



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월25일
(11) 등록번호 10-2378119
(24) 등록일자 2022년03월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) B05D 7/02 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 175/04 (2013.01)
B05D 7/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7029953
(22) 출원일자(국제) 2017년04월18일
심사청구일자 2020년04월17일
- (85) 번역문제출일자 2018년10월17일
(65) 공개번호 10-2018-0132708
(43) 공개일자 2018년12월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/059111
(87) 국제공개번호 WO 2017/182429
국제공개일자 2017년10월26일
- (30) 우선권주장
16166720.9 2016년04월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP11148049 A
JP2002220509 A
WO2011136568 A2
JP2013509473 A
- (73) 특허권자
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자
그랄, 미카엘
독일 51371 레버쿠젠 안 데르 램쿨 20
클립퍼트, 우베
독일 51399 부어사이트 그리스베르거 스트라쎄 92
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 열잠재성 촉매된 2-성분 시스템

(57) 요약

본 발명은 적어도 1종의 NCO-반응성 화합물을 포함하는 성분 A) 및 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 포함하는 성분 B)를 함유하며, 성분 A)는 성분 A)의 총 중량 대비 ≥ 400 내지 ≤ 9500 ppmw의 물을 함유하고, 성분 A) 및/또는 성분 B)는 적어도 1종의 열잠재성 무기 주석-함유 촉매를 함유하는 것을 특징으로 하는 2-성분 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 또한 기재 상에 코팅을 제조하는 방법, 상기 방법을 사용하여 수득될 수 있는 코팅, 상기 2-성분 시스템에서의 성분 A) 또는 B)의 용도, 및 상기 코팅을 사용하여 코팅된 기재, 특히 코팅된 차량 몸체 또는 차량 부품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B05D 7/14 (2013.01)
C08G 18/246 (2013.01)
C08G 18/6225 (2013.01)
C08G 18/792 (2013.01)

(72) 발명자

리호더, 프랑크

독일 51373 레버쿠젠 하이만스트라쎄 40

지그문트, 스벤

독일 51399 부어샤이트 루이젠스트라쎄 24

바이카르트, 얀

독일 51375 레버쿠젠 템펠호퍼 스트라쎄 39

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 1종의 NCO-반응성 화합물을 포함하는 성분 A) 및 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 포함하는 성분 B)를 함유하며, 여기서 성분 A)는 성분 A)의 총 중량을 기준으로 ≥ 400 내지 ≤ 9500 ppmw의 물을 함유하고, 성분 A) 및/또는 성분 B)는 적어도 1종의 열잠재성 무기 주석-함유 촉매를 함유하는 것을 특징으로 하는 2-성분 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 A)가 성분 A)의 총 중량을 기준으로 ≥ 501 내지 ≤ 6500 ppmw, ≥ 700 내지 ≤ 5000 ppmw, ≥ 1001 내지 ≤ 4000 ppmw, 또는 ≥ 1400 내지 ≤ 2400 ppmw의 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 2-성분 시스템.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, NCO-반응성 화합물이 폴리히드록실 화합물인 것을 특징으로 하는 2-성분 시스템.

청구항 4

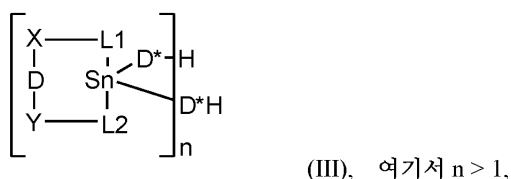
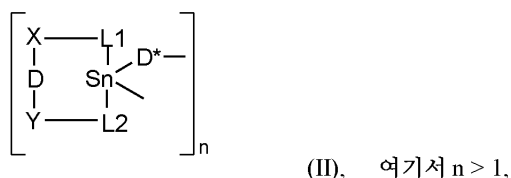
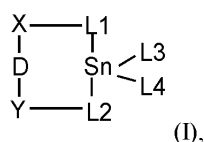
제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 지방족 및/또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 2-성분 시스템.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 펜타메틸렌 디이소시아네이트의 유도체이거나, 또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 삼량체 및/또는 펜타메틸렌 디이소시아네이트 삼량체인 것을 특징으로 하는 2-성분 시스템.

청구항 6

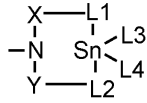
제1항 또는 제2항에 있어서, 열잠재성 무기 주석-함유 촉매가 화학식 I, II 또는 III의 시클릭 주석 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 2-성분 시스템.



여기서:

D는 -O-, -S- 또는 -N(R1)-을 나타내고,

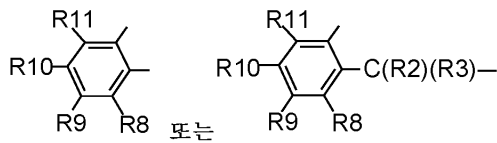
여기서 R1은 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 산소, 황, 질소의 군으로부터의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 시클로지방족 라디칼 또는 임의로 치환된 방향족 또는 방향지방족 라디칼을 나타내거나, 또는 수소 또는 하기 라디칼이거나:



또는 R1 및 L3은 함께 -Z-L5-를 나타내고;

D*는 -O- 또는 -S-를 나타내고;

X, Y 및 Z는 화학식 -C(R2)(R3)-, -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)- 또는 -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)-을 갖는 알킬렌 라디칼 또는 하기 화학식을 갖는 오르토-아릴렌 라디칼로부터 선택되는 동일하거나 상이한 라디칼을 나타내고:



여기서 R2 내지 R11은 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 산소, 황, 질소의 군으로부터의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 시클로지방족 또는 임의로 치환된 방향족 또는 방향지방족 라디칼을 나타내거나, 또는 수소이고;

L1, L2 및 L5는 독립적으로 -O-, -S-, -OC(=O)-, -OC(=S)-, -SC(=O)-, -SC(=S)-, -OS(=O)₂O-, -OS(=O)₂- 또는 -N(R12)-를 나타내고,

여기서 R12는 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 산소, 황, 질소의 군으로부터의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 시클로지방족 라디칼 또는 임의로 치환된 방향족 또는 방향지방족 라디칼을 나타내거나, 또는 수소이고;

L3 및 L4는 독립적으로 -OH, -SH, -OR13, -Hal, -OC(=O)R14, -SR15, -OC(=S)R16, -OS(=O)₂OR17, -OS(=O)₂R18 또는 -NR19R20을 나타내거나, 또는 L3 및 L4는 함께 -L1-X-D-Y-L2-를 나타내고,

여기서 R13 내지 R20은 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 산소, 황, 질소의 군으로부터의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 시클로지방족 또는 임의로 치환된 방향족 또는 방향지방족 라디칼을 나타내거나, 또는 수소이다.

청구항 7

- a1) 기재를 제공하는 단계;
- b1) 제1항 또는 제2항에 따른 적어도 1종의 2-성분 시스템을 적용하는 단계;
- c1) 가열하는 것에 의해 코팅을 경화시키는 단계를 포함하는, 기재 상에 코팅을 제조하는 방법.

청구항 8

- a2) 기재를 제공하는 단계;
- b2) 적어도 1종의 NCO-반응성 화합물을 포함하는 성분 A) 및 적어도 1종의 폴리소시아네이트를 포함하는 성분 B)를 함유하며, 여기서 성분 A) 및/또는 성분 B)는 적어도 1종의 열감재성 무기 주석-함유 촉매를 함유하는 것인 적어도 1종의 2-성분 시스템을 적용하는 단계;
- c2) 가열하는 것에 의해 코팅을 경화시키는 단계

를 포함하는, 기재 상에 코팅을 제조하는 방법이며,

여기서 2-성분 시스템은 단계 b2)에서의 적용 동안 적용 대기로부터 성분 A)의 총 중량을 기준으로 ≥ 400 내지 ≤ 9500 ppmw의 물을 흡수하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 2-성분 시스템이 단계 b2)에서의 적용 동안 성분 A)의 총 중량을 기준으로 ≥ 501 내지 ≤ 6500 ppmw, ≥ 700 내지 ≤ 5000 ppmw, ≥ 1001 내지 ≤ 4000 ppmw, 또는 ≥ 1400 내지 ≤ 2400 ppmw의 물을 흡수하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 기재가 완전히 또는 부분적으로 플라스틱 및/또는 금속으로 제조된 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 기재가 완전히 또는 부분적으로 플라스틱 및/또는 금속으로 제조된 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제8항에 따른 방법에 의해 제조되거나 또는 제조가능한 코팅.

청구항 13

제7항에 따른 방법에 의해 제조되거나 또는 제조가능한 코팅.

청구항 14

제13항에 따른 코팅에 의해 코팅된 기재로서, 새시 또는 그의 부품일 수 있는 기재.

청구항 15

제14항에 있어서, 새시가 차량의 새시인 기재.

청구항 16

제14항에 있어서, 새시 또는 그의 부품이 금속, 플라스틱 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 재료 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 기재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2-성분 시스템, 기재, 특히 자동차 몸체 또는 자동차 부품 상에 코팅을 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 수득가능한 코팅에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 상기 2-성분 시스템에서의 성분 A) 또는 B)의 용도, 및 상기 코팅을 사용하여 코팅된 기재, 특히 코팅된 자동차 몸체 또는 자동차 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄 코팅은 오랜 시간 동안 알려져 있던 것으로서, 많은 부문에서 사용되고 있다. 이는 일반적으로 적용 직전에 혼합하는 것에 의해 히드록실 성분 (성분 A) 및 폴리이소시아네이트 성분 (성분 B)으로부터 제조된다 (2-성분 기술).

[0003] 2-성분 시스템 중 히드록실 성분은 물 함량과 관련하여 일반적인 기준에 적용되며, 그에 따라 폴리우레탄 화학에는 500 ppm 이하의 물 함량을 갖는 용매가 적합한 것으로 명시되어 있다.

