(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월27일
(11) 등록번호 10-2282639
(24) 등록일자 2021년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/14 (2006.01) *C09D 133/08* (2006.01)
C09D 7/00 (2018.01) *C09D 7/40* (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 133/14 (2013.01)
C09D 133/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7017872
(22) 출원일자(국제) 2013년12월19일
심사청구일자 2018년11월22일
(85) 번역문제출일자 2015년07월03일
(65) 공개번호 10-2015-0097569
(43) 공개일자 2015년08월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/076322
(87) 국제공개번호 WO 2014/100300
국제공개일자 2014년06월26일
(30) 우선권주장
13/721,810 2012년12월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP10183016 A*
JP2008516121 A*
JP2009024156 A
KR1020060126515 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.
미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 허드슨 리버 로드 260
(72) 발명자
하우브리히, 잔느, 엘리자베스
미국 뉴욕 12188 워터포드 6 드레이크 코트
슬로컴, 소나, 시바코바
미국 오하이오 44077 플레인즈빌 8028 브레이크맨 로드
(74) 대리인
특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 25 항 심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 **향상된 내후성을 갖는 방사선 경화성 하드코트**

(57) 요 약

본 발명의 투명한 방사선 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물은 (a) 적어도 셋의 다관능성 아크릴레이트 유도체들, (b) 포스핀 옥사이드들, 케톤들, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 광개시제, (c) 나노스케일 필러, 및 (d) 디벤조일 레조르시놀 UV 흡수제를 포함하여 구성되며, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 하나는 적어도 5의 아크릴레이트 관능도와 5% 보다 크지 않은 신율을 가지는 지방족 폴리에스테르 우레탄 멀티-아크릴레이트이고, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 둘은 디아크릴레이트들이며, 상기 디아크릴레이트들 중 적어도 하나는 5% 보다 큰 신율과 500 내지 약 2500의 수평균 분자량을 기지는 지방족 폴리에스테르 우레탄 디아크릴레이트이고, 상기 디아크릴레이트들 중 다른 하나는 약 150 내지 약 600의 수평균 분자량을 가지는 무-우레탄 디아크릴레이트이다.

(52) CPC특허분류
C09D 7/20 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
C09D 7/67 (2018.01)
C09D 7/68 (2018.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 적어도 셋의 다관능성 아크릴레이트 유도체, (b) 포스핀 옥사이드들, 케톤들, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 광개시제, (c) 나노스케일 필러, 및 (d) 디벤조일 레조르시놀 UV 흡수제를 포함하여 구성되는 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물로서,

상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 하나는 적어도 5의 아크릴레이트 관능도와 5%보다 크지 않은 신율을 가지는 지방족 폴리에스테르 우레탄 멀티-아크릴레이트이고, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 둘은 디아크릴레이트들이고, 상기 디아크릴레이트들 중 적어도 하나는 5%보다 큰 신율과 500 내지 2500의 수평균 분자량을 가지는 지방족 폴리에스테르 우레탄 디아크릴레이트이고, 상기 디아크릴레이트들 중 다른 하나는 150 내지 600의 수평균 분자량을 가지는 무-우레탄 디아크릴레이트이고,

상기 지방족 폴리에스테르 우레탄 멀티-아크릴레이트는 건조된 상기 조성물의 전체량 기준 10 내지 80 중량퍼센트의 양으로 존재하고, 상기 지방족 폴리에스테르 우레탄 디아크릴레이트는 건조된 상기 조성물의 전체량 기준 5 내지 50 중량퍼센트의 양으로 존재하며, 상기 무-우레탄 디아크릴레이트는 건조된 상기 조성물의 전체량 기준 3 내지 30 중량퍼센트의 양으로 존재하는,

투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 무-우레탄 디아크릴레이트가, 헥산디올 디아크릴레이트, 알콕실화 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디아크릴레이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 적어도 5의 아크릴레이트 관능도를 가지는 상기 우레탄 멀티-아크릴레이트가, 우레탄 헥사아크릴레이트인, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 포스핀 옥사이드 광개시제가, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드를 포함하여 구성되는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 코팅 조성물이, (e) 용매를 더 포함하여 구성되며, 상기 용매가 지방족 알코올들, 글리콜 에테르들, 고리지방족 알코올들, 지방족 에스테르들, 고리지방족 에스테르들, 지방족 탄화수소들, 고리지방족 탄화수소들, 방향족 탄화수소들, 할로겐화 지방족 화합물들, 할로겐화 고리지방족 화합물들, 할로겐화 방향족 화합물들, 지방족 에테르들, 고리지방족 에테르들, 아미드 용매들, 설폭사이드 용매들, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 용매가, 1-메톡시-2-프로판올인, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 디벤조일 레조르시놀 UV 흡수제가, 4,6-디벤조일 레조르시놀인, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 디벤조일 레조르시놀 UV 흡수제가, 실릴화 디벤조일 레조르시놀인, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서. 상기 실릴화 디벤조일 레조르시놀이, 4,6-디벤조일-2-(3-트리에톡시실릴프로필) 레조르시놀인, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, (f) 힌더드 아민 광안정제(hindered amine light stabilizer)를 추가로 포함하여 구성되는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아크릴레이트 유도체들은, 존재하는 모든 다관능성 아크릴레이트들의 전체량이 상기 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물의 전체량 기준 40 내지 80중량퍼센트에 상당하는 양으로 존재하는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 다관능성 아크릴레이트 유도체가 6관능성 아크릴레이트 유도체이고, 상기 6관능성 아크릴레이트 유도체가 상기 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물의 전체량 기준 35 내지 50중량퍼센트에 상당하는 양으로 존재하는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 광개시제가, 420nm 보다 적은 파장을 가지는 광에 의해 활성화되는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 나노스케일 필러가, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미나, 세리아, 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군에서 선택되는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 나노스케일 필러가, 10나노미터 내지 250나노미터의 입자크기를 가지는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 나노스케일 필러가, 15나노미터와 50나노미터 사이의 범위에 있는 입자크기를 갖는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 나노스케일 필러가, 유기 관능기들을 가지는 실리카를 포함하여 구성되는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 유기 관능기들을 갖는 실리카가, 아크릴레이트 관능화 실리카인, 투명한 방사선-경화성

아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 21

제7항에 있어서, 상기 나노스케일 필러가, 상기 코팅 조성물의 전체 중량 기준 2 내지 15중량%에 상당하는 양으로 존재하는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 케톤 광개시제가, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐 케톤을 포함하여 구성되는, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물.

청구항 23

제1항에 따르는 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물로 코팅된 물품.

청구항 24

기재와 상기 기재 위의 코팅을 포함하여 구성되는 라미네이트로서, 상기 라미네이트가 상기 기재의 적어도 일부를 제1항에 따르는 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물로 코팅하고, 상기 기재 위의 상기 코팅 조성물을 경화하는 것에 의해 제조된, 라미네이트.

