



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월13일
 (11) 등록번호 10-1243196
 (24) 등록일자 2013년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/00 (2006.01) *C03C 17/23* (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7027973
 (22) 출원일자(국제) 2005년06월15일
 심사청구일자 2010년06월14일
 (85) 번역문제출일자 2006년12월29일
 (65) 공개번호 10-2007-0028485
 (43) 공개일자 2007년03월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2005/050445
 (87) 국제공개번호 WO 2006/013296
 국제공개일자 2006년02월09일
 (30) 우선권주장
 0407359 2004년07월02일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003512482 A*

US06403175 B1*

US20040039094 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유로케라 에스.엔.씨.
 프랑스 에프-02405 샤토-티에리 치에리 1 아브뉴
 드 제네럴 드 골
 (72) 발명자
빌라토, 파블로
 프랑스, 오베르빌리어 에프-93300, 르프랑크 루첸
 쿼 39, 생-고뱅리처치
루일통, 마리-헬렌
 프랑스, 오베르빌리어 에프-93300, 르프랑크 루첸
 쿼 39, 생-고뱅리처치
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김학수, 문경진

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 표면 결합의 치료를 통해 기계적 강도를 개선시키기 위한 유리-세라믹 또는 유리를 처리하는 조성물 및 처리 방법

(57) 요 약

본 발명은 유리-세라믹, 특히 판 형태의 유리-세라믹, 편평하거나 오목한 유리, 또는 섬유 형태의 유리의 표면을 처리하는 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 상기 유리-세라믹 또는 상기 유리 상에 얇은 층으로 도포되기에 적합하다. 상기 조성물은 수성 매질에서, 다음 성분(A) 및 (B): 즉, 적어도 하나의 작용기 $f_{(A)}$ 를 포함하는 적어도 하나의 화합물인 성분(A) 및 상기 유리-세라믹 또는 상기 유리 상에 도포된 얇은 층 내에서 중축합 및/또는 중합을 통해 상기 얇은 층을 고체 층으로 변형시키기 위해 성분(A)의 작용기 $f_{(A)}$ 와 반응할 수 있는 적어도 하나의 작용기 $f_{(B)}$ 를 포함하는 적어도 하나의 화합물인 성분(B)를 포함하며, 상기 성분(A) 및 (B)의 정의 내에 포함되는 화합물은 실리콘 원자에 부착된 적어도 하나의 R-O- 작용기(여기서 R은 알킬 잔기)를 포함하고, 및 상기 화합물의 적어도 일부는 수성 매질과 화합물(들)이 접촉하여 발생하는 자발적인 가수분해 또는 예비가수분해를 초래하는 가수분해 형태일 수 있는 실리콘 원자에 부착된 적어도 하나의 R-O- 작용기를 포함한다.

(72) 발명자

펠랫, 캐를린

프랑스, 오베르빌리어 에프-93300, 르프랑크 루첸
궤 39, 쌩-고뱅리처치

베손, 소피

프랑스, 오베르빌리어 에프-93300, 르프랑크 루첸
궤 39, 쌩-고뱅리처치

로오우, 스텔판

프랑스, 오베르빌리어 에프-93300, 르프랑크 루첸
궤 39, 쌩-고뱅리처치

고메, 올리비에르

프랑스, 오베르빌리어 에프-93300, 르프랑크 루첸
궤 39, 쌩-고뱅리처치

르 꾸비어, 다이디에르

프랑스, 오베르빌리어 에프-93300, 르프랑크 루첸
궤 39, 쌩-고뱅리처치

특허청구의 범위

청구항 1

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물로,

상기 조성물은 상기 유리 세라믹 또는 상기 유리에 얇은 코팅으로 도포될 수 있는, 조성물에 있어서,

수성 매질에 다음의 성분(A) 및 (B), 즉

적어도 하나의 작용기 $f_{(A)}$ 를 가진 적어도 하나의 화합물(A); 및

중축합 또는 경화에 의해 상기 코팅을 고체 코팅으로 변환하기 위해 상기 유리 세라믹 또는 상기 유리에 도포된 얇은 코팅 내에서 성분(A)의 작용기(들) $f_{(A)}$ 와 반응할 수 있는 적어도 하나의 작용기 $f_{(B)}$ 를 가진 적어도 하나의 화합물(B)을 포함하며,

성분(A) 및 (B)의 정의에 포함되는 적어도 하나의 화합물은 실리콘 원자에 부착된 적어도 하나의 R-O- 작용기를 가지며, 여기서 R은 알킬 잔기(residue)를 나타내고, 상기 화합물의 적어도 일부는 실리콘 원자에 부착된 적어도 하나의 R-O-작용기를 가지며, 상기 화합물(들)이 수성 매질과 접촉하는 동안 발생하는 자발적인 가수분해 또는 예비가수분해로부터 초래되는 가수분해물 형태일 수 있고,

상기 조성물은 수성 매질과 함께 총 100 중량 부(parts by weight)에 대해

0 보다 크고 최대 25 중량 부의 성분(A);

0 보다 크고 최대 25 중량 부의 성분(B);을 포함하며, 상기 전술한 양은 건조 물질을 나타낸 것이고, 작용제가 수성 용액 또는 유화 형태로 주입되는 경우 이러한 용액 또는 유화액의 수분 함량은 상기 조성물의 수성 매질의 일부를 형성하는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 알킬 잔기(R)는 C₁-C₈의 선형 또는 가지형 알킬 잔기인 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 작용기 $f_{(A)}$ 및 $f_{(B)}$ 는 -NH₂, -NH-, 에폭시, 비닐, (메타)아크릴레이트, 이소시아네이트 및 알코올 작용기로부터 선택될 수 있는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 성분 (A) 및 (B)의 작용기 $f_{(A)}$ 및 $f_{(B)}$ 는 각각 다음의 군(families), 즉

- 아민/에폭시;

- 아민/(메타)아크릴레이트;

- 에폭시/(메타)아크릴레이트;

- (메타)아크릴레이트/(메타)아크릴레이트;

- 비닐/(메타)아크릴레이트

- 비닐/비닐;

- 에폭시/에폭시;

- 이소시아네이트/알코올

로부터 선택되는 것을 특징으로 하는,
유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 성분 (A) 및 (B)는

- * 멜라민, 에틸렌디아민 및 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올;
- * 비스페놀에이(bisphenol A)의 유도체;
- * (메타)아크릴레이트 모노머 또는 올리고머; 및
- * 화학식(I): 즉 $A-Si(R^1)_x(OR^2)_{3-x}$ {화학식(I)}의 화합물

로부터 선택되며, 여기서

A 는 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 에폭시, 아크릴옥시, 메타크릴옥시, 비닐, 아릴, 시아노, 이소시아네이토, 우레이도(ureido), 티오시아네이토(thiocyanato), 머캅토(mercapto), 셀페인(sulfane) 또는 할로겐기로부터 선택된 적어도 하나의 기를 포함하는 탄화수소 라디칼이며, 상기 실리콘에 직접 또는 지방족 또는 방향족 탄화수소 잔기를 통해 연결되고;

R^1 은 알킬기 또는 상기 기재된 A를 나타내고;

R^2 는 알킬[폴리에틸렌 글리콜] 잔기로 치환될 수 있는 C₁-C₈의 알킬기를 나타내고;

x = 0 또는 1 또는 2인 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 성분 (A)/(B) 결합은

- * 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란/폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트;
- * 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란/글리시독시프로필메틸디에톡시실란; 및
- * 3-아미노프로필트리에톡시실란/글리시독시프로필메틸디에톡시실란

으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 조성물은

- (C1) 성분 (A) 및 (B)에 대한 적어도 하나의 중합 또는 중축합 촉매; 또는
 - (C2) 적어도 하나의 UV 또는 열 라디칼 중합 개시제 또는 UV 양이온 중합 개시제
- 를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 성분(C1)은 트리에탄올아민 및 디에탄올아민 프로판디올과 같은 3차 아민이거나 이를 포함하는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상기 라디칼 중합 개시제는 벤조페논을 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는,
유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 조성물은

(D) 아크릴 중합체와 같이 보호 기능이 있는 것으로 알려진 약스, 지방산 부분 에스테르 및 지방산, 및 폴리우레탄 및 다른 중합체로부터 선택되는 적어도 하나의 스크래치/마모 보호제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 조성물은

(E) 0 내지 100°C 사이인 T_g 를 갖는 적어도 하나의 유화 중합체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 조성물은

(F) 적어도 하나의 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 13

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물은 수성 매질과 함께 총 100 중량 부에 대해

0 내지 25 중량 부의 청구항 7에 기재된 성분(C1);

0 내지 25 중량 부의 청구항 7에 기재된 성분(C2);

0 내지 25 중량 부의 청구항 10에 기재된 성분(D);

0 내지 25 중량 부의 청구항 11에 기재된 성분(E); 및

0 내지 25 중량 부의 청구항 12에 기재된 성분(F)을 포함하며, 상기 전술한 양은 건조 물질을 나타낸 것이고, 작용제가 수성 용액 또는 유화 형태로 주입되는 경우 이러한 용액 또는 유화액의 수분 함량은 상기 조성물의 수성 매질의 일부를 형성하는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 14

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 성분(A)의 작용기 $f_{(A)}$ 는 $-NH_2$ 또는 $-NH-$ 작용기이고, 성분(B)의 작용기 $f_{(B)}$ 는 예 폭시 작용기이며, 예폭시 작용기의 수에 대한 성분(A)의 $-NH-$ 작용기의 수의 비는 0.3/1 와 3/1을 포함하여 그 사이에 있는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 15

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물은 실린더를 회전시키는 방법을 사용하여, 실온에서 1 내지 3 센티포아즈(centipoise)의 점도를 가지는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 16

유리 세라믹 또는 유리의 기계적 강도를 향상시키기 위해 상기 유리 세라믹 또는 유리의 표면 결함을 치료하여 유리 세라믹 또는 유리 표면을 처리하는 방법으로서,

제 1항에 따른 조성물의 박막은 0 마이크론 보다 크고 최대 3 마이크론 범위일 수 있는 두께로 처리되도록 상기 유리 세라믹 또는 유리 부분에 도포 되고 상기 조성물은 경화 또는 중축합 반응을 거치는 것을 특징으로 하는, 유리 세라믹 또는 유리 표면을 처리하는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 도포된 박막은 건조되고 그런 다음 UV 램프 아래를 통과하며, 상기 처리는 몇 초 내지 30초간 지속되는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리 표면을 처리하는 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서, 열 경화 또는 중축합 작업이 수행되는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리 표면을 처리하는 방법.

