



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월02일

(11) 등록번호 10-2369406

(24) 등록일자 2022년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01) B32B 37/15 (2006.01)

B32B 7/12 (2019.01)

(52) CPC특허분류

B32B 27/08 (2021.01)

B32B 27/304 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7031284

(22) 출원일자(국제) 2017년03월27일

심사청구일자 2020년03월24일

(85) 번역문제출일자 2018년10월29일

(65) 공개번호 10-2018-0132752

(43) 공개일자 2018년12월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/024225

(87) 국제공개번호 WO 2017/172564

국제공개일자 2017년10월05일

(30) 우선권주장

62/316,965 2016년04월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011016361 A*

KR1020100112139 A*

US20140083482 A1*

JP04313704 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

헤브링크 티모시 제이

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

리치에 조셉 에이

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

영 제이콥 디

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

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 다층 플루오로중합체 필름

(57) 요약

제1 중합체를 포함하고, 상기 제1 중합체는 상기 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 35 몰%의 테트라플루오로에틸렌 공단량체, 적어도 15 몰%의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체, 및 적어도 5 몰%의 헥사플루오로프로필렌 공단량체를 포함하는, 제1 층; 제2 중합체를 포함하고, 상기 제2 중합체는 상기 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



적어도 50 몰%의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체를 포함하는, 제2 층; 및 제3 중합체를 포함하고, 상기 제3 중합체는 상기 제3 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰%의 메틸메타크릴레이트 공단량체를 포함하는, 제3 층을 순서대로 포함하는 다층 플루오로중합체 필름. 상기 다층 플루오로중합체 필름은, 예를 들어 다층 필름 응용(예를 들어, 교통 표지판 보호, 상업용 그래픽 보호, 페인트 보호, 창문, 윈드실드, 건물 외장, 및 광기전 장치)에 유용하다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/322 (2013.01)

B32B 27/365 (2013.01)

B32B 27/40 (2013.01)

B32B 37/153 (2020.08)

B32B 7/12 (2019.01)

B32B 2307/406 (2013.01)

B32B 2307/418 (2013.01)

B32B 2307/732 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

노출된 주 표면을 갖고 제1 중합체를 포함하는 제1 층으로서, 상기 제1 중합체는 상기 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 35 내지 80 몰%의 테트라플루오로에틸렌 공단량체, 15 내지 50 몰%의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체, 및 5 내지 20 몰%의 헥사플루오로프로필렌 공단량체를 포함하는, 제1 층;

제2 중합체를 포함하는 제2 층으로서, 상기 제2 중합체는 상기 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로 50 내지 100 몰%의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체를 포함하고, 두께가 적어도 1 마이크로미터인, 제2 층; 및

제3 중합체를 포함하는 제3 층으로서, 상기 제3 중합체는 상기 제3 중합체의 총 몰%를 기준으로 50 내지 95 몰%의 메틸메타크릴레이트 공단량체를 포함하는, 제3 층

을 순서대로 포함하는 다층 플루오로중합체 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 중합체는 상기 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 35 내지 79.5 몰%의 테트라플루오로에틸렌 공단량체, 15 내지 50 몰%의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체, 5 내지 20 몰%의 헥사플루오로프로필렌 공단량체 및 0.5 내지 45 몰%의 퍼플루오로비닐에테르 공단량체를 포함하고,

상기 제2 중합체는 상기 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로 50 내지 98.5 몰%의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체, 1 내지 49.5 몰%의 퍼플루오로비닐에테르 공단량체 및 0.5 내지 49 몰%의 헥사플루오로프로필렌 공단량체를 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 또는 제3 층 중 적어도 하나는 각각 상기 제2 또는 제3 층의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 자외선 흡수제를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.

청구항 4

제1항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제2 또는 제3층 중 적어도 하나는 각각 상기 제2 또는 제3층의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%의 장애 아민 광 안정제를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항의 다층 플루오로중합체 필름의 롤(roll).

청구항 7

제6항에 있어서, 이형 라이너가 없는 롤.

청구항 8

다층 광학 필름으로서,

상기 다층 광학 필름은,

제1항 또는 제2항의 다층 플루오로중합체 필름; 및

서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 다층 광학 필름

을 순서대로 포함하며,

상기 다층 플루오로중합체 필름의 제3층은 상기 다층 광학 필름의 제1 주 표면에 인접하는, 다층 광학 필름.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다층 플루오로중합체 필름에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원의 상호참조

[0003] 본 출원은 2016년 4월 1일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/316965호의 이익을 주장하며, 이의 개시내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0004] 플루오로중합체 필름은 고유적으로 자외광 (UV) 안정성이다. 그러한 필름은 또한 우수한 내화학성, 내열특성, 및 낙서 저항성을 갖는 경향이 있다. 그러나, 플루오로중합체 필름은 UV 보호를 제공하지 않으며, 다른 기재에 접착하기에 어려운 경향이 있다.

[0005] 재귀반사 교통 표지판, 상업용 그래픽, 자동차 페인트, 및 가요성 광기전 장치와 같은 물품의 표면을 보호하기 위해 필름이 종종 사용된다. 그러한 필름은 재귀반사 교통 표지판에 UV 보호 및 낙서 저항성을 제공하는 것이 전형적으로 바람직하다. 그러한 필름은 상업용 그래픽에 UV 보호, 내열특성, 및 낙서 저항성을 제공하는 것이 전형적으로 바람직하다. 그러한 필름은 자동차 페인트에 UV 보호, 및 곤충 얼룩, 나무 수액, 및 도로 먼지로부터의 부착오염(fouling)에 대한 저항성을 제공하는 것이 전형적으로 바람직하다. 그러한 필름은 가요성 광기전 장치에 UV 보호, 부착오염 저항성, 및 저 표면 반사를 제공하는 것뿐만 아니라 광기전성 봉지재에 잘 접착하는 것이 전형적으로 바람직하다.

[0006] 상기에 언급된 원하는 속성들 중 하나 이상을 동시에 제공하고, 바람직하게는 특정 응용의 경우 각각의 속성을 갖는 보호 오버레이 필름에 대한 필요성이 여전히 있다.

발명의 내용

[0007] 일 태양에서, 본 발명은 다층 플루오로중합체 필름을 기재하며, 상기 다층 플루오로중합체 필름은

[0008] 제1 중합체를 포함하고, 제1 중합체는 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 35 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 또는 심지어 최대 80 몰%; 일부 실시 형태에서 35 내지 80 몰%, 또는 심지어 35 내지 75 몰% 범위)의 테트라플루오로에틸렌 공단량체, 적어도 15 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 심지어 최대 50 몰%; 일부 실시 형태에서, 15 내지 50 몰%, 15 내지 40 몰%, 또는 심지어 15 내지 35 몰% 범위)의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체, 및 적어도 5 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 10, 15, 또는 심지어 적어도 20 몰%; 일부 실시 형태에서, 5 내지 20 몰%, 또는 심지어 7 내지 15 몰% 범위)의 헥사플루오로프로필렌 공단량체를 포함하는, 제1 층;

[0009] 제2 중합체를 포함하고, 제2 중합체는 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰% (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 100 몰%; 일부 실시 형태에서, 50 내지 100 몰%, 75 내지 100 몰%, 또는 심지어 85 내지 100 몰% 범위)의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체를 포함하는, 제2 층; 및

[0010] 제3 중합체를 포함하고, 제3 중합체는 제3 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰% (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 100 몰%; 일부 실시 형태에서, 50 내지 100 몰%, 75 내지 100 몰%, 또는 심지어 85 내지 100 몰% 범위)의 메틸메타크릴레이트 공단량체를 포함하는, 제3 층을 순서대로 포함한다. 선택적으로, 제3 층은 폴리우레탄을 포함한다.

[0011] 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 실시 형태의 이점은 오염, UV 손상 및/또는 용매 손상에 대한 바람직한 저항성을 포함한다. 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 일부 실시 형태는, 예를 들어

다층 필름 응용 (예를 들어, 재귀반사 교통 표지판, 상업용 그래픽, 자동차 페인트, 창문, 윈드실드, 건물 외장, 및 광고전 장치)에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 명세서에 기재된 예시적인 다층 플루오로중합체 필름의 개략도이다.

도 2는 롤 형태의 도 1에 도시된 예시적인 다층 플루오로중합체 필름이다.

도 3은 다층 광학 필름에 부착된 외부 보호층으로서 도시된 예시적인 다층 플루오로중합체 필름이다.

도 4는 다층 광학 필름에서 반복적인 광학 스택의 광학 층들로서 도시된 예시적인 다층 플루오로중합체 필름이다.

도 5는 다층 광학 필름에서 반복적인 광학 스택의 광학 층들로서 그리고 다층 광학 필름에 부착된 외부 보호층들로서 도시된 예시적인 다층 플루오로중합체 필름이다.

도 6은 반사방지 표면 구조체를 갖는 본 명세서에 기재된 예시적인 다층 플루오로중합체 필름의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 도 1을 참조하면, 본 명세서에 기재된 예시적인 다층 플루오로중합체 필름(100)은 제1 층(101), 제2 층(102), 제3 층(103), 및 선택적인 제4 층(104)을 갖는다. 제1 층(101)은 제1 중합체를 포함하며, 제1 중합체는 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 35 몰%의 테트라플루오로에틸렌 공단량체, 적어도 15 몰%의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체, 및 적어도 5 몰%의 헥사플루오로프로필렌 공단량체를 포함한다. 제2 층(102)은 제2 중합체를 포함하며, 제2 중합체는 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰%의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체를 포함한다. 제3 층(103)은 제3 중합체를 포함하며, 제3 중합체는 제3 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰%의 메틸메타크릴레이트 공단량체를 포함한다. 선택적으로, 제3 층은 폴리우레탄을 포함한다. 선택적인 제4 층(104)은 접착제 (예를 들어, 감압 접착제 또는 핫 멜트 접착제)를 포함한다. 도 2는 롤 형태(200)의 본 명세서에 기재된 예시적인 다층 플루오로중합체 필름(100)을 도시한다.

[0014] 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제1 층은 제1 중합체를 포함하며, 제1 중합체는 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 35 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 또는 심지어 최대 80 몰%; 일부 실시 형태에서 35 내지 80 몰%, 또는 심지어 35 내지 75 몰% 범위)의 테트라플루오로에틸렌 공단량체, 적어도 15 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 심지어 최대 50 몰%; 일부 실시 형태에서, 15 내지 50 몰%, 15 내지 40 몰%, 또는 심지어 15 내지 35 몰% 범위)의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체, 및 적어도 5 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 10, 15, 또는 심지어 적어도 20 몰%; 일부 실시 형태에서, 5 내지 20 몰%, 또는 심지어 7 내지 15 몰% 범위)의 헥사플루오로프로필렌 공단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제1 중합체는 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 0.5 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 1, 5, 10, 25 몰%, 또는 심지어 적어도 50 몰%; 일부 실시 형태에서, 0.5 내지 50 몰%, 또는 심지어 1 내지 10 몰% 범위)의 퍼플루오로비닐에테르 공단량체를 추가로 포함한다.

[0015] 제1 층을 위한 예시적인 플루오로중합체는, 예를 들어 미국 미네소타주 오크데일 소재의 쓰리엠 다이네온(3M Dyneon)으로부터 상표명 "플루오로플라스틱 그라놀즈(FLUOROPLASTIC GRANULES) THV221GZ" (39 몰%의 테트라플루오로에틸렌, 11 몰%의 헥사플루오로프로필렌, 및 50 몰%의 비닐리덴 플루오라이드), "플루오로플라스틱 그라놀즈 THV2030GZ" (46.5 몰%의 테트라플루오로에틸렌, 16.5 몰%의 헥사플루오로프로필렌, 35.5 몰%의 비닐리덴 플루오라이드, 및 1.5 몰%의 퍼플루오로프로필 비닐에테르), "플루오로플라스틱 그라놀즈 THV610GZ" (61 몰%의 테트라플루오로에틸렌, 10.5 몰%의 헥사플루오로프로필렌, 및 28.5 몰%의 비닐리덴 플루오라이드), 및 "플루오로플라스틱 그라놀즈 THV815GZ" (72.5 몰%의 테트라플루오로에틸렌, 7 몰%의 헥사플루오로프로필렌, 19 몰%의 비닐리덴 플루오라이드, 및 1.5 몰%의 퍼플루오로프로필 비닐에테르)로 입수가 가능한 것들을 포함한다.

[0016] 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제2 층은 제2 중합체를 포함하며, 제2 중합체는 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰% (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 100 몰%; 일부 실시 형태에서, 50 내지 100 몰%, 75 내지 100 몰%, 또는 심지어 85 내지 100 몰% 범위)의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제2 층은 제2 중합체를 포함하며, 제2 중합체는 제2 층의 총 몰%를 기준으로 적어도 0.5 몰% (일부 실시 형태에서, 0.5 내지 50 몰%, 1 내지 50 몰%, 1 내지 40 몰%, 1 내지 30 몰%, 1 내지 25 몰%, 1 내지 20 몰%, 또

는 심지어 1 내지 10 몰%)의 퍼플루오로비닐에테르 공단량체, 적어도 0.5 몰% (일부 실시 형태에서, 0.5 내지 50 몰%, 0.5 내지 25 몰%, 1 내지 25 몰%, 또는 심지어 1 내지 20 몰%의 범위)의 헥사플루오로프로필렌 공단량체, 적어도 0.5 몰% (일부 실시 형태에서, 0.5 내지 50 몰%, 0.5 내지 25 몰%, 1 내지 25 몰%, 또는 심지어 1 내지 20 몰%의 범위)의 클로로트라이플루오로에틸렌 공단량체, 적어도 0.1 중량% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 중량%, 또는 심지어 적어도 1 중량%; 일부 실시 형태에서, 0.1 내지 10 중량%, 1 내지 20 중량%, 1 내지 10 중량%, 또는 심지어 1 내지 5 중량%)의 UV 흡수제, 및/또는 적어도 0.05 중량% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 중량%, 또는 심지어 적어도 1 중량%; 일부 실시 형태에서, 0.05 내지 5 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 또는 심지어 0.1 내지 2 중량%)의 장애 아민 광 안정제 (HALS)를 포함한다. 본 명세서에 기재된 플루오로중합체 다층 필름의 제2 층의 예시적인 실시 형태는 UVA 올리고머 및 선택적인 HALS 올리고머를 포함한다.

