



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08G 18/67 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월27일 10-0687109 2007년02월20일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7007950	(65) 공개번호	10-2001-0099893
(22) 출원일자	2001년06월22일	(43) 공개일자	2001년11월09일
심사청구일자	2004년11월24일		
번역문 제출일자	2001년06월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/009905	(87) 국제공개번호	WO 2000/39183
국제출원일자	1999년12월14일	국제공개일자	2000년07월06일

(81) 지정국                      국내특허 : 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 미국,  
  
EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장                      19860041.0                      1998년12월23일                      독일(DE)

(73) 특허권자                      바스프 악티엔게젤샤프트  
독일 테-67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자                      브루크만, 베른트  
독일테-67251프라인샤임반호프스트라쎄58

베크, 에리히  
독일테-68526라텐부르크쉴러스트라쎄1

렌츠, 한스  
독일테-67149메켄하임가르텐스트라쎄45

콰니거, 라이너  
독일테-67061루트빅샤펜로씨니스트라쎄2

슈발름, 라인홀트  
독일테-67157바켄하임암휘텐빈게르트6

로카이, 마티아스  
독일테-67677에켄바흐-알젤보른라이닝거스트라쎄86

라이히, 볼프강  
독일테-67133막스도르프리트부르크스트라쎄10아

(74) 대리인                      주성민  
김영

심사관 : 허수준

전체 청구항 수 : 총 19 항

## (54) 이소시아네이트 기의 첨가에 의해 및 활성화 C-C 이중공유 결합의 방사선 유도 첨가에 의해 경화될 수 있는코팅제

### (57) 요약

본 발명은 이소시아네이트 기 또는 캡핑(capping)된 이소시아네이트 기, 알로파네이트 기 및 자유 라디칼 중합성 C-C 이중 공유 결합을 가지며, 이에 의해 상기 C-C 이중 공유 결합은 이에 직접 부착된 카르보닐 기에 의해 또는 에테르 작용기 중의 O-원자에 의해 활성화(활성화 이중 결합)되며, 폴리이소시아네이트 및 알콜 기에 부가하여 활성화 이중 공유 결합을 더 갖는 알콜 A로부터 유도된 화합물(화합물 I)에 관한 것이다. 본 발명은 또한 화합물 I를 함유하는 방사선 경화성 제제 및 코팅제, 이들 물질을 사용하는 코팅 방법, 및 이들 방법에 의해 생산된 코팅 제품에 관한 것이다. 본 발명은 또한 화합물 I의 캐스팅 재료, 치과용 재료, 복합 재료, 밀봉제, 접착제, 충전제, 인쇄 잉크에서와 같은 방사선 경화성 재료, 납땜 레지스트, 포토레지스트, 광중합성 인쇄판, 및 스테레오리토그래피 수지와 같은 광구조성 재료로서의 용도에 관한 것이다.

### 특허청구의 범위

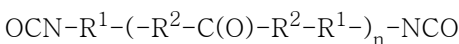
#### 청구항 1.

블록킹(blocking)된 이소시아네이트 기 또는 블록킹되지 않은 이소시아네이트 기, 알로파네이트 기 및 자유 라디칼 중합성 C-C 이중 결합(상기 C-C 이중 결합은 이에 직접 부착된 카르보닐 기에 의해 또는 에테르 작용기 중의 산소 원자에 의해 활성화되어 있는 형태(활성화 이중 결합)임)를 가지며, 폴리이소시아네이트 및 알콜 기에 추가하여 활성화 이중 결합을 갖는 알콜 A로부터 유도된 화합물(화합물 I).

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 I의 화합물인 화합물.

<화학식 I>



상기 화학식에서

n은 1 내지 10의 정수이며

R<sup>1</sup>은 2가 지방족 또는 지환족 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소 단위 또는 방향족 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소 단위이고,

R<sup>2</sup>는 각각의 반복 단위 중에서 한번은 -NH-이고 한번은 N-C(O)-R<sup>3</sup>이며, R<sup>3</sup>은 알콜 기에 추가하여 활성화 이중 결합을 포함하는 작용기를 갖는 알콜 A로부터, 알콜의 히드록실 기 A의 수소원자를 제거함으로써 유도된 라디칼이다.

#### 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 알콜 A가 지방족 또는 방향족 폴리올과 아크릴산 또는 메타크릴산과의 에스테르, 아미노 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산과의 아마이드, 또는 지방족 또는 방향족 폴리올로부터 유도된 비닐 에테르인 화합물.

#### 청구항 4.

제 3 항에 있어서, 지방족 또는 방향족 폴리올이 탄소 원자수 2 내지 20개의 디올, 트리올 또는 테트롤이거나 또는 2 내지 10의 평균 OH 작용가를 갖는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리아크릴레이트 폴리올인 화합물.

#### 청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 라디칼  $R^3$ 이 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 3-(아크릴로일옥시)-2-히드록시프로필 메타크릴레이트로부터 유도된 것인 화합물.

#### 청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소시아네이트가 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 디(이소시아네이토시클로헥실)메탄 또는 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산인 화합물.

#### 청구항 7.

a1) 1 내지 100 중량%의 화합물 I

a2) 0 초과 내지 99 중량%의, 하나 이상의 이소시아네이트 기에 추가하여 우레탄, 우레아, 비우레트, 알로파네이트, 카르보디이미드, 우레톤이민, 우레트디온 및 이소시아누레이드 기로 구성된 군으로부터 선택된 기를 포함하는 또다른 화합물

을 포함하는 혼합물 (혼합물 I).

#### 청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 활성화 이중 결합 함량이, 공-성분 a1 및 a2의 전체량을 기준으로하여 0.02 내지 20중량%인 혼합물.

#### 청구항 9.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 상기 공-성분 a1 및 a2의 이소시아네이트 기 함량이 공-성분 a1 및 a2의 전체량을 기준으로하여 0.1 내지 40중량%인 혼합물.

#### 청구항 10.

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 공-성분 a1 및 a2의 활성화 이중 결합 대 이소시아네이트 기의 비가 50:1 내지 0.02:1인 혼합물.

#### 청구항 11.

a) 1 내지 99 중량%의 화합물 I 또는 혼합물 I, 및

b) 99 내지 1 중량%의, 화합물 I과는 다르며 자유 라디칼 중합성 C-C 이중 결합을 갖는 화합물 (화합물 S)

을 포함하는 제제 S.

## 청구항 12.

화합물 (I) 또는 혼합물 (I)를 기재로 하고, 적어도 하나의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물 (화합물 R)를 포함하되, 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트 반응성 기의 비가 200:1 내지 0.5:1인, 제1항, 제2항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 2-성분 코팅 조성물.

## 청구항 13.

디이소시아네이트를 알콜 기에 추가하여 활성화 이중 결합을 갖는 알콜과 80 내지 280℃의 온도에서 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 화합물의 제조방법.

## 청구항 14.

물품을 화합물 I, 혼합물 I, 제제 S 또는 제 12 항에 따른 코팅 조성물로 코팅하고, 임의로는 상기 코팅물을 실온 또는 상승된 온도에서 이소시아네이트 기의 중부가 반응에 의해 경화시키고, 임의로는 중부가 반응의 시작 시에 또는 중부가 반응 동안에 또는 중부가 반응 이후에 고에너지 방사선에의 노출을 수행하는 것을 포함하는 코팅 방법.

## 청구항 15.

물품을 화합물 I, 혼합물 I, 제제 S 또는 제 12 항에 따른 코팅 조성물로 코팅하고 이를 200℃ 이하의 온도로 가열하는 것을 포함하는 코팅 방법.

## 청구항 16.

물품을 화합물 I, 혼합물 I, 제제 S 또는 제 12 항에 따른 코팅 조성물로 코팅하고, 임의로는 고에너지 방사선에의 노출을 수행한 후에, 이를 수증기, 암모니아 또는 아민을 포함하는 대기 중에서 경화시키는 것을 포함하는 코팅 방법.

## 청구항 17.

Ia. 단계 Ia에 있어서는, 물품을 제12항 기재의 코팅 조성물의 필름으로 코팅하고,

IIa. 단계 IIa에 있어서는, 코팅 조성물의 필름을 고에너지 방사선에 노출시켜서, 필름을 예비 경화시키고,

IIIa. 단계 IIIa에 있어서는, 코팅 조성물의 예비 경화 필름으로 코팅된 물품을 기계적 가공, 특히 변형하거나, 또는 예비 경화된 필름의 표면을 또다른 물품과 접촉시키고,

IVa. 단계 IVa에 있어서는, 가공된 물품을 코팅한 코팅 조성물의 예비 경화된 필름을, 이소시아네이트 기 중부가 반응에 의해 완전히 경화시키는 것

을 포함하는, 물품의 코팅 방법.

## 청구항 18.

Ib. 단계 Ib에 있어서는, 물품을 제12항 기재의 코팅 조성물의 필름으로 코팅하고,

IIb. 단계 IIb에 있어서는, 물품을 코팅한 코팅 조성물의 필름을, 이소시아네이트 기 중부가 반응에 의해 예비 경화시키고;

IIIb. 단계 IIIb에 있어서는, 코팅 조성물의 예비 경화 필름으로 코팅된 물품을, 기계적 가공, 특히 변형하거나, 또는 예비 경화된 필름의 표면을 또다른 물품과 접촉시키고,

IVb. 단계 IVb에 있어서는, 코팅 조성물의 예비 경화된 필름을 고에너지 방사선에 노출시켜서, 필름이 완전하게 경화되게 하는 것

을 포함하는, 물품의 코팅방법.