청구항 19

제 16항에 있어서, 코팅될 유리는 오목한 물건이며, 순서는 어닐링 리어(annealing lehr) 이후에 스프레이 과정 동안 상기 오목한 용기의 온도가 10 내지 150°C이게 오목한 용기 상에 상기 조성물을 스프레이 함으로써,

상기 조성물이 촉매를 포함하지 않는 경우, 상기 오목한 용기는 100 내지 220°C 온도의 경화 오븐을 몇 초 내지 10분간 통과하게 함으로써,

상기 조성물이 촉매를 포함하는 경우, 상기 경화 반응이 경화 오븐을 통과함이 없이 발생하게 함으로써 상기 조성물을 증착시키는 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리 표면을 처리하는 방법.

청구항 20

제 16항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 따른 방법을 사용하여, 제 1항 또는 제 2항에 따른 조성물로 처리된 유리 세라믹 판, 편평한 유리판 또는 오목한 물건.

청구항 21

제 16항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 따른 방법을 사용하여 제 1항 또는 제 2항에 따른 조성물로 처리된 유리 섬유.

청구항 22

유리 세라믹 또는 유리의 표면 결함을 치료함으로써 유리 세라믹 또는 유리의 기계적 강도를 향상시키기 위한 제 1항 또는 제 2항에 따른 조성물의 사용.

청구항 23

판 형태의 유리 세라믹 또는 편평한 유리 또는 오목한 용기, 또는 섬유 형태 유리의 표면을 처리하는 조성물로,

상기 조성물은 상기 유리 세라믹 또는 상기 유리에 얇은 코팅으로 도포될 수 있는, 조성물에 있어서,

수성 매질에 다음의 성분(A) 및 (B), 즉

적어도 하나의 작용기 $f_{(A)}$ 를 가진 적어도 하나의 화합물(A); 및

중축합 또는 경화에 의해 상기 코팅을 고체 코팅으로 변환하기 위해 상기 유리 세라믹 또는 상기 유리에 도포된 얇은 코팅 내에서 성분(A)의 작용기(들) $f_{(A)}$ 와 반응할 수 있는 적어도 하나의 작용기 $f_{(B)}$ 를 가진 적어도 하나의 화합물(B)을 포함하며,

성분(A) 및 (B)의 정의에 포함되는 적어도 하나의 화합물은 실리콘 원자에 부착된 적어도 하나의 R-O- 작용기를 가지며, 여기서 R은 알킬 잔기(residue)를 나타내고, 상기 화합물의 적어도 일부는 실리콘 원자에 부착된 적어도 하나의 R-O-작용기를 가지며, 상기 화합물(들)이 수성 매질과 접촉하는 동안 발생하는 자발적인 가수분해 또는 예비가수분해로부터 초래되는 가수분해물 형태일 수 있고,

상기 조성물은 수성 매질과 함께 총 100 중량 부(parts by weight)에 대해

0 보다 크고 최대 25 중량 부의 성분(A);

0 보다 크고 최대 25 중량 부의 성분(B);을 포함하며, 상기 전술한 양은 건조 물질을 나타낸 것이고, 작용체가 수성 용액 또는 유화 형태로 주입되는 경우 이러한 용액 또는 유화액의 수분 함량은 상기 조성물의 수성 매질의 일부를 형성하는 것을 특징으로 하는,

판 형태의 유리 세라믹 또는 편평한 유리 또는 오목한 용기, 또는 섬유 형태 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 24

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 성분 (A) 및 (B)는

- * 멜라민, 에틸렌디아민 및 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올;
- * 비스페놀에이(bisphenol A)의 유도체;
- * (메타)아크릴레이트 모노머 또는 올리고머; 및
- * 화학식(I): 즉 $A-Si(R^1)_x(OR^2)_{3-x}$ {화학식(I)}의 화합물

로부터 선택되며, 여기서

A는 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 에폭시, 아크릴옥시, 메타크릴옥시, 비닐, 아릴, 시아노, 이소시아네이토, 우레이도(ureido), 티오시아네이토(thiocyanato), 머캅토(mercapto), 살페인(sulfane) 또는 할로겐기로부터 선택된 적어도 하나의 기를 포함하는 탄화수소 라디칼이며, 상기 실리콘에 직접 또는 지방족 또는 방향족 탄화수소 잔기를 통해 연결되고;

R^1 은 C₁-C₃의 알킬기 또는 상기 기재된 A를 나타내고;

R^2 는 알킬[폴리에틸렌 글리콜] 잔기로 치환될 수 있는 C₁-C₈의 알킬기를 나타내고;

x = 0 또는 1 또는 2인 것을 특징으로 하는,

유리 세라믹 또는 유리의 표면을 처리하는 조성물.

청구항 25

제 16항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 따른 방법을 사용하여 제 1항 또는 제 2항에 따른 조성물로 처리된 광학 섬유.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 유리-세라믹, 특히 판 형태의 유리-세라믹, 유리, 특히 편평한 유리 또는 오목한 용기(병, 플라스크 등), 또는 섬유 형태의 유리를 처리하는 조성물에 관한 것으로, 이들의 표면 결함을 치료함으로써 상기 유리의 기계적 강도를 향상시키기 위한 것이다. 또한 본 발명은 관련된 처리 방법 및 이와 같이 처리된 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 국제특허공보 WO 98/45216호는 불침투성 표면을 가진 오목한 용기를 제조하는 방법을 기재하고 있는데, 여기서 수성 기반 처리제는 상기 오목한 용기를 제조하는 기계의 어닐링 리어(annealing lehr) 하류 부문을 거치는 용

기애 도포되며, 상기 처리제는

- [0003] (I) 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 에폭시 등과 같은 작용기를 운반하는 알콕시실란 및 트리알콕시실란, 디알콕시실란 및 테트라알콕시실란으로부터 선택된 알콕시실란으로 제조된 유기폴리실록산을 포함하는 수성 조성물; 및
- [0004] (II) 왁스, 지방산 부분 에스테르 및/또는 지방산으로부터 선택된 실리콘을 포함하지 않고 계면활성제를 포함할 수 있는
- [0005] 성분을 포함한다.
- [0006] 상기 처리제를 도포하는 동안 상기 유리의 표면 온도는 적어도 30°C, 특히 30 내지 150°C로 상승한다. 이러한 처리를 통해, 상기 용기를 지속적으로 사용하는 것에 대한 저항성이 개선된다.
- [0007] 국제특허공보 WO 98/45217호는 제 2의 층으로서 이러한 코팅제의 적용을 기재하고 있는데, 제 1 층은 트리알콕시실란 및/또는 디알콕시실란 및/또는 테트라알콕시실란 또는 이들의 가수분해 및/또는 축합 생성물로부터 획득된다.
- [0008] 미국특허공보 US 6 403 175 B1은 오목한 용기의 표면 강화를 위해 상기 용기의 냉각 처리를 위한 작용제를 기재하고 있다. 물을 주성분으로 하는 작용제는 적어도 다음의 요소, 즉 트리알콕시실란, 디알콕시실란 및/또는 테트라아록시실란, 이들의 가수분해 생성물 및/또는 이들의 축합 생성물; 폴리올과 폴리올을 위한 가교제의 수용성 혼합물을 포함하고, 이와 같이 도포된 냉각 처리제의 층은 100 내지 350°C 범위의 온도에 걸쳐서 가교된다.
- [0009] 그러나 파일링(filing) 회사는 유리-세라믹 판, 유리, 특히 편평한 유리 또는 오목한 용기, 또는 섬유 형태의 유리의 기계적 강도를 보다 향상시키기 위해 노력해왔고, 우수한 결과를 가져다 주는 새로운 코팅 조성물을 개발했으며, 상기 조성물은 SiOH 또는 SiOR 작용기(R=알킬)를 통해 상기 유리와 또한 반응하는 박막을 형성하기 위해 상기 유리의 표면 상에 중축합 또는 경화할 수 있는 수성 조성물이다.

