

베크, 에리히
독일데-68526라덴부르크쉴러스트라쎄1

브루흐만, 베른트
독일데-67251프라인샤임반호프스트라쎄58

슈로프, 볼프강
독일데-67271노이라이닝겐인텐셀메내케른38

벨링거, 프랑크
독일데-67480에덴코벤클로스터스트라쎄56

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 이상우

(54) 자외선경화성 및 열경화성 수성 폴리우레탄 분산액 및그의 용도

요약

본 발명은 자외선경화성 및 열경화성 수성 폴리우레탄 분산액에 관한 것이다. 이 폴리우레탄 분산액은 자외선 조사에 의해 중합가능한 C=C 이중결합을 갖는, 폴리이소시아네이트와 결합된 화합물; 이소시아네이트를 통해 혼입되는, 분자량 500g/mol 미만의 지방족 디올; 카복시산기 또는 설폰산기 또는 이들의 염을 함유하는, 이소시아네이트와 결합된 화합물; 자유 하이드록시기 및 차단된 이소시아네이트기를 함유하는 화합물을 함유한다. 본 발명의 폴리우레탄 분산액은 금속 기재와 같은 열안정한 기재의 도포에 적합하며 자동차 투명래커에도 유리하게 사용된다.

색인어

자외선경화, 열경화, 수성 폴리우레탄 분산액, 차단된 이소시아네이트기, 차단제

명세서

본 발명은 자외선중합성 C=C 이중결합, 하이드록시기 및 차단된(blocked) 이소시아네이트기를 한 분자내에 갖거나 차단된 이소시아네이트기를 혼합물내에 갖는, 자외선경화성 및 열경화성 폴리우레탄 분산액, 및 그의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

조사경화성(radiation curable) 폴리우레탄 분산액은 예를 들면 본원의 발명자들에 의해 출원된 DE-A 4434554에 공지되어 있으며, 이것은 폴리이소시아네이트와, 하이드록시-함유 폴리에스테르와, 이소시아네이트-반응기 및 산기를 함유하는 화합물과, 이소시아네이트-반응기 및 C=C 이중결합을 함유하는 화합물로부터 제조된다. 그러나, 이러한 물질의 가공성은 개선될 여지가 있다. US-A 5,859,135에는 한쪽은 교차결합성 관능기와 결합되고 다른 한쪽은 폴리이소시아네이트를 통해 카복시기-함유기와 친수성 폴리알킬렌 옥사이드 모노에테르 라디칼과 결합된, 분자량이 100,000 이하이고 하이드록시기 1개 이상을 함유하는 친유성 중합체를 포함하는 수성 도료 혼합물이 기재되어 있다. 이러한 도료로 만들어진 도막은 가공된 후에도 비교적 높은 고유친수성을 갖는다는 단점이 있다.

US-A 5,296,529에는 (a) 차단된 자유 이소시아네이트기를 함유하는 비닐 단량체와 스티렌 및(또는) (메트)아크릴레이트 공단량체의 공중합체, (b) 하이드록시기(이들중 일부는 비닐 공중합체의 자유 이소시아네이트기 일부와 반응하고 나머지 이소시아네이트기는 차단된다)와 카복시기를 함유하는 폴리에스테르 수지로부터 제조된, 카복시기, 하이드록시기 및 차단

된 이소시아네이트기를 함유하는 자체(self)-교차결합 수지가 기재되어 있다. 이러한 시스템에서는, 두 중합체가 선부르게 불필요한 교차결합을 형성할 위험이 있으므로, 높은 재생성을 기대하기 어렵다고 생각된다. 또한, 전술된 시스템은 자외선경화성 이중결합을 함유하지 않고, 조사경화되지도 않는다.

DE-A-198 60 041에는 (a) 폴리이소시아네이트와 (b) 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 하이드록시알킬 비닐 에테르와 같은, C=C 이중결합을 함유하는 저분자량 하이드록시 화합물의 반응생성물(이것은 주로 불포화 알콜과 폴리이소시아네이트의 알로파네이트로 구성되어 있다)이 기술되어 있다. 점도가 낮은 이러한 저분자량 반응생성물은 분자내 중합성이 높은 C=C 이중결합을 다량 함유하고 있으므로, 이소시아네이트기가 개입하거나 수증기, 암모니아 또는 아민에 노출되면, 자외선 조사에 의해 중합될 수 있고 열경화될 수 있다. 이러한 물질의 수성 분산액은 언급되지 않았다.

본 발명의 목적은 우수한 내약품성 및 우수한 기계적 성질, 특히 높은 내긁힘성(scratch resistance)을 갖는 도막을 제공할 수 있고, 비노출 부분도 처리 후 물리적으로 건조될 수 있고, 자동차 마감재(finish)와 같은 외장재에 적합한, 자외선과 열 모두에 의해 경화될 수 있는 수성 폴리우레탄 분산액을 제조하는 것이다.

본원의 발명자들은, 본질적으로

- (a) NCO 관능가가 2 내지 4.5인 지방족 폴리이소시아네이트,
- (b) 이소시아네이트-반응기 1개 이상 및 자외선중합성 C=C 이중결합 1개 이상을 함유하는 화합물,
- (c) 하이드록시, 머캅토 및(또는) 1차- 및(또는) 2차-아미노기 2개 이상을 함유하는, 분자량 500g/mol 미만의 지방족 및(또는) 지환족 화합물,
- (d) 이소시아네이트-반응기 1개 이상 및 카복시기 또는 설폰산기 1개 이상을 함유하는 화합물,
- (e) 화합물(d)의 산기를 전부 또는 일부 중화시킬 수 있는 1개 이상의 염기성 화합물,
- (f) (f1) 이소시아네이트기를 70 내지 160°C의 차단해제(unblocking) 온도를 갖는 차단된 이소시아네이트기로 전환시키는 이소시아네이트 차단제, 또는 (f2) 차단된 이소시아네이트를 함유하는 화합물, 및
- (g) 필요하다면, 화합물(b) 내지 (f)와는 다른, 이소시아네이트-반응기를 단 1개 함유하는 화합물로부터 합성되며,

OH기에 대해 화학량론적 과량의 NCO기를 갖는, (a)와 (b)와, 경우에 따라서는 (c)의 반응혼합물을, 이 반응혼합물이 수성 매질에 분산되도록 하기에 충분한 양의 화합물(d) 및 (e)와 반응시키고, 여기에 이소시아네이트 차단제(f1)를 첨가하여 이소시아네이트기를 차단된 이소시아네이트기로 전환시키거나, 차단된 이소시아네이트기를 함유하는 화합물(f2)을 첨가하여 제조되는 폴리우레탄 분산액으로써 전술한 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다.

폴리우레탄 분산액의 기본성분은 다음과 같다.

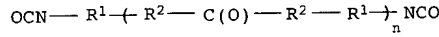
성분(a)

NCO 관능가가 2 내지 4.5, 바람직하게는 2.0 내지 3.5인 지방족 폴리이소시아네이트는 특히 지방족(지환족 포함) 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아나토메틸)사이클로헥산, 이소포론 디이소시아네이트 및 디(이소시아나토사이클로헥실)메탄을 포함한다. 관능가가 3 이상인 폴리이소시아네이트, 예를 들면 이소시아누레이트기, 비우레트기, 우레트디온기 또는 우레탄기 및(또는) 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 바람직하다. 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트는 특히 디이소시아네이트의 환상 삼량체로 구성된 단순 트리스이소시아나토 이소시아누레이트, 또는 이소시아누레이트환 1개 이상을 함유하는 보다 고급의 그의 동족체(homolog)와의 혼합물을 포함한다. 이소시아나토 이소시아누레이트는 일반적으로 NCO 함량이 10 내지 30중량%, 특히 15 내지 25중량%이고, 평균 NCO 관능가가 3 내지 4.5이다. 비우레트기를 함유하는 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이트 3몰과 물 1몰의 첨가생성물이며, 특히 NCO 함량이 18 내지 22중량%이고 평균 NCO 관능가가 3 내지 4.5이다. 우레탄기 및(또는) 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트는, 예를 들면 과량의 디이소시아네이트와 단순 알콜(예를 들면 트리메틸올프로판, 글리세롤, 1,2-디하이드록시프로판 또는 그의 혼합물)의 반응에 의해 생성되며, 일반적으로 NCO 함량이 12 내지 20중량%이고 평균 NCO 관능가가 2.5 내지 3이다. NCO 관능가가 2보다 큰 폴리이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트와 같은 디이소시아네이트 3몰과 트리메틸올프로판과 같은 3가 알콜의 첨가생성물을 포함하기도 한다.

