(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0113775
(43) 공개일자 2009년11월02일

(51) Int. Cl.
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 175/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0036481
(22) 출원일자 2009년04월27일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
10 2008 021 151.6 2008년04월28일 독일(DE)

(71) 출원인
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 데-51368 레버쿠젠
(72) 발명자
좀머, 스테판
독일 51375 레버쿠젠 쥐르더스트라쎄 9
바이카르트, 얀
독일 51519 오덴탈-에르베리히 베르크스트라쎄 115아
루에만, 에르하르트
독일 29699 봄리츠 카스타닌베크 2
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 고분자량 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 내점착성 방사선-경화성 코팅 시스템

(57) 요 약

본 발명은 고분자량 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 내점착성 방사선-경화성 코팅 시스템, 그의 제조 방법, 페인트 및/또는 접착제로서의 코팅 시스템의 용도, 및 또한 이들 페인트 및/또는 접착제가 제공된 물품 및 기판을 기재한다.

특허청구의 범위

청구항 1

I) A) A1) 5 내지 300 mg KOH/g 고체의 OH 가를 갖고 고에너지 방사선에 노출시 에틸렌계 불포화 이중 결합에 의해 중합 반응하는 기를 포함하는, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 또는 폴리에테르 (메트)아크릴레이트로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 히드록실-함유 예비중합체 10 중량% 내지 80 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함),

A2) (메트)아크릴레이트기를 함유하고 35 내지 1000 mg KOH/g 고체의 OH 가를 갖는 하나 이상의 단량체성 알콜 0 중량% 내지 50 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함)

를 포함하는 히드록실-함유 성분 40 중량% 내지 80 중량%,

B) 이소시아네이트기에 대해 반응성이고 비이온성 기, 이온성 기 또는 이온성 기를 형성할 수 있는 기를 함유하고 폴리우레탄 분산액에 대한 분산 작용을 갖는 하나 이상의 화합물 0.1 중량% 내지 20 중량%,

C) C1) 3 내지 6의 관능가 및 92 내지 254 g/몰의 분자량을 갖는 히드록실- 및/또는 아민-관능성 단량체성 화합물 0.1 중량% 내지 10 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함)

및/또는

C2) 2.3 내지 4.0의 관능가 및 238 내지 4000 g/몰의 분자량을 갖는 히드록시- 및/또는 아민-관능성 폴리에스테르, C2, C3 및/또는 C4 폴리에테르 및 폴리에테르에스테르 0.1 중량% 내지 20 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함),

를 포함하는 히드록실- 및/또는 아민-함유 성분 0.1 중량% 내지 30 중량%,

D) 각각 32 내지 118 g/몰 범위의 분자량을 갖는 모노알콜 및/또는 디올, 1.0 내지 2.0의 관능가 및 각각 300 내지 4000 g/몰 범위의 분자량을 갖는 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, C2, C3 및/또는 C4 폴리에테르, 폴리에테르에스테르 및 폴리카르보네이트 폴리에스테르의 군에서 선택된 히드록실-관능성 화합물 0 중량% 내지 30 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함),

E) 모노아민, 디아민 및/또는 이관능성 아미노 알콜 0.1 중량% 내지 10 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함), 및

F) 하나 이상의 폴리이소시아네이트 10 중량% 내지 50 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함)

로부터 수득된 폴리우레탄 (단, (I)의 합성에서 폴리에폭시(메트)아크릴레이트의 사용은 제외됨), 및

II) 2.0 몰 이중 결합/kg 고체 초과의 이중 결합 밀도를 갖고 고에너지 방사선에 노출시 에틸렌계 불포화 화합물에 의해 중합 반응하는, 성분 (A1)의 군에서 선택된 올리고(메트)아크릴레이트 0 중량% 내지 40 중량%

를 포함하며, 여기서 성분 (A) 내지 (F) 및 성분 (II)의 분율의 합은 100 중량%이고, 코팅 시스템에 존재하는 (I) 및 (II)의 혼합물은 50 000 내지 3 000 000 g/몰 초과의 중량-평균 몰 중량 MW를 갖는 것인, 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (C1)이 3 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 지환족 트리올, 테트롤, 헥솔, 트리아민 및/또는 테트라아민을 포함하는 것인 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 (C1)이 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 소르비톨, 글루코스, 프룩토스, 디에틸렌트리아민 및/또는 트리에틸렌테트라아민을 포함하는 것인 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (C2)가 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 헥산디올, 부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 모노에틸렌 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 또는 언급된 디올들의 혼합물과 아디프산, 이소프탈산 및 프탈산 무수물의 반응 생성물의 군에서 선택된 폴리에스테르 알콜을 포함하는 것인 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리에스테르 알콜이 300 내지 4000 g/몰의 분자량을 갖는 것인 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 (C2)가 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및/또는 폴리테트라히드로푸란을 포함하는 것인 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서, 코팅 시스템에 존재하는 (I) 및 (II)의 혼합물이 100 000 내지 2 000 000 g/몰의 중량-평균 몰 중량 MW을 갖는 것인 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템.

청구항 8

제1항에 있어서, 적어도 개시제, 및 필요하다면, 고에너지 방사선에 의한 경화를 허용하는 추가 보조제 및 첨가제가 존재하는 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템.

청구항 9

i) 성분 A) 내지 D)를 성분 F)와 반응시켜 폴리우레탄 예비중합체를 얻는 단계,

ii) 성분 II를 단계 i)의 반응 생성물과 혼합하는 단계, 및

iii) 단계 ii) 후 수득된 혼합물을 물에 분산시켜 수성 폴리우레탄 분산액을 얻는 단계

를 포함하며, 여기서 적절하다면 성분 B)와 함께 도입된 (잠재적으로) 이온성 기는 성분 II의 혼합 전에, 도중 또는 후에, 또는 분산 전에, 도중 또는 후에 적어도 부분적으로 중화시키고,

폴리우레탄 예비중합체를 단계 i) 후 가능한 임의의 시점에 성분 E와 반응시키는 것인, 제1항에 따른 코팅 시스템의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 폴리우레탄 예비중합체의 나머지 유리 이소시아네이트기와 성분 (E)의 반응이 80% 내지 110%의 정도로 일어나는 것인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 단계 i)의 종료시 NCO 함량과 이론적으로 수득가능한 NCO 함량의 차이가 +2.0 중량% 내지 -1.0 중량%인 방법.

청구항 12

제1항에 따른 코팅 시스템을 포함하는 접착제 또는 페인트.

청구항 13

제12항에 따른 페인트로 코팅된 기판.

청구항 14

제13항에 있어서, 광물 언더베이스, 목재, 목질 재료, 가구, 목재 블록 마루판, 문, 창틀, 금속 물품, 플라스틱, 종이, 보드지, 코르크, 광물 기판, 텍스타일 및 가죽으로 구성된 군에서 선택된 기판.

청구항 15

제1항에 따른 코팅 시스템을 포함하는 이중-경화-시스템.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> <관련 출원에 대한 교차-참조>

<2> 본 출원은 2008년 4월 28일에 출원된 독일 특허 출원 제10 2008 021151호의 35 U.S.C. §119(a)-(d)하의 우선권을 주장한다.

<3> 본 발명은 고분자량 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 내점착성 방사선-경화성 코팅 시스템, 그의 제조 방법, 페인트 및/또는 접착제로서의 코팅 시스템의 용도, 및 또한 이들 페인트 및/또는 접착제가 제공된 물품 및 기판을 기재한다.

배 경 기 술

<4> 폴리우레탄 중합체를 기재로 하는 방사선-경화성 수성 코팅 시스템은 목재, 플라스틱 및 가죽을 비롯한 기판의 코팅에서 적용되고, 다수의 바람직한 특성, 예컨대 양호한 내화학약품성 및 기계적 안정성을 특징으로 한다. 특별한 장점은 고에너지 방사선에 의해 중합체에 존재하는 에틸렌계 이중 결합의 가교를 통한 폴리우레탄 탑 코트의 초급속 경화이다.

<5> 예를 들어, 목재/가구 코팅 또는 플라스틱의 코팅의 경우에서와 같이 많은 적용에서, 중요한 부분은 물의 증발 후 방사선 경화의 수행 전에 실질적 초기 물리적 건조에 의해 수행된다. 방사선 경화 전에 여전히 점성이 있는 필름 코팅을 갖는 기판은 적재될 수 없으며, 운송 과정에서 페인트샵에서 발생하는 종류의 아주 경미한 기계적 응력으로도 코팅 상에 자국 및 손상을 남길 수 있다. 따라서, 코팅되었으나 아직 방사선-경화되지 않은 기판의 운송 및 저장을 위해서는, 작업에 높은 수준의 비용 및 규격외 제품을 수용하기 위해서는 복잡성을 요하는 코팅기가 필요로 된다.

<6> 양호한 물리적 건조를 나타내는 현재까지 공지된 시스템은 그럼에도 불구하고 방사선 경화 전에는 여전히 매우 민감하다. 이는 수계 결합제를 가공하는 페인트샵에서의 통상적인 종류의 높은 대기 습도로 인해 방사선-경화되지 않은 필름이 팽윤하기 시작하여 연질이 되도록 하기 때문이다. 따라서 내점착성 코팅의 장점, 예컨대 취급 및 적층 저장의 용이성 역시 사라지게 된다.

<7> 물리적 건조 후 내점착성이고 높은 대기 습도에서도 내점착성을 유지하기에 충분한 내수성을 갖는 코팅을 수득하거나, 또는 예를 들어 의자와 같은 복잡한 형상의 물품에 대해 불완전한 방사선 경화의 경우에도 특정 정도의 내성을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 이러한 코팅 시스템의 사용은 페인팅 작업의 효율을 증가시키고 따라서 페이팅 비용을 감소시킬 것이다.

<8> 현대의 코팅 시스템에 부여되는 요구조건은 매우 다양하다. 따라서, 방사선-경화성 코팅 시스템이 물리적 건조 후에 내점착성인 경우의 장점뿐만 아니라; 그 보다도, 방사선 경화 후에 수득되는 필름은 높은 내화학약품성 및 양호한 기계적 강건함을 특징으로 해야 한다.

<9> 제EP-A 753 531호에는 히드록실-함유 폴리에스테르 아크릴레이트 및 폴리에폭시 아크릴레이트를 기재로 하는 우레탄 아크릴레이트 분산액이 기재되어 있다. 여기에 기재된 필름은 물리적으로 건조되나, 방사선 경화 전에는 내수성이 양호하지 않고, 또한 방사선 경화 후에는 용매에 대해 취약점을 갖는다. 상기 출원에서는, 3 이상의 관능가를 갖는 알콜 또는 아민이 고분자량 폴리우레탄 아크릴레이트를 제작하거나 또는 내점착성을 개선시키기 위해 의도된 방법으로 사용되지는 않는다.

