



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월03일  
(11) 등록번호 10-1018565  
(24) 등록일자 2011년02월22일

(51) Int. Cl.  
C09D 175/04 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)  
C09K 3/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7006111  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년07월11일  
심사청구일자 2008년03월13일  
(85) 번역문제출일자 2008년03월13일  
(65) 공개번호 10-2008-0035003  
(43) 공개일자 2008년04월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/313746  
(87) 국제공개번호 WO 2007/020759  
국제공개일자 2007년02월22일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2005-00236533 2005년08월17일 일본(JP)  
JP-P-2006-00054663 2006년03월01일 일본(JP)

(73) 특허권자  
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드  
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253  
(72) 발명자  
오우기타니 유키히로  
일본국 미에 마츠사카시 오구치쵸 1510 샌트랄 글  
래스 컴퍼니리미티드 글래스 리서치센터 내  
아카마즈 요시노리  
일본국 미에 마츠사카시 오구치쵸 1510 샌트랄 글  
래스 컴퍼니리미티드 글래스 리서치센터 내  
(74) 대리인  
서종완

(56) 선행기술조사문헌  
JP07258600 A  
JP2003073147 A

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 정기주

(54) 방담성 피막 및 방담성 물품

(57) 요약

본 발명은 투명기재 상에 형성되는 방담성(防曇性) 피막에 관한 것이다.

상기 피막은 수흡수율이 20~40 중량%인 우레탄 수지로 되고, 이 우레탄 수지는 평균 분자량 1000~4000의 아크릴 폴리올, 및 평균 분자량 400~5000의 폴리옥시알킬렌계 폴리올로부터 유도되어 되는 것이며, 또한 상기 피막은 피막의 수흡수 포화 후에 강제적으로 피막으로부터 탈수시키는 기구를 갖는 실내환경에서 사용되는 것으로서, 방담성 발현시에 수막을 형성하지 않는 것을 특징으로 하는 방담성 피막이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

투명기재 상에 형성되는 방담성 피막으로서, 이 피막은 수흡수율이 20~40 중량%인 우레탄 수지로 되고, 이 우레탄 수지는 평균 분자량 1000~4000의 아크릴폴리올, 및 평균 분자량 400~5000의 폴리옥시알킬렌계 폴리올로부터 유도되어 되는 것인 것을 특징으로 하는 방담성 피막.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 폴리옥시알킬렌계 폴리올이, 평균 분자량이 400~2000인 폴리에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는 방담성 피막.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지가 추가로 가교단위로서 디메틸실록산 유닛( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ )의 수가 5~300인 직쇄상 폴리디메틸실록산을 갖는 것을 특징으로 하는 방담성 피막.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 「JIS K 7125」에 준거하여 얻어지는 피막의 정마찰계수가, 피막이 수흡수되어 있지 않은 상태에서 0.8 이하, 수흡수 포화상태에서 0.9 이하인 것을 특징으로 하는 방담성 피막.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 피막의 막두께가 5~50  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 방담성 피막.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

제1항 또는 제2항의 피막과 투명기재로 되는 방담성 물품.

### 청구항 8

방담성 피막을 형성하기 위한 도포제로서, 이 도포제는 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 성분을 갖는 도포제 A, 폴리올 성분을 갖는 도포제 B로 되는 2액 경화형 도포제로 되고, 상기 폴리올 성분은 평균 분자량 1000~4000의 아크릴폴리올, 평균 분자량 400~5000의 폴리옥시알킬렌계 폴리올을 갖는 것을 특징으로 하는 도포제.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 폴리옥시알킬렌계 폴리올이 폴리에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는 도포제.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 중량비로 폴리에틸렌글리콜:아크릴폴리올=50:50~70:30인 것을 특징으로 하는 도포제.

### 청구항 11

투명기재에 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항의 도포제를 도포하여 경화시키는 것을 특징으로 하는 방담성 피막의 제조방법.

### 청구항 12

제1항 또는 제2항의 방담성 피막을, 피막의 수흡수 포화 후에 강제적으로 피막으로부터 탈수시키는 기구를 갖는 실내환경에서 사용하고, 방담성 발현시에 수막을 형성하지 않는 것을 특징으로 하는 투명기재의 시계를 확보하는 방법.

### 청구항 13

제12항에 있어서, 피막의 수흡수 포화 후에 강제적으로 피막으로부터 탈수시키는 기구를 갖는 실내환경이 자동차의 실내인 것을 특징으로 하는 투명기재의 시계를 확보하는 방법.

### 청구항 14

제1항 또는 제2항의 방담성 피막을 냉동고 내에 유지하고, 상기 피막을 상온에 가져왔을 때 피막에 흐림을 발생시키지 않음으로써 투명기재의 시계를 확보하는 방법.

### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 방담성 피막이 상기 우레탄 수지만으로 되는 것을 특징으로 하는 방담성 피막.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 자동차의 실내 등의 에어컨디셔너 등 습도를 제어 가능한 기구를 갖는 실내용 창유리로서 적합하게 사용하는 것이 가능한 방담성 피막에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 유리 등의 투명기재는 차량용 창유리, 건축용 창유리, 렌즈, 고글 등에 사용되고 있다. 그러나, 유리를 고습의 장소, 또는 온도차, 습도차가 큰 경계에서 사용한 경우, 표면에 결로가 발생하여 흐림이 발생한다. 예를 들면, 습도가 높은 장마시, 온도가 낮은 겨울철에 차량을 주행시킨 경우, 창외의 흐림 발생은 불가피하여, 시계를 확보하기 위해, 창에 온풍, 냉풍 등의 제습풍을 송풍하여 건조상태로 하는 것이 통상 행해지고 있다.

