(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09J 7/02

(45) 공고일자 2002년05월13일
(11) 등록번호 10-0299605
(24) 등록일자 2001년06월11일

(21) 출원번호 10-1996-0045187
(22) 출원일자 1996년10월11일

(65) 공개번호 특1997-0021249
(43) 공개일자 1997년05월28일

(30) 우선권주장 95-290429 1995년10월11일 일본(JP)

(73) 특허권자
간사이 페인트 가부시키가이샤
사사키 요시오
일본 효고켄 아마가사키시 간자키죠 33-1
닛토덴코 가부시키가이샤
야마모토 히데키
일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2

(72) 발명자
마쓰이 고마하루
일본 가나가와켄 히라쓰카시 히가시야하타 4초메 17반 1고
에다 다케시
일본 효고켄 아마가사키시 간자키초 33반 1고
우에다 히로시
일본 효고켄 아마가사키시 간자키초 33반 1고
시라이 미쓰요시
일본 오사카후 이바라카시 시모호즈미 1초메 1반 2고
사노 겐지
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1반 2고
호라타 미쓰루
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1반 2고
니시야마 나오유키
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1반 2고

(74) 대리인
이병호

심사관 : 주영식

(54) 자동차의도막보호용시트

요약

투 팩 우레탄 페인트(two pack urethane paint)를 포함하는 자동차의 불완전하게 경화된 도막(塗膜)에 접착시키기 위한, 지지체와 이 위에 형성된 압력 민감성 접착제 층을 포함하고 영률(Young's modulus) E가 75N/㎟ 이상이고 굴곡 응력 계수 k[여기서, 굴곡 응력 계수 k는 하기 수학식 1로 정의 된다]가 0.035 이하인 자동차의 도막 보호용 시트.

수학식 1

$$k=Eh^3$$

상기 수학식에서,

E는 영률(N/㎟)이고,

h는 지지체의 두께(㎜)이다.

보호 시트는 도막을 균일하게 보호하고, 용이하게 박리되어 환경상의 문제 및 압력 민감성 접착제 층에 접착제 잔류없이 제거될 수 있다. 시트가 자동차의 불완전하게 경화된 도막에 접착되어 하절기의 고온의 옥외 조건하에서 장시간 노출되는 경우에도 도막의 변형 및 압력 민감성 접착제 층의 말단부에서의 도막의 변형에 의한 미세변형을 일으키지 않는다. 보호 시트는 예를들어 텔레스코프 현상(telescope phenomenon)에 이해 발생하는 변화없이 롤 상태로 보관할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 곡면에 대한 접착 작업성, 내후성(耐候性) 및 장시간 동안 도막(塗膜)에 접착시킨 후의 박리성(peelability)이 탁월하고, 도막이 잘 변형되지 아니하고, 불완전하게 경화된 상태에서 도막에 도포될 수 있으며, 자동차의 차체, 부품 등의 표면 보호용으로 적합한 자동차의 도막 보호용 시트(sheet)에 관한 것이다.

불완전하게 경화된 상태에서 자동차의 도막에 도포될 수 있는 보호 시트가 요구되어 왔다. 보호 시트는 통상적으로 시트 위에 감압성 접착제 층이 형성된 중합체성 시트를 포함하고, 당해 보호 시트는 도장이 막 완료된 자동차 또는 이의 부품 등을 트럭, 선박, 기차 등에 적재하여 이들을 예를 들어 해외 등으로 원거리 수송하는 경우 다양한 부유 물질 및 충돌 물질, 예를 들어 오물, 분진, 산성비, 자갈등에 의한 자동차 및 자동차 부품의 도막의 손상, 결빙 및 탈색 등의 방지를 목적으로 한다. 이러한 보호 시트는 균일한 도막에 대한 균일한 보호가 곤란하고, 도막이 용이하게 오염될 수 있으며, 산성비, 자갈 등과 같은 충돌 물질에 대한 도막의 보호기능이 약하고, 도막을 형성하고 제거하는데 많은 노력이 필요하며 또한 용매가 사용되는 경우 폐액 처리와 같은 환경 오염 문제를 야기할 수 있는, 왁스. 페인트(wax paint)를 포함하고 두께가 5 내지 20㎛인 도막을 피복하기 위한 종래 시스템의 난점을 해결하는 잇점이 있다.

