

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09J 7/02

(11) 공개번호 특2001-0031125
(43) 공개일자 2001년04월16일

(21) 출원번호	10-2000-7004016	(87) 국제공개번호	W0 1999/19414
(22) 출원일자	2000년04월14일	(87) 국제공개일자	1999년04월22일
번역문제출일자	2000년04월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/21514		
(86) 국제출원출원일자	1998년10월13일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 그레나다 가나 크로아티아 인도네시아 시에라리온 유고슬라비아 짐바브웨 감비아		
(30) 우선권주장	8/949,367 1997년10월14일 미국(US)		
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니 스프레이그 로버트 월터		
(72) 발명자	미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3웬 센터 바르레라데니스에이		
(74) 대리인	미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427 김승호, 나영환		

심사청구 : 없음

(54) 보호 필름 및 코우팅

요약

기재에 배치된 다층 필름, (a) 상호침투성 중합체 망상구조체(IPN)층,(b)1개 이상의 불소 함유 중합체 층을 포함하는 다층 필름. 상기 불소 함유 중합체 층을 설명한 바와 같이, 본 발명 다층 필름은 퍼플루오로-아크릴레이트 단일중합체 또는 퍼플루오로-아크릴레이트 공중합체 또는 퍼플루오로-비닐 무 아크릴레이트 단일중합체 또는 퍼플루오로-비닐 무 아크릴레이트 공중합체를 포함하고, 이러한 층은 통상 PSA 층과 IPN층 사이에 나열되어있다. 본 발명의 다층 필름은 기재에 배치되어 있다. 기재는 경화된 접착제이고 바람직하게는, 경화된 감압 접착제일 수 있다. 대안적으로, 기재는 날씨, 화학적 노출, 그라피토 등의 노출로부터 예를 들면, 자동차, 트럭, 보트, 또는 항공기와 같은 운송 수단; 옥외 표지 또는 빌딩 외관과 같은 것을 보호하는 표면일 수 있다.

색인어

필름, 코우팅, 보호필름, 다중층, 상호침투, 중합체, 불소, 접착제

명세서

기술분야

본 발명은 외부 날씨, 용매, 오염, 그리스(grease), 해양 환경 등을 포함한 불리한 환경 조건에 노출된 물체 표면을 보호하고 장식하는 필름 기재 코우팅(Film-based coatings)에 관한 것이다. 본 발명 필름은 상호침투성(Interpenetrating polymer) 중합체 망상구조체, 바람직하게는 상호침투성 중합체 망상구조체를 포함한다. 상기 필름은 선택적으로 가장 바깥쪽 노출 표면에 불화 정도가 큰 중합체 층을 갖을 수 있다. 본 발명은 필름, 필름 제조 방법, 및 필름 사용 방법을 제공한다.

배경기술

불리한 환경 조건에서 물체 표면을 보호하는 코우팅의 필요성은 계속해서 요구되고 있다. 보호 코우팅은 운송 수단, 특히 항공기에서 매우 필요로 한다. 항공기 표면은 바람과 공기로 운반되는 미립자, 물, 연료, 및 태양광/UV노출에 의해 부식되기 쉽다. 또 표면 보호 코우팅은 극한 온도, 특히 저온에서 유연성과 접착성이 있어야 한다. 또한, 항공기 보호 코우팅은 장식적인 필요가 있는데, 항공기 식별을 위해 로고와 색상이 다르게 사용되는 상업용 항공기의 경우 특히 그러하다. 따라서, 이러한 코우팅은 쉽게 그리고 영구적으로 착색될 수 있어야만 한다.

각종 크기의 보트와 배에서 사용되는 보호 코우팅에 대한 유일한 문제는 해양환경이다. 특히, 대양을 운항하는 선박은 극단적인 날씨 및 물의 온도, 대부분의 금속을 부식시키는 환경 및 선체(ship's hulls)에 존재하면서 이를 부식시키는 곰팡이, 지렁이, 만각류(barnacle)와 같은 유기체에 노출되어 있다. 그러나, 지금까지 유기체 성장을 억제하며, 또 내후성을 제공할 수 있는 필름 기재 코우팅에 대해서 언급한 바가 없었다.

전형적으로는, 투명하거나 착색된 액체 코우팅이 보호 코우팅으로 사용되고 있으나, 이것은 많은 단점이 있으며, 가장 두드러진 단점은 보호 코우팅 제조시 및 도포시 사용되는 용매가 휘발성 유기 화합물(VOC)인 것이다. VOC의사용에 대한 규제가 강화됨에 따라 고형물 함량이 높은 수 기재(water-borne) 코우팅이 개발되었으며, VOC는 장시간 건조, 느린 경화 시간, 및 부적절한 내후성으로 그 사용에 제한을 받고 있다. 보호 코우팅 대체물로서 접착력을 이용한 착색 필름이 제안된 바 있다. 그러나, 적절한 비용으로 불규칙한 물체 표면에 쉽게 합치되면서, 거친 환경조건에서도 영향을 받지 않는 필름에 대해서는 지금까지 제안된 적이 없었다.

불소 함유 중합체(즉, 플루오르화 단량체, 바람직하게는 고도로 불화된, 가장 바람직하게는 과불화된 중합체)를 포함하는 필름 및 코우팅은 공지된 것이며, 또 습기, 각종 용매, 및 기후 조건에 대한 이들 코우팅의 안정성이 또한 공지되어 있다. 예를 들면, 테플론TM(TEFLONTM)은 의복, 양탄자, 및 기타의 직물에 결합시키거나 분무-도포하면, 비를 막는 방수제로서 상당한 용도가 있는 폴리(테트라플루오로에틸렌) 화합물이다.

그러나, 불소 함유 중합체는 일반적으로 무극성이며, 또 쉽게 나무, 금속, 및 기타 중합체와 같은 일반적인 각종 물체 표면에 쉽게 접착되지 않는다. 이 밖에도, 불소 함유 중합체는 일반적으로 그것의 대응하는 탄화수소 중합체보다 값이 매우 비싸다. 제조 비용이 적절하며, 접착성이 강하고, 수명이 긴 개량된 불소 함유 중합체 보호 코우팅이 그동안 계속해서 요구되었다.

상호침투성 중합체 망상구조체(IPNs: Interpenetrating polymer networks), 즉, 2개의 독립적으로 가교된 중합체 망상구조를 포함하는 시스템이 개시된 바 있다. 예로서 문헌 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol.8: John Wiley & Sons, New York(1984)p.279 and L.H.Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials," Plenum Press, New York(1981)을 참조한다. 특히, 아크릴레이트 및 우레탄 망상구조를 포함하는 IPNs는 유리-라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 아크릴레이트 단량체와 우레탄 전구체(즉, 폴리이소시아네이트 및 폴리 히드록시 공반응물질)를 순차적으로 또는 동시적(그러나 독립적인)으로 중합반응시켜 제조된다. 예로서 미국 특허 제4,128,600호, 제4,342,793호, 제4,921,759호, 제4,950,696호, 제4,985,340호, 제5,147,900호, 제5,256,170호, 제 5,326,621호, 제 5,360,462호 및 제5,376, 428호를 참조한다.

야외용(예, 야외용 간판, 자동차 몸체)의 독립된 보호용 및/또는 장식용 다층 필름이 공지되었다. 전형적으로, 이러한 필름은 접착층, 선택적으로 착색될 수 있는 필름층, 및 오버레이(overlay) 또는 보호층으로 구성된다.

효과적인 보호 필름은 기재(基材: 흔히 금속 또는 코우팅된 금속)에 대해 강한 접착력이 있어야만 하고, 또, 열, 산화제, 용매, 햇빛, 굽힘, 및 우박, 바위같은 침범물의 공격에 견딜 수 있어야함은 물론, 광택, 기타 장식적인 면을 유지하면서, 많은 경우에 접착제 찌꺼기를 남기지 않고 쉽게 제거될 수 있어야 한다. 예로서 미국 특허 제 5,387,304호, 제5,306,548호, 및 제5,334,450호, 제5,378,520호 및 제4,808,471호; 유럽특허 출원 제 359,532호 및 제519,278호 및, PCT 특허 출원 제92/22619호 및 제94/099983호를 참조한다.

미국 특허 제5,009,936호는 통상적인 피니쉬(finish) 코우팅에 웨트 온 웨트 프로세스(wet-on-wet process)를 사용하여 도포하는 투명한 탑(top) 코우팅에 대해 개시하고 있다. 기능화된 아크릴 자중합체 및 멜라민형 가교체를 포함하는 투명한 아크릴 층이, 코우팅되는 한편, 히드록시알킬 또는 카르복시알킬 기능성을 갖을 수 있는 불소 함유 중합체 및 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있는 가교체를 포함하는 투명한 불소 함유 중합체 층으로 습식 코우팅된다. 2개 층은 동시에 열적으로 경화된다. IPN담체 필름은 개시되어 있지 않았다.

미국 특허 제 4,921,759호는 우선 지지체 상에 아크릴 단량체(들) 및 유리-라디칼 개시제 또는 히드록시-기능성 아크릴 중합체(들)의 얇은 층을 형성하는 단계; 이 아크릴층을 폴리이소시아네이트(들) 및 폴리올(들)의 반응성 혼합물로 덮는 단계; 이어 구축물을 가열하는 단계에 따라 제조되는 투명한 플라스틱 시트에 대해 개시하고 있다. 이 구축물을 경화시킬 경우, 아크릴 층은 우레탄 층을 상호침투해서 어떠한 특정 표면 층도 관찰되지 않는 것으로 보고되었다. 불소 아크릴레이트 층에 대해서는 기재된바

없다.

미국 특허 제4,844,955호는 가교되고 이소시아네이트 개질된 열경화성 불포화 기재(基材) 수지에 화학적으로 결합된 얇은 열가소성 화장용 층을 포함하는 다층 구조체에 대해 개시하고 있다. 열가소성 층은 그 자체가 다중층이며, 또 예로서 아크릴 수지 또는 폴리비닐리덴 불소 수지 또는 화학적 작용기를 가진 수지를 포함할 수 있다. 기재는 폴리에스테르 수지 또는 폴리에테르 수지일 수 있으며 또한 아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다. 함께 가열하면, 각개 층의 반응성기는 화학적으로 결합하여 강력한 상호층 결합을 형성하게 된다. 또한 양쪽 층에 대한 반응성 화학기를 포함하는 타이 층의 용도가 알려져 있다. IPN 기재 및 불소아크릴레이트 화장용 층에 대해서는 기재된바가 없다.

필름 표면에 규칙적 또는 불규칙적 문양(patten)을 부과하는 등, 필름 재료의 외관과 실행에 영향을 미치는 수 많은 방법이 공지되어 있다. 문양은 필름에 필요로 하는 특징, 예를 들면 광택, 빛의 반사, 항-반사 또는 부분 반사, 항-저지 또는 개량된 물리적 강도를 부여할 수 있다. 문양은 양각, 주형, 부식, 조각, 또는 기타 유사한 효과적 수단으로 형성될 수 있다. 예로서 미국 특허 제4,986,496호 특히 실시예4 및 5를 참조한다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

구체적으로, 본 발명은 기재상에 배열된 다층 필름을 제공하며, 이 다층 필름은

- (a) 상호 침투성 중합체 망상구조(IPN)층; 과
- (b) 1개 이상의 불소 함유 중합체 층을 포함한다.

본 발명 다층 필름은 전술한 바와 같이 불소 함유 중합체 층을 포함하며, 이 불소 함유 중합체 층은 퍼플루오르-아크릴레이트 단일 중합체 또는 공중합체를 포함하고, 또 이 층은 전형적으로 PSA층과 IPN층 사이에 배열된다.

