



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C09D 175/14 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년01월31일

(11) 등록번호

10-0571467

(24) 등록일자

2006년04월10일

(21) 출원번호 10-1998-0034270
 (22) 출원일자 1998년08월24일
 심사청구일자 2003년08월22일

(65) 공개번호

10-1999-0023822

(43) 공개일자

1999년03월25일

(30) 우선권주장 19736920.0 1997년08월25일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이 엘 악티엔케젤샤프트
 독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 밤프레흐트, 크리스티안
 독일 데-41472 노이스 레가타스트라쎄 20

칼, 로타르
 멕시코 52986 에프알에이씨씨 아티자판 데 차라고자씨. 데 사야베드라
 씨. 데 켄트 31

클링크지크, 베른트
 독일 데-51429 베르기쉬 글라트바흐 오베르풀바흐 10

유바, 누스레트
 독일 데-42929 베르멜스키르헨 포르스트링 19

(74) 대리인

김영
 주성민

심사관 : 이순국

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 스토빙피니쉬용수성코팅조성물및그의제조방법

(57) 요약

코팅할 표면, 특히 금속성 기재에서 분말로 건조되고, 스토빙 후 물, 화합물 및 용매에 대한 높은 내성을 갖도록 하는, 히드록실기-함유 폴리올 및 차단된 폴리이소시아네이트 가교체를 포함하는 수성 코팅 조성물 및 이 코팅 조성물의 제조 방법.

특허청구의 범위

청구항 1.

A) 1.0 내지 6.0 중량%의 히드록실기 함량, 0 내지 1.5 중량%의 카르복실기 함량, 2000 내지 50000의 중량 평균 분자량을 갖고, 유리 전이 온도가 30 °C 이상인, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 및 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올로 이루어진 군 중에서 선택된 성분을 포함하는 폴리올 성분, 및

B) 10.0 내지 25.0 중량%의 차단된 이소시아네이트기 함량을 갖는, 지방족 이소시아네이트 및 시클로지방족 이소시아네이트로 이루어진 군 중에서 선택된 성분을 포함하는 폴리이소시아네이트 성분

을 포함하며, 여기서 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분은 0.5:1 내지 2:1의 혼합비로 존재하는 수성 코팅 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 외부 유화제, 중화제, 촉매, 보조 물질, 탈가스제, 유동 촉진제, 라디칼 포획제, 산화방지제, UV 흡수제, 중점제, 용매 및 살생물제로 이루어진 군 중에서 선택된 성분을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 폴리올 성분이

a) 12 mg KOH/g 미만의 산가에서 20 내지 240 mg KOH/g의 히드록실 값 및 -40 내지 80 °C의 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 폴리에스테르 성분 0 내지 100 중량부,

b) (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 말레산 디(시클로)알킬 에스테르를 포함하는, 올레핀성 불포화 에스테르 성분 0 내지 15 중량부,

c) (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는, 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 (시클로)알킬 에스테르 0 내지 70 중량부,

d) 방향족 올레핀성 불포화 단량체 0 내지 50 중량부,

e) 히드록시알킬 라디칼내 2 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는, 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 히드록시알킬 에스테르; 이와 최대 분자량 500을 갖는 ε-카프롤اكت론과의 반응 생성물; 유리 라디칼 중합 중에 동일 반응계에서 발생하는, 아크릴산 및(또는) 메타크릴산과 모노에폭시 화합물의 부가 생성물; 또는 이들의 혼합물 0 내지 50 중량부,

f) 올레핀성 불포화 카르복실산 0 내지 5 중량부, 및

g) 추가의 공중합가능한 올레핀성 불포화 화합물 0 내지 30 중량부

를 포함하는(여기서, 성분 a) 내지 g)의 중량부의 합은 100임) 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분이 차단된 지방족 이소시아누레이트기, 차단된 시클로이소시아누레이트기, 이미노옥사디아진 디온기, 비우렛기, 우레탄 또는 알로파네이트기를 함유한 폴리이소시아네이트의 군 중에서 선택된 폴리이소시아네이트를 포함하는 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 무용매인 조성물.

청구항 6.

실온에서 제1항의 조성물을 건조시켜 형성된 분말 코팅.

청구항 7.

제1항에 있어서, 조성물이

- (i) 1.0 내지 6.0 중량%의 히드록실기 함량, 0 내지 1.5 중량%의 카르복실기 함량, 2000 내지 50000의 중량 평균 분자량을 갖고, 유리 전이 온도가 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 인, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 및 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올로 이루어진 군 중에서 선택된 성분을 포함하는 폴리올 성분, 및
- (ii) 10.0 내지 25.0 중량%의 차단된 이소시아네이트기 함량을 갖는, 지방족 이소시아네이트 및 시클로지방족 이소시아네이트로 이루어진 군 중에서 선택된 성분을 포함하는 폴리이소시아네이트 성분

과 물을 합하여 수성 분산액을 형성하는 조성물.

청구항 8.

- (i) 1.0 내지 6.0 중량%의 히드록실기 함량, 0 내지 1.5 중량%의 카르복실기 함량, 2000 내지 50000의 중량 평균 분자량을 갖고, 유리 전이 온도가 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 인, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 및 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올로 이루어진 군 중에서 선택된 폴리올 성분, 및
- (ii) 10.0 내지 25.0 중량%의 차단된 이소시아네이트기 함량을 갖는, 지방족 이소시아네이트 및 시클로지방족 이소시아네이트로 이루어진 군 중에서 선택된 성분을 포함하는 폴리이소시아네이트 성분

과 물을 합하여 수성 코팅 조성물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분은 0.5:1 내지 2:1의 비로 혼합하는, 수성 코팅 조성물의 제조 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분을 중화제, 촉매, 보조 물질, 탈가스제, 유동 촉진제, 라디칼 포획제, 산화방지제, UV 흡수제, 증점제, 용매 및 살생물제로 이루어진 군 중에서 선택된 성분과 합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 폴리올 및 폴리이소시아네이트 성분을 합하여 유기상을 형성하고, 수성 코팅 조성물은 직접 분산 방법에 의해 수성상에서 유기상을 분산시킴으로써 형성하는 방법.

청구항 11.

제8항에 있어서, 폴리올 및 폴리이소시아네이트 성분을 물과 합하여 유중수 유탁액을 형성하고, 수성 코팅 조성물은 상 역전 방법으로 유중수 유탁액을 수중유 유탁액으로 전환시킴으로써 형성하는 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 수성 코팅 조성물이 1×10 내지 $9.8 \times 10000 \text{ W/cm}^2$ 의 용량 분산력을 갖는 분산 장치로 형성되는 방법.

청구항 13.

제11항에 있어서, 수성 코팅 조성물이 1×10 내지 $9.8 \times 10000 \text{ W/cm}^2$ 의 용량 분산력을 갖는 분산 장치로 형성되는 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 분산 장치가 압력 방출형 균질화 노즐인 방법.

청구항 15.

제13항에 있어서, 분산 장치가 압력 방출형 균질화 노즐인 방법.

청구항 16.

- a) 기재 상에 제1항의 수성 조성물을 도포하는 단계,
- b) 수성 코팅 조성물을 분말로 건조하여 실온에서 분말을 형성하는 단계, 및
- c) 코팅을 형성하기에 충분히 높은 온도에서 분말을 가열하는 단계를 포함하는 코팅의 제조 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 분말 가열 단계가 80 내지 220°C 범위의 온도에서 분말을 스토빙하는 것을 포함하는 방법.

청구항 18.

