



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0094116
 (43) 공개일자 2012년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/12 (2006.01) *C08J 5/12* (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7017979
 (22) 출원일자(국제) 2010년12월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년07월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/060222
 (87) 국제공개번호 WO 2011/081911
 국제공개일자 2011년07월07일
 (30) 우선권주장
 61/286,420 2009년12월15일 미국(US)

(71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 별명자
 헤버트 래리 에스
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 정 나이용
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (74) 대리인
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 접착제를 포함하는 플루오로중합체 필름**

(57) 요 약

플루오로중합체 필름 및 플루오로중합체 필름의 적어도 하나의 표면 상에 보유된 에폭시 접착제를 포함하는 보호 용품이 제공된다. 보호 용품은 b) 미경화 에폭사이드 수지와, 다이사이안다이아미드, 4,4-아미노페닐 디아실파이드, 구아닌дин 카르보네이트, 티오우레아 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화제의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 경화성 접착제 층과 접촉하는 a) 플루오로플라스틱 층을 포함하는 다층 용품을 포함한다. 가장 전형적으로, 경화제는 다이사이안다이아미드를 포함하며, 일부 실시 형태에서, 본질적으로 다이사이안다이아미드로 이루어진다.

특허청구의 범위

청구항 1

b) 미경화 에폭사이드 수지와 다이사이안다이아미드를 포함하는 경화제의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 경화성 접착제 층과 접촉하는 a) 플루오로플라스틱 층을 포함하는 다층 용품.

청구항 2

b) 미경화 에폭사이드 수지와, 다이사이안다이아미드, 4,4-아미노페닐 다이설파이드, 구아닌 카르보네이트, 티오우레아 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화제의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 경화성 접착제 층과 접촉하는 a) 플루오로플라스틱 층을 포함하는 다층 용품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 플루오로플라스틱은 비-퍼플루오르화 플루오로중합체를 포함하는 용품.

청구항 4

제3항에 있어서, 비-퍼플루오르화 플루오로중합체는 적어도 부분적으로 비닐리텐 디아플루오라이드 단량체로부터 유도되는 용품.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 플루오로플라스틱은 표면 처리된 퍼플루오르화 플루오로중합체를 포함하는 용품.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 플루오로플라스틱은 표면 처리된 플루오로중합체를 포함하는 용품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 플루오로플라스틱 층은 2개의 경화성 접착제 층을 보유하는 용품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭사이드 수지는 폐놀계 화합물인 용품.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭사이드 수지는 2 초파의 관능가를 갖는 용품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 경화 부위가 질소, 브롬, 염소 또는 요오드 함유 경화 부위, 올레핀 및 그 조합으로부터 선택되는 용품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 플루오로플라스틱 중합체가 하나 또는 하나 초파의 경화 부위를 포함하는 용품.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 질소 함유 경화 부위가 니트릴 함유 경화 부위인 용품.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭사이드 수지는 크레오졸 노볼락(Novolak), 에피클로로하이드린/테트라페닐올 에탄, 비스페놀 A/에피클로로하이드린, 노볼락/비스페놀 A, 에피클로로하이드린/페놀-포름알데하이드, 9,9-비스-2,3-에폭시프로필페닐 플루오린, 에폭시프로필페닐 플루오렌, 비스페놀 AF/

에피클로로하이드린, 노볼락/비스페놀 AF 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용품.

명세서

기술분야

관련 출원과의 상호 참조

[0001] 본 출원은 2009년 12월 15일자로 출원된 미국 특허 출원 제61/286420호의 이득을 주장하며, 이 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 플루오로중합체 필름 및 플루오로중합체 필름의 적어도 하나의 표면 상에 보유된 에폭시 접착제를 포함하는 보호 용품에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 오랫동안 페인팅은 표면, 특히 복잡한 만곡(curvature)을 갖는 표면들에 코팅을 도포하기 위한 선택된 공정이었다. 페인팅 공정은 잘 이해되고 있으며, 심지어 표면이 복잡한 만곡을 포함할 때에도 균일한 특성을 갖는 양질의 코팅을 생성한다. 그러나, 페인팅은 첨가제를 담지하기 위하여 휘발성 용매를 사용하기 때문에, 또는 첨가제 그 자신 때문에, 또는 표면을 청결하게 하여 준비하는 데 사용되는 표면 화학물질 때문에, 또는 페인트를 표면으로부터 제거하는 데 사용되는 화학물질 때문에 더욱 면밀한 환경 감시를 받고 있다.

[0005] 페인트 대신 표면에 적용할 테이프 및 필름으로 페인팅을 대체하려는 많은 노력이 있어 왔다. 다수의 건물에는 테이프로 적용되거나 또는 표면에 부착된 필름에 의해 보호되는 사이딩(siding), 루핑(roofing) 또는 트림(trim)과 같은 외장 처리재가 이용된다.

[0006] 일부 연구원은 정합성(conformable) 시트 재료, 데칼(decal) 또는 아플리케(*appliqué*)를 사용하여 복잡한 만곡을 갖는 표면을 덮는 것을 보고하고 있다. 하기 참고문헌은 그러한 기술에 관련될 수 있다: 미국 특허 제4,986,496호 (마렌틱(Marentic) 등) 및 미국 특허 제5,660,667호 (데이비스(Davis)).

발명의 내용

[0007] 간략하게는, 본 발명은 b) 미경화 에폭사이드 수지와, 다이사이안다이아미드, 4,4-아미노페닐 다이설파이드, 구아닌дин 카르보네이트, 티오우레아 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화제의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 경화성 접착제 층과 접촉하는 a) 플루오로플라스틱 층을 포함하는 다층 용품을 제공한다. 전형적으로, 경화제는 다이사이안다이아미드를 포함하며, 일부 실시 형태에서, 경화제는 본질적으로 다이사이안다이아미드로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 플루오로플라스틱은 비-퍼플루오르화 플루오로중합체를 포함하며, 전형적으로 비-퍼플루오르화 플루오로중합체는 적어도 부분적으로 비닐리덴 디아플루오라이드 단량체로부터 유도된다. 일부 실시 형태에서, 플루오로플라스틱은 표면 처리된 퍼플루오르화 플루오로중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 에폭사이드 수지는 폐놀계 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 에폭사이드 수지는 2 초파의 관능기를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 경화 부위는 질소, 브롬, 염소 또는 요오드 함유 경화 부위, 올레핀 및 그 조합으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 에폭사이드 수지는 크레오졸 노볼락(Novolak), 에피클로로하이드린/테트라페닐올 에탄, 비스페놀 A/에피클로로하이드린, 노볼락/비스페놀 A, 에피클로로하이드린/페놀-포름알데하이드, 9,9 비스-2,3 에폭시프로필페닐 플루오린, 에폭시프로필페닐 플루오렌, 비스페놀 AF/ 에피클로로하이드린, 노볼락/비스페놀 AF 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명은 플루오로중합체 필름 및 플루오로중합체 필름의 적어도 하나의 표면 상의 접착제를 포함하는 보호 용품에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 적어도 하나의 플루오로중합체 층과, 경화성 층이 승온에서 경화 가능할 경우 적어도 하나의 경화성 층을 포함하는 보호 용품을 제공한다.

[0009] 다른 태양에서, 플루오로중합체 층은 비-퍼플루오르화 플루오로중합체이다.

