

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
B32B 27/00

(11) 공개번호 특2001-0052581

(43) 공개일자 2001년06월25일

(21) 출원번호	10-2000-7013760	(87) 국제공개번호	WO 1999/64235
(22) 출원일자	2000년12월05일	(87) 국제공개일자	1999년12월16일
번역문제출일자	2000년12월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/11742		
(86) 국제출원출원일자	1998년06월06일		
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 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 코트디부아르 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 남아프리카 짐바브웨 가나 감비아 크로아티아 인도네시아 시에라리온 유고슬라비아 그레나다 인도 기네비소		
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캠페니 스프레이그 로버트 월터		
(72) 발명자	미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터 호일레, 찰스, 디.		
	미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427		
	디에츠, 티모씨, 엠.		
	미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427		
	베르킨더렌, 조세프, 에이치.		
	미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427		
	프로네크, 다니엘, 알.		
	미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427		
(74) 대리인	장수길, 김영		

심사청구 : 없음

(54) 페인트 대체용 아플리케

요약

본 발명은 플루오르 중합체 배킹과 상기 배킹 상에 존재하는 아크릴레이트 공중합체 압력 민감성 접착제를 포함하는 아플리케를 제공한다.

색인어

아플리케, 페인트, 접착제, 플루오르 중합체, 아크릴레이트 공중합체

명세서

기술분야

본 발명은 페인트 대체용 아플리케에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 플루오르 중합체 배킹(backing) 및 아크릴레이트 공중합체 압력 민감성 접착제를 포함하는 페인트 대체용 아플리케에 관한 것이다.

배경기술

항공기용 페인트는 외부 표면을 보호함과 동시에 장식미를 제공한다. 페인트 칠은 환경 및 작업자의 건강에 대한 유해 요소를 감소시키기 위해 관리하에 수행되는 바 비용이 과다하게 드는 것이 보통이다. 현재 항공기 페인트 칠에는 다량의 휘발성 유기 화합물과 중금속(예: 메틸렌 클로라이드 및 메틸 에틸 케톤, 및 크롬)이 사용된다. 이들 물질은 환경 뿐만 아니라 작업자에게도 상당히 해롭다. 따라서 이러한 페인트의 대체물이 요구되고 있다.

지난 30년 동안, 상기 페인트에 대한 대체 방안으로 테이프가 사용되어 왔다. 예를 들어, 폴리우레탄 테이프는 비, 모래, 진눈개비 및 그 밖의 공기 중에 존재하는 입자에 의해 항공기의 전단부가 손상을 입지 않도록 하는 데에 사용되어 왔다. 그리고 쿠션을 가지도록 제작된 폴리우레탄 테이프는 암석 및 암석 부스러기의 충격 에너지를 흡수함으로써 안테나, 동체 판, 복합 날개 덮개를 보호하는 데에 사용되어 왔다. 또한 그림이 인쇄될 수 있는 얇은 필름 테이프는 항공기의 표식 또는 판박이 그림 전사에 사용되어 왔다. 이러한 테이프들은 여러 가지 잇점을 제공하는 중합체 배킹과 접착제를 포함하고 있다. 그러나, 이들은 항공기가 접하는 온도 변화, 유체 노출 등의 외부 환경이 혹독하기 때문에 그 용용에는 일정한 한계가 있다. 따라서, 항공기 주변의 거친 환경에 견딜 수 있고 항공기 전체 표면에 대해 사용될 수 있는 페인트 대체물이 필요한 것이다. 문헌[Aviation Week & Space Technology, June 9, 1997]는 페인트 대체용 아플리케가 일반적으로 압력에 민감한 접착제와 함께 플루오르 중합체를 포함(즉, 압력 민감성 아크릴 접착제를 가지고 있는 압출된 플루오르 중합체)하는 것으로 기재하고 있다.

<발명의 요약>

본 발명은 배킹과 압력 민감성 접착제 층을 포함하는 아플리케를 제공한다. 상기 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화된 중합체를 포함하며, 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층이 존재한다. 이 압력 민감성 접착제는 1 이상의 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체와 1 이상의 단일작용기 자유 라디칼 공중합가능한 산 함유 보강 단량체{알킬 (메타)아크릴레이트 단량체보다 동종 중합체 유리 전이 온도가 높음}를 포함하는 공중합 단량체들로 이루어진 아크릴레이트 공중합체를 포함한다. 본 발명의 아플리케는 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 포스페이트 에스테르 수력 유체 내에 30일 동안 침지된 후 실온(20 내지 25℃)에서는 약 25N/100mm 이상, -51℃에서는 약 30N/100mm 이상의 박피 강도(peel strength)를 갖는다.

본 발명의 다른 실시 태양에 따르면, 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화되고 퍼플루오르화되지는 않은 중합체를 포함하며, 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층이 존재한다. 이 압력 민감성 접착제는 아크릴레이트 공중합체를 포함한다. 이러한 아플리케는 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 포스페이트 에스테르 수력 유체 내에 30일 동안 침지된 후 실온에서는 약 25N/100mm 이상, -51℃에서는 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 갖는다.

본 발명의 또다른 실시 태양에 따르면, 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화되고 퍼플루오르화되지는 않은 중합체를 포함하며, 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층이 존재한다. 이 압력 민감성 접착제는 가교결합된 아크릴레이트 공중합체를 포함한다. 이러한 아플리케는 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 탄화수소 유체 내에 14일 동안 침지된 후 실온에서 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 갖는다.

본 발명의 또다른 실시 태양에 따르면, 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화되고 퍼플루오르화되지는 않은 중합체를 포함하며, 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층이 존재한다. 이 압력 민감성 접착제는 1 이상의 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체와 1 이상의 단일작용기 자유 라디칼 공중합가능한 산 함유 보강 단량체{알킬 (메타)아크릴레이트 단량체보다 동종 중합체 유리 전이 온도가 높음}를 포함하는 공중합 단량체들로 이루어진 아크릴레이트 공중합체를 포함한다. 본 발명의 아플리케는 순응성(conformable)을 나타내며, 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 탄화수소 유체 내에 14일 동안 침지된 후 실온에서 약 25N/100mm 이상의 박피 강도를 가지고, 포스페이트 수력 유체 내에 30일 동안 침지된 후 실온에서는 약 25N/100mm 이상, -51℃에서는 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 갖는다.

본 발명은 외부 표면과 이 표면 상에 존재하는 아플리케를 포함한 비행기를 제공한다. 아플리케에는 배킹과 압력 민감성 접착제 층이 포함되어 있고, 상기 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화된 중합체를 포함하며, 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층이 존재한다. 이 압력 민감성 접착제는 1 이상의 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체와 1 이상의 단일작용기 자유 라디칼 공중합가능한 산 함유 보강 단량체{알킬 (메타)아크릴레이트 단량체보다 동종 중합체 유리 전이 온도가 높음}를 포함하는 공중합 단량체들로 이루어진 아크릴레이트 공중합체를 포함한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 아플리케, 특히 기재 상에 칠해지는 페인트를 대체하기 위한 아플리케에 관한 것이다. 본 발명의 아플리케는 비행기, 기차 및 자동차와 같은 운송 수단에 사용될 수 있다. 페인트 칠이 된 표면, (예를 들어 에폭시 프라이머, 크롬화 프라이머 등으로) 프라이밍된 표면 또는 아무런 칠이 되지 않은 표면에 사용될 수 있다. 또한 금속, 특히 알루미늄 표면{양극처리된 표면, 크롬산염 처리된 표면(예를 들어 팬실바니아주 암울러에 소재한 암캠 프로덕츠사의 알로딘 1200으로 처리된 것임) 또는 그 밖의 방법으로 처리된 표면}에도 사용될 수 있다. 또한 복합 소재(예: 탄소 섬유 보강 플라스틱)로 이루어진 표면에 도 사용될 수 있다.

본 발명의 아플리케는 형태, 크기 및 두께가 다양하다. 시트 형태일 수도 있고 3차원 형태(예: 열성형된 장화)일 수도 있다. 이러한 3차원 형태의 아플리케는 예를 들어 항공기의 날개끝이나 머리부분에 사용될

수 있다. 시트 형태에서는 두께가 통상 약 12 내지 760 마이크로미터이지만, 3차원 형태에서는 약 170 내지 760 마이크로미터이다.

본 발명의 어플리케는 예를 들어 전사(轉寫) 인쇄용 및 장식용 어플리케로 사용되거나 부식 및 마모에 의한 손상을 줄이기 위한 보호용 어플리케로 사용될 수 있다. 또한 다층, 예를 들어 전사용 어플리케 위에 보호용 어플리케를 위치시키거나 보호용 어플리케 위에 전사용 어플리케를 위치시킬 수 있다. 본 발명의 어플리케는 페인트 대체물로서, 페인트 위 보호용 코팅으로서 또는 페인트 밑의 코팅으로서 예를 들면 비행기와 같은 운송 수단의 외부 표면 전체를 완전히 감싸는 데에 사용될 수 있다. 어플리케의 단부가 오버랩되거나 경계 이음이 형성되도록 하여 사용될 수도 있다.

본 발명의 어플리케는 여러 가지 환경(예컨대, 온도나 습도 범위가 광범위한 환경) 조건에서는 물론 수분 및 유체에 노출되었을 때에도 안정성이 있다. 즉, 본 발명의 어플리케는 순응성, 유체 내성을 가지며, 여러 조건하에서 여러 형태의 표면에 잘 부착된다. 여기서 사용되는 "순응성" 어플리케라 함은 여러 가지 외형 및/또는 복잡한 표면에 적용될 수 있고, 원하는 용도에서 요구되는 시간 동안 표면 전체와 긴밀하게 접촉이 유지될 수 있는 것을 말한다. 바람직하게는 하기하는 실시예에 기재된 순응성 시험에 합격한 것이다.

바람직하게는, 본 발명의 어플리케는 탄화수소 유체(예: 제트 연료)에 대한 내성을 갖는다. 탄화수소 유체에 대한 내성을 갖는다고 하는 것은 본 발명의 어플리케가 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 탄화수소 유체 내에 14일 동안 침지된 후 실온에서 약 30N/100mm 이상, 더 바람직하게는 35N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 것을 말한다.

바람직하게는, 본 발명의 어플리케는 예를 들어 스킵드롤(SKYDROL) 수력 유체와 같은 포스페이트 에스테르 수력 유체에 대한 내성도 갖는다. 포스페이트 에스테르 수력 유체에 대한 내성을 갖는다고 하는 것은 본 발명의 어플리케가 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 에스테르 수력 유체 내에 30일 동안 침지된 후 실온에서 약 30N/100mm 이상, 더 바람직하게는 35N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 것을 말한다.

바람직하게는, 본 발명의 어플리케는 저온에서도 상당한 수준의 박피 강도를 갖는다. 저온에서 상당 수준의 박피 강도를 갖는다고 하는 것은 본 발명의 어플리케가 -51°C에서 약 30N/100mm 이상, 더 바람직하게는 40N/100mm 이상, 가장 바람직하게는 60N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 것을 말한다.

본 발명에 따른 어플리케에는 배킹과 압력 민감성 접착제 층이 포함되어 있고, 상기 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화된(바람직하게는 플루오르화되고 퍼플루오르화되지는 않은 것임) 중합체를 포함하며, 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층이 존재한다. 이 압력 민감성 접착제는 아크릴레이트 공중합체, 바람직하게는 가교결합된 아크릴레이트 공중합체를 포함한다. 놀랍고도 중요한 것은 아크릴레이트 압력 민감성 접착제 공중합체는 여러 기재에 대하여 광범위 온도, 특히 낮은 온도에서 바람직한 접착 특성을 나타내므로 본 발명에 매우 유용하다는 점이다.

