(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/32
C09D 175/04

(45) 공고일자 1996년06월28일
(11) 공고번호 특1996-0008593

(21) 출원번호	특1990-0010822	(65) 공개번호	특1992-0002719
(22) 출원일자	1990년07월13일	(43) 공개일자	1992년02월28일

(30) 우선권주장 07/379300 1989년07월13일 미국(US)
07/517091 1990년05월01일 미국(US)

(73) 특허권자
아크조 엔. 브이. 피터 코르넬리스 샬크비즈크 · 쟌 헨드릭 조한 웰러링
네델란드왕국 아르헴 벨퍼베그 76

(72) 발명자
1996년06월28일
미합중국 미시간 버밍햄 스노우슈 써클 6080
피터 더블유. 울리아누크
미합중국 미시간 아르마다 트루로드 74369
스코트 더블유. 로퍼
미합중국 미시간 웨스트 블룸휠드 힐러로드 1795

(74) 대리인
김명신, 송한천

심사관 : 이재웅 (책자공보 제4528호)

(54) 고체 함량이 높은 코팅 조성물

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

고체 함량이 높은 코팅 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 예를들어 고성능 자동차 코팅으로서 이용되기에 적합한, 고체함량이 높은 코팅 조성물에 관한 것이다.

현재 이용되고 있는 고성능이 고체함량이 높은 자동차 코팅 조성물중의 많은 수가 폴리에스테르-베이스의 또는 폴리아크릴 베이스의 폴리올과 이를 위한 가교제로 구성되어 있는 폴리머 시스템을 베이스로 한다.

이들 코팅 조성물은 일반적으로 한 포장 또는 두 포장시스템으로 공급된다.

전형적인 한 포장시스템에서는, 코팅 성분 전부가 하나의 보관용의 안정한 혼합물안에 결합되어 있다가 이것이 이용될때 폴리올 성분이 120℃ 또는 그 이상의 열경화 조건에서 일반적으로(멜라민 수지와 같은) 아니모 플라스트 수지 또는 블록된 이소시아네이트와 가교된다.

전형적인 두 포장에서는 이용 직전에 폴리올 성분이 가교제, 일반적으로 이소시아네이트와 결합이 되는데 경화는 주위 온도 또는 상승된 온도에서 이루어진다.

환경적인 이유로 인해 용액점도가 낮은 폴리머 시스템을 개발하는 것이 점차 중요시 되고 있는데, 용액 점도가 낮은 폴리머 시스템은 분무하기에 적합한 정도의 낮은 점도를 가지고 있는 고체 함량이 높은 코팅을 만들수 있게 해준다.

고체 함량이 높은 코팅(일반적으로 고체 함량이 약 50wt.% 또는 그 이상)은 코팅의 건조/경화시에 대기로 들어가는 휘발성 유기 화합물(VOC)의 양을 크게 감소시킨다.

전형적인, 고체 함량이 높은 시스템을 위해 용액 점도를 허용 수준으로 만들기 위해서는 (20-30초 # 4 Ford Cup, 20℃) 폴리올이 약 5000 또는 이보다 낮은 중량 평균 분자량(Mw)을 가지고 있어야 한다.

일반적으로 Mw가 낮아질 수록 용액 점도가 낮아진다.

양호한 필름성을 얻기 위해서는 필름 형성시에 폴리올 분자가 서로 충분히 화학적으로 결합되는 것이 중요하다.

이것은 각각 폴리올기에 적어도 두개의 반응성 수산기를 제공함으로써 이루어질 수 있다. 그러나 수

산기당량(HEW)이 너무 낮으면(예, 약 200미만) 필름이 부서질 수 있다.

일반적으로 HEW가 약 300-500인 경우에 필름성이 가장 좋은 것으로 밝혀졌다. 그러므로 양호한 필름을 형성하기 위해서는 폴리올의 수평균 분자량(Mn)이 적어도 약 800이어야 한다.

위에서 분명히 나타난 바와같이 허용될 수 있는 용액 점도와 양호한 필름성에 대한 필요조건은 분자량 필요조건이 서로 반대되는 것이다. 즉, 낮은 용액 점도를 얻기 위해서는 Mw가 낮아야 하지만 양호한 필름성을 얻기 위해서는 Mn이 높아야 한다.

아크릴 유리 라디칼 중합 및 폴리에스테르를 만드는 중축합에 있어서는 분자량 분포가 아주 좁은 바람직한 분자량을 얻기가 곤란하다. 즉, 허용 가능한 응용 점도와 결과 얻어지는 필름성을 모두 가지고 있는, 아크릴 및/또는 폴리에스테르 베이스의 폴리올로부터 고체 함량이 높은 고성능 코팅 시스템을 만들기 곤란하다.

최근 이 분야에서 부분적으로는 비교적 분자량이 작은 폴리에스테르 우레탄, 우레탄-변형된 폴리에스테르 및 폴리우레탄 폴리올을 베이스로 하는, 고체 함량이 높은 고성능 코팅과 관련하여 상당한 연구가 이루어졌다.

예를들어, US 4485228, US 4540766, US 4540771 및 US 4605724호에는 부분적으로 비교적 분자량이 작은 폴리에스테르 우레탄 폴리올과 이를 위한 가교제를 베이스로 하는, 고체 함량이 높은 코팅 시스템에 대해 기재되어 있다.

특히 US 4485228호에는 폴리이소시아네이트 가교제를 가지고 있는 두 포장 시스템에 대해 기재되어 있고 US 4540766호에는 아미노플라스트 또는 블록된 이소시아네이트 가교제를 가지고 있는 한 포장 시스템에 대해 기재되어 있다.