[0010] 다른 태양에서, 경화성 층은 다이사이안다이아미드를 포함하는 경화제로 경화되는 에폭시이다.

[0011] 다른 태양에서, 보호 용품은 경화 수지 매트릭스를 포함하는 섬유 강화 수지 매트릭스의 적어도 하나의 층에 부

착된다.

[0012] 다른 태양에서, 보호 용품은 경화성 수지 매트릭스를 포함하고 승온에서 경화되는 섬유 강화 수지 매트릭스의 기재에 적용된다.

[0013] 본 발명의 보호 용품은 코팅, 필름 및 기재의 전체 표면, 표면의 일부 또는 모서리(edge)를 보호하기 위한 그리고 코팅, 필름 및 기재를 수선하기 위한 용도를 포함하는 많은 상이한 용도를 갖는다. 이러한 보호 용품은 차량, 예를 들어 비행기, 기차, 자동차, 보트 및 배에 유용하다. 보호 용품은 페인팅된 표면, (예를 들어, 에폭시 프라이머로) 프라이밍된 표면, 또는 맨표면에 사용될 수 있다. 보호 용품은 금속 표면에, 복합 재료, 예를 들어 탄소 섬유 강화 플라스틱의 표면에, 또는 복합 재료의 구조체 내에 사용될 수 있다. 본 발명의 보호 용품은 다양한 형상, 크기 및 두께로 존재할 수 있다. 보호 용품은 시트 재료의 형태로 존재할 수 있거나, 또는 이것은 3차원 형상 용품, 예를 들어 성형된 부츠로 형성될 수 있거나, 또는 이는 3차원 고정물로서 형성될 수 있다.

[0014] 본 발명의 보호 용품의 배킹(backing)은 하나 이상의 플루오르화 중합체, 전형적으로 플루오로탄성중합체라기보다는 오히려 플루오로플라스틱중합체를 포함한다. 본 명세서에서, 중합체는 단일중합체 및 공중합체를 포함한다. 공중합체는 삼원중합체, 사원중합체 등을 포함하는 2가지 이상의 상이한 단량체를 포함하는 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 플루오르화 중합체는 올레핀계 불포화 단량체로부터 제조된다. 또한, 바람직하게는 플루오르화 중합체는 퍼플루오르화되지 않는다. 즉, 이것은 퍼플루오르화 단량체로부터 제조될 수 있지만 생성된 중합체는 예를 들어 C-H 및 C-F 결합 둘 모두를 갖는다. 부가적으로, 배킹에 사용되는 플루오르화 중합체는 작용화될 필요는 없다. 바람직하게는, 본 발명의 보호 용품을 위한 배킹의 제조에 사용하기에 적합한 플루오르화 중합체는 정합성, 내유체성 시트 재료를 형성하는 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "정합성" 배킹은 다양한 윤곽의 표면 및/또는 복잡한 표면에 적용될 수 있는 것이며, 원하는 응용에 필요한 시간 동안 전체 표면과 친밀한 접촉을 유지한다. 바람직하게는, 정합성 배킹은 국제특허 공개 WO 99/64235호에 기재된 정합성 시험을 통과한다. 내유체성 배킹은 14일 동안 탄화수소 유체(예를 들어, 제트 연료) 또는 포스페이트 에스테르 유압 유체(예를 들어, 스카이드롤(SKYDROL) 유압 유체)에, 또는 실온에서 2일 동안 페인트의 박리제(예를 들어, 메틸렌 클로라이드 또는 벤질 알코올)에 침지시킨 후 약 10% 초과만큼의 중량 변화를 보이지 않는 것이다.

[0015] 하나의 부류의 유용한 플루오르화 중합체는 비닐리텐 플루오라이드("VF2" 또는 "VDF"로도 칭해짐)로부터 유도되는 혼성중합 단위를 포함한다. 전형적으로 그러한 물질은 VF2로부터 유도되는 약 3 중량% 이상의 혼성중합된 단위를 포함하며, 이는 단일중합체일 수 있거나 또는 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌("HFP"), 테트라플루오로에틸렌("TFE"), 클로로트라이플루오로에틸렌("CTFE"), 2-클로로펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬, 비닐에테르, 퍼플루오로다이알릴에테르, 퍼플루오로-1,3-부타다이엔 등과의 공중합체일 수 있다. 그러한 불소-함유 단량체는 또한 불소-무함유이고 말단이 불포화된 올레핀계 공단량체, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌과 공중합될 수 있다. 바람직한 그러한 플루오로중합체는 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리텐 플루오라이드 삼원중합체 및 헥사플루오로프로필렌-비닐리텐 플루오라이드 공중합체를 포함한다. 이러한 유형의 구매가능한 플루오로중합체 물질은 예를 들어 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC)로부터 입수가능한 THV 200, THV 400, 및 THV 500 플루오로중합체와, 미국 텍사스주 휴斯顿 소재의 솔베이 폴리머스 인크.(Solvay Polymers Inc.)로부터 입수가능한 솔레프(SOLEF) 11010을 포함한다.

[0016] 다른 부류의 유용한 플루오르화 중합체는 헥사플루오로프로필렌 ("HFP"), 테트라플루오로에틸렌 ("TFE"), 클로로트라이플루오로에틸렌 ("CTFE"), 및/또는 기타 퍼할로겐화 단량체 중 하나 이상으로부터 유도되는, 그리고 추가로, 하나 이상의 수소-함유 및/또는 비-플루오르화 올레핀계 불포화 단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함한다. 유용한 올레핀계 불포화 단량체는 알킬렌 단량체, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-하이드로펜타플루오로프로펜, 2-하이드로펜타플루오로프로펜 등을 포함한다. 바람직한 그러한 플루오로중합체는 폴리(테트라플루오로에틸렌) 및 에틸렌의 공중합체이다. 이러한 유형의 구매가능한 플루오로중합체 물질은 예를 들어 미국 뉴욕주 버팔로 소재의 듀폰 필름즈(DuPont Films)로부터 입수가능한 테프젤(TEFZEL) LZ300 플루오로중합체를 포함한다.

[0017] 다른 유용한 플루오르화 중합체, 바람직하게는 비-퍼플루오르화 중합체는 폴리(비닐플루오라이드), 예를 들어 미국 뉴욕주 버팔로 소재의 듀폰 필름즈로부터 입수가능한 테들러(TEDLAR) TAW15AHS를 포함한다. 플루오로중합체의 블렌드가 본 발명의 보호 용품용 배킹의 제조에 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 비-퍼플루오르화 플루오로중합체와 퍼플루오르화 플루오로중합체의 블렌드뿐만 아니라 2가지 상이한 유형의 비-퍼플루오르화 플루오로중합체들의 블렌드도 사용될 수 있다. 더욱이, 블렌드 중의 중합체들 중 하나가 플루오로중합체이고 비플루

오로중합체가 소량으로 사용되기만 하면, 예를 들어 플루오로중합체와, 폴리우레탄 및 폴리에틸렌과 같은 비플루오로중합체의 블렌드가 또한 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 플루오르화 중합체 배킹은 주조 및 압출 방법을 포함하는 다양한 방법을 이용하여 제조될 수 있지만, 바람직하게는 상기 배킹은 압출된다.