배킹

본 발명 어플리케의 배킹은 1 이상의 플루오르화 중합체를 포함한다. 이러한 중합체에는 동중 중합체와 공중합체가 포함된다. 공중합체에는 2 이상의 다른 단량체가 함유된 중합체, 예를 들어 3중 중합체(terpolymer), 4중 중합체(tetrapolymer) 등이 포함된다. 바람직하게는, 이들 플루오르화 중합체들은 올레핀으로 불포화된 단량체로부터 제조된다. 또한, 플루오르화 중합체는 퍼플루오르화되지 않은 것이 바람직하다. 즉, 퍼플루오르화된 단량체로부터 제조되기는 하지만, 그로부터 제조된 중합체는 예를 들어 C-H 및 C-F 결합 모두를 가진다.

바람직하게는, 본 발명의 어플리케의 배킹에 적합한 플루오르화 중합체는 순응성과 유체 내성을 가지는 시트 물질을 형성하는 것이다. 여기서 사용되는 "순응성" 배킹이란 여러 가지 외형 및/또는 복잡한 표면에 적용될 수 있고, 원하는 용도에서 요구되는 시간 동안 표면 전체와 긴밀하게 접촉이 유지될 수 있는 것을 말한다. 바람직하게는 하기하는 실시예에 기재된 순응성 시험에 합격한 것이다. 유체 내성 배킹이란 실온에서 탄화수소 유체(예: 제트 연료) 또는 포스페이트 에스테르 수력 유체(예: 스킵드롤 수력 유체)에 각각 14일, 30일 동안 침지시킨 후 침지하기 전과 비교하였을 때 중량 변화가 약 10%를 초과하지 않는 것을 말한다.

본 발명의 플루오르화 중합체로서 적합한 한 그룹은 플루오르화 비닐리덴("VF₂" 또는 "VDF")으로부터 유래된 내부중합된(interpolymerized) 단위를 포함하는 것이다. 이들은 q보통 VF₂로부터 유래된 내부중합된 단위를 약 3 중량% 이상 포함하고, 동중 중합체이거나 에틸렌 불포화 단량체{예를 들면, 헥사플루오로프로필렌("HFP"), 테트라플루오로에틸렌("TFE"), 클로로트리플루오로에틸렌("CTEE"), 2-클로로펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬 비닐에테르, 퍼플루오로디알릴에테르, 퍼플루오로-1,3-부타디엔 등}의 공중합체일 수 있다. 이들 플루오르 함유 단량체는 플루오르가 없는 말단 불포화 올레핀 공단량체(예: 에틸렌 또는 프로필렌)와 공중합될 수도 있다. 바람직한 플루오르 중합체에는 테트라플루오로프로필렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 3중 중합체 및 헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체가 포함된다. 상업적으로 시판되는 이러한 형태의 플루오르 중합체의 예로는 미네소타주 오크달레에 소재한 디네온 엘멜씨사 제품인 THV220, THV 400 및 THV 500 플루오르 중합체 및 텍사스주 휴스턴에 소재한 솔베이 폴리머스사 제품인 SOLEF 11010를 들 수 있다.

본 발명의 플루오르 중합체로서 적합한 두번째 그룹은 헥사플루오로프로필렌("HFP"), 테트라플루오로에틸렌("TFE"), 클로로트리플루오로에틸렌("CTEE") 및/또는 다른 과할로겐화된 단량체들 중 1 이상으로부터 유래되고 수소를 함유하고/하거나 플루오르화되지 않은 올레핀 불포화 단량체들 중 1 이상으로부터 추가적으로 유래된 내부중합된 단위를 포함하는 것이다. 올레핀 불포화 단량체들로서 바람직한 것에는 알릴렌 단량체(예: 에틸렌, 프로필렌, 1-하이드로펜타플루오로프로펜, 2-하이드로펜타플루오로프로펜 등)가 포함된다. 이러한 플루오르 중합체로서 바람직한 것은 폴리(테트라플루오로에틸렌)과 에틸렌으로 된 공중합체이다. 상업적으로 시판되는 이러한 형태의 플루오르 중합체의 예로는 뉴욕주 버팔로에 소재한 듀폰 필름즈사 제품인 TEFZEL LZ300 플루오르 중합체를 들 수 있다.

그 밖에 플루오르화된 중합체(바람직하게는 퍼플루오르화되지 않은 중합체)로서 바람직한 것에는 뉴욕주 버팔로에 소재한 듀폰 필름즈사 제품인 TEDLAR TAW15AH8과 같은 폴리(비닐플루오라이드)가 포함된다. 플루오르 중합체들로 이루어진 블렌드도 본 발명의 어플리케이션의 배킹을 제조하는 데에 사용할 수 있다. 예를 들어, 퍼플루오르화되지 않은 플루오르 중합체와 퍼플루오르화된 플루오르 중합체로 이루어진 블렌드 뿐만 아니라 기타 형태의 퍼플루오르화되지 않은 플루오르 중합체들로 이루어진 블렌드를 사용할 수도 있다. 또한, 블렌드를 이루는 중합체들 중의 하나가 플루오르 중합체이고 비플루오르 중합체의 사용량이 소량인 한, 플루오르 중합체와 비플루오르 중합체로 이루어진 블렌드(예: 폴리우레탄과 폴리에틸렌으로 된 블렌드)도 사용할 수 있다. 플루오르 중합체 배킹은 주조(cast) 및 압출법을 비롯한 여러 방법에 의해 제조될 수 있으나, 바람직한 것은 압출에 의해 제조하는 것이다.

일반적으로 배킹은 2개의 주된 표면을 갖는 시트 형태의 물질이다. 비록 서로 마주보는 이들 두 표면에 대해 압력 민감성 접착제를 처리할 수 있지만 통상적으로는 이들 중 적어도 하나에 대해 처리한다. 이때 사용될 수 있는 처리 방법에는 코로나 처리, 특히 질소(또는 질소와 수소 모두)를 함유한 대기 중에서의 코로나 방전 처리 방법이 포함된다[본 출원과 동시 계류중인 출원{대리인의 서류참조기호: 53573USA8A} "중합체의 코로나 처리" 참조]. 그 밖에도 소듐 나프탈레나이드를 사용한 화학 에칭 방법이 사용될 수 있다[Polymer Interface and Adhesion, 소우행 유, 마셜 데커 출판사, 279-336면(1982); Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 제2판., 존 윌리 & 손스 출판사, 674-689면(1989) 참조]. 이들 처리 시의 조건은 하기 실시예의 저온 박피 시험에서의 침지시 접착제/배킹간 경계가 파괴되지 않는 정도라면 충분하다.

배킹은 무색 투명할 수 있다. 또한 안료나 염료와 같은 착색제를 함유할 수도 있다. 착색제로는 미국 특허 제5,132,164호(모리야 등)에 개시되어 있는 것과 같은 무기 안료가 바람직하다. 안료를 1 이상의 비플루오르화 중합체에 함침시킬 수 있는데, 함침된 비플루오르 중합체는 1 이상의 플루오르화 중합체와 블렌드될 수 있다.

아크릴레이트 공중합체 접착제

상기한 바와 같이, 아크릴레이트 압력 민감성 접착제 공중합체는 광범위 온도, 특히 저온에서 여러 가지 기재에 대하여 바람직한 접착 특성을 나타내기 때문에 그 잇점이 놀랄만큼 크다. 4배의 접착, 점착, 신장 및 탄성 균형을 가지고, 20°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다. 따라서, 실온(약 20 내지 25°C)에서 핑거 태그(finger tag) 시험 또는 통상적인 측정 장치로 측정하여 알 수 있는 바와 같이 끈적끈적거리고, 적은 압력을 가하여도 쉽게 접착 결합을 형성할 수 있다. 압력 민감성 접착제에 대해서는 다음의 문헌에 기재된 달퀴스트(Dahlquist) 기준선을 참조하면 될 것이다: Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 2판, 디. 사타스, 반 노스트란드 라인홀드 출판사, 171-176면(1989). 위 문헌은 (약 20 내지 22°C의 온도, 10 라디안/초에서 측정된 경우) 약 3×10^5 파스칼 미만의 저장 모듈러스(G')를 갖는 물질은 압력 민감성 접착제 특성을 나타내지만 이보다 큰 저장 모듈러스를 갖는 물질은 그렇지 않다고 교시하고 있다.

바람직한 폴리(아크릴레이트)는 다음의 것으로부터 유래된다: (A) 1 이상의 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체(즉, 알킬 아크릴레이트 및 알킬메타아크릴레이트 단량체) 및 (B) 1 이상의 단일작용기 자유 라디칼 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체. 상기 보강 단량체는 알킬(메타)아크릴레이트 단량체보다 동종 중합체 유리 전이 온도가 높고, 그로부터 얻어지는 공중합체의 유리 전이 온도와 모듈러스가 증가되는 것이다. 여기서 "공중합체"라 함은 3중 중합체, 4중 중합체 등을 비롯한, 2 이상의 다른 단량체를 함유하는 중합체를 말한다.

본 발명의 압력 민감성 접착제 공중합체를 제조하는 데에 사용되는 단량체들은 다음의 성분 (A)와 (B)를 포함한다. 성분 (A): 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체(동종 중합되는 경우 일반적으로 유리 전이 온도가 약 0°C를 넘지 않음). 성분 (B): 단일작용기 자유 라디칼 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체(동종 중합되는 경우 유리 전이 온도는 일반적으로 약 10°C 이상임). 단량체 A와 B의 동종 중합체의 유리 전이 온도는 통상적으로 정확히 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 범위에 있고, 디퍼렌셜 스캐닝 칼로리미터에 의해 측정된다.

단량체 A, 즉 단일작용기 알킬 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트{즉, (메타)아크릴산 에스테르}는 공중합체의 유연성과 점착성에 기여한다. 바람직하게는, 단량체 A의 동종 중합체 유리 전이 온도는 0°C를 넘지 않는다. 바람직하게는, (메타)아크릴레이트의 알킬기는 평균 약 4 내지 약 20개, 더 바람직하게는 약 4 내지 약 14개의 탄소 원자를 갖는다. 이 알킬기는 임의적으로는 사슬 중에 산소 원자를 포함하며 이에 의해 예를 들면 에테르 또는 알콕시 에테르를 형성한다. 다음은 단량체 A의 예들이다(그러나 이에 한정되는 것은 아니다): 2-메틸부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 이소데실 메타아크릴레이트 및 이소논일 아크릴레이트. 그 밖에도 폴리-에톡실화 또는 프로폭실화된 메톡시 (메타)아크릴레이트{즉, 폴리(에틸렌/프로필렌 옥사이드)모노-(메타)아크릴레이트} 거대 단량체, 폴리메틸비닐 에테르 모노(메타)아크릴레이트 거대 단량체 및 에톡실화 또는 프로폭실화된 논일-페놀 아크릴레이트 거대 단량체를 예로 들 수 있다. 역시 이들로만 한정되는 것은 아니다. 이러한 거대 단량체들의 분자량은 보통 약 100 내지 600g/몰, 바람직하게는 약 300 내지 600g/몰이다. 단량체 A로 사용될 수 있는 단일작용기 (메타)아크릴레이트로서 바람직한 것으로는 2-메틸부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 및 폴리(에톡실화)메톡시 아크릴레이트{즉, 말단이 메톡시기인 폴리(에틸렌 글리콜)모노-아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌옥사이드)모노-메타아크릴레이트}가 포함된다. 본 발명의 어플리케이션의 압력 민감성 공중합체의 제조에 단량체 A로 분류된 상기 단일작용기 단량체들 여러 개가 조합 사용되어질 수도 있다.

