



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년01월24일
C09D 167/00 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0672869
C08L 5/02 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년01월16일

(21) 출원번호	10-1999-0033569	(65) 공개번호	10-2000-0017315
(22) 출원일자	1999년08월16일	(43) 공개일자	2000년03월25일
심사청구일자	2004년06월25일		

(30) 우선권주장	19837062.8	1998년08월17일	독일(DE)
	19837063.6	1998년08월17일	독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 이를레,크리스토프
독일데-47800크레펠트부쉬스트라쎄165

블룸,하랄트
독일데-51375레버쿠젠파울-클레-스트라쎄42

벳줄트,요아힘
독일데-40789몬하임알프레드-텔프-스트라쎄4

뮐러,하이노
독일데-51377레버쿠젠오토-뮐러-스트라쎄3

(74) 대리인 주성민
김영

(56) 선행기술조사문헌	
EP0980880 A1	EP0980881 A1
JP04103680 A	JP05345816 A
JP10060119 A	US5336711 A
US5460892 A	
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 이순국

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 수정 피복 조성물, 이들의 제조 방법 및 스토빙 레커에서의 용도

(57) 요약

본 발명은

A) 폴리올 성분 A)의 수지 고체 함량을 기준하여,

A1) 폴리에스테르 수지의 중량을 기준하여 10 내지 60 중량%의 1종 이상의 지방족 포화 또는 불포화 C_{8-30} 모노카르복실산 및 0.4 내지 5 중량%의 1종 이상의 라디칼 중합가능한 α, β -불포화 C_{3-8} 모노- 또는 디-카르복실산, 또는 이들의 무수물을 함유하는 폴리에스테르 수지 20 내지 60 중량%, 및

A2) 성분 A1)의 존재 하에 제조되는 폴리아크릴레이트 40 내지 80 중량%

를 함유하는 폴리올 성분, 및

B) 수성 분산액의 수지 고체 함량을 기준하여 1종 이상의 블록된 폴리이소시아네이트 1 내지 70 중량%

를 함유하는 수성 분산액에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 생성된 분산액의, 스토빙 피복물 제조, 바람직하게는 자동차의 초기 래커링(lacquering)에서 특히, 스토빙 충전제로서 사용하기 위한 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

A) 폴리올 성분 및

B) 수성 분산액의 수지 고체 함량을 기준하여 1 내지 70 중량%인 1종 이상의 블록된 폴리이소시아네이트를 포함하는 수성 분산액

[여기에서 상기 폴리올 성분 A)은

AI) 폴리올 성분 A)의 수지 고체 함량을 기준하여 20 내지 60 중량%의 폴리에스테르 수지 및

AII) 상기 성분 AI)의 존재하에 제조되는, 폴리올 성분 A)의 수지 고체 함량을 기준하여 40 내지 80 중량%의 폴리아크릴레이트를 포함하며,

상기 폴리에스테르 성분 AI)은

AI₁) 1종 이상의 지방족 포화 또는 불포화 C_{8-30} 모노카르복실산 10 내지 60%,

AI₂) 1종 이상의 α, β -불포화 C_{3-8} 모노- 또는 디-카르복실산 또는 이들의 무수물 0.4 내지 5%,

AI₃) 1종 이상의 지방족, 지환족 또는 방향족 C_{2-40} 디-, 트리- 또는 테트라-카르복실산 또는 이들의 무수물 20 내지 60%,

AI₄) 분자 1개당 1 내지 4개의 OH기를 갖는 1종 이상의 지방족 알콜 10 내지 60%,

AI₅) 1종 이상의 방향족 모노카르복실산 0 내지 10%, 및

AI₆) 분자 1개당 1 내지 4개의 반응기를 갖는 1종 이상의 기타 COOH- 또는 OH-반응성 화합물 0 내지 10%(여기에서, 성분 AI₁) 내지 AI₆)의 %는 100 중량%이며, 모두 합해 100%임)로부터 제조된 것임].

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리에스테르 성분 AI)의 수평균 분자량이 500 내지 6000이고, 산가는 12 mg 미만의 KOH/g이며, OH가 50 내지 250 mg의 KOH/g인 수성 분산액.

청구항 3.

제1항에 있어서, 폴리아크릴레이트 성분 AII)가

AII₁) α,β-불포화 C₃₋₁₂ 카르복실산과 지방족 또는 지환족 C₁₋₁₈ 모노알콜과의 1종 이상의 비관능성 에스테르 20 내지 70%,

AII₂) 1종 이상의 α,β-불포화 C₃₋₁₂ 카르복실산 또는 이들의 무수물 1 내지 10%,

AII₃) 1종 이상의 히드록시-관능성, 라디칼 중합가능한 단량체 0 내지 79%, 및

AII₄) 성분 AII₁) 내지 AII₃)이 아닌 1종 이상의 라디칼 중합가능한 단량체 0 내지 40%(여기에서, 성분 AII₁) 내지 AII₄)의 %는 중량%이며, 모두 합해 100%임)

의 혼합물의 라디칼 중합에 의해 폴리에스테르 성분 AI)의 존재 하에서 제조되는 수성 분산액.

청구항 4.

제2항에 있어서, 폴리아크릴레이트 성분 AII)가

AII₁) α,β-불포화 C₃₋₁₂ 카르복실산과 지방족 또는 지환족 C₁₋₁₈ 모노알콜과의 1종 이상의 비관능성 에스테르 20 내지 70%,

AII₂) 1종 이상의 α,β-불포화 C₃₋₁₂ 카르복실산 또는 이들의 무수물 1 내지 10%,

AII₃) 1종 이상의 히드록시-관능성, 라디칼 중합가능한 단량체 0 내지 79%, 및

AII₄) 성분 AII₁) 내지 AII₃)이 아닌 라디칼 중합가능한 단량체 0 내지 40%(여기에서, 성분 AII₁) 내지 AII₄)의 %는 중량%이며, 모두 합해 100%임)

의 혼합물의 라디칼 중합에 의해 폴리에스테르 성분 AI)의 존재 하에서 제조되는 수성 분산액.

