



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0023804
(43) 공개일자 2016년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/40 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) C08G 18/80 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C09D 175/06 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 18/4063 (2013.01)
C08G 18/4202 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7001608

(22) 출원일자(국제) 2014년06월24일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2016년01월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/043755

(87) 국제공개번호 WO 2014/209928

국제공개일자 2014년12월31일

(30) 우선권주장

13173460.0 2013년06월24일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

푸크스 아이리스 엘

독일 41453 네우스 칼-슈르츠-스트라세 1

(74) 대리인

양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리우레탄을 함유하는 중합체 층을 갖는 페인트 대체 필름

(57) 요약

적어도 하나의 블로킹된 아이소시아네이트를 포함하는 제형으로부터 생성된 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 포함하는 페인트 대체 필름. 페인트 대체 필름은 라이너 층을 포함하고, 제형은 OH 당량비가 4.5:1 내지 1:4.5의 범위인 둘 이상의 폴리올을 포함한다. 제형은 착색제를 포함할 수 있고, 폴리우레탄은 유리 전이 온도(T_g)가 42°C 미만일 수 있다. 페인트 대체 필름의 생성 방법이 또한 개시되어 있으며, 본 방법은 베킹 층을 제공하는 단계, 액체 제형을 제공하는 단계, 베킹 층을 액체 제형으로 캐스트-코팅하는 단계, 및 액체 제형을 겔화하여 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 형성하는 단계에 의한다. 페인트 대체 필름은, 특히 자동차 응용에서, 표면상의 페인트를 대체하기에 유용하다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/44 (2013.01)
C08G 18/807 (2013.01)
C08G 18/8093 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C09D 175/06 (2013.01)
C09J 7/0282 (2013.01)
C09J 7/0296 (2013.01)
C09J 2475/006 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

페인트 대체 필름으로서,

적어도 하나의 중합체 층을 포함하며, 적어도 하나의 중합체 층은 적어도 하나의 블로킹된(blocked) 아이소시아네이트를 포함하는 제형으로부터 생성된 폴리우레탄을 포함하며,

페인트 대체 필름은 라이너 층(liner layer)을 포함하고, 제형은 OH 당량비가 4.5:1 내지 1:4.5 범위인 둘 이상의 폴리올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 페인트 대체 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리우레탄은 유리 전이 온도(T_g)가 42℃ 미만, 바람직하게는 40℃ 미만, 더 바람직하게는 38℃ 미만, 그리고 가장 바람직하게는 37℃ 미만인, 페인트 대체 필름.

청구항 3

페인트 대체 필름으로서,

적어도 하나의 블로킹된 아이소시아네이트를 포함하는 제형으로부터 생성된 폴리우레탄을 포함하는 적어도 하나의 중합체 층을 포함하며,

페인트 대체 필름은 라이너 층을 포함하고, 폴리우레탄은 유리 전이 온도(T_g)가 42℃ 미만, 바람직하게는 40℃ 미만, 더 바람직하게는 38℃ 미만, 그리고 가장 바람직하게는 37℃ 미만인 것을 특징으로 하는, 페인트 대체 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 중합체 층은 착색제를 추가로 포함하는 착색 중합체 층인, 페인트 대체 필름.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 접착제 층을 추가로 포함하는, 페인트 대체 필름.

청구항 6

제5항에 있어서, 접착제 층은 미세구조화된 접착제 층인, 페인트 대체 필름.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 라이너 층은 미세구조화된 라이너 층인, 페인트 대체 필름.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄은 파단 신율이 80% 초과인, 페인트 대체 필름.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 블로킹된 아이소시아네이트는 블로킹된 지방족 아이소시아네이트를 포함하는, 페인트 대체 필름.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 층은 두께가 20 μm 내지 200 μm , 바람직하게는 40 μm 내지 150 μm , 더 바람직하게는 45 μm 내지 120 μm , 그리고 가장 바람직하게는 50 μm 내지 110 μm 의 범위인, 페인트 대체 필름.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 배킹 층(backing layer)을 추가로 포함하는, 페인트 대체 필름.

청구항 12

페인트 대체 필름의 생성 방법으로서,

배킹 층을 제공하는 단계,

OH 당량비가 4.5:1 내지 1:4.5의 범위인 둘 이상의 폴리올 및 하나 이상의 블로킹된 아이소시아네이트를 포함하는 액체 제형을 제공하는 단계,

배킹 층을 액체 제형으로 캐스트-코팅(cast-coating)하는 단계, 및

액체 제형을 겔화하여 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 형성하는 단계를 포함하는, 페인트 대체 필름의 생성 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 액체 제형의 겔화는 액체 제형을 탈블로킹 온도(de-blocking temperature) - 이 온도 이상에서 블로킹된 폴리우레탄 전구체 또는 그 각각이 해리됨 - 로 열처리하여 액체 제형을 겔화되게 하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 14

표면 커버 방법으로서,

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에서 청구된 페인트 대체 필름을 제공하는 단계,

페인트 대체 필름의 라이너 층을 제거하는 단계, 및

중합체 필름을 표면에 적용하는 단계를 포함하는, 표면 커버 방법.

청구항 15

적어도 하나의 표면을 가지며, 상기 표면의 적어도 일부분은 표면에 접촉된 페인트 대체 층으로 커버되며, 페인트 대체 층은 적어도 하나의 블로킹된 폴리우레탄 전구체로부터 생성된 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 포함하는, 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페인트 대체 필름, 페인트 대체 필름의 생성 방법 및 페인트 대체 필름을 표면에 적용하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 중합체 필름에 의해 커버된 표면에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄 시트 재료가 알려져 있다. 예를 들어, 미국 특허 US-B-5,688,573호는 종래의 프린팅 방법에 의해 그리고 방사선 방법에 의해 마킹될 수 있는 무할로젠 아크릴 우레탄 시트 재료를 개시한다.

[0003] 페인트 대체 필름은 많은 분야에서 사용되고 있다. 특히 관심 있는 한 가지 분야는 차량 외장 표면용 페인트 대체 필름이다. 차량 상의 페인트 대체 필름은 허용가능한 색 일관성(color consistency), 내후성, 내화학성 및 내구성을 가져야 한다.

[0004] 종래 기술의 페인트 대체 필름은 폴리비닐 클로라이드(PVC)를 기재로 한 것들을 포함한다. 순수 PVC 필름뿐만 아니라, 탑-코트(top-coat)를 갖는 PVC 필름도 또한 알려져 있는데, 탑-코트는 내후성, 내화학성 및 내구성을 개선하기 위해 사용된다. 알려진 탑-코트들은 비교적 경질이어서, 결과적으로 이들은 연신 불가능하며, 이는 때때로 외부 노출 후에 탑-코트 균열로 이어질 수 있다. 일반적으로, 환경상의 우려로 인해 PVC의 양을 감소시킬 필요성이 있다. 이중 경화 폴리우레탄(PU) 시스템을 기재로 한 페인트 대체 필름이 알려져 있다.

- [0005] 배킹 시트(backing sheet) 상의 플루오로중합체 필름을 기재로 한 다른 페인트 대체 필름이 알려져 있다. 국제 특허 출원 공개 WO-A-2007/059282호는 부품을 위한 장식 마무리를 제공하기 위한 가공 후에 높은 광택(gloss) 및 선명도(distinctness)의 이미지를 갖는 장식 페인트 필름 라미네이트를 개시한다. 국제 특허 출원 공개 WO-A-2007/059282호의 필름은 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 또는 폴리비닐 플루오라이드(PVF) 플루오로중합체 층을 함유한다.
- [0006] 열성형을 위한 페인트 대체를 의도로 한 다층 시트가 또한 알려져 있는데, 이러한 다층 시트는 캐리어 층, 아크릴로니트릴 스티렌 아크릴레이트(ASA) / 폴리카르보네이트(PC)의 층, 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)의 상부 층으로 이루어진 생성물을 포함한다.
- [0007] 이들 알려진 필름 중 다수에 대하여, 필름 코팅된 표면은 페인트 코팅된 표면의 요구조건에 가까운 특성을 갖는다. 그러나, 이들 필름 중 일부는 페인트 대체물로서의 이들의 일반적 사용을 방해하거나 감소시키는 불리한 점을 안고 있다. 이들 알려진 필름은 통상 차량(또는 기타) 구성요소, 예를 들어 도어 또는 루프의 제조 동안에만 적용될 수 있다.
- [0008] 페인트와 가까운 내화학적 및 내후성, 그리고 연신성의 특성들을 갖는 페인트 대체 필름, 특히 차량용 페인트 대체 필름을 제공할 필요성이 있다.

