

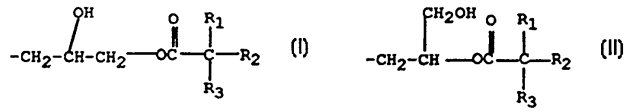
(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C08G 63/42 C09D 163/00		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년12월12일 10-0535843 2005년12월05일
(21) 출원번호	10-2000-7000480	(65) 공개번호	10-2001-0021916
(22) 출원일자	2000년01월15일	(43) 공개일자	2001년03월15일
번역문 제출일자	2000년01월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/014834	(87) 국제공개번호	WO 1999/03908
국제출원일자	1998년07월16일	국제공개일자	1999년01월28일
(81) 지정국			
국내특허 : 오스트레일리아, 미국, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 브라질, EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 프랑스, 영국,			
(30) 우선권주장	08/895,292	1997년07월16일	미국(US)
(73) 특허권자	이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아켓트 스트리트 1007		
(72) 발명자	에르츠,아르만드 벨기에베-3461벵케부르트드리스트라아트26 데마레,안네 벨기에베-9000겐트렌테스트라아트22 후이브레호츠,요제프 벨기에베-2360오우트-턴하우트코렌블뤼스트라아트39 팔머,지.,타드 미국19809델라웨어주월밍톤체스트넛애버뉴101		
(74) 대리인	주성민 김영		

심사관 : 성영환

(54) 고품분 함량이 높은 코팅을 위한 히드록시-관능성 올리고머

요약



올리고머 자체가 3급 산 에스테르 말단기 (I) 및 (II)

(식중, R₁, R₂

및 R₃는 독립적으로 CH₃ 및 CH₂OH로 부터 선택됨)의 1종 이상을 결합제중의 20 중량% 이상으로 함유하고, 자동차 투명 코트 또는 안료를 가한 탑코트로서 적합한, 분지형 히드록시-관능성 폴리에스테르 올리고머 및 경화제를 포함하는 고형분 함량이 높은 코팅 조성물.

색인어

히드록시-관능성 폴리에스테르 올리고머, 폴리카르복실산, 경화제, 투명 코트, 탑코트.

명세서

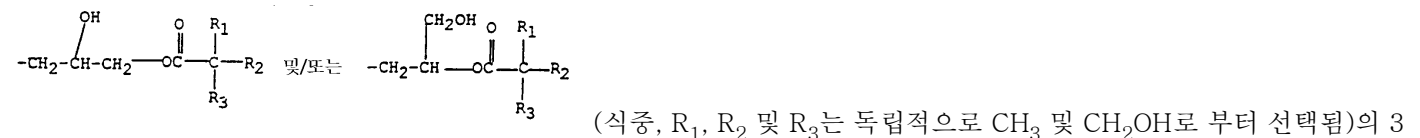
배경기술

본 발명은 통상적인 가교제로 경화되는, 폴리에스테르 올리고머 및 폴리에스테르 폴리올을 기재로 한 코팅 조성물에 관한 것이다.

유럽 및 미국의 법률 제정으로 인해, 코팅 산업계는 코팅 배합물에서 휘발성 유기 화합물(VOC)을 감소시킬 것을 권고 받고 있다. 따라서, 우수한 물리적 성질 및 외관을 가지며, 고유적으로 점도가 낮고, 최소한의 용매 희석이 필요한 코팅 조성물이 필요하다. 개환 반응에 의해 제조된, 좁은 분자량 분포 및 따라서 낮은 점도를 갖는 분지형 히드록시-관능성 폴리에스테르 유도체가 코팅에 사용되는 것이 영국 특허 제1,528,802호에 개시되어 있다. 그러나, 이들 폴리에스테르 올리고머를, 예를 들어 자동차 코팅에 사용하는 것은 코팅 필름의 충분한 물리적 건조를 달성하기 위하여 높은 Tg의 아크릴계 폴리올을 필요로 한다. 본 발명은 우수한 건조 특성을 위한 충분히 높은 Tg, 물리적 성질 및 외관을 갖는, 3급 산 에스테르기를 함유하는 좁은 분자량 분포의 폴리에스테르 폴리올을 기재로 하는, 낮은 점도 및 낮은 휘발성 유기 화합물의 코팅에 관한 것이다.