발명의 상세한 설명

- [0010] 따라서 본 발명의 대상은 유리-세라믹, 특히 판 형태의 유리-세라믹, 또는 유리, 특히 편평한 유리 또는 오목한 용기, 또는 섬유 형태의 유리의 표면을 처리하는 조성물이며, 상기 조성물은 상기 유리-세라믹 또는 상기 유리 상에 얇은 코팅으로 도포될 수 있는, 조성물에 있어서, 상기 조성물은, 수성 매질에서 다음의 성분 (A) 및 (B): 즉,
- [0011] 중축합 및/또는 경화에 의해 상기 코팅을 고체 코팅으로 변경시키기 위해 상기 유리-세라믹 또는 상기 유리에 적용된 얇은 코팅 내에서 적어도 하나의 작용기 $f_{(A)}$ 를 가진 적어도 하나의 화합물(A); 및
- [0012] 성분 (A)의 작용기(들) $f_{(A)}$ 와 반응할 수 있는 적어도 하나의 작용기 $f_{(B)}$ 를 가진 적어도 하나의 화합물(B)을 포함하며, (A) 및 (B)의 정의에 포함된 적어도 하나의 화합물은 실리콘 원자에 부착된 적어도 하나의 R-O- 작용기 (R은 알킬 잔기를 나타냄)를 가지고; 및 상기 화합물 중 일부는 화합물 또는 화합물들이 수성 매질과 접촉하는 동안 발생하는 자발적인 가수분해 또는 예비가수분해가 초래하는 가수분해된 형태일 수 있는 실리콘 원자에 부착된 적어도 하나의 R-O- 작용기를 가지는 것을 특징으로 하는, 조성물에 있다.
- [0013] R을 나타내는 알킬 잔기(residue)는 특히 C₁-C₈의 선형 또는 가지형의 알킬 잔기이다.
- [0014] 상기 작용기 $f_{(A)}$ 및 $f_{(B)}$ 는 특히 -NH₂, -NH-, 에폭시, 비닐, (메타)아크릴레이트{(meth)acrylate}, 이소시아네이트(isocyanate) 및 알코올 작용기로부터 선택될 수 있다.
- [0015] 특히 상기 성분 (A) 및 (B)의 작용기 $f_{(A)}$ 및 $f_{(B)}$ 는 각각 아래의 표에 나타낸 군(family)으로부터 선택될 수 있으며, 상기 코팅은 UV-활성 또는 열적으로 활성된 경화에 의해 형성된다.

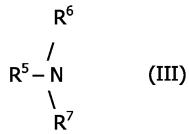
군	경화에 의해 얇은 코팅을 형성하는 방법
아민/에폭시	가열
아민/(메타)아크릴레이트	UV 또는 가열
에폭시/(메타)아크릴레이트	UV 또는 가열
(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴레이트	UV 또는 가열

비닐/(메타)아크릴레이트	UV 또는 가열
비닐/비닐	UV 또는 가열
에폭시/에폭시	UV 또는 가열
이소시아네이트/알코올	가열

- [0017] 가열 방법에 관해서, 이것은 특정 경우에 가능할 수 있는 실온 경화를 포함하는 것이 지적되어야만 한다.
- [0018] 성분 (A) 및 (B)의 정의 내에 있는 화합물의 예로서, 다음의 화합물, 즉
- 멜라민, 에틸렌디아민 및 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올(SiOR 또는 SiOH 작용기를 포함하지 않는 화합물);
 - 비스페놀 A(SiOR 또는 SiOH 작용기를 포함하지 않는 화합물)의 유도체;
 - (메타)아크릴레이트 모노머 또는 올리고머(SiOR 또는 SiOH 작용기를 포함하지 않는 화합물);
 - 화학식(I): 즉 $A-Si(R^1)_x(OR^2)_{3-x}$ {화학식(I)}을 언급할 수 있으며, 여기서
- [0023] - A는 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 에폭시, 아크릴옥시, 메타크릴옥시, 비닐, 아릴, 시아노, 이소시아네이트, 우레이드(ureido), 티오시아네이트(thiocyanato), 머캅토(mercapto), 설피인기(sulfane) 또는 할로겐기로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함하는 탄화수소 라디칼이고 이것은 실리콘에 직접 또는 지방족 또는 방향족 탄화수소 잔기를 통해 연결되며;
- [0024] - R^1 은 알킬기, 특히 C_1-C_3 의 알킬기, 또는 상기 정의된 A를 나타내고;
- [0025] - R^2 는 알킬[폴리에틸렌 글리콜] 잔기로 치환될 수 있는 C_1-C_8 의 알킬기를 나타내고;
- [0026] - $x = 0$ 또는 1 또는 2이다.
- [0027] 특히 다음의 결합 (A)/(B): 즉,
- [0028] - 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란/폴리에틸렌글리콜 디아클릴레이트;
- [0029] - 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란/글리시독시프로필메틸디에톡시실란; 및
- [0030] - 3-아미노프로필트리에톡시실란/글리시독시프로필메틸디에톡시실란을 언급할 수 있다.
- [0031] 일 특정 실시예에 따르면, 성분(A)의 작용기 $f_{(A)}$ 는 $-NH_2$ 및/또는 $-NH-$ 작용기이고, 성분(B)의 작용기 $f_{(B)}$ 는 에폭시 작용기이며, 에폭시 작용기의 수에 대한 성분(A)의 $-NH-$ 작용기의 수의 비는 0.3/1 와 3/1를 포함하여 그 사이이고, 특히 0.5/1 와 1.5/1를 포함하여 그 사이이다.
- [0032] 성분(A)으로서 3-아미노프로필트리에톡시실란과 성분(B)으로서 글리시독시프로필메틸디에톡시실란을 포함하지만, 유리하게는 예비가수분해 상태에 주입된 이후에 포함하는 본 발명에 따른 특정 조성물이 언급될 수 있다.
- [0033] 수성 매질로 주입되자마자, 성분(A) 및 (B)(이들 중 적어도 하나는 적어도 하나의 -SiOR 작용기를 포함함)는 물과 접촉한 뒤 비교적 긴 시간에 걸쳐 -SiOR 작용기(들)를 SiOH기로 가수분해 한다. 특정한 경우에는, 하이드로클로릭산 또는 아세트산과 같은 산이 가수분해를 촉진하기 위해 첨가되어야 한다.
- [0034] -SiOH 작용기를 -SiO-Si- 기로 축합하는 것은 심지어 실온에서 시작될 수 있다. 따라서 -SiOH 작용기를 통해 (A)/(A), (A)/(B) 및 (B)/(B) 반응이 일어날 수 있으며, 특히 특정 조건 하에서 3-차원 실록산 네트워크의 형성에 이러한 반응이 참가하는 것이 가능하다. 그러나 이러한 네트워크가 단지 아주 부분적으로 수성 용액에서 형성되도록 성분(A) 및 (B) 및 또한 그 작업 조건을 선택하는 것이 유리할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따르면, 상기 조성물은 처리될 유리-세라믹 또는 유리에 도포되고 성분(A)의 작용기 $f_{(A)}$ 와 성분(B)의 작용기 $f_{(B)}$ 의 반응을 통해 경화 또는 중축합에 의해 얇은 코팅을 형성하도록 의도된다.
- [0036] 게다가 중축합 생성물은 SiOH 및 SiOR 라디칼을 통해 상기 유리-세라믹 또는 상기 유리와 반응하므로, 이들의 표면 결합, 즉 체크(check), 크랙(crack), 충격(shock) 등을 치료하는 것을 가능하게 한다. 이와 같이 형성된 필름은 상기 유리-세라믹 또는 상기 유리의 기계적 강도를 향상시키도록 의도된다.

- [0037] 본 발명에 따른 조성물은, 단단한 코팅을 형성하기 위해 사용된 방법에 따라,
- [0038] - (C1) 성분(A) 및 (B)에 대한 적어도 하나의 중합 또는 증축합 촉매; 및/또는
- [0039] - (C2) 적어도 하나의 UV 또는 가열 라디칼 중합 개시제 또는 UV 양이온 중합 개시제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0040] 유리하게는, 성분(C1)은 트리에탄올아민 및 디에탄올아민 프로판디올과 같이 3차 아민이거나 이를 포함한다. 3차 아민의 예로서, 일반적으로 화학식(III)의 3차 아민을 언급할 수 있다.

화학식 3



- [0041]
- [0042] 여기서 R^5 내지 R^7 은 각각 개별적으로 알킬기 또는 하이드록시알킬기를 나타낸다. 적어도 하나의 촉매의 존재는 경화 시간 및 경화 온도를 줄이는데 도움이 되며, 이에 의해 이하에 기재될 것과 같이 병 등에 있는 코팅의 경우에 추가적인 경화 오븐의 사용을 필요 없게 하고, 어닐링 리어(annealing lehr)(예를 들어 150°C)를 거친 병의 온도에서 작업 가능하게 한다.

- [0043] 라디칼 중합 개시제(C2)는 예를 들어 Ciba Specialty Chemicals사에 의해 판매되는 Irgacure®500과 같은 벤조페논을 포함하는 혼합물이다.

