



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월01일
 (11) 등록번호 10-1635655
 (24) 등록일자 2016년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *F16L 11/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7009735
 (22) 출원일자(국제) 2009년10월02일
 심사청구일자 2014년09월12일
 (85) 번역문제출일자 2011년04월28일
 (65) 공개번호 10-2011-0110090
 (43) 공개일자 2011년10월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/059417
 (87) 국제공개번호 WO 2010/040079
 국제공개일자 2010년04월08일
 (30) 우선권주장
 61/102,636 2008년10월03일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US06706412 B2*
 US20070051418 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
우포너 이노베이션 에이 비
 핀란드 나스톨라 15561 박스 21 씨/오 우포너 수
 오미 오와이
 (72) 발명자
에릭슨 잔 에스.
 미국 미네소타 55044 레이크빌 랜스포드 패스
 18168
브릭웨그 루크 제이.
 미국 미네소타 55024 파밍턴 폴리지 애비뉴 17305
 (74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 퇴_이정희

(54) 발명의 명칭 **파이프 코팅용 방법 및 조성물**

(57) 요약

다층 플라스틱 파이프 제조용 조성물 및 방법이 개시되어 있다. 상기 조성물의 어떤 구현에는 가교가능한 폴리머 시스템(예를 들면, 아크릴레이트 또는 에폭시 화학에 기반함), 광개시제, 및 안료, 향산화제, 광안정화제 또는 다른 첨가제와 같은 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 다층 플라스틱 파이프의 예시적인 제조 방법에서, 예를 들면 가교된 폴리에틸렌을 포함하는 베이스 파이프는 적어도 상기 베이스 파이프의 외표면이 산화되는 산화 단계, 프리-폴리머 시스템이 상기 베이스 파이프의 외표면에 도포되는 코팅 단계 및 상기 프리-폴리머가 경화되어 상기 파이프의 층을 형성하는 경화 단계를 통해 수송된다.

명세서

청구범위

청구항 1

유연한 튜브형 폴리머성 기재; 및

상기 튜브형 기재의 외표면 위에 배치된 코팅을 포함하며,

상기 기재는 적어도 5/16 인치의 외부 직경 및 23℃에서 적어도 475 psi의 버스트(burst) 강도를 갖고,

상기 코팅은 광개시제 및 100 μm 두께 이하의 두께를 갖고 상기 튜브형 기재의 외표면 위에 배치된 적어도 하나의 UV 방사선 경화된 아크릴레이트 기반의 가교된 폴리머성 층을 포함하며,

상기 가교된 층은 50 중량% 내지 99 중량%의 양으로 존재하는 카르복시에틸 아크릴레이트를 포함하는 유연한 튜브형 부재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 폴리머성 기재는 가교된 폴리올레핀을 포함하는 유연한 튜브형 부재.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 코팅은 적어도 2층을 포함하고, 상기 층들 각각은 개별적으로 60 μm 두께 이하인 유연한 튜브형 부재.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 코팅은 산소 차단제 또는 색소 또는 이들의 조합을 포함하는 유연한 튜브형 부재.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그 전체가 인용에 의해 본 발명에 포함되어 있으며 2008년 10월 3일자로 출원되고 발명의 명칭이 "파이프 코팅용 방법 및 조성물"인 미국 가출원 번호 제61/102,636호를 35 U.S.C. § 119 하에서 우선권 주장한다.

[0002] 본 발명은 층상 플라스틱 파이프 또는 튜브 제품에 적용되는 방사선 경화형 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 압출된 플라스틱 파이프 또는 튜브는 다양한 적용분야에 사용된다. 예를 들면, 이러한 플라스틱 파이프는 물의 운송, 보다 구체적으로는 다른 용도들 중에서도 음료용 온수 및/또는 냉수용 운반 시스템, 바닥 복사 난방 (radiant floor heating), 오수 및 화재 스프링클러 시스템용으로 사용된다. 이러한 플라스틱 파이프는 또한 지역 난방용 파이프 및 식품 산업에서의 공정 파이프로 사용될 수 있으며, 다른 적용분야는 가스 및 슬러리와

같은 물 이외의 액체의 수송을 포함한다. 이러한 플라스틱 파이프의 제조용으로 사용되는 열가소성 폴리머의 예는 폴리에틸렌(PE)(예컨대, PE-raised temperature, 또는 PE-RT), 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌(PB) 및 이들의 임의의 코폴리머와 같은 폴리올레핀; 폴리(에틸렌-코-말레산 무수물)과 같은 폴리올레핀 코폴리머; 폴리(비닐 클로라이드)(PVC); 및 염소화 PVC, 즉 CPVC; 등을 포함한다. 이러한 열가소성 폴리머는 사용된 폴리머 시스템 및 완성된 파이프의 원하는 특성에 따라 가교되거나 가교되지 않을 수 있다.

[0004] 가교된 폴리머의 한 예로서, 가교된 폴리에틸렌(PEX)이 플라스틱 파이프용으로 보통 사용된다. 다수의 상이한 가교 화학 및 가공 기술을 이용하는 몇 가지 다양한 PEX가 있다. 다양한 등급의 PEX는 항산화제 및/또는 안정화제 패키지와 같은 다른 첨가제를 상이한 농도 및 조합으로 추가로 함유한다. 파이프 적용분야용으로 알려진 3가지 다양한 PEX는 PEX-a, PEX-b 및 PEX-c이다.

[0005] PEX-a 공정("엡겔법")에서, 상기 가교는 가열 및 고압의 영향 하에서 피옥사이드에 의해 유도된다. 결과물인 PEX-a 조성물은 탄소-탄소 결합을 통해 가교되어 가교된 폴리머 네트워크를 형성한다. 상기 PEX-a 가교 공정은 용융 단계에서 일어나며, 이는 PEX-b 및 PEX-c의 경우에는 1차 가교 공정에서 일어나는 것과 반대이다. 상기 1차 반응은 PEX-a의 경우 정의에 의해 존재해야만 하는 피옥사이드의 분해시 자유 라디칼이 형성되는 것이며, 이어서 상기 자유 라디칼은 PE 폴리머 사슬로부터 수소를 추출(abstraction)한다. 후자는 새로운 탄소 라디칼을 생성하며, 다음에 이웃하는 PE 사슬과 결합하여 안정한 탄소-탄소 결합, 즉 가교를 형성한다. 상기 가교는 PEX-a의 경우에는 균일 및 균질한 것으로 간주되며, 실질적인 적용분야의 경우 70-90% 범위 내의 가교도(전형적으로 CCL로 나타냄)를 제공한다. CCL에 대한 요구사항은 가교된 폴리에틸렌(PEX) 튜브에 대한 ASTM 국제 표준, F 867-04(2004년 5월 1일자로 승인됨)에서 정의된 것과 같이 PEX-a의 경우 70% 이상이다.

[0006] PEX-b 공정에서, 상기 가교는 전형적으로 연장된 소정의 시간에 걸쳐 "사우나 공기"에서 수행되는 수분 및 가열에 의해 유도된다. 가장 흔히 사용되는 방법은 각각 시오플라스(Sioplas)(2단계) 및 모노실(Monosil)(1단계)법으로 불린다. 상기 시오플라스법에서, 예를 들면 비닐실란과 같은 실란이 파이프 압출 전에 HDPE 수지에 그래프트(graft)된다. 상기 모노실법에서, 실란은 파이프 압출 과정에서 HDPE 수지와 블렌드된다. 전-가교 단계가 화학적으로 상이한 이들 방법에서, 실제 가교에 관한 근본 원리는 실질적으로 동일하다; 즉, 상기 가교는 가열 및 수분의 조합에 의해 촉진되는 2차 압출후 공정에서 일어난다. 후자의 조합은 활성 "시약"으로서, 1차 가수분해 및 축합 반응에 포함된다. 원칙적으로, 압출된 파이프는 온수 및 증기 배스(bath)에 노출된다. PEX-a와 의 근본적인 차이점은 PEX-b의 경우 결과물인 가교는 탄소-탄소 결합 사이에서가 아니며, 그 대신 산소-실리콘 공유결합(실록산 "브릿지(bridge)")이 형성된다는 점이다. PEX-a와 대조적으로, 가교 밀도(CCL)는 PEX-b의 경우 다소 낮으며(65-70%), 가교 또한 덜 균일하다.