## 청구항 19.

삭제

## 청구항 20.

화합물 I, 혼합물 I 또는 제제 S를 포함하는, 캐스팅 (casting) 수지, 인두 도포용 화합물, 밀봉용 화합물, 스테레오리토그래피 (stereolithography) 수지, 납땜 레지스트 (resist), 광중합성 인쇄판 및 포토레지스트용 (photoresist) 방사선 경화성 조성물, 인쇄 잉크, 접착제 또는 치과용 화합물 또는 복합 재료용 수지.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 블록킹 (blocking)되거나 되지 않은 이소시아네이트 기, 알로파네이트 기 및 자유 라디칼 중합성 C-C 이중 결합 (상기 C-C 이중 결합은 이에 직접 부착된 카르보닐기에 의해 또는 에테르 작용기 중의 산소 원자에 의해 활성화되어 있는 형태 (하기에는 간단하게 활성화 이중 결합으로 지칭한다)임)을 가지며, 폴리이소시아네이트 및 알콜 기에 추가하여 활성화 이중 결합을 갖는 알콜 A로부터 유도된 화합물 (화합물 I)에 관한 것이다.

본 발명은 또한 화합물 I를 포함하는 방사선 경화성 제제 및 코팅 조성물, 이들 물질을 사용한 코팅 방법, 및 이들 방법에 의해 생산된 코팅된 제품에 관한 것이다.

이소시아네이트 기를 함유하는 화합물을 기재로 하는 코팅 조성물은 공지되어 있으며, 예를 들면 2-성분 코팅 재료의 형태이다 [Kunststoff Handbuch, Volume 7, Polyurethane, 제 2 판, 1983, Carl-Hanser-Verlag Munich Vienna, p.540-561을 참고한다]. 코팅 산업과 같은 코팅 시스템의 산업적 생산업자들은 상기 시스템이 다양한 형태의 요구사항에 부합되는 것을 기대한다. 이들 요구사항은 가공성 및 서비스성 둘 다에 관련된다.

가공성에 관련하여 코팅 시스템이 매우 낮은 용매 함량과 낮은 점도를 겸비하는 것이 매우 중요하다. 코팅 재료가 통상적인 기술, 예컨대 분무에 의해, 코팅되는 표면에 문제없이 도포될 수 있기 위해서 낮은 점도가 요구된다. 이들 코팅 재료의 용매 함량은, 코팅 재료가 도포된 다음 건조될 때 방출되는 용매를 공기 중으로 방출시키지 않기 위하여, 코팅 재료의 가공 시 기술적으로 복잡한 수단을 취해야만 하는 문제점을 야기한다.

또한, 코팅 조성물이 제공된 제품을 UV 조사에 의해 경화시킬 수 있어야 한다. 특히, 비교적 낮은 투사량으로의 짧은 조사 후에는, 경도가 현격하게 증가하나, 이보다 긴 조사에 의한 더 이상의 현격한 경도 증가는 없어야 한다. 선행 기술 시스템에 의하면 경화는 단지 매우 높은 투사량에서만 발생될 수 있는데; 즉, 현존하는 조사 장치 내에서의 요구되는 체재시간이 매우 길다. 그러므로, 매우 낮은 투사량, 즉 짧은 노출 시간으로 노출 시에, 중합 반응에서 거의 정량적으로 소비되는 기를 갖는 시스템이 요구되고 있다.

또한, 이중 경화 시스템이라고 공지되어 있는 방법에 대한 생산업자들의 요구가 증대되고 있다. 이들 시스템의 특징은 방사선 및 제 2의 독립적인 경화 메커니즘 둘 다에 의해 경화될 수 있다는 것이다. 코팅 조성물의 도포 후 먼저 UV 선으로의 매우 짧은 노출에 의해 경화되어 무분진 필름이 형성될 수 있는 시스템이 특히 요구되고 있다. 이 필름은, 단순히 이를 공기 중에서 실온에서 또는 가열하면서 저장함에 의해, 최종의 목적하는 서비스성을 갖는 경화 필름이 형성될 때까지 수일간 더 경화되어야만 한다. 이런 유형의 이중 단계 경화는, 제 1 작업 단계에서 제품을 필름으로 코팅한 다음 제 2 작업 단계에서 이 필름을 더 가공하는, 특히 조사 후의 코팅된 제품에 압력을 사용하여 한정된 형태를 부여하는 옵션을 코팅 시스템의 생산업자에게 줄 수 있기 때문에 특히 중요하다. 그러므로, 제 2 작업 단계에서의 변형 시에, 필름 또는 호일은 이미 경화되어 있어서, 변형 도중 도구에 달라붙지 않아야 하는데, 그러나, 한편으로는 신장되거나 변형될 때 부서질 정도로 경화되어서는 안된다. 이런 방식으로 생산된 코팅 제품은 그후에 코팅이 그의 최종적인 서비스성을 갖게될 때까지 저장되어야만 한다.

서비스 성과 관련하여, 중요한 요구사항은 하기와 같다.

- 인장, 신장, 충격, 굽힘 또는 마모와 같은 기계적 스트레스에 대한 불감성;
- 수분 (예를 들면, 수증기 형태), 용매, 가솔린 및 희석 화학물질, 및 화학적 환경 영향, 예컨대 황산비, 판크레아틴 (pancreatine), 나무 수지에 대한 저항성;
- 온도 변화 및 UV 방사선과 같은 환경 영향에 대한 저항성;
- 코팅된 표면의 고광택;
- 프라이머, 충전제, 도색 층 또는 기타 코팅으로 예비 코팅된 기관, 및 또한 그 자체의 플라스틱, 나무, 나무기재 재료, 종이, 유리, 세라믹, 직물, 가죽 또는 금속과 같은 다양한 기관에 대한 양호한 접착성.

또 다른 요구사항은 코팅 재료의 비노출 또는 비방사선 경화성 영역, 예를 들면 차체와 같은 3차원 기관, 또는 나무, 종이, 발포체, 세라믹 재료의 가공의 그늘진 영역과, 안료, UV 흡수제, 충전제, 및 분무 미스트 침착물과 같은 방사선 흡수 성분을 함유하는 코팅 재료에 있어서의 완전한 경화성이다. 경화는 공기중에서의 저장 또는 추가의 가열 또는 소성 중에 발생 되도록 한다.

본 출원의 우선권 주장일 이후에 공개된, 출원 제 DE-A-19741781 호 및 제 DE-A-19814874 호는 우레탄 기를 함유하고 코팅 조성물로서 사용되는 방사선 경화성 예비중합체에 관한 것이다. 그러나, 이들은 자유 이소시아네이트 기를 함유하지 않는다.

제 US 5300615 호 및 제 US 5128432 호도 또한 자유 라디칼 중합성 이중 결합을 갖는 폴리우레탄을 교시하나, 이들도 또한 자유 이소시아네이트 기를 갖지 않는다.

제 EP-A-549116 호 및 제 DE-A-3819627 호는 이소시아네이트 기 및 자유 라디칼 중합성 C-C 이중 결합 둘 다를 포함하는 화합물에 관한 것이다. 이들 화합물은 상업적인 공지의 지방족 이소시아네이트 기를 이량체화 또는 삼량체화하여 우레티돈, 이소시아누레이트 또는 비우레트 기를 갖는 이의 상응물을 수득한 다음, 이들 이량체 및(또는) 삼량체를 히드록시알킬 아크릴레이트와 반응시킴으로써 제조된다. 이들 시스템의 단점은 점도가 매우 높아서 다량의 용매 첨가에 의해서만 가공될 수 있다는 것이다.

제 US 5739251 호도 또한 알콜로부터 형성되고 베타, 감마-에틸렌계 불포화 에테르 기를 포함하며, 실질적으로 이소시아네이트 기를 갖지 않는 우레탄을 교시하며, 이들 우레탄으로부터 유도된 알로파네이트를 교시한다.

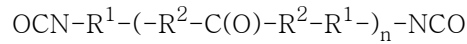
그러나, 이들 베타, 감마-우레탄 화합물은 특히 점도가 높다는 단점을 가져서, UV 방사선에 의해서 그 자체가 경화될 수 없다.

본 발명의 목적은 가공성 및 서비스성에 대하여 상기한 바와 같은 특성을 갖는 코팅 시스템을 제조하는데 사용될 수 있는 화합물을 제공하는 것이다. 특히, 코팅 시스템은 낮은 용매 함량에서 낮은 점도를 가져야하며 비교적 낮은 투사량으로 이의 방사선 경화가 완전하게 (또는 필름의 점착성이 없고 굽힘 저항성이 있을 때까지) 수행될 수 있는 이중 경화 시스템으로서 사용하기에 적절해야 한다.

우리는 이러한 목적이 본질적으로 우레트디온, 비우레트 또는 이소시아누레이트 기가 없는 본 발명의 화합물 I를 사용함으로써 달성된다는 것을 발견하였다.

그러므로, 바람직한 화합물 I는 하기 화학식 I의 화합물이다.

**화학식 I**



상기 화학식에서

n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며

R<sup>1</sup>은 2가 지방족 또는 지환족 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소 단위 또는 방향족 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소 단위이고

R<sup>2</sup>는 각각의 반복 단위 중에서 한번은 -NH-이고 한번은 N-C(O)-R<sup>3</sup>이며, R<sup>3</sup>은 알콜 기에 추가하여, 황산화 이중 결합을 포함하는 작용기를 갖는 알콜로부터, 알콜의 히드록실 기의 수소원자를 제거함으로써 유도된 라디칼이다.