제7항에 있어서, 수성 분산액을 제조하는 단계가 0.05 내지 $10 \mu\text{m}$ 의 평균 입경 크기 범위의 분산액을 형성하는 것을 포함하는 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 바람직하게는 코팅할 표면, 특히 금속성 기재 상에 분말로 건조되고, 스토빙 후 물, 화합물 및 용매에 대한 높은 내성을 갖는 코팅을 제공하는, 히드록실기-함유 폴리올 및 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제를 포함하는 수성 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

수성 폴리우레탄 분산액은 공지되어 있다(문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie "Organic Chemistry Methods", 4th edition, Vol. E20, p. 1659 (1987)] 참조). 그러나, 비반응 폴리우레탄은 예를 들면, 자동차 페니쉬 처리에 필요한 높은 품질의 프로파일에 대해 다수의 약점을 가지고 있다. 이러한 약점은 대부분이 물, 화합물 및 용매에 대한 감소된 내성 및 저급의 기계적 성질에서 나타나는 필름 형성 거대분자 사이의 불충분한 가교 결합에 기인한다. 수득되는 더 새로운 경화후 코팅 시스템은 예를 들면, 이소시아네이트-반응성 수지와 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제를 혼합함으로써 더 좋은 성질을 나타낸다(문헌[J.W. Rostauser, K. Nachtkamp in Advances in Urethane Science and Technology, K.C. Frisch and D. Klempner, editors, Vol. 10, pp. 121-162 (1987)] 참조).

폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트 수지 및 히드록실기에 의해 가교결합될 수 있는 분산액은 수지로서 사용된다. 가교결합제는 임의로 친수적으로 변형될 수 있는 차단된 폴리이소시아네이트이다. 이러한 시스템은 예를 들면, DE-A 4,213,527, EP-A 1 581 211, EP-A 427 028, US 4,543,144, DE-A 3,345,448 및 DE-A 2,829,648로부터 공지되어 있다.

페인트 및 코팅 도포를 위해 고려되는 시스템은 실온에서 조차 우수한 필름 형성 특성을 나타내는 성질을 가지고 있다. 이 성질이 부족한 경우, 필름은 전체적으로 불량한 프로파일 결과를 가진다. 이러한 필름은 특히 불량한 코팅 유동 및 저광택을 가진다. 어떤 경우에, 필름 형성은 또한 용매 및 용합조제의 첨가로 증진된다.

수성상으로부터 분말 코팅의 도포는 예를 들면, DE-A 19,523,084, DE-A 19,540,977, EP-A 652,264, EP-A 714,958 및 WO 96/37561에 기재되어 있다. 이러한 출원의 단점은 제조 중 결합제의 추출 후에 매우 힘이 많이 들고 비싼 분쇄 공정이 이어진다는 것이다. 또한, 분쇄 공정은 분말 미세도를 제한하게 되고, 이는 종종 생성된 분말 혼탁액에서 부적절한 침전 내성으로 나타난다.

예기치 않게도, 선택된 폴리히드록시 성분 및 차단된 폴리이소시아네이트 기재의, 분말로 건조되는 열경화성인 유용한 무용매 코팅 분산액이 성공적이고 경제적으로 수득될 수 있다는 것을 발견하였다. 수득된 생성물은 원-팩(one-pack) 생성물로서의 제조에 유용한 코팅 조성물이고, 특히 높은 등급의 성질을 갖는 코팅을 제조하는 것을 가능하게 한다. 코팅 시스템이 유기 조용매를 전혀 함유하지 않거나 매우 소량 함유하며, 매우 우수한 유동성 및 높은 광택을 갖는 코팅 필름이 물, 용매 및 화합물에 대한 매우 높은 내성으로 수득된다는 것은 주목할만 하다.

추가의 잇점은 결합제가 분말로 건조된다는 사실에도 불구하고, 본 발명에 따라 생산된 코팅을 기준의 습윤 코팅 설비 상에서 가공할 수 있다는 능력이다. 통상적인 분말 코팅의 경우 보다 더 우수한 유동성의 얇은 필름이 수득되고, 스프레이-플러싱 장치 및 부스(booth)가 분말 코팅에 비해 세척 공정을 단순화시킨다. 세척 효과는 또한 투-팩(two-pack) 코팅과 비교하여, 필름 형성 또는 실온에서 가교결합의 부재 때문에 용매 함유 페니쉬의 경우 보다 덜 하다.

본 발명은 수용성 시스템을 제조하기 위한 공지된 방법의 단점을 극복한다. 필름을 형성하는 공지된 통상적인 수용성 코팅 시스템의 제조는 실온에서도 상당한 양의 비이온성 유화제 또는 암모니아 또는 아민(이온성 유화제)으로 중화되는 고농도의 카르복실기를 함유한 시스템을 필요로 한다. 이는 종종 코팅의 제조 및 도포 중 미세 거품의 생성을 초래하고, 또한 종종 상응하는 코팅 필름의 불량한 방수성의 이유이다. 이러한 코팅 시스템은 또한 종종 좁은 적용 범위(적용이 가능한 온도 및 상대 대기 습도의 범위) 및 거품(보일링)을 형성하는 경향을 가진다. 이 범위는 바람직하게는 분말로 건조되는 결합제의 경우에 더욱 현저하게 바람직하다. 표면 특성은 적용 중 기온 상태(온도, 상대 대기 습도)에는 영향을 덜 받는다. 더 큰 필름 두께는 또한 물의 증발에 기인한 보일링이 일어남 없이 성취될 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

발명의 요약

본 발명은

A) 1.0 내지 6.0 중량%의 히드록실기 함량, 0 내지 1.5 중량%의 카르복실기 함량, 2000 내지 50000의 중량 평균 분자량을 갖고, 유리 전이 온도가 30 °C 이상인, 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올 및(또는) 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올 기재의 폴리올 성분, 및

B) 차단된 이소시아네이트기를 가지고, 10.0 내지 25.0 중량%의 차단된 이소시아네이트기 함량을 갖는 (시클로)지방족 폴리이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트 성분

와 물을 합하여 수성 분산액을 형성함으로써 제조된 수성 코팅 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 이 조성물의 제조 방법 및 이 조성물의 이용 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 분말로 건조되고,

A) 1.0 내지 6.0 중량%의 히드록실기 함량, 0 내지 1.5 중량%의 카르복실기 함량, 2000 내지 50000의 중량 평균 분자량을 갖고, 유리 전이 온도가 30 °C 이상인, 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올 및(또는) 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올 기재의 폴리올 성분,

B) 차단된 이소시아네이트기를 가지고, 10.0 내지 25.0 중량%의 차단된 이소시아네이트기 함량을 갖는 (시클로)지방족 폴리이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트 성분,

C) 임의로 추가의 다관능성 폴리올,

D) 임의로 추가의 가교결합 물질,

E) 임의로 외부 유화제, 및

F) 임의로 예를 들면, 중화제, 촉매, 보조 물질 등의 통상적인 첨가제 및(또는) 탈가스제, 유동 촉진제, 라디칼 포획제, 산화 방지제 등의 첨가제 및(또는) UV 흡수제, 증점제, 소량의 용매 및 살생물제

와 물을 합하여 수성 분산액을 형성함으로써 제조되는 수성 코팅 조성물을 제공한다. 이 분산액은 직접 분산 방법 또는 상 역전 방법, 바람직하게는 1×10 내지 $9.8 \times 10000 \text{ W/cm}^2$ 의 용량 분산력을 갖는 분산 장치에 의해 제조될 수 있다.

조성물은 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 더욱 바람직하게는 약 0.15 내지 2.5 μm 및 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.5 μm 의 평균 분산 입자 직경을 가지고, 바람직하게는 분말로 건조된다.