- [0044] 본 발명의 조성물은,

- [0045] (D) 왁스, 지방산 부분 에스테르 및 지방산, 및 폴리우레탄 및 아크릴 중합체와 같은 이들의 보호 기능으로 알려진 다른 중합체로부터 선택된 적어도 하나의 스크래치/마모 보호제; 및/또는

- [0046] (E) 0 내지 100°C 사이, 특히 10 내지 80°C 사이의 T_g 를 갖는 적어도 하나의 중합체; 및/또는

- [0047] (F) 음이온 또는 비이온 표면과 같은 적어도 하나의 계면활성제

- [0048]를 추가로 포함할 수 있다.

- [0049] 왁스의 예로서, 왁스는 산화되거나 산화되지 않은 폴리에틸렌 왁스일 수 있다.

- [0050] 상기 왁스, 지방산 부분 에스테르 및 지방산은 계면활성제와 결합한 상태로 조성물에 주입될 수 있다.

- [0051] 보호제(D)는 열가소성이거나 탄성의 슬립(slip) 특성을 가진다. 상기 보호제를 형성된 박막에 포함하는 것은 사용하고 다른 동안에 스크래치/마모 보호에 기여한다.

- [0052] 유화 중합체(E)는 특히 Noveon에 의해 시판되는 HYCAR® 시리즈의 유화 중합체와 같은 유화 아크릴 공중합체로부터 선택된다.

- [0053] 계면활성제(F)의 예로서, 제품명 Brij®97로 알려진 $\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 와 같은 폴리옥시에틸렌 지방 에테르일 수 있으며, 또한 폴리에틸렌 산화물/폴리프로필렌 산화물/폴리에틸렌 산화물 삼원블록(triblock) 공중합체일 수 있다. 또한 아래의 실시예에서 사용되는 계면활성제일 수 있다.

- [0054] 따라서 본 발명에 따른 조성물은 수성 매질에서 총 100 중량 부에 대해,

- [0055] - 최대 25중량 부의 성분(A);

- [0056] - 최대 25중량 부의 성분(B);

- [0057] - 0 내지 25중량 부의 상기 기재된 성분(C1);

- [0058] - 0 내지 25중량 부의 상기 기재된 성분(C2);

- [0059] - 0 내지 25중량 부의 상기 기재된 성분(D);

- [0060] - 0 내지 25중량 부의 상기 기재된 성분(E);

- [0061] - 0 내지 25중량 부의 상기 기재된 성분(F)으로 구성되며,
- [0062] 전술된 양은 건조 물질로서 나타낸 것이며, 작용제가 수성 용액 또는 유화액 형태로 주입되는 경우 이러한 용액 또는 유화액의 물의 양은 상기 조성물의 수성 매질의 일부를 형성한다.
- [0063] 유리하게는 본 발명에 따른 조성물은 실린더를 회전하는 방법(Brookfield Rheovisco LV 점도계; 속도 = 60 rpm; 저-점도 수반)에 따라 실온에서 1 내지 3 센티푸아즈(centipoise)의 점도를 갖는다.
- [0064] 또한 본 발명의 주체는 유리-세라믹 또는 유리 표면의 결함을 치료하여 이들의 기계적 강도를 개선시키기 위해 상기 표면을 처리하는 방법으로, 청구항 1 내지 15 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 박막이 최대 3 마이크론 범위일 수 있는 두께로 처리되도록 상기 유리-세라믹 또는 유리의 일부에 도포되는 것과 상기 조성물이 경화 또는 중축합 반응을 거치는 것을 특징으로 한다.
- [0065] 본 발명에 따른 조성물은 일반적으로 사용할 시기에 용도에 따라 다양한 방법으로 그것의 성분을 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 조성물이 성분(A)+(B)+물을 포함하는 경우, 상기 조성물은 먼저 (A)와 (B)를 혼합하고 그런 다음 사용 시기에 맞춰 이 혼합물을 물과 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0067] 또한 (A) 및/또는 (B)를 예비가수분해 하는 것도 가능하다.
- [0068] 촉매 및/또는 첨가제가 존재하는 경우, 이들은 사용할 시기에 (A)와 (B)의 혼합 이전에 물과 혼합될 수 있다.
- [0069] 또한 만일 상기 성분, (A)와 (B) 중에 하나가 가수분해를 거친다면, 가수분해되지 않은 성분에 상기 첨가제를 결합시키는 것도 가능하다.
- [0070] 유리하게는, 상기 조성물은 스프레이 또는 딥(dip) 코팅 방식으로 도포된다.
- [0071] 얇고 단단한 코팅을 형성하기 위해, 상기 도포된 코팅은 예를 들어 몇 초간의 건조 작업을 거친 다음 UV 램프 아래를 통과할 수 있으며, 상기 UV 처리는 예를 들어 몇 초 내지 30초간 지속된다.
- [0072] 상기 열 경화 또는 중축합은 예를 들어 100 내지 200°C의 온도로 5 내지 20분간 수행될 수 있다. 그러나 상기 처리 온도와 시간은 사용되는 시스템에 따라 다르다. 따라서 얇고 단단한 코팅이 실온에서 거의 즉시 열적으로 형성되도록 허용하는 시스템이 있을 수 있다.
- [0073] 만일 오목한 용기가 코팅된다면, 순서는, 어닐링 리어(Lehr) 후에 스프레이 과정 동안 상기 오목한 용기의 온도가 10 내지 150°C에서, 상기 오목한 용기 상에 조성물을 스프레이 함으로써,
- [0074] - 상기 조성물이 촉매를 포함하지 않는 경우, 상기 오목한 용기가 100 내지 220°C의 온도로 몇 초 내지 10분의 시간 동안 경화 오븐을 통과함으로써;
- [0075] - 상기 조성물이 촉매를 포함하는 경우, 경화 오븐을 통과함이 없이 상기 경화 반응이 일어날 수 있게 함으로써, 상기 조성물을 증착시킬 수 있다.
- [0076] 또한 본 발명은 상기 기재된 방법에 따라 상기 기재된 조성물로 처리된 유리-세라믹, 편평한 유리 또는 오목한 용기에 관한 것이고 상기 기재된 방법을 사용하여 상기 기재된 조성물로 처리된 유리 섬유, 특히 광학 섬유(예를 들어 치과 의사의 램프에 사용되는 광학 섬유)에 관한 것이다.
- [0077] 또한 본 발명은 상기 유리-세라믹 또는 상기 유리의 표면 결함을 치료하여 이들의 기계적 강도를 개선시키기 위한 상기 기재된 조성물의 사용에 관한 것이다.
- [0078] 다음의 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않고 본 발명을 설명한다. 이러한 실시예에서, 백분율 또는 비율(parts)은 달리 언급되지 않는 한은 중량 부이다.
- [0079] 이러한 실시예에서:
- [0080] - SR610은 Cray Valley사에 의해 시판되는 600 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트이고;
- [0081] - 상기 화합물 CRAY VALLEY는 상기 기재된 바와 같이 67%의 SR610 및 Cray Valley사에 의해 시판되는 제품명 CN132인 33%의 지방족 디아크릴레이트 올리고머를 포함하는 화합물이며;
- [0082] - 왁스 GK6006는 Morells에 의해 시판되는 25%의 고형 내용물을 함유한 폴리에틸렌 왁스이며;

- [0083] - 왁스 OG25는 Trub Emulsion Chemie AG사 제품으로 25%의 고형 내용물을 함유한 폴리에틸렌 왁스이며;
- [0084] - IRGACURE® 500은 50%의 벤조페논 및 50%의 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤을 포함하는 Ciba-Geigy사에 의해 시판되는 라디칼 중합 개시제의 제품명이다.

실시예

[0095] 실시예 1a : 건조 후 UV 가교에 의해 형성된 코팅 필름을 구비한 편평한 유리

[0096] (a) 코팅 조성물의 제조

[0097] 다음의 조성물이 사용되었으며, 조성물의 양은 중량 부로 주어진다.

메타크릴옥시프로필트리메톡시실란	1.5
SR610 600 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트	0.5
GK6006 왁스	1.5
Byk사에 의해 시판된 제품명 BYK 341인 변성된 폴리실록산 군의 계면활성제	0.1
IRGACURE 500	0.15
물	100이 되게 맞춤

[0099] 유리를 위한 코팅 조성물은 24시간 동안 물에서 조성물의 실란을 가수분해하고 그런 다음이 조성물의 다른 성분을 첨가하여 제조되었다.

[0100] (b) 압입된(indented) 편평한 유리판 상에 코팅 필름의 형성

[0101] 이와 같이 획득된 조성물은 다이아몬드 피라미드 꼭지점(tip) 및 50N으로 가해진 힘으로 Vickers 압입체(indentor)에 의해 생성된 결함 있는 10개의 편평한 유리판(치수 70 x 70 x 3.8mm)의 배치(batch) 상에 증착되었다.

[0102] 상기 코팅은 균일한 두께를 보장하기 위해 500mm/분으로 제어된 속도로 딥(dip) 코팅에 의해 증착되었다. 이러한 코팅 작업은 크랙 전파(crack propagation)를 안정화시키고 생성된 결함 주위의 응력을 낮추기 위해 압입(indentation) 24시간 후 수행되었다.

[0103] 그런 다음 상기 유리판은 100°C에서 10분간 건조되었고 그런 다음 코팅으로 사용된 필름은 25분간 UV 경화를 거쳤으며, UV 방출기(emitter)의 특징은,

[0104] - 램프로부터 상기 기판 표면까지의 거리가 5cm;

[0105] - 철이 도핑된 수은 램프(타입 F Strahler UVH 램프); 및

[0106] - 전력은 150W/cm이다.

