

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C08G 18/65

C08G 18/10

(21) 출원번호

특 1984-0008588

(22) 출원일자

1984년 12월 31일

(30) 우선권주장

570047 1984년 01월 11일 미국(US)

(71) 출원인

아메리칸 사이아나미드 캄파니 존 제이 헤이간

미합중국 뉴우저어지주 웨인시

(45) 공고일자 1993년 05월 26일

(11) 공고번호 특 1993-0004366

(72) 발명자

볼커 디트리크 아렌트

미합중국 뉴우저어지주 08540 프린스턴시 이라르디이 4 번로 코오트 8

(74) 대리인

차윤근, 차순영

심사관 : 강석주 (책자공보 제3273호)(54) 케티민을 함유하는 코팅 조성물**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

케티민을 함유하는 코팅 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 우레탄기를 함유하는 표면 코팅에 관한 것이다.

특히, 실온에서 경화성인 2성분 폴리우레тан 표면코팅에 관한 것이다. 그러한 조성물은 내후성 및 가요성이 우수하고 습기가 많은 환경하에서도 발포 현상과 같은 코팅 필름의 결점을 나타내지 않는 습기 경화성 코팅을 제공한다.

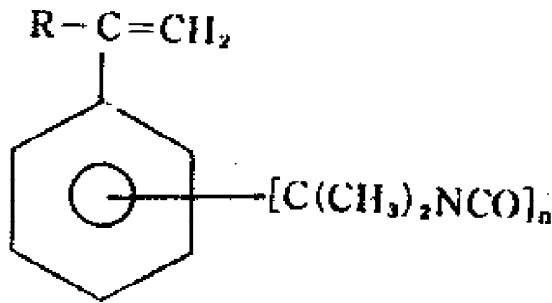
상기 조성물은 보존기간이 길다. 열경화성 폴리아소시아네이트 조성물은 경화시 장식적 폴리우레탄 보호막을 제공한다. 그러나 특히 대규모인 경우(예컨대 자동차 수리, 공업적인 보수 코팅) 양호한 경화상태를 얻기 위해 코팅한 구조물을 오븐 베어킹(oven baking)시키는 것은 실용적이 못된다. 폴리우레탄 표면 코팅, 특히 지방족 이소시아네이트로 부터 유도한 폴리우레탄 표면코팅의 실온경화는 공자의 기술이다. 그러나 이들은 통상적으로 반응성이 낮으므로 이러한 종류의 이소시아네이트를 포함하는 코팅으로, 양호한 실온 경화를 얻기란 곤란하다. 게다가 방향족 이소시아네이트를 사용한 폴리우레탄 코팅물질은 내후성이 불량하며 내후성 개선목적으로 지방족 혹은 지방족 환상 이소시아네이트를 사용하면 실온에서의 경화속도가 느려진다. 그외에, 경화속도를 증가시키기 위해 촉매를 사용하면 공기중의 습기와 이소시아네이트 간에 반응이 일어나고 발포현상과 같은 코팅 필름의 결점이 생기며 보존기간이 단축된다. 따라서 지방족 NCO기를 포함하는 개량된 조성물을 제공할 필요가 생긴다.

본 발명은 그러한 개량된 조성물을 신규의 방식으로 제공한다.

본 발명에 따르면, 하기 두 반응물을 용해시키며 그 자체는 NCO와 비반응성인 용매내에서, (a) 지방족 이소시아네이트기 혹은 이소시아네이트기들을 함유하는, 바람직하게는 분자량 약 400-6,000의 저분자량 중합체와 (b) 디- 혹은 폴리아민의 케티민(ketimine)을 혼합한다. 그후 필요에 따라, 필름을 캐스팅하거나 어떤 소요의 온도, 바람직하게는 실온, 예컨대 20-25°C에서 용매를 증발시킨다. 그후 상기 케티민은 디- 혹은 폴리아민을 서서히 방출하여 경화되어 딱딱하고 강인하며 내용매성인 표면 코팅이 형성된다.

본 발명의 바람직한 한 실시예는, (a) 비방향족 이소시아네이트기를 함유하는 폴리에스테르 폴리우레탄 수지 혹은 폴리에스테르 폴리우레탄수지와, (b) 한 분자내에 적어도 두개의 1차 아미노기를 함유하는 폴리아민 화합물의 아미노기중에서 적어도 하나가 케톤과의 반응으로 차단된(blocked) 케티민 화합물을 혼합하여 얻어지는 습기 경화성 조성물이다.