본 발명 다층 필름은 기재상에 배치된다. 기재는 경화된 접착제, 바람직하게는 경화된 감압(減壓) 접착제일 수 있다. 대안적으로, 기재는 날씨, 화학적 노출, 그라피토 등의 노출로부터 보호되는 표면(또한, "보호할 수 있는 표면"으로 언급될 수 있다), 예를 들면 자동차, 트럭, 보트, 항공기 같은 운송수단; 야외용 간판; 또는 빌딩 외면일 수 있다.

대안적으로, 본 발명 다층 필름은

- i) 1개 이상의 불소 함유 중합체 층;
- ii) 불화된 공중합체 층(fluorinated copolymer layer), 및
- iii) 상호침투성 중합체 망상구조 층을 포함하며, 불화된 공중합체 층은 IPN층과 불소 함유 중합체층 사이에 배열되고, IPN층에서의 1개 이상의 단량체와 불소화 단량체의 반응 생성물인 공중합체를 포함한다. 불소화 단량체는 불소 함유하는 중합체 층에 존재하는 것이 바람직하다. 불소 함유 중합체 층은 퍼플루오르-아크릴레이트 단일중합체 또는 공중합체, 퍼플루오르-비닐 무(無)-아크릴레이트 단일 중합체 또는 공중합체, 또는 1개 이상의 불화된 공중합체를 포함한다.

또 다른 구체예에서, 본 발명 다층 필름은 PSA층, IPN층 및 2개 이상의 불소 함유 중합체 층을 포함하며, 이때 불소 함유 중합체 층은 IPN층의 양쪽 면에 존재한다.

IPN층은 우레탄-아크릴레이트 IPN을 포함하는 것이 바람직하고, 우레탄 성분이 내구성 및 내용매성을 제공하고 아크릴레이트 성분이 인성 및 유연성을 제공하는 우레탄-아크릴레이트 IPN을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

바람직하게는, 본 발명 다층 필름은 이밖에 다층 구조물 양쪽 면에 박리 안감(liner)을 포함한다.

본 발명의 1개의 바람직한 구체예에서 불소 함유 중합체 층은 1개 또는 1개이상의 퍼플루오르 비닐 단량체를 함유하는 단일 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 얇은 층이 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오르프로필렌 및 비닐리덴 플로라이드의 공중합체를 포함하는 것이 가장 바람직하다. 얇은 층이 퍼플루오르 비닐 필름의 THVTM 족의 성분을 포함하는 것이 가장 바람직하다. 본 발명은 이밖에도 하기의 단계를 포함하는 보호 필름 제조 방법을 제공한다:

- (a) 경화된 접착 필름상에 경화성 IPN 필름 전구체를 포함하는 층을 코우팅하거나 또는 배치하는 단계;
- (b) 경화성 IPN 필름 전구체 상에 불소 함유 탑코우트 층(여기서 불소 함유 탑코우트 층은 경화된 불소 중합체 및 에너지-경화성 불소중합체 전구체로 구성된 군에서 선택한다)을 코우팅하거나 또는 배치하는 단계;
- (c) 구조물에 열과 빛 에너지 중 1개 이상을 가해서 경화성 IPN필름 전구체 및 에너지-경화성 불소중합체 전구체를 경화시키는 단계.

본 발명은 이밖에도 하기의 단계를 포함하는 보호 필름 제조 방법을 제공한다:

- (a) 보호되는 표면상에 경화성 IPN 필름 전구체 를 포함하는 층을 코우팅하거나 또는 배치하는 단계;
- (b) 경화성 IPN 필름 전구체 정상부분(over/atop)에 불소 함유 탑코우트 층(여기서 불소를 포함한 탑코우트는 경화된 불소중합체 및 에너지-경화된 불소중합체 전구체로 구성된 군에거 선택한다)을의 코우팅하거나 또는 배치하는 단계;

(c) 구조물에 열 에너지 및 빛 에너지 중 1개 이상을 가해 경화성 IPN 필름 전구체 및 에너지-경화성 불소중합체 전구체를 경화시키는 단계.

이 밖의 구체예에서, 본 발명은 최외층에 문양을 옮길 수 있도록 이미 패턴화/양각화된 박리 안감의 패턴화/양각화된 표면이 보호 필름의 최외층과 접촉하는 보호 필름 제조 방법을 제공한다. 따라서, 본 발명은 문양을 갖는 보호 필름을 제공한다.

발명의 상세한 설명

당해 기술 분야에서 공지되지 않은 본 발명의 주제는 우월한 일치성, 내용매성, 내후성(예를 들어, 강한 빛/또는 장기간의 UV 노출에서 열화되지 않음), 접착성, 저온도 유연성 및 제거 용이성을 가지며, 용매 없는(저/무 휘발성 유기 화합물(VOC)) 조건 하에서 제조되고 또 사용되는 야외 풍화작용에 영향 받기 쉬운 물품에 대한 필름 기재의 보호 코우팅이다.

항공기 보호 코우팅에 대한 산업용 및 군사용 적용 기준은 가장 엄격하게 작성된 것으로, 본건 출원에서는 이 기준을 적용하고 있으나, 본 발명 다층 IPN 필름의 용도는 항공기만으로 제한되지 않는다. 보호 필름의 기타 필요로 하는 용도에는 선체, 자동차 로커 판넬, 야외용 표지, 빌딩 등이 포함된다.

제1 구체예에서, 본 발명의 다층 보호 필름은 1개 이상의 상호 침투 중합체 망상구조체(IPN)와 불화된 중합체로 된 표면(최외피)층을 포함한다. IPN과 불소 함유 중합체 층이 모두 존재할 경우, 불소 함유 중합체 층은 최외피 층을 포함한다. 불화된 중합체 층이 존재할 경우, 이층은 임의적으로 공유결합 방식으로 인접한 IPN 층에 직접 결합될 수 있다. 공유 결합은 불화된 층이 배치되고 연속해서 경화될 때 사용되는 특정 조건에 의해 야기될 수 있다. IPN층은 불소 함유 중합체 또는 표면층에서 떨어진 쪽에 배치된 접착층을 갖는다. 선택적으로 불소 함유 중합체를 포함하는 중간 타이 층은 IPN층을 접착층에 선택적으로 연결할 수 있다. 표면 불소 함유 중합체 층이 존재하는 경우, 제 1 박리 안감에 표면 불소 함유 중합체 층을 코우팅하고, 또 부분적으로 경화시키고, 제 2 박리 안감에 접착층을 코우팅하고, 또 완전히 경화시킨후, 이어 접착층과 표면 불소 함유 중합체 층 사이에서 중간 침투 중합체 층을 코우팅하고, 또 열 경화시켜서 필름을 제조할 수 있으며, 이때 경화 단계는 표면 불소 함유 중합체 층의 경화를 완성하는 역할을 한다. 제 2 박리 안감은 접착층을 기재에 도포하기 전에 제거될 수 있으며, 또 제 1 박리 안감은 보호 필름 사용 전에 표면(불소 함유 중합체) 층에서 제거하여 그 필름의 최종 배열로 만들 수 있다.

제 2 구체예에서, 본 발명의 다층 보호 필름은 1개 이상의 IPN과 불화된 중합체인 표면(최외피)층을 포함한다. IPN과 불소 함유 중합체 층이 모두 존재할 경우, 불소 함유 중합체 층은 최외피 층을 포함한다. 불화된 중합체 층이 존재하는 경우, 이층은 임의적으로 공유결합 방식으로 인접하는 IPN층에 직접 결합될 수 있다. 공유 결합은 불화층이 배치되고 연속해서 경화될 때 사용되는 특정한 조건에 의해 야기될 수 있다.

제 2 구체예에서는 박리 안감에 표면 불화된 중합체 층을 코우팅하고, 또 부분적으로 경화시킨후, 이어 표면 불소 함유 중합체 층과 보호되는 기재 층 사이에 상호 침투 중합체 층을 코우팅하고 또 열 경화시켜서 필름을 제조하는데, 이때 경화 단계는 표면 불소 함유 중합체 층의 경화를 완결시키는 역할을 한다. 다시 말해서, IPN과 기재층 사이에는 어떠한 중간 기재의 접착층도 필요하지 않을 정도로 충분한 힘의 결합이 형성될 수가 있다. 이 구체예에서는 물론 단지 1개의 박리 안감(표면 불소 함유 중합체 층에 인접하는)을 필요로 한다.

선택적으로, 상기 구체예 모두에서, 표면 불화된 중합체 층에 직접 인접한 박리 안감은 문양 구조를 포함할 수 있어서, 박리 안감이 제거될 때, 문양이 밑에 위치해 있는 불소 함유 중합체층으로 이동하게 된다. 이제부터 본 발명 보호 필름의 구성요소에 대해 접착제층(예, 기재에 직접 도포되는 층)을 시작으로 하여 차례로 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 상기에서 언급되었듯이, 보호 필름의 일부 구체예에서는 접착층을 갖지 않게 되며, 이러한 경우도 IPN층(하기 참조)이 기재상에 직접 코우팅되는 경우와 같은 본 발명의 범위내에 해당된다.

접착층은 박리 안감상에 직접 코우팅될 수도 있다. IPN의 연속된 경화 단계중에 박리 안감이 경화성 접착제 조성물로부터 산소를 차단한다는 조건만 만족되면, 박리 안감은 산업분야에서 입수가능한 수많은 물질 중 어느 것이라도 사용할 수 있다. 박리 안감은 전형적으로 적어도 한 면을 적합한 저-표면 에너지 조성물로 코우팅한 폴리에스테르 필름이 바람직하고, 실리콘 수지, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 수지, 불소 함유 중합체 수지, 합성 왁스 등이 포함되지만 이에 한정되는 것은아니다. 당해 기술분야에서 통상 실행되고 있는 것처럼, 접착층은 용매 캐스팅, 롤 코우팅, 커튼 코우팅, 그라비아(gravure) 코우팅, 나이프 코우팅, 핫 멜트(hot melt) 코우팅 등과 같은 수많은 방법 중 임의 방법에 따라 박리 안감에 도포할 수 있다. 바람직하게는 접착층은 박리 안감상에 코우팅한 후 경화시키고 또 이어서 여기에 IPN층을 코우팅 또는 라미네이트시킨다.

다른 구체예에서는 접착층을 직접 본 발명의 경화된 IPN필름에 직접 코우팅(하기의 설명 참조)하고 또 경화시킬 수 있으며, 이어 보호 필름을 도포하기 전에 저장 및/또는 운송을 위해 박리 안감의 커버를 씌울 수 있다.

다양한 기재로서, 1개 이상의 중합된 아크릴산 무-4차 알코올 에스테르 단량체를 포함하는 아크릴레이트-유형 접착제가 적합하다. 이러한 소위 "감압 접착제" 또는 PSAs는 예를 들면, 미국 재발행 특허 제24,906호에 개시되었다. 아크릴레이트 접착제는 전형적으로 약 4개 내지 약 14개 탄소 원자를 포함하는 무(無)-4차 알코올의 아크릴산 에스테르 다량과 1개 이상의 개질된 극성 아크릴-유형 단량체 소량의 공중합체이다. 본 발명 다층 필름의 접착제로 유용한 아크릴산 에스테르는 n-부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 및 이들의 배합물을 포함하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 바람직한 아크릴산 에스테르는 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 및 이들의 배합물을 포함한다. 개질된 극성 아크릴-유형 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드,

메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, N-비닐피롤리돈, 히드록시알킬 아크릴레이트와 같은 N-치환된 아크릴아미드, 말레 우수물, 이타콘산 및 이들의 배합물을 포함하나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 바람직한 극성 단량체로는, 예를 들면 IPN 층에 존재하는 이소시아네이트와 반응할 염려가 없다는 이유에서, N,N-디메틸아크릴아미드를 들 수가 있다. 이소시아네이트-반응 극성 단량체가 요구되는 구체예에서는(예, 아크릴산), 각 층 성분 사이에서의 바람직하지 않은 부반응을 방지하기 위해 염의 장막 층(하기 참조)을 사용할 수 있다.

