



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월23일
(11) 등록번호 10-1204549
(24) 등록일자 2012년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/40 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0095272
(22) 출원일자 2005년10월11일
심사청구일자 2010년09월13일
(65) 공개번호 10-2006-0052159
(43) 공개일자 2006년05월19일
(30) 우선권주장
10 2004 049 592.0 2004년10월12일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP1418192 A
DE000014228282 A
WO2003014403 A1

(73) 특허권자
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 51368 레버쿠젠
(72) 발명자
푸드라이너, 하인츠
독일 데-47800 크레펠트 베텔스트라세 39
폴, 토르슈텐
독일 데-51377 레버쿠젠 암 텔렌호프 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **성형성 플라스틱 복합 필름 및 연질 코팅으로 코팅된플라스틱 복합 요소, 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은

(A) (A1) 열가소성 수지의 캐리어 필름 및

(A2) (i) 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하지 않는 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아,

(ii) 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하는, 이온성으로 개질된 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아,

(iii) 1종 이상의 가교제,

(iv) 임의적으로 (A1) 또는 (A2) 이외의 필름-형성 수지, 및

(v) 임의적으로 첨가제를 함유하는 조성물로부터 제조된 내열성 연질 코팅의 층을 캐리어 필름(A1)의 한쪽 면 상에 포함하는 열가소성으로 성형가능한 내열성 복합 필름, 및

(B) 연질 코팅과 반대쪽인 캐리어 필름(A1)의 면 상에 열가소성 플라스틱 층을 포함하는 복합 플라스틱 성형품에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 복합 성형품의 제조방법 및 원격통신설비, 자동차, 선박 및 항공기의 제조에서의 그의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

클립페르트, 우베

독일 데-51399 부르샤이트 그리스베르거스트라쎄
92

마이에르, 클라우스

독일 데-41539 도르마겐 카밀렌스트라쎄 40

포스트, 베른트

독일 데-47447 피르스 크라나흐스트라쎄 8

베르거, 아르민

독일 데-40764 랑겐펠트 임 무차이트 47

리쎄, 토르슈텐

독일 데-59423 우나 암 쉬드프리트호프 3

특허청구의 범위

청구항 1

(A) (A1) 열가소성 수지의 캐리어 필름 및

(A2) (i) 히드록실 및 아민 기 중 하나 또는 둘 다를 함유하지 않는, 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 또는 둘 다,

(ii) 히드록실 및 아민 기 중 하나 또는 둘 다를 함유하는, 이온성으로 개질된 폴리우레탄 또는 이온성으로 개질된 폴리우레탄-우레아 또는 둘 다, 및

(iii) 1종 이상의 가교제

를 함유하는 조성물로부터 제조된 연질 코팅의 코팅을 캐리어 필름(A1)의 한쪽 면 상에 포함하는 열가소성으로 성형가능한 내열성 복합 필름, 및

(B) 연질 코팅과 반대쪽인 캐리어 필름(A1)의 면 상에 열가소성 플라스틱 층

을 포함하는 복합 플라스틱 성형품.

청구항 2

(A) (A1) 열가소성 수지의 캐리어 필름 및

(A2) (i) 히드록실 및 아민 기 중 하나 또는 둘 다를 함유하지 않는, 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 또는 둘 다,

(ii) 히드록실 및 아민 기 중 하나 또는 둘 다를 함유하는, 이온성으로 개질된 폴리우레탄 또는 이온성으로 개질된 폴리우레탄-우레아 또는 둘 다,

(iii) 1종 이상의 가교제, 및

(iv) 필름-형성 수지 및

(v) 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상

을 함유하는 조성물로부터 제조된 연질 코팅의 코팅을 캐리어 필름(A1)의 한쪽 면 상에 포함하는 열가소성으로 성형가능한 내열성 복합 필름, 및

(B) 연질 코팅과 반대쪽인 캐리어 필름(A1)의 면 상에 열가소성 플라스틱 층

을 포함하는 복합 플라스틱 성형품.

청구항 3

(I) 열가소성 수지의 캐리어 필름(A1)과,

(i) 히드록실 및 아민 기 중 하나 또는 둘 다를 함유하지 않는, 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 또는 둘 다,

(ii) 히드록실 및 아민 기 중 하나 또는 둘 다를 함유하는, 이온성으로 개질된 폴리우레탄 또는 이온성으로 개질된 폴리우레탄-우레아 또는 둘 다, 및

(iii) 1종 이상의 가교제

를 함유하는 조성물로부터 제조된, 캐리어 필름(A1)의 한쪽 면 상에 존재하는 연질 코팅의 코팅(A2)으로 이루어진 열가소성으로 성형가능한 내열성 복합 필름(A)을 주형에 넣고,

(II) 상기 복합 필름(A)에, 연질 코팅과 반대쪽인 면에서, 열가소성 수지를 후면-사출, 후면-가압, 후면-주조 또는 후면-발포하는 것을 포함하는, 제 1 항의 복합 플라스틱 성형품의 제조방법.

청구항 4

(I) 열가소성 수지의 캐리어 필름(A1)과,

(i) 히드록실 및 아민 기 중 하나 또는 둘 다를 함유하지 않는, 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 또는 둘 다,

(ii) 히드록실 및 아민 기 중 하나 또는 둘 다를 함유하는, 이온성으로 개질된 폴리우레탄 또는 이온성으로 개질된 폴리우레탄-우레아 또는 둘 다,

(iii) 1종 이상의 가교제, 및

(iv) 필름-형성 수지 및

(v) 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상

을 함유하는 조성물로부터 제조된, 캐리어 필름(A1)의 한쪽 면 상에 존재하는 연질 코팅의 코팅(A2)으로 이루어진 열가소성으로 성형가능한 내열성 복합 필름(A)을 주형에 넣고,

(II) 상기 복합 필름(A)에, 연질 코팅과 반대쪽인 면에서, 열가소성 수지를 후면-사출, 후면-가압, 후면-주조 또는 후면-발포하는 것을 포함하는, 제 2 항의 복합 플라스틱 성형품의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 원격통신설비, 자동차, 선박 또는 항공기의 제조에서 사용하기 위한 복합 플라스틱 성형품.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[0001] <특허문헌 1> EP-B 529 094

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0002] 본 발명은, 연질(soft touch) 코팅과 캐리어 필름, 특히 폴리카르보네이트 필름의 층을 갖는 열가소성으로 성형가능한 복합 필름, 및 후면-사출(back-injected), 후면-주조(back-cast) 또는 후면-가압된(back-pressed) 열가소성 플라스틱의 층으로 이루어진 복합 성형품, 및 이러한 복합 요소 및 복합 필름의 제조방법, 및 원격통신설비, 자동차, 선박 및 항공기의 제조에서의 그의 용도에 관한 것이다.

[0003] 연질 코팅으로 코팅된 플라스틱 요소 및 그의 제조방법은 일반적으로 공지되어 있다. 대체로, 연질층과 플라스틱 부품으로 이루어진 복합 요소는 부품의 후속 코팅에 의해 제조된다. 특히 자동차의 제조에 있어서, 넓은 면적 또는 복합적인 형태를 갖는 부품을 제조할 경우에는, 이러한 방법이 바람직하다. 그럼에도 불구하고, 연질층을 후속 도포하는데 수많은 개별적 작업 단계가 필요하며, 이러한 단계 중 어떤 것은 수작업을 필요로 하고 자동화될 수 없는 것들이다. 더욱이, 부품의 어떤 부분은 매우 많은 비용을 들여서만 연질층으로 코팅할 수 있다. 또한, 입체적으로 성형된 물품을 코팅하는 경우, 소위 "과잉분무(overspray)"로 인해, 연질 코팅의 상당한 손실이 예상된다. 결함 없이 코팅된 입체적 부품의 비율은, 산업적으로 보다 단순한 평면 필름 코팅의 것보다 훨씬 낮다.

[0004] 원료를 절약하는 효율적이고 저렴한 공정을 달성하기 위해서, 하나의 작업 공정에서 직접 플라스틱 물질을 복합 필름에 후면-사출 또는 후면-가압하려는 시도가 이루어져 왔다. 그러나, 이 경우에는 높은 가공 온도로 인해 통상적으로는 연질층이 손상된다. 예를 들면, 광택이 있는 점 또는 면이 관찰된다. 후면-사출 동안에, 민감한 층을 손상시키지 않도록 하는 다양한 해법이 제안되었다.

[0005] EP-B 529 094에는 기재, 및 수지 조성물(코팅) 및 발포층을 포함하는 커버 필름으로 이루어진 성형품이 기술되어 있다. 상기 수지 조성물은 커버 필름에 유연한 취급성을 부여하며, 우레탄 수지, 이소시아네이트, 경화제 및 플라스틱의 탄성 비드 및/또는 다공성 무기 물질의 입자를 함유한다. 50 ml/100g을 초과하는 흡유량을 갖는

이러한 특수 비드 및/또는 물품은 부드러운 감촉을 부여한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0006] 본 발명의 목적은 제조가 용이하고 성형 및 플라스틱의 후면-사출 동안에 손상되지 않는 연질 표면을 갖는 플라스틱 복합 성형품을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0007] 본 발명에 따르는 복합 성형품 및 그의 제조방법을 사용하여 상기 목적을 달성할 수 있다.

[0008] 본 발명은

[0009] (A) (A1) 열가소성 수지의 캐리어 필름 및

[0010] (A2) (i) 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하지 않는 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아,

[0011] (ii) 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하는, 이온성으로 개질된 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아,

[0012] (iii) 1종 이상의 가교제,

[0013] (iv) 임의적으로 (A1) 또는 (A2) 이외의 필름-형성 수지, 및

[0014] (v) 임의적으로 첨가제를 함유하는 조성물로부터 제조된 내열성 연질 코팅의 층을 캐리어 필름(A1)의 한쪽 면 상에 포함하는 열가소성으로 성형가능한 내열성 복합 필름, 및

[0015] (B) 연질 코팅과 반대쪽인 캐리어 필름(A1)의 면 상에 열가소성 플라스틱 층을 포함하는 복합 플라스틱 성형품에 관한 것이다.

