



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0067074
 (43) 공개일자 2009년06월24일

(51) Int. Cl.
C08L 83/04 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0129239
 (22) 출원일자 2008년12월18일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 10 2007 061 875.3 2007년12월19일 독일(DE)

(71) 출원인
바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 데-51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
뮌츠마이, 토마스
 독일 41539 도르마겐 로베르트-코흐-스트라쎄 21
넨네만, 아르노
 독일 51469 베르기쉬 글라트바흐 쾨닉스베르거 스트라쎄 16
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 실록산-함유 결합제 분산액

(57) 요약

본 발명은 실록산 함유물 및 무기 나노입자를 갖는 유기 결합제를 포함하는 수성 배합물, 이의 제조 방법, 및 이의 수성 코팅 조성물 제조를 위한 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

메흐텔, 마르쿠스

독일 51467 베르기쉬 글라트바흐 암 포렌트 9아

유파, 누스레트

독일 51399 부르샤이트 나겔스바움 47에

니스텐, 마이케

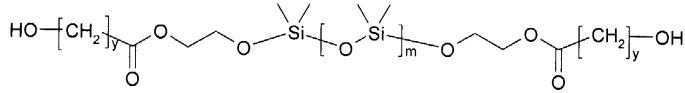
독일 51061 쾰른 모르겐그라벤 2

n 및 o는 동일하거나 상이하게 1 내지 12의 정수임).

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산 a2)이 하기 화학식 (VI)의 화합물인 수성 배합물:

<화학식 VI>



(식 중에서,

m은 5 내지 15의 정수이고;

y는 2 내지 4의 정수임).

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 공중합체 a1)가

I) 구성 단량체로서

Ia) 알코올 부분에 C₁- 내지 C₁₈-탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐방향족 및/또는 비닐 에스테르; 및

Ib) 히드록시-관능성 단량체

를 함유하는 히드록시-관능성 소수성 중합체; 및

II) 구성 성분으로서

IIa) 알코올 부분에 C₁- 내지 C₁₈-탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐방향족 및/또는 비닐 에스테르;

IIb) 히드록시-관능성 단량체; 및

IIc) 산-관능성 단량체

를 함유하는 히드록시-관능성 친수성 중합체

로부터 형성된, 수성 배합물.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 화합물이 200 내지 3,000 g/mol 범위의 수-평균 분자량 및 1.8 이상의 평균 OH 관능가를 가지는 수성 배합물.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 화합물이 250 내지 2,250 g/mol의 수-평균 분자량을 가지는 수성 배합물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 임의로 표면-개질된 무기 입자 B)가 란탄족을 비롯한 원소주기율표의 II 내지 IV 주족 원소 및/또는 I 내지 VIII 분족 원소의 무기 산화물, 혼합 산화물, 탄화물, 붕소화물 및 질화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 수성 배합물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 임의로 표면-개질된 무기 입자 B)가 유기 용매 또는 물 중의 콜로이드성 분산 형태의 무기 나노입자인 수성 배합물.

청구항 11

제1항에 있어서, B)가 이의 수성 배합물 형태의 무기 입자인 수성 배합물.

청구항 12

제1항에 있어서, B)가 표면-개질 무기 나노입자인 수성 배합물.

청구항 13

제1항의 수성 배합물 및 하나 이상의 가교제를 포함하는 수성 코팅 조성물.

청구항 14

제1항의 수성 배합물 및 폴리이소시아네이트를 포함하는 수성 2-성분 코팅 조성물.

청구항 15

제1항의 수성 배합물을 포함하는 투명 래커(clear lacquer).

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

관련 출원

- <1>
- <2> 본 출원은 2007년 12월 19일에 출원된 독일 특허출원 제10 2007 061 875.3호에 대해 이익을 주장하고, 그 출원은 모든 유용한 목적을 위해 완전히 본원에 참조 인용된다.

배경기술

- <3> 본 발명은 실록산 함유물 및 무기 나노입자를 갖는 유기 결합체를 포함하는 수성 배합물, 이의 제조 방법, 및 이의 수성 코팅 조성물의 제조를 위한 용도에 관한 것이다.
- <4> 자동차의 근대 래커링 개념에서, 투명 래커(clear lacquer)는 상단층으로서 중요한 역할을 한다. 이와 관련하여, 높은 광택 및 투명성과 같은 미학적 효과 이외에, 투명 래커의 보호 기능도 한 중요 측면이다. 투명 래커는 일광, 물, 용매 및 공격적 화학물질과 같은 외부 환경으로부터 하부 래커 층을 보호하고, 마지막으로, 중요하게는 기계적 응력에 대해서도 보호한다. 그러므로, 자동차 투명 래커의 내스크래치성이 여전히 자동차 투명 래커의 품질에 대한 필수 기준이다.
- <5> 중합체성 코팅 내의 나노입자는 표적화된 방식으로 내스크래치성, UV 보호 또는 전도성과 같은 성질을 향상시킬 수 있다. 나노입자의 표면 개질 및 분산의 조절은 코팅의 필요한 투명 외관 및 코팅의 성질을 결정한다.
- <6> 나노입자를 코팅 조성물의 배합물에 도입하기 위해 과거 각종 접근법들이 모색되어 왔다. 이와 관련하여, 입자를 직접 수지 또는 경화제 성분, 또는 바로 적용하기 위한 코팅 조성물에 혼합할 수 있다. 수성 시스템에서는, 입자를 수성상에 분산시킬 수 있는 가능성이 있다. 결합제 성분들 중 한 성분 중에서 입자의 인-시츄 제조 및 표면의 수지 또는 경화제 성분, 또는 바로 적용하기 위한 코팅 조성물에 혼합할 수 있다. 수성 시스템에서는, 입자를 수성상에 분산시킬 수 있는 가능성이 있다. 결합제 성분들 중 한 성분 중에서 입자의 인-시츄 제조 및 표면의 수지 또는 경화제 성분, 또는 바로 적용하기 위한 코팅 조성물에 혼합할 수 있다.
- <7> 실제적 관점에서, 나노입자를 성분들 중 하나에 안정한 마스터배치로서 분산시켜, 래커의 배합물 내의 단순 취급 용이성 및 장기 저장 안정성을 보장하는 것이 유리하다. 최종 사용에서, 나노입자도 마찬가지로 투명성, 내스크래치성 또는 전도성과 같은 유리한 성질이 초래되도록, 미세 분할 방식으로 용이하게 분산가능해야 한다.
- <8> 실제로, 나노입자는 통상적으로 경화 직전에 수지 성분, 수성상, 또는 경화제와 수지의 마무리된 혼합물 내에 분산된다. 대체로, 이를 위해, 나노입자의 표면을 코팅 조성물 또는 접착제의 특정 매트릭스에 적합화하는 것이 필요하다. 나노 입자의 단순 혼합의 결점은, 안정성이 전체 배합물, 즉 모든 배합물 구성성분들에 의존한다는 것이다. 한 파라미터가 변동되면 탈혼합을 초래할 수 있다(Pilotek, Steffen; Tabellion, Frank(2005), European Coatings Journal, 4, 170 et seq.).
- <9> 래커 시스템의 개질을 위한 폴리디메틸실록산(PDMS)의 용도가 종래 기술로부터 공지되어 있다. PDMS의 높은 표

