(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08J 5/12
C09J 7/00

(45) 공고일자 2003년11월28일
(11) 등록번호 10-0379668
(24) 등록일자 2003년03월28일

(21) 출원번호	10-1996-0702433	(65) 공개번호	특1996-0705872
(22) 출원일자	1996년05월09일	(43) 공개일자	1996년11월08일
번역문제출일자	1996년05월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1994/11593	(87) 국제공개번호	WO 1995/13315
(86) 국제출원일자	1994년10월14일	(87) 국제공개일자	1995년05월18일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 중국 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 08/150692 1993년11월10일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 마이클 에이. 존슨
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오.박스 33427
페기 에스. 윌렛
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오.박스 33427
마이클 엘. 터메이
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오.박스 33427
클레이튼 에이. 조지
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴. 피. 오.박스 33427
아키라 이토
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오.박스 33427

(74) 대리인 나영환, 이상섭, 구기완, 김두규

심사관 : 고태욱

(54) 용융-유동성물질및표면밀봉방법

명세서

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 용융-유동성 시이트 물질을 사용하여 표면에 보호적 특성 및 미학적 특성을 제공하는 방법에 관한 것이다.

<3> 발명의 배경

<4> 표면에 보호성 및/또는 심미성을 제공하는 것이 바람직하고 필요한 일부 산업 분야에 수많은 출원이 존재한다. 이러한 출원은 자동차 차체에 페인트될 수 있는 밀봉제(sealer)의 사용을 포함한다. 역사적으로, 다양한 물질이 구조물내 공극을 채우고 먼지, 습기 및 다른 물질을 배제하는 밀봉제로서 사용되어 왔다.

<5> 밀봉제는 적용 조건에 따라 액체 또는 고체로서 제공되어 왔다. 자동차 산업에서, 미국 특허 제4,900,771호(제레스 외 다수)에 기재된 바와 같이 페이스트 상의 플라스티솔은 금속 접합부를 밀봉하기 위해 수십년동안 사용되어 왔다. 이들 물질은, 가열되었을 때 가소제내에서 PVC(폴리비닐 클로라이드) 입자를 팽창시킨 후 고체 재료에 융합시킴으로써 기능한다. 통상적으로, 페인트는 가소제 수치가 높아 PVC계 밀봉제에 잘 결합하지 않는다. 게다가, PVC 밀봉제는 재활용될 수 없고, 이를 태우면 HCl이 발생한다. 이러한 이유로 이들은 유럽에서 사용되지 않는다.

<6> 고온 용융 밀봉제 및 접착제는 일반적으로, 가열시에 급속히 용융된 후 냉각시에 단단한 결합을 형성하는 고체 열가소성 물질이다. 통상적인 분류의 고온 용융 접착제 조성물은, 페인트칠 하기 어렵다고 당업계에 공지되어 있고 비다공성 금속 표면(예, 강철 및 알루미늄)에 대한 접착력이 불량한 폴리올레핀을 사용한다.

<7> 사용시에 액체 밀봉제의 비드(bead)는 누수 방지(caulking)를 적용하는 방법으로 접합부에 사용되고, 작업하는 사람은 물질을 비교적 균일한 필름으로 브러쉬하거나 고르게 해야 한다. 액체 밀봉제의 사용은 기술을 필요로 하며, 때때로 밀봉 접합부가 잘 밀봉되지 않기도 한다. 액체 밀봉제는 그 균일하지 않은 외관 때문에 보이는 부분에는 사용될 수 없다.

<8> 최근에 사용자에게 더 친숙한 밀봉 시스템(예, 로프 또는 테이프)이 사용되는 경향이 있는데, 이는 이들 물질의 특성을 조정하여 신속히 설치할 수 있고 적용 후에 이들 물질을 처리할 필요가 없기 때문이다. PVC계 밀봉제의 테이프 및 로프는 적당한 용도를 찾기 시작했다. 다른 물질도 스트립 또는 테이프로서 사용되어 왔다.

<9> 미국 특허 제3,659,896 호(스미스 외 다수)는 자동차 차체에 바람막이 유리(windshield)를 접착하고 밀봉하기 위한, 액체 다황화 중합체를 주성분으로 하는 반-경화된 경화성 중합체 밀봉 스트립 조성물에 대해 개시하고 있다. 밀봉 스트립은 유리 및 금속 양쪽에 접착되어 이러한 바람막이 유리가 실온에서 즉시 밀봉되게 한다. 주위 상태의 습기에 노출되는 경우에 밀봉제가 추가로 경화된다.

<10> 미국 특허 제4,490,424호(제라스)는 플라스틱 수지의 덮개안에 들어있는 고온 용융 접착제의 코어를 가지는 고온 용융 접착성 및 밀봉 테이프에 대해 개시하고 있다. 이 플라스틱 수지는, 액체 및 고형 상태에서 고온 용융 접착성 코어와 상용적이다.

<11> 산업 분야에서, 보이는 부분과 보이지 않는 부분에 다 사용될 수 있으며 스트립 또는 테이프로서 취급될 수 있는, 사용자에게 친숙하고 페인트칠가능한 용융성 밀봉제에 대한 필요성이 존재한다.

<12> 열경화성 감압성(pressure-sensitive) 접착제가 공지되어 있고, 자동차 부품 및 설비를 포함하는 다수의 산업 분야에 사용된다. 이러한 접착제가 미국 특허 제5,086,088호 (키타노 외 다수)에 개시되어 있다. 이들 접착제는 감압성이고, 즉 결합 온도에서 점착성이며, 통상적으로 접착제 층이 박리 라이너상에 제공되는 감압성 접착성 이동 테이프(transfer tape) 형태로 사용된다. 이동 테이프는 접착제 층의 보강에 사용되는 부직 웨브를 추가로 함유할 수 있다. 사용시에, 이동 테이프는 주위 온도에서 하나의 표면을 다른 표면에 결합시킨다. 그 후에 접착제를 열경화 상태로 경화시키기에 충분한 온도로 그 표면을 가열한다.

<13> 일부 경우에, 사용 온도에서 접착제 상태로 활성화될 수 있는 비점착성 표면을 가지는 열경화성 감압성 접착 테이프를 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

<14> 이러한 하나의 적용예가 일부 자동차 부품 라인에 있는데, 여기서 문을 페인트칠하기 전에 차체에 경첩(hinge)을 볼트로 죄어 일시적으로 차체에 결합시킨다. 차체내의 홈 구멍에 문의 경첩을 맞춘 후 하나 이상의 와셔(washer) 및 그에 맞는 볼트로 경첩을 차체에 고정시켜 문을 차체상에 위치시킨다. 차체를 페인트칠한 후에, 문을 경첩으로부터 제거하여 내부를 설치할 수 있게 한다. 문이 다시 부착될 때 다시 맞추는 시간이 필요없이 정확하게 맞춰지도록 경첩상의 제자리에 와셔를 고정시키는 것이 바람직하다.

<15> 일본 특허 공보(공개) 제64-67417호에는, 점착성 열경화성 접착 필름과 함께 문 경첩에 고정된 와셔가 개시되어 있다. 와셔는 경첩을 문에 연결시키는데 사용되는 볼트의 정렬 멤버로 작용한다. 필름은 양쪽면이 점착성이고, 부품 공장에서 발견될 수 있는 먼지, 기름 등으로 오염되기 쉽다. 충분한 결합을 위해서 오염된 표면을 세척해야 한다. 또한, 필름은 매우 얇아서 취급이 어려울 수 있고, 필름이 와셔 및 볼트로 조여진 표면에 결합될 수 있도록 라이너를 제거하는 것은 부품 라인의 자동화 공정을 방해하는 노동 집약적인 작업이 될 수 있다.

<16> 지지체로서의 부직물을 열경화성 접착제로 포화시킴으로써 접착제의 강성을 증가시켜서 그 취급을 더 용이하게 만드는 것은 공지되어 있다. 그러나, 이것은 비용을 증가시키고 상기 접착 필름의 다른 결함을 극복할 수 없다.

<17> 일본 특허 공보(공개) 제53-42280호에는 열 용융성 물질로 코팅된 열경화성 물질 시이트를 가지는 복합 시이트가 개시되어 있다. 열 용융성 물질은, 작업자가 열경화성 접착제와 직접 피부 접촉하는 것을 피할 수 있도록 열경화성 수지 시이트를 코팅하기 위한 것이다. 열경화성 물질 및 열 용융성 물질은 상호 비반응적이고 상용적이며, 50℃의 용융 온도에서 최대의 차이를 나타내는 것을 특징으로 한다. 열 용융성 물질은 용융하며, 경화되기 전에 열경화성 물질과 혼합된다.

<18> 일본 공개 특허 공보 JP H 4-189885 호에 아크릴레이트 공중합체 및 에폭시 수지로부터 제조되는 열경화성 감압성 접착제가 개시되어 있다. 접착제 조성물은 부직 물질의 한면 또는 양면상에 코팅될 수 있고, 접착 시이트의 강도를 증가시키는 수지침투가공재(pre-prag)로 작용한다.

<19> 실온(약 21℃)에서 하나 이상의 주된 표면상에 실질적으로 점착성이 없는 열경화성 감압성 접착 테이프를 가지는 것이 바람직하지만, 테이프의 양쪽 주된 표면은 다른 기재에 결합하는데 적합할 수 있다.

<20> **발명의 개요**

<21> 본 발명은 열경화성 감압성 접착제층 및 실온에서 실질적으로 점착성이 없는 고온 용융 접착제층을 포함하는 접착 복합체(adhesive composite)를 제공한다. 고온 용융 접착제는 약 50℃ 내지 열경화성 접착제를 경화시키는데 사용되는 온도의 열 활성화 온도를 가지는 것이 바람직하다.

<22> 본 발명은 또한 주위 온도에서 와셔를 결합시키고 가열 사이클 이후에 표면에 와셔를 추가로 결합시키는 접착 복합체를 제공하고, 복합체와 결합된 와셔를 제공한다.

<23> 본 발명은 또한 복합체를 와셔에 결합시키는 방법을 제공한다.

<24> 본 발명은 또한 고온 용융 밀봉 테이프 및 테이프를 사용하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

<25> 본 발명은 첨부한 도면을 참고로 더 상세히 설명될 것이다.

<26> 제1a도는 자동차 지붕의 배수구(1)내에 위치하는 본 발명의 시이트 물질(2)의 가열전 상태를 나타내는 횡단면도이다.

<27> 제1b도는 제1a도에 나타낸 시이트 물질의 가열후 상태를 나타내는 횡단면도이다.

<28> 제2도는 본 발명의 2층 시이트 물질의 횡단면도이다. 한 층은 (3)으로 표시했고 다른 층은 (4)로 표시했다.

<29> 제3a도는 본 발명의 다른 2층 시이트 물질의 횡단면도이다. 한 층은 (5)로 표시했고 다른 층은 (6)으로 표시했다.

<30> 제3b도는 자동차 지붕의 배수구(1) 내에 위치하는 제3a도의 시이트 물질의 가열전 상태를 나타내는 횡단면도이다.

<31> 제3c도는 자동차 지붕의 배수구(1) 내에 위치하는 제3a도의 시이트 물질의 가열후 상태를 나타내는 횡단면도이다.

<32> 제4a도는 본 발명의 시이트 물질(7)이 부착된 와셔(8)의 평면도이다.

<33> 제4b도는 제4a도의 라인 4b에 따른 횡단면도이다. 시이트 물질(7)은 2개의 층 (9) 및 (10)을 가진다.

<34> 제4c도는, 문 경첩(12)을 문 틀(13)에 연결시키기 위해 삽입되는 볼트(11)를 가지는 제4a도의 구체예를 나타내는 단면도이다.

<35> 제5a 및 5b도는 실시예 22 및 23을 참고로 한 것이다.

발명의 상세한 설명

<36> 본 발명은, 기재에 보호적 특성 및/또는 심미적 특성을 부여하기 위해 용융-유동성(melt-flowable) 시이트 물질을 사용하는 것을 포함한다. 일반적으로, 본 발명의 방법은 용융-유동성 시이트 물질을 기재상에 놓고, 시이트 물질을 가열하여 충분히 연화시켜 이것을 기재에 결합시킨다. 용융-유동성 시이트가 실온에서 기재상에 놓여졌을 때, 이 시이트는 실질적으로 점착성이 없다. 시이트가 가열됨에 따라 먼저 시이트가 연화되고 기재 표면에 일치되어, 함입된 기포(trapped air)가 유동성 물질에 의해 배출된다. 추가의 가열 사이클에서 시이트 물질의 온도가 더 높아짐에 따라 시이트는 점착성이 되고, 표면상에서 충분히 습윤되어 표면에 결합하게 된다. 일부 적용에서, 시이트 물질은 결함, 표면 결점을 감추고/거나 간극을 채우기 위해 또한 용융 및 유동된다.

<37> 시이트가 표면에 결합된 후에, 시이트 물질은 용융-유동성, 즉 열가소성을 유지할 수 있고, 여기서 재-가열은 물질을 다시 유동하게 한다. 시이트 물질은 가열시 경화 또는 교차결합할 수 있고, 열경화되어 재가열시 더 이상 유동하지 않을 수 있다. 또는, 시이트 물질의 일부분은 경화되거나 교차결합, 즉 열경화성이 되고, 시이트 물질의 다른 부분은 열가소성을 유지할 수 있다.

<38> 본 발명의 방법은 산업 분야에서 많이 적용된다. 이 방법의 하나의 사용예는 자동차 산업 분야인데, 자동차내 금속 접합부를 밀봉하는 방법에 사용될 수 있다. 이 방법에 의해, 우선 상기 방법에 의한 것과 같은 시이트 물질을 제조한다. 그 후에 시이트 물질을 밀봉하려는 접합부 상에 도포한다. 경화전에는 시이트 물질이 유동하므로, 완전한 밀봉 및 결합이 가능하다. 시이트 물질의 가장자리의 유동을 제어하여 미학적 표면의 외관을 얻는다. 이어서, 경화된 시이트 물질의 노출된 표면을 페인트칠하거나, 그렇지 않으면 자동차 차체에 어울리도록 장식할 수 있다.