[0003] 따라서, 창외의 시계 확보를 위해 소비되는 에너지는 큰 것으로, 차량의 연비특성 향상의 걸림돌로도 되어 있었다. 특히, 실내외의 온도차가 심해지는 겨울철, 그 중에서도 영하의 환경이 될 수 있는 한랭지에서는, 창외의 시계 확보를 위해 소비되는 에너지는 커진다. 또한, 건조상태로 하는 것에 의한 차량 실내의 불쾌감이 증대하는 등의 문제도 있어, 이들 문제를 저감할 수 있는 창유리, 즉 방담성 물품을 제공하는 것은 친환경, 친인간 차량을 위해서는 필요 불가결하다. 더 나아가서는, 하이브리드 자동차, 연료전지 자동차 등의 전기차량에서는 점점 방담성 물품의 필요성이 높아질 것으로 예상된다.

[0004] 차량용 방담 유리로서, 특허문헌 1에서는 자외선 저투과 유리에 유기계 방담성 재료를 포함하는 조성물이 도포되어 되는 방담성 차량용 유리가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에서는 실내면에 알루미늄을 함유하는 물방울과의 접촉각이 30° 이하인 친수층이 설치된 차량용 창유리가 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 이들 문헌에서의 방담성의 발현 수단은 친수층의 수막 형성에 의한 것이 주된 것이기 때문에, 방담성 발현시 수막을 통한 영상이 흔들려 보이는 등의 문제가 발생한다. 더 나아가서는 영하의 환경에서는 수막이 동결되어, 동결된 수막을 녹이기 위해, 오히려 온풍 송부를 위한 에너지 소비를 요하는 등의 문제가 발생한다.

[0006] 특허문헌 1에서는 수(水)흡수성에 의한 방담성을 발현시키는 것으로서, 실리카 미립자계의 다공질막, 수흡수성 수지의 사용이 개시되어 있지만, 이들 수흡수성 막의 수흡수 능력은 충분하지 않아, 수흡수성에 의한 방담성의 발현에는 더욱 개량이 필요하였다. 또한, 영하의 환경에서의 방담성 발현의 관점으로부터의 설계가 이루어져 있지 않기 때문에, 흡수한 물이 동결되는 것에 의한 투광성의 저하, 막의 파괴 등의 문제가 일어날 수 있을 것으로도 예상된다.

[0007] 이러한 배경하, 본 출원인은 영하의 환경이 될 수 있는 한랭지에서도 창외의 시계 확보를 용이하게 하는 차량용 창에 적합한 방담 유리를 제안하고 있다(특허문헌 3). 상기 방담 유리에서는 친수성과 수흡수성을 갖는 우레탄 수지에 의한 피막이 사용되고 있다. 그리고, 그 방담성은 피막의 수흡수에 의해 먼저 방담성을 발현시키고, 수흡수 포화 후에는 피막의 친수성에 의해서 방담성을 계속시키도록 설계되어 있다. 또한, 우레탄 수지 고유의 탄성에 의해 내찰상성도 우수한 것으로 되어 있다.

[0008] 특허문헌 1: 일본국 특허공개 제2000-239045호 공보

[0009] 특허문헌 2: 일본국 특허공개 제2003-321251호 공보

[0010] 특허문헌 3: 일본국 특허공개 제2005-187276호 공보

## 발명의 상세한 설명

[0011] 발명의 개요

[0012] 계속적인 방담성의 발현을 피막의 친수성으로써 행하는 설계에서는 방담성 발현시 결국에는 피막에 수막이 형성된다. 따라서, 최종적으로는 수막을 통한 영상이 흔들려 보이는 등의 문제가 발생하기 때문에, 장시간의 방담성 발현시, 예를 들면 한랭지에서의 장시간 운전시에는 이러한 문제가 발생할 수 있다.

[0013] 본 발명에서는 상기를 고려하여, 피막의 수흡수만으로 방담성을 발현하고, 내구성이 우수하며, 또한 자동차의 실내 등 피막의 수흡수 포화 후에 강제적으로 피막으로부터 탈수시키는 기구를 갖는 실내환경에서의 사용에 적합한 방담성 피막을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0014] 본 발명의 방담성 피막은 투명기재 상에 형성되는 방담성 피막으로서, 이 피막은 수흡수율이 20~40 중량%인 우레탄 수지로 되고, 이 우레탄 수지는 평균 분자량 1000~4000의 아크릴폴리올, 및 평균 분자량 400~5000의 폴리옥시알킬렌계 폴리올로부터 유도되어 되는 것이며, 또한 상기 피막은 피막의 수흡수 포화 후에 강제적으로 피막으로부터 탈수시키는 기구를 갖는 실내환경에서 사용되는 것으로, 방담성 발현시에 수막을 형성하지 않는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상세한 설명

[0016] 상기한 피막의 수흡수 포화 후에 강제적으로 피막으로부터 탈수시키는 기구란, 피막의 주위환경을 흐린 환경으로부터 흐리지 않은 환경으로 할 수 있는 기구로서, 제습기능, 냉풍이나 온풍 등의 송풍기능, 온도 조정기능 등을 갖는 에어컨디셔너 등이 상기 기구에 상당한다. 그리고, 상기 실내환경이란 특히 자동차의 실내가 상정되고, 방담성 피막의 용도는 특히 자동차의 창유리인 것이 바람직하다.

[0017] 상기한 흐림은 피막의 온도, 습도가 어느 일정 조건이 되었을 때에 발생하는 것이기 때문에, 본 발명에서 말하는 흐린 환경이란, 100 mm×100 mm×3 mm(두께) 사이즈의 플로우트법에 의한 단판(單板)의 소다 석회 규산염 유리의 표면전체에 결로가 발생하는 환경으로서 정의된다.

[0018] 본 발명의 방담성 피막은, 방담성 발현시에 수막을 형성하지 않고 피막의 수흡수 기능만으로 방담성을 발현시키고 있기 때문에, 장시간 흐린 환경에 놓여진 경우, 수흡수가 포화되어 방담성의 발현이 정지한다. 우수한 방담성 피막으로 하기 위해서는 수흡수가 포화되기 위해 시간이 길수록 좋다. 수흡수가 포화되기까지의 시간은 피막의 수흡수율과 상관이 있는 것인데, 수흡수율을 상승시키면 피막의 강도, 내구성이 저하되는 경향이 있다.

