



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0075119  
 (43) 공개일자 2008년08월14일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08G 18/28</i> (2006.01) <i>C08G 18/78</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 75/04</i> (2006.01) <i>C09D 175/04</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7011794<br/>             (22) 출원일자 2008년05월16일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2008년05월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2006/043977<br/>             국제출원일자 2006년11월13일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/061663<br/>             국제공개일자 2007년05월31일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             11/281,232 2005년11월17일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨</b><br/>             미국 펜실베이니아주 피츠버그 바이엘로드 100</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>뢰슬러, 리차드, 알.</b><br/>             미국 15090-7583 펜실베이니아주 웨스포드 힐크레스트 서클 863<br/> <b>가렛, 제임스, 티.</b><br/>             미국 22963 버지니아주 팔미라 아웃 오브 바운스 로드 15<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>양영준, 위혜숙</b></p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 17 항

**(54) 표면 에너지가 낮은 에틸렌계 불포화 폴리이소시아네이트부가 화합물 및 코팅 조성물에서의 그의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 i) 실질적으로 이소시아네이트기가 없고, 1종 이상의 a) 이소시아누레이트, 우레트디온, 뷰렛, 알로파네이트, 이미노옥사디아진 디온 카르보디이미드 및/또는 옥사디아진트리온기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가물 및/또는 b) NCO 예비중합체로부터 제조되고, ii) 우레탄기를 함유하고, iii) 실록산기 (SiO로 계산됨, MW 44)를 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하고, iv) 에틸렌계 불포화기 (C=C로 계산됨, MW 24)를 2 내지 40 중량%의 양으로 함유하며, 여기서 상술한 백분율은 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 고체 함량을 기준으로 한 것이고, 실록산기는 이소시아네이트기를 탄소 원자에 직접 부착된 하나 이상의 히드록실기 및 하나 이상의 실록산기를 함유하는 화합물과 반응시켜 우레탄기 및 임의로는 알로파네이트기를 형성함으로써 혼입된 것이되, 단 실록산기를 폴리이소시아네이트 부가 화합물에 화학적으로 혼입하는 기의 50 몰% 초과가 우레탄기인 폴리이소시아네이트 부가 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 자유 라디칼 중합에 의해 경화가능한 코팅 조성물에서의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**룩하르트, 아론**

미국 15235 펜실베니아주 피츠버그 세이롱 드라이브 225

**킨니, 캐롤, 엘.**

미국 15330-0583 펜실베니아주 에이티 포오 박스 4583

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

i) 실질적으로 이소시아네이트기가 없고, 1종 이상의 a) 이소시아누레이트, 우레트디온, 뷰렛, 알로파네이트, 이미노옥사디아진 디온 카르보디이미드 및/또는 옥사디아진트리온기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가물 및/또는 b) NCO 예비중합체로부터 제조되고,

ii) 우레탄기를 함유하고,

iii) 실록산기 (SiO로 계산됨, MW 44)를 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하고,

iv) 에틸렌계 불포화기 (C=C로 계산됨, MW 24)를 2 내지 40 중량%의 양으로 함유하며,

여기서, 상술한 백분율은 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 고체 함량을 기준으로 한 것이고, 실록산기는 이소시아네이트기를 탄소 원자에 직접 부착된 하나 이상의 히드록실기 및 하나 이상의 실록산기를 함유하는 화합물과 반응시켜 우레탄기 및 임의로는 알로파네이트기를 형성함으로써 혼입된 것이되, 단 실록산기를 폴리이소시아네이트 부가 화합물에 화학적으로 혼입하는 기의 50 몰% 초과가 우레탄기인

폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 실록산기가 이소시아네이트기를 탄소 원자에 직접 부착된 하나의 히드록실기 및 하나 이상의 실록산기를 함유하는 화합물과 반응시킴으로써 혼입된 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 제조된 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트를 포함하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조된 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 4**

제2항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 제조된 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트를 포함하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조된 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화기의 일부 이상이 이소시아네이트기를 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산과 ε-카프로락톤의 반응 생성물과 반응시킴으로써 혼입된 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 6**

제2항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화기의 일부 이상이 이소시아네이트기를 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산과 ε-카프로락톤의 반응 생성물과 반응시킴으로써 혼입된 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 7**

제3항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화기의 일부 이상이 이소시아네이트기를 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산과 ε-카프로락톤의 반응 생성물과 반응시킴으로써 혼입된 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 8**

제4항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화기의 일부 이상이 이소시아네이트기를 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산과 ε-카프로락톤의 반응 생성물과 반응시킴으로써 혼입된 것인 폴리이소시아네이트 부가

화합물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고체 기준으로 실록산기 0.02 내지 10 중량% 및 에틸렌계 불포화기 2 내지 20 중량%를 함유하는 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 10**

제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고체 기준으로 실록산기 0.02 내지 10 중량% 및 에틸렌계 불포화기 2 내지 20 중량%를 함유하는 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 11**

제3항에 있어서, 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고체 기준으로 실록산기 0.02 내지 10 중량% 및 에틸렌계 불포화기 2 내지 20 중량%를 함유하는 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 12**

제4항에 있어서, 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고체 기준으로 실록산기 0.02 내지 10 중량% 및 에틸렌계 불포화기 2 내지 20 중량%를 함유하는 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 13**

제5항에 있어서, 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고체 기준으로 실록산기 0.02 내지 10 중량% 및 에틸렌계 불포화기 2 내지 20 중량%를 함유하는 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 14**

제6항에 있어서, 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고체 기준으로 실록산기 0.02 내지 10 중량% 및 에틸렌계 불포화기 2 내지 20 중량%를 함유하는 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 15**

제7항에 있어서, 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고체 기준으로 실록산기 0.02 내지 10 중량% 및 에틸렌계 불포화기 2 내지 20 중량%를 함유하는 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 16**

제8항에 있어서, 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고체 기준으로 실록산기 0.02 내지 10 중량% 및 에틸렌계 불포화기 2 내지 20 중량%를 함유하는 것인 폴리이소시아네이트 부가 화합물.

**청구항 17**

자유 라디칼 중합에 의해 경화가능하고 제1항의 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 함유하는 코팅 조성물.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 에틸렌계 불포화기, 우레탄기 및 실록산기를 함유하는 표면 에너지가 낮은 폴리이소시아네이트 부가 화합물, 및 자유 라디칼 중합에 의해 경화가능한 코팅 조성물에서의 그의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 에틸렌계 불포화기를 함유하고, 에틸렌계 불포화기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물과 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 제조되며, 자유 라디칼 중합에 의해 경화하는 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 널리 알려져 있다.

<3> 상기 조성물로부터 제조된 코팅물은 많은 유용한 특성을 갖지만, 특히 개선이 필요한 한 가지 특성은 표면 품질이다. 코팅 조성물을 제형화하여 크레이터 (crator) 등과 같은 표면 결함을 함유하는 것에 반대되는 매끈한 표

면을 갖는 코팅물을 얻는 것이 어려울 수 있다.

