 개시되어 있다. 이들 필름 중 일부는 표면 보호 용도에 사용되었다. 예를 들어, 선택된 자동차 차체 부분의 도장된 표면을 보호하는 데 사용되었던 실제 필름 제품은 상표명 스카치칼(SCOTCHCAL) 고성능 보호 필름 PUL0612, PUL1212 및 PUL1212DC로 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)에 의해 여러 해 제조된 다층 필름을 포함한다. 이들 쓰리엠 컴퍼니 필름 제품의 각각은 하나의 주 표면 상의 감압 접착제(PSA)에 의해 배깅되고 반대편 주 표면 상의 수계 폴리에스테르계 또는 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 층에 의해 덮인 열가소성 폴리에스테르계 폴리우레탄층을 포함한다.

[0002]

### 발명의 개요

[0003]

일 태양에서, 본 발명은 다층 보호 필름을 제조하는 방법을 제공하며, 본 방법은

[0004]

(a) 폴리에스테르계 폴리우레탄 또는 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 부분적으로 가교결합된 폴리우레탄을 포함하는 PU 층을 형성하는 단계,

[0005]

(b) 폴리카프로락톤계 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 TPU 층을 형성하는 단계,

[0006]

(c) 감압 접착제를 포함하는 PSA 층을 형성하는 단계,

[0007]

(d) PU 층의 하나의 주 표면을 TPU 층의 하나의 주 표면에 접합시키는 단계, 및

- [0008] (e) PSA 층을 TPU 층의 반대편 주 표면에 접합시키는 단계를 포함하며;
- [0009] 여기서 TPU 층은 PU 층과 PSA 층 사이에 개재되며,
- [0010] 단계 (a) 또는 (b) 중 적어도 하나는
- [0011] (i) 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 전구체 재료의 롤링 뱅크(rolling bank) - 여기서, 상기 롤링 뱅크는 제1 및 제2 기재와 접촉함 - 를 형성하는 단계,
- [0012] 폴리우레탄 전구체 재료가 사이에 배치된 제1 및 제2 기재를 낍(nip)을 통과시키는 단계,
- [0013] 폴리우레탄 전구체 재료가 제1 및 제2 기재와 접촉하는 PU 층 또는 TPU 층을 형성하도록 하는 조건 하에서 폴리우레탄 전구체 재료를 가열하는 단계, 및
- [0014] 선택적으로 PU 층 또는 TPU 층으로부터 제1 또는 제2 기재 중 적어도 하나를 제거하여 각각 PU 층 또는 TPU 층의 외부 표면을 노출시키는 단계를 포함하거나; 또는
- [0015] 단계 (b)는
- [0016] (ii) 다이아이소시아네이트와 다이올을 포함하는 성분을 압출기 내로 도입하여 용융 열가소성 폴리우레탄을 제공하는 단계,
- [0017] 다이를 통해 용융 열가소성 폴리우레탄을 제3 기재 상으로 압출시키는 단계,
- [0018] 적어도 제3 기재와 압출된 용융 열가소성 폴리우레탄을 낍을 통과시켜 제3 기재 상에 열가소성 폴리우레탄 층을 제공하는 단계, 및
- [0019] 열가소성 폴리우레탄을 고형화시키는 단계를 포함하거나; 또는
- [0020] 단계 (a)는 단계 (i)을 포함하고 단계 (b)는 단계 (ii)를 포함한다.
- [0021] 일부 실시 형태에서, 단계 (a) 내지 (e)는 순차적으로 및/또는 연속적으로 수행된다.
- [0022] 일부 실시 형태에서, 상기 다층 보호 필름은 투명하고/하거나 유색이다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 차량 차체 부분의 표면에 부합하도록 다층 보호 필름을 크기 조절(sizing)하고 형상화(shaping)하는 단계를 포함한다.
- [0023] 일부 실시 형태에서, 단계 (a)는 수성계 폴리우레탄 분산물을 이형성 캐리어 상에 코팅하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 단계 (a)는 용매계 폴리우레탄 용액을 이형성 캐리어 상에 코팅하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0024] 일부 실시 형태에서, 단계 (b)는 승온에서 폴리카프로락톤계 열가소성 폴리우레탄을 다이를 통해 압출하여 TPU 층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0025] 일부 실시 형태에서, 단계 (a) 또는 (b) 중 적어도 하나는 단계 (i)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 단계 (b)는 단계 (ii)를 포함한다.
- [0026] 일부 실시 형태에서, 단계 (d)는 TPU 층의 하나의 주 표면이 PU 층과 TPU 층 사이의 적절한 접합을 용이하게 할 만큼 실온보다 충분히 높은 승온에 있는 상태로 PU 층의 하나의 주 표면을 TPU 층의 하나의 주 표면에 라미네이팅하는 단계를 포함한다.
- [0027] 일부 실시 형태에서, 단계 (d)는 상기 압출 후 PU 층과 TPU 층의 적어도 하나의 주 표면이 PU 층과 TPU 층 사이의 적절한 접합을 용이하게 하기에는 너무 낮은 온도에 있는 상태로 PU 층의 하나의 주 표면을 TPU 층의 하나의 주 표면에 라미네이팅하는 단계, 및 TPU 층의 하나의 주 표면을 상기 라미네이팅 동안 PU 층과 TPU 층 사이의 적절한 접합을 용이하게 할 만큼 실온보다 충분히 높은 승온으로 가열하는 단계를 포함하며, 상기 가열 단계는 상기 라미네이팅 단계 전에 또는 그 동안에 일어난다.
- [0028] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 TPU 층의 반대쪽 주 표면을 코로나 처리하는 단계를 추가로 포함한다. 이를 실시 형태의 일부에서, 본 방법은 상기 압출 후 TPU 층의 반대쪽 주 표면을 이형성 캐리어 웨브에 이형가능하게 라미네이팅하는 단계를 추가로 포함한다. 이를 실시 형태의 일부에서, 본 방법은 상기 이형가능한 라미네이팅 후 TPU 층의 반대쪽 주 표면을 노출시키는 단계, 및 상기 노출 후에 그리고 PSA 층의 상기 접합 전에 TPU 층의 반대쪽 주 표면을 코로나 처리하는 단계를 추가로 포함한다.

[0029] 일부 실시 형태에서, 상기 적어도 부분적으로 가교결합된 폴리우레탄은 폴리올과 적어도 다이아이소시아네이트의 반응 생성물이며, 상기 폴리올은 폴리에스테로 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이 둘의 조합이다. 이들 실시 형태의 일부에서, 상기 폴리올은 지방족 폴리올이다. 이들 실시 형태의 일부에서, 상기 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트는 다이아이소시아네이트와 트라이아이소시아네이트를 포함한다. 이들 실시 형태의 일부에서, 상기 트라이아이소시아네이트는 지방족 트라이아이소시아네이트이다. 이들 실시 형태의 일부에서, 상기 다이아이소시아네이트는 지방족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 아이소포론 다이아이소시아네이트 및/또는 비스(4-아이소시아나토사이클로헥실)메탄)이다. 일부 실시 형태에서, 상기 적어도 부분적으로 가교결합된 폴리우레탄은 상기 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 및/또는 상기 폴리에스테르계 폴리우레탄을 포함한다.

[0030] 일부 실시 형태에서, 상기 적어도 부분적으로 가교결합된 폴리우레탄은 상기 폴리에스테르계 폴리우레탄과 상기 폴리카르보네이트계 폴리우레탄의 조합이다. 일부 실시 형태에서, 상기 폴리우레탄은 지방족 폴리우레탄이다. 일부 실시 형태에서, 상기 적어도 부분적으로 가교결합된 폴리우레탄은 약간 가교결합된 폴리우레탄이다. 일부 실시 형태에서, 상기 적어도 부분적으로 가교결합된 폴리우레탄은 수계 폴리우레탄 및/또는 용매계 폴리우레탄을 포함한다.

[0031] 일부 실시 형태에서, 상기 PU 층은 이형성 캐리어 웨브의 매끄러운 주 표면 상으로 캐스팅되고, 건조되고 캐리어 웨브가 제거된 외관을 갖는 노출된 주 표면을 가진다. 일부 실시 형태에서, 상기 TPU 층의 반대쪽 주 표면은 코로나 처리된다. 일부 실시 형태에서, 상기 감압 접착제는 실온에서 접착성이다.