[0107] (c) 3점 굽힘(three-point bending) 파열 테스트

[0108] 3점 굽힘 파열 테스트는 이와 같이 코팅된 유리판 상에서 생성된 결함을 확장하여 수행되었다. 이러한 테스트는 형성된 코팅의 UV 에이징(aging) 및 환경 에이징없이 수행되었다.

[0109] 10개의 코팅되지 않은 편평한 유리판의 배치(batch)는 제어 역할을 한다.

[0110] 상기 3점 굽힘 파열 테스트 결과는 파열 계수(MOR:modulus of rupture) MPa로 나타내고 상기 조성물의 강화 성능을 평가하기 위해 사용된다. 상기 코팅에 대한 강화 결과는 대조구인 편평한 유리판에 대한 굽힘 테스트의 파열 계수와 처리된 편평한 유리판의 파열 계수 사이의 차이로 표시된다.

[0111] 상기 결과는 아래의 표 1에 주어진다.

표 1

	대조구 (비코팅)	실시예 1a의 조성물로 처리된 유리
평균 파열 응력(MPa)	38.9	80.9

표준 편차(MPa)	2.9	20
강화		107.8 %

- [0113] 이러한 실시예의 조성물은 약한 유리판의 매우 저저한 강화 효과를 보여주는데, 이러한 강화는 코팅되지 않은 압입된 편평한 유리판과 비교하여 실제로 107.8%이다.

- [0114] 도 1의 그래프는 MPa로 나타내는 파열 계수의 함수에 대한 백분율로서 누적 파열을 도시한다. 10개의 코팅된 편평한 유리 시료를 도시하는 곡선은 코팅되지 않은 10개의 편평한 유리 시료에 대한 곡선과 비교해 더 높은 파열 계수 쪽으로 이동된다.

- [0115] 따라서 이러한 실시예의 조성물로부터 형성된 코팅은 유리에 더 강한 기계적 강도를 준다.

- [0116] 실시예 1b 및 1c : 건조 후 UV 가교에 의해 형성된 코팅 필름을 구비한 평평한 유리판

- [0117] 다음의 조성물이 사용되었으며, 이 조성물의 양은 중량 부로 주어진다.

실시예 1b

아미노프로필트리에톡시실란	1
CRAY VALLEY 화합물	10
나트륨 도데실설페이트(계면활성제)	0.3
IRGACURE 500	0.25
물	100이 되도록 맞춤

실시예 1c

메타크릴옥시프로필트리메톡시실란	1
CRAY VALLEY 화합물	10
Byk사에 의해 시판되는 제품명 BYK 3500 UV인 아크릴레이트 계면활성제	1
제품명 GANTREZ 공중합 계면활성제	0.2
소듐 도데실설페이트(계면활성제)	0.5
물	100이 되도록 맞춤

- [0122] 실시예 1b 및 1c의 각각의 조성물에 대해, 순서는 가교 시간이 약 20초이었던 것만을 제외하고 실시예 1a와 동일하였다

- [0123] 그 결과는 첨부된 도면 중 2에 그래프로 나타나 있다. 각각의 처리는 각각의 대조구와 비교되어야 한다. 2개의 조성물은 약 100%의 강화를 주는 것 같다.

- [0124] 실시예 2 : 열 경화에 의해 형성된 코팅 필름을 구비한 평판 유리판

- [0125] (a) 코팅 조성물의 제조

- [0126] 다음의 조성물이 사용되었으며, 이 조성물의 양은 중량 부로 주어진다.

메타크릴옥시프로필트리메톡시실란	1
글리시독시프로필메틸디에톡시실란	1
GK6006 악스 물	1.5 100이 되게 맞추기

- [0128] 유리를 위한 코팅 조성물은 다음의 작업 방법에 의해 제조되었다.

- [0129] 2개의 실란은 5분간 예비 혼합되었고 그런 다음 물이 첨가되었고 상기 실란은 30분간 활발하게 교반하면서 가수 분해 되었다. 그다음 상기 와스가 첨가되었다.

- [0130] (b) 압입된 평판 유리판 상에 코팅 필름의 형성

- [0131] 상기 순서는 전조 후 UV 경화하는 대신 240°C에서 25분간 열 처리가 수행되는 것을 제외하고는 실시예 1b와 동

일하였다.

[0132] (c) 3점 굽힘 과열 테스트

[0133] 실시예 1c와 동일한 테스트가 이와 같이 코팅된 유리판 상에서 수행되었다.

[0134] 획득된 결과는 아래의 표 2 및 도 3에 주어진다.

표 2

[0135]

	대조구 (비코팅)	실시예 2의 조성물로 처리된 유리
평균 과열 응력 (MPa)	39.7	86.4
표준 편차 (MPa)	2.3	16.7
강화		117.8%

[0136]

실시예 3a 내지 3d : 열 경화에 의해 형성된 코팅 필름을 구비한 편평한 유리판

[0137] (a) 코팅 조성물의 제조

[0138] 다음의 조성물이 사용되었으며, 이 조성물의 양은 중량 부로 주어진다.

[0139]

예	3a	3b	3c	3d
3-아미노프로필트리에톡시실란	0.5	1	0.3	0.5
글리시독시프로필메틸디에톡시실란	1	2	1	1
OG25 왁스	1.5	1.5	1.5	
GK6006 왁스				1.5
Diegel사에 의해 시판되는 제품명 BG49300인 25% 고형 함량의 폴리우레탄	1.5	1.5	1.5	1.5
탈이온화된 물, 100이 되게 맞춤	100	100	100	100

[0140]

한편, 아미노프로필트리에톡시실란 및 글리시독시프로필 메틸디에톡시실란을 포함하는 제 1 드럼(drum)이 5 내지 7분간(실시예 3a) 및 10분간(실시예 3b, 3c 및 3d) 상기 조성물을 혼합하여 제조되었고, 다른 한편, 폴리에틸렌 왁스, 폴리우레탄 및 물을 포함하는 제 2 드럼이 제조되었고, 그런 다음 상기 2개의 드럼의 내용물이 도포 이전에 30분간 함께 혼합되었다.

[0141] (b) 압입된 편평한 유리판 상에 코팅층의 형성

[0142] 순서는 열 처리(경화)가 200°C에서 20분간 수행되었다는 것을 제외하고 실시예 2b와 동일하였다.

[0143] (c) 3점 굽힘 과열 테스트

[0144]

실시예 1c와 동일한 테스트가 실시예 3b의 조성물로 코팅된 유리판 상에서 수행되었다.

[0145]

그 결과는 아래의 표 3 및 도 4에 주어진다.

표 3

[0146]

50N 압입으로 코팅	대조구 유리	실시예 3b의 조성물로 처리된 유리
평균 과열 응력 (MPa)	40.1	111.2
표준 편차 (MPa)	5.2	16.1
강화		177.3

[0147]

도 4의 그래프에서, 10개의 코팅된 편평한 유리 시료를 나타내는 곡선은 코팅이 안된 10개의 편평한 유리 시료에 대한 곡선에 비해 더 높은 과열 계수의 값 쪽으로 이동된다.

[0148]

따라서 실시예 3b의 조성물로 형성된 코팅은 유리에 더 큰 기계적 강도를 준다.

[0149] (d) 압입된 편평한 유리판 상에서 실시예 3b의 조성물로 형성된 코팅의 UV 및 환경 에이징에 의한 3점 굽힘 테

스트

[0150] 두 에이징 테스트, 즉 상기 편평한 유리 시료는 540시간 동안 UV 노출을 거치는 WOM(Weather-O-Meter) 테스트 및 상기 편평한 유리 시료가 15일 동안 -10°C/+90°C 사이클(한 사이클은 95% RH에서 8시간 동안 지속됨)을 거치는 VE(Variabile Environment) 테스트가 사용되었다.

[0151] 그 결과는 아래의 표 4 및 도 5에 주어진다.

표 4

[0152]

강화(%)	에이징 없음	WOM 후	VE 후
실시예 3b의 조성 물에 기초	161%	161%	160%

[0153] 실시예 3b의 조성물을 주성분으로 하는 코팅에 의해 제공된 강화는 WOM 및 VE 에이징 테스트 후에도 변경되지 않는다.

[0154] (e) 실시예 3b의 조성물을 주성분으로 하는 코팅의 외관을 육안으로 관찰(WOM 및 VE 후)

[0155] 실시예 3b의 조성물을 주성분으로 하는 코팅을 가진 유리는 UV 노출 540 시간 후에 어떠한 열화도 나타내지 않았다. 이 유리는 상기 기재된 VE 테스트 조건 하에 습도에 의해 손상되지도 않았다.

[0156] 실시예 4a 및 4b : 적어도 하나의 실란의 예비가수분해를 거치는 본 발명에 따른 조성물의 제조

[0157] 조성물은 두 실란이 15분간 물과 함께 예비가수분해(실시예 4a) 되었고 글리시독시프로필메틸디에톡시실란이 15분간 물과 함께 예비가수분해(실시예 4b) 된 것을 제외하고는 실시예 3a의 방식으로 제조되었다.