[0004] 그러나, 보통은 현저하게 500 ppm 미만인 물 함량이 고려되며, 히드록실 성분의 물 함량은 래커의 경화 반응 화학량론의 변화에 영향을 주기 때문이다. 플라스틱 래커링용 2-성분 폴리우레탄 클리어코트에서, 이는 하기와

같이 나타난다: 가교결합 비 폴리올 성분 100 부 대 경화제 35 부. 전달 시 경화제 당량 (NCO): 306 g. 경화제 당량당 875 g의 폴리올 성분이 사용되어야 한다. 1000 ppm의 물 함량에서는, 0.05 mol에 해당하는 0.875 g의 물이 존재한다. 이는 아민을 산출하는 물과의 반응에 의한 이론적 이소시아네이트 기 (NCO 기) 손실 5%에 해당한다. 다시 동일한 양의 NCO 기가 이론적으로 이후의 우레아 형성에 의해 소비될 수 있으며, 그에 따라 NCO 기의 총 손실은 10%에 달한다.

[0005] 물과의 반응에 의한 더 높은 NCO 손실에서는, 가교결합의 화학량론이 이미 허용불가능한 정도까지 영향을 받게 되며, 이에 따라 폴리올 성분의 물 함량은 사실상 500 ppm 미만 또는 기껏해야 1000 ppm 미만으로 유지된다.

[0006] WO 2013/076208 A1은 조성물의 총량을 기준으로 1 중량% 이하의 매우 낮은 물 함량을 갖는 폴리아크릴레이트 성분 및 가교결합제 성분으로 구성되는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물을 개시하고 있다. 그러나, WO 2013/076208 A1은 물 함량을 거기에서 사용된 용어 "용매-함유"의 정의로만 명시할 뿐, 가교결합 반응에 대해서는 상술하지 않고 있다.

[0007] 내광성 코팅은 일반적으로 방향족으로 결합된 이소시아네이트 기를 갖는 생성물에 비해 훨씬 더 느리게 히드록실 성분과 반응하는 지방족 폴리이소시아네이트를 기재로 하는 폴리이소시아네이트 성분을 사용한다. 이에 따라, 반응은 대부분의 경우에 촉매되어야 한다. 또한, 가능한 경우에는, 반응의 추가적인 촉진을 위하여 혼합물이 가열된다. 여기에 유리한 것으로 입증되어 있는 촉매는 유기 주석 화합물, 특히 디부틸주석 디라우레이트 (DBTL)이다. 이것은 예를 들어 살생물체로서 그것이 첨가된 해양용 코팅에서 완전히 금지되어야 할 유기 주석 화합물 물질 클래스로 이미 이어져 있는 유해한 생태학적 프로파일을 갖는다는 일반적인 단점을 갖고 있다.

[0008] 이소시아네이트 기와 NCO-반응성 기 사이의 가교결합 반응은 느리게 진행되고 촉매작용 하에서는 현저하게 더 빠르게 진행되기 때문에, 2-성분 시스템의 사전-배합 혼합물을 사용하는 경우에 실온에서조차 좁은 사용 범위 (포트 수명)만이 유지되며, 촉매의 존재에 의해, 이는 더 단축된다.

[0009] 특히 용매-함유 클리어코트를 사용하는 분무 페인팅에서의 추가적인 중요한 측면은 경화 후 래커의 외관이다. 이와 같은 외관은 실질적으로 아직 습윤인 래커가 기재 상에 필름을 형성하는 유동 단계, 및 래커 재료가 오븐에서 가열의 결과로서 용매를 방출하고 초기 가교결합 반응이 연속적인 필름을 형성하는 제1 건조 기간에 결정된다.

[0010] 2종의 성분의 혼합 후에는 가교결합 반응을 거의 촉진하지 않으나 적용 후에는 해당 반응을 현저하게 촉진하는 촉매를 개발하기 위한 시도는 적지 않았었다. 이와 같이, WO 2011/051247 A1은 특히 열잠재성 무기 주석-함유 촉매의 존재 하에 폴리이소시아네이트가 NCO-반응성 화합물과 반응되는, 코팅 부문에서 사용하기 위한 폴리이소시아네이트 중점가 생성물에 대해 기술하고 있다. 그러나, 이조차 전체 2-성분 시스템에 대하여 통상적으로 사용되는 촉매, 특히 DBTL에 비해 재현가능하게 연장된 포트 수명을 코팅 조성물에 필요한 만큼 보장할 수는 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에 따라, 본 발명의 목적은 성분 A)와 B)의 혼합 시 온도를 증가시키는 것에 의해 적용된 2-성분 시스템을 경화시키기 위한 열잠재성 촉매의 촉매적 활성화에는 부정적인 영향을 주지 않으면서, 기재의 코팅을 위한 재현가능하게 연장된 포트 수명을 나타내는 2-성분 시스템을 제공하는 것이다. 2-성분 시스템으로부터 수득가능한 코팅의 물리적 특성, 특히 경도의 발현이 비-열잠재성 촉매를 사용하여 생성되며 선행 기술에 알려져 있는 코팅과 적어도 동등하다는 것이 또한 보장되어야 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 이와 같은 목적은 본 발명에 따라 적어도 1종의 NCO-반응성 화합물을 포함하는 성분 A) 및 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 포함하는 성분 B)를 함유하며, 여기서 성분 A)는 성분 A)의 총 중량을 기준으로 ≥ 400 내지 ≤ 9500 ppmw의 물을 함유하고, 성분 A) 및/또는 성분 B)는 적어도 1종의 열잠재성 무기 주석-함유 촉매를 함유하는 것을 특징으로 하는 2-성분 시스템에 의해 해결되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 놀랍게도, 성분 A) 중 특정량의 물, 바람직하게는 폴리우레탄 화학에서 명시된 한계를 초과하는 양의 물이 나중

의 경화 시 촉매화 작용을 손상시키지 않으면서도 열잠재성 무기 주석-함유 촉매를 함유하는 2-성분 시스템에서 현저하게 연장된 포트 수명을 초래한다는 것이 발견되었다. 이와 동시에, 수득되는 코팅의 물리적 특성, 특히 경도의 발현이 적어도 동일한 수준으로 유지된다.

- [0014] 제1의 바람직한 실시양태에서, 성분 A)는 성분 A)의 총 중량을 기준으로 ≥ 501 내지 ≤ 6500 ppmw, 바람직하게는 ≥ 700 내지 ≤ 5000 ppmw, 특히 바람직하게는 ≥ 1001 내지 ≤ 4000 ppmw, 매우 특히 바람직하게는 ≥ 1400 내지 ≤ 2400 ppmw의 물을 함유한다. 이는 포트 수명이 더 연장되고 열잠재성 촉매의 열잠재성 작용이 더 증폭된다는 이점을 갖는다. 또한, 제조된 코팅의 래커 외관이 더 개선되며, 2-성분 시스템의 적용이 더 용이해진다.
- [0015] 본 발명의 맥락에서, 물 함량은 칼 피셔(Karl Fischer) 적정에 의해 DIN 53715 (DIN 53715는 DIN 51777 part 1 (1973 edition)을 기반으로 함)에 따른 부피측정 방법으로 결정된다. 물 함량의 측정 범위는 중량 기준으로 0.01% - < 99%이다.
- [0016] 본 발명의 맥락에서, 포트 수명은 페인트의 점도가 2배가 되는 시간 (DIN 썩, 4 mm에서 유출 시간이 2배가 되는 것에 의해 간접적으로 결정됨)으로 정의된다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 2-성분 시스템 중 적어도 성분 A)가, 바람직하게는 단지 성분 A)만이 상기 언급된 양 범위로 물을 함유하는 것을 전제로 한다. 이와 같은 물은 어떠한 원하는 경로에 의해서도 성분 A)로 도입될 수 있으며, 요구되는 성분 A) 중 물 총량을 달성하기 위하여 이러한 경로가 또한 서로 보완적일 수도 있다. 예를 들어, 적절한 물의 양은 성분 A)에 존재하는 화합물, 특히 NCO-반응성 화합물을 통하여 제조의 결과로서 도입될 수 있다. 성분 A) 자체에 물을 첨가하는 것이 또한 가능하다.
- [0018] 추가의 바람직한 실시양태에서, 성분 A) 중 물은 별도로 첨가되고/거나, 제조의 결과로서 NCO-반응성 화합물에 존재한다.
- [0019] 본 발명에 따르면, "포함하는" 또는 "함유하는"이라는 표현은 바람직하게는 "로 본질적으로 이루어진", 특히 바람직하게는 "로 이루어진"을 의미한다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 성분 A)는 적어도 1종의 NCO-반응성 (이소시아네이트-반응성) 화합물을 포함한다. NCO-반응성 화합물은 폴리이소시아네이트와 반응하여 중점가 화합물, 특히 폴리우레탄을 제공할 수 있는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 맥락에서, 폴리이소시아네이트는 분자당 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이다.
- [0021] 사용되는 NCO-반응성 화합물은 적어도 1.5의 평균 OH 또는 NH 관능가를 갖는, 관련 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 임의의 화합물일 수 있다. 이는, 예를 들어, 저분자량 디올 (예컨대 에탄-1,2-디올, 프로판-1,3- 또는 -1,2-디올, 부탄-1,4-디올), 트리올 (예컨대 글리세롤, 트리메틸올프로판) 및 테트라올 (예컨대 펜타에리트리톨), 단쇄 폴리아민, 뿐만 아니라 폴리히드록실 화합물 예컨대 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리실록산 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르폴리아민, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올 및/또는 폴리메타크릴레이트 폴리올 및 이하에서 폴리아크릴레이트 폴리올로 지칭되는 이들의 공중합체일 수 있다.
- [0022] 추가의 바람직한 실시양태에서, NCO-반응성 화합물은 폴리히드록실 화합물이다.
- [0023] 폴리히드록실 화합물은 바람직하게는 > 500 달톤, 보다 바람직하게는 800 내지 100000 달톤, 특히 1000 내지 50000 달톤의, 폴리스티렌 표준 대비 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정된 질량-평균 분자량 Mw를 갖는다.
- [0024] 폴리히드록실 화합물은 바람직하게는 30 내지 400 mg KOH/g, 특히 100 내지 300 KOH/g의 OH가를 갖는다. 히드록실가 (OH가)는 얼마나 많은 mg 수의 칼륨 히드록시드가 아세트산에서 물질 1 g에 의해 결합되는 아세트산의 양과 등가인가를 나타낸다. 결정 시, 샘플은 아세트산 무수물/피리딘과 함께 비등되며, 형성되는 산이 칼륨 히드록시드 용액을 사용하여 적정된다 (DIN 53240-2).
- [0025] DIN EN ISO 1 1357-2에 따른 DSC 측정의 도움으로 측정되는 폴리히드록실 화합물의 유리 전이 온도는 바람직하게는 -150 내지 100°C , 보다 바람직하게는 -120°C 내지 80°C 이다.
- [0026] 폴리에테르 폴리올은 염기 촉매 하에 또는 이중 금속 시안화물 화합물 (DMC 화합물)을 사용하여 적합한 개시제 분자의 알콕실화에 의해 그 자체로 알려져 있는 방식으로 수득가능하다. 폴리에테르 폴리올의 제조를 위한 적