청구항 5.

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 B)가 친수성이 아닌 수성 분산액.

청구항 6.

제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 B)가 친수성이 아닌 수성 분산액.

청구항 7.

제3항에 있어서, 폴리에소시아네이트 성분 B)가 친수성이 아닌 수성 분산액.

청구항 8.

제4항에 있어서, 폴리에소시아네이트 성분 B)가 친수성이 아닌 수성 분산액.

청구항 9.

제1항에 있어서, 폴리에소시아네이트 성분 A)가 폴리에스테르 성분 AI) 40 내지 55 중량% 및 폴리아크릴레이트 성분 AII) 45 내지 60 중량%를 함유하는 수성 분산액.

청구항 10.

제9항에 있어서, 폴리에스테르 성분 AI)의 수평균 분자량이 1,000 내지 3,000인 수성 분산액.

청구항 11.

제1항에 있어서, 폴리에스테르 성분 AI)이 상기 C₈₋₃₀ 모노카르복실산 30 내지 50%를 함유하는 수성 분산액.

청구항 12.

제3항에 있어서, 성분 AI₁)의 80 내지 100 중량%가 분자 1개당 2개 미만의 C=C 이중 결합을 갖는 1종 이상의 지방족 C₁₂₋₂₀ 모노카르복실산인 수성 분산액.

청구항 13.

제4항에 있어서, 폴리아크릴레이트 성분 AII)가, 1단계 생성물의 산가는 10 mg 미만의 KOH/g이 되며 2단계 생성물의 산가는 20 mg보다 큰 KOH/g이 되도록 단량체를 2단계로 첨가하여 중합되는 것인 수성 분산액.

청구항 14.

제1항 기재의 수성 분산액을 함유하는 스토빙 래커.

청구항 15.

제1항 기재의 수성 분산액, 및 스토빙 래커의 수지 고체 함량을 기준하여, 2 내지 15 중량%의 수 희석가능한 멜라민 수지 또는 친수성 블록된 폴리에소시아네이트 및(또는) 2 내지 30 중량%의 수 희석가능한 폴리에스테르 또는 폴리에스테르/폴리우레탄 수지를 함유하는 스토빙 래커.

청구항 16.

제14항 기재의 스토빙 래커로 피복시킨 피복 기재.

청구항 17.

제15항 기재의 스토빙 래커로 피복시킨 피복 기재.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수성 피복 조성물 및 이들의 제조 방법 및 용도, 특히 화학약품 및 스톤 충격에 대해 내성이 있는 피복물을 제조하기 위한 용도에 관한 것이다.

자동차 산업에서 멜라민 수지 또는 블록된 폴리이소시아네이트를 경화제로 사용하여 스토빙시킨(stoved) 폴리에스테르 수지의 유기 용액은 스톤 충격에 대해 내성이 있는 피복물에 이미 사용해왔다. 이들 스토빙 충전제의 제조 방법은 예를 들면 DE-A 3,918,510에 기술되어 있다.

현재, 수성 결합제는 다수의 응용 분야에서 유기 용매를 기재로 하는 결합제를 대체할 수 있다. 자동차 산업에서와 같은 상기 래커의 일부 응용에서는 인스턴트 피복 조성물 및 생성된 피복물 둘다에 대한 고도의 특성 요건이 만족되지 않았다.

예를 들면, EP-A 024,727은 에폭시 수지-인산 에스테르, 수 회석가능한 폴리에스테르 및 수용성 멜라민 수지의 혼합물을 기재로 하는 스토빙 래커를 기술하고 있다. DE-A 4,000,748은 수 회석가능한 히드록시 관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지, 임의의 기타 결합제 및 수용성 아미노 수지를 기재로 하는 수성 자동차 충전제를 기술하고 있다. DE-A 3,813,866은 수 회석가능한 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지에 의해 개질된 수 회석가능한 폴리에스테르, 및 임의의 수 회석가능한 아미노플라스틱 수지의 히드로 충전제(hydrofiller)를 기술하고 있다.

특히 자동차 산업에서의 수요가 높은 충전제 피복물에 대한 높은 수요는 그러한 피복물에 의해 완전히 만족되지 않는다. 폴리이소시아네이트 가교결합된 충전제 피복물에 의해 개선되어 왔다(M. Bock, H. Casselmann, H. Blum, "Progress in Development of Waterborne PUR-Primers for the Automotive Industry", Proc. Waterborne, Higher Solids and Powder Coatings Symp. New Orleans 1994). 그러나 기술된 피복물 조성물은 모두, 사용된 수 회석가능한 폴리에스테르 또는 폴리에스테르-폴리우레탄 수지가 가수분해에 대해 상당히 민감하기 때문에, 시스템이 제한된 저장 안정성을 갖는 단점을 갖는다. 이들 시스템은 내화학약품성에 대한 고도의 특성요건을 항상 만족시킬 수 있는 것은 아니다.

예를 들면, (메트)아크릴산 에스테르의 공중합체를 기재로 하는 가수분해적으로 안정한 수성 분산액을 제조할 수 있다. 개선된 저장 안정성에 더하여, 폴리아크릴레이트는 또한 내화학약품성이 폴리에스테르 또는 폴리에스테르-폴리우레탄보다 크다. 그러나, 그러한 시스템은 폴리에스테르 또는 폴리에스테르-폴리우레탄을 기재로 하는 래커가 기계적 특성, 특히 탄성의 관점에서 폴리아크릴레이트보다 현저하게 우수하기 때문에, 스톤 충격에 내성이 있는 피복물 분야에서 사용하지 않는다.