- <4> 이러한 어려움은 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 높은 표면 장력과 관련되어 있다고 생각된다. 높은 표면 장력에 의해 유발되는 다른 문제점은 코팅물 세정시 어려움이다. 이들의 가능한 도포 면적에 관계 없이, 얼룩, 낙서 등에 노출될 가능성이 높다.
- <5> 폴리이소시아네이트의 표면 장력 및 생성된 폴리우레탄 코팅물의 표면 에너지를 감소시키기 위해 불소 또는 실록산을 알로파네이트기를 통해 폴리이소시아네이트로 혼입시키는 것은 미국 특허 제5,541,281호, 동 제 5,574,122호; 동 제5,576,411호, 동 제5,646,227호, 동 제5,691,439호 및 제5,747,629호에 개시되어 있다. 실온 및 승온된 온도에서도 비교적 느린, 상기 폴리이소시아네이트를 함유하는 1-성분 및 2-성분 코팅 조성물의 경화 동안, 불소 또는 실록산기를 함유하는 폴리이소시아네이트 분자들이 우레탄 형성에 의해 위치가 고정되기 전에 코팅물의 표면으로 상승하여 낮은 표면 에너지를 생성한다.
- <6> 에틸렌계 불포화기 및 실록산기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 미국 특허 제6,495,651호, 동 제 5,986,018호 및 동 제5,556,929호; EP-A 937,998; 일본 특허 번호 09087338-A2 및 2934782-B2 및 60101107-A2; 문헌 [Ryabov et al, Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A i Seriya B (2001), 43(2), 204-210]; 및 문헌 [Verkhunov et al, Plasticheskie Massy (1997), (1), 31-33]에 개시되어 있다. 상기 참고문헌 모두는 디이소시아네이트 단량체로부터의 중부가 화합물의 제조를 기술하고 있다. 또한, 에틸렌계 불포화기 및 실록산기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 일본 특허 번호 60101107-A2에도 개시되어 있다. 상기 참고문헌에서는 폴리이소시아네이트 부가 생성물을 우레탄기 함유 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조하였다.
- <7> 본 발명의 목적은 표면 장력이 감소되어 보다 낮은 표면 에너지, 개선된 표면 및 개선된 세척성(cleanability)을 갖는 코팅물 제조에 적합하며, 또한 에틸렌계 불포화 화합물로부터 제조된 공지된 코팅물의 다른 유용한 특성을 갖는 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 제공하는 것이다.
- <8> 이러한 목적은 이후에 기술되는 에틸렌계 불포화기, 우레탄기 및 실록산기를 함유하는 본 발명의 폴리이소시아네이트 부가 화합물로 달성될 수 있다. 이러한 폴리이소시아네이트로부터 얻어진 코팅물이 낮은 표면 에너지를 갖는 것은 놀랍다. 이 코팅물이 자유 라디칼 중합 동안에 일으키는 빠른 경화로 인해, 실록산-함유 분자가 표면 아래에 갇히고, 따라서 낮은 표면 에너지를 갖는 코팅물을 제공할 수 없을 것으로 기대되었다.
- <9> <발명의 개요>
- <10> 본 발명은
- <11> i) 실질적으로 이소시아네이트기가 없고, 1종 이상의 a) 이소시아누레이트, 우레트디온, 뷰렛, 알로파네이트, 이미노옥사디아진 디온 카르보디이미드 및/또는 옥사디아진트리온기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가물 및/또는 b) NCO 예비중합체로부터 제조되고,
- <12> ii) 우레탄기를 함유하고,
- <13> iii) 실록산기 (SiO로 계산됨, MW 44)를 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하고,
- <14> iv) 에틸렌계 불포화기 (C=C로 계산됨, MW 24)를 2 내지 40 중량%의 양으로 함유하며,
- <15> 여기서 상술한 백분율은 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 고체 함량을 기준으로 한 것이며, 실록산기는 이소시아네이트기를 탄소 원자에 직접 부착된 하나 이상의 히드록실기 및 하나 이상의 실록산기를 함유하는 화합물과 반응시켜 우레탄기 및 임의로 알로파네이트기를 형성함으로써 혼입한 것이되, 실록산기를 폴리이소시아네이트 부가 화합물에 화학적으로 혼입하는 거의 50 몰% 초과가 우레탄기인 폴리이소시아네이트 부가 화합물에 관한 것이다.
- <16> 또한, 본 발명은 상기 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 자유 라디칼 중합에 의해 경화가능한 코팅 조성물에서의 용도에 관한 것이다.

**발명의 상세한 설명**

- <17> 본 발명에 따라, 용어 "(시클로)지방족 결합 이소시아네이트기"는 지방족 및/또는 지환족 결합 이소시아네이트기를 의미한다.
- <18> 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 제조하는데 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용될 수 있는 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 a) 이소시아누레이트, 우레트디온, 뷰렛, 알로파네이트, 이미노옥사디아진 디온 카르보디이

미드 및/또는 옥사디아진트리온기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가물 및 b) 평균 관능가가 1.5 내지 6, 바람직하게는 1.8 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 가장 바람직하게는 2 내지 4인 NCO 예비중합체를 포함한다. 폴리이소시아네이트 부가물이 바람직하다.

- <19> 폴리이소시아네이트 부가물은 바람직하게는 평균 관능가가 2 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4이고, NCO 함량이 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 25 중량%이고,
- <20> 1) DE-PS 2,616,416, EP-OS 3,765, EP-OS 10,589, EP-OS 47,452, US-PS 4,228,586 및 US-PS 4,324,879에 기술된 바와 같이 제조될 수 있는 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트,
- <21> 2) 적합한 촉매, 예를 들어 트리알킬 포스핀 촉매의 존재하에서 디이소시아네이트의 이소시아네이트기의 일부를 올리고머화시켜 제조될 수 있고, 다른 지방족 및/또는 지환족 폴리이소시아네이트, 특히 상기 (1)에 상술된 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트와 혼합하여 사용될 수 있는 우레트디온 디이소시아네이트,
- <22> 3) 보조-반응물질, 예를 들어 물, 3차 알코올, 1차 및 2차 모노아민, 및 1차 및/또는 2차 디아민을 사용함으로써 미국 특허 제3,124,605호, 동 제3,358,010호, 동 제3,664,490호, 동 제3,862,973호, 동 제3,906,126호, 동 제3,903,127호, 동 제4,051,165호, 동 제 4,147,714호 또는 동 제4,220,749호에 개시된 방법에 따라 제조될 수 있는 뷰렛기-함유 폴리이소시아네이트,
- <23> 4) 미국 특허 제3,769,318호, 동 제4,160,080호, 동 제4,177,342호 및 동 제6,392,011호에 개시되어 있는 방법에 따라 제조될 수 있는 알로파네이트기-함유 폴리이소시아네이트. 상기 폴리이소시아네이트의 제조에 바람직한 촉매는 유기 주석 (II) 염, 예를 들어 주석 (II) 옥토에이트를 포함한다.
- <24> 5) 본원에 참고로 인용되는 개시물인 미국 특허 5,124,427, 5,208,334, 5,235,018 및 5,444,146에 기술된 방법에 따라 제조될 수 있는 이소시아누레이트 및 알로파네이트기-함유 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 모노 이소시아누레이트기 대 모노알로파네이트기의 비율 약 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 약 5:1 내지 1:7로 이들기를 함유하는 폴리이소시아누레이트,
- <25> 6) DE-A 19611849에 기술된 특정 불소-함유 촉매의 존재하에서 제조될 수 있는 이미노옥사디아진 디온 및 임의로 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트,
- <26> 7) DE-PS 1,092,007, US-PS 3,152,162, 및 DE-OS 2,504,400, DE-OS 2,537,685 및 DE-OS 2,552,350에 기술된 공지된 카르보다이미드화 촉매의 존재하에서 디- 또는 폴리이소시아네이트를 올리고머화시켜 제조될 수 있는 카르보다이미드기-함유 폴리이소시아네이트,
- <27> 8) 옥사디아진트리온기 함유 폴리이소시아네이트, 예를 들어 2몰의 디이소시아네이트와 1몰의 이산화탄소의 반응 생성물
- <28> 을 포함한다.
- <29> 바람직한 폴리이소시아네이트 부가물은 이소시아누레이트, 우레트디온, 뷰렛, 알로파네이트 및/또는 이미노옥사디아진 디온기, 특히 이소시아네이트기 및 임의로 우레트디온, 이미노옥사디아진 디온 또는 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트를 함유하는 것들이다.
- <30> 폴리이소시아네이트 부가물 제조에 적합한 단량체성 디이소시아네이트는 하기 식으로 나타내어질 수 있다.
- <31>  $R(NCO)_2$
- <32> 상기 식에서, R은 분자량이 약 140 내지 400인 유기 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제거함으로써 수득되는 유기기를 나타낸다. 본 발명에 따른 방법에 바람직한 디이소시아네이트는 R이 탄소 원자가 4개 내지 18개인 2가 지방족 탄화수소기, 탄소 원자가 5개 내지 15개인 2가 지환족 탄화수소기, 탄소 원자가 7개 내지 15개인 2가 아르지방족 탄화수소기, 또는 탄소 원자가 6개 내지 15개인 2가 방향족 탄화수소기인 것들이다.
- <33> 적합한 유기 디이소시아네이트의 예는 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-2-이소시아네이트메틸 시클로펜탄, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트토메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아네이트시클로헥실)-메탄, 2,4'-디시클로헥실-메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스-(이소시아네이트메틸)-시클로헥산, 비스-(4-이소시아네이트-3-메틸-시클로헥실)-메탄, a, a', a', a'-테트라메틸-

1,3- 및/또는 -1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸 시클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사히드로톨루일렌 디이소시아네이트, 1,3- 및/또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 4,4'-디페닐-메탄 디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트 나프탈렌 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<34> 또한, 3개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 단량체성 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥타메틸렌 디이소시아네이트, 및 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4,4',4"-트리페닐메탄 디이소시아네이트, 및 아닐린/포름알데히드 축합물을 포스겐화시켜 수득된 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트도 사용될 수 있다.