<39> 본 발명의 방법의 다른 적용예는, 자동차 차체와 같은 표면상에 엠블럼(emblem) 또는 휘장 또는 의장 부품을 적용하는 것이다. 엠블럼 또는 휘장의 예는 자동차 제조회사의 로고(logo)이다. 의장 부품의 예는 자동차 만곡을 개선하고 강조하며, 형상을 얻기 위한 복잡한 금속 타출 공정(stamping) 없이 프라임(prime) 처리된 금속 하부구조에 보호성을 부여하기 위한 외장이다. 이러한 방법에서, 시이트 물질은 초기에 다이-절단과 같은 방법에 의해 소정의 엠블럼 또는 휘장 또는 의장 부품의 형태로 형성된다. 본 발명의 방법을 실행하면, 이제까지 엠블럼 등이 결합되었던 표면에 비해 평탄한 전이부(transition)의 선을 가지는 심미적인 엠블럼 또는 휘장이 생성된다.

<40> 본 발명의 방법의 다른 적용예에서, 시이트 물질이 초기에 결합하는 기재는 일시적인 기재(예, 1회용 라이너)이다. 시이트 물질 가장자리의 유동을 제어하기 위해 시이트 물질을 경화시킨 후에, 예를 들면 시이트 물질 자체와 구별되는 접착 시스템을 사용하여 경화된 시이트 물질을 영구적인 기재에 고정(예, 부착)시킬 수 있는데, 이는 경화된 시이트 물질이 실질적으로 감압성 접착성이 없을 수 있기 때문이다. 이러한 방법으로 본 발명의 방법은 일정 형상의 경화된 시이트 물질 (예, 사인)을 표면(예, 나무문)에 도포하는 데 사용될 수 있다.

<41> 용융-유동성 시이트 물질은, 지붕의 시이트 금속이 차체의 시이트 금속에 용접되는 스텝 접합부, 스폿 용접점, 및 금속에 있는 보기 흉한 흠집을 감추기 위해 페인트칠하기 전에 자동차 지붕의 배수구에 배치될 수 있다.

<42> 하나의 특정한 구체예에서, 용융-유동성 시이트 물질은 지붕의 배수구보다 약간 큰 폭과 배수구 길이와 같은 길이를 가지는 스트립으로 절단된다. 지붕의 배수구는 프라임처리되지 않을 수도 있고, 통상의 밀봉제로 밀봉된 부분으로 프라임처리되지 않을 수도 있으며, 통상의 프라이머로 프라임처리될 수도 있거나, 또는 프라임 처리 후 페인트칠 될 수 있다. 통상적으로 자동차는 스트립을 도포하기 전에 하기한 바와 같이 전기증착(electrodeposition) 코팅으로 프라임처리된다. 이어서, 스트립을 배수구내에서 가열하여, 스트립 물질이 유동하고 지붕 디쉬내의 임의의 결함과 스텝 접합부를 고르게 하여 디쉬내에서 평탄하고 심미적인 외관을 형성한다. 동시에 용융-유동성 스트립은 또한 지붕 배수구의 내부 표면에 부착되고 배수구에 보호성 밀봉을 제공하여 빗물, 먼지, 눈 등이 지붕 배수구내로 들어가는 것 및 녹이나 부식이 일어나는 것을 방지한다. 이러한 적용에서, 스트립의 폭이 지붕 배수구의 폭보다 약간 더 큰 경우에, 스트립 물질은 또한 루프 배수구의 길이 방향으로 요면(凹面)의 형상을 가져서 차 지붕에서 물을 제거할 수 있는 채널을 제공한다.

<43> 스트립 물질은 페인트와 상용성인 것이 바람직하며, 페인트의 주름이나 파열없이 건조 및 경화되도록 하는 반면에, 페인트 및 지붕 배수구 표면에 단단하게 결합한다.

<44> 스트립이 제자리에 있을 때, 자동차는 페인트칠될 수 있고 약 170℃에서 약 20분 동안 오븐 경화 사이클을 거칠 수 있다. 보호성 투명 코우트(coat)가 또한 도포되고 경화될 수 있다. 오븐 경화 시간 및 온도가 페인트 라인, 및 페인트 및 투명 코우트 경화 필요조건에 따라 달라질 수 있다는 것은 공지되어 있다. 통상적인 사이클은 약 120-200℃의 온도에서 약 20-40분일 수 있다.

<45> 바람직한 구체예에서, 페인트는 또한 용융-유동성 스트립 물질과 화학적으로 반응하여 페인트 및 용융-유동성 스트립 사이의 접착성을 향상시킨다. 스트립 물질과 페인트의 반응으로 인해 스트립 물질이 스트립과 페인트의 계면 및 그 근처에서는 열경화성이 되는 반면, 계면층 아래에서는 열가소성을 유지한다.

<46> 다른 바람직한 구체예에서, 용융-유동성 스트립 자체는 경화 사이클 동안에 페인트와 반응하는 열경화성 물질이고, 또한 계속 경화되어 열경화성 스트립을 제공한다. 경화는 하기의 열 또는 방사선 수단을 사용하여 달성될 수 있다.

<47> 다른 구체예에서, 스트립은 자동차가 페인트칠된 후에 지붕 배수구내에 위치할 수 있다. 그 후에 지붕 배수구 영역은 통상의 히터(예, 적외선 히터 또는 석영할로겐 램프)로 가열되어 용융하고 추가의 가공 공정없이 지붕 배수구에 스트립을 결합시킬 수 있다. 이 구체예에서, 스트립은 안료와 혼합되어 대조색 또는 보색을 제공할 수 있다. 용융 밀봉 스트립 물질은 열가소성을 유지할 수도 있거나, 스트립의 두께 전체를 통해 열경화성이 될 수도 있거나, 또는 스트립의 표면에서만 열경화성이 될 수도 있다.

<48> 용융-유동성 시이트 물질은 고형인 것이 바람직하고, 실온에서 점성일 수도 있고 점성이 아닐 수도 있다. 일부 구체예에서, 용융 밀봉 시이트 물질은 또한 고온 용융 접착제로서 작용할 것이다. 고온 용융 접착제 물질은 약 50℃ 이상의 융점을 가지는 것이 바람직하다. 본원에 사용된 용어 중, "고온 용융 접착제 조성물"은 고형이고 실온(약 21℃)에서 비점착성인 조성물이지만, 가열시에 충분히 용융하여 표면위를 습윤시키고 표면에 부착하는 조성물을 의미한다. 50℃ 미만의 용융 온도를 가지는 접착제는 고온 기후에서 보관될 때 미리 용융될 수 있고, 후술한 바와 같이 일부분이 펀치-프레스 상에서 다이(die)-절단되거나 펀치되어야 하는 적용예에서 기능을 잘 수행하지 못할 수도 있다.

<49> 시이트 물질은 통상의 시이트 형성 기법에 의해 시이트로 성형될 수 있는데, 통상의 방법으로는 가열된 다이로부터 물질을 압출하는 방법, 시이트 물질을 적합한 용용 온도로 가열하여 박리 라이너 상에서 나이프 코팅(knife coating)하는 방법, 용융된 물질을 커튼 코팅(curtain coating)하는 방법, 또는 물질을 용매내 분산시키고 박리 라이너상에서 코팅한 후 용매를 건조시키는 방법이 있다. 환경적인 이유에서 용매가 없는 시스템이 바람직한 방법이다.

<50> 용융-유동성 시이트 물질의 두께는 소정의 최종 용도에 따라 달라질 것이다. 밀봉 도포에서는, 충분한 물질을 유동시켜 홈, 융기부 및 기타 표면 결함을 고르게 하거나, 또는 접합부 사이의 간극을 채울 수 있는 시이트 두께를 가지는 것이 바람직하다. 유용한 두께는 약 0.05 mm 내지 25 mm의 범위내인 것으로 발견되었다. 보호성 밀봉이 바람직한 통상적인 용융 밀봉 도포에서, 두께는 0.10-25 mm, 바람직하게는 0.20-10 mm, 더 바람직하게는 0.34-6 mm일 것이다.

<51> 용융-유동성 시이트 물질은 시이트 물질의 롤 형태, 테이프의 롤 형태(즉, 물질의 좁은 폭의 길이 방향) 또는 최종 용도에 바람직한 치수 또는 형상으로 절단된 다량의 시이트 형태로 포장될 수 있다. 용융-유동성 시이트 물질의 조성물이 점착성이라면, 박리 라이너가 롤의 인접하는 시이트 또는 랩(wrap) 사이에 삽입될 수 있다. 하나의 층이 점착성인 2층 시이트 구성물중 일부에서는 별도의 라이너가 필요없이 비점착성층이 라이너로서 기능할 수 있다. 시이트 물질이 시이트내에 잠재적인 광활성화 촉매를 함유하는 경우에, 시이트는 사용되기 전까지는 화학 방사선(actinic radiation)의 부재하에 포장되고 운반되는 것이 바람직하다.

<52> 용융-유동성 시이트 물질의 조성물은, 버킷 배출기, 카트리지 디스펜서 등을 사용하여 고온-용융 도포기 시스템용으로 포장될 수 있다. 그 후에 조성물은 사용지점에서 가열되어 용융된 상태에서 기재에 도포될 수 있다. 이 방법은 조성물을 도포하기 위한 특별한 설비를 필요로 할 수도 있다.

<53> 용융-유동성 물질은 대부분의 기재에 도포되고 결합될 수 있는데 기재의 예로는 플라스틱, 금속, 세라믹, 유리 및 셀룰로오스 물질이 있으며, 프라임처리되거나 처리되지 않거나 페인트칠된 금속 기재[예, 알루미늄, 저온 롤 강철, 전기도금된 강철 및 자기(porcelaine) 강철]가 특히 바람직하다.

<54> 용융-유동성 시이트는, 하기한 다양한 목적으로 하나 이상의 다른 층을 함유할 수 있다. 이러한 층은 열경화성 용융 밀봉층, 열경화성 감압성 접착제층, 감압성 접착제층, 제2의 용융-유동성 층(예, 제1의 용융-유동성 층과 유리 전이 온도가 다른 층), 2개 층 사이의 계면에서 용융-유동성 층과 교차결합할 수 있는 층, 확장가능한 층, 부직 층, 또는 중합체 필름(예, 바람직하게는 도포 및 사용 온도에서 치수적으로 안정한 열가소성 필름)이 있다. 용융-유동성 층에 추가의 층을 결합시키는 다양한 방법으로는 가열적층, 감압성 접착제와의 결합, 용융-유동성 층과 제2 층과의 공압출, 고온 용융 코팅, 제2층의 제1층에 대한 직접 코팅 등과 같은 산업 분야에 공지된 기법을 포함한다.

<55> 본 발명의 실시에 유용한 용융-유동성 시이트 물질은, 멜라민 또는 에폭시를 주성분으로 하는 산업 분야에 사용되는 통상의 페인트와 반응할 수 있는 작용기를 가진 열가소성 중합체 물질을 포함한다.

<56> 열가소성 중합체로는, - 30℃ 이상의 유리 전이 온도(glass transition temperature)를 가지는 작용화된 무정형 또는 반-결정성 중합체 및 - 30℃ 이하의 유리 전이 온도를 가지는 작용화된 반-결정성 중합체가 바람직하다. 유용한 중합체는 -OH, -NH, -CONH, -COOH, $-NH_2$, -SH, 무수물, 우레탄, 및 옥시란의 작용기를 가지는 중합체이다. 바람직한 작용기는 -OH, -COOH 및 -NH 이다. 유용한 중합체의 예로는 특허출원(1993년 4월 15일에 출원된 미국 일련 번호 제 08/047,862호)에 개시되어 있는 폴리에스테르, 폴리아미드, 작용화된 에틸렌 (메트)아크릴레이트(예, -OH 기로 작용화된 중합체), 에틸렌 아크릴산, 폴리설파

이드, 폴리아세탈(예, 폴리비닐부티랄), 적절한 작용기를 가지는 올레핀계 중합체[예, 에틸렌-(메트) 아크릴산, 프로필렌-(메트)아크릴산, 에틸렌-(메트)아크릴 에스테르, 프로필렌- (메트)아크릴 에스테르], 폴리카프로락톤, 에폭시 폴리카프로락톤 조성물 및 에폭시 폴리에스테르 고온 용융 조성물 및 이들의 상용성 혼합물이 있다.

<57> 용융-유동성 시이트 물질로 바람직한 물질의 예로는, 폴리카프로락톤 및 히드록실 말단 및 카르복실 말단을 가지는 폴리에스테르가 있으며, 실온에서 무정형이거나 반-결정성일 수 있다. 더 바람직한 것은 실온에서 반-결정성인 히드록실 말단의 폴리에스테르이다. "무정형"인 물질은 유리 전이 온도를 가지지만 시차 주사 열량계(DSC) 상에서 측정했을 때 측정가능한 결정성 융점을 나타내지는 않는다. 하기에서와 같이 사용된 경우, 유리 전이 온도가 광개시제의 분해 온도 이하, 약 120℃ 이하인 것이 바람직하다. "반-결정성"인 물질은 DSC에 의해 측정했을 때 결정성 융점을 나타내며 바람직하게는 약 200℃의 최대 융점을 가진다. 중합체내 결정도는 무정형 상태로 가열된 시이트가 냉각됨에 따른 탁도 또는 불투명도로서 또한 관찰된다. 폴리에스테르 중합체가 용융 상태로 가열되고 라이너상에서 나이프 코팅되어 시이트를 형성한 경우, 이것은 무정형이고 시이트는 투명하고 우수한 광투과성인 것으로 관찰된다. 시이트 물질중의 중합체가 냉각됨에 따라, 결정성 영역이 형성되고, 결정화 과정은 시이트가 반투명 상태 또는 불투명 상태로 흐려지는 것을 특징으로 한다. 다양한 결정도를 가지는 반-결정성 중합체 및 무정형 중합체의 상용성 조합으로 혼합함으로써 중합체내의 결정도는 달라질 수 있다. 무정형 상태로 가열된 물질이 페인트칠되기 전에 충분한 시간동안 방치되어 반-결정성 상태로 되돌아와서 페인트가 균일하게 표면에 도포되는 것이 일반적으로 바람직하다. 시이트가 흐려지는 것은, 중합체내 어느 정도 결정화가 일어나는지를 결정하기에 편리한 비-파괴적 방법을 제공한다.

<58> 중합체는 주어진 온도에서 결정화 속도를 증가시키는 핵형성제(nucleating agent)를 함유할 수도 있다. 멜라민 뿐만 아니라 파라-톨루엔 설폰산과 같은 페인트 촉매도 용융-유동성 층의 페인트 및 코팅에 대한 접착력을 향상시키기 위해 폴리에스테르에 첨가될 수 있다.