[0018] 배킹은 투명하고 무색일 수 있거나, 또는 응용이 요구할 때에는 안료 또는 염료와 같은 착색제를 포함할 수 있다. 바람직하게는 착색제는 무기 안료, 예를 들어 미국 특허 제5,132,164호에 개시된 것이다. 안료는 하나 이상의 비플루오르화 중합체 내로 혼입될 수 있으며, 상기 중합체는 하나 이상의 플루오르화 중합체와 블렌딩될 수 있다. 배킹은 마감재(finish)일 수 있고/있거나 기존의 아플리케 또는 페인트 색상 계획에 색-매칭될 수 있다. 전형적으로 배킹은 2개의 주 표면을 갖는 시트 재료의 형태로 존재한다. 또한 배킹은 광택, 색, 반사성 또는 그 조합과 같은 원하는 물리적 특성을 표면에 제공하는 첨가제를 포함할 수 있다. 또한 배킹은 마찰을 증가시키거나, 마찰을 감소시키거나, 또는 얼음, 때, 먼지 또는 다른 오염물의 축적을 감소시키는 첨가제 또는 특징부를 포함할 수 있다.

[0019] 선택적으로, 표면들 중 적어도 하나는 접착제 또는 오버코팅의 접합을 허용하도록 처리될 수 있다. 그러한 처리 방법에는 코로나 처리, 특히 미국 특허 제5,972,176호(커크(Kirk) 등)에 개시된 바와 같이 수소, 암모니아, 및 그 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 약 0.1 내지 약 10 부피%의 첨가 기체 및 질소를 함유하는 분위기 내에서의 코로나 방전이 포함된다. 다른 유용한 처리 방법에는 소듐 나프탈레나이드를 사용하는 화학적 에칭이 포함된다. 그러한 처리 방법은 문헌[Polymer Interface and Adhesion, Souheng Wu, Ed., Marcel Dekker, Inc., NY and Basel, pp. 279 - 336 (1982)], 및 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Supplemental Volume, John Wiley & Sons, pp. 674 - 689 (1989)]에 개시되어 있다. 다른 유용한 처리 방법은 미국 웜실베이니아주 피츠톤 소재의 액톤 인더스트리즈, 인크.(Acton Industries, Inc.)로부터 입수 가능한 플루오로에치(FLUOROETCH) 공정이다. 플루오로중합체의 표면 개질을 위한 다른 유용한 처리에는 미국 특허 제6,630,047호(징(Jing) 등) 및 미국 특허 제6,685,793호 (징)에 개시된 것과 같은 플루오로중합체의 존재 하에 흡광 전자 공여체를 화학 방사선에 노출시키는 방법이 포함된다. 다른 처리 방법에는 프라이머(primer)로서의 그러한 재료의 사용이 포함된다. 이들은 상기에 기술된 표면 처리 대신에, 또는 이에 더하여 채용될 수 있다. 유용한 프라이머의 일례는 어드헤션 프로모터(ADHESION PROMOTER) #86A (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니(Minnesota Mining and Manufacturing Company)로부터 입수 가능한 액체 프라이머)이다.

[0020] 본 발명의 경화성 층은 배킹의 적어도 하나의 표면 상에 열 또는 수분 경화성 접착제를 포함한다. 그러한 경화성 접착제의 예에는 에폭시 수지(에폭사이드 수지 + 경화제), 아크릴레이트, 시아노-아크릴레이트, 및 우레탄이 포함된다. 본 발명의 방법에서 사용되는 경화성 접착제는 경화 후 접촉에 대해 비접착성(non-tacky)이며, 열경화성인데, 즉 열, 촉매, UV 광 등의 작용을 통하여 경화된다. 본 발명의 보호 용품에 유용한 에폭사이드 수지는 적어도 하나의 옥시란 고리를 갖는, 즉 개환 반응에 의해 중합가능한 임의의 유기 화합물이다. 넓게는 에폭사이드라 불리는, 그러한 재료에는 단량체성 및 중합체성 에폭사이드 둘 모두가 포함되며, 지방족, 복소환식, 지환족, 또는 방향족일 수 있으며, 이들의 조합일 수 있다. 그들은 액체 또는 고체 또는 그 블렌드일 수 있으며, 블렌드가 경화 전에 점착성 접착 필름을 제공하기에 유용하다. 이들 재료는 일반적으로 분자당 평균 적어도 2개의 에폭시 기를 가지며, "폴리에폭사이드"라고도 불린다. 중합체성 에폭사이드에는 말단 에폭시 기를 갖는 선형 중합체(예를 들어, 폴리옥시알킬렌 글리콜의 다이글리시클릴 에테르), 골격 옥시란 단위를 갖는 중합체(예를 들어, 폴리부타디엔 폴리에폭사이드), 및 펜던트 에폭시 기를 갖는 중합체(예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체)가 포함된다. 에폭시 수지의 분자량은 약 74 내지 약 100,000 또는 그 이상으로 다양할 수 있다. 유용한 에폭사이드 수지에는 사이클로헥센 옥사이드 기, 예를 들어 에폭시사이클로헥산 카르복실레이트 - 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카르복실레이트, 3,4-에폭시-2-메틸사이클로헥실메틸-3,4-에폭시-2-메틸사이클로헥산 카르복실레이트, 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸) 아디페이트로 대표됨 - 를 함유하는 것들이 포함된다. 이러한 특성의 유용한 에폭사이드의 더욱 상세한 목록에 대해서는, 미국 특허 제3,117,099호를 참고할 수 있다. 본 발명의 실시에서 특히 유용한 추가의 에폭사이드 수지는 하기 화학식의 글리시딜 에테르 단량체를 포함한다:

[0021]
$$\text{R}'(\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2)_n$$

[0022] 여기서, R'는 지방족, 예를 들어 알킬; 방향족, 예를 들어 아릴; 또는 그 조합이며, n은 1 내지 6의 정수이다. 예로는 다가 페놀의 글리시딜 에테르, 예를 들어 2,2-비스-(4-하이드록시페놀)프로판 (비스페놀 A)의 다이글리

시딜 에테르 및 (클로로메틸)옥시란과 4,4'-(1-메틸에틸리텐)비스페놀의 공중합체가 있다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 이러한 유형의 에폭사이드의 추가의 예가 미국 특허 제3,018,262호에 기술되어 있다.