[0007] PEX-c 공정에서, 상기 가교는 보통 "냉각"법으로 불린다. PEX-c 공정에서, 가교 공정을 촉진하기 위한 화학물질은 필요하지 않지만, 그 대신 수소 추출을 위해 필요한 자유 라디칼을 생성하고 이후의 가교를 일으키기 위해 고에너지 전자빔(EB) 조사가 이용된다. 상기 고에너지 전자빔은 선택적인 것은 아니다; 즉, 화학 결합은 조절되지 않은 방식으로 끊어진다. 후자의 결과로 상기 반응은 목표로 하는 반응, 즉 HDPE의 가교와 함께 부반응이 일어난다. PEX-c에 대한 가교 밀도는 전형적으로 70-75% 범위이며, 조사 시간에는 주의가 요구되는데, 그 이유는 너무 오래 노출되면 변색된 제품 및/또는 취성(brittleness)을 가질 수 있기 때문이다. PEX-c는 상기 다소 도전적인 제조 조건에도 불구하고 수년 동안 성공적으로 사용되어 왔다.

[0008] 현재, PEX 튜브는 73.4°F(23°C)에서 160 psi, 180°F(82.2°C)에서 100 psi 및 200°F(93.3°C)에서 80 psi의 온도 및 압력 순위(rating)를 갖는다. 최소 버스트(burst) 순위는 73.4°F에서 475 psi이다(5/8 인치 이상). PEX 파이프 및 튜브에 대한 추가적인 성능 특성 및 요구사항은 가교된 폴리에틸렌(PEX) 튜브에 대한 표준; F 876-04(2004년 5월 1일자로 승인됨) 및 ISO 9080에 주어지고 있다.

[0009] 다양한 플라스틱 파이프가 다층 플라스틱 파이프의 형태로 제조될 수 있으며, 상기 층들 중 적어도 하나는 전술한 것과 같은 압출된 열가소성 플라스틱 파이프를 포함한다. 다층 플라스틱 파이프는 본 산업분야에 잘 알려져 있으며, 본 발명에 개시된 모든 적용분야에 대해 사용되어 왔다. 다양한 원하는 특성, 예를 들면 산소 차단 특성, UV 광 보호, 스크래치 저항성 및 개선된 기계적 성능, 장기간의 안정성(F876 및 ASTM 2023에 따른 염소 저항성으로 알려짐), 미용적 가치를 생성하거나 및/또는 라벨링 목적을 위한 시각적인 외형 등을 제공하기 위한 추가적인 층들이 현재 사용되고 있다.

[0010] 한 예에서, 산소 차단을 위하여 열가소성 비가교 폴리(에틸비닐알코올)로부터 이러한 추가적인 층들이 제조될 수 있다. 동일한 목적을 위하여, 예를 들면 알루미늄 또는 스테인리스 스틸과 같은 금속성 층들이 사용될 수 있다. 이러한 경우, 상기 금속층은 산소 차단 특성뿐만 아니라 선별적인 시각적 외형을 제공할 것이다. 어떤

경우, 금속 코팅은 진공 증착을 이용하여 적용될 수 있으며, 이 경우 최종 금속 코팅은 나노미터 범위의 두께를 가질 것이다. 상기 금속성 층은 또한 보강층으로 작용할 수 있으며, 이 경우 상기 금속층은 마이크로미터 범위로 더 두꺼워질 것이다. 아울러, 착색된 저밀도 폴리에틸렌 수지가 착색된 파이프를 생성하기 위해 보통 사용되며, 전형적으로 음료용 냉수 적용분야의 경우에는 푸른색이, 온수의 경우에는 붉은색이 사용된다. 아울러, 바깥 코팅층이 가교된 폴리에틸렌, 예를 들면 PEX-b의 형태로 적용될 수 있다.

[0011] 모든 경우에 있어서, EvOH, 폴리에틸렌, PEX-b 프리-폴리머 등에 있어서, 공압출(co-extrusion) 기술이 이러한 목적으로 보통 사용된다. 공압출은 폴리머성 파이프가 다이(die)를 통해 통과할 때 고리 형상의 다이를 통해 폴리머계 물질을 압출함으로써 코팅층이 폴리머성 파이프(예컨대, PEX 파이프)에 적용되는 공정이다. 상기 공압출 공정으로는 얇은 코팅층을 얻기가 어렵기 때문에, 코팅층 두께에 대한 실질적인 하한값은 약 100 μm이다. 공압출은 또한 예를 들면 작동(operating) 조건 및 잠재적인 원료에서의 제한된 유연성, 고에너지 요구사항, 고가의 출발 시간 및 퍼지(purge) 요구사항 및 일정한 코팅층 두께를 얻는 것과 파이프 표면을 효과적으로 평평하게 할 수 없는 것과 같은 품질 관리에서의 일반적인 어려움과 같은 다른 도전과제를 갖고 있다. PEX-b 기술이 바깥층에 대해 사용되는 경우, 시간 소모적이고 고가인 두 번째 작동 단계가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 어떤 구현예에서, 유연한 튜브형 부재는 유연한 튜브형 폴리머성 기재와 상기 튜브형 기재의 외표면 위에 배치된 코팅을 포함하며, 상기 기재는 적어도 5/16 인치의 외경과 23°C에서 적어도 475 psi의 버스트 강도를 갖고, 상기 코팅은 100 μm 두께 이하의 두께를 갖는 적어도 하나의 방사선 경화된 가교된 폴리머성 층을 포함한다.

[0013] 다른 구현예에서, 유연한 튜브형 부재는 가교된 폴리에틸렌을 포함하는 유연한 튜브형 기재 및 상기 튜브형 기재의 외표면 위에 배치된 코팅을 포함하며, 상기 코팅은 상기 튜브형 기재의 외표면 위에 배치된 방사선 경화된 가교된 아크릴레이트 베이스 폴리머층 및 상기 베이스층에 걸쳐 배치된 방사선 경화된 가교된 폴리머 탑코트층을 포함하고, 상기 베이스 및 탑코트층은 각각 60 μm 두께 이하의 두께 및 100 μm 이하의 총 두께를 가지며, 상기 튜브형 기재와 가교된 폴리머층 사이의 박리 강도는 적어도 300 psi이다.

[0014] 다른 구현예에서, 유연한 튜브형 부재는 폴리머성 유연한 튜브형 기재, 상기 유연성 튜브형 기재의 외표면에 걸쳐 배치된 금속성 층 및 상기 금속성 층의 외표면 위에 배치된 코팅을 포함하며, 상기 코팅은 100 μm 이하의 두께를 갖는 적어도 하나의 방사선 경화된 가교된 폴리머성 층을 포함한다.

[0015] 또 다른 구현예에서, 가교된 코팅을 갖는 유연한 튜브형 부재의 제조 방법은 유연한 튜브형 기재의 외표면을 산화시키는 단계, 상기 산화된 외표면 위에 방사선 경화형 프리-폴리머 제형의 제1 층을 배치하는 단계, 및 상기 제1 층을 방사선에 노출시켜 60 μm 두께 이하의 두께를 갖는 제1 가교된 코팅층을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 기재는 가교된 폴리에틸렌을 포함한다.

[0016] 복수의 구현예가 개시되어 있지만, 본 발명의 또 다른 구현예들은 본 발명의 예시적인 구현예를 보여주고 개시하는 이하의 상세한 설명으로부터 본 기술분야의 숙련된 당업자에게 자명해질 것이다. 따라서, 하기 도면 및 상세한 설명은 본질적으로 예시적인 것이며, 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 어떤 구현예에 따르면, 방사선 경화된 코팅층은 원하는 특성을 제공하기 위하여 베이스 파이프의 표면에 적용된다. 상기 방사선 경화된 코팅층은 특정 적용분야에 따라 다양한 정도로 가교되며, 소정의 코팅층 두께 및/또는 다층으로 제조될 수 있다.

[0018] 본 발명의 어떤 구현예에서, 하나 이상의 층이 베이스 파이프 위에 배치된다. 어떤 이러한 구현예에서, 상기 베이스 파이프는 폴리올레핀 물질을 포함한다. 이러한 파이프는 폴리에틸렌, 예를 들면 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로부터 제조될 수 있다. 그러나, 본 발명은 다층 플라스틱 파이프의 제조를 위하여 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), PE 100 및 PE 80을 포함하는 임의의 유형의 폴리에틸렌이 사용되는 곳에서 적용가능하다. 상기 폴리에틸렌 등급 각각에 있어서, 폴리머 사슬이 가교되어 3차원 폴리머 네트워크(예컨대, PEX-a, PEX-b 또는 PEX-c와 같은 PEX 파이프)를 형성할 수 있다.

[0019] 본 발명에서 개시된 상기 방사선 경화된 코팅층 및 상기 코팅층을 적용하기 위해 사용되는 공정은 예를 들면, 외경(OD), 내경(ID), 벽의 두께, 완전한 파이프 구조에서의 층의 수 및 이들의 임의의 조합과 연관되는 것과 같

은 종래 도입되는 다양한 범위의 파이프 치수 및 구조에 대해 적용가능하다.

