



등록특허 10-2437478



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월30일
(11) 등록번호 10-2437478
(24) 등록일자 2022년08월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/023 (2019.01) *B32B 27/14* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 5/16 (2006.01) *B32B 7/022* (2019.01)
B32B 7/12 (2019.01) *G02B 1/14* (2014.01)
G02B 5/12 (2006.01)

- (52) CPC특허분류
B32B 7/023 (2019.01)
B32B 27/14 (2013.01)

- (21) 출원번호 10-2019-7000148
(22) 출원일자(국제) 2017년06월05일
심사청구일자 2020년06월05일
(85) 번역문제출일자 2019년01월03일
(65) 공개번호 10-2019-0017009
(43) 공개일자 2019년02월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/035882
(87) 국제공개번호 WO 2017/214007
국제공개일자 2017년12월14일

- (30) 우선권주장
62/346,788 2016년06월07일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문헌

JP2009534709 A*

WO2014115883 A1*

KR10200000065094 A

KR1020090080963 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 7 항

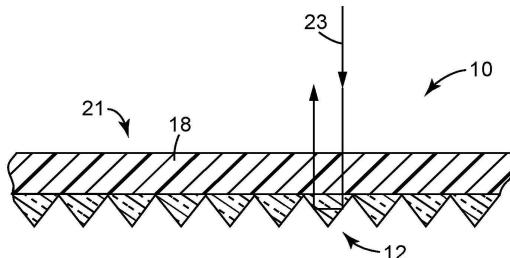
심사관 : 신재경

- (54) 발명의 명칭 광 지향 용품을 위한 아크릴 폴리비닐 아세탈 필름

(57) 요 약

광 지향 용품이 광 지향 용품의 광학 요소를 보호하기 위한 아크릴 폴리비닐 아세탈 필름을 포함한다. 아크릴 폴리비닐 아세탈 필름은 T_g 가 30°C 이상이고 (메트)아크릴 중합체 및 폴리비닐 아세탈 중합체를 포함한다. 아크릴 폴리비닐 아세탈 필름은 가요성이고 기계적 변형에 대해 내구성이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/20 (2013.01)

B32B 27/30 (2013.01)

B32B 27/308 (2013.01)

B32B 3/28 (2013.01)

B32B 5/16 (2021.05)

B32B 7/022 (2022.08)

B32B 7/12 (2019.01)

G02B 1/14 (2020.05)

G02B 5/12 (2013.01)

(72) 발명자

챈슬러 둠안 디

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

슐츠 안소니 에프

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

자노스키 조나단 이

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

뤼네부르크 데이비드 씨

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

토마스 카를라 에스

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

화이팅 티엔 와이에이치

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

왓킨스 로버트 에프

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

명세서

청구범위

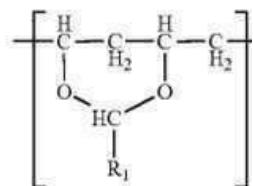
청구항 1

하기 화학식을 갖는 중합 단위를 포함하는 폴리비닐 아세탈 중합체 및 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 유리 전이 온도(T_g)가 30°C 이상 및 60°C 이하인 본체 층, 및

상기 본체 층에 근접한, 광학 요소를 포함하는 제2 층

을 포함하는 재귀반사성(retroreflective) 시트류로서,

상기 본체 층이, -80°C 이상 및 0°C 미만의 T_g 를 갖는 1작용성 알킬(메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 10 중량% 이상 및 85 중량% 이하 포함하는, 재귀반사성 시트류:



상기 식에서, R_1 은 수소 또는 $C_1\text{-}C_7$ 알킬 기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 본체 층의 인장 탄성률(tensile elastic modulus)이 25°C 및 1 헤르쯔(Hz)에서 1 MPa 이상 및 50 MPa 이하인, 재귀반사성 시트류.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 1작용성 알킬(메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위의 T_g 가 -80°C 이상, 및 -10°C , -20°C , -30°C , -40°C 또는 -50°C 미만인, 재귀반사성 시트류.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 광학 요소가 비드 또는 미세구조화 요소(microstructured element)를 포함하는, 재귀반사성 시트류.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 본체 층이 상기 제2 층과 일체형으로 연결되는, 재귀반사성 시트류.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 광학 요소에 인접한, 또는 상기 광학 요소 상의 정반사성(specular reflective) 코팅을 추가로 포함하는, 재귀반사성 시트류.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 광학 요소의 부분에 결합된 밀봉 필름(seal film)을 추가로 포함하는, 재귀반사성

시트류.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 광 지향 용품(light directing article)을 위한 아크릴 폴리비닐 아세탈 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광 지향 용품은 입사광을 조작하는 능력을 갖는다. 광 지향 필름 및 시트류는 전형적으로 미세구조화 프리즘 또는 비드일 수 있는 광학 활성 부분을 포함한다.

[0003] 광 지향 용품은, 광 지향 윈도우 필름과 같이, 광의 일부가 제어된 방식으로 기재를 통과하는 것을 허용할 수 있다. 이들 유형의 광 지향 용품에서, 광학 활성 부분은 전형적으로 미세구조화 프리즘이다.

[0004] 광 지향 용품은 입사광을 그의 기원 공급원(originating source)을 향해 재지향할 수 있으며, 재귀반사성 (retroreflective) 용품이라고 지칭된다. 광을 재귀반사하는 능력으로 인해 재귀반사성 시트류는 다양한 용품 상에서 광범위하게 사용되어 왔다. 재귀반사성 용품의 경우, 광학 활성 부분은 전형적으로 큐브 코너(cube-corner)인 비드 또는 미세구조화 프리즘이다. 비드형 시트류는 다수의 유리 또는 세라믹 미소구체 (microsphere)를 채용하여 입사광을 재귀반사시킨다. 반면에 큐브 코너 시트류는 입사광을 재귀반사하기 위해 전형적으로 다수의 강성 큐브 코너 요소를 이용한다. 미국 특히 제2,407,680호는 비드형 재귀반사성 시트류의 예를 나타내고, 미국 특히 제5,450,235호는 큐브 코너 재귀반사성 시트류의 예를 나타낸다.

[0005] 재귀반사를 촉진하기 위해 금속 코팅과 같은 정반사성 코팅이 큐브 코너 요소의 배면 상에 위치될 수 있다. 금속 코팅에 더하여 또는 그 대신에, 밀봉 필름(seal film)이 큐브 코너 요소의 배면에 적용될 수 있다. 밀봉 필름은 큐브의 배면에서 공기 계면을 유지하여 재귀반사성을 향상시킨다. 가요성 재귀반사성 시트류와 함께 사용하기에 적합한 다양한 밀봉 필름이 기재되어 있다. 예를 들어, 미국 특히 제5,784,197호; 제5,691,846호; 및 제6,318,867호를 참조한다.

[0006] 광 지향 용품은 표지판, 번호판, 및 안전복에 사용된다. 가요성 광 지향 용품, 예컨대 재귀반사성 시트류는, 불규칙 표면 상에 사용하기에, 또는 가요성 또는 불규칙 형상의 기재에 부착하기에 매우 적합하다. 예에는 배럴 및 원뿔과 같은 임시 교통 제어 재료, 엠보싱된 번호판, 및 개인 의류(안전 조끼)가 포함된다. 그러한 응용에서, 광 지향 용품은 기계적 변형에 대해 내구성이어야 한다. 기저의 광학 활성 영역에 대한 손상은 광학 작용을 감소시키거나 제거할 수 있으므로, 광 지향 용품의 외측 노출 표면을 보호하는 것이 중요하다.

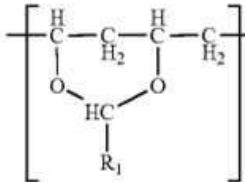
[0007] 전통적으로, 광 지향 필름의 광학 활성 부분을 보호하기 위해 사용되는 필름은 단지 몇몇 선택, 전형적으로 폴리비닐 클로라이드(PVC, 또는 비닐) 또는 폴리(에틸렌 아크릴산) 공중합체, 또는 EAA로 제한되어 왔다. PVC는 가소제의 광범위한 사용을 통해 그의 가요성 특성을 달성하며, 이는 통상적으로 표면 활성이므로 재료를 통해 확산되기 쉽다. 결과로서, 그의 특성은 환경 노출에 대해 불안정할 수 있다.

[0008] EAA는 그의 결정 융점으로 인해 고온 안정성이 감소되고 인쇄하기 어려울 수 있다. 이들 특성은 프리즘성 재귀반사성 용품의 제조 및 사용 조건에 있어서 문제점이 될 수 있다.

발명의 내용

[0009] 개시된 아크릴 폴리비닐 아세탈 필름은 공중합될 수 있는 광범위한 (메트)아크릴 단량체뿐만 아니라 그들과 반응 가능한 범위의 폴리비닐 아세탈 단량체를 기반으로 할 수 있다. 그러한 가요성은 광 지향 용품과의 응용을 위한 다양한 특성을 아크릴 폴리비닐 아세탈 필름에 제공한다. 광 지향 용품은 광학 활성 부분을 함유한다. 광학 활성 부분을 보호하기 위해, 개시된 아크릴 폴리비닐 아세탈 필름이 광 지향 용품 상에 포함되며, 이는 가요성이고 기계적 변형에 대해 내구성이다.

[0010] 일 실시 형태에는, 유리 전이 온도(T_g)가 30°C 내지 60°C 범위인 본체 층을 포함하는 광 지향 필름이 기재된다. 본체 층은 하기 화학식을 갖는 중합 단위를 포함하는 (메트)아크릴 중합체 및 폴리비닐 아세탈 중합체를 포함한다:



[0011]

[0012] 상기 식에서, R_1 은 수소 또는 C_1-C_7 알킬 기이다. 광 지향 용품은 본체 층에 근접한, 광학 요소를 포함하는 제2 층을 추가로 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 큐브 코너 시트류의 일 실시 형태의 측단면도이다.

도 2는 큐브 코너 시트류의 다른 실시 형태의 측단면도이다.

도 3은 큐브 코너 시트류의 다른 실시 형태의 측단면도이다.

도 4는 비드형 시트류의 일 실시 형태의 측단면도이다.

도 5는 큐브 코너 시트류의 다른 실시 형태의 측단면도이다.

도 6은 큐브 코너 시트류의 다른 실시 형태의 측단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 개시된 광 지향 용품(10)은 본체 층(18) 및 광학 요소(12)를 가진 제2 층을 포함하며 본체 층(18)은 광학 요소(12)에 인접한다. 일부 실시 형태에서, 광학 요소(12)는 복수의 비드이다. 일부 실시 형태에서, 광학 요소(12)는 복수의 미세구조이다. 미세구조는 프리즘을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 미세구조는 큐브 코너를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광 지향 용품은 광학 요소(12) 또는 본체 층(18)에 인접하거나 광학 요소(12)와 본체 층(18) 사이에 있는 인쇄 층, 보호 층, 프라이머 층, 또는 접착제 층과 같은 부가적인 층을 포함한다.

