

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C09D 167/00
C09D 11/00

(11) 공개번호 특1999-0077017
(43) 공개일자 1999년10월25일

(21) 출원번호	10-1998-0705148	(87) 국제공개번호	WO 1997/25386
(22) 출원일자	1998년07월03일	(87) 국제공개일자	1997년07월17일
번역문제출일자	1998년07월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/DE1996/02406	(87) 국제공개번호	WO 1997/25386
(86) 국제출원출원일자	1996년12월13일	(87) 국제공개일자	1997년07월17일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 국내특허 : 아일랜드 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코		
(30) 우선권주장	196 00 137.4 1996년01월04일 독일(DE)		
(71) 출원인	바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트 베른하르트 클루트, 수산네 휘세네르 독일 데-48165 윈스터 글라수리트스트라쎄 1		
(72) 발명자	블룸, 라이너 독일 데-67069 루드빅샤펜 퀴디거스트라쎄 64 마이센부르그, 우베 독일 데-47259 두이스부르그 임 회첸그룬트 102 크미엘레브스키, 디트마르 독일 데-48165 윈스터 가이스트캄프 4 로에르첼, 토마스 독일 데-76829 란다우 암 솔뢰셀 14		
(74) 대리인	김영, 위혜숙		

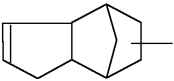
심사청구 : 없음

(54) 무용매, 저-방출 경화성 코팅 조성물

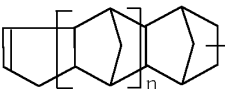
요약

본 발명은 화학식 (I)의 디히드로디시클로펜타디엔 단위 및(또는) 화학식 (II)의 올리고디히드로디시클로펜타디엔 단위를 포함하는 구조 단위를 갖는 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르를 결합제로서 포함하는, 저방출로 경화될 수 있는 무용매 코팅 조성물 및 신규한 코팅 조성물을 사용하는 코팅의 제조 방법, 및 코팅된 금속 용기, 특히 캔용으로서 코팅 조성물의 용도에 관한 것이다.

<화학식 I>



<화학식 II>



명세서

기술분야

본 발명은 소량 방출로 경화될 수 있는 무용매 코팅 조성물, 특히 결합제로서, 디히드로디시클로펜타디엔 및(또는) 올리고디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 함유하는 무단량체 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르 수지를 포함하는 인쇄 잉크, 및 특히, 금속 용기, 예를 들어 캔에 사용하기 위한 그들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

통상적인 불포화 폴리에스테르 수지 시스템의 성분으로서 디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 불포화 폴

리에스테르 수지는 공지되어 있다. 일반적으로, 이러한 불포화 폴리에스테르 수지 시스템은, 예를 들어, 특히, 스티렌과 같은 단량체성 반응성 희석제를 함유하는데, 이는 불포화 폴리에스테르 수지를 가공하는 동안에 단량체 방출의 문제점을 일으킨다.

또한, 특히, 결합제, 용매, 안료 및 보조제로 구성되는 금속 용기용 인쇄 잉크는 공지되어 있다. 공지된 결합제 시스템의 예는, 멜라민- 또는 우레아-포름알데히드 수지와 가교되고 50 % 이하의 전형적인 용매 함량을 갖는 인쇄 잉크 또는 인쇄 재료중에 사용되는 알키드 수지이다.

용매-함유 시스템에 대한 공지된 대안은, 비교적 저-방출 시스템으로서, 분말 코팅, 수성 코팅 시스템 및 액체, UV-조사-경화성 코팅 재료이다.

분말 코팅은 우수한 저장 안정성, 특히 내조해(阻害)성 및 분말 코팅 용용시 양호한 유동성에 대한 요구가 종종 서로 상충한다는 단점을 지니고 있다.

수성 시스템의 단점은 물을 증발시키는데 고비용이 소요되어, 특히 에너지 집약적이고, 물이 통상적으로 코팅될 기재에 유해한 효과를 갖는다는 사실이다.

액체, UV-조사-경화성 시스템에 있어서는, 일반적으로, 코팅 재료의 모든 성분이 생성된 코팅중에 잔존하게 되고, 우수한 균전 성능 및 우수한 코팅 성능을 지니나, 반면에 사용되는 반응성 희석제 및(또는) 광개시제의 유독성, 및 대기 산소에 의한 코팅 표면상에서의 경화 억제제가 종종 큰 단점으로 나타난다.

DE-A-27 08 846은 디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 특정 폴리에스테르로 통상적인 불포화 폴리에스테르 수지 시스템중의 반응성 희석제 스티렌의 부분적인 대체, 및 재료로서 이러한 불포화 폴리에스테르 수지 시스템의 용도에 대하여 기술한다. 잔존하는 반응성 희석제인 스티렌의 잔사는 지방화로 경화되고 가공될 수 있는 인쇄 잉크로서, 특히, 생태학적 이유 및 작업장의 오염의 이유로 이러한 수지 시스템에 이용하는데 부적당하다.

DE-A-31 07 450은 말단기로서 디시클로펜타디엔 올리고머를 갖는 불포화 폴리에스테르를 포함하고, 이는 몰딩 및 코팅을 제조하기 위하여 에틸렌성 불포화 단량체중에서 용액으로서 사용된다. 일반적으로, 반응성 희석제로서 사용되는 에틸렌성 불포화 단량체는 상온 및 가공 온도에서 그들의 높은 증기압 및 이와 관련한 방출 문제점의 결과로서 문제가 된다.

EP-A-0 101 585는 폴리에스테르 불포화 단위의 이중 결합상으로 시클로펜타디엔의 첨가에 의하여 개질된 후, 반응성 희석제로서 비닐 단량체에 용해된 불포화 폴리에스테르 수지에 대하여 기술하고 있다.