성분(a)는 바람직하게는 자유 이소시아네이트기 2개, 알로파네이트기 1개 이상 및 자유-라디칼 중합성 C=C 이중결합 1개 이상, 이 이중결합에 직접 연결된 에테르 관능부내에 카보닐기 또는 산소원자를 갖는 화합물(Va)를 1개 이상 포함한다.

화합물(Va)는 바람직하게는 하기 화학식 1의 화합물로부터 선택된다.

화학식 1



상기 식에서

n은 1 내지 10의 정수이고,

R¹은 2가 지방족 또는 지환족 C₂-C₂₀ 탄화수소 단위 또는 방향족 C₆-C₂₀ 탄화수소 단위이고,



R²은 각 반복단위내에서 한번은 -NH-이고 한번은 C(O)R³이다(여기서 R³는 알콜 A의 알콜성 하이드록시기에서 수소 원자가 빠짐으로써 유도된 라디칼이고, 상기 알콜 A는 추가로 자유-라디칼 중합성 C=C 이중결합 1개 이상 및 이 이중결합에 직접 연결된 에테르 결합내에 카보닐기 또는 산소원자를 포함한다).

라디칼 R¹은 바람직하게는 통상적인 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 이소시아네이트기가 빠짐으로써 유도된 것을 포함한다. 디이소시아네이트는 바람직하게는 탄소원자 4 내지 20개를 갖는 지방족 이소시아네이트이다. 통상적인 디이소시아네이트의 예는 지방족 디이소시아네이트, 예를 들면 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 테트라데카메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트의 유도체, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트; 지환족 디이소시아네이트, 예를 들면 1,4-, 1,3- 또는 1,2-디이소시아나토사이클로hex산, 4,4'- 또는 2,4'-디(이소시아나토사이클로hexyl)메탄, 이소포론 디이소시아네이트, 1,3- 또는 1,4-비스(이소시아나토메틸)사이클로hex산, 2,4- 및 2,6-디이소시아나토-1-메틸사이클로hex산; 및 방향족 디이소시아네이트, 예를 들면 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, m- 또는 p-크실릴렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디이소시아나토디페닐메탄, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1-클로로-2,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 디페닐렌 4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아나토-3,3'-디메틸디페닐 디이소시아네이트, 3-메틸디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 및 디페닐 에테르 4,4'-디이소시아네이트이다. 이 디이소시아네이트들의 혼합물도 가능하다. 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-사이클로hex산, 이소포론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 및 디(이소시아나토사이클로hexyl)메탄이 바람직하다.

라디칼 R³의 모체인 알콜 A는 예를 들면 α,β-불포화 카복시산(예를 들면 아크릴산, 메타크릴산(이하 "(메트)아크릴산"이라 약함), 크로톤산, 아크릴아미도글리콜산, 메타크릴아미도글리콜산 또는 비닐아세트산)과 탄소원자를 바람직하게는 2 내지 20개 갖고 하이드록시기를 2개 이상 갖는 폴리올(예를 들면 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,4-부탄디올, 1,4-디메틸올사이클로hex산, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 에리트리톨 및 소르비톨)의 에스테르인데, 단 이 에스테르는 이소시아네이트-반응성 OH기를 1개 이상 갖는 것이어야 한다. 라디칼 R³는 (메트)아크릴산과 아미노 알콜(예를 들면 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올 또는 2-(2-아미노에톡시)에탄올)의 아마이드 및 전술된 폴리올의 비닐 에테르로부터 유도될 수도 있는데, 단 이들은 여전히 자유 OH기를 1개 갖는다.

평균 OH 관능가가 2 내지 10인 불포화 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤 또는 폴리아크릴레이트 폴리올도 반응성 성분으로서 적합하다.

라디칼 R³는 바람직하게는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 모노(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노- 및 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노- 및 디-(메트)아크릴레이트, 및 펜타에리트리톨 디- 및 트리-(메트)아크릴레이트와 같은 알콜로부터 유도

된다. 특히 바람직한 알콜 A는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트로부터 선택된다. 에틸렌계 불포화된 카복시산과 아미노 알콜의 아미드의 예는 하이드록시알킬(메트)아크릴아미드(예를 들면 N-하이드록시메틸(메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드, 5-하이드록시-3-옥소펜틸(메트)아크릴아미드), N-하이드록시알킬크로톤아미드(예를 들면 N-하이드록시메틸크로톤아미드) 또는 N-하이드록시알킬말레이미드(예를 들면 N-하이드록시에틸말레이미드)이다.

특히 성분(a)은 화합물(Va)을 1개 이상 함유하면서 추가로 또다른 지방족 또는 아르지방족 폴리이소시아네이트 1개 이상을 포함한다. 바람직한 추가적 폴리이소시아네이트는 NCO 관능가가 2 내지 4.5, 특히 바람직하게는 2 내지 3.5인 폴리이소시아네이트이다. 지방족, 지환족 및 아르지방족 디이소시아네이트가 바람직하다. 여기에는 예를 들면 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,3,3-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아나토메틸)사이클로헥산, 디(이소시아나토사이클로헥실)메탄, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이소시아네이트기를 2개 이상 함유할 뿐만 아니라 우레탄, 우레아, 비우레트, 알로파네이트, 카보디이미드, 우레톤이민, 우레트디온 및 이소시아누레이트로 이루어진 군에서 선택된 기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 바람직하다. 바람직한 추가적 폴리이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아나토메틸)사이클로헥산, 이들의 이소시아누레이트, 비우레트 및 알로파네이트, 및 이들의 혼합물이다.

본 발명의 경화성 폴리우레탄 분산액을 제조하는데 특히 바람직한 폴리이소시아네이트 출발물질은, DE-A-198 60 041에 기술된 바와 같이, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트와 C=C기를 함유하는 하이드록시 화합물(b)가 반응하여 생성된 알로파네이트기-함유 폴리이소시아네이트이며, 특히 폴리이소시아네이트와 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트의 상응하는 반응생성물이다.

성분(b)

성분(b)의 화합물은 일반적으로 자유-라디칼 중합성 C=C 이중결합을 함유하면서 또다른 이소시아네이트-반응기를 1개 이상 함유한다. 바람직한 성분(b) 화합물의 예는 2가 또는 다가 알콜과 α,β-에틸렌계 불포화된 모노- 및(또는) 디-카복시산 및 이들의 무수물의 모노에스테르이다. 사용가능한 α,β-에틸렌계 불포화된 모노- 및(또는) 디-카복시산 및 이들의 무수물의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 크로톤산, 이타콘산 등이 포함된다. 아크릴산과 메타크릴산을 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 알콜의 예는 디올, 예를 들면 글리콜, 바람직하게는 탄소원자 2 내지 25 개를 갖는 글리콜, 예를 들면 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 디에틸렌 글리콜 등이다. 적합한 트리올 및 폴리올은 예를 들면 탄소원자를 3 내지 25 개, 바람직하게는 3 내지 18개 갖는다. 그 예에는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 소르비톨 등이 포함된다. 성분(b) 화합물은 바람직하게는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시부틸 아크릴레이트, 3-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 6-하이드록시헥실 아크릴레이트, 6-하이드록시헥실 메타크릴레이트, 3-하이드록시-2-에틸헥실 아크릴레이트, 3-하이드록시-2-에틸헥실 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노아크릴레이트 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 필요하다면, 이 화합물을 다관능성 이소시아네이트 또는 다관능성 카복시산과 같은 적당한 사슬연장제와 반응시켜 사슬연장시킬 수도 있다.

추가적 적합한 화합물(b)은 전술된 α,β-에틸렌계 불포화된 모노- 및(또는) 디-카복시산과 아미노 알콜의 에스테르 및 아미드, 및 하이드록시알킬 비닐 에테르(예를 들면 하이드록시부틸 비닐 에테르) 등이다.

이소시아네이트-반응기 1개 이상 및 광개시제의 존재하에서 자외선 조사에 의해 중합가능한 C=C 이중결합 1개 이상을 함유하는 화합물(b)로서 특히 적합한 것은 지방족 디올의 메타크릴릭 모노에스테르 및 아크릴릭 모노에스테르, 아미노 알콜의 메트아크릴아미드 및 아크릴아미드, 추가로 하이드록시알킬 비닐 에테르(예를 들면 하이드록시부틸 비닐 에테르)이며, 이 중에서는 알킬 라디칼에 탄소원자를 2 내지 4개 갖는 하이드록시알킬 아크릴레이트(예를 들면 2-하이드록시에틸 아크릴레이트)가 바람직하다(인접한 카보닐기 또는 에테르기가 C=C 이중결합의 활성화에 기여한다).