[0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "미세구조"는, 그의 개시가 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,576,850 호에 정의되고 설명된 바와 같다. 미세구조물은 일반적으로 프로파일이 미세구조물을 통해 그려진 평균 중심선으로부터 편향되어 있는 용품의 표면에 있는 돌출부 및 오목부와 같은 불연속부로서, 중심선 상부의 표면 프로파일에 의해 둘러싸이는 영역들의 합이 중심선 하부의 영역들의 합과 동일하도록 되어 있고, 이 중심선은 본질적으로 용품의 공칭 표면(미세구조물을 포함하고 있음)에 평행하다. 편차의 높이는, 표면의 대표 특성 길이, 예를 들어 1 내지 30 cm를 통해 광학 또는 전자 현미경에 의해 측정되는 바와 같이, 전형적으로 약 +/- 0.005 내지 +/- 750 마이크로미터일 것이다. 평균 중심선은 평면, 오목, 불록, 비구면, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 편차가 낮은 차수인, 예를 들어 +/- 0.005 +/- 0.1 또는 바람직하게는 +/- 0.05 마이크로미터이고, 상기 편차가 빈번하지 않거나 빈도수가 최소인, 즉 표면에 임의의 유의한 불연속부가 없는 경우의 용품은 본질적으로 "평평하거나"(flat) 또는 "매끄러운"(smooth) 표면을 갖는 것으로 간주될 수 있다. 다른 용품은 +/- 0.1 내지 +/- 750 마이크로미터와 같은 높은 차수의 편차를 가지며, 동일하거나 상이하고 랜덤하거나 정렬된 방식으로 이격되거나 연속적인 복수의 실용적인 불연속부를 포함하는 미세구조물로 인한 편차를 갖는다.

[0016] 본체 층(18)은 하기에 더욱 상세하게 기재되는 아크릴 폴리비닐 아세탈 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서,

광 지향 용품(10)에 포함되는 부가적인 층 중 하나 이상은 개시된 아크릴 폴리비닐 아세탈 층을 포함한다.

[0017] 개시된 아크릴 폴리비닐 아세탈 층을 포함하는 광 지향 용품 작제의 예는 하기에 기재되어 있다. 설명은 재귀 반사성 시트류에 대한 것일 수 있지만, 일반적 설명은 다른 광 지향 용품에도 적용됨이 이해된다.

[0018] 도 1은 다수의 프리즘 요소(12) 및 본체 층(18)을 포함하는 미세구조화 광 지향 시트류(10)의 일 실시 형태를 나타낸다. 본체 층(18)은 또한 오버레이(overlay) 필름, 보호 층으로서 지정될 수 있다. 본체 층(18)은 전형적으로 두께가 20 마이크로미터 이상, 더욱 전형적으로 50 마이크로미터 이상이다. 본체 층(18)은 통상적으로 두께가 1,000 마이크로미터 미만, 전형적으로 250 마이크로미터 이하이다. 프리즘 요소(12)는 본체 층(18)의 제1 면, 전형적으로 후면으로부터 돌출한다.

[0019] 프리즘 요소(12) 및 본체 층(18)은 전형적으로 주어진 파장에서 그 위에 입사되는 광의 강도의 70퍼센트(%) 이상을 투과시킬 수 있는 광투과성 중합체성 재료로부터 형성된다. 일부 실시 형태에서, 광투과도는 80% 초과, 더욱 바람직하게는 90% 초과이다. 일 실시양태에서, 본체 층(18)은 투명하다. 교통 안전 이외의 용도, 예컨대 광고 디스플레이에 광 지향 시트류(10)를 이용하는 경우, 광투과도는 5 내지 10%까지 낮을 수 있다.

[0020] 일 실시 형태에서, 본체 층(18)은 시트류(10)의 전면 상의 최외측 층이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 재귀반사성 시트류의 경우, 프리즘 요소(12)는 큐브 코너이고 광은 전방 표면(21)을 통해 광 지향 시트류(10)에 진입한다. 이어서, 화살표(23)에 의해 나타낸 바와 같이, 광은 본체부(18)를 통과하고, 큐브 코너 요소(12)의 평면에 충돌하여, 그것이 들어온 방향으로 되돌아간다. 본체 층(18)은 실외 환경 요소로부터 시트류를 보호하는 작용을 하고/하거나 시트류에 기계적 완전성(integrity)을 제공한다.

[0021] 미세구조화 광 지향 시트류는 미국 특허 제5,450,235호, 그리고 도 5에 나타낸 바와 같은 랜드 층(16)을 선택적으로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 랜드 층은 미세구조화 요소(microstructured element)와 일체형이며, 이는 랜드와 큐브가 단일 중합체성 재료로부터 형성됨을 의미한다(추후에 함께 통합되는 2개의 상이한 중합체성 층이 아님). 특히 시트류가 가요성인 실시 형태의 경우, 랜드 층(16)은 전형적으로 두께가 약 0 내지 150 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 대략 약 1 내지 100 마이크로미터의 범위이다. 랜드의 두께는 바람직하게는 프리즘 요소의 높이의 10% 이하이며, 더욱 바람직하게는 그의 약 1 내지 5%이다. 더 두꺼운 랜드 부분을 갖는 시트류에서는, 전형적으로 개별 프리즘 요소들의 분리를 달성하기가 더욱 어렵다.

[0022] 프리즘 요소(12)의 높이는 전형적으로 약 20 내지 500 마이크로미터의 범위, 더욱 전형적으로 약 35 내지 100 마이크로미터의 범위이다. 도 1에 나타낸 본 발명의 실시 형태는 단일 본체 층(18)을 갖지만, 1개 초파의 본체 층(18)이 있을 수 있다.

[0023] 도 2는 전형적으로 재귀반사성 용품의 배면인 큐브 코너 요소 표면의 일 실시 형태의 투시도를 예시한다. 나타낸 바와 같이, 큐브 코너 요소(12)는 시트류의 한 면 상에 어레이 형태의 부합된 쌍으로서 배치된다. 각각의 큐브 코너 요소(12)는 3개의 노출된 평면(22)을 가진 3면체 프리즘 형상을 갖는다. 평면(22)은 (방의 코너에서와 같이) 서로 사설상 직각일 수 있으며, 프리즘의 정점(24)은 기저부의 중심과 수직으로 정렬된다. 면(22) 사이의 각은 전형적으로 어레이 내의 각각의 큐브 코너 요소에 있어서 동일하며, 약 90 도일 것이다. 그러나 각은 주지된 바와 같이 90 도로부터 편향될 수 있다. 예를 들어, 그의 개시가 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,775,219호(Appledorn 등)를 참조한다. 각각의 큐브 코너 요소(12)의 정점(24)은 큐브 코너 요소의 기저부의 중심과 수직으로 정렬될 수 있으며, 예를 들어, 미국 특허 제3,684,348호를 참조한다. 정점은 또한 미국 특허 제4,588,258호에 개시된 바와 같이 기저부의 중심에 대해 경사질 수 있다. 본 광 지향 용품은 임의의 특정한 큐브 코너 기하학적 형상(geometry)으로 제한되지 않는다. 그의 개시가 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,188,960호; 제4,938,563호; 제4,775,219호; 제4,588,258호; 제4,243,618호; 제4,202,600호; 및 제3,712,706호에 기재된 바와 같은 다양한 큐브 코너 구성이 공지되어 있다.

[0024] 도 3 및 도 4는 광학 요소(12) 및 정반사성 층(14)을 가진 미세구조화 용품(10)의 실시 형태를 나타낸다. 도 3에서, 광학 요소(12)는 미세구조화 큐브 코너 요소이다. 도 4에서, 광학 요소(12)는 비드이다. 재귀반사를 촉진하기 위해 금속 코팅과 같은 정반사성 코팅(14)이 광학 요소(12)의 배면 상에 위치될 수 있다. 금속 코팅은 알루미늄, 은, 또는 니켈과 같은 금속을 증착하거나 화학적으로 침착시키는 것과 같은 공지된 기술에 의해 적용될 수 있다. 금속 코팅의 접착성을 촉진하기 위해 프라이머 층이 큐브 코너 요소의 배면에 적용될 수 있다. 광학 요소(12)를 보호하기 위해 본체 층(18)은 최외측 표면 상에 있다.

[0025] 도 5는 밀봉 필름(19)을 가진 미세구조화 용품(10)의 실시 형태를 나타낸다. 정반사성 층에 더하여 또는 그 대신에, 밀봉 필름(19)이 큐브 코너 요소(12)의 배면에 적용될 수 있으며; 예를 들어, 그의 개시가 본 명세서에

참고로 포함된 미국 특허 제5,691,846호; 제5,784,197호; 및 제6,318,867호를 참조한다. 소정의 응용에서, 이러한 임의의 밀봉 층(19)은 미세구조화 요소에 환경 효과로부터의 유의적인 보호를 제공할뿐만 아니라, 총 내부 반사에 필요한 굴절률 차이(refractive index differential)를 생성하기 위해 필수적인 미세구조화 요소 주변의 밀봉된 공기 층을 유지할 수 있다. 도 5에 나타낸 바와 같이 밀봉 필름을 갖는 실시 형태에서는, 밀봉 필름이 열가소성 재료를 포함할 수 있다. 그러한 재료는 비교적 단순하고 통상적으로 입수가능한 열적 기술을 통한 융합에 매우 적합하다

[0026] 도 1 내지 도 5에 나타낸 실시 형태의 경우, 미세구조화 용품(10)이 표지판, 번호판, 윈도우, 또는 다른 디스플레이와 같은 기재에 고정될 수 있도록, 아마도 제거가능한 이형 라이너(release liner)로 덮인 접착제 층(20) (도 6 참조)이 포함될 수 있다.

[0027] 도 6은 감압 접착제(20) 상의 장벽 층(17)을 가진 미세구조화 용품(10)의 실시 형태를 나타낸다. 감압 접착제(20)는 장벽 층(17) 주변의 영역에서 프리즘 요소(12) 내로 혼입되며, 한편 장벽 층(17)은 기저의 접착제가 프리즘 요소(12)와 접촉되는 것을 방지하여 굴절률 차이의 생성을 위해 인접한 프리즘 요소(12)의 배면에서 공기 계면을 유지한다. 감압 접착제(20)는 용품(10)을 표지판, 번호판, 윈도우, 또는 다른 디스플레이와 같은 기재에 고정할 수 있다. 장벽 층(17)은 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제U 2013/0034682호 및 제2013/0135731호에서 확인할 수 있다.

[0028] 미세구조화 요소는 경질이고 강성인 경향이 있다. 미세구조화 요소를 제조하기 위해 사용되는 종합체성 조성물은 열가소성일 수 있지만, 바람직하게는 가교-결합을 유발하는 다중-작용성을 가진 중합성 수지의 반응 산물이다. 일 실시 형태에서 미세구조화 요소의 조성물의 탄성 계수는 16×10^8 파스칼 초파이고, 일 실시 형태에서는 18×10^8 파스칼 초파이며, 일 실시 형태에서는 25×10^8 파스칼 초파이다.

[0029] 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,691,856호에 기재된 바와 같이, 미세구조화 요소의 수지 조성(및 공정 조건)은 바람직하게는 수지가 본체 층 또는 오버레이 필름에 침투한 후에 원위치 경화되거나 달리 고형화될 수 있도록, 경화 후에 미세구조화 요소의 재료와 본체 층 사이에 상호침투 네트워크가 형성되도록 선택된다.

[0030] 미세구조화 요소 조성물의 경화 또는 고형화 중에, 큐브 코너 재료의 조성에 따라, 개별 미세구조화 요소는 소정의 정도의 수축을 경험할 수 있다. 본체 층의 탄성 계수가 너무 높으면, 미세구조화 요소가 경화 중에 수축할 경우에 비틀림 응력이 미세구조화 요소에 적용될 수 있다. 응력이 충분히 높으면, 미세구조화 요소가 뒤틀려지게 되어 광학 성능이 열화될 수 있다. 본체 층의 탄성 계수가 미세구조화 요소 재료의 계수보다 충분히 낮을 경우, 광학 특징의 바람직하지 않은 열화를 유발할 그러한 변형 응력을 큐브 코너 요소에 가하지 않으면서 미세구조화 요소의 수축에 따라 본체 층이 변형될 수 있다.