[0016] 본 발명은

[0017] (I) 열가소성 플라스틱의 캐리어 필름(A1)과,

[0018] (i) 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하지 않는 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아,

[0019] (ii) 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하는, 이온성으로 개질된 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아,

[0020] (iii) 1종 이상의 가교제,

[0021] (iv) 임의적으로 필름-형성 수지, 및

[0022] (v) 임의적으로 첨가제를 함유하는 조성물로부터 제조된, 캐리어 필름(A1)의 한쪽 면 상에 존재하는 연질 코팅의 코팅(A2)으로 이루어진 열가소성으로 성형가능한 내열성 복합 필름(A)을 주형에 넣고,

[0023] (II) 상기 복합 필름(A)에, 연질 코팅과 반대쪽인 면에서, 열가소성 수지를 후면-사출, 후면-가압, 후면-주조 또는 후면-발포하는 것을 포함하는, 본 발명에 따르는 복합 성형품의 제조방법에 관한 것이다.

[0024] 본 발명에 따르는 연질 코팅은 원하는 유연한 취급성을 달성하기 위해서 다공성 무기 충전제를 함유하지 않으며, 쉽게 성형될 수 있다.

[0025] 폴리카르보네이트 필름 및 폴리카르보네이트와 기타 플라스틱의 블렌드가 바람직하게 사용된다. 연질층은 캐리어 필름에 매우 잘 부착된다.

[0026] 접착제 또는 발포체의 탄성화 층은 필요하지 않다. 캐리어 필름에 대한 연질층의 부착성 및 연질층의 신장성은, 균열 또는 백색 파괴(white fracture) 없이 손상되지 않고서 성형 단계를 견딜 만큼 충분하다.

[0027] 연질 코팅으로 코팅된, 임의적으로 인쇄되고 성형된 캐리어 필름에 열가소성 물질을 후면-사출한다. 이를 약 300℃의 물질 온도에서 폴리카르보네이트를 사용하여 수행할 수 있다. 연질층은 이러한 작업 동안에 손상되지 않는다. 연질층의 손상을 입증하는 광택면이 관찰되지 않는다.

[0028] 본 발명에 따르는 복합 성형품에 사용되는 복합 필름은 우수한 부착성, 성형성, 신장성, 시각적 성질 및 촉각적 성질을 가지며, 성형 동안에 균열을 나타내지 않는다. 이 코팅은 투명 코팅 용도에도 적합하다.

[0029] 본 발명에 따라 사용되는 복합 필름은, 한쪽 면 상에, 적어도 부분적으로, 균열 또는 소위 "백색 파괴" 없이도 입체적 부품을 제공하도록 성형될 수 있는 연질층을 갖는다.

- [0030] 연질층은 캐리어 필름에 대해 적당한 부착성을 가지므로 성형 동안에 캐리어 필름으로부터 떨어지지 않는다.
- [0031] 본 발명에 따르는 복합 요소는 바람직하게는 원격통신설비, 자동차, 항공기 및 선박의 제조에 사용된다.
- [0032] 본 발명에 따르는 공정은, 연질층과 임의적으로 인쇄될 수 있는 캐리어 필름으로 이루어진 복합 필름을 제조하여 입체적 성형품을 제조함을 특징으로 한다. 이러한 성형품을 주형에 넣고, 연질층을 주형의 벽면에 대고, 열가소성 플라스틱을 반대로 후면-사출, 후면-주조 또는 후면-가압한다. 이러한 공정을 여러개의 개별 단계 또는 하나의 공정 단계에서 수행할 수 있다. 일반적으로 초기에 형성된 복합 필름을 주형에 넣고 고정시킨 후에 후면-사출한다. 고정을 통상적으로는 정전기 하전, 바늘, 클립, 텐터, 점-접착 또는 흡입으로써 수행한다. 성형품을 후면-발포시킬 수도 있다.
- [0033] 본 발명에 따르는 복합 성형품은, 전형적으로 진공 공정, 압축 공기 공정 및 열- 또는 액압-성형에 의해, 성형 및 열성형될 수 있다. 그러나, 바람직한 공정은 고압 성형 공정이다.
- [0034] 놀랍게도, 이온성으로 개질된 히드록시- 및/또는 아민-관능성 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아와, 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하지 않는 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아와, 가교제의 조합은, 연질 코팅에 대한 요건 및 상응하는 복합 필름에 의한 복합 성형품의 제조에 대한 요건을 충족시킨다.
- [0035] 본 발명에 따르는 연질 코팅 조성물은 (I) 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하지 않는 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아, (II) 히드록실 및/또는 아민 기를 함유하는, 이온성으로 개질된 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아, (III) 1종 이상의 가교제, (IV) 임의적으로 추가의 필름-형성 수지, 및 (V) 임의적으로 코팅 첨가제를 함유한다.
- [0036] 비-관능성 화합물(I) 및 관능성 가교성 화합물(II)은, (1) 폴리이소시아네이트, (2) 200 내지 8,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는 중합체성 폴리올, (3) 총 2개 이상의 히드록실 및/또는 아미노 기를 갖는, 수평균분자량 62 내지 400의 저분자량 화합물, (4) 1개의 히드록실 또는 아미노 기를 갖는 화합물(사슬종결제), (5) 이소시아네이트-반응성, 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성 화합물, 및 (6) 이소시아네이트-반응성, 비이온성 친수성 화합물로부터 제조될 수 있다.
- [0037] 연질 코팅은 발포 연질 코팅의 형태로서 사용될 수 있다. 이러한 맥락에서, 수성의 용매-함유 또는 무-용매 연질 배합물의 경우, 매우 우수한 촉각적 성질 및 매우 우수한 내굽힘성을 특징으로 하는 발포체 구조물이, 기계적 발포 또는 상응하는 공정 조건에 의해 제조될 수 있다. 이러한 코팅은 손상 없이, 즉 백색 파괴 또는 부착성의 손실, 촉각적 성질 및 시각적 성질의 변화 없이, 성형되고 복합 성형품으로 가공될 수 있다.
- [0038] 적합한 폴리이소시아네이트(1)는 바람직하게는 2 이상인 NCO 관능가를 갖는, 이미노옥사디아진디온, 이소시아누레이트, 우레트디온, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 우레아, 옥사디아진트리온, 옥사졸리디논, 아실우레아 및/또는 카르보디이미드 기를 가질 수도 있는, 해당 분야에 공지된 방향족, 알르지방족, 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트를 포함한다. 폴리이소시아네이트는 개별적으로 또는 임의의 원하는 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0039] 적합한 폴리이소시아네이트의 예는, 우레트디온, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는, 2개보다 많은 NCO 기를 갖는, 문헌 [J.Prakt.Chem.336(1994) p.185-200]에 기술된 바와 같은, 부틸렌-다이소시아네이트, 헥사메틸렌-다이소시아네이트(HDI), 이소포론-다이소시아네이트(IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌-다이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 또는 임의의 원하는 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄-다이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌-다이소시아네이트, 1,4-페닐렌-다이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌-다이소시아네이트, 1,5-나프틸렌-다이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄-다이소시아네이트, 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트 또는 이러한 다이소시아네이트로부터 제조된 첨가생성물을 포함한다.
- [0040] 예를 들면 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄-다이소시아네이트(노난-트리이소시아네이트)는 분자당 2개보다 많은 NCO 기를 갖는 비-개질 폴리이소시아네이트의 한 예이다.
- [0041] 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 지방족 및/또는 지환족이 되도록 결합된 이소시아네이트기만을 갖는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이다.
- [0042] 헥사메틸렌-다이소시아네이트, 이소포론-다이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄

및 그의 혼합물이 특히 바람직하다.

