

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4763204号
(P4763204)

(45) 発行日 平成23年8月31日 (2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日 (2011.6.17)

(51) Int. Cl.

F I

C09J 7/02 (2006.01)
 C09J 133/00 (2006.01)
 C09J 133/04 (2006.01)
 G09F 3/00 (2006.01)
 G09F 3/10 (2006.01)

C09J 7/02 Z
 C09J 133/00
 C09J 133/04
 G09F 3/00 Z
 G09F 3/10 B

請求項の数 2 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-546459 (P2001-546459)
 (86) (22) 出願日 平成12年11月30日 (2000.11.30)
 (65) 公表番号 特表2003-518149 (P2003-518149A)
 (43) 公表日 平成15年6月3日 (2003.6.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/032588
 (87) 国際公開番号 W02001/045933
 (87) 国際公開日 平成13年6月28日 (2001.6.28)
 審査請求日 平成19年11月16日 (2007.11.16)
 (31) 優先権主張番号 60/167,991
 (32) 優先日 平成11年11月30日 (1999.11.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/192,914
 (32) 優先日 平成12年3月29日 (2000.3.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された塗料代替アプリケーション

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2つの処理面を有しフルオロポリマーを含むバックングと、一方の処理面上の接着剤層と、もう一方の処理面上の硬化ウレタンコーティング層と、を含むアプリケーション。

【請求項 2】

フルオロポリマーがペルフルオロ化されていない請求項 1 に記載のアプリケーション。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、米国商務省国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, Department of Commerce) より与えられた Grants / Cooperative Agreement No. 70NANB5H1069 において米国政府の援助を受けている。米国政府は本発明の一部の権利を有することができる。

【0002】

発明の分野

本発明は、塗料代替用などのアプリケーションとして使用される多層フィルムに関する。

【0003】

発明の背景

航空機上の塗料は、外面の保護ならびに装飾的特徴の付与の機能を果たすことができる。環境上および健康上の危険性を軽減するために制御された環境下で塗料が適用されるため

、非常に高コストとなる。現在の航空機塗装技術では、塩化メチレンやメチルエチルケトンの大量の揮発性有機化合物の使用および除去が行われ、クロムなどの重金属も使用される。このような材料は、作業者および環境に対して有害となりうる。そのため、航空機の塗装の必要性をなくすことが望まれている。

【 0 0 0 4 】

過去 30 年間にわたって、塗装系の代用として航空機基材の保護にテープが使用されてきた。例えば、雨、砂、凍雨、およびその他の空中の粒子による損傷から航空機前縁基材を保護するためにポリウレタンテープが使用されてきた。緩衝性の種類のポリウレタンテープは、小石および岩屑の衝撃エネルギーを吸収し、さらにアンテナ、機体パネル、および複合材料翼フラップを保護するために使用されてきた。グラフィックを印刷可能な薄膜テープは、航空機の表示およびデカルコマニアに使用されている。このようなテープは、顕著な利点が見られるポリマーバックングおよび接着剤を含むが、温度の変動、流体曝露、種々の輪郭および / または複雑な面との一致など航空機外部に要求されるような環境は少ないため、これらの材料の用途は通常は制限される。したがって、許容できるフィルムの外観特性（特に、高い光沢保持率、グーじおよび引っかかり抵抗性）を維持しながら、航空機がさらされる過酷な環境に耐えることができ、航空機の表面全体に使用することができる塗料交換技術が必要とされている。

【 0 0 0 5 】

発明の要約

本発明は、2つの処理面を有するフルオロポリマー（塩素化ポリマー）のバックングを含み、一方の処理面上に接着剤層を有し、もう一方の処理面上に硬化ウレタンコーティング層を有し、該硬化ウレタンコーティング層がウレタンポリマーと、任意に着色剤、UV吸収剤などの添加剤とを含むアップリケを提供する。接着剤は好ましくは感圧接着剤であり、この感圧接着剤は好ましくは、少なくとも1種類の一官能性（メタ）アクリル酸アルキルモノマー（コポリマーの説明の場合には「繰り返し単位」としても知られる）と、ホモポリマーガラス転移温度が（メタ）アクリル酸アルキルホモポリマーのガラス転移温度よりも高温である少なくとも1種類の一官能性フリーラジカル共重合性酸含有補強モノマーとを含むアクリレートコポリマーを含む。

【 0 0 0 6 】

本発明の別の実施態様では、アップリケは、ペルフルオロ化されていないフルオロポリマーバックングと、バックングの一方の処理面上の接着剤層と、もう一方の処理面上の硬化ウレタンコーティング層とを含み、該硬化ウレタンコーティング層はウレタンポリマーと、任意に着色剤、UV吸収剤などの添加剤とを含む。接着剤は好ましくは感圧接着剤であり、この感圧接着剤は好ましくは、少なくとも1種類の一官能性（メタ）アクリル酸アルキルモノマーと、ホモポリマーガラス転移温度が（メタ）アクリル酸アルキルホモポリマーのガラス転移温度よりも高温である少なくとも1種類の一官能性フリーラジカル共重合性酸含有補強モノマーとを含むアクリレートコポリマーを含む。

【 0 0 0 7 】

本発明は、外面とその上のアップリケとを含み、該アップリケは2つの処理面を有するフルオロポリマーバックングと、一方の処理面上の接着剤層と、もう一方の処理面上の硬化ウレタンコーティング層とを含み、該硬化ウレタンコーティング層はウレタンポリマーと、任意に着色剤、UV吸収剤などの添加剤とを含む飛行機も提供する。接着剤は好ましくは感圧接着剤であり、好ましくは、少なくとも1種類の一官能性（メタ）アクリル酸アルキルモノマーと、ホモポリマーガラス転移温度が（メタ）アクリル酸アルキルホモポリマーのガラス転移温度よりも高温である少なくとも1種類の一官能性フリーラジカル共重合性酸含有補強モノマーとを含む共重合したモノマーを含むアクリレートコポリマーを含む。

【 0 0 0 8 】

本発明のアップリケは、光沢面および半光沢面について、アップリケ表面に対して60°の角度で測定した光沢保持率が10%以上であり、好ましくは30%以上であり、より好

10

20

30

40

50

ましくは40%以上であり、アップリケ表面に対して85°の角度で測定した光沢保持率が30%以上であり、好ましくは45%以上であり、より好ましくは60%以上である。

【0009】

好ましくは、アップリケ表面に対して60°の角度で測定した初期光沢は10を超え、より好ましくは35以上であり、さらにより好ましくは40以上であり、さらにより好ましくは50以上である。本発明のアップリケは形状適合性と着脱自在性の両方も備え、炭化水素流体に対して抵抗性を示す。好ましくは、本発明のアップリケは液圧流体に対して抵抗性を示し、6B以上の皮膜硬度を有する。

【0010】

本発明のアップリケは、狭い許容範囲を有する均一なコーティング厚さが得られることが好ましく、例えば、厚さ52.1μmの硬化ウレタンコーティング層では許容範囲を±1.5μmとすることができる。好ましくは、硬化ウレタンコーティング層のコーティング厚さは約12μm～約254μmの範囲にすることができる。接着剤は好ましくは感圧接着剤であり、この感圧接着剤は好ましくは、少なくとも1種類の一官能性(メタ)アクリル酸アルキルモノマーと、ホモポリマーガラス転移温度が(メタ)アクリル酸アルキルホモポリマーのガラス転移温度よりも高温である少なくとも1種類の一官能性フリーラジカル共重合性酸含有補強モノマーとを有するアクリレートコポリマーを含む。

【0011】

本発明のアップリケの利点としては、フルオロポリマーバックシング単独と比較した場合に向上した光沢保持率ならびに向上したグーじおよび引っかかり抵抗性が挙げられ、ならびに本発明のアップリケは従来の塗料よりも基材からの除去が容易であり、そのため従来の塗料の場合に要求されるよりも小さな労力で基材の外観を希望通りに変化させることができる。

【0012】

好ましい実施態様の詳細な説明

本発明は、アップリケを目的としており、特に基材上の塗料を代替するためのアップリケを目的としている。このようなアップリケは、飛行機、列車、および自動車、ボート、および船などの乗り物上に使用すると有用である。これらのアップリケは、塗装面、プライマー(例えば、エポキシプライマー、クロメート処理プライマー)処理面、または未処理面の上に使用することができる。これらのアップリケは金属表面上、特にアルミニウム表面上に使用することができ、これらの表面は陽極処理面、クロメート処理面(Amc hem Products, Inc. (Abmoler, ペンシルバニア州)より入手可能なAlodine 1200で処理することによって得られる)、またはその他の処理面であってもよい。これらのアップリケは、炭素繊維強化プラスチックなどの複合材料の表面上に使用することもできる。

【0013】

本発明のアップリケは多様な形状、寸法、および厚さで存在することができる。これらはシート材料の形態であってもよいし、熱成形ブーツなどの三次元成形物品の形態であってもよい。このような三次元成形アップリケは、飛行機の翼端または機首などの上に使用することができる。シート材料の形態の場合にはアップリケの厚さは通常約12～760μmであるが、三次元物体の形態の場合にはアップリケの厚さは通常約170～760μmである。

【0014】

本発明のアップリケは、デカルコマニアおよび装飾アップリケとして使用することができるし、あるいは腐食、グーじおよびスクラッチによる損傷などを軽減するための保護アップリケとして使用することもできる。本発明のアップリケは、デカルコマニア上の保護アップリケ、あるいは保護アップリケ上のデカルコマニアなどの複数層で使用することができる。重要なことには、本発明のアップリケは、塗料交換用として、塗料上の保護コーティング層として、あるいは塗料下のコーティング層として、飛行機などの乗り物の外面を完全に覆うために使用することができる。本発明のアップリケは、アップリケ端部が重な