<본 발명의 요약>

본 발명은 분지형 히드록시-관능성 폴리에스테르 폴리올인 결합제 및 경화제를 포함하는, 낮은 휘발성 유기 화합물, 바람직하게는 약 450 g/l 미만의 열경화성 코팅 조성물에 관한 것이다. 폴리에스테르 폴리올은

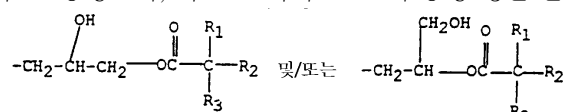


급 산 에스테르기를 함유한다; 폴리올 올리고머는 400 내지 4000의 중량 평균 분자량 및 100 내지 400의 히드록실가(mg KOH/g 고체)를 갖는다.

적합하게, 경화제는 1-액형 시스템에서 알킬화 멜라민 포름알데히드 화합물 및(또는) 블록된 (폴리)이소시아네이트 화합물을 포함하고, 또는 2-액형 시스템에서는 폴리이소시아네이트 화합물을 포함하거나, 또는 폴리에스테르 폴리올중에 존재하는 관능기와 반응하는 실란, 우레아 포름알데히드 부가물 등과 같은 다른 가교제를 포함한다.

본 발명은

(a) 조성물 중량의 약 40 내지 90 중량%의, 약 400 내지 4000의 중량 평균 분자량 및 100 내지 400의 히드록실가를 가지



며, 3급 산 에스테르 말단기

를 결합제의 20 중량% 이상으로 함유하는

히드록시-관능성 폴리에스테르 올리고머(i)를 가교제(ii)와 (i):(ii)의 비율 약 2:5 내지 49:1의 비율로 반응시켜 얻은 히드록시-관능성 폴리에스테르 올리고머, 및

(b) 조성물 중량의 약 10 내지 60 중량%의 용매, 안료, 증량제 및 첨가제의 군으로 부터 선택된 1종 이상을 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다.

일반적으로, 코팅 조성물의 중합체 및 올리고머 성분은 합하여 "결합제" 또는 "고체 결합제"로서 언급되고, 액체 담체내에 용해, 유화되거나 또는 다른 식으로 분산된다. 고체 결합제는 일반적으로 조성물의 모든 정상적인 고체 중합체 화합물을 포함한다. 촉매, 안료 및 안정화제와 같은 화학 첨가제는 고체 결합제의 부분으로서 고려되지 않는다. 본 발명의 코팅 조성물은 적합하게는 조성물중의 약 30 내지 90 중량%, 더욱 통상적으로는 50 내지 85 중량%의 결합제, 및 약 10 내지 70 중량%, 더욱 통상적으로는 15 내지 50 중량%의 유기 용매 담체, 안료, 증량제 및 다른 첨가제를 함유한다.

결합제(a)의 제조 방법은

(A) (i) 결합제의 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 65 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 중량%에 해당하는, 100 내지 1500의 중량 평균 분자량 및 100 내지 800, 바람직하게는 250 내지 700의 산가(mg KOH/g 고체)를 갖는 폴리 카르복실산 또는 이의 혼합물, 및

(ii) 결합제중의 90 내지 20 중량%, 바람직하게는 90 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 40 중량%에 해당하는 3 급 산 글리시딜 에스테르, 바람직하게는 피발산 글리시딜 에스테르; 또는

(B) (i) 결합제중의 20 내지 80 중량%, 바람직하게는 50 내지 80 중량%에 해당하는, 상기 기재된 폴리 카르복실산과 에피 클로로히드린의 반응 생성물이며 약 200 내지 2000의 중량 평균 분자량 및 100 내지 400, 바람직하게는 140 내지 300의 에폭시 당량을 갖는 폴리-글리시딜 에스테르 유도체, 및

(ii) 결합제의 중량을 기준으로 하여 80 내지 20 중량%, 바람직하게는 50 내지 20 중량%의 3급 산 유도체, 바람직하게는 피발산, 디메틸올프로피온산, 히드록시 피발산 또는 이들의 블렌드를 반응시키거나 또는 이들의 혼합물을 배합시키는 것을 포함한다.

본 발명의 조성물은 자동차 및 트럭의 외부 및 이들의 일부분을 최종 처리하는데 유용하다. 안료 및 다른 통상적인 화합물의 존재 여부에 따라 상기 조성물은 착색 탑코트 및(또는) 투명 코트로서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명은 상기 코팅 조성물로 기관을 코팅하는 방법을 포함한다. 또한, 본 발명은 본 발명의 코팅 조성물이 부착된 기관을 포함한다.