본 발명은 또한

A) 1.0 내지 6.0 중량%의 히드록실기 함량, 0 내지 1.5 중량%의 카르복실기 함량, 2000 내지 50000의 중량 평균 분자량을 갖고, 유리 전이 온도가 30 °C 이상인, 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올 및(또는) 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올 기재의 폴리올 성분,

B) 차단된 이소시아네이트기를 가지고, 10.0 내지 25.0 중량%의 차단된 이소시아네이트기 함량을 갖는 (시클로)지방족 폴리이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트 성분,

C) 임의로 추가의 다관능성 폴리올,

D) 임의로 추가의 가교결합 물질,

E) 임의로 외부 유화제, 및

F) 임의로 예를 들면, 중화제, 촉매, 보조 물질 등의 통상적인 첨가제 및(또는) 탈가스제, 유동 촉진제, 라디칼 포획제, 산화 방지제 등의 첨가제 및(또는) UV 흡수제, 증점제, 소량의 용매 및 살생물제

와 물을 합하여 수성 분산액을 형성함으로써 분말로 건조시켜 제조되는 수성 코팅 조성물을 제조하는 방법을 제공한다. 이 수성 분산액은 직접 분산 방법 또는 상 역전 방법, 바람직하게는 1×10 내지 $9.8 \times 10000 \text{ W/cm}^2$ 의 용량 분산력을 갖는 분산 장치에 의해 제조될 수 있다.

고용량 분산력, 예를 들면, 압력 방출형 균일화 노즐을 갖는 분산 장치는 분산 방법에 의해 본 발명의 분산액을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

분산기는 예를 들면, 문헌[P. Beche, Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol. 1, New York, Basle, Decker 1983]에 유탁액의 제조로부터 공지되어 있지만, 지금까지는 분말로 건조되는 수성 분산액을 사용하지 않았다. 분산기 힘의 범위는 본 발명에 따라 1×10 내지 9.8×10000 W/cm³, 바람직하게는 1×10 내지 1×10000 W/cm³, 더욱 바람직하게는 1×10 내지 1×1000 W/cm³이다.

분산기의 선택은 분산기의 용량력의 양에 따라 다를 수 있다. 고용량력을 갖는 분산기, 예를 들면 고-압력 균질화기는 미세하게 분쇄된 분산액(약 1 μm 입자 직경)을 제조하기 위해 필요하다. 이러한 미세하게 분쇄된 분산액은 회전자/고정자형 기계상에서 쉽게 제조가능하지 않다. EP-A 0,101,007에 기재된 제트 분산기는 특정 압력 방출형 노즐을 가지고, 고압력 균질화기 보다 실질적으로 높은 효과를 성취한다. 200 bar 압력을 요구하는 고압력 균질화기 상 입경 분포는 제트 분산기에서 50 bar 균질화 압력 정도로 수득된다.

특히 유리하게는, 미세하게 분쇄된 분산액은 분산 기구로서 제트 분산기를 사용하여 연속 및 배취식 공정 모두에서 제조될 수 있다.

본 발명에 따라, 수성 분산액은 또한 유중유 유탁액으로 상 전환에 의해 전환될 수 있다.

본 발명의 수성 분말 코팅 조성물은 임의의 내열성 기재, 예를 들면, 자동차 분야에서 투명 코팅으로서 또는 단일 코팅 및 다중 코팅 피니쉬 제조를 위한 안료 코팅으로서 스토빙 피니쉬 도포에 사용될 수 있다.

수성 코팅의 폴리올 성분 A)는

- a) 12 mg KOH/g 미만의 산가에서 20 내지 240 mg KOH/g의 히드록실 값 및 -40 내지 +100 °C의 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 폴리에스테르 성분 0 내지 100 중량부,
- b) (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 말레산 디(시클로)알킬 에스테르를 포함하는, 올레핀성 불포화 에스테르 성분 0 내지 15 중량부,
- c) (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는, 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 (시클로)알킬 에스테르 0 내지 70 중량부,
- d) 방향족 올레핀성 불포화 단량체 0 내지 50 중량부,
- e) 히드록시알킬 라디칼내 2 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 히드록시알킬 에스테르, 및(또는) 최대 분자량 500을 갖는 ε-카프로락톤과 그의 반응 생성물 뿐만 아니라, 유리 라디칼 중합 중에 또한 발생할 수 있는, 아크릴산 및(또는) 메타크릴산과 모노에폭시 화합물의 부가 생성물 0 내지 50 중량부,
- f) 올레핀성 불포화 카르복실산 0 내지 5 중량부, 및
- g) 추가의 공중합가능한 올레핀성 불포화 화합물 0 내지 30 중량부

를 포함하고, 이때 성분 a) 내지 g)의 중량부의 합은 100이다.

폴리올 성분 A)는 1 내지 6 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 5.5 중량% 및 더욱 바람직하게는 2 내지 5 중량%의 히드록실 기 함량을 갖는다. 카르복실기 함량은 약 0 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.4 중량% 및 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.3 중량%이다. 젤 투과 크로마토그래피로 측정가능한 분자량(중량 평균, 폴리스티렌 표준)은 약 2000 내지 50000, 바람직하게는 2500 내지 40000 및 더욱 바람직하게는 3000 내지 35000이다. 시차 열 분석(DTA)으로 측정된 유리 전이 온도는 약 30 °C 이상, 바람직하게는 약 30 내지 100 °C 및 더욱 바람직하게는 약 30 내지 80 °C이다.

폴리올 성분 A)는 바람직하게는

- a) 10 mg KOH/g 미만의 산가에서 30 내지 200 mg KOH/g의 히드록실 값 및 -30 내지 +70 °C의 유리 전이 온도를 갖는 1 종 이상의 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 폴리에스테르 성분 0 내지 60 중량부,

- b) (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 말레산 디(시클로)알킬 에스테르를 포함하는, 올레핀성 불포화 에스테르 성분 0 내지 12.5 중량부,
- c) (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 (시클로)알킬 에스테르 5 내지 65 중량부,
- d) 스티렌, (-메틸스티렌) 및(또는) 비닐 툴루엔 0 내지 45 중량부,
- e) 히드록시알킬 라디칼내 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 히드록시알킬 에스테르, 및(또는) 최대 분자량 500을 갖는 ϵ -카프롤락톤과 그의 반응 생성물 뿐만 아니라, 유리 라디칼 중합 중에 또한 발생할 수 있는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산 및 모노에폭시 화합물의 부가 생성물 5 내지 45 중량부,
- f) 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및(또는) 알콜 라디칼내 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 말레산 또는 푸마르산 세미에스테르 0 내지 4 중량부,
- g) 추가로 공중합가능한 올레핀성 불포화 화합물 0 내지 25 중량부

를 포함하고, 이때 성분 a) 내지 g)의 중량부의 합은 100이다.

폴리올 성분 A)는 바람직하게는

- a) 8 mg KOH/g 미만의 산가에서 40 내지 160 mg KOH/g의 히드록실 값 및 -30 내지 +60 °C의 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 폴리에스테르 성분 0 내지 40 중량부,
- b) 말레산 디메틸 에스테르, 말레산 디에틸 에스테르, 말레산 디부틸 에스테르 또는 말레산 디부틸 에스테르 단량체의 혼합물 1 내지 10 중량부,
- c) (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 9 개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 (시클로)알킬 에스테르 10 내지 60 중량부,
- d) 스티렌 5 내지 45 중량부,
- e) 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트 및(또는) 히드록시부틸 메타크릴레이트 10 내지 42.5 중량부,
- f) 아크릴산 및(또는) 메타크릴산 0.5 내지 4 중량부를 포함하고, 이때 성분 a) 내지 f)의 중량부의 합은 100이다.