10

20

30

40

50

り合うように適用できるか、あるいは突合わせ接合を形成することができる。

【0015】

本発明のアップリケは光沢のある外観を示し、光沢面と半光沢面の範囲にわたって優れた光沢保持率が得られる。これは、本発明のアップリケは、 60° の角度で測定した初期光沢が10を超え、 60° の角度で測定した光沢保持率が10%以上であり、 85° の角度で測定した光沢保持率が30%以上であることを意味し、どちらの角度もアップリケ表面に対する角度である。本明細書で使用される場合、「光沢のある」という用語は、半光沢を示す面および光沢を示す面の両方を包含して使用される。このような面は、 60° の角度で測定した初期光沢値が10を超える面として定義される。光沢のある面 (glossy surface) は、艶または輝きを有する面として説明することができる。半光沢 (semi-glossy) は、光沢およびまたは艶消しの間として説明することができる。艶なし面 (matte surface) は光沢がないものとして説明することができる。艶消し面は、 60° の角度で測定した初期光沢が10以下である面として説明することができる。

10

【0016】

また、本発明のアップリケは好ましくは皮膜硬度が6B以上でもあり、形状適合性と着脱自在性の両方を有する。

【0017】

本発明のアップリケは、広範囲の温度および湿度などの広範囲の環境条件下において安定であり、湿気および流体にさらされた場合にも安定である。すなわち、本発明のアップリケは、好ましくは、形状適合性、流体抵抗性であり、種々の条件下で種々の表面によく接着する。本明細書で使用される場合、「形状適合性」アップリケとは、種々の輪郭および/または複雑な面に適用可能であり、所望の用途に要求される時間のあいだ面残体と密接な接触を維持することができるアップリケのことである。好ましくは、形状適合性アップリケは、後の実施例に記載する形状適合性試験に合格する。

20

【0018】

本発明のアップリケは、炭化水素流体 (例えば、ジェット燃料) に対して抵抗性でもある。好ましくは、本発明のアップリケは、アルミニウム基材に適用し炭化水素流体に室温で14日間浸漬した後の室温での剥離強さが少なくとも約 $30\text{ N} / 100\text{ mm}$ である。より好ましくは、このような曝露後の剥離強さが少なくとも約 $35\text{ N} / 100\text{ mm}$ である。

30

【0019】

好ましくは、本発明のアップリケは、リン酸エステル液圧流体 (例えば、SKYDROL 液圧流体 (hydraulic fluid)) に対しても抵抗性である。好ましくは、本発明のアップリケは、アルミニウム基材に適用しリン酸エステル液圧流体に室温で30日間浸漬した後の室温における剥離強さが少なくとも約 $25\text{ N} / 100\text{ mm}$ である。より好ましくは、このような曝露後の剥離強さが少なくとも約 $35\text{ N} / 100\text{ mm}$ である。

【0020】

本発明のアップリケは、1998年6月6日出願のWO99/64235号に記載されるアップリケ構造体の性能に関して前述した炭化水素および液圧流体に対する抵抗性を示すことが期待される。

40

【0021】

好ましくは、本発明のアップリケは、低温において有意な剥離強さを示す。これは、本発明のアップリケが -51°C において少なくとも約 $30\text{ N} / 100\text{ mm}$ の剥離強さを有することを意味する。より好ましくは -51°C における剥離強さが少なくとも約 $40\text{ N} / 100\text{ mm}$ であり、さらに好ましくは -51°C における剥離強さが少なくとも約 $60\text{ N} / 100\text{ mm}$ である。

【0022】

本発明によるアップリケは、両主面が処理されたバックグを含み、第1の処理主面上に好ましくは感圧接着剤層である接着剤層を有し、第2の処理主面上にウレタンコーティング層を有する。バックグは、フルオロポリマーを含み、好ましくはペルフルオロ化さ

50

れていないフルオロポリマーを含む。感圧接着剤は好ましくはアクリレートコポリマーを含み、好ましくは架橋したアクリレートコポリマーを含む。重要でありさらに驚くべきことであるが、本発明のアップリケは、航空機がさらされる過酷な環境に耐えることができ、同時に高い光沢を維持し、グーじおよびスクラッチによる損傷を防止し、形状適合性と着脱自在性も備える。このため、本発明のアップリケは航空機の全面に使用することができる。

【0023】

バックリング

本発明のアップリケのバックリングは、1種類上のフルオロポリマーを含む。本明細書では、ポリマーはホモポリマーとコポリマーとを含む。コポリマーは、2種類以上の異なるモノマーを含有するポリマーを含み、ターポリマーやテトラポリマーなども含まれる。好ましくは、フルオロポリマーはオレフィン系不飽和モノマーから合成される。また好ましくは、フルオロポリマーはペルフルオロ化されていない。すなわち、ペルフルオロ化モノマーから合成される場合でも、得られるポリマーは例えばC-H結合とC-F結合の両方を有する。

【0024】

好ましくは、本発明のアップリケ用のバックリングの作製に使用すると好適なフルオロポリマーは、形状適合性で流体抵抗性のシート材料を形成するフルオロポリマーである。本明細書で使用される場合、「形状適合性」バックリングとは、種々の輪郭および/または複雑な面に適用可能であり、所望の用途に要求される時間面全体と密接な接触を維持することができるバックリングのことである。好ましくは、形状適合性バックリングは、後の実施例に記載される形状適合性試験に合格する。

【0025】

有用なフッ素化ポリマーの一種は、フッ化ビニリデン(「VF₂」または「VDF」と呼ばれることもある)から誘導される共重合単位を含む。通常このような物質は、VF₂から誘導される共重合単位少なくとも約3重量%含み、これらの物質はホモポリマーであってもよいし、ヘキサフルオロプロピレン(「HFP」)、テトラフルオロエチレン(「TFE」)、クロロトリフルオロエチレン(「CTFE」)、2-クロロペンタフルオロプロペン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロジアリルエーテル、パーフルオロ-1,3-ブタジエンなどの他のエチレン系不飽和モノマーとのコポリマーであってもよい。このようなフッ素含有モノマーは、エチレンまたはプロピレンなどのフッ素非含有末端不飽和オレフィン系モノマーと共重合させることもできる。このようなフルオロポリマーで好ましいものとしては、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデンターポリマー、およびヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデンコポリマーが挙げられる。この種類の市販のフルオロポリマー材料としては、例えば、Dyneon(Oakdale、ミネソタ州)(Minnesota Mining and Manufacturing Companyの全額出資子会社)より入手可能なTHV 200、THV 400、およびTHV 500フルオロポリマー、ならびにSolvay Polymers Inc.(Houston、テキサス州)より入手可能なSOLEF 11010が挙げられる。

【0026】

有用なフッ素化ポリマーの別の種類は、ヘキサフルオロプロピレン(「HFP」)、テトラフルオロエチレン(「TFE」)、クロロトリフルオロエチレン(「CTFE」)、および/またはその他の過ハロゲン化モノマーの1種類以上から誘導される共重合単位と、さらに1種類以上の水素含有および/または非フッ素化オレフィン系不飽和モノマーから誘導される共重合単位とを含む。有用なオレフィン系不飽和モノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、2-ヒドロペンタフルオロペンテンなどのアルキレンモノマーが挙げられる。このようなフルオロポリマーの好ましいものは、ポリ(テトラフルオロエチレン)とエチレンとのコポリマーである。この種類の市販のフルオロポリマー材料としては、例えばDuPont Films(Buffalo、ニ

10

20

30

40

50

ューヨーク州)より入手可能なTEFZEL LZ300フルオロポリマーが挙げられる。

【0027】

その他の有用なフルオロポリマー(好ましくは非ペルフルオロ化ポリマー)としては、DuPont Filmsより入手可能なTEDLAR TAW15AH8などのポリ(フッ化ビニル)が挙げられる。フルオロポリマーの混合物も本発明のアップリケのバックキングの作製に使用することができる。例えば、2つの異なる種類のペルフルオロ化されていないフルオロポリマーの混合物を使用することができるし、ペルフルオロ化されていないフルオロポリマーとペルフルオロ化されたフルオロポリマーの混合物を使用することもできる。さらに、混合物中のポリマーの1種類がフルオロポリマーであり、非フルオロポリマーが少量で使用されるのであれば、フルオロポリマーと非フルオロポリマー(例えばポリウレタンやポリエチレンなど)との混合物を使用することもできる。本発明で使用されるフルオロポリマーバックキングは、注型法や押出法などの種々の方法で作製することができるが、好ましくは押出成形される。

10

【0028】

通常バックキングは2つの主面を有するシート材料の形態である。通常、両方の表面は、接着剤およびウレタン層と接合できるようにするために処理される。このような処理方法としては、コロナ処理が挙げられ、特に米国特許第5,972,176号(Seethら)に開示されるような窒素を含有、あるいは窒素および水素を含有する雰囲気下でのコロナ放電が挙げられる。別の有用な処理方法としては、ナトリウムナフタレニドを使用する化学エッチングが挙げられる。このような処理方法は、「Polymer Interface and Adhesion(ポリマー界面と接着)」(1982年)、Souhen g Wu編著、Marcel Dekker, Inc.(NYおよびBasel)、279~336ページ(1982)、ならびに「Encyclopedia of Polymer Science and Engineering」, Second Edition, Supplemental Volume(高分子科学工学百科事典第2版補巻)(1989年)、John Wiley & Sons、674~689ページに開示されている。別の有用な処理方法は、Acton Industries, Inc.(Pittston、ペンシルバニア州)より使用可能なFLUOROTECH方法である。その他の処理方法としては、プライマーなどの材料の使用が挙げられる。これらは、前出の表面処理の代用で使用したり併用したりすることができる。有用なプライマーの例は、ADHESION PROMOTER #86A(液体プライマー、Minnesota Mining and Manufacturing Company(St. Paul、ミネソタ州)より入手可能)である。