<59> 바람직한 폴리에스테르는 실온에서 고형이다. 바람직한 폴리에스테르 물질의 평균 분자량은 약 7500-200,000 이고, 더 바람직하게는 약 10,000-50,000 이며, 가장 바람직하게는 약 15,000-30,000 이다.

<60> 본 발명에서 유용한 폴리에스테르 성분은 디카르복실산(또는 그것의 디에스테르 등가물)과 디올의 반응 생성물을 포함한다. 이산(diacid) (또는 디에스테르 등가물)은 4-12의 탄소수를 함유하는 포화 지방족 산(측쇄, 비측쇄, 또는 고리내에 5-6의 탄소수를 가지는 고리 물질을 포함) 및/또는 8-15의 탄소수를 함유하는 방향족 산일 수 있다. 적합한 지방족 산의 예로는, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜린산, 수베린산, 아젤라산, 세바스산, 1,12-도데칸디온산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 2-메틸숙신산, 2-메틸펜탄디온산, 3-메틸헥산디온산 등이 있다. 적합한 방향족 산의 예로는, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 4,4'-벤조페논 디카르복실산, 4,4'-디페닐 메탄디카르복실산, 4,4'-디페닐티오에테르 디카르복실산 및 4,4'-디페닐아민 디카르복실산이 있다. 이산내 2개의 카르복실기 사이의 구조가 탄소 및 수소만을 함유하는 것이 바람직하고, 이 구조가 페닐렌기인 것이 더 바람직하다. 전술한 이산의 혼합물도 사용될 수 있다.

<61> 디올은 2-12의 탄소수를 가지는 측쇄, 비측쇄, 및 고리 지방족 디올을 포함한다. 적합한 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 시클로부탄-1,3-디(2'-에탄올), 시클로헥산-1,4-디메탄올, 1,10- 데칸디올 1,12-도데칸디올 및 네오펜틸 글리콜이 포함된다. 2-9의 탄소수, 바람직하게는 2-4의 탄소수를 함유하는 알킬렌기를 가지는 폴리(옥시알킬렌) 글리콜을 함유하는 장쇄의 디올이 사용될 수도 있다. 전술한 디올의 혼합물이 사용될 수도 있다.

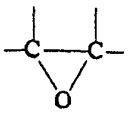
<62> 시판되고 있는 유용한 히드록실 말단 폴리에스테르 물질은 휼스 아메리카 회사에서 시판하는 여러가지 포화된 선형 반-결정성 공폴리에스테르로서 디나폴™S1401, 디나폴™S1402, 디나폴™S1358, 디나폴™S1359, 디나폴™S1227, 및 디나폴™ S1229 이다. 휼스 아메리카 회사에서 시판하는 유용한 포화 선형 무정형 공폴리에스테르는 디나폴™S1313 및 디나폴™S1430 을 포함한다.

<63> 전술한 폴리에스테르는 약 100-150℃의 온도에서 폴리에스테르 수지를 용융시켜 용융된 물질을 형성하고 라이너상(예, 실리콘 박리 코팅된 종이)에서 나이프 코팅시킴으로써 시이트로 주조될 수 있다. 폴리에스테르 물질은 에폭시 폴리에스테르 조성물에 대해서는 하기한 충전재를 추가로 함유할 수도 있다.

<64> 전술한 폴리에스테르로부터 형성된 시이트는, 전술한 자동차 상의 지붕 배수구 성형에서와 같이 간극 및 결함을 가지는 표면을 밀봉하고 결합시키는데 특히 유용하다. 게다가, 이러한 폴리에스테르는 멜라민 및 에폭시 페인트에 대해 페인트 상용성인 표면을 제공하고, 2번 이상의 통상적인 페인트 경화 사이클(예, 120℃에서 20-30 분, 및 200℃에서 20-30분)을 견디는 것으로 밝혀졌다. 또한, 이들 폴리에스테르는 에폭시 및 멜라민 페인트로 코팅되었을 때, 용융-유동성 시이트와 페인트 사이의 계면에서 페인트와 반응하는 것으로 밝혀졌다.

<65> 또한, 용융-유동성 시이트 물질은 에폭시 폴리카프로락톤 조성물 및 에폭시 폴리에스테르 고온 용융 조성물이 바람직하다. 폴리카프로락톤은 토양내에서 생분해될 수 있다. 방사선에 노출되었을 때 경화하여 기재에 대해 우수한 접착성을 가지는 고강도 밀봉 물질을 제공하는 에폭시 폴리에스테르 고온 용융 조성물이 특히 바람직하다. 에폭시 함유 물질은 조성물의 최종적인 강도 및 내열성에 기여하는 반면, 폴리에스테르 성분은 시이트 물질이 기재에 잘 맞도록 하고 기재에 대한 초기 접착을 제공하며, 광개시제는 방사선에 노출되었을 때 조성물이 경화(예, 공유적으로 가교)되도록 한다. 선택적으로, 본 발명의 고온 용융 조성물은 고온 용융 조성물에 가요성 및 인성을 부여하는 히드록실-함유 물질을 포함할 수도 있다. 에폭시/폴리에스테르 시이트 물질로서 바람직한 폴리에스테르는 전술한 히드록실 및 카르복실 말단의 작용성 물질이다. 어느 정도의 결정도를 가지는 히드록실 말단 폴리에스테르가 특히 바람직하다.

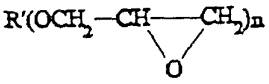
<66> 본 발명의 조성물에 유용한 에폭시 함유 물질은, 개환 반응에 의해 중합화될 수 있는 하나 이상의 옥시란 고리를 가지는 임의의 유기 화합물이다.

<67>  (즉,)

<68> 널리 에폭사이드라고 명명되는 이러한 물질은 단량체성 및 중합체성 에폭사이드를 모두 포함하며, 지방족, 고리지방족 또는 방향족일 수 있다. 이들 물질은 일반적으로 분자당 평균 2개 이상의 에폭시기(에폭시기가 분자당 2개 보다 많은 것이 바람직함)를 가진다. 분자당 에폭시기의 "평균" 수는 에폭시-함유 물질내 에폭시기의 수를 존재하는 에폭시 분자의 총 수로 나눈 것으로 정의된다. 중합체 에폭사이드는 말단 에폭시기를 가지는 선형 중합체(예, 폴리옥시알킬렌글리콜의 디글리시딜 에테르), 골격의 옥시란 단위를 가지는 중합체(예, 폴리부타디엔 폴리에폭사이드), 및 부속(pendent) 에폭시기를 가지는 중합체(예, 글리시딜 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체)를 포함한다. 에폭시-함유 물질의 분자량은 58 내지 약 100,000 또는 그 이상으로 다양할 수 있다. 다양한 에폭시-함유 물질의 혼합물도 본 발명의 고온 용융 조성물에 사용될 수 있다.

<69> 유용한 에폭시-함유 물질은 에폭시시클로헥산카르복실레이트와 같은 시클로헥센 옥사이드기를 함유하는 물질로서, 그 예로서 3,4-에폭시시클로헥실메틸 -3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-2-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-2-메틸시클로헥산카르복실레이트, 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸) 아디페이트이다. 이러한 성질의 유용한 에폭사이드의 더 상세한 목록은 미국 특허 제3,117,099호에 참고로 되어있다.

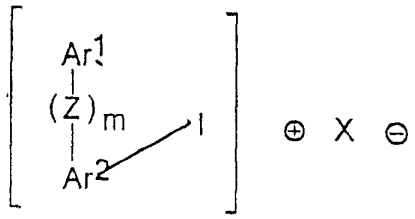
<70> 본 발명의 실시에 특히 유용한 추가의 에폭시-함유 물질은 하기 일반식의 글리시딜 에테르 단량체를 포함한다.



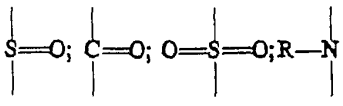
<72> 상기 식에서 R'은 알킬 또는 아릴이고 n은 1 내지 6의 정수이다. 그 예로는 에피클로로히드린과 같은 과량의 클로로히드린과 폴리히드릭 페놀을 반응시켜 생성되는 폴리히드릭 페놀의 글리시딜 에테르[예, 2,2-비스-(2,3-에폭시프로폭시페놀)프로판의 디글리시딜 에테르]가 있다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 이러한 유형의 에폭사이드의 또 다른 예는 미국 특허 번호 제3,018,262호에 기재되어 있다.

<73> 본 발명에 사용될 수 있는 다수의 에폭시-함유 물질이 시판되고 있다. 특히 용이하게 구입할 수 있는 에폭사이드로는 옥타데실렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 스티렌 옥사이드, 비닐 시클로헥센 옥사이드, 글리시돌, 글리시딜메타크릴레이트, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(쉘 케미칼 컴패니에서 시판하는 상표명 에폰 828, 에폰 1004 및 에폰 1001F, 다우 케미칼 컴패니에서 시판하는 상표명 데르-332 및 데르-334), 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르(예, 시바-가이기에서 시판하는 아랄디트 GY281), 비닐시클로헥센 디옥사이드(예, 유니온 카바이드사에서 시판하는 ERL 4206), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥센 카르복실레이트(예, 유니온 카바이드사에서 시판하는 ERL 4221), 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산-메타디옥산 (예, 유니온 카바이드사에서 시판하는 ERL- 4234), 비스(3,4-에폭시시클로헥실) 아디페이트(예, 유니온 카바이드사에서 시판하는 ERL 4299), 디펜텐 디옥사이드 (예, 유니온 카바이드사에서 시판하는 ERL 4269), 에폭시화 폴리부타디엔(예, FMC 사에서 시판하는 옥시론 2001), 에폭시 작용기를 함유하는 실리콘 수지, 에폭시 실란[예, 유니온 카바이드사에서 시판하는 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시 실란 및 감마-글리시독시프로필트리메톡시 실란], 난연성 에폭시 수지(예, 다우 케미칼 사에서 시판하는 브롬화된 비스페놀형 에폭시 수지인 데르-542), 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르(예, 시바-가이기사에서 시판하는 아랄디트 RD-2), 수소화된 비스페놀 A-에피클로로히드린계 에폭시 수지(예, 쉘 케미칼 사에서 시판하는 에포넥스 1510) 및 페놀포름알데히드 노볼락의 폴리글리시딜 에테르(예, 다우 케미칼 컴패니에서 시판하는 덴-431 및 덴-438)가 있다.

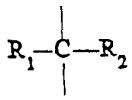
<74> 본 발명의 조성물에 유용한 광개시제는 양이온성이며 3개 유형의 개시제, 즉 방향족 요오드 착염, 방향족 설포늄 착염 및 메탈로센 염을 포함한다. 유용한 방향족 요오드 착염은 하기 일반식을 가진다.



<76> 상기 식에서, Ar^1 및 Ar^2 는 4-20의 탄소수를 가지는 방향족 기이고 페닐, 티에닐, 퓨라닐 및 피라졸릴기로 이루어진 군에서 선택된다. Z는 산소; 황; R이 아릴(페닐과 같이 탄소수가 6-20임) 또는 아실(아세틸, 벤조일 등과 같이 탄소수가 2-20임)인 하기 화합물;



<78> 탄소-대-탄소 결합; 또는 R_1 및 R_2 가 수소, 1-4의 탄소수를 가지는 알킬 라디칼 및 2-4의 탄소수를 가지는 알케닐 라디칼에서 선택된 하기 화합물로 이루어진 군에서 선택된다.



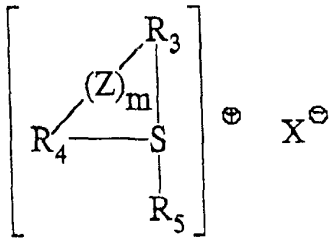
<80> m의 값은 0 또는 1이며, X는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 펜타플루오로히드록시안티모네이트, 헥사플루오로아르세네이트 및 헥사플루오로 안티모네이트에서 선택되는 할로겐-함유 착화합물 음이온이다.

<81> Ar^1 및 Ar^2 방향족 기는 선택적으로 하나 이상의 융합된 벤조 고리(예, 나프틸, 벤조티에닐, 디벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐 등)를 가질 수 있다. 또한, 방향족 기는, 필요하다면 에폭사이드 및 히드록실 작용기와 본질적으로 비반응성인 하나 이상의 비-염기성 기로 치환될 수 있다.

<82> 유용한 방향족 요오드 착염은 미국 특허 제4,256,828호에 더 상세히 기재되어 있다. 바람직한 방향족 요오드 착염은 디아릴요오도늄 헥사플루오로포스페이트 및 디아릴요오도늄 헥사플루오로안티모네이트이다.

<83> 본 발명의 조성물에 유용한 방향족 요오드 착염은 스펙트럼의 자외부에서만 광감작성이다. 그러나, 공지된 광분해성 유기 할로겐 화합물에 대한 감작제에 의해 이 화합물은 스펙트럼의 자외선 부근 영역 및 가시 영역에 민감하게 될 수 있다. 감작제의 예시로는 방향족 아민 및 채색된 방향족 폴리시클릭 탄화수소가 있다.

<84> 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 방향족 설포늄 착염 광개시제는 하기 일반식에 의해 정의될 수 있다.



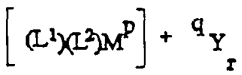
<86> 상기 식에서, R_3, R_4 및 R_5 중 하나 이상이 방향족 기인 경우 이들은 동일하거나 다를 수 있다. 이러한 기는 1-20의 탄소수를 가지는 알킬 라디칼 및 4-20의 탄소수를 가지는 방향족 부(예, 치환 및 미치환된 페닐, 티에닐 및 푸라닐)에서 선택될 수 있다. "알킬"이라는 용어는 치환된 알킬 라디칼(예, 할로겐, 히드록시, 알콕시, 아릴과 같은 치환체)을 포함한다. R_3, R_4 및 R_5가 각각 방향족인 것이 바람직하다. Z, m 및 X는 모두 상기 요오드 착염에서 정의된 것과 동일하다.

<87> R_3, R_4 또는 R_5가 방향족 기라면, 선택적으로 하나 이상의 융합된 벤조 링(예, 나프틸, 벤조티에닐, 디벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐 등)을 가질 수 있다. 이러한 방향족 기는 필요한 경우에, 에폭사이드 및 히드록실 작용기와 본질적으로 비-반응성인 하나 이상의 비-염기성 기로 치환될 수도 있다.

<88> 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트와 같이 트리아릴-치환된 염이 바람직하다. 유용한 설포늄 착염이 미국 특허 제4,256,828호에 더 자세히 기재되어 있다.

