



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월27일
(11) 등록번호 10-1237495
(24) 등록일자 2013년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 45/14 (2006.01) *B05D 3/06* (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7012427
(22) 출원일자(국제) 2005년10월17일
 심사청구일자 2010년09월03일
(85) 번역문제출일자 2007년06월01일
(65) 공개번호 10-2007-0085638
(43) 공개일자 2007년08월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/011142
(87) 국제공개번호 WO 2006/048108
 국제공개일자 2006년05월11일

(30) 우선권주장
10 2004 053 245.1 2004년11월04일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문현

WO2000063015 A1
EP0819516 A

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 특히 자동차 산업에서 사용하기 위한 주형된 부품을 제조하는 방법, 및 이를 위해 적절한 코팅을 포함하는 필름

(57) 요 약

본 발명은 주형된 부품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 수성이거나 용매를 함유한 착색된 커버 제제(P)를 캐리어 필름에 도포하고, 최종 가교 후 투명 코팅(KE)을 제공하는 라디칼로 가교 가능한 코팅제(K)를 도포하는 단계; 건조하고, 코팅제(K)로부터 최종적으로 가교되지 않은 코팅(KT)을 생산하는 단계; 코팅된 캐리어 필름을 형성시키고 액상 플라스틱 물질에 의해 뒤로부터 후사출되거나 발포시키는 단계; 및 코팅(KT)을 경화시키거나 이를 이미 수행하지 않은 경우 후경화시키는 단계를 포함한다. 본 발명에 따르면, 가교된 코팅제(K)는 카르바메이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레아 및/또는 아미드기를 함유하는 라디칼로 가교 가능한 성분(KK)을 함유한다.

(72) 발명자

오스트럽, 베르틀트

독일 59394 노르트키르헨 쉬만드포트 4

힌체-브뤼닝, 호르스트

독일 48165 뮌스터 토마스-만-베크 9

그루버, 닉

독일 68161 만하임 24 에르7

벡, 에리히

독일 68526 라덴부르크 실레스트라쎄 1

쉬발름, 라인홀트

독일 67157 바첸하임 암 휘텐빈게르트 6

멘첼, 클라우스

독일 67069 루드비히사펜 크라니치슈트라쎄 11

하이쉬케, 유보네

독일 68199 만하임 니더펠트슈트라쎄 21

드루고쉬, 가브리엘

독일 67551 보름스 나우바츠슈트라쎄 920

디에체, 프랑크

독일 69198 슈리세임 비스마르크슈트라쎄 81

특허청구의 범위

청구항 1

- I. 열가소성 지지 시트(T)의 사전처리되거나 처리되지 않은 표면(T1)에,
 1. 착색된 코팅 조성물(P) 및
 2. 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)을 포함하고 가교를 완료한 후 투명 코팅(KE)을 제공하는 가교가능한 코팅 조성물(K)을 도포하고,
 3. 단계 2에서 도포된 코팅 조성물(K)을 건조시키거나, 일부 가교시키거나, 건조 및 일부 가교시켜 아직 완전하게 가교되지 않은 코팅(KT)을 제공함으로써, 코팅(B)을 지닌 시트(F)를 제조하는 단계,
 - II. 단계 I에서 제조된 시트(F)를 열린 주형(open mold)에 삽입하는 단계,
 - III. 주형을 닫고, 표면(T1)을 향하고 있지 않은 열가소성 지지 시트(T)의 면(T2)을 액상 또는 연질화된 중합물질(KM)과 접촉시키고, 중합 물질을 고형화시키는 단계,
 - IV. 단계 III에서 수득된 주형물을 주형으로부터 제거하는 단계, 및
 - V. 코팅(KT)을 공정 동안의 임의의 시점에서 완전하게 가교시키는 단계를 포함하며,
- 가교가능한 코팅 조성물(K)은
- (i) 하나 이상의 올리고-, 하나 이상의 폴리-우레탄 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함하고,
 - (ii) 한 문자당 평균 1개를 초과하는 에틸렌계 불포화 이중결합을 함유하고,
 - (iii) 1000 내지 10000 g/mol의 수평균분자량을 가지고,
 - (iv) 반응성 성분(KK) 1000 g 당 1.0 내지 5.0 mol의 이중 결합의 이중 결합 함량을 가지고,
 - (v) 한 문자당 평균 1개를 초과하는 분기점(branching point)을 함유하고,
 - (vi) 각 경우에 성분(KK)의 중량을 기초로 하여 5 중량% 내지 50 중량%의 환형 구조 성분을 함유하고,
 - (vii) 사슬에 6 개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 지방족 구조 성분을 함유하는, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)을 포함하며,
1. 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 카르바메이트기, 뷔렛(biuret)기, 알로파네이트기, 우레아기, 아미드기, 또는 이들의 조합을 포함하며,
 2. 용매계(solventborne) 또는 수성 코팅 조성물이 착색된 코팅 조성물(P)로서 사용되는, 주형물의 제조 방법.

청구항 2

- 열가소성 지지 시트(T)의 사전처리되거나 처리되지 않은 표면(T1)에,
1. 착색된 코팅 조성물(P) 및,
 2. 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)을 포함하고 가교를 완료한 후 투명 코팅(KE)을 제공하는 가교가능한 코팅 조성물(K)을 도포하고,
 3. 코팅 조성물(K)을 건조시켜 아직 완전하게 가교되지 않은 투명 코팅(KT)을 제공하므로써 생산할 수 있는 코팅(B)를 포함하는 시트(F)로서,
- 가교가능한 코팅 조성물(K)이
- (i) 하나 이상의 올리고-, 하나 이상의 폴리-우레탄 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함하고,
 - (ii) 한 문자당 평균 1개를 초과하는 에틸렌계 불포화 이중결합을 함유하고,
 - (iii) 1000 내지 10000 g/mol의 수평균분자량을 가지고,
 - (iv) 반응성 성분(KK) 1000 g 당 1.0 내지 5.0 mol의 이중 결합의 이중 결합 함량을 가지고,

- (v) 한 분자당 평균 1개를 초과하는 분기점을 함유하고,
- (vi) 각 경우에 성분(KK)의 중량을 기초로 하여 5 중량% 내지 50 중량%의 환형 구조 성분을 함유하고,
- (vii) 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 지방족 구조 성분을 함유하는, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)을 포함하며,
 1. 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 카르바메이트기, 뷰렛기, 알로파네이트기, 우레아기, 아미드기, 또는 이들의 조합을 포함하며,
 2. 용매계 또는 수성 코팅 조성물이 착색된 코팅 조성물(P)로서 사용되는, 시트(F).

청구항 3

제 1항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 반응 성분(KK) 1000 g 당 평균 0 내지 2.0 mol의 카르바메이트기, 뷰렛기, 알로파네이트기, 우레아기, 아미드기, 또는 이들의 조합의 함량을 갖는, 방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 한 분자당 2개 초과 내지 10.0개의 이중결합을 함유하거나;

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 사슬에 4개, 5개, 또는 4개 및 5개의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분을 추가로 포함하거나;

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 한 분자당 2개 초과 내지 10.0개의 이중결합을 함유하고, 사슬에 4개, 5개, 또는 4개 및 5개의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 환형 구조 성분으로서, 4개 내지 8개의 고리원을 갖는 모노시클릭 구조 성분, 7개 내지 18개의 고리원을 갖는 디시클릭 구조 성분, 7개 내지 18개의 고리원을 갖는 트리시클릭 구조 성분, 7개 내지 18개의 고리원을 갖는 폴리시클릭 구조 성분, 또는 이들의 조합을 포함하고, 환형 구조 성분이 치환되거나 치환되지 않은, 방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 환형 구조 성분으로서,

- (i) 지환족 구조 성분;
- (ii) 헤테로시클릭 구조 성분;
- (iii) 방향족 구조 성분; 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 환형 구조 성분으로서, 트리시클로데칸 고리, 시클로헥산 고리, 이소시아누레이트 고리, 트리아진 고리, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분으로서, 사슬에 6개 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분을 포함하는, 방법.

청구항 9

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)의 분기점이,

2개를 초과하는 작용기성을 갖는 이소시아네이트의 사용에 의해;

성분(KK)의 합성에서 이소시아누레이트 고리의 사용에 의해; 또는

2개를 초과하는 작용기성을 갖는 이소시아네이트의 사용 및 성분(KK)의 합성에서 이소시아누레이트 고리의 사용에 의해 도입되는, 방법.

청구항 10

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이,

헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 비스(4-이소시아네이토시클로헥산), 이들 이소시아네이트의 상응하는 이소시아누레이트, 뷰렛, 알로파네이트, 또는 이들의 조합을 사용하거나;

히드록시에틸 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 펜타에리트리틸 트리아크릴레이트, 이소프로필리덴 디시클로헥산을, 또는 이들의 조합을 사용하거나;

헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 비스(4-이소시아네이토시클로헥산), 이들 이소시아네이트의 상응하는 이소시아누레이트, 뷰렛, 알로파네이트, 또는 이들의 조합을 사용하고, 히드록시에틸 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 펜타에리트리틸 트리아크릴레이트, 이소프로필리덴 디시클로헥산을, 또는 이들의 조합을 사용하여 제조되는, 방법.

청구항 11

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 각각의 경우에 성분(KK)의 중량을 기초로 하여 5 중량% 미만의 검출가능한 유리 이소시아네이트기를 함유하는, 방법.

청구항 12

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

착색된 코팅 조성물(P)이

(I) 하나 이상의 용매, 물, 또는 이들의 조합,

(II) 하나 이상의 결합제, 및

(III) 임의적으로 하나 이상의 가교제,

(IV) 하나 이상의 안료, 및

(V) 임의적으로 하나 이상의 통상적인 보조제 및 첨가제를 포함하는, 방법.

청구항 13

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

착색된 코팅 조성물이 비방향성 도포법(nondirected application method)에 의해 단지 한층으로 도포되거나, 두 개 이상의 층으로 도포되며, 이 경우, 이러한 층들 중 마지막 층이 비방향성 도포법에 의해 도포되거나;

시트(F)가 열성형된 것이거나 열성형되거나;

착색된 코팅 조성물이 비방향성 도포법(nondirected application method)에 의해 단지 한층으로 도포되거나, 두 개 이상의 층으로 도포되며, 이 경우, 이러한 층들 중 마지막 층이 비방향성 도포법에 의해 도포되고, 시트(F)가 열성형된 것이거나 열성형되는, 방법.

청구항 14

내부 또는 외부 차체 구성요소로서, 또는 조선 또는 비행기 구조물용 구성요소로서, 또는 가정용 또는 전자 기구용 구성요소로서 사용하기 위한, 제 1항 또는 제 3항에 따른 방법에 의해 제조되는 주형물.

청구항 15

제 2항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 반응 성분(KK) 1000 g 당 평균 0 내지 2.0 mol의 카르바메이트기, 뷔렛기, 알로파네이트기, 우레아기, 아미드기, 또는 이들의 조합의 함량을 갖는, 시트.

청구항 16

제 2항 또는 제 15항에 있어서,

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 한 분자당 2개 초과 내지 10.0개의 이중결합을 함유하거나;

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 사슬에 4개, 5개, 또는 4개 및 5개의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분을 추가로 포함하거나;

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 한 분자당 2개 초과 내지 10.0개의 이중결합을 함유하고, 사슬에 4개, 5개, 또는 4개 및 5개의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분을 추가로 포함하는, 시트.

청구항 17

제 2항 또는 제 15항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 환형 구조 성분으로서, 4개 내지 8개의 고리원을 갖는 모노시클릭 구조 성분, 7개 내지 18개의 고리원을 갖는 디시클릭 구조 성분, 7개 내지 18개의 고리원을 갖는 트리시클릭 구조 성분, 7개 내지 18개의 고리원을 갖는 폴리시클릭 구조 성분, 또는 이들의 조합을 포함하고, 환형 구조 성분이 치환되거나 치환되지 않은, 시트.

청구항 18

제 2항 또는 제 15항에 있어서,

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 환형 구조 성분으로서,

(i) 지환족 구조 성분;

(ii) 헤테로시클릭 구조 성분;

(iii) 방향족 구조 성분; 또는 이들의 조합을 포함하는, 시트.

청구항 19

제 2항 또는 제 15항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 환형 구조 성분으로서, 트리시클로데칸 고리, 시클로헥산 고리, 이소시아누레이트 고리, 트리아진 고리, 또는 이들의 조합을 포함하는, 시트.

청구항 20

제 2항 또는 제 15항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분으로서, 사슬에 6개 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분을 포함하는, 시트.

청구항 21

제 2항 또는 제 15항에 있어서,

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)의 분기점이,

2개를 초과하는 작용기성을 갖는 이소시아네이트의 사용에 의해;

성분(KK)의 합성에서 이소시아누레이트 고리의 사용에 의해; 또는

2개를 초과하는 작용기성을 갖는 이소시아네이트의 사용 및 성분(KK)의 합성에서 이소시아누레이트 고리의 사용에 의해 도입되는, 시트.

청구항 22

제 2항 또는 제 15항에 있어서,

자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이,

헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 비스(4-이소시아네이토시클로헥산), 이들 이

소시아네이트의 상응하는 이소시아누레이트, 뷔렛, 알로파네이트, 또는 이들의 조합을 사용하거나;

히드록시에틸 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 펜타에리트리틸 트리아크릴레이트, 이소프로필리덴 디시클로헥산올, 또는 이들의 조합을 사용하거나;

헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 비스(4-이소시아네이토시클로헥산), 이를 이 소시아네이트의 상응하는 이소시아누레이트, 뷔렛, 알로파네이트, 또는 이들의 조합을 사용하고, 히드록시에틸 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 펜타에리트리틸 트리아크릴레이트, 이소프로필리덴 디시클로헥산올, 또는 이들의 조합을 사용하여 제조되는, 시트.

청구항 23

제 2항 또는 제 15항에 있어서, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 각각의 경우에 성분(KK)의 중량을 기초로 하여 5 중량% 미만의 검출가능한 유리 이소시아네이트기를 함유하는, 시트.

청구항 24

제 2항 또는 제 15항에 있어서,

착색된 코팅 조성물(P)이

- (I) 하나 이상의 용매, 물, 또는 이들의 조합,
- (II) 하나 이상의 결합제, 및
- (III) 임의적으로 하나 이상의 가교제,
- (IV) 하나 이상의 안료, 및
- (V) 임의적으로 하나 이상의 통상적인 보조제 및 첨가제를 포함하는, 시트.

