



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월23일

(11) 등록번호 10-1476090

(24) 등록일자 2014년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 175/06 (2006.01) C08F 290/14 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7033912(분할)

(22) 출원일자(국제) 2007년03월30일

심사청구일자 2013년12월19일

(85) 번역문제출일자 2013년12월19일

(65) 공개번호 10-2014-0005384

(43) 공개일자 2014년01월14일

(62) 원출원 특허 10-2008-7024973

원출원일자(국제) 2007년03월30일

심사청구일자 2012년01월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/053109

(87) 국제공개번호 WO 2007/118781

국제공개일자 2007년10월25일

(30) 우선권주장

06007921.7 2006년04월14일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

EP01179549 A1

JP09279017 A

KR1020040030439 A

US20020156145 A1

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 수성 방사선 경화성 폴리우레탄 조성물

(57) 요약

본 발명은 폴리이소시아네이트, 임의로 폴리올, 이소시아네이트기와 반응할 수 있고 직접적으로 또는 중성화제와의 반응 후 폴리우레탄 전중합체가 수성 매질에서 분산될 수 있도록 하여 염을 제공할 수 있는 하나 이상의 반응기를 포함한 하나 이상의 친수성 화합물, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2 이상의 반응기를 포함한 (메트)아크릴화 ((meth)acrylated) 화합물, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나의 반응기를 본질적으로 포함한 (메트)아크릴화 화합물의 반응으로부터 수득된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 포함하는 방사선 경화성 수성 조성물로서, 1 g 당 3 meq 이상의 (메트)아크릴화 및 중합가능한 에틸렌성 불포화기의 양을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법:

- 하나 이상의 폴리이소시아네이트 화합물 (i), 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 반응기를 포함하고, 직접적으로 또는 중성화제와의 반응 후 폴리우레탄 전중합체가 수성 매질에서 분산될 수 있도록 하여 음이온성 염을 제공할 수 있는 하나 이상의 친수성기를 포함하는 하나 이상의 친수성 화합물 (iii) 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2 이상의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (iv)의 반응을 포함하는 제 1 단계,
- 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (v) 과 제 1 단계의 생성물을 반응시켜 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 수득하는 것을 포함하는 제 2 단계;
- 제 2 단계 후 수득된 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체의 수성 매질에서의 분산,
- 중성화제와 반응시켜 화합물 (iii) 에 의해 제공된 친수성기를 음이온성 염으로 전환시키는 것을 포함하는 단계,
- 분산된 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 사슬 연장제 (vii) 와 반응시키는 단계;
- 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 의 첨가;

상기 제조 방법은 화학양론적으로 과량의 화합물 (i) 를 화합물 (iii), (iv) 및 (v) 와 반응시킴으로써 수상에 서 활성 수소-함유 사슬 연장제로 사슬-연장될 수 있는 이소시아네이트 관능성 전중합체 분획을 수득하는 제조 방법.

청구항 2

하기를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법:

- 하나 이상의 폴리이소시아네이트 화합물 (i), 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 반응기를 포함하고, 직접적으로 폴리우레탄 전중합체가 수성 매질에서 분산될 수 있도록 하여 음이온성 염을 제공할 수 있는 하나 이상의 친수성기를 포함하는 하나 이상의 친수성 화합물 (iii) 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2 이상의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (iv) 의 반응을 포함하는 제 1 단계,
- 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (v) 과 제 1 단계의 생성물을 반응시켜 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 수득하는 것을 포함하는 제 2 단계;
- 제 2 단계 후 수득된 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체의 수성 매질에서의 분산,
- 분산된 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 사슬 연장제 (vii) 와 반응시키는 단계;
- 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 의 첨가;

상기 제조 방법은 화학양론적으로 과량의 화합물 (i) 를 화합물 (iii), (iv) 및 (v) 와 반응시킴으로써 수상에 서 활성 수소-함유 사슬 연장제로 사슬-연장될 수 있는 이소시아네이트 관능성 전중합체 분획을 수득하는 제조 방법.

청구항 3

하기를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법:

- 하나 이상의 폴리이소시아네이트 화합물 (i), 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 반응기를 포함하고, 직접적으로 또는 중성화제와의 반응 후 폴리우레탄 전중합체가 수성 매질에서 분산될 수 있도록 하여 음이온성 염을 제공할 수 있는 하나 이상의 친수성기를 포함하는 하나 이상의 친수성 화합물 (iii) 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2 이상의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (iv) 및 하나 이상의 폴리올 (ii) 의 반응을 포함하는 제 1 단계,

- 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (v) 과 제 1 단계의 생성물을 반응시켜 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 획득하는 것을 포함하는 제 2 단계;
- 제 2 단계 후 획득된 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체의 수성 매질에서의 분산,
- 중성화제와 반응시켜 화합물 (iii) 에 의해 제공된 친수성기를 음이온성 염으로 전환시키는 것을 포함하는 단계,
- 분산된 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 사슬 연장제 (vii) 와 반응시키는 단계;
- 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 의 첨가;

상기 제조 방법은 화학양론적으로 과량의 화합물 (i) 를 화합물 (ii), (iii), (iv) 및 (v) 와 반응시킴으로써 수상에서 활성 수소-함유 사슬 연장제로 사슬-연장될 수 있는 이소시아네이트 관능성 전중합체 분획을 획득하는 제조 방법.

청구항 4

하기를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법:

- 하나 이상의 폴리이소시아네이트 화합물 (i), 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 반응기를 포함하고, 직접적으로 폴리우레탄 전중합체가 수성 매질에서 분산될 수 있도록 하여 음이온성 염을 제공할 수 있는 하나 이상의 친수성기를 포함하는 하나 이상의 친수성 화합물 (iii) 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2 이상의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (iv) 및 하나 이상의 폴리올 (ii) 의 반응을 포함하는 제 1 단계,
- 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (v) 과 제 1 단계의 생성물을 반응시켜 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 획득하는 것을 포함하는 제 2 단계;
- 제 2 단계 후 획득된 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체의 수성 매질에서의 분산,
- 분산된 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 사슬 연장제 (vii) 와 반응시키는 단계;
- 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 의 첨가;

상기 제조 방법은 화학양론적으로 과량의 화합물 (i) 를 화합물 (ii), (iii), (iv) 및 (v) 와 반응시킴으로써 수상에서 활성 수소-함유 사슬 연장제로 사슬-연장될 수 있는 이소시아네이트 관능성 전중합체 분획을 획득하는 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 사슬 연장제 (vii) 는 물인 방사선 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 사슬 연장제 (vii) 는 아미노기를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 사슬 연장제 (vii) 는 탄소수 60 이하의 수용성 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로시클릭 1 차 또는 2 차 폴리아민 또는 히드라진인 방사선 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 사슬 연장제 (vii) 의 총량은 폴리우레탄 전중합체에 존재하는 이소시아네이트기의 잔류량에 따라 계산되는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 전중합체의 이소시아네이트 대 사슬 연장 동안 사슬 연장제 (vii) 의 아민기의 비율은 당량 기초로 1:0.7 내지 1:1 인 방사선 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서, 사슬 연장제 (vii) 는 히드라진, 에틸렌 디아민, 피페라진, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,10-데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 트리에틸렌 트리아민, 이소포론 디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 폴리에틸렌 아민, 폴리옥시에틸렌 아민 및 폴리옥시프로필렌 아민, 및 이들의 혼합물을 포함하는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 사슬 연장제 (vii) 는 수성 매질에서 말단-캡핑된 (메트)아크릴 화 폴리우레탄 전중합체의 분산 동안에 첨가되는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 사슬 연장제 (vii) 는 수성 매질에서 말단-캡핑된 (메트)아크릴 화 폴리우레탄 전중합체의 분산 후에 첨가되는 방사선 경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서의 방사선 경화성 조성물의 제조 방법에 따른 방사선 경화성 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 특히 높은 내스크래치성 코팅을 제조하기에 적합한 수성 방사선 경화성 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방사선 경화성 폴리우레탄 분산은 양호한 기계적 및 화학적 내성뿐만 아니라 다소의 유연성을 나타내는 상이한 기관, 예컨대 목재, 플라스틱 및 금속에 코팅을 제공하는 것으로 오랫동안 공지되어 있다.