[0017] 제2 층을 위한 예시적인 플루오로중합체는 미국 미네소타주 오크데일 소재의 쓰리엠 다이네온으로부터 상표명 "쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱(3M DYNEON FLUOROPLASTIC) 6008/0001", "쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 11010/0000", 및 "쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 31508/0001"로 입수가 가능한 것들을 포함한다.

[0018] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제1 및/또는 제2 층은 무기 안료 (예를 들어, 이산화티타늄, 산화아연, 및/또는 이산화지르코늄)를 추가로 포함한다.

[0019] 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 제3 중합체를 포함하며, 제3 중합체는 제3 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰% (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 100 몰%; 일부 실시 형태에서, 50 내지 100 몰%, 75 내지 100 몰%, 또는 심지어 85 내지 100 몰% 범위)의 메틸 메타크릴레이트 공단량체, 그리고/또는 제3 중합체의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1 (일부 실시 형태에서, 적어도 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 또는 심지어 적어도 25; 일부 실시 형태에서, 0.1 내지 50, 1 내지 40, 10 내지 40, 10 내지 30 범위)의 부틸아크릴레이트 공단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제3 층은 제3 중합체로서 폴리우레탄을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 적어도 0.1 중량% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 중량%, 또는 심지어 적어도 1 중량%; 일부 실시 형태에서, 0.1 내지 10 중량%, 1 내지 20 중량%, 1 내지 10 중량%, 또는 심지어 1 내지 5 중량%)의 UV 흡수제, 적어도 0.05 중량% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 중량%, 또는 심지어 적어도 1 중량%; 일부 실시 형태에서, 0.05 내지 5 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 또는 심지어 0.1 내지 2 중량%)의 장애 아민 광 안정제 (HALS)를 추가로 포함한다. 본 명세서에 기재된 플루오로중합체 다층 필름의 제3 층의 예시적인 실시 형태는 UVA 올리고머 및 선택적인 HALS 올리고머를 포함한다.

[0020] 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층을 위한 예시적인 중합체는 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) (예를 들어, 미국 펜실베이니아주 브리스톨 소재의 아르케마(Arkema)로부터 상표명 "V044"로 입수가 가능함), PMMA-부틸아크릴레이트 블록 공중합체 (예를 들어, 일본 오사카 소재의 쿠라레이 리미티드(Kuraray Ltd.)로부터 상표명 "LA4285"로 입수가 가능함), 및 이들의 중합체 블렌드를 포함한다.

[0021] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 UV 흡수제, HALS, 및/또는 산화 방지제를 포함한다. UV 흡수 층 (예를 들어, UV 보호 층)은 UV-광 (일부 실시 형태에서는, 임의의 UV-광)을 흡수함으로써 시간 경과에 따라 UV-광에 의해 야기되는 손상/분해로부터 다른 층 또는 기재를 보호하는 데 도움이 될 수 있다. 일반적으로, UV-흡수 층(들)은 장기간 동안 UV-광을 견딜 수 있는, 감압 접착제 조성물을 포함한 임의의 중합체 조성물 (즉, 중합체 + 첨가제)을 포함할 수 있다.

[0022] 일부 실시 형태에서, UV 흡수제는 180 nm 내지 400 nm의 파장 영역에서 UV 광의 적어도 70% (일부 실시 형태에서, 적어도 80%, 또는 심지어 적어도 90%)를 흡수하는 적색 이동 UV 흡수제 (RUVA)이다. 전형적으로, RUVA는, 중합체 중에 고도로 가용성이고, 고도로 흡수성이고, 광-영구적이며, 보호 층을 형성하기 위한 압출 공정을 위한 적어도 200℃ 내지 300℃의 온도 범위에서 열안정한 경우가 바람직하다. 일부 실시 형태에서, RUVA는 자유 라디칼 개시제 경화, UV 경화, 감마선 경화, e-빔 경화, 또는 열 경화 공정 중 적어도 하나에 의해 보호 코팅 층을 형성하도록 단량체와 공중합성이다. 예시적인 UVA는, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 WO2014/10055A1호 (올슨(Olson) 등) 및 WO2014/100580A1호 (올슨 등), WO 2015/200655호 (올슨 등), WO 2015/200669호 (올슨 등), WO 2015/200657호 (올슨 등), 및 WO 2016/210140호 (올슨 등)에 기재된 바와 같은 UVA 올리고머이며, 이들 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0023] 전형적으로 RUVA는 장파 UV 영역 (즉, 300 nm 내지 400 nm)에서 향상된 스펙트럼 커버 범위(spectral coverage)를 가져서, 대부분의 중합체에서 황변을 야기할 수 있는 높은 파장의 UV 광을 차단할 수 있게 한다.

전형적인 UV 보호 층은 두께가 약 13 마이크로미터 내지 380 마이크로미터 범위이며, 이때 RUVA 로딩 수준 (loading level)은 약 2 내지 10 중량% 범위이다. 예시적인 RUVA는 벤조트리아아졸 화합물, 5-트라이플루오로 메틸-2-(2-하이드록시-3-알파-쿠밀-5-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트리아아졸 (미국 뉴저지주 플로햄 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corporation)으로부터 상표명 "CGL-0139"로 입수가가능함), 벤조트리아아졸 ((예를 들어, 2-(2-하이드록시-3,5-다이-알파-쿠밀페닐)-2H-벤조트리아아졸, 5-클로로-2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아아졸, 5-클로로-2-(2-하이드록시-3,5-다이-tert-부틸페닐)-2H-벤조트리아아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-다이-tert-아밀페닐)-2H-벤조트리아아졸, 2-(2-하이드록시-3-알파-쿠밀-5-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트리아아졸, 2-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아아졸), 및 2-(4,6-다이페닐-1-3,5-트리아진-2-일)-5-헥실옥시-페놀을 포함한다. 추가적인 구매가능한 RUVA는 바스프 코포레이션으로부터 상표명 "티누빈(TINUVIN) 1577", "티누빈 1600", 및 "티누빈 777"로 입수가가능한 것들을 포함한다. 다른 예시적인 UV 흡수제는, 예를 들어 미국 사우스 캐롤라이나주 던칸 소재의 수카노 폴리머즈 코포레이션(Sukano Polymers Corporation)으로부터 상표명 "TA11-10 MB03"으로 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) UVA 마스터배치로 입수가가능하다. 일부 실시 형태에서, UV 흡수제는 HALS 및 산화방지제와 조합하여 사용된다.

[0024] 예시적인 HALS는 바스프 코포레이션으로부터 상표명 "치마소르브(CHIMASSORB) 944" 및 "티누빈 123"으로 입수가가능한 것들을 포함한다. 다른 예시적인 HALS는, 예를 들어 바스프 코포레이션으로부터 상표명 "티누빈 944"로 입수가가능하다.

[0025] 예시적인 산화방지제는 바스프 코포레이션으로부터 상표명 "이르가녹스(IRGANOX) 1010" 및 "울트라녹스(ULTRANOX) 626"으로 입수가가능한 것들을 포함한다.

[0026] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제4 층은 올레핀 공중합체, 폴리카르보네이트 중합체, 또는 우레탄 중합체 중 적어도 하나를 포함한다.

[0027] 선택적인 제4 층을 위한 예시적인 올레핀 공중합체는, 예를 들어 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. DuPont de Nemours & Co.)로부터 상표명 "엘박스(ELVAX)" 및 "바이넬(BYNEL)"로 입수가가능하다.

[0028] 선택적인 제4 층을 위한 예시적인 폴리카르보네이트 중합체는, 예를 들어 미국 매사추세츠주 피츠필드 소재의 사빅 이노베티브 플라스틱스(SABIC Innovative Plastics)로부터 상표명 "렉산(LEXAN)"으로 입수가가능하다.

[0029] 제3 층, 또는 선택적인 제4 층을 위한 예시적인 폴리우레탄 중합체는, 예를 들어 미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 루브리솔어드밴스드 머티리얼즈(Lubrizol Advanced Materials)로부터 상표명 "테코플렉스(TECOFLEX)"로 입수가가능하다.

[0030] 선택적인 제4 층을 위한 예시적인 접착제는 감압 접착제 및 핫 멜트 접착제를 포함한다. 압출가능한 핫 멜트 접착제는 접착부여제(tackifier)와 압출 블렌딩함으로써 감압 접착제로 형성될 수 있다. 예시적인 감압 접착제는, 예를 들어 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "OCA8171" 및 "OCA8172"로 입수가가능하다. 압출가능한 감압 접착제는, 예를 들어 일본 오사카 소재의 쿠라레이로부터 상표명 "LIR-290", "LA2330", "LA2250", "LA2140E", 및 "LA1114"로; 그리고 미국 텍사스주 어빙 소재의 엑손 모빌(Exxon Mobil)로부터 상표명 "에스코레 (ESCORE)"로 입수가가능하다.

[0031] 선택적인 제4 층을 위한 예시적인 압출가능한 접착제는, 예를 들어, 엑손 모빌 코포레이션으로부터 상표명 "엑손 부틸 065", "엑손 부틸 068", 및 "엑손 부틸 268" (약 1.05 내지 약 2.30 몰% 범위의 불포화체를 갖는 것으로 여겨짐)로; 프랑스 벨리지-빌라쿠블레 소재의 유나이티드 케미칼 프로덕츠(United Chemical Products)로부터 상표명 "BK-1675N" (약 1.7 몰%의 불포화체를 갖는 것으로 여겨짐)으로; 캐나다 온타리오주 사니아 소재의 랑세스(LANXESS)로부터 상표명 "랑세스 부틸 301" (약 1.85 몰%의 불포화체를 갖는 것으로 여겨짐), "랑세스 부틸 101-3" (약 1.75 몰%의 불포화체를 갖는 것으로 여겨짐), 및 "랑세스 부틸 402" (약 2.25 몰%의 불포화체를 갖는 것으로 여겨짐)로; 그리고 일본 오사카 소재의 가네카(Kaneka)로부터 상표명 "시브스타(SIBSTAR)" (이중블록 및 삼중블록 둘 모두로서 입수가가능하며, 이때 스티렌 함량은 공중합체의 총 몰수를 기준으로 약 15 내지 약 30 몰%로 다양한 것으로 여겨짐)로 입수가가능한 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체를 포함한다. 예시적인 폴리아이소부틸렌 수지는, 예를 들어 미국 텍사스주 어빙 소재의 엑손 케미칼 컴퍼니(Exxon Chemical Co.)로부터 상표명 "비스타넥스(VISTANEX)"로; 미국 노스 캐롤라이나주 샬럿 소재의 굿리치 코포레이션(Goodrich Corp.)으로부터 상표명 "하이카르(HYCAR)"로; 그리고 일본 간토 소재의 재팬 부틸 컴퍼니, 리미티드(Japan Butyl Co., Ltd.)로부터 상표명 "JSR 부틸(BUTYL)"로 구매가능하다.