[0023] 본 발명에 사용될 수 있는 구매가능한 에폭사이드 수지가 많이 있다. 특히, 용이하게 입수가능한 에폭사이드에는 스티렌 옥사이드, 비닐사이클로헥센 옥사이드, 글리시돌, 글리시딜 메타크릴레이트, 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르(예를 들어, 셀 케미칼 컴퍼니(Shell Chemical Company)로부터 상표명 "에폰(EPON) S28", "에폰 1004", 5 및 "에폰 1001F, 및 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 상표명 "DER-332" 및 "DER-334"로 입수가능한 것들), 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르(예를 들어, 시바-가이기 코포레이션(Ciba-Geigy Corporation)으로부터 상표명 "아랄다이트(ARALDITE) GY28 1", 및 셀 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "에폰 862"로 입수가능한 것들), 비닐사이클로헥산 다이옥사이드(예를 들어, 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corporation)으로부터 상표명 "ERL-4206"을 갖는 것), 3,4-에폭시사이클로헥실-메틸-3,4-에폭시사이클로헥센 카르복실레이트(예를 들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터 상표명 "ERL-4221"을 갖는 것), 2-(3,4-에폭시사이클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시) 사이클로헥산-메타다이옥산(예를 들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터 상표명 "ERL-4234"를 갖는 것), 비스(3,4-에폭시사이클로헥실) 아디페이트(예를 들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터 상표명 "ERL-4299"를 갖는 것), 다이펜텐 다이옥사이드(예를 들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터 상표명 "ERL-4269"를 갖는 것), 에폭시화 폴리부타디엔(예를 들어, 에프엠씨 코포레이션(FMC Corporation)으로부터 상표명 "옥시론(OXIRON) 2001"을 갖는 것), 난연성 에폭사이드 수지(예를 들어, 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 브롬화 비스페놀 유형 에폭시 수지인 상표명 "DER-542"를 갖는 것), 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에테르(예를 들어, 시바-가이기 코포레이션으로부터 상표명 "아랄다이트 RD-2"를 갖는 것), 할로겐화 비스페놀 A계 에폭사이드 수지의 다이글리시딜 에테르(예를 들어, 셀 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "에포넥스(EPONEX) 1510"를 갖는 것), 및 폐놀-포름알데히드 노볼락의 폴리글리시딜 에테르(예를 들어, 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "DEN-431" 및 "DEN-438"을 갖는 것)가 포함된다.

[0024] 용어 "경화제"는 통상적으로 경화제로서 여겨지는 재료뿐만 아니라 에폭시 중합을 촉매하는 재료 및 경화제 및 촉매 둘 모두로서 작용할 수 있는 재료도 포함하는 것으로 광범위하게 사용된다. 에폭사이드 수지에 바람직한 경화제에는, 예를 들어 실온 경화제, 열활성화 경화제, 및 그 조합, 및 광분해 활성화 경화제가 포함된다. 실온 경화제 및 열활성화 경화제에는, 예를 들어 에폭시 단일중합형(homopolymerization type) 경화제 및 부가형(addition type) 경화제의 블렌드가 포함될 수 있다. 경화제는 바람직하게는 약 실온 내지 약 200°C, 더 바람직하게는 약 실온 내지 150°C, 더욱 더 바람직하게는 약 실온 내지 약 115°C의 온도에서 반응한다. 이 경화제들이 복합 용품을 제조하기 위한 프리프레그(prepreg)를 제조하는 데 사용되는 에폭시 수지에 사용된다면, 경화제는 바람직하게는 약 93°C(200°F) 내지 약 230°C(450°F)의 범위의 온도에서 반응한다.

[0025] 이 온도 범위에서 경화되는 복합 용품에 바람직한 경화제는 경화제로서 또는 경화제들 중 하나로서 다이사이안다이아미드를 포함한다. 다이사이안다이아미드와 배합된 사전 경화된 에폭사이드 수지는 실온에서 고도로 안정하며, 따라서 이는 주위 온도에서의 긴 보관 수명 및 승온에서의 적합한 경화성을 제공하는 매우 안정한 재료라는 예상과 함께 배합될 수 있다. 다이사이안다이아미드 경화 에폭시 수지는 다른 방법으로 경화된 에폭시 수지보다 덜 황색인 것으로 공지되어 있으며, 다른 방법으로 경화된 에폭시 수지보다 더 우수하게 산화에 저항하는 것으로 공지되어 있다. 일부 실시 형태에서, 경화제에서 아민 경화제가 배제된다.

[0026] 경화성 접착제의 구매가능한 예에는 다이사이안다이아미드 경화제를 포함하는 쓰리엠 스카치-웰드(3MTM Scotch-WeldTM) 구조적 접착 필름 AF 555, 다이사이안다이아미드 접착제를 포함하는 쓰리엠 스카치-웰드 구조적 접착 필름 AF 191, 및 쓰리엠 스카치-웰드 구조적 접착 필름 AF 163-2 (모두 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가능함)가 포함된다.

[0027] 본 발명의 보호 용품에 사용되는 경화성 접착제 조성물은, 접착제의 성능을 간접하지만 않는다면 통상적인 첨가제, 예를 들어 점성 부여제, 가소제, 유동 조정제, 중화제, 안정제, 산화방지제, 충전제, 착색제 등을 포함할 수 있다. 경화성 접착제 조성물은 부식 방지 첨가제 또는 물질을 또한 함유할 수 있다. 그러한 첨가제는 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 사용될 경우, 상기 첨가제는 경화 접착제의 원하는 특성에 실질적으로 불리하게 영향을 미치는 것이 아닌 양으로 혼입된다. 전형적으로, 이를 첨가제는 에폭사이드 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 이를 시스템 내에 혼입될 수 있다.

[0028] 선택적으로, 본 발명의 보호 용품은 톱코트(topcoat)를 가질 수 있다. 톱코트는 보호 용품의 외관을 변화시키고/시키거나 보호성을 증가시키기 위하여 보호 용품의 플루오로중합체 필름의 상부에 배치될 수 있다. 예를 들어, 플루오로엘라스토머의 톱코트는 보호 용품에 추가의 내열성 및 내강우성을 부여하기 위하여 적용될 수

있다. 그러한 플루오로엘라스토머의 일례로는 적절한 색의 그리고 적절한 첨가제를 포함하는, 룰 코팅에 적합한, 카프 컴퍼니(CAAP Company)로부터 입수 가능한 개질 카프코트(CAAPCOAT) 타입 III 또는 타입 IV 플루오로엘라스토머가 있다. 톱코트의 다른 예로는 경화 우레탄 톱코트가 있다. 경화 우레탄 톱코트는 하이드록시-함유 물질(베이스 물질)과 아이소시아네이트-함유 물질(활성화제), 예를 들어 폴리아이소시아네이트의 반응 생성물로부터 만들어질 수 있다. 또한 하이드록시- 및 아이소시아네이트-함유 물질을 갖는 그러한 경화성 조성물은 착색제를 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로 경화성 조성물은 용매를 함유하며, 또한 다른 첨가제, 예를 들어 UV 안정제, 산화방지제, 부식 저해제, 경화 촉매 등을 추가로 함유할 수 있다.

[0029] 페인트 프라이머 코팅

본 발명의 보호 용품은 표준 필름 형성 및 접착제 코팅 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 전형적으로, 플루오로중합체는 광택성 또는 무광택성 마무리 배킹을 위하여 매끄럽거나 또는 거칠 수 있는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과 같은 담체 상에 압출되어 배킹을 형성한다. 이어서 배킹을 냉각시키고 고화시킨다. 이어서 배킹의 노출된 표면이 선택적으로 처리된다. 이어서 경화성 접착제 층은 배킹의 표면에 적용된다. 플루오르화 중합체 배킹의 전체 표면은 경화성 접착제로 완전히 또는 부분적으로 덮일 수 있다. 경화성 접착제의 두께는 한정되지 않으며, 최적 두께는 접합되는 기재의 유형 및 표면 형상 또는 마무리에 따라 아마도 좌우될 것이다. 우수한 기재 부착성은 매우 얇은 경화성 접착제 두께, 예를 들어 약 0.0025 cm를 이용하여 입증되었다. 그러나, 원하는 수준의 부착성이 선택된 기재 상에서 얻어질 경우 더욱 얇은 경화성 접착제 층이 사용될 수 있다. 매우 다양한 코팅 기술, 예를 들어 나이프 코팅, 룰 코팅 등이 사용될 수 있다. 또한, 경화성 접착제는 예를 들어 용매 캐스트 기술을 이용하여 도포될 수 있다. 대안적으로, 경화성 접착제 층은 배킹에 라미네이팅 될 수 있다. 원활 경우, 이형지가 접착제 층 위에 적용될 수 있다. 원활 경우, 배킹용 담체가 제거될 수 있으며, 배킹의 노출된 표면은 다른 접착제, 예를 들어 감압 접착제에의 향상된 부착을 위하여, 또는 코팅에의 향상된 부착을 위하여 상기에 기술된 바와 같이 처리될 수 있다.