<10> 제EP-A 942022호에는 폴리에폭시 아크릴레이트와 조합하여 히드록실-함유 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리우레탄 아크릴레이트를 기재로 하는 우레탄 아크릴레이트 분산액이 기재되어 있다. 기재된 코팅 시스템은 물리적으로 건조되어 투명코트 물질을 제공하나, 방사선 경화전에는 내수성이 부적절하다. 또한, 방향족 구성성분으로 인해, 폴리에폭시 아크릴레이트의 사용은 불량한 풍화 안정성을 야기한다. 유사하게, 폴리에폭시 아크릴레이트의 사용은 방사선 경화후 취약한 필름을 야기하고, 따라서 플라스틱 기판에 대한 불량한 접착을

야기한다.

<11> 히드록실-함유 폴리에스테르 아크릴레이트 및 폴리에테르 아크릴레이트를 기재로 하는 수성 방사선-경화성 폴리우레탄 분산액은 제EP-A 872 502호에 기재되어 있다. 상기 코팅 시스템은 물리적으로 건조되나 불량한 내점착성을 나타내는 필름을 야기한다. 내용매성도 유사하게 부적절하다. 내점착성을 의도적으로 개선시키기 위한 3 이상의 관능가를 갖는 알콜 또는 아민의 사용은 기재되어 있지 않다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 본 발명의 목적은 물리적 건조후 및 방사선 경화전 양호한 내점착성을 갖는 코팅을 제공하는 수성 방사선-경화성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템을 제공하는 것이다. 이들 코팅은 방사선 경화 없이도 충분한 내수성을 보유하며, 따라서 증가된 대기 습도의 경우에도 내점착성이 유지된다. 또한, 방사선 경화후, 필름 코팅은 기계적으로 강건하고 화학물질에 매우 내성이 있다.

<13> 상기 목적은 분산액으로 존재하는 폴리우레탄의 제조에 3 이상의 관능가를 갖는 아민 및 알콜을 사용함으로써 달성되었다.

<14> <발명의 요약>

<15> 따라서, 본 발명은

<16> I) A) A1) 5 내지 300 mg KOH/g 고체의 OH 가를 갖고 고에너지 방사선에 노출시 에틸렌계 불포화 이중 결합에 의해 중합 반응하는 기를 포함하는, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 또는 폴리에테르 (메트)아크릴레이트로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 히드록실-함유 예비중합체 10 중량% 내지 80 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함),

<17> A2) (메트)아크릴레이트기를 함유하고 35 내지 1000 mg KOH/g 고체의 OH 가를 갖는 하나 이상의 단량체성 알콜 0 중량% 내지 50 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함)

<18> 를 포함하는 히드록실-함유 성분 40 중량% 내지 80 중량%,

<19> B) 이소시아네이트기에 대해 반응성이고 비이온성 기, 이온성 기 또는 이온성 기를 형성할 수 있는 기를 함유하고 폴리우레탄 분산액에 대한 분산 작용을 갖는 하나 이상의 화합물 0.1 중량% 내지 20 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함),

<20> C) C1) 3 내지 6의 관능가 및 92 내지 254 g/몰의 분자량을 갖는 히드록실- 및/또는 아민-관능성 단량체성 화합물 0.1 중량% 내지 10 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함)

<21> 및/또는

<22> C2) 2.3 내지 4.0의 관능가 및 238 내지 4000 g/몰의 분자량을 갖는 히드록시- 및/또는 아민-관능성 폴리에스테르, C2, C3 및/또는 C4 폴리에테르 및 폴리에테르에스테르 0.1 중량% 내지 20 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함)

<23> 를 포함하는 히드록실- 및/또는 아민-함유 성분 0.1 중량% 내지 30 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함),

<24> D) 각각 32 내지 118 g/몰 범위의 분자량을 갖는 모노알콜 및/또는 디올, 1.0 내지 2.0의 관능가 및 각각 300 내지 4000 g/몰 범위의 분자량을 갖는 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, C2, C3 및/또는 C4 폴리에테르, 폴리에테르에스테르 및 폴리카르보네이트 폴리에스테르의 군에서 선택된 히드록실-관능성 화합물 0 중량% 내지 30 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함),

<25> E) 모노아민, 디아민 및/또는 이관능가 아미노 알콜 0.1 중량% 내지 10 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함),

<26> F) 하나 이상의 폴리이소시아네이트 10 중량% 내지 50 중량% (성분 (A) 내지 (F) 및 (II)의 합을 기준으로 함)

<27> 로부터 수득된 폴리우레탄 (단, (I)의 합성에서 폴리에폭시(메트)아크릴레이트의 사용은 제외됨), 및

<28> II) 2.0 몰 이중 결합/kg 고체 초과의 이중 결합 밀도를 갖고 고에너지 방사선에 노출시 에틸렌계 불포화 화합

물에 의해 중합 반응하는, 성분 (A1)의 군에서 선택된 올리고(메트)아크릴레이트 0 중량% 내지 40 중량%

<29> 를 포함하며, 여기서 성분 (A) 내지 (F) 및 성분 (II)의 분율의 합은 100 중량%이고, 코팅 시스템에 존재하는 (I) 및 (II)의 혼합물은 50 000 내지 3 000 000 g/몰 초과의 중량-평균 몰 중량 MW를 갖는 것인, 방사선-경화성 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템을 제공한다.

<30> 본 발명은

<31> i) 성분 A) 내지 D)를 성분 F)와 반응시켜 폴리우레탄 예비중합체를 얻는 단계,

<32> ii) 성분 II를 단계 i)의 반응 생성물과 혼합하는 단계, 및

<33> iii) 단계 ii) 후 수득된 혼합물을 물에 분산시켜 수성 폴리우레탄 분산액을 얻는 단계

<34> 를 포함하며, 여기서 적절하다면 성분 B)와 도입된 (잠재적으로) 이온성 기는 성분 II의 혼합 전에, 도중 또는 후에, 또는 분산 전에, 도중 또는 후에 적어도 부분적으로 중화시키고,

<35> 폴리우레탄 예비중합체는 가능한 단계 i) 후 임의의 시점에 성분 E와 반응하는 것인, 본 발명의 코팅 시스템의 제조 방법을 추가로 제공한다.

과제 해결수단

<36> 본 발명의 방법은 성분 (A), (B), (C) 및 (D)를 초기 충전물로서 반응기에 도입하고, 적절하다면 물과 혼화성이나 이소시아네이트기에 대해 불활성인 용매로 희석하고, 30 내지 80℃의 온도로 가열하고, 적절하다면 폴리이소시아네이트(들) (F)와의 반응 전에 이소시아네이트 첨가 반응 촉매를 화합물 (A), (B), (C) 및 (D)의 혼합물에 첨가하고, (A), (B), (C) 및 (D) 중 이소시아네이트-반응성기 대 이소시아네이트기 (F)의 몰 비율은 1:0.8 내지 1:2.5의 범위이고, 단계 i)에 따라 수득가능한 폴리우레탄을 아세톤 중 올리고(메트)아크릴레이트 (II)와 용해시켜, 올리고(메트)아크릴레이트/아세톤 용액을 얻고; 격렬하게 혼합하여, 단계 iii)에 따라, 이 용액을 아민 또는 아민들 (E)를 함유하는 분산수에 도입하거나, 또는 반대로, 분산수/아민 혼합물을 폴리우레탄 올리고(메트)아크릴레이트/아세톤 용액에 첨가하는 경우 이롭다. 적절하다면, 아세톤은 차후에 증류시킨다.

<37> 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한, 물리적 건조후 내점착성인 방사선-경화성 코팅 시스템을 추가로 제공한다.

<38> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템은 성분 (B)에 의해 도입되는 산 및/또는 염기의 중화 정도가 50% 내지 125%인 경우 이롭다. 100% 초과의 중화 정도는 중합체-결합된 산 또는 염기와 비교하여 중화를 위해 각각 과량의 염기 또는 산을 사용한 것을 의미한다.

<39> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템은 성분 (E)을 통한 예비중합체의 나머지 유리 이소시아네이트기의 반응이 35% 내지 150%의 정도로 일어나는 경우 이롭다. 화학양론적 양 이하의 아민 (E)이 사용되는 경우, 나머지 유리 이소시아네이트기는 물과의 반응에 의해 천천히 소모된다. 과량의 아민 (E)이 사용되는 경우, 임의의 미반응된 이소시아네이트기는 더이상 존재하지 않고, 아민-관능성 폴리우레탄이 수득된다.

<40> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템은 3 내지 6의 관능가 및 92 내지 254 g/몰 범위의 분자량을 갖는 히드록시- 및/또는 아민-관능성 화합물 0.1 중량% 내지 10 중량%

<41> 및/또는

<42> 2.5 내지 4.0의 관능가 및 238 내지 4000 g/몰 범위의 분자량을 갖는 히드록시- 및/또는 아민-관능성 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, C2, C3 및/또는 C4 폴리에테르, 폴리에테르에스테르 및 폴리카르보네이트 폴리에스테르 0.1 중량% 내지 20 중량%가 존재하는 경우 이롭다.

<43> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템은 여기에 존재하는 (I) 및 (II)의 혼합물이 바람직하게는 100 000 내지 2 000 000 g/몰, 보다 바람직하게는 150 000 내지 1 000 000 g/몰의 중량-평균 몰 중량 MW를 갖는 경우 이롭다.

<44> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템은 아세톤성 용액 중 성분 (E)와 폴리우레탄 예비중합체의 반응이 성분 (II)의 첨가 전에 또는 후에 수행되는 경우 이롭다.

<45> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템은 수성 폴리우레탄 분산액이 적어도 개시제, 및 적절하다면, 고에너지 방사선에 의한 경화를 허용하는 추가 보조제 및 첨가제를 추가로 포함하는 경우 이롭다.

<46> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템은 수성 폴리우레탄 분산액이 유기 용매를 5 중량% 미만으로 함유하는 경우 이롭다.

<47> 본 발명은 접착제 및/또는 내점착성 투명한 니스 또는 채색된 페인트의 제조를 위한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템의 용도를 추가로 제공한다.

<48> 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템을 포함하는 채색된 페인트의 내점착성 투명한 니스를 추가로 제공한다.