성분(c)

폴리우레탄을 제조하기 위해서는 이소시아네이트-반응성 하이드록시, 머캅토 및(또는) 아미노기를 2개 이상 함유하는, 분자량 500g/mol 미만의 지방족 화합물(c)을 사용하는 것이 유리하다. 이러한 화합물로서 특히 적합한 것은 가수분해에 안

정한 단쇄 디올, 예를 들면 디하이드록시메틸사이클로헥산, 비스(하이드록시사이클로헥실)프로판, 테트라메틸사이클로부탄디올, 사이클로옥탄디올 또는 노르보르난디올이다. 탄소원자를 6 내지 20개 갖는 탄화수소 디올, 예를 들면 헥산디올, 옥탄디올, 데칸디올 또는 도데칸디올을 사용하는 것이 바람직하다.

그러나, 최종 경화전에 이소시아네이트-반응성 관능기를 도입시키려면 다관능성 알콜, 아미노 알콜 또는 티오 알콜을 추가적으로 사용할 수 있는데, 이 때 최종 경화전에 통계학적으로 단지 몇개의 이소시아네이트-반응기만 반응할 수 있도록 그 양을 선택하도록 한다. 폴리이소시아네이트의 반응을 가속화시키기 위해서는, 디부틸틴 디라우레이트, 틴(II) 옥토에이트 또는 디아자비사이클로[2.2.2]옥탄과 같은 통상적인 촉매를 사용할 수 있다. 20 내지 280°C에서 불포화 알콜과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 알로파네이트를 제조하는데 있어서, 알로파네이트 형성을 촉진하는 촉매, 예를 들면 유기아연 화합물 또는 테트라알킬암모늄 화합물이 존재하는 이롭다. 알로파네이트의 제조방법에 관해서라면 DE-A-198 60 041을 참조하도록 한다.

성분(d)

이소시아네이트-반응기 1개 이상 및 카복시산기 또는 설폰산기 1개 이상을 함유하는 화합물(d)로서 특히 적합한 것은 지방족 모노머캅토-, 모노하이드록시-, 모노아미노-, 이미노-카복시산 및 여기에 상응하는 설폰산, 예를 들면 머캅토아세트산(티오글리콜산), 머캅토프로피온산, 머캅토숙신산, 하이드록시아세트산, 하이드록시피발산, 디메틸올프로피온산, 하이드록시데칸산, 하이드록시도데칸산, 12-하이드록시스테아르산, 하이드록시에탄설폰산, 하이드록시프로판설폰산, 머캅토에탄설폰산, 머캅토프로판설폰산, 아미노프로판설폰산, 글리신(아미노아세트산) 또는 이미노디아세트산이다.

성분(e)

화합물(d)의 산기를 전부 또는 일부 중화시키는 염기성 화합물(e)로 적합한 것은 유기 및 무기 염기, 예를 들면 알칼리금속 및 알칼리토금속 하이드록사이드, 옥사이드, 카보네이트, 하이드로젠 카보네이트 및 암모니아 또는 1차, 2차 또는 3차 아민이다. 에탄올아민 또는 디에탄올아민과 같은 아민, 특히 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민 또는 디에틸에탄올아민과 같은 3차 아민이 바람직하다. 당해 분야의 숙련자들이 잘 알고 있듯이, 화학결합되는 산기의 양 및 산기의 중화도(통상적으로는 등가의 염기에 대해 40 내지 100%)는 폴리우레탄이 수성매질에 분산되도록 하기에 충분한 정도여야 한다.

성분(f)

적합한 이소시아네이트기 차단제(f1)는 이소시아네이트기를 차단된 이소시아네이트기로 전환시킴으로써 향후 차단해제(unblocking) 온도 미만의 온도에서는 자유 이소시아네이트기의 통상적인 반응이 일어나지 못하게 하는 화합물이다. 차단된 이소시아네이트기를 차단해제 온도(본 발명의 목적을 위해서는 70 내지 160°C)이상의 온도로 가열하면, 이소시아네이트기는 다시 노출되며 통상적인 이소시아네이트가 하는 반응(예를 들면 하이드록시, 머캅토 또는 아미노기와 같은 관능기와의 반응)을 할 수 있게 된다. 이소시아네이트기를 차단(캡핑(cap), 마스킹(mask) 또는 보호(protect))하는 화합물은 문헌에 널리 기술되어 있다(예를 들면 제트 더블유 위크스(Z.W.Wicks)의 문헌[Prog. Org. Coat. 3(1975) 73-99 및 9(1981) 3-28] 또는 호우벤-웨일(Houben-Weyl)의 문헌[Methoden der Organischen Chemie Vol. XIV/2, p.61 이하, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963]을 참조). 전형적인 이소시아네이트 차단제(f1)는 페놀, 카프로락탐, 이미다졸, 피라졸, 피라졸리논, 1,2,4-트리아졸, 디케토피페라진, 말로네이트 및 옥심이다. 2-부타논 옥심, 3,5-디메틸피라졸 및 1,2,4-트리아졸과 같은 옥심이 바람직하다. 차단제와 이소시아네이트가 한 분자내에 존재함으로써 차단제가 이소시아네이트기를 차단하는 바람직한 방법외에도, 차단된 이소시아네이트기를 함유하는 저분자량 화합물(f2)과 폴리우레탄을 혼합하는 방법을 사용할 수가 있는데, 상기 차단된 이소시아네이트기는 향후 경화도중에 차단해제 온도 이상의 온도로 가열되면 반응성 이소시아네이트기를 노출하여 경화 또는 교차결합 반응할 수 있다. 전술된 범위에 들어가는 서로 다른 차단해제 온도를 갖는 이소시아네이트 차단제들의 혼합물을 사용할 수도 있다.

성분(g)

마지막으로, 예를 들면 폴리우레탄의 성질을 개선하고/하거나 반응성 자유 이소시아네이트기의 수를 감소시키기 위해서, 화합물(b) 내지 (f)와 상이하고 이소시아네이트-반응기를 단 1개 갖는 화합물(g)을 사용할 수 있다.

본 발명의 폴리우레탄 분산액을 개질하기 위해서는, 피 케이 티 올드링(P.K.T. Oldring)(편집자)의 문헌[Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. II, Chapter III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997]에 기술된 바와 같이, 폴리우레탄 분산액을 통

상적으로는 반응성 희석제와 혼합한다. 첫번째 실시양태에 따르면, 반응성 희석제는 하이드록시기를 함유하지 않는다. 바람직한 반응성 희석제는 디올 또는 폴리올, 바람직하게는 지방족 다가 폴리알콜 및 이들의 알콕시화물로부터 유도된 아크릴산의 에스테르이다. 폴리우레탄 분산액으로 만든 도막의 경도를 더욱 증가시키기 위해 사용할 수 있는 반응성 희석제로서 매우 적합한 것의 예는 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 또는 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트이다. 헥산디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 옥탄디올 디아크릴레이트, 옥탄디올 디메타크릴레이트, 노난디올 디아크릴레이트, 노난디올 디메타크릴레이트, 데칸디올 디아크릴레이트 및 데칸디올 디메타크릴레이트가 바람직하다. 추가로 적합한 화합물은 지환족 디올의 에스테르, 예를 들면 사이클로헥산디올 디(메트)아크릴레이트 및 비스(하이드록시메틸에틸)사이클로헥산 디(메트)아크릴레이트이다. 기타 적합한 반응성 희석제로는 트리메틸올프로판 모노포르말 아크릴레이트, 글리세롤 포르말 아크릴레이트, 4-테트라하이드로피라닐 아크릴레이트, 2-테트라하이드로피라닐 메타크릴레이트 및 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트가 있다.