발명의 상세한 설명

폴리카르복실산의 합성에서, 통상적인 모노 및 폴리산, 및(또는) 무수물을 폴리올과 반응시킨다. 적합한 폴리산의 예는 1,4-시클로헥산디카르복실산(CHDA) 헥사히드로프탈산, 메틸-헥사히드로프탈산, 메틸-헥사히드로프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 아디프산, 아젤라산, 도데칸디산 등 및 이들의 혼합물이다. 더욱이, 폴리카르복실산 화합물은 다가 알코올 및 산 무수물의 반응 생성물로서 수득될 수 있다. 이러한 다가 알코올의 예는 트리메틸올프로판(TMP), 디트리메틸올프로판, 모노펜타에리트리톨(MPE), 디-펜타에리트리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸 펜탄디올, 시클로헥산 디올, 시클로헥산 디메탄올, 1,6-헥산 디올, 네오펜틸글리콜, 2,2-부틸에틸프로판 디올 등, 및 이들의 혼합물이다. 적합한 산 무수물의 예는 헥사히드로프탈산 무수물(HHPA), 메틸 헥사히드로프탈산 무수물(MHHPA), 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물 등, 및 이들의 혼합물이다.

바람직한 폴리산의 제조 방법은 폴리올과 무수물 및(또는) 산 무수물의 개환 중축합 반응이다. 폴리올 및 산 무수물의 개환 중축합 반응은 당업계의 숙련자에게 공지된 방법에 의해 수행된다. 일반적으로, 반응은 폴리올과 무수물을 배합시키고, 100 내지 170℃의 온도로 가열시키고, 이론적인 산가에 도달할 때 까지 그 온도에서 반응 혼합물을 유지시킴으로써 수행될 수 있다. 바람직한 조성물은 TMP 및(또는) MPE와 HHPA 및(또는) MHHPA의 부가물이다. 본 발명에 기재된 폴리에스테르 폴리올을 얻기 위하여, 상기 폴리카르복실산 화합물을 3급 산 글리시딜 에스테르, 바람직하게는 피발산 글리시딜 에스테르와 반응시킬 수 있다. 반응물을 배합시키고, 100 내지 170℃에서 가열시키고, 표준 적정법을 사용하여 에폭시기의 산가를 측정하여 산 및 에폭시기의 완전한 전환이 달성될 때 까지 반응 혼합물을 그 온도에서 유지시킴으로써 반응이 수행된다. 또한, 히드록시-관능성 폴리에스테르 올리고머는, 폴리-글리시딜 에스테르 화합물을 3급 산 유도체와 반응시키는 제2 합성 과정을 이용하여 수득될 수 있다. 에폭시-에스테르 함유 화합물은 상기 폴리카르복실산 유도체의 에폭시화에 의해 얻을 수 있다. 에폭시-에스테르 유도체의 예는 TMP 및(또는) MPE와 HHPA 및(또는) MHHPA의 부가물의 헥사히드로프탈산 디-글리시딜 에스테르, 트리멜리트산 트리-글리시딜 에스테르, 폴리글리시딜 에스테르, 또는 이들의 혼합물이다.

또다른 반응 과정에서, 에폭시-에스테르를 함유하는 화합물을 3급 산 성분과 반응시켜 상기 히드록시-관능성 폴리에스테르 유도체를 얻을 수 있다. 3급 산 성분의 예는 피발산, 디메틸롤 프로피온산, 히드록시-피발산이다.

촉매는 개환 에스테르화 반응을 가속화시키는데 사용될 수 있다. 일반적으로 사용되는 것은 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석옥시드, 주석옥토에이트 등과 같은 유기주석 촉매; 트리에틸아민, 디메틸 벤질아민, 디메틸 에탄올아민, 트리에탄올아민 등과 같은 트리-치환된 아민; 벤질트리메틸암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 요오다이드 등과 같은 3급 아민 염; 에틸트리페닐포스포늄 요오다이드, 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드 등과 같은 포스포늄-함유 촉매이다.

촉매는 임의적이며, 사용되는 경우 첨가되는 양은 폭넓게 다양할 수 있다. 사용되는 경우, 그 양은 통상 고체 결합제를 기준으로 하여 약 0.01 내지 1 중량%이다.

상기 결합제 시스템은 정상적인 도료 제조 기술에 따라서 다른 적합한 성분과 배합시켜 코팅을 제조하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 히드록시-관능성 폴리에스테르 올리고머는 용매-기재의 코팅을 제조하는 경우 필름-형성 비히클로서 유용하다.

