



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월14일

(11) 등록번호 10-2239819

(24) 등록일자 2021년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/67 (2006.01) C03C 25/10 (2018.01)

C08G 18/04 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01) C09D 175/16 (2006.01)

G02B 1/10 (2015.01) G02B 6/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 18/672 (2013.01)

C03C 25/106 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2016-7009201

(22) 출원일자(국제) 2014년09월11일

심사청구일자 2019년08월08일

(85) 번역문제출일자 2016년04월07일

(65) 공개번호 10-2016-0055849

(43) 공개일자 2016년05월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/055120

(87) 국제공개번호 WO 2015/038728

국제공개일자 2015년03월19일

(30) 우선권주장

61/876,918 2013년09월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007269871 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

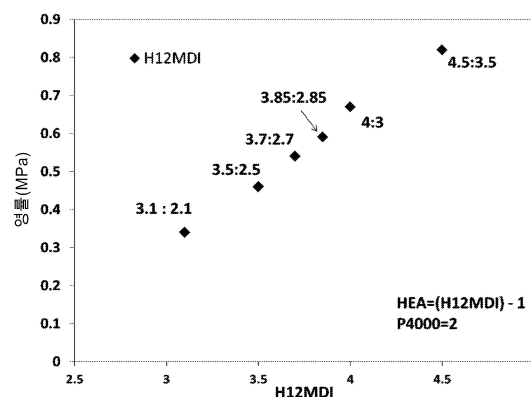
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 낮은 영률 및 높은 인열 강도를 갖는 섬유 코팅

## (57) 요약

낮은 영률 및 높은 인열 강도를 갖는 섬유 코팅은 이소시아네이트, 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올로부터 형성된 올리고머 물질을 포함하는 코팅 조성물로 실현된다. 상기 올리고머 물질은 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 및 디-에덕트 화합물을 포함하고, 여기서 상기 디-에덕트 화합물은 적어도 2.35wt%의 양으로 존재한다. 상기 올리고머 물질을 형성하는데 사용된 반응 혼합물은 이소시아네이트:히드록시 아크릴레이트:폴리올의 n:m:p의 물비를 포함할 수 있고, 여기서 n은 3.0 이상일 수 있으며, m은 n-1 내지 2n-4 일 수 있고, p는 2일 수 있다. 상기 조성물로부터 제조된 코팅의 영률 및 인열 강도는 n의 증가와 함께 증가한다. 본 올리고머로부터 형성된 코팅은 제공된 영률에 대하여 높은 인열 강도를 특징으로 한다.

## 대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

*C08G 18/04* (2013.01)

*C08G 18/4825* (2013.01)

*C08G 18/758* (2013.01)

*C09D 175/16* (2013.01)

*G02B 1/10* (2013.01)

*G02B 6/02395* (2013.01)

*C08G 2261/592* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007297467 A\*

JP2001200007 A

JP2002243995 A

JP2009168865 A

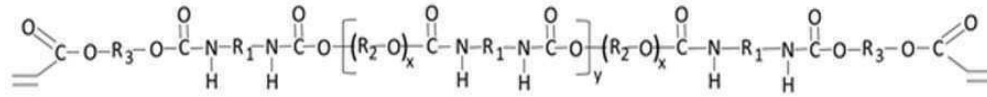
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

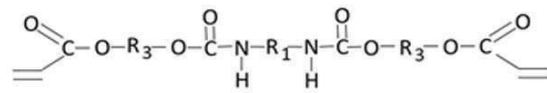
## 청구범위

### 청구항 1

하기 화학식을 갖는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물,



하기 화학식을 갖는 디-어덕트 화합물,



광경화성기를 갖는 하나 이상의 모노머; 및

하나 이상의 광개시제를 포함하는 섬유 코팅 조성물로서,

여기서  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 선형 알킬기, 분지형 알킬기, 또는 환형 알킬기로부터 독립적으로 선택되고;

$y$ 는 1, 2, 3, 또는 4이며;

$x$ 는 40 내지 100이고; 및

상기 디-어덕트 화합물은 2.35wt% 내지 4.82wt%의 양으로 존재하는 섬유 코팅 조성물.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

$R_1$ 은 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실) 기를 포함하고,  $R_2$ 는 프로필렌기를 포함하며, 및  $R_3$ 는 선형 알킬기를 포함하는 섬유 코팅 조성물.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 섬유 코팅 조성물은 35wt% 내지 65wt% 범위의 양의 상기 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 물질을 포함하는 섬유 코팅 조성물.

### 청구항 4

청구항 1의 섬유 코팅 조성물의 경화물로서,

상기 경화물은 0.8MPa 미만의 영률 및 적어도 20J/m<sup>2</sup>의 인열 강도를 갖는 경화물.

### 청구항 5

청구항 1의 섬유 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 광섬유로서,

상기 섬유는 상기 경화물에 결합의 형성 없이 적어도 200 kpsi의 수준에서 스크린을 견딜 수 있거나 또는 적어도 100 kpsi의 수준에서 둘 이상의 스크린을 견딜 수 있는 광섬유.

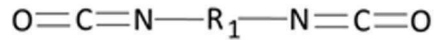
### 청구항 6

올리고머 물질의 제조방법으로서,

다이소시아네이트 화합물과 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올 화합물을 반응시키는 단계를 포함하고;

여기서, 상기 다이소시아네이트 화합물, 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 상기 폴리올 화합물은 n:m:p의 몰비로 각각 제공되며, 여기서 n은 3.0 이상이고, m은 n-1 내지 2n-4이며, p는 2이고,

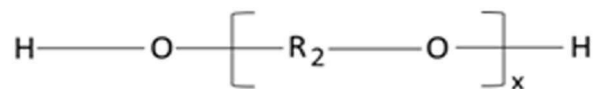
상기 다이소시아네이트 화합물은 하기 화학식을 가지며,



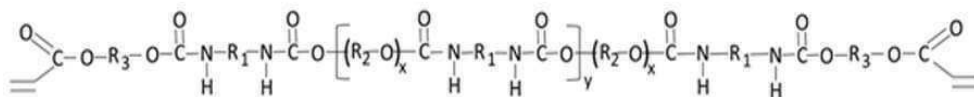
상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 하기 화학식을 갖고,



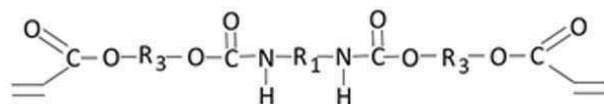
상기 폴리올 화합물은 하기 화학식을 가지며,



상기 반응은 하기 화학식을 갖는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물, 및



하기 화학식을 갖는 디-어덕트 화합물을 포함하는 반응 조성물을 형성하고,



여기서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 선형 알킬기, 분지형 알킬기, 또는 환형 알킬기로부터 독립적으로 선택되고;

y는 1, 2, 3, 또는 4이며;

x는 40 내지 100이고; 및

상기 디-어덕트 화합물은 2.35wt% 내지 4.82wt%의 양으로 존재하는, 올리고머 물질의 제조방법.

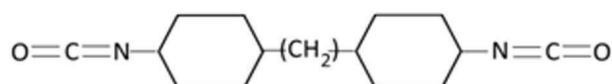
## 청구항 7

삭제

## 청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 다이소시아네이트 화합물은 하기 화학식인 올리고머 물질의 제조방법:



## 청구항 9

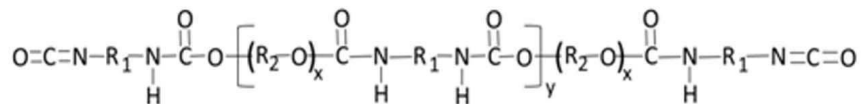
청구항 8에 있어서,

상기 폴리올 화합물은 폴리프로필렌 글리콜이고, 상기 폴리프로필렌 글리콜은 3000g/mol 내지 5000g/mol 범위의 수 평균분자량을 가지며, 및 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 2-히드록시에틸 아크릴레이트인 올리고머 물질의 제조방법.

## 청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 반응 조성물은 하기 화학식을 갖는 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트 화합물을 더욱 포함하는 올리고머 물질의 제조방법:



## 청구항 11

삭제

## 청구항 12

삭제

## 청구항 13

삭제

## 청구항 14

삭제

## 청구항 15

삭제

## 청구항 16

삭제

## 청구항 17

삭제

## 청구항 18

삭제

## 청구항 19

삭제

## 청구항 20

삭제

## 청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원은 2013년 9월 12일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/876,918호의 우선권을 주장하고, 이들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 낮은 영률 (Young's modulus) 및 높은 인열 강도 (tear strength)를 갖는 섬유 코팅에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로, 본 개시는 낮은 영률 및 높은 인열 강도를 갖는 섬유 코팅을 산출하는 광경화성 코팅 (radiation-curable coating) 조성물에 사용하기 위한 올리고머 (oligomers)에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 광섬유 (optical fiber)를 통한 광의 투과율 (transmissivity)은 섬유에 적용된 코팅의 특성에 크게 의존한다. 상기 코팅은 통상적으로 1차 코팅 및 2차 코팅을 포함하고, 여기서 상기 2차 코팅은 1차 코팅을 둘러싸고, 상기 1차 코팅은 섬유의 유리 도파관 (glass waveguide) (코어 + 클래딩) 부분과 접촉한다. 상기 2차 코팅은 1차 코팅보다 더 경질의 물질 (더 높은 영률)이고, 섬유의 취급 및 가공 동안 발생하는 마모 또는 외부 힘에 의해 유발된 손상으로부터 유리 도파관을 보호하도록 설계된다. 상기 1차 코팅은 더 연질의 물질 (낮은 영률)이고, 상기 2차 코팅의 외부 표면에 적용된 힘으로부터 결과하는 응력을 완화하거나 또는 소멸시키도록 설계된다. 상기 1차 층 내에 응력의 소멸은 응력을 약화시키고, 상기 유리 도파관에 도달하는 응력을 최소화시킨다. 상기 1차 코팅은 섬유가 굽혀진 경우, 일어나는 응력을 소멸시키는데 필수적으로 중요하다. 상기 섬유 상에 유리 도파관으로 전달된 상기 굽힘 응력은, 굽힘 응력이 유리 도파관의 굴절을 프로파일에 국소적인 변화를 생성하기 때문에, 최소화되는 것이 필요하다. 상기 국소적인 굴절률 변화는 도파관을 통해 투과된 광에 대한 강도 손실을 유도한다. 응력을 소멸시켜, 상기 1차 코팅은 굽힘-유도 강도 손실을 최소화시킨다.

[0004] 굽힘 손실을 최소화하기 위해, 더욱더 낮은 영률을 갖는 1차 코팅 물질을 개발하는 것이 바람직하다. 1MPa 아래의 영률을 갖는 코팅 물질은 바람직하다. 그러나, 상기 1차 코팅의 영률이 감소되기 때문에, 상기 1차 코팅은 섬유 설치 또는 배치 동안 또는 섬유 제작 공정에서 손상 받기가 더 쉬울 수 있다. 섬유 코팅 공정 동안 또는 제작-후 섬유 취급 및 구조 공정 (예를 들어, 스트리핑, 케이블 및 연결 작업) 동안 일어나는 열 및 기계적 응력은 1차 코팅에 결함의 형성을 유도할 수 있다. 상기 1차 코팅에서 결함 형성은 1차 코팅 물질의 영률이 감소함에 따라 더 문제가 된다. 낮은 영률을 가지며, 섬유 제작 및 취급 동안 응력-유도 결함 형성에 대해 저항하는 1차 코팅 물질에 대한 요구가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

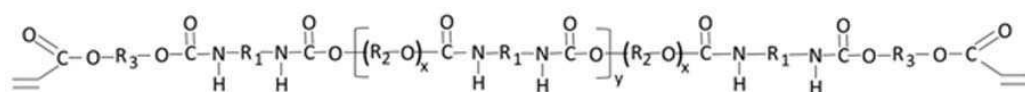
[0005] 본 개시는 섬유 1차 코팅 형성에서 사용하기에 올리고머 물질을 제공한다. 상기 1차 코팅은 낮은 영률 및 높은 인열 강도를 특색으로 한다. 상기 1차 코팅은 우수한 마이크로벤딩 (microbending) 성능을 제공하고, 섬유 코팅 공정 및 취급 작업 동안 결함 형성에 저항한다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 상기 올리고머 물질은 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 및 디-어덕트 (di-adduct) 화합물을 포함한다.

[0007] 상기 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 4를 갖고:

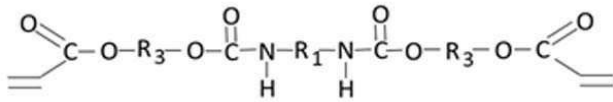
[0008] [화학식 4]



[0009]

[0010] 및 상기 디-어덕트 화합물은 하기 화학식 5를 가지며:

[0011] [화학식 5]



[0012]

[0013] 여기서:

[0014]  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  및  $\text{R}_3$ 는 선형 알킬기, 분지형 알킬기, 또는 환형 알킬기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

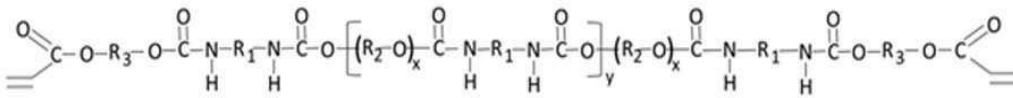
[0015]  $y$ 는 1, 2, 3, 또는 4이며;

[0016]  $x$ 는 40 내지 100이고; 및

[0017] 상기 디-어덕트 화합물은 적어도 2.35wt%의 양으로 존재한다.

[0018] 상기 올리고머 물질은 하기 화학식을 갖는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트;

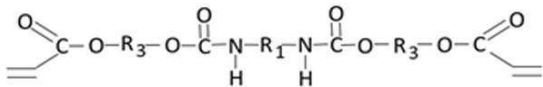
[0019] [화학식 4]



[0020]

[0021] 및 하기 화학식 5를 갖는 디-어덕트 화합물을 포함할 수 있고:

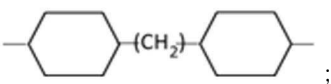
[0022] [화학식 5]



[0023]

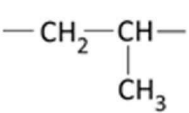
[0024] 여기서:

[0025]  $\text{R}_1$ 은 4,4'-메틸렌비스시클로헥실이고:



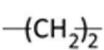
[0026]

[0027]  $\text{R}_2$ 는 프로필렌이며:



[0028]

[0029]  $\text{R}_3$ 는 에틸렌이며:



[0030]

[0031]  $y$ 는 1이고;

[0032]  $x$ 는 50 내지 80이고; 및

[0033] 상기 디-어덕트 화합물은 적어도 2.35wt%의 양으로 존재한다.

[0034] 상기 올리고머 물질을 제조하는 방법은:



[0035] 디이소시아네이트 화합물과 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올 화합물을 반응시키는 단계를 포함하고;

[0036] 여기서 상기 디이소시아네이트 화합물, 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 상기 폴리올 화합물은 n:m:p의 몰비로 각각 존재하고, 여기서 n은 3.0 이상이며, m은 n-1 내지 2n-4이고, p는 2이다.