청구항 25

기재 위의 경화된 조성물인 물품으로서, 상기 경화된 조성물은 상기 기재 위의 경화성 조성물 제제를 방사선 경화하는 것에 의해 제조되며, 상기 경화성 조성물은 적어도 셋의 다관능성 아크릴레이트 유도체들, 나노스케일 필러, 및 UV 흡수제를 포함하여 구성되고, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 하나는 적어도 5의 아크릴레이트 관능도와 5%보다 크지 않은 신율을 가지고, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 둘은 디아크릴레이트들이고, 상기 디아크릴레이트들 중 적어도 하나는 5%보다 큰 신율과 500 내지 2500의 수평균 분자량을 가지는 지방족 폴리에스테르 우레탄 디아크릴레이트이고, 상기 디아크릴레이트들 중 다른 하나는 150 내지 600의 수평균 분자량을 가지는 무-우레탄 디아크릴레이트이며,

상기 지방족 폴리에스테르 우레탄 멀티-아크릴레이트는 건조된 상기 조성물의 전체량 기준 10 내지 80 중량퍼센트의 양으로 존재하고, 상기 지방족 폴리에스테르 우레탄 디아크릴레이트는 건조된 상기 조성물의 전체량 기준 5 내지 50 중량퍼센트의 양으로 존재하고, 상기 무-우레탄 디아크릴레이트는 건조된 상기 조성물의 전체량 기준 3 내지 30 중량퍼센트의 양으로 존재하며,

상기 경화된 조성물은 CS10F 휠들과 500 그램 웨이트들을 사용한 500 사이클 동안의 테이버 마모시험 후에 10보다 적은 델타 %헤이즈를 가지고, 상기 경화된 조성물은 11,000 kJ/㎡의 UV 노광을 제공하는 제논 아크 웨더-오-메터(Xenon arc Weather-o-meter)를 이용한 가속 풍화 후에 육안 검사시 크랙이 보이지 않고, 7보다 적은 퍼센트 헤이즈와 4보다 적은 황색도 지수를 가지는, 물품.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 경화된 조성물이, 14,000 kJ/㎡의 가속 제논 아크 풍화 후에 추가적으로 크랙이 없고, 7보다 적은 퍼센트 헤이즈와 4보다 적은 황색도 지수를 가지는, 기재 위의 경화된 조성물인 물품.

청구항 27

제25항에 있어서, 상기 기재가, 폴리카보네이트를 포함하여 구성되는, 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 UV 방사선 경화성 아크릴레이트-함유 코팅 조성물, 자동차 헤드램프과 같은 물품을 코팅하는 그 용도, 경화된 코팅 또는 "하드코트(hardcoats)", 및 이러한 코팅을 포함하는 코팅된 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 하드코트들은 광학 디스플레이들을 보호하는 것과 같은 다양한 용도에 상업적으로 사용되고 있다. 자동차 헤드램프와 같은 특정 용도에서는 그 코팅이 옥외환경을, 이상적으로는 자동차의 수명이 다할 때까지, 옥외환경을 견딜 수 있는 것을 필요로 한다. 하드코트들의 바람직한 특성은 내마모성, 하부 기재(underlying substrate)에 대한 양호한 접착성, 미세크랙에 대한 저항성(resistance to microcracks), 헤이즈 저항성(haze resistance), 그리고 황변(yellowing) 및 다른 형태의 변색들에 대한 저항성을 포함한다.

[0003] 또한 내후성 하드코트들은 옥외에서 사용되거나 또는 창을 통해 들어오는 태양광에 노출되는 플라스틱 기재 및 다른 기재를 보호하는 역할을 한다. 이러한 하드코트들은 플라스틱을 스크레치 및 마모로부터 보호한다. 이러한 코팅들은 또한 플라스틱을 태양광으로부터 막아주어 광분해 및 변색을 방지하는데 도움을 주는 UV 흡수제를 함유한다. 이러한 코팅들은 또한 플라스틱을 용매, 산 또는 염기로부터 보호한다.

[0004] 자외선 경화성 (즉, 방사선 경화성) 내마모성 코팅 조성물들은 자유라디칼 형태의 광개시제를 사용하여 경화할 수 있는 아크릴레이트 모노머들 및 올리고머들을 함유한다. 내마성 증대를 위하여, 코팅들은 코팅내에 분산하도록 관능화된 나노입자들을 함유할 수도 있다. 자외선-경화형 코팅 조성물들은 경화시간이 짧다는 장점이 있다. 이러한 코팅들은 하부 열가소성 기재에 대하여 증대된 내후성을, 또는 증대된 내마모성을, 또는 증대된 내후성과 내마모성을 함께 제공한다.

[0005] 자외선-경화성 내마모성 코팅들은 공지되어 있다. 미국특허 제4,455,205호는 실릴 아크릴레이트, 수성 콜로이드상 실리카, 광개시제 및 임의선택성분으로 다관능성 아크릴레이트를 포함하는 조성물들을 개시하고 있다. 다른 형태의 자외선-경화성 코팅 조성물들이 미국특허 제4,486,504호, 제4,491,508호 및 제5,162,390호에 개시되어 있다.

[0006] 미국특허 제5,571,570호, 제5,990,188호, 제6,087,413호, 제6,110,988호 및 제6,998,425호는 우레탄 아크릴레이트 올리고머들과 UV 흡수제들을 포함하고 있는 내후성, UV 경화성 코팅 조성물들을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) US 4455205 B

(특허문헌 0002) US 4486504 B

(특허문헌 0003) US 4491508 B

(특허문헌 0004) US 5162390 B

(특허문헌 0005) US 5571570 B

(특허문헌 0006) US 5990188 B

(특허문헌 0007) US 6087413 B

(특허문헌 0008) US 6110988 B

(특허문헌 0009) US 6998425 B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 폴리카보네이트와 같은 열가소성 기재가 받게 되는 옥외 풍화 조건들이 더욱 심해짐에 따라, 코팅 제조업계는 내구성 및 내후성을 더욱 강화시킬 필요성을 가지고 있다. 본 발명은 그러한 필요성에 대한 해결책을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 하나의 측면에서, 본 발명은 (a) 적어도 셋의 다관능성 아크릴레이트 유도체들, (b) 포스핀 옥사이드들,

케톤들, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 광개시제, (c) 나노스케일 필러, 및 (d) 디벤조일 레조르시놀 UV 흡수제를 포함하여 구성되며, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 하나는 적어도 5의 아크릴레이트 관능도(functionality)와 5% 보다 크지 않은 신율(elongation)을 가지는 지방족 폴리에스테르 우레탄 멀티-아크릴레이트이고, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 둘은 디아크릴레이트들이며, 여기서 상기 디아크릴레이트들 중 적어도 하나는 5% 보다 큰 신율과 500 내지 약 2500의 수평균 분자량을 가지는 지방족 폴리에스테르 우레탄 디아크릴레이트이고, 상기 디아크릴레이트들 중 다른 하나는 약 150 내지 약 600의 수평균 분자량을 가지는 무-우레탄 디아크릴레이트(urethane-free diacrylate)인, 투명한 방사선-경화성 아크릴레이트 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0010] 또 하나의 측면에서, 본 발명은 투명한 방사선 경화성 아크릴레이트-함유 코팅 조성물로 코팅된 기재를 포함하여 구성되는 물품에 관한 것이다. 상기 물품은 상기 기재의 적어도 일부를 상기 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물로 코팅하고, 기재 위의 코팅 조성물을 경화시킴으로써 제조된다.