[0032] 본 발명에 따라 제조된 다층 보호 필름은, 예를 들어 폐인트 보호 필름으로서 유용하다.

[0033] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,

[0034] 용어 "폴리아이소시아네이트"는 적어도 2개의 아이소시아네이트기를 가진 유기 아이소시아네이트(예를 들어, 다이아이소시아네이트, 트라이아이소시아네이트 등)를 말하며,

[0035] 용어 "폴리올"은 적어도 2개의 하이드록실기를 가진 알코올(예를 들어, 다이올, 트라이올 등)을 말한다.

[0036] 본 발명의 실시 형태들에 대한 하기의 설명과 청구의 범위로부터 본 발명의 다른 특징들 및 이점들이 명백하게 될 것이다.

### 발명의 상세한 설명

[0040] 본 발명은 특정 실시 형태에 관하여 본 명세서에서 설명되지만, 본 발명의 사상으로부터 벗어남이 없이 다양한 변형, 재배열 및 대체가 이루어질 수 있음을 당업자에 쉽게 명백해질 것이다.

[0041] 본 발명에 따라 제조된 다층 보호 필름은 제1 또는 PU 층, 제2 또는 TPU 층, 및 PSA 층을 포함한다. 폴리우레탄은 폴리에스테르계 폴리우레탄 또는 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 중 적어도 하나(예를 들어, 폴리에스테르계 폴리우레탄 또는 폴리카르보네이트계 폴리우레탄의 조합)를 포함한다.

[0042] 이제 도 1에 의하면, 본 발명의 원리에 따라 제조된 예시적인 다층 필름(10)은 적어도 제1 또는 PU 층(12), 제2 또는 TPU 층(14), 및 제3 또는 PSA 층(16)을 포함한다. 선택적인 이형성 캐리어 웨브 또는 라이너(18)는 이형 가능하게 접합되어 PU 층(12)의 표면을 보호할 수 있다. 필름(10)이 또한 PSA 층(16)을 보호하기 위하여 이형 가능하게 접합된 다른 이형 라이너(20)를 포함하는 것이 전형적으로 바람직하다.

[0043] 일부 실시 형태에서, PU 층은 용매계 또는 수계 폴리우레탄으로 구성되거나, 주로 구성되거나 또는 적어도 이를 포함한다. 수계 폴리우레탄은 수성계 폴리우레탄 분산물(즉, PUD)로부터 제조될 수 있다. 용매계 폴리우레탄은 용매계 폴리우레탄 용액(즉, PUS)으로부터 제조될 수 있다. 일부 경우에, PUS의 사용과 전형적으로 관련되는 휘발성 용매의 제거 때문에 PUD를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0044] 일부 실시 형태에서, PU 층은 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 포함하는 층의 종합에 의해 직접적으로 형성되는 폴리우레탄 층으로 이루어지거나, 주로 이루어지거나, 또는 이를 적어도 포함한다(즉, RPU). 그러한 층은, 예를 들어 후술하는 방법 (i) 또는 방법 (ii)에 의해 형성될 수 있다. 일부 경우에, PUD와 PUS를 건조시키는 데 필요한 에너지와 휘발성 용매의 제거 때문에 RPU를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0045] TPU 층은 폴리카프로락톤계 TPU(즉, 열가소성 폴리우레탄)로 구성되거나, 주로 구성되거나, 또는 이를 적어도 포함한다.

- [0046] PSA 층은 감압 접착제를 포함하며, 바람직하게는 실온에서 접착성인 감압 접착제를 포함한다. PU 층은 TPU 층의 하나의 주 표면에 접합되고 PSA 층은 TPU 층의 반대쪽 주 표면에 접합되어 TPU 층은 PU 층과 PSA 층 사이에 개재된다.
- [0047] 단계 (i)과 (ii)는 적어도 하나의 폴리올과 적어도 하나의 폴리올의 반응에 관련된다. 유용한 폴리올은, 예를 들어 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 및 그 조합을 포함한다.
- [0048] 적합한 폴리올의 예는 바이엘 코포레이션(Bayer Corporation)(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)으로부터 상표명 데스모펜(DESMOPHEN)으로 구매가능한 재료를 포함한다. 폴리올은 폴리에스테르 폴리올(예를 들어, 데스모펜 631A, 650A, 651A, 670A, 680, 110 및 1150), 폴리에테르 폴리올(예를 들어, 데스모펜 550U, 1600U, 1900U 및 1950U), 또는 아크릴 폴리올(예를 들어, 데스모펜 A160SN, A575 및 A450BA/A), 폴리카프로락톤 폴리올, 예를 들어 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)(미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 상표명 톤(TONE)으로 입수가능한 카프로락톤 폴리올(예컨대, 톤 200, 201, 230, 2221, 2224, 301, 305, 및 310) 또는 솔베이(Solvay)(영국 체셔 워링턴 소재)로부터 상표명 카파(CAPA)로 입수가능한 카프로락톤 폴리올(예컨대, 카파 2043, 2054, 2100, 2121, 2200, 2201, 2200A, 2200D, 2100A, 3031, 3091, 및 3051)), 폴리카르보네이트 폴리올(예를 들어, 피카시안 폴리머즈(Picassian Polymers)(미국 매사추세츠주 보스톤 소재)로부터 상표명 PC-1122, PC-1167 및 PC-1733으로 입수가능한 폴리카르보네이트 폴리올 또는 바이엘 코포레이션으로부터 상표명 데스모펜 2020E로 입수가능한 폴리카르보네이트 폴리올); 및 그 조합일 수 있다. 반응성(예를 들어, -OH) 작용성(예를 들어, 2작용성)의 정도의 선택은 일반적으로 생성된 폴리우레탄에서 원하는 가교결합 정도에 따라 선택될 것이다.
- [0049] 적합한 폴리아이소시아네이트의 예는 방향족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,5-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, m-페닐렌 다이아이소시아네이트, p-페닐렌 다이아이소시아네이트, 메틸렌 비스(o-클로로페닐 다이아이소시아네이트), 메틸렌다이페닐렌-4,4'-다이아이소시아네이트, 폴리카르보다이이미드-개질 메틸렌다이페닐렌 다이아이소시아네이트, (4,4'-다이아이소시아나토-3,3',5,5'-테트라에틸) 다이페닐메탄, 4,4'-다이아이소시아나토-3,3'-다이메톡시바이페닐(o-다이아이소시아나토-3,3',5,5'-테트라에틸), 5-클로로-2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 및 1-클로로메틸-2,4-다이아이소시아나토벤젠); 방향족-지방족 다이아이소시아네이트(예를 들어, m-자일릴렌 다이아이소시아네이트 및 테트라메틸-m-자일릴렌 다이아이소시아네이트); 지방족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 1,4-다이아이소시아나토부탄, 1,6-다이아이소시아나토헥산, 1,12-다이아이소시아나토데칸, 및 2-메틸-1,5-다이아이소시아나토펜탄); 지환족 다이아이소시아네이트(예를 들어, 메틸렌다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트, 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트(아이소포론 다이아이소시아네이트), 2,2,4-트라이메틸헥실 다이아이소시아네이트, 및 사이클로헥실렌-1,4-다이아이소시아네이트); 2개의 아이소시아네이트 작용기에 의해 종결된 중합체 또는 올리고머 화합물(예를 들어, 폴리옥시알킬렌, 폴리에스테르, 폴리부타다이엔일 등)(예를 들어, 틀루엔-2,4-다이아이소시아네이트-종결된 폴리프로필렌 옥사이드 글리콜의 다이우레탄); 바이엘 코포레이션(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)로부터 상표명 몬두르(MONDUR) 또는 데스모두르(DESMODUR)로 구매가능한 폴리아이소시아네이트(예를 들어, 데스모두르 XP7100 및 데스모두르 3300); 및 그 조합을 포함한다.
- [0050] (예를 들어, PU 층의 경우에) 만일 가교결합이 요망된다면, 반응성 성분 중 적어도 하나의 다이아이소시아네이트와 조합된 하나 이상의 트라이아이소시아네이트를 사용하여 PU 층을 제조하지만, 이것은 필수 사항은 아니다.
- [0051] (예를 들어, TPU 층의 경우에) 만일 사실상 가교결합이 없는 것이 요망된다면, 폴리아이소시아네이트와 폴리올은 전형적으로 그들이 2작용성(즉, 다이아이소시아네이트 또는 다이올)이 되도록 선택되지만, 소량의 가교결합은 일부 경우에 용인될 수 있다.
- [0052] 일반적으로, 폴리아이소시아네이트 대 폴리올의 양은 대략 화학양론적 당량으로 선택되지만, 다른 비가 사용될 수도 있다(예를 들어, 여분의 폴리아이소시아네이트 또는 여분의 폴리올을 가짐). 당업자는 폴리올과의 반응 후에 존재하는 임의의 여분의 아이소시아네이트가 전형적으로 반응성 수소를 가진 물질(예를 들어, 외래의 수분, 알코올, 아민 등)과 반응할 것임을 인식할 것이다.
- [0053] 촉매를 이용하여 폴리올과 폴리아이소시아네이트 사이의 반응을 용이하게 할 수 있다. 우레탄 촉매는 본 기술 분야에 공지되어 있으며, 예를 들어 주석 촉매(예를 들어, 다이부틸주석 다이라우레이트)를 포함한다.
- [0054] 적어도 일부의 경우에, 예를 들어 지방족 수계 폴리우레탄, 지방족 폴리카프로락톤계 열가소성 폴리우레탄 또는 그 조합과 같은 적어도 일부의 지방족 재료를 본 발명의 다층 필름 제작에 사용(예를 들어, 배타적으로 사용)하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 폴리우레탄 제조에서, 지방족 폴리올, 지방족 다이아이소시아네이트,