<49> 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템을 포함하는 접착제를 추가로 제공한다.

<50> 본 발명은 코팅된 기판의 제조를 위한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템을 포함하는 경질 투명한 니스 또는 채색된 페인트의 용도를 추가로 제공한다.

<51> 본 발명은 2종 이상의 물질로부터 제작된 물품의 제조를 위한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템을 포함하는 접착제의 용도를 추가로 제공한다.

<52> 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템을 포함하는 내점착성 투명한 니스 또는 채색된 페인트를 포함하는 기판을 추가로 제공한다.

<53> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템을 포함하는 내점착성 투명한 니스 또는 채색된 페인트를 포함하는 기판은 목재, 목질 재료, 가구, 목재 블록 마루판, 문, 창틀, 금속 물품, 플라스틱, 종이, 보드지, 코르크, 광물 기판, 텍스타일 또는 가죽으로 구성된 군에서 선택되는 경우 이롭다.

<54> 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템을 포함하는 접착제를 포함하는 물품을 추가로 제공한다.

<55> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템을 포함하는 접착제를 포함하는 물품은 목재, 목질 재료, 가구, 목재 블록 마루판, 문, 창틀, 금속 물품, 플라스틱, 종이, 보드지, 코르크 또는 가죽으로 구성된 군에서 선택된 2종 이상의 유사한 및/또는 상이한 물질로 제작되는 경우 이롭다.

<56> 성분 (A)는 성분 (A1) 및 임의로 성분 (A2)를 포함한다.

<57> 성분 (A1)은 불포화 기를 함유하는 올리고머 및 중합체를 포함한다. 불포화 기를 함유하는 이들 올리고머 및 중합체는 알릴 에테르 구조적 단위를 갖는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르에스테르 (메트)아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르, 및 언급된 화합물들의 조합의 군에서 선택된다.

<58> 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 중에서, 성분 (A1)로서 15 내지 300 mg KOH/g 고체, 바람직하게는 60 내지 200 mg KOH/g 고체 범위의 OH 가를 갖는 히드록실-함유 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트가 사용된다. 히드록실-관능성 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 (A1)의 제조에서, 총 7개 군의 단량체 구성성분이 사용될 수 있다:

<59> 제1 군 (a)는 알칸디올 또는 디올 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 알칸디올은 62 내지 286 g/몰 범위의 분자량을 갖는다. 알칸디올은 바람직하게는 에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 2-에틸-2-부틸프로판디올의 군에서 선택된다. 바람직한 디올은 에테르 산소를 함유하는 디올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리부틸렌 글리콜 (200 내지 4000, 바람직하게는 300 내지 2000, 보다 바람직하게는 450 내지 1200 g/몰 범위의 분자량을 가짐) 이다. ε-카프로락톤 또는 다른 락톤과 상기 언급된 디올의 반응 생성물이 유사하게 디올로서 사용될 수 있다.

<60> 제2 군 (b)는 3 이상의 관능가 및 92 내지 254 g/몰 범위의 분자량을 갖는 알콜, 및/또는 이들 알콜로부터 출발하여 제조된 폴리에테르를 포함한다. 특히 바람직한 3 이상의 관능가를 갖는 알콜은 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다. 한 특히 바람직한 폴리에테르는 트리메틸올프로판 1 몰과 에틸렌 옥시드 4 몰의 반응 생성물이다.

<61> 제3 군 (c)는 모노알콜을 포함한다. 특히 바람직한 모노알콜은 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1- 및 2-부탄올, 1-헥산올, 2-에틸헥산올, 시클로헥산올 및 벤질 알콜의 군에서 선택된다.

<62> 제4 군 (d)는 104 내지 600 g/몰 범위의 분자량을 갖는 디카르복실산 및/또는 그의 무수물을 포함한다. 바람직한 디카르복실산 및 그의 무수물은 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테트라히드로프탈산, 테트라히드로프탈

산 무수물, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 무수물, 시클로헥산디카르복실산, 말레산 무수물, 푸마르산, 말론산, 숙신산, 숙신산 무수물, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 세바크산, 도데칸디산, 제6 군 (f)에 나열된 지방산의 수소화된 이량체의 군에서 선택된다.

<63> 제5 군 (e)는 트리멜리트산 또는 트리멜리트산 무수물을 포함한다.

<64> 제6 군 (f)는 벤조산, 시클로헥산카르복실산, 2-에틸헥산산, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산의 군에서 선택된 모노카르복실산, 및 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 베헨산, 세로틴산, 팔미톨레산, 올레산, 이코센산, 리놀레산, 리놀렌산 및 아라키돈산의 군에서 선택된 천연 및 합성 지방산을 포함한다.

<65> 제7 군 (g)는 아크릴산, 메타크릴산 및/또는 이량체성 아크릴산을 포함한다.

<66> 적합한 히드록실-함유 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 (A1)은 군 (d) 또는 (e)로부터의 하나 이상의 구성성분 및 군 (g)로부터의 하나 이상의 구성성분과 군 (a) 또는 (b)로부터의 하나 이상의 구성성분의 반응 생성물을 포함한다.

<67> 군 (a)로부터의 특히 바람직한 구성성분은 에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 에테르 산소 함유 디올 (디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜의 군에서 선택됨)의 군에서 선택된다. 군 (b)로부터의 바람직한 구성성분은 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 트리메틸올프로판 1 몰과 에틸렌 옥시드 4 몰의 반응 생성물의 군에서 선택된다. 군 (d) 및 (e)로부터의 특히 바람직한 구성성분은 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 무수물, 말레산 무수물, 푸마르산, 숙신산 무수물, 글루타르산, 아디프산, 도데칸디산, 제6 군 (f) 하에 나열된 지방산의 수소화된 이량체, 및 트리멜리트산 무수물의 군에서 선택된다. 군 (g)로부터의 바람직한 구성성분은 아크릴산이다.

<68> 필요하다면, 공지된 분산 작용을 갖는 기를 이들 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트에 혼입할 수도 있다. 예를 들어, 알콜 성분으로서, 폴리에틸렌 글리콜 및/또는 메톡시폴리에틸렌 글리콜을 비례적으로 사용할 수 있다. 화합물로서, 알콜로부터 출발하여 제조되는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 그의 블록 공중합체, 및 또한 이들 폴리글리콜의 모노메틸 에테르를 사용할 수 있다. 500 내지 1500 g/몰 범위의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르가 특히 적합하다.

<69> 에스테르화 후, 나머지 유리 비에스테르화된 카르복실기, 특히 (메트)아크릴산 몇몇을 모노-, 디- 또는 폴리에폭시드와 반응시킬 수도 있다. 바람직한 에폭시드는 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 비스페놀 A, 비스페놀 F, 헥산디올 및/또는 부탄디올의 글리시딜 에테르 또는 그의 에톡시화된 및/또는 프로폭시화된 유도체이다. 이 반응은 특히 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 OH 가를 증가시키기 위해 사용될 수 있으며, 이는 에폭시드/산 반응이 각각 하나의 OH 기를 생성하기 때문이다. 얻어지는 생성물의 산가는 0 내지 20 mg KOH/g, 바람직하게는 0 내지 10 mg KOH/g, 보다 바람직하게는 0 내지 5 mg KOH/g 고체이다. 반응은 바람직하게는 촉매, 예컨대 트리페닐포스핀, 티오디글리콜, 암모늄 할라이드 및/또는 포스포늄 할라이드 및/또는 지르코늄 화합물 또는 주석 화합물, 예컨대 주석(II) 에틸헥사노에이트에 의해 촉매된다.

<70> 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 제조는 제DE-A 4 040 290호의 제3면 25줄 내지 제6면 24줄, 제DE-A 3 316 592호의 제5면 14줄 내지 제11면 30줄, 및 문헌 [P.K.T. Oldring (Ed.) in Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London]의 제123면 내지 제135면에 기재되어 있다.

<71> 유사하게, 성분 (A1)로서 폴리에테르와 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 반응으로부터 유래되는 히드록실-함유 폴리에테르 (메트)아크릴레이트가 적합하다. 폴리에테르는 트리메틸올프로판, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 부탄디올 및 헥산디올의 군에서 선택된 임의의 원하는 히드록시- 및/또는 아민-관능성 출발물질 분자에 대해 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및/또는 테트라히드로푸란과의 공중합체, 블록 공중합체 또는 단독중합체의 군에서 선택된다.

<72> 불포화 화합물 뿐만 아니라, 성분 (A1)은 바람직하게는 또한 NCO-반응성 화합물, 보다 특히 히드록실기를 갖는다. 이들 히드록실기에 의해 폴리우레탄 프레임워크로 부분적으로 또는 완전히 혼입된다.

<73> 바람직한 성분 (A1)은 히드록실기 뿐만 아니라 불포화 기를 갖는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르

(메트)아크릴레이트 및 폴리에테르에스테르 (메트)아크릴레이트의 군에서 선택된 화합물이다.

<74> 성분 (A1)로서 히드록실-관능성 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 및 폴리에테르 (메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.

<75> 또한, 성분 (A1)의 화합물을 단독으로 또는 하기 화합물 (A2)와 조합하여 사용할 수 있다.

<76> 성분 (A2)는 (메트)아크릴레이트기를 함유하고 35 내지 1000 mg KOH/g 범위의 OH 가, 바람직하게는 130 내지 966 mg KOH/g 고체 범위의 OH 가를 갖는 하나 이상의 단량체성 알콜을 포함한다. (메트)아크릴레이트기를 함유하는 이러한 종류의 알콜은 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 카프로락톤-연장된 변형, 예컨대 펨큐어(Pemcure)® 12A (코그니스(Cognis), DE), 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 다가 알콜, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 에톡시화된, 프로폭시화된 또는 알콕시화된 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨 또는 그의 기술적 혼합물의 평균 모노-히드록시관능성 디-, 트리-, 테트라- 또는 펜타-(메트)아크릴레이트의 군에서 선택되며, 성분 (A), (B), (C), (D) 및 (F)의 부가물로의 (A2)의 혼입은 여전히 유리 상태인 히드록실 관능기를 통해 수행된다.

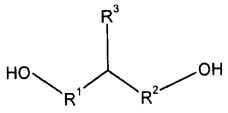
<77> 또한, 성분 (A2)로서 임의로 이중 결합을 함유하는 단량체성 에폭시드 화합물과 이중 결합을 함유하는 산의 반응으로부터 수득가능한 알콜을 사용할 수도 있다. 바람직한 반응 생성물은 삼차 포화 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르 또는 글리시딜 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴산의 군에서 선택된다. 삼차 포화 모노카르복실산은 2,2-디메틸부티르산, 에틸메틸부티르산, 에틸메틸펜탄산, 에틸메틸헥산산, 에틸메틸헵탄산 및 에틸메틸옥탄산의 군으로부터 유래된다.

