



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월28일
(11) 등록번호 10-0854904
(24) 등록일자 2008년08월21일

(51) Int. Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7009730

(22) 출원일자 2003년07월23일

심사청구일자 2006년12월19일

번역문제출일자 2003년07월23일

(65) 공개번호 10-2004-0030493

(43) 공개일자 2004년04월09일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/000262

국제출원일자 2002년01월14일

(87) 국제공개번호 WO 2002/58569

국제공개일자 2002년08월01일

(30) 우선권주장

10103026.6 2001년01월24일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP09208591 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이병진

(54) 중합체 기재 및 중합체 기재의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 2층 이상의 코팅 구조를 갖는 보호 코팅에 관한 것이다. 제1 코팅은 알콕시실릴기가 함유된 2성분계 폴리우레탄 결합제를 기재로 하는 프라이머를 포함하며, 제2 코팅은 유기적으로 개질된 코팅을 포함한다. 또한, 본 발명은 상기 보호 코팅의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

(56) 선행기술조사문헌

JP10287725 A*

KR100042904 B1*

WO0100700 A2

KR20020016841 A

KR20000047879 A

JP06032860 A

EP0571073 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

2층 이상의 코팅 구조를 포함하는 보호 코팅을 갖는 중합체 기재로서,

제1 코팅이 폴리이소시아네이트, 결합제 성분 및 알콕시실릴기를 함유하는 2성분계 폴리우레탄 부착 촉진제 (프라이머)를 포함하고,

제2 코팅이 무기 코팅 또는 유기-무기 혼성 코팅을 포함하며,

상기 중합체 기재는 폴리카르보네이트를 포함하고, 이 때, 상기 2성분계 폴리우레탄 부착 촉진제 (프라이머) 중의 폴리이소시아네이트 및/또는 결합제 성분은 디아세톤 알콜 단독, 또는 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 톨루엔, 2-부탄온, 크실렌, 1,4-디옥산, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸 술폰사이드 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 용매와 디아세톤 알콜의 조합으로 희석된 것인, 중합체 기재.

청구항 2

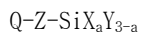
제1항에 있어서, 상기 제1 코팅이

I) 평균 NCO 관능도가 2.5 내지 5.0이고 이소시아네이트 함량이 8 내지 27 중량%인 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트 (B), 및 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 하기 화학식 I의 알콕시실란 (C)의 부가생성물 (adduct)을 포함하는 경화 성분 (A), 및

II) 이소시아네이트-반응성 필름-형성 수지 (D)

를 포함하는 2성분계 폴리우레탄 부착 촉진제인 것을 특징으로 하는 중합체 기재.

<화학식 I>



상기 식에서,

Q는 이소시아네이트-반응성 기이고,

Z는 선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알킬렌기이고,

X는 가수분해가능한 기이고,

Y는 동일 또는 상이한 C_1-C_4 알킬기이며,

a는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 3

삭제

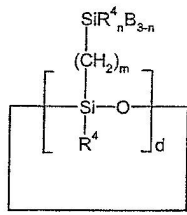
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 무기 코팅이 유기적으로 개질된 무기 코팅인 것을 특징으로 하는 중합체 기재.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 유기적으로 개질된 코팅이 1종 이상의 하기 화학식 III의 다관능성 시클릭 카르보실록산 및/또는 그의 (부분) 축합 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 기재.

<화학식 III>



상기 식에서,

R^4 는 C_1-C_{18} 알킬기 및/또는 C_6-C_{20} 아릴기이며, R^4 는 분자내에서 동일 또는 상이할 수 있고,

B는 OH, C_1-C_4 알콕시, C_6-C_{20} 아릴옥시 및 C_1-C_6 아실옥시로부터 선택되는 라디칼이고,

d는 3 내지 6이고,

n은 0 내지 2이며,

m은 2 내지 6이다.

청구항 6

알콕시실릴이 함유된 2성분계 폴리우레탄 부착 촉진제 (프라이머)를 중합체 기재에 도포하는 제1 단계, 및 무기 코팅 또는 유기-무기 혼성 코팅을 중합체 기재에 도포하는 제2 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항의 중합체 기재의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 중합체 기재가 폴리카르보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐시클로헥산 및 그의 공중합체, 폴리아미드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 또는 그의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 보호 코팅이 중합체 기재를 기계적 손상 및/또는 복사선 손상 및/또는 오염에 대하여 보호하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 중합체 기재.

청구항 10

제2항에 있어서, Q가 OH, SH 또는 NHR_1 이거나 (여기서 R_1 은 C_1-C_{12} 알킬기 또는 C_6-C_{20} 아릴기이거나, $-Z-SiX_aY_{3-a}$ 임), Z가 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬렌기이거나, X가 C_1-C_4 알콕시인 중합체 기재.

청구항 11

제5항에 있어서, B가 OH, 메톡시 또는 에톡시인 중합체 기재.

청구항 12

제6항에 있어서, 제3 코팅을 도포하는 단계를 추가로 포함하는, 중합체 기재의 제조 방법.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 알콕시실릴이 함유된 2성분계 폴리우레탄 결합제를 기재로 하는 부착 촉진제를 포함하는 제1 코팅 및

무기 코팅을 포함하는 제2 코팅을 갖는 2층 이상의 코팅 구조를 포함하는 보호 코팅, 그의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