- [0032] 일반적으로, 적합한 폴리아이소부틸렌은 매우 다양한 분자량 및 매우 다양한 점도를 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소부틸렌은 (폴리스티렌 표준물을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 때) 중량 평균 분자량이 적어도 약 300,000 그램/몰 (일부 실시 형태에서, 적어도 약 400,000 그램/몰, 또는 심지어 적어도 500,000 그램/몰 또는 그 이상)이다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소부틸렌은 중량 평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만 (일부 실시 형태에서, 최대 280,000, 275,000, 270,000, 260,000, 250,000, 240,000, 230,000, 220,000, 210,000, 또는 최대 200,000 그램/몰)이다. 일부 실시 형태에서, 다이아이소부틸렌 중에서 20℃에서 고유 점도에 의해 측정되는 바와 같은 점도에 의해 정의될 때, 폴리아이소부틸렌은 점도 평균 분자량이 100,000 내지 10,000,000 그램/몰 (일부 실시 형태에서, 500,000 내지 5,000,000 그램/몰) 범위이다. 다수의 상이한 분자량 및 점도의 폴리아이소부틸렌이 구매가능하다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소부틸렌의 분자량은 PSA를 제조하는 공정 동안 변화한다.
- [0033] 폴리아이소부틸렌을 포함하는 PSA의 일부 실시 형태에서, PSA는 수소화된 탄화수소 점착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀))를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 수소화된 탄화수소 점착부여제는 PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 90 중량%의 범위로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀)이 PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 95 중량%의 폴리아이소부틸렌과 블렌딩된다. 일부 실시 형태에서, PSA는 PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 70 중량% 범위의 수소화된 탄화수소 (예를 들어, 폴리(사이클릭 올레핀)) 점착부여제, 및 PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 약 30 내지 약 95 중량%의 폴리아이소부틸렌을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 수소화된 탄화수소 점착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀))는 PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만 (일부 실시 형태에서, 15 중량% 미만)의 양으로 존재한다. 예를 들어, 수소화된 탄화수소 점착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀))는 PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 19.95 중량%, 5 내지 19 중량%, 5 내지 17 중량%, 5 내지 15 중량%, 5 내지 13 중량%, 또는 심지어 5 내지 10 중량%의 범위로 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, PSA에는 아크릴 단량체 및 폴리아크릴레이트가 없다. 예시적인 폴리아이소부틸렌 PSA는, 국제 특허 출원 공개 WO 2007/087281호 (후지타(Fujita) 등)에 보고된 것들과 같은, 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀) 및 폴리아이소부틸렌 수지를 포함하는 점착제 조성물을 포함하며, 이 출원의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0034] 선택적인 제4 층을 위한 예시적인 수소화된 탄화수소 점착부여제는, 예를 들어 일본 오사카 소재의 아라카와 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니, 리미티드(Arakawa Chemical Industries Co., Ltd.)로부터 상표명 "아르콘(ARKON) P" 및 "아르콘 M"으로 구매가능하다. 이들 재료는 상업용 문헌에 무색투명한 수소화된 탄화수소 수지로 기재되어 있다. 상표명 "아르콘 P" (예를 들어, P-70, P-90, P-100, P-115, 및 P-140)의 수소화된 탄화수소 점착부여제는 완전 수소화된 것으로 되어 있는 반면, 상표명 "아르콘 M" (예를 들어, M-90, M-100, M-115, 및 M-135)의 것들은 부분 수소화되어 있다. 상표명 "아르콘 P-100"으로 입수가 가능한 수소화된 탄화수소 점착부여제는 수평균 분자량이 약 850 그램/몰이고, 연화점이 약 100℃이고, 유리 전이 온도가 약 45℃인 것으로 되어 있다. 상표명 "아르콘 P-140"으로 입수가 가능한 수소화된 탄화수소 점착부여제는 수평균 분자량이 약 1250 그램/몰이고, 연화점이 약 140℃이고, 유리 전이 온도가 약 90℃이다. 상표명 "아르콘 M-90"으로 입수가 가능한 수소화된 탄화수소 점착부여제는 수평균 분자량이 약 730 그램/몰이고, 연화점이 약 90℃이고, 유리 전이 온도가 약 36℃이다. 상표명 "아르콘 M-100"으로 입수가 가능한 수소화된 탄화수소 점착부여제는 수평균 분자량이 약 810 그램/몰이고, 연화점이 약 100℃이고, 유리 전이 온도가 약 45℃이다.
- [0035] 선택적인 제4 층을 위한 다른 예시적인 수소화된 탄화수소 점착부여제는, 예를 들어 엑손 케미칼로부터 상표명 "에스코레즈 1315", "에스코레즈 1310LC", "에스코레즈 1304", "에스코레즈 5300", "에스코레즈 5320", "에스코레즈 5340", "에스코레즈 5380", "에스코레즈 5400", "에스코레즈 5415", "에스코레즈 5600", "에스코레즈 5615", "에스코레즈 5637", 및 "에스코레즈 5690"으로 입수가 가능하다.
- [0036] "1300" 시리즈의 수지는 높은 연화점을 갖는 지방족 수지인 것으로 상업용 문헌에 기재되어 있다. "에스코레즈 1315" 수지는 중량 평균 분자량이 약 2200 그램/몰이고, 연화점이 약 112℃ 내지 약 118℃의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 60℃인 것으로 되어 있다. "에스코레즈 1310LC" 수지는 밝은 색상을 가지며, 중량 평균 분자량이 약 1350 그램/몰이고, 연화점이 약 95℃이고, 유리 전이 온도가 약 45℃인 것으로 되어 있다. "에스코레즈 1304" 수지는 중량 평균 분자량이 약 1650 그램/몰이고, 연화점이 약 97℃ 내지 약 103℃의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 50℃인 것으로 되어 있다.
- [0037] "5300" 시리즈의 수지는 상업용 문헌에 무색투명한 지환족 탄화수소 수지인 것으로 기재되어 있으며, 중량 평균 분자량이 약 370 그램/몰 내지 약 460 그램/몰의 범위이고, 연화점이 약 85℃ 내지 약 140℃의 범위이고, 유리

전이 온도가 약 35°C 내지 약 85°C의 범위이다.

- [0038] "5400" 시리즈의 수지는 상업용 문헌에 매우 밝은 색상의 지환족 탄화수소 수지인 것으로 기재되어 있으며, 중량 평균 분자량이 약 400 그램/몰 내지 약 430 그램/몰의 범위이고, 연화점이 약 103°C 내지 약 118°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 50°C 내지 약 65°C의 범위이다.
- [0039] "5600" 시리즈의 수지는 상업용 문헌에 매우 밝은 색상의 방향족 개질된 지환족 수지인 것으로 기재되어 있으며, 여기서 방향족 수소 원자의 %는 수지 내의 모든 수소 원자의 중량을 기준으로 약 6 내지 약 12 중량%의 범위이다. 또한, "5600" 시리즈의 수지는 중량 평균 분자량이 약 480 그램/몰 내지 약 520 그램/몰의 범위이고, 연화점이 약 87°C 내지 약 133°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 40°C 내지 약 78°C의 범위인 것으로 되어 있다.
- [0040] 선택적인 제4 층을 위한 다른 예시적인 적합한 수소화된 탄화수소 점착부여제는, 예를 들어 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만(Eastman)으로부터 상표명 "레갈레즈(REGALREZ) 1085", "레갈레즈 1094", "레갈레즈 1126", "레갈레즈 1139", "레갈레즈 3102", 및 "레갈레즈 6108"로 입수가능하다. 이들 수지는 수소화된 방향족 순수 단량체 탄화수소 수지로서 상업용 문헌에 기재되어 있다. 이들은 중량 평균 분자량이 약 850 그램/몰 내지 약 3100 그램/몰의 범위이고, 연화점이 약 87°C 내지 약 141°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 34°C 내지 약 84°C의 범위이다. "레갈레즈 1018" 수지는 열을 발생시키지 않는 응용에서 사용될 수 있다. 이 점착부여 수지는 중량 평균 분자량이 약 350 그램/몰이고, 연화점이 약 19°C이고, 유리 전이 온도가 약 22°C이다.
- [0041] 선택적인 제4 층을 위한 다른 예시적인 적합한 수소화된 탄화수소 점착부여제는, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 크레이 밸리(Cray Valley)로부터 상표명 "윙택(WINGTACK) 95" 및 "윙택 RWT-7850"으로 입수가능하다. 상업용 문헌에는 이들 점착부여 수지가 지방족 C₅ 단량체의 양이온 중합에 의해 얻어진 합성 수지로서 기재되어 있다. 상표명 "윙택 95"로 입수가능한 점착부여 수지는 담황색 고체이며, 중량 평균 분자량이 약 1700 그램/몰이고, 연화점이 98°C이고, 유리 전이 온도가 약 55°C이다. 상표명 "윙택 RWT-7850"으로 입수가능한 점착부여 수지는 담황색 고체이며, 중량 평균 분자량이 약 1700 그램/몰이고, 연화점이 약 102°C이고, 유리 전이 온도가 52°C이다.
- [0042] 선택적인 제4 층을 위한 다른 예시적인 수소화된 탄화수소 점착부여제는, 예를 들어 이스트만으로부터 상표명 "피코택(PICCOTAC) 6095-E", "피코택 8090-E", "피코택 8095", "피코택 8595", "피코택 9095", 및 "피코택 9105"로 입수가능하다. 상업용 문헌에는 이들 수지가 방향족 개질된, 지방족 탄화수소 수지 또는 방향족 개질된 C₅ 수지로서 기재되어 있다. 상표명 "피코택 6095-E"로 입수가능한 점착부여제는 중량 평균 분자량이 약 1700 그램/몰이고, 연화점이 약 98°C이다. 상표명 "피코택 8090-E"로 입수가능한 점착부여제는 중량 평균 분자량이 약 1900 그램/몰이고, 연화점이 약 92°C이다. 상표명 "피코택 8095"로 입수가능한 점착부여제는 중량 평균 분자량이 약 2200 그램/몰이고, 연화점이 약 95°C이다. 상표명 "피코택 8595"로 입수가능한 점착부여제는 중량 평균 분자량이 약 1700 그램/몰이고, 연화점이 약 95°C이다. 상표명 "피코택 9095"로 입수가능한 점착부여제는 중량 평균 분자량이 약 1900 그램/몰이고, 연화점이 약 94°C이다. 상표명 "피코택 9105"로 입수가능한 점착부여제는 중량 평균 분자량이 약 3200 그램/몰이고, 연화점이 약 105°C이다.
- [0043] 일부 실시 형태에서, 수소화된 탄화수소 점착부여제는 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀) 중합체이다. 폴리(사이클릭 올레핀) 중합체는 일반적으로 투습성이 낮으며, 예를 들어, 점착부여체로서 기능하여, 폴리아이소부틸렌 수지의 점착 특성에 영향을 줄 수 있다. 예시적인 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀) 중합체는 하기를 포함한다: 수소화된 석유 수지; 수소화된 테르펜계 수지 (예를 들어, 일본 히로시마 소재의 야스하라 케미칼(Yasuhara Chemical)로부터 등급 P, M, 및 K의 상표명 "클리어론(CLEARON)"으로 입수가능한 것들); 수소화된 수지 또는 수소화된 에스테르계 수지 (예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 허큘레스 인크.(Hercules Inc.)로부터 상표명 "포랄(FORAL) AX" 및 "포랄 105"로, 그리고 일본 오사카 소재의 아라카와 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니, 리미티드로부터 상표명 "펜셀(PENCIL) A", "에스테르검(ESTERGUM) H", 및 "슈퍼 에스테르(SUPER ESTER) A"로 입수가능함); 불균등화 수지 또는 불균등화 에스테르계 수지 (예를 들어, 아라카와 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니, 리미티드로부터 상표명 "파인크리스탈(PINECRYSTAL)"로 입수가능함); 수소화된 다이사이클로펜타다이엔계 수지 (예를 들어, 석유 나프타의 열분해를 통해 생성된 C₅ 분획, 예컨대 펜텐, 아이소프렌, 또는 피페린을 1,3-펜타

다이엔과 공중합함으로써 얻어진 수소화된 C₅-타입 석유 수지 (예를 들어, 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "에스코레즈 5300" 및 "에스코레즈 5400"으로, 그리고 이스트만 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)로부터 상표명 "이스토택(EASTOTAC) H"로 입수가가능함)); 부분 수소화된 방향족 개질된 다이사이클로펜타다이엔계 수지 (예를 들어, 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "에스코레즈 5600"으로 입수가가능함); 석유 나프타의 열분해에 의해 생성된 C₉ 분획, 예컨대 인텐, 비닐톨루엔 및 α- 또는 β-메틸스티렌을 공중합함으로써 얻어진 C₉-타입 석유 수지의 수소화로부터 얻어지는 수지 (예를 들어, 아라카와 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니, 리미티드로부터 상표명 "아르콘(ARCON) P" 또는 "아르콘 M"으로 입수가가능함); 및 상기에 기재된 C₅ 분획 및 C₉ 분획의 공중합된 석유 수지의 수소화로부터 얻어지는 수지 (예를 들어, 일본 도쿄 소재의 이데미츠 페트로케미칼 컴퍼니(Idemitsu Petrochemical Co.)로부터 상표명 "IMARV"로 입수가가능함). 일부 실시 형태에서, 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀)은, PSA에 이점 (예를 들어, 낮은 투습성 및 투명성)을 제공할 수 있는 수소화된 폴리(다이사이클로펜타다이엔)이다.

[0044] 일반적으로, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 화합물의 극성을 특징짓기 위한 지수인 용해도 파라미터 (SP 값)가 폴리아이소부틸렌과 유사하며, 폴리아이소부틸렌과의 양호한 상용성 (즉, 혼화성)을 나타내어, 투명한 필름이 형성될 수 있다. 접착부여 수지는 전형적으로 비결정질이며, 중량 평균 분자량이 5000 그램/몰 이하이다. 중량 평균 분자량이 약 5000 그램/몰보다 큰 경우, 폴리아이소부틸렌 재료와의 상용성이 감소될 수 있거나, 점착성이 감소될 수 있거나, 또는 둘 모두가 가능할 수 있다. 분자량은 종종 4000 그램/몰 이하 (일부 실시 형태에서, 2500, 2000, 1500, 1000 그램/몰 이하, 또는 심지어 500 그램/몰 이하이며; 일부 실시 형태에서, 분자량은 200 내지 5000 그램/몰, 200 내지 4000 그램/몰, 200 내지 2000 그램/몰, 또는 심지어 200 내지 1000 그램/몰의 범위)이다.

[0045] PSA 층은 당업계에 알려진 기술, 예컨대 PSA 조성물의 성분들을 포함하는 압출가능한 조성물의 고온 용융 압출에 의해 제공될 수 있다. 유리하게는, PSA 층은 용매의 부재 하에서 이러한 공정에 의해 제조될 수 있다. 압출가능한 접착제를 제조하기 위한 예시적인 방법인, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 WO1995/016754A1호 (레오나드(Leonard) 등)에 기재되어 있으며, 이 출원의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 선택적인 제4 층을 위한 PSA는 UV 흡수제 (UVA), HALS, 또는 산화방지제 중 적어도 하나를 포함한다. 예시적인 UVA는 다층 필름 기재와 함께 상기에 기재된 것들 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corporation)으로부터 상표명 "티누빈 328", "티누빈 326", "티누빈 783", "티누빈 770", "티누빈 479", "티누빈 928", "티누빈 1577", 및 "티누빈 1600"으로 입수가가능한 것들)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, UVA는, 사용되는 경우, PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 10 중량%의 범위로 존재한다. 감압 접착제를 위한 UVA의 예시적인 실시 형태는 국제 특허 출원 공개 WO 2016/210140호 (울슨 등)에 기재된 바와 같은 UVA 올리고머를 포함하며, 이 출원의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0047] 예시적인 산화방지제는 장애 페놀계 화합물 및 인산계 화합물, 및 다층 필름 기재와 함께 상기에 기재된 것들 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 상표명 "이르가녹스 1010", "이르가녹스 1076", 및 "이르가포스 126"으로 입수가가능한 것들 및 부틸화된 하이드록시톨루엔 (BHT))을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 산화방지제는, 사용되는 경우, PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 2 중량%의 범위로 존재한다.

