



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월14일

(11) 등록번호 10-1395547

(24) 등록일자 2014년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)

C08J 3/02 (2006.01) B32B 27/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0052530

(22) 출원일자 2007년05월30일

심사청구일자 2012년04월24일

(65) 공개번호 10-2007-0115700

(43) 공개일자 2007년12월06일

(30) 우선권주장

10 2006 025 313.2 2006년05월31일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문현

KR1020030064756 A

DE000010260269 A

전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일 51368 레버쿠젠

(72) 발명자

되르, 세바스티안

독일 40597 뒤셀도르프 베스트스트라쎄 6

필러, 하이노

독일 51375 레버쿠젠 오플라데네르 스트라쎄 129

블룸, 하랄트

독일 51375 레버쿠젠 파울-클레-스트라쎄 42

(74) 대리인

김영, 양영준

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 피라졸 블로킹 이소시아네이트기를 갖는 저용매 또는 무용매 가교제 분산액

(57) 요 약

본 발명은 피라졸 블로킹 이소시아네이트 기를 갖는 수성, 무용매 또는 저 용매, 저장 안정성 폴리우레탄 가교제 분산액, 이로부터 제조된 코팅 조성물 및 코팅에서 이의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- I) a) 1종 이상의 폴리이소시아네이트 100 당량%를
 b) 이소시아네이트-반응성 기를 기준으로 50 내지 90 당량%의 블로킹제로서의 1H-피라졸,
 c) 이소시아네이트-반응성 기를 기준으로 5 내지 45 당량%의 친수성화제로서 모노히드록시카르복실산,
 d) 이소시아네이트-반응성 기를 기준으로 0 내지 25 당량%의 친수성화제로서 폴리히드록시카르복실산, 및
 e) 이소시아네이트-반응성 기를 기준으로 0 내지 15 당량%의 이관능성 또는 다관능성인 적어도 이소시아네이트 반응성 기를 기재로 하고, 32 내지 350 g/몰의 분자량을 갖는 사슬 연장제 성분
 과 반응시켜 블로킹 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 단계,
 II) 단계 III) 전, 동안 또는 후에 적어도 부분적으로 카르복실산기를 염기로 탈양성자화하는 단계,
 III) 단계 I)로부터 수득된 폴리우레탄 예비중합체 용액을 물에 분산시키는 단계, 및
 IV) 단계 III) 동안 또는 후에 분산액을 중류시켜 유기 용매를 완전 제거하는 단계를 포함하며,
 i) 단계 I)은 NCO기에 대해 불활성이 있고 (1013 mbar에서) 120°C 미만의 비점을 갖는 (부분적) 수-혼화성 유기 용매를 사용하여 수행되고,
 ii) 반응 완료 후 반응 용액 중 폴리우레탄 예비중합체가 70 중량% 내지 98 중량%의 양으로 존재하도록 성분 a) 내지 e) 및 유기 용매가 사용되는,
- 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트가, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 기재로 하는 폴리이소시아네이트인 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 모노히드록시카르복실산이 히드록시피발산인 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리히드록시카르복실산이 디메틸올프로파온산인 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 사슬 연장제가 부탄-1,4-디올, 부탄-1,3-디올, 헥산-1,6-디올, 트리메틸올프로판 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, (부분적) 수-혼화성 용매가 3 내지 6개의 탄소원자를 갖는 지방족 케톤인 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 II)에서 사용된 염기가 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 트리에틸아민, N,N-디메틸에탄올아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 블로킹 폴리우레탄 예비중합체의 분산액의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 IV)에서 용매가 3 중량% 미만의 수준으로 분산액으로부터 제거되는 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 이소시아네이트 성분 I)a) 대 성분 I)b), c), d) 및 e)의 이소시아네이트 반응성 기의 당량비가 1:0.5 내지 1:1.7인 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계 II)를 단계 III) 전에 수행하는 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 따른 방법에 의해서 수득되는 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액.

청구항 12

코팅 조성물, 접착제, 실란트 및 엘라스토머로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제11항에 따른 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액을 포함하는 조성물.

청구항 13

제11항에 따른 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액을 사용하여 수득된 코팅이 제공된 기판.

청구항 14

삭제

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****종래기술의 문헌 정보**

- [0001] 유럽특허 EP-A 0942023
- [0002] 국제특허 WO 1997012924
- [0003] 독일특허 DE 19 914 885
- [0004] 독일특허 DE 3 613 492
- [0005] 유럽특허 EP-A 0942023
- [0006] 독일특허 DE 19914885
- [0007] 유럽특허 EP-A 0 942 023
- [0008] <관련된 출원의 상호 참조>
- [0009] 본 출원은 35 U.S.C. § 119 (a) 내지 (d)하에서 2006년 5월 31일에 출원된 독일 특허 출원 번호 제 10 2006 025 313.2호의 우선권을 주장한다.

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0010] 본 발명은 피라졸 블로킹 이소시아네이트기를 갖는 수성, 무용매 또는 저 용매, 저장 안정성 폴리우레탄 가교제 분산액, 이로부터 제조된 코팅 조성물 및 코팅에서 이의 용도에 관한 것이다.
- [0011] 최근 페인트 도장 동안 방출되는 용매를 규제하는 더욱 엄격한 배출 법규의 결과로서 수성 페인트 및 코팅 조성

물의 비중이 가파른 상승세를 보이고 있다. 수많은 응용 분야에서 현재 이미 활용가능한 수성 페인트계가 있지만, 이들 계는 내용매성 및 내화학성, 탄성 및 기계적 내구성에 있어서 흔히 통상적인 유성 페인트의 고품질 수준을 얻을 수 없다.