[0031] 본 발명의 실시에서, 본 발명의 보호 용품은 보호된 기재, 예를 들어 복합 용품의 초기 생성에 사용될 수 있거나, 또는 현장에서 기재 상에 사용될 수 있는데, 이 경우 경화성 접착제는 필요한 승온에서 경화될 수 있다. 요구되는 승온은 IR 램프, 히트건(heat gun), 휴대용 히터 등과 같은 공지된 수단에 의해 제공될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 보호 용품은 경화성 접착제가 접합될 임의의 기재 상에서 사용될 수 있다. 그러한 기재의 예에는 페인팅된 표면, 프라이밍된 표면, 금속 표면, 세라믹, 경화 및 미경화 복합 표면, 플루오르화 중합체 표면, 도금 표면, 아연 도금(galvanized) 표면, 기타 아플리케 등이 포함된다. 본 발명의 보호 용품 구조체의 외부 노출 표면에는 패턴 형성(patterned) 구조가 제공될 수 있다. 그러한 패턴 형성 구조는 노출된 표면 위에서 및/또는 상기 표면을 가로질러 유체(예를 들어, 공기, 물) 항력을 감소시키는 데 유용하다. 그러한 패턴 형성 구조 및 그의 제공 수단은 미국 특허 제5,133,516호 및 미국 특허 제5,548,769호에 교시되어 있다.

[0032] 본 발명의 실시 형태는 하기의 열거된 항목을 포함한다:

[0033] 항목 1. b) 미경화 에폭사이드 수지와 다이사이안다이아미드를 포함하는 경화제의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 경화성 접착제 층과 접촉하는 a) 플루오로플라스틱 층을 포함하는 다층 용품.

[0034] 항목 2. b) 미경화 에폭사이드 수지와, 다이사이안다이아미드, 4,4-아미노페닐 다이설파이드, 구아닌 카르보네이트, 티오우레아 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화제의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 경화성 접착제 층과 접촉하는 a) 플루오로플라스틱 층을 포함하는 다층 용품.

[0035] 항목 3. 플루오로플라스틱은 비-퍼플루오르화 플루오로중합체를 포함하는 항목 1 또는 2의 용품.

[0036] 항목 4. 비-퍼플루오르화 플루오로중합체는 적어도 부분적으로 비닐리덴 다이플루오라이드 단량체로부터 유도되는 항목 3의 용품.

[0037] 항목 5. 플루오로플라스틱은 표면 처리된 비플루오르화 플루오로중합체를 포함하는 항목 1 또는 2의 용품.

[0038] 항목 6. 플루오로플라스틱은 표면 처리된 플루오로중합체를 포함하는 항목 1 또는 2의 용품.

[0039] 항목 7. 플루오로플라스틱 층은 2개의 경화성 접착제 층을 보유하는, 전술한 항목들 중 임의의 것의 용품.

[0040] 항목 8. 에폭사이드 수지는 폐놀계 화합물인, 전술한 항목들 중 임의의 것의 용품.

[0041] 항목 9. 에폭사이드 수지는 2 초파의 관능기를 갖는, 전술한 항목들 중 임의의 것의 용품.

[0042] 항목 10. 경화 부위가 질소, 브롬, 염소 또는 요오드 함유 경화 부위, 올레핀 및 그 조합으로부터 선택

되는, 전술한 항목들 중 임의의 것의 용품.

[0043] 항목 11. 플루오로플라스틱 종합체가 하나 또는 하나 초과의 경화 부위를 포함하는, 전술한 항목들 중 임의의 것의 용품.

[0044] 항목 12. 질소 함유 경화 부위가 니트릴 함유 경화 부위인, 전술한 항목들 중 임의의 것의 용품.

[0045] 항목 13. 에폭사이드 수지는 크레오졸 노볼락, 에피클로로하이드린/테트라페닐올 에탄, 비스페놀 A/에피클로로하이드린, 노볼락/비스페놀 A, 에피클로로하이드린/페놀-포름알데하이드, 9,9 비스-2,3 에폭시프로필페닐 플루오린, 에폭시프로필페닐 플루오렌, 비스페놀 AF/ 에피클로로하이드린, 노볼락/비스페놀 AF 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전술한 항목들 중 임의의 것의 용품.

[0046] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

[0048] 달리 언급되지 않으면, 모든 시약은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 입수하였거나 입수 가능하고, 또는 공지 방법에 의해 합성될 수 있다.

방법

복합 부품의 일반적인 툴링(tooling) 및 배깅(bagging)