단량체 B, 즉 단일작용기 자유 라디칼 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체는 공중합체의 유리 전이 온도를 증가시킨다. 여기서 사용되는 "보강" 단량체란 접착제의 모듈러스를 증가시킴으로써 강도를 증가시키는 것을 말한다. 바람직하게는, 단량체 B의 동종 중합체 유리 전이 온도는 약 10°C 이상이다. 여기서

사용되는 "산 함유" 단량체는 아크릴산 또는 메타아크릴산 기와 같은 산 작용기를 함유하는 것을 말한다. 다음은 단량체 B의 예들이다(그러나 이에 한정되는 것은 아니다): 아크릴산 및 메타아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 및 푸마르산. 단량체 B로 사용될 수 있는 단일작용기의 보강 아크릴 단량체로서 바람직한 것에는 아크릴산 및 메타아크릴산이 포함된다. 본 발명의 아플리케의 압력 민감성 공중합체의 제조에 단량체 B로 분류된 상기 단일작용기 보강 단량체들 여러 개가 조합 사용되어질 수 있다.

임의적으로는, 바람직하다면, 공중합체는 산 함유 단량체 이외에도 단일작용기 자유 라디칼로 공중합 가능한 중성 보강 단량체를 포함한다. 다음은 이러한 단량체의 예들이다(그러나, 이에 한정되는 것은 아니다): 2,2-(디에톡시)에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트, 메틸 메타아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타아크릴레이트, 2-(페녹시)에틸 아크릴레이트 또는 메타 아크릴레이트, 비페닐릴 아크릴레이트, t-부틸페닐 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 디메틸아다만틸 아크릴레이트, 2-나프티닐 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 및 N-비닐 피롤리돈. 본 발명의 아플리케의 압력 민감성 공중합체의 제조에 상기 단일작용기 중성 보강 단량체들 여러 개가 조합 사용되어질 수도 있다.

아크릴레이트 공중합체는 바람직하게는 유리 전이 온도가 25℃ 미만, 더 바람직하게는 0℃ 미만이 되도록 제조된다. 아크릴레이트 공중합체는 바람직하게는 1 이상의 알킬(메타)아크레이트 단량체 약 80 내지 약 96중량% 및 1 이상의 공중합가능한 산 함유 보강 단량체 약 4 내지 약 20 중량%를 포함한다. 더 바람직하게는, 1 이상의 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 약 85 내지 약 95중량% 및 1 이상의 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체 약 6 내지 약 15 중량%를 포함한다. 이 중량%는 단량체의 전체 중량을 기준으로 한 값이다.

바람직하다면, 단량체 A 및 B와 공중합될 수 있거나 될 수 없는 비이온성 가교제 1 이상을 압력 민감성 접착제에 사용할 수 있다. 가교제를 여기서는 성분 C라고 명명한다. 일반적으로 성분 C는 압력 민감성 접착제의 접착성을 변경시키고 점착 강도를 증가시킨다. 가교제는 통상 화학적 가교(예: 공유 결합)를 형성한다. 아플리케를 기재에 적용하기 전에, 가교 작용기가 소모된다(즉, 반드시 단량체 A 및 B 또는 그들의 공중합체와 완전히 반응한다).

성분 C가 에틸렌 불포화기를 포함하는 경우 에틸렌 불포화기를 통해 단량체 A 및 B와 공중합됨으로써 공중합체 골격에 혼입된다. 다음의 문헌들은 이러한 가교제들에 대해 기술하고 있다: 미국 특허 제 4,379,201호(헤일만 등), 제4,737,559호(켈렌 등), 제5,073,611호(레머 등) 및 제5,506,279호(바부 등). 또한, 성분 C는 중합체 골격과는 완전히 독립적이다. 이러한 형태의 물질은 예를 들어 미국 특허 제 5,604,034호(마쭈다)에 개시되어 있는 바와 같은 단량체 B의 카르복실산 기와의 반응; 미국 특허 제 4,330,590호(베슬리) 및 제4,329,384호(베슬리)에 개시되어 있는 바와 같이 광활성 수소 추출에 의해 가교를 형성시킨다. 베슬리의 문헌은 자외선(예: 약 250 내지 400 나노미터의 파장)에 노출함으로써 가교를 형성하게 하는 첨가제를 기재하고 있고, 마쭈다의 문헌은 카르복실산 기와 반응성이 있는 작용기를 갖는 다중작용기의 가교제를 기재하고 있다.

바람직하게는, 성분 C는 (1) 여기 상태에서 수소를 추출할 수 있는 올레핀 불포화 공중합 가능한 화합물, (2) 카르복실산 기와 반응성이 있는 작용기를 2 이상 갖는 화합물, 또는 (3) 여기 상태에서 수소를 추출할 수 있는 공중합 불가능한 화합물이다. 성분 C1은 단량체 A 및/또는 B와 중합 가능한 자유 라디칼 중합성 단량체이다. 성분 C2 및 C3는 올레핀 불포화기가 전혀 없어서 전형적으로는 단량체 A 및/또는 B와 공중합될 수 없는 것이다. 본 발명의 압력 민감성 접착제의 제조시에 여러 가교제들이 조합 사용되어질 수도 있다.

비이온성 가교제의 한 형태(즉, 성분 C1)는 단량체 A 및 B와 공중합되고 조사시에 자유 라디칼을 생성시키는 올레핀 불포화 화합물이다. 이러한 화합물의 예로는 아크릴화된 벤조페논{미국 특허 제4,737,559호(켈렌 등)}, p-아크릴옥시-벤조페논{팬실바니아주 엑스톤에 소재한 사르토머사에서 입수 가능} 및 p-N-(메타아크릴옥시-4-옥사펜타메틸렌)-카르바모일옥시벤조페논, N-(벤조일-p-페닐렌)-N'-(메타아크릴옥시메틸렌)-카르보디이미드 및 p-아크릴옥시-벤조페논 등의 단량체{미국 특허 제5,073,611호(레머 등)}들을 들 수 있다. 미국 특허 제5,506,279호(바부 등)의 5-6 컬럼에는 다른 올레핀 불포화 가교제 {2-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로판-1-온)페녹시]에틸(2-메틸-2-(2-메틸-2-프로펜-1-온)아미노)프로파노에이트를 기재하고 있다{포물라(formula) 2라고 지칭됨}. 여기 상태에서 수소를 추출시킬 수 있는 이 올레핀 불포화 화합물은 아크릴 작용기를 갖는다. 본 발명의 압력 민감성 접착제의 제조시에 이러한 가교제들이 조합 사용되어질 수도 있다.

비이온성 가교제의 두번째 형태(즉, 성분 C2)는 올레핀 불포화기가 전혀 없고 단량체 B의 카르복실산 기와 반응할 수 있는 가교 화합물이다. 이는 카르복실산 기와 반응성이 있는 작용기를 2 이상 갖는다. 이 화합물은 단량체 A 및 B를 중합하기 전에 그들의 혼합물에 첨가되거나, 단량체 A 및 B가 일부 중합된 시럽에 첨가되거나, 단량체 A 및 B의 공중합체에 첨가될 수 있다. 다음은 이러한 화합물의 예들이다(그러나 이들에 한정되는 것은 아니다): 1,4-비스(에틸렌이미노카보닐아미노)벤젠; 4,4-비스(에틸렌이미노카보닐아미노)디페닐메탄; 1,8-비스(에틸렌이미노카보닐아미노)옥탄, 1,4-톨릴렌 디이소시아네이트; 및 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 {미국 특허 제5,604,034호(마쭈다) 참조}. 다른 예로는 N,N-비스-1,2-프로필렌이소프탈아미드{미국 특허 제4,418,120호(케일리 등)}를 들 수 있다. 샌스판시스코주 레이크 월리에 소재한 아이아티사와 뉴햄프셔주 시브룩에 소재한 케이.제이.컨사로부터 입수할 수도 있다. 성분 C2의 다른 예에는 디에톡사이드, 디안하이드라이드, 비스(아미드) 및 비스(이미드)가 속한다. 본 발명의 압력 민감성 접착제의 제조시 이들 가교제들이 조합 사용되어질 수도 있다.

비이온성 가교제의 세번째 형태(즉, 성분 C3)는 올레핀 불포화기가 전혀 없고 단량체 A 및 B와 공중합될 수 없으며, 여기 상태에서 수소를 추출할 수 있는 화합물이다. 이는 단량체 A 및 B의 공중합체에 첨가되거나 단량체 A 및 B가 일부 중합된 시럽에 첨가된다. 혼합물에 방사선을 조사하면 성분 C3는 자유 라디칼 또는 일부 중합된 물질을 생성한다. 다음은 이러한 화합물의 예들이다(그러나 이들에 한정되는 것은 아니다): 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시)페닐-s-트리아진; 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(3,4-디메톡시)페닐-s-트리아진; 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(3,4,5-트리메톡시)페닐-s-트리아진; 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(2,4-디메톡시)페닐-s-트리아진; 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(3-메톡시)페

닐)-s-트리아진 {미국 특허 제4,330,590호(베슬리)} 참조; 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-나프테닐-s-트리아진 및 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시)나프테닐-s-트리아진 {미국 특허 제4,329,384호(베슬리) 참조}. 본 발명의 압력 민감성 접착제의 제조시 이러한 가교제들이 조합 사용되어질 수도 있다.

2 이상의 아크릴 기들을 가지고 바람직하게는 이들 아크릴 기간의 사슬 내에 평균 12개 미만의 원소를 가지는 아크릴 가교 단량체(성분 C4)는 상기 성분 C1 내지 C3 중 1 이상과 함께 사용되어질 수 있다. 다음은 이러한 가교제의 예들이다(그러나 이들에 한정되는 것은 아니다): 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 도데실 디아크릴레이트 및 에틸렌 옥사이드 변형 비스페놀 A의 디아크릴레이트.

가교제를 사용하는 경우에는 유효량, 즉 목적하는 정도의 (기재에 대한) 점착 강도를 제공하는 데에 충분한 가교를 형성하는 양으로 사용한다. 바람직한 사용량은 전체 단량체 함량 100부를 기준으로 약 0.01 내지 약 2부이다.

광가교제를 사용하는 경우에는, 접착제를 약 250 내지 400 나노미터의 파장을 갖는 자외선에 조사한다. 접착제를 가교시키기 위한 이와 같은 바람직한 파장 범위에서의 방사 에너지는 약 100 내지 약 1,500, 바람직하게는 약 200 내지 800mJ/cm²이다.

아크릴레이트 공중합체의 제조

본 발명의 아크릴레이트 압력 민감성 접착제는 용액, 방사, 벌크, 분산액, 에멀션 및 현탁 중합 방법을 포함한 여러 자유 라디칼 중합법에 의해 합성될 수 있다. 본 발명의 압력 민감성 접착제에 유용한 공중합체를 제조하기 위해 단량체를 중합시키는 과정에서 전형적으로는 열 에너지, 전자 빔 조사, 자외선 조사 등의 방법이 사용된다. 이들 중합법은 중합 개시제(예: 열 개시제 또는 광 개시제)에 의해 수행될 수 있다. 다음은 적합한 광 개시제의 예들이다(그러나 이들에 한정되는 것은 아니다): 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 이소프로필 에테르, 치환된 벤조인 에테르(예: 아니소인 메틸 에테르), 치환된 아세토페논(예: 2,2-디메톡시-2-하이드록시프로피오페논). 상업적으로 시판되는 광 개시제로는 뉴욕주 하우쓰론에 소재한 시바-가이지사의 제품인 IRGACURE 651 및 DAROCUR 1173, 및 뉴저지주 파시파니에 소재한 바스프사의 제품인 LUCERIN TPO를 들 수 있다. 다음은 적합한 열 개시제의 예들이다(그러나 이들에 한정되는 것은 아니다): 퍼옥사이드(예: 디벤조일 퍼옥사이드, 디라우릴 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드), 디사이클로헥실 퍼옥시디카보네이트 및 2,2-아조-비스(이소부트리오니트릴), 및 t-부틸 퍼벤조에이트. 상업적으로 시판되는 열 개시제로는 펜실베이니아주 피츠버그에 소재한 아크로스 오르가닉스사의 제품인 VAZO 64 및 필라델피아에 소재한 엘프 아토켄 노쓰 아메리카사의 제품인 LUCIDOL 70을 들 수 있다. 이들 중합 개시제는 단량체를 중합시키는 데에 유효한 양으로 사용한다. 바람직하게는, 전체 단량체 함량 100부를 기준으로 약 0.1 내지 약 5.0, 더 바람직하게는 약 0.2 내지 1.0 중량부이다.