[0012] 수성 폴리우레탄 분산액 기재 수성 페인트계조차 여전히 상당량의 용매를 함유하는 경우가 빈번하다. 이들 용매의 완전 제거는 일반적으로 폴리우레탄 분산액의 경우 가능하지 않다. 이는 예비중합체를 통한 이러한 분산액의 제조에 흔히 용매가 필요하거나 또는 최소 필름 형성 온도를 낮추기 위해서 흔히 소위 공용매 (응집제)를 분산액에 첨가할 필요가 있기 때문이다. 공용매는 코팅 조성물로 필름을 형성할 때, 실온 이하에서도 충분히 경질인 코트를 형성할 수 있게 한다. 추가로, 용매 부재시 폴리우레탄 분산액 및 페인트 제형물은 종종 저장 안정성이 부족하다.

[0013] 수성 분산액 및 페인트 분야에서 특히 용매 N-메틸피롤리돈 (NMP)이 널리 사용된다. 예를 들어, EP-A 0942023에 기술된 디메틸피라졸 블로킹 이소시아네이트기를 갖는 카르복실산 친수성화 폴리이소시아네이트 가교제 분산액은 공용매로서 NMP를 함유한다.

[0014] EP-A 0942023에 기술된, 용매 제거에 의한 디메틸피라졸 블로킹 이소시아네이트 가교제의 무-공용매 제조는 점도 증가로 인해 불가능하다.

[0015] WO 1997012924에 기술되어 있는 피라졸 블로킹 이소시아네이트기를 갖는 비이온성 친수성화 폴리이소시아네이트 가교제 분산액은 공용매로서 대략 7%의 부틸 글리콜을 함유한다. NMP와 유사하게 부틸 글리콜은 비교적 높은 비점을 특징으로 한다. 무용매 분산액을 제조하기 위한 부틸 글리콜의 제거는 불가능하다.

[0016] DE 19 914 885는 유리 섬유 사이즈 (size)를 제조하기 위한, 디메틸피라졸 블로킹 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 분산액을 기술하고 있다. 상기 분산액은 유기 용매를 사용하여 제조되고, 유기 용매는 물에 분산된 후 증류로 분산액으로부터 제거된다. 실시예 1은 62 중량% 농도의 아세톤 용액에서의 제조를 기술하고 있다. 상기 분산액은 예비 중합체의 30% 내지 90%의 비율로 350 g/몰 이상의 분자량을 갖는 폴리올 성분을 사용하여 구축된다. 연질 세그먼트의 높은 비율의 결과로서, 페인트가 충분한 경도를 얻을 수 없기 때문에 기술된 분산액은 높은 가치의 코팅 조성물을 위한 가교제 성분으로서 사용될 수 없다.

[0017] DE 3 613 492는 무-공용매 폴리우레탄-폴리우레아 분산액을 제조하기 위한 아세톤 공정을 기술하고 있다. 이 경우 블로킹되지 않은 예비중합체는 휘발성 유기 용매, 예를 들어 아세톤 중 20 내지 50 중량% 농도 용액으로 제조되고, 이어서 물에 분산되고, 용매는 증류로 제거한다.

[0018] DE 19914885에서처럼 EP-A 0942023의 공정에서 50 또는 62 중량%의 아세톤으로 NMP의 대체는 저장 안정성이 없는 디메틸피라졸-블로킹 폴리이소시아네이트 가교제를 생성한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0019] 따라서, 본 발명은 EP-A 0 942 023에 따라 수득될 수 있는 유사한 방식으로 피라졸-블로킹 이소시아네이트기를 갖지만 무용매 또는 저용매이고, 특히 NMP 또는 부틸 글리콜을 함유하지 않는 저장-안정성 폴리우레탄 분산액을 제공하는 것이다. 또한, 상기 분산액으로부터 제조된 코팅은 우수한 필름 광학 특성, 우수한 내화학성 및 80초 초과의 웜들럼 경도를 갖는다.

발명의 구성 및 작용

[0020] <발명의 개요>

[0021] 본 발명에 이르러 상기 목적이 특정 제조 방법에 의해 달성될 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명은

[0022] I) a) 1종 이상의 폴리이소시아네이트 100 당량%를

[0023] b) 이소시아네이트-반응성 기를 기준으로 50 내지 90 당량%의 열적 제거가능한 블로킹제,

[0024] c) 이소시아네이트-반응성 기를 기준으로 5 내지 45 당량%의 친수성화제로서 모노히드록시카르복실산,

[0025] d) 이소시아네이트-반응성 기를 기준으로 0 내지 25 당량%의 친수성화제로서 폴리히드록시카르복실산, 및

[0026] e) 이소시아네이트-반응성 기를 기준으로 0 내지 15 당량%의 이관능성 또는 다관능성인 적어도 이소시아네이트 반응성 기를 기재로 하고, 32 내지 350 g/몰의 분자량을 갖는 사슬 연장제 성분