<78> 성분 A2로서 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 및 (메트)아크릴산과의 글리시딜 에틸메틸헵타노에이트의 부가물 및 그의 기술적 혼합물이 매우 특히 바람직하다.

<79> 성분 (B)는 이소시아네이트기에 대해 반응성이고 수성 폴리우레탄 분산액을 위한 분산 작용을 갖는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 이소시아네이트기에 대해 반응성이고 분산 작용을 갖는 화합물은 산, 염기, 이온성 화합물 및 에테르기를 함유하는 화합물을 의미한다. 바람직한 산 및 염기는 히드록실, 아미노 및 티올 기의 군에서 선택된 기를 가지며, 이를 통해 성분 (A), (C), (D) 및 (F)의 반응 생성물로의 혼입이 수행되고, 그의 이소시아네이트-반응성기는 후속적으로 술포늄 염, 암모늄 염, 카르복실레이트 염 및 술포네이트 염의 군에서 선택된 분산 작용을 갖는 상응하는 기로 전환된다. 특히 바람직한 산, 염기 및 이온성 화합물은 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디아미노카르복실산, 모노- 및 디히드록시술폰산, 모노- 및 디아미노술폰산, 모노- 및 디히드록시포스폰산, 모노- 및 디아미노포스폰산 및 그의 염, 예컨대 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, N-(2-아미노에틸)알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산, 에틸렌디아민프로필- 또는 -부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민에틸술폰산, 말산, 시트르산, 글리콜산, 락트산, 글리신, 알라닌, 타우린, 리신, 3,5-디아미노벤조산, 이소포론디아민 (1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산 또는 IPDA) 및 아크릴산의 부가물 (제EP-A 916 647호, 실시예 1) 및 그의 알칼리 금속 또는 암모늄 염, 부트-2-엔-1,4-디올과 중아황산나트륨의 부가물, 폴리에테르술포네이트, 제DE A 2 446 440호의 제5면 내지 제9면의 화학식 I 내지 III에 기재된 2-부텐디올 및 $NaHSO_3$의 프로폭시화된 부가물, 및 또한 N-메틸디에탄올아민, 및 카르복시 또는 카르복실레이트 및/또는 술포네이트 기 및/또는 암모늄 기를 보유하는 화합물의 군에서 선택된다. 특히 바람직한 이온성 화합물은 이온성 기로서 카르복실 및/또는 술포네이트 기를 포함하는 화합물, 예컨대 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산의 염 또는 이소포론디아민 및 아크릴산의 부가물의 염 (제EP 916 647 A1호, 실시예 1) 및 또한 디메틸올프로피온산의 염이다.

<80> 에테르기를 함유하는 바람직한 화합물은 알콜로부터 출발하여 제조되는, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 그의 블록 공중합체, 및 또한 이들 폴리글리콜의 모노메틸 에테르의 군에서 선택된다. 1 내지 3의 관능가를 갖는 선형 구조의 폴리에테르, 뿐만 아니라 하기 화학식 1의 화합물이 바람직하다.

화학식 1



<81>

<82> 상기 식에서,

<83> R^1 및 R^2는 각각 서로 독립적으로 1 내지 18개의 C 원자를 갖는 이가 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼이고, 이는 산소 및/또는 질소 원자에 의해 개재될 수 있으며, R^3은 알콕시를 말단기로 하는 폴리에틸렌 옥시드 라디칼이다.

<84> 바람직한 폴리에테르는 분자 당 평균 5 내지 70개, 바람직하게는 7 내지 55개의 에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 일관능가 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜의 군에서 선택되며, 이는 통상적인 방법으로 적합한 출발물질 분자의 알콕시화에 의해 수득가능한 종류이며, 문헌 [Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim, pages 31-38]에 기재되어 있다.

<85> 이러한 목적에 바람직한 출발물질 분자는 포화 모노알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체성 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체성 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레일 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체성 크레졸 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니실 알콜 또는 신나밀 알콜, 이차 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 및 또한 헤테로시클릭 이차 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 및 1H-피라졸의 군에서 선택된다. 특히 바람직한 출발물질 분자는 포화 모노알콜, 디에틸렌 글리콜 모노메틸, 모노에틸 및 모노부틸 에테르의 군에서 선택된다. 디에틸렌 글리콜 모노메틸, 모노에틸 또는 모노부틸 에테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

<86> 알콕시화 반응에 적합한 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이며, 이는 알콕시화 반응에서 임의의 순서로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

<87> 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜은 순수한 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르이거나, 또는 알킬렌 옥시드 단위의 30 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상이 에틸렌 옥시드 단위로 구성된 혼합된 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다. 바람직한 비이온성 화합물은 에틸렌 옥시드 단위 40 몰% 이상 및 프로필렌 옥시드 단위 60 몰% 이하를 함유하는 일관능성 혼합된 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.

<88> 언급된 산은 중화제, 예컨대 트리에틸아민, 에틸디이소프로필아민, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸에탄올아민, 암모니아, N-에틸모르폴린, LiOH, NaOH 및/또는 KOH와의 반응에 의해 상응하는 염으로 전환된다. 이러한 경우 중화 정도는 50% 내지 125%이다.

<89> 성분 (C)는 성분 (C1) 및/또는 성분 (C2)를 포함한다.

<90> 성분 (C1)은 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 지환족 트리올, 테트롤 및 헥솔 및 또한 트리아민 및 테트라아민의 군에서 선택된다. 바람직한 트리올은 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 트리메틸올부탄이다. 바람직한 테트롤은 펜타에리트리톨 및 디트리메틸올프로판의 군에서 선택된다. 바람직한 헥솔은 디펜타에리트리톨, 소르비톨 및 헥소스, 예컨대 글루코스 및 프룩토스이다. 바람직한 트리아민 및 테트라아민은 디에틸렌트리아민 및 트리에틸렌테트라아민이다.

<91> 트리올 글리세롤 및 트리메틸올프로판, 테트롤 디트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨, 및 헥솔 디펜타에리트리톨이 매우 특히 바람직하다.

<92> 성분 (C2)는 2.3 내지 4.0의 관능가 및 238 내지 4000 g/몰 범위의 분자량을 갖는 히드록실- 및/또는 아민-관능성 폴리에스테르, C2, C3 및/또는 C4 폴리에테르 및 폴리에테르에스테르를 포함한다.

<93> 바람직한 히드록실-관능성 폴리에스테르 알콜은 모노-, 디-, 트리- 및/또는 폴리올과 지방족, 지환족 및/또는 방향족 모노-, 디-, 트리- 및/또는 폴리카르복실산을 기재로 한다. 특히 바람직한 폴리에스테르 알콜은 300 내지 4000, 바람직하게는 300 내지 2500의 분자량을 갖는, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 헥산디올, 부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 모노에틸렌 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 또는 언급된 디올들의 혼합물과 아디프산, 이소프탈산 및 프탈산 무수물의 반응 생성물의 군에서 선택된다.

<94> 바람직한 히드록실-관능성 폴리에테롤은 (C1)에서 언급된 삼관능가 내지 육관능가 출발물질 분자와 알킬렌 옥시드의 반응에 의해 또는 시클릭 에테르의 중합에 의해 수득가능한 반응 생성물의 군에서 선택된다. 238 내지 4000 g/몰의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 글리콜, 및 또한 500 내지 4000 g/몰, 바람직하게는 800 내지 3000 g/몰 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리테트라히드로푸란이 특히 바람직하다.

<95> 성분 (D)는 각각 32 내지 118 g/몰 범위의 분자량을 갖는 모노알콜 및/또는 디올, 1.0 내지 2.0의 관능가 및 각각 300 내지 4000 g/몰 범위의 분자량을 갖는, 히드록실-관능성 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, C2, C3 및/또는 C4 폴리에테르, 폴리에테르에스테르, 폴리카르보네이트 폴리에스테르의 군에서 선택된 히드록실-관능성 화합물을 포함한다.

<96> 성분 (D)의 바람직한 디올은 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 아르지방족 또는 지환족 모노알콜 및/또는 디올의 군에서 선택된다. 모노알콜은 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 2-프로판올, 2-부탄올 및 2-에틸헥산올의 군에서 선택된다. 바람직한 디올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 트리메틸펜탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 수소화된 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판), 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 2,2-디메틸-3-히드록시프로피오네이트의 군에서 선택된다. 1,4-부탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 1,6-헥산디올이 특히 바람직하다.

<97> 300 내지 4000 g/몰, 바람직하게는 500 내지 2500 g/몰 범위의 수-평균 분자량을 갖는 바람직한 올리고머 및/또는 고분자량 디올 또는 아미노 알콜, 예컨대 히드록실-관능성 올리고머 및/또는 중합체, 예컨대 히드록실-관능성 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, C2, C3 및/또는 C4 폴리에테르, 폴리에테르에스테르 또는 폴리카르보네이트 폴리에스테르는 1.0 내지 2.0의 평균 히드록실 관능성을 갖는다.

<98> 바람직한 히드록실-관능성 폴리에스테르 알콜은 디올과 지방족, 지환족 및/또는 방향족 디카르복실산 및 또한 락톤-기재 폴리에스테르 알콜을 기재로 한다. 특히 바람직한 폴리에스테르 알콜은 500 내지 4000, 바람직하게는 800 내지 2500의 분자량을 갖는, 헥산디올, 부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 모노에틸렌 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 또는 언급된 디올들의 혼합물과 아디프산, 이소프탈산 및 프탈산 무수물의 반응 생성물의 군에서 선택된다.

<99> 바람직한 히드록실-관능성 폴리에테롤은 출발물질 분자와 알킬렌 옥시드의 반응에 의해 또는 시클릭 에테르의 중합에 의해 수득가능한 반응 생성물의 군에서 선택된다. 500 내지 4000 g/몰의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 글리콜 및 또한 500 내지 4000 g/몰, 바람직하게는 800 내지 3000 g/몰 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리테트라히드로푸란이 특히 바람직하다.