[0037] 상기 올리고머 물질을 제조하는 방법은:

[0038] 디이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물을 반응시키는 단계;

[0039] 상기 디이소시아네이트 화합물 및 폴리올 화합물의 반응으로부터 형성된 생성물에 히드록시 아크릴레이트 화합물을 첨가시키는 단계를 포함할 수 있고;

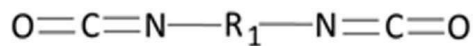
[0040] 여기서 상기 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올 화합물은 n:m:p의 몰비로 각각 존재하고, 여기서 n은 3.0 이상이며, m은 n-1 내지 2n-4이고, 및 p는 2이다.

[0041] 상기 올리고머의 제조 방법은:

[0042] 디이소시아네이트 화합물과 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올 화합물을 반응시키는 단계를 포함할 수 있고;

[0043] 여기서 디이소시아네이트 화합물은 하기 화학식 1을 가지며;

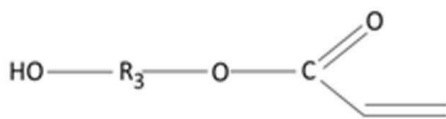
[0044] [화학식 1]



[0045]

[0046] 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 3을 갖고;

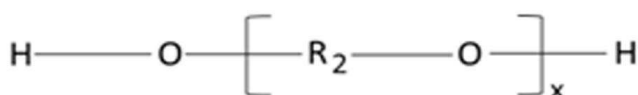
[0047] [화학식 3]



[0048]

[0049] 및 상기 폴리올 화합물은 하기 화학식 2를 가지며;

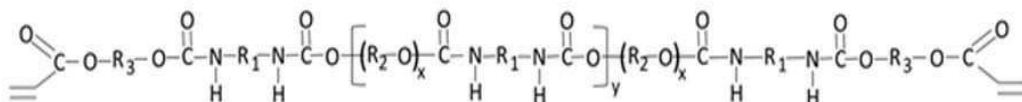
[0050] [화학식 2]



[0051]

[0052] 상기 반응은 하기 화학식 4를 갖는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물;

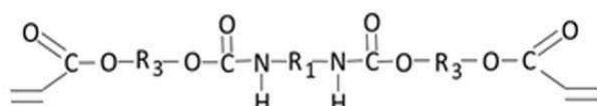
[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] 및 하기 화학식 5를 갖는 디-어덕트 화합물을 포함하는 반응 조성물을 형성하고;

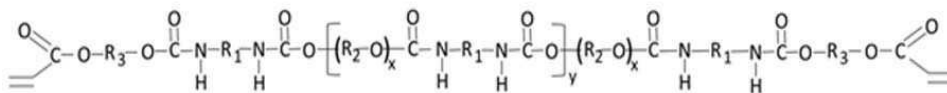
[0056] [화학식 5]



[0057]

- [0058] 여기서
- [0059]  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 선형 알킬기, 분지형 알킬기, 또는 환형 알킬기로부터 독립적으로 선택되고;
- [0060]  $y$ 는 1, 2, 3, 또는 4이며;
- [0061]  $x$ 는 40 내지 100이고; 및
- [0062] 상기 디-어덕트 화합물은 적어도 2.35wt%의 양으로 존재하며; 및
- [0063] 여기서 상기 디이소시아네이트 화합물, 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 상기 폴리올 화합물은  $n:m:p$ 의 몰비로 각각 제공되고, 여기서  $n$ 은 3.0 이상이며,  $m$ 은  $n-1$  내지  $2n-4$ 이고, 및  $p$ 은 2이다.
- [0064] 상기 올리고머를 제조하는 방법은:
- [0065] 디이소시아네이트 화합물과 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올 화합물을 몰비  $n:n-1:2$ 의 몰비로 반응시켜, 생성물 조성물을 제공하는 반응 단계;
- [0066] 및 상기 생성물 조성물에 추가의 히드록시 아크릴레이트 화합물을 첨가하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 추가의 히드록시 아크릴레이트 화합물은 상기 생성물 조성물 내의 모든 잔여 이소시아네이트기를 필수적으로 퀀칭하기에 충분한 양으로 첨가된다.
- [0067] 본 개시는:
- [0068] 광경화성기를 갖는 하나 이상의 모노머;
- [0069] 하나 이상의 광개시제; 및
- [0070] 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 및 디-어덕트 화합물을 포함하는 올리고머 물질을 포함하는 섬유 코팅 조성물을 더욱 포함하고, 상기 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 4를 가지며:

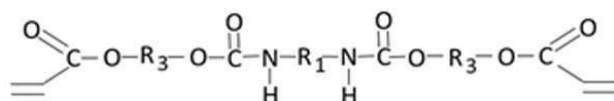
[0071] [화학식 4]



[0072]

[0073] 상기 디-어덕트 화합물은 하기 화학식 5를 갖고:

[0074] [화학식 5]



[0075]

[0076] 여기서

[0077]  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 선형 알킬기, 분지형 알킬기, 또는 환형 알킬기로부터 독립적으로 선택되며;

[0078]  $y$ 는 1, 2, 3, 또는 4이고; 및

[0079]  $x$ 는 40 내지 100이며; 및

[0080] 상기 디-어덕트 화합물은 적어도 2.35wt%의 양으로 존재한다.

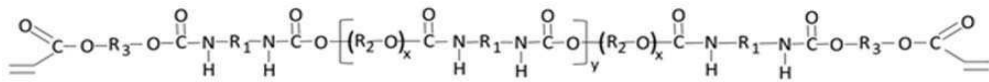
[0081] 본 개시는:

[0082] 광경화성기를 갖는 하나 이상의 모노머;

[0083] 하나 이상의 광개시제; 및

[0084] 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 및 디-어덕트 화합물을 포함하는 올리고머 물질을 포함하는, 섬유 코팅 조성물을 더욱 포함하고; 상기 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 4를 가지며;

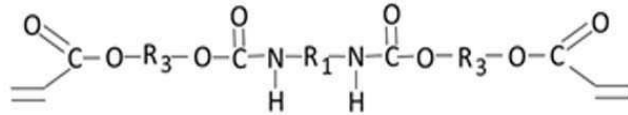
[0085] [화학식 4]



[0086]

[0087] 상기 디-어덕트 화합물은 하기 화학식 5를 갖고;

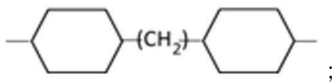
[0088] [화학식 5]



[0089]

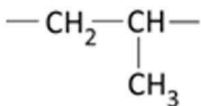
[0090] 여기서

[0091] R<sub>1</sub>은 4,4'-메틸렌비스시클로헥실이며;



[0092]

[0093] R<sub>2</sub>는 프로필렌이고;



[0094]

[0095] R<sub>3</sub>는 에틸렌이며;



[0096]

[0097] y는 1이고;

[0098] x는 50 내지 80이며; 및

[0099] 상기 디-어덕트 화합물은 적어도 2.35wt%의 양으로 존재한다.

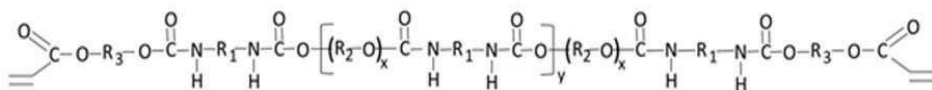
[0100] 본 개시는:

[0101] 광경화성기를 갖는 하나 이상의 모노머;

[0102] 하기 성분들을 포함하는 올리고머 물질;

[0103] 하기 화학식 4를 갖는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물;

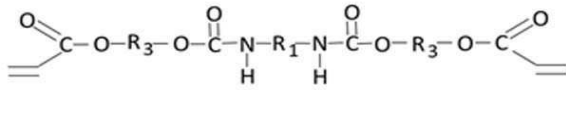
[0104] [화학식 4]



[0105]

[0106] 및 하기 화학식 5를 갖는 디-어덕트 화합물;

[0107] [화학식 5]



[0108]

[0109]

[0110]

[0111]

[0112]

[0113]

[0114]

[0115]

[0116]

[0117]

[0118]

[0119]

[0120]

[0121]

및 광개시제를 포함하는 코팅 조성물의 경화물 (cured product)을 포함하고;

여기서

$R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 선형 알킬기, 분지형 알킬기, 또는 환형 알킬기로부터 독립적으로 선택되며;

y는 1, 2, 3, 또는 4이고;

x는 40 내지 100이며; 및

상기 디-에터트 화합물은 적어도 2.35wt%의 양으로 존재한다.

본 개시는 여기에 기재된 올리고머 물질 또는 코팅 조성물로부터 형성된 섬유 코팅을 더욱 포함한다. 상기 섬유 코팅은 낮은 영률 및 높은 인열 강도를 특색으로 한다. 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함하는 코팅 조성물로부터 제조된 코팅은 필름으로 형상화된 경우 0.8MPa 미만, 좀 더 바람직하게는 0.7MPa 미만 및 더욱더 바람직하게는 0.6MPa 미만의 영률을 가질 수 있다. 상기 올리고머로부터 형성된 코팅은 17.5J/m<sup>2</sup> 초과, 좀 더 바람직하게는 20J/m<sup>2</sup> 초과 및 더욱더 바람직하게는 26J/m<sup>2</sup> 초과인 인열 강도를 가질 수 있다. 코팅은 적어도 15J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 1MPa 미만의 영률 또는 적어도 17.5J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 20J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 22.5J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 24J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 26J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 17.5J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 20J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 22.5J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 24J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 26J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 15J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.5MPa 미만의 영률, 또는 적어도 17.5J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.5MPa 미만의 영률, 또는 적어도 20J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.5MPa 미만의 영률을 조합할 수 있다.

본 개시는 올리고머 물질로부터 제조된 섬유 코팅 조성물로부터 형성된 코팅으로 코팅된 광섬유를 더욱 포함하고, 상기 광섬유는 유리 도파관을 포함하며, 상기 코팅은 상기 유리 도파관을 둘러싸고, 여기서 상기 섬유는 코팅에 결함 형성 없이 200kpsi 이상에서 스크린 (screening)을 지속할 수 있다.

본 개시는 올리고머 물질로부터 제조된 섬유 코팅 조성물로부터 형성된 코팅으로 코팅된 광섬유를 더욱 포함하고, 상기 광섬유는 유리 도파관을 포함하며, 상기 코팅은 상기 유리 도파관을 둘러싸고, 여기서 상기 섬유는 코팅에서 결함 형성 없이 적어도 100 kpsi의 다중 스크린을 지속할 수 있다.

부가적인 특색 및 장점은 하기 상세한 설명에서 서술될 것이고, 부분적으로 하기 상세한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 명백할 것이며, 하기 상세한 설명, 청구항뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 여기에 기재된 구체 예를 실행시켜 용이하게 인지될 것이다.

전술한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 다양한 구체 예를 설명하고, 청구된 주제의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것으로 이해될 것이다.

수반되는 도면은 다양한 구체 예의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서의 일부를 구성하고 혼입된다. 도면은 본 개시의 선택된 관점의 예시이고, 상세한 설명과 함께 본 개시에 포괄된 방법, 생성물, 및 조성물의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 PPG4000의 제1 변형 (Voranol 220-028)의 질량 스펙트럼이다.

도 2는 PPG4000의 제2 변형 (Polyglycol P4000)의 질량 스펙트럼이다.

도 3은 PPG4000의 제3 변형 (Aldrich)의 질량 스펙트럼이다.

도 4는 코팅 조성물에서 H12MDI의 몰비 n에 대한 영률의 의존성을 나타내는 그래프이다. 상기 코팅 조성물에 사용된 올리고머 물질에 포함된 HEA 및 PPG4000의 몰비는 각각 n-1 및 2이다. 추가 HEA는 잔여 이소시아네이트기

를 원칭하기 위해 상기 올리고머 물질에 첨가된다.

도 5는 코팅 조성물에 H12MDI의 몰비 n에 대한 인열 강도의 의존성을 나타내는 그래프이다. 상기 코팅 조성물에 사용된 올리고머 물질에 포함된 HEA 및 PPG4000의 몰비는 각각 n-1 및 2이다. 추가 HEA는 잔여 이소시아네이트기를 원칭하기 위해 상기 올리고머 물질에 첨가된다.

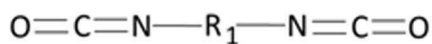
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0122] 본 개시는 섬유 제작 및 취급 동안 결합 형성에 대한 높은 저항성 및 낮은 영률을 나타내는 1차 코팅을 제공한다. 본 개시는 결합 형성에 대한 1차 코팅의 저항성이 코팅의 인열 강도와 연관 있다는 것을 입증한다. 본 개시는 따라서 결합 형성에 대한 높은 저항성 및 낮은 영률을 특색으로 하는 섬유 코팅의 형성을 가능하게 하는 섬유 조성물에 대한 성분 및 섬유 코팅 조성물을 제공한다.

[0123] 본 개시는 광경화성 코팅 조성물용 올리고머 물질을 제공한다. 상기 올리고머 물질은 방사선-경화성일 수 있고, 선형 분자 구조를 가질 수 있다. 상기 올리고머 물질은 디이소시아네이트 화합물 및 폴리올 화합물 사이의 반응으로부터 형성될 수 있다. 상기 반응은 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기 및 폴리올의 알코올기의 반응시 우레탄 연결(linkage)을 형성할 수 있다. 상기 올리고머 물질을 형성하기 위한 반응은 또한 디이소시아네이트 화합물 및 폴리올 화합물의 반응으로부터 형성된 조성물에 존재할 수 있는 잔여 이소시아네이트기를 원칭하기 위해 히드록시 아크릴레이트 화합물의 포함을 포함할 수 있다.

[0124] 상기 디이소시아네이트 화합물은, 연결기 R<sub>1</sub>에 의해 분리된 두 개의 말단 이소시아네이트기를 포함하는, 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다:

[0125] [화학식 1]

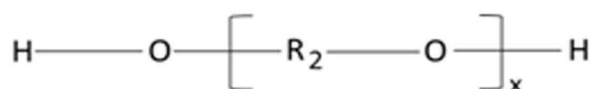


[0126]

[0127] 상기 연결 R<sub>1</sub>은 알킬 연결을 포함할 수 있다. 상기 알킬 연결은 선형, 분지형, 또는 시클로알킬기를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, R<sub>1</sub>은 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실)기일 수 있어, 상기 디이소시아네이트 화합물은 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트)일 수 있다.

[0128] 상기 폴리올은, R<sub>2</sub>가 알킬기를 포함할 수 있는, 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다:

[0129] [화학식 2]



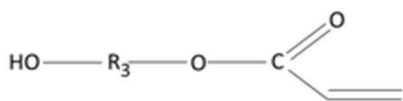
[0130]

[0131] 상기 알킬기는 선형, 분지형, 또는 시클로알킬기일 수 있다. 상기 폴리올은, 폴리에틸렌 산화물과 같은, 폴리알킬렌 산화물 또는 폴리프로필렌 글리콜과 같은, 폴리알킬렌 글리콜일 수 있다. 지수 x는 폴리올에서 반복 단위의 수를 나타낸다. 상기 지수 x는 적어도 40, 또는 적어도 50, 또는 적어도 60, 또는 적어도 70, 또는 적어도 80, 또는 적어도 90, 또는 적어도 100, 또는 40 내지 100, 또는 50 내지 90, 또는 60 내지 80 또는 약 70일 수 있다. 예를 들어, R<sub>2</sub>가 프로필렌인 경우, 상기 폴리올은 약 2000g/mol, 또는 약 3000g/mol, 또는 약 4000g/mol, 또는 약 5000g/mol의 수 평균분자량을 가질 수 있다. 상기 폴리올은 다분산계(polydisperse)일 수 있고, 분자의 총량이 상기에서 명시된 수 평균분자량을 제공하기 위해 조합되도록 분자량의 범위를 포괄하는 분자를 포함할 수 있다.