또다른 실시양태에 따르면, 반응성 희석제는 자유-라디칼 중합성 이중결합 및 이소시아네이트-반응기로부터 선택된 관능기를 2개 이상 갖는다. 반응성 희석제는 다른 한편으로는 성분(c)와는 다른 중합체성 폴리올을 포함한다. 이러한 중합체의 수평균분자량 M_n 은 바람직하게는 약 1000 내지 100,000, 특히 바람직하게는 2000 내지 10,000이다. OH가는 바람직하게는 약 40 내지 200mg KOH/g 중합체이다. 바람직한 중합체는 예를 들면 α, β -에틸렌계 불포화된 모노- 및(또는) 디-카복시산 1개 이상과 2가 또는 다가 알콜로부터 생성된, 전술된 모노에스테르 1개 이상과, 바람직하게는 비닐방향족 화합물(예를 들면 스티렌)으로부터 선택된 또다른 공단량체 1개 이상이 공중합된 공중합체, 예를 들면 전술된 α, β -불포화 모노- 및(또는) 디-카복시산과 모노알콜의 에스테르, 탄소원자 20개 이하를 함유하는 카복시산의 비닐 에스테르, 비닐 할라이드, 탄소원자 4 내지 8개 및 이중결합 1 또는 2개를 갖는 비방향족 탄화수소, 불포화 니트릴 등 및 이들의 혼합물이다. 여기에는 또한 (부분적으로) 가수분해된 비닐 에스테르 중합체, 바람직하게는 폴리비닐 아세테이트가 포함된다. 여기에는 또한 지방족, 지환족 및(또는) 방향족 디-, 트리- 및(또는) 폴리-카복시산과 디-, 트리- 및(또는) 폴리-올을 기재로 하는 폴리에스테르 및 락톤-기재의 폴리에스테르가 포함된다. 여기에는 또한 환상 에테르를 중합시키거나 알킬렌 옥사이드를 출발물질과 반응시킴으로써 얻을 수 있는 폴리에테르, 및 폴리에테르와 암모니아를 반응시켜 얻을 수 있는 α, ω -디아미노 폴리에테르가 포함된다. 더욱이, 여기에는 또한 전술된 디올과 포스젠 또는 카보닉 디에스테르와 반응시켜 얻을 수 있는, 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있는 통상적인 말단 하이드록시기-함유 폴리카보네이트가 포함된다.

자유-라디칼 중합성 C=C 이중결합 1개 이상 및 이소시아네이트-반응기 1개 이상을 함유하는 반응성 희석제로서 적합한 것은 전술된 α, β -에틸렌계 불포화된 모노- 및(또는) 디-카복시산과 여전히 자유 하이드록시기를 함유하는 디올 또는 폴리올의 에스테르 및 폴리에스테르이다. 그 예에는 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 등이 포함된다. 여전히 자유 하이드록시기를 함유하는, α, β -에틸렌계 불포화된 모노- 및(또는) 디-카복시산과 알콕시화 폴리올의 에스테르, 예를 들면 알콕시화 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트도 적합하다.

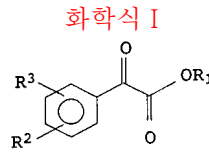
전술된 성분을 사용하고, 전술된 지시사항에 따라, 당해 분야의 숙련자들에게 공지된 통상적인 방법으로, 가능하다면 균염제, 소포제, 자외선 흡수제, 염료, 안료 및(또는) 충전제와 같은 도료 첨가제를 사용하여 본 발명의 도료를 제조할 수 있다.

수성 분산액중 폴리우레탄 함량(중량분석법으로 측정된 고체함량)은 5 내지 70중량%, 특히 20 내지 50중량%일 수 있다.

폴리우레탄 분산액에 자외선을 조사시켜 경화시키기 전에, 특허출원 DE-A-198 60 041에 기재된 광개시제를, 폴리우레탄 분산액의 고체함량을 기준으로 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 5중량%로 폴리우레탄 분산액에 첨가하는 것이 유리하다.

광개시제의 예에는 벤조페논 및 벤조페논 유도체, 예를 들면 4-페닐벤조페논 및 4-클로로벤조페논, 미클러(Michler)의 케톤, 아세토페논 유도체, 예를 들면 1-벤조일사이클로헥산-1-올, 2-하이드록시-2,2-디메틸-아세토페논, 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 벤조인 및 벤조인 에테르, 예를 들면 메틸, 에틸 및 부틸벤조인 에테르, 벤질 케탈, 예를 들면 벤질 디메틸 케탈, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 안트라퀴논 및 그의 유도체, 예를 들면 메틸 안트라퀴논 및 3차-부틸안트라퀴논, 아실포스핀 옥사이드, 예를 들면 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 에틸 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스피네이트, 메틸 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스피네이트 및 비스아실포스핀 옥사이드가 포함된다.

특히 바람직하게는 본 발명의 분산액은 페닐글리옥살산 및 그의 에스테르 및 염중에서 선택된 광개시제 1개 이상을 포함한다. 하기 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다.



상기 식에서,

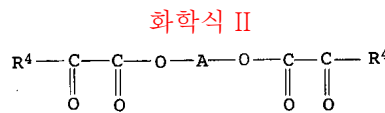
R¹은 수소원자 또는 C₁-C₁₈ 알킬기이고, 바람직하게는 C₁-C₈ 알킬기이고, 특히 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 헥실이고,

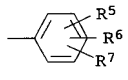
R² 및 R³는 서로 독립적으로 수소원자 또는 C₁-C₁₈ 알킬기 또는 C₁-C₁₈ 알콕시기이고,

바람직하게는 R² 및 R³은 서로 독립적으로 수소원자이다.

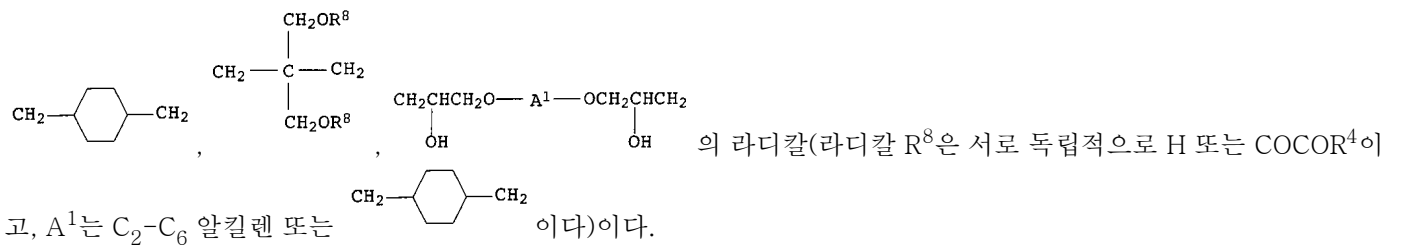
두 라디칼 R²과 R³중 하나 이상이 수소원자가 아닌 경우, 페닐환은 카보닐기에 대해 바람직하게는 파라(para) 위치(4번 위치)에서 치환된다.

하기 화학식 II의 페닐글리옥살릭 에스테르가 특히 바람직하다.



상기 식에서, 두 라디칼 R⁴는 서로 독립적으로 화학식 의 라디칼(여기서 R⁵, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 H; OH, OC₁-C₆ 알킬 또는 OCOC₁-C₆ 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 C₁-C₆ 알킬; OH 또는 OC₁-C₆ 알킬이다)이고,

A는 C₂-C₆ 알킬렌 또는 화학식



이러한 종류의 화합물은 본원에서 참고로 인용된 DE-A-198 26 712 및 독일특허출원 P-199 13 353.0에 기술되어 있다. 바람직하게는 전술된 페닐글리옥살산 유도체 기재의 광개시제는 황변현상(yellowing)을 거의 또는 전혀 나타내지 않기 때문에 외장용도에 적합하다.

적합한 실시양태에 따르면, 본 발명의 분산액은 추가로 열개시제(thermal initiator)를 1개 이상 포함한다. 바람직한 열개시제는 60°C에서의 반감기가 1시간 이상, 바람직하게는 2시간 이상인 것이다. 열개시제의 반감기란 개시제의 원래 양의 절반이 분해되어 자유-라디칼로 되는데 소요되는 시간을 말한다. 기재를 본 발명의 분산액으로 도포하는데 있어서, 이러한 열개시제를 사용하면 본질적으로는 열-개시 및 경화가 일어나지 않는 부분에도 통상적인 방법(예를 들면 가열 증발시키는 방법)을 사용하여 도막을 형성할 수 있다.

열개시제 성분을 성분(a) 내지 (g)의 총량을 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5중량%로 사용한다.

적합한 열개시제는 일반적으로 경화조건하에서 분해되어 자유-라디칼이 되는 모든 화합물, 예를 들면 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 하이드로젠 퍼옥사이드, 퍼설페이트, 아조 화합물, 여러자리 치환된(예를 들면 헥사치환된) 에탄, 아민 N-옥사이드, 산화환원반응촉매 등이다. 수용성 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 열개시제의 예는 트리페닐메틸 아조벤젠, 벤조일 퍼옥사이드, 디-3차-부틸 퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 3차-부틸 퍼벤조에이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시, 벤즈피나콜 및 그의 유도체이다.

열개시제 성분은 추가로, 이소시아네이트-반응기 1개 이상을 함유하고 이소시아네이트기-함유 화합물과 반응한 후에는 열에 의해 자유-라디칼을 방출하는 열개시제를 1개 이상 포함하는 것이 바람직하다. 그 예에는 중합체내로 혼입가능한 하이드록시기 1개 이상을 함유하는 개시제가 포함된다.