<27> X는 지방족이고 임의로 분지형인 C₁ 내지 C₁₀ 라디칼 또는 [-CH₂-O-(CH₂)_r-]Si 단위(여기에서, r은 1 내지 4의 정수임)이고;

<28> R은 CH(OH)Y 기이며, 여기에서,

<29> Y는 -CH₂-N(R²R³) 기이고, 여기에서

<30> R²는 H, 또는 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필 또는 시클로헥실 라디칼, 또는 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 또는 3-히드록시프로필 라디칼이고;

<31> R³은 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 또는 3-히드록시프로필 라디칼이며,

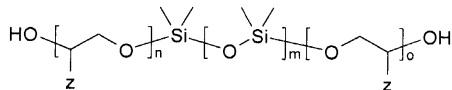
<32> R¹은 동일하거나 상이하게 수소, 또는 이중원자를 임의로 함유하는 C₁- 내지 C₁₀-탄화수소 라디칼이고;

<33> n은 1 내지 40의 정수임).

<34> 청구항 제2항의 수성 배합물에서 r은 3이다.

<35> 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 폴리오르가노실록산 a2)이 하기 화학식 (V)의 화합물인 상기 수성 배합물이다:

<36> <화학식 V>



<37>

<38> (식 중에서,

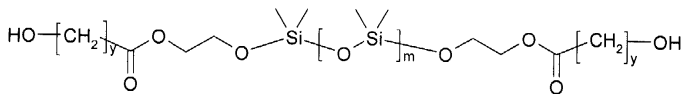
<39> m은 5 내지 15의 정수이고;

<40> Z는 H 또는 메틸이며;

<41> n 및 o는 동일하거나 상이하게 1 내지 12의 정수임).

<42> 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 폴리오르가노실록산 a2)이 하기 화학식 (VI)의 화합물인 상기 수성 배합물이다:

<43> <화학식 VI>



<44>

<45> (식 중에서,

<46> m은 5 내지 15의 정수이고;

<47> y는 2 내지 4의 정수임).

<48> 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 공중합체 a1)가

<49> I) 구성 단량체로서

<50> Ia) 알코올 부분에 C₁- 내지 C₁₈-탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐방향족 및/또는 비닐 에스테르; 및

<51> Ib) 히드록시-관능성 단량체

<52> 를 함유하는 히드록시-관능성 소수성 중합체; 및

<53> II) 구성 성분으로서

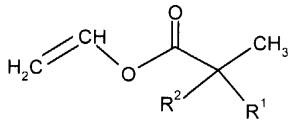
- <78> X는 지방족이고 임의로 분지형인 C₁ 내지 C₁₀ 라디칼, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, n-부틸, iso-부틸 또는 tert-부틸 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸 라디칼, 또는 [-CH₂-O-(CH₂)_p]-Si 단위(여기에서, r = 1 내지 4, 바람직하게는 r = 3임)이고;
- <79> R은 CH(OH)Y 기이며, 여기에서,
- <80> Y는 -CH₂-N(R²R³) 기이고, 여기에서
- <81> R²는 H, 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필 또는 시클로헥실 라디칼, 또는 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 또는 3-히드록시프로필 라디칼일 수 있으며;
- <82> R³은 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 또는 3-히드록시프로필 라디칼일 수 있으며,
- <83> R¹은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 또는 이중원자를 임의로 함유하는 C₁- 내지 C₁₀-탄화수소 라디칼이고;
- <84> n은 1 내지 40의 정수임).
- <85> 공중합체 a1)은
- <86> I) 구성 단량체로서
- <87> Ia) 알코올 부분에 C₁- 내지 C₁₈-탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐방향족 및/또는 비닐 에스테르,
- <88> Ib) 히드록시-관능성 단량체
- <89> 를 함유하는 히드록시-관능성 소수성 중합체, 및
- <90> II) 구성 성분으로서
- <91> IIa) 알코올 부분에 C₁- 내지 C₁₈-탄화수소 라디칼을 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐방향족 및/또는 비닐 에스테르,
- <92> IIb) 히드록시-관능성 단량체, 및
- <93> IIc) 산-관능성 단량체
- <94> 를 함유하는 히드록시-관능성 친수성 중합체
- <95> 로부터 형성된다.
- <96> 공중합체 a1) 중의 단량체 Ia)/IIa)의 함량은 34.3 내지 89.4 중량부, 바람직하게는 51.8 내지 85.3 중량부, 특히 바람직하게는 58 내지 81.5 중량부이고, 공중합체 a2) 중의 단량체 Ib)/IIb)의 함량은 10 내지 65 중량부, 바람직하게는 13.5 내지 46.5 중량부, 특히 바람직하게는 17.25 내지 40 중량부이며, 공중합체 a2) 중의 단량체 IIc)의 함량은 0.6 내지 12 중량부, 바람직하게는 1.2 내지 5.5 중량부, 특히 바람직하게는 1.25 내지 3.5 중량부이다.
- <97> 적당한 단량체 Ia)/IIa)는 아크릴산 또는 메타크릴산과 단순 알코올의 에스테르화 생성물, 예를 들어 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, iso-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, iso-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트 또는 시클로헥실 메타크릴레이트, 및 비닐 페닐, 에컨대 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌 또는 이들과 다른 단량체의 혼합물이다.
- <98> 단량체 Ia)/IIa)로서 적당한(메트)아크릴산 에스테르 유형의 다른 화합물은, 아크릴산 또는 메타크릴산의, 예를 들어 소위 지방 알코올(모노올)과 같은 탄소수 8의 선형 지방족 모노올과의, 또는 라우릴(C₁₂), 미리스틸(C₁₄), 팔미틸(C₁₆) 또는 스테아릴(C₁₈) 알코올과 같은, 천연 발생 지방산으로부터 유래된 선형 지방족 포화 알코올과의 에스테르이다. 마찬가지로 적당한 지방족 포화 알코올은 예를 들어 n-옥탄올, 노난올 또는 n-데칸올이다. 탄소수 8 이상의 지방족 라디칼을 함유하는 (메트)아크릴산 에스테르 유형의 적당한 단량체는 예를 들어 n-옥틸 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 미리스틸 아크릴레이트, 팔미틸

아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 상응하는 메타크릴산 유도체이다.

<99> 추가로 적당한 상기 언급된 유형의 단량체는 예를 들어 i-보르닐 아크릴레이트, n-보르닐 메타크릴레이트, 디히드록시디시클로펜타디에닐 아크릴레이트 또는 3,3,5-트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트와 같은, 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소수 10 이상의 시클로지방족 알코올(모노올)의 에스테르이다.

<100> 적당한 단량체 Ia/IIa)는 또한 예를 들어 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 또는 비닐 부티레이트와 같은, 비닐 알코올과 선형 또는 분지형 지방족 카르복실산의 에스테르화 생성물이다. 바람직한 비닐 에스테르는 하기 화학식 (II)의 분지형 지방족 카르복실산의 것들이다:

<101> <화학식 II>



<102>

<103> (식 중에서, R¹ 및 R²는 화합물 베오바(VeoVa)TM 9, 10 및 11에 상응하는 총 탄소수 6, 7 또는 8의 포화 알킬기임).