보조 중합체는 예를 들어 안료 분산제, 유동 첨가제, 레올로지 조절 첨가제 등으로서 코팅 조성물에 도입될 수 있다. 또한, 유기 용매는 통상적으로 본 발명의 코팅 조성물의 제조 및 도포를 용이하게 하기 위하여 바람직하게는 최소량으로 사용된다. 조성물의 성분과 상용성이 있는 유기 용매가 사용된다. 폴리에스테르 폴리올, 경화제 및 촉매의 양은 많은 인자, 그중에 조성물의 특정 성분 및 의도되는 용도에 따라 폭넓게 변할 수 있다. 이외에, 조성물은 안료, 진주 광택이 나는 박편, 충전제, 가소제, 산화방지제, 계면활성제 및 유동 조절제를 포함하여 다양한 다른 임의적인 성분을 함유할 수 있다.

본 발명의 코팅 조성물에 의해 제조된 피니쉬의 내후성을 개선시키기 위하여, 자외선 안정화제 또는 이의 배합물을 결합제 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%의 양으로 첨가할 수 있다. 그러한 안정화제는 자외선 흡수제 및 특정한 입체장애된 아민 광안정화제를 포함한다. 또한, 산화방지제는 결합제의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 통상적인 자외선 안정화제는 벤조페논, 트리아졸, 트리아진, 벤조에이트, 입체장애된 아민 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또한, 조성물은 유동 조절제, 예를 들어 레시플로우(Resiflow)(등록상표명) S(폴리부틸아크릴레이트), BYK(등록상표명) 320 및 325(고분자량 폴리아크릴레이트); 레올로지 조절제, 예를 들어 흙드(fumed) 실리카, 마이크로겔 및 비수분산액 중합체, 수-포착제, 예를 들어 트리메틸 오르토포르메이트, 트리에틸 오르토포르메이트 등과 같은 통상적인 제형 첨가제를 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물이 안료를 가한 착색 코트(기초 코트)상에 투명 코트(탑코트)로서 사용되어 착색 코트/투명 코트 피니쉬를 제공하는 경우, 적은 양의 안료를 투명 코트에 첨가하여 특수한 색 또는 담색과 같은 미적 효과를 줄 수 있다. 본 발명 조성물은 착색되어 착색 코트, 모노코트, 프라이머 또는 프라이머-서페이스어(surfacer)로서 사용될 수 있다. 조성물은 앞서 도장된 기관과 같은 다양한 금속 또는 비금속 기관, 냉간 압연된 강철, 인화된 강철 및 강철 코트에 전착에 의해 통상적인 프라이머로 우수하게 부착된다. 본 발명의 조성물은 폴리에스테르-강화된 유리 섬유, 사출 성형된 우레탄 및 부분적 결정성 폴리아미드와 같은 플라스틱 기관을 코팅하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 코팅 조성물이 착색 코트로서 사용되는 경우, 조성물에 첨가될 수 있는 통상적인 안료는 이산화티탄, 산화아연, 다양한 색의 산화철과 같은 금속 산화물, 카본블랙, 활석, 자기 점토, 중정석, 탄산염, 규산염 등과 같은 충전제 안료 또는 퀴나크리돈과 같은 유기 착색된 안료, 구리 프탈로시아닌, 페릴렌, 아조 안료, 인단트론 블루, 카르바졸 바이올렛과 같은 카르바졸, 이소인돌리논, 이소인돌론, 티오인디고 레드, 벤즈이미다졸리논, 알루미늄 박편과 같은 금속 박편 안료 등을 포함한다. 먼저, 고속 혼합, 모래-그라인딩, 볼-밀링, 마멸기-그라인딩 또는 2분 롤-밀링과 같은 통상적인 기술에 의해 코팅 조성물에 사용되는 임의의 중합체로 또는 다른 상용성 중합체 또는 분산제로 밀 베이스 (mill base) 또는 안료 분산액을 형성함으로써 코팅 조성물에 안료를 도입할 수 있다. 그 후, 밀 베이스를 코팅 조성물에 사용되는 다른 성분과 배합시켜 본 발명의 코팅 조성물을 수득한다.

