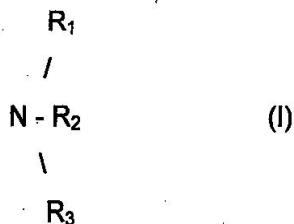
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0092110 (43) 공개일자 2012년08월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 18/16 (2006.01) C08G 18/71 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)		(71) 출원인 바스프 코팅스 게엠베하 독일 데-48165 윈스터 글라수리스트트라쎄 1
(21) 출원번호 10-2012-7009417	(22) 출원일자(국제) 2010년08월03일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 클라인, 쾨터 독일 48165 윈스터 나이제마이어 베크 23 포페, 안드레아스 중국 쉰 푸 디스트릭트 상하이 하우스 넘버139 시 자오 후아 쉰 가오 징 로드 레인 800 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2012년04월12일	(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/004747	(74) 대리인 남상선
(87) 국제공개번호 WO 2011/029502 국제공개일자 2011년03월17일	(30) 우선권주장 10 2009 041 380.4 2009년09월12일 독일(DE)	

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **결합제 혼합물, 상기 결합제 혼합물을 함유한 코팅제, 및 높은 내스크래치성, 높은 풍화 안정성 및 양호한 광학적 성질을 갖는, 상기 코팅제로부터 생성된 코팅**

(57) 요약

본 발명은 히드록실기, 및 결합제 혼합물의 비휘발성 구성성분들에 대해 적어도 1.0 중량%의 실란기의 가교를 위한 인 및 질소를 함유한 적어도 하나의 촉매(D)를 함유한, 적어도 하나의 화합물(A)를 함유하는 결합제 혼합물에 관한 것이다. 본 발명은, 히드록실기를 함유하는 화합물(A)로서 적어도 하나의 히드록시-작용성 폴리에스테르를 함유함을 특징으로 하는 것으로서, 상기 폴리에스테르의 적어도 하나의 히드록실 작용기는 상기 제제에서 적어도 하나의 C₈ 내지 C₉ 모노카복실산으로 에스테르화된. 결합제 혼합물은 또한 적어도 하나의 하기 화학식 (I)의 3차 아민으로 블로킹된 적어도 하나의 촉매(D)를 함유한다. 본 발명은 또한 결합제 혼합물을 기반으로 한 코팅 제제, 상기 코팅 제제를 사용한 다단계 코팅 방법, 이펙트 및/또는 칼라를 형성시키는 다층 페인트를 형성시키기 위한 클리어코트로서의 코팅 제제의 용도, 및 자동차를 페인팅하고 자동차를 보수 페인팅하기 위한 코팅 방법의 용도에 관한 것이다.



상기 식에서, R₁은 3개 이상의 C 원자들을 갖는 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 잔기이며, R₂는 R₁ 및/또는 R₃과 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 잔기이며, R₃은 수소, 또는 R₁ 및/또는 R₂와 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 잔기이다.

(72) 발명자

홀트술데, 자비네

독일 59387 아쉴베르크 아켄트롭 1

펠트만, 브외른

독일 48165 뮌스터 카르디날슈트라쎄 35

벵킹, 올리케

독일 48565 슈타인푸르트 브로일슈트라쎄 43

쵸스트, 칼-하인츠

독일 63761 그로스오스트하임 파펜베르크 2

특허청구의 범위

청구항 1

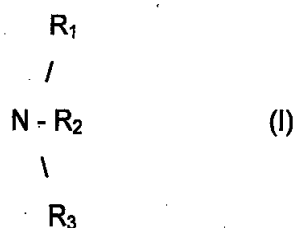
하나 이상의 히드록실-함유 화합물(A) 및

혼합물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 하여, 1.0 중량% 이상의, 실란기들의 가교를 위한 하나 이상의 인-및 질소-함유 촉매(D)를 포함하는 비양성자성 용매(aprotic solvent)를 기반으로 한 결합제 혼합물로서,

상기 혼합물이

(iii) 히드록실-함유 화합물(A)로서, 평균 하나 이상의 폴리에스테르의 히드록실 작용기가 이소머틱(isomeric) C₈ 내지 C₉ 모노카복실산의 군으로부터 선택된 하나 이상의 산으로 에스테르화된, 하나 이상의 히드록실-작용성 폴리에스테르(A) 및

(iv) 촉매(D)로서, 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 아민으로 블로킹된 하나 이상의 인-함유 촉매를 포함하는, 결합제 혼합물:



상기 식에서,

R₁은 3개 이상의 C 원자들을 갖는 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이며,

R₂는 R₁ 및/또는 R₃과 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이며,

R₃은 수소, 또는 R₁ 및/또는 R₂와 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 라디칼 R₁, R₂, 및 R₃ 중 하나 이상이 6개 내지 18개의 C 원자들, 바람직하게 8개 내지 14개의 C 원자들을 갖는 지방족 탄화수소 라디칼이고/거나, 라디칼 R₁, R₂, 및 R₃ 중 하나 이상, 바람직하게 라디칼 R₁, R₂, 및 R₃ 중 둘 이상, 및 더욱 바람직하게 라디칼 R₁, R₂, 및 R₃ 세 개 모두가 분지된 지방족 탄화수소 라디칼이고/거나 라디칼 R₁, R₂, 및 R₃ 중 하나 이상이 6개 내지 18개의 C 원자들, 바람직하게 8개 내지 14개의 C 원자들을 갖는 분지된 지방족 탄화수소 라디칼인, 결합제 혼합물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 아민-블로킹된, 인-함유 촉매(D) 또는 아민-블로킹된, 인-함유 촉매들(D)이 블로킹제로서 8 pm 초과와 펼친 길이(contour length)를 갖는 하나 이상의 화학식 (I)의 3차 아민을 포함하는, 결합제 혼합물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 아민-블로킹된, 인-함유 촉매(D), 또는 아민-블로킹된, 인-함유 촉매들(D)이 아민-블로킹된 치환된 포스폰산 디에스테르 및/또는 디포스폰산 디에스테르, 아민-블로킹된 치환된 인산 모노에스테르 및/또는 인산 디에스테르의 군으로부터, 바람직하게 아민-블로킹된 비환형 인산 디에스테르 및/또는 아민-블로킹된 환형 인산 디에스테르로 이루어진 군으로부터, 및 더욱 바람직하게 아민-블로킹된 인산 알킬 에스테르 및/또는 아민-블로킹된 인산 페닐 에스테르의 군으로부터, 보다 특히 아민-블로킹된 인산 페닐 에스테르의 군으로부터 선택되고, 매우 바람직하게 트리소(에틸-헥실)아민으로 블로킹된 페닐 포스페이트인, 결합제 혼합물.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 아민 (I)에서 (i) R_3 이 수소이고 R_1 및 R_2 가 선형 지방족 탄화수소 라디칼이거나, (ii) 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 모두가 선형 지방족 탄화수소 라디칼인 것 중 어느 하나의 경우에 결정화 억제제(crystallization inhibitor)를 포함하는, 결합제 혼합물.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 하나 이상의 광안정화제(HALS), 및 하나 이상의 UV 흡수제를 포함하는, 결합제 혼합물.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 히드록실-작용성 폴리에스테르(A)가, 평균 하나 이상의, 폴리에스테르의 히드록실기가 이소머릭 C_8 내지 C_9 모노카복실산의 군으로부터 선택된 하나 이상의 산으로, 바람직하게 포화된 모노카복실산으로, 보다 특히 옥탄산 또는 이소노난산으로, 매우 바람직하게 이소노난산으로 에스테르화된, 과분지된 수지상 히드록실-작용성 폴리에스테르인, 결합제 혼합물.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 히드록실-작용성 폴리에스테르(A)가, 각 경우에 DIN 53240에 따라 측정하여, 150 mg KOH/g 이상의 OH 가(OH number), 바람직하게 180 mg KOH/g 초과와 히드록실 가, 더욱 바람직하게 185 내지 240 mg KOH/g의 히드록실 가, 및/또는 16 초과와 히드록실 작용성 (폴리에스테르에서 자유 및 에스테르화된 히드록실 기의 수에 의해 제공됨)을 갖는, 결합제 혼합물.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르가 DIN 53402에 따라 측정하여 8.0 이하, 바람직하게 0 내지 6.0의 산가(acid number)를 가지고/거나 폴리에스테르가 0.1 중량% 아세트산을 함유한 THF 중에서 폴리스티렌 표준물과 함께 GPC를 이용하여 측정하여 1500 내지 4000 g/mol, 바람직하게 2000 내지 3500 g/mol의 수평균분자량을 가지고/거나 폴리에스테르가 4 미만의 다분산도 M_w/M_n , 바람직하게 2.5 미만의 M_w/M_n , 및 더욱 바람직하게 2.0 이하의 M_w/M_n 을 갖는, 결합제 혼합물.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 25℃에서 200 kohm 이상의 DIN 55667에 따른 전기 저항을 가지고/거나 혼합물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 2.0 중량% 내지 7.0 중량%, 바람직하게 2.0 중량% 내지 5.0 중량%의 하나 이상의 인- 및 질소-함유 촉매(D)를 함유하는, 결합제 혼합물.

청구항 11

결합제 혼합물, 및 일부 또는 전부 가수분해 가능한 실란기들을 포함하는, 이소시아네이트 기를 지닌 하나 이상의 포화된 화합물(B)을 포함하는 코팅 조성물로서, 상기 조성물이 제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 결합제 혼합물을 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서, 용매로서, 부틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트를 포함한 용매 혼합물, 보다 특히 용매 혼합물의 총 중량을 기준으로 60 중량% 이상의 부틸 아세테이트를 갖는 용매 혼합물을 포함하고/거나

화합물(B)가 화학식 (III) 및 (IV)의 구조 단위 전체를 기준으로, 2.5 내지 97.5 mol%의 하나 이상의 하기 화학식 (III)의 구조 단위, 및 화학식 (III) 및 (IV)의 구조 단위 전체를 기준으로, 2.5 내지 97.5 mol%의 하나 이상의 하기 화학식 (IV)의 구조 단위를 포함하는, 코팅 조성물:



[상기 식에서,

R'는 수소, 알킬 또는 시클로알킬이며, 여기서 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NR_a 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, R_a는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며; 바람직하게 R'는 에틸 및/또는 메틸이며,

X, X'는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼이며, 바람직하게 X, X'는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이며,

R"는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 여기서 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NR_a 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, R_a는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며; 바람직하게 R"는 알킬 라디칼, 특히 1개 내지 6개의 C 원자를 갖는 알킬 라디칼이며,

n은 0 내지 2이며, m은 0 내지 2이며, m+n은 2이며, x, y는 0 내지 2임]

-Z-(X-SiR"x(OR")^{3-x})(IV)

[상기 식에서,

Z는 -NH-, -NR-, -O-이며, 여기서 R은 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 여기서 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NR_a 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, R_a는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며;

x는 0 내지 2이며,

X, R', R"는 상기 화학식 (III)의 경우에서 기술된 정의를 가짐]

청구항 13

착색된 베이스코트(basecoat) 필름을 사전코팅되거나 사전코팅되지 않은 기판에 적용하고, 이후에 제 11항 또는 제 12항에 따른 코팅 조성물의 필름을 적용함을 포함하는, 다단계 코팅 방법.

청구항 14

클리어코트 재료로서, 또는 자동차 OEM 피니싱(finishing) 또는 자동차 리피니시(refinish)를 위한 제 13항에 따른 방법을 사용하기 위한 제 11항 또는 제 12항에 따른 코팅 조성물의 용도.

청구항 15

하나 이상의 착색된 베이스코트 및 그 위에 배치된 하나 이상의 클리어코트를 포함하는 멀티코트 이펙트 및/또는 칼라 페인트 시스템으로서, 클리어코트가 제 11항 또는 제 12항에 따른 코팅 조성물로부터 생성된, 멀티코트 이펙트 및/또는 칼라 페인트 시스템.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 히드록실-함유 화합물(A), 및 혼합물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 적어도 1.0 중량%의 적어도 하나의, 실란기들의 가교를 위한 인- 및 질소-함유 촉매(D)를 포함하는 결합제 혼합물을 제공한다.

[0002] 본 발명은 또한 결합제 혼합물을 기반으로 한 코팅 조성물, 및 이러한 코팅 조성물을 사용한 다단계 코팅 방법, 및 클리어코트 재료로서의 코팅 조성물의 용도 및 자동차 OEM 피니싱 및 자동차 리피니시를 위한 코팅 방법의 적용에 관한 것이다.

배경기술

[0003] EP-A-1 273 640호에는 지방족 및/또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트들로 이루어진 가교제 성분 및 폴리올 성분을 포함하며, 본래 존재하는 유리 이소시아네이트 기의 0.1 내지 95 mol%가 비스알콕시 실란아민과 반응을 일으키는, 코팅 조성물이 기재되어 있다. 촉매로서, 이러한 코팅 조성물은 통상적인 촉매, 예를 들어 오가노주석 화합물, 예를 들어 디부틸주석 디라우레이트, 아민 또는 설폰산-기반 촉매, 예를 들어 p-톨루엔설폰산을 포함한다. EP-A-1 273 640호에 기술된 코팅 조성물은 OEM 피니싱을 위해 사용될 수 있고 환경적 영향에 대한 양

호한 안정성과 함께 양호한 내스크래치성을 나타낸다. 그러나, 이러한 코팅 조성물은, 도포후 열경화시의 전환이 충분하지 않기 때문에, 후-가교(post-crosslinking)에 대한 특히 강력한 경향을 갖는다. 이는 특히 풍화 안정성에 대해 악영향을 미친다.