[0048] 예시적인 안정제는 페놀계 안정제, 장애 아민계 안정제 (예를 들어, 다층 필름 기재와 함께 상기에 기재된 것들 및 바스프로부터 상표명 "치마소르브 2020"으로 입수가가능한 것들), 이미다졸계 안정제, 다이티오키바메이트계 안정제, 인계 안정제, 및 황 에스테르계 안정제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 그러한 화합물은, 사용되는 경우, PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 3 중량%의 양으로 존재한다.

[0049] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름은 단축 압출기, 이축 압출기, 및 멀티-매니폴드 필름 다이에 대한 공급과 같은 당업계에 알려진 기술을 사용하여 공압출된다. 멀티-매니폴드 필름 다이는, 예를 들어 3개의 중합체 층, 또는 4개의 중합체 층을 편평한 다층 필름으로 형성할 수 있으며, 상기 다층 필름은 냉각된 캐스팅 롤 상에 공압출되고, 상기 롤은 다층 필름을 고화시킨다. 대안적으로, 예를 들어, 다층 피드블록을 사용하여 3개의 중합체 층, 또는 4개의 중합체 층, 또는 4개 초과 중합체 층을 합친 후, 단일 매니폴드 다이로 들어갈 수 있으며, 상기 단일 매니폴드 다이는 다수의 중합체 층을 편평한 다층 필름으로 형성하고, 이어서 상기 다층 필름은 냉각된 캐스팅 롤 상에 공압출되고, 상기 롤은 다층 필름을 고화시킨다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제1 층은 두께가 적어도 10 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 적어도 15, 20, 25, 50, 75 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 100 마이크로미터; 일부

실시 형태에서, 10 내지 100 마이크로미터, 10 내지 50 마이크로미터, 10 내지 25 마이크로미터, 또는 심지어 10 내지 20 마이크로미터 범위)이다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 두께가 적어도 1 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 적어도 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 100 마이크로미터; 일부 실시 형태에서, 10 내지 100 마이크로미터, 10 내지 50 마이크로미터, 10 내지 25 마이크로미터, 또는 심지어 10 내지 20 마이크로미터 범위)이다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 두께가 적어도 10 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 적어도 15, 20, 25, 50, 75, 100, 150 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 200 마이크로미터; 일부 실시 형태에서, 10 내지 200 마이크로미터, 10 내지 100 마이크로미터, 또는 심지어 10 내지 50 마이크로미터의 범위)이다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제4 층은 두께가 적어도 1 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 적어도 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 50 마이크로미터; 일부 실시 형태에서, 1 내지 50 마이크로미터, 1 내지 30 마이크로미터, 또는 심지어 10 내지 30 마이크로미터의 범위)이다.

[0051] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제1 층과 제2 층 사이의 층간 접착력은 적어도 40 g/cm (일부 실시 형태에서, 적어도 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 g/cm, 또는 심지어 적어도 500 g/cm; 일부 실시 형태에서, 40 내지 500 g/cm 또는 심지어 50 내지 500 g/cm의 범위)이다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제2 층과 제3 층 사이의 층간 접착력은 적어도 40 g/cm (일부 실시 형태에서, 적어도 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 g/cm, 또는 심지어 적어도 500 g/cm; 일부 실시 형태에서, 40 내지 500 g/cm 또는 심지어 50 내지 500 g/cm의 범위)이다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층과 제4 층 사이의 층간 접착력은 적어도 40 g/cm (일부 실시 형태에서, 적어도 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 g/cm, 또는 심지어 적어도 500 g/cm; 일부 실시 형태에서, 40 내지 500 g/cm 또는 심지어 50 내지 500 g/cm의 범위)이다. 층간 접착력은 실시예에 기재된 층간 접착력 시험에 의해 설명되는 바와 같이 결정된다.

[0052] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제1 층은 노출된 주 표면의 CIE DE* 색상 변화가 실시예에 기재된 낙서 저항성 시험에 의해 결정될 때 1.5 미만이다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름은 ASTM -G155-05a (2005년 10월)에 기재된 방법을 사용하여 실시예에 기재된 UV 저항성 시험에 의해 결정될 때 340 nm에서의 30,000 mJ/cm²의 노출 후에 적어도 2의 흡광도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제1 층은 노출된 주 표면의 광택 유지율(%)이 실시예에 기재된 내용매성 시험에 의해 결정될 때 적어도 67이다.

[0053] 실외 응용으로 인해, 내후성이 본 명세서에 기재된 다층 필름 또는 상기 필름을 상부에 갖는 물품의 바람직한 특성이다. 촉진 내후성 연구는 본 명세서에 기재된 다층 필름 또는 상기 필름을 갖는 물품의 성능을 적격화하기 위한 한 가지 선택지이다. 촉진 내후성 연구는 일반적으로 ASTM G-155-05a (2005년 10월), "실험실 광원을 사용하는 촉진 시험 장치에 비-금속성 재료를 노출시키는 표준 실무 (Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources)"에 기재된 것과 유사한 기술을 사용하여 필름 상에서 수행한다. 상기한 ASTM 기술은 재료 성능을 올바르게 등급 매기기 위한 실외 내구성의 견실한 예측자로서 고려된다.

[0054] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 필름 (다층 플루오로중합체 필름을 포함함)은 물의 형태이다. 일부 실시 형태에서, 필름에는 이형 라이너가 없다.

[0055] 일부 실시 형태에서, 복합 다층 광학 필름은 본 명세서에 기재된 제1 및 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름을 포함하며, 제1 다층 플루오로중합체 필름; 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 다층 광학 필름; 및 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름이 순서대로 위치되며, 제1 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 다층 광학 필름의 제1 주 표면에 인접하고, 제2 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 다층 광학 필름의 제2 주 표면에 인접한다. 예를 들어, 도 3을 참조하면, 복합 다층 광학 필름(300)은 본 명세서에 기재된 제1 및 제2 선택적인 다층 플루오로중합체 필름(310, 330)을 가지며, 제1 다층 플루오로중합체 필름(310), 다층 광학 필름(320), 제2 다층 플루오로중합체 필름(330)이 순서대로 위치된다. 제1 다층 플루오로중합체 필름(310)은 제1, 제2, 및 제3 층(각각 311, 312, 및 313)을 갖는다. 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름(330)은 제1, 제2, 및 제3 층(각각 331, 332, 및 333)을 갖는다. 제1 다층 플루오로중합체 필름(310)의 제3 층(313)은 다층 광학 필름(320)의 제1 주 표면 층(324a)에 인접한다. 제2 다층 플루오로중합체 필름(333)의 제3 층은 다층 광학 필름(320)의 제2 주 표면(325n)에 인접한다.

[0056] a. 다층 광학 필름의 반사율은 반사 파장에서의 제1 광학 층과 제2 광학 층의 굴절률의 차이에 비례한다.

굴절률의 절대차 ($|n_1 - n_2|$)는 0.50 미만 (일부 실시 형태에서, 0.30, 0.20, 0.10 미만, 또는 심지어 0.05 미만)일 수 있다. 제1 광학 층과 제2 광학 층 사이의 굴절률 차이가 클수록 더 큰 광학 굴절력(optical power) (예를 들어, 반사율)을 생성하며, 이에 따라 더 반사성인 대역폭을 가능하게 한다.

[0057] b. 적절한 층 쌍, 층 쌍의 수 및/또는 층 두께를 선택함으로써, 다층 광학 필름은 광의 원하는 파장을 투과시키도록 설계될 수 있다.

[0058] c. 다층 광학 필름 내의 광학 층의 수를 증가시키는 것이 또한 더 큰 광학 굴절력을 제공할 수 있다. 예를 들어, 층 쌍들 사이의 굴절률이 작다면, 다층 광학 필름은 원하는 반사율을 달성할 수 없지만, 층 쌍의 수를 증가시킴으로써 충분한 반사율이 달성될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 다층 광학 필름은 적어도 2개의 제1 광학 층 및 적어도 2개의 제2 광학 층 (일부 실시 형태에서, 적어도 5개의 제1 광학 층 및 적어도 5개의 제2 광학 층, 적어도 50개의 제1 광학 층 및 적어도 50개의 제2 광학 층, 또는 심지어 적어도 200개의 제1 광학 층 및 적어도 200개의 제2 광학 층)을 포함한다.

[0059] d. 각각의 층의 두께가 또한, 반사율을 변화시키거나 반사율 대역을 이동시킴으로써 다층 광학 필름의 성능에 영향을 줄 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광학 층은 평균 개별 층 두께가 관심 파장의 약 1/4이고, 층 쌍 두께가 관심 파장의 약 1/2이다. 예를 들어, 400 나노미터(nm)에서, 평균 개별 층 두께는 약 100 nm일 것이고, 평균 층 쌍 두께는 약 200 nm일 것이다. 유사하게는, 800 nm에서, 평균 개별 층 두께는 약 200 nm일 것이고, 평균 층 쌍 두께는 약 400 nm일 것이다. 제1 광학 층(324a, 324b, 324n-1, 324n), 및 제2 광학 층(325a, 325b, 325n-1, 325n)은 동일한 두께를 가질 수 있다. 대안적으로, 예를 들어, 광학 스택은 상이한 두께를 갖는 광학 층을 포함하여, 반사 파장 범위를 증가시킬 수 있다.

[0060] 본 명세서에 기재된 다층 광학 필름은 본 개시내용과 함께 당업계에 알려진 일반적인 가공 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 그러한 기술은 미국 특허 제6,783,349호 (니빈(Neavin) 등)에 보고된 것들을 포함하며, 이 특허의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0061] 일부 실시 형태에서, 제어된 스펙트럼을 갖는 다층 광학 필름을 제공하기 위한 기술은, 예를 들어 미국 특허 제6,783,349호 (니빈 등)에 보고된 바와 같은 공압출된 중합체 층의 층 두께 값을 제어하기 위한 축방향 로드 히터(axial rod heater); 층 두께 측정 도구 (예를 들어, 원자간력 현미경(atomic force microscope, AFM), 투과 전자 현미경, 또는 주사 전자 현미경)로부터의 생성 동안의 적시의 층 두께 프로파일 피드백; 원하는 층 두께 프로파일을 생성하기 위한 광학 모델링; 및 측정된 층 프로파일과 원하는 층 프로파일 사이의 차이에 기초한 반복되는 축방향 로드 조정의 사용을 포함한다.

[0062] 층 두께 프로파일 제어를 위한 기본 프로세스는 전형적으로 목표 층 두께 프로파일과 측정된 층 프로파일의 차이에 기초한 축방향 로드 구역 전력 설정의 조정을 포함한다. 주어진 피드백 구역 내의 층 두께 값을 조정하기 위해 필요한 축방향 로드 전력 증가는, 먼저 그 히터 구역 내에서 발생하는 층의 결과적인 두께 변화의 나노미터당 열 입력의 와트의 관점에서 교정될 수 있다. 예를 들어, 275개의 층에 대해 24개의 축방향 로드 구역을 사용하여 스펙트럼의 미세 제어가 가능하다. 일단 보정되면, 필요한 전력 조정은 목표 프로파일 및 측정된 프로파일이 주어지기만 하면 계산될 수 있다. 이러한 절차는 이들 2개의 프로파일이 수렴할 때까지 반복될 수 있다.

[0063] 특정 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상을 반사하는 본 명세서에 기재된 다층 광학 필름의 층 두께 프로파일 (층 두께 값)은, 예를 들어 대략적으로 선형 프로파일이 되도록 조정될 수 있으며, 이때 제1 (가장 얇은) 광학 층은 300 nm 광에 대해 약 1/4파 광학 두께 (굴절률 × 물리적 두께)를 갖도록 조정되고 400 nm 광에 대해 약 1/4 파의 광학 두께가 되도록 조정될 가장 두꺼운 층으로 진행된다.

[0064] 도 4를 참조하면, 다층 광학 필름(400)은 적어도 제1, 제2, 및 제3 다양한, 실질적으로 투명한 중합체 광학 층(401, 402, 403)의 다수의 교번하는 층을 포함하며, 이들 층은 약 0.03 내지 0.45 마이크로미터의 광학 두께를 갖는다. 각각의 광학 중합체 층은 상이한 굴절률을 가지며, 제2 중합체 재료의 굴절률은 제1 및 제3 중합체 재료의 각각의 굴절률의 중간이다. 본 발명은 또한 다수의 중합체 층으로 제조된 광학 간섭 필름을 제공할 수 있으며, 상기 광학 간섭 필름은 스펙트럼의 적외 영역 내의 광의 파장은 반사하는 반면, 가시광 스펙트럼 내의 광의 파장에 대해서는 실질적으로 투과성이다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 다층 광학 간섭 필름은 3개의 다양한 실질적으로 투명한 광학 중합체 층으로 제조되며, 일부가 동일한 광학 중합체인 반복적인 유닛들을 갖는다. 예를 들어, 도 4를 참조하면, 광학 중합체 층(401, 402, 403) 및 401, 402, 403, 404의 반복적인 유닛에서, 402와 404는 동일한 광학 중합체이다. 일부 실시 형

태에서, 광학 중합체 층은 두께가 약 0.09 내지 약 0.45 마이크로미터의 범위이며, 각각의 중합체 재료는 상이한 굴절률을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 제1 광학 중합체 층(401)은 THV를 포함하고, 제2 광학 중합체 층(402)은 CoPVDF를 포함하고, 제3 광학 중합체 층(403)은 PMMA 또는 CoPMMA 또는 폴리우레탄 중 적어도 하나를 포함하고, 제4 광학 중합체 층(404)은 CoPVDF를 포함한다. 이들 중합체는 공압출을 위한 상용성 레올로지를 가져서, 층 불안정성 또는 비균일성을 방지하도록 중합체들의 용융 점도가 합리적으로 매칭되는 경향이 있게 해야 한다. 다성분 광학 간섭 필름은 충분한 계면 접착력 (40 g/cm 초과)을 가져서, 필름이 그의 의도된 용도에서 탈층되지 않도록 해야 할 것이다.

