



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0106601
(43) 공개일자 2016년09월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/16 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) C09D 7/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 175/16 (2013.01)
C08G 18/0842 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018598
(22) 출원일자(국제) 2016년12월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년07월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/077510
(87) 국제공개번호 WO 2015/086796
국제공개일자 2015년06월18일
- (30) 우선권주장
102013020915.3 2013년12월12일 독일(DE)
14160872.9 2014년03월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
드리테 파텐트포트폴리오 베타일리궁스게젤샤프트
엠베하 운트 코. 카게
독일 쉐네펠트 베를린 슈트라쎄 1 (우:12529)
- (72) 발명자
지베르츠, 키르스텐
독일 61130 니데라우 반호프슈트라쎄 106 베
코흐, 클라우스-우베
독일 45659 레클링하우젠 요스테슈트라쎄 46
프리트, 요르게
독일 48308 젠덴 딜렌바움 81
- (74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 비수용성, 투명분산액 형성용 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 반응성 희석제; 40nm 미만의 평균직경을 가진 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자를 생성하기 위하여 상기 반응성 희석제에서 폴리이소시아네이트와 폴리올 및 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르를 반응시켜 수득될 수 있는 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자; 및 개시제를 포함하는 비수용성 투명분산액 형성용 코팅 조성물에 관한 것이다. 상응하는 코팅 조성물은 상기 코팅 조성물의 경화 후에 특히 접착강도, 경도 및 마이크로스크래치 저항성에 관하여 매우 우수하여 많은 경우에 나노입자로 구성된(nanoparticulate) 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자 없이도 편의상 상용가능한 코팅 생성물에 비하여 탁월하다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/3206 (2013.01)
C08G 18/4854 (2013.01)
C08G 18/6674 (2013.01)
C08G 18/6677 (2013.01)
C08G 18/672 (2013.01)
C08G 18/755 (2013.01)
C09D 7/001 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 비수용성 투명분산액 형성용 코팅 조성물:

반응성 희석제;

상기 반응성 희석제에서 하나 이상의 폴리이소시아네이트와 하나 이상의 폴리올 및 하나 이상의 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르를 반응시켜 40nm 미만의 평균직경을 가진 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자를 생성함으로써 수득되는 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자; 및

개시제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응성 희석제는 다기능성 (메타)아크릴레이트, 바람직하게는 이기능성 (메타)아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자 내에 포함되는 하나 이상의 폴리이소시아네이트는 지방족 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 지환족 폴리이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자 내에 포함되는 하나 이상의 폴리올은 하나 이상의 이기능성 및 하나 이상의 삼기능성 폴리올을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 삼기능성 폴리올은 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 프로필렌 글리콜을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올은 500~5000g/mol의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르디올 및 50~500g/mol의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르트리올을 포함하고, 상기 50~500 g/mol의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르트리올의 OH기의 몰량은 500~5000g/mol의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르디올 및 50~500 g/mol의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르트리올의 총몰량에 대하여 약 3~25%, 바람직하게는 약 5~15%인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자의 함량은 분산액의 총량에 대하여 30~50중량%, 바람직하게는 35~45중량%인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개시제는 UV 활성 광개시제, 특히 노리시 I형(Norrish type I)인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 소포제(defoaming agents), 용매 및 필름형성제(film formers) 중 선택된 1종 이상을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 필름형성제는 셀룰로오스 유도체, 바람직하게는 셀룰로오스 에스테르, 더욱 바람직하게는 셀룰로오스 아세토부티레이트(cellulose acetobutyrate)인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 50~500mPas, 바람직하게는 80~300mPas, 더욱 바람직하게는 100~250mPas 범위의 점도를 가지고, 상기 점도는 100s^{-1} 전단속도 및 $T = 25\sim 26^{\circ}\text{C}$ 에서 원뿔-평판 기하학(cone and plate geometry)을 이용하여 유동학상으로 결정되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 코팅 조성물을 기판에 적용하고 상기 기판상의 조성물을 경화함으로써 수득되는 코팅 기판.

청구항 13

기판은 유리, 금속, 바람직하게는 알루미늄, 아연 또는 철 표면을 가지는 유리, 금속 및 플라스틱, 바람직하게는 PVC 또는 폴리카보네이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅된 기판.

청구항 14

하기 단계를 포함하는 코팅 기판의 제조방법:

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 코팅 조성물을 기판에 적용하는 단계; 및

상기 기판 상의 코팅 조성물을 경화하는 단계.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 조성물은 조사에 의해 경화되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반응성 희석제; 상기 반응성 희석제에서 하나 이상의 폴리이소시아네이트와 하나 이상의 폴리올 및 하나 이상의 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르를 반응시켜 40nm 미만의 평균직경을 가진 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자를 생성함으로써 수득되는 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자; 및 개시제를 포함하는 비수용성 투명분산액 형성용 코팅 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에는 비수용성 폴리우레탄 분산액의 중요성이 증가하고 있다. 그 중에서도 코팅제, 결합제 및 접착제로 사용되고 있다.

[0003] 독일특허 제32 48 132호, 독일특허 제35 13 248호, 유럽특허 제0 320 690호 및 유럽특허 제0 318 939호는 주로 코팅제로 사용되는 폴리우레탄 비수용성 분산액을 개시하고 있다. 용매는 탄화수소로 구성되어 있다. 상기 용매의 증발에 의하여 미리 분산된 폴리우레탄 입자의 박막이 형성됨으로써 경화가 일어난다. 독일특허 32 48 132의 분산액은 빛이 통과하지 않는 것(불투명)으로 기재되어 있다.

[0004] 독일공개특허 제10 2005 035 235 A1호는 반응성 희석제 내에서 하나 이상의 폴리올 및 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르와 폴리이소시아네이트를 반응하여 수득되는 반응성 희석제 내의 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자의 비수용성 투명분산액을 개시하고 있으며, 상기 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자는 40 nm 미만의 평균직경을 가지는 것을 특징으로 한다. 독일공개특허 10 2005 035 235 A1는 접착 시스템 및 캐스팅 화합물로 사용되는 대응되는 조성물을 개시하고 있으며, 고체를 생성하기 위하여 경화시킨 분산액은 탁월한 충격강도(impact toughness) 및 높은 결합장력(combined tension) 및 전단저항(shear resistance)을 가진다.

