



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월31일
(11) 등록번호 10-1268150
(24) 등록일자 2013년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 4/00 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7029534
(22) 출원일자(국제) 2006년06월20일
심사청구일자 2011년04월28일
(85) 번역문제출일자 2007년12월18일
(65) 공개번호 10-2008-0031866
(43) 공개일자 2008년04월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/024369
(87) 국제공개번호 WO 2007/002328
국제공개일자 2007년01월04일
(30) 우선권주장
60/692,318 2005년06월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP07252333 A*
WO1998051746 A1
WO2001044381 A1
EP0666290 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
바이케리카, 키란
미국 48640 미시건주 미들랜드 세미놀 코트 332
마디, 셰드, 지.
미국 48307 미시건주 로체스터 힐즈 블리스 드라이브 777
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 13 항

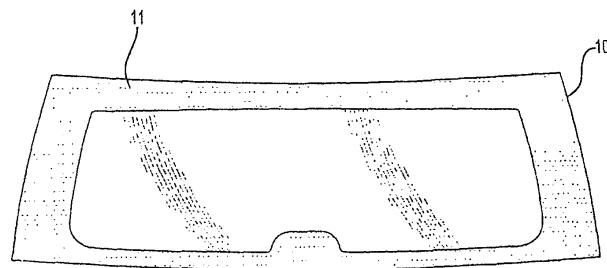
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **창유리용 보호 코팅물**

(57) 요약

본 발명은 a) 1개 이상의 중합가능한 관능기를 갖는 1개 이상의 필름 형성 수지; b) 필름 형성 수지와 반응할 수 있는 1개 이상의 반응성 희석제; c) 유리에 대한 조성물의 접착을 촉진할 수 있는, 1개 이상의 규소, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄 또는 금속 함유 화합물; d) 경화될 때 조성물에 내마모성을 부여할 수 있는 1개 이상의 충전제; 및 e) 1개 이상의 산성 잔기를 또한 함유하는, 필름 형성 수지와 반응성인 1개 이상의 화합물을 포함하는 조성물이다. 본 발명의 화합물은 운송수단의 창 상의 프리트로서 유용하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 1개 이상의 중합가능한 관능기를 갖는 1종 이상의 필름 형성 수지;
- b) 필름 형성 수지와 반응할 수 있는 1종 이상의 반응성 희석제;
- c) 1개 이상의 수소 함유 관능 잔기(moiety)를 추가로 함유하는 실록산과 2개 이상의 아크릴레이트기를 갖는 화합물의 마이클 부가 생성물을 포함하고, 상기 부가 생성물은 4개 이상의 실록시기 및 1개 이상의 아크릴레이트기를 갖고 활성 수소 원자는 갖지 않는 것인, 유리에 대한 조성물의 접착을 촉진할 수 있는 1종 이상의 화합물;
- d) 중합될 때 조성물에 내마모성을 부여할 수 있는 1종 이상의 충전제; 및
- e) 1개 이상의 산성 잔기를 또한 함유하는, 필름 형성 수지와 반응성인 1종 이상의 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, f) 1종 이상의 안료 또는 염료를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 필름 형성 수지의 중합가능한 관능기가 조사(照射)에 노출되었을 때 중합되고, 조성물이 g) 필름 형성 수지의 중합을 개시시킬 수 있는 1종 이상의 촉매 또는 개시제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 접착 촉진제는 1개 이상의 수소 함유 관능 잔기(moiety)를 추가로 함유하는 실록산과 2개 이상의 아크릴레이트기를 갖는 화합물의 마이클 부가 생성물, 다중 알콕시실란을 갖는 고분자량 부가물 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 부가 생성물은 4개 이상의 실록시기 및 1개 이상의 아크릴레이트기를 갖고 활성 수소 원자는 갖지 않는 것인 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

- a) 1종 이상의 필름 형성 수지 약 10 내지 약 70 중량부;
- b) 1종 이상의 반응성 희석제 약 2 내지 약 30 중량부;
- c) 1종 이상의 접착 촉진제 약 1 내지 약 30 중량부;
- d) 추가로, 1종 이상의 안료 약 1 내지 약 15 중량부;
- e) 1종 이상의 충전제 약 5 내지 약 60 중량부;
- f) 1개 이상의 산성 잔기를 함유하는 1종 이상의 화합물 약 1 내지 약 10 중량부;
- g) 추가로, 1종 이상의 촉매 또는 개시제 약 2 내지 약 20 중량부를 포함하고, 상기 성분이 100 중량부를 구성하는 조성물.

청구항 6

유리 또는 내마모성 코팅물이 상부에 침착된 플라스틱을 포함하고, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 제조된 경화된 코팅물이 유리 또는 코팅 플라스틱의 1개 이상의 표면의 일부 상에 배치되어 있으며, 코팅물이 약 1% 이하의 광투과 및 약 100 N/mm² 이상의 복합 경도(universal hardness)를 나타내는 물품.

청구항 7

경화된, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 코팅물.

청구항 8

유리 또는 내마모성 플라스틱을 포함하는 창 및 창틀을 포함하고, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 제조된 경화된 코팅물이 유리 또는 코팅 플라스틱의 표면 상에 배치된 창 구조물.

청구항 9

(a) 유리 또는 내마모성 코팅 플라스틱 창틀의 둘레에 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 제조된 코팅물을 도포하는 단계 및 (b) 코팅된 창틀을 코팅물이 경화되도록 하는 조건에 노출시키는 단계를 포함하는 유리의 코팅 방법.

청구항 10

이소시아네이트, 실록시 또는 이소시아네이트 및 실록시 양쪽 모두의 관능성을 갖는 접착제를 창틀의 둘레에 배치된 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 제조된 경화된 코팅물의 표면에 도포하는 단계; (c) 구조물의 창틀과 창틀을 접착시키고, 이때 접착제가 창틀과 창틀 사이에 놓이는 단계 및 (d) 접착제가 경화되도록 하는 단계를 포함하는, 창틀 구조물로 결합시키는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 조성물, 및 이소시아네이트, 실란 또는 이들의 혼합물의 관능성 잔기를 갖는 접착제를 포함하는 키트.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 제조된 경화된 코팅물이 상부에 침착된 투명한 플라스틱 기판을 포함하는 물품.

청구항 13

제1항에 있어서, 충전제가 분산제에 의해 반응성 희석제에 분산된 조성물.

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

명세서

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 미국 특허 가출원 60/692,318 (2005년 6월 20일 출원)을 우선권으로 청구한다.

기술분야

[0003] 본 발명은 유리, 플라스틱, 또는 내마모성 코팅물로 코팅된 플라스틱용 코팅물에 관한 것이다. 본 발명의 코팅물은 바람직하게는 염색되고, 바람직한 조건 하에 코팅물을 통한 99% 이상의 빛의 투과를 방지한다. 또한, 본 발명은 코팅물을 유리 또는 코팅 플라스틱에 도포하는 방법, 및 이같은 코팅된 유리 또는 플라스틱 창을 구조물, 예를 들어, 자동차 또는 건축물에 결합시키는 방법에 관한 것이다. 또다른 실시양태에서, 본 발명은 본 발명의 코팅물, 및 유리 또는 코팅 플라스틱 상에 배치되었을 때 본 발명의 코팅물에 결합하고 또한 구조물의 표면에 결합하는 접착제를 포함하는, 유리 또는 코팅 플라스틱을 구조물에 결합시키는데 유용한 시스템이다. 바람직한 실시양태에서, 결합 공정 전에 프라이머를 창에 도포할 필요 없이 유리 또는 코팅 플라스틱이 구조물 내로 결합될 수 있다.

배경기술

[0004] 창을 구조물 내로 결합시키는 것은 접착제가 도포될 창 표면을 세정하여 오염물을 제거하고, 접착제가 도포될 창 영역에 프라이머를 도포한 후, 일반적으로 창의 둘레에 접착제를 도포하는 것을 종종 필요로 한다. 그 후, 접착제가 도포된 창을 접착제가 창틀과 창 사이에 배치되도록 구조물의 창틀 내에 놓고, 접착제를 경화시켜 창을 적소(適所)에 유지시킨다. 전형적으로, 에나멜(enamel) 또는 프릿(frit)으로 종종 칭해지는 코팅물이 둘레 주변에서 창의 표면 상에 침착된다. 전형적으로 이러한 코팅물은 자외선 조사에의 노출에 의한 접착제의 분해를 방지하기 위해 사용되는 흑색 테두리이고, 하부의 유색 트림(trim) 및 접착제를 감추기 위한 수단이다. 에나멜은 전형적으로 세라믹을 기재로 하고, 경화되기 위해 약 500℃ 내지 700℃의 소성 온도를 필요로 한다. 접착제가 이같은 에나멜에 결합하기 위하여, 프라이머가 필요하다. 프라이머가 창의 표면 상에 놓인 세라믹 에나멜의 표면에 도포된다. 일반적으로, 세라믹 에나멜은 유리의 성형 전에 유리에 도포된다. 다수의 전면유리 용도에 대해, 유리는 만족될 필요가 있다. 대부분의 작업에서, 세라믹 에나멜의 도포 및 경화 후에 유리가 구부러져 형상화된다.

[0005] 현재의 공정의 문제점은 접착제와 유리 상에 위치한 에나멜 간에 양호한 내구성 결합이 수득되기 위하여 프라이머가 필요하다는 것이다. 또한, 이러한 세라믹 에나멜을 경화시키는데 필요한 고온이 바람직하지 않다. 추가적으로, 유리 내로 용해된 무기 세라믹 코팅물이 운송수단의 수명 말기에 또는 유리의 제작 동안 발생하는 유리 내의 결점이 있는 경우에 유리의 재활용을 어렵게 만든다.

[0006] 매우 고온의 경화 온도를 필요로 하지 않으면서 도포될 수 있고, 프라이머의 예비-도포를 필요로 하지 않으면서 표준 접착제에 결합할 수 있으며, 유리의 재활용을 용이하게 하는 유리용 코팅물이 요구된다.

[0007] 발명의 개요

[0008] 한 실시양태에서, 본 발명은

[0009] a) 1개 이상의 중합가능한 관능기를 갖는 1개 이상의 필름 형성 수지;

[0010] b) 필름 형성 수지와 반응할 수 있는 1개 이상의 반응성 희석제;

[0011] c) 유리에 대한 조성물의 접착을 촉진할 수 있는, 1개 이상의 규소, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄 또는 금속 함

유 화합물;

- [0012] d) 경화될 때 조성물에 내마모성을 부여할 수 있는 1개 이상의 충전제; 및
- [0013] e) 1개 이상의 산성 잔기(moiety)를 또한 함유하는, 필름 형성 수지와 반응성인 1개 이상의 화합물
- [0014] 을 포함하는 조성물이다.
- [0015] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 f) 1개 이상의, 자외선의 투과를 차단할 수 있는 안료 또는 코팅물에 색깔을 부여할 수 있는 염료를 추가로 포함한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 필름 형성 수지를 중합시킬 수 있는 관능기는 조사 또는 자유 라디칼 또는 양이온 공급원에 노출되었을 때 중합된다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 조성물은 g) 조사에 노출되었을 때 필름 형성 수지의 중합을 개시시킬 수 있거나 양이온성 중합을 개시시키는 1개 이상의 촉매 또는 개시제를 추가로 포함한다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 필름 형성 수지는 자유 라디칼에 노출되었을 때 중합되는 불포화 잔기를 함유한다.
- [0016] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 상기에 기술된 바와 같은 경화된 코팅물이 유리 또는 코팅 플라스틱의 1개 이상의 표면의 일부 상에 배치되고, 코팅물이 약 1% 이하의 광투과 및 약 100 N/mm² 이상, 더욱 바람직하게는 200 N/mm² 이상의 보편 경도(universal hardness)를 나타내는, 유리, 또는 내마모성 코팅물이 상부에 침착된 플라스틱이다. 또다른 실시양태에서, 본 발명은 상기에 기술된 바와 같은 경화된 조성물을 포함하는 코팅물이다. 또다른 실시양태에서, 본 발명은 상기에 기술된 바와 같은 경화된 코팅물이 유리 또는 코팅 플라스틱의 표면 상에 배치된, 유리 또는 내마모성 코팅물로 코팅된 플라스틱을 포함하는 창 및 창틀을 포함하는 창 구조물이다. 또다른 실시양태에서, 경화된 코팅물이 접착제에 결합되고, 접착제는 구조물의 창틀에 또한 결합된다.
- [0017] 본 발명은 본 발명의 코팅 조성물, 및 유리 또는 코팅된 플라스틱 상에 배치되어 경화되었을 때 본 발명의 코팅 조성물에 결합하고 또한 구조물의 표면에 결합하는 접착제를 포함하는, 유리 또는 코팅 플라스틱을 구조물에 결합시키기 위한 시스템을 또한 포함한다. 바람직하게는, 접착제는 이소시아네이트, 실록시 또는 이의 혼합물의 관능성 잔기를 함유한다.
- [0018] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 (a) 유리 또는 내마모성 코팅 플라스틱 창에 본 발명에 따른 코팅물을 도포하는 단계 및 (b) 코팅된 창을 코팅물이 경화되도록 하는 조건에 노출시키는 단계를 포함하는 유리, 플라스틱 또는 내마모성 코팅 플라스틱의 코팅 방법을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 유리는 코팅물이 도포되는 표면이 만곡되도록 구부러진다. 한 실시양태에서, 코팅물은 염색되고, 창 의 한 표면의 둘레에 도포된다. 또다른 실시양태에서, 본 발명은 이소시아네이트, 실록시 또는 이소시아네이트 및 실록시 양쪽 모두의 관능성을 갖는 접착제를 창 의 둘레에 배치된 본 발명의 경화된 조성물을 포함하는 코팅물의 표면에 도포하는 단계; (c) 구조물의 창틀과 창을 접촉시키고, 이때 접착제가 창과 창틀 사이에 놓이는 단계 및 (d) 접착제가 경화되도록 하는 단계를 포함하는, 창을 구조물 내로 결합시키는 방법이다.
- [0019] 본 발명의 코팅물 및 본 발명의 코팅물에 관련되어 기술된 공정은 종래 기술의 것들에 비해 현저한 장점을 제공한다. 특히, 본 발명의 코팅물은 만곡된 표면에 도포될 수 있고, 이는 창과 같은 기관의 성형 후에 도포될 수 있도록 한다. 이러한 코팅물이 고온에서 유리 내로 용해되지 않기 때문에, 코팅물은 유리 또는 내마모성 코팅물로 코팅된 플라스틱이 이들이 사용된 구조물의 수명 말기에 또는 유리 또는 플라스틱 기관에 결점이 있는 경우에 재활용될 수 있도록 한다. 유리 재료에의 결합에 대해 공지된 접착제가 본 발명의 경화된 코팅물에 프라이머가 없는 방식으로 결합할 수 있다. 본 발명의 코팅물에 대한 접착제 결합은 극한 조건 하에 내구성이며, 유리 또는 플라스틱이 결합된 구조물의 전체 수명은 아니지만 이의 현저한 일부분 동안 지속될 것으로 예상된다. 또한, 코팅물은 내마모성이고, 양호한 불투명성, 즉 낮은 자외선 투과, 바람직하게는 약 1% 미만의 투과를 제공한다.

발명의 상세한 설명

- [0025] 한 양상에서, 본 발명은 유리 및 내마모성 코팅물로 미리 코팅된 플라스틱을 코팅하는데 유용한 코팅 조성물이다. 별법적으로, 코팅 조성물은 플라스틱 기관을 코팅하여 코팅된 기관이 내마모성이도록 하는데 사용될 수 있다. 조성물의 한 성분은 통상적인 경화 기술에 의해 경화될 수 있는 연속적인 매트릭스를 형성할 수 있는 필름 형성 수지이다. 필름 형성 수지는 연속적인 필름을 형성하고 합리적인 조건 하에 경화되는 임의의 수지일 수 있다. 필름 형성 수지는 합리적인 조건 하에 중합될 수 있어서 연속적인 매트릭스를 형성하고 다수의 환경적인 힘에 저항성인 1개 이상의 잔기를 함유한다. 바람직한 실시양태에서, 바람직하게는 필름 형성 수지는 자유 라디칼 또는 양이온성 반응 조건에 노출되었을 때 중합된다. 바람직한 실시양태에서, 필름 형성 수지는 조사, 예

컨대 UV 복사 또는 전자 빔에의 노출에 의해 경화되는 수지이다. 바람직한 실시양태에서, 필름 형성 수지는 자유 라디칼에 노출되었을 때 중합되는 관능기, 예컨대 비닐, 아크릴레이트, 스티렌계, 디엔, 메타크릴레이트, 알릴, 티올렌, 비닐 에테르, 불포화 에스테르, 이미드, N-비닐, 아크릴아미드 함유 잔기 및 이의 혼합물 등을 함유한다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 필름 형성 수지 상의 관능기는 아크릴계 및/또는 메타크릴계 잔기이다. 다수의 실시양태에서, 필름 형성 수지는 기술된 관능성 잔기를 갖는 올리고머 또는 예비중합체이다. 바람직한 유형의 올리고머 및 예비 중합체에는 우레탄 아크릴레이트, 예컨대 지방족 및 방향족 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 멜라민 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트, 수지상(樹枝狀) 아크릴레이트, 폴리부타디엔 아크릴레이트, 아민 아크릴레이트, 아크릴 아크릴레이트, 아미도 및 스피로 오르토 카르보네이트 에스테르 또는 이의 혼합물이 있다. 더욱 바람직한 부류의 올리고머 및 예비중합체는 지방족 우레탄 아크릴레이트이다. 시판되는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 또는 예비중합체의 예로는 Cytec Surface Specialties로부터 상표명 EBECRYL 및 명칭 264, 265, 284N, 1290, 4866, 8210, 8301, 8402, 8405, 5129 및 8411 하에 입수가능한 것들; Sartomer로부터 명칭 CN985B88, 964, 944B85, 963B80, CN 929, CN 996, CN 968, CN 980, CN 981, CN 982B90, CN 983, CN991; CN 2920, CN 2921, CN 9006, CN 9008, CN 9009, CN 9010 하에 입수가능한 것들; Rahn으로부터 입수가능한 GENOMER 4302 및 4316; Cognis로부터 입수가능한 PHOTOMER 6892 및 6008; Kowa로부터 입수가능한 NK OLIGO™ U24A 및 U-15HA™ 이 포함된다. 지방족 우레탄 아크릴레이트의 추가적인 공급원에는 Bomar Specialties로부터 입수가능한 BR 계열의 지방족 우레탄 아크릴레이트 예컨대 BR 144 또는 970 또는 BASF로부터의 LAROMER 계열의 지방족 우레탄 아크릴레이트가 포함된다.

[0026] 적합한 필름을 형성하기 위해, 분자량이 중요한 속성이다. 기관 상에 코팅되었을 때 필름 형성 수지가 필름의 성질을 유지하는 연속적인 매트릭스를 형성하고 경화 시 연속적인 매트릭스이도록, 더 낮은 분자량의 필름 형성 수지가 바람직하게 선택된다. 분자량의 상한은 필름 형성 수지가 합리적인 조건 하에 가공될 수 있는 최고 분자량이다. 분자량이 더 높은 덴드리머(dendrimer)를 사용할 수 있고, 이때 생성된 조성물을 당업자가 통상적으로 사용하는 설비를 사용하여 가공할 수 있다. 필름 형성 수지는 기관 상에 도포되어 경화될 때 연속적인 매트릭스를 형성하는데 충분한 양으로 조성물 내에 존재한다. 바람직한 실시양태에서, 필름 형성 수지는 조성물의 중량을 기초로 약 10 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 15 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 필름 형성 수지는 조성물 내에 조성물의 중량을 기초로 약 70 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 60 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 50 중량부 이하, 가장 바람직하게는 40 중량부 이하의 양으로 존재한다. 본원에서 사용된 모든 중량부는 100 중량부의 언급된 기초 재료 또는 조성물을 기초로 한다. 코팅 조성물의 경우, 이는 중량이 100 중량부의 코팅 조성물을 기초로 한다는 것을 의미한다.

[0027] 조성물은 조성물이 원하는 점도를 갖도록 충분한 양으로 반응성 희석제를 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로, 원하는 점도는 조성물이 가공될 수 있고 양호한 코팅물을 형성하는 정도이다. 중합 조건 하에 필름 형성 수지와 반응하고 점도가 낮은 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 반응성 희석제는 시스템의 다른 활성 성분과 반응할 1개의 관능기를 갖는다는 점에서 단일관능성일 수 있다. 또다른 실시양태에서, 반응성 희석제는 필름 형성 수지의 경화 동안 형성된 중합체 사슬 간에 연결을 도입하도록 필름 형성 수지와 반응할 수 있는 임의의 다관능성 화합물일 수 있다. 본원에서 사용된 다관능성은 평균적으로 2개 이상의 관능기, 더욱 바람직하게는 3개 이상의 관능기를 의미한다. 바람직하게는, 다관능성 반응성 희석제는 관능성이 약 3 이하이다. 본원에서 사용된 다관능성은 실제 관능성과 대립적으로 2개 이상의 이론적인 관능성을 갖는 화합물에 관한 것이라는 점에서 명칭적인 성질에서 적용되어야 한다. 특히, 부산물의 형성 또는 가공 결과로서의 결점은 이러한 정의에 따라 화합물이 다관능성인지를 결정하는 것에서 무시된다. 실제로, 이론적으로 이관능성 또는 다관능성인 다수의 화합물이 부산물의 형성 및 불완전한 반응으로 인해 이론적인 것보다 낮은 관능성을 갖는다. 바람직하게는, 반응성 희석제는 자유 라디칼에 노출되었을 때 중합되는 불포화 화합물 또는 양이온성 반응 메커니즘을 통해 반응하는 화합물을 갖는다. 반응성 희석제에서 사용될 수 있는 관능성 잔기의 예로는 비닐, 아크릴레이트, 스티렌계, 디엔, 메타크릴레이트, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 지환식 에폭시드, 알파 에폭시드, 아크릴로니트릴, 및 메타크릴로니트릴 함유 잔기, 이의 조합물 등이 포함된다. 바람직한 관능기는 자유 라디칼에 노출되었을 때 중합되는 관능기들이다. 자유 라디칼에 노출되었을 때 중합되는 바람직한 관능기에는 비닐, 아크릴레이트, 스티렌계, 디엔, 메타크릴레이트, 및 알릴 함유 잔기, 이의 조합물 등이 있다. 유용한 단일관능성 반응성 희석제의 대표적인 예로는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 치환 스티렌, 비닐 에스테르, 비닐 에테르, N-비닐-2-피롤리돈, (메트)아크릴아미드, N-치환 (메트)아크릴아미드, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 노닐페놀 에톡실레이트 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 베타-카르복시에틸

(메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 지환식 에폭시드, 알파-에폭시드, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 이타콘산, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-비틸카프로락탐, N-비닐포름아미드, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 히드록시 관능성 카프로락톤 에스테르 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시메틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시이소프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시이소부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 이의 조합물 등이 포함된다. 한 바람직한 실시양태에서, 반응성 희석제는 단일관능성 아크릴레이트이다. 바람직한 단일관능성 아크릴레이트로는 2-(2-옥시)에틸 아크릴레이트, 2-페녹시 에틸 아크릴레이트, 히드록실 에틸 아크릴레이트, 기타 장쇄 알킬 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 고리형 트리메틸올 프로판 포르말 아크릴레이트, 단일관능성 지방족 우레탄 아크릴레이트, 이의 혼합물 등이 있다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 반응성 희석제는 폴리아크릴레이트이다. 폴리아크릴레이트 반응성 희석제의 예로는 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에폭시화 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 트리스 (2-히드록실-에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 및 알콕시화 폴리올 유래 디 또는 폴리아크릴레이트, 예컨대 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 또는 프로폭시화 글리콜 트리아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 이의 조합물 등이 포함된다. 바람직한 반응성 희석제는 디아크릴레이트 예컨대 1,6 헥산디올 디아크릴레이트, 1,9 노난디올 디아크릴레이트, 1,4 부탄디올 아크릴레이트, 트리스클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 시클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트, 알콕시화 시클로헥산 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 등이다. 더욱 바람직한 반응성 희석제에는 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 프로폭시화 글리세롤 트리아크릴레이트 및 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트가 포함된다. 희석제는 다수의 통상적인 환경 공격에 저항할 수 있는 튼튼한 필름 및 원하는 코팅 도포 방법에 적용될 수 있는 점도를 제공하는데 충분한 양으로 조성물 내에 존재한다. 가장 바람직한 단일관능성 아크릴레이트 단량체 중 하나는 이소보르닐 아크릴레이트이다. 반응성 희석제는 조성물의 원하는 점도를 달성하는데 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게는, 반응성 희석제는 조성물의 중량을 기초로 약 2 중량부 이상, 바람직하게는 약 5 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 10 중량부 이상의 양으로 존재한다. 반응성 희석제는 조성물 내에 바람직하게는 조성물의 중량을 기초로 약 30 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 25 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 20 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0028] 바람직한 실시양태에서, 반응성 희석제의 혼합물이 본 발명의 코팅물에서 사용된다. 가장 바람직하게는, 단일관능성, 2관능성, 및 3관능성 희석제의 블렌드가 사용된다. 관능성이 2%를 초과하는 반응성 희석제의 양은 코팅물의 스크래치 저항성을 개선시키는 양이다. 바람직하게는, 관능성이 2를 초과하는 반응성 희석제는 약 1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 3 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 4 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 관능성이 2를 초과하는 반응성 희석제는 약 15 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 12 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 10 중량부 이하의 양으로 존재한다.

