



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0012174
 (43) 공개일자 2009년02월02일

(51) Int. Cl.⁹

C08J 3/07 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)
 C08F 265/06 (2006.01) C09D 151/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0073116

(22) 출원일자 2008년07월25일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

10 2007 035 366.0 2007년07월27일 독일(DE)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

뮌츠마이, 토마스

독일 41539 도르마겐 로베르트-코흐-스트라쎄 21

펠히오르스, 마르틴

독일 42799 라이흐링겐 암 산트베르그 35

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 코팅 생성을 위한 수성 2차 중합체 분산액

(57) 요 약

본 발명은 특정 아크릴레이트 빌딩 블록을 기재로 한 수성 2차 중합체 분산액, 그의 제조 방법 및 무기포(blister-free) 코팅 제조를 위한 결합제로서의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

하크바르트, 산드라

독일 50181 베트부르크 케테-콜비츠-스트라쎄 28

게비쓰, 하인츠-디트마르

독일 40668 메르부슈 베베르가쎄 30

특허청구의 범위

청구항 1

I) Ia) 알코올 부분에 C₁ 내지 C₂₂ 탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐 방향족 및/또는 비닐 에스테르 및

Ib) 히드록시-관능성 단량체

를 구조 단량체로서 함유하는 히드록시-관능성 소수성 중합체, 및

II) IIa) 알코올 부분에 C₁ 내지 C₂₂ 탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐 방향족 및/또는 비닐 에스테르,

IIb) 히드록시-관능성 단량체 및

IIc) 산-관능성 단량체

를 구조 성분으로서 함유하는 히드록시-관능성 친수성 중합체

로부터 합성된 공중합체 P)를 함유하며, 여기서 (메트)아크릴산 에스테르형의 구조 단량체 (Ia)/(IIa)가 알코올 부분에 탄소 원자가 8개 이상인 지방족 라디칼을 가지며, 함량이 중합체 P)를 기준으로 12.5 중량% 이상인 특정 단량체 B)를 함유하는 수성 2차 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체 P)에서 단량체 B)를 포함한 단량체 Ia)/(IIa)의 비율이 23 내지 89.4 중량부, 단량체 Ia)/(IIa)의 비율이 10 내지 65 중량부이고, 단량체 IIc)의 비율이 0.6 내지 12 중량부인 수성 2차 분산액.

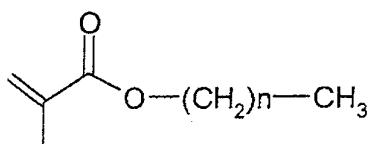
청구항 3

제1항에 있어서, 단량체 B)가 알코올 부분에 C₁₆ 내지 C₂₂ 탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르인 수성 2차 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서, 단량체 B)가 하기 화학식 2를 갖는 화합물인 수성 2차 분산액.

<화학식 2>



식 중,

n은 12, 16.4 또는 18이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 산-관능성 단량체 IIc)가 공중합체 P)의 산가가 5 내지 55 mg KOH/g 고체가 되도록 하는 양으로 사용되는 수성 폴리아크릴레이트 분산액.

청구항 6

제1항에 있어서, 공중합체 P) 중 히드록시 관능성 소수성 그래프트 기재 I)의 비율이 50 내지 95 중량부이고, 공중합체 P) 중 히드록시 관능성 친수성 공중합체 II)의 비율이 5 내지 50 중량부인 수성 아크릴레이트 분산액.

청구항 7

제1 단계 (i)에서 OH가가 12 내지 250 mg KOH/g 고체인 히드록시 관능성 소수성 그래프트 기재 I)을 단량체 Ia) 및 Ib)로부터 생성하고, 제2 단계 (ii)에서 단량체 IIa) 내지 IIc)를 단계 (i)로부터 수득된 그래프트 기재의 용액 중에서 중합하며, 이때 단량체 B)를 단계 (i) 및/또는 단계 (ii)에 사용하고, 생성된 히드록시-관능성 친수성 중합체의 OH가가 20 내지 250 mg KOH/g 고체이고 산가가 50 내지 250 mg KOH/g 고체이고, 단량체 I) 및 II)의 혼합물의 라디칼 개시된 공중합을 공용매 C) 중에서 실시하고, 이어서 상기 공중합체 생성 후에 중화제를 첨가함으로써 분산에 필요한 이온기를 생성하고, 이어서 물을 공중합체에 첨가하거나 또는 공중합체를 다량의 물에 넣어 분산 단계를 실시하는 것을 특징으로 하는, 제1항의 수성 폴리아크릴레이트 분산액의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계 i)에서 단량체 B)를 사용하는 방법.

청구항 9

제1항의 폴리아크릴레이트 분산액을 포함하는 수성 코팅 화합물.

청구항 10

제1항의 수성 폴리아크릴레이트 분산액 및 1종 이상의 가교제를 포함하는 2성분 코팅 화합물.

청구항 11

제10항에 있어서, 가교제가 친수성 및/또는 소수성 폴리이소시아네이트인 2성분 코팅 화합물.

청구항 12

제11항에 있어서, 가교제가 친수화 및 소수성 폴리이소시아네이트인 2성분 코팅 화합물.

청구항 13

제1항의 폴리아크릴레이트 분산액을 포함하는 페인트.

청구항 14

제13항에 있어서, 프라이머, 단일 코트 페인트, 또는 차량용 베이스 및 재도장 페인트인 페인트.

청구항 15

제1항의 폴리아크릴레이트 분산액을 포함하는 착색 또는 투명 탑 코트.

명세서**발명의 상세한 설명****기술 분야**

<1>

관련 출원에 대한 상호 교차引用

<2>

본 출원은 그 전체가 모든 유용한 목적을 위해 참고로 인용된 2007년 7월 27일자로 출원된 독일 특허 출원 제10 2007 035 366.0호에 대해 35 U.S.C. § 119 하에서 우선권을 주장한다.