[0003] 에틸렌성 불포화 폴리우레탄은 폴리아민과 이소시아네이트 말단 에틸렌성 불포화 폴리우레탄 전중합체의 사슬 연장으로 제조되어 왔다. 생성된 중합체는 일반적으로 고분자량을 나타내고, 최소 필름 형성 온도가 높은 분산을 통상적으로 생성하는 경질 우레아 분절을 함유하여, 응집 보조제의 사용이 요구된다. 에틸렌성 불포화 폴리우레탄은 또한 에틸렌성 불포화, 특히 (메트)아크릴화 ((meth)acrylated) 단량체와 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 전중합체의 말단 캡핑으로 제조될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기 공지된 방사선 경화성 조성물의 단점은 고속 또는 저에너지 경화가 필요한 적용에 그리 적합하지 않게 하는 높은 반응성을 제공하기 위한 이의 제한이다. 또한, 이는 안료의 존재가 UV 광의 침투를 감소시키고 벌크에서 양호한 경화를 제한하는 안료 코팅을 제조하기에 그리 적합하지 않다. 이러한 조성물은 일반적으로 높은 말단 경질성, 내스크래치성 및 내오염성을 나타내는 코팅을 수득하지 않게 한다.

[0005] 본 발명자는 이러한 문제점을 극복하는 방사선 경화성 폴리우레탄 분산을 이제 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0006] 따라서, 본 발명은 하기를 포함하는 수성 방사선 경화성 조성물에 관한 것이다:

- [0007] - 하나 이상의 폴리이소시아네이트 화합물 (i), 임의로 하나 이상의 폴리올 (ii), 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 반응기를 포함하고, 직접적으로 또는 중성화제와의 반응 후 폴리우레탄 전중합체가 수성 매질에서 분산될 수 있도록 하여 음이온성 염을 제공할 수 있는 하나 이상의 친수성기를 포함하는 하나 이상의 친수성 화합물 (iii), 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2 이상의 반응기를 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (iv), 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나의 반응기를 본질적으로 포함한 하나 이상의 (메트)아크릴화 화합물 (v)의 반응으로부터 수득된 하나 이상의 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체 (A); 및
- [0008] - 임의로, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 화합물 (B) (여기서, 상기 조성물은 (i),(ii),(iii),(iv),(v) 및 (B)의 g 총중량에 대해 3 meq 이상의 (메트)아크릴화, 및 임의로 중합가능한 에틸렌성 불포화기의 총량을 포함함).
- [0009] 중합가능한 에틸렌성 불포화기는 본 발명에서 조사 및/또는 (광)개시제의 영향 하에서 라디칼 중합을 할 수 있는 탄소-탄소 이중 결합을 의미한다. 중합가능한 에틸렌성 불포화기는 일반적으로 (메트)아크릴기 및 아크릴기에서 선택되고, 바람직하게는 (메트)아크릴기, 가장 바람직하게는 아크릴기이다. 본 발명에서, 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴 화합물 또는 유도체 및 이의 혼합물을 포함하는 것으로 이해된다.
- [0010] 본 발명에 따른 조성물은 높은 수준의 (메트)아크릴화, 및 임의로, 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 특징으로 하고; 이들은 화합물 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 및 (B)의 총중량에 대해 3 meq 이상의 (메트)아크릴화 및 임의로, 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 포함한다. (메트)아크릴화 및 에틸렌성 불포화기의 양은 통상적으로 핵자기공명 분광법으로 측정되고, 고체 물질의 1 g 당 meq 로 표현된다. 조성물의 시료를 1 일 동안 실온에서 그리고 12 시간 동안 60 °C에서 건조시킨 후, N-메틸피롤리디논에 용해시킨다. 상기 시료를 1H-NMR 분석하여, 1,3,5-브로모벤젠을 내부 표준으로 사용하여 (메트)아크릴화 및 에틸렌성 불포화기의 몰농도를 측정한다. 내부 표준의 방향족 양자에 해당하는 피크와 (메트)아크릴화 및 에틸렌성 불포화 이중 결합에 해당하는 피크 간의 비교로 식 $(A \times B) / C$ (식 중, A 는 시료에 의해 제공된 1H 이중 결합의 적분이고, B 는 시료에서 내부 표준의 몰 수이며, C 는 내부 표준에 의해 제공된 1H 의 적분임)에 따라 (메트)아크릴화 및 에틸렌성 불포화기의 몰 농도를 계산한다. 대안적으로는, (메트)아크릴화 및 에틸렌성 불포화기의 양은 또한 (용매로서 빙초산 그리고 촉매로서 아세트산수은 내) 상기 불포화기에 과량의 피리디늄 술페이트 디브로마이드의 첨가를 따르는 적정법에 의해 측정될 수 있다. 상기 과량은 요오드화칼륨의 존재 하에 요오드를 유리시킨 후, 상기 요오드는 나트륨 티오술페이트로 적정된다.
- [0011] 바람직하게는, (메트)아크릴화 및 중합가능한 에틸렌성 불포화기의 총량은 화합물 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 및 (B)의 g 총중량 당 3.5 meq 이상, 특히 4 meq 이상의 (메트)아크릴화 및 중합가능한 에틸렌성 불포화기이다.
- [0012] 바람직하게는, (메트)아크릴화 및 중합가능한 에틸렌성 불포화기의 총량은 화합물 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 및 (B)의 g 총중량 당 10 meq 의 (메트)아크릴화 및 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 초과하지 않는다.
- [0013] 방사선 경화성 조성물은 바람직하게는 하기를 포함하는 방법으로 수득된다:
- [0014] - 화합물 (i), (iii) 및 (iv), 및 임의로 화합물 (ii)의 반응을 포함하는 제 1 단계,
- [0015] - 화합물 (v)와 제 1 단계의 생성물을 반응시켜 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 수득하는 것을 포함하는 제 2 단계;
- [0016] - 제 2 단계 후 수득된 상기 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체의 수성 매질에서의 분산,
- [0017] - 중성화제와 반응시켜 화합물 (iii)에 의해 제공된 친수성기를 음이온성 염으로 전환시키는 것을 포함하는 임의 단계,
- [0018] - 제 2 단계 후 수득된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 사슬 연장제 (vii)와 반응시키는 임의 단계,
- [0019] - 임의로 에틸렌성 불포화 화합물 (B)의 첨가.
- [0020] 상기 방법은 바람직하게는 실질적으로 무수 상태 및 30 °C 내지 130 °C, 더욱 바람직하게는 70 °C 내지 100 °C의 온도 하에서, 이소시아네이트기 및 이소시아네이트-반응기 간의 반응이 실질적으로 완료될 때까지, 화학양론적 과량의 화합물 (i)를 화합물 (ii), (iii) 및 (iv)와 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 이소시아네이트 함량은 아민을 이용한 적정에 따를 수 있다. 반응물은 일반적으로 약 1.1:1 내지 약 2:1, 바람직하게는 약 1.4:1 내지 1.8:1의 화합물 (i)에 의해 제공된 이소시아네이트기 대 화합물 (ii), (iii) 및 (iv)에 의해 제공된 이소시아네이트-반응기의 당량비에 상응하는 비율로 사용된다. 반응은 5 내지 40 중량%, 바람직하게는

15 내지 25 중량% 의 용매의 첨가로 용이해져 전중합체의 점도를 감소시킬 수 있다. 용매는 바람직하게는 아세톤 또는 메틸에틸케톤이다. 상기 방법 동안, 이소시아네이트의 히드록실로의 반응을 촉진시키는 촉매를 사용하고 저해제를 사용하여 반응성 불포화의 라디칼 반응을 방지하는 것이 통상적이다. 본 발명의 틀에서 화합물 (i) 및/또는 화합물 (ii), (iii) 및/또는 (iv) 가 2 또는 여러 부분에서 증가적으로 첨가되는 동안, 또는 지속적인 공급으로 연속 방법을 사용할 수 있다. 이러한 이유는, 특히 용매가 존재하지 않는 경우, 반응의 발열성을 양호하게 조절하기 때문이다.