[0031] 미세구조화 요소를 형성하기 위해 이용되는 열가소성 조성물은 전형적으로 낮은 선형 성형 수축률(linear mold shrinkage), 즉, 1% 미만의 선형 성형 수축률을 갖는다. 미국 특허 제5,691,845호에 기재된 바와 같이, 큐브 코너 중합성 수지 조성물은 경화시에 전형적으로 수축한다. 전형적으로, 수지는 경화될 경우에 5 부피% 이상 수축할 것이며, 더욱 바람직하게는 경화될 경우에 5 내지 20 부피% 수축할 것이다. 수축하는 수지 조성물의 사용은 랜드(16)에 대한 최소 두께를 얻기가 쉽다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 미세구조화 요소(예를 들어, 큐브 코너)는 바람직하게는 화학 방사선, 예를 들어, 전자빔, 자외광, 또는 가시광에 대한 노출에 의한 자유 라디칼 중합 메커니즘에 의해 가교결합될 수 있는 중합성 수지로부터 형성된다. 대안적으로, 또는 자유 라디칼 중합에 더하여, 중합성 수지는 벤조일 퍼옥사이드와 같은 열 개시제의 첨가를 동반하는 열 수단에 의해 중합될 수 있다. 방사선에 의해 개시되는 양이온 중합성 수지가 또한 사용될 수 있다.

[0033] 중합성 수지 조성물은 하나 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머, 예비중합체, 또는 이들의 조합을 포함한다. 경화 후에, 에틸렌계 불포화 성분은 반응하여 중합체가 된다. 바람직한 중합성 조성물은 100% 고체이며 사실상 용매가 없다.

[0034] 미세구조화 요소 조성물은 하나 이상의 반응성(예를 들어, 에틸렌계 불포화) 성분 및/또는 하나 이상의 비-반응성 성분을 선택적으로 포함할 수 있다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,450,235호에 기재된 바와 같이, 다양한 첨가제, 예컨대 용매, 사슬 전달제, 착색제(예를 들어, 염료), 산화방지제, 광안정제, UV 흡수제, 가공 조제, 예컨대 블로킹 방지제(antiblocking agent), 이형제, 윤활제, 및 다른 첨가제가 본체부 또는 미세구조화 요소에 첨가될 수 있다.

- [0035] 열가소성 중합체가 미세구조(예를 들어, 큐브)에 사용되는 경우, Tg는 일반적으로 80°C 초파이고, 연화 온도는 전형적으로 150°C 초파이다. 일반적으로, 미세구조화 층에 사용되는 열가소성 중합체는 비정질 또는 반-결정질이다.
- [0036] 미세구조화 요소에 사용될 수 있는 열가소성 중합체의 예에는 아크릴 중합체, 예컨대 폴리(메틸 메타크릴레이트); 폴리카르보네이트; 셀룰로오스 화합물(cellulosic), 예를 들어 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 (아세테이트-코-부티레이트), 셀룰로오스 니트레이트; 에폭시; 폴리에스테르, 예를 들어 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트); 플루오로중합체, 예를 들어 폴리(클로로플루오로에틸렌), 폴리(비닐리덴 플루오라이드); 폴리아미드, 예를 들어 폴리(카프로락탐), 폴리(아미노 카프로산), 폴리(헥사메틸렌 다이아민-코-아디프산), 폴리(아미드-코-이미드) 및 폴리(에스테르-코-이미드); 폴리에테르케톤; 폴리(에테르이미드); 폴리올레핀, 예를 들어 폴리(메틸펜텐); 폴리(페닐렌 에테르); 폴리(페닐렌 설파이드); 폴리(스티렌) 및 폴리(스티렌) 공중합체, 예를 들어 폴리(스티렌-코-아크릴로니트릴), 폴리(스티렌-코-아크릴로니트릴-코-부타다이엔); 폴리설폰; 실리콘 개질된 중합체(즉, 작은 중량%(10 중량% 미만)의 실리콘을 함유하는 중합체), 예컨대 실리콘 폴리아미드 및 실리콘 폴리카르보네이트; 불소 개질된 중합체, 예를 들어 퍼플루오로폴리(에틸렌테레프탈레이트); 및 상기 중합체의 혼합물, 예컨대 폴리(에스테르) 및 폴리(카르보네이트) 블렌드, 및 플루오로중합체 및 아크릴 중합체 블렌드가 포함된다.
- [0037] 미세구조화 시트류는, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제3,689,346호; 제3,811,983호; 제4,332,847호; 제4,601,861호; 제5,491,586호; 제5,642,222호; 및 제5,691,846호에 기재된 것들과 같은 큐브 코너 시트류의 제조를 위한 다양한 공지 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0038] 미세구조화 용품, 및 특히 큐브 코너 재귀반사성 시트류는 구조화된 표면을 가진 마스터 주형(master mold)을 먼저 제조함으로써 통상적으로 생성되는데, 그러한 구조화된 표면은, 완성된 시트류가 큐브 코너 피라미드 또는 큐브 코너 공동(또는 둘 모두)을 갖는지의 여부에 따라, 완성된 시트류 내의 원하는 큐브 코너 요소 기하학적 형상 또는 그의 음각(negative) (반전(inverted)) 사본에 상응한다. 이어서 엠보싱(embossing), 압출(extruding), 또는 캐스트-및-경화(cast-and-curing)와 같은 공정에 의해 큐브 코너 재귀반사성 시트류를 형성하기 위한 공구를 생성하기 위해 통상의 니켈 전기주조(nickel electroforming)와 같은 임의의 적합한 기술을 사용하여 주형이 복제된다. 미국 특허 제5,156,863호(Priconic 등)는 큐브 코너 재귀반사성 시트류의 제조에 사용되는 공구를 형성하기 위한 공정의 예시적인 개관을 제공한다. 마스터 주형을 제조하기 위한 공지 방법은, 미국 특허 제7,188,960호에 기재된 것들과 같은 핀-번들링(pin-bundling) 기술, 직접 기계가공 기술, 및 라미나(laminae)를 이용하는 기술을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 요소는 평면도에서 사다리꼴, 직사각형, 평행사변형, 오각형, 및 육각형으로부터 선택된 형상을 갖는다.
- [0039] 미국 특허 제3,684,348호 및 제3,811,983호에는 재귀반사성 재료, 및 복합 재료의 제조 방법이 기재되어 있으며, 여기서는 큐브 코너 함입 및 그에 적용된 사전형성 본체 부재를 갖는 성형 표면 상에 유체 성형 재료가 침착된다. 이어서, 성형 재료가 경화되고 본체 부재에 결합된다. 성형 재료는 용융 수지일 수 있으며, 용융 수지의 고유 성질인 적어도 부분적으로 냉각에 의해 달성되는 그의 고형화는 그의 본체 부재에 대한 결합을 생성한다. 대안적으로, 성형 재료는 가교결합성 기를 갖는 유체 수지일 수 있으며, 그의 고형화는 적어도 부분적으로 수지의 가교결합에 의해 달성될 수 있다. 성형 재료는 또한 부분적으로 중합된 수지 제형일 수 있으며, 여기서 그의 고형화는 적어도 부분적으로 수지 제형의 중합에 의해 달성된다.
- [0040] 중합성 수지는 슬롯 다이 기구에 공급하는 분배기 내로 직접 봇거나 펌핑할 수 있다. 중합체 수지가 반응성 수지인 실시 형태의 경우, 시트류의 제조 방법은 하나 이상의 단계로 수지를 경화시키는 단계를 추가로 포함한다. 예를 들어, 공구로부터의 제거 전에 수지를 충분히 경화시키기 위해, 중합성 수지의 성질에 따라 화학 방사선, 자외광, 가시광 등과 같은 적합한 복사 에너지원에 노출시에 수지가 경화될 수 있다. 냉각 및 경화의 조합 또한 이용될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 가요성 큐브 코너 재귀반사성 시트류는, (a) 광투과성 재료로부터 복수의 큐브 코너 요소를 형성하는 단계; 및 (b) 본체 층을 복수의 큐브 코너 요소에 고정하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 방법은 일반적으로 원하는 미세구조 요소(예를 들어, 재귀반사성 용품의 큐브 코너 요소)를 형성하기 적합한 복수의 공동을 가진 성형 표면을 갖는 (예를 들어, 가열된) 전기도금 니켈 공구를 제공하는 단계, 및 성형 표면에 유동성(예를 들어, 경화성) 수지 조성물을 적어도 공동을 충전하기에 충분한 양으로 적용하는 단계를 포함한다. 이어서, (노출된 사실상 평면인) 수지 조성물을 표면을 본체 층 필름과 접촉시킨 후에 수지를 경화시켜 본체 층에 결합된 미세구조 요소(예를 들어, 큐브 코너 요소)의 어레이를 포함하는 복합 시트류를 형성한다. 복합

시트류를 공구로부터 제거한 후에 시트류에 기계적 응력을 적용하여, 그들이 랜드에 의해 연결된 경우, 주변의 미세구조 요소로부터 사실상 각각의 개별 미세구조 요소가 파쇄 분리(fractured separation)되는 것을 야기하도록 한다. 대안적으로, 복수의 큐브 코너 세그먼트가 형성되고, 각각의 세그먼트가 2개 이상의 큐브 코너 요소를 포함하도록, 시트류를 파쇄할 수 있다. (예를 들어, 미국 특허 제6,318,867호를 참조한다.)

[0042] 다른 실시 형태에서는, 광학 요소를 함유하는 제2 층이 먼저 형성된 후에 본체 층이 제2 층에 부착된다. 예를 들어, 제2 층은 복수의 비드를 포함하는 기재일 수 있고, 이어서 본체 층이 제2 층에 부착된다. 본체 층이 이미 형성된 제2 층에 별도로 적용되는 경우, 본체 층은 제2 층에 접착제 결합되거나 열 결합될 수 있을 것이다.

[0043] 본체 층은 1 내지 22개의 탄소 원자, 일 실시 형태에서는 평균 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 (예를 들어, 비-3차) 알코올로부터 유도되는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체의 중합 단위를 포함한다.

[0044] 단량체의 예에는 아크릴산 또는 메타크릴산 중 어느 하나와 비-3차 알코올, 예를 들어 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올; 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 아이소옥틸알코올, 2-에틸-1-헥산올, 1-데칸올, 2-프로필헵탄올, 1-도데칸올, 1-트라이데칸올, 1-테트라데칸올 등의 에스테르가 포함된다.

[0045] 본체 층은 하나 이상의 저 Tg (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 포함하며, 즉, (메트)아크릴레이트 단량체는 반응하여 단일중합체를 형성할 경우에 0°C 이하의 Tg를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 저 Tg 단량체는 -5°C 이하 또는 -10°C 이하의 Tg를 갖는다. 이들 단일중합체의 Tg는 종종 -80°C 이상, -70°C 이상, -60°C 이상, 또는 -50°C 이상이다. 필름은 단일 필름(monolithic film) 또는 다층 필름의 (예를 들어 외부) 층일 수 있다.

