



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월29일
(11) 등록번호 10-2306205
(24) 등록일자 2021년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 167/08 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08L 67/08 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 167/08 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2017-7032642
(22) 출원일자(국제) 2016년04월18일
심사청구일자 2021년04월15일
(85) 번역문제출일자 2017년11월10일
(65) 공개번호 10-2017-0139573
(43) 공개일자 2017년12월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/058588
(87) 국제공개번호 WO 2016/166381
국제공개일자 2016년10월20일
(30) 우선권주장
62/148,981 2015년04월17일 미국(US)
15169719.0 2015년05월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019870006099 A
KR1020140080496 A
JP62223204 A

(73) 특허권자
알렉스 네덜란드 비. 브이.
네덜란드 엔엘-4612 알비 베르겐 오피 줌 신데세
만 1
(72) 발명자
브링크하이스 리차드 헨드리커스 게릿
네덜란드 제이엑스 즈볼레 8011 그루트 웨젠랜드
33
게스너 마이클 앤소니
미국 켄터키 40031 라 그랜지 매킨토시 예비뉴
5116
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인명신, 박장규

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 코팅물을 세정하기에 용이한 RMA 가교결합성 조성물 및 RMA 가교결합성 수지

(57) 요약

본 발명은 낙서 저항성, 살균성 코팅물과 같은 적용 및 바닥재에서 유용한 세정하기 쉬운 특성을 갖는 RMA 가교결합성 코팅 조성물, 이들의 제조 방법 및 얻어진 코팅에 관한 것으로, 상기 조성물은 세정하기 쉬운 20 미만의 ΔE 값을 제공하는 조합으로 0, 바람직하게는 4 내지 40 wt%의 오일 함량 OC, 및 적어도 1.4의 가교결합 밀도 XLD, 적어도 290의 유리전이 Tg에 의해 제시된 양으로 지방산, 지방 알코올, 지방 아민, 지방 티올 및 이량체성 지방산의 군으로부터 선택된 지방 성분을 갖는 것에 의해 특성규명된 적어도 2개의 RMA 공여체 기 및 적어도 2개의 RMA 수용체 기를 갖는 RMA 가교결합성 성분을 포함한다. 본 발명은 또한 RMA 가교결합성 최상부 코팅물에 사용하기 위한 RMA 가교결합성 지방 수지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/246 (2013.01)

C08L 67/08 (2013.01)

C09D 5/00 (2019.08)

(72) 발명자

메스테흐 디르크 에미엘 파울러

벨기에 니헨 2560, 엘센돈크라썰트 79

서브라마니안 래미쉬

미국 켄터키 40241 루이스빌 화이트 블라섬 볼레바드 9722

디고이어 윌리엄 제이

미국 켄터키 40220 루이스빌, 윌든 플레이스 8706

난다 아자야

미국 켄터키 40221 루이스빌, 바일스 코트 4531

매크레켄 에릭 매튜

미국 켄터키 40291 루이스빌, 우드페른 웨이 8010

폴라니 프란체스카

네덜란드 엑스에이치 도르드레체트 자바썰트 2이

음발라 음발라 모니크 알렉시나

네덜란드 에이에스 바헤닝언 6702, 스케프마네썰트 125

보스마 마틴

네덜란드 티쥐 아른험 6816 코닝스웨그 32 에이

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 2개의 반응성 기를 각각 포함하는 반응성 성분(A 및 B)를 포함하는 적어도 1종의 가교결합성 성분을 포함하는 RMA 가교결합성 코팅 조성물로서,

상기 성분(A)의 적어도 2개의 반응성 기는 RMA 공여체 기로서 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기의 산성 양성자(C-H)이고, 상기 성분(B)의 적어도 2개의 반응성 기는 RMA 수용체 기로서 활성화된 불포화된 기(C=C)이고, 상기 적어도 2개의 반응성 기는 염기 촉매(C)의 존재하에 상기 적어도 1종의 가교결합성 성분 사이에서 리얼 마이클 첨가(RMA: Real Michael Addition) 반응에 의해 가교결합을 달성하도록 반응하며,

(a) 상기 RMA 가교결합성 코팅 조성물은 지방산, 지방 알코올, 지방 아민, 지방 티올 및 이량체성 지방산의 군으로부터 선택된 지방 성분을 포함하며, 여기서 상기 RMA 가교결합성 코팅 조성물의 지방 성분은 RMA 가교결합성 지방 성분에 화학적으로 펜던트(pendant) 또는 사슬 결합되고, 상기 지방 성분은 10-40 개의 탄소를 포함하는 지방 사슬을 포함하며,

(b) 상기 RMA 가교결합성 코팅 조성물은 RMA 가교결합성 코팅 조성물의 총 고형물 중량에 대한 지방 성분의 총 중량으로 정의될 때 0 내지 40 wt% 사이의 오일 함량(OC: Oil Content)에 의해 표시된 양으로 지방 성분을 포함하는, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 RMA 가교결합성 성분은 RMA 가교결합성 수지이고, 상기 RMA 가교결합성 수지는 총 중량에 대해 10 내지 60 wt%의 양으로 지방 성분을 포함하고 총 중량에 대해 1 내지 80 wt% 사이의 양으로 반응성 성분(A)을 포함하는, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 RMA 가교결합성 성분은 RMA 가교결합성 수지이고, 상기 RMA 가교결합성 수지는 총 중량에 대해 20 내지 40 wt%의 양으로 지방 성분을 포함하는, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

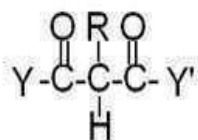
골격에 반응된 하나의 지방 성분 또는 다작용성 골격에 반응된 2종 이상의 지방 성분을 포함하는 지방 부가물 내의 지방 성분을 추가로 포함하며,

상기 지방 부가물은 250 내지 10000 달톤 사이의 분자량(Mw)을 갖는, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

성분(A)을 포함하는 1종 이상의 RMA 가교결합성 성분은 RMA 가교결합성 지방 수지이고, 상기 RMA 가교결합성 지방 수지는 1종 이상의 지방 성분 및 1종 이상의 반응성 성분(A)을 포함하며, 상기 1종 이상의 반응성 성분(A)은 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기의 산성 양성자(C-H)인 적어도 2개의 반응성 기를 포함하고, 상기 RMA 가교결합성 지방 수지는 화학식 1에 따른 구조를 갖는 1종 이상의 반응성 성분(A)으로 변형되며:



화학식 1

상기 화학식에서, R은 수소 또는 알킬 또는 아릴이고 Y 및 Y'는 동일한 또는 상이한 치환체인 알킬, 아르알킬 또는 아릴(R*) 또는 알콕시(-OR*) 기이거나, 또는 상기 -C(=O)-Y 및 -C(=O)-Y'의 적어도 하나는 CN 또는 아틸로 대체되는, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 RMA 가교결합성 지방 수지의 반응성 성분(A)은 말로네이트, 아세토아세테이트, 아세틸아세톤, 아세토아세트아미드 또는 프로피오닐아세테이트이고, 상기 RMA 가교결합성 지방 수지는 일 유형의 반응성 성분(A)을 우세하게 포함하며, 상기 우세하게는 상기 반응성 성분(A) 내 C-H 반응성 기의 50 초과 %가 일 유형의 반응성 성분(A)으로부터 유래함을 의미하는, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 RMA 가교결합성 지방 수지는 반응성 성분(A) 또는 반응성 성분(A 및 B) 둘 다를 포함하고,

(a) 분자량(Mw)(중량 평균)은 1000-20000 달톤이고,

(b) 하이드록시 값(OHV)은 20-300 mg KOH/gr 수지이고,

(c) 산가(AV)는 5 mg KOH/gr 미만 수지이고,

(d) 당량(EQW)(C-H 또는 C=C 기 당)은 85-1000 gr/(mol C-H 또는 C=C)이고,

(e) 분자당 C-H 또는 C=C 기의 평균 수로 정의된 작용기 수는 2-30이고, 및/또는

(f) 유리전이 온도 Tg = 220-320 K(본 명세서에 기재된 바와 같이 DSC에 의해 측정됨)인, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 RMA 가교결합성 수지는 지방산 및 반응성 성분(A)을 포함하는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 아크릴, 에폭시 또는 폴리에테르 올리고머 또는 폴리머 또는 이들의 혼성물 또는 혼합물이거나,

상기 RMA 가교결합성 수지는 반응성 성분(A)으로 변형된 지방 알콜 또는 지방산인, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 RMA 가교결합성 수지는 총 중량에 대해 5 내지 40 wt%의 양으로 지방산을 포함하고, 상기 RMA 가교결합성 수지는 총 중량에 대해 1 내지 80 wt%의 양으로 반응성 성분(A)을 포함하는, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

가교결합성 성분 양자를 함유하지 않는 RMA 가교결합 반응을 개시하기 위한 염기 촉매(C)를 포함하는 1종 이상의 부분(I) 및 상기 염기 촉매(C)를 포함하지 않고 RMA 가교결합성 조성물의 다른 성분을 포함하는 1종 이상의

부분(II)을 포함하는 부분들의 키트의 형태인, RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 11

기재 표면을 코팅하는 방법으로서,

적용 직전에, 제 10 항에 의한 RMA 가교결합성 조성물 부분들의 키트 중 적어도 하나의 부분(I 및 II)을 혼합하는 단계 및 얻어진 조성물의 층을 상기 기재 표면 상에 적용하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 12

바닥을 코팅하거나, 목재 바닥, 콘크리트 바닥, 비닐 바닥, 테라조 바닥, 코르크 바닥, 패놀계 바닥 또는 금속 바닥을 코팅하거나, 실러 층 없이 콘크리트 바닥 상에 직접적인 코팅을 하거나, 또는 병원 및 화장실 벽 및 바닥에 대한 낙서 저항성 코팅 및 위생성 코팅을 위한, 상부-코팅에서 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 의한 RMA 가교결합성 코팅 조성물.

청구항 13

RMA 공여체 및 RMA 수용체 기를 포함하는 적어도 1종의 가교결합성 성분 사이에서 RMA 가교결합 반응에 의해 가교결합되는 경화된 상부-코팅으로서,

상기 경화된 상부-코팅은 지방산, 지방 알코올, 지방 아민, 지방 티올 및 이량체성 지방산의 군으로부터 선택된 지방 성분을 포함하며,

(a) 상기 경화된 상부-코팅은 상기 경화된 상부-코팅의 총 고형물 중량에 대해 지방 성분의 총 중량으로 정의된 wt%의 오일 함량(OC), 경화된 코팅 필름 상에서 DMTA 측정에 의해 결정된 가교결합 밀도(XLD)(안료 없이 결정됨) 및 DMTA 측정에 의해 결정된 유리전이온도(Tg)를 가지며, 여기서

(b) OC는 0-4 wt%, XLD는 적어도 3.5 mmoles/g, Tg는 적어도 330 K, 또는

(c) OC는 4-10 wt%, XLD는 적어도 1.9 mmoles/g, Tg는 적어도 300 K, 또는

(d) OC는 10-14 wt%, XLD는 적어도 1.6 mmoles/g, Tg는 적어도 300 K, 또는

(e) OC는 적어도 15 wt%, XLD는 적어도 1.4 mmoles/g, Tg는 적어도 290 K인, 경화된 상부-코팅.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 경화된 코팅은 20 미만의 세정 파라미터 값(ΔE)을 가지며, 여기서 ΔE 는 카본 블랙 안료의 적용-및-세정(솔질에 의함) 전후에 550 nm의 파장의 AvaSpec-ULS2048 분광기를 사용하여 코팅된 패널의 CIE 1976 (L,a,b) 색상을 측정하여 측정된 CIE 색상 차이로서 정의되는, 경화된 상부-코팅.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

(a) OC는 0-4 wt%, XLD는 적어도 4.5 mmoles/g, Tg는 적어도 340 K, 또는

(b) OC는 4-10 wt%, XLD는 적어도 2.1 mmoles/g, Tg는 적어도 310 K, 또는

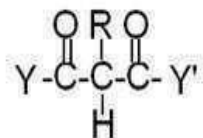
(c) OC는 10-14 wt%, XLD는 적어도 1.9 mmoles/g, Tg는 적어도 305 K, 또는

(d) OC는 적어도 15 wt%, XLD는 적어도 1.6 mmoles/g, Tg는 적어도 305 K인, 경화된 상부-코팅.