DE-A 4,332,067은 저분자량 올리고에스테르 중에서 제조된 폴리아크릴레이트를 기재로 하는 스토빙 래커를 기술하고 있다. 라디칼 중합용 반응 매질로서 사용된 올리고에스테르의 분자량은 <1,000 g/몰이다. 폴리에스테르 및 폴리아크릴레이트의 화학적 연결로부터 발생된 장점은 기술되어 있지 않다. 스톤 충격에 대해 내성이 있는 탄성 피복물에 적합한 폴리올 조성물을 지시하지 않는다.

DE-A 4,427,227은 폴리아크릴레이트 그래프트 폴리에스테르 및 수 회석가능한 멜라민 수지 및(또는) 폴리이소시아네이트를 기재로 하는, 친수성인 비 황변형(non-yellowing) 스토빙 래커를 기술하고 있다. 또한, 스톤 충격에 대해 내성이 있는 탄성 피복물에 적합한 폴리올 조성물은 기재되어 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 저장 안정성이며 내화학약품성이 개선되며 스톤 충격에 대한 내성이 탁월한 수성 피복 조성물을 제공하는 것이다.

놀랍게도, 상기 목적은 특정의 수성 폴리올 및 블록된 폴리이소시아네이트의 조합물을 사용함으로써 달성될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 본 발명에 따른 폴리올 분산액은 이들 분산액이, 폴리에스테르 성분이 장쇄 지방족 모노카르복실산 및 α, β -불포화 카르복실산을 기재로 하는 폴리에스테르-폴리아크릴레이트를 기재로 하는 그래프트 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 폴리올 분산액의, 자동차 충전제용 탄성 스토빙 래커로서의 적합성은 놀라운데, 그 이유는 폴리아크릴레이트를 고비율로 함유하는 스토빙 래커를 자동차 충전제에 사용할 때 이미, 이들 래커가 탄성 및 스톤 충격에 대한 내성의 관점에서 고도의 특성 요건을 만족시키지 않았기 때문이다.

<발명의 개요>

본 발명은

A) 폴리올 성분 A)의 수지 고체 함량을 기준하여,

AI) 폴리에스테르 수지의 중량을 기준하여 10 내지 60 중량%의 1종 이상의 지방족 포화 또는 불포화 C_{8-30} 모노카르복실산 및 0.4 내지 5 중량%의 1종 이상의 라디칼 중합가능한 α, β -불포화 C_{3-8} 모노- 또는 디-카르복실산, 또는 이들의 무수물을 함유하는 폴리에스테르 수지 20 내지 60 중량%, 및

AII) 성분 AI)의 존재 하에 제조되는 폴리아크릴레이트 40 내지 80 중량%

를 함유하는 폴리올 성분, 및

B) 수성 분산액의 수지 고체 함량을 기준하여 1종 이상의 블록된 폴리이소시아네이트 1 내지 70 중량%

를 함유하는 수성 분산액에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 생성된 분산액의, 스토빙 피복물 제조, 바람직하게는 자동차의 초기 래커링에서 특히, 스토빙 충전제로서 사용하기 위한 용도에 관한 것이다.

발명의 구성

본 발명의 수성 분산액은 수성 분산액의 수지 고체 함량을 기준하여 폴리이소시아네이트 성분 B) 1 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%를 함유한다. 수성 분산액은 또한, 수성 분산액의 수지 고체 함량을 기준하여, 바람직하게는 폴리올 성분 A) 30 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량%를 함유한다. 폴리올 성분 A)는 폴리올 성분 A)의 수지 고체 함량을 기준하여 폴리에스테르 성분 AI) 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 40 내지 55 중량%, 및 폴리아크릴레이트 성분 AII) 40 내지 80 중량%, 바람직하게는 45 내지 60 중량%를 함유한다.

폴리에스테르 성분 AI)은 수평균 분자량이 바람직하게는 500 내지 6,000, 보다 바람직하게는 1,000 내지 3,000이며, 산가는 <15 mg, 바람직하게는 <12 mg의 KOH/g이며, OH가는 50 내지 250 mg, 보다 바람직하게는 100 내지 180 mg의 KOH/g이다. 폴리에스테르 성분 AI)은

AI₁) 1종 이상의 지방족 포화 또는 불포화 C₈₋₃₀ 모노카르복실산, 바람직하게는 80 내지 100 중량%가 분자 1개당 2개 미만의 C=C 이중 결합을 갖는 지방족 C₁₂₋₂₀ 모노카르복실산으로부터 선택되는 성분 AI₁) 10 내지 60%, 바람직하게는 30 내지 50%,

AI₂) 1종 이상의 α,β-불포화 C₃₋₈ 모노- 또는 디-카르복실산 또는 이들의 무수물 0.4 내지 5%, 바람직하게는 0.6 내지 2%,

AI₃) 1종 이상의 지방족, 지환족 또는 방향족 C₂₋₄₀, 바람직하게는 C₂₋₂₀ 디-, 트리- 또는 테트라-카르복실산 또는 이들의 무수물 20 내지 60%, 바람직하게는 25 내지 40%,

AI₄) 분자 1개당 1 내지 4개의 OH기를 갖는 1종 이상의 지방족 알콜 10 내지 60%, 바람직하게는 20 내지 50%,

AI₅) 1종 이상의 방향족 모노카르복실산 0 내지 10%, 및

AI₆) 분자 1개당 1 내지 4개, 바람직하게는 1.9 내지 2.5개의 관능기를 갖는 에폭사이드, 이소시아네이트, 아민 또는 옥사졸린과 같은 기타 COOH- 또는 OH-반응성 화합물 0 내지 10%(여기에서, 성분 AI₁) 내지 AI₆)의 %는 100 중량%이며, 모두 합해 100%임)

의 반응에 의해 제조된다.