발명의 내용

- [0009] 본 발명의 일 태양에서, 페인트 대체 필름이 제공되며, 본 페인트 대체 필름은 적어도 하나의 중합체 층을 포함하며, 적어도 하나의 중합체 층은 적어도 하나의 블로킹된(blocked) 아이소시아네이트를 포함하는 제형으로부터 생성된 폴리우레탄을 포함한다. 페인트 대체 필름은 라이너 층(liner layer)을 포함하고, 제형은 OH 당량비가 4.5:1 내지 1:4.5의 범위인 둘 이상의 폴리올을 포함한다.
- [0010] 본 발명의 다른 태양에서는, 페인트 대체 필름의 생성 방법이 제공되며, 본 방법은 배킹 층을 제공하는 단계, OH 당량비가 4.5:1 내지 1:4.5의 범위인 둘 이상의 폴리올 및 하나 이상의 블로킹된 아이소시아네이트를 포함하는 액체 제형을 제공하는 단계, 배킹 층을 액체 제형으로 캐스트-코팅(cast-coating)하는 단계, 및 액체 제형을 겔화하여 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0011] 본 발명의 추가 태양에서는, 표면 커버 방법이 제공되며, 본 방법은 본 발명에 따른 페인트 대체 필름을 제공하는 단계, 페인트 대체 필름의 라이너 층을 제거하는 단계, 및 중합체 필름을 표면에 적용하는 단계를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 다른 태양에서는, 차량이 제공되며, 본 차량은 적어도 하나의 표면을 가지며, 상기 표면의 적어도 일 부분은 표면에 접착된 페인트 대체 층으로 커버되며, 페인트 대체 층은 적어도 하나의 블로킹된 폴리우레탄 전구체로부터 생성된 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 따라서, 제1 태양에서, 본 발명은 페인트 대체 필름을 제공하며, 본 페인트 대체 필름은 적어도 하나의 중합체 층을 포함하며, 적어도 하나의 중합체 층은 적어도 하나의 블로킹된 아이소시아네이트를 포함하는 제형으로부터 생성된 폴리우레탄을 포함하며; 본 페인트 대체 필름은 라이너 층을 포함하고, 제형은 OH 당량비가 4.5:1 내지 1:4.5 범위(100% 고형물 기준)인 둘 이상의 폴리올을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 폴리우레탄은 유리 전이 온도(T_g)가 42℃ 미만, 바람직하게는 40℃ 미만, 더 바람직하게는 38℃ 미만, 그리고 가장 바람직하게는 37℃ 미만이 되도록 (예를 들어, 폴리올(들) 및/또는 아이소시아네이트(들)의 선택에 의해) 형성되는 경우가 바람직하다.
- [0015] 제2 태양에서, 본 발명은 페인트 대체 필름을 제공하며, 본 페인트 대체 필름은 적어도 하나의 블로킹된 아이소시아네이트를 포함하는 제형으로부터 생성된 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 포함하며; 본 페인트 대체 필름은 라이너 층을 추가로 포함하고, 폴리우레탄은 유리 전이 온도(T_g)가 42℃ 미만인 것을 특징으로 한다. 폴리우레탄은 바람직하게는 유리 전이 온도(T_g)가 40℃ 미만, 더 바람직하게는 38℃ 미만, 그리고 가장 바람직하게는 37℃ 미만이다.
- [0016] 바람직하게는, 폴리우레탄은 유리 전이 온도(T_g)가 -20℃ 내지 42℃, 바람직하게는 -10℃ 내지 42℃ 또는 내지 40℃, 더 바람직하게는 0℃ 내지 42℃, 내지 40℃ 또는 내지 38℃, 그리고 가장 바람직하게는 0℃ 내지 37℃의

범위일 것이다.

- [0017] 블로킹된 아이소시아네이트가 본 발명의 태양에서 유리한데, 이것은 (제형을 사용하여 폴리우레탄을 생성하기 전의) 제형에 대하여 장시간의(바람직하게는 무제한의) 가사 수명(pot life)을 제공하기 때문으로, 이는 페인트 대체 필름의 제조에서 큰 이점을 제공한다. 더욱이, 블로킹된 아이소시아네이트 전구체의 사용은 원 포트 제형(one pot formulation)의 사용, 제조의 간소화, 및 제조 동안의 선택적인 착색제의 첨가를 가능하게 한다.
- [0018] 중합체 층은 착색제를 추가로 포함하는 착색 중합체 층일 수 있다. 일반적으로, 착색제는 폴리우레탄 중합체 층의 특성을 유의하게 변경시키지 않을 것이다. 따라서, 상이한 착색제들이 통상 상호교환가능하게 사용될 수 있다. 대안적으로, 중합체 층은 사실상 투명하거나 반투명할 수 있다(즉, 착색제가 첨가되지 않음).
- [0019] 페인트 대체 필름은 단일 중합체 층 또는 2개 이상의 중합체 층을 포함할 수 있다. 2개, 또는 그 이상의 중합체 층이 존재하는 경우, 각 중합체 층은 착색 층일 수 있거나 또는 각 중합체 층은 무색 층일 수 있다. 대안적으로, 예를 들어 2층 시스템에서, 하나의 중합체 층은 착색 중합체 층일 수 있고, 하나의 중합체 층(통상 상부 중합체 층)은 무색(통상 투명 또는 불투명한) 중합체 층일 수 있다.
- [0020] 바람직하게는, 페인트 대체 필름은 접착제 층을 추가로 포함할 것이다. 접착제 층이 유리한데, 그것은, 부품, 예를 들어 차량의 부품의 제조 후에도 페인트를 대체하기 위해 사용될 수 있는 자가-접착 페인트 대체 층의 생성을 가능하게 하기 때문이다. 자가-접착 페인트 대체 층은, 특히 자동차 응용을 위해, 예를 들어 차량용 차체 색 적용, 차량 상의 그래픽 또는 상이한 착색 구성요소(예를 들어, 루프)를 위해, 표면 상에 투명 필름 또는 착색 필름을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는, 접착제 층은 감압 접착제 층일 것이다.
- [0021] 특히 유용한 접착제, 그리고 특히나 감압 접착제는 노출된 표면 상에 미세구조화된 특징부들을 보유할 수 있는 것들을 포함한다. 따라서, 바람직하게는 접착제 층은 미세구조화된 접착제 층이다.
- [0022] 바람직한 실시 형태에서, 라이너 층은 미세구조화된 라이너 층이다. 이는 특히 유리한데, 그것이 미세구조화된 접착제 층을 한정하는 편리한 방식을 가능하게 하기 때문이다.
- [0023] "미세구조체"는 구조체들의 적어도 하나의 치수가 미시적인(즉, 대체로 1 mm 미만 내지 0.25 mm 미만인 치수를 갖는) 구조체들의 구성을 의미한다.
- [0024] 미세구조화된 접착제는 바람직하게는 접착제 내에 채널들을 포함한다. 채널들은 접착제 내에 임의의 500 μm 직경 원형 면적당 $1 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ 이상의 부피를 포함할 수 있다. 채널들은 유리한데, 이들은 필름이 표면에 적용될 때 필름의 주연부로의 유체(예를 들어, 공기) 배출을 위한 출구 경로를 생성하기 때문이다. 추가적으로, 미세구조화된 접착제는 표면 상에의 필름의 편리한 위치결정(positioning)을 가능하게 한다.
- [0025] 따라서, 바람직하게는, 미세구조화된 접착제 층은 미세구조화된 채널들을 포함한다.
- [0026] 채널들은 바람직하게는 노출된 표면으로부터 접착제 내로 연장되는 연속 개방 경로들 또는 홈들이다. 채널들은 접착제 층의 주연 부분에서 끝나거나 또는 페인트 대체 필름의 주연 부분에서 끝나는 다른 채널들과 연통될 수 있다. 채널들의 형상은 가공 방법에 따라 매우 다양할 수 있지만, 각각 바람직하게는 V자형, U자형, 직사각형 또는 사다리꼴 단면을 갖는다. 구조체들은 접착제의 표면 주위에 랜덤하게 배치될 수 있거나 또는 직사각형 패턴으로 배치될 수 있다.
- [0027] 일반적으로, 페인트 대체 필름 상의 미세구조화된 접착제 층은 페인트 대체 필름이 표면 상에 대한 필름의 강력한 적용 전에 표면 위로 위치결정될 수 있게 한다. 접착제의 미세구조화된 표면은, 접착제와 기재의 표면 사이의 접합을 가능하게 하기에 충분한 압력이 적용될 때까지, 물품이 기재의 표면 위로 슬라이딩될 수 있게 하거나, 또는 기재의 표면으로부터 용이하게 제거될 수 있게 한다. 접착제 층의 미세구조체는 또한, 접합력이 페인트 대체 필름에 적용됨에 따라, 접착제와 기재 사이의 계면으로부터의 유체(예를 들어, 공기)의 배출을 향상시킨다.
- [0028] 미세구조화된 표면은 감압 접착제 층을 직접 엠보싱함으로써 형성될 수 있다. 미세구조화된 특징부들은 미세구조화된 몰딩 공구, 배킹 또는 라이너를 사용하여 엠보싱함으로써, 또는 미세구조화된 몰딩 공구, 배킹 또는 라이너 상에 코팅되고 이로부터 그가 이후에 제거됨으로써 적용될 수 있다. 대안적으로, 그리고 바람직하게는, 라이너 층을 먼저 엠보싱하고, 이어서 감압 접착제로 코팅하여 접착제에 구조체들을 부여할 수 있다.
- [0029] 선택되는 특정 접착제는 필름이 위에 적용될 기재의 유형 및 접착제-배킹된(adhesive-backed) 물품을 생성하는데 사용되는 미세구조화 방법에 좌우된다. 추가적으로, 유용한 미세구조화된 감압 접착제들은, 접착제-배킹된

물품의 이용을 가능하게 하기에 충분한 시간 동안, 통상 그들의 미세구조화된 표면을 보유할 수 있다.