<104> 상기 단량체는 그것의 동중중합체의 유리전이온도가 상이하다:

<105>

단량체	T _g [°C]
베오바 TM 9	+70
베오바 TM 10	-3
베오바 TM 11	-40

<106> 바람직한 단량체 Ia)/IIa)는 n-부틸 아크릴레이트, iso-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, iso-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, i-보르닐 아크릴레이트, i-보르닐 메타크릴레이트 및 스티렌이고, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, i-보르닐 아크릴레이트, i-보르닐 메타크릴레이트 및 스티렌이 특히 바람직하다.

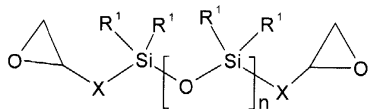
<107> 자유-라디칼 공중합이 가능한 추가 단량체가 또한 임의로 공중합체 a1)의 제조에서 성분 Ia/IIa)의 화합물로서 사용될 수 있다. 이는 예를 들어 아크릴산 또는 메타크릴산의 유도체, 예컨대 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴일 수 있다. 비닐 에테르 또는 비닐 아세테이트도 또한 임의로 가능하다. 임의로 소량으로 이용하게 되는 가능한 추가 성분 Ia/IIa)은 예를 들어 헥사디올 디(메트)아크릴레이트 또는 디비닐벤젠과 같은, 이관능성 또는 이관능성 초과와 관능성의 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 비닐 단량체이다.

<108> 적당한 히드록시-관능성 단량체 Ib)/IIb)는 예를 들어 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 또는 4-히드록시부틸 메타크릴레이트이다. 바람직한 단량체 Ib)/IIb)는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 또는 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 이들 화합물의 혼합물이다.

<109> 적당한 올레핀성 불포화 산-관능성 단량체 IIc)는 술폰산- 또는 카르복실산-관능성 단량체이고, 바람직하게는 카르복실산-관능성 단량체, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, β-카르복시에틸 아크릴레이트, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 무수물, 이타콘산, 또는 이염기산 또는 이의 무수물의 모노알킬 에스테르, 예컨대 예를 들어 말레산 모노알킬 에스테르, 및 아크릴산 또는 메타크릴산이 특히 바람직하다.

<110> 예를 들어 WO-A 00/39181(8면 13행 내지 9면 19행)에 기재되어 있는 것과 같은, 자유-라디칼 중합을 수행할 수 있고, 포스페이트 또는 포스포네이트, 또는 술폰산 또는 술폰네이트기를 가질 수 있는 불포화 화합물도 또한 성분 IIc)의 화합물로서 적당하다.

- <111> 중합 반응을 위한 적당한 개시제는 유기 과산화물, 예컨대 디-tert-부틸 과산화물, 디-tert-아밀 과산화물 또는 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 및 아조 화합물, 예컨대 아조다이소부티르산 니트릴(AIBN)이다. 이용되는 개시제의 양은 원하는 분자량에 의존한다. 공정 신뢰도 및 취급 용이성의 이유로, 과산화물 개시제는 또한 하기 언급되는 유형의 적당한 유기 용매 중의 용액으로서 이용될 수 있다.
- <112> 공중합체 a1)의 제조는 유기 용매 중 단량체 혼합물 I) 및 II)(혼합물)의 자유 라디칼에 의해 개시되는 공중합에 의해 수행된다. 유기 용매의 양은 공중합체 a1)의 생성 용액이 95 내지 60 중량%, 바람직하게는 92.5 내지 80 중량%의 고체 함량을 가지도록 선택된다.
- <113> 불포화 단량체의 중합 절차는 당업자에게 그 자체로 공지되어 있다. 전형적으로, 이를 위해, 적당한 용매를 처음에 반응기에 도입하고, 자유 라디칼 개시제를 이용하여 불포화 단량체를 피드 공정에서 중합한다.
- <114> 가능한 적당한 유기 용매는 래커 기술계에 공지된 임의의 원하는 용매, 바람직하게는 예를 들어 알코올, 에테르, 에테르기 함유의 알코올, 에스테르, 케톤 또는 비극성 탄화수소, 예를 들어 지방족 또는 방향족 탄화수소 또는 이들 용매의 혼합물과 같은, 수성 분산액 중 조용매로 통상 사용되는 용매이다.
- <115> 성분 a1)의 제조는 단량체 혼합물 I) 및 II)의 상기 순서대로의 2-단계 첨가 및 중합에 의해 수행된다. 이와 관련하여, 첫 번째 단계 (i)에서, 12 내지 250 mg KOH/g 고체, 바람직하게는 50 내지 200 mg KOH/g 고체의 OH 가를 갖는 히드록시-관능성 소수성 중합체 I)가 단량체 Ia) 및 Ib)로부터 제조된다. 후속 단계 (ii)에서, 히드록시-관능성 친수성 중합체 II)는 단계 (i)로부터 취득된 중합체 I)의 용액 중 단량체 IIa) 내지 IIc)로부터 제조되고, 이 히드록시-관능성 친수성 중합체 II)는 20 내지 250 mg KOH/g 고체, 바람직하게는 120 내지 220 mg KOH/g 고체의 OH 가, 및 50 내지 250 mg KOH/g 고체, 바람직하게는 110 내지 200 mg KOH/g 고체의 산가를 가진다.
- <116> 공중합체 a1)는 1,000 내지 50,000 Da, 바람직하게는 1,200 내지 20,000 Da, 특히 바람직하게는 1,500 내지 12,500 Da의 분자량을 가진다.
- <117> 유기 아민 또는 수용성 무기 염기가 공중합체 a1)로 공중합된 카르복실기의 중화를 위해 이용될 수 있다. N-메틸모르폴린, 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 디메틸이소프로판올아민, 메틸-디에탄올아민, 트리에탄올아민 또는 에틸다이소프로필아민이 바람직하다. 디에틸-에탄올아민, 부탄올아민, 모르폴린, 2-아미노메틸-2-메틸-프로판올 또는 이소포론디아민이 마찬가지로 적당하다.
- <118> 중화제는, 중화도가 카르복실기의 70 내지 130%, 바람직하게는 90 내지 105%가 되도록 하는 양으로 첨가되고, 특히 바람직하게는 모든 카르복실기가 염 형태로 전환된 후에 자유 중화제가 여전히 존재하도록 하는 양의 중화제가 첨가된다. 이는 >100%의 중화도에 상응한다.
- <119> 화학식 (I)의 적당한 히드록실기 함유의 폴리오르가노실록산 a2)은 200 내지 3,000 g/mol의 수-평균 분자량 및 ≥1.8의 평균 OH 관능가를 그 특징으로 한다.
- <120> 화학식 (I)의 적당한 히드록실기 함유의 폴리오르가노실록산 a2)은 바람직하게 250 내지 2,250 g/mol, 특히 바람직하게는 350 내지 1,500 g/mol의 수-평균 분자량을 가진다.
- <121> 히드록실기 함유의 화학식 (I)의 적당한 폴리오르가노실록산 a2)은 상응하는 에폭시-관능성 폴리오르가노실록산을 히드록시알킬-관능성 아민과, 바람직하게 에폭시드기 대 아미노 관능기의 화학양론비로 반응시킴으로써 취득 가능하다.
- <122> 이를 위해 이용되는 에폭시-관능성 실록산은 바람직하게 분자 당, 1 내지 4개, 특히 바람직하게는 2개의 에폭시드기를 함유한다. 이는 또한 150 내지 2,000 g/mol, 바람직하게는 250 내지 1,500 g/mol, 매우 특히 바람직하게는 250 내지 1,250 g/mol의 수-평균 분자량을 가진다.
- <123> 바람직한 에폭시-관능성 실록산은 하기 화학식 (III)에 상응하는 α, ω-에폭시실록산이다:
- <124> <화학식 III>