[0019] 본 발명에서는 피막의 수흡수율을 20~40 중량%로 함으로써, 수흡수가 포화되기까지의 시간의 장기화와 피막의 내구성의 양립을 도모하고 있다. 20 중량% 미만에서는 수흡수가 포화되기까지 시간을 길게 하기 위해 막두께를 두껍게 할 필요가 있어, 균질한 피막을 얻는 것이 곤란해진다. 다른 한편, 40 중량% 초과에서는 피막의 끈적거림이 커지고, 강도가 저하되며, 내수성이 나빠지는 등의 문제가 발생한다.

[0020] 피막의 수흡수율을 상기에 설정하였다 하더라도, 피막이 장시간 흐린 환경에 노출되면 피막이 수흡수 포화상태가 되어, 방담성의 발현이 정지한다. 그 경우, 피막의 수흡수 포화 후에 강제적으로 피막으로부터 탈수시키는 기구(이하, 디포거로 기재되는 경우가 있다)에 의해, 피막 주변의 습도를 낮추거나 하여 흐린 환경이 아닌 상태로 하고, 피막으로부터 물을 탈수시켜, 다시 피막의 방담성을 발현시키는 상태로 한다.

[0021] 본 발명에서 사용되는 피막은 가역적으로 흡탈수 가능한 피막이다. 그리고, 우수한 방담성 피막으로 하기 위해서는, 피막에 흡수된 물을 탈수하는 속도를 빠르게 할 필요가 있다. 이 속도가 빠르면 디포거에 부하되는 에너지량을 저감시킬 수 있다. 그리고, 방담성 피막과 디포거를 병용함으로써 방담성을 계속적으로 발현시키는 것이 가능해진다. 또한, 방담성 발현시에 수막이 형성되지 않기 때문에, 수막을 통한 투시상의 흔들림이 발생하지 않아 자동차의 창유리에서의 사용에 적합하다.

[0022] 방담성 발현시에 수막을 형성하지 않도록 하기 위해서는, 피막에 물이 흡수되지 않은 상태, 및 수흡수 포화상태에서, 피막으로의 물방울의 접촉각이 40° 초과, 바람직하게는 50~100°, 바람직하게는 60~90° 가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명에서는 피막을 수흡수율이 20~40 중량%인 우레탄 수지로 되는 것으로 하고, 이 우레탄 수지를 평균 분자량 1000~4000의 아크릴폴리올, 및 평균 분자량 400~5000의 폴리옥시알킬렌계 폴리올로부터 유도되어 되는 것으로

로 하고 있다. 평균 분자량 1000~4000의 아크릴폴리올, 및 평균 분자량 400~5000의 폴리옥시알킬렌계 폴리올로부터 유도되는 우레탄 수지 중의 사슬이 피막에 흡수된 물을 탈수하는 속도를 빠르게 하는 것에 기여하고 있다고 생각된다.