상기 시스템에 있어서, 투 팩(two pack) 우레탄 페인트가 사용되는 경우 열정화 처리 및 도장 후의 숙성 처리에 의해 불완전하게 경화된 상태에서 자동차에 도막이 형성될 수 있다. 그러나, 숙성 처리(aging treatment)는 해외 등으로의 수송기간 도중에 수행될 수 있다. 따라서, 열경화 처리 후의 숙성 처리 시간을 단축시키고, 불완전하게 경화된 상태에서 자동차의 도막에 보호 시트를 부착시키고, 자동차를 수송하고, 도막의 완전 경화를 위한 숙성기간의 일부를 수송 시간에 이용함으로써 자동차 또는 자동차 부품의 공급 효율을 개선시키는 방법이 광범위하게 사용된다.

그러나, 종래의 자동차 도막 보호용 시트에 있어서는 보호 시트가 연질 도막 또는 불완전하게 경화된 도막에 도포되고 하절기 등의 고온 옥외 조건하에서 장시간 동안 노출되는 경우, 도막의 감압성 접착제 층의 말단부, 예를 들어 공기 포획 말단 또는 시트 말단과 같은 모서리 부분이 변형되며, 변형된 흔적(trace)인 분명하게 관측된다.

자동차의 도막 보호용 시트에 있어서, 도막의 변형을 보호하기 위해 감압성접착제 층의 두께를 증가시키는 경우, 시트가 롤(roll) 상태로 보관되는 경우 롤의 형태가 텔레스코프 현상(telescope phenomenon)에 의해 변형되고 도막으로부터 시트를 박리시키는 경우 감압성 접착제 층의 말단부에 접착제가 잔류하는 문제가 발생할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 투 팩 우레탄 페인트를 포함하는, 불완전하게 경화된 상태로 존재하는 자동차의 도막에 시트를 접착시켜 이를 장시간 동안 고온의 옥외 조건하에 노출시키는 경우에도 도막의 변형으로 인한 미세변형의 형성을 어렵게 하고, 위에서 기술한 보호 시트의 장점을 유지하면서 감압성 접착제 층에 접착제를 잔류시키지 않고 도막으로부터 용이하게 박리할 수 있는 자동차의 도막 보호용 시트를 개발하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따라, 투 팩 우레탄 페인트를 포함하는, 자동차의 불완전하게 경화된 도막에 접착시키기 위한, 감압성 접착제 층이 상부에 형성된 지지체를 포함하고 영률(Young's modulus) E가 75N/㎟ 이상이고 굴곡 응력 계수 k[여기서, 굴곡 응력 계수 k는 하기 수학식 1로 정의된다]가 0.035 이하인 자동차의 도막 보호용 시트가 제공된다.

수학식 1

$$k = Eh^3$$

상기 수학식 1에서,

E는 영률(N/㎟)이고,

h는 지지체의 두께(㎜)이다.

본 발명은 하기에서 구체적으로 기술된다.

위에서 기술한 바와 같이, 상지한 영률을 만족시키면서 굴곡 응력 계수가 작은 시트를 형성시킴으로써, 투 팩 우레탄 페인트를 포함하는 자동차의 불완전하게 경화된 연질 도막에 대한 접착적성이 양호하고, 하절기의 고온 옥외 조건하에서 장시간 동안 노출시키는 경우에도 포획 공기의 말단 또는 시트 말단과 같은 감압성 접착제 층의 말단부에서의 도막의 변형을 어렵게 하고, 또한 도막에 대한 미세변형의 제공을 어렵게 하고, 감압성 접착제 층의 접착제 잔류물을 형성하지 않고 도막으로부터 용이하게 박리되고, 산성비, 분진, 자갈 등의 부유 물질 또는 충돌 물질에 대한 보호기능이 탁월하며, 도막을 간단하고 균일하게 보호하고 환경상의 문제없이 용이하게 박리하고 제거할 수 있는 보호 시트 시스템의 장점을 유지하는 자동차의 도막 보호용 시트가 수득될 수 있다. 또한, 자동차의 도막 보호용 시트는 예를 들어 롤의 보존시에 텔레스코프 현상에 의한 형태의 변형이 일어나기 어려운 롤상태로 권취될 수 있다.