폴리아크릴레이트 성분 AII)는

AII₁) α,β-불포화 C₃₋₁₂ 카르복실산 및 지방족 또는 지환족 C₁₋₂₀ 모노알콜의 1종 이상의 비관능성 에스테르 20 내지 70%, 바람직하게는 25 내지 50%,

AII₂) 1종 이상의 α,β-불포화 C₃₋₁₂ 카르복실산 또는 이들의 무수물 1 내지 10%, 바람직하게는 2 내지 7%,

AII₃) 1종 이상의 히드록시-관능성, 라디칼 중합가능한 단량체 0 내지 95%, 및

AII₄) 성분 AII₁) 내지 AII₃)이 아닌 라디칼 중합가능한 단량체 0 내지 40%, 바람직하게는 0 내지 20%(여기에서, 성분 AII₁) 내지 AII₄)의 %는 100 중량%이며, 모두 합해 100%임)

의 혼합물의 라디칼 중합 반응에 의해 폴리에스테르 성분 AI)의 존재 하에서 제조된다.

본 발명의 수성 분산액은 바람직하게는, 폴리에스테르 성분 AI)을 초기에 형성시킨 후 상기 단량체들을 폴리에스테르 성분 AI)의 존재 하에 중합시켜 폴리아크릴레이트 성분 AII)를 제조함으로써 제조된다.

본 발명에 따른 폴리올 성분 A)를 제조하기 위해서는 우선 폴리에스테르 성분 AI)을 공지 방식으로 합성한다. 본 발명에 따른 폴리올 분산액의 폴리에스테르 성분은 1종 이상의 지방족 C₈₋₃₀ 모노카르복실산을 성분 AI₁)로서 함유한다. 포화 C₈₋₃₀ 모노카르복실산의 예로는 2-에틸헥산산, 옥탄산(카프릴산), 데칸산(카프르산), 도데칸산(라우르산), 헥사데칸산(세틸산) 또는 옥타데칸산(스테아르산)이 포함된다.

또한, 지방족 모노- 또는 폴리-불포화 C₈₋₃₀ 모노카르복실산, 예를 들면 올레산, 리놀레산 또는 리놀렌산은 적합하다. 천연 유지의 가수분해에서 형성된 것들과 같은 모노카르복실산의 혼합물은 바람직하다. 상기 지방산의 예로는 대두유 지방산, 수지 유 지방산, 아마인유 지방산, 피마자유 지방산, 코코넛유 지방산, 땅콩유 지방산 및 잇꽃유 지방산이 포함된다. C₈₋₃₀ 모노카르복실산의 기타 적합한 예는 수소첨가된 지방산, 합성 지방산이며, 예를 들면 파라핀 산화 또는 코크(Koch) 합성(J. Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Berlin, Heidelberg, New York (1980))으로부터 수득한다. C=C 이중 결합이 2개 미만인 지방족 카르복실산은 바람직하다.

본 발명에 따른 폴리에스테르의 기타 성분은 α, β -불포화 C_{3-8} 모노- 또는 디-카르복실산 AI_2)이다. 상기 카르복실산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 및 테트라히드로프탈산이 포함된다. 유리 카르복실산의 대신으로, 무수물 또는 에스테르와 같은 카르복실산의 유도체를 역시 폴리에스테르 제조용 출발 물질로서 사용할 수 있다.

지방족, 지환족 또는 방향족 C_{2-40} 디-, 트리- 또는 테트라-카르복실산 AI_3)의 예는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 숙신산, 아디프산, 세박산 및 아젤라산이다. 또한, 천연 또는 합성 지방산으로부터 제조된 이량체 지방산은 적합하다. 유리 카르복실산의 대신으로 무수물 또는 에스테르와 같은 카르복실산의 유도체를 역시 폴리에스테르 제조용 출발 물질로서 사용할 수 있다.

분자 1개당 1 내지 4개의 OH기를 갖는 OH 성분 AI_4)의 예로는 지방족 모노알콜, 예를 들면 부탄올, 펜탄올 및 2-에틸헥산올이 포함된다. 또한, 지방산의 환원에서 형성되는 "지방 알콜"은 적합하다. 2개의 OH기를 갖는 알콜 성분의 예로는 에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 트리메틸펜탄디올, 1,4-시클로헥산-디메탄올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 수소첨가된 비스페놀이 포함된다. 3개 이상의 OH기를 갖는 알콜 성분의 예는 펜타에리트리톨, 글리세롤 및 트리메틸올프로판이다. 바람직하게는, 3개 이상의 알콜 성분을 임의로는 2가 알콜과 혼합하여, OH 성분 AI_4)로서 사용한다.

모노카르복실산 AI_5)의 예로는 벤조산 및 알킬벤조산이 포함된다.

폴리에스테르 성분 AI)의 제조는 문헌(참조: R. Dhein, K. Reuter, G. Ruf in "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Vol. E20/2", eds: H. Bartl, J. Falbe, 4th edition p. 1429-1435, Stuttgart, New York (1987))에 기술되어 있는 바와 같이 중축합에 의해 수행될 수 있다. 그러나, 또한 폴리에스테르를 기타 화합물 AI_6)과 반응시켜 우레탄 또는 아마이드기를 폴리에스테르로 혼입시킬 수 있다. 예로는 폴리이소시아네이트와 같은 OH-반응성 화합물 및 에폭사이드, 아마노 또는 옥사졸린기를 함유하는 화합물과 같은 COOH-반응성 화합물이 포함된다.