및 지방족 트라이아이소시아네이트 중 하나 또는 그 조합을 이용할 수 있다.

[0055] 적어도 일부 경우에, 적어도 약간 가교결합된 폴리우레탄이지만 열경화성 폴리우레탄은 아닌 폴리우레탄을 사용하는 것이 본 발명의 다층 필름에 바람직할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "약간 가교결합된 폴리우레탄"은 충분히 높은 온도로 가열되면 적어도 충분한 용융 또는 적어도 충분한 연화를 나타내어, 폴리우레탄 층이 열가소성 폴리우레탄 층에 라미네이팅되면 "테이프 스냅 밀착성 시험"(Tape Snap Adhesion Test)을 통과할 만큼 충분히 강한 접합을 형성할 수 있는 것이다. 대조적으로, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "열경화성 폴리우레탄"은 고도로 가교결합되어, 가열되면 충분한 양의 용융 또는 연화를 나타내지 않는 것이다. 즉, 열경화성 폴리우레탄은 일반적으로 용융되거나 연화되기보다는 연소될 것이며, 열경화성 폴리우레탄 층이 열가소성 폴리우레탄 층에 라미네이팅되면 열가소성 폴리우레탄이 라미네이팅 전에 가열된다 할지라도 "테이프 스냅 밀착성 시험"을 통과할 만큼 충분히 강한 접합을 형성하지 않을 것이다.

[0056] 다층 필름은, PSA 층이 실온(즉, 약 22-24°C (75°F))에서 점착성인 감압 접착제로 구성되거나, 주로 구성되거나, 또는 이를 적어도 포함하면 적용하기 더 쉬울 것이다.

[0057] 페인트 보호 용도의 경우, 다층 필름은 전형적으로 투명하거나 반투명하다. 다층 필름은, 원한다면 다른 표면 보호 또는 향상 용도를 위해 투명하거나, 반투명하거나, 또는 심지어 불투명할 수 있다. 일부 용도의 경우, 다층 필름이 유색인 것이 바람직할 수 있다. 다층 필름은, 예를 들어 안료 또는 다른 착색제를 하나 이상의 층에 포함시킴으로써 착색될 수 있다.

[0058] 페인트 보호 필름으로 사용되는 경우, 본 발명의 다층 필름은 필름이 도포되기 전에 보호할 표면에 부합하도록 크기 조절되고 형상화되는 것이 전형적으로 바람직하다. 본 발명의 다층 필름의 미리 크기 조절되고 형상화된 조각은, 예를 들어 자동차, 비행기, 선박, 설상차, 트럭, 또는 기차와 같은 차량의 다양한 차체 부분, 특히 날아다니는 파편(예를 들어, 타르, 모래, 바위, 및/또는 곤충)과 같은 이러한 위험 요소(hazard)에 노출되는 차체의 이러한 부분들(예를 들어, 전면 후드의 선단 에지 및 다른 선단 표면 및/또는 락커 패널(rocker panel))의 도장된 표면을 보호하기 위해 상업적으로 바람직할 수 있다.

#### 제조 방법

[0060] 본 발명에 따른 다층 보호 필름의 제조 방법은 (a) 제1 또는 PU 층을 형성하는 단계, (b) 제2 또는 TPU 층을 형성하는 단계, (c) PSA 층을 형성하는 단계, (d) PUD 층의 하나의 주 표면을 TPU 층의 하나의 주 표면에 접합시키는 단계, 및 (e) TPU 층이 PU 층과 PSA 층 사이에 개재된 상태로 PSA 층을 (예를 들어, 코로나 처리하고 열적 라미네이팅, 코팅 또는 다르게는 감압 접착제를 적용하여 부착시킴으로써) TPU 층의 반대쪽 주 표면에 접합시키는 단계를 포함한다. 단계 (a) 또는 (b) 중 적어도 하나는 단계 (i)을 포함하거나, 단계 (b)는 단계 (ii)를 포함하거나, 또는 단계 (a)는 단계 (i)을 포함하고 단계 (b)는 단계 (ii)를 포함한다.

[0061] PU 층은 수성계 폴리우레탄 분산물(즉, PUD)로부터 제조된 폴리우레탄 또는 용매계 폴리우레탄 용액으로부터 제조된 폴리우레탄으로 구성되거나, 주로 구성되거나, 또는 이를 적어도 포함할 수 있다. 폴리우레탄은 폴리에스테르계 폴리우레탄, 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 또는 둘의 조합일 수 있다. TPU 층은 폴리카프로락톤계 TPU(즉, 열가소성 폴리우레탄)로 구성되거나, 주로 구성되거나, 또는 이를 적어도 포함한다. PSA 층은 감압 접착제를 포함하며, 바람직하게는 실온에서 적어도 다소 점착성인 감압 접착제를 포함한다.

[0062] 본 발명의 방법의 실시에서, 예를 들어 수성 분산물 또는 용매 용액 혼합물을 이형성 캐리어 웨브 또는 라이너 상으로 캐스팅하거나 또는 다르게는 코팅하는 것과 같은 종래의 실시를 이용하여 PU 층을 형성할 수 있다. 당업자는 공지 기술을 이용하여 본 발명의 수성 분산물 또는 용매 용액 혼합물을 이형성 캐리어 웨브 상으로 캐스팅하거나 또는 다르게는 코팅할 수 있다. 적합한 캐리어는 폴리우레탄 조성물로부터의 이형을 가능하게 할 조성물로 코팅되거나 프린트될 수 있는 종이 및 이축 배향 폴리에스테르와 같은 필름을 포함할 수 있다. 그러한 코팅은 폴리아크릴, 실리콘, 및 불소화합물로부터 형성된 것들을 포함한다. 수성 분산물 또는 용매 용액 혼합물은 나이프 코터, 롤 코터, 리버스 롤 코터, 노치식 바 코터, 커튼 코터, 윤전 그라비어 코터, 로터리 프린터 등과 같은 당업계에 공지된 종래의 장비를 이용하여 캐리어 웨브 상으로 코팅될 수 있다. 수성 또는 용매 혼합물의 점도는 사용되는 코터 유형에 따라 조정될 수 있다. 이어서, 코팅된 혼합물의 물 또는 용매는 예를 들어 건조에 의해 제거된다.

