



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.
C09D 183/06 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월20일
(11) 등록번호 10-0697176
(24) 등록일자 2007년03월13일

(21) 출원번호	10-2002-7002132	(65) 공개번호	10-2002-0031165
(22) 출원일자	2002년02월19일	(43) 공개일자	2002년04월26일
심사청구일자	2005년06월16일		
번역문 제출일자	2002년02월19일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/007670	(87) 국제공개번호	WO 2001/14493
국제출원일자	2000년08월08일	국제공개일자	2001년03월01일

(81) 지정국
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, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장
19939152.1 1999년08월20일 독일(DE)
10028847.2 2000년06월15일 독일(DE)

(73) 특허권자
바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자
메히텔, 마르쿠스
독일 데-50937 쾰른 쉴즈부르크스트라쎄174

뤼프, 볼프강
독일 데-46569 뮌헨 세도르스테너스트라쎄57

슈말스티크, 루프

독일테-50676켈른슈누르가췌45

문트스토크,홀거

독일테-42929베르멜스키르헨로르췌스트라췌11

존타크,미카엘

독일테-51519오덴탈가르텐스트라췌27아

(74) 대리인

주성민

김영

(56) 선행기술조사문헌

EP 744443 A

EP 743313 A

EP 787734 A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이순국

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 무기 코팅 조성물, 그의 제조 방법 및 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 고리형 카르복실산, 무기 중축합물 및 α, ω -관능성 선형 올리고실록산을 기재로 한 무기 코팅 조성물에 관한 것이며, 또한 그의 제조 방법 및 그의 용도 및 그로 인해 얻어지는 비점착층에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

I) 하기 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산 및(또는) 그의 (부분) 축합 생성물,

<화학식 I>



[여기서,

R^1 은 C_1 - C_{18} -알킬 및(또는) C_6 - C_{20} 아릴이며 분자내 R^1 은 동일하거나 상이할 수 있고,

X는 OH, C_1 - C_4 알콕시, C_6 - C_{20} 아릴옥시, C_1 - C_6 아실옥시로 구성된 군으로부터 선택된 기이고,

n은 0 내지 2이고,

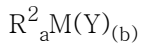
m은 2 내지 6이고,

p는 2 이상의 정수이고,

W는 선형, 고리형 또는 분지형 실란 또는 실록산임]

II) OH-관능성 용매 중 고체 함량이 40 중량% 이상인 1종 이상의 하기 화학식 II의 가수분해성 화합물의 중축합 생성물,

<화학식 II>



[여기서, M은 Si, B, Al, Ti, Zr, V, Zn이고,

R^2 는 O, N, S, P로 구성된 군 중 하나 이상으로 치환될 수 있는 동일하거나 상이한 비가수분해성 C_1-C_{14} 알킬 잔기 또는 C_6-C_{20} 아릴 잔기이고,

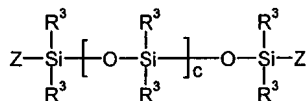
Y는 가수분해성 기이고,

a는 0 내지 3이고,

b는 1 내지 4이고, 여기서 a+b는 3 또는 4임]

III) 하기 화학식 III의 α,ω -관능성 선형 올리고실록산, 및

<화학식 III>



[여기서, Z는 히드록시 또는 C_1-C_4 알콕시이고,

R^3 은 C_1-C_{18} 알킬 또는 알케닐이며 분자내 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있고,

c는 1 내지 60임]

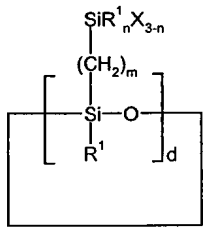
IV) 산성, 염기성 또는 금속성 촉매로 구성된 군으로부터 선택된 촉매

를 함유하는 코팅 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 하기 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산이 하기 화학식 V의 시클릭 실록산 및(또는) 그의 (부분) 축합 생성물인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

<화학식 V>



상기 식에서,

R¹은 C₁-C₁₈ 알킬 및(또는) C₆-C₂₀ 아릴이며 분자내 R¹은 동일하거나 상이할 수 있고,

X는 OH, C₁-C₄ 알콕시, C₆-C₂₀ 아릴옥시, C₁-C₆ 아실옥시로 구성된 군으로부터 선택된 기이고,

d는 3 내지 6이고,

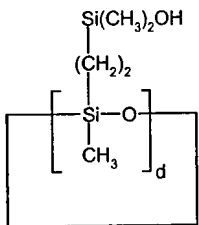
n은 0 내지 2이고,

m은 2 내지 6이다.

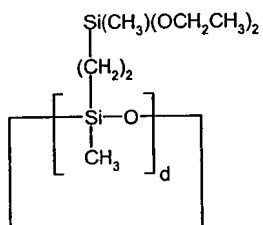
청구항 3.

제1항에 있어서, 하기 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산이 하기 화학식 VI 및(또는) VII의 화합물 및(또는) 그의 (부분) 축합 생성물인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

<화학식 VI>



<화학식 VII>



상기 식에서,

d는 3 내지 6이다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 화학식 II의 가수분해성 화합물이 M은 규소이고 a는 0 또는 1인 가수분해성 화합물인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 화학식 II의 가수분해성 화합물이 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란 및(또는) 페닐트리에톡시실란인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 화학식 III의 α, ω -관능성 선형 올리고실록산이 α, ω -히드록시-관능성 폴리디메틸 실록산인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, α, ω -관능성 선형 올리고실록산이 하나 이상의 화학식 II의 가수분해성 화합물의 중축합 생성물내로 전체적으로 또는 부분적으로 혼입된 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 코팅 조성물이

I) 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산 또는 그의 (부분) 축합 생성물 20 내지 70 중량%,

II) OH-관능성 용매 중 고체 함량이 40 중량% 이상인 1종 이상의 화학식 II의 가수분해성 화합물의 축중합 생성물 (여기서 축중합 생성물은 또한 α, ω -관능성 선형 올리고실록산을 포함할 수 있음) 10 내지 70 중량%,

III) 1종 이상의 화학식 II의 가수분해성 화합물로부터 형성된 중축합 생성물 중에 전체적으로 또는 부분적으로 함유될 수 있는 화학식 III의 α, ω -관능성 선형 올리고실록산 5 내지 50 중량%, 및

IV) 촉매 용액 0.5 내지 20 중량% (단, 성분 (I) 내지 (IV)의 합은 100 중량%임)

를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 9.