- <2> 플라스틱은 일정 범위에서 바람직한 특성을 갖는 매우 다양한 재료이다. 그러나, 이 재료의 단점은 예를 들어 그의 표면이 기계적 손상 또는 용매와 같은 화학물질에 대하여 민감하다는 점이다.
- <3> 플라스틱 표면을 상기와 같은 손상으로부터 보호하는 한가지 방법은 적절한 코팅을 플라스틱 기재에 도포하는 것으로 이루어진다. 코팅의 조성은 표면이 기계적 손상, 복사선, 화학물질의 작용 또는 환경적 영향 (예, 오염 등)에 대하여 더욱 보호될 것인지에 따라 주로 좌우된다. 폴리카르보네이트와 같은 투명 플라스틱은 표면의 기계적 손상에 대해 특히 민감하다. 따라서, 특히 폴리카르보네이트에 대한 기계적 손상에 맞서 효과적인 보호를 제공하는 다수의 코팅 재료들이 알려져 있다. 이들은 본질적으로는 유기적으로 개질된 무기 코팅으로, 일반적으로 축합- 또는 UV-경화성이다. 그러한 예는 문헌 (J. Sol-Gel Sci. Techn. 1998, 11, 153-159, Abstr. 23rd, Annual Conference in Organic coatings, 1997, 271-279, EP-A 0 263 428, DE-A 29 14 427 및 DE-A 43 38 361)에서 찾을 수 있다.
- <4> 그러나, 이러한 무기 코팅의 도포에 있어서 종종 플라스틱과 코팅 사이의 부착이 적절치 않다는 문제가 있다. 이러한 문제에도 불구하고 충분한 부착을 달성하기 위한 일련의 방법들이 선행 문헌들에 이미 기술되어 왔다. 물리적인 방법으로는 예를 들어 플라즈마 처리 또는 코로나 처리를 들 수 있으며, 화학적 방법의 적합한 예로는 부착 촉진제 (프라이머)를 사용하는 것이 있다.
- <5> 멀티코팅 시스템은 예를 들어 EP-A 0947520 (실시예 12) 및 WO 98/46692 (실시예 A 및 B), 또는 문헌 (Surface and Coatings Technology, 1999, 112, 351-357)에 기재되어 있다.
- <6> 많은 부착 촉진제는 플라스틱 표면 및 코팅의 둘 다와 반응하며, (공유) 화학 결합이 형성된다. 폴리카르보네이트 기재의 경우, 예를 들어 아미노프로필트리아록시실란 (DE-A 19 858 998)과 같은 아미노실란을 사용한다. 이 경우, 아미노기는 폴리카르보네이트 표면과 반응하며, 알콕시실릴 라디칼은 유기적으로 개질된 규소-함유 무기 코팅과 반응한다. 그러나, 이러한 N-H 관능성 부착 촉진제는 염기성 질소가 작용 (예를 들어 뚜렷한 황색화에 의해 시각적으로 분명해짐)한 결과로 폴리카르보네이트가 상당히 손상된다는 단점을 갖는다. 다른 단점은 무기 코팅의 부착이 물, 특히 따뜻한 물에서 전개되는 경우 빠르게 감소된다는 점이다. 필름은 예를 들어 흐려지고, 부풀음 (blistering)이 일어나며, 결국 필름은 층이 완전히 분리된다.
- <7> 본 발명의 목적은 보호 코팅, 특히 중합체 기재를 위한 보호 코팅을 제공하여 이들 기재를 기계적 손상 및(또는) 예를 들어 UV 광 또는 오염과 같은 환경적 영향으로부터 보호하기 위한 것이며, 상기 보호 코팅은 앞서 언급한 단점들, 예를 들어 시각적 손상 또는 불충분한 내후성을 나타내지 않는다.
- <8> 가능하게는 알콕시실릴이 함유된 2성분계 폴리우레탄 부착 촉진제로 이루어진 제1 코팅 및 예를 들어 무기 코팅으로 이루어진 제2 코팅을 갖는 2층 이상의 코팅 구조를 포함하는 보호 코팅이 기재, 특히 중합체 기재를 기계적 손상 및(또는) 복사선 손상 및(또는) 오염으로부터 효과적으로 보호할 수 있다는 사실이 본 발명에 이르러 밝혀졌다.
- <9> 본 발명은 제1 코팅이 알콕시실릴이 함유된 2성분계 폴리우레탄 부착 촉진제 (프라이머)로 이루어지고 제2 코팅이 유기 또는 무기 코팅 또는 유기-무기 혼성 코팅으로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 2층 이상의 코팅 구조를 포함하는 보호 코팅을 제공한다.
- <10> 본 발명의 보호 코팅의 제1 코팅으로 적합한 것은
- <11> I) 평균 NCO 관능도가 2.5 내지 5.0이고 이소시아네이트 함량이 8 내지 27 중량%인 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트 (B), 및 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 하기 화학식 I의 알콕시실란 (C)의 부가생성물 (adduct)을 포함하는 경화 성분 (A), 및
- <12> II) 이소시아네이트-반응성 필름-형성 수지 (D)
- <13> 를 포함하는 2성분계 폴리우레탄 부착 촉진제이다.