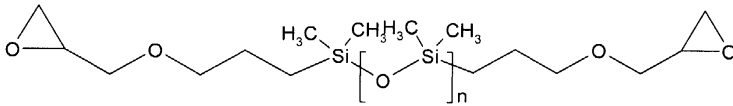


<125>

- <126> (식 중에서,
- <127> X는 지방족이고 임의로 분지형인 C₁ 내지 C₁₀ 라디칼, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, n-부틸, iso-부틸 또는 tert-부틸 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸 라디칼, 또는 [-CH₂-O-(CH₂)_p]-Si 단위(여기에서, r = 1 내지 4, 바람직하게는 r = 3임),
- <128> R¹은 동일한 또는 상이할 수 있고, 수소, 또는 이중원자를 임의로 함유하는 C₁- 내지 C₁₀-탄화수소 라디칼이고,
- <129> n은 1 내지 40임).
- <130> 화학식 (I) 및 (III) 중의 R¹은 바람직하게 페닐, 알킬, 아르알킬, 플루오로알킬, 알킬에틸렌-코프로필렌 산화물기, 또는 수소이고, 여기에서 페닐 또는 메틸기가 특히 바람직하다. R¹은 매우 특히 바람직하게는 메틸기이다.

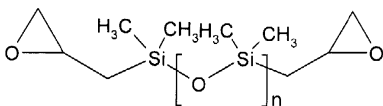
<131> 화학식 (III)에 상응하는 적당한 화합물은 예를 들어 하기 화학식 IIIa) 및 IIIb)의 것들이다:

<132> <화학식 IIIa>



<133>

<134> <화학식 IIIb>



<135>

- <136> (식 중에서,
- <137> n은 4 내지 12, 바람직하게는 6 내지 9의 정수임).

<138> 이 계열의 상업적으로 입수가 가능한 제품들의 예는 예를 들어 코트오실(CoatOsil)[®] 2810(모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive Performance Materials), 독일 레베르쿠젠 소재) 또는 테고머(Tegomer)[®] E-Si2330(테고 케미 서비스 게엠바하(Tego Chemie Service GmbH), 독일 에센 소재)이다.

<139> 적당한 히드록시알킬-관능성 아민은 하기 화학식 (IV)에 상응한다:

<140> <화학식 IV>



<141>

- <142> (식 중에서,
- <143> R²는 H, 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필 또는 시클로헥실 라디칼, 또는 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 또는 3-히드록시프로필 라디칼일 수 있고,
- <144> R³은 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 또는 3-히드록시프로필 라디칼일 수 있음).

<145> 바람직한 히드록시알킬아민은 에탄올아민, 프로판올아민, 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 메틸에탄올아민, 에틸에탄올아민, 프로필에탄올아민 및 시클로헥실-에탄올아민이다. 디에탄올아민, 디이소프로판올아민 또는 시클로헥실에탄올아민이 특히 바람직하다. 디에탄올아민이 매우 특히 바람직하다.

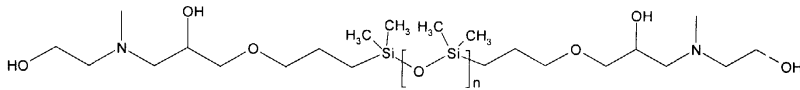
<146> 성분 a2)의 제조를 위해, 화학식 (III)의 에폭시-관능성 실록산을 임의로 처음에 용매에 도입한 후, 요구량의 히드록시알킬아민(IV), 또는 수가지 히드록시알킬아민류(IV)의 혼합물과 반응시킨다. 반응 온도는 전형적으로

20 내지 150℃이고, 이는 추가 유리 에폭시드기가 검출불가능할 때까지 지속된다.

<147> 에폭시-관능성 폴리오르가노실록산과 히드록시알킬아민과의 상기 반응에 의해 수득된 화학식 (I)의 히드록시알킬-관능성 실록산 a2)이 특히 바람직하게 이용된다.

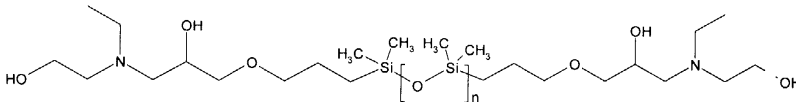
<148> 특히 바람직한 폴리오르가노실록산 a2)은 예를 들어 하기 화학식 Ia) 내지 Ih)의 것들이다:

<149> <화학식 Ia>



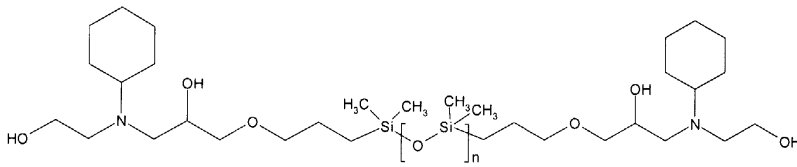
<150>

<151> <화학식 Ib>



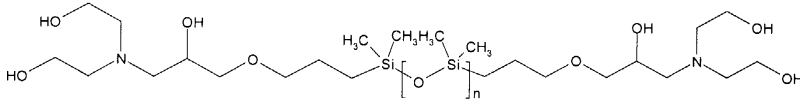
<152>

<153> <화학식 Ic>



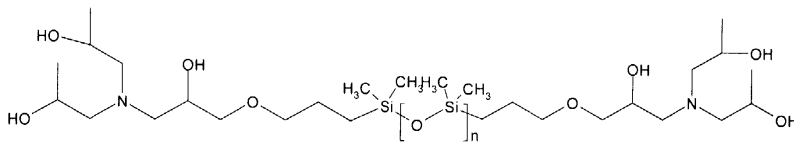
<154>

<155> <화학식 Id>



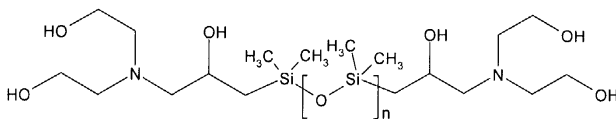
<156>

<157> <화학식 Ie>



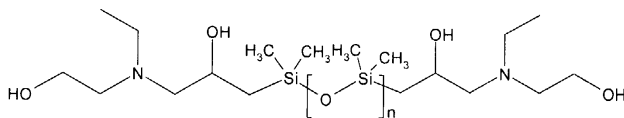
<158>

<159> <화학식 If>



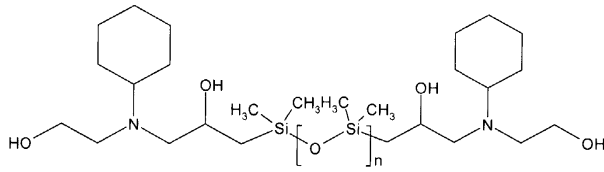
<160>

<161> <화학식 Ig>



<162>

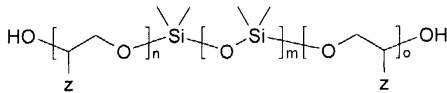
<163> <화학식 Ih>



<164>
<165> (식 중에서, $n = 4$ 내지 12 , 바람직하게는 6 내지 9 임).