이들 명세서에 기재되어 있는 폴리에스테르 우레탄 폴리올은 폴리이소시아네이트와 화학량론적으로 과량의 폴리에스테르 폴리올과의 반응을 통해 제조된다.

상기 두 특허와 관련된 US 4543405호에는 저분자량 폴리우레탄 폴리올 및/또는 고분자량 프리폴리머(예. 우레탄 변형된 폴리에스테르)를 베이스로 하는 고체 함량이 높은 코팅에 대해 기재되어 있는데 여기에서 폴리우레탄 폴리올은 폴리이소시아네이트와 다량의 폴리올을 반응시킴으로써 제조된다.

반응 종결 후, 과량의 폴리올이 예를들어 종류에 의해 제거된다.

또한 이점에서 US 4288577호도 관련이 있다.

상기 언급된 특허 명세서와 같이 US 4548998호에도 폴리에스테르 우레탄 폴리올이 폴리에스테르 폴리올, 요소 및 폴리아민의 이소시아네이트-비존재 반응에 의해 제조된다는 것을 제외하고는 폴리에스테르 우레탄 폴리올을 베이스로 하는, 고체 함량이 높은 코팅 시스템에 대해 기재되어 있다.

US 4524192, US 4530976, US 4533703, US 4533704 및 EP-A-0139513호에도 부분적으로 우레탄 변형된 폴리에스테르 폴리올과 이를 위한 가교제를 베이스로 하는 고체 함량이 높은 유사한 코팅 시스템에 대해 기재되어 있다.

우레탄 변형된 폴리에스테르 폴리올은 우레탄 변형된(디올과 디이소시아네이트로부터의) 디올 성분과 이산 성분 및 적어도 5wt.%의 트리올을 포함하고 있는 제2폴리올을 반응시킴으로써 제조된다.

전술한 바와같이 환경학적 관심의 고조로 인해 일반적으로 코팅의 VOC를 감소시키는 것이 점차 중요해지고 있다.

또한 환경의 폐해, 특히 산성비의 증가로 인해 이러한 코팅이 경화/건조시에 개선된 내산 에칭성을 나타내 보여야 하는 것도 점차 중요해지고 있다.

분무를 위해 허용될 수 있는 점도를 유지하면서 높은 고체 함량을 얻기 위해서 공장에서는 아크릴 및 폴리에스테르를 베이스로 하는 폴리올의 Mn을 감소시키고 가교제의 양을 증가시켜 왔다.

종래의 고체 함량이 높은 많은 시스템, 특히 한 포장 시스템은 가교제로서 아미노플라스트 수지(헥사메톡시멜라민 수지)를 이용한다.

그러나 일반적으로 아미노플라스트 수지의 양이 증가함에 따라 이들 코팅의 내산 에칭성이 떨어진다.

아크릴/멜라민 또는 폴리에스테르/멜라민 코팅의 에스테르 결합은 가교된 망상 구조에서 약한 곳이 되어 산촉매에 의한 가수분해를 받기 쉬운 것으로 믿어진다.

전술한 시스템중에서 또 다른 것은 이소시아네이트 가교제를 포함하고 있는 두 포장 시스템으로서 만들어지며 보다 개선된 내산 에칭성을 제공한다. 그러나 이소시아네이트를 이용하는 것은 여러가지 단점을 안고 있다.

예를들어 이러한 두 포장 시스템은 사람들이 독성의 이소시아네이트에 노출되는 것을 피하기 위해서 취급상 및 보관상 특별한 조작을 필요로 한다.

또한 그 성분들이 이용 직전에 혼합될 수 있을 뿐이어서 결과 얻어지는 코팅의 질에 악영향을 미칠 수 있는 혼합상의 에러를 흔히 초래하게 된다. 그러므로 한 포장형의 고체 함량이 높은 시스템, 특히 이소시아네이트가 없고 물리적 성질과 화학적 성질 이 균형을 이루고 있으며 특히 내산 에칭성이 양호한 시스템을 만드는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르면 (1) 폴리올과 (2) 수산기 반응성 가교제를 포함하고 있는 매우 바람직한 코팅 조성물이 제공되는데 폴리올은 (A) 수산기가 실질적으로 3개 또는 그 미만의 탄소원자에 의해 분리되어 있는 비대칭성 모노머 디올로부터 선택되는 디올 성분과 (B) n이 2-5인 n-작용성 폴리이소시아네

이트로부터 선택되는 이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 수평균 분자량이 약 600-약 3000이고, 분산도가 약 1.1-3.5인 폴리우레탄 폴리올을 포함하고 있다.

여기에서 폴리우레탄 폴리올은 반응물(디올 성분과 폴리이소시아네이트 성분)이 우레탄 결합을 통해서 실질적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 반응 생성물을 의미하는 것이다.

이것은 예를들어 반응물이 우레탄 뿐만 아니라 에스테르 결합을 통해서도 연결되어 있는 전술한 우레탄 변형된 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에스테르 우레탄과 대조된다고 하겠다.

본 발명에 따른 코팅 조성물은 비휘발성 성분의 함량이 약 40-80wt.%인 고체 함량이 높은 클리어코팅 및 안료가 혼합된 코팅으로서 특히 적합하다.

이렇게 비휘발성 성분의 함량이 높아도 코팅의 점도는 일반적으로 약 25-300cps(20℃)로서 상대적으로 낮은 수준이다.