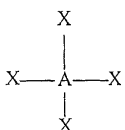
[0029] 반응성 희석제의 선택은 작업 시간 및 경화되지 않은 코팅물의 저장 수명에 영향을 미친다. 작업 시간은 관능기의 초기 반응부터 액체 코팅 제형의 표면이 스킨닝(skinning)될 때까지의 시간이다. 저장 수명은 조성물이 이의 의도된 목적에 더 이상 사용될 수 없도록 조성물이 경화될 때까지 경화성 조성물이 얼마나 오랫동안 보관될 수 있는지이다. 액체 조성물을 안정화시키도록 자유 라디칼 개시제가 사용되지 않는다면, 하기의 반응성 희석제들이 작업 시간 및 저장 수명 모두와 관련하여 최적의 성능을 제공한다: 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 및 프로폭시화 글리세롤 트리아크릴레이트.

[0030] 조성물은 유리, 코팅 플라스틱 및/또는 이소시아네이트 또는 실록시 관능성 접착제에 대한 조성물의 결합을 증강시킬 수 있는 1개 이상의 접착 촉진제(들)를 추가로 함유한다. 접착 촉진제 (커플링제)는 함께 결합될 기판들의 1개 이상의 표면 상의 기와 반응, 결합 및/또는 회합할 수 있는 1개 이상의 기를 갖는 물질로 본원에서 정의된다. 한 비제한적인 실시양태에서, 접착 촉진제는 2개 이상의 표면의 계면에서 분자 다리로 작용할 수 있고, 이때 표면들은 유사하거나 유사하지 않은 표면일 수 있다. 또다른 비제한적인 실시양태에서, 접착 촉진제는 단량체, 올리고머 및/또는 중합체일 수 있다. 이같은 재료에는 유기금속물질 예컨대 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 알루미늄네이트, 금속 함유 화합물, 지르코늄 알루미늄네이트, 이의 가수분해물 및 이의 혼합물이 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는, 이같은 접착 촉진제는 티탄 또는 규소를 함유하고, 가장 바람직하게는 실록시 (실리콘 및 산소) 연결을 함유한다. 바람직하게는, 규소-함유 접착 촉진제는 폴리실록산 예

컨대 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 5,502,045의 2단 8-20행 및 3단 3-54행에 개시된 것들; 관련 부분이 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 6,306,924의 2단 26-39행 및 3단 24-42행에 개시된 바와 같은 테트라오르토실리케이트; 및 다중관능성 실란 예컨대 관련 부분이 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 6,355,127 (Mahdi et al.)의 21단 44행 - 22단 38행에 개시된 것들, 또는 이러한 실란과 다른 중간체의 반응 생성물인 접착 촉진제이다. 실란 커플링제의 비제한적인 예로는 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리페녹시실란, 비닐트리아소프로폭시실란, 비닐트리-t-부톡시실란, 디비닐디에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, (3-아크릴옥시프로필)디메틸메톡시실란, (3-아크릴옥시프로필)-메틸디메톡시실란, (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란, (메타크릴옥시메틸)디메틸에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필디메틸에톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 스티릴에틸트리메톡시실란, 메르캅토메틸메틸디에톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 및 아미노실란, 예컨대 아미노프로필트리메톡시실란, 비스(트리메톡시실릴)프로필 아민, 또는 비스(트리에톡시실릴)프로필 아민; 이의 적어도 부분적인 가수분해물 또는 이의 혼합물이 포함된다. 본 발명에서 유용한 티타네이트, 지르코네이트, 또는 지르코알루미늄에이트 접착 촉진제에는 관련 부분이 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 6,649,016 (Wu et al.)의 7단 23행 - 8단 53행에 개시된 것들이 포함된다. 바람직한 티탄 접착 촉진제에는 TYZOR 명칭 하에 DuPont에서 시판되는 것들 또는 테트라 (2,2 디알릴옥시메틸)부틸, 디(디트리테실)포스포토 티타네이트 (KR 55로 Kenrich Petrochemicals, Inc.에서 시판됨); 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리네오데카노닐 티타네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(도데실)벤젠-술포닐 티타네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(디옥틸)포스포토 티타네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(도데실)벤젠-술포닐 티타네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(디옥틸)피로-포스포토 티타네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(N-에틸렌디아미노)에틸 티타네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(m-아미노)페닐 티타네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리히드록시 카프로일 티타네이트; 이소프로필디메틸아크릴이소스테로일 티타네이트; 테트라이소프로필(디옥틸) 포스포토 티타네이트; 이의 적어도 부분적인 가수분해물 또는 이의 혼합물이 포함된다. 바람직한 지르코늄 접착 촉진제에는 지르코늄 알루미늄에이트가 포함된다. 지르코네이트 접착 촉진제의 비제한적인 예로는 테트라 (2,2 디알릴옥시메틸)부틸, 디(디트리테실)포스포토 지르코네이트 (KZ 55로 Kenrich Petrochemicals, Inc.에서 시판됨); 네오펜틸(디알릴) 옥시, 트리네오데카노닐 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴) 옥시, 트리(도데실)벤젠-술포닐 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(디옥틸)포스포토 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(디옥틸)-피로포스포토 지르코네이트, 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(N-에틸렌디아미노)에틸 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리(m-아미노)페닐 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리메타크릴 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시, 트리아크릴 지르코네이트; 디네오펜틸(디알릴)옥시, 디파라미노 벤조일 지르코네이트; 디네오펜틸(디알릴)옥시, 디(3-메르캅토)프로피오닉 지르코네이트; 이의 적어도 부분적인 가수분해물 또는 이의 혼합물이 포함된다. 일반적으로, 유리, 플라스틱 또는 코팅 플라스틱에 대한 코팅물의 내구성 결함을 달성하고, 바람직하게는 이소시아네이트 또는 실록시-관능성 접착제에 대한 내구성 결함을 형성하는데 충분한 양으로 접착 촉진제가 존재한다. 너무 적은 접착 촉진제가 사용되면, 코팅물이 유리, 플라스틱, 코팅 플라스틱 및/또는 접착제에 대해 불량한 접착을 나타낼 것이다. 너무 많은 접착 촉진제가 사용되면, 코팅 조성물과 불안전할 수 있다. 이러한 문맥에서, "불안전한"은 조성물이 원하는 경화 조건에 노출되기 전에 경화될 수 있는 것을 의미한다. 접착 촉진제는 조성물의 중량을 기초로 바람직하게는 약 1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 6 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 8 중량부 이상, 바람직하게는 약 10 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 접착 촉진제는 조성물의 중량을 기초로 약 30 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0031] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 1가지는 폴리실록산 및 테트라오르토실리케이트로 구성되는 군으로부터 선택되고 두번째의 것은 다중관능성 실란의 군으로부터 선택되는 2가지 실란 접착 촉진제 중 1가지 또는 양쪽 모두를 포함한다.

[0032] 바람직한 테트라알킬오르토실리케이트는 하기의 화학식으로 기술된다:



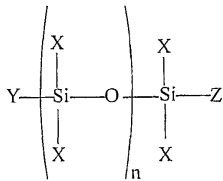
[0033]

[0034] [식중, A는 Si이고, X는, 각각의 경우에 별도로, 물의 존재 하에 4-치환 화합물로부터 가수분해될 수 있는 가수분해성 기이다]. 가수분해성 기의 예로는 할로젠 (예를 들어, 염소, 불소 및 브롬), 포르밀옥시, 아세톡시, 프

포피오닐옥시, 발레틸옥시, 스테아로일옥시, 벤조일옥시, 나프토일옥시, 톨루일옥시, 말레오일옥시, 알콕시, 알킬티오, 비닐옥시, 알릴옥시, 비닐에테르옥시, 메타크릴옥시 및 아크릴옥시가 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다. 본원에서의 이러한 기 및 기타 기는 IUPAC 명명법 규칙 (1969)에 따라 정의된다. 바람직하게는, 가수분해성 기 X는 독립적으로 알콕시 기 또는 에틸렌계 불포화를 함유하는 기이다. 바람직하게는, 알콕시 기는 C_1-C_6 알콕시이다. 가수분해 시, C_1-C_6 알콕시 기는 휘발성 알코올을 형성하고, 이는 증발에 의해 코팅 조성물로부터 벗어날 수 있다. 이같은 C_1-C_6 알콕시 기의 예로는 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, 이소부톡시 및 tert-부톡시가 포함되지만 이에 한정되지는 않는다. 가장 바람직하게는, 알콕시 기는 메톡시 및 에톡시이다. 가수분해성 기가 에틸렌계 불포화를 포함하는 경우, 에틸렌계 불포화는 코팅 조성물 내의 다른 에틸렌계 불포화 화합물과 반응할 수 있다. 에틸렌계 불포화를 함유하는 이같은 가수분해성 기에는 비닐옥시, 알릴옥시, 비닐에테르옥시, 메타크릴옥시 및 아크릴옥시가 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다. X가 각각의 경우에 동일하거나 상이할 수 있는 것으로 구현된다. 바람직하게는, 4-치환 화합물은 코팅 조성물에 용이하게 첨가될 수 있도록 액체이다. 별법적으로, 4-치환 화합물은 코팅 조성물에 가용성인 고체일 수 있다. 본 발명의 조성물은 1개의 4-치환 화합물을 함유할 수 있건, 또는 4-치환 화합물의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0035] 테트라메톡시 실란 및 테트라에톡시 실란은 각각 테트라메틸 오르토실리케이트 및 테트라에틸 오르토실리케이트로서 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)로부터 또는 Silbond Corporation으로부터 상표명 SILBOND 하에 구입할 수 있다.

[0036] 본 발명에서 유용한 바람직한 폴리실록산은 바람직하게는 하기 화학식으로 도해된다:



[0037]

[0038] [식중 Y 및 Z는 할로젠, 아미노, 알킬 및 알콕시로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되고; n은 1 이상이며; 각각의 X는 상기 정의된 바와 같다]. 본원에서 사용된 용어 "알킬"은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는, 탄소 원자의 1가 직쇄 또는 분지쇄기를 의미한다. 본원에서 사용된 용어 "알콕시"는 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는, 산소 원자를 통해 분자의 나머지부분에 부착된 알킬기를 의미한다. 바람직하게는, 알콕시 기의 알킬 부분은 저급 알킬 기이다. 본원에서 사용된 용어 "저급 알킬 기"는 1 내지 10개의 탄소원자 (경계 포함)를 갖는 분지형 또는 비분지형, 고리형 또는 비고리형의 알킬기를 의미한다. 저급 알킬 기의 일부 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 펜틸 및 시클로헥실이 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다. 가장 바람직하게는, 각각의 알킬 기는 메틸 또는 에틸이다. 본원에서 사용된 용어 "저급 알콕시 기"는 산소 원자를 통해 분자의 나머지부분에 부착된 알킬 기로서, 알킬 기가 저급 알킬 기인 기를 의미한다.

[0039] 실록산 주쇄는 선형 또는 분지형일 수 있는 것으로 구현된다. 분지형 구조는 일부 X는 알콕시 기이고 일부 X는 실록산 기인 경우에 생성된다. 각각의 알콕시 기가 동일하거나 상이할 수 있는 것이 또한 구현된다. 바람직하게는, 폴리(실록산)은 중합체성 코팅 조성물에 용이하게 첨가될 수 있도록 액체이다. 별법적으로, 폴리(실록산)은 중합체성 코팅 조성물에 가용성인 고체일 수 있다. 본 발명의 조성물은 1가지 폴리(실록산)을 포함할 수 있거나, 또는 폴리(실록산)의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0040] 다중관능성 실란은 실란 관능성, 및 에폭시, 아미노, 비닐, 이소시아네이트, 이소시아나우레이트, 메르캅토, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 기 등을 포함하는 제2 관능기를 포함한다. 코팅된 표면, 예컨대 투명 코트 또는 염색 코팅물로 코팅된 것들에의 접착에 바람직한 접착 촉진제에는 아미노 알콕시 실란, 비닐 알콕시 실란, 이소시아네이트 알콕시 실란, 에폭시알콕시 실란, 메르캅토실란 및 이소시아나우레이트 관능성 알콕시 실란이 예를 들어 포함된다. 더욱 바람직한 다중관능성 실란에는 감마-글리시독시-프로필트리메톡시 실란, 감마-아미노프로필트리메톡시 실란, 감마-이소시아네이트-프로필트리메톡시 실란, n-베타-(아미노에틸)감마-아미노프로필-트리메톡시 실란, n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시 실란, 3-아미노프로필메틸-디메톡시 실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시 실란, 비스-(감마-트리메톡시실릴-프로필아민), 비스(트리에톡시실릴)프로필 아민, n-페닐-감마-아미노프로필-트리메톡시실란, 감마-이소시아네이트프로필-메틸디메톡시 실란, 감마-이소시아네이트프

로필트리에톡시 실란, 베타 (3,4-에폭시-시클로헥실)에틸-트리에톡시실란, 감마-글리시독시프로필메틸디메톡시 실란, 트리스(감마-트리메톡시실틸프로필)이소시아누레이트, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 또는 비닐트리메톡시실란이 포함된다.

[0041] 또다른 바람직한 실시양태에서, 접착 촉진제는 2개 이상의 아크릴레이트 기를 갖는 화합물과, 1개 이상의 활성 수소 함유 관능성 잔기를 추가로 함유하는 실록산의 마이클(Michael) 부가 생성물이다. 반응 생성물은 바람직하게는 4개 이상의 실록시 기, 더욱 바람직하게는 6개 이상을 갖는다. 반응 생성물은 바람직하게는 활성 수소 원자를 함유하지 않는다. 또한 바람직하게는 반응 생성물은 자유 라디칼의 존재 하에 반응할 수 있는 1개 이상의 불포화 기를 갖는다. 바람직하게는, 아크릴레이트 함유 반응물은 알콕시화 폴리에틸렌 유래 디 또는 폴리아크릴레이트 예컨대 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 프로폭시화 글리세릴 트리아크릴레이트, 또는 기타 디아크릴레이트 예컨대 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 시클로헥산디메탄올 디아크릴레이트, 알콕시화 시클로헥산디메탄올 디아크릴레이트, 노난디올 디아크릴레이트 등이다. 마이클 부가 생성물은 반응물들을 약 30℃ 내지 약 60℃, 바람직하게는 약 55℃의 고온에서 활성 수소 원자를 갖는 모든 관능기가 반응되도록, 예를 들어, 모든 아민이 3차 아민이도록 하기에 충분한 시간 동안 반응시킴으로써 제조된다. 바람직하게는, 반응물들은 고온에서 약 72시간 초과 동안 반응된다. 마이클 부가 생성물 상의 알콕시 기의 성질은 본 발명의 코팅 조성물의 경화 속도에 영향을 미친다. 메톡시 기는 더욱 빠르게 가수분해되고, 따라서 메톡시 기가 실록시 기 상에서 발견되는 경우 경화 반응이 더욱 빠르게 진행된다. 고급 알콕시 기가 존재하는 경우, 반응이 더 느리다. 접착 촉진제 상의 알콕시 기의 상대적인 양 및 존재하는 메톡시 기 대 고급 알콕시 기의 비율을 조정함으로써 전체적인 반응 속도, 및 따라서 작업 시간을 조절할 수 있다.

[0042] 또다른 실시양태에서, 접착 촉진제는 다중 알콕시실란 잔기를 갖는 고분자량 부가물이다. 바람직하게는, 부가물은 3개 이상의 알콕시실란 잔기, 더욱 바람직하게는 6개 이상을 갖는다. 바람직하게는, 부가물의 수 평균 분자량은 약 500 Da 이상, 더욱 바람직하게는 1,000 Da 이상이다. 부가물은 바람직하게는 반응성 수소 함유 잔기를 함유하지 않는다. 바람직한 실시양태에서, 부가물은 활성 수소 함유 잔기와 비교하여 과량의 에폭시 당량이 존재하는 조건 하에서의 에폭시 실란, 예컨대 감마 프로필 트리메톡시 에폭시 실란 또는 감마 프로필 트리에톡시 에폭시 실란과 반응성 수소 함유 잔기를 갖는 1개 이상의 실란의 반응 생성물이다. 바람직하게는, 에폭시 잔기 대 활성 수소 함유 잔기의 당량 비율은 약 1.1 또는 이상; 더욱 바람직하게는 약 1.12이다. 바람직하게는, 에폭시 당량 대 활성 수소 함유 잔기의 당량 비율은 약 1.14 이하이다. 바람직한 활성 수소 함유 잔기는 아민 및 메르캅토이고, 아민이 가장 바람직하다. 그 후, 에폭시 실란 활성 수소 함유 실란 반응 생성물은 지방족 디- 또는 폴리이소시아네이트, 예컨대 테트라메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI)와 활성 수소 관능성 잔기 함유 실란, 예를 들어, 아미노실란 또는 메르캅토실란의 반응 생성물과 반응된다. 2개의 반응 생성물은 생성된 부가물이 활성 수소 원자 또는 이소시아네이트 기를 함유하지 않도록 하기에 충분한 비율의 반응이다. 생성된 부가물은 기관 및 접착 시스템에 대한 코팅 조성물의 장기 접착을 증강시키는데 충분한 양으로 코팅 조성물에 첨가된다. 바람직하게는, 고분자량 알콕시실란 함유 부가물은 약 1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 중량부 이상의 양으로 존재한다. 고분자량 알콕시실란 함유 부가물은 바람직하게는 약 15 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 10 중량부 이하의 양으로 존재한다. 바람직하게는 고분자량 알콕시실란 부가물은 본원에 상기 기술된 바와 같은 반응성 희석제와의 부가혼합물로서 본 발명의 코팅 조성물에 첨가된다. 바람직한 실시양태에서, 접착 촉진제는 알콕시실란 기를 함유하는 마이클 부가 생성물 및 고분자량 알콕시실란 부가물의 혼합물을 포함하고, 바람직하게는 두가지 유형의 부가물은 약 1 내지 약 15, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 5의 비율로 사용된다.

[0043] 조성물은 충전제를 추가로 포함한다. 충전제는 경화된 조성물의 내마모성 및 표면 경도를 개선시킬 수 있는 임의의 충전제일 수 있다. 또한, 충전제는 코팅 조성물 내에 분산될 수 있어야 한다. 바람직한 부류의 충전제는 실리케이트, 알루미늄, 지르코니아, 카르바이드, 또는 경도가 높은 임의의 충전제 (약 7을 초과하는 모스(Mohs) 경도), 이의 조합물 등이다. 바람직한 충전제는 실리케이트 및 알루미늄이고, 알루미늄이 더욱 바람직하다. 바람직한 충전제는 표면 히드록실을 함유하는 것들이다. 본 발명에서 유용한 더욱 바람직한 알루미늄은 알파 알루미늄이다. 바람직하게는, 충전제는 입자 크기가 약 10 마이크론 이하, 가장 바람직하게는 5 마이크론 이하이다. 충전제는 표면 경도 및 내마모성을 증강시키기에 충분한 양 및 균질한 분산액이 제조될 수 있도록 하는 양으로 존재한다. 바람직하게는, 충전제는 조성물 중량을 기초로 약 5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 25 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 30 중량% 이상의 양으로 존재한다. 충전제는 조성물의 중량을 기초로 바람직하게는 약 60 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 50 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 40 중량부 이하의

양으로 존재한다.

[0044] 조성물은 필름 형성 수지와 반응성이고 산성 잔기를 또한 함유하는 화합물을 추가로 포함한다. 특히, 이 화합물은 필름 형성 수지 내에 함유된 관능성 잔기와 반응할 관능기 또는 잔기를 갖는다. 바람직하게는, 자유 라디칼, 방사선 또는 양이온에 노출되었을 때 이같은 반응성 기에 반응이 진행된다. 이같은 잔기는 상기 기술되어 있다. 필름 형성 수지와 반응성이고 산성 잔기를 함유하는 화합물은 유리, 플라스틱 또는 코팅 플라스틱, 및 접착 시스템에 대한 조성물의 결합을 증강시키기 위한 목적으로 존재한다. 바람직하게는, 산 기는 강산 기이다; 이같은 강산에는 카르복실산, 인산, 황산 및 술폰산 기가 포함된다. 바람직한 산 기는 카르복실산 기 및 인산 기, 예컨대 포스페이트 산이다. 가장 바람직한 산 기는 카르복실산 기이다. 바람직하게는, 화합물은 산 기, 및 자유 라디칼, 방사선에 노출되었을 때 중합되거나 양이온과 접촉되었을 때 반응하는 1개 이상의 관능기를 갖는 화합물이다. 자유 라디칼 또는 방사선에 노출되었을 때 중합되는 화합물, 예컨대 아크릴레이트, 비닐, 알릴, 비닐 에테르 또는 (메트)아크릴레이트 기가 바람직하다. 바람직하게는, 비-관능성 알킬 사슬은 에틸렌계 불포화기를 강산 기에 연결시킨다. 바람직한 부류의 산-함유 화합물에는 산성 관능성 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트 (메타크릴산, 아크릴산, 아크릴화 포스페이트 산 에스테르, 모노-2-(메타크릴옥시)에틸 말레이트 또는 포스포릭 모노아크릴레이트 포함), 말레산, 이타콘산, 이의 혼합물 등이 있다. 산은 유리 또는 코팅 플라스틱 및/또는 접착제에 대한 결합을 증강시키는데 충분한 양으로 존재한다. 너무 많은 산이 사용되면, 조성물의 안정성이 음성으로 영향을 받을 수 있다. 반응성 산-함유 화합물은 조성물을 기초로 약 1 중량부 이상, 바람직하게는 약 4 중량부 이상의 양으로 조성물 내에 존재한다. 반응성 산 화합물은 바람직하게는 약 10 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 8 중량부 이하의 양으로 조성물 내에 존재한다.