<35> 바람직한 유기 디이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아네이트-시클로헥실)-메탄, a, a, a', a'-테트라메틸-1,3- 및/또는 -1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 및 2,4- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함한다.

<36> 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 제조하는 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용될 수 있는 NCO 예비중합체는 전술한 단량체성 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 부가물, 바람직하게는 단량체성 디이소시아네이트, 및 2개 이상의 이소시아네이트 반응성기, 바람직하게는 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 유기화합물로부터 제조된다. 상기 유기 화합물은 분자량이 600 내지 약 6,000, 바람직하게는 800 내지 약 3,000인 고분자량 화합물, 및 임의로 분자량이 600 미만인 저분자량 화합물을 포함한다. 분자량은 수평균 분자량 ( $M_n$ )이고, 말단기 분석으로 측정된다 (OH가 및/또는 NH가). 폴리이소시아네이트를 저분자량 화합물과 배타적으로 반응시켜 수득된 생성물은 우레탄기 함유 폴리이소시아네이트 부가물이고 NCO 예비중합체로 간주되지 않는다.

<37> 고분자량 화합물의 예는 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리히드록시 폴리카르보네이트, 폴리히드록시 폴리아세탈, 폴리히드록시 폴리아크릴레이트, 폴리히드록시 폴리에스테르 아마이드 및 폴리히드록시 폴리티오에테르이다. 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및 폴리히드록시 폴리카르보네이트가 바람직하고, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리히드록시 폴리카르보네이트가 보다 바람직하다.

<38> 저분자량 화합물 및 출발물질에 관련된 추가 상세한 설명 및 고분자량 폴리히드록시 화합물의 제조 방법은 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 4,701,480에 개시되어 있다.

<39> 다른 예는 전술한 폴리올의 말단 히드록시기를 아미노기로 전환하여 제조할 수 있는 공지된 고분자량 아민 관능성 화합물, 및 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제5,243,012호 및 동 제5,466,771호에 각각 개시되어 있는 고분자량 폴리아스파르테이트 및 폴리알드르민을 포함한다. 이소시아네이트 부가 생성물을 제조하기 위한 폴리아스파르테이트의 사용의 특별한 이점은 이 생성물의 후속 경화 동안 우레아가 반응하여 열적으로 안정한 히단토인기를 형성하는 것이다.

<40> 일반적으로 NCO 예비중합체의 이소시아네이트 함량은 0.4 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.4 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10.0 중량%이다. NCO 예비중합체는 40 내지 120°C, 바람직하게는 50 내지 100°C의 온도 및 NCO/OH (및/또는 NH) 당량비 약 1.3:1 내지 20:1, 바람직하게는 약 1.4:1 내지 10:1에서 상기 언급된 출발 물질의 반응에 의해서 공지된 방식으로 제조한다. 우레탄기를 통한 사슬 연장이 NCO 예비중합체 제조 동안 바람직한 경우, NCO/OH 당량비 1.3:1 내지 2:1이 선택된다. 사슬 연장이 바람직하지 않을 경우, NCO/OH 당량비 4:1 내지 20:1, 바람직하게는 5:1 내지 10:1에 상응하는 과량의 디이소시아네이트를 바람직하게 사용한다. 반응이 완료될 때 과량의 디이소시아네이트 (및 제조 동안 사용된 임의의 용매)를 박층 증류에 의해서 임의로 제거할 수 있다. 본 발명에 따르면, NCO 예비중합체는 또한 우레탄기-함유 예비중합체 외에도 미반응 출발 폴리이소시아네이트를 함유하는 NCO 반(semi)-예비중합체를 포함한다.

<41> 본 발명에 따라, 우레탄기는 탄소 원자에 직접 부착된 하나 이상 (바람직하게는 1개 또는 2개, 보다 바람직하게는 1개)의 히드록실기, 및 바람직하게는 디메틸 실록산기 (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-)의 형태인 하나 이상의 실록산기를 함유하는 화합물을 사용함으로써 폴리이소시아네이트 부가 화합물에 혼입된다.

<42> 상기 화합물의 예는 하기 식에 상응하는 것이다.

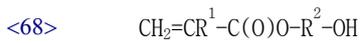
<43> HO-R<sup>1</sup>-X-[Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-[Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-X]<sub>m</sub>-R<sup>1</sup>-Y

- <44> 식 중,
- <45> R<sup>1</sup>은 서로 독립적으로 임의로 불활성적으로 치환된 2가 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 알킬렌 라디칼 (예를 들어, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌) 또는 폴리옥시알킬렌기 (예를 들어, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌기)를 나타내고,
- <46> R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소 또는 임의로 불활성적으로 치환된 저급 알킬, 페닐 또는 벤질기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 보다 바람직하게는 메틸을 나타내고,
- <47> X는 서로 독립적으로 R<sup>1</sup>기와 Si 원자 사이의 결합, 예를 들어 공유결합, -O- 또는 -COO-를 나타내고,
- <48> Y 수소 또는 OH를 나타내고,
- <49> m 0 또는 1이고,
- <50> n 1 내지 1,000, 바람직하게는 2 내지 100, 보다 바람직하게는 4 내지 15의 정수이다.
- <51> 불활성 치환체는 실록산 화합물과 폴리이소시아네이트의 반응 또는 이소시아네이트기의 알로파네이트화 반응을 방해하지 않는 것들이다. 예는 할로젠 원자, 예를 들어 불소를 포함한다.
- <52> R<sup>1</sup>이 옥시알킬렌기를 나타내는 하나의 이소시아네이트-반응성 기를 함유하는 화합물의 예는 하기 화학식에 상응하는 화합물이다.
- <53> HO-(CHR<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>O)<sub>o</sub>-(R<sup>4</sup>)<sub>m</sub>-[Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-[Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-X']<sub>m</sub>-R<sup>4</sup>-H
- <54> R<sup>1</sup>이 옥시알킬렌기를 나타내는 하나 초과인 이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 화합물의 예는 하기 화학식에 상응하는 화합물이다.
- <55> HO-(CHR<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>O)<sub>o</sub>-(R<sup>4</sup>)<sub>m</sub>-[Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>-CHR<sup>3</sup>-O)<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>3</sup>-OH
- <56> 식 중,
- <57> R<sup>2</sup>, m 및 n은 상기 정의된 바와 같고,
- <58> R<sup>3</sup>은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소 원자가 1개 내지 12개인 알킬기, 바람직하게는 수소 또는 메틸을 나타내고,
- <59> R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 임의로 불활성적으로 치환된 2가 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 알킬렌 라디칼 (예를 들어, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌)을 나타내고,
- <60> X'는 R<sup>4</sup>기와 Si 원자 사이의 결합, 예를 들어 공유결합, -O-, 또는 -COO-를 나타내고,
- <61> o는 1 내지 200, 바람직하게는 2 내지 50, 보다 바람직하게는 4 내지 25인 정수이고,
- <62> p는 0 내지 200, 바람직하게는 2 내지 50, 보다 바람직하게는 4 내지 25인 정수이다.
- <63> 상기 실록산 화합물은 적당한 실록산을, 목적하는 실록산 함량을 갖는 화합물을 제조하기에 충분한 양의 알킬렌 옥시드 (바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드)와 반응시켜 제조된다.
- <64> 다른 적합한 실록산-함유 화합물은 선형, 분지형 또는 환형이고, 50,000 이하, 바람직하게는 10,000 이하, 보다 바람직하게는 6,000 이하, 가장 바람직하게는 2,000 이하의 분자량 (표준물질로서 폴리스티렌을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해서 측정된 수 평균 분자량)을 가질 수 있다. 이러한 화합물은 일반적으로 5 초과, 바람직하게는 25 초과, 보다 바람직하게는 35 초과인 OH가를 갖는다. 이 유형의 화합물은 문헌 ["Silicon Compounds", 5th Edition]에 개시되어 있고, 헬스 아메리카사 (Huels America, Inc.)로부터 구매가능하다.
- <65> 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물에서, 실록산-함유 화합물 대 폴리이소시아네이트의 최소 비율은 폴리이소시아네이트의 각 몰에 대해서 실록산-함유 화합물 약 0.01 밀리몰, 바람직하게는 약 0.1 밀리몰, 및 보다 바람직하게는 약 1 밀리몰이다. 실록산-함유 화합물 대 폴리이소시아네이트의 최대량은 폴리이소시아네이