[0011] 다른 또 하나의 측면에서, 본 발명은 기재 위에 경화된 조성물인 물품에 관한 것으로, 여기서 상기 경화된 조성물은 상기 기재 위의 경화성 제제(curable formulation)를 방사선-경화함으로써 제조되며, 상기 경화성 조성물은 적어도 셋의 다관능성 아크릴레이트 유도체들, 나노스케일 필러, 및 UV 흡수제를 포함하여 구성되고, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 하나는 적어도 5의 아크릴레이트 관능도와 5% 보다 크지 않은 신율을 가지고, 상기 아크릴레이트 유도체들 중 적어도 둘은 디아크릴레이트들이고, 상기 디아크릴레이트들 중 적어도 하나는 5% 보다 크지 않은 신율과 500 내지 약 2500의 수평균 분자량을 가지는 지방족 폴리에스테르 우레탄 디아크릴레이트이고, 상기 디아크릴레이트들 중 다른 하나는 약 150 내지 약 600의 수평균 분자량을 가지는 무-우레탄 디아크릴레이트이며, 상기 경화된 조성물은 CS10F 휠들(wheels)과 500그램 웨이트들(gram weights)을 사용한 500 사이클 동안의 테이버 마모 시험(Taber abrasion testing) 후에 10보다 적은 델타 % 헤이즈(delta % haze)를 가지며, 그리고 상기 경화된 조성물은 11,000 kJ/㎡의 자외선 노광(UV exposure)을 제공하는 제논 아크 웨더-오-메터(Xenon arc Weather-o-meter)를 사용한 가속 풍화(accelerated weathering) 후에 육안 검사에서 크랙이 보이지 않고, 7보다 적은 퍼센트 헤이즈와 4보다 적은 황색도 지수(yellowness index: YI)를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 상기한 측면들 및 다른 측면들은 아래의 본 발명의 상세한 설명으로부터 명백하게 될 것이다.

[0013] 본 발명의 상세한 설명에서 그리고 이어지는 특허청구범위에서, 아래의 의미를 갖는 것으로 정의될 다수의 용어들이 언급될 것이다.

[0014] 단수 형태의 "하나의(a, an)" 및 "상기(the)"는 문맥이 달리 명시하지 않는 한 복수인 지시 대상을 포함한다.

[0015] "임의선택적인(optional)" 또는 "임의선택적으로(optionally)"는 그에 이어 기술된 일 또는 상황이 발생할 수도 발생하지 않을 수도 있다는 것, 그리고 그 기술이 그러한 일 또는 상황이 발생하는 경우와 발생하지 않는 경우를 포함하는 것을 의미한다.

[0016] 본 명세서에 제시되는 범위들은 각각은 본 명세서에 포함되는 범위의 부분집합(subset)을 포함할 수 있다. 퍼센트는 달리 표시하지 않는 한 중량 퍼센트이고, "건조 조성물(dry composition)"과 "건조 코팅 조성물(dry coating composition)"은 용매가 존재하지 않는 경화성 또는 경화된 아크릴레이트 코팅 조성물을 나타내기 위한 것이다. "분자량"은 달리 특정하지 않는 한 수평균 분자량이다.

[0017] "투명한(transparent)" 코팅은 특정 용도로 사용되는 두께의 코팅에서 최소한 80% 보다 큰 %투과율(% transmission)을 가지는 코팅으로 정의된다. 상기 코팅은 90% 보다 큰 투과율을 갖는 것이 바람직하다. 투과율은 비와이케이-가드너 헤이즈 가드 플러스(Byk-Gardner Haze Gard Plus), 모델(Model) 4725를 사용하여 측정할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따르는 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물은 적어도 셋의 다관능성 아크릴레이트 유도체들, 적어도 하나의 광개시제, 적어도 하나의 나노스케일 필러, 적어도 하나의 UV 흡수제, 그리고 임의선택적으로 적어도 하나의 용매를 포함하여 구성된다. 본 발명의 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물은 양호한 기재접착성, 내마모성, 내후성 및 열적 내크랙성을 보유한 코팅들을 제공한다.

[0019] 보다 구체적으로, 본 발명의 코팅 조성물들이 폴리카보네이트 기재 위에 도포되어 경화되면, 다른 방사선-경화성 조성물들로 코팅된 폴리카보네이트에 비해 상당히 향상된 풍화안정성(stability to weathering)을 나타내는 물품을 제공한다. 8 내지 15마이크로미터의 두께로 코팅된 물품은, 10,000 kJ/㎡ 내지 14,000 kJ/㎡ 또는 그

이상의 UV 노광으로 가속 풍화 후에, 340nm에서 측정하였을 때, 박리(delamination), 크래킹, 과도한 헤이즈 (% haze < 7), 눈에 띄는 황색도(YI < 4) 또는 유의적인 접착력 상실을 나타내지 않는다. 14,000 kJ/㎡의 UV 노광은 편평한 패널을 미국 플로리다에서 45도 각도로 5년 동안 노광한 것과 동등하다. 이와 동시에, 본 발명의 코팅 조성물들은 또한 자동차 및 다른 용품에 요구되는 우수한 내스크래치성 및 내마모성을 유지한다.

[0020] 상기 셋의 다관능성 아크릴레이트 유도체 (본 명세서에서 '멀티아크릴레이트'라 칭하기도 함)는 2 또는 2보다 큰 관능도(functionality)를 가지는 아크릴 기, 메타크릴 기, 에타크릴 기 및 그 유사 기들을 보유한 임의의 모노머성 또는 올리고머성 분자로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 하나의 바람직한 구체예에서, 본 발명의 상기 셋의 다관능성 아크릴레이트 유도체들은 5 또는 5보다 큰 아크릴레이트 관능도를 가지는 적어도 하나의 지방족 폴리에스테르 우레탄 멀티-아크릴레이트와, 디아크릴레이트들인 적어도 둘의 아크릴레이트 유도체들을 포함하여 구성되며, 여기서 상기 디아크릴레이트들 중 적어도 하나는 지방족 폴리에스테르 우레탄 디아크릴레이트이다.