합한 개시제 분자는, 예를 들어, 단순 저분자량 폴리올, 물, 적어도 2개의 N-H 결합을 갖는 유기 폴리아민, 또는 이와 같은 개시제 분자의 임의의 원하는 혼합물이다.

[0027] 알콕실화, 특히 DMC 공정에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조를 위한 바람직한 개시제 분자는 특히 단순 폴리올 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 1,3-글리콜 및 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 네오펜틸 글리콜, 2-에틸헥산-1,3-디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 및 예를 들어 이하에서 상술되는 유형의 디카르복실산과의 이와 같은 폴리올의 저분자량 히드록실-함유 에스테르, 또는 이와 같은 단순 폴리올의 저분자량 에톡실화 또는 프로폭실화 생성물, 또는 이와 같은 변형 또는 비변형 알콜의 임의의 원하는 혼합물이다. 알콕실화에 적합한 알킬렌 옥시드는 특히 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드로서, 이들은 임의의 순서로, 또는 달리 혼합물로서 알콕실화에 사용될 수 있다.

[0028] 적합한 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어, EP-A-0 994 117 및 EP-A-1 273 640에 기술되어 있다. 폴리에스테르 폴리올은 저분자량 폴리카르복실산 유도체, 예를 들어 숙신산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸디오산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이량체 지방산, 삼량체 지방산, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 시트르산 또는 트리멜리트산의 저분자량 폴리올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥산디올, 부탄디올, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,4-히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸프로판-1,3-디올, 부탄-1,2,4-트리올, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜과의 중축합에 의해, 또는 ϵ -카프로락톤과 같은 시클릭 카르복실산 에스테르의 개환 중합에 의해 알려져 있는 방식으로 제조될 수 있다. 또한, 히드록시카르복실산 유도체, 예를 들어 락트산, 신남산 또는 ω -히드록시카프로산을 중축합하여 폴리에스테르 폴리올을 제공하는 것이 또한 가능하다. 그러나, 올레오화학물질 기원의 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이와 같은 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 알콜을 사용한 적어도 부분적으로 올레핀계 불포화 지방산-함유 지방 혼합물의 에폭시드화 트리글리세리드의 완전 개환에 의해, 및 이후의 알킬 라디칼에 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬 에스테르 폴리올로의 트리글리세리드 유도체의 부분 에스테르교환에 의해 제조될 수 있다.

[0029] 폴리우레탄 폴리올은 바람직하게는 폴리에스테르 폴리올 예비중합체의 적합한 디- 또는 폴리이소시아네이트와의 반응에 의해 제조되며, 예를 들어 EP-A-1 273 640에 기술되어 있다. 적합한 폴리실록산 폴리올은, 예를 들어, WO-A-01/09260에 기술되어 있으며, 여기에 언급되어 있는 폴리실록산 폴리올은 바람직하게는 추가의 폴리히드록실 화합물, 특히 더 높은 유리 전이 온도를 갖는 것들과의 조합으로서 사용될 수 있다.

[0030] 본 발명에 따라 매우 특히 바람직한 폴리아크릴레이트 폴리올은 일반적으로 공중합체로서, 각각의 경우에 폴리스티렌 표준 대비 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정하였을 때 바람직하게는 1000 내지 20000 달톤, 특히 5000 내지 10000 달톤의 질량-평균 분자 질량 Mw를 갖는다. 공중합체의 유리 전이 온도는 일반적으로 -100 °C 내지 100 °C, 특히 -50 °C 내지 80 °C이다 (DIN EN ISO 1 1357-2에 따라 DSC 측정에 의해 측정됨).

[0031] 폴리아크릴레이트 폴리올은 바람직하게는 60 내지 250 mg KOH/g, 특히 70 내지 200 KOH/g의 OH가, 및 0 내지 30 mg KOH/g의 산가를 갖는다. 여기에서 상기 산가는 각 화합물 1 g의 중화에 사용되는 칼륨 히드록시드의 mg 수를 나타낸다 (DIN EN ISO 21 14).

[0032] 적합한 폴리아크릴레이트 폴리올의 제조에 대해서는 관련 기술분야의 기술자에게 그 자체로 알려져 있다. 이는 히드록실 기를 갖는 올레핀계 불포화 단량체의 자유-라디칼 중합에 의해, 또는 히드록실 기를 갖는 올레핀계 불포화 단량체의 임의적으로 다른 올레핀계 불포화 단량체, 예를 들어 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 또는 라우릴 메타크릴레이트, 시클로알킬 아크릴레이트 및/또는 시클로알킬 메타크릴레이트, 예컨대 시클로헥틸 아크릴레이트, 시클로헥틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 또는 특히 시클로헥실 아크릴레이트 및/또는 시클로헥실 메타크릴레이트와의 자유-라디칼 공중합에 의해 수득된다. 히드록실 기를 갖는 적합한 올레핀계 불포화 단량체는 특히 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 3-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-히드록시

프로필 메타크릴레이트, 3-히드록시부틸 아크릴레이트, 3-히드록시부틸 메타크릴레이트, 및 특히 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및/또는 4-히드록시부틸 메타크릴레이트이다.

[0033] 폴리아크릴레이트 폴리올에 사용되는 추가의 단량체 단위는 비닐방향족 탄화수소, 예컨대 비닐톨루엔, 알파-메틸스티렌 또는 특히 스티렌, 아크릴산 또는 메타크릴산의 아미드 또는 니트릴, 비닐 에스테르 또는 비닐 에테르, 및 미량으로 특히 아크릴산 및/또는 메타크릴산일 수 있다.

[0034] 본 발명에 따르면, 성분 B)는 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 포함한다.

[0035] 본원에서 사용되는 폴리이소시아네이트는 원칙적으로 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 특히 폴리우레탄의 제조에 적합하다고 관련 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 임의의 폴리이소시아네이트, 특히 분자당 적어도 2개의 이소시아네이트 기를 갖는 유기 지방족, 시클로지방족, 방향지방족 및/또는 방향족 폴리이소시아네이트 및 이들의 혼합물의 균일 수 있다. 이와 같은 종류의 폴리이소시아네이트의 예는 디- 또는 트리아이소시아네이트, 예를 들어 부탄 1,4-다이소시아네이트, 펜탄 1,5-다이소시아네이트 (펜타메틸렌 다이소시아네이트, PDI), 헥산 1,6-다이소시아네이트 (헥사메틸렌 다이소시아네이트, HDI), 4-이소시아네이트메틸옥탄 1,8-다이소시아네이트 (트리아이소시아네이트도난, TIN), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (H_{12} MDI), 3,5,5-트리메틸-1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포론 다이소시아네이트, IPDI), 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산 (H_6 XDI), 나프탈렌 1,5-다이소시아네이트, 다이이소시아네이트디페닐메탄 (2,2'-, 2,4'- 및 4,4'-MDI 또는 이들의 혼합물), 다이이소시아네이트메틸벤젠 (톨루일렌 2,4- 및 2,6-다이소시아네이트, TDI) 및 2종의 이성질체의 기술 등급 혼합물, 및 또한 1,3- 및/또는 1,4-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (XDI), 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 다이소시아네이트 (TODI), 파라페닐렌 1,4-다이소시아네이트 (PPDI) 및 시클로헥실 다이소시아네이트 (CHDI), 및 상기로부터 개별적으로 또는 혼합물로서 수득가능하며 뷰렛, 우레트디온, 이소시아누레이드, 이미노옥사디아진디온, 알로파네이트, 우레탄 및 카르보다이미드/우레톤이민 구조 단위를 갖는 더 큰 분자량의 올리고머이다. 지방족 및 시클로지방족 다이소시아네이트를 기재로 하는 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

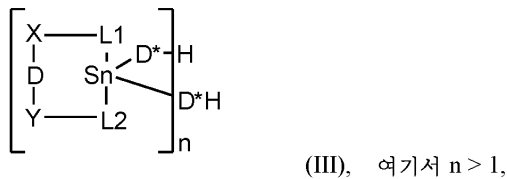
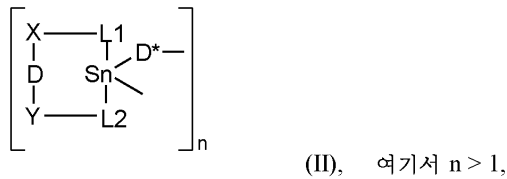
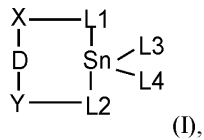
[0036] 본 발명의 특정한 실시양태에서, 성분 B)에 존재하는 폴리이소시아네이트는 지방족 및/또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트이다.