폴리올 성분 A)의 폴리에스테르 성분 a)는 약 20 내지 약 240 mg KOH/g, 바람직하게는 약 30 내지 약 200 mg KOH/g 및 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 160 mg KOH/g의 히드록실기 값을 갖는 1종 이상의 히드록시관능성 폴리에스테르를 함유한다. 산가는 약 12 mg KOH/g, 바람직하게는 약 10 mg KOH/g 및 더욱 바람직하게는 약 8 mg KOH/g 미만이다. 폴리에스테르 성분 a)의 유리 전이 온도는 약 -40 내지 +100 °C, 바람직하게는 -30 내지 +80 °C 및 더욱 바람직하게는 -30 내지 +60 °C이다. 사용된 출발 물질의 화학량론으로부터 계산될 수 있는 폴리에스테르 폴리올의 분자량은 약 460 내지 11300 g/몰, 바람직하게는 약 570 내지 7500 g/몰 및 더욱 바람직하게는 약 700 내지 5700 g/몰이다. 총 6개 군의 단량체 성분이 히드록시-관능성 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다:

- 1) 예를 들면, 에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펠릴 클리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 2-에틸-2-부틸프로판디올 등의 62 내지 286의 분자량 범위내 (시클로)알칸 디올 (즉, (시클로)지방족적으로 결합된 히드록실기를 갖는 2가 알콜), 약 2000, 바람직하게는 약 1000 및 더욱 바람직하게는 약 500의 최대 분자량의 에테르 산소-함유 디올, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리부틸렌 글리콜. 전술한 디올과 ϵ -카프롤락톤의 반응 생성물이 디올로서 사용될 수 있다.

2) 92 내지 254의 분자량 범위내 3가 이상의 알콜, 예를 들면, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨, 소르비톨과 산화에틸렌 및(또는) 산화프로필렌과 또는 약 2000, 바람직하게는 약 1000의 최대 분자량을 갖는 ϵ -카프롤락톤과의 반응 생성물,

3) 예를 들면, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1- 및 2-부탄올, 1-헥산올, 시클로헥산올 및 벤질 알콜 등의 모노알콜, 벤질 알콜과 산화에틸렌 및(또는) 산화프로필렌 또는 약 2000, 바람직하게는 약 1000 및 더욱 바람직하게는 약 500의 최대 분자량을 갖는 ϵ -카프롤락톤의 반응 생성물,

4) 116 내지 약 600의 분자량 범위내 디카르복실산 및(또는) 그의 무수물, 예를 들면, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테트라히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 무수물, 말레산 무수물, 푸마르산, 숙신산, 숙신산 무수물, 아디프산, 도데칸디오산, 수소화 이합체형 지방산,

5) 고관능성 카르복실산 또는 그의 무수물, 예를 들면, 트리멜리트산 및 트리멜리트산 무수물 및

6) 모노카르복실산, 예를 들면, 벤조산, 시클로헥산카르복실산, 2-에틸헥산산, 헥산산, 옥탄산, 데칸산, 도데칸산, 천연 및 합성 지방산.

단량체 성분 1) 내지 6)의 임의의 혼합물이 폴리올 성분 A의 폴리에스테르 성분 a)를 제조하기 위해 사용될 수 있는데, 단 12 mg KOH/g 미만의 산가에서 20 내지 240 mg KOH/g 범위내의 OH가 및 -40 내지 +100 °C의 유리 전이 온도를 갖는 생성된 폴리에스테르로부터 선택되어야 한다.

이 조건은 유리 전이 온도를 올리는 "경화" 단량체에 대한 폴리에스테르의 유리 전이 온도를 낮추는 "연화" 단량체 성분의 적합한 비율이 폴리에스테르의 제조에 사용되는 경우, 충족된다.

"연화" 단량체 성분은 예를 들면, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올 등의 지방족 디올 또는 예를 들면, 아디프산 또는 도데칸디오산 등의 지방족 디카르복실산이다.

"경화" 단량체 성분은 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산 등의 시클릭 방향족 디카르복실산 또는 예를 들면, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 또는 네오펜틸 글리콜 등의 디올이다.

폴리에스테르 성분 a)는 문헌["Ullmann's Encyclopaedia der technischen Chemie" (Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry), Verlag Chemie Weinheim, 4th edition (1980), Vol. 19, pp 61 et seq., 또는 H. Wagner and H. F. Sarx, "Lackkunstharze" (Synthetic Resins for Coatings), Carl Hanser Verlag, Munich (1971), pp. 86 내지 152]에 자세히 기재된 방법 등의 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 에스테르화는 약 80 내지 260 °C, 바람직하게는 100 내지 240 °C에서 임의로 촉매량의 통상적인 에스테르화 촉매, 예를 들면, p-톨루엔су론산 등의 산, 예를 들면, 수산화리튬 등의 염기 또는 예를 들면, 티타늄 테트라부틸레이트 등의 전이 금속 화합물의 존재하에서 일어난다.

에스테르화 반응은 히드록실 값 및 산가의 바람직한 값에 도달할 때까지 수행한다. 폴리에스테르 폴리올의 분자량은 출발 물질의 화학량론 (생성된 히드록실 값 및 산가로부터 계산함)으로부터 계산될 수 있다.

폴리올 성분 A의 성분 b)는 (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8 및 더욱 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 말레산 디(시클로)알킬 에스테르를 포함한다. 예를 들면, 말레산 디메틸 에스테르, 말레산 디에틸 에스테르, 말레산 디-n-부틸 에스테르, 말레산 디-2-에틸헥실 에스테르, 말레산 디-n-데실 에스테르, 말레산 디-n-도데실 에스테르 및 말레산 디시클로헥실 에스테르가 적합하다.

폴리올 성분 A의 성분 c)는 (시클로)알킬 라디칼내 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 12 및 더욱 바람직하게는 1 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 하나 이상의 (시클로)알킬 에스테르, 예를 들면, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 3급-부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 및 벤질(메트)아크릴레이트이다.

폴리올 성분 A의 성분 d)는 예를 들면, 스티렌, ε -메틸스티렌 및 비닐 톨루엔 등의 하나 이상의 방향족 올레핀성 불포화 단량체를 포함한다. 스티렌이 바람직하다.

폴리올 성분 A의 성분 e)는 히드록시알킬 라디칼내 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 하나 이상의 히드록시알킬 에스테르 및(또는) 500의 최대 분자량을 갖는 ε -카프롤락톤과 그의 반응 생성물뿐만 아니라, 유리 라디칼 중합 중에 발생될 수도 있는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산 및 모노에폭시 화합물의 부가 생성물을 포함한다. 예를 들면, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 ((메트)아크릴산에 산화프로필렌의 첨가로부터 생성된 이성체 혼합물), 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트와 500 이하의 최대 분자량을 갖는 ε -카프롤락톤의 반응 생성물이 사용될 수 있다. 용어 "히드록시알킬 에스테르"는 단순한 히드록시알킬 에스테르에 ε -카프롤락톤의 첨가의 결과로 생성되는 에스테르기를 갖는 라디칼을 또한 포함해야 한다. 추가로 OH기를 운반할 수 있는, 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 모노에폭시 화합물과의 반응 생성물은 또한 "(메트)아크릴산의 히드록시알킬 에스테르"로 여겨질 수 있고, 또한 단량체 e)로 적합하다. 적합한 모노에폭사이드의 예는 TM카르듀라(Cardura) E10 (쉘 (Shell)), 2-에틸헥실글리시딜 에테르 및 글리시돌 (1,2-에폭시-3-프로판올)이다. 글리시돌 (1,2-에폭시-3-프로판올) 반응 생성물은 또한 유리 라디칼 중합의 반응 조건하에서 발생될 수도 있다.

폴리올 성분 A)의 성분 f)는 하나 이상의 올레핀성 불포화 카르복실산, 예를 들면, 알콜 라디칼내 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 말레산 및(또는) 푸마르산 세미에스테르를 포함하고, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

폴리올 성분 A)의 성분 g)는 성분 a) 내지 f)의 화합물 종류와는 상이한 공중합 가능한 올레핀성 불포화 화합물, 예를 들면, 1-옥텐 또는 1-데센 등의 α -올레핀; 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 쉘(Shell)사의 베오바(VeoVaTM) 9 및 베오바(VeoVaTM) 10 등의 비닐 부티레이트; 예를 들면, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프롤락탐 및 N-비닐 카르바졸 등의 비닐 화합물을 포함한다.