또한, 반응성 희석제로서 비닐 단량체를 사용은 생태학적 및 독물학상의 관점에 있어서 문제점을 일으킨다.

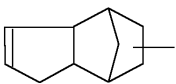
발명의 상세한 설명

<문제점 및 해결 방법>

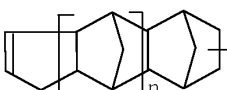
선행기술은 이와 같이, 한편으로는 완전하게 경화되고 양호하게 도포될 수 있고, 다른 한편으로는 주로 용매 및(또는) 희석제를 함유하지 않는, 특히 금속 용기용 코팅 조성물, 특히 인쇄 잉크용 결합제를 제공하는데 있어서 문제점을 발생시켰다. 더욱이, 이러한 결합제는 인쇄-잉크 결합제에 필요한 성질, 예를 들어, 안료 및(또는) 염료를 수용하기 위한 우수한 용량, 저장 안정성, 충분한 가공 시간 및 우수한 가공 가능성을 가져야 한다.

놀랍게도, 사용된 결합제가 화학식 (I)의 디히드로디시클로펜타디엔일 단위 및(또는) 화학식 (II)의 올리고디히드로디시클로펜타디엔일 단위를 포함하는 구조 단위를 갖는 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르 수지인 경우, 지방화로 경화되며, 용매, 주로 반응성 희석제를 함유하지 않는 코팅 조성물을 제공할 수 있다는 사실을 밝혀졌다.

화학식 I



화학식 II



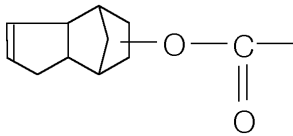
상기 식에서,

n은 1 내지 10 이다.

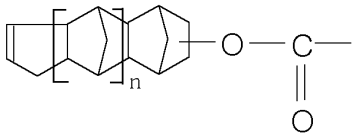
바람직하게는, 디히드로디시클로펜타디엔일 단위 및(또는) 올리고디히드로디시클로펜타디엔일 단위는 화학식 (III)의 디히드로디시클로펜타디엔올의 에스테르 또는 화학식 (IV)의 올리고디히드로디시클로펜타디

엔올의 에스테르이다.

화학식 III



화학식 IV

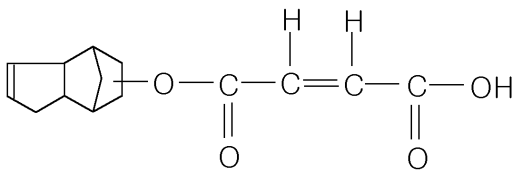


상기 식에서,

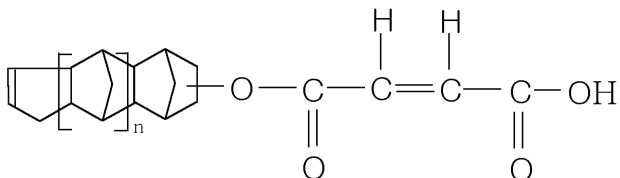
n 은 1 내지 10 이다.

특히 바람직한 디히드로디시클로펜타디엔 단위 및(또는) 올리고디히드로디시클로펜타디엔 단위는 화학식 (V)에 따른 디히드로디시클로펜타디엔올과 말레산 및(또는) 푸마르산의 모노에스테르 또는 화학식 (VI)에 따른 올리고디히드로디시클로펜타디엔올과 말레산 및(또는) 푸마르산의 모노에스테르이다.

화학식 V



화학식 VI



상기 식에서,

n 은 1 내지 10 이다.

포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르 수지가 구조 단위로서, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드 또는 폴리테트라히드로푸란으로부터 유도되는 알콕실화, 바람직하게는 에톡실화되고(되거나) 프로폭실화된 모노 및(또는) 폴리올을 함유하는 것이 추가로 바람직하다.

본 발명의 바람직한 태양에 있어서, 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르 수지는 구조 단위로서, 예를 들어, 폴리카프로락톤과 같은 폴리에스테르 단위를 함유하는 모노- 및(또는) 폴리올을 함유한다.

바람직하게는, 불포화 폴리에스테르 수지는 에틸렌성 불포화 중합체 구조 단위, 예를 들어, 바람직하게는 말레산 및(또는) 푸마르산을 함유한다.

바람직하게는, 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르 수지는 구조 단위로서, 이미드기를 함유하는 모노- 및(또는) 폴리올을 함유한다.

또한, 바람직하게는, 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르 수지는 구조 단위로서, 이미드기를 함유하는 모노- 및(또는) 폴리카르복실산을 함유한다.

본 발명의 또다른 바람직한 태양에 있어서, 결합체는, 결합체를 기준으로 하여, 화학식 (III) 및(또는) (IV)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖고(갖거나) 화학식 (V) 및(또는) (VI)의 모노에

스테린 저분자량 에스테르화 생성물(여기서, 에스테르화 생성물은 저점도 및 고비점을 가짐)을 100 중량% 이하로 함유한다.

또한, 본 발명이 미치는 범위는, 상기 코팅 조성물을 80 내지 300 °C에서 순수한 열적 수단에 의하여 경화시키는 것을 특징으로 하는, 특히 금속 용기상의 코팅의 제조 방법에 관한 것이다.

또한, 다수의 단계가 적당한 경우, 상온 또는 승온에서 경화가 자유 라디칼 개시제의 보조로 수행되는, 상기에 언급한 코팅 조성물을 사용한 코팅의 제조 방법에 관한 것이다.