<3>

본 발명은 특정 아크릴레이트 빌딩 블록(building block)을 기재로 한 중합체의 수성 2차 분산액, 그의 제조 방법, 및 무기포(blister-free) 코팅 생성을 위한 결합제로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

<4>

아크릴레이트 기재 분산액의 물에 희석 가능한 페인트 및 코팅 시스템에서의 용도는 다수의 공개 문헌 및 특허로부터 공지되어 있다.

<5>

임의의 페인트가 기판에 도포될 경우, 용해된 형태 또는 미세 기포의 형태의 공기가 페인트 필름에 포획된다.

페인트가 건조되고 용매 및/또는 물이 증발되면서, 기포가 형성되거나 또는 존재하는 미세기포가 성장한다. 이들 기포 일부는 페인트 중합체에 다시 용해되고, 나머지는 페인트의 표면으로 상승하여 터진다 (상승 & 파열 모델). 특정 필름 두께에서, 일부 기포는 더이상 완전히 터질 수 없고, 가시적인 페인트 필름 결함, 예를 들어 기포, 핀홀 또는 크레이터가 형성된다. 이러한 현상이 발생하는 필름 두께는 "무기포 필름 두께" 또는 "파열 한계"로 알려져 있다. 무기포 필름 두께는 페인트의 가공 신뢰성에 중요한 품질 특성이다.

<6> 종래 기술의 수성 2-성분 폴리우레탄(PU) 페인트의 무기포 필름 두께는 60 내지 80 μm 이다 (문헌 [W. Hovestadt and E. Juergens (1999) - Blasenfreie Applikation waessriger 2K-PUR-Lacke, in: Farbe & Lack 8/99: 30-37], 및 WO-A 2002/079296 참조). 그러나, 특히 3차원 부품을 페인팅할 경우, 유동 효과는 페인트 필름 두께가 언급된 60 내지 80 μm 초과되는 구역이 항상 발생하도록 한다. 따라서, 종래 기술의 수성 2-성분 PU 페인트의 사용은 페인트 중 기포를 유발하고, 페인트 표면에 심각한 결점을 생성하여 페인트된 부품의 가치를 감소시킨다.

<7> 이로 인해, 증가된 무기포 필름 두께를 갖는 2성분 PU 페인트를 수득하는데 사용될 수 있는 수성 분산액이 시급하게 요구되고 있다. 이들 페인트는 반응성기로 인해 적합한 가교제로 경화되어 실온에서도 고품질 코팅을 형성할 수 있는 분산액을 기재로 해야 한다. 또한, 분산액은 분산액으로서 및 페인트에서 높은 고체 함량 및 저장시 우수한 안정성을 가져야 한다. 또한 페인트 필름은 용매, 물 및 환경적 영향에 대해 매우 우수한 내성을 나타내야 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<8> 따라서, 본 발명의 목적은 증가된 무기포 필름 두께를 갖는 수성 2성분 PU 페인트를 얻는데 사용될 수 있고, 상기 언급된 요건을 만족시키는 중합체의 수성 2차 분산액을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<9> 놀랍게도, 분산액 단량체로서 선택된 (메트)아크릴산 에스테르 빌딩 블록을 함유하는 2차 중합체 분산액이 유의하게 증가된 무기포 필름 두께를 갖는 수성 2성분 PU 페인트를 제조하는데 매우 적합하다는 것이 이제 발견되었다.

<10> 따라서, 본 발명은

<11> I) Ia) 알코올 부분에 C_1 내지 C_{22} 탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐 방향족 및/또는 비닐 에스테르 및

<12> Ib) 히드록시-관능성 단량체

<13> 를 구조 단량체로서 함유하는 히드록시-관능성 소수성 중합체, 및

<14> II) IIa) 알코올 부분에 C_1 내지 C_{22} 탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐 방향족 및/또는 비닐 에스테르,

<15> IIb) 히드록시-관능성 단량체 및

<16> IIc) 산-관능성 단량체

<17> 를 구조 성분으로서 함유하는 히드록시-관능성 친수성 중합체

<18>로부터 합성된 공중합체 P)를 함유하며, 여기서 (메트)아크릴산 에스테르형의 구조 단량체 (Ia)/(IIa)가 알코올 부분에 탄소 원자가 8개 이상인 지방족 라디칼을 가지며 함량이 중합체 P)를 기준으로 12.5 중량% 이상, 바람직하게는 15 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 45 중량%인 특정 단량체 B)를 함유하는 수성 2차 분산액을 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<19> 실시예를 포함하여 본원의 명세서 및 청구항에 사용되고 달리 명시적으로 특정되지 않는 한, 모든 수는 명시적으로 사용되지 않았더라도 "약"이라는 단어에 의해서 시작되는 것으로 읽힐 수 있다. 또한, 본원에서 인용된

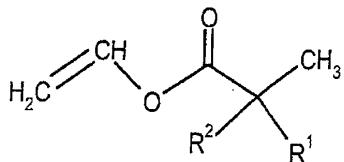
임의의 수치 범위는 그 안에 포함된 모든 하부 범위를 포함하도록 의도된다.

<20> 또한, 공중합체 P)는 임의로는 추가 중합 단계로서 히드록시-관능성 (메트)아크릴산 에스테르를 기재로 하거나 또는 히드록시-관능성 (메트)아크릴산 에스테르를 기재로 한 히드록시-관능성 소수성 공중합체 II') 및 비-관능성 (메트)아크릴산 에스테르 또는 비닐 방향족을 구조 성분으로서 함유할 수 있다. 이는 공중합체 II) 생성 후 동일계 내에서 단량체의 공중합에 의해 생성된다.