[0005] 그러나 상기 특허들의 조성물은 그 중에서도 열등한 점도와 같이 특히 코팅 용도로는 불만족스럽다. 그래서 경화 후에 완전하게 투명하고, 용도 특성에 관해 특히 접착력, 경도 및 마이크로 스크래치에 대한 저항성의 특성이 동시에 향상된 코팅용 조성물을 요구하고 있다. 한편으로는 코팅물은 가능한 한 투명해야 하는 반면에, 다른 한편으로는 효과적으로 외부 영향에 대하여 하부의 기관(underlying substrate) 또는 생성물을 쉴드하고 보호해서 매일 사용함으로써 손상되지 않도록 해야 하기 때문에, 이들 특성은 조성물이 코팅용으로 사용될 때 특히 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 선행기술의 관점에서 보았을 때, 본 발명의 목적은 선행기술에 비하여 향상된 특성이 있는 폴리우레탄 분산액을 기초로 하여 경화 후에 높은 투명성을 가지고, 접착강도, 경도 및 마이크로-스크래치에 대한 저항성을 가진 코팅 조성물을 제공하는 것이다. 다른 목적은 대응하는 분산액을 간단하게 제조하기 위하여 가능한 개수의 성분으로부터 얻을 수 있는 분산액을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명에 따른 분산액은 용이하고 경제적으로 얻을 수 있는 성분을 제조하는 것이 가능한 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 경화 후의 높은 투명성에 더하여 높은 충격강도, 결합한 장력(combined tension) 및 전단강도를 가진 선행기술보다 향상된 특성이 있는 폴리우레탄 분산액계 접착 제형 및 코팅 제형을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 이전에 언급한 목적뿐만 아니라 기재하지는 않은 추가의 목적은 여기에서 논의된 관계로부터 유추할 수 있으며, 그 결과 다음을 포함하는 비수용성 투명분산액 형성용 코팅 조성물에 의하여 달성될 수 있다:

[0009] 반응성 희석제;

[0010] 상기 반응성 희석제에서 하나 이상의 폴리이소시아네이트와 하나 이상의 폴리올 및 하나 이상의 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르를 반응시켜 40nm 미만의 평균직경을 가진 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자를 생성함으로써 수득되는 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자; 및

[0011] 개시제.

[0012] 그래서, 본 발명은 한편으로는 메타크릴릭 에스테르로 기능화된 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자, 다른 한편으로는 개시제 뿐만 아니라 반응성 희석제를 포함하는 비수용성 투명성 분산액용 코팅 조성물을 제공하고, 이에 의하여 반응성 희석제의 매트릭스 내로 공유결합된 반응성 희석제의 중합반응 동안에 기능화된 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자를 결합하는 것이 가능하다.

발명의 효과

[0013] 코팅물 내로 일반적인 추가의 첨가제를 조성물 내로 혼합하거나 시판용 코팅 조성물과 함께 조성물을 혼합하고, 코팅물로서 그로부터 수득되는 제형을 사용하는 것이 가능하다고 하더라도 본 발명에 의한 코팅 조성물은 코팅 물로 직접 사용될 수 있다.

[0014] 경화된 분산액의 형태에서, 본 발명에 의한 코팅 조성물은 다양한 기관상으로서의 탁월한 접착강도, 우수한 정도 및 마이크로-스크래치에 대한 우수한 저항성을 가지며, 이는 그 안에 포함된 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자에 의하여 제공된다.

[0015] 상기 기재된 분산액의 추가의 이점은 비교적 장시간 동안, 즉 상온에서 2개월 이상 동안 안정하여 저장될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명에 있어서, 용어 "친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르"는 알코올로부터 유래한 그 라디칼 내로 자유 이소시아네이트기와 반응하는 친핵성 기능기를 전달하는 (메타)아크릴릭 에스테르를 가리킨다. 바람직한 친핵성 작용기는 하이드록시기, 아미노기 및 머캅토기이다. 하이드록시기는 특히 바람직하다. 특히 바람직한 하이드록시 기능성을 가진 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르는 "하이드록시기능성 (메타)아크릴릭 에스테르"로 알려져 있다.

[0017] 본 발명에 있어서, 용어 "폴리우레탄 (메타)아크릴레이트"는 폴리우레탄, 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴레이트산 에스테르와 반응했던 자유 말단 이소시아네이트기를 가리킨다. 이와 관련하여, 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르의 친핵성 작용기와 반응하는 이소시아네이트기, 예를 들면, 하이드록시기, 아미노기 또는 머캅토기 및 말단 에틸렌성 불포화 기능성은 (메타)아크릴레이트로부터 유래한 것이 형성된다. 본 발명에 있어서, 용어 "(메타)아크릴릭산"은 메타크릴산, 아크릴산뿐만 아니라 이들 산의 혼합물을 가리킨다. 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르가 폴리우레탄의 자유 이소시아네이트기와 반응하기 때문에, 이를 "캡핑한다"라고 하여 "캡핑제(capping reagents)"로 알려져 있다.

[0018] 본 발명에 따라, 용어 "반응성 희석제"는 하나 이상의 에틸렌성 이중결합을 수용하는 물질을 의미하는 것으로 이해된다. 반응성 희석제는 다음의 기능을 만족한다:

[0019] 1) 반응성 희석제는 하나 이상의 폴리올 및 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르와 폴리이소시아네이트 반응에서의 액체 반응 매질로 작용한다. 반응성 희석제는 상기 언급한 반응에 참여하지 않는다.

[0020] 2) 1)의 조건 하에 반응의 끝에 반응성 희석제는 형성된 기능화한 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자에 대한 액체 분산액이다.

[0021] 3) 추가의 단계에서, 반응성 희석제는 중합에 의하여 경화될 수 있고, 반응의 끝에서 이전에 형성된 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자가 경화된 반응성 희석제 내에 끼워진다.

[0022] 본 발명에 있어서, 단계 3)의 끝에서 수득된 생성물은 "경화 분산액"으로 알려져 있다.

[0023] 중합 매트릭스의 거대분자 내에서 입자의 말단의 에틸렌성 불포화 작용기를 중합함으로써 경화 분산액 내에 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자가 끼워지고 중합 반응성 희석제는 "중합 매트릭스"로 이해된다.

[0024] 본 발명에 있어서, 반응성 희석제는 모든 연관된 것에 제한되지 않으며, 가능한 한 폴리이소시아네이트에 반응성인 모든 작용기가 해당하지는 않는다. 적절한 반응성 희석제를 언급하자면, 예를 들면, DE 10 2005 035 235 A1 [0031]에 언급되어 있다.

[0025] 본 발명에 있어서, 반응성 희석제가 다기능성 (메타)아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 다기능성 (메타)아크릴레이트는 이기능성 (메타)아크릴레이트인 것이 바람직하다. 여기에서 디(메타)아크릴레이트는 프로판디올, 부탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올 및 아이코산디올의 디(메타)아크릴레이트인 것이 특히 적합하다. 또한, 적절한 이기능성 (메타)아크릴레이트는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜,

트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 도데카에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 및 테트라에카프로필렌글리콜 뿐만 아니라 글리세롤 디(메타)아크릴레이트, 2,2'-비스[p-(γ -메타크릴옥시- β -하이드록시프로폭시)페닐프로판] 또는 비스-GMA, 분자당 2 내지 10개의 에폭시기를 갖는 비스페놀 A-메타크릴옥시폴리에톡시페닐)프로판 및 1,2-비스(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로폭시)부탄의 디(메타)아크릴레이트이다. 적절한 트리- 또는 다기능성 (메타)아크릴레이트는 예를 들면 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트이다.