[0021] 본 발명에 적합하게 사용되는 제1 아크릴레이트는 적어도 5의 관능도를 가지는 우레탄 멀티아크릴레이트이다. 적합한 우레탄 멀티아크릴레이트들은 식 OCN-R-NCO의 지방족 디이소시아네이트와 지방족 폴리올의 초기 반응(initial reaction)에 의해 제조될 수도 있다. 바람직하게, 상기 디이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트와 같은 고리지방족 디이소시아네이트이다. 상기 폴리올은 지방족 디올일 수 있으며, 이 경우에 상기 반응은 디이소시아네이트를 생성한다. 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트와 같은 하이드록실 치환 아크릴레이트와 디이소시아네이트의 반응은 우레탄 멀티아크릴레이트 올리고머를 생성한다. 적합한 우레탄 멀티아크릴레이트들은 시중구입할 수도 있다. 시중구입가능한 적어도 5의 관능도를 갖는 우레탄 멀티아크릴레이트들의 적합한 예는 Sartomer에서 구입할 수 있는 CN968, CN9010, CN9030; Cytec에서 구입할 수 있는 Ebecryl 8301, Ebecryl 1290, Ebecryl 8702; Bomar에서 구입할 수 있는 BR-941; Eternal에서 구입할 수 있는 Etercure 6145; Miwon에서 구입할 수 있는 Miramer PU610과 같은 우레탄 헥사아크릴레이트들을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 또한 시중구입가능한 우레탄 멀티아크릴레이트들의 비한정적인 예는 Bomar에서 구입할 수 있는 BR-991 우레탄 노나아크릴레이트, Sartomer에서 구입할 수 있는 CN9013 우레탄 노나아크릴레이트, Miwon에서 구입할 수 있는 Miramer PU9800 노나아크릴레이트를 포함한다. 적어도 5의 관능도를 갖는 우레탄 멀티아크릴레이트는 건조 코팅 조성물의 전체 중량 기준 약 10 내지 약 80 퍼센트의 양으로 존재하여야 한다. 바람직하게, 우레탄 멀티아크릴레이트는 건조 코팅 조성물의 전체 중량 기준 약 30 내지 약 60 퍼센트의 양으로 존재하여야 한다. 우레탄 멀티아크릴레이트는 5% 또는 그보다 적은 신율을 가지는 것이 바람직하다.

[0022] 적어도 5의 관능도를 갖는 우레탄 하나 이상의 혼합물이 사용될 수도 있다.

[0023] 본 발명에 적합하게 사용되는 제2 아크릴레이트는 5%보다 큰 신율을 갖는 지방족 우레탄 디아크릴레이트이다. 바람직한 신율은 20-80%이다. 적합한 우레탄 디아크릴레이트들은 디이소시아네이트를 생성하는 식 OCN-R-NCO의 지방족 디이소시아네이트와 지방족 디올의 초기 반응에 의해 제조될 수 있다. 상기 지방족 디올은 바람직하게 폴리에스테르 디올이다. 디이소시아네이트와 하이드록실화 모노 아크릴레이트의 반응은 적합하게 약 500 내지 약 2500의 분자량을 가지는 우레탄 디아크릴레이트를 생성한다. 하이드록실화 모노아크릴레이트들의 적합한, 그러나 비한정적인 예는 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 및 하이드록시부틸 아크릴레이트를 포함한다. 제2 아크릴레이트는 건조 조성물의 전체 중량 기준 약 5 내지 약 50퍼센트의 양으로 존재한다. 바람직하게, 제2 아크릴레이트는 건조 코팅 조성물의 중량 기준 약 10 내지 약 30 퍼센트의 양으로 존재한다.

[0024] 본 발명에 적합하게 사용되는 제3 아크릴레이트는 무-우레탄 지방족 디아크릴레이트이며, 그 분자량은 제2 아크릴레이트의 분자량보다 적은 것이 적합하다. 제3 아크릴레이트는 전형적으로 약 150 내지 약 600의 수평균 분자량을 가지며, [디아크릴레이트이고], Cytec 및 Sartomer와 같은 회사에서 상업적으로 구입할 수 있다.

[0025] 지방족 디아크릴레이트들의 적합한, 그러나 비한정적인 예는 알킬디올디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 알콕실화 헥산디올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디아크릴레이트, 및 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트를 포함한다. 바람직하게, 디아크릴레이트는 적정량으로 사용되면 헤이즈를 유발함이 없이 폴리카보네이트에 양호한 접착력을 제공하는 물질이다. 바람직한 디아크릴레이트는 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 및 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트를 포함한다. 제3 아크릴레이트는 건조 코팅 조성물의 전체 중량 기준 약 3 내지 약 30%의 양, 바람직하게 약 5 내지 약 15%의 양으로 존재한다.

[0026] 상기 셋의 멀티아크릴레이트들 이외에, 다른 지방족 아크릴레이트 모노머들 및 올리고머들이 사용될 수도 있다. 사용될 수 있는 다른 지방족 아크릴레이트 모노머 및 올리고머의 비한정적인 예는, 디펜타에리트리톨 펜타아크

릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 에톡실화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디-트리메틸프로판 테트라 아크릴레이트, 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸프로판 트리메타크릴레이트, 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머들, 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머들, 이소보닐 아크릴레이트와 같은 1의 관능도를 갖는 지방족 아크릴레이트들, 알킬아크릴레이트들, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, Cytec에서 구입할 수 있는 Ebecryl 1040과 같은 우레탄 모노아크릴레이트들, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0027] 전형적으로, 본 발명의 경화된 아크릴레이트 코팅 조성물에 존재하는 모든 다관능성 아크릴레이트들의 전체량은 건조 코팅 조성물의 전체 중량 기준 약 30 내지 약 95퍼센트의 범위, 바람직하게 약 50 내지 약 80퍼센트의 범위, 또는 상기 범위 사이에 있는 임의의 범위 내에 있다.

[0028] 적어도 5의 관능도를 가지는 우레탄 폴리에스테르 아크릴레이트는 본 발명의 조성물들에 향상된 내스크래치성 및 내마모성과 내용매성을 제공하는 반면에, 2관능성 우레탄 아크릴레이트는 가요성(flexibility)을 향상시키고 경화중 수축을 감소시키는 것으로 생각된다. 제3 디아크릴레이트는 폴리카보네이트와 같은 플라스틱 기재에 양호한 접착력을 제공하는데 도움을 준다. 기재 위에서 경화 후에, 경화된 조성물은 향상된 풍화후 접착력을 나타낼 뿐만 아니라 감소된 크래킹, 감소된 코팅 헤이즈 및 감소된 박리를 나타내어, 코팅된 물품의 수명을 이제까지 달성될 수 있었던 것보다 훨씬 더 길게 할 수 있다. 적어도 5의 관능도를 가지는 우레탄 아크릴레이트와 나노입자의 조합은 자동차 전방조명과 같은 용품에 양호한 내마모성을 부여하는데 필요하다.

[0029] 본 발명 코팅조성물의 자외광-유도 경화(ultraviolet light-induced curing)를 위하여 적어도 하나의 개시제(여기서 "광개시제(photoinitiator)"라 칭하기도 함)가 사용된다. 바람직한 구체예들에서, 적어도 하나의 포스핀계 광개시제(phosphine based photoinitiator)가 사용된다. 적합한 포스핀계 광개시제의 예는 트리오가노벤조일디아릴포스핀 옥사이드들, 트리오가노벤조일디오가노 포스포네이트들 및 트리오가노벤조일-디아릴포스핀 설파이드들을 포함하는 벤조일포스포로스 화합물들을 포함한다. 아실포스핀 옥사이드 화합물들이 바람직하며, 그 예는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4-4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드를 포함한다. 이들 모두는 BASF에서 구입할 수 있다. 이러한 포스핀 옥사이드 광개시제들의 조합들도 사용될 수 있다.