- [0027] 과 반응시켜 블로킹 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 단계,
- [0028] II) 단계 III) 전, 동안 또는 후에 적어도 부분적으로 카르복실산기를 염기로 탈양성자화하는 단계,
- [0029] III) 단계 I)로부터 수득된 폴리우레탄 예비중합체 용액을 물에 분산시키는 단계, 및
- [0030] IV) 단계 III) 동안 또는 후에 분산액을 증류시켜 유기 용매를 완전 제거하는 단계를 포함하며,
- [0031] i) 단계 I)은 NCO기에 대해 불활성이고 (1013 mbar에서) 120°C 미만의 비접을 갖는 (부분적) 수-혼화성 유기 용매를 사용하여 수행되고,
- [0032] ii) 반응 완료 후 반응 용액 중 폴리우레탄 예비중합체가 70 중량% 내지 98 중량%의 양으로 존재하도록 성분 a) 내지 e) 및 유기 용매가 사용되는,
- [0033] 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 제조 방법을 제공한다.
- [0034] 추가로, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해서 수득가능한 분산액을 제공한다.
- [0035] <바람직한 실시양태의 상세한 설명>
- [0036] 명세서 및 청구항의 "완전 제거"는 증류 후 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만, 보다 바람직하게는 1.5 중량% 미만의 용매가 분산액 중에 잔류하는 것을 의미한다.
- [0037] 반응 파트너의 비율은 바람직하게는 이소시아네이트 성분 a) 대 성분 b), c), d) 및 e)의 이소시아네이트-반응 성 기의 당량비가 1:0.5 내지 1:1.7, 보다 바람직하게는 1:0.6 내지 1:1.5 및 매우 바람직하게는 1:0.7 내지 1:1.3이도록 선택된다.
- [0038] a)에서 사용된 적합한 폴리이소시아네이트는 당업자에게 공지된 바람직하게는 2 이상의 관능자를 갖는 NCO-관능성 화합물이다. 지방족, 지환족, 아르지방족 및/또는 방향족 디- 또는 트리이소시아네이트 및 또한 이미노옥사디아진디온, 이소시아누레이트, 우레트디온, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 우레아, 옥사디아진트리온, 옥사졸리디논, 아실우레아 및/또는 카르보디이미드 구조를 갖고 또한 2개 이상의 유리 NCO기를 갖는, 이들의 보다 높은 분자량 유도체가 통상적인 화합물이다.
- [0039] 이러한 디- 또는 트리이소시아네이트의 예는 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토-메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 메틸렌-비스(4-이소시아네이토시클로헥산), 테트라메틸크릴린 디이소시아네이트 (TMXDI), 트리이소시아네이토노난, 톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 트리페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 4-이소시아네이토메틸옥탄 1,8-디이소시아네이트 (노난 트리이소시아네이트, 트리이소시아네이토노난, TIN) 및/또는 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트 및 또한 임의의 목적하는 이들의 혼합물 및 임의로 또한 다른 디-, 트리- 및/또는 폴리이소시아네이트의 혼합물이다.
- [0040] 이러한 폴리이소시아네이트는 전형적으로 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 25 중량%의 이소시아네이트 함량을 갖는다.
- [0041] 지방족 및/또는 지환족 디이소시아네이트를 기재로 하는, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 이미노옥사디아진디온, 옥사디아진트리온 및/또는 우레트디온기를 갖는 보다 높은 분자량 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0042] 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄을 기재로 하는, 뷰렛, 이미노옥사디아진디온, 이소시아누레이트 및/또는 우레트디온기를 갖는 보다 높은 분자량 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0043] 바람직하게 사용된 성분 b)의 블로킹제는 1H-피라졸, 예를 들어 피라졸, 3-메틸피라졸 또는 3,5-디메틸피라졸이다. 특히 바람직하게는 3,5-디메틸피라졸이 사용되고, 예를 들어 히드라진 수화물을 아세틸아세톤과 축합하여 쉽게 수득된다. 추가로, 상기 블로킹제의 혼합물 및 다른 블로킹제, 예를 들어 부타논 옥심, 아세톤 옥심, N-tert-부틸벤질아민 및/또는 디이소프로필아민과의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0044] 성분 c)의 적합한 모노히드록시카르복실산은 예를 들어 2-히드록시 아세트산, 3-히드록시프로판산, 12-히드록시-9-옥타데칸산 (리시놀레산), 히드록시피발산 (2-히드록시메틸-2-메틸프로피온산) 또는 락트산이다. 히드록시

피발산이 바람직하다.