[0158] 실시예 5a 및 5b : 촉매를 주입하는 본 발명에 따른 조성물의 제조

[0159] 조성물은, 트리에탄올아민의 0.15 비율이 제 2 드럼에 첨가(실시예 5a)된 것을 제외하고는 실시예 3a의 방식으로 제조되었다.

[0160] 조성물은, 트리에탄올아민 0.075 비율 및 디에탄올아민 프로판디올 0.075 비율이 제 2 드럼에 첨가(실시예 5b) 된 것을 제외하고는 실시예 3c의 방식으로 제조되었다.

[0161] 실시예 6 : 글리시독시프로필-메틸디에톡시실란 예비가수분해의 영향

[0162] 23°C에서 두 실란에 대해 동시에 가수분해를 갖는 실시예 3a의 조성물의 FTIR 분광사진은 23분간의 혼합 후에 글리시독시프로필메틸디에톡시실란을 예비가수분해 하는 것과 예비가수분해 하지 않는 것과 동일하다.

[0163] 23분 후, 3-아미노프로필트리에톡시실란 및 글리시독시프로필-메틸디에톡시실란의 가수분해가 완성된다. 글리시독시프로필메틸디에톡시실란의 예비가수분해는 상기 두 실란의 가수분해 반응 속도에 영향을 주지 않는다. 그러나 글리시독시프로필-메틸디에톡시실란의 예비가수분해는 시간이 지남에 따라 강화에 영향을 준다.

[0164] 실시예 3a 및 4b의 조성물에 대해 숙성 시간(1시간, 3시간 및 6시간 또는 8시간)의 함수에 따른 편평한 유리판 상에서 강화 결과는 도 6 및 도 7에 각각 도시된다.

표 5

[0165] 50 N으로 압입된 편평한 유리판 상의 3점 굽힘 테스트에서 실시예 3a 및 4b의 조성물을 가지고 강화를 요약한 표

다양한 숙성 시간에 대한 강화 백분율	1h	3h	3h 45	6h 30	8h
실시예 3a의 조성물: 두 실란의 동시 가수분해	80% $\sigma =$ 22.2	-	17% $\sigma =$ 7.4	14% $\sigma =$ 4.3	-
실시예 4b의 조성물: 글리시독시프로필메틸 디에톡시실란의 예비가수분해	101% $\sigma =$ 17.4	79% $\sigma =$ 22	-	-	46% $\sigma =$ 15

[0166] σ = 표준 편차

[0167] 50N으로 압입된 상기 편평한 유리 시료 상의 강화는 시간이 흐름에 따라 열화한다. 3시간 후, 상기 화합물의 수명 시간은 글리시독시프로필메틸디에톡시실란 예비가수분해(=동시 가수분해) 없는 경우와 글리시독시프로필메틸디에톡시실란 예비가수분해가 있는 경우 둘 다의 강화 모두 낮아진다. 그러나 예비가수분해는 강화 특성에 있어 이러한 감소를 완화시키는 것처럼 보이는데, 즉 강화가 상기 조성물의 8시간의 에이징 후에 46%로 유지되는 실시예 3a(글리시독시프로필메틸디에톡시실란의 앞선 예비가수분해가 없는 경우)의 조성물을 가진 강화는 상기 조성물의 숙성 시간 6시간 30분 후에 단지 14%이었다..

[0168] 따라서 하나의 권고되는 작동 방법은 안정하고 내구적인 강화 레벨을 달성하기 위해 제일 먼저 글리시독시프로필메틸디에톡시실란을 몇 분(5 내지 10분)간 가수분해 하는 것이다.

[0169] 실시예 7 : 점도의 변화

[0170] 글리시독시프로필메틸디에톡시실란의 예비가수분해가 있는 경우와 없는 경우의 실시예 3 및 4의 조성물의 점도는 상기 화합물이 혼합되는 온도에 따라 변한다(20°C 또는 40°C). 이 점도는 더 높은 온도를 보다 빠르게 변화된다. 상기 조성물의 점도는 또한 사용된 폴리에틸렌 왁스(OG25 또는 GK6006)의 특성에 따라 변한다. GK6006이 사용되는 경우(실시예 3d), 상기 화합물은 시간이 지남에 따라 안정한 것처럼 보이는 반면에 상기 조성물이 OG25를 포함하는 경우에는 점도에 있어서 증가가 관찰된다.

[0171] 실시예 8 : 3차 아민 촉매로 경화의 최적화(시간 및 온도)

[0172] 트리에틸아민 3차 아민의 사용은 경화 시간을 반(20분은 10분으로)으로 줄여주고 경화 온도를 50°C 만큼(200°C는 150°C로) 낮춰주면서 여전히 약 90%의 강화 레벨을 유지한다.

[0173] 냉각수 흐름 라인의 끝에 설치되는 경화 오븐을 사용하면 보다 경제적인데, 이는 에너지를 덜 소비하기 위해 상기 조성물을 최적화시킴으로써 달성될 수 있다.

[0174] 아래의 표 6은 획득된 결과를 요약한 표이다.

표 6

50N으로 압입된 코팅	대조구	조성물			
		실시예 3b		실시예 4a	
		200°C 20분	200°C 20분	150°C 20분	150°C 20분
평균 (MPa)	41.5	107	75	59	75
표준편차 (MPa)	4.3	21	8	18	16
강화 (%)		161	112	66	90

[0175]

[0176] 실시예 9 : 유리창 모서리의 기계적 강화. 자동차 및 벌딩에 응용하기 위한 편평한 유리판의 테스트

[0177] 모서리에 따른 결함은 50N 압입체로 생성된 결함 보다 덜 심각하다. 상기 유리의 절단 및 성형은 모서리에 따른 결함을 더 적게 생성한다. 적은 모서리 결함을 시뮬레이팅하기 위해, 압입 과정 동안 5N의 힘이 적용된다. 상기 결함(압입 또는 성형)의 크기(50N 또는 5N의 압입) 및 특성은 실시예 3a의 코팅에 대한 강화의 다른 레벨을 다르게 한다.

[0178] 이것은 상기 편평한 유리판의 코팅 및 4점 굽힘 테스트 후 상기 모서리의 강화가 17.1%이기 때문이고, 반면에 5N 또는 50N 값의 압입은 각각 55.3 및 177.3%가 획득된다.

[0179] 아래의 표 7은 획득된 결과를 요약한 표이다.

표 7

[0180]

4점 굽힘 테스트에서 모서리의 강화	대조구	실시예 3a의 조성물
평균 (MPa)	83.2	97.4
표준 편차 (MPa)	7.1	4.7
강화 (%)		17.1
3점 굽힘: 50N으로 압입된 코팅		
평균 (MPa)	40.1	111.2
표준 편차 (MPa)	5.2	16.1
강화 (%)		177.3
3점 굽힘: 5N으로 압입된 코팅		
평균 (MPa)	81.8	127.0
표준 편차 (MPa)	5.9	21.4
강화 (%)		55.3

[0181] 실시예 10a 및 10b : 병(bottle)에서 획득된 기계적 강화

[0182]

다음의 조성물이 사용되었다.

[0183]

실시예의 조성물	10a	10b
아미노프로필트리에톡시실란	0.3	0.3
글리시독시프로필트리에톡시실란	1	1
GK6006 왁스	1.5	0.4
물, 100이 되게 맞춤	100	100

[0184] 유리 코팅 조성물은 다음의 작업 방식으로 제조되었다.

[0185]

에폭시실란이 물에서 10분간 가수분해되었고 그런 다음 GK6006 왁스가 첨가되기 전에 아미노실란이 첨가되고 20분간 가수분해되었다.

[0186]

상기 테스트는 300 및 410g burgundy 병에 대해 16-섹션, 32-몰드 IS 기계를 사용하는 병 생산 라인에서 수행되었다.

[0187]

상기 병은 냉각 처리 이전에 리어(lehr)를 떠나도록 취해져서 다음의 조건, 즉 스피너(spinner)로 병 뒤집기, 병의 밑면 및 측면을 각각 처리하는 두 개의 노즐이 있는 조건 하에서 병이 냉각되도록 스프레이하면서 처리되었다. 상기 스프레이 노즐, 특히 측면에 대한 스프레이 노즐은 병으로부터 16cm 떨어져 있었고, 이들의 스프레이가 축은 동일한 병의 밑면으로부터 11cm에 위치되었다. 밑면에 대한 노즐은 병으로부터 16cm에 위치되었고 상기 노즐은 밑면에서 3cm 이내의 측면을 스프레이 했다.

[0188]

스피너의 회전 속도는 120rpm이고 상기 스프레이 시간은 완전한 1회전을 하도록 선택되었다. 분무 공기 압력은 5.5 bar였다. 상기 매개변수는 스프레이 각이 실시예 11a의 조성물과 약 8°를 이루고,

[0189]

- 측면 노즐 : 4ℓ /시간;

[0190]

- 밑면 노즐 : 4ℓ /시간;

[0191]

- 스프레이 시간 : 2초로 정해졌다.

[0192]

제거된 병의 일부는 (냉각된 병에) 스프레이하여 처리되었고, 15분간 건조되었으며 그런 다음 오븐에서 200°C로 20분간 열처리 되었다. 다른 병은 대조구 역할을 했다. 각각의 시리즈는 320개의 병(10개의 병/몰드)으로 구성되었다. 상기 병의 전체 표면이 처리되었고 또한 밑면도 처리되었다. 상기 코팅의 두께는 150 내지 300nm이었다.