PSAs의 제조에 적합한 광개시제는 아실로인 에테르(예, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 아니소인 에틸 에테르, 및 아니소인 이소프로필 에테르), 치환된 아실로인 에테르(예, 알파-히드록시메틸 벤조인 에틸 에테르), 미클러케톤(4,4'-비스[디메틸아미노]벤조페논)등을 포함한다. 바람직한 광개시제는 펜실베니아 엑스톤의 사토머 컴파니 인코포레이션에서 KB-1TM으로 시판되고 있는 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논이다.

바람직하게는, 아크릴레이트 접착제는 다기능성(다작용성) 아크릴레이트 가교제를 포함한다. 본 발명의 접착제로서 유용한 가교제는 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜, 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,8-옥탄디올 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, -테트라아크릴레이트 및 -테트라메타크릴레이트, 및 이들의 배합물을 포함하나 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 바람직한 가교제는 다기능성 아크릴레이트이고 1,6-헥산디올 디아크릴레이트가 가장 바람직하다. 대안적으로, 광활성 가교제를 광개시제와 결합하여 사용할 수 있다. 광활성 가교제는 벤즈알데히드, 아세트알데히드, 안트라퀴논, 치환된 안트라퀴논, 다양한 벤조페논-유형 화합물 및 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진과 같은 특정 크로모포어-치환된 비닐 할로메틸-s-트리아진을 포함한다.

당해 기술분야에 공지된 바와 같이, 본 발명에 유용한 아크릴레이트 접착제는 추가로 첨가제, 부가물, 및 충전제를 포함할 수 있다. 특히, 접착 제제에서 점착제 또는 "점증제(tackifiers)"의 사용은 일반적인 관행이다. 점증제는 약 0중량% 내지 약 80중량%, 바람직하게는 0내지 50중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 특정 점증제의 선택은 접착제의 성질, 기재의 성질, 접착제의 작동 또는 적용 온도 등과 같은 요인에 따라 달라질 수 있으며, 본 명세서에서는 본 발명 아크릴레이트 접착제와 비교할 수 있는 것이라면 모든 화학종의 점증제를 포함하는 것으로 한다. 본 발명에 유용한 점증제는 로진(rosin) 및 로진 유도체, 방향족 탄화수소 수지, 지방족 탄화수소 수지, 테르펜 수지, 개질된 및/또는 특수 수지, 및 이들의 배합물을 포함한다. 예를 들면, 유용한 점증제는 델라웨어, 윌밍톤의 헤르쿨스 인코포레이션(Hercules, Inc.)에서 시판되는 탄화수소 수지인 레갈레즈^{알렘}(Regalez^{AM}) 족을 포함한다.

본 발명 다층 필름용으로 바람직한 접착제 조성물은 약 60내지 약 95 중량%의 10A, 바람직하게는 약 70 내지 약 90 중량% 10A, 가장 바람직하게는 약 75내지 85 중량% 10A; 약 1내지 약 40중량% IBA이고, 바람직하게는 약 5내지 약 25 중량% IBA, 가장 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 20 중량% IBA;와 델라웨어, 윌밍톤의 헤르쿨스 인코포레이션(Hercules, Inc.)에서 시판되고 있는 레갈레즈^{디렘} 6108 점증제 수지(이후 "RR6108TM"으로 한다) 약 5내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 10내지 약 25 중량% PR6108, 가장 바람직하게는 약 15 중량% 내지 25 중량% PR6108을 포함한다.

바람직하게는, 본 발명 보호 필름에 유용한 접착제는 예를 들어 본 명세서에서 참고문헌으로 인용하고 있는 미국 특허 제4,181,752호에 기재된 바와 같이, 박리 안감상에 단량체 혼합물 또는 부분적으로 중합된 단량체 혼합물을 코우팅하고, 이어 저-강도 UV 광중합 반응에 의해 PSA를 제조한다.

바람직하게는, 중합가능한 접착제 혼합물의 점성을 소정의 수준으로 증가시켜서, 코우팅 과정동안 보다 편리하게 취급할 수 있다. 혼합물 점성을 필요로 하는 수준으로 증가시키기 위해, 단량체를 부분적으로 예비중합반응(prepolymerization)시킬 수 있다. 예비중합반응은 전자기 복사(화학 방사선)에 노출시키거나, 열 중합반응시키거나, 또는 이들의 결합에 의해 달성될 수 있다. 예를 들면, 부분적 예비중합반응은 40-와트 형광성 흑색 등의 बैं크를 사용하여 불활성(예, 질소) 대기중에서 진행되어 약 1500cps 점성(예, 브룩필드(Brookfield))의 코우팅가능한 시럽을 제조할 수 있으며, 이때 펜실베니아, 엑스톤의 사토머 컴파니 인코포레이션에서 시판되고 있는 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논과 같은 광중합반응 개시제를 접착제 혼합물에 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 광개시제가 촉매적 유효량으로 존재하며, 또 이같은 양은 통상 접착제 단량체(들) 100 총 중량부를 기준으로, 약 0.01 중량부 내지 5 중량부의 범위이고, 더욱 바람직하게는 약 0.025 중량부 내지 약 2 중량부의 범위이다. 그러나, 글리세린 또는 고분자량 중합체와 같은 점성-개질제 또는 콜로이드 실리카등과 같은 요변성 제제를 첨가하는 중합가능한 혼합물의 점성을 증가시키는 기타의 방법을 또한 이용할 수 있다.

본 발명에 유용한 제2분류의 접착제는, PCT 특허 출원 제96/34028호 및 제96/35458호에 개시된바와 같이, 이소시아네이트와 특정 아민 말단 실리콘의 반응으로 제조된 실리콘-우레아 접착제이다. 실리콘-우레아 접착제는 통상 압축기에서 열 경화시키고, 이어 코우팅한 후에 선택적으로 전자-광선 방사 하에서 추가로 가교화 시킨다.

또 접착층의 두께는 기재에 대한 접착력을 최대화하고 보호 필름의 전체 두께를 최소화기 위해 약 0.5mm 내지 약 0.013mm, 바람직하게는 약 0.25mm 내지 약 0.013mm, 가장 바람직하게는 약 0.05mm 내지 약 0.013mm 이다.

본 발명 보호 필름에 유용한 접착층은 표적 기재와 IPN 필름층 모두에 양립할 수 있고 접착되는 것으로 선택한다. 접착제 및 그것의 단량체 전구물질은 IPN층의 기능과 양립가능하고 해롭지 않는한, 유용한 접착제는 아크릴레이트, 천연 고무 접착제 또는 합성 고무 접착제, 자연계에서 적어도 부분적으로 무정형인 단일 중합 알파-올레핀 또는 공중합 알파-올레핀, 후-경화성 PSA-구조 접착제 배합물, 실리콘-우레

아 등을 포함한다.

본 발명 보호 필름의 주요 구성요소는 접착층에 인접해서 결합된 중앙 필름 층이다. 다음에 보다 상세히 설명한 바와 같이, 중간 타이 층은 예를 들어 접착층과 중앙 필름 사이에 삽입되어, 중앙 필름 층과 접착층 사이의 접착력을 개량할 수 있으며, 이는 본 발명 범위에 포함된다.

바람직하게는, 중앙 필름 층은 1개 이상의 아크릴레이트 및 1개 이상의 우레탄 중합체를 포함하는 상호침투성 중합체 망상구조(IPN)를 포함한다. 각 성분은 개별적으로 자세히 설명할 것이다. 이후에, 중앙 필름 층은 보호 필름의 다른 층과 구별하기 위해 "IPN 층"으로 언급한다.

본 발명 상호침투성 중합체 망상구조층은 축합 중합 반응으로 제조한 우레탄 전구체, 즉 폴리이소시아네이트 및 다기능성 알코올과 유리-라디칼 중합 반응으로 제조한 아크릴레이트 단량체의 혼합물을 동시적으로 열 경화시켜 제조된다.

아크릴레이트 단량체 및/또는 올리고머의 변형체가 본 발명 IPN층을 제조하는데 사용될 수 있으며, 이는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥시 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 퍼플루오르화 옥틸 아크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,8-헥산디올 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 프로폭실레이트 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 및 -테트라메타크릴레이트와 같은 모노아크릴레이트, 디아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 모노메타크릴레이트, 디메타크릴레이트, 및 폴리메타크릴레이트, 소비톨 헥사아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)-p-에톡시페닐 디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-히드록시)-p-프로폭시페닐 디메틸메탄, 트리스-히드록시에틸이소시아누레이트 트리메타크릴레이트, 폴리알킬렌 글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트 및 이들의 배합물을 포함한다.

바람직하게는, 본 발명 IPN 필름에는 단기능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 다기능성, 바람직하게는 2기능성 아크릴레이트 또는 2기능성 메타크릴레이트의 배합물이 본 발명 IPN 필름에 사용된다. 단기능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체(들)는 이소옥틸 아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 퍼플루오르화 옥틸 아크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 및 이들의 배합물로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 다기능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체(들)는 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 및 이들의 배합물로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

IPN 필름 층을 제조하는데 유용한 열 개시제는 아조, 퍼옥사이드, 퍼설페이트 및 산화환원 개시제를 포함하나 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

적합한 아조 개시제는 델라웨어 윌밍톤의 듀폰트 케미칼(DuPont Chemicals)에서 시판되고 있는 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(VAZO™33), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드(VAZO™50), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(VAZO™52), 2,2-아조비스(이소부티로니트릴)(VAZO™64), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(VAZO™67), 및 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카보니트릴)(VAZO™88), 및 버지니아, 리치몬드의 와코 케미칼(Wako Chemicals) USA 인코퍼레이션에서 시판하고 있는 2,2'-아조비스(메틸 이소부티레이트)를 포함하나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

적합한 퍼옥사이드 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 디세틸 퍼옥시디카보네이트, 디(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트(일리노이주, 시카고의 약조, 노벨 케미칼 인코퍼레이션(Akzi, Nobel Chemicals, Inc.)에서 시판하고 있는 퍼카독스™^{티엠} 16(PERKADOX™16)), 디(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시피발레이트(펜실베이니아주 필라델피아의 엘프오토켄 노스아메리카에서 시판되고 있는 루퍼솔™^{티엠} 11(Lupersol™11)), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(약조, 노벨 케미칼 인코퍼레이션에서 시판되고 있는되는 트리고노스™^{티엠} 21-C50(Trigonox™21-C50)) 및 디쿠밀 퍼옥사이드를 포함하나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

적합한 퍼설페이트 개시제는 칼륨 퍼설페이트, 나트륨 퍼설페이트, 및 암모늄 퍼설페이트를 포함하나 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

적합한 레독스(산화-환원)개시제는 나트륨 메타비설페이트와 나트륨 비설페이트와 같은 환원제와 상기 퍼설페이트 개시제의 배합물; 벤조일 퍼옥사이드와 디메틸아닐린과 같은 유기 퍼옥사이드와 3차 아민에 기초한 시스템; 쿠멘 히드로퍼옥시드와 코발트 나프테네이트의 혼합물과 같은 유기 히드로퍼옥사이드 및 전이 금속에 기초한 시스템을 포함하고 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

기타의 개시제는 테트라페닐-1,1,2,2-에탄디올과 같은 피나콜을 포함하나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

바람직한 열 유리 라디칼 개시제는 아조 화합물 및 퍼옥시드로 구성된 군에서 선택된다. 벤조일 퍼옥사이드, 루퍼솔™^{티엠} 11(Lupersol™11) 및 퍼카독스™^{티엠} 16(Perkadox™16) 및 이들의 배합물이 가장 바람직하다.