<100> 바람직한 히드록실-관능성 폴리카르보네이트는 디올 또는 락톤-변형된 디올 또는 비스페놀 A의 군에서 선택된 비스페놀의 반응을 통한 히드록실을 말단기로 하는 폴리카르보네이트, 포스겐 또는 탄산 디에스테르, 예컨대 디페닐 카르보네이트 또는 디메틸 카르보네이트에 의해 수득가능한 폴리카르보네이트, 500 내지 4000 g/몰 범위의 평균 분자량을 갖는 1,6-헥산디올의 중합체성 카르보네이트, 및 1 내지 0.1 범위의 몰 비율의 ε-카프로락톤과 1,6-헥산디올의 반응 생성물로서의 카르보네이트이다. 1 내지 0.33 범위의 몰 비율의 1,6-헥산디올과 ε-카프로락톤과의 반응 생성물의 카르보네이트, 및/또는 1,6-헥산디올을 기재로 하는, 800 내지 3000 g/몰 범위의 평균 분자량을 갖는 상기 언급된 폴리카르보네이트 디올이 특히 바람직하다.

<101> 또한, 성분 (D)로서 히드록실-관능성 폴리아미드 알콜을 사용하는 것이 바람직하다.

<102> 성분 (D)로서 히드록실-관능성 폴리에스테르가 특히 바람직하다.

<103> 성분 (F)는 방향족, 아르지방족, 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트 또는 이러한 폴리이소시아네이트들 (F)의 혼합물의 군에서 선택된 폴리이소시아네이트이다. 바람직한 폴리이소시아네이트는 1,3-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-디이소시아네이토시클로헥산, 1-메틸-2,6-디이소시아네이토시클로헥산, 테트라메틸렌

디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 2,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 2,4-디이소시아네이토톨루엔, 2,6-디이소시아네이토톨루엔, α,α,α',α'-테트라메틸-m- 또는 p-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 4-이소시아네이토메틸-1,8-옥탄-디이소시아네이트 (트리이소시아네이토노난), 4,4'-디이소시아네이토-디시클로헥실메탄 및 또한 이들의 혼합물 (적절한 경우 또한 다른 이소시아네이트를 함유) 및/또는 고관능가의 유사체 및/또는 우레탄, 비우레트, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 우레트디온 기를 갖는 올리고머의 군에서 선택된다.

<104> 폴리이소시아네이트 성분 (F)는 바람직하게는 2 이상의 관능가를 갖는 지환족 및/또는 지방족 이소시아네이트 60 중량% 이상을 함유한다.

<105> 특히 바람직하게는, 폴리이소시아네이트 성분 (F)는 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 1-메틸-2,4/(2,6)-디이소시아네이토시클로헥산, 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄 및/또는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 및/또는 고관능가의 유사체, 및/또는 우레탄, 비우레트, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 우레트디온 기를 갖는 올리고머를 포함한다.

<106> 폴리우레탄 분산액에서 사용되는 모든 폴리이소시아네이트를 기준으로, 지환족 폴리이소시아네이트, 예컨대 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 1-메틸-2,4/(2,6)-디이소시아네이토시클로헥산 및/또는 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄의 분율은 바람직하게는 50 중량% 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 70 중량% 내지 100 중량%이다.

<107> 예를 들어 제EP-0942022 A호에 기재된 바와 같은, α,β-에틸렌계 불포화 모노카르복실산 및/또는 디카르복실산 및 그의 무수물, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 크로톤산, 이타콘산 등과 디글리시딜 에테르의 반응 생성물과 같은 히드록실-함유 에폭시 (메트)아크릴레이트는 폴리우레탄 (I)의 제조를 위한 사용에서 제외된다. 바람직하게는 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 디글리시딜 에테르의 반응 생성물이 제외된다.

<108> 적합한 올리고(메트)아크릴레이트 (II)는 2.0 몰 이중 결합/kg 고체 초과, 바람직하게는 3.0 몰 이중 결합/kg 고체 초과의 이중 결합 밀도를 갖는 성분 (A1)의 화합물이다. 5.0 몰 이중 결합/kg 고체 초과의 이중 결합 밀도를 갖는 올리고(메트)아크릴레이트 (II)가 특히 바람직하다.

<109> 올리고메타크릴레이트 (II)는 5 내지 150 mg KOH/g 고체, 보다 바람직하게는 15 내지 100 mg KOH/g 고체, 매우 바람직하게는 15 내지 60 mg KOH/g 고체 범위의 바람직한 OH 가를 갖는다.

<110> 성분 (II)는 바람직하게는 테트롤 및 헥솔의 (메트)아크릴레이트, 예컨대 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 소르비톨, 에톡시화된, 프로폭시화된 또는 알콕시화된 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 소르비톨의 (메트)아크릴레이트 및/또는 상기 언급된 화합물들의 (메트)아크릴화에서 수득되는 기술적 혼합물의 군에서 선택된다. 올리고(메트)아크릴레이트 (II)가 또한 혼합물에서 사용될 수 있다.

<111> 몰 중량을 증가시키기 위해, 모노아민 및 디아민 및/또는 일관능성 또는 이관능성 아미노 알콜이 성분 (E)로서 사용된다. 바람직한 디아민은 이소시아네이트기에 대해 물보다 더 반응성인 것이며, 이는 폴리에스테르우레탄 (메트)아크릴레이트의 연장이 임의로는 수성 매질에서 일어나기 때문이다. 에틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민, 1,3-, 1,4-페닐렌디아민, 4,4'-디페닐메탄디아민, 아미노-관능성 폴리에틸렌 옥시드, 아미노-관능성 폴리프로필렌 옥시드 (명칭 제파민(Jeffamin)®, D 시리즈하에 공지됨 [헌츠만 코포레이션(Huntsman Corp.) 유럽, 벨기에 자벤탬 소재]) 및 히드라진의 군에서 선택된 디아민이 특히 바람직하다. 에틸렌디아민이 특히 바람직하다.

<112> 바람직한 모노아민은 부틸아민, 에틸아민 및 제파민® M 시리즈의 아민 (헌츠만 코포레이션 유럽, 벨기에 자벤탬 소재), 아미노-관능성 폴리에틸렌 옥시드, 아미노-관능성 폴리프로필렌 옥시드 및/또는 아미노 알콜의 군에서 선택된다.

<113> 본 발명의 분산액의 제조를 위해, 선행 기술로부터 공지된 모든 방법, 예컨대 유화제/전단력, 아세톤, 예비중합체 혼합, 용융 유화, 케티민, 및 고체/자발적인 분산 방법 또는 그의 유도 방법을 사용할 수 있다. 이들 방법의 설명은 문헌 [Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4th edition, volume E20 / part 2 on page 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987]에 있다. 용융 유화 방법 및 아세톤 방법이 바람직하다. 아세

톤 방법이 특히 바람직하다.

<114> 단계 i)에 따른 반응 생성물을 제조하기 위해, 성분 (A), (B), (C) 및 (D)를 반응기에 충전하고, 적절하다면 아세톤으로 희석시킨다. 이소시아네이트와의 첨가 반응을 가속화하기 위해, 트리에틸아민, 1,4-디아자비시클로-[2,2,2]옥탄, 주석 디옥토에이트 또는 디부틸주석 디라우레이트의 군에서 선택된 이소시아네이트 첨가 반응 촉매를 첨가하고, 반응을 개시하기 위해 혼합물을 가열한다. 일반적으로, 이는 30 내지 60℃의 온도를 필요로 한다. 후속적으로, 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트들 (F)를 적가한다. 폴리이소시아네이트 (F)를 초기 충전물로서 도입하고, 이소시아네이트-반응성 성분 (A), (B), (C) 및 (D)를 첨가하는, 반대의 변형이 또한 가능하다.

<115> 반응을 모니터링하기 위해, NCO 함량을 규칙적인 간격으로 적정, 적외선 분광법 또는 근적외선 분광법에 의해 결정한다.

<116> (A), (B), (C) 및 (D) 중 이소시아네이트-반응성기 대 (F) 중 이소시아네이트기의 몰 비율은 1:0.8 내지 1:2.5, 바람직하게는 1:1.2 내지 1:1.5이다.

<117> 성분 (A), (B), (C), (D) 및 (F)로부터 본 발명의 방법의 단계 i)에 따른 생성물의 제조 이후에, 출발 분자에서 이미 수행되지 않는 경우, 이어서 화합물 (B)의 이온성 분산성 중심의 염 형성을 수행한다. 성분 (B)가 산성기를 함유하는 경우, 트리에틸아민, 에틸디이소프로필아민, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸에탄올아민, 암모니아, N-에틸모르폴린, LiOH, NaOH 및/또는 KOH의 군에서 선택된 염기를 사용하는 것이 바람직하다. 성분 (B)가 염기성 기를 함유하는 경우, 락트산, 아세트산, 인산, 염산 및/또는 황산의 군에서 선택된 산을 사용하는 것이 바람직하다. 에테르기를 함유하는 화합물만이 성분 (B)로서 사용되는 경우, 상기 중화 단계는 생략된다.

<118> 단계 i) 후, 올리고(메트)아크릴레이트 (II) 또는 올리고(메트)아크릴레이트들 (II)의 혼합물을 첨가한다. 이들 화합물이 용해되자마자, 마지막 반응 단계가 뒤이어 일어나며, 여기서 수성 매질에서 몰 중량이 증가되고, 본 발명의 코팅 시스템에 필요한 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 우레탄 분산액의 형성을 수행한다: 아세톤 중 용액 중 성분 (A), (B), (C), (D) 및 (F)로부터 단계 i)에 따라 합성되는 폴리우레탄, 및 올리고(메트)아크릴레이트 또는 올리고(메트)아크릴레이트 (II)를 격렬하게 교반하면서 아민 또는 아민들 (E)을 함유하는 분산수에 도입하거나; 또는 반대로, 분산수/아민 혼합물을 폴리우레탄-올리고(메트)아크릴레이트-아세톤 용액 중에 교반한다. 또한, 본 발명의 코팅 시스템에 존재하는 분산액이 형성된다. 사용되는 아민 (E)의 양은 여전히 존재하는 미반응된 이소시아네이트기에 좌우된다. 아민 (E)와 나머지 유리 이소시아네이트기의 반응은 35% 내지 150%의 정도로 일어날 수 있다. 부족한 양의 아민 (E)가 사용되는 경우, 나머지 유리 이소시아네이트기는 물과의 반응에 의해 천천히 소모된다. 과량의 아민 (E)가 사용되는 경우, 여전히 미반응된 이소시아네이트기가 존재하고, 아민-관능성 폴리우레탄이 수득된다. 바람직하게는 80% 내지 110%, 보다 바람직하게는 90% 내지 100%의 나머지 유리 이소시아네이트기는 아민 (E)와 반응된다.