또한 본 발명에 따른 조성물의 이용 및 경화시에 만들어지는 필름은 UV 내구성, 내약품성, 내후성이 양호하고, 예를들어 자동차, 일반 산업분야, 플라스틱 및 장식용 코팅등의 응용분야에 이용하기에 아주 적합한 그밖의 성질등 여러가지 바람직한 성질을 가지고 있다.

이러한 코팅 조성물은 아미노 플라스트와 블록된 이소시아네이트 가교제로 만들어진 고체 함량이 높은 고성능의 한 포장용 자동차 코팅에 이용되기에 특히 적합하다.

이러한 한 포장형 코팅 특히 아미노플라스트 가교제로 만들어진 코팅은 황화현상이 없을뿐 아니라 내산 에칭성도 놀라울 정도로 좋다.

본 발명의 이러한 특징 및 그밖의 특징은 본 발명의 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 지닌 사람들이면 하기 설명으로부터 보다 쉽게 이해될 것이다.

상기 언급한 바와같이 본 발명에 따른 코팅 조성물은 일반적으로 (1) 특정 폴리우레탄 폴리올과 (2) 폴리 우레탄 폴리올의 수산기를 위한 가교제를 포함하고 있다.

적절한 폴리우레탄 폴리올은 Mn이 600-3000, 바람직하기로는 약 1000-2500이고 분산도(Mw/Mn)가 약 1.1-3.5, 바람직하기로는 2.5미만, 특히 약 2.0미만으로서, (A) 수산기가 3 또는 그 미만의 탄소원자에 의해 분리되어 있는 실질적으로 비대칭 모노머로부터 선택된 디올 성분과 (B) n이 2-5인 n-작용성 폴리이소시아네이트로부터 선택된 이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 것이다.

이소시아네이트 성분은 n이 2-5, 바람직하기로는 2-4, 특히 3-4 범위의 수인 n-작용성 이소시아네이트로부터 선택된다. 이 이소시아네이트 성분은 이러한 n-작용성 이소시아네이트 또는 그 조합물을 하나 포함할 수도 있다.

적합한 n-작용성 이소시아네이트의 특별한 예로서는 예를 들어 1, 6-헥산디이소시아네이트(Mobay Chemical의 상품명 HMPI), 이소포론 디이소시아네이트(Huels America Inc.의 상품명 IPDI가), 테트라 메틸크실렌디이소시아네이트(american Cyanamid Co.의 상품명 m-TMXDI), 2-메틸-1, 5-펜탄 디이소시아네이트, 2, 2, 4-트리메틸-1, 6-헥산 디이소시아네이트, 1, 12-도데칸, 디이소시아네이트 및 메틸렌 비스(4-사이클로헥실 이소시아네이트) Mobay Chemical의 상품명 Desmodur W와 같은 디이소시아네이트 및 1, 6-헥산 디이소시아네이트의 뷰렛(Mobay Chemical의 상품명 Desmodur N), 1, 6-헥산 디이소시아네이트의 이소시아누레이트(Mobay Chemical의 상품명 Desmodur N-3390), 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트(Mobay Chemical의 상품명 Desmodur Z-4370), 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트와 트리메틸올 프로판의 반응 생성물(American Cyanamid의 상품명 Cythane이 있다.) 및 1몰의 트리메틸올과 3몰의 톨루엔 디이소시아네이트의 반응 생성물(Bayer의 상품명 Mondur CB)과 같은 고작용성 이소시아네이트가 있다.

본 발명에 따라 특히 바람직하게 이용되는 것은 모노머 디이소시아네이트, 특히 1, 6-헥산 디이소시아네이트의 뷰렛 및/또는 이소시아누레이트이다.

이소시아누레이트는 일반적으로 3몰의 디이소시아네이트의 사이클로 트리머화에 의해 얻어지며, 뷰렛은 3몰의 디이소시아네이트와 1몰의 물간의 반응에 의해 얻어진다.

또한 특히 바람직한 것은 모노머 디이소시아네이트와 수산기가 2-4개인 고작용성 알콜과의 반응 생성물이며 여기에서 이소시아네이트기에 대한 수산기의 비는 약 0.45-0.55이다.

상기 지적되어 있는 바와같이 디올 성분은 수산기가 3개 또는 그 미만의 탄소 원자에 의해 분리되어 있는 것을 특징으로 하는 실질적으로 비대칭 모노머 디올로부터 선택된다.

비대칭 디올은 예를들어 1급 수산기 및 2급 수산기와 같은 서로 다른급의 수산기를 가지고 있는 디올을 의미한다.

다시 말해서, 디올 성분은 분자상에 어떠한 다른 수산기 보다도 이소시아네이트에 대해 보다 반응적인 하나의 수산기를 가지고 있는 디올을 포함하고 있어야 한다.

디올 성분은 이러한 비대칭 모노머 디올 도는 그 조합체를 하나 포함할 수 있다.

바람직한 비대칭은 디올은 3-18개, 바람직하기로는 4-18개, 특히 4-10개의 탄소원자를 가지고 있는 것이며 하나의 1급 수산기 및 특히 하나의 1급 수산기와 2급 수산기를 가지고 있는 것이며 하나의 1급 수산기 및 특히 하나의 1급 수산기와 2급 수산기를 가지고 있는 것이다.

이러한 것들의 특별히 바람직한 예로서는 2-에틸-1, 3-헥산디올, 1, 2-프로판디올, 1, 3-부탄디올, 1, 2-헥산디올, 1, 2-옥탄디올, 1, 2-데칸디올 및 2, 2, 4-트리메틸-1, 3-펜탄디올을 들 수 있다.

특히 바람직한것으로는 2-에틸-1, 3-헥산디올, 1, 2-헥산디올, 1, 2-옥탄디올, 1, 2-데칸디올 및 2,

2, 4-트리메틸-1, 3-펜타디올이 있다.