<166> 마찬가지로 성분 a2)으로서 적당한 실록산은 예를 들어 하기 화학식 (V)에 상응하는 히드록시알킬-관능성 실록산(α, ω -카르비놀)이다:

<167> <화학식 V>



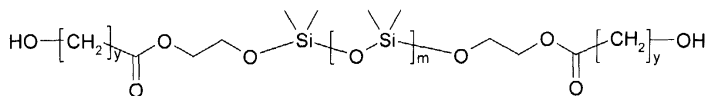
<168>
<169> (식 중에서,
<170> m 은 5 내지 15 이고,
<171> Z 는 H 또는 메틸, 바람직하게는 H이며,
<172> n, o 는 1 내지 12 , 바람직하게는 1 내지 5 임).

<173> 화학식 (V)의 히드록시알킬-관능성 실록산(α, ω -카르비놀)은 바람직하게 250 내지 $2,250$ g/mol, 특히 바람직하게는 250 내지 $1,500$ g/mol, 매우 특히 바람직하게는 250 내지 $1,250$ g/mol의 수-평균 분자량을 가진다. 상기 유형의 상업적으로 입수가능한 히드록시알킬-관능성 실록산의 예는 베이실론[®] OF-OH 502 3 및 6% 농도(GE-바이엘 실리콘즈(GE-Bayer Silicones), 독일 레베르쿠젠 소재)이다.

<174> 성분 a2)에 상응하는 적당한 히드록시-관능성 폴리오르가노실록산의 또 다른 제조 경로는 화학식 (V)의 α, ω -카르비놀 유형의 상기 히드록시알킬-관능성 실록산과 시클릭 락톤과의 반응이다. 적당한 시클릭 락톤은 예를 들어 ϵ -카프로락톤, γ -부티로락톤 또는 발레로락톤이다.

<175> 이는 1:2 내지 2:1의 OH 기 대 락톤 관능기의 비, 바람직하게는 OH 기 대 락톤 관능기의 화학양론비로 수행된다. 이러한 식으로 수득된 히드록시알킬-관능성 실록산 a2)이 바람직하다. 그러한 화합물의 예는 하기 화학식 (VI)의 폴리오르가노실록산 a2)이다:

<176> <화학식 VI>



<177>
<178> (식 중에서,
<179> m 은 5 내지 15 일 수 있고,
<180> y 는 2 내지 4 , 바람직하게는 4 일 수 있음).

<181> 히드록실기 함유의 폴리오르가노실록산 a2)는 바람직하게 물 중에 분산시키기 전에 성분 a2)의 수지 용융물에 첨가되어, 균질하게 혼입된다. 히드록실기 함유의 폴리오르가노실록산 a2)은 특히 바람직하게 공중합체 a1)에 혼입된 카르복실기의 중화를 위해 이용되는 성분과 동시에 성분 a2)의 수지 용융물에 혼입된다.

<182> 가능한 입자 B)는 란탄족을 포함한 원소주기율표의 II 내지 IV 주족 원소 및/또는 I 내지 VIII 분족 원소의 무기 산화물, 혼합 산화물, 히드록시드, 황화물, 탄산염, 탄화물, 붕소화물 및 질화물이다. 바람직한 입자 B)는 산화규소, 산화알루미늄, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화니오븀 및 산화티타늄이고, 산화규소 나노입자가 특히 바람직하다.

- <183> B)에 이용되는 입자는 바람직하게 분산액 중 동적 광산란법에 의해 z-평균으로서 결정되는 평균 입자 크기가 5 내지 100 nm, 특히 바람직하게는 5 내지 50 nm이다.
- <184> 이용된 모든 입자의 바람직하게 75% 이상, 특히 바람직하게는 90% 이상, 매우 특히 바람직하게는 95% 이상이 상기 한정된 크기를 가진다.
- <185> 임의로 표면-개질된 나노입자 B)는 성분 a1) 및 a2)의 혼합물 제조 중 또는 후에 도입된다. 이는 입자 내 단순 교반에 의해 수행될 수 있다. 그러나, 예를 들어 초음파, 제트 분산 또는 회전자/고정자(rotor-stator) 원리에 따른 고속 교반기의 의한 것과 같은, 증가된 분산 에너지의 사용도 또한 구상가능하다. 단순 기계 교반이 바람직하다.
- <186> 입자 B)는 원칙적으로 분말 형태, 및 적당한 용매 중 콜로이드성 현탁액 또는 분산액의 형태 모두로 이용될 수 있다. 무기 나노입자 B)는 바람직하게 유기 용매(오르가노졸) 또는 물 중의 콜로이드성 분산 형태로 이용된다.
- <187> 오르가노졸의 적당한 용매는 메탄올, 에탄올, i-프로판올, 아세톤, 2- 부탄올, 메틸 이소부틸 케톤, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 1,4-디옥산, 디아세톤 알코올, 에틸렌 글리콜 n-프로필 에테르, 또는 그러한 용매들의 임의의 원하는 혼합물이다. 적당한 오르가노졸은 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%의 고체 함량을 가진다. 적당한 오르가노졸은 예를 들어 상표명 오르가노실리카졸(Organosilicasol)[®] 및 선콜로이드(Suncolloid)[®] (닛산 케미칼 아메리카 코포레이션(Nissan Chem. Am. Corp.)) 또는 상표명 하이링크[®] 나노 지(Highlink[®] NanO G(클라리언트 게엠바하(Clariant GmbH))로 입수가 가능한 것과 같은 이산화규소 오르가노졸이다.
- <188> 나노입자가 유기 용매 중에서(오르가노졸) 이용되는 경우, 이는 물로 분산되기 전에 성분 a1) 및 a2)의 혼합물과 혼합된다. 이어서, 생성된 혼합물을, 그것에 물을 첨가하거나 그것을 물로 전달함으로써 물 중에 분산시킨다. 오르가노졸의 성분 a1) 및 a2)의 혼합물과의 혼합은 성분 a1) 및 a2)의 혼합물로 중합된 카르복실기의 중화 전 또는 후에 수행될 수 있다. 필요한 경우, 오르가노졸의 유기 용매는 물로 분산시키기 전 또는 후, 바람직하게는 물로 분산시킨 후에, 제거될 수 있다.
- <189> 본 발명과 관련하여, 무기 입자 B)는 또한 바람직하게 그것의 수성 배합물의 형태로 사용될 수 있다. 표면-개질 무기 나노입자의 수성 배합물 형태의 무기 입자 B)의 사용이 특히 바람직하다. 이는, 예를 들어 실란-개질 중합체성 유기 결합체 또는 실란-개질 중합체성 유기 결합체의 수성 분산액으로의 혼입 전 또는 그와 동시에, 실란화에 의해 개질될 수 있다. 이 방법은 원칙적으로 문헌으로부터 공지되어 있고, 예를 들어 DE-A 19846660 또는 WO 03/44099에 기재되어 있다.
- <190> 무기 나노입자의 표면은 또한 예를 들어 WO 2006/008120에 기재된 바와 같이, 계면활성제 또는 블록 공중합체에 의해 흡착/회합 방식으로 개질될 수 있다.
- <191> 바람직한 표면 개질은 알콕시실란 및/또는 클로로실란을 이용한 실란화이다. WO 2004/035474에 상응하는 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란을 이용한 부분 개질이 특히 바람직하다.
- <192> 바람직한 수성 상업용 나노입자 분산액은 레바실즈(Levasils)[®] (H. C. 슈타크 게엠바하(H. C. Starck GmbH), 독일 고슬라르 소재) 및 빈드질즈(Bindzils)[®] (EKA 케미칼 AB(EKA Chemical AB), 스웨덴 보허스 소재)이다. EKA(EKA 케미칼 AB, 스웨덴 보허스 소재)의 빈드질즈[®] CC 15, 빈드질즈[®] CC 30, 및 빈드질즈[®] CC 40의 수성 분산액이 특히 바람직하게 이용된다.
- <193> 나노입자가 수성 형태로 이용되는 경우, 이는 공중합체 a1)의 수성 분산액에 첨가된다. 다른 한 실시양태에서, 수성 나노입자 콜로이드를 성분 a1) 및 a2)의 혼합물로 중합된 카르복실기의 중화 후에 공중합체 a1)에 첨가한 후, 혼합물을 임의적으로 물로 추가 희석한다.
- <194> 본 발명에 따른 수성 배합물은 수성 코팅 조성물로 가공될 수 있다. 이와 관련하여, 반응성에 따라, 가교제 D)와 조합함으로써, 또는 적절한 경우에는 가교제의 블로킹에 따라, 1-성분 래커 및 2-성분 래커 모두가 제조될 수 있다. 본 발명과 관련한 1-성분 래커는, 결합체 성분 및 가교결합 성분이, 이후 적용에 현저하거나 유해한 정도로 가교결합 반응이 일어나지 않도록 하면서, 함께 저장될 수 있도록 하는 코팅 조성물을 의미하는 것으로 이해한다. 가교결합 반응은 가교제의 활성화 후에 적용 시에만 일어난다. 이 활성화는 예를 들어 온도를 증가 시킴으로써 수행될 수 있다. 본 발명과 관련한 2-성분 래커는, 결합체 성분 및 가교결합 성분이 높은 반응성의