20

30

【0029】

処理条件は、後述の「剥離接着強さ(方法B)」を-51で試験した場合に剥離接着強さが30N/100mmとなるのに十分な処理条件である。

【0030】

バックキングは透明および無色であってもよいが、好ましくは顔料や染料などの着色剤を含むことができる。好ましくは、着色剤は米国特許第5,132,164号(Moriyaら)に開示されるような無機顔料である。顔料は1種類以上の非フルオロポリマーに混入することができ、これを1種類以上のフルオロポリマーと混合することができる。

40

【0031】

接着剤

本発明のバックキングは、室温感圧接着剤(PSA)、ホットメルトPSA、または熱可塑性物質などの接着剤を使用して基材に接着することができる。好ましくは、接着剤は室温PSAである。室温PSAの一例はアクリレート感圧接着剤である。このような材料は接着性、凝集性、伸張性、および弾性の4つのバランスが取れており、ガラス転移温度(T_g)は約20より低温である。したがって、これらの材料は、指触タック試験または従来の測定装置によって測定することができるように室温(例えば約20~約25)で

50

触れると粘着性であり、軽い圧力を与えることによって有用な接着接合を容易に形成することができる。感圧接着剤の定量的説明として受け入れられているものの1つは、ダルキスト基準(「Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology」, Second Edition(粘着技術ハンドブック第2版)(1989年)、D. Satas編著、Van Nostrand Reinhold(ニューヨーク州ニューヨーク)、171~176ページに記載されている)であり、この場合、貯蔵弾性率(G')が約 3×10^5 パスカル未満(約20 ~ 約22の温度で10ラジアン/秒で測定)である材料は感圧接着特性を有するが、この値を超える G' を有する材料は感圧接着特性を有さないとして通常は表される。前述したように、広い温度範囲、特に低温において多種多様な基材への所望の接着特性を示すので、本発明で使用されるアクリレート感圧接着剤コポリマーは驚くほど好都合である。さらに、これらのコポリマーは種々の流体にさらされた後でさえも所望の接着特性を示す。

10

【0032】

好ましいポリ(アクリレート)は、(A)少なくとも1種類の一官能性(メタ)アクリル酸アルキルモノマー(すなわちアクリル酸アルキルモノマーとメタクリル酸アルキルモノマー)と、(B)少なくとも1種類の一官能性フリーラジカル共重合性酸含有補強モノマーとから誘導される。補強モノマーは、(メタ)アクリル酸アルキルホモポリマーよりも高いホモポリマーガラス転移温度(T_g)を有し、得られるコポリマーのガラス転移温度を上昇させ弾性率を増加させるモノマーである。ここで、「コポリマー」は、2種類以上の異なるモノマーを含有するポリマーを意味し、ターポリマー、テトラポリマーなども含まれる。

20

【0033】

好ましくは、本発明の感圧接着剤コポリマーの調製に使用されるモノマーは、単独重合した場合のガラス転移温度が約0以下である一官能性(メタ)アクリル酸アルキルモノマーである成分(A)と、単独重合した場合のガラス転移温度が一般に少なくとも約10である一官能性フリーラジカル共重合性酸含有補強モノマーである成分(B)とを含む。モノマーAおよびBのホモポリマーのガラス転移温度は通常 ± 5 の範囲内の精度であり、示差走査熱量測定によって測定される。

【0034】

一官能性のアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキル(すなわち(メタ)アクリル酸エステル)であるモノマーAは、コポリマーの可撓性および粘着性に寄与する。好ましくは、モノマーAはホモポリマー T_g が約0以下である。好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルのアルキル基は、平均で約4~約20個の炭素原子を有し、より好ましくは平均で約4~約14個の炭素原子を有する。これらのアルキル基は任意に鎖中に酸素原子を含有することができ、それによってエーテルまたはアルコキシエーテルなどを形成することができる。モノマーAの例としては、限定するものではないが、アクリル酸2-メチルブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸4-メチル-2-ペンチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸n-デシル、アクリル酸イソデシル、メタクリル酸イソデシル、およびアクリル酸イソノニルが挙げられる。その他の例としては、限定するものではないが、ポリエトキシ化またはポリプロポキシ化メトキシ(メタ)アクリレート(すなわち、ポリ(エチレン/プロピレンオキシド)モノ-(メタ)アクリレート)マクロマー(すなわち高分子量モノマー)、ポリメチルビニルエーテルモノ(メタ)アクリレートマクロマー、およびエトキシ化またはプロポキシ化ノニル-フェノールアクリレートマクロマーが挙げられる。このようなマクロマーの分子量は、通常約100g/モル~約600g/モルであり、好ましくは約300g/モル~約600g/モルである。モノマーAとして使用可能な好ましい一官能性(メタ)アクリレートとしては、アクリル酸2-メチルブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸ラウリル、およびポリ(エトキシ化)メトキシアクリレート(すなわち、メトキシ末端のポリ(エチレングリコール

30

40

50

）モノアクリレートまたはポリ（エチレンオキシド）モノメタクリレート）が挙げられる。モノマーAに分類される種々の一官能性モノマーの組み合わせを、本発明のアップリケの作製に使用される感圧接着性コポリマーの調製に使用することができる。

【0035】

一官能性フリーラジカル共重合性酸含有補強モノマーであるモノマーBは、コポリマーのガラス転移温度を上昇させる。本明細書で使用される場合、「補強」モノマーは、接着剤の弾性率を増加させそれによって強度を増加させるモノマーである。好ましくは、モノマーBのホモポリマー T_g は少なくとも約10である。本明細書で使用される場合、「酸含有」モノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸官能性などの酸官能性を有するモノマーである。モノマーBの例としては、限定するものではないが、アクリル酸およびメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、およびフマル酸が挙げられる。モノマーBとして使用可能な好ましい補強一官能性アクリルモノマーとしては、アクリル酸とメタクリル酸が挙げられる。モノマーBに分類される種々の補強一官能性モノマーの組み合わせを、本発明の保護アップリケの作製に使用されるコポリマーの調製に使用することができる。

10

【0036】

必要に応じて、任意にコポリマーは、酸含有モノマー以外に、一官能性フリーラジカル共重合性中性または非極性補強モノマーを含むこともできる。このようなモノマーの例としては、限定するものではないが、アクリル酸2,2-（ジエトキシ）エチル、アクリル酸ヒドロキシエチルまたはメタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルまたはメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸2-（フェノキシ）エチルまたはメタクリル酸2-（フェノキシ）エチル、アクリル酸ビフェニル、アクリル酸t-ブチルフェニル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ジメチルアダマンチル、アクリル酸2-ナフチル、アクリル酸フェニル、およびN-ビニルピロリドンが挙げられる。このような中性補強一官能性モノマーの組み合わせを、本発明のアップリケの作製に使用されるコポリマーの調製に使用することができる。

20

【0037】

アクリレートコポリマーは、最終的な T_g が約25より低温、より好ましくは約0より低温となるように配合されることが好ましい。このようなアクリレートコポリマーは好ましくは、約80重量%～約96重量%の少なくとも1種類の（メタ）アクリル酸アルキル繰り返し単位と、約4重量%～約20重量%の少なくとも1種類の共重合性酸含有補強繰り返し単位とを含む。より好ましくは、アクリレートコポリマーは、約85重量%～約95重量%の少なくとも1種類の（メタ）アクリル酸アルキル繰り返し単位と、約6重量%～約15重量%の少なくとも1種類の共重合性酸含有補強繰り返し単位とを含む。これらの重量%はモノマーの全重量を基準にしている。

30

【0038】

必要に応じて、モノマーAやBと共重合可能であってもなくてもよい1種類以上の非イオン性架橋剤を、本発明のアップリケの感圧接着剤に使用することができる。本明細書では架橋剤を成分Cと呼ぶ。通常、成分Cは感圧接着剤の接着性を改良し、凝集強さを向上させる。通常、架橋剤は化学的架橋（例えば共有結合）を形成する。アップリケを基材に適用する前に、架橋性官能基は消費される、すなわち、モノマーAおよびBあるいはそれらのコポリマーと実質的に完全に反応する。

40

【0039】

成分Cがエチレン系不飽和を含有する場合、モノマーAおよびBとの共重合によってエチレン系不飽和を介してコポリマーの主鎖に成分Cが取り込まれる。このような架橋剤は、米国特許第4,379,201号（Heilmannら）、第4,737,559号（Kellenら）、第5,073,611号（Rehmerら）、および第5,506,279号（Babuら）に開示されている。あるいは、成分Cがポリマー主鎖とは実質的に独立する場合もある。この種類の材料は、例えば、米国特許第5,604,034号（M

50

a t s u d a) に開示されるようなモノマー B のペンダントカルボン酸基との反応、あるいは米国特許第 4 , 3 3 0 , 5 9 0 号 (V e s l e y) および第 4 , 3 2 9 , 3 8 4 号 (V e s l e y) に開示されるように光活性化水素引き抜きによって架橋することができる。M a t s u d a はカルボン酸基と反応性である官能性を有する多官能性架橋剤を使用を開示しており、V e s l e y は紫外線 (例えば約 2 5 0 n m ~ 約 4 0 0 n m の波長の放射線) に曝露することによって架橋を引き起こすことができる添加剤を開示している。