[0063] PU 층은 예를 들어 수성 PUD (즉, 폴리우레탄 분산물) 또는 용매 PUS (즉, 폴리우레탄 용액)을 매끄러운 표면을 가진 쉽게 이형가능한 캐리어 웨브 또는 라이너(예를 들어, 폴리에스테르 캐리어 웨브) 상으로 캐스팅하거나 또는 다르게는 코팅함으로써 형성할 수 있다. 수성 PUD 또는 용매 PUS를 적용해야 할 매끄러운 표면을 가진 그러

한 캐리어 웨브 또는 라이너를 이용함으로써, 생성된 PU 층은 이형성 캐리어 웨브 또는 라이너의 매끄러운 주 표면 상으로 캐스팅되고, 건조되고 또는 다르게는 경화되고 캐리어 웨브가 제거된 외관을 가진 노출된 주 표면을 나타낼 수 있다. 대조적으로, 만일 PU 층이 예를 들어 TPU 층의 하나의 주 표면 상으로 PU 층을 캐스팅하거나 코팅함으로써 개방식 공기 건조되거나 경화되면, PU 층의 노출된 주 표면은 동일한 매끄러운 외관을 나타내지 않을 것이다.

[0064] TPU 층은 승온에서 폴리카프로락톤계 TPU (즉, 열가소성 폴리우레탄)를 압출 다이를 통해 압출시킴으로써 형성될 수 있다. TPU 층은 또한 폴리카프로락톤계 TPU를 원하는 형상으로 캐스팅하거나 또는 다르게는 성형(예를 들어, 사출 성형)시킴으로써 형성될 수 있다.

[0065] PU 및 TPU 층은 예를 들어 승온과 승압에서 층들을 라미네이팅함으로써 함께 접합될 수 있다. 예를 들어, PU 층의 하나의 주 표면은 압출된 TPU 층의 하나의 주 표면에 압력 하에서 저온 라미네이팅될 수 있으며, TPU 층의 적어도 하나의 주 표면은 또는 TPU 층과 PU 층 둘 모두는 PU 층과 TPU 층 사이의 적절한 접합을 용이하게 할 만큼 충분히 높은 승온에 있게 된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "저온 라미네이팅"(cold laminating)은 층들이 대략 실온 또는 주위 온도 환경에서 2개의 납 표면 사이에서 함께 라미네이팅되는 것을 말한다 (즉, 층들이 라미네이팅 공정 동안 의도적으로 가열된 환경으로 유지되지 않는다). 납 표면은 2개의 납 롤러, 하나의 정지 납 표면(예를 들어, 평평한 또는 곡면의 플레이트의 저마찰 표면) 및 하나의 납 롤러, 또는 2개의 정지 납 표면일 수 있다. 라미네이팅 공정은 주위 온도보다 낮은 환경에서도 실시될 수 있다(즉, 층들은 라미네이팅 공정 동안 의도적으로 냉각된다). 예를 들어, 납 표면 중 하나 또는 둘 모두는 폴리우레탄 층의 노출된 주 표면 (즉, 납 표면이 접촉하는 주 표면)을 냉각시키기 위하여 주위 온도 미만의 온도로 냉각될 수 있다. 그러한 냉각된 표면의 사용은 라미네이팅 공정에서 기인하는 층들의 뒤틀림(warp)을 제거하거나 또는 적어도 감소시키는 것을 도울 수 있다. 동시에, 폴리우레탄 층들 사이의 계면에서 접촉하는 주 표면은 납 표면에 의해 가해지는 라미네이팅 압력에 의해 충분히 함께 접합될 만큼 충분히 오랫동안 승온으로 유지된다. 그러한 저온 라미네이팅은 새로 압출된 TPU 층을 미리 형성된 PU 층 상으로 직접 라미네이팅함으로써 달성될 수 있으며, TPU 재료는 압출 공정으로부터 상당한 열을 여전히 보유하고 있다. PU 층은 추가적인 구조적 강도를 제공하기 위하여 캐리어 웨브 또는 라이너에 전형적으로 여전히 이형가능하게 접합된다.

[0066] 선택적으로, PU 층의 하나의 주 표면은 또한 고온 라미네이팅 공정을 이용하여 압출된 TPU 층의 하나의 주 표면에 접합될 수 있다. 이러한 공정에서, PU 층과 TPU 층 둘 모두의 초기 온도는 대략 실온이거나 또는 적어도 PU 층과 TPU 층 사이의 적절한 접합을 용이하게 하기에 너무 낮은 온도이다. 이어서, TPU 층의 적어도 하나의 주 표면, PU 층의 적어도 하나의 주 표면, 또는 PU 층과 TPU 층 둘 모두의 하나의 주 표면들은 라미네이팅 압력하에서 PU 층과 TPU 층 사이의 적절한 접합을 용이하게 할 만큼 실온보다 충분히 높은 승온으로 가열된다. 고온 라미네이팅 공정에서, 층들은 라미네이팅 압력을 적용하기 전에 또는 적용하는 동안에 가열된다. 만일 고온 라미네이팅 공정이 사용되면, TPU 층의 주 표면은 전형적으로 TPU 층이 압출된 직후에 용이하게 이형가능한 캐리어 웨브 또는 라이너(예를 들어, 폴리에스테르 캐리어 웨브)에 이형가능하게 라미네이팅되어, 새로 압출된 TPU 층에 추가적인 구조적 지지를 제공한다.

[0067] 저온 또는 고온 라미네이팅 공정을 이용하여 층들을 함께 접합시키기 위한 허용가능한 최저 온도와 압력으로는 적어도 약 93°C (200°F)의 온도와 적어도 약 0.103 MPa (10.3 N/cm<sup>2</sup>, 15 psi (lb/in<sup>2</sup>))의 압력을 포함한다.

[0068] TPU 층과 PSA 층 사이의 접합을 용이하게 하거나 적어도 개선하기 위하여, PSA 층에 접합될 압출된 TPU 층의 주 표면을 코로나 처리(예를 들어, 공기 또는 N<sub>2</sub> 코로나 처리)하고 열적으로 라미네이팅하는 것이 바람직할 수 있다. 이를 이루기 위하여, PU 층과 접촉하지 않는 TPU 층의 주 표면은 노출되고 이어서 코로나 처리된다. 만일 고온 라미네이팅 공정을 이용한다면(즉, TPU 층이 이형성 캐리어 웨브 또는 라이너 상으로 압출된다면), 캐리어 웨브 또는 라이너를 먼저 TPU 층으로부터 벗겨내야 한다.

[0069] 전술한 바와 같이, 단계 (a) 또는 (b) 중 적어도 하나는 단계 (i)을 포함하거나, 단계 (b)는 단계 (ii)를 포함하거나, 또는 단계 (a)는 단계 (i)을 포함하고 단계 (b)는 단계 (ii)를 포함한다.

[0070] 단계 (i)은 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 전구체 재료의 롤링 뱅크 - 여기서, 상기 롤링 뱅크는 제1 및 제2 기재와 접촉함 - 를 형성하는 단계, 폴리우레탄 전구체 재료가 사이에 배치된 제1 및 제2 기재를 납을 통과시키는 단계, 폴리우레탄 전구체 재료가 제1 및 제2 기재와 접촉하는 PU 층을 형성하도록 하는 조건 하에서 폴리우레탄 전구체 재료를 가열하는 단계, 선택적으로 PU 층으로부터 제1 또는 제2 기재 중 적어도 하나를 제거하여 PU 층의 외부 표면을 노출시키는 단계를 포함한다.