청구항 25

다층 시트가 제공된 중합 물질(KM)을 포함하는 주형물로서, 중합 물질(KM)에 제 2항 또는 제 15항에 따른 시트(F)가 제공되는 주형물.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 특히 자동차 구조물에서 사용하기 위한 주형물을 제조하는 방법에 관한 것으로,
- [0002] I. 열가소성 지지 시트(T)의 임의적으로 미리 처리된 표면(T1)에,
- [0003] 1. 착색된 코팅 조성물(P) 및
- [0004] 2. 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)을 포함하고 가교가 완료된 후 투명 코팅(KE)을 제공하는 가교가능한 코팅 조성물(K)을 도포하고,
- [0005] 3. 단계 2에서 도포된 코팅 조성물(K)을 전조시키고/시키거나 일부 가교시켜 아직 완전하게 가교되지 않은 코팅(KT)을 제공하므로써, 코팅(B)을 지닌 시트(F)를 제조하는 단계;
- [0006] II. 단계 I에서 제조된 시트(F)를 열린 주형에 삽입하는 단계;
- [0007] III. 주형을 닫고, 표면(T1)을 향하고 있지 않은 열가소성 지지 시트(T)의 면(T2)을 액상 또는 연질화된 중합 물질(KM)과 접촉시키고, 중합 물질을 고형화시키는 단계;
- [0008] IV. 단계 III에서 수득된 주형물을 주형으로부터 제거하는 단계; 및
- [0009] V. 코팅(KT)을 본 공정 동안의 임의의 시점에서 완전하게 가교시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이며,
- [0010] 여기서, 가교가능한 코팅 조성물(K)은,
- [0011] (i) 하나 이상의 올리고- 및/또는 하나 이상의 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함하고,

- [0012] (ii) 한 분자 당 평균 1개를 초과하는, 바람직하게는 2개 이상, 특히 2개 내지 10.0개의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하고,
- [0013] (iii) 1000 내지 10000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 5000 g/mol, 및 더욱 바람직하게는 2500 내지 3500 g/mol의 수평균분자량을 가지고,
- [0014] (iv) 반응 성분(KK) 1000 g 당 1.0 내지 5.0 mol의 이중 결합의 이중 결합 함유량, 바람직하게는 반응 성분(KK) 1000 g 당 1.5 내지 4.0 mol, 및 더욱 바람직하게는 반응 성분(KK) 1000 g 당 2.0 내지 3.5 mol의 이중 결합 함유량을 가지고,
- [0015] (v) 한 분자 당 평균 1개를 초과하는, 바람직하게는 1.4개 이상의, 더욱 바람직하게는 2개 이상의 분기점을 함유하고,
- [0016] (vi) 각 경우에 성분(KK)의 중량을 기초로 하여, 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 40 중량%, 및 더욱 바람직하게는 15 중량% 내지 30 중량%의 환형 구조 성분을 함유하고,
- [0017] (vii) 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 지방족 구조 성분을 함유하는 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)을 포함한다.
- [0018] 본 발명은 또한 이에 의해 수득될 수 있는 주형물의 용도 및 본 방법에 대해 적합하고 코팅을 지닌 시트(F)에 관한 것이다.

배경 기술

종래기술

- [0020] 시트와 함께 제공되는 중합 물질을 포함하는 주형물은 당업자에게 공지되어 있다. 플라스틱 성분에 시트를 라미네이팅하거나 접착하는 대신에, 산업 적용에서 현재 증가하는 추세는, 사출 또는 압축 성형 또는 포말화에 의해 형태를 갖는 주형에서 직접 시트를 중합 물질과 맞대게 하는(backing) 것으로 전환되고 있다(A. Grefenstein, "Folienhinterspritzen statt Lackieren, Neue Technik fuer Karosseriebauteile aus Kunststoff" [Injection backmolding of sheets instead of coating: New technology for plastic bodywork components] in Metallocerflaeche, 10/99, vol. 53, Carl Hanser Verlag, Munich, 1999).
- [0021] 주형물을 생산하기 위해 사용되는 다층 칼라 및/또는 이펙트 시트(multilayer color and/or effect sheet)는 공지된 바와 같이, 후면 시트(backing sheet), 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트(basecoat) 및 클리어코트(clearcoat)를 포함한다. 이러한 것들은 이들 구조물에서 통상적인 다층 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템에 대응하는 것이다.
- [0022] 그러나, 특히 자동차 페인팅 분야에서, 시트 측면 상에 주형물 표면의 외관에서 다수의 요건들이 속하게 된다 [예를 들어, 유럽특허 EP 0 352 298 B1, 15쪽, 42줄에서 17쪽, 40줄].
- [0023] 그러나, 종래 기술에서 제안된 해법은 자동차 페인팅의 분야에서 유용한 이러한 요건들을 충분히 충족시키지 못한다. 또한, 종래 기술에서 제안된 몇몇 해법은 심지어 사용되는 방사선-가교가능한 클리어코트 물질이 셋팅되는 유리 전이 온도와 관련하여 모순된다.
- [0024] 예를 들어, WO 00/63015호에는 주형물을 제조하기 위한 상기 언급된 부류의 방법이 기재되어 있으며, 여기서, 가교가능한 코팅 조성물(K)은 40°C를 초과하는 유리 전이 온도를 갖는 결합제를 포함하는 방사선-가교가능한 물질로 이루어져 있다. 그러나, 이러한 방법으로 수득된, 완전하게 가교된 투명 코팅(KE)은 만족스럽지 못한 성질들을 갖는다. 특히, 투명 코팅(KE)의 가교에는 적절하지 않다.
- [0025] 또한, WO 00/63015호에 기술된 방법에서 사용되는 착색된 코팅 조성물은 중합체 층에 분산된 염료 또는 안료를 함유하는 열가소성 중합체를 포함한다. 이러한 칼라 층은 압출에 의해 적용되지만, 용매계(solventborne) 또는 수성의 착색된 코팅 조성물의 용도 및 이들의 도포 기술은 기술되어 있지 않다.
- [0026] 또한, EP-A-819 516호에는 코팅이 제공된 시트를 주형에 삽입하고, 주형을 닫고, 중합 물질(KM)과 접촉시키고, 중합 물질(KM)을 고형화시키는 주형물을 생산하기 위한 방법이 기재되어 있으며, 이러한 방법은 중합 물질이 도입되기 전에 코팅 물질이 단지 부분적으로 가교되고, 중합 물질(KM)의 도입 동안 및/또는 후에 단지 완전하게 가교된다는 특징을 갖는다. 이러한 방법에서 바람직하게는 특히 우레탄을 기초로 한, 40°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 방사선-가교가능한 코팅 조성물이 사용된다. 그러나, 적절한 코팅 조성물의 구성에 대한 추가 정

보는 기재되어 있지 않다. 또한, EP-B-403 573호에는 코팅이 제공되고 열성형 공정에서 사용하도록 의도되는 시트가 기재되어 있으며, 필수적인 특징으로는 가교되지 않거나 낮은 정도의 가교를 가지며 20°C 미만의 유리전 이온도를 갖는 클리어코트 물질이 클리어코트 필름의 적어도 일부를 형성한다는 것이다.

[0027] 마지막으로, EP-B-1 144 476호에서는 열 부가 및 방사선-유도 부가 둘 모두에 의해 경화가능한 이중-경화 조성물로서 언급되는 코팅 조성물이 기재되어 있으며, 열성형가능한 건식 페인트 필름을 생산하기 위한 이들의 용도가 기재되어 있다. 그러나, 이에 기재된 코팅 조성물은 열 경화를 위해 필요한 유리 이소시아네이트기를 함유한다. 이에 따라, 코팅 조성물은 비교적 복잡한 물리적 조성을 갖는다. 또한, 열 조작 단계 동안 열적 반응성 성분의 비제어된 경화, 예를 들어 상승된 온도에서 열성형의 비제어된 경화를 방지하기 위한 것일 때에는 조작적 제어가 어렵다.

문제점

[0029] 이에 따라, 본 발명에 의해 다루어지는 문제점은 한편으로 코팅 조성물(K)의 적당한 가교가 확보되는, 주형물을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다. 그러나, 다른 한편으로, 아직 완전하게 가교되지 않은 코팅(KT)은 더 이상 유동적이지 않아야 하고, 도포될 수 있는 임의의 보호 시트에 의해 자국이 남지 않아야 한다.

[0030] 이에 따라, 특히 주형물이 자동차 산업에서 사용되는 경우에서, 주형물은 시트 측면 상의 이들 외관에 관하여, 클래스 A 표면으로서 알려진 요건들을 만족해야만 한다.

[0031] 부가적으로, 시트 측면의 이들 외관에 관하여, 주형물은 자동차 피니시(automobile finish) 상에 일반적으로 부여되는 요건들을 만족해야만 한다(예를 들어, 유럽 특허 EP 0 352 298 B1, 15쪽, 42줄에서 17쪽, 40줄). 이에 따라, 특히 완전하게 가교된 투명 코팅(KE)의 풍화 안정성 및 내화학성은 통상적인 자동차 클리어코트 필름의 것들에 비해 떨어지지 않아야 한다. 마지막으로, 완전하게 가교된 후에, 코팅(KE)은 충분한 내스크래치성을 갖아야 한다.

문제점에 대한 해법

[0033] 이러한 문제점은 놀랍게도, 상기 언급된 부류의 방법에 의해 해소되며, 여기서,

[0034] 1. 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 카르바메이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레아 및/또는 아미드기를 포함하며,

[0035] 2. 용매계 또는 수성 코팅 조성물은 착색된 코팅 조성물(P)로서 사용된다.

[0036] 본 발명은 또한 코팅(B)을 지닌 본 방법에서 사용되는 시트(F), 및 시트(F)가 제공된 주형물을 제공하고, 이의 용도를 제공한다.

본 발명의 이점

[0038] 가교가능한 코팅 조성물(K)에 특정 성분(KK)의 사용을 통해, 한편으로 아직 완전하게 가교되지 않은 코팅(KT)이 더 이상 유동되지 않고 도포되는 임의의 보호 필름에 의해 자국이 남지 않으며, 다른 한편으로, 완전하게 경화시키는 과정에서 코팅 조성물(K)의 가교가 충분한, 코팅이 수득된다는 것은 놀랍고도 예상치 못하는 것이다.

[0039] 이에 따라, 본 발명의 방법과 관련하여, 시트 측면의 이들 외관에 관하여 클래스 A 표면을 확보하고 자동차 피니시에 일반적으로 부여되는 요건들을 충족하는 주형물이 제공된다[예를 들어, 유럽 특허 EP 0 352 298 B1, 15쪽, 42줄에서 17쪽 40줄]. 이에 따라, 특히 완전하게 가교된 투명 코팅(KE)의 풍화 안정성 및 내화학성은 통상적인 자동차 클리어코트 필름의 것들에 비해 떨어지지 않는다. 마지막으로, 완전하게 가교된 후 코팅(KE)은 또한 충분한 내스크래치성을 갖는다.

발명의 상세한 설명

[0040] 본 발명의 방법에서 사용되는 물질

[0041] 코팅(B)을 지닌 시트(F)

[0042] 가교가능한 코팅 조성물(K)

[0043] 본 발명에서는 필수적으로 가교가능한 코팅 성분(K)에 존재하는 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 하나 이상의 올리고우레탄 (메트)아크릴레이트 및/또는 하나 이상의 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

- [0044] 이하에서는, 올리고머는 대개 평균 2개 내지 10개의 베이스 구조물(base structure) 또는 단량체 단위를 함유하는 화합물이다. 반대로, 중합체는 대개 10개를 초과하는 베이스 구조물 또는 단량체 단위를 함유하는 화합물이다. 이러한 부류의 혼합물 또는 물리적 실재물은 또한 당업자에게 결합제 또는 수지로서 언급된다.
- [0045] 이에 대조적으로, 이하에서 저분자량 화합물은 필수적으로 단지 한개의 베이스 구조물 또는 한개의 단량체 단위로부터 유도된 화합물이다.
- [0046] 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 각 경우에서 성분(KK)의 고형물 함량을 기초로 하여, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상, 및 매우 바람직하게는 80 중량% 이상의 하나 이상의 올리고우레탄(메트)아크릴레이트 및/또는 하나 이상의 폴리우레탄(메트)아크릴레이트를 함유한다. 특히, 자유-라디칼로 가교가능한 성분은 100%의 하나 이상의 올리고우레탄(메트)아크릴레이트 및/또는 하나 이상의 폴리우레탄(메트)아크릴레이트로 이루어진다.
- [0047] 또한, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 바람직하게는 50 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하, 및 매우 바람직하게는 20 중량% 이하의 추가 자유-라디칼로 가교가능한 성분을 함유하며, 특히 임의의 이러한 치환기를 함유하지 않는다.
- [0048] 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 각 경우에 성분(KK)의 중량을 기초로 하여, 5 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 중량% 미만의 검출가능한 유리 이소시아네이트기를 함유하며, 특히 실질적으로 임의의 이러한 이소시아네이트기를 함유하지 않는다.
- [0049] 또한 가교가능한 코팅 조성물(K)에 존재하는 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 상이한 올리고- 및/또는 폴리-우레탄(메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하며, 이러한 혼합물은 상이한 이중 결합 함유량, 분자량, 이중 결합 당량을 가질 수 있으며, 이들의 분기점의 양 및 환형 및 비교적 장쇄의 지방족 구조 성분의 양 및 카르바메이트, 뷰렛, 알로파네이트, 아미드 및/또는 우레아기의 양에서 상이할 수 있다.
- [0050] 이러한 혼합물은 상이한 올리고- 및/또는 폴리-우레탄(메트)아크릴레이트를 혼합하거나 상응하는 올리고- 및/또는 폴리-우레탄(메트)아크릴레이트의 제조동안 상이한 생성물의 동시 형성의 결과로서 수득될 수 있다.
- [0051] 우레탄(메트)아크릴레이트 이외에, 성분(KK)의 적절한 추가 자유-라디칼로 가교가능한 성분은 단량체를 포함하지만, 바람직하게는, 올리고머 및/또는 중합체, 특히 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로일-작용성(메트)아크릴 공중합체, 폴리에테르(메트)아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르, 아미노(메트)아크릴레이트, 멜라민(메트)아크릴레이트 및/또는 실리콘(메트)아크릴레이트, 바람직하게는 폴리에스테르(메트)아크릴레이트 및/또는 에폭시(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리에테르(메트)아크릴레이트를 포함한다. 이중 결합 이외에, 히드록실, 카르복실, 아미노 및/또는 티올기를 포함하는 중합체가 본원에서 바람직하다.
- [0052] 효과적인 가교를 얻기 위해, 작용기의 높은 반응성을 특징으로 하는 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK), 바람직하게는 작용기로서 아크릴 이중 결합을 함유하는 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] 우레탄(메트)아크릴레이트는 당업자에게 공지된 방식으로 이소시아네이트-작용성 화합물 및 이소시아네이트기에 반응적인 기를 함유하는 하나 이상의 화합물로부터, 적절한 경우 상승된 온도에서 임의의 순서대로 성분들을 혼합하므로써 제조될 수 있다.
- [0054] 이러한 경우에, 바람직하게는 두개 이상의 단계에서 이소시아네이트-작용성 화합물에 이소시아네이트 반응성기를 함유하는 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0055] 우레탄(메트)아크릴레이트는 특히 초기에 디- 또는 폴리이소시아네이트를 도입한 후 하나 이상의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 또는 다른 에틸렌계 불포화 카르복실산의 히드록시알킬 에스테르를 첨가하여, 먼저 이소시아네이트기의 일부를 반응시키므로써 수득된다. 이후, 디올/폴리올 및/또는 디아민/폴리아민 및/또는 디티올/폴리티올 및/또는 알칸올아민의 기로부터의 사슬 연장제가 첨가되며, 이러한 방식으로 나머지 이소시아네이트기는 사슬 연장제와 반응된다.
- [0056] 또 다른 가능성은 디- 또는 폴리이소시아네이트를 사슬 연장제와 반응시킨 후 나머지 유리 이소시아네이트기를 하나 이상의 에틸렌계 불포화 히드록시알킬 에스테르와 반응시키므로써 우레탄(메트)아크릴레이트를 제조하는 것이다.