폴리우레탄 폴리올은 전술한 바람직한 분자량 성질을 얻는 방식으로 디올 성분(A)과 이소시아네이트 성분(B)을 반응시킴으로써 제조된다.

바람직하기로는 이는 약 125℃ 이하의 온도에서 필요에 따라 폴리우레탄 촉매의 존재하에서 상대적 화학량론적인 비로 성분들을 반응시킴으로써 이루어질 수 있다.

보다 특히, 이 성분들은 디올 성분 몰 수에 대한 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트 당량수의 비가 0.8-1.2, 바람직하기로는 0.9-1.1, 보다 바람직하기로는 0.95-1.05, 특기 바람직하기로는 0.98-1.02, 특히 1(화학량론적으로) 범위의 양으로 반응되어야 한다.

물론 폴리올과 이소시아네이트 성분의 상대적인 양은 이소시아네이트 성분의 작용성에 따라 좌우된다.

즉 n-작용성 이소시아네이트 1몰에 대해 0.8n-1.2n 바람직하기로는 0.9n-1.1n, 보다 바람직하기로는 0·95n-1.05n, 특히 바람직하기로는 0.98n-1.02n, 특히 n몰의 디올 성분이 반응되어야 한다.

이 성분들은 약 125℃ 이하의 온도, 보다 바람직하기로는 약 15-125℃의 온도에서 반응되는 것이 바람직하다. 이 성분들은 또한 폴리우레탄 촉매의 존재하에서 반응될 수도 있다. 적합한 폴리우레탄 촉매는 종래의 것들이며 통상적인 양으로 이용될 수 있다.

물론 촉매의 유형과 양에 대해서는 특정 성분 및 반응 조건과 같은 인자와 수에 따라 선택이 달라진다.

이들 인자 및 그밖의 인자들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 지닌 사람들에게 잘 알려져 있으므로 이 사람들에 의해 적절하게 선택될 수 있다.

또다른, 덜 바람직한 방법에서는 비슷한 폴리우레탄 폴리올이 US 4543405호에 기재된 것과 같은 방법으로 제조될 수도 있으며, 이 특허는 본 발명에 참고문헌으로 이용되었다.

보다 특히 폴리우레탄 폴리올은 일반적으로 표준 폴리우레탄 반응 조건하에서 이소시아네이트 성분을 화학량론적으로 과량의 디올 성분과 반응시킴으로써 제조된다.

반응 종결시에 과량의 디올 성분은 예를들어 증류에 의해 제거된다. 보다 상세한 것은 US4543405호를 참조한다.

코팅 조성물은 이러한 폴리우레탄 폴리올과 적합한 가교제로부터 제조될 수 있다.

적합한 가교제로서는 일반적으로 폴리이소시아네이트, 블록된 폴리이소시아네이트 및/또는 아미노플라스트 수지와 같은 여러가지 공지된 수산기 반응성 가교제중의 어느 것이라도 들 수 있다.

전술한 폴리우레탄 폴리올을 사용하게 되면 20℃에서의 점도가 약 50-200cps인 저점도 용액에서 비휘발성 성분을 약 40-80wt.% 가지고 있는, 고체 함량이 높은 코팅을 만들 수 있다.

전술한 바와같이 본 발명에 따른 폴리우레탄 폴리올의 특히 바람직한 용도는 아미노플라스트 및/또는 블록된 폴리이소시아네이트 가교제, 특히 아미노플라스트 가교제를 이용하여 만들어진 한 포장 코팅 시스템으로서 이용하는 것이다.

일반적으로 말해서 아미노플라스트 가교제는 멜라민, 요소, 벤조구아나민 또는 비슷한 공지 화합물의 알데히드 축합 생성물이다. 가장 통상적으로 이용되는 알데히드는 포름알데히드이다.

이러한 축합 생성물은 메틸올 또는 비슷한 알킬올기를 포함하고 있는데, 이들은 보통 메탄올 또는 부탄올과 같이 탄소 원자가 1-4개인 알콜과 에테르화 되어 있다.

아미노 플라스트 수지는 원하는 코팅의 궁극적인 성질에 따라 실질적으로 모노머 또는 폴리머일 수 있다.

예를 들어 모노머 멜라민 수지가 코팅이 높은 고체 함량을 가질 수 있게 해주며 폴리머 멜라민은 강산 촉매를 이용할 수 없는 코팅에 유용하다는 점에서 모노머 멜라민 수지가 바람직하다.

전술한 아미노플라스트 가교제의 특히 적합한 예로서는 헥사메톡시메틸 멜라민(American Cyanamid의 상품명 Cymel 303), 혼합된 에테르 메톡시/부톡시 메틸 멜라민(American cyanamid의 상품명 Cymel 1135), 폴리머 부톡시 메틸멜라민(Cook paint and Varnish의 상품명 M-281-M) 및 아미노 함량이 높은 폴리머 메톡시메틸 멜라민(American Cyanamid의 상품명 Cymel 325)이 있다.

상기 예에서는 예를들어 중합도, 아미노 함량, 유리 메틸올 함량 및 에테르화에 이용된 알콜의 비와 같은 점에서 차이가 나는 그밖의 여러가지 공지된 가교제도 포함 될 수 있다.

이들 아미노플라스트 가교제는 아미노플라스트에 대한 폴리우레탄 폴리올의 중량비를 크게, 일반적으로 약 90 : 10-40 : 60, 바람직하기로는 90 : 10-50 : 50으로 변화시켜 가면서 이용될 수 있다. 적합한 이소시아네이트 가교제로서는 비슷한 시스템에 이용되는 것으로 알려진 어더한 것도 이용될 수 있다.