<89> 본 발명에 유용한 방향족 설포늄 착염은 원래 스펙트럼의 자외부에 대해서만 광감작성이다. 그러나, 미국 특허 제4,256,828호에 기재된 것과 같은 선별된 군의 감작제에 의해 이 화합물은 스펙트럼의 자외선 부근 영역 및 가시 영역에 민감하게 될 수 있다.

<90> 유용한 메탈로센 염은 하기 일반식을 가질 수 있다:



<92> 상기 식에서,

<93> M^P은 Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe 및 Co에서 선택된 금속을 나타내고,

<94> L^1은 치환 및 미치환된 η^3-알릴, η^5-시클로펜타디에닐 및 η^7-시클로헵타트리에닐, 및 η^6-벤젠 및 치환된 η^6-벤젠 화합물에서 선택되는 η^6-방향족 화합물, 및 각각 M^P의 원자가 껍질에 3-8 개의 파이-전자를 제공할 수 있는 2-4 개의 융합된 고리를 가지는 화합물에서 선택되는, 파이-전자를 제공하는 하나 또는 두 개의 리간드를 나타내는데, 이는 동일하거나 다른 리간드일 수 있으며,

<95> L^2은 일산화탄소 또는 니트로소늄에서 선택되는 짝수의 시그마-전자를 제공하는 0-3 개의 리간드를 나타내는데, 이는 동일하거나 다른 리간드일 수 있고,

<96> 단, L^1 및 L^2에 의해 M^P에 제공되는 전체 전자 전하량 + 금속 M^P상의 이온성 전하가 착화합물에 최종 잉여 양 전하 q를 발생시키며,

<97> q는 착화합물 양이온의 잉여 전하이며, 1 또는 2의 수치를 가지는 정수이고,

<98> Y는 AsF_6-, SbF_6- 및 SbF_5OH-에서 선택되는 할로겐-함유 착화합물 음이온이며,

<99> r는 1 또는 2의 수치를 가지는 정수이고, 착화합물 양이온상의 전하 q를 중화시키는 데 필요한 착화합물 음이온의 수이다.

<100> 유용한 메탈로센 염은 미국 특허 번호 제5,089,536호에 더 자세히 기재되어 있다. 메탈로센 염은 3차 알콜의 옥살레이트 에스테르와 같은 반응 촉진제와 함께 사용될 수 있다.

<101> 시판되는 유용한 광개시제로는 FX-512, 방향족 설포늄 착염(3M사 제조), 방향족 설포늄 착염(유니온 카바이드사 제조), UVI-6974, 방향족 설포늄 착염(유니온 카바이드사 제조), 및 이르가큐어™261, 메탈로센 착염(시바 가이기사 제조)이 포함된다.

<102> 선택적으로, 본 발명의 고온 용융 조성물은 히드록실-함유 물질을 추가로 포함할 수 있다. 히드록실-함유 물질은 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상, 가장 바람직하게는 약 3개 이상의 히드록실 작용기를 가지는 임의의 액체 또는 고체 유기 물질일 수 있다. 히드록실-함유 유기물질은 아미노기 및 메르캅토기와 같은 다른 "활성 수소"를 함유하는 기가 없어야 한다. 또한, 히드록실-함유 유기 물질은, 물질이 약 100℃ 이하의 온도에서 또는 경화 동안에 화학 방사선 또는 전자 빔 방사선에 노출되었을 때 휘발성 성분을 분해 또는 유리시키지 않도록 열적으로 또는 광분해적으로 불안정할 수 있는 기가 실질적으로 없어야 한다.

<103> 유기 물질은 둘 이상의 1차 또는 2차 지방족 히드록실 기를 함유하는 것이 바람직하다(즉, 히드록실 기는 비-방향족 탄소 원자에 직접 결합됨) 히드록실 기는 말단에 위치할 수 있거나, 중합체 또는 공중합체중에 포함될 수도 있다. 히드록실-함유 물질의 수평균 당량은 약 31-2250인 것이 바람직하고, 약 80-1000인 것이 더 바람직하며, 약 80-350인 것이 가장 바람직하다.

<104> 하나의 히드록실 작용기를 가지는 적합한 유기 물질의 대표적인 예로는 알칸올, 폴리옥시알킬렌 글리콜의 모노알킬 에테르, 알킬렌 글리콜의 모노알킬 에테르가 있다.

<105> 유용한 단량체성 폴리히드록시 유기 물질의 대표적인 예로는 알킬렌 글리콜[예, 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 비스(히드록시메틸)시클로헥산, 1,18-디히드록시옥타데칸 및 3-클로로-1,2- 프로판디올], 폴리히드록시알칸(예, 글리세린, 트리메틸올에탄, 펜타에리스리톨 및 소르비톨) 및 다른 폴리히드록시 화합물[예, N,N-비스(히드록시에틸) 벤즈아미드, 2-부텐-1,4-디올, 피마자유 등]이 포함된다.

<106> 유용한 중합체성 히드록실-함유 물질의 대표적인 예로는 폴리옥시알킬렌 폴리올(예, 디올에 대해서는 31-2250 당량 및 트리올에 대해서는 80-350 당량을 가지는 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌 글리콜 및 트리올). 다양한 분자량을 가지는 폴리테트라메틸렌 옥사이드 글리콜, 히드록실-말단의 폴리에스테르 및 히드록실-말단의 폴리락톤이 있다.

<107> 시판되는 유용한 히드록실-함유 물질은, 폴리멕 650, 1000 및 2000과 같은 폴리테트라메틸렌 옥사이드 글리콜의 폴리멕 시리즈(Q0 케미칼사 제조); 테라탄 650, 1000 및 2000과 같은 폴리테트라메틸렌 옥사이드 글리콜의 테라탄 시리즈(뒤퐁사 제조); 바스프사에서 시판하는 폴리테트라메틸렌 옥사이드 글리콜인 POLYTHF; 부트바르 B-72A, B-73, B-76, B-90 및 B-98과 같은 폴리비닐아세탈 수지의 부트바르 시리즈(몬산토 케미칼사 제조); 톤 0200, 0210, 0230, 0240 및 0260과 같은 폴리카프로락톤 폴리올의 톤 시리즈(유니온 카바이드사 제조); 데스모펜 2000, 2500, 2501, 2001KS, 2502, 2505, 1700, 1800 및 2504와 같은 포화 폴리에스테르 폴리올의 데스모펜 시리즈(밀즈사 제조); S-107, S-109, S-1011 및 S-1014와 같은 포화 폴리에스테르 폴리올의 류코플렉스 시리즈(류코사 제조); 다우 케미칼사에서 시판하는 보라놀 234-630(트리메틸올 프로판); 다우 케미칼사에서 시판하는 보라놀 230-238(글리세롤 폴리프로필렌 옥사이드 부가물); 신팩 8009, 773240, 8024, 8027, 8026 및 8031와 같은 폴리옥시알킬화 비스페놀 A의 신팩 시리즈(밀리켄 케미칼사 제조); 아르콜 425, 1025, 2025, 42, 112, 168 및 240과 같은 폴리옥시프로필렌 폴리올의 아르콜 시리즈(아르코 케미칼사 제조)가 있다.

<108> 본 발명의 조성물에 사용된 히드록실-함유 유기 물질의 양은, 히드록실-함유 물질의 에폭시-함유 물질 및 폴리에스테르 성분과의 상용성, 히드록실-함유 물질의 당량 및 작용성 및 최종 경화된 조성물에 바람직한 물성과 같은 요인에 따라서 매우 다양할 수 있다.

<109> 선택적인 히드록실-함유 물질은 본 발명의 고온 용융 조성물의 가요성을 조절하는데 특히 유용하다. 히드록실-함유 물질의 당량이 증가함에 따라, 응집력에 손실이 생길 수도 있지만 고온 용융 조성물의 가요성도 따라서 증가한다. 이와 유사하게, 당량이 감소하면 응집력이 증가하면서 가요성이 손실될 수 있다. 그러므로, 히드록실-함유 물질의 당량은 이들 두 성질의 균형을 맞추기 위해 선택되며, 적절한 균형은 특정 용도에 따라 좌우된다.

<110> 가요성 용융 밀봉 조성물은 저온에서, 즉 약 0℃ 이하에서 밀봉성을 지니도록 가요성 시이트를 제조하는데 유용하다. 히드록실-함유 물질이 용융 밀봉 조성물의 가요성을 조절하기 위해 사용된다면, 글리콜에 대해서는 약 31-2250의 당량, 및 트리올에 대해서는 80-350의 당량을 가지는 폴리옥시에틸렌 글리콜 및 트리올이 특히 바람직하다. 글리콜에 대해서는 약 31-2250의 당량, 및 트리올에 대해서는 약 80-350의 당량을 가지는 폴리옥시프로필렌 글리콜 및 트리올이 훨씬 더 바람직하다.

<111> 본 발명의 용융-유동성 조성물은 전체 100부당 0.01-95부의 에폭시-함유 물질, 그에 따라 99.99-5부의 폴리에스테르 성분을 포함한다. 더 바람직하게는, 본 발명의 용융-유동성 조성물은 전체 100부당 0.1-80부의 에폭시-함유 물질, 그에 따라 99.9-20부의 폴리에스테르 성분을 포함한다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 고온 용융 조성물은 전체 100부당 0.5-60부의 에폭시-함유 물질, 그에 따라 99.5-40부의 폴리에스테르 성분을 포함한다. 일반적으로 폴리에스테르 성분에 대한 에폭시-함유 물질의 양이 증가할수록 용융-유동성 조성물은 더 큰 최종 강도 및 내열성을 가지게 되나 가요성 및 점도는 더 감소하게 된다. 일반적으로 폴리에스테르 성분의 양이 증가할수록 용융-유동성 조성물은 낮은 최종 강도 및 내열성을 가지게 되나 점도 및 가요성 및 습태 강도 증강(green strength build-up)은 커진다. 그러므

로, 이들 두 성분의 상대량은 최종 조성물에서 필요로 하는 성질에 따라 균형이 맞추어진다.

<112> 광개시제(사용된 경우)는 에폭시-함유 물질 및 폴리에스테르 성분의 혼합 중량을 기준으로 하여 약 0.01-4 %의 양으로 포함된다. 광개시제의 양을 증가시키면 경화 속도가 증가될 수 있다. 광개시제의 양을 증가시키면 에너지 노출 요구량이 감소될 수 있다. 광개시제의 양은 조성물이 경화되어야 하는 속도, 방사원의 강도, 및 조성물의 두께에 의해 결정된다.

<113> 일부 적용에서, 초기에 용융-유동성 조성물을 시이트의 표면에서만 방사 경화시키고 차후에 전체 시이트를 열적으로 경화시키는 것이 유용하다. 예를 들면, 화학 방사선으로 경화될 수 있는 에폭시 폴리에스테르 시이트 물질을 화학 방사선에 노출시켜 시이트 물질의 표면을 경화시킨 후 전술한 지붕 배수구내에 배치하여 시이트 물질이 제1b도에 도시된 바처럼 지붕 배수구를 따라서 요면을 형성하도록 한다. 그 후에 스트립을 충분한 온도로 가열하여 배수구내에서 스트립을 표면에 결합시키고 시이트의 전체 두께를 경화시킨다. 그 결과는 육안적인 이유 및 기능적인 이유로 하여 부드러운 표면을 제공하는 시이트 물질상의 피복된(skinned) 표면이다.

<114> 폴리에테르 폴리올을 함유하는 용융-유동성 조성물은 용융-유동성 시이트가 표면에 부합하며 기재에 영구히 부착되기 전에 함입된 공기를 제거하도록 하는데 유용할 수 있다.

<115> 부가적으로 및 선택적으로, 조성물의 총 부피(에폭시-함유 물질, 폴리에스테르 성분, 광개시제 및 임의의 히드록실-함유 물질을 기준으로 함)의 50% 까지는 다양한 충전재, 보조제 및 첨가제 등(예, 실리카, 유리, 점토, 탈크, 안료, 착색제, 유리 비드 또는 버블, 유리 또는 세라믹 섬유, 항산화제 등)에 의해 제공되어, 조성물의 중량 또는 비용을 감소시키고 점도를 조절하고 추가적인 보강성을 제공할 수 있다. 경화 공정 동안에 사용되는 방사선을 흡수할 수 있는 충전재 등은 경화 공정에 악영향을 미치지 않는 양으로 사용되어야 한다.

<116> 전술한 폴리에스테르 및 에폭시 폴리에스테르 물질을 포함하는 용융-유동성 조성물은 물질을 열분해시키지 않고 성분들이 완전히 용융 혼합될 때까지 성분들이 교반과 함께 효율적으로 혼합될 수 있도록, 적합한 용기중 성분을 액화하기에 충분한 높은 온도에서 여러 성분을 혼합함으로써 제조되는데, 광개시제가 사용되는 경우에는 화학 방사선을 투과하지 않는 용기가 바람직하다. 비록 에폭시-함유 물질과 폴리에스테르 성분을 혼합시킨 후 히드록실-함유 물질을 첨가하고 그 후에 광개시제를 첨가하는 것이 바람직하지만, 성분들은 동시에 또는 순차적으로 첨가될 수 있다. 용융-유동성 조성물은 용융 상에서 상용성이어야 한다. 즉, 성분들 사이에서 육안으로 관찰되는 전반적인 상 분리 현상이 없어야 한다.

<117> 에폭시 폴리에스테르 조성물로 제조되는 용융-유동성 시이트는 점성일 수도있고 아닐 수도 있다. 액체 및 고형 에폭시-함유 물질의 혼합물은 점성 시이트를 제조하는데 유용하다.

<118> 사용시에 광개시제를 함유하는 용융-유동성 시이트 물질을 방사원에 노출시켜, 시이트 물질이 기재에 도포되기 전, 후 또는 그동안에 에폭시-함유 물질 경화용 촉매를 활성화시킬 수 있다. 촉매의 활성화는 시이트 물질이 화학 방사선(즉, 자외선 또는 가시광선 스펙트럼 영역의 파장을 가지는 방사선)을 방출하는 임의의 방사원에 노출되는 경우에 일어난다. 적합한 방사원으로는 수은, 크세논, 탄소 아아크, 텅스텐 필라멘트 램프, 석영 할로겐 램프, 형광, 햇빛 등이 포함된다. 노출 시간은 촉매를 활성화하기에 충분해야 하며, 함유된 반응물의 양 및 종류, 방사원, 방사원으로부터의 거리, 및 시이트의 두께에 따라서 약 1 초 미만에서 20분 이상까지 다양할 수 있다.