[0030] 따라서, 일반적으로 임의의 감압 접착제가 본 발명에 적합할 수 있다. 접착제는 전형적으로 이것을 접착하고자 하는 기재의 유형에 기초하여 선택된다. 감압 접착제의 부류는 아크릴, 접착부여된(tackified) 고무, 접착부여된 합성 고무, 에틸렌 비닐 아세테이트, 실리콘, 및 유사 접착제를 포함한다.

[0031] 바람직한 감압 접착제 부류는 적어도 알킬 아크릴레이트와 적어도 하나의 강화 공단량체(reinforcing comonomer)의 반응 생성물인 것들이다. 적합한 알킬 아크릴레이트는 단일중합체 유리 전이 온도가 약 -10°C 미만인 것들이며, 예를 들어 n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 아이소옥틸아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트 등을 포함한다. 적합한 강화 단량체는 단일중합체 유리 전이 온도가 약 -10°C 인 것들이며, 예를 들어 아크릴산, 이타콘산, 아이소보르닐 아크릴레이트, N,N-다이메틸아크릴아미드, N-비닐 카프로락탐, N-비닐 피롤리돈 등을 포함한다.

[0032] 이들 접착제는, 용매 또는 물 중에 분산되어 이형 라이너 상에 코팅되고, 건조되고, 선택적으로 가교결합된 중합체일 수 있다. 용매계 또는 수계 감압 접착제 조성물이 사용되는 경우, 접착제 층은 바람직하게는 건조 단계를 거쳐서 모든 또는 대부분의 캐리어 액체를 제거한다. 매끄러운 표면을 달성하기 위해 추가의 코팅 단계가 필요할 수 있다. 이들 접착제는 또한 라이너 또는 미세구조화된 배킹 상에 고온 용융 코팅될 수 있다. 추가적으로, 단량체성 예비-접착제 조성물이 라이너 상에 코팅되고 열, UV 방사선, 또는 e-빔 방사선과 같은 에너지 공급원에 의해 중합될 수 있다.

[0033] 선택적인 접착제 층의 두께는 여러 인자에 좌우되는데, 이러한 인자에는, 예를 들어 접착제 조성물, 미세구조화된 표면을 형성하는 데 사용되는 구조체들의 유형, 기재의 유형, 및 필름의 두께가 포함된다. 일반적으로, 접착제 층의 두께는 미세구조화된 표면을 포함하는 구조체들의 높이보다 더 크다.

[0034] 선택적인 그리고 바람직한 접착제 층은, 존재하는 경우, 통상 두께가 0 내지 100 μm , 바람직하게는 20 내지 75 μm , 더 바람직하게는 25 내지 50 μm , 그리고 가장 바람직하게는 30 내지 40 μm 의 범위일 것이다.

[0035] 감압 접착제는 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 중합의 방법, 코팅 방법, 최종 용도 등에 따라, 개시제, 충전제, 가소제, 접착부여제, 사슬 전달제, 섬유 보강제, 직포 및 부직포, 발포제, 산화방지제, 안정제, 난연제, 점도 향상제, 착색제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제가 사용될 수 있다.

[0036] 접착제 층을 사용하는 경우, 중합체 층과 접착제 층 사이의 접착력을 촉진시키기 위해 화학적 또는 물리적 전처리가 선택적으로 사용될 수 있다. 하나의 가능한 화학적 전처리는 프라이머를 사용하는 것이다. 적합한 프라이머의 유형은 사용되는 중합체 층 및 접착제 층에 따라 달라질 것이다. 적합한 프라이머의 예에는 염소화 폴리올레핀, 폴리아미드, 및 개질된 아크릴 중합체가 포함된다. 전형적으로, 프라이머를 매우 낮은 농도로, 예를 들어 약 5% 고형물 미만으로 적절한 용매 중에 분산시키고, 필름 상에 코팅하고, 실온 또는 승온에서 건조시켜 매우 얇은 층을 형성한다. 사용되는 전형적인 용매는 물, 헵탄, 톨루엔, 아세톤, 에틸 아세테이트, 아이소프로판올 등을 포함할 수 있는데, 이들은 단독으로 또는 이들의 블렌드로서 사용된다. 사용되는 물리적 전처리 방법은 바람직하게는 화염, 플라즈마 또는 코로나 처리의 것들이다.

[0037] 중합체 층의 제조 시, 이것은 캐리어(배킹으로도 알려짐) 층 상에 캐스팅될 수 있다. 적합한 (캐리어) 배킹 층의 선택은 미리 결정된 광택 및 외관을 갖는 중합체 층이 생성될 수 있게 한다. 따라서, 페인트 대체 필름은 무광택 외관, 광택 외관 또는 텍스처화된 외관을 가질 수 있다.

[0038] (다르게는 캐리어 층으로 불릴 수 있는) 이러한 배킹 층은 유리한데, 그것이 폴리우레탄 층이, 선택적으로, 위에 캐스트 코팅될 수 있는 지지체를 제공하기 때문이다. 적합한 캐리어/배킹 층은 종이(바람직하게는 중합체 코팅지) 또는 중합체 배킹 층, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 다른 적합한 재료를 기재로 할 수 있다.

[0039] 따라서, 페인트 대체 필름은 배킹 층을 추가로 포함할 수 있다. 접착제 층이 존재하는 경우, 바람직하게는, 중합체 층(폴리우레탄 층)은 배킹 층의 반대편 면 상에 접착제 배킹되며, 바람직하게는 접착제 층은, 바람직하게는 미세구조화된 라이너에 의해 부여된 미세구조화된 표면을 갖는다.

[0040] 본 발명의 의외의 이점은 본 발명에 따른 중합체 층이 연신성 및 순응성이어서 (바람직하게는 주름 없이) 표면의 우수한 커버리지(coverage)를 가능하게 한다는 것이다. 따라서, 바람직하게는 폴리우레탄은 파단 신율이 80% 초과, 더 바람직하게는 90% 초과, 그리고 가장 바람직하게는 100% 초과이다.

- [0041] 적어도 하나의 블로킹된 아이소시아네이트는 블로킹된 지방족 아이소시아네이트를 포함하는 경우가 바람직하다. 이는 유리한 것으로 입증되었는데, 본 발명의 필름에서의 지방족 아이소시아네이트의 사용은 풍화(weathering)에 영향을 덜 받는 중합체 층을 제공하기 때문이다.
- [0042] 적합한 아이소시아네이트의 바람직한 예는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HDI) 또는 아이소포론 다이아이소시아네이트(IPDI) 또는 4,4'-다이사이클로헥실메탄다이아이소시아네이트(H12MDI) 또는 이들 아이소시아네이트 중 둘 이상의 혼합물 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0043] 블로킹된 아이소시아네이트는 임의의 일반적으로 알려진 블로킹제로 블로킹될 수 있다. 바람직한 블로킹제는 에스테르, 에테르, 아민, 말로네이트, 피라졸, 옥심, 페놀, 또는 락탐 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다. 가장 바람직한 블로킹제는 다이에틸 말로네이트(DEM), 또는 다이아이소프로필 아민(DIPA), 메틸에틸케톡심(MEKO), 카프로락탐(ecap), 3,5 다이메틸 피라졸(DMP), t-부틸 벤질 아민(BEBA), 글리콜 에테르 또는 이들 블로킹제의 혼합물 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0044] 폴리올들 중 적어도 하나는 폴리카프로락톤, 분지형 폴리에스테르, 선형 폴리에스테르, 지방족 폴리카르보네이트 폴리에스테르, 또는 하이드록실 함유 폴리아크릴레이트로부터 선택되는 경우가 바람직하다.
- [0045] 바람직하게는, 폴리올 내의 %OH는 0.5% 내지 25%, 더 바람직하게는 1% 내지 20%, 그리고 가장 바람직하게는 1% 내지 15%의 범위이다. 폴리올의 상이한 카테고리들에 대한 %OH의 가장 바람직한 범위는 대체로 다음과 같다 (100% 고형물 수치 기준): 폴리에스테르 폴리올 1% 내지 15%, 폴리카르보네이트 및/또는 폴리카르보네이트 에스테르 1% 내지 8%, 폴리카프로락톤 폴리올 1% 내지 10%, 폴리아크릴레이트 폴리올 2% 내지 8%.
- [0046] 사용된다면, 바람직하게는 폴리카프로락톤 폴리올은 작용기가 2, 3 또는 4개이고/이거나 분자량(Mw)이 1000 미만이다.
- [0047] 바람직하게는, 폴리올들의 OH 당량비는 1:4 내지 4:1, 더 바람직하게는 1:3 내지 3:1, 가장 바람직하게는 1:2.7 내지 2.7:1의 범위이다.
- [0048] 접착제 층이 존재하는 경우, 바람직하게는 접착제 층은 중합체 층에 대해 연속적이며, 더 바람직하게는 전체적으로 연속적이다(즉, 중합체 층 전체에 걸쳐 연장되어 있다). 이는 유리한데, 접착제가 중합체 층의 전체 범위에 걸쳐 존재하여, 커버하고자 하는 표면에 대한 접착력을 상당히 개선하는 것을 보장하기 때문이다.
- [0049] 페인트 대체 필름은, 필요하다면, 적어도 하나의 추가 층을 추가로 포함할 수 있다. 추가 층은 필름에 대해 향상된 또는 변경된 특성을 제공하기 위한 추가 폴리우레탄 층일 수 있다.
- [0050] 라이너 층은 임의의 적합한 기재, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 바람직하게는 크래프트지를 포함할 수 있다.
- [0051] 중합체 층의 제형은 폴리우레탄 층의 특성을 향상시키거나 개선하기 위해 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 그러한 첨가제는 자외광 흡수제, 산화방지제, 촉매, 및/또는 습윤제 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.
- [0052] 통상, 중합체 층은 두께가 20 내지 200 μm , 바람직하게는 40 내지 150 μm , 더 바람직하게는 45 내지 120 μm , 그리고 가장 바람직하게는 50 내지 110 μm 의 범위일 것이다.
- [0053] 의도된 용도 및 필요한 색에 따라 임의의 적합한 착색제가 사용될 수 있다. 적합한 착색제의 예에는 산화티타늄, 카본 블랙, 적색 안료, 황색 안료, 녹색 안료, 알루미늄 안료 중 하나 이상이 포함된다(또는 이들 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다).
- [0054] 제3 태양에서, 본 발명은 페인트 대체 필름의 생성 방법을 제공하며, 본 방법은 배킹 층을 제공하는 단계, OH 당량비가 4.5:1 내지 1:4.5의 범위인 둘 이상의 폴리올 및 하나 이상의 블로킹된 아이소시아네이트를 포함하는 액체 제형을 제공하는 단계, 배킹 층을 액체 제형으로 캐스트-코팅하는 단계, 및 액체 제형을 겔화하여 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0055] 대안적으로, 본 발명은 페인트 대체 필름의 생성 방법을 제공하며, 본 방법은 배킹 층을 제공하는 단계, 적어도 하나의 폴리올 및 적어도 하나의 블로킹된 아이소시아네이트를 포함하는 액체 제형을 제공하는 단계 - 적어도 하나의 폴리올 및 아이소시아네이트는 유리 전이 온도(T_g)가 42°C 미만(바람직하게는 40°C 미만, 더 바람직하게는 38°C 미만, 그리고 가장 바람직하게는 37°C 미만)인 폴리우레탄을 제공하도록 선택됨 -, 배킹 층을 액체 제