- [0071] 단계 (i)을 위한 예시적인 공정(200)이 도 2에 도시된다. 이제 도 2를 참조하면, 반응성 성분(들)(203)이 정적 혼합기(210)로 공급된다. 이어서, 혼합된 성분(들)은 공급 롤(223, 224)로부터 풀려 나온 제1 및 제2 기재(221, 222) 앞에 그리고 그 사이에 배치되는 롤링 뱅크(215)를 형성한다. 제1 및 제2 기재(221, 222)가 제1 플래튼(240, platen)과 노치 바아(235)에 의해 형성된 닙(230)을 통해 진행할 때, 포획된 기포(217)는 사실상 또는 완전히 제거되어 층(250)을 제공하며, 이 층은 선택적인 절연 장벽(260)을 통과한 후 원한다면 반응성 성분(들)의 중합을 용이하게 하는 선택적 가열 플래튼(265)과 접촉하여 제1 및 제2 기재(221, 222) 사이에 배치된 층(270)을 형성한다. 이러한 점에서, 가열 플래튼이 도 2에 도시되지만, 예를 들어 적외선 램프, 오븐, 마이크로파 방사선, 및 가열 플래튼을 비롯한 임의의 가열 수단이 이용될 수 있음을 알게 될 것이다. 층(270)은 (예를 들어, 2보다 큰 평균 작용성을 가진 폴리아이소시아네이트의 포함으로 인한) 가교결합 정도에 따라 PU 층 또는 TPU 층에 해당할 수 있다.
- [0072] 일부 실시 형태(예를 들어, 적어도 제1 기재가 이형 라이너인 실시 형태)에서, 제1 기재(221)는 이어서 제거되어 층(270)의 표면을 노출시키고, 여기에 추가 층들이 라미네이팅되거나 또는 후속 층들이 제공될 수 있다.
- [0073] 유리하게는, 전술한 코팅 공정을 이용함으로써, 상대적으로 큰 영역(예를 들어, 1 제곱미터보다 큼)에 걸쳐 사실상 공극이 없는 (즉, 육안으로 쉽게 볼 수 있는 기포 또는 핀홀(pinhole) 코팅 결함이 없는) 재료의 코팅 층을 생산하는 것이 일반적으로 가능하다.
- [0074] 일반적으로, 포획된 공기 제거의 유효성은 사용되는 재료와 조건에 따라 변할 것이지만, 전형적으로 0.51 mm (20 mil) 이하 (예를 들어, 0.38 mm (15 mil), 0.25 mm (10 mil), 0.20 mm (8 mil) 이하, 또는 심지어 0.17 mm (5 mil) 이하)의 캡이 효과적일 수 있다. 캡은 예를 들어 닙 롤(들), 바아, 플래튼(들), 나이프 에지(들) 또는 그 조합을 비롯한 임의의 적합한 수단에 의해 생성될 수 있다. (예를 들어, 감소하는 캡의) 다수의 닙이 또한 이용할 수 있다.
- [0075] 반응성 성분(예를 들어, 폴리올과 폴리아이소시아네이트)은 전형적으로 롤링 뱅크가 고갈되지 않도록 충분한 속도로 공급되어야 한다.
- [0076] 일반적으로, 제1 및 제2 이형 기재는 동일한 이동 속도를 가져야 하지만, 이는 필요 조건은 아니다. 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 기재는 연속 벨트의 형태일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 기재는 예를 들어 몰드(mold) 또는 이형 라이너를 포함할 수 있다.
- [0077] 적합한 이형 라이너의 예는 종이, 중합체 필름(예를 들어, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌), 또는 다른 중합체 필름 재료를 포함한다. 이형 라이너는 이형 라이너와 접착층 사이의 접착량을 감소시키는 재료로 코팅될 수 있다. 그러한 코팅은 예를 들어 실리콘 또는 불소화합물 재료를 포함할 수 있다. 임의의 구매 가능한 이형 라이너가 본 발명에 이용될 수 있다.
- [0078] 제1 및/또는 제2 기재는 이형 라이너, PU 층, TPU 층, PSA 층, 또는 그 조합을 필요에 따라 포함할 수 있다. 예를 들어, 예시적인 일 실시 형태에서, 제2 기재(222)는 TPU 층이 그 위에 있는 이형 라이너를 포함할 수 있으며, 여기서 단계 (i)은 TPU 층 상에 PU 층을 제공한다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 제2 기재(222)는 PSA 층이 그 위에 있는 이형 라이너를 포함할 수 있으며, 여기서 단계 (i)은 PSA 층 상에 TPU 층을 제공한다. 또 다른 예시적인 실시 형태에서, 제2 기재(222)는 PSA가 그 위에 있고 TPU 층이 이형 라이너 반대쪽의 PSA 층 위에 있는 이형 라이너를 포함할 수 있다.
- [0079] PU 층을 제조하기 위하여 방법 (i)을 사용하는 경우, 적어도 하나의 폴리아이소시아네이트 및/또는 적어도 하나의 폴리올은 전형적으로 2개 초과의 평균 반응성 작용기(예를 들어, -NCO 또는 -OH 작용기)를 가져야 하지만, (예를 들어, 소량의 3작용성 아민 또는 아미노알코올이 폴리올에 포함된다면) 이것은 필요 조건은 아니다.
- [0080] TPU 층을 제조하기 위하여 방법 (i)을 사용하는 경우, 폴리아이소시아네이트와 폴리올은 전형적으로 2개 이하의 평균 반응성 작용기(예를 들어, -NCO 또는 -OH 작용기)를 가져야 하지만, (예를 들어, 만일 소량의 가교결합이 허용된다면) 이것은 필요 조건은 아니다.
- [0081] 단계 (ii)는 다이아이소시아네이트와 다이올을 포함하는 성분을 압출기 내로 도입하여 용융 열가소성 폴리우레탄을 제공하는 단계, 다이를 통해 용융 열가소성 폴리우레탄을 제3 기재 상으로 압출시키는 단계, 적어도 제3 기재와 압출된 용융 열가소성 폴리우레탄을 닙을 통과시켜 기재 상에 열가소성 폴리우레탄 층을 제공하는 단계, 및 열가소성 폴리우레탄을 고형화시키는 단계를 포함한다. 압출된 용융 폴리우레탄의 고형화는 폴리우레탄층의 형성과 동시에 또는 후속하여 일어날 수 있다.

[0082] 전형적으로, 폴리아이소시아네이트(들) 및 폴리올(들)은 압출기의 보어(bore)로 동시에 도입되지만, 이들은 순차적으로 도입될 수 있다. 폴리아이소시아네이트(들)와 폴리올(들)이 압출기를 통해 이동할 때, 전형적으로 가열에 의해 이들은 서로와 반응하여 열가소성 폴리우레탄(TPU)을 형성하며, 이는 용융 다이를 통해 압출되어 TPU 층을 형성한다. 일부 경우에, 추가적인 중합이 압출 후에 일어날 수 있다. 열가소성 폴리우레탄은 용융 다이(330)로부터 기재 상으로 압출되어 TPU 층을 형성한다. 단계 (ii)를 위한 예시적인 공정(300)을 도시하는 도 3을 이제 참조하면, 용융 열가소성 폴리우레탄(303)은 룰(320, 322)에 의해 형성되는 닙(310)에서 기재(305) 상으로 압출된다.

[0083] 일반적으로, 용융 다이는 중합체의 융점보다 높은 온도(예를 들어, 융점보다 적어도 20°C 높은 온도)로 유지된다.

[0084] 기재는 이형 라이너, PU 층, PSA 층, 또는 그 조합을 필요에 따라 포함할 수 있다. 예를 들어, 예시적인 일 실시 형태에서, 기재(305)는 PU 층이 그 위에 있는 이형 라이너를 포함할 수 있으며, 여기서 단계 (ii)는 PU 층 위에 TPU 층을 제공한다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 기재(305)는 PSA 층이 그 위에 있는 이형 라이너를 포함할 수 있으며, 여기서 단계 (ii)는 PSA 층 위에 TPU 층을 제공한다.

[0085] 만일 단계 (i) 또는 (ii)에 사용되는 원료가 고체 또는 반고체라면, 그들을 취급(예를 들어, 혼합 또는 펌핑)하기 전에 유체 상태로 가열될 수 있다.

[0086] 다음 폴리우레탄 필름 및 그 필름의 제조 및 사용 방법에 관한 추가적인 상세 사항은 2006년 4월 26일에 출원된 국제 특허 출원 US2006/015699호 (호 등)에서 찾을 수 있으며, 이는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

## 실 시 예

[0087] 시험 방법

[0088] 테이프 스냅 접착성 시험

[0089] 이 시험은 다양한 조건에 노출된 후 필름 구성이 얼마나 잘 함께 유지되는지를 나타낸다. 감압 접착제 코팅된 폴리우레탄 구성의 샘플을 도장된 패널에 부착시키고 실온에서 24시간 동안 에이징시킨다. 하기에 열거된 각각의 시험 조건을 이용하여 개개의 패널을 에이징시킨다:

[0090] \* 물 침지 (10D - WI): 10일 동안 40°C 수조에 패널을 침지시킴,

[0091] \* 안개(fog) 챔버 (7D - 100/100): 패널을 약 30도 각도의 랙 상에서 에이징시키고 상대 습도가 100%인 챔버에서 38°C에 7일 동안 노출시킴,

[0092] \* 염수 분무 (7D - SS): 패널을 약 60도 각도의 랙 상에 두고 염수 안개 챔버에서 5 중량% 염화나트륨 용액을 이용하여 35°C에 7일 동안 노출시킴,

[0093] \* 열 에이징 (7D - 80C): 패널을 80°C로 설정된 오븐 내에 7일 동안 랙 상에 둠.