- [0024] 상기 폴리옥시알킬렌계 폴리올은 피막이 되었을 때에 주로 피막에 수흡수성의 기능을 발휘시키는 것이다. 이 폴리올에는 옥시에틸렌 사슬, 옥시프로필렌 사슬 등을 갖는 폴리올을 사용할 수 있다. 특히, 옥시에틸렌 사슬은 물을 결합수로서 흡수하는 기능이 우수하기 때문에, 탈수시의 탈수속도가 빠른 가역적인 흡탈수를 나타내는 방담성 피막의 달성에 유리하다. 이렇게 하여, 분위기 온도가 5℃ 이하가 되는 겨울철 등의 저온환경에서의 방담성을 고려하면 옥시에틸렌 사슬을 갖는 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 폴리옥시알킬렌계 폴리올의 평균 분자량은 400~5000으로 하는 것으로, 평균 분자량이 400 미만인 경우, 물을 결합수로서 흡수하는 능력이 낮고, 평균 분자량이 5000을 초과하는 경우는 도포제의 경화불량이나 막강도의 저하 등의 문제가 발생하기 쉬워진다. 피막의 수흡수성이나 막강도 등을 고려하면, 상기 평균 분자량은 400~4500이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에서의 평균 분자량은 수평균 분자량을 말한다.
- [0026] 특히 상기 폴리옥시알킬렌계 폴리올이 폴리에틸렌글리콜인 경우, 물을 흡수하는 능력, 경화불량이나 막강도를 고려하면, 평균 분자량을 400~2000으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 옥시에틸렌/옥시프로필렌의 공중합체 폴리올인 경우, 평균 분자량을 1500~5000으로 하는 것이 바람직하다.
- [0027] 폴리옥시알킬렌계 폴리올에는 복수 종의 폴리올을 사용해도 되지만, 그 경우, 물을 결합수로서 흡수하는 능력이 특히 우수한 평균 분자량 400~2000의 폴리에틸렌글리콜을 반드시 사용하는 것이 바람직하다. 상기 폴리올은 물을 결합수로서 흡수하는 능력이 특히 우수하기 때문에, 폴리옥시알킬렌계 폴리올을 모두 상기 폴리올로 해도 된다.
- [0028] 상기 아크릴폴리올은 피막에 주로 내마모성, 내수성, 및 표면 마찰계수를 낮추는 효과, 즉 막 표면에 슬립성을 발휘시키는 것이다. 이것 이외에 이 아크릴폴리올은, 피막을 형성하기 위한 도포제를 기재(基材)에 도포했을 때의 막두께를 균일화하는 레벨링 공정을 단축화시키는 것에 기여한다.
- [0029] 상기 중에서 슬립성은 방담성 피막의 실용적인 관점에서 중요한 지표이다. 방담성 피막은 사용 중에 막 표면에 다종다양한 부착물이 부착되어, 외관 및 품질을 저해하는 것이 용이하게 상정되고, 그들의 부착물을 제거하기 위해, 통상은 천 등으로 떨어낸다. 이 때, 표면의 슬립성이 부족한 경우는 떨어내는 작업에 있어서 제거시간의 증가, 고르지 못한 닦기에 의한 외관불량 등의 문제가 발생한다.
- [0030] 떨어내는 작업 중에는 부착물을 막 표면에 비벼대기 때문에, 슬립성이 나쁜 경우는 부착물이 막 표면에 걸리기 쉽고, 찰상도 많이 발생하는 것이나, 떨어내는 작업에 사용하는 천 등이 반대로 막 표면에 첩부(貼付)되는 등, 악영향을 주는 경우가 있다. 막 표면의 슬립성이 높으면 막의 내마모성, 방오성(防汚性)이 향상되는 등의 상승(相乘)효과를 나타낸다.
- [0031] 떨어내는 작업은 피막의 수흡수 중에도 실행될 수 있는 것을 고려하면, 본 발명의 방담성 피막은 「JIS K 7125」에 준거하여 얻어지는 피막의 정마찰계수가, 피막이 수흡수되어 있지 않은 상태에서 0.8 이하, 수흡수 포화상태에서 0.9 이하로 하는 것이 바람직하다. 이 계수의 하한은 피막의 수흡수성 등을 고려하면 0.4 이상으로 해도 된다.
- [0032] 본 발명에서는 아크릴폴리올은 평균 분자량을 1000~4000으로 하는 것이다. 1000 미만인 경우에는 피막의 내마모성이 저하되는 경향이 있고, 4000 초과에서는 피막 형성시의 도포제의 도포성이 나빠져, 피막의 형성이 어려워지는 경향이 있다. 또한, 얻어지는 피막의 치밀성, 경도를 고려하면, 상기 폴리올의 수산기 수는 3 또는 4로 하는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명에서는, 상기 폴리옥시알킬렌계 폴리올 및 상기 아크릴폴리올로부터 유도되어 형성되는 우레탄 수지 중의 사슬에 의해서, 피막에 흡수된 물의 탈수속도를 빠르게 하는 것에 성공하고 있다. 그리고, 이는 아크릴폴리올의 분자량이 클수록 빨라지는 경향이 있기 때문에, 아크릴폴리올의 평균 분자량은 2000 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 아크릴폴리올은 피막의 내구성 향상과 상기한 바와 같은 물의 탈수속도를 빠르게 하는 것에 기여하고 있다. 피막의 내구성 향상만을 고려하면 상기 아크릴폴리올 이외의 소수성을 나타내는 폴리올을 사용할 수 있지만, 물의 탈수속도를 빠르게 하는 것에는 기여하지 않는다. 따라서, 상기 아크릴폴리올은 본 발명의 방담성 피막을 얻기 위한 필수 화학종이라고 할 수 있다.