[0132] 상기 반응은 디이소시아네이트 화합물과 폴리올의 반응에서 형성된 생성물(예를 들어, 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 또는 디-에테르 화합물) 또는 미반응 출발 물질(예를 들어, 디이소시아네이트 화합물)에 존재하는 말단 디이소시아네이트기와 반응시키기 위해 히드록시 아크릴레이트 화합물의 첨가를 더욱 포함할 수 있다. 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 말단 디이소시아네이트기와 반응할 수 있어 올리고머 물질의 하나 이상의 구성분에 대하여 말단 아크릴레이트기를 제공한다. 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 완전히 전환시키기 위해 요구된 과잉의 양으로 존재할 수 있다.

[0133] 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있고:

[0134] [화학식 3]



[0135]

[0136] 여기서  $R_3$ 는 알킬기를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 알킬기는 선형, 분지형, 또는 시클로알킬기이다. 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은, 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 같은, 히드록시알킬 아크릴레이트일 수 있다. 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 잉여 또는 더 높은 수준으로 물을 포함할 수 있다. 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물에서 물의 존재는 이소시아네이트기의 반응을 용이하게 할 수 있어 최종 반응 조성물에 미반응 이소시아네이트기의 농도를 감소시킨다. 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물의 수분 함량은 적어도 300ppm, 또는 적어도 600ppm, 또는 적어도 1000ppm, 또는 적어도 1500ppm, 또는 적어도 2000ppm, 또는 적어도 2500ppm일 수 있다.

[0137] 상기 올리고머 물질은 상기 디이소시아네이트 화합물과 히드록시 아크릴레이트 화합물을 먼저 반응시키고, 그 다음 폴리올과 반응을 수반하여 형성될 수 있다. 상기 올리고머 물질은 또한 먼저 상기 디이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물을 반응시킨 다음, 최종 반응 조성물과 히드록시 아크릴레이트 화합물을 반응시켜 형성될 수 있다.

[0138] 전술된 대표적인 화학식에서, 기  $R_1$ ,  $R_2$ , 및  $R_3$ 는 모두 같을 수도 있거나, 모두 다를 수 있거나, 또는 동일한 두 개의 기 및 다른 하나의 기를 포함할 수 있다.

[0139] 상기 올리고머 물질은 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물, 및 폴리올의 반응으로부터 형성될 수 있고, 여기서 상기 반응 공정에서 디이소시아네이트 화합물 대 히드록시 아크릴레이트 화합물 대 폴리올의 몰비는  $n:m:p$ 이다. 상기 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올은 동시에 조합 및 반응될 수 있거나 또는 순차적으로 조합 및 반응될 수 있다. 상기 디이소시아네이트 화합물 및 폴리올 화합물은 조합 및 반응될 수 있고, 이후 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물이 반응 조성물에 첨가될 수 있다.  $n$ ,  $m$ , 및  $p$ 는 디이소시아네이트, 히드록시 아크릴레이트, 및 폴리올 각각의 몰비 (또는 몰비율)로 여기에서 간주될 수 있다. 상기 몰비  $n$ ,  $m$  및  $p$ 는 정수 또는 정수가 아니다.  $m$ 은  $n-1$  내지  $2n-4$ 이고,  $p$ 는 2이다. 상기 디이소시아네이트 화합물 몰비  $n$ 은 3.0 초과, 또는 3.2 초과, 또는 3.5 초과, 또는 3.7 초과일 수 있다. 상기 디이소시아네이트 화합물 몰비  $n$ 은 4.5 미만 또는 4.2 미만 또는 4 미만일 수 있다.  $n$ 은 3.0 내지 4.5, 또는 3.0 내지 4.2, 또는 3.5 내지 4.2, 또는 3.2 내지 4.0일 수 있다.  $m$ 은 상기 올리고머 물질 또는 미반응 디이소시아네이트 화합물의 구성분에 존재하는 이소시아네이트기와 화학양론적으로 반응하도록 선택될 수 있다.  $m$ 은 상기 반응 조성물에 존재하는 어떤 미반응 이소시아네이트기와 화학양론적 반응에 요구된 과잉의 양으로 히드록시 아크릴레이트의 양을 제공하도록 선택될 수 있다.

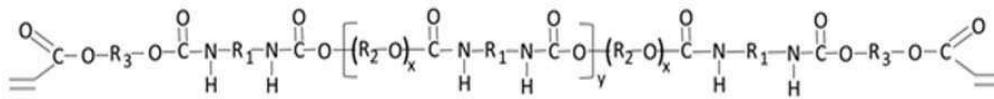
[0140] 상기 올리고머 물질은 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올 화합물과 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 형성될 수 있고, 여기서 상기 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물 및 폴리올 화합물은 몰비  $n : n-1 : 2$ 로 초기에 반응된다. 추가의 히드록시 아크릴레이트 화합물은  $n-1$ 의 몰비보다 이상으로 첨가될 수 있다. 상기 추가의 히드록시 아크릴레이트 화합물은 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물, 및 폴리올 화합물의 초기 양의 반응으로부터 형성된 조성물에 존재할 수 있는 잔여 이소시아네이트기를 부분적으로 또는 필수적으로 완전하게 퀀칭할 수 있다. 상기 올리고머 물질의 구성분은 잔여 이소시아네이트기가 필수적으로 없을 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "퀀칭 (Quenching)"은 히드록시기와 화학적 반응을 통한 이소시아네이트기의 전환을 의미한다. 기술분야에서 알려진 바와 같이, 이소시아네이트기는 시간에 걸쳐 느리게 반응하는 경향이 있다. 이소시아네이트기의 느린 반응은 이소시아네이트 화합물을 포함하는 코팅 제제 (formulations)의 불안정성을 유도한다. 이소시아네이트기의 반응이 시간에 걸쳐 일어남에 따라, 상기 코팅 제제의 조성물, 반응도, 및 특성은 변화한다. 이소시아네이트기의 퀀칭은 반응 조성물 또는 반응 생성물의 안정성을 개선할 수 있다.

[0141] 상기 올리고머 물질은 상기에서 명시된 바와 같은,  $n:m:p$ 의 몰비로 4,4'-메틸렌 비스(시클로헥실 이소시아네이트), 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 반응 혼합물로부터 형성될 수 있고, 여기서 상기 폴리프로필렌 글리콜은 3000g/mol 내지 5000g/mol, 또는 약 4000g/mol의 분자량을 가질 수 있다.



[0142] 상기 올리고머 물질은 적어도 두 개의 성분을 포함한다. 제1성분은 하기 화학식 4를 가질 수 있고:

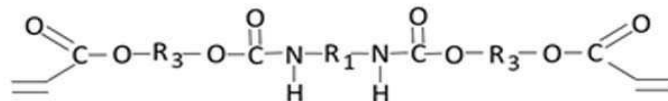
[0143] [화학식 4]



[0144]

[0145] 및 제2성분은 하기 화학식 5를 가질 수 있으며:

[0146] [화학식 5]



[0147]

[0148] 여기서 기  $R_1$  및  $R_3$ 는 전술된 바와 같다. 상기 제1성분은 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물로 여기에서 간주될 수 있다. 상기 제2성분은 디아크릴레이트 화합물이고, 디-어덕트 또는 디-어덕트 화합물로 여기에서 간주될 수 있다. 상기 디-어덕트 화합물은 히드록시 아크릴레이트 화합물과 디이소시아네이트 화합물의 반응으로부터 형성될 수 있다. 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물의 히드록시기는 상기 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와 반응할 수 있어 말단 아크릴레이트기를 제공한다. 상기 반응은 상기 디이소시아네이트 화합물의 각 이소시아네이트기에서 일어날 수 있어 디-어덕트 화합물을 형성한다. 상기 디-어덕트 화합물은 적어도 2.35wt%, 또는 적어도 2.4wt%, 또는 적어도 2.6wt%, 또는 적어도 2.9wt%, 또는 적어도 3.2wt%의 양으로 최종 반응 혼합물로 존재할 수 있다. 어떤 구체 예에서 최종-합성된 올리고머 물질에서 디-어덕트 화합물 중량%는 2.35% 초과이다. 다른 구체 예에서, 최종-합성된 올리고머 물질에서 디-어덕트 화합물 중량%는 2.6% 초과이다. 또 다른 구체 예에서, 최종-합성된 올리고머 물질에서 디-어덕트 화합물 중량%는 2.9% 초과이다.

[0149] 본 개시에 따른 올리고머 물질을 합성하기 위한 예시적인 반응은 디이소시아네이트 화합물 (4,4'-메틸렌 비스(시클로헥실 이소시아네이트, 여기서 또한 H12MDI라 한다) 및 폴리올 ( $M_n \sim 4000g/mol$ 을 갖는 폴리프로필렌 글리콜, 여기서 또한 PPG4000이라 한다)의 반응시켜 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트 화합물의 형성을 포함한다:

[0150] H12MDI~PPG4000~H12MDI~PPG4000~H12MDI

[0151] 여기서 "~"은 H12MDI의 이소시아네이트기 및 PPG4000의 알코올기의 반응에 의해 형성된 우레탄 연결을 나타내고, ~H12MDI, ~H12MDI~, 및 ~PPG4000~은 반응 후 남는 H12MDI 및 PPG4000의 잔류물을 의미한다. 상기 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트 화합물은 타입 ~(H12MDI~PPG4000)~의 반복 단위를 갖는다. 특정 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트는 두 개의 PPG4000 단위를 포함한다. 상기 반응은 또한 하나의 PPG4000 단위, 또는 세 개 이상의 PPG4000 단위를 갖는 생성물을 포함할 수 있다. 상기 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트 및 어떤 미반응 H12MDI는 말단 이소시아네이트기를 포함한다. 본 개시에 따르면, (2-히드록시에틸 아크릴레이트와 같은, 여기서 또한 HEA라 한다) 히드록시 아크릴레이트 화합물은 말단 이소시아네이트기와 반응하는 반응에 포함되어 이들을 말단 아크릴레이트기로 전환시킨다. 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 전환은 이소시아네이트기의 퀀칭을 초래한다. 상기 반응에서 포함된 HEA의 양은 예상된 농도의 미반응 이소시아네이트기와 화학양론적으로 반응하기 위해 추정된 양, 또는 예상된 화학양론적 양의 과잉의 양일 수 있다. 상기 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트 화합물과 HEA의 반응은 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물을 형성할 수 있고:

[0152] HEA~H12MDI~PPG4000~H12MDI~PPG4000~H12MDI

[0153] 및 미반응 H12MDI과 HEA의 반응은 디-어덕트 화합물을 형성할 수 있으며:

[0154] HEA~H12MDI~HEA

[0155] 여기서, 전술된 바와 같이, ~은 우레탄 연결을 나타내고, ~HEA은 우레탄 연결을 형성하기 위한 반응 후 남는 HEA의 잔유물을 나타낸다. 상기 생성물 조성물에서 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 및 디-어덕트 화합물의 조합은 본 개시에 따른 올리고머 물질을 구성한다. 이하 좀 더 상세히 기재된 바와 같이, 이러한 올리고머 물질은 코팅 조성물에 사용될 수 있어 개선된 인열 강도 특징을 갖는 코팅을 만든다. 특히, 높은 비율의 디-어

덕트 화합물을 갖는 올리고머 물질은 특히 높은 인열 강도를 갖는 코팅을 제공할 수 있는 것으로 입증된다.

[0156] 비록 H12MDI, HEA 및 PPG4000의 예시적인 조합에 대해 표현되었을지라도, 전술된 반응은 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물, 및 폴리올의 임의의 조합으로 일반화될 수 있고, 여기서 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 말단 이소시아네이트기와 반응하여 말단 아크릴레이트기를 형성하고, 여기서 우레탄 연결은 이소시아네이트기 및 폴리올 또는 히드록시 아크릴레이트 화합물의 알코올기의 반응으로 부터 형성된다.

[0157] 일반적인 반응으로부터 형성된 올리고머 물질은 하기 타입의 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물을 포함하는 제1성분:

[0158] (히드록시아크릴레이트)~(디이소시아네이트~폴리올)<sub>x</sub>~디이소시아네이트~(히드록시 아크릴레이트)

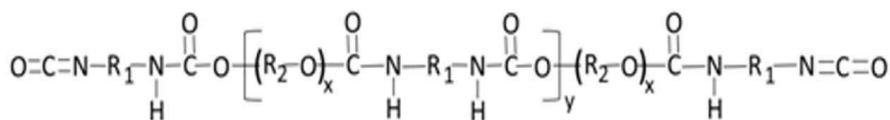
[0159] 및 하기 타입의 디-어덕트 화합물을 포함하는 제2성분을 포함할 수 있고:

[0160] (히드록시 아크릴레이트)~(디이소시아네이트~(히드록시 아크릴레이트))

[0161] 여기서 상기 올리고머를 형성하기 위한 반응에서 사용된 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물, 및 폴리올의 상대적인 비율은 전술된 바와 같은 n, m, 및 p에 상응한다.

[0162] 예를 들어, 화학식 1 및 2로 나타낸 화합물은 하기 화학식 6으로 나타낸 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트 화합물을 형성하기 위해 반응할 수 있다:

[0163] [화학식 6]

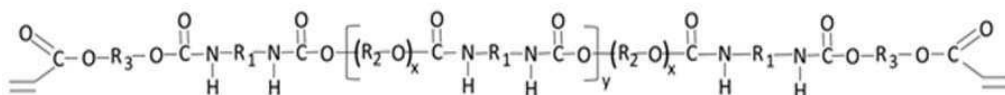


[0164]

[0165] 여기서 y는 1, 또는 2, 또는 3 또는 4일 수 있고; 및 x는 (전술된 바와 같은) 폴리올의 반복 단위의 수에 의해 결정된다.

[0166] 화학식 3의 히드록시 아크릴레이트와 화학식 6의 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트의 또 다른 반응은, 전술되고 하기에 반복되는, 하기 화학식 4로 나타낸 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물을 제공한다:

[0167] [화학식 4]



[0168]

[0169] 여기서 y는 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4일 수 있고; 및 x는 (전술된 바와 같은) 폴리올의 반복 단위의 수에 의해 결정된다.

[0170] 상기 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물, 및 폴리올 사이의 반응은 최종 반응 혼합물에 존재하는 화합물의 분포에 대한 y의 평균값이 비-정수일 수 있도록 y가 다른 일련의 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물을 산출할 수 있다. 화학식 6 및 4의 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트 및 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트에서 y의 평균값은 p 또는 p-1 (여기서 p는 상기에서 정의된 바와 같다)에 상응할 수 있다. 화학식 6 및 4의 폴리에테르 우레탄 이소시아네이트 및 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트에서 기 R<sub>1</sub>의 평균 발생 수는 n (여기서 n은 상기에서 정의된 바와 같다)에 상응할 수 있다.