라디칼 R<sup>1</sup>은 바람직하게는 공지의 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 이소시아네이트 기를 제거함으로써 유도된 것들이다. 디이소시아네이트는 바람직하게는 탄소 원자수 4 내지 20개의 지방족 이소시아네이트이다. 공지의 디이소시아네이트의 예는 지방족 디이소시아네이트, 예컨대 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, (1,6-디이소시아네이트로헡산), 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 테트라데카메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트의 유도체, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥산 디이소시아네이트 또는 테트라메틸헥산 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트, 예컨대 1,4-, 1,3- 또는 1,2-디이소시아네이토시클로헡산, 4,4'- 또는 2,4'-디(이소시아네이토시클로헡실)메탄, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-(이소시아네이토메틸)시클로헡산(이소포론 디이소시아네이트), 1,3- 또는 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헡산 또는 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이토-1-메틸시클로헡산, 및 또한 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, m- 또는 p-크실릴렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1 클로로-2,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 디페닐렌 4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토-3,3'-디메틸비페닐, 3-메틸디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 또는 디페닐 에테르 4,4'-디이소시아네이트이다. 상기 디이소시아네이트의 혼합물도 또한 존재할 수 있다. 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-비스(디이소시아네이토메틸)시클로헡산, 이소포론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 및 디(이소시아네이토시클로헡실)메탄이다.

R<sup>3</sup> 라디칼이 유도되는 알콜 A는 예를 들면, α,β-불포화 카르복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산 (하기에는 간단하게 (메트)아크릴산으로 지칭한다), 크로톤산, 아크릴아미도글리콜산, 메타크릴아미도글리콜산, 또는 비닐아세트산과 바람직하게는 2 내지 20개의 탄소 원자 및 적어도 2개의 히드록실 기를 갖는 폴리올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,4-부탄디올, 1,4-디메틸올시클로헡산, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 에리트리톨 및 소르비톨의 에스테르이며, 단 상기 에스테르는 적어도 하나의 이소시아네이트 반응성 OH 기를 갖는다. 라디칼 R<sup>3</sup>은 (메트)아크릴 산과 아미노 알콜, 예컨대 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올 및 2-(2-아미노에톡시)에탄올의 아미드로부터, 그리고 상기 폴리올의 비닐 에테르로부터 또한 유도될 수 있는데, 단 이들은 하나의 자유 OH 기를 갖는다.

또 다른 적절한 반응성 성분은 2 내지 10의 평균 OH 작용가를 갖는 불포화 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤 또는 폴리아크릴레이트 폴리올이다.

라디칼 R<sup>3</sup>은 바람직하게는 알콜, 예컨대 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 모노(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노- 및 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노- 및 디(메트)아크릴레이트, 및 펜타에리트리톨 디- 및 트리(메트)아크릴레이트로부터 유도된다.





메틸올프로판, 글리세롤 또는 이의 혼합물과 반응시킴으로서 수득 가능하다. 우레탄 및(또는) 알로파네이트 기를 함유하는 이들 폴리이소시아네이트는 일반적으로 12 내지 25 중량%의 NCO 함량 및 2.5 내지 4.5의 평균 NCO 작용가를 갖는다 (이소시아네이트 a2.4).

a2.5) 화합물 I를 제조하기 위해 사용되는 1 분자의 알콜 A 및 1 분자의 폴리이소시아네이트로부터 유도된 이소시아네이트 (이소시아네이트 a2.5).

a2.6) 옥사디아진트리온 기를 함유하며, 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 유도된 폴리이소시아네이트. 옥사디아진트리온 기를 함유하는 이런 종류의 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이트 및 이산화 탄소로부터 제조될 수 있다 (이소시아네이트 a2.6).

a2.7) 카르보다이미드- 또는 우레톤이민-변형 폴리이소시아네이트 (이소시아네이트 a2.7).

상기 폴리이소시아네이트 (a2.1) 내지 (a2.7)의 이소시아네이트 기 약간은 또한 모노알콜과 반응된 것일 수 있다.

공-성분 a1 및 a2의 전체 량을 기준으로 한, 화합물 I의 활성화 이중 결합 함량은 일반적으로 0.002 내지 20중량%, 및 바람직하게는 0.01 내지 10중량%이다.

공-성분 a1 및 a2의 전체 량을 기준으로 한, 성분 a1 및 a2의 이소시아네이트 기 함량은 일반적으로 0.1 내지 40, 및 바람직하게는 1-30중량%이다.

추측된 몰 질량은 이중 결합 함량으로는 24g/mol이고 중량%의 이소시아네이트 기 함량으로는 42g/mol이다.

화합물 I의 활성화 이중 결합 대 공-성분 a1 및 a2의 이소시아네이트 기의 비율은 일반적으로 50:1 내지 0.02:1 및 바람직하게는 10:1 내지 0.1:1 이다.

특히 바람직하게는 하기 조성으로 성분 a1 및 a2.1 내지 a2.7을 포함하는 혼합물 I이다:

성분 a1: 5-95 중량%

성분 a2.1: 5-60 중량%

성분 a2.5: 0-60 중량%

혼합물 I는 통상적으로 50,000mPas 미만, 바람직하게는 100-30,000mPas의 점도 (23℃에서 측정)를 갖는다.

화합물 I는 화합물 I가 유도되는 폴리이소시아네이트 및 알콜 A를, 0 내지 280℃, 바람직하게는 20 내지 250℃의 반응 온도에서, 알로파네이트의 형성을 촉진하는 촉매, 예를 들면 유기아연 화합물, 예컨대 아연 아세틸아세토네이트 또는 아연 2-에틸카프로에이트, 또는 테트라알킬암모늄 화합물, 예컨대 N,N,N-트리메틸-N-2-히드록시프로필암모늄 히드록사이드 또는 예컨대 N,N,N-트리메틸-N-2-히드록시프로필암모늄 2-에틸헥사노에이트의 존재 하에 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

출발 화합물의 양은 이소시아네이트 기가 과량이라도 선택된다. 사용되는 폴리이소시아네이트 대 사용되는 알콜 A의 몰비는 일반적으로 1:1 내지 30:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 20:1이다.

자유 라디칼 중합성 화합물 (화합물 I)을 안정화시키기 위하여, 0.001 내지 2 중량%, 특히 0.005 내지 1.0 중량%의 중합 저해제를 반응에 첨가하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은 자유 라디칼 중합을 방해하기에 적절한 통상적인 화합물이며, 예를 들면 히드로퀴논 또는 히드로퀴논 모노알킬 에테르, 2,6-디-t-부틸페놀, 예컨대 2,6-디-t-부틸크레졸, 니트로스아민, 페노티아진 또는 인 에스테르이다.

반응은 용매 없이 또는 용매 첨가 하에 수행될 수 있다. 적절한 용매는 비활성 용매, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 테트라히드로푸란, 디클로로메탄, 톨루엔, 아세트산의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트이다. 반응은 바람직하게는 용매없이 수행된다.

반응시, 상응하는 이소시아네이트 a2.5를 먼저 형성하고 이들로부터 알로파네이트 기를 갖는 임의의 화합물 I가 형성된다. 이들은 더 반응하여 하나 이상의 알로파네이트 기를 갖는 화합물, 예를 들면 n이 1보다 큰 화학식 I의 화합물을 형성한다.

반응의 진행은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 또는 반응혼합물의 NCO 함량을 측정함으로써 적절하게 모니터링된다. 반응 혼합물이 목적하는 조성에 다다르면, 비활성화제를 첨가함으로써 반응을 종결시킬 수 있다. 적절한 비활성화제의 예는 무기 또는 유기산, 상응하는 산 할로겐화물, 및 알킬화제이다. 예를 들면, 인산, 모노클로로아세트산, 도데실벤젠설폰산, 벤조일 클로라이드, 디메틸 술페이트 및 바람직하게는, 디부틸 포스페이트 및 또한 디-2-에틸헥실 포스페이트를 언급할 수 있다. 비활성화제는 촉매의 물을 기준으로하여 1 내지 200몰%, 바람직하게는 20 내지 150몰%의 양으로 사용될 수 있다. 통상적으로, 반응의 종료 후에, 미반응 폴리이소시아네이트의 잔류량을 감압 하에 증류하여 0.5% 미만의 수준으로 만든다.

사용된 폴리이소시아네이트의 임의의 잔류량을 제외하고, 반응 혼합물이 하기 조성을 가질 때 반응이 통상적으로 종결된다:

- 1 개의 알로파네이트 기를 갖는 화합물 I: 1 내지 100, 바람직하게는 5 내지 80중량%,
- 이소시아네이트 a2.5: 0 내지 50, 바람직하게는 0 내지 20중량%,
- 이소시아네이트 a2.1: 0 내지 90, 바람직하게는 0 내지 70중량%.

화합물 I는 반응 혼합물로부터 통상적인 분리 기술; 예를 들면, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 분리될 수 있다. 그러나, 통상적으로, 부산물도 또한 화합물 I을 포함하는 코팅 시스템 중에 통상적으로 존재할 수 있는 가치 있는 생성물이므로 이러한 분리가 불필요하다.

화합물 I 또는 혼합물 I는 한편에서는 C-C 이중 결합을 갖는 기타 자유 라디칼 중합성 화합물의 존재 또는 부재 하에 고에너지 방사선에의 노출에 의해 경화될 수 있으며, 화합물 I의, 그리고 만약 존재한다면, 기타 자유 라디칼 중합성 화합물의 C-C 이중 결합이 이 반응에서 중합된다.