- [0045] 성분 d)의 적합한 폴리히드록시카르복실산은 예를 들어 디히드록시카르복실산, 예를 들어 디메틸올 아세트산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올젠판산, 디히드록시숙신산, 디메틸올부티르산 또는 디메틸올프로파온산이다. 디메틸올프로파온산이 바람직하다.
- [0046] 1종 이상의 히드록시카르복실산을 사용한 친수성화에 추가로, 비이온성 친수성화 작용을 하는 적합한 화합물을 사용하는 것이 추가로 가능하다. 적합한 비이온성 친수성화 화합물은 예를 들어 하나 이상의 히드록실 또는 아미노기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 에테르이다. 상기 폴리에테르는 적합한 출발 분자의 알콕실화에 의해서 통상적인 방식으로 수득가능하다.
- [0047] 적합한 출발 분자의 예는 포화 모노알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시-메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알코올, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알코올, 예를 들어 알릴 알코올, 1,1-디메틸알릴 알코올 또는 올레일 알코올, 방향족 알코올, 예를 들어 페놀, 이성질체 크레졸 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알코올, 예를 들어 벤질알코올, 아니실 알코올 또는 신나밀 알코올, 2차 모노아민, 예를 들어 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 및 헤테로시클릭 2차 아민, 예를 들어 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-파라졸이다. 바람직한 출발 분자는 포화 모노알코올이다. 출발 분자로서 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0048] 알콕실화 반응에 적합한 알킬렌 옥시드는 특히 알콕실화 반응을 위한 혼합물에서 임의의 순서로 사용될 수 있는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이다. 출발 분자 상에 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 블록 형태의 부가가 바람직하다.
- [0049] 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르는 단순한 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르이거나 또는 알킬렌 옥시드 단위의 30몰 % 이상, 바람직하게는 40몰 % 이상이 에틸렌 옥시드 단위로 구성된 혼성 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다. 바람직한 비이온성 화합물은 에틸렌 옥시드 단위 40몰 % 이상 및 프로필렌 옥시드 단위 60 몰 % 미만을 함유하는 일관능성 혼성 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.
- [0050] 성분 a) 내지 e)의 총 고체 함량의 관점에서 에틸렌 옥시드 단위의 양은 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만, 보다 바람직하게는 2 중량% 미만이다.
- [0051] 적합한 사슬 연장제 성분 e)의 예는 디-, 트리-, 및/또는 폴리올을 포함한다. 예는 에탄디올, 디-, 트리-, 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리-, 테트라프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 부탄-1,4-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-2,3-디올, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-디히드록시시클로헥산, 1,4-디메틸올시클로헥산, 옥탄-1,8-디올, 데칸-1,10-디올, 도데칸-1,12-디올, 트리메틸올 에테르, 트리메틸올프로판, 피마자유, 글리세롤 및/또는 임의로 추가의 디-, 트리- 및/또는 폴리올과 상기 제품의 혼합물이다. 추가로, 예를 들어 에톡실화 및/또는 프로폭실화 트리메틸올프로판, 글리세롤 및/또는 헥산-1,6-디올과 같은 에톡실화 및/또는 프로폭실화 디-, 트리- 및/또는 폴리올이 사용될 수 있다.
- [0052] 추가로, 1차 및/또는 2차 아미노기를 갖는 디-, 트리- 및/또는 폴리아민을 사용하는 것이 가능하다. 예는 에틸렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 디에틸렌트리아민 또는 히드라진이다.
- [0053] 또한, 히드록시드, 예를 들어 아디픽 디히드록시드를 사용하는 것도 가능하다.
- [0054] 아민 및 알코올의 혼합물이 또한 가능하고, 상이한 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 혼성 관능가의 화합물, 예를 들어 N-메틸에탄올아민 및 N-메틸이소프로판올아민, 1-아미노프로판올, 디에탄올아민, 1,2-히드록시에탄티올 또는 1-아미노프로판티올이 사용될 수 있다.
- [0055] 바람직한 사슬 연장제는 부탄-1,4-디올, 부탄-1,3-디올, 헥산-1,6-디올 및/또는 트리메틸올프로판이다. 성분 e)의 사슬 연장제는 바람직하게는 32 내지 350 g/몰, 보다 바람직하게는 62 내지 200 g/몰의 분자량을 갖는다.
- [0056] 우레탄화를 가속시키기 위해서, 촉매를 반응 혼합물에 첨가하는 것도 가능하다. 적합한 촉매의 예는 3차 아민, 주석, 아연 또는 비스무스 화합물, 또는 염기성 염을 포함한다. 디부틸주석 디라우레이트 및 디부틸주석 옥토

에이트가 바람직하다.

- [0057] 성분 i)의 (부분적) 수-혼화성 용매로서 지방족 케톤 또는 지방족 또는 지환족 에테르가 적합성을 갖는다. 이러한 용매의 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, tert-부틸 메틸 에테르 또는 테트라히드로푸란이다. 탄소수 3 내지 6의 지방족 케톤이 바람직하다. 아세톤이 특히 바람직하다.
- [0058] 마찬가지로 해당 용매의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0059] 반응 용액에 함유된 폴리우레탄 중합체가 70 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 80 중량% 내지 95 중량%의 양으로 존재하도록 하는 양으로 용매가 사용된다.
- [0060] 용매는 분획으로 또는 일시에 첨가될 수 있다. 각 단계에서, 첨가는 분산 전에 이루어질 수 있다. 하나의 바람직한 양태에서, 용매는 이소시아네이트기의 일부가 반응한 후, 하지만 여전히 유리 이소시아네이트기가 존재하는 동안 첨가된다.
- [0061] 용매의 종류 제거는 바람직하게는 진공에서 달성된다.
- [0062] 상기 방법의 이점은 분산액 중 상당한 양으로 용매가 존재하지 않아도 예비중합체의 제조를 위한 감소된 점도에 있다.
- [0063] 단계 II)에서 사용된 탈양성자화제의 예는 염기성 화합물, 예를 들어 암모니아, 트리에틸렌아민, N,N-디메틸아미노에탄올, 디메틸시클로헥실아민, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 에틸디이소프로필아민, 디이소프로필시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, 2-아미노-2-메틸-1-프로판 또는 임의의 목적하는 그의 혼합물이다. 바람직한 탈양성자화제는 2-아미노-2-메틸-1-프로판을 및 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민 및 N,N-디에틸에탄올아민이고, N,N-디메틸에탄올아민이 특히 바람직하다.
- [0064] 사용된 탈양성자화제의 양은 일반적으로 본 발명의 폴리우레탄에 존재하는 카르복실산기의 탈양성자화도 (사용된 아민 대 존재하는 산기의 몰 비율)가 40% 이상, 바람직하게는 70% 내지 130%, 보다 바람직하게는 90% 내지 110%이 되도록 계산된다. 상기 탈양성자화는 분산 단계 전, 동안 또는 후에 일어날 수 있다. 그럼에도 불구하고 물의 첨가 전에 탈양성자화가 바람직하다.
- [0065] 단계 III)에 따라 물에 분산시키기 위해서, 폴리우레탄 예비중합체 용액이 임의로 강한 전단, 예를 들어 강력한 교반하에서 분산수 중에 도입되거나, 또는 반대로 분산수가 예비중합체로 교반 투입된다. 바람직하게는 물을 용해된 예비중합체에 첨가한다.
- [0066] 분산 종료 후, 단계 IV)에서 용매는 (상기 기술된 바와 같이) 종류에 의해서 완전 제거된다. 바람직하게는 진공하에서 20 내지 70°C, 보다 바람직하게는 30 내지 50°C의 온도에서 증류가 수행된다. 진공은 바람직하게는 50 내지 500 mbar, 보다 바람직하게 100 내지 200 mbar이다. 상기 경우에 우선 목적하는 온도를 설정하고 증류에 필요한 진공을 채택하는 것, 또는 반대 순서도 가능하다. 바람직한 절차에서, 100 내지 200 mbar 범위의 진공 설정으로 시작되고, 이어서 분산액이 실온으로부터 40°C로 가온된다.
- [0067] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서 폴리이소시아네이트 (성분 I)a))는 초기에 도입되고, 개시를 위해 제1 반응 단계에서 70°C 부근의 온도에서 일부 DMP (성분 I)b)에 따른 블로킹제)로 부분적으로 블로킹된다. 바람직하게는 이소시아네이트기의 25 내지 60 당량%가 상기 제1 단계에서 반응된다. 이어서, 바로, 나머지 이소시아네이트-반응성 성분 및 용매가 첨가되고 이소시아네이트기가 더이상 검출가능하지 않을 때까지 반응 혼합물이 환류하에 가열된다. 바람직한 실시양태에서, 이어서 산기는 염기를 사용하여 전체적 또는 부분적으로 탈양성자화되고 이어서 물에 분산시킨 후 진공하에 아세톤을 제거한다.
- [0068] 본 발명의 분산액은 5 내지 300 nm, 바람직하게는 10 내지 150 nm의 평균 입자 직경 (예를 들어 LCS 측정, 탈이온수 중에 대략 100배로 샘플을 희석한 후 23°C에서 측정하여 결정됨, 기기: 멜버른 제타사이저 (Malvern Zetasizer) 1000, 멜버른 인스투르먼트사)를 갖는다. 이는 입자의 90% 이상, 바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 60% 이상에 상응한다.
- [0069] 분산액 고체 함량은 바람직하게는 20 중량% 내지 55 중량%, 보다 바람직하게는 25 중량% 내지 45 중량%이다.
- [0070] 본 발명의 블로킹 폴리이소시아네이트 분산액을 예를 들어 바람직하게는 금속, 광물, 유리, 목재 또는 플라스틱으로 이루어진 기판을 코팅하기 위한 베이킹가능한 코팅 조성물 (베이킹 바니쉬)을 제조하는데 사용될 수 있다. 이를 위해서, 스프레딩, 나이프 코팅, 침지, 분무 적용, 예를 들어 압축 공기 분무 또는 무공기 분무에 의해서,