본 발명에 있어서, 영률을 75N/㎟ 이상으로 하는 것은 신장의 억제에 의해 다수의 곡면 부분이 존재하는 자동차의 도막에 대한 접착 작업성 및 이로부터의 박리 작업성을 개선시키기 위한 것이고 상기 영률을 만족시키면서 굴곡 응력 계수가 작은 시트를 형성시킴으로써 상기한 장점 및 효과를 성취하는 메카니즘은 아직 구체적으로 밝혀지지 않았다. 그러나, 본 발명자들은 다음과 같은 메카니즘을 고려한다.

즉, 불완전하게 경화된 연질 피막에 보호 시트를 도포하고 이를 장시간 동안 옥외에 노출시키는 경우 감압성 접착제 층의 말단부에서 도막의 변형에 의한 미세변형은, 도막이 연질일수록 용이하게 발생하는 경향이 있으므로 미세변형은 장시간 보존 동안의 온도 등의 환경 변화에 의해 유발된 보호 시트의 매우 미소한 변형에의한 불균일한 힘의 발생에 의해 일어나며, 이러한 힘은 도막에서 변형을 야기하는 불균일한 응력을 발생시킴으로써 도막이 미세하게 변형된다.

따라서 상기한 메카니즘은 접착 작업성 및 박리 작업성에 단순히 유의하면서 주로 커다란 외력이 적용되는 영역의 특성들, 예를 들어 지지체의 강도의 개선 등을 고려하는 종래의 설계 개념으로는 해결할 수 없는 기술적인 과제이다.

본 발명의 자동차의 도막 보호용 시트는 상부에 감압성 접착제 층이 형성된 지지체를 포함하며, 시트의 영률 E는 75N/㎟ 이상이고 굴곡 응력 계수 k[여기서, 굴곡 응력 계수 k는 수학식 1의 $k=Eh^3$로 정의되며, 이때 h는 지지체의 두께(㎜)이다]는 0.035 이하이다. 본 발명의 보호 시트는 투 팩 우레탄 페인트를 포함하는 자동차의 불완전하게 경화된 도막에 접착시키기 위한 것이다.

본 발명에 사용될 수 있는 지지체는 무기 충전제와 배합된 중합체 필름, 바람직하게는 무기 충전제와 배합된 올레핀계 중합체를 포함하는 필름이다.

올레핀계 중합체의 예는 단독 중합체, 블록 중합체 또는 랜덤 중합체 형태의 폴리프로필렌 중합체; 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌과 같은 에틸렌 중합체; 및 에틸렌-프로필렌 공중합체이다. 지지체의 성형에 있어서, 1종 또는 2종 이상의 중합체가 사용될 수 있다.

지지체에 배합될 수 있는 무기 충전제의 예는 산화티탄, 탄산칼슘, 산화마그네슘 및 산화아연이다. 무기 충전제는 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 배합되는 유기 충전제의 양은 적합하게 결정될 수 있다. 배합량은 도막의 색상 및 도막에 대한 막 형성 특성의 잠재력의 관점에서 지지체의 중량을 기준으로 하여, 일반적으로는 5 내지 20중량%, 바람직하게는 8 내지 15중량%이다.

필요에 따라, 지지체는 예를 들어 자외선 안정화제, 산화방지제 등과 같은 적합한 첨가제와 배합될 수 있다. 자외선 안정화제와 산화방지제의 배합량은 지지체의 열화(deterioration) 발생의 방지 및 도막의 막 형성시에 첨가제의 분산 방지에 의한 작업 환경 특성의 관점에서 지지체의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%이다.