청구항 16

지방산, 지방 알코올, 지방 아민, 지방 티올 및 이량체성 지방산의 군으로부터 선택된 1종 이상의 지방 성분과, 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기의 산성 양성자(C-H)인 적어도 2개의 반응성 기를 포함하는 1종 이상의 반응성 성분(A)을 포함하는 RMA 가교결합성 지방 수지로서,

상기 지방 수지는 하기 화학식 1에 따른 구조를 가진 1종 이상의 반응성 성분(A)으로 변형되며,



화학식 1

상기 화학식에서, R은 수소 또는 알킬 또는 아릴이고 Y 및 Y'는 동일한 또는 상이한 치환체 기인 알킬, 아르알킬 또는 아릴(R*), 또는 알콕시(-OR*)이거나 또는 상기 -C(=O)-Y 및 -C(=O)-Y'의 적어도 하나는 CN 또는 아릴로 대체되며,

상기 RMA 가교결합성 지방 수지는 반응성 성분(A)으로 말로네이트를 우세하게 포함하고, 상기 우세하게는 상기 RMA 가교결합성 지방 수지 내 C-H 반응성 기가 50%를 초과하여 말로네이트로부터 유래함을 의미하며,

상기 RMA 가교결합성 수지는 총 중량에 대해 5 내지 40 wt%의 양으로 지방 성분을 포함하고, 상기 가교결합성 수지의 총 중량에 대해 10 내지 40 wt% 사이의 양으로 반응성 성분(A)을 포함하며,

상기 지방 성분은 상기 가교결합성 지방 수지에 화학적으로 결합되고 상기 지방 성분은 10-40 개의 탄소를 포함하는 지방 사슬을 포함하며,

상기 지방 수지는,

- (a) 중량 평균 분자량(Mw)이 1000-15000 gr/mol,
- (b) 하이드록시 값(OHV)이 20-300 mg KOH/gr,
- (c) 산가(AV)는 3 mg KOH/g,
- (d) 반응성 C-H 기 당 당량(EQW)이 125-300 gr/mol,
- (e) 분자 당 반응성 C-H의 수 평균 수로 정의된 작용기는 4-12,
- (f) 유리전이 온도(Tg)는 220-320 K (10 K/min의 가열 속도에서 DSC에 의해 측정됨)에 의해 추가로 특징지어지는, 가교결합성 지방 수지.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 가교결합성 지방 수지의 반응성 성분(A)은 말로네이트, 아세토아세테이트, 아세틸아세톤, 아세토아세트아미드 또는 프로피오닐아세테이트이고, 상기 RMA 가교결합성 지방 수지는 일 유형의 반응성 성분(A)을 우세하게 포함하며, 상기 우세하게는 상기 반응성 성분(A) 내 C-H 반응성 기의 50 초과 %가 일 유형의 반응성 성분(A)으로부터 유래함을 의미하는, 가교결합성 지방 수지.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 가교결합성 지방 수지의 반응성 성분(A)은 말로네이트를 우세하게 포함하고 아세토아세테이트 또는 아세틸아세톤을 나머지 반응성 성분(A)으로 가지는, 가교결합성 지방 수지.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

- (i) 분자량(Mw)(중량 평균)은 2500-10000 달톤,
- (ii) 하이드록시 값(OHV)은 50-300 mg KOH/gr,
- (iii) 산가(AV)는 2 mg KOH/gr 미만,

(iv) C-H 기 당 당량(EQW)은 125-200 gr/mol,

(v) 분자당 C-H 기의 평균 수로 정의된 작용기 수는 4-12, 및

(vi) 유리전이 온도 $T_g = 230-300$ K(10 K/min의 가열 속도에서 DSC에 의해 측정됨)에 의해 특징지어지는, 가교 결합성 지방 수지.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

지방산 및 반응성 성분(A)으로 변형된 폴리올 올리고머 또는 지방산 및 반응성 성분(A)으로 변형된 폴리올 폴리 에스테르, 폴리우레탄, 아크릴, 에폭시 또는 폴리에테르 폴리머 또는 이들의 혼성물 또는 혼합물인, 가교결합성 지방 수지.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 지방 성분의 지방 사슬은 선형이고 펜던트 사슬로서 상기 가교결합성 지방 수지에 부착되는, 가교결합성 지방 수지.

청구항 22

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 의한 RMA 가교결합성 코팅 조성물의 가교결합성 성분으로서 제 16 항 내 지 제 21 항 중 어느 한 항에 의한 가교결합성 지방 수지.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그것의 외관 이점을 위해서뿐만 아니라 낙서 저항성, 살균성 코팅물과 같은 목적을 위한 적용 및 바닥재에서 유용한 세정하기 쉬운 특성을 갖는 RMA 가교결합성 코팅 조성물, 이들의 제조 방법 및 얻어진 코팅에 관한 것으로, 상기 조성물은 적어도 2 RMA 공여체 기 및 적어도 2 RMA 수용체 기를 갖는 RMA 가교결합성 성분을 포함한다. 본 발명은 또한 RMA 가교결합성 최상부 코팅물에 사용하기 위한 RMA 가교결합성 지방 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 코팅 조성물의 결합제를 형성할 수 있는 다양한 상이한 유형의 수지가 선행기술에 공지되어 있다. 현재 사용되고 있는 주요 기술은 에폭시-아민 및 폴리올-폴리이소시아네이트이다. 이들 수지계는 그것의 장점을 가지지만, 이들은 또한 의심되는 독물학적 프로파일(에폭시 수지에서 비스페놀 A/F, 아민 경화제, 폴리이소시아네이트 경화제에서 모노머성 디이소시아네이트)을 가지는 사용 화학물질로서 일부 중요한 한계가 있다. 폴리올-폴리이소시아네이트 코팅 시스템의 또 다른 약점은 적용 중에 이들이 수분 민감성이 있다는 것이다. 에폭시-아민 코팅 시스템은 이들이 때로는 야외 적용에서 발생할 수 있는 15 또는 10℃ 미만의 상대적으로 저온에서 경화될 수 없다는 추가의 약점을 가진다. 결과적으로, 보다 양호한 독물학적 프로파일을 가지고, 또한 저온에서 그리고 또한 습윤 조건에서 경화될 수 있는 코팅 조성물에 대한 요구가 있다.

[0003] 코팅 적용을 위한 또 다른 중요한 파라미터는 작업 시간이다. 이것은 코팅이 그것의 특성 예컨대 접착, 압축 및 표면 처리에 해로운 영향을 미치지 않으면서 적용 및 마무리될 수 있는 기본 성분의 혼합에 따른 시간이다. 이 특성은 수지의 일관성에 아주 많이 연관된다. 에폭시-아민 및 폴리올-폴리이소시아네이트 시스템은 혼합 직후에 이미 액체 상태에서 화학적으로 반응하기 시작할 것이다. 이것은 혼합 액상 수지의 점도가 증가하기 시작하여 유동하고 평평하게 되는 수지 바닥재의 유동성 및 능력을 감소시킨다는 것을 의미한다. 양호한 작업 시간을 갖는 코팅 조성물이 공지되어 있다. 예를 들면 알키드 수지는 양호한 작업 시간을 가진다. 그러나 그들은 경화하고 최종 사용 (서비스 시간)에 요구된 기계적 특성을 완전히 전개하는데 보다 긴 시간이 걸린다. 이것은 두꺼운 층보다 더 빠르게 경화되는 상대적으로 얇은 층으로 사용을 제한하며, 그리고 또한 얻어진 경화된 코팅의 더 나은 기계적 특성 및 내약품성에 대한 요구를 남긴다. 따라서 작업 시간 및 서비스에 대한 시간의 반작용 요건의 보다 양호한 균형을 갖는 코팅 조성물에 대한 요구가 여전히 있다.

[0004] 또 다른 요구는 코팅 조성물이 특히 저조하게 환기된 상황, 특히 실내에서 적용될 때 안전성, 환경 및 건강상의 이유로 낮은 휘발성 유기 함량을 갖는다는 것이다. 이 요건은 휘발성 유기 용매의 사용을 통해 더 높은 유동성 및 개선된 작업 시간을 달성하는데 반대-활성이다. 달리 기재되지 않는 한, 본 명세서에서 휘발성 용매는 즉시 사용가능한 조성물에 존재하는 250℃ 미만의 비점을 갖는 유기 화합물을 의미한다.

[0005] RMA 가교결합성 조성물은 EP2556108에 기재되어 있고 감소된 몇 개의 상기 언급된 단점을 가진다. RMA 가교결합성 조성물은 적어도 2개의 반응성 기를 각각 포함하는 반응성 성분 A 및 B를 포함하는 적어도 1종의 가교결합성 성분을 포함하고 여기서 상기 성분 A의 적어도 2개의 반응성 기는 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기에서 산성 양성자(C-H)(RMA 공여체 기)이고, 그리고 성분 B의 적어도 2개의 반응성 기는 활성화된 불포화된 기(C=C)(RMA 수용체 기)이다. 염기 촉매(C)의 존재에서, 이들 반응성 기는 상기 적어도 1종의 가교결합성 성분 사이에서 리얼 마이클 첨가(RMA) 반응에 의해 가교결합을 달성하도록 반응한다. 적용된 경화 코팅층으로부터 증발하는 이산화탄소와 RMA 가교결합 반응을 시작하는 강염기를 생성하기 위해 코팅층에서 분해되는 치환된 카보네이트 촉매인 특

별한 촉매 C가 기재되어 있다. 이것은 매우 빠른 경화뿐만 아니라 양호한 가사 시간을 제공한다.

[0006] EP2764035는 또한 촉매 C의 작용하에 성분 B와 반응할 수 있는 마이클 첨가 공여체인 X-H기를 포함하는 반응성 감속제 D를 추가로 포함하는 RMA 가교결합성 조성물을 추가로 기재하고, 여기서 X는 C, N, P, O 또는 S이다. 반응성 감속제는 RMA 가교결합 동력학을 조절하여 반응성에 상당한 영향을 미치지 않으면서도 개방 시간을 증가시키도록 하여 막 형성 및 취급의 용이성을 개선한다.

[0007] 그러나 특히 특정한 최종 용도에 비추어 RMA 가교결합성 코팅 조성물을 더욱 개선하려는 계속적인 요구가 있다. 따라서, 상기 요구되는 특징과는 별도로, 코팅이 양호한 내수 및 내약품성, 양호한 접착력, 높은 충격 및 마모 저항성 및 광학적으로 매력적인 표면을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 특정한 목적은 세정하기 쉽고 오염물 부착이 낮은 코팅물을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0008] 본 발명에 따르면 상기 언급된 문제 중 하나 이상이 적어도 2개의 반응성 기를 각각 포함하는 반응성 성분 A 및 B를 포함하는 적어도 1종의 가교결합성 성분을 포함하는 세정에 대해 용이한 특성을 갖는 RMA 가교결합성 코팅 조성물에 의해 해결되고 여기서 상기 성분 A의 적어도 2개의 반응성 기는 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기에서 산성 양성자(C-H)(RMA 공여체 기)이고, 그리고 성분 B의 적어도 2개의 반응성 기는 활성화된 불포화된 기(C=C)(RMA 수용체 기)이고, 염기 촉매(C)의 존재에서 상기 적어도 1종의 가교결합성 성분 사이에서 리얼 마이클 첨가(RMA) 반응에 의해 가교결합을 달성하도록 반응하고, 상기 가교결합성 조성물은 다음으로 특성규명된다

[0009] a. 본 조성물은 지방산, 지방 알코올, 지방 아민, 지방 티올 및 이량체성 지방산의 군으로부터 선택된 지방 성분을,

[0010] b. 가교결합성 조성물의 총 고형물 중량에 대한 지방 성분의 총 중량으로 정의될 때 0 내지 40 wt%, 바람직하게는 적어도 4, 더 바람직하게는 적어도 10 또는 더 바람직하게는 적어도 14 wt%의 오일 함량 OC에 의해 제시된 양으로 포함하고, 그리고 여기서

[0011] c. 본 가교결합성 조성물 내 성분은 경화 후 경화된 코팅 막 상에서 DMTA 측정에 의해 결정될 때 적어도 1.4, 바람직하게는 적어도 1.6, 더 바람직하게는 적어도 1.9, 더욱더 바람직하게는 적어도 2.5, 가장 바람직하게는 적어도 3.5mmol/g의, 안료 효과를 포함하지 않는, 폴리머 네트워크 가교결합 밀도 XLD를 갖는 코팅이 형성되도록 선택되고, 그리고 여기서

[0012] d. 본 가교결합성 조성물 내 성분은 경화 후, 안료 효과를 포함하지 않고, 적어도 290, 바람직하게는 적어도 300K, 더 바람직하게는 적어도 305 적어도 310K 및 320 더 바람직하게는 적어도 330K의 DMTA 측정에 의해 결정된 바와 같은 유리전이 Tg를 갖는 코팅이 형성되도록 선택되고,

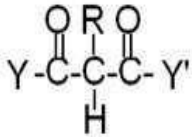
[0013] e. 그리고 여기서 OC, XLD 및 Tg는 세정 파라미터 ΔE 가 설명에서 기재된 바와 같이 안료의 적용-및-세정 전후에 색상 차이 측정에 의해 측정될 때 20 미만, 바람직하게는 15 미만, 또는 바람직하게는 10 미만 그리고 가장 바람직하게는 5 미만이 되기에 충분히 높은 조합에서 선택된다.

[0014] 발명자들은 실시예에서의 실험에 의해 실증된 바와 같이 경화에서 세정하기가 쉬운 코팅을 초래하는 RMA 가교결합성 코팅 조성물을 발견하였다. 발명자들은 선택된 수준의 OC에 대해 적절하게 높은 XLD 및 Tg 또는 선택된 수준의 Tg에 대해 적절하게 높은 OC 및 XLD 또는 선택된 수준의 XLD에 대해 적절하게 높은 Tg 및 OC를 선택하여 세정하기 쉬운 특성을 제공하는 코팅 및 코팅 조성물의 파라미터를 발견하였고, 여기서 적절한 20 미만 ΔE 를 의미한다. 본 세정하기 쉬운 특성은 바닥재, 낙서 방지 코팅물 및 병원 및 화장실 벽 및 바닥의 위생처리 가능한 코팅물에서 RMA 가교결합성 코팅의 사용에 매우 중요하다.

[0015] OC 양은 지방 모노머 빌딩 블록을 지칭하므로, OC는 지방 사슬에 부착된 최초의 작용기의 질량만을 포함하여 사용되는 지방 성분의 질량의 합이며, 따라서 지방산의 경우 산, (지방 알코올의 경우) 알코올, (지방성 티올의 경우) 티올, (지방 아민의 경우) 아민을 최종 네트워크로 되는 코팅 조성물에서 유기 성분(안료 제외)의 총 질량으로 나누어 계산된다는 것이 인지된다.

[0016] XLD 및 Tg 파라미터는 RMA 가교결합성 조성물을 포함하지만 이들 파라미터에 영향을 미치는 고형 안료 또는 다른 성분을 포함하지 않는 코팅을 기초로 하여 정의되고, 그래서 이것이 본 명세서에서 많은 실시예에서 예시된 바와 같은 폴리머 네트워크의 특징이라는 점이 인지된다. 명확히 이들 요건을 충족하는 세척을 용이하게 하는 코팅 조성물은 안료 또는 다른 코팅 첨가제를 갖는 제형에 사용될 수 있다.