형으로 캐스트-코팅하는 단계, 및 액체 제형을 겔화하여, 유리 전이 온도(T_g)가 42℃ 미만(바람직하게는 40℃ 미만, 더 바람직하게는 38℃ 미만, 그리고 가장 바람직하게는 37℃ 미만)인 폴리우레탄을 포함하는 중합체 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0056] 본 발명은 대단히 유리한데, 이는 캐스트 방법을 사용할 수 있기 때문이다. 캐스트 방법은 액체 전구체를 사용하며, 이에 따라 중합체 제형 내의 성분들의 탁월하고 완전한 혼합을 가능하게 한다. 이는 페인트 대체 필름에서 특히 중요한데, 필름을 가로질러 일관된 외관을 보장하는 것이 중요하기 때문이다. 특히, 착색제가 사용되는 경우, 액체 제형의 사용은 탁월한 색 일관성 및 재현성을 가능하게 한다.

[0057] 본 방법에서, 액체 제형의 겔화는 액체 제형을 탈블로킹 온도(de-blocking temperature) - 이 온도 이상에서 블로킹된 아이소시아네이트 또는 그 각각이 해리됨 - 로 열처리하여 액체 제형을 겔화되게 하는 것을 포함하는 경우가 바람직하다.

[0058] 통상, 블로킹제는 탈블로킹 온도가 110℃ 이상이 되도록 선택될 것이다.

[0059] 제4 태양에서, 본 발명은 표면 커버 방법을 제공하며, 본 방법은 제1 또는 제2 태양에서와 같은 페인트 대체 필름을 제공하는 단계, 페인트 대체 필름의 라이너 층을 제거하는 단계, 및 필름을 표면에 적용하는 단계를 포함한다.

[0060] 표면은 페인팅된 표면, 금속 표면 및/또는 플라스틱 표면일 수 있다.

[0061] 바람직하게는, 본 방법은 자동화 시스템, 더 바람직하게는 로봇을 사용하여 수행된다.

[0062] 제4 태양에서, 본 발명은 차량을 제공하며, 본 차량은 적어도 하나의 표면을 가지며, 상기 표면의 적어도 일부는 표면에 접착된 페인트 대체 층으로 커버되며, 페인트 대체 층은 착색제 및 적어도 하나의 블로킹된 폴리우레탄 전구체로부터 생성된 폴리우레탄을 포함하는 착색 중합체 층을 포함한다.

[0063] 본 발명은 하기 실시예에 의해 예시된다.

[0064] 실시예

[0065] 실시예에서는, 다수의 폴리우레탄 필름을 제조하였으며, 이들은 표 1 및 표 2에 전반적으로 기재된 바와 같이 특성화되었다. 실시예 1 내지 실시예 10 및 비교예 1 내지 비교예 8은 착색제를 포함하지 않았다. 그러나, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 재료들의 물리적 특성에 대체로 영향을 주지 않고서 착색제가 이들 제형에 첨가될 수 있다. 실시예의 폴리우레탄 층을 기반으로 한 페인트 대체 필름은 또한 라이너 층(예를 들어, 종이 라이너)을 포함할 것이다.

[0066] 재료 목록

[0067] 성분 A(폴리올)

[0068] A1: 카파(Capa) 3050, 폴리카프로락톤, 100% 고형물, 퍼스토프 홀딩 에이비(Perstorp Holding AB)(스웨덴 소재)로부터 구매가능함.

[0069] A2: 데스모펜(Desmophen) 690, 분지형 폴리에스테르 수지, 70% 고형물로 메톡시프로필 아세테이트(MPA) 중에 용해됨, 바이엘 머티리얼 사이언스(Bayer Material Science)(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0070] A3: 데스모펜 1200, 선형 지방족 폴리카르보네이트 폴리에스테르, 100% 고형물, 바이엘 머티리얼 사이언스(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0071] A4: 데스모펜 680, 분지형 폴리에스테르 수지, 70% 고형물로 부틸 아세테이트 중에 용해됨, 바이엘 머티리얼 사이언스(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0072] A5: K-플렉스(K-Flex) XM 337, 지방족 포화 폴리에스테르 다이올 개질제, 100% 고형물, 킹 인더스트리즈(King Industries)(유럽 소재)로부터 구매가능함.

[0073] A6: 데스모펜 670, 약간 분지형인 폴리에스테르 수지, 80% 고형물로 부틸 아세테이트 중에 용해됨, 바이엘 머티리얼 사이언스(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0074] A7: 데스모펜 A 165 BA/X, 하이드록실 함유 폴리아크릴레이트 수지, 65% 고형물로 BA/X 중에 용해됨, 바이엘 머티리얼 사이언스(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0075] 이들 폴리올 각각에 대한 OH 당량의 계산치가 하기 표에 나타나 있다.

폴리올 라벨	폴리올에 대한 설명	폴리올 유형	공급된 그대로				100% 고형물 함량 (즉, 건조 중량)으로 계산됨	
			%고형물	용매	%OH	OH 당량	%OH (100% 고형물 함량)	OH 당량 (100% 고형물 함량)
A1	카와 3050	폴리카프로락톤	100	없음	9.5	180	9.5	180
A2	테스모펜 690 MPA	분지형 폴리에스테르	70	메톡시프로필 아세테이트	1.4	1214	2.0	850
A3	테스모펜 1200	선형 지방족 폴리카르보네이트 폴리에스테르	100	없음	1.7	1000	1.7	1000
A4	테스모펜 680 BA	분지형 폴리에스테르	70	부틸아세테이트	2.2	772	3.1	548
A5	K-플렉스 XM 337	지방족 포화 폴리에스테르 다이올	100	없음	6.5	260	6.5	260
A6	테스모펜 670 BA	약간 분지형인 폴리에스테르	80	부틸아세테이트	3.5	485	4.3	395
A7	테스모펜 A 165 BA/X	하이드록실 함유 폴리아크릴레이트	65	부틸아세테이트 / 자일렌	1.7	1000	2.6	654

폴리올 A1 내지 A7의 OH 당량의 계산치를 나타낸 표.

실시에 1(하기 표 1 참조)에 대한 OH 당량 기준(건조 중량, 100% 고형물)으로의 폴리올들의 비의 예시적인 계산은 폴리올 1 850 x 75 / 100 = 637.5; 폴리올 2 1000 x 25 / 100 = 250; 비 2.6 : 1 이다.