로 인해 분리된 용기에 저장되어야 하는 코팅 조성물을 의미하는 것으로 이해한다. 두 성분을 적용 직전에 혼합한 후, 일반적으로 부가 활성화없이 반응시킨다. 그러나, 가교결합 반응을 가속화하기 위해, 촉매가 또한 이용되거나 보다 높은 온도가 적용될 수 있다.

- <195> 그러므로, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 수성 배합물 및 하나 이상의 가교제 D)를 포함하는 수성 코팅 조성물을 제공한다.
- <196> 적당한 가교제 D)는 예를 들어 폴리이소시아네이트 가교제, 아미드- 및 아민-포름알데히드 수지, 페놀성 수지 및 알데히드 및 케톤 수지이다.
- <197> 바람직한 가교제 D)는, 임의적으로 친수성으로 개질될 수 있는 자유 또는 블록 폴리이소시아네이트, 및/또는 적어도 부분적으로 친수성으로 개질된 비블록 폴리이소시아네이트이다.
- <198> 본 발명은 마찬가지로 본 발명에 따른 수성 배합물 및 폴리이소시아네이트를 포함하는 수성 2-성분(2C) 코팅 조성물을 제공한다. 바람직하게, 폴리이소시아네이트의 적어도 일부가 친수성으로 개질된다.
- <199> 적당한 폴리이소시아네이트는 이관능성 이소시아네이트, 예컨대 예를 들어 이소포론-다이소시아네이트, 헥사메틸렌-다이소시아네이트, 2,4- 또는 2,6-다이소시아네이트도톨루엔, 4,4'-디페닐메탄-다이소시아네이트 및/또는 이들의 고분자량의 삼량체, 비우렛, 우레탄, 이미노옥사디아진디온 및/또는 알로파네이트이다. 지방족 또는 시클로지방족 이소시아네이트 기체의 상기 유형의, 저점도이고 임의적으로 친수화된 폴리이소시아네이트가 특히 바람직하다.
- <200> 블록킹을 위해, 상기 폴리이소시아네이트를, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산올, 벤질 알코올, 아세톡심, 부탄올 옥심, 카프로락탐, 페놀, 디에틸 말로네이트, 디메틸 말로네이트, 디메틸피라졸, 트리아졸, 디메틸 트리아졸, 에틸 아세토아세테이트, 디이소프로필아민, 디부틸아민, tert-부틸벤질아민, 시클로펜타는 카르복시 에틸 에스테르, 디시클로헥실아민 및/또는 tert-부틸이소프로필아민과 같은 블록킹제와 반응시킨다.
- <201> 비블록 및 블록 폴리이소시아네이트를 또한, 예를 들어 카르복실레이트, 술포네이트 및/또는 폴리에틸렌 산화물 구조와 같이, 친수성 기의 도입에 의해 수분산성 형태로 전환하고, 본 발명에 따른 배합물과 조합하여 상기와 같은 방식으로 이용할 수 있다. 상기 블록 폴리이소시아네이트는 또한 예를 들어 디올, 트리올, 아미노 알코올, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 및 상기 원료 및/또는 기타 원료의 혼합물과 같은, 히드록시- 또는 아미노-관능성이고, 또한 고분자량인 성분을 동시에 사용하여 제조될 수 있다.
- <202> 가교제 D)로 이용되는 폴리이소시아네이트는 일반적으로 10 내지 5,000 mPas의 23℃에서의 점도를 가지고, 점도를 조정하고자 요망하는 경우에는, 소량의 불활성 용매와의 혼합물로서도 또한 이용될 수 있다.
- <203> 물론 각종 가교제 D)의 혼합물의 사용도 또한 원칙적으로 가능하다.
- <204> 예를 들어 소포제, 증점제, 안료, 분산 보조제, 촉매, 스킨 예방제, 침강방지제 또는 유화제와 같은 래커 기술의 통상적 보조 물질 및 첨가제를, 본 발명에 따른 수성 배합물의 제조 전, 중 또는 후에 첨가할 수 있다.
- <205> 본 발명에 따른 배합물을 포함하는 수성 코팅 조성물은 필름의 내성에 대한 높은 요건을 갖는 수성 도료 및 코팅 시스템이 사용되는 모든 사용 분야, 예를 들어 미네랄 구성 물질 표면의 코팅, 목재 및 목재 물질의 래커링 및 봉합, 금속성 표면의 코팅(금속 코팅), 아스팔트- 또는 역청-함유 커버제의 코팅 및 래커링, 플라스틱의 다양한 표면의 래커링 및 봉합(플라스틱의 코팅)을 위해, 또한 고광택 래커로서 적당하다.
- <206> 본 발명에 따른 배합물을 포함하는 수성 코팅 조성물은, 개별 또는 일련의 용도들, 예를 들어 산업적 래커링 및 자동차 초기 및 수리 래커링의 분야에 사용될 수 있는, 1-코트 래커뿐만 아니라, 프라이머, 충전제, 착색 또는 투명 탑 래커, 투명 래커 및 고광택 래커의 제조에 이용된다.
- <207> 본 발명에 따른 배합물을 포함하는 수성 코팅 조성물의 경화는, 전형적으로 이와 관련하여 0 내지 160℃, 바람직하게는 18 내지 130℃의 온도에서 수행된다.
- <208> 이 코팅은 필름의 매우 양호한 광학 성질과 함께, 높은 내스크래치성 수준, 용매 및 화학물질에 대한 내성, 양호한 내후성, 높은 경도, 및 급속 건조를 가진다.
- <209> 코팅은 예를 들어, 기류에 의해, 또는 에어리스(airless) 또는 정전기 분무 공정에 의해, 또한 1- 또는 임의적으로는 2-성분 분무 장치를 이용하는 것 등의 각종 분무 공정들에 의해 생성될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 수성 코팅 조성물을 포함하는 래커 및 코팅 조성물은 또한 다른 방법에 의해, 예를 들어 브러싱, 롤링 또는