개시제는 촉매 유효량으로 사용되며, 이러한 양은 통상 총 IPN 제제 100중량부를 기준으로 약 0.01중량부 내지 5중량부, 보다 바람직하게는 약 0.025 중량부 내지 약 2중량부의 범위이다. 개시제 혼합물을 사용하는 경우에는 개시제 혼합물의 총량이 단일 개시제를 사용한 경우와 동일하게 되도록 사용한다.

본 발명 IPN층에서 경화가능하거나 중합가능한 폴리우레탄 전구체의 폴리이소시아네이트 성분으로는 지방족, 지환족, 방향족, 또는 이종고리의 폴리이소시아네이트 또는 이러한 폴리이소시아네이트의 임의의 배합물은 모두 사용할 수 있다. 특히 적합한 폴리이소시아네이트는 하기 화학식을 갖는다

화학식 1

Q(NCO)_p

p는 2내지 4 의 정수이고, Q는:

2개 내지 100개의 탄소원자 및 0내지 50개의 이종원자를 포함하는 지방족 탄화수소 디-, 트리-, 테트라-라디칼 ;

4개 내지 100개의 탄소원자 및 0내지 50개의 이종원자를 포함하는 지환족 탄화수소 라디칼;

5개 내지 15개의 탄소원자 및 0내지 10개의 이종원자를 포함하는 방향족 탄화수소 라디칼 또는 이종고리 방향족 라디칼; 또는

8개 내지 100개의 탄소 원자 및 0내지 50개의 이종원자를 포함하는 방향지방족(Araliphatic) 탄화수소라디칼을 나타낸다. Q에서 존재할 수 있는 이종원자는 무-퍼옥시딕 산소, 황, 무-아미노 질소, 할로겐, 실리콘, 및 무-포스포노 포스포러스를 포함한다.

폴리이소시아네이트의 예는 다음과 같다: 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-다이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-다이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아노토메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IDPI), 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨릴렌 디이소시아네이트, 퍼히드로-2,4'-및-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(H₁₂MDI), 헥사하드로-1,3- 및 -1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,3-및-1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-및-4,4'-다이소시아네이트, 2,2,4-및 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 혼합물(TMDI), 나프틸렌-1,5-다이소시아네이트 및 이들 이성체의 혼합물에 추가하여, 이소시아네이트 반응기 2당량을 함유하는 화합물과 전술한 이소시아네이트 함유 화합물 4당량의 반응 생성물 및 상기 디이소시아네이트의 임의의 배합물.

본 발명 IPN필름은 또한 예를 들면 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(영국 특허 제874,430호 및 제848,671호);m-및 p-이소시아나토펜일 술폰닐 이소시아네이트(미국 특허 제3,454,606호);퍼클로리네이트드 아릴 폴리이소시아네이트(미국 특허 제 3,227,138호); 폴리이소시아네이트 함유 카보디이미드기(미국 특허 제3,152,162호);노보난 디이소시아네이트(미국 특허 제3,492,330호);폴리이소시아네이트 함유 알로파네이트기(펜실베이니아, 필라델피아의 바이엘 케미칼스에서 시판하고 있는 데스모두 XP 7040™(DESMODUR XP7040™))과 같음);폴리이소시아네이트 함유 이소시아누레이트기(바이엘 케미칼스에서 시판되고 있는 데스모두 N-3300™과 같음);폴리이소시아네이트 함유 우레탄기(미국 특허 제3,396,164호 및 제3,664,457호);폴리이소시아네이트 함유 아크릴레이트드 우레아기(독일 특허 제1,230,778호);폴리이소시아네이트 함유 뷰렛기(바이엘 케미칼스에서 시판되고 있는 데스모두 N-100™과 같음);말단화 반응(telomerization reaction)에 의해 제조된 폴리이소시아네이트(미국 특허 제3,654,106호);폴리이소시아네이트 함유 에스테르기(미국 특허 제3,567,763호);상기에서 설명된 임의의 디이소시아네이트와 아세탈의 반응으로부터 제조되는 폴리이소시아네이트(독일 특허 제 1,072,385호) 및 폴리이소시아네이트 함유 중합체 지방산 에스테르(미국 특허 제 3,455,883호)를 사용하여 제조할 수 있다.

본 발명 필름에서 사용되는 바람직한 폴리이소시아네이트는 데스모두 N-100™, 데스모두 XP 7040E™, 데스모두 N-3300™ 및 이들의 배합물을 포함한다.

IPN층의 폴리우레탄 성분을 형성하는 폴리이소시아네이트의 적합한 공-반응물질은 1개 이상의 반응성 히드록실기를 포함하는 화합물, 특히 약 2개 내지 약 50개의 히드록시기를 포함하는 화합물이며, 또 무엇보다도 약 50내지 약 25000, 바람직하게는 약 700내지 약 2000의 중량 평균 분자량을 갖는 화합물이다. 예를 들면, 2개 이상, 일반적으로 3개 이상의 히드록시기를 포함하는 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄, 및 폴리에스테르 아미드뿐 아니라, 1 당량 이하의 (폴리우레탄 제조용으로 공지된 유형의)폴리이소시아네이트와 반응하는 상기의 화합물의 히드록시 함유 예비중합체(prepolymer)가 본 발명에 사용될 수 있다.

물론, 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 수소 전자를 포함하고 약 50 내지 약 50000의 중량 평균 분자량을 갖는 상기에 언급된 화합물의 배합물, 예를 들어 폴리에테르와 폴리에스테르의 배합물을 사용하는 것이 가능하다. 용점이 낮은 폴리히드록실 함유 화합물과 용점이 높은 폴리히드록실 함유 화합물의 배합물이 특히 유리한 것으로 공지되어 있다.

본 발명에 따라 사용하기에 적합한 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 포함하는 분자량이 낮은 화합물은(약 50내지 약 400의 중량 평균 분자량) 바람직하게는 히드록시기를 포함하고, 또 일반적으로 2개 내지 약 8개, 바람직하게는 2개 내지 약 4개의 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 포함하는 화합물이다. 2개이상의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 포함하고, 또 약 50내지 약 400의 범위로 중

량 평균 분자량을 갖는 서로 다른 화합물의 배합물을 또한 사용할 수 있다. 이러한 화합물의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4- 및 2,3-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄 디올, 1,6-헥산 디올, 1,8-옥탄 디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스(히드록시메틸) 시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판 디올, 디브로모부텐 디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 퀴톨, 만니톨, 소비톨, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 고급 폴리프로필렌 글리콜, 고급 폴리에틸렌 글리콜, 고급 폴리부틸렌 글리콜, 4,4'-디히드록시 디페닐프로판, 디히드록시메틸 히드로퀴논, 및 이들의 배합물을 포함한다.

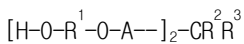
본 발명의 목적에 적합한 기타 폴리올은 히드록시 알데히드와 히드록시 케톤("포르모스")의 혼합물 또는 이들을 환원시켜 얻어지는 폴리히드릭 알코올(포르미톨)이며, 또 이들은 공축매로서 엔디올 형성가능한 화합물과 금속 촉매의 존재하에서 포름알데히드 히드레이터를 축합반응시켜 제조한다(예, 독일 특허 출원 제2,639,084호, 제2,714,084호, 제2,714,104호, 제2,721,186호, 제2,738,154호, 및 제2,738,512호를 참조). 저분자량 폴리히드릭 알코올에 용해시킨 폴리이소시아네이트 중부가(polyaddition) 생성물 용액, 특히 이온기를 포함하는 폴리우레탄 우레아 용액 및/또는 폴리히드라조디카본아미드 용액이 또한 본 발명 폴리우레탄의 폴리올 성분으로서 사용될 수 있다.

당업자에게 자명하게 된 바와 같이, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 포함하는 기타 각종 화합물(예, 아민) 및 폴리이소시아네이트가 본 발명에서 유용하게 사용될 수 있다.

고분자량 폴리올은 폴리(에틸렌 옥사이드) 화합물의 카보왁스™(Carowax™) 400, 600, 800, 1000, 3350, 8000, 및 20000시리즈(코네티컷, 덴버의 유니온 카바이드 코오퍼레이션에서 시판)와 같은 약 200내지 약 20,000 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥사이드 중합체, 폴리올의 톤™(Tone™) 200, 210, 230, 240, 260, 301, 305 및 310.시리즈(유니온 카바이드에서 시판)와 같이 약 200내지 약 5000 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 카프롤락톤 폴리올, 폴리올의 테레탄™(Terethane™)시리즈(델라웨어, 윌밍톤 듀폰사에서 시판)와 같이 약 200내지 약 400범위의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜, 폴리올의 폴리 비디™(Poly bd™)시리즈(펜실베이니아, 필라델피아의 엘프 아토크(Elf Atochem)에서 시판)와 같이 히드록시 말단화된 폴리부타디엔 물질 및 폴리올의 폴리 THF™ CD 시리즈와 같이(뉴저지, 마운트 올리브의 바스프(BASF) 코퍼레이션에서 시판) 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)/폴리카보네이트의 램덤 공중합체를 포함한다.

바람직한 폴리에스테르 폴리올은 데스모펜™(Desmophen™) 670-80, 670-100, 800 및 1100으로 펜실베이니아, 피츠버그의 바이엘사에서 시판되고 있는 데스모펜™ 군을 포함한다. 바람직한 아크릴릭 폴리올은 위스콘신, 라신의 에스,시,존슨 앤 선 인코퍼레이션(S.C. Johnson & Son, Inc.)에서 시판되는 존크릴™(Joncryl™) 587이다.

바람직한 폴리올의 또 다른 군은 히드록시알킬레이티드 비스페놀 유도체이다. 이 군의 바람직한 폴리올은 다음 일반식을 갖는다:



상기에서 R¹은 1개 내지 10개의 탄소 원자로 구성된 직쇄 알킬렌 또는 분지쇄 또는 고리 알킬렌 군(예, 메틸렌, 에틸렌, 부틸렌, 데실렌) 또는 7개 내지 14개의 탄소 원자를 포함로 구성된 아르알킬렌 군(예, 벤질리덴, 1,2-디페닐에틸렌, 펜에틸렌); R² 및 R³는 독립적으로 1개 내지 약 30개의 탄소 원자의 알킬기, 아르알킬기, 시클로알킬기, 알카릴기 또는 아릴기(바람직하게 메틸, 에틸, 및 트리플루오로메틸) 및 0이거나 1개 내지 약 10개의 이중원자일 수 있으며, 또 R² 및 R³는 함께 2개 내지 660개 탄소 원자를 포함하는 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 또는 알카릴렌 군과 0 또는 1개 내지 약 10개의 이중원자를 포함할 수 있다.

A는 치환되거나 또는 치환되지 않은 아릴렌기, 바람직하게는 6개 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌기, 가장 바람직하게는 p-페닐렌, o-페닐렌, 또는 디메틸나프탈렌이다.

특히 바람직한 히드록시알킬화된 비스페놀은 9,9-비스-4-(2-히드록시에톡시페닐)플루오렌(즉, 플루오레논의 히드록시에틸화된 비스페놀), 2,2-비스-4-(2-히드록시에톡시페닐)부탄(즉, 2-부타논의 히드록시에틸화된 비스페놀), 2,2-비스-4-(2-히드록시에톡시페닐)헥사플루오로프로판(즉, 히드록시에틸화된 비스페놀 F), 1,2-비스-4-(2-히드록시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스-4-(2-히드록시에톡시페닐)노보난, 2,2-비스-4-(2-히드록시에톡시페닐)-5,6-시클로펜타노노보난, 및 1,1-비스-4-(2-히드록시에톡시페닐)시클로헥산을 포함한다.