- [0020] 본 발명에서 개시된 완성된 파이프는 특정 버스트 강도 순위(예를 들면, ASTM 876-04에서 제공되는 버스트 강도 순위를) 가질 수 있다. 예를 들면, 23°C에서의 버스트 강도는 적어도 400 psi, 적어도 475 psi, 또는 적어도 550 psi일 수 있다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 구현예에 따른 다층 플라스틱 파이프의 투시도를 보여준다. 상기 다층 플라스틱 파이프(20)는 그 외표면 위에 배치된 제1 층(24)을 갖는 튜브형 부재(22)를 포함한다. 상기 제1 층(24)은 본 발명에서 개시된 임의의 코팅층일 수 있다.
- [0022] 아울러, 다른 코팅 형상 또한 가능하다. 예를 들면, 도 2는 본 발명의 어떤 구현예에 따른 다른 다층 플라스틱 파이프(20')의 단면도를 보여준다. 상기 파이프(20')는 제1 코팅층(24') 및 상기 제1 코팅층(24')에 걸쳐 배치된 제2 코팅층(26)을 갖는 튜브형 부재(22')를 포함한다. 아래에 추가로 개시된 바와 같이, 이러한 다층 파이프(20')는 상기 튜브형 부재(22')를 다중 코팅 단계를 통해 통과시킴으로써 제조될 수 있다. 아울러, 상기 다층은 다양한 특성을 제공하기 위해 조합될 수 있으며, 상기 제1 층(24')은 하나 이상의 특성을 제공하고, 상기 제2 층(26)은 상기 제1 층(24')과 동일하거나 상이한 특성 또는 특성들을 제공할 수 있다.
- [0023] 다른 구현예에서, 베이스 폴리머성 파이프(예컨대, 본 발명에서 개시된 임의의 베이스 폴리머성 파이프)는 상기 베이스 폴리머성 파이프의 외표면 위에 배치된 금속층을 갖는다. 이후, 하나 이상의 층으로 이루어진 코팅이 상기 금속층의 외표면 위에 배치될 수 있다. 예를 들면, 본 발명에서 개시된 임의의 상이한 코팅 제형, 아래에 제공된 임의의 코팅층의 수 및 본 발명에서 개시된 임의의 코팅층의 조합을 포함하는 본 발명에서 개시된 임의의 코팅 시스템이 상기 금속층의 외표면 위에 배치된 코팅 시스템으로 사용될 수 있다. 상기 금속층 자체는 알루미늄 또는 스테인리스 스틸과 같은 임의의 적합한 금속을 포함할 수 있다.
- [0024] 특정 구현예에 있어서, 상기 플라스틱 파이프는 두께가 매우 정확하게 조절된 얇은 경화된 코팅층 두께로 제조될 수 있다. 예를 들면, 전체 코팅은 100 μm 두께 이하, 80 μm 두께 이하, 60 μm 두께 이하, 50 μm 두께 이하, 40 μm 두께 이하, 30 μm 두께 이하, 20 μm 두께 이하, 10 μm 두께 이하, 7 μm 및 80 μm 사이, 7 μm 및 60 μm 사이, 7 μm 및 40 μm 사이, 7 μm 및 30 μm 사이, 7 μm 및 20 μm 사이, 또는 7 μm 및 15 μm 사이일 수 있다. 상기 전체 코팅 두께는 하나의 코팅층에 의해 형성되거나, 각각의 층이 개별적으로 50 μm 이하, 40 μm 두께 이하, 30 μm 두께 이하, 20 μm 두께 이하, 10 μm 두께 이하, 7 μm 및 50 μm 사이, 7 μm 및 40 μm 사이, 7 μm 및 30 μm 사이, 7 μm 및 20 μm 사이, 또는 7 μm 및 15 μm 사이의 두께를 갖는 다중 코팅층에 의해 형성될 수 있다. 반대로, 전형적인 공압출 시스템은 100 및 200 μm 사이의 최소 두께와, 높은 다양성의 층 두께를 수반하고, 따라서 높은 다양성의 파이프의 외경을 제공한다.
- [0025] 어떤 구현예에서, 등급 사이의 변화는 공압출 공정에 비해 단시간 내에 간단하고 편리하게 시행될 수 있다. 예를 들면, 상이한 프리-폴리머 제형은 상이한 특성을 제공하는 상이한 첨가제를 함유할 수 있다. 상기 코팅 시스템으로부터 오래된 제형을 제거하고 새로운 제형을 도입하기 위한 시간 및 물질은 공압출 공정에 비해 상대적으로 적을 것이다.
- [0026] 본 발명에서 개시된 어떤 코팅층은 색소가 첨가된 물질을 가질 수 있다. 아울러, 상기 다층 플라스틱 파이프는 선택적인 광택 레벨(gloss level) 및/또는 부드러운 마감을 구비할 수 있다. 어떤 구현예에서, 상기 코팅 조성물은 투명하고, 다른 구현예에서 상기 코팅 조성물은 색소를 포함한다. 색소의 정도는 선택적이며, 색소 디자인에서의 유연성은 제한되지 않는다. 어떤 구현예에서, 상기 색소층은 반투명할 수 있다. 이러한 반투명 코팅층은 파이프 위의 프린트가 상기 코팅층을 통해 보여지도록 하며, 이로부터 상기 프린트는 마모 및 물리적인 손상으로부터 보호된다.
- [0027] 본 발명의 어떤 구현예에서, 상기 다층 플라스틱 파이프는 UV 저항성을 생성하는 하나 이상의 층과 함께 제공될 수 있다. UV 저항성은 예를 들면 힌더드(hindered) 아민 광안정화제(보통 HALS 화합물로 나타냄), 산화아연과 같은 나노 입자, 또는 UV 손상을 감소시키는 다른 화합물 또는 물질을 첨가함으로써 얻어질 수 있다.
- [0028] 어떤 구현예에서, 하나 이상의 코팅층은 산소 차단 특성을 제공한다. 산소 차단 코팅은 PEX 튜브 및 다른 플라스틱 파이프에 적용될 수 있으며, 어떤 구현예에서는 바닥아래(under floor) 난방 시스템용으로 사용된다. 상기 산소 차단은 산소가 플라스틱 파이프를 통해 파이프 내의 유체를 가로지르는 것을 방지하거나 늦춰준다. 일반적으로, 파이프 내의 유체에 흡수된 산소가 적을수록 철 성분을 함유하는 보일러, 파이프 및 다른 부속물이 부식하는 것을 보호한다.
- [0029] 아울러, 하나 이상의 상기 층은 스크래치 및 마모 저항성, 개선된 기계적 성능, 항-미생물 기능성, 항-정전기

성능, 부착 특성 및 파이프 표면의 레벨링(leveling)을 제공할 수 있다. 또한, 하나 이상의 상기 기능이 단일 층에서 제공될 수 있다.