- [0043] (2)에서 언급된 적합한 폴리올은 바람직하게는 적어도 1.8 내지 4의 수평균 OH 관능가, 200 내지 8,000의 수평균분자량, 및 2 내지 3의 OH 관능가를 갖는다. 200 내지 3,000의 수평균분자량을 갖는 폴리올이 특히 바람직하다.
- [0044] 화합물(2)로서 사용될 수 있는 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 400 내지 6,000, 더욱 바람직하게는 600 내지 3,000의 수평균분자량을 갖는다. 이것의 히드록실가는 바람직하게는 22 내지 400, 더욱 바람직하게는 50 내지 200, 가장 바람직하게는 80 내지 160 mg KOH/g이다. 이것은 1.5 내지 6, 바람직하게는 1.8 내지 3, 특히 바람직하게는 2의 수평균 OH 관능가를 갖는다.
- [0045] 적합한 화합물은 디- 및 임의적으로 폴리(트리, 테트라)-올 및 디- 및 임의적으로 폴리(트리, 테트라)-카르복실산 또는 히드록시카르복실산 또는 락톤의 공지된 중축합물을 포함한다. 유리 폴리카르복실산 대신에, 상응하는 폴리카르복실산 무수물, 또는 폴리에스테르의 제조를 위한 보다 저급인 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 에스테르를 사용할 수도 있다. 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜(예를 들면 폴리에틸렌 글리콜), 프로판디올, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 네오펜틸 글리콜 또는 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르를 포함하며, 마지막 3개의 화합물이 바람직하다. 임의적으로 함께 사용되는 폴리올로서는, 본원에서는 예를 들면 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리쓰리톨, 펜타에리쓰리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스-히드록시에틸 이소시아누레이트를 언급할 수 있다.
- [0046] 적합한 디카르복실산은 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 글루타르산, 테트라클로로-프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 2-메틸-숙신산, 3,3-디에틸글루타르산 및 2,2-디메틸숙신산을 포함한다. 이러한 산의 무수물도, 존재한다면, 사용될 수 있다. 본 발명의 취지에서, 무수물은 결과적으로는 "산"에 속한다. 모노카르복실산, 예를 들면 벤조산 및 헥산카르복실산도, 폴리올의 평균 관능가가 2보다 크다면, 사용될 수 있다. 포화 지방족 또는 방향족 산, 예를 들면 아디프산 또는 이소프탈산이 바람직하다. 트리멜리트산이 임의적으로 소량으로 함께 사용될 수 있다.
- [0047] 말단 히드록실기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 반응물로서 사용될 수 있는 히드록시카르복실산은 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산 또는 히드록시스테아르산을 포함한다. 사용될 수 있는 락톤은 카프로락톤 또는 부티로락톤을 포함한다.
- [0048] 성분(2)의 화합물은 NCO-반응성 기와 같은 1차 또는 2차 아미노기를 적어도 일부 함유할 수도 있다.
- [0049] 적합한 화합물(2)은 400 내지 6,000, 바람직하게는 600 내지 3,000의 수평균분자량을 갖는, 히드록실기를 함유하는 폴리카르보네이트를 포함하며, 이것은 예를 들면 탄산 유도체(예를 들면 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐)와 폴리올(바람직하게는 디올)의 반응에 의해 수득될 수 있다. 적합한 디올은 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A 및 락톤-개질된 디올을 포함한다. 디올 성분은 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 헥산디올, 바람직하게는 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올 유도체, 바람직하게는 말단 OH 기 외에도 에테르 또는 에스테르 기를 함유하는 헥산디올을 함유한다. 그 예는 1몰의 헥산디올과 1몰 이상, 바람직하게는 1 내지 2 몰의 카프로락톤의 반응, 또는 헥산디올 그 자체의 에테르화(디- 또는 트리헥실렌 글리콜을 생성)에 의해 제조된 생성물을 포함한다. 폴리에테르-폴리카르보네이트 디올도 사용될 수 있다. 히드록시폴리카르보네이트는 실질적으로 선형이어야 한다. 그러나 이것은, 다관능성 성분, 특히 저분자량 폴리올의 혼입에 의해, 임의적으로 약간 분지될 수 있다. 이 경우에 적합한 폴리올은 글리세롤, 트리메틸올프로판, 헥산-1,2,6-트리올, 부탄-1,2,4-트리올, 트리메틸올프로판, 펜타에리쓰리톨, 키니톨, 만니톨, 소르비톨, 메틸 글리코시드 또는 1,3,4,6-디안히드로헥시톨을 포함한다.
- [0050] 히드록시폴리카르보네이트는 바람직하게는 선형이지만, 다관능성 성분, 특히 저분자량 폴리올의 혼입에 의해 임의적으로 분지될 수 있다. 이 경우에 적합한 폴리올은 글리세롤, 트리메틸올프로판, 헥산-1,2,6-트리올, 부탄-1,2,4-트리올, 트리메틸올프로판, 펜타에리쓰리톨, 키니톨, 만니톨 및 소르비톨 또는 메틸 글리코시드 및 1,3,4,6-디안히드로헥시톨을 포함한다.
- [0051] 적합한 폴리에테르 폴리올(2)은 그 자체로 폴리우레탄 화학에서 공지된, 예를 들면 양이온성 고리열림에 의한 테트라히드로푸란의 중합을 통해 제조될 수 있는 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르를 포함한다.

- [0052] 폴리에테르, 예를 들면 개시자 분자와 스티렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 에피클로로히드린, 특히 프로필렌 옥사이드의 반응에 의해 제조된 폴리올도 적합하다.
- [0053] 폴리에스테르 폴리올 및/또는 폴리카르보네이트 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 대체로, 폴리우레탄 수지를 제조하는데 사용된 저분자량 폴리올(3)은 중합체 사슬을 경화 또는 분지시키는 효과를 갖는다. 분자량은 바람직하게는 62 내지 200이다. 적합한 폴리올은 지방족, 지환족 또는 방향족 기를 함유할 수 있다. 그 예는 분자당 약 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 저분자량 폴리올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 히드로퀴논 디히드록시에틸 에테르, 비스페놀 A(2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판), 수소화 비스페놀 A(2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판) 및 그의 혼합물, 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨을 포함한다. 에스테르 디올, 예를 들면 δ -히드록시부틸- ϵ -히드록시-카프로산 에스테르, ω -히드록시헥실- γ -히드록시부티르산 에스테르, 아디프산(β -히드록시에틸) 에스테르 또는 테레프탈산 비스(β -히드록시에틸) 에스테르가 사용될 수도 있다.
- [0055] 디- 또는 폴리-아민 및 히드라지드도 화합물(3)로서 사용될 수 있다. 그 예는 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 1,3- 및 1,4-크실렌디아민, α , α , α' , α' -테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실렌디아민, 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 디메틸에틸렌디아민, 히드라진 또는 아디프산 디히드라지드를 포함한다.
- [0056] NCO 기에 대해 상이한 반응성을 갖는 활성 수소를 함유하는 화합물도 화합물(3)로서 적합하다. 그 예는 1차 아미노기 외에도 2차 아미노기를 함유하는 화합물, 또는 (1차 또는 2차) 아미노기 외에도 OH기를 함유하는 화합물을 포함한다. 이러한 1차/2차 아민의 예는 3-아미노-1-메틸아미노프로판, 3-아미노-1-에틸아미노프로판, 3-아미노-1-시클로헥실아미노프로판 또는 3-아미노-1-메틸아미노부탄; 및 알칸올아민, 예를 들면 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민 및 특히 바람직하게는 디에탄올아민을 포함한다. 이것은 성분(I)을 제조하는데 사용되는 경우에는 사슬연장제로서 사용되며, 성분(II)을 제조하는데 사용되는 경우에는 사슬종결제로서 사용된다.
- [0057] 폴리우레탄 수지는 사슬종결제인 화합물(4)로부터도 제조될 수 있다. 이러한 화합물은 NCO 기에 대해 반응성인 1관능성 화합물, 예를 들면 모노아민, 특히 모노-2차 아민 또는 모노알콜이다. 그 예는 에탄올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 2-에틸헥산올, 1-옥탄올, 1-도데칸올, 1-헥사데칸올, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘 및 그의 치환된 유도체, 디-1차 아민 및 모노카르복실산을 기재로 하는 아미드-아민, 디-1차 아민의 모노케티민, 예를 들면 1차/3차 아민, 예를 들면 N,N-디메틸아미노프로필아민 등을 포함한다.
- [0058] 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성 화합물(5)은, 수성 매질과 상호작용하면 pH-의존성 해리 평형을 달성하여, 음성, 양성 또는 중성으로 하전될 수 있는, 1개 이상의 관능기, 예를 들면 $\text{-COO}^-\text{Y}$, $\text{-SO}_3^-\text{Y}$, -PO(OR)_2 (Y는 예를 들면 H, NH_4^+ , 금속 양이온임), -NR_2 , -NR_3^+ (R은 H, 알킬, 아릴임) 및 1개 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 함유하는 모든 화합물이다. 바람직한 이소시아네이트-반응성 기는 히드록실 또는 아미노 기이다.
- [0059] 적합한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성 화합물(5)은 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디아미노카르복실산, 모노- 및 디히드록시술폰산, 모노- 및 디아미노술폰산, 및 모노- 및 디히드록시포스폰산 또는 모노- 및 디아미노포스폰산 및 그의 염을 포함한다. 그 예는 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, N-(2-아미노에틸)- β -알라닌, 2-(2-아미노-에틸아미노)-에탄술폰산, 에틸렌디아민-프로필- 또는 -부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민- β -에틸술폰산, 말산, 시트르산, 글리콜산, 락트산, 글리신, 알라닌, 타우린, 리신, 3,5-디아미노벤조산, IPDI와 아크릴산의 첨가생성물(EP-A 0 916 647, 실시예 1) 및 그의 알칼리금속 및/또는 암모늄 염; 중아황산나트륨과 부트-2-엔-1,4-디올의 첨가생성물, 폴리에테르-술포네이트, 2-부텐디올과 NaHSO_3 의 프로폭실화 첨가생성물(예를 들면 DE-A 2 446 440의 5 내지 9 페이지에 화학식 I 내지 III으로서 기술됨) 및 N-메틸-디에탄올아민과 같이 양이온성 기로 전환될 수 있는 아민-기재의 단위를 친수성 구조 성분 단위로서 함유하는 화합물을 포함한다. 예를 들면 WO-A 01/88006에 기술된 바와 같은 시클로헥실-아미노프로판술폰

산(CAPS)도 화합물(5)로서 사용될 수 있다.