【0040】

好ましくは、成分 C は、(1) 励起状態で水素を引抜くことができる共重合性オレフィン系不飽和化合物、(2) カルボン酸基と反応性の反応性官能基を少なくとも 2 つ有する化合物、あるいは (3) 励起状態で水素を引抜くことができる非共重合性化合物である。成分 C 1 は、モノマー A および / または B と重合可能なフリーラジカル重合性モノマーである。成分 C 2 および C 3 は、オレフィン系不飽和を実質的に含有せず、そのため通常はモノマー A および / または B と共重合できない。種々の架橋剤の組み合わせを、本発明の感圧接着剤の作製に使用することができる。

10

【0041】

第 1 の種類の非イオン性架橋剤 (すなわち成分 C 1) は、モノマー A および B と共重合し、ポリマーに放射線照射することによってポリマーにフリーラジカルを発生させるオレフィン系不飽和化合物である。このような化合物の例としては、米国特許第 4 , 7 3 7 , 5 5 9 号 (K e l l e n ら) に記載されるアクリル化ベンゾフェノン、S a r t o m e r C o m p a n y (E x t o n 、ペンシルバニア州) より入手可能な p - アクリロキシ - ベンゾフェノン、ならびに p - N - (メタクリロイル - 4 - オキサペンタメチレン) - カルバモイルオキシベンゾフェノン、N - (ベンゾイル - p - フェニレン) - N ' - (メタクリロキシメチレン) - カルボジイミド、および p - アクリロキシ - ベンゾフェノンなどの米国特許第 5 , 0 7 3 , 6 1 1 号 (R e h m e r ら) に記載のモノマーが挙げられる。米国特許第 5 , 5 0 6 , 2 7 9 号 (B a b u ら) の第 5 ~ 6 欄には、別の好適なオレフィン系不飽和架橋剤である (2 - メチル - 2 - (2 - メチル - 2 - プロペン - 1 - オン) アミノ) プロパン酸 { 2 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン) フェノキシ] } エチルが式 2 として記載されている。励起状態のオレフィン系不飽和化合物は水素を引抜くことができ、好ましくはアクリル官能基を含む。このような架橋剤の組み合わせを、本発明の感圧接着剤の作製に使用することができる。

20

30

【0042】

第 2 の種類の非イオン性架橋剤 (すなわち成分 C 2) は、オレフィン系不飽和を実質的に含有せず、モノマー B のカルボン酸基と反応可能な架橋性化合物である。この架橋剤は、カルボン酸基と反応性である官能基を少なくとも 2 つ含む。この架橋剤は、重合前にモノマー A および B の混合物に加えることができるし、あるいは、部分的に重合したシロップ状液体またはモノマー A および B のコポリマーに加えることもできる。このような成分の例としては、限定するものではないが、米国特許第 5 , 6 0 4 , 0 3 4 号 (M a t s u d a) に記載されるような、1 , 4 - ビス (エチレンイミノカルボニルアミノ) ベンゼン、4 , 4 - ビス (エチレンイミノカルボニルアミノ) ジフェニルメタン、1 , 8 - ビス (エチレンイミノカルボニルアミノ) オクタン、1 , 4 - トリレンジイソシアネート、および 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。別の例は、米国特許第 4 , 4 1 8 , 1 2 0 号 (K e a l y ら) に開示される N , N ' - ビス - 1 , 2 - プロピレンイソフタルアミドである。その他のこのような架橋剤は、K . J . Q u i n a n d C o . (S e a b r o o k 、ニューハンプシャー州) および E I T I n c . (L a k e W y l l i e 、サウスカロライナ州) より入手可能である。C 2 架橋剤の他の例としては、ジエポキシド、二無水物、ビス (アミド)、およびビス (イミド) が挙げられる。このような架橋剤の組み合わせを、本発明の感圧接着剤の作製に使用することができる。

40

【0043】

第 3 の種類の非イオン性架橋剤 (すなわち成分 C 3) は、オレフィン系不飽和を実質的に含有せず、モノマー A および B と共重合せず、活性化状態で水素を引抜くことができる化

50

合物である。これは、モノマー A および B のコポリマー、またはモノマー A および B の部分的に重合したシロップ状液体に加えられる。混合物に放射線を照射することによって、成分 C 3 は、ポリマーまたは部分的に重合した材料にフリーラジカルを発生させる。このような成分の例としては、限定するものではないが、米国特許第 4,330,590 号 (Vesley) に記載されるような 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ)フェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-ジメトキシ)フェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4,5-トリメトキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2,4-ジメトキシ)フェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3-メトキシ)フェニル)-s-トリアジン、ならびに米国特許第 4,329,384 号 (Vesley) に記載される 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-ナフテニル-s-トリアジンおよび 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ)ナフテニル-s-トリアジンが挙げられる。このような架橋剤の組み合わせを、本発明で使用される感圧接着剤の作製に使用することができる。

10

【0044】

1 種類以上の成分 C 1 ~ C 3 と併用することができる別の種類の架橋剤は、少なくとも 2 つのアクリル部分を含有し、アクリル基間の鎖に平均約 12 個未満の原子を有するアクリル系架橋モノマー (成分 C 4) である。この種類の架橋剤の例としては、限定するものではないが、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,2-エチレングリコールジアクリレート、ドデシルジアクリレート、およびエチレンオキシド改質ビスフェノール A のジアクリレートが挙げられる。

20

【0045】

使用する場合、架橋剤は有効量で使用され、この量は、対象となる基材に対する所望の最終接着特性を得るために十分な凝集強さが得られるように感圧接着剤の架橋を引き起こすのに十分な量を意味する。使用する場合、好ましくは架橋剤は、コポリマー 100 部に対して約 0.01 重量部 ~ 約 2 重量部の量で使用される。

【0046】

光架橋剤を使用した場合には、約 250 nm ~ 約 400 nm の波長の紫外線に接着剤を曝露することができる。この好ましい波長範囲で接着剤を架橋させるために必要な放射エネルギーは約 100 ミリジュール / cm^2 (mJ / cm^2) ~ 約 1,500 mJ / cm^2 であり、より好ましくは約 200 mJ / cm^2 ~ 約 800 mJ / cm^2 である。

30

【0047】

アクリレートコポリマーの調製

本発明のアクリレート感圧接着剤は、溶液重合法、放射線重合法、バルク重合法、分散重合法、乳化重合法、および懸濁重合法などの種々のフリーラジカル重合法によって合成することができる。本発明の感圧接着剤組成物に有用なコポリマーを生成するためのモノマーの重合は、通常は熱エネルギー、電子線、紫外線などを使用して行われる。このような重合は、重合開始剤によって促進することができ、これらは熱開始剤でも光開始剤でもよい。好適な光開始剤の例としては、限定するものではないが、ベンゾインメチルエーテルやベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、アニソインメチルエーテルなどの置換ベンゾインエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの置換アセトフェノン、ならびに 2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換-ケトールが挙げられる。市販の光開始剤の例としては、Ciba-Geigy Corp. (Hawthorne、ニューヨーク州) より入手可能な RGACURE 651 および DAROCUR 1173、ならびに BASF (Parsippany、ニュージャージー州) より入手可能な LUCERIN TPO が挙げられる。好適な熱開始剤の例としては、限定するものではないが、過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウリル、過酸化メチルエチルケトン、クメンヒドロペルオキシド、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネートなどの過酸化物、ならびに 2,2-アゾ-ビス(イソブチロニトリル)、および

40

50

過安息香酸 *t*-ブチルが挙げられる。市販の熱開始剤の例としては、ACROS Organics (Pittsburgh、ペンシルバニア州) より入手可能なVAZO 64、およびElf Atochem North America (Philadelphia、ペンシルバニア州) より入手可能なLUCIDOL 70が挙げられる。重合開始剤はモノマーの重合を促進するために有効な量で使用される。好ましくは、重合開始剤は、コポリマー100部当たり約0.1重量部～約5.0重量部、より好ましくは、約0.2重量部～約1.0重量部の量で使用される。

【0048】

光架橋剤が使用される場合、コーティングされた接着剤を、約250nm～約400nmの波長の紫外線に曝露することができる。この好ましい波長範囲において接着剤を架橋させるために必要な放射エネルギーは、約100ミリジュール/cm²～約1,500ミリジュール/cm²、より好ましくは約200ミリジュール/cm²～約800ミリジュール/cm²である。

【0049】

本発明のコポリマーは種々の方法によって調製することができ、溶媒や分子量を調製するための連鎖移動剤 (例えばCBr₄) を使用してもしなくてもよい。これらの方法では適切な重合開始剤を使用してもよい。モノマーA、B、および架橋剤を使用する好ましい無溶剤重合方法が米国特許第4,379,201号 (Heilmannら) に開示されている。最初に、モノマーAおよびBの混合物に光開始剤の一部を加え、コーティング可能なベースシロップが形成されるのに十分な時間のあいだ不活性環境において混合物をUV線に曝露して重合させ、続いて架橋剤と残りの光開始剤とを加える。この架橋剤を含有する最終シロップ (例えば、No. 4 LTVスピンドルを60回転/分で使用して測定した23におけるBrookfield粘度が約100センチポアズ～約6000センチポアズ) を次にバックングなどの基材上にコーティングする。バックング上にシロップをコーティングした後に、不活性環境 (すなわちモノマー混合物と非反応性である環境) 中でさらに重合および架橋を進行させる。好適な不活性環境としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、およびアルゴンが挙げられ、これらの環境は酸素を含有しない。シリコン処理したポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムなどのポリマーフィルム (UV線またはe-ビームに対して透明であり空気中でフィルムを通して放射照射される) で光活性フィルム層を覆うことによって十分不活性の雰囲気を得ることができる。