- [0057] 이들 두개 방법의 혼성 형태 모두가 또한 가능한 것으로 인식될 것이다. 예를 들어, 디이소시아네이트 중 일부 이소시아네이트기는 먼저 디올과 반응될 수 있고, 이후 추가 부분의 이소시아네이트기가 에틸렌계 불포화 히드록시알킬 에스테르와 반응될 수 있으며, 이후 나머지 이소시아네이트기는 디아민과 반응될 수 있다.
- [0058] 일반적으로, 반응은 5 내지 100°C, 바람직하게는 20 내지 90°C, 및 더욱 바람직하게는 40 내지 80°C, 및 특히 60 내지 80°C의 온도에서 수행된다.
- [0059] 이러한 경우에, 수-부재 조건하에서 작업하는 것이 바람직하다. 여기서 수-부재라 함은, 반응 시스템에서의 수 분 함량이 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 및 더욱 바람직하게는 1 중량% 이하인 것을 의미한다.
- [0060] 종합가능한 이중 결합의 중합을 억제하기 위하여, 산소-함유 가스, 더욱 바람직하게는 공기 또는 공기/질소 혼합물 하에서 작업하는 것이 바람직하다.
- [0061] 산소-함유 가스로서, 바람직하게는 공기, 또는 산소 또는 공기와 사용 조건 하에서 불활성인 가스의 혼합물이 사용될 수 있다. 사용되는 불활성 가스는 질소, 헬륨, 아르곤, 일산화탄소, 이산화탄소, 증기, 저급의 탄화수소 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0062] 산소-함유 가스의 산소 함유량은 예를 들어, 0.1 부피% 내지 22 부피%, 바람직하게는 0.5 부피% 내지 20 부피%, 더욱 바람직하게는 1 부피% 내지 15 부피%, 매우 바람직하게는 2 부피% 내지 10 부피%, 및 특히 4 부피% 내지 10 부피%일 수 있다. 또한 요망되는 경우 보다 높은 산소의 함유량이 사용될 수 있는 것으로 인식될 것이다.
- [0063] 반응은 또한 아세톤, 이소부틸 메틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔, 크릴렌, 부틸 아세테이트 또는 에톡시에틸 아세테이트인 불활성 용매의 존재하에 수행될 수 있다.
- [0064] 사용되는 디- 및/또는 폴리이소시아네이트, 사슬 연장제 및 히드록시알킬 에스테르의 특성 및 양의 선택을 통해, 우레탄 (메트)아크릴레이트의 추가 변수, 예를 들어 이중 결합 함유량, 이중 결합 당량, 분기점의 양, 환형 구조 성분의 양, 6개 이상의 탄소원자를 갖는 지방족 구조 성분, 뷰렛, 알로파네이트, 카르바메이트, 우레아 또는 아미드기의 양 등의 추가 변수에 관한 조절이 수행된다.
- [0065] 또한, 사용되는 디- 또는 폴리이소시아네이트 및 사슬 연장제의 특정 양의 선택을 통해, 및 사슬 연장제의 작용성을 통해, 에틸렌계 불포화 이중 결합 이외에 다른 작용기, 예를 들어 히드록실기, 카르복실기, 아미노기 및/또는 티올기 등을 함유하는 우레탄 (메트)아크릴레이트가 제조될 수 있다. 우레탄 (메트)아크릴레이트는 바람직하게는 또한 히드록실기 및/또는 카르복실기를 함유한다.
- [0066] 특히, 우레탄 (메트)아크릴레이트가 수성 코팅 조성물(K)에 사용되는 경우, 반응 혼합물 중 일부 유리 이소시아네이트기는 추가로 이소시아네이트-반응성 기, 바람직하게는 히드록실, 티올 및 1차 및 2차 아미노기로부터 선택된 이소시아네이트-반응성 기, 특히 히드록실기, 및 하나 이상의 특히, 하나의 산기, 바람직하게는 카르복실기, 술폰산기, 인산기 및 포스폰산기로 구성된 군으로부터 선택된 산기, 특히 카르복실기를 함유하는 화합물과 반응된다. 이러한 부류 중 적절한 화합물의 예로는 히드록시아세트산, 히드록시프로피온산 또는 감마-히드록시부티르산, 특히 히드록시아세트산이 있다.
- [0067] 우레탄 (메트)아크릴레이트 이외에 적절한 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트는 대체로 당업자에게 공지된 것이다. 이러한 것들은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 폴리에스테르의 합성에서 산 성분으로서 직접적으로 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 사용하는 것이 가능하다. 다른 가능성은 폴리에스테르의 합성에서 직접적으로 알코올 성분으로서 (메트)아크릴산의 히드록시알킬 에스테르를 사용하는 것이다. 그러나, 바람직하게는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트는 폴리에스테르를 아크릴화시키므로써 제조된다. 예를 들어, 먼저 히드록실-함유 폴리에스테르를 합성한 후 아크릴산 또는 메타크릴산과 반응시키는 것이 가능하다. 또한, 먼저 카르복실-함유 폴리에스테르를 합성한 후 아크릴산 또는 메타크릴산의 히드록시알킬 에스테르와 반응시키는 것이 가능하다. 반응하지 않은 (메트)아크릴산은 세척, 중류에 의해, 또는 바람직하게는 적절한 촉매, 예를 들어 트리페닐포스핀을 사용하여 균등량의 모노에폭시드 또는 디에폭시드 화합물과 반응하므로써 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다. 폴리에스테르 아크릴레이트 제조에 대한 추가의 상세한 설명에 대해서는 참고문헌, 특히 DE-A 33 16 593 및 DE-A 38 36 370 및 EP-A-54 105, DE-B 20 03 573 및 EP-B-2866에 기재되어 있다.
- [0068] 또한 적절한 폴리에테르 (메트)아크릴레이트는 마찬가지로 대체로 당업자에게 공지되어 있다. 이러한 것들은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 히드록실-함유 폴리에테르를 수득할 수 있으며, 이는 널리 공지된 방법에 따라 이가 알코올 및/또는 다가 알코올을 다양한 양의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 반응시키므로써 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 함께 에스테르화된다[예를 들어, Houben-Weyl, volume XIV,

2, Macromolecular Compounds II, (1963)]. 또한, 테트라히드로푸란 또는 부틸렌 옥사이드의 중합 생성물을 사용할 수 있다.

[0069] 사용되는 알코올 성분 및 산 성분의 특성 및 양의 선택을 통해, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 추가 변수, 예를 들어 이중 결합 함량, 이중 결합 당량, 분기점의 양, 환형 구조 성분의 양, 6개 이상의 탄소원자를 갖는 지방족 구조 성분의 양 등의 추가 변수에 관한 조절이 수행된다.

[0070] 또한, 에폭시 (메트)아크릴레이트는 또한 당업자에게 널리 공지되어 있으며, 이에 따라, 추가 설명을 요구하지 않는다. 이들은 대개 에폭시 수지, 예를 들어 비스페놀 A를 기초로 한 에폭시 수지 또는 기타 상업적으로 통상적인 에폭시 수지와, 아크릴산의 첨가반응에 의해 제조된다.

[0071] 본 발명에서는 또한 필수적으로, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 한 분자당 평균 1개 초과, 바람직하게는 2개 이상의 에틸렌계 불포화 이중결합을 함유한다. 특히 바람직하게는, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 한 분자당 2개 초과 내지 최대 10.0개, 특히 3.0 내지 9.5개, 바람직하게는 3.5 내지 9.0개 및 매우 바람직하게는 4.0 내지 8.5개의 이중 결합을 함유한다.

[0072] 일반적으로, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 10 중량% 이하, 바람직하게는 7.5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하, 매우 바람직하게는 2.5 중량% 이하, 특히 1 중량% 이하, 특별하게는 0 중량%의, 단지 한 개의 경화가능한 기를 함유한 화합물을 함유한다.

[0073] 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)의 분자 당 이중 결합 함량의 증가는 일반적으로 완전하게 가교된 투명 코팅 (KE)의 가교 밀도의 증가를 수반한다.

[0074] 그러나, 동시에, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)의 분자 당 이중 결합 함량의 증가는 일반적으로 완전하게 가교된 투명 코팅(KE)의 과단 신장을 수반하며; 다시 말해서, 시스템은 보다 더 부서지기 쉽게 된다. 이에 따라, 완전하게 가교된 투명 코팅(KE)은 UV 경화 후에 응력 크랙으로 증가하는 경향을 나타내는데 이는 한 분자 당 이중 결합 함량이 증가하기 때문이다.

[0075] 상기에서 기술된 바와 같이, 이중 결합은 대개 우레탄 (메트)아크릴레이트의 경우에 이소시아네이트 및/또는 이소시아네이트 예비중합체의 이소시아네이트기와, 및/또는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 경우에 폴리에스테르의 산 기와, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 히드록시알킬 에스테르를 반응시키므로써 성분(KK)에 도입된다. 마찬가지로, 상술된 바와 같이, 개시 올리고머 또는 개시 중합체, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리에테르, 에폭시드 및 아크릴레이트 중합체를, 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및/또는 기타 에틸렌계 불포화 산과 반응시킬 수 있다.

[0076] 적절한 에틸렌계 불포화 히드록시알킬 에스테르의 예로는 아크릴산 및 메타크릴산의, 말레산 및 푸마르산의, 크로톤산 및 이소크로톤산의 및 비닐아세트산의 히드록시알킬 에스테르, 바람직하게는 아크릴산의 에틸렌계 불포화 히드록시알킬 에스테르가 있다. 더욱 바람직하게는 에틸렌계 불포화 히드록시에틸 및/또는 히드록시프로필 및/또는 히드록시부틸 및/또는 히드록시펜틸 및/또는 히드록시헥실 에스테르, 매우 바람직하게는 에틸렌계 불포화 히드록시에틸 에스테르, 또는 기술된 불포화 산의 에틸렌계 불포화 히드록시부틸 에스테르와 함께 에틸렌계 불포화 히드록시에틸 에스테르가 사용되며, 특히 아크릴산의 것이 사용된다.

[0077] 이중 결합을 성분(KK)에 도입하기 위해, 또한 한 분자 당 하나를 초과하는 이중 결합을 갖는 히드록시알킬 에스테르, 예를 들어 펜타에리트리틸 디아크릴레이트, 트리아크릴레이트 및 테트라아크릴레이트 등을 사용할 수 있는 것으로 인식될 것이다.

[0078] 가장 바람직하게는, 이중 결합은 2-히드록시에틸 아크릴레이트 및/또는 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및/또는 펜타에리트리틸 트리아크릴레이트를 사용하여 성분(KK)에 도입된다.

[0079] 특정 상황하에서 이의 구조에 따라 이중 결합을 도입하기 위해 사용되는 화합물은 자체적으로 코팅 성질에 영향을 미치는데, 이는 이중 결합 함량 및 특정 상황하에서 다른 변수, 예를 들어 우레탄기 함량이 변경되기 때문이다. 예를 들어, 성분(KK)의 이중 결합 함량이 히드록시에틸 아크릴레이트에 의해 사슬 연장제의 일부를 교체시키므로써 증가되는 경우, 우레탄기 함량은 히드록시에틸 아크릴레이트에 대한 사슬 연장제의 질량비에 따라 변경될 것이다. 다른 한편으로, 성분 (KK)의 이중 결합 함량이 예를 들어 히드록시에틸 아크릴레이트 대신에 한 분자 당 한 개를 초과하는 이중 결합을 갖는 히드록시알킬 에스테르를 사용하므로써, 예를 들어 펜타에리트리틸 트리아크릴레이트 및/또는 펜타에리트리틸 테트라아크릴레이트를 사용하므로써 증가되는 경우, 우레탄기 함량은 적당히 낮아진다.