[0021] 화합물 (ii), (iii) 및 (iv) 는 바람직하게는 1:1:1 내지 1:10:10, 더욱 바람직하게는 1:1:1 내지 1:5:5 의 (ii):(iii):(iv) 의 몰비로 사용된다.

[0022] 후속 단계에서, 이소시아네이트-말단 폴리우레탄 전중합체는 바람직하게는 전단계와 동일한 조건 하에서, 화합물 (v) 와 반응한다. 반응물은 일반적으로 약 2:1 내지 1:1, 바람직하게는 약 1.7:1 내지 1.25:1 의 제 1 단계에서 수득된 전중합체에 의해 제공된 이소시아네이트기 대 화합물 (v) 에 의해 제공된 이소시아네이트-반응기의 당량비에 상응하는 비율로 사용된다. 이소시아네이트 함량은 아민을 이용한 적정에 따를 수 있다.

[0023] 일반적으로, (i), (ii), (iii), (iv) 및 (v) 의 반응 후 수득된 전중합체는 전중합체를 물에 서서히 첨가하거나 반대로 전중합체에 물을 첨가함으로써 수성 매질에서 분산된다. 통상적으로 상기 분산은 고전단 혼합 하에서 진행된다. 통상적으로 분산은 화합물 (iii) 에 의해 제공된 친수성기의 예비 중성화, 예컨대 카르복실산 또는 술폰산의 음이온성 염으로의 예비 중성화를 필요로 한다. 이는 일반적으로 유기 또는 무기 중성화제를 전중합체 또는 물에 첨가함으로써 수행된다. 적합한 중성화제에는 암모니아, 휘발성 유기 3 차 아민, 예컨대 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리아소프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디메틸아닐린, N-메틸모르폴린, N-메틸피페라진, N-메틸피롤리딘 및 N-메틸피페리딘 및 1 가 금속 양이온, 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨과 같은 알칼리 금속과 히드록시드, 히드리드, 카르보네이트 및 비카르보네이트와 같은 음이온을 포함하는 비휘발성 무기 염기가 포함된다. 트리에틸아민 및 수산화나트륨이 바람직하다.

[0024] 이러한 중성화제의 총량은 중성화될 산기의 총량에 따라 계산될 수 있다. 일반적으로, 약 1:1 의 화학양론적 비율이 사용된다.

[0025] 일반적으로, 화합물 (i), (ii), (iii), (iv) 및 (v) 의 상대량은 화합물 (ii), (iii), (iv) 및 (v) 에 대한 화학양론적 과량의 화합물 (i) 을 사용하여 이소시아네이트 관능성 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체, 즉 일부 잔류 이소시아네이트기를 아직 포함하는 전중합체의 분획이 수득되는 양이다. 이러한 이소시아네이트 관능성 전중합체 분획은 이어서 일반적으로 5 내지 90 °C, 바람직하게는 15 내지 30 °C 의 온도에 수상에서 활성 수소-함유 사슬 연장제로 사슬-연장될 수 있다. 물은 사슬 연장제로서 작용할 수 있다. 임의로, 전중합체의 잔류 이소시아네이트 말단기를 사슬 연장할 수 있는 활성 아미노기를 포함하는 추가의 화합물 (vii) 이 첨가된다. 사슬 연장제로 탄소수 60 이하, 바람직하게는 12 이하의 수용성 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로시클릭 1 차 또는 2 차 폴리아민 또는 히드라진이 적합하다. 사용된 화합물 (vii) 의 총량은 일반적으로 폴리우레탄 전중합체에 존재하는 이소시아네이트기의 잔류량에 따라 계산된다. 전중합체의 이소시아네이트 대 사슬 연장 동안 사슬 연장제 (vii) 의 아민기의 비율은 일반적으로 당량 기초로 약 1:0.7 내지 약 1:1, 바람직하게는 약 1:0.9 내지 약 1:1 의 범위이다. 유리 이소시아네이트기가 잔류 없이 완전 반응된 폴리우레탄 중합체를 수득하기 위해, 상기 비율은 더욱 바람직하게는 1:1 이다.

[0026] 사용된 폴리아민은 바람직하게는 평균 관능기가 2 내지 4, 더욱 바람직하게는 2 내지 3 개이다. 본원에 유용한 이러한 사슬 연장제 (vii) 의 예에는 히드라진, 에틸렌 디아민, 피페라진, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,10-데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 트리에틸렌 트리아민, 이소포론 디아민 (또는 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산), 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 폴리에틸렌 아민, 폴리옥시에틸렌 아민 및 폴리옥시프로필렌 아민 (예, TEXACO 사제 Jeffamine), 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0027] 바람직하게는 사슬 연장제 화합물 (vii) 이 사용되지 않는다.

[0028] 일반적으로, 전중합체의 분산 형성 후 그리고 비점이 100 °C 미만인 휘발성 용매를 포함하는 경우, 중합체 분산은 제거된다. 이는 통상적으로 20 내지 90 °C, 바람직하게는 40 내지 60 °C 의 온도 및 감압 하에서 수행된다.

[0029] 폴리이소시아네이트 화합물 (i) 은 2 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 유기 화합물을 의미한다. 폴리이소시아네이트 화합물은 통상적으로 3 이하의 이소시아네이트기를 포함한다. 폴리이소시아네이트 화합물 (i)

로 디-이소시아네이트가 가장 바람직하다.

- [0030] 폴리이소시아네이트 화합물은 일반적으로 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 헤테로시클릭 폴리이소시아네이트 또는 이의 조합에서 선택된다.
- [0031] 지방족 및 지환족 폴리이소시아네이트의 예는 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI), 1,1'-메틸렌 비스[4-이소시아네이트시클로헥산] (H12MDI), 5-이소시아네이트-1-이소시아네이트메틸-1,3,3-트리메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI) 이다. 2 초과와 이소시아네이트기를 포함한 지방족 폴리이소시아네이트는 예를 들어 1,6-디이소시아네이트헥산 뷰렛 및 이소시아누레이트와 같은 상기 디이소시아네이트의 유도체이다.
- [0032] 방향족 폴리이소시아네이트의 예는 1,4-디이소시아네이트벤젠 (BDI), 2,4-디이소시아네이트톨루엔 (TDI), 1,1'-메틸렌비스[4-이소시아네이트벤젠] (MDI), 자일렌 디이소시아네이트 (XDI), 테트라메틸자일렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트 (NDI), 톨리딘 디이소시아네이트 (TODI) 및 p-페닐렌 디이소시아네이트 (PPDI) 이다. 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 지방족 및 지환족 폴리이소시아네이트, 더욱 바람직하게는 디이소시아네이트에서 선택된다. 1,1'-메틸렌비스[4-이소시아네이트시클로헥산]이 특히 바람직하다.
- [0033] 폴리우레탄 전중합체 (A) 의 합성에서 폴리이소시아네이트 화합물 (i) 의 사용량은 일반적으로 폴리우레탄 전중합체 (A) 의 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 40 중량% 범위이다.
- [0034] 폴리올 (ii) 은 2 이상의 히드록실기를 포함하는 폴리올을 의미한다. 폴리올 (ii) 는 수평균 분자량이 400 이상인 고분자량 폴리올, 수평균 분자량이 400 미만인 저분자량 폴리올 또는 이의 임의 혼합물에서 선택될 수 있다. 고분자량 폴리올 (ii) 은 바람직하게는 수평균 분자량이 5000, 바람직하게는 2000, 더욱 바람직하게는 1000 을 초과하지 않는다.
- [0035] 이러한 고분자량 폴리올의 예는 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 지방 이량체 디올, 폴리부타디엔 폴리올, 실리콘 폴리올 및 폴리아크릴레이트 폴리올, 및 이들의 조합이다.
- [0036] 적합한 폴리에테르 폴리올에는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 글리콜, 또는 이들의 블록 공중합체가 포함된다.
- [0037] 적합한 폴리카르보네이트 폴리올에는 포스젠, 디메틸카르보네이트와 같은 디알킬카르보네이트, 디페닐카르보네이트와 같은 디아릴카르보네이트 또는 에틸렌 및/또는 프로필렌 카르보네이트와 같은 시클릭 카르보네이트와, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜과 같은 디올의 반응 생성물이 포함된다.
- [0038] 적합한 지방 이량체 디올은 이량체 산, 바람직하게는 탄소수 36 을 포함하는 것의 수소화로부터 수득된다.
- [0039] 적합한 폴리아크릴레이트 폴리올에는 히드록실화 메르캅탄의 존재 하에 열 라디칼 저해제에 의해 개시되는 (메트)아크릴 및/또는 (메트)아크릴아미드 단량체의 라디칼 중합, 이후에 1,4-부탄디올과 같은 단사슬 디올과 말단기 에스테르교환에 의해 제조된 것이 포함된다.
- [0040] 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리카르보네이트 폴리올이 바람직하다.
- [0041] 폴리에스테르 폴리올이 특히 바람직하고, 특히 다가, 바람직하게는 2 가 알코올과 폴리카르복실산, 바람직하게는 디카르복실산 또는 이의 상응하는 무수물의 히드록실 말단 반응 생성물, 및 락톤의 개환 중합으로부터 수득된 것이 바람직하다. 이러한 폴리에스테르 폴리올의 형성에 사용될 수 있는 폴리카르복실산은 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 헤테로시클릭일 수 있고, 이는 치환, 포화 또는 불포화될 수 있다. 디카르복실산의 예는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산, 헥사히드로프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 오르토-프탈산, 테트라클로로프탈산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 테트라히드로프탈산, 트리멜리트산, 트리메산 및 피로멜리트산, 또는 이들의 혼합물이다. 폴리에스테르 폴리올은 또한 공기-건조 성분, 예컨대 장사슬 불포화 지방족산, 특히 지방산 이량체를 포함할 수 있다.