<119> 단계 i)의 종료시 성분 (A) 내지 (D)와 (F)의 반응을 바람직하게는 반응 혼합물의 냉각에 의해 늦춘 후, 성분 (II)를 교반하면서 감소된 온도, 즉 바람직하게는 30 내지 40℃에서 도입한다 (단계 ii)).

<120> 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 코팅 시스템은 단계 i)의 종료시 NCO 함량과 이론적으로 수득가능한 NCO 함량의 차이가 +2.0 중량% 내지 -1.0 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 -0.7 중량%, 보다 바람직하게는 -0.1 중량% 내지 -0.5 중량%인 경우 이롭다. 여기서 음의 차이는 단계 i)의 종료시 NCO 함량이 이론적 NCO 함량 미만인 경우를 의미한다.

<121> 추가 변형에서, 올리고(메트)아크릴레이트 (II)의 첨가 전에 또는 후에 시스템은 여전히 아세톤성 용액에 존재하나, 아민 (E)를 통해 분자량 증가를 수행할 수 있다.

<122> 필요하다면, 유기 용매 (존재하는 경우)는 증류에 의해 제거될 수 있다. 그 후, 분산액은 20 중량% 내지 60 중량%, 보다 특히 30 중량% 내지 58 중량%의 고체 함량을 갖는다.

<123> 유사하게, 병행하여, 바꿔 말하면 동시에 분산 단계 및 증류 단계를 수행할 수 있다.

<124> 분산 단계 직전에 올리고(메트)아크릴레이트 (II)의 첨가의 결과로서, 성분 (II)는 성분 (A), (B), (C), (D) 및 (F)로부터 합성되는 폴리우레탄과 공분산된다. 히드록실기를 함유할 수 있는 올리고(메트)아크릴레이트 (II)의 폴리우레탄 프레임워크로의 혼입은 바람직하지 않고, 이는 분산 단계 직전에 첨가의 결과로서 방지된다.

<125> 물의 증발 후, 본 발명의 분산액은 투명한 필름을 생성한다. 후속적 방사선-유도된 및/또는 자유-라디칼 유도

된 가교의 결과로서, 필름은 경화하여, 특히 고가의 긁힘-내성 및 화학물질-내성 필름 코팅을 형성한다.

<126> 방사선-유도된 중합에 적합한 공급원은 전자기 방사선이며, 적절한 경우 적합한 광개시제의 첨가시 그의 에너지는 (메트)아크릴레이트 이중 결합의 자유-라디칼 중합을 초래하기에 충분하다.

<127> 방사선-유도된 중합은 바람직하게는 400 nm 미만의 파장을 갖는 방사선, 예컨대 UV선, 전자선, X선 또는 감마선에 의해 일어난다. 경화가 광개시제의 존재하에 UV선에 의해 개시되는 UV선이 특히 바람직하다. 광개시제와 관련하여, 원칙적으로 두가지 유형, 일분자 유형 (유형 I) 및 이분자 유형 (유형 II)으로 구분된다. 적합한 유형 I 시스템은 삼차 아민과 조합된 벤조 페논, 알킬벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 (미힐러(Michler)의 케톤), 안트론 및 할로겐화된 벤조페논, 또는 언급된 유형들의 혼합물의 군에서 선택된 방향족 케톤 화합물이다. 또한, 유형 II 개시제, 예컨대 벤조인 및 그의 유도체, 벤질 케탈, 아실포스핀 옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 비스아실포스핀 옥시드, 페닐글리옥실산 에스테르, 캄포어퀴논, α-아미노알킬페논, α,α-디알콕시아세토페논 및 α-히드록시알킬페논이 추가로 적합하다. 수성 코팅 물질에 혼입하기에 용이한 광개시제가 바람직하다. 이러한 생성물의 예는 이르가큐어(Irgacure)® 500 (벤조페논 및 (1-히드록시시클로헥실) 페닐 케톤의 혼합물, 독일 람페르타임 소재의 시바(Ciba)), 이르가큐어® 819 DW (페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 독일 람페르타임 소재의 시바), 에사큐어(Esacure)® KIP EM (올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판온], 이탈리아 알비자트 소재의 람버티(Lamberti))이다. 이들 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

<128> 광개시제의 혼입을 위해, 또한 아세톤 및 이소프로판올의 군에서 선택된 극성 용매를 사용할 수 있다.

<129> 적절하다면, 더 높은 온도는 (메트)아크릴레이트기의 반응 정도를 증가시키는 경향이 있기 때문에, UV 경화는 이롭게는 30 내지 70℃에서 수행된다. 이는 더 나은 저항성 특성을 야기할 수 있다. 그러나, UV 경화의 경우, 기판의 부분에 대한 가능한 온도 감수성이 또한 고려되어야 하고, 특정 코팅 물질/기판 조합을 위한 최적의 경화 조건이 간단한 예비 시험에서 당업자에 의해 결정되어야 한다.

<130> 경화는 필요하다면 자유-라디칼 가교의 산소 억제를 방지하기 위해 불활성 기체 대기 (즉, 산소는 제외)하에 수행된다.

<131> 경화가 열적 자유-라디칼 수단에 의한 경우, 수용성 퍼옥시드 또는 수불용성 개시제의 수성 에멀젼이 적합하다. 이들 자유-라디칼 개시제는 공지된 방법으로 가속화제와 조합될 수 있다.

<132> 본 발명의 코팅 시스템은 통상적인 기술, 바람직하게는 분무, 롤링, 유동 코팅, 프린팅, 나이프 코팅, 붓기, 펼침 및 침지에 의해 임의의 매우 광범위한 각종 기판에 적용될 수 있다.

<133> 원칙적으로, 본 발명의 코팅 시스템으로 모든 기판을 페인팅하거나 또는 코팅할 수 있다. 바람직한 기판은 광물 기판, 목재, 목질 재료, 가구, 목재-블록 마루판, 문, 창틀, 금속 물품, 플라스틱, 종이, 보드지, 코르크, 광물 기판, 텍스타일 또는 가죽으로 구성된 군에서 선택된다. 이들 문맥에서, 이는 프라이머 및/또는 탑코트로서 적합하다. 또한, 본 발명의 코팅 시스템은 예를 들어 접촉 접착제, 열활성화 접착제 또는 라미네이팅 접착제와 같은 접착제에서 또는 접착제로서 사용될 수도 있다.

<134> 본 발명의 코팅 시스템은 단독으로 및 다른 분산액과의 결합제 혼합물로 사용될 수 있다. 이들은 중합가능한 기를 함유하고 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리실록산, 폴리카르보네이트, 에폭시 아크릴레이트, 첨가-중합체, 폴리에스테르 아크릴레이트, 폴리우레탄 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리아크릴레이트를 기재로 하는 불포화 분산액의 군에서 선택된 불포화 기를 유사하게 함유하는 분산액일 수 있다.

<135> 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐 에테르, 폴리실록산, 폴리카르보네이트, 첨가 중합체 및/또는 폴리아크릴레이트를 기재로 하는 이러한 종류의 분산액은 또한 관능기, 예컨대 알콕시실란기, 히드록실기 및/또는 이소시아네이트기 (적절하다면 차단된 형태로 존재함)를 함유하는 본 발명의 코팅 시스템에 존재할 수 있다. 이러한 방법으로 두가지 상이한 메카니즘을 통해 경화될 수 있는 이중-경화 시스템을 제조할 수 있다.

<136> 이중-경화 시스템과 유사하게, 소위 가교제를 본 발명의 코팅 시스템에 첨가할 수도 있다. 적합한 가교제로는 바람직하게는, 비차단된 및/또는 차단된 폴리이소시아네이트, 폴리아지리딘, 폴리카르보디이미드 및 또한 멜라민 수지를 들 수 있다. 수성 코팅 물질을 위해 비차단된 및/또는 차단된 친수화된 폴리이소시아네이트가 특히 바람직하다. 코팅 물질의 고체 함량에 대해 고체 가교제 ≤ 20 중량%, 보다 바람직하게는 ≤ 10 중량%를 첨가

하는 것이 바람직하다.

<137> 본 발명의 코팅 시스템은 또한 관능기를 함유하지 않는, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리실록산, 폴리비닐 에테르, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 염소화된 고무, 폴리카르보네이트, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 첨가 중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄-폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 알키드, 폴리카르보네이트, 폴리에폭시, 에폭시(메트)아크릴레이트를 기재로 하는 분산액을 포함할 수 있다. 이러한 방법으로, 물리적 건조에 영향을 주는 (예를 들어, 가속화시키는) 가교 밀도 정도를 감소시키거나, 또는 탄성화 또는 접착의 변형을 수행할 수 있다.

<138> 본 발명의 코팅 시스템을 포함하는 코팅 물질은 또한 본 발명의 코팅 시스템에 첨가되는, 멜라민 또는 우레아를 기재로 하는 아미노 가교제 수지, 및/또는 임의로 친수화 기를 함유하는 폴리이소시아네이트를 기재로 하고, 우레탄, 우레트디온, 이미녹사디아진디온, 이소시아누레이트, 비우레트 및/또는 알로파네이트 구조를 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 톨릴리덴 디이소시아네이트로부터 형성되는 유리 폴리이소시아네이트기 또는 차단된 폴리이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트를 가질 수 있다. 추가 가교제로서 또한 카르보디이미드 또는 폴리아지리딘이 가능하다.

<139> 본 발명의 코팅 시스템은 안료, 염료 또는 소광제(matting agent)의 군에서 선택된 통상적인 페인트-기술 결합제, 보조제 및 첨가제와 혼합되고/거나 조합될 수 있다. 이들은 유동 조절용 첨가제 및 습윤 첨가제, 슬립 첨가제, 안료, 예를 들어 금속 효과 안료, 충전제, 나노입자, 광안정화 입자, 황변방지용 첨가제, 증점제, 및 표면 장력 감소용 첨가제이다.

<140> 본 발명의 코팅 시스템은 전체로서 제형을 기준으로 안료 함량 ≥ 10 중량%이 목재 및 플라스틱 적용에 특히 적합하다. 높은 수준의 안료가 방사선 경화 과정에서 코팅 시스템 중 방사선-경화성 기의 불완전한 반응을 초래하는 경우, 얻어지는 코팅은 내점착성이다.

<141> 본 발명의 코팅 시스템은 유사하게 예를 들어 고응력 일상 물품, 예컨대 휴대폰 케이스에 대한 목재 및 플라스틱 적용에 특히 적합하며, 여기서 중요한 인자는 낮은 긁힘성 및 선크림과 같은 화학물질에 대한 높은 내성이다.