및 또한 정전기 도포, 예를 들어 고속 회전 벨 적용을 사용하여 본 발명의 코팅 물질을 적용할 수 있다. 건조 필름 두께는 예를 들어, 10 내지 120 μm 일 수 있다. 건조된 필름은 90 내지 190°C, 바람직하게는 110 내지 180°C, 보다 바람직하게는 120 내지 160°C의 온도에서 베이킹에 의해 경화된다.

- [0071] 따라서, 본 발명은 코팅 물질, 접착제 및 실란트, 및 엘라스토머를 제조하기 위한 본 발명의 블로킹 폴리우레탄 예비중합체 분산액의 용도를 추가로 제공한다.
- [0072] 본 발명은 본 발명의 분산액을 사용하여 수득가능한 코팅 물질, 접착제 및 실란트, 및 엘라스토머를 추가로 제공한다.
- [0073] 본 발명은 본 발명의 코팅 물질을 사용하여 수득가능한 코팅이 제공된 기판을 추가로 제공한다.
- [0074] 코팅 물질 (베이킹 바니쉬), 접착제 및 엘라스토머를 제조하기 위해서, 블로킹 이소시아네이트기를 갖는 본 발명의 폴리이소시아네이트 가교제 분산액이, 바람직하게는 수분산액의 형태로 임의의 목적하는 폴리올 성분인, 적어도 이관능성 이소시아네이트 반응성 화합물과 혼합되는 것이 가능하다.
- [0075] 적합한 폴리올 성분은 폴리히드록시폴리에스테르, 폴리히드록시폴리우레тан, 폴리히드록시폴리에테르, 폴리카르보네이트-디올 또는 히드록실-합유 부가 중합체이고, 예를 들어 통상적인 폴리히드록시폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트-폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄 폴리아크릴레이트일 수 있다. 상기 성분은 일반적으로 20 내지 200, 바람직하게는 50 내지 130 mg KOH/g의 히드록실기를 갖는다. 분산액을 제조하기 위해서 상기 폴리히드록실 화합물에 통상적으로 필요한 친수성 개질은 EP-A-0 157 291, EP-A-0 498 156 또는 EP-A-0 427 028의 실시예에서 개시된 유형의 통상적인 방법에 의해서 달성된다.
- [0076] 또한, 다른 알코올-반응성 화합물, 예를 들어 베이킹 동안 추가 가교를 위한 아미노 가교제 수지, 예를 들어 멜라민 수지 및/또는 우레아 수지의 혼합물도 가능하다.
- [0077] 본 발명의 분산액으로부터 페인트, 잉크, 접착제 및 다른 제형물의 제조는 통상적인 방법에 의해서 달성된다. 블로킹 폴리이소시아네이트 및 폴리올 이외에, 제형물에 통상적인 첨가제 및 다른 보조제 (예를 들어 안료, 충전제, 흐름 조절제, 소포제, 촉매)를 첨가하는 것이 가능하다.
- [0078] <실시예>
- [0079] **화학물질**
- [0080] **데스모더 (Desmodur, 등록상표) N 3300:**
- [0081] 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재 이소시아누레이트, 독일 레버쿠젠 소재 (Leverkusen, DE) 바이엘 머티리얼사이언스 아게사 (Bayer MaterialScience AG)
- [0082] **데스모더 (등록상표) W:**
- [0083] 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티리얼사이언스 아게사
- [0084] **바이히드롤 (Bayhydrol, 등록상표) D 270**
- [0085] 히드록실-합유 수성 폴리에스테르 분산액, 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티리얼사이언스 아게사
- [0086] **애디톨 (Additol) XW 395**
- [0087] 흐름 조절 조제/소포제, UCB 케미칼스사 (UCB Chemicals), 미국 세인트루이스주 소재
- [0088] **서퍼놀 (Surfynol) 104**
- [0089] 흐름 조절 조제/소포제, 에어 프로덕츠사 (Air Products), 독일 핫팅겐 소재
- [0090] **히드록시피발산**
- [0091] 페르스토르프 스페셜티 케미칼스 (Perstorp Specialty Chemicals) AB사, 스웨덴 페르스토르프 (Perstorp, Sweden)
- [0092] 추가 화학물질은 시약 등급 (시그마-알드리치 케미 계엠베하사 (Sigma-Aldrich Chemie GmbH), 독일 타우프키르헨 소재 (Taufkirchen, DE))을 구매하였다.
- [0093] 달리 명시되지 않는한, 모든 백분율은 중량 기준이다.