또한, 코팅 조성물이 상온에서 가공 정도를 갖거나, <math><130\text{ }^\circ\text{C}</math>, 바람직하게는 <math><90\text{ }^\circ\text{C}</math>, 특히 바람직하게는 <math><40\text{ }^\circ\text{C}</math>까지 가열함으로써 가공 정도에 이르게 되는, 상기 코팅 조성물을 사용한 코팅의 제조 방법이 바람직하다.

또한, 본 발명이 미치는 범위는 특히, 금속 용기, 예를 들어, 금속, 특히 알루미늄, 강철 판 또는 주석 판으로 제조된 캔의 바니싱, 코팅 및 인쇄를 위한 신규한 코팅 조성물의 용도에 관한 것이다. 본 명세서에서, 신규한 코팅 조성물은, 예를 들어, 건식 오프셋 또는 습식 오프셋으로 인쇄할 수 있고, 윤활성 왁스없이 상도막의 존재 또는 부재하에 베이킹할 수 있다.

<본 발명의 실행>

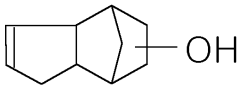
코팅 조성물의 결합제 성분

화학식 (I) 내지 (VI)의 디히드로디시클로펜타디에닐 구조 단위 및 올리고디히드로디시클로펜타디에닐 구조 단위는 모두 시클로펜타디엔의 이합체화 생성물인 출발 재료 디시클로펜타디엔으로부터 유도된다[시클로펜타디엔의 합성에 관하여는 문헌('Ullmanns Encyklopaedia of Industrial Chemistry' 4th Ed., Volume 9, pp. 699-704, Verlag Chemie, Weinheim, 1975) 참조].

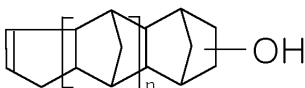
시클로펜타디엔은 상온에서 자발적으로 이합체화되어 디시클로펜타디엔을 형성한다. 100 °C 이상, 바람직하게는 170 내지 300 °C의 온도 및 압력하에서, 시클로펜타디엔은 딜스-알더(Diels-Alder) 반응의 메카니즘에 의하여 그 자체가 반응하여, 중간체로서 디시클로펜타디엔을 거쳐, 올리고디시클로펜타디엔을 형성한다. 촉매, 예를 들어, 알루미늄, 안티몬, 붕소, 철, 비스무쓰 또는 주석의 할로겐화물을 가할 때, 시클로펜타디엔은 산소의 부재하에 중합하여 10,000 달톤 미만의 분자량을 갖는 폴리시클로펜타디엔을 형성한다.

신규한 코팅 조성물중에 존재하는 디히드로시클로펜타디엔 및(또는) 올리고디히드로디시클로펜타디엔 단위는 화학식 (VII)의 상응하는 디히드로디시클로펜타디엔올, 또는 화학식 (VIII)의 상응하는 올리고디히드로디시클로펜타디엔올로부터 유래한다.

화학식 VII



화학식 VIII



상기 식에서,

n은 1 내지 10이다.

화학식 (VII) 및 (VIII)의 화합물은 각각, 예를 들어, 물의 첨가, 바람직한 경우 산 촉매화에 의하여 디시클로펜타디엔 및 올리고디시클로펜타디엔으로부터 얻을 수 있고, 상업적으로 시판되고 있다.

신규한 결합제의 제조에 있어서, 화학식 (VII) 및 (VIII)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔올은, 개별적으로 취하는 경우 조차도, 합성 빌딩 블록으로서 사용될 수 있다.

바람직하게는, 화학식 (III) 및 (IV)의 구조 단위는 디시클로펜타디엔 및(또는) 올리고디시클로펜타디엔을 산, 바람직하게는 카르복실산, 특히 바람직하게는 폴리카르복실산과 반응시켜 얻을 수 있다. 특히 바람직하게는, 사용된 산은 다량의 말레산 및(또는) 푸마르산이고, 따라서 화학식 (V) 및 (VI)의 상응하는 모노에스테르가 구조 단위로서 얻어진다. 화학식 (III) 내지 (VI)에 따른 합성 빌딩 블록을 제조하기 위하여, 바람직하게는 승온에서, 물의 존재하에 디시클로펜타디엔 및(또는) 올리고디시클로펜타디엔을 (폴리)카르복실산과 반응시킨다.

또한, 상응하는 디히드로디시클로펜타디엔올 (VII) 및(또는) 상응하는 올리고디히드로디시클로펜타디엔올 (VIII)을 산, 바람직하게는 카르복실산, 특히 바람직하게는 폴리카르복실산, 매우 특히 바람직하게는 말레산 및(또는) 푸마르산과 반응시켜 에스테르기를 함유하는 구조 단위 (III) 내지 (VI)를 얻는 것도 가능하다.

신규한 구조 단위에 대하여 불포화 및(또는) 포화 폴리에스테르의 구조중에서 단일 구조 단위로서도 참가할 수 있는 적당한 폴리카르복실산의 예는, 바람직하게 사용되는 말레산 및(또는) 푸마르산 이외에; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로- 및(또는) 헥사히드로프탈산, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 세박산, 아젤라산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 에틸렌성 불포화 구조 단위를 함유하는 디- 및(또는) 폴리카르복실산(예를 들어, 이타콘산, 아코나이트산)이고, 일- 또는 다중불포화 지방산(예를 들어, 코코넛 오일, 땅콩 오일, 캐스터 오일, 유도 오일, 대두 오일, 아마씨 오일, 목화씨 오일 또는 홍화 오일의 지방산) 및(또는) 언급한 폴리카르복실산의 무수물이고, 이들은 합성할 수도 있다.

바람직하게는, 화학식 (I) 및 (II)의 디히드로디시클로펜타디엔 및(또는) 올리고디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위는 화학식 (V) 및 (VI)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위의 에스테르 유도체를 부분적으로 사용하여 신규한 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르로 도입된다.