[0094] 에이징 후, 필요하다면 시험 패널을 건조시키고 이어서 24시간 동안 실온(약 22°C)에서 컨디셔닝한다. 이어서, 이 구성을 면도날을 이용하여 크로스-해칭(crosshatch)하여 각각 약 1 mm × 1 mm 크기의 약 20개의 정사각형의 격자를 형성한다. 610 테이프((미국 미네소타주 세인트 폴 소재의) 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수 가능함)의 스트립을 확실한 손가락 압력을 이용하여 크로스-해칭된 영역 위에 부착시키고, 이어서 재빨리 당겨 테이프를 잡아챈다. 샘플을 합격(테이프를 제거한 후 필름의 어떤 정사각형도 탈충되지 않거나 필름에 기포가 발생되지 않음) 또는 실패(적어도 하나의 정사각형이 테이프와 함께 제거되거나 건조 후 기포가 판찰됨)로 등급을 매긴다.

[0095] 에이징 전후의 필름의 색상 변화를 또한 측정한다. 필름 색상 변화는 (미국 뉴저지주 로렌스빌 소재의) 데이터 컬러 인터내셔널(Data Color International)의 크로마 센서(CHROMA SENSOR) CS-5 기기를 이용하여 ASTM D2244-05 "계측된 색상 좌표로부터 색 허용차와 색상 차이의 계산을 위한 표준 실시"(Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates)에 상술된 표준 절차에 따라 측정한다. 델타 E ( $\Delta E$ )는 상이한 환경에서의 에이징 전후의 필름의 전체 색상 변화를 나타낸다. 델타 YI (( $\Delta YI$ )는 상이한 환경에서 필름이 에이징되기 전후의 황변 지수 변화(yellowness index change)를 나타낸다.

[0096] 그래블(Gravel) 시험

[0097] 그래블 시험은 ASTM D3170-03 "코팅의 내침핑성에 대한 표준 시험 방법"(Standard Test Method for Chipping

Resistance of Coatings)에 따라 수행한다. 10.16 cm × 10.16 cm (4 인치 × 4 인치) 정사각형 필름 샘플을 백색 클리어코트(clearcoat)/베이스코트(basecoat) 페인트 시스템을 이용하여 코팅된 클리어 코팅된(clear coated) 강 패널에 적용한다. 이어서, 필름을 갖는 패널을 적어도 3시간 동안 -30°C에서 컨디셔닝한다. 패널을 수직으로 장착하고 0.4 MPa (60 psi)의 압력에서 780 그램의 그래블의 충격력에 노출시킨다. 이어서, 필름을 갖는 패널을 부식 시험을 위해 염수 분무 환경에서 7일 동안 에이징시킨다.

실시예에 사용되는 재료

| 약어                          | 설명   |
|-----------------------------|--|
| U933                        | (미국 노스캐롤라이나주 샤롯데 소재의) 알베르дин크 볼레이, 인크.(Alberdingk Boley, Inc.)로부터 상표명 U933으로 입수 가능한 수제 폴리카르보네이트계 폴리우레탄 분산물                 |
| AMP-95                      | (미국 일리노이주 베팔로 그로브 소재의) 앵거스 케미칼 컴퍼니(Angus Chemical Co.)로부터 상표명 AMP-95로 입수 가능한 아미노메틸프로판올 pH 조절제                              |
| 댑코(DABCO) T-12              | (미국 웨슬리아나주 알웨타운 소재의) 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 상표명 댐코 T-12로 입수 가능한 다이부틸주석 디아라우레이트          |
| 데스모두르 N3300                 | (미국 웨슬리아나주 피츠버그 소재의) 바이엘, 인크., 머티리얼 사이언스, 엘엔씨(Bayer, Inc., Material Science, LLC)로부터 상표명 데스모두르 N3300으로 입수 가능한 저방족 아이소시아네이트 |
| 데스모두르 W                     | (미국 웨슬리아나주 피츠버그 소재의) 바이엘 머티리얼사이언스 엘엔씨로부터 상표명 데스모두르 W로 입수 가능한 다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트   |
| K-플렉스(FLEX) 188             | (미국 코네티컷주 노워크 소재의) 킹 인더스트리즈, 인크.(King Industries, Inc.)로부터 상표명 K-플렉스 188로 입수 가능한 폴리에스테르 폴리움                                |
| 네오크릴(NEOCRYL) CX100         | (네덜란드 발비즈크 소재의) 디에스엠(DSM)으로부터 상표명 네오크릴 CX100으로 입수 가능한 아지리딘 가교결합제   |
| 폴리(POLY) BD R20LM           | (미국 웨슬리아나주 엑스톤 소재의) 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터 상표명 폴리 BD R20LM으로 입수 가능한 저분자량의 하이드록시 종결된 폴리부타디엔                               |
| 테코플렉스(TECOFLEX X) CLA 93A-V | (미국 오하이오주 클리블랜드 소재의) 노베온, 인크.( Noveon, Inc.)로부터 상표명 테코플렉스 CLA 93A-V로 입수 가능한 열가소성 카프로락тон계 폴리우레탄                            |

|                   |   |
|-------------------|---|
| 티누빈(TINUVIN) 123  | (미국 뉴욕주 태라타운 소재의) 시바 스페셜티 케미칼즈 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corp.)으로부터 상표명 티누빈 123으로 입수 가능한 아미노에테르 작용기를 기재로 하는 장해 아민 광안정제                       |
| 티누빈 292           | 시바 스페셜티 케미칼즈 코포레이션으로부터 상표명 티누빈 292로 입수 가능한 액체 장해 아민 광안정제  |
| 티누빈 1130          | 시바 스페셜티 케미칼즈 코포레이션으로부터 상표명 티누빈 1130으로 입수 가능한 하이드록시페닐벤조트라이아졸계 UV 흡수제   |
| 톤 2221            | (미국 미시간주 미들랜드 소재의) 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 톤 2221로 입수 가능한, 2000의 수평균 분자량, 2의 작용성, 56.1의 하이드록실 수 (mg KOH/g), 및 1000 g/eq의 하이드록실 당량 중량을 가진 선형 폴리카프로락톤 폴리올 |
| 톤 2241            | 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 톤 2241로 입수 가능한, 1000의 수평균 분자량, 2의 작용성, 112.2의 하이드록실 수 (mg KOH/g), 및 500 g/eq의 하이드록실 당량 중량을 가진 선형 폴리카프로락톤 폴리올                    |
| 트리톤(TRITON) GR-7M | 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 트리톤 GR-7M으로 입수 가능한 설포석시네이트계 음이온성 계면활성제  |
| 타이조르(TYZOR) DC    | (미국 델라웨어주 월밍턴 소재의) 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours & Co.)로부터 상표명 타이조르 DC로 입수 가능한 비스(에틸 아세토아세테이트)다이아이소프로포시티타늄                        |

[0099]

[0100]

1,4-부탄다이올은 예를 들어 (미국 뉴저지주 웨인 소재의) 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠(International Specialty Products)로부터 구매가능하다. 부틸 카르비톨은 예를 들어 (미국 테네시주 킹스포트 소재의) 이스트만 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)로부터 구매가능하다. UV 광 흡수제인 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-다이페닐아크릴레이트는 예를 들어 (미국 위스콘신주 밀워키 소재의) 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 구매가능하다.

[0101]

실시예 1

[0102]

2부분 폴리우레탄 조성을 25 mm 동화전 이축 압출기((미국 켄터키주 플로렌스 소재의) 베스토프 유에스에이(Berstorff USA)로부터 입수 가능한 베스토프 모델 ZE25 이축 압출기)를 통해 반응 압출시킴으로써 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 압출기는 독립적으로 가열된 10개의 배럴 구역을 가졌다. 이축 압출기의 출구 단부에 용융 펌프를 이용하여 용융물을 25.4 cm (10 인치) 폭의 코트 행에 다이((미국 위스콘신주 치페와 폴즈 소재의) 익스트루션 다이즈, 인크.( Extrusion Dies, Inc.)로부터 입수가능함) 내로 공급하였다. 다이는 조절가능한 립(lip)을 가진 1.27 mm (0.050 인치) 다이 개구를 가졌다. 압출 공정 조건은 (하기의) 표 1에 보고된다.