- [0042] 바람직하게 폴리에스테르 폴리올의 제조에 사용되는 다가 알코올에는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 비스페놀 A 또는 수소화 비스페놀 A 의 에틸렌 옥시드 부가물 또는 프로필렌 옥시드 부가물이 포함된다. 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 디-트리메틸올에탄, 디-트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨과 같은 폴리올이 또한 사용될 수 있다.
- [0043] 네오펜틸글리콜 및 아디프산 및/또는 이소프탈산의 중축합으로 제조된 폴리에스테르 폴리올이 특히 바람직하다.
- [0044] 폴리우레탄 전중합체 (A) 중 폴리올 (ii) 의 총량은 바람직하게는 폴리우레탄 전중합체 (A) 의 2 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 15 중량% 이다.
- [0045] 저분자량 폴리올의 예는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,3-프로판 디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 시클로헥산 디메탄올, 트리메틸올프로판, 디-트리메틸올 프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨 및 디-펜타에리트리톨이다.
- [0046] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 고분자량 폴리올은 전중합체 (A) 의 제조에 사용된다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 특정 구현예에 따르면, 고분자량 폴리올 및 저분자량 폴리올의 혼합물이 사용된다.
- [0048] 친수성 화합물 (iii) 은 일반적으로 이온성 또는 비이온성 친수성 성질을 나타낼 수 있는 관능기를 포함한 폴리올이다. 하나 이상의 음이온성 염 기, 예컨대 카르복실레이트 및 술포네이트 염 기 또는 음이온성 염 기로 전환될 수 있는 산 기, 예컨대 카르복실산 또는 술포산기를 포함한 폴리올이 바람직하다. 화학식 $(HO)_xR(COOH)_y$ (식 중, R 은 탄소수 1 내지 12 의 선형 또는 분지형 탄화수소 잔기를 나타내고, x 및 y 는 독립적으로 1 내지 3 의 정수임) 로 표시되는 히드록시카르복실산이 바람직하다. 이러한 히드록시카르복실산의 예에는 시트르산, 말산, 락트산 및 타르타르산이 포함된다. 가장 바람직한 히드록시카르복실산은 예를 들어, 2,2-디메틸올프로피온산 및 2,2-디메틸올부탄산과 같은 α, α -디메틸올알칸산 (상기 화학식에서 $x = 2$ 및 $y = 1$ 임) 이다.
- [0049] 친수성 화합물 (iii) 의 양은 일반적으로 폴리우레탄 전중합체 (A) 의 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 4 내지 10 중량% 이다.
- [0050] 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2 이상의 반응기 및 하나 이상의 (메트)아크릴화기를 포함한 (메트)아크릴화 화합물 (iv) 은 본 발명에서 아크릴 또는 메타크릴기와 같은 하나 이상의 (메트)아크릴화 관능기 및 이소시아네이트와 반응할 수 있는 2 이상의 친핵성 관능기, 바람직하게는 히드록실 관능기를 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0051] (메트)아크릴로일 디히드록시 화합물 및 폴리(메트)아크릴로일 디히드록시 화합물이 바람직하다.
- [0052] 2 개의 히드록실 관능기 및 2 이상의 (메트)아크릴레이트 관능기를 포함한 화합물 (iv) 이 바람직하다. 아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0053] 특히 바람직한 화합물 (iv) 은 디글리시딜 화합물과 (메트)아크릴산의 반응으로 수득된 것이다.
- [0054] 탄소수 4 내지 12 의 알파, 오메가 디올 또는 폴리옥시알킬렌디올, 특히 옥시알킬렌기를 포함하는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 이의 혼합물로부터 유도된 지방족 디글리시딜 화합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 수소화 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 및 수소화 비스페놀 F 디글리시딜 에테르 및 이들의 에톡실화 및/또는 프로폭실화 동등물이 바람직하다. 또한, 디글리시딜 헥사히드로프탈레이트와 같은 디글리시딜 에스테르를 사용할 수 있다. 비스페놀 A 및 비스페놀 F 에서 유도된 방향족 디글리시딜 화합물이 바람직하다. 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르 및 이들의 에톡실화 및/또는 프로폭실화 동등물이 특히 바람직하다. 또한, 디글리시딜 프탈레이트, N,N-디글리시딜 아닐린, N,N-디글리시딜-4-글리시딜옥시아닐린과 같은 디글리시딜 에스테르를 사용할 수 있다. 비스페놀 A 디글리시딜에테르의 디아크릴레이트 에스테르가 특히 바람직하다.
- [0055] 지방족 또는 방향족 다가 폴리올과 (메트)아크릴산의 부분 에스테르화로부터 수득되고 분자 내 잔류 평균 히드

록실 관능기가 2.0 이상인 화합물 (iv) 이 또한 사용될 수 있다. 이러한 문맥에서, 이러한 폴리올과 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물의 반응 생성물, 또는 이러한 폴리올과 락톤의 반응 생성물을 사용할 수 있고, 이는 개환 반응에서 이러한 폴리올에 첨가된다. 적합한 락톤의 예는 γ -부티로락톤이고, 특히 δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤이다. 하나의 히드록실 관능기 당 2 이하의 알콕시기 및 ϵ -카프로락톤-변경 폴리올을 갖는 알콕실화 폴리올이 바람직하다. 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디-트리메틸올프로판 또는 디-펜타에리트리톨과 같은 폴리올의 (메트)아크릴화가 모노-, 디-, 트리-, 테트라-, 펜타- 및 헥사(메트)아크릴레이트의 혼합물로 진행되고, 상기 혼합물이 이의 히드록실 값을 측정함으로써 특징화되는 가능한 방법은 당업자에 공지되어 있다. 예는 글리세롤 모노-(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노-(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디-(메트)아크릴레이트, 디-트리메틸올프로판 디-(메트)아크릴레이트, 디-펜타에리트리톨 테트라-(메트)아크릴레이트 및 이들의 폴리에톡실화 및/또는 폴리프로폭실화 동등물이다.

[0056] 하나 이상의 (메트)아크릴 관능기와 함께 에폭시 관능기를 생성하는 지방족, 지환족 또는 방향족 화합물의 가수분해로부터 수득된 화합물 (iv) 이 또한 사용될 수 있다. 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 즉 1,2-디히드록시-3-(메트)아크릴로일-프로판의 가수분해에서 생성된 생성물이 특히 적합하다. 화합물 (iv) 의 양은 일반적으로 폴리우레탄 전중합체 (A) 의 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 이다.