[0171] 상기 디-어덕트 화합물은 적어도 2.35wt%, 또는 적어도 2.4wt%, 또는 적어도 2.6wt%, 또는 적어도 2.9wt%, 또는 적어도 3.2wt%, 또는 적어도 3.5wt%의 양으로 올리고머 물질에 존재할 수 있다.

[0172] 상기 반응에서 생산된 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 및 디-어덕트 화합물의 상대적인 비율은 몰비 n, m, 및 p를 변화시켜 조절될 수 있다. 예시로서, p = 2인 경우는 고려될 수 있다. 완전 반응의 이론적인 한도에서, 2 당량 p의 폴리올은 3 당량 n의 디이소시아네이트와 반응할 것이어서 y = 1인 화학식 6을 갖는 화합물을 형성한다. 상기 화합물은, 이론적인 한도에서 2 당량 m의 히드록시 아크릴레이트 화합물로 퀀칭될 수 있는, 두 개의



말단 이소시아네이트기를 포함하여, 상응하는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 4를 형성한다. 이론적인 몰비  $n:m:p = 3:2:2$ 는 이러한 상황에 대해 한정될 수 있다.

[0173] 전술된 대표적인 이론적인 한도에서, 이론적인 몰비  $n:m:p = 3:2:2$ 에서 디이소시아네이트, 히드록시 아크릴레이트, 및 폴리올의 반응은 디-어덕트 화합물의 형성 없이  $y=1$ 인 화학식 4를 갖는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물을 제공한다. 몰비  $n$ ,  $m$ , 및  $p$ 에서 변화는 반응에 형성된 디-어덕트와 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트의 상대적인 비율에 대한 조절을 제공한다. 몰비  $m$  또는 몰비  $p$ 에 대해 몰비  $n$ 을 증가시키는 것은, 예를 들어, 반응에서 형성된 디-어덕트 화합물의 양을 증가할 수 있다. 몰비  $n:m:p$ , 여기서  $n > 3$ ,  $m$ 은  $n-1$  및  $2n-4$ 이고, 및  $p$ 는 2인, 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물, 및 폴리올 화합물의 반응은, 예를 들어, 하기에 기재된 유리한 코팅 특성을 달성하기에 충분한 올리고머 물질에서 디-어덕트 화합물의 양을 생산할 수 있다.

[0174] 본 개시는 몰비  $n$ ,  $m$ , 및  $p$ 에서 변화를 통해 얻어진 디-어덕트 및 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트의 상대적인 비율에서 변화가 올리고머 물질로부터 형성된 코팅의 인열 강도 및 다른 기계적 특성을 정확하게 조절하는 것이 가능하게 만드는 것을 발견하였다. 특성에 대하여 거친 (Coarse) 또는 이산식 조절 (discrete control)은 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물에서 폴리올의 단위의 수를 변화시켜 종래 기술의 제제에서 달성가능하다 (예를 들어,  $p = 2$  대  $p = 3$  대  $p = 4$ ). 본 개시의 방법은, 대조적으로, 고정된 폴리올 단위 수 (예를 들어,  $p = 2$ ) 및 디-어덕트 화합물의 변화가능한 양을 갖는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물을 포함하는 올리고머 물질로부터 형성된 코팅에서 인열 강도 및 다른 기계적 특성의 미세 또는 거의 연속식 조절을 가능하게 한다. 제공된 수의 폴리올 단위를 갖는 폴리에테르 우레탄 화합물에 대하여, 디-어덕트 화합물의 변화 가능한 비를 갖는 올리고머 물질은 제조될 수 있다. 디-어덕트 화합물의 비율에서 변화는 미세하게 조절될 수 있어, 인열 강도 또는 다른 기계적 특성의 정확하거나 또는 목표 값들을 주는 코팅을 제공하는 고정된 수의 폴리올 단위를 갖는 폴리에테르 우레탄 화합물에 기초한 올리고머 물질을 제공한다.

[0175] 본 개시는 화학식 4로 나타낸 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 및 화학식 5로 나타낸 디-어덕트 화합물을 포함하는 올리고머 물질을 혼입하는 코팅조성물을 활용하는 경우, 개선된 섬유 코팅을 결과한다는 것을 발견하였고, 여기서 상기 올리고머 물질에서 디-어덕트 화합물의 농도는 적어도 2.35wt%이다. 상기 디-어덕트 화합물의 농도는 디이소시아네이트:히드록시 아크릴레이트:폴리올의 몰비  $n:m:p$ 를 변화시켜 증가될 수 있다. 본 개시에 따르면, 폴리올에 비하여 디이소시아네이트가 풍부한 몰비  $n:m:p$ 는 디-어덕트 화합물 디아크릴레이트의 형성을 촉진시킨다.

[0176] 전술된 대표적인 이론적인 한도  $n:m:p = 3:2:2$ 에서, 반응은  $p$  당량의 폴리올,  $n = p + 1$  당량의 디이소시아네이트, 및 2 당량의 히드록시 아크릴레이트로 진행한다. 만약 몰비  $n$ 이  $p + 1$ 을 초과한다면, 상기 디이소시아네이트 화합물은 화학식 4의 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트를 형성하는데 필요한 폴리올 화합물의 양에 대하여 과잉으로 존재한다. 과잉의 디이소시아네이트의 존재는 디-어덕트 화합물의 높아진 형성 쪽으로 반응 생성물의 분포를 이동시킨다.

[0177] 과잉의 디이소시아네이트 화합물로부터 디-어덕트 화합물을 형성하기 위하여, 또한 히드록시 아크릴레이트의 양을 증가시키는 것이 필요하다. 이론적인 몰비  $n = p+1$  이상에서 각 당량의 디이소시아네이트에 대하여, 2 당량의 히드록시 아크릴레이트는 디-어덕트 화합물을 형성하기 위해 필요하다. 임의의 몰비  $p$  (폴리올)의 경우에 있어서, 이론적인 몰비  $n$  (디이소시아네이트) 및  $m$  (히드록시 아크릴레이트)는 각각  $p+1$  및 2이다. 상기 몰비  $n$ 이 이론적인 값 이상으로 증가함에 따라, 디-어덕트 화합물을 형성하기 위해 과잉의 디이소시아네이트의 완전 반응을 위해 필요한 히드록시 아크릴레이트의 이론적인 당량은  $m = 2 + 2[n - (p + 1)]$ 로 표시될 수 있고, 여기서 선도 용어 "2"는 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 (화학식 5를 갖는 화합물)을 종결하기 위해 필요한 히드록시 아크릴레이트의 당량을 나타내고, 용어  $2[n - (p + 1)]$ 는 과잉의 출발 디이소시아네이트를 디-어덕트 화합물로 전환하기 위해 필요한 히드록시 아크릴레이트의 당량을 나타낸다. 만약 몰비  $m$ 의 실제 값이 이론적인 당량의 수 미만이라면, 이용 가능한 히드록시 아크릴레이트는 올리고머에 존재하는 이소시아네이트기 또는 자유 디이소시아네이트 분자와 반응할 수 있어 말단 아크릴레이트기를 형성한다. 두 반응 경로의 상대적 동역학은 형성된 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 및 디-어덕트 화합물의 상대적인 양에 영향을 주고, 이론적인 양과 비교하여 히드록시 아크릴레이트에서 부족한 반응에서 형성된 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 및 디-어덕트의 상대적인 비율에 또 다른 영향을 미치기 위해 조절될 수 있다. 상기 반응은 디이소시아네이트 화합물, 히드록시 아크릴레이트 화합물, 및 폴리올로부터 형성된 반응 조성물을 가열하는 단계를 더욱 포함할 수 있다. 상기 가열은 말단 이소시아네이트기와 히드록시 아크릴레이트 화합물의 반응을 통해 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 전환을 가능하게 할 수 있다. 상기 히드록시 아크릴레이트 화합물은 초기 반응 혼합물에서 과잉으로

존재할 수 있고 및/또는 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 효과적 전환을 위해 미반응 형태로 첨가되거나 또는 이용 가능할 수 있다. 상기 가열 단계는 적어도 12시간 동안 40℃ 이상의 온도, 또는 적어도 18시간 동안 40℃ 이상의 온도, 또는 적어도 24시간 동안 40℃ 이상의 온도, 또는 적어도 12시간 동안 50℃ 이상의 온도, 또는 적어도 18시간 동안 50℃ 이상의 온도, 또는 적어도 24시간 동안 50℃ 이상의 온도, 또는 적어도 12시간 동안 60℃ 이상의 온도, 또는 적어도 18시간 동안 60℃ 이상의 온도, 또는 적어도 24시간 동안 60℃ 이상의 온도에서 일어날 수 있다.

[0178] 상기 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 또는 출발 디이소시아네이트 화합물 (과잉으로 존재하는 양 또는 미반응 초기 양)상에 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 전환은 또한 반응 혼합물에 추가량 (supplemental amount)의 히드록시 아크릴레이트 화합물의 첨가에 의해 가능하게 될 수 있다. 전술된 바와 같이, 말단 이소시아네이트기를 퀀칭 (중성화)하는데 필요한 히드록시 아크릴레이트 화합물의 양은, 예를 들어, 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 및 디-어덕트 화합물의 상대적인 비율을 조절하기 위한 요구 또는 불완전한 반응에 기인하여 이론적인 당량의 수를 벗어날 수 있다. 전술된 바와 같이, 상기 반응이 완성 또는 다른 원하는 말단점으로 진행된 때, 안정화된 반응 생성물을 제공하기 위해 잔여 이소시아네이트기를 퀀칭 (중성화)하는 것이 바람직할 수 있다. 추가의 히드록시 아크릴레이트는 이러한 목적을 달성하기 위해 첨가될 수 있다. 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물의 양은 초기 반응 공정에 포함된 양에 부가하여 있을 수 있다. 상기 반응의 어떤 단계에서 말단 이소시아네이트기의 존재는, (예를 들어,  $2265\text{ cm}^{-1}$ 에 가까운 특성 이소시아네이트 스트레칭 모드 (stretching mode)를 사용하는), 예를 들어, FTIR 분광계에 의해 모니터링될 수 있고, 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물은 이소시아네이트기의 특성 스트레칭 모드의 강도 (intensity)가 무시될 수 있거나 또는 미리-결정된 임계값 아래일 때까지 필요한 만큼 첨가될 수 있다. 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물은 말단 아크릴레이트기로 말단 이소시아네이트기를 완전히 전환하기 위해 필요한 양을 넘어 첨가될 수 있다. 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물은 (디이소시아네이트 및 폴리올의 몰비로부터 예상된 이론적인 양 이상의 양으로) 초기 반응 혼합물에 포함될 수 있거나, 반응 진행에 따라 첨가될 수 있거나, 또는 디이소시아네이트 및 폴리올 화합물의 반응이 완성 또는 미리-결정된 정도로 일어날 후에 첨가될 수 있다.

[0179] 완전히 전환된 이소시아네이트기에 필요한 양 이상의 히드록시 아크릴레이트 화합물의 양은 히드록시 아크릴레이트 화합물의 과잉의 양으로 여기에서 언급될 수 있다. 히드록시 아크릴레이트 화합물의 과잉의 양은 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 완전히 전환하기 위해 필요한 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물의 양의 적어도 20%의 양일 수 있거나, 또는 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 완전히 전환하기 위해 필요한 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물의 양의 적어도 40%의 양일 수 있거나, 또는 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 완전히 전환하기 위해 필요한 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물의 적어도 60%의 양일 수 있거나, 또는 말단 이소시아네이트기를 말단 아크릴레이트기로 완전히 전환하기 위해 필요한 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물의 적어도 90%의 양일 수 있다.

[0180] 추가 히드록시 아크릴레이트 화합물의 양은 반응에서 형성된 올리고머 물질에 존재하는 잔여 이소시아네이트기를 완전히 또는 거의 완전히 퀀칭하기에 충분할 수 있다. 이소시아네이트기의 퀀칭은 이소시아네이트기가 상대적으로 불안정하고, 시간에 걸쳐 반응을 수행할 수 있기 때문에 바람직하다. 이러한 반응은 반응 조성물 또는 올리고머 물질의 특징을 변경할 수 있고, 이로부터 형성된 코팅에서 불조화를 유도할 수 있다. 잔여 이소시아네이트기가 없는 출발 디이소시아네이트 및 폴리올 화합물로부터 형성된 반응 조성물 및 생성물은 더 큰 안정성 및 예견 가능한 특징을 갖는 것으로 예상된다.

[0181] 본 개시의 올리고머 물질은 코팅이 제조될 수 있는 코팅 조성물에 포함될 수 있다. 상기 코팅은 1차 코팅일 수 있다. 상기 코팅 조성물은 방사선 경화성일 수 있다. 상기 올리고머 물질에 부가하여, 상기 코팅 조성물은 단량체, 중합개시제, 및 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0182] 여기에서 특별한 언급이 없는 한, 상기 코팅 조성물에서 특정 성분의 중량 퍼센트 (wt%)는 첨가제-없는 기본에서 경화성 1차 조성물에 존재하는 성분의 양과 관련된다. 일반적으로, 단량체, 올리고머 또는 올리고머 물질, 및 개시제의 중량 퍼센트의 합은 100%으로 계산된다. 존재한 경우, 첨가제의 양은 단량체, 올리고머(들) 또는 올리고머 물질(들), 및 개시제(들)의 조합된 양에 대하여 100 중량부 (pph)의 단위로 여기에서 보고된다. 1 pph 수준으로 존재하는 첨가제는, 예를 들어, 단량체, 올리고머, 또는 올리고머 물질, 및 개시제의 전체 100g에 대해 1g의 양으로 존재한다.

[0183] 상기 코팅 조성물의 올리고머 성분은 본 개시에 따른 올리고머 물질일 수 있다. 상기 올리고머 물질은, 전술된 바와 같은, 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 및 디-어덕트 화합물을 포함할 수 있고, 여기서 상기 디-어

덕트 화합물은 적어도 2.35wt%의 양으로 올리고머 물질에 존재한다. 상기 올리고머 성분은 선택적으로 하나 이상의 추가적인 올리고머 성분을 포함할 수 있다. 상기 추가적인 올리고머 성분은 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 또는 하나 이상의 지방족 우레탄기를 포함하는, 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 또는 단일 우레탄기를 포함하는 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 또는 단일 지방족 우레탄기를 포함하는 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 포함할 수 있다. 상기 우레탄기는 이소시아네이트기와 알코올기 사이의 반응으로부터 형성될 수 있다.

[0184] 상기 추가적인 올리고머 성분은 아크릴레이트-말단 올리고머를 포함할 수 있다. 예시적인 아크릴레이트-말단 올리고머는 (Dymax Oligomers & Coatings으로부터 이용 가능한) BR3731, BR3741, BR582 및 KWS4131; 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (예를 들어, Sartomer Company사에 이용 가능한 CN986); 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (예를 들어, Sartomer Company사에서 이용 가능한 CN966 및 CN973, 및 Dymax Oligomers & Coatings사에서 이용 가능한 BR7432); 폴리에테르 아크릴레이트 올리고머 (예를 들어, Rahn AG사의, GENOMER 3456); 및 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머 (예를 들어, Cytec Industries Inc.의 EBECRYL 80, 584 및 657)를 포함한다. 다른 올리고머는 미국 특허출원 제4,609,718호; 제4,629,287호; 및 제4,798,852호에 기재되며, 이들의 전체적인 내용은 여기에 참조로서 혼입된다.