[0004] WO 2008/074489호에는 적어도 하나의 히드록실-함유 화합물(A) 및 적어도 하나의 이소시아네이트-함유 화합물(B)을 포함하는 코팅 조성물로서, 코팅 조성물의 하나 이상의 구성성분들이 가수분해성 실란기들을 함유하는 코팅 조성물이 기재되어 있다. 이러한 발명에서, 기술된 코팅 조성물이 촉매(D)로서, 실란기의 가교를 위한 인 함유 촉매, 보다 특히 인산의 아민-블로킹된 부분 에틸헥실 에스테르를 포함하는 것이 필수적이다. 인산 에스테르를 블로킹시키는 아민의 예에는 3차 아민, 바람직하게 트리에틸아민이 있다. 상기 특허에 기술된 코팅 조성물은 양호한 풍화 안정성과 함께 높은 내스크래치성을 갖는 코팅을 형성시킨다. 그러나, 상기 코팅 조성물은 이들의 광학적 성질들, 보다 특히 이들의 외관에 대해 여전히 더욱 개선되어야 한다. 또한, 이러한 코팅 조성물의 전기 저항은 충분치 않다.

[0005] 특히 코팅 물질이 이들의 도포의 과정에서 정전기적으로 하전되는 경우에, 코팅 물질의 전기 저항이 특히 중요하다. 공장에 따라, 이는 코팅 물질에 대한 안전성의 이유로 필수적일 수 있고, 또한 2-성분 코팅 조성물들의 경우에, 개개의 코팅 성분들은 특정의 전기 저항 값 미만을 가지지 않아야 한다. 이러한 배경으로부터, 전기 저항과 관련하여 특정의 최소 수준 미만으로 떨어지지 않는 코팅 물질을 제공하는 것에 관심이 높아지고 있다. 이에 따라, 자동차 OEM 피니싱의 분야에서, 일반적인 요건은 코팅 조성물들 또는 2-성분 코팅 조성물들의 경우에, 개개의 코팅 성분들에 대해 적어도 200 kohm, 바람직하게 적어도 250 kohm, 및 더욱 바람직하게 적어도 350 kohm의 전기 저항을 갖는 것이다. 획득되는 제한 수치들은 각 공장-특이적인 제한 수치들로서, 공장 제조업체의 특별한 지시에 따라 변경될 수 있다. 가장 높은 제한 수치는 각 경우에, 이러한 것들이 다양한 공장들의 지시들을 충족하는 사실로 특히 바람직하다.

[0006] 전기 저항은 25℃에서 DIN 55667에 따라, Byk Gardner로부터의 타입 LC 2의 전도도계를 구비한 딥 프로브 측정셀(dip probe measuring cell)을 이용하여 조사된다.

[0007] 마지막으로, 독일특허출원 DE 102008 060454.2-43호에는 적어도 하나의, DIN 53240에 따라 측정하여 180 mg KOH/g 이상의 OH가를 갖는 과분지된 수치상의 히드록실-작용성 폴리에스테르(A), 및 적어도 일부 가수분해 가능한 실란 기들을 포함한 폴리이소시아네이트(B)를 포함하는 코팅 조성물이 기재되어 있다. 실란 기들의 가교를 위한 촉매(D)로서, 인-함유 촉매, 보다 특히 인산의 아민-블로킹된 부분 에틸헥실 에스테르가 사용된다. 인산 에스테르를 블로킹시키는 아민의 제공된 예에는 3차 아민, 예를 들어 디메틸도데실아민 또는 트리에틸아민, 및 비시클릭 아민, 예를 들어 디아자비시클로노넨(DBN), 디아자비시클로옥탄(DABCO), 및 디아자비시클로운데센(DBU)이 있다. 그러나, 결합제 혼합물 및 코팅 조성물의 전기 저항이 어떻게 셋팅될 수 있는 지에 관한 정보는 상기 명세서에 기재되어 있지 않다. 인산 에스테르를 블로킹시키기 위한 적어도 하나의 분지된 지방족 탄화수소 라디칼을 포함하는 아민의 사용에 대한 어떠한 설명도 기재되어 있지 않다.

발명의 내용

[0008] 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 결합제 혼합물, 및 매우 양호한 전체 외관과 동시에 높은 내스크래치성, 양호한 내산성 및 양호한 풍화 안정성의 조합을 갖는 코팅을 형성시키는, 결합제 혼합물로부터 형성된 코팅 조성물, 특히 OEM 피니싱 및 자동차 리피니싱에서 클리어코트를 위한 코팅 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0010] 이에 따라, 본 목적은 높은 정도의 풍화 안정성을 갖도록 네트워크를 형성시키고 동시에 높은 내산성을 확보하는 코팅 조성물을 제공하기 위한 것이다. 또한, 본 코팅 조성물은 열 경화 후에 바로 이미 높은 정도의 내스크래치성을 가지고, 특히 스크래치 노출 후에 높은 수준의 광택 유지력(gloss retention)을 갖는 코팅을 형성시키기 위한 것이다. 또한, 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 응력 크랙을 발생시키지 않으면서 40 μm 초과 필름 두께로도 형성될 수 있어야 한다. 이는 기술적이고 심미적으로 특별히 요구되는 자동차 OEM 피니싱의 분야에서, 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템의 사용을 위한 중요한 요건이다.

[0011] 동시에, 결합제 혼합물, 및 이로부터 형성된 코팅 조성물은 이들의 전기 저항에 관하여 특정의 최소 수준 미만으로 떨어지지 않아야 한다. 자동차 OEM 피니싱의 분야에서, 통상적인 요건은 전기 저항이 개개의 코팅 성분들, 예를 들어 결합제 혼합물의 전기 저항 뿐만 아니라 이들로부터 형성된 코팅 조성물의 전기 저항이 적어도 200 kohm, 바람직하게 적어도 250 kohm, 및 더욱 바람직하게 적어도 350 kohm이라는 것이다.

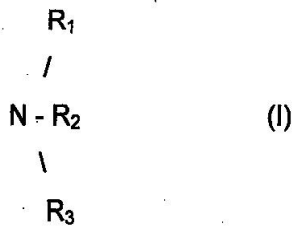
[0012] 그러나, 마지막으로, 코팅 조성물들은 또한 양호한 투명성 (낮은 헤이즈 수치) 및 양호한 레벨링(leveling)을 나타내고, 양호한 전체 외관을 갖는 코팅을 형성시켜야 한다.

[0013] **본 과제에 대한 해법**

[0014] 상기 목적들을 고려하여, 적어도 하나의 히드록실-함유 화합물(A), 및 혼합물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 적어도 1.0 중량%의, 실란기들의 가교를 위한 적어도 하나의 인- 및 질소-함유 촉매(D)의 혼합물을 포함하는 비양성자성 용매들을 기반으로 한 결합제 혼합물로서, 상기 혼합물이

[0015] (i) 히드록실-함유 화합물(A)로서, 평균 하나 이상의 폴리에스테르의 히드록실 작용기가 이소머릭(isomeric) C₈ 내지 C₉ 모노카복실산의 군으로부터 선택된 하나 이상의 산으로 에스테르화된, 하나 이상의 히드록실-작용성 폴리에스테르(A) 및

[0016] (ii) 촉매(D)로서, 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 아민으로 블로킹된 하나 이상의 인-함유 촉매를 포함하는, 결합제 혼합물이 발견되었다:



[0017] 상기 식에서,
[0018]

[0019] R₁은 3개 이상의 C 원자들을 갖는 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이며,

[0020] R₂는 R₁ 및/또는 R₃과 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이며,

[0021] R₃은 수소, 또는 R₁ 및/또는 R₂와 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이다.

[0022] 본 발명은 또한 결합제 혼합물을 기반으로 한 코팅 조성물, 및 이러한 코팅 조성물을 사용한 다단계 코팅 방법, 및 클리어코트 재료로서의 코팅 조성물의 용도 및 자동차 OEM 피니싱 및 자동차 리피니시를 위한 코팅 방법의 적용, 및 자동차에서 또는 자동차 상에 설치하기 위한 부품들의 코팅을 제공한다.

[0023] 종래 기술의 측면에서, 당업자에게는 본 발명이 기초로 하는 목적들이 본 발명의 결합제 혼합물에 의해 및 상기 결합제 혼합물을 기반으로 한 본 발명의 코팅 조성물에 의해 달성될 수 있다는 것은 놀랍고도 예상치 못하는 것이다.

[0024] 이에 따라, 본 발명의 결합제 혼합물 및 본 발명의 상응하는 코팅 조성물은 비교적 높은 분율의 촉매(D)에도 불구하고, 자동차 OEM 피니싱 분야에서 요구되는 바와 같이, 적어도 200 kohm, 바람직하게 적어도 250 kohm, 및 더욱 바람직하게 적어도 350 kohm의 전기 저항을 갖는다는 것은 특히 놀랍다.

[0025] 동시에, 본 발명의 코팅 조성물은 고도로 내스크래치성이고, 통상적인 고도로 가교된 내스크래치성 시스템과는 반대로 내산성인 신규한 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템을 형성시킨다. 또한, 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 응력 크랙을 일으키지 않으면서 40 μm 초과 필름 두께로도 형성될 수 있다. 그 결과, 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 기술적이고 심미적으로 특히 요구되는 자동차 OEM 피니싱의 분야에서 사용될 수 있다. 본 문맥에서, 이러한 것들은 특히 높은 새차 내성(carwash resistance) 및 내스크래치성에 의해 구별된다. 코팅의 높은 내스크래치성은 특히 최종 경화 직후에 존재하는 것이며, 이에 따라 코팅은 최종 경화 직후에 문제 없이 조작될 수 있다.

[0026] 또한, 결합제 혼합물 및 코팅 조성물은 동시에 또한 양호한 투명성 (낮은 헤이즈 수치) 및 양호한 레벨링(leveling)을 나타내고 양호한 전체 외관을 갖는 코팅을 형성시킨다는 것은 놀라운 것이다. 마지막으로, 본 발명에 따른 구성성분들은 특히 용이하게 및 매우 양호한 재현성으로 제조될 수 있으며, 코팅 물질의 적용 시에 상당한 독성학적 또는 환경학적 문제를 야기시키지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] **본 발명의 결합제 혼합물**
- [0028] **히드록실-작용성 폴리에스테르(A)**
- [0029] 본 발명에서 본 발명의 결합제 혼합물들은 평균 적어도 하나의 히드록실-작용성 폴리에스테르의 히드록실 작용기가 이소머릭 C₈-C₉ 모노카복실산의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산으로 에스테르화된 적어도 하나의 히드록실-작용성 폴리에스테르를 포함하는 것이 필수적이다. 특히, 이러한 방식으로, 얻어진 코팅에서 만족스러운 잔류 광택을 달성하는 것이 가능하다. 적어도 하나의 C₈-C₉ 카복실산으로의 상술된 에스테르화는 또한 "산 개질"과 동의어로 칭하여진다.
- [0030] 이소머릭 C₈-C₉ 모노카복실산의 라디칼은 바람직하게 포화된다. 이러한 부류의 클리어코트 조성물은 양호한 풍화 안정성을 나타낸다.
- [0031] 본 발명의 측면에서 특히 유리한 성질들은, C₈-C₉ 모노카복실산의 라디칼이 옥탄산 또는 이소노난산의 라디칼인 경우에 얻어진다. 특히 바람직하게, 이소노난산이 C₈-C₉ 모노카복실산으로 사용된다.
- [0032] 이소머릭 C₈-C₉ 모노카복실산으로의 에스테르화를 위해 과분지된 수지상의 히드록실-작용성 폴리에스테르가 바람직하다. 과분지된 수지상의 화합물들, 즉 과분지된 수지상의 거대분자 및 덴드리머(dendrimer)는 일반적으로 나뭇가지형(treelike) 구조를 갖는 삼차원의, 고도로 분지된 분자로서 기술될 수 있다. 덴드리머는 고도로 대칭적이지만, 과분지된 및/또는 수지상으로 칭하여지는 유사한 거대분자는 특정 범위로 비대칭적일 수 있고 그림에도 불구하고 고도로 분지된 나뭇가지형 구조를 유지한다. 과분지된 및 수지상의 거대분자는 통상적으로 하나 이상의 반응성 사이트를 갖는 개시제 또는 핵, 및 다수의 분지 층("제너레이션(generation)") 및 적절한 경우에, 사슬-종결 분자의 층(발산형 합성(divergent synthesis) 방법)으로부터 출발하여 제조될 수 있다. 분지층의 연속적인 복제는 대개 분지의 다중도의 증가, 및 적절한 경우 또는 요망되는 경우, 말단 기의 수의 증가를 형성시킨다. 이러한 층들은 통상적으로 제너레이션으로서 칭하여지며, 분지는 덴드론으로서 칭하여진다.
- [0033] 본 발명에 따라 사용되고 이소머릭 C₈-C₉ 모노카복실산으로 개질된 폴리에스테르(A)는 DIN 53240에 따라 측정하여, 바람직하게 150 mg KOH/g 이상의 히드록실 가, 보다 특히 180 mg KOH/g 초과와 히드록실 가, 바람직하게 185 내지 240 mg KOH/g의 히드록실 가를 갖는다. 특히 16 초과와 히드록실 작용성 (히드록실-작용성 폴리에스테르의 자유 및 에스테르화된 히드록실기의 수를 이용하여 제공)을 갖는 폴리에스테르가 사용된다. 이러한 클리어코트 조성물은 충분한 미세경도 (즉, 최대 힘이 25.6 mN인 Fischer로부터의 Fischerscope 기기를 이용하여 DIN EN ISO 14577에 따라 측정하여 90 N/mm² 초과)를 가지고 내스크래치성 및 내약품성을 갖는다.
- [0034] 마찬가지로, DIN 53402에 따라 측정하여 8.0 이하, 바람직하게 0 내지 6.0의 산가를 갖는 히드록실-작용성 폴리에스테르(A)가 바람직하다. 이러한 폴리에스테르의 산가는 이러한 폴리에스테르와 다른 코팅 베이스 물질들과의 보다 양호한 혼화성을 나타내고, 레벨링을 개선시킨다.
- [0035] 0.1 mol/l 아세트산을 함유한 THF 중의 폴리스티렌 표준물과 함께 GPC를 이용하여 측정하여, 1500 내지 4000 g/mol, 바람직하게 2000 내지 3500 g/mol의 수평균분자량을 갖는 히드록실-작용성 폴리에스테르(A)가 또한 바람직하다. 수지상 폴리에스테르로서 대응하는 저분자량 분포와 조합한 이러한 부류의 저분자량은 일반적으로 혼화성을 개선시킨다.
- [0036] 4 미만의 다분산도 M_w/M_n을 갖는 폴리에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 양호한 성질들은, 폴리에스테르가 심지어 보다 낮은 다분산도, 즉 2.5 미만의 M_w/M_n, 보다 특히 2.0 이하의 M_w/M_n을 가질 때 얻어진다.
- [0037] 용이하고, 신뢰성 있고, 재현 가능하게 제조될 수 있고 성질들 및 최종 구조가 용이하고 편리하게 개질될 수 있는, 단분산 또는 실질적으로 단분산 폴리에스테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0038] 이러한 부류의 폴리에스테르는 히드록실-작용성 폴리에스테르의 부분 에스테르화에 의해 제조될 수 있으며, 이는 또한 EP 991 690 B1호에 따라 반응성, 및 요망되는 경우 보호된 히드록실 말단기들을 갖는 수지상 폴리머 폴리알코올 (폴리에스테르 폴리올)의 합성을 위한 방법에 의해 제조될 수 있으며,
- [0039] - 여기서 폴리머 폴리알코올은 n개의 반응성 기(A1)를 갖는 모노머 또는 폴리머 개시제 분자로부터 유래된 n개