OH-관능성 용매 중에서 고체 함량이 40 중량% 이상이 되도록 화학식 II의 가수분해성 화합물 및 화학식 III의 α, ω -관능성 선형 올리고실록산으로부터 형성된 중축합 생성물을 졸-겔 공정에 의해 제조하는 제1 단계, 및 제1 단계에서 성분 (II) 및 성분 (III)으로부터 제조된 중축합 생성물을 성분 (I), (III) 및 (IV)와 함께 균일하게 교반하는 제2 단계를 특징으로 하는, 제1항에 따른 코팅 조성물의 제조 방법.

청구항 10.

무기 또는 유기 재료 및 물건을 코팅하는 방법에 있어서, 제1항에 따른 코팅 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

무기 또는 유기 재료 및 물건에 제1항에 따른 코팅 조성물을 도포하여 제조된 예를 들어 오물, 낙서 또는 해양 생물 부착 방지용 비점착층.

청구항 12.

제11항에 있어서, 빌딩, 대형 차량 및 철도 차량 표면의 효과적인 오물, 낙서 또는 해양 생물 부착 방지를 특징으로 하는 비점착층.

명세서

본 발명은 고리형 카르보실록산, 무기 중축합물 및 α, ω -관능성 선형 올리고실록산을 기재로 한 무기 코팅 조성물에 관한 것이며, 또한 그의 제조 방법 및 그의 용도 및 그로 인해 얻어지는 비점착층에 관한 것이다.

오래 동안 당업계의 수준은 실록산을 기재로 한 무기 코팅이었고 그의 특성으로 인해 다양한 분야에서 높이 평가되고 있다. 실질적으로는 랜덤하게 분포된 T, D 및 M 단위 및 부분적으로는 Q 단위로 구성된 실리콘-수지 래커는 상응하는 클로로실란으로부터 직접 또는 간접 가수분해에 의해 제조된다. 올리고실록산을 형성하기 위한 실란의 가수분해 단계 후에는 오르가노폴리실록산 수지를 형성하기 위한 축합 단계 (소위 "증점 (bodying)"이라 함)가 있다. 제조 공정은 예를 들어 문헌 [W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, VCH-Verlag, 1968 및 Chemie in Unserer Zeit, 23, (1989), 86-99]에 기재되어 있다. 실리콘 수지의 기술 및 특성도 또한 상기 문헌에 요약되어 있다. 단단하며 기계적인 하중을 견딜 수 있지만 부서지기 쉬운 코팅을 특히 순수한 메틸-실리콘 수지를 이용하여 제조할 수 있다. 최종 특성을 얻기 위해, 실리콘-수지 래커를 180 °C 내지 230 °C의 온도에서 소성시켜야 한다.

실리콘 수지의 제조와는 반대로, 졸-겔 공정의 경우에는 올리고실록산 졸이 알콕시실란의 가수분해 및 중축합에 의해 후속 "증점"시키지 않고 제조된다. 실리콘 수지에 비해, 졸은 더욱 많은 수의 반응성 SiOH 또는 SiOR 기를 가지며 고비율의 Q 단위 덕분에 더 높은 가교결합 밀도를 갖는다. 졸-겔 코팅 시스템은 실리콘 수지의 공지된 긍정적인 특성, 예를 들어 높은 열 안정성, 용매 및 매일 사용하는 많은 액체에 대한 내성 및 비점착 작용 및 풍화에 대한 내성을 갖는다. 이들의 높은 반응성 및 가교결합 밀도로 인해 졸-겔 코팅은 약 80 °C 내지 약 130 °C의 낮은 온도에서 경화될 수 있으며 이들은 경도 및 기계적 안정성에서 실리콘-수지 래커를 능가한다.

축합-가교결합 졸-겔 코팅 시스템의 단점은 그들의 고체 함량이 낮거나, 또는 더욱 광범위하게 그들의 휘발성 유기 화합물 (VOC) 함량이 높다는 것이다. 졸-겔 래커의 고체 함량은 대개 10 내지 50 중량%이고, 일반적으로는 최대 약 30 중량%이다. 그러나, 코팅 업계에서는 VOC가 더욱 감소되는 것을 필요로 하고 있다. 졸-겔 코팅 시스템에 존재하는 또다른 단점은 낮은 가요성으로 인해 균열되는 경향이 있다는 것이다. 따라서 이들을 몇 μm 의 얇은 두께의 층으로 도포할 수 밖에 없다. 또한, 빌딩, 대형 차량 및 철도 차량을 낙서로부터 보호하는 많은 분야에서는 무기 졸-겔 시스템이 실온에서 경화되는 도중 그들의 특성이 이미 달성된다면 유리할 것이다.

따라서 상기 기술된 단점은 없지만 상기 기술된 장점을 갖는 무기 졸-겔 시스템을 필요로 하고 있다.

당해 기술의 수준은 특정 범위 내에서 코팅 조성물을 제조하는데 사용되는 실란 및 첨가제의 유형 및 정량비에 의해 졸-겔 래커의 가요성 및 경도를 변화시키는 것으로 구성된다. US-A 제4,624,870호에서는 메틸트리알콕시실란을 콜로이드성 SiO_2 로 가수분해한다. 특성들은 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 단위의 SiO_2 단위에 대한 비율에 의해 조절한다. US-A 제3,986,997호, 동 제4,027,073호 및 EP-A 제358 011호에는 유기관능성 알킬트리알콕시실란, 예를 들어 메틸트리알콕시실란, 글리시딜옥시프로필트리알콕시실란 또는 메타크릴옥시프로필트리알콕시실란 및 테트라에톡시실란 (TEOS) 및 임의로는 무기 나노입자의 (공)가수분해가 기재되어 있다. 이러한 시스템으로 유기관능성 실란의 유형 및 전체 조성물에 대한 비율에 의해 특성들을 조절할 수 있다. US-A 제4,324,712호에는, 코팅 조성물의 균열 경향은 알킬트리알콕시실란 및 콜로이드성 SiO_2 로부터 형성된 (공)가수분해물에 0.5 내지 5 %의 선형 관능성 올리고실록산을 첨가함으로써 감소된다고 기재되어 있다. PCT 특허 제98/52992호 및 제94/06807에서 다관능성이며 바람직하게는 고리형인 오르가노실록산이 무기 코팅의 변형을 위해 사용된다.

또한, 당해 기술의 수준은 바람직하게 플루오르-함유 성분, 플루오르-함유 알콕시실란의 첨가에 의한 상기 기재된 코팅 조성물의 소수성 및(또는) 혐유성 변형물이다. 이러한 코팅은 양호한 비점착 특성에 의해 구별되며 예를 들어 DE-A 제41 18 184 및 WO 제99/03941호에 기재되어 있다.