[0185] 상기 추가적인 올리고머 성분은 약 4000g/mol 이상의 수 평균분자량 ( $M_n$ )을 갖는 연질 블럭 (soft block)을 포함할 수 있다. 이러한 올리고머의 예로는 미국 특허출원 제09/916,536호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 이들 올리고머는 플렉시블 백본 (flexible backbones), 낮은 다중분산도를 가질 수 있고, 및/또는 낮은 가교 밀도의 경화된 코팅을 제공할 수 있다.

[0186] 상기 코팅 조성물의 총 올리고머 함량은 약 5wt% 내지 약 95wt%, 또는 약 25wt% 내지 약 65wt%, 또는 약 35wt% 내지 약 55wt%일 수 있다. 상기 코팅 조성물의 올리고머 성분의 전부는 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함할 수 있다. 상기 코팅 조성물의 올리고머 성분은 선택적으로 본 개시에 따른 올리고머 물질에 추가하여 하나 이상의 올리고머를 포함할 수 있다.

[0187] 상기 코팅 조성물의 단량체 성분은 올리고머와 호환 가능하고, 저 점도 제제를 제공하며, 및/또는 상기 코팅의 굴절률에 영향을 주도록 선택될 수 있다. 상기 단량체는 또한 감소된 겔 시간 및 낮은 영률을 갖는 경화성 조성물을 제공하도록 선택될 수 있다. 상기 코팅 조성물은 단일 단량체 또는 단량체의 조합을 포함할 수 있다. 상기 단량체는 에틸렌성-불포화 화합물, 에폭시화 아크릴레이트, 에폭시화 알킬페놀 모노아크릴레이트, 산화프로필렌 아크릴레이트, 산화 n-프로필렌 아크릴레이트, 산화 이소프로필렌 아크릴레이트, 단일작용성 아크릴레이트 (monofunctional acrylates), 단일작용성 지방족 에폭시 아크릴레이트, 다중작용성 아크릴레이트, 다중작용성 지방족 에폭시 아크릴레이트, 및 이의 조합을 포함할 수 있다.

[0188] 상기 코팅 조성물의 단량체 성분은 화학식  $R_2-R_1-O-(CH_2CH_2CH-O)_q-COCH=CH_2$ , 여기서  $R_1$  및  $R_2$ 는 지방족, 방향족, 또는 모두의 혼합물, 및  $q=1$  내지 10, 또는 화학식  $R_1-O-(CH_2CH_2CH-O)_q-COCH=CH_2$ , 여기서  $R_1$ 은 지방족 또는 방향족, 및  $q=1$  내지 10을 갖는 성분을 포함할 수 있다. 대표적인 예로는, 라우릴 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR335, BASF로부터 이용 가능한 AGEFLEX FA12, 및 IGM Resins사의 PHOTOMER 4812), 에폭시화 노닐페놀 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR504 및 IGM Resins사의 PHOTOMER 4066), 카프로락톤 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR495, 및 Dow Chemical의 TONE M-100), 페녹시에틸 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR339, BASF의 AGEFLEX PEA, 및 IGM Resins사의 PHOTOMER 4035), 이소옥틸 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR440 및 BASF의 AGEFLEX FA8), 트리데실 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR489), 이소보닐 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR506 및 CPS Chemical Co.사의 AGEFLEX IBOA), 테트라하이드로퓨릴 (tetrahydrofurfuryl) 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR285), 스테아릴 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR257), 이소데실 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.사의 SR395 및 BASF사의 AGEFLEX FA10), 2-(2-에폭시에폭시)에틸 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc.의 SR256), 에폭시 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company의 CN120, 및 Cytec Industries Inc.의 EBECRYL 3201 및 3604), 라우릴옥시글리시딜 (lauryloxyglycidyl) 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company의 CN130) 및 페녹시글리시딜 아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company의 CN131) 및 이의 조합과 같은, 에틸렌성 불포화된 단량체를 포함한다.

[0189] 상기 코팅 조성물의 단량체 성분은 또한 다중작용성 (메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "(메타)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다. 다중작용성 (메타)아크릴레



이트는 분자당 둘 이상의 중합 가능한 (메타)아크릴레이트 모이어티 (moieties)를 갖는 (메타)아크릴레이트이다. 상기 다중작용성 (메타)아크릴레이트는 분자당 셋 이상 중합 가능한 (메타)아크릴레이트 모이어티를 가질 수 있다. 상기 다중작용성 (메타)아크릴레이트의 예로는 디펜타에리스리톨 모노하이드록시 펜타아크릴레이트 (예를 들어, IGM Resins의 PHOTOMER 4399); 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디트리메틸 올프로판 테트라아크릴레이트 (예를 들어, PHOTOMER 4355, IGM Resins)과 같은 알콕실화를 갖는 및 알콕실화가 없는 메틸올프로판 폴리아크릴레이트; 3 이상인 프로프록실화를 갖는 프로프록실화 글리세릴 트리아크릴레이트와 같은 알콕실화 글리세릴 트리아크릴레이트 (예를 들어, PHOTOMER 4096, IGM Resins); 및 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트 (예를 들어, Sartomer Company, Inc의 SR295.(Westchester, Pa.)), 에톡실화 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트 (예를 들어, SR494, Sartomer Company, Inc.), 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트 (예를 들어, PHOTOMER 4399, IGM Resins, 및 SR399, Sartomer Company, Inc.), 트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로프록실화 헥산에디올 디(메타)아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 펜타프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트와 같은 알콕실화를 갖는 및 알콕실화가 없는 에리스리톨 폴리아크릴레이트를 포함한다. 다중작용성 (메타)아크릴레이트는 0.05 - 15wt%, 또는 0.1 - 10 wt%의 농도로 1차 경화성 조성물에 존재할 수 있다.

[0190] 상기 코팅 조성물의 단량체 성분은 N-비닐 락탐, 또는 N-비닐 피롤리돈, 또는 N-비닐 카프로락탐과 같은 N-비닐 아미드를 포함할 수 있다. 상기 N-비닐 아미드 단량체는 0.1 - 40 wt%, 또는 2 - 10wt%의 농도로 존재할 수 있다.

[0191] 상기 코팅 조성물은 5 - 95wt%, 또는 30 - 75wt%, 또는 40 - 65wt%의 양으로 하나 이상의 단일작용성 (메타)아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다. 상기 코팅 조성물은 5 - 40wt%, 또는 10 - 30wt%의 양으로 하나 이상의 단일작용성 지방족 에폭시 아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다.

[0192] 상기 코팅 조성물의 단량체 성분은 하이드록시작용성 (hydroxyfunctional) 단량체를 포함할 수 있다. 하이드록시 작용성 단량체는 (메타)아크릴레이트와 같은 다른 반응성 작용기에 부가하여 페던트 (pendant) 하이드록시 모이어티를 갖는 단량체이다. 페던트 하이드록실기를 포함하는 하이드록시작용성 단량체의 예로는 카프로락톤 아크릴레이트 (Dow Chemical의 TONE M-100); 폴리(에틸렌 글리콜) 모노아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 모노아크릴레이트, 및 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 모노아크릴레이트 (각각 Monomer, Polymer & Dajac Labs로부터 이용 가능)과 같은 폴리(알킬렌 글리콜) 모노(메타)아크릴레이트; 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 및 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트 (각각 Aldrich로부터 이용 가능)를 포함한다.

[0193] 상기 하이드록시작용성 단량체는 광섬유에 대한 코팅의 접착력을 개선하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 상기 하이드록시작용성 단량체는 약 0.1wt% 내지 약 25wt%, 또는 약 5 wt% 내지 약 8wt%의 양으로 코팅 조성물에 존재할 수 있다. 상기 하이드록시작용성 단량체의 사용은 광섬유에 대한 1차 코팅의 적당한 접착력을 위해 필요한 접착 촉진제 (promoter)의 양을 감소시킬 수 있다. 상기 하이드록시작용성 단량체의 사용은 또한 코팅의 친수성을 증가시키는 경향이 있을 수 있다. 하이드록시작용성 단량체는 미국 특허 제6,563,996호에 좀 더 상세하게 기재되고, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0194] 상기 코팅 조성물의 총 단량체 함량은 약 5wt% 내지 약 95wt%, 또는 약 30wt% 내지 약 75wt%, 또는 약 40wt% 내지 약 65wt%일 수 있다.

[0195] 상기 코팅 조성물은 0.1 내지 40 wt% 또는 2 내지 10wt%의 농도에서 N-비닐 아미드 단량체와 조합하여 5 내지 95wt%, 또는 25 내지 65wt% 또는 35 내지 55wt%의 양에서 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함할 수 있다.

[0196] 상기 코팅 조성물은 약 5 내지 95wt%의 양으로 하나 이상의 단일작용성 (메타)아크릴레이트 단량체; 0.1 내지 40wt%의 양으로 N-비닐 아미드 단량체; 및 약 5 내지 95wt%의 양으로 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함할 수 있다.

[0197] 상기 코팅 조성물은 약 40 내지 65 중량%의 양으로 하나 이상의 단일작용성 (메타)아크릴레이트 단량체; 약 2 내지 10 중량%의 양으로 N-비닐 아미드 단량체; 및 약 35 내지 60중량%의 양으로 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함할 수 있다.

[0198] 상기 코팅 조성물은 또한 중합개시제, 항산화제, 및 당업자에게 친숙한 기타 첨가제를 포함할 수 있다.

[0199] 상기 중합개시제는 코팅을 형성하기 위한 코팅 조성물의 경화와 연관된 중합 공정의 시작을 가능하게 할 수 있다. 중합개시제는 열개시제, 화학 개시제, 전자 빔개시제, 및 광개시제를 포함할 수 있다. 케톤 광개시 첨가제

및/또는 산화 포스핀 (phosphine oxide) 첨가제와 같은 광개시제는 사용될 수 있다. 본 개시의 코팅의 광형성에 사용된 경우, 상기 광개시제는 빠른 자외선 경화를 가능하게 하는 충분한 양으로 존재할 수 있다.

- [0200] 적절한 광개시제는 1-하이드록시시클로헥실페닐 케톤 (예를 들어, BASF의 IRGACURE 184)); 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 산화물 (예를 들어, BASF의 상품명 IRGACURE 1800, 1850, 및 1700); 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 (예를 들어, BASF의 IRGACURE 651); 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 산화물 (IRGACURE 819); (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐 포스핀 산화물 (BASF (Munich, Germany)의 LUCIRIN TPO); 에톡시(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 산화물 (BASF의 LUCIRIN TPO-L); 및 이의 조합을 포함할 수 있다.
- [0201] 상기 코팅 조성물의 광개시제 성분은 단일 광개시제 또는 둘 이상의 광개시제의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 코팅 조성물의 총 광개시제 함량은 약 10wt%까지, 또는 약 0.5wt% 내지 약 6wt%일 수 있다.
- [0202] 단량체(들), 올리고머(들) 및/또는 올리고머 물질(들), 및 중합개시제(들)에 부가하여, 상기 코팅 조성물은 접착 촉진제, 강도 첨가제, 반응 희석제, 항산화제, 촉매, 안정화제, 형광 증백제 (optical brightener), 특성-향상 첨가제, 아민 상승제 (amine synergist), 왁스, 윤활제, 및/또는 슬립제 (slip agent)와 같은 기타 첨가제를 포함할 수 있다. 몇몇 첨가제는 중합 공정을 조절하기 위해 작동될 수 있고, 이에 의해 1차 경화성 조성물로부터 형성된 중합 생성물의 물리적 특성 (예를 들어, 모듈러스 (modulus), 유리 전이 온도)에 영향을 미친다. 기타 첨가제는 1차 경화성 조성물의 중합 생성물의 무결성 (integrity) (예를 들어, 탈-중합 또는 산화 분해에 대한 보호)에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 상기 1차 경화성 조성물은 미국 특허 제6,326,416호 및 제6,539,152호에 기재된 캐리어 (carrier)를 포함할 수 있고, 이들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.
- [0203] 상기 코팅 조성물이 접착 촉진제를 포함하는 것은 바람직할 수 있다. 접착 촉진제는 클래딩에 대한 1차 코팅 및/또는 1차 조성물의 접착을 용이하게 할 수 있는 화합물이다. 적절한 접착 촉진제는 알콕시실란, 오가노티타네이트 (organotitanates), 및 지르코네이트를 포함한다. 대표적인 접착 촉진제는 3-메르캅토프로필-트리알콕시실란 (예를 들어, Gelest (Tullytown, Pa.)의 3-MPTMS); 비스(트리알콕시실일-에틸)벤젠; 아크릴옥시프로필트리알콕시실란 (예를 들어, Gelest의 (3-아크릴옥시프로필)-트리메톡시실란), 메타아크릴옥시프로필트리알콕시실란, 비닐트리알콕시실란, 비스(트리알콕시실일에틸)헥산, 알릴트리알콕시실란, 스티릴에틸트리알콕시실란, 및 (United Chemical Technologies (Bristol, Pa.)로부터 이용 가능한) 비스(트리메톡시실일에틸)벤젠을 포함하고; 미국 특허 제6,316,516호를 참조하며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.
- [0204] 상기 접착 촉진제는 약 0.02 pph 내지 약 10 pph, 또는 약 0.05 pph 내지 4 pph, 또는 약 0.1 pph 내지 약 2 pph, 또는 약 0.1 pph 내지 약 1 pph의 양으로 상기 코팅 조성물에 존재할 수 있다.
- [0205] 상기 코팅 조성물은 또한 미국 공개 특허 제20030077059호에 기재된 바와 같은, 강도 첨가제를 포함할 수 있고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 대표적인 강도 첨가제는 N-(테르트-부톡시카보닐)-L-시스테인 메틸 에스테르, 펜타에리쓰리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), (3-메르캅토프로필)-트리메톡시실란; (3-메르캅토프로필)트리메톡시-실란, 및 도데실 메르캅탄 (mercaptan)과 같은, 메르캅토-작용성 화합물을 포함한다. 상기 강도 첨가제는 약 1 pph 미만, 또는 약 0.5 pph 미만의 양, 또는 약 0.01 pph 내지 약 0.1 pph의 양으로 상기 코팅 조성물에 존재할 수 있다.
- [0206] 대표적인 항산화제는 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-테르트-부틸)-4-하이드록시-페닐] 프로피오네이트] (예를 들어, BASF의 IRGANOX 1035)이다.
- [0207] 상기 코팅 조성물이 형광 증백제를 포함하는 것은 바람직할 수 있다. 대표적인 형광 증백제는 (BASF로부터 이용 가능한) TINOPAL OB; (Bayer로부터 이용 가능한) Blankophor KLA; 비스벤즈옥사졸 (benzoxazole) 화합물; 페닐 쿠마린 (phenylcoumarin) 화합물; 및 비스(스티릴)비페닐 화합물을 포함한다. 상기 형광 증백제는 0.005 pph - 0.3 pph의 농도로 상기 코팅 조성물에 존재할 수 있다.
- [0208] 상기 코팅 조성물이 아민 상승제를 포함하는 것은 바람직할 수 있다. 대표적인 아민 상승제는 트리에타놀아민; 1,4-디아자바이시클로[2,2,2]옥탄 (DABCO), 트리에틸아민, 및 메틸디에탄올아민을 포함한다. 상기 아민 상승제는 0.02 pph - 0.5 pph의 농도로 존재할 수 있다.
- [0209] 상기 코팅 조성물의 경화는 섬유 제조 공정 또는 후속 섬유 가공 또는 취급 동안 결함 형성에 대해 증가된 내성을 갖는 섬유 코팅을 제공한다. 이하 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 본 개시는 높은 인열 강도를 갖는 코팅이 섬유 가공 및 취급 동안 결함 형성에 대한 더 큰 내성이 있다는 것을 입증한다. 비록 높은 인열 강도를 갖는 코팅이 종래의 기술에서 기재되어왔지만, 이러한 코팅은 또한 높은 영률을 나타내고, 본 발명의 코팅과 같은 우수한 마이크로벤딩 성능을 제공하지 못한다. 본 개시의 코팅은, 대조적으로, 높은 인열 강도와 낮은 영률을

조합하고, 1차 섬유 코팅으로서 적용하기에 적절할 것이다.