- [0035] 그리고, 상기한 피막의 슬립성, 청소시 등의 떨어내는 작업성을 고려하면, 상기 수지가 추가로 가교단위로서 디메틸실록산 유닛( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ )의 수가 5~300인 직쇄상 폴리디메틸실록산을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 직쇄상 폴리디메틸실록산은 말단부에 우레탄 결합이 형성됨으로써 수지 중에 도입된다.
- [0036] 여기서, 상기 직쇄상 폴리디메틸실록산에 있어서 디메틸실록산 유닛( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ )의 수를 5~300으로 한 것은, 디메틸실록산 유닛 수가 5 미만, 또는 300 초과인 경우, 직쇄상 폴리디메틸실록산을 가교단위로서 우레탄 수지 중에 도입하는 것이 어려워지기 때문이다.
- [0037] 상기 이유로서 다음의 사실을 생각할 수 있다. 디메틸실록산 유닛 수가 5 미만인 경우, 피막의 슬립성 향상에 효과가 없는 한편, 300 초과인 경우, 직쇄상 폴리디메틸실록산의 우레탄 결합이 형성되어야 할 부위가 상대적으로 낮은 것으로 되기 때문에, 수지 형성시에 직쇄상 폴리디메틸실록산이 가교단위로서 수지 중에 도입되지 않을 가능성이 높아져, 그 결과, 얻어진 피막은 직쇄상 폴리디메틸실록산이 용출되기 쉬운 것으로 된다.
- [0038] 그리고, 상기한 피막의 슬립성, 청소시 등의 떨어내는 작업성을 향상시키는 효과를 고려하면, 상기 직쇄상 폴리디메틸실록산은 피막에 대해 중량농도로 0.05~3.0 중량% 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0039] 추가로, 수흡수 기능을 갖는 방담성 피막에서는 막두께가 두꺼울수록 수분을 보다 많이 흡수하여, 피막이 수흡수 포화상태에 이르기까지의 시간을 길게 할 수 있기 때문에, 방담성의 관점에서는 피막의 막두께를 두껍게 하는 편이 유리하다. 그러나, 두꺼운 막두께는 피막의 제조에 불리한 조건을 가져온다. 43℃의 포화수 증기 폭로에서 60초간 흐리지 않은 것을 지표로 하여 고려하면, 피막의 막두께는 5~50  $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 방담성 피막은 영하의 환경에서도 흐림을 방지하는 등의 방담성이 우수하기 때문에, 흐린 환경에서의 물품의 투광성 등의 광학특성을 유지한다. 그리고, 피막의 수흡수 포화 후에도 강제적으로 피막으로부터 탈수시키는 기구와 병용함으로써 감도 좋게 피막으로부터 물이 탈수되어, 다시 피막을 수흡수 가능한 상태, 즉 방담성을 발현시키는 상태로 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 창으로서 사용하면 시계의 확보가 용이하고, 자동차의 창으로서 사용한 경우는 특히 그 효과가 현저하여, 자동차의 안전의 향상, 연비의 향상에 기여한다.
- [0041] 본 발명의 방담성 피막은 투명기재 상에 형성되는 방담성 피막으로서, 이 피막은 수흡수율이 20~40 중량%인 우레탄 수지로 되고, 이 우레탄 수지는 평균 분자량 1000~4000의 아크릴폴리올, 및 평균 분자량 400~5000의 폴리옥시알킬렌계 폴리올의 폴리올 성분으로부터 유도되어 되는 것으로서, 본 발명의 방담성 물품은 상기 방담성 피막과 투명기재로 되는 것이다.
- [0042] 그리고, 방담성 피막은 투명기재에 방담성막을 형성하기 위한 도포제를 도포하여 경화시킴으로써 얻어진다. 그리고, 상기 도포제는 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 성분을 갖는 도포제 A, 폴리올 성분을 갖는 도포제 B로 되는 2액(液) 경화형 도포제로 되는 것으로 할 수 있다.
- [0043] 이소시아네이트 성분으로는 유기 디이소시아네이트 등의 유기 폴리이소시아네이트로, 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 출발원료로 한 뷰렛 및/또는 이소시아누레이트 구조를 갖는 3관능의 폴리이소시아네이트를 사용할 수 있다. 당해 물질은 내후성, 내약품성, 내열성이 있고, 특히 내후성에 대해 유효하다. 또한, 당해 물질 이외에도 디이소포론디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 비스(메틸시클로헥실)디이소시아네이트 및 톨루엔디이소시아네이트 등도 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 이소시아네이트 성분에는 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에는 존재하는 수산기의 수에 대해, 1배량~2배량, 보다 바람직하게는 1.4배량~1.8배량이 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 1배량 미만인 경우는 도포제의 경화성이 약화되는 동시에, 형성된 막은 부드러워, 내후성, 내용제성, 내약품성 등의 내구성이 저하된다. 한편, 2배량을 초과하는 경우는 과잉 경화에 의해 수증기의 흡탈수가 저해되기 때문에 방담성이 저하된다.
- [0045] 상기 폴리옥시알킬렌계 폴리올 및 상기 아크릴폴리올의 비는, 피막은 수흡수율이 20~40 중량%가 되도록 조정된다. 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜과 아크릴폴리올의 경우, 중량비로 「폴리에틸렌글리콜:아크릴폴리올=50:50~70:30」이 되는 성분비로 하는 것이 바람직하다.
- [0046] 그리고 도포제 A, B, 또는 도포제 A와 B의 혼합물에는 희석용매를 첨가할 수 있다. 희석용매로서는 이소시아네이트기에 대해 활성이 없는 용매로 할 필요가 있고, 이들 도포제와의 상용성으로부터 초산에스테르계 용매, 케톤류, 디아세톤알코올을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0047] 또한, 도포제 A, B, 또는 도포제 A와 B의 혼합물에는, 피막의 경화속도를 빠르게 하기 위해 경화촉매인 유기 주석화합물을 첨가해도 된다. 상기 화합물에는 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디라우레이트, 주석(II)옥토에이트(stannous octoate), 디부틸주석디옥토에이트, 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석메르캅티드, 디부틸주석티오카르복실레이트, 디부틸주석디말레에이트, 디옥틸주석메르캅티드, 디옥틸주석티오카르복실레이트 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 또한, 양쪽 말단에 이소시아네이트기와 반응 가능한 관능기를 갖는 직쇄상 폴리디메틸실록산을 도포제 B, 또는 도포제 A와 도포제 B의 혼합물에 도입함으로써, 피막 중에 적합하게 도입되는 직쇄상 폴리디메틸실록산은 피막을 형성하는 수지 중의 가교단위로서 도입할 수 있다.
- [0049] 상기 이소시아네이트기와 반응 가능한 관능기로서는 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 이미노기, 메르캅토기, 설피노기, 설포기 등의 전기음성도가 큰 산소, 질소, 황에 결합한 활성수소를 포함하는 관능기를 사용할 수 있다. 이 중에서 취급의 용이함, 도포제로 했을 때의 포트 라이프(pot life), 얻어지는 피막의 내구성을 고려하면, 이소시아네이트기와 반응 가능한 관능기로서는 히드록시기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0050] 또한 더 나아가서는, 피막의 내마모성, 내찰상성을 향상시키기 위해 피막에는 상기한 수흡수율의 범위내가 되도록 규소화합물을 도입해도 된다. 그러기 위해서 도포제, 특히 도포제 B에는 평균입경이 5~50 nm인 콜로이드알실리카, 알콕시기를 갖는 규소화합물 등을 도입해도 된다. 또한, 여기에서 말하는 평균입경은 JIS H 7803(2005년)에 준거한 방법으로 얻어진 것이다.
- [0051] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 도포제 A, B를 혼합함으로써 피막을 형성하기 위한 도포제가 얻어진다. 이 도포제의 투명 기재로의 도포수단으로서는 스핀 코트, 딥 코트, 플로우 코트, 몰 코트, 스프레이 코트, 스크린 인쇄, 플렉소 인쇄 등의 공지수단을 채용할 수 있다. 도포 후, 약 20℃의 실온에서 방치 또는 170℃까지의 열처리로 기재에 도포된 액체를 경화시켜, 기재에 방담성 피막을 형성한다. 이 열처리의 온도가 170℃를 초과하면, 우레탄 수지의 탄화가 일어나, 막강도가 저하되는 등의 문제가 발생하는 것에 주의를 요한다. 피막의 경화촉진을 고려하면 80℃~170℃에서 열처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0052] 방담성 피막을 형성하기 위한 투명 기재로서는, 대표적인 것으로서는 유리가 사용된다. 이 유리는 자동차용 및 건축용, 산업용 유리 등에 통상 사용되고 있는 판유리로서, 플로우트법, 듀플렉스법, 롤아웃법 등에 의한 판유리이며, 제법은 특별히 제한되지 않는다.
- [0053] 유리종으로서는 클리어를 비롯하여 그린, 브론즈 등의 각종 착색 유리나 UV, IR컷 유리, 전자 차폐 유리 등의 각종 기능성 유리, 망입(網入) 유리, 저팽창 유리, 제로팽창 유리 등 방화유리에 제공할 수 있는 유리, 강화유리나 이와 비슷한 유리, 접합유리 외 복층유리 등, 더 나아가서는 평판, 굽힘판 등 각종 유리제품을 사용할 수 있다.
- [0054] 관두께는 특히 1.0 mm 이상 10 mm 이하가 바람직하고, 차량용으로는 1.0 mm 이상 5.0 mm 이하가 바람직하다. 기재로의 방담성막의 형성은 기재의 한쪽 면만으로 하는 것이 바람직하지만, 용도에 따라서는 양면에 행해도 된다. 또한, 방담성 피막의 형성은 기재면의 전면이어도 일부분이어도 된다.
- [0055] 유리기재에 도포제를 도포하여 피막을 형성하는 경우, 기재와 피막의 밀착성을 향상시키기 위해 실란 커플링제를 갖는 액체를 상기 도포제의 도포 전에 도포해 두는 것이 바람직하다. 적절한 실란 커플링제로서는 아미노실란, 메르캅토실란 및 에폭시실란을 들 수 있다. 바람직한 것은  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란 등이다.
- [0056] 투명기재는 상기 유리 이외에 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 수지 필름, 폴리카보네이트 등의 수지 등도 사용할 수 있다. 이들 수지 투명기관으로써 방담성 물품으로 하고, 이 물품을 유리기재에 첨부해도 되며, 방담성 피막성분만으로 되는 막을 유리기재 등의 기재에 첨부하는 방식으로 해도 된다.
- [0057] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본 실시예 및 비교예에서 얻어진 방담성 피막에 대해, 이하에 나타내는 방법으로 품질평가를 행하였다.
- [0058] [외관평가]: 방담성 피막의 외관, 투과성, 크랙의 유무를 육안으로 평가하고, 문제 없는 것을 합격(○), 문제있었던 것을 불합격(×)으로 하였다.
- [0059] [피막의 수흡수율]: 습도 50%, 온도 55℃의 환경에서 12시간 유지한 후, 동습도, 온도 25℃의 환경에서 12시간 유지했을 때의 방담성 물품의 중량(a)을 측정하고, 피막에 43℃ 포화수증기를 5분간 접촉시킨 후, 바로 피막 표면의 수막을 제거한 후에 물품의 중량(b)을 측정하여,  $[b-a]/[a-(\text{유리기재의 중량})] \times 100(\%)$ 의 계산식으로 얻어