적합한 폴리이소시아네이트는 바람직하게는, 지방족 폴리이소시아네이트, 예를 들면 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌-비스-(4-이소시아네이트시클로헥산), 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트; 또는 이소시아누레이트, 우레트디온 또는 뷰렛기를 함유하는 개질된 지방족 폴리이소시아네이트이다. 또한, 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들면 톨루일렌 디이소시아네이트 또는 메틸렌-비스-(4-이소시아네이트벤젠)은 덜 바람직하지만 적합하다. 적합한 에폭사이드로는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르를 기재로 하는 에폭시 수지, 또는 카르두라(Cardura) E 10(Shell)이 포함된다. 적합한 아민으로는 헥사메틸렌 디아민, 이소포론 디아민, 디에틸렌 트리아민 및 에틸렌 디아민이 포함된다.

본 발명에 따른 방법에서 폴리아크릴레이트 성분 AII)는 유리 라디칼 중합에 의해 폴리에스테르 성분 AI)의 존재 하에서 제조된다. 성분 AII_1) 내지 AII_4)의 α, β -불포화 폴리에스테르 성분과의 반응 때문에, 그래프트 공중합이 발생한다. 생성된 그래프트 공중합체는 분자량이 더 크며 특히, 폴리에스테르와 폴리아크릴레이트 성분의 혼합물보다 허용가능성이 보다 양호하다.

바람직하게는, 중합 반응을 적어도 2단계로 수행한다. 즉, 단량체들의 혼합물을 초기에 첨가하고 중합시킨 후 단량체들의 2차 혼합물을 첨가 및 중합시킨다. 2단계 첨가는 바람직하게는, 1단계 생성물의 산가가 10 mg 미만의 KOH/g이 되고 2단계 생성물의 산가가 20 mg보다 큰 KOH/g이 되도록 수행한다.

성분 AI)에 더하여, 유기 용매는 또한 중합 동안 존재할 수 있다. 적합한 유기 용매로는 폴리아크릴레이트 수지의 제조 및 수정 분산액의 제조를 위해 공지된 것들이 포함된다. 예로는 알킬벤젠, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 및 에틸벤젠; 및 알콜, 예를 들면 n-부탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시프로필아세테이트-2- 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르가 포함된다. 또한, 아세톤, 부탄올, 에탄올, 프로판올 및 헥산은 적합하다. 용매는 분산 단계 전, 그 동안 또는 그 후에, 예를 들면 공비적으로 및 (또는) 진공 또는 불활성 가스의 강력한 스트림을 적용시켜 반응 혼합물로부터 부분적으로 또는 완전히 제거할 수 있다.

하나의 양태에서는 성분 AII_1) 내지 AII_4)를 적합한 온도에서 성분 AI) 및 임의의 용매에 개별적으로, 함께 첨가하거나 또는 그와 부분적으로 혼합하고 중합 개시제의 존재 하에 중합시킨다. 적합한 중합 개시제는 공지되어 있으며 퍼옥사이드, 예를 들면 디벤조일 퍼옥사이드, 디-3급 부틸 퍼옥사이드 및 3급 부틸-퍼-2-에틸 헥사노에이트; 및 아조 개시제, 예를 들

면 아조-비스-이소부티로니트릴 및 아조-비스-이소발레로니트릴이 포함된다. 또한, 조절제의 존재 하에 중합시킬 수 있다. 라디칼을 이동시켜 중합체의 물중량을 감소시키는 적합한 조절제도 역시 공지되어 있으며 n-도데실메르캅탄 및 메르캅토아세트산이 포함된다.

특별한 특성을 달성하기 위해서는 1종 이상의 단량체를 보다 신속하게 또는 보다 느리게 첨가할 수 있거나, 또는 나머지 단량체들보다 먼저 개시하고(거나) 그보다 나중에 종결시킬 수 있다.

성분 AII₁)은 시클로알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 20인 (메트)아크릴산의 임의의 공중합가능한 (시클로)알킬 에스테르 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 18인 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 바람직하다. 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, n-헥실, 2-에틸헥실, n-스테아릴 및 n-라우릴 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 또한 지환족 (메트)아크릴산 에스테르, 예를 들면 시클로헥실 (메트)아크릴레이트 및 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 또한, 말레산 또는 푸마르산의 에스테르, 예를 들면 말레산 및 푸마르산 디메틸 또는 디에틸 에스테르가 적합하다.

적합한 α,β -불포화 카르복실산 AII₂)의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 및 테트라히드로프탈산이 포함된다. 유리 카르복실산의 대신으로, 또한 상응하는 무수물을 출발 물질로서 사용할 수 있다.

적합한 히드록시-관능성 단량체 AII₃)으로는 AII₂)하에 언급된 산의 히드록시알킬 또는 히드록시시클로알킬 에스테르가 포함된다. 히드록시-관능성 에스테르는 (메트)아크릴산을 알킬렌 산화물 또는 지방족 디올과 반응시켜 수득할 수 있다. 예로는 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴산의 모노에폭사이드와의 반응 생성물, 예를 들면 카르두라 E10 (Shell)이 포함된다. 또한, (메트)아크릴산과 올리고머성 또는 중합성 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜의 에스테르는 적합하다. 또한, α,β -불포화 카르복실산으로부터 유도되지 않은, OH기를 함유하는 라디칼 중합가능한 단량체는 덜 바람직하지만 적합하다.

기타 라디칼 중합가능한 단량체 AII₄)의 예로는 비닐방향족 화합물, 예를 들면 스티렌 및 α -메틸스티렌; C₁₋₂₀ 카르복실산의 비닐 에스테르, 예를 들면 베르사트산, 프로피온산 및 아세트산; 비닐 에테르; 비닐폴리돈; 및 2개 이상의 라디칼 중합가능한 이중 결합을 갖는 화합물, 예를 들면 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠 및 폴리부타디엔이 포함된다.