<119> 전체의 경화를 달성하는데 필요한 시간은 시이트 물질을 오븐에서와 같이 열로 경화시킴으로써 단축될 수 있다. 경화 시간 및 온도는 폴리에스테르 성분의 유리 전이 온도, 광개시제의 농도, 방사선 노출 조건 등에 따라서 달라질 것이다. 통상적인 경화 사이클 조건은 5-30 분 범위이며, 온도는 약 50-200℃ 범위이다. 시이트 물질을 경화시키기 위해 하나 이상의 가열 사이클이 사용될 수도 있다.

<120> 조성물은 전자 빔 방사선에 노출되어 경화될 수도 있다. 필요한 용량은 일반적으로 1 메가라드 미만에서 100 메가라드 이상이다. 주어진 광 노출 또는 조사시에 광개시제의 양이 증가할수록 경화속도가 증가하는 경향이 있다. 경화 속도는 또한 방사선 강도 또는 전자 용량이 증가하면 증가한다.

<121> 용융-유동성 시이트에 다른 층도 여러 목적으로 포함될 수 있다. 제2 용융-유동성 층은 제1 용융-유동성 시이트의 하나의 주된 표면에 부착되어 표면의 지형학적 및 미학적 특성을 개선시킬 수 있다.

<122> 또한, 본 발명의 시이트 물질의 하나 이상의 층은 다른 성분을 포함할 수도 있다. 이러한 성분의 예로는 폴리아세탈, 보강 공중합체 및 폴리카프로락톤 디올이 있다. 추가의 예는 분리된 중합체의 상들 사이에 가교를 제공하기 위한 글리시딜 메타크릴레이트, 실란 및 다른 화학종을 포함한다.

<123> 제2 층은 테이프의 외부 내후성을 개선시키기 위해 용융-유동성 시이트 물질내에 포함될 수 있다.

<124> 용융-유동성 테이프의 제2 층은 발포제, 기포제, 팽창성 중합성 미소구 등과 같은 열 팽창제를 포함하여 표면에 볼록한 형상을 부여할 수 있다.

<125> 직물 또는 부직 웨브 또는 스크림이 용융-유동성 시이트 물질에 함유될 수도 있다. 웨브는 접착제 또는 열적층 기법을 사용하여 용융-유동성 층에 적층될 수 있고, 2개의 용융-유동성 층 사이에 삽입될 수도 있다. 부직 웨브의 첨가는 용융-유동성 층의 유동을 조절하는데 유용한 것으로 밝혀졌다. 직물 또는 부직 웨브는 시이트 물질에 강도를 부여하여 취급성이 용이하도록 하기 위해 사용될 수도 있다.

<126> 용융-유동성 시이트 물질의 일부로서 포함될 수 있는 다른 물질로는 열가소성 필름이 있다. 필름은 용융-유동성 시이트 물질을 기재에 도포하는 경우(예, 시이트 물질의 유동을 야기하고/하거나 시이트 물질의 경화에 필요한 온도로 가열되는 경우) 또는 도포된 후에 저온의 일기 온도, 햇빛 등에 노출되는 경우의 온도에서 치수적으로 안정한 것이 바람직하다. 유용한 필름은 폴리우레탄 필름, 배향된 폴리에스테르 필름, 폴리이미드 필름 등이 있다. 필름은 페인트칠을 위한 평탄한 표면을 제공하는데 사용되거나, 용융-유동성 시이트가 표면에 결합된 후 마무리된 표면으로서 사용될 수 있다.

<127> 서로 다른 용융 유동성을 가지는 2개 이상의 용융-유동성 층이 함께 적층되여 용융-유동성 시이트 물질을 형성할 수 있다. 예를 들면, 상부층은 기저층보다는 큰 유동성을 가지도록 제조될 수 있는 반면에 기저층은 취급성을 좋게 하기 위해 높은 강도를 가지도록 제조되어, 가열시에 상부층이 유동하여 기저층을 감싸게 될 것이다.

<128> 다른 구체예에서, 감압성-접착제(PSA) 층은 용융-유동성 층에 부착되어 용융-유동성 층이 가열되기 전에 용융-유동성 시이트가 표면상에 위치하도록 될 수 있다. 용융-유동성 층은 약간만 유동하여 PSA 주변으로 유동하지 않고 용융-유동성 시이트상에 둥근 가장자리를 제공하거나, 충분히 유동하여 PSA를 감싸서 PSA 가장자리가 노출되지 않도록 할 수도 있다.

<129> 유용한 PSA 로는 블록 공중합체 PSA(예, 고온 용융 피복되거나 용매 피복될 수 있는 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체); 아크릴로니트릴 PSA; 아크릴레이트 PSA(예, 알코올 부에 약 4-12의 탄소수를 가지고 용매 중합화, 유제 중합화 및 방사선 중합화를 포함하는 공지된 기법을 사용하여 중합화되는 임의의 공중합화 보강 단량체를 가지는 비-3차 알코올의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르의 공중합체); 천연 고무 PSA; 실리콘 PSA; 및 비닐 아세테이트 PSA 등이 있다. PSA는 공지된 기법으로 용융-유동성 시이트에 결합될 수 있는데, 예를 들면 PSA를 시이트상에 직접 피복시켜 PSA를 경화시키거나 용매를 건조하여 PSA 이동 테이프를 시이트에 적층시키거나 고온 용융 PSA를 용융-유동성 층과 공압출시키는 방법 등이다.

<130> 바람직한 구체예에서 PSA 는 아크릴레이트 공중합체이다. 공중합체의 유용한 에스테르로는 n-부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 및 그 혼합물을 포함한다.

<131> 공중합화가능한 보강 단량체(사용되는 경우)는 아크릴 또는 메타크릴 에스테르로부터 제조되는 단독 중합체의 유리 전이 온도보다 높은 단독 중합체의 유리 전이 온도를 가지는 단량체이다. 유용한 보강 단량체로는 아크릴산, 이소보르닐 아크릴레이트, N-비닐 피롤리돈, 아크릴로니트릴 N-비닐 카프로락탐, N-비닐 피페리딘, 및 N,N-디메틸아크릴아미드 및 이타콘산 등이 있다.

<132> 보강 단량체가 사용되는 경우에는 아크릴 또는 메티-크릴 에스테르가 일반적으로 약 50-100 중량부의 양으로 존재할 것이며, 보강 공단량체는 약 50-0 중량부의 상응하는 양으로 존재할 것이다.

<133> 전술한 감압성 접착제는, 유기 용매(예, 에틸 아세테이트)중에 개시제(예, 아조비스이소부티로니트릴)를 혼합하고, 소정의 비율로 단량체를 첨가한 후, 중합반응이 종료될 때까지 80℃와 같은 높은 온도로 가열하는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 접착제는 또한 UV 중합화 방법 및 당해 분야에 공지된 방법인 E-빔 중합화에 의해 제조될 수 있다. 감압성 접착제는 또한 다수의 제조 회사에서 접착제 이동 테이프로서 시판된다. 이러한 테이프로는 3M 사에서 시판하는 제품 번호 465, 467 및 468이 있다.

<134> 다른 구체예에서 용융-유동성 시이트 물질은, 실온에서 점착성이고 감압성이며 가열후에 열경화성 접착제로 경화되는 열경화성 PSA 층을 함유할 수도 있다. 이러한 유형의 용융-유동성 시이트 물질은 두개의 표면을 결합시키는데 유용하며, 저온에서 즉, 대략 실온에서 시이트를 열경화성 PSA 면상의 제1 표면에 결합시킨 후 고온에서 즉, 용융-유동성 층의 용융 온도에서 시이트를 용융-유동성 면상의 제2 표면에 결합시킨다. 기재가 고온에서 가열되었을 때, PSA는 또한 경화되어 매우 강한 결합력을 가지는 열경화성 접착제를 형성한다. 이 적용에서, 용융-유동성 물질이 결합으로부터 흘러 나오지 않도록 용융-유동성 층은 고온에서 최소로 유동하도록 선택될 수 있다.

<135> 이 구체예에 대한 바람직한 용융-유동성 층은 전술한 폴리에스테르 및 작용화된 올레핀성 중합체를 포함한다.

<136> 적합한 열경화성 PSA는 열경화성 성분 및 감압성 접착제성분을 함유하고 있다. 열경화성 성분은 일반적으로 PSA 성분 100 중량부를 기준으로 약 25-150 중량부의 양으로 존재할 것이다.

<137> 열경화성 PSA의 코팅가능한 조성물은, 용매-기재의 PSA, 열경화성 수지 및 열경화성 경화제를 혼합하거나; 니트릴 부타디엔 고무와 같은 감압성 엘라스토머를 용매에 용해시키고 열경화성 수지 및 경화제와 혼합시키거나; PSA를 제조하는데 유용한 단량체 또는 예비 중합체(예, 전술한 아크릴레이트 공중합체를 제조하는 단량체)를 열경화성 수지 및 경화제와 혼합시킨 후 혼합물을 광중합화시키는 등 다양한 방법에 의해 형성될 수 있다.

<138> PSA 성분에 유용한 물질은 PSA에 대해 전술한 것들을 포함한다. 바람직한 물질로는 아크릴로니트릴 및 아크릴레이트가 있고, 아크릴레이트가 특히 바람직하다.

<139> 열경화성 성분은 에폭시 수지, 우레탄 수지, 및 페놀성 수지와 같은 열경화성 수지이다. 바람직한 열경화성 수지는 에폭시 및 우레탄이고, 에폭시가 가장 바람직하다. 유용한 에폭시 수지는 하기에 기재되어 있다. 에폭시 수지는 에폭시가 PSA 성분과 혼합될 수 있는 한 고체, 액체 또는 그 혼합물일 수 있다. 바람직한 에폭시로는 페놀성 에폭시 수지, 비스페놀 에폭시 수지, 수소화된 에폭시 수지, 비스페놀 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 할로겐화 비스페놀 에폭시 수지, 노볼락 에폭시 및 그 혼합물이다. 가장 바람직한 에폭시는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르이다.

<140> 바람직한 구체예에서, 열경화성 PSA 는 (i) 전술한 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르의 예비중합체(즉, 통상적으로 약 100-10,000 센티포와즈의 점성 시럽으로 부분적으로 중합된 것) 또는 단량체 시럽; (ii) 선택적으로, 전술한 보강 공단량체, (iii) 에폭시 수지; (iv) 광개시제 및 (v) 에폭시에 대한 열 활성화가능한 경화제를 포함하는 조성물의 광중합화 반응 생성물이다. 접착제는 본원에 참고로 삽입된 미국 특허 제5,086,088호에 따른 방법에 의해 제조될 수 있다.

<141> 예비중합체 또는 단량체의 시럽을 중합화하는데 유용한 광개시제는, 예를 들면 자외선에 의해 활성화될 수 있는 통상의 자유 라디칼 개시제일 수 있다. 적합한 광개시제의 예는 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논(시바- 가이기사에서 시판되는 이르가큐어™ 651)이다. 광개시제는 단량체를 중합화하는데 충분한 양으로 사용되는데, 통상적으로는 예비중합체 또는 단량체의 시럽 100부당 약 0.01-5 중량부이다.

<142> 열 활성화가능한 경화제는 조성물에 첨가되어 가열시에 에폭시 수지의 경화를 유발한다. 경화제는 어떤 유형이라도 가능하나, 디시안디아미드 및 폴리아민 염과 같은 아민형 경화제가 바람직하다. 적합한 경화제는 오미크론 케미칼사에서 오미큐어 상표로 시판되거나, 아지노모도 케미칼사에서 아지큐어™ 상표로 시판된다. 경화제는 에폭시수지를 경화시키는데 충분한 양으로 사용되는데, 에폭시 수지 100부당 통상 0.1-20 중량부, 바람직하게는 0.5-10 중량부의 양으로 사용된다.

<143> 조성물이 노출되는 열이 에폭시 수지를 경화시키기 위한 경화제를 완전히 활성화시키는데 불충분할 수 있기 때문에, 접착 조성물에 촉진제를 추가로 첨가하는 것이 유용하다. 촉진제는 접착제가 저온 및/또는 단시간의 열 노출에 경화되도록 한다. 이미다졸 및 우레아 유도체가 본 발명의 실시에 특히 바람직하며, 유용한 화합물로는 2,4-디아미노-6-(2'-메틸 이미다졸)-에틸-s-트리아진 이소시아누레이트, 2-페닐-4-벤질-5-히드록시메틸이미다졸, 헥사키스 (이미다졸)니켈 프탈레이트 및 톨루엔 비스디메틸우레아가 있다. 촉진제는 에폭시 수지 100 중량부당 20 중량부 이하의 양으로 사용될 수 있다.

<144> 열경화성 PSA를 보유한 용융-유동성 시이트를 제조함에 있어, 전술한 용매기재의 조성물은 가요성 웨브상에, 바람직하게는 실리콘 코팅된 이탈 라이너 상에 소정의 접착제 두께로 코팅되고, 접착제를 열경화 온도 이하로 가열함으로써 용매를 제거시킨다. 이어서, 나중의 사용을 위해 접착제를 용융-유동성 시이트에 적층시킨다. 대안적으로, 조성물은 용융-유동성 시이트상에 직접 피복된 후, 고온 용융 활성화 온도 이하에서 건조될 수 있다.

<145> 다른 구체예에서, 전술한 열경화성 PSA 성분을 가지는 광중합화된 시럽 조성물은, 시럽 조성물을 실리콘 이탈 라이너 상에 코팅하고 불활성 대기, 즉 실질적으로 산소가 없는 대기(예, 질소 대기)에서 광중합화한 후 조성물을 자외선으로 조사함으로써 제조된다. UV 선에 실질적으로 투과성인 제2 중합체 필름으로 코팅에 도포하고 필름 전체를 조사함으로써 충분히 불활성인 대기를 얻을 수 있다. 이어서, 접착제를 용융-유동성 층에 적층한다. 대안적으로, 용융-유동성 층의 시이트는 상부 또는 기저부 이탈 라이너 대신에 사용될 수 있다.

<146> 또한 부직 또는 보강 스크림은 취급시에 부가적인 강도를 부여하기 위해 열경화성 PSA 층내에 매립되거나 층사이에 삽입될 수 있다.