- [0094] 달리 명시되지 않는한, 모든 분석 측정치는 23°C의 온도에 관련된다.
- [0095] 기록된 점도는 독일 오스필데른 소재 (Ostfildern, DE)의 안톤 파아르 게르마니 게엠베하사 (Anton Paar Germany GmbH)의 회전 점도계를 사용하여 DIN 53019에 따라 23°C에서 회전 점도법으로 측정하였다.
- [0096] 명시적으로 다르게 언급되지 않는한, NCO 함량은 DIN-EN ISO 11909에 따라 부피측정법으로 측정하였다.
- [0097] 기록된 입자 크기는 레이저 상관 분광법 (기기: 맬버른 제타사이저 1000, 맬버른 인스트루먼트사)으로 측정하였다.
- [0098] 고체 함량은 120°C에서 칭량된 샘플을 가열하여 측정하였다. 일정한 무게에 도달한 후, 샘플을 다시 칭량하여 고체 함량을 계산하였다.
- [0099] IR 분광법 (대역 2260 cm^{-1})으로 유리 NCO기를 모니터링하였다.
- [0100] 저장 테스트로서, 분산액 250 mL를 실온 또는 40°C에서 저장하였다. 개별 실시예에 대해 각각의 저장 시간을 기록하였다. 안정성에 대해 측정한 값은 25 cm^2 의 베이스 면적을 갖는 용기를 기준으로 침전물의 높이였다. 0.5 mm 초과의 높이는 분산액이 안정하지 않은 것으로 간주되었다.
- [0101] 1) 비교실시예 1: EP-A 0942023의 실시예 1에 따르지만 NMP, 공용매없이 가교제 분산액 제조**
- [0102] 표준 교반 장치에 데스모더 N 3300 200 g (1 당량)을 충전하고 초기 충전물을 질소하에서 50°C로 가열하였다. 이어서, 3,5-디메틸파라졸 (DMP)의 일부 (48.0 g; 0.5 당량)를 분획으로 30분에 걸쳐 용융물에 첨가하였다. 대략 8.5%의 이소시아네이트 함량에 도달할 때까지 용융물을 70 내지 80°C에서 교반하였다.
- [0103] 용융물을 29.0 g (0.25 당량)의 히드로파발산과 혼합하고 3.8%의 이소시아네이트 함량에 도달할 때까지 65°C에서 교반하였다.
- [0104] 이어서, 추가 24.0 g (0.25 당량)의 DMP를 첨가하고 이소시아네이트기가 IR 분광법으로 더이상 검출될 수 없을 때까지 배치를 65°C에서 교반하였다. 이 시점에서 예비중합체는 매우 점성이 되어 교반기 주변에 부분적으로 침진된다.
- [0105] 이어서, 22.2 g (0.25 당량)의 N,N-디메틸에탄올아민을 첨가하고, 10분 동안 교반하고, 강력하게 교반하면서 70°C에서 탈이온수 451.4 g을 첨가하였다.
- [0106] 생성된 분산액의 특성은 하기와 같다:
- [0107] 고체 함량: 약 38%
- [0108] pH: 약 8.4
- [0109] 점도: 약 400 mPas
- [0110] 평균 입자 크기 (LCS): 74 nm
- [0111] 저장 테스트: 40°C 저장시 며칠 후, 실온에서 저장시 2주 후 유의한 침전물이 형성됨.
- [0112] 분산액은 저장 안정성이 없었다. 또한, 예비 중합체의 고 점도로 인해 제조에 문제가 있었다.
- [0113] 2) 비교 실시예 2: EP-A 0942023의 실시예 1에 따르지만, NMP 없이 아세톤법 (아세톤 중 예비 중합체 50% 농도 용액)에 의해 가교제 분산액 제조**
- [0114] 표준 교반 장치에 데스모더 N 3300 200 g (1 당량)을 충전하고 초기 충전물을 질소하에서 50°C로 가열하였다. 이어서, 3,5-디메틸파라졸 (DMP)의 일부 (48.0 g; 0.5 당량)를 분획으로 30분에 걸쳐 용융물에 첨가하였다. 대략 8.5%의 이소시아네이트 함량에 도달할 때까지 용융물을 70 내지 80°C에서 교반하였다. 용융물을 29.0 g (0.25 당량)의 히드로파발산 및 302 g의 아세톤과 혼합하고 1.8%의 이소시아네이트 함량에 도달할 때까지 50 내지 65°C에서 교반하였다.
- [0115] 이어서, 추가 24.0 g (0.25 당량)의 DMP를 첨가하고 이소시아네이트기가 IR 분광법으로 더이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다.
- [0116] 이어서, 22.2 g (0.25 당량)의 N,N-디메틸에탄올아민을 첨가하고, 이어서 10분 동안 교반하고, 강력하게 교반하