- [0017] 통상의 기술자는 더 높은 Tg, XLD 및 OC를 달성하는 폴리머 성분을 어떻게 선택하는지를 알고 있다. 이것은 본 명세서에서 더 상세히 설명될 것이다. 바람직하게는 구현예에서,
- [0018] a. OC는 0 - 4 wt%이고 그리고 XLD는 적어도 3.5, 바람직하게는 적어도 4.5, 5.0 또는 더욱이는 5.5mmol/g이고 그리고 Tg는 적어도 330K, 바람직하게는 적어도 340, 350 또는 더욱이는 360K이거나
- [0019] b. OC는 4 - 10 wt%이고 그리고 XLD는 적어도 1.9, 바람직하게는 적어도 2.1, 2.5 또는 더욱이는 3mmol/g이고 그리고 Tg는 적어도 300K, 바람직하게는 적어도 305, 또는 더욱이는 310K이거나
- [0020] c. OC는 10 - 14 wt%이고 그리고 XLD는 적어도 1.6, 바람직하게는 적어도 1.7, 1.9, 2.1 또는 더욱이는 2.5mmol/g이고 그리고 Tg는 적어도 300K, 바람직하게는 적어도 305, 또는 더욱이는 310K이거나
- [0021] d. OC는 적어도 15 wt%이고 그리고 XLD는 적어도 1.4, 바람직하게는 적어도 1.5, 1.7, 1.9 또는 더욱이는 2.1 mmol/g이고; 그리고 Tg는 적어도 290K, 바람직하게는 적어도 295, 300 또는 더욱이는 305K이다
- [0022] 과도한 부담이 없이 통상의 기술자는 세정하기 쉬운 특성을 달성하도록 조성물을 변경한다. 더욱이 OC = 0에서도 극단적인 높은 XLD 및 Tg를 달성할 수 있지만, 상기에서 나타난 바와 같이 OC가 증가함에 따라 엄격한 Tg 및 XLD 요건이 낮아진다.
- [0023] 지방 사슬은 일반적으로 바람직하게는 8 - 40개의 탄소, 바람직하게는 30 또는 심지어는 23 미만 및 바람직하게는 8 또는 10 초과와 탄소를 포함하여, 지방 사슬은 포화 또는 불포화될 수 있고, 선택적으로 에폭사이드 또는 다른 치환체를 포함하도록 치환될 수 있고, 바람직하게는 선형이지만 분지형일 수 있고, 그리고 바람직하게는 펜던트 사슬로서 최초 가교결합 조성물에서 더 큰 분자에 부착된다. 바람직하게는 지방 사슬은 OC가 적어도 15wt%인 경우 그리고 더 바람직하게는 또한 만일 OC가 10 내지 14 wt%인 경우 적어도 12개의 탄소를 함유한다. ETC는 더 높은 사슬 길이 특히 더 높은 OC에서 달성하기가 더 용이하였다는 것이 밝혀졌다. 더 바람직하게는, 적어도 12개의 탄소를 함유하는 지방 사슬은 중간 또는 고도로 불포화이다. 특히 지방 사슬의 높은 OC 결정화에 서 일어날 수 있으며, 상당한 불포화도에서 방지될 수 있음이 밝혀졌다.
- [0024] RMA 가교결합성 코팅 조성물에서 지방 성분은
- [0025] a. 미반응된 지방 성분이 없거나 또는
- [0026] b. 가교결합된 네트워크 내에 공유결합되지 않은 지방 부가물 내에 있거나 또는
- [0027] c. 바람직하게는, RMA 가교결합성 지방 성분에 화학적으로 결합되거나,
- [0028] d. 보류중 또는 사슬내, 바람직하게는 보류 중이거나, 또는
- [0029] e. 이들의 조합일 수 있다.
- [0030] 양호한 결과가 지방 성분이 가교결합성 성분의 일부일 때뿐만 아니라 이들이 미반응된 지방 성분이 없거나 또는 가교결합된 네트워크 내에 공유결합되지 않은 지방 부가물 내에 있을 때 수득될 수 있다는 것이 밝혀진 것은 놀라웠다.
- [0031] 지방 부가물 내의 지방 성분은 다작용성 골격, 바람직하게는 폴리올 상의 지방산, 다중산 상의 지방 알코올 또는 지방 아민, 더 바람직하게는 지방산 폴리글리세롤, 네오펜틸글리콜에 반응된 2종 이상의 지방 성분 또는 골격에 반응된 하나의 지방 성분을 포함할 수 있다.
- [0032] 바람직하게는, 지방 부가물은 너무 높은 분자량을 가지지 않고, 바람직하게는 150 내지 15000 달톤, 바람직하게는 200 내지 10000 달톤, 더 바람직하게는 200 내지 5000 달톤의 분자량(Mn)을 가진다.
- [0033] 또 다른 구현예에서, 지방 성분은 RMA 가교결합성 지방 성분, 바람직하게는 RMA 가교결합성 지방 수지에 결합된다.
- [0034] RMA 가교결합성 지방 수지는, 바람직하게는 산인 1종 이상의 지방 성분 및 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기에서 산성 양성자(C-H)인 적어도 2개의 반응성 기를 함유할 수 있고 여기서 상기 활성화된 C-H 반응성 기는 식 1에 따른 구조를 갖는 1종 이상의 반응성 성분 A 내에 있다:



- [0035]
- [0036] 화학식 1
- [0037] 여기서 R은 수소 또는 알킬 또는 아릴이고 Y 및 Y'는 동일한 또는 상이한 치환체 기로, 바람직하게는 알킬, 아르알킬 또는 아릴(R*), 또는 알콕시(-OR*)이거나 또는 여기서 상기 -C(=O)-Y 및/또는 -C(=O)-Y'는 CN 또는 아릴, 바람직하게는 1 이하의 페닐로 대체된다.
- [0038] 본 발명자들은 본 발명의 RMA 가교결합성 지방 수지가 코팅 적용, 특히 RMA 가교결합성 조성물에서 아주 양호한 특성을 가진다는 것을 발견하였다. RMA 가교결합성 조성물은 예를 들면 합성 바닥재 및 마루 코팅 적용에서와 같은 코팅 적용에 크게 의존한 사용에 대해 아주 양호한 특성을 가진다는 것이 밝혀졌다.
- [0039] 본 발명의 조성물의 수지를 포함하는 RMA 가교결합성 조성물은 작업 시간과 서비스 시간 사이에 매우 양호한 밸런스를 가지고 그리고 또한 접착 및 외관과 같은 개선된 코팅 특성을 갖는다. 지방산 골격은 RMA 가교결합성 조성물이 다공성 기재 내로 침투하여 이들을 보다 잘 밀봉하고 또한 비-착색된 코팅물에서 기재의 색상의 반향을 보다 잘 발휘하는데 도움이 된다고 여겨진다. 본 발명의 수지를 포함하는 RMA 가교결합성 조성물은 양호한 접착력을 가지며 매우 유용한 세척을 용이하게 하는 특성을 갖는 것이 추가로 밝혀졌다.
- [0040] 접착력의 관점에서 이들 수지가 상대적으로 높은 OH 값, 바람직하게는 적어도 50, 더 바람직하게는 적어도 80, 가장 바람직하게는 적어도 100을 가지는 것이 바람직하다. 양호한 가교결합 반응성은 이러한 더 높은 OH 값에서 달성될 수 있었지만 바람직하게는 OHV는 250 미만 바람직하게는 200 또는 150 mg KOH/g보다 낮아야 한다는 것이 놀랍게도 밝혀졌다.
- [0041] 1종 이상의 반응성 성분 A는 바람직하게는 일 유형의 반응성 성분을 우세하게 포함하고, 우세하게는 가교결합성 성분 A 내 C-H 반응성 기의 50, 75, 90 초과 그리고 가장 바람직하게는 100%가 일 유형의 반응성 성분 A로부터 유래하고 그리고 반응성 성분 A는 바람직하게는 말로네이트, 아세토아세테이트, 아세틸아세톤, 아세토아세트아미드 또는 프로피오닐아세테이트, 가장 바람직하게는 말로네이트인 것을 의미한다
- [0042] 본 발명의 수지는 바람직하게는 1) 폴리올 올리고머 또는, 지방 성분, 바람직하게는 지방산 및 반응성 성분 A로 변형된 폴리머 또는 반응성 성분 A로 변형된 지방산 오일, 또는 2) 폴리에스테르, 폴리우레탄, 아크릴, 에폭시 또는 폴리에테르 올리고머 또는 폴리머 또는 폴리에스테르우레탄 또는 폴리에스테르아미드 또는 이들의 혼합물(mixture)을 포함하는 이들의 혼성물(hybrid)로, 이것은 지방산 및 반응성 성분 A로 변형되고 그리고 여기서 상기 지방산 및 반응성 성분 A는 바람직하게는 에스테르 결합과 결합되거나, 또는 3) 여기서 상기 수지는 하이드록실 기 및 지방산, 바람직하게는 에스테르화 또는 트랜스-에스테르화에 의한, 바람직하게는 반응성 성분 A로 변형된 포화 또는 불포화된 지방산을 포함하는 알키드를 포함하는 올리고머 또는 폴리머 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 아크릴, 에폭시, 또는 폴리올이다.
- [0043] 일반적으로 지방 성분은 8 - 28, 바람직하게는 C10 내지 C22 탄소 길이를 가지고 그리고 바람직하게는 바이오-기재 공급원, 바람직하게는 식물성 오일로부터 유래된다. 특정 구현예에서 지방산은 20, 15 또는 10 wt% 미만의 불포화된 지방산인 지방산을 갖는 C8, 바람직하게는 C10 내지 C18 사슬을 포함한다
- [0044] 또 다른 구현예에서 본 발명의 지방 수지는 20, 25, 30 또는 40 내지 99 wt%, 바람직하게는 60 내지 99 wt%의 불포화된 지방산인 지방산을 갖는 C8 내지 C18 사슬을 포함하는 지방산을 포함한다. 이 수지는, 전형적으로 건조 염과 조합하여 산화적 경화 특성을 가지고, 그리고 RMA 반응뿐만 아니라, 예를 들면 오토-산화적 또는 어느 정도까지 화학선 방사선 가교결합에 의해, 불포화된 결합과의 반응에 의해 경화될 수 있다.
- [0045] RMA 가교결합성 지방 수지 그 자체는 지방 화합물, 바람직하게는 지방산을 바람직하게는 RMA 가교결합성 수지의 총 중량에 대해 5 내지 80 wt%, 바람직하게는 10 내지 60 wt% 그리고 가장 바람직하게는 20 내지 40 wt%의 양으로 포함하고, 그리고 반응성 성분 A를 RMA 가교결합성 수지의 총 중량에 대해 1 내지 80 wt%, 바람직하게는 5 내지 70 wt% 더 바람직하게는 10 내지 40 wt%의 양으로 포함한다. 지방 수지 내 지방 화합물의 양은 ETC 특성의 관점에서 RMA 가교결합성 조성물의 총 OC의 관점에서 선택된다. 유사하게, 반응성 성분 A의 양은 ETC 특성의 관점에서 XLD의 관점에서 선택된다. 가교결합된 네트워크 내에 공유결합되지 않은 지방 부가물 또는 미반응된 지방 성분이 없는 가교결합성이 아닌 양은 모든 지방 화합물 함유 성분의 합 0 내지 100wt%일 수 있지만, 바람

직하게는 10 - 95 wt%이다.

- [0046] 지방 화합물이 RMA 가교결합된 폴리머 네트워크에 결합되지 않거나 결합할 수 없는 형태로 전체적으로 또는 다수로 될 수 있음을 알아야 한다. 따라서, 코팅 조성물에 사용된 RMA 가교결합성 폴리머는 또한 지방 화합물 또는 지방 수지와 이들의 혼합물을 전적으로 함유하지 않을 수도 있다. 또한 그 경우에 이 RMA 가교결합성 성분 유형 및 반응성 성분 A 및 B의 양은 달성되어 지는 XLD의 관점에서 선택되어야 한다.
- [0047] RMA 가교결합성 지방 RMA 수지의 이점은 또한 이것이 많은 부분이 재생가능한 자원에 기초할 수 있다는 것이다. 지방산은 바람직하게는 바이오-기재 자원, 바람직하게는 식물성 오일로부터 유래된다. 바람직하게는 구현예에서, 수지는 다른 바이오-기재 성분 특히 글리세롤과 같은 폴리올을 가질 수 있는 알키드에 기초된다. 이상적으로, 수지는 재생가능한 자원으로부터 유래된 성분의 수지 중량의 적어도 30, 바람직하게는 40 또는 50 wt%를 함유할 수 있다.
- [0048] RMA 가교결합성 지방 수지는 바람직하게는 적어도 250 달톤의 중량 평균 분자량 M_w 를 가지고 그리고 바람직하게는 250 내지 10000, 더 바람직하게는 400 내지 5000 달톤의 M_w 를 갖는 폴리머이다,
- [0049] RMA 가교결합성 지방 수지는 RMA 가교결합 반응이 염기 촉매되고 그리고 산 성분이 염기 촉매 C와 촉매 C와 A 그리고 선택적으로 D 사이의 산 염기 반응을 간섭하기 때문에, 5 미만, 바람직하게는 4, 3, 2 미만 그리고 가장 바람직하게는 1 KOH/gr 미만의 산가를 가져야 한다. RMA 가교결합성 수지는 바람직하게는 a) 5 미만, 바람직하게는 4, 3, 2 미만 그리고 가장 바람직하게는 1 KOH/gr 미만의 산가를 갖는 지방산 에스테르를 포함하는 수지를 제공하는 단계 및 b) 바람직하게는 적어도 1종의 에스테르 기 그리고 더 바람직하게는 말로네이트 에스테르를 갖는 반응성 성분 A를 추가하는 단계 및 3) 반응성 성분 A의 적어도 일부를 지방산 에스테르를 포함하는 수지와 반응시키는 단계를 포함하는 방법으로 제조된다. 이 반응은 바람직하게는 에스테르교환 반응이다.
- [0050] 반응성 성분 A, 바람직하게는 우세하게 말로네이트 또는 아세토아세테이트, 가장 바람직하게는 말로네이트를 포함하거나, 또는 반응성 성분 B 바람직하게는 아크릴로일, 또는 반응성 성분 A 또는 B 둘 모두를 포함하는 RMA 가교결합성 지방 수지는 다음에 의한 세정하기 쉬운 특성을 갖는 RMA 가교결합성 조성물에서 사용의 관점에서 특징되어 진다
- [0051] a) 분자량 M_w (중량 평균)은 1000-20000, 바람직하게는 2000-15000, 더 바람직하게는 2500-10000임
- [0052] b) 하이드록시 값 OHV는 20-300, 바람직하게는 20-200 또는 50-150, 더 바람직하게는 75-125, 가장 바람직하게는 80 - 115임
- [0053] c) 산가 AV는 5 미만, 바람직하게는 3, 2 또는 더욱이는 1 KOH/gr 미만임,
- [0054] d) (반응성 C-H 또는 C=C 기 당) 당량 EQW는 85-1000, 바람직하게는 100-750, 더 바람직하게는 125-500, 150-400 또는 더욱이는 175-300임,
- [0055] e) 분자당 반응성 C-H 또는 C=C의 수 평균 수로 정의된 작용기는 2-30, 바람직하게는 3-20, 더 바람직하게는 4-12임
- [0056] f) 유리전이 온도 $T_g = 220-320K$, 바람직하게는 230-300, 더 바람직하게는 240-290, 가장 바람직하게는 250-280 (DSC에 의해 측정되고 이 상세한 설명에서 아래에 언급된 바와 같음).
- [0057] 본 발명은 또한 최상부 코팅물을 위한 RMA 가교결합성 조성물에 유익하게 사용될 수 있는, 특히 본 발명에 따르면 ETC이지만 다른 코팅 조성물, 접착제 조성물 또는 밀봉제 조성물의 제조에 그리고 그 안의 성분으로 또한 유용한 본 명세서에 기재된 바와 같은 새로운 RMA 가교결합성 지방 수지에 관한 것이다.
- [0058] RMA 가교결합성 조성물은 코팅 조성물의 가장 필수적인 부분, 즉 결합제 시스템을 형성한다. RMA 가교결합성 조성물은 결합제 시스템의 가교결합 반응에 관련된 첨가제, 예를 들면 1종 이상의 반응성 조절자 D, 가사 수명 개선제로서 알코올, 물, 반응성 성분 A 또는 B와 반응성인 반응성 용매, 뿐만 아니라 유기 용매 T, 치질 조절제 E, 접착 증진제 P, 및 평활제, UV 안정제, 안료, 충전제 등과 같은 통상적 다른 코팅 첨가제와 같은 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 물은 가사 수명을 개선할 수 있지만 바람직하게는 수분 함량은 많아야 5 wt%이다.
- [0059] 촉매 C는 적용 직전에 혼합되고 따라서 RMA 가교결합성 조성물은 바람직하게는 RMA 가교결합 반응을 개시하기 위한 염기 촉매 C를 포함하고 그리고 A 및 B 양자는 포함하지 않는, 바람직하게는 A 및 B 어느 것도 포함하지 않는 1종 이상의 부분 I 및 상기 염기 촉매 C를 포함하지 않고 그리고 RMA 가교결합성 조성물의 다른 잔여 성분을 포함하는 1종 이상의 부분 II를 포함하는 부분들의 키트의 형태로 된다.