[0037] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 성분 B)에 존재하는 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌 다이소시아네이트 및/또는 펜타메틸렌 다이소시아네이트의 유도체, 특히 헥사메틸렌 다이소시아네이트 삼량체 및/또는 펜타메틸렌 다이소시아네이트 삼량체이다.

[0038] 2-성분 시스템에서의 폴리이소시아네이트 대 NCO-반응성 화합물의 비는 NCO-반응성 기에 대비한 이소시아네이트 기의 몰량을 기준으로 0.8:1.0 내지 2.0:1.0인 경우가 바람직하다. 1.0:1.0 내지 1.5:1.0의 비가 특히 바람직하다. 1.05:1.0 내지 1.25:1.0의 비가 매우 특히 바람직하다.

[0039] 본 발명에 따른 2-성분 시스템의 성분 A) 및/또는 B)는 적어도 1종의 열잠재성 무기 주석-함유 촉매를 함유한다. 이와 같은 맥락에서, "무기"라는 용어는 열잠재성 무기 주석-함유 촉매로 사용되어야 할 화합물이 직접적인 주석-탄소 결합을 갖고 있지 않다는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 맥락에서, "열잠재성 무기 주석-함유 촉매"는 특히 직접적인 주석-탄소 결합을 갖고 있지 않으며 25°C 미만, 특히 30°C 미만, 바람직하게는 40°C 미만에서는 우레탄 결합을 형성하는 적어도 1종의 폴리이소시아네이트의 적어도 1종의 NCO-반응성 화합물과의 가교결합 반응을 촉진하지 않거나 또는 상당히 촉진하지 않으나 60°C 초과, 특히 70°C 초과에서는 그것을 상당히 촉진하는 임의의 촉매를 의미하는 것으로 이해된다. 본원에서 "상당히 촉진하지 않는다"는 25°C 미만, 특히 30°C 미만, 바람직하게는 40°C 미만에서는 코팅 중 열잠재성 촉매의 존재가 어떠한 경우에도 진행되는 반응의 반응 속도에 대하여 어떠한 상당한 효과도 갖지 않는다는 것을 의미한다. 상당한 촉진 은 60°C 초과, 특히 70°C 초과에서 코팅 중 열잠재성 촉매의 존재가 어떠한 경우에도 진행되는 반응의 반응 속도에 대하여 뚜렷한 효과를 갖는다는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

[0040] 2-성분 시스템에서 사용되는 열잠재성 무기 주석-함유 촉매가 화학식 I, II 또는 III의 시클릭 주석 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 경우, 본 발명의 맥락에서 특히 유리하다는 것이 발견되었다:

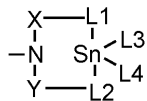


[0041]

[0042] 여기서:

[0043] D는 -O-, -S- 또는 -N(R1)-을 나타내고,

[0044] 여기서 R1은 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 산소, 황, 질소의 군으로부터의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 시클로지방족 라디칼 또는 임의로 치환된 방향족 또는 방향지방족 라디칼을 나타내거나, 또는 수소 또는 하기 라디칼이거나:

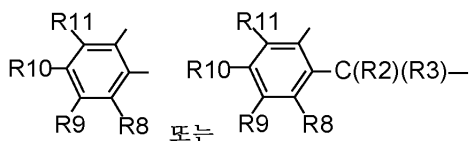


[0045]

[0046] 또는 R1 및 L3은 함께 -Z-L5-를 나타내고;

[0047] D*는 -O- 또는 -S-를 나타내고;

[0048] X, Y 및 Z는 화학식 -C(R2)(R3)-, -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)- 또는 -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)-을 갖는 알킬렌 라디칼 또는 하기 화학식을 갖는 오르토-아릴렌 라디칼로부터 선택되는 동일하거나 상이한 라디칼을 나타내고:



[0049]

[0050] 여기서 R2 내지 R11은 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 산소, 황, 질소의 군으로부터의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 시클로지방족 또는 임의로 치환된 방향족 또는 방향지방족 라디칼을 나타내거나, 또는 수소이고;

[0051] L1, L2 및 L5는 독립적으로 -O-, -S-, -OC(=O)-, -OC(=S), -SC(=O)-, -SC(=S)-, -OS(=O)₂O-, -OS(=O)₂- 또는 -N(R12)-를 나타내고,

[0052] 여기서 R12는 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 산소, 황, 질소의 군으로부터의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 시클로지방족 라디칼 또는 임의로 치환된 방향족 또는 방향지방족 라디칼을 나타내거나, 또는 수소이고;

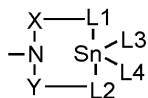
[0053] L3 및 L4는 독립적으로 -OH, -SH, -OR13, -Hal, -OC(=O)R14, -SR15, -OC(=S)R16, -OS(=O)₂OR17, -OS(=O)₂R18

또는 -NR₁₉R₂₀을 나타내거나, 또는 L₃ 및 L₄는 함께 -L₁-X-D-Y-L₂-를 나타내고,

[0054] 여기서 R₁₃ 내지 R₂₀은 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 산소, 황, 질소의 군으로부터의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형, 지방족 또는 시클로지방족 또는 임의로 치환된 방향족 또는 방향지방족 라디칼을 나타내거나, 또는 수소이다.

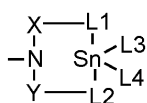
[0055] D는 바람직하게는 -N(R₁)-이다.

[0056] R₁은 바람직하게는 수소, 또는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아르알킬, 알크아릴 또는 아릴 라디칼, 또는 하기 라디칼:



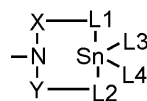
[0057]

[0058] 특히 바람직하게는 수소, 또는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아르알킬, 알크아릴 또는 아릴 라디칼, 또는 하기 라디칼:



[0059]

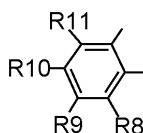
[0060] 매우 특히 바람직하게는 수소, 또는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 또는 옥틸 라디칼이고, 여기서 프로필, 부틸, 헥실 및 옥틸은 모두 이성질체성 프로필, 부틸, 헥실 및 옥틸 라디칼이거나, 또는 Ph-, CH₃Ph- 또는 하기 라디칼이다:



[0061]

[0062] D*는 바람직하게는 -O-이다.

[0063] X, Y 및 Z는 바람직하게는 -C(R₂)(R₃), -C(R₂)(R₃)-C(R₄)(R₅)- 또는 하기 오르토-아릴렌 라디칼이다:



[0064]

[0065] R₂ 내지 R₇은 바람직하게는 수소, 또는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아르알킬, 알크아릴 또는 아릴 라디칼, 특히 바람직하게는 수소, 또는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아르알킬, 알크아릴 또는 아릴 라디칼, 매우 특히 바람직하게는 수소, 또는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 보다 더 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.

[0066] R₈ 내지 R₁₁은 바람직하게는 수소, 또는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼, 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.

[0067] L₁, L₂ 및 L₅는 바람직하게는 -NR₁₂-, -S-, -SC(=S)-, -SC(=O)-, -OC(=S)-, -O- 또는 -OC(=O)-, 특히 바람직하게는 -O- 또는 -OC(=O)-이다.

[0068] R₁₂는 바람직하게는 수소, 또는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아르알킬, 알크아릴 또는 아릴 라디칼, 특히 바람직하게는 수소, 또는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아르알킬, 알크아릴 또는 아릴 라디칼, 매우 특히 바람직하게는 수소, 또는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 또는 옥틸 라디칼이고, 여기서 프로필, 부틸, 헥실 및 옥틸은 모두 이성질체성 프로필, 부틸, 헥실 및 옥틸 라디칼을 나타낸다.

[0069] L₃ 및 L₄는 바람직하게는 -Hal, -OH, -SH, -OR₁₃, -OC(=O)R₁₄이고, 여기서 R₁₃ 및 R₁₄ 라디칼은 20개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는다.

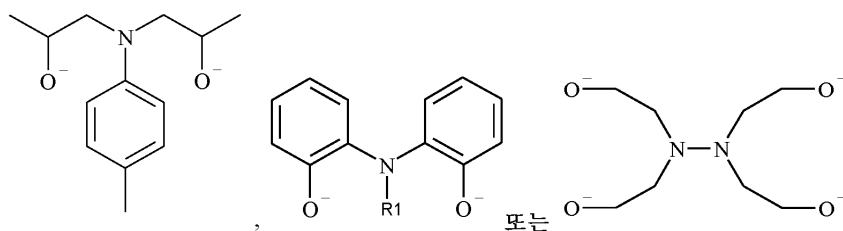
[0070] L3 및 L4는 특히 바람직하게는 Cl⁻, MeO⁻, EtO⁻, PrO⁻, BuO⁻, HexO⁻, OctO⁻, PhO⁻, 포르메이트, 아세테이트, 프로파노에이트, 부타노에이트, 펜타노에이트, 헥사노에이트, 옥타노에이트, 라우레이트, 락테이트 또는 벤조에이트이고, 여기서 Pr, Bu, Hex 및 Oct는 모두 이성질체성 프로필, 부틸, 헥실 및 옥틸 라디칼이고, 보다 더 바람직하게는 Cl⁻, MeO⁻, EtO⁻, PrO⁻, BuO⁻, HexO⁻, OctO⁻, PhO⁻, 헥사노에이트, 라우레이트 또는 벤조에이트이고, 여기서 Pr, Bu, Hex 및 Oct는 모두 이성질체성 프로필, 부틸, 헥실 및 옥틸 라디칼을 나타낸다.