그러나, 당해 기술의 수준에 따라 공지된 모든 축합-가교결합 졸-겔 시스템은 초기에 기술한 단점들 중 적어도 하나를 나타내므로 많은 분야에서 널리 사용되지 못한다.

따라서 본 발명의 목적은 상기 기재한 단점들을 나타내지 않는 무기 졸-겔 코팅을 사용할 수 있도록 만드는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 본 발명에 따른 코팅 조성물의 제조에 적합한 공정을 제공하는 것이다.

본 발명은 고리형 카르보실란 및(또는) 카르보실록산, 무기 중축합물 및 α,ω-관능성 선형 올리고실록산의 조합을 통해 얻어질 수 있는 본 발명의 밀반침이 되는 목적을 달성하는 코팅 조성물에 대한 놀라운 발견을 토대로 한다.

따라서 본 발명은

I) 하기 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산 및(또는) 그의 (부분) 축합 생성물,

화학식 I



[여기서,

R¹은 C₁-C₁₈-알킬 및(또는) C₆-C₂₀ 아릴이며 분자내 R¹은 동일하거나 상이할 수 있고,

X는 OH, C₁-C₄ 알콕시, C₆-C₂₀ 아릴옥시, C₁-C₆ 아실옥시, 바람직하게는 OH, 메톡시 또는 에톡시로 구성된 군으로부터 선택된 기이고,

n은 0 내지 2이고,

m은 2 내지 6이고,

p는 2 이상의 정수이고,

W는 선형, 고리형 또는 분지형 실란 또는 실록산임]

II) OH-관능성 용매중 고체 함량이 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상인 하기 화학식 II의 가수분해성 화합물 1 종 이상의 중축합 생성물,

화학식 II



[여기서, M은 Si, B, Al, Ti, Zr, V, Zn이고, 바람직하게는 Si이고,

R²는 O, N, S, P로 구성된 군 중 하나 이상으로 치환될 수 있는 동일하거나 상이한 비가수분해성 C₁-C₁₄ 알킬 잔기 또는 C₆-C₂₀ 아릴 잔기이고,

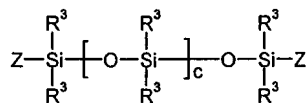
Y는 가수분해성 기, 바람직하게는 C₁-C₈ 알콕시 또는 C₂-C₈ 아실옥시, 매우 특히 바람직하게는 C₁-C₂ 알콕시이고,

a는 0 내지 3, 바람직하게는 0 또는 1이고,

b는 1 내지 4이고, 여기서 a+ b는 3 또는 4임]

III) 하기 화학식 III의 α, ω -관능성 선형 올리고실록산,

화학식 III



[여기서, Z는 히드록시 또는 C_1 - C_4 알콕시이고,

R^3 은 C_1 - C_{18} 알킬 또는 알케닐이며 분자내 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있고,

c는 1 내지 60, 바람직하게는 3 내지 25임]

IV) 산성, 염기성 또는 금속성 촉매로 구성된 군, 바람직하게는 염산, 황산, p-톨루엔술폰산, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄술폰산, 아세트산 또는 포름산과 같은 산으로 구성된 군으로부터 선택된 촉매, 및 임의로는

V) 무기 충전재 및(또는) 무기 나노-입자, 및

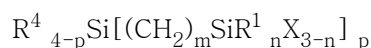
VI) 코팅 기술에 적합한 통상의 보조 물질

을 함유하는 코팅 조성물을 제공한다.

본 발명에 따른 코팅 조성물은 최대 50 중량%, 바람직하게는 최대 40 중량%의 용매 함량을 나타낸다. 이는 두께가 분명히 30 μm 초과인 건조-층에 균열이 없도록 도포되어 실온에서 경화될 수 있다. 경화된 도막은 투명하며 가요성이다. 도막은 소수성이며 우수한 비점착 특성을 갖는다.

본 발명의 면에서 하기 화학식 I의 적합한 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산은 하기 화학식 IV의 실란 또는 그의 (부분) 축합 생성물이다.

화학식 IV



상기 식에서,

R^1 은 C_1 - C_{18} 알킬 및(또는) C_6 - C_{20} 아릴이며 분자내 R^1 은 동일하거나 상이할 수 있고,

R^4 는 C_1 - C_{18} 알킬 및(또는) C_6 - C_{20} 아릴이고,

X는 OH, C_1 - C_4 알콕시, C_6 - C_{20} 아릴옥시, C_1 - C_6 아실옥시, 바람직하게는 OH, 메톡시 또는 에톡시로 구성된 군으로부터 선택된 기이고,

m은 2 내지 6이고,

n은 0 내지 2이고,

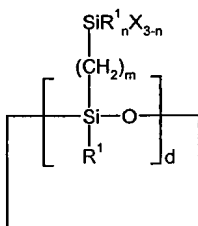
p는 4, 3 또는 2이다.

본 발명의 또다른 실시태양에서, 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산은 W가 일관능성 단위 M 또는 이관능성 단위 D, 및 추가로 소량의 삼관능성 단위 T 또는 사관능성 단위 Q로부터 선택된 적어도 2개의 구조 단위로 구성된 실록산 및(또는) 축합 생성물 및(또는) 그의 (부분) 축합 생성물이다.

바람직하게 본 발명에 따른 실록산의 (수 평균) 분자량은 300 내지 5000이다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서, 하기 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산은 하기 화학식 V의 시클릭 실록산 및(또는) 그의 (부분) 축합 생성물이다.

화학식 V



상기 식에서,

R^1 은 C_1 - C_{18} 알킬 및(또는) C_6 - C_{20} 아릴이며 분자내 R^1 은 동일하거나 상이할 수 있고,

X는 OH, C_1 - C_4 알콕시, C_6 - C_{20} 아릴옥시, C_1 - C_6 아실옥시, 바람직하게 OH, 메톡시 또는 에톡시로 구성된 군으로부터 선택된 기이고,

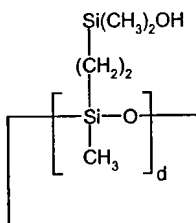
d는 3 내지 6, 바람직하게 4이고,

n은 0 내지 2이고,

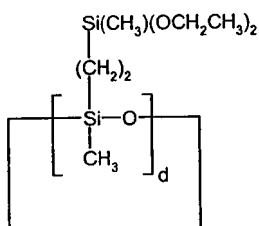
m은 2 내지 6이다

본 발명에 따른 코팅 조성물의 특히 바람직한 실시태양에서, 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산은 하기 화학식 VI 및(또는) VII의 화합물 또는 그의 (부분) 축합 생성물이다.

화학식 VI



화학식 VII



상기 식에서,

d는 3, 4, 5 또는 6, 바람직하게는 4이다.