- [0060] 바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 화합물(5)은 카르복실 또는 카르복실레이트 및/또는 술포산염 기 및/또는 암모늄 기를 갖는 것이다. 특히 바람직한 이온성 화합물(5)은 이온성 또는 잠재적 이온성 기로서 카르복실 및/또는 술포네이트 기를 함유하는 것, 예를 들면 N-(2-아미노에틸)- β -알라닌의 염, 2-(2-아미노-에틸아미노)-에탄술포산 또는 IPDI와 아크릴산의 첨가생성물(예를 들면 EP-A 0 916 647, 실시예 1) 및 디메틸올프로피온산이다.
- [0061] 바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 화합물(5)은 카르복실 및/또는 카르복실레이트 기를 갖는 것이다. 특히 바람직한 이온성 화합물(5)은 디히드록시카르복실산, 특히 α, α -디메틸올알칸산, 예를 들면 2,2-디메틸올아세트산, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올펜탄산 또는 디히드록시숙신산이다.
- [0062] 적합한 비이온성 친수성 화합물(6)은 1개 이상의 히드록실 또는 아미노 기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 에테르를 포함한다. 이러한 폴리에테르는 30 내지 100 중량%의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유한다.
- [0063] 비이온성 친수성 화합물은, 분자당 평균적으로 5 내지 70 개, 바람직하게는 7 내지 55 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 1관능성 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜, 예를 들면 적합한 개시제 분자의 알콕실화에 의해 공지된 방식으로 제조된 것(예를 들면 문헌[Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 제 4 판, 제 19 권, Verlag Chemie, Weinheim, 31 내지 38 페이지]을 참고)을 포함한다.
- [0064] 적합한 개시자 분자는 포화 모노알콜, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 2차-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시-메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르(예를 들면 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르), 불포화 알콜(예를 들면 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레일 알콜), 방향족 알콜(예를 들면 페놀, 이성질체 크레졸 또는 메톡시페놀), 아르지방족 알콜(예를 들면 벤질 알콜, 아니실 알콜 또는 신나밀 알콜), 2차 모노아민(예를 들면 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스-(2-에틸헥실)-아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민), 및 헤테로고리형 2차 아민(예를 들면 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸)을 포함한다. 바람직한 개시자 분자는 포화 모노알콜, 특히 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르이다.
- [0065] 알콕실화 반응에 적합한 알킬렌 옥사이드는 임의의 원하는 순서로 또는 혼합물의 형태로서 알콕실화 반응에 사용될 수 있는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 포함한다.
- [0066] 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜은, 알킬렌 옥사이드 단위 중 에틸렌 옥사이드 단위가 차지하는 비율이 30 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상인 순수 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 또는 혼합 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이다. 바람직한 비이온성 화합물은, 40 몰% 이상의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하고 60 몰% 이하의 프로필렌 옥사이드 단위를 함유하는 1관능성 혼합 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이다.
- [0067] 이온성 친수성 화합물(5)과 비이온성 친수성 화합물(6)의 조합이 성분(I)의 제조에서 바람직하게 사용된다. 비이온성 친수성 화합물과 음이온성 친수성 화합물의 조합이 특히 바람직하다.
- [0068] 바람직하게는 5 내지 45 중량%의 성분(1), 50 내지 90 중량%의 성분(2), 총 1 내지 30 중량%의 화합물(3)과 화합물(4), 0 내지 12 중량%의 성분(5) 및 0 내지 15 중량%의 성분(6)이 사용되며, 화합물(5)과 화합물(6)의 총합은 0.1 내지 27 중량%이며, 모든 성분의 총합은 100 중량% 이하이다.
- [0069] 더욱 바람직하게는, 10 내지 40 중량%의 성분(1), 60 내지 85 중량%의 성분(2), 총 1 내지 25 중량%의 화합물(3)과 화합물(4), 0 내지 10 중량%의 성분(5) 및 0 내지 10 중량%의 성분(6)이 사용되며, 화합물(5)과 화합물(6)의 총합은 0.1 내지 20 중량%이며, 모든 성분의 총합은 100 중량% 이하이다.
- [0070] 가장 바람직하게는, 15 내지 40 중량%의 성분(1), 60 내지 82 중량%의 성분(2), 총 1 내지 20 중량%의 화합물(3)과 화합물(4), 0 내지 8 중량%의 성분(5) 및 0 내지 10 중량%의 성분(6)이 사용되며, 화합물(5)과 화합물(6)의 총합은 0.1 내지 18 중량%이며, 모든 성분의 총합은 100 중량% 이하이다.
- [0071] 성분(II)은 바람직하게는 친수성을 제공하는 이온성 친수성 화합물(5)만을 함유한다.
- [0072] 가교성 성분(II)은 해당 분야에 공지된 통상적인 공정에 의해 제조될 수 있다. 이것은 카르복실산 및/또는 술포산 기, 바람직하게는 적어도 일부가 중화된 카르복실산기를 친수성 기로서 함유한다. 5 내지 50 중량%, 바람

직하계는 8 내지 30 중량%의 폴리이소시아네이트(1);

- [0073] 200 내지 8,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는, 25 내지 90 중량%, 바람직하게는 30 내지 85 중량%의 1종 이상의 중합체성 폴리올(2);
- [0074] 2개 이상의 히드록실 및/또는 아미노 기를 함유하는, 62 내지 200의 분자량을 갖는, 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%의 1종 이상의 저분자량 화합물(3);
- [0075] NCO기와의 반응에 대해 1관능성이거나, 상이한 반응성을 갖는 활성 수소를 함유하는(각 경우에 이러한 단위들은 우레탄 기를 함유하는 중합체의 말단에 위치함), 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0 중량%의 1종 이상의 화합물(4);
- [0076] 이소시아네이트기에 대해 반응성인 2개 이상의 기 및 음이온을 형성할 수 있는 1개 이상의 기를 함유하는, 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%의 1종 이상의 화합물(5);
- [0077] 0 내지 15 중량%의 이소시아네이트-반응성 비이온성 친수성 화합물(6)(여기서 성분(1) 내지 성분(6)의 총합은 100% 이하임)로부터 제조된 수-희석성 폴리우레탄이 특히 적합하다.
- [0078] 코팅 조성물은 수성 분산액의 형태로 사용되는 성분(I)을 함유한다. 수성 분산액(I)의 제조 공정을 하나 이상의 단계에서 균질상으로서 수행하거나, 다단계 반응에서는, 부분적으로는 분산상으로서 수행한다. 성분(1) 내지 성분(6)의 중첨가를 완전히 또는 부분적으로 수행하는 경우, 분산, 유화 또는 용해 단계를 수행한다. 이어서 분산상에서의 추가의 중첨가 또는 개질을 임의적으로 수행한다.
- [0079] 수성 PU 분산액(I)을 제조하기 위해서, 해당 분야에 공지된 모든 공정, 예를 들면 예비중합체 혼합 공정, 아세톤 공정 또는 용융 분산 공정을 사용할 수 있다. PU 분산액(I)을 바람직하게는 아세톤 공정으로 제조한다.
- [0080] 아세톤 공정으로 PU 분산액(I)을 제조하는 경우에는, 우선, 이소시아네이트-관능성 폴리우레탄 예비중합체의 제조를 위한, 1차 또는 2차 아미노 기를 함유하지 않는 성분(2) 내지 성분(6) 및 폴리이소시아네이트 성분(1)의 전부 또는 일부를 반응 용기에 넣고, 이것을 임의적으로 수-혼화성이되 이소시아네이트기에 대해 불활성인 용매로 희석하고, 50 내지 120 °C의 온도에서 가열한다. 폴리우레탄 화합에서 공지된 촉매를 이소시아네이트 첨가 반응을 가속시키는데 사용할 수 있다. 디부틸틴 디라우레이트가 바람직하다.
- [0081] 적합한 용매는 공지된 지방족, 케톤-관능성 용매, 예를 들면 아세톤 및 부탄온으로서, 이것을 제조 개시 때 뿐만 아니라, 임의적으로는 그 이후에도 분취량씩 첨가할 수 있다. 아세톤 및 부탄온이 바람직하다.
- [0082] 이어서 임의적으로 반응 개시 때 첨가되지 않은 임의의 성분(1) 내지 성분(6)을 계량 첨가한다.
- [0083] 폴리우레탄 예비중합체의 제조에 있어서, 이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응성 기의 당량비는 1.0 내지 3.5, 바람직하게는 1.1 내지 3.0, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 2.5이다.
- [0084] 예비중합체를 제공하는 성분(1) 내지 성분(6)의 반응을 부분적으로 또는 완전히 수행하지만, 바람직하게는 완전히 수행한다. 유리 이소시아네이트기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체를 이러한 방식으로 물질 또는 용액 형태로 수득한다.
- [0085] 폴리우레탄 예비중합체의 제조 후 또는 제조 동안에, 음이온성 및/또는 양이온성 분산 작용을 갖는 기의 부분적 또는 완전한 염 형성이, 출발 분자에서 수행되지 않은 경우에, 일어난다. 음이온성 기의 경우, 3차 아민(예를 들면 각 알킬 라디칼 내에 1 내지 12 개, 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬아민)과 같은 염기가 사용된다. 그 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리프로필아민 및 디이소프로필에틸아민을 포함한다. 알킬 라디칼은, 디알킬모노알칸올-, 알킬디알칸올- 및 트리알칸올아민의 경우에서와 같이, 예를 들면 히드록실기를 함유할 수 있다. 무기 염기, 예를 들면 암모니아 또는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 임의적으로 중화제로서 사용할 수 있다. 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민 또는 디이소프로필에틸아민이 바람직하다.
- [0086] 바람직하게는 50 내지 100 %, 더욱 바람직하게는 70 내지 100 %의 음이온성 기가 중화된 형태로서 존재한다. 양이온성 기의 경우, 황산 디메틸 에스테르 또는 숙신산을 사용한다. 에테르기를 갖는 비이온성 친수성 화합물(6)만을 사용하는 경우, 중화 단계를 생략한다. 분산수가 중화제를 함유하도록, 중화를 분산 단계와 동시에 수행할 수도 있다.
- [0087] 이어서, 추가의 단계에서, 예비중합체의 용해가 아직 수행되지 않았거나 부분적으로만 수행된 경우에, 아세톤

또는 부탄온과 같은 지방족 케톤의 도움을 받아, 수득된 예비중합체를 용해시킨다.