[0193]

실시예 10a의 조성물로 처리된 병은 8°의 스프레이 각을 가지는 반면에 실시예 10b의 조성물로 처리된 병은 20°의 스프레이 각을 가졌다.

[0194] 상기 병의 강도는 내부 압력 테스트(AGR 장치)로 측정되었다. 과열 히스토그램(burst histogram)이 도 8 및 도 9에 주어져 있고 평균 연속 압력은 아래의 표 8에 주어진다.

표 8

	300g		410g		
	대조구	실시예 10b 조성물	대조구	실시예 10a 조성물	실시예 10b 조성물
평균 연속 압력	14.9± 0.4	16.6± 0.5	22.6± 0.8	27.3± 1.1	27.4± 1.10
표준 편차	3.5	4.2	7.7	9.4	9.2
% < 12bar	19.5	14.5	6.0	1.6	2.8
% < 15bar	49.1	34.4	19.4	12.3	11.2

[0195]

[0196] 실시예 11 : 조성물에 유화 중합체의 첨가; 열 경화로 형성된 코팅

[0197] (a) 코팅 조성물의 제조

[0198] 다음의 조성물이 사용되었으며, 양은 중량 부로 주어진다.

글리시독시프로필메틸디에톡시실란	1.0
3-아미노프로필트리에톡시실란	0.3
Noveon사에 의해 시판되는 상품명 Hycar® 26391인 36°C의 T_g 를 가진 공중합체 유화액	2.6
물	100이 되게 맞추기

[0200] 상기 코팅 조성물을 제조하기 위해, 에폭시실란은 5분간 물에 용해되었다. 그런 다음 아미노실란이 첨가되었고 15분간 혼합되었다. 마지막으로 상기 공중합체 유화액이 첨가되었고 3분간 혼합되었다.

[0201] 또한 상기 유화액이 없는 동일한 조성물이 제조되었다.

[0202] (b) 암입된 편평한 유리판 상에 코팅 증착

[0203] 이와 같이 제조된 코팅 조성물은 50cm/분의 속도로 상기 조성물에 10N으로 암입된 유리판을 담그면서 이 유리 시료 위에 증착되었고, 그런 다음 상기 유리 시료는 10분간 대기에서 건조된 다음 20분간 200°C로 열처리 되었다.

[0204] (c) 3점 굽힘 파열 테스트

[0205] 순서는 실시예 1a의 섹션(c)와 동일하였으며, 획득된 결과는 아래의 표 9 및 도 10에 주어진다.

표 9

	대조구 (비코팅)	실시예 11의 조성물	유화액이 없는 동일한 조성물
평균 파열 응력 (MPa)	68	157	95
표준 편차 (MPa)	2.1	17.9	19.4
강화 (%)	-	131	40

[0207] 실시예 12 : 유리-세라믹 쿠킹 범위의 기계적 강화(hobs)

[0208] GK6006 왁스 내용물이 1.5% 대신 2%인 것을 제외하고 실시예 10a의 조성물과 다르지 않은 조성물이 KERABLACK(Eurokera의 등록 상표) 유리-세라믹 판 상에 스프레이 되었다.

[0209] 다시 한 번 에폭시실란은 10분간 물에서 가수분해 되었고 그런 다음 아미노실란이 첨가되었고 20분간 가수분해 된 다음 GK6006 왁스가 첨가되었다.

[0210] 테스트된 판은 "스무스-스무스(smooth-smooth)"한 것이었고, 즉 이 판의 양면은 부드러웠다(하나 이상의 면 상

에 장식용 못(studs) 또는 양각(reliefs)을 형성하고, 상보적인 양각을 가진 룰 사이에 압축 롤러를 걸어서 기계적으로 강화된 판과는 다름). 이들의 치수는 300mm x 300mm x 3mm(두께)였다.

[0211] 스프레이는 11 ℥ /시간의 속도로 수행되었고 4개의 병진 이동을 갖는 노즐 이동 속도는 0.45m/s였다. 연속 필름은 상기 판의 한 면 상에 형성되었고, 10분간 대기에서 건조된 다음 20분간 200°C로 가열되었다.

[0212] 유리-세라믹 판은 가정용 전기기구 표준 NF EN-60-335-2-6을 따른다.

[0213] 다음, 본 발명에 따라 처리되지 않은 판의 세트 및 처리된 판의 세트는 기계적 강도 테스트를 거쳤다.

[0214] 상기 판은 240mm x 240mm의 중심 영역을 자유롭게 남겨두기 위해 수평으로 유지되었으며, 본 발명에 따른 강화 코팅은, 존재한다면, 하부에 위치된다.

[0215] 상기 판은 NF EN 60-068-2-75 표준(Norwegian hammer)에 따라 12개의 충격 영역으로 나누어 상기로부터 3번 연속의 충격을 거쳤다. 상기 도구의 충격 에너지는 0.7J이었다.

[0216] 파열 속도는, 비처리된 판의 경우에 32%이고, 코팅된 판의 경우에는 5.5%이였다.

[0217] 본 발명에 따라 처리된 또 다른 유리-세라믹 판의 세트는 유용한 직경 145mm를 가진 방사 열 공급원으로 에이징을 거쳤으며, 상기 방사 열 공급원은 상기 판의 중심에서 상기 판 아래에 위치되었다. 본 발명의 코팅은 30분간 450 - 600°C 사이클로 가열되었고 30분간 냉각된 채로 남겨졌다.

[0218] 이전과 동일한 충격 테스트가 판에서 수행되었는데, 이 판은 18시간 동안 방사 열 공급원일 에이징 한 경우엔 3% 파열되었고 350시간 동안 에이징 한 경우엔 8.3% 파열되었다.

[0219] 본 발명에 의해 제공된 기계적 강도의 향상은 표준 사용법, 즉 유리-세라믹 판의 쿠커 상에 표준 사용을 위해 유지된다는 것에 주목하는 것이 중요하다.

산업상 이용 가능성

[0220] 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명은 유리-세라믹, 특히 판 형태의 유리-세라믹, 유리, 특히 편평한 유리 또는 속이 깊은 용기(병, 플라스크 등), 또는 섬유 형태의 유리를 처리하는 조성물에 관한 것으로, 이들의 표면 결함을 치료함으로서 상기 유리의 기계적 강도를 향상시키는데 사용되고, 또한 관련된 처리 방법 및 이와 같이 처리된 유리에 사용된다.

도면의 간단한 설명

[0085] 도 1은 실시예 1의 조성물로 코팅된 유리판 상에서 MPa로 나타낸 파열 계수의 함수에 따른 백분율로 도면에 기입된 축적 파열을 도시한 그래프.

[0086] 도 2는 실시예 1b 및 1c MPa로 나타낸 파열 계수의 함수에 따른 백분율로 도면에 기입된 축적 파열을 도시한 그래프.

[0087] 도 3은 실시예 2의 조성물로 코팅된 유리판 상에서 수행된 3점 굽힘 파열 테스트 결과를 도시한 그래프.

[0088] 도 4는 실시예 3b의 조성물로 코팅된 유리판 상에서 수행된 3점 굽힘 파열 테스트의 결과를 도시한 그래프.

[0089] 도 5는 압입된 편평한 유리판 상에서 실시예 3b의 조성물로 형성된 코팅의 UV 및 환경 에이징에 의한 3점 굽힘 테스트의 결과를 도시한 그래프.

[0090] 도 6은 실시예 3a 조성물에 대해 숙성 시간의 함수에 따른 편평한 유리판 상에서 강화 결과를 도시한 그래프.

[0091] 도 7은 실시예 4b의 조성물에 대해 숙성 시간의 함수에 따른 편평한 유리판 상에서 강화 결과를 도시한 그래프.

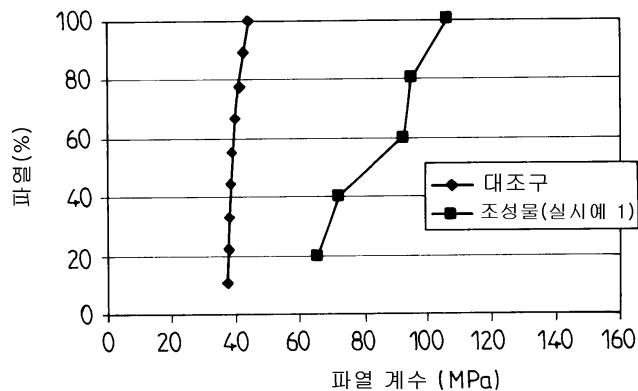
[0092] 도 8은 실시예 10a의 조성물로 처리된 병의 평균 연속 압력을 측정한 결과를 도시한 히스토그램.

[0093] 도 9는 실시예 10a의 조성물로 처리된 병의 평균 연속 압력을 측정한 결과를 도시한 히스토그램.