[0026] 극성 단량체를 반응성 희석제로 사용하는 것, 예를 들면, 하이드록시기를 가진 극성 단량체를 접착력을 향상시키기 위하여 사용하는 것이 또한 가능하다. 그러나 이와 관련하여, 예를 들어 하이드록시기를 가진 단량체가 이소시아네이트와의 반응에 투입될 수 있다는 것을 고려해야 한다. 그러므로 상기 단량체는 다중첨가 단계(polyaddition step) 이후에만 분산액에 첨가될 수 있다. 상기 극성 단량체의 양은 불필요하게 수팽창(water swelling)에 대한 민감성을 증가시키지 않도록 편의상 제한한다. 극성, 특히 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자에 공유결합되지 않아 그 기능에 있어서 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르와 구분되는 하이드록시기-함유 단량체는 반응성 희석제의 총량에 대하여 0.1 내지 20중량% 이하의 양으로 사용되는 것이 특히 바람직하다. 그러나 상기에 언급한 바와 같이, 상기 타입의 단량체가 본 발명에 의한 코팅 조성물에서 반응성 희석제의 구성성분으로서 포함되지 않는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명에 있어서, 다기능성 (메타)아크릴레이트는 반응성 희석제의 총량에 대하여 20중량% 이상, 특히 30중량% 이상, 바람직하게는 40중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 70중량% 이상 그리고 가장 바람직하게는 90중량% 이상일 수 있다. 바람직한 실시예에서, 반응성 희석제는 다기능성 (메타)아크릴레이트만으로 구성되어 있고, 보다 바람직하게는 이기능성 (메타)아크릴레이트만으로 구성되어 있다.

[0028] 또한, (메타)아크릴레이트계 반응성 희석제는 (메타)아크릴레이트와 공중합가능한 공단량체를 포함할 수 있다. 이들은 그 중에서도 비닐에스테르, 비닐클로라이드, 비닐리덴클로라이드, 비닐아세테이트, 스티렌, α -메틸스티렌 및 α -에틸스티렌과 같은 결핵에 알킬치환체를 가진 치환 스티렌, 비닐톨루엔 및 p-메틸스티렌과 같은 링에 알킬 치환체를 가진 치환 스티렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리브로모스티렌 또는 테트라브로모스티렌과 같은 할로겐화 스티렌, 비닐- 및 이소프렌일에테르, 말레산 무수물, 말레인이미드, 메틸말레인이미드, 페닐말레인이미드 및 사이클로헥실말레인이미드 및 1,3-부타디엔, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트 및 1,4-부탄디올 디비닐에테르와 같은 디엔을 포함한다.

[0029] 상기 공단량체의 함량은 반응성 희석제의 40중량%로 한정되는데, 이는 그렇지 않으면 경화된 분산액의 기계적 물성이 역효과가 날 수 있기 때문이다. 비닐 방향족의 함량은 반응성 희석제의 30중량%로 한정하는데, 이의 초과량은 시스템의 분리가 발생되어 흐려지기(clouding) 때문이다.

[0030] 따라서, 반응성 희석제는 특히 바람직하게

[0031] - 일기능성 (메타)아크릴레이트 0~40중량부

[0032] - 공단량체 0~40중량부

[0033] - 다기능성 (메타)아크릴레이트 60~100중량부로 구성된다.

[0034] 본 발명에 있어서, 폴리이소시아네이트는 분자 내에 2개 또는 그 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 저분자량 화합물을 가리킨다. 본 발명은 디이소시아네이트가 바람직하게 사용된다.

[0035] 특정 실시예에서, 또한 3개 또는 그 이상의 이소시아네이트기를 가진 폴리이소시아네이트가 첨가될 수 있다. 인열 및 인열강도(tear strength)에서의 연신율(elongation) 특성 스펙트럼은 3개 또는 그 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트의 함량의 선택에 의해 조절될 수 있다. 3개 이상의 작용기를 갖는 화합물의 함량이 증가할수록 인열강도가 감소한다. 따라서, 3개 또는 그 이상의 작용기를 갖는 폴리이소시아네이트의 함량은 폴리이소시아네이트의 총중량을 기초로 하여 10중량%를 초과, 바람직하게는 5중량%를 초과해서는 안된다.

[0036] 예를 들면, 독일공개특허 제10 2005 035 235 A1호의 [0046]에서 본 발명에 있어서 폴리이소시아네이트가 적절하다고 언급하고 있다. 본 발명에 있어서 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 내에 포함되는 폴리이소시아네이트는 4,4'- 및 2,4'-메틸렌 디사이클로헥실 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI)와 같은 지방족 이소시아네이트가 바람직하다. 폴리이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트와 같은 지환족 폴리이소시아네이트(cycloaliphatic polyisocyanate)가 가장 바람직하다.

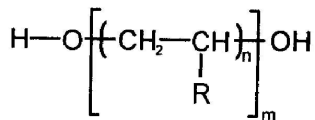
[0037] 또한, 예를 들면, 디이소시아네이트와 폴리하이드릭 알코올과 반응시키거나 디이소시아네이트의 중합에 의하여 바람직한 폴리이소시아네이트를 수득할 수 있다. 또한 소량의 물과 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 반응시켜 제조할 수 있는 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 가능하다. 이들 생성물은 뷰렛 작용기(biuret groups)를 포함한다.

[0038] 언급된 모든 이소시아네이트는 단독 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0039] 상기에 언급한 바와 같이, 이소시아네이트는 하나 이상의 폴리올과 반응한다. 본 발명에 있어서, 폴리올은 그 의미대로 2개 이상의 하이드록시기를 가진 화합물이다. 폴리올은 균일한 분자량 또는 분자량의 통계 분포를 가질 수 있다.

[0040] 폴리올은 바람직하게는 통계 물질량 분포(statistical molar- mass distribution)를 가진 고분자량이다. 이런 의미에서, "고분자량 폴리올(high molecular weight polyol)"은 본 발명에 있어서 2개 이상의 하이드록시기를 가진 폴리올을 의미하며, 고분자량 폴리올의 중량평균분자량은 > 500 내지 약 20,000g/mol의 범위에 있는 것으로 이해된다. > 500 내지 15,000g/mol의 범위, 편의상 > 500 내지 10,000 g/mol 및 가장 바람직하게는 > 500 내지 5,000 g/mol의 범위에 있으며, 이는 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정된다.

[0041] 폴리에테르 폴리올의 예로는 고분자량 폴리올을 들 수 있다. 폴리에테르 폴리올은 하기 구조식의 폴리알킬렌 에테르 폴리올로 제공된다.



[0042]

[0043] 상기에서 치환기 R는 수소 또는 혼합 치환기를 포함한 탄소수 1-5의 저급 알킬기이고, n는 0 내지 6이며, m은 2 내지 100 또는 그 이상일 수 있다. 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜(poly(oxytetramethylene) glycols), = 폴리테트라메틸렌 에테르글리콜(polytetramethylene ether glycol), =폴리테트라하이드로퓨란(polytetrahydrofuran)), 폴리(옥시에틸렌)글리콜(poly(oxyethylene) glycols), 폴리(옥시-1,2-프로필렌)글리콜(poly(oxy-1,2-propylene) glycols) 및 에틸렌글리콜과 1,2-프로필렌옥사이드, 에틸렌옥사이드 및 알킬글리시딜에테르의 혼합물과의 반응생성물을 포함한다.

[0044] 폴리테트라하이드로퓨란은 특히 바람직한 폴리올이다. 예를 들면 BASF의 상품명[®] PTHF 650 또는[®] PTHF 2000를 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서 가장 바람직한 폴리올은[®] PTHF 2000이다.