나이프 코팅에 의해 적용될 수 있다.

- <210> 상기 기재된 모든 참조문헌은 모든 유용한 목적을 위해 전체적으로 참조 인용된다.
- <211> 본 발명을 구현하는 특성의 구체적 구조가 나와 있고 기술되어 있으나, 바탕이 되는 본 발명의 개념의 취지 및 범주를 벗어나지 않도록 하면서 부분 내용의 각종 변형 및 재정렬이 이루어질 수 있고, 또한 이들이 본원에 나와 있고 기술되어 있는 특별한 형태에 한정되지 않음이 당업자에게 명백할 것이다.
- <212> **실시예**
- <213> 달리 언급되지 않는 한, 백분율 데이터는 중량 기준 백분율로 이해하도록 한다.
- <214> 수산가(OH 가)는 DIN 53240-2에 따라 결정하였다.
- <215> 점도는 DIN EN ISO 3219에 따라 회전 점도계 "파아르 피지카(Paar Physica) MCR51"에 의해 결정하였다.
- <216> 산가는 DIN EN ISO 2114에 따라 결정하였다.
- <217> 입자 크기의 결정
- <218> 입자 크기를, HPPS 입자 크기 분석기(맬번(Malvern), 영국 우스터셔 소재)를 이용하여 동적 광산란법에 의해 결정하였다. 디스퍼션 테크놀로지 소프트웨어 4.10을 이용하여 평가를 수행하였다. 다중 산란을 피하기 위해, 나노입자의 고도 희석 분산액을 제조하였다. 희석 나노입자 분산액(대략 0.1 내지 10%)의 한 소적을 분산액과 동일한 대략 2 ml의 용매를 함유하는 셀에 도입하였고, 셀을 셰이킹하였으며, 20 내지 25℃에서 HPPS 분석기를 이용하여 측정을 수행하였다. 당업자에게 일반적으로 공지된 바와 같이, 분산 매질의 관련 파라미터, 즉 온도, 점도 및 굴절율을 사전에 소프트웨어에 입력하였다. 유기 용매의 경우, 유리 셀을 이용하였다. 강도- 및 체적-입자 직경 곡선 및 입자 직경에 대한 z-평균을 결과로서 획득하였다. 다분산도가 <0.5임이 확인되었다.
- <219> 베이하이두르(Bayhydur)[®] XP 2655: 헥사메틸렌-디이소시아네이트 기재의 친수성 지방족 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 함량: 21.2±0.5%(바이엘 머티리얼 사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)/독일 레베르쿠젠 소재).
- <220> 빈드질[®] CC40: 물 중 40% 농도 콜로이드성 분산 표면-개질 이산화규소, 평균 입자 크기 12 nm(EKA 케미칼 AB, 스웨덴 보허스 소재)
- <221> Byk[®] 325: 유동 보조제(Byk-케미 게엠바하, 독일 베젤 소재)
- <222> Byk[®] 345: 습윤 첨가제 (Byk-케미 게엠바하, 독일 베젤 소재)
- <223> 데스모두르(Desmodur)[®] XP 2410: 지방족 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 함량: 23.5±0.5%(바이엘 머티리얼 사이언스 아게/독일 레베르쿠젠 소재).
- <224> 다우아놀(Dowanol)[®] PnB: 용매(다우 케미칼 코퍼레이션(Dow Chem. Corp.), 스위스 호르겐 소재)
- <225> 로디아졸브(Rhodiasolv)[®] RPDE: 용매(로디아 신테크 게엠바하(Rhodia Syntech GmbH), 독일 프랑크푸르트 a. M. 소재)
- <226> 코트오실[®] 2810: 에폭시-관능성 폴리디메틸실록산, 에폭시드 함량 11.4%(모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 (Momentive Performance Materials), 독일 레베르쿠젠 소재)
- <227> **실시예 1 히드록시-관능성 폴리디메틸실록산**
- <228> WO 2007/025670(폴리올 I의 제조, p. 14)에 따라, 770 g의 에폭시-관능성 폴리디메틸실록산 코트오실[®] 2810을 처음에 반응기에 도입하고, 80℃로 예열하였으며, 231 g의 디에탄올아민을 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 2 시간 동안 100℃에서 교반하였다. 생성물은 <0.01%의 에폭시드 함량, 대략 365 mg KOH/g(11.1%)의 OH 가, 및 대략 2,900 mPas의 23℃에서의 점도를 가졌다.
- <229> **실시예 2 비교예**
- <230> 220 g의 다우아놀[®] PnB을 처음에 교반 장치, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 5 ℓ 반응기에 도입하였고,

138℃로 가열하였다. 4 g의 다우아놀[®] PnB 중의 4 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 1)을 30분의 과정 동안 이 온도에서 적가하였다. 그 직후, 298.3 g의 i-보르닐 메타크릴레이트, 292.0 g의 히드록시에틸 아크릴레이트, 169.8 g의 부틸 메타크릴레이트, 139 g의 스티렌, 및 90.4 g의 2-에틸헥실 아크릴레이트의 혼합물 2)을 3.5시간의 과정 동안 계량투입하였고, 그 직후에 63.8 g의 스티렌, 90 g의 히드록시에틸 아크릴레이트, 50 g의 부틸 아크릴레이트 및 28.7 g의 메타크릴산의 혼합물 3)을 1.5시간의 과정 동안 계량투입하였다. 혼합물 2) 및 3)과 병행하여, 14.5 g의 다우아놀[®] PnB 중의 14.5 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 4)를 5시간의 기간 동안 계량투입하였다. 이어서, 4 g의 다우아놀[®] PnB 중의 4 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 5)을 1시간의 기간에 걸쳐 계량투입하였다. 이어서, 혼합물을 100℃로 냉각시키고, 31.2 g의 N,N-디메틸에탄올아민을 첨가하였다. 30분 동안 균질화한 후, 2시간의 기간에 걸쳐 80℃에서 1,245 g의 물을 이용하여 분산을 수행하였다. 하기 데이터를 가지는 공중합체 분산액이 수득되었다:

<231> (고체에 대해 계산된) OH 함량: 4.5%

<232> (고체에 대한) 산가: 18.6 mg KOH/g

<233> 고체 함량: 44.9%

<234> 점도: 2.050 mPas_{23℃}

<235> pH(물 중 10% 농도): 8.0

<236> 중화도: 105%

<237> 평균 입자 크기: 105 nm

<238> 조용매: 7.4 중량%

<239> **실시에 3 본 발명의 예**

<240> 220 g의 다우아놀[®] PnB를 처음에 교반 장치, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 5 l 반응기에 도입하였고, 138℃로 가열하였다. 4 g의 다우아놀[®] PnB 중의 4 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 1)을 30분의 과정 동안 이 온도에서 적가하였다. 그 직후, 298.3 g의 i-보르닐 메타크릴레이트, 292.0 g의 히드록시에틸 아크릴레이트, 169.8 g의 부틸 메타크릴레이트, 139 g의 스티렌 및 90.4 g의 2-에틸헥실 아크릴레이트의 혼합물 2)을 3.5시간의 과정 동안 계량투입하였고, 그 직후에 63.8 g의 스티렌, 90 g의 히드록시에틸 아크릴레이트, 50 g의 부틸 아크릴레이트 및 28.7 g의 메타크릴산의 혼합물 3)을 1.5시간의 과정 동안 계량투입하였다. 혼합물 2) 및 3)과 병행하여, 14.5 g의 다우아놀[®] PnB 중의 14.5 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 4)를 5시간의 기간 동안 계량투입하였다. 이어서, 4 g의 다우아놀[®] PnB 중의 4 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 5)을 1시간의 기간에 걸쳐 계량투입하였다. 이어서, 혼합물을 100℃로 냉각시키고, 31.2 g의 N,N-디메틸에탄올아민 및 실시예 1의 12.5 g의 히드록시-관능성 폴리디메틸실록산을 첨가하였다. 30분 동안 균질화한 후, 2시간의 기간에 걸쳐 80℃에서 1,260 g의 물을 이용하여 분산을 수행하였다. 하기 데이터를 갖는 공중합체 분산액이 수득되었다:

<241> (고체에 대해 계산된) OH 함량: 4.6%

<242> (고체에 대한) 산가: 20.1 mg KOH/g

<243> 고체 함량: 45.2%

<244> 점도: 2,450 mPas_{23℃}

<245> pH(물 중 10% 농도): 8.0

<246> 중화도: 105%

<247> 평균 입자 크기: 125 nm

<248> 조용매: 7.4 중량%

<249> **실시에 4**

<250> 220 g의 다우아놀[®] PnB를 처음에 교반 장치, 냉각 장치 및 가열 장치가 장착된 5 ℓ 반응기에 도입하였고, 138℃로 가열하였다. 4 g의 다우아놀[®] PnB 중의 4 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 1)을 30분의 과정 동안 이 온도에서 적가하였다. 그 직후, 298.3 g의 i-보르닐 메타크릴레이트, 292.0 g의 히드록시에틸 아크릴레이트, 169.8 g의 부틸 메타크릴레이트, 139 g의 스티렌 및 90.4 g의 2-에틸헥실 아크릴레이트의 혼합물 2)을 3.5시간의 과정 동안 계량투입하였고, 그 직후에 63.8 g의 스티렌, 90 g의 히드록시에틸 아크릴레이트, 50 g의 부틸 아크릴레이트 및 28.7 g의 메타크릴산의 혼합물 3)을 1.5시간의 과정 동안 계량투입하였다. 혼합물 2) 및 3)과 병행하여, 14.5 g의 다우아놀[®] PnB 중의 14.5 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 4)를 5시간의 기간 동안 계량투입하였다. 이어서, 4 g의 다우아놀[®] PnB 중의 4 g의 디-tert-부틸 과산화물의 혼합물 5)을 1시간의 기간에 걸쳐 계량투입하였다. 이어서, 혼합물을 100℃로 냉각시키고, 31.2 g의 N,N-디메틸에탄올아민 및 12.5 g의 베이실론[®] OFOH (6%)를 첨가하였다. 30분 동안 균질화한 후, 2시간의 기간에 걸쳐 80℃에서 1,260 g의 물을 이용하여 분산을 수행하였다. 하기 데이터를 가지는 공중합체 분산액이 수득되었다:

- <251> (고체에 대해 계산된) OH 함량: 4.5%
- <252> (고체에 대해 계산된) 산가: 19.1 mg KOH/g
- <253> 고체 함량: 43.6%
- <254> 점도: 2,200 mPas_{23℃}
- <255> pH(물 중 10% 농도): 8.2
- <256> 중화도: 105%
- <257> 평균 입자 크기: 165 nm
- <258> 조용매: 7.4 중량%

표 1

실시예들의 래커 시험

	A	B	C	D	E	F
실시예 2 [중량%]	340.0			340.0		
실시예 3 [중량%]		330.5			330.5	
실시예 4 [중량%]			350.1			350.1
Byk 345 [중량%]	2.8	2.7	2.8	3.0	3.0	3.0
Byk 325 [중량%]	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
반질® CC40 [중량%]				30.5	30.5	30.5
물 [중량%]	70.4	71.1	60.2	75.1	75.8	60.0
테스모두르® XP 2410 [중량%]	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6
베이하이두르® XP 2655 [중량%]	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
래커 성질						
래커 수지에 대해 계산된 SiO ₂ 나노입자 [중량%]	0	0	0	8.8	8.9	8.8
광택 (20°)	87	87	87	82	86	87
헤이즈 (60°)	9.5	9.5	10.0	25	9.5	10.0
내스크래치성 [잔류 광택도 %]	30	40	45	45	78	65

<259>

<260> **광택도 및 헤이즈**

<261> 광택도를 DIN EN ISO 2813에 따라 측정하였다. 광택도 측정 값이 높을수록, 광택도가 더 양호하다. 헤이즈를 DIN EN ISO 13803에 따라 측정하였다. 헤이즈 값이 낮을수록, 래커가 더 투명하다.

<262> **내스크래치성**

<263> 제조된 투명 래커의 내스크래치성의 시험을 DIN 55668에 따라 수행하였다.

<264> 상대 잔류 광택도(%)는 스크래치 전의 광택도와 대비하여, DIN 5668에 따라 스크래치 후에 광택도[20°]가 얼마나 높은지를 재현한다. 이 값이 높을수록, 내스크래치성이 더 양호하다.

<265> 실시예 5A 내지 F에서 명료히 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 배합물 E 및 F는 양호한 광학적 성질, 특히 낮은 헤이즈를 보유하면서 향상된 내스크래치성을 특징으로 한다.