폴리올 성분 A)는 불활성 유기 용매하에서 또는 용매없이 성분 b) 내지 g)를 유리 라디칼 중합하여 제조된다. 그러나, 성분 a)를 처음에 적절하게 넣는 것이 필요한 경우에는 유리 라디칼 중합에서 단량체 성분 b) 내지 g)와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 그러나, 성분 a)를 성분 b) 내지 g)의 중합으로부터 생성된 중합체에 혼합하는 것도 또한 가능하다. 전술한 정량 한계내 임의의 혼합물은 각 경우에 폴리올 성분 A)를 제조하는 경우 공급원 a) 내지 g)로서 사용될 수 있는데, 단 생성된 폴리올 결합제가 전술한 범위내의 히드록실 값 및 유리 전이 온도를 갖는 것에서 선택되야 한다.

본 발명에 따라 사용되기 위한 폴리올의 본질적인 후자의 조건은 유리 전이 온도를 상승시키는 "경화" 단량체에 대한 유리 전이 온도의 저하를 가져오는 "연화" 단량체의 적합한 비가 공중합체의 제조에 사용되는 경우 충족된다.

"연화" 단량체는 예를 들면, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 등의 아크릴산의 알킬 에스테르이다.

"경화" 단량체는 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 3급-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 네오펜틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 3,3,5-트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트 등의 메타크릴산의 짧은 사슬 (시클로)알킬 에스테르; 예를 들면, 스티렌, 비닐 톨루엔 및 α -메틸 스티렌 등의 비닐 방향족이다. 기타 연화 및 경화 단량체는 정해진 실험으로 확인될 수 있다.

유리 라디칼 중합을 수행하기 위한 적합한 개시제는 예를 들면, 아조디이소부티르산 니트릴, 아조-비스-2-메틸발레로니트릴, 1,1'-아조-비스-1-시클로헥산 니트릴 및 2,2'-아조-비스-이소부티르산 알킬 에스테르 등의 지방족 아조 화합물; 예를 들면, 아세틸, 프로피오닐 또는 부티릴 퍼옥사이드, 브로모-, 니트로-, 메틸- 또는 메톡시기-치환 벤조일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드 등의 대칭 디아실 퍼옥사이드; 대칭 퍼옥시디카르보네이트, 예를 들면, 디에틸, 디이소프로필, 디시클로헥실 및 디벤조일 퍼옥시디카르보네이트; 3급-부틸페옥시-2-에틸헥사노에이트, 3급-부틸 퍼벤조에이트; 예를 들면, 3급-부틸 히드로페옥사이드, 쿠멘 히드로페옥사이드 등의 히드로페옥사이드; 디쿠밀 퍼옥사이드 등의 디알킬 퍼옥사이드; 3급-부틸 쿠밀 퍼옥사이드, 디-3급-부틸 퍼옥사이드 또는 디-3급-아밀 퍼옥사이드이다.

폴리올 성분 A)를 제조하기 위해 적합한 용매는 예를 들면, 유화 단계 후 진공 증류에 의해 분산액의 수성상으로부터 제거될 수 있고 이소시아네이트기에 대해 바람직하게는 불활성인 용매이다. 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 등의 케톤과 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 등의 에스테르가 예로서 언급될 수 있다.

폴리올 결합제 A) (폴리올 성분 A)를 제조하는 경우, 유리 라디칼 중합을 위한 반응 매질을 처음으로 중합 반응기에 넣고, 원하는 중합 온도로 가열한다. 폴리에스테르 성분 또는 성분 b)를 사용하기 위해 제공되면, 용매 또는 전술한 용매의 혼합물이 예를 들면, 반응 매질로서 작용할 수 있다. 또한 용매 및 성분 a) 및(또는) b)의 임의의 혼합물을 반응 매질로서 사용하는 것이 가능하다. 원하는 중합 온도에 이른 후, 성분 c) 내지 g) 및 임의로 a) 및(또는) b) 및 라디칼 개시제를 포함한 단량체 혼합물이 반응 매질내에서, 바람직하게는 동시에 분배된다. 단량체 혼합물의 올레핀성 불포화 성분은 유리 라디칼 공중합을 거치고, 여기서, 임의로 사용된 폴리에스테르 성분 a)는 반응 조건하에서 다소 일어날 수 있는 그래프팅 반응의 결과로서 공중합체에 화학적으로 결합할 수 있다. 폴리에스테르 성분 a)는 바람직하게는 불포화 이중 결합을 가지지 않는다. 그러나, 특정 생성물 성질을 수득하기 위해, 중합가능한 이중 결합을 갖는 폴리에스테르를 사용하는 것이 적당할 수 있고, 결과적으로 공중합 반응 또는 그래프팅 반응으로 들어갈 수 있다.

중합 온도는 약 80 내지 220 °C, 바람직하게는 약 90 내지 200 °C 및 더욱 바람직하게는 약 120 내지 180 °C이다.

통상적인 조절기는 중합을 수행하는 경우 폴리올 결합제의 분자량을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 3급-도데실 메트캡탄, n-도데실 메르캅탄 및 메르캅토에탄올 등의 메르캅탄이 조절기의 예로서 언급될 수 있다.

중합은 일반적으로 특히 전술한 형태의 용매가 함께 사용되는 경우 자동 온도 조절기를 갖는 밀폐 압력 중합 반응기에서 20 bar 이하의 압력에서 일어난다. 중합은 또한 무용매 방식 및 중합을 위해 선택된 온도 이하에서 환류를 일으키지 않는 고비점 단량체 성분을 사용하는 경우, 대기압에서 수행될 수 있다.

중합 방법에 의해 수득된 폴리올 성분 A)는 본 발명에 따른 수성 분말 혼탁액의 제조를 위한 유용한 결합제 성분을 나타내고, 실질적인 폴리올 성분을 형성하며, 필요하면 폴리올 성분 A)와 함께 적은 비로 사용될 수 있는 예를 들면, 기타 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리우레탄 등의 임의로 추가의 히드록실기-함유 성분이다.

폴리이소시아네이트 성분 B)는 주로 폴리이소시아네이트 함유 차단된 (시클로)지방족 이소시아네이트기 및 임의로 이미 노옥사디아진 디온기 및(또는) 비우렛기 뿐만 아니라 임의로 우레탄 및(또는) 알로파네이트기를 포함한다. 공지된 (시클로)지방족 디이소시아네이트는 폴리이소시아네이트를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는, 1,6-디이소시아나토헥산 (HDI), 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토-메틸 시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아나토-1-메틸 시클로헥산 및 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실 메탄 (데스모듀르 (Desmodur^R W, 바이엘 AG사)이 사용된다. 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 데스모듀르 (Desmodur^R W 기재이고 이소시아누레이트기 또는 이소시아누레이트 및 이미노옥사디아진 디온기를 함유한 폴리이소시아네이트가 성분 B)의 제조를 위해 특히 바람직하다.

4-이소시아나토메틸 옥탄-1,8-디이소시아네이트는 폴리이소시아네이트 성분 B)의 제조를 위해 이소시아네이트기와 별개로 관능기를 함유하지 않는 더 높은 관능성 폴리이소시아네이트로서 사용될 수 있다.

폴리이소시아네이트 성분 B)를 제조하기 위해 전술한 폴리이소시아네이트는 공지된 차단 반응에서 통상적인 차단제로 차단되고, 임의로 친수적으로 변형된다.

말론산 디에틸 에스테르, 에틸 아세토아세테이트, ε-카프롤락탐, 부타논 옥심, 시클로헥사논 옥심, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 3,5-디메틸 피라졸 또는 이미다졸 등의 공지된 모노관능성 차단제가 차단제로 사용된다. 160 °C 이하, 더욱 바람직하게는 150 °C 이하 온도 범위내에서 절단되는 차단제가 바람직하게 사용된다. 부타논 옥심, 시클로헥사논 옥심 및 3,5-디메틸 피라졸이 바람직하고, 3,5-디메틸 피라졸이 특히 바람직하다.