[0066] 본 명세서에 기재된 다층 광학 필름의 예시적인 실시 형태는 일련의 적어도 100개의 반복적인 다층 광학 필름들을 포함하며, 상기 반복적인 다층 광학 필름들은 제1 플루오로중합체를 포함하는 제1 광학 층, 제2 플루오로중합체를 포함하는 제2 광학 층, 제3 중합체를 포함하는 제3 광학 층, 및 제2 층과 동일한 플루오로중합체를 포함하는 제4 광학 층의 패턴을 순서대로 포함하며, 모든 광학 중합체 층은 두께가 약 0.09 내지 약 0.45 마이크로미터의 범위이고, 제1, 제2, 및 제3 중합체 각각은 상이한 굴절률을 갖는다. 이러한 반복적인 제1 층, 제2 층, 제3 층, 및 제4 층 패턴을 갖는 다층 광학 필름들은 억제된 3차 고조파를 가지며, 이에 따라 적외선 에너지를 반사할 때 더 적은 색상 (가시광 반사)을 갖는다. 본 명세서에 기재된 예시적인 다층 광학 필름은, 예를 들어, 400 nm 내지 700 nm의 가시광 스펙트럼 영역에서 감소된 3차 고조파를 가지면서 1200 nm 내지 2100 nm의 적외 스펙트럼 영역에서 적어도 100 nm 대역폭을 반사할 수 있으며, 이에 따라 감소된 색상을 갖는다.

[0067] 일부 실시 형태에서, 복합 다층 광학 필름은 본 명세서에 기재된 제1 및 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름을 포함하며, 제1 다층 플루오로중합체 필름; 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 다층 광학 필름; 및 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름이 순서대로 위치되며, 제1 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 다층 광학 필름의 제1 주 표면에 인접하고, 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 다층 광학 필름의 제2 주 표면에 인접한다.

[0068] 예를 들어, 도 5를 참조하면, 복합 다층 광학 필름(500)은 본 명세서에 기재된 제1 및 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름(510, 530)을 가지며, 제1 다층 플루오로중합체 필름(510), 다층 광학 필름(520), 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름(530)이 순서대로 위치된다. 제1 다층 플루오로중합체 필름(510)은 제1, 제2, 및 제3 층(각각 511, 512, 및 513)을 갖는다. 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름(530)은 제1, 제2, 및 제3 층(각각 531, 532, 및 533)을 갖는다. 제1 다층 플루오로중합체 필름(510)의 제3 층(513)은 다층 광학 필름(520)의 제1 주 표면 층(524a)에 인접한다. 선택적인 제2 다층 플루오로중합체 필름(533)의 제3 층은 다층 광학 필름(520)의 제2 주 표면 층(527n)에 인접한다.

[0069] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 제1 층은 그의 주 표면 상에 반사방지 표면 구조체를 갖는다. 예를 들어, 도 6을 참조하면, 다층 플루오로중합체 필름(600)은 제1, 제2, 및 제3 층(각각 601, 602, 및 603), 및 선택적인 제4 층(604)을 가지며, 제1 층(601)의 제1 표면 상에 반사방지 표면 구조체(605)를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 제1 층(601)과 반사방지 표면 구조체(605)는 동일한 재료로 구성된다.

[0070] 반사방지 표면 구조체는 당업계에 알려진 기술에 의해 필름 표면 상에 구비될 수 있다. 예를 들어, 압출 복제는 중합체 표면에 네거티브형 구조체를 부여할 공구를 이용한다. 공구는 다양한 형태 및 재료 (예를 들어, 금속 또는 중합체)의 것일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공구는 표면 구조화된 필름의 시트, 롤, 또는 벨트이다. 금속 공구의 경우, 표면 구조체를 형성하기 위해, 금속은 일반적으로 다이아몬드 가공(diamond-machined), 엠보싱 가공, 널링 가공(knurled), 샌드블라스팅(sandblasted) 등이 행해진다. 구조화된 중합체 표면은 일반적으로 열가소성 수지, 예컨대 플루오로중합체가 표준 압출 설비를 사용하여 압출되고, 다이를 통해, 그리고, 가공된 금속 공구 롤 및 고무 롤이 있는 님(nip)으로 공급되는 압출 복제에 의해 형성된다. 용융된 중합체는 공구 표면과 접촉하는 동안 켄칭되며(quenched), 이는 이어서 공구 롤로부터 방출되고, 롤 상에 감겨진다.

[0071] 반사방지 표면 구조체는 또한, 중합체 필름을 가열하고, 이어서 그것을 원하는 구조화된 표면을 갖는 엠보싱 롤 또는 벨트와 접촉시켜, 표면 패턴의 네거티브형을 중합체 필름에 부여함으로써 구비될 수 있다.

[0072] 반사방지 구조화된 필름의 사용은, 반사되어, 예를 들어 광 에너지 흡수 디바이스의 예를 들어 광 흡수 요소(들)에 도달하지 않는 광의 양의 감소를 제공한다. 예를 들어, 그러한 반사방지 구조화된 필름은 통상적인 광기전 태양 모듈이 증가된 평균 출력 전력을 나타내게 할 수 있다. 반사방지 구조화된 필름은 광 에너지 흡수 디바이스의 수명 동안 그러한 반사방지 구조화된 필름의 광에 대한 투과성을 유지하는 데 도움이 될 수 있다. 이러한 방식으로, 필름은 광 에너지 흡수 디바이스에 대한 광의 투과를 증가시키는 데 도움이 될 수 있다.

- [0073] 광 에너지 흡수 디바이스 및 특히 반사방지 구조화된 필름의 구조화된 면은 외부 환경으로부터의 각종 유해한 조건에 노출될 수 있다. 예를 들어, 구조화된 면은 구조화된 면의 구조화된 표면을 손상시킬 수 있는 비, 바람, 우박, 눈, 얼음, 및 날린 모래와 같은 환경 요소에 노출될 수 있다. 또한, 태양으로부터의 열 및 UV 방사선 노출과 같은 다른 환경 조건에의 장기간 노출은 또한 구조화된 면의 열화를 야기할 수 있다. 예를 들어, 많은 중합체 유기 재료는 UV 방사선에의 반복 노출 시에 분해되기 쉽다. 광 에너지 흡수 디바이스, 예컨대 태양 에너지 변환 디바이스에 대한 내후성은 일반적으로 수년에 걸쳐 측정되는데, 이는 재료가 성능의 저하 또는 손실 없이 수년 동안 기능할 수 있는 것이 바람직하기 때문이다. 재료가 광 투과율 또는 기계적 완전성의 심각한 손실 없이 최대 20년의 실외 노출을 견딜 수 있는 것이 바람직하다. 전형적인 중합체 재료는 20년과 같은 장기간 동안 광 투과율 또는 기계적 완전성의 손실 없이 외부 노출을 견딜 수 없다. 적어도 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 필름의 일부 실시 형태의 구조화된 면은 적어도 약 5년 내지 적어도 약 20년의 범위에서, 그리고 가능하게는 더 길게 (예를 들어, 적어도 약 25년) 내오염성 및/또는 기계적 내구성을 나타낼 수 있다. 게다가, UV 안정성 중합체 재료로 제조되기 때문에, 구조화된 면은 적어도 약 15년, 적어도 약 20년, 또는 심지어 적어도 약 25년의 장기간 UV 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0074] 일부 실시 형태에서, 표면 구조체는 프리즘을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 프리즘은 각각 15도 내지 75도 범위의 프리즘 선단각(tip angle)과, 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위의 피치(pitch)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 프리즘은 각각 15도 내지 75도 범위의 평균 경사각과, 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위의 피치를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 프리즘은 트로프 대 피크(trough to peak) 높이가 10 마이크로미터 내지 250 마이크로미터 범위이다. 프리즘은 상가에서 논의된 미세복제 기술에서 기재된 것을 비롯한 당업계에 공지되어 있는 기술에 의해 제공될 수 있다.
- [0075] 일부 실시 형태에서, 투명 필름은 기계 방향을 가지며, 표면 구조체는 필름의 기계 방향과 평행한 선형 홈(linear groove)을 갖는 프리즘을 포함한다. 이러한 필름은 당업계에 공지되어 있는 기술에 의해 (예를 들어, 공구 주위의 돌레에 제공되는 평행한 선형 홈을 갖는 공구를 사용함으로써) 제조될 수 있다.
- [0076] 일부 실시 형태에서, 반사방지 구조체는 프리즘형, 피라미드형, 원추형, 반구형, 포물선형, 원통형, 또는 기둥형 구조체 중 적어도 하나의 형태이다. 일부 실시 형태에서, 반사방지 구조체는 90도 미만 (일부 실시 형태에서, 약 60도 이하, 약 30도 이하; 약 10도 내지 최대 약 90도 범위)의 프리즘 선단각을 갖는 프리즘을 포함한다. 이러한 반사방지 프리즘 구조체는 또한 약 2 마이크로미터 내지 약 2 cm 범위의 트로프 대 트로프 또는 피크 대 피크 피치를 나타낼 수 있다. 또한, 프리즘을 포함하는 반사방지 구조체는 프리즘 선단각이 약 15도 내지 약 75도 범위일 수 있다. 또한, 프리즘을 포함하는 반사방지 구조체는 피치가 약 10 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터 범위일 수 있다.
- [0077] 일부 실시 형태에서, 반사방지 구조화된 표면 층은 표면 반사를 최소화시킨다. 입사 태양광선은 구조화된 표면의 경사진 표면으로부터 부분적으로 반사되어 나온다. 그러나, 이러한 부분적으로 반사된 태양광선은 인접 표면 구조 상으로 반사되고, 여기서 이 태양광선은 태양광 에너지 변환 디바이스로 직접 굴절되거나 또는 태양광 에너지 변환 디바이스로 내부 전반사된다. 입사 태양광선의 거의 전부가 결국에는 태양광 에너지 변환 디바이스에 도달하며, 이에 따라 그의 효율이 증가된다.
- [0078] 예시적인 구조화된 층은 일련의 구조체들을 포함하는 구조화된 표면을 갖는 것들을 포함한다. 구조화된 층은 단일 재료일 수 있거나, 또는 다층 구조물일 수 있는데, 여기서 구조화된 층은 하나의 재료 제형을 포함하고, 베이스 필름 및 접착제는 상이한 재료 제형을 포함한다. 추가적으로, 필름 층 및 접착체 층은 이들 자체가 다수의 층을 포함할 수 있다. 일반적으로, 구조화된 층은 구조화된 표면을 가지며, 여기서 반사된 광의 상당 부분은 표면 상의 다른 구조체를 가로지른다. 일부 실시 형태에서, 일련의 구조체들은 일련의 본질적으로 평행한 밸리(valley)들에 의해 분리된 일련의 본질적으로 평행한 피크들을 포함한다. 단면에서, 구조화된 층은 다양한 파형을 취할 수 있다. 예를 들어, 단면은 각각의 피크가 각각의 밸리와 동일한 대칭적인 톱니 패턴; 일련의 평행한 밸리들에 의해 분리된, 상이한 높이의 일련의 평행한 피크들; 또는 일련의 평행한, 비대칭 밸리들에 의해 분리된, 교번하는, 평행한, 비대칭 피크들의 톱니 패턴을 취할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 피크 및 밸리는 연속적이며, 다른 실시 형태에서는, 피크 및 밸리의 불연속 패턴이 또한 고려된다. 따라서, 예를 들어 피크 및 밸리는 물품의 일부분에서 중단될 수 있다. 피크 또는 밸리가 물품의 한쪽 단부로부터 다른 쪽 단부로 진행함에 따라 밸리가 좁아지거나 넓어질 수 있다. 또한 추가로, 피크 또는 밸리가 물품의 한쪽 단부로부터 다른 쪽 단부로 진행함에 따라, 소정 피크 또는 밸리의 높이 및/또는 폭이 변화할 수 있다.
- [0079] 일부 실시 형태에서, 구조화된 표면은 에너지 변환 디바이스의 반대측에 있으며, 구조화된 표면은 반사방지성이

다. 본 출원의 목적상, 반사방지 구조화된 표면은, 모든 입사각에 걸쳐 평균된 반사가, 상응하는 편평한 표면에서보다 작은, 예를 들어, 편평한 표면으로부터의 반사의 50% 미만 (일부 실시 형태에서, 편평한 표면으로부터의 반사의 60% 미만, 70% 미만, 또는 심지어 80% 미만)인 것을 의미한다.