<21> 적합한 단량체 Ia)/IIa)는 아크릴산 또는 메타크릴산과 간단한 알코올의 에스테르화 생성물, 예를 들어 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 단량체 B, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트 및 시클로헥실 메타크릴레이트, 및 비닐 폐닐, 예컨대 스티렌, 비닐 톨루엔, α -메틸 스티렌 및 이들과 다른 단량체의 혼합물이다. 바람직한 (메트)아크릴산 에스테르 a)는 탄소 원자가 1 내지 18개인 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 라디칼을 갖는 것들이다. n-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 및 스티렌이 특히 바람직하다.

<22> 또한, 적합한 단량체 Ia)/IIa)는 비닐 알코올과 선형 또는 분지형 지방족 카르복실산의 에스테르화 생성물, 예를 들어 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 또는 비닐 부티레이트이다. 하기 화학식 1의 분지형 지방족 카르복실산의 비닐 에스테르가 바람직하다.

화학식 1



<23>

<24> 식 중, R^1 및 R^2 는 함께 탄소 원자 6, 7 또는 8개를 함유하는 포화 알킬기이고, 화합물 베오바(VeoVa, 상표명) 9, 10 및 11에 상응한다.

<25>

언급된 단량체는 그들의 단일중합체의 유리 전이 온도가 상이하다:

<26>

단량체	T_g [°C]
베오바(상표명) 9	+ 70
베오바(상표명) 10	- 3
베오바(상표명) 11	- 40

<27>

또한, 라디칼 공중합 가능한 추가 단량체를 임의로 공중합체 I)의 제조시 성분 Ia/IIa)의 화합물로서 사용할 수 있다. 이는 예를 들어, 아크릴산 또는 메타크릴산의 유도체, 예를 들어 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴일 수 있다. 또한 비닐 에테르도 가능하다. 임의적으로는 소량으로 사용하는 것이 가능한 성분 Ia/IIa)는 2관능성 또는 보다 고급 관능성 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 비닐 단량체, 예를 들어 헥산디올 디(메트)아크릴레이트 또는 디비닐 벤젠이다. 알킬렌 옥시드-개질 또는 사슬연장된, 수평균 분자량이 ≤ 3000 g/몰, 바람직하게는 ≤ 500 g/몰인 중합성 단량체가 마찬가지로 Ia/IIa)에서 사용될 수 있다. 상기 목적을 위해 적합한 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 개별적이거나 또는 혼합된 형태인 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌 옥시드이다.

<28>

본 발명에 따른 폴리아크릴레이트는 탄소 원자가 8개 이상인 지방족 라디칼을 함유하는 (메트)아크릴산 에스테르형의 특정 단량체 B)를 수지를 기준으로 12.5 중량% 이상, 바람직하게는 15 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 45 중량%로 함유한다. 이러한 유형의 적합한 단량체는 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소 원자가 8개 이상인 지방족 알코올 (모노올)의 에스테르이고, 탄소 원자가 8개 이상인 지방족 포화 선형 알코올이 바람직하다.

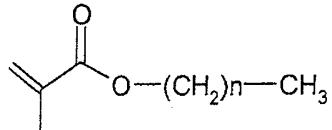
<29>

적합한 지방족 포화 선형 알코올은 천연 지방산으로부터 유래한 것들, 예를 들어 라우릴 (C_{12}), 미리스틸 (C_{14}), 팔미틸 (C_{16}), 스테아릴 (C_{18}) 및 베헤닐 (C_{22}) 알코올이다. 다른 적합한 지방족 포화 알코올은 예를 들어 2-에

틸 헥사놀, n-옥타놀, 노나놀 또는 n-데카놀이다.

<30> 탄소 원자가 8개 이상인 지방족 라디칼을 함유하는 (메트)아크릴산 에스테르형의 추가로 적합한 단량체 B)는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 미리스틸 아크릴레이트, 팔미틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 또는 베헤닐 아크릴레이트 및 상응하는 메타크릴산 유도체이다. 특히 바람직한 단량체 B)는 알코올 라디칼에 12개 내지 22개의 탄소 원자를 함유하며, 예를 들어 하기 화학식 2를 갖는 화합물과 같다.

화학식 2



<31>

<32> 식 중, n은 12, 16.4 또는 17이다.

<33> 또한, 탄소 원자가 10개 이상인 지환족 알코올 (모노올)을 기재로 한 (메트)아크릴산 에스테르, 예를 들어 i-보르닐 아크릴레이트 또는 i-보르닐 메타크릴레이트가 단량체 B)로서 적합하다.

<34> 적합한 히드록시-관능성 단량체 Ib)/IIb)는 예를 들어 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트이다. 바람직한 단량체 Ib)/IIb)는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 또는 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 이들 화합물의 혼합물이다.

<35> 적합한 올레핀계 불포화 산-관능성 단량체 IIc)는 술폰산 또는 카르복실산-관능성 단량체이고, 카르복실산-관능성 단량체, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, β-카르복시에틸 아크릴레이트, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 무수물, 이타콘산 또는 이염기산 또는 무수물의 모노알킬 에스테르, 예를 들어 말레산 모노알킬 에스테르가 바람직하며, 아크릴산 또는 메타크릴산이 특히 바람직하다.

<36> 또한, 포스페이트 또는 포스포네이트 또는 술폰산 또는 술포네이트기를 갖는 불포화 라디칼 중합성 화합물, 예를 들어 WO-A 00/39181 (8쪽, 13줄 내지 9쪽 19줄)에 기술된 것들이 성분 IIc)의 화합물로서 적합하다.