화학식 I

- <14> $Q-Z-SiX_aY_{3-a}$

- <15> 상기 식에서,
- <16> Q는 이소시아네이트-반응성 기, 바람직하게는 OH, SH 또는 NHR_1 이며, 여기서 R_1 은 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬기 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴기이거나, $-\text{Z-SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ 이고,
- <17> Z는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬렌기, 바람직하게는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬렌기이고,
- <18> X는 가수분해가능한 기, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시이고,
- <19> Y는 동일 또는 상이한 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬기이며,
- <20> a는 1 내지 3의 정수이다.
- <21> 필름-형성 수지 (D)의 이소시아네이트-반응성 기 대 경화 성분 (A)의 이소시아네이트기의 비율은 0.5:1 내지 2:1, 바람직하게는 0.7:1 내지 1.3:1로 존재한다.
- <22> 경화 성분 (A)에 포함된 폴리이소시아네이트 (B)는 바람직하게는 평균 NCO 관능도가 2.3 내지 4.5이며, 바람직하게는 이소시아네이트기 함량이 11.0 내지 24.0 중량%이다. 단량체 디이소시아네이트 함량은 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만이다.
- <23> 폴리이소시아네이트 (B)는 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및(또는) 방향족이 결합된 이소시아네이트기를 갖는 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트로 이루어진다.
- <24> 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물 (B)는, 간단한 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및(또는) 방향족 디이소시아네이트의 변형에 의해 제조되고, 2종 이상의 디이소시아네이트로부터 합성되며, 우레트디온 (uretdione), 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛 (biuret), 이미노옥사디아진디온 및(또는) 옥사디아진트리온 구조를 갖는 (예를 들어 전형적으로 문헌 (J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200) 및 DE-A 16 70 666, DE-A 19 54 093, DE-A 24 14 413, DE-A 24 52 532, DE-A 26 41 380, DE-A 37 00 209, DE-A 39 00 053 및 DE-A 39 28 503 또는 EP-A 336 205, EP-A 339 396, 및 EP-A 798 299)에 기재된 바와 같음) 임의의 바람직한 폴리이소시아네이트를 포함한다.
- <25> 상기 폴리이소시아네이트의 제조를 위한 적합한 디이소시아네이트는 포스겐화 (phosgenation) 또는 포스겐 부재의 방법, 예를 들어 열 (thermal) 우레탄 절단에 의해 얻어질 수 있고 분자량 범위가 140 내지 400이며 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및(또는) 방향족이 결합된 이소시아네이트기를 갖는 임의의 바람직한 디이소시아네이트이며, 예를 들어 1,4-디이소시아네이트로부터, 1,6-디이소시아네이트로 (HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아네이트로 펜탄, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 및(또는) 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이트로 헥산, 1,10-디이소시아네이트로 데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트로 시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트)로 메틸 시클로헥산, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트로 메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아네이트로 디시클로헥실메탄, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)이소시아네이트로 메틸시클로헥산, 비스(이소시아네이트)로 노르보르난, 1,3- 및 1,4-비스(1-이소시아네이트-1-메틸메틸)벤젠 (TMXDI), 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트로 톨루엔 (TDI), 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트로 디페닐메탄 (MDI), 1,5-디이소시아네이트로 나프탈렌 또는 이러한 디이소시아네이트의 임의의 바람직한 혼합물이 있다.
- <26> 출발 성분 (B)는 바람직하게는 지방족 및(또는) 시클로지방족이 결합된 이소시아네이트기만을 갖는 상기 언급된 종류의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이다.
- <27> 특히 바람직한 출발 성분 (B)는 HDI, IPDI 및(또는) 4,4'-디이소시아네이트로 디시클로헥실메탄을 기재로 하는 뷰렛 또는 이소시아누레이트 구조를 갖는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이다.
- <28> 이소시아네이트-반응성 관능기를 갖는 화학식 I의 적합한 알콕시실란 (C)는 예를 들어 히드록시메틸트리(메)에톡시실란 및 제2 아미노기 또는 메르캅토기를 갖는 알콕시실릴 화합물이다. 제2 아미노알콕시실란의 예로는 N-메틸-3-아미노프로필트리(메)에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 비스(감마-트리메톡시실릴프로필)아민, N-부틸-3-아미노프로필트리(메)에톡시실란, N-에틸-3-아미노이소부틸트리(메)에톡시실란 또는 N-에틸-3-아미노이소부틸메틸디(메)에톡시실란, 및 유사체 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알콕시실란이 있다.
- <29> 본 발명에 또한 적합한 알콕시실란 (C)는 US-A 5 364 955의 교시에 따라 상기 언급된 화학식 I의 아미노실란 (여기서 R_1 은 H임)과 하기 화학식 II의 말레산 또는 푸마르산 에스테르의 반응에 의해 얻어지는 아미노-관능성

알콕시실릴 화합물이다.

화학식 II

- <30> $R_2OOC-CH=CH-COOR_3$
- <31> 상기 식에서,
- <32> R_2 및 R_3 는 동일 또는 상이한, 탄소원자수 1 내지 8의 (시클로)알킬 라디칼이다.
- <33> 화학식 II의 바람직한 화합물은 디메틸 말레에이트 및 디에틸 말레에이트이다.
- <34> 이소시아네이트-반응성 관능기를 갖는 화학식 I의 알콕시실란 (C)의 다른 예는 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 및 3-메르캅토프로필트리에톡시실란이다. 바람직한 알콕시실란 (C)는 N-부틸-3-아미노프로필트리(메)에톡시실란 및 3-메르캅토프로필트리(메)에톡시실란이다.
- <35> 경화 성분 (A)를 제조하기 위해, 물론 상기 화학식 I의 알콕시실란 (C)의 혼합물을 사용할 수도 있다. 가능한 예로는 동일한 이소시아네이트-반응성 관능기 Q 및 다른 가수분해가능한 기 X를 포함하는 알콕시실란 (C)의 혼합물이 있다. 또한, 다른 관능기 Q를 갖는 화학식 I의 알콕시실란 (C)를 포함하는 혼합물이 적합하다.
- <36> 알콕시실란 (C)를 사용한 폴리이소시아네이트 성분 (B)의 변형은 NCO/Q 몰비율 1:0.01 내지 0.75, 바람직하게는 1:0.05 내지 0.4에서 일어나며, 여기서 Q는 상기 화학식 I에 나타난 정의를 갖는다.
- <37> 원칙적으로는 본래 폴리이소시아네이트를 본 발명에 사용되는 아미노-관능성 알콕시실릴 화합물 (Q는 NH임)과 더 높은 몰비율로, 또는 훨씬 완전하게, 즉 1:1의 NCO/Q 비율에 상응하게 반응시킬 수도 있다.
- <38> 적합한 이소시아네이트-반응성 필름-형성 수지 (D)는 폴리히드록실 화합물, 예를 들어 트리- 및(또는) 테트라-관능성 알콜 및(또는) 통상의 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카르보네이트폴리올 및(또는) 폴리아크릴레이트폴리올이다.
- <39> 또한, 원칙적으로 경화 성분 (A)에 대한 반응 파트너 (D)로서 적합한 것은 히드록실기 이외의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 필름-형성 결합제 또는 필름-형성 결합제 성분이다. 이들은 예를 들어 우레탄 또는 우레아기에 각각 존재하는 활성 수소 원자로 인해 폴리이소시아네이트와 가교결합될 수 있는 폴리우레탄 또는 폴리우레아를 포함한다. 적합한 반응 파트너 (D)의 다른 예는 차단된 아미노기를 갖는 폴리아민, 예를 들어 폴리케티민, 폴리알디민 또는 옥사졸란을 포함하며, 예를 들어 수분의 영향하에 이들로부터 자유 아미노기 및, 옥사졸란의 경우 자유 히드록실기가 형성되어 폴리이소시아네이트 혼합물과 반응할 수 있다. 바람직한 필름-형성 수지 (D)는 폴리아크릴레이트폴리올 및 폴리에스테르폴리올이다.
- <40> 2-K PU 결합제에서, 폴리이소시아네이트 성분 및(또는) 결합제 성분은 일반적으로 용매로 희석된 형태로 사용된다. 이러한 용매로는 예를 들어 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 톨루엔, 2-부탄온, 크실렌, 1,4-디옥산, 디아세톤 알콜, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸 술폰사이드 또는 이러한 용매의 임의의 바람직한 혼합물이 있다. 바람직한 용매는 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 디아세톤 알콜이다.
- <41> 추가 성분으로, 원한다면 용매-함유 2-K PU 결합제에 대한 코팅 기술에서 통상적인 보조제를 첨가할 수 있다. 통상적인 보조제는 바니쉬 및 페인트의 제조에 있어서 공지된 모든 첨가제, 예를 들어 유기 또는 무기 안료, 광안정제, 코팅 첨가제, 예를 들어 분산제, 균전제, 증점제, 소포제 및 다른 보조제, 점착제, 살진균제, 살균제, 안정제 또는 억제제, 및 촉매가 있다. 물론 상기 보조제 2종 이상을 첨가할 수도 있다.
- <42> 본 발명의 보호 코팅 중 제2 코팅은 유기 또는 무기 코팅 또는 유기-무기 혼성 코팅으로 구성된다.
- <43> 적합한 무기 코팅은 예를 들어 순수 무기 코팅 시스템 또는 유기적으로 개질된 무기 코팅 시스템 또는 플라즈마 방법에 의해 침착된 코팅이다 (예, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , TiC).
- <44> 순수 무기 코팅 시스템은, 예를 들어, 유기기를 보유하지 않으며 이상적인 네트워크 구조를 가정하여 존재한다면 네트워크내 성분으로서 잔류할 수 있는 단량체 단위로 이루어지는, 졸-겔 방법에 의해 제조되는 코팅을 의미한다.
- <45> 이러한 종류의 단량체 단위의 예로는 테트라알콕시실란, 예를 들어 테트라(메)에톡시실란, 또는 금속 알콕사이드,