상기 코팅 조성물은 분무, 정전 분무, 침적, 브러싱, 유동-코팅 등과 같은 통상적인 기술에 의해 도포될 수 있다. 바람직한 기술은 분무 및 정전 분무이다. 본 발명의 조성물은 특히 재처리를 위한 상온 경화 또는 승온 경화로 사용될 수 있다. 새로운 자동차(OEM)의 용도에서, 조성물은 통상 약 15 내지 30분 동안 100 내지 150°C에서 소성되어 약 2.5 내지 75 μm (0.1 내지 3.0 mil) 두께의 코팅을 형성한다. 조성물을 투명 코트로서 사용하는 경우, 투명 코트를 도포하기 전에 착색 코트를 점착성이 없는 상태로 건조시켜 경화하거나 또는 단시간 플래쉬-건조할 수 있는 착색 코트상에 투명 코트를 도포한다. 그 후, 착색 코트/ 투명 코트 피니쉬를 소성시켜 건조 경화된 피니쉬를 얻는다. 기초 코트를 경화하거나 또는 완전히 건조시키

지 않은 상태로 기초 코트에 탑코트를 도포하는 "웨트-온-웨트(wet-on-wet)" 도포에 의해 기초 코트상에 투명한 탑코트를 도포하는 것이 통상적이다. 그 후, 코팅된 기판을 소정의 시간동안 가열시켜 기초 및 투명 코트를 동시에 경화시킬 수 있다.

본 발명의 코팅 조성물의 제조시, 결합제가 N-메틸롤 및(또는) N-메틸롤 에테르기를 함유하는 경화제로 경화되는 배합물에 사용되는 경우, 경화제는 결합제와 혼합되어 안정한 1-성분 도료 배합물을 형성할 수 있다. 그러한 경화제의 예는 포름알데히드와 같은 알데히드와 멜라민, 우레아 및 벤조구안아민과 같은 아미노기를 함유하는 화합물을 반응시키며, 메탄올, n-부탄올, 이소부탄올과 같은 알코올과 N-메틸롤기의 전체 또는 부분적 에테르화 반응에 의해 얻어진 아미노 수지이다.

약 5 내지 60분 동안 약 60 내지 180℃의 승온의 소성 온도하에 가교되는 조성물을 형성하기 위하여, 결합제의 중량을 기준으로 하여 약 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%의, 알킬화 기에 탄소 원자 1 내지 4 개를 갖는 알킬화 멜라민 포름알데히드 가교제가 바람직하다. 이러한 가교제는 일반적으로 부분적 알킬화 멜라민 포름알데히드 화합물이고, 단량체 또는 중합체일 수 있으며, 중합체인 경우 약 1 내지 3의 중합도를 갖는다. 이러한 수지를 알킬화하는데 사용되는 통상적인 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소부탄올 등이다.

멜라민 가교제를 함유하는 코팅 조성물은 결합제의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 1.0 중량%의 강산 촉매 또는 이의 염을 함유하여 경화 온도 및 시간을 낮출 수 있다. 과라-톨루엔 술폰산 또는 이의 암모늄염이 바람직한 촉매이다. 사용될 수 있는 다른 촉매는 도데실 벤젠 술폰산, 인산 및 이들 산의 아민 또는 암모늄염이다. 결합제가 폴리이소시아네이트로 경화되는 배합물에 사용되는 경우, 도포전에 폴리이소시아네이트를 결합제 시스템에 첨가한다. 이 경우, 전체 혼합물은 안정하지 않고 특정한 기간내에 사용되어야 한다.

통상적으로, 경화-조촉매가 이소시아네이트 가교제 또는 경화제와 함께 사용된다. 바람직한 촉매는 유효 경화량의 유기 금속물, 적합하게는 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 디-2-에틸헥소에이트, 아연 옥토에이트, 아연 나프테네이트, 마나뎀 아세틸 아세토네이트 또는 지르코늄 아세틸 아세토네이트이다. 그러한 촉매는 임의적이며, 예를 들어 승온 및(또는) 증가된 시간이 조성물을 충분히 경화시킬 수 있다.