축합 생성물 및 (부분) 축합 생성물은 임의로 가수분해 후 X 기의 축합으로 Si-O-Si 결합을 형성함으로써 화학식 I의 분자 2개 이상으로부터 형성된 올리고머 또는 중합체를 의미하는 것으로 이해하여야 한다.

화학식 I의 몇몇 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산도 또한 본 발명에 따른 코팅 조성물에 함유될 수 있다.

바람직하게 화학식 II의 가수분해성 화합물은 알콕시실란 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ (바람직하게 a는 0 또는 1이고, R^2 및 Y는 화학식 II에 대해 상기 기술된 의미를 가짐) 또는 그의 혼합물이다. 특히 바람직한 알콕시실란은 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란 및(또는) 페닐트리에톡시실란이다.

바람직한 화학식 III의 α,ω -관능성 선형 올리고실록산은 OH 함량이 특히 바람직하게 0.8 내지 9인 히드록시-말단 폴리디메틸 실록산이다.

마찬가지로 본 발명은 화학식 II의 가수분해성 화합물 및 화학식 III의 α,ω -관능성 선형 올리고실록산으로부터 형성된 중축합 생성물을 제공한다. 이 경우, 알콕시실록산 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ (바람직하게 a는 0 또는 1이고 여기서 R^2 , Y는 상기 화학식 II에 대해 상술된 의미를 가짐) 또는 그의 혼합물, 특히 바람직하게는 테트라에톡시실란을 화학식 II의 가수분해성 화합물로서 바람직하게 사용한다. 또한 코팅 조성물에 함유된 α,ω -관능성 선형 올리고실록산의 일부분만을 중축합 생성물에 혼입하고 나머지 부분을 별개의 성분으로 첨가할 수 있다.

본 발명에 따른 코팅 조성물에 함유된 중축합 생성물은 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량%의 고체 함량을 나타낸다. 용매로서는 비점이 110 °C 초과이며 인화점이 30 °C 이상인 OH-관능성 용매가 바람직하다. 적합한 용매는 예를 들어 1-부탄올, 1-펜타놀, 2-펜타놀, 1-메톡시-2-프로판올 또는 디아세톤 알코올이 있다.

촉매로서는, 예를 들어 문헌 [W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, VCH-Verlag, Weinheim, 1968]에 기재된 바와 같은 실리콘 화학에 공지된 모든 축합 촉매를 사용할 수 있다. 적합한 촉매는 예를 들어 유기 금속 화합물, 예를 들어 카르복실산의 염, 알코올레이트 및 페놀레이트, 킬레이트 특성의 착화합물, 염기성 촉매, 예를 들어 알칼리 히드록시드, 아민, 알칼리 실라놀레이트, 4급 암모늄 히드록시드 및 산성 촉매가 있다. 산성 촉매는 루이스 산 또는 양성자산, 예를 들어 염산, 황산, p-톨루엔설폰산, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄설폰산, 아세트산 또는 포름산일 수 있다. 촉매는 바람직하게는 산, 특히 바람직하게는 파라-톨루엔설폰산이다. 촉매를 또한 바람직하게는 이미 조성물에 함유된 것과 동일한 용매중 용액의 형태로 사용할 수 있다.

또한, 또다른 성분을 본 발명에 따른 코팅 조성물에 혼합할 수 있다. 예를 들어, 무기 충전제 또는 무기 나노입자를 성분 (V)로 첨가할 수 있다. 당업자에게는 금속 또는 반금속 산화물 또는 원소 Si, Al 또는 Ti의 수화된 산화물과 같은 무기 나노입자 첨가함으로써 코팅의 기계적 특성이 개선된다는 것이 공지되어 있다. 코팅 기술에 적합한 통상의 보조 물질을 성분 (VI)로 첨가할 수도 있다. 통상의 보조 물질은 래커 및 페인트를 제조하기 위한 모든 공지의 첨가 물질, 예를 들어 무기 및(또는) 유기 안료, 래커 첨가제, 예를 들어 분산제, 유량 조절제, 증점제, 소포제 및 다른 보조제, 접착제, 살진균제, 살균제, 안정화제 또는 억제제이다. 본 발명에 따른 코팅 조성물, 예를 들어 해양 생물 부착 방지용 비점착성 코팅을 사용할 때, 통상의 보조제는 종래 기술로부터 공지된 릴리즈 (release) 또는 슬립 (slip) 첨가제도 또한 포함한다. 이들은 보통 사용 기간 동안 코팅의 경계 표면에 확산되어 표면 장력을 감소시키는 소수성의 비관능성 첨가제이다. 적합한 릴리즈 또는 슬립 첨가제는 예를 들어 실리콘 오일, 유기 오일, 왁스, 파라핀 또는 파라핀 젤리이다. 물론 상기 언급된 성분의 혼합물을 첨가할 수도 있다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서 본 발명에 따른 코팅 조성물은,

I. 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산, 바람직하게는 화학식 V 및(또는) VI의 화합물 또는 그의 (부분) 축합 생성물 20 내지 70 중량%,

II. OH-관능성 용매 중 고체 함량이 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상인 1종 이상의 화학식 II의 가수분해성 화합물, 바람직하게는 1종 이상의 가수분해성 Si 화합물, 특히 바람직하게는 테트라에톡시실란 및(또는) 메틸트리에톡시실란 및(또는) 페닐트리에톡시실란의 중축합 생성물 (여기서 중축합 생성물은 또한 α, ω -관능성 선형 올리고실록산을 포함할 수 있음) 10 내지 70 중량%,

III. 화학식 II의 1종 이상의 가수분해성 화합물로부터 형성된 중축합 생성물 중에 전체적으로 또는 부분적으로 함유될 수도 있는 화학식 III의 α, ω -관능성 선형 올리고실록산 5 내지 50 중량%,

IV. 촉매 용액, 바람직하게는 유기 용매 중에 용해된 파라-톨루엔술포산 0.5 내지 20 중량% (단, 성분 (I) 내지 (IV)의 합은 100 중량%임), 및 임의로는

V. 무기 충전재 및(또는) 무기 나노-입자, 및

VI. 코팅 기술에 통상적인 양의 통상의 보조 물질을

포함한다. "코팅 기술에 통상적인 양"이란 표현은 성분 (V)와 (VI)의 (I)와 (IV)에 대한 비율이 1:1 미만인 것을 의미하는 것으로 이해하여야 한다.