- [0080] 본 발명에서는 필수적으로, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 1000 내지 10000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 5000 g/mol 및 더욱 바람직하게는 2500 내지 3500 g/mol의 수평균분자량을 갖는다.
- [0081] 반응성 성분(KK)의 분자량이 높아질 수록, 대개 완전하게 가교된 투명 코팅(KT)의 가교 밀도는 낮아진다.
- [0082] 동시에, 일반적으로 반응성 성분(KK)의 분자량이 높아질 수록, 아직 완전하게 가교되지 않은 투명 코팅(KT)의 저항은 대개 높아진다.
- [0083] 또한, 본 발명에서는 필수적으로, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 반응성 성분(KK) 1000 g 당 1.0 내지 5.0 mol의 이중 결합 함량, 바람직하게는 반응성 성분(KK) 1000 g 당 1.5 내지 4.0 mol의 이중 결합 함량, 및 더욱 바람직하게는 반응성 성분(KK) 1000 g 당 2.0 내지 3.5 mol의 이중 결합 함량을 갖으며, 이러한 값은 각 경우에 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)의 중량을 기초로 하며, 물론 용매, 물 또는 첨가제와 같은 비반응성 성분은 배제된다.
- [0084] 당업자가 인식할 수 있는 바와 같이, 성분(KK)의 이중 결합 함량은 한 분자당 이중 결합의 양, 및 특히 성분(KK)의 수평균분자량과 관련이 있다.
- [0085] 성분(KK)의 이중 결합 함량이 떨어짐에 따라, 건조되지만 완전히 가교되지 않아 더 이상 유동적이기 않고 도포될 수 있는 임의의 보호 필름에 의해 자국이 남지 않는 투명 코팅(KT)의 능력이 개선된다.
- [0086] 성분(KK)의 이중 결합 함량의 감소는 대개 완전하게 가교되는 투명 코팅(KT)의 가교 밀도의 감소를 수반한다.
- [0087] 당업자가 인식하는 바와 같이, 분자량 및 이중 결합 함량은 사용되는 빌딩블록 성분의 특성 및 양, 및 반응 조건에 의해 조정될 수 있다.
- [0088] 본 발명에서는 또한 필수적으로, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 한 분자당 평균 1개 초과, 바람직하게는 1.4개 이하, 더욱 바람직하게는 2개 이상의 분기점을 함유한다.
- [0089] 성분(KK)의 한 분자 당 분기점의 평균 갯수의 감소는 대개 완전하게 가교된 투명 코팅(KT)의 내스크레칭성의 감소를 수반한다. 동시에, 한 분자당 분기점의 평균 갯수가 감소되면, 대개 아직 완전하게 가교되지 않은 투명 코팅(KT)의 저항이 감소된다.
- [0090] 성분(KK)의 한 분자당 분기점의 평균 갯수는 대개 2개를 초과하는 작용성, 특히, 3개 이상의 작용성을 갖는 성분(KK)를 합성하기 위해 사용되는 화합물의 양에 의해 조정된다.
- [0091] 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)의 분기점은 바람직하게는 2개를 초과하는 작용성을 갖는, 특히 3개 이상의 작용성을 갖는 이소시아네이트의 사용을 통해 도입된다.
- [0092] 특히 바람직하게는 분기점은 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)에 사용되는 올리고- 및/또는 폴리-우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위해, 삼량체 및/또는 중합성 이소시아네이트, 특히 이소시아누레이트, 및/또는 2개를 초과하는 이소시아네이트 작용성을 갖는 첨가물 또는 예비중합체, 특히 알로파네이트 및/또는 뷰렛을 사용하여 도입된다. 가장 바람직하게는, 분기점은 하나 이상의 이소시아누레이트 및/또는 하나 이상의 뷰렛의 사용을 통해 도입된다.
- [0093] 그러나, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)을 합성할 때, 예를 들어 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 및 트리스히드록실 이소시아누레이트의 사용을 통해 2개를 초과하는 작용성을 갖는 알코올, 티올 또는 아민이 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명에서는 또한 필수적으로, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 각 경우에 성분(KK)의 양(물론, 용매, 물 또는 첨가제와 같은 비반응성 성분을 배제함)을 기초로 하여, 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 15 중량% 내지 30 중량%의 환형 구조 성분을 함유한다.
- [0095] 성분(KK) 중 환형 구조 성분의 양의 증가는 건조되었지만 아직 완전하게 가교되지 않아서 더 이상 유동적이지 않고 도포될 수 있는 임의의 보호 필름에 의해 자국이 남지 않는 투명 코팅(KT)의 용량을 개선시킨다.
- [0096] 성분(KK) 중 환형 구조 성분의 양이 증가함에 따라, 또한 그 중에 특히, 완전하게 가교된 투명 코팅(KT)의 내화학성, 풍화 안정성 및 내스크레치성이 증가된다. 또한, 성분(KK) 중 환형 구조 성분의 과량의 함량은 완전하게 가교된 코팅(KT)의 과단 신장을 감소시키고 취성(brbritleness)을 증가시킨다.
- [0097] 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 환형 구조 성분으로서, 4개 내지 8개, 더욱 바람직하게는 5개 내지 6개의

고리원을 갖는 모노시클릭 구조 성분, 및/또는 7개 내지 18개의 고리원을 갖는 폴리시클릭 구조 성분, 더욱 바람직하게는 10개 내지 12개의 고리원을 갖는 디시클릭 및/또는 트리시클릭 구조 성분, 매우 바람직하게는 트리시클로데칸 고리를 포함하며/하거나, 환형 구조 성분은 치환되는 것이 바람직하다.

- [0098] 환형 구조 단위는 지환족, 헤테로시클릭 또는 방향족일 수 있으며, 바람직하게는 지환족 및/또는 헤테로시클릭 구조 단위일 수 있다. 특히 지환족과 헤�테로시클릭 구조 단위의 조합이 사용된다.
- [0099] 헤�테로시클릭 구조 단위는 예를 들어, 우레트디온이 사용되는 경우에서와 같이, 사슬에 존재할 수 있고/있거나 예를 들어 이소시아누레이트가 사용되는 경우에서와 같이 분기점을 형성할 수 있다. 지환족 구조 단위는 마찬가지로 예를 들어 지환족 디올, 예를 들어 수소첨가된 비스페놀 A가 사용되어 우레탄을 합성하는 경우에서와 같이, 사슬에 존재할 수 있고/있거나 분기점을 형성할 수 있다. 그러나, 특히 바람직하게는, 헤�테로시클릭 구조 단위는 분기점을 형성하는 반면, 지환족 구조 단위는 사슬에 존재한다.
- [0100] 바람직한 지환족 구조 성분으로는 비치환되거나 치환된 시클로펜탄 고리, 비치환되거나 치환된 시클로헥산 고리, 비치환되거나 치환된 디시클로헵탄 고리, 비치환되거나 치환된 디시클로옥탄 고리 및/또는 비치환되거나 치환된 디시클로데칸 고리 및/또는 비치환되거나 치환된 트리시클로데칸 고리, 특히 비치환되거나 치환된 트리시클로데칸 고리 및/또는 비치환되거나 치환된 시클로헥산 고리가 있다.
- [0101] 헤�테로시클릭 구조 단위는 포화되거나, 불포화되거나, 방향족일 수 있다. 포화된 헤�테로시클릭 구조 단위를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0102] 헤테로원자는 바람직하게는 질소 및/또는 산소 및/또는 황 및/또는 인 및/또는 실리콘 및/또는 봉소의 군으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 질소이다. 한개의 고리 당 헤�테로원자의 수는 대개 1 내지 18개, 바람직하게는 2 내지 8개, 및 더욱 바람직하게는 3개이다.
- [0103] 특히 바람직하게 사용되는 헤�테로시클릭 구조 단위로는 이소시아누레이트 고리 및/또는 우레트디온 및/또는 비치환되거나 치환된 트리아진 고리, 특히 이소시아누레이트 고리가 있다.
- [0104] 또한, 대체로 환형 구조 성분을 도입하기 위해 방향족 구조 성분이 적절하며, 이러한 경우, 방향족 구조 성분의 양은 바람직하게는 각 경우에 성분(KK)의 중량을 기초로 하여 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하, 및 매우 바람직하게는 2 중량% 이하이다. 이는, 방향족 구조 성분이 대개 완전하게 가교된 최종 투명 코팅(K E)의 풍화 안정성에 악영향을 미치고, 방향족 구조 성분의 양이 종종 이러한 이유로 제한되기 때문이다.
- [0105] 환형 구조 성분은 성분(KK)을 제조하기 위해 환형 구조 성분을 갖는 상응하는 화합물의 사용을 통해 반응성 성분(KK)에 도입된다. 성분(KK)은 특히 환형 구조 성분을 갖는 디- 및/또는 폴리이소시아네이트, 환형 구조 성분을 갖는 디- 및/또는 폴리올, 디- 및/또는 폴리아민, 및/또는 디- 및/또는 폴리티올을 사용하여 제조될 수 있다. 특히 바람직하게는 환형 구조 성분을 갖는 디올 및/또는 폴리올 및/또는 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트가 사용된다.
- [0106] 이에 따라, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)에 사용되는 올리고- 및/또는 폴리-우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위해, 이소시아네이트 성분으로서 통상적으로 코팅 산업에서 사용되는 적어도 일부의 디- 및/또는 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 이를 이소시아누레이트 대신에 또는 이와 함께, 통상적으로 코팅 산업에서 사용되는 디- 및/또는 폴리이소시아누레이트의 예비 중합체 및/또는 첨가물, 특히 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레트디온을 사용하는 것이 가능하다. 특히 바람직하게는 지방족 및/또는 지환족 이소시아네이트의 이소시아누레이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레트디온을 사용한다. 추가로, 또한 지환족 디- 및/또는 폴리이소시아네이트를 단독으로 또는 상기에서 언급된 이소시아누레이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레트디온과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0107] 코팅 산업에서 통상적으로 사용되는 지방(지환)족 디- 및/또는 폴리이소시아네이트의 예로는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 테카메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 테트라데카메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥산 디이소시아네이트, 테트라메틸헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 2-이소시아네이토프로필시클로헥실 이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 2,4'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트, 1,4- 또는 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,4- 또는 1,3- 또는 1,2-디이소시아네이토시클로헥산, 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이토-1-메틸시클로헥산, 이량체 지방산으로부터 유래된 디이소시아네이트(핸켈에 의해 상표명 DDI 1410으로 판매됨), 1,8-디이소시아네이토-4-이소시아네이토메틸옥탄, 1,7-디이소시아네이토-4-이소시아네이토-메틸헵탄 또는 1-이소시아네이토-2-(3-이소시아

네이토프로필)시클로헥산, 또는 이들 폴리이소시아네이트의 혼합물을 포함한다.

[0108] 또한, 이소시아네이트 함유 방향족 구조 성분, 특히 1,3-비스(2-이소시아네이토프로프-2-일)벤젠(TMXDI)이 적절하며, 여기서 적어도 일부의 이소시아네이트 기는 지방족 및/또는 지환족 라디칼에 부착된다.

[0109] 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)에 사용되는 올리고- 및/또는 폴리-우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위해, 지방(지환)족 이소시아네이트의 이소시아누레이트, 특히 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트를 적어도 부분적으로 사용하는 것이 특히 바람직하다. 가장 바람직하게는 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 및/또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 및/또는 헥사메틸렌 이소시아누레이트 및/또는 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산 및/또는 디시클로헥실 메탄 4,4'-디이소시아네이트의 뷰렛을 사용한다.

[0110] 또한 EP-B-1 144 476, 4쪽 43줄 내지 5쪽 31에 기술되고, 이소시아누레이트(상기 문헌 a2.1), 우레트디온(상기 문헌 a2.2), 뷰렛(상기 문헌 a2.3), 우레탄 및/또는 알로파네이트를 함유한 폴리이소시아네이트(상기 문헌 a2.4), 옥사디아진트리온기를 함유한 폴리이소시아네이트(상기 문헌 a2.6), 및 카르보디이미드- 또는 우레톤이민-개질된 폴리이소시아네이트(상기 문헌 a.2.7)를 기초로 한 보다 높은 다작용성 폴리이소시아네이트가 적절하다.

[0111] 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)에서 사용되는 올리고머 및/또는 중합체, 특히 올리고- 및/또는 폴리-우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위하여, 지환족 디올 및/또는 폴리올 및/또는 지환족 디아민 및/또는 폴리아민, 특히 지환족 디올, 예를 들어 시클로헥산디메탄올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 시클로옥탄디올, 수소첨가된 비스페놀 A, 수소첨가된 비스페놀 F 및 트리시클로데칸디메탄올을 적어도 일부 사용하는 것이 바람직하다.

[0112] 특히 바람직하게는, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)에 사용되는 올리고머 및/또는 중합체, 특히 올리고- 및/또는 폴리-우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위해 수소 첨가된 비스페놀 A를 사용한다.

[0113] 이미 언급된 바와 같이, 환형 구조 성분은 또한 방향족 구조 성분의 사용에 의해, 예를 들어 방향족 이소시아네이트 또는 방향족 이소시아네이트의 삼량체 및/또는 예비중합체 및/또는 첨가물, 예를 들어 1,2-, 1,3- 및 1,4-벤젠 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이토페닐)메탄, 2,2-비스(4-이소시아네이토페닐)프로판 및 위치 이성질체의 나프탈렌 디이소시아네이트, 특히 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트의 공업적 혼합물(technical mixture)의 비율적 사용을 통해 도입될 수 있다. 적절한 방향족 구조 단위의 추가 예로는 트리아진 고리가 있다.

[0114] 이들 구조 단위는 예를 들어 US 특허 제4,939,213호, US 특허 제5,084,541호 및 EP-A-624 577호에 따른 트리스(알콕시카르보닐아미노)트리아진의 사용을 통해 도입될 수 있다. 상기 언급된 화합물의 유도체가 또한 사용될 수 있다.

[0115] 더욱이 본 발명에서는 필수적으로, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 사슬에 6개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 6개 내지 18개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 6개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 지방족 구조 성분을 포함한다.

[0116] 이러한 구조 성분은 성분(KK)에 대해 가요성 효과를 갖는다. 이에 따라, 성분(KK) 중 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분의 양이 증가함에 따라, 건조되었지만 완전하게 가교되지 않아서 더 이상 유동적 이지 않고 도포될 수 있는 임의의 보호 필름에 의해 자국이 남지 않는 투명 코팅(KT)의 능력이 떨어진다.

[0117] 또한, 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분의 양이 감소할수록, 완전하게 가교된 투명 코팅의 내화학성이 더욱 양호해진다.

[0118] 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 각각의 경우에 성분(KK)의 중량(용매, 물, 또는 첨가제와 같은 비반응성 성분은 배제됨)을 기초로 하여, 바람직하게는 3 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 5 중량% 내지 25 중량% 및 매우 바람직하게는 8 중량% 내지 20 중량%의, 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분을 함유한다.

[0119] 성분(KK)에 도입하기 위한 적합성은 모든 비교적 긴 탄화수소 사슬에 의해 지닌다.