의 수지상 분기(dendritic branch)를 지니며, 각 분기는 g개의 분기 제너레이션(branching generation)들을 포함하며, 각 제너레이션은 3개의 작용기들을 갖는 적어도 하나의 폴리머 또는 모노머 분지 사슬 연장체를 포함하며, 이 중에서 적어도 두 개는 반응성 히드록실 기(A2)이고 하나는 반응성(A1) 및/또는 히드록실 기(A2)와 반응성인 카복실 기(A3) 및 요망되는 경우에, 두 개의 작용기들을 갖는 적어도 하나의 스페이서 사슬 연장체를 포함하는 적어도 하나의 스페이서 제너레이션이며, 이러한 스페이서 제너레이션 중 하나는 보호된 히드록실 기(A2")이며, 하나는 히드록실 기와 반응성인 기(A4)이며, n 및 g는 숫자로서 적어도 1이며,

[0040] - 여기서 (i) 사용된 모노머 또는 폴리머 사슬 분지 연장체의 두 개의 히드록실 기(A2)는 아세탈-보호된 히드록실 기(A2')이며, 아세탈에 의한 보호는 두 개의 히드록실 기들(A2)과 아세탈-형성 카보닐 화합물 간의 반응을 통해 얻어지며,

[0041] - (ii) 여기서 제 1 분기 제너레이션은 반응성 기(A1)와 카복실 기(A3)의, 적어도 1의 카복실 기(A3)에 대한 반응성 기(A1)의 몰비로의 반응을 통해, 개시제 분자에 첨가되어 아세탈-보호된 히드록실 기(A2') 및 하나의 제너레이션을 포함하는 n개의 수지상 분기를 갖는 폴리머 폴리알코올을 제공하며, 아세탈-보호된 히드록실 기(A2')는 요망되는 경우 아세탈 분열에 의해 탈보호되어 반응성 히드록실 기(A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 수득하며,

[0042] - (iii) 여기서 다른 분기 제너레이션들은 g-1의 반복된 단계들에서, 아세탈 분열에 의한 탈보호에 의해 얻어진 반응성 히드록실 기(A2)와 카복실 기(A3)의, 적어도 1의 카복실 기(A3)에 대한 히드록실 기(A2)의 몰비로의 반응을 통해 첨가되어, 아세탈-보호된 히드록실 기(A2') 및 두 개 이상의 제너레이션을 포함하는 n개의 수지상 분기를 갖는 폴리머 폴리알코올을 수득하며, 아세탈-보호된 히드록실 기(A2')는 요망되는 경우, 아세탈 분열에 의해 탈보호되어 반응성 히드록실 기(A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 수득하며,

[0043] - 요망되는 경우, (iv) 단계 (ii) 및/또는 단계 (iii)의 각 반복 이후에 개별적으로 하기 (a) 및/또는 (b)로 이어진다:

[0044] (a) 이용 가능한 반응성 히드록실기(A2)의 아세탈, 케탈, 및/또는 에스테르로서 보호와 같은 일부 보호는 단계 (iii) 또는 반복된 단계 (ii)에서 사용하기 위한 적어도 하나의 반응성 히드록실기(A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 제공함, 및/또는

[0045] (b) 보호된 히드록실기(A2")의 탈보호 이후에 단계 (iii) 또는 반복된 단계 (iii)에서 사용하기 위한 반응성 히드록실기(A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성시키는 임의적 스페이서 사슬 연장체, 및 하나 이상의 분기 제너레이션을 포함하는 n개의 수지상 분기의 첨가, 적어도 하나의 스페이서 제너레이션은 적어도 서브-제너레이션임.

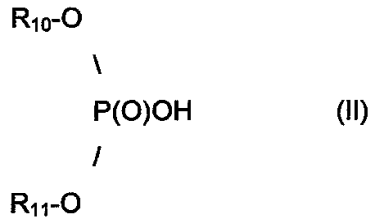
[0046] 본 발명에서 필수적인 히드록실-작용성 폴리에스테르(A) 이외에, 본 발명의 결합제 혼합물 및 본 발명의 상응하는 코팅 조성물은 요망되는 경우에, 다른 히드록실-함유 화합물(C)을 추가로 포함할 수 있다. 사용된 다른 히드록실-함유 화합물(C)은 저분자량 폴리를 뿐만 아니라 올리고머 및/또는 폴리머 폴리올일 수 있다. 비-성분(A)에 대한 성분(C)로서 폴리에스테르 폴리를, 폴리우레탄 폴리를, 폴리실록산 폴리를, 및 특히 폴리아크릴레이트 폴리를 및/또는 폴리메타크릴레이트 폴리를, 및 이들의 조합물이 특히 바람직하다. 이러한 임의적 화합물(C)은 일반적으로 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 0 중량% 내지 30 중량%의 양으로 사용된다.

[0047] 촉매(D)

[0048] 본 발명에서 본 발명의 결합제 혼합물 및 본 발명의 코팅 조성물이 적어도 하나의 인-함유 및 질소-함유 촉매(D)를 포함하는 것이 필수적이다. 본 발명에서 또한 두 개 이상의 상이한 촉매(D)의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0049] 적합한 촉매(D)의 예에는 아민-블로킹된 치환된 포스폰산 디에스테르 및 아민-블로킹된 디포스폰산 디에스테르, 바람직하게, 아민-블로킹된 비환형 포스폰산 디에스테르, 아민-블로킹된 환형 포스폰산 디에스테르, 아민-블로킹된 비환형 디포스폰산 디에스테르, 및 아민-블로킹된 환형 디포스폰산 디에스테르로 이루어진 군으로부터의 아민-블로킹된 치환된 포스폰산 디에스테르 및 아민-블로킹된 디포스폰산 디에스테르가 있다. 상응하는 비블로킹된 인-함유 촉매는 예를 들어 독일특허출원 DE-A-102005045228호에 기술되어 있다. 그러나, 더욱 특히, 아민-블로킹된 치환된 인산 모노에스테르 및 인산 디에스테르, 바람직하게 아민-블로킹된 비환형 인산 디에스테르 및 아민-블로킹된 환형 인산 디에스테르로 이루어진 군으로부터의 아민-블로킹된 치환된 인산 모노에스테르 및 인산 디에스테르가 사용된다. 인-기반 촉매의 아민으로의 블로킹은 얻어진 포물레이션이 저장시에 안정함을 확보하기 위해 필수적이다. 본 발명에 따라 사용되는 아민-블로킹된 촉매(D)를 제조하기 위한 적합성과 관련하여, 비환형 인산 디에스테르(D)는 보다 특히 하기 화학식 (II)의 비환형 인산 디에스테르(D)로 이루어진 군으로

부터 선택된다:



[0050]

[0051]

여기서 라디칼 R_{10} 및 R_{11} 은 하기 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0052]

- 1개 내지 20개, 바람직하게 2개 내지 16개, 및 보다 특히 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환되고 비치환된 알킬, 3개 내지 20개, 바람직하게 3개 내지 16개, 및 보다 특히 3개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬, 및 5개 내지 20개, 바람직하게 6개 내지 14개, 및 보다 특히 6개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴,

[0053]

- 치환되고 비치환된 알킬아릴, 아릴알킬, 알킬시클로알킬, 시클로알킬알킬, 아릴시클로알킬, 시클로알킬아릴, 알킬시클로알킬아릴, 알킬아릴시클로알킬, 아릴시클로알킬알킬, 아릴알킬시클로알킬, 시클로알킬알킬아릴, 및 시클로알킬아릴알킬, [여기에 존재하는 알킬, 시클로알킬, 및 아릴 기 각각은 상기 언급된 갯수의 탄소 원자를 함유함], 및

[0054]

- 적어도 하나, 보다 특히 하나의, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 인 원자 및 실리콘 원자, 보다 특히 산소 원자, 황 원자, 및 질소 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유한, 상술된 부류의 치환되고 비치환된 라디칼,

[0055]

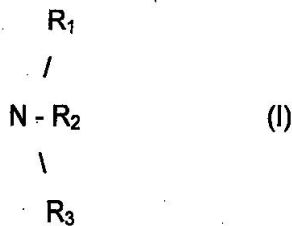
- 추가적으로 또한 수소일 수 있음 (부분 에스테르화).

[0056]

촉매(D)로서 특히 바람직하게 아민-블로킹된 인산 알킬 에스테르 및 인산 페닐 에스테르, 매우 바람직하게 아민-블로킹된 인산 페닐 에스테르가 사용된다.

[0057]

코팅 조성물 또는 결합제 혼합물의 요망되는 전기 저항을 달성하기 위해, 본 발명에서 촉매(D)가 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 아민으로 블로킹되는 것이 필수적이다:



[0058]

[0059]

상기 식에서,

[0060]

R_1 은 3개 이상의 C 원자들을 갖는 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이며,

[0061]

R_2 는 R_1 및/또는 R_3 과 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이며,

[0062]

R_3 은 수소, 또는 R_1 및/또는 R_2 와 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이다.

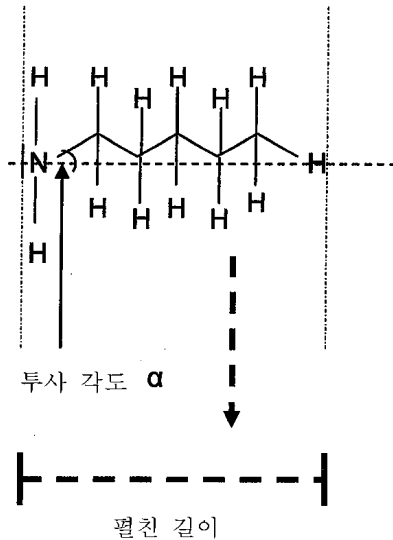
[0063]

또한, 수용액 중에서, 인을 기반으로 한 촉매는 특히 높은 물 전도도, 보다 특히 문헌[David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition, 1992 - 1993, p. 5-112]에 기술된 바와 같이 이러한 것들이 축합하여 보다 고차의 포스페이트 (디포스페이트, 트리포스페이트, 및 고차 유사체)를 형성시킬 때 음이온을 나타낸다.