<142> 본 발명의 코팅 시스템은 유사하게 물리적 건조와 방사선 경화 사이에 코팅된 호일의 변형이 일어나는 호일 적용에 특히 적합하다.

효 과

<143> 본 발명에 의해, 물리적 건조후 및 방사선 경화전 양호한 내점착성을 갖는 코팅을 제공하는 수성 방사선-경화성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅 시스템을 제공할 수 있다. 이들 코팅은 방사선 경화 없이도 충분한 내수성을 보유하며, 따라서 내점착성은 증가된 대기 습도의 경우에도 유지된다. 또한, 방사선 경화후, 필름 코팅은 기계적으로 강건하고 화학물질에 매우 내성이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<144> 겔 투과 크로마토그램의 측정은 하기 시스템에서 수행하였다:

<145>

펌프	휴렛 패커드(Hewlett Packard) 1100 시리즈 II
주입기	휴렛 패커드 1100 시리즈 II
컬럼 오븐	VDS-옵틸랩(Optilab) 제트스트림(Jetstream) 2 플러스(Plus)
검출기	굴절률 검출기, 휴렛 패커드 1100 시리즈 II

<146> 조건:

<147>

컬럼	1. PSS HEMA 40; 50 x 7.8 mm 2. PSS HEMA 1000; 300 x 7.8 mm 3. PSS HEMA 300; 300 x 7.8 mm 4. PSS HEMA 40; 300 x 7.8 mm 5. PSS HEMA 40; 300 x 7.8 mm
이동상	N,N-디메틸아세트아미드

유속	0.6 ml/분
압력	100 바아
온도	30℃
주입 부피	100 ㎕
샘플 농도	13.4 g/l
분자량에 대한 표준	PSS 폴리머-스탠다드-서비스 게엠베하(Polymer-Standard-Service GmbH), 독일 마인츠 소재
MP [g/몰]	162; 374; 1620; 9130; 18 100; 32 500; 67 500; 128 000; 246 000; 659 000; 1 000 000

<148> NCO 함량은 각 경우에 DIN 53185에 따라 적정법에 의해 모니터링하였다.

<149> 고체 함량은 모든 비휘발성 구성성분을 증발시킨 후 DIN 53216에 따라 중량분석법에 의해 결정하였다.

<150> 평균 입자 크기는 레이저 상관관계 분광법에 의해 결정하였다.

<151> 진자 경도는 DIN 53157에 따라 측정하였다.

<152> 1) 내점착성 코팅 물질을 위한 결합제로서 사용하기 위한 본 발명의 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액의 제조

<153> 폴리에스테르 아크릴레이트 라로머(Laromer)® PE 44 F (80 mg/KOH/g 고체의 OH 가, 바스프 아게(BASF AG), 독일 루드빅샤펜 소재), 성분 (A) 339.9 부, 디메틸올프로피온산, 성분 (B) 30.3 부, 트리메틸올프로판, 성분 (C) 10.7 부, 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 성분 (F) 199.7 부, 및 디부틸주석 디라우레이트 0.6 부를 아세톤 185 부에 용해시키고, 교반하면서 60℃에서 1.90 중량% (이론치: 1.72 중량%)의 NCO 함량으로 반응시켰다. 얻어진 예비중합체 용액을 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 포토머(Photomer)® 4399 (코그니스 아게(Cognis AG), 독일 뒤셀도르프 소재), 성분 (II) 143.7 부와 혼합하고, 이 성분을 교반하였다. 그 후, 중화시키고, 트리에틸아민 21.0 부를 첨가하고 교반하였다. 투명한 용액을 교반하면서 물 1080 부에 도입하였다. 그 후, 에틸렌디아민, 성분 (E) 10.2 부, 및 물 24.0 부의 혼합물을 교반하면서 분산액에 첨가하였다. 후속적으로, 약한 진공하에 증류에 의해 아세톤을 분산액으로부터 제거하였다. 40.1 중량%의 고체 함량, 69 nm의 평균 입자 크기 및 8.5의 pH를 갖는 본 발명의 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액 1)을 수득하였다. 겔 투과 크로마토그램은 $7.52*10^5$ g/몰의 중량-평균 몰 중량 Mw를 나타내었다.

<154> 2) 삼관능성 폴리에스테르의 제조

<155> 트리메틸올프로판 244.6 부, 테트라히드로프탈산 638.1 부 및 네오펜틸 글리콜 442.9 부를 함께 교반하면서 220℃에서 가열하였다. 3.0 mg KOH/g 고체 미만의 산가에 도달할 때까지 이 온도를 유지하였다. 3.0의 관능가 및 250 mg KOH/g 고체의 히드록실가를 갖는 폴리에스테르를 수득하였다.

<156> 3) 내점착성 코팅 물질을 위한 결합제로서 사용하기 위한 본 발명의 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액의 제조

<157> 폴리에스테르 아크릴레이트 라로머® PE 44 F (80 mg/KOH/g 고체의 OH 가, 바스프 아게, 독일 루드빅샤펜 소재), 성분 (A) 339.9 부, 디메틸올프로피온산, 성분 (B) 40.0 부, 실시예 2)로부터의 삼관능성 폴리에스테르, 성분 (C) 42.2 부, 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 성분 (F) 199.7 부, 및 디부틸주석 디라우레이트 0.6 부를 아세톤 195 부에 용해하고, 교반하면서 60℃에서 1.44 중량% (이론치: 1.62 중량%)의 NCO 함량으로 반응시켰다. 얻어진 예비중합체 용액을 에톡시화된 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 미라머(Miramer)® 4004 (란 아게(Rahn AG), 스위스 취리히 소재), 성분 (II) 115.0 부와 혼합하고, 이 성분을 교반하였다. 그 후, 중화시키고, 트리에틸아민 23.6 부를 첨가하고 교반하였다. 투명한 용액을 교반하면서 물 1085 부에 도입하였다. 그 후, 에틸렌디아민, 성분 (E) 8.0 부, 및 물 24.0 부의 혼합물을 교반하면서 분산액에 첨가하였다. 후속적으로, 약한 진공하에 증류에 의해 아세톤을 분산액으로부터 제거하였다. 38.3 중량%의 고체 함량, 34 nm의 평균 입자 크기 및 8.7의 pH를 갖는 본 발명의 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액 3)을 수득하였다. 겔 투과 크로마토그램은 $6.04*10^5$ g/몰의 중량-평균 몰 중량 Mw를 나타내었다.

<158> 4) 내점착성 코팅 물질을 위한 결합제로서 사용하기 위한 본 발명의 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액의 제조

<159> 폴리에스테르 아크릴레이트 라로머® PE 44 F (80 mg/KOH/g 고체의 OH 가, 바스프 아게, 독일 루드빅샤펜 소재), 성분 (A) 425.6 부, 디메틸올프로피온산, 성분 (B) 34.0 부, 디에틸렌 트리아민, 성분 (C) 3.1 부, 네오펜틸 글리콜, 성분 (D) 4.8 부, 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 성분 (F) 199.7 부, 및 디부틸주석 디라

우레이트 0.6 부를 아세톤 210 부에 용해시키고, 교반하면서 60℃에서 0.92 중량% (이론치: 1.07 중량%)의 NCO 함량으로 반응시켰다. 얻어진 예비중합체 용액을 에톡시화된 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 미라머® 4004 (란 아게, 스위스 취리히 소재), 성분 (II) 118.5 부와 혼합하고, 이 성분을 교반하였다. 그 후, 중화시키고, 트리에틸아민 23.6 부를 첨가하고 교반하였다. 투명한 용액을 교반하면서 물 1155 부에 도입하였다. 그 후, 에틸렌디아민, 성분 (E) 5.3 부, 및 물 24.0 부의 혼합물을 교반하면서 분산액에 첨가하였다. 후속적으로, 약한 진공하에 증류에 의해 아세톤을 분산액으로부터 제거하였다. 43.8 중량%의 고체 함량, 55 nm의 평균 입자 크기 및 8.6의 pH를 갖는 본 발명의 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액 4)를 수득하였다. 겔 투과 크로마토그램은 $7.51*10^5$ g/몰의 중량-평균 몰 중량 Mw를 나타내었다.

<160> 5) 내점착성 코팅 물질을 위한 결합제로서 사용하기 위한 본 발명의 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액의 제조

<161> 폴리에스테르 아크릴레이트 라로머® PE 44 F (80 mg/KOH/g 고체의 OH 가, 바스프 아게, 독일 루드빅샤펜 소재), 성분 (A) 339.9 부, 디메틸올프로피온산, 성분 (B) 34.0 부, 트리메틸올 프로판, 성분 (C) 8.2 부, 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 성분 (F) 199.7 부, 및 디부틸주석 디라우레이트 0.6 부를 아세톤 180 부에 용해시키고, 교반하면서 60℃에서 1.80 중량% (이론치: 1.72 중량%)의 NCO 함량으로 반응시켰다. 그 후, 중화시키고, 트리에틸아민 23.6 부를 첨가하고 교반하였다. 투명한 용액을 교반하면서 물 970 부에 도입하였다. 그 후, 에틸렌디아민, 성분 (E) 8.0 부, 및 물 24.0 부의 혼합물을 교반하면서 분산액에 첨가하였다. 후속적으로, 약한 진공하에 증류에 의해 아세톤을 분산액으로부터 제거하였다. 40.2 중량%의 고체 함량, 31 nm의 평균 입자 크기 및 8.4의 pH를 갖는 본 발명의 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액 5)를 수득하였다. 겔 투과 크로마토그램은 $3.54*10^5$ g/몰의 중량-평균 몰 중량 Mw를 나타내었다.

<162> 6) 제EP-B 872 502호의 실시예 1에 따른 폴리에스테르 아크릴레이트 A1)의 제조

<163> 헥산-1,6-디올 224.9 부, 트리메틸올프로판 96.6 부, 아디프산 146.0 부, 아크릴산 144.3 부, p-톨루엔술폰산 3.1 부, 히드로퀴논 모노메틸 에테르 1.7 부, 2,6-디-tert-부틸크레졸 0.6 부 및 n-헵탄 250 부를 96℃에서 10 시간 동안 교반하면서 반응시키고, 환류 온도에서 비등시키고 물을 분리하였다. 후속적으로, 용매를 증류에 의해 제거하였다. OH 가는 165 mg KOH/g이고, 산가는 1.0 mg KOH/g이고, DIN 53018에 따라 23℃에서 측정한 바와 같이 동적 점도는 520 mPas이었다.