본 발명에 따른 조성물의 장점은 코팅 조성물 중 기본적으로 포함되는 성분 (I) 내지 (IV)가 본 발명에 따른 범위내 임의의 소정 비율에서는 서로 혼화성이라는 것이다. 따라서 코팅 조성물로부터 제조될 수 있는 코팅의 특성은 각 성분들을 변화시키는 간단한 방법으로 특정 요건에 맞출 수 있다. α, ω -관능성 선형 올리고실록산의 비율을 증가시킴으로써, 가요성 및 소수성을 증가시킬 수 있다. 화학식 II의 가수분해성 화합물의 중축합 생성물의 비율을 증가시키면 코팅의 기계적 특성이 개선된다.

코팅 조성물의 성분 (I), (II) 및 (III)이 가수분해성 기 및 축합성 기를 함유하기 때문에, 완전히 경화된 코팅 중 성분은 코팅 제조에 사용된 코팅 조성물 중 그의 구조 및 백분율 비율과 다르다.

또한 본 발명은, OH-관능성 용매 중에서 고체 함량이 약 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상이 되도록 화학식 II의 가수분해성 화합물 및 임의로 화학식 III의 α, ω -관능성 선형 올리고실록산으로부터 형성된 중축합 생성물을 졸-겔 공정에 의해 제조하는 제1 단계, 및 제1 공정 단계에서 성분 (II) 및 임의로 성분 (III)로부터 제조된 중축합 생성물을 성분 (I)과 함께, 임의로는 또다른 성분 (III) 및 (IV)와 함께, 및 다른 성분 (V) 및 (VI)와 함께 균일하게 교반하는 제2 단계를 특징으로 하는, 코팅 조성물의 제조 방법을 제공한다.

화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산 (여기서 W는 일관능성 단위 M 또는 이관능성 단위 D, 및 추가로 소량의 삼관능성 단위 T 또는 사관능성 단위 Q로부터 선택된 2개 이상의 구조 단위로 구성됨) 및(또는) 축합 생성물 및(또는) 그의 (부분) 축합 생성물은 일반적으로 2 개의 합성 경로를 통해 얻어질 수 있다. 한 합성 경로에서, 수소-관능성 실란 또는 실록산을 출발 화합물 W로 사용한다. 다른 경로에서, 비닐-관능성 실란 또는 실록산을 출발 화합물 W로 사용한다. 적합한 수소- 또는 비닐-관능성 실란 및 실록산은 시판되거나 적합한 실란 또는 실록산으로부터 실리콘 기술에 공지된 직접 또는 간접 가수분해 또는 평형 방법에 의해 제조될 수 있다. 수소-관능성 출발 물질 W의 경우 화학식 I에 따른 $[(CH_2)_m SiR^{1-n} X_{(3-n)}]$ 기를 상응하는 알케닐-관능성 실란으로서 백금 촉매를 사용하여 W에 첨가한다. 비닐-관능성 실란 또는 실록산을 출발 물질 W로 사용하는 경우, 상응하는 수소 실란을 사용한다. 필요하다면 라디칼 X를 기술자에게 공지된 직접 또는 간접 가수분해에 의해 후속 반응에 도입할 수 있다. 합성 원리는 EP-A 제866 086호, WO 제94/06 807호 및 DE-A 제196 03 241호에 더 자세히 설명되어 있다.

화학식 IV의 다관능성 카르보실란의 제조는 EP-A 제743 313호에 기재되어 있으며, 예를 들어 화학식 V 및 VI의 다관능성 카르보실록산은 EP-A 제866 086호, DE-A 제196 03 241호 및 WO 제98/52 992호에 기재된 방법에 따라 바람직하게 얻어질 수 있다.

본 발명에 따라 화학식 II의 가수분해성 화합물로부터 제조된 중축합생성물은 제1 단계에서 화학식 II의 가수분해성 화합물을 물, 촉매 및 임의로는 용매를 졸-겔 기술에서 통상적인 방법으로 첨가하여 가수분해하고 축합하여 제조된다. 가수분해에서, 첨가된 물의 가수분해성 기 Y에 대한 몰비가 0.3:1 내지 0.7:1의 범위, 바람직하게 0.45:1 내지 0.55:1의 범위내 일 경우 특히 유리하다. 촉매로서 바람직하게는 반응 혼합물에 대해 250 내지 1000 ppm의 산을 혼합한다. 반응의 완결 후

중축합 생성물을 염기로 중화시키고 비점이 110 °C 초과이고 인화점이 30 °C 이상인 OH-관능성 용매를 첨가한다. 적합한 용매는, 예를 들어 1-부탄올, 1-펜타놀, 2-펜타놀, 1-메톡시-2-프로판올 또는 디아세톤 알코올이다. 이어서 필요한 고체 함량이 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상이 되도록 증류를 수행한다. 중화에 의해 얻어진 염을 여과 제거한다.

본 발명에 따른 방법의 또다른 실시태양은, 중축합 생성물을 바람직하게는 알콕시실란 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ (바람직하게는 a는 0 또는 1이고, 여기서 R^2 , Y는 화학식 II에 대해 상기 상술된 의미를 가짐) 또는 그의 혼합물로부터, 특히 바람직하게는 테트라에톡시실란 및 α, ω -관능성 선형 올리고실록산으로부터 제조하는 것이다. 코팅 조성물에 함유된 α, ω -관능성 선형 올리고실록산의 전체 또는 일부분을 중축합 생성물의 제조에 사용할 수 있다. 알콕시실란 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ 와 α, ω -관능성 선형 올리고실록산의 혼합물을 용매, 바람직하게 에탄올을 사용하여 희석하는 것이 유리하다. 가수분해 및 축합을 졸-겔 기술에 통상적인 방식으로 수행한다. 그러나, 중화하고 고비점 용매를 첨가한 후 60 분 이상, 바람직하게는 승온에서 더 교반하는 것이 유리한 것으로 증명되었다. 공정의 나머지 파라미터 또는 생성물의 처리는 α, ω -관능성 선형 올리고실록산의 첨가로 인해 변경되지 않는다.

놀랍게도, 본 발명에 따른 방법에 의해 바람직한 알콕시실란 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ 및 임의로는 α, ω -관능성 선형 올리고실록산으로부터 제조된 중축합 생성물은 고체 함량이 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상임에도 불구하고 투명한 용액 또는 분산액이며, 몇 달간에 걸쳐 실온에서 보관할 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서, 코팅 조성물에 함유된 성분을 사용하기 직전에 함께 교반할 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 실시태양에서 보관시 안정한 2-액형 제제를 본 발명에 따른 성분 (I) 내지 성분 (IV) 및 임의로는 또다른 성분 (V) 및 (VI)로부터 제조할 수 있다. 이러한 경우, X는 메톡시 또는 에톡시 잔기인 화학식 I의 다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산이 화학식 V의 고리형 실록산인 것이 바람직하다. 예를 들어 혼합물을 보관시 안정한 성분 (I), (II) 및 (III)으로부터 제조할 수 있고, 사용전 여기에 성분 (IV)를 코팅 기술에 통상적인 방법에 의해 혼합한다.