[0064]

기술된 촉매와 하나 이상의 화학식 (I)의 아민을 포함한 블로킹제의 본 발명의 조합은 놀랍게도 전도도에 있어서 현저한 감소, 즉 얻어진 코팅의 기계-기술적 성질(mechano-technological property)을 달성하기 위해 필수적으로 인-기반 촉매(D)가 본 발명의 결합제 혼합물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 적어도 1 중량%의 농도로 사용될 때에도 전기 저항의 증가를 야기시킨다.

- [0065] 화학식 (I)에서, R_1 은 적어도 3개의 C 원자를 갖는 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이다. R_2 는 R_1 및/또는 R_3 과 동일하거나 상이한 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이다. R_1 , R_2 , 및 R_3 은 전적으로 지방족, 비환형 구조물 뿐만 아니라 방향족 구조물을 함유할 수 있다. R_3 은 수소 또는 R_1 과 동일하거나, R_2 와 동일하거나 R_1 및 R_2 와는 다른 비환형 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼이다. R_3 은 마찬가지로 전적으로 지방족 구조물 뿐만 아니라 방향족 구조물을 함유할 수 있다.
- [0066] 화학식 (I)의 3차 아민을 사용하는 것이 바람직한데, 왜냐하면 이러한 것들은 코팅 조성물의 다른 성분들, 보다 특히 이소시아네이트-함유 화합물(B)과 반응하지 않는다는 장점을 가지고 있기 때문이다.
- [0067] 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나, 바람직하게 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 두 개가 6개 내지 18개의 C 원자, 더욱 바람직하게 8개 내지 14개의 C 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼인 화학식 (I)의 아민을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0068] 특히 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나가 분지된 지방족 탄화수소 라디칼인 화학식 (I)의 아민이 사용된다. 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 두 개, 바람직하게 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 3 개 모두가 분지된 지방족 탄화수소 라디칼인 화학식 (I)의 아민을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나, 보다 특히 적어도 두 개, 및 매우 바람직하게 모두가 적어도 3개의 C 원자, 바람직하게 6개 내지 18개의 C 원자, 더욱 바람직하게 8개 내지 14개의 C 원자를 갖는 분지된 지방족 탄화수소 라디칼인 화학식 (I)의 아민을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0069] 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나가 분지된 지방족 탄화수소 라디칼인 화학식 (I)의 아민을 사용함으로써, 요망되는 전기 저항을 확보할 뿐만 아니라 동시에 블로킹된 촉매의 결정화를 방지하는 코팅 조성물의 제공이 성공적으로 달성된다. 본 발명에 따르면, 또한 블로킹된 촉매의 결정화를 야기시키는 화학식 (I)의 이러한 아민들을 사용하는 것이 가능하다는 것이 인식될 것이다. 이는 특히 R_3 이 수소이며, R_1 및 R_2 가 선형 지방족 탄화수소 라디칼이거나 아니면 라디칼 R_1 , R_2 및 R_3 모두가 선형 지방족 탄화수소 라디칼인 아민 (I)에 대해 관찰하였다. 이러한 경우에, 대개 블로킹된 촉매의 침전을 방지하기 위해 결정화 억제제를 첨가하는 것이 필수적이다. 그러나, 적합한 결정화 억제제의 사용 또는 이에 대한 연구는 어렵게 증명될 수 있다.
- [0070] 또한 본 발명에 따르면 오로지 하나의 화학식 (I)의 아민으로, 또한 본 발명에 따라 사용된 촉매(D)의 블로킹을 위해 두 개의 상이한 아민들 (I)의 혼합물 또는 적어도 하나의 화학식 (I)의 아민과 적어도 하나의 상이한 아민의 혼합물을 이용하여, 촉매(D)를 블로킹시키는 것이 가능하다. 이에 따라, 예를 들어, 2차 또는 3차 아민 (I)과 선형 라디칼 R_1 , R_2 및/또는 R_3 의 혼합물, 및 2차 또는 3차 아민 (I)과 적어도 하나의 분지된 라디칼, 보다 특히 라디칼 R_1 , R_2 및/또는 R_3 중 적어도 하나가 6개 내지 18개의 C 원자, 바람직하게 8개 내지 14개의 C 원자를 갖는 분지된 지방족 탄화수소 라디칼인 2차 또는 3차 아민 (I)의 혼합물이 사용될 수 있다. 적합한 혼합물의 사용은 마찬가지로 가능한 결정화를 방지할 수 있다. 이에 따라 이러한 경우에, 분지된 아민 (I)은 결정화 억제제로서 작용한다.
- [0071] 특히 바람직하게, 아민-블로킹된, 인-함유 촉매(D)는 블로킹제로서 8 pm 초과와 펼친 길이(contour length)를 갖는 적어도 하나의 화학식 (I)의 3차 아민을 포함한다.
- [0072] 펼친 길이는 면에서 개개 원자들의 개별적인 혼성화 및 결과적인 결합 각도를 고려하여, 이의 전체 범위에서 개개 아민을 투사함으로써 추정된다. 이러한 투사는 또한 라인 상에 개개 분자의 최대 범위를 투사하도록 이용된다. 하기는 펜틸아민의 펼친 길이의 평가에 대한 일 예로서 나타낸 것이다.



[0073]

[0074]

이러한 각각의 투사가 수직 투사이기 때문에, 개별적인 코사인 변형이 계산의 목적으로 사용된다:

결합	결합 길이 [pm]	갯수	알파	투사된 길이 [pm]	펼친 길이에 대한 기여 [pm]
C - C	154	4	30°	134	536
C - H	110	1	30°	95.3	95.3
N - C	101	1	30°	86.6	86.6

[0075]

[0076]

여기서 결합 길이는 문헌으로부터 얻어진다: [예를 들어, Marye A. Fox, James K. Whitesell: Organische Chemie. Spektrum Aka-demischer Verlag, 1995, ISBN 3860252496]. 전체 펼친 길이는 표에 따라 개개 기여의 총합의 결과이다. 이러한 예에서, 펜틸아민의 펼친 길이는 $536 \text{ pm} + 95 \text{ pm} + 87 \text{ pm} = 718 \text{ pm}$ 인 것으로 확인된다.

[0077]

펼친 길이 및 얻어진 유체역학적 부피의 상응하는 평가는 154 pm의 평균 결합 길이 및 sp^3 혼성화를 기반으로 한 상응하는 유기 결합을 위한 30°의 투사된 결합 각도의 추정을 기반으로 한다. 추가의 상세한 설명을 위해, 문헌[H.G. Elias, "Makromolekule", Huthig & Wepf Verlag, Basel, Volume 1, "Grundlagen", page 51]이 참조된다.

[0078]

인산 에스테르를 블로킹시키는 적합한 아민 (I)의 예에는 선형 지방족 아민, 예를 들어, 트리옥틸아민, 디옥틸아민, 옥틸디메틸아민, 디노닐아민, 트리노닐아민, 노닐디메틸아민, 트리도데실아민, 도데실디메틸아민, 등이 있다. 분지된 아민, 예를 들어 디(이소프로판올)아민, 디이소아밀아민, 디이소부틸아민, 디이소노닐아민, 및 특히 분지된 3차 아민을 사용하는 것이 바람직하며, 이의 예에는 요망되는 경우에 선형 지방족 아민과 함께, 이소도데실디메틸아민, 트리스(2-에틸헥실)아민, 트리이소아밀아민, 트리이소노닐아민, 트리이소옥틸아민, 및 트리이소프로필아민이 있다.

[0079]

본 발명에 따르면 촉매(D)로서 사용하기 위해 아민-블로킹된 인산 페닐 에스테르, 및 보다 특히 트리스(2-에틸헥실)아민, 도데실디메틸아민 및/또는 이소도데실디메틸아민, 매우 바람직하게 트리스(2-에틸헥실)아민으로 블로킹된 페닐 포스페이트가 특히 바람직하다.

[0080]

특정의 아민-블로킹된 인산 촉매는 또한 상업적으로 입수 가능하다[예를 들어, Nacure products from King Industries].

[0081]

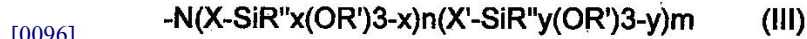
촉매는 바람직하게 본 발명의 결합제 혼합물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 적어도 1.0 중량%, 바람직하게 2.0 중량% 내지 7.0 중량%, 및 더욱 바람직하게 2.0 중량% 내지 5.0 중량%의 비율로 사용된다. 비교적 낮은 촉매 효능은 대응되게 보다 많은 양을 사용함으로써 일부 보상될 수 있다.

- [0082] 성질들의 매우 균형잡힌 프로파일을 달성하기 위하여, 일반적으로 블로킹된 촉매의 농도를 가능한 한 높은 것이 바람직하다. 이는 실란기의 가교가 아주 거의 완전하고 이에 따라 높은 네트워크 밀도, 및 이에 따른 높은 내스크래치성 및 양호한 내약품성이 달성된다는 장점을 갖는다. 또한, 달성된 실란기의 전환이 경화 작업의 마친 직후에 실제로 완전할 때 후-가교 경우의 위험이 특히 낮다. 사용되는 촉매 양의 상한치는 전기 저항 값에 의해 부과되며, 이는 상세하게 공장 제작업체의 지시에 따라 변경될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 결합제 혼합물 및/또는 본 발명의 코팅 조성물은 또한 비시클릭 아민, 보다 특히 불포화된 비시클릭 아민을 기반으로 한 추가 아민 촉매를 포함할 수 있다. 적합한 아민 촉매의 예에는 1,5-디아자비시클로[4.3.0]는-5-엔 또는 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔이 있다.
- [0084] 이러한 아민 촉매는 바람직하게 본 발명의 결합제 혼합물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로, 0.01 중량% 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게 0.1 중량% 내지 10 중량%의 비율로 사용된다.
- [0085] **결합제 혼합물의 다른 성분들**
- [0086] 결합제 혼합물은 통상적으로 적어도 하나의 유기 용매를 추가로 포함한다. 본 발명의 결합제 혼합물에 대해 특히 적합한 용매는 결합제 혼합물 및 코팅 조성물에서 화합물 (A), (B) 및 사용되는 경우 (C)에 대해 화학적으로 불활성이고 또한 코팅 조성물이 경화될 때 (A) 및 (B)와 반응하지 않는 용매이다. 이러한 용매의 예에는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 솔벤트 나프타, Solvesso 100 또는 Hydrosol ? (ARAL), 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 아밀 케톤, 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트 또는 에틸 에톡시프로피오네이트, 에테르, 또는 상술된 용매들의 혼합물이 있다. 비양성자성 용매 또는 용매 혼합물은 용매를 기준으로 바람직하게 1 중량% 이하, 더욱 바람직하게 0.5 중량% 이하의 수함량을 갖는다. 양호한 외관을 확보하기 위하여, 용매로서의 높은 분율의 부틸 아세테이트, 특히 더욱 바람직하게 용매 혼합물의 총 중량을 기준으로 적어도 60 중량%의 부틸 아세테이트가 사용된다. 상용하게 요망되는 증발 지수(evaporation number)를 유발시키기 위해 다른 용매들이 사용된다.
- [0087] 본 발명의 결합제 혼합물의 고형물 함량은 유리하게 적어도 50 중량%, 바람직하게 적어도 70 중량%이다.
- [0088] 마지막으로, 본 발명의 결합제 혼합물은 하나 이상의 하기에 기술된 통상적인 공지된 코팅 첨가제(F)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0089] **본 발명의 코팅 조성물**
- [0090] **이소시아네이트-함유 화합물(B)**
- [0091] 본 발명의 코팅 조성물은 본 발명의 상술된 결합제 혼합물 이외에, 적어도 일부 가수분해성 실란기들을 함유한 이소시아네이트 기를 갖는 적어도 하나의 포화된 화합물(B)을 포함한다.
- [0092] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 이소시아네이트-함유 화합물(B)에 대한 모구조로서 제공되는 디- 및/또는 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 통상적인 치환되거나 비치환된 방향족, 지방족, 지환족 및/또는 헤테로사이클 폴리이소시아네이트이다. 바람직한 폴리이소시아네이트의 예는 하기와 같다: 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 비페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄 1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 메틸시클로헥실 디이소시아네이트, 헥사히드로톨루엔, 2,4-디이소시아네이트, 헥사히드로톨루엔 2,6-디이소시아네이트, 헥사히드로페닐렌 1,3-디이소시아네이트, 헥사히드로페닐렌 1,4-디이소시아네이트, 퍼히드로디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트 (예를 들어, Bayer AG로부터의 Desmodur ? W), 테트라메틸크실릴 디이소시아네이트 (예를 들어, American Cyanamid로부터의 TMDI ?), 및 상기 기술된 폴리이소시아네이트의 혼합물. 추가적으로, 바람직한 폴리이소시아네이트는 상기 기술된 디이소시아네이트의 뷰렛(biuret) 이량체 및 이소시아누레이트 삼량체이다. 특히 바람직한 폴리이소시아네이트 PI는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트, 이들의 뷰렛 이량체 및/또는 이소시아누레이트 삼량체이다.
- [0093] 본 발명의 또다른 구체예에서, 폴리이소시아네이트는 폴리올을 화학양론적 과량의 상기 기술된 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 얻어진 우레탄 구조 단위를 함유한 폴리이소시아네이트 예비폴리머이다. 이러한 부류의

폴리이소시아네이트 예비폴리머는 예를 들어 US-A-4,598,131호에 기술되어 있다.