[0057] 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나의 반응기를 본질적으로 포함한 (메트)아크릴화 화합물 (v) 은 본 발명에서 아크릴 또는 메타크릴기와 같은 하나 이상의 불포화 관능기 및 이소시아네이트와 반응할 수 있는 하나의 친핵성 관능기, 바람직하게는 히드록실기를 포함한 화합물을 의미한다. (메트)아크릴로일 모노-히드록시 화합물이 바람직하고, 폴리(메트)아크릴로일 모노-히드록시 화합물이 더욱 특히 바람직하다. 아크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0058] 유용한 화합물 (v) 에는 잔류 평균 히드록실 관능기가 약 1 인 (메트)아크릴산과 지방족 및/또는 방향족 폴리올의 에스테르화 생성물이 포함된다. 3 가-, 4 가-, 5 가- 또는 6 가 폴리올 또는 이의 혼합물과 (메트)아크릴산의 부분 에스테르화 생성물이 바람직하다. 이러한 문맥에서, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물과 상기 폴리올의 반응 생성물, 또는 락톤과 상기 폴리올의 반응 생성물을 또한 사용할 수 있고, 이는 개환 반응에서 상기 폴리올에 첨가된다. 적합한 락톤의 예는 γ -부티로락톤, 및 특히 δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤이다. 이러한 변경되거나 비변경된 폴리올은 원하는 잔류 히드록실 관능기에 도달할 때까지 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 혼합물과 부분 에스테르화된다.

[0059] 하나 이상의 (메트)아크릴 관능기와 함께 에폭시 관능기를 생성하는 지방족, 지환족 또는 방향족 화합물과 (메트)아크릴산의 반응에서 수득된 화합물 (v) 이 또한 사용될 수 있다.

[0060] 기타 적합한 화합물은 알킬기에 탄소수가 1 내지 20 인 히드록시알킬(메트)아크릴레이트와 같은 하나 이상의 히드록시 관능기가 유려되어 잔류하는 선형 및 분지형 폴리올을 갖는 (메트)아크릴 에스테르이다. 상기 범주에서 바람직한 분자는 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트이다. 2 이상의 (메트)아크릴 관능기를 포함하는 화합물, 예컨대 글리세롤 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 이들의 (폴리)에톡실화 및/또는 (폴리)프로폭실화 동등물이 특히 바람직하다. 화합물 (v) 의 양은 일반적으로 폴리우레탄 전중합체 (A) 의 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 50 중량% 이다.

[0061] 바람직하게는, 전중합체 (A) 중 (메트)아크릴화기의 총량은 화합물 (i), (ii), (iii), (iv) 및 (v) 의 g 총중량당 3.0 meq 이상, 특히 3.5 meq 이상의 (메트)아크릴화기이다.

[0062] 바람직하게는, (메트)아크릴화기의 총량은 화합물 (i), (ii), (iii), (iv) 및 (v) 의 g 총중량당 10 meq 의 (메트)아크릴화기를 초과하지 않는다.

[0063] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 화합물 (B), 즉 아크릴, 메타크릴 또는 알릴기와 같은 하나 이상의 불포화성 관능기를 포함하는 화합물, 더욱 특히 (폴리)(메트)아크릴로일-함유 화합물을 포함한다. 아크릴레이트가 바람직하다.

[0064] 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 는 본원에 기재된 (메트)아크릴화 화합물 (iv) 및 (v) 에서 선택될 수 있거나, 이

소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 포함하지 않는 에틸렌성 불포화 화합물일 수 있다.

- [0065] 화합물 (B) 는 바람직하게는 (메트)아크릴화 화합물 (v), 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 포함하지 않는 에틸렌성 불포화 화합물에서 선택된다.
- [0066] (메트)아크릴산과 완전히 에스테르화되고 분자에 잔류 히드록실 관능기를 실질적으로 함유하지 않는 지방족 및 방향족 다가 폴리올이 특히 바람직하다. 3 가-, 4 가-, 5 가- 및/또는 6 가 폴리올 및 이들의 혼합물과 (메트)아크릴산의 에스테르화 생성물이 적합하다. 이러한 문맥에서, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물과 상기 폴리올의 반응 생성물, 또는 락톤과 상기 폴리올의 반응 생성물을 사용할 수 있고, 이는 개환 반응에서 상기 폴리올에 첨가된다. 적합한 락톤의 예는 γ -부티로락톤, 및 특히 δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤이다. 바람직하게 사용된 화합물은 하나의 히드록실 관능기 당 2 이하의 알콕시를 갖는 알콕실화 폴리올 및 ϵ -카프로락톤-변경된 폴리올이다. 이러한 변경되거나 비변경된 폴리올은 바람직하게는 잔류 히드록실 관능기가 실질적으로 잔류하지 않을 때까지 아크릴산, 메타아크릴산 또는 이들의 혼합물과 완전히 에스테르화된다. 상기 범주에서 폴리-불포화 화합물의 예는 트리메틸올프로판 트리-아크릴레이트, 글리세롤 트리-아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라-아크릴레이트, 디-트리메틸올프로판 테트라-아크릴레이트, 디-펜타에리트리톨 헥사-아크릴레이트 및 이들의 (폴리)에톡실화 및/또는 (폴리)프로폭실화 동등물, 및 이들의 혼합물이다. 우레탄(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴(메트)아크릴레이트 또는 이들의 혼합물의 범주에서 임의의 화합물을 사용할 수 있다.
- [0067] 화합물 (B) 는 또한 중합체에 부가적인 특성을 제공하는 하나 이상의 부가 관능기 또는 부사슬을 생성하는 에틸렌성 불포화 화합물일 수 있다. 실리콘화 및/또는 플루오르화 에틸렌성 불포화 화합물, 예컨대 IRR 154 및 ADDITOL®HGX83 의 명칭 하에 시판되는 생성물이 특히 적합하다.
- [0068] 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 의 사용량은 일반적으로 전중합체 (A) 의 총량에 대해 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 30 중량% 의 화합물 (B) 이다.
- [0069] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방사선 경화성 조성물의 제조 방법에 관한 것이고, 상기 방법은 하기를 포함한다:
- [0070] - 화합물 (i), (iii) 및 (iv), 및 임의로 화합물 (ii) 의 반응을 포함하는 제 1 단계,
- [0071] - 화합물 (v) 와 제 1 단계의 생성물을 반응시켜 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 수득하는 것을 포함하는 제 2 단계;
- [0072] - 제 2 단계 후 수득된 상기 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체의 수성 매질에서의 분산,
- [0073] - 중성화제와 반응시켜 화합물 (iii) 에 의해 제공된 친수성기를 음이온성 염으로 전환시키는 것을 포함하는 임의 단계,
- [0074] - 제 2 단계 후 수득된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체를 사슬 연장제 (vii) 와 반응시키는 임의 단계,
- [0075] - 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 의 첨가를 포함하는 임의 단계.
- [0076] 사슬 연장제 (vii) 가 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 수성 매질에서 말단-캡핑된 (메트)아크릴화 폴리우레탄 전중합체의 분산 동안 또는 후에 첨가된다. 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 의 첨가는 반응의 제 2 단계 후 수행될 수 있다. 에틸렌성 불포화 화합물 (B) 가 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 포함하지 않는 화합물인 경우, 화합물은 반응의 제 2 단계 전 또는 동안에 첨가될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현에 따르면, 화합물 (B) 는 화합물 (v) 와 함께 반응 혼합물에 첨가된다.
- [0077] 본 발명의 또 다른 바람직한 구현에 따르면, 화합물 (B) 의 일부는 화합물 (v) 와 함께 반응 혼합물에 첨가되고, 화합물 (B) 의 또 다른 일부는 제 2 단계 후 반응 혼합물에 첨가된다. 이러한 경우, 동일하거나 상이한 화합물 (B) 가 사용될 수 있다.
- [0078] 화합물 (B) 이외에 또는 화합물 (B) 대신에, 비에틸렌성 불포화 화합물 (C) 는 또한 반응의 제 2 단계 전, 동안 또는 후에 첨가될 수 있다. 상기 화합물 (C) 는 바람직하게는 Silclean®3700 과 같은 실리콘화 및/또는 히드록실화 폴리아크릴레이트에서 선택된다. 화합물 (C) 의 양은 일반적으로 전중합체 (A) 및 임의의 화합물 (B) 의 총량에 대해 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0 내지 10 중량% 의 화합물 (C) 이다.
- [0079] 본 발명에 따른 조성물 및 방법은 저휘발성 유기 함량 (VOC), 높은 고체 함량, 저점도, 작은 입자 크기, 우수한 안정성 및 낮은 필름 형성 온도를 갖는 분산액을 제공할 수 있다는 점에서 유리하다. 생성물의 "환경 친화