[0030] 몇몇 구체예에서, 포스핀계 광개시제에 더하여 하나 이상의 다른 광개시제를 사용하는 것이 경화를 향상시키는데 바람직하다. 적합한 다른 광개시제들의 예는 아세토페논 및 그 유도체들, 벤조페논 및 그 유도체들; 벤조인 유도체들, 예를 들어 벤조인 이소프로필 에테르; 벤질 케탈들, 예를 들어 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논; 할로메틸트리아진들, 예를 들어 2-[2-(4-메톡시-페닐)-비닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진; 크산톤 유도체들, 예를 들어 2-이소프로필티오크산텐-9-온; 및 그 유사물을 포함한다. 투명한 코팅 용품들에 바람직한 추가적인 광개시제는 경화시 황변을 거의 또는 전혀 발생시키지 않는 광개시제들을 포함한다. 그 예는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1온, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-메틸프로필)케톤, 및 그 유사물을 포함한다.

[0031] 전형적으로, 광개시제 또는 광개시제들은 건조 코팅 조성물의 전체 중량기준 약 0.1 퍼센트와 약 10 퍼센트 사이의 범위, 또는 이러한 범위 사이에 있는 임의의 범위에 상당하는 양으로 존재한다. 하나의 구체예에서, 광개시제는 건조 코팅 조성물의 전체 중량기준 약 1 퍼센트와 약 5 퍼센트 사이의 범위에 상당하는 양으로 존재한다.

[0032] 전형적으로, 광개시제는 약 250나노미터와 약 420나노미터 사이에 있는 파장을 가지는 입사광에 의해 활성화된다. 특정 구체예들에서, 광개시제는 약 360 nm와 약 420nm 사이에 있는 파장을 가지는 광에 의해 활성화된다. 본 발명의 다른 구체예들에서, 광개시제는 약 390nm 보다 낮은 파장을 가지는 광에 의해 활성화된다.

[0033] 나노스케일 필러가 본 발명의 경화성 아크릴레이트 코팅에 또한 존재한다. 투명한 코팅 조성물들의 경우에, 상기 필러는 가시광을 산란시키지 않을 정도로 충분히 작은 입자크기를 가지는 나노스케일 크기이어야 한다. 바람직하게, 상기 필러는 100나노미터 (nm) 보다 크지 않은 입자크기를 갖는다. 하나의 구체예에서, 평균 입자크기는 바람직하게 약 10나노미터 내지 약 50나노미터의 범위, 또는 이 범위 사이에 있는 임의의 범위이다. 또 다른 본 발명의 구체예에서, 평균입자크기는 약 15나노미터와 약 30나노미터 사이의 범위이다. 위에서 기술한 바와 같이, 택일적인 범위들은 상기 범위 사이의 임의의 부분 집합을 포함한다.

[0034] 나노스케일 필러로 사용하기에 적합한 물질의 비한정적인 예는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 알루미나, 산화안티몬, 산화아연, 및 이들의 혼합물들을 포함한다. 본 발명의 하나의 구체예에서, 나노스케일 필러는

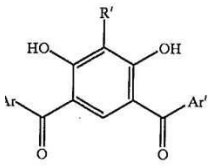
아크릴레이트 관능기들과 같은 유기 관능기들을 추가적으로 포함하여 구성된다.

[0035] 본 발명의 또 하나의 구체예에서, 나노스케일 필러는 아크릴레이트 관능화 실리카이다. 아크릴레이트 관능화 실리카는 아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, 또는 메타크릴옥시프로필 트리에톡시실란 및 이들의 혼합물들과 같은 아크릴레이트 관능 알콕시 실란을 수성 실리카 콜로이드에 첨가하고, 얻어진 혼합물을 가열하여 실란의 가수분해 반응과 실리카 나노입자들에 존재하는 실란올 기들과 아크릴레이트 관능 실란의 실란올 기들 또는 알콕시실란 기들의 축합반응을 촉진하고, 진공 스트리핑에 의해 수성상을 유기 상으로 교체하는 것에 의해 제조될 수 있다. 유기 상으로 수성상을 교체하는 것은 다른 코팅 성분들과 관능화 실리카 입자들의 용액 블랜드를 허용하기 위하여 필요하다. 유기 상을 위하여 적합한 물질은 물의 비점보다 높은 비점을 갖는 아크릴레이트들 또는 다른 유기 용매일 수 있다.

[0036] 본 발명의 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물에서 나노스케일 필러의 양은 소망하는 사용수명에 따라 조정될 수 있으며, 또한 몇 가지만 거론하자면, 접착성, 내마모성, 양호한 내후성 및 열적 내크랙성과 같은 요구 특성에 따라 조정될 수 있다. 본 발명의 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물에서 나노스케일 필러는 건조 코팅 조성물의 전체 중량 기준 약 1퍼센트 내지 약 65퍼센트 범위의 양, 또는 이 범위 사이에 있는 임의 범위의 양으로 존재한다. 하나의 바람직한 구체예에서, 나노스케일 필러는 건조 코팅 조성물의 전체 중량 기준 약 3퍼센트 내지 약 40퍼센트의 양, 유리하게는 약 5 내지 약 30퍼센트의 양으로 존재한다.

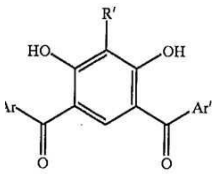
[0037] 본 발명의 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물은 하나 이상의 자외선 ("UV") 흡수제를 함유한다. UV 흡수제의 양은 소망하는 구체적인 용도 또는 용품에 좌우될 것이다. UV 흡수제의 양은 증대된 내후성을 제공하는 한편, 본 조성물에 적절한 UV 경화 반응성을 확보하기에 충분하여야 할 것이다.

[0038] 특히 바람직한 유형의 UV 흡수제는 디벤조일레조르시놀에 기초한 것이며, 그 예는 4,6-디벤조일레조르시놀 및 그 유도체들을 포함한다. 미국특허 제5,990,188호에 나타낸 바와 같이 이러한 UV 흡수제들은 실릴화될 수 있으며, 실릴화하면 레진 내에서 UV 흡수제의 가용성에 도움을 줄 수 있으며, 더 우수한 내후성을 얻을 수 있다. 4,6-디벤조일 레조르시놀 UV 흡수제들의 예들은 하기 식을 가지며

[0039] 

(식 1)

[0040] 여기서 Ar 및 Ar'은 독립적으로 치환 또는 비치환의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 아릴 기이고, R'은 H 또는 선형 또는 가지형 알킬 사슬이다. 실릴화 4,6-디벤조일 레조르시놀 UV 흡수제들의 예들은 하기 식을 가지며

[0041] 

(식 1)

[0042] 여기서 Ar 및 Ar'은 독립적으로 치환 또는 비치환의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 아릴 기이고, R'은 $-Si(OR^2)_3$ (여기서 R^2는 C_1 내지 C_6 알킬기)를 보유한 약 10보다 적은 탄소원자의 선형 또는 가지형 알킬 사슬이며, 그 예로는 4,6-디벤조일-2-(3-트리메톡시실릴프로필) 레조르시놀 및 4,6-디벤조일-2-(3-트리에톡시실릴프로필) 레조르시놀이 있다.