광 가교제를 사용하는 경우에는, 코팅된 접착제를 약 250 내지 약 400 나노미터의 파장을 갖는 자외선에 조사한다. 접착제를 가교시키기 위한 이와 같은 바람직한 파장 범위에서의 방사 에너지는 약 100 내지 약 1,500, 바람직하게는 약 200 내지 800mJ/cm²이다.

본 발명의 공중합체들은 여러 가지 방법{이들 방법에는 분자량을 조절하기 위한 용매 또는 사슬 전이제(예: CBr4)가 포함되거나 포함되지 않을 수 있음}으로 제조될 수 있다. 이 방법들에서는 적절한 중합 개시제가 사용될 수 있다. 단량체 A, B 및 가교제를 사용한 바람직한 무용매 중합 방법은 미국 특허 제 4,379,201호(헤일만 등)에 개시되어 있다. 먼저, 단량체 A 및 B의 혼합물에 대해 코팅가능한 기초 시료를 형성하는 데에 충분한 시간 동안 비활성 환경에서 자외선을 조사하여 단량체 A 및 B의 혼합물을 광 개시제 일부와 중합하고, 이어서 가교제 및 나머지 광 가교제를 첨가한다. 이렇게 하여 얻어진 시료{예를 들어, No. 4 LTV 스피들로 60 rpm에서 측정된 바에 따른 브룩필드 점도(25°C): 약 100 내지 약 6000 cp}을 배킹과 같은 기재 상에 코팅시킨다. 시료를 배킹 상에 코팅시키고 나서, 비활성 환경(즉, 단량체 혼합물과 반응하지 않는 환경)에서 중합과 가교를 추가적으로 수행한다.

바람직한 비활성 환경에는 질소, 이산화탄소, 헬륨 및 아르곤이 포함된다. 그러나 산소는 포함되지 않는다. 광활성 시료 층을 자외선 방사 또는 전자 빔을 통과시키는 중합성 필름{예: 실리콘 처리된 폴리메틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름}을 덮은 후 공기 중에서 이 필름에 대해 조사함으로써 충분한 정도의 비활성 대기 조건을 얻을 수 있다.

단량체 A, B 및 임의적으로는 가교제를 사용하여 중합체를 제조하기 위한 바람직한 용액 중합법은 미국 특허 제5,073,611호(레머 등)에 개시되어 있다. 적합한 용액에는 에스테르, 알콜, 에테르 및 이들의 혼합물 뿐만 아니라 벤젠, 톨루엔, 크실렌, n-헥산, 시클로헥산과 같은 탄화수소가 포함된다. 중합을 용액 중에서 수행하기 위해서, 용매 전체 또는 그 일부를 단량체 혼합물 일부와 열 개시제 전부 또는 일부와 함께 가열한다. 중합이 개시되면, 나머지 단량체 혼합물을 나머지 열 개시제(열 개시제 일부만 가열한 경우)와 용매를 첨가한다. 중합 후 배킹 상에 조성물을 코팅시킬 수 있고 용매를 (열을 사용하거나 사용하지 않고) 증발 제거할 수 있다.

단량체 A, B 및 가교제를 사용하여 중합체를 제조하기 위한 바람직한 라텍스(latex) 중합법은 미국 특허 제5,424,122호(크랜들 등)에 개시되어 있다. 예를 들어, 라텍스 에멀션 중합은 단량체 A, B 및 가교제, 올레핀 친화성 비이온 자유 라디칼 개시제, 물 및 비이온성 계면활성제를 조합함으로써 수행된다. 이 혼합물을 균질화시켜 에멀션을 만든 후, 비활성 환경에서 에멀션을 교반하면서 자유 라디칼 중합(통상적으로 열을 가하여 수행함)을 개시한다. 중합 후 고체 기재 상에 라텍스를 코팅, 통상 적어도 65°C의 온도에서 건조시킬 수 있다. 필요하다면, 코팅의 점도를 적절히 하기 위해 물을 첨가하거나 제거할 수 있다.

압력 민감성 접착제를 나이프(knife) 코팅, 슬롯(slot) 나이프 코팅 또는 역 롤(reverse roll) 코팅을 포함한 여러 코팅법에 의해 배킹 상에 적용할 수 있다. 접착제 조성물이 용매를 포함하는 경우에는 접착 어플리케이터가 얻어지도록 그 후 약 65 내지 약 120°C의 온도에서 약 1 시간 동안 건조시킨다. 접착제 층의 두께는 약 10 내지 수백 마이크로미터(예를 들면 200 마이크로미터)로 광범위할 수 있다.

접착제 조성물이 실질적으로 완전히 경화(그리고 임의적으로 가교결합)되면, 어플리케이션의 접착제 표면을

임의적으로 폴리올레핀(예: 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌) 또는 폴리에스테르(예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트) 필름 또는 플라스틱 필름과 같은 임시적이고 제거가능한 릴리즈 라이너로 보호할 수 있다. 이러한 필름들은 실리콘, 왁스, 플루오로카본 등과 같은 릴리즈 재료로 처리될 수 있다. 접착제 조성물이 불포화기가 실질적으로 존재하지 않도록 실질적으로 완전히 경화(그리고 임의적으로 가교결합)된 후에야 본 발명의 접착제 어플리케이션을 기재에 적용한다.

임의적인 접착제 첨가제

본 발명의 어플리케이션에 사용되는 아크릴레이트 압력 민감성 접착제 조성물에는 접착제의 유체 내성을 방해하지 않는다면 점착제, 가소제, 흐름 개선제, 중화제, 안정제, 항산화제, 충전제, 착색제 등과 같은 통상적인 첨가제들이 포함될 수 있다. 또한 아크릴레이트 공중합체를 제조하는 데에 사용되는 단량체들과 공중합될 수 없는 개시제를 중합 및/또는 가교율을 높이기 위해 사용할 수도 있다. 이들 첨가제는 여러 조합으로 사용될 수 있다. 첨가제를 사용한다면, 첨가제는 압력 민감성 접착제의 바람직한 특성 또는 섬유 형성 특성에 그다지 부정적인 영향을 미치지 않는 양으로 혼입된다. 통상적으로, 이들 첨가제의 사용량은 압력 민감성 접착제 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 25중량%이다.

아플리케이션의 제조

본 발명의 어플리케이션은 표준적인 필름 성형 및 접착제 코팅법을 사용하여 제조할 수 있다. 일반적으로, 플루오르 중합체를 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(광택이 있거나 없는 휘니시 배킹에 대해 매끄럽거나 거칠 수 있음)과 같은 캐리어(carrier) 상에 압출하여 배킹을 형성한다. 그 후 배킹을 냉각시켜 고정화한다. 이어서 배킹의 노출된 표면에 대해 압력 민감성 접착제 층의 접착이 잘 되도록 표면 처리한다. 이렇게 처리된 배킹의 표면에 압력 민감성 접착제를 적용한다. 나이프 코팅법, 롤 코팅법 등과 같은 여러 가지 코팅법을 사용할 수 있다. 예를 들어 용매 캐스트법을 사용할 수 있을 것이다. 또한 접착제 층을 배킹에 대하여 라미네이트시킬 수도 있다. 따라서, 접착제를 예비중합한 후 프리폴리머로서 배킹에 가하고 배킹 상에서 경화시킬 수 있다. 상기한 바와 같이 릴리즈 라이너를 접착제 층 위에 설치할 수도 있다. 릴리즈 라이너를 통해서 접착제를 경화시키는 것이 바람직할 때도 있다. 바람직하다면, 배킹에 대한 캐리어를 제거하고, 배킹의 노출된 면에 대해 압력 민감성 접착제가 잘 접착되도록 상기한 바와 같이 처리하면 본 발명의 어플리케이션을 본 발명의 다른 어플리케이션의 상부에 가하는 것과 같은 응용에서 바람직할 것이다.

실시예

본 발명의 바람직한 실시태양들은 하기의 실시예에 의해 설명될 것이다. 그러나, 이들 실시예에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 달리 표현하지 않는 한 모든 %와 부는 중량 기준이다.

아플리케이션 시험용 시편의 제조

시험용 시편은 다음과 같이 제조하였다. 7.6 cm x 11.4 cm x 0.063cm의 알루미늄 시편(오하이오주 클리블랜드에 소재한 큐-패널 랩 프로덕츠사 제품, 2024-T3)을 이소프로필 알콜로 3회 세척하였다. 3M 스카치 브랜드 898 고성능 테이프(미네소타주 세인트 폴에 소재한 3M사 제품) 한 조각(2.54cm x 11.4cm)을 시편의 마주보는 면들이 약 1.2cm의 테이프로 덮혀지도록 시편의 길이방향 단부 주변에 감싸았다. 2.54cm x 15.2cm 크기의 시험 단편 3개를 만들고 이들로부터 릴리즈 라이너를 제거하였다. 2 kg의 경질 고무 롤러를 2회 통과시킴으로써 세척된 알루미늄 시편에 폭(7.6cm)을 가로질러 시험 단편들을 적용시켜서 테이프가 붙여진 길이방향 단부에 7.6cm의 시험용 단편이 남도록 하였다. 각 시험 단편에 있어서, 탭(tap) 부분은 8.8 cm이었다(테이프가 붙여진 길이방향 단부의 폭 1.2cm와 시험 단편의 7.6cm 부분). 이 탭과 동일한 크기의 3M 고성능 테이프를 각 탭의 뒷면에 붙여 시험하는 동안 탭이 신장되는 것을 방지시켰다. 일부 예에서는, 시험 단편을 시험 단편의 전체 길이를 따라 보강하였다(실시예를 나타내는 표에 표시되어 있음). 시험 단편을 갖는 시편에 대해 유체 내성을 평가하였다. 또한 실온 및 저온에서의, 일부의 경우에는 탄화수소 및 수력 유체에 노출시킨 후의 박피 접착 강도도 평가하였다.

시험 방법

탄화수소 유체 내성

<방법 A>

이 방법은 본 발명의 어플리케이션을 제조하는 데에 사용되는 배킹의 탄화수소 유체에 대한 내성을 평가하기 위한 것이다. 배킹으로부터 캐리어 웹을 제거시킨 다음 2.85cm²의 필름 샘플을 만들고 평균 중량을 측정 한 후, 탄화수소 유체(PFA 55-MB가 들어있는 항공기용 연료 PHILJET A; 바르틀레스빌에 소재한 필립스 66 사 제품)에 완전히 침지시켰다. 14일 후 샘플을 꺼내어 표면을 닦아 남아있는 유체를 없애고 각 샘플의 중량을 다시 측정하였다. 침지 후의 중량이 처음 평균 중량의 +/- 10% 범위 내인 필름들에 대해 "합격" 등급을 매겼다. +/- 10% 범위를 넘어간 필름들에 대해서는 "불합격" 등급을 매겼다.

<방법 B>

이 방법은 하기 실시예에서 제조된 본 발명의 어플리케이션의 탄화수소 유체에 대한 내성을 평가하기 위한 것이다. 시험 시편을 상기와 같이 제조한 후, 72시간 동안 실온에서 저장한 다음, PFA 55-MB가 들어있는 항공기용 연료 PHILJET A가 담긴 용기 내에 침지시킨 후 밀봉하였다. 릴리즈 라이너를 시험 단편의 탭 부분에 남겨두었다. 침지하기 전에 어플리케이션 시험 단편의 노출된 단부는 밀봉시키지 않았다. 실온에서 14일 동안 침지시킨 후 각 시편을 꺼내고, 남아있는 유체를 닦아 없앤 후, 쪽집게를 사용하여 시험 단편의 단부가 기재에 접착되어 있는지 여부를 조사하였다. 시험 단편을 육안으로 검사하여 전체 길이를 따라 단부가 5% 미만 들려있다고 평가된 것에 대해 "합격" 등급을 매겼다. 시험 시편으로부터 완전히 갈라진 단편, 침지 중에 알루미늄 판넬로부터 부풀어 오르거나 구부러지거나 떨어져 나오는 현상을 나타내는 단편, 또는 단부가 5% 넘게 들려 있다고 평가된 단편에 대해서는 "불합격" 등급을 매겼다.