바람직하게는, 히드록시-기능성 물질은 적어도 디올이고, 조성물에서 이소시아네이트 대 폴리올 비가 바람직하게는 약 1.1:1 및 0.9:1사이의 비를 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

폴리우레탄 제조용 촉매는 공지되어 있으며, 전형적으로 특정 3차 아민, 약산의 염, 및 특정 유기금속 화합물을 포함한다. 임의의 공지된 열 활성화 촉매는 본 발명 IPN필름의 폴리우레탄 성분을 제조하는데 사용될 수 있으나, 유기 약산의 금속 염이 바람직하다. 이들 중에서도 디부틸린 디라우레이트 및 주석 옥토에이트가 보다 바람직하며, 또 높은 촉매 활성, 입수용이성, 및 저렴한 가격을 감안할때 디부틸린 디라우레이트가 가장 바람직하다.

IPN층의 형성을 방해하지 않으며 또 이것의 기능에 해를 끼치지 않는다면, 우레탄-아크릴레이트 IPN층은 첨가제, 보조제, 충전제, 안정제등을 또한 포함할 수 있다. 열과 UV 분해를 예방하는 안정제에는 o-히드록시벤조페논, 시아노아크릴레이트 에스테르, 2-(o-히드록시페닐)벤조트리아졸, 방해된 아민 광

안정제(HALS), 공중합성 UV흡수제 등이 포함된다. 이밖의 첨가제로는 미립자, 얇은 조각(flake), 섬유 형태의 발연 실리카, 소수성 실리카(미국 특허 제4,710,536 호 및 제4,749,590호), 알루미늄, 카본 블랙과 천연 수지 및 합성 수지와 같은 충전제가 포함된다. 다양한 적용을 위해 저비점 탄화수소와 같은 발포제(foaming agent); 불화된 물질; 착색제, 염료 및 안료; 화염방지제; 정전방지제; 유량조절제; 및 실란과 같은 첨가용 결합제를 첨가할 수 있다. 첨가제가 존재하는 경우에, 이 첨가제는 공지된 기능성 용도와 일치하는 양으로 첨가된다.

본 발명 IPN층은 아크릴 에스테르 단량체(들)과 이소시아네이트 촉매를 혼합하고, 이어서 혼합물을 교반하여, 아크릴레이트 열 중합반응 개시제, 폴리이소시아네이트(들), 폴리올(들), 및 임의의 보조제, 미립자 제제를 위해 필요한 첨가제, 또는 충전제를 함유한 미리 제조된 혼합물을 만든다. 전체 혼합물을 세밀하게 교반하고, 진공하에서 가스를 제거하거나 또는 그것을 통해 질소 거품을 가해준 후, 이어 기재에 직접 도포하는 코우터(coater)안으로 부어 넣는다. 기재는 접착제로 코우팅된 박리 안감 또는 필름이 보호하는 최종 기재일 수 있다. 이어 코우팅된 혼합물을 오븐에서 또는 적합한 때에는 기재상에서 직접 가열해서 아크릴레이트와 우레탄 중합체 모두를 경화시킨다. 다음에서 보다 상세히 설명한 바와 같이, 이 혼합물은 또한 2개 기재 사이에서 코우팅된 후 경화될 수 있다.

임의적으로, 중간(타이)층을 IPN층과 접착층 사이에 코우팅해서 IPN과 접착제간의 결합을 개량할 수 있다. 층간의 향상된 결합력은 층간 공융결합 및/또는 두층간 경계면에서의 개량된 습윤의 결과일 수도 있다. 높은 층내 결합력은 항공기 연료, 제빙용 유체 또는 기타의 용매에 의해 야기되는 탈라미네이트 현상(delamination)에 대해 강한 내성을 부여할 수 있다. 또한, 본 발명 보호 필름을 제거하는 과정에서의 탈라미네이트 현상은 강한 층간 결합력에 의해 방지될 수 있다. 상업적 이유로 색상과 로고가 자주 바뀌게 되고, 또 필름의 상해된 부분을 신속히 교체해야만 하는 관계로, 완전하고 용이한 필름의 제거는 항공기 보호 필름에 있어 매우 필요로하는 요구조건이 된다. 이밖에도 중간 층을 접착층과 IPN층의 반응성 성분들 사이에서 장막을 제공하는 역할을 할 수도 있다. 예를 들면, 일부 접착제는 아크릴산을 함유할 수도 있으며, 이는 경화안된 IPN층에 존재하는 이소시아네이트와 반응할 수도 있다.

바람직하게는, 앞에서 설명한 바와 같이 중간 층은 아크릴레이트 단량체로 제조한 아크릴릭 에스테르-유형 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 가장 바람직하게는, 중간 층은 이소옥틸 아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 및 이소보닐 아크릴레이트의 단일중합체 및 공중합체로 구성된다. 타이 층을 사용할 경우, 이 타이층을 바람직하게는 접착층을 경화한 후, 접착층 상에 코우팅할 수 있으며, 또 이 타이층은 IPN층과 동시에 또는 IPN층보다 먼저 열경화시킬 수 있다.

본 발명 보호 필름의 최외층이 존재하는 경우, 이 최외층은 중합성 플루오르화, 폴리플루오르화 또는 퍼플루오르화 단량체(들)(이하에서 "불화단량체"라고 한다)을 단일중합반응 또는 공중합반응시켜 제조된 중합체를 포함한다. 유용한 아크릴레이트-유형 불화단량체는 플루오로아코올과 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르화 반응으로 제조된 물질로서, 1,1-디히드로퍼플루오로옥탄올, 1,1,2,2-테트라히드로퍼플루오로옥탄올, 1,1,2,2,3,3,3-헥사히드로퍼플루오로데칸올, 2-N-에틸 퍼플루오로옥탄설폰아미도 에탄올 (EtFOSE), 2-N-메틸 퍼플루오로옥탄설폰아미도 에탄올 (MeFOSE), 2-N-에틸 퍼플루오로부탄설폰아미도 에탄올, 2-N-메틸 퍼플루오로부탄설폰아미도 에탄올, 2-N-n-프로필 퍼플루오로데칸설폰아미도 에탄올, N-에틸-N-(2-히드록시에틸)-퍼플루오로헵타아미드, 조닐바^{티엠} (ZONYLBATM), 듀폰 케미칼에서 시판되는 플루오로케미칼 텔머머 알코올 등으로부터 제조되는 아크릴레이트를 포함한다. 폴리아크릴레이트, 즉 1개 이상의 아크릴레이트기를 가진 단량체는 뉴저지, 모리스타운의 아우시몬트(Ausimont)에서 시판되는 폼블린-Z-도^{티엠} (Fomblin-Z-DolTM) 및 플루오로링크^{티엠} (FluorolinkTM) 시리즈와 같은 직쇄 및 분지쇄 불화된 폴리에테르 폴리올 뿐 아니라, 예를 들면 N,N-비스(2-히드록시에틸) 퍼플루오로옥탄설폰아미드 (FOSEE diol)로부터 제조될 수 있다. 유용한 폴리아크릴레이트는 미네소타, 세인트폴의 3M 컴퍼니에서 시판하는 LTM-디아크릴레이트, 폴리(퍼플루오로에틸렌 옥시드)(퍼플루오로프로필렌 옥시드) α, ω-디아크릴레이트이다. 폴리아크릴레이트는 통상 아크릴레이트 중합체에서 가교제로 사용된다.

이밖에, 아크릴레이트 불화단량체는 본 발명 필름의 IPN층 제조에 유용한 것으로 앞에서 설명된 바와 같은 무-불화된 아크릴레이트 단량체와 공중합될 수 있다. 이러한 경우에, 불화단량체 대 무-불화단량체의 비율은 약 1:10에서 약 10:1, 바람직하게는 약 1:5에서 약 5:1일 수 있다. 불화단량체와 공중합가능한 아크릴레이트 단량체의 제 2부류는 예를 들면, 히드록시기 또는 아민기와 같이 제2의 화학적 반응기를 가진 아크릴레이트를 포함한다. 바람직하게, 이러한 단량체는 히드록시기-기능성 아크릴레이트를 포함하며, 이것의 예로 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 3-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 등을 포함한다. 이들 공중합체의 히드록시 기능성기는 IPN층에서의 이소시아네이트기와 반응하여 불소 함유 중합체층과 IPN 사이에서 강한 결합력을 형성할 수 있다.

불소 함유 중합체층과 IPN사이에서 강한 결합을 형성하는 제2의 방법은 IPN에서 아크릴레이트 단량체와 아크릴레이트 불화단량체를 공중합반응시키는 방법이다. 본 발명 보호필름을 제조하는 바람직한 방법에서는, 아크릴레이트 불화단량체(들)를 포함하는 최외층을 제1의 박리 안감 상에 코우팅하고, 또 제2 박리 안감 상에 코우팅되고 완전히 경화된 접착층과 불화단량체 사이에 IPN층을 코우팅한다. 이어 전체 구조체를 가열해서 각종 아크릴레이트 단량체를 경화시킨다. 이론적으로 설명하기를 바라는 것은 아니지만, 표면층에서의 아크릴레이트 불화 단량체와 IPN층에서의 아크릴레이트 단량체가 이같은 방식으로 공중합 반응해서 2개층을 함께 공유시키는 것으로 판단된다.

타이(tie)층은 또한 표면 불소 함유 중합체층과 IPN 사이에서 우수한 접착력을 보증하는데 사용될 수 있다. 일부 경우에는 본 발명 필름의 최외층으로 충분히 경화된 불소 함유 중합체층을 사용하는 것이 이로우울 수 있다. 미국 특허 제5,342,666호에서 기재된 바와 같이, 폴리(비닐리덴 플루라이드) (PVDF)와 열가소성 중합체의 용매-캐스트 배합물 또는 합금이 본 명세서에서 참고문헌으로 인용된다. 불소 함유 중합체를 함유하는 내후성 구조체를 제조하기 위해 IPN층을, 예를 들면 PVDF 필름 상에 코우팅 및 경화시킬 수 있다. 층 사이에서의 접착력은 예를 들면 폴리아크릴레이트 수지를 포함하는 타이층을 삼입함으로써 개량될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 폴리(에틸 메타크릴레이트)를 포함하며, 두께가 약 0.00125mm 내

지 약 0.0125mm, 바람직하게는 약 0.005mm인 타이층을 PVDF:PMMA의 비율이 80:20인 배합물을 포함하는 필름상에 코우팅할 수 있으며, 또 이 2층 필름을 IPN표면에 라미네이트시켜서, 타이층이 PVDF:PMMA와 IPN층 사이에 위치하도록 한다.

바람직하게는, PVDF:PMMA 필름의 두께가 약 0.01mm 내지 약 0.025mm의 두께, 가장 바람직하게는 약0.0125mm 내지 약0.02mm이다.

본 발명 보호 필름의 최외층은, 이것이 불소 함유 중합체 또는 IPN을 포함함에 상관없이, 제2 박리 안감의 위나 아래에 코우팅된다. 이들 물질의 일반적 설명 및 박리 안감의 용도는 앞에서 이미 개시되었다. 그러나, 보호 필름의 최외층의 경우에는 추가적 특징과 고려가 도모될 수 있다. 특히, 박리 안감의 지지적 특징은 층 아래로 전해질 수 있다는 사실이 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 보호 필름에서 광택있는 평활도가 요구되는 경우, 매우 평활한 박리 안감의 사용이 요구된다. 반대로, 광택이 없는 마무리가 필요한 경우, 다소 표면이 거친 박리 안감이 사용될 수 있다. 내유체유동성이 요구되는 항공기 또는 기타의 운송 수단용 보호 코우팅의 경우에는 일정한 미세 구조를 가진 보호 필름의 사용으로 지연 감소(drag reduction)에서 몇몇 장점을 누릴 수 있다. 이러한 필름은 미국 특허 제4,986,516호, 제5,069,403호, 및 제5,133,516호에서 개시되었으며, 이들 각각은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 특히, 이 참고문헌의 실시예5는 지연-감소성 미세구조화된 박리 안감의 사용으로 제조된 폴리우레탄 필름을 개시하였다. 유사한 방법으로, 미세 구조화된 박리 안감은 본 발명 지연-감소성 보호 필름의 제작에 사용될 수 있다. 물론, 지연 감소가 목적이든 아니든 상관없이, 임의의 다른 미세구조화된 표면이 본 발명 필름에 기여할 수 있는 것은 본 발명 범위에 포함된다.