또한, 화합물 I 또는 혼합물 I는 중부가 반응에서 이소시아네이트 기를 반응시킴으로써 경화될 수 있는데 (하기에는 이소시아네이트 경화로 지칭); 예를 들면, 화합물 I 또는 혼합물 I에, 이들이 사용되기 전에, 부가 반응에서 이소시아네이트 기와 반응하는 적어도 하나의 이소시아네이트 반응성 기를 포함하는 또 다른 화합물 또는 혼합물을 첨가함으로써, 또는 상기 화합물들이 기체 매체로부터 화합물 I 또는 혼합물 I를 포함하는 코팅 중으로 확산되도록 함으로써 경화될 수 있다.

이소시아네이트 경화는 온도를 상승시킴으로써 촉진될 수 있다. 일반적으로, 상기 경화를 위하여 130℃까지의 온도가 적절한데, 이 온도에서 C-C 이중 결합 중합은 개시하지 않고 이소시아네이트 경화만을 일으킬 수 있기 때문이다.

이소시아네이트 기가 블록킹된 형태일 때, 이소시아네이트 반응을 보호기를 제거하기 위하여 40 내지 200℃의 온도에서 수행하는 것이 또한 통상적으로 필수적이다.

더 이상의 첨가제 없이도, 화합물 또는 혼합물 I는 코팅 조성물로서, 그리고 특히, 이중 경화 시스템으로서 사용될 수 있는데, 이들 코팅 조성물의 필름은, 광개시제의 첨가 하에 또는 첨가 없이 고에너지 방사선, 및 이소시아네이트 경화 둘 다에 의해 경화될 수 있기 때문이다. 코팅의 이소시아네이트 경화는 또한, 예를 들면 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 물질 (W)을 함유하는 매체와 접촉됨으로써 또한 수행될 수 있다. 예를 들면, 물질 (W)는 코팅 조성물의 필름에, 주위 대기로부터의 기체 형태로, 또는 예를 들면, 고체 담체 재료에 도포된 액체 또는 물질의 형태로 작용할 수 있다. 가능한 예는, 기체 상으로부터 흡수되고 반응하는 증기, 암모니아 또는 아민이다. 또한 적절하게는 물, 알콜, 아민 및 이의 용액의 경우와 같이, 응축상으로부터 작용하는 물질 (W)이다. 코팅된 기판은 또한 예를 들면, 물질 (W)를 함유하는 액체에 침지함으로써 또는 액체로 습윤시킴으로써, 각각 물질 (W)를 함유하는 액체에 침지된 상태로 또는 액체로 습윤된 상태에서 경화될 수 있다. 반응시에 형성될 수 있는 기포를 피하기 위하여 기판은 바람직하게는 침지 전에 방사선 경화된다. 조사에 의한 물과 이소시아네이트 반응의 경우에 기포의 형성을 피할 수 있다는 것이 본 발명의 또 다른 이점이다.

반응성 물질 (W)은 또한 담체 재료 상에 존재할 수 있다. 예를 들면 습기 있는 기판, 예컨대 나무, 종이, 발포체, 광물질 담체이며, 이는 화합물 또는 혼합물 I로 직접 코팅될 수 있고, 예를 들면, UV 조사 후에, 그 이상의 경화 반응을 거칠 수 있다.

그 결과, 예를 들면 기관을 미리 건조시키지 않고, 습기 있는 기관, 특히 나무 또는 광물질 기관, 예를 들면 성형 콘크리트 슬래브 또는 섬유 세멘트 패널을 코팅할 수 있다. 수증기에 의한 경화의 경우에, 공기 중에 존재하는 수 분획만으로 충분하다.

또한, UV 경화 없는 또는 UV 조사 후의 후경화 없는 본 발명의 화합물의 완전한 열 경화는 아마도 100 내지 280℃, 바람직하게는 130 내지 200℃로 가열함으로써 가능하다.

화합물 I 및 혼합물 I은 통상적으로 통상적인 보조제-즉, 예를 들면, 증점제, 소포제, 레벨링 보조제, 염료, 충전제 및(또는) 안료 및, 필요하다면, 광개시제 및 안정화제를 포함하는 방사선 경화성 제제 형태로 사용된다 (이후에는 제제 S로 간단하게 지칭함).

본 발명의 변형은

a) 5 내지 95 중량%의 화합물 I 또는 혼합물 I, 및

b) 95 내지 5 중량%의, 화합물 I과는 다르며 자유 라디칼 중합성 C-C 이중 결합을 갖는 화합물 (화합물 S)을 포함하는 제제 S이다.

화합물 S는 반응성 희석제 또는 결합제로 공지되어 있는 것들을 포함하며, 예를 들면, 문헌 ["Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. 1-5, Ed. P. K. T. Oldring, London 1991]을 참조한다.

적절한 반응성 희석제의 예는 비닐기를 함유하는 단량체, 특히 N-비닐 화합물, 예컨대 N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐 및 N-비닐피롤리돈, 및 또한 비닐 에테르, 예컨대 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 아밀, 2-에틸헥실, 도데실, 옥타데실 및 시클로헥실 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노비닐 및 디비닐 에테르, 디-, 트리- 및 테트라에틸렌 글리콜 모노비닐 및 디비닐 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸 비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 메틸 비닐 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 메틸 비닐 에테르, 시클로헥산디메탄올 모노 비닐 및 디비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르, 아미노프로필 비닐 에테르, 디에틸아미노에틸 비닐 에테르 및 폴리에틸렌디히드록시프로판 디비닐 에테르, 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 스테아레이트 및 비닐 라우레이트, 및 비닐방향족 화합물, 예컨대 비닐톨루엔, 스티렌, 2- 및 4-부틸스티렌, 4-데실스티렌, 및 또한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트기를 함유하는 단량체, 예를 들면 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 4-t-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노포르말 아크릴레이트, 글리세롤 모노포르말 아크릴레이트, 4-테트라히드로피라닐 아크릴레이트, 2-테트라히드로피라닐메틸 아크릴레이트 및 테트라히드로프루피릴 아크릴레이트이다.

바람직한 반응성 희석제는 알파, 베타-에틸렌계 불포화 카르복실산과 지방족 모노올 또는 폴리올의 일가 또는 다가 에스테르이다. 적절한 폴리올 성분의 예는 알콜 A와 관련하여 언급한 상기 디올 또는 폴리올이다. 모노올의 예는 공지의 알콜 및 이의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드와의 알킬화 생성물이며, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 에틸헥산올, t-부틸시클로헥산올, 테트라히드로프루피릴 알콜, 노르보르닐 알콜, 라우릴 알콜, 스테아릴 알콜, 페녹시에틸 글리콜, 메톡시트리에틸렌 글리콜, 메톡시트리프로필렌 글리콜이다. 폴리알콜은 분자당 알콜기가 알파, 베타-에틸렌계 불포화 카르복실산으로 완전하게 또는 불완전하게 에스테르화될 수 있다. 이런 종류의 반응성 희석제의 예는 t-부틸시클로헥산올 아크릴레이트, 테트라히드로프루피릴 아크릴레이트, 노르보르닐 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 페녹시에틸 글리콜 아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시트리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, (XXX 또 다른 모노알콜 및 아크릴레이트 XXX) 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디(메트)아크릴레이트 및 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산 디(메트)아크릴레이트, 및 또한 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트이다. 바람직하게는 또한 에톡실화 폴리올의 에스테르이며, 예를 들면 알콕실화 트리메틸올프로판, 알콕실화 디트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트이다.

자유 라디칼 중합성 C-C 이중 결합의 결합제는 그의 분자량이 10,000까지인 예비중합체, 중합체 또는 올리고머를 포함하며, 예컨대 (메트)아크릴로-작용기 (메트)아크릴 공중합체, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 실리콘 (메트)아크릴레이트, 멜라민 (메트)아크릴레이트, 말레산기를 갖는 불포화 폴리에스테르, 및 말레산 기를 갖는 불포화 폴리우레탄이다.

다수의 상기 결합제는, 이소시아네이트 반응성 기, 특히 예를 들면 폴리올의 불완전한 에스테르화의 결과인 히드록실 기를 가질 수 있거나, 또는 에폭시 아크릴레이트의  $\beta$ -히드록시(메트)아크릴레이트 기의 형태로 또는 과량의 폴리올과 이소시아네이트 기를 함유하는 성분의 부가물로서 존재할 수 있다. 이런 방식으로, 점도, 저장 수명 및 이중 경화성이 영향받는다.

모든 화합물 S는 또한 예를 들면, 일차 또는 이차 아민의 이중 결합에로의 첨가의 결과로서, 250mg KOG/g 까지의 아민가의 아민 기를 함유할 수 있다. 상기 아민은 바람직하게는 지방족 아민, 예컨대 메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 프로필아민, 디프로필아민, 부틸아민 및 디부틸아민, 및 히드록시지방족 아민, 예컨대 에탄올아민, 디에탄올아민, 프로판올아민 및 디프로판올아민이다.

결합제 및 반응성 희석제는 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.

적절한 충전제는 규산염, 예를 들면 실리콘 테트라클로라이드의 가수분해에 의해 수득 가능한 규산염, 예컨대 데구사 (Degussa)의 제품인 Aerosil (등록상표), 규조토, 탈크, 규산 알루미늄, 규산 마그네슘, 탄산 칼슘 등을 포함한다. 적절한 안정화제는 전형적인 UV 흡수제, 예컨대 옥사닐리드, 트리아진 및 벤조트리아졸 (후자는 시바-스페시아리태켄케미 (Ciba-Spezialitätenchemie)로부터 Tinuvin (등록상표)로서 구입가능) 및 벤조페논을 포함한다. 이들은 단독으로 또는 적절한 자유 라디칼 스캐빈저 (scavenger), 예를 들면 입체 장애 아민, 예컨대 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 2,6-디-*t*-부틸피페리딘, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바시네이트 또는 이의 유도체와 함께 사용될 수 있다. 안정화제는 통상적으로 활성화 이중 결합을 함유하는 제제 중에 존재하는 성분을 기준으로하여 0.1 내지 5.0 중량%의 양으로 사용된다.