폴리이소시아네이트 성분이 친수적으로 변형되는 경우, 공지된 방법, 즉 이소시아네이트기의 일부를 히드록시카르복실산 (예를 들면, 2,2-디메틸올 프로피온산 또는 3-히드록시-2,2-디메틸 프로판산 (히드록시피발산)) 및(또는) 70 중량% 이상의 산화에틸렌을 함유한 모노관능성 폴리에테르와 반응시켜 이루어진다.

가교결합 성분 B) (폴리이소시아네이트 성분 B)를 제조하기 위해, 폴리이소시아네이트를 차단제 및(또는) 히드록시카르복실산 및(또는) 폴리에테르와 임의의 순서대로 또는 동시에 반응시킨다. 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 친수성이 아니고, 차단되어 있다. 약간의 과량 및 약간의 부족량 차단제 두 가지 사용이 본 명세서에서 가능하다. 그러나, 소량의 비반

응 이소시아네이트기가 반응 혼합물에 여전히 존재하는 경우에 추가의 방법이 또한 일어날 수 있다. 반응은 0 내지 120 °C, 바람직하게는 20 내지 120 °C에서 일어나고, 특히 히드록시-카르복실산과의 반응이 카르복실기에 의한 이소시아네이트기와의 반응을 억제하기 위해 온화한 조건하에서 수행된다.

반응은 무용매 방식 또는 불활성 용매로 수행될 수 있다. 반응은 바람직하게는 불활성 용매에서 일어나고, 전술한 용매, 특히 에틸 아세테이트, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤이 바람직하게 사용된다.

반응이 종결되었을 때 친수성 성질이 카르복실산에 의해 분배되면, 혼합된 카르복실기가 중화제로 적어도 부분적으로 임의로 중화된다. 그러나, 적합한 중화제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물, 바람직하게는 암모니아, 및 예를 들면, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, N-메틸모르폴린, 트리에탄올아민 등의 아민이고 더욱 바람직하게는 N,N-디메틸에탄올아민이다. 임의로 존재하는 카르복실기는 일반적으로 50 % 이상 중화되고, 중화제의 과량이 또한 임의로 사용될 수 있다.

임의로 사용되는 폴리올 C)는 하나 이상의 히드록실기를 갖는 물질이다. 이러한 물질은 폴리에스테르 폴리올, 1 내지 6개의 말단 히드록실기를 갖는 폴리에테르 알콜, 하나 이상의 말단 히드록실기를 갖는 폴리우레тан 폴리올, 하나 이상의 말단 히드록실기를 갖는 ε-카프롤락톤 폴리에스테르 및(또는) 카르보네이트기 및 하나 이상의 말단 히드록실기를 갖는 폴리올의 제조를 위해 이미 기재된 저분자량 알콜을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

추가의 가교결합 성분 D)는 가교결합 물질 B) (폴리이소시아네이트 성분 B)와 같이 폴리올 성분 A)의 히드록실기와 화학 반응의 결과로서 본 발명에 따른 코팅을 경화시킨다. 아미노 수지, 예를 들면, 알콕시화 멜라민 수지 또는 멜라민-포름알데히드 축합 생성물 등의 상응하는 멜라민 유도체 (예를 들면, FR-A 943 411, "The Chemistry of Organic Filmformers", pp. 235 내지 240, John Wiley & Sons Inc., New York 1974) 및 통상적인 가교결합제 예를 들면, 알콜성 히드록실기, 폐놀성 수지, 레졸 수지, 우레아 수지 또는 구아닌 수지 또는 그의 혼합물이 예로서 사용되어야 한다.

본 발명에 따른 코팅 조성물을 제조하기 위해, 기재된 바와 같은 성분 A), B) 및 임의로 C) 내지 F)를 바람직하게는 진공 증류에 의해 분산액의 수성상으로부터 제거될 수 있는 용매에서 함께 혼합한다. 적합한 용매는 아세톤 및 메틸 에틸 케톤과 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 등의 에스테르를 포함하지만 이에 제한되지는 않고, 에틸 아세테이트 및 메틸 에틸 케톤이 바람직하고, 메틸 에틸 케톤이 특히 바람직하다. 성분 A) 및 B)는 원래 용액에서 직접적으로 제조될 수 있고, 이어서 용액을 서로 혼합한다. 성분 A) 및 B)는 더욱 바람직하게는 메틸 에틸 케톤에서 제조되고, 이어서 서로 혼합한다.

이렇게 요구되고 이미 행하지 않은 경우, 추가의 다관능성 가교결합 물질, 중화제, 소량의 외부 유화제 뿐만 아니라 추가의 보조 물질 및 예를 들면, 증점제, 유동 촉진제, 광안정화제 및(또는) 촉매 등의 첨가제가 A) 및 B)의 나중 용액에 임의로 첨가될 수 있다.

이어서, 수성 혼탁액을 제조하기 위해 유기 용액을 물과 혼합한다. 이는 유기상이 수성상에 분산되는 직접 분산 방법 또는 고용량 분산력을 갖는 분산 기구의 도움으로 초기에 존재하는 유중수 유탕액이 수중유 유탕액으로 변환되는 역상 방법에 의해 일어난다. 역상 방법은 예를 들면, 새장형 교반기, 용해기, 회전자/고정자형 믹서, 압력 방출형 노즐, 바람직하게는 제트 분산기 (여기서, 분산 방법을 위한 용량 분산력은 약 1×10 내지 $9.8 \times 10000 \text{ W/cm}^3$, 바람직하게는 1×10 내지 $1 \times 10000 \text{ W/cm}^3$ 및 더욱 바람직하게는 1×10 내지 $1 \times 1000 \text{ W/cm}^3$)를 포함한다. 수성 분산액 또는 혼탁액 입자의 평균 입경은 약 0.05 내지 $10 \mu\text{m}$, 바람직하게는 0.1 내지 $5 \mu\text{m}$, 특히 0.15 내지 $2.5 \mu\text{m}$ 및 더욱 바람직하게는 0.2 내지 $1.5 \mu\text{m}$ 이다.

특정 입경 분포를 수득하기 위해, 정해진 용량력에서 다수의 단계에서 분산액을 사용하는 것이 실용적이거나 유리할 수 있다.

교반기 또는 용해기에 의해 먼저 예비-유탕액을 제조하고, 이어서 제트 분산기에서 분산 작동이 일어나기 전에 이 예비-유탕액을 제트 분산기에 공급하는 것이 다소 유리할 수 있다. 분산액 또는 유탕액을 제조하는 경우, 다수의 물이 사용되어 본 발명에 따른 코팅 조성물의 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 60 중량% 및 더욱 바람직하게는 35 내지 60 중량% 분산액 또는 유탕액이 된다. 물의 첨가를 종결하였을 때, 용매는 진공 증류로 바람직하게는 제거된다.

분산액은 예를 들면, 0 내지 20 °C의 낮은 온도와 예를 들면, 100 내지 150 °C인 중합체 혼합물의 용융점을 확실히 초과할 수 있는 높은 온도 두 가지의 넓은 온도 범위내에서 일어날 수 있다.

그러나, 수성 분산액 또는 혼탁액을 제조하기 위해 주로 가능한 방법은 중화제 형태의 수성 용액을 임의로 중화 및 용해 또는 분산 공정이 단일 단계 방식으로 일어나는 용매의 하나 중 유기 용액의 형태에서 유리 카르복실 및 히드록실기 및 차단된 이소시아네이트기를 갖는 A) 및 B)의 혼합물과 혼합을 포함한다.

차단된 폴리이소시아네이트 성분 B)에 대한 폴리올 성분 A)의 혼합비는 성분 A)의 알콜성 히드록실기에 대한 성분 B)의 차단된 이소시아네이트기의 당량비가 약 0.5:1 내지 2:1, 바람직하게는 약 0.7:1 내지 1.5:1 및 더욱 바람직하게는 약 0.8:1 내지 1.2:1이다.