- [0060] 본 발명은 따라서 또한 RMA 가교결합성 조성물의 부분들의 키트의 적어도 1종의 부분 I과 II를 적용 직전에 혼합하는 것과 기재 표면에 얻어진 조성물의 층을 적용하는 것을 포함하는 기재 표면의 코팅을 위한 방법에 관한 것이다.
- [0061] 본 발명 또한 에폭시, 페놀계, 실란, 실리콘, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리아스파르트산 수지 및 그것의 혼성물을 포함하는 1종 이상의 수지에 기초한 종래의 실러 층 상에 탑-코팅의 적용을 위한 코팅 조성물에 본 발명의 RMA 가교결합성 조성물의 사용에 관한 것이다.
- [0062] 목재 바닥, 특히 체육관 바닥, 콘크리트 바닥, 비닐 바닥, 테라조 바닥, 코르크 바닥, 페놀계 바닥 또는 금속 바닥을 코팅하는데 RMA 가교결합성 조성물을 사용하여 양호한 결과가 얻어졌다. RMA 가교결합성 조성물은 실러 층 없이 콘크리트 바닥에 직접적인 코팅을 하는데 사용될 수 있으며, 이는 폴리올/이소시아네이트 경화 결합제 시스템에 비해 매우 유리하다는 것이 추가로 밝혀졌다.
- [0063] 본 발명은 특히 상기에 기재된 RMA 가교결합성 조성물의 사용에 관한 것으로 여기서 상기 RMA 가교결합성 수지는 특히 병원 및 화장실 벽 및 바닥에 대해 낙서 저항성 코팅물 및 위생성 코팅물에 사용하기 위한, 세정하기 쉬운 특성을 갖는 코팅 조성물의 제조를 위해 20, 15 또는 10 wt% 미만의 불포화된 지방산을 갖는 C8 내지 C18 사슬을 갖는 지방산을 포함한다. 실시에는 공지된 RMA 코팅물에 대한 상이한 이점을 보여준다.
- [0064] 본 발명의 수지를 포함하는 RMA 가교결합성 조성물은 다양한 코팅물 적용에 적합하다. 반응성 성분 A, 특히 말로네이트를 함유하는 이들 지방산 변형된 수지는 조절가능한 가사 수명 및 양호한 개방-시간 밸런스를 위해 제형화될 수 있는 빠른-건조, 고도로 가교결합된 막을 형성하는 다양한 코팅물 적용에서 사용에 적합하다.
- [0065] 뛰어난 내약품성 및 내마모성을 갖는 상당히 더 긴 가사 수명을 갖는 바닥 코팅물이 달성될 수 있다. 이것은 특히 효과적인 양의 반응성 조절 성분 D를 포함하는 이들 조성물에 적용되며, 긴 가사수명 및 터치에 대한 짧은 건조 시간(또는 작업 시간 및 서비스 시간)을 달성한다. 본 발명은 품질 환경 안전성 & 건강(QESH) 요건의 관점에서 낮은 VOC를 갖는 바닥 코팅 조성물에 사용하기 위한 RMA 조성물, 특히 점도를 감소시키지만 높은 미립자 충전제 함량을 갖는 조성물에 특히 유용한 VOC에 기여하지 않는 특정 반응성 용매를 함유하는 조성물을 추가로 제공한다.
- [0066] 본 발명에 제시된 조성물은 2-팩 (2K) 시스템이다. 다양한 2K 합성 수지계는 산-촉매 아미노 가교결합 알키드, 에폭시-아민 시스템 및 폴리올-폴리이소시아네이트 시스템인 주요한 기술로 이용가능하다. RMA 가교결합성 수지 및 이들의 코팅 조성물은 더 빠른 건조에 더하여 임의의 이들 다른 기술보다 훨씬 더 신속하게 경도를 발달시킨다. 더하여, 본 발명은 폴리올-이소시아네이트 시스템에서와 같이 수분에 민감하지 않다. 가사 수명은 아미노 가교결합된 알키드와 유사하지만 에폭시-아민 또는 폴리올-폴리이소시아네이트 시스템보다 훨씬 더 길다. 본 발명은 아미노 가교결합된 알키드의 양호한 외관 및 유동 특성을 유지하지만 포름알데하이드가 없다. 에폭시-아민 및 폴리올-이소시아네이트 기술 양자는 의심스러운 독물학적 프로파일: 에폭시 수지, 아민 경화제 내 비스-페놀 A/F, 폴리이소시아네이트 경화제 내 모노머성 디이소시아네이트를 가지는 화학물질을 사용한다. 이들 다른 2K 시스템과 비교하여, 본 발명은 보다 양호한 독물학적 프로파일을 갖는다.
- [0067] 본 발명 또한 병원, 간호 케어, 수술 센터, 휴게실 등과 같이 위생적인 환경이 유지될 필요가 있는 영역에 적용된다. 또한 학교, 쇼핑몰, 공항과 같은 교통량이 많은 공공 장소는 일정하게 청소되고 그리고 잘 유지되어 질 것을 요한다. "세정하기 쉬운" 특징을 가진 표면을 보호하는 임의의 코팅은 시설 운영자와 소유주에게 이점을 제공합니다. 또한 본 코팅은 얼룩에 저항성일 것이고 미적으로 보기 좋을 것이다. 본 발명의 RMA 가교결합성 수지의 뛰어난 세정하기-쉬운 특성은 상기 언급된 장소에서 코팅 적용에 대한 매우 흥미로운 이점이다.
- [0068] 본 발명은 또한 선택된 수준의 OC에 대해 적절하게 높은 XLD 및 Tg 또는 선택된 수준의 Tg에 대해 적절하게 높은 OD 및 XLD 또는 선택된 수준의 XLD에 대해 적절하게 높은 Tg 및 OC를 선택하는 이전의 청구항 중 어느 하나에 따른 코팅 조성물을 사용하는 세정하기 쉬운 특성을 갖는 경화된 코팅의 제조 방법에 대한 것으로, 여기서 적절은 20 미만, 바람직하게는 15, 10 또는 더욱이는 5 미만의 ΔE 를 의미한다.
- [0069] 본 발명은 또한 RMA 공여체 및 RMA 수용체 기를 포함하는 적어도 1종의 가교결합성 성분 사이에서 RMA 가교결합 반응에 의해 가교결합된 세정하기 쉬운 특성을 갖는 경화된 코팅에 대한 것으로, 조성물은 지방산, 지방 알코올, 지방 아민, 지방 티올 및 이량체성 지방산의 군으로부터 선택된 지방 성분을 포함한다는 것으로 특성구명되고,
- [0070] a. 상기 경화된 코팅은 가교결합성 조성물(안료를 포함하지 않는, 폴리머 유기 물질)의 총 고형물 중량에 대해

지방 성분의 총 중량으로 정의된 wt%로의 오일 함량 OC, 경화된 코팅 필름 상에서 DMTA 측정에 의해 결정된 (안료 없이 결정된) 높은 가교결합 밀도 XLD 및 DMTA 측정에 의해 결정된 것과 같은 유리전이 Tg에 의해 특성규명되고,

- [0071] 여기서
- [0072] b. OC는 0 - 4 wt%이고 그리고 XLD는 적어도 3.5, 바람직하게는 적어도 4.5, 5.0 또는 더욱이는 5.5mmol/g이고 그리고 Tg는 적어도 330K, 바람직하게는 적어도 340, 350 또는 더욱이는 360K이거나 또는
- [0073] c. OC는 4 - 10 wt%이고 그리고 XLD는 적어도 1.9, 바람직하게는 적어도 2.1, 2.5 또는 더욱이는 3mmol/g이고 그리고 Tg는 적어도 300K, 바람직하게는 적어도 305, 또는 더욱이는 310K이거나 또는
- [0074] d. OC는 10 - 14 wt%이고 그리고 XLD는 적어도 1.6, 바람직하게는 적어도 1.7, 1.9, 2.1 또는 더욱이는 2.5mmol/g이고 그리고 Tg는 적어도 300K, 바람직하게는 적어도 305, 또는 더욱이는 310K이거나 또는
- [0075] e. OC는 적어도 15 wt%이고 그리고 XLD는 적어도 1.4, 바람직하게는 적어도 1.5, 1.6, 1.7 또는 더욱이는 2 mmol/g이고; 그리고 Tg는 적어도 290K, 바람직하게는 적어도 295, 300 또는 더욱이는 305K임
- [0076] 알키드 수지는 코팅물 산업에서 수년간 이용되어 왔다. 이들은 다양한 기재에 대한 양호한 흐름, 외관 및 표면 습윤성을 포함하여 탁월한 적용 특성을 제공한다. 이것은 이들을 "오일-프리" 폴리에스테르와 구별하는 알키드의 오일/지방산 함량 때문이다. 알키드에 존재하는 오일/지방산은 수지의 표면 장력을 줄이는데 도움이 되는 반면 수지를 내부적으로 가소화시켜 코팅 필름의 에이징으로 가요성 및 크래킹/수축에 대한 내성을 제공한다.
- [0077] 알키드에 사용을 위해 이용가능한 지방산 및 오일은 마무리된 폴리머의 특성 및 작용기에 관한 선택성을 허용한다. 더 높은 수준의 불포화를 갖는 오일 및 지방산(예를 들면, 아마인, 유동)은 일반적으로 보다 높은 수준의 리놀렌산 및 리놀렌산으로 인해 더 나은 산화적 경화를 제공한다. 이 불포화는 또한 방사선 경화에서 반응성 모이어티로서 추가로 작용할 수 있다.
- [0078] 더 높은 수준의 접합된 불포화를 갖는 오일/지방산(예를 들면, 탈수된 피마자유)은 콘주게이션이 산화 및 방사선 경화 동안에 생성되는 라디칼의 공명 안정화를 허용하기 때문에 더욱더 높은 수준의 산화적 경화 및 방사선 경화에서 더 나은 반응성을 제공할 것이다. 그래서, 오일/지방산의 유형은 건조 및 경화 특성의 관점에서 제형제에 선택성을 허용한다.
- [0079] 보다 낮은 수준의 불포화를 갖는 오일/지방산, 소위 반-건조 오일(예를 들면 대두유, 톨 오일, 해바라기 오일)은 여전히 산화적으로 그리고 방사선 경화를 통해 그러나 낮은 수준에서 경화될 수 있다. 이것은 제형제가 여전히 개방된 막 표면을 유지하면서 더 단단한 세그먼트 및 산화적 특성과 방사선 경화 특성 균형을 합체하도록 한다. 이것은 양호한 용매 방출에 유리할 수 있다.
- [0080] 고도로 포화된 오일/지방산(예를 들면 코코넛 오일, 야자핵 오일, 탈로우)은 제형제가 오일이 코팅의 에이징에 의해 가요성 및 양호한 필름 흐름/보다 낮은 수준 황변을 갖는 외관의 관점에서 부여하는 양호한 특성을 이용하도록 허용한다. 부가하여, 산화적 경화를 통한 후-경화는 일부 사례에서 이것이 크래킹 및 적층분리로 이어질 수 있기 때문에 바람직하게는 고도로 포화된 오일/지방산으로 감소 또는 제거될 수 있다. 이것은 보다 동적인 기재 예컨대 목재 상에서 특히 중요하다. 작용성 오일 예컨대 캐스티(하이드록실), 베르노니아(에폭시, 천연 발생), 및 에폭시화된 대두 오일(산업적으로 생산됨)은 제형제가 알키드 폴리머 내에 다양한 가교결합 및 이중-경화 모이어티를 구성하도록 허용한다.
- [0081] RMA 가교결합성 조성물 A, B C 또는 D 내 성분, 그것의 제조, RMA 가교결합성 조성물에 사용된 양의 상세한 설명뿐만 아니라 측정 방법 및 정의에 대해 EP2556108 및 EP2764035가 참조되고 그리고 이들의 설명은 이로써 본 명세서에서 달리 기재되지 않는 한 참고로 편입되고 적용될 수 있다. 가장 중요한 특징은 아래에 요약으로 기재되어 있다.
- [0082] 바람직하게는, 반응성 성분 A는 말로네이트 또는 아세토아세테이트이고 반응성 성분 B는 아크릴로일이다. 바람직하게는, 가교결합성 성분 내 1종 이상의 반응성 성분 A는 일 유형의 반응성 성분을 우세하게 포함하고, 우세하게는 일 유형의 반응성 성분 A, 바람직하게는 말로네이트 또는 아세토아세테이트로부터 유래하는 가교결합성 성분 A 내의 C-H 반응성 기의 50, 75, 90 초과 그리고 가장 바람직하게는 100%를 바람직하게 의미하고 그리고 가장 바람직하게는 나머지 성분 A로 말로네이트 및 아세토아세테이트 또는 아세틸아세톤로 우세하게 구성된다. 상기 사항은 성분 B에 유사하게 적용한다; 그래서 바람직하게는, 가교결합성 성분 내 1종 이상의 반응성 성분 B는 일 유형의 반응성 성분을 우세하게 포함하고, 우세하게는 일 유형의 반응성 성분 B로부터 유래하는 가교결합

성 성분 B 내의 C=C 반응성 기의 50, 75, 90 초과 그리고 가장 바람직하게는 100%를 바람직하게 의미한다. 가장 바람직하게는 반응성 성분 B는 아크릴로일이다.