적" 양태가 시장에서 필수 부가 가치가 되고 있기 때문에, 용매의 제거는 휘발성 유기 함량 (VOC) 을 감소시키고, 아민의 억제제 코팅 영역에서 악취 지각 및 또한 가능한 후속 건강 상해를 감소시킨다. 피부 및 안구 염증의 감소는 생성물의 안전한 취급을 강화시키고, 사용자에게 더욱 매력적으로 생성물을 제조하는 특정 표지 (Xi) 의 사용을 부과하지 않는다.

[0080] 본 발명의 수성 분산액은 일반적으로 총 고체 함량이 약 30 내지 50 중량%, 바람직하게는 약 35 내지 40 중량% 이고; 25 °C 에서 측정된 점도가 20 내지 5000 mPa · s, 바람직하게는 25 내지 200 mPa · s 이고, pH 값이 7 내지 11, 바람직하게는 7 내지 8.5 이고, 평균 입자 크기가 약 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 내지 150 nm 이다. 필름 형성 온도는 바람직하게는 0 내지 20 °C, 더욱 바람직하게는 0 내지 5 °C 이다.

발명의 효과

[0081] 본 발명에 따른 조성물은 방사선 경화 전에도 점성이 없는 코팅을 제공할 수 있다.

[0082] 본 발명에 따른 방사선 경화성 조성물은 바람직하게는 일반적으로 광 개시제의 존재 하에 자외선 조사에 의해 경화될 수 있다. 이는 또한 전자-빔 조사에 의해 경화될 수 있고, 이는 광개시제가 없는 조성물을 사용하는 것을 허용한다. 본 발명에 따른 조성물은 매우 신속한 경화를 제공한다.

[0083] 본 발명에 따른 조성물은 더 높은 회선 속도 또는 더 적은 방사선 경화 에너지를 제공하는 높은 반응성 및 증가된 생산성을 나타낸다.

[0084] 본 발명에 따른 조성물로 방사선 경화 후 물, 용매 및 얼룩에 대한 우수한 화학적 내성, 스크래치 및 연마에 대한 우수한 기계적 내성을 나타내는 반면, 주위 온도 또는 저온에서 여전히 상대적으로 유연한 코팅물을 수득한다. 이러한 코팅물은 또한 다공성 및 비다공성 기판에 양호한 부착을 나타낸다. 광학 특성은 양호한 투명도 및 고광택을 선호한다.

[0085] 본 발명에 따른 조성물에서 수득된 코팅물은 예를 들어 목재, 플라스틱, 유리, 금속 및 콘크리트용 코팅물로서 다수의 상이한 적용 분야를 포함하도록 하는 중합체 극성 (더욱 친수성 또는 소수성) 및 선택적인 기계적 특성 (경질 및 연질) 을 생성한다. 본 발명에 따른 조성물은 또한 잉크 및 과도 인쇄 니스로서 제조하기에 적합하다.

[0086] 따라서, 본 발명은 또한 잉크, 니스 또는 코팅물을 제조하기 위한 조성물의 용도, 및 상기 조성물이 사용되는 잉크, 니스 또는 코팅물의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 물품이 본 발명에 따른 방사선 경화성 조성물로 코팅되는 단계를 포함하는 코팅 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

[0087] 본 발명에 따른 조성물은 목재 가구 및 플라스틱 탄성바닥재용 코팅물의 제조에 특히 적합하다. 본 발명에 따른 조성물은 또한 임의로 폴리우레탄과 같은 기타 코팅물로 예비 코팅된, 플라스틱 물품, 특히 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카르보네이트로 제조된 3-차원 물품을 코팅하기에 적합한 특히 적합하다.

[0088] 본 발명에 따른 조성물은 또한 살생물제, 안정화제, 증점제, 응집제, 소포제, 습윤제, 왁스 및 충전제와 같은 상이한 첨가제를 함유할 수 있다.

[0089] 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않고 설명할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예 1

[0090] 실시예 1:

[0091] 기계적 교반기, 온도계, 증기 응축기 및 적가 깔때기를 갖춘 이중벽 유리 반응기를 평균 분자량이 670 이고 히드록실 수가 167 mg KOH/g 이고 네오펜틸글리콜 및 1:1 중량비의 아디프산과 이소프탈산의 혼합물의 중축합에서 수득된 폴리에스테르 폴리올 45.3 g, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르의 아크릴산 부가물 (BPAA) 109.2 g, 디메틸올 프로피온산 (DMPA) 34.3 g, 1,1'-메틸렌 비스(4-이소시아네이트 시클로헥산)(H12MDI) 231.3 g, 아세톤 279 g, TINUVIN®622 3.1 g 및 디부틸주석라우레이트 0.6 g 을 아세톤 중 10 % 용액으로서 충전하였다. 반응 혼합물을 교반 하에 60 °C 로 가열하고, 이소시아네이트 함량이 1.09 meq/g 값에 도달할 때까지 환류 하에 유지시켰다. 이어서, DTMPA 207.1 g 에 용해시킨 4-메톡시페놀 0.4 g, 디트리메틸올프로판 트리야크릴레이트 및 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트의 혼합물을 포함하고 히드록실 수가 137 mg KOH/g 인 생성물을

서서히 반응기에 첨가하고, 반응 혼합물을 이소시아네이트 함량이 0.19 meq/g 값에 도달할 때까지 환류 하에 유지시켰다. 이어서, 6관능성 지방족 우레탄아크릴레이트인 209 g 의 EBECRYL®1290 을 반응 혼합물에 첨가하고, 균질 혼합물을 수득할 때까지 교반하였다. 상기 혼합물을 이어서 45 °C 로 냉각시키고, 25.8 g 의 트리에틸아민을 교반 하에 첨가하였다. 이어서, 안정한 분산액을 수득할 때까지 생성된 혼합물을 고전단 교반 하에 실온에서 1268 g 의 물에 서서히 첨가하였다. 진공 하에 50 °C 의 온도에서 기체 크로마토그래피에 의해 측정된 수준이 0.15 % 미만일 때까지 아세톤을 제거했다. 이어서, 중합체 분산액을 30 °C 미만으로 냉각시키고, 2.3 g 의 살생물제 (Acticide®MBS) 를 첨가하였다. 상기 분산액을 100 μ 시브 (sieve) 로 여과시키고, 물을 첨가하여 이의 고체 함량을 40 % 로 조정하였다. 건조 함량을 중량 방법으로 측정하였다.

[0092] 상기 분산액의 점도는 33 mPa·s 이었다 (50 rpm 으로 측 N° 1 를 사용하여 25 °C 에서 Brookfield RVT 점도계로 측정함).

[0093] 수성 중합체 분산액의 평균 입자 크기는 94 nm 이었다 (Malvern Autosizer Particle Analyzer 를 사용하여 레이저 광 분산으로 측정함).

[0094] 분산액의 잔모래 함량, 즉 50 μ 시브에 여과된 중합체 분산액의 잔류량은 100 mg/L 미만이었다.

[0095] 구배-가열된 금속 플레이트에서 측정된 분산액의 최소 필름 형성 온도 (MFFT) 는 0 °C 이었다.