<164> 7) 제EP-B 872 502호의 실시예 1에 따른 부가물 f1)의 제조

<165> 교반기, 온도계, 적가 깔대기, 환류 콘덴서 및 조절가능한 가열 시스템이 장착된 반응 용기를 2-히드록시에틸 아크릴레이트 55.0 부 및 디부틸주석 옥시드 0.06 부로 충전하였다. 공기를 반응 혼합물을 통해 격렬하게 통과시키는 동안, 반응 혼합물을 110℃로 가열하고, 1시간에 걸쳐 적가 깔대기를 통해 ε-카프로락톤 45.94 부를 계량하였다. 23℃에서 66 내지 70초 범위의 점도 (DIN EN ISO 2431)에 도달할 때까지 혼합물을 110℃에서 3시간 이상 동안 교반하면서 가열하였다.

<166> 8) 제EP-B 872 502호의 실시예 1에 따른 수성 UV-경화성 폴리우레탄 분산액의 제조

<167> 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 214.0 부를 폴리에스테르 아크릴레이트 6) 200 부, 부가물 7) 68.4 부, 디메틸올프로피온산 36.0 부 및 트리에틸아민 23.9 부의 혼합물에 3시간에 걸쳐 교반하면서 55 내지 70℃의 온도에서 적가하였다. 75 내지 80℃의 온도에서의 후속적 반응 동안, NCO 함량은 2.2 중량%의 일정한 값으로 감소하였다. 후속적으로, 얻어진 예비중합체를 물 749.4 부에 38 내지 42℃의 온도에서 격렬하게 교반하면서 분산시켰다. 그 후, 수득된 분산액을 에틸렌디아민 9.6 부 및 물 14.3 부의 혼합물과 동일한 온도에서 15분에 걸쳐 교반하였다. 그 후, 이소시아네이트가 2270 cm-1에서 IR 분광법에 의해 더이상 검출되지 않을 때까지 계속 교반하였다. 40 중량%의 고체 함량, 99 nm의 평균 입자 크기 및 7.6의 pH를 갖는, 제EP-B 872 502호의 실시예 1에 따른 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액 8)을 수득하였다. 겔 투과 크로마토그램은 $3.45*10^4$ g/몰의 중량-평균 몰 중량 Mw를 나타내었다.

<168> 9) 제EP-B 942 022호의 실시예 5에 따른 수성 UV-경화성 폴리우레탄 분산액의 제조

<169> 아디프산-기재 폴리에스테르 아크릴레이트 아기신(AgiSyn)® 720 (116 mg/KOH/g 고체의 OH 가, 에이지아이 캄파니(AGI Co.), 타이완 타이페이 소재) 41.3 부, 폴리에폭시 아크릴레이트 아기신® 1010 (240 mg/KOH/g 고체의 OH 가, 에이지아이 캄파니, 타이완 타이페이 소재) 90.1 부, 디메틸올프로피온산 17.1 부, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 33.6 부, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 44.4 부 및 디부틸주석 디라우레이트 0.24 부를 아세톤 131 부에 용해시키고, NCO 함량이 1.60 중량% (이론치: 1.25 중량%)가 될 때까

지 60℃에서 교반하면서 반응시켰다. 그 후, 중화시키고, 트리에틸아민 12.7 부를 첨가하고 교반하였다. 투명한 용액을 교반하면서 물 500 부에 도입하였다. 그 후, 에틸렌디아민 3.6 부 및 물 30.0 부의 혼합물을 교반하면서 분산액에 첨가하였다. 후속적으로, 약한 진공하에 증류에 의해 아세톤을 분산액으로부터 제거하였다. 32.8 중량%의 고체 함량, 90 nm의 평균 입자 크기 및 8.4의 pH를 갖는, 제EP-B 942 022호의 실시예 5에 따른 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액 9)을 수득하였다. 겔 투과 크로마토그램은 $9.03*10^4$ g/몰의 중량-평균 몰 중량 Mw를 나타내었다.

<170> 10) 제EP-B 753 531호의 실시예 2에 따른 수성 UV-경화성 폴리우레탄 분산액의 제조

<171> 폴리에스테르 아크릴레이트 라로머® 8800 (70 mg/KOH/g 고체의 OH 가, 바스프 아게, 독일 루드빅샤펜 소재) 150.2 부, 디메틸올프로피온산 15.0 부, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 24.0 부, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 31.7 부 및 디부틸주석 디라우레이트 0.22 부를 아세톤 129 부에 용해하고, NCO 함량이 2.20 중량% (이론치: 1.92 중량%)가 될 때까지 교반하면서 60℃에서 반응시켰다. 그 후, 중화시키고, 트리에틸아민 11.2 부를 첨가하고 교반하였다. 투명한 용액을 교반하면서 물 515 부에 도입하였다. 그 후, 에틸렌디아민 3.6 부 및 물 30.0 부의 혼합물을 교반하면서 분산액에 첨가하였다. 후속적으로, 약한 진공하에 증류에 의해 아세톤을 분산액으로부터 제거하였다. 29.0 중량%의 고체 함량, 180 nm의 평균 입자 크기 및 7.7의 pH를 갖는, 제EP-B 735 531호의 실시예 2에 따른 UV-경화성 수성 폴리우레탄 분산액 10)을 수득하였다. 겔 투과 크로마토그램은 $8.40*10^4$ g/몰의 중량-평균 몰 중량 Mw를 나타내었다.

<172> 성능 시험

표 1

<173>

제형	
	투명한 니스 [1], [2] 및 [3] [중량부]
UV 분산액 (40% 고체로 조정됨)	98.0
습윤제 BYK® 348[1]	1.0
이르가큐어® 500[2]	1.0
총	100.0

표 2

<174>

적용 및 경화의 조건			
	니스 [1]	니스 [2]	니스 [3]
기판	유리	바이폴(Bayfol)[3]	마크로폴(Makrofol)[4]
나이프 코팅에 의한 적용	박스형 닥터, 1 x 120 ㎛, 습윤 필름	와이어 닥터, 1 x 100 ㎛, 습윤 필름	와이어 닥터, 1 x 100 ㎛, 습윤 필름
탈기 시간	10 분, RT 및 30 분, 50 ℃	10 분, RT 및 30 분, 50 ℃	10 분, RT 및 30 분, 50 ℃
경화	Hg[5]	Hg[5]	Hg[5]

<175> [1] 독일 베젤 소재의 BYK로부터의 폴리에테르-변형된 폴리디메틸실록산의 용액

<176> [2] 독일 람페르타임 소재의 시바로부터의 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 50 중량% 및 벤조페논 50 중량%의 혼합물

<177> [3] 독일 레버쿠센 소재의 바이엘 머티어리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)로부터의 폴리카르보네이트 블렌드 및 ABS로 구성된 기술적 필름

<178> [4] 독일 레버쿠센 소재의 바이엘 머티어리얼사이언스 아게로부터의 폴리카르보네이트로 구성된 기술적 필름

<179> [5] 세플라(Cefla), I로부터의 UV 시스템 (약 80 W/cm, 약 1000 mJ/㎠)

<180> UV 경화 후, 코팅된 기판을 실온에서 16시간 동안 저장한 후, 시험하였다.

표 3a

<181>

성능 시험 데이타				
성능 시험	실시예			
	1	3	4	5
유리, 투명한 니스 [1]에 대한 UV 경화전 진자 경도	25초	24초	46초	28초
유리, 투명한 니스 [1]에 대한 UV 경화후 진자 경도	147초	164초	176초	171초
바이폴, 투명한 니스 [2][6]에 대한 UV 경화전 내수성	OK	OK	OK	OK
바이폴, 투명한 니스 [2][7]에 대한 UV 경화후 내수성	100%	100%	100%	100%
마크로폴, 투명한 니스 [3][7]에 대한 UV 경화후 내수성	100%	100%	100%	100%
바이폴, 투명한 니스 [2][7]에 대한 UV 경화후 에탄올 내성, 98% 농도	100%	100%	100%	100%
마크로폴, 투명한 니스 [3][7]에 대한 UV 경화후 에탄올 내성, 98% 농도	100%	100%	100%	100%

표 3b

<182>

성능 시험 데이타			
성능 시험	실시예		
	8	9	10
유리, 투명한 니스 [1]에 대한 UV 경화전 진자 경도	막대	65초	15초
유리, 투명한 니스 [1]에 대한 UV 경화후 진자 경도	80초	195초	176초
바이폴, 투명한 니스 [2][6]에 대한 UV 경화전 내수성	유백색, 연질	심하게 팽윤됨	백색, 연질
바이폴, 투명한 니스 [2][7]에 대한 UV 경화후 내수성	100%	100%	100%
마크로폴, 투명한 니스 [3][7]에 대한 UV 경화후 내수성	100%	100%	80%
바이폴, 투명한 니스 [2][7]에 대한 UV 경화후 에탄올 내성, 98% 농도	60%	80%	80%
마크로폴, 투명한 니스 [3][7]에 대한 UV 경화후 에탄올 내성, 98% 농도	60%	80%	80%

<183> [6] 노출 5분 후 시각적 검사에 의해 내성 특성을 평가하였다. OK는 사전 조건과 비교하여 필름에 대한 광학적 변화가 없다는 것을 의미한다.

<184> [7] 노출 16시간 후 시각적 검사에 의해 내성 특성을 평가하였다.

<185> 100%: 눈에 보이는 손상 없고, 필름 연화 없음

<186> 80%: 약간 눈에 보이는 광학적 변형, 필름 연화 없음

<187> 60%: 눈에 보이는 손상은 없으나, 필름 연화 있음

<188> 40%: 약간의 눈에 보이는 손상 및 필름 연화

<189> 20%: 명백한 눈에 보이는 손상 및 필름 연화

<190> 0%: 표면 파괴됨

<191> 본 발명의 실시예 1 내지 4는 UV선에 의한 경화전 및 건조후 물 노출에 내성이 있는 무-점착성 표면을 나타내었다. 비교예 8 내지 10은 실시예 9의 경우처럼 매우 높은 진자 경도가 있었을 때조차 UV 경화 전에 물에 대해 내성이 없었다.

<192> 본 발명은 예시의 목적을 위해 상기 상세히 기재되었으나, 이러한 상세한 사항은 오직 상기 목적을 위한 것이며, 청구항에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 본원에서 변형이 만들어질 수 있다는 것이 이해될 것이다.