예를 들어 알루미늄, 티타늄 또는 지르코늄 알콕시드가 있다.

<46> 또한, 상기 무기 코팅 시스템은 물론 무기 충전 입자, 예를 들어 SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH 를 포함할 수도 있다.

<47> 유기적으로 개질된 무기 코팅 시스템은 예를 들어 유기기를 보유하고 형성된 네트워크내의 성분으로 잔류하는 단량체 단위로 구성되며, 졸-겔 방법에 의해 제조되는 코팅을 의미한다. 이러한 유기기는 관능성이거나 비관능성일 수 있다.

<48> 비관능성 유기기를 갖는 단량체 단위는 예를 들어 알킬알콕시실란, 예를 들어 메틸트리(메)에톡시실란, 아릴알콕시실란, 예를 들어 페닐트리(메)에톡시실란, 또는 카르보실란 화합물 (예를 들어 US-A 5679755, US-A 5677410, US-A 6005131, US-A 5880305 또는 EP-A 947520에 기재됨)을 포함한다.

<49> 관능성 유기기를 갖는 단량체 단위는 예를 들어 비닐, 아크릴로일 또는 메타크릴로일기 함유 알콕시실란, 예를 들어 비닐트리(메)에톡시실란, 아크릴로일옥시프로필트리(메)에톡시실란 또는 메타크릴로일옥시프로필트리(메)에톡시실란, 및 에폭시-관능성 알콕시실란, 예를 들어 글리시딜옥시 프로필트리(메)에톡시실란, 또는 NCO-관능성 알콕시실란, 예를 들어 3-이소시아네이토프로필트리(메)에톡시실란을 포함한다.

<50> 다른 것들 중에서도 특히 상기한 종류의 단량체 단위를 사용하여, 존재하거나 형성되는 무기 네트워크를 따라 가교결합성 유기 중합체 시스템을 구성할 수 있다.

<51> 그러나, 관능성 유기기는 유기 가교결합의 형성에서 필수적으로 작용하지 않는 것들을 포함하는 것으로 이해되며, 예를 들어 할로젠, 산성기, 알콜 또는 티올기가 있다.

<52> 적합한 유기 코팅의 예로는 폴리우레탄 시스템, 멜라민 수지 가교결합 시스템 또는 알키드 수지 코팅 시스템이 있다.

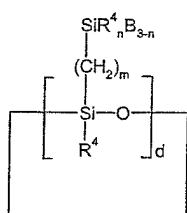
<53> 무기 졸-겔 코팅 재료의 제조를 위한 널리 알려진 방법은 문헌 (C.J. Brinker and W. Scherer in "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York (1990))에 상세하게 기재된 바와 같은 졸-겔 방법이다. 마찬가지로, 예를 들어 문헌 (US-A 4 624 870, US-A 3 986 997, US-A 4 027 073, EP-A 358 011, US-A 4 324 712, WO 98/52992 또는 WO 94/06 807)에 기재된 바와 같은, 높은 기계적 안정성을 갖는 졸-겔 코팅이 적합하다.

<54> 유기-무기 혼성 코팅은 유기 중합체 시스템 및 무기 중합체 시스템 둘 다를 보유하는 특징이 있다. 이는 유기 및 무기 코팅을 조합하여 얻을 수 있으며, 서로 나란히 존재하거나 가교결합될 수 있다. 가능한 유기-무기 혼성 코팅으로는 예를 들어 유기 중합체 매트릭스가 무기 빌딩 블록의 부가 또는 혼입에 의해 개질된 것들이 있다. 무기 빌딩 블록은 예를 들어 물 또는 유기 용매 중의 실리카 졸 분산액 및(또는) (유기-관능성) 알콕시실란의 가수분해물일 수 있다.

<55> 각 코팅의 화학적 조성은 보호 코팅의 중요한 특성, 예를 들어 긁힘방지성 및 내마모성, 복사선 보호, 및 소수성 및(또는) 소유성 (oleophobicity)을 결정한다.

<56> 무기 코팅 또는 유기-무기 혼성 코팅이 바람직하다. 유기적으로 개질된 무기 코팅이 특히 바람직하며, 그러한 예로는 1종 이상의 하기 화학식 III의 다관능성 시클릭 카르보실록산 및(또는) 그의 (부분) 축합 생성물을 포함하는 축합-가교결합성 필름-형성 결합제가 있다.