자외선 안정화제 및 산화방지제에 대한 특별한 제한은 없으며 통상의 재료가 적합하게 사용될 수 있다. 예를 들어 자외선 안정화제의 예는 벤조트리아졸 자외선 안정화제, 장애된 아민 자외선 안정화제 및 벤조에이트 자외선 안정화제를 포함한다.

보다 구체적인 자외선 안정화제의 예는 2-(3-3급-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3,5-디-3급-부틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일}{2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}-헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}], 디메틸석시네이트-1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피레리딘 중축합물 및 2,4-디-3급-부틸페닐-3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트이다.

지지체는 용액 또는 용융 혼합물 액의 캐스팅(casting) 방법인 T 다이(die)에 의한 압출 성형법과 같은 적합한 방법에 의해 무기 충전제 및 기타 첨가제와 배합된 중합체를 성형함으로써 수득할 수 있다.

지지체의 두께는 수득된 자동차의 도막 보호용 시트의 영률이 75N/㎟ 이상이고 굴곡 응력 계수가 0.035 이하인 범위 내에서 적합하게 결정될 수 있다. 즉, 본 발명의 자동차 도막 보호용 시트의 영률은 75N/㎟ 이상이고 굴곡 응력 계수는 0.035 이하이다. 굴곡 응력 계수 k는 수학식 1에 의해 정의된다.

수학식 1

$k=Eh^3$

상기 수학식 1에서,

E는 영률(N/㎟), 즉 종방향(machine direction)에서의 자동차의 도막 보호용 시트 전체의 인장 탄성률이고,

h는 지지체의 두께(㎜)이다.

전술한 바와 같이, 도막 변형에 의한 미세변형의 발생은 환경 변화에 의한 보호 시트의 변형에 의해 야기되는 것으로 고려된다. 따라서, 불완전하게 경화된 연질 도막에 대하여는 보호 시트의 변형에 의해 발생된 힘을 감소시키는데 효과적인 것으로 생각된다. 이 경우에 있어서, 상기 수학식 1로 나타내는 굴곡 응력 계수 k를 0.035 이하로 감소시키는 것은 보호 시트의 굴곡 변형에 의해 발생되는 힘을 감소시키기 위해서이다.

즉, 자동차의 도장된 표면에 다수의 곡면부가 존재하므로 도장된 표면에 접착된 보호 시트에서 굴곡 탄성에 의해 유발된 응력이 발생한다. 또한 자동차의 도장 표면에 대한 보호 시트의 접착시에 포획되는 공기의 주위에서 보호 시트가 매우 휘어져서 국부 응력을 발생시키고 온도 변화에 의해 기포의 내부 압력 역시 변화되어 굴곡 하중을 증가 또는 감소시키게 된다. 상기한 굴곡 응력 계수는 상기의 굴곡 변형에 의해 보호용 시트에서 유발된 힘을 감소시킴으로써 도막의 변형을 방지하기 위한 조건이다.

수학식 1로부터, 영률을 강하시키는 것이 굴곡 응력 계수 k를 감소시키는데 효과적임을 알 수 있다. 또한 환경 변화에 의한 보호 시트의 변형은 온도 변화에 의해 크게 영향 받는다. 온도 변화에 의한 보호 시트의 변형이 일반적으로 작은 경우에도 매우 작은 변형 범위에서 힘의 발생은 영률에 의해 크게 영향 받는다. 따라서, 영률을 감소시키는 것이 보다 효과적이지만 영률이 신장과 관련되고 보호시트의 접착 작업성, 박리 작업성 등과 관련된다고 말할 수 있다. 본 발명에 있어서, 곡면부가 넓고 보호 시트가 자동차의 연질 도막 표면에 대한 접착용이라는 관점에서 영률은 75N/㎟ 이상, 바람직하게는 100 내지 2,000N/㎟, 보다 바람직하게는 300 내지 1,800N/㎟이다.