- [0088] 이어서 적합한 NH_2^- 및/또는 NH -관능성 성분이 나머지 이소시아네이트기와 반응한다. 이러한 사슬 연장/종결을 본원에서는 분산 전 또는 분산 동안에 용매 중에서 또는 분산 후 수중에서 수행할 수 있다. 바람직하게는 사슬 연장을, 예비중합체를 물에 분산시키기 전에, 수행한다.
- [0089] NH_2 또는 NH 기를 갖는 화합물(5)을 사슬연장에 사용하는 경우, 예비중합체의 사슬연장을 바람직하게는 분산 단계 전에 수행한다.
- [0090] 사슬연장의 정도, 즉 사슬연장에 사용된 화합물의 NCO-반응성 기의 당량 대 예비중합체의 유리 NCO 기의 당량의 비는 40 내지 150 %, 바람직하게는 70 내지 120 %, 더욱 바람직하게는 80 내지 120 %이다.
- [0091] 아민성 성분(3), (4) 및/또는 (5)를 임의적으로는, 개별적으로 또는 혼합물로서, 물 또는 용매에 희석된 형태로, 임의의 첨가 순서로, 이러한 공정에서 사용할 수 있다.
- [0092] 물 또는 유기 용매를 희석제로서 함께 사용할 경우, 희석제의 함량은 바람직하게는 70 내지 95 중량%이다.
- [0093] 이러한 사슬연장 후에는, 사슬연장된 예비중합체로부터 PU 분산액(I)을 제조한다. 이를 위해서, 용해되고 사슬연장된 폴리우레탄 예비중합체를 임의적으로는 강한 전단력 하에서, 예를 들면 격렬한 교반 하에서 분산수에 혼합시키거나, 분산수를 예비중합체 용액에 교반 혼합시킨다. 바람직하게는 물을 용해된 예비중합체에 첨가한다.
- [0094] 이어서 분산 단계 후에도 여전히 분산액에 함유된 용매를 임의적으로 증류 제거한다. 분산 동안에 제거할 수도 있다.
- [0095] 분산액을, 실제로도 용액의 외관을 갖도록, 중화도 및 이온성 기의 함량에 따라서, 매우 미세하게 분쇄할 수 있지만, 적당하게 안정한 매우 굵게 분쇄된 분산액도 가능하다.
- [0096] PU 분산액(I)의 고형분 함량은 25 내지 65 %, 바람직하게는 30 내지 60 %, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 %이다.
- [0097] 수성 PU 분산액(I)을 폴리아크릴레이트로 개질할 수도 있다. 이를 위해서는, 올레핀성 불포화 단량체, 예를 들면 (메트)아크릴산과 1 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 에스테르, 스티렌, 비닐 에스테르 또는 부타디엔의 유화 중합을 이러한 폴리우레탄 분산액 중에서 수행한다.
- [0098] 코팅 조성물은, 제조 과정에서 수성 형태로 전환되어 분산액으로서 존재하거나 아니면 이소시아네이트기에 대해 불활성인 수-혼화성 용매에 용해된 용액으로서 존재하는 성분(II)을 함유한다.
- [0099] 가교성 성분(II)을 종래 기술에 공지된 공정으로 제조할 수 있다. 이것은 적어도 일부가 중화될 수 있는, 카르복실산 및/또는 술폰산 기, 바람직하게는 카르복실산 기를 친수성 기로서 함유한다.
- [0100] 화합물(2) 내지 화합물(6)은 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합을 함유할 수도 하는데, 이것은 예를 들면 장쇄 지방족 카르복실산 또는 지방 알콜로부터 유래될 수 있다. 예를 들면 알릴 기, 아크릴산 또는 메타크릴산 및 그의 에스테르를 혼합시킴으로써, 올레핀성 이중결합으로 작용화시킬 수도 있다.
- [0101] 가교성 성분(II)의 제조를 통상적으로는, 예를 들면 EP-A 0 355 682의 4 페이지 1.39-45에서 기술된 바와 같이, 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 우선 화합물(1) 내지 화합물(6)로부터 제조하고, 두번째 단계에서는 이것을 비-수성 매질에서 화합물(3), 화합물(4) 및 화합물(5)과 반응시킴으로써, OH^- 및/또는 NH -관능성 폴리우레탄을 수득하는 공정으로써 수행한다. 그러나, EP-A 0 427 028의 4 페이지 1.54 - 5 페이지 1.1에 기술된 바와 같이, 비-수성 매질에서 성분(1) 내지 성분(6)을 반응시킴으로써, OH 및/또는 NH 기를 함유하는 폴리우레탄 수지를 직접 형성하는 공정을 사용하여 제조를 수행할 수도 있다.
- [0102] 예비중합체의 분자량을 증가시키는데 사용되는 화합물(2)을 (반드시 그럴 필요는 없지만) 우선 감압 하에서 증류시킬 수 있다. 이 화합물을 바람직하게는 150℃ 이상, 바람직하게는 170 내지 230 ℃, 더욱 바람직하게는 180 내지 220 ℃의 온도, 및 10 mbar 이하, 바람직하게는 2 mbar 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 mbar 이하의 감압 하에서, 박막증발기에서 연속 증류시킨다. 이러한 조건 하에서 저분자량의 비-반응성 휘발성 물질이 분리 제거된다. 이러한 증류 과정에서 0.2 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 6 중량%의 휘발성 물질이 분리 제거된다.
- [0103] 예비중합체의 제조를 통상적으로는, 사용된 이소시아네이트의 반응성에 따라, 0 내지 140 ℃의 온도에서 수행한다. 성분(1) 및 성분(2)을 바람직하게는 0.5 내지 0.99/1, 바람직하게는 0.55 내지 0.95/1, 더욱 바람직하게는

0.57 내지 0.9/1의 NCO/OH 당량비로 사용한다.

- [0104] 우레탄화 반응을 가속시키기 위해서, NCO/OH 반응을 가속시키는 것으로 공지된 적합한 촉매를 사용할 수 있다. 그 예는 3차 아민, 예를 들면 트리에틸아민 또는 디아조비스클로옥탄; 유기주석 화합물, 예를 들면 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트 또는 틴 비스(2-에틸헥사노에이트); 또는 기타 유기금속 화합물을 포함한다.
- [0105] 예비중합체의 제조를 바람직하게는, 이소시아네이트기에 대해 불활성인 용매의 존재하에서 수행한다. 수-상용성인 적합한 용매는 에테르, 케톤 및 에스테르 뿐만 아니라 N-메틸피롤리돈을 포함한다. 이러한 용매의 양은 바람직하게는, 폴리우레탄 수지와 용매의 총량을 기준으로, 30 중량%를 초과하지 않으며, 더욱 바람직하게는 10 내지 25 중량%이다.
- [0106] 예비중합체에 혼입된 산 기의 적어도 일부는 중화된다. 이를, 적합한 중화제를 첨가함으로써, 예비중합체의 제조 동안 또는 제조 후에 수행할 수 있지만, 예비중합체를 물에 분산시키는 동안 또는 물에 분산시킨 후에도 수행할 수 있다(전술된 PU 분산액(I)의 제조를 참고). 그 예는 바람직하게는 중화제로서 사용되는 디메틸에탄올아민이다. 중화제를 통상적으로는 예비중합체의 산기에 대한 몰비가 0.3:1 내지 1.3:1, 바람직하게는 0.4:1 내지 1:1이 되도록 하는 양으로 사용한다.
- [0107] 중화 단계를 바람직하게는 0 내지 80 °C, 바람직하게는 40 내지 80 °C의 온도에서 예비중합체의 제조 후에 수행한다.
- [0108] 이어서 히드록시- 및/또는 아미노-관능성 폴리우레탄을, 이것에 물을 첨가하거나 이것을 물에 첨가함으로써, 수성 분산액으로 전환시킨다.
- [0109] PU 중합체(II)의 수지는 1,000 내지 30,000, 바람직하게는 1,500 내지 10,000의 수평균분자량 M_n ; 10 내지 80, 바람직하게는 15 내지 40 mg KOH/g의 산가; 및 0.5 내지 6 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 4 중량%의 OH 함량을 갖는다.
- [0110] PU 분산액(I) 및 (II)은, 추가의 성분(7)으로서, 항산화제, 광안정화제 및/또는 기타 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0111] 임의적으로 사용될 수 있는 광안정화제 및 항산화제(7)는 폴리우레탄 및 폴리우레탄 분산액용으로서 공지된 첨가제를 포함하며, 예를 들면 문헌["Lichtschutzmittel fuer Lacke"(A.Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996)] 및 문헌["Stabilization of Polymeric Materials"(H.Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997)]에 기술되어 있다. PU 분산액은 PU 분산액용으로서 공지된 모든 첨가제, 예를 들면 유화제, 소포제 및 증점제, 충전제, 가소제, 안료, 카본블랙 및 실리카졸 및 알루미늄, 점토 또는 석면의 분산액을 함유할 수도 있다.
- [0112] 코팅 조성물은 가교제(III)를 함유할 수도 있다. 가교제의 종류에 따라, 1-성분 코팅 조성물과 2-성분 코팅 조성물 둘 다를 제조할 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 1-성분 코팅이란, 가교 작용이 크게 일어나거나 이후의 도포에 해로울 정도로 일어나지 않기 때문에, 결합제 성분과 가교제 성분을 함께 보관할 수 있는 코팅 조성물을 의미한다. 가교 반응은 가교제의 활성화 후에 도포시에만 일어난다. 이러한 활성화를, 예를 들면 온도를 상승 시킴으로써, 수행할 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 2-성분 코팅 조성물이란, 결합제 성분과 가교제 성분의 높은 반응성 때문에, 이것들을 별도의 용기에서 보관해야 하는 코팅 조성물을 의미한다. 두 성분을 도포 직전에만 혼합한 후, 일반적으로는 추가의 활성화 없이 반응시킨다. 그러나 가교 반응을 활성화시키기 위해서 촉매를 사용하거나 승온을 사용할 수도 있다.
- [0113] 적합한 가교제(III)는 블로킹되거나 블로킹되지 않은 폴리이소시아네이트 가교제, 아미드- 및 아민-포름알데히드 수지, 페놀성 수지, 알데히드 및 케톤 수지(예를 들면 페놀-포름알데히드 수지), 레졸, 푸란 수지, 우레아 수지, 카르바미드 에스테르 수지, 트리아진 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 시아나미드 수지 및 아닐린 수지, 예를 들면 문헌["Lackkunstharze", H. Wagner, H.F.Sarx, Carl Hanser Verlag Munich, 1971]에 기술된 것을 포함한다. 폴리이소시아네이트가 바람직하다.
- [0114] 유리 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트가 가교 성분(III)으로서 특히 바람직한데, 왜냐하면 이것을 사용하여 수득된 수성 폴리우레탄 코팅이 특히 높은 수준의 코팅 성질을 나타내기 때문이다. 적합한 가교제(III)는 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산, 헥사메틸렌-다이이소시아네이트, 1,4-다이이소시아네이트시클로헥산 또는 비스-(4-이소시아네이트시클로헥산)-메탄 또는 1,3-(비스-2-이소시아네이트토프로프-2-일)-벤젠, 또는 폴리이소시아네이트 첨가생성물, 예를 들면 우레트디온, 비우레트, 이소시아나레이트 또는 이미노옥사디아진디온 기를 함유하는, 헥사메틸렌-다이이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸

-5-이소시아네이트메틸-시클로hex산 또는 비스-(4-이소시아네이트시클로hex산)-메탄으로부터 제조된 것, 및 우레탄 기를 함유하는, 2,4- 및/또는 2,6-다이소시아네이트톨루엔 또는 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로hex산 및 저분자량 폴리히드록시 화합물, 예를 들면 트리메틸올프로판, 이성질체 프로판디올 또는 부탄디올 또는 이러한 폴리히드록시 화합물의 혼합물로부터 제조된 폴리이소시아네이트 첨가생성물을 포함한다.