헥사치환된 에탄, 특히 벤즈피나콜 및 그의 유도체, 예를 들면 왁커(Wacker)에서 ADDID 600이라는 상표로 시판되는 실릴화 피나콜, 또는 하이드록시-함유 아민 N-옥사이드, 예를 들면 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시(템폴(TEMPOL))이 바람직하다.

성분(a) 화합물의 이소시아네이트기 0 내지 70몰%, 바람직하게는 20 내지 60몰%가 성분(c) 화합물 1개 이상의 이소시아네이트-반응기와 반응하고, 성분(a) 화합물의 이소시아네이트기 2 내지 10몰%, 바람직하게는 4 내지 8몰%가 성분(d)의 화합물 1개 이상의 이소시아네이트-반응기와 반응하는 분산액이 바람직하다.

나머지(100중량% 이하)의 이소시아네이트기는 본질적으로 차단된 이소시아네이트기를 포함한다. 차단된 NCO 대 자유 NCO-반응기의 비는 바람직하게는 약 2:1 내지 1:2, 특히 약 1:1이다.

DE-A-198 60 041에는 기재 도포법, 자외선경화법(불활성 대기중에서 수행하는 것이 유리하다), 열(가열)경화법(퍼옥사이드를 첨가하는 것이 유리함이 밝혀졌다)이 기술되어 있다. 독일특허출원 DE-A-198 60 041에 기술된 도포법에서도 또한, 적당히 변경된 형태의 본 발명의 폴리우레탄 분산액으로 도포한다.

기재를 일반적으로는 당해 분야의 숙련자들에게 공지된 통상적인 방법으로 도포하는데, 본 발명에서는 본 발명의 분산액 하나 이상을 목표 기재에 원하는 두께로 도포하고 분산액중 휘발성 성분을 제거한다. 필요하다면 이 과정을 한 번 이상 반복할 수 있다. 기재에 분산액을 도포하는 방법은 예를 들면 분무도포(spraying), 흙손도포(troweling), 칼날도포(knifecoating), 붓도포(brushing), 롤링(rolling), 롤러도포(rollercoating) 또는 흐름도포(flowcoating)과 같은 공지된 방법일 수 있다. 도막의 두께는 일반적으로 약 3 내지 1000g/m²이고, 바람직하게는 10 내지 200g/m²이다.

일반적으로, 기재상에 형성된 도막을 고에너지 조사에 노출시키고 열에 노출시킴으로써 경화시킨다. 경화 단계의 순서는 사용자가 임의로 정한다.

필요하다면, 둘 이상의 도료를 겹쳐 도포하는 경우, 각 도포 수행후 조사경화를 수행할 수 있다.

조사경화를, 바람직하게는 고에너지 조사, 즉 자외선 조사 또는 일광 조사, 바람직하게는 파장이 250 내지 600nm인 광의 조사, 또는 고에너지 전자(전자빔: 150 내지 300keV)로 충격을 주는 방법으로 수행한다. 사용되는 조사선원의 예는 고압 수은등(high-pressure mercury vapor lamp), 레이저(laser), 펄스램프(pulsed lamp)(섬광등(flashlight)), 할로겐램프(halogen lamp) 또는 엑시머 에미터(excimer emitter)이다. 자외선경화의 경우, 통상적으로 교차결합에 충분한 조사선량(radiation dose)은 80 내지 3000mJ/cm²이다.

필요하다면, 산소가 없는 상태, 예를 들면 불활성 대기중에서 노출을 수행할 수도 있다. 적합한 불활성 기체는 바람직하게는 질소, 영축기체, 이산화탄소 또는 연소가스이다. 도막을 투명 매질로 덮은 상태에서 노출을 수행하기도 한다. 투명 매질의 예는 중합체 필름, 유리 또는 액체(예를 들면 물)이다.

한 바람직한 방법에서는 기재를 본 발명의 배합물로 처리한 후 조사선원에 일정 속도로 계속 통과시킴으로써 경화를 수행한다. 이 방법에서는 본 발명의 배합물의 경화속도는 충분히 높을 필요가 있다.

시간의 흐름에 따른 경화차를, 특히 제품의 도막 표면이 다른 제품과 직접 접촉하거나 기계적 가공되는 처리 단계에서 활용할 수 있다.

본 발명의 분산액의 장점은 도포된 제품의 표면이 더이상 끈적거리지 않기 때문에 이를 조사경화후 바로 추가로 가공할 수 있다는 것이다. 다른 한편으로는, 예비경화된(precured) 도막은, 도막이 벗겨지거나 찢어지지 않게 제품을 변형시킬 수 있는 정도로 충분히 유연하게 늘어난다.

제품을 변형할 의도가 없는 경우에도, 이중경화(dual cure)라고 알려진 이러한 방법은 유리하다는 것이 밝혀졌는데, 왜냐하면 예비경화도막으로 도포된 제품은 예를 들면 쌓아올린채로 수송 및 보관하기가 특히 쉽기 때문이다. 더욱이 이중경화법은 도막의 비노출 부분(조사되지 않는 부분)을 화학적 후경화(chemical aftercuring)시킬 수 있고 결과적으로는 조사와는 상관없이 적당한 성질을 달성할 수 있다는 장점을 갖는다. 또한 분무도포시 도로 안개 침적물(spray mist deposit)을 끈적이지 않고 흘날리지 않게(emission-free) 경화시킬 수 있다.

본 발명은 또한 전술된 분산액을 금속, 목재, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱, 직물, 가죽, 부직포 또는 광물성 건축자재에 도포하는 용도를 제공한다.

특히 바람직하게는, 본 발명의 분산액은 바람직하게는 건물의 또는 건물 일부의 외장용 도료, 도로표시용 도료(road marking), 및 자동차용 및 비행기용 도료로서 적합하다.

본 발명의 폴리우레탄 분산액은 160°C 이하의 온도에서 도포가능한 기재에 사용하는 것이 특히 유리하며, 특히는 철이나 알루미늄 같은 금속성 기재에 사용하는 것이 유리하다. 본 발명의 도료는 자동차용 투명도료(clearcoat)로서 특히 유리하다.

유사한 기존 제품에 비해, 본 발명에 따라 제조된 수성 폴리우레탄 분산액은 높은 내긋힘성, 우수한 내약품성, 우수한 내후성, 우수한 기계적 성질 및 비노출 부분에서의 우수한 도막 성질을 갖는다.

다음 실시예는 본 발명을 예시하려는 것이지 제한하려는 것은 아니다.

실시예

달리 언급이 없는 한, 부 및 퍼센트는 중량 기준이다.

본 실시예에서 언급된 접촉각(contact angle)은 아담슨(Adamson)의 문헌[Physical Chemistry of Surfaces, Chapter X, 5th Edition, Wiley, New York]에 기술된 바와 같이, 물방울 접촉각을 이용해 측정된 것이었다.

도막의 경도를 문헌[Organic Coatings, Science and Technology, Vol.2, p.128, Wiley, New York 1994]에 기술된 바와 같이, 연필 경도(pencil hardness)로서 결정하였다. 광택손실률(loss of gloss)을 실시예(2d)에 기술된 것과 같이 결정하였다.

본 실시예에서 언급된 분자량은 겔투과 크로마토그래피(폴리스티렌 표준물 사용, 용출액은 테트라하이드로푸란, 자외선 검출)로 결정한 것이었다.

실시예 1: 차단된 이소시아네이트기를 갖는 이중경화 폴리우레탄 아크릴레이트 분산액의 제조

(1a) 예비중합체의 제조:

교반용기에 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 455부, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판 377부, 2,6-디-3차-부틸-p-크레솔 2.3부 및 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 1.2부, 디부틸틴 디라우레이트 0.5부 및 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 1500부를 채우고, 이 혼합물을 60°C에서 5시간동안 교반하였다. 이어서 이를 아세톤 500부로 희석하였다.

(1b) 수성 폴리우레탄 분산액의 제조:

이렇게 제조한 용액 150부를 티오글리콜산 1.4부, 2-부타논 옥심 1.6부 및 트리에틸아민 1.8부와 혼합하였다. 이 혼합물을 40°C에서 8시간동안 가만히 두어서 혼합물이 물에 분산되면 아세톤을 증류시킴으로써 제거하였다.