본 발명은 또한 무기 또는 유기 재료 또는 물건에서의 코팅을 제조하기 위한 본 발명에 따른 코팅 조성물의 용도를 제공한다.

마찬가지로, 본 발명은 무기 또는 유기 재료 또는 물건을 오물, 낙서 또는 해양 생물 부착으로부터 효과적으로 보호하기 위해 여기에 본 발명에 따른 코팅 조성물을 도포함으로써 얻어지는 비점착층을 제공한다.

기관 표면에 임의의 잔류물을 남기지 않으며 어떠한 손상도 주지 않는 간단한 수단에 의해 표면, 예를 들어 빌딩, 대형 차량 및 철도 차량의 표면에 효과적이며 내구성인 보호를 제공할 수 있다. 예를 들어 지하철 또는 전차 또는 열차에서의 인쇄된 표면의 탑코트에 추가의 보호층으로서 본 발명에 따른 코팅 조성물을 도포할 수 있다. 예를 들어 종종 빌딩에서와 같이 흡수성 기저 무기 표면인 경우에는 적합한 중간 층을 도포하는 것이 유리하다. 적합한 중간 층은 예를 들어 DE-A 제197 15 427호의 교시에 따라 기재된 수성 2-액형 폴리우레탄 결합제이다.

본 발명의 코팅 조성물은 실온에서 경화하기 때문에, 승온에 노출될 수 없거나 노출되지 않아야 하는 재료 및 물건의 코팅도 가능하다. 예를 들어 본 발명에 따른 코팅 조성물을 오염 방지 코팅으로 사용할 경우 또는 공장에서 사용하지 않았던 낙서 방지 코팅으로의 용도로 사용할 경우에 그러하다. 그러나, 코팅을 또한 가속화 방법으로 승온에서 경화시키는 것도 가능하다. 도포된 코팅 조성물이 경질화되었을 때, 보호하려는 표면은 매우 소수성이고 효과적인 비점착 특성을 갖는다. 그 결과, 낙서가 전혀 부착되지 않거나 또는 기저층에 대한 점착성이 매우 불량하므로 분무된 도료에 대한 친화력이 감소될 뿐만 아니라 이를 낙서 제거제 및 물에 의해 고압 세척 장치를 사용하여 잔류물 없이 제거하는 것도 가능하다. 본 발명에 따른 코팅 조성물로 코팅된 표면은 또한 용매로 인한 손상으로부터 효과적으로 보호함으로써, 보수 작업의 간격을 연장시킨다. 당업계의 수준에 비해 용매 함량이 낮기 때문에 코팅 조성물을 또한 VOC가 용매 함량을 제한하는 다양한 분야에 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 코팅 조성물을 통상적인 방법, 예를 들어 분무, 브러싱, 침지, 유동 코팅, 스핀 코팅 또는 블레이드 코팅에 의해 도포할 수 있다.

실시예

PCT 제98/52992호의 실시예 2와 유사한 방법으로 제조된 에톡시-관능성 실록산을 다관능성 카르보실록산으로 사용하였다.

<실시예 1>

에탄올 400 g 중에 용해된 테트라에톡시실란 1000 g (4.8 mol)을 가수분해하고 HCl 810 ppm 및 H₂O 173 g (9.6 mol) 첨가 후 예비응축하였다. 반응 혼합물은 처음에는 탁했지만 실온 내지 약 65 °C로 몇 분 동안 가열하자 투명해졌다. 혼합물을 교반하면서 실온으로 냉각하고 첨가된 산을 중화시키고 n-부탄올 400 g을 첨가하였다. 감압하에서, 용매를 70 °C 이하에서 증류제거하였다. 여과 후 중축합 생성물은 고체 함량이 64.5 중량%인 투명한 액체의 형태로 축적되었다. 더 사용하기 위해, 부탄올을 사용해 고체 함량 50 중량%로 조정하였다. 중축합 생성물을 실온에서 몇 달간의 기간 동안 저장할 수 있었다.

<실시예 2>

중화 후 n-펜타놀을 첨가한 점이 상이한, 실시예 1과 동일한 공정을 수행하였다. 투명 중축합 생성물의 고체 함량은 48 중량%이었다. 중축합 생성물을 실온에서 몇 달간의 기간 동안 저장할 수 있었다.

<실시예 3>

테트라에톡시실란 1000 g (4.8 mol)과 메틸트리에톡시실란 85.7 g (0.48 mol)의 혼합물을 H₂O 186 g (10.33 mol)을 사용하여 가수 분해한 점이 상이한, 실시예 1과 동일한 공정을 수행하였다.

<실시예 4>

테트라에톡시실란 1000 g (4.8 mol)과 메틸트리에톡시실란 68.5 g (0.385 mol)과 페닐트리에톡시실란 23.12 g (0.096 mol)의 혼합물을 H₂O 186 g (10.33 mol)을 사용하여 가수 분해한 점이 상이한, 실시예 1과 동일한 공정을 수행하였다.

<실시예 5>

테트라에톡시실란 1000 g (4.8 mol)과 OH 함량이 약 7.5 %인 α,ω-히드록시-관능성 폴리디메틸 실록산 480 g의 혼합물을 에탄올 400 g에 용해하고 가수분해하고 HCl 620 ppm 및 H₂O 173 g (9.6 mol)을 첨가함으로써 예비축합하였다. 반응 혼합물은 처음에는 탁했지만 실온 내지 약 65 °C로 몇 분 동안 가열하자 투명해졌다. 혼합물을 교반하면서 실온으로 냉각하고 첨가된 산을 중화시키고 n-부탄올 760 g을 첨가하고, 70 °C에서 1 시간 더 교반하였다. 감압하에서, 용매를 70 °C 이하에서 증류제거하였다. 여과 후 중축합 생성물은 고체 함량이 50.7 중량%인 투명한 액체의 형태로 축적되었다. 중축합 생성물을 실온에서 몇 달간의 기간 동안 보관할 수 있었다.

<비교예 1>

(OH 함량이 본 발명을 따르지 않는 α,ω-히드록시관능성 폴리디메틸실록산을 함유하는 가수분해물)

실시예 5와 동일한 공정을 수행하였다. OH 함량이 약 7.5 %인 α,ω-히드록시-관능성 폴리디메틸 실록산 대신 동일한 품질이며 OH 함량이 약 0.2 %인 α,ω-히드록시-관능성 폴리디메틸 실록산을 사용하였다. 용매의 증류제거 즉시, 반응 혼합물은 겔을 형성하고 고화되었다.