조성물을 경화시키는데 사용될 수 있는 통상적인 이소시아네이트 가교제는 블록된 또는 비블록된 화합물 및 중합체를 포함한다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌-비스(시클로헥실이소시아네이트), 이소포론 디이소시아네이트와 같은 저분자량의 폴리이소시아네이트, 및 상기와 같은 저분자량의 폴리이소시아네이트와 폴리올 전구체의 반응 생성물과 같은 NCO-관능성 올리고머를 포함한다. 특히 유용한 이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트의 시클로 3량체 및 바이엘에서 데스모두어(Desmodur)(등록상표명) N으로 상업적으로 시판되는 뷰렛 형태의 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 시클로 3량체 등이다. 다른 가교제는 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 테트라-메틸 디이소시아네이트, 에틸에틸렌 디이소시아네이트, 1,3-시클로펜틸렌 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트(TMXTDI-사이텍(Cytec)), 비스(4-이소시아나토시클로헥실)메탄 등을 포함한다. 예를 들어, 트리페닐메탄 트리아이소시아네이트, 1,3,5-벤젠 트리아이소시아네이트, 2,4,6-톨루엔 트리아이소시아네이트, 사이탄(Cythane)(등록상표명) 3160으로 시판되는 트리메틸롤과 테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트의 부가물, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 3량체인 데스모두어(등록상표명) N 3390(바람직함) 등의 3 관능성 이소시아네이트가 사용될 수 있다. 임의로는, 이소시아나토-에틸 메타크릴레이트로부터 유도된 폴리이소시아네이트 아크릴계 공중합체를 사용할 수 있다. 적합한 블로킹제의 예는 승온에서 비블록되는 물질, 예를 들어 메탄올과 같은 저급 지방족 알코올, 메틸에틸 케톤 옥심과 같은 옥심류, 엡실론카프로락탐과 같은 락탐류이다. 블록된 이소시아네이트는 안정한 1-패키지 시스템을 형성하는데 사용될 수 있다. 유리 이소시아네이트기를 갖는 다관능성 이소시아네이트는 2-패키지 실온-경화성 시스템을 형성하는데 사용될 수 있다. 이러한 시스템에서, 생성물 및 이소시아네이트 경화제는 도포되기 바로전에 혼합된다.

하기 실시예는 본 발명을 설명한다. 모든 부 및 백분율은 다른식으로 표시되지 않는 한 중량 단위이다. 모든 분자량은 폴리스티렌을 표준 물질로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량 평균이다.

실시예

<실시예 1 내지 3>

이들 실시예는 3급 산 글리시딜 에스테르를 사용하여 히드록시 관능성 폴리에스테르 유도체를 제조하는 것을 설명한다: 폴리카르복실산 유도체 및 반응 용매(혼합물 1-표 1)는 질소하에 반응 용기에 충전되어 있고, 교반하면서 환류 상태에서 가열하였다($\pm 140-160^{\circ}\text{C}$). 혼합물 2를 15분에 걸쳐 반응기에 첨가하였다. 나중에, 혼합물 3을 세척을 위해 첨가하였다. 반응 혼합물을 산가가 4 (mg KOH/g 고체)보다 작거나 또는 같을 때 까지 환류상태로 교반하였다.

<실시예 4 내지 7>

또한, 상기 폴리에스테르 폴리올을 제조하는데 사용된 폴리카르복실산 화합물을 하기 표 2에 기재한 바와 같이 폴리올과 산 무수물을 축합시켜 제조할 수 있었다. 폴리올, 산 무수물 및 용매(반응 혼합물)을 질소하에 반응기에 충전시키고, 약 140°C 에서 교반하면서 환류 상태로 가열하였다. 반응 혼합물을 이론적인 산가에 도달할 때 까지 환류 상태로 혼합시켰다.

<실시예 8 내지 11>

상기 폴리카르복실산 화합물(실시예 4 내지 7)을 사용하여 히드록시-관능성 폴리에스테르 올리고머를 제조하였다. 하기 표 3은 이러한 유형의 올리고머의 합성을 나타낸다. 실시예 1 내지 3에 기재된 바와 같이 동일한 반응 과정을 수행하였다.

[표 1]

혼합물 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
1,4-시클로헥산 디카르복실산(CHDA)	26.81	-	-
이소프탈산	-	23.13	-
3급 부틸 이소프탈산	-	-	27.75
부틸 아세테이트	9	-	-
프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트	-	14.99	14.99
디메틸 시클로헥실아민	-	0.01	0.01
혼합물 2			
피발산 글리시딜 에스테르	50.19	44.87	40.25
부틸 아세테이트	1	1	1
혼합물 3			
부틸 아세테이트	1	1	1
최종 희석			
부틸 아세테이트	12	15	15
합계	100	100	100
실험 결과			
고체	77.2%	67.8%	68.6%
점도(가드너 홀트)	C-1/4	A+1/2	B+1/2
산가	1.6	3.6	4.3
분자량(중량 평균)	460	760	800
OH(이론적)*	227	230	206
* 히드록실가(mg KOH/g 고체)			

[표 2]

반응 혼합물	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
모노 펜타에리트리톨	9.69	7.79	-	4.91
MHPA(메틸헥사히드로프탈산 무수물)	35.9	-	-	-
HHPA(헥사히드로프탈산 무수물)	-	35.3	-	-
트리메틸올프로판	-	-	6.4	-
트리멜리트산 무수물	-	-	27.49	-
수소화 트리멜리트산 무수물	-	-	-	28.59