[0045] 조성물은 안료 또는 염료를 추가로 포함할 수 있다. 안료 또는 염료는 조성물에 원하는 색깔을 제공하기 위해 또는 불투명성을 제공하기 위해 존재할 수 있다. 바람직하게는, 안료 또는 염료는 내구성이고, 이는 이들이 양호한 야외 내구성을 갖고 일광 및 요소들에 노출 시 퇴색에 저항성이라는 것을 의미한다. 바람직하게는, 안료는 코팅물을 통한 광 투과를 감소시킨다. 바람직한 실시양태에서, 안료는 코팅물을 통한 광 투과를 코팅물과 접촉된 빛의 1% 미만으로 감소시킬 수 있다. 또한, 안료 또는 염료가 유리, 플라스틱, 코팅 플라스틱 또는 접착제에 대한 코팅물의 결합을 방해하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에 유용한 안료 또는 염료는 유기 또는 무기 물질일 수 있다. 바람직한 무기 안료에는 흑색 산화철, 산화아연, 산화세륨, 및 티타니아 (TiO_2)가 포함되고, 바람직한 유기 안료에는 카본 블랙, 프탈로시아닌, 안트라퀴논, 페릴렌, 카르바졸, 모노아조- 및 디아조벤조이미다졸론, 이소인돌리논, 모노아조나프톨, 디아릴리테피라졸론, 로다민, 인디고이드, 퀴나크리돈, 디아조피란트론, 디니트라닐린, 피라졸론, 디아니시딘, 피란트론, 테트라클로로이소인돌리논, 디옥사진, 모노아조아크릴리드, 안트라피리미딘 및 이의 혼합물이 포함된다. 당업자는 유기 안료가 주분자에 부착된 관능기에 따라 다르게 셰이딩(shading)되거나 또는 심지어는 다른 색깔을 가질 것이라는 것을 인지할 것이다. 본 발명의 조성물에서 유용한 시판되는 안료의 목록이 거명에 의해 관련 부분이 본원에 포함된 미국 특허 출원 2002/0086914에 개시되어 있다. 바람직한 안료에는 카본 블랙 또는 흑색 산화철이다. 조성물이 창을 코팅하기 위해 사용된 실시양태에서, 사용된 안료가 흑색 안료인 것이 바람직하다. 또한, 안료가 카본 블랙인 것이 바람직하다. 임의의 공지된 카본 블랙이 본 발명에서 사용될 수 있다. 일부 등급의 카본 블랙은 전도성이고, 나머지는 비-전도성이도록 처리된다. 카본 블랙은 코팅물이 사용되는 환경에 맞도록 선택되어야 한다. 예를 들어, 일부 자동차 용도에서는 운송수단의 창 위에 또는 근처에 놓인 다른 기능성을 방해하지 않도록 카본 블랙이 비-전도성인 것이 요구된다. 또다른 실시양태에서, 코팅물이 전도성을 갖는 것이 바람직할 수 있고, 전도성 카본 블랙이 선택될 수 있다. 안료 또는 염료는 코팅물에 원하는 기능성을 제공하는데 충분한 양으로 사용된다. 특히, 안료 또는 염료가 단순히 코팅을 위해 사용되는 경우, 원하는 색깔을 얻도록 충분한 양의 안료 또는 염료가 사용된다. 반대로, 불투명성을 코팅물에 도입하기 위해 안료가 사용된 경우, 원하는 수준의 불투명성을 도입하도록 충분한 양의 안료가 사용된다. 바람직한 실시양태에서, 안료는 흑색이고, 코팅물에 불투명성을 도입하도록 사용된다. 바람직하게는, 염료는 반투명성이다. 안료는 원하는 코팅 두께에서 경화된 코팅물이 원하는 광 투과율, 바람직하게는 1% 미만을 나타내도록 하는 양으로 존재하여야 한다. 바람직하게는 안료 또는 염료는 약 1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 2 중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 3 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 8 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 유용한 안료의 양은 약 15 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 12 중량부 이하이다.

[0046] 조성물은 경화 조건 하에 필름 형성 수지의 경화를 개시시킬 수 있는 촉매 또는 개시제를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 경화 조건은 자유 라디칼 또는 양이온의 형성을 야기하는데 충분하다. 바람직한 촉매 또는 개시제에는 자유 라디칼의 형성에 의해 자유 라디칼 중합을 개시시키거나 양이온을 발생시키는 광개시

제, 또는 열에 노출될 때 자유 라디칼을 생성시키거나 또는 양이온을 형성하거나 방출하는 열 개시제가 포함된다. 화학선(actinic radiation)에 대해 상응하는 민감성을 갖는 광개시제 시스템이 본 발명의 화합물을 함유하는 제형 내로 일반적으로 혼입되고, 조사 시 중합을 개시시킬 수 있는 반응성 종이 형성된다. 바람직한 실시양태에서, 개시제는 조사에의 노출 시 자유 라디칼 중합을 개시시키는 화합물이다. 광개시제의 예로는 알파 아미노케톤, 알파 히드록시케톤, 포스핀 옥시드, 페닐글리옥살레이트, 티옥산톤, 벤조페논, 벤조인 에테르, 옥심 에스테르, 아민 상승작용제, 말레이미드, 이의 혼합물 등이 포함된다. 바람직한 광개시제에는 하기 카테고리의 화합물들이 포함된다: 포스핀 옥시드, 케톤 및 이의 유도체, 벤조페논, 카르보시아닌 및 메틴, 다고리형 방향족 탄화수소, 예컨대 안트라센 등, 및 염료, 예컨대 잔텐, 사트라닌 및 아크리딘. 더욱 일반적으로, 이들은 본질적으로 하기의 주요 카테고리 중 하나에 속하는 화학 물질이다: 카르보닐 기를 함유하는 화합물, 예컨대 펜탄디온, 벤질, 피페로날, 벤조인 및 이의 할로겐화 유도체, 벤조인 에테르, 안트라퀴논 및 이의 유도체, p,p'-디메틸아미노벤조펜, 벤조페논 등; 황 또는 셀레늄을 함유하는 화합물, 예컨대 디- 및 폴리설파이드, 잔토게네이트, 메르캅탄, 디티오카르바메이트, 티오케톤, 베타-나프토셀레나졸린; 과산화물; 질소를 함유하는 화합물, 예컨대 아조니트릴, 디아조 화합물, 디아지드, 아크리딘 유도체, 페나진, 퀴놀살린, 퀴나졸린 및 옥심 에스테르, 예를 들어, 1-페닐-1,2-프로판디온 2-[0-(벤조일)옥심]; 할로겐화 화합물, 예컨대 할로겐화 케톤 또는 알데히드, 메틸아릴 할로겐화물, 술폰일 할로겐화물 또는 디할로겐화물; 포스핀 옥시드 및 광개시제 염료, 예컨대 디아조늄 염, 아조시벤젠 및 유도체, 로다민, 에오신, 플루오레세인, 아크리플라빈 등. 통상적인 광개시제에는 2,2-디에톡시 아세토페논, 디메톡시페닐아세토-페논, 페닐 벤조인, 벤조페논, 치환된 벤조페논, 포스핀 옥시드 등이 포함된다. 벤조페논 및 유사 화합물이 광개시제로서 사용되는 경우, 광-흡수 에너지의 중합-개시 자유 라디칼로의 전환을 증강시키기 위해 상승작용제, 예컨대 3차 아민 또는 중합체성 아민 예컨대 2차 또는 1차 아민 말단 폴리(프로필렌 옥시드) 폴리올이 사용되는 것으로 당업자에게 이해된다.

[0047] 광개시제는 불포화를 함유하는 분자 또는 개시제에게 빛에 의해 전달된 에너지의 일부를 공급한다. 불포화 시스템 또는 광개시제에 의해, 감광제는 조성물의 중합 또는 가교를 개시시키는 자유 라디칼 또는 이온을 생산한다. 공지된 광개시제와의 혼합물, 예를 들어, 캄포르퀴논; 벤조페논; 벤조페논 유도체 (예를 들어 1-[4-(4-벤조일-페닐술폰)닐]-페닐]-2-메틸-2-(톨루엔-4-술폰)닐]-프로판-1-온); 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들어, α-히드록시시클로알킬 페닐 케톤 또는 디알콕시아세토페논; α-히드록시- 또는 α-아미노-아세토페논, 예를 들어, 올리고-[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)-페닐]-프로판], 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시-에톡시)-페닐]-2-메틸-프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-프로판-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(3,4-디메톡시-페닐)-부탄-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸술폰)닐-페닐]-2-모르폴린-4-일-프로판-1-온; 4-아로일-1,3-디옥솔란; 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예를 들어, 벤질 디메틸 케탈, 페닐 글리옥살레이트 및 이의 유도체, 예를 들어, 메틸벤조일 포르메이트; 이량체성 페닐 글리옥살레이트, 예를 들어, 옥소-페닐-아세트산 2-[2-(2-옥소-2-페닐-아세톡시)-에톡시]-에틸 에스테르; 예를 들어, EP 126 541 (거명에 의해 본원에 포함된 미국 4,777,191 및 미국 4,970,244)에 기술된 바와 같은 피에스테르, 예를 들어, 벤조페논-테트라카르복실산 피에스테르; 모노아실포스핀 옥시드, 예를 들어, (2,4,6-트리메틸벤조일)-디페닐-포스핀 옥시드 또는 페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀산 에틸 에스테르, 비스아실포스핀 옥시드, 예를 들어, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2, 4,4-트리메틸-펜트-1-일) 포스핀 옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥시드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-디페톡시페닐)포스핀 옥시드, 트리스아실포스핀 옥시드; 할로메틸트리아진, 예를 들어, 2-[2-(4-메톡시-페닐)-비닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시-페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(3,4-디메톡시-페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-메틸-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진; 헥사아릴비스이미다졸/광개시제 시스템, 예를 들어, 오르토-클로로헥사페닐-비스이미다졸 + 2-메르캅토벤즈티아졸; 페로세늄 화합물 또는 티타노센, 예를 들어, 디시클로펜타디에닐 비스(2,6-디플루오로-3-피롤로-페닐)티타늄; 예를 들어, GB 2,339,571 (거명에 의해 본원에 포함된 US 6,596,445)에 개시된 바와 같은 보레이트 광개시제 또는 0-아실옥심 광개시제와의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

[0048] 열 자유 라디칼 개시제, 예를 들어, 벤조일 퍼옥시드 (기타 적절한 과산화물이 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 4,950,581의 19단 17-25행에 기술되어 있다), 또는 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 4,950,581의 18단 60행 - 19단 10행에 예를 들어 기술된 바와 같은, 양이온성 개시제, 예컨대 방향족 술폰늄, 포스포늄 또는 인도늄 염을 또한 첨가할 수 있다. 인도늄 염의 예는 (4-이소부틸-페닐)-4-메틸페닐-인도늄 헥사플루오로포스페이트이다. 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 6,153,662 또는 미국 특허 6,150,431에 예를 들어 기술된 말레이미드 유도체가 또한 존재할 수 있다. 언급될 수 있는 예는 N-(2-트리플루오로메틸-페닐)말레이미드 및

N-(2-tert-부틸페닐)말레이미드이다.

- [0049] 바람직한 부류의 광개시제로는 알파 아미노케톤, 포스핀 옥시드, 알파 히드록시케톤, 이의 혼합물 등이 있고, 포스핀 옥시드가 가장 바람직하다. 바람직한 광개시제로는 1-히드록시시클로헥실-페닐케톤 (Ciba Geigy로부터 상표명 및 명칭 IRGACURE 184 하에 입수가능), 2-벤질 2-N-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄은 (Ciba Geigy로부터 상표명 및 명칭 IRGACURE 369 또는 IRGACURE 379 하에 입수가능), 및 포스핀 옥시드 (BASF로부터 상표명 LUCIRIN TPO 하에, Ciba로부터 IRGACURE 819 하에 입수가능), 이의 혼합물, 예컨대 SARCURE™ SR1135 (Sartomer) 또는 ESCACURE KTO 46 (Lambert) (알파 히드록시 케톤 벤조페논 유도체 및 포스핀 옥시드의 혼합물) 등이 있다. 바람직하게는, 촉매 또는 개시제는 하기에 기술되는 바와 같은 적합한 중합 조건에 노출되는 경우 중합을 촉매하는데 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게는, 촉매 또는 개시제는 조성물의 중량을 기초로 약 0.1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 1 중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 2 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 4 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 촉매 또는 개시제는 조성물의 중량을 기초로 약 20 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 12 중량부 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 10 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 8 중량부 이하의 양으로 존재한다.
- [0050] 본 발명의 코팅 조성물은 2가지 메커니즘에 의해 경화된다. 첫번째로, 불포화 잔기의 자유 라디칼 중합 또는 양이온 중합에 의한 결과로서 경화된다. 또한, 코팅물은 실라놀 축합에 의해 경화된다. 실라놀 축합은 대기 수분에 노출 시 진행된다. 이는 촉매의 부재 하에 비교적 느린 경화 메커니즘이다. 실라놀 축합은, 접착제 시스템과 관련하여 하기에 기술되는 바와 같은, 산, 염기 또는 유기 금속 촉매에 의해 촉매된다. 본 발명의 코팅 조성물은 산성 함유 화합물을 함유하고, 반응을 촉매하는 아민을 함유할 수 있다. 특별적으로, 하기에 기술되는 바와 같은 수분 경화 촉매가 첨가될 수 있다.
- [0051] 조성물은 액체 매질 내의 고체 입자의 분산을 안정화시키고 공극이 없는 연속적인 필름의 형성을 촉진하는 분산제 또는 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 적절한 분산제는 모든 계면-활성 화합물, 바람직하게는 양이온성, 음이온성 및 비이온성 계면활성제, 뿐만 아니라 본 발명의 조성물 내에 성분들을 분산시키고 조성물을 안정화시키는, 즉 조성물에서 상이 분리되는 것을 방지하거나 성분들이 조성물로부터 침전되는 것을 방지하는 중합체성 분산제이다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 분산제의 예로는 음이온성 계면활성제, 예를 들어, 리그노설포네이트, 디알킬 술포숙시네이트, 황산화 또는 술폰산화 지방산 또는 지방산의 지방산 에스테르, 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드와 포화 또는 불포화 지방산, 지방 알콜, 지방 아민의 반응 생성물, 지환식 알콜 또는 무기 산소-함유 산 또는 다염기성 카르복실산에 의해 말단 위치에서 에스테르화된 지환식-방향족 탄화수소가 포함된다. 유용한 분산제에는 하기의 비이온성 계면활성제가 포함된다: 에틸렌 옥시드와 고급 지방산, 포화 또는 불포화 지방 알콜, 지방 아민, 메르캅탄, 지방산 아미드, 지방산 알킬을 아미드 또는 지방 아민, 또는 알킬페놀, 또는 알킬티오페놀의 부가 생성물의 클래스로부터의 에틸렌 옥시드 부가물 (언급된 화합물 1 몰 당 5 내지 100 몰의 에틸렌 옥시드가 사용됨), 뿐만 아니라 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블럭 중합체 및 에틸렌-디아민-에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 부가물. 여기에는 하기의 것들이 포함된다: 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 및/또는 불포화 지방 알콜과 알콜 1 몰 당 20 내지 100 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물, 바람직하게는 포화 선형 C₁₆-C₁₈ 알콜과 알콜 1 몰 당 25 내지 80 몰, 특히 25 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물; 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 및/또는 불포화 지방산과 산 1 몰 당 5 내지 20 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물; 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬페놀과 페놀성 히드록시기 1 몰 당 5 내지 25 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물, 바람직하게는 모노- 또는 디알킬페놀과 페놀성 히드록시기 1 몰 당 10 내지 20 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물; 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 포화 및/또는 불포화 지방산 아미드와 산 아미드 1 몰 당 5 내지 20 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물, 바람직하게는 올레산 아미드와 산 아미드 1 몰 당 8 내지 15 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물; 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 및/또는 불포화 지방 아민과 아민 1 몰 당 5 내지 20 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물, 바람직하게는 올레일아민과 아민 1 몰 당 8 내지 15 몰의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물; 10 내지 80 % 에틸렌 옥시드를 갖고 분자량이 1,000 내지 80,000인 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블럭 중합체; 에틸렌디아민과의 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 부가물. 또다른 유용한 클래스의 분산제는 중합체성 분산제 및 보호성 콜로이드이고, 여기에는 양쪽성 공중합체, 블럭 공중합체 또는 그래프트 (graft) 또는 코움(comb) 중합체, 특히 아크릴산, 메타크릴산 또는 이의 염을 기재로 하는 것들, 히드록시알킬 (메트) 아크릴산, 아미노알킬(메트)아크릴산 또는 이의 염, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산 (AMPS) 또는 이의 염, 말레산 무수물 또는 이의 염, (메트)아크릴아미드 또는 치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 헥테로사이클, 예를 들어 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 뿐만 아니라 (폴리에틸렌 옥시드) PEO 또는 EO/PO (에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드) 공중합체의 절편을 함유하는 양쪽성 중합체가 포함된다. 적절한 보호성 콜로이드의 예는 폴리비

닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈 또는 이의 공중합체이다. 합성 단량체, 특히 카르복실 기를 갖는 단량체의 공중합체, 예를 들어 2-비닐피롤리돈과 3-비닐프로피온산의 공중합체 또는 말레산 공중합체 및 이의 염이 또한 적절하다.

[0052] 가장 바람직한 분산제 및 계면활성제에는 Noveon에서 상표명 SOLSPERSE 32000 및 39000 하에 입수가 가능한 중합체 성 아미드 고분산제(hyperdispersant), 및 폴리프로필렌 옥시드 기재 암모늄 염, 예컨대 Degussa에서 상표명 및 명칭 VARIQUAT CC-59 하에 입수가 가능한 디에틸폴리프로폭시 메틸 암모늄 클로라이드 및 Degussa에서 상표명 및 명칭 VARIQUAT CC-42NS 하에 입수가 가능한 디에틸 폴리프로폭시 2-히드록시 암모늄 포스페이트, 및 포스페이트 산 에스테르 예컨대 Rhodia에서 입수가 가능한 RHODAFAC RS-610 및 RE 610 등이 포함된다. 분산제는 안료 및 충전제 입자를 분산시키는 기능을 하고, 이들의 응집 및 침강을 방지한다. 분산제 및/또는 계면활성제는 공극이 없는 연속적인 필름을 달성하고 균질한 조성물의 형성을 촉진하는데 충분한 양으로 존재한다. 너무 많은 분산제가 사용되면, 접착제에 대한 코팅물의 접착이 음성으로 영향을 받을 수 있다. 너무 적은 분산제가 사용되면, 조성물이 균질한 혼합물을 형성하지 않을 수 있다. 분산제는 조성물의 중량을 기초로 바람직하게는 약 0.5 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 1.0 중량부 이상의 양으로 사용된다. 분산제 및/또는 계면활성제는 조성물의 중량을 기초로 바람직하게는 약 10 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 5 중량부 이하의 양으로 사용된다. 통상적으로, 분산제의 농도는 안료 및/또는 충전제의 양을 기초로 계산된다. 따라서, 분산제의 양은 안료 및 충전제의 양을 기초로 바람직하게는 약 0.5 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 1 중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 5.0 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 10 중량부 이상이다. 분산제의 양은 안료 및 충전제의 양을 기초로 바람직하게는 약 75 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 50 중량부 이하이다. 분산제의 적합한 양은 충전제 및 안료의 표면적에 고도로 의존적이고, 이에 따라서 조정되어야 한다.

[0053] 조성물은 기관 습윤화 및 코팅물의 외관을 개선시키기 위해 존재하는 표면 활성 작용제를 추가로 포함할 수 있다. 기관 습윤화 및 코팅물의 외관을 개선시키는데 유용한 임의의 표면 활성 작용제를 사용할 수 있다. 바람직한 표면 활성 작용제에는 코팅물간(intercoat) 접착에 대한 영향력이 제한된 것들, 예컨대 실리콘 함량이 낮은 폴리디메틸 실록산, 실리콘 아크릴레이트, 실리콘-프리(free) 습윤화제/계면활성제, 이의 혼합물 등이 포함된다. 더욱 바람직한 표면 활성 작용제에는 실리콘 함량이 낮은 폴리에테르 개질 폴리디메틸실록산, 실리콘 아크릴레이트, 및 코팅물간 접착에 영향을 미치지 않는 실리콘-프리 습윤화제, 이의 혼합물 등이 포함된다. 가장 바람직한 표면 활성 작용제에는 실리콘 아크릴레이트, 예컨대 Tego Chemie (Degussa)로부터 상표명 및 명칭 TEGO RAD 2100, 2200N, 2250 및 2300 하에 입수가 가능한 것들 또는 BYK Chemie로부터 입수가 가능한 BYK UV 3500 시리즈 (3500, 3510, 3530, 3570) 또는 폴리아크릴레이트 예컨대 UCB로부터의 Modaflow가 포함된다. 표면 활성 작용제는 코팅물의 표면 외관, 기관 습윤화 및 평준화(leveling)를 개선시키는데 충분한 양으로 조성물 내에 존재한다. 바람직하게는, 표면 활성 작용제는 조성물의 중량을 기초로 바람직하게는 약 0.05 중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 0.1 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 0.2 중량부 이상의 양으로 존재한다. 표면 활성 작용제는 조성물의 중량을 기초로 바람직하게는 약 1 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0054] 조성물은 소포제 및/또는 탈기제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물은 가공 도중 발포될 수 있고, 이는 코팅물의 표면 및 외관과 관련하여 문제를 야기할 수 있다. 발포 또는 기포의 형성을 방지하고 조성물의 접착 성질에 음성으로 영향을 미치지 않는 임의의 소포제 및/또는 탈기제를 사용할 수 있다. 바람직한 소포제는 실리콘 소포제, 실리콘 프리 소포제, 폴리아크릴레이트 소포제, 이의 혼합물 등이다. 더욱 바람직한 소포제에는 FOAM BLAST™ 20F, FOAM BLAST™ 30 및 FOAM BLAST™550 폴리아크릴레이트 소포제 (Lubrizol에서 입수가 가능); TEGO AIREX™ 920 폴리아크릴레이트 소포제 및 TEGO AIREX™ 980 또는 FOAMEX™ N™ 실리콘 기재 소포제 (Degussa로부터 입수가 가능) 또는 BYK 1790 실리콘-프리 소포제 (BYK Chemie)가 포함된다. 소포제/탈기제는 기포 및/또는 포말의 형성을 방지하는데 충분한 양으로 본 발명의 조성물 내에 존재한다. 너무 많이 사용되면, 원하는 표면 및 접착제에 대한 접착이 음성으로 영향을 받을 수 있다. 바람직하게는, 소포제 및/또는 탈기제는 조성물의 중량을 기초로 약 0.05 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 소포제/탈기제는 조성물의 중량을 기초로 약 1.0 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0055] 본 발명의 조성물은 경화 조건에의 노출 전에 중합을 방지하기 위한 목적으로 조성물 내에 존재하는 중합 억제제를 추가로 포함할 수 있다. 조성물 내에 함유된 관능기의 중합을 방지하는 임의의 중합 억제제를 사용할 수 있다. 자유 라디칼에 노출되었을 때 관능기가 중합되는 바람직한 실시양태에서, 하기 클래스의 중합 억제제들이 사용될 수 있다: 히드로퀴논, 페노티아진, 이의 혼합물 등. 바람직한 중합 억제제에는 4-메톡시페놀(MEHQ), 페노티아진, XENONYL (Avecia로부터 입수가 가능), IRGASTAB UV 10 (Ciba), ADDITIVE™ 01-468 또는 GENORAD™ 16

(Rahn으로부터 입수가능)이 있다. 가장 바람직한 중합 억제제는 페노티오진이다. 일반적으로, 중합 억제제는 중합을 위한 조건에의 노출 전에 중합을 억제하는데 충분한 양으로 존재한다. 중합 억제제는 원하는 자유 라디칼에 노출되었을 때 조성물에 중합이 진행되지 않도록 하는 양으로 존재하지 않아야 한다. 바람직하게는, 중합 억제제는 조성물의 중량을 기초로 약 0.05 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 0.2 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 중합 억제제는 조성물의 중량을 기초로 약 2 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 1 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0056] 조성물은 내수성 및/또는 기관에 대한 조성물의 접착을 개선시키는 화합물 또는 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 목적에 유용한 화합물에는 폴리부타디엔 아크릴레이트, 실릴화 중합체 (예컨대 이소시아네이트실란 및 히드록시 판능성 아크릴레이트 또는 아미노실란 및 다중판능성 아크릴레이트의 반응 생성물)가 있다. 내후성을 개선시키기 위해, 하기의 성분들이 첨가될 수 있다: 당업자에게 공지된 부자유(hindered) 아민 광 안정화제, 예컨대 TINUVIN™ 123 또는 5100 (Ciba Geigy) 또는 SANDUVOR™ TB-02 또는 3058 (Clariant), 당업자에게 공지된 자외선 흡수제 안정화제, 예컨대 TINUVIN™ 400 또는 1130 (Ciba Geigy로부터 입수가능), SANDUVOR™ PR-31 (Clariant으로부터 입수가능) 또는 HOMBITEC™ RM 300 (Sachtleben으로부터 입수가능). 조성물은 항산화제, 예컨대 당업자에게 공지된 것들, 예를 들어, IRGANOX™ 1035 또는 1076 (Ciba Geigy) 또는 ETHANOX™ 376 및 ETHAFOS™ 368 (Albemarle)를 추가로 포함할 수 있다. 조성물은 조성물의 가수분해 안정성을 개선시키기 위해 수분 소거제를 또한 포함할 수 있다. 조성물의 기능에 영향을 미치지 않는 당업계에 공지된 임의의 수분 소거제를 사용할 수 있다. 바람직한 수분 소거제에는 비닐트리메톡시실란, 트리에틸오르토포르메이트, 트리에틸 오르토포아세테이트 및 분자 체 분말 예컨대 SYLOSIV™ (Grace Davison으로부터 입수가능)이 있다.