**표 1**

| 공정 조건                      | 설정치        |
|----------------------------|------------|
| 압출기 RPM (rpm)              | 75         |
| 압출기 Amp (amp)              | 10         |
| 구역 2 (°C)                  | 160        |
| 구역 3 (°C)                  | 165        |
| 구역 4 (°C)                  | 170        |
| 구역 5 (°C)                  | 170        |
| 구역 6 (°C)                  | 180        |
| 구역 7 (°C)                  | 180        |
| 구역 8 (°C)                  | 180        |
| 구역 9 (°C)                  | 180        |
| 구역 10 (°C)                 | 180        |
| 다이 구역 (°C)                 | 185        |
| 용융 온도 (°C)                 | 97         |
| 네크 블로브 (°C)                | 185        |
| 블록 히터 (°C)                 | 185        |
| 냉각 롤 (°C)                  | 16         |
| 용융 펌프 RPM (rpm)            | 21         |
| 입구 용융 펌프 압력<br>(MPa (psi)) | 0.20 (30)  |
| 출구 용융 펌프 압력<br>(MPa (psi)) | 3.24 (470) |

[0103]

[0104] (하기의) 표 2에 보고된 조성물의 부분 A (폴리올 혼합물)와 부분 B (아이소시아네이트)를 동시에 구역 2 내로 공급하였다. 부분 A를 전기 가열된 용기에서 약 55°C로 가열하고 67.83 g/min의 유량으로 기어 펌프((미국 노스캐롤라이나주 몬로 소재의) 제니스 펌프스(Zenith Pumps)로부터 입수가능함)를 이용하여 압출기 내로 공급하였으며, 부분 B는 45.68 g/min의 유량으로 피스톤 펌프((미국 위스콘신주 미들톤 소재의) 길슨 인크.(Gilson Inc)로부터 입수가능한 길슨 100SC HPLC 피스톤 펌프)를 이용하여 압출기 내로 공급하였다.

**표 2**

| 부분 A 폴리올 재형                 |        |        |
|-----------------------------|--------|--------|
|                             | 실시 예 1 | 실시 예 2 |
| 톤 2221 폴리올                  | 3703.7 | 1240.6 |
| 톤 2241 폴리올                  | 0      | 2394.9 |
| 1,4-부탄다이올                   | 704.4  | 772.6  |
| 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-다이페닐아크릴레이트 | 45.4   | 45.4   |
| 티누빈-292                     | 45.4   | 45.4   |
| 톤 2221 중의 10 중량%            | 45.4   | 45.4   |
| 맵코 T-12                     |        |        |

[0105]

[0106] 다이로부터의 압출물을 공칭 두께가 0.15 mm (6 mil)인 필름으로서 약 1.5 m/min (5 ft/min)의 와인더 속도로 움직이는 이형 코팅된 폴리에스테르 캐리어 웨브 상에 배치된 클리어코트 필름 상으로 캐스팅하였다.

[0107]

83.78 g의 U933 분산물과 산화방지제 분산물을 혼합함으로써 수성 폴리우레탄 코팅 분산물로부터 클리어코트 필름을 제조하였다. 이 분산물은 0.03 g의 AMP-95, 0.19 g 트리톤 GR-7M, 8.47 g의 부틸 카르비톨, 1.08 g의 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-다이페닐아크릴레이트 및 0.45 g 티누빈 123을 혼합하고 탈이온수로 희석하여 70 mPa-sec (70 cps) 내지 180 mPa-sec (180 cps)의 점도를 유지하도록 제조하였다. 코팅 직전에, 1.30 중량%의 가교결합체 (탈이온수 중의 50 중량% 고형물의 네오크릴-100)를 교반 하에 첨가하였다. 분산물을 미처리 폴리에스테르 캐리어 웨브 상에 약 50 마이크로미터 두께로 코팅하였다. 코팅된 분산물을 각각 약 0.5분 동안 별도의

오븐에서 순차적으로 건조시키고 경화시켰다. 오븐 온도는 각각 제1, 제2 및 제3 오븐에 대해 121°C, 149°C 및 163°C로 설정하였다. 생성된 클리어 필름은 약 11-12 마이크로미터 두께였다.

[0108] 라미네이트를 냉각시킨 후, 압출된 폴리우레탄 필름의 노출면을 2 킬로와트로 코로나 처리하고 121°C (250°F)로 설정된 고온 캔(hot can)을 이용하여 종이 이형 라이너 상의 아크릴 감압 접착제에 열적으로 라미네이팅하여 폴리우레탄 구성을 형성하였다. 폴리에스테르 캐리어를 제거하고 환경적 에이징에 대해 폴리우레탄 구성을 시험하고 이어서 테이프 스냅 접착성 시험 및 그레블 시험을 하였다. 그 결과가 표 3에 요약되어 있다.

#### [0109] 비교예 C1

[0110] 비교예 C1은 2005년 4월 26일에 출원된 국제 특허 출원 US2006/015699호 (호 등)의 실시예 1에 따라 제조한 다풍 필름이었다.

### 표 3

| 테이프 스냅 밀착성 시험 |              |            |        |              |      |       |
|---------------|--------------|------------|--------|--------------|------|-------|
| 시험 조건         | 실시예 1        |            |        | 비교예 C1       |      |       |
|               | 밀착성<br>합격/실패 | Δ E        | ΔYI    | 밀착성<br>합격/실패 | Δ E  | ΔYI   |
| 10 D- WI      | 합격           | 0.26       | 0.46   | 합격           | 0.28 | 0.5   |
| 7D100/100     | 합격           | 0.18       | 0.16   | 합격           | 0.15 | -0.08 |
| 7D - SS       | 합격           | 0.21       | -0.63  | 합격           | 0.17 | -0.05 |
| 7D - 80C      | 합격           | 0.72       | 1.12   | 합격           | 0.62 | 1.05  |
| 그레블 시험        |              |            |        |              |      |       |
|               | 실시예 1        |            | 비교예 C1 |              |      |       |
|               | 합격           | 녹 또는 구멍 없음 | 합격     | 녹 또는 구멍 없음   |      |       |

[0111]

#### [0112] 실시예 2

[0113] 실시예 2를 위한 조성물을 사용하였으며 부분 A를 68.70 g/min의 유량으로 압출기 내로 공급하였고 부분 B를 44.70 g/min의 유량으로 압출기 내로 공급한 것을 제외하고는, 실시예 1에 약술된 절차에 따라 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 압출물을 폴리에스테르 캐리어에 배치된 클리어코트 필름 상에 0.15 mm (6 mil)의 두께로 캐스팅하여 폴리우레탄 구성을 형성하였다. 이용된 클리어 코팅된 라이너는 미국 특허 제6,607,831호 (호 등)의 실시예 1의 절차에 따라 제조하였다.

#### [0114] 실시예 3

[0115] 6 g의 데스모두르 N3300을 7.6 g의 K-플렉스 188 폴리올 및 2 방울의 다이부틸주석 다이라우레이트와 혼합함으로써 2부분 폴리우레탄 조성물을 제조하였다. 모든 양은 중량부 단위였다. 두 기재를 두 기재 사이의 갭이 약 0.15 mm (6 mil)인 상태로 슬롯형 나이프와 플래튼 사이에 위치시켰다. 조성물을 기재 사이에 공급하여 슬롯형 나이프 바로 앞에 롤링 뱅크를 형성한다. 기재를 나이프를 통해 웨브 하류로 당기고 필름 코팅을 그 사이에 형성하였다. 코팅 두께는 약 127 마이크로미터 (5 mil)였다. 바닥 기재는 테코플렉스 CLA 93A-V로부터 제조된 0.30 mm (12 밀) 두께의 열가소성 폴리우레탄 시트였다. 바닥 기재는 또한 실리콘 코팅된 이형 라이너에 의해 보호된 감압 접착제로 코팅되었다. 상부 기재는 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 필름이었다. 며칠 동안에 걸쳐 평평한 표면에서 실온으로 코팅을 중합시켜 페인트 보호 필름에 적합한 폴리우레탄 구성을 형성하였다.