[0094] 본 발명에서 이소시아네이트-함유 화합물(B)이 적어도 일부 가수분해성 실란기를 함유하는 것이 필수적이다. 이러한 가수분해성 실란기는 최종적으로 경화된 코팅에서 통계적으로 분포된 Si-O-Si 네트워크의 구조를 형성시킨다. 이는 코팅의 특정 영역에서 Si-O-Si 네트워크의 계획적인 축적 또는 고갈이 존재하지 않음을 의미한다.

[0095] 화합물(B)가 화학식 (III) 및 (IV)의 구조 단위 전체를 기준으로, 2.5 내지 97.5 mol%의 하나 이상의 하기 화학식 (III)의 구조 단위, 및 화학식 (III) 및 (IV)의 구조 단위 전체를 기준으로, 2.5 내지 97.5 mol%의 하나 이상의 하기 화학식 (IV)의 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다:



[0097] [상기 식에서,

[0098] R'는 수소, 알킬 또는 시클로알킬이며, 여기서 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NR_a 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, R_a는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며; 바람직하게 R'는 에틸 및/또는 메틸이며,

[0099] X, X'는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼이며, 바람직하게 X, X'는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이며,

[0100] R"는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 여기서 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NR_a 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, R_a는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며; 바람직하게 R"는 알킬 라디칼, 특히 1개 내지 6개의 C 원자를 갖는 알킬 라디칼이며,

[0101] n은 0 내지 2이며, m은 0 내지 2이며, m+n은 2이며, x, y는 0 내지 2임]



[0103] [상기 식에서,

[0104] Z는 -NH-, -NR-이며, 여기서 R은 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 여기서 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NR_a 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, R_a는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며;

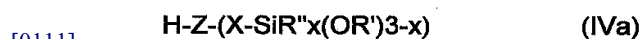
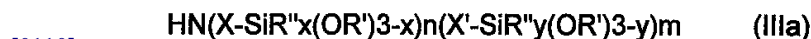
[0105] x는 0 내지 2이며,

[0106] X, R', R"는 상기 화학식 (III)의 경우에서 기술된 정의를 가짐]

[0107] 개개의 바람직한 알콕시 라디칼(OR')은 동일하거나 상이할 수 있으나; 라디칼의 구조에 대해 중요한 것은 이들이 가수분해가능한 실란기의 반응성에 영향을 미치는 정도이다. 바람직하게는, R'는 알킬 라디칼, 더욱 구체적으로 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다. 특히 바람직한 라디칼 R'는 실란기의 반응성을 증가시키는 라디칼이며, 즉 양호한 이탈기를 나타낸다. 이를 위하여, 메톡시 라디칼은 에톡시 라디칼에 비해 바람직하며, 에톡시 라디칼은 프로폭시 라디칼에 비해 바람직하다. 그러므로, 특히 바람직하게는 R'는 에틸 및/또는 메틸, 더욱 구체적으로 메틸이다.

[0108] 또한, 유기작용성 실란의 반응성은 또한 개질 성분과의 반응을 제공하는 유기 작용기와 실란 작용성 사이의 스페이서 X의 길이로 인해, 상당히 영향을 받을 수 있다. 이의 예로서, 위커 회사(company Wacker)로부터 입수가능한 "알파" 실란이 언급될 수 있으며, 이는 Si 원자와 작용기 사이에, "감마" 실란의 경우에 존재하는 프로필렌기 대신에 메틸렌기가 존재하는 것이다.

[0109] 본 발명에 따라 특히 바람직한 구조 단위 (III) 및 (IV)로 작용화된 이소시아네이트-함유 화합물(B)은 특히 바람직하게 상술된 디- 및/또는 폴리이소시아네이트와, 하기 화학식 (IIIa)의 화합물, 및 하기 화학식 (IVa)의 화합물의 반응에 의해 얻어진다:



- [0112] [상기 식에서, 치환기는 상기에서 정의된 바와 같다]
- [0113] 본 발명에 따라 바람직한 화합물(IIIa)는 비스(2-에틸트리메톡시실릴)아민, 비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민, 비스(4-부틸트리메톡시실릴)아민, 비스(2-에틸트리에톡시실릴)아민, 비스(3-프로필트리에톡시실릴)아민 및/또는 비스(4-부틸트리에톡시실릴)아민이다. 비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민이 특히 바람직하다. 이러한 부류의 아미노실란은 예를 들어 DEGUSSA로부터의 상표명 DYNASILAN? 또는 OSI로부터의 Silquest?로 입수가 가능하다.
- [0114] 본 발명에 따라 바람직한 화합물(IVa)은 아미노알킬트리알콕시실란, 예를 들어 바람직하게는 2-아미노에틸트리메톡시실란, 2-아미노에틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 4-아미노부틸트리메톡시실란, 4-아미노부틸트리에톡시실란이다. 특히 바람직한 화합물 (IVa)는 N-(2-(트리메톡시실릴)-에틸)알킬아민, N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)알킬아민, N-(4-(트리메톡시실릴)부틸)알킬아민, N-(2-(트리에톡시실릴)-에틸)알킬아민, N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)알킬아민 및/또는 N-(4-(트리에톡시실릴)부틸)알킬아민이다. N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)부틸아민이 특히 바람직하다. 이러한 부류의 아미노실란은 예를 들어 DEGUSSA로부터의 상표명 DYNASILAN? 또는 OSI로부터의 Silquest?로 입수가 가능하다.
- [0115] 본 발명에 따라 특히 바람직한 구조 단위 (III) 및 (IV)로 작용화된 이소시아네이트-작용성 화합물(B)은 바람직하게는 상기 기술된 디- 및/또는 폴리이소시아네이트를 상기 기술된 화합물 (IIIa) 및 (IVa)와 반응시킴으로써, 2.5 내지 90 몰%, 바람직하게는 5 내지 85 몰%, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 80 몰%의 코어 폴리이소시아네이트 구조 중 이소시아네이트기를 적어도 하나의 화합물 (IIIa)와 반응시킴으로써, 및 2.5 및 90 몰%, 바람직하게는 5 내지 85 몰%, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 80 몰%의 코어 폴리이소시아네이트 구조 중 이소시아네이트기를 적어도 하나의 화합물 (IVa)와 반응시킴으로써 제조된다.
- [0116] 폴리이소시아네이트 화합물(B)에서 화합물 (IIIa) 및/또는 (IVa)와 반응되는 이소시아네이트기의 전체 비율은 코어 폴리이소시아네이트 구조 중 이소시아네이트기의 5 내지 95 몰%, 바람직하게는 10 내지 90 몰%, 더욱 바람직하게는 15 내지 85 몰%이다.
- [0117] 특히 바람직한 이소시아네이트-함유 화합물(B)은 헥사메틸렌 1,6-다이소시아네이트 및/또는 이소포론 다이소시아네이트, 및/또는 이들의 이소시아누레이트 삼량체와 비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민 및 N-(3-트리메톡시실릴)프로필)부틸아민의 반응 생성물이다.
- [0118] 본 발명에 따라 사용되는 폴리이소시아네이트 경화제(B)의 고형물 함량은 유리하게 적어도 50 중량%, 바람직하게 적어도 70 중량%이다.
- [0119] 본 발명에 따라 사용되는 폴리이소시아네이트 경화제는 바람직하게, 적어도 하나의 물 스캐빈저를 포함하는데, 이의 예에는 이소시아네이트 보다 물에 대한 반응성이 높은 반응성 실란이다. 물 스캐빈저로서, 특히 오르소포르메이트의 트리알킬 에스테르를 사용하는 것이 유리하다. 사용되는 특히 바람직한 물 스캐빈저는 트리에틸 오르소포르메이트이다. 코팅 조성물의 비휘발성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게 0.03 중량% 내지 5.0 중량%의 적어도 하나의 물 스캐빈저를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0120] 이소시아네이트-함유 화합물(B)과 화합물 (IIIa) 및 (IVa)의 반응은 바람직하게는 불활성 가스 중, 100°C 이하, 바람직하게는 60°C 이하의 온도에서 이루어진다. 이소시아네이트-함유 화합물(B)과 화합물(IIIa) 및 (IVa)의 반응은 적어도 하나의 물 스캐빈저 및 적어도 하나의 아민의 존재 하에, 바람직하게 적어도 하나의 3차 아민, 예를 들어 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 트리에틸아민 및 디이소프로필에틸아민, 특히 트리에틸아민의 존재 하에, 용매 또는 용매 혼합물 중에서 수행된다.
- [0121] 바람직하게, 합성 동안 반응 혼합물 중의 비휘발성물의 총 중량을 기준으로 적어도 1 중량%, 바람직하게 적어도 2 중량%, 더욱 바람직하게 적어도 3 중량%, 및 매우 바람직하게 적어도 4 중량%의 적어도 하나의 물 스캐빈저, 바람직하게 트리에틸 오르소포르메이트가 첨가된다.
- [0122] 바람직하게, 아민은 합성 동안에 반응 혼합물 중의 비휘발성물의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 내지 6 중량%의 양으로 사용된다. 특히 바람직하게 합성 동안에 트리에틸아민을, 반응 혼합물 중의 비휘발성물의 총 중량을 기준으로, 1.5 중량% 내지 3.5 중량%의 양으로 사용한다.
- [0123] 폴리이소시아네이트 경화제가 제조되는 용매 또는 용매 혼합물은 방향족 탄화수소, 예를 들어 1,2,4-트리메틸벤젠, 메틸톨렌, 자일렌, 프로필벤젠 및 이소프로필벤젠으로 이루어질 수 있다. 방향족 탄화수소를 포함하는 적합한 용매 혼합물의 예는 솔벤트 나프타이다. 폴리이소시아네이트 경화제가 제조되는 용매는 또한 지방족 탄화수소, 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 아밀 케톤, 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트,

부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트 또는 에틸 에톡시 프로피오네이트, 에테르 또는 상술된 용매들의 혼합물로 이루어질 수 있으며, 용매 혼합물의 총 중량을 기준으로 높은 분율의 부틸 아세테이트, 보다 특히 적어도 60 중량%의 부틸 아세테이트를 갖는 용매 혼합물이 바람직하다. 특히 바람직하게, 용매 혼합물은 적어도 80 중량%의 부틸 아세테이트, 보다 특히 적어도 95 중량%의 부틸 아세테이트를 함유한다. 매우 특별한 이점은 순수한 부틸 아세테이트에서 작업시에 얻어진다.