<37> 공중합체 P)에서 단량체 B)를 포함하는 단량체 Ia)/IIa)의 비율은 23 내지 89.4 중량부, 바람직하게는 48 내지 85.3 중량부, 특히 바람직하게는 56.5 내지 81.5 중량부이고, 공중합체 P) 중 단량체 Ib)/IIb)의 비율은 10 내지 65 중량부, 바람직하게는 13.5 내지 46.5 중량부, 특히 바람직하게는 17 내지 40 중량부이고, 공중합체 P) 중의 단량체 IIc)의 비율은 0.6 내지 12 중량부, 바람직하게는 1.2 내지 5.5 중량부, 특히 바람직하게는 1.5 내지 3.5 중량부이다.

<38> 산-관능성 단량체 IIc)는 공중합체 P)가 5 내지 55 mg KOH/g 고체, 바람직하게는 10 내지 35 mg KOH/g 고체, 특히 바람직하게는 12.5 내지 27.5 mg KOH/g 고체의 산가를 갖도록 하는 양으로 사용된다.

<39> 공중합체 P) 중 히드록시-관능성 소수성 그래프트 기재 I)의 비율은 50 내지 95 중량부, 바람직하게는 75 내지 90 중량부이고, 공중합체 P) 중 히드록시-관능성 친수성 중합체 II)의 비율은 5 내지 50 중량부, 바람직하게는 10 내지 25 중량부이다.

<40> 불포화 단량체를 중합하기 위한 절차는 당업자에게 그 자체로 익숙하다. 전형적으로, 적합한 용매를 반응 용기에 넣고 불포화 단량체를 그 안으로 공급하고, 라디칼 개시제를 사용하여 중합한다.

<41> 중합 반응에 적합한 개시제는 유기 퍼옥시드, 예를 들어 디-tert-부틸 퍼옥시드, 디쿠밀 퍼옥시드 또는 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트 및 아조 화합물, 예를 들어 아조디이소부티르산 닉트릴(AIBN)이다. 개시제의 사용량은 목적하는 분자량에 좌우된다. 공정 안전 및 보다 용이한 취급의 이유로, 퍼옥시드 개시제도 또한 상기 언급된 유형의 적합한 유기 용매 중의 용액으로서 사용될 수 있다.

<42> 방법의 바람직한 실시양태는 단량체 혼합물 I) 및 II)의 언급된 순서대로의 2단계 첨가 및 중합을 포함한다. 제1 단계 (i)에서, OH기가 12 내지 250 mg KOH/h 고체, 바람직하게는 50 내지 200 mg KOH/g 고체인 히드록시-관능성 소수성 중합체 I)을 단량체 Ia) 및 Ib)로부터 생성한다. 후속 단계 (ii)에서, 히드록시-관능성 친수성 중합체 II)를 단계 (i)로부터 수득된 중합체 I)의 용액에서 단량체 IIa) 내지 IIc)로부터 생성하고, 여기서 상

기 히드록시-관능성 친수성 중합체 II)의 OH가가 20 내지 250 mg KOH/g 고체, 바람직하게는 120 내지 220 mg KOH/g 고체이고, 산가는 50 내지 250 mg KOH/g 고체, 바람직하게는 110 내지 200 mg KOH/g 고체이다.

<43> 특정 단량체 B)는 구조 성분 Ia) 및 구조 성분 IIa) 둘다에서 사용될 수 있다. 이들은 바람직하게는 구조 성분 Ia)를 통해 중합체에 도입된다.

<44> 공중합체 P)는 유기 공용매 C)에서 단량체 혼합물 I) 및 II)의 라디칼 개시된 공중합을 이용하여 생성된다. 유기 용매의 양은 생성 공중합체 용액의 고체 함량이 95 내지 60 중량%, 바람직하게는 92.5 내지 80 중량%이 되도록 결정한다.

<45> 페인트 기술에서 공지된 임의의 용매가 유기 용매 C)로서 적합하고, 수분산액 중 공용매로서 통상적으로 사용되는 것들, 예를 들어 알코올, 에테르, 에테르기 함유 알코올, 에스테르, 케톤 또는 비극성 탄화수소, 예를 들어 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 이를 용매의 혼합물이 바람직하다.

<46> 유기 아민 또는 수용성 무기 염기가 단량체 IIc)를 통해 중합체 II)로 중합된 산기, 바람직하게는 카르복실기를 중화하는데 사용될 수 있다. N-메틸 모르폴린, 트리에틸아민, 디메틸 에탄올아민, 디메틸 이소프로판올아민, 메틸 디에탄올아민, 트리에탄올아민 또는 에틸 디이소프로필아민이 바람직하다. 마찬가지로 디에틸 에탄올아민, 부탄올아민, 모르폴린, 2-아미노메틸-2-메틸 프로판 또는 이소포론 디아민이 적합하다.

<47> 중화제는 중화도가 산기의 70 내지 130%, 바람직하게는 90 내지 105%이 되게 하는 양으로 첨가되며, 여기서 중화제의 양은 특히 바람직하게는 모든 산기가 염 형태로 전환된 후에도 유리 중화제가 여전히 존재하도록 첨가된다. 이는 100% 초과의 중화도에 상응한다. 분산 안정성, 페인트 안정성, 안료 습윤 및 필름 외관 특성이 상기 방식으로 유의하게 향상될 수 있음이 발견되었다.

<48> 수분산액의 pH는 6.0 내지 11.0, 바람직하게는 7.0 내지 10.0이고, 고체 함량은 35 내지 65 중량%, 바람직하게는 40 내지 55 중량%이다.