시험 시편들 중 일부에 대해서는 14일간 탄화수소 유체 중에 침지시킨 후 박피 접착 강도를 측정하였다.

유체로부터 꺼낸 직후, 시험 시편의 외부 표면 전체를 닦아 남아있는 유체를 제거하였다. 1 시간 이내에, "박피 접착 강도" (하기 방법 A)에 따라 각 시험 시편을 평가하였다.

수력 유체 내성

<방법 A>

이 방법은 본 발명의 어플리케이션을 제조하는 데에 사용되는 배킹의 방염 수력 유체에 대한 내성을 평가하기 위한 것이다. "탄화수소 유체 내성 - 방법 A"에 기재된 방법을 다음과 같이 변형하여 시험하였다. PHILJET 대신에 방염제의 하나인 포스페이트 에스테르 수력 유체 57 스킵드를 500B-4 GL(미네소타주 이간에 소재한 아비알사 제품)을 사용하였고, 침지도 30일간 하였다. 침지 후의 중량이 처음 평균 중량의 +/- 10% 범위 내인 필름들에 대해 "합격" 등급을 매겼다. +/- 10% 범위를 넘어간 필름들에 대해서는 "불합격" 등급을 매겼다.

<방법 B>

이 방법은 본 발명의 어플리케이션의 방염 수력 유체에 대한 내성을 평가하기 위한 것이다. "아플리케 시험용 시편의 제조"에 기재된 방법과 탄화수소 유체 내성 - 방법 B"에 기재된 방법을 다음과 같이 변형하여 시험 시편을 제조하고 평가하였다. PHILJET 대신에 방염제의 하나인 포스페이트 에스테르 수력 유체 57 스킵드를 500B-4 GL(미네소타주 이간에 소재한 아비알사 제품)을 사용하였고, 침지도 30일간 하였다. 시편을 꺼내 남아있는 유체를 닦아 없앤 후, 쪽집게를 사용하여 시험 단편의 단부가 기재에 정착되어 있는지 여부를 조사하였다. 시험 단편을 육안으로 검사하여 전체 길이를 따라 단부가 5% 미만 들려있다고 평가된 것에 대해 "합격" 등급을 매겼다. 시험 시편으로부터 완전히 갈라진 단편, 침지 중에 알루미늄 판넬로부터 부풀어 오르거나 구부러지거나 떨어져 나오는 현상을 나타내는 단편, 또는 단부가 5% 넘게 들려있다고 평가된 단편에 대해서는 "불합격" 등급을 매겼다.

시험 시편들 중 일부에 대해서는 30일간 수력 유체 중에 침지시킨 후 박피 접착 강도를 측정하였다. 유체로부터 꺼낸 직후, 시험 시편의 외부 표면 전체를 닦아 남아있는 유체를 제거하였다. 1 시간 이내에, "박피 접착 강도" (하기 방법 A)에 따라 각 시험 시편을 평가하였다.

순 응 성

<방법 A>

이 방법은 본 발명의 어플리케이션에 사용되는 배킹의 순응성을 평가하기 위한 것이다. 두께 1mm, 크기 7.62cm x 25.4cm의 알루미늄 판넬 2개를 5.08cm x 25.4cm의 중첩 부분이 생기도록 서로 포개 놓았다. 이 판넬들은 일렬의 MS20470 AN470-6-6 유니버설 헤드 리벳(스탠다드 에어크래프트 핸드북, 5판 64면 참조)을 사용하여 중첩 부분의 길이를 따라 이었다. 리벳들간에는 2.54cm의 간격이 생기도록 하였다(통상, 시험 판넬에는 9개의 리벳이 소모되었다). 캐리어 웹 상의 10.0cm x 30.5cm 크기의 배킹 샘플에 3M 브랜드 966 라미네이팅 테이프를 라미네이트시켰다. 소형 고무 롤러 및 수동 압력을 사용하여 캐리어와 접하고 있는 배킹의 뒷 표면에 라미네이팅 테이프를 가하였다. 캐리어 웹을 떼어내고 5.08cm x 7.62cm 크기의 시험 단편 3개를 배킹/라미네이팅 테이프 조립체로부터 잘라냈다. 라미네이팅 테이프와 리벳으로 이은 알루미늄 판넬에 대해 길이 방향으로 가해진 시험 단편으로 이루어진 접착체로부터 시험 단편 하나 당 리벳이 2개가 되도록 릴리즈 라이너를 떼어냈다. 시험 단편을 손 및/또는 납작한 유연성 플라스틱 조각으로 문질러서 판넬 및 리벳과 긴밀히 접촉되도록 하였다. 실온에서 48시간 동안 둔 후, 육안으로 시험 단편에 대한 순응성을 평가하였다. 리벳을 기준으로 하여 전체 주변을 따라 5% 미만 들려있다고 평가된 것에 대해 "합격" 등급을 매겼다.

<방법 B>

이 방법은 하기 실시예에 기재된 바와 같이 제조된 본 발명의 어플리케이션에 대한 순응성을 평가하기 위한 것이다. 접착체로부터 릴리즈 라이너를 떼어낸 후, 방법 A에 기재된 바와 같은 방법을 다음과 같이 변형하여 순응성을 평가하였다. 라미네이팅 테이프가 부착된 배킹의 시험 단편 대신에 어플리케이션의 시험 단편을 사용하였다.

박피 접착 강도

<방법 A>

아플리케 시험 단편을 갖는 시편에 대해 실온(24℃)에서 박피 접착 강도를 측정하였다. 구체적으로, "아플리케 시험용 시편의 제조"에서와 같이 제조된 시편을 PSTC-1(11/75) 및 미국 특허 제5,670,557호(미에츠 등)에 따라 시험하였다. 72시간 동안 실온(약 24℃)에 둔 후, 각 시험 단편의 탭 말단을 들어 올려 테이프가 붙여진 길이 방향의 단부를 노출시켰다. 이 시험 시편의 길이 방향 단부를 항장력 시험기(1kN의 정치 로드(Static Load) 셀이 장착된 인스트론 유니버설 테스팅 인스트루먼트사의 모델 번호 제4201호)의 조임새에 물리도록 하였다. 시험 단편의 탭이 로드 셀에 부착되고 180도 각도에서 30.5cm/분의 속도로 박피하였다. 알루미늄 시편으로부터 시험 단편을 떼어내는 데에 필요한 박피 접착력을 온스 단위로 기록하고 5.1 내지 7.6cm 사이의 평균치를 취하였다. 시험 단편 3개에 대해 평가하고 그 평균치를 온스/인치 단위로 나타낸 후 N/100mm로 변환, 정규화하였다.

<방법 B>

아플리케 시험 단편을 갖는 시험 시편을 방법 A에 기재된 방법을 다음과 같이 변형하여 제조하고 평가하였다. 항장력 시험기는 인스트론 인바이런멘탈 챔버 시스템이 장착된 모델번호 제3116호를 사용하였다. 평형에 도달한 후 방법 A에 기재된 바와 같이 박피 접착력을 측정하여 박피 접착 강도를 결정하였다. 시험 도중에 파손된 샘플에 대해서는 "b"로 표시하였다. 파손된 시험 시료의 평균 박피 접착 강도는 파단 시에 35N/100mm를 넘었다.

용어 해설

AA: 아크릴산,

3,4-DMT: 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(3,4-디메톡시)페닐-s-트리아진, 광활성화 가교제(미국특허 제 4,330,590호; 베슬리),

DYNEON THV 200: 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드로 이루어진 플루오로 열가소성 3중 중합체의 일종(미네소타주 오크데일 소재 디네온 엘엘씨사의 제품),

DYNEON THV 400: 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드로 이루어진 플루오로 열가소성 3중 중합체의 일종(미네소타주 오크데일 소재 디네온 엘엘씨사의 제품),

DYNEON THV 500: 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드로 이루어진 플루오로 열가소성 3중 중합체의 일종(미네소타주 오크데일 소재 디네온 엘엘씨사의 제품),

FLUOROETCH: 플루오르 중합체 예비 결합 에칭제(나트륨/나프탈렌을 사용한 것으로 믿어짐; 피츠버그 소재 액션 테크놀로지사의 제품),

HDDA: 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 가교제,

IOA: 이소옥틸 아크릴레이트,

IRGACURE 651: 2,2-디메틸-2-페닐-아세토페논(광 개시제; 뉴욕주 태리타운 소재 시바-게이지 스페셜티 케미칼사의 제품),

4-MT: 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시)페닐-s-트리아진(미국특허 제4,330,590호),

PP: 폴리(프로필렌),

PTEE: 폴리(테트라플루오로에틸렌),

PERSPEX CP-41: 비변형된 폴리(메틸 메타아크릴레이트) (세인트루이스 소재 아이씨아이 아크릴릭스사의 제품),

SOLEF 1008: 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 필름 (텍사스주 휴스턴 소재 솔배이 폴리머즈사의 제품),

SOLEF 11010: 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌으로 이루어진 공중합체 (텍사스주 휴스턴 소재 솔배이 폴리머즈사의 제품),

TEDLAR TAWL15AH8: 폴리(비닐 플루오라이드) 필름(뉴욕주 버팔로 수재 듀판사의 제품),

TEFZEL LZ300: 폴리(테트라플루오로에틸렌)과 에틸렌으로 이루어진 공중합체(뉴욕주 버팔로 수재 듀판사의 제품),

UHMW PE: 초고분자량 폴리(에틸렌) 필름

VAZO 64: 열 개시제(피츠버그 소재 아크로스 오르가닉스사의 제품).

본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 상세히 설명될 것이다. 그러나, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다. 시험 방법 및 실시예에 기재된 모든 크기는 명목상의 크기이다.

<실시예 1>

하케(Haake) 압출기(스크류 지름 1.9cm; 다이 폭 20.3cm; 스크류 속도 165rpm; 웹 속도 1.5m/분)를 사용하여 51 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 캐리어 웹 상에 88.9 μm +/- 12 μm 의 두께로 DYNEON THV 500을 압출하여 투명한 플루오르 폴리머 필름을 제조하였다. 압출기 다이는 캐리어로부터 약 1.9cm 떨어지도록 하였다. 압출기는 204°C로 고정된 제1 영역, 216°C로 고정된 제2 영역, 227°C로 고정된 제3 영역으로 구성하고, 다이의 온도는 210°C로 고정시켰다. "탄화수소 유체 내성" (방법 A), "수력 유체 내성" (방법 A), 및 "순응성" (방법 A)에 기재된 바와 같이 샘플들의 유체 내성과 순응성을 평가하였다. 그 평가 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.

<실시예 2>

하케 압출기(스크류 지름 1.9cm; 다이 폭 20.3cm; 스크류 속도 165rpm; 웹 속도 1.5m/분)를 사용하여 51 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 캐리어 웹 상에 88.9 μm +/- 12 μm 의 두께로 DYNEON THV 400을 압출하여 투명한 플루오르 폴리머 필름을 제조하였다. 압출기 다이는 캐리어로부터 약 1.9cm 떨어지도록 하였다. 압출기는 193°C로 고정된 제1 영역, 216°C로 고정된 제2 영역, 232°C로 고정된 제3 영역으로 구성하고, 다이의 온도는 243°C로 고정시켰다. 실시예 1에서와 같이 샘플들의 유체 내성과 순응성을 평가하였다. 그 평가 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.