[0045] 3개 이상의 하이드록시기를 포함하는 폴리에테르 폴리올 또한 사용할 수 있다. 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 3개 이상의 하이드록시기를 얻기 위하여, 예를 들면, 3개 이상의 하이드록시기를 가진 알코올이 출발물질로 사용될 수 있다. 그 중에서도 글리세롤, 트리메틸올프로판, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 솔비톨 및 이노시톨, 글리세롤이 바람직하다. 바람직한 삼기능성 폴리올은 프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드 및 글리세롤의 삼기능성 폴리프로필렌 에테르폴리올이다. 상기 타입의 폴리올은 Bayer사의 Baycoll[®] BT 5035라는 상품으로 시판되고 있다.

[0046] 코폴리에스테르 디올(Copolyester diols), 즉, 말단 1차 하이드록시기를 가진 선형 코폴리에스테르는 또한 고분자량 폴리올로 사용될 수 있다. GPC에 의하여 결정되는 그 평균분자량은 3000-5000g/mol인 것이 바람직하다. 유기 폴리카복실산 또는 그 유도체와 유기폴리올 및/또는 에폭사이드와의 에스테르화에 의하여 얻을 수 있다. 일반적으로 폴리카복실산 및 폴리올은 지방족 또는 방향족 이염기산 및 디올이다.

[0047] 코폴리에스테르 디올 내의 디올로는 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜과 같은 알킬렌글리콜, 또는 비스페놀 A, 사이클로헥산디올, 사이클로헥산 디메탄올과 같은 글리콜, 예를 들면, ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 및 에틸렌글리콜과의 반응생성물과 같은 카프로락탐으로부터 유래한 디올, 하이드록시-알킬화 비스페놀, 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜 등과 같은 폴리에테르 글리콜이 바람직하게 사용된다. 높은 기능성을 가진 폴리올 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, 트리메틸올 프로판, 트리메틸올 에탄, 펜타에리트리톨, 및 저분자량 폴리올의 옥시알킬화에 의하여 제조되는 물질과 같은 고분자량 폴리올을 포함한다.

[0048] 분자당 2 내지 36개의 탄소수를 갖는 단량체성 카복실산 또는 무수물이 코폴리에스테르 디올 내의 산 성분으로서 바람직하게 사용된다. 예를 들면, 산은 프탈산(phthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), 테레프탈산

(terephthalic acid), 테트라하이드로프탈산(tetrahydrophthalic acid), 데카노익산 이염기산(decanoic diacid), 도데카노익 이염기산(dodecanoic diacid)이 사용될 수 있다. 폴리에스테르는 벤조산, 스테아르산, 아세트산 및 올레산과 같은 일염기산(monobasic acids)이 소량 포함될 수 있다. 트리멜리트산(trimellitic acid)과 같은 고폴리카복실산 또한 사용될 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 바람직한 중간 길이의 폴리에스테르 디올은 Degussa에 의하여 COLL[®] 7380 및 DYNACOLL[®] 7390라는 상품명으로 시판되고 있다.

[0050] 또한, 본 발명에 있어서 GPC에 의하여 결정된 분자량이 약 5500이고 18 내지 24의 하이드록시기(hydroxyl number)를 가진 코폴리에스테르가 바람직하다. 예를 들어 Evonik의 상품명 DYNACOLL[®] 7250와 같은 바람직한 폴리머가 수득될 수 있다.

[0051] 특히 바람직한 실시예에서, 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자를 형성하기 위하여 저분자량 폴리올에 더하여 저분자량 폴리올 또한 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 따라서, 가장 바람직한 실시예에서, 반응성 회색제에서 고분자량 폴리올, 저분자량 폴리올 및 하이드록시알킬(메타)아크릴릭 에스테르와 폴리이소시아네이트를 반응시킴으로써 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자를 수득할 수 있다.

[0052] 본 발명에 따라서, "저분자량 폴리올"은 2개 이상의 하이드록시기를 가지고 50-500g/mol, 바람직하게는 50-250g/mol의 물질량을 가진 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 분자량은 균일하거나 중합생성물인 경우에는 통계적으로 분포할 수 있는데, 후자의 경우 분자량은 중량평균 분자량의 의미로 이해된다.

[0053] 저분자량 폴리올로서 균일한 분자량을 가진 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-헥산디올 및 1,6-헥산디올과 같은 2 내지 18개의 탄소수를 가진 지방족 디올이 바람직하며, 1,2-사이클로헥산디올 및 사이클로헥산 디메탄올과 같은 지환족 폴리올이 특히 바람직하다. 에테르작용기를 가진 폴리올 또한 사용될 수 있는데, 디에틸렌글리콜 및 트리에틸렌글리콜 및 디프로필렌글리콜을 예로 들 수 있다. 2개 이상의 하이드록시기를 가진 저분자량 폴리올의 예로는 트리메틸올 메탄, 트리메틸올 에탄, 트리메틸올 프로판, 글리세롤 및 페넨타에리트리톨을 들 수 있다. 1,4-부탄디올 및 1,3-프로판디올은 가장 바람직한 저분자량 폴리올로 사용된다.

[0054] 분자량의 통계분포를 가진 저분자량 폴리올을 사용하는 것 또한 가능하다. 원칙적으로는 분자량의 통계분포를 가진 저분자량 폴리올로서 상기에서 언급한 고분자량 폴리올과 같이 동일한 단량체 단위로 구성된 모든 폴리올을 사용하는 것이 가능하나, 상기에 언급한 바와 같이, 이에 상응하는 더욱 낮은 분자량을 가진다. 통계 물질량 분포를 가진 저분자량 폴리올의 경우의 중량평균분자량은 상기에서 언급한 50-500 g/mol의 상한치에 주로 근접할 것이라는 것은 본 분야의 당업자에게 매우 자명하다.

[0055] 통계분포를 가진 저분자량 폴리올은 바람직하게는 트리하이드록시기 폴리올(trihydroxyfunctional polyol)이고, 보다 바람직하게는 트리하이드록시기 폴리알킬렌 글리콜(trihydroxyfunctional polyalkylene glycol)이며, 가장 바람직하게는 트리하이드록시기 폴리프로필렌 글리콜(trihydroxyfunctional polypropylene glycol)이다. 상기 트리하이드록시기 폴리알킬렌 글리콜은 140-600의 KOH 수 (KOH number), 바람직하게는 360-500의 KOH 수를 가진다. 바람직한 트리하이드록시기 폴리알킬렌 글리콜은 예를 들면, Bayer의 Desmophen 1380 BT로 얻을 수 있다.

[0056] 고분자량 폴리올 및 저분자량 트리하이드록시기 폴리알킬렌 글리콜의 총 몰량에 대하여, 저분자량 트리하이드록시기 폴리알킬렌 글리콜의 하이드록시기 몰비는 바람직하게는 2%-30%, 보다 바람직하게는 4-20%이다.

[0057] 본 발명에 있어서, 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자 내에 포함되는 폴리올이 하나 이상의 디하이드록시기 및 하나 이상의 트리하이드록시기 폴리올을 가진다. 트리하이드록시기 폴리올과 관련하여, 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 폴리올이 500g/mol 초과 5000g/mol 이하의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르디올 및 50g/mol 초과 500g/mol 이하의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르트리올을 가지며, 50g/mol 초과 500g/mol 이하의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르트리올의 OH 기의 몰량을 포함하여 500g/mol 초과 5000g/mol 이하의 중량평균분자량을 가진 50g/mol 초과 500g/mol 이하의 중량평균분자량을 가진 폴리에테르트리올의 몰량의 약 3-25%, 바람직하게는 약 5-15%를 가지는 것이 바람직하다.