[0071] R15 내지 R20은 바람직하게는 수소, 또는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아르알킬, 알크아릴 또는 아릴 라디칼, 특히 바람직하게는 수소, 또는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아르알킬, 알크아릴 또는 아릴 라디칼, 매우 특히 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 또는 옥틸 라디칼이고, 여기서 프로필, 부틸, 헥실 및 옥틸은 모두 이성질체성 프로필, 부틸, 헥실 및 옥틸 라디칼을 나타낸다.

[0072] 단위 L1-X, L2-Y 및 L5-Z는 바람직하게는 -CH₂CH₂O-, -CH₂CH(Me)O-, -CH(Me)CH₂O-, -CH₂C(Me)₂O-, -C(Me)₂CH₂O- 또는 -CH₂C(=O)O-를 나타낸다.

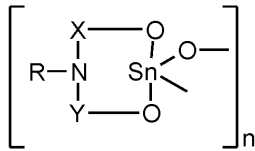
[0073] 단위 L1-X-D-Y-L2는 바람직하게는 HN[CH₂CH₂O-]₂, HN[CH₂CH(Me)O-]₂, HN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], HN[CH₂C(Me)₂O-]₂, HN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], HN[CH₂C(=O)O-]₂, MeN[CH₂CH₂O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], MeN[CH₂C(Me)₂O-]₂, MeN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], MeN[CH₂C(=O)O-]₂, EtN[CH₂CH₂O-]₂, EtN[CH₂CH(Me)O-]₂, EtN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], EtN[CH₂C(Me)₂O-]₂, EtN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], EtN[CH₂C(=O)O-]₂, PrN[CH₂CH₂O-]₂, PrN[CH₂CH(Me)O-]₂, PrN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], PrN[CH₂C(Me)₂O-]₂, PrN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], PrN[CH₂C(=O)O-]₂, BuN[CH₂CH₂O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], BuN[CH₂C(Me)₂O-]₂, BuN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], BuN[CH₂C(=O)O-]₂, HexN[CH₂CH₂O-]₂, HexN[CH₂CH(Me)O-]₂, HexN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], HexN[CH₂C(Me)₂O-]₂, HexN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], HexN[CH₂C(=O)O-]₂, OctN[CH₂CH₂O-]₂, OctN[CH₂CH(Me)O-]₂, OctN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], OctN[CH₂C(Me)₂O-]₂, OctN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], OctN[CH₂C(=O)O-]₂를 나타내고, 여기서 Pr, Bu, Hex 및 Oct는 하기를 나타낼 수 있다: 임의의 이성질체성 프로필, 부틸 및 옥틸 라디칼, PhN[CH₂CH₂O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], PhN[CH₂C(Me)₂O-]₂, PhN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], PhN[CH₂C(=O)O-]₂,

[0074]



[0075] 본 발명에 따라 적합한 열잠재성 촉매의 제조 방법에 대해서는 예를 들어 EP 2 900 716 A1, EP 2 900 717 A1, EP 2 772 496 A1, EP 14182806, 문헌 [J. Organomet. Chem. 2009 694 3184-3189, Chem. Heterocycl. Comp. 2007 43 813-834, Indian J. Chem. 1967 5 643-645] 및 그에 참조되어 있는 문헌에 기술되어 있는 바, 이들의 개시내용은 그 전체가 참조로 포함된다.

[0076] 관련 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 바와 같이, 주석 화합물은 올리고머화되는 성향을 갖고 있으며, 그에 따라 종종 다핵 주석 화합물 또는 단핵 및 다핵 주석 화합물의 혼합물이 존재한다. 다핵 주석 화합물에서, 주석 원자는 바람직하게는 산소 원자 ('산소 가교')를 통하여 서로 연결된다. 전형적인 올리고머성 착물 (다핵 주석 화합물)은, 예를 들어, 산소 또는 황을 통한 주석 원자의 축합을 통하여 형성되며, 예를 들어 하기이며,



[0077]

[0078] 여기서 $n > 1$ 이다 (화학식 II 참조). 낮은 올리고머화도의 경우에 종종 시클릭 올리고머가 발견되며, 높은 올리고머화도의 경우에는 OH 또는 SH 말단 기를 갖는 선형 올리고머가 발견된다 (화학식 III 참조).

[0079] 본 발명의 한 실시양태에서, 열잠재성 촉매는 하기 유형의 단핵 또는 다핵 주석 화합물 군으로부터 선택되며:

[0080] 1,1-디-"R"-5-"오르가닐"-5-아자-2,8-디옥사-1-스탄나-시클로옥탄,

[0081] 1,1-디-"R"-5-(N-"오르가닐")아자-3,7-디-"오르가닐"-2,8-디옥사-1-스탄나-시클로옥탄,

[0082] 1,1-디-"R"-5-(N-"오르가닐")아자-3,3,7,7-테트라-"오르가닐"-2,8-디옥사-1-스탄나-시클로옥탄,

[0083] 4,12-디-"오르가닐"-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0084] 4,12-디-"오르가닐"-2,6,10,14-테트라-"오르가닐"-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0085] 4,12-디-"오르가닐"-2,2,6,6,10,10,14,14-옥타-"오르가닐"-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0086] 여기서 "R"은 상기 정의된 바와 같은 D*, L3 또는 L4이고, "오르가닐"은 상기 정의된 바와 같은 R1이다.

[0087] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 열잠재성 촉매는 하기로부터 선택된다:

[0088] 4,12-디-n-부틸-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0089] 4,12-디-n-부틸-2,6,10,14-테트라메틸-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0090] 2,4,6,10,12,14-헥사메틸-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0091] 4,12-디-n-옥틸-2,6,10,14-테트라메틸-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0092] 4,12-디-n-옥틸-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0093] 4,12-디메틸-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]펜타데칸,

[0094] 1,1-디클로로-5-메틸-5-아자-2,8-디옥사-1-스탄나시클로옥탄

[0095] 또는 이들의 혼합물.

[0096] 열잠재성 무기 주석-함유 촉매는 선행 기술에 알려져 있는 추가의 촉매/활성화제; 예를 들어, WO 2005/058996에 기술되어 있는 바와 같은 티타늄, 지르코늄, 비스무트, 주석(II) 및/또는 철 촉매와 조합될 수 있다. 아민 또는 아미딘을 첨가하는 것이 또한 가능하다. 또한, 폴리이소시아네이트 중첨가 반응에서, 산성 화합물, 예를 들어 2-에틸헥산산 또는 알콜을 첨가하여 반응을 조절하는 것이 또한 가능하다.

[0097] 본 발명에 따라 사용되어야 하는 열잠재성 무기 주석-함유 촉매의 양은 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있으며, 바람직하게는 성분 B) 중 폴리이소시아네이트의 총량을 기준으로 주석 ≥ 50 내지 ≤ 5000 ppmw, 바람직하게는 ≥ 100 내지 ≤ 3000 ppmw, 특히 바람직하게는 ≥ 300 내지 ≤ 2500 ppmw, 매우 특히 바람직하게는 ≥ 500 내지 ≤ 1500 ppmw이다.

[0098] 성분 A) 및 성분 B) 둘 다는 추가로 유효량의 통상적인 보조제 및 첨가제를 포함할 수 있다. 용매의 유효량은 바람직하게는 각각의 경우에 본 발명에 따른 2-성분 시스템 중 비휘발성 성분을 기준으로 150 중량% 이하, 특히 바람직하게는 100 중량% 이하, 특히 70 중량% 이하이다. 다른 첨가제의 유효량은 바람직하게는 각각의 경우에 본 발명에 따른 2-성분 시스템 중 비휘발성 성분을 기준으로 25 중량% 이하, 특히 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 5 중량% 이하이다.

[0099] 적합한 보조제 및 첨가제의 예는 특히 광 안정화제 예컨대 UV 흡수제 및 입체 차폐 아민 (HALS), 및 또한 안정화제, 충전제 및 침강방지제, 소포제, 크레이터링방지제 및/또는 습윤제, 평탄화제, 필름-형성 보조제, 반응성

희석제, 용매, 레올로지 제어용 물질, 슬립 첨가제, 및/또는 경화된 코팅의 오손을 방지하고/거나 세척성을 개선시키는 성분, 및 또한 소광제이다.