화학식 III



<57>

<58> 상기 식에서,

- <59> R^4 는 C_1-C_{18} 알킬기 및(또는) C_6-C_{20} 아릴기이며, R^4 는 분자내에서 동일 또는 상이할 수 있고,
- <60> B는 OH, C_1-C_4 알콕시, C_6-C_{20} 아릴옥시 및 C_1-C_6 아실옥시로부터 선택되는 라디칼, 바람직하게는 OH, 메톡시 또는 에톡시이고,
- <61> d는 3 내지 6, 바람직하게는 4이고,
- <62> n은 0 내지 2이며,
- <63> m은 2 내지 6이다.
- <64> 상기 결합체는 예를 들어 US-A 6 005 131 (실시예 6 내지 9), WO 98/52992 (실시예 1 내지 2) 및 EP-A 947 520 (실시예 1 내지 9, 및 11 내지 14)에 기재되어 있다.
- <65> 성분으로서 원한다면 유기 또는 무기 코팅 또는 유기-무기 혼성 코팅 분야의 코팅 기술에서 통상적인 보조제를 첨가할 수 있다. 통상적인 보조제는 바니쉬 및 페인트의 제조에 있어서 공지된 모든 첨가제, 예를 들어 유기 및(또는) 무기 안료, 광 안정제, 코팅 첨가제, 예를 들어 분산제, 균전제, 증점제, 소포제 및 다른 보조제, 점착제, 살진균제, 살균제, 안정제 또는 억제제이다. 물론 상기 보조제 2종 이상을 첨가할 수도 있다.
- <66> 광 안정제의 첨가는 보호를 위한 중합체 기재가 그 자체로 광에 대해 민감한 경우에 특히 바람직하다. 예를 들어 폴리카르보네이트의 경우가 그러하다. 이 경우, 유기 및(또는) 무기 광 안정제는 폴리카르보네이트를 보호하는데 필요한 양으로 무기 코팅에 첨가된다. 적합한 유기 광 안정제는 예를 들어 티누빈 (Tinuvin, 등록상표)의 상표명으로 시판되는 UV 흡수제 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim)이다.
- <67> 본 발명은 또한 알콕시실릴이 함유된 2성분계 폴리우레탄 부착 촉진제 (프라이머)를 기재에 도포하는 제1 단계, 유기 또는 무기 코팅 또는 유기-무기 혼성 코팅을 기재에 도포하는 제2 단계, 및 여기에 원한다면 제3 코팅을 도포하는 제3 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 보호 코팅의 제조 방법을 제공한다.
- <68> 제3 코팅은 특히 보호될 기재의 기계적 안정성에 대하여 정확한 요건이 필요한 경우 제2 코팅내에 유기 또는 무기 광 안정제를 포함하는 보호 코팅에 대해 특히 적합하다. 원하는 보호 효과에 따라, 이러한 제3 코팅은 금속 방지성 및 내마모성 코팅 또는 소수성/소유성 코팅일 수 있다. 바람직한 제3 코팅은 EP-A 947 520 (실시예 1 내지 9, 및 11 내지 14)의 교시에 따라 제조되는 무기 코팅이다. 이는 기재에 대한 보호 코팅의 부착 및 보호 코팅이 모두 풍화작용에 대하여 대체로 완전하게 원형을 유지한다는 것이 입증되었음을 의미한다.
- <69> 원칙적으로 본 발명의 코팅 구조는 예를 들어 중합체 기재, 예컨대 폴리카르보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, ABS, 폴리아미드 또는 폴리우레탄과 같은 임의의 바람직한 기재, 또는 예를 들어 베이블랜드 (Bayblend (등록상표), Bayer AG, Leverkusen), 포칸 (Pocan (등록상표), Bayer AG, Leverkusen)과 같은 중합체 블렌드, 금속 또는 유리에 적용될 수 있다.
- <70> 유기-무기 혼성 코팅 또는 무기 코팅이 코팅을 포함하는 기재에 도포되는 경우, 기재는 예를 들어 유기 코팅을 포함할 수도 있다.
- <71> 최상의 코팅으로서 매우 높은 내마모성, 금속방지성 및 매우 우수한 내용매성을 특징으로 하는 무기 코팅을 주로 사용하는 경우, 본 발명의 코팅 구조는 마모 및 금속에 민감한 기재를 보호하는데 특히 적합하다.
- <72> 바람직한 기재는 예를 들어 폴리카르보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐시클로헥산 및 그의 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 또는 폴리비닐 클로라이드 및(또는) 그의 블렌드와 같은 열가소성 중합체이며, 투명한 중합체 기재가 특히 바람직하다.
- <73> 알콕시실릴이 함유된 2성분계 폴리우레탄 프라이머 및 유기 또는 무기 코팅 또는 유기-무기 혼성 코팅의 도포는 코팅 기술 분야에서 통상적인 도포 기술, 예를 들어 분무법, 플로우 코팅법, 액침법, 스핀 코팅법 또는 나이프 코팅법에 따라 수행한다.
- <74> 중합체 기재를 사용하는 경우, 습윤 코팅 필름의 경화는 주변 온도와 중합체 기재의 연화 온도 사이에서 프라이머 및 각 기능성 코팅 둘 다에 대하여 수행할 수 있다. 폴리카르보네이트 기재의 경우, 예를 들어 경화 온도 범위는 바람직하게는 20 °C 내지 130 °C (마크롤론 (Makrolon, 등록상표), Bayer AG, Leverkusen 또는 렉산 (Lexan, 등록상표), GE Plastics, USA) 또는 20 °C 내지 160 °C (아페크 (Apec, 등록상표) HT, Bayer AG, Leverkusen)이며, 경화 시간은 1분 내지 60분이다. 보다 바람직하게, 경화 온도 범위는 100 °C 내지 130 °C

(마크롤론 (등록상표)), 100 °C 내지 160 °C (아페크 (등록상표) HT)이며, 경화 시간은 30분 내지 60분이다.

- <75> 유사하게, 웨트-온-웨트 (wet-on-wet) 도포 후 상기 언급한 온도 및 시간 범위에서 경화를 1회 수행할 수 있다.
- <76> 특별한 경우, 예를 들어 기술적인 이유로 인해 큰 표면적을 갖는 기재는 본 발명의 온도 및 시간 범위에서 경화시킬 필요가 없으며 (예, 주택 외관용 부재, 선박의 선체 등), 주변 온도에서 경화시키는 것만으로도 충분할 수 있다.
- <77> 또한, 본 발명은 코팅된 기재를 기계적 손상 및(또는) 복사선 손상, 예를 들어 UV 복사선 및(또는) 오염에 대하여 보호하기 위한 본 발명의 보호 코팅의 용도를 제공한다. 특히, 민감한 기재, 예를 들어 중합체 기재를 상기 와 같은 방식으로 효과적으로 보호할 수 있다.
- <78> 예를 들어 높은 기계적 안정성과 같은 본 발명의 보호 코팅의 보호 효과는 강한 풍화작용 후에도 완전히 보존된다. 예를 들어, 기계적 손상 및 UV 광에 대하여 본 발명의 보호 코팅으로 보호되는 폴리카르보네이트 시이트는 어떤 식별가능한 부착 감소 또는 시각적 변화 없이 수일 동안 완전히 탈이온화된 끓는 물에 노출될 수 있다. UV-A 테스트에서 1.35 W/m^2 (ASTM G 154-97, 사이클 4)의 강도로 1,000 시간의 풍화작용 후, 기재 또는 보호 코팅 상에서 시각적 변화는 관찰되지 않았다.
- <79> 따라서, 본 발명의 보호 코팅은 본 발명에 따라 코팅되는 기재에 대한 매우 높은 보호 효과 및 매우 우수한 내후성의 이상적인 조합을 포함한다.