<147> 열경화성 PSA 를 가지는 전술한 용융-유동성 시이트는 자동차를 조립하는데 있어서 와셔 결합에 특히 유용하다. 와셔의 치수 및 형상으로 절단된(예, 다이 절단되거나 펀치 프레스된) 열경화성 PSA의 조각에 와셔를 적층하여 와셔를 제조한다. 이어서, 절단된 열경화성 PSA는 용융-유동성 면이 노출되어 고온 결합에 이용 가능한 상태로 수동 또는 자동화된 기계에 의해 와셔에 적층된다. 대안적으로, 열경화성 PSA는 와셔 제조에 적합한 금속 시이트에 결합된다. 시이트의 용융-유동성 층은 실온에서 점착성이 없다. 이어서, 소정의 치수를 가진 와셔는 금속 시이트로부터 타출(stamp)된다.

<148> 사용시에, 문이 자동차 틀에 정렬되고 부착될 때 볼트를 문 경첩에 조이기 위해 와셔가 사용된다. 이어서, 자동차를 페인트칠하고 오븐 경화 사이클을 거쳐 페인트를 경화 및 건조시킨다. 시이트의 용융-유동성 면은 또한 오븐내에서 충분히 용융되어 틀의 금속 표면에 잘 결합한다. 그 후 내부의 설치를 위해 문들을 제거하고 와셔의 위치에 의해 표시된 바에 따라 정렬된 위치에 문을 재부착할 수 있다. 이러한 와셔 결합 방법으로 인해, 이미 공지된 와셔 결합 방법과 관련된 라이너 및 접착오염 문제가 제거될 뿐 아니라 부품내 와셔의 자동 분배가 가능하게 된다.

<149> 와셔 결합 적용에서, 용융-유동성 시이트는 약 10-250 마이크로미터 두께인 것이 바람직하고, 25-100 마이크로미터 두께인 것이 가장 바람직하다. 두께가 약 250 마이크로미터 이상이면, 열경화 공정 동안에 와셔로부터 용융-유동성 물질이 누출될 수 있으며 이는 와셔와 자동차 틀사이의 결합 강도에 영향을 미칠 수 있다. 열경화성 감압성 접착제 층의 두께는 약 10-300 마이크로미터, 바람직하게는 약 30-200 마이크로미터이어야 한다.

<150> **시험 공정**

<151> **오버랩 전단 강도**

<152> 2개의 2.5 cm x 5 cm PPG ED-11 패널(어드밴스 코팅 테크놀로지사에서 시판하는 전기증착 프라임 처리된 강철, 본원에서는 이하 ED-11 패널이라고도 함)을 2.54 cm x 1.27 cm의 용융-유동성 테이프 스트립을 사용하여 2.54 cm x 1.27 cm 오버랩 영역에 결합시켰다. 2개의 패널을 결합시키기 위해 시료를 특정한 실시예에 나타낸 온도에서 함께 가열한 후, 16시간 이상동안 실온으로 냉각시켰다. 그 후에 1분당 5 cm의 크로스헤드 속도를 사용하여 패널을 인스트론™ 인장 시험기내에서 테스트했다. 접착이 떨어지는 힘을 메가파스칼(MPs)로 기록했다.

<153> **와셔 결합의 접착 전단 강도**

<154> 접착 전단 강도는 JISK 6850에 따라서 측정되었다. 2개의 1.6 mm 두께의 강철 패널을 기재로서 사용했다. 접착제를 패널 사이에 놓고, 140℃의 온도에서 60분 동안 500 g/㎠의 압력으로 경화시켰다. 그 후에 테스트하기 전에 패널을 실온으로 냉각시켰다. 인장 시험기를 사용하여, 50 mm/분의 조오(jaw) 분리 속도에서 접착 전단 강도를 측정했다.

<155> 바람직한 접착제는 50 kgf/㎠ 이상의 전단 강도를 가진다.

<156> **펀칭력**

<157> 결합 물질을 와셔내 구멍에 상응하는 원의 형태로 펀치하기 위해, 가압 작동하는 펀치 프레스를 30 kgf/㎠의 압력에서 사용하였다. 결합 물질당 시료 수는 5였다. 시료는 하기 기준으로 평가되었다.

<158> 우수함: 펀치 실패 없음. 감압성 열경화성 접착제가 고온 용융 필름에서 새어나오지 않음. 단면의 외관도 양호함.

<159> 펀치하기 비교적 곤란함: 하나 또는 두개의 시료가 불완전하게 펀치됨. 열경화성 접착제가 고온

용융 필름에서 약간 새어나옴.

<160> **접착제의 누출**

<161> 강철 패널로부터 열경화성 감압성 접착제 또는 고온 용융 필름의 누출을 육안으로 검사하기 위하여, 접착 전단 강도를 측정하는데 사용된 시료를 사용하였다. 그 기준은 다음과 같다:

<162> 누출 없음: OK

<163> 미량 누출: 우수

<164> 다량 누출: 불량

<165> 본 발명의 특정 구체예가 하기 실시예에 의해 설명되어 있는데 이들 실시예는 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다. 특별히 표시되지 않은 한 모든 부는 중량부를 의미한다.

<166> **실시예 1-2**

<167> 실시예 1(EX-1)에서, 100부의 히드록시-작용성 반-결정성 폴리에스테르 수지 (휼스 아메리카사에서 시판하는 디나폴™ 1402)를 약 110℃ 로 가열하여 용융된 혼합물을 형성시킴으로써 용융-유동성 시이트를 제조하였다. 용융된 혼합물을 나이프 바 코팅기(127℃ 로 가열함) 상에서 실리콘 코팅된 크래프트지 상으로 코팅하여 1.0 mm 두께의 시이트를 형성했다. 시이트는 실온으로 냉각된 후 약 2시간 후에 불투명하게 되었는데, 이는 결정화가 일어났다는 것을 나타낸다.

<168> 실시예 2(EX-2)에서, 10부의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(쉘 케미칼 컴패니에서 시판하는 에폰™ 828)와 89부의 디나폴™S1402 및 1부의 트리페닐 설포늄 헥사플루오로안티모네이트(미국 특허 제4,321,951호, 제5칼럼, 제48행 - 제7칼럼, 제48행에 기재됨)를 혼합한 후 약 110℃에서 약 1시간동안 혼합하여 용융-유동성 시이트를 제조하였다. 생성된 혼합물을 나이프 바 코팅기(127℃ 로 가열함)상에서 실리콘 코팅된 크래프트지 상으로 코팅하여 1.0 mm 두께의 시이트를 형성했다. 시이트를 실온으로 냉각했다.

<169> **실시예 1 및 2의 테스트**

<170> 약 2.5 cm x 7.6 cm의 실시예 1 및 2의 시료 테이프를 더 큰 애노드화 처리된(anodized) 알루미늄 패널(이하에서는 스텝 패널이라고 언급함)과 교차하여 위치한 2.5 cm 폭의 애노드화 처리된 알루미늄 스트립과 교차하여 놓고, 177℃의 오븐에서 30분 동안 가열했다. 2개의 테이프가 유동하여 둥근 가장자리 및 알루미늄 스트립과 패널 사이에 평탄한 전이부를 가지는 심미적인 평탄한 외관을 제공했다. 또한, 테이프는 패널 상에서 스트립의 원래 치수 이상으로 유동하여 패널에 단단히 부착했다.

<171> 각각의 실시예는 폭이 1.9 cm이고 길이가 약 25.4 cm인 스트립으로 절단되었고 1.9 cm의 내부폭을 가지는 U-채널에 놓여졌다. 2조각의 저온 회전된 강철을 90° 각도로 굽히고 조각들을 함께 스폿 용접하여 스텝 하부의 접합부가 U 형상으로 형성되도록 각각의 U-채널을 형성하였다. 스트립이 부착된 상태로 U-채널을 약 15° 각도로 구부린 후 177℃의 오븐에서 30분동안 가열하고 실온으로 냉각시켰다. 양쪽 스트립이 유동하여 접합부를 효율적으로 밀봉하고, 표면상에 스텝 접합부가 나타나지 않게 채널에 평탄한 표면을 부여했다.

<172> 양쪽 스트립의 하부 가장자리는 U-채널상에서 표지되었으며, 2개의 U-채널을 15° 각도로 120℃ 오븐에 30분간 방치한 후 냉각시켰다. 후속적 가열로부터의 유동은 실시예 1에서는 약 3.2 mm였고 실시예 2에서는 25.4 mm였다.

<173> 실시예 1 및 2의 각각의 추가의 시료를 전술한 스텝 패널상에서 테스트하였고 177℃에서 30분동안 가열하였다. 4개의 시료(전단계의 가열 사이클에 노출된 2개의 원래 시료 및 차후의 가열 사이클에 노출되지 않은 2개의 새로운 시료) 모두 백색 수성 기재 코우트(PPG 인더스트리사에서 시판되는 HWB 90934)로 페인트 칠하였고. 121℃에서 5분동안 가열하였다. 2개 부분의 투명 코우트(PPG 인더스트리사에서 시판되는 CNCT2AH 파트 A 및 CNCT2BE 파트 B)를 제조자의 교시에 따라 혼합시켰고 4개의 패널 모두를 스프레이 페인트칠했다. 패널을 140℃에서 30분 동안 가열한 후 냉각시켰다. 용융-유동성 스트립상의 페인트 마무리는 주위의 금속 표면과 광택, 색채 및 이미지 선명도(거울과 유사한 품질을 나타내는) 면에서 동일했다. 용융-유동성 스트립과 금속 표면 사이의 페인트 전이부는 평탄했고, 분리된 선 또는 페인트 가장자리 분리를 나타내지 않았다.

<174> 페인트칠 되기 전에 테이프를 용융-유동시키기 위해 한번 가열한 시료를 120℃의 오븐상에 30분 동안 방치했다. 냉각 후에, 어떤 패널에서도 추가의 유동이 관찰되지 않았고 표면은 평탄하고 심미적인 상태를 유지했다. 실시예 2의 용융-유동성 스트립을 가진 패널은 오븐 온도에서 표면에 주름이 약간 잡혔으나, 실온으로 냉각시에 주름은 사라졌다.

<175> 전술한 실시예들 및 테스트들은 본 발명의 바람직한 구체예를 나타내는 것으로, 페인트칠 가능하며 심미적인 밀봉된 표면이 금속 표면상에 부여된다.

<176> **실시예 3**

<177> 실시예 1의 용융-유동성 층을 2.5 cm x 7.6 cm의 스트립으로 절단하고, ED-11 패널상에 놓은 후 177℃ 오븐에서 30분동안 가열했다. 그 후에 패널을 냉각시키고 전술한 백색 기재 코우트 및 투명 코우트 페인트로 페인트칠한 후 121℃ 오븐에 30분 동안 방치하여 페인트를 경화시켰다. 용융-유동성 테이프가 패널상에 둥근 가장자리를 가지는 돌출부를 형성했다. 그 후 177℃ 오븐에서 30분 동안 수평으로 놓여진 패널을 가열하여도 페인트 표면에 영향을 미치거나 돌출부를 뒤틀리게 하지 않았다. 패널을 177℃ 오븐에 30분 동안 수평에서 75° 각도로 방치하였다. 패널이 가열됨에 따라, 페인트 표면은 변함이 없었고 돌출부는 눈물 방울 형태를 형성하였다. 패널은 75° 각도 위치에서 실온으로 냉각되며 돌출부는 원래의 형상으로 되돌아갔다.

<178> 페인트층을 통해 용융-유동성 층으로 작은 구멍이 뚫린 것을 제외하고는 동일한 패널을 75° 각도로 재가열했다. 가열시에 하부의 용융-유동성 층은 여전히 열가소성이며 작은 구멍으로부터 누출된다.

<179> 전술한 실시예는 페인트와 용융-유동성 시이트 물질 사이의 반응 계면의 형성을 예시한 것이다.

<180> **실시예 4**

<181> 실시예 1의 용융-유동성 시이트의 약 2.5 cm x 7.6 cm의 스트립을 실리콘 박리 코팅된 폴리에스테르 필름상에 놓은 후 테이프가 투명해질 때까지 177℃ 오븐에 방치했는데, 테이프가 투명하게 되는 것은 무정형이 되었음을 나타낸다. 스트립을 오븐에서 제거하고 실온(21 내지 23℃ 사이)으로 냉각시켰다. 여전히 투명한 스트립은 실온에서 ED-11에 부착할 정도로 충분히 점성이었다. 그 후에 패널을 120℃에서 10분동안 가열하여 스트립이 패널에 부착되도록 한 후, 177℃에서 30분동안 재가열시켰다. 이어서, 시료를 페인트칠하고 140℃ 오븐에서 30분 동안 경화시켰다. 이 실시예는 본 발명의 구체예가 기재에 영구히 부착되기 전에 기재상에 일시적으로 위치할 수 있는 방법을 예시한 것이다.

<182> **실시예 5**

<183> 실시예 1의 용융-유동성 시이트 물질을 아크릴레이트 PSA 이동 테이프(3M사에서 시판하는 467 접착 이동 테이프)에 적층시켰다. 2.5 cm x 7.6 cm의 스트립을 애노드화 처리된 알루미늄 패널에 적층시킨 후 2.54 cm x 1.27 cm의 스트립을 전술한 ED-11 오버랩 전단 패널에 적층시켰다. 시료를 177℃ 오븐에 15분 동안 방치한 후 시료가 불투명해질 때까지(약 90분) 실온으로 냉각시켰다.

<184> 애노드화 처리된 알루미늄 패널상의 시료를 잘 부착시킨 후 용융-유동성 시이트로 PSA를 밀봉시켰다. 랩 전단 시료를 테스트하면 평균 253.8 파운드/인치^{2}의 오버랩 전단 강도를 가졌다. PSA와 용융-유동성 시이트 사이의 접착력 실패는 응집성인 것으로 관찰되었다.

<185> 전기 실시예는 표면을 밀봉하기 위해 가열될 때까지 시이트를 제자리에 유지하도록 하는 용융-유동성 시이트상의 PSA층의 유용성을 예시한 것이다.

<186> **실시예 6-10**

<187> 서로 상이한 양의 결정도를 가지는 2개의 히드록시-작용성 폴리에스테르는 혼합되고 코팅되어 실시예 1에 기재된 것과 같은 시이트를 형성한다. 시이트가 불투명하게 변화하는데 필요한 시간은 결정화 속도의 표시로서 측정된다. 사용된 폴리에스테르 물질은 약한 결정성의 폴리에스테르 수지인 디나폴™ 1402 및 높은 결정도를 가진 폴리에스테르 수지인 디나폴™1359였다. 각각의 수지의 양은 표 1에 나타나 있다. 표 1에 나타나 있는 세부적인 사항은 결정화 속도가 변할 수 있다는 것을 보여준다.