[0080] 피크의 치수는 일반적으로 적어도 약 10 마이크로미터의 높이를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 피크는 높이가 최대 약 250 마이크로미터이다. 일 실시 형태에서, 예를 들어 피크는 높이가 적어도 약 20 마이크로미터이며, 다른 예시적인 실시 형태에서, 피크는 높이가 최대 약 150 마이크로미터이다. 인접한 피크들 사이의 피크-대-피크 간격은 일반적으로 적어도 약 10 마이크로미터이다. 일부 실시 형태에서, 간격은 최대 약 250 마이크로미터이다. 일부 실시 형태에서, 간격은 적어도 약 20 마이크로미터이고, 일부 실시 형태에서, 간격은 약 150 마이크로미터 정도이다. 인접한 피크들 사이의 끼임각이 또한 다양할 수 있다. 밸리는, 예를 들어 편평한 형상, 둥근 형상, 포물선 형상, 또는 V-형상일 수 있다. 피크는 일반적으로 V-형상이며 꼭지각(apex angle)이 60도 미만 (일부 실시 형태에서는, 50도 미만, 또는 심지어 40도 미만)이다. 일부 실시 형태에서, 피크는 팁에서 곡률반경을 가지며, 그러한 실시 형태는 측면에 대한 최적의 피팅 라인(best fit line)에 의해 측정되는 꼭지각을 갖는다.

[0081] 일부 실시 형태에서, 일련의 구조체들은 불균일한 구조체들이다. 예를 들어, 구조체들은 높이, 밀면 폭, 피치, 꼭지각, 또는 다른 구조적 특징이 상이하다. 그러한 실시 형태에서, 표면의 평면으로부터의 구조체의 기울기는 수직으로부터 30도 미만의 표면에 걸쳐 평균이 취해진다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어 구조체는 표면에 대한 일 수직 평면에 대해 일 치수에 있어서 실질적으로 대칭이다.

[0082] 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 실시 형태의 이점은 오염, UV 손상 및/또는 용매 손상에 대한 바람직한 저항성을 포함한다. 본 명세서에 기재된 다층 플루오로중합체 필름의 일부 실시 형태는, 예를 들어 다층 필름 응용 (예를 들어, 재귀반사 교통 표지판, 상업용 그래픽, 자동차 페인트, 창문, 윈드실드, 건물 외장, 및 광기전 장치)에 유용하다.

[0083] 예시적인 실시 형태

[0084] 1.

[0085] 제1 중합체를 포함하고, 제1 중합체는 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 35 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 또는 심지어 최대 80 몰%; 일부 실시 형태에서 35 내지 80 몰%, 또는 심지어 35 내지 75 몰% 범위)의 테트라플루오로에틸렌 공단량체, 적어도 15 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 심지어 최대 50 몰%; 일부 실시 형태에서, 15 내지 50 몰%, 15 내지 40 몰%, 또는 심지어 15 내지 35 몰% 범위)의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체, 및 적어도 5 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 10, 15, 또는 심지어 적어도 20 몰%; 일부 실시 형태에서, 5 내지 20 몰%, 또는 심지어 7 내지 15 몰% 범위)의 헥사플루오로프로필렌 공단량체를 포함하는, 제1 층;

[0086] 제2 중합체를 포함하고, 제2 중합체는 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰% (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 100 몰%; 일부 실시 형태에서, 50 내지 100 몰%, 75 내지 100 몰%, 또는 심지어 85 내지 100 몰% 범위)의 비닐리덴 플루오라이드 공단량체를 포함하는, 제2 층; 및

[0087] 제3 중합체를 포함하고, 제3 중합체는 제3 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 50 몰% (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 100 몰%; 일부 실시 형태에서, 50 내지 100 몰%, 75 내지 100 몰%, 또는 심지어 85 내지 100 몰% 범위)의 메틸메타크릴레이트 공단량체를 포함하는, 제3 층을 순서대로 포함하는 다층 플루오로중합체 필름.

[0088] 2. 예시적인 실시 형태 1에 있어서, 제1 중합체는 제1 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 0.5 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 1, 5, 10, 25 몰%, 또는 심지어 적어도 50 몰%; 일부 실시 형태에서, 0.5 내지 50 몰%, 또는 심지어 1 내지 10 몰% 범위)의 퍼플루오로비닐에테르 공단량체를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.

[0089] 3. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제2 중합체는 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도 1 몰% (일부 실시 형태에서, 0.5 내지 50 몰%, 1 내지 50 몰%, 1 내지 40 몰%, 1 내지 30 몰%, 1 내지 25 몰%, 1 내지 20 몰%, 또는 심지어 1 내지 10 몰%)의 퍼플루오로비닐에테르 공단량체를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.

[0090] 4. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제2 중합체는 제2 중합체의 총 몰%를 기준으로 적어도

0.5 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 1 몰%; 일부 실시 형태에서, 0.5 내지 50 몰%, 0.5 내지 25 몰%, 1 내지 25 몰%, 또는 심지어 1 내지 20 몰%의 범위) 몰%의 핵사플루오로프로필렌 공단량체를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.

- [0091] 5. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제2 또는 제3 층 중 적어도 하나는 각각 제2 또는 제3 층의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 중량%, 또는 심지어 적어도 1 중량%; 일부 실시 형태에서, 0.1 내지 10 중량%, 1 내지 20 중량%, 1 내지 10 중량%, 또는 심지어 1 내지 5 중량%)의 UV 흡수제를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0092] 6. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제2 또는 제3 층 중 적어도 하나는 각각 제2 또는 제3 층의 총 중량을 기준으로 적어도 0.05 중량% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 중량%, 또는 심지어 적어도 1 중량%; 일부 실시 형태에서, 0.05 내지 5 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 또는 심지어 0.1 내지 2 중량%)의 장애 아민 광 안정제 (HALS)를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0093] 7. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제3 층은 제3 층의 총 몰%를 기준으로 적어도 0.1 몰% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20 몰%, 또는 심지어 적어도 25 몰%; 일부 실시 형태에서, 0.1 내지 50 몰%, 1 내지 40 몰%, 10 내지 40 몰%, 10 내지 30 몰%의 범위)의 부틸아크릴레이트 공단량체를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0094] 8. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제1 층은 제1 층의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20 중량%, 또는 심지어 적어도 25 중량%; 일부 실시 형태에서, 0.1 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 10 내지 40 중량%, 또는 심지어 10 내지 30 중량%의 범위)의 무기 안료 (예를 들어, 이산화티타니아, 산화아연, 및 이산화지르코늄)를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0095] 9. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제2 층은 제2 층의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량% (일부 실시 형태에서, 적어도 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20 중량%, 또는 심지어 적어도 25 중량%; 일부 실시 형태에서, 0.1 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 10 내지 40 중량%, 또는 심지어 10 내지 30 중량%의 범위)의 무기 안료 (예를 들어, 이산화티타니아, 산화아연, 및 이산화지르코늄)를 추가로 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0096] 10. 예시적인 실시 형태 1에 있어서, 접착제 (예를 들어, 감압 접착제 또는 핫 멜트 접착제)를 포함하는 제 4 층을 추가로 포함하며, 층들의 순서는 제1 층, 제2 층, 제3 층, 및 제4 층인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0097] 11. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제4 층은 두께가 적어도 1 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 적어도 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 50 마이크로미터; 일부 실시 형태에서, 1 내지 50 마이크로미터, 1 내지 30 마이크로미터, 또는 심지어 10 내지 30 마이크로미터의 범위)인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0098] 12. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 층간 접착력 시험에 의해 결정될 때 제3 층과 제4 층 사이의 층간 접착력이 적어도 40 g/cm (일부 실시 형태에서, 적어도 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 g/cm, 또는 심지어 적어도 500 g/cm; 일부 실시 형태에서, 40 내지 500 g/cm 또는 심지어 50 내지 500 g/cm의 범위)이며, 제4 층은 폴리올레핀 공중합체, 폴리카르보네이트 중합체, 또는 폴리우레탄 중합체 중 적어도 하나를 포함하는, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0099] 13. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 층간 접착력 시험에 의해 결정될 때 제1 층과 제2 층 사이의 층간 접착력이 적어도 40 g/cm (일부 실시 형태에서, 적어도 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 g/cm, 또는 심지어 적어도 500 g/cm; 일부 실시 형태에서, 40 내지 500 g/cm 또는 심지어 50 내지 500 g/cm의 범위)인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0100] 14. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 층간 접착력 시험에 의해 결정될 때 제2 층과 제3 층 사이의 층간 접착력이 적어도 40 g/cm (일부 실시 형태에서, 적어도 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 g/cm, 또는 심지어 적어도 500 g/cm; 일부 실시 형태에서, 40 내지 500 g/cm 또는 심지어 50 내지 500 g/cm의 범위)인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0101] 15. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제1 층은, 낙서 저항성 시험 방법(Graffiti Resistance Test Method)에 따르면, 노출된 주 표면의 CIELAB DE* 색상 변화가 1.5 미만인, 다층 플루오로중합체 필름.

- [0102] 16. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, ASTM G-155-05a (2005년 10월)에 따라 30,000 mJ/cm²에 노출시킨 후에 측정된 흡광도 값이 적어도 2인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0103] 17. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제1 층은, 내용매성 시험 방법에 따르면, 노출된 주 표면의 광택 유지율(%)이 67 초과인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0104] 18. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 다층 플루오로중합체 필름은 공압출된 필름인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0105] 19. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제1 층은 두께가 적어도 10 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 적어도 15, 20, 25, 50, 75 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 100 마이크로미터; 일부 실시 형태에서, 10 내지 100 마이크로미터, 10 내지 50 마이크로미터, 10 내지 25 마이크로미터, 또는 심지어 10 내지 20 마이크로미터의 범위)인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0106] 20. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제2 층은 두께가 적어도 1 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 적어도 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 100 마이크로미터; 일부 실시 형태에서, 10 내지 100 마이크로미터, 10 내지 50 마이크로미터, 10 내지 25 마이크로미터, 또는 심지어 10 내지 20 마이크로미터의 범위)인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0107] 21. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제3 층은 두께가 적어도 10 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 적어도 15, 20, 25, 50, 75, 100, 150 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 200 마이크로미터; 일부 실시 형태에서, 10 내지 200 마이크로미터, 10 내지 100 마이크로미터, 또는 심지어 10 내지 50 마이크로미터의 범위)인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0108] 22. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태에 있어서, 제1 층은 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 가지며, 제1 층의 제1 주 표면은 반사방지 표면 구조체인, 다층 플루오로중합체 필름.
- [0109] 23. 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태의 다층 플루오로중합체 필름의 롤(roll).
- [0110] 24. 예시적인 실시 형태 23에 있어서, 이형 라이너가 없는 롤.
- [0111] 25. 다층 광학 필름으로서,
- [0112] 임의의 선행하는 예시적인 실시 형태의 다층 플루오로중합체 필름; 및
- [0113] 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 다층 광학 필름을 순서대로 포함하며,
- [0114] 다층 플루오로중합체 필름의 제3층은 다층 광학 필름의 제1 주 표면에 인접하는, 다층 광학 필름.
- [0115] 26. 예시적인 실시 형태 1 내지 실시 형태 24 중 어느 하나의 제1 및 제2 다층 플루오로중합체 필름을 포함하는 다층 광학 필름으로서,
- [0116] 제1 다층 플루오로중합체 필름; 및
- [0117] 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 다층 광학 필름; 및
- [0118] 제2 다층 플루오로중합체 필름이 순서대로 위치되며,
- [0119] 제1 다층 플루오로중합체 필름의 제3층은 다층 광학 필름의 제1 주 층에 인접하고, 제2 다층 플루오로중합체 필름의 제3 층은 다층 광학 필름의 제2 주 표면에 인접하는, 다층 광학 필름.
- [0120] 27. 일련의 적어도 100개의 반복적인 다층 플루오로중합체 필름들을 포함하며, 상기 반복적인 다층 플루오로중합체 필름들은 예시적인 실시 형태 1 내지 실시 형태 24 중 어느 하나인, 다층 필름.
- [0121] 28. 일련의 적어도 100개의 반복적인 다층 플루오로중합체 필름들을 포함하는 다층 광학 필름으로서, 상기 반복적인 다층 플루오로중합체 필름들은 제1 플루오로중합체를 포함하는 제1 광학 층, 제2 플루오로중합체를 포함하는 제2 광학 층, 제3 중합체를 포함하는 제3 광학 층, 및 제2 층과 동일한 플루오로중합체를 포함하는 제4 광학 층의 패턴을 순서대로 포함하며, 모든 광학 중합체 층은 두께가 0.09 내지 0.45 마이크로미터의 범위이고, 제1, 제2, 및 제3 중합체 각각은 상이한 굴절률을 갖는, 다층 광학 필름.
- [0122] 본 발명의 이점 및 실시 형태가 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 언급된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 모든

부 및 백분율은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0123] 층간 접착력 시험

[0124] 지침으로서 ASTM D-1876을 사용하여 층간 접착력 시험 방법을 결정하였다. 더 구체적으로는, 층간 접착력을 측정하는 데 사용된 시험 방법은 하기와 같았다. 시험되는 다층 필름을 25 cm 길이 × 2.5 cm 폭의 조각으로 절단하였다. 각각의 조각을 2.5 cm 폭의 양면 접착 테이프 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "#665"로 입수됨)를 사용하여 25 cm 길이 × 7.5 cm 폭의 유리 플레이트의 중심에 라미네이팅하였다. 테이핑된 필름 조립체의 일 단부를 면도기 블레이드를 사용하여 일 단부로부터 1 cm를 절단해내었다. 각각의 라미네이트에, 2.5 cm 폭의 단면 테이프 (쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 ("# 396")으로 입수됨)를 적용하였다. 이어서, 단면 테이프를 스코어링된(scored) 필름 위로 반동되게 하여 다층 필름의 탈층을 개시하고 부착 탭을 생성하였다. 필름-유리 플레이트 조립체를 슬립/박리 시험기 (미국 매사추세츠주 어코드 소재의 아이매스 인크.(IMASS Inc.)로부터 상표명 "모델(MODEL) SP-2000"으로 입수됨) 상의 플레이트 홀더 내에 설치하였다. 슬립/박리 시험기 속도는 150 cm/min으로 설정하였다. 필름/테이프 부착 탭을 슬립/박리 시험기의 변환기 클램프에 부착하였다. 24 cm 길이에 걸쳐 필름을 탈층하기 위한 평균 힘을 기록하였다. 기록된 층간 접착력 값은 필름의 5개의 시험 샘플에 기초한 평균치였다. 다층 필름이 층 계면에서 박리될 수 없는 경우, 힘 변환기에 의해 측정가능한 최대 힘과 동등한 층간 접착력 (즉, 400 g/cm)을 기록하였다.