[0076]

[0077] 성분 B(블로킹된 아이소시아네이트)

[0078] B2: 테스모두르(Desmodur) BL 3575-1, 블로킹된 HDI계 아이소시아네이트, 블로킹제 DMP, SN100/MPA 중 75% 고형물, 바이엘 머티리얼 사이언스(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0079] B3: 테스모두르 BL 3370, 블로킹된 HDI계 아이소시아네이트, 블로킹제 DEM/DIPA, MPA 중 70% 고형물, 바이엘 머티리얼 사이언스(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0080] 성분 C(산화방지제)

[0081] C1: 이르가녹스(Irganox) 1010, 입체 장애 페놀성 산화방지제, 펜타에리트리톨테트라키스(3-(3-5, 다이tert. 부틸-4-하이드록실페닐)프로피오네이트, 바스프(BASF)(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0082] 성분 D(UV 흡수제 블렌드)

[0083] D1: 티누빈(Tinuvin) B75, UV-흡수제 블렌드, 바스프(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0084] D2: 티누빈 5060, UV-흡수제 블렌드, 바스프(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0085] 성분 E(착색제)

[0086] E1: 크로노스(Kronos) CL 2360, 이산화티타늄 안료, 크로노스 유럽(Kronos Europe)(벨기에 소재)로부터 구매가능함.

[0087] E2: 이소버살(Isoversal) LM 00670/9174, 카본 블랙 페이스트, 이에스엘-케미 게엠베하 운트 코. 카게(ISL-Chemie GmbH & Co. KG)(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0088] E3: 이소버살 로트(Rot) LM 00679/3274, 적색 안료 페이스트, 이에스엘-케미 게엠베하 운트 코. 카게(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0089] E4: 이소버살 옐로우(Yellow) LM 00675/2174, 황색 안료 페이스트, 이에스엘-케미 게엠베하 운트 코. 카게(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0090] E5: 스타파 메탈룩스(Stapa Metallux) 1071, 알루미늄 안료, 65% 고형물의 페이스트로서 구매가능함, 에카르트 게엠베하(Eckart GmbH)(독일 소재)로부터 구매가능함.

[0091] 성분 F(촉매)

[0092] F1: 배로스탭(Baerostab) DBTL/C(다이부틸주석다이라우레이트), 미네랄 앤드 피그먼트 솔루션즈 인크.(Mineral and Pigment Solutions Inc.)(미국 소재)로부터 구매가능함.

[0093] 성분 G(습윤제)

[0094] G1: 쓰리엠 노벡(3M Novec) FC 4434, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 중 25% 플루오로지방족 중합체 에스테르, 쓰리엠(벨기에 엔.브이.(Belgium N.V.))으로부터 구매가능함.

[0095] 구성요소 H(캐스팅지 또는 이형 캐리어)

[0096] H1: 3M-SCW 231, 이형 캐리어, 하기에 기재된 바와 같이 제조됨.

[0097] 중합체-코팅지를 포함하는 이형 캐리어 SCW231은, 108 g의 HIFI 크래프트지(켄 테네로 아게(Chem Tenero AG)로부터 입수가능함)를 취하여 이를 아크릴 이형 재료의 용액으로 코팅하여 제조하였다. 이어서, 코팅지를 건조시켜 건조 코팅 중량 14 내지 18 g/cm²를 제공하였다. 코팅지 표면은 매끄럽고 광택이 있으며 대략 1.0 μm의 평균 조도 Rz를 나타낸다.

[0098] 구성요소 I(감압 접착제)

[0099] I1: 감압 접착 전사 테이프, (3M) 9461P 접착 전사 테이프.

[0100] [표 1]

실시예(E) 또는 비교예 (C)	색	층	두께(μm)	폴리올				아이소시아네이트		
				폴리올 1	폴리올 2	폴리올의 OH 당량(공급된 그대로)	폴리올들의 OH 당량의 비(100% 교형률 기준)	유형	블로킹 기	성분
E1	투명함	이중	100	A2	A3	75/25	2.6:1	HDI	DEM/DIPA	B3
E2	투명함	이중	100	A2	A3	65/35	1.6:1	HDI	DEM/DIPA	B3
E3	투명함	이중	100	A2	A6	25/75	1:1.4	HDI	DEM/DIPA	B3
E4	투명함	이중	100	A2	A6	15/85	1:2.6	HDI	DEM/DIPA	B3
E5	투명함	이중	100	A2	A1	25/75	1.6:1	HDI	DEM/DIPA	B3
E6	투명함	이중	100	A2	A1	15/85	1:1.2	HDI	DEM/DIPA	B3
E7	투명함	이중	100	A2	A1	25/75	1.6:1	HDI	DMP	B2
E8	투명함	단일	50	A2	A6	25/75	1:1.4	HDI	DEM/DIPA	B3
E9	투명함	단일	75	A2	A3	70/30	2:1	HDI	DEM/DIPA	B3
E10	투명함	이중	100	A6	A7	75/25	1.8:1	HDI	DEM/DIPA	B3
E11	은색	이중	100	A2	A1	35/65	2.5:1	HDI	DEM/DIPA	B3
E12	흑색	단일	75	A2	A3	70/30	2:1	HDI	DEM/DIPA	B3
E13	백색	단일	75	A2	A3	70/30	2:1	HDI	DEM/DIPA	B3

[0101]

E14	적색	단일	75	A2	A3	70/30	2:1	HDI	DEM/DIPA	B3
E15	황색	단일	75	A2	A3	70/30	2:1	HDI	DEM/DIPA	B3
C1	투명함	이중	100	A1	없음	100	단일 성분	HDI	DEM/DIPA	B3
C2	투명함	이중	100	A2	없음	100		HDI	DEM/DIPA	B3
C3	투명함	이중	100	A3	없음	100		HDI	DEM/DIPA	B3
C4	투명함	이중	100	A4	없음	100		HDI	DEM/DIPA	B3
C5	투명함	이중	100	A5	없음	100		HDI	DEM/DIPA	B3
C6	투명함	이중	100	A2	A3	85/15	4.8:1	HDI	DEM/DIPA	B3
C7	투명함	이중	100	A2	A6	75/25	6.5:1	HDI	DEM/DIPA	B3
C8	투명함	이중	100	A2	A1	50/50	4.7:1	HDI	DEM/DIPA	B3

[0102]

[0103] 약어: HDI = 헥사메틸렌다이아이소시아네이트; DEM: 다이에틸말로네이트; DEM/DIPA: 다이에틸말로네이트 / 다이아이소프로필아민; DMP: 3,5 다이메틸 피라졸.

[0104] 예시적인 제조:

[0105] 단계 1: 폴리우레탄 용액의 제조:

[0106] 성분 F1을 자일렌 중 10 중량%로 희석시켰다. 표 1 및 표 2에서의 중량% F1은 10 중량%로 희석된 성분 F1을 지칭한다.

- [0107] 성분 G1을 자일렌 중 10 중량%로 희석시켰다. 표 1 및 표 2에서의 중량% G1은 10 중량%로 희석된 성분 G1을 지칭한다.
- [0108] 폴리우레탄 용액은 표 2에 나타난 바와 같았다:
- [0109] 실시예 E1 내지 E10, C1 내지 C8
- [0110] 폴리올(성분 A1 내지 A7), UV 블렌드(성분 D1), 습윤제(성분 G1, 자일렌 중 10 중량%로 희석됨), 촉매(성분 F1, 자일렌 중 10 중량%로 희석됨) 및 블로킹된 아이소시아네이트(성분 B1 내지 B4)를 첨가하면서 혼합함으로써 투명 코팅 용액을 제조하였다. 용액을 200 내지 400 rpm으로 5 내지 10분 동안 실험실용 교반기(lab stirrer)로 교반하였다. 단일 성분들의 제형이 표 1 및 표 2에 기재되어 있다. 혼합 후, 폴리우레탄 코팅 용액을 코팅 전에 24시간 동안 실온에서 저장하였다.
- [0111] 실시예 E11, E12, E14, E15
- [0112] 폴리올(성분 A1 내지 A7), UV 블렌드(성분 D1), 습윤제(성분 G1, 자일렌 중 10 중량%로 희석됨), 촉매(성분 F1, 자일렌 중 10 중량%로 희석됨) 및 블로킹된 아이소시아네이트(성분 B1 내지 B4) 그리고 착색 안료 페이스트(성분 E2 내지 E5)를 첨가하면서 혼합함으로써 착색 코팅 용액을 제조하였다. 용액을 200 내지 400 rpm으로 10 내지 15분 동안 실험실용 교반기로 교반하였다. 단일 성분들의 제형이 표 1 및 표 2에 기재되어 있다. 혼합 후, 폴리우레탄 코팅 용액을 코팅 전에 24시간 동안 실온에서 저장하였다.
- [0113] 실시예 E13
- [0114] 폴리올(성분 A1 내지 A7), UV 블렌드(성분 D1), 습윤제(성분 G1, 자일렌 중 10 중량%로 희석됨), 촉매(성분 F1, 자일렌 중 10 중량%로 희석됨) 및 백색 안료(성분 E1)를 첨가하면서 혼합함으로써 백색 코팅 용액을 제조하였다. 이어서, 고속 믹서를 10 내지 15분 동안 3500 rpm으로 사용하여 안료를 분산시켰다. 제형을 12 내지 24시간 동안 실온에서 저장하고, 이어서 블로킹된 아이소시아네이트(성분 B3)를 첨가하였다. 용액을 200 내지 400 rpm으로 5 내지 10분 동안 실험실용 교반기로 교반하였다. 단일 성분들의 제형이 표 1 및 표 2에 기재되어 있다. 혼합 후, 폴리우레탄 코팅 용액을 코팅 전에 24시간 동안 실온에서 저장하였다.
- [0115] 단계 2: 구성요소 H(캐스팅지 또는 이형 캐리어) 상에의 폴리우레탄 용액의 캐스팅
- [0116] 실시예 E8
- [0117] 이렇게 제조된 코팅 조성물을 실험실 규모 나이프-코터를 사용하여 70 내지 90 μm 의 습윤 코팅 두께로 캐스팅지에 적용하였다. 코팅된 베이스 시트를 23℃에서 4분 동안 방치되게 하고, 이어서 그것을 100℃에서 4분 동안 그리고 이후에 150℃에서 4분 동안 강제 통풍 오븐 내에 넣어둠으로써 코팅 조성물을 경화시켰다.
- [0118] 실시예 E9 및 E11 내지 E15
- [0119] 이렇게 제조된 코팅 조성물을 실험실 규모 나이프-코터를 사용하여 130 내지 160 μm 의 습윤 코팅 두께로 캐스팅지에 적용하였다. 코팅된 베이스 시트를 23℃에서 6분 동안 방치되게 하고, 이어서 그것을 100℃에서 6분 동안 그리고 이후에 160℃에서 6분 동안 강제 통풍 오븐 내에 넣어둠으로써 코팅 조성물을 경화시켰다.
- [0120] 실시예 E1 내지 E6, E10, 및 C1 내지 C8
- [0121] 이렇게 제조된 코팅 조성물을 실험실 규모 나이프-코터를 사용하여 60 내지 80 μm 의 습윤 코팅 두께로 캐스팅지에 적용하였다. 코팅된 베이스 시트를 23℃에서 4분 동안 방치되게 하고, 이어서 그것을 100℃에서 4분 동안 그리고 이후에 150℃에서 4분 동안 강제 통풍 오븐 내에 넣어둠으로써 코팅 조성물을 경화시켰다.
- [0122] 이어서, 이렇게 제조된 코팅 조성물을 실험실 규모 나이프-코터를 사용하여 60 내지 80 μm 의 습윤 코팅 두께로, PU 필름을 갖는 제1 층 캐스팅지에 적용하였다. 코팅된 베이스 시트를 23℃에서 4분 동안 방치되게 하고, 이어서 그것을 100℃에서 4분 동안 그리고 이후에 150℃에서 4분 동안 강제 통풍 오븐 내에 넣어둠으로써 코팅 조성물을 경화시켰다.
- [0123] 실시예 E7
- [0124] 이렇게 제조된 코팅 조성물을 실험실 규모 나이프-코터를 사용하여 60 내지 80 μm 의 습윤 코팅 두께로 캐스팅지에 적용하였다. 코팅된 베이스 시트를 23℃에서 4분 동안 방치되게 하고, 이어서 그것을 100℃에서 4분 동안 그리고 이후에 180℃에서 4분 동안 강제 통풍 오븐 내에 넣어둠으로써 코팅 조성물을 경화시켰다.