- [0100] 광 안정화제, 특히 UV 흡수제, 예를 들어, 치환된 벤조트리아졸, S-페닐트리아진 또는 옥살아닐리드, 및 특히 2,2,6,6-테트라메틸피페리디드 구조를 갖는 입체 차폐 아민 - HALS로 지칭됨 -의 사용에 대해서는 예를 들어 문헌 [A. Valet, Lichtschutzmittel fuer Lacke, Vincentz Verlag, Hanover, 1996]에 기술되어 있다.
- [0101] 예를 들어, 자유-라디칼 스캐빈저 및 다른 중합 억제제 예컨대 입체 차폐 페놀과 같은 안정화제는 저장 동안 페인트 성분을 안정화하는 것으로서, 경화 동안의 변색을 방지하고자 하는 것이다. 또한 성분 B)에 고려되는 것은 산성 안정화제 예컨대 알킬-치환된 인산 부분 에스테르이다.
- [0102] 본 발명에 따른 2-성분 시스템은 추가로 안료, 염료 및/또는 충전제를 함유할 수 있다. 거기에 사용되는 금속성 또는 다른 효과의 안료를 포함한 안료, 염료 및/또는 충전제에 대해서는 관련 기술분야의 기술자에게 알려져 있다.
- [0103] 바람직한 충전제는 코팅의 외관에 부정적인 효과를 갖지 않는 화합물이다. 예는 이산화 규소, 알루미늄 옥시드 또는 지르코늄 옥시드를 기재로 하는 나노입자이며; 또한 추가적으로 문헌 [Roempp Lexicon "Lacke und Druckfarben" [Coatings and Printing Inks] Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, pages 250 to 252]을 참조한다.
- [0104] 본 발명에 따른 2-성분 시스템에 충전제, 소광제 또는 안료가 존재하는 경우, 저장 과정에서의 성분 분리를 방지하기 위하여 침강방지제의 첨가가 권장가능하다.
- [0105] 습윤제 및 평탄화제는 코팅의 표면 습윤화 및/또는 평탄화를 개선시킨다. 예는 플루오로 계면활성제, 실리콘 계면활성제 및 특정한 폴리아크릴레이트이다. 레올로지 제어 첨가제는 기재 상에의 적용 및 평탄화 단계에서 2-성분 시스템의 특성을 조절하는데 중요하며, 예를 들어, 특허 명세서 WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 또는 WO 97/12945에 알려져 있으며; 가교결합된 중합체성 마이크로입자가, 예를 들어, EP-A-0 008 127에 개시되어 있고; 무기 시트 실리케이트 예컨대 몬토틸로나이트 유형의 알루미늄-마그네슘 실리케이트, 나트륨-마그네슘 및 나트륨-마그네슘-플루오린-리튬 시트 실리케이트; 실리카 예컨대 에어로실(Aerosil)®; 또는 이온성 및/또는 관련 기를 갖는 합성 중합체 예컨대 폴리비닐 알콜, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리(메트)아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-말레산 무수물 또는 에틸렌-말레산 무수물 공중합체 및 이들의 유도체, 또는 소수성으로 개질된 에폭실화 우레탄 또는 폴리아크릴레이트가 개시되어 있다.
- [0106] 본 발명에 따른 2-성분 시스템은 무용매 상태에서 사용될 수 있으나, 바람직하게는 성분 A) 및/또는 성분 B)에 적어도 1종의 용매를 함유한다. 성분 A)에 사용되는 용매가 제조의 결과로서 물을 함유하는 경우, 성분 A)의 물 함량이 적절하게 조정될 수 있도록 하기 위하여 상기 언급된 칼 피셔 적정에 의해 물 함량이 결정될 수 있다.
- [0107] 관련 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 방식으로, 사용되는 2-성분 시스템 및 적용 공정에 맞도록 적합한 용매가 사용되어야 한다. 용매는 사용되는 성분을 용해시키고, 그들의 혼합을 촉진하며, 비상용성을 방지하고자 하는 것이다. 또한, 가능한 최고의 외관을 가지며 포핑 또는 핀홀과 같은 결함이 없는 무용매 코팅을 산출하기 위하여, 적용 및 경화 동안, 그것이 진행되는 가교결합 반응에 맞는 방식으로 코팅으로부터 제거되어야 한다. 고려되는 용매로는 특히 2-성분 기술에 사용되는 것들이 포함된다. 예는 케톤 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 헥산온, 에스테르 예컨대 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 치환 글리콜 및 다른 에테르, 방향족물질 예컨대 크실렌 또는 용매 나프타, 예를 들어 엑손-케미(Exxon-Chemie)의 것, 및 언급된 용매들의 혼합물이다.
- [0108] 본 발명에 따른 2-성분 시스템은 기재를 코팅하는데 매우 용이하게 사용될 수 있다.
- [0109] 이에 따라, 본 발명은 추가로
- [0110] a1) 기재를 제공하는 단계;
- [0111] b1) 본 발명에 따른 적어도 1종의 2-성분 시스템을 적용하는 단계;
- [0112] c1) 가열하는 것에 의해 코팅을 경화시키는 단계
- [0113] 를 포함하는, 기재 상에 코팅을 제조하는 방법을 제공한다.

- [0114] 더욱이, 2-성분 시스템은 기재 상에의 2-성분 시스템의 적용 동안 적용 대기 중의 대기 습도를 통하여 물을 또한 흡수할 수도 있다. 적용 대기 중의 상대 대기 습도는 $\geq 30\%$ 내지 $\leq 80\%$, 바람직하게는 $\geq 35\%$ 내지 $\leq 75\%$, 특히 바람직하게는 $\geq 45\%$ 내지 $\leq 65\%$ 인 경우가 바람직하다.
- [0115] 따라서, 본 발명은 또한
- [0116] a2) 기재를 제공하는 단계;
- [0117] b2) 적어도 1종의 NCO-반응성 화합물을 포함하는 성분 A) 및 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 포함하는 성분 B)를 함유하며, 여기서 성분 A) 및/또는 성분 B)는 적어도 1종의 열잠재성 무기 주석-함유 촉매를 함유하는 것인 적어도 1종의 2-성분 시스템을 적용하는 단계;
- [0118] c2) 가열하는 것에 의해 코팅을 경화시키는 단계
- [0119] 를 포함하는, 기재 상에 코팅을 제조하는 방법이며,
- [0120] 여기서 2-성분 시스템은 단계 b2)에서의 적용 동안 적용 대기로부터 성분 A)의 총 중량을 기준으로 ≥ 400 내지 ≤ 9500 ppmw의 물을 흡수하는 것인 방법을 제공한다.
- [0121] 본원에서는, 2-성분 시스템이 단계 b2)에서의 적용 동안 성분 A)의 총 중량을 기준으로 ≥ 501 내지 ≤ 6500 ppmw, 바람직하게는 ≥ 700 내지 ≤ 5000 ppmw, 특히 바람직하게는 ≥ 1001 내지 ≤ 4000 ppmw, 매우 특히 바람직하게는 ≥ 1400 내지 ≤ 2400 ppmw의 물을 흡수하는 경우가 바람직하다.
- [0122] 이와 같은 방식으로, 예를 들어 제조의 결과로서의 물을 충분히 함유하지 않고/거나 성분 A)에의 물의 첨가 없이 본 발명에 따른 방법에 사용되는 2 성분 시스템은 기재 상에의 적용 동안 성분 A)의 총 중량을 기준으로 물 ≥ 400 내지 ≤ 9500 ppmw, 바람직하게는 ≥ 501 내지 ≤ 6500 ppmw, 특히 바람직하게는 ≥ 700 내지 ≤ 5000 ppmw, 매우 특히 바람직하게는 ≥ 1001 내지 ≤ 4000 ppmw, 특히 매우 특히 바람직하게는 ≥ 1400 내지 ≤ 2400 ppmw의 물 함량을 흡수할 수 있다.
- [0123] 이하에서, 단계 a)는 단계 a1) 및/또는 단계 a2)를 나타내고, 단계 b)는 단계 b1) 및/또는 단계 b2)를 나타내고, 단계 c)는 단계 c1) 및/또는 단계 c2)를 나타낸다.
- [0124] 상기에서 언급된 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서 사용하기 위한 기재는 코팅되지 않은 것이거나 코팅된 것일 수 있다. 코팅으로는, 본 발명에 따른 방법에 기재가 사용되기 전에, 예를 들어, 프라이머, 충전제 및/또는 베이스코트가 이미 거기에 적용되어 있을 수 있다. 프라이머의 예는 특히 플라스틱, 특히 낮은 표면 장력을 갖는 플라스틱, 예컨대 PP 또는 PP-EPDM을 위한 OEM 자동차 마감용 용매계 또는 수계 프라이머에서 사용되는 바와 같은 캐소드 침지 코트이다. 적합한 베이스코트에 대해서는 예를 들어 문헌 [A. Goldschmidt, H. Streitberger, "BASF Handbuch Lackiertechnik", Vincentz-Verlag, Hannover, D, 2002]로부터 관련 기술분야의 기술자에게 알려져 있다. 해당 제품은 예를 들어 독일 슈트트가르트 소재 칼 뵐르바그 라크- 운트 파르벤파브리크 게엠베하 운트 코.카게(Karl Woerwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co.KG)로부터 "코트아이큐 베르바그 프리미엄 베이스코츠(COATiQ® WOERWAG PREMIUM BASECOATS)"라는 상표명으로, 독일 뮌스터 소재 바스프 코팅스 게엠베하(BASF Coatings GmbH)로부터 "엑스컬러(xColor)"라는 상표명으로, 및 독일 헤멜라트 라크파브리크 게엠베하(Hemmelrath Lackfabrik GmbH)로부터 "프리미엄 베이스(Premium Base)"라는 상표명으로 구입가능하다.
- [0125] 적합한 기재는, 예를 들어, 1종 이상의 재료를 포함하는 기재, 특히 소위 복합 재료를 포함하는 기재이다. 본 발명에 따라, 적어도 2종의 재료로 형성되는 기재는 복합 재료로 지칭된다. 적합한 재료는, 예를 들어, 목재, 금속, 플라스틱, 종이, 가죽, 직물, 펠트, 유리, 목질 재료, 코르크, 무기 결합 기재 예컨대 목재 및 섬유 시멘트 보드, 전자 조립체 또는 무기 재료이다. 적합한 유형의 복합 재료는, 예를 들어, 분산 재료로도 지칭되는 입자 복합 재료, 섬유 복합 재료, 라미네이트로도 지칭되는 라미나 복합 재료, 침투 복합 재료 및 구조 복합 재료이다.
- [0126] 적합한 금속은, 예를 들어, 소위 와이어 코팅, 코일 코팅, 캔 코팅 또는 컨테이너 코팅의 적용분야에서 사용되는 바와 같은 강철, 알루미늄, 마그네슘 및 금속 합금 등이다.
- [0127] 본 발명의 맥락에서, 플라스틱이라는 용어는 섬유-보강 플라스틱, 예를 들어 유리- 또는 탄소 섬유-보강 플라스틱, 및 2종 이상의 플라스틱으로 구성되는 플라스틱 블렌드를 또한 포괄한다.
- [0128] 본 발명에 따라 적합한 플라스틱의 예는 ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE,

HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM 및 UP (DIN 7728T1에 따른 약어)이다. 이들은 또한 필름의 형태, 또는 유리 섬유- 또는 탄소 섬유-보강 플라스틱의 형태일 수도 있다.