- [0124] 대안적으로 폴리이소시아네이트 경화제는 또한 바람직하게 제 1 단계에서 분자 당 평균 1개 이하의 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 기를 아미노 작용성 알콕시실란과 반응시키고, 제 2 단계에서 얻어진 중간체를 다imer화, trimer화, 우레탄화, 뷰렛화 또는 알로파네이트화에 의해 반응시켜 폴리이소시아네이트를 형성시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0125] 이소시아네이트-함유 화합물(B)의 유리 이소시아네이트 기는 또한 블로킹된 형태로 사용될 수 있다. 이는 바람직하게는 본 발명의 코팅 조성물이 일-성분 시스템으로서 사용되는 경우이다. 블로킹의 목적을 위하여, 본래 폴리이소시아네이트를 블로킹하기 위해 사용될 수 있고 충분히 낮은 비블로킹 온도를 갖는 임의의 블로킹 제제가 사용될 수 있다. 이러한 부류의 블로킹 제제는 당업자에게 매우 잘 알려져 있다. EP-A-0 626 888호 및 EP-A-0 692 007호에 기술된 블로킹 제제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0126] **코팅 조성물의 성분 A 및 B, 임의적으로 C 및 D, 및 추가 성분들의 조합**
- [0127] 이소시아네이트-함유 화합물(B)의 중량비를 기준으로, 사용되는 히드록실-함유 화합물(A)의 중량비는 폴리에스테르의 히드록시 당량 및 폴리이소시아네이트의 유리 이소시아네이트기의 당량에 의존적이다.
- [0128] 본 발명의 코팅 조성물에서, 구조 단위 (III) 및 (IV)의 총합을 기준으로 2.5 내지 97.5 몰%의 적어도 하나의 구조 단위 (III) 및 구조 단위 (OII) 및 (IV)의 총합을 기준으로 2.5 내지 97.5 몰%의 적어도 하나의 구조 단위 (IV)가 존재한다.
- [0129] 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는 코팅 조성물 중 비휘발성 물질의 양을 기준으로, 바람직하게는 2.5중량% 내지 97.5중량%, 더욱 바람직하게는 5중량% 내지 95중량%, 매우 바람직하게는 10중량% 내지 90중량%, 및 특히 20중량% 내지 80중량%의 히드록실-함유 폴리에스테르(A), 및 바람직하게는 코팅 조성물 중 비휘발성 물질의 양을 기준으로, 바람직하게는 2.5중량% 내지 97.5중량%, 더욱 바람직하게는 5중량% 내지 95중량%, 매우 바람직하게는 10중량% 내지 90중량%, 및 특히 20중량% 내지 80중량%의 이소시아네이트-함유 화합물(B)를 함유한다.
- [0130] 히드록실 및 이소시아네이트기의 부분 및 구조 요소 (III) 및 (IV)의 부분으로부터 형성된 본 발명의 코팅 조성물에서 가교를 위해 중요한 작용기의 총합을 기준으로, 구조 요소 (III) 및 (IV)은 바람직하게는 2.5 내지 97.5 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 95 몰%, 및 매우 바람직하게는 10 내지 90 몰%의 비율로 존재한다.
- [0131] 또한, 열경화 직후 높은 내스크래치성, 높은 광택 및 풍화후 높은 광택 유지력과 함께 CAM180 시험 (DIN EN ISO 11341 Feb 98 및 DIN EN ISO 4892-2 Nov 00에 대한)에서 UV 조사 및 습윤/건조 사이클링 하에서 본 발명의 코팅의 크랙형성에 대한 추가적으로 개선된 내성을 확보하기 위하여, 구조 단위 (III) 및/또는 (IV)의 양은, 본 발명의 코팅 조성물이 각 경우에 코팅 조성물의 고형물 함량을 기준으로 6.5 질량% 미만의 구조 단위 (III) 및/또는 (IV)의 Si, 매우 바람직하게는 6.0 질량% 이하의 구조 단위 (III) 및/또는 (IV)의 Si를 함유하도록 하는 수준 이하가 되도록 선택되는 것이 바람직하다. Si의 질량%의 실란 함량은 화합물 (IIIa) 및/또는 (IVa)의 사용된 양으로부터 산술적으로 결정된다.
- [0132] 폴리에스테르(A), 사용되는 경우, 화합물(C), 및 폴리이소시아네이트(B)의 중량비는 바람직하게는 이소시아네이트-함유 화합물(B)의 미반응된 이소시아네이트기 대 폴리에스테르(A) 및 임의적으로 사용된 화합물(C)의 히드록실기의 몰당량비가 0.9:1.0 내지 1.2:1.0, 바람직하게는 0.95:1.0 내지 1.1:1.0, 더욱 바람직하게는 0.98:1.0 내지 1.05:1.0이 되도록 선택된다.
- [0133] 조성물이 일성분 코팅 조성물인 경우에, 유리 이소시아네이트기가 상기 기술된 블로킹 제제로 블로킹된 이소시아네이트-함유 화합물(B)가 선택된다.
- [0134] 본 발명에서 바람직한 2-성분 (2K) 코팅 조성물의 경우에, 히드록실-함유 폴리에스테르(A), 임의적으로 (C), 촉매(D), 일부 용매, 및 요망되는 경우 하기에 기술되는 추가 성분들을 포함하는 결합제 혼합물은 일반적으로 이소시아네이트-함유 화합물(B), 및 적절한 경우 추가의 하기 기술된 성분들과 함께 혼합되며, 이러한 혼합은 코팅 조성물이 도포되기 직전에 수행된다.
- [0135] 본 발명의 코팅 조성물을 위해 적합한 용매는 특히 코팅 조성물에서 화합물(A), (B) 및 사용되는 경우 (C)에 대

해 화학적으로 불활성이고, 코팅 조성물이 경화될 때 (A) 및 (B)와 반응하지 않는 용매이다. 이러한 용매의 예는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 용매 나프타, Solvesso 100 또는 Hydrosol[?] (ARAL로부터), 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 또는 메틸 아밀 케톤, 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트, 또는 에틸 에톡시프로피오네이트, 에테르, 또는 상기 기술된 용매의 혼합물이다. 비양성자성 용매 또는 용매 혼합물은 용매를 기준으로, 바람직하게는 1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이하의 수함량을 갖는다. 양호한 외관을 확보하기 위하여, 용매로서 특히 높은 분율의 부틸 아세테이트, 더욱 바람직하게 용매 혼합물의 총 중량을 기준으로 적어도 60 중량%의 부틸 아세테이트가 사용된다. 상응하는 요망되는 증발 지수를 얻기 위해 다른 용매들이 사용된다.

- [0136] 화합물 (A), (B) 및 (C) 이외에, 추가적으로 폴리에스테르(A)의 히드록실기 및/또는 화합물(B)의 유리 이소시아네이트기 및/또는 화합물, (B) 및/또는 (C)의 알콕시실릴기와 반응하고 이와는 네트워크 포인트를 형성할 수 있는 추가 결합제 (E)가 사용될 수 있다.
- [0137] 일 예로서, 성분 (E)로서 아미노 수지 및/또는 에폭시 수지를 사용하는 것이 가능하다. 적합한 아미노 수지는 통상적으로 공지된 아미노 수지이며, 일 예로는 메틸올 및/또는 메톡시메틸기가 카르바메이트 또는 알로파네이트기로 탈작용화된 아미노 수지가 있다. 이러한 부류의 가교제는 특허 US-A-4 710 542호 및 EP-B-0 245 700호, 및 문헌 [B. Singh 및 공동연구자, "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Volume 13, pages 193 to 207]에 기술되어 있다.
- [0138] 일반적으로 말하면, 이러한 성분 (E)은 코팅 조성물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로, 40 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이하의 비율로 사용된다.
- [0139] 본 발명의 결합제 혼합물 또는 코팅 조성물은 추가로 적어도 하나의 통상적으로 공지된 코팅 첨가제를 유효량으로, 즉 각 경우에 코팅 조성물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이하, 및 특히 20 중량% 이하의 양으로 포함할 수 있다.
- [0140] 적합한 코팅 첨가제(F)의 예는 하기와 같다:
- [0141] - 구체적으로 UV 흡수제;
 - [0142] - 구체적으로 광안정화제, 예를 들어 HALS 화합물, 벤조트리아졸 또는 옥살라닐리드;
 - [0143] - 자유-라디칼 스캐빈저;
 - [0144] - 슬립 첨가제;
 - [0145] - 중합 개시제;
 - [0146] - 소포제;
 - [0147] - 종래 기술로부터 일반적으로 공지되고 바람직하게는 -Si(OR)₃기에 대해 불활성인 부류의 반응성 희석제;
 - [0148] - 습윤제, 예를 들어 실록산, 불소 화합물, 카르복실산 모노에스테르, 인산 에스테르, 폴리아크릴산 및 이들의 공중합체, 또는 폴리우레탄;
 - [0149] - 접착 증진제, 예를 들어 트리시클로데칸디메탄올;
 - [0150] - 흐름조절제;
 - [0151] - 막-형성 보조제, 예를 들어 셀룰로즈 유도체;
 - [0152] - 충전제, 예를 들어 이산화규소, 산화알루미늄 또는 산화지르코늄을 기초로 한 나노입자 [추가 상세한 설명은 문헌[Roempp Lexikon "Lacke und Druckfarben" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, pages 250 to 252]에 언급됨];
 - [0153] - 레올로지(rheology) 조절 첨가제, 예를 들어 특허 WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 또는 WO 97/12945호로부터 공지된 첨가제; 예를 들어 EP-A-0 008 127호에 기술된 가교된 폴리머 미세입자; 무기 필로실리케이트(phyllsilicate), 예를 들어 알루미늄-마그네슘 실리케이트, 소듐-마그네슘, 및 몬트모릴로나이트 타입의 소듐-마그네슘-불소-리튬 필로실리케이트; 실리카, 예를 들어 Aerosils[?]; 또는 이온성 및/또는 결합기를 함유한 합성 폴리머, 예를 들어 폴리비닐 알코올, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리(메트)아크릴산, 폴리비닐피롤

리돈, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 또는 에틸렌-말레산 무수물 공중합체 및 이들의 유도체, 또는 소수성으로 개질된 에톡실화된 우레탄 또는 폴리아크릴레이트; 및/또는

[0154] - 난연제, 및/또는

[0155] - 이미 상술된 결정화 억제제 및/또는 물 스케빈저.

[0156] 특히, 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 광안정화제(HALS), UV 흡수제를 기반으로 한 광안정화제, 예를 들어 벤조트리아졸 또는 옥살라닐리드, 및 유변학적 보조제들은 마찬가지로 이러한 것들을 포함하는 코팅 성분 또는 코팅 조성물의 전기 저항에 바람직하지 않은 영향을 미칠 수 있는데, 즉 이러한 전기 저항을 낮아지게 할 수 있으며, 그 결과 이러한 물질들이 사용되는 양은 매우 너무 많은 양으로 사용되지 않아야 한다. 그러나, 다른 한편으로, 이러한 첨가제들은 또한 바람직하게 코팅 조성물 및 코팅의 요망되는 기계-기술적 성질들을 확보하기 위해 특정의 최소량으로 사용된다. 그러나, 사용되는 양은 몇몇 일반적인 시험을 기초로 하여 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

[0157] 이에 따라, 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 적어도 하나의 광안정화제(HALS)를 포함하는 결합제 혼합물 및 코팅 조성물이 바람직하며, 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 적어도 하나의 광안정화제(HALS)를 각 경우에 코팅 조성물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로, 0.5 중량% 초과 내지 3.0 중량% 이하의 농도로 포함하는 결합제 혼합물 및 코팅 조성물이 특히 바람직하다.

[0158] 마찬가지로 적어도 하나의 UV 흡수제를 포함하는 결합제 혼합물 및 코팅 조성물이 바람직하며, 적어도 하나의 UV 흡수제를, 각 경우에 코팅 조성물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 0.5 중량% 초과 내지 3.0 중량% 이하의 농도로 포함하는 결합제 혼합물 및 코팅 조성물이 특히 바람직하다.

[0159] 특히 바람직한 결합제 혼합물 및 코팅 조성물은 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 적어도 하나의 광안정화제(HALS) 및 적어도 하나의 UV 흡수제를 포함한다.

[0160] 마찬가지로, 적어도 하나의 유변학적 보조제를 더욱 바람직하게 각 경우에 코팅 조성물의 비휘발성 구성성분들을 기준으로 2 중량% 초과 내지 10 중량% 이하의 농도로 포함하는 결합제 혼합물 및 코팅 조성물이 바람직하다.

[0161] 본 발명의 다른 구체예에서, 본 발명의 결합제 혼합물 또는 코팅 조성물은 추가 안료 및/또는 충전제를 추가적으로 포함할 수 있고, 착색된 톱코트를 생산하기 위해 제공될 수 있다. 이러한 목적을 위해 사용되는 안료 및/또는 충전제는 당업자에게 공지되어 있다.

[0162] 본 발명의 코팅 조성물로부터 형성된 본 발명의 코팅이 심지어 이미 경화된 전기코트, 서페이스 코트, 베이스코트 시스템 또는 통상적으로 공지된 클리어코트 시스템에 대해 우수하게 접합되기 때문에, 이들은 자동차 OEM 피니싱 뿐만 아니라 자동차 리피니시 또는 이미 페인팅된 자동차 차체의 모듈 내스크래치성을 위해 매우 적합하다.

[0163] 본 발명의 코팅 조성물은 임의의 통상적인 도포 방법, 예를 들어, 분무, 나이프 코팅, 분무, 따라냄(pouring), 딥핑, 주입, 트리클링(trickling) 또는 롤링에 의해 도포될 수 있다. 이러한 도포의 과정에서, 코팅될 기재는 고정되어 있고, 도포 장치 또는 유닛이 이동할 수 있다. 대안적으로는, 코팅된 기재, 특히 코일이 이동하고, 도포 유닛에 기재에 대하여 고정되거나 적절하게 이동될 수 있다.

[0164] 분무 도포법, 예를 들어 가압 분무, 공기부재 분무, 고속 회전, 전착 분무 도포 (ESTA) 단독 또는 핫분무 도포, 예를 들어 가열공기 분무와 결합한 분무 도포법이 이용된다.

[0165] 본 발명의 도포된 코팅 조성물은 특정한 머무름 시간 후에 경화될 수 있다. 머무름 시간은 예를 들어, 코팅막의 평탄화 및 탈휘발성화, 또는 용매와 같은 휘발성 성분의 증발을 위해 제공된다. 머무름 시간은 상승된 온도의 적용에 의해, 및/또는 감소된 습도에 의해 도움이 되고/거나 짧아지며, 단 이는 임의의 코팅막에 대한 손상 또는 변경, 예를 들어 이른 완전한 가교를 일으키지 않는다.

[0166] 코팅 조성물의 열경화는 방법의 측면에서 특별하지 않지만 대신에 통상적으로 공지된 방법, 예를 들어 가압 오븐에서의 가열 또는 IR 램프로의 조사에 따라 이루어진다. 열경화는 또한 단계별로 이루어진다. 다른 바람직한 경화 방법은 근적외선 (NIR) 조사로의 경화 방법이다.

[0167] 열경화는 유리하게는 30 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 40 내지 190℃, 및 특히 50 내지 180℃의 온도에서 1분 내지 10시간, 더욱 바람직하게는 2분 내지 5시간, 및 특히 3분 내지 3시간의 시간 동안 이루어지지만, 바람직하게는 30 내지 90℃인 자동차 리피니시를 위해 사용되는 온도의 경우에 보다 긴 경화시간이 사용될 수 있다.