[0051] 경화성 에폭시 접착 수지를 사용한 복합 시편을 하기의 방식으로 경화를 위해 준비하였다. 2B 피니시를 갖는 12 게이지 스테인레스강 합금 304를 61.0 cm (2 ft) cm × 61.0 m (2 ft)로 트리밍(trimming)함으로써 평坦 공구를 제작하였다. 25.4 마이크로미터(1 mil) PTFE 비천공 분리 필름(non-perforated parting film)(노던 파이버 글라스 세일즈, 인크.(Northern Fiber Glass Sales, Inc.)로부터 HTF-621로서 입수 가능함)을 공구에 적용하고, 내열성 테이프를 필름의 에지 및 코너에 적용하여 공구 상에 부착시켰다. 재료의 각각의 층을 실시예 본문에 기술된 순서 및 배열로 공구에 적용하였다. 각각의 층을 먼저 공구에 적용하였는데, 이때 손으로 라이너 없이 하나의 층을 다른 층 위에 적용하였으며, 최상층 위에서 3.8 cm(1.5 인치) 직경의 목재 률러에 손 압력을 인가하면서 률러를 지나가게 함으로써 각각의 층을 이전 층(들)과 압밀시켰다. 매 4번째 플라이(ply) 후에, 부품 및 공구를 하기의 기술된 천공 분리 필름의 층으로 그리고 나서 하기의 기술된 통기 플라이(breather ply)의 층으로 덮었으며, 쓰리엠에 의해 제조된 스카치라이트(Scotchlite) 배糗 어플리케이터(Vacuum Applicator) 모델 VAL-1 내에서의 3분 동안의 완전 진공 하에서 부품을 공구에 압착시켰으며, 이 시간 후에 통기 플라이 및 천공 분리 필름을 제거하고 추가의 플라이를 부품에 부가하였다. 파일럿 실버 마커(Pilot Silver Marker)를 사용하여 부품의 노출된 면 상의 부품의 하나의 에지를 따라 고유의 식별자를 적용함으로써 각각의 쿠폰을 영구 마킹하였다. 리치몬드 에어크래프트 프로덕츠(Richmond Aircraft Products)로부터 A5000으로서 입수 가능한 천공 분리 필름을 쿠폰의 노출면을 완전히 덮도록 주름 없이 적용하였다. 1개의 열전쌍을 쿠폰의 5.1 cm (2 인치) 이내에서 공구에 부착하였다. 비천공 분리 필름의 층을 하기의 기술된 오토클레이브(auto clave)의 베드(bed)에 적용하여 공구가 배치된 영역을 덮었다. 공구 및 부품을 하기의 기술된 오토클레이브의 베드 상에 배치하고, 진공 백 밀봉 테이프의 연속 비드(bead)를 테이프로부터 공구까지의 거리가 적어도 7.6 cm(3 인치)가 되도록 오토클레이브의 베드에 직접 적용하였다. 오토클레이브의 베드 상의 노출된 비천공 분리 필름을 진공 백 밀봉 테이프에 접촉하지 않게 접거나 트리밍하였다. 부직 폴리에스테르 339 g/m² (10 oz/yd²) 웨스트(Weast) 통기 플라이(리치몬드 에어크래프트 프로덕츠로부터 RC-3000-10으로서 입수 가능함)를, 부품 및 공구 위에 그리고 오토클레이브의 베드 상에, 모든 측에 대하여 진공 백 밀봉 테이프의 5.1 cm(2 인치) 이내까지 연장되도록 덮어씌웠다. 76.2 마이크로미터(3 밀) 고온 나일론 배깅 필름(리치몬드 에어크래프트 프로덕츠로부터 HS8171로서 입수 가능함)을, 부품 및 공구를 덮고 모든 측에 대하여 진공 백 밀봉 테이프까지 또는 진공 백 밀봉 테이프를 지나 연장되도록, 오토클레이브의 베드 위에 느슨하게 배치하였다. 1개 이상의 진공 포트 조립체를 통기 플라이 위의 진공 백 내에 설치하였으며, 진공 백 밀봉 테이프에 필름을 가압함으로써 모든 에지를 따라 오토클레이브의 베드에 진공 백을 밀봉하였다.

복합 부품의 고압 경화

[0053] 경화성 에폭시 접착 수지를 사용한 복합 시편을 하기의 방식으로 경화시켰다. 경화성 에폭시 접착 수지를 포함하는 각각의 복합 시편을 "복합 부품의 일반적인 툴링(tooling) 및 배깅(bagging)"에 따라 경화용으로 준비하였다. 진공 포트 조립체(들)를 하기의 기술된 오토클레이브 내의 진공 시스템에 부착시키고, 부품, 공구, 분리

필름 및 통기 플라이를 완전 진공 하에 5분 동안 압밀시켰다. 열전쌍을 오토클레이브 내의 제어 시스템에 부착시켰다. 이어서, 하기에 기재된 압력 및 온도 프로파일을 사용하여 2개의 오토클레이브들 중 하나, 즉 서멀 이큅먼트 코포레이션(Thermal Equipment Corporation)에 의해 제조된 하나의 오토클레이브 또는 에이에스씨 프로세스 시스템즈(ASC Process Systems)에 의해 제조된 다른 하나의 오토클레이브에서, 제어된 온도 및 압력 조건 하에서 부품을 경화시켰다. 래깅(lagging) 열전쌍의 온도가 177°C에 도달할 때까지, 오토클레이브 내의 압력을 413.7 kPa (60 psi)로 증가시키고 온도를 2.8°C/분 (5°F/분)으로 증가시켰다. 120분 동안 온도를 177°C 내지 182°C로 유지하였으며 압력을 413.7 kPa (60 psi) 내지 482.6 kPa (70 psi)로 유지하였다. 래깅 열전쌍의 온도가 44°C에 도달할 때까지 온도를 2.8°C/min (5°F/min)의 제어된 속도로 감소시켰다. 래깅 열전쌍의 온도가 66°C에 도달할 때까지 압력을 413.7 kPa (60 psi) 내지 482.6 kPa (70 psi)로 유지하였으며, 이어서 오토클레이브 내의 압력 및 진공 백 하의 진공을 대기로 통기시켰다. 경화된 복합 시편을 오토클레이브, 배깅 및 공구로부터 꺼냈다.

[0054] FEP 프라이밍

청결한 유리 플레이트를 메탄올 중 8:2의 비의 3-아미노프로필 트라이에톡시실란 및 N,N-다이메틸 아닐린의 5 중량% 용액으로 프라이밍하였다. 플루오르화 에틸렌 프로필렌(FEP) 필름을 프라이밍된 유리 상에 라미네이션시켰다. 필름을 프라이머와 양호하게 접촉하도록 하였으며, 계면에는 기포가 없었다. 후속적으로, 라미네이팅된 FEP를 특정 기간 동안 254 nm 살균 램프 하에 UV 조사에 처하였다. 이어서, 처리된 쪽을 물로 헹구어 임의의 프라이머 잔류물을 제거하였다. 처리된 FEP 쪽은 친수성을 나타냈다.

[0056] 일반적인 라미네이팅

하기에 기재된 조합, 순서 및 양으로 구조물 내의 층들을 접촉시켰다. 제거 가능한 캐리어를 라미네이팅 공정 동안 정합 표면들로부터 분리시켰다. 이를 층을 주변 조건(22°C; 50% 상대 습도)에서 10.2 cm(4 인치) 고무 롤러를 사용하는 제페트 엔지니어링 인크.(Geppert Engineering Inc.) 라미네이터의 낍(nip) 내로 76.2 cm/min (2.5 ft/min)의 속도로 공급함으로써 이를 층을 라미네이팅하였다.

[0058] 중간 조립체 실시예:

비-퍼플루오르화 플루오로중합체 필름(515)

플루오로중합체 필름을 제공하거나 또는 캐스팅하고 이를 사용하여 실시예를 제조하였다. 이를 필름에는 하기가 포함되었다:

● 25.4 cm(1 mil) 두께의 다이네온(Dyneon™) 플루오로플라스틱 PVDF 11010/0000 폴리비닐리덴 플루오라이드

● 76.2 cm(3 mil) 두께의, 다이네온으로부터의 다이네온 플루오로열가소성 THV500

AF555 접착 필름 및 플루오로중합체 층의 라미네이팅된 조립체(25)

구조적 접착 필름(401) 및 비-퍼플루오르화 플루오로중합체 필름(515)을 제공하고, 이를 사용하여 접합성 플루오로중합체 필름(25)을 제조하였다. 더 구체적으로는, 상기 "일반적인 라미네이팅"에 기재된 바와 같이, 쓰리엠 스카치-웰드 구조적 접착 필름 AF 555M으로 쓰리엠으로부터 입수가능한, 245.7 g/m²(0.05 lb/sqft)로 부직 폴리에스테르 베일(veil)을 포함하는 203.2 마이크로미터(8 mil) 두께의 에폭시 필름(401)의 일측에 각각의 비-퍼플루오르화 플루오로중합체 필름(515)을 접합하여 라미네이팅하였다. 모든 남아있는 라이너 및 담체를 제거하여 접합성 플루오로중합체 필름(25)을 제공하였다.