트 각 몰에 대해서 실록산-함유 화합물 약 500 밀리몰, 바람직하게는 약 100 밀리몰, 보다 바람직하게는 약 20 밀리몰이다. 생성 폴리이소시아네이트 부가 화합물이 고형분을 기준으로 최소 0.002 중량%, 바람직하게는 0.02 중량%, 및 보다 바람직하게는 0.2 중량% 실록산기(SiO로 계산됨, MW 44)를 함유하고, 고형분을 기준으로 최대 50 중량%, 바람직하게는 10 중량%, 보다 바람직하게는 7 중량%, 및 가장 바람직하게는 3 중량% 실록산기를 함유하도록 실록산의 양을 선택한다.

<66> 본 발명의 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 제조하기에 적합한 에틸렌계 불포화기 함유 이소시아네이트-반응성 화합물은 1개 내지 3개, 바람직하게는 1개 내지 2개, 보다 바람직하게는 1개의 이소시아네이트 반응성-기, 바람직하게는 히드록실 또는 아미노기, 보다 바람직하게는 히드록실기, 및 1개 내지 3개, 바람직하게는 1개의 에틸렌계 불포화기를 함유하는 화합물이다.

<67> 상기 에틸렌계 불포화 화합물의 예는 하기 화학식에 상응하는 히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함한다.



<69> 식 중, R<sup>1</sup>은 수소 또는 메틸이고, R<sup>2</sup>는 탄소 원자가 2개 내지 10개, 바람직하게는 2개 내지 4개인 선형 또는 분지형 알킬렌기이다. 적합한 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 예는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시부틸 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 3-히드록시펜틸 아크릴레이트, 6-히드록시노닐 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시-프로필 메타크릴레이트, 3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시부틸 메타크릴레이트, 2-히드록시펜틸 메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸 메타크릴레이트, 7-히드록시헵틸 메타크릴레이트 및 5-히드록시데실 메타크릴레이트를 포함한다.

<70> 다른 적합한 에틸렌계 불포화 화합물은 상술한 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 바람직하게는 프로필렌 또는 에틸렌 옥시드의 알콕실화 생성물; 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 락톤, 예를 들어 ε-카프로락톤의 반응 생성물; 아크릴산 및/또는 메타크릴산, 바람직하게는 아크릴산과 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 신나메이트, 글리시딜 크로토네이트, 글리시딜 알릴 에테르, 글리시딜 신나릴 에테르 및/또는 글리시딜 크로틸 에테르, 바람직하게는 글리시딜 메타크릴레이트의 반응 생성물; (메트)아크릴산과 과량의 고급 관능성 포화 알코올, 예를 들어 글리세롤 디아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 디아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 상응하는 메타크릴레이트의 반응 생성물; 바람직하게는 탄소 원자가 5개 내지 14개이고, 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 β, γ-에틸렌계 불포화 에테르기를 함유하는 β, γ-에틸렌계 불포화 에테르 알코올, 예를 들어 알릴 알코올, 글리세롤 디알릴 에테르, 트리메틸올 프로판 디알릴 에테르 및 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르; 히드록시알킬 비닐 에테르, 예를 들어 2-히드록시에틸 비닐 에테르, 및 4-히드록시부틸 비닐 에테르, 3-히드록시-1,4-펜타디엔 및 3-히드록시-3-에테닐-1,4-펜타디엔; (메트)아크릴산과 모노 에폭시드 화합물의 반응 생성물; 4-히드록시 스티렌; 4-(히드록시메틸) 스티렌; 및 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 히드록시-관능성 에틸렌계 불포화 화합물, 예를 들어 트리메틸올 프로판 모노아크릴레이트 및 모노알릴 에테르, 글리세롤 모노-아크릴레이트 및 모노알릴 에테르 및 펜타에리트리톨 디아크릴레이트 및 디알릴 에테르를 포함한다.

<71> 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 폴리이소시아네이트를 실록산기 함유 히드록실 화합물과 반응시켜 우레탄기를 형성하여 제조한다. 이어서, 얻어진 생성물을 실질적으로 모든 이소시아네이트기가 반응될 때까지 에틸렌계 불포화기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물과 반응시킨다. 또한, 에틸렌계 불포화기를 함유하는 화합물을 폴리이소시아네이트와 반응시킨 후에 실록산기 함유 히드록실 화합물을 반응시키거나 또는 상기 화합물 모두를 동시에 폴리이소시아네이트와 반응시킬 수 있다.

<72> 우레탄기 함유 폴리이소시아네이트 혼합물 제조에 적합한 방법은 공지되어 있다. 우레탄화 반응을 공지된 우레탄 촉매, 예를 들어 유기금속 염 또는 3차 아민의 존재하에서 40 내지 140°C, 바람직하게는 60 내지 90°C, 보다 바람직하게는 70 내지 80°C의 온도에서 수행할 수 있다. 반응 온도를 감소시킴으로써, 또는 촉매를 제거함으로써, 예를 들어 진공을 가함으로써, 또는 촉매독을 첨가함으로써 반응을 종결시킬 수 있다. 반응을 종결시킨 후, 임의의 휘발성 미반응 단량체성 디이소시아네이트를 예를 들어, 박막 증발에 의해서 제거할 수 있지만, 이는 얻어진 생성물에 존재하는 이소시아네이트기를 후속적으로 에틸렌계 불포화기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물 또는 실록산기를 함유하는 히드록시 화합물과 반응시킬 것이기 때문에 필수적이지는 않다.