진 값을 수흡수 포화시의 수흡수율로 하였다. 즉, 수흡수율은 방담성 피막의 중량에 대한 수흡수 가능한 수분량을 중량 백분율로 표시한 것이다. 또한, 여기에서의 (a)값은 피막이 수흡수되어 있지 않은 상태인 것에 상당한다.

- [0060] [피막에 흡수된 물의 탈수속도]: 상기와 같이 하여 얻어진 수흡수 포화상태의 방담성 피막에 관하여, 습도 50%, 온도 25℃의 환경에 두었을 때에 상기 중량(b)으로부터 상기 중량(a)까지 도달하는 시간이 3분 이내인 것을 물의 탈수성이 우수한 방담성 피막으로 하여 합격(○), 이것을 충족하지 않는 것을 불합격(×)으로 하였다.
- [0061] [반복 방담성]: ≡JIS S 4030 안경용 흐림 방지제 시험법≡에 준거하여 43℃로 설정한 온수로부터의 포화수증기 중에 1분간 유지했을 때의 흐림 상태와, 유지 후에 상온(23℃, 습도 63%) 중에 취출(取出)했을 때의 호기(呼氣)에 의한 흐림 상태를 관찰한다. 이 조작을 1 사이클로 하여 30 사이클 행하고, 막의 외관에 이상이 없고 흐림이 발생하지 않는 것을 합격(○), 흐림이 발생한 것을 불합격(×)으로 하였다. 상기 평가는 방담성의 지속성의 지표로 할 수 있다.
- [0062] [영하 방담성]: -25℃로 설정한 냉동고 내에 30분 유지한 후, 상온(23℃, 습도 63%) 중에 취출했을 때의 외관, 흐림 상태, 호기에 의한 흐림을 관찰한다. 이 조작을 1 사이클로 하여 10 사이클 행하고, 막의 외관에 이상이 없고 흐림이 발생하지 않는 것을 합격(○), 흐림이 발생한 것을 불합격(×)으로 하였다.
- [0063] [내트래버스 마모성]: 막 표면에 하중 4.9 N/4 cm<sup>2</sup>로 플란넬(면 300번)을 5000번 왕복시켰을 때의 외관과 호기 방담성을 측정하고, 이상이 없는 것을 합격(○), 이상이 있었던 것을 불합격(×)으로 하였다.
- [0064] [연필경도]: ≡JIS K 5600 도료 일반시험방법≡에 준거하여, 하중 1kg이 부하된 연필로 막 표면을 5회 세게 긁어, 막의 찢어짐이 2회 미만이었던 연필을 연필경도로 하였다. 이 연필경도는 내찰상성의 지표로 할 수 있다.
- [0065] [내수성]: 40±2℃의 수중에 24시간 침지시키고, 침지 후에 외관에 이상이 없는 것, 및 호기에 의해서 흐림이 발생하지 않은 것, 및 연필경도의 저하가 1 랭크 이내인 것을 합격(○), 2랭크 이상 저하되는 것을 불합격(×)으로 하였다.
- [0066] [슬립성]: ≡JIS K 7125 플라스틱-필름 및 시트-마찰계수 시험방법≡에 준거하여, 접촉면적 40 cm<sup>2</sup>(한변의 길이 6.3 cm)의 정사각형의 활판(滑片)을 200 g 하중으로 방담성막 위에 올리고, 슬립성을 측정하였다. 또한, 활판의 바닥면(공시체(供試體)와의 접지면)은 실사용에서의 천 떨어내기를 상정하여 플란넬(면 300번)로 덮었다.
- [0067] 여기서, 측정값으로부터 유도된 정마찰계수에 있어서, 피막이 수흡수되어 있지 않은 상태에서 0.8 이하, 피막이 수흡수 포화상태에서 0.9 이하인 것을 합격(○), 이것을 충족하지 않는 것을 불합격(×)으로 하였다.
- [0068] [피막으로의 물방울의 접촉각]: 피막으로의 물방울의 접촉각에 대해서는, "JIS R 3257 「기관유리 표면의 습윤성 시험방법」"에 준거하여 측정하였다. 가로세로 100 mm로 절단한 시험편을 습도 50%, 온도 55℃의 환경에서 12시간 유지한 후, 동 습도, 온도 25℃의 환경에서 12시간 유지함으로써, 피막이 수흡수되어 있지 않은 상태의 시험편으로 하였다. 이 시험편을 교와 계면화학계 접촉각계(CA-2형)에 설치하고, 피막 상에 2 μl의 물을 적하시켜서 물방울의 접촉각을 측정하였다. 또한, 동 시험편의 피막에 43℃ 포화수증기를 5분간 접촉시키고, 피막을 수흡수 포화상태로 하여, 상기 시험편을 상기 접촉각계에 설치하고, 피막 상에 2 μl의 물을 적하시켜서 물방울의 접촉각을 측정하였다.
- [0069] [피막의 막두께 측정]: 시료 제작시에 기재의 일부에 마스킹 필름(상품명 「SPV-400X」 닛토덴코제)을 첨부해 두고, 방담성 물품을 제작한 후, 마스킹 필름을 박리한다. 그리고, 피막과 기재로 형성되는 단차(段差)부분을 고정도(高精度) 미세형상 측정기(SURFCORDER ET 4000A 고사카 연구소제)로 측정함으로써 피막의 막두께를 측정하였다.