면서 451.4 g의 탈이온수를 50°C의 온도에서 첨가하였다.

[0117] 아세톤 제거 후, 대략 40°C에서 진공 (120 mbar)하에 증류시켰다. 생성물은 분산액이 아니고, 대신에 다량의 백색 첨전물이 형성되었다.

[0118] 3) 비교 실시예 3: 비교 실시예 2에 따르지만 아세톤 중 예비중합체 함량이 증가된 가교체 분산액

[0119] 아세톤 중 예비중합체 50% 농도 용액 대신에 62% 농도 용액을 사용하여 비교 실시예 2에 기술된 절차를 반복하였다.

[0120] 상기 경우에도 안정한 분산액은 형성되지 않았다.

[0121] 4) 실시예 1: EP-A 0942023의 실시예 1에 따르지만, NMP가 없고 소량의 아세톤을 사용하여 가교체 분산액 제조 (아세톤 중 예비중합체 95% 농도 용액)

[0122] 히드록시피발산과 함께 아세톤 16 g을 첨가한 것을 제외하고는 비교 실시예 1에 기술된 절차를 반복하였다. 탈이온수가 첨가된 후, 아세톤은 대략 40°C에서 진공하에 (120 mbar) 증류 제거되었다.

[0123] 수득된 미분 분산액의 특성은 하기와 같았다:

[0124] 고체 함량: 약 39%

[0125] pH: 약 8.7

[0126] 점도: 약 9600 mPas

[0127] 평균 입자 크기 (LCS): 36 nm

[0128] 저장 테스트: 실온 및 40°C 저장시 3개월 이상 동안 안정함.

[0129] 5) 실시예 2: 실시예 1에 따른 가교체 분산액 제조 (아세톤 중 예비중합체 85% 농도 용액)

[0130] 히드로피발산과 함께 아세톤 45 g을 첨가한 것을 제외하고는 비교 실시예 1에 기술된 절차를 반복하였다. 탈이온수를 첨가한 후, 아세톤을 대략 40°C에서 진공하에 (120 mbar) 증류 제거하였다.

[0131] 수득된 미분 분산액의 특성은 하기와 같았다:

[0132] 고체 함량: 약 39%

[0133] pH: 약 8.7

[0134] 점도: 약 1300 mPas

[0135] 평균 입자 크기 (LCS): 38 nm

[0136] 저장 테스트: 실온 및 40°C 저장시 3개월 이상 동안 안정함.

[0137] 6) 실시예 3: 실시예 1에 따른 가교체 분산액 제조 (아세톤 중 예비 중합체 70% 농도 용액)

[0138] 히드로피발산과 함께 아세톤 129 g을 첨가한 것을 제외하고는 비교 실시예 1에 기술된 절차를 반복하였다. 탈이온수를 첨가한 후, 아세톤을 대략 40°C에서 진공하에 (120 mbar) 증류 제거하였다.

[0139] 수득된 미분 분산액의 특성은 하기와 같았다:

[0140] 고체 함량: 약 38%

[0141] pH: 약 8.9

[0142] 점도: 약 165 mPas

[0143] 평균 입자 크기 (LCS): 22 nm

[0144] 저장 테스트: 실온 및 40°C 저장시 3개월 이상 동안 안정함.

[0145] 7) 실시예 4: 소량의 아세톤 (아세톤 중 예비중합체 90% 농도 용액)을 사용하고 디올 성분에 의해 사슬연장된 가교체 분산액 제조

[0146] 표준 교반 장치에 데스모더 N 3300 429.0 g (2.2 당량)을 충전하고 초기 충전물을 질소하에서 70°C로 가열하였

다. 이어서 DMP의 일부 (76.9 g; 0.8 당량)를 분획으로 30분에 걸쳐 용융물에 첨가하였다. 11.62% 이하의 이론적 이소시아네이트 함량에 도달할 때까지 용융물을 70°C에서 교반하였다.

[0147] 하기 성분을 바로 용융물에 첨가하였다: 아세톤 63 g; 1,6-헥산디올 11.8 g (0.2 당량); 히드록시피발산 47.2 g (0.4 당량); 및 추가 DMP 57.7 g (0.6 당량). 이어서 IR 분광법에 의해서 이소시아네이트기가 더이상 검출되지 않을 때까지 혼합물을 환류하여 교반시켰다. 이어서 N,N-디메틸에탄올아민 39.2 g (0.44 당량)을 첨가하고, 이어서 10분 동안 교반하고 50°C에서 강력하게 교반하면서 탈이온수 976.6 g을 첨가하였다. 아세톤을 대략 40°C에서 진공하에 (120 mbar) 증류 제거하고 분산액을 3 시간 이상 동안 상기 온도에서 교반하였다.