- [0030] 도 3은 본 발명의 구현예에 따른 공정의 도해를 보여준다. 단계 101에서, 베이스 파이프는 릴(reel) 또는 다른 메카니즘 없이 공급된다. 상기 베이스 파이프는 전술한 임의의 형태의 베이스 파이프(예컨대, 전술한 임의의 PEX 파이프)일 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 베이스 파이프는 전술한 임의의 공정에 따라 인라인(in-line)으로 제조될 수 있다.
- [0031] 어떤 구현예에서, 상기 베이스 파이프는 베이스 파이프 표면을 산화시키기 위하여 산화 공정을 통해 구동된다(단계 103). 상기 공정은 하나 이상의 화염 처리(나타낸 바와 같음), 코로나 처리, 플라즈마 처리, 또는 파이프의 외표면을 산화시키기 위한 다른 적절한 공정을 포함할 수 있다. 상기 산화 공정은 일반적으로 처리되는 표면의 표면 에너지를, 예를 들면 50 다인(dyne) 이상, 60 다인 이상, 70 다인 이상, 80 다인 이상으로 높이거나, 상기 표면 에너지를 적어도 20 다인, 적어도 30 다인, 적어도 40 다인, 또는 적어도 50 다인까지 증가시킨다. 한 구현예에서, 상기 산화 공정은 약 30 다인부터 70 다인 이상까지 표면 에너지를 증가시킨다.
- [0032] 어떤 구현예에서, 아래에 추가로 개시한 바와 같이, 상기 코팅층의 화학적 조성은 낮은 에너지의 산화되지 않은 표면에 형성되는 결합과 비교하여 높은 에너지의 산화된 외표면에 강한 결합을 형성하도록 하는 것이다. 예를 들면, 후술하는 코팅 제형 내의 산 성분은 아마도 수소 결합 및/또는 공유 결합을 통해 파이프의 외표면과 상호 작용할 수 있다. 상대적으로 높은 부착 레벨은 파이프 물질을 굽힘으로써 초래되는 힘을 수용하기 위하여 어떤 유연성 파이프 적용분야에 대해서는 유익하다. 폴리올레핀에 대한 부착은 임의의 코팅 시스템, 특히 방사성 경화된 코팅으로는 달성하기가 매우 어렵다. 본 발명에서 개시된 코팅 및 방법은 폴리올레핀에 대한 뛰어난 부착 특성(ASTM D4541에 따라 사용된 PosiTest Pull-Off Adhesion Tester를 이용하여 테스트할 때 약 300 psi 이상, 약 350 psi 이상, 약 400 psi 이상, 약 450 psi 이상, 약 500 psi 이상, 또는 약 600 psi 이상의 풀오프(pull-off) 부착 강도)를 갖는다.
- [0033] 이후, 상기 파이프는 상기 제1 코팅층용 프리-폴리머 조성물이 상기 파이프의 표면(예컨대, 외표면) 위에 배치되는 코팅 공정(단계 105)을 통해 구동된다. 상기 코팅 공정은 상기 파이프 표면 위에 프리-폴리머 조성물을 정확하고 고르게 펼치기 위한 적합한 메카니즘을 도입한다. 예를 들면, 상기 코팅 공정은 스프레이 코팅 시스템, 커튼(curtain) 코팅 시스템, 플러드(flood) 코팅 시스템, 와이프(wife) 코팅 시스템, 또는 진공 코팅 시스템, 또는 파이프 표면 위의 프리-폴리머 조성물의 처리를 촉진하는 임의의 다른 시스템을 도입할 수 있다. 상기 파이프는 일반적으로 수평인 경로 또는 일반적으로 수직인 경로로 코팅 공정을 통해 구동될 수 있다.
- [0034] 어떤 구현예에서, 상기 코팅 시스템은 파이프가 프리-폴리머 조성물을 통해 구동되는 진공 코팅 시스템이다. 상기 파이프는 포트(port)를 통해 코팅 시스템을 나오며, 상기 포트를 통해 뽑아진(drawn) 진공은 파이프의 표면을 따라 프리-폴리머 조성물을 매끈하게 하는 것을 돕는다. 상기 코팅 시스템의 어떤 예는 DV Systems 사에 의해 제조된 진공 코팅 시스템이다.
- [0035] 어떤 예시적인 공정에서, 상기 베이스 파이프는 전술한 임의의 코팅 시스템을 통해 구동되며, 상기 코팅 시스템은 일반적으로 닫혀있고 진공 하에 있다. 이와 같이, 상기 베이스 파이프가 닫혀진 코팅 시스템을 나올 때, 공기는 상기 파이프 표면을 따라 뽑아져서, 상기 코팅 시스템 내로 과량의 프리-폴리머 용액을 뽑고, 상기 베이스 파이프 주변에 프리-폴리머 용액의 코팅을 균등하게 하는 경향이 있다. 이러한 작동은 또한 파이프 표면의 효과적인 레벨링을 제공할 수 있다.
- [0036] 이후, 상기 파이프는 경화 장치를 통해 구동된다(단계 107). 어떤 구현예에서, 상기 경화 장치는 상기 파이프가 구동되고, 파이프 표면 위의 프리-폴리머 조성물이 방사선에 노출되는 챔버(chamber)이다. 상기 방사선은 자외선(UV) 방사선 및/또는 전자빔(EB) 방사선일 수 있다. 상기 경화 장치 내의 파이프의 유지 시간(residence time)은 상기 프리-폴리머 용액을 부분적으로 또는 완전히 경화시켜 상기 파이프 표면 위에 코팅층을 형성하기에 충분히 길다. 충분한 경화를 제공하기 위하여, 다중 경화 단계가 시리즈로 위치할 수 있다. 상기 코팅층에 방사선을 부여하기 위한 다양한 상이한 형상이 사용될 수 있다. 예를 들면, 다수의 UV 램프 또는 EB 방출기(emitter)가 시리즈로 사용되어 상기 코팅층에 충분한 방사선 에너지를 제공할 수 있다. 상기 시스템의 속도 및 상기 시스템의 경화 부분에서의 결과물인 상기 코팅층의 유지 시간은 상기 코팅층 제형의 원하는 가교 레벨을 위해 조정될 수 있다. 이후, 코팅된 파이프는 릴 위에 감겨진다(단계 109).
- [0037] 도 3은 단일 코팅/경화 단계를 나타내지만, 다중층은 다중 코팅/경화 단계를 시리즈로 위치시킴으로써 상기 파이프 위에 배치될 수 있음을 주목해야 한다. 어떤 구현예에서, 제1 코팅층은 층들 사이의 부착을 촉진하기 위

하여 완전히 경화되지 않을 수 있다. 이후, 상기 파이프는 상기 파이프 위에 다른 층이 도포되어 부분적으로 또는 완전히 경화되는 다음 단계(예컨대, 도 3에 관해 기술한 것과 같은 단계)를 통해 통과될 수 있다. 예를 들면 1 이상, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 1 내지 10 사이, 1 내지 5 사이, 또는 1 내지 3 사이의 코팅층과 같은 임의의 수의 코팅 단계가 본 공정에서 제공될 수 있다. 어떤 구현예에서 상기 파이프의 상이한 층들은 상이한 특성을 부여하지만, 다른 구현예에서 2 이상의 층들이 상기 파이프에 동일하거나 유사한 특성을 부여할 수 있다.

[0038] 어떤 구현예에서, 각각의 층은 완전히 또는 실질적으로 완전히 경화될 수 있으며, 다른 구현예에서 모든 또는 일부 중간층은 층들 사이의 부착을 촉진하기 위하여 부분적으로만 경화될 수 있다. 2 이상의 층이 사용되고 중간층(들)이 완전히 경화되지 않은 어떤 구현예에서, 상기 산화 단계(103)는 상기 중간층(들)에 대해 생략될 수 있다.

[0039] 아울러, 상기 방사선 경화형 코팅 제형의 가교 전의 선별된 표면의 레벨링은 방사선 경화된 코팅의 또 다른 잠재적인 특성이다. 이것은 방사선 경화형 프리-폴리머 제형은 경화(가교) 전에 정확히 저점도의 액체(폴리머가 포함되지 않음)이며, 따라서 상기 프리-폴리머 제형은 실제로 공압출 공정과 반대로 상기 표면을 레벨링할 것이라는 사실로부터 유래한다.

[0040] 또한, 본 발명에서 개시된 많은 프리-폴리머 조성물은 경화 장치 내에서 상대적으로 짧은 유지 시간에 경화될 수 있음을 주목해야 하며(이러한 많은 방사선-경화된 코팅층은 1초 이내에 경화함), 이는 상대적으로 치밀한 공정 레이아웃(layout) 및/또는 매우 빠른 기계 속도를 가능하게 한다. 예를 들면, 본 발명에서 개시된 어떤 프리-폴리머 조성물 및 공정 형상의 경우 대략 70-100 미터/분 또는 그 이상의 기계 속도가 가능하다. 아울러, 본 발명의 공정은 종래의 공압출 시스템보다 전력을 덜 소비할 수 있으며, 제품 등급을 변경하는데 필요한 시간은 프리-폴리머 시스템 사이를 변경하는 것이 용이하기 때문에 종래 공압출 공정에서의 등급 변경에 비해 전형적으로 매우 감소된다. 또한, 본 발명의 일부 공정은 파이프를 현저하게 가열시키지 않기 때문에, 냉각 장치(또는 물 냉각 공정 이후의 임의의 건조 공정)가 요구되지 않으며, 완성된 파이프는 즉시 스푼(spool) 위에 감을 수 있다.

[0041] 아울러, 어떤 구현예에서, 본 발명의 공정은 종래의 압출 공정에 비해 보다 일정하고 반복가능한 치수를 제공할 수 있다. 상기 프리-폴리머 조성물의 적용이 압출 작동으로 수행되지 않기 때문에, 물질층은 공압출된 층보다 훨씬 얇고 더욱 일정할 수 있다. 본 발명의 일부 구현예에서 가능한 감소된 두께는 또한 감소된 물질 소비를 제공한다.

[0042] 본 발명의 어떤 구현예에서, 방사선 경화형 프리-폴리머 제형은 하나 이상의 중합가능한 성분, 파이프의 표적 특성을 개선하기 위한 다양한 첨가제, 및 선택적으로는 방사선에 노출될 때 가교 반응을 개시하는 광개시제 시스템을 포함한다. 이들 제형 중 일부는 UV 방사선에 의해 경화될 수 있으며, 다른 제형은 전자빔(EB) 방사선과 같은 다른 유형의 방사선에 의해 경화되도록 적응될 수 있다. 아래에 추가로 개시된 바와 같이, 프리-폴리머 시스템이 EB 경화되는 어떤 구현예에서, 상기 제형은 광개시제 시스템을 배제할 수 있다. 또한, 노바큐어(Novacure) 방사선 경화형 조성물(Ashland Chemical)과 같은 어떤 베이스 올리고머가 사용될 때, EB 또는 UV 경화 모두에 대해 광개시제 시스템이 필요하지 않는다.