[0120] 반응성 성분(KK)내로 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분의 도입은 성분(KK)를 제조하기 위해 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 이러한 지방족 구조 성분을 함유하는 상응하는 화합물의 사용을 통해

이루어진다. 우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위해, 특히 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 이러한 지방족 구조 성분을 함유하는 디- 및/또는 폴리이소시아네이트 및/또는 사슬 연장제(디올 및/또는 폴리올, 디아민 및/또는 폴리아민, 디티올 및/또는 폴리티올, 디카르복실산 및/또는 폴리카르복실산 등)가 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 이러한 지방족 구조 성분을 함유하는 디올 및/또는 폴리올 및/또는 디카르복실산 및/또는 폴리카르복실산 및/또는 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트가 사용된다.

[0121] 디- 및/또는 폴리이소시아네이트를 개질하기 위한 적합성은 이량체 및/또는 삼량체 지방산에 의해 지닌다.

[0122] 특히 바람직하게는, 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 이러한 지방족 구조 성분은 올리고- 및/또는 폴리-우레탄 (메트)아크릴레이트의 제조에서, 헥사메틸렌의 상응하는 작용화된 유도체의 사용을 통해, 특히 헥사메틸렌을 기초로 하고 부가적으로 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 이소시아네이트 기 또는 OH 및/또는 NH 및/또는 SH 기를 함유하는 화합물의 사용을 통해 도입된다.

[0123] 사용될 수 있는 화합물의 예로는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아네이트-작용성 삼량체 및/또는 중합체 및/또는 이소시아네이트-작용성 첨가물, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 뷰렛 및/또는 이소시아누레이트를 포함한다. 사용을 위한 추가 가능성은 헥사메틸렌디올 및/또는 헥사메틸렌디아민 또는 유사한 화합물을 포함한다. 마지막으로 추가 가능성으로는, 1개 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합 및 이소시아네이트기 또는 OH 기 또는 NH기와 반응하는 1개 이상의 반응성 기 이외에 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 구조 성분, 예를 들어 히드록시핵실 아크릴레이트를 함유하는 화합물이 사용된다.

[0124] 유사하게는 폴리에테르 (메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트는 또한 예를 들어 상응하는 OH-작용성 예비중합체 및/또는 올리고머(폴리에테르 또는 폴리에스테르를 기초로 함)를 비교적 장쇄의 지방족 디카르복실산, 특히 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 예를 들어 아디프산, 세박산, 도데칸디오산, 및/또는 이량체 지방산과 반응시키므로써 가요화될 수 있다. 이러한 가요화 반응은 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 올리고머 및/또는 예비중합체의 첨가 반응 전 또는 후에 수행될 수 있다. 에폭시 (메트)아크릴레이트의 가요화는 예를 들어 상응하는 에폭시-작용성 예비중합체 및/또는 올리고머를 비교적 장쇄의 지방족 디카르복실산, 특히 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 예를 들어 아디프산, 세박산, 도데칸디오산 및/또는 이량체 지방산과 반응시키므로써 유사한 방식으로 가능하다. 이러한 가요화 반응은 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 올리고머 및/또는 예비중합체의 첨가 반응 전 또는 후에 수행될 수 있다.

[0125] 상기에서 언급된 바와 같이, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트 및/또는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 및/또는 에폭시 (메트)아크릴레이트의 가요화, 다시 말해서 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분의 양의 증가는 진조되었지만 완전히 가교되지 않아서 더 이상 유동적이지 않고 도포될 수 있는 임의의 보호 필름에 의해 자국이 남지 않는 투명 코팅(KT)의 능력의 퇴화를 초래한다.

[0126] 또한, 사슬에 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 구조 성분의 양이 감소할 수록, 완전하게 가교된 투명 코팅의 내화학성이 더욱 향상된다.

[0127] 본 발명에서는 필수적으로, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)이 마지막으로 카르바메이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레아 및/또는 아미드기를 포함한다. 특히 바람직하게는 성분(KK)은 뷰렛 및/또는 알로파네이트 기를 포함한다.

[0128] 카르바메이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레아 및/또는 아미드기의 양이 높아질 수록, 진조되었지만 더 이상 유동될 정도로 아직 완전하게 가교되지 않은 클리어코트 필름(KT)의 경향이 낮아진다.

[0129] 카르바메이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레아 및/또는 아미드기의 양이 높아질 수록, 대개 완전하게 가교된 투명 코팅(KE)의 성질이 너무 양호해진다.

[0130] 특히 바람직하게는, 카르바메이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레아 및/또는 아미드기의 양은 사용되는 이소시아네이트 첨가물 및/또는 이소시아네이트 예비중합체의 특성 및 양을 통해 조정된다.

[0131] 바람직하게는, 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)은 평균 반응성 성분(KK) 1000 g 당 0 내지 2.0 mol, 바람직하게는 반응성 성분(KK) 1000 g 당 0.1 내지 1.1 mol, 및 특히 바람직하게는 0.2 내지 0.7 mol의 카르바메이트 및/또는 뷰렛 및/또는 알로파네이트 및/또는 우레아 및/또는 아미드기 함량을 갖으며, 이러한 값은 각각의 경우 자유-라디칼로 가교가능한 성분(KK)의 중량을 기초로 하며, 물론 예를 들어 용매, 물 또는 첨가물과 같은 비반

응성 성분은 배제된다.

[0132] 가교가능한 코팅 조성물(K)은 바람직하게는 각 경우에 코팅 조성물(K)의 전체 중량을 기초로 하여 30.0 중량% 내지 99.9 중량%, 더욱 바람직하게는 34.0 중량% 내지 69.9 중량%, 및 매우 바람직하게는 38.8 중량% 내지 59.5 중량%의 성분(KK)을 함유한다.

[0133] 가교가능한 코팅 조성물(K)은 바람직하게는 하나 이상의 화학적 가교 개시제를 포함한다. 이러한 개시제는 바람직하게는 광개시제이다. 광개시제 또는 광개시제들은 바람직하게는 단일분자(타입 I) 및 이분자(타입 II) 광개시제로 구성된 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 타입 I의 광개시제는 3차 아민과 조합한 벤조페논, 알킬벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논(마이클리의 케톤), 안트론 및 할로겐화된 벤조페논으로 구성된 군으로부터 선택되며, 타입 II의 광개시제는 벤조인, 벤조인 유도체, 특히 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 아실포스핀 옥사이드, 특히, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 및 에틸 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스피네이트, 비스아실포스핀 옥사이드, 페닐글리옥실 에스테르, 카포르퀴논, 알파-아미노알킬페논, 알파,알파-디알콕시아세토페논 및 알파-히드록시알킬페논으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0134] 코팅 조성물의 가교가 배타적이거나 부가적으로 열 수단에 의해 완전하게 되는 경우, 이들은 바람직하게는 C-C-분열 개시제, 바람직하게는 벤즈피나콜을 포함한다. 적절한 벤즈피나콜의 예로는 미국특허 US 4,288,527A, 컬럼 3, 5줄 내지 44줄, 및 WO 02/16461호, 8쪽 1줄 내지 9쪽 15줄에 기술된 벤즈피나콜 실릴 에테르 또는 치환되거나 비치환된 벤즈피나콜이 있다. 바람직하게는 벤즈피나콜 실릴 에테르, 특히 모노머 및 올리고머 벤즈피나콜 실릴 에테르의 혼합물을 사용한다.

[0135] 가교가능한 코팅 조성물(K) 중 개시제의 양은 광범위하게 변형시킬 수 있으며, 제어하는 경우의 요구사항에 의해 가이딩되고 이로부터 생산된 코팅(KE)이 갖을 수 있는 성능에 의해 가이딩된다. 이의 양은 각 경우에 코팅 조성물(K)의 고형물을 기초로 하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 특히 1.0 중량% 내지 7.0 중량%이다.

[0136] 또한, 가교가능한 코팅 조성물(K)은 유효량의 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다. 대개, 이들 첨가제의 양은 각 경우에 코팅 조성물(K)의 고형물을 기초로 하여 0 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 중량% 내지 5.0 중량%이다. 이들은 바람직하게는 광안정화제, 예를 들어, UV 흡수제 및 가역적 자유 라디칼 스캐빈저(HALS); 항산화제; 습윤제; 에멀젼제; 슬립 첨가제; 종합 개시제; 접착 증진제; 증점제; 필름-형성 보조제; 유동학적 보조제; 난연제; 염료가 아닌 부식 억제제; 자유-유동 보조제; 왁스; 건조제; 살충제; 및 소광제(flatting agent)로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0137] 적절한 첨가제의 예들은 문헌 ["Lackadditive" [Additive for coatings] by Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998 in D. Stoye and W. Freitag(Editors)], 독일특허 출원 DE 199 14 896 A1, 컬럼 14, 26줄 내지 컬럼 15, 46줄, 또는 독일특허출원 DE 199 08 018 A1, 9쪽, 31줄 내지 8쪽, 30줄에서 상세하게 기술되어 있다.

[0138] 가교가능한 코팅 조성물(K)은 대개 추가로 통상적인 용매 및/또는 물을 포함하지만, 또한 실질적이거나 전체적으로 용매 부재, 및 실질적이거나 전체적으로 물 부재로 제형화될 수 있으며, 이를 100% 시스템이라 칭한다. 코팅 조성물(K)이 용매를 포함하는 경우, 이들은 각 경우에 코팅 조성물(K)의 전체 중량을 기초로 하여, 바람직하게는 20 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 30 중량% 내지 64.5 중량%, 및 매우 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 하나 이상의 용매 및/또는 물, 바람직하게는 하나 이상의 유기 용매를 함유한다.

[0139] 적절한 용매는 클리어코트 물질에서 통상적으로 사용되는 모든 것이며, 특히 알코올, 글리콜 에테르, 에스테르, 에테르 에스테르 및 케톤, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 부틸 아세테이트, 3-부톡시-2-프로판올, 에틸 에톡시프로피오네이트, 부틸글리콜, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 부틸 글리콜레이트, 쉘솔(Shellsol®) T, 파인유 90/95, 솔벤트나프타(Solventnaphta®), 쉘솔 A, 원유 스피리트 135/180 등이다.

[0140] 가교가능한 코팅 조성물(K)은 각 경우에서 성분(KK)의 중량을 기초로 하여 바람직하게는 20 중량% 미만, 특히 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5 중량% 미만, 매우 바람직하게는 부재인 중합성 포화 성분(KS)을 함유하며, 특히 열가소성 중합체는 아니다.

[0141] 이러한 방법 측면에서, 코팅 조성물(K)의 제조는 구체적인 특징을 갖지 않지만 대신에 상술된 성분들을 통상적인 혼합 기술 및 장치, 예를 들어 교반 탱크, 교반기 밀, 반죽기계, 울트라투락스(Ultaturrax), 인라인 용해기, 정적 혼합기, 이가 달린 훨 분배기, 압력 해제 노즐 및/또는 마이크로유동기를 사용하고, 바람직하게는 화학선

의 부재하에서 혼합 및 균일화시키므로써 수행된다.

[0142] 투명 코팅 조성물은 대개 30 μm 이상의 전식 필름 두께, 바람직하게는 30 내지 160 μm 의 전식 필름 두께, 더욱 바람직하게는 40 내지 80 μm 의 전식 필름 두께를 갖는 양으로 도포된다.

착색된 코팅 조성물(P)

[0144] 착색된 코팅 조성물(P)로서, 대개 물리적이거나 열적 및/또는 화학적으로 경화가능한 용매계 또는 수성 코팅 조성물(P)로 이루어진 것이 사용된다.

[0145] 일반적으로 사용되는 착색된 코팅 조성물(P)은,

[0146] (I) 하나 이상의 용매 및/또는 물,

[0147] (II) 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 하나 이상의 폴리우레탄 수지 및/또는 아크릴레이트 수지, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 폴리우레탄 수지 및 하나 이상의 아크릴레이트 수지의 혼합물,

[0148] (III) 임의적으로 하나 이상의 가교제,

[0149] (IV) 하나 이상의 안료, 및

[0150] (V) 임의적으로 하나 이상의 통상적인 보조제 및 첨가제를 포함한다.

[0151] 통상적이고 공지된, 물리적 및/또는 열적으로 경화가능한 통상적이거나 수성 베이스코트 물질(P), 예를 들어 WO 03/016095 A1, 10쪽 15줄에서 14쪽 22줄, 특히 US-A-5,030,514호, 컬럼 2, 63줄에서 컬럼 6, 68줄, 및 컬럼 8, 53줄에서 컬럼 9, 10줄, 또는 EP-B-754 740, 컬럼 3, 37줄에서 컬럼 6, 18줄로부터 공지된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0152] 매우 바람직하게는 열적으로 경화가능한 수성 베이스코트 물질(P)이 사용된다.

[0153] 적절한 결합제로는 자동차 산업 분야에서 베이스코트 물질에 통상적으로 사용되는 폴리우레탄 수지 및 아크릴레이트 수지가 있으며, 결합제의 가요성, 특히 본 발명의 방법의 적합성은 당업자에게 공지된 방식으로 이들 결합제를 제조하기 위해 사용되는 빌딩 블록 성분의 특성 및 양의 선택을 통해 제어된다. 상세하게는, 참고문헌, 예를 들어 US-A-5,030,514호 컬럼 2, 63줄에서 컬럼 6, 68줄, 및 컬럼 8, 53줄에서 컬럼 9, 10줄에 또한 기재되어 있다.

[0154] 부가적으로, 착색된 코팅 조성물은 바람직하게는, 가교제로서, 하나 이상의 추가 아미노 수지를 포함한다. 적합성은 대체로 코팅 산업 분야에서 대개 사용되는 아미노 수지에 의해 지니며, 착색된 코팅 조성물의 성질은 아미노 수지의 반응성을 통해 제어될 수 있다.

[0155] 착색된 코팅 조성물 중 결합제, 및 적절한 경우 아미노 수지의 양은 광범위하게 변경시킬 수 있으며, 각 경우에 결합제와 아미노 수지의 전체 양을 기초로 하여 대개 0 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 60 중량%의 폴리우레탄 수지, 0 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 60 중량%의 아크릴레이트 수지, 및 0 중량% 내지 45 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 40 중량%의 아미노 수지이다.

[0156] 착색된 코팅 조성물(P)의 전체 양을 기초로 하여, 결합제와, 적절한 경우 아미노 수지의 분율은 대개 10 중량% 내지 50 중량%이다.