- [0125] 이어서, 이렇게 제조된 코팅 조성물을 실험실 규모 나이프-코터를 사용하여 60 내지 80 μm 의 습윤 코팅 두께로, PU 필름을 갖는 제1 층 캐스팅지에 적용하였다. 코팅된 베이스 시트를 23℃에서 4분 동안 방치되게 하고, 이어서 그것을 100℃에서 4분 동안 그리고 이후에 180℃에서 4분 동안 강제 통풍 오븐 내에 넣어둠으로써 코팅 조성물을 경화시켰다.
- [0126] 단계 3: 단계 2에 기재된, 구성요소 H 상에 코팅된 폴리우레탄 필름의 구성요소 I(감압 접착제)에 대한 라미네이션
- [0127] 실시예 E1 내지 E15, 및 C1 내지 C8
- [0128] 30 cm 폭 고무 롤(독일 소재의 바네케르 운트 코흐 게엠베하(Vaneker & Koch GmbH))을 사용하여, 손의 압력을 사용하고 각 방향으로 1회 또는 2회 롤링함으로써, 수작업으로 라미네이션을 행하였다.
- [0129] 단계 4: 구성요소 H(캐스팅지 또는 이형 캐리어)의 제거
- [0130] 실시예 E1 내지 E15, 및 C1 내지 C8
- [0131] 단계 3으로부터의 샘플을 3일 이상 동안 실온 조건 하에 저장한 후, 필름 표면으로부터 캐스팅지/이형 캐리어(구성요소 H)를 제거하였다.
- [0132] 시험 방법
- [0133] 내화학성
- [0134] 시험 유체:
- [0135] 염화나트륨(1%)
- [0136] 염화나트륨 / 표준화 먼지(normalized dirt)(각각 5%)
- [0137] 표준화 먼지 AATCC 123(5%)
- [0138] 나무진(tree resin) 용액 DuPont Art. 88370020
- [0139] 판크레아틴(Merck Art. 7130) / 탈염수(1:1)
- [0140] 시험 절차:
- [0141] 치수가 10 cm \times 10 cm인 접착제 코팅된 필름 샘플을, 투명 필름에 대해서는 흑색 페인팅된 패널(독일 소재의 크라우제(Krause)로부터의 VW 수리 페인트(repair paint)를 갖는 표준 알루미늄) 상에, 그리고 안료 첨가된(pigmented) 필름에 대해서는 독일 소재의 슈마허(Schumacher)로부터 표준 알루미늄(AlMg3, G22)으로서 입수가 가능한 알루미늄 패널 상에 적용하고, 22℃에서 24시간 동안 컨디셔닝한 후, 시험 유체를 적용한다.
- [0142] 1 내지 1.5 cm 직경의 유체 스폿을 생성하는 피펫에 의해 각 시험 유체를 필름 표면 상에 적용한다. 제조된 샘플을 45℃에서 30분 동안 공기 대류식 오븐 내에 넣어둔다. 제거 후에, 샘플을 S.L.C. ($23\pm1^\circ\text{C}$ 및 $50\pm5\%$ 상대 습도)에서 24시간 동안 저장하여 모든 유체의 완전 증발을 완료한다. 스폿들을 개별적으로 세정하고 S.L.C.에서의 추가 2시간의 회복 후에 시각적으로 평가한다.
- [0143] 하기의 불량 설명 및 등급이 적용된다.
- [0144] 등급 0 - 합격: 변화 없음
- [0145] - 가시적인 변화가 검출 불가능함
- [0146] 등급 1 - 합격: 매우 약간의 변화
- [0147] - 반사 시, 폐쇄 또는 차단된 외부 팽윤 에지가 가시적임
- [0148] - 바로 위로부터의 가시적인 팽윤 또는 결함이 없음
- [0149] - 내부 표면 팽윤 또는 결함이 없음
- [0150] 등급 2 - 허용가능함 - 합격: 약간의 변화
- [0151] - 임의의 광에서, 폐쇄 또는 차단된 외부 팽윤 에지가 가시적임

- [0152] - 내부 표면은 색 및/또는 광택에 있어서 최소한의 변화를 나타낼 수 있음
- [0153] - 내부 표면 팽윤 또는 결함이 없음
- [0154] 등급 3 - 불합격: 중간 정도의 변화
- [0155] - 임의의 광에서, 폐쇄 또는 차단된 외부 팽윤 에지가 가시적임
- [0156] - 내부 표면은 색 및/또는 광택에 있어서 중간 정도의 변화를 나타낼 수 있음
- [0157] - 내부 표면 팽윤 또는 결함이 없음
- [0158] 등급 4 - 불합격: 심각한 변화
- [0159] - 심각한 내부 및 외부 에지 팽윤
- [0160] - 내부 표면은 색 및/또는 광택에 있어서 심각한 변화를 나타냄
- [0161] 등급 5 - 불합격: 매우 심각한 변화
- [0162] - 심각한 내부 및 외부 에지 팽윤
- [0163] - 내부 표면은 색 및/또는 광택에 있어서 심각한 변화를 나타냄
- [0164] - 주름, 블리스터(blisters), 균열, 핀 포인트(pin point) 등과 같은 표면 결함
- [0165] 촉진 내후성(Accelerated weathering)(Xe)
- [0166] 백색 페인팅된 패널(미국 소재의 에이씨티(ACT)로부터의 648DM640 베이스코트 및 RK8014 클리어 코트를 갖는 강 패널)에 접착된 접착제-코팅된 필름의 샘플(40×40 mm)을 사용하였다. 접착된 샘플을 (DIN EN ISO 4892/2(09)에 따라) 23℃ 및 50% 상대 습도에서 24시간 컨디셔닝 후에, 아틀라스 일렉트릭 디바이스 컴퍼니(Atlas Electric Devices Co)(미국 일리노이주 시카고 소재)로부터 구매가능한 제논 내후성 시험기(weatherometer)(아틀라스(Atlas) CI 4000) 내에 장착하였다. 흑색 패널 / 표준 온도: 65/70 +/-2℃, 각 사이클은 광/물분무 사이클(light/waterspray cycle)(분) 102/18을 포함함. 방사선 에너지 0.55 W/m². 노출 기간은 착색 필름의 경우 2500시간이고, 투명 필름의 경우 4000시간이었다.
- [0167] 내후성에 대해 하기 척도에 따라 시각적으로 등급을 매겼다:
- [0168] 1 (합격) 가시적인 변화가 전혀 없거나 미소함
- [0169] 3 (합격 - 허용가능함) 약간 내지 중간 정도의 가시적 변화
- [0170] 5 (불합격) 필름에서의 광택 특성, 색 변화, 균열, 버블 또는 블리스터에 있어서의 사실상의/심각한 변화
- [0171] 색 변화는 분광 광도계(헌터랩 랩스캔(Hunterlab LabScan), 헌터랩 스펙트로플렉스(Hunterlab Spectroflex), 데이터 컬러 스펙트로플래시(Data Color Spectroflash))를 사용하여 측정하였다. 스케일 - CIELab; 발광체(Illuminant) - D65; 판독각 - 헌터랩 디바이스의 경우 10°, 데이터 컬러 디바이스의 경우 8°; 판독 영역 직경 - 1 인치(25 mm). CIELab, L*, a*, 및 b* 값의 측정을 행하였으며, 비교 측정의 경우에 ΔL*, Δa*, Δb* 및 ΔE의 자동 계산을 행하였다.
- [0172] 시험 절차: 필름의 최소한 40×40 mm 정사각형을 백색 기재 패널에 적용하였다. 먼저, 백색 기재 패널에 대한 L*, a*, b* 값을 측정하고 표준으로서 설정하였다. 이어서, 이 기재 패널에 적용된 필름 샘플에 대한 L*, a*, b* 값을 측정하였다. 두 측정 모두, 전술된 바와 같이, 동일한 장비 구성 및 파라미터로 수행하였다.
- [0173] 디바이스 소프트웨어는 두 측정 모두로부터 ΔE, ΔL*, Δa*, Δb*를 계산한다.
- [0174] 에이징 거동(aging behaviour)을 시험하는 경우, 이 방법을 에이징 노출 전과 후에 동일 패널 및 샘플 상에 적용하였다. 두 세트 모두의 ΔE, ΔL*, Δa*, Δb*를 결정하고, 값을 빼서 델타 ΔE, 델타 ΔL*, 델타 Δa* 및 델타 Δb* 값을 얻었다.
- [0175] 색 변화(델타 ΔE)는 다음과 같이 등급이 매겨진다:
- [0176] 투명한 경우:

- [0177] ≤ 2.0 : 합격
- [0178] > 2.0 : 불합격
- [0179] 착색된 경우:
- [0180] ≤ 5.0 : 합격
- [0181] > 5.0 : 불합격
- [0182] 광택 손실(델타 광택)은 (독일 소재의 비와이케이 가드너(Byk Gardner)로부터 모델 마이크로-TRI-글로스(micro-TRI-gloss)로서 입수가 가능한) 핸드-헬드 광택계를 사용하여 DIN 67530에 따라 측정하였다. 측정각은 60° 였다. 광택을 노출 전과 후에 측정하였다. 광택 차이를 델타 광택(Dgloss)으로서 계산하였다.
- [0183] 델타 광택의 등급은 다음과 같다:
- [0184] ≤ 25 합격
- [0185] > 25 불합격
- [0186] 내열성(100℃에서 7일)
- [0187] 40×40 mm의 폭을 갖는 접착제-코팅된 필름의 샘플을, 고무 롤러 및 손의 압력을 사용하여, 백색 페인팅된 패널(미국 소재의 에이씨티로부터의 648DM640 베이스코트 및 RK8014 클리어 코트를 갖는 강 패널)에 접착하였다. 접착된 샘플을 S.L.C.에서 24시간 동안 저장하였다. 접착된 샘플을 100℃에서 7일 동안 강제 통풍 오븐 내에 넣어두었다.
- [0188] 내열성에 대해 하기 척도에 따라 시각적으로 등급을 매겼다:
- [0189] 1 (합격) 가시적인 변화가 전혀 없거나 미소함
- [0190] 3 (합격 경계선) 약간 내지 중간 정도의 가시적 변화
- [0191] 5 (불합격) 필름의 광택 특성, 색 변화, 균열, 버블, 블리스터에 있어서의 사실상의/심각한 변화
- [0192] 색 변화는 분광 광도계(헌터랩 랩스캔, 헌터랩 스펙트로플렉스, 데이터 컬러 스펙트로플래시)를 사용하여 측정하였다. 스케일 - CIELab; 발광체 - D65; 관독각 - 헌터랩 디바이스의 경우 10° , 데이터 컬러 디바이스의 경우 8° ; 관독 영역 직경 - 1 인치(25 mm) 또는 본 명세서에 따른 다른 값. CIELab, L^* , a^* , 및 b^* 값의 측정을 행하였으며, 비교 측정의 경우에 DL^* , da^* , db^* 및 dE 의 자동 계산을 행하였다.
- [0193] 시험 절차: 필름의 최소한 40×40 mm 정사각형을 백색 기재 패널에 적용하였다. 먼저, 백색 기재 패널에 대한 L^* , a^* , b^* 값을 측정하고 표준으로서 설정하였다. 이어서, 이 기재 패널에 적용된 필름 샘플에 대한 L^* , a^* , b^* 값을 측정하였다. 두 측정 모두, 전술된 바와 같이, 동일한 장비 구성 및 파라미터로 수행하였다.
- [0194] 디바이스 소프트웨어는 두 측정 모두로부터 dE , dL^* , da^* , db^* 를 계산한다.
- [0195] 에이징 거동을 시험하는 경우, 이 방법을 에이징 노출 전과 후에 동일 패널 및 샘플 상에 적용하였다. 두 세트 모두의 dE , dL^* , da^* , db^* 를 결정하고 빼서 델타 dE , 델타 dL^* , 델타 da^* 및 델타 db^* 값을 얻었다.
- [0196] 색 변화(dE)는 다음과 같이 등급이 매겨졌다:
- [0197] ≤ 2.1 : 합격
- [0198] > 2.1 : 불합격
- [0199] 내열성(80℃에서 1000 시간)
- [0200] 40×40 mm의 폭을 갖는 접착제-코팅된 필름의 샘플을, 고무 롤러 및 손의 압력을 사용하여, 백색 페인팅된 패널(미국 소재의 에이씨티로부터의 648DM640 베이스코트 및 RK8014 클리어 코트를 갖는 강 패널)에 접착하였다. 접착된 샘플을 S.L.C.에서 24시간 동안 저장한다. 접착된 샘플을 80℃에서 1000시간 동안 강제 통풍 오븐 내에 넣어두었다.
- [0201] 내열성에 대해 하기 척도에 따라 시각적으로 등급을 매겼다:
- [0202] 1 (합격) 가시적인 변화가 전혀 없거나 미소함

- [0203] 3 (합격 경계선) 약간 내지 중간 정도의 가시적 변화
- [0204] 5 (불합격) 필름의 광택 특성, 균열, 버블, 블리스터에 있어서의 사실상의/심각한 변화
- [0205] 색 변화는 분광 광도계(헌터랩 랩스캔, 헌터랩 스펙트로플렉스, 데이터 컬러 스펙트로플래시)를 사용하여 측정하였다. 스케일 - CIELab; 발광체 - D65; 관독각 - 헌터랩 디바이스의 경우 10° , 데이터 컬러 디바이스의 경우 8° ; 관독 영역 직경 - 1 인치(25 mm). CIELab, L^* , a^* , 및 b^* 값의 측정을 행하였으며, 비교 측정의 경우에 DL^* , da^* , db^* 및 dE 의 자동 계산을 행하였다.
- [0206] 시험 절차: 필름의 최소한 40×40 mm 정사각형을 백색 기재 패널에 적용하였다. 먼저, 백색 기재 패널에 대한 L^* , a^* , b^* 값을 측정하고 표준으로서 설정하였다. 이어서, 이 기재 패널에 적용된 필름 샘플에 대한 L^* , a^* , b^* 값을 측정하였다. 두 측정 모두, 전술된 바와 같이, 동일한 장비 구성 및 파라미터로 수행하였다.
- [0207] 디바이스 소프트웨어는 두 측정 모두로부터 dE , dL^* , da^* , db^* 를 계산한다.
- [0208] 에이징 거동을 시험하는 경우, 이 방법을 에이징 노출 전과 후에 동일 패널 및 샘플 상에 적용하였다. 두 세트 모두의 dE , dL^* , da^* , db^* 를 결정하고 빼서 델타 dE , 델타 dL^* , 델타 da^* 및 델타 db^* 값을 얻었다.
- [0209] 색 변화(델타 dE)는 다음과 같이 등급이 매겨졌다:
- [0210] ≤ 1.0 합격
- [0211] ≥ 1.1 불합격
- [0212] 기계적 특성
- [0213] 인장 시험기(독일 소재의 즈비크(Zwick)로부터의 모델 Z 005)를 사용하여 DIN EN ISO 527/3/2/300에 따라 기계적 특성을 측정하였다. 25.4 mm 폭 \times 150 mm 길이의 필름 샘플을 사용함으로써 기계적 특성, 예컨대 파단 인장 강도(N/mm^2) 및 파단 인장 신율(%)을 시험하였다. 300 mm/min의 시험 속도를 사용하였다. 시험 길이는 100 mm였다. 시험 샘플을 시험 전에 $23^\circ C$ / 50% 상대 습도에서 24시간 동안 저장하였다.
- [0214] 파단 인장 강도(N/mm^2)
- [0215] 합격 ≥ 10.0 N/mm^2
- [0216] 불합격 < 10.0 N/mm^2
- [0217] 파단 인장 신율(%):
- [0218] 합격 $\geq 100\%$
- [0219] 불합격 $< 100\%$
- [0220] 유리 전이 온도(T_g):
- [0221] ASTM E1640-09 표준 및 본 명세서에 언급된 표준에 따라 동적 기계 분석 및 샘플 제조를 수행하였다. DMTA V (레오메트릭 사이언티픽(Rheometric Scientific)) 상에서 인장 모드에서, $2^\circ C/min$ 의 가열 속도로 -100 내지 $+150^\circ C$ 의 온도 범위에서 1 Hz의 고정 주파수 및 0.05% 의 고정 변형률로 동적 기계 측정을 수행하였다. 탄젠트 델타 곡선의 피크의 온도를 취하여 유리 전이 온도 T_g 를 나타내었다. $9 \times 3 \times 0.05$ mm 내지 $10 \times 4 \times 0.15$ mm로 측정된 직사각형 형상의 시편들을 사용하였다. (승인된 교정 협회에 의해 정기적으로 교정된) 플루크(Fluke) 724 온도 교정기를 사용하여 온도 교정을 행하였다. (레오 서비스(RHEO Service)를 통해 입수가 가능한) PVC 표준물을 주기적으로 DMTA 상에서 측정하여 온도 정확성을 점검하였다.
- [0222] 시험 결과
- [0223] 실시예 및 비교예에 대한 시험 결과가 하기 표 3 내지 표 6에 나타나 있다.