[0096] 60 °C 오븐에 놓여진 200 g 시료의 디캔팅 (decantation) 및/또는 상 분리를 관찰하여 콜로이드 안정성을 평가하고; 이는 관찰가능한 생성물 퇴화 이전 10 일 초과였다. 상기 분산액의 특성을 본원 하기 표 2 에 나타낸다.

[0097] 상기 조성물을 이어서 1.5 % 의 광개시제 (Additol® BCPK) 로 제형화시키고, 최대 2 % 이하의 Additol® VXW 6360 : 물 (1:1) 을 사용하여 점도를 약 1500 mPa·s (Brookfield) 로 조정하고, 하기와 같이 이의 반응성, 내스크래치성, 내오염성, 경도, 유연성 및 부착성에 대해 평가하였다.

[0098] 반응성: 방법은 비다공성 기관 (백지, Silico Ultraflat) 에 적용된 36 μ 습윤의 코팅물을 완전히 가교시키는데 필요한 최소 UV-조사량을 포함한다. 코팅물을 1 분 동안 120 °C 에서 건조시킨 후, 상이한 컨베이어 속도로 80 W/cm 의 UV-램프 (Hg) 하에 경화시켰다. 최소 조사량은 50 아세톤 이중 립 (rub) 과 동등하거나 우수한 용매 내성을 허용하는 컨베이어의 속도 (m/분) 로 정의된다. 립을 아세톤으로 포화된 면 조각으로 제조하고; 하나의 이중 립은 코팅면에 정면 및 후면 스트로크와 평평하다. 기록된 수는 코팅물을 통해 파단하는데 필요한 이중 립의 수이다.

[0099] 내스크래치성: 방법은 비다공성 기관 (백지, Silico Ultraflat) 에 적용된 36 μ 습윤의 코팅물에 대한 내스크래치성을 포함한다. 코팅물을 10 분 동안 35 °C 에서 건조시킨 후, 5 m/분의 속도로 80 W/cm 의 UV-램프 (Hg) 하에 2 회 경화시켰다. 스크래치를 800 g 해머에 부착된 스틸울 (steel wool) 조각을 사용하여 실온에서 평가하고, 전방 및 후방 운동으로 코팅면에 마찰시켰다. 기록된 수는 표면을 손상시키고 연마로 인해 광택의 가시적 손실을 제공하는데 필요한 단일 립의 수이다.

[0100] 내오염성: 방법은 비다공성 기관 (백색, 5 mm 두께의 PVC) 에 적용된 36 μ 습윤의 코팅물의 화학적 내성을 포함한다. 코팅물을 1 분 동안 120 °C 에서 건조시킨 후, 5 m/분의 속도로 80 W/cm 의 UV-램프 (Hg) 하에 경화시켰다. 코팅물에 시험 물질을 놓고, 현미경 유리로 덮고 4 시간 동안 방치하여 내성을 평가하였다. 사용된 시험 물질은 눈물, 흑색 광택제, 흑색 알코올 연필, 수중 BB750 착색제, 백색 주정제 (spirit) 중 SR380 착색제, 백색 주정제 중 SG 146 착색제이다. 상기 얼룩을 이소프로판올 포화 티슈를 사용한 몇 개의 립으로 세척하였다. 잔류 얼룩을 1 내지 5 규모 (5 = 최고) 을 사용하여 시각적으로 평가하였다. 높은 수치 (5) 는 임의의 가사품 유출에 대한 가장 양호한 보호를 제공하는 것으로 기대된다.

[0101] 경도: 방법은 유리에 적용된 120 μ 습윤의 코팅물의 표면 경도를 포함한다. 코팅물을 40 °C 에서 5 분 동안 건조시킨 후, 80 °C 에서 5 분 동안 건조시키고, 최종적으로 반응성에 상응하는 속도로 80 W/cm 의 UV-램프 (Hg) 하에 3 회 경화시켰다. 코팅된 시료를 24 시간 동안 조절실 (20 °C, 50 % 습도) 에서 안정화시키고, 진자 경도 (Persoz) 를 표면의 3 위치에서 수 초 동안 결정하였다. 중간치를 계산하였다.

[0102] 연필 경도: 연필 경도 (ASTM D-3363). 방법은 폴리카르보네이트 시트에 적용된 36 μ 습윤의 코팅물의 경도를 포함한다. 코팅물의 스크래치 경도를 결정하기 위한 산업에서 사용된다. 코팅물을 10 분 동안 40 °C 에서 건조시키고, 2 회 5 m/분의 속도로 80 W/cm 의 UV-램프 (Hg) 하에 2 회 경화시켰다. 코팅된 시료를 24

시간 동안 조절실 (20 °C, 50 % 습도) 에서 안정화시켰다. 소정의 힘 및 소정의 각도를 사용하여 연필의 코팅 표면을 스크래칭함으로써 연필 경도를 결정하였다. 경도를 규모 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H 로 연필에서 경질로 평가하였다. 높은 정도 수준은 코팅물에 최적의 기계적 보호를 제공하는 것으로 기대된다.

[0103] 유연성: 방법은 비다공성 기관 (백색, 5 mm 두께의 PVC) 에 적용된 36 μ 습윤의 코팅물의 유연성을 포함한다. 코팅물을 1 분 동안 120 °C 에서 건조시킨 후, 5 m/분의 속도로 80 W/cm 의 UV-램프 (Hg) 하에 경화시켰다. 코팅된 PVC 의 유연성을 접은 후 실온에서, 90 ° 에서, 이 후 180 ° 에서 평가할 수 있었다. 결점 (흠, 부착 손실) 을 1 내지 5 규모 (5 = 최고) 로 기록하였다. 상기 특성은 1 = 90 ° 에서 심한 결점; 2 = 90 ° 에서 적당한 결점; 3 = 180 ° 에서 심한 결점; 4 = 180 ° 에서 적당한 결점; 5 = 180 ° 에서 결점 없음이다. 높은 수치 (5) 는 유연성 기관의 제조 시 문제를 일으키지 않는 것으로 예상되고, 경질 기관에서 양호한 온도와 차원 안정성에 대한 필요 조건이다.

[0104] 물자국 (Water spot): 방법은 비다공성 기관 (백색, 5 mm 두께의 PVC) 에 적용된 36 μ 습윤의 코팅물의 방수성을 포함한다. 코팅물을 1 분 동안 120 °C 에서 건조시킨 후, 5 m/분의 속도로 80 W/cm 의 UV-램프 (Hg) 하에 경화시켰다. 상기 내성을 칼로 코팅 표면을 크로스 절단하고 실온에서 1 시간 동안 중간에 물방울을 떨어뜨림으로써 평가하였다. 물을 건조 티슈를 사용하여 제거하였다. 표면의 분해를 1 내지 5 규모 (5 = 최고) 를 사용하여 백화 또는 분해에 대해 시각적으로 평가하였다. 높은 수치 (5) 는 물 유출에 대한 최상의 보호를 제공하는 것으로 기대된다.

[0105] 부착성: 방법은 비다공성 기관 (백색, 5 mm 두께의 PVC) 에 적용된 36 μ 습윤의 코팅물의 부착성을 포함한다. 코팅물을 1 분 동안 120 °C 에서 건조시킨 후, 5 m/분의 속도로 80 W/cm 의 UV-램프 (Hg) 하에 경화시켰다. ~ 1cm 의 5 개의 절단물 및 ~ 1 mm 틈을 칼을 사용하여 코팅물에서 제조한 후, 횡단 방향의 5 개의 유사한 절단물을 제조하였다. 부착성을 크로스-절단 코팅물에 단단하게 압축된 부착 테이프를 사용하여 측정하고, 신속하게 제거하고; 부착 손실로 인한 코팅물의 크로스-절단 표면 영역에 대한 손상을 1 내지 5 규모 (5 = 최고) 로 표현하였다. 높은 부착성 (5) 은 코팅물과 기관 간의 강한 영구적인 결합을 보장하는데 필요하다.

[0106] 수득된 결과를 하기 표 3 에 나타낸다.