- <73> 우레탄화 반응은 이소시아네이트기에 불활성인 용매의 존재하에서 또는 용매 없이, 바람직하게는 용매 없이(특히 액상 출발 물질이 사용될 경우) 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 생성물의 도포 면적에 따라, 저비점 내지 중비점 용매 또는 고비점 용매를 사용할 수 있다. 적합한 용매는 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트; 케톤, 예를 들어 아세톤 또는 부탄온; 방향족 화합물, 예를 들어 톨루엔 또는 크실렌; 할로겐 화 탄화수소, 예를 들어 메틸렌 클로라이드 및 트리클로로에틸렌; 에테르, 예를 들어 디이소프로필에테르; 및 알칸, 예를 들어 시클로hex산, 페트롤륨 에테르 또는 리그로인을 포함한다.
- <74> 본 발명에 따른 방법은 회분식 또는 연속식으로 실시할 수 있으며, 예를 들면 다음과 같다. 출발 폴리이소시아네이트를 수분을 배제하고 임의로는 불활성 기체와 함께 적합한 교반 용기 또는 관에 도입하고, 임의로는 이소시아네이트기에 불활성인 용매, 예컨대 톨루엔, 부틸 아세테이트, 디이소프로필에테르 또는 시클로hex산과 혼합한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상술한 히드록실 및 실록산기 함유 화합물을 에틸렌계 불포화기 함유 이소시아네이트-반응성 화합물 전에 폴리이소시아네이트와 반응시킨다. 히드록실 및 실록산기 함유 화합물을 다수의 실시양태에 따라 반응 용기에 도입할 수 있다. 이들을 출발 폴리이소시아네이트와 혼합하고 반응 용기에 도입할 수 있거나; 폴리이소시아네이트를 첨가하기 전 또는 후에, 바람직하게는 후에 이들을 별도로 반응 용기에 첨가할 수 있거나; 또는 촉매를 반응 용기에 용액을 도입하기 전에 상기 화합물에 용해시킬 수 있다.
- <75> 반응을 진행시킨 후, 적합한 방법, 예를 들어 적정, 굴절률 또는 IR 분석에 의해 NCO 함량을 측정한다. 따라서, 목적하는 정도의 우레탄화, 바람직하게는 이론적 NCO 함량에서 반응을 종결할 수 있다.
- <76> 중간 생성물은 우레탄기와 실록산기를 함유하는 폴리이소시아네이트이다. 이 폴리이소시아네이트는 평균 관능가가 약 1.5 내지 6, 바람직하게는 2 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4이고, NCO 함량이 우레탄기와 실록산기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 고체 함량을 기준으로 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 25 중량%이다.
- <77> 우레탄기 및 실록산기 함유 폴리이소시아네이트와 에틸렌계 불포화기 함유 이소시아네이트-반응성 화합물 사이의 반응은 반응 용기에 반응물 및 임의로 억제제를 임의의 순서로 첨가함으로써 수행할 수 있다. 에틸렌계 불포화 화합물의 이소시아네이트-반응성 기의 수에 대해 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기의 수가 본질적으로 동일하도록, 즉, NCO:OH+NH 당량비가 1.10:1 내지 1:1.10, 바람직하게는 1.05:1 대 1:1.05, 보다 바람직하게는 1.02:1 대 1:1.02이도록 반응물의 양을 선택한다. 반응물이 첨가된 후, 촉매작용량의 우레탄 촉매, 예를 들어 디부틸 주석 디라우레이트를 첨가하고 전형적으로 약 40 내지 90°C, 바람직하게는 약 60°C의 온도로 혼합물을 가열한다. 초기 반응 발열 동안 온도를 90°C 미만으로 유지한다. 반응 혼합물이 냉각된 후, 예를 들어 디부틸 아민 적정에 의해서 측정된 이소시아네이트 함량이 0.5 중량% 미만일 때까지 온도를 60°C 내지 70°C 사이로 유지한다. 이소시아네이트 함량이 너무 높을 경우, 이소시아네이트-반응성 화합물의 추가량을 첨가하여 임의의 나머지 이소시아네이트기와 반응시킬 수 있다. 이후, 저장 전에 생성물을 냉각시킨다.
- <78> 별법으로, 반응물 중 하나를 다른 첨가제와 함께 첨가할 수 있고, 이어서 다른 반응물을 첨가할 수 있다. 이소시아네이트 성분을 우선 첨가하는 경우, 초기에 이소시아네이트-반응성 성분의 전체량보다 적게 첨가하는 것이 가능하다. 반응이 완전히 완료된 후, 이소시아네이트 함량을 측정할 수 있고, 이어서 나머지 이소시아네이트-반응성 성분을 잔여 이소시아네이트기 수에 본질적으로 동일한 양으로 첨가할 수 있다.
- <79> 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 에틸렌계 불포화기 함량 (C=C로서 계산됨, MW 24)이 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 중량을 기준으로 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 10 중량%이다.
- <80> 자유 라디칼 중합에 의해 경화가능한 코팅 조성물에 사용하기 전, 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 에틸렌계 불포화기를 함유한 다른 공지된 중부가 화합물과 블렌딩할 수 있다. 상기 다른 폴리이소시아네이트 부가 화합물과 블렌딩되어야 하는 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 양은 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 실록산 함량, 생성 코팅 조성물의 의도된 응용 분야, 및 본 출원에 바람직한 낮은 표면 에너지의 양에 따른다.
- <81> 낮은 표면 에너지 특성을 얻기 위해서, 생성되는 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 블렌드는 고체를 기준으로 최소 0.002 중량%, 바람직하게는 0.02 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 중량%의 실록산기 (MW 44), 및 고체를 기준으로 최대 10 중량%, 바람직하게는 7 중량%, 보다 바람직하게는 3 중량%의 실록산기 (MW 44)를 함유해야 한다. 10 중량% 초과인 실록산 함량도 낮은 표면 에너지 코팅물을 제공하는데 적합하지만, 보다 많은 양을 사용함으로써 얻어지는 추가 개선은 없다. 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 실록산 함량 및 생

성 블렌드의 목적하는 실록산 함량을 알면, 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물과 다른 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 상대량을 쉽게 결정할 수 있다.

- <82> 본 발명에 따르면, 생성 블렌드가 본 발명의 폴리이소시아네이트 부가 화합물에 필요한 최소 실록산 함량을 갖는 한, 본 발명에 따른 임의의 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 다른 폴리이소시아네이트 부가 화합물과 블렌딩할 수 있다. 그러나, 블렌딩되는 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 실록산 최소 함량이 5 중량%, 보다 바람직하게는 10 중량%이고, 바람직하게는 실록산 최대 함량이 50 중량%, 보다 바람직하게는 40 중량% 및 가장 바람직하게는 30 중량%이다. 이어서, 이러한 소위 "농축물"을 다른 폴리이소시아네이트 부가 화합물과 블렌딩하여 낮은 표면 에너지 특성을 갖는 코팅물을 제조하는데 사용될 수 있는 블렌드를 형성할 수 있다.
- <83> 높은 실록산 함량을 갖는 농축물을 제조하고 후속으로 이들을 실록산 무함유 폴리이소시아네이트 부가 화합물과 블렌딩함으로써 여러 이점이 얻어진다. 먼저, 단지 하나의 농축물을 생성하여, 다수의 생성물을 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트 부가 화합물로 전환하는 것이 가능하다. 상업적으로 구매가능한 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 농축물과 블렌딩하여 이러한 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트를 형성함으로써, 실록산-함유 및 실록산-무함유 형태 모두로 각각의 생성물을 별도로 제조할 필요가 없다. 가장 높은 실록산 함량의 가능한 단점 하나는 소량의 출발 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기 모두를 반응시킬 수 있다는 점이다. 이소시아네이트기를 함유하지 않은 이러한 분자는 에틸렌계 불포화 화합물과 반응할 수 없고, 따라서 생성 코팅물에 혼입될 수 없으며, 이것은 최종 코팅물의 특성에 악영향을 미칠 수 있다.
- <84> 또한, 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물을 수성 코팅 조성물에서 사용할 수도 있다. 이 조성물에 유용하도록, 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 외부 유화제와 블렌딩함으로써, 또는 양이온성, 음이온성 또는 비이온성기를 함유한 화합물을 화학적으로 혼입시킴으로써 친수성이 될 수 있다. 실록산-함유 화합물을 혼입하기 위한 알로파네이트화 반응 전, 동안 또는 후에 상기 친수성 화합물과의 반응을 수행할 수 있다. 폴리이소시아네이트를 친수성하게 하는 방법은 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제5,194,487호 및 동 제5,200,489호에 개시되어 있다. 개질된 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 감소된 표면 장력은 안료의 분산성 및 기재의 습윤성 (wetting)을 향상시킨다.
- <85> 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물에 추가로, 코팅 조성물은 또한 공지된 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제의 예는, 습윤제, 흐름 조절제, 피막형성 방지제, 소포제, 매트제 (matting agent), (예를 들어 실리카, 알루미늄 실리케이트 및 고비점 왁스), 점도 조절제, 안료 (유기 및 무기 안료 모두 포함), 염료, UV 흡수제, 및 열 및 산화 분해에 대한 안정화제를 포함한다.
- <86> 다른 첨가제는 공중합성 단량체 및 불활성 유기 용매, 바람직하게는 공중합성 단량체를 포함한다. 적합한 공중합성 단량체는 1개 내지 4개, 바람직하게는 2개 내지 4개의 에틸렌계 불포화기를 함유하고, 바람직하게는 23°C에서 1000 mPa.s 이하, 보다 바람직하게는 500 mPa.s 이하의 점도를 갖는 유기 화합물, 예를 들어 2개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 글리콜 및 3개 내지 4개의 히드록실기 및 3개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 폴리올의 디- 및 폴리(메트)아크릴레이트로부터 선택된다.
- <87> 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로판 1,3-디올 디아크릴레이트, 부탄 1,4-디올 디아크릴레이트, 헥산 1,6-디올 디아크릴레이트, 트리메틸올-프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리- 및 테트라아크릴레이트, 및 상응하는 메타크릴레이트를 포함한다. 또한 에틸렌 글리콜, 프로판 1,3-디올, 부탄 1,4-디올로 개시되는 폴리에테르 글리콜의 디(메트)아크릴레이트; 1몰의 트리메틸올 프로판과 2.5 내지 5 몰의 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드의 반응 생성물의 트리아크릴레이트; 및 1몰의 펜타에리트리톨과 3 내지 6 몰의 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드의 반응 생성물의 트리- 및 테트라아크릴레이트가 적합하다. 다른 공중합성 단량체는 방향족 비닐 화합물, 예를 들어 스티렌; 비닐 알킬 에테르, 예를 들어 비닐부틸 에테르 또는 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르; 및 알릴 화합물, 예를 들어 트리아릴이소시아누레이트를 포함한다. 바람직하게는, 공중합성 단량체는 2 이상의 관능기를 갖는다.
- <88> 적합한 용매의 예는 폴리우레탄 코팅 기술로부터 공지된 것들, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 글리콜 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트 (MPA), 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 이들의 혼합물을 포함한다. 저분자량 알코올도 사용될 수 있지만, 이들은 바람직하게는 이소시아네이트기 모두가 반응된 후에 첨가되어야 한다.
- <89> 공중합성 단량체는 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 총 중량을 기준으로 약 100 중량%, 바람직하게는 약 60 중량%, 보다 바람직하게는 약 40 중량%의 최대 총량으로 존재한다. 유기 용매는 폴리이소시아네이트 부가 화