AF555 접착 필름 및 처리된 FEP 플루오로중합체 층의 라미네이팅된 조립체(25.1)

구조적 접착 필름(401) 및 전처리된 비-퍼플루오르화 플루오로중합체 필름(213)을 제공하고, 이를 사용하여 접합성 FEP 플루오로중합체 필름(25.1)을 제조하였다. 더 구체적으로는, 상기 "FEP 프라이밍"에 기재된 바와 같이 50.8 마이크로미터(2 mil) 두께의 듀폰(Dupont™) FEP의 일측을 프라이밍하였다. 이어서 하나의 샘플을 UV 방사선에 10분 동안 노출시키고, 다른 샘플을 UV 방사선에 20분 동안 노출시켜 전처리 비-퍼플루오르화 플루오로중합체 필름(213)을 생성하였다. 쓰리엠 스카치-웰드 구조적 접착 필름 AF 555M으로 쓰리엠으로부터 입수가능한, 245.7 g/m²(0.05 lb/sqft)로 부직 폴리에스테르 베일을 포함하는 203.2 마이크로미터(8 mil) 두께의 에폭시 필름을, 상기 "일반적인 라미네이팅"에 기재된 바와 같이 플루오로중합체 필름의 처리된 표면에 접합하여 라미네이팅하였다. 모든 남아있는 라이너 및 담체를 제거하여 접합성 플루오로중합체 필름(25.1)을 제공하였다.

AF555 접착 필름 및 FEP 플루오로중합체 층의 라미네이팅된 조립체(25.2)

- [0068] 구조적 접착 필름(401) 및 비-페플루오르화 FEP 플루오로중합체 필름(213)을 제공하고, 이를 사용하여 FEP 플루오로중합체 필름(25.2)을 제조하였다. 더 구체적으로는, 상기 "일반적인 라미네이팅"에 기재된 바와 같이, 쓰리엠 스카치-웰드 구조적 접착 필름 AF 555M으로 쓰리엠으로부터 입수 가능한, 245.7 g/m²(0.05 lb/sqft)로 부직 폴리에스테르 베일을 포함하는 203.2 마이크로미터(8 mil) 두께의 에폭시 필름(401)의 하나의 표면에 50.8 마이크로미터(2 mil) 두께의 듀폰 FEP (213)의 일측을 라미네이팅하였다. 모든 남아있는 라이너 및 담체를 제거하여 플루오로중합체 필름(25.2)을 제공하였다.
- [0069] AF191 접착 필름 및 플루오로중합체 층의 라미네이팅된 조립체(26)
- [0070] 구조적 접착 필름(404) 및 비-페플루오르화 플루오로중합체 필름(515)을 제공하고, 이를 사용하여 접합성 플루오로중합체 필름(26)을 제조하였다. 더 구체적으로는, 상기 "일반적인 라미네이팅"에 기재된 바와 같이, 쓰리엠 스카치-웰드 구조적 접착 필름 AF191M으로 쓰리엠으로부터 입수 가능한, 부직 폴리에스테르 베일을 포함하는 경화성 에폭시 필름(404)의 일측에 각각의 비-페플루오르화 플루오로중합체 필름(515)을 접합하여 라미네이팅하였다. 모든 남아있는 라이너 및 담체를 제거하여 접합성 플루오로중합체 필름(26)을 제공하였다.
- [0071] AF191 접착 필름 및 처리된 플루오로중합체 층의 라미네이팅된 조립체(26.1)
- [0072] 구조적 접착 필름(404) 및 전처리된 비-페플루오르화 플루오로중합체 필름(213)을 제공하고, 이를 사용하여 접합성 플루오로중합체 필름(26.1)을 제조하였다. 더 구체적으로는, 상기 "FEP 프라이밍"에 기재된 바와 같이 50.8 마이크로미터(2 mil) 두께의 듀폰 FEP의 일측을 프라이밍하였다. 이어서 하나의 샘플을 UV 방사선에 10분 동안 노출시키고, 다른 샘플을 UV 방사선에 20분 동안 노출시켜 전처리 비-페플루오르화 플루오로중합체 필름(213)을 생성하였다. 쓰리엠 스카치-웰드 구조적 접착 필름 AF191M으로 쓰리엠으로부터 입수 가능한, 부직 폴리에스테르 베일을 포함하는 경화성 에폭시 필름(404)을, 상기 "일반적인 라미네이팅"에 기재된 바와 같이 플루오로중합체 필름의 처리된 표면에 접합하여 라미네이팅하였다. 모든 남아있는 라이너 및 담체를 제거하여 접합성 플루오로중합체 필름(26.1)을 제공하였다.
- [0073] AF191 접착 필름 및 FEP 플루오로중합체 층의 라미네이팅된 조립체(26.2)
- [0074] 구조적 접착 필름(404) 및 비-페플루오르화 FEP 플루오로중합체 필름(213)을 제공하고, 이를 사용하여 FEP 플루오로중합체 필름(26.2)을 제조하였다. 더 구체적으로는, 상기 "일반적인 라미네이팅"에 기재된 바와 같이, 쓰리엠 스카치-웰드 구조적 접착 필름 AF191M으로 쓰리엠으로부터 입수 가능한, 부직 폴리에스테르 베일을 포함하는 경화성 에폭시 필름(404)의 하나의 표면에 50.8 마이크로미터(2 mil) 두께의 듀폰 FEP (213)의 일측을 라미네이팅하였다. 모든 남아있는 라이너 및 담체를 제거하여 접합성 플루오로중합체 필름(26.2)을 제공하였다.
- [0075] 경화된 실시예:
- [0076] 다이아민 경화 에폭시를 이용하여 접합시킨 플루오로중합체 층을 포함하는 경화 라미네이트(실시예 65)
- [0077] 에폭시 수지 함침 탄소 섬유 천 및 접합성 플루오로중합체 필름을 제공하고, 이를 사용하여 복합 시편을 제조하였다. 더욱 구체적으로, 상기의 "복합 부품의 일반적인 틀링 및 배깅"에 기재된 바와 같이 하기의 재료들을 조립하고 준비하였다. 접합성 플루오로중합체 필름(25)을 공구에 적용하였으며, 플루오로중합체 층이 공구에 가장 가깝게 되고 접착제 층이 노출된 상태로 적용하였다. 이어서, 사이텍(Cytec)으로부터 사이콤(Cycom) 970/PWC FT300 3K UT로서 입수 가능한, 8겹의 에폭시 수지 함침 직조 평직 흑연 천 3K-70-PW(100)를 적용하였다. 각각의 플루오로중합체 필름을 사용하여 별도의 시편을 생성하였다. 상기의 "복합 부품의 고압 경화"에 기재된 바와 같이 이 조립체 내의 경화성 수지를 경화시켰다.
- [0078] 다이아민 경화 에폭시를 이용하여 접합시킨 처리된 FEP 층을 포함하는 경화 라미네이트(실시예 65.1)
- [0079] 에폭시 수지 함침 탄소 섬유 천 및 접합성 FEP 플루오로중합체 필름을 제공하고, 이를 사용하여 복합 시편을 제조하였다. 더욱 구체적으로, 상기의 "복합 부품의 일반적인 틀링 및 배깅"에 기재된 바와 같이 하기의 재료들을 조립하고 준비하였다. 접합성 플루오로중합체 필름(25.1)을 공구에 적용하였으며, 플루오로중합체 층이 공구에 가장 가깝게 되고 접착제 층이 노출된 상태로 적용하였다. 이어서, 사이텍으로부터 사이콤 970/PWC FT300 3K UT로서 입수 가능한, 8겹의 에폭시 수지 함침 직조 평직 흑연 천 3K-70-PW(100)를 적용하였다. 상기의 "복합 부품의 고압 경화"에 기재된 바와 같이 이 조립체 내의 경화성 수지를 경화시켰다.
- [0080] 다이아민 경화 에폭시를 이용하여 접합시킨 FEP 층을 포함하는 경화 라미네이트(실시예 65.2)
- [0081] 에폭시 수지 함침 탄소 섬유 천 및 FEP 플루오로중합체 필름을 제공하고, 이를 사용하여 복합 시편을 제조하였