<실시예 3>

하케 압출기(스크류 지름 1.9cm; 다이 폭 20.3cm; 스크류 속도 165rpm; 웹 속도 1.5m/분)를 사용하여 51 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 캐리어 웹 상에 88.9 μm +/- 12 μm 의 두께로 DYNEON THV 200을 압출하여 투명한 플루오르 폴리머 필름을 제조하였다. 압출기 다이는 캐리어로부터 약 1.9cm 떨어지도록 하였다. 압출기는 204°C로 고정된 제1 영역, 237°C로 고정된 제2 영역, 249°C로 고정된 제3 영역으로 구성하고, 다이의 온도는 249°C로 고정시켰다. 실시예 1에서와 같이 샘플들의 유체 내성과 순응성을 평가하였다. 그 평가 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.

<실시예 4>

50.8 μm 두께의 TEDLAR TAW15AH8 필름 샘플의 유체 내성과 순응성을 실시예 1에서와 같은 방법으로 측정하였다. 그 평가 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.

< 실시예 5 >

127 μm 두께의 TEFZEL LZ300 필름 샘플의 유체 내성과 순응성을 실시예 1에서와 같은 방법으로 측정하였다. 그 평가 결과는 표 1에 나타낸 바와 같다.

< 실시예 6 >

하케 압출기(스크류 지름 1.9cm; 다이 폭 20.3cm; 스크류 속도 165rpm; 웹 속도 1.5m/분)를 사용하여 51 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 캐리어 웹 상에 88.9 μm +/- 12 μm 의 두께로 SOLEF 11010을 압출하여 투명한 플루오르 폴리머 필름을 제조하였다. 압출기 다이는 캐리어로부터 약 1.9cm 떨어지도록 하였다. 압출기는 183 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제1 영역, 210 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제2 영역, 224 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제3 영역으로 구성하고, 다이의 온도는 232 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정시켰다. 실시예 1에서와 같이 샘플들의 유체 내성과 순응성을 평가하였다. 그 평가 결과는 표 1에 나타낸 바와 같다.

< 비교예 1 >

하케 압출기(스크류 지름 1.9cm; 다이 폭 20.3cm; 스크류 속도 165rpm; 웹 속도 1.5m/분)를 사용하여 51 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 캐리어 웹 상에 88.9 μm +/- 12 μm 의 두께로 SOLEF 1008을 압출하여 투명한 플루오르 폴리머 필름을 제조하였다. 압출기 다이는 캐리어로부터 약 1.9cm 떨어지도록 하였다. 압출기는 160 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제1 영역, 202 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제2 영역, 224 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제3 영역으로 구성하고, 다이의 온도는 224 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정시켰다. 실시예 1에서와 같이 샘플들의 유체 내성과 순응성을 평가하였다. 그 평가 결과는 표 1에 나타낸 바와 같다.

< 비교예 2 >

하케 압출기(스크류 지름 1.9cm; 다이 폭 20.3cm; 스크류 속도 165rpm; 웹 속도 1.5m/분)를 사용하여 51 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 캐리어 웹 상에 88.9 μm +/- 12 μm 의 두께로 SOLEF 1008 90부와 PERSPEX CP-41 10부로 이루어진 혼합물을 압출하여 투명한 플루오르 폴리머/아크릴 블렌드를 제조하였다. 압출기 다이는 캐리어로부터 약 1.9cm 떨어지도록 하였다. 압출기는 160 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제1 영역, 202 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제2 영역, 224 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제3 영역으로 구성하고, 다이의 온도는 224 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정시켰다. 실시예 1에서와 같이 샘플들의 유체 내성과 순응성을 평가하였다. 그 평가 결과는 표 1에 나타낸 바와 같다.

[표 1]

실시예번호	배 킹	탄화수소유체	수력유체	순응성
실시예 1	THV 500	합격	합격	합격
실시예 2	THV 400	합격	합격	합격
실시예 3	THV 200	합격	합격	합격
실시예 4	TEDLAR TAW15AH8	합격	합격	합격
실시예 5	TEFZEL LZ300	합격	합격	합격
실시예 6	SOLEF 11010	합격	합격	합격
비교예 1	SOLEF 1008	합격	합격	불합격
비교예 2	SOLEF 1008 /PERSPEX CP-41	합격	합격	불합격

< 실시예 7 >

본 발명의 어플িকে를 다음과 같이 제조하였다. 1550g의 이소옥틸 아크릴레이트(10A), 172g의 아크릴산(AA) 및 0.7g의 IRGACURE 651 광 개시제를 4.0 리터 유리 용기 내에서 혼합하여 프리믹스 시럽을 제조하였다. 용기에 뚜껑을 덮고 뚜껑에 난 구멍을 통해 혼합물 내로 질소원을 공급하였다. 10분간 질소로 퍼지(purge)시킨 후 혼합물을 서서히 소용돌이치게 한 다음, 육안으로 보아 약 1000cp의 점도가 될 때까지 15 와트 블랙라이트 전구(실바니아 모델 F15T8/305BL) 2개로 자외선을 조사하였다. 질소 퍼지 조사를 중단하고, 이 프리믹스 시럽에 3.1g의 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 3.0g의 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(3,4-디메톡시)페닐)-s-트리아진(3,4-DMT) 및 3.4g의 IRGACURE 651을 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다.

하케 압출기(스크류 지름 1.9cm; 다이 폭 20.3cm; 스크류 속도 165rpm; 웹 속도 1.5m/분)를 사용하여 51 μm 의 폴리에스테르 캐리어 웹 상에 88.9 μm +/- 12 μm 의 두께로 DYNEON THV 500을 압출하여 투명한 플루오르 폴리머를 제조하였다. 압출기 다이는 캐리어로부터 약 1.9cm 떨어지도록 하였다. 압출기는 204 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제1 영역, 216 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제2 영역, 227 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정된 제3 영역으로 나누어지고, 다이의 온도는 220 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정시켰다. 이어서, 배킹의 상부 표면을 FLUOROETCH 방법을 사용하여 처리하였다.

나이프-오버-베드 코팅대를 사용하여 플루오르 폴리머 배킹의 에칭된 표면 상에 상기 최종 시럽을 코팅시켰다. 플루오르 폴리머 배킹과 캐리어 웹을 합친 두께 보다 50.8 μm 큰 고정 갭이 유지되도록 나이프를 위치시켰다. 코팅된 복합물을 9.1m 길이의 자외선 조사 챔버(챔버 상부에 300 내지 400nm(최대 351nm)의 전구가 있음)를 통과시킴으로써 복합물 상의 최종 시럽을 경화시켰다. 온도 고정값은 15.5 $^{\circ}\text{C}$ 이었고 전구는 3.1mW/cm²의 강도로 고정시켰다. 챔버의 질소를 계속하여 퍼지시켰다. 코팅대와 조사 챔버를 통하는 웹 속도는 4.6m/분, 그에 따른 전체 에너지 투여량은 368mJ/cm²이었다. 조사 후, 경화된 접착제와 배킹을 합친 최종 두께는 약 132 μm 이었고, 이는 경화된 접착제의 두께가 약 43 μm 임을 의미한다. 이어서 127 μm 의 폴리에틸렌 릴리즈 라이너를 접착제의 노출된 면 상에 라미네이트시켰다. 그 후, 폴리에스테르 캐

리어 웹을 제거하고 배킹의 제2, 마주보는 표면을 FLUOROTECH 방법을 사용하여 처리하였다. 이렇게 하여 얻어진 어플리케이션을 상기 "탄화수소 유체 내성" (방법 B), "수력 유체 내성" (방법 B), "순응성" (방법 B) 및 "박피 접착 강도" (방법 A 및 B)에 기재된 바와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

< 실시예 8 >

본 발명의 착색된 어플리케이션을 다음과 같이 제조하였다. 실시예 7의 방법을 사용하여 최종 시럽을 제조하였다. DYNEON THV 200에 들어있는 회색 안료 블렌드(회색 배킹의 색깔이 연방 표준 595B, 색깔 번호 363200이 됨. 일리노이주 엘긴 소재 아메리켄사의 제품) 3%(w/w)와 투명 DYNEON THV 500 97%(w/w)로 이루어진 균일 혼합물을 압출하였다. 실시예 7에 기재된 방법을 다음과 같이 변형하여 51 μ m의 폴리에스테르 캐리어 웹 상에 88.9 μ m $\pm$ 12 μ m의 두께로 상기 혼합물을 압출하였다. 웹 속도는 1.8m/분이었고, 압출기는 224 $^{\circ}$ C로 고정된 제1 영역, 243 $^{\circ}$ C로 고정된 제2 영역, 246 $^{\circ}$ C로 고정된 제3 영역으로 구성하였다. 실시예 7에 기재된 바와 같이, 배킹의 한쪽 면을 표면 처리하고 최종 시럽으로 코팅하고, 조사한 후, 경화된 접착제를 폴리에틸렌 릴리즈 라이너로 덮고, 배킹의 제2, 마주보는 면을 처리하였다. 이렇게 얻어진 어플리케이션을 실시예 7에서와 같은 방법으로 평가하였다. 그 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

< 실시예 9 >

본 발명의 어플리케이션을 다음과 같이 제조하였다. 실시예 7의 방법을 다음과 같이 변형하여 프리믹스 시럽을 제조하였다. 1200g의 IOA, 211g의 AA 및 0.5g의 IRGACURE 651 광 개시제를 사용하였다. 프리믹스 시럽을 얻은 후, 질소 퍼지 및 조사를 중단하고, 이 프리믹스 시럽에 2.5g의 3,4-DMT 및 2.8g의 IRGACURE 651을 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 이렇게 얻어진 어플리케이션을 실시예 7에서와 같은 방법으로 평가하였다. 그 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

< 실시예 10 >

실시예 9를 다음과 같이 변형하여 반복하였다. 실시예 8에 기재된 플루오르 배킹을 사용하였다. 이렇게 얻어진 어플리케이션을 실시예 7에서와 같은 방법으로 평가하였다. 그 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

< 실시예 11 >

용액 중합체를 제조한 후 이를 플루오르 중합체 배킹 상에 코팅시키고 건조시킴으로써 본 발명의 어플리케이션을 제조하였다. 더 구체적으로는, 주둥이가 좁은 1 리터 병에 IOA 70중량부, 에틸 아크릴레이트 56중량부, AA 14중량부, 에틸 아세테이트 260g, 벤조일 퍼옥사이드 열 개시제 0.42g을 넣었다. 단량체 용액을 분당 1 리터의 속도로 2분간 질소로 퍼지시켰다. 병을 밀봉시키고 59 $^{\circ}$ C의 회전 수조에 24시간 동안 두었다. 이후 중합체 용액을 헵탄으로 희석하여 21% 고체 용액이 되도록 하였다. 톨루엔 용매에 용해된 N,N'-비스-1,2-프로필렌이소프탈아미드 용액{5%(w/w)} 2.1부를 첨가하고, 최종 중합체 용액을 플루오르 중합체 배킹(실시예 7 참조) 상에 붓고, 나이프-오버-베드 코팅대를 사용하여 코팅시켰다. 나이프와 베드 사이의 갭은 플루오르 중합체 배킹과 캐리어 웹을 합친 두께 보다 203 μ m 크게 고정시켰다. 코팅된 배킹을 12 미터 크기의 대류 오븐 내에서 건조시켰다. 이 오븐은 41 $^{\circ}$ C로 고정된 제1 영역, 60 $^{\circ}$ C로 고정된 제2 영역, 82 $^{\circ}$ C로 고정된 제3 영역으로 구성하였다. 상기 코팅된 배킹을 분당 1.52m의 속도로 코팅대와 건조 오븐을 지나게 했다. 건조 후, 배킹과 경화된 접착제를 합친 두께는 약 132 μ m이었고, 이는 접착제의 두께가 약 43 μ m임을 의미한다. 이어서 127 μ m의 폴리에틸렌 릴리즈 라이너를 접착제의 노출된 면 상에 라미네이트시키고 이렇게 만들어진 어플리케이션을 감았다. 마지막으로, 배킹의 제2, 마주보는 표면을 풀은 후 실시예 7에 기재된 바와 같이 처리하였다. 이렇게 하여 얻어진 어플리케이션을 실시예 7에 기재된 바와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