그 특별한 예로서는 전술한 n-작용성 이소시아네이트, 특히 뷰렛 및 이소시아네이트 변형체를 들 수 있다.

이러한 이소시아네이트의 블록킹은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 지닌 사람들에게 잘 알려져 있으므로 여기에서 상세히 설명할 필요는 없다.

아미노플라스트 가교제에서와 같이 이소시아네이트 가교제도 여러가지 모양으로 이용될 수도 있으나

일반적으로는 이소시아네이트기에 대한 수산기의 당량비가 약 0.7-2.2이다.

코팅 조성물에는 잘 알려진 산 촉매 및 블록된 그 유도체와 같은 경화 반응을 위한 촉매도 포함될 수 있다. 일반적으로 이들 촉매는 코팅 조성물에 비휘발성 성분의 중량에 대해 약 0.1-5wt.%의 양으로 이용된다.

적합한 산 촉매의 특별한 예로서는 인산; 페닐 인산과 같은 알킬 인산; P-톨루엔 설폰산(American Cyanamid의 상품명 Cycat4040), 아민 블록된 P-톨루엔 설폰산(Byk-Mallinckrodt의 상품명 VP-451), 도데실 벤젠설포산(Stephan의 상품명 Bio-Soft S-100), 아민 블록된 도데실 벤젠 설폰산(King Industries의 상품명 Nacure 5226과 Nacure XP-158) 및 디노닐나프탈렌 디설폰산과 같은 설폰산 및 치환된 설폰산 및 말레인산과 알킬 말레인산이 있다.

응용분야에 따라 코팅 조성물에는 용제, 안료, 착색제, 안료 분산제, 광 안정화제 및 틱소트로피제 및 그 밖의 레올로지제와 같은 페인트 공업에 있어서 보편적인 여러가지 첨가제도 포함되어 있을 수 있다.

특히 안료가 혼합된 시스템에 있어서는 유동성, 표면장력, 안료 습윤 및/또는 용제 포핑을 조절하기 위해 통상 첨가제가 포함되도록 만들어진다.

전형적인 첨가제의 예로서는 유동조제(Cook Paint and Varinsh의 상품명 A-620-A2 폴리부틸아크릴레이트와 BYK-Mallinckrodt의 상품명 BYK-320 실리콘.); 안료 습윤 조제(BYK-Mallinckrodt의 상품명 Disperbyk); UV 습수제(Ciba-Geigy의 상품명 Tinuvin) 및 아민 광안정화제(Ciba-Geigy의 상품명 Tinuvin292)를 들 수 있다.

이들 코팅 조성물은 여러가지 종래의 응용방법중 어떠한 방법에 의해서도 공지의 기판상에 적용될 수 있다.

코팅의 경화는, 전술한 한 포장 시스템의 경화가 약 80℃-200℃의 일반적인 베이킹 조건에서 바람직하게 이루어진다 해도 여러가지 조건에서 이루어질 수 있다.

본 발명의 보다 일반적인 사항은 이하 실시예에 의해 보다 상세히 설명된다.

[실시예]

(I) 폴리우레탄 폴리올의 합성

폴리우레탄 폴리올 A

교반기, 콘덴서, 가열맨틀, 온도계, 점적깔대기 및 질소 유입구가 장착된 2ℓ의 가지가 3개 달린 둥근 바닥 플라스크에 하기 성분들을 넣고 그 혼합물을 질소 블랭킷하에서 60℃로 가열했다 :

436g의 2-에틸-1, 3-헥산디올

188g의 부틸 아세테이트

0.1g의 디부틸틴 디라우레이트.

온도가 60℃가 되었을때 가열 맨틀을 제거하고 30분에 걸쳐 하기 혼합물을 첨가했다.

648g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트(90% NV에서 당량=216)(Mobay Chemical의 상품명 Desmodur N-3390)와 185g의 부틸 아세테이트.

이 혼합물을 첨가하는 동안 반응온도는 70℃ 미만으로 유지했다. 모두 첨가한 후 반응 온도를 70℃로 6시간 동안 유지한 다음 잔류 이소시아네이트가 남아있지 않는지에 대해 알아보았다. (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR)

결과 생성된 폴리우레탄 폴리올 A 용액은 비휘발성 성분이 63.9%이고 브룩휠드(Brookfield) 점도가 1100cps인 화이트 수지 수용액이었다.

폴리머의 분자량은 Waters의 Model 840 GPC(Gel Permeation Chromatograph)를 이용하여 측정되었다.

GPC에는 포어 크기가 100-500Å인 3개의 7.8mm(ID)×30cm 울트라스티라젤 컬럼이 길이로 연결되어 있다.

검출기로서는 굴절계를, 용출 용매로서는 테트라하이드로퓨란을 이용하고, 유속을 1.0ml/min으로 했다.

분자량 측정을 위해서는 American Plymer Standards Corp.

(멘토로, 오하이오)의 폴리에틸렌글리콜(PEG) 표준품(저분자량 범위를 담당)과 폴리스티렌(PS) 표준품(고분자량 범위를 담당)을 함께 이용하여 보정 곡선을 만들었다.

PS 표준품의 분자량 피크(Mp)는 2070, 4000, 5450, 8500, 9300, 14000, 20600, 30800, 49000, 110000, 240000 및 390000이었다.

PEG 표준품의 분자량 피크는 62, 106, 238, 330, 425, 610, 1050 및 1500이었다.