[0046] 저 Tg 단량체는 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0048] 상기 식에서, R¹은 H 또는 메틸이고, R⁸은 1 내지 22개의 탄소를 갖는 알킬이거나, 또는 2 내지 20개의 탄소, 및 산소 또는 황으로부터 선택되는 1 내지 6개의 헤테로원자를 갖는 헤테로알킬이다. 상기 알킬 기 또는 헤�테로알킬 기는 선형, 분지형, 환형, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0049] 예시적인 저 Tg 단량체에는, 예를 들어, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, 아이소아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 아이소트라이데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 및 도데실 아크릴레이트가 포함된다.

[0050] 저 Tg 헤�테로알킬 아크릴레이트 단량체에는 2-메톡시에틸 아크릴레이트 및 2-에톡시에틸 아크릴레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0051] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 6 내지 20개의 탄소 원자를 가진 알킬 기를 갖는 하나 이상의 저 Tg 단량체 (들)의 중합 단위를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 저 Tg 단량체는 7 또는 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는다. 예시적인 단량체에는 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 및 라우릴 (메트)아크릴레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 단량체는 (메트)아크릴산과, 재생가능한 공급원으로부터 유도된 알코올의 에스테르, 예를 들어 2-옥틸 (메트)아크릴레이트이다.

[0052] 본체 층은 중합 단위의 총 중량을 기준으로(즉, 무기 충전제 또는 다른 첨가제를 제외함) 0°C 미만의 Tg를 갖는 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 전형적으로 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 또는 50 중량 % 이상 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 중합 단위의 중량%는 (메트)아크릴 중합체, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체, 및 존재하는 경우 가교결합제의 총 중량을 기준으로 하는 중량%를 지칭한다. 본체 층은 중합 단위의 총 중량을 기준으로 0°C 미만의 Tg를 갖는 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 전형적으로 85, 60, 55, 50, 45, 또는 40 중량% 이하 포함한다.

- [0053] 다른 실시 형태에서, 본체 층은 (메트)아크릴 중합체, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체, 및 존재하는 경우 가교결합제의 중합 단위의 총 중량을 기준으로 0°C 미만의 Tg를 갖는 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 10 중량% 미만 포함한다. 예를 들어, 0°C 미만의 Tg를 갖는 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위의 최소 농도는 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9 중량%일 수 있다.
- [0054] 폴리비닐 아세탈 수지, 및 자유-라디칼 중합성 용매 단량체의 유형 및 양은 경화된 조성물의 인장 탄성 계수가 25°C 및 1 헤르쯔(Hz)에서 1 MPa 이상이도록 선택된다.
- [0055] 본체 층에 무기 충전제 및 첨가제와 같은 비중합 성분이 없는 경우, 명시된 중합 단위의 중량%는 총 본체 층 조성물에 존재하는 그러한 중합 단위의 중량%와 대략 동일하다. 그러나, 본체 층 조성물이 무기 충전제 또는 다른 비중합성 첨가제와 같은 비중합 성분을 포함하는 경우, 총 본체 층 조성물은 사실상 더 적은 중합 단위를 포함할 수 있다. 일반적으로, 비중합성 첨가제의 총량은 25 중량%에 이르는 범위일 수 있다. 따라서, 그러한 비중합성 첨가제를 포함하는 본체 층의 경우에, 명시된 중합 단위의 농도는 그러한 첨가제의 총 농도에 따라 5, 10, 15, 20, 25, 30, 또는 35 중량%만큼 더 적을 수 있다. 예를 들어, 본체 층이 20 중량%의 무기 충전제를 포함하는 경우, 저 Tg 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 농도는 20% 이하, 즉, 적어도 8 중량%, 12 중량% 등일 수 있다.
- [0056] 본체 층은 일반적으로 하나 이상의 (예를 들어, 비-극성) 고 Tg 단량체를 포함하며, 즉 (메트)아크릴레이트 단량체는 반응하여 단일중합체를 형성할 경우에 0°C 초과의 Tg를 갖는다. 더욱 전형적으로 고 Tg 단량체는 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 50°C, 75°C, 또는 100°C 초과의 Tg를 갖는다.
- [0057] 전형적인 실시 형태에서, 본체 층은, 예를 들어 t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, s-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 및 프로필 메타크릴레이트 또는 이들의 조합을 포함하는 하나 이상의 고 Tg 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다.
- [0058] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 중합 단위의 총 중량을 기준으로(즉, 무기 충전제 또는 다른 첨가제를 제외함) 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 또는 80°C 초과의 Tg를 갖는 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 1, 2, 또는 3 중량% 이상 내지 35 또는 40 중량% 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 고 Tg 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 30, 25, 20, 또는 10 중량% 이하 포함한다. 게다가, 일부 실시 형태에서, 본체 층은 고 Tg 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 1.0, 0.5, 또는 0.1 중량% 미만 포함하거나, 고 Tg 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위가 없다.
- [0059] 다른 실시 형태에서, 본체 층은 (메트)아크릴 중합체, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체, 및 존재하는 경우 가교결합제의 중합 단위의 총 중량을 기준으로 40°C 초과의 Tg를 갖는 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 40 중량% 초과 포함한다. 예를 들어, 40°C 초과의 Tg를 갖는 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위의 최대 농도는 50, 60, 70, 80, 또는 90 중량%일 수 있다.
- [0060] 다양한 단량체의 단일중합체의 Tg는 공지되어 있으며 다양한 핸드북에 보고되어 있다. 일부 예시적인 단량체의 Tg가 본 명세서에 참고로 포함된 2015년 12월 7일자로 출원된 PCT 출원 제PCT/US2015/64215호에 또한 보고되어 있다. 폴리비닐 아세탈 중합체는 전형적으로 랜덤 공중합체이다. 그러나, 블록 공중합체 및 테이퍼드(tapered) 블록 공중합체가 랜덤 공중합체와 유사한 이점을 제공할 수 있다.
- [0061] 일 실시 형태에서, 본체 층은 극성 단량체의 중합 단위를 10, 15, 또는 20 중량% 이상 및 65 중량% 이하 추가로 포함한다. 열 결합성 필름과 같은 다른 실시 형태에서, 필름 및 조성물은 중합 단위의 약 1, 2, 3, 4, 또는 5 중량% 내지 약 15 또는 20 중량% 범위의, 더 낮은 농도의 극성 단량체를 포함할 수 있다. 그러한 극성 단량체는 일반적으로 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 수지를 고 Tg 및 저 Tg 알킬 (메트)아크릴레이트 용매 단량체와 상용화(compatibilizing)시키는 데 도움이 된다. 고 Tg 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체가 존재하는 경우에 극성 단량체는 전형적으로 0°C 초과의 Tg를 갖지만, 이 Tg는 고 Tg 1작용성 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체보다 낮을 수 있다.
- [0062] 대표적인 극성 단량체에는 예를 들어 산-작용성 단량체, 하이드록실 작용성 단량체, 질소-함유 단량체, 및 이들의 조합이 포함된다.

- [0063] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 산 작용성 단량체(고 Tg 단량체의 서브세트)의 중합 단위를 포함하며, 여기서 산 작용기는 산 그 자체, 예컨대 카르복실산일 수 있거나, 일부가 그의 염, 예컨대 알칼리 금속 카르복실레이트일 수 있다. 유용한 산 작용성 단량체는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산, 에틸렌계 불포화 포스폰산 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 그러한 화합물의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, 올레산, β -카르복시에틸(메트)아크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 스티렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산, 비닐포스폰산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들이 포함된다.
- [0064] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 아크릴산과 같은 산 작용성 단량체의 중합 단위를 0.5 내지 20 또는 25 중량% 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층 조성물은 산-작용성 단량체의 중합 단위를 1, 2, 3, 4, 또는 5 중량% 이상 포함한다. 다른 실시 형태에서, 본체 층 조성물은 산-작용성 단량체의 중합 단위를 1.0, 0.5, 또는 0.1 중량% 미만 포함하거나, 산-작용성 단량체의 중합 단위가 없다.
- [0065] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 비-산-작용성 극성 단량체를 포함한다.
- [0066] 비-산-작용성 극성 단량체의 한 부류는 질소-함유 단량체를 포함한다. 대표적인 예에는 N-비닐피롤리돈; N-비닐카프로락탐; 아크릴아미드; 모노- 또는 다이-N-알킬 치환된 아크릴아미드; t-부틸 아크릴아미드; 다이메틸아미노에틸 아크릴아미드; 및 N-옥틸 아크릴아미드가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 질소-함유 단량체의 중합 단위를 0.5, 1, 2, 3, 4, 또는 5 중량% 이상 및 전형적으로 25 또는 30 중량% 이하 포함한다. 다른 실시 형태에서, 본체 층은 질소-함유 단량체의 중합 단위를 1.0, 0.5, 또는 0.1 중량% 미만 포함하거나, 질소-함유 단량체의 중합 단위가 없다.
- [0067] 비-산-작용성 극성 단량체의 다른 부류는 알콕시-작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다. 대표적인 예는 2-(2-에톡시에톡시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-(메톡시에톡시)에틸, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 및 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트이다.
- [0068] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 알콕시-작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 0.5, 1, 2, 3, 4, 또는 5 중량% 이상 및 전형적으로 30 또는 35 중량% 이하 포함한다. 다른 실시 형태에서, 본체 층은 알콕시-작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위를 1.0, 0.5, 또는 0.1 중량% 미만 포함하거나, 알콕시-작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합 단위가 없다.
- [0069] 바람직한 극성 단량체에는 아크릴산, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트; N,N-다이메틸 아크릴아미드 및 N-비닐피롤리디논이 포함된다. 본체 층은 일반적으로 극성 단량체의 중합 단위를 10, 15, 또는 20 중량% 이상 및 전형적으로 65, 60, 55, 50, 또는 45 중량% 이하의 양으로 포함한다.
- [0070] 본체 층은 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌(예를 들어, α -메틸 스티렌), 비닐 할라이드, 및 이들의 혼합물을 포함하는 비닐 단량체를 선택적으로 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 비닐 단량체는 극성 단량체를 제외한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 비닐 단량체의 중합 단위를 0.5, 1, 2, 3, 4, 또는 5 중량% 이상 및 전형적으로 10 중량% 이하 포함한다. 다른 실시 형태에서, 본체 층은 비닐 단량체의 중합 단위를 1.0, 0.5, 또는 0.1 중량% 미만 포함하거나, 비닐 단량체의 중합 단위가 없다.
- [0071] 일부 선호되는 실시 형태에서, (메트)아크릴 중합체의 중합 단위는 지방족 기를 함유하며 방향족 모이어티(moietiy)가 없다.
- [0072] 전형적인 실시 형태에서, 용매 단량체(들)는 중합되어 랜덤(메트)아크릴 중합체 공중합체를 형성한다.
- [0073] 폴리비닐 아세탈 중합체는, 예를 들어, 당업계에 공지되고 앞서 언급된 2015년 12월 7일자로 출원된 PCT 출원 제PCT/US2015/64215호에 더 상세하게 기재된 바와 같이, 폴리비닐 알코올을 알데하이드와 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0074] 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄)의 함량은 전형적으로 65 중량% 내지 90 중량%의 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄)의 함량은 약 70 또는 75 내지 80 또는 85 중량%의 범위이다. 폴리비닐 알코올의 함량은 전형적으로 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체의 약 10 내지 30 중량%의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체의 폴리비닐 알코올의 함량은 약 15 내지 25 중량%의 범위이다. 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중

합체의 폴리비닐 아세테이트의 함량은 0 중량%일 수 있거나 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체의 1 내지 8 중량%의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리비닐 아세테이트의 함량은 약 1 내지 5 중량%의 범위이다.