다. 더욱 구체적으로, 상기의 "복합 부품의 일반적인 툴링 및 배깅"에 기재된 바와 같이 하기의 재료들을 조립하고 준비하였다. FEP 플루오로중합체 필름(25.2)을 공구에 적용하였으며, 플루오로중합체 층이 공구에 가장 가깝게 되고 접착제 층이 노출된 상태로 적용하였다. 이어서, 사이텍으로부터 사이콤 970/PWC FT300 3K UT로 입수 가능한, 8겹의 에폭시 수지 함침 직조 평직 흑연 천 3K-70-PW(100)를 적용하였다. 상기의 "복합 부품의 고압 경화"에 기재된 바와 같이 이 조립체 내의 경화성 수지를 경화시켰다.

[0082] 다이사이안다이아미드 경화 에폭시를 이용하여 접합시킨 플루오로중합체 층을 포함하는 경화 라미네이트(실시예 66)

[0083] 예폭시 수지 함침 탄소 섬유 천 및 접합성 플루오로중합체 필름을 제공하고, 이를 사용하여 복합 시편을 제조하였다. 더욱 구체적으로, 상기의 "복합 부품의 일반적인 툴링 및 배깅"에 기재된 바와 같이 하기의 재료들을 조립하고 준비하였다. 접합성 플루오로중합체 필름(26)을 공구에 적용하였으며, 플루오로중합체 층이 공구에 가장 가깝게 되고 접착제 층이 노출된 상태로 적용하였다. 이어서, 사이텍으로부터 사이콤 970/PWC FT300 3K UT로서 입수 가능한, 8겹의 에폭시 수지 함침 직조 평직 흑연 천 3K-70-PW(100)를 적용하였다. 각각의 플루오로중합체 필름을 사용하여 별도의 시편을 생성하였다. 상기의 "복합 부품의 고압 경화"에 기재된 바와 같이 이 조립체 내의 경화성 수지를 경화시켰다.

[0084] 다이사이안다이아미드 경화 에폭시를 이용하여 접합시킨 처리된 플루오로중합체 층을 포함하는 경화 라미네이트(실시예 66.1)

[0085] 예폭시 수지 함침 탄소 섬유 천 및 접합성 FEP 플루오로중합체 필름을 제공하고, 이를 사용하여 복합 시편을 제조하였다. 더욱 구체적으로, 상기의 "복합 부품의 일반적인 툴링 및 배깅"에 기재된 바와 같이 하기의 재료들을 조립하고 준비하였다. 접합성 플루오로중합체 필름(26.1)을 공구에 적용하였으며, 플루오로중합체 층이 공구에 가장 가깝게 되고 접착제 층이 노출된 상태로 적용하였다. 이어서, 사이텍으로부터 사이콤 970/PWC FT300 3K UT로서 입수 가능한, 8겹의 에폭시 수지 함침 직조 평직 흑연 천 3K-70-PW(100)를 적용하였다. 상기의 "복합 부품의 고압 경화"에 기재된 바와 같이 이 조립체 내의 경화성 수지를 경화시켰다.

[0086] 다이사이안다이아미드 경화 에폭시를 이용하여 접합시킨 FEP 층을 포함하는 경화 라미네이트(실시예 66.2)

[0087] 예폭시 수지 함침 탄소 섬유 천 및 FEP 플루오로중합체 필름을 제공하고, 이를 사용하여 복합 시편을 제조하였다. 더욱 구체적으로, 상기의 "복합 부품의 일반적인 툴링 및 배깅"에 기술된 바와 같이 하기의 재료들을 조립하고 준비하였다. FEP 플루오로중합체 필름(26.2)을 공구에 적용하였으며, 플루오로중합체 층이 공구에 가장 가깝게 되고 접착제 층이 노출된 상태로 적용하였다. 이어서, 사이텍으로부터 사이콤 970/PWC FT300 3K UT로서 입수 가능한, 8겹의 에폭시 수지 함침 직조 평직 흑연 천 3K-70-PW(100)를 적용하였다. 상기의 "복합 부품의 고압 경화"에 기술된 바와 같이 이 조립체 내의 경화성 수지를 경화시켰다.

평가

[0089] 경화 후, 실시예 65, 65.1, 65.2, 66, 66.1, 및 66.2로부터의 쿠폰을 다이아몬드 톱으로 트리밍하였다. 테이프 박리 시험을 이용하여 각각의 시편을 플루오로중합체 층의 기재에 대한 부착성에 관하여 시험하였다. 더 구체적으로는, 면도날을 이용하여 크로스해칭(cross-hatch)을 각각의 샘플로 절결 형성하였다. 샘플을 쓰리엠 알루미늄 포일 테이프 427 (이는 매우 강한 접착제를 가지며, 필름에 잘 접합됨)을 이용하여 (초기) 부착성에 대하여 시험하였다. 고무 롤러의 10회 패스(pass)를 이용하여 압력을 가함으로써 테이프가 롤에 의해 아래로 부착되게 하였으며, 이 테이프를 빼르게 박리 제거하였다. 부착성 시험 결과를 ASTM D3359에 따라 분류한다. 샘플은 50°C의 물에 2시간 동안 침액시킴으로써 컨디셔닝하였다. 컨디셔닝된 샘플을 동일한 방법을 이용하여 부착성에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 1에 요약되어 있다.

[0090] 플루오로중합체 필름을 승온에서 다이사이안다이아미드를 포함하는 경화제와 미경화 에폭사이드 수지의 혼합물을 포함하는 접착제로 경화시킴으로써 탁월한 부착성을 수득하였다. 표면 처리를 추가함으로써, FEP 실시예에서의 부착성은, 실시예 65.2 및 66.2에서의 사실상 쓸모 없는 부착성으로부터 실시예 65.1 및 66.1에서의 탁월한 부착성으로 향상되었다.

[0091]

[표 1]

실시 예	초기 접착력	50°C의 물에 2 시간 동안 침액시킨 후 접착력	주석
65	5B	5B	
65.1	5B	5B	처리된 FEP를 사용한 것을 제외하고는 65.2와 동일함
65.2	0B	<1>	
66	5B	5B	
66.1	5B	5B	처리된 FEP를 사용한 것을 제외하고는 66.2와 동일함
66.2	0B	<1>	

<1> FEP는 컨디셔닝 동안 기재로부터 분리됨.

[0092]

본 발명의 범주 및 원리로부터 벗어남 없이 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백해질 것이며, 본 발명은 전술된 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음이 이해되어야 한다.