<49> 따라서, 본 발명은 또한 제1 단계 (i)에서 OH가가 12 내지 250 mg KOH/g 고체인 히드록시-관능성 소수성 그래프트 기재 I)을 단량체 Ia) 및 Ib)로부터 생성하고, 제2 단계 (ii)에서 단량체 IIa) 내지 IIc)를 단계 (i)로부터 수득된 그래프트 기재의 용액 중에서 중합하며, 이때 단량체 B)를 단계 (i) 및/또는 단계 (ii), 특히 단계 (i)에서 사용하고, 생성된 히드록시-관능성 친수성 중합체의 OH가가 20 내지 250 mg KOH/g 고체이고 산기가 50 내지 250 mg KOH/g 고체이고, 단량체 I) 및 II)의 혼합물의 라디칼 개시된 공중합을 공용매 C) 중에서 실시하고, 이어서 상기 공중합체 생성 후에 중화제를 첨가함으로써 분산에 필요한 이온기를 생성하고, 이어서 물을 공중합체에 첨가하거나 또는 공중합체를 다량의 물에 넣어 분산 단계를 실시하는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 수성 폴리아크릴레이트 분산액의 제조 방법을 제공한다.

<50> 본 발명에 따른 수성 폴리아크릴레이트 분산액은 임의로는 예를 들어 폴리에스테르, 폴리우레тан, 폴리에테르, 폴리에폭시드 또는 폴리아크릴레이트를 기재로 한 기타 결합제 또는 분산액과 함께 가교제 수지와 조합하여, 및 임의로는 안료와 함께 페인트 또는 코팅 화합물에 또는 페인트 또는 코팅 화합물로서 사용된다. 페인트 기술에서 통상적인 보조 물질 및 첨가제, 예를 들어 탈포제, 증점제, 안료, 분산제, 촉매, 피막 형성 억제제, 침전방지제(anti-settling agents) 또는 유화제가 개별 성분을 혼합함으로써 수성 페인트 또는 결합제의 제조 전, 동안 또는 후에, 및 또한 단일 성분으로서 가공을 위한 코팅 화합물의 제조시에 첨가될 수 있다.

<51> 마찬가지로, 본 발명에 따른 수성 폴리아크릴레이트 분산액을 함유하는 코팅 화합물을 제공한다.

<52> 본 발명에 따른 수성 폴리아크릴레이트 분산액 함유 코팅 화합물은 우수한 범위의 특성을 갖는 수성 페인트 및 코팅 시스템이 사용되는 모든 분야, 예를 들어 광물 빌딩 재료 표면의 코팅, 목재 및 목질계 재료의 페인팅 및 실링(sealing), 금속 표면의 코팅, 아스팔트 또는 역청질 도로 포장재(covering)의 코팅 또는 페인팅, 또는 다양한 플라스틱 표면의 페인팅 및 실링에 적합하다.

<53> 본 발명에 따른 수성 폴리아크릴레이트 기재 페인트 또는 코팅 화합물은 개별 도포 및 표준 도포에서, 예를 들어 공업용 페인팅 및 차량용 베이스 및 재도장 페인팅의 분야에서 사용될 수 있는 프라이머, 충전제, 착색되거나 또는 투명한 탑 코트 또는 클리어 코트 및 단일 코트 페인트이다.

<54> 본 발명에 따른 수성 폴리아크릴레이트 분산액을 바람직하게는 친수성 및/또는 소수성 폴리이소시아네이트와 함께, 특히 바람직하게는 친수성 및 소수성 폴리이소시아네이트와 함께 사용하여, 180°C 이하의 실온에서 금속 표면 또는 플라스틱용 2성분 코팅 화합물 또는 페인트를 생성하거나, 또는 아미노 가교제 수지와 함께 사용하여 단일 코트 페인트의 형태로 또는 탑 코트로서 110°C 내지 180°C에서 금속 표면을 위한 코팅 및 페인트를 생성한

다.

<55> 마찬가지로, 본 발명은 본 발명에 따른 수성 폴리아크릴레이트 분산액을 1종 이상의 가교제, 바람직하게는 폴리이소시아네이트와 함께 함유하는 2성분 코팅 화합물을 제공한다.

<56> 상기 폴리이소시아네이트는 전형적으로 분자당 2개 이상의 NCO기를 갖고, 예를 들어 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이토시클로헥산, 비스-(4-이소시아네이토시클로헥산)메탄, 1,3-디이소시아네이토벤젠, 트리이소시아네이토노난 또는 이성질체성 2,4- 및 2,6-TDI를 기재로 하고, 또한 우레탄, 이소시아누레이트 및/또는 뷰렛기를 가질 수 있다.

<57> 지방족 또는 치환족 폴리이소시아네이트를 기재로 한 임의로 친수화된 상기 언급된 유형의 저 점도 폴리이소시아네이트의 사용이 바람직하다.

<58> 가교제로서 사용되는 폴리이소시아네이트는 일반적으로 23°C에서 10 내지 5000 mPas의 점도를 갖고, 또한 점도를 조정하기 위해서 원한다면 소량의 불활성 용매와 혼합될 수 있다.

<59> 수용성 또는 분산성 폴리이소시아네이트는 예를 들어 카르복실레이트, 슬포네이트 및/또는 폴리에틸렌 옥시드기 및/또는 폴리에틸렌 옥시드/폴리프로필렌 옥시드기로 개질하여 수득될 수 있다. 폴리이소시아네이트는 예를 들어 소량의 일가 친수성 폴리에테르 알코올과 반응시켜 친수화될 수 있다. 이러한 친수화된 폴리이소시아네이트의 제조는 EP-A 0 540 985(3쪽 55줄 내지 4쪽 5줄)에 기술되어 있다.

<60> 또한, DE-A 100 078 21(2쪽 66줄 내지 3쪽 5줄)에 기술된 트리이소시아네이토노난을 기재로 한 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물 및 DE-A 100 24 624(3쪽 13줄 내지 33줄)에 예로써 기술된 이온기(슬포네이트, 포스포네이트기)로 친수화된 폴리이소시아네이트가 적합하다.

<61> 또한, 알로파네이트화 조건 하에서 저 단량체 폴리이소시아네이트와 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르 알코올을 반응시켜 생성되는, EP-A 959 087(3쪽 39줄 내지 51줄)에 기술된 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트가 매우 적합하다.