(1c) 도막의 제조 및 시험:

이렇게 제조한 수성 분산액을, 벤조페논과 1-하이드록시사이클로헥실 페닐케톤이 동량으로 혼합된 4% 광개시제 혼합물과 섞고, 도막 두께가 약 40 μ m가 되도록 다양한 기재에 도포하였다. 도막을 암실에서 실온에서 밤새 정치시킨 후, 60 $^{\circ}$ C에서 15분동안 열처리하고 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트(conveyor belt)상에서 2개의 자외선램프(80W/cm)로 광조사하였다. 접촉각은 62 $^{\circ}$ 였다. 이어서 도막을 150 $^{\circ}$ C에서 15분동안 열처리하였다. 접촉각은 74 $^{\circ}$ 였고 연필경도는 2H였다. 이 결과를 보아, 추가의 열처리에 의해 친수성과 경도를 개선할 수 있음을 알 수 있었다. 노출되고 열처리된 도막은 광택손실률을 보이지 않았고, DIN 53387에 따른 크세논 시험(장치는 독일 하나우 소재의 헤라에우스(Heraeus)의 크세노테스트 1200(Xenotest 1200))에서도 1000시간후 황변현상을 나타내지 않았다.

비교실시예 1

실시예 1의 과정을 반복하되, 폴리우레탄 분산액의 제조과정에서 2-부타논 옥심 1.6부 대신에 메탄올 1.2부를 첨가하였다. 자외선램프로 광조사한 후의 접촉각은 62 $^{\circ}$ 였고, 이어서 150 $^{\circ}$ C에서 15분간 열처리한 후의 접촉각은 71 $^{\circ}$ 였으며 연필경도는 1H였다.

실시예 2: 과량의 OH기와 이와는 별도의 차단된 이소시아네이트 혼합물을 갖는 이중경화 폴리우레탄 아크릴레이트 분산액의 제조

(2a) 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트로 알로파네이트를 제조:

이 방법은 DE-A-198 60 041, 실험 1.1, 생성물 번호 6에 따른 것이었다. 질소로 차폐(blanketing)한 상태에서, 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 40몰%(이소시아네이트 기준)와 혼합하고, 이 혼합물을 80 $^{\circ}$ C로 가열하였다. N,N,N-트리메틸-N-(2-하이드록시프로필)암모늄 2-에틸헥사노에이트 200 중량ppm(디이소시아네이트 기준)을 첨가하고, 온도를 120 $^{\circ}$ C로 서서히 올리고 이 온도를 계속 유지하였다. 혼합물중 이소시아네이트 함량이 13.5중량%가 되면, 디(2-에틸헥실)포스페이트 250 중량ppm(디이소시아네이트 기준)을 첨가함으로써 반응을 종결시켰다. 이어서 135 $^{\circ}$ C 및 2.5mbar 박막 증발기에서 반응혼합물을 미반응 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 회수하였다. 증류를 수행한 후 얻어낸 생성물의 NCO 함량은 13.5중량%였고 23 $^{\circ}$ C에서의 점도는 810mPas였다.

(2b) 예비중합체의 제조:

교반용기에 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 26부, 2,6-디-3차-부틸-p-크레솔 0.2부 및 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 0.1부를 채웠다. 이어서 디부틸틴 디라우레이트 0.02부와, 전술된 바와 같이 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트로 제조된 알로파네이트 152부를 혼합하고, 이 혼합물을 70 $^{\circ}$ C에서 3시간동안 교반하였다.

(2c) 수성 폴리우레탄 분산액의 제조:

이렇게 제조한 용액에 티오글리콜산 2.6부를 첨가한 후, 이를 70 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상동안 교반하고 냉각하였다. 이를 아세트론 100부로 희석하고, 트리에틸아민 3.5부 및 디에탄올아민 23부를 첨가하였다. 이어서 메틸에틸케톤중에서 디메틸피라졸과 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트의 반응 생성물의 70% 용액 50부를 교반과 동시에 첨가하고 15분에 걸쳐 물 200부를 적가하였다. 이렇게 하여 입경이 320nm인 안정적인 분산액을 얻었다.

(2d) 도막의 제조 및 시험:

(2c)에서 제조한 분산액을 (1c)에 기술된 3중량% 광개시제 혼합물과 섞고, 이 배합물을 도막 두께가 약 40 μ m가 되도록 다양한 기재에 도포하였다. 도막을 실온에서 밤새 공기에 쥘 후, 60 $^{\circ}$ C에서 15분동안 열처리하였다. 이어서 도막 샘플을 실험 A1, A2 및 A3의 상이한 경화조건에 따라 경화시켰다:

실험 A1: 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트상에서 2개의 자외선램프(80W/cm)로 조사경화

실험 A2: 150 $^{\circ}$ C에서 30분동안 건조오븐에서 경화

실험 A3: A1에서와 같이 조사경화시킨 후 A2에서와 같이 경화

A1 내지 A3에 따라 경화시킨 후, 모든 도막을 물리적으로 건조시키고 경화건조시험(through-curing)(손톱시험(fingernail test))하였다.

750g 스카치 브라이트(Scotch Brite) 직물로 50회 이중으로 문지르는 (scrub) 시험으로 내긱힘성을 평가하였다. (문지르기 전과 후의) 광택손실률을 측정하고 이로부터 긱힘 정도를 결정하였다.

실험 A1 내지 A3에 대한 스카치 브라이트 시험(50회 이중 문지름)에서 얻은 광택손실률은 다음과 같다: A1:16; A2:35; A3:12.

실시예 3: 상이한 분자내에 차단된 이소시아네이트와 OH기를 갖는 이중경화 폴리우레탄 아크릴레이트 분산액의 제조

(3a) 예비중합체의 제조:

교반용기에 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 26부, 2,6-디-3차-부틸-p-크레솔 0.2부 및 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 0.1부를 채웠다. 이어서 디부틸틴 디라우레이트 0.02부와, (2a)에 기술된 바와 같이 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트로 제조된 알로파네이트 152부를 혼합하고, 이 혼합물을 70°C에서 3시간동안 교반하였다.

(3b) 폴리우레탄 분산액의 제조:

이렇게 제조한 용액에 티오글리콜산 2.6부를 첨가한 후, 이를 70°C에서 3시간 이상동안 교반하고 냉각하였다. 이를 아세톤 100부로 희석하고, 트리에틸아민 3.5부 및 디에탄올아민 23부를 첨가하였다. 이어서 메틸에틸케톤중에서 디메틸피라졸과 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트의 반응 생성물의 70% 용액 50부를 교반과 동시에 첨가하고 15분에 걸쳐 물 200부를 적가하였다. 이렇게 하여 입경이 320nm인 안정한 분산액을 얻었다.

(3c) 도막의 제조 및 시험:

이렇게 제조한 폴리우레탄 분산액을 (1c)에 기술된 3중량% 광개시제 혼합물과 섞고, 이를 도막 두께가 약 40µm가 되도록 다양한 기재에 도포하였다. 도막을 실온에서 밤새 공기에 쉰 후, 60°C에서 15분동안 열처리하였다. 이렇게 열처리된 도막 샘플을 실험 A4 및 A5의 경화조건에 따라 경화시켰다:

실험 A4: 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트상에서 2개의 자외선램프(80W/cm)로 조사경화

실험 A5: 150°C에서 30분동안 건조오븐에서 경화

A4 및 A5에 따라 경화시킨 후, 모든 도막을 물리적으로 건조시키고 경화건조시험(손톱시험)하였다. (2d)에 기술된 바와 같은 스카치 브라이트 시험(50회 이중 문지름)에서 얻은 광택손실률은 다음과 같다: A4:16; A5:35.

실시예 4: 한 분자내에 차단된 이소시아네이트와 OH기를 갖는 이중경화 폴리우레탄 아크릴레이트 분산액의 제조

(4a) 예비중합체의 제조:

교반용기에 (2a)에 기술된 바와 같이 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트로 제조된 알로파네이트 100부, 2,6-디-3차-부틸-p-크레솔 0.13부 및 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 0.1부를 채웠다. 이어서 디부틸틴 디라우레이트 0.02부와 3,5-디메틸피라졸 17.5부의 혼합물을 첨가하고, 이렇게 얻은 반응혼합물을 70°C에서 3시간동안 교반하였다.

(4b) 폴리우레탄 분산액의 제조:

이렇게 얻은 반응혼합물에 티오글리콜산 3.3부를 첨가한 후, 이를 70°C에서 3시간 이상동안 교반하고 냉각하였다. NCO 함량은 3%였다. 디에탄올아민 9.6부와 트리에틸아민 4.4부를 첨가한 후, 혼합물을 물에 분산시켰다.