[0057] 조성물은 경도 및 내마모성을 개선시키기 위한 목적으로 콜로이드성 실리카 아크릴레이트를 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 콜로이드성 실리카 아크릴레이트에는 이소보르닐 아크릴레이트, 헥산 디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 프로폭시화 글리세릴 트리아크릴레이트 또는 아크릴레이트 올리고머와 같은 아크릴레이트 내의 실리카 나노입자 분산액이 있다. 이같은 분산액은 Clariant로부터 상표명 HIGHLINK NANO 하에, 그리고 Hanse-Chemie로부터 상표명 NANOCRYL 하에 입수가능하다. 아크릴레이트 단량체 내의 콜로이드성 알루미늄 나노입자 분산액, 예컨대 NANODUR (Nanophase Technologies), 또는 NANOBLYK (BYK-Chemie) 또한 코팅물의 경도 및 스크래치 저항성을 개선시키기 위해 사용될 수 있다. 또한, 아크릴레이트 단량체 내의 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리프로필렌 왁스 분산액, 예컨대 EVERGLIDE 또는 S-390 시리즈의 제품 (Shamrock Technologies)을 사용하여, 스크래치 저항성 및 미끄럼(slip)을 추가로 개선시킬 수 있다. 별법적으로, 왁스가 분말 형태로 첨가될 수 있다. 바람직하게는 왁스 분산액은 약 0.5 중량부 이상, 바람직하게는 약 1 중량부 이상의 양으로 존재한다. 왁스 분산액은 코팅물의 약 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0058] 코팅물의 유연성 및 접착을 개선시키기 위해 유연화제 또는 고무 강성제(toughener)가 또한 사용될 수 있다. 코팅물의 유연성 또는 강성을 개선시키고 본 발명의 코팅물의 원하는 성질에 영향을 미치지 않는 임의의 유연화제 또는 강성제를 사용할 수 있다. 바람직한 유연화제는 열가소성 아크릴 비드 수지 예컨대 ELVACITE™ 열가소성 아크릴 비드 수지 (Liicite (Ineos Resins)) 또는 HYCAR 수지 (Noveon)이다.

[0059] 바람직하게는 코팅 조성물은 조성물이 가공되도록 하고, 즉 펌핑(pumping) 및 도포되도록 하고, 기관 상에 코팅되었을 때 공극이 없는 필름의 형성을 촉진하는 점도를 갖는다. 사용될 수 있는 특정 점도는 도포 방법에 의해 정해될 것이다. 예를 들어, 스크린 인쇄용 제형은 잉크젯 인쇄에 사용되는 제형보다 훨씬 더 높은 점도를 필요로 할 것이다. 예를 들어, 조성물이 스크린 인쇄에 의해 도포되는 경우, 조성물의 점도는 전형적으로 약 2,000 센티푸아즈 이상, 더욱 바람직하게는 약 5,000이다. 바람직하게는, 조성물의 점도는 50,000 센티푸아즈 이하이다. 조성물이 잉크젯 인쇄에 의해 도포되는 경우, 조성물의 점도는 5 센티푸아즈 이상이다. 바람직하게는, 조성물의 점도는 50 센티푸아즈 이하이다. 조성물이 이를 기관 상에 분무함으로써 도포되는 경우, 조성물의 점도는 5 센티푸아즈 이상이다. 바람직하게는, 조성물의 점도는 100 센티푸아즈 이하이다.

[0060] 본 발명의 조성물은 성분들을 접촉시키고 블렌딩함으로써 제조될 수 있다. 이를 달성하기 위한 공정 및 설비는 당업자에게 주지되어 있다. 안정적인 균질한 분산액이 제조되도록 하는 조건 하에 재료들이 접촉된다. 이러한 결과를 제공하는 임의의 설비 및 공정을 사용할 수 있다. 재료들은 주위 온도 (약 20-25℃) 내지 약 60℃에서, 바람직하게는 주위 온도에서 접촉될 수 있다. 성분들은 공기 중에서, 바람직하게는 조성물의 가수분해 안정성을 개선시키기 위해 건식 환경에서 블렌딩될 수 있다. 균질한 분산액을 제조하는데 충분한 시간 동안 재료들이 블렌딩된다. 바람직하게는, 재료들을 약 60분 이상, 더욱 바람직하게는 약 90분 이상 동안 블렌딩한다. 바람직하게는, 재료들을 약 240분 이하, 더욱 바람직하게는 약 180분 이하 동안 블렌딩한다. 분산액 내의 입자 및

안료가 너무 큰 경우, 조성물로부터 제조된 코팅물 또는 입자의 외관이 불량할 수 있다. 따라서, 조성물 내로의 분산을 허용하고, 합리적인 유연성 및 외관을 갖는 공극이 없는 연속적인 코팅물의 제조를 허용하는 입자 크기로 충전제 및 안료가 존재하는 것이 바람직하다. 입자 크기가 너무 큰 경우, 조성물에 분쇄 단계를 적용할 수 있다. 이러한 분쇄는 이같은 분쇄의 수행에 대해 당업자에게 공지된 임의의 설비에서 일어날 수 있다 (즉, 볼 밀링(milling), 수평 또는 수직 매질 밀링, 모래 또는 자갈 밀링 등). 바람직하게는, 입자 크기는 10 마이크로미터 이하, 더욱 바람직하게는 5 마이크로미터 미만이다. 일단, 조성물이 블렌딩되어 균질한 용액이 형성되고, 입자 크기가 조성물의 요구에 맞게 조정되면, 코팅물을 보관할 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 불안정성을 방지하기 위해 건조 환경에서 보관된다. 바람직한 실시양태에서, 충전제 및/또는 안료는 본 발명의 코팅 조성물에 첨가되기 전에 분산제의 보조로 반응성 희석제 내에 분산된다. 안료 또는 충전제의 입자 크기가 너무 크면, 분산액을 본 발명의 조성물에 첨가하기 전에 분산액에 분쇄 단계가 적용된다.

[0061] 코팅물은 유리 또는 코팅 플라스틱에 당업자에게 공지된 임의의 수단에 의해 도포될 수 있다. 이는 브러시, 롤러, 기관 상에의 분무, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 등을 사용하는 것과 같이 통상적인 수단에 의해 도포될 수 있다. 바람직하게는, 로봇 도포 장치를 사용하여 조성물을 도포할 수 있다. 이같은 장치는 당업자에게 주지되어 있다. 코팅물을 기관의 표면 상에 도포한 후, 중합 조건, 즉 조성물에 중합이 진행되도록 하는 조건에 코팅물을 노출시킨다. 필름 형성 수지 및 기타 반응성 성분들의 관능기가 자유 라디칼에 노출되었을 때 반응하는 것들인 경우, 이는 촉매 또는 개시제가 자유 라디칼의 형성 및 자유 라디칼 중합을 개시시키도록 하는 일부 공정을 수행하는 것을 의미한다. 바람직한 실시양태에서, 촉매 또는 개시제는 광개시제이고, 중합은 조성물을 조사, 예컨대 자외선 또는 전자 빔에 노출시킴으로써 개시된다. 복사 관능기의 가교를 달성하는데 사용된 에너지원은 화학선 (예를 들어, 파장이 자외선 또는 가시 영역 스펙트럼 내인 복사), 가속 입자 (예를 들어, 전자 빔 복사), 열 (예를 들어, 가열 또는 적외선 복사) 등일 수 있다. 바람직하게는, 에너지원은 화학선 또는 가속 입자인데, 이같은 에너지원이 조사 및 가교 속도에 관하여 우수한 제어를 제공하기 때문이다. 또한, 화학선 및 가속 입자는 비교적 낮은 온도에서의 경화에 사용될 수 있다. 이는 열 경화 기술을 사용할 때 복사 경화성 기의 가교를 개시시키는데 필요할 수 있는 비교적 높은 온도에 민감할 수 있는 성분들의 분해를 방지한다. 화학선의 적절한 공급원에는 수은 램프, 무전극 램프, 제논 램프, 탄소 아크(arc) 램프, 텅스텐 필라멘트 램프, 레이저, 전자 빔 에너지, 일광 등이 포함된다. 자외선 복사, 특히 제논 램프, 중압(中壓) 수은 램프 또는 무전극 램프로부터의 복사가 가장 바람직하다. 바람직하게는, 개시제는 광개시제이고, 이러한 실시양태에서 중합은 자외선 복사에 의해 개시된다. 조성물이 노출되는 복사량은 광개시제의 존재 하에 자유 라디칼 중합의 개시가 초래되고 코팅물의 원하는 최종 성질을 제공하는 양이다.

[0062] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 본 발명의 경화된 코팅물이 표면 상에 침착된, 유리 또는 내마모성 코팅 플라스틱이다. 유리 또는 플라스틱은 편평하거나 성형된 것일 수 있다. 성형 유리에는 만곡된 표면을 갖는 유리가 포함된다. 본 발명의 코팅물이 있는 유리 또는 코팅 플라스틱은 유리 또는 코팅 플라스틱이 당업자에 의해 사용되는 것으로 공지된 임의의 용도에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 유리 또는 코팅 플라스틱은 창으로 사용되고, 코팅물은 창 둘레 상에서 발견된다. 바람직하게는, 코팅물은 빛의 투과를 차단하여 빛이 창을 구조물에 결합시키는 접착제와 접촉되는 것을 방지할 수 있도록 창 둘레 주변에 위치한다. 둘레 상의 코팅물은 창 둘레 주변에 배치된 트림 성분들을 또한 차폐한다. 바람직하게는, 코팅물은 코팅물이 노출된 빛의 약 1% 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.5% 이하의 자외선 차단을 나타낸다. 바람직한 실시양태에서, 유리는 만곡되고, 본 발명의 코팅물의 장점은 코팅물이 유리가 성형된 후에 유리 상에 침착될 수 있다는 것이다. 바람직하게는, 유리는 코팅물의 도포 전에 예비-성형된다. 바람직하게는, 경화된 코팅물은 ASTM D1044 테스트에 따른 500회의 사이클 후 코팅물이 1% 미만의 광투과율을 유지하도록 하는 내마모성을 나타낸다. 바람직하게는, 코팅물은, 테스트 ASTM D1044에 따라 결정 시, 약 $\Delta \% T < 1\%$, 더욱 바람직하게는 $\Delta \% T < 0.75\%$, 가장 바람직하게는 약 $\Delta \% T < 0.5\%$ 의 내마모성을 나타낸다.

[0063] 코팅된 유리 또는 플라스틱은 바람직하게는 창으로 사용되고, 바람직하게는 자동차에서 창으로 사용된다. 도 1은 본 발명에 따른 창을 도해한다. 도 1은 창 (10)의 둘레 주변에 위치한 프릿 (11)이 있는 창 (10)을 또한 도해한다.

[0064] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 경화된 코팅물이 창 둘레 주변에 배치되고 코팅물에 접착제가 도포된 유리 또는 코팅 플라스틱으로 이루어진 창이다. 도 2는 창 (10) 위에 프릿 (11)이 위치하고, 창 위의 프릿에 접착제 비드 (12)가 도포된 본 발명의 한 실시양태를 도해한다. 접착제 비드 (12)는 창 둘레 주위에서 완전하게 밀봉할 수 있는 연속적인 접착제 비드 (12)를 형성하도록 창 (10)의 둘레 주변에 배치된다.

[0065] 창 둘레 주변에 놓인 접착제 비드는 창을 구조물 내로 결합시키는데 유용한 임의의 공지된 접착제 비드일 수

있다. 한 실시양태에서, 접착제는 수분에 노출되었을 때 경화되는 이소시아네이트 관능성 접착제, 실록시 관능성 접착제 또는 이소시아네이트 및 실록시 관능성 접착제의 조합물일 수 있다. 본 발명의 시스템은 비-다공성 표면 예컨대 금속, 코팅 플라스틱 및/또는 유리에의 결합에 대해 고안된 임의의 이소시아네이트 관능성 접착제를 사용할 수 있다. 유용한 접착제 시스템의 예는 관련 부분이 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 4,374,237, 미국 특허 4,687,533, 미국 특허 4,780,520, 미국 특허 5,063,269, 미국 특허 5,623,044, 미국 특허 5,603,798, 미국 특허 5,852,137, 미국 특허 5,976,305, 미국 특허 5,852,137, 미국 특허 6,512,033에 개시되어 있다. 본원에서 사용될 수 있는 시판되는 접착제의 예는 BETASEAL™ 15630, 15625, 61355 접착제 (The Dow Chemical Company에서 입수가능), EFBOND™ 전면유리 접착제 (Eftec에서 입수가능), WS 151™, WS212™ 접착제 (Yokohama Rubber Company에서 입수가능), 및 SIKAFLEX™ 접착제 (Sika Corporation에서 입수가능)이다.

[0066] 한 실시양태에서, 본 발명의 접착제 조성물은 연성 골격을 갖고 실라놀 축합될 수 있는 실란 잔기를 갖는 중합체를 함유한다. 연성 골격을 갖는 중합체는 실라놀 축합될 수 있는 실란으로 관능화될 수 있는 연성 골격을 갖는 임의의 중합체일 수 있다. 바람직한 중합체 골격에는 폴리에테르, 폴리우레탄, 폴리올레핀 등이 있다. 더욱 바람직한 중합체 골격은 폴리에테르 및 폴리우레탄이고, 폴리에테르가 가장 바람직하다. 이같은 접착제 조성물의 예는 미국 2002/01550 A1 (Mahdi)에 개시된 것들이다. 더욱 더 바람직하게는 중합체는 실란 축합될 수 있는 실란 잔기를 갖는 폴리에테르이다. 일부 실시양태에서, 본 발명에서 유용한 중합체는 미국 특허 4,906,707 (Yukimoto et al.); 미국 특허 5,342,914 (Iwakiri et al.); 미국 특허 5,063,270 (Yukimoto); 미국 특허 5,011,900 (Yukimoto et al.); 또는 미국 특허 5,650,467 (Suzuki et al.)에 개시된 바와 같은 중합체이고, 상기 특허들은 모두 거명에 의해 본원에 포함된다. 더욱 바람직하게는, 이같은 중합체는 분자 당 1개 이상의 반응성 규소 기를 함유하는 옥시알킬렌 중합체이다.

[0067] 용어 "반응성 규소 기" 또는 "실라놀 축합될 수 있는 반응성 실란"은 가수분해성 기 또는 히드록실 기가 규소 원자에 결합되고 실라놀 축합 반응을 통해 가교될 수 있는 규소-함유 기를 의미한다. 가수분해성 기는 특별히 한정되지 않고, 통상적인 가수분해성 기로부터 선택된다. 구체적인 예는 수소 원자, 할로젠 원자, 알콕시 기, 아실옥시 기, 케톡시메이트 기, 아미노 기, 아미도 기, 산 아미도 기, 아미노-옥시 기, 메르캅토 기, 및 알케닐 옥시 기이다. 이들 중에서, 수소 원자, 알콕시 기, 아실옥시 기, 케톡시메이트 기, 아미노 기, 아미도 기, 아미노-옥시 기, 메르캅토 기, 및 알케닐옥시 기가 바람직하다. 알콕시 기가 더욱 바람직하고, 메톡시 또는 에톡시 기가 이들의 마일드한 가수분해성으로 인해 취급 용이성을 위해 가장 바람직하다. 1개 내지 3개의 히드록실 기 또는 가수분해성 기가 1개의 규소 원자에 결합될 수 있다. 반응성 규소 기 1개 당 2개 이상의 히드록실 기 또는 가수분해성 기가 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 반응성 규소 기는 1개 이상의 규소 원자를 가질 수 있다.

[0068] 한 실시양태에서, 접착제 조성물에서 사용되는 연성 중합체는 본원에 기술된 바와 같은 폴리올과 가수분해성 잔기가 결합되어 있는 1개 이상의 실란 잔기를 갖는 이소시아네이트 실란을 폴리올의 히드록실 잔기가 이소시아네이트 실란의 이소시아네이트 잔기와 반응하여 폴리올 상에 말단 실란 잔기가 놓이도록 하는 조건 하에 접촉시킴으로써 제조된 실릴 말단 예비중합체이고, 바람직하게는 접촉은 촉매를 첨가하지 않고 수행된다. 실릴 말단 예비중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 폴리올에는 접착제 및 엘라스토머 용도에서 유용한 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는데 유용한 폴리올이 포함되고, 이는 당업자에게 주지되어 있다. 미국 특허 5,672,652 (Bhat et al.)의 4단 5-60 행 (관련 부분이 거명에 의해 본원에 포함됨)에는 실란 말단 예비중합체의 제조에 유용한 바람직한 폴리올이 개시되어 있다. 폴리에테르 폴리올의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 약 2,000 이상, 더욱 바람직하게는 약 3,000 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 6,000 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 10,000 이상, 가장 바람직하게는 12,000 이상이다. 생성된 폴리에테르 폴리올의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 약 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 약 16,000 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 14,000 이하, 가장 바람직하게는 약 12,000 이하이다. 폴리올은 바람직하게는 낮은 불포화 수준을 나타내고, 바람직하게는 폴리올 1 g 당 약 0.04 밀리당량 이하의 불포화, 더욱 바람직하게는 폴리올 1 g 당 약 0.02 밀리당량 이하의 불포화를 나타낸다. 또한, 폴리올레핀 골격 및 말단 히드록실 기를 갖는 중합체가 이러한 실시양태에서 유용한 폴리올로 포함된다. 이같은 폴리올의 예는 말단 히드록실을 갖는 KRATON™ 폴리에틸렌/부틸렌 중합체 예컨대 KRATON™ Liquid L-2203 중합체이다. 이중 금속 시안화물 촉매를 사용하여 제조된 폴리알킬렌옥시드 기재 폴리에테르 폴리올 또한 본 발명에서 사용될 수 있다. 이들은 낮은 불포화 수준으로 인해 특히 매력적이다.

[0069] 폴리올이 이소시아네이트 실란과 반응하여 반응성 실리콘 관능성 예비중합체가 제조될 수 있다. 이같은 이소시아네이트 실란은 가수분해성 잔기가 부착된 실란을 필요로 한다. 본 발명에서 유용한 이소시아네이트 실란이 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 4,618,656의 3단 24-34행에 기술되어 있다. 폴리올과 오르가노 관능성

실란의 반응은 통상적인 공정 예컨대 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 4,625,012에 개시된 것들을 사용하여 수행할 수 있다. 원한다면, 표준 폴리우레탄 촉매 예컨대 미국 특허 4,625,012의 5단 14-23행에 개시된 것들을 첨가할 수 있다. 이소시아네이트 실란과 폴리올의 반응은 약 0℃ 이상, 더욱 바람직하게는 약 25℃ 이상, 그리고 바람직하게는 약 150℃ 이하, 가장 바람직하게는 약 80℃의 온도에서 일어날 수 있다. 이러한 반응은 불활성 대기 하에 바람직하게 수행된다. 반응은 원하는 실란 관능성이 달성될 때까지 진행된다.

[0070] 또다른 실시양태에서, 중합체는 가수분해성 실란 기를 갖는 폴리우레탄 기재 골격일 수 있다. 이같은 물질은 관련 부분이 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 4,622,369 (Chang) 및 미국 특허 4,645,816 (Pohl)에 개시되어 있다.

[0071] 또다른 실시양태에서, 골격은 규소 잔기가 결합되어 있는 폴리에테르 또는 폴리올레핀과 같은 연성 중합체일 수 있다. 불포화가 있는 연성 중합체가 수소 또는 히드록실 잔기가 규소에 결합된 화합물과 반응될 수 있고, 이때 규소 잔기는 불포화가 있는 1개 이상의 탄소 사슬을 또한 갖는다. 규소 화합물은 히드록실릴화 반응에 의해 불포화 지점에서 중합체에 부가될 수 있다. 이러한 반응은 미국 특허 4,788,254 (Kawakubo)의 12단 38-61행; 미국 특허 3,971,751; 5,223,597; 4,923,927; 5,409,995 및 5,567,833 (거명에 의해 본원에 포함됨)에 기술되어 있다. 제조된 중합체는 미국 특허 5,567,833의 17단 31-57행, 및 미국 특허 5,409,995 (거명에 의해 본원에 포함됨)에 기술된 바와 같은 히드록실릴화 가교제 및 히드록실릴화 촉매의 존재 하에 가교될 수 있다.

[0072] 바람직한 실록시 관능성 중합체는 폴리에테르 또는 폴리우레탄 골격의 수 평균 분자량이 약 6,000 이상인 트리알콕시실란 관능성 폴리에테르 또는 폴리우레탄, 또는 폴리에테르 또는 폴리우레탄 골격을 갖는 디알콕시실란 관능성 중합체이다. 바람직하게는, 폴리에테르 또는 폴리우레탄 골격을 갖는 트리알콕시실란 관능성 중합체는 중량 평균 분자량이 약 10,000 이상, 더욱 바람직하게는 약 12,000 이상이다. 바람직하게는, 폴리에테르 또는 폴리우레탄 골격은 수 평균 분자량이 20,000 이하, 가장 바람직하게는 16,000 이하이다.

[0073] 예비중합체는 접착제가 유리 또는 코팅 플라스틱을 또다른 기관, 예컨대 금속, 플라스틱, 복합재 또는 섬유유리에 결합시킬 수 있도록 충분한 양으로 접착제 조성물 내에 존재한다. 바람직하게는, 예비중합체는 접착제의 중량을 기초로 약 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 40 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 45 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 50 중량% 이상의 양으로 존재한다. 더욱 바람직하게는 예비중합체는 접착제의 중량을 기초로 약 99.8 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 85 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0074] 실록시 관능기를 함유하는 접착제 조성물은 실라놀 축합 반응을 촉매하는 당업자에게 공지된 1개 이상의 촉매를 추가로 포함한다. 바람직한 촉매는 당업계에 주지된 주석 촉매이고, 거명에 의해 본원에 포함된 미국 2002/0100550의 단락 [0042]를 참조한다. 접착제 제형 내의 촉매의 양은 바람직하게는 약 0.01 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 0.2 중량% 이상이고, 바람직하게는 약 5 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 1.0 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 0.4 중량% 이하이다. 접착제 조성물은 실록시 잔기를 위한 경화제 예컨대 미국 공보 2002/0100550의 단락 [43-47]에 기술된 바와 같은 가수분해성 규소 화합물을 추가로 포함한다. 가수분해성 규소 화합물은 반응성 규소 기를 갖고 실록산 결합 형성 시 가교될 수 있는 연성 중합체 100 중량부 당 약 0.01 내지 약 20 중량부, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 중량부의 양으로 사용된다. 약 20 중량부를 초과하면, 경화 후 엘라스토머성 성질이 불리하게 영향을 받는다. 실리콘 반응성 중합체를 가교시킬 수 있는 이같은 가수분해성 규소 화합물의 추가적인 예는 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 5,541,266에 개시되어 있다. 또다른 이같은 잠재적인 첨가물에는 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 4,837,274의 7단 12행 내지 9단 15행에 개시된 바와 같은 유기 실리콘 화합물 B가 포함된다.

[0075] 본 발명에서 유용한 폴리이소시아네이트 관능성 접착제는 이소시아네이트 관능성을 갖는 예비중합체, 예비중합체의 경화를 위한 촉매, 및 당업자에게 주지된 기타 첨가물을 일반적으로 포함한다. 본 발명에서 사용되는 예비중합체는 폴리우레탄 접착제 조성물에서 사용되는 통상적인 예비중합체일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 예비중합체는 실란 관능성을 갖는 화합물 또는 중합체와 블렌딩된다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 예비중합체는 실란 관능성, 뿐만 아니라 이소시아네이트 관능성을 함유한다. 실란 관능성을 갖는 우레탄 예비중합체가 접착제에서 사용된 전체 예비중합체로 사용될 수 있거나, 또는 실란 관능성을 갖지 않는 예비중합체와 블렌딩될 수 있다.

[0076] 본 발명에서 사용되는 접착제의 제조에 사용하기 위한 바람직한 우레탄 예비중합체에는 평균 이소시아네이트 관능성 약 2.0 이상이고 분자량이 약 2,000 이상인 임의의 화합물이 포함된다. 바람직하게는, 예비중합체의 평균 이소시아네이트 관능성은 약 2.2 이상, 더욱 바람직하게는 약 2.4 이상이다. 바람직하게는, 이소시아네이트 관

능성은 약 4.0 이하, 더욱 바람직하게는 약 3.5 이하, 가장 바람직하게는 약 3.0 이하이다. 바람직하게는, 예비중합체의 중량 평균 분자량은 약 2,500 이상이고, 더욱 바람직하게는 약 3,000 이상이고; 바람직하게는 약 40,000 이하, 더욱 바람직하게는 약 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 약 15,000 이하, 가장 바람직하게는 약 10,000 이하이다. 예비중합체는 임의의 적절한 방법에 의해, 예컨대 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물과 화학양론적으로 과량의 폴리이소시아네이트를 상응하는 예비중합체를 형성하기에 충분한 조건 하에 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 5,852,137 (Hsieh et al.)의 4단 65행 내지 5단 7행 참조. 예비중합체를 제조하는데 사용하기에 적절한 폴리이소시아네이트는 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 5,852,137 (Hsieh et al.)의 2단 40행 내지 3단 45행에 개시되어 있다. 예비중합체 내의 이소시아네이트 함량은 바람직하게는 약 0.1 % 내지 약 10 % 범위, 더욱 바람직하게는 약 1.0 % 내지 약 5.0 % 범위, 가장 바람직하게는 약 1.5 % 내지 약 3.0 % 범위이다.