< 실시예 12 >

실시예 11을 다음과 같이 변형하여 반복하였다. 배킹은 실시예 10에서와 같은 것을 사용하였다. 이렇게 하여 얻어진 어플리케이션을 실시예 7에 기재된 바와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

< 실시예 13 >

실시예 12를 다음과 같이 변형하여 반복하였다. 94중량부의 IOA, 6중량부의 AA, 0.35중량%의 VAZO 64 열 개시제, 에틸 아세테이트/헵탄(중량비: 60/40) 혼합물을 병에 넣어 39%의 고형 조성물을 만들었다. 나이프와 베드 사이의 코팅 갭은 플루오르 중합체 배킹과 캐리어 웹을 합친 두께 보다 115 μ m 크게 고정시켰다. 이렇게 하여 얻어진 어플리케이션을 실시예 7에 기재된 바와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

[표 2]

실시예번호	안 료	박피접착강도 (N/100mm)		탄화수소유체	수력유체	순응성
		-51 $^{\circ}$ C	24 $^{\circ}$ C			
실시예 7	사용안함	b	168	합격	합격	합격
실시예 8	3% 회색	b	180	합격	합격	합격
실시예 9	사용안함	b	140	합격	합격	합격
실시예 10	3% 회색	b	222	합격	합격	합격

실시에 11	사용안함	b	173	합격	합격	합격
실시에 12	3% 회색	b	182	합격	합격	합격
실시에 13	3% 회색	b	145	합격	합격	합격

참고: 상기 실시예의 시험 단편 모두는 전체 길이를 따라 보강된 것임

< 실시예 14-22 및 비교예 3-4 >

용액 중합된 접착제 내의 가교제의 농도가 0 내지 0.38중량%가 되는 일련의 테이프를 제조하였다. 코팅 전에 N,N'-비스-1,2-프로필렌이소프탈아미드 가교제의 농도를 달리하여 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 11에서와 같은 방법으로 용액 중합체를 제조하였다. 가교제가 완전히 용해될 때까지 혼합물을 교반하였다. 이렇게 하여 얻은 혼합물을 착색된 플루오르 중합체 배킹(실시에 8 참조) 상에 코팅시키고 실시예 11에 기재된 바와 같이 건조시켰다. 표 3에 나타난 가교제의 총 농도는 최종적으로 얻어진 건조 접착제 조성물의 %이다. 이렇게 하여 얻은 아플리케를 실시예 9에서와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 3에 나타난 바와 같다.

[표 3]

실시예번호	% x-1	박피접착강도 (N/100mm)				순응성
		-51℃	24℃	수력유체	탄화수소유체	
실시에 14	-0-	b	96	35	98	합격
비교예 3	0.04	b	107	7	96	합격
실시에 15	0.05	b	119	25	109	합격
실시에 16	0.08	b	119	35	109	합격
실시에 17	0.12	b	128	58	98	합격
실시에 18	0.15	b	128	62	107	합격
실시에 19	0.19	b	123	68	124	합격
실시에 20	0.23	b	133	68	117	합격
실시에 21	0.25	b	107	65	105	합격
실시에 22	0.28	b	117	54	107	합격
비교예 4	0.38	b	77	11	79	합격

참고: x-1 = 가교제

< 비교예 5 >

39.75g의 10A, 4.42g의 AA 및 0.02g의 IRGACURE 651 광 개시제를 0.47 리터 유리 용기 내에 넣었다. 실시예 7에서와 같은 방법으로 프리믹스 시럽을 제조하였다. 이 프리믹스 시럽에 0.094g의 HDDA 및 0.086g의 IRGACURE 651 광 개시제를 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 회색으로 착색된 플루오르 중합체 배킹의 에칭된 표면 상에 상기 최종 시럽을 코팅, 조사하고, 경화된 접착제를 폴리메틸렌 라이너로 덮은 후, 배킹의 제2 마주보는 표면을 처리하였다. 이 과정은 다음과 같이 변형한 실시예 7의 방법으로 수행하였다. 웹 속도는 2.4m/분, 그에 따른 전체 에너지 투여량은 $681\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이었다. 경화된 접착제와 배킹을 합친 최종 두께는 약 $132\mu\text{m}$ 이었고, 이는 경화된 접착제의 두께가 약 $43\mu\text{m}$ 임을 의미한다. 이렇게 하여 얻어진 아플리케를 실시예 9에서와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 4에 나타난 바와 같다.

< 실시예 23 >

41.8g의 10A, 4.6g의 AA 및 0.02g의 IRGACURE 651 광 개시제를 사용한 것을 제외하고는 비교예 5에서와 같은 방법을 사용하여 프리믹스 시럽을 제조하였다. 이 프리믹스 시럽에 0.085g의 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시)페닐-s-트리아진 (4-MT) 및 0.091g의 IRGACURE 651 광 개시제를 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 이 최종 시럽을 사용하여 비교예 5에서와 같은 방법으로 아플리케를 제조하고 평가하였다. 그 평가 결과는 표 4에 나타난 바와 같다.

< 실시예 24 >

다음과 같이 변형하여 비교예 5를 반복하였다. 40.7g의 10A, 4.5g의 AA 및 0.02g의 IRGACURE 651 광 개시제를 사용하여 프리믹스 시럽을 제조하였다. 이 프리믹스 시럽에 0.052g의 HDDA, 0.045g의 4-MT 및 0.05g의 IRGACURE 651 광 개시제를 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 이 최종 시럽을 사용하여 비교예 5에서와 같은 방법으로 아플리케를 제조하고 평가하였다. 그 평가 결과는 표 4에 나타난 바와 같다.

< 실시예 25 >

다음과 같이 변형하여 비교예 5를 반복하였다. 611.2g의 10A, 67.9g의 AA 및 0.27g의 IRGACURE 651 광 개시제를 1 리터의 용기에 넣고 혼합하여 프리믹스 시럽을 제조하였다. 이 프리믹스 시럽에 1.2g의 HDDA, 1.36g의 3,4-DMT 및 1.3g의 IRGACURE 651 광 개시제를 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 이 최종 시럽을 사용하여 비교예 5에서와 같은 방법으로 아플리케를 제조하고 평가하였다. 그 평가 결과는 표 4에 나타난 바와 같다.

< 실시예 26 >

다음과 같이 변형하여 비교예 5를 반복하였다. 39.4g의 10A, 4.4g의 AA 및 0.02g의 IRGACURE 651 광 개시제를 사용하여 프리믹스 시럽을 제조하였다. 이 프리믹스 시럽에 0.06g의 HDDA, 0.130g의 4-MT 및 0.089g의 IRGACURE 651 광 개시제를 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 이 최종 시럽을 사용하여 비교예 5에서와 같은 방법으로 아플리케를 제조하고 평가하였다. 그 평가 결과는 표 4에 나타난 바와 같다.

< 실시예 27 >

다음과 같이 변형하여 비교예 5를 반복하였다. 102.3g의 10A, 13.9g의 AA 및 0.044g의 IRGACURE 651 광 개시제를 사용하여 프리믹스 시럽을 제조하였다. 이 프리믹스 시럽에 0.21g의 HDDA, 0.936g의 10A/아크릴옥시 벤조페논(ABP) 혼합액(중량비: 75/25) 및 0.232g의 IRGACURE 651 광 개시제를 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 이 최종 시럽을 사용하여 비교예 5에서와 같은 방법으로 아플리케를 제조하고 평가하였다. 그 평가 결과는 표 4에 나타난 바와 같다.

[표 4]

실시예번호	% HDDA x-1	% 다른성분 x-1	박피접착강도 (N/100mm)				순응성
			-51℃	24℃	수력유체	탄화수소유체	
비교예 5	0.18	사용안함	26	84	0	7	합격
실시예 23	사용안함	0.18 4-MT	40	79	49	39	합격
실시예 24	0.11	0.1 4-MT	44	77	67	47	합격
실시예 25	0.18	0.18 3,4-MT	54	110	68	65	합격
실시예 26	0.14	0.3 4-MT	39	77	54	44	합격
실시예 27	0.18	0.2 ABP	42	112	68	88	합격

참고: x-1 = 가교제

< 비교예 6 >

실시예 11에 기재된 방법을 다음과 같이 변형하여 아플리케를 제조하였다. 플루오르 중합체 이머 부재의 최종 시럽으로 코팅한 표면 상에 에칭을 하지 않았다. 폴리에틸렌 릴리즈 라이너를 경화된 접착제의 노출된 면에 라미네이트시킨 후, 실시예 7에서와 같은 방법으로 제2, 마주보는 표면을 처리하였다. 얻어진 아플리케를 실시예 7에서와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 5에 나타난 바와 같다.

< 실시예 28 >

실시예 10에 기재된 바와 같이 프리믹스 시럽을 제조하였다. 이어서, 2.5g의 3,4-DMT 및 2.8g의 IRGACURE 651 광 개시제를 프리믹스 시럽에 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 이 최종 시럽을 사용하여 실시예 7에서와 같은 방법으로 아플리케를 제조하고 평가하였다. 그 평가 결과는 표 5에 나타난 바와 같다.

< 실시예 29 >

실시예 8에서와 같은 방법으로 프리믹스 시럽을 제조하였다. 이 프리믹스 시럽에 2.5g의 3,4-DMT 및 2.8g의 IRGACURE 651 광 개시제를 첨가하고 이 조합물을 밀봉된 용기에 넣고 30분간 롤러로 용해시켜 최종 시럽을 만들었다. 실시예 9의 방법을 다음과 같이 변형하여 플루오르 중합체 배킹을 제조하였다. 질소 가스 내에 1%의 수소가 들어 있는 가스 혼합물을 사용하여, 접착제로 코팅될 배킹의 표면에 대하여 실리콘 유전체로 덮사 회전형 전극이 장착된 배어 롤 처리기 상에서 속도 0.6m/분, 폭 35.6cm로 17J/cm²의 코로나 방전 처리를 하였다. 상기 플루오르 중합체 배킹의 코로나 방전 처리된 면 상에 최종 시럽을 코팅시키고 실시예 9에서와 같이 조사하였다. 캐리어 웹을 떼어내고 배킹의 제2, 마주보는 면을 FLUOROETCH법으로 처리하였다. 이렇게 하여 얻은 아플리케를 실시예 7에서와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 5에 나타난 바와 같다.

< 실시예 30 >

실시예 29를 다음과 같이 변형하여 반복하였다. 플루오르 중합체 배킹의 표면 양쪽을 실시예 29에서와 같이 코로나 처리하였다. 이렇게 하여 얻은 아플리케를 실시예 7에서와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 5에 나타난 바와 같다.

< 실시예 31 >

실시예 28을 다음과 같이 변형하여 반복하였다. 실시예 10의 착색된 플루오르 중합체 배킹을

사용하였다. 이렇게 하여 얻은 아플리케를 실시예 7에서와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 5에 나타난 바와 같다.

< 실시예 32 >

실시예 29를 다음과 같이 변형하여 반복하였다. 실시예 10의 착색된 플루오르 중합체 배킹을 사용하였다. 이렇게 하여 얻은 아플리케를 실시예 7에서와 같이 평가하였다. 그 평가 결과는 표 5에 나타난 바와 같다.