- [0168] 본 발명의 코팅 조성물은 신규한 경화된 코팅, 특히 코팅 시스템, 더우 구체적으로 클리어코트 시스템; 물딩, 특히 광학적 물딩; 및 자체-지지막을 형성시키며, 이들 모두는 고도의 내스크래치성을 가지며, 특히 화학물질 및 풍화에 대해 안정적이고 매우 양호한 전체 외관을 갖는다. 본 발명의 코팅, 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 특히 응력 크랙이 일어나지 않으면서 > 40 μm 의 막 두께로 형성될 수 있다.
- [0169] 이러한 이유로 인하여, 본 발명의 코팅 조성물은 운송수단 (특히 자동차, 예를 들어 모터사이클, 버스, 트럭, 또는 승용차) 또는 이의 부품; 빌딩의 내부 및 외부 모두; 가구, 창, 및 문; 플라스틱 물딩, 특히 CD 및 윈도우; 작은 산업 부품, 코일, 콘테이너, 및 패키징; 백색가전; 필름; 광학적, 전기적 및 기계적 부품; 및 일상적인 용도의 중공 유리용기 및 물품에 장식, 보호 및/또는 이펙트(effect)-부여 고도의 내스크래치성 코팅 및 코팅 시스템으로서 우수한 적합성을 갖는다.
- [0170] 본 발명의 코팅 조성물 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 특히 기술적 및 심미적으로 특별한 요구가 있는 자동차 OEM 피니싱 및 자동차 리피니시의 부분에 사용된다. 특히 바람직하게는, 본 발명의 코팅 조성물은 다단계 코팅법으로 사용되며, 구체적으로 이러한 방법에서 착색된 베이스코트 필름은 먼저 코팅되지 않거나 사전코팅된 기재에 도포되고, 이후 본 발명의 코팅 조성물을 지닌 필름이 도포된다. 이에 따라, 본 발명은 또한 적어도 하나의 착색된 베이스코트 필름 및 그 위에 배치된 적어도 하나의 클리어코트를 포함하는 멀티코트 이펙트 및/또는 칼라 코팅 시스템을 제공하며, 여기서 클리어코트는 본 발명의 코팅 조성물로부터 형성된 것이다.
- [0171] 수연화성(water-thinnable) 베이스코트 물질 뿐만 아니라 유기 용매를 기반으로 한 베이스코트 물질이 사용될 수 있다. 적합한 베이스코트 물질은 예를 들어 EP-A-0 692 007호에 기술되어 있다[인용된 문헌에서, 컬럼 3, 50줄 이하 참조]. 도포된 베이스코트 물질은 바람직하게는 먼저 건조되고, 즉 유기 용매 및/또는 물의 적어도 일부가 증발 시기에 베이스코트 필름으로부터 제거된다. 건조는 바람직하게는 실온 내지 80°C의 온도에서 수행된다. 건조는 본 발명의 코팅 조성물의 도포 이후에 이루어진다. 후속하여, 2-코트 시스템은 바람직하게는 자동차 OEM 피니싱을 위해 사용된 조건하, 30 내지 200°C, 더욱 바람직하게는 40 내지 190°C, 및 특히 50 내지 180°C의 온도에서, 1분 내지 10시간, 더욱 바람직하게는 2분 내지 5시간, 및 특히 3분 내지 3시간 동안 베이킹되지만, 바람직하게는 30 내지 90°C인 자동차 리피니시를 위해 사용된 온도에서는 보다 긴 경화 시간이 사용될 수 있다.
- [0172] 본 발명의 코팅 조성물로 형성된 코트는 특히 높은 약품 안정성 및 풍화 안정성에 대해 및 매우 양호한 자동차 세차 내성(carwash resistance) 및 내스크래치성에 대해 탁월하고 동시에 매우 양호한 전체 외관을 나타낸다.
- [0173] 본 발명의 또다른 바람직한 구체예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 코팅 플라스틱 기재, 특히 투명한 플라스틱 기재를 위해 투명한 클리어코트 물질로서 사용된다. 이러한 경우에, 코팅 조성물은 UV 흡수제를 포함하며, 이는 양 및 타입의 측면에서 또한 플라스틱 기재의 효과적인 UV 보호를 위해 디자인된다. 또한, 본원에서 코팅 조성물은 매우 양호한 외관과 동시에 내스크래치성 및 풍화 안정성의 우수한 조합에 대해 탁월하다. 이에 따라 코팅된 플라스틱 기재는 바람직하게는 자동차 구조에서 유리 성분에 대한 대체물로서 사용되며, 플라스틱 기재는 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트 또는 폴리카르보네이트를 포함한다.
- [0174] **실시예**
- [0175] **본 발명의 폴리에스테르 폴리올(A1)의 제조**
- [0176] 교반기, 환류 콘덴서 및 물 분리가 제공된 반응기에서, 1215.4 중량부의 이소노난산을 도입하고 140 중량부의 자일렌을 첨가하였다. 상기 혼합물을 교반하면서 80°C로 조심스럽게 가열하였다. 이후에, 2284.6 중량부의 수지상 히드록실 작용성 폴리에스테르 (Boltorn H 30, Perstorp로부터 입수가능)를 덩어리 형성을 방지하기 위해 서서히 첨가하였다. 첨가한 후에, 반응 혼합물을 200°C로 가열하였다. 반응 과정을 모니터링하기 위해, 응축물의 부피를 기록하고 가끔씩 샘플을 히드록실 가의 측정을 위해 획득하였다. 완전히 전환한 것으로 대응되는 미리 계산된 응축물의 양에 도달되었을 때, 자일렌 분획을 증류로 제거하였다. 5 mg KOH/g (DIN 53402에 따라 측정) 미만의 산가에 도달할 때까지 반응 혼합물을 200°C에서 교반하였다. 상기 혼합물을 145°C로 냉각시키고 840 중량부의 부틸 아세테이트에 용해시켰다.
- [0177] 얻어진 폴리에스테르 수지는 78.8 중량%의 고형물 분율을 갖는다. 얻어진 히드록실 가는 180 mg KOH/g (DIN 53240에 따라 측정)이며, 산가는 5.8 mg KOH/g (DIN 53402)이다.
- [0178] **본 발명의 블로킹된 인-기반 촉매(D1) (블로킹제 트리스(2-에틸헥실)아민)의 제조**
- [0179] 1000 ml 유리 플라스크를 226.34 g의 부틸 아세테이트 및 94.65 g의 페닐 포스페이트 (부탄올 중 75% 농도,

Isle Chem로부터 입수 가능)로 채웠다. 상기 혼합물을 실온에서 교반하고 균질화하였다. 이후에 179.02 g의 트리스(2-에틸헥실)아민 (BASF SE로부터 입수 가능)를, 60℃를 초과하지 않는 속도로 서서히 적가하였다. 첨가를 종료한 후에, 생성물을 40℃에서 추가 3 시간 동안 교반하였다.

[0180] **본 발명의 블로킹된 인-기반 촉매(D2) (블로킹제 디이소프로판올아민)의 제조**

[0181] 1000 ml 유리 플라스크를 211.90 g의 부틸 아세테이트 및 187.00 g의 페닐 포스페이트 (부탄올 중 75% 농도, Isle Chem로부터 입수 가능)로 채웠다. 상기 혼합물을 실온에서 교반하고 균질화하였다. 이후에, 148.00 g의 디이소프로판올아민 (DIPA, BASF SE)을 60℃를 초과하지 않는 속도로 서서히 적가하였다. 첨가를 종료한 후에, 생성물을 40℃에서 추가 3 시간 동안 교반하였다.

[0182] **본 발명의 블로킹된 인-기반 촉매(D3) (블로킹제 디메틸도데실아민)의 제조**

[0183] 500 ml 유리 플라스크를 42.00 g의 부틸 아세테이트 및 32.00 g의 페닐 포스페이트 (부탄올 중 75% 농도, Isle Chem로부터 입수 가능)로 채웠다. 상기 혼합물을 실온에서 교반하고 균질화하였다. 이후에, 26.00 g의 디메틸도데실아민 (DDA, ABCR, Karlsruhe)을 60℃를 초과하지 않는 속도로 서서히 적가하였다. 첨가를 종료한 후에, 생성물을 40℃에서 추가 3 시간 동안 교반하였다.

[0184] **종래 기술의 블로킹된 인-기반 촉매(DC1) (블로킹제 DBU)의 제조**

[0185] 500 ml 유리 플라스크를 53.25 g의 헥산을 및 17.75 g의 부틸 아세테이트 및 16.0 g의 페닐 포스페이트 (부탄올 중 75% 농도, Isle Chem로부터 입수 가능)로 채웠다. 상기 혼합물을 실온에서 교반하고 균질화하였다. 이후에, 13.0 g의 Lupragen N 700 (1,8-디아자비시클로-[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU, BASF SE)을 60℃를 초과하지 않는 속도로 서서히 적가하였다. 첨가를 종료한 후에, 생성물을 40℃에서 추가 3 시간 동안 교반하였다.

[0186] **종래 기술의 블로킹된 인-기반 촉매(DC2) (블로킹제 DMEA)의 제조**

[0187] 1000 ml 유리 플라스크를 195.2 g의 부틸 아세테이트 및 219.1 g의 페닐 포스페이트 (부탄올 중 75% 농도, Isle Chem로부터 입수 가능)로 채웠다. 상기 혼합물을 실온에서 교반하고 균질화하였다. 이후에, 85.7 g의 디메틸에탄올아민 (DMEA, BASF SE)을 60℃를 초과하지 않는 속도로 서서히 적가하였다. 첨가를 종료한 후에, 생성물을 40℃에서 추가 3 시간 동안 교반하였다.

[0188] **종래 기술의 블로킹된 인-기반 촉매(DC3) (블로킹제 모르폴린)의 제조**

[0189] 1000 ml 유리 플라스크를 198.6 g의 부틸 아세테이트 및 205.6 g의 페닐 포스페이트 (부탄올 중 75% 농도, Isle Chem로부터 입수 가능)로 채웠다. 상기 혼합물을 실온에서 교반하고 균질화하였다. 이후에, 95.8 g의 모르폴린 (BASF SE)을 60℃를 초과하지 않는 속도로 서서히 적가하였다. 첨가를 종료한 후에, 생성물을 40℃에서 추가 3 시간 동안 교반하였다.

[0190] 이에 따라 얻어진 용액은 저장 시에 초기에 안정하였다. 그러나, 4주 후에, 물질에서 결정화가 일어났고 단지 60℃에서의 간단한 가열 및 결정의 완전한 용액 후에 순수한 물질로서 다시 사용될 수 있었다.

[0191] **우레아를 기반으로 한 유연학적 보조제(F1)의 제조**

[0192] 가열 맨틀, 온도계, 교반기, 및 상단-마운팅된 콘텐츠를 구비한 5 ℓ의 주보 반응 용기를 875.7 g의 방향족 용매로 채웠다. 교반하면서 및 불활성 가스 대기 (200 cm³/분 질소) 하에서, 방향족 용매를 초대기압 (최대 3.5 bar) 하에서 160℃로 가열하였다. 계량 펌프를 이용하여, 37.5 g의 디-3차-부틸 퍼옥사이드 및 138.6 g의 방향족 용매의 혼합물을 4.75 시간에 걸쳐 일정한 속도로 적가하였다. 첨가하고 0.25 시간 후에, 계량 펌프를 이용하여 848.4 g의 스티렌, 600.0 g의 n-부틸 아크릴레이트, 418.2 g의 히드록시에틸 아크릴레이트, 및 38.4 g의 메타크릴산을 4 시간에 걸쳐 일정한 속도로 첨가하였다. 첨가를 종결한 후에, 온도를 2 시간 동안 유지시킨 후에, 생성물을 60℃로 냉각시키고, 5 μm GAF 백을 통해 여과하였다. 얻어진 수지는 15 mg KOH/g의 산가(DIN 53402), 65% +/- 1 (60분, 130℃)의 고형물 함량, 및 DIN ISO 2884-1 (솔벤트 나프타 중 55%)의 실험 사양에 따른 8.5 dPa*s의 점도를 갖는다.

[0193] 1 ℓ 반응기를 423.5 g의 수지 용액으로 채우고, 이러한 초기 충전물을 29.4 g의 부틸 아세테이트로 희석시켰다. 이후에, 11.2 g의 벤질아민을 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이 후에, 고전단력을 인가하면서, 8.8 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 17.1 g의 부틸 아세테이트의 혼합물을, 40℃의 반응 온도를 초과하지 않는 방식으로 첨가하였다. 얻어진 혼합물은 800 mPas (10 s⁻¹) (Z3) (DIN ISO 2884-1) 초과점

도, 및 59.0%의 고형물 함량 (60분, 130℃)을 갖는다.

[0194] 본 발명의 일부 실란화된 폴리이소시아네이트(B1)(10 mol% IVA 및 90 mol% IIIa를 갖는 HDI, 30 mol%의 이소시아네이트 기의 전환율)

[0195] 환류 콘덴서가 장착된 둥근 바닥 플라스크를 36.296 중량부의 삼량화된 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (상업 제품 Basonat HI 100, BASF SE, Ludwigshafen), 36.093 중량부의 부틸 아세테이트, 및 2.458 중량부의 트리에틸 오르소포르메이트로 채웠다. 1.786 중량부의 N-(3-트리메톡시실릴프로판-1-일)-N-n-부틸아민 (상업 제품 Dynasylan 1189, Evonik) 및 23.367 중량부의 N,N-비스(3-트리메톡시실릴프로판-1-일)아민 (상업 제품 Dynasylan 1124, Evonik)을 사전혼합하고, 생성물 온도가 60℃를 초과하지 않는 방식으로, 환류하에서 질소 블랭케팅(nitrogen blanketing)과 함께 실온에서 서서히 계량하였다. 이후에, 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 잔류 NCO 함량이 4.9%에 도달할 때까지(적정에 의한 NCO 결정) 유지시켰다.