합물의 총 중량을 기준으로 약 150 중량%, 바람직하게는 약 100 중량%, 보다 바람직하게는 약 50 중량%의 최대 총량으로 존재한다. 하나의 이상의 상기 희석제가 존재할 경우, 공중합성 단량체와 유기 용매의 최소 합계량은 폴리이소시아네이트 부가 화합물의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 이상, 바람직하게는 약 15 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 20 중량% 이상이다.

- <90> 코팅 조성물은 임의의 종류의 코팅 기재, 예를 들어 목재, 플라스틱, 가죽, 종이, 직물, 유리, 세라믹, 석고, 석재, 금속 및 콘크리트에 사용될 수 있다. 이들은 표준 방법, 예를 들어 분무 코팅, 스프레드(spread) 코팅, 플러드(flood) 코팅, 캐스팅, 딥 코팅, 롤 코팅에 의해 도포될 수 있다. 코팅 조성물은 투명하거나 또는 착색된 래커일 수 있다.
- <91> 사용된 임의의 불활성 용매의 일부 또는 전부의 임의의 증발 후, 고 에너지 조사; 저 에너지 조사 (바람직하게는 320 nm 이상, 보다 바람직하게는 약 320 내지 500 nm의 파장을 가짐), 예를 들어 UV 또는 가시광; 전자빔;  $\gamma$  선; 수은, 제논, 할로젠 또는 탄소 아크 램프; 태양광; 라디오파 공급원을 사용함으로써; 또는 피옥시드 또는 아조 화합물의 존재하에 승온된 온도로 가열함으로써; 또는 승온 또는 실온 이하의 온도에서 건조제 산의 금속 염 및 임의로 (히드로)피옥시드로 경화시킴으로써 자유 라디칼 중합에 의해 코팅물을 가교시킬 수 있다.
- <92> 코팅 조성물이 UV 조사에 의해 가교될 경우, 광개시제를 코팅 조성물에 첨가한다. 적합한 광개시제는 공지되어 있고, 문헌 [J. Korsar entitled "Light-Sensitive Systems", J. Wiley & Sons, New York - London - Sydney, 1976] 및 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Volume E 20, page 80 et seq, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987]에 기술된 것을 포함한다.
- <93> 특히 적합한 광개시제는 벤조인 에테르, 예를 들어 벤조인 이소프로필 에테르, 벤질 케탈, 예를 들어 벤질 디메틸케탈, 및 히드록시알킬 페논, 예를 들어 1-페닐-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온을 포함한다. 광개시제는 응용 분야에 따라 에틸렌계 불포화 폴리우레탄 및 임의의 다른 공중합성 단량체의 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 양으로 첨가할 수 있다. 광개시제를 개별적으로 첨가하거나 또는 혼합물로서 사용하여 유리한 상승작용 효과를 얻을 수 있다.
- <94> 승온에서 코팅 조성물을 경화시키기 위해서, 에틸렌계 불포화 폴리우레탄의 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 개시제, 예를 들어 피옥시드 또는 아조 화합물의 존재하에 경화를 수행해야 한다. 승온에서 코팅 조성물을 경화시키기 위해서 80 내지 240°C, 바람직하게는 120 내지 160°C의 온도가 필요하다.
- <95> 적합한 개시제는 공지된 자유-라디칼 개시제, 예를 들어 지방족 아조 화합물, 예를 들어 아조디이소부티로니트릴, 아조-비스-2-메틸-발레로니트릴, 1,1'-아조-비스-1-시클로헥산니트릴 및 알킬 2,2'-아조-비스-이소부티레이트; 대칭형 디아실 피옥시드, 예를 들어 아세틸, 프로피오닐 또는 부티릴 피옥시드, 브로모, 니트로, 메틸 또는 메톡시기로 치환된 벤조일 피옥시드 및 라우릴 피옥시드; 대칭형 피옥시디카르보네이트, 예를 들어 디에틸, 디이소프로필, 디시클로헥실 및 디벤조일 피옥시-디카르보네이트; tert-부틸 피옥시-2-에틸헥사노에이트 및 tert-부틸 퍼벤조에이트; 히드로피옥시드, 예를 들어 tert-부틸 히드로피옥시드 및 큐멘 히드로피옥시드; 및 디알킬 피옥시드, 예를 들어 디큐밀 피옥시드, tert-부틸 큐밀 피옥시드 또는 디-tert-부틸 피옥시드를 포함한다.
- <96> 또한, 이소시아네이트기의 일부가  $\beta$ ,  $\gamma$ -에틸렌계 불포화 에테르 알코올과 반응된 경우, 본 발명에 따른 코팅 조성물을 건조제 및 임의로 (히드로)피옥시드의 존재하에 실온에서 경화시킬 수 있다. 아크릴로일기는 상기 방법에 의해 경화될 수 없지만, 일단 알릴 에테르기가 개시되면, 이들은 (메트)아크릴로일기와 반응할 수 있다.
- <97> 적합한 건조제는 공지되어 있고, 산, 예를 들어 아마씨유 지방산, 톨유 지방산 및 대두유 지방산; 수지산, 예를 들어 아비에트산 및 나프텐산; 아세트산; 이소옥탄산; 및 무기산, 예를 들어 염산 및 황산의 금속 염, 바람직하게는 코발트 또는 바나듐 염을 포함한다. 코팅 조성물에 가용성이고 건조제로서 작용하는 코발트 및 바나듐 화합물이 특히 적합하고, 상기 언급된 산의 염 및 아크조사 (Akzo)에서 시판중인 "Vanadiumbeschleuniger VN-2 (바나듐 액셀레이터 (Accelerator) VN-2)"와 같은 상업 제품을 포함한다. 건조제는 일반적으로 금속 함량이 에틸렌계 불포화 폴리우레탄의 중량을 기준으로 0.0005 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 중량%이 되게 하는 양으로 유기 용액의 형태로 사용된다.
- <98> (히드로)피옥시드의 예는 디-tert-부틸 피옥시드, 벤조일 피옥시드, 시클로헥산온 피옥시드, 메틸 에틸 케톤 피옥시드, 아세틸 아세톤 피옥시드, 디노닐 피옥시드, 비스-(4-tert-부틸시클로헥실)-피옥시-디카르보네이트, tert-부틸 히드로피옥시드, 큐멘 히드로피옥시드, 2,5-디메틸-헥산-2,5-히드로피옥시드 및 디이소프로필 벤젠 모노히드로피옥시드를 포함한다. (히드로)피옥시드는 바람직하게는 에틸렌계 불포화 폴리우레탄의 중량을 기준

으로 1 내지 10 중량%의 양으로 사용된다.