- [0129] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 기재는 완전히 또는 부분적으로 플라스틱 및/또는 금속으로 제조된 표면을 갖는다. 특히 바람직하게는, 기재는 적어도 부분적으로 복합 재료로, 특히 플라스틱 및/또는 금속을 포함하는 복합 재료로 이루어진다.
- [0130] 본 발명의 방법의 추가의 실시양태에서, 기재는 금속을 포함하며; 더 구체적으로 기재는 80 중량%, 70 중량%, 60 중량%, 50 중량%, 25 중량%, 10 중량%, 5 중량%, 1 중량%의 범위까지 금속으로 이루어질 수 있다.
- [0131] 본 발명의 한 실시양태에서, 단계 a)에서 제공되어야 하는 기재는 상기 언급된 재료 중 1종 이상을 포함하는 새시 또는 그의 부품이다. 바람직하게는 상기 새시 또는 그의 부품은 금속, 플라스틱 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 재료 중 1종 이상을 포함한다.
- [0132] 추가의 실시양태에서, 단계 a)에서 제공되어야 하는 기재는 "가전 제품" 부문의 플라스틱 부품이다.
- [0133] 본 발명에 따른 방법의 단계 b)에서의 2-성분 시스템의 적용은 용액으로부터 수행될 수 있다. 적합한 적용 방법은, 예를 들어, 인쇄, 페인팅, 롤링, 캐스팅, 침지, 유동층 방법 및/또는 분무, 예를 들어, 압축 공기 분무, 무공기 분무, 고속 회전, 임의적으로 고온 분무 적용 예를 들어 고온-공기 분무와 조합된 정전기 분무 적용 (ESTA)이다. 본원에서 특히 바람직한 것은, 예를 들어 압축 공기 분무, 무공기 분무, 고-속 회전, 임의적으로 고온 분무 적용, 예를 들어 고온 공기 분무와 연계된 정전기 분무 적용 (ESTA)과 같은 분무에 의한 적용이다.
- [0134] 단계 b)에서 적용되어야 하는 2-성분 시스템은 성분 A)와 B)의 혼합 후 또는 오로지 적용 시 바로 중 어느 하나에 적용될 수 있다. 첫 번째 경우에는, 혼합된 2-성분 시스템이 제한된 보관 수명, 소위 포트 수명을 가지며, 혼합 후에는 이미 느리게 가교결합 반응이 진행되기 때문이다. 두 번째 경우에는, 예를 들어 개선된 래커 외관으로서 연장된 포트 수명의 유리한 효과가 드러나며, 본 발명에 따른 2-성분 시스템이 기재 상에 균일한 필름을 형성시킬 수 있으면서도, 동시에 열잠재성 무기 주석-함유 촉매의 촉매적 활성이 손상되지 않음으로 인하여 놀랍게도 경도의 발현이 높은 수준으로 유지되기 때문이다.
- [0135] 단계 c)에서의 경화가 120°C 미만, 바람직하게는 110°C 미만, 특히 바람직하게는 100°C 미만, 특히 90°C 미만의 기재 온도에서 수행되는 경우, 본 발명에 따른 방법에 실제로 특히 적절하다는 것이 발견되었다.
- [0136] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서의 경화는 유리하게는 45분 미만 이내에서 본질적으로 완전하다. 바람직하게는, 단계 e)에서의 경화는 40분 미만 이내, 특히 바람직하게는 35분 미만, 매우 특히 바람직하게는 30분 미만 이내에서 본질적으로 완전하다.
- [0137] 본원에서 사용될 때의 "본질적으로 완전한"은 단계 c)에서의 경화 후 잔류 이소시아네이트 함량이 단계 b)에서의 폴리이소시아네이트 중 이소시아네이트 함량을 기준으로 20% 미만, 바람직하게는 15% 미만, 특별히 바람직하게는 10% 미만, 특히 바람직하게는 5% 미만, 매우 특히 바람직하게는 3% 미만이라는 것을 의미한다. 계속 존재하는 이소시아네이트 기의 백분율은 단계 b)에서의 중량%로 나타난 이소시아네이트 기 함량의 단계 c)에서의 경화 후에 중량%로 나타난 이소시아네이트 기 함량과의 비교, 예를 들어 IR 분광법에 의한 약 2270 cm⁻¹에서의 이소시아네이트 밴드 강도의 비교에 의해 결정될 수 있다.
- [0138] 본 발명의 방법의 특정한 실시양태에서는, 단계 c)에 이어 필름을 제조하기 위하여 다시 기재로부터 코팅이 분리되는 추가의 단계 d1) 및/또는 추가의 단계 d2)가 후속할 수 있다.
- [0139] 이에 따라, 본 발명의 방법은 순수 금속 기재 및 열가소성 수지 또는 복합 재료의 일반적인 페인팅을 가능하게 한다. 본 발명의 방법의 추가의 이점은 표준 과정에 비해 훨씬 더 낮은 사용 온도로 인하여 페인팅 과정이 에너지-효율적이며 저렴하다는 것이다.
- [0140] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 2-성분 시스템에서 사용하기 위한 성분 A)를 제공한다.
- [0141] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 2-성분 시스템에서 사용하기 위한 성분 B)를 제공한다.
- [0142] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되거나 또는 제조가능한 코팅을 제공한다.
- [0143] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 코팅을 사용하여 코팅된 기재를 제공한다.
- [0144] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 코팅을 사용하여 코팅되는 기재는 특히 차량의, 새시 또는 그의

부품일 수 있다. 차량은 1종 이상의 재료로 형성될 수 있다. 적합한 재료는, 예를 들어, 금속, 플라스틱 또는 이들의 혼합물이다. 상기 차량은 관련 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 임의의 차량일 수 있다. 예를 들어, 차량은 자동차, 대형 트럭, 모터사이클, 모페드, 자전거 등일 수 있다. 바람직하게는, 차량은 자동차 및 /또는 대형 트럭, 특히 바람직하게는 자동차이다.

[0145] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 코팅에 의해 코팅되는 기재는 금속, 플라스틱 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 재료 중 1종 이상을 포함하는 새시 또는 그의 부품이다.

[0146] 추가의 바람직한 실시양태에서, 단계 a)에서 제공되어야 하는 기재는 "가전 제품" 부분의 플라스틱 부품이다.

[0147] 이하, 본 발명은 실시예에 의해 상세하게 설명된다.

[0148] **실시예:**

[0149] 4 mm DIN 컵 유출 시간:

[0150] 빅 가드너(BYK Gardner)의 4 mm DIN 컵을 사용하여 DIN 53211 (DIN 53211은 1996년 10월에 철회되었음)에 따라 유출 시간을 결정한 바, 본원에서는 절대값이 아닌 비교값만이 관련되므로, 결정은 정확한 온도 조절 없이 실온에서 수행되었다.

[0151] 코니그 진자 감쇠:

[0152] 진자 감쇠는 표준 ISO 1522에 따라 기후 제어실에서 빅 가드너의 진자 감쇠 시험기를 사용하여 23℃ 및 50% 상대 습도로 결정하였다.

[0153] 칼 피서 물 결정:

[0154] 물 함량은 DIN 53715 (DIN 53715는 DIN 51777 part 1 (1973 edition)을 기반으로 함)에 따라 칼 피서 적정에 의해 부피측정 방법으로 결정하였다. 물 함량은 메트롬 티트란도 841 자동 적정기를 사용하여 측정하였다. 물 함량의 측정 범위는 중량 기준으로 0.01% - < 99%이었다.

[0155] 사용된 물질:

[0156] 달리 언급되지 않는 한, 추가적인 정제 또는 사전처리 없이 원재료를 사용하였다. 모든 % 및 비의 숫자는 중량 기준이다.

[0157] 세타룩스(Setalux) D A 665 BA/X: OH-포함 아크릴레이트 폴리올 (네덜란드 소재 누플렉스(Nuplex)), 빅 355: 유동 개선을 위한 폴리아크릴레이트 기재 표면 첨가제 (독일 소재 빅 케미 게엠베하(Byk Chemie GmbH), DBTL: 디부틸주석 디라우레이트, 촉매, CAS 77-58-7 (독일 소재 알드리치(Aldrich)), MPA: 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, CAS 108-65-6, 용매 (독일 소재 바스프 에스이(BASF SE)), 크실렌: 이성질체 혼합물, CAS 1330-20-7, 용매, (독일 소재 알드리치), 데스모두르(Desmodur) N 3390 BA, 가교결합제, HDI 삼량체 (독일 소재 코베스트로(Covestro)), 부틸 아세테이트: 아세트산 n-부틸 에스테르, CAS 123-86-4, 용매 (독일 소재 바스프 에스이).

[0158] **4 mm DIN 컵을 사용한 포트 수명 시험**

[0159] **클리어코트 배합물**

[0160] 포트 수명에 대한 기술된 2-성분 시스템의 효과를 입증하기 위하여, OH-포함 아크릴레이트 폴리올 기재 용매-함유 클리어코트를 제조하였다. 이를 위하여, 성분 A 및 B를 연속하여 칭량하고 혼합하였다. 본 발명의 맥락에서, 포트 수명은 페인트의 점도가 2배가 되는 시간 (DIN 컵, 4 mm에서 유출 시간이 2배가 되는 것에 의해 간접적으로 결정됨)으로 정의된다.