본 발명에 따른 코팅 조성물:

<실시예 6>

WO 제98/52992호의 실시예 2에 따라 제조된 에톡시-관능성 실록산 63.3 중량%를 교반하면서 실시예 1로부터의 중축합 생성물 12.7 중량%, OH 함량이 약 7.5 %인 α,ω-히드록시-관능성 폴리디메틸 실록산 12.7 중량% 및 n-부탄올 중 약 2 % 파라-톨루엔술폰산 용액 11.3 중량%와 혼합하였다. 혼합물의 용매 함량은 18 중량%이었고, 고체 함량은 61 중량%이었다. 이를 닥터 블레이드를 사용하여 유리 평판에 층 두께가 100 μm로 도포하고 실온에서 24 시간 동안 건조시켰다. 코팅은 투명하였다. 코팅은 에딩 (Edding)사 제품인 영구 마커 (Edding 950)에 의해 습윤화되지 않았다. 바르고 24 시간 후 세정제의 도움 없이도 천으로 마커를 닦아낼 수 있었다.

<실시예 7>

에톡시-관능성 실록산 53.2 중량%, 실시예 1의 중축합 생성물 12.8 중량%, OH 함량이 약 7.5 %인 α,ω -히드록시-관능성 폴리디메틸록산 10.6 중량%, 3-머프캅토프로필트리에톡시실란 1.0 중량%, Byk 306 0.3 중량%, n-부탄올 3.2 중량% 및 2-에틸헥사놀 중 약 2 % 파라-톨루엔 술폰산 용액 18.9 중량%를 함께 혼합하는 것을 제외하고는, 실시예 6에 사용한 동일한 공정을 수행하였다. 혼합물의 고체 함량은 54 중량%이었다.

<실시예 8>

실시예 6과 동일한 공정을 수행하였다. 그러나, 에톡시-관능성 실록산 53.7 중량%, 실시예 5로부터의 중축합 생성물 40.3 중량% 및 n-부탄올 중 약 2 % 파라-톨루엔술폰산 용액 6 중량%를 서로 혼합하였다. 코팅은 투명하였다. 혼합물의 고체 함량은 26 중량%이고 고체 함량은 55.5 중량%이었다. 코팅은 에딩사 제품인 영구 마커 (Edding 850)에 의해 습윤화되지 않았다. 바르고 24 시간 후 세정제의 도움 없이도 천으로 마커를 닦아낼 수 있었다.

<실시예 9>

실시예 6과 동일한 공정을 수행하였다. 그러나, 에톡시-관능성 실록산 57.4 중량%, 실시예 5로부터의 중축합 생성물 30.9 중량% 및 n-부탄올 중 약 2 % 파라-톨루엔술폰산 용액 11.7 중량%를 서로 혼합하였다. 코팅은 투명하였다. 혼합물의 용매 함량은 27 중량%이고 고체 함량은 53.3 중량%이었다. 코팅은 에딩사 제품인 영구 마커 (Edding 850)에 의해 습윤화되지 않았다. 바르고 24 시간 후 세정제의 도움 없이도 천으로 마커를 닦아낼 수 있었다.

<실시예 10>

실시예 6과 동일한 공정을 수행하였다. 그러나, 에톡시-관능성 실록산 22.5 중량%, 실시예 5로부터의 중축합 생성물 67.4 중량% 및 n-부탄올 중 약 2 % 파라-톨루엔술폰산 용액 10.1 중량%를 서로 혼합하였다. 코팅은 투명하였다. 혼합물의 용매 함량은 44 중량%이고 고체 함량은 49 중량%이었다. 코팅은 에딩사 제품인 영구 마커 (Edding 850)에 의해 습윤화되지 않았다. 바르고 24 시간 후 세정제의 도움 없이도 천으로 마커를 닦아낼 수 있었다.

<실시예 11>

에톡시-관능성 실록산 48.2 중량%, 실시예 5로부터의 중축합 생성물 11.6 중량%, OH 함량이 약 7.5 %인 α,ω -히드록시-관능성 폴리디메틸실록산 38.6 중량% 및 n-부탄올 중 약 2 % 파라-톨루엔술폰산 용액 1.6 중량%를 함께 혼합하는 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 공정을 수행하였다. 혼합물의 용매 함량은 7.5 중량%이고 고체 함량은 76 중량%이었다. 코팅은 투명하였다. 에딩사 제품인 영구 마커 (Edding 850)는 코팅에 접촉되지 않았다. 바르고 24 시간 후 어떠한 세정제도 사용하지 않고 천으로 마커를 닦아낼 수 있었다.

<비교예 2>

(α,ω -히드록시 관능성 폴리디메틸실록산을 함유하지 않는 코팅 조성물)

실시예 6과 동일한 공정을 수행하였다. 그러나, 에톡시-관능성 실록산 30.8 중량%, 실시예 1로부터의 중축합 생성물 55.4 중량% 및 n-부탄올 중 약 2 % 파라-톨루엔술폰산 용액 13.8 중량%를 서로 혼합하였다. 혼합물의 용매 함량은 41.5 중량%이고 고체 함량은 48 중량%이었다. 바르고 24 시간 후 마커의 뚜렷한 얼룩이 남았다.

<비교예 3>

(OH 함량이 본 발명을 따르지 않는 α,ω -히드록시관능성 폴리디메틸실록산을 함유하는 코팅 조성물)

OH 함량이 약 7.5 %인 α,ω -히드록시관능성 폴리디메틸실록산 대신 OH 함량이 약 0.1 중량%인 α,ω -히드록시관능성 폴리디메틸실록산을 동일량 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 공정을 수행하였다. 혼합물은 상용성이 없었다.

<비교예 4>

(다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산을 함유하지 않는 코팅 조성물)

실시에 1로부터의 중축합 생성물 20 중량%, 실시에 5로부터의 중축합 생성물 75 중량% 및 n-펜타놀 중 2 % 파라-톨루엔술포산 용액 5.0 중량%를 교반하면서 함께 혼합하였다. 혼합물의 용매 함량은 52.5 중량%이고 고체 함량은 47.5 중량%이었다. 바르고 24 시간 후 상당한 균열의 형성이 검출되었다.