추가로 다관능성 히드록실 화합물 C), 다관능성 가교결합제 D), 외부 유화제 E) 및 통상적인 첨가제 F)는 수성 결합제 혼합물 뿐만 아니라 합하기 전 또는 심지어 제조 중에 각각의 성분 A) 및 B), 또는 분산 전 또는 후에 A) 및 B)의 혼합물에 첨가될 수 있다.

따라서 본 발명에 따른 코팅 조성물은 예를 들면, 분무, 브러싱, 침지, 유동코팅, 플러딩 또는 롤러 또는 나이프 도포 등의 공지된 방법으로 임의의 내열성 기재에 단일-코팅 또는 다중-코팅 방식으로 도포될 수 있다.

코팅은 예를 들면, 금속, 플라스틱 물질, 나무 또는 유리 상에 80 내지 220 °C, 바람직하게는 90 내지 180 °C 및 더욱 바람직하게는 100 내지 160 °C에서 코팅을 경화하여 수득된다.

본 발명에 따른 결합제는 바람직하게는 임의로 미리 주입되고, 임의로 충진된 코팅 및 피니쉬 제조에 적합하고, 코팅된 철강 시트 또는 기타 금속 시트는 예를 들면, 자동차 또는 비행기 부품, 기계, 드럼, 페널링 또는 컨테이너의 제조에 사용된다. 코팅 필름은 일반적으로 0.01 내지 0.3 mm의 견조 필름 두께를 갖는다.

매우 낮은 용매 함량은 용제형 시스템에 대해 뛰어나게 유리하다. 통상적인 수용성 코팅과 비교하여, 현저하게 낮은 유기 공용매 함량 및 더 큰 도포 창으로부터 수득된 도포의 더 큰 확실성이 이점이다. 비점 및 향상된 새그(sag)-내성에 대한 실질적으로 감소된 경향이 또한 언급될 만 하다.

통상적인 분말 코팅보다 뛰어난 우수성은 현저하게 감소된 필름 두께에서 양호한 유동성, 원-팩 습윤 코팅 설비를 사용하는 도포의 가능성, 설비 세척의 더 큰 용이성 및 스트레이 미세 분말에 기인한 코팅상 붕괴의 부재에 의해 얻어진다.

본 발명은 다음 실시예에 의해 추가로 설명되지만, 이 실시예에 의해 제한되지 않으며, 달리 언급하지 않는 한 모든 부와 백분율은 중량이다.

발명의 구성

실시예

폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올 또는 폴리아크릴레이트 폴리올 제조를 위한 일반적 방법

폴리올 성분 (A1 및 A2)

폴리올 성분 A1 및 A2는 "파트 I", "파트 II" 및 "파트 III"로 나타낸 세 조성물로부터 제조된다.

파트 I은 교반, 냉각 및 가열 장치 및 전기 온도 조절기가 장착된 10-리터 특수 강철 압력 반응기에 넣고, 반응 온도까지 가열하였다. 파트 II(총 3 시간에 걸쳐 첨가) 및 파트 III(총 3.5 시간에 걸쳐 첨가)를 동시에 시작하여 실질적으로 일정한 온도 ($\pm 2 ^\circ\text{C}$)에서 반응기의 내용물과 밀폐된 반응기에서 조제하였다. 파트 III의 첨가 후, 후-교반을 1 시간 동안 중합 온도에서 수행하였다. 생성된 수지 용액을 30 °C로 냉각시키고, 여과하였다.

파트 I 내지 III의 반응 온도 및 조성물을 표 1에 수득된 생성물의 특성 데이터와 함께 나타내었다.

출발 물질

폴리에스테르: 히드록실 값 98 mg KOH/g 및 산가 1.5 mg KOH/g의 폴리에스테르 폴리올은 22.07 중량부의 2-에틸헥산산, 30.29 중량부의 트리메틸올프로판, 12.67 중량부의 네오펜틸 글리콜, 32.24 중량부의 헥사히드로프탈산 무수물 및 12.29 중량부의 아디프산을 반응시켜 제조하였다.

[표 1]
본 발명에 따른 코팅 조성물의 폴리올 A1 및 A2 (양은 g임)

공중합체	A1	A2
<u>파트 I</u>		
메틸 에틸 케톤	2000	2000
폴리에스테르	568	-
말레산 디메틸 에스테르	284	-
<u>파트 II</u>		
메틸 메타크릴레이트	1136	1136
스티렌	2037	1673
히드록시에틸 메타크릴레이트	922	1735
부틸 메타크릴레이트	568	-
부틸 아크릴레이트	-	852
아크릴산	51	57
<u>파트 III</u>		
Di-3-급-부틸 퍼옥사이드	114	227
메틸 에틸 케톤	320	320
종합 온도	160 °C	160 °C
<u>특성 데이터</u>		
고체 함량 (%)	70	69.5
23 °C에서 점도 (mPa.s)	1920	998
산가 (mg KOH/g)	5.8	7.6
OH가 (mg KOH/g)	57	92
착색도 (APHA)	40	31

가교결합 성분 B) 차단된 폴리이소시아네이트 B1 및 B2) 폴리이소시아네이트 1의 제조

1332 g 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 교반기, 가스-주입 휴브, 내부 온도계, 조제 깔때기 및 환류 냉각기가 장착된 2-리터 4목 플라스크에 질소하에서 넣고, 70 °C로 가열하였다. 2-에틸-1,3-헥산디올/메탄올(6:1 중량부)내 5 중량% 용액의 2-히드록시프로필 트리메틸암모늄 히드록사이드 15 mL를 플라스크에 서서히, 45 분내에 조제 깔때기로부터 균일하게 조제하였다. 온도를 이것이 일어나는 88 °C까지 증가시켰다(삼합체화가 초과 온도에서 비특이적이고, 더 큰 최종 생성물 점도로 이끌기 때문에 90 °C를 초과하지 않아야 한다). 제조를 마친 후, 반응 혼합물이 30.6 %의 NCO 함량에 이를 때 까지 80 °C에서 교반을 수행하였다. 이어서, 반응을 0.36 g (70 ppm 몰)의 IPDI내 디부틸 포스페이트의 25 % 용액을 첨가하여 잠깐 중단하였다. 과량의 IPDI 단량체를 박막 증류로 제거하였다. 44 % 수율의 실질적으로 무색 투명한 수지를 수득하고, 메틸 에틸 케톤에 70 % 농도로 용해하였다. 23 °C에서 이 용액의 점도는 약 300 mPa.s, 이소시아네이트 함량은 11.8 %이고, 유리 IPDI 단량체 함량은 약 0.18 %였다.

폴리이소시아네이트 2

데스모듀르(TMDesmodur) N 3300 (바이엘 AG), 고체 함량: 100 %; 23 °C에서 점도: 3500 mPa.s; 이소시아네이트 함량 21.8 %.

차단된 폴리이소시아네이트 B1의 제조

500 g 폴리이소시아네이트 1을 교반기, 내부 온도계 및 환류 냉각기가 장착된 1-리터 3목 플라스크에 넣고, 60 °C로 가열하였다. 134.8 g의 3,5-디메틸피라졸을 일부씩 교반하면서 첨가하고, 이어서 IR 스펙트럼에서 더 이상 이소시아네이트 밴드가 관찰되지 않을 때까지 60 °C에서 연속하여 교반하였다.

차단된 폴리이소시아네이트 B2의 제조

150 g 메틸 에틸 케톤을 교반기, 내부 온도계 및 환류 냉각기가 장착된 1-리터 3목 플라스크내 350 g 테스모듀르 N 3300에 첨가하고, 배취를 50 °C로 교반하면서 가열하였다. 이어서, 174.4 g의 3,5-디메틸 피라졸을 일부씩 첨가하고, IR 스펙트럼에서 더 이상 이소시아네이트 밴드가 관찰되지 않을 때까지 50 °C에서 교반을 수행하였다.