#### [0116] 실시예 4 내지 실시예 9

[0117] 92.35 부의 U933, 4.44 부의 폴리아지리딘 용액 (50부 탈이온수 중의 50 부의 네오크릴 CX100), 및 3.21부의 산화방지제 에멀젼(1.62 부의 물, 0.49 부의 티누빈 292, 0.83 부의 티누빈 1130, 0.18 부의 트리톤 GR-7M, 0.09 부의 AMP-95)을 혼합하여 클리어코트 분산물을 제조하였다. 필름과 바아 코터 사이의 갭 설정치가 152.4 μm (6 mil)인 노치식 바아 코터를 이용하여, 실리콘 코팅된 50.8 마이크로미터 (2 mil) 두께의 매끄러운 폴리에스테르 필름 상에 분산물을 코팅하였다. 코터 속도는 1.52 mpm (5 ft/min)으로 설정하였으며, 79.4°C / 140.6°C / 198.9°C (175°F / 285°F / 390°F)로 설정된 오븐 온도를 가진 3-구역 오븐에서 필름을 건조시키고 경화시켜 두께가 약 25.4 마이크로미터(1 mil)인 폴리우레탄 필름을 형성하였다. 각 오븐 구역은 길이가 약 3.66 m (12 ft)였다. 생성된 필름(필름 A)은 가교결합된 폴리우레탄 PU 층을 이형 라이너 상에 가졌다.

[0118]

표 4에 보고된 제형을 가진 2부분 폴리우레탄 조성물을, 반응성 성분 K-플렉스 188, 폴리 BD R20LM, 테스모두르 W, 및 주석 촉매를 혼합함으로써 제조하였다. 이어서, 바닥 기재가 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 필름인 것을 제외하고는, 실시예 3의 절차에 따라 약 5 mil (130 마이크로미터)의 두께로 조성물을 코팅하였다. 며칠 동안에 걸쳐 평평한 표면에서 실온으로 코팅을 중합시켜 폴리우레탄 보호 층을 형성하였다. 이어서, 실리콘 이형 코팅된 상부 폴리에스테르 필름을 폴리우레탄 표면으로부터 제거하였다. 생성된 필름(필름 B4-B9)은 이형 라이너 상의 열가소성 폴리우레탄 TPU 층을 가졌다.

#### 표 4

| 열가소성 필름 조성물 |                |                  |                    |                           |
|-------------|----------------|------------------|--------------------|---------------------------|
| 예           | 테스모두르 W,<br>그램 | K-플렉스 188,<br>그램 | 폴리 BD R20LM,<br>그램 | 다이부틸주석<br>다이라우레이트<br>(방울) |
| 4           | 3              | 0.56             | 13.4               | 3                         |
| 5           | 3              | 1.12             | 11.91              | 3                         |
| 6           | 3              | 1.68             | 10.42              | 3                         |
| 7           | 3              | 2.24             | 8.93               | 3                         |
| 8           | 3              | 2.79             | 7.44               | 3                         |
| 9           | 3              | 2.19             | 3.72               | 3                         |

[0119]

물리적으로 실시하지는 않았지만, 필름 A의 PU 층은 필름 B4-B9 중 임의의 필름의 TPU 층에 성공적으로 라미네이팅될 수 있으며 감압 접착제 PSA 층은 상기 라미네이트에 부가되어, 예를 들어 페인트 보호 필름으로서 사용하기에 적합한 다층 폴리우레탄 보호 필름을 형성하는 것으로 생각된다.

[0121]

#### 실시예 10

[0122]

반응성 성분으로서 10 g의 폴리 BD R20LM, 2 g의 테스모두르 W, 2 방울의 타이조르 DC를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 4에서와 같이 2개의 실리콘 이형 코팅된 폴리에스테르 필름들 사이의 TPU 층을 제조하였다. 생성된 구성을 몇 개월에 걸쳐 완전히 경화시켰고, 그 후 TPU 층은 만졌을 때 접착성이었다. 이어서, 이형 라이너 중 하나를 TPU 층으로부터 제거하고, TPU 층을 실시예 4의 필름 A의 PU 층에 라미네이팅하였다. 이어서, TPU 층의 반대편 이형 라이너를 제거하고, 미세구조화된 이형 라이너 상의 아크릴 PSA 층을 임의의 전처리없이 TPU 층의 표면에 라미네이팅하였다. 이어서, 필름 A로부터 라이너를 제거하고, 생성된 다층 폴리우레탄 보호 필름의 2.54 cm (1 인치) 폭의 샘플을 7.62 cm (3 인치) 길이로 잘랐다. 이어서, 미세구조화된 이형 라이너를 PSA 층으로부터 제거하고, 생성된 구성을 도장된 금속 패널에 라미네이팅하였다.

[0123]

본 발명의 일반적인 원리에 대한 상기의 기술 내용 및 전술한 상세한 설명으로부터, 본 기술 분야의 숙련자는 본 발명에 가해질 수 있는 다양한 변경, 재배열 및 대체를 용이하게 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하의 청구의 범위 및 그 등가물에 의해서만 한정되어야 한다.

#### 도면의 간단한 설명

[0037]

도 1은 본 발명의 예시적인 방법에 따라 제조된 하나의 다층 필름의 단면도.

[0038]

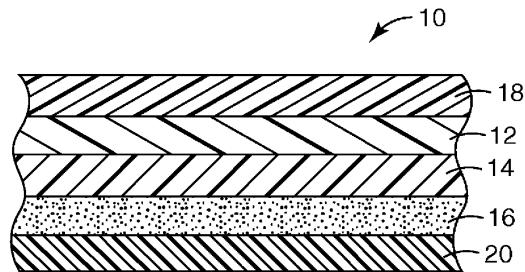
도 2는 본 발명의 방법의 단계 (i)에 해당하는 예시적인 반응 코팅 공정의 개략도.

[0039]

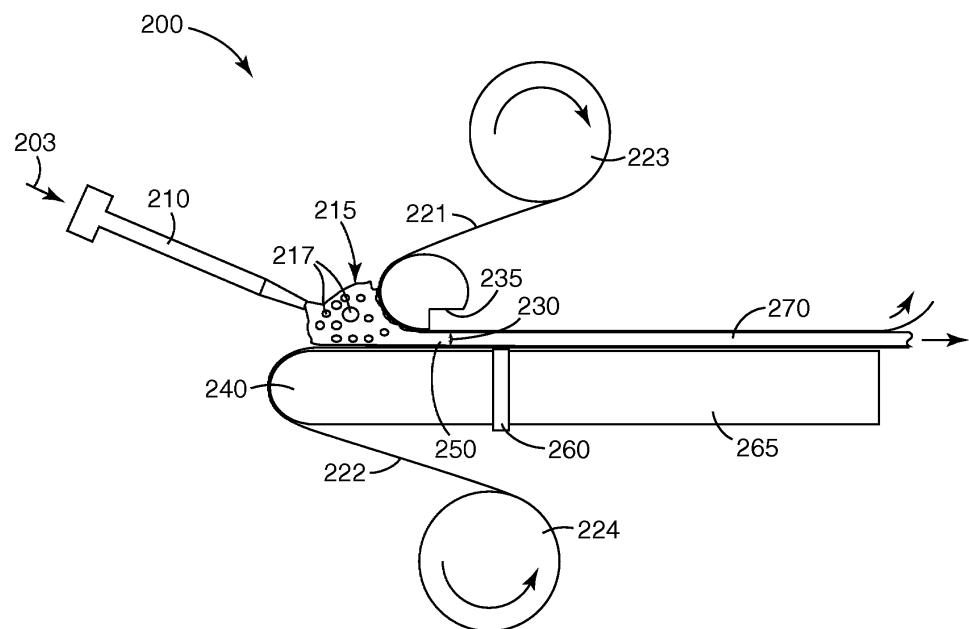
도 3은 본 발명의 방법의 단계 (ii)에 해당하는 예시적인 반응 압출 공정의 개략도.

도면

도면1



도면2



도면3