- <99> 코발트 및 퍼옥시드의 존재하에 경화될 경우, 코팅 조성물은 일반적으로 20℃에서 1 내지 24 시간의 기간 동안 경화되어 고-품질 코팅을 형성한다. 그러나, 경화는 또한 보다 낮은 온도 (예를 들어, -5℃)에서, 또는 130℃ 이하의 보다 높은 온도에서 보다 빠르게 일어날 수 있다.
- <100> 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물 함유 코팅 조성물은 우수한 건조 시간을 갖고, 금속 기재에 놀랍게도 잘 접착하고, 특히 내광성이고, 열의 존재하에서 색상 안정성을 가지며, 마모에 매우 우수한 코팅물을 제공한다. 이것은 또한 높은 경도, 탄성, 매우 우수한 내화학성, 높은 광택, 우수한 내후성, 우수한 환경부식 저항성 및 우수한 착색 품질을 특징으로 한다. 특히, 코팅 조성물은 우수한 표면 외관 및 매우 우수한 세척성을 갖는다.
- <101> 본 발명은 하기 실시예에 의해서 추가로 예시되나, 그에 제한되도록 의도되지 않는다.

**실시예**

- <102> 다른 언급이 없는한, 표에 기술되는 모든 양, 부 및 백분율은 중량 기준이고 수치 고휘분을 기준으로 한다.
- <103> **실록산 알코올 0411**
- <104> 분자량이 약 1000인 부틸 개시된, 카르비놀-종결 폴리디메틸실록산 알코올 (치소사 (Chisso Corp.)로부터 실라플레인 (Silaplane) FM-0411로서 구매가능함).
- <105> **실록산 알코올 4411**
- <106> 분자량이 약 1000인 카르비놀-종결 폴리디메틸실록산 디올 (치소사로부터 실라플레인 FM-4411로서 구매가능함).
- <107> **폴리이소시아네이트 3400**
- <108> 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조되고, 21.5%의 이소시아네이트 함량, 0.50% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량, 25℃에서 200 mPa.s의 점도, 및 40 dynes/cm의 표면 장력을 갖는 우레트디온 및 이소시아나이드기-함유 폴리이소시아네이트 (바이엘 머티리얼 사이언스사 (Bayer Material Science)로부터 데스모더 (Desmodur) N 3400으로서 구매가능함).
- <109> **폴리이소시아네이트 3600**
- <110> 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조되고, 22.8%의 이소시아네이트 함량, 0.25% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량, 25℃에서 1145 mPa.s의 점도, 및 45 dynes/cm의 표면 장력을 갖는 이소시아나이드기-함유 폴리이소시아네이트 (바이엘 머티리얼 사이언스사로부터 데스모더 N 3600으로서 구매가능함).
- <111> **폴리이소시아네이트 2410**
- <112> 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조되고, 23.6%의 이소시아네이트 함량, 0.30% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량, 25℃에서 640 mPa.s의 점도, 및 40 dynes/cm의 표면 장력을 갖는 이소시아나이드기 및 이미노옥사디아진 디온기-함유 폴리이소시아네이트 (바이엘 머티리얼 사이언스사로부터 데스모더 XP 2410으로서 구매가능함).
- <113> **폴리이소시아네이트 4470**
- <114> 이소포론 디이소시아네이트로부터 제조되고, 11.9%의 이소시아네이트 함량, 0.50% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량, 25℃에서 670 mPa.s의 점도, 및 40 dynes/cm의 표면 장력을 갖는 이소시아나이드기-함유 폴리이소시아네이트 (바이엘 머티리얼 사이언스사로부터 데스모더 Z 4470 BA로서 시판중임). 폴리이소시아네이트의 기술한 특징 모두는 n-부틸 아세테이트 중 70% 용액으로서 측정되었다.
- <115> **아크릴레이트 M 100**
- <116> 2-히드록시에틸 아크릴레이트의 폴리(ε-카프로락톤) 에스테르 (톤 (Tone) M 100, 다우 케미칼스사 (Dow Chemicals)에서 시판 중임, 히드록실 당량 중량 - 344).
- <117> **아크릴레이트 희석제 2513**
- <118> 교반기, 가열기, 적하 깔대기 및 산소 유입관이 장착된 3 리터 둥근 바닥 플라스크에 폴리이소시아네이트 3600 72.7 g (0.815 당량), 아크릴레이트 M 100 280.5 g (0.815 당량) 및 부틸화 히드록시 톨루엔 안정화제 1.8 g을

첨가하였다. 혼합물을 균일해질때까지 교반하고, 이어서 디부틸주석 디라우레이트 촉매 0.06 g을 첨가하였다. 이어서 반응 혼합물을 65℃로 가열하고, IR 스펙트럼에서 이소시아네이트가 나타나지 않을 때까지 상기 온도에 서 6시간 동안 유지하였다. 생성된 폴리우레탄은 65℃ 및 100% 고형분에서 22,000 mPa·s의 점도를 갖는다.

<119> **아크릴레이트 희석제 238**

<120> 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (SR238, 사르토머사 (Sartomer)로부터 구매가능함)

<121> **아크릴레이트 희석제 256**

<122> 2-(2-에톡시)에틸 아크릴레이트 (SR256, 사르토머사로부터 구매가능함)

<123> **광개시제 184**

<124> 1-히드록시클로헥실 페닐 케톤 광개시제 (이르가큐어 (Irgacure) 184, 시바 스페셜티 케미칼스사 (Ciba Specialty Chemicals)로부터 구매가능함).

<125> **액체 샘플의 표면 장력**

<126> 윌헬미 판 기술 (Wilhelmy plate technique, 화염처리된 유리 슬라이드)이 표면 장력 측정에 사용되었다. 샘플을 칸 (Cahn) DCA 312 동적 접촉각 분석기로 분석하였다. 모든 샘플을 분석 전에 교반하였다.

<127> **필름 샘플의 표면 에너지**

<128> 각각 극성 및 비극성 용매인, 물 및 메틸렌 요오드의 전진각을 라메-하르트 (Rame-Hart) 각도계를 사용하여 측정하였다. 극성 및 분산 성분을 포함하는 총 고체 표면 에너지는 오웬스-웬츠 (Owens-Wendt) 방법에 따라 전진각을 사용하여 계산하였다.

<129> **실시예 1 - 우레탄기와 실록산기를 함유하는 폴리이소시아네이트 1의 제조**

<130> 폴리이소시아네이트 3600 495 g (실제 적정값에 기초하여 2.68 당량) 및 실록산 알코올 0411 5 g (0.005 당량)을 기계 교반, 냉각수 응축기, 가열 맨틀 및 N<sub>2</sub> 유입구가 장착된 1 리터 3-구 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 반응물을 교반하고 80℃로 가열하였다. 3시간 동안의 조리 후, NCO 함량이 이론값 22.50%보다 약간 낮은 22.31%에 도달하였다. 열을 제거하고 냉각수/열음조에 적용하였다. 점도는 25℃에서 1195 mPa.s이었고, 액체의 표면 에너지는 22.9 dynes/cm이었다.

<131> **실시예 2 내지 9 - 우레탄기 및 실록산 함유 폴리이소시아네이트 2 내지 9의 제조**

<132> 상이한 폴리이소시아네이트 및 상이한 유형 및 양의 실록산 알코올을 사용하여 실시예 1과 유사한 방식으로 다른 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하였다. 비교 실시예에서는 실록산 알코올이 낮은 표면 에너지를 제공하는데 필요하다는 것을 나타내기 위해 이소부탄올을 사용하였다. 비교 실시예 4 및 5는 실시예 1 및 2 각각에서와 동일한 알코올 당량을 사용한다. 실시예 1 내지 9의 상세한 사항은 표 1에 기술하였다.