[0075] 일부 실시 형태에서, 알데하이드의 알킬 잔기는 1 내지 7개의 탄소 원자를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 알데하이드의 알킬 잔기는 부틸알데하이드($R_1 = 3$), 헥실알데하이드($R_1 = 5$), n-옥틸알데하이드($R_1 = 7$)의 경우에 서와 같이 3 내지 7개의 탄소 원자를 포함한다. 이들 중에서 부타날로 또한 알려져 있는 부틸알데하이드가 가장 일반적으로 이용된다. 폴리비닐 부티랄("PVB") 중합체는 Kuraray(쿠라레이)로부터 상표명 "Mowital™"로, 그리고 Solutia로부터 상표명 "Butvar™"로 구매가능하다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체는 약 60°C 내지 약 75°C 또는 80°C의 범위의 T_g 를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체의 T_g 는 65 또는 70°C 이상이다. 다른 알데하이드, 예를 들어 n-옥틸 알데하이드가 폴리비닐 아세탈 중합체의 제조에 사용되는 경우, T_g 는 65°C 또는 60°C 미만일 수 있다. 폴리비닐 아세탈 중합체의 T_g 는 전형적으로 35, 40 또는 45°C 이상이다. 폴리비닐 아세탈 중합체가 60°C 미만의 T_g 를 갖는 경우, 폴리비닐 부티랄 중합체를 이용하는 것과 비교하여 더 높은 농도의 고 T_g 단량체가 본체 층 조성물에 이용될 수 있다. 다른 알데하이드, 예를 들어 아세트알데하이드가 폴리비닐 아세탈 중합체의 제조에 사용되는 경우, T_g 는 75°C 또는 80°C 초과일 수 있다. 폴리비닐 아세탈 중합체가 70°C 초과의 T_g 를 갖는 경우, 폴리비닐 부티랄 중합체를 이용하는 것과 비교하여 더 높은 농도의 저 T_g 단량체가 본체 층 조성물에 이용될 수 있다.

[0077] 일부 실시 형태에서, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체는 전형적으로 평균 분자량(M_w)이 10,000 g/몰 또는 15,000 g/몰 이상 및 150,000 g/몰 또는 100,000 g/몰 이하이다. 일부 선호되는 실시 형태에서, 폴리아세탈(예를 들어, PVB) 중합체는 평균 분자량(M_w)이 20,000; 25,000; 30,000; 또는 35,000 g/몰 이상 및 전형적으로 75,000 g/몰 이하이다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 (메트)아크릴레이트 중합체, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체, 및 존재하는 경우 가교결합제의 중합 단위의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 폴리비닐 아세탈 중합체, 예컨대 폴리비닐 부티랄을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 10, 11, 12, 13, 14, 또는 15 중량% 이상의 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 25 또는 20 중량% 이하의 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체를 포함한다. 본체 층이 50,000 g/몰 미만의 평균 분자량(M_w)을 갖는 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체를 포함하는 경우, 본체 층은 35 또는 40 중량%와 같은 더 높은 농도의 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체를 포함할 수 있다. 따라서, 필름 및 조성물은 다량의 (메트)아크릴 중합체와 조합된 소량의 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 수지를 포함한다. (메트)아크릴 중합체의 양은 전형적으로 필름의 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 또는 95 중량% 이상이다.

[0079] 열 결합성 필름 및 조성물은 더 적은 양의 폴리비닐 아세탈 수지, 예컨대 폴리비닐 부티랄을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 열 결합성 필름 및 조성물은 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10 중량% 이상의 폴리비닐 아세탈 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 열 결합성 필름 및 조성물은 20, 19, 18, 17, 16, 또는 15 중량% 이하의 폴리비닐 아세탈 수지를 포함한다. 필름 및 조성물이 50,000 g/몰 미만의 평균 분자량(M_w)을 갖는 폴리아세탈(예를 들어, PVB) 수지를 포함하는 경우, 필름 및 조성물은 25 또는 30 중량%와 같은 더 높은 농도의 폴리비닐(예를 들어, PVB) 아세탈 수지를 포함할 수 있다.

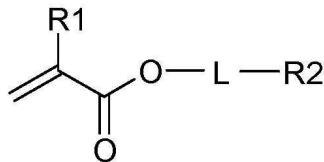
[0080] 다른 실시 형태에서, 본체 층은 (메트)아크릴 중합체, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체, 및 존재하는 경우 가교결합제의 중합 단위의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체를 포함한다. 예를 들어, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체의 최소 농도는 0.5, 1, 1.5, 2, 1.5, 3, 3.5, 4, 또는 4.5 중량%일 수 있다.

[0081] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 중합된 가교결합제 단위를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 가교결합제는 (메트)아크릴레이트, 비닐, 및 알케닐(예를 들어, C_3-C_{20} 올레핀 기)로부터 선택되는 작용기를 포함하는 가교결합제뿐만 아니라; 염소화된 트라이아진 가교결합 화합물의 경우에서와 같이, (메트)아크릴 중합체의 중합 단위를 가교결합시킬 수 있는 다작용성 가교결합제이다.

[0082] 유용한(예를 들어, 지방족) 다작용성 (메트)아크릴레이트의 예에는 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 및 테트라(메트)아크릴레이트, 예를 들어 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부타다이엔 다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 다이(메트)아크릴레이트, 및

프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0083] 일 실시 형태에서, 가교결합 단량체는 (메트)아크릴레이트 기 및 올레핀 기를 포함한다. 올레핀 기는 하나 이상의 탄화수소 불포화체(unsaturation)를 포함한다. 가교결합 단량체는 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0084]

[0085] 상기 식에서,

R1은 H 또는 CH₃이고,

[0086] L은 선택적인 연결 기이고,

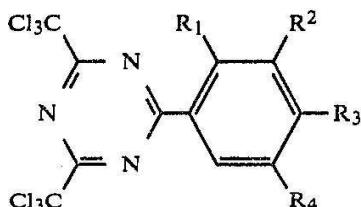
[0087] R2는 올레핀 기이며, 이 올레핀 기는 선택적으로 치환된다.

[0088] 다이하이드로사이클로펜타다이에닐 아크릴레이트가 이러한 부류의 가교결합 단량체의 일례이다. C₆-C₂₀ 올레핀을 포함하는 이러한 유형의 다른 가교결합 단량체가 국제특허 공개 WO2014/172185호에 기재되어 있다.

[0089] 다른 실시 형태에서, 가교결합 단량체는 알릴, 메탈릴, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 2개의 말단 기를 포함한다. 알릴기는 구조식 H₂C=CH-CH₂-를 갖는다. 이것은 비닐기(-CH=CH₂)에 부착된 메틸렌기(-CH₂-)로 이루어진다. 유사하게, 메탈릴기는 구조식 H₂C=C(CH₃)-CH₂-를 갖는 치환체이다. 용어 (메트)알릴은 알릴기 및 메탈릴기 둘 모두를 포함한다. 이러한 유형의 가교결합 단량체는 국제특허 공개 WO2015/157350호에 기재되어 있다.

[0090] 일부 실시 형태에서, 본체 층은, 1,3-다이비닐 테트라메틸 디아실록산의 경우에서와 같이, 비닐기를 포함하는 다작용성 가교결합제를 포함할 수 있다.

[0091] 트라이아진 가교결합 화합물은 하기 식을 가질 수 있다.



[0092]

[0093] 상기 식에서, 이러한 트라이아진 가교결합제의 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소 또는 알콕시 기이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 1 내지 3개는 수소이다. 알콕시기는 전형적으로 12개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 유리한 실시 형태에서, 알콕시기는 독립적으로 메톡시 또는 에톡시이다. 한 가지 대표적인 화학종은 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4-비스(메톡시)페닐)-트라이아진이다. 그러한 트라이아진 가교결합 화합물은 미국 특허 제4,330,590호에 추가로 기재되어 있다.

[0094]

다른 실시 형태에서, 가교결합제는 (메트)아크릴 중합체(예를 들어, HEA)의 알콕시기 또는 폴리비닐 아세탈(PVB)의 폴리비닐 알코올기를 가교결합시킬 수 있는 하이드록실-반응성 기, 예를 들어 아이소시아네이트기를 포함한다. 유용한(예를 들어, 지방족) 다작용성 아이소시아네이트 가교결합제의 예에는 헥사메틸렌 디아이소시아네이트, 아이소포론 디아이소시아네이트뿐만 아니라, 이들의 유도체 및 예비중합체(prepolymer)가 포함된다.

[0095]

둘 이상의 가교결합제의 다양한 조합이 이용될 수 있다.

[0096]

존재하는 경우, 가교결합제는 전형적으로 (메트)아크릴레이트 중합체, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체, 및 가교결합제의 중합 단위의 총 중량을 기준으로 적어도 0.5, 1.0, 1.5, 또는 2 중량% 내지 5 또는 10

중량%에 이르는 범위의 양으로 존재한다. 따라서, 본체 층은 그러한 양의 중합된 가교결합체 단위를 포함한다.

[0097] 다른 실시 형태에서, 본체 층은 (메트)아크릴 중합체, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 중합체, 및 존재하는 경우 가교결합체의 중합 단위의 총 중량을 기준으로 10 중량% 초과의 중합된 가교결합체 단위를 포함한다. 예를 들어, 중합된 가교결합체 단위의 최대 농도는 50, 55, 60, 65, 70, 75 또는 80 중량%에 이르는 범위일 수 있다.

[0098] 본체 층은 다양한 기술에 의해 중합될 수 있지만, 바람직하게는 전자 빔, 감마, 및 특히 자외광 방사선을 사용하는 공정을 포함하는 무용매 방사선 중합에 의해 중합된다. 이러한(예를 들어, 자외광 방사선) 실시 형태에서는, 일반적으로 메타크릴레이트 단량체가 거의 또는 전혀 이용되지 않는다. 따라서, 본체 층은 메타크릴레이트 기를 갖는 단량체의 중합 단위를 0 중량% 또는 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 중량% 이하 포함한다. 본 명세서에 기재된 본체 층을 제조하는 일 방법은 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체를 (메트)아크릴 중합체의 비중합 용매 단량체(들) 중에 용해시켜, 충분한 점도의 코팅 가능한 조성물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0099] 다른 방법은 용매 단량체(들)를 부분적으로 중합하여 비중합 용매 단량체(들) 중에 용해된 용질 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 시럽 조성물을 생성하는 단계를 포함한다.

[0100] 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체는 (메트)아크릴 중합체의 단량체(들)의 부분 중합 전에 및/또는 후에 첨가될 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 코팅 가능한 조성물은 부분 중합된 (예를 들어, 알킬(메트)아크릴레이트) 용매 단량체 및 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체를 포함한다. 이어서, 코팅 가능한 조성물은 적합한 기재 상에 코팅되고 추가로 중합된다.

[0101] 코팅 가능한 조성물의 점도는 25°C에서 전형적으로 1,000 또는 2,000 cp 이상 내지 500,000 cp의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 점도는 200,000; 100,000; 75,000; 50,000; 또는 25,000 cp 이하이다. 코팅 가능한 조성물은 이형 라이너와 같은 적합한 기재 상에 코팅되고, 방사선에 대한 노출에 의해 중합된다.