[0115] 2-성분 코팅 조성물도 사용될 수 있다.

[0116] 유리 이소시아네이트기를 함유하는 화합물은 소위 블로킹제와 반응함으로써 덜 반응성인 유도체로 전환될 수 있으며, 이것은 예를 들면 승온에서 활성화된 후에만 반응한다. 이러한 폴리이소시아네이트에 적합한 블로킹제는 1가 알콜, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 부탄올, hex산올, 시클로hex산올 및 벤질 알콜; 옥심, 예를 들면 아세톡심, 메틸 에틸 케톡심 및 시클로hex산은 옥심; 락탐, 예를 들면 ϵ -카프로락탐; 페놀; 아민, 예를 들면 디이소프로필 아민 또는 디부틸아민; 디메틸피라졸; 트리아졸; 말론산 디메틸 에스테르, 말론산 디에틸 에스테르 또는 말론산 디부틸 에스테르를 포함한다.

[0117] 지방족, 지환족, 아르지방족 및/또는 방향족 이소시아네이트, 바람직하게는 지방족 또는 지환족 이소시아네이트를 기재로 하는 유리 이소시아네이트기를 갖는 저-점도 소수성 또는 친수성 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 매우 특히 바람직하는데, 왜냐하면 이렇게 하면 특히 높은 수준의 내성을 갖는 코팅을 제조할 수 있기 때문이다. 이러한 폴리이소시아네이트는 일반적으로 23°C에서 10 내지 3,500 mPas의 점도를 갖는다.

[0118] 필요하다면, 위에서 언급된 범위 내의 값으로 점도를 낮추기 위해서, 폴리이소시아네이트를 소량의 불활성 용매와의 혼합물로서 사용할 수 있다. 트리이소시아네이트노난을 단독으로 또는 혼합물로서 성분(III)에서 사용할 수 있다.

[0119] 성분(I) 및 성분(II)은 일반적으로 충분히 친수성이어서, 성분(III)인 소수성 가교제의 분산을 보장할 정도로 충분히 친수성이다. 그러나 원한다면 공지된 추가의 외래 유화제를 첨가할 수 있다. 그러나 수용성 또는 수-분산성 폴리이소시아네이트, 예를 들면 카르복실레이트, 술포네이트 및/또는 폴리에틸렌 옥사이드 기 및/또는 폴리에틸렌 옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드 기를 함유하도록 개질된 것을 성분(III)으로서 사용할 수도 있다. 진술된 유형의 다양한 가교제들의 혼합물을 성분(III)에서 사용할 수도 있다.

[0120] 물에 분산, 유화 또는 용해될 수 있는, 성분(I) 내지 성분(III)의 구성성분과 상이한 중합체가 성분(IV)의 필름-형성 수지로서 적합하다. 그 예는 임의적으로 에폭사이드기를 함유하는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 아크릴 중합체, 비닐 중합체, 예를 들면 폴리비닐 아세테이트, 폴리우레탄 분산액, 폴리아크릴레이트 분산액, 폴리우레탄-폴리아크릴레이트 하이브리드 분산액, 폴리비닐 에테르 또는 폴리비닐 에스테르 분산액 및 폴리스티렌 또는 폴리아크릴로니트릴 분산액이다. 성분(IV)의 필름-형성 수지의 고형분 함량은 바람직하게는 10 내지 100 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 100 중량%이다.

[0121] PU 중합체(I) 및 PU 중합체(II)를 물에 분산시키고, 가교제(III) 및 임의적으로 필름-형성 수지(IV)와 혼합한다.

[0122] PU 중합체(II)를, 수-혼화성이면서 이소시아네이트기에 대해 불활성인 용매에 용해시켜 용액으로 만들고, 이것을 PU 분산액(I)에 혼입시킴으로써 수성상으로 만들고, 이어서 가교제(III) 및 임의적으로 필름-형성 수지(IV)와 혼합할 수도 있다.

[0123] 가교제(II) 대 이것과 반응성인 성분(II) 및 임의적으로 성분(IV)의 화합물의 비는, 가교제에 대해 반응성인 성분(II) 및 성분(IV)의 기(예를 들면 OH기) 대 가교제의 반응성 기(이소시아네이트의 경우, NCO기)의 당량비가 0.5:1.0 내지 3.5:1.0, 바람직하게는 1.0:1.0 내지 3.0:1.0, 더욱 바람직하게는 1.0:1.0 내지 2.5:1.0이 되도록 하는 것으로 선택된다.

[0124] 성분(I)과 성분(II)과 성분(IV)의 혼합물은 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 75 중량%의 성분(II)을 함유하고, 이 때 성분(I)과 성분(IV)의 양은 성분(I)과 성분(II)과 성분(IV)의 총량이 100 중량% 이하가 되게 하는 양이도록 선택된다.

[0125] 코팅 조성물은 통상적인 코팅 첨가제, 예를 들면 소포제, 증점제, 안료, 분산 보조제, 소광제, 촉매, 피부 보호제, 경화방지제 및/또는 유화제 뿐만 아니라 원하는 유연한 감촉을 증대시키는 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제를 코팅 조성물의 제조 공정의 어느 시점에 투입할지는 중요하지 않다.

[0126] 경화를 통상적으로 실온 내지 130°C의 온도에서 수행한다. 이러한 맥락에서, 블로킹되지 않은 폴리이소시아네

이트를 가교제로 하여 2-성분 기술을 사용하면, 전술된 범위 내의 비교적 낮은 경화 온도를 사용할 수 있다.

- [0127] 캐리어 필름 상에서의 코팅의 형성을, 다양한 분무 공정, 예를 들면 1- 또는 임의적으로 2-성분 분무 장치를 사용하여 압축 공기, 무기(airless) 또는 정전기 분무 공정으로써 수행할 수 있다. 그러나, 코팅 조성물을 기타 방법, 예를 들면 브러싱, 롤링, 침지 또는 나이프-코팅으로써 도포할 수도 있다.
- [0128] 필름을 부분적으로 코팅하기 위해서는, 예를 들면 스크린 인쇄를 바람직하게 사용한다. 층 두께는 2 내지 100 마이크로미터, 바람직하게는 5 내지 75 μm , 더욱 바람직하게는 5 내지 50 μm 이다.
- [0129] 복합 필름의 제조를 위해서는, 통상적인 플라스틱 필름, 예를 들면 PET, 폴리카르보네이트, PMMA 또는 폴리술폰을 캐리어 층으로서 사용할 수 있다. 필름을 임의적으로 코로나 처리와 같은 공정으로써 전처리할 수 있다. 필름은 바람직하게는 2 내지 2,000 마이크로미터의 두께를 갖는다. 폴리카르보네이트 및 폴리카르보네이트 블렌드의 캐리어 층이 바람직하게 사용된다. 캐리어 필름은 여러 개의 플라스틱 층으로 이루어진 복합 필름일 수도 있다.
- [0130] 공지되거나 시판되는 모든 폴리카르보네이트가 캐리어 필름으로서 적합하다. 캐리어 필름으로서 적합한 폴리카르보네이트는 바람직하게는 10,000 내지 60,000 g/mol의 분자량을 갖는다. 이것을, 예를 들면 DE-B-1 300 266의 공정에 따라 계면 중축합 또는 DE-A-1 495 730의 공정에 따라 디페닐 카르보네이트와 비스페놀의 반응에 의해 제조할 수 있다. 바람직한 비스페놀은 일반적으로 비스페놀 A라고 칭해지는 2,2-디(4-히드록시페닐)프로판이다.
- [0131] 기타 적합한 방향족 디히드록시 화합물, 예를 들면 2,2-디(4-히드록시페닐)펜탄, 1,6-디히드록시나프탈렌, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 4,4'-디히드록시디페닐 에테르, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 4,4'-디히드록시디페닐메탄, 1,1-디(4-히드록시페닐)에탄, 4,4'-디히드록시디페닐- 또는 디히드록시디페닐시클로알칸, 바람직하게는 디히드록시디페닐시클로헥산 또는 디히드록시시클로펜탄 뿐만 아니라, 이러한 디히드록시 화합물의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0132] 캐리어 필름으로서 특히 적합한 폴리카르보네이트는 레조르시놀 또는 알킬레조르시놀의 에스테르로부터 유도된 단위를 함유하는 것, 예를 들면 WO 00/15718 또는 WO 00/26274에 기술된 것이다. 이러한 폴리카르보네이트는 예를 들면 제네랄 일렉트릭 캄파니(General Electric Company)에서 솔룩스(Solux, 등록상표)라는 상표명으로서 시판된다.
- [0133] 이러한 캐리어 필름 외에도, 플라스틱의 블렌드 또는 혼합물을 사용할 수도 있다. 폴리카르보네이트와 폴리에스테르의 블렌드, 예를 들면 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 시클로헥산디카르복실산과 시클로헥산디메탄올의 폴리에스테르가 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 이러한 물질은 바이엘 머터리얼 사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)에서 베이폴(Bayfol, 등록상표)이라는 상표명 또는 제네랄 일렉트릭 캄파니에서 크실렉스(Xylex, 등록상표)라는 상표명으로서 시판된다.
- [0134] US-A 3 737 409에 따르는 코폴리카르보네이트를 사용할 수도 있다. 높은 열변형온도를 특징으로 하는, 비스페놀 A 및 디-(3,5-디메틸디히드록시페닐)술폰을 기재로 하는 코폴리카르보네이트가 특히 중요하다. 상이한 폴리카르보네이트들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0135] 내충격성 PMMA는 적합한 첨가제에 의해 내충격성을 갖게 된, 바람직하게 사용되는 폴리메틸 메타크릴레이트이다. 적합한 내충격성 PMMA는 예를 들면 문헌[M.Stickler, T.Rhein, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol.A 21, 473-486 페이지, VCH Publishers Weinheim, 1992] 및 문헌[H.Dominighaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Duesseldorf, 1992]에 기술되어 있다.
- [0136] 예를 들면 조절자(adapter)를 사용하거나 층을 또다른 층에 공-압출 또는 라미네이팅하는 모든 공지된 방법이 캐리어 필름의 제조에 적합하다. 캐리어 필름을 용액으로부터 주조할 수도 있다.
- [0137] 캐리어 필름의 표면은 광택이 있고 구조화되거나 무광택일 수 있다.
- [0138] 적합한 후면-사출, 후면-주조 또는 후면-가압 플라스틱은 모든 공지된 열가소성 중합체 물질을 포함한다. 적합한 물질은 열가소성 중합체, 예를 들면 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌; 폴리에스테르, 예를 들면 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET); 폴리시클로올레핀; 폴리(메트)아크릴레이트; 폴리아미드; 폴리카르보네이트; 폴리우레탄; 폴리아세탈, 예를 들면 폴리옥시메틸렌(POM); 폴리스티렌; 폴리페닐렌 에테르; 폴리술폰; 폴리에테르 술폰; 폴리에테르 케톤; 스티렌 (공)중합체; 또는 이러한

중합체들의 혼합물을 포함한다.