디부틸 주석 디라우레이트	-	-	0.01	0.08
부틸 아세테이트	14	14	13.99	15.16
최종 희석				
부틸 아세테이트	1	1	1	1
합계	60.59	58.09	48.89	49.74
실험 결과				
고체	75%	78.3%	-	-
산가	258	293	-	-
분자량(중량 평균)	650	500	-	-

[표 3]

혼합물 1	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11
다산 실시예 4	59.59	-	-	-
다산 실시예 5	-	58.09	-	-
다산 실시예 6	-	-	48.89	-
다산 실시예 7	-	-	-	49.74
혼합물 2				
피발산 글리시딜 에스테르	34.41	36.91	46.11	46.5
부틸 아세테이트	2	2	2	1
혼합물 3				
부틸 아세테이트	1	1	1	1
최종 희석				
부틸 아세테이트	3	2	2	1.76
합계	100	100	100	100
실험 결과				
고체	80.4%	80.1%	81.4%	80.1%
점도(가드너 홀트)	Z3	Z3-1/4	Z5+1/4	Z5
산가	0.8	0.1	0.5	4
분자량(중량 평균)	1200	1200	2600	2800
분자량(수 평균)	950	850	1000	1900
OH(이론적)	200	160	200	202

<실시에 12 내지 14>

폴리-글리시딜 에스테르 유도체와 3급 산 화합물과 반응시켜 히드록시-관능성 폴리에스테르를 제조하였다. 폴리-글리시딜 에스테르 유도체, 3급 산 화합물 및 반응 용매(혼합물 1- 표 4)를 질소하에 반응 용기에 충전시키고, 교반하면서 120℃에서 가열하였다. 산가가 1 (mg KOH/g 고체)보다 작거나 또는 같을 때 까지 배치를 140℃로 발열시키고, 또한 140-160℃로 유지하였다. 그 후, 수지 용액을 추가로 희석시켰다.

[표 4]

혼합물 1	실시에 12	실시에 13	실시에 14
아랄다이트(Araldite)(등록상표명) PY284(시바 가이키)	43.91	-	-
TMP/MHHPA/GLYCIDYL ESTER(*)	-	69.17	67.46
디메틸롤 프로피온산	36.09	-	8.32
피발산	-	19.47	12.66
부틸 아세테이트	15	7.64	9.31

<u>최종 희석</u>			
부틸 아세테이트	5	3.72	2.25
합계	100	100	100
<u>실험 결과</u>			
고체	80.4%	81.5%	80.2%
산가	0.7	0.14	0.2
점도(가드너 홀트)	>Z6	Z1+1/2	Z4+1/2
분자량(중량 평균)	900	1300	1400
분자량(수 평균)	600	900	1000
OH(이론적)	567	134	218
(*)부틸 아세테이트중의 TMP/MHHPA(1/3 몰)의 3-관능성 글리시딜 에스테르 부가물 87.5% 용액 (고체에 대한 에폭시 당량 중량:317)			

<실시에 15>

하기 성분들을 배합시켜 투명 코트를 제조하였다: 표면손상 및 슬립 실리콘, UV-보호 첨가제, 가속 촉매 및 당업계에 통상적인 유기 용매.

이소시아네이트 수지: 몰비 OH/NCO=1로 첨가된, 바이엘에서 DesN3390로 시판되는 폴리이소시아네이트 시클로 3량체 성분:

올리고머(실시에 8) 42.50

첨가제 2.02

유기 용매 29.38

이소시아네이트 수지 26.10

100.00

물리적 건조 특성을 2가지 다른 방식으로 측정하였다. 분진이 없는 시간에, 도료를 두께 62.5 내지 75 μm (2.5 내지 3 mil)의 건조 필름의 표준 프라이머 위에 분무-도포하였다. 적절한 시간 간격에서, 면섬유를 표면에 약간 접촉시켰다. 면섬유가 도료 표면에 더이상 있지 않으면 분진이 없는 것으로 간주하였다. 점착성이 없는 시간에, 도료를 두께 62.5 내지 75 μm (2.5 내지 3 mil)의 건조 필름에서 표준 프라이머 위에 분무-도포하고, 60°C에서 30분 동안 소성시켰다. 적절한 시간 간격에서, 종이를 도료의 표면에 두었다. 종이의 위에, 50 g의 표준 중량을 부가하였다. 10초 후, 중량을 제거하고, 판넬을 뒤집었다. 종이가 10초내에 떨어지면, 도료는 점착성이 없는 것으로 간주하였다.