본 발명에 따른 폴리올 분산액을 제조하기 위해서는 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 그래프트 공중합체의 산기를 바람직하게는, 아민과 반응시켜 염 형태로 전환시킨다. 바람직한 아민은 3급 아민, 예를 들면 트리에틸아민, N,N-디메틸에탄올아민 및 N,N-디메틸이소프로판올아민이다. 중화는 또한, 금속 수산화물, 예를 들면 칼륨, 나트륨 또는 리튬 수산화물; 1급 또는 2급 아민; 및 암모니아를 사용하여 수행할 수 있다.

친수성인 수지를 수성 분산액으로 전환시키기 위해서는 물을 격렬한 교반 하에 수지에 연속 첨가한다. 그러나, 또한 물을 용기 내에 배치시키고 친수성 수지를 교반 하에 첨가할 수 있다. 덜 바람직한 방법에서는 중화제를, 분산을 위해 사용되는 물 중에 용해시키고, 친수성이 아닌 수지를 교반 하에 첨가하거나 또는 친수성이 아닌 수지를 용기 내에 배치시키고 수중의 중화 아민의 용액을 교반 하에 첨가한다.

이어서, 스톱핑 래커는 생성된 폴리올 분산액을 가교 결합 성분들과 블렌딩시켜 제조할 수 있다. 블록된 폴리이소시아네이트를 바람직하게는, 가교 결합 성분으로서 사용한다. 블록된 폴리이소시아네이트를 수성 래커로 혼입시키기 위해서는, 폴리올 분산액을 친수성인 블록된 폴리이소시아네이트와 혼합할 수 있다. 바람직하게는, 친수성이 아닌 소수성 블록된 폴리이소시아네이트를 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 수지와 혼합한 후 후자 수지를 중화 및 분산시킨다.

블록된 폴리이소시아네이트를 제조하기 위해 사용할 수 있는 폴리이소시아네이트의 예로는 지환족, 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들면 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산 1,3- 및 1,4-다이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 메틸렌-비스-(4-이소시아네이트시클로헥산) 및 테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트(TMIXDI)가 포함된다. 또한, 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들면 톨루일렌 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄 2,4'- 및(또는) 4,4'-다이소시아네이트(MDI), 트리페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트 및 나프틸렌 1,5-다이소시아네이트는 덜 바람직하지만 적합하다.

바람직한 폴리이소시아네이트는 이소시아네이트기를 함유하는 라디칼에 해테로 원자를 함유하는 것들, 예를 들면 카르보디이미드기, 알로파네이트기, 이소시아누레이드기, 우레탄기 및 뷰렛기를 함유하는 폴리이소시아네이트이다. 상기 단량체성 폴리이소시아네이트로부터 제조되는 개질 생성물, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트이며 뷰렛, 이소시아누레이드 또는 우레트디온기를 함유하는 공지된 래커 폴리이소시아네이트는 특히 바람직하다. 또한, 과량의 IPDI 또는 TDI를 분자량이 62 내지 300인 단순 다가 알콜, 바람직하게는 트리메틸올-프로판 또는 글리세롤과 반응시켜 수득할 수 있는, 우레탄기를 함유하는 저분자량 폴리이소시아네이트는 적합하다. 상기 폴리이소시아네이트의 혼합물은 또한, 본 발명에 따른 생성물의 제조를 위해 사용할 수 있다.

적합한 폴리이소시아네이트로는 또한, 상기 단량체성 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트를 2개 이상의 이소시아네이트-반응기, 바람직하게는 OH기를 1.05:1 내지 10:1, 바람직하게는 1.1:1 내지 3:1의 이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응기의 등비로 함유하는 화합물과 반응시켜 수득할 수 있는 공지된 NCO 프리폴리머가 포함된다. 출발 물질의 성질 및 이들의 양은 NCO 프리폴리머의 평균 NCO 관능성이 바람직하게는 2 내지 3이며 그의 수평균 분자량이 500 내지 10,000, 바람직하게는 800 내지 4,000이 되도록 선택된다.

폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기는 스토빙 래커 용으로 공지된 블록제에 의해 완전히 블록된다. 적합한 블록제의 예로는 말론산 디메틸 에스테르, 말론산 디에틸 에스테르, 아세토아세트산 에틸 에스테르, ϵ -카프롤락탐, 아세트아닐라이드, 2급 지방족 아민 및(또는) 아세톤옥심이 포함된다. 바람직한 블록제로는 부타논 옥심, 3,5-디메틸피라졸 및 1,2,4-트리아졸이 포함된다.

폴리이소시아네이트의 블록은 폴리이소시아네이트를 블록제를 사용하여 가열함으로써 수행할 수 있다. 예를 들면, 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 용기 내에 배치시키고 약 80°C까지 교반 하에 가열하고 블록제를 (예를 들면, 약 10분에 걸쳐) 첨가할 수 있다. 교반은 유리 이소시아네이트기가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 수행한다. 또한, 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 2종 이상의 블록제의 혼합물을 사용하여 블록시킬 수 있다.

블록된 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 소수성이다. 즉, 이들 폴리이소시아네이트는 친수성이 되도록 처리되지 않는다. 이들은 바람직하게는, 폴리올 수지와 함께 혼합 및 분산시킴으로써 수성 분산액으로 전환시킨다. 그러나, 폴리올 자신이 분산될 수 있으며 친수성인 블록된 폴리이소시아네이트의 용액 또는 분산액을 수성상에 첨가할 수 있다. 친수성 블록된 폴리이소시아네이트는 공지되어 있으며 예를 들면 EP-A 566,953에 기술되어 있다.