- [0139] 특히 적합한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A 및 TMC-비스페놀 폴리카르보네이트이다. 바람직한 중합체 혼합물은 폴리카르보네이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리카르보네이트 및 ABS 중합체를 포함한다.
- [0140] 복합 필름 내의 연질층의 매우 우수한 성형성 및 우수한 부착성 뿐만 아니라 우수한 신장성 때문에, 평평한 형태, 즉 실질적으로 평탄한 성형품, 또는 외피(shell)-형태의 성형품 뿐만 아니라, 직립 형상 또는 함몰부를 포함하는 형상 및 굴곡을 갖는 성형품(예를 들면 휴대폰 키패드)을 제조할 수 있다. 복합 필름이 갖는 이러한 우수한 표면 성질은 원하는 형상을 갖는 복합 성형품의 경우에도 존재한다.
- [0141] 본 발명에 따르는 복합 성형품은 원격통신설비, 자동차, 선박 및 항공기의 제조에서 사용된다.
- [0142] 본 발명을 다음 실시예를 통해 보다 상세하게 기술할 것이다.
- [0143] 실시예
- [0144] 사용된 필름
- [0145] 베이폴 CR 6-2: 폴리카르보네이트 블렌드로부터 제조된, 바이엘 머티리얼사이언스 아계의, 두께 375 μ m의 압출 필름
- [0146] 연질 코팅에 사용된 물질:
- [0147] 성분 I:
- [0148] 베이히드롤(Bayhydrol, 등록상표) PR 240:
- [0149] 히드록실기를 갖지 않는, 40%의 고형분 함량을 갖는, 100 내지 300 nm의 평균입경을 갖는, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아계의 지방족 음이온성 친수성 PU 분산액
- [0150] 베이히드롤 XP 2419:
- [0151] 히드록실기를 갖지 않는, 50%의 고형분 함량을 갖는, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아계의 지방족 음이온성 친수성 PU 분산액
- [0152] 성분 II:
- [0153] 베이히드롤 XP 2429:
- [0154] 55%의 고형분 함량을 갖는, 약 0.8%의 OH 함량을 갖는, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아계의 지방족 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액
- [0155] 베이히드롤 VP LS 2058
- [0156] 약 42%의 고형분 함량을 갖는, 약 2%의 OH 함량을 갖는, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아계의 수성 히드록시-관능성 폴리아크릴레이트 분산액
- [0157] 베이히드롤 A 145
- [0158] 약 45%의 고형분 함량을 갖는, 고형 수지를 기준으로 약 3.3%의 OH 함량을 갖는, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아계의 수-회석성 OH-관능성 폴리아크릴레이트 분산액
- [0159] 베이히드롤 PT 241
- [0160] 약 41%의 고형분 함량을 갖는, 고형 수지를 기준으로 약 2.5%의 OH 함량을 갖는, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아계의 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액
- [0161] 성분 III:
- [0162] 베이히두르(Bayhydur, 등록상표) 3100:
- [0163] 17.4%의 이소시아네이트 함량을 갖는, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아계의, 헥사메틸렌-디이소시아네이트(HDI)-기재의 친수성 지방족 폴리이소시아네이트
- [0164] 첨가제:

- [0165] BYK 348: 습윤제(독일 베셀 소재의 BYK-케미(BYK-Chemie))
- [0166] 테고-웨트(Tego-Wet) KL 245: 50% 수용액인 유동성 부가제(flow additive)(독일 에센 소재의 테고케미(Tegochemie))
- [0167] 아쿠아세르(Aquacer) 535: 왁스 유화액(독일 베셀 소재의 BYK-케미)
- [0168] 디포머(Defoamer) DNE: 소포제(독일 바트 베를부르크 소재의 카 오베르마이어(K.Obermeyer))
- [0169] 실리틴(Sillitin) Z 86: 충전제(독일 노이부르크 소재의 호프만 운트 쾨네(Hoffmann & Soehne))
- [0170] 페르고팍(Pergopak) M 3: 충전제, 소광제(독일 베르그하임 소재의 마르틴스베르크(Martinswerk))
- [0171] 탈쿰 IT 엑스트라(Talcum IT extra): 소광제(독일 프랑크푸르트 소재의 노르베기안 탈크(Norwegian Talc))
- [0172] 베이페룩스(Bayferrox, 등록상표): 착색 안료(흑색)(독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 아게)
- [0173] OK 412: 소광제(독일 푸랑크푸르트 소재의 데구사(Degussa))
- [0174] MPA: 1-메톡시-2-프로필 아세테이트

표 1

- [0175] 실시예 1 내지 6에서 사용된 코팅 조성물(실시예 1 및 2: 본 발명에 따르는 연질 코팅, 실시예 3 내지 6: 비교 실시예); 투명 코팅 조성물

실시예	1	2	3	4	5	6
성분 I:						
베이히드롤 PR 240	38.2	-	-	-	-	-
베이히드롤 XP 2419	-	33.5	-	-	-	-
성분 II:						
베이히드롤 XP 2429	28.2	30.6	53.8	-	-	-
베이히드롤 VP LS 2058	-	-	-	46.6	-	-
베이히드롤 A 145	-	-	-	-	51.3	-
베이히드롤 PT 241	-	-	-	-	-	58.1
탈염수	14.2	15.3	19.5	12.2	13.0	11.4
디포머 DNE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BYK 348	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
테고웨트 KL 245	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
아쿠아세르 535	1.4	1.5	1.7	1.7	1.6	1.6
실리틴 Z 86	3.3	3.6	3.9	3.9	3.7	3.6
페르고팍 M3	5.0	5.4	5.8	5.9	5.5	5.5
OK 412	1.7	1.8	1.9	2.0	1.8	1.8
성분 III:						
경화제: 베이히두르 3100 75% MPA	6.4	6.9	12.2	26.5	21.9	16.8
총합	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH 비	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
고형분 함량	약 50	약 50	약 50	약 50	약 50	약 50
도포 변수	기압: 3 bar, 노즐 크기: 1.4; 건조: 실온에서 10분 + 80℃에서 30분 + 60℃에서 16시간					

- [0176] 언급된 모든 양은 중량%이다.

- [0177] 스톱 코팅 조성물(성분(I)과 성분(II)과 첨가제)을, 실험실용 진탕기를 통해 분쇄함으로써 예비분산시킨 후, 제조하였다. 분산액의 온도는 40℃보다 높지 않았다. 이어서 OK 412를 약 10분 동안 교반 첨가하였다. 가교 후, 코팅 시스템을 약 30초 동안 유동시킨 후(물을 첨가; DIN ISO 2431, 5mm 노즐), 통상적으로 1개의 층으로서 필름 베이폴 CR 6-2의 거친 면 상에 분무하고, 실온에서 10분, 80℃에서 30분 및 60℃에서 16시간 동안 공기 중에서 증발(노화)시키는 건조 조건에 따라 건조시켰다.

[0178] 코팅 층의 두께는 30 내지 40 μm 였다.

[0179] 이어서 코팅으로 코팅된 필름을 다양한 성질에 대해 시험하였다. 그 결과가 하기 표 2 및 3에 명시되어 있다.

표 2

[0180] 코팅 1 내지 6으로 코팅된 베이폴 CR 6-2 필름의 시험 결과

실시예	시각적 느낌 및 촉각적 성질 ¹	60° 광택도 ²	내용매성 (1분동안 정지) ³ EtAc/MPA/X EtOH/SP/H ₂ O	마찰견뢰도 시험 ⁴ (-/± 에탄올 스트로크, 동적)
1(본 발명에 따름)	결함 없음 1	3.2	4/2/1 2/1/0	>100/20
2(본 발명에 따름)	결함 없음 2	3.2	4/2/1 2/1/0	>100/15
3(비교실시예)	결함 없음 2-3	1.2	4/2/1 2/1/0	>100/20
4(비교실시예)	결함 없음 5	1.3	1/1/1 0/1/0	>100/20
5(비교실시예)	결함 없음 5	2.6	1/1/1 0/1/0	>100/100
6(비교실시예)	결함 없음 5	0.9	1/1/1 0/1/0	>100/20

[0181] EtAc는 에틸 아세테이트이고, MPA는 1-메톡시-2-프로필 아세테이트이고, X는 크실렌이고, EtOH는 에탄올이고, SP는 최고급 가솔린이다.

[0182] 고압 성형에 의한 열성형성

[0183] 실시예 1 내지 6에 따라 코팅된 베이폴 6-2 필름을 DE-A 38 40 542에 따라 성형하였다. 이 실험을 HDVF 쿤스트스토프마시넨 게엠베하(HDVF Kunststoffmaschinen GmbH)의 모델 SAMK 360인 고압 성형기에서 수행하였다. 열-환기 다이아프램을 후면-사출 실험용 주형으로서 사용하였다. 성형 변수는 다음과 같이 선택되었다: 가열 시간 13초, 가열 온도 240 내지 280 °C, 주형 온도 100°C, 성형압 120 bar. 성형된 필름을 형상에 따라 스탬핑하였다. 성형 후 코팅의 부착 상태, 균열 및 백색 변색을 시각적으로 평가하였다.