(4c) 도막의 제조 및 시험:

(4b)에서 제조한 분산액을 (1c)에 기술된 3중량% 광개시제 혼합물과 섞고, 도막 두께가 약 40 μ m가 되도록 흑색유리판에 도포하였다. 도막을 실온에서 밤새 공기에 썬 후, 60 $^{\circ}$ C에서 15분동안 열처리하였다. 이 도막 샘플을 실험 A6 내지 A9의 경화조건에 따라 경화시켰다:

실험 A6: 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트상에서 조사경화

실험 A7: 150 $^{\circ}$ C에서 30분동안 건조오븐에서 경화

실험 A8: A7에서와 같이 경화시킨 후 A6에서와 같이 조사경화

실험 A9: 3차-부틸 벤조에이트 3중량%와 혼합한 후 이것을 A7에서와 같이 경화

경화된 도막을 물리적으로 건조시킨 후 측정된 도막의 연필경도는 다음과 같았다: A6:6B 미만; A7:6B 미만; A8:3B; A9:4B. 경화전에 퍼옥사이드를 분산액과 혼합하면, 도막의 경도를 더욱 높일 수 있다는 것을 알 수 있었다. 내굽힘성을 평가하기 위해서, 실험 A6 내지 A9에서 얻은 도막을 (2d)에 기술된 바와 같은 스카치 브라이트 시험(50회 이중 문지름)에 적용하여 그들의 광택손실률을 측정하였고 그 결과는 다음과 같다: A6:47; A7:16; A8:29; A9:27.

실시에 5: 반응성 희석제를 첨가함으로써, 한 분자내에 차단된 이소시아네이트와 OH기를 갖는 이중경화 폴리우레탄 아크릴레이트 분산액을 제조

실시에 4의 과정을 반복하되, 분산액을 흑색유리판에 도포하기 전에 이를 (1c)에 기술된 바와 같은 3중량% 광개시제 혼합물뿐만 아니라, 반응성 희석제인 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 43중량%와 혼합하였다. 도막을 밤새 공기에 썬 후, 60 $^{\circ}$ C에서 15분동안 열처리하였다. 이 두께 약 40 μ m의 도막을 실험 A10 내지 A13의 경화조건에 따라 경화시켰다:

실험 A10: 140 $^{\circ}$ C에서 30분동안 건조오븐에서 경화시킨 후, 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트상에서 공기중에서 2개의 자외선램프(80W/cm)로 조사경화

실험 A11: 140 $^{\circ}$ C에서 30분동안 건조오븐에서 경화시킨 후, 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트상에서 질소대기중에서 2개의 자외선램프(80W/cm)로 조사경화

실험 A12: 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트상에서 공기중에서 2개의 자외선램프(80W/cm)로 조사경화시킨 후, 140 $^{\circ}$ C에서 30분동안 건조오븐에서 경화

실험 A13: 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트상에서 질소대기중에서 2개의 자외선램프(80W/cm)로 조사경화시킨 후, 140 $^{\circ}$ C에서 30분동안 건조오븐에서 경화

내굽힘성을 평가하기 위해서, 실험 A10 내지 A13에서 얻은 도막을 (2d)에 기술된 바와 같은 스카치 브라이트 시험(50회 이중 문지름)에 적용하여 그들의 광택손실률을 측정하였고 그 결과는 다음과 같다: A10:94; A11:8; A12:34; A13:13. 따라서 반응성 희석제를 첨가하고 질소대기중에서 경화시키면 내굽힘성이 증가된다. 실험 A13에 따라 경화된 도막의 화학적 안정성을, 표면 손상이 일어나기 시작하는 온도를 측정함으로써 결정하였다. 그 결과는 다음과 같다: 물:75 $^{\circ}$ C 이상; 황산:49 $^{\circ}$ C; 나무 수지(tree resin):75 $^{\circ}$ C 이상; 케라틴:60 $^{\circ}$ C. 이 결과는 우수한 내성을 입증한다. 에리센 유연도(Erichsen flexibility)(DIN 53156)는 4.5mm였다.

실시에 6: 이소시아네이트 혼합물을 갖는 이중경화 폴리우레탄 분산액의 제조

(6a) 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트로 알로파네이트를 제조:

질소로 차폐한 상태에서, 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 40몰%(이소시아네이트 기준)와 혼합하고, 이 혼합물을 80 $^{\circ}$ C로 가열하였다. N,N,N-트리메틸-N-(2-하이드록시프로필)암모늄 2-에틸헥사노에이트 200 중량ppm(디이소시아네이트 기준)을 첨가하고, 온도를 120 $^{\circ}$ C로 서서히 올리고 이 온도를 계속 유지하였다. 혼합물중 이소시아네이트 함량이 13.5중량%가 되면, 디(2-에틸헥실)포스페이트 250 중량ppm(디이소시아네이트 기준)을 첨가함으로써 반응을 종결시켰다. 이어서 135 $^{\circ}$ C 및 2.5mbar 박막 증발기에서 반응혼합물을 미반응 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 회수하였다. 증류를 수행한 후, 생성물의 NCO 함량은 13.5중량%였고 23 $^{\circ}$ C에서의 점도는 810mPas였다.

(6b) 수성 폴리우레탄 분산액의 제조:

교반용기에 (6a)에서 얻은 알로파네이트 80부, 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 20부(홀스(Huls)의 베스트나트 T1890(Vestanat T1890, 등록상표)), 데칸디올 12.4부, 2,6-디-3차-부틸-p-크레솔 0.13부, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 0.1부 및 디부틸틴 디라우레이트 0.03부를 채웠다. 이어서 하이드록시에틸 아크릴레이트 9.9부를 첨가하고, 이 반응혼합물을 70℃에서 3시간동안 교반하였다. 이 용액에 티오글리콜산 2부 및 메탄올 1.1부를 첨가한 후, 이를 70℃에서 4시간동안 계속 교반한 후 냉각하였다. 트리에틸아민 2.3부를 첨가한 후, 이렇게 얻은 생성물을 물에 분산시켰다.

실시에 7: 반응성 희석제가 첨가된 폴리우레탄 분산액

실시에 6의 과정을 반복하되, 분산전에 데칸디올 디아크릴레이트 30부를 첨가하였다.

실시에 8: 상이한 분자내에 차단된 이소시아네이트기와 OH기를 갖는 이중경화 폴리우레탄 분산액

교반용기에 (6a)에서 얻은 알로파네이트 140부, 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 20부(홀스의 베스트나트 T1890), 사이클로헥산-1,4-디메탄올 17부, 2,6-디-3차-부틸-p-크레솔 0.2부, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 0.1부 및 디부틸틴 디라우레이트 0.04부를 채웠다. 이어서 트리아졸 9.9부를 첨가하고, 이 반응혼합물을 70℃에서 3시간동안 교반하였다. 이 용액에 티오글리콜산 3부 및 메탄올 4부를 첨가한 후, 이를 70℃에서 4시간동안 계속 교반한 후 냉각하였다. 트리에틸아민 3.8부를 첨가하고, 이 혼합물을 70℃에서 0.5시간동안 교반하고, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 41.6부를 첨가하고, 이렇게 얻은 생성물을 물에 분산시켰다.

실시에 6 내지 8의 분산액을, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐케톤 및 벤조페논을 포함하는 4중량% 광개시제 혼합물(시바(Ciba)의 이르가큐어 500(Irgacure 500, 등록상표))과 혼합하고, 도막 두께가 약 40 μ m가 되도록 금속패널에 도포하였다. 도막을 암실에서 실온에서 밤새 정치시킨 후, 60℃에서 15분동안 열처리하였다. 이어서 도막을 10m/분의 속도로 움직이는 컨베이어 벨트상에서 2개의 자외선램프(80W/cm)로 조사경화시킨 후, 150℃에서 30분동안 건조오븐에서 열경화시켰다. (적당히 누르기 전과 후의) 광택손실률을 측정하고 이로부터 굽힘 정도를 결정하였다. 내굽힘성에 대한 시험결과를 표 1에 기재해 놓았다. 도포된 각각의 금속패널에 일련의 화학약품 방울을 떨어뜨리고, 이 금속패널을 온도-구배 오븐에서 가열함으로써 내약품성을 결정하였다. 도막 손상이 일어나기 시작하는 온도를 표 1에 적어놓았다.

[표 1]

	내굽힘성 (광택손실률(%))	내약품성
실시에 6의 분산액	5.2	H ₂ SO ₄ : 42℃ 나무수지: 61℃ 물: 65℃
실시에 7의 분산액	3.0	H ₂ SO ₄ : 47℃ 나무수지: 55℃ 물: 66℃
실시에 8의 분산액	9.0	H ₂ SO ₄ : 46℃ 나무수지: 50℃ 물: 49℃

실시에 9: 이소시아네이트의 혼합물이 첨가된 이중경화 폴리우레탄 분산액의 제조

교반용기에 (6a)에서 얻은 알로파네이트 90부, 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 10부(홀스의 베스트나트 T1890), 데칸디올 12.42부, 2,6-디-3차-부틸-p-크레솔 0.13부, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 0.1부 및 디부틸틴 디라우레이트 0.03부를 채웠다. 이어서 1,2,4-트리아졸 5.5부를 첨가하고, 이 혼합물을 70℃에서 3시간동안 교반하였다. 이 용액에 티오글리콜산 2부 및 트리메틸올프로판 5.3부를 첨가한 후, 이를 70℃에서 4시간동안 계속 교반한 후 냉각하였다.