[0043] 몇몇 구체예들에서, 디벤조일 레조르시놀의 유도체들에 기초한 UV 흡수제 하나 이상이 사용될 수도 있다. 다른 구체예들에서, 디벤조일 레조르시놀에 기초한 UV 흡수제가 하나 이상의 다른 UV 흡수제와 조합될 수도 있다. 다른 유형의 UV 흡수제는 하이드록시벤조페논, 하이드록시페닐-벤조트리아졸들; 시아노아크릴레이트들; 하이드록시페닐트리아진들; 옥사닐리드 유도체들; 및 폴리(에틸렌 나프탈레이트)에 기초한 흡수제들을 포함한다. 그 비한정적인 예는 2,4-디하이드록시벤조페논; 2,4,2',4'-테트라하이드록시벤조페논; 2-하이드록시-4-오시틸옥시벤조페논, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, [4-[(2-하이드록시-3-(2'-에틸)헥실)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 및 그 유사물을 포함한다.

[0044] 하나의 구체예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 대상 플라스틱 기재를 용해하기 쉽지 않은 적어도 하나의 용매를 이용한다. 다양한 구체예들에서, 상기 용매는 약 35℃ 보다 높은 비점을 가져서 기재에 도포시 코팅의 레벨링(leveling)을 용이하게 한다. 이러한 유형의 적합한 용매는 지방족 알코올들, 글리콜 에테르들, 고리지방족 알코올들, 지방족 에스테르들, 고리지방족 에스테르들, 지방족 탄화수소들, 고리지방족 탄화수소들, 방향족 탄화수소들, 할로겐화 지방족 화합물들, 할로겐화 고리지방족 화합물들, 할로겐화 방향족 화합물들, 지방족 에테르들, 고리지방족 에테르들, 아미드 용매들, 및 설폭사이드 용매들을 포함하며, 이에 제한되지 않는다. 하나의 특정 구체예에서, 용매는 1-메톡시-2-프로판올이다. 일반적으로, 코팅 조성물에서 용매의 농도는 코팅 조성물의 전체 중량 기준 약 10 내지 약 80퍼센트의 범위, 바람직하게 약 30 내지 약 65퍼센트의 범위, 또는 이러한 범위 사이의 임의의 범위이다.

[0045] 하나의 구체예에서 본 발명의 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물은 임의선택적으로 다양한 첨가제들을 함유할 수도 있으며, 그 예를 들면 계면활성제들 (예를 들어, BYK-Chemie에서 구입가능한 Byk 310), 반응성 계면활성제들 (예를 들어, Evonik에서 구입가능한 Tego Rad 2100), 평탄화제들(flattening agents) (예를 들어, BYK-Chemie에서 구입가능한 BYK-353), 표면활성제들 (예를 들어, BHK-Chemie에서 구입가능한 BYK-Siclean 3700), 틱소트로프제들 (예를 들어, Aldrich Chemicals에서 구입가능한 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트), 및 그 유사물, 상기한 첨가제들의 적어도 하나를 함유하는 반응생성물들 및 조합들이 있다.

[0046] 전술한 코팅 시스템들은 고체 기재의 표면에 도포되어, 향상된 내후성을 갖는 코팅된 고체 기재(coated solid substrate)을 제공한다. 이와 같이 코팅된 고체 기재들은 열가소성 기재들 또는 내후성 기재들일 수 있다. 흔히 이용될 수 있는 열가소성 기재들의 예는 폴리카보네이트들 및 폴리카보네이트 블렌드들, 폴리(메틸메타아크릴레이트)를 포함하는 아크릴계 폴리머들, 폴리(에틸렌테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌테레프탈레이트)와 같은 폴리에스테르들, 폴리아미드들, 폴리이미드들, 아크릴로니트릴-스티렌 코폴리머들, 스티렌-아크릴로니트릴-부티디엔 코폴리머들, 폴리비닐클로라이드, 폴리스티렌, 폴리스티렌과 폴리페닐렌 에테르들의 블렌드들, 부티레이트들, 폴리에틸렌 및 그 유사물과 같은 폴리머 기재들을 포함한다. 열가소성 기재들은 안료를 함유할 수도 있고 함유하지 않을 수도 있다. 또한, 고체 기재들은 금속 기재들, 도장된 표면들, 유리, 세라믹들, 및 텍스타일들을 포함할 수 있다. 하지만, 본 발명의 코팅 조성물은 폴리카보네이트들을 코팅하는데 바람직하게 사용된다.

[0047] 본 발명의 경화성 아크릴레이트 코팅 조성물은 통상적인 코팅 기술들을 이용하여 물품들에 코팅할 수 있다. 이러한 코팅 기술의 예를 들면 플로우 코팅, 딥코팅, 롤코팅, 스프레이코팅, 또는 기재 위에 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 드로잉 다운하는(drawing down) 코팅이 있다,

[0048] 본 발명 코팅 조성물들의 용도는 자동차 헤드램프 렌즈를 위한 보호 코팅들, 및 폴리카보네이트가 유리 대신에 사용될 때 글레이징 어플리케이션들(glazing applications)을 위한 보호 코팅들을 포함한다. 플라스틱 창들이 가지는 장점은 경량과 내충격성이다. 다른 용도의 예로 솔라 패널링(solar paneling)을 위한 보호 코팅, 실내의 열을 감소시키는 창 필름과 같은 건축용 필름들을 위한 보호코팅, 또는 옥외 사인들 및 그래픽들을 보호하는데 사용되는 플라스틱들을 위한 보호 코팅이 있다.

[0049] 무-우레탄 지방족 디아크릴레이트인 전술한 제3 아크릴레이트는 폴리카보네이트에 대한 코팅조성물의 접착성을 잘 향상시키기 때문에, 폴리카보네이트 기재에 적용을 위하여, 본 코팅 조성물은 제3 아크릴레이트 성분을 포함한다.

[0050] 하기 실시예들은 본 발명을 예시하고자 하는 것일 뿐, 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0051] **실시예 및 실험절차**

[0052] 퍼센트 헤이즈 및 투과율은 Byk-Gardner Haze Gard Plus, Model 4725를 사용하여 측정되었으며, 황색도 지수(YI, ASTM E313-75 (D1925))는 Gretag Macbeth Color-Eye를 사용하여 측정되었다.

[0053] 크로스햇치 접착력 시험(crosshatch adhesion testing)은 ASTM D3359-95a, 방법 B와 유사한 방법을 사용하여 수행되었다. 이 시험을 위하여, 가드너 스크라이버(Gardner scriber)로 코팅을 커팅하여 크로스햇치 패턴을 형성한다. 테이프(3M, Scotch 898) 조각을 크로스햇치 위에 눌러 붙이고 약 1분이 경과한 후 테이프를 신속하게 잡아당겨 떼어낸다. 접착력은 등급 5B 내지 0B로 매긴다. 5B는 최상의 접착력인 0% 코팅 상실이고, 0B는 코팅 상실이 65%를 초과한 것이다. 4B 또는 5B의 등급은 대부분의 도포를 통과한 것으로 간주된다.