[0058] 특히 바람직한 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르는 하이드록시기 (메타)아크릴릭 에스테르이다. 본 발명에 따라, "하이드록시기 (메타)아크릴릭 에스테르"는 (메타)아크릴릭 에스테르와의 에스테르화 후에 알코올

로부터 유래한 라디칼 내의 하나 이상의 하이드록시 작용기를 여전히 포함하는 (메타)아크릴릭 에스테르의 의미로 이해된다. 다시 말하면, (메타)아크릴산의 에스테르 및 디올 또는 폴리올이고, 디올이 바람직하다.

- [0059] "하이드록시기(메타)아크릴릭 에스테르"의 특히 바람직한 군은 하이드록시알킬(메타)아크릴릭 에스테르입니다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 하이드록시알킬(알킬)아크릴릭 에스테르는 (메타)아크릴산과 디하이드릭 지방족 알코올의 에스테르이다. 이들 화합물은 본 분야의 당업자에게는 널리 알려진 것들이다. 예를 들면, (메타)아크릴산과 옥시란(oxiranes)과의 반응에 의하여 얻을 수 있다.
- [0060] 옥시란 화합물로는 그 중에서 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드 및/또는 2,3-부틸렌 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피클로로하이드린(epichlorohydrin) 및 글리시딜에스테르가 포함된다. 이들 화합물은 단독 또는 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0061] 또한 하이드록시알킬(메타)아크릴릭 에스테르는 페닐기 또는 아미노기와 같은 치환기를 포함할 수 있다.
- [0062] 그 중에서 바람직한 하이드록시알킬(메타)아크릴릭 에스테르는 1-하이드록시에틸아크릴레이트(1-hydroxyethylacrylate), 1-하이드록시에틸메타크릴레이트(1-hydroxyethylmethacrylate), 2-하이드록시에틸아크릴레이트(2-hydroxyethylacrylate, HEA), 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(2-hydroxyethylmethacrylate, HEMA), 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-hydroxypropylacrylate), 2-하이드록시프로필-(2-hydroxypropyl-), 3-하이드록시프로필아크릴레이트(3-hydroxypropylacrylate), 3-하이드록시프로필메타크릴레이트(3-hydroxypropylmethacrylate), 6-하이드록시-헥실아크릴레이트(6-hydroxy-hexylacrylate) 및 6-하이드록시헥실메타크릴레이트(6-hydroxyhexylmethacrylate), 3-페녹시-2-하이드록시프로필메타-아크릴레이트((3-phenoxy-2-hydroxypropylmethacrylate), 아크릴산-(4-하이드록시부틸에스테르)(acrylic acid-(4-hydroxybutylester)), 메타아크릴산(하이드록시메틸아미드)(methacrylic acid(hydroxymethylamide)), 카프로락톤 하이드록시에틸메타아크릴레이트(caprolactone hydroxyethylmethacrylate) 및 카프로락톤 하이드록시에틸아크릴레이트(caprolactone hydroxyethylacrylate)이다. 이들 중에서 하이드록시에틸메타크릴레이트, 하이드록시에틸메타아크릴레이트, 하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필-메타크릴레이트 및 2-하이드록시프로필아크릴레이트가 특히 바람직하다. 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 및 2-하이드록시에틸아크릴레이트가 가장 바람직하다.
- [0063] 하이드록시기 (메타)아크릴릭 에스테르의 더욱 바람직한 군은 폴리에테르메타아크릴레이트(polyethermethacrylates)이다. 이들은 (메타)아크릴산과 폴리에테르 폴리올, 바람직하게는 폴리에테르 디올과의 에스테르화에 의하여 수득하는 물질로 이해된다. 이와 같은 타입의 폴리에테르 폴리올은 바람직한 폴리올 중에서 상기에 언급된 바와 같다. 폴리에테르메타아크릴레이트의 경우에 에스테르의 하이드록시알킬 라디칼은 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 폴리테트라메틸렌 옥사이드와 같은 선형뿐만 아니라 브랜치될 수 있는 폴리옥시알킬렌 작용기를 포함한다. 이들 작용기들은 흔히 2 내지 10개의 옥시알킬렌 유닛을 가진다. 특정 예로는 폴리옥시-메타크릴레이트, 폴리프로폭시메타크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드/폴리테트라메틸렌 옥사이드-메타크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드 메타크릴레이트이다.
- [0064] 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르의 양은 폴리이소시아네이트 및 폴리올과의 중축합(polycondensation) 반응이 완결된 후에도 자유 이소시아네이트기(free isocyanate groups)가 여전히 존재하도록 선택된다. 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르의 최적의 양을 결정하기 위하여 자유 이소시아네이트기는 중축합 후에 결정될 수 있다. 자유 이소시아네이트기의 양은, 예를 들면 적외선 분광법(infrared spectroscopic methods) 또는 적정에 의하여 결정될 수 있다.
- [0065] 본 발명에 따른 분산액의 입자에서 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트는 일반적으로 3000~600,000g/Mol, 바람직하게는 3000~500,000g/Mol의 분자량을 구성하고, 이는 GPC에 의하여 결정될 것이다.
- [0066] 본 발명에 따른 분산액에서, 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자는 40nm 미만의 평균 직경을 가짐으로써 바람직한 투명성을 달성한다. 20nm 미만의 평균입자직경을 바람직하게 얻으며, 10nm 미만의 평균입자직경을 보다 바람직하게 얻는다.
- [0067] 특정 직경은 광산란법에 의하여 결정될 수 있다. 본 분야의 당업자라면 적절한 방법을 잘 알고 있다. 입자 크기를 결정하기 위한 적절한 장치는 예를 들면 말번사(Malvern)의 나노사이저(Nanosizer)이다.
- [0068] 본 발명에 있어서, 고형분 함량이 전체 분산액 중량에 대하여, 폴리우레탄(메타)아크릴레이트 입자의 중량을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명에 따른 분산액의 고형분 함량은 바람직하게 20중량% 이상이다. 고형분 함량이 80중량% 미만인 경우에도 바람직하다. 분산액의 총 중량에 대하여 35~45중량%의 고형분 함량이 가장 바람직

하지만 30~50중량%의 고형분 함량이 특히 바람직하다.