[0043] 광개시제 시스템과 적절한 모노머/올리고머 제형의 조합이 UV 경화된 프리-폴리머 시스템 내에 포함될 수 있다. 어떤 예시적인 UV 경화형 폴리머는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 알릴기, 스티렌, 티올/엔, 및/또는 이러한 작용기 및/또는 임의의 그 유도체의 임의의 조합과 같이 자유 라디칼과 반응할 수 있는 탄소-탄소 이중 및/또는 삼중 결합을 포함한다. 상기 프리-폴리머 시스템은 또한 광유도된 양이온성 중합 시스템일 수 있다. 양이온성으로(cationically) 가교가능한 폴리머 시스템에 대한 예시적인 화학은 환형지방족 에폭시 및 옥세탄과 같은 다른 환형 에테르; 비닐 에테르; 및 스티렌 유도체를 포함한다. 아울러, 말레이미드 화학에 기반한 광개시제-부재(free) 시스템이 사용될 수 있다. 이들 및 임의의 다른 적합한 방사선 경화형 화학이 원하는 표적화 특성을 달성하기 위해 도입될 수 있다.

[0044] 광양자가 보통 발색성(chromophoric) 광개시제에 의해 흡수되는 UV-경화와 대조적으로, 본 발명의 전자빔(EB) 경화는 빠른 전자가 벌크(bulk) 물질과의 쿨롱 상호작용에 의해 그 에너지를 잃는다는 이점을 갖는다. 간략하게는, 이것은 반응성 코팅 제형이 전자빔 소스(source)에 의해 조사될 때 자유 라디칼이 상기 벌크 물질 내에서 생성되어 중합이 개시된다는 것을 의미한다. 본 발명에서 개시된 임의의 제형이 EB 경화 공정에서 이용될 수 있다. 기술한 바와 같이, EB 경화에서 상기 광개시제는 제형으로부터 배제될 수 있다.

- [0045] 상기 프리-폴리머 제형의 중합가능한 성분은 모노머(즉, 저점도 반응성 희석제), 올리고머 또는 프리-폴리머 시스템 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 선택된 중합 메카니즘과 독립적으로, 상기 제형에서 사용된 올리고머 또는 프리-폴리머는 1 내지 250, 1 내지 200, 1 내지 100, 1 내지 75, 1 내지 60, 1 내지 50, 1 내지 25, 1 내지 10개의 모노머성 단위를 가질 수 있다. 상기 올리고머 또는 프리-폴리머는 500 내지 10,000, 500 내지 7,500, 500 내지 5,000, 500 내지 3,000, 1,000 내지 10,000, 1,000 내지 7,500, 1,000 내지 5,000, 또는 1,000 내지 3,000의 분자량을 가질 수 있다. 상기 프리-폴리머 제형의 하나 이상의 중합가능한 성분이 상기 경화된 코팅층의 유리 전이 온도를 변형시키기 위해 첨가될 수 있다. 어떤 구현예에서, 상기 경화된 코팅층의 유리 전이 온도는 상기 파이프의 가장 낮은 서비스 온도 또는 그 부근인 것이 바람직하다. 이와 같이, 상기 표적 유리 전이 온도는 약 -5°C, 적어도 약 -5°C, 적어도 약 -10°C, 약 -10°C 및 약 0°C 사이, 또는 약 -10°C 및 약 10°C 사이일 수 있다.
- [0046] 어떤 구현예에서, 상기 제형 내에 존재하는 모든 모노머 및 올리고머/프리-폴리머는 분자 당 적어도 하나의 중합가능한 모이어티를 가지며, 어떤 경우에는 존재하는 적어도 하나의 성분(예컨대, 올리고머/프리-폴리머)은 가교를 촉진하기 위한 다중-기능성이다. 이들 다중-기능성 성분은 자유 라디칼 중합용으로 적용될 수 있으며, 주된 중합가능 단위로서 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기능성을 포함할 수 있다. 양이온성 화학이 이용된다면, 상기 양이온성으로 유도된 가교는 주된 성분으로 환형지방족 에폭시와 같은 환형 에테르를 이용함으로써 촉진될 수 있다. 본 기술분야에 알려진 바와 같이, 분자 당 불포화 및/또는 환형 에테르가 1 단위인 것은 모노-기능성이라 불리며, 분자 당 불포화 및/또는 환형 에테르가 2 단위인 것은 디-기능성 등으로 알려져 있다. 본 발명의 어떤 구현예에서, 상기 제형의 하나 이상의 성분은 분자 당 2 이상의 에틸렌성으로(ethylenically) 불포화된 기 및/또는 환형 에테르를 갖는다.
- [0047] 경화형 조성물은 하나 이상의 올리고머 및/또는 모노머를 100%까지 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 상기 하나 이상의 올리고머 및/또는 모노머의 약 10% 내지 100%, 약 10% 내지 약 99%, 약 50% 내지 100%, 약 50% 내지 약 99%, 약 70% 내지 100%, 약 70% 내지 약 99%, 약 80% 내지 100%, 또는 약 80% 내지 약 99%를 포함할 수 있다. 어떤 구현예에서, 상기 프리-폴리머 제형은 상기 올리고머 또는 프리-폴리머의 약 10% 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 60%, 약 25% 내지 약 50%, 또는 약 25% 내지 약 40%를 가질 수 있다. 아울러, 어떤 구현예에서, 상기 프리-폴리머 제형은 상기 모노머 또는 반응성 희석제의 약 10% 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 60%, 약 25% 내지 약 50%, 또는 약 25% 내지 약 40%를 가질 수 있다.
- [0048] 특히 적합한 모노머 및 반응성 희석제는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트계 화합물을 포함한다. 예로는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 200 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡실레이트화 비스페놀-A 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 (모노) 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트의 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 히드록시펜타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 에톡실레이트화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜-200 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜-600 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에톡실레이트화 비스페놀-A 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 글리세린 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 아미노플라스트(메타)아크릴레이트, 아마인유, 대두유, 피마자유 등과 같은 아크릴레이트화 오일을 포함한다.
- [0049] 다른 적용가능한 중합가능한 화합물은 (메타)아크릴아미드, 말레이미드, 비닐 아세테이트, 비닐 카프로락탐, 티올 및 폴리티올을 포함한다. 스티렌 유도체 또한 본 발명의 틀 내에서 즉시 적용할 수 있다. 이들 모노머 및 반응성 희석제의 임의의 조합 또한 사용될 수 있다.
- [0050] 유용한 올리고머 및 프리-폴리머는 아크릴레이트 기능성을 갖는 수지를 포함한다. 이러한 반응성 화합물은 폴리우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 및 폴리에스테르 아크릴레이트와 유사한 구조를 갖거나, 이로부터 유도될 수 있다. 다른 예시적인 화합물은 (메타)아크릴레이트화 에폭시, (메타)아크릴레이트화 폴리에스테르, (메타)아크릴레이트화 실리콘, (메타)아크릴레이트화 우레탄/폴리우레탄, (메타)아크릴레이트화 폴리부타디엔, (메타)아크릴레이트화 아크릴성 올리고머 및 폴리머 등이다. 아울러, 이들 올리고머

또는 프리-폴리머의 임의의 조합 또한 사용될 수 있다.

[0051] 아크릴레이트 화학에 기반한 자유 라디칼 화학에 있어서, 중합가능한 성분의 특정 예는 양기능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(예컨대, Cytec사로부터 이용가능한 Ebecryl 4833), 단기능성 아크릴레이트 모노머(예컨대, 모두 Sartomer사로부터 이용가능한 CD420, SR285, CD9055), 및 단기능성 우레탄 아크릴레이트 모노머(예컨대, Cytec사로부터 이용가능한 Ebecryl 1039)를 포함한다.