[표 5]

실시예번호	접착제 면 에칭제	박피접착강도 (N/100mm)				순응성
		-51℃	24℃/24℃	수력유체	탄화수소유체	
비교예 6	사용안함	4	7	불합격	불합격	합격
실시예 28	FluoroEtch	41	184	합격	합격	합격
실시예 29	코로나	319	187	합격	합격	합격
실시예 30	코로나	215	182	합격	합격	합격
실시예 31	FluoroEtch	59	179	합격	합격	합격
실시예 32	코로나	369	201	합격	합격	합격

참고: 상기 실시예의 시험 단편 모두는 전체 길이를 따라 보강된 것임

< 실시예 33-35 >

실시예 25의 아플리케 샘플(7.62cm x 11.43cm)을 동일한 크기의 알루미늄 시편(상기 "아플리케 시험용 시편의 제조" 참조)에 처리하였다. 알루미늄 표면을 아플리케로 완전히 덮었다. 이어서, 실시예 9를 다음과 같이 변형하여 실온에서 1, 24 및 48시간 유지시킨 후 박피 접착 강도를 측정하였다. 알루미늄 시편의 표면을 덮은 아플리케에 시험 단편을 처리하였다. 이러한 시편을 3개 제조하여 각 유지 시간에 대하여 사용하였다. 그 결과는 표 6에 나타난 바와 같다.

[표 6]

실시예번호	유지시간 (시간)	박피접착강도 (24℃) (N/100mm)
실시예 33	1	52
실시예 34	24	56
실시예 35	48	51

< 실시예 36 >

실시예 8을 다음과 같이 변형하여 착색된 플루오르 중합체 배킹을 제조하였다. 균일한 착색 플루오르 중합체 혼합물을 203 μm +/- 20 μm의 두께로 압출하였다. 실시예 7에 기재된 바와 같이, 배킹의 상부 표면을 처리하고, 최종 시럽으로 코팅하고, 조사하고, 접착제의 노출된 표면을 폴리에틸렌 릴리즈 라이너로 덮었다. 이어서, 캐리어 웹을 떼어낸 후, 61.0cm x 61.0cm 크기의 아플리케 샘플을 진공 장치가 있는 열성형기(하트랜드사로부터 입수 가능)에 넣었다. 릴리즈 라이너가 있는 아플리케의 표면을 열성형기의 캐리지에 내려 놓은 후 적외선 히터를 사용해 120 내지 135℃(적외선 센서를 사용하여 측정)로 가열하였다. 이 온도 범위에 이르면, 히터로부터 캐리지를 제거하여 높이 30.5cm, 지름 45.7cm의 둥근 콘 몰드(cone mold)에 옮겼다. 바로 이어서 진공을 걸어 아플리케와 몰드가 긴밀히 접촉되게 하였다. 약 2분 후 진공을 풀어 아플리케의 온도를 약 24℃로 낮추어 릴리즈 라이너로 덮히고, 내부 표면에 압력 민감성 접착제를 갖는 3 차원의 아플리케를 얻었다.

< 비교예 7-14 >

실시예 7에서와 같은 방법으로, 3M사로부터 입수 가능한 여러 테이프 제품을 아플리케로 사용할 수 있는지 평가하였다. 그 평가 결과는 표 7에 나타난 바와 같다.

[표 7]

실시예번호	테이프 제품번호	이면부재/ 접착제	박피접착강도 (N/100mm)		탄화수소유체	수력유체
			-51℃	24℃		
비교예 7	855	나일론/고무	5	49	불합격	불합격
비교예 8	2185	PP/고무	86	89	불합격	합격
비교예 9	63	PTFE/아크릴	2	42	합격	합격

비교예 10	5498	PTFE/고무	12	40	불합격	합격
비교예 11	5490	PTFE/실리콘	131	52	불합격	합격
비교예 12	838	TEDLAR /아크릴	12	72	불합격	불합격
비교예 13	9325	UHMW PE /아크릴	5	100	불합격	합격
비교예 14	5690	PET/아크릴	-	65	합격	불합격

본 명세서에 인용된 모든 특허, 특허출원, 문헌들은 참고로 인용한 것들이다. 본 발명의 범위와 사상을 벗어나지 않고도 본 발명을 여러 형태로 변형하고 변경할 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다. 본 발명은 본 명세서에서 본 발명을 예시하기 위한 목적으로 기술한 사항에 의해 제한되어서는 아니된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

외부 표면과 이 외부 표면 상에 존재하는 어플리케이션을 포함하고, 상기 어플리케이션은 배킹과 압력 민감성 접착제 층을 포함하고; 상기 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화된 중합체를 포함하며 상기 표면 처리된 면 상에 상기 압력 민감성 접착제 층을 가지고; 상기 압력 민감성 접착제는 1 이상의 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체와 1 이상의 단일작용기 자유 라디칼 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체{알킬(메타)아크릴레이트 단량체보다 동종 중합체 유리 전이 온도가 높음}를 포함하는 비행기.

청구항 2

배킹과 압력 민감성 접착제 층을 포함하고; 상기 배킹이 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화된 중합체를 포함하며 상기 표면 처리된 면 상에 상기 압력 민감성 접착제 층을 가지고; 상기 압력 민감성 접착제는 1 이상의 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체와 1 이상의 단일작용기 자유 라디칼 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체{알킬(메타)아크릴레이트 단량체보다 동종 중합체 유리 전이 온도가 높음}를 포함하는 공중합된 단량체들로 이루어진 아크릴레이트 공중합체를 포함하며; 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 포스페이트 에스테르 수력 유체 내에 30일 동안 침지된 후 실온에서는 약 25N/100mm 이상, -51℃에서는 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 어플리케이션.

청구항 3

제2항에 있어서, 순응성을 갖는 어플리케이션.

청구항 4

제3항에 있어서, 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 탄화수소 유체 내에 14일 동안 침지된 후 실온에서 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 어플리케이션.

청구항 5

배킹과 압력 민감성 접착제 층을 포함하고; 상기 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화되고 퍼플루오르화되지는 않은 중합체를 포함하며 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층을 가지고; 상기 압력 민감성 접착제는 아크릴레이트 공중합체를 포함하며; 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 포스페이트 에스테르 수력 유체 내에 30일 동안 침지된 후 실온에서는 약 25N/100mm 이상, -51℃에서는 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 어플리케이션.

청구항 6

제5항에 있어서, -51℃에서의 박피 강도가 약 40N/100mm 이상인 어플리케이션.

청구항 7

제5항에 있어서, 순응성을 갖는 어플리케이션.

청구항 8

제7항에 있어서, 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 탄화수소 유체 내에 14일 동안 침지된 후 실온에서 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 어플리케이션.

청구항 9

배킹과 압력 민감성 접착제 층을 포함하고; 상기 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오르화되고 퍼플루오르화되지는 않은 중합체를 포함하며 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층을 가지고; 상기 압력 민감성 접착제는 가교결합된 아크릴레이트 공중합체를 포함하며; 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 탄화수소 유체 내에 14일 동안 침지된 후 실온에서 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 어플리케이션.

청구항 10

배킹과 압력 민감성 접착제 층을 포함하고; 상기 배킹은 1 이상의 표면 처리된 면을 가지고 있고 플루오

르화되고 퍼플루오르화되지는 않은 중합체를 포함하며 상기 표면 처리된 면 상에 압력 민감성 접착제 층을 가지고; 상기 압력 민감성 접착제는 1 이상의 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체와 1 이상의 단일작용기 자유 라디칼 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체{알킬(메타)아크릴레이트 단량체보다 동종 중합체 유리 전이 온도가 높음}를 포함하는 공중합된 단량체들로 이루어진 아크릴레이트 공중합체를 포함하며; 순응성을 가지고; 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 탄화수소 유체 내에 14일 동안 침지된 후 실온에서 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 가지고; 알루미늄 기재에 적용되어 실온에서 포스페이트 에스테르 수력 유체 내에 30일 동안 침지된 후 실온에서는 약 25N/100mm 이상, -51℃에서는 약 30N/100mm 이상의 박피 강도를 가지는 아플리케.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체의 동종 중합시 유리 전이 온도는 약 0℃ 이하이고 자유 라디칼로 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체의 동종 중합시 유리 전이 온도는 약 10℃ 이상인 것인 아플리케.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 단일작용기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체가 2-메틸부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 폴리(에톡실화)메톡시 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 아플리케.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 자유 라디칼 공중합 가능한 산 함유 보강 단량체가 단일작용기 (메타)아크릴 단량체인 것인 아플리케.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 단일작용기 (메타)아크릴 보강 단량체가 아크릴산, 메타아크릴산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 아플리케.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 아크릴레이트 공중합체가 1 이상의 비이온성 가교제를 더 포함하는 것인 아플리케.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 비이온성 가교제가 여기 상태에서 수소를 축출하는 능력이 있는 공중합 가능한 올레핀 불포화 화합물, 카르복실산 기와 반응성이 있는 작용기를 2 이상 가지는 화합물, 및 여기 상태에서 수소를 축출할 수 있는 능력이 있는 공중합 불가능한 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 아플리케.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 아크릴레이트 공중합체가 2 이상의 올레핀 불포화 기를 함유하는 아크릴 가교 단량체를 더 포함하는 것인 아플리케.

청구항 18

제10항에 있어서, 상기 배킹이 마주보는 두 표면에서 처리된 것인 아플리케.

청구항 19

제10항에 있어서, 상기 배킹이 코로나 처리되거나 화학 에칭 처리된 것인 아플리케.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 배킹이 질소 환경하에서 또는 질소 및 수소가 공존하는 환경하에서 코로나 처리된 것인 아플리케.

청구항 21

제10항에 있어서, 상기 배킹이 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드로 이루어진 3종 중합체를 포함하는 것인 아플리케.

청구항 22

제10항에 있어서, 상기 배킹이 헥사플루오로프로필렌과 비닐리덴 플루오라이드로 이루어진 공중합체를 포함하는 것인 아플리케.

청구항 23

제10항에 있어서, 상기 배킹이 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌으로 이루어진 공중합체를 포함하는 것인 아플리케.

청구항 24

제10항에 있어서, 상기 배킹이 폴리(비닐플루오라이드)를 포함하는 것인 아플리케.

청구항 25

제10항에 있어서, 시트 물질 형태로 된 아플리케.

청구항 26

제10항에 있어서, 3차원 형상을 가진 아플리케.

청구항 27

제10항에 있어서, 기재에 접착되는 것인 아플리케.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 기재가 프라이밍된 표면을 포함하는 것인 아플리케.

청구항 29

제27항에 있어서, 상기 기재가 알루미늄 표면을 포함하는 것인 아플리케.

청구항 30

제27항에 있어서, 비행기, 기차 또는 자동차의 일부에 접착되는 것인 아플리케.

청구항 31

제27항에 있어서, 기재 상의 전사 인쇄 위의 보호용 덮개를 형성하는 것인 아플리케.

청구항 32

제27항에 있어서, 상기 기재에 페인트 칠이 된 표면이 포함되고 이 표면에 접착되는 것인 아플리케.

청구항 33

제32항에 있어서, 전사 인쇄 형태인 것인 아플리케.

청구항 34

제10항에 있어서, 상기 배킹이 착색제를 더 포함하는 것인 아플리케.

청구항 35

제10항에 있어서, 상기 배킹이 순응성을 갖는 것인 아플리케.

청구항 36

제10항에 있어서, 상기 배킹이 실온에서 탄화수소 유체 내에 14일 동안 침지된 후의 중량 변화가 약 10%를 초과하지 않는 것인 아플리케.

청구항 37

제10항에 있어서, 상기 배킹이 실온에서 포스페이트 에스테르 수력 유체 내에 30일 동안 침지된 후의 중량 변화가 약 10%를 초과하지 않는 것인 아플리케.

청구항 38

제10항에 있어서, 상기 배킹이 2 이상의 중합체로 이루어진 블렌드를 포함하는 것인 아플리케.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 배킹이 플루오르화된 중합체와 소량의 플루오르화되지 않은 중합체로 이루어진 블렌드를 포함하는 것인 아플리케.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 배킹이 플루오르화된 중합체와 소량의 폴리우레탄으로 이루어진 블렌드를 포함하는 것인 아플리케.