표 3

[0184] 코팅 1 내지 6으로 코팅된 베이폴 CR 6-2 필름의 시험 결과

실시예	진자 정도(s) ⁵	열성형성 ⁶ (12초 가열 속도 주형: 2 다이아프램)
1(본 발명에 따름)	43	0-1
2(본 발명에 따름)	28	0-1
3(비교실시예)	48	3
4(비교실시예)	39	5
5(비교실시예)	74	5
6(비교실시예)	20	5

[0185] ¹촉각적 성질: 수치적 등급: 0(매우 우수), 1(우수), 2(만족), 3 및 4(부적당), 5(불량)

[0186] ²광택도

- [0187] ³탈지면 패드(실온에서 1분)와 접촉: 0(손상 없음)-5(코팅 파괴)
- [0188] ⁴마찰견뢰도 시험기 아틀라스(Atlas) CM6: 사용된 린넨 직물의 변색이 관찰될 때까지의 스트로크의 수; - = 건조한 직물, + = 에탄올에 함침된 직물
- [0189] ⁵DIN EN ISO 1522에 따른 쾨니그(Koenig) 진자 정도
- [0190] ⁶수치적 등급: 0(매우 우수), 1(우수), 2(만족), 3 및 4(부적당), 5(불량)
- [0191] 0 (균열 없음)
- [0192] 1 (약간 균열)
- [0193] 2 (균열)
- [0194] 3 (보다 심한 균열)
- [0195] 4 (심한 균열)
- [0196] 5 (대부분의 영역에서 매우 심한 균열)
- [0197] 표 2 및 3에 열거된 결과는, 본 발명에 따라 제조된 연질 투명 코팅(실시에 1 및 2)을 사용해야만, 코팅 필름의 매우 우수한 열성형성을 달성할 수 있음을 보여준다.

표 4

- [0198] 실시예 7 내지 12에서 사용된 코팅 조성물(실시에 7 및 8: 본 발명에 따르는 연질 코팅, 실시예 9 내지 12: 비교실시예); 착색된 1층 탑 코팅 시스템(흑색)

실시에	7	8	9	10	11	12
성분 I:						
베이히드롤 PR 240	28.3	-	-	-	-	-
베이히드롤 XP 2419	-	27.5	-	-	-	-
성분 II:						
베이히드롤 XP 2429	20.6	25.0	37.8	-	-	-
베이히드롤 VP LS 2058	-	-	-	33.3	-	-
베이히드롤 VP A 145	-	-	-	-	38.8	-
베이히드롤 PT 241	-	-	-	-	-	45.0
탈염수	26.5	17.5	31.0	24.6	21.6	18.8
디포머 DNE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BYK 348	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
테코웨트 KL 245	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
아쿠아세르 535	1.0	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2
실리틴 Z 86	2.4	2.9	2.7	2.8	2.8	2.8
페르고팍 M3	3.6	4.4	4.1	4.2	4.2	4.2
탈크 IT 엑스트라	1.2	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
베이페룩스 318M	9.6	11.7	10.9	11.3	11.2	11.3
OK 412	1.2	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
성분 III:						
경화제: 베이히두르 3100 75% MPA	4.7	5.7	8.6	18.9	16.5	13.0
총합	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH 비	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
고형분 함량	약 55	약 55	약 55	약 55	약 55	약 55
도포 변수	기압: 3 bar, 노즐 크기: 1.4; 건조: 실온에서 10분 + 80℃에서 30분 + 60℃에서 16시간					

[0199] 언급된 모든 양은 중량%이다.

[0200] 스톱 코팅 조성물을, 실험실용 진탕기를 통해 분쇄함으로써 예비분산시킨 후, 제조하였다. 분산액의 온도는 40℃보다 높지 않았다. 이어서 OK 412를 약 10분 동안 교반 첨가하였다. 가교 후, 코팅 시스템을, 물을 첨가함으로써, 약 30초 동안 유동시킨 후(DIN ISO 2431, 5mm 노즐), 통상적으로 1개의 층으로서 필름 베이폴 CR 6-2의 거친 면 상에 분무하고, 실온에서 10분, 80℃에서 30분 및 60℃에서 16시간 동안 공기 중에서 증발(노화)시키는 건조 조건에 따라 건조시켰다.

[0201] 코팅 층의 두께는 30 내지 40 μm였다.

[0202] 이어서 코팅으로 코팅된 필름을 다양한 성질에 대해 시험하였다. 그 결과가 하기 표 5 및 6에 명시되어 있다.

표 5

[0203] 코팅 7 내지 12로 코팅된 베이폴 CR 6-2 필름의 시험 결과

실시예	시각적 느낌 및 촉각적 성질 ¹	60° 광택도 ²	내용매성 (1분동안 정지) ³ EtAc/MPA/X EtOH/SP/H ₂ O	마찰견뢰도 시험 ⁴ (-/± 에탄올 스트로크, 동적)
7(본 발명에 따름)	약간의 구멍이 남 1	1.6	5/4/5 2/4/0	>100/20
8(본 발명에 따름)	약간의 구멍이 남 2	1.7	4/4/4 3/3/0	>100/10
9 (비교실시예)	완전히 구멍이 남 2-3	0.5	4/3/3 2/2/0	>100/15
10 (비교실시예)	결함 없음 5	0.6	1/0/1 1/1/0	80/10
11 (비교실시예)	결함 없음 5	0.7	1/0/0 1/0/0	50/80
12 (비교실시예)	결함 없음 5	0.3	2/0/0 1/1/0	>100/15

[0204] 고압 성형에 의한 열성형성

[0205] 실시예 7 내지 12에 따라 코팅된 베이폴 6-2 필름을 DE-A 38 40 542에 따라 성형하였다. 이 실험을 HDVF 쿤스트스트로프마시넨 게엠베하의 모델 SAMK 360인 고압 성형기에서 수행하였다. 열-환기 다이아프램을 후면-사출 실험용 주형으로서 사용하였다. 성형 변수는 다음과 같이 선택되었다: 가열 시간 13초, 가열 온도 240 내지 280℃, 주형 온도 100℃, 성형압 120 bar. 성형된 필름을 형상에 따라 스탬핑하였다. 성형 후 코팅의 부착 상태, 균열 및 백색 변색을 시각적으로 평가하였다.

표 6

[0206] 코팅 7 내지 12로 코팅된 베이폴 CR 6-2 필름의 시험 결과

실시예	진자 경도(s) ⁵	열성형성 ⁶ (12초 가열 속도 주형: 2 다이아프램)
7(본 발명에 따름)	45	0-1
8(본 발명에 따름)	29	1
9(비교실시예)	42	3
10(비교실시예)	45	5
11(비교실시예)	73	5
12(비교실시예)	22	4

- [0207] 표 5 및 6에 열거된 결과는, 본 발명에 따르는 특수 착색 연질 코팅(실시에 7 및 8)을 사용해야만, 코팅 필름의 매우 우수한 열성형성을 달성할 수 있음을 보여준다.
- [0208] 실시에 13: 스크린 인쇄에 의한 도포
- [0209] 실험 1 내지 12에 따르는 스톱 코팅 조성물을, 실험실용 진탕기를 통해 분쇄함으로써 예비분산시킨 후, 제조하였다. 분산액의 온도는 40℃보다 높지 않았다. 이어서 OK 412를 약 10분 동안 교반 첨가하였다. 베이히두르 3100으로 가교시킨 후, 코팅 시스템을 유리 막대를 사용하여 보르히겔(Borchigel) I 75(25% 수용액; 보르헤르스(Borchers)의 증점제)와 혼합하였다. 이어서, 이것을 스크린 인쇄로써 베이폴 CR의 거친 면 상에 인쇄하고, 이 필름을 실온에서 10분 동안 보관하였다. 이어서 필름을 65℃에서 터널 건조기에서 2 m/min의 속도로 건조시켰다.
- [0210] 코팅층의 두께는 약 10 μm였다.
- [0211] 평가: 실시에 1, 2, 7 및 8의 연질 코팅이 인쇄된 필름은 우수한 취급성을 가지며 백색 파괴 및 균열 없이 가압 성형(HPF)될 수 있다.
- [0212] 실시에 14: 후면-사출에 대한 적합성
- [0213] 스탬핑되고 성형되고 코팅된 필름을, 실시에 1 내지 12에서 제조된 성형 필름의 연질 코팅으로 코팅된 면이 열가소성 플라스틱의 사출면과 반대쪽에 있도록, 열려진 사출성형 주형에 넣었다. 필름을 정전기 하전에 의해 주형에 고정시켰다. 주형을 닫은 후, 1.3의 상대점도(20℃에서 0.5 g/100cl의 농도로 메틸렌 클로라이드 중에서 측정)를 갖는 비스페놀 A 폴리카르보네이트를 사출시켰다. 완성된 부품의 최종 두께는 6mm였다.
- [0214] 평가: 후면-사출 후, 연질 코팅으로 코팅된 복합 성형품은 광택면을 갖지 않았다. 작은 반경을 갖고서 후면-사출된 복합 필름 영역은 전면에 걸쳐 균질하게 무광택을 나타내었으며, 우수한 취급성을 보였다.
- [0215] 지금까지 본 발명을 설명을 목적으로 상세하게 설명하였지만, 이러한 상세한 내용은 단지 설명을 목적으로 할 뿐이며, 해당 분야의 숙련자들이, 특허청구범위에 의해 제한될 수 있는 것만 제외하고는 본 발명의 개념 및 범주에서 벗어나지 않게 세부사항을 변경시킬 수 있다는 것을 알아야 한다.

발명의 효과

- [0216] 본 발명에 따르는 연질 코팅을 사용하여, 우수한 부착성, 성형성, 신장성, 시각적 및 촉각적 성질을 갖고 성형 동안에 균열되지 않는 복합 필름을 제조할 수 있다.