[0052] 어떤 구현예에서, 제형은 또한 양이온성 중합에 의해 가교되기 위한 반응성 중간체를 포함한다. 본 발명의 예시적인 양이온성 시스템은 환형 에테르, 환형지방족 에폭시, 옥세탄, 폴리올 및 비닐 에테르에 기반한다. 본 발명에서 베이스 물질로서 유용한 환형지방족 에폭사이드의 예시로는 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트(UVR 6110, Union Carbide), 비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트 (UVR 6128, Union Carbide), 메틸 3,4-에폭시-시클로헥산-카르복실레이트, 에틸 3,4-에폭시시클로헥산-카르복실레이트, 프로필 3,4-에폭시시클로헥산-카르복실레이트, 이소프로필 3,4-에폭시시클로헥산-카르복실레이트, n-부틸-, s-부틸- 및 t-부틸 3,4-에폭시시클로헥산-카르복실레이트; 다양한 아밀 및 헥실 3,4-에폭시시클로헥산-카르복실레이트, 메틸 3,4-에폭시-3-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 에틸 3,4-에폭시-3-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 메틸 3,4-에폭시-4-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 에틸 3,4-에폭시-4-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 부틸 3,4-에폭시-3-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 부틸 3,4-에폭시-4-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 메틸 3,4-에폭시-3-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 에틸 3,4-에폭시-3-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 부틸 3,4-에폭시-3-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 에틸 3,4-에폭시-4-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 부틸 3,4-에폭시-4-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 메틸 3,4-에폭시-6-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 에틸 3,4-에폭시-6-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 부틸 3,4-에폭시-6-메틸-시클로헥산 카르복실레이트, 디알킬 4,5-에폭시시클로헥산-1,2-디카르복실레이트 및 혼합된 디알킬 4,5-에폭시시클로헥산-1,2-디카르복실레이트 등이다. 전술한 환형지방족 에폭사이드의 임의의 혼합물을 포함하는 전술한 화합물의 임의의 조합의 혼합물 또한 사용될 수 있다.

[0053] 양이온성 시스템이 도입되는 가교 공정을 촉진시키기 위하여, 예를 들면, TONE(Dow Chemical) 폴리올, 덴드리틱 폴리에스테르 폴리올(예컨대, Perstorp사에 의해 상표명 BOLTORN으로 판매되는 것들), 또는 다른 적합한 폴리올과 같은 폴리올이 전술한 임의의 양이온성 또는 에폭시 가교 화합물과 함께 사용될 수 있다.

[0054] 광개시제가 사용되는 어떤 구현예에서, 상기 광개시제는 변색을 일으키지 않고, 낮은 휘발성을 가지며, 경화 공정에서 원하지 않는 부반응을 일으키지 않는다. 본 발명에서 이용하기 위한 적합한 광개시제의 예는 Esacure[®] ONE(Lamberti)(양기능성-알파-히드록시 케톤), Esacure[®] TPO(Lamberti)(2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드), Esacure[®] KIP 100F(Lamberti)(올리고(2-히드록시-2-메틸-1,4-(1-메틸비닐) 프로판) 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온(모노머성)); Esacure[®] KT046(Lamberti)(트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 알파-히드록시케톤 및 벤조페논 유도체의 혼합물); Irgacure[®] 2959(Ciba)(1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온); 및 Irgacure[®] 819(Ciba)(비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드); Esacure[®] KIP 150(Lamberti)(올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판])과 같은 벤조페논 유도체를 포함하는 광개시제를 포함한다. 아울러, 시너지제(synergist) 및/또는 공개시제(co-initiator)가 가공 및 경화 조건을 개선하기 위해 사용될 수 있고, 본 발명의 목적을 위해 선택적으로 사용될 수 있다. 특정 예는 모두 Cytec Industries 사에 의해 공급되는 Ebecryl[®] P104, Ebecryl[®] P115 및 Ebecryl[®] 7100과 같은 아크릴레이트화 아민 시너지제를 포함한다.

[0055] 본 발명에 적합한 추가적인 광개시제는 벤조페논 유도체; 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르 및 벤조인 이소부틸 에테르와 같은 벤조인 알킬 에테르 종류(class)를 포함한다. 다른 유용한 광개시제는 예를 들면 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논(Ciba사의 Irgacure[®] 651) 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논과 같은 디알콕시아세토페논 종류로부터 비롯된다. 광개시제의 또 다른 군은 카르복실기에 직접 부착된 적어도 하나의 방향족 핵을 갖는 알데히드 및 케톤 카르보닐 화합물을 포함한다. 이들 특정한 개시제는 벤조페논, 아세토페논, o-메톡시벤조페논, 티옥산톤, 이소프로필 티옥산톤 아세토나프탈렌퀸논, 메틸에틸 케톤, 발레로페논, 알파-페닐-부티로페논, p-모르폴리노프로피오페논, 헥사노페논, 디벤조수베론, 4-모르폴리노벤조페논, 4'-모르폴리노데옥시벤조인, p-디아세틸벤젠, 4-아미노벤조페논, 4'-메톡시아세토페논, 알파-테트라론, 9-아세틸페난트렌, 2-아세틸페난트렌, 10-티옥산테논, 벤즈알데히드, 3-아세틸페난트렌, 3-아세틸인돈, 9-플루오레논,

1-인다는, 1,3,5-트리아세틸벤젠, 티옥산텐-9-온, 크산텐-9-온, 7-H-벤즈[de]-안트라센-7-온, 플루오린-9-온, 4,4'-비스(디메틸아미노)-벤조페논, 1-나프탈데히드, 1'-아세토나프톤, 2'-아세토나프톤, 2,3-부테디온, 아세토나프텐 및 벤즈[a]안트라센 7,12 디엔을 포함한다. 트리페닐포스핀, 트리-*o*-톨릴포스핀 및 비스아실 포스핀 옥사이드 유도체와 같은 포스핀 또한 유용한 광개시제이다. 아울러, 전술한 광개시제의 임의의 조합이 사용될 수 있다.

[0056] 어떤 구현예에서, 상기 제형은 트리아릴설포늄 및/또는 디아릴아이오도늄염으로부터 비롯되는 것들을 포함하는 양이온성 중합용 광개시제를 포함한다. 핵심적인 광화학 반응 메카니즘은 몇 가지 전자전달 단계를 포함하지만, 실제적인 결과는 강한 양성자성 산(과도산(super acid))이 생성된다는 것이다. 상기 산은 활성 모이어티(moiety)이며, 그 뒤의 양이온성 중합을 개시한다. 이러한 광개시제의 2가지 예는 트리아릴설포늄 핵사플루오로안티모네이트($Ar^+SbF_6^-$) 및 트리아릴설포늄 핵사플루오로포스페이트($Ar^+PF_6^-$)이다. 이들 광개시제는 전형적으로 프로필렌 카보네이트 내의 50% 용액으로 상업적으로 이용가능하다. 상기 개시된 두 가지 예 사이의 주된 차이점은 이들이 중합 속도에 미치는 영향이다. 큰 크기의 안티모네이트 음이온은 포스페이트 반대이온(counter ion)보다 상당히 높은 중합 속도를 제공한다.

[0057] 해당 디아릴아이오도늄염은 유사한 광분해 메카니즘을 가지며, 이는 다시 과도산을 생성한다. 아울러, 상기 아이오도늄염은 상기 설포늄염의 경우에는 해당되지 않는 상기 광화학 경로에 대한 대안으로서 촉매화된 열적으로 활성화된 공정에 의해 과도산을 생성할 수 있다.

[0058] 경화형 조성물은 하나 이상의 광개시제를 10%까지 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 상기 하나 이상의 광개시제를 약 7.5%, 약 0.25 내지 약 4%, 약 2% 내지 약 10%, 약 4% 내지 약 9%, 또는 약 6% 내지 약 9% 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 실질적으로 광개시제가 존재하지 않는다.

[0059] 상기 프리-폴리머 제형 내의 첨가제(예컨대, 나노 크기의 물질 또는 다른 산소 차단 첨가제, UV 방사선 흡수제, 안정화제, 발색제, 화염 지연제, 정전기 감소제 및/또는 마모 감소제)는 상기 조성물의 강도, 생산, UV 저항성, 안정성 및 다른 특성에 영향을 미칠 수 있다. 아울러, 특정 첨가제 또는 첨가제의 조합은 이들 특성의 임의의 조합을 갖는 층을 형성할 수 있다. 예를 들면, 어떤 안료는 어떤 산소 차단 특성을 제공할 수 있으며, 안료는 또한 특성의 조합을 제공하기 위하여 산소 차단 첨가제 및/또는 UV 보호 첨가제와 함께 제형에 첨가될 수 있다.

[0060] 어떤 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 예컨대 상기 경화된 조성물이 산화 및 분해되는 것을 보호하기 위하여 하나 이상의 힌더드 아민 광 안정화제(HALS, hindered amine light stabilizer)를 포함한다. 힌더드 아민 광 안정화제의 예는 Tinuvin 123(Ciba), Tinuvin 622(Ciba), Tinuvin 770(Ciba), Cyasorb 3853(Cytec), Cyasorb 3529(Cytec) 및 Hostavin PR-31(Clariant)을 포함한다. 경화형 조성물은 하나 이상의 힌더드 아민 광 안정화제를 약 15%까지 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 상기 하나 이상의 힌더드 아민 광 안정화제를 약 0.1% 내지 약 5%, 또는 약 0.1% 내지 약 3%까지 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 실질적으로 광 안정화제가 존재하지 않는다.