[0157] 착색된 코팅 조성물(P)은 추가로 하나 이상의 안료를 포함한다. 안료는 바람직하게는 유기 및 무기, 칼라, 이펙트, 및 칼라와 이펙트, 자기 차단성, 전기 전도성, 내부식성, 형광 및 인광 안료로 구성된 군으로부터 선택된다. 칼라 및/또는 이펙트 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0158] 또한 칼라를 부여할 수 있는 적절한 이펙트 안료의 예로는 금속 플레이트(flake) 안료, 예를 들어 DE 36 36 183 A1에 따른 통상적인 알루미늄 브론즈, 크롬화된 알루미늄 브론즈, 및 통상적인 스테인레스 스틸 브론즈, 및 비금속성 이펙트 안료, 예를 들어 진주광 안료 및 간접 안료, 산화철 계열의 판형 이펙트 안료 또는 액정 이펙트 안료가 있다. 보다 상세하게는 참고문헌[Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, page 176, "Effect pigments" and pages 380 and 381 "metal oxide-mica pigments" to "metal pigments"]에 언급되어 있다.

[0159] 적절한 유기 및/또는 무기 칼라 안료는 대개 코팅 산업에서 사용되는 안료이다.

[0160] 코팅 조성물(P) 중 안료의 양은 매우 광범위하게 변경될 수 있으며, 나타내는 칼라의 심도 및/또는 이펙트의 세

기애 의해, 및 코팅 조성물(P) 중 안료의 분산성에 의해 주로 가이딩된다. 바람직하게는, 각 경우에 코팅 조성물(P)를 기초로 한 안료 함량은, 0.5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 2 중량% 내지 20 중량%, 및 특히 2.5 중량% 내지 10 중량%이다.

[0161] 상술된 안료 이외에, 코팅 조성물(P)은 통상적인 보조제 및 첨가제, 예를 들어 유기 및 무기, 투명 및 불투명한 충진제 및 나노입자, 및 추가 통상적인 보조제 및 첨가제를 통상적인 양, 코팅 조성물(P)을 기초로 하여 바람직하게는 0 중량% 내지 40 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

[0162] 착색된 코팅 조성물(P)은 대개 30 μm 이상의 건식 필름 두께, 바람직하게는 30 내지 160 μm 의 건식 필름 두께, 더욱 바람직하게는 50 내지 150 μm 의 건식 필름 두께를 초래하는 양으로 도포된다.

열가소성 지지 시트(T)

[0164] 열가소성 지지 시트(T)는 단일층 형태일 수 있거나 하나 이상의 추가 층을 포함할 수 있다.

[0165] 예를 들어, 후속 코팅(B)로부터 떨어져서 대면하는 면(T2) 상에, (T)는 하나 이상의 접착 충진제 층(HS)을 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 지지 시트의 면(T2)은 중간층 없이 중합 물질(KM)에 직접적으로 결합된다.

[0166] 표면(T1)과 후속 코팅(B) 사이에는 하나 이상, 특히 하나의 중간층(ZS), 예를 들어 표면층(FS) 및/또는 접착 충진제 층(HS)이 위치할 수 있다. 이러한 경우에 표면(T1)과 접착 충진제 층(HS) 사이에, 및/또는 접착 충진제 층(HS)과 코팅(B) 사이에 하나 이상, 특히 하나의 전이층(UES)이 존재할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 코팅(B)이 중간층 없이, 표면(T1) 상에 직접적으로 배치된다.

[0167] 지지 시트(T)는 필수적이거나 전체적으로 하나 이상의 열가소성 중합체로 이루어진다. 열가소성 중합체는 바람직하게는 통상적이고 공지된 동종중합체 및 선형, 분지형, 별-모양, 콤브(comb) 및/또는 블록 구조의 공중합체로 구성된 군으로부터 선택된다. 동종중합체 및 공중합체는 바람직하게는, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에테르, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리텐 플루오라이드, 폴리(메트)아크릴레이트, 특히 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리부틸 메타크릴레이트, 및 충격-개질 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌, 특히 충격-개질 폴리스티렌, 더욱 구체적으로 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 아크릴-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(ASA) 및 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-디엔-스티렌 공중합체(A-EPDM); 폴리에테르아미드, 폴리에테르케톤, 폴리페닐렌 슬퍼드, 폴리페닐렌 에테르 및 이들 중합체의 배합물로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0168] 일반적으로 ASA는 충격-개질 스티렌/아크릴로니트릴 중합체를 의미하며, 여기서, 폴리알킬 아크릴레이트 고무상의 비닐방향족 화합물, 특히 스티렌의, 및 비닐 시아니드, 특히 아크릴로니트릴의 그래프트 공중합체는 특히 스티렌 및 아크릴로니트릴을 포함하는 공중합체 매트릭스에 존재한다.

[0169] 특히 유리하게는 ASA, 폴리카르보네이트, 폴리프로필렌, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 충격-개질 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리카르보네이트와 ASA의 배합물, 특히 ASA와 폴리카르보네이트, 바람직하게는 40% 초과의 폴리카르보네이트의 분율, 특히 50% 초과의 폴리카르보네이트의 분율의 배합물이 사용된다.

[0170] 지지 시트(T)에 대해 바람직하게 사용되는 물질은 특히 DE-A-101 13 273, 2쪽, 61줄에서 3쪽, 26줄에 기술된 열가소성 중합체이다.

[0171] 동종중합체 및 공중합체는 열가소제 분야에서 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다. 이들은 추가로 강화 충진제를 포함하는 통상적인 충진제, 및 섬유를 포함할 수 있다. 특히, 이들은 또한 이펙트 안료를 포함하는 안료 및/또는 통상적인 염료를 포함할 수 있으며, 이는 지지 시트의 명암을 착색된 코팅 조성물(P)로부터 얻어진 코팅의 명암과 매칭되도록 한다.

[0172] 지지 시트(T)의 층 두께는 대개 0.5 mm 를 초과하고, 바람직하게는 0.7 내지 2.0 mm , 및 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.2 mm 이다.

[0173] 전이층(UES)으로서, 바람직하게는 1 내지 50 μm 의 두께를 갖는 열가소성 물질의 통상적인 층, 특히 상술된 열가소성 중합체의 통상적인 층이 사용될 수 있다.

[0174] 지지 시트(T)와 중합 물질(KM) 사이의 접착이 적당하지 않을 때, 예를 들어 폴리올레핀이 (T) 또는 (KM)에 대해 사용되는 경우, 접착 충진제 층이 사용된다. 접착 충진제 층(HS)으로서, 바람직하게는 1 내지 100 μm 의 두께를 갖는, 통상적인 접착 충진제의 층이 사용될 수 있으며, 이들 층은 통상적이고 DE-A-101 13 273, 4쪽, 27줄에서 29줄에 기술된 것이다.

[0175] **중합 물질(KM)**

액상 또는 연질화된 중합 물질(KM)은 바람직하게는 하나 이상의 용융되거나 연질화된 열가소성 중합체, 특히 지지 시트(T)와 연관하여 상기에 기술되거나 이로 구성된 상술된 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함한다.

섬유를 포함하는 중합 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 용어 "섬유"는 또한 판-모양(platelet-shaped)의 생성물을 포함한다. 적절한 섬유의 예로는, 탄소, 아르아미드, 스틸, 또는 유리 섬유 및 알루미늄 플레이크(flake), 바람직하게는 유리 섬유가 있다.

또한 예를 들어 DE-A-101 13 273호, 4쪽, 44줄에서 5쪽, 45줄에 기술된 중합 물질이 적합한다.

이러한 부류의 용융되거나 연질화된 열가소성 중합체가 사용되는 방법의 형태는 또한 사출 성형 또는 압출 성형에 의해 백킹(backing)되는 것으로 언급된다.

대안적으로는, 액상 또는 연질화된 중합 물질은 형상화 또는 백킹 주형(backing mold)에서 고형의 중합 물질(KM)을 형성하는 통상적인 반응성 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 경우에, 중합 물질(KM)은 마찬가지로 지지 시트(T)와 연결하여 상술된 첨가제를 포함할 수 있다. 또한, 공극-형성 분출제를 포함하는 중합 물질(KM)이 사용될 수 있다. 적절한 반응성 혼합물의 예로는 대개 폼 백킹 가공(backing process)에서 사용되는 공지된 반응성 혼합물, 특히 폴리우레탄 폼이 있으며, 예를 들어 EP-B-995 667, 특히 EP-B-995 667, 컬럼 2, 40줄에서 컬럼 3, 14줄; 컬럼 5, 23줄에서 29줄; 및 컬럼 8, 33줄에서 38줄에 기술된 반응성 혼합물이 있다.

이러한 분류의 반응성 혼합물 또는 분출제를 포함하는 혼합물(KM)이 사용되는 방법의 형태는 또한 반응-사출 성형(RIM)에 의한 폼 백킹(foam backing)으로서 언급된다.

[0182] **보호 필름(S)**

적절한 보호 필름(S)은 통상적으로 사용되는 모든 보호 필름이며, 이는 단일층 또는 다층 형태일 수 있다. 특히 DE-A-10335620, 17쪽, 20줄에서 19쪽, 22줄에 기술된 보호 필름이 사용된다.

특히 적절한 보호 필름(S)은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 공중합체, 프로필렌 공중합체 및 에틸렌-프로필렌 공중합체의 동종중합체 및 공중합체를 기초로 한 것이다.

보호 필름은 바람직하게는 230 내지 600 nm의 파장을 갖는 UV선 및 가시광선에 대해 70%를 초과하는 투과도를 갖는 50 μm 의 층 두께를 갖도록 선택된다.

부가적으로, 실온 내지 100°C의 온도에서 10^7 Pa 이상의 저장 모듈 E'을 갖으며 23°C에서 방향성 생성 방법(directed production method)에 의해 보호 필름의 형성 동안에 발생된 선택적 방향에 대해 종횡 모두로 300%를 초과하는 파열 신장율을 갖는 보호 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 코팅(B)에 접하는 보호 필름의 면은 부가적으로 23°C에서 0.06 GPa 미만의 경도 및 원자력 현미경(AFM)에 의해 결정된 바와 같이 50 μm^2 에서 30 nm 미만의 R_a 값에 상응하는 거칠기를 갖는다.

매우 특히 바람직하게는, 보호 필름(S)은 10 내지 100 μm , 특히 30 내지 70 μm 의 두께를 갖는다.

본 발명에 따라 사용하기 위한 보호 필름(S)은 통상적인 것이며, 예를 들어 Bischof + Klein, D-49525 Lengerich에 의해 상표명 GH-X 527, GH-X 529 및 GH-X-535로 판매된다.

[0189] **주형물을 제조하는 방법**[0190] **공정 단계 I**

착색된 코팅 조성물(P)은 열가소성 지지 시트에 한층 또는 두개 이상의 층으로 도포될 수 있다.

착색된 코팅 조성물(P)이 단지 한층으로 도포되는 경우, 이는 바람직하게는 비방향성 도포법(nondirected application method)에 의해 수행되며, 이는 얻어진 착색된 코팅에서 선택적 방향으로 안료의 배열을 가져오지 않는다. 다시 말해서, 안료는 코팅에 등방적으로 분포된다. 그러므로 적절한 비방향성 도포법 및 장치는 WO 03/016095 A1, 20쪽, 4줄에서 23쪽, 25줄로부터 공지되어 있다. 특히 WO 03/016095 A1, 20쪽, 4줄에서 23쪽, 25줄에 기술된 바와 같이, 공기 또는 정전기 분무 장치가 사용된다.

착색된 코팅 조성물(P)이 두개 이상의 층으로 도포되는 경우, 이는 바람직하게는 제 1층, 또는 층 두개를 초과하는 착색된 층인 경우 제 1 층들이 얻어진 착색된 코팅에 선택적 방향으로 안료의 배열을 가져오고, 예를 들어

안료의 이방성 분포를 가져오는 방향성 도포방법에 의해 도포되도록 수행된다. 적절한 방향성 도포 방법의 예로는 WO 03/016095 A1, 15쪽, 6줄에서 19줄로부터 공지되어 있다. 나이프 코팅기(knife coater), 주조 장치(casting apparatus) 및 롤러가 특히 사용된다. 마지막 착색된 층은 이후 상술된 비방향성 도포 방법에 의해 도포된다.

[0194] 코팅 조성물(K)은 마찬가지로, 상술된 방향성 도포 방법 및 비방향성 도포 방법에 의해 하나 이상의 층, 바람직하게는 한 층으로 도포될 수 있다. 바람직하게는 코팅 조성물(K)은 지시된 도포 방법, 매우 바람직하게는 주조-필름 압출기를 사용하여 도포된다. 코팅 조성물(K)은 바람직하게는 화학선의 부재하에서 도포되고 가공된다.

[0195] 또한, 일반적으로 착색된 코팅 조성물(P)의 다층 도포의 경우에서, 코팅의 가장 마지막 층은 착색된 코팅 조성물의 다음 층이 도포되기 전에 바람직하게는 상승된 온도에서 잠시동안 플래싱(flash off)된다. 유사하게는, 코팅 조성물(K)의 도포 전에, 미리 도포된 착색된 코팅 조성물은 바람직하게는 상승된 온도에서 잠시 동안 플래싱된다. 이러한 플래싱은 또한 통상적으로 안정화로서 언급된다.

[0196] 그러나, 필수적으로 이러한 도포 후 및 공정 단계 II 전에, 도포된 코팅 조성물(K)은 건조되고/되거나 부분적으로 가교되어 아직 완전하게 가교되지 않은 코팅(KT)을 제공한다.

[0197] 이렇게 수득된 코팅(KT)은 더이상 유동적이지 않거나 도포될 수 있는 임의의 보호 필름에 의해 자국이 남지 않을 수 있다. 이는 이들의 시트-측면 외관이 클래스 A 표면 상에 부여된 요구사항을 만족시킨다는 측면에서 주형물이 수득될 수 있도록 한다.

[0198] 습식 착색된 코팅 및 습식 투명 코팅의 건조 또는 안정화를 위해, 열적 및/또는 대류 방법을 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 경우에 대류 장치, 예를 들어 터널 오븐, NIR 및 IR 복사 가열기, 팬 및 분출 터널이 사용된다. 또한 이러한 장치의 조합이 사용될 수 있다.