실시예

- <80> 하기 실시예에서 모든 비율은 중량 비율이다.
- <81> 사용된 코팅 첨가제는 예를 들어 베이실론 (Baysilone, 등록상표) OL 17 (Bayer AG, Leverkusen), 티누빈 (등록상표) 292 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim) 및(또는) 티누빈 (등록상표) 1130 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim)였다.
- <82> **실시예 1**
- <83> US-A 5 364 955의 실시예 5의 교시에 따라 등물량의 3-아미노프로필트리메톡시실란을 디에틸 말레에이트와 반응시켜 디에틸 N-(3-트리메톡시실릴프로필)아스파르테이트를 제조하였다.
- <84> **실시예 2**
- <85> 표준 교반 장치에 점도가 1,200 mPas (23 °C)이고, 평균 NCO 함량이 23%이며, NCO 관능도가 3.2인 100% HDI 이소시아네이트 180 g (NCO 1 당량)을 채웠다. 실온에서 강력 교반하면서 실시예 1로부터의 디에틸 N-(3-트리메톡시실릴프로필)아스파르테이트 17.55 g (0.05 mol)을 적가한 다음, 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 생성된 부가생성물의 NCO 함량은 20%였다.
- <86> **실시예 3 내지 20**
- <87> 실시예 2와 동일한 방법을 이용하였다. 표 1은 각 경우에서 이용된 폴리이소시아네이트 및 알콕시실란을 각 경우에서 사용된 양으로 나타낸다. 부가생성물의 최종 NCO 함량은 %로 표시하였다.
- <88> 폴리이소시아네이트 A: HDI 이소시아네이트, 부틸 아세테이트 중 90% 농도, 점도 = 600 mPas (23 °C), 평균 NCO 함량 = 19.6%, NCO 관능도 = 3.2.
- <89> 폴리이소시아네이트 B: HDI 뷰렛, 부틸 아세테이트 중 75% 농도, 점도 = 160 mPas (23 °C), 평균 NCO 함량 = 16.5%, NCO 관능도 = 3.8.
- <90> 폴리이소시아네이트 C: IPDI 이소시아네이트, 부틸 아세테이트 중 70% 농도, 점도 = 700 mPas (23 °C), 평균 NCO 함량 = 11.8%, NCO 관능도 = 3.2.
- <91> 알콕시실란 1: 실시예 1로부터의 디에틸 N-(3-트리메톡시실릴프로필)아스파르테이트.
- <92> 알콕시실란 2: N-부틸-3-아미노프로필트리메톡시실란 (디나실란 (Dynasilan, 등록상표) 1189, Degussa-Huels AG).

- <93> 알콕시실란 3: 비스(트리메톡시실릴프로필)아민 (Silques A-1170, Wite).
- <94> 알콕시실란 4: N-메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란 (디나실란 (등록상표) 1110, Degussa-Huels AG).
- <95> 알콕시실란 5: 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 (디나실란 (등록상표) NTNS, Degussa-Huels AG).

표 1

실시예 3 내지 20

실시예	폴리- 이소시아- 네이트	초기 질량 [g]	알콕시- 실란	초기 질량 [g]	NCO 함량 [%]	비고 *1
3	A	216	1	17.55	17.1	---
4	B	255	1	17.55	14.7	---
5	C	178	1	8.78	10.7	---
6	B	50	1	0.7	16.1	---
7	B	50	1	13.8	10.3	---
8	B	100	5	4.7	14.9	
9	B	100	5	9.4	13.5	
10	B	100	5	18.7	11.1	
11	B	100	5	46.7	5.9	BA 중 60%
12	C	100	2	3.29	10.8	
13	C	100	2	6.5	9.8	
14	C	100	2	13.1	8.3	
15	C	100	2	32.6	3.5	BA 중 60%
16	B	50	2	2.3	14.9	
17	B	50	4	1.89	15.0	
18	B	100	3	6.69	14.7	
19	C	100	5	3.34	10.8	
20	B	100	1	103.23	1.8	BA 중 70%

*1) SC.: 고체 함량 (중량 %), BA: 부틸 아세테이트

- <96>
- <97> 본 발명에 따라 사용되는 2-K-PUR 결합체에 적합한 보조제 및 폴리올은 표 2에 나타나 있다. 성분 B1 내지 B5의 제조는 표 2에 기재된 각 성분들을 임의의 순서로 임의적으로 조합한 다음, 이들을 실온에서 혼합하여 달성하였다.
- <98> 폴리올 1: 트리메틸올프로판
- <99> 폴리올 2: 데스모펜 (Desmophen, 등록상표) 670 (Bayer AG, Leverkusen), 이는 분지화 (branching) 정도가 낮고, BA 중 80% 농도이고, 히드록실 함량이 3.5%이고, 산가가 2 mg KOH/g이며, 점도가 2,800 mPas (23 ℃)인 시판되는 히드록실-함유 폴리에스테르이다.
- <100> 폴리올 3: 데스모펜 (등록상표) 800 (Bayer AG, Leverkusen), 이는 분지화 정도가 높고, 용매를 함유하지 않고, 히드록실 함량이 8.6%이고, 산가가 4 mg KOH/g이며, 점도가 850 mPas (23 ℃, 70% MPA)인 시판되는 히드록실-함유 폴리에스테르이다.
- <101> 폴리올 4: 데스모펜 (등록상표) VPLS 2249/1 (Bayer AG, Leverkusen), 이는 용매를 함유하지 않고, 히드록실 함량이 16%이고, 산가가 2 mg KOH/g이며, 점도가 1,900 mPas (23 ℃)인 시판되는 분지형 단쇄 폴리에스테르이다.
- <102> DAA: 디아세톤 알콜.