- [0083] 반응성 성분 A 및 B는 바람직하게는 폴리머 사슬 안으로 구성되거나 또는 폴리머 사슬에 계류 또는 말단 계류한다. 본 발명의 RMA 가교결합성 수지는 반응성 성분 A를 포함하는 가교결합성 성분 중 하나이다. 선택적으로 반응성 성분 A를 포함하는 다른 가교결합성 성분이 존재할 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 다른 가교결합성 성분은 주쇄, 펜던트, 말단 또는 이들의 조합 내에 성분 A 또는 B를 함유하는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리 아크릴레이트, 에폭시 수지, 폴리아미드 및 폴리비닐 수지의 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리머이다. 반응성 성분 A(지방 폴리-A 수지)를 포함하는 지방 RMA 가교결합성 성분과 관련하여 세척하기 쉬운 특성의 관점에서 본 명세서에서 기재된 분자 선택은 반응성 성분 B(지방 폴리-B 수지), 바람직하게는 아크릴로일을 포함하는 가교결합성 성분에 유사하게 적용한다는 것이 인지된다. 반응성 성분 B를 우세하게 갖는 지방 폴리-B 수지, 예를 들면 지방 폴리 아크릴로일은 단독으로 또는 반응성 성분 A를 갖는 지방 수지와 조합하여 세정하기 쉬운 특성을 달성하기 위해 사용될 수 있다. 그와 같은 지방 폴리-B 수지는 본 명세서에서 기술된 바와 같이 그리고 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이 지방 폴리머와 성분 B의 반응에 의한 지방 폴리-A 수지와 유사한 방법으로 제조될 수 있다.
- [0084] RMA 가교결합성 조성물 내 가교결합성 성분의 상대적인 양은 반응성 성분 B 내 활성화된 불포화된 반응성 기 C=C 대 반응성 성분 A 내 활성화된 산성 반응성 기 C-H의 몰비가 0.5 내지 2 그리고 바람직하게는 0.75 - 1.5 또는 0.8 - 1.2가 되도록 선택된다.
- [0085] 2개의 C-H 반응성 기(예를 들면 말로네이트)를 갖는 반응성 용매가 존재하는 경우 그러면 이들은 또한 가교결합성 성분이므로 상기 비율로 C-H의 총량에 포함된다. 일작용성 물질의 총량은 낮아야 하며, 그렇지 않으면 코팅 특성에 부정적인 영향을 미칠 것이다. 바람직하게는, 일작용성 반응성 용매 총량은 10 미만, 바람직하게는 5, 3 또는 심지어 2 wt% 미만이다.
- [0086] RMA 가교결합성 조성물은 또한 촉매 C의 작용 하에서 성분 B와 반응성인 마이클 첨가 공여체인 X-H 기를 포함하는 반응성 조절자 D를 바람직하게는 추가로 포함하고, 여기서 X는 C, N, P, O 또는 S 또는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알코올이거나, 바닥 상에 바닥 코팅 조성물의 적용의 오픈 시간과 그리고 따라서 작업 시간 둘 모두를 개선하기 위한 것이다
- [0087] 성분 D 내의 X-H 기, 바람직하게는 N-H 기 함유 성분은 우세한 성분 A 내의 C-H 기의 것보다 적은, 적어도 일 단위, 바람직하게는 두 단위의 (수성 환경에서 정의된) pKa를 가지고, 바람직하게는 성분 D 내의 X-H 기의 pKa는 13 미만, 바람직하게는 12 미만, 더 바람직하게는 11 미만, 가장 바람직하게는 10 미만이고; 이것은 바람직하게는 7 초과, 더 바람직하게는 8, 더 바람직하게는 8.5 초과이다.
- [0088] 성분 D는 N-H 기의 질소가 바람직하게는 치환된 또는 비치환된 석신이미드, 글루타르이미드, 히단토인, 트리아졸, 피라졸, 임피다졸 또는 우라실의 군으로부터 선택된, 바람직하게는 석신이미드, 벤조트리아졸 및 트리아졸의 군으로부터 선택된 복소환식 고리 내에 함유된 기 $-(C=O)-NH-(C=O)-$, 또는 기 $-NH-(O=S=O)-$ 또는 복소환의 일부로서 N-H를 함유하는 분자를 바람직하게는 포함한다.
- [0089] 성분 D는 가교결합성 성분 A 또는 B 및 성분 D의 총량에 대해 0.1 내지 10 wt%, 바람직하게는 0.2 내지 7 wt%, 0.2 내지 5 wt%, 0.2 내지 3 wt%, 더 바람직하게는 0.5 내지 2 wt%의 양으로 존재한다. 성분 D는 성분 D 내의 X-H 기의 양이 가교결합성 폴리머에 존재하는 성분 A로부터의 C-H 공여체 기에 대해 30 mol% 이하, 바람직하게는 20 이하, 더 바람직하게는 10 이하, 가장 바람직하게는 5 mol% 이하로 되는 양으로 존재한다.
- [0090] 반응성 기 X-H를 또한 포함하고 B와 반응할 수 있는 성분 D가 존재한 경우, 반응성 성분 B 내의 활성화된 불포화된 반응성 기 C=C 대 반응성 성분 A 내의 반응성 기 C-H 및 성분 D 내의 반응성 기 X-H의 몰비는 0.3 내지 3, 바람직하게는 0.5 - 2 그리고 더욱더 바람직하게는 0.75 - 1.5 또는 0.8 - 1.2이다.
- [0091] 기재된 바와 같이 RMA 가교결합성 조성물은 염기이고 그리고 바닥재 조성물의 사용 바로 직전에만 혼합되는 촉매 C를 포함한다. 촉매 C는 (EP2556108에 기재된 바와 같이) 이산화탄소 블로킹화된 강한 염기 촉매, 바람직하게는 4차 알킬 암모늄 비- 또는 알킬카보네이트일 수 있다. 이 촉매는 CO₂를 발생시키기 때문에 최대 500, 400, 300, 200 또는 150 마이크로미터의 두께로 코팅층에 사용이 바람직하다.
- [0092] 두꺼운 층, 특히 고층 및 고 충전 바닥 코팅층에 사용되는 조성물의 경우, 촉매 C는 바람직하게는 균질하게 활성인 강한 염기 촉매, 즉 상기에 기재된 바와 같은 표면 탈블로킹화 유형이 아니다. 바람직하게는 이러한 촉매

는 150, 200 또는 300에서 최대 2000, 1500, 1000 또는 10,000 마이크로미터의 두께로 코팅층에 사용된다. 두께에서의 상한은 실제로 비용과 의도된 용도에 의해서만 결정된다.

[0093] 적합한 균질한 촉매 C는 EP0326723에 기재된 바와 같이 3차 아민과 에폭사이드의 반응 생성물이다. 3차 아민 및 에폭시 성분은 모든 성분의 조합 도중에 또는 직전에 조합된다. 대안적으로 3차 아민 또는 에폭시의 어느 하나가 조합된 성분 A 및 B와 혼합되고 그리고 촉매의 나머지 구성요소가 여기에 첨가된다. 바람직하게는 에폭사이드 성분은 에폭사이드 기를 글리시딜 에스테르, 글리시딜 에테르, 또는 알파 올레핀의 에폭시화 생성물로 함유한다. 바람직하게는 3차 아민은 트리에틸렌 디아민이다.

[0094] 바람직하게는 균질한 촉매 C는 산성 X-H 기 함유 화합물로부터 염기성 음이온 X-의 염이고 여기서 X는 N, P, O, S 또는 C이고, 그리고 여기서 음이온 X-는 성분 B와 반응성인 마이클 첨가 공여체이고 그리고 음이온 X-는 다수 성분 A의 pKa(A)보다 2 단위 초과로 낮고 10.5 미만인 대응하는 산 X-H의 pKa(C)에 의해 특성규명된다. 이 촉매의 상세한 내용은 W02014166880A1에 기재되어 있으며, 이는 이로써 참고로 편입된다. 이 촉매 C는 두꺼운 필름 적용의 경우와 같이 CO₂가 증발할 수 있도록 이용가능한 큰 표면이 없는 용도에 특히 유용하다.

[0095] 이 경우에 촉매 C는 식 Cat "1" X"에 따른 염이고, 여기서 Cat "1"은 성분 A 및 B의 가교결합 반응을 억제하는 능력을 갖지 않는, 비-산성 양이온이다. 이것은 임의의 양성자가 양이온과 관련되어 있는 경우, 그것의 산도는 성분 A에서 우세한 C-H 작용기의 산도를 2 단위 초과로, 바람직하게는 1보다 많지 않은, 그리고 더 바람직하게는 0.5 pKa 단위 이하로 초과하지 않는다는 것을 의미한다. 유용한 양이온의 예로는 무기 양이온, 바람직하게는 알칼리성 또는 알칼리토 금속 양이온, 더 바람직하게는 K⁺, Na⁺ 및 Li⁺, 또는 테트라-알킬암모늄 및 테트라-알킬포스포늄 염과 같은 유기 양이온뿐만 아니라 양성자를 갖지만 극도로 비-산성, 예를 들면 강하게 염기성인 유기 염기의 양성자화된 종인 양이온으로 예를 들면 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]온텍-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔 (DBN) 또는 테트라-메틸구아니딘을 포함한다. 이들 염기는 성분 A와 B 사이의 가교결합 반응을 개시할 수 있지만 그것의 양성자화된 형태에서 반응을 방해 (억제)하지 않는다.

[0096] RMA 가교결합 반응은 염기 촉매화된다는 사실의 관점에서, 촉매 C와 A 그리고 선택적으로 D 사이의 산 염기 반응이 방해받지 않도록 산성 성분이 조성물에 사용되지 않아야 한다. 바람직하게는, 본 조성물은 산성 성분이 없다.

[0097] RMA 조성물은 특정 성분을 용해하기 위해 또는 RMA 조성물을 적절한 취급 점도(예를 들어 분무 적용을 위함)로 조정하기 위해 요구된 1종 이상의 유기 용매 T를 포함할 수 있다. RMA 가교결합성 조성물에 사용하기 위한 유기 용매는 알킬아세테이트(바람직하게는 부틸 또는 헥실 아세테이트), 알코올(바람직하게는 C2 - C6 알코올), N 알킬피롤리딘, 글리콜에테르, 디-프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 케톤 등과 같은 산 불순물을 함유하지 않는 일반적인 코팅 용매이다.

[0098] 휘발성 용매의 양은 0 내지 60, 50 또는 40 wt%일 수 있지만 그러나 QESH의 관점에서 바람직하게는 조성물은 낮은 휘발성 유기 화합물(VOC) 함량을 가지고 그리고 따라서 휘발성 유기 용매의 양은 가교결합성 성분 A 및 B의 전체에 대해 바람직하게는 30, 20, 15, 10, 5 미만 그리고 가장 바람직하게는 2 또는 더욱이는 1 wt% 미만이다.

[0099] 저점도 및 낮은 VOC가 요구되는 경우, RMA 가교결합성 조성물이, 휘발성 유기 용매 대신에 반응성 용매로 작용할 수 있는 모노머성, 이량체성 또는 올리고머성 가교결합성 성분 A 또는 B를 포함하는 것이 바람직하다. 이들은 또한 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기 내에 단지 1 반응성 산성 양성자 (C-H)를 갖는 화합물 A' 또는 단지 1 반응성 불포화된 기 (C=C)를 갖는 화합물 B'일 수 있다. 휘발성 유기 용매 플러스 반응성 용매의 총량은 0 내지 30 wt%이고 그리고 휘발성 유기 용매는 RMA 조성물의 총 중량에 대해 5wt% 미만이다.

[0100] RMA 가교결합성 조성물은 코팅물, 접착제, 잉크, 합성 수지 바닥재를 포함하는 상이한 적용에 또는 구조적 복합물에서 결합제로서 사용될 수 있지만, 그러나 바람직하게는 선택적으로 구상중인 적용에 대해 요구될 수 있는 바와 같은 통상적인 코팅 첨가제를 추가로 포함하는 코팅 조성물(즉 페인트)이다.

[0101] 최종 코팅의 Tg 및 가교 밀도(XLD)는 당해 분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이, 사용되는 가교결합성 성분을 기초로 조정될 수 있으므로, 바람직하게는 수준으로 Tg 또는 가교 밀도의 조정은 과도한 도전 없이 가능할 수 있다.

[0102] 1차 근사치에서, 최종 가교결합된 코팅의 Tg는 다음과 같은 관계식에 의해 최초 성분의 Tg와 관련될 것이다:

$$Tg_{final} = Tg_{mix} + C * [link]$$

[0103]

[0104] 여기서 Tgmix는 최종 코팅에서 고형물로 될 것이고 그리고 폭스 방정식에 의해 이들 최초 성분의 Tg의 것으로부터 추정될 수 있는 미반응된 성분의 혼합물의 Tg이다.

[0105]
$$\frac{1}{Tg_{final}} = \sum_i \frac{w_i}{Tg_i}$$

[0106] i는 고형 코팅으로 되는 성분이고, wi는 중량 분율이고, 그리고 Tgi는 개별 구성요소의 Tg임.

[0107] [link]는 mmol/g 최종 고형물 g으로 분자 사이에 형성되어지는 새로운 (RMA) 연결의 농도이고, 그리고 C는 상수이다 (논의된 RMA 시스템에 대한 이 값은 본 발명자 등은 대략 27 K.g/mole인 것으로 추정함).