지지대 없는(free-standing) 본 발명 보호 필름을 제조하는 바람직한 방법에서는 아크릴레이트 단량체(들), 이소시아네이트(들), 폴리올(들), 유리-라디칼 및 양이온 개시제, 및 임의의 필요로 하는 보조제, 충전제, 안료, 또는 기타 첨가제를 포함하는 경화되지 않는 IPN전구체 혼합물을 로울 코우터(roll coater)방식으로, 미리 상부 타이층을 코우팅한 후 이어 불소함유 중합체층으로 코우팅한 위 안감(2개 모두 경화되지 않거나 부분적으로 경화됨);과 미리 접착층을 코우팅한 아래 안감(임의로 아래 타이층을 코우팅) 사이에 코우팅된다. 바람직하게는, 아래 타이층이 접착층이 완전히 경화된 후에 접착층상에 코우팅된다. 이어 전체 구조체를 가열 오븐 또는 기타 가열장치를 통과시켜서 IPN층을 경화시키고, 또 아래 타이층, 위 타이층 및 불소 함유 중합체 층의 경화를 완성시킨다.

유일하게, 본 발명 다층필름은 강도, 유연성, 및 화학적 불활성의 배합물을 제공한다. 이같이 유익한 배합물은 특히 통상 풍화와 거친 환경조건에 영향받기 쉬운 항공기, 보트, 트럭 등과 같은 운송 수단 및 야외표지, 교통신호 및 표지 등과 같은 고정된 물체의 표면 상에서 유용될 수 있다.

본 발명 보호 필름은 역반사 교통표지, 내부조명 교통표지 및 무반사 착색 교통표지와 같은 교통 안내에 사용되는 표지에서 특히 유익하게 사용될 수 있다.

본발명 이들 실시예는 나아가 다음 실시예로서 보다 상세히 설명되나, 본 발명의 범위를 제한하려는 의도에서 제공된 것이 아니다. 실시예에서, 모든 부, 비율, 퍼센트는 별도의 표시가 없는한 중량에 의한 것이다. 다음의 시험 방법은 실시예에서 제작된 IPN 다층 필름 구조체를 평가하고 특징지우기 위해 사용된다. 별도의 표시나 설명이 없는 경우, 모든 재료는 예를 들면 알드리치 케미칼(Aldrich Chemicals)에서 시판된다.

실시예

시험 방법

풍화

1. 항공기 교체 필름

가속된 풍화 시험은 ASTM G53-95에 따라 수행되었다. 5.08cm × 7.62cm(2" × 3")크기의 필름 시편을 이소프로필 알코올로 세척한 후 보풀없는 천으로 물기 없게 닦은 7cm × 20.3cm × 0.64mm(2.75" × 8" × 0.025")크기의 알루미늄 판넬에 부착하였다. 필름을 판넬의 한 끝에서 시작하여 다른 쪽으로 점차 접촉시키면서, 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE, Teflon™)압착기를 사용하여 주름 및 공기 방울이 생기지 않도록 부착한다. 일단 부착된 후에는, 판넬을 약 221kPa(32psig)의 공기 압력으로 설정된 라미네이터의 롤러로 통과시켜 필름을 더욱 확실하게 부착한다. 시험 판넬을 약24시간 동안 21℃에서 조건화한후, 70℃ 흑색 판넬에서 8시간 UV노출(UVB 313 형광램프)한 후, 이어 50℃에서 4시간동안 습기를 응축시키는 반복하는 시험 법으로 300시간동안 아틀라스(Atlas) UVCON 모델 UC-1풍화시험기(일리노이, 시카고의 아틀라스 일렉트릭 디바이스 컴퍼니에서 시판)에 노출시킨다. 색상 및 광택을 300 및 500시간과 시험종료 시점에서 측정한다.

색상

ACS 스펙트로-센서II(뉴저지, 로렌스빌의 데이터컬러 인터내셔널에서 시판) 색도계 및 IBM 개인 컴퓨터, 모니터 및 프린터(뉴욕, 아몽크의 IBM 컴퍼니에서 시판)를 사용하여, 시료를 풍화 시험(상기)용으로 제출하기 전에 색상을 측정하여 디스크에 저장하였다. 300시간 및 500시간 각각에서, 판넬을 풍화시험기로 부터 분리해서, 시각적 검사를 한후, 색상을 측정해서 초기값(표준)과 비교하였다. Δa= 적/녹 방향에서 2색상간의 차;Δb= 황/청 방향에서 2색상간의 차;ΔH=표준과 시료간의 색조차;ΔC=포화도 차;ΔL=색상(회색값)의 명도차;및 ΔE=색조, 채도, 포화도, 및 명도를 포함한 총 색상차를 보고하여 기록하였다. 허용 값은 ΔE가 1미만이다.

광택

ASTM D523-89에 따라서, 가드너 글로스가드II글로스미터(Gardner Glossgard II Glossmeter)(마릴랜드,

실버스프링의 가드너 네오텍 디비전, 퍼시픽 사이언티픽에서 시판)를 사용하여, 60° 기하각에서 시편상에 광택계를 놓고 광택도를 읽어 반사 광택을 측정하였다. 광택은 풍화시험기(상기) 노출 300시간 및 500시간에서 측정하였다. 초기 반사 광택은 90이 요구되고, 또 500시간 후 광택은 80이상 이 요구되었다(예, 90%감소 또는 미만).

2. 그래픽 오버레이 필름

가속된 풍화 시험이 ASTM G-23-95, 유형E 및/또는 ASTM D-822-89에 따라 수행되었다. 5.08cm×7.62cm(2"×3")크기의 필름 시편을 이소프로필 알코올로 세척한 후 보풀없는 천으로 습기를 닦은 7cm×20.3cm(2.75"×8")알루미늄 판넬에 부착하였다. 필름을 판넬의 한 끝에서 시작하여 다른 쪽으로 점차 접착하면서, 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE, Teflon™)압착기를 사용하여 주름 및 공기 방울이 생기지 않도록 부착하였다. 부착된 후에는, 판넬을 약 221kPa(32psig)의 공기 압력으로 설정된 라미네이터의 롤러로 통과시켜 필름을 보다 견고하게 부착하였다. 시험 판넬을 약24시간 동안 21°C에서 조건화한 후, 63°C 흑색 판넬에서 코렉스 디 유리판(뉴욕, 코닝의 코닝 인코포레이션에서 시판)에 의해 필터된 오픈 프레임 탄소 호(arc)에 102분간 노출시킨후 18분간 빛 플러스 물 분무기에 노출시키는 반복 시험법으로 500시간동안 아틀라스(Atlas) XW-유형 풍화시험기(아글라스 일렉트릭 디바이스 컴퍼니에서 시판)에 노출시켰다. 색상 및 광택을 상기에서 설명한대로 측정하였다.허용가능한 실행은 ΔE가 1미만이다.

내용매성

1. 항공기 교체 필름

2.54cm×5.08cm(1"×2") 크기의 필름 시편 6개를 앞에서 설명한 바와 같이 세척한 2개 알루미늄 판넬에 판넬당 3개의 시편으로 앞에서 설명한 바와 같이 부착해서, 각 시편 아래의 판넬 가장자리가 약 0.6cm(1/4")이고, 또 시편간격이 약 1.9cm(3/4")가 되게 한다. 퀵-세팅 (quick-setting) 에폭시 접착제(매사추세츠, 덴버의 ITW 데브콘에서 시판하는 데브콘^{티엠} 5-미니트 에폭시)를 판넬당 1개 시편 모서리 주위에 도포하고, 또 다른 2개 시편은 모서리 주위를 봉인하지 않았다. 제조된 판넬은 24-48시간동안 21°C에서 조건화한후, 24°C±2.8°C에 스킨드롤^{티엠} (Skydrol™) 5W B-4 항공 유체(MIL-H-83282;미쥬리, 세인트 루이스의 몬산토 케미칼 컴퍼니에서 시판)의 용기내에 위치시켜, 각 시편의 1/2 내지 3/4를 담그었다. 시편이 제거되는 시점인 기간의 종료 전에 부풀음, 벗겨짐, 또는 이와 유사한 결함이 관찰되지 않는다면 시편을 총30일간 담그었다.

2. 그래픽 필름

7cm×28cm(2.75in×11in)알루미늄 판넬에 본 발명 IPN필름의 시편을 개별적으로 접착시키고, 블루 샤피에^{티엠} (Sharpie™) 브랜드의 항구적 마킹 펜(일리노이, 벨우드의 스탠포드 코오퍼레이션에서 시판)으로 시편을 균일하게 파손시켜서 내오염성을 평가하였다. 시편은 약24시간동안 23°C로 방치해서 건조하였다. 잉크에 대한 시편의 내오염성 및 오염의 항구성을 평가하기 위해, 시편용 메틸 에틸 케톤(알드리히)으로 적신 균일하게 접은 종이 타월을 사용해서 2회 문질러 닦았다. 시편 표면을 닦기 위해 필요한 2회 문지름의 수를 기록하고, 또 이어 시편의 외관을 하기 등급에 따라 평가하였다.

등급	결과
1	탁월한 제거력; 흔적이나 오염이 없음
2	우수한 제거력; 약간의 흔적이나 오염이 있음
3	불량한 제거력
4	제거력 없음, 시편 표면이 분해됨

층간 접착

1. 항공기 교체 필름

필름 접착과 층간 결합을 시험하기 위해, 2.54×20.3cm(1"×8")크기의 시편 3개를 무게가 2kg(4.51b)인 고무-표면의 롤러로 2번 이상 롤링하여 깨끗한 알루미늄 판넬에 접착시켜서, 시편의 약 7.6cm(3")를 판넬에 부착시키고 IPN층을 알루미늄 판넬에 인접시켰다. 박리 안감은 시편의 위 표면상과 시험 판넬에 접착되지 않는 시편의 아래 표면에 남아있다. 25.5°C에 조건화를 48시간 행한후, 시편의 자유 선단을 인스트론 시리즈IX 자동화 물질 시험 시스템(Instron Series IX Automated Materials Testing System), 버전 1.15(일리노이, 파크 리지의 인스트론 코포레이션에서 시판)의 턱에 위치시키고, 50.8cm/분(20in/분)의 속도로 180° 박리 시험(peeling test)을 행하였다. 접착제의 점착성 실패(cohesive failure)의 증거, 즉 표본이 기재에서 제거되나 접착제가 기재에 남아있는 현상이 측정되었다. 허용 값은 점착성 실패 5% 미만이다.

본 발명 IPN필름의 층간 결합이 다음과 같이 측정되었다: 퀵-세팅 에폭시 접착제(미쥬리, 덴버의 ITW 데브콘에서 시판하는 데브콘^{티엠} 5-미니트 에폭시)를 사용하여, 불화된 층 및 IPN층을 함유하는 보호 필름의 불화된 층을 강하게 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)필름에 견고하게 접착시켰다. 다음에, 동일한 퀵-세팅 에폭시 접착제를 사용하여, IPN층을 세척한 알루미늄 시험 판넬에 접착시키고, 또 샌드위치 구조체를 25°C에서 12시간동안 숙성하였다. 시험 판넬을 견고하게 지지시킨 후에, PET필름의 일부분을 인스트론 인장 시험기의 턱에 위치시키고 50.8cm/분 (20in/분)의 크로스-헤드(cross-head) 속도로 180° 로 박리시험을 하였다. 시편의 불화된 층과 IPN층 사이에서의 결합 실패의 증거를 층간 접착 실패의 퍼센트로서 측정한 후 보고하였다.