표 2

폴리올 및 보조제 (본 발명)

	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
폴리올 (X) X = 1, 2, 3, 4	12.3 g (1)	15.4 g (2)	11.6 g (2) 3.1 g (3)	3.9 g (2) 9.2 g (3)	12.3 g (4)
부틸 아세테이트	3.1 g	-	0.8 g	2.3 g	3.1 g
베이실론(등록상표) OL17 DAA 중 10% 농도	0.2 g	0.2 g	0.2 g	0.2 g	0.2 g
티누빈(등록상표) 292 DAA 중 10% 농도	2.0 g	2.0 g	2.0 g	2.0 g	2.0 g
티누빈1130 DAA 중 10% 농도	2.0 g	2.0 g	2.0 g	2.0 g	2.0 g
아연 옥토에이트 DAA 중 10% 농도	0.4 g	0.4 g	0.4 g	0.4 g	0.4 g
DAA	170.5 g	170.5 g	170.5 g	170.5 g	170.5 g
당량	692.0 g	6012.0 g	4835.0 g	3521.0 g	1639.0 g

부착 촉진제 (프라이머)의 제조

표 1로부터의 규소-개질된 폴리이소시아네이트를 실온에서 표 2로부터의 폴리올 혼합물 B1 내지 B5 중 하나와 조합하고 (각 경우에서 NCO:OH 비율은 1.2:1임), 성분들을 혼합하였다. 본 발명의 부착 촉진제는 이용할 준비가 되었다. 폴리올 혼합물 B1 내지 B5와 표 1로부터의 규소-개질된 폴리이소시아네이트의 상응하는 조합들이 가능하였다. 표 3은 예를 들어 부착 촉진제 (프라이머)의 제조에 있어서 표 1 및 표 2로부터 얻어지는 모든 가능한 조합을 포함하였다.

표 3

부착 촉진제(프라이머)

실시예	하기 실시예로부터의 폴리이소시아네이트	초기 질량 [g]	폴리올 성분	초기 질량 [g]
21	4	5.7	B2	100
22	8	48.9	B1	100
23	13	8.47	B2	100
24	14	37.3	B5	100
25	15	30.1	B3	100
26	18	21	B5	100
27	12	13.2	B4	100

적용예

하기 예들은 본 발명의 보호 코팅의 효과를 입증하기 위한 것이다.

폴리카르보네이트에 대한 본 발명의 부착 촉진제 (프라이머)의 부착 특성

실시예 28

표 3에서 실시예 21의 미리-제조된 프라이머를 스핀 코팅법에 의해 약 0.1 μm 의 필름 두께로 마크롤론 (등록상표) 시이트에 도포하고, 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분 동안 경화시켰다. 이후, 무기 코팅을 스핀 코팅법에 의해 약 3 μm 의 필름 두께로 도포하고, 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분 동안 경화시켰다. 유기적으로 개질된 무기 코팅을 제조하기 위해, EP-A 0 947 520의 실시예 4 및 12로부터의 원료를 사용하였다. 이러한 목적을 위해 채용한 방법은 다음과 같았다:

D4-디에톡시드 8.4 g, 테트라에톡시실란 15.9 g 및 1-메톡시-2-프로판올 19.9 g을 플라스크에 채우고, 혼합하였다. 이후, 실온에서 0.1N p-톨루엔술포산 2.0 g을 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반한 다음, 0.1N p-톨루엔

술폰산 2.0 g을 추가로 첨가하고, 교반을 60분 더 수행하였다 (예비가수분해물). 이와 유사하게, 다른 플라스크에 알루미늄 sec-부톡시드 4.8 g을 1-메톡시-2-프로판올 1.5 g 중에 용해시키고, 에틸 아세토아세테이트 2.5 g을 빙냉시키면서 첨가하였다. 이렇게 제조된 알루미늄 착물을 실온에서 상기 예비가수분해물에 첨가하고, 0.1N p-톨루엔술폰산 2.9 g을 추가로 첨가하였다. 30분간 교반한 다음, 코팅 용액은 이용할 준비가 되었다.

<113> 실시예 29

실시예 28과 동일한 방법을 이용하였다. 그러나, 실시예 23 (표 3 참조)으로부터의 본 발명의 부착 촉진제를 스핀 코팅법에 의해 약 0.1 μm 의 필름 두께로 도포하였다. 또한, 실시예 28에 기재된 무기 코팅 대신에 다음과 같은 코팅 재료를 유사하게 도포하였다:

우선, 알루미늄 sec-부톡시드 29.5 g을 1-메톡시-2-프로판올 5.9 g 중에 용해시키고, 실온에서 에틸 아세토아세테이트 15.6 g과 합하였다. 이어서 이 용액을 40 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 마지막으로 D4-실란올 (EP-A 0 947 520 A1) 17.3 g을 1-메톡시-2-프로판올 31.8 g 중 용액으로 첨가하고 지속적으로 교반하였다 (알루미늄/D4-실란올 전구체). 이와 유사하게, 테트라에톡시실란 (TEOS) 58.0 g을 n-부탄올 50.3 g 중에 용해시키고, 0.1N p-톨루엔술폰산 5.0 g을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다 (예비가수분해물). 이후, 예비가수분해물을 알루미늄/D4-실란올 전구체와 함께 교반하면서 혼합하고, 이를 실온으로 냉각시키고, 용액을 1시간 더 교반하였다. 이어서 나노-아연 옥사이드 분산액 (30 중량% ZnO) 105.9 g, p-톨루엔술폰산 (0.1N) 5.0 g 또는 탈염된 H_2O 5.0 g 및 D4-실란올 58.9 g을 1-메톡시-2-프로판올 중 35% 농도의 용액으로 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 더 교반하였다.

<116> 나노-아연 옥사이드 분산액을 다음과 같이 제조하였다:

<117> 아연 아세테이트 이수화물 590 g을 실온에서 6 L 들이 플라스크 중의 메탄올 (MeOH) p.a. 2,000 g에 넣어 교반하였다. 아연 아세테이트는 완전히 용해되지 않았다. 이와 유사하게, 수산화칼륨 용액 (KOH 용액)은 MeOH p.a. 1,000 g 중 KOH p.a. 296.1 g (86.6%)으로부터 냉각시키면서 제조하였다. 이어서, KOH 용액 100 ml를 아연 아세테이트 용액에 가하였다. 이 시점까지 용해되지 않은 아연 아세테이트의 분획에 대하여 용액을 조사하였다. 이후, 나머지 KOH 용액을 한번에 가하였다. 그 결과, 거대한 백색 침전물이 즉시 형성되었으며, 이는 약 70분간의 교반 이후에 반투명한 상태로 되었다. 이어서, 졸을 25분 초과 시간 동안 비등점으로 가열하고 나서, 열 공급기의 스위치를 켜었다. 밤새 정치한 다음, 백색 침전물이 형성되었다. 교반 후, 침전물을 원심분리하였다 (30분, 5,000 rpm). 이로서 젤라틴상 잔류물 295.9 g을 얻었으며, 이를 X-선 회절에 의해 분석한 결과, 산화아연이 유일한 결정상인 것으로 나타났다. 상기 젤라틴상 잔류물을 염화메틸렌 439.3 g과 혼합하고, 모든 침전물이 분산될 때까지 진탕하였다.