[0108] 액체 물질에 대해, 이 Tg는 DMTA에 의해서가 아니고 DSC에 의해 결정될 것이다; 본 발명자들의 경험에서 10 K/min의 가열 속도에서 DSC에 의해 결정된 값과 기술된 DMTA 방법 사이의 제한된 상쇄 만이 존재한다.

[0109] 가교 밀도(XLD)는 통상의 기술자에게 공지되는 바와 같이, (당량에 결합된) 물질 내의 가교결합성 성분과 그것의 작용기(분자당 반응성 작용기의 수) 사이에 형성되는 연결의 농도의 함수이다.

[0110] 1차 근사치에서, 가교 밀도는 다음과 같은 스케일로 추정될 수 있다:

[0111]
$$XLD = \frac{\sum_i (F_i - 2)}{\text{필름으로 되는 유기 고형물의 총 질량}}$$

[0112] i는 적어도 1회 반응될 조성물 내의 모든 분자이고; 그리고 Fi는 다른 분자와 형성된 연결의 수임. 이 수는 불완전한 전환 또는 오프-화학양론적 조건하에서 반응하는 이들의 분획만일 수 있기 때문에 반응성 모이어티의 최대 양에 필연적으로 동등하지는 않다; 그 경우에 Fi에 대한 통계적인 기대 값이 사용될 수 있다. 이러한 관계를 이용하여, 당해 분야의 통상의 기술자는 최종 Tg 및 XLD를 더 낮은 값들 중 더 높은 값으로 독립적으로 조정하기 위해 제형에서 가교결합성 성분을 선택하는 방법을 알 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0113] 실시예

[0114] 하기는 단지 예로써 주어지는, 본 발명의 특정 구현예의 설명이다.

[0115] 본 실시예는 RMA 가교결합성 알키드 수지 및 4차 암모늄과 알킬치환된 카보네이트의 염인 이산화탄소 블로킹화된 염기 촉매를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 표 1은 촉매 조성물을 나타낸다.

[0116] 몇 개의 말로네이트화된 알키드는 아래 실시예 1 - 5에서 기재된 바와 같이 합성되었다. 실시예 1에서, 지방산은 코코넛 지방산이었고 그리고 반응성 성분 A는 말로네이트였고 디메틸 말로네이트의 에스테르교환에 의해 도입되었다. 이 수지는 낮은 황변 경향을 갖는 포화된 지방산에 주로 기초된다. 실시예 5에서 지방산은 코코넛 지방산 및 에폭시화된 대두 메틸 에스테르이었고 그리고 반응성 성분 A는 디메틸 말로네이트였다.

[0117] RMA 가교결합성 조성물의 성분 B는 안료 페이스트 또는 개별적으로 또는 둘 모두와 사전-혼합으로 제형에 혼합된 TMPTA 또는 DiTMPTA이다. 표 2는 코팅 조성물의 성분을 열거한다.

[0118] 실시예 1: 말로네이트화된 알키드 1 (MA1)

[0119] 콘덴서, 진탕기, 가열 맨틀, 샘플링 튜브, 서모 시계에 부착된 열전쌍 및 톨루엔-프라이밍된 딥-스타크 트랩이 구비된 3-리터의 4-목 반응 플라스크에 코코넛 지방산 349.91 부, 트리메틸올프로판 395.47 부, 펜타에리트리톨 62.73 부, 프탈산 무수물 100.10 부, 아디프산 93.60 부 및 디부틸산화주석 0.94 부를 충전하고 교반없이 15분 동안 0.5 시간당 표준 입방 피트(SCFH)로 질소로 살포하고 그 다음 15분 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 그런 다음 450-455°F로 가열하여 증류의 개시시 질소 유동을 중단시켰다. 혼합물은 안정한 환류를 유지하기 위해 필요에 따라 톨루엔을 첨가하여 <1의 산가를 위해 혼합물을 450-455°F로 유지하였다. 일단 산가가 도달되면, 혼합물을 질소 블랭킷하에 180°F로 냉각시켰다. 742.89 부의 디메틸 말로네이트를 반응 혼합물에 첨가하고, 충전된 컬럼을 반응기에 첨가하고 딥-스타크 트랩을 배출시켰다. 수지를 330°F로 가열하고 메탄올 증류가 멈출 때까지 유지하였다. 질소 살포를 그런 다음 2.0 SCFH로 증가시켜 공비혼합물 용매를 제거하고, 수지를 냉각하고 여과했다. 얻어진 말로네이트-작용성 수지는 11.4%의 잔류 디메틸 말로네이트를 함유했고, 0.5의 산가 및 98의 APHA 색상을 갖는 Z1-Z2의 가드너-홀트트 점도를 가졌다. 수 평균 분자량은 1490으로 중량 평균 분자량은

8530이었다.

[0120] 실시예 5: 말로네이트화된 알키드 5 (MA5)

[0121] 콘덴서; 진탕기; 가열 팬틀; 투입 깔때기; 제어 박스(러브 콘트롤 시리즈 32A)에 부착된 열전쌍; 및 톨루엔으로 프라이밍된 딥-스타크 트랩이 구비된 4-목 반응 플라스크에 21.4 (중량) 부의 코코넛 지방산, 29.2 부의 트리메틸을 프로판, 11.6 부의 프탈산 무수물, 0.07 부의 디부틸산화주석을 충전하고 0.5 SCFH(시간당 표준 입방 피트)(0.014 m³hr⁻¹) 질소 흐름 하에서 165℃로 가열하였다. 165℃에서, 물이 공비적으로 증류하기 시작했다. 반응 온도는 230℃로 증가되고 그리고 산가 < 1.0가 얻어질 때까지 이러한 온도로 유지되었다. 알키드는 110℃로 냉각시켰다. 이 수지에, 30.9 부의 디메틸 말로네이트를 첨가하고 온도를 180℃로 증가하였다. 최소량의 톨루엔을 첨가하여 메탄올을 공비적으로 증류시켰다. 150℃에서 메탄올은 증발하기 시작했다. 반응 온도를 180℃로 유지하여 모든 메탄올을 수집하였다. 일단 메탄올이 나오는 것이 멈추면, 반응물을 110℃로 냉각시켰다. 이 수지에 20.2 부의 메틸 에폭시 소이에이트를 첨가했다. 온도를 180℃로 증가시켰다. 메탄올은 사슬 말단에서 메틸 에스테르의 에스테르교환반응에 기인하여 증발하기 시작했다. 반응은 모든 메탄올이 증류 제거되도록 180℃로 유지되었다. 질소 흐름을 2 SCFH(0.057m³hr⁻¹)로 증가시켜 냉각하면서 모든 톨루엔을 제거하였다. 에폭시 작용성 말로네이트화된 알키드가 여과되고 저장되었다. 얻어진 수지는 98%의 비-휘발성 물질(NVM); 밀도 9.401b/갤론, Z5-Z6의 가드너-홀드트 점도, 0.42의 산가; 2500의 수 평균 분자량(Mn); 8500의 중량 평균 분자량(Mw); 및 3.4의 다분산도를 갖는다.

[0122] 실시예 A: 촉매 1 - 3의 제조

[0123] 촉매 1 및 2는 이산화탄소 불록킹화된 테트라부틸암모늄 수산화물 촉매이고 EP2556108 (촉매 C5)에 기재된 바와 같이 제조되었다. 본 조성물은 표 1에 열거된다:

성분	촉매 1	촉매 2
수성 TBAH (55%)	44.60	0
메탄올 내 TBAH (40%)	0	80
DI 수	4.90	0
디에틸카보네이트	20.10	0
디메틸카보네이트	0	17.2
n-프로판올	30.40	0
메탄올	0	13

[0124]

[0125] 촉매 3의 제조

[0126] 촉매 3은 W02014166880A1에 따른 균질한 염기 촉매이다. 자석 교반기를 74.26g의 에탄올을 수용하는 플라스크에 넣는다. 온화한 혼합으로, 17.49g의 벤조트리아졸은 첨가하고 그런 다음 8.25g의 KOH를 서서히 첨가했다. 용액을 49℃로 가온하였고 2시간 동안 혼합하여 KBZT 촉매(촉매 3)를 제조하였다. 염기 농도는 적정에 의해 1.324 meq/g인 것으로 결정되었다.

[0127] 코팅 제형은 표시된 바와 같은 성분 및 미리-용해된 성분을 혼합함에 의해 표 2에서 언급된 성분으로부터 제조되었다. 코팅 제형은 여전히 촉매를 함유하지 않았다. 이것은 나중에 첨가된다. 명백하게 확인되고 기재되지 않은 통상의 코팅 첨가제는 평탄화, 항발포(Foamstar ST-2446), 계면 활성제(Byk 310: 315 1:4), 착색제(Chroma Chem 844-9955), 표면 조절제(Silmer ACR-D2)를 위해 잘 알려진 상업적으로 입수가능한 성분이다.

[0128] 표 2

페인트 제형	A
말로네이트화된 코코넛-알키드 1	41.33
TMP-트리아세토아세테이트	7.29
Miramer M300	15.42
Miramer M410	18.83
Silmer ACR-D2	0.12
그 뒤에 부가	
메틸 프로필 케톤	17.02
총	100.0

[0129]

[0130] 실시예 B1

[0131] 100그램의 제형 A를 5.82그램의 촉매 3과 혼합하고 그 다음 강철 패널 상에 적용했다. 페인트는 40분 후에 완전히 건조되었다. 혼합 페인트의 가사 시간은 1시간 미만이었다. 다음날 Konig 진자 경도는 30초보다 더 큰 것으로 결정되었다. MEK 내성은 100회 이중-문지름보다 더 큰 것으로 결정되어 양호한 내약품성을 나타내었다

[0132] 세정에 대한 용이성 시험:

[0133] 실시예 A1: 실시예 A에서의 제형 100g을 5.2g의 촉매 2와 혼합하였고 그리고 그 다음 Leneta 차트상에 적용하고 72시간 동안 공기 건조시켰다. 건조 소거 마커를 사용하여 선을 그었다. 그런 다음 다양한 시간 간격 후 마른 천으로 상기 선을 지웠다. 결과는 아래 표 3에 요약되어 있다.

[0134] 표 3: 말로네이트화된 알키드 페인트에 대한 건조 소거 마커 시험 결과

실시예 A1 에 대한 건조-소거 마커	
분	마커 등급
30	0
60	0
100	0
1980	0
0 = 마크 남지 없음	

[0135]

[0136] 유사한 시험을 대조군 말로네이트화된 폴리에스테르(MPE1) 기재 코팅과 나란히 수행하였다.

[0137] 비교 실시예 제형 CMark1: 53.8g의 MPE1을 23.6g의 DTMPA, 3g의 부틸아세테이트 및 3.1g의 n-프로판올과 혼합하고 이를 3.3g의 촉매 CAT4로 촉매함으로써 투명한 코팅 제형을 제조하였다. 막을 50 내지 60μm의 층 두께로 적용하고, 80℃에서 20시간 동안 건조시켰다.

[0138] 제형 Mark2: 52.1g의 MA9와 31.2g의 DTMPA를 혼합하고 이를 촉매 CAT4로 50 ueq/고형물 g의 수준에서 촉매함으로써 투명한 코팅 제형을 제조하였다. 막을 50 내지 60μm의 층 두께로 적용하고, 80℃에서 20시간 동안 건조시켰다.

마커 시험	보드 마커				영구적 마커	
	1 시간	36 시간	132 시간	240 시간	1 시간	36 시간
백색 보드	1	1	3	4	20	16
CMark1	1	1	1	1	16	20
Mark2	1	1	1	1	10	8
	1 시간	48 시간	165 시간	240 시간	1 시간	48 시간

[0139]

[0140]

표시된 시간은 마커 잉크를 적용 후의 시간이다. 숫자가 낮을수록 세정이 쉽다는 것을 나타낸다. MA9에 기반한 RMA 코팅이 최상으로 수행함을 알 수 있다.

[0141]

두 번째 시험에서 2개의 상이한 안료를 비교로서 말로네이트화된 알키드 MA9 및 말로네이트화된 폴리에스테르 MPE1을 사용하여 제조된 코팅 상에 배치하였다. 안료의 제거 후, 코팅 상에 남은 양을 측정한다 (하기 추가의 설명을 더 참조). 이것은 또한 "세정에 대한 용이성" 특징의 지표이며, 더 낮은 값은 더 나은 성능을 나타낸다.

[0142]

표 5: 2개의 상이한 안료를 사용한 세정에 대한 용이성 시험

잔존하는 물질		
적용된 코팅	CMark1	Mark2
카본블랙	7.7%	3.7%
산화철	42.9%	7.3%

[0143]

[0144]

상기 데이터로부터 말로네이트화된 알키드 MA9 기반 제형 뛰어난 "세정에 대한 용이성" 특징을 가졌다는 것이 명백하다.

[0145]

추가 세트의 실시예가 아래에 제시되어 있다. 다음의 실시예에서 구성 모노머의 약어는 표 1에 제시되어 있다.

[0146]

표 1: 약어

DEM	디에틸 말로네이트
DMIPA	디메틸 이소프탈레이트
HHPA	헥사하이드로프탈산 무수물
LME	라우르산 메틸 에스테르
M300	트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (Miwon)
M370	트리스(2-하이드록시 에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트 (Miwon)
M4004	펜타에리트리톨 (EO)n 테트라아크릴레이트 (Miwon)
M410	Di 트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (Miwon)
MO	메틸 올레이트
NPG	네오펜틸글리콜
OME	옥탄산 메틸 에스테르
TMPAA	트리메틸올프로판 트리아세토아세테이트 (Lonzamon AATMP)

[0147]

[0148]

말로네이트화된 폴리에스테르 MPE1

[0149]

MPE1은 아래와 같이 제조된다: Raschig 고리로 충전된 증류 칼럼이 제공된 반응기에 382g의 네오펜틸 글리콜, 262.8g의 헥사하이드로프탈산 무수물 및 0.2g의 부틸 스테노산을 넣었다. 혼합물을 0.2mg KOH/g의 산가로 질소 하에 240℃에서 중합시켰다. 혼합물을 130℃로 냉각시키고, 355g의 디에틸말로네이트를 첨가하였다. 반응 혼합물을 170℃로 가열하고 에탄올을 감압 하에서 제거하였다. 수지를 추가로 냉각시키고, 부틸 아세테이트로 85% 고형분으로 희석하여, 16mg KOH/g의 OH 값, GPC Mn 1750 및 350의 말로네이트 당량 (활성 C-H EQW 175)을 갖는 물질을 얻었다.