보정 곡선을 얻기 위해 0.1g의 표준품을 THF에 용해하여 전체가 25ml이 되도록 THF로 희석했다.

하나의 보정 표준품에는 Mp가 10배씩 차이가 나는 각각의 표준품이 4개까지 포함되어 있다. 이 보정 표준품을 45미크론 휠터(Phenomex Inc.(토렌스, 캘리포니아)에서 구입)를 통해 여과시킨 다음 그 용액 100μl를 컬럼상에 주입하여 크로마토그램을 얻었다.

Waters 모델 840 소프트웨어 버젼 6.2를 사용하여 협범위 표준폼과 3차 적합도를 이용함으로써 용출

시간 : 분자량의 로그값에 대한 보정 곡성을 얻었다.

분석할 샘플은 이 샘플 0.1g을 25ml의 용적 플라스크에 넣고 THF로 희석했다. 45미크론 휠터를 통해 여과시킨 후 100μl를 컬럼에 주입하여 크로마토그램을 얻었다.

Waters 모델 840 소프트웨어를 이용하여 상기 보정 곡선에 대해 Mw, Mn 및 Mw/Mn을 얻었다.

폴리우레탄 폴리올 A는 Mn이 1760이고 Mw가 2994이며 분산도가 1.70이었다.

폴리우레탄 폴리올 B-E

하기 표 1에 기재되어 있는 성분들로부터 폴리우레탄 폴리올 A와 비슷한 방법으로 폴리우레탄 폴리올 B-E를 얻었다.

[표 1]

반응물	B(g)	C(g)	D(g)	E(g)
2-에틸-1,3-헥사디올	876.0	876.0	499.4	930.0
메틸프로필 케톤	415.0	150.0	187.4	110.0
디부틸 틴 디라우레이트	0.2	0.2	0.1	0.2
메틸렌-비스(사이클로헥실 이소시아네이트)[1]	786.0	....	....	....
1,6-헥산디이소시아네이트의 이소시아누레이트[2]	....	1164.0	....	....
1,6-헥산디이소시아네이트의 이소시아누레이트[3]	....	....	624.9	....
1,6-헥산디이소시아네이트의 뷰렛[4]	....	....	....	1624.0
메틸프로필케톤	....	360.0	187.4	200.0

1=Mobay Ce Chemical의 상품명 Desmodur W

2=당량 181, Rhone-Poulenc의 상품명 Tolonate HDT

3=90% 비휘발성분에서 당량 216, Mobay Chemical의 상품명 Desmodur N-3300LV

4=Mobay Chemical의 상품명 Desmodur N-75

디올, 메틸프로필케톤과 디부틸틴 디라우레이트를 5ℓ 플라스크에 넣고 이 혼합물을 60℃로 가열했다.

이소시아네이트와 추가의 메틸프로필케톤을 1-2시간에 걸쳐 플라스크에 첨가하고 FTIR에 의해 이소시아네이트가 남아있지 않다는 것으로 확인될 때까지 일반적으로 0.5-2시간 동안 이 반응혼합물을 약 70℃로 유지했다.

결과 얻어진 폴리우레탄 폴리올 B-E와 용액들의 특성이 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

특 성	폴리우레탄 폴리올			
	B	C	D	E
용액				
비휘발성분 %	78.0	78.1	71.1	75.7
브룩휠드 점도(cps)	4000	3500	1680	4000
폴리올				
OH수(mg KOH/g)	202	168	170	165
Mn	687	1844	1613	2050
Mw	876	3594	2580	5020
분산도(Mw/Mn)	1.28	1.95	1.60	2.45

(II) 클리어 코팅의 제조

[실시예 1-2 및 비교실시예 1-3]

폴리우레탄 폴리올 A 용액을 이용하여 전체 수지 고형분에 대해 30wt.%(실시예 1)와 45wt.%(실시예 2)의 헥사메톡시메틸 멜라als(HMMM)(American Cyanamid의 상품명 Cymel 303)으로 멜라민이 가교된 클리어 코팅을 제조했다.

비교를 위해, 전형적인 수산기 작용성 폴리아크릴레이트를 베이스로 하는 고체 함량이 높은, 한 포장 코팅을 30wt.%(비교실시예 1)와 45wt.%(비교실시예 2)의 HMMM 가교제를 이용하여 제조했다. 이들 실시예에서는 촉매로서 수지 고형분에 대해 0.38%의 활성 촉매 농도로써 아민 블록된 도데실 벤젠 설폰산 촉매(King Industries의 상품명 Nacure 5226)를 이용했다.

일반적으로 전술한 수산기 작용성 폴리아크릴레이트는 메틸 메타아크릴레이트, 부틸 또는 에틸 아크릴레이트, 스티렌, 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트, 락톤-변형된 하이드록시에틸 아크릴레이트와 미량의 아크릴산 또는 메타 아크릴산을 조합시킴으로써 제조된 표준 상품 시스템을 이용할 수 있다.

이러한 표준 폴리아크릴레이트 폴리올의 Mw는 4000-10000, Mn은 2000-5000이며 분산도는 2-4.5이고 수산기 당량은 330-560(OH 수가 100-170인 것과 상응함), 산수가 0-25이며 유리전이 온도(Tg)는 -5-20℃이다.

또한 동일한 수산기 작용성-아크릴레이트를 베이스로 하는 고체 함량이 높은 두 포장 코팅과 가교제로서 1, 6-헥산 디이소시아네이트의 이소시아누레이트(Mobay Chemical의 상품명 Desmodur N-3390)를 이용한 경우도 실시했다.(비교실시예 3)

부틸 아세테이트를 첨가함으로써 모든 샘플의 비휘발성 성분을 60%로 감소시키고 알루미늄 테스트 패널상에 건조되었을때의 두께가 1.5-1.8mil이 되도록 적용시켰다.