신규한 포화 및 불포화 폴리에스테르는 일반적으로, 승온에서 디- 및 폴리올의 중축합 및(또는) 디- 및(또는) 폴리카르복실산의 중축합 및(또는) 그들의 무수물의 중축합에 의하는 선행 기술의 공지된 방법에 따라 합성된다. 몇몇의 경우 이런 종류의 트랜스에스테르화가 유사한 에스테르화 반응 보다 빠르게 일어나기 때문에, 디- 및(또는) 폴리카르복실산 대신에, 저급 알콜을 갖는 그들의 에스테르를 사용하고, 승온에서 트랜스에스테르화에 의하여 폴리에스테르를 제조하는 것이 추가로 유익할 수 있다.

이- 및(또는) 다관능성 아민, 예를 들어, 에틸렌디아민, 프로필렌-1,2-디아민 및 -1,3-디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민 또는 멜라민의 (부분적인) 사용에 의하여, 아마이드기를 갖는 폴리에스테르를 얻는 것도 가능하다.

신규한 폴리에스테르의 분자량을 조절하기 위하여, 일관능성 화합물, 예를 들어, 알콜(예를 들어, 부탄올, 헥산올 또는 그 밖의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔올), 일관능성 아민, 예를 들어, 프로필아민 또는 아닐린, 및 일관능성 카르복실산, 예를 들어, 아세트산 또는 벤조산을 사용하는 것도 가능하다.

아미드 구조 또는 그 밖의 이미드 구조를 신규한 결합제 수지로 도입하는 것은 공지되어 있다(예를 들어, DE-A-15 70 273 및 DE-A-17 20 323 참조). 이러한 폴리에스테르아미드 또는 폴리에스테르이미드는 몇몇의 경우 오직 폴리올 단위 및 폴리카르복실산 단위만을 함유하는 폴리에스테르보다 우수한 특정 요구, 예를 들어, 증진된 열적 안정성을 충족시킬 수 있다.

신규한 폴리에스테르의 합성에 적당한 디- 및(또는) 폴리올은, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2- 및 -1,3-디올, 부탄-1,2, -1,3- 및 -1,4-디올, 2-에틸프로판-1,3-디올, 2-에틸헥산-1,6-디올, 1,3-네오펜틸글리콜, 2,2-디메틸펜탄-1,3-디올, 헥산-1,6-디올, 시클로헥산-1,2- 및 -1,4-디올, 1,2- 및 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 비스(에틸렌 글리콜)아디페이트, 에테르 알콜(예를 들어, 디- 및 트리메틸렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜), 비스페놀, 과수소화 비스페놀, 부탄-1,2,4-트리올, 헥산-1,2,6-트리올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올헥산, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 만니톨 및 솔비톨이다.

디- 및(또는) 폴리올 구조 단위로서는, 올리고머 및(또는) 중합체 디- 및(또는) 폴리올, 예를 들어, 히드록실-개질 폴리부타디엔, 히드록실-함유 폴리우레탄 또는 히드록실-함유 에폭시 수지가 추가로 사용가능하다. 또한, 특히 중요한 것은 알콕실화 디- 및(또는) 폴리올, 예를 들어, 언급한 디- 및(또는) 폴리올의 에톡실화 또는 프로톡실화 생성물이다.

본 발명의 추가의 태양에 있어서, 신규한 결합제는 하기와 같이 제조하였다:

첫 번째 단계에 있어서, 화학식 (I) 및 화학식 (II)의 구조 단위는 갖지 않으나 그 대신에 폴리에스테르 합성 동안 히드록실기 대 산기의 특정 비율의 결과로서 과량의 유리산기를 함유하는, 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르아미드 수지 또는 폴리에스테르이미드 수지(예비폴리에스테르)를 합성하였다.

다음 단계로서, 촉매의 존재 또는 부재하에, 중합체-유사 반응에 의하여 폴리에스테르를 디시클로펜타디엔과 반응시켜 화학식 (I) 및(또는) (II)의 구조 단위를 갖는 폴리에스테르를 제조하였다. 에틸렌성 불포화 이중 결합을 함유하는 불포화 프리폴리에스테르의 경우에 있어서, 일어나는 2 차 반응은 이중 결합 상으로 시클로펜타디엔의 첨가이고, 예를 들어, 말레산 단위의 경우에 있어서, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산 구조 단위를 형성시킨다.

예를 들어, 경도, 탄성 또는 가공 정도와 관련한 특정 요구를 충족시키는 신규한 폴리에스테르의 합성은 당업계의 숙련자들에게 공지된 규칙에 따라 수행된다. 따라서, 예를 들어, 에스테르 결합점 사이에 혼입된 폴리올 및(또는) 폴리카르복실산의 사슬 길이에 의하여 폴리에스테르의 탄성을 다양하게 하는 것도 가능하고, 예를 들어, 헥산디올 및(또는) 아디프산 구조 단위를 함유하는 폴리에스테르는 에틸렌 글리콜 및(또는) 프탈산 구조 단위를 함유하는 폴리에스테르 보다 더욱 탄성이다.

또한, 당업계의 숙련자들은, 삼- 또는 다관능성 폴리올 및(또는) 폴리카르복실산을 혼입하고, 그와 함께, 폴리에스테르 분자중에 분지점을 도입하여, 폴리에스테르 수지의 성질, 특히 그들의 점도에 결정적인 영향을 미칠 수 있다는 사실을 알 것이다.

일반적으로, 화학식 (V) 내지 (VIII)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 화합물은, 중축합 반응과 관련한 그들의 다관능성 성질로 인하여, 폴리에스테르 분자중에서 종결기이고, 따라서 고분자량 폴리에스테르의 합성 동안에 성장 폴리에스테르 분자의 반응성을 감소시킨다. 예를 들어, 폴리올을 사용한 성장 폴리에스테르 분자의 반응성 증가는 부적절하게 고점도의 폴리에스테르를 생성시킨다.