- [0210] 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함하는 코팅 조성물로부터 제조된 코팅은 1MPa 미만, 또는 0.8MPa 미만, 또는 0.7MPa 미만, 또는 0.6MPa 미만, 또는 0.5MPa 미만의 영률을 가질 수 있다.
- [0211] 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함하는 코팅 조성물로부터 제조된 코팅은 적어도 17.5J/m<sup>2</sup>, 또는 적어도 20J/m<sup>2</sup>, 또는 적어도 22J/m<sup>2</sup>, 또는 적어도 24J/m<sup>2</sup>, 또는 적어도 26J/m<sup>2</sup>, 또는 적어도 28J/m<sup>2</sup>의 인열 강도를 가질 수 있다.
- [0212] 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함하는 코팅으로부터 제조된 코팅은 적어도 17.5J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 1MPa 미만의 영률, 또는 적어도 20J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 22J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 24J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 26J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 28J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.8MPa 미만의 영률, 또는 적어도 20J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.7MPa 미만의 영률, 또는 적어도 22J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.7MPa 미만의 영률, 또는 적어도 24J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.7MPa 미만의 영률, 또는 적어도 26J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.7MPa 미만의 영률, 또는 적어도 28J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.7MPa 미만의 영률, 또는 적어도 17.5J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 20J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 22J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 24J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 26J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 28J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.6MPa 미만의 영률, 또는 적어도 17.5J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.5MPa 미만의 영률, 또는 적어도 20J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.5MPa 미만의 영률, 또는 적어도 24J/m<sup>2</sup>의 인열 강도와 0.5MPa 미만의 영률을 조합할 수 있다.
- [0213] 본 개시는 본 올리고머 물질을 포함하는 코팅 조성물의 경화물로 코팅된 광섬유까지 확대된다. 상기 광섬유는 유리 도파관을 포함할 수 있다. 본 코팅 조성물의 경화물로 형성된 코팅은 상기 유리 도파관을 둘러쌀 수 있다. 본 코팅 조성물의 경화물은 섬유의 1차 코팅으로 기능을 할 수 있다. 상기 섬유는 2차 코팅을 포함할 수 있다. 상기 섬유는 본 코팅 조성물의 경화물로 형성된 코팅에서 결합을 형성하지 않고 적어도 200 kpsi의 수준에서 스크린(screenings)을 견딜 수 있다. 상기 섬유는 본 코팅 조성물의 경화물로 형성된 코팅에서 결합을 형성하지 않고 적어도 100 kpsi의 수준에서 둘 이상의 스크린을 견딜 수 있다.
- [0214] 실시 예
- [0215] 본 개시에 따른 올리고머 물질을 포함하는 코팅 조성물로부터 제조된 몇 가지 코팅은 시험된다. 상기 시험은 영률 및 인열 강도의 측정을 포함한다. 코팅 조성물의 성분, 공정 조건, 시험 방법론, 및 시험 결과는 하기에 기재된다.
- [0216] 대표적인 올리고머 물질은 여기에 기재된 예시적인 반응에 따라 H12MDI (4,4'-메틸렌 비스(시클로헥실 이소시아네이트)), PPG4000 (M<sub>n</sub> ~ 4000g/mol을 갖는 폴리프로필렌 글리콜) 및 HEA (2-히드록시에틸 아크릴레이트)로부터 제조된다. 모든 시약은 제조자에 의해 공급된 것으로 사용되고, 또 다른 정제에 적용되지 않는다. H12MDI는 Aldrich 또는 Bayer로부터 얻는다. PPG4000의 세 가지 변형은 샘플 올리고머의 합성에 사용된다. 변형 1 (Dow의 Voranol 220-028)은 더 많은 양의 저 분자량 물질을 포함한다. 변형 2 (Dow의 Polyglycol P4000) 및 변형 3 (Aldrich의 제품 번호 202355)는 더 적은 양의 저 분자량 물질을 포함한다. PPG4000의 세 가지 변형의 분자량은 하이드록실 수를 측정하여 결정된다. PPG4000의 세 가지 변형의 질량 스펙트럼은 도 1-3에 나타난다.
- [0217] HEA의 세 가지 변형은 또한 사용된다. 상기 변형들은 수분 함량이 다르다. 하기 표는 HEA의 공급원 및 수분 함량을 하기 표 1에 요약하였다:

표 1

| HEA 공급원 | 수분 함량 (ppm) |
|---------|-------------|
| Aldrich | 345         |
| BASF    | 300         |
| Kowa    | 2500        |

- [0219] 반응물의 특징, 상대적인 양, 및 반응조건은 일련의 12개의 올리고머 물질을 얻기 위해 변화된다. 다른 초기 물비의 구성분을 갖는 올리고머 물질은 H12MDI:HEA:PPG4000 = n: n-1: 2를 만족하는 반응물의 물비로 제조되고, 여기서 n은 3.1 내지 4.5이다. 몇몇 올리고머 물질의 형성에서, 추가 HEA는 미반응으로 남겨 질 수 있는 잔여 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 상기 반응 혼합물에 첨가된다. 추가의 HEA는 초기 물비 n-1에 상응하는 양의

로 첨가한 양이다. 상기 반응에서, 디부틸틴 디라우레이트 (dibutyltin dilaurate)는 (초기 반응 혼합물의 질량에 기초하여 160ppm 수준에서) 촉매로 사용되고, 2,6-디-터트-부틸-4-메틸페놀은 (초기 반응 혼합물의 질량에 기초하여 400ppm의 수준에서) 개시제로서 사용된다.

[0220]

각각의 12개 올리고머 샘플을 제조하는데 사용된 반응물의 양은 하기 표 2에 요약하였다. 상응하는 실제 몰비는 하기 표 3에 기재되었다. 상기 몰비는 PPG4000의 몰비를 2로 설정하도록 표준화된다. 표 3은 또한,  $2 + 2(n-3)$ 를 컴퓨팅하여 결정된, HEA의 이론적인 몰비를 기록한다.

표 2

[0221]

대표적인 올리고머 물질 1-12에 대한 반응물 및 양

| 샘플 | H12MDI (g) | HEA (g) | HEA 수분 함량 (ppm) | PPG4000 변종 | PPG4000 (g) |
|----|------------|---------|-----------------|------------|-------------|
| 1  | 24.3       | 7.6     | 345             | 3          | 220.2       |
| 2  | 25.4       | 8.2     | 345             | 3          | 220.2       |
| 3  | 25.9       | 8.5     | 345             | 3          | 215.6       |
| 4  | 26.8       | 8.9     | 345             | 3          | 241.4       |
| 5  | 24.3       | 7.6     | 345             | 3          | 220.2       |
| 6  | 24.6       | 7.8     | 2500            | 1          | 217.6       |
| 7  | 23.9       | 7.5     | 2500            | 2          | 218.6       |
| 8  | 23.9       | 7.5     | 2500            | 2          | 218.6       |
| 9  | 25.0       | 8.1     | 2500            | 2          | 216.9       |
| 10 | 25.0       | 8.1     | 2500            | 2          | 216.9       |
| 11 | 24.6       | 7.8     | 300             | 1          | 217.6       |
| 12 | 24.6       | 7.2     | 345             | 1          | 217.6       |

표 3

[0222]

대표적인 올리고머 물질 1-12에 대한 몰비

| 샘플 | H12MDI 몰비 (n) | HEA 몰비 (m) | PPG4000 몰비 (p) | HEA 이론적인 몰비 |
|----|---------------|------------|----------------|-------------|
| 1  | 3.5           | 2.6        | 2              | 3           |
| 2  | 3.7           | 3.09       | 2              | 3.4         |
| 3  | 3.85          | 3.89       | 2              | 3.7         |
| 4  | 4             | 4.02       | 2              | 4           |
| 5  | 4             | 3          | 2              | 4           |
| 6  | 3.5           | 2.5        | 2              | 3           |
| 7  | 3.5           | 2.98       | 2              | 3           |
| 8  | 3.5           | 2.5        | 2              | 3           |
| 9  | 3.7           | 4          | 2              | 3.4         |
| 10 | 3.7           | 4          | 2              | 3.4         |
| 11 | 3.5           | 5          | 2              | 3           |
| 12 | 3.5           | 3.78       | 2              | 3           |

[0223]

상기 올리고머 물질은 실온에서, 온도계,  $\text{CaCl}_2$  건조 튜브 (drying tube), 교반기가 장착된 500mL 플라스크에, 4,4'-메틸렌 비스(시클로헥실 이소시아네이트), 디부틸틴 디라우레이트 및 2,6-디-터트-부틸-4 메틸페놀을 혼합시켜 제조된다. 플라스크의 내용물을 연속적으로 교반하면서, PPG4000은 투입 펀넬 (addition funnel)을 사용하여 30-40분의 시간에 걸쳐 첨가된다. 상기 반응 혼합물의 내부 온도는 PPG4000이 첨가됨에 따라 모니터링되고, PPG4000의 도입은 (발열 반응으로부터 상승하는) 과잉의 가열을 방지하도록 조절된다. PPG4000이 첨가된 후에, 상기 반응 혼합물은 약 1 - 1½시간 동안 약 60°C - 64°C로 오일 욕조에서 가열된다. 샘플 6, 8 및 9는 24시간 동안 60°C에서 연장된 가열 단계에 적용된다. 다양한 간격에서, 상기 반응 혼합물의 샘플은  $2265\text{ cm}^{-1}$ 에서 특성 이소시아네이트 스트레칭 모드의 강도에 기초한 미반응 이소시아네이트기의 농도를 결정하여 반응의 진행을 모니터링하기 위해 적외선 분광계 (FTIR)에 의한 분석을 위해 회수된다. 상기 플라스크는 오일 욕조로부터 제거되고, 이의 내용물은 56-58°C로 냉각시키고, 추가 HEA의 첨가 (표 2에 기재된 것에 부가된 양)는 투입 펀넬을 사용하여 2-5분에 걸쳐 한 방울씩 수행된다. 추가 HEA의 첨가 후에, 상기 플라스크는 오일 욕조에 다시 놓고, 이



의 내용물은 약 1 - 1½시간 동안 약 60℃ - 64℃에서 가열된다. FTIR 분석은 상기 반응 혼합물에 대해 수행되고, 상기 공정은 충분한 추가 HEA가 첨가되어 어떤 미반응 이소시아네이트기를 완전히 반응시킬 때까지 반복된다. HEA의 첨가를 통한 이소시아네이트기의 완전한 반응은 이소시아네이트기의 퀀칭으로 여기에서 언급될 수 있다. 상기 반응은 감지할 수 있는 이소시아네이트 스트레칭 강도가 FTIR 측정에 검출되지 않는 경우 완전한 것으로 간주된다. 샘플 5의 경우에서, 1.25g의 HEA는 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 요구된 양을 초과하여 첨가된다. 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 각 샘플에 첨가된 추가 HEA의 양은 하기 표 4에 기재된다.

[0224] 표 4는 또한 각 샘플의 최종 반응 혼합물에서 디-어덕트 화합물의 양을 중량 퍼센트 (wt%)로 기재한다. 상기 디-어덕트 화합물은 HEA로 말단-캡된 이소시아네이트기를 갖는 미반응 H12MDI에 상응한다. 전술된 바와 같이, 상기 디-어덕트 화합물은 화학식 HEA-H12MDI-HEA를 갖는다.

[0225] 디-어덕트 화합물의 농도 (wt%)는 겔 투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography) (GPC)에 의해 결정된다. Waters Alliance 2690 GPC 기구는 디-어덕트 농도를 결정하기 위해 사용된다. 이동상 (mobile phase)은 THF이다. 상기 기구는 일련의 세 개의 폴리머 랩 (Polymer Labs) 컬럼들을 포함한다. 각 컬럼은 300mm의 길이 및 7.5mm의 내부 직경을 갖는다. 상기 컬럼 중 둘 (컬럼 1 및 2)은 Agilent Technologies에 의해 Part No. PL1110-6504으로 시판되고, PLgel Mixed D 고정상 (stationary phase) (폴리스티렌 디비닐 벤젠 공중합체, 평균 입자 크기 = 5μm, 명시된 분자량 범위 = 200 - 400,000g/mol)으로 팩킹된다. 제3 컬럼 (컬럼 3)은 Agilent Technologies의 Part No. PL1110-6520로 시판되고, PLgel 100A 고정상 (폴리스티렌 디비닐 벤젠 공중합체, 평균 입자 크기 = 5 μm, 명시된 분자량 범위 = 4,000g/mol까지)으로 팩킹된다. 상기 컬럼들은 EasiCal PS-1 & 2 중합체 보정물질 키트 (calibrant kits) (Agilent Technologies Part Nos. PL2010-505 및 PL2010-0601)를 사용하여 162 - 6,980,000g/mol 범위의 폴리스티렌 표준 (polystyrene standards)으로 보정된다. 상기 GPC 기구는 하기 조건하에서 작동된다: 유속 = 1.0 mL/min, 컬럼 온도 = 40℃, 주입 부피 = 100 μL, 및 운전 시간 = 35분 (등용매 조건 (isocratic conditions)). 검출기는 40℃ 및 민감도 수준 4에서 작동되는 Waters Alliance 2410 시차 굴절계 (differential refractometer)이다. 상기 샘플들은 THF + 0.05% 톨루엔 블랭크 (blank)와 함께 두 번 주입된다.

[0226] 본 개시에서 제조된 올리고머에서 디-어덕트의 양 (wt%)은 전술한 GPC 시스템 및 기술을 사용하여 정량화된다. 보정 곡선은 THF 내에 공지의 양의 디-어덕트 화합물 (HEA-H12MDI-HEA)을 함유하는 표준 용액을 사용하여 얻어진다. 115.2μg/g, 462.6μg/g, 825.1μg/g, 및 4180μg/g의 디-어덕트 농도를 갖는 표준 용액은 제조된다. (여기에 사용된 바와 같은, 치수 "μg/g"은 총 용액 (디-어덕트 + THF)의 그램당 디-어덕트의 μg을 의미한다). 각 디-어덕트 표준 용액의 두 개의 100 μL 분액 (aliquot)은 보정 곡선을 얻기 위해 컬럼으로 주입된다. 상기 디-어덕트의 체류 시간은 대략 23분이고, 상기 디-어덕트의 GPC 피크의 면적은 측정되고 디-어덕트 농도로 상호관계를 나타낸다. 디-어덕트 농도의 함수에 따른 피크 면적의 선형 상관관계는 얻어진다 (상관 계수 ( $R^2$ ) = 0.999564).