【0050】

モノマーA、B、および任意に架橋剤を使用したコポリマー調製のための好ましい溶液重合方法が米国特許第5,073,611号 (Rehmerら) に開示されている。このような調製方法で好適な溶媒としては、例えば、炭化水素ベンゼン、トルエン、キシレン、ノルマルヘキサン類、シクロヘキサンなどの炭化水素、ならびにエステル、アルコール、エーテル、ならびにそれらの混合物が挙げられる。溶液中で重合を行うためには、溶媒の一部または全部を、モノマー混合物の一部および熱開始剤の一部または全部とともに加熱する。重合を開始する場合、モノマー混合物の残りと、存在する場合には熱開始剤の残りと溶媒とを加える。重合後、組成物をバックング上にコーティングすることができ、熱を使用または使用せずに蒸発させることによって溶媒を除去することができる。

【0051】

モノマーA、B、および架橋剤を使用したコポリマー調製のためのラテックス重合方法が米国特許第5,424,122号 (Crandallら) に開示されている。例えば、ラテックス乳化重合は、モノマーA、B、および架橋剤、オレフィン系非イオン性フリーラジカル開始剤、水、および非イオン界面剤を混合することによって行われる。この混合物を均質化してエマルションを得た後、通常は不活性雰囲気下でエマルションを攪拌しながら熱を使用することでフリーラジカル重合を開始する。重合後、ラテックスを固体基材上にコーティングして、通常は少なくとも約65の温度で乾燥させることができる。必要であれば、適切なコーティング剤粘度にするために水を添加したり除去したりすることもできる。

【0052】

次に感圧接着剤組成物は、ナイフコーティング、スロットナイフコーティング、またはリバースロールコーティングなどの種々のコーティング方法によってバックングに適用することができる。組成物が溶剤を含む場合は、接着性アップリケを得るためにある温度（例えば、約65～約120）である時間（例えば、数分間～約1時間）のあいだ乾燥させる。接着剤層の厚さは約10 μ m～数百 μ m（例えば約200 μ m）の広範囲にわたって変動させることができる。

【0053】

アップリケを得るために接着剤組成物を実質的に完全に硬化させ任意に架橋させた後で、紙製ライナー、またはポリオレフィン（例えばポリエチレンまたはポリプロピレン）フィルムまたはポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート）フィルムなどのプラスチックフィルムなどの一時的で剥離自在の剥離ライナー（すなわち保護ライナー）でアップリケの接着剤面を任意に保護することができる。このような紙またはフィルムは、シリコン、ワックス、フルオロカーボンなどの剥離材料で処理することができる。接着剤組成物が実質的に完全に硬化し任意に架橋して実質的に不飽和が存在しなくなった後にのみ、本発明の接着性アップリケが基材に適用される。

10

【0054】

任意の接着剤添加剤

本発明のアップリケに使用されるアクリレート感圧接着剤組成物は、接着剤の流体抵抗性を妨害しないのであれば、粘着付与剤、可塑剤、流れ調整剤、中和剤、安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤などの従来の添加剤を含むことができる。アクリレートコポリマーの調製に使用されるモノマーと共重合しない開始剤を、重合および/または架橋の速度を増加させるために使用することもできる。このような添加剤は種々の組み合わせで使用することができる。使用する場合には、感圧接着剤の所望の性質または繊維形成特性に実質的に悪影響を与えない量で添加剤を混入することができる。通常、これらの添加剤は、アクリレート系感圧接着剤組成物の全重量に対して約0.05重量%～約25重量%の量で系に混入することができる。

20

【0055】

ウレタンコーティング層

本発明のアップリケ上の硬化ウレタンコーティング層は、ヒドロキシ含有材料（ベース材料）と、ポリイソシアネートなどのイソシアネート含有材料（活性化剤）との反応生成物から作製される。ヒドロキシ含有材料とイソシアネート含有材料を有する硬化性組成物は、着色剤をさらに含むこともできる。通常、硬化性組成物は溶剤を含み、UV安定剤、酸化防止剤、腐食防止剤、硬化触媒などの他の添加剤をさらに含むこともできる。

30

【0056】

有用な化学量論比は、イソシアネート基：ヒドロキシル官能基の当量を基準にして2.1：1～0.5：1であり、好ましくは2.1：1～1：1であり、より好ましくは2.1：1～1.4：1である。

【0057】

硬化過程は、適切な触媒を添加することによって促進することができる。一般にそのような触媒としては、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジラウレートなどの重金属有機化合物、ならびにスズ、鉛、ビスマス、コバルト、およびマンガンなどの重金属のナフテン酸塩またはオクタン酸塩が挙げられる。その他の好適な触媒としては、第3級アミンおよびその他の窒素含有物質が挙げられ、例えばN-アルキルモルホリン、N-アルキル脂肪族ポリアミン、N-アルキルピペラジン、およびトリエチレンジアミンが挙げられる。

40

【0058】

無機および有機スズ化合物は、イソシアネートとヒドロキシル含有物質（特にアルコールおよびポリオール）との反応に関する最も効率的な触媒である。この目的でよく使用されるスズ化合物としては、2-エチルヘキサン酸第一スズ（オクタン酸第一スズとも呼ばれる）、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズ-ビス（ドデシルメルカプタン）、およ

50

びジブチルスズオキシド (DBTO) が挙げられる。ウレタン生成反応の触媒または共触媒として使用または提案されるその他の代表的な有機スズ化合物は、例えば、米国特許第3,582,501号、第3,836,488号、および第4,119,585号に開示されている。米国特許第3,392,128号はジブチルスズスルホンアミドの使用を開示しており、米国特許第3,980,579号は多数のジアルキルスズチオカルボキシレートを開示している。米国特許第5,089,645号は、ポリオールとジイソシアネートの反応の触媒として有用なヒドロキシル含有有機スズ化合物を開示している。本発明に有用な市販の触媒の例としては、FASCAT™ 4202触媒およびFASCAT™ 4224触媒（どちらもAtochem North America (Philadelphia、ペンシルバニア州)より入手可能）、ならびにDABCO™ T1触媒およびDABCO™ T12触媒（どちらもAir Products and Chemicals, Inc. (Allentown、ペンシルバニア州)より入手可能）が挙げられる。触媒の有用な量は通常0～約800ppmの範囲であり、配合物によって変動する。

10

【0059】

乾燥させ硬化させると、例えばフルオロポリマー層単独と比較すると光沢保持率ならびにグーシおよび引っかかり抵抗性が向上した形状適合性ウレタンコーティング層がウレタンコーティング層から得られる。有用な市販のウレタン塗料の例としては、U.S. Paint Corporationより入手可能なAWL Grip (登録商標) #2 High Solids Polyurethane Topcoat GlossおよびHi-Cat #85 L/F Converter for High Solids Topcoatsの混合物、ならびにCourtaulds Aerospaceより入手可能なDESOTANE HSが挙げられる。上記市販のウレタン塗料に有用な触媒量は、それぞれ0～約800ppmおよび約250～約750ppmである。

20

【0060】

アップリケの作製

本発明のアップリケは、標準的なフィルム形成技術および接着剤コーティング技術を使用して作製することができる。通常、バックングを形成するためのポリエチレンテレフタレートフィルムなどのキャリア上にフルオロポリマーを押出成形する。次にバックングを冷却して固化させる。続いて感圧接着剤層の接着性を向上させるためにバックングの露出面を処理する。続いてバックングの処理面に感圧接着剤層を適用する。ナイフコーティング、ロールコーティング、流体運搬ダイなどの多種多様なコーティング技術を使用することができる。接着剤は溶液流延法などを使用して適用することもできる。あるいは、接着剤層をバックングに積層することができる。したがって、接着剤を最初に重合させてからバックングに適用することができるし、あるいは接着剤をプレポリマーとして適用してバックング上で硬化させることもできる。前述したように接着剤層の上に剥離ライナーを適用することができる。工程によっては、剥離ライナーによって接着剤を硬化させることが望ましい場合もある。バックングのキャリアを除去し、ウレタンコーティング層への接着性を向上させるために前述のようにバックングの露出面を処理する。PSAの適用に関して前述した方法と同じ方法を使用して、ウレタンコーティング層を適用することができる。フルオロポリマーバックングの処理面に適用する前にウレタン層を硬化させる場合は、本明細書に記載されるPSA組成物を使用してウレタン層をフルオロポリマーバックングに適用することができる。

30

40

【0061】

本発明のアップリケ構造体の外部露出面にパターン構造を形成することができる。このようなパターン構造は、露出面を覆うおよび/または横断する流体（例えば空気、水）の引きずり抵抗性を軽減するために有用である。このようなパターン構造およびこれらを形成するための手段は、米国特許第5,133,516号 (MarenticおよびMorris) および第5,848,769号 (FronckおよびKryzer) に教示されている。例えば、一方の面にエンボス構造パターンを有するポリマーシート (ライナーとも

50

呼ばれる)を、構造パターンとウレタンコーティングが接触するように、まだ硬化していないウレタンコーティング層を有するアップリケの露出面に積層することができる。続いてライナーを取り付けた状態でウレタンコーティング層を硬化させ、その後、アップリケを使用する前にライナーを除去する。これによって、ライナーのエンボス構造パターンの反転画像を露出面が有するポリウレタンの硬化外部層を有するアップリケが得られる。