[0196] 이에 따라 제조된 실란화된 이소시아네이트(B1)의 전기 저항을 Byk Gardner로부터의 LC 2 전도도계가 구비된 딥 프로브 계측 셀을 이용하여 (DIN 55667에 따라) 측정하였으며, 1080 kohm인 것으로 확인되었다. 이에 따라, 이러한 결과는 200 kohm의 요구되는 수치 보다 매우 높다.

[0197] **결합제 혼합물의 포물레이션**

[0198] 본 발명의 실시예 1 내지 4의 결합제 혼합물들, 및 비교 실시예 1 내지 4의 결합제 혼합물들을 하기 표 1에 명시된 성분들로부터 혼합에 의해 제조하였다.

[0199] 표 1: 결합제 혼합물의 조성, 중량부

	Comp.ex. 1	Comp.ex. 2	Comp.ex. 3	Comp.ex. 4	Invent. ex. 1	Invent.ex. 2	Invent.ex. 3	Invent.ex. 4
플리에스테르A1	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6
첨가제 F1	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
부틸 아세테이트	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
부틸글리콜	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
디아세테이트								
트리에틸 오르소	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
포르메이트								
Dynoadd ¹⁾	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Tin.384 ²⁾	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
Tin.152 ³⁾	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
Cat. DC1	1.5	2	2.5	3				
Cat. D1					1.5	2	2.5	3
DBN ⁴⁾	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
ITDA ⁵⁾	2	2	2	2	2	2	2	2
총합	84.75	85.25	85.75	86.25	84.75	85.25	85.75	86.25

[0200]

[0201]

표 1의 기호:

[0202]

1) Dynoadd F1, DYNEA ASA로부터의 상업적 흐름 조절 첨가제

[0203]

2) Tinuvin[®] 384, Ciba로부터의 벤조트리아졸을 기반으로 한 상업적 광안정화제

[0204]

3) Tinuvin[®] 152, Ciba로부터의 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 상업적 광안정화제

[0205]

4) 부탄올 중 DBN (디아자비시클로노넨)으로부터의 30% 농도 용액

[0206]

5) 이소트리데실 알코올

[0207]

개개의 결합제 혼합물들을, 부틸 아세테이트를 첨가함으로써 DIN 4 컵으로부터 33초의 흐름 시간으로 조정하였고, 25°C에서의 이들의 전기 저항을 Byk Gardner로부터의 LC 2 전도도계가 구비된 딥 프로브 계측 셀을 이용하여 (DIN 55667에 따라) 연구하였다. 표 2에 기술된 숫자들은 3회 측정으로부터의 각 평균 수치이다.

[0208] 표 2

	Comp. ex. 1	Comp. ex. 2	Comp. ex. 3	Comp. ex. 4	Inv. ex. 1	Inv. ex. 2	Inv. ex. 3	Inv. ex. 4
전기 저항 [kΩ]	150	100	90	80	540	410	320	280

[0209]

[0210] 이러한 결과는, 전기 저항이 한편으로 첨가된 촉매의 양에 매우 의존적임을 명확히 나타낸다. 비교 실시예 1에서 DBU와 함께, 비교적 고분자량의 블로킹제가 사용되었지만, 상기 과제에서 기재된 한계치, 즉 200 kohm 초과 의 타겟 수치를 달성하는 것이 가능하지 않다. 이는 단지 기술된 본 발명의 블로킹제로 달성된다. 클리어코트 재료에 대한 충분한 풍화 안정성을 달성하고 실란 가교 반응의 전환을 최대화하기 위해, 및 양호한 기술적-기계 적 성질들을 획득하기 위해, 가능한 한 많은 촉매를 사용하는 것이 유리하다.

[0211]

코팅 조성물의 포물레이션 및 코팅의 생산

[0212]

기계적-기술적 성질들의 조사를 위하여, 각각 본 발명의 실시예 2 내지 4의 결합제 혼합물들, 및 비교 실시예 C1 내지 C4의 결합제 혼합물들을 이용하여 제조된 실시예 2 내지 4, 및 C1 내지 C4의 코팅 조성물을 이들의 내 스크래치성에 대해 평가하였다. 코팅 조성물들을 제조하기 위하여, 각각 100 중량부의 결합제 혼합물을 하기 표 3에 기술된 수의 중량부의 일부 실란화된 이소시아네이트(B1)와 혼합하고, 상기 혼합물을 균질화하였다.

[0213]

표 3: 비교 실시예 C1 내지 C4의 코팅 조성물, 및 본 발명의 실시예 2 내지 4의 코팅 조성물의 조성, 중량부

	Comp. C1	Comp. C2	Comp. C3	Comp. C4	Inv. 2	Inv. 3	Inv. 4
결합제 혼합물 C1	100						
결합제 혼합물 C2		100					
결합제 혼합물 C3			100				
결합제 혼합물 C4				100			
결합제 혼합물 B2					100		
결합제 혼합물 B3						100	
결합제 혼합물 B4							100
이소시아네 이트 경화제 B1	123.7	123.0	122.3	121.6	122.3	121.6	120.9

[0214]

[0215]

코팅의 내스크래치성의 평가를 위하여, 코팅 조성물을 균질화한 직후에 2.5 bar에서 고압으로 3회 스프레이 패스(spray pass)로 BASF Coatings AG로부터의 상업적 솔리드-칼라 검정색 수용성 베이스코트 재료에 도포하였다. 이후에, 얻어진 코팅들 각각을 실온에서 5분 동안 플러싱하고 이후에 135℃에서 20분 동안 베이킹하였다. 이후에, 얻어진 코팅을 DIN EN ISO 14577-1에 따라 이들의 미세침투 정도에 대해 평가하고, 크록미터 시험

(Crockmeter test) [9 μm 연마지 (3M 281 Q wetordryTM productionTM)를 이용하여 10 더블 러브 및 9N의 가압력과 함께 EN ISO 105-X12를 기반으로 함, 후속하여 이소헥산으로 판넬을 세정한 후에, 상업적 광택 기기를 이용하여 20°에서의 잔류 광택을 결정함]을 이용하여 이들의 내스크래치성에 대해 평가하고, AMTEC 시험 [이소헥산으로 판넬을 세정한 후에 EN ISO 20566:2006을 기반으로 함]으로 잔류 광택을 평가하였다. 이러한 얻어진 결과들은 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

실시예	마이크로경도 [N/mm ²]	잔류 광택, 크록미터, 세정후 [%]	잔류 광택, AMTEC, 세정후 [%]
Comp.ex. C1	102.6	72.5	89.5
Comp.ex. C2	107.4	79.6	89.5
Comp.ex. C3	109.7	78.8	91.8
Comp.ex. C4	106.8	76.9	89.5
실시예 2	115.4	88.5	89.8
실시예 3	119.1	86.2	91.2
실시예 4	119.2	88.4	89.9

이러한 결과들은, 200 kohm 초과와 전기 저항 수치를 갖는, 본 발명의 결합제 혼합물을 지닌 본 발명의 포물레이션이 양호한 기계적 성질들을 나타냄을 보이고 있다. 크록미터 결과는 특히 비교 실시예들의 결과 보다 양호한 수준이다.

본 발명의 실시예 2 내지 4의 결합제 혼합물과 유사하게, 하기 표 5에 기술된 비교 실시예 C5 내지 C8의 결합제 혼합물을 제조하였다.

표 5: 비교 실시예 C5 내지 C8의 결합제 혼합물의 조성, 중량부

	Comp.C5	Comp.C6	Comp.C7	Comp. C8
폴리에스테르 A1	36.6	36.6	36.6	36.6
첨가제 F1	21.0	21.0	21.0	21.0
부틸 아세테이트	14.7	14.7	14.7	14.7
부틸글리콜 디아세테이트	2.1	2.1	2.1	2.1
트리에틸 오르소 포르메이트	2.1	2.1	2.1	2.1
Dynoadd ¹⁾	0.20	0.20	0.20	0.20
Tin.384 ²⁾	1.60	1.60	1.60	1.60
Tin.152 ³⁾	2.75	2.75	2.75	2.75
Cat. DC2	1.5	3.0		
Cat. DC3			1.5	3.0
DBN ⁴⁾	0.20	0.20	0.20	0.20
ITDA ⁵⁾	2	2	2	2
총합	84.75	86.25	84.75	86.25

표 5의 기호:

- 1) Dynoadd F1, DYNEA ASA로부터의 상업적 흐름 조절 첨가제
- 2) Tinuvin? 384, Ciba로부터의 벤조트리아졸을 기반으로 한 상업적 광안정화제
- 3) Tinuvin? 152, Ciba로부터의 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 상업적 광안정화제
- 4) 부탄올 중 DBN (디아자비시클로노넨)으로부터의 30% 농도 용액
- 5) 이소트리테실 알코올

포물레이션들의 전기 저항의 조사는 하기 표 6에 나타낸, 하기 결과를 제공하였다:

표 6. 비교 실시예 C5 내지 C8의 결합제 혼합물들의 저항

	Comp. ex. 5	Comp. ex. 6	Comp. ex. 7	Comp. ex. 8
전기 저항 [kohm]	140	90	170	130

이러한 결과들은, 상당히 낮은 분자량을 갖는 아민이 상기 과제에서 요구되었던 전기 저항에 대한 수치를 달성하기에 적합하지 않음을 보이고 있다.

본 발명의 적합한 블로킹제의 사용을 위한 파라미터로서, 유체역학 부피: $V_{hydr} \sim (r_{contour}/2)^3$ 의 평가를 이용하는 것이 가능하다. 펼친 길이 및 얻어진 유체역학 부피의 상응하는 평가는 하기 표 7에 나타내었고, 155 pm의 평균 밴드 길이 및 30°의 투사된 밴드 각의 추정치를 기반으로 한다. 추가적인 상세한 설명을 위해, 문헌[H.G. Elias, "Makromolekule", Huthig & Wepf Verlag, Basel, Volume 1, "Grundlagen", page 51]을 참조한다.

표 7:

블로킹제	투사되는 결합의 갯수	펼친 길이 [pm]	평가된 유체역학 부피 [pm ³]
트리스(에틸헥실)아민	7	9.3	100.5
디메틸에탄올아민	4	5.3	18.6
모르폴린	2 (1)	5.5	20.8
DBU	4(1)	6.9	18.6

본 발명의 실시예 2 내지 4의 결합제 혼합물과 유사하게, 본 발명의 5 내지 10의 결합제 혼합물을 하기 표 8에 기술된 성분들로부터 제조하였다.

표 8: 결합제 혼합물의 조성물, 중량부

	Inv. ex. 5	Inv. ex. 6	Inv. ex. 7	Inv. ex. 8	Inv. ex. 9	Inv. ex. 10
폴리에스테르 A1	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6
첨가제 F1	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
부틸 아세테이트	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
부틸글리콜 디아세테이트	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
트리에틸 오르소포르메이트	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Dynoadd ¹⁾	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Tin.384 ²⁾	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
Tin.152 ³⁾	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
Cat. D2	1.5	2	--	--	--	--
Cat. D3	--	--	1.5	2	2.5	3
DBN ⁴⁾	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
ITDA ⁵⁾	2	2	2	2	2	2
총합	84.75	85.25	84.75	85.25	85.75	86.25

표 8의 기호:

1) Dynoadd F1, DYNEA ASA로부터의 상업적 흐름 조절 첨가제

2) Tinuvin? 384, Ciba로부터의 벤조트리아졸을 기반으로 한 상업적 광안정화제

3) Tinuvin? 152, Ciba로부터의 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 상업적 광안정화제

4) 부탄올 중 DBN (디아자비시클로노난)으로부터의 30% 농도 용액

5) 이소트리데실 알코올

본 발명의 실시예 5 및 6의 개개의 결합제 혼합물을 부틸 아세테이트를 첨가함으로써 DIN 4 컵으로부터 33초의 흐름 시간으로 조정하였으며, 본 발명의 실시예 1에 대해 기술된 바와 같이, 이들의 전기 저항을 Byk Gardner로부터의 LC 2 전도도계를 구비한 딥 프로브 계측 셀 (DIN 55667에 따라)을 이용하여 연구하였다. 이렇게 얻은 수치들을 하기 표 9에 나타내었다:

[0245] 표 9

	Inv. ex. 5	Inv. ex. 6	Inv. ex. 7	Inv. ex. 8	Inv. ex. 9	Inv. ex. 10
전기 저항 [kΩ]	260	220	570	420	380	300

[0246]

[0247] 그러나, 본 발명의 7 내지 10의 결합제 혼합물은 촉매의 결정화에 대한 경향을 나타내며, 이에 따라, 바람직하게 결정화 억제제가 첨가된다. 마찬가지로, 촉매를 도데실디메틸아민 및 이소도데실디메틸아민의 혼합물로 블로킹하는 것이 가능하다.