[0061] 어떤 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 UV 방사선에 의해 유발되는 손상으로부터 플라스틱 튜브(22)를 보호하기 위하여 UV 방사선을 흡수할 수 있는 하나 이상의 물질("UV 흡수제")을 포함한다. UV 흡수제의 예는 벤조트리아졸 유도체, 티타늄 디옥사이드, 아연 옥사이드 및 세륨 옥사이드를 포함한다. 경화형 조성물은 하나 이상의 UV 흡수제를 약 15%까지 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 상기 하나 이상의 UV 흡수제를 약 0.1% 내지 약 5%, 또는 약 0.1% 내지 약 3% 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 실질적으로 UV 흡수제가 존재하지 않는다.

[0062] 어떤 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 하나 이상의 안료, 안료 분산물, 염료 또는 다른 색소와 같은 색상-부가 물질을 포함한다. 이들 색상-부가 물질의 예는 Chromacure TPGDA Blue HS(Plasticolors), TPGDA Red 170(Plasticolors) 및 TPGDA Purple(Plasticolors)을 포함한다. 경화형 조성물은 하나 이상의 색상-부가 물질을 약 15%까지 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 상기 하나 이상의 색상-부가 물질을 약 5%, 약 0.5% 내지 약 5%, 약 4% 내지 약 10%, 또는 약 6% 내지 약 8%까지 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 실질적으로 색상-부가 물질이 존재하지 않는다.

[0063] 어떤 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 예컨대 상기 경화된 조성물의 강도를 향상시키고, UV 손상에 대한 저항성을 부가하며, 정전기의 축적을 감소시키고, 스크래치 및 마모 손상에 대한 저항성을 개선하며, 항-미생물 특성을 제공하고, 또는 가스의 투과를 감소시키기 위해 분산된 하나 이상의 나노 크기의 물질을 포함한다. 본 발명에서 사용된 바와 같이, "나노 크기"는 대략 100 nm보다 작은 적어도 하나의 치수를 갖는 것을 의미한다. 나

노 크기 물질의 예는 클레이(clay), 금속 옥사이드, 탄소 나노튜브 및 유기 입자를 포함한다. 상기 나노 크기 물질의 형태는 예를 들면 입자, 섬유 및/또는 튜브일 수 있다. 경화형 조성물은 상기 하나 이상의 나노 크기 물질을 약 10%, 약 0.1% 내지 약 5%, 또는 약 0.5% 내지 약 3%까지 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 실질적으로 나노 크기 입자가 존재하지 않는다.

[0064] 어떤 구현예에서, 경화형 조성물은 대략 10-60%의 양기능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머 Ebecryl 4833(Cytec); 대략 20-70%의 단기능성 아크릴레이트 모노머 CD 420(Sartomer); 대략 0.1-8%의 벤조페논 유도체, 알파-히드록시 케톤 유도체 및/또는 비사실(bisacyl) 포스핀 옥사이드 유도체; 대략 0.1-5%의 벤조트리아졸 UV 흡수제; 대략 0.1-5%의 힌더드 아민 광 안정화제 Cyasorb 3853(Cytec); 단기능성 또는 양기능성 아크릴레이트 모노머 내에 분산된 대략 0.1-15%의 유기 안료; 안료, 안료 분산제/안정화제, 계면활성제, 용매 또는 반응성 희석제/모노머 또는 염료를 포함하는(예컨대, 이루어지는) 대략 0-40%의 안료 시스템; 및 상기 경화된 조성물의 마찰 계수를 감소시키기 위한 대략 0-10%의 표면 슬립(slip) 첨가제를 포함하는 광개시제의 혼합물을 함유한다.

[0065] 다음은 본 발명의 구현예에 대한 예시적인 범위의 리스트이다.

표 1

탑코트(topcoat)

[0066]

물질	목적	범위 #1(중량%)	범위 #2(중량%)
올리고머	베이스 수지	10-100	40-99
반응성 희석제/모노머	부착/Tg/점도 조정	0.1-90	1-50
광개시제*	광개시제	0.5-10	1-5
슬립 보조제**	슬립 보조제/표면 첨가제	0.1-1	0.5-1
스크래치 저항성 첨가제**	스크래치 저항성	0.1-7.5	1-6

[0067] * EB 경화가 사용될 때의 선택적인 광개시제.

[0068] ** 선택적인 성분. 이들 첨가제의 하나, 모두 또는 임의의 조합이 상기 제형 내에 존재할 수 있음.

표 2

베이스코트(basecoat)

[0069]

물질	목적	범위 #1(중량%)	범위 #2(중량%)
모노머	베이스 수지/가스 차단	10-99	50-99
점도 변형제/모노머	점도 변형제	0.1-80	0.1-50
TPGDA Red*	안료	0.1-7.5	1-5
TPGDA Blue*	안료	0.1-7.5	1-5
관상(platy) 탈크와 같은 탈크 또는 리핑(leafing) 알루미늄 또는 다른 충전제*	산소 차단	0.1-25	0.1-10
광개시제**	개시	0.5-5	1-4

[0070] * 선택적인 성분. 이들 첨가제의 하나, 모두 또는 임의의 조합이 상기 제형 내에 존재할 수 있음.

[0071] ** EB 경화가 사용될 때의 선택적인 광개시제.

도면의 간단한 설명

[0072] 도 1은 본 발명의 어떤 구현예에 따른 다층 플라스틱 파이프의 투시도를 보여준다.

도 2는 본 발명의 어떤 구현예에 따른 다른 다층 플라스틱 파이프의 단면도를 보여준다.

도 3은 본 발명의 어떤 구현예에 따른 다층 플라스틱 파이프의 제조 공정을 나타내는 플로차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0073] 후술하는 예시적인 경화형 조성물은 예를 들면 균질한 조성물이 형성될 때까지 상기 확인된 조성물의 성분들을 고전단 분배기 또는 저속 액체 블렌더를 이용하여 배치(batch) 내에서 혼합하여 결합시킴으로써 제조되었다. PEX-a 파이프는 파이프 표면을 산화시키기 위하여 화염 처리 단계를 통해 구동되었으며, 이후 상기 파이프는 파이프 표면 위에 상기 코팅 조성물층을 분배하는 코팅 시스템을 통해 구동되었다. 상기 코팅은 상기 제형이 상기 파이프 표면 위에 균일하게 분포되는 것을 보증하도록 분배되었다.
- [0074] 이후, 상기 코팅된 파이프는 상업적으로 이용가능한 UV 램프 시스템을 통해 충분한 기간동안 UV 방사선에 노출시켜 상기 파이프 위에 상기 코팅 조성물을 경화시켰다. 이후, 상기 파이프를 스펀 위에 감았다.
- [0075] 후술하는 2층 시스템에 있어서, 제1 층은 완전히 경화되지 않았으며, 이어서 제2 코팅 시스템(제1 코팅 시스템과 유사함)을 통해 구동하였다. 제2 외부 코팅 제형은 상기 부분적으로 경화된 제1 층 위에 배치하여 UV 램프로 경화시켰다. 이후, 상기 파이프를 스펀 위에 감았다.
- [0076] 이후, 완성된 파이프 샘플에 대해 다양한 테스트를 수행하였다. PosiTest Pull-Off Adhesion Tester를 ASTM D4541에 따라 사용하여 상기 파이프에 대한 코팅의 부착을 테스트하였다. 후술하는 모든 예들은 적어도 300 psi의 부착 레벨을 제공하였으며, 이는 예상되는 적용분야용으로 적합한 부착을 나타낸다.
- [0077] 릴 위에 감을 때, 실시예 1-8은 일부 탈적층(delamination)이 일어났다. 아울러, 실시예 1/8의 일부에 확장 시험을 수행하였으며, 이때 상기 파이프를 20°F로 냉각시키고, 확장 부재를 파이프 내에 둔 후, 상기 파이프를 대략 원래 직경의 2배로 확장시킨다. 실시예 1-8에 있어서, 샘플을 스펀 위에 감았을 때 확장 시험에서도 탈적층이 일어났다. 실시예 9-11에 있어서, 확장 시험 또는 스펀 위 모두에서 탈적층이 관찰되지 않았다.
- [0078] 실시예 1: 착색된 플라스틱 파이프(푸른색)

표 3

물질	제조사	설명	중량%
Ebecryl 4833	Cytec	지방족 우레탄 디아크릴레이트 올리고머	32
SR285	Sartomer	테트라히드로퍼퓨릴 아크릴레이트	21.75
CD420	Sartomer	단기능성 아크릴레이트 에스테르	32
Esacure KIP100F	Lamberti	광개시제 블렌드	5
Esacure KTO46	Lamberti	광개시제 블렌드	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	아미드 변형된 폴리에틸렌 왁스	5
Byk 331	Byk Chemie	실리콘 표면 제제	0.5
TPGDA HS Blue	Plasticolors	TPGDA 내의 안료 분산물	1.25
합계			100

[0080] 실시예 2: 착색된 플라스틱 파이프(푸른색)