경화가 UV 방사선에 의해 일어나는 한, 본 발명의 제제는 에틸렌계 불포화 이중 결합의 중합을 개시할 수 있는 적어도 1종의 광개시제를 포함한다. 상기 광개시제는 벤조페논 및 이의 유도체, 예컨대 4-페닐벤조페논 및 4-클로로벤조페논, 미홀러 (Michler)의 케톤, 아세토페논 유도체, 예컨대 1-벤조일시클로헥산-1-올, 2-히드록시-2,2-디메틸아세토페논 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 벤조인 및 벤조인 에테르, 예컨대 메틸, 에틸 및 부틸 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 예컨대 벤질 디메틸 케탈, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 예컨대 메틸 안트라퀴논 및 *t*-부틸안트라퀴논, 아실포스핀 옥사이드, 예컨대 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 에틸 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스피네이트 및 비스아실포스핀 옥사이드를 포함한다. 이들 광개시제는, 필요하다면, 본 발명의 제제의 화합물 I 및 S를 기준으로 하여, 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 특히 0.2 내지 5중량%의 양으로 사용된다.

경화 속도를 개선하기 위하여, 아민을 광개시제로서 첨가할 수 있다. 상기 아민은 통상적으로 트리부틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민 및 메틸디에탄올아민과 같은 화합물이다. 이들은 코팅 재료의 고체 함량을 기준으로 하여, 1 내지 10중량%의 양으로 사용된다. 또한 적절하게는, 예를 들면, 지방족 또는 히드록시지방족 일차 또는 이차 아민, 예컨대 메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 프로필아민, 디프로필아민, 부틸아민, 디부틸아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 프로판올아민 및 디프로판올아민을 화합물 S 형의 아크릴 에스테르 단량체 및 아크릴 에스테르 결합제에 첨가함으로써 제조될 수 있는 것과 같은 아미노기를 함유하는 결합제이다.

이런 종류의 아민-변형 생성물은 또한 주요한 결합제로서 사용될 수 있으며 제제 중에 98중량%까지의 배합 비율로 사용될 수 있다.

본 발명의 제제가 전자 빔에 의해 경화될 때는, 광개시제가 필요 없을 수 있다.

전자 빔 경화, 적절한 광개시제와 조합한 UV 경화, 또는 열 경화를 사용할 때, 본 발명의 제제는 또한 안료를 포함할 수 있다.

제제 S를 직접 코팅 조성물로서 사용할 수도 있다. 본 발명의 또 다른 실시태양에 있어서, 제제 S는, 가공 전에, 상기 제제 S에 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물 (이러한 화합물은 하기에 간단하게 화합물 R로 지칭한다)을 첨가하여 2-성분 코팅 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다.

제제 S의 성분이 갖는 이소시아네이트 기가 블록킹되지 않을 때, 2성분은 늦어도 코팅 조성물이 코팅되는 제품 위에 도포되기 24시간 전에 적절하게 혼합된다.

통상적으로, 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트-반응성 기의 비율은 2:1 내지 0.5:1, 바람직하게는 10:1 내지 0.7:1, 특히 바람직하게는 0.9:1 내지 1.1:1이다.

화합물 R은 일반적으로 종래의 2-성분 폴리우레탄 코팅 조성물 중에 A 성분으로서 존재하는 것들이다; 즉, 예를 들면, 이들은 2 내지 20개의 탄소 원자 및 2 내지 6개의 OH기를 갖는 저분자량 알콜 또는 히드록시 작용기 중합체 (하기에 간단하게 "중합체 (A)"로 지칭한다)이다.

중합체 (A)의 예는 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%의 히드록실 함량을 갖는 중합체이다. 중합체의 수평균 분자량  $M_n$ 은 바람직하게는 1000 내지 100,000, 특히 바람직하게는 2000 내지 10,000이다. 중합체는 바람직하게는 50중량% 이상의 양의  $C_1$ - $C_{20}$ -알킬 (메트)아크릴레이트, 탄소 원자 20개 까지의 비닐 방향족 화합물, 탄소 원자 20개 까지의 카르복실산의 비닐 에스테르, 비닐 할라이드, 탄소 원자 4 내지 8개의 비방향족 탄화수소, 불포화 니트릴, 및 이의 혼합물로 구성된다. 특히 바람직하게는 60중량% 이상의 양의  $C_1$ - $C_{10}$ -알킬 (메트)아크릴레이트, 스티렌 또는 이의 혼합물로 구성된 중합체이다.

또한, 중합체 (A)는 히드록실 함량이 상기한 바와 같은 히드록시-작용기 단량체 및, 바람직하다면, 또 다른 단량체, 예를 들면 에틸렌계 불포화 산, 특히 카르복실산, 산 무수물 또는 산 아미드를 포함한다.

또 다른 중합체 (A)의 예는 폴리카르복실산, 특히 디카르복실산을 폴리올, 특히 디올과 축합함으로써 수득 가능한 폴리에스테롤이다.

또 다른 적절한 중합체 (A)는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드를 H-활성 성분과 부가 반응시킴으로써 제조되는, 폴리에테롤이다. 부탄디올로부터 제조된 중축합물도 또한 적당하다.

중합체 (A)는 또한 물론 일차 또는 이차 아미노기를 갖는 화합물일 수 있다.

예를 들면, 제파민 (Jeffamine), 즉 아미노-말단 폴리에테롤 또는 옥사졸리딘을 언급할 수 있다.

또 다른 적절한 화합물 R은, 예를 들면 폴리올, 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤의 불완전한 에스테르화에 의해 형성된, 또는 에폭시 아크릴레이트 중에  $\beta$ -히드록시 (메트)아크릴레이트 기의 형태로 존재하는, 또는 이소시아네이트 기를 함유하는 성분의 과량의 폴리올과의 부가물로서 제조되는, 히드록시-작용기 아크릴 에스테르 화합물이다.

본 발명의 화합물 I, 혼합물 I, 제제 S 및 2-성분 코팅 시스템 (하기에는 간단하게 코팅 조성물로서 지칭한다)은 다양한 기판에 대한 코팅 조성물로서 적절하다.

본 발명의 제제는 특히 나무, 나무 기재 재료, 종이, 직물, 가죽, 부직포, 플라스틱 표면, 유리, 세라믹, 광물질 건축 재료, 예컨대 성형 세멘트 슬래브 및 섬유 세멘트 슬래브, 및 특히 금속과 같은 기판 또는 상응하는 예비 코팅 기판을 코팅하는데 특히 적절한 것으로 발견되었다.

따라서, 본 발명은 또한 기판, 특히 예를 들면 차체 작업 또는 코일 코팅 분야에서 사용되는 금속 또는 코팅 금속을 코팅하는 방법, 및 이 방법에 의해 수득 가능한 코팅 기판을 제공한다. 기판은 일반적으로 적어도 1종의 본 발명의 방사선 경화성 제제를 표적 기판에 원하는 두께로 코팅하고 존재하는 임의의 용매를 제거함으로써 코팅된다. 바람직하다면, 이 방법은 1회 이상 반복될 수 있다. 방사선 경화성 제제는 통상적인 방법, 예를 들면 침지, 분무, 흡존질, 칼날코팅, 솔질, 롤링 (rolling), 롤러코팅 (rollercoating) 또는 유동코팅에 의해 기판에 도포될 수 있다.

종이 또는 플라스틱으로 만들어지고, 예를 들면, 본 발명에 따라서 코팅된 시트는 또한 접착제에 의해 또는 접착제 없이, 재료의 뒤붙임 부분 및 코팅 부분 둘 다에로의 적층에 의해, 또는 후방 분무에 의해 기판에 도포될 수 있다. 광화학적으로 또는 열적으로 부분적으로 경화된 필름은, 도포 전, 도중 또는 후에 성형될 수 있다. 결과적으로 비평면 기판 상의 시트 코팅, 또는 코팅된 기판의 성형이 가능하다.

코팅 두께는 일반적으로 3 내지 3000 g/m<sup>2</sup>이고, 바람직하게는 10 내지 2900 g/m<sup>2</sup>이다. 본 발명의 코팅의 이점은, 특히 저 점도로 용매 없이 가공될 수 있는 액체를 사용하기 때문에, 한번의 조작으로 기포가 없는 두꺼운 층을 간단하게 제조할 수 있다는 것이다. 도포는 실온 또는 승온, 바람직하게는 200℃ 이하에서 수행될 수 있다. 열적으로 예비 경화되는 100μm 이상의 두꺼운 층의 경우에, 100℃ 미만, 특히 60℃ 미만의 경화온도가 기포를 피하기 위하여 바람직하다.

일반적으로, 코팅은 이어서 고에너지 방사선에 노출시키고 이소시아네이트 기를 대기 중의 수분 또는 화합물 R과 반응시키는 것 둘 다에 의해 경화된다. 이 방법을 이중 경화 방법으로 지칭한다.