본 발명에 따른 폴리올을 함유하는 스토빙 래커 및 블록된 이소시아네이트를 기타 결합제, 예를 들면 수용성 또는 수 불용성 멜라민 수지, 친수성 블록된 폴리이소시아네이트 및(또는) 수 희석가능한 폴리에스테르 또는 수 희석가능한 폴리에스테르/폴리우레탄 수지와 혼합할 수 있다. 스토빙 래커는 바람직하게는, 스토빙 래커의 수지 고체 함량을 기준하여, 2 내지 15 중량%의 수용성 또는 수 불용성 수 희석가능한 멜라민 수지 또는 친수성 블록된 폴리이소시아네이트 및(또는) 2 내지 30 중량%의 수 희석가능한 폴리에스테르 또는 수 희석가능한 폴리에스테르/폴리우레탄 수지를 함유할 수 있다.

스토빙 래커 또는 피복 조성물은 또한 공지의 첨가제, 예를 들면 안료 및 충전제를 역시 당업계에 공지된 양으로 함유할 수 있다.

스토빙 래커는 바람직하게는, 자동차의 초기 피복물을 위해, 특히 스톤 충격에 대해 내성이 있는 충전제 피복물의 제조를 위해 사용한다. 피복 조성물은 나이프 도포법, 침지법, 분무 도포법(예를 들면, 압축 공기 또는 무공기 분무법) 및 정전기 도포법(예를 들면, 고속 회전형 벨 도포법)에 의해 도포될 수 있다. 건식 필름의 총 두께는 약 10 내지 80 μm 이다. 스토빙 래커용 건조 조건은 성분 B)에 대한 블록제에 따른다. 통상, 온도는 80 내지 200°C이다. 10 내지 30분에 걸친 항온은 바람직하다. 바람직한 스토빙 범위는 약 20분에 걸쳐 약 135 내지 170°C이다.

본 발명에 따른 분산액을 함유하는 피복 조성물의 저장 안정성은 상당히 양호하다. 수성 폴리에스테르 분산액 또는 용액 또는 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액을 저장할 때 통상적으로 발생하는, 에스테르 결합의 분할에 의한 화학적 분해는 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액의 경우 관찰되지 않는다. 동시에, 본 발명에 따른 분산액으로부터 제조된 피복물은, 이전에 수성 래커의 경우 폴리에스테르 분산액을 기재로 하는 시스템에 의해서만 달성할 수 있었던, 스톤 충격에 대한 내성이 탁월하다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명되지만 그로만 한정하려는 의도는 없으며, 여기에서 모든 부 및 %는 별다른 언급이 없는 한 중량에 대한 값이다.

<실시예>

<실시예 1>

<폴리에스테르 수지>

4,041 g의 땅콩유 지방산, 4,350 g의 트리메틸올프로판, 1,131 g의 트리에틸렌 글리콜, 99 g의 말레산 무수물, 2,035 g의 프탈산 무수물 및 2,008 g의 아디프산을 교반, 냉각 및 가열 소자 및 분리기가 구비된 15ℓ 들이 반응 용기로 첨가하였다. 질소를 반응 혼합물을 통해 통과시켰다. 배치를 4시간 내에 185℃까지 가열하였다. 185℃에서 2시간 후, 추가의 2시간 동안 220℃까지 가열하였다. 그 온도에서 산가가 9 mg의 KOH/g까지 강해질 때까지 질소의 강력한 스트림(약 30ℓ/시)을 배치를 통해 통과시켰다. OH가는 196 mg의 KOH/g이었다.

<실시예 2>

<폴리에스테르-폴리아크릴레이트 수지>

실시예 1의 폴리에스테르 수지 500 g 및 33.4 g의 부틸 디글리콜(디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르)을 질소 대기 하에서, 내부 온도계, 교반 소자, 적하 깔때기, 가스 투입구 및 환류 냉각기가 구비된 6ℓ 들이 4구 플라스크에 배치시켰다. 75 g의 히드록시에틸 메타크릴레이트, 56 g의 부틸 아크릴레이트, 271 g의 메틸 메타크릴레이트 및 50 g의 스티렌의 단량체 혼합물을 적하 깔때기에서 제조하였다. 145℃에서, 단량체 혼합물의 ½을 3시간에 걸쳐 첨가하였다. 동시에, 40 g의 부틸 디글리콜 중의 디-3급 부틸 퍼옥사이드 10 g의 용액을 첨가하였다. 이어서, 48 g의 아크릴산을 나머지 단량체 혼합물에 첨가하였고 전체를 혼합하였다. 이어서, 단량체 혼합물의 나머지 ½을 1.5시간에 걸쳐 첨가하였다. 동시에, 20 g의 부틸 디글리콜 중의 디-3급 부틸 퍼옥사이드 5 g의 용액을 첨가하였다. 이어서, 20 g의 부틸 디글리콜 중의 디-3급 부틸 퍼옥사이드 5 g의 추가 용액을 첨가하여 활성화시켰다.

<실시예 3>

<블록된 폴리이소시아네이트>

600 g의 데스모두르(Desmodur) L67(톨루일렌 디이소시아네이트를 기재로 하는 방향족 폴리이소시아네이트(1-메톡시프로필아세테이트-2/크실렌(1:1) 중에 용해된 67%, 이소시아네이트 함량 11.5%))를 환류 냉각기, 내부 온도계 및 교반기가 구비된 2ℓ 들이 4구 플라스크에서 65℃까지 가열하였다. 이어서, 143 g의 부타논 옥심을 1시간에 걸쳐 적가하였다. 이소시아네이트 밴드가 적외선 스펙트럼에서 더 이상 검출되지 않았을 때까지 교반하였다.