2. 그래픽 오버레이 필름

다층 집합체의 한 층을 또 다른 층에 접착하는 시험을 하기 위해, ASTM D3359-90을 근거로 크로스해치(crosshatch) 접착 시험을 수행하였다. 5.08cm×7.62cm×0.6mm(2"×3")크기의 필름 시편을 이소프로필 알코올로 세척한후 보풀이 없는 천으로 습기를 닦은 7.6cm×22.9cm×0.64mm(3"×9"×0.025")알루미늄 판넬에 부착하였다. 필름을 판넬의 한 끝에서 시작하여 다른 쪽으로 점차 접착되도록 하면서, 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE, Teflon™)압착기를 사용하여 주름 및 공기 방울이 생기지 않도록 부착하였다. 일단 부착된 후에, 판넬을 약 221kPa(32psig)의 공기 압력으로 설정된 라미네이터의 롤러로 통과시켜 필름을 보다 견고하게 부착시켰다. 시험 판넬을 21℃에서 약24시간 이상, 48시간 이하동안 조건화하였다. 각 방향으로 통상 6개의 컷을 갖고 이들 컷이 약 3mm(1/8") 떨어지도록 필름을 날카로운 면도칼날을 가지고 크로스-해치 방식으로 자른다. 테플론™ 압착기를 사용하여 #610 투명 테잎(미네소타, 세인트 폴의 3M 컴퍼니에서 시판)을 컷을 덮을 수 있는 충분한 길이로 제위치에 부착한후 가압해서, 손가락으로 잡기에 충분한 길이의 테잎의 자유단을 형성한다. 판넬을 한 손으로 잡고 또 테잎을 부착된 지역을 가로질러 약 180° 방향으로 빠른 속도로 뒤로 잡아당겼다. 결과는 제거된 지역 %로 보고하였다. 허용값은 5%미만이다.

인장 및 연신율

인장강도와 총 연신율을 ASTM 시험 방법 D882-80a에 따라 시험하였다.

하기의 실시예에서, 별도의 표기가 없는한, 모든 물질은 위스콘신, 밀로키의 알드리치 케미칼 컴퍼니에서 시판한다.

실시예1--항공기 도색 교체 필름

1.75g의 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(펜실베니아, 엑스톤의 사토머 컴타니에서 시판하는 사토머 SR9003™), 4.02g의 이소옥틸 아크릴레이트(미네소타, 세인트 폴의 3M 컴퍼니에서 시판하는 10A), 2.63g의 디메틸 아크릴아미드 및 2.63g의 이소보닐 아크릴레이트(1BA)를 혼합하고, 여기에 2.00g 10A 중에 0.50g의 티누빈 123™ 저해된 아민 항산화제(뉴욕, 타리타운의 시바-가이거 코포레이션에서 시판), 0.38g의 유비놀 3039™ 안정화제(뉴저지, 마운틴 올리브의 바스프코포레이션에서 시판)과 0.063g의 BYK-066™ 유량 조절제(코네티컷, 윌링포드의 BYK-케미에서 시판)를 용해한 용액을 첨가해서 우레탄/아크릴레이트 항공기 도색 교체 IPN필름을 제조하였다. 다음에, 2.00g 10A중에서 0.33g의 디-(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트 열 유리-라디칼 개시제(코네티컷, 스트라트포드의 약조 노벨 케미칼 인코포레이션에서 시판하는 퍼카독스™ (Perkadox™))를 용해한 용액을 교반하면서 첨가하고, 이어 1.00g 카프로락톤 아크릴레이트(코네티컷, 덴버의 유니온 카바이드 코포레이션에서 시판)중에 0.0075g의 디부틸 주석 디라우레이트 개시제를 용해한 용액을 추가하고, 다시 2.48g 10A중에서 2.07g의 아크릴 폴리올(위스콘신, 라신의 S.C.존슨 앤드 썬즈 인코포레이션(Johnson and Sons, Inc.)에서 시판하는 존크릴™ 587)을 용해한 용액을 추가하였다. 끝으로, 3.94g의 폴리에스테르 폴리올(유니온 카바이드 코포레이션에서 시판하는 톤™ 0301)을 첨가한 후, 이 혼합물에 26.49g의 다기능성 지방족 폴리이소시아네이트(펜실베니아, 알렌타운의 에어 프로덕트 앤 케미칼스에서 시판하는 에어탄™ ASN-540)를 첨가하면서 교반하였다. 전체 혼합물을 공기 혼합기를 사용해서 1분간 격렬히 흔들고 1분동안 67Pa(500mtorr) 진공하에서 탈기한 후, 이어 이를 15.24cm-폭의 다우버트6200/7200™ 2중 코우팅된 차등(differential) 박리 안감(일리노이, 웨스트체스터의 다우버트 코우티드 프로덕트 인코포레이션에서 시판)의 6200™ 면상에 코우팅된 경화된 무극성 아크릴 PSA(본 명세서에서 참고 자료로 인용된 미국 특허 제5,602,221호의 실시예 4에 설명됨)를 포함하는 하부 기재;와 수성 NaOH/상 이전 촉매 용액(앞에서 설명한 바와 같이, 예를 들어, 미국 특허 제 4,742,126호)으로 처리해서 미리 부분적으로 디히드로플루오르화된 THV 500™(불화된 터폴리머; 미네소타, 세인트 폴의 디네온 PLC에서 시판)로 코우팅된 0.045mm PET 안감을 포함하는 상부 기재(15.24cm 폭) 중간에 0.1mm 두께로 나이프 코우팅하였다. 코우팅된 구조체는 1.5℃/분의 승온 속도로 90℃에서 120℃로 가열한 후, 이어 17시간동안 90℃에서 가열하였다.

상기 다층 필름은 풍화 시험(상기 ASTM G53-95)에서, 500시간 노출후 ΔE=0.5 및 광택 유지=98%를 보여, 만족스러운 결과를 얻었다.

설명한 바에 따라 제조된 IPN필름 제제를 실리콘-처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 박리 안감과 염기-부식된 THV 안감 사이에 도포(즉 PSA층이 없이 상기 제제가 하부 박리 안감상에 코우팅됨)하고, 앞에서 설명한 것과 동일한 방법을 사용하여 경화시켰다. 이 경화된 IPN필름은 앞에서 설명된 바와 같은 박리시험 조건하에서 IPN과 불화된 층간에 디라미네이트 현상을 발생시키지 않았다.

실시예2--항공기 도장 교체 필름

78.62g의 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(사토머 SR9003™), 263.92g의 이소옥틸 아크릴레이트(10A), 및 47.86g의 카프로락톤 아크릴레이트(유니온 카바이드 코오포레이션에서 시판)를 혼합하고, 여기에 23.93g의 티누빈 123™ 저해된 아민 항산화제, 17.94g의 유비놀 3039™ 안정화제, 2.99g의 BYK-066™ 유량 조절제 및 0.71g의 디부틸 주석 디알킬살라이드 중합반응 촉매제(펜실베니아, 알렌타운의 에어 프로덕트 앤드 케미칼 인코포레이션에서 시판하는 다브코 131™)를 첨가해서, 우레탄/아크릴레이트 항공기 도장 교체 IPN필름을 제조하였다. 256.37g의 SR9003™ 디아크릴레이트와 598.20g의 티타늄 디옥사이드(델라웨어, 윌밍톤의 듀퐁 케미칼스에서 시판하는 R960™)를 포함하는 밀 염기를 첨가하고, 이어 119.64g의 10A중에서 15.55g의 퍼카독스™ (Perkadox™) 16 열 유리-라디칼 개시제를 용해시킨 용액을 교반하

면서 첨가한다. 다음에, 118.94g 10A중에 99.09g의 존크릴™ 587 폴리올, 188,49g의 톤(Tone)0301™ 폴리올, 및 1267.74g의 에어탄™ ASN-540 폴리이소시아네이트를 용해시킨 용액을 교반하면서 첨가하였다. 전체 혼합물을 에서 믹서로 약 20분간 강하게 교반한 후, 세척기 튜브(syringe tubes)로 이송시켜 67Pa(500mtorr) 진공하에서 20분간 탈기하였다. 이어 이를 30.5cm-폭의 다우버트 6200/7200™ 2중 코우팅된 차등 박리 안감의 6200™ 면 상에 코우팅된, 실시예1에서 설명된 경화된 무극성 아크릴 PSA를 포함하는 하부 기재;와 0.02mm 염기 처리된 THV 500™ 으로 코우팅된 0.05mm PET 안감을 포함하는 상부 기재(30.5cm 폭) 중간에 0.075-0.1mm 두께로 코우팅하였다. 코우팅된 구조체를 각각 115℃와 135℃에서 0.6m/분의 속도로 3.66m 2-존 오븐 세트를 통과시켜 처리한 후, 17시간 동안 90℃에서 후경화하였다. 이 IPN필름은 에폭시로 모서리를 봉인해서 전술한 스킨드롤™ 내용매성 시험을 통과하였다:30일 용매 함침 시험에서 부풀음, 박리 또는 어떠한 장애도 없었다.

실시예3--항공기 도장 교체 필름

285.38g의 이소옥틸 아크릴레이트(10A)와 51.75g의 카프로락톤 아크릴레이트(유니온 카바이드 코오포레이션에서 시판)를 혼합하고, 여기에 25.87g의 티누빈 123™ 저해된 아민 항산화제, 19.41g의 유비놀 3039™ 안정화제, 3.24g의 BYK-066™ 유량 조절제 및 0.78g의 다브코 131™ 중합 반응 촉매제를 첨가하여, 우레탄/아크릴레이트 항공기 도장 교환 IPN필름을 제조하였다. 362.24g의 SR9003™ 디아크릴레이트와 90.51g의 적색 안료(펜실베니아, 도일레스타운의 펜 컬러 이코포레이션에서 시판하는 페릴렌 레드 UV페이스트 #9R115)을 포함하는 밀 염기를 첨가하고, 이어 129.38g 10A중에 16.82g의 퍼카독스™(Perkadox™)16 열 유리-라디칼 개시제를 용해시킨 용액을 교반하면서 첨가하였다. 다음에, 128.61g 10A중에 107.15g의 존크릴™ 587 폴리올, 203.83g의 톤(Tone)0301™ 폴리올, 및 1370.86g의 에어탄™ ASN-540 폴리이소시아네이트를 용해시킨 용액을 교반하면서 첨가하였다. 전체 혼합물을 에서 믹서로 약 20분간 격렬히 교반한 후 세척기 튜브로 이송하여 67Pa(500mtorr) 진공하에서 20분간 탈기하였다. 이어 이를 30.5cm-폭의 다우버트 6200/7200™ 2중 코우팅된 차등 박리 안감의 6200™ 면 상에 코우팅된, 실시예1에서 설명한 바와 같은경화된 무극성 아크릴 PSA를 포함하는 하부 기재;와 0.02mm 염기 처리된 THV 500™ 로 코우팅한 0.05mm PET 안감을 포함하는 상부 기재(30.5cm 폭)중간에 0.075-0.1mm 두께로 코우팅하였다. 코우팅된 구조체를 각각 115℃와 135℃에서 0.6m/분의 속도로 3.66m 2-존 오븐 세트를 통과시켜 처리한 후, 17시간 동안 90℃에서 후경화하였다. 이 IPN필름은 에폭시로 모서리를 봉인해서 전술한 스킨드롤™ 내용매성 시험을 통과하였다: 30일 용매 함침시험에서 부풀음, 박리 또는 기타 어떠한 장애도 없었다.