[0199] 일반적으로 투명 코팅의 건조 또는 안정화는 코팅이 주변 온도(대개 25°C)에서 2 분 내지 30 분의 시간 동안에 플래싱된 후 상승된 온도(바람직하게는 80 내지 140°C의 오븐 온도)에서 5 분 내지 30 분의 시간 동안 건조되도록 발생한다.

[0200] 착색된 코팅 조성물(P) 및 코팅 조성물(K)을 도포하고 건조시키기 위해 바람직하게 사용되는 방법에 대해 또한, 아직 공개되지 않은 독일특허출원 10 2004 010 787.4호, 16쪽, 4줄에서 25쪽, 8줄을 참고할 수 있다.

[0201] 그러므로, 특히 바람직하게는, 착색된 코팅 조성물(P) 및 가교가능한 코팅 조성물(K)의 도포 및 안정화는,

[0202] a. 착색된 코팅 조성물(P)을 지지 시트에 도포하여 습식 착색 층(1a)를 제공하고, 이를 착색된 층을 기초로 하여 잔류 휘발물질 함량 x가 10 중량% 미만이 되도록 조절하여 안정화된 착색된 층(1b)을 제공하며,

[0203] b. 지지 시트 및 안정화된 층(1b)으로 이루어진 어셈블리를 층(1b)의 표면에서 50°C 미만, 바람직하게는 35°C 미만의 온도로 조정되고,

[0204] c. 요망되는 경우, 제 2 착색된 코팅 조성물(P) 또는 두번째 동일한 착색된 코팅 조성물(P)을 안정화시키고 열처리된 층(1b)에 도포하여 습식 착색층(2a)을 제공하고, 이를 착색층을 기초로 하여 잔류 휘발물질 함량 y가 10 중량% 미만이 되도록 조정하여 안정화된 층(2b)을 제공하며,

[0205] d. 요망되는 경우, 지지 시트 및 안정화된 층(1b 및 2b)으로 이루어진 어셈블리를 층(2b)의 표면에서, 50°C 미만, 바람직하게는 35°C 미만의 온도로 조정하며,

[0206] e. 가교가능한 코팅 조성물(K)을 안정화시키고 열처리된 층(1b 또는 2b)에 도포하여 습식층(3a)을 제공하고, 이를 코팅 조성물(K)의 층을 기초로 하여 잔류 휘발물질 함량 z가 5 중량% 미만이 되도록 조정하여 열적 및/또는 화학선으로 경화가능한 안정화되고 변형가능한 층(3b)을 제공하도록 수행된다.

[0207] 이러한 공정은 특히 바람직하게는,

[0208] 공정 단계 a에서

[0209] 제 1 건조 섹션에서 도포된 착색층 중 휘발물질의 총량을 기초로 하여 분당 10 중량% 내지 40 중량%의 평균 건조속도가, 잔류 휘발물질 함량 x가 착색층을 기초로 하여 12 중량% 내지 30 중량%로 달성될 때까지 사용되며,

[0210] 최종 건조 섹션에서, 도포된 착색층 중 휘발물질의 총량을 기초로 하여 분당 1 중량% 내지 6 중량%의 평균 건조속도가, 잔류 휘발물질 함량 x가 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 7 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만이 각 경

우에 착색 층을 기초로 하여 달성될 때까지 사용되며/되거나,

[0211] 공정 단계 c에서

제 1 건조 섹션에서 도포된 착색층 중 휘발물질의 총량을 기초로 하여 분당 10 중량% 내지 40 중량%의 평균 건조속도가, 잔류 휘발물질 함량 y가 착색층을 기초로 하여 12 중량% 내지 30 중량%로 달성될 때까지 사용되며,

최종 건조 섹션에서, 도포된 착색층 중 휘발물질의 총량을 기초로 하여 분당 1.5 중량% 내지 4 중량%의 평균 건조 속도가, 잔류 휘발물질 함량 y가 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 7 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만이 각 경우에 착색 층을 기초로 하여 달성될 때까지 사용되며/되거나,

[0214] 공정 단계 e에서

제 1 건조 섹션에서 도포된 착색층 중 휘발물질의 총량을 기초로 하여 분당 10 중량% 내지 30 중량%의 평균 건조속도가, 잔류 휘발물질 함량 z가 착색층을 기초로 하여 10 중량% 내지 15 중량%로 달성될 때까지 사용되며,

최종 건조 섹션에서, 도포된 착색층 중 휘발물질의 총량을 기초로 하여 분당 0.5 중량% 내지 3 중량%의 평균 건조 속도가, 잔류 휘발물질 함량 z가 7 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5 중량% 미만, 특히 3 중량% 미만이 각 경우에 착색 층을 기초로 하여 달성될 때까지 사용되도록 수행된다.

[0217] 공정 단계 e에서, 바람직하게는 아직 완전하게 코팅되지 않은 코팅(KT)이 수득된다.

[0218] 본 발명의 방법의 과정에서 초래되는 지지 시트 및 착색층으로 이루어진 어셈블리는 각 경우에 다음 층이 도포되기 전에 감겨지고, 저장되고, 이동되고, 다른 도포 장치에 공급될 수 있으며, 상기 다른 도포 장치에서 상기 다음 층으로 코팅될 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 어셈블리는 보호 필름으로 라이닝될 수 있으며, 이는 다음 층이 도포되기 전에 다시 제거된다.

[0219] 그러나, 바람직하게는 본 발명의 방법은 모든 필수적인 도포 장치 및 안정화용 장치를 포함하는 연속 설비에서 수행된다. 부가적으로, 이러한 연속 설비는 도포 장치에 착색되고 투명한 코팅 조성물을 공급하기 위한 통상적인 장치; 지지 시트 및 보호 필름용 푸는 기계(unwinder), 및 다층 시트(F)용 푸는 기계; 시트를 이송시키기 위한 드라이브, 적절한 경우, 도포 장치; 휘발물질용 흡인 장치; 안정화된 코팅층의 표면 온도를 조정하기 위한 냉각 팬 및/또는 냉각 롤(chill roll); 측정 및 제어 장치; 및 적절한 경우 화학선으로부터 차단하기 위한 장치를 포함한다.

[0220] **공정 단계 II 내지 IV**

[0221] 공정 단계 II 전에, 단계 1에서 생산된 상술된 시트(F)는 바람직하게는 개방된 주형, 특히 열성형 주형에 삽입된다. 이러한 목적을 위하여, 시트(F)는 롤로부터 감겨질 수 있으며, 적절한 크기를 갖는 섹션으로 절단된다. 이후 시트(F) 또는 크기로 절단된 섹션은 특히 열성형 주형에서 사전 형상화될 수 있으며, 구체적으로 백킹 주형의 외형으로 개조될 수 있다. 이들 3차원적으로 사전 형성된 섹션은 이후 공정 단계 II에서 주형에, 특히 백킹 주형에 삽입된다.

[0222] 대안적인 방법은 공정 단계 II에서 미리 3차원적 형상화 없이 직접적으로 시트(F) 또는 크기로 절단된 시트의 섹션을 주형, 특히 백킹 주형 또는 형상화 주형(shaping mold)에 삽입하고, 이러한 주형에서 직접적으로 형상화하는 것이다.

[0223] 공정 단계 III에서 주형은 닫혀지고, 표면(T1)으로부터 이격하여 접한 열가소성 지지 시트(T)의 면(T2)은 액상 또는 연질화된 중합 물질(KM)과 접촉되고, 이의 결과로서 코팅된 열가소성 지지 시트(T)는, 적절한 경우, 형상화되고 중합 물질(KM)에 견고하게 결합된다. 이후 중합 물질(KM)은 고형화된다.

[0224] 공정 단계 IV에서, 단계 III에서 수득된 주형물은 주형으로부터 제거된다. 이후 즉기 추가로 처리하거나 공정 단계 V가 수행될 때까지 저장될 수 있다.

[0225] 공정 단계 II 내지 IV는 당업자에게 공지되어 있으며, 수많은 참고문헌에 기술되어 있다. 이는 참고문헌, DE-A-101 13 273, 5쪽, 47줄에서 7쪽, 35줄에 기술되어 있다.

[0226] **공정 단계 V**

[0227] 공정 단계 V에서, 코팅(KT)은 완전하게 가교된다. 이는 공정 동안의 임의의 요망되는 시점에서 수행한다. 가교는 또한 두개 이상의 단계로 수행되어, 적절한 경우, 1회 이상의 부분 경화 후에 완전한 가교가 수행된다.

적절한 경우, 또한 이러한 공정 단계에서 착색된 코팅(P)은 가교되거나 부가적으로 가교될 수 있다.

[0228] 투명 코팅(KT)의 건조와 관련하여 이미 기술된 바와 같이, 본 발명에서는 필수적으로, 코팅(KT)이 아직 완전하게 가교되지 않지만 동시에 코팅(KT)이 더 이상 유동적이지 않고 도포될 수 있는 임의의 보호 필름에 의해 자국이 남지 않도록 저항을 갖는다.

[0229] 아직 완전하게 가교되지 않은 이러한 코팅(KT)은 공정 단계(I)에서 및/또는 공정 단계(I) 후 및/또는 공정 단계(III)에서 및/또는 공정 단계(IV) 후에 완전하게 가교될 수 있다.

[0230] 그러나, 아직 완전하게 가교되지 않은 투명 코팅(KT)은 완전하게 가교된 코팅(KE)에 비해 더 양호한 열성형성을 갖는다. 이에 따라, 바람직하게는 코팅(KT)은 변형 후에, 특히 시트가 주형의 외관에 따라 공정 단계(II)에서 삽입된 시트(F)로 개조된 후에, 완전하게 가교된다. 그러나, 아직 완전하게 가교되지 않은 투명 코팅(KT)의 기계적 하중을 갖는 능력이 완전하게 가교된 코팅(KE)의 것과 비교하여 감소되고, 사출 역성형(backmolding)시에 단순하게 대개 고압력이 사용됨으로 인해 가능한한 높은 하중을 갖는 능력이 요망되기 때문에, 이는 또한 시트(F)에 대한 손상을 방지하고, 요망되는 클래스 A 표면을 확보하고, 사출 역성형 전, 다시 말해 공정 단계(III) 전, 특히 공정 단계(II) 전, 그러나 열성형 후에 완전하게 가교하는 효과를 가지도록 하는 것이 바람직하다.

[0231] 추가 방법은 상승된 온도, 바람직하게는 25 내지 150°C, 특히 40 내지 120°C, 및 매우 바람직하게는 50 내지 100°C에서 공정 단계 V를 수행하는 것이다. 상승된 온도는 특정 가열에 의해, 예를 들어 IR 램프, 가열된 공기 또는 기타 통상적인 장치에 의해 달성될 수 있다. 그러나 대안적인 방법은 공정 단계 IV 직후에 공정 단계 V를 수행하며 사출 역성형 작업에 의해 초래되는 온도 상승을 사용하는 것이다.

[0232] 코팅 조성물(K)의 완전한 가교는 바람직하게는 고에너지 조사, 특히 UV 선에 의해 수행된다. 특히 바람직하게는 완전한 가교는 WO 03/016095 A1, 27쪽, 19줄에서 28쪽, 24줄에 기술된 바와 같이 수행된다. 대안적인 방법은 배타적이거나 열적으로, 또는 부가적으로 방사선 경화로 완전한 가교를 수행한다. 이러한 경우에, 완전한 열적 가교는 사출 역성형 작업에 의해 초래되는 온도 상승을 사용하기 위해 바람직하게는 공정 단계 IV 동안 및/또는 직후에 수행된다.

[0233] 완전한 가교는 바람직하게는 100 내지 6000, 바람직하게는 200 내지 3000, 더욱 바람직하게는 300 내지 2500, 및 매우 바람직하게는 500 내지 2000 mJ cm^{-2} 의 방사선 선량을 갖는 방사선을 사용하여 수행되며, 2000 mJ cm^{-2} 미만의 범위가 특히 바람직하다.

[0234] 조사는 산소-고갈 대기 하에서 수행될 수 있다. "산소-고갈"은 대기 중 산소 함량이 공기(20.95 부피%) 보다 낮은 것을 의미한다. 대체로 대기는 또한 산소-부족일 수 있으며; 다시 말해서 불활성 가스로 구성될 수 있다. 그러나, 산소의 억제 효과가 부족하기 때문에, 이는 방사선 경화에서 급격한 가속을 생산할 수 있어, 본 발명의 가교된 물질에서 불균등성 및 응력을 초래할 수 있다. 그러므로, 이의 잇점은 대기의 산소 함량이 0 부피%로 낮아지지 않는다는 것이다.

주형물의 용도

[0235] 본 발명의 공정에 의해 수득된 주형물은 매우 넓은 스펙트럼의 가능한 적용을 갖는다. 예를 들어, 이들은 내부 또는 외부 차체 구성요소, 조선 및 비행기 구조물에 대한 구성요소, 기차용 구성요소로서 또는 가정용품 및 전자장치 구성요소, 빌딩, 창, 문, 가구 및 임의의 부류의 일용품과 같은 우수한 물품으로 사용될 수 있다. 이들은 바람직하게는 특히 자동차, 트럭 및 버스에 대한 내부 또는 외부 차체 구성요소 또는 모듈로서 사용된다.

[0237] 이들의 시트-측면 외관에서 주형물이 클래스 A 표면의 요구사항을 만족하고 대개 자동차 마감재에 부여되는 요구사항을 충족하기 때문에, 이들은 자동차 차체, 특히 고급 자동차의 차체, 예를 들어 하드탑, 뒷문, 본넷, 펜더, 범퍼 등 외부 마운팅된 구성요소로서 우수한 물품에 대해 적절하다.

실시예

실시예 1

우레탄 아크릴레이트의 유기 용액(성분(KK1)의 유기 용액)의 제조

[0240] 우레탄 아크릴레이트를, 하기와 같이 셋팅된 빌딩 블록 성분으로부터 2-히드록시에틸 아크릴레이트에 수소첨가된 비스페놀 A를 60°C에서 교반하면서 거칠게 분산시키므로써 제조하였다. 이러한 혼탁액에 이소시아네이트, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 1,6-디-3차-부틸-파라-크레솔 및 메틸 에틸 케톤을 첨가하였다. 디부틸주석 디라

우레이트를 혼합물에 첨가한 후, 가열하였다. 눈으로 반응 혼합물의 NCO 값이 더 이상 변하지 않을 때까지 75 °C의 내부 온도에서 수 시간 동안 수행하였다. 유리 이소시아네이트기는 적절한 경우에 소량의 메탄올을 첨가 하므로써 반응이 수행된 후에도 존재하였다.