[0150]

말로네이트화된 알키드 9 (MA9)

[0151] MA9은 30%의 오일 길이, 108mg KOH/g의 OH 값, 1800의 GPC Mn 및 4350의 Mw인, 오일 성분으로서 코코넛 오일을 사용한 말로네이트화된 알키드이다. 이 물질의 말로네이트 당량은 360이다 (활성 C-H 당량 185).

[0152] 말로네이트화된 알키드 10 (MA10)

[0153] 콘덴서; 진탕기; 가열 맨틀; 헵펠 충전 칼럼; 및 제어 박스에 부착된 열전쌍이 구비된 4-목 반응 플라스크에 104.0 부의 메틸 라우레이트, 505.5 부의 네오펜틸 글리콜, 207.4 부의 헥사하이드로프탈산 무수물, 0.28 부의 n-부틸주석 수산화물 옥사이드를 충전하고 질소 흐름 하에서 170℃로 가열하였다. 170℃에서 물은 증류하기 시작했다. 반응 온도를 220℃로 증가시키고, 산가 < 1.0이 획득될 때까지 그 온도에서 유지시켰다. 알키드를 질소 흐름 하에 120℃로 냉각시키고, 충전된 컬럼을 제거하고, 479.7 부의 디에틸 말로네이트를 첨가하였다. 반응 온도는 에탄올이 증발하기 시작하는 150℃로 증가시켰다. 온도를 170℃로 증가시키고 에탄올이 나오는 것이 멈출 때까지 그 온도에서 유지시켰다. 혼합물을 170℃에서 진공으로 하고 그대로 유지하여 모든 잔류 에탄올을 수집하였다. 얻어진 알키드는 73mg KOH/g의 하이드록실 값; 338의 말로네이트 당량 (C-H EQW 169); 10%의 오일 길이; 838의 GPC Mn; 1267의 Mw를 가졌다.

[0154] 말로네이트화된 알키드 11 내지 14 (MA 11-14)의 제조를 위한 일반적인 절차

[0155] 말로네이트화된 알키드의 제조를 위한 전형적인 절차는 아래와 같다. 콘덴서; 진탕기; 가열 맨틀; 헵펠 충전 칼럼; 및 제어 박스에 부착된 열전쌍이 구비된 4-목 반응 플라스크에 295.7 부의 메틸 라우레이트, 455.5 부의 네오펜틸 글리콜, 147.3 부의 디메틸 이소프탈레이트, 0.27 부의 n-부틸주석 수산화물 옥사이드를 충전하고 질소 흐름 하에서 170℃로 가열하였다. 170℃에서 메탄올은 증류하기 시작했다. 반응 온도를 200-220℃로 증가시키고, 메탄올이 나오는 것이 멈출 때까지 그 온도에서 유지시켰다. 알키드를 질소 흐름 하에 <120℃로 냉각시키고, 충전된 컬럼을 제거하고, 447.1 부의 디에틸 말로네이트를 첨가하였다. 반응 온도는 에탄올이 증발하기 시작하는 150℃로 증가시켰다. 온도를 170℃로 증가시키고 에탄올이 나오는 것이 멈출 때까지 그 온도에서 유지시켰다. 혼합물을 170℃에서 진공으로 하고 그대로 유지하여 모든 잔류 에탄올을 수집하였다. 일단 에탄올이 나오는 것이 멈추면, 반응을 실온으로 냉각시키고 얻어진 수지를 밀폐된 용기에 저장하였다.

[0156] 실시예 10 내지 14의 말로네이트화된 알키드 조성물 및 특성은 표 2에 제시되어 있다

[0157] 표 2: 말로네이트화된 알키드 조성물 및 특성

알키드 코드	구성 모노머의 부							Mn	Mw	D	OH 값 (KOH/g)	오일 길이	CH-EQW*
	LME	HHPA	OME	MO	NPG	DMIPA	DEM						
MA10	8	16	-	-	39	-	37	838	1267	1.5	73	10	169.0
MA11	22	-	-	-	34	11	33	1029	1544	1.5	31	29	180.5
MA12	21	-	-	-	32	10	37	1070	1607	1.5	17	28	165.0
MA13	-	-	16	-	34	11	39	1061	1751	1.7	38	23	159.6
MA14	-	-	-	25	31	9	35	1100	1760	1.6	31	34	185.4

[0158]

[0159] * 활성 CH- 당량

[0160] 말로네이트화된 알키드 15 (MA15)

[0161] 콘덴서; 진탕기; 가열 맨틀; 및 제어 박스(러브 컨트롤 시리즈 32A)에 부착된 열전쌍이 구비된 4-목 반응 플라스크에 415.8 부의 라우릴 알코올, 178.8 부의 디에틸 말로네이트, 0.11 부의 n-부틸주석 수산화물 옥사이드를 충전하고 질소 흐름 하에서 150℃로 가열하였다. 150℃에서 에탄올은 증류하기 시작했다. 반응을 170℃로 증가시키고, 에탄올이 나오는 것이 멈출 때까지 그 온도에서 유지시켰다. 혼합물을 170℃에서 진공으로 하고 그대로 유지하여 모든 잔류 에탄올을 수집하였다. 얻어진 수지는 36의 하이드록실 값; 227의 CH-EQW; 519의 GPC Mn; 569의 GPC Mw를 가졌다.

[0162] 말로네이트화된 폴리에스테르 16 (MP 16)

[0163] 콘덴서; 진탕기; 가열 맨틀; 및 제어 박스(러브 컨트롤 시리즈 32A)에 부착된 열전쌍이 구비된 4-목 반응 플라스크에 185.1 부의 네오펜틸 글리콜, 314.9 부의 디에틸 말로네이트, 0.1 부의 n-부틸주석 수산화물 옥사이드를 충전하고 질소 흐름 하에서 150℃로 가열하였다. 150℃에서 에탄올은 증류하기 시작했다. 반응을 170℃로 증가시키고, 에탄올이 나오는 것이 멈출 때까지 그 온도에서 유지시켰다. 혼합물을 170℃에서 진공으로 하고 그대로 유지하여 모든 잔류 에탄올을 수집하였다. 얻어진 수지는 45.5의 하이드록실 값; 89의 CH-EQW; 1350의 GPC Mn;

2407의 Mw; 및 1.8의 다분산도를 가졌다.

[0164] 알키드 수지 17 (A17)

[0165] 콘덴서; 진탕기; 가열 맨틀; 및 제어 박스(러브 컨트롤 시리즈 32A)에 부착된 열전쌍이 구비된 4-목 반응 플라스크에 166.1 부의 네오펜틸 글리콜, 683.6 부의 메틸 라우레이트, 0.20 부의 n-부틸주석 수산화물 옥사이드를 충전하고 질소 흐름 하에서 170℃로 가열하였다. 170℃에서 메탄올은 증류하기 시작했다. 반응 온도를 200℃로 증가시키고, 메탄올이 나오는 것이 멈출 때까지 그 온도에서 유지시켰다. 혼합물을 170℃에서 진공으로 하고 그대로 유지하여 모든 잔류 에탄올을 수집하였다. 얻어진 수지는 41의 하이드록실 값; 89의 오일 길이; 461의 Mn; 542의 Mw; 137 및 1.2의 다분산도를 가졌다.

[0166] 머캅탄-변형된 다작용성 아크릴레이트 (SH-M410)

[0167] 테플론이 코팅된 자기 막대와 자기 교반 플레이트가 구비된 단일-목 반응 플라스크에 20.0 부의 M410, 2.86 부의 트리에틸아민을 충전하고 주위 온도에서 진탕하였다. 일단 혼합물이 균질해지면, 8.64 부의 도데칸티올을 반응 플라스크에 적가하였다. NMR을 사용하여 M410의 반응된 이중 결합의 백분율을 결정하였다. 이는 25%였다. 얻어진 머캅탄-변형된 다작용성 아크릴레이트는 30%의 오일 길이 및 667의 Mn을 가졌다.

[0168] 표 3: 촉매 4(CAT4) 조성물(염기 함량 0.928mmole/g)

성분	촉매 C
수성 TBAH (55%)	100
디에틸카보네이트	45.1
n-프로판올	181

[0169]

[0170] 코팅 제형을 제조하고 적용하기 위한 일반적인 절차

[0171] 공여체 및 수용체 성분, 임의의 첨가제 및 박막화 용매를 플라스크에 옮기고 혼합하였다. 균일한 혼합물을 얻은 후, 언급된 양의 촉매 4를 첨가하였다. 촉매 4의 조성은 표 3에 열거되어 있다.

[0172] 코팅 제형을 50-60 마이크론의 건조 층 두께를 얻기 위해 유리 패널(175×100×3mm) 상에 도포하였다. 대개의 경우 경화는 최대 전환을 허용하고 용제 포착을 통해 필름 불균일성을 피하기 위해 80℃에서 24시간 동안 이루어졌다. 세정이 용이한 특성은 실온에서 시험되었다.

[0173] 코팅물 제형은 표 4에 언급된 성분으로 제조되었다.

[0174] 표 4: RMA 제형

성분	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
그램 MA9	0.0	0.0	14.7	0.0	0.0	0.0	29.3
그램 MPE1	0.0	0.0	26.6	35.8	0.0	0.0	12.4
그램 TMPAA	0.0	29.3	8.9	4.7	25.9	24.0	5.1
그램 MP16	35.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.6	0.0
그램 MA10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 A17	0.0	0.0	0.0	8.6	8.6	0.0	0.0
그램 MA12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
사전-용해:							
그램 1,2,4-트리아졸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 석신이미드	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
n-프로판올	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그 뒤에 부가 및 혼합:							
그램 M410	41.6	47.6	30.8	0.0	42.0	43.4	32.0
그램 M4004	0.0	0.0	0.0	33.6	0.0	0.0	0.0
그램 M300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 M370	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 SH-M410	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 BuAc	2.1	2.1	1.7	1.5	2.2	2.1	1.9
그램 n-프로판올	16.8	16.8	13.2	12.1	17.7	16.8	15.1
그 뒤에 부가 및 혼합:							
그램 촉매 4	4.1	4.2	4.1	3.7	3.7	4.1	4.1

[0175]

[0176] 표 5: RMA 제형

성분	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14
그램 MA-9	7.3	32.5	0.0	38.6	43.0	44.4	44.3
그램 MPE1	12.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 TMPAA	4.3	0.8	0.0	5.8	6.4	1.8	0.0
그램 MP16	0.0	9.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA10	0.0	0.0	24.1	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA11	23.4	0.0	24.1	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 A17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
사전-용해:							
그램 1,2,4-트리아졸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 석신이미드	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
n-프로판올	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그 뒤에 부가 및 혼합:							
그램 M410	31.1	34.2	28.8	32.5	30.9	0.0	0.0
그램 M4004	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	34.2	32.6
그램 M300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 M370	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 SH-M410	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 BuAc	1.9	2.1	2.1	2.1	1.7	9.5	2.1
그램 n-프로판올	15.0	16.8	16.8	16.8	13.7	5.7	16.8
그 뒤에 부가 및 혼합:							
그램 촉매 4	4.2	4.1	4.1	4.1	4.3	4.3	4.2

[0177]

[0178] 표 6: RMA 제형

성분	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22
그램 MA-9	44.4	44.6	44.6	0.0	48.3	0.0	48.4	0.0
그램 MPE1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 TMPAA	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	3.1	0.0	0.0
그램 MP16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	46.5	0.0	48.7
그램 A17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA12	0.0	0.0	0.0	54.5	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
사전-용해:								
그램 1,2,4-트리아졸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0
그램 석신이미드	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0
n-프로판올	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.5	0.0
그 뒤에 부가 및 혼합:								
그램 M410	0.0	0.0	0.0	33.9	30.2	27.4	29.0	28.3
그램 M4004	32.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 M300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 M370	0.0	32.4	32.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 SH-M410	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 BuAc	2.1	2.1	2.1	0.7	1.7	2.0	0.0	2.1
그램 n-프로판올	16.8	16.8	16.8	5.9	13.7	16.8	0.0	16.8
그 뒤에 부가 및 혼합:								
그램 촉매 4	4.2	4.1	4.2	5.0	4.3	4.1	3.1	4.1

[0179]

[0180] 표 7: RMA 제형

성분	A23	A24	A25	A26	A27	A28	A29	A30
그램 MA9	51.2	53.0	0.00	53.8	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MPE1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	58.8	57.2
그램 MA5	0	0	58.8	0	0	0	0	0
그램 TMPAA	1.9	0.0	0.00	2.2	18.7	0.0	0.0	1.9
그램 MP16	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA15	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA10	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA11	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 A17	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA12	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA13	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA14	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	51.1	0.0	0.0
사전-용해:								
그램 1,2,4-트리아졸	0.0	0.4	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 석신이미드	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
n-프로판올	0.0	7.1	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그 뒤에 부가 및 혼합:								
그램 M410	0.0	0.0	29.8	0.0	0.0	29.2	0.0	29.8
그램 M4004	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 M300	27.3	26.9	0.00	21.0	0.0	0.0	26.9	0.0
그램 M370	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 SH-M410	0.0	0.0	0.00	0.0	58.2	0.0	0.0	0.0
그램 BuAc	5.7	8.1	0.00	2.2	2.1	1.7	1.2	0.7
그램 n-프로판올	9.6	0.0	7.9	16.8	16.9	13.6	8.9	6.1
그 뒤에 부가 및 혼합:								
그램 촉매 4	4.4	4.5	3.55	4.1	4.1	4.4	4.1	4.4

[0181]

[0182] 표 8

성분	A31	A32	A33	A34	A35	A36
그램 MA9	0.0	0.0	23.1	0.0	0.0	0.0
그램 MPE1	62.5	0.0	23.9	42.9	0.0	0.0
그램 TMPAA	0.0	0.0	0.9	0.0	3.0	0.0
그램 MP16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA10	0.0	47.5	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA11	0.0	0.0	0.0	0.0	44.6	0.0
그램 A17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 MA13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	48.2
그램 MA14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
사전-용해:						
그램 1,2,4-트리아졸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 석신이미드	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
n-프로판올	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그 뒤에 부가 및 혼합:						
그램 M410	0.0	29.5	0.0	0.0	0.0	31.8
그램 M4004	23.9	0.0	0.0	0.0	29.5	0.0
그램 M300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
그램 M370	0.0	0.0	32.7	0.0	0.0	0.0
그램 SH-M410	0.0	0.0	0.0	40.4	0.0	0.0
그램 BuAc	1.1	2.1	1.7	1.5	2.1	1.7
그램 n-프로판올	8.4	16.8	13.6	11.1	16.7	13.7
그 뒤에 부가 및 혼합:						
그램 측매 4	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.5

[0183]

[0184] 2K 폴리우레탄 제형 C1의 제조를 위한 절차

[0185] 언급된 양의 Setalux 1774-SS70 (69% 고형물, 5% OH, 상업적 Nuplex 물질) 및 메틸 n-아밀 케톤(MAK)을 플라스 크에 옮기고 혼합하였다. 균일한 혼합물을 얻은 후, 언급된 양의 Setalux 91780 VS-55 (62% 고형물, 4.5% OH, 상업적 Nuplex 물질), 평탄화 첨가제 BYK-358N 및 MAK를 첨가하고 혼합하였다. 일단 혼합물이 균질해지면 언급된 양의 Tolonate HDT-LV(Vencorex)를 아크릴 폴리올의 진탕된 혼합물에 첨가하였다. 수득한 혼합물을 RMA 제형의 제조에 대한 일반적인 절차에서와 유사하게 유리 패널 상에 적용하였다. 경화는 140℃에서 2시간 동안 수행되었다. 이것은 52 마이크론의 건조 층 두께를 갖는 코팅을 수득하였다. 세정하기 용이한 특성은 실온에서 경화된 필름을 냉각한 후 시험하였다.