[0077] 이소시아네이트 관능성 예비중합체는 접착제가 유리 또는 코팅 플라스틱을 원하는 기판 예컨대 금속, 플라스틱, 섬유유리 또는 복합재에 결합시킬 수 있도록 하는 충분한 양으로 접착제 조성물 내에 존재한다. 바람직하게는, 이소시아네이트 관능성 예비중합체는 접착제 조성물의 중량을 기초로 약 20 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 30 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 40 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 이소시아네이트 관능성 예비중합체는 접착제 조성물의 중량을 기초로 약 99.8 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 98 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 85 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0078] 다수의 실시양태에서, 실란이 일부 형태로 존재하는 것이 바람직하다. 접착제 제형 내에 실란 관능성을 포함시키는 바람직한 방법은 미국 특허 6,512,033 (Wu et al.)의 5단 38행 내지 7단 27행; 미국 특허 5,623,044; 미국 특허 4,374,237; 미국 특허 4,345,053 및 미국 특허 4,625,012 (관련 부분이 거명에 의해 본원에 포함됨)에 개시되어 있다. 실란은 기판 표면에 대한 접착제의 접착을 증강시키는 양으로 존재한다. 실란은 접착제의 중량을 기초로 바람직하게는 약 0.1 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 0.5 중량부 이상의 양으로 존재한다. 사용된 실란의 양은 바람직하게는 약 10 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 2.0 중량부 이하이다.

[0079] 접착제는 이소시아네이트 잔기와 물 또는 활성 수소 함유 화합물의 반응을 촉매하는 촉매를 또한 함유한다. 촉매는 이소시아네이트 잔기와 물 또는 활성 수소 함유 화합물의 반응에 대해 당업자에게 공지된 임의의 촉매일 수 있다. 바람직한 촉매에는 유기주석 화합물, 금속 알카노에이트, 및 3차 아민, 예컨대 디모르폴리노디알킬 에테르가 있다. 유용한 유기주석 촉매에는 알킬 주석 산화물, 제1주석 알카노에이트, 디알킬 주석 카르복실레이트 및 주석 메르캅티드가 있다. 제1주석 알카노에이트에는 제1주석 옥토에이트가 포함된다. 알킬 주석 산화물에는 디알킬 주석 산화물, 예컨대 디부틸 주석 산화물 및 이의 유도체가 포함된다. 유기주석 촉매는 바람직하게는 디알킬주석 디카르복실레이트 또는 디알킬주석 디메르캅티드이다. 디알킬주석 디카르복실레이트는 바람직하게는 화학식 $(R^1OC(O))_2-Sn-(R^1)_2$ [식중, R^1 은 각각의 경우에 독립적으로 C_{1-10} 알킬, 바람직하게는 C_{1-3} 알킬, 가장 바람직하게는 메틸이다]에 상응한다. 전체 탄소 원자수가 낮은 디알킬주석 디카르복실레이트가 본 발명에서 사용된 조성물에서 더욱 활성인 촉매이기 때문에 바람직하다. 바람직한 디알킬 디카르복실레이트에는 1,1-디메틸주석 디라우레이트, 1,1-디부틸주석 디아세테이트 및 1,1-디메틸 디말레에이트가 포함된다. 유기주석 촉매는 접착제의 중량을 기초로 약 60 ppm 이상, 더욱 바람직하게는 120 ppm 이상의 양으로 존재한다. 유기주석 촉매는 접착제의 중량을 기초로 약 1.0 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 0.1 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0080] 바람직한 3차 아민에는 디모르폴리노디알킬 에테르, 디((디알킬모르폴리노)알킬) 에테르, 비스-(2-디메틸아미노에틸)에테르, 트리에틸렌 디아민, 펜타메틸디에틸렌 트리아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디메틸 피페라진 4-메톡시에틸 모르폴린, N-메틸모르폴린, N-에틸 모르폴린, 및 이의 혼합물; 및 금속 알카노에이트, 예컨대 비스무트 옥토에이트 또는 비스무트 네오테카노에이트 등이 있다. 더욱 바람직한 3차 아민은 디모르폴리노디에틸 에테르 또는 (디-(2-(3,5-디메틸-모르폴리노)에틸)에테르)이다. 3차 아민은 접착제의 중량을 기초로 바람직하게는 약 0.01 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.05 중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 0.1 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 0.2 중량부 이상, 그리고 약 2.0 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 1.75 중량부 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 1.0 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 0.4 중량부 이하의 양으로 사용된다.

[0081] 접착제 조성물은 안정화시키는 양의 오르가노포스파이트를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는 오르가노포스파이트는 기판 표면에 대한 접착제 조성물의 결합의 내구성을 증강시키는데 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게는, 인 원자들 중 1개 이상이 방향족 잔기, 예컨대 페닐에 결합된 산소 원자에 결합된다. 바람직하게는, 인 원자들 중 1개 이상이 알킬 잔기에 결합된 산소 원자에 결합된다. 바람직하게는, 인 원자들 중 1개 이상이 산

소 잔기를 통해 방향족 잔기와 알킬 잔기 모두에 결합된다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 오르가노포스파이트는 포스파이트 상의 리간드가 1개 이상의 지방족 잔기를 갖는 리간드 1개 및 1개 이상의 방향족 잔기를 갖는 리간드 1개를 포함하거나 또는 방향족 및 지방족 구조를 모두 갖는 리간드, 즉 알카릴을 1개 이상 포함하는 포스파이트이다. 이러한 환경에서 사용되는 리간드는 포스파이트의 인 원자에 결합된 산소에 결합된 기를 지칭한다. 바람직한 실시양태에서, 포스파이트는 하기 화학식에 상응한다:

[0082] $P-(OR^2)_3$ 또는 $(R^2O)_2-P-OR^3O-P-(OR^2)_2$.

[0083] 바람직하게는, R^2 는 각각의 경우에 독립적으로 C_{6-18} 알킬, C_{7-30} 알카릴 또는 C_{6-20} 아릴; 더욱 바람직하게는 C_{6-12} 알킬, 가장 바람직하게는 C_{9-12} 알킬이다. 바람직하게는, R^3 는 각각의 경우에 독립적으로 C_{6-18} 알킬렌, C_{7-30} 알카릴렌, 또는 C_{6-20} 아릴렌; 더욱 바람직하게는 C_{7-30} 알카릴렌, 또는 C_{6-20} 아릴렌; 더욱 더 바람직하게는 C_{7-30} 알카릴렌, 가장 바람직하게는 2가 비스페닐 구조, 예를 들어 1,3 프로필렌 디페닐 또는 메틸렌 디페닐이다. 바람직하게는, 2가 비스페닐은 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 기초로 한다. 본원에서 사용된 "알킬"은 포화 선형 또는 분지형 탄소 사슬을 의미한다.

[0084] 바람직한 오르가노포스파이트에는 폴리(디프로필렌글리콜) 페닐 포스파이트 (Dover Chemical Corporation에서 상표명 및 명칭 DOVERPHOS 12 하에 입수가능), 테트라키스 이소데실 4,4'이소프로필리덴 디포스파이트 (Dover Chemical Corporation에서 상표명 및 명칭 DOVERPHOS 675 하에 입수가능), 및 페닐 디이소데실 포스파이트 (Dover Chemical Corporation에서 상표명 및 명칭 DOVERPHOS 7 하에 입수가능)가 있다. 바람직하게는, 오르가노포스파이트는 약 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.2 중량% 이상의 양으로 접착제 내에 존재한다. 바람직하게는, 오르가노포스파이트는 약 1.0 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 이하의 양으로 접착제 내에 존재한다.

[0085] 바람직한 실시양태에서, 접착제는 광 안정화제를 포함한다. 기관이 결합된 구조물의 수명의 상당한 기간 동안 시스템이 기관에 대한 내구성 결합을 유지하도록 촉진하는 임의의 광 안정화제를 사용할 수 있다. 바람직한 광 안정화제는 부자유 아민 광 안정화제이다. 부자유 아민 광 안정화제에는 Ciba Geigy로부터 입수가능한 것들 예컨대 TINUVIN™ 144, n-부틸-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐) 말로네이트; TINUVIN™ 622, 4-히드록시-2,2,6,6,-테트라메틸-1-피페리딘 에탄올과의 디메틸 숙시네이트 중합체; TINUVIN™ 77, 비스(2,2,6,6,-테트라메틸-4-피페리디닐) 세바케이트; TINUVIN™ 123, 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6, 테트라메틸-4-피페리디닐) 세바케이트, TINUVIN™ 765, 비스(1,2,2,6,6,-펜타메틸-4-피페리디닐) 세바케이트; CHIMASSORB™ 944 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸-부틸]아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥사디일[(2,2,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]] 및; Cytec으로부터 입수가능한 CYASORB™ UV-500, 1,5-디옥사스피로 (5,5) 운데칸 3,3-디카르복실산, 비스(2,2,6,6,-테트라메틸-4-피페리디닐) 에스테르; CYASORB™ UV-3581, 3-도데실-1-(2,2,6,6,-테트라메틸-4-피페리디닐-피롤리딘-2,5-디온) 및 CYASORB™ UV-3346, 폴리[(6-모르폴리노-s-트리아진-2,4-디일)[2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐]이미노]-헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]가 일반적으로 포함된다. 더욱 바람직한 부자유 아민 광 안정화제에는 TINUVIN™ 123 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6, 테트라메틸-4-피페리디닐) 세바케이트 및 TINUVIN™ 765 비스(1,2,2,6,6,-펜타메틸-4-피페리디닐) 세바케이트가 포함된다. 기관에 대한 결합 내구성을 증강시키는데 충분한 양의 광 안정화제가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 광 안정화제는 접착제 조성물 또는 투명 프라이머의 중량을 기초로 약 0.1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.2 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 0.3 중량부 이상의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 광 안정화제는 접착제 조성물 또는 투명 프라이머의 중량을 기초로 약 3 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 2 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 1 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0086] 접착제 제형은 당업자에게 공지된 바와 같은 접착제 제형에서 통상적으로 사용되는 기타 첨가물을 함유할 수 있다. 접착제 제형은 접착제 조성물에서의 사용에 대해 당업계에 공지된 충전제와 배합될 수 있다. 이같은 재료의 첨가에 의해, 점도, 유속, 새그(sag) 등과 같은 물리적 성질이 개질될 수 있다. 그러나, 예비중합체의 감습성 기의 조기 가수분해를 방지하기 위해, 접착제 조성물에서의 첨가 전에 충전제를 완전히 건조시키는 것이 바람직하다.

[0087] 본 발명에서 유용한 접착제의 선택적 성분에는 강화 충전제가 포함된다. 이같은 충전제는 당업자에게 주지되어 있고, 카본 블랙, 이산화티탄, 탄산칼슘, 표면 처리 실리카, 산화티탄, 훈연(fumed) 실리카 및 탈크가 이에 포

함된다. 강화 충전제는 접착제의 강도를 증가시키고 접착제에 요변성(thixotropic) 성질을 제공하는데 충분한 양으로 사용된다. 바람직하게는, 강화 충전제는 접착제 조성물의 약 1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 15 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 20 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 강화 충전제는 접착제 조성물의 약 40 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 35 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 33 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0088] 접착제 조성물 내의 선택적 재료에는 점토가 있다. 본 발명에서 유용한 바람직한 점토에는 카올린, 표면 처리 카올린, 하소 카올린, 알루미늄 실리케이트 및 표면 처리 무수 알루미늄 실리케이트가 포함된다. 점토는 펄핑 될 수 있는 접착제의 배합을 촉진하는 임의의 형태로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 점토는 미분 분말, 분무 건조 비드 또는 미세 분쇄 입자의 형태이다. 점토는 접착제 조성물의 약 0 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 1 중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 6 중량부 이상의 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 점토는 접착제 조성물의 약 20 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 10 중량부 이하의 양으로 사용된다.

[0089] 본 발명에서 유용한 접착제 조성물은 유동학적 성질이 원하는 조도(consistency)로 개질되도록 가소제를 추가로 포함할 수 있다. 이같은 재료는 바람직하게는 물이 없고, 반응성 기에 대해 불활성이며, 접착제에서 사용된 중합체와 상용성이다. 적절한 가소제는 당업계에 주지되어 있고, 바람직한 가소제에는 알킬 프탈레이트 예컨대 디알킬 프탈레이트 (알킬 프탈레이트는 C_7 , C_9 및 C_{11} 알킬기가 혼합된 선형이다), 디이소노닐 프탈레이트, 디이소도데실 프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 또는 디부틸프탈레이트, 부분적으로 수소첨가된 테르펜 ("HB-40"으로 시판됨), 트리옥틸 포스페이트, 에폭시 가소제, 톨루엔-솔파미드, 클로로파라핀, 아디프산 에스테르, 피마자유, 톨루엔, 자일렌, n-메틸피롤리돈 및 알킬 나프탈렌이 포함된다. 접착제 조성물 내의 가소제의 양은 원하는 유동학적 성질을 제공하고, 시스템 내에 촉매 및 기타 성분을 분산시키고 원하는 점도를 제공하는데 충분한 양이다. 본원에 개시된 가소제의 양은 예비중합체의 제조 동안, 그리고 접착제의 배합 동안 첨가된 양을 포함한다. 바람직하게는, 가소제는 접착제 조성물의 중량을 기초로 약 0 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 10 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 20 중량부 이상의 양으로 접착제 조성물에서 사용된다. 가소제는 접착제 조성물의 전체 양을 기초로 바람직하게는 약 45 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 40 중량부 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 30 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 25 중량부 이하의 양으로 사용된다.

[0090] 본 발명에서 유용한 접착제 조성물은 수분으로부터 접착제 조성물을 보호함으로써 접착제 제형 내의 가교될 수 있는 중합체의 조기 가교를 방지하고 진척을 억제하는 기능을 하는 안정화제를 추가로 포함할 수 있다. 이같은 안정화제에는 히드로카르빌 알콕시실란, 예컨대 비닐 트리메톡시실란, 디에틸말로네이트 및 알킬페놀 알킬레이트가 포함된다. 바람직하게는 이같은 안정화제는 접착제 조성물의 총 중량을 기초로 약 0.1 중량부 이상, 바람직하게는 약 0.5 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.8 중량부 이상의 양으로 사용된다. 이같은 안정화제는 접착제 조성물의 중량을 기초로 약 5.0 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 2.0 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 1.4 중량부 이하의 양으로 사용된다.

[0091] 본 발명에서 사용된 접착제 조성물은 당업자에게 공지된 접착 촉진제, 예컨대 미국 6,828,403 (Mahdi et al.)의 11단 50행 내지 12단 57행 및 미국 특허 6,512,033 (Wu)의 5단 38행 내지 6단 및 7단 35행에 기술된 것들 (양쪽 특허 모두 거명에 의해 본원에 포함됨)을 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 접착 촉진제는 아미노 알콕시실란, 비닐 알콕시실란, 이소시아네이트 알콕시실란 및 이소시아누레이트 관능성 알콕시실란이다. 더욱 바람직한 추가적인 접착 촉진제에는 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란, 감마-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, n-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 감마-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 베타 (3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 감마-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 트리스-(감마-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 비닐트리메톡시실란, 또는 비닐트리메톡시실란이 포함된다. 이같은 추가적인 접착 촉진제는 유리 또는 기타 기판 표면에 대한 접착제의 접착을 기판에 대한 결함의 파괴 모드 및 랩(lap) 전단 강도를 테스트함으로써 일반적으로 결정되는 원하는 수준으로 촉진하는데 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게는, 접착 촉진제의 양은 접착제의 중량을 기초로 약 10 중량부 이하; 더욱 바람직하게는 약 5 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 2 중량부 이하이다. 바람직하게는, 접착 촉진제의 양은 접착제의 중량을 기초로 약 0.01 중량부 이상; 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 0.5 중량부 이상이다.

[0092] 접착제 조성물은 당업계에 공지된 열 안정화제를 또한 함유한다. 바람직한 열 안정화제에는 알킬 치환 페놀, 포스파이트, 세바케이트 및 신나메이트가 있다. 바람직하게는, 열 안정화제의 양은 접착제의 중량을 기초로 약

5 중량부 이하; 더욱 바람직하게는 약 2 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 1.0 중량부 이하이다. 바람직하게는, 열 안정화제의 양은 접착제의 중량을 기초로 약 0.01 중량부 이상; 가장 바람직하게는 약 0.5 중량부 이상이다.

[0093] 또다른 바람직한 실시양태에서, 사용된 접착제 조성물은 자외선 흡수제를 추가로 포함할 수 있다. 기관에 대한 접착제의 결합의 내구성을 증강시키는 임의의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다. 바람직한 자외선 흡수제에는 벤조페논 및 벤조트리아졸이 포함된다. 더욱 바람직한 자외선 흡수제에는 Ciba Geigy의 것들 예컨대 TINUVIN™ P, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸; TINUVIN™ 326, 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1,1-디메틸에틸)-4-메틸페놀; TINUVIN™ 213 폴리(옥시-1,2-에탄디일), (α, (3-(3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)-1-옥소프로필)-ω-히드록시; 폴리(옥시-1,2-에탄디일), (α, (3-(3-(AH-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)-1-옥소프로필)-ω-(α, (3-(3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)-1-옥소프로필); TINUVIN™ 327, 2-(3,5-디-tert-부틸-2-히드록시페놀)-5-클로로벤조트리아졸; TINUVIN™ 571, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-도데실-4-메틸페놀 (분지형 및 선형); TINUVIN™ 328, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-디메틸프로필)페놀 및 Cytec의 것들 예컨대 CYASORB™ UV-9, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논; CYASORB™ UV-24, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논; CYASORB™ UV-1164, -[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시) 페놀; CYASORB™ UV-2337, 2-(2'-히드록시-3'-5'-디-t-아밀페닐) 벤조트리아졸; CYASORB™ UV-2908, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조산, 헥사데실 에스테르; CYASORB™ UV-5337, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸; CYASORB™ UV-531, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논; 및 CYASORB™ UV-3638, 2,2-(1,4-페닐렌)비스[4H-3,1-벤조사진-4-온]이 포함된다. 더욱 바람직한 자외선 흡수제에는 CYASORB™ UV-531, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논 및 TINUVIN™ 571 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-도데실-4-메틸페놀 (분지형 및 선형)이 포함된다. 바람직하게는, 자외선 흡수제는 기관에 대한 접착제의 결합의 내구성을 증강시키는데 충분한 양으로 사용된다. 바람직하게는, 자외선 흡수제는 접착제 조성물의 중량을 기초로 약 0.1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.2 중량부 이상, 가장 바람직하게는 약 0.3 중량부 이상의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 자외선 억제제는 접착제 조성물의 중량을 기초로 약 3 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 2 중량부 이하, 가장 바람직하게는 약 1 중량부 이하의 양으로 사용된다.

[0094] 접착제 조성물을 제형하기 위해, 1개 이상의 예비중합체 및 실란 함유 화합물 (존재하는 경우)이, 바람직하게는 엘라스토머성 조성물에서의 사용에 대해 종래 기술에서 공지된 충전제 및 첨가물과 함께, 배합된다. 이같은 재료들의 첨가에 의해, 점도, 유속, 새그 등과 같은 물리적 성질이 개질될 수 있다. 그러나, 중합체의 감습성 기의 조기 가수분해를 방지하기 위해, 부가혼합 전에 충전제가 완전히 건조되어야 한다.

[0095] 접착제 조성물에서 통상적으로 사용되는 기타 성분이 본 발명에서 사용된 접착제 조성물에서 사용될 수 있다. 이같은 재료는 당업자에게 주지되어 있고, 향산화제를 포함할 수 있다.

[0096] 일반적으로, 유리 또는 코팅 플라스틱, 예컨대 창을 기관에 결합시키는 방법은 본 발명의 조성물이 상부에 코팅된 구조물에 결합될 유리 또는 코팅 플라스틱의 부분을 따라 유리 또는 코팅 플라스틱의 표면에 접착제를 도포하는 것을 포함한다. 그후, 접착제가 유리 또는 코팅 플라스틱과 제2기관 사이에 배치되도록 접착제가 제2기관과 접촉된다. 접착제가 경화되어 유리 또는 코팅 플라스틱과 기관 사이에 내구성 결합이 형성된다. 바람직한 실시양태에서, 한 기관은 유리 또는 내마모성 코팅물이 있는 코팅 플라스틱 (코팅 플라스틱)이고, 나머지 기관은 임의로 도장될 수 있는, 플라스틱, 금속, 섬유유리 또는 복합재 기관 (예를 들어 경화 시트 몰딩(molding) 화합물)이다. 이러한 방법은 내산(耐酸) 도료로 도장된 기관에 특히 효과적이다. 일반적으로, 접착제는 대기 수분의 존재 하에 주위 온도에서 도포된다. 대기 수분의 노출은 접착제의 경화가 초래되기에 충분하다. 대류열 또는 마이크로웨이브 가열에 의해 경화 중인 접착제에 열을 가함으로써 경화가 추가로 가속화될 수 있다. 내마모성 코팅물이 있는 코팅 플라스틱은 투명한 임의의 플라스틱, 예컨대 폴리카르보네이트, 아크릴제품, 수소첨가 폴리스티렌 또는 수소첨가 스티렌 공액 디엔 블럭 공중합체 (스티렌 함량 50% 초과)일 수 있다. 내마모성 코팅물은 내마모성인 임의의 코팅물, 예컨대 폴리실록산 코팅물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 코팅물은 염색된 자외선 차단 첨가물을 가질 수 있다.

[0097] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 투명한 조성물은 투명 플라스틱 기관 상의 투명한 내마모성 코팅물로서 사용될 수 있다. 이같은 코팅물은 경화되었을 때 코팅물에 불투명성을 도입하는 안료를 함유하지 않아야 한다. 따라서, 본 발명의 경화된 코팅물이 있는 투명한 플라스틱 기관은 구조물 내의 창으로 사용될 수 있다. 코팅물은 투명 플라스틱에 내마모성을 제공한다. 투명 코팅물은 공지된 자외선 차단 첨가물을 함유할 수 있다. 그후, 불투명성을 도입하는 안료를 함유하는 본 발명에 따른 코팅물이 창의 둘레 주변에서 코팅 플라

스틱 창 의 표면에 도포될 수 있다.

[0098] 또다른 실시양태에서, 접착제는 관능기를 갖는 연성 골격을 포함하고 접착제용의 캡슐화 경화제를 추가로 포함하는 요청시 경화되는(cure-on-demand) 접착제일 수 있다. 이같은 접착제는 관련 부분이 거명에 의해 본원에 포함된 미국 특허 6,355,127에 개시되어 있다. 요청시 경화되는 접착제는 구조물 내로의 창 의 설치로부터 떨어진 시간 및 장소에 도포될 수 있다. 전형적으로, 창을 구조물과 접촉시키기 직전에 접착제가 캡슐화 경화제의 방출을 야기하여 접착제의 경화가 시작되도록 하는 조건에 노출된다. 이는 캡슐화제를 용융시키고 경화제를 방출시킴으로써 접착제의 경화를 개시시키는 열에 접착제를 노출시킴으로써 전형적으로 수행된다. 또다른 실시양태에서, 접착제는 결정질 폴리에스테르를 함유하는 저속 경화 폴리우레탄 접착제일 수 있다. 접착제에 고온 용융 성질을 제공하고 냉각 시 급속한 그린(green) 강도를 제공하도록 이같은 접착제는 창이 결합되는 구조물과 창을 접촉시키기 전에 가열된다. 이같은 접착제는 원격 장소로부터 창이 구조물과 접촉될 장소로 운송될 수 있다.

[0099] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 본 발명의 경화된 코팅 조성물이 상부에 침착된 유리 또는 내마모성 코팅 플라스틱이 접착제에 의해 구조물에 결합된 구조물이다. 유리 또는 코팅 플라스틱은 바람직하게는 창이고, 구조물은 바람직하게는 자동차 또는 건축물이다. 도 3은 구조물과 창 간의 결합의 계단형 단면을 도해한다. 도면은 유리 (10) 및 유기 프레임 (11)을 나타낸다. 유기 프레임 (11)에 인접하여 접착제 (12) 및 접착제가 결합되는 구조물의 플랜지 (13)가 놓인다. 도 4는 종래 기술의 결합 방법의 단면을 나타낸다. 유리 (10), 세라믹 에나멜 프레임 (14), 투명 프라이머 층 (15), 블랙-아웃(black-out) 프라이머 층 (16), 접착제 (12) 및 구조물의 플랜지 (13)가 제시된다.