[0125] 낙서 저항성 시험

[0126] 지침으로서 ASTM D6578/D6578을 사용하여 낙서 저항성 시험 방법을 결정하였다. 더 구체적으로는, 시험 방법은 하기와 같았다. 채귀반사 필름 (쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "쓰리엠 어드밴스드 엔지니어 그레이드 프리즈매틱 시팅(3M ADVANCED ENGINEER GRADE PRISMATIC SHEETING) 7930"으로 입수됨)을 전사 접착제 (쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "스카치 7951 라미네이팅 어드헤시브(SCOTCH 7951 LAMINATING ADHESIVE)"로 입수됨)를 사용하여 625 마이크로미터 두께 × 6.9 cm 폭 × 27.9 cm 길이의 알루미늄 시트에 라미네이팅하였다. 시험되는 다층 필름을 전사 접착제 ("스카치 7951 라미네이팅 어드헤시브")를 사용하여 채귀반사 필름-알루미늄 시트 조립체에 라미네이팅하였다. 광택계 (미국 메릴랜드주 콜럼비아 소재의 비와이케이-가드너(BYK-Gardner)로부터 상표명 "마이크로-TRI-글로스(MICRO-TRI-GLOSS)"로 입수됨)를 사용하여, 시험되는 라미네이팅된 필름의 표면 광택도를 측정하였다. 비색계 (미국 버지니아주 레스톤 소재의 헌터 랩(Hunter Lab)으로부터 상표명 "컬러플렉스(COLORFLEX) EZ"로 입수됨)를 사용하여, 시험되는 필름의 표면의 색상을 측정하였다. 청색 마커 (미국 일리노이주 오크 브룩 소재의 샌포드 엘.피.(Sanford L.P.)로부터 상표명 "샤피 퍼머넌트 마커(Sharpie Permanent Marker)"로 입수됨)로부터의 잉크의 2.5 cm × 2.5 cm 정사각형 표면을 시험되는 필름의 표면에 적용하였다. 청색 마커 잉크가 적어도 24시간 동안 건조되게 하였다. 천 (미국 조지아주 로스웰 소재의 킴벌리 클라크(Kimberly Clark)로부터 상표명 "와이프올(WYPALL) L40"으로 입수됨)을 사용하여 청색 마커 잉크를 격렬하게 문질러서 필름에서 벗겨내었다. 마커 잉크가 벗겨져 나간 필름 표면의 광택도를 광택계("마이크로-TRI-글로스")를 사용하여 측정하였다. 마커가 벗겨져 나간 표면의 델타 E 색상 변화를 비색계 ("컬러플렉스 EX")를 사용하여 측정하였다.

[0127] 마커 잉크를 적용하는 대신에, 녹색 스프레이 페인트 (미국 일리노이주 버넌 힐스 소재의 러스트-올럼 코포레이션(Rust-Oleum Corporation)으로부터 상표명 "211360 다크 헌터 그린(DARK HUNTER GREEN)"으로 입수됨)를 앞서 시험된 임의의 영역과 상이한, 시험되는 필름 표면의 2.5 cm × 2.5 cm 정사각형에 적용한 것을 제외하고는, 앞선 단락에서의 단계들을 반복하였다. 마커 잉크를 적용하는 대신에, 버건디 스프레이 페인트 (러스트-올럼 코포레이션으로부터 상표명 "7768 버건디(BURGUNDY)"로 입수됨)를 앞서 시험된 임의의 영역과 상이한, 시험되는 필름 표면의 2.5 cm × 2.5 cm 정사각형에 적용한 것을 제외하고는, 앞선 단락에서의 단계들을 반복하였다.

[0128] 마른 천을 사용하는 대신에, 천에 10 ml의 아이소프로필 알코올 (IPA)을 포화시킨 것을 제외하고는, 앞선 단락들에서의 단계들을 반복하였다.

[0129] 마른 천을 사용하는 대신에, 천에 10 ml의 메틸 에틸 케톤 (MEK)을 포화시킨 것을 제외하고는, 앞선 단락들에서의 단계들을 반복하였다.

[0130] UV 저항성 시험

[0131] ASTM G155-05a (2005년 10월) - 이의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함됨 - 에 기재된 바와 같이 UV 저항성 값을 결정하였으며, 이어서 340 nm에서 30,000 mJ/cm²에 대한 노출 후에 340 nm에서 샘플 흡광도를 측정하였다.

[0132] 내용매성 시험

[0133] 지침으로서 ASTM D7835/D7835M-13을 사용하여 내용매성 시험 방법을 결정하였다. 더 구체적으로는, 내용매성을 측정하는 데 사용된 시험 방법은 하기와 같았다. 재귀반사 필름 (쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "쓰리엠 어드밴스드 엔지니어 그레이트 프리즈매틱 시팅 7930"으로 입수됨)을 전사 접착제 (쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "스카치 7951 라미네이팅 어드헤시브"로 입수됨)를 사용하여 625 마이크로미터 두께 \times 6.9 cm 폭 \times 27.9 cm 길이의 알루미늄 시트에 라미네이팅하였다. 시험되는 다층 필름을, ("스카치 7951 라미네이팅 어드헤시브")를 사용하여 재귀반사 필름-알루미늄 시트 조립체에 라미네이팅하였다. 광택계 ("마이크로-TRI-글로스")를 사용하여, 시험되는 라미네이팅된 필름의 표면 광택도를 측정하였다. 하기 조건 하에서 마모 시험기 (미국 플로리다주 폼파노 비치 소재의 폴 엔. 가드너 컴퍼니(Paul N. Gardner Company)로부터 상표명 "위셔빌리티 앤드 웨어 테스터 모델(WASHABILITY AND WEAR TESTER MODEL) D10V"로 입수됨)를 사용하여, 시험되는 필름의 표면을 10 ml의 아이소프로필 알코올 (IPA)이 포화된 천 ("와이프올 L40")으로 문질렀다: 3.5 cm \times 8.5 cm의 풋 프린트를 갖는 404 그램의 슬레드(sled), 슬레드를 33 cm/sec로 40회 통과. 문질러진 필름 표면의 광택도를 광택계 ("마이크로-TRI-글로스")를 사용하여 시험하였다.

[0134] 아이소프로필 알코올 대신에 메틸 에틸 케톤 (MEK)을 사용하고, 시험된 필름의 부분이 앞서 시험된 임의의 영역과 상이한 것을 제외하고는, 앞선 단락에서의 단계들을 반복하였다. 아이소프로필 알코올 대신에 아세톤을 사용하고, 시험된 필름의 부분이 앞서 시험된 임의의 영역과 상이한 것을 제외하고는, 앞선 단락에서의 단계들을 반복하였다.

[0135] 실시예 1

[0136] 3층 멀티-매니폴드 다이를 사용하여, 제3 층으로서의 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) (미국 펜실베이니아주 브리스트 소재의 아르케마로부터 상표명 "V044"로 입수됨)를 제1 층으로서의 플루오로중합체 (미국 미네소타주 오크데일 소재의 쓰리엠 다이네온으로부터 상표명 "플루오로플라스틱 그레놀즈 THV221GZ"로 입수됨), 및 제2 층으로서의 플루오로중합체 (미국 미네소타주 오크데일 소재의 쓰리엠 다이네온으로부터 상표명 "쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 PVDF 11010/0000"으로 입수됨)와 공압출함으로써 다층 중합체 필름을 제조하였다. PMMA ("V044") 제3 층을 25 mm 이축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 하부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 ("쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 11010/0000") 제2 층을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 중심부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 ("플루오로플라스틱 그레놀즈 THV221GZ") 제1 층을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 상부 매니폴드에 공급하였다. 다층 중합체 필름을 5.54 m/min (18 fpm)으로 냉각된 롤 상에 75 마이크로미터의 두께로 캐스팅하였다.

[0137] 이 다층 중합체 필름의 층은 층간 접착력 시험 방법에 따라 박리 불가능하였으며, 이는 층간 접착력이 적어도 400 g/cm임을 나타내었다.

[0138] 실시예 2

[0139] 3층 멀티-매니폴드 다이를 사용하여, 플루오로중합체 제1 층 ("플루오로플라스틱 그레놀즈 THV221GZ") 및 제2 층으로서의 플루오로중합체 ("쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 11010/0000")를 공압출함으로써 다층 중합체 필름을 제조하였다. PMMA 부틸아크릴레이트 공중합체 (일본 오사카 소재의 쿠라레이 리미티드로부터 상표명 "LA4285"로 입수됨)와 PMMA UVA 마스터 배치 (미국 사우스 캐롤라이나주 던칸 소재의 스카노 폴리머즈 코포레이션으로부터 상표명 "TA11-10 MB03"으로 입수됨)의 50:50 블렌드를 사용하여 제3 층을 생성하고, 25 mm 이축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 하부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 ("쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 11010/0000") 제2 층을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 중심부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 ("플루오로플라스틱 그레놀즈 THV221GZ") 제1 층을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 상부 매니폴드에 공급하였다. 다층 중합체 필름을 5.54 m/min (18 fpm)으로 냉각된 롤 상에 75 마이크로미터의 두께로 캐스팅하였다.

[0140] 이 다층 중합체 필름의 층은 층간 접착력 시험 방법에 따라 박리 불가능하였으며, 이는 층간 접착력이 적어도 400 g/cm임을 나타내었다. ASTM G-155-05a (2005년 10월)에 따라 30,000 mJ/cm²에 노출시킨 후에, 다층 플루오로중합체 필름은 340 nm에서의 흡광도가 2.5인 것으로 측정되었다.

[0141] 실시예 3

[0142] 3층 멀티-매니폴드 다이를 사용하여, 플루오로중합체 (쓰리엠 다이네온으로부터 상표명 "플루오로플라스틱 그레놀즈 THV610GZ"로 입수됨) 제1 층 및 플루오로중합체 ("쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 11010/0000") 제2 층을 공압출함으로써 다층 중합체 필름을 제조하였다. PMMA 부틸아크릴레이트 공중합체 ("LA4285")와 PMMA UVA 마스터 배치 ("TA11-10 MB03")의 50:50 블렌드를 사용하여 제3 층을 생성하고, 25 mm 이축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 하부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 ("쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 11010/0000") 제2 층을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 중심부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 ("플루오로플라스틱 그레놀즈 THV610GZ") 상부 층을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 상부 매니폴드에 공급하였다. 다층 중합체 필름을 5.54 m/min (18 fpm)으로 냉각된 롤 상에 75 마이크로미터의 두께로 캐스팅하였다. 층간 접착력 시험 방법에 따라 측정된 층간 접착력은 86.5 g/cm인 것으로 결정되었다. ASTM G-155-05a (2005년 10월)에 따라 30,000 mJ/cm²에 노출시킨 후에, 다층 플루오로중합체 필름은 340 nm에서의 흡광도가 2.5인 것으로 측정되었다. 다층 플루오로중합체 필름은, 낙서 저항성 시험 방법에 따르면, 하기 표 1에 나타난 바와 같이 CIELAB DE* 색상 변화가 1.2 미만이었다. 다층 플루오로중합체 필름은, 내용매성 시험 방법에 따르면, 하기 표 2에 나타난 바와 같이 광택 유지율(%)이 67 초과였다.

[0143] [표 1]

실시예 번호	낙서 유형 재료	세정 용매	CIELAB DE* 색상 변화	60 도에서의 광택 유지율(%)
3	청색 마커	없음	0.38	41.9
3	녹색 페인트	없음	0.35	52.4
3	적색 페인트	없음	0.34	44.1
3	청색 마커	IPA	0.63	75.7
3	녹색 페인트	IPA	1.15	80.3
3	적색 페인트	IPA	0.78	74.8
3	청색 마커	MEK	0.64	74.2
3	녹색 페인트	MEK	0.43	66.0
3	적색 페인트	MEK	0.51	24.2
4	청색 마커	없음	0.47	80.1
4	녹색 페인트	없음	0.19	78.3
4	적색 페인트	없음	0.54	73.2
4	청색 마커	IPA	0.27	83.5
4	녹색 페인트	IPA	0.42	83.2
4	적색 페인트	IPA	0.22	59.5
4	청색 마커	MEK	0.45	81.4
4	녹색 페인트	MEK	0.19	84.7
4	적색 페인트	MEK	0.10	73.4

[0144]

[0145] [표 2]

실시에 번호	용매	60 도에서의 광택 유지율(%)
3	IPA	94.1
3	MEK	89.7
3	아세톤	68.9
4	IPA	99.3
4	MEK	97.2
4	아세톤	98.4

[0146]

[0147] 실시예 4

[0148]

3층 멀티-매니폴드 다이를 사용하여, 플루오로중합체 제1 층 (쓰리엠 다이네온으로부터 상표명 "플루오로플라스틱 그레놀즈 THV815GZ"로 입수됨) 및 플루오로중합체 제2 층 ("쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 11010/0000")을 공압출함으로써 다층 중합체 필름을 제조하였다. PMMA 부틸아크릴레이트 공중합체 ("LA4285")와 PMMA UVA 마스터 배치 ("TA11-10 MB03")의 50:50 블렌드를 사용하여 제3 층을 생성하고, 25 mm 이축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 하부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 제2 층 ("쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 11010/0000")을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 중심부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 ("플루오로플라스틱 그레놀즈 THV815GZ") 제1 층을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 상부 매니폴드에 공급하였다. 다층 중합체 필름을 5.54 m/min (18 fpm)으로 냉각된 롤 상에 75 마이크로미터의 두께로 캐스팅하였다. 층간 접착력 시험 방법에 따라 측정된 바와 같은 층간 접착력은 183.6 g/cm (459 g/in)인 것으로 결정되었다. ASTM G-155-05a (2005년 10월)에 따라 30,000 mJ/cm²에 노출시킨 후에, 다층 플루오로중합체 필름은 340 nm에서의 흡광도가 2.5인 것으로 측정되었다. 다층 플루오로중합체 필름은, 낙서 저항성 시험 방법에 따르면, 상기 표 1에 나타난 바와 같이 CIELAB DE* 색상 변화가 0.6 미만이었다. 다층 플루오로중합체 필름은, 내용매성 시험 방법에 따르면, 상기 표 2에 나타난 바와 같이 광택 유지율(%)이 97 초과였다.