【0062】

実施例

アップリケ試験クーポンの作製

以下の方法で試験クーポンを作製した。7.6 cm × 11.4 cm × 0.063 cmのアルミニウムクーポン(2024-T3、Q-Panel Lab Products (Cleveland、オハイオ州)より入手可能)を使用前にイソプロピルアルコールで3回洗浄した。2.54 cm × 11.4 cmの3M Scotch Brand 898 High Performance Tape (Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul、ミネソタ州)より入手可能)で、クーポンの一方の長手方向縁端部を覆い、クーポンの互いに反対側の各面が約1.2 cmのテープで覆われるようにした。次に2.54 cm × 15.2 cmの3つのアップリケ試験ストリップを作製し、これらから剥離ライナーを取り外した。2 kgの硬質ゴムローラーを2回通過させて、洗浄したアルミニウムクーポンの幅(7.6 cm)を横断するように試験ストリップを適用し、テープが接着した長手方向縁端部の上から各試験ストリップ7.6 cmがぶらさがるようにした。これによって各試験ストリップについて、テープが接着した1.2 cm幅の長手方向縁端部と、クーポン端部からぶらさがる7.6 cmの試験ストリップ部分とを含む8.8 cmのタブ部分が形成された。試験中にタブが伸びるのを防止するために、このタブと同寸法の3M Scotch Brand 898 High Performance Tapeを各タブの裏面に接着した。

【0063】

試験方法

形状適合性

本発明のアップリケの形状適合性のためにこの試験を使用した。7.62 cm × 25.4 cmで厚さ1 mmの未処理アルミニウムパネル2枚を、5.08 cm × 25.4 cmで重なるように互いに重ね合わせた。これらのパネルを、1列のMS20470 AN470-5-4 Universal Head リベット(「Standard Aircraft Handbook (標準航空機ハンドブック)」第5版の64ページに記載されている)を使用して重なり部分の中央を長さ方向に沿ってリベット締めした。リベットは互いに2.54 cm間隔で配置し、得られる試験パネルは通常9個のリベットを有した。4 cm × 5 cmの試験ストリップ1枚をアップリケのシートから切り取り、PSA剥離ライナーを取り外した。試験ストリップが2つのリベットを覆うように、リベット締めしたアルミニウムパネルの長手方向に試験ストリップを手で適用した。指圧および/または可撓性プラスチックの平坦な板を使用してパネルおよびリベットと密接に接触するようにストリップを上下にこすりつけた。必要であれば、取込まれた空気を放出するためにアップリケを貫通するピンホールを形成させた。室温で48時間後、試験ストリップに亀裂またはしわがないかどうかの形状適合性を肉眼で評価した。亀裂またはしわの無い実施例を「合格」と評価した。

【0064】

剥離接着強さ

方法A

アップリケ試験ストリップが表面に取り付けられたクーポンの室温(24)における剥離接着強さを評価した。具体的には、前述の「アップリケ試験クーポンの作製」で作製したクーポンを、PSTC-1(11/75)ならびに米国特許第5,670,557号(Dietzら)の詳細な説明に従って試験した。室温(約24)で72時間維持した後、各ストリップのタブ端部を持ち上げて、クーポンのテープの付いた長手方向縁端部を露

出させた。次にクーポンのテープの付いた長手方向縁端部を、引張試験機（1 kNの静的ロードセルを取り付けたInstron Universal Testing Instrument Model #4201、Instron Corporation（Canton、マサチューセッツ州）より入手可能）のジョーで締め付けた。試験ストリップのタブをロードセルに取り付け、180°の角度および30.5 cm/分の速度で引き剥がした。試験ストリップをアルミニウムクーポンから引き離すために必要な剥離接着力をオンスの単位で記録し、5.1～7.6 cmの間の平均値をとった。3つの試験ストリップで評価を行い、それらを合わせた結果からオンス/インチの単位の平均値を求め、その値をニュートン/100 mmに単位変換し規格化した。

【0065】

10

方法B

アップリケ試験ストリップが表面に取り付けられた試験クーポンを作製し、上述の方法Aを以下のように変更して評価を行った。引張試験機に、Instron Environmental Chamber SystemのModel #3116を取り付けた。各試験クーポンを-51℃まで冷却し、この温度で10分間平衡させた。平衡させた後、剥離力を加えた。試験したすべての試料は、破壊前に少なくとも135 N/100 mmのピーク剥離接着強さを示した。破壊の位置すなわち界面は、各試料で変動した。平均ピーク剥離接着強さ（3回測定）をニュートン/100 mmの単位で記録した。

【0066】

光沢保持率

20

本発明のアップリケの光沢特性の評価を、磨耗の前後に光沢保持特性を調べることにより行った。具体的に述べると、アップリケの接着剤層を保護する剥離ライナーを取り外し、S-36 Specimen Mounting Card（試料取り付けカード）（TABER（登録商標）Industries（North Tonawanda、ニューヨーク州）より入手可能）の適当な面にアップリケを適用することによってアップリケの接着剤層をこの取り付けカードと接触させ、手の圧力によってすべての気泡を取り除き、2つの面が密接に接触するようにした。試料取り付けカードの反対の面は、保護剥離ライナーを有する接着剤層であった。このライナーを取り外し、試料取り付けカードをTaber Abraser E-140-19 Specimen Holderに手の圧力で積層した。外部アップリケ表面に保護ライナーがある場合は、これを注意深く取り外した。暗さの標準状態で較正した後に、micro-TRI-gloss meter（マイクロTRI光沢計）（BYK-Gardner Incorporated（Silver Spring、メリーランド州）製造）を使用して60°と85°の角度でそれぞれ4つの異なる点で露出アップリケ面の初期光沢を測定した。これらの平均値および標準偏差を記録した。次に、CS-10Fホイールと500 g荷重と取り付けしたTaber 5130 Abraser（TELEDYNE TABER（North Tonawanda、ニューヨーク州））を使用して100%真空中25サイクルで露出アップリケ面を磨耗させた。磨耗後、上記と同様に暗さの標準状態で較正した後に磨耗した領域のアップリケ面の光沢を60°および85°の角度で測定した。（磨耗後光沢/初期光沢）×100の式を使用して光沢保持率（%）を計算した。計算には初期光沢および磨耗後光沢の平均値（単位なし）を使用した。

30

40

【0067】

着脱自在性

7.6 cm×11.4 cm×0.063 cmのアルミニウムクーポン（2024-T3、Q-Panel Lab Productsより入手可能）を使用前にイソプロピルアルコールで3回洗浄した。PSA剥離ライナーが取り外され、アルミニウムクーポンよりも寸法が約2.54 cm大きいアップリケ試料を、清浄にしたパネルに手で適用した。アップリケを手で上下にこすり、アップリケのはみ出した端部を切り取った。このアップリケで覆われたクーポンを70°F（21℃）および相対湿度50%で少なくとも72時間調整した後に試験を行った。アップリケの角の部分を親指と人差し指でほぐし、約135°

50

の角度および約12インチ/分(30.5cm/分)の速度で引き剥がした。新しく露出させたクーポン表面に接着剤残留物が存在するかどうかを肉眼で調べた。アップリケ全体が完全な1枚として剥離され、肉眼で観察して接着剤残留物の領域が5%以下である試料について「合格」とであると評価した。

【0068】

皮膜硬度

「着脱自在性」で前述したようにアップリケで覆われたクーポンを作製した。ASTM D3363-92aを使用して皮膜硬度を測定した。グーじ硬度は、少なくとも3mmのストロークでフィルムが切断されずに残る最も硬い鉛筆として記録した。引っかかり硬度は、フィルムの破断または引っかかりが生じない最も硬い鉛筆として記録した。最も軟らかい鉛筆硬度(Kimberly 525 6B、General Pencil Company(米国))の要求に適合しなかった試料を「不合格」とした。すなわち、「不合格」の評価は、この試験による硬度評価が得られないほど軟らかいフィルムを表している。

【0069】

【表1】

鉛筆硬度表(Kimberly 525、General Pencil Company(米国))

6B	5B	4B	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H
より軟らかい										より硬い			

【0070】

炭化水素流体抵抗性

この試験は、航空燃料として使用される炭化水素流体に対する本発明のアップリケの抵抗性を評価するために使用した。それぞれ面積が2.85cm²の3枚のディスクを打抜いてアップリケの試験試料を作製し、Philjet(登録商標) Aviation FuelおよびPFA 55-MBの入った容器に浸漬した後、封をした。剥離ライナーは接着剤層上に残したままにした。アップリケディスクの露出縁端部は浸漬前に封止しなかった。室温で14日間浸漬した後、各ディスクを取り出し、過剰の流体をふき取った後、ピンセットを使用して層間剥離の徴候が縁端部に見られるかどうかを確認した。ディスクを目視で検査し、縁端部全体で縁端部の持ち上がった部分が5%未満であると評価した場合に「合格」とした。5%を超える縁端部が持ち上がったディスク、ならびに膨潤またはカールの徴候が見られたディスクはすべて「不合格」とした(場合によっては剥離ライナーが接着剤層から剥離した。この場合は「不合格」とはしなかった)。

【0071】

液圧流体抵抗性

この試験は、難燃性液圧流体に対する本発明のアップリケの抵抗性を評価するために使用した。前述の「炭化水素流体抵抗性」のように試料を作製し評価を行ったが、以下のように変更した。難燃性液圧流体の57 Skydrol 500B-4 GLをPhiljet(登録商標) Aviation FuelおよびPFA 55-MBの代わりに使用し、浸漬時間を30日間とした。続いて各ディスクを取り出し、過剰の流体をふき取った後に評価を行った。