[0227] 여기에서 제조된 올리고머 물질에서 디-어덕트 농도는 보정 (calibration)을 사용하여 결정된다. 샘플들은 THF에서 ~0.10g의 올리고머 물질을 희석시켜 ~1.5g의 시험 용액을 얻도록 제조된다. 상기 시험 용액은 GPC 기구를 통하여 흘리고, 상기 디-어덕트 화합물과 연관된 피크의 면적은 결정된다. μg/g의 단위의 상기 디-어덕트 농도는 피크 면적 및 보정 곡선으로부터 얻어지고, 상기 시험 용액의 중량 (g)을 곱하고, THF로 희석 전 올리고머 물질의 샘플의 중량으로 나뉘 wt%로 전환된다. 본 실시 예에서 제조된 12개의 올리고머 물질에 대한 디-어덕트 화합물의 wt%는 표 4에 보고된다.

**표 4**

[0228] 추가 HEA 첨가 및 디-어덕트 화합물 함량

| 샘플 | 추가 HEA (g) | 디-어덕트 화합물 (wt%) |
|----|------------|-----------------|
| 1  | 0.2        | 2.35            |
| 2  | 1.0        | 3.05            |
| 3  | 3.1        | 3.84            |
| 4  | 3.0        | 4.82            |
| 5  | 1.5 + 1.25 | 2.29            |
| 6  | 0          | 2.95            |
| 7  | 1.5        | 2.45            |
| 8  | 0          | 2.41            |
| 9  | 4.0        | 3.39            |



|    |     |      |
|----|-----|------|
| 10 | 4.0 | 2.93 |
| 11 | 8.0 | 2.85 |
| 12 | 4.0 | 3.38 |

[0229] 각각의 올리고머 물질에서 디-어덕트 화합물의 측정값은 적어도 2.35wt%이다. H12MDI, HEA, 및 PPG4000의 상대 물비에서의 변화를 통해, 본 개시자들은 전술된 화학식 4로 나타낸 타입의 폴리에테르 우레탄 화합물 및 전술된 화학식 5로 나타낸 타입의 향상된 농도의 디-어덕트 화합물을 포함하는 올리고머 물질을 생산하였다. 이하 좀 더 상세히 기재되는 바와 같이, 적어도 2.35wt%의 양으로 디-어덕트 화합물을 함유하는 올리고머 물질을 사용하여 형성된 코팅은 양호한 영률을 유지하면서 (폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물 단독 또는 더 소량의 디-어덕트 화합물과 조합된 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 화합물로부터 형성된 코팅과 비교하여) 상당히 개선된 인열 강도를 가질 수 있다.

[0230] 샘플 1-12에 상응하는 올리고머 물질은 코팅 조성물을 형성하기 위해 다른 성분과 개별적으로 조합된다. 상기 코팅 조성물에서 각 성분의 양은 하기 표 5에 기재된다. 올리고머 물질에 대한 표 5에서 항목은 본 실시 예의 반응에서 생산된 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 및 디-어덕트 화합물을 포함한다. 개별 코팅 조성물은 샘플 1-12에 상응하는 각각의 대표적인 올리고머 물질에 대해 만들어지고, 여기서 상기 올리고머 물질에서 디-어덕트 화합물의 양은 표 4에 기재된 양에 상응한다.

### 표 5

[0231] 코팅 조성물

| 성분                            | 양         |
|-------------------------------|-----------|
| 올리고머 물질                       | 50wt%     |
| Sartomer SR504                | 46.5wt%   |
| V-CAP/RC                      | 2wt%      |
| Lucirin TPO                   | 1.5wt%    |
| Irganox 1035                  | 1 pph     |
| 3-아크릴로옥시프로필 트리메톡시실란           | 0.8 pph   |
| 펜타에리스리톨 테트라키스(3-메르캅토 프로피오네이트) | 0.032 pph |

[0232] Sartomer SR504는 (Sartomer로부터 이용 가능한) 에톡실화(4)노닐페놀 아크릴레이트이다. V-CAP/RC는 (ISP Technologies로부터 이용 가능한) 것이다. Lucirin TPO는 (BASF로부터 이용 가능한) 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐 포스핀 산화물이고, 광개시제로 기능한다. Irganox 1035는 (BASF로부터 이용 가능한) 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-터트-부틸)-4-하이드록시-페닐]프로피오네이트]이고, 항산화제로 기능한다. 3-아크릴로옥시프로필 트리메톡시실란은 (Gelest로부터 이용 가능한) 접착 촉진제이다. (Aldrich로부터 이용 가능한) 펜타에리스리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)는 강도 첨가제이다. 영률은 코팅 조성물을 경화시켜 형성된 필름에 대해 측정된다. 습식 필름은 약 0.005"의 겹 두께를 갖는 인발-다운 박스의 도움으로 실리콘 이형지 (release paper) 상에서 캐스트된다. 필름은 D-전구 (bulb)에서/600 W로 Fusion Systems UV 경화 장치 (50% 전력 및 대략 12ft/min 벨트 속도)에 의해 (International Light으로부터 Light Bug model IL490에 의한 225 - 424nm의 파장 범위에 걸쳐 측정된) 1.2 J/cm<sup>2</sup>의 UV 선량으로 경화되어 필름 형태의 1차 코팅을 산출한다. 경화된 필름 두께는 약 0.0030" 내지 0.0035"이다.

[0233] 상기 필름은 시험 전 적어도 16시간 동안 숙성시킨다 (23℃, 50% 상대 습도). 필름 샘플은 절단 주형 (cutting template) 및 메스 (scalpel)를 사용하여 12.5 cm x 13 mm의 명시된 치수로 절단된다. 영률, 파단 인장 강도, 및 파단 연신율은 MTS Sintech 인장 시험기를 사용하여 상기 필름 샘플에 대해 측정된다. 영률은 응력-변형 곡선의 가장 가파른 기울기의 시작으로 정의된다. 필름은 5.1 cm의 초기 게이지 길이로 2.5 cm/min의 연신율에서 시험된다.

[0234] 인열 강도 (G<sub>0</sub>)는 MTS Sintech 인장 시험기로 측정된다. 코팅은 약 0.005"의 겹 두께를 갖는 인발-다운 박스의 도움으로 유리 플레이트 상에서 캐스트되고, 그 다음 즉시 1 J/cm<sup>2</sup>의 선량으로 UV 방사 하에서 경화된다. 경화된 필름의 형상 및 치수는 International Standard norm ISO 816 (제2판 1983-12-01) "Determination of tear strength of small test pieces (Delft test pieces)"에 따라 준비된다. 필름은 적어도 16시간 동안 23℃ ± 2℃로 및 50% 상대 습도 (RH)로 조건으로 유지된다. 초기 게이지 길이는 5.0 cm이고, 시험 속도는 0.1 mm/min으로

설정된다. 각 코팅의 3 내지 5 표본은 시험된다. 인열 강도 ( $G_0$ )는 하기 수학적 1과 같이 계산되고:

[0235] [수학적 1]

$$G_0 = \frac{\left( \frac{F_{break}}{B \cdot d} \cdot C \cdot \sqrt{\pi \frac{b}{2}} \right)^2}{E}$$

[0236] 여기서  $F_{break}$ 는 파단시 힘이고,  $b$ 는 슬릿 길이이며,  $d$ 는 두께이고,  $B$ 는 시험 조각의 폭이다.  $E$ 는 0.05% 및 2%의 신장율에서 응력으로부터 계산된 세그먼트 모듈러스 (segment modulus)이고,  $C$ 는 하기 수학적 2로 정의된 샘플 기하학이다:

[0238] [수학적 2]

$$C = \sqrt{\frac{1}{\cos\left(\frac{\pi b}{2B}\right)}}$$

[0239] 각각의 12개 코팅 조성물을 경화시켜 제조된 필름 샘플에 대한 영률 및 인열 강도 결과는 표 6에 요약된다. 표 6은 또한 각 코팅 조성물에 대해 사용된 올리고머 물질에 존재하는 디-어덕트 화합물의 함량을 반복 기재한다. 표 6에 나타난 결과는 디-어덕트 화합물의 농도를 증가시키기 위한 올리고머 물질의 변형이 인열 강도에서 확인한 증가를 유도하는 것을 나타낸다. 본 개시는 디-어덕트 화합물의 농도가 1차 섬유 코팅에 대해 바람직한 낮은 값의 영률을 보존하면서 섬유 코팅의 인열 강도에 영향을 미치는 것을 입증한다.

표 6

영률 및 인열 강도

| 샘플 | 영률 (MPa) | 인열 강도 (J/m <sup>2</sup> ) | 디-어덕트 화합물 (wt%) |
|----|----------|---------------------------|-----------------|
| 1  | 0.46     | 16.8                      | 2.35            |
| 2  | 0.54     | 20.5                      | 3.06            |
| 3  | 0.59     | 22.8                      | 3.84            |
| 4  | 0.72     | 26.5                      | 4.82            |
| 5  | 0.48     | 20.0                      | 2.29            |
| 6  | 0.55     | 23.4                      | 2.95            |
| 7  | 0.46     | 21.0                      | 2.45            |
| 8  | 0.50     | 23.7                      | 2.41            |
| 9  | 0.55     | 27.0                      | 3.39            |
| 10 | 0.51     | 26.1                      | 2.93            |
| 11 | 0.52     | 21.8                      | 2.85            |
| 12 | 0.55     | 22.9                      | 3.38            |

[0242] 도 4는 코팅 조성물의 올리고머 물질의 합성에 사용된 H12MDI의 몰비  $n$ 에 대한 영률의 의존성을 나타내는 그래프이다. 코팅 조성물의 올리고머 물질의 합성 동안 초기 반응 혼합물에 사용된 HEA 및 PPG4000의 몰비는 각각  $n-1$  및 2이다. 표 4에 나타난 바와 같이, 추가 HEA는 올리고머에 존재하는 잔여 이소시아네이트를 퀀칭하기 위해 반응 혼합물에 첨가된다. 데이터는 샘플 1-4 (3.5:2.5, 3.7:2.7, 3.85:2.85, 및 4:3으로 표지된 몰비를 갖는 데이터 점) 및 두 개의 관련 샘플 (3.1:2.1 및 4.5:3.5로 표지된 몰비를 갖는 데이터 점)에 대해 나타낸다. 영률은 코팅 조성물의 올리고머 물질의 합성에서 사용된 몰비  $n$ 의 값이 증가하면서 증가하는 것으로 관찰된다.

[0243] 도 5는 코팅 조성물의 올리고머 물질의 합성에서 사용된 H12MDI의 몰비  $n$ 에 대한 인열 강도의 의존성을 나타내

는 그래프이다. 초기 반응 혼합물에서 반응된 HEA 및 PPG4000의 몰비는, 잔여 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 표 4에 나타난 바와 같이 반응 혼합물에 첨가될 (몰비 n-1로 나타난 양을 넘는) 추가 HEA와 함께, 각각 n-1 및 2이다. 도 5에서 데이터는 n의 값이 증가하는 순서로 샘플 1-4에 대해 나타난다. 인열 강도는 코팅 조성물에 사용된 올리고머 물질의 합성에서 사용된 몰비 n의 값이 증가하면서 증가하는 것으로 관찰된다.

[0244] 샘플 1-4의 올리고머 물질은 초기 반응 혼합물에서 H12MDI:HEA:폴리올의 비가 3.5:2.5:2 내지 4:3:2 범위로 제조된다. 표 4에 나타난 양의 추가 HEA는 반응 조성물에 존재하는 잔여 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 나중에 첨가된다.  $p = 2$ 인 폴리올의 일정한 몰비 값에 대하여, H12MDI의 몰비 n이 3.5로부터 4로 증가함에 따라, 필름으로 형성화된 경화 코팅의 영률이 0.46MPa로부터 0.72MPa로 증가하는 것으로 관찰된다 (도. 4). 몰비의 증가와 함께 인열 강도에서 유사한 증가는 또한 H12MDI의 몰비 n가 3.5로부터 4로 증가와 함께 인열 강도가 17.8J/m<sup>2</sup>로부터 26.5J/m<sup>2</sup>로 증가하는 것으로 관찰된다 (도 5).

[0245] 샘플 1-5는 약 345ppm의 수분 함량을 갖는 HEA로 제조되고, 반면 샘플 6--10은 2500ppm의 수분 함량을 갖는 HEA로 제조된다. 3.5의 H12MDI 몰비 값 n을 갖는 샘플에 대하여 (샘플 6 및 8), 약 24시간 동안 60℃에서 연장된 가열 단계는 (전술된 IR 스트레칭 모드의 강도에 의해 평가된 것으로) 이소시아네이트기를 퀀칭하기에 충분하고, 추가 HEA가 필요하지 않다. 높은 인열 강도 ( $> 23 \text{ J/cm}^2$ )는 또한 (폴리올 반응물의 차이에도 불구하고) 샘플 6 및 8 모두에 대해 관찰된다. 샘플 7에서, 연장된 가열 단계는 사용되지 않고, 추가 HEA는 1-1.5시간 동안 60-64℃에서 초기 가열 후에 잔여 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 요구된다. 샘플 7의 올리고머 물질로부터 형성된 코팅은 약  $21 \text{ J/cm}^2$ 의 인열 강도를 갖는다. 샘플 6 및 8보다 더 높은 H12MDI 몰비 ( $n = 3.7$ )를 갖는, 샘플 9에 대하여, 추가 HEA는 24시간 동안 60℃에서 연장된 가열 단계에도 불구하고 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 요구된다. 샘플 9의 올리고머 물질로부터 제조된 코팅은 매우 높은 인열 강도 (거의  $27 \text{ J/m}^2$ )를 산출한다. 샘플 10은 샘플 9와 유사하게 제조되지만, 1-1.5시간 동안 60-64℃에서 초기 가열 후에 연장된 가열 단계에 적용되지 않고, 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 샘플 9와 같은 동일량의 추가 HEA를 요구한다. 샘플 10의 올리고머 물질로부터 제조된 코팅의 인열 강도는  $26.10 \text{ J/m}^2$ 의 인열 강도를 갖는다.

[0246] 샘플 11-12는 저 분자량 물질의 더 많은 분획을 갖는 폴리올을 사용하여 제조된다. 저 분자량의 더 많은 분획을 갖는 폴리올의 사용은, 저 분자량 물질의 더 작은 분획을 갖는 폴리올로 제조된 올리고머 물질 (예를 들어, 샘플 1)을 사용한 코팅 조성물로부터 제조된 코팅의 인열 강도보다 훨씬 더 높은, 약  $22 \text{ J/m}^2$  이상의 인열 강도를 갖는 코팅을 결과하는 것으로 관찰된다.