## 실시예

- [0070] 실시예 1
- [0071] (방담성 피막을 형성하기 위한 도포제의 조제)
- [0072] 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트로서, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 뷰렛 타입 폴리이소시아네이트(상품명 「N3200」 스미토모 바이엘우레탄제)를 도포제 A로 하였다.
- [0073] 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌글리콜, 및 평균 분자량 3000의 아크릴폴리올을 50 중량% 갖는 용액(「데스모펜 A450MPA/X」; 스미카 바이엘우레탄사제)을 준비하여, 폴리에틸렌글리콜과 아크릴폴리올의 중량비가 「폴리에틸



렌글리콜:아크릴폴리올=60:40」이 되도록 혼합하고, 이것을 도포제 B로 하였다.

- [0074] 도포제 A의 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에 존재하는 수산기의 수에 대해 1.6배량이 되도록, 100 g의 도포제 B에 대해 33 g의 도포제 A를 첨가 혼합하고, 우레탄 성분 총량이 35 중량%가 되도록 도포제 A 및 도포제 B의 혼합물에 희석용매로서 초산 이소부틸을 첨가 혼합하여, 방담성 피막을 형성하기 위한 도포제를 조제하였다.
- [0075] (방담성 물품의 제작)
- [0076]  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란(LS-3150, 신에쓰 실리콘사제)을, 90 중량%의 에탄올과 10 중량%의 이소프로필알코올로 되는 변성 알코올(에키넨 F-1, 기시다 화학사제)로 1 중량%가 되도록 용액을 조제하였다. 다음으로, 이 용액을 흡수한 셀룰로오스 섬유로 되는 와이퍼(상품명 「벤코토」, 형식 M-1, 50 mm×50 mm, 오즈 산업제)로, 플로우트법으로 얻어진 100 mm×100 mm(3.5 mm 두께)의 유리기재 표면을 떨어냄으로써 상기 용액을 도포하고, 실온상태에서 건조한 후, 수돗물을 사용하여 와이퍼로 막 표면을 수세함으로써 투명기재를 준비하였다.
- [0077] 상기 투명기재에 상기에서 얻어진 방담성 피막을 형성하기 위한 도포제를 스핀 코트로 도포하고, 상기 피도포 유리기재를 약 100℃에서 약 30분간 열처리함으로써 막두께 16  $\mu$ m의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다.
- [0078] 상기 방법으로 얻어진 방담성 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 각종 성능이 우수한 물품인 것이 확인되었다.

표 1

	관 외 평 가	혈액수성 평가		방염성		막 강도		내수성		수리성 평가		물방울의 전출각	
		수 소 수 염 / %	물 의 함 량 %	방 염 성	영 양 성	내 트 래 버 스 마 모 성	평 도 정	관 외	평 도 정	수 소 수 염 / %	수 소 수 염 / %	수 소 수 염 / %	수 소 수 염 / %
실시예1	○	30	○	○	○	○	H	○	O(H)	0.7	0.8	○	68
실시예2	○	20	○	○	○	○	2H	○	O(2H)	0.6	0.65	○	73
실시예3	○	38	○	○	○	○	H	○	O(F)	0.8	0.9	○	64
실시예4	○	30	○	○	○	○	2H	○	O(2H)	0.5	0.55	○	85
실시예5	○	29	○	○	○	○	2H	○	O(2H)	0.55	0.6	○	84
비교예1	○	4	x	x	x	○	3H	○	O(3H)	0.5	0.5	○	86
비교예2	○	65	x	○	○	x	B	x	x(4B)	1.7	2.1	x	30
비교예3	○	52	○	○	○	x	F	x	x(2B)	1.2	1.6	x	35
비교예4	○	13	○	x	x	○	2H	○	O(2H)	0.65	0.7	○	75
비교예5	○	35	x	○	○	x	HB	○	x(2B)	0.8	0.9	○	65

실시예 2

실시예 1의 도포제 B 조제에서의 각 성분의 중량비가 「폴리에틸렌글리콜:아크릴폴리올=50:50」이 되도록 혼합하고, 도포제 A의 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에 존재하는 수산기의 수에 대해 1.8배량이 되도록, 100 g의 도포제 B로의 도포제 A의 첨가 혼합량을 35 g으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여 막두께 27  $\mu\text{m}$ 의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 각종 방담성능, 각종 마모성, 내수성이 우수한 방담성 물품인 것이 확인되었다.