[0100] 또다른 실시양태에서, 구조물은 자동차이다. 도 5는 유리가 자동차 내로 결합된 자동차를 도해한다. 둘레 주변에 프레임 (23)이 있는 전면 유리 (22)를 갖는 자동차 (21)이 제시된다. 또한, 쿼터(quarter) 유리 (25) 둘레 주변에 프레임 (26)이 배치된 쿼터 유리 (25)에 결합된 것이 제시된다. 또한, 백라이트(back light) (27) 주변에 프레임 (28)이 있는 백라이트 (27)이 도해된다.

[0101] 일반적으로, 창은 하기의 공정에 의해 구조물 내에 배치된다. 공정은 창 의 둘레 상에 유리의 조성물의 코팅물이 배치된 창으로 시작되고, 여기서 조성물이 경화된다. 이같은 창은 창 의 둘레 주변에 본 발명의 코팅물을 갖고, 본원에 기술된 바와 같은 접착제 비드가 코팅물 상에서 창 의 둘레 주변에 도포된다. 접착제가 상부에 침착된 창이 창 플랜지와 접촉되고, 이때 접착제는 창과 구조물 사이에 놓인다. 접착제가 경화된다. 운송수단에서, 쿼터 유리, 전면유리, 백라이트 및 선루프가 본 발명의 코팅물 및 시스템을 사용하여 결합될 수 있다.

[0102] 폴리우레탄 예비중합체를 참조로, 평균 이소시아네이트 관능성 및 분자량이 거명에 의해 본원에 포함된, 미국 특허 6,512,033 (Wu)의 11단 3-9행 및 미국 특허 5,922,809 (Bhat)의 12단 65행 내지 13단 26행에 따라 결정된다.

[0103] 본 발명의 조성물은 불량 또는 손상 코팅물 또는 프레임을 수리하는데 사용될 수 있다. 코팅물은 유기, 무기 또는 이의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 조성물은 코팅물의 손상 또는 불량 부분에 도포되어, 경화 조건에 노출될 수 있다. 예를 들어, 창 둘레 주변의 손상된 세라믹 에나멜을 본 발명의 코팅물을 사용하여 수리할 수 있다. 수리된 코팅물의 색깔은 본 발명의 조성물에 의해 맞춰질 수 있다.

[0104] 조성물은 유리 또는 투명 플라스틱 상의 코팅물을 필요로 하는 임의의 용도, 예를 들어, 건축물, 운송수단, 가구, 기구, 컨테이너 (음료용, 가정용 제품 등) 등에서 사용될 수 있다.

[0105] 본원에서 사용된 바와 같은 중량부는 100 중량부를 함유하는 조성물을 지칭한다.

실시예

[0106] 하기의 예들은 설명적인 목적으로만 포함되고, 본 발명의 범주를 한정하도록 의도되지 않는다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량 기준이다.

[0107] 실시예 1-9

[0108] 본 발명의 여러 코팅 제형을 하기 기술되는 바와 같이 제조하였다.

[0109] 하기의 성분들을 맥스(Max) 60 컵에 첨가하고 30분 동안 고속 혼합하여, 억제제 및 분산제가 완전히 용해되도록 하고, 안료 및 충전제를 수지로 습윤화시켰다.

표 1

실시예	1 내지 7	1 내지 7	8	8	9	9
성분	그램	중량%	그램	중량%	그램	중량%
이소보르닐 아크릴레이트	24.600	16.400	11.480	16.4	11.165	15.950
트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트	12.225	8.150	5.705	8.150	5.705	8.150
아크릴산	8.940	5.960	4.172	5.960	4.172	5.960
아크릴화 폴리실록산	0.600	0.400	0.280	0.400	0.280	0.400
억제제 ²	0.750	0.500	0.350	0.500	0.350	0.500
분산제 ³	0.675	0.450			0.630	0.900
우레탄 아크릴레이트 ⁴	42.960	28.640	20.048	28.60	20.048	28.640
카본 블랙 ⁵	6.750	4.500	3.150	4.500	3.150	4.500
알루미늄 ⁶	52.500	35.000	24.500	35.000	24.500	35.000
전체	150.000	100.000	70.000	100.00	70.000	100.00

1. TEGO RAD™2100 아크릴화 폴리실록산 첨가물 (Tego Chemie (Degussa))로부터 입수가능.

2. ADDITIVE™ 01-468 자유 라디칼 중합 억제제 (Rahn).

3. SOLSPERSE™ 32000 중합체성 아미드 고분산제 (Avecia).

4. CN™ 985B88 우레탄 아크릴레이트 (Sartomer); 지방족 우레탄 아크릴레이트, 트리아크릴레이트

단량체 및 헥산디올 아크릴레이트의 블렌드.

5. MOGUL™ E 카본 블랙 (Cabot).

6. RC-LS DBM 알파 알루미늄 분말 (Baikowski-Malakoff).

[0110]

[0111]

고속 혼합 후, 제형 및 8 mm 마그네시아-안정화 지르코니아 밀링 매질을 8 온스 (237 ml) 플라스틱 NALGENE™ 밀링 병에 첨가하였다. 혼합물을 24시간 동안 볼 밀링하였다. 밀링 매질을 제형의 1/3 내지 1/2만을 커버하도록 첨가하였다. 혼합물을 24시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 후, 하기 제시되는 바와 같은 추가적인 성분들을 첨가하였다.

표 2

실시예	1, 6	1, 6	2-5, 7	2-5, 7	8	8	9	9
성분	그램	중량%	그램	중량%	그램	중량%	그램	중량%
볼-밀링 제형	15	86.21	14.6505	84.20	15	86.21	10	86.21
광개시제	0.9	5.17	0.9	5.17	0.9	5.17	0.6	5.17
접착 촉진제	1.5	8.62	1.5	8.62	1.5	8.62	1	8.62
첨가물 실시예 2-5 및 7	--	--	0.3495	2.01	--	--	--	--
전체	17.4	100.0	17.4	100.00	17.4	100.00	11.6	100.00

[0112]

[0113]

표 2에서 첨가된 성분들을 하기의 순서로 첨가하였다. 광개시제 IRGACURE™ 379 알파 아미노 케톤 광개시제 (Ciba Geigy에서 입수가능)를 첨가하고, 혼합물을 교반 플레이트 상에서 적어도 1시간 동안 혼합하였다. 그후, 접착 촉진제 SILQUEST™ A1170 접착 촉진제 (비스-(3-트리메톡시실릴프로필)아민) (GE Silicones로부터 입수가능)을 첨가하고, 혼합물을 교반 플레이트 상에서 적어도 1시간 동안 혼합하였다. 그후, 각각의 실시예 2 내지 5 및 7에 대한 특정 첨가물을 첨가하고, 혼합물을 교반 플레이트 상에서 적어도 1시간 동안 혼합하였다. 첨가

물은 실시예 2에 대해 SILQUEST™ A-Link 35 프로필 트리메톡시 이소시아네이트실란; 실시예 3에 대해 KARENZ™ MOI 이소시아네이트 에틸 메타크릴레이트 (Kowa/San Esters); 실시예 4에 대해 TYZOR™ TnBT 티타네이트 (DuPont); 실시예 5에 대해 테트라에틸 오르토실리케이트; 실시예 7에 대해 TINU VIN™ 123 부자유 아민 광 안정화제 (Ciba)였다. 실시예 6에서, IRGACURE™ 379 광개시제가 SPEEDCURE™ 3040 특허 블렌드 광개시제 (Lambson/Aceto Corporation에서 입수가능)로 대체되었다.

[0114] 코팅물을 15번 드로우다운(drawdown) 막대로 유리의 주석면에 도포하고, 600 W/인치 Fusion D 전구, 1.5 인치 (3.8 cm) 램프 거리 (LPD: lamp-to-part distance), 10 fpm, 1회 통과로 UV 경화시켰다. 유리의 주석면은 형광 UV 램프 아래에서 청색으로 빛나는 측면이다.

[0115] 샘플을 BETASEAL™15625 이소시아네이트 관능성 접착제 (이하 접착제 1), BETASEAL™ 15630 이소시아네이트 및 실란 관능성 접착제 (이하 접착제 2) 및 BETASEAL™ 61355 이소시아네이트 관능성 접착제 (이하 접착제 3)의 3가지 상이한 접착제 제형으로 테스트하였다. 샘플을 하기 기술되는 QKA 테스트에 따라 제조하였다. 접착제의 도포 후, 접착제가 도포된 코팅된 유리 패널을 여러 환경 조건에 노출시킨 후 QKA 테스트를 수행하였다. 노출 조건은 접착제에 대해 기술된다: 23℃ 및 50% 상대 습도 (RH)에서 7일 경화 (조건 1); 90℃에서 14일 (조건 2); 90℃에서 4주 (조건 3); 38℃ 및 100% RH에서 14일 (조건 4); 38℃ 및 100% RH에서 4주 (조건 5); 23℃ 및 50% RH에서 7일 경화 후, 90℃ 수조에서 1일, 2일, 5일 및 6일 (조건 6); 코팅된 샘플 (접착제 없음)을 30일 동안 90℃ 수조에 노출 31일 동안 90℃에서 가열 (조건 7); 30℃, 80% RH에서 30일 동안 노출 (조건 8), 이어서 90℃ 수조에서 1 내지 5일 동안 노출 (조건 9). 또한 샘플을 23℃ 및 50% RH에서 7일 경화 후 1,000시간 (조건 10) 및 2,000 시간 (조건 11) 내후성측정(Weatherometer) 조건에 노출시켰다. 결과가 표 3에 편집된다. CF는 응집 파손(cohesive failure)을 의미하고, 접착성 비드가 비드를 통과하여 찢겨졌다. AF는 접착제와 기판 사이의 결합이 파괴되고 접착제가 기판으로부터 박리된 접착층 파손(adhesive failure)를 의미한다. 표 2에서, 열거된 백분율은 코팅물의 층간박리%를 지칭한다.

표 3

조건	실시예/- 접착제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
1	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
1	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
3	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
3	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
3	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
4	1	100CF	100CF	0CF	0CF	0CF	100CF	0CF	100CF	100CF
4	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
4	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF

[0116]

조건	실시예/- 접착제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	1	0CF	0CF	0CF	0CF	0CF	100CF	0CF	0CF	100CF
5	2	100CF	100CF	100CF	50CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
5	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
6, 1 일	1	20- 30CF	100CF	100CF	70CF, 30PF	100CF	100CF	0CF	80CF, 20AF	100CF
6, 1 일	2	100CF	100CF	100CF	90CF, 10PF	100CF	100CF	0CF	100CF	100CF
6, 1 일	3	100CF	100CF	100CF	90CF, 10PF	100CF	100CF	0CF	100CF	100CF
6, 2 일	1	0CF	0CF	0CF	0CF	0CF	70- 80CF		0CF	0CF
6, 2 일	2	100CF	100CF	100CF	90CF, 10PF	100CF	100CF		100CF	100CF

[0117]

조건	실시예/- 접착제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6, 2 일	3	100CF	100CF	100CF	50CF, 50PF	100CF	100CF		100CF	100CF
6, 5 일	1						0CF			
6, 5 일	2	90CF, 10AF	100CF	코팅물 박리	90CF, 10PF	100CF	100CF		100CF	20CF
6, 5 일	3	90CF, 10AF	100CF	코팅물 박리	50CF, 50PF	100CF	100CF		100CF	100CF
6, 6 일	1									
6, 6 일	2	90CF, 10AF	90CF, 10AF		100CF	90CF	100CF		100CF	0CF

[0118]

조건	실시예/- 접착제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6, 6 일	3	90CF, 10AF	90CF, 10AF		100CF	90CF	100CF		100CF	0CF
7, 2 일	없음	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호
7, 3 일	없음	코팅물 양호	코팅물 양호		5 %	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호	코팅물 양호
7, 6 일	없음	코팅물 양호	코팅물 양호		10 %	코팅물 양호	5 %	코팅물 양호	코팅물 양호	5 %
7, 7 일	없음	5 %	코팅물 양호		15 %	코팅물 양호	5 %	코팅물 양호	코팅물 양호	15 %
7, 10 일	없음	5 %	코팅물 양호		40 %	10 %	5 %	코팅물 양호	코팅물 양호	15 %
7, 13 일	없음	5 %	10 %		100 %	10 %	5 %	코팅물 양호	코팅물 양호	50-60 %

[0119]

조건	실시예/- 접착제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7, 17 일	없음	5 %	15 %			10 %	5 %	코팅물 양호	5 %	
7, 20 일	없음	5 %	25 %			10 %	5 %	코팅물 양호	5 %	
7, 24 일	없음	5 %	50 %			10 %	5 %	코팅물 양호	5 %	
7, 27 일	없음	5 %				10 %	5 %	코팅물 양호	5 %	
7, 34	없음	5 %				10 %	5 %	코팅물 양호	5 %	
8	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
8	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF

[0120]

조건	실시예/- 접착제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
9, 1 일	1	30CF, 70AF	100CF	20CF	50CF, 50PF	40CF, 60AF	100CF	0CF	30CF, 70AF	100CF
9, 1 일	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF	100CF	100CF
9, 1 일	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF	100CF	100CF
9, 2 일	1	0CF	1@0CF, 1@80CF	0CF	30CF, 70PF	0CF	100CF	0CF	0CF	90CF, 10AF
9, 2 일	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF	100CF	100CF
9, 2 일	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF	100CF	100CF
9, 3 일	1		0CF	100PF	0CF		0CF		0CF	0CF
9, 3 일	2	100CF	100CF	100PF	100CF	100CF	100CF		100CF	100CF
9, 3 일	3	100CF	100CF	100PF	100CF	100CF	100CF		100CF	100CF

[0121]

조건	실시예/- 접착제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
9, 4 일	1									
9, 4 일	2	100CF	100C F		100CF	100CF	100CF		100CF	80CF, 20PF
9, 4 일	3	100CF	100C F		100CF	100CF	100CF		100CF	60CF, 40PF
9, 5 일	1									
9, 5 일	2	100CF	100CF		100CF	100CF	100CF		100CF	80CF, 20PF
9, 5 d 일	3	100CF	100CF		100CF	100CF	100CF		100CF	60CF, 40PF
10	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF	

[0122]

조건	실시예/ - 접착제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	2	AF; 1@ 20CF, 80AF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF	
10	3	70AF; 1@ 50CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF	
11	1	100CF	0CF	0CF	100CF	100CF	1@80CF	100CF	0CF	100PF
11	2	100CF	0CF	1@10CF	100PF	100CF	1@40CF, 1@0CF	100CF	0CF	100PF
11	3	100CF	0CF	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF	100PF

[0123]

[0124] 퀵 나이프 접착 (QKA: Quick Knife Adhesion) 테스트

[0125] 이러한 테스트에서, 접착제/기관 계면을 접착제가 원상 회복(pulled back)되는지 날카로운 나이프로 점수화하였다. 결과는 원하는 결과를 100% CF (응집 파손)로 하여 응집 파손 % (우레탄 접착제 내에서의 파손)로 열거된다. 별법적인 파손 모드는 기관 표면에 대한 접착제의 결합의 파손인 접착층 파손이다.

[0126] 실시예 10

[0127] 성분들의 하기의 첨가 순서가 사용되었다: 이소보르닐 아크릴레이트 (GENOMER™ 1121, Rahn) 12.70 g, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (TRPGDA™, UCB) 6.00 g, 아크릴산 (Acros Organics) 5.34 g, 테트라에틸 오르토실리케이트 (SILBOND™ 순수물질, SILBOND) 5.00 g, 폴리에테르 개질 폴리디메틸실록산 (BYK™ UV 3510, BYK-Chemie) 0.36 g, 중합 억제제 (ADDITIVE™ 01-468, Rahn) 0.50 g, 중합체성 분산제 (SOLSPERSE™ 32000, Avecia) 2.20 g, 및 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (CN™ 985B88, Sartomer) 21.10 g. 성분들을 "맥스 60 컵" (Flack Tek)에 첨가한 후, Hauschild Speed Mixer DAC 150 FVZ-K를 사용하여 1000 내지 1500 RPM에서 4분 동안 고속 혼합하였다. 혼합 공정을 다시 4분 동안 반복하여, 균질한 제형을 확실하게 하였다. 그 후, 이러한 균질한 제형을 8 온스 (237 ml) 플라스틱 NALGENE™ 병에 붓고, 이어서 카본 블랙 안료 (MOGUL™ E, Cabot) 11.00 g 및 알루미늄 (RC LS DBM, Baikowski-Malakoff) 32.02 g을 첨가하였다. 액체 수지 제형, 카본 블랙, 및 알루미늄을 목재 설압자로 수동으로 교반하여, 안료/충전제를 수지로 습윤화시켰다. 그 후, 100 g의 원주형 마그네시아 안정화 지르코니아 밀링 (분쇄) 매질 (직경 = 88 mm, 높이 = 8 mm)을 NALGENE™ 병에 첨가하였다. 그 후, 상기 언급된 성분 모두를 함유하는 NALGENE™ 병을 다이알을 50으로 설정하여 롤리-밀 상에 놓고, 임의의 고체 응집물을 파쇄시키고 안료/충전제를 액체 수지 내에 적절하게 분산시키기 위해 하룻밤 동안 (12 내지 20시간) 밀링하였다. 밀링 후, 20 g의 볼-밀링된 제형을 1 온스 (30 ml) 유리병에 첨가하고, 이어서 0.4 g의 알파 히드록시 케톤 광개시제 (IRGACURE™ 184, Ciba), 0.8 g 알파 아미노 케톤 광개시제 (IRGACURE™ 369, Ciba), 및 0.1 g 모노 아실 포스핀 옥시드 광개시제 (LUCIRIN™ TPO, BASF)를 첨가하였다. 혼합물을 마그네틱 교반 플레이트 상에서 적어도 1시간 동안 혼합하여, 고체 광개시제를 용해시켰다. 그 후, 2 g의 비스 (3-트리메톡시실릴프로필)아민 (SILQUEST™ A-1170, GE Silicones)을 첨가하였다.

[0128] 혼합물을 교반 플레이트 상에서 약 1.5시간 동안 혼합하였다. 생성된 조성물은 하기에 열거된 성분들을 최종 중량%로 함유한다.

표 4

성분	중량%
이소보르닐 아크릴레이트	11.33
트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트	5.35
아크릴산	4.76
테트라에틸 오르토실리케이트	4.46
폴리에테르 개질 폴리디메틸실록산	0.32
중합 개시제 (ADDITIVE™ 01-468, Rahn)	0.45
중합제성 분산제 (SOLSPERSE™ 32000, Avecia)	1.96
지방족 우레탄 아크릴레이트 (CN™ 985B88, Sartomer)	18.82
카본 블랙 안료 (MOGUL™ E, Cabot)	9.81
알루미나 (RC LS DBM, Baikowski- Malakoff)	28.56
알파 히드록시 케톤 광개시제 (IRGACURE™ 184, Ciba)	1.72
알파 아미노 케톤 광개시제 (IRGACURE™ 369, Ciba)	3.43
모노 아실 포스핀 옥사이드 광개시제 (LUCIRIN™ TPO, BASF)	0.43
비스 (3-트리메톡시실릴프로필)아민	8.58

[0129]

[0130]

소다 석회 플로트(float) 유리 기판 (Cat-I Manufacturing) (4 인치 (10.2 cm) × 4 인치 (10.2 cm) x 5 mm 두께)을 이소프로판올이 적셔진 먼 와이프로 세정하여, 코팅물의 도포 전에 임의의 표면 오염물을 제거하였다. 유리 기판을 세정한 후, 코팅 조성물을 유리 기판의 "주석면" 상에 10번 권선형(wire wound) 막대로 도포하여, 약 10 마이크로 (0.01 mm) 두께의 건조 필름 코팅물이 산출되었다. 1분 동안의 접촉 시간 후, 코팅물을 1.5 인치 (3.8 cm) 램프 거리로 600 W/인치 (2.54 cm) Fusion D 전구 (Fusion UV system)를 사용하여 10 피트 (3 미터)/분의 1회 통과로 10초 미만 동안 공기 중에서 UV 경화시켰다. 구체적인 조사 및 조사량 조건은 Power Puck 복사계 (EIT, Inc.)로 측정하였다:

표 5

UVA 조사 = 3730 mW/cm ² , UVA 조사량 = 3835 mJ/cm ²	UVA=320-390 nm
UVB 조사 = 1136 mW/cm ² , UVB 조사량 = 1161mJ/cm ²	UVB=280-320 nm
UVC 조사 = 67 mW/cm ² , UVC 조사량 = 65 mJ/cm ²	UVC=250-260 nm
UVV 조사 = 2319 mW/cm ² , UVV 조사량 = 2352 mJ/cm ²	UVV=395-445 nm

[0131]

[0132]

UV 경화 후, 코팅물은 경질 및 내마모성이다.

[0133]

코팅물 테스트

[0134]

UV 경화 24시간 후, 코팅된 유리 샘플에 하기 테스트를 실시하였다:

[0135]

코팅물의 보편 경도, 비커스(Vickers) 경도 및 계수를 측정하기 위해 사용된 마이크로-압입(micro-

indentation); ASTM D3363에 따른 연필 경도를 결정하기 위해 사용된 연필 경도; 코팅물의 초기 건조 접착을 결정하기 위해 사용된 ASTM D3359에 따른 크로스-해치(cross-hatch)/테이프 박리 접착 테스트, 코팅물의 방수성을 평가하기 위해 사용된 100℃ 끓는 물 함침, 코팅물의 내마모성을 평가하기 위해 사용된 강철습, 및 코팅물의 불투명도를 평가하기 위해 사용된 광 투과율.

[0136] 결과

[0137] 보편 경도 = 258.31 N/mm²

[0138] 비커스 경도 = 19.60

[0139] 계수 = 10.02 GPa

[0140] 연필 경도 ≥ 5H

[0141] 크로스-해치/테이프 박리 접착 = 통과

[0142] 100℃ 끓는 물 함침 = 6일 후에 층간박리 없음

[0143] 강철습 = 약간의 스크래치 및 버니싱(burnishing)

[0144] 광 투과율 = 0.31 %

[0145] 실시예 11-15

[0146] 열거된 성분들을 맥스 100 컵에 첨가하고 약 5분 동안 고속 혼합하여, 억제제 및 분산제가 확실히 용해되도록 한 후, 카본 블랙을 맥스 100 컵에 첨가하였다.

표 6

성분	g	중량%
이소보르닐 아크릴레이트	22.960	16.400
트리프로필렌 글리콜	11.410	8.150
디아크릴레이트		
아크릴산	8.344	5.960
아크릴화 폴리실록산 ¹	0.560	0.400
억제제 ²	0.700	0.500
분산제 ³	0.630	0.450
우레탄 아크릴레이트 ⁴	40.096	28.640
카본 블랙 ⁵	6.300	4.500
알루미늄 ⁶	49.000	35.000
전체	140.000	100.000

1. TEGO RAD™ 2100
2. ADDITIVE™ 01-468 억제제 (Rahn)
3. SOLSPERSE™ 32000 분산제 (Avecia)
4. CN™ 985B88 (Sartomer)
5. MOGUL™ E 카본 블랙 (Cabot)
6. RC-LS DBM™ 알루미늄 (미처리)

[0147]

[0148] 혼합물을 맥스 60 컵에서 고속 혼합하여, 카본 블랙이 충분히 분산되도록 하였다. 고속 혼합 후, 이러한 제형 모두를 8 온스 (237 ml) 플라스틱 NALGENE™ 밀링 병에 첨가하고, 하기의 성분들을 NALGENE™ 병에 첨가하였다. 제형을 24시간 동안 볼 밀링하였다.

[0149] 실시예 11 내지 14에서는, 상기 기술된 기본 제형에 하기에 열거된 성분들을 첨가하고, TINUVIN™ 123을 첨가한 후 SILQUEST™ A-1170을 첨가하기 전에 혼합물을 교반 플레이트 상에서 약 1시간 동안 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1 내지 9와 관련하여 기술된 바와 같이 혼합하였다.