[0247] 또 다른 시험은 섬유 인발, 시험, 및 스크린에서 본 실시 예의 올리고머 물질로부터 형성된 코팅에서 결함 형성의 출현율 (prevalence)을 평가하기 위해 진행된다. 인식할 수 있는 결함 형성은  $20 \text{ J/m}^2$ 를 초과하는 인열 강도를 갖는 코팅에서 일어나지 않는 것으로 관찰된다. 하기 표 7은, 100 kpsi 또는 200 kpsi에서 스크린 시험 및 프루프 (proof) 시험되고, 200 kpsi에서 재스크린되는 경우, 다른 인열 강도를 갖는 코팅의 결함 성능을 나타낸다. 주어진 인장 응력 (예를 들어, 100 kpsi 또는 200 kpsi)으로 광섬유를 스크린 또는 프루프-시험하기 위하여, 응력은 두 개의 벨트 캡스틴 어셈블리 (belted capstan assemblies) 사이에서 유리에 적용된다. 캡스틴 어셈블리는 캡스틴 및 핀치 벨트 (pinch belt)로 이루어진다. 각 어셈블리 상에 핀치 벨트는 섬유 상에 압축 하중을 적용하기 위해 사용된다. 이 압축 하중은 페이아웃 (payout) 및 와인딩 장력 (winding tensions)으로부터 두 개의 벨트 캡스틴 어셈블리 사이에서 섬유 섹션에 프로프-시험 장력을 분리시킨다. 각 핀치 벨트가 이의 상응하는 캡스틴에 대하여 가압 됨에 따라, 이것은 상기 코팅에 부가적인 응력을 부여한다. 특히, 핀치 벨트 압축 및 전단 하중으로부터의 균일한 측면 스퀴시 하중 (lateral squish load)은 코팅-핀치 벨트 및 코팅-캡스틴 계면에서 스틱/슬립 상태에 의존하고, 섬유 내로부터 코팅에 대해 유리 풀링 (glass pulling)으로부터 결과한다. 코팅이 결함을 생성하지 않고 이 공정에 적용될 수 있는 것은 중요하다.

표 7

[0248] 스크린 시험 및 프루프 (Proof) 시험 동안 코팅 결함 형성

| 인열 강도<br>(J/m <sup>2</sup> ) | 영률<br>(MPa) | 100 kpsi에서<br>결함 | 200 kpsi에서<br>결함 | 200 kpsi 재스크린에서<br>결함 |
|------------------------------|-------------|------------------|------------------|-----------------------|
| 14                           | 0.42        | 있음               |                  |                       |
| 17-18                        | 0.48        | 없음               |                  | 있음                    |
| 19                           | 0.53        | 없음               | 있음               |                       |
| 20                           | 0.49        | 없음               | 5.6 %            |                       |
| 20                           | 0.49        | 없음               |                  |                       |
| 21                           | 0.62        |                  |                  | 50 %                  |

|      |      |    |    |       |
|------|------|----|----|-------|
| 21   | 0.49 | 없음 | 3% |       |
| 21   | 0.49 |    |    | 70.6% |
| 21   | 0.49 | 없음 | 없음 | 100%  |
| 21.5 | 0.74 | 없음 |    | 없음    |
| 22   | 0.48 |    |    | 40%   |
| 22   | 0.59 | 없음 |    | 54.2% |
| 23   | 0.6  |    |    | 75%   |
| 23   | 0.6  | 없음 |    | 없음    |
| 24   | 0.64 | 없음 |    | 없음    |
| 26   | 0.52 |    |    | 없음    |

[0249] 더 높은 인열 강도를 갖는 코팅은 다른 시험 조건하에서 더 적은 결함을 형성한다.

[0250] 샘플 5에서, H12MDI:HEA:폴리올 = 3.5:2.5:2의 물비를 갖는 올리고머 물질은 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 필요한 추가 HEA보다 많은 과잉의 HEA (1.25 g (90% 과잉)의 추가 포함으로 샘플 1과 유사한 방식으로 제조된다. 샘플 1 및 5와 비교하면, 90% 과잉의 HEA가 16.78J/m<sup>2</sup>로부터 19.99J/m<sup>2</sup>로 인열 강도의 증가를 결과하는 것으로 관찰되었다.

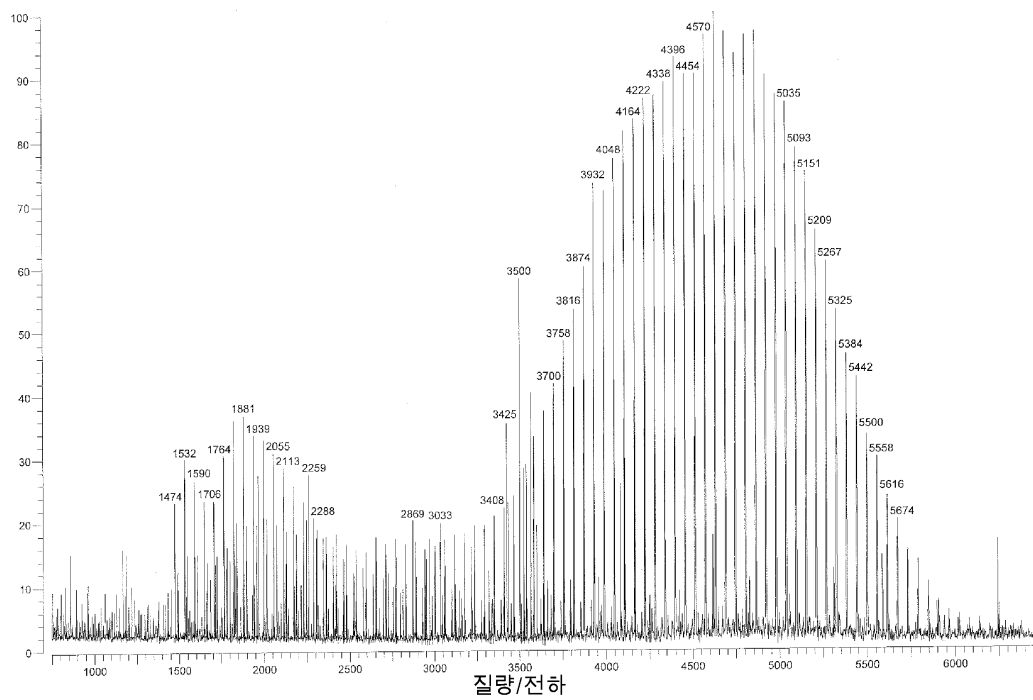
[0251] 상기 데이터로부터 유도된 결론은 (i) 올리고머 물질의 합성에서 높은 수분 함량을 갖는 HEA의 사용은 코팅의 인열 강도를 증가시킬 수 있고 (예를 들어, 샘플 1 및 7을 비교); (ii) n=3.5에 대하여, 올리고머 물질이 연장된 가열 단계 (60℃에서 24시간)에 노출된 경우, 초기 반응 혼합물의 HEA에 존재하는 물은 이소시아네이트기를 퀀칭하기에 충분하고, 추가 HEA가 요구되지 않으며 (예를 들어, 샘플 6 및 8); (iii) n=3.5에 대하여, 추가 HEA는 올리고머 물질이 연장된 가열 단계에 노출되지 않는 경우 이소시아네이트기를 퀀칭하기 위해 요구되고 (예를 들어, 샘플 7); (iv) n=3.5에 대하여, 연장된 가열 단계에 적용된 올리고머 물질로 형성된 코팅의 인열 강도는 연장된 가열 단계에 적용되지 않는 올리고머 물질로 형성된 코팅의 인열 강도보다 더 높으며 (예를 들어, 샘플 7과 샘플 6 및 8을 비교); (v) n=3.7에 대하여, 추가 HEA는 연장된 가열 단계가 완성되었는지와 상관없이 이소시아네이트기를 퀀칭하는데 요구되고 (예를 들어, 샘플 9 및 10을 비교); 및 (vi) n=3.7에 대하여, 상기 인열 강도는 연장된 가열 단계와 함께 및 연장된 가열 단계가 없는 올리고머 물질로 만들어진 코팅에 대해 유사하다 (예를 들어, 샘플 9 및 10을 비교).

[0252] 특별한 언급이 없는 한, 여기에서 서술된 어떤 방법의 단계들이 특정한 순서로 수행되는 것을 요구하는 것으로 해석되는 것을 의도하지 않는다. 따라서, 방법 청구항은 이의 단계를 수반하는 순서를 사실상 열거하지 않거나, 또는 상기 단계가 특정한 순서로 제한되는 청구항 또는 상세한 설명에서 구체적으로 언급되지 않는 경우, 어떤 특정 순서로 추정되는 것으로 의도되지 않는다.

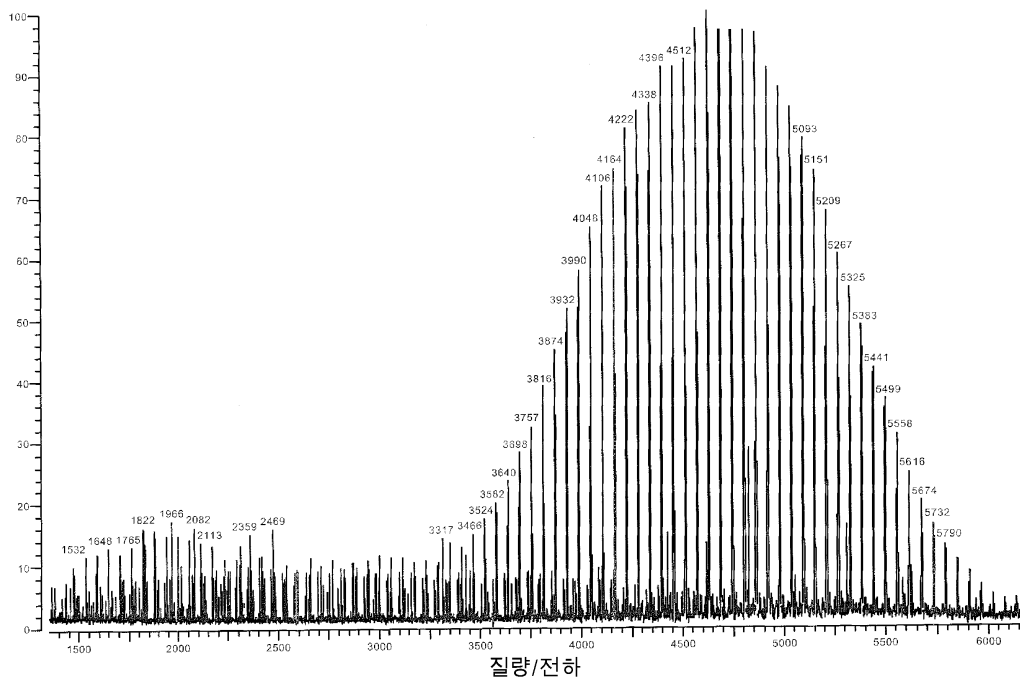
[0253] 다양한 변형 및 변경이 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 본 발명에 대해 만들어질 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명의 사상 및 물질을 혼입하는 개시된 구체 예의 변형, 조합, 서브-조합 및 변경은 기술분야에서 당업자에게 발생할 수 있기 때문에, 본 발명은 첨부된 청구항 및 이들의 균등물의 범주 내의 모든 것을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

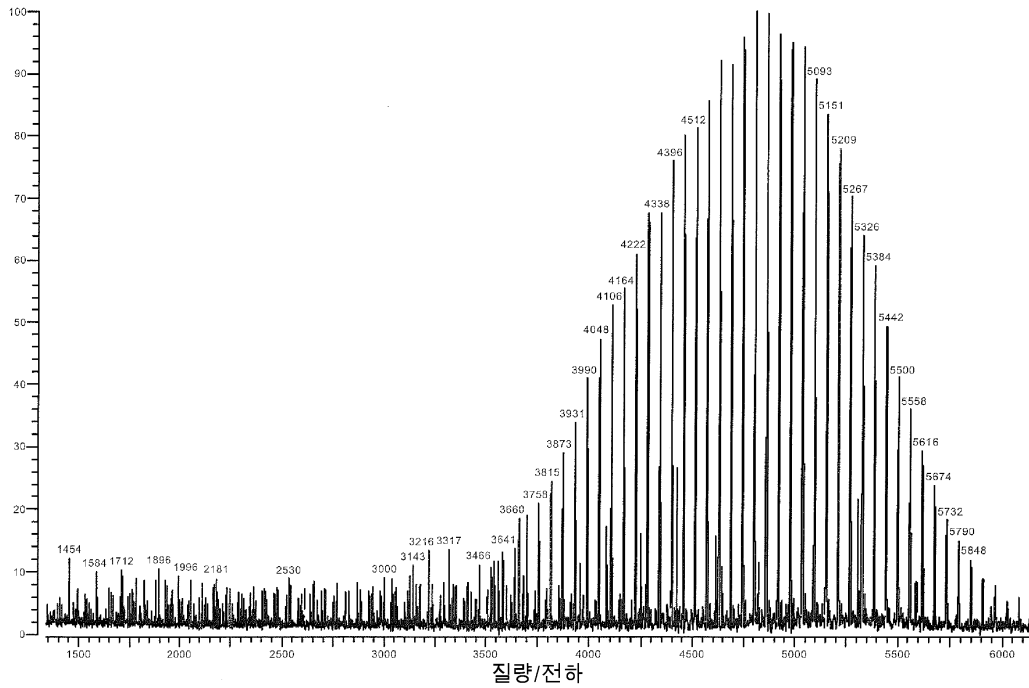
도면1



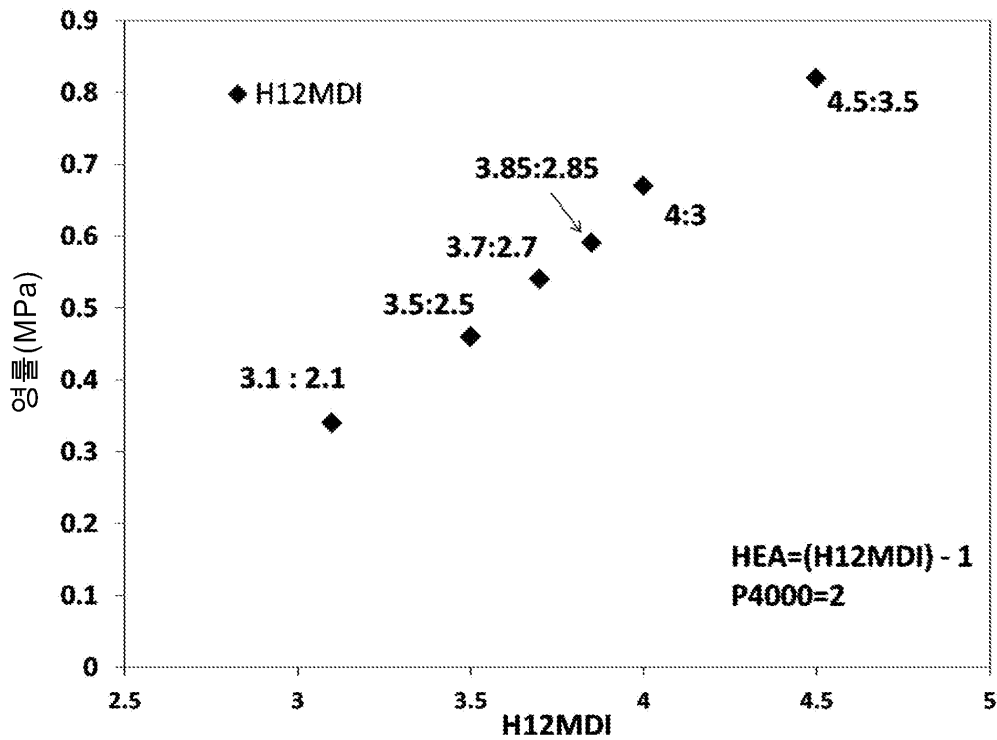
도면2



도면3



도면4



도면5