- [0069] 본 발명에 있어서, 원칙적으로는 반응성 희석제의 중합을 위한 개시제로서 사용하는 것이 가능하며, 모든 개시제는 반응성 희석제의 중합을 일으킨다. 사용할 수 있는 개시제의 예로는 퍼옥사이드 및 디벤조일퍼옥사이드, 디아세틸퍼옥사이드 및 t-부틸하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드록시퍼옥사이드이다. 개시제의 추가 예로는 열-활성화가능한 개시제, 특히 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile)과 같은 아조 개시제이다. 퍼옥사이드가 개시제로 사용된다면, 저온에서 프로모터에 의하여 분해를 유도할 수 있다. 이와 관련하여, 특히 바람직한 프로모터는 N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-p-톨루이딘(N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidine, DEPT)이다.
- [0070] 본 발명에 있어서, UV-활성화가능한 광개시제는 바람직하게 개시제로 사용된다. 이와 같은 타입의 일반적으로 노리시형 I(Norrish type I) 및 노리시형 II(Norrish type II)의 광개시제로 구분된다. 본 발명에 있어서, 특히 바람직한 광개시제는 노리시형 I이다. 상기 광개시제의 예로는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, Ciba의 2[®] 1173) 또는 벤조페논과 Ciba의 Irgacure[®] 500을 혼합(1:1)하여 수득한 1-하이드록시사이클로-헥실페닐케톤(1-hydroxycyclo-hexylphenylketone)이다. 광개시제의 첨가량은 실질적으로 제한하지는 않으나, 코팅 조성물의 총량에 대하여 10중량%를 초과해서는 안되며, 그렇지 않으면 코팅 조성물의 특성에 대한 영향이 배제될 수 없다. 광개시제의 바람직한 함량은 약 1~6중량%의 범위, 보다 바람직하게는 약 2~4.5중량%이다.
- [0071] 상기에 언급된 성분에 더하여, 본 발명에 따른 코팅 조성물은 또한 적절한 첨가제, 특히 소포제(defoaming agents), 용매 및/또는 필름 형성제의 형태로 포함될 수 있다. 적절한 소포제는 예를 들면 Byk사의 Byk 141이다. 소포제는 일반적으로 소량조차도 영향을 미치므로 본 발명에 따른 코팅 조성물의 소포제의 함량은 3%를 초과해서는 안 된다. 소포제의 함량은 코팅 조성물의 총량에 대하여 0.5~1중량%의 범위인 것이 바람직하다.
- [0072] 또한, 코팅 조성물은 특히 부틸 아세테이트와 같은 용매를 포함할 수 있다. 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 50중량%를 초과하지 않는 양의 용매를 사용하는 것이 한 방안이지만, 용매의 양에 관해서는 코팅 조성물은 또한 임의의 실질적인 제한을 받지 않는다. 일 실시예에서, 본 발명에 따른 코팅 조성물은 용매를 포함하지 않는다. 다른 실시예에서 본 발명에 따른 코팅 조성물은 20~50중량%, 특히 30~50중량%의 용매를 포함하며, 바람직하게는 부틸 아세테이트의 형태이다. 점도, 습식/건식 막 두께 및 코팅의 실행과 같은 처리 파라미터는 사용자의 요구에 적응될 수 있도록 적용 방법에 따라 유기 용매를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 적용 방법은, 예를 들면 독터링(doctoring), 롤링(rolling), 푸어링(pouring), 바쿠매트법(vacumat methods), 디핑(dipping), 텀블링(tumbling), 분사(컵건(cup gun), 에어리스(airless), 에어믹스(airmix))이다.
- [0073] 또한, 본 발명에 따른 코팅 조성물에 필름 형성제를 추가할 수 있다. 적절한 필름 형성제는 예를 들면 셀룰로오스 유도체이다. 셀룰로오스 에스테르는 특히 적합한 필름 형성제이며, 특히 셀룰로오스 아세토부티레이트(cellulose acetobutyrate)이다.
- [0074] 또한, 적절한 필름으로는 예를 들면 고분자량, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐클로라이드/비닐아세테이트 수지(예를 들면 혼합 중합체로 Dow Chemical Company의 상품명 UCAR[™] VAGH)이다.
- [0075] 본 발명에 따른 코팅 조성물의 점도는 100s⁻¹의 전단속도 및 T = 25~26℃에서의 콘 플레이트 형상으로 유동확상으로 측정하였을 때, 50~1000mPa.s이다. 점도는 바람직하게는 50~500mPa.s, 더욱 바람직하게는 약 80~300mPa.s, 가장 바람직하게는 약 100~250mPa.s이다. "코팅 전문가"는 또한 DIN 53211에 따라 유동 컵(flow cup)을 사용하여 측정되는 초당 유출시간(efflux time)을 논의한다. DIN 53211에 따라 4mm 직경의 유출노출을 가진 유동 컵만이 표준이 된다. 본 발명에 따른 코팅 조성물은 일반적으로 약 25~250s, 바람직하게는 30~180s의 유출시간을 가진다.
- [0076] 추가의 실시예에서 본 발명은 또한 특정한 반응성 희석제 내에 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자의 비수용성 분산액에 관한 것으로, 이들 반응성 희석제에서 하나 이상의 폴리올을 가진 폴리이소시아네이트와 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르를 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 특정한 반응성 희석제는 메틸메타크릴레이트(MMA), 이소보르닐아크릴레이트(BOA), 헥산 디올 디아크릴레이트(HDDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 및 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트이다. 이 타입의 분산액은 투명하고 반응성 희석제가 경화된 후에도 투명한 상태를 유지한다. 코팅물로서 사용되는 것에 더하여 이 분산액은 또한 접착본드(adhesive bond) 또는 캐스트바디(cast body)를 형성하기 위하여 경화될 수 있다. 경화 개시제와 별도로 추가의 물질이 첨가되지 않아도 된다. 그러나 물론 상기에 기재된 정도대로 본 발명에 따른 분산액을 기존의 접착 시스템, 래커(lacquers), 코

팅물 또는 캐스팅 화합물의 기존의 제형에 혼합하고, 그 후에 제형을 경화시키는 것이 가능하다.