본 발명의 또다른 태양에 있어서, 결합제는, 결합제를 기준으로 하여 화학식 (III) 및(또는) (IV)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 함유하고(하거나) 화학식 (V) 및(또는) (VI)의 모노에스테르인 저분자량 에스테르화 생성물(여기서, 에스테르화 생성물은 저점도 및 고비점을 가짐)을 100 중량% 이하로 함유한다.

저분자량 에스테르화 생성물은 예를 들어, 화학식 (V) 및(또는) (VI)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 화합물을 일관능성 및(또는) 다관능성 알콜과 반응시켜 제조할 수 있다.

이 경우에 있어서, 일관능성 알콜(모노올)로서는, 예를 들어, 부탄올, 헥산올, 폴리에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르 또는 폴리프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르도 사용가능하다.

다관능성 알콜(폴리올)의 예는 상기에서 에스테르 합성과 관련하여, 이미 언급한 폴리올, 특히 부탄디올, 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 보다 고급 히드록시 관능기의 화합물이다.

특히 중요한 다른 폴리올 성분은 이러한 폴리올의 알콕실화 생성물, 특히 에톡실화 생성물 및(또는) 프로폭실화 생성물이고, 또한 폴리에스테르 폴리올, 예를 들어, 폴리카프로락톤, 또는 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리테트라히드로푸란을 기재로한 폴리에스테르 폴리올이고, 이는 화학식 (V) 및 (VI)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 화합물과의 에스테르화로 저점도 에스테르를 생성시킨다. 알콕실화제의 성질 및 알콕실화도로서, 생성된 경화 필름의 성질, 예를 들어, 경도, 내마모성, 가요성 및 평활성을 조절하는 것도 가능하다.

또한, 폴리올은 오직 화학식 (V) 및 (VI)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 화합물과만 에스테르화될 수도 있고, 이 경우 폴리올의 잔여 히드록실기는 유리되어 남거나 히드록실기와 반응성인 다른 물질, 예를 들어, 이소시아네이트 또는 에폭시드와 에스테르화되고, 에테르화되거나 반응한다.

또한, 저분자량 에스테르화 생성물은, 예를 들어 화학식 (VII) 또는 (VIII)의 (올리고)디히드로시클로펜타디엔올을 모노카르복실산 또는 폴리카르복실산과 반응시켜 제조할 수 있다. 언급할 수 있는 모노카르복실산의 예는 아세트산, 프로피온산, 헥산산, 벤조산이고, 또한 바람직하게는 상기에서 지시한 바와 같은 일관능성, 일불포화 또는 다중불포화 지방산, 또는 다른 일불포화 및 다중불포화 일관능성 카르복실산 또는 그들의 에스테르 및(또는) 그들의 무수물이다.

에스테르화에 적당한 폴리카르복실산은, 예를 들어, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로- 및(또는) 헥사히드로프탈산, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 세박산, 아젤라산, 트리멜리트산, 피로멜리트산이고, 또한 바람직하게는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 디카르복실산 및(또는) 폴리카르복실산, 예를 들어, 이타콘산, 아코나이트산, 2 개 이상의 카르복실기를 갖는 일- 및 다중불포화 화합물이고, 특히 바람직하게는, 말레산 및(또는) 푸마르산이고, 또한 언급한 화합물의 에스테르 및 무수물이다.

저분자량 에스테르화 생성물은 신규한 결합제로서 단독으로 또는 폴리에스테르와의 혼합물로서 사용할 수 있고, 이는 바람직하게는 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 함유하고 일반적으로 높은 용융 정도를 갖는다.

고분자량 폴리에스테르와의 혼합물에 있어서, 저분자량 에스테르화 생성물은 가공 정도를 감소시킴과 동시에 추가로 고도의 활성 가교제로서 작용한다. 통상적인 반응성 희석제와 비교하여, 저분자량 에스테르화 생성물은 높은 비점과 그에 따라 동시에 높은 가교 효율과 함께 낮은 휘발성의 잇점을 갖는다.

신규한 코팅 조성물의 제조 및 용도

본 발명의 중요한 특징은 코팅 조성물, 특히 인쇄 잉크의 온도-의존 정도를 확립하는 것이고, 이는 언급한 결합제의 특정 선택에 의하여 성취된다. 결합제의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위의 낮은 점도 및 높은 가교 반응성은, 상온 또는 약간의 승온에서 조차도, 코팅 조성물, 특히 인쇄 잉크의 문제점, 및 주로 통상적인 반응성 희석제, 예를 들어, 스티렌, 비닐톨루엔, 알파메틸스티렌, 알릴 에스테르 또는 (메트)아크릴레이트 없이 가공될 수 있도록 즉시 이용가능하다. 가공 정도를 확립하기에 적당한 성분은, 특히, 화학식 (III) 내지 (VI)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 모노- 및(또는) 폴리올 또는 화학식 (VII) 또는 (VIII)의 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔올을 갖는 모노- 및(또는) 폴리카르복실산의 저분자량 에스테르화 생성물이다.

바람직하게는, 우선 신규한 결합제를 제조하고, 이 결합제는 하기와 같이 구성하는 것도 가능하다.

- (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르,
- (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 저분자량 에스테르화 생성물,
- (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르와 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 저분자량 에스테르화 생성물의 혼합물, 또한
- (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖지 않는 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르와 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 저분자량 에스테르화 생성물의 혼합물.