굴곡 응력 계수 k를 감소시키기 위해서는 지지체의 두께를 감소시키는 것이 효과적이며, 보호 지지체에 있어서는 지지체의 영률이 중요하다. 따라서, 영률을 기본으로 하여 변형 음력을 감소시킨다는 관점에서 지지체의 두께는 얇게 할수록 유리하다고 말할 수 있다. 그러나, 지지체의 두께는 보호 시트의 강도 및 보호기능, 및 접착 작업성, 박리 작업성 등과 같은 취급 특성과 관련된다. 이러한 본 발명의 관점에서 지지체의 두께는 일반적으로는 10 내지 100㎛, 바람직하게는 15 내지 80㎛, 보다 바람직하게는 20 내지 70㎛이다.

영률 및 상기한 지지체의 두께를 고려하는 경우, 자동차의 도막 보호용 시트에서의 굴곡 응력 계수는 도막의 변형에 의한 미세변형의 발생을 방지한다는 관점에서 0.001 내지 0.035, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.033이다.

필요에 따라, 지지체의 감압성 접착제 층이 형성되지 않은 표면에 박리제(releasing agent)의 표면 처리층을 형성시킬 수 있다. 박리제로 처리하는 경우 롤 형태로 권취되는 보호 시트를 재권취시키는 장점이 있다.

박리제로서는 특별한 제한없이 적합한 박리제가 사용될 수 있다. 예를 들어 폴리디메틸실록산과 같은 폴리오가노실록산을 포함하는 실리콘 박리제가 있다. 바람직하게는 열경화 형태의 박리제[예: 부가 반응 형태의 박리제, 축합 반응 형태의 박리제 등] 및 실리콘 박리제[예: 자외선 경화 형태와 박리제, 전자선 경화 형태의 박리제 등과 같은 방사선 경화 형태의 박리제]가 또한 바람직하게 사용될 수 있다.

또한, (메트)아크릴산의 고급 알콜 에스테르의 중합체, (메트)아크릴산의 고급 알콜 에스테르와 다른 단량체의 공중합체, 및 하이드록시 그룹 함유 중합체의 반응 생성물[예: 폴리비닐 알콜 또는 셀룰로즈] 및 장쇄의 알킬 그룹을 갖는 이소시아네이트 화합물을 포함하는 장쇄 알킬 박리제 등이 사용될 수 있다. 당해 경우에 있어서, 탄소수 12 내지 24의 장쇄 알킬 그룹을 갖는 장쇄 알킬 박리제가 바람직하게 사용될 수 있다.

필요에 따라, 감압성 접착제 층과의 접착을 개선시키기 위하여 감압성 접착제 층이 형성되는 지지체의 표면에 하도제(프라이머) 처리 또는 전기화학적 처리[예: 코로나 처리, 플라즈마 처리, 스퍼터링 처리(sputtering treatment) 등]가 수행될 수 있다.

감압성 접착제 층은 폴리이소부틸렌, 이소부틸렌-이소프렌 공중합체(부틸 고무), 또는 이들의 혼합물을 사용하여 형성시킬 수 있다. 응집력이 불충분하기 때문에 잔류하는 접착제의 잔류를 방지하고, 보호 시트를 롤 형태로 권취시키는 경우를 형태의 변형을 방지하며, 지지체의 변형에 의해 형성된 응력을 해제시키고, 도막의 변형에 의해 유발되는 미세변형의 발생을 방지하고 접착력을 강화시킨다는 관점에서 중량 평균 분자량이 300,000 내지 800,000, 바람직하게는 300,000 내지 600,000인 폴리이소부틸렌 또는 이소부틸렌-이소프렌 공중합체가 바람직하게 사용된다.

보호 시트는 지지체 위에 용매 중의 감압성 성분의 용액 또는 감압성 접착제성분의 용융액을 도포하는 방법, 이 방법에 의해 분리제(separator)위에 형성된 감압성 접착제 층을 지지체 위로 이동시켜 접착시키는 방법과 같은 적합한 방법을 사용하여 형성시킬 수 있다.