실시예 3

실시예 1의 도포제 B 조제에서의 각 성분의 중량비가 「폴리에틸렌글리콜:아크릴폴리올=70:30」이 되도록 혼합하고, 도포제 A의 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에 존

재하는 수산기의 수에 대해 1.4배량이 되도록, 100 g의 도포제 B로의 도포제 A의 첨가 혼합량을 30 g으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여 막두께 12  $\mu\text{m}$ 의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 각종 방담성능, 각종 마모성, 내수성이 우수한 방담성막인 것이 확인되었다.

[0084] 실시예 4

[0085] 실시예 1에서의 우레탄 성분 총량이 35 중량%인 도포제 A 및 도포제 B의 혼합물에 디메틸실록산 유닛의 수가 7인 양 말단 히드록시 직쇄상 폴리디메틸실록산(상품명 「DMS-S12」 아즈막스사제)을 우레탄 성분 총량에 대해 1.0 중량% 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여 막두께 20  $\mu\text{m}$ 의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 각종 방담성능, 각종 마모성, 내수성이 우수한 방담성막인 것이 확인되었다.

[0086] 실시예 5

[0087] 디메틸실록산 유닛의 수가 243인 양 말단 히드록시 직쇄상 폴리디메틸실록산(상품명 「DMS-S27」 아즈막스사제)을 사용한 것 이외에는, 모두 실시예 4와 동일한 조작을 행하여 막두께 8  $\mu\text{m}$ 의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 각종 방담성능, 각종 마모성, 내수성이 우수한 방담성막인 것이 확인되었다.

[0088] 비교예 1

[0089] 도포제 B에서, 폴리에틸렌글리콜을 사용하지 않고 아크릴폴리올만을 사용하고, 도포제 A의 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에 존재하는 수산기의 수에 대해 1.6배량이 되도록, 100 g의 도포제 B로의 도포제 A의 첨가 혼합량을 18 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작으로 행하여, 막두께 11  $\mu\text{m}$ 의 피막이 형성된 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 방담성을 전혀 나타내지 않는 것이었다.

[0090] 비교예 2

[0091] 도포제 B에서, 아크릴폴리올을 사용하지 않고 폴리에틸렌글리콜만을 사용하고, 도포제 A의 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에 존재하는 수산기의 수에 대해 1.4배량이 되도록, 100 g의 도포제 B로의 도포제 A의 첨가 혼합량을 51 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 막두께 28  $\mu\text{m}$ 의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 내트래버스 마모성 시험에 있어서 천이 막면에 부착되어 외관불량이 되는 동시에, 슬립성이 떨어지고, 막 표면에는 끈적거림이 있었다. 또한, [피막에 흡수된 물의 탈수속도] 시험에 있어서, 물이 탈수되기까지 6분이 소요되어 흡탈수의 응답성이 나쁜 물품이기도 하였다.

[0092] 비교예 3

[0093] 실시예 1의 도포제 B 조제에서의 각 성분의 중량비가 「폴리에틸렌글리콜:아크릴폴리올=80:20」이 되도록 혼합하고, 도포제 A의 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에 존재하는 수산기의 수에 대해 1.4배량이 되도록, 100 g의 도포제 B로의 도포제 A의 첨가 혼합량을 39 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 막두께 22  $\mu\text{m}$ 의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 내트래버스 마모성 시험에 있어서 천이 막면에 부착되어 외관불량이 되는 동시에, 내수성이 떨어졌다.

[0094] 비교예 4

[0095] 실시예 1의 도포제 B 조제에서의 각 성분의 중량비가 「폴리에틸렌글리콜:아크릴폴리올=25:75」가 되도록 혼합하고, 도포제 A의 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에 존재하는 수산기의 수에 대해 1.4배량이 되도록, 100 g의 도포제 B로의 도포제 A의 첨가 혼합량을 20 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 막두께 15  $\mu\text{m}$ 의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 방담성이 떨어지는 것이었다.

[0096] 비교예 5

[0097] 실시예 1의 도포제 B 조제에서, 아크릴폴리올 대신에 소수성을 나타내는 폴리올로서 평균 분자량 500의 폴리카프로락톤디올(상품명 「프락셀 L205AL」 다이셀 화학공업제)을 사용하고, 각 성분의 혼합비를 「폴리에틸렌글리

콜:폴리카프로락톤디올=60:40」이 되도록 혼합하여, 도포제 A의 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트기의 수를, 도포제 B 중의 폴리올 성분에 존재하는 수산기의 수에 대해 1.8배량이 되도록, 100 g의 도포제 B로의 도포제 A의 첨가 혼합량을 73 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 막두께 19  $\mu\text{m}$ 의 방담성 피막이 형성된 방담성 물품을 얻었다. 얻어진 물품은 표 1에 나타내는 바와 같이, 내트래버스 마모성 시험에 있어서 천이 막면에 부착되어 외관불량이 되는 동시에, [내수성] 시험에 있어서, 연필경도가 2 랭크 이하되고, 수흡수시의 피막의 내찰상성이 떨어졌다. 또한, [피막에 흡수된 물의 탈수속도] 시험에 있어서, 물이 탈수되기까지 5분이 소요되어 흡탈수의 응답성이 나쁜 물품이기도 하였다.