[0161] 표 1: 제조된 클리어코트 배합물

클리어코트 배합물	1 (비교)	2	3	4	5
A.) 공급된 그대로의 세타룩스 D A 665 BA/X [g]	47.37	47.37	47.37	47.37	47.37
탈이온수 [g]	--	0.03	0.05	0.07	0.09
공급된 그대로의 빅 355 [g]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
부틸 아세테이트 / 크실렌 / 메톡시프로필 아세테이트 (1:1:1) [g]	32.76	32.73	32.71	32.69	32.67
B.) 공급된 그대로의 테스모두르 N 3390 BA [g]	19.13	19.13	19.13	19.13	19.13
부틸 아세테이트 중 공급된 그대로의 4,12-디-n-부틸-2,6,10,14-테트라메틸-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]헵타데칸 10% [g]	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
부틸 아세테이트 중 DBTL 10% [g]	--	--	--	--	--
총 중량	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>
분무 점도에서의 고형물 함량	48.26%	48.26%	48.26%	48.26%	48.26%
DIN 컵 유출 시간, 4 mm	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.
칼 피서 물 함량	350 ppm	600 ppm	800 ppm	1100 ppm	1400 ppm

[0162]

[0163] DBTL=디부틸주석 디라우레이트

[0164] 표 1 계속: 제조된 클리어코트 배합물

클리어코트 배합물	6	7	8	9 (비교)	10 (비교)
A.) 공급된 그대로의 세타룩스 D A 665 BA/X [g]	47.37	47.37	47.37	47.37	47.37
탈이온수 [g]	0.20	0.24	0.38	--	0.09
공급된 그대로의 박 355 [g]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
부틸 아세테이트 / 크실렌 / 메톡시프로필 아세테이트 (1:1:1) [g]	32.56	32.52	32.38	32.61	32.52
B.) 공급된 그대로의 테스모두르 N 3390 BA [g]	19.13	19.13	19.13	19.13	19.13
부틸 아세테이트 중 공급된 그대로의 4,12-디-n-부틸-2,6,10,14-테트라메틸-1,7,9,15-테트라옥사-4,12-디아자-8-스탄나스피로[7.7]헵타데칸 10% [g]	0.54	0.54	0.54	--	--
부틸 아세테이트 중 DBTL 10% [g]	--	--	--	0.69	0.69
총 중량	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>
분무 점도에서의 고형물 함량	48.26%	48.26%	48.26%	48.26%	48.26%
DIN 컵 유출 시간, 4 mm	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.
칼 피서 물 함량	2700 ppm	3100 ppm	5000 ppm	350 ppm	1400 ppm

[0165]

[0166] DBTL=디부틸주석 디라우레이트

[0167] **포트 수명 결정**

[0168] 이어서, 2-성분 시스템의 가교결합을 달성하기 위하여, 실험실용 교반기를 사용하여 교반함으로써 (1000 rpm으로 60초) 혼합물 A 및 B를 균질하게 서로 혼합하였다. 다음에, 실온에서 4 mm DIN 컵을 사용하여 최초 유출 시간을 결정하기 위하여, 혼합된 시스템을 60초 동안 방치하여 유지하였다.

[0169] 30분마다 유출 시간을 재결정함으로써, 증가되는 유출 시간에 의해 점도의 증가를 추적하였다.

[0170] 표 2: 4 mm DIN 컵 유출 시간

클리어코트 배합물	1 (비교) (350 ppm 물 / latcat)	2 (600 ppm 물 / latcat)	3 (800 ppm 물 / latcat)	4 (1100 ppm 물 / latcat)	5 (1400 ppm 물 / latcat)
최초 유출 시간	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.
30 min. 후	53 sec.	30 sec.	26 sec.	24 sec.	23 sec.
60 min. 후	nm	43 sec.	30 sec.	27 sec.	24 sec.
90 min. 후	nm	64 sec.	35 sec.	29 sec.	26 sec.
120 min. 후	nm	94 sec.	42 sec.	32 sec.	27 sec.
150 min. 후	nm	nm	52 sec.	34 sec.	29 sec.
180 min. 후	nm	nm	66 sec.	38 sec.	30 sec.
240 min. 후	nm	nm	94 sec.	52 sec.	36 sec.
포트 수명	< 30 min.	< 60 min.	< 120 min.	< 240 min.	> 240 min.

[0171]

[0172] latcat=4, 12-디-n-부틸-2, 6, 10, 14-테트라메틸-1, 7, 9, 15-테트라옥사-4, 12-디아자-8-스탄나스피로 [7.7] 펜타데칸;
DBTL=디부틸주석 디라우레이트

[0173] 표 2 계속: 4 mm DIN 컵 유출 시간

클리어코트 배합물	6 (2700 ppm 물 / latcat)	7 (3100 ppm 물 / latcat)	8 (5000 ppm 물 / latcat)	9 (비교) (350 ppm 물 / DBTL)	10 (비교) (1400 ppm 물 / DBTL)
최초 유출 시간	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.
30 min. 후	23 sec.	21 sec.	21 sec.	31 sec.	31 sec.
60 min. 후	25 sec.	22 sec.	22 sec.	nm	nm
90 min. 후	26 sec.	23 sec.	22 sec.	nm	nm
120 min. 후	27 sec.	24 sec.	23 sec.	nm	nm
150 min. 후	28 sec.	24 sec.	23 sec.	nm	nm
180 min. 후	32 sec.	26 sec.	24 sec.	nm	nm
240 min. 후	34 sec.	27 sec.	26 sec.	nm	nm
포트 수명	> 240 min.	> 240 min.	> 240 min.	< 30 min.	< 30 min.

[0174]

[0175] latcat=4, 12-디-n-부틸-2, 6, 10, 14-테트라메틸-1, 7, 9, 15-테트라옥사-4, 12-디아자-8-스탄나스피로 [7.7] 펜타데칸;
DBTL=디부틸주석 디라우레이트

[0176] 결과는 촉매로서의 DBTL의 경우에 물 함량 (실시에 9 및 10)이 포트 수명에 대하여 어떠한 효과도 갖지 않는 것으로 밝혀졌음을 보여준다. 반면, 열잠재성 촉매는 혼합된 시스템에서의 물의 함량에 따라 포트 수명의 차이를 나타내었다. 350 ppm의 시스템 중 물 (비교 실시예 1)에서는, 포트 수명이 본 발명의 실시예 2 내지 8에 비해 현저하게 더 짧다 (비교 실시예 9 및 10과 유사).

[0177] 핀니그 진자 감쇠에 의한 경도 결정

[0178] 경도 결정을 위하여, 포트 수명 결정을 위해 제조된 클리어코트 배합물을 각각의 경우에 가교결합 및 이후의 방치 시간 후 120 μm 필름 캐스팅 프레임을 사용하여 3개의 유리 시트에 적용하였다. 실온에서의 15분의 플래스

-오프 시간 후, 각각의 경우에 하나의 유리 플레이트를 재순환 공기 건조 캐비닛에서 60℃에서 30분 동안 건조시키고, 추가적인 하나를 80℃에서 30분 동안 건조시킨 후, 23℃ 및 50% 상대 대기 습도에서 제3의 유리 플레이트와 함께 기후-제어실에 위치시켰다. 재순환 공기 건조 캐비닛에서 건조된 유리 플레이트의 경우, 기후 제어실에서 3시간 후 ISO 1522에 따라 쾨니그 진자 감쇠를 결정하였다. 기후-제어실에서의 24시간 후에는, 전체 3개 유리 플레이트의 쾨니그 진자 감쇠를 재결정하였다.

표 3: 쾨니그 진자 감쇠

클리어코트 배합물	1 (비교) (350 ppm 물 / latcat)	2 (600 ppm 물 / latcat)	3 (800 ppm 물 / latcat)	4 (1100 ppm 물 / latcat)	5 (1400 ppm 물 / latcat)
건조: 기후-제어실	64 sec.	67 sec.	61 sec.	70 sec.	66 sec.
기후-제어실에서 24시간 후					
건조: 60 ℃에서 30 min.	55 sec.	80 sec.	67 sec.	70 sec.	66 sec.
기후-제어실에서 3시간 후					
건조: 60 ℃에서 30 min.	128 sec.	135 sec.	126 sec.	128 sec.	131 sec.
기후-제어실에서 24시간 후					
건조: 80 ℃에서 30 min.	172 sec.	186 sec.	184 sec.	184 sec.	179 sec.
기후-제어실에서 3시간 후					
건조: 80 ℃에서 30 min.	191 sec.	194 sec.	194 sec.	191 sec.	190 sec.
기후-제어실에서 24시간 후					

표 3 계속: 쾨니그 진자 감쇠

클리어코트 배합물	6 (2700 ppm 물 / latcat)	7 (3100 ppm 물 / latcat)	8 (5000 ppm 물 / latcat)	9 (비교) (350 ppm 물 / DBTL)	10 (비교) (1400 ppm 물 / DBTL)
건조: 기후-제어실	86 sec.	100 sec.	70 sec.	61 sec.	64 sec.
기후-제어실에서 24시간 후					
건조: 60 ℃에서 30 min.	36 sec.	52 sec.	29 sec.	67 sec.	66 sec.
기후-제어실에서 3시간 후					
건조: 60 ℃에서 30 min.	128 sec.	126 sec.	118 sec.	126 sec.	128 sec.
기후-제어실에서 24시간 후					
건조: 80 ℃에서 30 min.	148 sec.	166 sec.	133 sec.	184 sec.	175 sec.
기후-제어실에서 3시간 후					
건조: 80 ℃에서 30 min.	182 sec.	187 sec.	172 sec.	194 sec.	190 sec.
기후-제어실에서 24시간 후					

경도의 발현 및 동반하는 물리적 특성이 2-성분 시스템에의 수분의 첨가에 의해 불리하게 변경되지 않는다는 것이 입증되었다. 열잠재성 촉매의 촉매적 활성이 또한 유지되었다. 본 발명에 따라, 열잠재성 촉매와 조합된 수분의 첨가에 의하면, 온도를 증가시키는 것에 의해 적용된 2-성분 시스템을 경화시킴에 있어서 열잠재성 촉매의 촉매적 활성에 부정적인 영향을 주지 않으면서도, 재현가능하게 연장된 2-성분 시스템의 포트 수명이 확인될 수 있다.