[0149]

실시예 5

[0150]

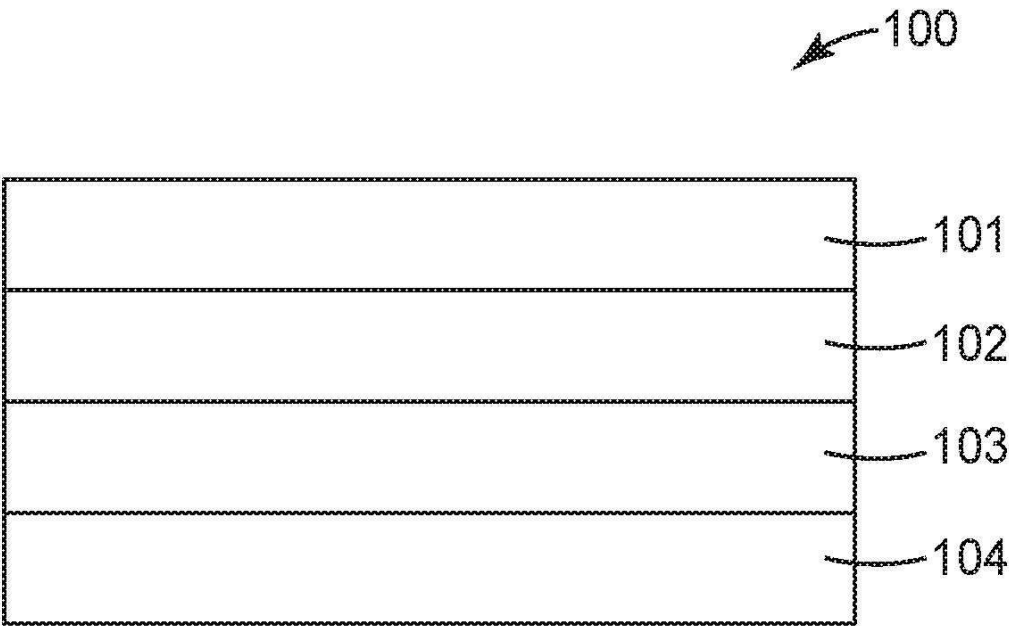
3층 멀티-매니폴드 다이를 사용하여, 플루오로중합체 제1 층 ("플루오로플라스틱 그레놀즈 THV815GZ") 및 플루오로중합체 제2 층 (쓰리엠 다이네온으로부터 상표명 "쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 6008/0001"로 입수됨)을 공압출함으로써 다층 중합체 필름을 제조하였다. PMMA 부틸아크릴레이트 공중합체 ("LA4285")와 PMMA UVA 마스터 배치 ("TA11-10 MB03")의 50:50 블렌드를 사용하여 제3 층을 생성하고, 25 mm 이축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 하부 매니폴드에 공급하였다. 제2 층을 위한 플루오로중합체 ("쓰리엠 다이네온 플루오로플라스틱 그레놀즈 PVDF 6008/0001")를 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 중심부 매니폴드에 공급하였다. 플루오로중합체 ("플루오로플라스틱 그레놀즈 THV815") 제1 층을 31 mm 단축 압출기를 사용하여 1.8 kg/hr (4 lb/hr)로 멀티-매니폴드 다이의 상부 매니폴드에 공급하였다. 다층 중합체 필름을 5.54 m/min (18 fpm)으로 냉각된 롤 상에 75 마이크로미터의 두께로 캐스팅하였다. 층간 접착력 시험 방법에 따라 측정된 바와 같은 층간 접착력은 74.4 g/cm인 것으로 결정되었다. ASTM G-155-05a (2005년 10월)에 따라 30,000 mJ/cm²에 노출시킨 후에, 다층 플루오로중합체 필름은 340 nm에서의 흡광도가 2.5인 것으로 측정되었다.

[0151]

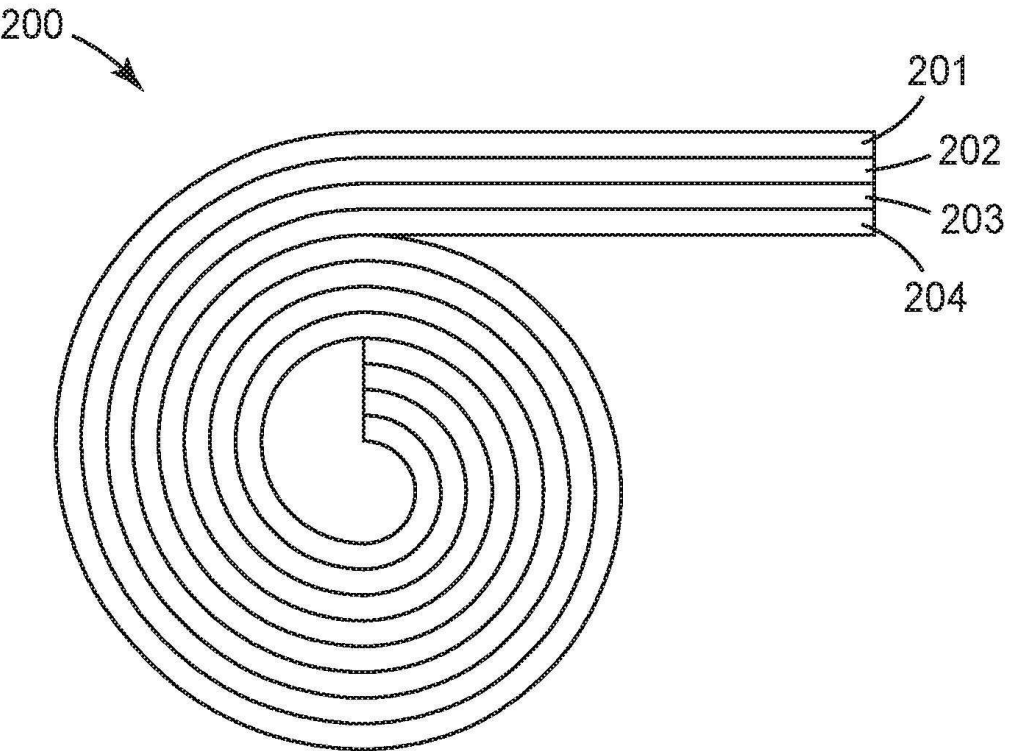
본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 개시내용의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시 형태로 제한되어서는 안 된다.

도면

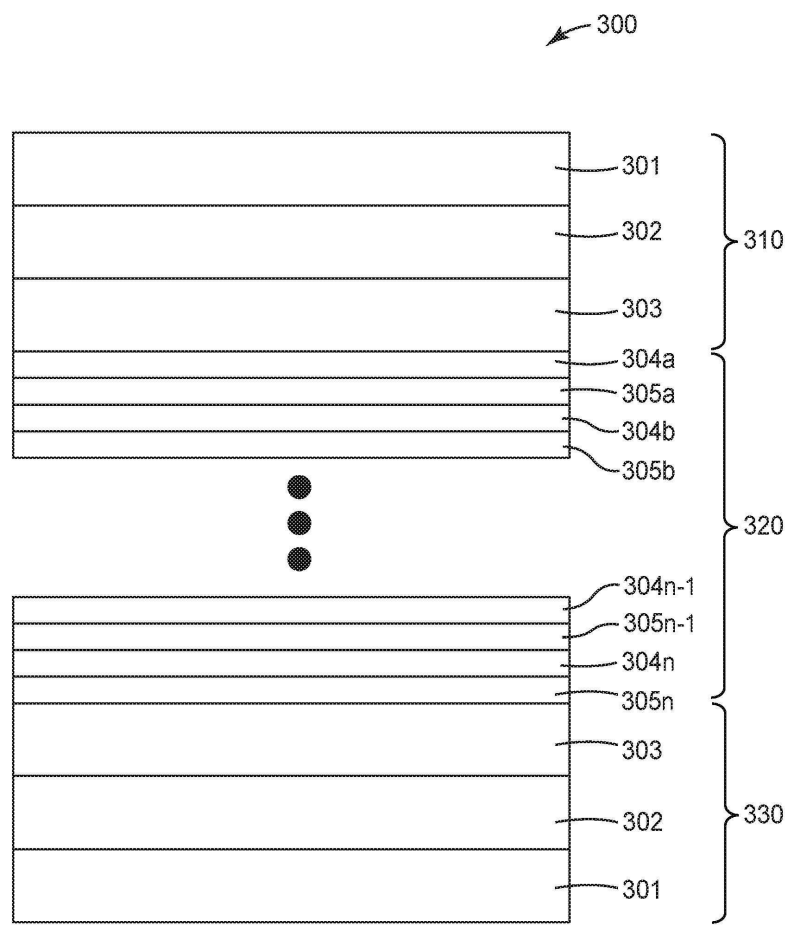
도면1



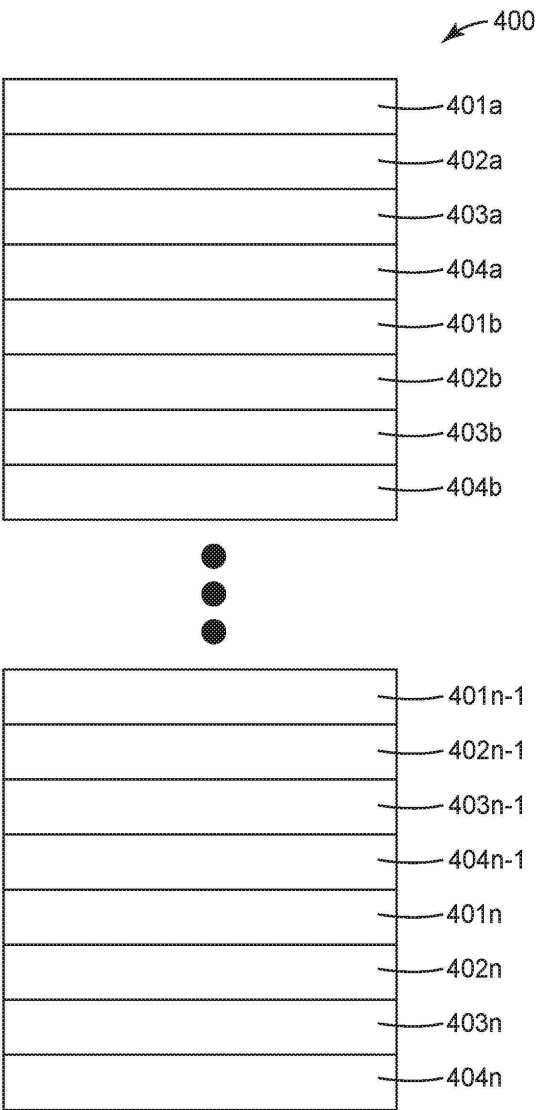
도면2



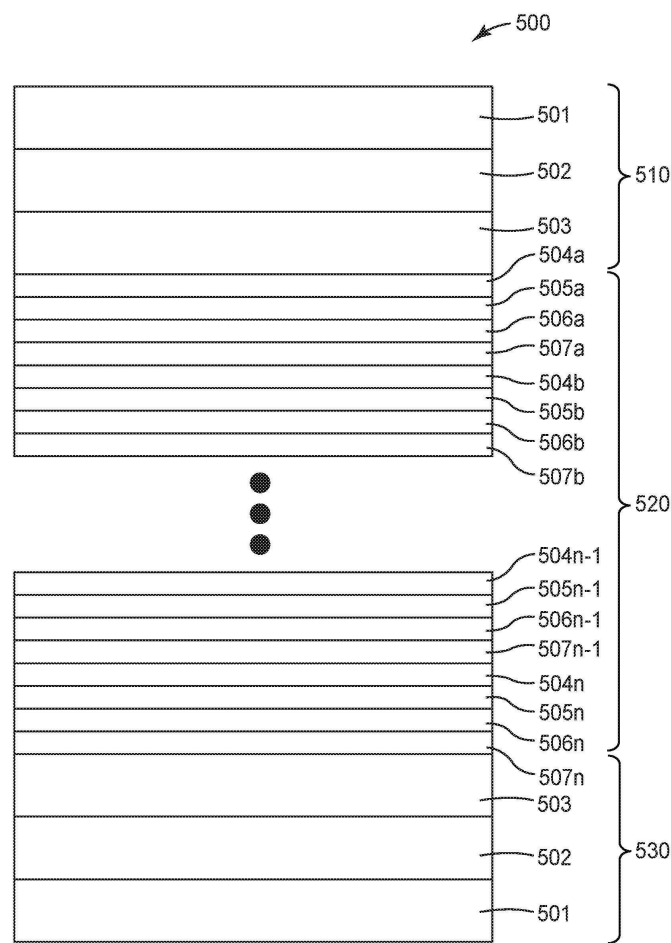
도면3



도면4



도면5



도면6