[0054] 테이버 마모 시험(Taber abrasion testing)이 온도 23℃ ± 2℃ 및 상대습도 50 ± 5%에서 CS10F 휠, 500g 웨이트, 500 사이클의 조건하에 수행되었다. 코팅에 대한 델타 헤이즈 값(delta haze value)을 구하기 위하여, 마

모 전 및 후에 Byk-Gardner Haze Gard Plus meter, Model #4725을 사용하여 헤이즈를 측정하였다.

[0055] 강모 스크래치 저항(steel wool scratch resistance)은 2파운드 무게의 바(bar)의 1"x1" 단부에 테이핑된 등급 0000 강모를 사용하여 시험되었다. 강모 사이드로 코팅을 전후 5회 문지르고 나서 스크래치를 관찰하였다. 스크래치가 없으면 그 시료는 시험을 통과한 것이다. 관찰된 스크래치의 수는 실패한 시료의 상대 평가를 위하여 이용될 수 있다.

[0056] 수침 시험(Watersoak testing)은 폴리카보네이트(Sabic Lexan LS2111 PC) 위의 코팅들에 대해 수행되었다. 초기 크로스햇치 접착력이 측정된 시료를 65℃의 수조에 넣고, 수일 간격으로 수조에서 꺼내 건조하고 크로스햇치 접착력을 시험하였다. 흐림(clouding) 또는 박리와 같은 실패의 시각적 표시도 관찰되었다. 수침 10일 후에 5B 또는 4B의 접착력은 통과한 것으로 간주된다.

[0057] 가속 풍화를 위하여, 코팅된 폴리카보네이트(PC) 패널들을 Atlas Ci4000 Xenon Weather-O-meter™ 에서 노광시켰다. 시료들이 수정된 ASTM G155 (Gmod) 시험 방법을 사용하여 조사되었다. 이 시험이 수정된 내용은 340nm에서 0.75 W/㎡의 조도가 사용되고, 두 개의 수냉식 보로실리케이트 필터들(borosilicate water cooled filters)이 램프 상의 석영 필터 대신에 사용된 것이다. 보로실리케이트 필터 조합은 고 에너지 UV광을 차단하여 태양광에 더 가까워지도록 하기 위하여 사용되었다. 제시된 UV 노광들은 340nm에서 측정되어, 340nm에서 측정된 옥외 풍화와 대비된다. 시료들에 대한 풍화시험 결과는 2 또는 3개의 복제 패널들의 평균이다.

[0058] 풍화시험 결과를 제시하기 위하여, 시료가 접착력 4B 또는 5B를 가졌으면 그 시료는 크로스햇치 접착력을 통과한 것으로 간주되었고, 0B 내지 3B를 가졌으면 그 시료는 실패한 것으로 간주되었다. 풍화된 시료가 7.0 미만의 % 헤이즈를 가졌으면 그 시료는 헤이즈 시험을 통과한 것으로 간주되었다. 황색도 지수(YI)가 4 미만이었으면 황색도 시험을 통과한 것으로 간주되었다. 시료가 확대 또는 특수조명 없이 크랙이 육안으로 관찰되지 않으면 크래킹 시험을 통과한 것으로 간주되었다.

[0059] UV 흡수제 4,6-디벤조일-2-(3- 트리에톡시실릴프로필)레조르시놀은 미국특허 제5,391,795호에 기술된 바와 같은 합성방법으로 얻을 수 있다. 헥산디올 디아크릴레이트 (Cytec에서 구입가능)에 47-50% 분산된 메타크릴프로필-트리메톡시실란 (A174NT, Momentive Performance Materials에서 구입가능)으로 관능화된 실리카로 이루어진 아크릴레이트 관능화 콜로이드상 실리카 (AFCS)는 미국특허 제5,466,491호에서 기술된 방법으로 얻을 수 있다. 실시예들에서 사용된 아크릴레이트 모노머들 및 올리고머들이 표 1에 기술되어 있다.

[0060] 실시예 A 및 B는 가요성을 향상시키기 위하여 2의 관능도를 갖는 우레탄 아크릴레이트를 함유하지 않는 코팅조성물들을 보여주는 비교예들이다.

표 1

[0061]

실시예들에 사용된 아크릴레이트의 특성들					
원료	아크릴레이트 유형	구입처	관능도	%신율	분자량
CN968	폴리우레탄	SARTOMER	6	1	800-1000
Ebecryl 1290	폴리우레탄	CYTEC	6	2.5	1000
CN 9013	폴리우레탄	SARTOMER	13	2	1400-1600
CN 2920	폴리우레탄	SARTOMER	2	7	800-1000
CN 991	폴리우레탄	SARTOMER	2	70	800-1000
Ebecryl 8402	폴리우레탄	CYTEC	2	50	1000
Genomer 4215	폴리우레탄	RAHN	2	21	
Photomer 6210	폴리우레탄	BASF	2	40	1400
Photomer 6891	폴리우레탄	BASF	2	60	1500

[0062] **실시예 1.** 1.2부의 Lucurin TPO (2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, BASF에서 구입가능), 0.4부의 Tinuvin 123 (BASF에서 구입가능), 2.8부의 4,6-디벤조일-2-(3-트리에톡시실릴프로필)레조르시놀, 0.04부의 Tego Rad2100 (Evonik에서 구입가능), 콜로이드상 실리카 및 50% 헥산디올 디아크릴레이트, 17부의 1-메톡시-2-프로판올 (Dow Chemical에서 구입가능), 55.0부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Ebecryl 1290 (Cytec에서 구입가능) 용액, 및 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50% Photomer 6891 (BASF에서 구입가능) 용액으로 이루어진 방사선 경화성 코팅 조성물을 갈색의 날진 용기(Nalgene bottle)에서 5-10분 동안 혼합, 교반하여 모든 성분들을 용해시켰다. 사출성형된 1/8" 두께의 Lexan LS2111 폴리카보네이트 (PC) (Sabic에서 구입가능) 패널을 분

사 용기(squirt bottle)로부터의 2-프로판올의 스트림을 사용하여 린스한 후 건조하였다. 린스된 PC 패널에 상기 코팅액을 플로우코팅하고 실온에서 2분 동안 그리고 75℃에서 4분 동안 건조한 다음, 두 개의 300W/in^2 Fusion H 램프가 장치된 UV 컨베이어를 사용하여 경화하였다. 시료들은 0.5-0.6W/㎠의 피크 세기(peak intensity)와, 6.0J/㎠의 전체 UV 노광을 사용하여 경화하였다. 시료들에 대해 전술한 내마모성, 수침 접착력 및 제논 풍화 시험을 실시하였다. 코팅된 기판은, 풍화후 접착력 시험에서 접착력이 5B 또는 4B이면 통과, 헤이즈 시험에서 % 헤이즈가 <7 이면 통과, 황색도 시험에서 YI < 4 이면 통과, 그리고 크랙시험에서 육안으로 크랙이 관찰되지 않으면 통과로 간주되었다.