[0107] 실시예 2 내지 5, 7 내지 16 및 비교예 6R:

[0108] 실시예 2 내지 5 및 7 내지 16 에서, 상이한 양과 상이한 성분을 하기 표 1 에 기재된 바와 같이 사용하는 것을 제외하고 실시예 1 에 기재된 방법을 반복하였다. 달리 지시되지 않는 경우, 상이한 화합물의 양을 g 으로 나타냈다.

[0109] 실시예 2 내지 5, 6R 및 7 내지 16 에서, 6관능성 우레탄아크릴레이트 EB®1290 를 생략하였다.

[0110] 실시예 4 에서, 히드록실 수가 67 mg KOH/g 인 디펜타에리트리톨 히드록시 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 DPHA 의 혼합물을 DTMPA 대신에 사용하였다.

[0111] 실시예 5 에서, 히드록실 수가 67 mg KOH/g 인 디펜타에리트리톨 히드록시 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 DPHA 의 혼합물을 DTMPA 대신에 사용하고, 또한 DPHA 를 EB® 1290 대신에 사용하였다.

[0112] 비교예 6R 에서, 화합물 (iv) 를 사용하지 않고; 비스페놀 A 디글리시딜 에테르의 아크릴산 부가물 (BPAAA) 을 15.4 g 의 에틸렌 글리콜로 대체하였다.

[0113] 실시예 7 에서, 평균 분자량이 1000 이고 평균 히드록실 수가 110 mg KOH/g 인 부탄 디올:헥산 디올 (9:1) 의 폴리카르보네이트, PCDL T4691 (Asahi Kasei) 을 폴리에스테르 디올 대신에 사용하였다.

[0114] 실시예 8 에서, 디메틸올 프로피온산 (DMPA) 을 디메틸올 부탄산 (DMBA) 으로 대체하였다. 트리에틸아민을 이용한 중성화는 카르복실산의 물에 대해 화학양론적으로 일어난다.

[0115] 실시예 9 에서, 폴리에스테르 디올을 과량의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르의 아크릴산 부가물 (BPAAA) 로 화학양론적으로 대체하였다.

[0116] 실시예 10 에서, 폴리에스테르 폴리올을 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올로 대체하였다.

[0117] 실시예 11 에서, 폴리에스테르 폴리올을 탄소수가 36 으로 이루어지고 평균 분자량이 ~600 Dalton 이며 히드록실 값이 196 내지 206 mg KOH/g 인 지방산 이량체 디올인 PRIPOL®2033 (Unichema) 로 화학양론적으로 대체하

였다.

- [0118] 실시예 12 에서, 디이소시아네이트 (H12MDI) 를 95:5 몰비인 99 g 의 H12MDI 및 15.4 g 의 DESMODUR®N3300 (HDI 이소시아누레이트) 의 혼합물로 대체하였다.
- [0119] 실시예 13 에서, 전중합체 중 트리에틸아민 (카르복실산과 비교하여 100 몰%) 대신에 수상 중 32.1 g 의 암모니아 (카르복실산과 비교하여 110 몰%) 로 중성화하였다.
- [0120] 실시예 14 에서, 실리콘 오일 기재 우레탄 아크릴레이트인 24.8 g 의 IRR154 를 EBECRYL®1290 대신에 전중합체의 총중량에 대해 5 % 수준으로 첨가하였다.
- [0121] 실시예 15 에서, 플루오르화 아크릴레이트인 0.6 g 의 ADDITOL®HGX83 을 EBECRYL®1290 대신에 전중합체의 총중량에 대해 0.1 % 수준으로 첨가하였다.
- [0122] 실시예 16 에서, 평균 분자량이 15000 Dalton 이고 메톡시 프로필 아세테이트 중 25 % 용액으로서 공급된 실리콘 변경된 히드록실-관능성 폴리아크릴레이트인 6.01 g 의 SILCLEAN®3700 을 EBECRYL®1290 대신에 전중합체의 총중량에 대해 7 % 수준으로 첨가하였다.
- [0123] 조성물의 특성을 표 2 및 3 에 나타낸다.

[0124]

[표 1]

실시예	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
이소시아네이트	231.3	283.4	289.0	192.7	192.7	340.0	198.9	210.2	217.7	260.4	225.6	199.0+	385.4	122.4	157.5	208.5
폴리올	45.3	99.3	56.6	37.8	37.8	119.2	62.7-	41.2	-	-46.4	19.5-	40.9	75.5	24.0	30.8	40.8
EG	-	-	-	-	-	15.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMPA	34.3	42.0	42.8	28.6	28.6	50.4	29.5	-	32.2	31.5	33.4	31.0	57.1	18.1	23.3	30.9
DMBA	-	-	-	-	-	-	-	34.4	-	-	-	-	-	-	-	-
BPAAA	109.2	100.3	136.5	91.0	91.0	-	93.9	99.2	135.1	46.7	106.5	98.7	182.0	57.8	74.3	98.4
DITPTA	207.1	258.8	275.9	-	-	312.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DPHA	-	-	-	319.0	373.3	-	422.6	411.4	448.8	504.9	475.0	426.4	782.0	248.4	319.5	401.0
DPHA	-	-	-	-	241.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아세트	279	261	267	223	332	280.0	269	265	278	297	287	270	494	165	202	280
디부틸주석 라우레이트	0.6	0.7	0.7	0.5	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.3	0.4	0.5
Tinuvin 622	3.1	3.9	4.0	3.3	3.6	4.2	4.0	4.0	4.2	4.4	4.3	4.1	7.4	2.4	3.0	3.9
4-메톡시 페놀	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.9	0.9	0.9	1.1	1.0	1.0	1.8	0.6	0.7	0.9
트리메틸아민	25.8	31.6	32.2	21.5	21.5	38.0	22.4	26.1	24.4	23.8	25.3	23.5	-	13.8	17.7	23.4
살생물제	2.3	2.3	2.3	2.8	2.8	2.4	2.3	2.3	2.4	2.5	2.4	2.4	4.3	1.4	1.7	2.4
탈이온화수	1268	1476	1508	1802	1802	1577	1514	1493	1562	1666	1611	1521	2778	928	1136	1573

[0125]

[0126]

[표 2]

실시예	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
고체 함량 (%)	40	35	35	35	35	35	35	35	35	35.2	34.6	34.1	35.1	35.1	35.2	34.7
pH	7.1	7.6	7.2	7.1	7.7	7.5	7.4	7.4	7.1	6.9	7.0	6.7	6.9	7.3	7.1	7.3
점도 (mPa.s)	33	27	23	25	12	50	26	28	23	17	19	21	27	18	23	23
입자 크기 (nm)	94	65	63	60	271	50	91	63	60	188	131	72	118	186	58	111
아세톤 (%)	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
잔모래 (mg/l)	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
MFFT (°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
안정성 60°C (d)	>10	>10	>10	>10	10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	7	5	>10	>10
아크릴레이트 (meq/g)	3.9	3.1	3.3	5.1	6.5	2.8	5.5	5.5	5.8	5.7	5.8	5.6	5.6	5.3	5.6	5.1

[0127]

[0128]

[표 3]

실시예	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	16
반응성 (m/분)	40	20	20	45	55	15	45	45	50	45	50	45
경도 (s)	274	318	331	308	330	207	322	328	325	327	314	348
연필 경도				3-4H			3-4H	4H	4-5H	3H	4H	3-4H
스크래치 (렘)	20	10	15	30	50	5	30	25	45	20	35	15
열폭 (0-5)	4.91	4.88	4.91	5.00	5.00	4.33	5	5	5	4.95	5	5
유연성 (0-5)	2	4	5	3	4	5	5	5	5	5	5	5
물자국 (0-5)				4			4	5	5	5	5	5
부착성 (0-5)	4.5	5	2	5	5	4	4	3	5	5	5	5

[0129]

[0130]

비교예 6R 과 실시예 1 내지 5 및 7 내지 12 는 본 발명에 따른 조성물로 수득된 코팅물의 더욱 양호한 성능을 나타낸다. 특히, 화합물 (iv) 를 제외하고는 정확히 동일한 성분으로 수득된 비교예 6R 과 실시예 2 의 비교는 본 발명에 따른 조성물의 이점을 나타낸다.