<188> 표 1

	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
디나폴™S1402	100	75	50	25	0
디나폴™S1359	0	25	50	75	100
결정화 시간(분)	140	110	15	9	7

<190> **실시예 11-18 및 비교실시예 1-3**

<191> 다양한 열가소성 물질을 유동성 및 페인트 접착성에 대해 평가했다. 물질을 1-3 mm 두께의 시이트로 제공했다. 1 mm 두께의 시이트를 제조한 것을 제외하고는 실시예 11은 실시예 1에서와 같이 제조되었고, 1 mm 두께의 시이트를 제조한 것을 제외하고는 실시예 12는 실시예 2에서와 같이 제조되었다. 박리 피복된 폴리에스테르 라이너 사이에 물질의 펠릿을 놓고 물질이 약 0.08 -0.15 mm 두께의 시이트로 융합될 때까지 다리미로 가열하여, 잔류하는 시이트를 제조하였다. 다수의 시이트를 함께 접어서 약 1-3 mm의 두꺼운 시이트를 형성하였다.

<192> 시료를 177℃의 스텝 패널(전술함)상에 20분동안 방치한 후 유동성을 기록했다.

<193> 그 후에 시료를 백색 수성 기재 코우트(PPG 인더스트리사에서 시판하는 HWB90934)로 페인트칠하고 5분동안 140℃에서 가열했다. 2개 부분의 투명 코우트 (PPG 인더스트리사에서 시판되는 CNCT2AH 파트 A 및 CNCT2BE 파트 B)를 제조자의 교시에 따라 혼합시켰고 패널상에 스프레이 페인트칠했다. 그 후에 패널을 140℃에서 30분 동안 가열하고 밤새 냉각시켰다. 그 후에 패널을 140℃까지 20분동안 재가열하였다.

<194> 물질은 다음과 같이 테스트되었다:

<195> (1) 가열 후 및 페인트 칠하기 전의 유동 측정(OK는 물질이 유동하나 점성을 보유한 것을 나타내고; L은 물질이 액화된 것을 나타냄);

<196> (2) 페인트칠, 페인트 경화 및 재가열 후 페인트의 품질(OK는 표면의 외관이 우수했음을 나타내고; FAIL은 페인트가 갈라지거나 경화되지 않았음을 나타냄);

<197> (3) 재가열 후의 상태(OK는 외관에 변화가 없음을 나타내고; EDGE는 페인트가 시이트의 경계부 주위에서 갈라졌음을 나타내며; FAIL는 페인트가 갈라지고 중합체가 그 갈라진 틈에서 유출되었음을 나타냄); 및

<198> (4) 용융-유동성 시이트에 여전히 부착하고 있는 페인트의 백분율로 기록된 크로스 해치 접착 상태를 ASTM D3359-90에 따라서 테스트했음(100%는 바람직하며, FAIL은 테스트가 수행되기 전에 시료가 떨

어지는 것을 나타냄).

<199> 테스트 결과는 표 2에 상세히 나타나 있다.

<200> 표 2

실시예	용융-유동성 물질	350℃에서 20분간 가열	페인트후 141℃에서 30분간 가열	141℃에서 20분간 재가열	페인트 접착력 %
11	실시예 1	OK	OK	OK	100
12	실시예 2	OK	OK	OK*	100
13	A	OK	OK	OK	100**
14	B	OK	OK	EDGE	100
15	C	OK	OK	OK	100
16	D	OK	OK	FAIL	100**
17	E	OK	OK	FAIL	20
18	F	OK	FAIL	FAIL	FAIL
비교 실시예 1	G	L	FAIL	FAIL	FAIL
비교 실시예 2	H	L	FAIL	FAIL	FAIL
비교 실시예 3	I	L	FAIL	FAIL	FAIL

<202> A - 세렉스 컴패니에서 시판하는 TS-1502

<203> B - 몬산토 컴패니에서 시판하는 폴리비닐부티랄 -부트바르™B79

<204> C - 뒤퐁 컴패니에서 시판하는 에틸렌 아크릴산 필름 - 슐린™ 1605

<205> D - 다우 케미칼 컴패니에서 시판하는 에틸렌 아크릴산 - 프리마코르™3440

<206> E - 뒤퐁 컴패니에서 시판하는 에틸렌 비닐 아세테이트 - 엘박스™ 260

<207> F - 제이.씨. 존슨 컴패니에서 시판하는 아크릴 폴리올 -SCX 8008

<208> G - 유니온 카바이드사에서 시판하는 카르보왁스™ 8000

<209> H - 유니온 카바이드사에서 시판하는 카르보왁스™ 20M

<210> I - 알드리히 케미칼 사에서 시판하는 TMP(트리메틸올프로판)

<211> * - 페인트 표면은 고온에서 주름이 지고; 표면은 냉각시에 부드러워짐

<212> ** - 페인트 필름은 취성(brittle)임

<213> **실시예 19-21**

<214> 실시예 19는 두께가 약 2 mm인 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 제조된 용융-유동성 시이트이다. 실시예 20은, 2개의 시이트 사이에 나일론 부직포를 가지며 1.27 mm의 두께로 실시예 1과 같이 제조된 2개의 시이트를 사용하여 제조되었다. 부직포는 0.3 온스/야드^2(화이버웨브 N.A.사에서 시판하는 세렉스™)이었고, 두개의 실리콘 코팅된 폴리에스테르 박리 라이너 사이에 가열된 다리미로 제1 시이트에 적층되었다. 그 후에 제2 시이트도 유사한 방법으로 적층되었다. 시이트는 적층 과정에서 투명해졌다. 실시예 21은 폴리에스테르 부직 물질 (리메이사에서 시판하는 0.5 온스/야드^2 리메이 2250)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 20과 같이 제조되었다.

<215> 실시예 19-21을 2.54 cm x 20.3 cm의 스트립으로 절단한 후 ED-11 프라임 처리된 금속 패널을 구부려서 수평 방향에서 약 30° 각도로 휘어서 형성시킨 굽은 금속 표면상에 길이방향으로 놓고 테스트했다. 굽은 패널을 177℃ 오븐에 10분 동안 방치했다. 냉각시킨 후에, 실시예 19는 패널 아랫쪽으로 상당히 유동한 것으로 관찰되었다. 실시예 20은 유동양이 적었으나 나일론의 수축으로 약 8% 줄어들었다. 또한, 실시예 21은 유동양이 적었고 수축도 일어나지 않았다.

<216> 전술한 실시예는 용융-유동성 시이트의 유동을 조절하기 위해 부직 스크림을 사용할 수 있는 방법을 예시한 것이다.

<217> **실시예 22 및 23**

<218> 실시예 2에서와 같이 시이트를 0.076 mm 두께로 제조하였다. 실시예 22의 시이트를 UV 방사선(저강도 흑색 광)에 5분동안 노출시켰다. 각각의 실시예의 시이트를 절단한 후 0.72 mm 두께의 시이트로 층을 만들었다. 시이트를 2.54 cm x 7.62 cm의 스트립으로 절단한 후 2개의 오버랩되는 금속 패널 및 감싸고 177℃에서 30분동안 가열했다. 제5a 및 5b 도는 패널 및 가열 전의 시이트(제5a도) 및 가열 후의 시이트(제5b도)를 나타낸다. 패널을 냉각한 후 양 실시예는 접합부를 밀봉하기에 충분한 유동을 나타냈다. 조사되지 않은 시료인 실시예 23은 오버랩되는 패널에서 스텝에 대해 더 평탄한 반응 곡선을 나타냈고 패널

내 스텝은 실시예 22에서 보다 더 뚜렷하게 되었다. 그 후 패널을 흑색 기재 코우트(바스프사 시판)로 코팅시키고 경화시킨 후 2개 부분의 투명 코우트로 과잉코팅시킨 후 경화시켰다. 양 시료는 잘 페인트칠되었고, 크로스 해치 부착성은 100%였다.

<219> 전술한 실시예는 시이트 물질을 조사하면 표면 적합성이 어떻게 변화되는가를 예시한다.

<220> **실시예 24**

<221> 10부의 시클로지방족 에폭시(유니온 카바이드사에서 제조한 ERL-4221)와 89부의 약한 결정성의 포화 선형 코폴리에스테르(디나폴™S1402) 및 1부의 트리페닐 설포늄 헥사플루오로안티모네이트를 혼합시키고 2 ㎜의 두께로 코팅시켜 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2에서와 같이 가교성 용융-유동성 시이트를 제조하였다. 두께가 2 ㎜ 인 것을 제외하고는, 제2 용융-유동성 시이트를 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 2개의 시이트를 각각의 상부 및 실리콘 박리 코팅된 폴리에스테르 라이너 사이에 놓고, 177℃에서 10분동안 가열하여 4 ㎜ 두께의 시이트를 제조하였다. 스트립을 약 2.54 ㎝의 폭으로 절단한 후 가교성 시이트를 상부에 놓고 1.25 ㎝ 폭 및 약 1.9 ㎝ 깊이의 루프 배수구 원형(prototype)에 놓았다. 스트립을 가진 원형을 177℃ 오븐에 20분동안 방치했다. 냉각 후에, 스트립은 원형의 길이 방향으로 심미적인 요면의 표면을 유지하였다. 기저층은 용융되었고 원형내 접합부로 유동하여 테이프 면은 배수구 면에 단단히 결합되어 배수구를 효율적으로 밀봉하였다. 약간의 기포가 함입되었음이 관찰되었고, 이들은 테이프의 두께와 관련되었을 수도 있다.

<222> **실시예 25**

<223> E.I.T.(버지니아주의 스털링에 소재하는 엘렉트로닉스 인스트루멘테이션 앤드 테크놀로지, 인코오포레이티드사)에서 시판하는 유비라드(Uvirad) 복사계(모델번호 VR365CH3)를 사용하여 실시예 24의 2 ㎜ 두께의 가교성 용융-유동성 시이트를 UV 흑색 광에 20초 동안 노출시켜 160 ㎽/㎠의 총 에너지로 표면을 광분해시켰다. 스트립을 실시예 24와 같이 절단하였고, 광분해된 면을 안으로 하여 길이 방향으로 접은 후 광분해된 면을 위로 하여 실시예 24에 기재된 바와 같이 원형 루프 배수구 내에 두었다. 원형을 177℃에서 20분동안 가열하였다. 더 얇은 스트립이 루프 배수구 원형과 스트립 사이에 더 평탄한 전이부의 선을 제공하면서 원형 면에 강하게 결합한다. 스트립과 원형 사이에 기포의 합입이 다소 관찰되었으나, 기포는 스트립의 심미적인 표면 특성에 영향을 미치지 않는다.

<224> **실시예 26-34**

<225> 조성물 및 물질을 표 3에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 용융-유동성 시이트를 실시예 2에서와 같이 제조하였다. 실시예 26-31은 2 ㎜ 두께였고, 실시예 32-34는 1 ㎜ 두께였다. 모든 실시예는 우수한 유동성을 나타냈고, 페인트 부착성은 시료 모두에 대해 100%였다.

<226> 표 3. 용융-유동성 조성물

실시예	PET	에폭시			촉매	
		1	2	3	1	2
26	94	5			1	
27	96	3			1	
28	89	10			1	
29	94		5		1	
30	96		3		1	
31	89		10		1	
32	89			10		1
33	94			5		1
34	96			3		1

<228> PET - 디나폴™S1402

<229> 에폭시 1 - 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 올리고머(쉘 케미칼사에서 시판하는 에폰™1001)

<230> 에폭시 2 - 에폰™ 1002

<231> 에폭시 3 - 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(쉘 케미칼사에서 시판하는 에폰™828)

<232> 촉매 1 - 트리페닐 설포늄 헥사플루오로안티모네이트

<233> 촉매 2 - 미국 특허 번호 제5,089,536호

<234> (에타^{6}-자일렌(혼합된 이성체))(에타^{5} 시클로펜타디에닐) 철 (1+)

<235> 헥사플루오로안티모네이트

<236> **실시예 35**

<237> 0.254 mm 두께의 용융-유동성 시이트를 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 제2층은 하기와 같이 제조하였다:

<238> 부틸 아크릴레이트와 N-비닐 카프로락탐의 50/50 혼합물을 혼합하여 용액을 형성하였다. 75부의 부틸 아크릴레이트, 75부의 부틸아크릴레이트/N-비닐 카프로락탐 용액, 50부의 부틸메타크릴레이트/메틸 메타크릴레이트 공중합체(롬 앤드 하스사에서 시판하는 아크릴로이드™B-60), 110부의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 올리고머(에폰™1001)를 병에 넣고 롤러 밀(mill)상에서 에폭시와 공중합체가 용액이 될 때까지 혼합하여 용융-유동성 조성물(57.7% 아크릴레이트 및 42.3% 에폭시)을 제조하였다. 0.15부의 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논 (시바-가이기사에서 시판하는 이르가큐어™ 651), 0.15부의 항산화제(시바-가이기사에서 시판하는 이르가녹스™1010), 1.0부의 사브롬화탄소, 3.86부의 디시안디아미드(SKW 케미칼에서 시판하는 DYHARD™100), 1.38부의 헥사키스 (이미다졸)니켈 프탈레이트, 2부의 유리 기포(3M사에서 시판하는 C15-250 유리 기포), 및 7부의 실리카(카봇 사에서 시판하는 Cab-O-sil™ M-5)를 용액에 첨가했다. 조성물을 고전단 혼합기로 혼합한 후 롤러 밀상에서 약 24시간 동안 혼합했다. 그 후 조성물을 탈기하고, 실리콘 코팅된 0.05 mm 두께의 폴리에스테르 라이너 사이에 약 2.0 mm 두께로 나이프 코팅했다. 351 nm에서 최대치를 갖고 300-400 nm 사이에서 90%가 방출되는 자외선 광원에 코팅된 조성물을 노출시켰다. 웨브 상단의 광 강도는 1.88 mW ㎠ 이고 1.29 mW/㎠였다. 사용된 총 에너지는 653.8 mJ이었다. 생성되는 용융-유동성 테이프는 실온(약 21℃)에서 실질적으로 점성이 없었다.

<239> 폴리에스테르 라이너중 하나가 각각의 시이트로부터 제거되었고, 제1 및 제2 용융-유동성 시이트가 약 65.6℃에서 다리미 세트로 함께 적층되어 용융-유동성 복합 시이트가 형성되었다.