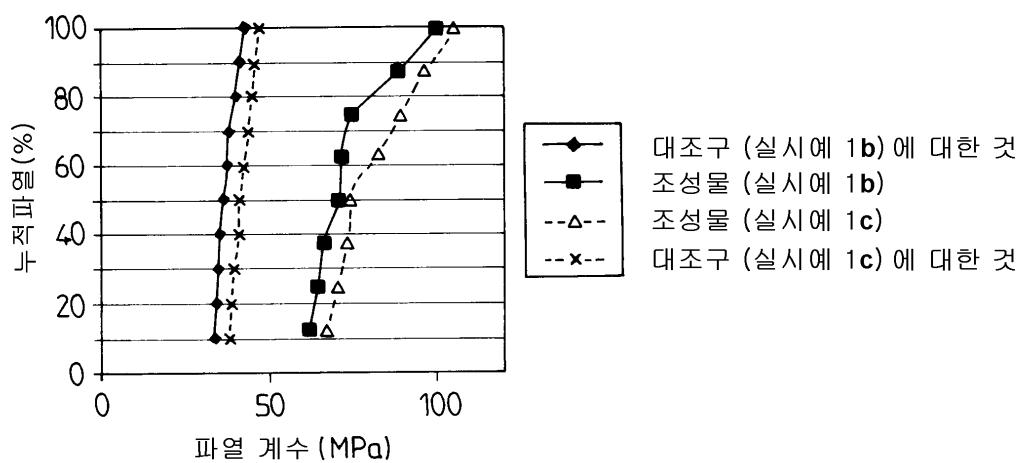
[0094] 도 10은 실시예 11의 조성물로 코팅된 유리판 상에서 수행된 3점 굽힘 파열 테스트의 결과를 도시한 그래프.

도면

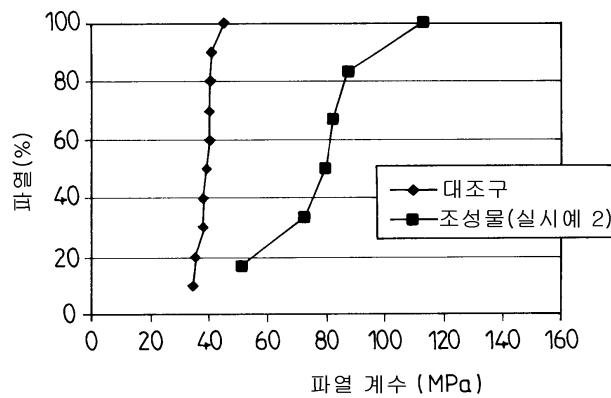
도면1



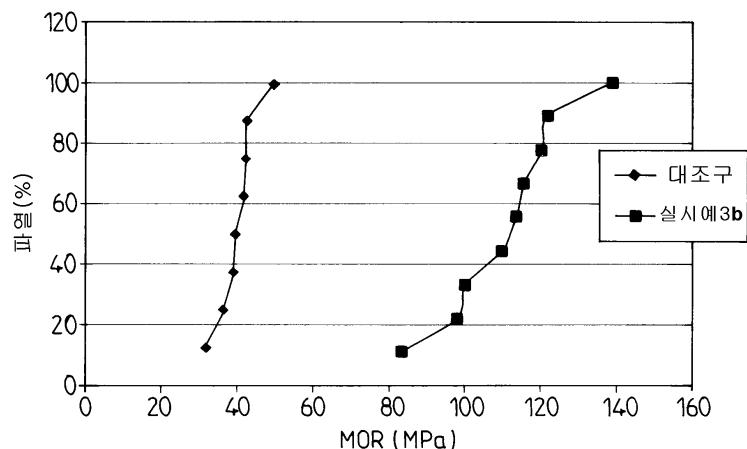
도면2



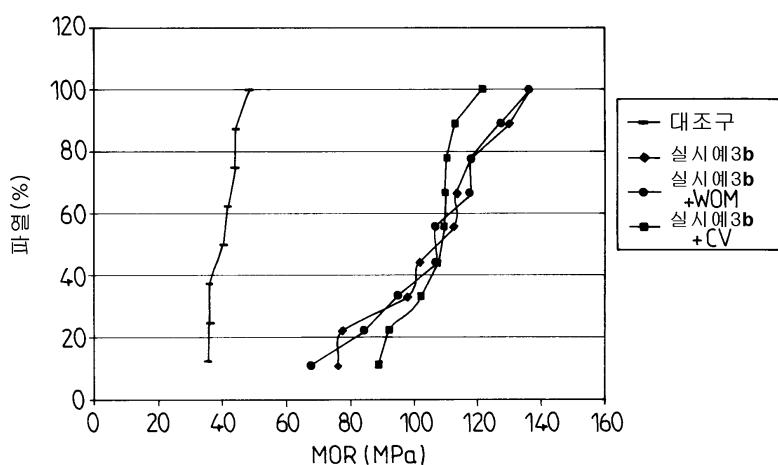
도면3



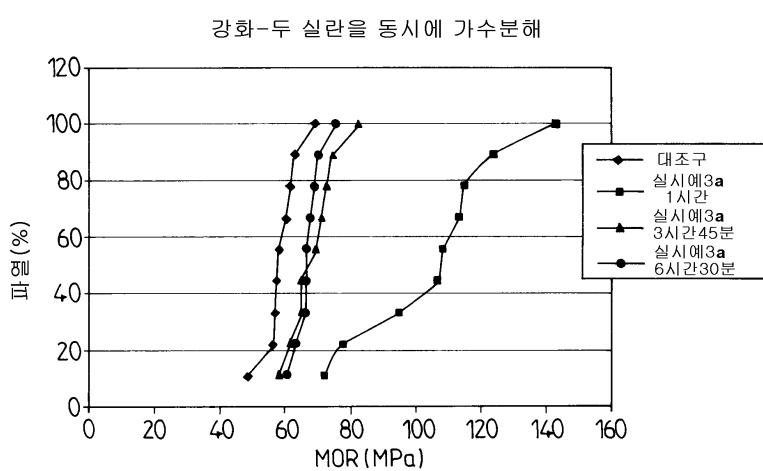
도면4



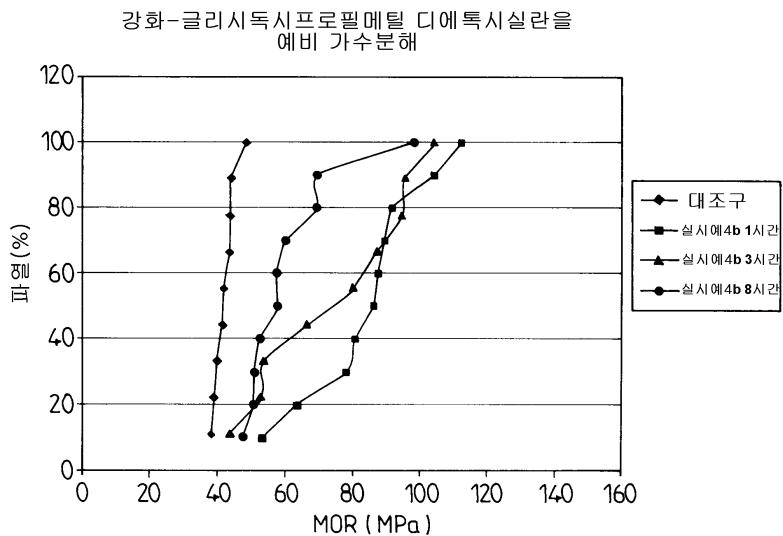
도면5



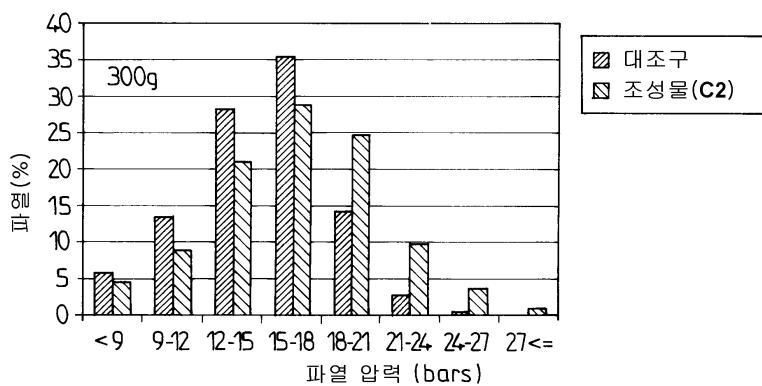
도면6



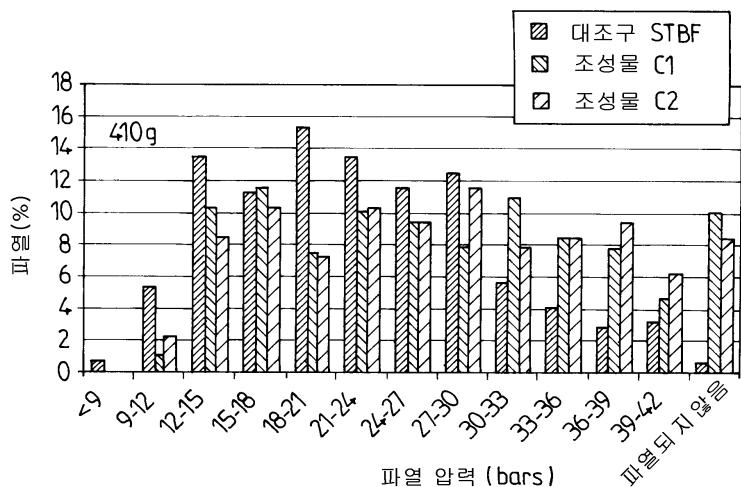
도면7



도면8



도면9



도면10