[0102] 이 방법은 예비중합된 (메트)아크릴 중합체와 폴리비닐 아세탈(예를 들어, PVB) 중합체를 용매 블렌딩함으로써 사용될 수 있는 것보다 더 고분자량의 (메트)아크릴 중합체를 형성할 수 있다. 더 고분자량의 (메트)아크릴 중합체는 사슬 얹힘(chain entanglement)의 양을 증가시킬 수 있으며, 따라서 응집 강도를 증가시킬 수 있다. 또한, 고분자 (메트)아크릴 중합체의 경우에 가교결합들 사이의 거리가 더 클 수 있으며, 이는 인접 (예를 들어, 필름) 층의 표면 상에서의 웨트-아웃(wet-out)이 증가되게 한다.

[0103] 본체 층 조성물의 문자량은 가교결합체의 포함에 의해 더욱 더 증가될 수 있다.

[0104] 고분자량 (메트)아크릴 중합체뿐만 아니라 본체 층은 전형적으로 (테트라하이드로푸란(THF)을 이용하는 실시예에 기재된 겔 함량 시험 방법에 따라 측정할 때) 겔 함량이 20, 25 30, 35, 또는 40% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 겔 함량은 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 또는 95% 이상이다. 겔 함량은 전형적으로 100%, 99%, 또는 98% 미만이다. (메트)아크릴 중합체는, 높은 겔 함량을 갖는 경우, 전형적으로 열가소성이 아니다.

[0105] 중합은 바람직하게는 용매 단량체 및 폴리비닐(예를 들어, PVB) 아세탈의 작용기와 비반응성인 비중합성 유기 용매, 예를 들어 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 테트라하이드로푸란의 부재 하에 수행된다. 용매는 중합체 사슬 내의 상이한 단량체의 혼입 속도에 영향을 주며, 일반적으로 중합체가 용액으로부터 겔화 또는 침전됨에 따라 더 낮은 문자량을 야기한다. 따라서, 본체 층 조성물에는 비중합성 유기 용매가 없을 수 있다.

[0106] 유용한 광개시제에는 벤조인 에테르, 예를 들어 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 아이소프로필 에테르; 치환된 아세토페논, 예컨대 상표명 IRGACURE 651 또는 ESACURE KB-1 광개시제(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 Sartomer Co.)로 입수가능한 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 광개시제, 및 다이메틸하이드록시아세토페논; 치환된 α-케톨, 예를 들어 2-메틸-2-하이드록시 프로피오페논; 방향족 설포닐 클로라이드, 예를 들어 2-나프탈렌 설포닐 클로라이드; 광활성 옥심, 예를 들어 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(0-에톡시-카르보닐)옥심; 모노- 또는 비스-아크릴포스핀 옥사이드, 예컨대 IRGANOX 819 또는 LUCIRIN TPO가 포함된다.

[0107] 바람직한 광개시제는, 노리쉬 I 절단(Norrish I cleavage)을 거쳐서, 아크릴 이중 결합에 대한 부가 반응에 의해 개시될 수 있는 자유 라디칼을 발생시키는 광활성 화합물이다. 광개시제는 중합체(예를 들어, 시럽)가 형성된 후에 코팅될 혼합물에 첨가될 수 있으며, 즉 광개시제는 첨가될 수 있다. 그러한 중합성 광개시제는, 예를 들어, 미국 특허 제5,902,836호 및 제5,506,279호(가담(Gaddam) 등)에 기재되어 있다.

[0108] 그러한 광개시제는 전형적으로 0.1 내지 1.0 중량%의 양으로 존재한다. 광개시제의 흡광 계수가 낮은 경우 비

교적 두꺼운 코팅이 달성될 수 있다.

[0109] 통상적인 코팅 기술을 사용하여, 본체 층 조성물을 (예를 들어, 구조화되지 않은) 이형 라이너 상에 코팅할 수 있다. 예를 들어, 이들 필름 조성물은 롤러 코팅, 유동 코팅, 딥(dip) 코팅, 스판 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅, 및 다이 코팅과 같은 방법에 의해 적용될 수 있다. 코팅 두께는 달라질 수 있다. 필름 조성물은 후속 코팅을 위한 임의의 바람직한 농도의 것일 수 있지만, 전형적으로 (메트)아크릴 용매 단량체 중에 5 내지 30, 35 또는 40 중량%의 폴리비닐 아세탈 중합체 고형물이다. 원하는 농도는 코팅 가능한 조성물의 추가 희석에 의해 달성될 수 있다. 코팅 두께는 (예를 들어, 방사선) 경화된 본체 층의 원하는 두께에 따라 달라질 수 있다.

[0110] 코팅된 이형 라이너는 경화 전에 광학 요소 층과 접촉되게 할 수 있다. 대안적으로 본체 층은 광학 요소 층이 본체 층에 근접하여 배치되기 전에 경화될 수 있다.

[0111] 본체 층 조성물 및 광개시제를 280 내지 425 나노미터의 범위에서 최대 UVA를 갖는 활성화 UV 방사선으로 조사하여 단량체 성분(들)을 중합할 수 있다. UV 광원은 다양한 유형의 것일 수 있다. 블랙라이트(blacklight)와 같은 저강도 광원은 (예를 들어, 미국 버지니아주 스터링 소재의 일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤드 테크놀로지, 인코포레이티드(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)에 의해 제조되는 유비맵(UVIMAP) UM 365 L-S 복사계를 이용하여 미국 국립 표준 기술원(United States National Institute of Standards and Technology)에 의해 승인된 절차에 따라 측정할 때) 일반적으로 0.1 또는 0.5 밀리와트/제곱센티미터(mW/cm²) 내지 10 mW/cm²의 범위의 강도를 제공한다. 고강도 광원은 일반적으로 10, 15, 또는 20 mW/cm² 초과에서 450 mW/cm² 이상에 이르는 범위의 강도를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 고강도 광원은 500, 600, 700, 800, 900 또는 1000 mW/cm² 이하의 강도를 제공한다. 단량체 성분(들)을 중합하기 위한 UV 광은 발광 다이오드(LED), 블랙라이트, 중압 수은 램프 등, 또는 이들의 조합과 같은 다양한 광원에 의해 제공될 수 있다. 단량체 성분(들)은 또한 Fusion UV Systems Inc로부터 입수가능한 더 높은 강도의 광원으로 중합할 수 있다. 중합 및 경화를 위한 UV 노출 시간은 사용되는 광원(들)의 강도에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 저강도 광원을 사용한 완전한 경화는 약 30 내지 300초의 범위의 노출 시간에 의해 달성될 수 있는 반면; 고강도 광원을 사용한 완전한 경화는 약 5 내지 20초의 범위의 더 짧은 노출 시간에 의해 달성될 수 있다. 고강도 광원을 사용한 부분적인 경화는 전형적으로 약 2초 내지 약 5 또는 10초의 범위의 노출 시간에 의해 달성될 수 있다.

[0112] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 투명하며, 가시광의 투과율이 90% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층뿐만 아니라, (메트)아크릴 중합체, 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄), 및 존재하는 경우 가교결합제의 조성물은 투명하며, 실시예에 기재된 시험 방법에 따라 측정할 때 가시광의 투과율이 90, 91, 92, 93, 94, 또는 95% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 투명도(clarity)는 90, 91, 92, 93, 94, 또는 95% 이상이다. 투과율 및 투명도는 전형적으로 100% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 탁도(haze)는 15% 또는 10% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 탁도는 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 또는 2% 미만이다. 탁도는 0.5% 이상일 수 있다.

[0113] 본체 층은 하나 이상의 통상적인 첨가제를 선택적으로 함유할 수 있다. 첨가제는, 예를 들어 산화방지제, 안정제, 자외선 흡수제, 윤활제, 가공 조제, 정전기방지제, 착색제, 내충격성 보조제, 충전제, 소광제(matting agent), 난연제(예를 들어, 봉산아연) 등을 포함한다. 충전제 또는 안료의 일부 예에는 무기 산화물 재료, 예를 들어 산화아연, 이산화티타늄, 실리카, 카본 블랙, 탄산칼슘, 삼산화안티몬, 금속 분말, 운모, 흑연, 활석, 세라믹 미소구체, 유리 또는 중합체 비드 또는 베를, 섬유, 전분 등이 포함된다.

[0114] 존재하는 경우, 첨가제의 양은 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 또는 0.5 중량% 이상일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 첨가제의 양은 총 본체 층 조성물의 25, 20, 15, 10, 또는 5 중량% 이하이다. 다른 실시 형태에서, 첨가제의 농도는 총 본체 층 조성물의 최대 40, 45, 50, 55, 또는 약 65 중량%의 범위일 수 있다.

[0115] 일부 실시 형태에서, 본체 층에는 가소제, 점착부여제, 및 이들의 조합이 없다. 다른 실시 형태에서, 본체 층 조성물은 가소제, 점착부여제, 및 이들의 조합을 총 본체 층 조성물의 5, 4, 3, 2, 또는 1 중량% 이하의 양으로 포함한다. 인장 강도의 관점에서, 다량의 점착부여제 또는 가소제를 첨가하지 않는 것이 바람직하다.

[0116] 일부 실시 형태에서, 본체 층 조성물은 건식 실리카를 포함한다. (예를 들어, 건식) 실리카의 농도는 다양할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 0.5 또는 1.0 중량% 이상의 (예를 들어, 건식) 실리카를 포함한다.

[0117] 본체 층은 다양한 기술을 사용하여 특성화할 수 있다. 공중합체의 Tg는 구성 단량체들의 Tg 및 이들의 중량%에 기초하여 폭스(Fox) 식을 사용하여 추산될 수 있지만, 폭스 식은 계산된 Tg로부터 Tg가 벗어나게 할 수 있는 불상용성과 같은 상호작용에 영향을 받지 않는다. 본체 층의 Tg는, 앞서 언급된 2015년 12월 7일자로 출원된 PCT 출원 제PCT/US2015/64215호에 기재된 시험 방법에 따라 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 측정되는 중간점 Tg를 지

칭한다. 필름 및 (예를 들어, 방사선) 경화된 조성물이 150°C 초과의 Tg를 갖는 단량체를 포함하는 경우, DSC 시험 온도의 상한은 최고 Tg 단량체의 Tg보다 높도록 선택된다. DSC에 의해 측정되는 중간점 Tg는 10 Hz의 진동수 및 3°C/min의 속도에서 동적 기계적 분석(DMA)에 의해 측정되는 피크 온도 Tg보다 10 내지 12°C 낮다. 따라서, DSC에 따라 측정되는 60°C의 Tg는 방금 기재된 바와 같이 DMA에 따라 측정할 경우의 70 내지 72°C와 등가이다.

[0118] 본체 층의 Tg는 일반적으로 20, 25, 또는 30°C 이상 내지 55, 56, 57, 58, 59, 또는 60°C의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층의 Tg는 31, 32, 33, 34, 또는 35°C 이상이다. 다른 실시 형태에서, 본체 층의 Tg는 36, 37, 38, 39, 또는 40°C 이상이다. 또 다른 실시 형태에서, 본체 층의 Tg는 41, 42, 43, 44, 또는 45°C 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 DSC에 의해 측정할 때 단일 Tg를 나타낸다. 따라서, (메트)아크릴 중합체 및 폴리비닐 아세탈 중합체 조성물은 단일 Tg를 나타낼 수 있다. 따라서, 중합된 (메트)아크릴 중합체 및 폴리비닐 아세탈 중합체 조성물 단독 또는 가교결합제와의 조합은 단일 Tg를 나타낼 수 있다.