감압성 접착제 층의 두께는 목적하는 접착력을 나타내고, 도막의 변형에 의해 유발되는 미세변형의 발생을 방지하고, 보호 시트의 말단부에 잔류하는 접착제의 형성을 방지하고, 보호 시트를 롤 형태로 권취시키는 경우 롤 형태의 보호 시트의 변형 발생을 방지한다는 관점에서, 10 내지 20㎛, 바람직하게는 14 내지 20㎛ 이다.

감압성 접착제 층은, 경우에 따라, 실제로 보호 시트를 사용하기 전에 분리제를 임시로 접착시킴으로써 보호될 수 있다.

감압성 접착제 층의 형성에 있어서, 필요에 따라, 감압성 접착제를 자외선 안정화제와 배합하여 내후성을 개선시킬 수 있다. 사용가능한 자외선 안정화제는 지지체와 동일한 물질이다. 감압성 접착제 층에서 자외선 안정화제의 배합량은, 감압성 접착제의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%이다.

본 발명의 자동차의 도막 보호용 시트는, 예를 들어 아크릴-우레탄 페인트와 같은 투 팩 우레탄 페인트를 포함하는 자동차의 불완전하게 경화된 도막에 대한 접착용이다.

도막의 불완전하게 경화된 상태는, 예를 들어 도막의 경도를 기준으로 측정하여 완전하게 경화된 상태의 40 내지 80%로 불완전하게 경화된 상태에서, 예를 들어 누프 경도(knoop hardness)가 5 내지 13인 자동차 차체의 외판의 도막, 누프 경도가 2 내지 8인 자동차 범퍼(bumper)에 대한 도막 또는 자동차 부품에 대한 도막과 같은 열경화 처리 후에 숙성 처리 시간 중의 일부를 생략한 불완전하게 숙성 처리된 상태이다.

따라서, 자동차의 도막 보호용 시트는 해외 등으로 수송시 숙성 처리용으로 사용되고 이는 불완전한 숙성 처리 시간 동안 자동차의 도막에 접착시킴으로써 도포된다. 또한 보호 시트를 접착시킨 자동차 도막에서의 숙성 상태는 도막의 종류에 의한 경도 발생 특성에 따라 적합하게 결정되며 통상적으로는 전술한 누프 경도등에 의한 완전하게 경화된 상태의 도막의 경도를 기준으로 하여 40 내지 80%의 불완전하게 경화된 상태로 존재한다.

본 발명은 하기의 실시예를 참조로 하여 보다 구체적으로 기술되지만, 이로써 발명이 제한되지는 아니한다. 별도의 언급이 없는 한 모든 부는 중량부이다.

실시예 1

겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스터렌 전환 중량 평균 분자량(이하 동일함)이 650,000인 폴리이소부틸렌 100부, 중량 평균 분자량이 90,000인 폴리이소부틸렌 20부 및 톨루엔 750부로 구성된 감압성 접착제 용액을 산화티탄을 함유하고 두께가 30㎛인 폴리프로필렌 필름 위에 도포시키고 80℃에서 3분 동안 건조시켜 두께가 15㎛인 감압성 접착제 층을 수득한다.

용융유량(MFR)이 4g/10분인 프로필렌 블록 중합체 92.7부, 산화티탄 7부 및 2-(3-3급-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸 0.3부의 배합된 혼합물을 T 다이에 의한 압출 성형법으로 성형하여 폴리프로필렌 필름을 형성한다.

또한, 1ml/분의 유동속도, 40℃의 온도, 샘플 농도가 0.1중량%인 테트라하이드로푸란 용액 및 샘플 주입량이 500㎕인 조건하에 상표명 TSK 겔 G2000H HR, G3000H HR, G4000H HR 및 GMH-H HR[제조원: Tosoh Corporation]의 직렬로 연결된 4개의 칼럼에 의해 용리제로서 테트라하이드로푸란을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피를 수행한다. 검출기로는 차동 굴절계가 사용된다(이하 동일함). 또한, MFR은 230℃의 온도 및 21.18N의 하중 조건하에 JIS K 7210에 따르는 방법 A로 측정한다(이하 동일함).