(올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 신규한 폴리에스테르의 제조에 있어서, 반응물의 화학양론적 비율의 특정 선택에 의하여 동일 반응계내에서 (올리고)디히드로디시클로펜타디엔 구조 단위를 갖는 저분자량 에스테르화 생성물을 제조하는 것도 가능하다.

신규한 코팅 조성물, 특히, 인쇄 잉크는 결합제와 촉매, 충전제, 공지된 안료, 및 다른 첨가제 및(또는) 보조제의 연속적인 배합에 의하여 제조된다.

통상적인 색-분배 안료 및(또는) 충전제는, 예를 들어, 무기 물질(예를 들어, 이산화 티타늄, 산화 철, 이산화 구소, 규산 알루미늄, 납 화합물 및 크롬 화합물, 황산 바륨, 운모, 활석, 카올린 또는 호분), 및, 유기 물질(카본 블랙, 아조 염료 안료 또는 프탈로시아닌 염료 안료)이다. 보조제 및 첨가제의 예는, 균전제(예를 들어, 실리콘 오일), 가소제(예를 들어, 포스페이트 또는 장쇄 알킬 치환체를 갖는 프탈레이트), 엉킴제, UV 흡수제 또는 광안정화제이다.

또한, 공지된 에틸렌성 불포화 반응성 희석제를 코팅 조성물을 기준으로 하여 20 중량% 미만의 소량으로 존재하게 함으로써, 법정 방출 규정을 충족시키는 저-방출 인쇄 잉크를 제조하는 것도 가능하다.

신규한 코팅 조성물을 통상적인 온도에서 베이킹하여 경화시킬 수 있다. 자유-라디칼 개시제를 첨가하여 경화를 촉진시키거나 경화 온도를 낮출 수 있다.

사용할 수 있는 자유-라디칼 개시제의 예는, 과산화물, 및 예를 들어, 실릴-치환 에탄 유도체 및 벤조피나콜을 기재로 한 열적으로 불안정하고 고도로 치환된 에탄 유도체이다. 아조 화합물 또는 아지드를 사용하는 것도 가능하다.

금속 개시보조제, 예를 들어, 코발트 화합물, 철 화합물, 망간 화합물, 니켈 화합물 또는 납 화합물을 사용하여 현저하게 경화를 촉진시키거나 경화 온도를 감소시킬 수 있다.

신규한 코팅 조성물은 특히, 금속 용기 및 모든 종류의 마감의 장식적이고 방호적인 인쇄, 특히, 투피쓰 및 쓰리피쓰 캔의 경우에 있어서, 인쇄 잉크로서 사용된다. 신규한 코팅 조성물의 특별한 특징은, 각각 금속 기재 및 신규한 코팅 조성물로 이미 코팅된 기재, 즉, 예를 들어, 캔의 다중 인쇄에 있어서 그들의 우수한 접착력이다. 제조 공정내에서 코팅에 어떠한 크랙킹 또는 열열없이 금속 기재를 부분적으로 또는 이미 코팅된 상태로 아무런 문제점 없이 변형시키는 것도 가능하다.

신규한 코팅 조성물은 그들의 점도 및 반응성을 조절할 수 있기 때문에, 선행기술의 통상적인 코팅 장치를 사용하여 가공될 수 있다.

하기에서, 본 발명은 실시예와 관련하여 더욱 자세하게 예시될 것이나, 본 발명을 이들 실시예로 제한하려는 것은 아니다. 특별한 언급이 없으면 부는 중량부를 나타낸다.

실시예

<실시예 1>

결합제 BM1의 제조

디시클로펜타디엔 1586.5 g 및 무수 말레산 1176.7 g을 가열 및 환류 응축기가 장착된 플라스크로 계량하였다. 혼합물을 온화한 질소 스트림하에서(불활성으로 하기 위함) 125 °C까지 가열하였다. 이어서, 1 시간에 걸쳐 낙하 깔때기로부터 물 226.0 g을 가한 후, 125 °C에서 1 시간 이상 동안 혼합물을 반응 후의 상태로 놓아두었다. 화학식 (V)의 모노카르복실산을 얻었다. 플라스크내의 성분들을 70 °C까지 냉각한 후, 1,6-헥산디올 715 g, 디부틸주석 디라우레이트 4.0 g 및 히드로퀴논 0.5 g을 가하였다. 혼합물을 온화한 질소 스트림하에서 120 °C까지 빠르게 가열한 후, 반응 온도를 6 시간에 걸쳐 190 °C까지 점진적으로 증가시키고, 이 동안 생성된 응축수를 증류시켜 제거하였다.

24 mg KOH/g의 산가 및 하기의 온도-의존 점도를 갖는 부드러운 결합제 수지 BM1을 얻었다.

점도(mPas)	온도(°C)
4650	50
1460	75
260	100

<실시예 2>

결합제 BM2의 제조

디시클로펜타디엔 661.1 g 및 무수 말레산 490.3 g을 가열 및 환류 응축기가 장착된 플라스크로 계량하였다. 혼합물을 온화한 질소 스트림하에서(불활성으로 하기 위함) 125 °C까지 가열하였다. 이어서, 1 시간에 걸쳐 낙하 깔때기로부터 물 95.0 g을 가한 후, 125 °C에서 1 시간 이상 동안 혼합물을 반응 후의 상태로 놓아두었다. 화학식 (V)의 모노카르복실산을 얻었다. 플라스크내의 성분들을 70 °C까지 냉각한 후, 무수 말레산 214.2 g, 1,6-헥산디올 557.2 g, 디부틸주석 디라우레이트 4.0 g 및 히드로퀴논 0.5 g을 가하였다. 혼합물을 온화한 질소 스트림하에서 120 °C까지 빠르게 가열한 후, 반응 온도를 6 시간에 걸쳐 190 °C까지 점진적으로 증가시키고, 이 동안 생성된 응축수를 증류시켜 제거하였다.