[0119] 단일 Tg는 단일 (예를 들어, 연속) 상 모폴로지(morphology)의 한 지표이다. 따라서, 필름뿐만 아니라, 중합된 (메트)아크릴 중합체 및 폴리비닐 아세탈 중합체 조성물 단독 또는 가교결합제와의 조합은 단일 연속상으로서 특성화될 수 있다. 대안적으로, 필름 또는 (예를 들어, 방사선) 경화된 조성물은 동시출원된 대리인 사건 번호 75577US004에 기재된 시험 방법에 따라 투과 전자 현미경법(TEM)에 의해 시험될 수 있다. 단일 (예를 들어, 연속) 상 모폴로지는 낮은 탁도 및 높은 투과율을 갖는 필름에 대해 바람직하다.

[0120] 다른 실시 형태에서, 필름뿐만 아니라, 중합된 (메트)아크릴 중합체 및 폴리비닐 아세탈 중합체 조성물 단독 또는 가교결합제와의 조합은 (메트)아크릴 중합체의 연속상 중에 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄)의 분산상을 갖는 것으로서 특성화될 수 있다. 평균 분산 크기는 TEM을 이용하여 분산상의 무작위로 선택된 입자(예를 들어, 100개의 입자)의 직경을 평균함으로써 계산될 수 있다. 평균 분산 크기는 0.1 내지 10 마이크로미터의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 평균 분산 크기는 0.5, 0.3, 0.4, 0.3, 또는 0.1 마이크로미터 미만이다. 0.1 마이크로미터 미만의 평균 분산 크기가 낮은 탁도 및 높은 투과율을 갖는 필름을 또한 제공할 수 있다.

[0121] 본체 층은 앞서 언급된 2015년 12월 7일자로 출원된 PCT 출원 제PCT/US2015/64215호에 기재된 시험 방법에 따라 인장 및 연신에 의해 특성화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 인장 강도는 10, 11, 12, 13, 14 또는 15 MPa 이상이고 전형적으로 50, 45, 40, 또는 35 MPa 이하이다. 파단신율은 2, 3, 4 또는 5% 내지 약 150%, 200%, 또는 300% 이상의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 연신율은 50, 100, 150, 또는 175% 이상이고 225, 250, 275, 또는 300%에 이르는 범위일 수 있다.

[0122] 본체 층은 바람직하게는 실온(25°C)에서, 바람직하게는 최대 50°C(120°F) 범위의 (예를 들어, 저장 또는 운송) 온도에서 터치에 대해 비접착성(non-tacky to the touch)이다. 일부 실시 형태에서, 본체 층은 유리에 대해 낮은 수준의 접착력을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 180° 박리 값은 12 인치/분 박리 속도에서 약 2 oz/인치 이하일 수 있다.

[0123] 일부 실시 형태에서, 본체 층은 열 결합성 필름 또는 열 결합성 필름 층으로 사용하기에 적합하다. 열 결합성 필름은 일반적으로 약 50, 60, 또는 70°C 내지 약 140, 145, 또는 150°C 범위의 온도에서 결합을 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 열 결합은 약 5, 10, 15, 20, 25, 또는 30 초의 지속 시간 동안 약 5 내지 20 psi의 압력을 이용하여 달성된다.

[0124] 열 결합성 본체 층은 다양한 금속(예를 들어, 스테인리스강)과 중합체성(예를 들어 폴리카르보네이트) 기재를 (예컨대 실시예의 시험 방법에 기재된 방식으로) 결합시키기에 적합하다. 일 실시 형태에서, 본체 층은 120°C의 온도에서 폴리카르보네이트에 대해 열 결합성이며, 열 결합 후에 25°C에서 0.5, 0.6, 0.7, 또는 0.8 kg/cm 이상 내지 2, 2.5, 또는 3 kg/cm 범위의 박리 강도를 나타낸다. 다른 실시 형태에서, 본체 층은 120°C의 온도에서 폴리카르보네이트에 대해 열 결합성이며, 열 결합 후에 70°C에서 1, 1.5, 또는 2 kg/cm 이상 내지 3, 3.5, 4.0, 4.5, 또는 5 kg/cm 범위의 박리 강도를 나타낸다.

[0125] 본체 층은 제2 층에 근접하며, 이는 광학 요소를 함유한다. 일 실시 형태에서, 본체 층은 제2 층과 일체형으로 연결된다. 예를 들어, 본체 층으로서 제2 층 상에 직접 형성될 수 있다. 예를 들어, 본체 층은 제2 층에 열 결합될 수 있거나 제2 층에 접착제 결합될 수 있다. 일 실시 형태에서, 본체 층은 제2 층에 근접하지만 하나 이상의 부가적인 층에 의해 제2 층으로부터 이격된다. 예를 들어, 제2 층과 본체 층 사이에 부가적인 층이 포함될 수 있다. 전형적으로, 본체 층은 광 지향 용품의 최외측 표면을 형성한다.

- [0126] 본체 층은 제2 층과 접착될 수 있거나, 프라이머 또는 접착-촉진 처리제가 본체 층과 제2 층 사이에 배치될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서는, 본체 층과 제2 층 사이에 접착제가 배치될 수 있다. 전형적인 실시 형태에서, 제2 층은 연속적이고 구조화되지 않는다.
- [0127] 일부 실시 형태에서, 광 지향 필름은 정합성이다. "정합성"이란, 필름 또는 필름 층이 기재 표면 상의 만곡부, 함몰부, 또는 돌출부를 수용하여, 필름의 과단 또는 탈층 없이 필름이 만곡부 또는 돌출부 주위에서 신장될 수 있거나 또는 함몰부 내로 눌려 들어갈 수 있을 만큼 충분히 연성이 있고 가요성임을 의미한다. 필름은 적용 후에 기재 표면으로부터 틸출되거나 이형되지(팝핑-업(popping-up)으로 알려짐) 않는 것이 또한 바람직하다.
- [0128] 일부 실시 형태에서, 광 지향 필름은 연신된 후에 충분한 비탄성 변형을 가져서, 연신될 경우에 필름이 그의 원래 길이로 회복되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 전체 광 지향 필름은 그의 원래 길이의 115%로 1회 연신된 후에 5% 이상의 비탄성 변형을 갖는다. 다른 실시 형태에서, 2015년 12월 7일자로 출원된 PCT 출원 제 PCT/US2015/64215호에 기재된 바와 같은 % 인장 설정에 의해 결정될 때, 필름, 본체 층, 또는 배킹의 정합도는 20, 25, 또는 30% 이상이다.
- [0129] 일부 실시 형태에서, 접착제 조성물의 층은 본체 층 또는 제2 배킹에 근접한다. 접착제는 전형적으로 본체 또는 제2 배킹 상에 직접 배치되거나, 본체 또는 배킹과 접착제 층 사이에 프라이머 또는 접착 촉진 처리제를 포함할 수 있다. 프라이머의 유형은 사용된 필름 및 접착제의 유형에 따라서 달라질 것이며, 당업자는 적절한 프라이머를 선택할 수 있다. 접착제 층은 임의의 적합한 접착제일 수 있다. 접착제의 비제한적인 예는 감압 접착제, 열 활성화 접착제, 방사선 경화성 접착제 등을 포함한다. 접착제 층은 선택적으로 이형 라이너로 보호될 수 있다.
- [0130] 광 지향 용품은 종방향 에지에 의해 정해진 너비를 갖는 시트류의 박막일 수 있다. 일 실시예에서, 시트류는 롤로 제공될 수 있다.
- [0131] 다수의 응용에서, 광 지향 용품은 재료의 일부 또는 전체 상에 인쇄를 포함한다. 인쇄는 본체 층 또는 제2 층, 또는 둘 모두의 표면 상에 있을 수 있다. 일 실시 형태에서, 인쇄는 제2 층의 표면 상에 있고, 본체 층은 제2 층 필름의 인쇄된 표면 위에 위치하여 인쇄를 보호한다.
- [0132] 재귀반사성 시트류인 광 지향 용품의 경우, 재귀반사성 시트류는 재귀반사된 휙도와 조합되어 그의 가요성 면에서, 교통 표지판, 노면 표지, 차량 표지, 번호판, 및 개인 안전 용품과 같은 다양한 용도에 유용하다. -4° 입사, 0° 배향에서 미국 연방 시험 방법 표준(US Federal Test Method Standard) 370에 따라 다양한 관측 각에서 재귀반사 계수 R_A 를 측정할 수 있다. 재귀반사성 시트류는 전형적으로 -4° 입사, 0° 배향, 및 0.2° 의 관측 각에서 재귀반사 계수 R_A 가 50, 100, 150, 200, 또는 250 칸델라/룩스/ m^2 이상이다.
- [0133] 재귀반사성이 아니지만 광 지향성이므로 시트류를 통과하는 광의 방향을 제어하는 광 지향 용품의 경우, 시트류는 예를 들어 윈도우를 덮기에 유용하다.
- [0134] 시트류의 가요성으로 인하여, 시트류는 단순하거나 복합적인 곡선을 갖는 곡선형 표면뿐만 아니라, 캔버스 및 기타 천, 주름지거나 리벳 처리된(riveted) 표면과 같은 가요성 기재에 적용하기 쉽다. 가요성 재귀반사성 시트류는 또한 열 팽창 및 수축을 받기 쉬운 장치(예를 들어, 배럴(barrel), 원뿔형 표지와 같은 교통 장치)에 적용될 수 있다.
- [0135] 본 명세서에 특정 실시 형태를 나타내고 기재하였지만, 이들 실시 형태는 많은 가능한 배열들을 단순히 예시하는 것임을 이해해야 한다. 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 수많은 다양한 다른 배열들이 당업자에 의해 안출될 수 있다. 따라서, 본 발명의 범주는 본 출원에 기술된 구성으로 제한되는 것이 아니라, 청구범위의 언어에 의해 기술된 구성 및 이들 구성의 등가물에 의해서만 제한되어야 한다. 도면은 일정한 축척으로 작성되지 않을 수 있다.
- [0136] 실시예

[0137]

재료

명칭	설명
EHA	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 BASF로부터 입수 가능한 2-에틸헥실 아크릴레이트
IBOA	미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 San Esters로부터 입수 가능한 아이소보르닐 아크릴레이트
AA	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 BASF로부터 입수 가능한 아크릴산
HEA	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 BASF로부터 입수 가능한 2-하이드록실 에틸 아크릴레이트
B60H	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 쿠라레이로부터 상표명 MOWITAL B60H로 입수 가능한, 유리 전이 온도 (T_g)가 70°C인 폴리(비닐 부티랄).
Irg 651	미국 일리노이주 반달리아 소재의 BASF Corporation으로부터 상표명 IRGACURE 651로 입수 가능한 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온
Irganox 1035	미국 일리노이주 반달리아 소재의 BASF Corporation으로부터 상표명 IRGANOX 1035로 입수 가능한, 폴리에틸렌 와이어 및 케이블 수지의 가공 안정화에 사용되는 황-합유, 1차(페놀계) 산화방지제 및 열 안정제
CN963B80	미국 웬실베이니아주 액스턴 소재의 Sartomer로부터 상표명 "CN 963 B80"으로 입수 가능한, 20% SR238, 헥산 다이올 디아크릴레이트와 블렌딩된 지방족 폴리에스테르계 우레탄 디아크릴레이트 올리고머
CN965	미국 웬실베이니아주 액스턴 소재의 Sartomer Americas로부터 상표명 CN965로 입수 가능한 지방족 폴리에스테르계 우레탄 디아크릴레이트 올리고머
DESMODUR™ XP 2617	미국 웬실베이니아주 피츠버그 소재의 Bayer MaterialScience로부터 상표명 "DESMODUR XP 2617"로 입수 가능한, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 기반으로 하는 NCO 예비 중합체
TMPTA	미국 조지아주 알파레타 소재의 Allnex로부터 입수 가능한 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트
Irg 651	미국 일리노이주 반달리아 소재의 BASF Corporation으로부터 상표명 IRGACURE 651로 입수 가능한 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온
Irg 819	미국 일리노이주 반달리아 소재의 BASF Corporation으로부터 상표명 IRGACURE 819로 입수 가능한 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드
Tin 479	미국 일리노이주 반달리아 소재의 BASF Corporation으로부터 상표명 TINUVIN 479로 입수 가능한 하이드록시페닐-트라이아진(HPT) UV 흡수제
Tin 928	미국 일리노이주 반달리아 소재의 BASF Corporation으로부터 상표명 TINUVIN 928로 입수 가능한, 하이드록시페닐 벤조트라이아졸 부류의 UV 흡수제
PET 1	미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 Dupont Teijin, Dupont Chemical Company로부터 입수한, 51 마이크로미터(0.002 인치)의 공칭 두께를 갖는 실리콘 이형 라이너

[0138]

시험 방법

[0140]

재귀반사성 회도

[0141]

재귀반사 계수 R_A 는 표준화 시험 ASTM E 810-03에 따라 측정하였으며, 여기서 R_A 는 칸델라/룩스/제곱미터 ($cd/lx/m^2$)로 표현된다. ASTM E 810-03에 사용된 입사 각은 4 도였고, 관측 각은 0.2 도였다.