실시예 2

중량 평균 분자량이 800,000인 폴리이소부틸렌 100부, 중량 평균 분자량이 90,000인 폴리이소부틸렌 35부 및 톨루엔 800부로 이루어진 강압성 접착제 용액을 산화티탄을 함유하고 두께가 35㎛인 폴리프로필렌 필름 위에 도포시켜 80℃에서 3분 동안 건조시켜 두께가 18㎛인 감압성 접착제 층을 갖는 보호 시트를 수득한다.

MFR이 10g/10분인 폴리프로필렌 단독중합체 54부, MFR이 5g/10분인 랜덤 폴리프로필렌 37.7부, 산화티탄 8부 및 2-(3-3급-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸 0.3부의 배합된 혼합물을 T 다이에 의한 압출 성형법으로 폴리프로필렌 필름을 형성한다.

실시예 3

중량 평균 분자량이 400,000인 폴리이소부틸렌 100부 및 톨루엔 700부로 구성된 감압성 접착제 용액을 산화티탄을 함유하는 두께가 25㎛인 폴리프로필렌 필름 위에 도포하고 80℃에서 3분 동안 건조시켜 두께가 12㎛인 감압성 접착제 층을 갖는 보호 시트를 수득한다. 폴리프로필렌 필름은 두께를 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 형성된다.

비교 실시예 1

폴리프로필렌 필름의 두께를 50㎛로 변화시키는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 보호 시트를 수득한다.

비교 실시예 2

폴리프로필렌 필름의 두께를 40㎛로 변화시키는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 보호 시트를 수득한다.

평가 시험

참조 실시예

두께 0.8㎜의 강판에 전착 프라이머 및 중간 도료를 도장하고 이 위에 차체 외판(external plate)용 아크릴-우레탄 투 팩 형태의 도료[상표명: RETAN PG 80, 제조원: Kansai Paint Co., Ltd.] 또는 범퍼용 아크릴-우레탄 투 팩 형태의 도료[상표: SOFLEX 200, 제조원: Kansai Paint Co., Ltd.]를 도포한다. 도료를 경화시키고 하기의 표 1에 제시된 조

건하에서 숙성 처리시켜 각각의 도장된 판을 형성한다. 도장된 판을 23℃의 항온실에서 4시간 동안 방치시키고 25g의 하중 및 20초의 하중 체류시간하에 경도 시험기 모델 DMH-2[제조원: Matsuzawa Seiki K. K.]를 사용하여 도장된 판의 누프 경도를 측정한다. 누프 경도값이 큰 경우 더욱 경질의 경도를 나타낸다.

수득된 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

도장된 판의 번호	도료의 종류	경화 조건	도막의 숙성 조건	누프 경도
A	차체 외판용	130℃에서 30분	2시간 이내	15
B	차체 외판용	80℃에서 30분	72시간	10
C	범퍼용	80℃에서 30분	10일	6
D	범퍼용	80℃에서 30분	3일	3

실시예 및 비교 실시예에서 수득된 보호 시트 각각에 대해 하기 시험을 수행한다.

영률 및 굴곡 응력 계수:

23℃, 상대습도(RH) 65%의 대기중에서 인장속도 300㎜/분 및 지퍼 간격(zipper interval) 100㎜의 조건하에 인장 시험기로 너비가 25㎜인 각각의 보호 시트를 인장시키고, S-S 곡선 상의 응력을 증가시키는 초기 상태에서 탄젠트(tangent)로부터 영률(인장 탄성률)을 측정한다. 굴곡 응력 계수는 영률 및 필름의 두께로부터 계산한다.