18 mg KOH/g의 산가 및 하기의 온도-의존 점도를 갖는 고점성 결합제 수지 BM2를 얻었다.

점도(mPas)	온도(°C)
7148	50
2660	75
395	100

<실시예 3>

결합제 BM3의 제조

디시클로펜타디엔 661.1 g 및 무수 말레산 490.3 g을 가열 및 환류 응축기가 장착된 플라스크로 계량하였다. 혼합물을 온화한 질소 스트림하에서(불활성으로 하기 위함) 125 °C까지 가열하였다. 이어서, 1 시간에 걸쳐 낙하 깔때기로부터 물 95.0 g을 가한 후, 125 °C에서 1 시간 이상 동안 혼합물을 반응 후의 상태로 놓아두었다. 화학식 (V)의 모노카르복실산을 얻었다. 플라스크내의 성분들을 70 °C까지 냉각한 후, 1 몰 트리메틸올프로판의 에톡실화 생성물 1859.0 g 및 에틸렌 옥사이드 20 mL, 디부틸주석 디라우레이트 3.0 g 및 히드로퀴논 0.3 g을 가하였다. 혼합물을 온화한 질소 스트림하에서 120 °C까지 빠르게 가열한 후, 반응 온도를 6 시간에 걸쳐 190 °C까지 점진적으로 증가시키고, 이 동안 생성된 응축수를 증류시켜 제거하였다.

34 mg KOH/g의 산가 및 하기의 온도-의존 점도를 갖는 점성, 액체 결합제 수지 BM3를 얻었다.

점도(mPas)	온도(°C)
9340	25
5300	50
870	75
320	100

<실시예 4>

결합제 BM4 제조

디시클로펜타디엔 661.1 g 및 무수 말레산 490.3 g을 가열 및 환류 응축기가 장착된 플라스크로 계량하였다. 혼합물을 온화한 질소 스트림하에서(불활성으로 하기 위함) 125 °C까지 가열하였다. 이어서, 1 시간에 걸쳐 낙하 깔때기로부터 물 95.0 g을 가한 후, 125 °C에서 1 시간 이상 동안 혼합물을 반응 후의 상태로 놓아두었다. 화학식 (V)의 모노카르복실산을 얻었다. 플라스크내의 성분들을 70 °C까지 냉각한 후, 1000 g/0H의 애기 당량을 갖는 프로필렌옥시 폴리에스테르 폴리올 5000.0 g, 디부틸주석 디라우레이트 7.0 g 및 히드로퀴논 0.5 g을 가하였다. 혼합물을 온화한 질소 스트림하에서 120 °C까지 빠르게 가열한 후, 반응 온도를 6 시간에 걸쳐 190 °C까지 점진적으로 증가시키고, 이 동안 생성된 응축수를 증류시켜 제거하였다.

17 mg KOH/g의 산가 및 하기의 온도-의존 점도를 갖는 점성, 액체 결합제 수지 BM3를 얻었다.

점도(mPas)	온도(°C)
3490	25
1620	50
250	75

<실시예 5>

음료수 캔용 인쇄 잉크를 위한 착색 페이스트 FP1의 제조

실시예 3에 따른 결합제 BM3 600 g과 용해기의 작용하에서 이산화 티타늄 안료(금홍석 형태) 1800 g을 완전하게 균질화한 후, 혼합물을 실험실용 3-를 밀상에서 10 mm 이하의 입자 분말도까지 분쇄하였다.

<실시예 6>

음료수 캔용 인쇄 잉크를 위한 착색 페이스트 FP2의 제조

실시예 3에 따른 결합제 BM3 600 g과 용해기의 작용하에서 이산화 티타늄 안료(금홍석 형태) 1800 g을 완전하게 균질화한 후, 혼합물을 실험실용 3-를 밀상에서 10 mm 이하의 입자 분말도까지 분쇄하였다.

<실시예 7>

음료수 캔용 인쇄 잉크 DF1의 제조

유리 비이커중의 실시예 5에 따른 착색 페이스트 FP1 240 g을 스파툴라를 사용하여 교반하고, 이어서 실시예 3에 따른 결합제 BM3 100 g 및 실시예 1에 따른 결합제 BM1 100 g을 교반하며 가하였다.

이어서, tert-부틸 퍼벤조에이트 10 g을 교반하며 가하고, 교반에 의하여 혼입된 공기를 진공 캐비닛중에서 제거하였다.

25 °C에서 9470 mPas의 점도를 갖는 백색 인쇄 잉크 DF1을 얻었다.

<실시예 8>

음료수 캔용 인쇄 잉크 DF2의 제조

유리 비이커중의 실시예 6에 따른 착색 페이스트 FP2 240 g을 스파툴라를 사용하여 교반하고, 이어서 실시예 3에 따른 결합제 BM3 100 g 및 실시예 2에 따른 결합제 BM2 100 g을 교반하며 가하였다.

이어서, tert-부틸 퍼벤조에이트 10 g을 교반하며 가하고, 교반에 의하여 혼입된 공기를 진공 캐비닛중에서 제거하였다.

25 °C에서 7840 mPas의 점도를 갖는 백색 인쇄 잉크 DF1을 얻었다.

<실시예 9>

음료수 캔용 인쇄 잉크 DF3의 제조

유리 비이커중의 실시예 5에 따른 착색 페이스트 FP1 240 g을 스파툴라를 사용하여 교반하고, 이어서 실시예 3에 따른 결합제 BM3 100 g 및 실시예 1에 따른 결합제 BM1 100 g을 교반하며 가하였다.

교반에 의하여 혼입된 공기를 진공 캐비닛중에서 제거하였다.