<실시예 4>

<자가-가교 결합 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액>

실시예 2의 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 수지 1,108 g 및 실시예 3의 블록된 이소시아네이트 669 g을 70℃에서 질소 대기 하에, 내부 온도계, 교반 소자, 가스 투입구 및 환류 냉각기가 구비된 6ℓ 들이 4구 플라스크에서 균등화시켰다. 64 g의 N,N-디메틸에탄올아민을 첨가하였고 30분 동안 교반하였다. 이어서, 1,315 g의 물을 첨가하였다. 생성물은 평균 입도가 295 nm(레이저 보정 분광측정법으로 결정됨)이며 점도가 1,500 mPa·s이며 고체 함량이 40.0%인 유백색 수성 분산액이었다.

<실시예 5>

<자가-가교 결합 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액>

실시예 2의 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 수지 600 g 및 613 g의 데스모두르 BL 3175(헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기재로 하는 블록된 폴리이소시아네이트 수지(용매 나프타 100 용매 중에 용해된 75%))를 70℃에서 질소 대기 하에, 내부 온도계, 교반 소자, 가스 투입구 및 환류 냉각기가 구비된 4ℓ 들이 4구 플라스크에서 균등화시켰다. 61 g의 N,N-디메틸에탄올아민을 첨가하였고 30분 동안 교반하였다. 이어서, 1,153 g의 물을 첨가하였다. 생성물은 평균 입도가 213 nm(레이저 보정 분광측정법으로 결정됨)이며 점도가 3,574 mPa·s이며 고체 함량이 43.2%인 유백색 수성 분산액이었다.

<실시예 6>

<실시예 4의 자가-가교 결합 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액으로부터의 스토빙 래커>

42% 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액 12.56 g, 증류수 9.6 g, 부틸 디글리콜 1 g, 소포제(Bayer, DNE 소포제) 0.15 g, 시판 중의 습윤제 0.43 g, 이산화티탄(Bayertitan R-KB-4) 14.72 g, 블랙 산화철(Bayferrox 303 T) 0.14 g, 황산바륨(Blanc fixe Micro, Sachtleben GmbH) 4.05 g, 활석(Micro Talc IT Extra, Norwegian Talc) 2.7 g 및 침강방지제(Aerosil R 972, Degussa) 0.41 g으로 구성되어 시판 중의 비드 밀(bead mill)에서 30분 동안 분쇄된 밀 페이스트 45.18 g을 실시예 4의 40% 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액 49.1 g, 시판 중의 수성 블록된 폴리이소시아네이트(Bayhydur BL 5140) 5.2 g 및 시판 중의 염기 습윤제 0.6 g과 함께 교반하였고 증류수를 사용하여 약 22 s(Ford DIN 비이커 4 mm)의 분무 점도까지 희석시켰다. 피복물은 노즐 직경이 1.5 mm이며 분무기 압력이 5 바인 유동 비이커 분무 총을 사용하여, 25 내지 35 μ m의 건식 필름 두께를 수득하기에 충분한 두께로 하기에 기술한 기재 상으로 도포하였다.

<실시예 7>

<실시예 5의 자가-가교 결합 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액으로부터의 스토빙 래커>

실시예 6에 기술된 45.18 g의 밀 페이스트를 실시예 5의 43% 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액 45.65 g, 시판 중의 수성 블록된 폴리이소시아네이트(Bayhydur BL 5140) 5.2 g 및 시판 중의 염기 습윤제 0.6 g과 함께 교반하였고 증류수를 사용하여 약 20 내지 22 s(Ford DIN 비이커 4 mm)의 분무 점도까지 희석시켰다. 피복물은 노즐 직경이 1.5 mm이고 분무기 압력이 5 바인 유동 비이커 분무 총을 사용하여, 25 내지 35 μ m의 건식 필름 두께를 수득하기에 충분한 두께로 하기에 기술된 기재 상으로 도포하였다.

실시예 6 및 7의 습식 래커 필름을 23°C에서 5분 동안 공기에 노출시킨 다음 공기-순환 오븐에서 스토빙시켰다. 피복물은 진자 경도 및 광택도를 시험하기 위한 유리판, 및 스톤 충격을 시험하기 위한 자동차 제조에서 사용된 유형의 음극 전기-침지 피복된(electro-dipcoated) 강판에 도포시켰다.

발명의 효과

<시험 결과>

하기 시험 결과는 140°C(1차 값) 및 160°C(2차 값)에서 가교 결합시켰고; 각각 30분 동안 스트빙시킨 후 수득하였다.

실시예	진자 경도	광택도 60° (%)	VDA 스톤 충격 시험	BMW 노치(RT)
6	126/131	87/87	1/1	i.o./i.o.
7	63/102	90/86	1/1	i.o./0.3 mm

진자 경도는 쾨니히(Koenig) DIN 53 157에 따른 진동 피로 시험으로 결정하였다. 광택도 측정은 가드너(Gardner) 60°에 따라 측정하였다. VDA 스톤 충격 시험은 1.5 바의 기압에서 2 x 500 g의 스틸 샷(steel shot)을 사용하는 VW 명세서를 근거로 하였다. 지수 1 내지 10(1 = 구멍이 없음, 10 = 래커가 강판으로부터 분리된 영역이 상당히 넓으며 상당히 많음). 스톤 충격 시험은 3 바의 시험 압력에서, Byk로부터 입수한 충격 시험 소자 ESP 10을 각각 사용하는 BMW 명세서를 근거로 하였다(강판으로부터 분리되는 면(mm)의 측정).

본 발명을 설명할 목적으로 상기에서 상세히 기술하였지만, 그러한 명세가 설명할 목적일 뿐이며 당업계의 기술자들은 본 발명의 정신 및 범위를 이탈하지 않고도 본 발명을 변형시킬 수 있으며, 단 본 발명은 청구의 범위에 의해 한정될 수 있다.