미세변형 특성 및 접착제 잔류 특성:

23℃, 65% RH의 대기하에 공기 및 주름을 흡수하면서 참조 실시예에서 수득된 특정한 숙성 상태의 도장된 판에 각각의 보호 시트를 접착시킨다. 70℃에서 170시간 동안 어셈블리(assembly)를 열처리한 후 실온에서 24시간 동안 방치시킨다. 보호 시트를 박리시켜 도장된 판으로부터 제거하고 미세변형 및 접착제의 잔류여부를 측정한다.

미세변형 특성에 관하여, 도장된 판 위의 피막 표면의 공기 및 주름 흡수부에서 형성된 수준의 차이를 측정하고 하기 표준에 의해 평가한다.

5: 갭(gap)이 육안으로 관측되지 않는 경우

4: 갭이 0.1㎛ 미만인 경우

3: 갭이 0.1 내지 0.5㎛인 경우

2: 갭이 0.5 내지 1.0㎛인 경우

1: 갭이 1.0㎛ 이상인 경우

	영률 (N/mm^2)	굴곡 응력 계수	미세변형특성				접착제 잔류여부			
			도장된 판				도장된 판			
			A	B	C	D	A	B	C	D
실시예 1	920	0.025	5	4	5	4	부재	부재	부재	부재
실시예 2	690	0.030	5	4	5	4	부재	부재	부재	부재
실시예 3	920	0.014	5	4	5	4	부재	부재	부재	부재
비교실시예 1	920	0.115	3	2	3	1	부재	부재	부재	부재
비교실시예 2	690	0.044	4	2	4	2	부재	부재	부재	부재

본 발명은 이의 특정한 양태를 참조로 하여 구체적으로 기술되었으며 당해 기술 분야의 숙련가들은 본 발명의 정신 및 범주를 벗어남이 없이 여기에 다양한 변화 및 변형을 가할수 있음을 명백하게 인지할 수 있을 것이다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 곡면에 대한 접착 작업성, 내후성 및 장시간 동안 도막에 접착시킨 후의 박리성이 탁월하고, 도막이 잘 변형되지 않고, 불완전하게 경화된 상태에서 도포될 수 있으며, 자동차의 차체, 부품 등의 표면 보호용으로 적합한 자동차의 도막 보호용 시트를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

투 팩 우레탄 페인트(two pack urethane paint)를 포함하는 자동차의 불완전하게 경화된 도막(塗膜)에 접착시키기 위한, 지지체와 이 위에 형성된 감압성 접착제 층을 포함하는 자동차의 도막 보호용 시트에 있어서, 상기 시트는 영률(Young's modulus) E가 75 - 200 N/㎟_ 이고, 하기 수학식 1로 정의되는 굴곡 응력 계수 k가 0.001 - 0.035_ 인 것을 특징으로 하는 자동차의 도막 보호용 시트(sheet).

[수학식 1]

$$k = Eh^3$$

상기 수학식에서, E는 영률(N/㎟)이고, h는 지지체의 두께(㎜)이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 자동차의 도막이, 누프 경도가 5 내지 13인 차체의 외판(external plate)용 도막, 누프 경도가 2 내지 8인 범퍼(bumper)용 도막 및 도막의 경도를 기준으로 하여 완전하게 경화된 상태의 40 내지 80%로 불완전하게 경화된 상태의 도막으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 자동차의 도막 보호용 시트.

청구항 3.

제1항에 있어서, 지지체가 무기 충전제와 배합된 올레핀계 중합체를 포함하는 자동차의 도막 보호용 시트.

청구항 4.

제1항에 있어서, 감압성 접착제 층이, 중량 평균 분자량이 300,000 내지 800,000인 폴리이소부틸렌, 이소분틸렌-이소프렌 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 두께가 10 내지 20㎛인 층인 자동차의 도막 보호용 시트.

청구항 5.

제1항에 있어서, 시트의 영률이 100 내지 2,000N/㎟인 자동차의 도막 보호용 시트.

청구항 6.

제1항에 있어서 시트의 굴곡 응력 계수가 0.005 내지 0.033인 자동차의 도막 보호용 시트.