- [0077] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명의 관점에서 반응성 희석제로 사용되는 것은 다음과 같다: 메타메틸아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 헥산 디올 디아크릴레이트 또는 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 뿐만 아니라 저분자량(다기능성) 폴리에테르아크릴레이트. 그러나 또한, 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트와 같은 메타(아크릴레이트)를 반응성 희석제로 사용하는 것이 가능하다. 또한, 독일공개특허 102005035235 A1의 [0031]에 기재된 화합물이 반응성 희석제로서 고려된다.
- [0078] 테트라메틸렌 디이소시아네이트(TMDI), 톨루일렌 디이소시아네이트(TDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)는 특히 본 발명의 상기 언급된 관점에서 사용될 수 있는 폴리이소시아네이트에 포함된다.
- [0079] 상기 언급된 본 발명에 따른 비수용성 투명성 분산액의 특히 바람직한 실시예에서, 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자는 폴리이소시아네이트로서 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 약 5,500의 분자량 및 18~24의 하이드록시수를 가진 코폴리에스테르, 폴리올로서 1,4-부탄 디올, 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르로서 하이드록시에틸메타크릴레이트로부터 수득될 수 있다. 이와 같은 경우에는 반응성 희석제는 바람직하게는 메틸메타크릴레이트로 구성된다. 분산액이 폴리메틸렌 디이소시아네이트 약 6중량%, 5,500의 Mw 및 18~24의 하이드록시수를 가진 코폴리에스테르의 약 46중량%, 1,4-부탄디올의 약 1중량% 및 하이드록시에틸메타크릴레이트 약 4중량% 뿐만 아니라 반응성 희석제로서 43중량%의 메틸메타크릴레이트로부터 수득될 수 있는 폴리우레탄 입자를 근거로 하는 것이 가장 바람직하다. 여기 및 이후에도 용어 "약(approximately)"은 \pm 1중량%, 바람직하게는 \pm 0.5중량%의 범위를 포함한다. 중량정보는 각 경우의 분산액의 총 중량에 관한 것이다.
- [0080]
- [0081] 상기 언급된 관점에 따른 다른 바람직한 실시예에서, 비수용성 투명성 분산액은 폴리이소시아네이트로서 톨루일렌 디이소시아네이트, 폴리올로서 약 2,000의 평균분자량을 가진 폴리테트라하이드로푸란 및 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르로서 하이드록시에틸아크릴레이트의 폴리우레탄 입자, 및 반응성 희석제로서 이소보르닐아크릴레이트를 근거로 한다. 이와 관련하여, 분산액이 톨루일렌 디이소시아네이트의 약 4중량%, 약 2000의 평균분자량을 가진 폴리테트라하이드로푸란의 약 27중량%, 하이드록시에틸아크릴레이트의 약 4중량%로부터 수득될 수 있는 폴리우레탄 입자와 반응성 희석제로서 이소보르닐 아크릴레이트 약 65중량%를 근거로 하는 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 언급된 관점에 따른 또 다른 바람직한 실시예에서, 비수용성 투명성 분산액은 폴리이소시아네이트로서 이소포론 디이소시아네이트, 폴리올로서 약 2,000의 평균분자량을 가진 폴리테트라하이드로푸란 및 1,4-부탄디올을 그리고 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르로서 하이드록시에틸아크릴레이트의 폴리우레탄 입자, 및 반응성 희석제로서 헥산디올 디아크릴레이트를 근거로 한다. 이와 관련하여, 분산액이 이소포론 디이소시아네이트 약 12중량%, 약 2000의 평균분자량을 가진 폴리테트라하이드로푸란 약 27중량%, 1,4-부탄디올 약 2중량% 및 하이드록시에틸아크릴레이트 약 4중량%로부터 수득할 수 있는 폴리우레탄 입자, 및 반응성 희석제로서 헥산디올 디아크릴레이트 약 54중량%를 근거로 하는 것이 바람직하다.
- [0083] 상기 언급된 실시예에서, 또한, 폴리올은 약 385mg KOH/g의 KOH수를 가진 트리메틸올프로판 또는 삼하이드록시기 폴리프로필렌 글리콜을 선택적으로 포함할 수 있다. 상기와 같은 혼합물에 있어서, 트리메틸올프로판 또는 삼하이드록시기 폴리프로필렌 글리콜의 OH기의 몰량은 약 2000의 평균분자량을 가진 폴리테트라하이드로푸란 및 트리메틸올프로판 또는 트리하이드록시기 폴리프로필렌 글리콜의 OH기의 총 몰량의 약 5~15%를 구성한다.
- [0084] 다른 관점에서 본 발명은 초기에 기재된 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 이 공정에서, 폴리 이소시아네이트는 반응성 희석제에서 하나 이상의 폴리올과 친핵성으로 기능화한 (메타)아크릴릭 에스테르를 교반용기에서 반응시킨다. 이러한 성분은 위에서 상세히 설명되었다. 본 발명에 따른 코팅 조성물은 폴리이소시아네이트의 중합 전후에 반응 혼합물에 개시제를 첨가함으로써 얻을 수 있다. 폴리우레탄(메타)아크릴레이트 입자를 제조하는 적절한 방법은 독일공개특허 10 2005 035 235 A1의 [0098]~[0112]에서 예를 들어 설명한다.
- [0085] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 언급된 바와 같이, 기판에 코팅 조성물을 적용하고 기판상의 조성물을 경화시켜 수득할 수 있는 코팅 기판에 관한 것이다. 기판은 유리, 금속, 바람직하게는 알루미늄, 아연 또는 철 표면을 가지는 유리, 금속 및 플라스틱, 바람직하게는 PVC 또는 폴리카보네이트이다. 상기 언급된 알루미늄, 아연 또는 철의 표면을 가진 금속일 때, 알루미늄, 아연 또는 철의 불가피한 산화물을 제외하고는 표면이 원소 알루미늄, 아연 또는 철로 실질적으로 구성된 것을 의미한다.

- [0086] 본 발명의 다른 관점은 상기 기재된 코팅 조성물을 기판에 적용하는 단계 및 상기 기판 상의 조성물을 경화하는 단계를 포함하는 코팅 기판의 제조방법에 관한 것이다. 상기 조성물은 UV 조사에 의해 경화되는 것이 바람직하며, UV광-활성화가능한 개시제가 개시제로 사용된다는 것을 의미한다.
- [0087] 상기 언급된 바와 같이, 경화될 때, 본 발명에 의한 코팅 조성물은 특히 유리, 금속 또는 플라스틱 물질의 기판 상에서 우수한 투명성을 가질 뿐만 아니라 우수한 접착강도를 가지며, 또한 우수한 경도 및 마이크로-스크래치에 대한 높은 저항성을 가진다.
- [0088] 특정 반응성 희석제 내의 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 입자의 상기 분산액은 또한 몰딩(mouldings)으로 가공될 수 있어, 본 발명의 또 다른 관점은 대응하는 분산액으로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.
- [0089] 이러한 실시예들은 본 발명의 사상을 제한하는 것으로 이해되어서는 안 되지만 이하에서, 본 발명은 실시예에 의해 설명된다.
- [0090] 실시예
- [0091] 폴리우레탄/반응성 희석제 분산액의 제조
- [0092] 온도를 60℃에서 유지하고 14.9m/s의 교반속도로 교반하면서 60℃의 유리 반응기에서 드롭핑 편셀을 이용하여 성분 II (하기 표 1 내지 표 10 참조)을 성분 I에 침적시켰다. 그 후에 촉매(성분 III, 디부틸 틴 디라우레이트)를 반응 혼합물에 첨가하고 혼합물을 1시간 동안 14.9m/s의 교반속도를 교반하였다. 마지막으로 성분 IV을 결과 혼합물에 첨가하고 혼합물을 23℃로 냉각시켰다.
- [0093] 다른 배치의 조성물을 표 1 내지 표 10에 나타내었다.

표 1

코팅 베이스 1

성분	물질	양[g]
I	IPDI	58.29
	HDDA	170.32
II	PTHF 2000	140.76
	1,4-부탄디올	7.49
	HDDA	100.45
III	DBTDL	0.44
IV	HEA	22.18

표 2

코팅 베이스 2

성분	물질	양[g]
I	IPDI	59.17
	HDDA	172.29
II	PTHF 2000	135.28
	1,4-부탄디올	7.58
	HDDA	101.44
	Desmophen 1380 BT	1.04
III	DBTDL	0.44
IV	HEA	22.74

표 3

코팅 베이스 3

성분	물질	양[g]
I	IPDI	59.90
	HDDA	174.41

II	PTHF 2000	129.73
	1,4-Butanediol	7.67
	HDDA	102.68
	Desmophen 1380 BT	2.11
III	DBTDL	0.46
IV	HEA	23.02

표 4

[0097]

코팅 베이스 4

성분	물질	양[g]
I	IPDI	60.64
	HDDA	176.58
II	PTHF 2000	124.06
	1,4-부탄디올	7.76
	HDDA	103.96
	Desmophen 1380 BT	3.21
III	DBTDL	0.47
IV	HEA	23.31

표 5

[0098]

코팅 베이스 5

성분	물질	양[g]
I	IPDI	60.92
	HDDA	177.38
II	PTHF 2000	124.61
	1,4-부탄디올	7.80
	HDDA	104.43
	트리메틸올프로판 (Trimethylolpropane)	0.98
III	DBTDL	0.47
IV	HEA	23.42

[0099]

또한, HDDA 대신에 메틸메타크릴레이트(MMA) 및 이소보르닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate, IBOA) 를 포함하는 2개의 조성물을 수득하였다.