【0072】

以下の非限定的な実施例を参照すれば本発明をより十分に理解できるであろう。試験方法および実施例に記載のすべての寸法は公称寸法である。

【0073】

実施例 1

以下の方法で本発明によるアップリケを作製した。1550 g のアクリル酸イソオクチル (IOA) と、172 g のアクリル酸 (AA) と、0.7 g の IRGACURE 651 光開始剤とを 4.0 リットルガラスビン中で互いに混合して予備混合アクリルシロップを調製した。このビンにふたをして、ふたの穴を通して混合物中まで窒素源を配置した。窒素を 10 分間パージ後、混合物を穏やかに攪拌し、目視によるシロップの粘度が約 1000 センチポアズとなるまで 15 ワットブラックライト電球 2 個 (Sylvania Model F15T8/350BL) を使用して紫外 (UV) 線に曝露した。窒素パージおよび放射線照射を停止して、3.1 g のヘキサジオールジアクリレート (HDDA) と、3.0 g の 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-ジメトキシ)フェニル-s-トリアジン(3,4-DMT)と、3.4 g の IRGACURE 651 とを予備混合シロップに加え、これらの混合物の入ったビンに封をしてローラー上に 30 分間置いて溶解させ、最終アクリルシロップを得た。

【0074】

97% (w/w) の透明 DYNELON THV 500 と 3% (w/w) の灰色着色 DYNELON THV 200 を有するペレットの均一混合物 (この着色材料は American, Incorporated (Elgin、イリノイ州) によって製造され、得られた灰色バッキングの色は Federal Standard 595B, Color #36320 の基準に適合した) を押出機に供給して灰色フルオロポリマーバッキングを作製した。スクリー直径が 1.9 cm でダイ幅が 20.3 cm の Haake 押出機を使用して、スクリー速度 165 rpm およびウェブ速度 1.8 m/分で、平滑な厚さ 51 μm のポリエステルキャリアウェブ上にこの均一混合物を $88.9 \mu\text{m} \pm 12 \mu\text{m}$ の厚さで押出した。押出機ダイはキャリアから約 1.9 cm 離れた。この押出機は 3 つのゾーンを有し、ゾーン 1 を 224、ゾーン 2 を 243、ゾーン 3 を 246 に設定し、ダイ温度は 246 に設定した。次に、Acton Technologies, Inc. (Pittston、ペンシルバニア州) で、この企業の FLUOROETCH 法を使用したバッキング上面の処理を行った。

【0075】

ベッド式ナイフコーティング装置を使用して、フルオロポリマーバッキングのエッチング面上に最終アクリルシロップをコーティングした。使用されるフルオロポリマーバッキングとキャリアウェブを合わせた厚さよりも大きい 76.2 μm の固定間隔に維持するためナイフ位置を固定した。このシロップをコーティングしたフルオロポリマーバッキングを次に、スペクトル出力が 300 nm ~ 400 nm であり最大が 351 nm の電球が上部に取り付けられた長さ 9.1 m の UV 線室に通して硬化させた。温度設定値は 15.5 であり、電球の強度は 3.1 ミリワット/cm² に設定した。UV 線室には窒素を連続的にパージした。コーティング装置および放射線室を通過するウェブ速度は 4.6 m/分であり、これによって全測定線量 368 ミリジュール/cm² (National Institute of Standards and Technology (NIST、国立標準技術研究所) 単位) となった。接着剤側に放射線を照射した後では、硬化接着剤とバッキングを合わせた最終厚さは約 139.7 μm であったことから、硬化接着剤厚さが約 50.8 μm であることが分かった。次に、101.6 μm のポリエチレン剥離ライナーを接着剤の露出側に積層した。続いて、ポリエステルキャリアウェブを取り外し、Acton Technologies, Inc. でこの企業の FLUOROETCH 法を使用したバッキングの反対側の第 2 の面の処理を行った。

【0076】

AWL Grip (登録商標) #2 High Solids Polyurethane Topcoat Gloss (改質ポリエステル樹脂、製品コード: K line-lead free (Kライン-鉛非含有)、色は K-7129 に適合、U.S. Paint Corporation (St. Louis、ミズーリ州) より入手可能) 2 部と、Hi-Cat #85 L/F Converter for High Solid

s Topcoats (改質ポリイソシアネート樹脂、製品コード: K3002、U.S. Paint Corporationより入手可能) 1部とを1リットルガラスビン中約75°F (24)で混合して、硬化性ウレタン塗料コーティング剤または塗料混合物を調製した。AWL Grip (登録商標) #2 High Solids Polyurethane Topcoat Gloss (ヒドロキシル含有成分) の当量を測定すると1.8ミリ当量/gであった。Hi-Cat #85 L/F Converter for High Solids Topcoats (イソシアネート含有成分) の当量を測定すると4.5ミリ当量/gであった。イソシアネート: ヒドロキシルの化学量論比は1.47: 1.0であった。ベッド式ナイフコーティング装置を使用して、接着剤をコーティングした面とは反対側のエッチング面上に硬化性ウレタン塗料混合物をコーティングした。フルオロポリマーバックング、硬化した接着剤、および剥離ライナーを合わせた厚さよりも大きい101.6 μmの固定間隔に維持するためナイフの位置を固定した。次に、約75°F (24)および相対湿度30%で5日間かけてウレタンコーティング層を硬化させた。アップリケシートを硬化させた後では、ウレタントップコートと、フルオロポリマーバックングと、接着剤と、剥離ライナーとを合わせた全体の厚さが292.1 μmであったことから、硬化ウレタン層の厚さが50.8 μmであることが分かった。得られたアップリケシートについて前述のような評価を行った。結果を表1に示す。

【0077】

比較例 1

以下のように変更して実施例1を繰り返した。ウレタン塗料層は使用しなかった。得られたアップリケについて、前述のように「形状適合性」、「剥離接着強さ」、「着脱自在性」、および「皮膜硬度」の評価を行った。結果を表1に示す。

【0078】

比較例 2

90% (w/w) の透明DYNEON THV 500と10% (w/w) の製造元が青色に着色したDYNEON THV 200 (Penn Color, Incorporated (Hatfield、ペンシルバニア州) が調製しここから入手可能) の均一混合物を押出成形することによって青色フルオロポリマーバックングを作製した。スクリー直径が1.9 cmでダイ幅が20.3 cmのHaake押出機をスクリー速度165 rpmおよびウェブ速度1.8 m/分で使用して、厚さ127 μmのポリエステルキャリアウェブ (TEKRA Type 561 Clear PET FilmとしてTekra Corporation (New Berlin、ウィスコンシン州) より入手可能) 上に厚さ101.6 μm ± 12 μmでDYNEON THV 500と着色DYNEON THV 200の均一混合物を押出した。押出機ダイはキャリアから約1.9 cmの距離に維持した。この押出機は3つのゾーンを有し、ゾーン1を224、ゾーン2を243、ゾーン3を246 に設定し、ダイ温度は246 に設定した。次に、Action Technologies, Inc. で、この企業のFLUOROETCH法を使用したバックング上面の処理を行った。実施例1に記載のように調製した最終アクリルシロップを、フルオロポリマーバックングのエッチング面上にコーティングし、さらに実施例1に記載のように放射線照射して、処理バックング面上に硬化接着剤層を得た。次にポリエステルキャリアウェブを取り外し、押出したフルオロポリマーバックングの色を、Universal Softwareを搭載したHunterlab Ultrascan SE測色計 (Hunterlab (Reston、バージニア州) より入手可能) を使用しASTM D 2244 - 93に記載されるようにして露出バックング面上で測定した。押出されたバックングの色は、以下の色パラメーターを有した: $L^* = 22.35$ 、 $a^* = -0.55$ 、および $b^* = -6.29$ 。得られたこのアップリケについて、前述のように「形状適合性」、「光沢保持率」、「着脱自在性」、および「皮膜硬度」の評価を行った。結果を表1に示す。

【0079】

比較例 3

以下のように変更して実施例 1 を繰り返した。最終アクリルシロップを $101.6\ \mu\text{m}$ ポリエチレン剥離ライナー上にコーティングして硬化させた。FLUOROETCH 処理は行わなかったことを除けば実施例 1 に記載のようにして作製した灰色フルオロポリマーバックング上に硬化性ウレタン塗料混合物をコーティングした。次に、硬化性ウレタン塗料層を、約 75°F (22°C) および相対湿度 30% で 5 日間硬化させた。次に、接着剤を有する剥離ライナーを、硬化ウレタンコーティング層の露出面上に配置して、接着剤がコーティング層と接触するようにした。剥離ライナー、接着剤、ウレタン塗料層、およびフルオロポリマーバックングの最終的な全体厚さ $292.1\ \mu\text{m}$ であったことから、硬化ウレタン層の厚さは $50.8\ \mu\text{m}$ であることが分かった。続いて、フルオロポリマーバックングを注意深く取り外すと、アクリル感圧接着剤層を一面に有し接着剤上が保護剥離ライナーで覆われた硬化ウレタン塗料皮膜が得られた。この構造体について剥離ライナーを取り外してから、前述のように「形状適合性」、「剥離接着強さ」、「着脱自在性」、および「皮膜硬度」の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0080】

【表 2】

表 1

試験方法	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
形状適合性 (合格/不合格)	合格	合格	合格	合格
剥離接着 方法A (N/100mm)	175.1	85.8	N. D.	82.3*
剥離接着 方法B (N/100mm)	490.8	378.2	N. D.	136.1
初期光沢 角度 60° 角度 85°	94.5 ± 0.7 98.2 ± 1.5	N. D. N. D.	62.9 ± 0.2 94.7 ± 1.1	N. D. N. D.
磨耗後光沢 角度 60° 角度 85°	44.5 ± 9.4 68.8 ± 4.5	N. D. N. D.	5.2 ± 0.3 24.7 ± 5.8	N. D. N. D.
光沢保持率 角度 60° 角度 85°	47.0% 70.1%	N. D. N. D.	8.3 % 26.1 %	N. D. N. D.
着脱自在性 (合格/不合格)	合格	合格	合格	不合格
皮膜硬度 ゲージ硬度 引っかき硬度	5B 5B	不合格 不合格	不合格 不合格	6B 6B