<62> 상술한 폴리이소시아네이트 가교제의 혼합물의 사용은 물론 원리상으로 가능하다. 상기 기술된 알로파네이트 개질 폴리이소시아네이트 이외에 친수화된 폴리이소시아네이트를 함유하는 혼합물이 특히 바람직하다.

<63> 코팅은 다양한 분무법, 예를 들어 압축 공기, 무공기 또는 정전기 분무법에 의해서 1성분 또는 임의로는 2성분 분무 플랜트를 사용하여 생성될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 수성 폴리아크릴레이트 분산액으로 생성된 코팅 화합물은 기타 방법, 예를 들어 브러싱, 롤링 또는 나이프 도포에 의해서 도포될 수 있다.

<64> <실시예>

<65> 원재료:

<66> I) 단량체

<67> 아크릴산

<68> n-부틸 아크릴레이트

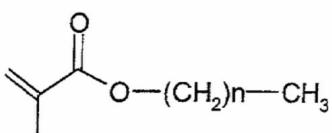
<69> n-부틸 메타크릴레이트

<70> 2-에틸헥실 메타크릴레이트

<71> 2-히드록시에틸 메타크릴레이트

<72> 메틸 메타크릴레이트

<73> 메타크릴산 에스테르:



<74>

- <75> 메타크릴산 에스테르 13.0 "AM009": n = 12, 합성 라우릴 메타크릴레이트 (CAS 번호 90551-76-1, 뤼 게엠바하사 (Roehm GmbH & Co. KG), 독일 다큐스타트 소재)
- <76> 메타크릴산 에스테르 17.4 "AM010": n = 16.4 (CAS 번호 90551-84-1, 뤼 게엠바하사, 독일 다큐스타트 소재)
- <77> 스테아릴 메타크릴레이트: n = 17 (CAS 번호 32360-05-7)
- <78> II) 개시제
- <79> 디-tert-부틸 퍼옥시드
- <80> III) 용매
- <81> 부톡실(Butoxy1)[®] 아세트산-(3-메톡시-n-부틸)에스테르 (셀라니스 케미칼스 유럽 게엠바하사 (Celanese Chemicals Europe GmbH), 독일 소재)
- <82> 솔베소(Solvesso)[®] 100: 방향족 탄화수소, 초기 비점 (ASTM D86-05) 162°C, 엑손-케미, 에소 도이치란트 게엠바하사(Exxon-Chemie, Esso Deutschland GmbH)
- <83> IV) 기타
- <84> 바이실론(Baysilon)[®] VP AI 3468: 흐름 제어제, 란세스 아게사(Lanxess AG), 독일 레버쿠젠 소재
- <85> 바이히더(Bayhydur)[®] VP LS 2319: 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재 친수화 지방족 폴리이소시아네이트, NCO 함량 = 18.2 ± 0.5%, 바이엘 머티리얼사이언스 아게사(Bayer MaterialScience AG), 독일 레버쿠젠 소재
- <86> 보르히겔(Borchigel)[®] PW25: 증점제, 보르히스 게엠바하(Borchers GmbH), 독일 랑겐펠트 소재
- <87> 데스모더(Desmodur)[®] XP 2565: 이소포론 디이소시아네이트 기재 지방족 알로파네이트 개질 폴리이소시아네이트, 부틸 아세테이트 중 80%, NCO 함량 = 12.0 ± 0.5%, 바이엘 머티리얼사이언스 아게사, 독일 레버쿠젠 소재
- <88> 서피놀(Surfynol)[®] 104 BC: 탈포제 및 습윤제, 에어프로덕츠 게엠바하사(AirProducts GmbH), 독일 소재
- <89> 비교 실시예 1 (=EP-A 0 947 557로부터의 실시예 3)
- <90> 부틸 글리콜 186 g 및 솔베소[®] 100 186 g을 교반기, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 6 ℓ 반응 용기에 넣고 145°C로 가열하였다. 상기 온도에서, 메틸 메타크릴레이트 750 g, 스티렌 125 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 445 g, n-부틸 아크릴레이트 538 g 및 n-부틸 메타크릴레이트 87 g으로 이루어진 혼합물 1)을 3시간 동안 첨가한 후, 곧바로 메틸 메타크릴레이트 128 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 180 g, n-부틸 아크릴레이트 100 g 및 아크릴산 60 g으로 이루어진 혼합물 2)를 1.5시간 동안 첨가하였다. 동시에, 부틸 글리콜 및 솔베소[®] 100 의 1:1 혼합물 70 g 중 디-tert-부틸 퍼옥시드 88 g의 용액을 5시간 내에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 2시간 동안 145°C에서 교반하고, 100°C로 냉각하고 N,N-디메틸 에탄올아민 76 g을 첨가하였다. 30분 동안 균일화시킨 후, 혼합물을 80°C에서 2시간 내에 물 2700 g으로 분산시켰다. 하기 자료를 갖는 분산액을 얻었다:
- | | | |
|------|---------------------------------------|---------------------------|
| <91> | OH 함량 (고체, 이론적으로 계산됨) | 3.3% |
| <92> | 산가 (고체) | 20 mg KOH/g |
| <93> | 고체 함량 | 43.8 % |
| <94> | 점도 | 1400 mPas _{23°C} |
| <95> | pH (수 중 10 %) | 8.1 |
| <96> | 중화도 | 105 % |
| <97> | 평균 입자 크기 | 110 nm |
| <98> | 공용매: | 7.7 중량% |
| <99> | 실시예 2 (본 발명에 따름, 15% 메타크릴산 에스테르 17.4) | |