[0186] 표 9: 2K 폴리우레탄 제형 C1의 제형

성분	C1
사전-혼합:	
그램 Setalux 1774-SS70	48.8
그램 MAK	2.9
혼합 및 부가:	0.0
그램 Setalux 91780 VS-55	22.2
그 뒤에 혼합 및 부가:	0.0
그램 BYK-358N	0.04
그램 MAK	0.9
그 뒤에 혼합 및 부가:	0.0
그램 Tolonate HDT-LV***	25.1

[0187]

[0188] *** 100% 비-휘발성물질 및 23% NCO를 갖는 폴리이소시아네이트

[0189] 세정에 대한 용이성 시험의 결과

[0190] 표 10: 제형화된 코팅의 세정에 대한 용이성 특성의 실시예 및 비교 실시예

코팅	OL	XLD	Tg	ΔE
A1a	0.0	5.1	364	15.4
A2	0.0	6.4	383	8.3
A3	5.3	2.8	303	5.7
A4	9.9	2.0	307	8.0
A5	10.0	5.5	381	2.5
A6	10.0	5.5	386	5.5
A7	10.8	3.3	337	14.3
A8	11.3	2.7	323	5.0
A9	12.3	3.6	344	2.6
A10	12.3	1.7	315	11.9
A11	14.6	3.5	343	2.9
A12	15.5	3.2	340	2.7
A13	16.0	2.8	303	9.9
A14	16.7	2.7	305	6.9
A15	16.8	2.7	305	7.4
A16	16.8	1.5	342	18.2
A17	16.8	1.5	343	19.4
A18	16.9	2.1	312	6.8
A19	17.4	2.9	330	1.3
A20	17.5	1.7	295	7.5
A21	18.1	2.2	323	3.0
A22	18.3	1.9	312	2.9
A23	18.5	3.1	329	1.5
A24	19.2	2.8	326	1.2
A25	19.3	2.4	322	2.0
A26	20.3	2.2	314	2.1
A27	22.7	1.9	307	6.6
A28	21.8	2.1	315	6.2
비교 실시예				
A29	0.0	3.0	336	28.9
A30	0.0	2.3	333	24.0
A31	0.0	1.2	306	23.7
A32	6.3	1.7	321	31.2
A33	8.7	1.3	337	26.2
A34	15.8	0.9	294	34.8
A35	16.8	1.3	265	27.6
A36	13.9	2.7	330	30.7
C1	0.0	1.3	338	25.3

[0191]

[0192] 표 11은 강제 건조된 조성물(80℃, 24시간)에 의해 표시된 바와 같은 '최종' 특성에 비해 본 발명의 조성물의 주위 건조에 의한 특성의 성장 효과를 기술한다. 코팅의 Tg 및 XLD 특성이 바람직하게는 범위 내로 성장하도록 전개하기 때문에, EtC 특성이 초기 건조 동안 개선되는 것을 알 수 있다.

[0193] 표 11: 세정에 대한 용이성 특성에 대한 경과 방법의 효과

코팅 ^{a)}	OL	XLD	Tg	ΔE
A20" ^{b)}	18.1	n.a.	n.a.	31.5
A20" ^{c)}	18.1	n.a.	n.a.	7.8
A20 ^{d)}	18.1	2.2	323	3.0
A 23" ^{b)}	19.2	2.1	297	39.9
A 23' ^{c)}	19.2	2.1	308	12.4
A23 ^{d)}	19.2	2.8	326	1.2

[0194]

[0195] a) A20" 및 A20'은 A20의 제형과 동일; A23" 및 A23'은 A23의 제형과 동일

[0196] b) 실온에서 4시간 동안 경화됨

[0197] c) 실온에서 > 120h 동안 경화됨

[0198] d) 80℃에서 24h 동안 후-경화됨

[0199] 색상 측정에 기반한 세정에 대한 용이성 시험을 위한 일반적인 절차

[0200] 시험 전에, 550nm의 파장에서 AvaSpec-ULS2048 분광기를 사용하여 코팅된 패널의 CIE 1976 (L,a,b) 색상을 측정하였다. 카본블랙 안료를 피펫을 사용하여 코팅 상의 6-8개의 상이한 지점에 물에서 8% 슬러리로서 코팅된 패널에 적용하고 실온에서 24시간 동안 코팅과 접촉시켰다. 패널은 거꾸로 뒤집었다; 부드럽게 뒤를 가볍게 두들기고 그리고 1cm 멧패지-털을 사용하여 얻어진 침착된 건조된 카본블랙이 떨어져 나오는 것이 멈출 때까지 술질했다. 염색된 지점의 위치에서 시험된 패널의 색상 (L,a,b)을 분광기를 사용하여 다시 측정하였다.

[0201] 카본블랙의 적용 이후 코팅된 패널의 CIE 색상 차이 ΔE는 아래와 같이 정의된다:

[0202]
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

[0203] 여기서 ΔL, Δa 및 Δb는 참조 색상과 시험된 패널 사이의 L, a, b 값에서의 차이를 나타낸다. 이 값은 세정에 대한 용이성 특성의 척도로 사용된다: E 값이 낮을수록, 이들 특성이 더 나은 것으로 간주된다.

[0204] 중량 측정에 기반한 세정에 대한 용이성 시험을 위한 일반적인 절차

[0205] 시험 전에, 코팅된 패널의 중량(0.1mg 정밀도)을 분석 저울을 사용하여 결정하였다. 색상 측정 방법과 유사하게, 카본블랙 슬러리를 코팅된 패널 상에 적용하고 실온에서 24시간 동안 건조시켰다. 얻어진 건조된 카본블랙의 정확한 양을 결정하기 위해 패널을 주의하여 계량하였다. 계량 후 패널은 거꾸로 뒤집고 그리고 얻어진 침착된 건조된 카본블랙이 떨어져 나오는 것이 멈출 때까지 부드럽게 뒤를 가볍게 두들겼다. 패널을 다시 계량하여 코팅에 의해 달라붙은 카본블랙의 중량-퍼센트를 결정하였다: 이 값이 낮을수록, 코팅의 세정에 대한 용이성 특성이 더 우수하다. 이 실험은 카본블랙 슬러리로 그리고 또한 산화철 슬러리로 수행되었다

[0206] 영구적 마커에 기반한 세정에 대한 용이성 시험을 위한 일반적인 절차

[0207] 선이 영구적 마커를 사용하여 코팅 상에 그려졌다. 이소프로필 알코올로 침지된 종이 닦는 도구를 세정을 위해 사용하였고 소정의 시간 후에 한 줄을 완전히 제거하는 데 필요한 닦음 수를 계산했다 (만일 줄이 완전히 제거되지 않는 경우, 종이 닦는 도구에 더 이상 잉크가 보이지 않으면 시험을 중단한다).

[0208] 동적 기계적 열 분석을 위한 일반적인 절차

[0209] 동적 기계적 열 분석 (DMTA) 측정을 대상 물질의 독립한 필름 상에서 수행하였다. 전형적으로, 세척에 대한 용이성 시험에 사용된, 유리에 적용된 필름은 그 목적을 위해 기재에서 제거될 수 있었다. 다른 사례에서, 유사한 필름을 폴리프로필렌 (용이한 이형성) 기재 상에 제조하였다. DMTA 측정은 5℃/분의 가열 속도로 -100으로부터 200℃로, 11 Hz 주파수에서 0.03% 변형률을 적용하여 수행되었다.

[0210] 코팅의 Tg는 손실 모듈러스(E'')가 최대를 갖는 온도에서 결정되었다: 이들은 본원에서 사용되고, 그리고 청구항에서 언급된 Tg 값이다.

[0211] 가교결합 밀도(XLD)는 다음 식을 적용함에 의해 고무 탄력성 이론에 따라 계산되었다:

$$\nu_e = \frac{E'}{3RT}$$

[0212]

[0213] 여기서 고무 안정기에서 탄성 모듈러스(E')의 최소 값이 사용되었다. 이 값은 mmole/ml로 되고, 이것은 유기 코팅의 밀도를 사용할 때 mmole/g 값으로 변환될 수 있다: 본 발명자 등은 이것이 여기서 기재된 모든 시스템에서 1.2g/ml라고 추정했다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

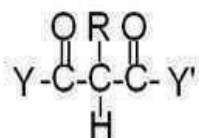
【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 16

【변경전】

지방산, 지방 알코올, 지방 아민, 지방 티올 및 이량체성 지방산의 군으로부터 선택된 1종 이상의 지방 성분과, 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기의 산성 양성자(C-H)인 적어도 2개의 반응성 기를 포함하는 1종 이상의 반응성 성분(A)을 포함하는 가교결합성 지방 수지로서,

상기 지방 수지는 하기 화학식 1에 따른 구조를 가진 1종 이상의 반응성 성분(A)으로 변형되며,



화학식 1

상기 화학식에서, R은 수소 또는 알킬 또는 아릴이고 Y 및 Y'는 동일한 또는 상이한 치환체 기인 알킬, 아르알킬 또는 아릴(R*), 또는 알콕시(-OR*)이거나 또는 상기 -C(=O)-Y 및 -C(=O)-Y'의 적어도 하나는 CN 또는 아릴로 대체되며,

상기 RMA 가교결합성 지방 수지는 반응성 성분(A)으로 말로네이트를 우세하게 포함하고, 상기 우세하게는 상기 RMA 가교결합성 지방 수지 내 C-H 반응성 기가 50%를 초과하여 말로네이트로부터 유래함을 의미하며,

상기 RMA 가교결합성 수지는 총 중량에 대해 5 내지 40 wt%의 양으로 지방 성분을 포함하고, 상기 가교결합성 수지의 총 중량에 대해 10 내지 40 wt% 사이의 양으로 반응성 성분(A)을 포함하며,

상기 지방 성분은 상기 가교결합성 지방 수지에 화학적으로 결합되고 상기 지방 성분은 10-40 개의 탄소를 포함하는 지방 사슬을 포함하며,

상기 지방 수지는,

(a) 중량 평균 분자량(Mw)이 1000-15000 gr/mol,

(b) 하이드록시 값(OHV)이 20-300 mg KOH/gr,

(c) 산가(AV)는 3 mg KOH/g,

(d) 반응성 C-H 기 당 당량(EQW)이 125-300 gr/mol,

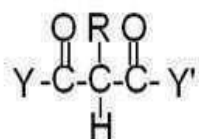
(e) 분자 당 반응성 C-H의 수 평균 수로 정의된 작용기는 4-12,

(f) 유리전이 온도(Tg)는 220-320 K (10 K/min의 가열 속도에서 DSC에 의해 측정됨)에 의해 추가로 특징지어지는, 가교결합성 지방 수지.

【변경후】

지방산, 지방 알코올, 지방 아민, 지방 티올 및 이량체성 지방산의 군으로부터 선택된 1종 이상의 지방 성분과, 활성화된 메틸렌 또는 메틴 기의 산성 양성자(C-H)인 적어도 2개의 반응성 기를 포함하는 1종 이상의 반응성 성분(A)을 포함하는 RMA 가교결합성 지방 수지로서,

상기 지방 수지는 하기 화학식 1에 따른 구조를 가진 1종 이상의 반응성 성분(A)으로 변형되며,



화학식 1

상기 화학식에서, R은 수소 또는 알킬 또는 아릴이고 Y 및 Y'는 동일한 또는 상이한 치환체 기인 알킬, 아르알킬 또는 아릴(R*), 또는 알콕시(-OR*)이거나 또는 상기 -C(=O)-Y 및 -C(=O)-Y'의 적어도 하나는 CN 또는 아틸로 대체되며,

상기 RMA 가교결합성 지방 수지는 반응성 성분(A)으로 말로네이트를 우세하게 포함하고, 상기 우세하게는 상기 RMA 가교결합성 지방 수지 내 C-H 반응성 기가 50%를 초과하여 말로네이트로부터 유래함을 의미하며,

상기 RMA 가교결합성 수지는 총 중량에 대해 5 내지 40 wt%의 양으로 지방 성분을 포함하고, 상기 가교결합성 수지의 총 중량에 대해 10 내지 40 wt% 사이의 양으로 반응성 성분(A)을 포함하며,

상기 지방 성분은 상기 가교결합성 지방 수지에 화학적으로 결합되고 상기 지방 성분은 10-40 개의 탄소를 포함하는 지방 사슬을 포함하며,

상기 지방 수지는,

(a) 중량 평균 분자량(Mw)이 1000-15000 gr/mol,

(b) 하이드록시 값(OHV)이 20-300 mg KOH/gr,

(c) 산가(AV)는 3 mg KOH/g,

(d) 반응성 C-H 기 당 당량(EQW)이 125-300 gr/mol,

(e) 분자 당 반응성 C-H의 수 평균 수로 정의된 작용기는 4-12,

(f) 유리전이 온도(Tg)는 220-320 K (10 K/min의 가열 속도에서 DSC에 의해 측정됨)에 의해 추가로 특징지어지는, 가교결합성 지방 수지.