수초 또는 수분의 1초내에 발생하는 방사선 경화와는 달리, 이소시아네이트 경화는 일반적으로 느린데, 즉 실온에서 종종 수일이 경과할 때까지도 끝나지 않는다. 그러나, 바람직하게는 200℃까지의 승온에서 적절한 촉매를 선택함으로써, 또는 적절한 반응성 공-반응물을 첨가함으로써 촉진될 수도 있다. 120℃ 이상의 경화 온도에서 반응성 이중 결합을 또한 열 개시제의 첨가 없이 반응시켜서 경화되도록 하여, 추가의 조사가 필요 없을 수 있다. 가열에 의해 자유 라디칼을 형성하는 중합 개시제, 예를 들면 유기 과산화물 또는 아조 화합물을 단독으로 또는 코발트 화합물 및(또는) 아민을 기재로 하는 촉진제와 조합하여 첨가함으로써, 조사 없이 이중 결합을 중합하기 위한 경화 온도를 실온 이하로 낮출 수 있다.

코팅 재료의 2회 이상의 코팅이 서로의 상부에 도포될 때, 바람직하다면 각각의 코팅 조작 후에 방사선 경화를 수행할 수 있다.

방사선 경화는 고에너지 방사선, 즉 UV 방사선 또는 일광, 바람직하게는 250 내지 600 nm의 파장의 빛으로의 노출에 의해, 또는 고에너지 전자 (전자 빔; 150 내지 300keV)의 조사에 의해 발생될 수 있다. 사용되는 방사선 원의 예는 고압 수은 증기 램프, 레이저, 펄스 램프 (섬광등), 할로젠 램프 또는 엑시머 원이다. UV 경화의 경우에 있어서, 가교결합을 위해 통상적으로 충분한 투사량은 80 내지 3000mJ/cm<sup>2</sup>이다. 장파장 영역에서 흡수하는 적절한 광개시제, 특히 아실포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 에틸 2,4,6-벤조일페닐포스피네이트 및 비스아실포스핀 옥사이드를 사용함으로써, 코팅을 일광 유사 광원 또는 햇빛하에서도 경화시킬 수 있다.

에너지 소비, 광개시제 필요성 및 표면 품질, 특히 긁힘 저항성 및 화학물질 저항성의 측면에 있어서 특히 효율적인 방법에서는, 원한다면, 조사는 또한 산소 부재하, 예를 들면, 비활성 기체 대기하, 또는 17중량% 미만으로 산소 함량이 감소된 대기하에서 수행될 수도 있다. 적절한 비활성 기체는 바람직하게는 질소, 영족 기체, 이산화 탄소, 또는 연소 기체이다. 조사는 또한 투명한 매체로 피복된 코팅 조성물로 수행될 수 있다. 투명한 매체의 예는 중합체 필름, 유리 또는 액체, 예를 들면 물이다.

바람직한 방법에 있어서, 경화는 본 발명의 제제로 처리된 기판을 일정한 속도로 방사선 원을 통과하도록 하여 연속적으로 수행된다. 이는 본 발명 제제의 경화 속도가 충분하게 높을 것을 요구한다.

시간에 따른 경화 진전의 차이는 특히 제품이 코팅된 후에 필름 표면이 또 다른 제품과 직접 접촉되거나 기계적으로 작업되는 또 다른 가공 단계가 수행될 때 잘 이용될 수 있다.

이 경우에 있어서, 방법은

Ia. 단계 Ia에 있어서는, 제품을 코팅 조성물의 필름으로 코팅하고,

IIa. 단계 IIa에 있어서는, 코팅 조성물의 필름을 고에너지 방사선에 노출시켜서, 필름을 예비 경화시키고,

IIIa. 단계 IIIa에 있어서는, 코팅 조성물의 예비 경화 필름으로 코팅된 제품을 가공, 특히 변형하고, 1회 또는 수회의 코팅으로 오버코팅하거나, 또는 예비 경화된 필름의 표면을 또 다른 제품과 접촉시키고,

IVa. 단계 IVa에 있어서는, 가공된 제품을 코팅한 코팅 조성물의 예비 경화된 필름을, 이소시아네이트 경화에 의하여 완전히 경화시키는 것을 포함하고;

또한, 제 2의 방법에 따르면,

Ib. 단계 Ib에 있어서는, 제품을 코팅 조성물의 필름으로 코팅하고,

- IIb. 단계 IIb에 있어서는, 제품을 코팅한 코팅 조성물의 필름을 이소시아네이트 기 중부가 반응에 의해 예비 경화시키고;
- IIIb. 단계 IIIb에 있어서는, 코팅 조성물의 예비 경화 필름으로 코팅된 제품을, 가공, 특히 변형하고, 1회 또는 수회의 코팅으로 오버코팅하거나, 또는 예비 경화된 필름의 표면을 또 다른 제품과 접촉시키고,
- IVb. 단계 IVb에 있어서는, 코팅 조성물의 예비 경화된 필름을 고에너지 방사선에 노출시켜서, 필름이 완전하게 경화되게 하는 것을 포함한다.

이들 방법의 이점은 표면이 점착성이 없거나 또는 점착성이 있게 형성될 수 있기 때문에, 코팅된 제품이 각각 단계 IIa 또는 IIb 후에 직접 더 가공될 수 있다는 것이다. 예비 경화된 필름은 아직도 충분히 유연하고 신장성이 있기 때문에, 제품은 필름이 가공 중에 박리되거나 찢어지지 않고 성형될 수 있다. 특히 점착성이 없는 경우에, 성형 또는 연마와 같은 직접적인 기계적 조작이 사포 스틱킹 (sticking) 없이 가능하다.

이중 경화 방법은, 제품을 변형하지 않을 때에도, 예비 경화된 필름이 제공된 제품은, 예를 들면 다량으로 운송하고 저장하기가 특히 용이하기 때문에 이로온 것으로 입증될 수 있다. 또한, 이중 경화 방법은 코팅 조성물이 어두운 영역 (방사선이 미칠 수 없는 영역)에서 화학적 후경화를 거칠 수 있어서 조사와는 관계없이 충분한 재료 성질을 달성할 수 있다는 이점을 제공한다. 또한, 분무 미스트 침착물은 점성물 또는 방출물 없이 경화된다. 그러므로, 이들 코팅 조성물은 특히 조명이 접근 가능한 영역에서의 빠른 경화성 및 어두운 영역에서의 후-경화성을 갖는 밀봉 화합물로서 사용하기에 적절하다.

기관으로 흡수된 재료, 또는 일반적으로 흡수제를 사용하는 경우, 나무, 종이, 광물질 기관, 직물, 가죽, 발포체와 같은 다공성 기관, 침투된 재료는 경화되어, 방출성, 확산성 또는 추출성 분획이 방지된다.

단계 III에 이은, 단계 IVa는 종종 경화 공정을 촉진하기 위하여 코팅된 제품을 공기 중에서 수일간 더 실온 또는 승온에서 저장함으로써 수행된다. 상기한 바와 같이 이 시간 동안, 이소시아네이트 기는 대기 습기 또는, 만약 존재한다면, 성분 A와 반응하여, 네트워크 밀도가 증가되고 필름은 그의 궁극적인 서비스성을 취득한다.

화합물 I, 혼합물 I 또는 제제 S는 특히 캐스팅 (casting) 수지, 흡수질 화합물, 밀봉 화합물, 납땜 레지스트, 포토레지스트 수지, 스테레오리토그래피 (stereolithography) 수지, 인쇄 잉크, 접착제, 치과용 화합물로서, 광중합성 인쇄판을 제조하기 위하여, 복합 재료용 수지로서, 또는 차량 코팅용 코팅, 특히 차체 부품 코팅으로서 사용될 수 있다.

포토레지스트 수지, 납땜 레지스트, 스테레오리토그래피 수지 및 광중합성 인쇄판으로서 사용하기 위해서는, 마스크를 통한 조사에 의한 또는 작은 점 형태의 빔 다발, 예를 들면 레이저 방사선에 의한, 공간 한정 경화성의 성질이 중요하다. 이에 의해 용매 또는 수성 세척액을 사용하고 영상화 방사선 경화 후에 수행되는 세척 공정에서 릴리프 (relief)를 제조할 수 있다. 광중합된 조성물의 열적 후-경화에 의해, 예를 들면, 인쇄 판, 회로판 또는 기타 성형에서 사용하기 위해 요구되는 보다 높은 기계적 및 화학적 저항성이 수득된다.

## 실험 섹션

### 1. 화합물 I의 제조

#### 1.1. HDI 및 불포화 모노알콜로부터의, 우레탄 및 알로파네이트 기를 함유하는 폴리이소시아네이트 아크릴레이트 1-9 및 비교예 1 (C1)의 제조

헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)를 질소 분위기하에서 반응조로 도입하고 표 1에 기재한 양의 안정화된 OH 성분을 첨가했다. 혼합물을 80°C로 가열하고 (다이소시아네이트를 기준으로 하여) 200중량ppm의 촉매 N,N,N-트리메틸-N-(2-히드록시프로필)암모늄 2-에틸헥사노에이트를 첨가했다. 온도를 천천히 120°C로 상승시켰다. 반응을 이 온도에서 수행한 다음, NCO 함량이 표 1에 기재한 수준에 다다르면, (다이소시아네이트를 기준으로 하여) 250중량ppm의 디-2-에틸헥실 포스페이트를 첨가하여, 종결시켰다. 이어서 박막 증발기 중, 135°C 및 2.5mbar에서 반응 혼합물로부터 미반응 HDI를 제거했다.

최종 생성물에 대한 데이터를 표 1에 기재했다.