표 6

[0100]

성분	물질	양[g]
I	TMDI	46.55
	MMA	190.23
II	Dynacoll 7250	325.67
	1,4-부탄디올	6.3
	MMA	112.08
III	DBTDL	0.38
IV	HEMA	25.11

표 7

[0101]

성분	물질	양[g]
I	TDI	18.73
	IBOA	188.55
II	PTHF 2000	123.12

	IBOA	110.87
III	DBTDL	0.10
IV	HEA	16.80

[0102] 표 6 및 표 7의 제형에 따라 제조된 분산액은 투명하고 무색의 액체이다,

[0103] 다른 코팅 베이스 조성물을 접착강도 테스트를 위한 코팅물로 제형하였고, 코팅물의 조성물을 표 8에 나타내었다:

표 8

[0104]

원재료	코팅물 1	코팅물 2	코팅물 3	코팅물 4	코팅물 5	비교 코팅물 1
코팅 베이스 1 (40% in HDDA)	96.00	-	-	-	-	-
코팅 베이스 2 (43% in HDDA)	-	90.60	-	-	-	-
코팅 베이스 3 (43% in HDDA)	-	-	90.60	-	-	-
코팅 베이스 4 (42% in HDDA)	-	-	-	91.40	-	-
코팅 베이스 5 (42% in HDDA)	-	-	-	-	91.40	-
Desmolux 2740 (100%)	-	-	-	-	-	38.40
HDDA	-	5.40	5.40	4.60	4.60	57.60
Darocur 1173	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	100	100	100	100	100	100
100% UV 레진 양	40	40	40	40	40	40
100% HDDA 양	60	60	60	60	60	60
삼기능기 폴리올의 양		5% Desmophen 1380	10% Desmophen 1380	15% Desmophen 1380	15% 트리-메틸 올 프로판	

[0105] 다른 기관상에 본 발명 및 비교예의 Desmolux 274계 코팅물에 의한 코팅 제형의 접착강도를 DIN EN ISO 2409 (특성치(characteristic value) ISO GT0 - GT5)에 의하여 테스트하였다. 이와 관련하여 GT0는 매우 우수한 접착력을 의미하고 GT5는 완전한 분리/불량한 접착력을 의미한다. 이들 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9

[0106]

Adhesive strength	Coating 1	Coating 2	Coating 3	Coating 4	Coating	Comparison coating 1
Glass (30 μ m)	GT 2	GT 2-3	GT 3	GT 4	GT 4	GT 5
Glass (100 μ m)	GT 1-2	GT 4	GT 4	GT 5	GT 5	GT 5
Aluminium sheet (12 μ m)	GT 4	GT 4	GT 4	GT 3-4	GT 4-5	GT 5
Galvanised sheet (12 μ m)	GT 3	GT 2	GT 3	GT 3-4	GT 2-3	GT 4
Steel sheet (12 μ m)	GT 4	GT 4	GT 4	GT 5	GT 5	GT 4-5
PVC film black (30 μ m)	GT 0	GT 0	GT 0	GT 0	GT 2	GT 4-5
PVC film black (100 μ m)	GT 0	GT 0	GT 0	GT 0	GT 1-2	GT 4-5

Polycarbonate sheet black(100 μ m) BayerMaterialScience	GT 0	GT 0	GT 0	GT 0-1	GT 0	GT 3-4
---	------	------	------	--------	------	--------

[0107] 코팅물 1은 전체 성능(접착강도)에 관하여 제일 우수한 결과를 나타내었다. Desmolux 2740계 코팅물 1과 비교해 보았을 때 이 일련의 테스트에서 제일 불량한 결과를 나타내었다. 이와 같은 경향은 폴리올 함량(삼기능기)이 증가하고 접착강도가 약간 덜 증가할 때 나타났다(코팅물 2 내지 5).

[0108] 또한, 본 발명에 의한 코팅 제형 코팅물 1 내지 코팅물 5는 Desmolux 2724계 시판물과 비교하였을 때 모든 테스트한 기관 상에서 향상된 접착강도를 보인다. 가장 높은 접착강도는 제형 코팅물 1의 경우에 관찰될 수 있었다. 모든 코팅물: 본 발명에 의한 코팅물 1 내지 코팅물 5는 폴리카보네이트 시트 및 PVC 필름상에서 매우 높은 접착강도를 보였다.

[0109] 또한, König에 따른 초당 댐핑하는 진자를 제형 코팅물 1 내지 코팅물 5 및 비교코팅물 1에서 측정하였다(100 μ m 습식 적용하여 DIN 53157에 의하여 결정됨).

표 10

	코팅물 1	코팅물 2	코팅물 3	코팅물 4	코팅물 5	비교 코팅물 1
진자 댐핑(Pendulum damping) [s]	89	98	89	87	102	102

[0111] 테스트에서, 최저 진자 댐핑값은 제형 코팅물 1 및 코팅물 4에서 나타났으며, 삼기능성 폴리올의 함량이 증가됨에 따라 일련의 코팅물인 코팅물 2 내지 코팅물 4에서 진자 댐핑값이 감소하였다.

[0112] 또한, 본 발명에 따른 코팅 제형의 마이크로-스크래치에 대한 저항성을 측정하였다. 테스트한 제형을 하기 표 11에 나타내었다.

표 11

원재료	코팅물 6	비교 코팅물 2
코팅 베이스 1 (40% in HDDA)	60.00	-
Desmolux 2740 (100%)	-	24.00
Byk 141 (소포제)	0.63	0.63
HDDA (반응성 희석제)	-	36.00
Butylacetate (용매)	33.06	33.06
CAB-381-0.5 (필름 형성제)	3.65	3.65
Darocure 1173	1.86	1.86
Irgacure 500	0.80	0.80
	100	100

[0114] 비교 테스트를 위하여, 코팅물 6(디올) 및 Desmolux 2740를 기초로 한 비교 코팅물2를 테스트하였다.

[0115] 하기에 마이크로-스크래치에 대한 저항성을 IHD 워크 표준 W-466(IHD works standard W-466)에 따라서 측정하였다. 이 표준은 가구 표면에 적용되고, 마이크로-스크래치에 대하여 최상부 코팅층의 저항성의 균일한 결정을 위해 사용된다. 미니 마틴달(mini Martindale) 장치를 이용하여 테스트를 수행하였다. 테스트 바디는 5 리사주의 운동(Lissajous movements)에 의해 강조되었다(리사주 운동은 IHD 워크 표준 W-466에 의한 방법 A 및 B에 따른 확립된 마찰 플레이트 운동의 16사이클에 해당한다.). 스카치 브라이트 연마 재료 7447(아주 좋은) 및 7448(초 미세)은 연마제로 사용되었다. 방법 A에 따라 6N의 테스트 힘에서 테스트를 수행하였다(광택의 변화를

결정함으로써 평가). 테스트 결과는 표 12에 나타내었다.

표 12

[0116]

이형(Variant)	광택의 % 변화	방법 A에 따른 분류
코팅물 6	10.5	1
비교 코팅물 2	6.3	1

[0117]

Desmolux 2740를 기초로 한 코팅물 6 및 비교 코팅물 2는 10.5% 및 6.3%의 비교적 낮은 광택의 변화율을 나타내었다.