[0224]

[표 2]

	성분(중량%)																					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	C1	D1	D2	E1	E2	E3	E4	E5	F1	G1	
실시예 1	-	50.2	13.8	-	-	-	-	-	-	27.2	-	-	6.6	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	
실시예 2	-	44.0	19.5	-	-	-	-	-	-	27.6	-	-	6.6	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	
실시예 3	-	23.8	-	-	-	28.8	-	-	-	38.7	-	-	6.4	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	
실시예 4	-	15.2	-	-	-	34.9	-	-	-	41.3	-	-	6.3	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	
실시예 5	29.9	13.4	-	-	-	-	-	-	-	48.7	-	-	5.5	-	-	-	-	-	-	0.4	2.0	
실시예 6	20.2	17.1	-	-	-	-	-	-	-	54.9	-	-	5.6	-	-	-	-	-	-	0.3	1.8	
실시예 7	33.0	14.5	-	-	-	-	-	-	44.8	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	-	0.3	1.8	
실시예 8	-	23.8	-	-	-	28.8	-	-	-	38.7	-	-	6.4	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	
실시예 9	-	49.0	16.9	-	-	-	-	-	-	26.5	-	-	5.1	-	-	-	-	-	-	0.7	1.8	
실시예 10	-	-	-	-	-	30.3	20.6	-	-	40.6	-	-	6.3	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	
실시예 11	35.5	9.8	-	-	-	-	-	-	-	41.2	-	-	5.1	-	-	-	-	-	6.4	0.3	1.7	
실시예 12	-	45.0	15.5	-	-	-	-	-	-	24.3	-	-	6.4	-	-	6.4	-	-	-	0.6	1.7	
실시예 13	-	34.1	11.8	-	-	-	-	-	-	18.4	-	-	4.9	-	29.1	-	-	-	-	0.5	1.3	
실시예 14	-	41.4	16.4	-	-	-	-	-	-	25.7	-	-	6.3	-	-	-	7.9	-	-	0.6	1.7	
실시예 15	-	39.8	15.8	-	-	-	-	-	-	24.7	-	0.6	-	5.5	-	-	-	11.4	-	0.6	1.6	
비교예 1	24.7	-	-	-	-	-	-	-	-	67.4	-	-	5.7	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	
비교예 2	-	65.9	-	-	-	-	-	-	-	26.8	-	-	5.2	-	-	-	-	-	-	0.3	1.9	
비교예 3	-	-	61.1	-	-	-	-	-	-	30.1	-	-	6.6	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	
비교예 4	-	-	-	45.7	-	-	-	-	-	45.9	-	-	6.2	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	

[0225]

비교예 5	-	-	-	-	35.6	-	-	-	-	56.2	-	-	6.0	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8
비교예 6	-	56.1	8.2	-	-	-	-	-	-	26.9	-	-	6.6	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8
비교예 7	-	54.4	-	-	-	7.3	-	-	-	29.5	-	-	6.6	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8
비교예 8	47.1	7.1	-	-	-	-	-	-	-	38.3	-	-	5.3	-	-	-	-	-	-	0.3	1.8

[0226]

[0227]

[표 3]

실시예(E) 또는 비교예(C)	T _g (°C)	내화학적 시험				
		NaCl	NaCl + 표준 먼지	표준 먼지	수액(tree sap)	판크레아틴
E1	35.2	0	0	0	1	2
E2	26.0	0	0	0	1	0
E3	36.1	0	0	0	1	0
E4	-	0	0	0	1	0
E5	36.6	0	0	0	0	0
E6	-	0	0	0	1	0
E7	-	0	0	0	1	0
E8	-	0	0	0	1	0-1
E9	-	0	0	0	1	0
E10	-	0	0	0	1	1
E11	-	0	0	1	2	2
E12	-	0	0	1	2	0
E13	-	0	1	1	1-2	2
E14	-	0	0	1	1	0
E15	-	0	0	0	1	0
C1		0	0	0	1	0
C2		0	1	0	0	4
C3		0	3	3	2	4
C4		2	3	3	2	5
C5		0	0	1	2	0
C6	42.1	2	3	3	1	5
C7	55.3	0	2	3	0	5
C8	50.0	2	3	1	0	5

[0228]

[0229]

[표 4]

설시예(E) 또는 비교예(C)	인장 강도(N/mm ²)	파단 신율 (%)
E1	15.14	185.36
E2	11.02	238.76
E3	21.67	174.74
E4	15.59	154.4
E5	16.93	134.73
E6	22.47	134.00
E7	18.71	158.83
E8	21.32	144.15
E9	13.02	205.26
E10	16.09	121.42
E11	-	-
E12	10.5	173.46
E13	14.4	137.28
E14	10.18	159.63
E15	11.29	174.12
C1	-	-
C2	-	-
C3	-	-
C4	-	-
C5	13.96	177.00
C6	18.58	154.3
C7	43.39	4.06
C8	26.21	40.6

[0230]

[0231] [표 5]

실시예(E) 또는 비교예 (C)	내열성 7 d 100°C				내열성 1000 h 80°C			
	시각적 평가		dGloss	dE	시각적 평가		dGloss	dE
E1	3	약간의 황변	-1	1.67	3	약간 더 어두움/약간의 황변	2.8	0.85
E2	3	미소한 구조제, 약간의 황변	0.7	1.26	시험하지 않음			
E3	3	약간의 황변	1.8	2.09	3	약간의 황변, 광택 있음, 더 적은 구조제	16.6	0.60
E4	-	-	-	-	1	미소한 황변		0.68
E5	3	약간의 황변	0.7	2.03	1	-	-2.2	0.44
E6	-	-	-	-	1	미소한 황변		0.71
E7	1			0.42				
E8	3	약간의 황변		1.69	1	최소한의 황변		0.37
E9	3	약간의 황변	2.4	0.91	-	-	-	-
E10		-		2.1	1	미소한 황변		0.78
E11	1	미소한 색 변화, 무광	-8.8	0.43	5	반짝이는 스폿, 갈색으로의 약간의 색 변화, 구조제	-4.2	0.74
E12	3	약간의 무광, 미소한 색 변화	-12.2	0.56	-	-	-	-
E13	3	약간의 황변, 무광	-18.9	1.99	-	-	-	-

[0232]

E14	3	미소하게 더 어두움, 약간의 무광	-6.4	0.39	-	-	-	-
E15	1	미소한 무광	-9.1	1.26	-	-	-	-
C1	3	약간의 황변	1.4	2.15	3	약간의 황변	3.7	1.14
C2	3	약간의 황변	-10.8	2.72	시험하지 않음			
C3	3	약간의 황변	-2.3	2.71	시험하지 않음			
C4	3	약간의 황변	0.8	2.47	3	약간의 황변	1.2	0.81
C5	5	황변	0.5	2.75	5	황변	-0	1.90
C6	5	황변	-0.8	2.3	3	약간 더 어두움/약간의 황변	3.2	1.03
C7	5	황변	-2.4	3.51				
C8	3							

[0233]

[0234]

[표 6]

실시예(E) 또는 비교예(C)	내후성 제논 4000 h			
	시각적 평가		dGloss	dE
E1	1 *	미소하게 더 어두움	1	0.54
E2				
E3				
E4				
E5	1 * *	미소한 황변	-2.7	0.34
E6				
E7	-			
E8				
E9	-	-	-	-
E10				
E11	3	무광, 약간의 색 변화	-37.2	0.86
E12	-	-	-	-
E13	-	-	-	-
E14	-	-	-	-
E15	-	-	-	-
C1				
C2	5	균열(기재까지 약 2 mm 로 2 개), 예지 팽윤(약 3 mm)	-55.2	1.13
C3				
C4				
C5				
C6	1 *	미소하게 더 어두움	1.5	0.51
C7				
C8				

[0235]