표 7

실시예	11	11	12	12	13	13	14	14
성분	g	중량%						
볼-밀링 제형	14.6505	84.20	15	86.21	14.65	84.20	14.48	83.2
광개시제 1 ⁷	0.9	5.17						
광개시제 2 ⁸			0.9	5.17	0.9	5.17	0.9	5.17
TINUVIN™ 123 (Ciba)							0.17	1.0
접착 촉진제 ⁹	1.5	8.62	1.5	8.62	1.5	8.62	1.5	8.6
	0.3495	2.01			0.35		0.35	2.0
전체	17.4	100.00	17.4	100.00	17.4	100.00	17.4	100

7. IRGACURE™ 379 광개시제 (Ciba Geigy에서 입수가능)

8. SPEEDCURE™ 3040 광개시제 (Aceto/Lambson)

9 SILQUEST™ A-1170 접착 촉진제

10. SILQUEST™ A-Link 35 프로필 트리메톡시 이소시아네이트실란

[0150]

[0151] 코팅물을 유리의 주석면에 15번 DB 막대로 도포하고, D 전구, 1.5 인치 (3.8 cm) LPD, 10 피트/분 (3 미터/분), 1회 통과로 UV 경화시켰다.

[0152] 실시예 15

[0153] 실시예 15에서는, 실시예 11-14의 기본 제형에 하기 열거되는 성분들을 첨가하고, 기술된 바와 같이 혼합하였다. 첫번째 6개의 성분을 맥스 60 컵에 첨가하고, 30분 동안 고속 혼합하여, 억제제 및 분산제가 완전하게 용해되도록 한 후, 카본 블랙을 맥스 100 컵에 첨가하였다. 혼합물을 맥스 60 컵에서 고속 혼합하여, 카본 블랙이 충분히 분산되도록 하였다. 고속 혼합 후, 이러한 제형을 8 온스 (237 ml) 플라스틱 NALGENE™ 밀링 병에 첨가하고, 알루미늄을 NALGENE™ 병에 첨가하였다. 혼합물을 24시간 동안 볼 밀링하였다.

표 8

성분	g	중량%
이소보르닐 아크릴레이트	13.120	16.400
TPGDA 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트	6.520	8.150
아크릴화 폴리실록산 ¹	0.320	0.400
억제제 ²	0.400	0.500
분산제 ³	0.360	0.450
우레탄 아크릴레이트 ⁴	22.912	28.640
카본 블랙 ⁵	3.600	4.500
알루미나 ⁶	28.000	35.000
전체	80.000	100.00

[0154]

[0155] 볼 밀링 후, 광개시제, 실란 및 아크릴산을 하기 열거된 바와 같이 후첨가하고, 실시예 1 내지 9에 기술된 바와 같이 가공하였다.

표 9

성분	g	중량%
상기로부터의 불-밀링 제형	14.106	81.07
광개시제 ⁷	0.9	5.17
접착 촉진제 ⁹	1.5	8.62
아크릴산	0.894	5.14
전체	17.4	100.00

[0156]

[0157] 코팅물을 유리의 주석면에 15번 DB 막대로 도포하고, D 전구, 1.5 인치 (3.8 cm) LPD, 10 fpm (3 Mpm), 1회 통과로 UV 경화시켰다.

[0158] 킥 나이프 접착 및 내후성측정 테스트를 실시예 1-9에 기술된 바와 같이 수행하였다. 결과가 표 10 및 11에 편집된다. 조건 12는 오븐에서 30일 동안 90℃에 접착제를 노출시키는 것이다. 조건 13은 100% 상대 습도에서 38℃의 오븐에서의 30일이다.

표 10

조건	실시예	11	14	13	15	16
1	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
1	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
1	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
2	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
12	1	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
12	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
12	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
4	1	0CF	1@0CF, 1@10CF, 90AF	90CF, 10AF	1@20CF, 80AF; 1@80CF, 20AF	0CF
4	2	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
4	3	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF
13	1			0CF	0CF	
13	2	0CF	0CF	0CF	100CF	0CF
13	3	100CF	100CF	100CF	100CF	0CF

[0159]

표 11

1000 시간 WOM

실시예	접착제	샘플 1 psi (kPa)	샘플 2 psi (kPa)	샘플 3 psi (kPa)	평균 Psi (kPa)	MOF
11	1	544 (3751)	737 (5081)	549 (3785)	610 (4206)	100CF
11	2	700 (4826)	861 (5936)	642 (4426)	734 (3937)	100CF
11	3	581 (4006)	619 (4268)	511 (3523)	571 (5061)	100CF
14	1	533 (3675)	553 (3813)	445 (3068)	510 (3516)	100CF
14	2	611 (4213)	563 (3882)	498 (3434)	557 (3840)	100CF
14	3	540 (3723)	464 (3199)	482 (3323)	495 (3413)	100CF
13	1	638 (4399)	601 (4144)	470 (3241)	569 (3923)	100CF
13	2	551 (3799)	566 (3902)	536 (3696)	551 (3799)	100CF

[0160]

13	3	602 (4151)	560 (3861)	578 (3985)	580 (3999)	100CF
12	1	459 (3165)	621 (4282)	557 (3840)	546 (3765)	100CF
12	2	632 (4357)	688 (4744)	594 (4095)	638 (4399)	100CF
12	3	529 (3647)	627 (4323)	453 (3123)	536 (3696)	100CF
15	1	466 (3213)	801 (5523)	490 (3378)	586 (4040)	100CF
15	2	563 (3882)	645 (4447)	645 (4447)	618 (4261)	100CF
15	3	531 (3661)	631 (4351)	356 (2455)	506 (3489)	100CF

[0161]

표 12

2000 시간 WOM

실시예	접착제	샘플 1 Psi (kPa)	샘플 1 Psi (kPa)	샘플 1 Psi (kPa)	평균 Psi (kPa)	MOF
14	3	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	유리층에 대해 OCF
13	3	268 (1848)	487 (3358)	504 (3475)	420 (2896)	이-코트(e-coat)에 대해 100CF/유리층에 대해 OCF
12	3	533 (3675)	600 (4137)	513 (3537)	549 (3785)	100CF
15	1	530 (3654)	578 (3985)	566 (3902)	558 (3847)	100CF
15	2	563 (3882)	601 (4144)	562 (3875)	575 (3964)	100CF
12	1	647 (4461)	460 (3172)	730 (5033)	612 (4220)	유리에 대해 OCF/ 이-코트에 대해 100CF
13	2	36 (248)	206 (1420)	260 (1793)	167 (1151)	유리에 대해 OCF/ 이-코트에 대해 100CF
11	3	197 (1358)	543 (3743)	694 (4785)	478 (3296)	샘플 2 및 3의 경우 100CF, 샘플 1의 경우 유리에 대해 OCF/ 이-코트에 대해 100CF
15	3	139 (958)	110 (758)	109 (752)	119 (820)	유리에 대해 OCF/ 이-코트에 대해 100CF
16	2	139 (958)	114 (786)	192 (1324)	148 (1020)	유리에 대해 OCF, 30% PF/이-코트에 대해 100CF
16	1	407 (2806)	306 (2110)	874 (6026)	529 (3647)	유리에 대해 OCF, 30% PF/이-코트에 대해 100CF(샘플 1 및 2); 100CF 샘플 3
13	1	190 (1310)	197 (1358)	202 (1393)	196 (1351)	80%PF, 20AF, 샘플 1:20 % PF, 80AF, 샘플 2:100AF 샘플 3
12	2	103 (710)	78 (538)	96 (662)	92 (634)	100AF

[0162]

14	2	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	100PF 샘플 1; 100PF, 떨어짐 샘플 1 및 2
11	1	367 (1841)	293 (2020)	299 (2062)	319 (2199)	100AF
14	1	240 (1655)	122 (841)	120 (827)	161 (1110)	100AF
16	3	109 (752)	71 (490)	97 (669)	92 (634)	100AF
11	2	253 (1744)	257 (1772)	239 (1648)	250 (1724)	100CF 샘플 1 및 2; 샘플 100AF

[0163]

[0164] 하기의 중간체들을 실시예 16 내지 38에서 사용하기 위해 제조하였다.

[0165] 카본 블랙 분산액의 제조

[0166] 카본 블랙 분산액을 제조하기 전에, 카본 블랙 분말 (MOGUL™ E, Cabot)을 오븐에서 적어도 2일 동안 200℃에서 건조시켜, 임의의 흡착 수분을 제거하였다. 카본 블랙 분산액 (총 44 g)을 하기에 의해 제조하였다: 먼저 1.32 g의 4차 암모늄 염 분산제 (VARIQUAT™ CC-42NS, 디에틸 폴리프로폭시 메틸 암모늄 클로라이드 (Degussa))를 20.68 g의 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 단량체 (SR 9003, Sartomer)에 첨가하고, 2,500 RPM에서 3분 동안 맥스 60 컵을 사용하여 FlackTek SpeedMixer™ (모델 DAC 150 FV-K, FlackTek Inc.)에서 성분들을 혼합하였다. 분산제가 용해된 후, 22 g의 건조 카본 블랙 분말을 상기 용액에 첨가하고, 다시 5분 동안 2,000 RPM에서 혼합하였다. 성분들의 농도는 하기와 같았다: 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 SR™ 9003 (Sartomer) (47%); 4차 암모늄 염 분산제 VARIQUAT™ CC-42NS (Degussa) (3%) 및 건조 카본 블랙 분말 (MOGUL™ E, Cabot) (50%).

[0167] 고속 혼합 후, 상기 용액을 125 ml Nalgene 병으로 옮기고, 60 g의 산화이트륨-안정화 지르코니아 밀링 비드 (구형 형상, d = 5 mm)를 충전하고, 유닛화 자 밀(unitized jar mill) (U.S. Stoneware) 상에서 적어도 3일 동안 30 rpm으로 밀링하여, 임의의 고체 응집물을 파쇄시키고 안료를 단량체 내에 적절하게 분산시켰다. 밀링 후, 분산액의 품질을 분쇄 게이지 분말도(Fineness of Grind Gage)로 체크하여, 분말도 수준이 적어도 7 이상의 헤그맨(Hegman) 평점이도록 하였다 (즉, 모든 입자가 10 마이크론 미만).

[0168] 알루미나 분산액의 제조

[0169] 알루미나 분산액을 제조하기 전에, 알루미나 분말 (RC LS DBM, Baikowski-Malakoff)을 오븐에서 적어도 2일 동안 200℃에서 건조시켜, 임의의 흡착 수분을 제거하였다. 알루미나 분산액 (총 64 g)을 하기에 의해 제조하였다: 먼저 0.50 g의 포스페이트 산 에스테르 분산제 (RHODAFAC™ RS-610, Rhodia)를 13.58 g의 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 단량체 (SR™ 9003, Sartomer)에 첨가하고, 2,500 RPM에서 3분 동안 맥스 60 컵을 사용하여 FlackTek SpeedMixer™ (모델 DAC 150 FV-K, FlackTek Inc.)에서 성분들을 혼합하였다. 분산제가 완전히 용해된 후, 49.92 g의 건조 알루미나 분말을 상기 용액에 첨가하고, 다시 5분 동안 2,000 RPM에서 혼합하였다. 성분들의 농도는 하기와 같았다: 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (SR™ 9003, Sartomer) (21.22 중량%); 포스페이트 산 에스테르 분산제 (RHODAFAC™ RS-610, Rhodia) (0.78 중량%) 및 200℃에서 건조된 알루미나 분말 (RC LS DBM, Baikowski-Malakoff) (78 중량%).

[0170] 고속 혼합 후, 상기 용액을 125 ml Nalgene 병으로 옮기고, 60 g의 산화이트륨-안정화 지르코니아 밀링 비드 (구형 형상, d = 5 mm)를 충전하고, 유닛화 자 밀 (U.S. Stoneware) 상에서 적어도 3일 동안 30 rpm으로 밀링하여, 임의의 고체 응집물을 파쇄시키고 충전제를 단량체 내에 적절하게 분산시켰다. 밀링 후, 분산액의 품질을 분쇄 게이지 분말도로 체크하여, 분말도 수준이 적어도 7 이상의 헤그맨 평점이도록 하였다 (즉, 모든 입자가 10 마이크론 미만).

[0171] 폴리에틸렌 분산액의 제조

[0172] 10 g의 폴리에틸렌 분말 (S-395N1, Shamrock Technologies)을 10 g의 이소보르닐 아크릴레이트 단량체 (SR™ 506D, Sartomer)에 첨가하고, 3000 RPM에서 5분 동안 맥스 60 컵을 사용하여 FlackTek SpeedMixer™ (모델 DAC 150 FV-K, FlackTek Inc.)에서 성분들을 혼합함으로써 폴리에틸렌 분산액 (총 20 g)을 제조하였다. 생성된 페이스트의 농도는 하기와 같았다: 이소보르닐 아크릴레이트 (SR™ 506D, Sartomer) (50 중량%) 및 폴리에틸렌 분말 (S-395N1™ (50 중량%), Shamrock Technologies).

[0173] 마이클 부가물 접착 촉진제의 제조

[0174] 0.03 몰의 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민, SILQUEST™ A-1170 (GE Silicones); 또는 비스[3-(트리메톡시실릴)-프로필]아민, DYNASYLAN™ 1122 (Degussa)를 유리병 내의 0.03 몰의 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 단량체 (SR™ 9003, Sartomer)에 첨가하고, 와류 혼합기로 1분 동안 혼합함으로써 마이클 부가물을 제조하였다. 생성된 용액을 55℃에서 적어도 3일 동안 가열하여, 반응을 완결시키고 아미노 실란을 아크릴레이트에 그래프트시켰다. 생성된 마이클 부가 생성물을 C-13 NMR 및 GC-MS에 의해 확인하였다. 부가물 1은 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민을 사용하여 제조되었고, 부가물 2는 비스[3-(트리에틸옥시실릴)프로필]아민을 사용하여 제조되었다.

[0175] 실시예 16

[0176] UV 프린트 코팅 조성물의 제조

[0177] 3000 RPM에서 5분 동안 맥스 60 컵을 사용하여 FlackTek SpeedMixer™ (모델 DAC 150 FV-K, FlackTek Inc)에서 상기 중간체들을 단순히 혼합함으로써 최종 코팅 조성물 (50 g)을 제조하였다. 나머지 성분들을 첨가하고, 균질한 제형이 생성될 때까지 반복하여 고속 혼합하였다. 구체적인 성분 및 농도가 표 13에 기술된다:

표 13

성분	g	중량%
카본 블랙 분산액	4.0000	8
알루미늄 분산액	19.0000	38
비닐트리메톡시 실란 ¹⁰	0.5000	1
PTZ 페노티아진 억제제	0.0500	0.1
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
부가물 ¹	3.7500	7.5
부가물 ²	3.7500	7.5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
습윤화제 ¹¹	0.0500	0.1
실리콘 소포제 ¹²	0.1500	0.3
포스핀 옥시드 광개시제 ¹³	2.5000	5
벤조페논 광개시제 블렌드 ¹⁴	1.5000	3
폴리에틸렌 분산액 (IBOA 내 50%) ¹⁵	2.5000	5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
프로폭시화 글리세릴 트리아크릴레이트 ¹⁶	2.5000	5
지방족 우레탄 디아크릴레이트 올리고머 ⁴	7.5000	15
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합 - 2회		
아크릴산	2.2500	4.5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
전체	50.0000	100

10. Dow Corning에서 명칭 Z-6300 하에 입수가능.

11. BYK UV 32510 폴리디메틸실록산 습윤화제 (BYK Chemie에서 입수가능).

12. FOAMBJLAST™ 20F 실리콘 소포제 (Lubrizol/Noveon).

13. ESACURE™ KTO 46 2,4,6-트리메틸벤질-디페닐-포스핀 옥시드 (Sartomer).

14. ESACURE T2T 벤조페논 광개시제 블렌드 (Sartomer).

15. 이소브르닐 아크릴레이트 내에 분산된 50% S-395N1™ 폴리에틸렌 왁스 분말 (Shamrock에서 입수가능).

16. SR9020™ HP 프로폭시화 글리세릴 트리아크릴레이트 (Sartomer에서 입수가능).

[0178]

[0179] 모든 성분들의 고속 혼합 후, 이제 제형은 유리 기판 상에 도포될 준비가 되어 있다.

[0180] 코팅물 도포 & UV 경화

[0181] 소다 석회 플로트 유리 기판 (Cat-I Manufacturing) (4 인치 (102 mm) × 4 인치 (102 mm) × 5 mm 두께)을 이소프로판올이 적셔진 면 와이프로 세정하여, 코팅물의 도포 전에 임의의 표면 오염물을 제거하였다. 유리 기판을 세정한 후, 코팅 조성물을 유리 기판의 "주석면" (유리 기판의 "주석면"은 형광 램프에 노출되었을 때 밝은 청색으로 빛나는 측면임) 상에 10번 권선형 막대로 도포하여, 약 13 ± 2 마이크론 두께의 건조 필름 코팅물이 산출되었다 (최종 코팅물 두께를 프로파일로메트리(profilometry)로 확인하였다). 1분 동안의 접촉 시간 후, 코팅물을 1.5 인치 (3.81 cm) 램프 거리로 600 W/인치 Fusion D 전구 (Fusion UV system)를 사용하여 10 피트/분 (3.05 미터)의 1회 통과로 10초 미만 동안 공기 중에서 UV 경화시켰다. 구체적인 조사 및 조사량 조건은 표 5에 제시된 바와 같이 Power Puck 복사계 (EIT, Inc.)로 측정하였다.

[0182] UV 경화 후, 코팅물은 끈적임이 없었고, 스크래치 저항성이었다. 그러나, 완전한 기계적 성질 및 접착 성능은,

그래프트된 아미노 실란의 알콕시 기로부터의 코팅물의 2차 수분 경화로 인해, UV 경화 1 내지 2주 후에 발달되었다.

[0183] 성질 테스트

[0184] 액체 코팅 제형 - 작업 시간

[0185] 작업 시간은 이러한 감습성 코팅 제형이 대기 조건에 노출되었을 때 스키닝되기 시작하기 전의 시간으로 정의된다. 이러한 실험에서, 0.5 ml의 액체 코팅 제형을 플라스틱 계량 접시 내로 분배하고, 샘플을 주기적으로 체크하여, 코팅 제형이 스키닝되기 시작하는 시간을 결정하였다. 일단 제형이 스키닝되면, 작업 시간, 뿐만 아니라 실험실 내의 온도 및 습도를 기록하였다.

[0186] 액체 코팅 제형 - 저장 안정성

[0187] 저장 안정성을 ASTM D4144-94의 변형판에 따라 측정하였다. 이러한 실험에서, 30 ml 유리병 내의 10 g의 액체 코팅 제형을 55℃로 설정된 오븐 내에 10일 동안 놓았다. 10일 후, 액체 코팅 제형을 젤화, 스키닝, 또는 안료 및 충전제의 침강의 모든 징후에 대해 체크하였다. 또한, 일부 코팅 제형을 가속화된 에이징(aging) 실험 후 코팅하여, UV 경화 코팅물의 성능에 어떠한 효과가 있는지를 확인하였다. 액체 제형은 55℃에서의 10일 보관 후 안료 및 충전제의 경질 패킹(packing) 또는 젤화의 징후가 없으면 저장-안정적인 것으로 간주되었다. 이러한 코팅 제형은 실온 (25℃)에서의 6개월 저장 수명을 갖는 것으로 예상되었다.

[0188] 코팅물 외관 - 불투명도

[0189] 유리 상에서의 코팅물의 불투명도를 특성화하기 위해, 코팅물의 % 광 투과율을 헤이즈(haze) 측정기 (Haze-Gard Plus, Byk-Gardner)로 ASTM D1003 및 D1044에 따라 측정하였다. 모든 불투명도 데이터는 1인치 (2.54 cm)의 포트홀(port hole) 크기로 총투과율(total transmittance) 방식으로 취득되었다.

[0190] 마이크로-압입 경도 테스트

[0191] 유리 상의 코팅물의 경도를 평가하기 위해, FISCHERSCOPE® H100C (Fischer Technology) 컴퓨터-제어 울트라-로우 로드 다이내믹 마이크로 압입 시스템을 WIN-HCU® (Fischer Technology) 제어 소프트웨어와 함께 사용하였다. 이러한 테스트에서, 바닥이 4각형이고 대면각이 136° 각도인 스트레이트 다이아몬드 피라미드 형태의 비커스 압입체를 5 mN (속도 = 5 mN/20초)의 가압력으로 코팅물의 표면 내로 압착하였다. 그후, 최대 로드를 20초 동안 유지한 후 (크립(creep) 단계), 로드를 해제하였다 (속도 = 5 mN/20초). 20초의 최종 크립 단계로 테스트 사이클을 완료하였다. 압입체의 형상 및 가압력의 침투 깊이를 고려하여, 보편 경도 치수 HU가 수득되었다.

[0192] 크로스-해치 접착

[0193] 유리에 대한 UV 경화 코팅물의 접착을 ASTM D3359 (크로스-해치 접착)에 따라 측정하였다. 이러한 테스트를 위해, 코팅된 샘플을 커터날(cutter blade)로 그어서 코팅물을 절단하여, 크로스-해치 패턴 (전형적으로, 2 mm의 선 간격으로 10 절단선(cut) × 10 절단선)을 형성시켰다. 그후, 그어진 영역 상에 이중 코팅된 종이 테이프 (3M No. 410)를 적용하고, 압착한 후, 코팅된 샘플의 표면에 대해 수직 방향으로 날카롭게 떼어버렸다. 그후, 코팅물 및 테이프를 육안으로 관찰하여, 임의의 코팅물이 테이프에 의해 기관으로부터 제거되었는지 여부를 확인하였다. 5%를 초과하는 코팅물이 제거된 경우, 코팅물은 접착 테스트에서 실패하였다. 접착 테스트에 대한 구체적인 ASTM 평점이 표 14에 열거된다:

표 14

접착에 대한 ASTM D3359 등급화

ASTM D3359 평점	제거된 코팅물 %
5B	0% (완벽한 접착)
4B	< 5 %
3B	5 - 15 %
2B	15 - 35 % t
1B	35 - 65 %
0B	> 65 %

[0194]

[0195] ASTM 평점 시스템을 기초로, 4B 및 5B가 바람직하다.

- [0196] 끓는 물 접착
- [0197] 유리 상의 UV 경화 코팅물의 접착을 평가하기 위해, 코팅된 패넬을 100℃로 설정된 수조 (Fisher Scientific, Isotemp 210)를 사용하여 끓는 물에 침시켰다 (UV 경화 24시간 후). 코팅된 패넬을 접착 파손의 임의의 징후 (즉, 코팅물 층간박리, 기포발생, 블리스터링(blistering), 크래킹(cracking) 등)에 대해 24시간 마다 체크하였다. 6일 침침 후 접착 파손이 없는 코팅된 패넬을 수조로부터 제거하였다. 24시간 동안 건조시킨 후, 코팅된 패넬의 크로스-해치 접착을 ASTM D3359에 따라 체크하였다.
- [0198] 접착제에 대한 접착
- [0199] QKA 테스트를 사용하여 UV 경화 코팅물에 대한 BETASEAL™ 유리 결합 접착제 (Dow)의 접착을 평가하였다. 샘플들을 3가지 상이한 접착제 제형으로 테스트하였다: BETASEAL™ 15625 접착제, BETASEAL™ 15685 접착제, 및 BETASEAL™ 15845 접착제. BETASEAL™ 접착제를 UV 경화 7일 후 코팅물에 도포하였다. 도포 후, QKA 테스트 전에 접착제를 6일 동안 약 70°F 및 40-50% 상대 습도 (RH)에서 경화시켰다.
- [0200] 내마모성 테스트
- [0201] 모든 연마 테스트를 폭 및 길이가 4 인치 (102 mm)이고 두께가 5 mm인 치수의 유리 상에 도포된 코팅물 상에서, 1000 g의 총 연마 로드 (각각의 바퀴에 500 g)로 CS-10F 연마용 바퀴가 장착된 Taber Abraser (모델 5150, Taber Industries, Inc.)를 사용하여, ASTM D1044에 따라 수행하였다. 이러한 실험에서, 연마 바퀴는 특정 회전수 (사이클)로 원형 패턴으로 코팅물의 표면 주변을 회전함으로써, 코팅물이 연마된 (스크래칭된) 원형 자취를 생성시켰다. 본 발명가들의 목적을 위하여, 코팅된 샘플을 500 또는 1000회의 사이클로 테이버(Taber) 연마시켰다. 광 투과율에서의 % 변화가 코팅물의 내마모성을 평가하는 기준이었고, 헤이즈 측정기를 사용하여 ASTM D1003에 따라 코팅물의 연마되지 않은 영역과 연마된 영역의 광 투과율에서의 차이를 측정함으로써 결정하였다. 유리 상의 불투명한 코팅물에 대해, 테이버 연마 후의 % 광 투과율에서의 변화는 1% 미만이어야 하였다.
- [0202] 화학물질 저항성
- [0203] ASTM C724에 따라 UV 경화 코팅물 상에서 화학물질 저항성을 테스트하였고, 이때 화학물질을 코팅된 패넬 상에 15분 동안 놓고, 시계 유리로 덮어 증발을 방지하였다. 15분 후, 화학물질을 탈이온수로 세정하여 제거하고, 코팅물을 시험하였다. 등급 1 (코팅물에 대한 효과 없음) 내지 7 (코팅물이 완전하게 제거됨)을 사용하여 코팅물을 평가하였다. 등급이 4 이하이면 코팅물이 통과되었다. 하기의 화학물질들을 사용하였다: 케로센, 에탄올, 수중 4% 아세트산, 수중 5% 수산화나트륨, 및 수중 5% 염화나트륨.
- [0204] 실시예 17-20
- [0205] 이러한 실시예는 2개의 마이클 부가물 접착 촉진제의 사용으로 프라이머 없이 유리에 대해 내구성의 장기 습식 접착이 초래된다는 것을 증명한다. 표 15에 제시된 바와 같이 열거된 재료들을 사용하여 제형을 제조하고 혼합하였다.
- [0206] 하기의 것들을 맥스 60 컵에 첨가하였다.