<100> 부틸 글리콜 158.3 g 및 솔베소[®] 100 220.6 g을 교반기, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 6 l 반응 용기에 넣고 138°C로 가열하였다. 상기 온도에서 부틸 글리콜 8 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 8 g으로 이루어진 혼합물을 30분 내에 적가하였다. 이어서, 부틸 글리콜 34.3 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 34.3 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 680.0 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 445.0 g 및 n-부틸 아크릴레이트 482.2 g로 이루어진 혼합물, 및 메타크릴산 에스테르 17.4 375.0 g을 5시간 내에 동시에 적가하였다. 그후 곧바로 부틸 글리콜 8.0 g 및 디-tert-부틸페옥시드 20 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 127.5 g, 2-히드록시 에틸 메타크릴레이트 180.0 g, n-부틸 아크릴레이트 100.0 g 및 아크릴산 60 g으로 이루어진 혼합물을 동시에 첨가하였다. 138°C에서 1시간 동안 교반한 후, 100°C로 냉각하고 N,N-디메틸 에탄올아민 77.9 g을 첨가하였다. 30분 동안 균일화시킨 후, 혼합물을 물 2795 g으로 80°C에서 2시간 내에 분산시켰다. 하기 자료를 갖는 공중합체 분산액을 수득하였다:

<101>	OH 함량 (고체로부터 이론치)	3.3 %
<102>	산가 (고체)	21 mg KOH/g
<103>	고체 함량	43.0 %
<104>	점도	1750 mPas _{23°C}
<105>	pH (수 중 10%)	8.2
<106>	중화도	105 %
<107>	평균 입자 크기	121 nm
<108>	공용매:	7.7 중량%
<109>	실시예 3 (본 발명에 따름, 30% 메타크릴산 에스테르 17.4)	

<110> 부틸 글리콜 158.3 g 및 솔베소[®] 100 220.6 g을 교반기, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 6 l 반응 용기에 넣고 138°C로 가열하였다. 상기 온도에서, 부틸 글리콜 8 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 8 g으로 이루어진 혼합물을 30분 내에 적가하였다. 이어서, 부틸 글리콜 34.3 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 34.3 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 460.5 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 445.0 g 및 n-부틸 아크릴레이트 326.7 g으로 이루어진 혼합물, 및 메타크릴산 에스테르 17.4 750.0 g을 5시간 내에 동시에 적가하였다. 그후 곧바로 부틸 글리콜 8.0 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 20.0 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 127.5 g, 2-히드 록시에틸 메타크릴레이트 180.0 g, n-부틸 아크릴레이트 100.0 g 및 아크릴산 60 g으로 이루어진 혼합물을 동시에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 138°C에서 1시간 동안 교반하고, 이어서 100°C로 냉각하고 N,N-디메틸 에탄올아민 77.9 g을 첨가하였다. 30분 동안 균일화시킨 후, 혼합물을 물 3155 g으로 80°C에서 2시간 내에 분산시켰다. 하기 자료를 갖는 공중합체 분산액을 얻었다:

<111>	OH 함량 (고체로부터의 이론치)	3.3 %
<112>	산가 (고체)	20 mg KOH/g
<113>	고체 함량	40.5 %
<114>	점도	2950 mPas _{23°C}
<115>	pH (수 중 10 %)	8.4
<116>	중화도	105%
<117>	평균 입자 크기	110 nm
<118>	공용매:	7.7 중량%
<119>	실시예 4 (본 발명에 따름, 40% 메타크릴산 에스테르 17.4)	

<120> 부틸 글리콜 158.3 g 및 솔베소[®] 100 220.6 g을 교반기, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 6 l 반응 용기에 넣고 138°C로 가열하였다. 상기 온도에서, 부틸 글리콜 8 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 8 g으로 이루어진 혼합물을 30분 내에 적가하였다. 이어서, 부틸 글리콜 34.3 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 34.3 g으로 이루어진 혼합물

및 메틸 메타크릴레이트 460.5 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 445.0 g 및 n-부틸 아크릴레이트 76.7 g으로 이루어진 혼합물, 및 메타크릴산 에스테르 17.4 1000.0 g을 5시간 내에 동시에 적가하였다. 그후 곧바로 부틸 글리콜 8.0 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 20.0 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 127.5 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 180.0 g, n-부틸 아크릴레이트 100.0 g 및 아크릴산 60 g으로 이루어진 혼합물을 동시에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 138°C에서 1시간 동안 혼합하고, 이어서 100°C로 냉각하고 N,N-디메틸 에탄올아민 77.9 g을 첨가하였다. 30분 동안 균일화시킨 후, 혼합물을 물 3155 g으로 80°C에서 2시간 내에 분산시켰다. 하기 자료를 갖는 공중합체 분산액을 얻었다:

<121> OH 함량 (고체로부터의 이론치) 3.3 %

<122> 산가 (고체) 20 mg KOH/g

<123> 고체 함량 40.3 %

<124> 점도 2200 mPas_{23°C}

<125> pH (수 중 10 %) 8.3

<126> 중화도 105%

<127> 평균 입자 크기 133 nm

<128> 공용매: 7.7 중량%

<129> 실시예 5 (본 발명에 따름, 15% 메타크릴산 에스테르 13.0)

<130> 부틸 글리콜 158.3 g 및 솔베소[®] 100 220.6 g을 교반기, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 6 l 반응 용기에 넣고 138°C로 가열하였다. 상기 온도에서, 부틸 글리콜 8 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 8 g으로 이루어진 혼합물을 30분 내에 적가하였다. 이어서, 부틸 글리콜 34.3 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 34.3 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 680.0 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 445.0 g 및 n-부틸 아크릴레이트 482.2 g으로 이루어진 혼합물, 및 메타크릴산 에스테르 13.0 375.0 g을 5시간 내에 동시에 적가하였다. 그후 곧바로 부틸 글리콜 8.0 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 20.0 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 127.5 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 180.0 g, n-부틸 아크릴레이트 100.0 g 및 아크릴산 60 g으로 이루어진 혼합물을 동시에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 138°C에서 1시간 동안 혼합하고, 이어서 100°C로 냉각하고 N,N-디메틸 에탄올아민 77.9 g을 첨가하였다. 30분 동안 균일화시킨 후, 혼합물을 물 2765 g으로 80°C에서 2시간 내에 분산시켰다. 하기 자료를 갖는 공중합체 분산액을 얻었다:

<131> OH 함량 (고체로부터의 이론치) 3.3 %

<132> 산가 (고체) 20 mg KOH/g

<133> 고체 함량 43.5 %

<134> 점도 1950 mPas_{23°C}

<135> pH (수 중 10 %) 8.3

<136> 중화도 105%

<137> 평균 입자 크기 116 nm

<138> 공용매:

<139> 실시예 6 (본 발명에 따름, 15% 2-에틸헥실 메타크릴레이트)

<140> 부틸 글리콜 158.3 g 및 솔베소[®] 100 220.6 g을 교반기, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 6 l 반응 용기에 넣고 138°C로 가열하였다. 상기 온도에서, 부틸 글리콜 8 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 8 g으로 이루어진 혼합물을 30분 내에 적가하였다. 이어서, 부틸 글리콜 34.3 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 34.3 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 680.0 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 445.0 g 및 n-부틸 아크릴레이트 482.2 g으로 이루어진 혼합물, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 375.0 g을 5시간 내에 동시에 적가하였다. 그후 곧바로 부틸 글리콜 8.0 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 20.0 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 127.5 g, 2-히드록

시에틸 메타크릴레이트 180.0 g, n-부틸 아크릴레이트 100.0 g 및 아크릴산 60 g으로 이루어진 혼합물을 동시에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 138°C에서 1시간 동안 혼합하고, 이어서 100°C로 냉각하고 N,N-디메틸 에탄올아민 77.9 g을 첨가하였다. 30분 동안 균일화시킨 후, 혼합물을 물 2765 g으로 80°C에서 2시간 내에 분산시켰다. 하기 자료를 갖는 공중합체 분산액을 얻었다:

<141> OH 함량 (고체로부터의 이론치) 3.3 %

<142> 산가 (고체) 21 mg KOH/g

<143> 고체 함량 45.0 %

<144> 점도 1720 mPas_{23°C}

<145> pH (수 중 10 %) 8.5

<146> 중화도 105%

<147> 평균 입자 크기 131 nm

<148> 공용매: 7.7 중량%

<149> 실시예 7 (본 발명에 따름, 15% 스테아릴 메타크릴레이트)

<150> 부틸 글리콜 158.3 g 및 솔베소[®] 100 220.6 g을 교반기, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 6 l 반응 용기에 넣고 138°C로 가열하였다. 상기 온도에서, 부틸 글리콜 8 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 8 g으로 이루어진 혼합물을 30분 내에 적가하였다. 이어서, 부틸 글리콜 34.3 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 34.3 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 680.0 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 445.0 g 및 n-부틸 아크릴레이트 482.2 g으로 이루어진 혼합물, 및 스테아릴 메타크릴레이트 375.0 g을 5시간 내에 동시에 적가하였다. 그후 곧바로 부틸 글리콜 8.0 g 및 디-tert-부틸 페옥시드 20.0 g으로 이루어진 혼합물 및 메틸 메타크릴레이트 127.5 g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 180.0 g, n-부틸 아크릴레이트 100.0 g 및 아크릴산 60 g으로 이루어진 혼합물을 동시에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 138°C에서 1시간 동안 혼합하고, 이어서 100°C로 냉각하고 N,N-디메틸 에탄올아민 77.9 g을 첨가하였다. 30분 동안 균일화시킨 후, 혼합물을 물 2765 g으로 80°C에서 2시간 내에 분산시켰다. 하기 자료를 갖는 공중합체 분산액을 얻었다:

<151> OH 함량 (고체로부터의 이론치) 3.3 %

<152> 산가 (고체) 20 mg KOH/g

<153> 고체 함량 43.1 %

<154> 점도 2250 mPas_{23°C}

<155> pH (수 중 10 %) 8.5

<156> 중화도 105%

<157> 평균 입자 크기 115 nm

<158> 공용매: 7.6 중량%

<159> 적용 실시예 8A 내지 H

<160> 클리어 코트를 하기 표에 따라 제조하고 눈금 나이프를 사용하여 도포하였다. 기포 한계는 실온에서 30분의 증발 후 및 80°C에서 20분 간의 강제 건조 후에 시작적으로 결정하였다.

표 1

<161> 기포 한계의 결정

사용량 [g]	A	B	C	D	E	F	G	H
실시예 1	504							
실시예 2		524						

실시예 3			555					555
실시예 4				558				
실시예 5					508			
실시예 6						491		
실시예 7							522	
서피놀 [®] 104 BC	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
보히겔 [®] PW25	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
바이실론 [®] VP AI 3468	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
부록실 [®] 중 80 %, 바이히더 [®] VP LS 2319	191.1	191.1	191.1	191.1	191.1	191.1	191.1	44.5
데스모더 [®] XP 2565								178.1
물	65	10	16	11	61	78	12	18
기포 한계 [μm]	60	90	130	110	100	105	120	145

<162> 상기 기술된 모든 참조 문헌은 모든 유용한 목적을 위해 그 전체로 참고로 인용한다.

<163> 본 발명을 구체화한 일부 특정 구조를 나타내고 설명하였으나, 기본적인 발명적 사상의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 일부의 변형 및 재배치가 이루어질 수 있으며, 이는 본원에 나타내고 설명한 특정 형태로 제한되지 않은 당업자에게 명백할 것이다.