실시예4--그래픽 오버레이 필름

옥외 그래픽 필름의 오버레이 보호용으로 적합한 IPN필름을 제조하였다. 먼저, 200 lines/2.5cm와 9.8 × 10⁻⁶ mm³/6.75 × 10⁻⁴ mm² (0.63mil³/mil²)의 부피 인자를 갖는 그라비아 로울을 사용하여, 1134.65g의 플루오로옥틸 아크릴레이트(FOA,3M 컴파니), 825.2g의 IBA, 103.15g의 핵산디올 디아크릴레이트(HDDA), 3.09g의 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜논 광개시제(시바 가이키 코오포레이션에서 시판하는 KB-1™) 및 5.16g 퍼카독스(Perkadox)16™의 혼합물을 6200/6260™ 차등 박리 안감(일리노이, 웨스트체스터의 다우버트 코우티드 프로덕트 인코포레이션에서 시판)의 6260면 상에 선속도 15.24m/분으로 그라비아(gravure) 코우팅해서 폴리(플루오로아크릴레이트)층을 제조하였다. 코우팅된 웹을 99mJ/cm²의 조사량으로 중간-압력 UV램프(일리노이, 플레인필드의 지오 애택 인터내셔널에서 시판하는 모델 QC250244 ANIR UV 프로세서)를 통과시켜서, 부분적으로 경화된 플루오로아크릴레이트 필름을 제조하였다.

IPN필름은 1.40g의 10A와 0.82g의 카프로락톤 아크릴레이트를 혼합하고, 여기에 5.25g IBA중에 0.50g의 티누빈™ 123 저해된 아민 항산화제, 0.38g의 유비놀™ 3039 UV 안정화제, 0.33g의 디-(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트 열 유리-라디칼 개시제(퍼카독스™ 16) 및 0.063g의 BYK-063™ 유량 조절제를 용해시킨 용액을 첨가하여 이 혼합물에 제조하였다. 1.75g 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(사토머SR9003™)중에 0.0075g의 디부틸 주석 딜라우레이트 개시제를 용해시킨 용액;9.10g 10A중에 7.58g의 제 1 폴리올(존크릴™ 587)을 용해시킨 용액;9.75g의 폴리에스테르 폴리올(코네티컷, 덴버리의 유니온 카바이드 코오포레이션에서 시판하는 톤0305™); 및 0.28g의 부탄디올을 첨가하였다. 이 혼합물에 14.89g의 폴리아로마틱 폴리이소시아네이트(데스모더 N3300™)를 첨가하면서 교반한후, 전체 혼합물을 에어 믹서로 1분간 격렬히 교반하고, 67Pa(500mtorr) 진공하에서 1분간 탈기하였다.

이 IPN 필름제제를 상기 플루오로 필름의 15.24cm 폭 부분과 15.25cm 폭, 0.1mm두께 실리콘-처리된 PET 박리 안감(코어탈즈 에어로스페이스 인코포레이션에서 시판)중간에 나이프 코우팅(0.1mm두께)하였고, 코우팅된 구조체를 2.5℃/m의 승온속도로 70℃에서 120℃로 가열하여 경화시킨후, 17시간동안 90℃에서 가열하였다.

플루오로아크릴레이트-IPN필름 구조체의 상기(1-1 사이클)에서 설명한 바와 같이 가속화된 풍화시험은 만족한 결과를 나타내었다(ΔE는 0.05미만, 광택 유지는 90% 이상). 구조체의 플루오로아크릴레이트 면은 블루 샤프피에™ 잉크에 대해 탁월한 내오염성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

실시예5--IPN과 경화 접착 필름 사이의 불화된 층

0.25g의 핵산디올 디아크릴레이트(펜실베니아, 엑스톤의 사토머 컴파니 인코포레이션에서 시판하는

HDDA, 사토머 SR238TM) 및 0.125g의 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 광개시제(뉴욕, 타리타운의 시바가이 기 코오포레이션에서 시판하는 KB-1TM)와 함께 50g의 불화된 옥틸 아크릴레이트(미네소타, 세인트 폴의 3M 컴파니에서 시판하는 FOA)를 혼합하여 불화된 층을 제조하였다. 이 혼합물을 균일해질때까지 진탕하였다. 이 용액을 15.24cm-폭 다우버트 6200/7200TM 이중-코우팅된 차등 박리 안감의 6200TM 상에 코우팅한 경화된 무극성 아크릴레이트 PSA(미국 특허 제5,602,221호, 실시예4에 개시되었음)를 포함하는 하부 기재와 0.1mm PET 실리콘-코우팅된 박리 안감(캘리포니아, 글렌데일의 코어탈즈 에어로스페이스 인코포레이션에서 시판)을 포함하는 상부 기재 중간에 0.025두께로 나이프 코우팅하였다. 이어 실바니아(Sylvania) 350BL UV 램프(메사추세츠, 덴버스의 시멘즈 코포레이션/오스람 실바니아 인코포레이션에서 시판)를 사용하여, 불화된 층의 양쪽면을 동시에 7분간 경화시켰다.

7.75g의 이소보닐 아크릴레이트(펜실베니아, 엑스톤의 사토머 컴파니 인코포레이션에서 시판하는 IBA, 사토머 SR506TM);0.64g의 HDDA; 2g의 IBA, 0.5g의 티누빈 123TM 저해된 아민 항산화제(뉴욕, 타리타운의 시바 가이 기 코오포레이션에서 시판), 0.38g의 유비놀 3039TM UV 안정화제(뉴저지, 마운틴 올리브의 바스프 코오포레이션에서 시판) 및 0.12g의 BYK-066TM 유량 조절제(코네티컷, 웰링포드의 BYK-케미에서 시판)을 함유하는 용액;5g IBA중에 0.3g의 디-(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트 열 유리-라디칼 개시제(코네티컷, 스타트포드의 약조 노벨 케미칼스 인코포레이션에서 시판하는 퍼카독스TM 16)을 용해시킨 용액;1g HDDA중에 0.0075g의 디부틸 주석 디라우레이트 촉매를 용해시킨 용액;0.038g의 K-스퍼스TM 152(코네티컷, 노퍽의 킹 인더스트리에서 시판)분산제로 분산된, 5.36g의 폴리에스테르 폴리올(코네티컷, 덴버리의 유니온 카바이드 코포레이션에서 시판하는 톤TM 0301)과 6.24g의 티타늄 디옥사이드(델라웨어, 윌밍톤의 듀폰 케미칼스에서 시판하는 R960TM)의 용액;5.36g의 폴리에스테르 폴리올(유니온 카바이드 코포레이션에서 시판하는 톤TM 0305);0.5g의 분말화 분자체 유형4A(일리노이, 데스 플레인스의 UOP 몰큐러시브(Molecular Sieves)에서 시판); 및 16.59g의 지방족 폴리이소시아네이트(데스모두 N100TM)을 혼합하여 우레탄/아크릴레이트 IPN 용액을 제조하였다. 이 혼합물을 에어 믹서로 1분간 격렬히 교반하고, 진공(67Pa, 500mtorr)하에서 3분간 탈기 하였다. 이 용액을 15.24cm 폭의 박리 안감(미네소타, 세인트 폴의 3M 컴파니에서 시판하는스코치팍TM 1022)과 상기에서 제조된 필름의 불화된 면 중간에 0.076mm두께로 나이프 코우팅하였다. 이어 시편을 85°C에서 20분간 경화시킨 후 60°C에서 16시간동안 후경화시켰다.

경화된 다층 필름은 앞에서 설명한 스킴을TM 내용매성 실험을 하였으나, 에폭시 접착제 모서리 봉합은 하지 않는다. 이러한 조건하에서, 필름이 완전하게 제거되는 시간을 측정하였다. 본 실시예에서 필름은 35일간 판넬상에 남아있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- (a) 상호침투성 중합체(interpenetrating polymer) 망상구조층;과
- (b) 1 개 이상의 불소 함유 중합체층을 포함하고, 기재(基材)상에 배치된 다층 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 기재가 보호 가능한 표면인 다층 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 기재가 경화된 접착제인 다층 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 경화된 접착제가 감압 접착제인 다층 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 1 개 이상의 불소 함유 중합체층이 퍼플루오로옥틸 아크릴레이트 단일중합체 또는 공중합체를 포함하는 다층 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 1 개 이상의 불소 함유 중합체층이 감압 접착체층과 상호침투성 중합체 망상구조층 사이에 배열된 다층 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, (i) 1 개 이상의 불소 함유 중합체층, (ii) 불화된 공중합체(fluorinated copolymer)와 (iii) 상호침투성 중합체 망상구조층을 추가로 포함하며, 불화된 공중합체층이 상호침투성 중합체 망상구조층과 불소 함유 중합체층 사이에 배열되고 또 상호침투성 중합체 망상구조체 중의 1 개 이상의 단량체와 불화된 단량체의 반응 생성물을 포함하는 다층 필름.

청구항 8

제7항에 있어서, 불소 함유 중합체층이 퍼플루오로 아크릴레이트 단일중합체 또는 공중합체, 퍼플루오로 비닐 무(無)아크릴레이트 단일중합체 또는 공중합체, 또는 1 개 이상의 불화된 중합체를 포함하는 다층 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 상호침투성 중합체 망상구조층이 우레탄 아크릴레이트 상호침투성 중합체 망상구조체를 포함하는 다층 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 1 개 이상의 불소 함유 중합체층이 1 개 또는 1 개 이상의 퍼플루오로 비닐 단량체의 반응 생성물을 포함하는 다층 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 1 개 이상의 불소 함유 중합체층이 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플로라이드의 공중합체를 포함하는 다층 필름.

청구항 12

제1항에 있어서, 추가로 제 2 의 불소 함유 중합체층을 포함하며, 상호침투성 중합체 망상구조층이 제 1 의 불소 함유 중합체층과 제 2 의 불소 함유 중합체층 사이에 위치하는 다층 필름.

청구항 13

제11항에 있어서, 제 1 및 제 2 의 불소 함유 중합체층이 동일한 불소 함유 중합체를 포함하는 다층 필름.

청구항 14

제11항에 있어서, 제 1 및 제 2 의 불소 함유 중합체층이 상이한 불소 함유 중합체를 포함하는 다층 필름.

청구항 15

제1항에 있어서, 기재가 역반사형 표지(retroreflective sign)인 다층 필름.

청구항 16

제1항에 있어서, 필름이 최외층(outer most) 표면을 갖고 있으며, 이 최외층 표면이 미세구조(microstructure) 표면인 다층 필름.

청구항 17

제7항에 있어서, 필름이 최외층 표면을 갖고 있으며, 이 최외층 표면이 미세구조(microstructure) 표면인 다층 필름.

청구항 18

(a) 기재 표면 상에 경화성 상호침투성 중합체(interpenetrating polymer) 망상구조 필름 전구체를 코우팅하거나 또는 부착하는 단계;

(b) 이 경화성 상호침투성 중합체 망상구조 필름 전구체 상에, 경화된 불화 중합체와 에너지 경화성 불화 중합체 전구물질로 구성된 군에서 선택되는 불소 함유 톱 코우팅 층을 코우팅하거나 또는 부착하는 단계;

(c) 이들 코우팅에 열 에너지 및 광 에너지 중 1 개 이상을 가해서 경화성 상호침투성 중합체 망상구조 필름 전구체 및 에너지 경화성 불화 중합체 전구물질을 경화시키는 단계를 포함하는 보호필름의 제조방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 기재가 보호되는 표면인 방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 기재가 경화된 접착제 필름인 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 경화된 접착제 필름이 감압 접착제인 방법.