- [0241] 104.214 g의 수소첨가된 비스페놀 A(0.87 당량의 히드록실기에 상응함),
- [0242] 147.422 g(0.77 당량의 이소시아네이트기에 상응함)의 BASF AG로부터의 바소나트(Basonat®) HI 100(21.5% 내지 22.5%의 NCO 함량을 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 상업적 이소시아누레이트; DIN EN ISO 11909),
- [0243] 147.422 g(0.77 당량의 이소시아네이트 기에 상응함)의 BASF AG로부터의 바소나트(Basonat®) HI 100(22% 내지 23%의 NCO 함량을 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 상업적 뷰렛; DIN EN ISO 11909),
- [0244] 124.994 g(0.51 당량의 이소시아네이트기에 상응함)의 테구싸(Degussa)로부터의 베스타나트(Vestanat®) T1890(11.7% 내지 12.3%의 NCO 함량을 갖는 이소포론 디이소시아네이트의 상업적 이소시아누레이트; DIN EN ISO 11909),
- [0245] 131.378 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트(1.13 당량의 히드록실기에 상응함),
- [0246] 0.328 g의 히드로퀴논 모노메틸 에테르(고형물 상 0.05%),
- [0247] 0.655 g의 1,6-디-3차-부틸-파라-크레솔(고형물 상 0.1%),
- [0248] 메틸 에틸 케톤(70% 고형물),
- [0249] 0.066 g의 디부틸틴 디라우레이트(고형물 상 0.01%),
- [0250] 4.500 g의 메탄올(0.14 당량의 히드록실기에 상응함).
- [0251] 이에 따라 수득된 성분(KK1)은 하기 특징을 갖는다:
- 한 분자당 평균 4.6개의 에틸렌계 불포화 이중 결합,
 - 우레탄 아크릴레이트 고형물 1000 g 당 1.74 mol의 이중 결합의, 이중 결합 함량,
 - 한 분자 당 평균 2.2개의 분기점,
 - 우레탄 아크릴레이트의 고형물 함량을 기초로 하여 25 중량%의 환형 구조 성분.
- [0256] UV-경화성 코팅 조성물(K1)의 제조
- [0257] 143.00 중량부의 상술된 우레탄 아크릴레이트의 유기 용액을 적절한 교반 용기에 채웠다.
- [0258] 초기 충전물에 30 분의 과정에 걸쳐 1.0 중량부의 티누빈(Tinuvin®) 292 (시바 스페셜티 케미칼스로부터의 상업적 HALS 광안정화제, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페페리디닐)세바케이트 및 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페페리디닐)세바케이트의 혼합물을 기초로 함), 2.4 중량부의 상업적 광 안정화제 용액 티누빈 400(시바 스페셜티 케미칼스로부터 상업적 광안정화제, 1-메톡시-2-프로판올 중 2-(4-((2-히드록시-3-도데실옥시프로필)옥시)-2-히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-(4-((2-히드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시)-2-히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진의 혼합물 85% 강도를 기초로 함), 0.8 중량부의 루시린(Lucirin®) TPO-L(BASF Aktiengesellschaft로부터의 상업적 광안정화제, 에틸 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스페이트를 기초로 함), 아세톤 중 80% 강도 용액의 3.0 중량부의 형태로 사용되는 2.40 중량부의 이르가큐어(Irgacure®) 184(시바 스페셜티 케미칼스로부터의 상업적 광안정화제, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤을 기초로 함), 및 0.2 중량부의 상업적 폴리에테르-캐질 폴리디메틸실록산(Byk Chemie로부터의 크실렌/모노페닐글리콜 7/2Byk® 306 중 폴리에테르-캐질된 폴리디메틸실록산의 상업적 12.5% 강도 용액의 1.7 중량부의 형태로 사용됨)의 혼합물을 실온에서 계속 교반하면서 첨가하고, 용액을 3-부톡시-2-프로판올로 48%의 고형물 함량으로 조정하였다. 얻어진 혼합물을 이후 실온에서 30 분 동안 교반하였다.
- [0259] 코팅된 열가소성 지지 시트의 생산 1
- [0260] 지지 시트로 800 μm 의 두께를 갖는 BASF Aktiengesellschaft로부터의 루란(Luran®) S 778 TE의 열가소성 필름

을 사용하였다. 코팅될 지지 시트의 표면을 0.5 킬로와트에서 코로나 사전처리를 수행하였다.

[0261] 필름을 한쪽 측면 상에 금속성 수성 베이스코트 물질(음영: "금속성 은")으로 코팅하였다. 37 cm의 폭을 갖는 박스-타입 코팅 바를 사용하여, 베이스코트 물질을 0.5 m/분의 벨트 속도로 지지 시트에 도포하였다. 도포를 0.2 m/s의 온화한 공기 흐름, $21\pm1^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도, 및 $65\pm5\%$ 의 일정한 상대 습도에서 수행하였다. 얻어진 습식 베이스코트 층(1a)의 두께는 $100 \mu\text{m}$ 이었다. 습식 베이스코트 층(1a)을 이러한 조건하에서 3 분 동안 플래싱한 후, 아직 공개되지 않은 독일특허출원 10 2004 010 787.4, 28쪽, 4줄에서 23줄에 기술된 바와 같이, 베이스코트 층을 기초로 하여 잔류 휘발물질 함량 x가 4 중량%될 때까지 건조하였다. 얻어진 약 $20 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 안정화된 베이스코트층(1b)을 냉각 룰을 사용하여 30°C 미만의 표면 온도로 조정하였다.

[0262] 동일한 베이스코트 물질을 공기 분무 도포용 시스템을 사용하고, 하기 조건하에서 안정화되고 열처리된 베이스 코트층(1b)에 도포하였다:

- 유출속도: 100 ml/분;

- 공기압: 분무기 공기: 2.5 bar; 호른(horn) 공기: 2.5 bar;

- 노즐의 이동 속도: 분무 제트의 60% 오버랩핑을 초래하기에 충분히 높음

- 노즐-필름 거리: 30 cm.

[0267] 도포를 0.5 m/s의 온화한 공기 흐름(필름 상에 수직 흐름 집진), $21\pm1^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도 및 $65\pm5\%$ 의 일정한 상대 습도에서 수행하였다. 얻어진 습식 베이스코트층(2a)의 두께는 $50\pm2 \mu\text{m}$ 이었다. 베이스코트층(2a)을 이러한 조건하에서 3 분 동안 플래싱한 후, 아직 공개되지 않은 독일특허출원 10 2004 010 787.4, 29쪽, 12줄에서 30줄에 기술된 바와 같이, 베이스코트층을 기초로 하여 잔류 휘발물질 함량 y가 4 중량%될 때까지 건조하였다. 여기서 공기 온도는 90°C 이었으며, 대기 습도는 10 g/분이었으며, 공기 속도는 10 m/s이었다. 얻어진 약 $10 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 안정화된 베이스코트층(2b)을 냉각 룰(chill roll)을 사용하여 30°C 미만의 표면 온도로 조정하였다.

[0268] 37 cm 폭을 갖는 박스-타입 코팅 바를 사용하여, 상술된 코팅 조성물(K)를 안정화되고 열처리된 베이스코트층(2b)에 도포하였다. 도포를 0.2 m/s의 온화한 공기 흐름, $21\pm1^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도 및 $65\pm5\%$ 의 일정한 상대 습도에서 수행하였다. 얻어진 습식 베이스코트층(3a)의 두께는 $120 \mu\text{m}$ 이었다. 이를 기술된 조건하에서 6 분 동안 플래싱한 후, 아직 공개되지 않은 독일특허출원 10 2004 010 787.4, 30쪽, 10줄에서 29줄에 기술된 바와 같이, 클리어코트층을 기초로 하여 잔류 휘발물질 함량 z가 2.5 중량%될 때까지 건조하였다. 오븐 중 공기 온도는 모든 건조 단계에 대해 119°C 였다. 아직 완전히 가교되지 않게 건조된, $60 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 얻어진 코팅 (KT)을 냉각 룰을 사용하여 30°C 미만의 표면 온도로 조정하고, DE-A-10335620, 실시예 1에 기술된 폴리프로필렌 보호 필름(Bischoff+Klein, Lengerich, Germany로부터의 상업적 생서울 GH-X 527)으로 코팅하였다.

[0269] 얻어진 다층 시트(F)를 룰에 감고, 이의 추가 사용 전에 이러한 형태로 저장하였다.

중합체 주형물의 생성

[0271] 다층 시트(F)를 미리 형성시켰다. 이후 아직 완전히 가교되지 않은 투명 코팅을 보호 필름을 통해 UV 선으로 일부 가교시켰다. 사용된 포지티브 도구는 입방체였다. 얻어진 미리 형성된 부분을 주형에 삽입하였다. 주형을 닫고 입방체를 액상의 중합 물질과 함께 사출 역성형하였다. 얻어진 중합체 주형물을 냉각시키고 주형으로부터 제거하였다. 이후 일부 가교된 투명 코팅을 UV 선으로 완전하게 가교하였다. 이후 보호 필름을 제거하였다.

[0272] 이러한 방법으로 생산된 중합체 주형물은 결점이 없는 고광택 표면을 갖았다.

실시예 2

우레탄 아크릴레이트의 유기 용액(성분(KK2)의 유기 용액)의 제조

[0275] 우레탄 아크릴레이트를 60°C 에서 교반하면서 하기 기술된 빌딩 블록 성분으로부터 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 트리/테트라아크릴레이트에 수소첨가된 비스페놀 A를 거칠게 분산시켜 제조하였다. 이러한 혼탁액에 이소시아네이트, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 1,6-디-3차-부틸-파라-크레솔 및 메틸 에틸 케톤을 첨가하였다. 디부틸틴 디라우레이트를 혼합물에 첨가한 후, 가열하였다. 눈으로 반응 혼합물의 NCO 값이 더 이상 변하지 않을 때까지 75°C 의 내부 온도에서 수 시간 동안 수행하였다. 유리 이소시아네이트기는 적절한 경우

에 소량의 메탄올을 첨가하므로써 반응이 수행된 후에 존재하였다.

[0276] 227.7 g의 수소첨가된 비스페놀 A(1.89 당량의 히드록실기에 상응),

[0277] 178.2 g의 4-히드록시부틸 아크릴레이트(1.24 당량의 히드록실기에 상응),

[0278] 701.3 g의 웬타에리트리톨 트리/테트라아크릴레이트(OH 수=110 mg(KOH)/g, 1.37 당량의 히드록실기에 상응),

[0279] 325.69 g(1.71 당량의 이소시아네이트기에 상응)의 BASF AG로부터의 바소나트(Basonat[®]) HI 100(21.5% 내지 22.5%의 NCO 함량을 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 상업적 이소시아누레이트; DIN EN ISO 11909),

[0280] 325.69 g(1.74 당량의 이소시아네이트 기에 상응)의 BASF AG로부터의 바소나트(Basonat[®]) HI 100(22% 내지 23%의 NCO 함량을 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 상업적 뷰렛; DIN EN ISO 11909),

[0281] 147.38 g(1.13 당량의 이소시아네이트기에 상응함)의 바이어 마테리알사이언스 AG(Bayer MaterialScience)로부터의 데스모더(Desmodur[®]) W(31.8%를 초과하는 NCO 함량을 갖는 상업적 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트),

[0282] 0.953 g의 히드로퀴논 모노메틸 에테르(고형물 상 0.05%),

[0283] 1.906 g의 1,6-디-3차-부틸-파라-크레솔(고형물 상 0.1%),

[0284] 816.84 g의 부틸 아세테이트(70% 고형물에 상응),

[0285] 0.7624 g의 디부틸틴 디라우레이트(고형물 상 0.04%),

[0286] 17.1 g의 메탄올(0.53 당량의 히드록실기에 상응함).

[0287] 이에 따라 수득된 성분(KK2)은 하기 특징을 갖는다:

[0288] ● 한 분자당 평균 7.1개의 에틸렌계 불포화 이중 결합,

[0289] ● 우레탄 아크릴레이트 고형물 1000 g 당 2.92 mol의 이중 결합의, 이중 결합 함량,

[0290] ● 한 분자 당 평균 1.5개의 분기점,

[0291] ● 우레탄 아크릴레이트의 고형물 함량을 기초로 하여 16 중량%의 환형 구조 성분.

UV-경화성 코팅 조성물(K2)의 제조

[0293] 143.00 중량부의 상술된 우레탄 아크릴레이트(K2)의 유기 용액을 적절한 교반 용기에 채웠다. 초기 총전물에 30 분의 과정에 걸쳐 1.0 중량부의 티누빈(Tinuvin[®]) 292 (시바 스페셜티 케미칼스로부터 상업적 HALS 광안정화제, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페페리디닐)세바케이트 및 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페페리디닐)세바케이트의 혼합물을 기초로 함), 2.4 중량부의 상업적 광 안정화제 용액 티누빈 400(시바 스페셜티 케미칼스로부터 상업적 광안정화제, 1-메톡시-2-프로판올 중 2-(4-((2-히드록시-3-도데실옥시프로필)옥시)-2-히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-(4-((2-히드록시-3-트리데실록시프로필)옥시)-2-히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진의 혼합물 85% 강도를 기초로 함), 0.8 중량부의 루시린(Lucirin[®]) TPO-L(BASF Aktiengesellschaft로부터의 상업적 광안정화제, 에틸 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스피네이트를 기초로 함), 아세톤 중 80% 강도 용액의 3.0 중량부의 형태로 사용되는 2.40 중량부의 이르가큐어(Irgacure[®]) 184(시바 스페셜티 케미칼스로부터의 상업적 광안정화제, 1-히드록시시클로헥실 폐닐 케톤을 기초로 함), 및 0.40 중량부의 Byk[®]325(Byk Chemie로부터의 폴리에테르-개질된 폴리메틸알킬실록산의 상업적 첨가제)의 혼합물을 실온에서 계속 교반하면서 첨가하고, 용액을 1-메톡시-2-프로필 아세테이트로 51%의 고형물 함량으로 조정하였다. 얻어진 혼합물을 이후 실온에서 30 분 동안 교반하였다.

2.2 코팅와 함께 제공된 열성형성 시트의 생성 2

[0295] UV-경화성 코팅 물질(K2)을 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 코팅을 지닌 시트를 생산하였다.