<240> 금속 표면상에 제1층 시이트를 가지는 표면상에 약한 함몰부를 보유한 금속 패널상에 복합 시이트의 스트립을 놓고 30분 동안 177℃ 로 가열한 후 실온으로 냉각시켰다. 실시예 38은 함몰부로부터 표면 결함을 나타내지 않았다. 비교예로서, 전술한 제2층만을 가진 시이트가 같은 방법으로 테스트 되었다. 제2 시이트의 표면은 함몰부를 덮는 시이트내에 육안으로 관찰되는 구멍(crater)을 가진다.

<241> **실시예 36**

<242> 약 250℃의 평평한 T형 다이 셋트상에서 9% 아크릴산 함량(다우 케미칼 컴패니에서 시판하는 프리마코르 3440)을 가지는 에틸렌 아크릴산의 0.076 mm 두께의 층을 압출함으로써 용융-유동성 시이트를 제조하였다.

<243> 부틸 아크릴레이트와 N-비닐 카프로락탐의 50/50 혼합물을 약 50℃ 로 가열하여 용액을 형성하였다. 120부의 부틸 아크릴레이트, 80부의 부틸아크릴레이트/N-비닐 카프로락탐 용액, 50부의 부틸메타크릴레이트/메틸 메타크릴레이트 공중합체(롬 앤드 하스사에서 시판하는 아크릴로이드™B-60), 200부의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 올리고머(쉘 케미칼사에서 시판하는 에폰™1001)를 병에 넣고 롤러 밀상에서 에폭시와 공중합체가 용액이 될 때까지 혼합하여 용융-유동성 조성물(50% 아크릴레이트 및 50% 에폭시)을 제조하였다. 0.2부의 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(사르토머사에서 시판하는 KB-1), 0.2부의 항산화제(시바-가이기사에서 시판하는 이르가녹스™1010), 0.8부의 사브롬화탄소, 7.0부의 디시안디아미드(SKW 케미칼에서 시판하는 DYHARD™ 100), 3.0부의 헥사키스(이미다졸)니켈 프탈레이트, 4부의 유리기포(3M사에서 시판하는 C15-250 유리 기포), 및 14부의 실리카(카봇 사에서 시판하는 Cab-O-sil™M-5)를 용액에 첨가하여 혼합물을 형성했다. 실시예 38의 방법에 따라서 혼합물을 혼합하고 코팅한 후 경화시켜 용융-유동성 테이프를 제조했다.

<244> 전술한 다리미로 고온 용융 접착층을 열경화성 용융-유동성 테이프에 적층시켜 접착 복합체를 제조했다.

<245> **실시예 37**

<246> 76부의 부틸 아크릴레이트, 24부의 N-비닐 피롤리돈, 및 0.04부의 이르가큐어™ 651 광개시제(시바-가이기사에서 시판하는 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논)를 혼합한 후 일정한 질소 공급하에서 자외선(UV) 광원으로 광중합화시켜 약 2000 cps의 점도를 가지는 시럽을 형성하여 감압성 접착제 조성물을 제조했다. 일정하게 혼합시키면서, 0.1부의 이르가큐어™ 651, 40부의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 올리고머(쉘 케미칼사에서 시판하는 에피코트™1001), 50부의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(쉘 케미칼사에서 시판하는 ELA 128), 6.0부의 디시안디아미드 (오미크론 케미칼사에서 시판하는 CG1200), 3.5부의 2,4-디아미노-6-[2'-메틸 이미다졸릴-(1')]-에틸-S-트리아진 이소시아누레이트 부가물(시고쿠 케미칼사에서 시판하는 2MA-OK), 5.0부의 연무 실리카(데구사사에서 시판하는 에어로실™972) 및 0.03부의 헥산디올 디아크릴레이트를 100부의 아크릴레이트 시럽에 첨가하고 약 2시간동안 혼합했다. 그 후 혼합물을 탈기하고, 약 0.5 mm의 두께를 가지는 투명한 실리콘 코팅된 폴리에스테르 박리 라이너의 상부에 위치한 폴리아미드 부직포(화이버웨브 N.A.에서 시판하는 세렉스)의 상부에서 0.3 온스/야드^{2}의 두께로 나이프 코팅시켰다. 유사한 박리 라이너를 코팅된 복합체의 상부에 놓고, 코팅된 혼합물을 웨브 상단 및 하단의 평균 강도가 약 1.1 mW/㎠ 인 자외선 램프로 광중합화시켰는데 사용된 총에너지는 500 mJ/㎠ 이었다. 사용된 램프는 약 90%가 300-400 nm 사이에서 방출되었고, 최대치가 351 nm에서 였다. 생성되는 열경화성 감압성 접착 테이프(TPSA)층은 약 0.3 mm의 두께를 가졌다.

<247> T형 다이를 사용하여 약 250℃의 온도에서 6.5%의 아크릴산 함량(다우 케미칼사에서 시판하는 프리마코르™3330)을 가지는 에틸렌 아크릴산 중합체를 압출함으로써 고온 용융 접착제 층(HMA)을 제조하였다. 층의 두께는 50 마이크로미터였다.

<248> 감압성 접착 테이프에서 하나의 라이너를 제거하고 고온 용융 접착제 층을 그것에 적층함으로써

접착 테이프 복합체를 제조했다. 복합체를 접착 전단 강도, 펀칭력 및 누출에 대해 테스트했다. 테스트 결과가 표 4에 나타나 있다.

<249> **실시예 38**

<250> 150 g의 아크릴로니트릴 고무(니폰 제온 컴패니에서 시판하는 니폰 1001)를 400 g의 메틸 에틸 케톤에 용해시켜 열경화성 감압성 접착제를 제조했다. 100 g의 에피코우트(Epicoat) 828, 100 g의 에피코트™(Epikote™) 1001, 20 g의 디시안디아미드, 235 g의 아미큐어 PN(아지노모토사에서 시판하는 에폭시 경화제) 및 20 g의 실리카 분말(니폰 에어로실 컴패니에서 시판하는 에어로실™ A-200)을 용액에 첨가하고 24시간동안 혼합시켜 균일한 혼합물을 수득했다. 그 후에 혼합물을 실리콘 코팅된 폴리에스테르 라이너상에 나이프 코팅시키고, 15분동안 70℃에서 건조시켰다. 생성되는 열경화성 감압성 접착제 층은 100 마이크로미터의 두께를 가졌다.

<251> 실시예 37에 기재된 바와 동일하게 제조된 50 마이크로미터의 고온 용융 접착제층에 열경화성 압감 접착제 층을 적층시켜 접착 복합체를 제조했다. 테스트 결과를 표 4에 나타냈다.

<252> **실시예 39-42**

<253> 표 4에 나타나 있는 바와 같이 각 층의 두께가 다양한 접착 복합체를 실시예 38에 기재된 바와 같이 동일하게 제조했다. 테스트 결과도 나타나 있다.

<254> 표 4

실시예	TPSA 두께 (㎛)	HMA 두께 (㎛)	전단 강도 (kg/cm^2)	펀치력	결합 물질의 누출
37	300	50	테스트안함	OK	OK
38	100	50	162	OK	OK
39	100	100	175	OK	OK
40	100	200	166	OK	OK
41	50	100	164	OK	OK
42	300	50	테스트 안함	테스트 안함	테스트 안함

<256> **실시예 43-46**

<257> 표 5에 나타낸 바와 같이 실시예 37의 열경화성 감압성 접착제를 다양한 고온 용융 접착제 층상에 적층시켰다. 열경화성 감압성 접착제 층은 100 마이크로미터 두께였다. 표 5에 나타난 고온 용융 접착제 수지를 압출시켜 고온 용융 접착제 층을 제조하였다. 테스트 결과를 표 6에 나타냈다.

<258> 표 5

실시예	수지 유형	상품명/제조업체	용융점(℃)	두께(㎛)
43	올레핀성	DAF-899/다우 케미칼사	83	75
44	올레핀성	8930/토레이 합성 필름 회사	90	50
45	폴리에스테르	4152B/토레이 합성 필름 회사	120	65
46	폴리에스테르	1152B/토레이 합성 필름 회사	80	65

<260> 표 6

실시예	전단 강도(kg/cm^2)	펀칭력	결합 물질의 누출
43	170	OK	OK
44	90	OK	OK
45	165	OK	OK
46	174	OK	OK

(57) 청구의 범위

청구항 1

제 1층 및 제 1층에 인접한 제 2층을 포함하며 추가로 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하는 용융-유동성 열경화성 시이트 물질을 포함하는 물품으로서, 이때 상기 제 1층은 열경화성 감압 접착제와 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하며, 상기 제 2층은 용융-유동성 조성물 및 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하며, 이때 상기 열경화성 감압 접착제는 실온에서 점착성이고 감압성인 물품.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 열가소성 중합체 각각은 -OH, -NH-, -CONH-, COOH, $-NH_2$, -SH, 무수물, 우레탄 또는 옥시란에서 선택된 작용기를 가지는 물품.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 시이트 물질은 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 성분을 함유하는 물품.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1층은 열경화성 감압 접착제를 함유하는 열경화성 용융-유동성 조성물을 포함하고, 상기 제2층의 용융-유동성 조성물은 실온에서 반-결정성인 중합체를 함유하며 열가소성인 물품.

청구항 5

제1, 2, 3, 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시이트 물질이 와셔 형태인 물품.

청구항 6

제1, 2, 3, 및 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시이트 물질이, 그들을 통해 형성되는 개구를 정의하는 내부 직경과 외부 직경을 갖는 원형인 물품.

청구항 7

제1, 2, 3, 및 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1층이 접착제에 의해 결합된 시이트 형태 기재를 추가로 포함하는 물품.

청구항 8

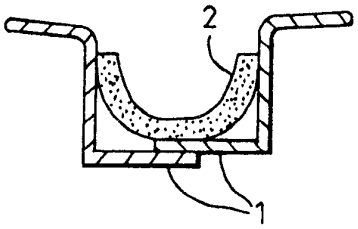
제7항에 있어서, 상기 기재가 와셔를 제조하는 데 적합한 시이트 물질인 물품.

요약

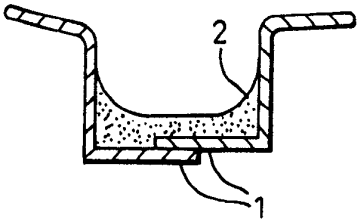
본 발명은 열가소성 층을 포함하는 시이트 물질을 기질과 접촉시키고 시이트 물질을 승온으로 가열함으로써 기질에 지형적 또는 보호적 특성을 부여하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 실온에서 반결정성인 하나 이상의 열가소성, 용융-유동성 중합체로 본질적으로 이루어진 하나 이상의 층을 포함하는 시이트 물질을 제공한다.

도면

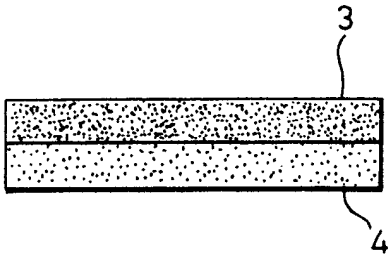
도면1a



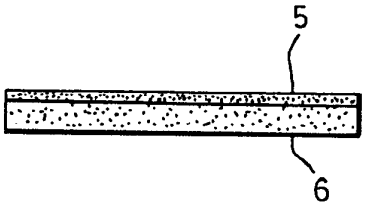
도면1b



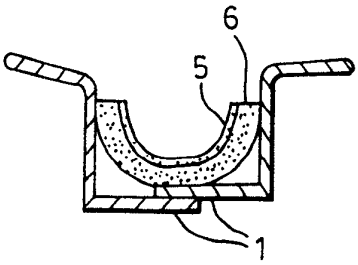
도면2



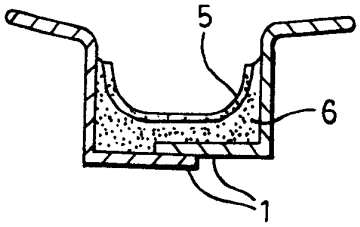
도면3a



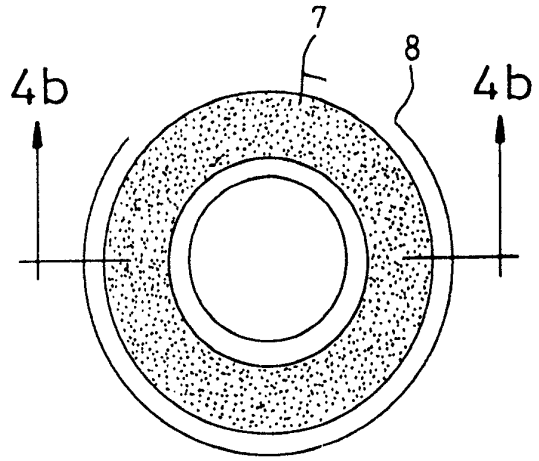
도면3b



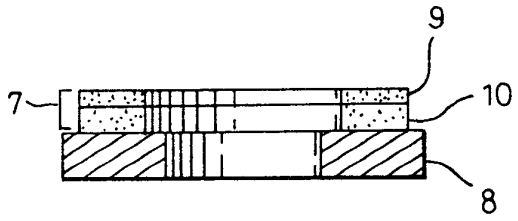
도면3c



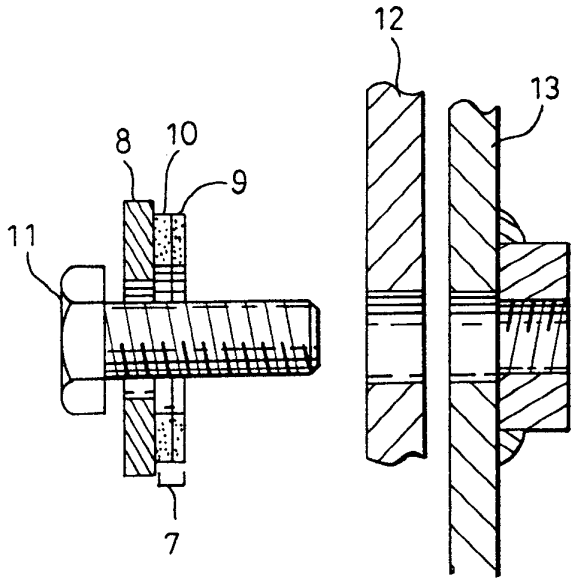
도면4a



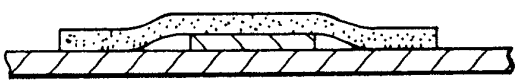
도면4b



도면4c



도면5a



도면5b