<118> 비교예 1

<119> 실시예 28과 동일한 방법을 이용하였다. 사용된 부착 촉진제는 선행 기술로부터 공지된 폴리카르보네이트에 대한 프라이머인 3-아미노프로필트리메톡시실란이고, 이를 스핀 코팅법에 의해 약 0.1 μm 의 필름 두께로 도포하였다.

<120> 비교예 2

<121> 실시예 29와 동일한 방법을 이용하였다. 사용된 부착 촉진제는 3-아미노프로필트리메톡시실란이며, 스핀 코팅법에 의해 약 0.1 μm 의 필름 두께로 도포하였다.

<122> 비교예 3

<123> 실시예 28과 동일한 방법을 이용하였다. 프라이머 대신, 비-규소-개질된 폴리이소시아네이트를 가교결합제로 사용하였다. 이를 위해, 표 2로부터의 폴리올 성분 A2 100 g을, 평균 NCO 함량이 11.8%이고, NCO 관능도가 3.2이며, 점도가 700 mPas (23 $^{\circ}\text{C}$)인 IPDI 이소시아누레이트 (NCO:OH 비율은 1.2:1임)의 부틸 아세테이트 중 70% 농도의 용액 7.2 g과 함께 교반하고, 스핀 코팅법에 의해 약 0.1 μm 의 필름 두께로 도포하였다.

<124> 비교예 4

<125> 실시예 29와 동일한 방법을 이용하였다. 프라이머 대신, 비-규소-개질된 폴리이소시아네이트를 가교결합제로 사용하였다. 이를 위해, 표 2로부터의 폴리올 성분 A2 100 g을, 평균 NCO 함량이 11.8%이고, NCO 관능도가 3.2이며, 점도가 700 mPas (23 $^{\circ}\text{C}$)인 IPDI 이소시아누레이트 (NCO:OH 비율은 1.2:1임)의 부틸 아세테이트 중 70% 농도의 용액 7.2 g과 함께 교반하고, 스핀 코팅법에 의해 약 0.1 μm 의 필름 두께로 도포하였다.

<126> 비교예 5

<127> 실시예 28과 동일한 방법을 이용하였다. 프라이머 대신, 비-규소-개질된 폴리이소시아네이트를 가교결합제로 사용하였다. 이를 위해, 표 2로부터의 폴리올 성분 A2 100 g을, 평균 NCO 함량이 16.5%이고, NCO 관능도가 3.8이며, 점도가 160 mPas (23 ℃)인 HDI 뷰렛 (NCO:OH 비율은 1.2:1임)의 부틸 아세테이트 중 75% 농도의 용액 5.1 g과 함께 교반하고, 스핀 코팅법에 의해 약 0.1 μ m의 필름 두께로 도포하였다.

<128> 비교예 6

<129> 실시예 29와 동일한 방법을 이용하였다. 프라이머 대신, 비-규소-개질된 폴리이소시아네이트를 가교결합제로 사용하였다. 이를 위해, 표 2로부터의 폴리올 성분 A2 100 g을, 평균 NCO 함량이 16.5%이고, NCO 관능도가 3.8이며, 점도가 160 mPas (23 ℃)인 HDI 뷰렛 (NCO:OH 비율은 1.2:1임)의 부틸 아세테이트 중 75% 농도의 용액 5.1 g과 함께 교반하고, 스핀 코팅법에 의해 약 0.1 μ m의 필름 두께로 도포하였다.

<130> 실시예 28 및 29 및 비교예 1 내지 6에 따라 코팅된 마크롤론 (등록상표) 시이트에 풍화처리를 한 다음, 부착성에 대하여 시험하였다. 이를 위해, 각 경우에서 하나의 플레이트를 탈염수 중에서 100 ℃에서 8시간 동안 보관하였다. 추가의 샘플을 탈염수 중에서 65 ℃에서 14일 동안 보관하였다. 또한, 각 경우에서 하나의 플레이트에 ASTM G 154-97 사이클 4에 따라 1,000시간 동안 풍화처리를 하였다. 풍화처리 후, 크로스-컷 (cross-cut) DIN EN ISO 2409에 의해 부착성을 시험하였다. 풍화처리 후 크로스-컷의 결과는 표 4에 나타나 있다.

표 4

<131>

풍화처리 후 DIN EN ISO 2409에 따른 크로스-컷				
실시예	기준 부착	100 ℃에서 탈염수 중에서 8시간 보관 한 다음의 부착성	65 ℃에서 탈염수 중에서 14시간 보관 한 다음의 부착성	1,000시간의 풍화처리 이후 ASTM G 154-97 사이클 4에 따른 부착 성
28	0	0	0	---
29	0	0	0	0
비교예				
1	0	5	5	---
2	0	5	5	5
3	5	---	---	---
4	5	---	---	---
5	0	5	5	---
6	0	5	5	5
크로스-컷 지수:				
충분리가 절대 일어나지 않음 (0)				
완전한 충분리 (5)				
수행되지 않음 (---)				

표 5

<132>

테이버 (Taber) 값			
	실시예 28	비교예 5	코팅되지 않은 마크롤론 (등록상표) 시이트
ISO 3537에 따른 굽힘 후 ASTM D 1002에 따른 산란광의 증가 (Δ 호름), 휠 (wheel) 당 500 g, CS10F 스톤, 1,000 사이클	10%	50%	54%

<133> 표 4 및 5는 본 발명의 보호 코팅의 효과를 입증한다. 예를 들어 폴리카르보네이트와 같은 중합체 기재를 환경적 영향 및 기계적 손상에 대하여 효과적으로 보호할 수 있다. 비교예는 더 낮은 내후성을 나타내고(내거나)

기계적 손상에 대하여 더 적은 보호를 제공하였다.