[0148] 수득된 미분 분산액의 특성은 하기와 같았다:

[0149] 고체 함량: 약 37%

[0150] pH: 약 8.7

[0151] 점도: 약 1000 mPas

[0152] 평균 입자 크기 (LCS): 14 nm

[0153] 저장 테스트: 실온 및 40°C 저장시 3개월 이상 동안 안정함.

[0154] 8) 실시예 5: 소량의 아세톤 (아세톤 중 예비중합체 90% 농도 용액)을 사용하고 트리올 성분에 의한 사슬연장된 가교제 분산액 제조

[0155] 헥산디올 대신에 트리메틸올프로판을 통해 상용하는 양의 OH기를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 4에 기술된 절차를 반복하였다.

[0156] 수득된 미분 분산액의 특성은 하기와 같았다:

[0157] 고체 함량: 약 37%

[0158] pH: 약 8.9

[0159] 점도: 약 3000 mPas

[0160] 평균 입자 크기 (LCS): 14 nm

[0161] 저장 테스트: 실온 및 40°C 저장시 3개월 이상 동안 안정함.

[0162] 9) 실시예 6: 상이한 폴리이소시아네이트 혼합물을 사용하고 실시예 5처럼 트리올 성분에 의해 사슬연장된 가교제 분산액 제조

[0163] 데스모더 N 3300 대신에 데스모더 N 3300 174.0 g 및 데스모더 W 26 g의 혼합물을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 5에서 기술된 절차를 반복하였다.

[0164] 수득된 미분 분산액의 특성은 하기와 같았다:

[0165] 고체 함량: 약 37%

[0166] pH: 약 9.0

[0167] 점도: 약 950 mPas

[0168] 평균 입자 크기 (LCS): 20 nm

[0169] 저장 테스트: 실온 및 40°C 저장시 3개월 이상 동안 안정함.

[0170] 10) 실시예 7: 소량의 아세톤 (아세톤 중 예비중합체 90% 농도 용액)을 사용하고 히드록시피발산 및 디메틸올프로피온산으로 혼성 친수성화된 가교제 분산액 제조

[0171] 헥산디올이 디메틸올프로피온산 (13.4 g)으로부터의 상용하는 양의 OH기로 대체되고 히드록시피발산 비율이 25%까지 감소된 것을 제외하고는 실시예 5에서 기술된 절차를 반복하였다.

[0172] 수득된 미분 분산액의 특성은 하기와 같았다:

[0173] 고체 함량: 약 37%

- [0174] pH: 약 8.9
- [0175] 점도: 약 3500 mPas
- [0176] 평균 입자 크기 (LCS): 13 nm
- [0177] 저장 테스트: 실온 및 40°C 저장시 3개월 이상 동안 안정함.

표 1

성능 시험 (g 기준)				
페인트 제형물의 제조, 투명 바니쉬의 베이킹 및 시험				
분산액	실시예 4	실시예 6	실시예 7	*
분산액의 양	68.6	70.0	65.7	66.8
바이히드롤 (등록상표) D 270	50.0	50.0	50.0	50.0
애디틀 XW 395	1.1	1.1	1.1	1.1
서피놀 104	1.1	1.1	1.1	1.1
증류수	66.3	58.0	57.0	69.0
페인트 중 고형분 [%]	34.6	34.1	34.1	31.9
페인트 제형물의 흐름 시간 [s] ^[3]	37	41	37	39
베이킹 조건	10'RT+20'140°C	10'RT+20'140°C	10'RT+20'140°C	10'RT+20'140°C
필름 광학 특성 (육안 검사)	합격	합격	합격	합격
웬들럼 경도 [s] ^[2]	95	127	139	70
초기 불용성 ^[1]	2/2/3/4	2/2/3/4	2/2/3/4	2/3/4/4

* 바이히더 (등록상표) VP LS 2310, 부타논 옥심으로 블로킹된 폴리이소시아네이트의 시판 수성 분산액, 고형분 38%, 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티리얼사이언스 아게사.

(1) 1분, 다음 용매 순서: 크실롤/메톡시프로필 아세테이트/에틸 아세테이트/아세톤:
평가: 0 매우 우수 내지 5 불량
기술된 용매에 대해서 4 이하의 내화학성이 필요하다.

(2) 웬들럼 경도는 DIN 53157에 따라 코니그법으로 측정하였다. 80 초 이상의 웬들럼 경도가 필요하다.

(3) 흐름 시간을 DIN 53 211에 따라 결정하였다.

- [0179] 비교 실시예에 대해 유사한 시험을 수행하는 것은 시험의 초기에 상기 비교 실시예는 이미 상당한 침전물을 함유하기 때문에 가능하지 않다. 상기 침전물은 성능 시험을 통해 신뢰할 수 있는 페인트 시험을 방해하였다.

발명의 효과

- [0180] 본 발명의 폴리이소시아네이트 분산액은 저장 안정성이고, 본 발명의 베이킹가능한 코팅 조성물이 필름 광학 특성, 내화학성 및 웬들럼 경도에 있어서 기준을 충족시킨다는 것이 밝혀졌다.
- [0181] 가교제 바이히더 (등록상표) VP LS 2310을 포함하는 코팅 물질은 본 발명의 가교제를 포함하는 코팅 물질에 비해 다양한 결점 (필적하는 흐름 시간에서 코팅 제형물 중 낮은 고형분, 더 불량한 내화학성, 보다 낮은 필름 경도)을 갖는다.
- [0182] 본 발명은 예시의 목적으로 앞서 자세하게 설명하였지만, 이러한 상세한 설명은 상기 목적만을 위한 것이고 특허청구범위에 의해서 제한되는 것을 제외하고 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 당업자에 의해서 변형이 될 수 있다는 것을 이해해야 한다.