[0142]

[표 1]

베이스 시럽 제형 (중량부)

베이스 시럽	EHA	IBOA	AA	HEA	CN965:IBOA/1: 1	Irg 819	Tin 928	Tin 479
1	27.4	12.5	11.4	11.4	15.9	1	0.74	0.37

[0143]

[0144]

[표 2]

베이스 시럽 제형(중량부)

베이스 시럽	EHA	B60H	IBOA	AA	HEA	CN963B80	2617	Irg 651	Irg 1035	Tin 928	Tin 479
2	29.1	16.2	8.1	19.9	19.9	2.5	2.5	0.3	0.2	0.74	0.37

[0145]

[표 3]

접착제 시럽 제형(중량부)

접착제 시럽	EHA	AA	Irg 651	Irg 819	TMPTA
1	92.5	7	0.04	0.2	0.2

[0147]

접착제 시럽 1

[0149]

1 갤런(3.8 리터) 병을 표 2에 나타낸 양의 IOA, AA, 및 Irg 651로 충전함으로써 접착제 시럽 1을 제조하고, 광개시제가 용해되고 균질한 혼합물이 얻어질 때까지 교반하였다. 병의 뚜껑 내의 개방부를 통해 삽입된 튜브를 통해 혼합물 내로 질소 가스를 도입하고 5분 이상 동안 격렬하게 버블링함으로써 혼합물을 탈기시켰다. 교반하면서, 코팅을 위해 적합한 것으로 여겨지는 점도를 갖는 예비-접착제 시럽이 형성될 때까지 혼합물을 UV-A 광에 노출시켰다. UV 노출 후에, 공기를 병 내로 도입하였다. 광원은 365 nm의 피크 방출 파장을 갖는 LED의 어레이였다. 예비중합 후에, 하룻밤 틀링함으로써 0.2 pph의 TMPTA를 시럽 내에 혼합하였다.

[0150]

실시예 1

[0151]

노치 바 코팅기를 사용하여 0.002 인치(51 마이크로미터)의 두께로 PET 1의 제2 샘플 상에 베이스 시럽 1을 코팅하였다. 350 나노미터의 피크 방출 파장을 갖는 복수의 형광 램프를 사용하여, 베이스 시럽 1 조성물을 3600 밀리줄/제곱센티미터(mJ/cm²)의 총 UV-A 에너지에 노출시켜 PET 1 상에 비-감압 접착제(PSA) 아크릴 필름을 제공하였다. 노치 바 코팅기를 사용하여 0.002 인치(51 마이크로미터)의 두께로 PET 1 상에 접착제 시럽 1을 코팅하였다. 0.008 인치(203 마이크로미터)의 총 간극 설정을 갖는 2-롤 코팅 스테이션을 사용하여, 조사된 비-PSA 아크릴 필름/PET 1 조합을 접착제 시럽 1 코팅된 PET 1과 밀접하게 접촉시키고, 350 나노미터의 피크 방출 파장을 갖는 복수의 형광 램프를 사용하여 4263 mJ/cm²의 총 UV-A 에너지에 노출시켰다. PET 1, PSA, 비-PSA 아크릴 필름, 및 PET 1을 순서대로 갖는 작제물을 얻었다. 그 다음에, DLX2 실행으로부터의 Lot 9로부터의 PET 1 라이너를 제거하여 접착제 층을 노출시킨 후, 수동 압착 롤 적층기로 3M™ Advanced Engineer Grade Prismatic Sheeting Series 7930의 상부에 적층하였다.

[0152]

실시예 2

[0153]

베이스 시럽 2의 성분들을 MAX 100 WHITE SPEEDMIXER(미국 사우스 캐롤라이나주 랜드럼 소재의 FleckTek, Inc.로부터 입수가능함)에 첨가하고 3500 RPM에서 5 분 동안 혼합하였다. 처리하지 않은 PET 라이너 사이에 베이스 시럽 2를 2.0 밀의 두께로 코팅하고 UVA 광에 노출시켰다. 저강도 센싱 헤드(sensing head)가 구비된 Powermap™ 복사계(미국 버지니아주 스텔링 소재의 EIT Inc.로부터 입수가능함)를 사용하여 총 에너지를 측정하였으며, 이는 1824 mJ/cm²였다.

[0154]

그의 개시가 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,691,846호에 일반적으로 기재된 바와 같이, 복수의 광학 활성 요소, 구체적으로는, 미세복제 큐브 코너 구조를 층 상에 제공하였다. 큐브 코너 구조(구조를 개별 큐브로 분리하기 전)는, 큐브 코너 요소의 높이가 50.0 마이크로미터(2 밀)가 되게 하는 58/58/64 도의 기본 삼각형 조리개(base triangle aperture)와 함께 0.004"의 피치(즉, 1차 그루브 유격)를 갖는 3 세트의 교차 그루브를 갖는다.

[0155]

상표명 "Ebecryl 3720"으로 구매가능한 비스페놀 A 에폭시 다이아크릴레이트 25 중량%, TMPTA(트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트) 50 중량%, 및 1,6 HDDA(헥산다이올 다이아크릴레이트) 25 중량%를 조합함으로써 제조한 수지를 사용하여 큐브 코너 구조를 형성하였다. 제형은 0.5 pph의 TPO(2,4,6-트라이메틸벤조일 다이페닐포스핀 옥사이드) 광개시제 및 0.5 pph의 Darocure 1173(2-하이드록시-2,2-다이메틸 폐닐 프로판-1-온)을 가졌다.

[0156]

이어서, 공구의 공동 위에 적용되는 수지 조성물의 양을 최소화하도록 설정된 간극을 갖는 고무 닦 럴러를 통해 170°F로 가열된 금속 공구 상의 큐브 코너 구조에 본체 층 및 PET 담체 필름을 접촉시켰다. 각각 360 및 600 W/in²로 설정된 2개의 Fusion D UV 램프(미국 메릴랜드주 록빌 소재의 Fusion Systems로부터 입수가능함)를 이용

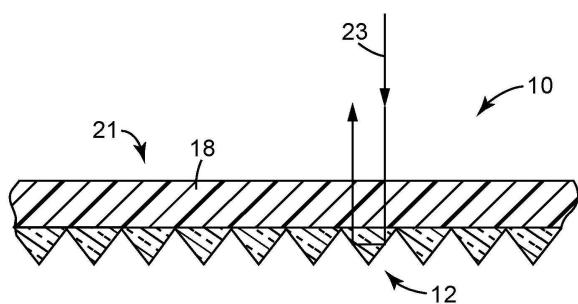
하여 본체 층 및 담채 필름을 통해 큐브 코너 구조의 수지를 경화시켰다. 이색성 필터를 UV 램프 앞에서 이용하여 구성물의 IR 가열을 최소화하였다. 미세복제 공정의 완료 및 공구로부터의 제거시에, 큐브 코너 요소를 가진 복합체의 중합성 수지 면을 75%로 작동하는 Fusion D UV 램프에 의해 조사하여 UV 조사 후 경화를 제공하였다. 작제물을 170°F로 설정된 오븐에 통과시켜 필름 내의 응력을 완화시켰다.

[0157] 이어서, (1) 플렉소 인쇄기(flexographic printer)를 사용하여 UVA 경화성 잉크를 접착제 층 상에 인쇄하고, (2) 인쇄된 패턴이 49%의 총 커버리지(coverage)에 대해 420 마이크로미터 정사각형 및 180 마이크로미터의 간극을 포함한 점을 제외하고, 그의 개시가 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 공개 제2013/0034682호에 기재된 바와 같이 제조된 밀봉 필름을 사용하여 광 지향 용품을 밀봉하였다.

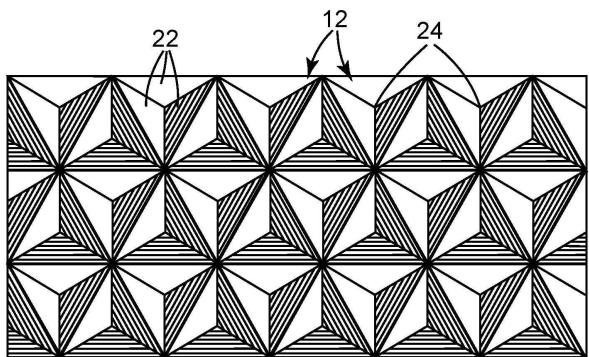
[0158] 그렇게 작제된 시트류의 0.2/-4 휘도는 163 cd/lx/m²였다.

도면

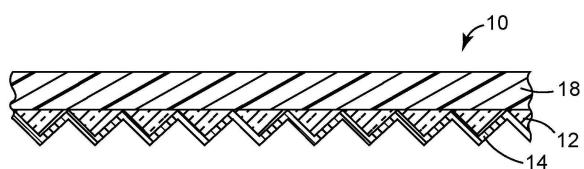
도면1



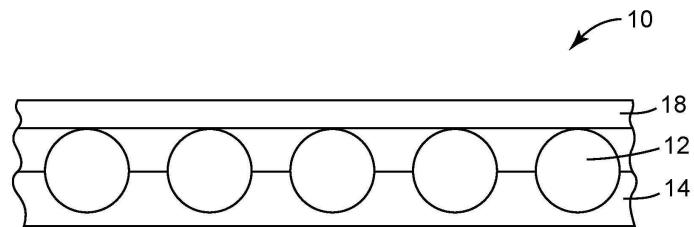
도면2



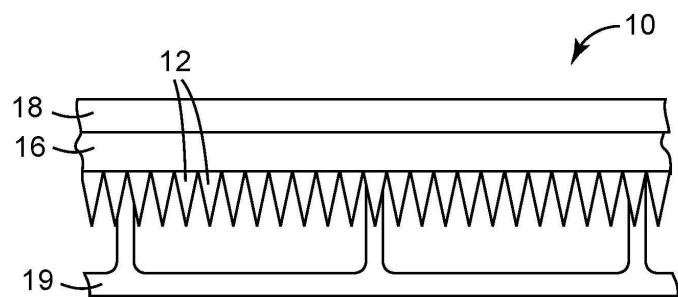
도면3



도면4



도면5



도면6