<비교예 5>

(다관능성 카르보실란 및(또는) 카르보실록산을 함유하지 않는 코팅 조성물)

실시에 1로부터의 중축합 생성물 87 중량%, OH 함량이 약 7.5 %인 α,ω -히드록시관능성 폴리디메틸실록산 4.4 중량% 및 n-펜타놀 중 2 % 파라-톨루엔술포산 용액 8.6 중량%를 교반하면서 함께 혼합하였다. 혼합물의 용매 함량은 52.2 중량%이고 고체 함량은 47.8 중량%이었다. 바르고 24 시간 후 상당한 균열의 형성이 검출되었다.

표면의 낙서 방지용 코팅 조성물

<비교예 6>

비교 목적을 위해, 대형 차량 및 철도 차량의 코팅에 사용되는 높은 등급의 수성 2-액형 폴리우레탄 커버코트 조성물을 사용하였다:

1. 폴리올: 베이히드롤 (Bayhydrol) VPLS 2235/1 43.3 중량%
2. 폴리이소시아네이트: 베이히드롤 VPLS 2319 13.3 중량%
3. 안료: 13.4 중량%
4. 첨가제 및 용매: 29.9 중량%

성분 1 (폴리올):

디메틸에탄올아민으로 중화된 물/솔벤트나프타 100/2-부톡시에탄올 중 45 % 폴리아크릴레이트 분산액, 비율: 약 45.6:4:4:1.4, OH 함량: 고체 수지를 기준으로 3.3 %.

성분 2 (폴리이소시아네이트):

100 % 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기재로 한 친수성화된 지방족 폴리이소시아네이트, NCO 함량 18.0 %.

성분 3 (안료):

이르가진 레드 BO (Irgazine Red BO) (바젤 소재의 시바 스페셜리티 케미칼즈 (Ciba Specialty Chemicals)) 1.7 중량%, 팔리오겐 오렌지 (Paliogen Orange) L 2930 HD (루드빅샤펜 소재의 바스프 아게 (BASF AG)) 2.5 중량%, 시코팔 옐로우 (Sicopal Yellow) L 1600 (루드빅샤펜 소재의 바스프 아게) 4.2 중량%, 블랑픽세 M (Blancfixe M) (두이스베르크 소재의 사크틀레벤 케미 게엠베하 (Sachtleben Chemie HmbH)) 5.0 중량%.

성분 4 (첨가제 및 용매):

부틸 글리콜 중 50 % 농도의 수르피놀 104 (Surfynol 104) 1.0 중량% (우트레흐트 소재의 에어 프로덕트 네덜란드 BV (Air Products Nederland BV), 프로필렌 글리콜/물 중 25 % 농도의 보르키겐 PW 25 (Borchigen PW 25) 0.1 중량% (몬하임 소재의 보르테르스 게엠베하 (Borchers GmbH)), 베이실론 (Baysilone) VPAI 3468:3466 (3:7, 부톡실 중 10 % 농도) 1.0 중량% (몬하임 소재의 보르테르스 게엠베하), 보르키겐 SN 95 (물 중 25 % 농도) 2.0 중량% (몬하임 소재의 보르테르스 게엠베하), 탈염수 22.4 중량%, 부톡실 3.4 중량%.

<실시에 12>

실시에 7의 즉시 사용가능한 (ready-to-use) 코팅 조성물의 DIN 4 컵에서의 유출 시험

혼합 후 기간	수성 2-액형 PU (비교예 6)	실시에 7로부터의 코팅 조성물
0 시간	26 초	12 초
1 시간	31 초	12 초
2 시간	34 초	12 초
3 시간	40 초	12 초
6 시간	---	12 초
24 시간	---	13 초

실시에 7로부터의 코팅 조성물은 대형 차량 및 철도 차량용 표준 코팅 시스템에 비해 매우 긴 가사 시간 (pot life)를 가졌다.

<실시에 13>

실온에서 건조 속도 시험 (DIN 53150)

건조 정도	수성 2-액형 폴리우레탄 (비교 실시예 6)	실시에 7로부터 코팅 조성물
T1	1 시간	6 분
T3	7 시간	12 분
도막층 두께	40 μm	30 μm

실시에 7로부터의 코팅 조성물은 대형 차량 및 철도 차량용 표준 코팅 시스템에 비해 매우 신속히 건조되었다.

<실시에 14>

실시에 7 및 비교예 6에 따라 배합한 코팅 조성물을 공기압 분무에 의해 하도제 또는 단색 탑코트 조성물로 코팅된 유리 평판 또는 강철 시트에 도포하였다 (3.5 바의 분무 압력을 사용하여 직경 1.3 mm의 제트를 통해).

얻어진 건조 도막층 두께:

- 실시에 7로부터의 코팅 조성물: 약 20 μm
- 비교예 6으로부터의 수성 2-액형 폴리우레탄 커버코트 조성물

약 50 μm

<실시에 15>

실시에 14에서 도포한 코팅의 용매 내성 시험 (VDA 621-412, 노출 시간: 10 분)

용매	수성 2-액형 폴리우레탄 (비교예 6)	실시에 7로부터의 코팅 조성물
고급 휘발유	2	0
크실렌	5	3
메톡시프로필 아세테이트	5	2
등급: 0 = 코팅 도막에 전혀 영향이 없음 5 = 상당한 팽윤		

실시에 7로부터의 코팅 조성물은 대형 차량 및 철도 차량용 표준 코팅 시스템에 비해 용매에 의한 손상으로부터 표면을 효과적으로 보호할 수 있었다.

<실시예 16>

낙서 방지 특성 시험

알키드 분무 코팅 조성물, 아크릴 분무 코팅 조성물 및 펠트-팁 마킹 (felt-tip marking)을 실시예 14에 따라 코팅된 기관에 도포한 후 50 ℃에서 48 시간 동안 보관하여 낙서의 노화를 촉진하였다. 투명도에 대해 시험하기 위해, 낙서 제거제로 시판되는 데콘타미놀 (Decontaminol)을 사용하였다. 데콘타미놀을 10 분 동안 표면에서 작용하도록 한 후 천으로 닦아내었다.

결과:

도포된 물질	수성 2-액형 폴리우레탄 (비교예 6)	실시예 7로부터의 코팅 조성물
알키드 분무 조성물	4	0
아크릴 분무 조성물	2	0
펠트-팁 마킹	0	0
제거 정도: 0 = 완전히 제거됨 5 = 효과 없음		

대형 차량 및 철도 차량용 표준 코팅 시스템에 비해, 표면은 본 발명의 방법에 의해 효과적으로 및 영구적으로 보호될 수 있었으므로, 기관 표면에 어떠한 잔류물도 남기지 않으며 어떠한 손상도 없이 낙서를 간단한 수단에 의해 닦아낼 수 있었다. 또한, 본 발명에 따른 방법은 신속한 건조 및 긴 가사 시간과 같은 추가의 도장시 이점도 가진다.