결과는 하기와 같다:

분진이 없는 시간: 60분

소성후 점착성이 없는 시간: 즉시

경도 측정을 위해, 도료를 유리(60 μm)상에 분무하고, 60°C에서 30분 동안 소성시켰다. 그 후, 진자 경도 측정기를 사용하여 도료 필름의 경도를 측정하였다: 진자의 진동이 크게 감쇠할 수록, 코팅은 "더 연질"이다. 진자 스윙의 진폭이 초기값에서 설정값까지 감소하는 초시간이 감쇠 측정도이다.

특히, 이 실험은 실험 시료와 접촉할 때 진자의 스윙이 12°에서 4°로 감소하는 시간을 측정한다. 이 실험은 국제 표준화 기구(ISO)에 근거를 둔다. 사용된 장치는 자동 계수기가 있는 진자 경도 측정기 NFT30-016이다.

실험 결과는 하기와 같다:

퍼소즈(Persoz) 정도

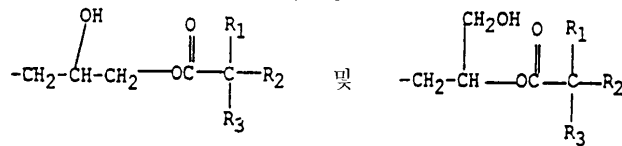
소성후 즉시: 58

소성후 1주일:319

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(1) 조성물 총 중량의 약 40 내지 90 중량%의, 100 내지 800의 산가를 갖는 폴리카르복실산(폴리카르복실산은 무수물 또는 산 무수물을 폴리올과 반응시켜 제조됨)으로부터 제조되고, 400 내지 4000의 중량 평균 분자량 및 100 내지 400의 히



드록실가를 가지며, 3급 산 에스테르 말단기

(식중, R_1 , R_2 및 R_3

는 독립적으로 CH_3 및 CH_2OH 로 부터 선택됨)의 1종 이상을 20 중량% 이상으로 함유하는 폴리에스테르 폴리올 (i)을 가 교제(ii)와 (i):(ii)의 비율 약 2:5 내지 49:1의 비율로 반응시켜 얻은 폴리에스테르 폴리올, 및

(2) 조성물 총 중량의 약 10 내지 60 중량%의, 용매, 안료, 증량제 및 첨가제의 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 가교제가 알킬화 멜라민 포름알데히드 화합물, 비블록된 폴리이소시아네이트 또는 블록된 폴리이소시아네이트이고, 폴리에스테르 폴리올이 다가 알코올 및 산 무수물의 부가물로부터 유도된 것인 코팅 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 다가 알코올이 트리메틸올프로판 또는 모노펜타에리트리톨이고, 산 무수물이 헥사히드로프탈산 무수물 또는 메틸 헥사히드로프탈산 무수물인 코팅 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 3급 산이 피발산, 디메틸올 프로피온산 및 히드록시-피발산으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 폴리에스테르 폴리올이 다가 알코올과 산 무수물의 부가물인 에폭시화 생성물인 폴리-글리시딜 에스테르 화합물을 3급 산과 반응시켜 형성되는 것인 코팅 조성물.

청구항 6.

제1항의 코팅 조성물을 포함하는, 투명하거나 또는 안료를 가한 코트.

청구항 7.

제1항의 코팅 조성물로 코팅된 기판.

청구항 8.

- (i) 결합체의 10 내지 80 중량%에 해당하는, 무수물 또는 산 무수물을 폴리올과 반응시켜 제조되며, 100 내지 1500의 중량 평균 분자량 및 100 내지 800의 산가를 갖는 폴리카르복실산 또는 이의 혼합물, 및
- (ii) 결합체의 90 내지 20 중량%에 해당하는 3급 산 글리시딜 에스테르를 반응시키는 것을 포함하는 제1항의 조성물의 제조 방법.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

- (i) 결합체의 20 내지 80 중량%에 해당하는, 폴리카르복실산과 에피클로로히드린의 반응 생성물이며 약 200 내지 2000의 중량 평균 분자량 및 100 내지 400의 에폭시 당량을 갖는, 폴리-글리시딜 에스테르 유도체, 및
- (ii) 결합체의 80 내지 20 중량%에 해당하는, 피발산, 디메틸롤프로피온산 및 히드록시 피발산의 군으로부터 선택된 3급 산 유도체, 또는 이들의 혼합물을 반응시키는 것을 포함하는 제1항의 조성물의 제조 방법.