트리에틸아민 2.3부를 첨가하고, 이렇게 얻은 생성물을 물에 분산시켰다. 실시예 6 내지 8에 기술된 바와 같이, 내굽힘성과 내약품성을 결정함으로써 성능을 평가하였다. 또한, 도막의 경도를 DIN 50359에 따라 결정하고, 황변현상을 DIN 6174(0°값)에 따른 비색분석법으로 결정하였다. 그 결과를 역시 표 2에 기재해 놓았으며, 실시예 4에서 얻은 본 발명의 분산액에 대한 결과와 비교해 보았다.

[표 2]

	내굽힘성 (광택손실률(%))	내약품성	경도(N/mm ²)	황변
실시예 9의 분산액	2.9	H ₂ SO ₄ : 44°C 나무수지: 57°C 물: 59°C	146	3.5
실시예 4의 분산액	8.5	H ₂ SO ₄ : 37°C미만 나무수지: 37°C미만 물: 37°C미만	139	6.8

성능시험 결과에서 보는 바와 같이, 본 발명의 분산액 4의 이미 우수한 성질이, 첨가된 이소시아네이트 혼합물 덕분에 더욱 개선될 수 있었다.

실시예 10 내지 12

실시예 9의 과정을 반복하되 데칸디올 대신에 다른 단쇄 디올을 사용하였다. 성능시험 결과를 표 3에 기재해 놓았다.

[표 3]

	디올	내굽힘성 (광택손실률(%))	내약품성
실시예 10의 분산액	헥산디올	4.4	H ₂ SO ₄ : 48°C 나무수지: 75°C 물: 75°C
실시예 11의 분산액	HCP ⁽¹⁾	7.4	H ₂ SO ₄ : 43°C 나무수지: 38°C 물: 43°C
실시예 12의 분산액	CHDM ⁽²⁾	4.3	H ₂ SO ₄ : 42°C 나무수지: 71°C 물: 61°C
⁽¹⁾ 비스(하이드록시사이클로헥실)프로판			
⁽²⁾ 사이클로헥산디메틸올			

(57) 청구의 범위

청구항 1.

본질적으로

(a) NCO 관능가가 2 내지 4.5인 지방족 폴리이소시아네이트,

(b) 이소시아네이트-반응기 1개 이상 및 광개시제의 존재하에서 자외선 중합될 수 있는 C=C 이중결합 1개 이상을 함유하는 화합물,

(c) 이소시아네이트-반응성 하이드록시, 머캅토, 1차- 및(또는) 2차-아미노기 2개 이상을 함유하는, 분자량 500g/mol 미만의 지방족 화합물,

(d) 이소시아네이트-반응기 1개 이상 및 카복시기 또는 설포산기 1개 이상을 함유하는 화합물,

(e) 화합물(d)의 산기를 전부 또는 일부 중화시킬 수 있는 1개 이상의 염기성 화합물,

(f) (f1) 이소시아네이트기를 70 내지 160℃의 차단해제(unblocking) 온도를 갖는 차단된 이소시아네이트기로 전환시키는 이소시아네이트 차단제, 또는 (f2) 차단된 이소시아네이트기를 함유하는 저분자량 화합물, 및

(g) 필요하다면, 화합물(b) 내지 (f)와는 다른, 이소시아네이트-반응기를 단 1개 함유하는 화합물로부터 합성되며,

하이드록시기에 대해 화학량론적 과량의 NCO기를 갖는, (a)와 (b)와 (c)의 반응혼합물을, 이 반응혼합물이 수성매질에 분산되도록 하기에 충분한 양의 화합물(d) 및 (e)와 반응시키고, 여기에 이소시아네이트 차단제(f1)와 반응시키거나, 차단된 이소시아네이트기를 포함하는 화합물(f2)을 첨가하여 차단된 이소시아네이트기를 분자내로 혼입시켜 제조되는 자외선경화성 및 열경화성 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 2.

제1항에 있어서, 첨가제로서 화합물(b)을 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 폴리우레탄내에 자외선중합성 C=C 이중결합, 하이드록시기 및 차단된 이소시아네이트기를 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 자외선중합성 C=C 이중결합 및 하이드록시기를 함유하는 화합물, 및 차단된 이소시아네이트기를 함유하는 화합물을 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 자외선중합성 C=C 이중결합을 함유하는 화합물, 이소시아네이트를 통해 혼입되는 분자량 500g/mol 미만의 지방족 탄화수소 디올, 자유 하이드록시기, 및 차단된 이소시아네이트기를 함유하는 화합물을 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 이소시아누레이트, 비우레트 또는 알로파네이트기를 함유하는 지방족 폴리이소시아네이트로부터 합성된, 자외선중합성 C=C 이중결합과 하이드록시기를 포함하는 폴리우레탄 분산액.

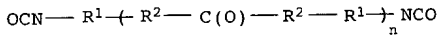
청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분(a)가 자유 이소시아네이트기 2개, 알로파네이트기 1개 이상 및 자유-라디칼 중합성 C=C 이중결합 1개 이상, 이 이중결합에 직접 연결된 에테르 관능부내에 카보닐기 또는 산소원자를 갖는 화합물(Va)를 1개 이상 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 화합물(Va)가 하기 화학식 1의 화합물로부터 선택되는 폴리우레탄 분산액:

<화학식 1>



상기 식에서

n은 1 내지 10의 정수이고,

R¹은 2가 지방족 또는 지환족 C₂-C₂₀ 탄화수소 단위 또는 방향족 C₆-C₂₀ 탄화수소 단위이고,

R²은 각 반복단위내에서 한번은 -NH-이고 한번은 $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{C}(\text{O})\text{R}^3 \end{array}$ 이다(여기서 R³은 알콜 A의 알콜성 하이드록시기에서 수소 원자가 빠짐으로써 유도된 라디칼이고, 상기 알콜 A는 추가로 자유-라디칼 중합성 C=C 이중결합 1개 이상 및 이 이중결합에 직접 연결된 에테르 관능부내에 카보닐기 또는 산소원자를 포함한다).

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 성분(a)가 화합물(Va)을 1개 이상 함유하면서 추가로 또다른 폴리이소시아네이트 1개 이상을 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 하이드록시에틸 아크릴레이트 및(또는) 이들의 혼합물로 제조된 알로파네이트로부터 합성된, 자외선중합성 C=C 이중결합과 하이드록시기를 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, 기본성분(a)로서 이소시아누레이트, 비우레트 또는 알로파네이트기를 함유하는 지방족 폴리이소시아네이트, 기본성분(b)로서 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 기본성분(c)로서 분자량 500g/mol 미만의 지방족 디올, 기본성분(d)로서 모노티오- 또는 모노하이드록시-카복시산으로부터 합성된, 자외선중합성 C=C 이중결합과 하이드록시기를 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 반응성 희석제를 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 통상적인 도료 첨가제를 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 고체함량을 기준으로 0.1 내지 5중량%의 광개시제를 포함하는, 자외선중합성 C=C 이중결합과 하이드록시기를 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 열개시제를 1개 이상 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 상기 열개시제의 60℃에서의 반감기가 1시간 이상인 폴리우레탄 분산액.

청구항 17.

제 15 항에 있어서, 상기 열개시제가 이소시아네이트-반응기 1개 이상을 함유하고 이소시아네이트기-함유 화합물과 반응한 후에도 열에 의해 자유-라디칼을 방출할 수 있는 화합물을 1개 이상 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 18.

제 15 항에 있어서, 상기 열개시제가 벤즈피나콜 또는 그의 유도체를 포함하는 폴리우레탄 분산액.

청구항 19.

제 1 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 분산액을 사용하여 160℃ 이하의 온도에서 도포가능한 기재를 도포하는 방법.

청구항 20.

제 1 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 분산액을 사용하여 금속, 목재, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱, 직물, 가죽, 부직포 또는 광물성 건축자재를 포함하는 기재를 도포하는 방법.

청구항 21.

제 1 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 분산액을 사용하여 제조된 바람직하게는 건물 또는 건물 일부의 외장용 도료, 도료표시용 도료 및 자동차용 및 비행기용 도료.

청구항 22.

제 1 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 분산액을 사용하여 제조된 자동차용 투명도료.

청구항 23.

제 1 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 분산액으로 160℃ 이하의 온도에서 도포 가능한 기재를 도포함으로써 제조된 도포된 기재.