표 4

물질	제조사	설명	중량%
Ebecryl 4833	Cytec	지방족 우레탄 디아크릴레이트 올리고머	31.75
Ebecryl 1039	Cytec	테트라히드로퍼퓨릴 아크릴레이트	50
카르복시에틸 아크릴레이트	Cytec	부착 촉진제	8
Esacure KIP100F	Lamberti	광개시제 블렌드	5
Esacure KTO46	Lamberti	광개시제 블렌드	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	아미드 변형된 폴리에틸렌 왁스	1
Byk 331	Byk Chemie	실리콘 표면 제제	0.5
TPGDA HS Blue	Plasticolors	TPGDA 내의 안료 분산물	1.25
합계			100

[0082] 실시예 3: 착색된 플라스틱 파이프(붉은색)

표 5

물질	제조사	설명	중량%
Ebecryl 4833	Cytec	지방족 우레탄 디아크릴레이트 올리고머	31
SR285	Sartomer	테트라히드로퍼푸릴 아크릴레이트	21
CD420	Sartomer	단기능성 아크릴레이트 에스테르	31.75
Esacure KIP100F	Lamberti	광개시제 블렌드	5
Esacure KTO46	Lamberti	광개시제 블렌드	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	아미드 변형된 폴리에틸렌 왁스	5
Byk 331	Byk Chemie	실리콘 표면 제제	0.5
TPGDA Red 170	Plasticolors	TPGDA 내의 안료 분산물	3.25
합계			100

[0084] 실시예 4: 플라스틱 파이프(산소 차단)

표 6

물질	제조사	설명	중량%
Ebecryl 4833	Cytec	지방족 우레탄 디아크릴레이트 올리고머	31.75
Ebecryl 1039	Cytec	테트리하드로퍼푸릴 아크릴레이트	40
Ebecryl 1360	Cytec	실리콘 아크릴레이트(산소 차단)	10
카르복시에틸 아크릴레이트	Cytec	부착 촉진제	8
Esacure KIP100F	Lamberti	광개시제 블렌드	5
Esacure KTO46	Lamberti	광개시제 블렌드	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	아미드 변형된 폴리에틸렌 왁스	1
Byk 331	Byk Chemie	실리콘 표면 제제	0.5
TPGDA HS Blue	Plasticolors	TPGDA 내의 안료 분산물	1.25
합계			100

[0086] 실시예 5: 플라스틱 파이프(산소 차단)

표 7

물질	제조사	설명	중량%
Ebecryl 4833	Cytec	지방족 우레탄 디아크릴레이트 올리고머	31.75
Ebecryl 1039	Cytec	테트리하드로퍼푸릴 아크릴레이트	50
카르복시에틸 아크릴레이트	Cytec	부착 촉진제	8
Esacure KIP100F	Lamberti	광개시제 블렌드	5
Esacure KTO46	Lamberti	광개시제 블렌드	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	아미드 변형된 폴리에틸렌 왁스	1
Byk 331	Byk Chemie	실리콘 표면 제제	0.5
NanoByk Zinc Oxide	Byk Chemie	산소 차단	5
합계			100

[0088] 실시예 6: 플라스틱 파이프(산소 차단); 양이온성 화학

표 8

물질	제조사	설명	중량%
UVR 6105	Union Carbide	환형지방족 에폭시	32
UVR 6000	Union Carbide	환형지방족 에폭시	38
Photomer 4006	Henkel	폴리올	18
에폭시화 피마자유	Proprietary	지방족 에폭시	7.5
Byk 307	Byk Chemie	플로잉(flowing) 제제	0.25
Byk 371	Byk Chemie	레벨링제	0.25

UVI 6990	Union Carbide	광개시제	4
합계			100

[0090] 실시예 7: 플라스틱 파이프(산소 차단); 티올/엔(ene) 화학

표 9

물질	제조사	설명	중량%
TMPMP	Bruno Bock	트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토 프로피오네이트)	60.4
SR 533	Sartomer	1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6 (1H,3H,5H)-트리온	37.7
Esacure KTO46	Lamberti	사유적(proprietary) 광개시제 블렌드	1.9
합계			100

[0092] 실시예 8: 플라스틱 파이프(산소 차단); 이중 코팅층

표 10

베이스코트:

물질	제조사	설명	중량%
아크릴산	Aldrich	아크릴산	92.8
Jaylink JL-103M	Bomar	중합가능한 셀룰로오스 증점제	5.2
Esacure KTO46	Lamberti	사유적 광개시제 블렌드	2.1
합계			100

표 11

탑코트:

물질	제조사	설명	중량%
Ebecryl 4833	Cytec	지방족 우레탄 아크릴레이트	20.4
CD 420	Sartomer	아크릴 아크릴레이트 모노머	40.7
SR 285	Sartomer	테트라히드로퍼푸릴 아크릴레이트	27.1
Esacure KIP 100F	Lamberti	광개시제	2.5
Esacure KTO 46	Lamberti	광개시제	5.1
Byk 331	Byk Chemie	실리콘 슬립 보조제	0.1
Ceraflour	Byk Chemie	변형된 폴리에틸렌 왁스	4.1
합계			100

[0095] 실시예 9: (푸른색 2층 플라스틱 파이프, 베이스코트); 2층 코팅(하기 탑코트 조성물 참조)

표 12

물질	제조사	설명	중량%
CD 9055	Cytec	카르복시에틸 아크릴레이트	85
Esacure TPO	Lamberti	광개시제	3
SR 238 B	Sartomer	가교제	10
TPGDA HS Blue	Plasticolors	TPGDA 내의 푸른색 안료 분산물	2
합계			100

[0097] 실시예 10: (붉은색 2층 플라스틱 파이프, 베이스코트); 2층 코팅(하기 탑코트 조성물 참조)

표 13

[0098]

물질	제조사	설명	중량%
CD 9055	Cytec	카르복시에틸 아크릴레이트	83.20
Esacure TPO	Lamberti	광개시제	3
SR 238 B	Sartomer	가교제	10
TPGDA HS Red	Plasticolors	TPGDA 내의 붉은색 안료 분산물	3.80
합계			100

[0099]

실시예 11: (산소 차단 2층 플라스틱 파이프, 베이스코트); 2층 코팅(하기 탑코트 조성물 참조)

표 14

[0100]

물질	제조사	설명	중량%
CD 9055	Cytec	카르복시에틸 아크릴레이트	81
Esacure TPO	Lamberti	광개시제	3
SR 238 B	Sartomer	가교제	10
Nicron 674	Luzenac	판상 탈크, 산소 차단	6
합계			100

표 15

[0101]

실시예 9-11용 탑코트:

물질	제조사	설명	중량%
E20089	Sartomer	모노머/올리고머 블렌드	79.00
DC 57	Dow Corning	실리콘 표면 첨가제	0.50
Esacure ONE	Lamberti	광개시제	3.75
Esacure TPO	Lamberti	광개시제	1.75
SR 238 B	Sartomer	가교제	10
Ceraflour 988	Byk Chemie	슬립 제제	5.00
합계			100

[0102]

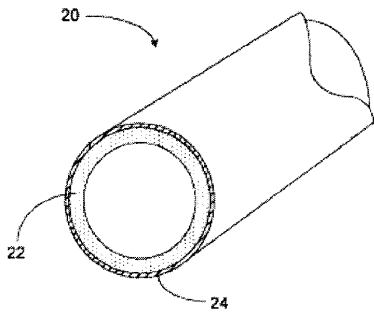
방사선 경화된 코팅은 전형적으로 매우 단단하고 보호적인 것으로 알려져 있으며, 유연성은 보통 바람직한 특성 중 하나는 아니다. 낮은 유연성은 예를 들면 특히 폴리올레핀과 같은 플라스틱에 대한 부착에 부정적인 영향을 미치는 것이 잘 알려져 있다. 그러나, 본 발명에서 개시된 일부 코팅의 경우, 제조된 코팅은 매우 내구성이 있고, 보호적이며, 뛰어난 기계적 성능을 나타내는 동시에, 상기 코팅은 매우 유연해서 PEX 튜브와 같은 폴리올레핀에 뛰어난 부착을 제공한다. 아울러, 상기 코팅은 그 마모 저항성을 유지하면서 매우 양호한 저온 유연성과 확장성을 나타낸다.

[0103]

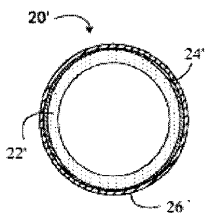
본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 전술한 예시적인 구현예에 다양한 변형 및 부가가 수행될 수 있다. 예를 들면, 전술한 구현예는 특정한 특성에 대해 나타냈지만, 본 발명의 범위는 또한 전술한 특성 모두를 포함하지 않는 특성 및 구현예의 상이한 조합을 갖는 구현예를 포함한다.

도면

도면1



도면2



도면3