**표 1**

실시예	1	2	3	4 (비교예)	5 (비교예)	6	7	8	9
출발 폴리이소시아네이트	3600	3600	3600	3600	3600	3400	2410	4470	4470
알코올	0411	0411	4411	i부탄올	i부탄올	0411	0411	0411	0411
중량 % -OH	1	10	1	0.1	0.8	1	1	1	10
당량 % -OH	0.2	1.9	0.4	0.2	1.9	0.2	0.2	0.3	2.7
% NCO	22.3	19.8	22.5	22.8	22.1	21.3	23.3	17.0	15.1
% SiO	0.5	4.6	0.5	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5	4.8
25℃에서의 점도 mPa.s	1195	1310	1218	1242	1353	136	670	510	598
표면 장력, dynes/cm	23	23	25	45	44	23	23	27	24

<133> **실시예 10 - 폴리이소시아네이트 부가 화합물 1의 제조 - 분 발명**

<135> 폴리이소시아네이트 1 250 g (1.33 당량)을 기계 교반, 냉각수 응축기, 가열 맨틀 및 건조 공기 살포기가 장착

된 1 L 3-구 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 이것을 60℃로 가열하고 BHT 3.56 g을 첨가한 후 아크릴레이트 M 100 457 g (1.33 당량)을 첨가 깔대기를 통해 충전하였다. 아크릴레이트 M 100의 첨가가 완료되었을 때, 디부틸 주석 디라우레이트 0.06 g을 첨가하였다. 온도를 60℃에서 유지하였다. 12시간 후, IR에 의해 NCO 피크가 검출되지 않았다. 생성된 생성물은 점도가 25℃에서 21,335 mPa.s이고 액체의 표면 장력은 23.6 dynes/cm이었다.

<136> **실시예 11 내지 18** - 폴리소시아네이트 부가 화합물 11 내지 18의 제조 - 본 발명

<137> 우레탄기 및 실록산기를 함유한 상이한 폴리소시아네이트를 사용하여 실시예 10과 유사한 방식으로 다른 폴리소시아네이트 부가 화합물을 제조하였다. 실시예 10 내지 18의 상세한 사항은 표 2에 기술하였다.

**표 2**

실시예	10	11	12	13 (비교예)	14 (비교예)	15	16	17	18
폴리소시아네이트 실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9
출발 폴리소시아네이트	3600	3600	3600	3600	3600	3400	2410	4470	4470
알코올	0411	0411	4411	i부탄올	i부탄올	0411	0411	0411	0411
폴리소시아네이트 당량	1	1	1	1	1	1	1	1	1
아크릴레이트 M 100 당량	1	1	1	1	1	1	1	1	1
폴리소시아네이트 부가 화합물 중 % SiO	0.2	1.8	0.2	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	2.2
폴리소시아네이트 부가 화합물 중 % C=C	4.5	4.3	4.5	4.6	4.5	4.4	4.6	4.1	3.9
25℃에서의 점도 mPa.s	21,335	18,228	14,277	20,734	18,534	6,980	19,895	15,012	59,324
표면 장력, dynes/cm	24	22	26	44	44	23	24	22	18

<138>

<139> 상기 실시예는 낮은 표면 장력을 갖는 본 발명에 따른 폴리소시아네이트 부가 화합물을 제조하는 것이 가능함을 나타낸다. 비교 실시예 13 및 14는 개질되지 않은 실록산-무함유 폴리소시아네이트로부터 폴리소시아네이트 부가 화합물을 제조하는 것은 높은 표면 장력을 변화시키지 않음을 나타낸다.

<140> **실시예 19 내지 24** - 농축물로서 폴리소시아네이트 부가 화합물의 사용

<141> 표 3에 기술된 폴리소시아네이트 부가 화합물 1 g을 아크릴레이트 희석제 (즉, 에틸렌계 불포화기를 함유하는 개질되지 않은 실록산-무함유 폴리소시아네이트 부가 화합물) 9 g과 손으로 혼합하였다. 얻어진 폴리소시아네이트 부가 화합물의 혼합물은 낮은 표면 장력값을 가졌고, 이는 본 발명에 따른 폴리소시아네이트 부가 화합물이 아크릴레이트 희석제를 희석하기 위한 농축물로서 사용될 수 있다는 것을 나타낸다. 실시예 19 내지 24의 상세한 사항은 표 3에 기술되어 있다.

표 3

실시에	19	20	21 (비교예)	22 (비교예)	23	24
폴리소시아네이트 부가 화합물 실시예	10	11	13	14	11	11
출발 폴리소시아네이트	3600	3600	3600	3600	3600	3600
알코올	0411	0411	i부탄올	i부탄올	0411	0411
폴리소시아네이트 부가 화합물 g	1	1	1	1	1	1
아크릴레이트 희석제	2513	2513	2513	2513	238	256
중량, g	9	9	9	9	9	9
블렌드의 % SiO	0.02	0.2	0.0	0.0	0.2	0.2
블렌드의 % C=C	4.6	4.6	4.6	4.6	19.5	12.0
표면 장력, dynes/cm	26	23	44	45	23	23

<142>

<143>

상기 실시예는 본 발명에 따른 폴리소시아네이트 부가 화합물이 개질되지 않은 아크릴레이트 희석제 (실록산기를 함유하지 않음)로 희석될 수 있고, 여전히 낮은 표면 장력을 제공한다는 점을 나타낸다. 실시예 13 및 14로부터의 비교 폴리소시아네이트 부가 화합물을 동일한 개질되지 않은 아크릴레이트 희석제로 희석하는 것은 높은 표면 장력을 변화시키지 못하였다.

<144>

**실시예 25 내지 37** - 자유 라디칼 중합에 의해 경화가능한 코팅 조성물의 제조

<145>

표 4에 기술된 폴리소시아네이트 화합물을 부틸 아세테이트 및 크실렌의 50/50 w/w 용매 블렌드로 대략 200 mPa.s로 희석하고, 고체 기준으로 3 중량부의 광개시제 184를 첨가함으로써 자유 라디칼 중합에 의해 경화가능한 코팅 조성물을 제조하였다. 6-mil 드로우다운 바 (drawdown bar)를 사용하여 냉연 미연마 강철 판넬 상에 코팅하였다. 코팅물을 10분 동안 휘발시키고 UV 퓨전 시스템 (Fusion System)에서 20 rpm의 벨트 속도로 100% 램프 강도하에서 경화시켜 투명한 필름을 얻었다. 실시예 25 내지 39의 상세한 사항은 표 4에 기술되어 있다.

표 4

실시예	25	26	27	28 (비교예)	29 (비교예)	30	31	32	33	34	35	36 (비교예)	37 (비교예)
폴리이소시아네이트 부가 화합물 실시예	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
출발 폴리이소시아네이트	3600	3500	3600	3600	3600	3400	2410	4470	4470	3600	3600	3600	3600
알코올	0411	0411	4411	i 부탄올	i 부탄올	0411	0411	0411	0411	0411	0411	i 부탄올	i 부탄올
폴리이소시아네이트 부가 화합물, g	17.0	12.0	11.0	11.4	12.4	14.5	12.0	14.0	15.8	11.6	10.3	12.1	11.3
용매 블렌드, g	7.3	5.14	4.7	4.9	5.3	4.8	4.0	4.0	6.1	3.7	3.3	3.8	3.6
폴리이소시아네이트 부가 화합물 중 % SIO	0.2	1.8	0.2	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	2.2	0.02	0.2	0.0	0.0
폴리이소시아네이트 부가 화합물 중 % C=C	4.5	4.3	4.5	4.6	4.5	4.4	4.6	4.1	3.9	4.6	4.6	4.6	4.6
표면장력, dynes/cm	15	10	12	40	35	20	15	18	16	21	18	34	35

<146>

<147>

상기 실시예는 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 직접 제조되는 것과 농축물로부터 제조되는 것 모두 경화되어 낮은 표면 에너지를 갖는 투명 코팅물을 제공할 수 있음을 나타낸다. 실록산을 함유하지 않는 비교 폴리이소시아네이트 부가 화합물은 이들이 직접 제조되었는지 또는 농축물로부터 제조되었는지에 관계 없이 높은 표면 에너지를 갖는 코팅물을 생성하였다.

<148>

본 발명은 예시의 목적으로 상기에 상세하게 기술되었지만, 이러한 상세한 설명은 단지 상기 목적을 위한 것이고, 특허청구범위에 제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 취지 및 범위에서 벗어나지 않는 한 당업자에 의해서 변형될 수 있다는 점을 이해해야 한다.