#### 1.2. 우레탄 및 알로파네이트 기를 함유하는 폴리이소시아네이트 아크릴레이트 10의 제조

헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)를 질소 분위기하에서 반응조로 도입하고 표 1에 기재한 양의 안정화된 3-(아크릴로일옥시)-2-히드록시프로필 메타크릴레이트를 첨가했다. 혼합물을 80℃로 가열하고 (다이소시아네이트를 기준으로 하여) 500중량ppm의 촉매 아연 아세틸아세토네이트를 첨가했다. 온도를 천천히 120℃로 상승시켰다. 반응을 이 온도에서 수행한 다음, NCO 함량이 표 1에 기재한 수준에 다다르면, (다이소시아네이트를 기준으로 하여) 550중량ppm의 디-2-에틸헥실 포스페이트를 첨가하여, 종결시켰다. 이어서 박막 증발기 중, 135℃ 및 2.5mbar에서 반응 혼합물로부터 미반응 HDI를 제거했다.

최종 생성물에 대한 데이터를 표 1에 기재했다.

### 1.3. IPDI 또는 1,3-BIC 및 불포화 모노알콜로부터의, 우레탄 및 알로파네이트 기를 함유하는 폴리이소시아네이트 아크릴레이트 11 및 12의 제조

다이소시아네이트를 질소 분위기하에서 반응조로 도입하고 표 1에 기재한 양의 안정화된 OH 성분을 첨가했다. 혼합물을 100℃로 가열하고 (다이소시아네이트를 기준으로 하여) 200중량ppm의 촉매 N,N,N-트리메틸-N-(2-히드록시프로필)암모늄 2-에틸헥사노에이트를 첨가했다. 온도를 천천히 120℃로 상승시켰다. 반응을 이 온도에서 수행한 다음, NCO 함량이 표 1에 기재한 수치에 다다르면, (다이소시아네이트를 기준으로 하여) 250중량ppm의 디-2-에틸헥실 포스페이트를 첨가하여, 종결시켰다. 이어서 박막 증발기 중, 135℃ 및 2.5mbar에서 반응 혼합물로부터 미반응 이소시아네이트를 제거했다.

최종 생성물에 대한 데이터를 표 1에 기재했다.

### 1.4. 비교 실험, HDI 폴리이소시아네이트 및 HEA (히드록시에틸 아크릴레이트)로부터의 제 EP 549 116 호와 유사한 우레탄 아크릴레이트의 제조.

625g (1 mol)의 약 3.5의 평균 작용가 및 22.0 중량%의 NCO 함량을 갖는 HDI 폴리이소시아네이트 (BASONAT (등록상표) HI 100, 바스프 아게 (BASF AG))를 질소 분위기하에서 반응조에 도입하고, 200ppm의 디부틸틴 디라우레이트를 첨가하고, 혼합물을 55℃로 가열했다. 15분간 표 2에 기재된 양의 히드록시에틸 아크릴레이트 (안정화됨)를 첨가하고 배치를 천천히 80℃로 가열했다. 그 후에, 이를 80℃에서 1시간 이상 동안 더 교반했다.

선행 기술의 코팅 조성물에 대한 데이터를 표 2에 기재했다.

#### 약어:

HDI = 헥사메틸렌 디이소시아네이트

IPDI = 이소포론 디이소시아네이트

1,3-BIC = 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산

HEA = 히드록시에틸 아크릴레이트

HPA = 히드록시프로필 아크릴레이트

HEMA = 히드록시에틸 메타크릴레이트

GAMA = 3-(아크릴로일옥시)-2-히드록시프로필 메타크릴레이트

DBTL = 디부틸틴 디라우레이트

## 2. 본 발명의 폴리이소시아네이트로부터의, 1-성분 코팅 시스템인 코팅 제제의 제조 및 시험

500mPas 초과점도를 갖는다면, 본 발명의 생성물 및 비교 생성물을 부틸 아세테이트 (BuAc)로 500mPas로 희석했다. 샘플을 유리 또는 금속 시트에 필름 연신 프레임을 사용해서 도포했다.



본 발명의 제품 및 비교 제품을 여러 방법으로 경화시키고 시험했다:

#### UV 조사:

필름을, 바람직하다면 실온에서 발화시켜 용매를 제거하고, IST 고압 수은 램프 (120W/cm)하에서 10m/분의 벨트 속도로 5회 조사하였다.

#### 수분 경화:

필름을 실온 및 50% 습도 대기에서 수일간 저장했다.

표 3은 대기 습도만으로서의 경화 후의 결과를 나타낸다.

표 4는 대기 습도 경화 및 UV 경화 후의 결과를 나타낸다.

#### 시험 방법:

- 진자 감쇠 (PA, 스윙의 수): 유리 기판 상의 공기 경화의 경우에 약 30 $\mu$ m 및 UV 경화의 경우에 약 50 $\mu$ m의 건조 필름두께의 코팅 재료 (DIN 53157).

- 에릭센 (Erichsen) 패임 (EI: DIN 53156, mm 패임): Bonder 금속 패넬 132 (크기 190x105x1mm, 케메탈 (Chemetall) 제품) 상의 코팅 재료. 필름 두께 25 내지 30 $\mu$ m.

- 크로스해칭 (crosshatching)으로의 접착 (AwC; DIN 53151, 점 형태로): Bonder 금속 패넬 132 (크기 190x105x1mm, 케메탈 제품) 상의 코팅 재료. 25 내지 30 $\mu$ m의 건조 필름 두께. 0 내지 5 (0=최상 등급)의 점의 기준에 의하여 분석하였다.

### 3. NCO 반응성 화합물이 첨가된 2-성분 코팅 시스템

본 발명의 제품 No. 6 (표 1 및 5 참조)을 히드록시-작용기 비닐 중합체 (Lumitol (등록상표) H 136, 바스프)와, 먼저 화학양론 OH/NCO 비에 따라서 혼합한 다음, 비교 실험을 위하여는 동일한 비율로 혼합했다. 비교용으로서, 폴리이소시아네이트 경화제 (Basonat (등록상표) P LR 8901, 바스프)와 조합한 동일한 아크릴레이트 수지를 기재로 하는 투명한 코팅을 시험했다. 20 s의 도포 점도 (DIN 53 211 컵 4mm 유출 노즐)로 부틸 아세테이트를 사용하여 조정했다.

200 mm의 습윤 필름 두께로의 코팅을 필름 연신 프레임을 사용하여 유리판에 도포했다. 이러한 방법으로 수득한 투명한 코팅을 표준 기상 조건하에서 경화시켰다.

실온에서 발화시켜 용매를 제거한 필름을 IST 고압 수은 램프 (120W/cm)하에서 15m/분의 벨트 속도로 9회 조사했다.

생성 코팅의 성질을 표 6 및 7에 요약했다.

**[표 1]**

이소시아네이트 및 불포화 모노알콜의 반응 생성물						
생성물 No.	이소시아네이트	모노알콜	이소시아네이트를 기준으로한 양 (몰%)	혼합물의 NCO 함량 (중량%)	증류후 NCO 함량 (중량%)	23°C에서의 점도 (mPas)
1	HDI	HEA	5	40.8	20.1	520
2	HDI	HEA	10	39.0	18.5	310
3	HDI	HEA	15	35.6	17.4	290
4	HDI	HEA	20	33.3	16.7	260
5	HDI	HEA	20	26.7	15.8	1790
6	HDI	HEA	40	21.6	13.5	810
7	HDI	HEA	50	16.8	11.8	1640

8	HDI	HPA	20	32.8	16.0	345
9	HDI	HEMA	30	23.2	14.2	1290
10	HDI	GAMA	20	36.8	12.8	890
11*)	IPDI	HEA	20	30.1	-	5680
12	1,3-BIC	HEA	20	30.4	15.0	27,540
C1 (비교용)	HDI	알릴 알콜	20	34.0	17.8	240
*) : 반응 혼합물을 증류하지 않았다						

[표 2]

비교 생성물로서의 우레탄 아크릴레이트					
비교예 No.	HEA의 양	HEA의 몰	HEA 비율 (중량%)	NCO 함량 (중량%)	점도 23℃ (mPas)
C2	75.6	0.65	10.8	15.3	12,220
C3	116.0	1.0	15.7	13.2	24,200
C4	232.0	2.0	27.1	6.2	220,000
C2를 제 EP 549 116 호에 기재된 바와 같이 제조하고; 생성물 C3 및 C4를 보다 높은 이중 결합 함량으로 제조했다					

이들 생성물 중의 아크릴레이트의 비율은 본 발명의 화합물 I에서의 비율 (가장 간단한 알로파네이트 중의 비율 = 25.7중량%)보다 낮으며, 점도는 매우 높았다.

#### 자동차 투명 코팅과 비교한 굽힘 저항성의 증가

K1) 12.1%의 NCO 및 1 Pas의 점도를 갖는 HEA 및 HDI의 알로파네이트 부가물 50부와 부틸 아세테이트 중의 디부틸 디라우레이트 1% 강도 용액 1부, Irgacure 184 (시바 스페시아리태텐케미) 2부 및 Lucirin TPO (바스프 아게) 0.5부 (비율 8.75:1.25)의 혼합물, Tinuvin 292 (시바 s.) 0.5부 및 Tinuvin 400 (시바 s.) 0.75부를 포함하는 보조제 시스템을 50 $\mu$ m의 필름 두께로 유리판에 도포했다. 필름을 UV 고압 수은 램프 (120W/cm) 하에서 5m/분의 벨트 속도로 2회 조사했다. 그 다음 130℃에서 30분간 가열했다.

실리콘 카바이드를 함유한 스펀지를 냉각된 코팅 필름 상으로 500g 중량의 망치의 하중 하에서 이동시켰다. 여러 횟수의 스트로크 후에 60°에서 측정된 광택의 손실을 굽힘에 대한 민감도의 척도로서 측정했다.