표 2

[0063]

실시예 조성물에 사용된 우레탄 아크릴레이트				
실시예	우레탄 아크릴레이트 1	1-메톡시-2-프로판올 중 50% 우레탄 아크릴레이트 1 용액 중량부	아크릴레이트 2	1-메톡시-2-프로판올 중 50% 아크릴레이트 2 용액 중량부
1	Ebecryl 1290	55.0	Photomer 6891	9.7
2	Ebecryl 1290	55.0	CN991	9.7
3	Ebecryl 1290	55.0	Eb8402	9.7
4	Ebecryl 1290	55.0	Genomer 4215	9.7
5	Ebecryl 1290	55.0	Photomer 6210	9.7
6	Ebecryl 1290	45.3	CN991	19.4
7	CN968	55.0	CN2920	9.7
8	CN968	55.0	CN991	9.7
9	CN9013	55.0	CN991	9.7
10	CN9013	48.5	CN991	16.2
비교예 A	Ebecryl 1290	64.7	없음	0
비교예 B	CN968	64.7	없음	0

[0064] **실시예 2-5.** 표 2에 나타낸 바와 같이, 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50% Photomer 6891 용액 대신에 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 다른 우레탄 디아크릴레이트의 50% 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 방사선 경화성 코팅 조성물들을 제조하였다. 시료들은 실시예 1에서 설명된 바와 같이 코팅되고 시험되었다. 시험결과들은 표 3 내지 5에 제시된다.

표 3

[0065]

테이버 마모 및 수침 접착력 시험 결과들		
실시예	500 사이클 테이버 델타 헤이즈	통과된 수침 접착력 일수
1	5.75	25
2	5.27	33*
3	53.45	25
4	6.96	25
5	6.02	30
6	8.24	33*
7	7.48	35
8	6.74	44
9	7.42	13*
10	7.48	13*
비교예 A	4.12	15
비교예 B	4.42	28
* 실패 전 시험 종료(tested ended prior to failure)		

[0066] **실시예 6.** 표 2에 나타낸 바와 같이 1-메톡시-2-프로판올 중 Ebecryl 1290 용액 55.0부 대신에 48.5부를 사용하고, 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Photomer 6891 용액 대신에 19.4부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% CN991 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 방사선 경화성 코팅 조성물들을 제조하였다. 시료들은 실시예 1에서 설명된 바와 같이 코팅되고 시험되었다. 시험결과들은 표 3 내지 5에 제시된다.

표 4

[0067]

제논 풍화후 결과들				
	실패 전 또는 시험 종료 전의 가장 높은 제논 노광			
실시예	접착력에 의해	헤이즈에 의해	미세크랙에 의해	황색도(YI)에 의해
1	13100	15500	11800	>15500*
2	10800	12900	11700	>15500*
3	14400	15500	14400	13100
4	14400	15500	14400	14400
5	14400	15500	14400	>15500*
6	>14000*	>14000	>14000*	>14000*
7	9000	13500	10100	>14200*
8	>14200*	13500	12500	>14200*
9	>13500	11100	11100	>13500*
10	>13500	>13500*	>13500	>13500*
비교예 A	6700	11700	8400	>11700**
비교예 B	11500	10100	9000	>11500**
* 더 시험되지 않음 ** 헤이즈로 인하여 주어진 값 이후에 측정할 수 없음				

[0068] **실시예 7-8.** 표 2에 나타낸 바와 같이 55.0부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Ebecryl 1290 용액 대신에 55.0부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% CN968 (available from Sartomer) 용액을 사용하고, 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50% Photomer 6891 용액 대신에 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 다른 우레탄 디아크릴레이트의 50% 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 방사선 경화성 코팅 조성물들을 제조하였다. 시료들은 실시예 1에 설명된 바와 같이 코팅되고 시험되었다. 시험결과들은 표 3 내지 5에 제시된다.

[0069] **실시예 9.** 표 2에 나타낸 바와 같이 55.0부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Ebecryl 1290 용액 대신에 55.0부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% CN9013 (Sartomer에서 구입가능) 용액을 사용하고, 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Photomer 6891 용액 대신에 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% CN991 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 방사선 경화성 코팅 조성물을 제조하였다. 시료들은 실시예 1에 설명된 바와 같이 코팅되고 시험되었다. 시험결과들은 표 3 내지 5에 제시된다.

표 5

[0070]

제논 풍화에서 14,000 kJ/㎡ UV 노광 후의 수치들 및 다른 측정결과들				
실시예	% 헤이즈	YI	접착력	크래킹
4	3.80	3.80	5B	없음
5	4.78	4.07	5B	없음
6	4.45	3.36	5B	없음
비교예 A	12.65	측정불가*	0B	실패
* 시료 상의 헤이즈로 인해 측정 불가				

[0071] **실시예 10.** 표 2에 나타낸 바와 같이 55.0부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Ebecryl 1290 용액 대신에 48.5부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50중량% CN9013 (available from Sartomer) 용액을 사용하고, 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Photomer 6891 용액 대신에 16.2부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50중량% CN991 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 방사선 경화성 코팅 조성물을 제조하였다. 시료들은 실시예 1에 설명된 바와 같이 코팅되고 시험되었다. 시험결과들은 표 3 내지 5에 제시된다.

[0072] **비교예 A.** 이 실시예는 우레탄 디아크릴레이트를 전혀 함유하지 않은 코팅 조성물의 성능을 보여준다. 표 2에 나타낸 바와 같이 55.0부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Ebecryl 1290 용액 및 9.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Photomer 6891 용액 대신에 64.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50 중량% Ebecryl 1290 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 방사선 경화성 코팅 조성물을 제조하였다. 시료들은 실시예 1에 설명된 바와 같이 코팅되고 시험되었다. 시험결과들은 표 3 내지 5에 제시된다.

[0073] **비교예 B.** 이 실시예는 우레탄 디아크릴레이트를 전혀 함유하지 않은 코팅 조성물의 성능을 보여준다. 표 2에

나타낸 바와 같이 64.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50중량% Ebecryl 1290 용액 대신에 64.7부의 1-메톡시-2-프로판올 중 50중량% CN968 용액을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 A와 같이 방사선 경화성 코팅 조성물을 제조하였다. 시료들은 실시예 1에 설명된 바와 같이 코팅되고 시험되었다. 시험결과들은 표 3 내지 5에 제시된다.

[0074] **실시예 11.** 이 실시예는 본 발명에 따라 제조한 하나의 코팅 제제에 대한 옥외 풍화 실험결과들을 실증한다. 실시예 2의 코팅 조성물을 Lexan LS2111 PC (Sabic에서 구입가능)로 된 1/8" 두께의 패널 상에 플로우코팅하고, 실온에서 2분 동안 그리고 75℃에서 4분 동안 건조한 후, 300W/in^2 Fusion H 램프가 장치된 UV 컨베이어를 사용하여 경화하였다. 시료들은 0.5-0.6W/㎠의 피크 세기 및 6.0J/㎠의 전체 UV 노광을 사용하여 경화하였다. 얻어진 시료들을 플로리다 및 아리조나에서 SAE J576에 따라 45도 각도로 배치하여 옥외 풍화시켰다. 3년의 풍화 후에 %헤이즈는 3.05이었고, YI는 1.61이었으며, 크로스햇치 접착력은 5B이었고, 시료에 크랙이 없었다.