이 코팅을 약 120℃에서 30분 동안 경화했다.

이렇게 하여 제조된 코팅에 대해 1N 황산 수용액과 질산 및 염산을 65/30/5의 부피비로 하고 이 혼합용액의 PH를 0.2로 함으로써 제조된 모의 산성비 용액을 이용함으로써 내산 에칭성을 테스트했다.

각각의 패널에 0.5ml의 상기 모의 산성 비용액을 스폿팅하고 실온에서 덮지 않은채로 정치시켜 두었다.

증발되는 산성비 용액을 규칙적인 간격(2시간)으로 추가의 용액으로 대치시켜서 스폿트 크기가 테스트 계속중에 계속 같은 크기로 유지되도록 한다.

노출 시간이 종료되었을때 패널을 증류수로 헹구고 밤새 건조시켰다. 다음날 패널의 손상 여부를 조사했다.

여러가지 코팅을 손상시키는데 필요한 노출 시간이 하기 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

실시예	멜라민 수준	첫번째 폿트까지의 시간	필름이 분해될때까지의 시간
C1	30%	4	7시간 후에도 분해없음
C2	45%	2	4
1	30%	7시간 후에서 스폿트 없음	....
2	45%	〃	....
C3	....	〃	....

이러한 결과는 표준 아크릴 폴리올을 본 발명에 따라 폴리우레탄 폴리올로 대치시킴으로써 내산 에칭성이 크게 개선된다는 것을 나타낸다.

또한 본 발명에 따라 폴리우레탄 폴리올을 베이스로 하는 멜라민 가교된 코팅은 내산성면에서 두 성분 아크릴 우레탄 시스템과 비슷한 내산 에칭성을 나타낸다.

[실시예 3-11 및 비교실시예 4-5]

폴리우레탄 폴리올 A와 D를 이용하여 고체 함량이 높고 안료가 혼합된, 멜라민 가교된 베이스 코팅 위로 분무함으로써 윗트-온-윗트(wet-on-wet) 방식에 적합한 멜라민 가교된 클리어 코팅을 만들었다.

이 베이스 코팅과 클리어 코팅은 5-10분간의 간격을 두고 두 단계로 적용되었다.

두 멜라민 가교제는 각각의 폴리우레탄 폴리올에 대해 두 가지의 서로 다른 수준으로 평가되었다. 수지 고형분에 대해 30%(실시예 3), 40%(실시예 4, 5)의 HMMM(American Cyanamid의 상품명 Cymel 303)과 수지고형분에 대해 40%의 멜틸화된 것과 부틸화된 것이 혼합된 에테르 멜라민 (HMMM)(American Cyanamid의 Cymel 1135), 이용된 산촉매는 실시예 1-2에서와 같은 것이며 비슷한 수준이었다.

추가적으로 플로우(flow) 첨가제가 클리어 코팅의 습윤성의 조절을 위해 첨가되었다.

이들 클리어 코팅은 5-10분 간격을 두고 20게이지 인산화된 강 위에 두 단계로 전술한 안료가 첨가된 베이스코팅 위로 윗트-온-윗트 방식으로 적용된 다음 120℃(250°F)에서 30분 동안 경화되었다. 경화된 클리어 코팅의 건조필름 두께는 약 1.6mil이었다.

이들 코팅에 대해 실시예 1-2에서와 같이 내산 에칭성을 테스트했다.

비교를 위해 자동차 산업(OEM) 표준 멜라민 가교된 베이스 코팅/클리어 코팅 시스템으로 코팅된 두

패널을 이용했다.(비교실시예 4, 5)

그 결과가 하기 표 4에 나타나 있다.

[표 4]

실시예	폴리우레탄 폴리올	멜라민형	멜라민 수준	첫번째 스폿트까지의 시간
3	A	HMMM	30%	12
4	A	HMMM	40%	11
5	D	HMMM	40%	10
6	A	MEMM	40%	11
7	D	MEMM	40%	12
C4				4
C5				5

하기 성분들을 코팅 산업에서 통상 사용되는 장치와 기술을 이용하여 혼합함으로써 한 포장 클리어 코팅을 만들었다 :

폴리우레탄 폴리올 D용액 164중량부,

HMMM(American Cyanamid의 상품명 Cymel 303) 74중량부

블록된 산 촉매(King Industries의 상품명 Nacure 5226) 1.4중량부

메틸아밀케톤 72중량부

공기 분무형 스프레이건을 이용하여 전술한 바와 같이 워터본 베이스 코팅 위로 윗트-온-윗트 방식으로 클리어 코팅을 적용시킨 다음 약 120℃(250°F)에서 약 30분 동안 오븐에서 베이킹함으로써 경화시켰다.

이렇게 하여 만들어진 클리어 코팅의 두께는 약 1.6mil이었다

클리어 코팅의 경화된 필름성은 다음과 같이 측정했다 : 경도는 약 15크눕스(Tukon Tester로 측정); 광택은 20° 에서 약 88(BYK-Mallin croft Meter로 측정); 상의 선명도는 92 유니트(A.T.I. System의 Model 1792 DOI미터로 측정)였다.

내산 에칭성은 주위 온도(약 20℃)에서 실시예 1-2에서와 같이 테스트했다.

산에 대한 노출 효과는 10시간 후에까지도 관찰되지 않았다.