K2) K1)과 유사한 방법에 따라서, 필름을 44.7부의 알로파네이트 아크릴레이트 및 6.54부의 1,2-프로판디올과 1)의 보조제 시스템으로부터 제조하고 시험했다.

K3) K1)과 유사한 방법에 따라서, 필름을 39.4부의 알로파네이트 아크릴레이트, 및 1몰의 트리메틸올프로판과 3몰의 에틸렌 옥사이드의 부가물을 포함하는 10.6부의 폴리에테롤 (Lupranol VP 9236)과 1)의 보조제 시스템으로부터 제조하고 시험했다.

[표 3]

조성물 실시예	K1	K2	K3
알로파네이트 아크릴레이트 (12.1%NCO, 점도 1Pas)	50	44.7	39.4
1,2-프로판디올		6.54	
Lupranol VP 9236			10.6

비교용으로 사용된 시스템은 130°/30분에서 유사하게 소성된 자동차 오이엠 피니싱 (Automotive OEM Finishing) (바스프 코팅 아게)로부터의 용매성 2-성분 폴리우레탄 코팅 재료 (2K PU)이었다.

[표 4]

	이중 스트로크의 수		
60° 광택	0	10	50
실시예 K1	90	70	63
실시예 K2	96	59	44
실시예 K3	95	84	73
2K PU	89	36	14

이소시아네이트아크릴레이트 코팅 재료는 광택 손실이 현저히 낮았으므로 굽힘 저항성이 보다 큰 것을 나타낸다. 이들은 자동차 마감질에 적절하다. 실시예 K1은 1-성분 코팅 재료로서 가공될 수 있다는 추가의 이점을 갖는다.

#### 추출성 성분을 감소시키기 위한 나무의 프라이밍 (priming)

G1) 통상적인 UV 바니시 (varnish)로의 너도밤나무 베니어의 UV 롤러 바니싱 (roller varnishing)

바니시 1 (비교용): 60부의 폴리에스테르 아크릴레이트 (Laromer PE 56F)

40부의 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (TPGDA)

4부의 Irgacure 184 (시바 스페지아리태텐케미의 광개 시제)

1부의 벤조페논

1부의 CAB 551-001 (코닥 (Kodak)의 셀룰로우스 아세토 부티레이트)

점도: 1.2Pas

바니시 1을 너도밤나무 베니어에 프라이머로서 26g/m<sup>2</sup>로 도포하고 10m/분으로 UV-경화시킨 후에, 24g/m<sup>2</sup>으로 더 도포하고 5m/분으로 최종 UV 경화시켰다.

(도포 3일 후에) 추출성 분획을 측정하기 위하여, 15cm<sup>2</sup>의 코팅된 베니어를 분쇄하고 10ml의 메틸렌 클로라이드 (피복)로 Duran 플라스크 중에서 40℃에서 1시간 동안 추출했다.

추출성 아크릴레이트 성분에 관하여, TPGDA는 GC/MS에 의해 1330mg/m<sup>2</sup>의 베니어로 측정되었다.

G1) 본 발명의 바니시로의 너도밤나무 베니어의 UV 롤러 바니싱

바니시 2: 100 부의 HDI 및 HEA의 알로파네이트 부가물

NCO 값 12.8%, 점도 1 Pas

4부의 Irgacure 184

점도 1.6 Pas

바니스 2를 너도밤나무 베니어에 프라이머로서 25g/m<sup>2</sup>로 도포하고 2m/분으로 UV-경화시킨 후 무-점성 층을 수득하고, 23g/m<sup>2</sup>의 바니스 1으로 도포하고 2m/분으로 2회 UV 경화시켰다.

아크릴레이트의 추출성 분획은 검출 한계 미만이었다 (<10mg/m<sup>2</sup>).

#### UV 롤러 바니스 및 성형에 관한 실시예

바니스 2) (참조 K2)를 체리나무 베니어에 80g/m<sup>2</sup>으로 도포하고 2m/분으로 2회 UV-경화시켰다.

사이징 (sizing) 수지 시트를 사용하여, 베니어를 형태가 있는 카운터포머 (counterformer)로 형태가 있는 기관상에 100kp/cm<sup>2</sup> 및 120℃에서 압착했다. 바니스 층의 변형은 베니어를 성형하기에 충분하였으며, 층은 단지 베니어가 손상될 때에만 찢어졌다.

#### 두꺼운, 변형성 및 후-경화성의 필름 제조에 관한 실시예

12.1% NCO 및 1Pas의 점도를 갖는 HEA 및 HDI의 알로파네이트 부가물 20.76부를 Luprenal VP 9236 (바스프, 에톡실화 트리메틸올프로판, OH 가 (605mg KOH/g) 33.33부, 프로필렌 글리콜 0.91부 및 부틸 아세테이트 중의 디부틸틴 디라우레이트의 1% 강도 용액 0.5부와 그리고 Irgacure 184 (시바 스페지아리테텐케미) 및 Lucirin TPO (바스프)의 혼합물 (중량비 3.5:0.5) 1부와 기포가 생기지 않도록 하면서 혼합했다. 바니스를 폴리에틸렌 디쉬에 부어 3mm 두께의 필름을 수득했다. 경화를 위하여, 바니스를 빛의 부재하에 실온에서 1시간 그리고 60℃에서 30분간 그리고 실온에서 24시간 동안 저장했다. 탄성의 투명하고 기포가 없는 두꺼운 필름이 생성되었으며 어떠한 기포도 생기지 않았고, 130℃로 가열해도 흐르지 않았다. 120W/cm 고압 수는 램프 하에서 2 \* 5m/분의 벨트 속도로 UV 조사한 후에, 탄성 필름이 저항성이 높고 투명한 열경화체로 경화되었다.

#### 고 하이드 (hiding) 적색 염색 페인트 필름의 제조

12.1% NCO 및 1Pas의 점도를 갖는 HEA 및 HDI의 알로파네이트 부가물 62.4부를 부틸 아세테이트 3부, Disperbyk 163 (Byk의 제품) 9부 및 Irgazin DPP Red BO 30부를 Shandex 분산기 혼합 장치 중에서 150부의 지르코늄 비이드에 의해 1시간 동안 분산시켜서 안료 페이스트를 수득한 다음, 체로 쳤다. 이 페이스트 50부를 트리메틸올프로판 및 프로필렌 글리콜의 혼합물 (중량비 2:1) 3.6부, Byk 307 (Byk의 제품) 0.13부 및 부틸 아세테이트 중의 디부틸틴 디라우레이트의 1% 강도 용액 1.07부와 그리고 Irgacure 184 (시바 스페지아리테텐케미) 및 Lucirin TPO (BASF)의 혼합물 (중량비 3.5:0.5) 2부와 혼합했다. 50μm의 필름을 유리판 상으로 코팅 바를 사용하여 잡아당기고 필름을 80℃에서 15분간 가열했다.

120W/cm 고압 수는 램프 하에서 2 \* 5m/분 벨트 속도에서 UV 조사 후에, 필름 표면은, 필름이 이의 도포후 즉시 가열 없이 조사될 때, 표면 결함 없이, 또는 이미 결함이 발생되었을지라도 경화되었다.

#### 고 하이드, 적색 염색 열변형성 및 비활성 노출성 페인트 필름의 제조

상기 마지막 실시예보다 광개시제의 비율이 현저하게 감소된 (0.25부), 상기 실시예의 적색 염색 페인트를 열변형성 폴리프로필렌 시트에 50μm의 두께로 도포하고 80℃에서 15분간 가열했다.

이 필름 조립물을 비평면 표면, 예를 들면, 탁자 모서리 위에서 접지 않고 잡아당기고 압착할 수 있었다. 시트가 빛으로부터 보호되면서 저장될지라도 열변형성을 유지했었다. 결함 강도를 증가시키기 위하여, 기관 또는 도색된 시트 한면 또는 둘 다에 추가의 접착제 층을 사용할 수 있다. 120W/cm 고압 수는 램프 하에서 10m/분의 벨트 속도로 UV 조사된 후에, 필름 표면은 저항성이 높고, 내후성이 있으며 굽힘 저항성을 갖는 코팅으로 경화되었다.

변형성 상부코팅 층으로서, 두꺼운 층 변형성 및 후-경화성 필름의 제조에 관련한 실시예에 상응하는 투명한 코팅 층이 폴리프로필렌 시트 및 페인트 필름 사이에 추가적으로 도포될 때, 특히 외관 및 저항성 성질이 더 개선되었다.

#### 광형성 릴리프의 제조에 관련한 실시예

12.1% NCO, 1Pas의 점도의 HEA 및 HDI의 알로파네이트 부가물 50부를 부틸 아세테이트 중의 디부틸틴 디라우레이트의 1% 강도 용액 0.5부와 그리고 Irgacure 184 (시바 스페시아리태텐케미) 및 Lucirin TPO (바스프)의 혼합물 (중량비 3.5:0.5) 1부와 혼합했다. 혼합물을 40 $\mu$ m의 두께의 층으로 폴리에스테르 시트에 도포하고 상 마스크로 덮고 5m/분의 벨트 속도로 UV 노출시켰다. 이어서, 비경화 재료를 아세톤으로 세척해냈다. 노출된 영역은 릴리프로서 남아있었다. 공기 중에서 저장하면, 대기 습도에 의해 릴리프가 후-경화되어 보다 더 딱딱해지고 팽윤에 대하여 보다 더 저항성으로 되었다.