25 °C에서 9470 mPas의 점도를 갖는 백색 인쇄 잉크 DF1을 얻었다.

<실시예 10>

음료수 캔용 인쇄 잉크 DF4의 제조

유리 비이커중의 실시예 6에 따른 착색 페이스트 FP2 240 g을 스파툴라를 사용하여 교반하고, 이어서 실시예 3에 따른 결합제 BM3 100 g 및 실시예 2에 따른 결합제 BM2 100 g을 교반하며 가하였다.

교반에 의하여 혼입된 공기를 진공 캐비닛중에서 제거하였다.

25 °C에서 7840 mPas의 점도를 갖는 백색 인쇄 잉크 DF1을 얻었다.

<실시예 11>

인쇄 잉크 DF1 내지 DF4의 시험

즉시 사용가능한 인쇄 잉크 DF1 내지 DF4의 샘플을 70 °C에서 48 시간 동안 저장하였다. 저장 후, 점도 및 경화 특성에 아무런 변화도 발견할 수 없었다.

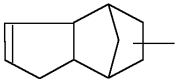
인쇄 잉크 DF1 내지 DF4의 샘플을 박판 시이트-금속 패널(음료수 캔용 원 금속판)상으로 20 mm 층 두께로서 나이프-코팅하고 210 °C에서 120 초 동안 환류 오븐중에서 건조하였다. 각각의 경우, 메틸 에틸 케톤으로 적셔진 웨딩 패드로 50 회 문지른 후, 단지 최소의 색 제거만을 나타내는 선명하고, 굴절 안정성 및 내스크래치성의 착색 코팅을 얻었다.

(57) 청구의 범위

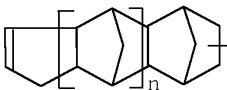
청구항 1

화학식 (I)의 디히드로디시클로펜타디엔 단위 및(또는) 화학식 (II)의 올리고디히드로디시클로펜타디엔 단위를 포함하는 구조 단위를 갖는 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르를 결합제로서 포함하는, 저장출로 경화될 수 있는 무용매 코팅 조성물.

<화학식 I>



<화학식 II>



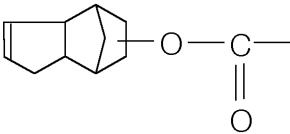
상기 식에서,

n은 1 내지 10이다.

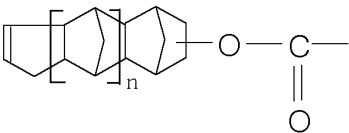
청구항 2

제1항에 있어서, 결합제중에서, 디히드로디시클로펜타디엔 단위가 화학식 (III)의 디히드로디시클로펜타디엔올의 에스테르 형태 존재하고(하거나), 올리고디히드로디시클로펜타디엔 단위가 화학식 (IV)의 올리고디히드로디시클로펜타디엔올의 에스테르 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

<화학식 III>



<화학식 IV>



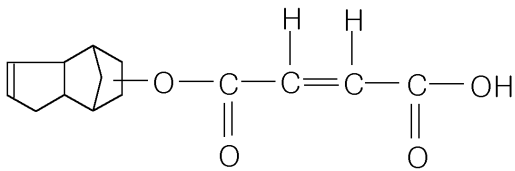
상기 식에서,

n은 1 내지 10이다.

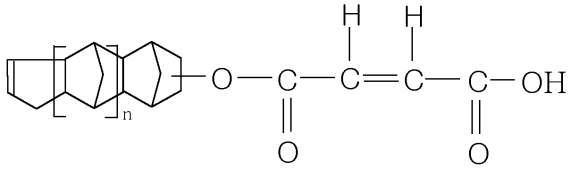
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 결합제중에서, 화학식 (V)에 따른 디히드로디시클로펜타디엔올과 말레산 및(또는) 푸마르산의 모노에스테르 및(또는) 화학식 (VI)에 따른 올리고디히드로디시클로펜타디엔올과 말레산 및(또는) 푸마르산의 모노에스테르가 존재하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

<화학식 V>



<화학식 VI>



상기 식에서,

n은 1 내지 10이다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가 구조 단위로서 알콕실화, 바람직하게는 에톡실화 및(또는) 프로폭실화 모노- 및(또는) 폴리올을 포함하는 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가 구조 단위로서 모노- 및(또는) 폴리올을 함유하는 폴리에스테르 단위를 함유하는 포화 및(또는) 불포화 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가 에틸렌성 불포화 구조 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가 구조 단위로서 이미드기를 함유하는 모노- 및(또는) 폴리올을 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가 구조 단위로서 이미드기를 함유하는 모노- 및(또는) 폴리카르복실산을 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가 반응성 단량체를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가, 결합제를 기준으로 하여, 화학식 (III) 및(또는) (IV)의 구조 단위를 갖고(갖거나) 화학식 (V) 및(또는) (VI)의 모노에스테르이고, 고비점과 더불어 저점도를 갖는 저분자량 에스테르화 생성물을 100 중량% 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 코팅 조성물을 80 내지 300 °C에서 열경화시키는 것을 특징으로 하는 코팅의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 코팅 조성물을 자유-라디칼 개시제를 사용하여 상온을 넘는 온도에서 열경화시키는 것을 특징으로 하는 코팅의 제조 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 코팅 조성물이 상온에서 가공 정도를 갖거나, 130 °C 미만, 바람직하게는 90 °C 미만, 특히 바람직하게는 40 °C 미만으로 가열하여 가공 정도로 조정될 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제10항에 따른 코팅 조성물의 금속 용기의 바니싱 및(또는) 인쇄용으로서의 용도.

청구항 15

제 14항에 있어서, 캔, 특히 알루미늄, 강철 판 또는 주석 판으로 제조된 캔이 금속 용기로서 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.