더욱 바람직한 실시예는 (a) 일반식의 하기와 같은 단량체 2-50몰%와,



(상기 일반식에서 R은 수소 혹은 알킬기 n은 1 또는 2의 정수이다)

상기 단량체와 공중합할 수 있는 에틸렌성 불포화 단량체 98-50몰%를 공중합시켜 얻어지는 이소시아네이트기를 함유하는 공중합체와, (b) 한 분자내에 적어도 2개의 1차 아미노기를 함유하는 폴리아민화합물의 아미노기중에서 적어도 하나가 케톤과의 반응으로 차단된 케티민 화합물을 혼합하여 얻어지는 코팅 조성물이다.

상기 후자의 조성물은 비수성계 내에서의 가사시간(usable time)이 길다. 반면에 피복할 물지에 피복되었을 때 공기중의 습기와 반응하여 즉시 경화반응을 하게 되며 동시에 내후성과 가요성이 우수한 보호막이 형성된다. 광범위한 면에 있어서, 공중합 이소시아네이트(a)는 디- 혹은 폴리이소시아네이트와, 바람직하게는 화학양론적으로 부족한 양의 폴리올, 바람직하게는 디올 혹은 트리올, 혹은 히드록시함유 중합체, 예컨대 아크릴 중합체, 폴리에테르 혹은 폴리에스테르의 첨가 생성물로서 히드록시(OH) 매당량에 대하여 디이소시아네이트(NCO) 약 1몰이 반응하였다.

마찬가지로, 광범위하게, 케티민(b)는 적어도 두개의 일차 아미노(-NH₂)기를 갖는 디- 혹은 폴리아민, 바람직하게는 지방족 폴리아민, 예컨대 에틸렌디아민, 1,6-헥산디아민 등과, 모든 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸에틸케톤 등과의 반응으로 부터 유도될 수 있다. 임의로, R-NH₂+R'CO²R'₂C=N-R+H₂O의 반응에서 생성된 물을 제거하여 보존기간을 개선시킨다.

프리폴리머(prepolymer) 성분(a)를 제조하는데 적절한 다가알콜로는 다음과 같은 단량체 다가알콜이 있다 : 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-헥실렌글리콜, 1,10-데칸디올, 1,2-시클로헥산디올, 2-부텐-1,4-디올, 3-시클로헥산-1,1-디메탄올, 4-메틸-3-시클로헥산-1,1-디메탄올, 3-메틸렌-1,5-펜탄디올, (2-히드록시에톡시)-1-프로판올, 4-(2-히드록시에톡시)-1-부탄올, 5-(2-히드록시프로포시)-1-펜탄올, 1-(2-히드록시 메톡시)2-헥산올, 1-(2-히드록시프로포시)-2-옥탄올, 3-알릴옥시-1,5-펜탄디올, 2-알릴옥시메틸-2-메틸-1,3-펜탄디올, [(4,4-펜틸옥시)-메틸]-1,3-프로판디올, 3-(0-프로페닐페녹시)-1,2-프로판디올, 2,2'-디이소프로필리덴-비스-(P-페닐렌옥시)디에탄올, 글리세린, 1,2,6-헥산트리올, 1,1,1-트리메틸콜에탄, 1,1,1-트리메틸콜프로판, 3-(2-히드록시에톡시)-1,2-프로판디올, 3-(2-히드록시프로필)-1,2-프로판디올, 2,4-디메틸-2-(2-히드록시에톡시)-메틸 펜탄디올-1,5, 1,1,1-트리스[(2-히드록시에톡시)메틸]에탄, 1,1,1-트리스[(2-히드록시 프로포시)메틸]프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 슈크로즈, 락토즈, α-메틸 글루코시드, α-히드록시알킬 글루코시드, 노볼락 수지, 말단기가 히드록시기인 카프로락톤 등.