이렇게 우수한 내산성은 동일한 조건하에서 적용되고 테스트되는 전형적인 상품으로 시판되는 한 포장형의 고체 함량이 높은 자동차용 아크릴 클리어 코팅에서는 단지 3-4시간 후에 산에 대한 노출 효과가 관찰된다는 점에서 예상 밖이었던 것이다.

상기 폴리우레탄 폴리올을 베이스로 하는 클리어 코팅이 전형적인 상품으로 시판되는 고체 함량이 높은 자동차용 한 포장 및 두 포장 아크릴 베이스 코팅 위로 비슷하게 적용될대 비슷하게 우수한 내산성이 관찰되었다.

(III) 안료가 첨가된 코팅의 제조.

[실시예 9]

단층의 안료가 혼합된 상부 코팅이 다음과 같이 제조되었다.

혼합용기에 150중량부의 폴리우레탄 폴리올 D 용액을 넣고 여기에 183중량부의 이산화티타늄 안료(NL Chemical의 상품명 Titanox 2160)를 첨가했다.

고속 분산 장치를 이용하여 이들 성분을 혼합했다.

안료를 분산시킨 후 하기의 물질들을 첨가했다.

실시예 8의 HMMM 가교제 106중량부

부틸 아세테이트 53중량부

실시예 8의 블록된 산 촉매 12중량부

메틸 아밀케톤 96중량부

폴리우레탄 폴리올 D 용액 150중량부

이렇게 하여 제조된 코팅의 비휘발성 성분은 65.0wt.%였다.

20게이지 인산화된 강 테스트 패널에 상부 코팅을 적용하고 실시예 8에서와 같이 경화시켜 2.0mil 두께의 경화를 코팅층을 얻었다.

경화된 필름성은 실시예 8에서와 같이 측정했다 : 경도는 약 14크눕스; 광택은 약 87; 상의 선명도

는 약 80 유니트였다.

내산 에칭성은 주위 온도(약 20℃)에서 실시예 1-2에서와 같이 테스트했다.

7시간이 지난후에도 산에 노출시킴으로써 나타나는 효과가 없었다.

이렇게 우수한 내산성은 동일한 조건하에서 적용되고 테스트되는, 안료 함량이 거의 동일한 전형적인 아크릴의 고체 함량이 높은 한 포장형 자동차용 상부 코팅에서는 단지 2시간 후에 산에 대한 노출 효과가 관찰된다는 점에서 예상 밖이었던 것이다.

본 발명에서는 단지 제한된 수로 실시예를 기재했지만 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 지닌 사람들은 첨부된 특허청구의 범위에 의해 제한되는 본 발명의 정신과 범주를 벗어나지 않는 한 여러가지 변형을 시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리올과 수산기 반응성 가교제를 포함하고 있는 코팅 조성물에 있어서, 폴리올(A) 수산기가 3개 이하의 탄소원자에 의해 분리되어 있는 비대칭의 모노머 디올로부터 선택된 디올 성분과 (B) n이 2-5인 n-작용성 폴리이소시아네이트로부터 선택된 이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하고 있으며 수평균 분자량이 약 600-3000, 분산도가 약 1.1-3.5인 폴리우레탄 폴리올을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 20℃에서 용액 점도가 약 25-300cps일때 비휘발성 성분 약 40-80wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 20℃에서 용액 점도가 약 50-200cps일때 비휘발성 성분 약 40-80wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올이 (A) 0.8n-1.2n몰의 디올 성분과 (B) 1몰의 이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올이 (A) 0.9n-1.1n몰의 디올 성분과 (B) 1몰의 이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올이 (A) 0.95n-1.05n몰의 디올 성분과 (B) 1몰의 이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올이 (A) 0.98n-1.02n몰의 플리올 성분과 (B) 1몰의 이소시아네이트 성분의 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, n이 2-4 범위의 수인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, n이 3-4 범위의 수인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올의 폴리이소시아네이트 성분이 모노머 디이소시아네이트의 이소시아누레이트, 모노머 디이소시아네이트의 뷰렛, 이소시아네이트기에 대한 하이드록시기의 비가 약 0.45-0.55인 모노머 디이소시아네이트와 2-4개의 하이드록시기를 가지고 있는 고작용성 알콜의 반응 생성물중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올의 디올 성분이 1급 및 2급 하이드록시기를 가지고 있으며, 비대칭적인 모노머 디올로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올의 디올 성분이 2-에틸-1, 3-헥산디올, 1, 2-프로판디올, 1, 3-부탄디올, 1, 2-헥산디올, 1, 2-옥탄디올, 1, 2-데칸디올 및 2, 2, 4-트리메틸-1, 3-펜탄디올중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올의 디올 성분이 2-에틸-1, 1, 3-헥산디올, 1, 2-헥산디올, 1, 2-옥탄디올, 1, 2-데칸디올 및 2, 2, 4-트리메틸-1, 3-펜탄디올중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올의 수평균 분자량이 약 2500 이하인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올의 수평균 분자량이 약 1000 이하인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올의 수평균 분산도가 약 2.5 이하인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 폴리우레탄 폴리올의 분산도가 약 2.0 이하인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 수산기 반응성 가교제가 폴리이소시아네이트, 블록된 폴리이소시아네이트 및 아미노플라스트 수지중에서 선택된 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 수산기 반응성 가교제가 아미노플라스트 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 수산기 반응성 가교제가 아미노플라스트 수지에 대해 폴리우레탄 폴리올을 약 90/10-50/50의 중량비를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 아미노플라스트 수지가 탄소원자가 1-4개인 알콜로 에테르화된 헥사메톡시 멜라민을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 22

제1항 내지 제21항중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 한 포장(one pack) 시스템으로서 만들어지는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.