N. D. = 測定せず

*= 試料が破壊

【0081】

実施例 2

実施例 1 の硬化性ウレタン塗料混合物を、FLUOROETCH 処理を行わなかったことを除けば実施例 1 に記載のように作製した灰色フルオロポリマーバックング上にコーティングした。次にこの硬化性ウレタン塗料層を約 75 ° F (24) および相対湿度 30 % で 5 日間硬化させた。続いてフルオロポリマーバックングを注意深く取りはずして、硬化ウレタン塗料フィルムを得た。5 . 3 cm (ダウンウェブ寸法) × 22 . 5 cm (クロスウェブ) の試料を硬化ウレタン塗料フィルムから切り取り、試料のクロスウェブ方向の中心に沿って 1 . 2 cm ごとに合計 18 回厚さを測定した。厚さは、米国連邦規格 G G G - P - 463C に適合した Starrett (登録商標) AA Crystal Pink Granite Surface Plate (L . S . Starrett Company (Athol、マサチューセッツ州) より入手可能) を取り付けた Mitutoyo Digimatic Indicator (ミットヨ (Mitutoyo Corporation) (東京都港区) より入手可能) を使用して測定した。平均厚さは 52 . 1 μ m ± 1 . 5 μ m であった。

【 0082 】

実施例 3

以下のように変更して実施例 1 を繰り返した。2 部の AWL Grip (登録商標) # 2 High Solids Polyurethane Topcoat Gloss と、1 部の Hi - Cat # 85 L / F Converter for High Solids Topcoats と、800 ppm の FASCAT™ 4202 触媒 (Atchem North America (Philadelphia、ペンシルバニア州) より入手可能) とを 1 リットルガラスビン中約 75 ° F (24) で混合することによって、硬化性ウレタンコーティング剤または塗料混合物を調製した。触媒量は、「Polyurethane Topcoat Gloss」成分と「Converter for High Solids Topcoats」成分の合計を基準にした。得られたアップリケについて実施例 1 に記載のように評価した。結果を表 2 に示す。

【 0083 】

実施例 4

以下のように変更して実施例 1 を繰り返した。2 部の DESOTHANE HS CA 8000 Base と、1 部の DESOTHANE HS CA 8000B Activator (どちらも PPG Industries Company、PRC - Desoto International, Inc. (Indianapolis、インディアナ州) より入手可能) と、500 ppm の FASCAT™ 4202 触媒とを 1 リットルガラスビン中約 75 ° F (24) で混合することによって、硬化性ウレタンコーティング剤または塗料混合物を調製した。触媒量は、「Base」成分と「Activator」成分の合計を基準にした。DESOTHANE HS CA 8000 Base (ヒドロキシル含有成分) の当量を測定すると 1 . 2 ミリ当量 / g であった。DESOTHANE HS CA 8000B Activator (イソシアネート含有成分) の当量を測定すると 4 . 5 ミリ当量 / g であった。イソシアネート : ヒドロキシルの化学量論比は 2 . 08 : 1 . 0 であった。得られたアップリケについて実施例 1 に記載のように評価した。結果を表 2 に示す。

【 0084 】

実施例 5

以下のように変更して実施例 3 を繰り返した。3 . 8 リットルの缶の中で約 75 ° F (24) において 100 ppm の触媒を使用して硬化性ウレタンコーティング剤または塗料混合物を調製した。ロールツーロール方式でロール式ナイフコーティング装置を使用して、接着剤コーティング面の反対側のバックングのエッチング面上に硬化性ウレタン塗料混合物をコーティングした。硬化性ウレタンをコーティングしたバックングを次に 4 ゾーンオープンに通した。各ゾーンの設定は以下の通りであった : ゾーン 1 (長さ 4 . 6 m) = 100 ° F (38)、ゾーン 2 (長さ 4 . 6 m) = 160 ° F (71)、ゾーン 3 (

長さ4.6m) = 220°F (105)、およびゾーン4 (長さ9.1m) = 225°F (107)。これらの設定による実際のゾーン温度はそれぞれ約100°F (38)、152°F (67)、212°F (100)、および238°F (114)であった。フルオロポリマーバッキング、硬化接着剤、および剥離ライナーを合わせた厚さよりも大きい152.5μmの固定間隔に維持するためナイフの位置を固定した。コーティング工程および硬化工程のライン速度は1.83m/分であった。ウレタンコーティング層は十分に硬化したと思われ、硬化ウレタンコーティング層上にポリエチレン保護シートを有するロール形態に得られたアップリケを巻き取ることができた。硬化後に、ウレタントップコート、フルオロポリマーバッキング、接着剤、および剥離ライナーを合わせた全体の厚さが294.6μm ± 5.1μmであったことから、硬化ウレタン層の厚さは約75μmであることが分かった。得られたアップリケの評価を、前述の実施例1を以下のように修正して行った。「ゲージ硬度」は、コーティングおよび硬化の直後と、ロール形態で約75°F (24) および相対湿度30%で14日間保管した後との両方で測定した。結果を表2に示す。

【0085】

実施例6

以下のように変更して実施例4を繰り返した。FASCAT™ 4202触媒は使用しなかった。以下の表2および3に見られるように得られたアップリケの評価を行った。

【0086】

【表3】

表2

試験方法	実施例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
形状適合性 (合格/不合格)	合格	合格	合格	合格	合格
剥離接着 方法A (N/100mm)	175.1	N. D.	N. D.	163.2	N. D.
剥離接着 方法B (N/100mm)	490.8	N. D.	N. D.	194.8	N. D.
初期光沢 角度60° 角度85°	94.5±0.7 98.2±1.5	76.6±0.6 88.1±0.7	72.0±0.5 89.9±0.6	87.1±0.1 98.5±3.8	93.4±0.4 97.5±2.9
磨耗後光沢 角度60° 角度85°	44.5±9.4 68.8±4.5	23.0±1.2 64.7±0.8	41.1±1.6 73.8±1.6	36.7±5.2 83.5±1.8	54.7±1.0 80.3±0.3
光沢保持率 角度60° 角度85°	47.0% 70.1%	30.0% 73.4%	57.1% 82.1%	42.1% 84.8%	58.6% 82.4%
着脱自在性 (合格/不合格)	合格	合格	合格	合格	合格
皮膜硬度 ゲージ硬度 引っかかり硬度	5B 5B	6B 6B	6B 6B	5B* 5B*	6B 6B

N. D. = 測定せず

*=実施例5に記載されるように初期および5日後の両方で得た硬度値。

【 0 0 8 7 】

実施例 7

以下のように変更して実施例 6 を繰り返した。Base : Activator の重量比として 2 . 0 : 0 . 7 5 を使用した。これによってイソシアネート : ヒドロキシルの化学量論比は 1 . 5 6 : 1 . 0 となった。得られたアップリケについて、前述のように形状適合性、初期光沢、磨耗後光沢、光沢保持率、着脱自在性、皮膜硬度、流体抵抗性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 8 】

実施例 8

以下のように変更して実施例 6 を繰り返した。Base : Activator の重量比として 2 . 0 : 0 . 5 0 を使用した。これによってイソシアネート : ヒドロキシルの化学量論比は 1 . 0 4 : 1 . 0 となった。得られたアップリケについて、前述のように形状適合性、初期光沢、磨耗後光沢、光沢保持率、着脱自在性、皮膜硬度、および流体抵抗性を評価した。結果を表 3 に示す。

10

【 0 0 8 9 】

実施例 9

以下のように変更して実施例 6 を繰り返した。Base : Activator の重量比として 2 . 0 : 0 . 2 5 を使用した。これによってイソシアネート : ヒドロキシルの化学量論比は 0 . 5 2 : 1 . 0 となった。得られたアップリケについて、前述のように形状適合性、初期光沢、磨耗後光沢、光沢保持率、着脱自在性、皮膜硬度、および流体抵抗性を評価した。結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 9 0 】

【表 4】

表 3

試験方法	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
化学量論比 (NCO:OH)	2.08:1.0	1.56:1.0	1.04:1.0	0.52:1.0
形状適合性 (合格/不合格)	合格	合格	合格	合格
初期光沢 角度60° 角度85°	93.4±0.4 97.5±2.9	92.8±3.1 96.5±1.5	91.8±0.2 97.3±1.3	89.6±1.0 93.3±1.4
磨耗後光沢 角度60° 角度85°	54.7±1.0 80.3±0.3	42.5±7.3 80.6±6.3	72.7±7.6 83.2±1.1	38.3±1.3 63.1±0.1
光沢保持率 角度60° 角度85°	58.6% 82.4%	45.8% 83.5%	79.2% 85.5%	42.8% 67.6%
着脱自在性 (合格/不合格)	合格	合格	合格	合格
皮膜硬度 ゲージ硬度 引っかかり硬度	6B 6B	6B 6B	6B 6B	不合格 不合格
炭化水素流体抵抗性 (合格/不合格)	合格	合格	合格	合格
液圧流体抵抗性 (合格/ 不合格)	合格	合格	合格	不合格

10

20

30

【 0 0 9 1 】

本発明の範囲および意図から逸脱しない本発明の種々の修正および変形は当業者であれば明らかとなるであろう。本発明は例示目的の本明細書の記載内容に制限されるべきではない。

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ダイエツ, ティモシー エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 ウェイゲル, マーク ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 国際公開第99/019414 (WO, A1)

特開平09-087596 (JP, A)

特開平06-234960 (JP, A)

特開平09-143435 (JP, A)

特開平05-508668 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10