표 15a

성분	g	중량%
카본 블랙 분산액	5.6000	8
알루미늄 분산액	26.6000	38
비닐트리메톡시 실란 ¹⁰	0.7000	1
PTZ 페노티아진 억제제	0.0700	0.1
광개시제 ¹³	3.5000	5
광개시제 ¹⁴	2.1000	3
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
실리콘 소포제 ¹²	0.2100	0.3
습윤화제 ¹¹	0.0700	0.1
PE 왁스 분산액 (50 중량%) ¹⁵	3.5000	5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
프로폭시화 글리세릴 트리아크릴레이트 ¹⁶	3.5000	5
지방족 우레탄 디아크릴레이트 ⁴	10.5000	15
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합 - 2회		
전체	56.3500	80.5

[0207]

[0208] 상기 제형을 별도의 맥스 20 용기 내로 분할하고, 하기와 같이 하기 열거된 추가적인 성분들과 혼합하였다:

표 15b

실시예	17	18	19	20
성분	g	g	g	g
상기의 고속 혼합 제형	8.05	8.05	8.05	8.05
부가물	0.75	0.75	--	--
부가물	0.75	0.75	--	--
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합				
아크릴산	0.45	--	0.45	--
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합				
전체	10.00	9.55	8.50	8.05

[0209]

[0210] 결과가 표 16에 편집된다.

표 16

결과	17	18	19	20
66°F/58% RH에서의 작업 시간	18 분	> 5 시간	> 5 시간	> 5 시간
55°C에서의 저장 수명	통과, 10일	통과, 10 일	통과, 10 일	통과, 10 일
광 투과율 (%)	0.09	0.18	0.04	0.05
크로스-해치 접착 (초기)	5B	1B	2B	0B
크로스-해치 접착 (24시간 후)	5B	3B	3B	0B
끓는 물 접착	통과, 6 일, 4B	실패, 8 시간	실패, 6 시간	실패, 1시간 이내
보편 경도 (초기)	84.46	27.73	172.35	109.51
보편 경도 (7일 후)	209.9	99.8	194.7	116.0

[0211]

[0212] 상기 데이타는 접착 촉진제를 함유하는 코팅물에서 건조 및 습윤 접착이 우수함을 나타낸다. 데이타는 접착 촉진제가 사용된 경우 끓는 물 접착에서 중대한 개선을 나타낸다. 또한, 접착 촉진제가 있는 코팅물은 UV 경화 7 일 후 개선된 경도를 또한 나타낸다.

[0213] 실시예 21 내지 26

[0214] 이러한 실시예는 아크릴산 또는 마이클 부가물의 농도를 감소시키는 것이 접착 또는 기타 성능 성질에 현저하게 영향을 미치지 않으면서 작업 시간을 현저하게 연장시킬 수 있다는 것을 증명한다. 제형 및 이의 제조가 표 17에 설명된다.

[0215] 하기의 것들을 맥스 60 컵에 첨가하였다:

표 17a

성분	g	중량%
카본 블랙 분산액	6.2410	7.9
알루미늄 분산액	29.8620	37.8
비닐트리메톡시 실란	0.7900	1
PTZ 페노티아진 억제제	0.0790	0.11
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
광개시제 ¹³	3.9500	5
광개시제 ¹⁴	2.3700	3
PE 왁스 분산액 ¹⁵	3.9500	5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
습윤화제 ¹¹	0.1580	0.2
소포제 ¹²	0.3950	0.5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
프로폭시화 글리세릴 트리아크릴레이트 ¹⁶	3.9500	5
지방족 우레탄 디아크릴레이트 ⁴	11.8500	15
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합 - 2회		
전체	63.5950	80.5

[0216]

[0217] 상기 제형을 별도의 맥스 20 용기 내로 분할하고, 하기와 같이 추가적인 성분들과 혼합하였다:

표 17b

실시예	21	22	23	24	25	26
성분	g	g	g	g	g	g
상기의 고속 혼합 제형	8.05	8.05	8.05	8.05	8.05	8.05
부가물	0.75	0.70	0.65	0.75	0.70	0.65
부가물	0.75	0.70	0.65	0.75	0.70	0.65
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합						
아크릴산	0.45	0.45	0.45	0.35	0.35	0.35
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합						
전체	10.00	9.90	9.80	9.90	9.80	9.70

결과가 표 18에 편집된다.

표 18

실시예	21	22	23	24	25	26
아크릴산 농도	4.5 %	4.5 %	4.5 %	3.5 %	3.5 %	3.5 %
부가물의 농도 합계	15 %	14 %	13 %	15 %	14 %	13 %
66°F/44% RH에서의 작업 시간	20 분	20 분	30 분	25 분	26 분	45 분
55°C에서의 저장 수명	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일
광 투과율 (%)	0.08	0.15	0.14	0.07	0.06	0.01
크로스-해치 접착 (초기)	5B	5B	5B	5B	5B	5B
끓는 물 접착	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B
보편 경도 (24시간 후)	144.68	164.75	144.92	127.41	123.33	105.13

이러한 코팅물 모두, 건조 테스트되었을 때, BETASEAL™ 접착제에 대해 QKA 100% CF 접착을 통과하였다.

실시예 27-33

이러한 실험은 헥사에톡시 마이클 부가물 (부가물 II)의 양을 증가시킴으로써 접착에 음성으로 영향을 미치지 않으면서 작업 시간이 증가될 수 있다는 것을 증명한다.

실시예 21-26에 기술된 바와 같은 기본 제형을 제조하고, 맥스 20 컵 내에 놓았다. 다양한 비율의 부가물 I 및 II를 제형에 첨가하고, 상기 기술된 바와 같이 테스트하였다. 부가물 1은 모두 메톡시 실란 기를 갖고, 부가물 II는 모두 에톡시 실란 기를 갖는다. 표 19는 제형의 부가물 양을 나타낸다. 표 20은 테스트 결과를 나타낸다.

표 19

실시예	27	28	29	30
성분	g	g	g	g
상기의 고속 혼합 제형	8.05	8.05	8.05	8.05
부가물 ¹	1.50	0.75	0.60	0.45
부가물 ²	--	0.75	0.90	1.05
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합				
아크릴산	0.45	0.45	0.45	0.45
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합				
전체	10.00	10.00	10.00	10.00

[0225]

실시예	31	32	33
성분	g	g	g
상기의 고속 혼합 제형	8.05	8.05	8.05
부가물 ¹	0.30	0.15	--
부가물 ²	1.20	1.35	1.5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합			
아크릴산	0.45	0.45	0.45
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합			
전체	10.00	10.00	10.00

[0226]

표 20

실시예	27	28	29	30	31	32	33
예복시인 알콕시 %	0 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
73°F/36% RH에서의 작업 시간	6 분	18 분	24 분	28 분	32 분	38 분	53 분
55°C에서의 저장 수명	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일
광 투과율 (%)	0.12	0.09	0.11	0.11	0.17	0.05	0.06
크로스-해치 접착 (초기)	4B	4B	4B	4B	4B	4B	4B
끓는 물 접착	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B
보편 경도 (24시간 후)	162.27	123.61	119.76	136.35	132.44	115.84	121.89

[0227]

실시예 34:

[0228]

표 21에 기술된 바와 같이 제조된 일련의 코팅물을 UV 경화시키고, 지정된 시간 후에 경도를 테스트하였다. 결과가 표 22에 편집된다.

[0229]

표 21

성분	g	중량%
카본 블랙 분산액	3.2000	8
알루미늄 분산액	15.1600	37.9
비닐트리메톡시 실란 ¹⁰	0.4000	1
PTZ 페노티아진 억제제	0.0400	0.1
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
부가물 ²	6.0000	15
습윤화제 ¹⁷	0.0400	0.1
소포제 ¹²	0.1600	0.4
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
광개시제 ¹³	2.0000	5
광개시제 ¹⁴	1.2000	3
PE 왁스 분산액 ¹⁵	2.0000	5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
프로폭시화 글리세릴 트리아크릴레이트 ¹⁶	2.0000	5
지방족 우레탄 디아크릴레이트 ⁴	6.0000	15
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합 - 2회		
아크릴산	1.8000	4.5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
전체	40.0000	100

17. Tego Rad™ 2200 N 습윤화제 (Tego Chemie (Degussa)에서 입수가능).

[0230]

표 22

UV 경화 후 시간 (일)	보편 경도 (N/mm ²)
0	75.81
1	151.31
2	188.97
5	215.18
7	221.91

[0231]

[0232] 코팅된 패널이 UV 경화 후 7일 동안 대기 수분에 노출된 후 경도가 거의 3배가 되었다 (노출 기간 동안, 전형적인 실험실 조건은 ~65°F 및 55% RH였다).

[0233] 실시예 35

[0234] 표 13에 기술된 제형을 상기 기술된 바와 같이 유리 상에 코팅하여 사용하였다. 코팅물을 UV 경화로부터 14일 후에 화학물질 저항성에 대해 테스트하였다. 결과가 표 23에 편집된다. 또한 코팅물을 내마모성에 대해 테스트하였고, 결과가 표 24에 편집된다. 또한 코팅물에 가속화된 에이징 테스트를 실시하였다. 결과가 표 25에 편집된다.

표 23

화학물질	등급
케로센	통과, 등급 1, 효과 없음
에탄올	통과, 등급 2, 매우 약한 광택 변화
수중 4% 아세트산	통과, 등급 2, 매우 약한 광택 변화
수중 5% 염화나트륨	통과, 등급 1, 효과 없음
수중 5% 수산화나트륨	통과, 등급 4, 두드러진 색 변화

[0235]

[0236] 표 22는 수산화나트륨 용액만이 코팅물에 대해 유의한 효과를 갖는다는 것을 나타낸다. 그러나, 수산화 나트륨 용액에 대해서도 코팅물의 등급은 통과이다.

표 24

테이버 연마 사이클	광 투과율 (%)	투과율 변화 (%)
0	0.06	N/A
500	0.07	0.01
1,000	0.12	0.06

[0237]

[0238] 표 23은 코팅물이 우수한 내마모성을 갖고, 1000회의 테이버 사이클 후에도 연마된 영역에서의 광 투과율 변화

가 오직 0.06%임을 나타낸다 (1% 미만의 테스트 규격보다 훨씬 낮음). 또한 코팅물은 #000 강철 스펀에 대한 스크래치 저항성이 우수하였다 (강철스폰을 사용하여 코팅물의 표면을 문질렀을 때 최소한도의 스크래치만이 관찰되었다).

표 25

저장 시간 및 온도	작업 시간 (분)	작업 시간에 대한 실험실 조건	크로스- 해치 접착	끓는 물 접착
0(즉시 체크)	18 분	64F, 48 % RH	5B	통과, 6일
0 (반복)	19.5 분	63F, 63 % RH	5B	통과, 6일
5 시간, 25°C	23 분	64F, 48 % RH	5B	통과, 6일
1 일, 25°C	26 분	63F, 57 % RH	5B	통과, 6일
1 일, 55°C	> 60 분	63F, 57 % RH	5B	통과, 6일
1 일, 55°C (반복)	> 60 분	63F, 59 % RH	5B	통과, 6일
2 일, 55°C	> 60 분	63F, 57 % RH	5B	통과, 6일
2 일, 55°C (반복)	> 60 분	63F, 65 % RH	4B	통과, 6일
3 일, 55°C	> 60 분	63F, 56 % RH	3B 초기 / 5B 8시간 후	통과, 6일
4 일, 55°C	> 60 분	66F, 48 % RH	5B	통과, 6일
10 일, 55°C	> 60 분	65F, 53 % RH	4B	통과, 6일

표 25는 에이징된 제형이 여전히 우수한 건조 및 습윤 접착을 나타낸다는 것을 나타낸다. 또한, 55°C에서의 액체 코팅 제형의 에이징은 접착에 영향을 미치지 않으면서 작업 시간을 현저하게 개선시켰다. 이러한 코팅물 모두 건식으로, 뿐만 아니라 끓는 물에서의 24시간 동안의 함침 후에 테스트되었을 때, BETASEAL™ 접착제에 대해 100% CF 접착을 통과하였다.

실시예 36-42: 다양한 색의 코팅물

다양한 안료 분산액을 사용함으로써 이러한 코팅물이 흑색 이외의 다른 색으로 제조될 수 있다는 것을 증명하였다. 이러한 유색 코팅물은 자동차 코팅물 또는 비-자동차 용도, 예컨대 유리 상의 장식용 코팅물에 사용될 수 있다.

하기의 안료 분산액 (Perm Color)을 사용하여 본 발명의 착색 코팅물을 제조하였다. 각각의 안료는 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트에 분산되었다. 표 26에 기술된 바와 같이 제형을 제조하였다.

표 26a

제품명	안료	안료 농도
9 S727 청색 분산액	청색 안료 15:3 (프탈로시아닌 블루)	30 중량%
9 R232 적색 분산액	적색 안료 149 퍼틸렌 레드	12 중량%
9 G607 녹색 분산액	녹색 안료 7 (프탈로시아닌 그린)	30 중량%
9 Y311 황색 분산액	황색 안료 128 (아조 옐로우)	24 중량%
9 W892 백색 분산액	백색 안료 7 (이산화티탄)	75 중량%
9 B989 흑색 분산액	흑색 안료 7 (카본 블랙)	45 중량%
카본 블랙 분산액 (CC-42NS와 함께 9003 내에 50%)	흑색 안료 7 (MOGUL™ E 카본 블랙)	55 중량%

하기의 것들을 맥스 60 컵에 첨가하였다.

표 26b

성분	g	중량%
알루미늄 분산액 (Rhod RS-610과 함께 9003 내의 78%)	27.9720	37.8
Z-76300 비닐트리메톡시 실란 수분 소거제	0.7400	1
PTZ 페노티아진 억제제	0.0740	0.1
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
부가물 ¹	5.5500	7.5
부가물 ²	5.5500	7.5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
광개시제 ¹³	3.7000	5
광개시제 ¹⁴	2.2200	3
PE 왁스 분산액 ¹⁵	3.7000	5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
습윤화제	0.1480	0.2
실리콘 소포제	0.3700	0.5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
프로폭시화 글리세릴 트리아크릴레이트 ¹⁶	3.7000	5
지방족 우레탄 디아크릴레이트 ⁴	11.1000	15
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합 - 2회		
전체	64.8240	87.6

[0246]

[0247] 상기 물질을 별도의 맥스 20 용기 내로 분할하고, 하기의 성분들을 첨가하였다:

표 26c

성분	g	중량%
상기의 고속 혼합 제형	8.76	87.6
표 25로부터의 안료 분산액	0.79	7.9
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
아크릴산	0.45	4.5
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
전체	10.00	100.00

[0248]

표 27

실시예	36	37	38	39	40	41	42
결과/색	BLUE	RED	GREEN	YELLOW	WHITE	PENN BLACK	DOW BLACK
70°F/46% RH에서의 작업 시간	22 분	28 분	20 분	23 분	16 분	16 분	17 분
55°C에서의 저장 수명	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일	통과, 10일
광 투과율 (%)	18.3	32.2	34.3	64.2	33.7	0.13	0.12
크로스-해치 접착 (초기)	5B	5B	5B	4B	5B	4B	5B
끓는 물 접착	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B	통과, 6일, 4B
보편 경도 (24시간 후)	150.67	160.37	147.15	153.27	173.90	113.20	151.84

[0249]

[0250] 결과는 액체 제형의 저장 안정성 또는 경화된 코팅물의 접착에 현저하게 영향을 미치지 않으면서 다양한 다른 색을 사용하여 코팅물이 제조될 수 있다는 것을 나타낸다. 또한, 이러한 코팅물 모두 건식으로 테스트되었을 때 BETASEAL™ 접착제에 대해 100% CF 접착을 통과하였다.

[0251] 실시예 37-38

[0252] 고분자량 알콕시실란 관능성 부가물을 하기 기술된 바와 같이 제조하였다. 이러한 부가물을 부가물 III으로 지칭하였다.

[0253] 222 g의 DYNASILAN™ Damo 아미노프로필 트리메톡시 실란 및 269 g (에폭시 당량 대 아민 당량 비율 14:1) 및 SILQUEST™ A-187 에폭시프로필 트리메톡시 실란을 첨가하고 60°C에서 5시간 동안 혼합함으로써 고분자량 부가물을 제조하였다. 생성된 반응 생성물 중간체를 아민 및 에폭시 당량에 대해 테스트하였다. 표적 아민 당량

중량은 240-250이었다. 50.04 g의 이소보르닐 아크릴레이트를 28.03 g의 중간체 A에 첨가하고, 온도를 40-45℃로 조정하였다. 21.93 g의 중간체 B를 진탕하면서 천천히 첨가하였다. 혼합물을 15분 동안 혼합하였다. 중간체 B는 (TMDI) 및 91.31의 트리메틸 헥사에틸렌 디이소시아네이트 및 58.41 g의 DYNASILON™ MTMO, 58.41 g의 메르캅토프로필 트리메톡시실란을 접촉시키고 50℃에서 혼합함으로써 제조되었다. 디부틸 주석 디라우레이트 (0.105g), 0.105 g 톨루엔을 0.705 g에 첨가하였다. 혼합물이 85℃에서 60분 동안 발열되었다. 이소시아네이트 함량이 15.6-16%일 때까지 반응이 진행되도록 하였다.

[0254] 생성된 부가물을 표 29에 기술된 바와 같이 제조된 코팅 제형물에서 사용하였다.

[0255] 코팅물을 #10, #8 권선형 막대를 사용하여 유리의 "주석면"에 도포하여, 13 마이크론 두께의 건조 섬유 코팅물이 산출되었다. 10 피트/분으로 한 쌍 내에서의 제논 램프 10초 잔류 시간으로부터의 자외선에 의해 코팅물을 경화시켰다. 3일 후에 코팅물을 테스트하였다. 상기 기술된 바와 같이 접착제를 도포하여, 여러 노출 조건 후에 테스트하였다. 결과가 표 29에 편집된다.

표 28

접착 데이터

실시에	37	38
1. 경도		
0일 오픈	600	600
4일 오픈	1400	1200
2. 크로스 해치		
0일 오픈	3B	3B
4일 오픈	4B	4B

[0256]

3. 접착제		
A. Room Temp.		
접착제 1	100CF	100CF
접착제 2	100CF	100CF
접착제 3	100CF	100CF
B. 38/100에서 14일		
접착제 1	100CF	100CF
접착제 2	100CF	100CF
접착제 3	100CF	0CF
C. 습포제		
1	100CF	100CF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF
노출		
D. 90℃ 수조		
1 일		
1	100CF	100CF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF
2 일		
1	100CF	100CF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF
3 일		

[0257]

1	100CF	100CF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF
4 일		
1	100CF	95CF, 5PF
2	100CF	100CF
3	100PF	95CF, 5PF
5 일		
1	50CF, 50PF	30CF, 70PF
2	100CF	50CF, 50AF
3		100PF
E. 80°C/100 % RH		
7 일		
1	100CF	30CF, 70PF
2	100CF	100CF
3	100CF	100CF

[0258]

[0259] 습포제(cataplasma) 테스트 절차에서는 샘플을 70℃의 가열된 수조에 7일 동안 적용하였다. 샘플을 탈지면으로

둘러싸고, 폴리에틸렌 백에 밀봉하였다. 이어서, 샘플을 16시간 동안 -20℃의 냉장고에 놓은 후, 샘플을 2시간 동안 실온에 놓았다. 사이클을 여러 번 반복한 후, 샘플을 백에서 제거하여, QKA 테스트하였다.

[0260] 테스트된 코팅물은 보편 경도 181, 비커스 경도 14, 계수 (6Pa) 4.82, 최대 압입 875 마이크로미터 및 % 광투과율 22%를 나타냈다.

표 29

설시예	37	38
	g	g
카본 블랙 분산액	2.73	2.73
알루미나 분산액	13.20	13.20
비닐트리메톡시 실란 ¹⁰	0.35	0.35
PTZ 페노티아진	0.04	0.04
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
부가물 I	2.63	0.00
부가물 II	2.63	5.00
부가물 III	2.00	4.00
3,000 rpm에서 5분 동안 고속 혼합		
습윤화제	0.175	0.175
실리콘 소포제	0.175	0.175
광개시제 ¹³	1.75	1.75
광개시제 ¹⁴	1.05	1.05
이소보르닐 아크릴레이트	1.00	1.00
지방족 우레탄 디아크릴레이트 ⁴	7.00	7.00
아크릴산	1.575	1.575
전체	36.29	

18. FOAMB LAST™ 30 F 실란 소포제 (Lubrizol)

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 창 위에 코팅물이 놓인 창유리를 도해한다.

[0021] 도 2는 코팅물, 접착제가 있는 창, 및 창이 결합될 구조물의 일부를 나타낸다.

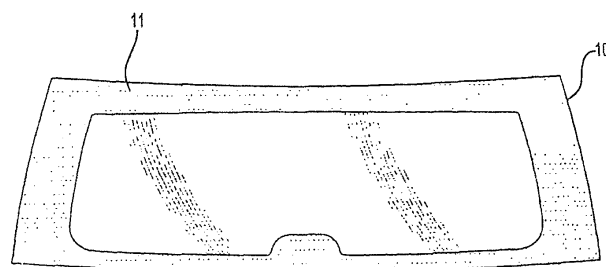
[0022] 도 3은 창틀, 창, 창 코팅물 및 접착제의 단면도를 나타낸다.

[0023] 도 4는 창틀, 창틀, 창 코팅물 및 접착제와 관련하여 종래 기술을 도해한다.

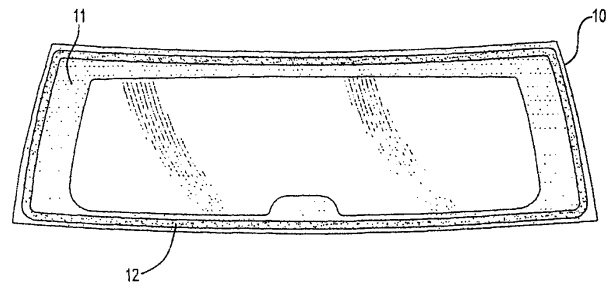
[0024] 도 5는 본 발명의 구성물이 자동차에서 사용된 경우를 도해한다.

도면

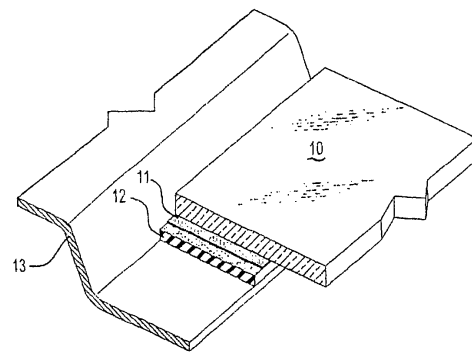
도면1



도면2

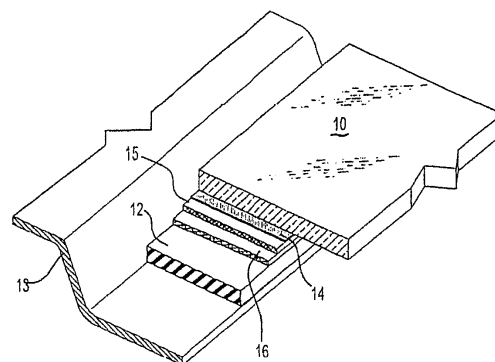


도면3



도면4

(종래 기술)



도면5