실시예 1

바람직하게는 분말로 견조되는 수성 분산액의 제조

분산액 1

701.6 g의 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올 A1 및 453.4 g의 차단된 폴리이소시아네이트 B1을 1464.4 g 메틸 에틸 케톤 (MEK)에 용해하고, 7.1 g의 중화제 디메틸에탄올아민을 첨가하였다. 다음 양의 첨가제를 첨가하였다: 6.5 g Byk 348 (유동 촉진제, Byk-Chemie사) 및 10.5 g 유화제 WN (바이엘 AG의 유화제).

유중수 유탁액을 2654 g의 결합제 용액, 중화제 및 첨가제를 MEK에서 1613.2 g 물과 용해시키고 완전히 내부혼합하여 제조하고, 이어서 EP 0 101 007에 따라 승압 (0.5 bar)에서 제트 분산기를 통하여 상 역전에 의해 수중유 혼탁액으로 전환하였다. MEK를 진공하에서 증류시키고, 후-안정화는 10.5 g 유화제 WN로 수행하였다. 다음 특성 데이터를 갖는 중합체 분산액을 수득하였다:

유동 시간 (ISO 4-컵, 23 °C): 15 초

고체 함량: 50 %

평균 입경 (레이저 상관 분광기): 0.90 μm

유리 전이 온도: 62 °C

분산액 2

1337.6 g의 폴리아크릴레이트 폴리올 A2 및 1051.9 g의 차단된 폴리이소시아네이트 B1을 2033 g 메틸 에틸 케톤 (MEK)에 용해시키고, 11.7 g의 중화제 디메틸에탄올아민을 첨가하였다. 이어서, 다음 양의 첨가제를 첨가하였다: 17.4 g Byk 348 (유동 촉진제, Byk-Chemie사) 및 52.3 g 유화제 NP 30 (바이엘 AG의 유화제).

유중수 유탁액을 4000 g의 결합제 용액, 중화제 및 첨가제를 MEK에서 2154 g 물과 용해기로 완전히 내부혼합하여 제조하고, 이어서 EP 0 101 007에 따라 승압 (1.0 bar)에서 제트 분산기를 통하여 상 역전에 의해 수중유 혼탁액으로 전환하였다. MEK를 진공하에서 증류하였다. 여과 (10 μm) 후, 다음 특성 데이터를 갖는 중합체 분산액을 수득하였다:

유동 시간 (ISO 4-컵, 23 °C): 15 초

고체 함량: 49.7 %

평균 입경 (레이저 상관 분광기): 0.51 μm

유리 전이 온도: 56 °C

분산액 3

1812.0 g의 폴리아크릴레이트 폴리올 A2, 911.4 g의 차단된 폴리이소시아네이트 B1 및 372.1 g의 차단된 폴리이소시아네이트 B2를 2620 g 메틸 에틸 케톤 (MEK)에 용해시키고, 16.0 g의 중화제 디메틸에탄올아민을 첨가하였다. 이어서, 다음 양의 첨가제를 첨가하였다: 22.4 g Byk 348 (유동 촉진제, BYK-Chemie사) 및 67.4 g 유화제 WN (바이엘 AG의 유화제).

유중수 유탕액을 5000 g의 결합제 용액, 중화제 및 첨가제를 MEK에서 2618 g 물과 용해기로 완전히 내부혼합하여 제조하고, 이어서 EP 0 101 007에 따라 승압 (1.0 bar)에서 제트 분산기를 통하여 상 역전에 의해 수중유 혼탁액으로 전환하였다. MEK를 진공하에서 증류하였다. 여과 (10 μm) 후, 다음 특성 데이터를 갖는 종합체 분산액을 수득하였다:

유동 시간 (ISO 4-컵, 23 °C): 15 초

고체 함량: 50.6 %

평균 입경 (레이저 상관 분광기): 0.33 μm

유리 전이 온도: 45 °C

실시예 2

도포 및 특성

투명 코팅의 도포 및 필름 특성이 실시예에 의해 기재되었다.

표 2에 나타낸 다음 첨가제를 분산액 1 내지 3에 첨가하여 도포 점도를 조절하였다:

[표 2]

첨가제	종량% 고체/고체
Byk 348 (유동 촉진제, BYK-Chemie사)	1.5
티누빈(Tinuvin 292) (시바-가이기, 바즐(Ciba-Geigy, Basle)사의 광안정화제, 부틸 디글리콜 아세테이트 중 50 %)	1.0
티누빈(Tinuvin 384) (시바-가이기, 바즐사의 UV 흡수제, 부틸 디글리콜 아세테이트 중 50 %)	1.5
보르시겔 LW 44 (보르쉐(Borchers GmbH)사의 증점제, 물 중 10 %)	0.25

이 방식으로 제조된 코팅 분산액 1 내지 3을 표면에 도포하고, 형성된 물로 쉽게 제거될 수 있는 분말 표면이 실온에서 건조된다.

수성 분산액을 도포 후 즉시 스토빙하는 경우, 우수한 유동성 및 물, 유기 용매 및 화합물에 대한 우수한 내성을 갖는 고광택 코팅 필름이 수득되었다.

제조된 투명 코팅을 통상적인 시판의 공기 믹스 스프레이 건으로 수성 캐소드성 전기침착 코팅으로 예비코팅된 금속 시트에 자동차 원 피니쉬에 통상적으로 사용되는 수성 촉진제 필름 및 수성 블랙 언더코팅 필름으로 도포한다.

도포 후, 실온에서 2 분 동안 증발시키고, 이어서 시트를 150 °C에서 30 분 동안 즉시 경화하였다. 분산액 1 내지 3 기재 투명 코팅 필름의 코팅 특성을 아래 표 3에 나타내었다.

[표 3]

분산액 기재 투명 코팅	1	1	3

필름 두께 (μm)	40	35	30
진자 제동 (코에니그(Koenig) 방법 s)	223	216	204
광택, 20° 미만	91	84	86
방수성, 23 °C C1에서 24 시간	n.o.e.	n.o.e.	n.o.e.
부분 해리 ²⁾ 에 대한 민감성			
크실렌	0	0	0
1 분 노출 MPA	0	0	0
에틸 아세테이트	2	0	1
아세톤	2	2	1
화합물 내성 ³⁾ 1 % 가성 소다	50/50	60/60	51/60
팽윤/에칭, °C 1 % 황산	44/48	51/60	48/51
1) n.o.e. = 관찰가능한 효과 없음			
2) 0 = 최고치 (관찰가능한 효과 없음), 5 = 최저치 (용해된 필름)			
3) 구배 오븐 방법: 코팅의 표면을 구배 오븐 (Byk-Gardner 사)내 상이한 온도에서 30 분 동안 지시된 물질에 노출시킨다. 코팅의 표면을 그 후에 세정하고, 시각 평가를 행한다. 손상은 °C로 표시한다.			
첫 번째 값: 팽윤의 결과로서 제일 먼저 보이는 변화			
두 번째 값: 에칭의 결과로서 제일 먼저 보이는 변화			

본 발명이 예시의 목적으로 앞서 자세히 기재되어 있지만, 자세한 설명은 그 목적을 위한 것이고, 그 변형이 본 발명의 취지와 범위를 벗어남 없이 당업계의 기술자에 의해 만들어질 수 있음을 이해해야 한다.

발명의 효과

본 발명은 코팅 할 표면, 특히 금속성 기재에 분말로 전조되고, 히드록실기-함유 폴리올 및 차단된 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 수성 코팅 조성물 및 이 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것으로서, 이러한 수성 코팅 조성물은 스토빙 후 물, 화합물 및 용매에 대한 높은 내성을 갖는다.