바람직한 것은 1,1,1-트리메틸콜프로판이다. 비방향족(즉 지방족)이소시아네이트기를 갖는 폴리에스테르 폴리우레탄 및/ 혹은 폴리에테르 폴리우레탄 수지를 함유하는 조성물은, 히드록시 함유 폴리에스테르 혹은 폴리에테르와 과량의 폴리이소시아네이트를 중축합하여 제조한다. 구체적으로 히드록시말단 폴리에스테르(hydroxy-terminated polyester)의 예로는, 다가알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 펜탄디올, 1,6-헥산디올, 도데칸디올, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 네오펜틸 글리콜, 2,2,4-트리메틸 펜탄디올, 수소화 비스페놀 A, 비스페놀 A의 프로필렌 옥사이드 첨가생성물, 글리세린, 트리메틸콜에탄, 트리메틸콜프로판, 펜타에리트리톨 및 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트와, 예컨대 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 디메틸 테레프탈산, 숙신산, 이다프산, 아젤라산, 도데칸 2산, 에이코산 2산, 이합체 산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산무수물, 험산 무수물(Hymic acid anhydride), 메틸 나드산 무수물(methyl Nadic acid anhydride), 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물 및 부탄테트라카르복시산과 같은 다가 카르복시산, 다가 카르복시산 무수물 혹은 다가카르복시산 알킬 에스테르의 반응생성물로서 혼합 비율은 히드록시가 과량이다.

또한 상기 조합에 사용할 수 있는 것으로는 1염기산, 예컨대 지방산, 벤조산 및 3차부틸 벤조산; 1가 알콜, 예컨대 옥탄올, 라우릴알콜 및 올레일알콜; 히드록시카르복시산, 예컨대 히드록시 스테아르산, 파라히드록시벤조산 및 메타히드록시벤조산 등이 있다. 그외에, ε-카프로락ton의 히드록시-말단의 개환 중합체인 폴리카프로락ton 또한 극히 유용한 것이다. 상기의 히드록시기-말단의 폴리에스텔의 수평균 분자량은 다양하게 다를 수 있으나, 200-5,000정도가 바람직하며 300-2,000정도의 저분자량의 것이 더욱 바람직하다.

상기 언급된 히드록시-말단 폴리에테르로서 사용 가능한 것은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시에틸렌 프로필렌 공중합체 폴리에테르 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 등이 있다. 단순선형 폴리에테르 외에, 분자 말단에 적어도 3개의 히드록시기를 가지며 분기구조가 글리세린 혹은 펜타에리

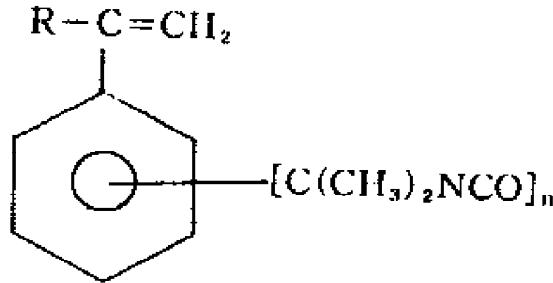
트리톨 등의 다가알콜, 혹은 에틸렌 디아민 등의 폴리아민을 골격내에 가지고 있는 다작용기성 폴리에테르도 사용할 수 있다. 다른 유형의 하드록시 관능성 중합체, 특히 하드록시 폴리메타크릴레이트도 사용할 수 있다. 이들은 상업적으로 구입 가능하며 혹은 기공지의 기술로 제조할 수 있다. 특히 유용한 것은 헨켈사의 G-Cure 867인데 이는 하드록시 함유 폴리아크릴레이트이다. 이소시아네이트 선구물질은, 이소시아네이트기가 방향족환에 직접 결합되어 있지 않은 화합물로 이루어진다. 그러나 방향족기는 구조중 어느곳에나 허용된다.

구체적으로 지방족 환상 디이소시아네이트, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 수소화 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 수소화 툴루엔-디이소시아네이트(TDI), 수소화 크실렌 디이소시아네이트 등; 지방족 폴리이소시아네이트, 예컨대 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리진(Lysine)디이소시아네이트 등과 그외에 NCO기가 방향족 환에 직접 결합되어 있지 않은, 방향족환 함유의 폴리이소시아네이트, 예컨대 크실렌 디이소시아네이트, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha$ -테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha$ -테트라메틸 나프틸렌 디이소시아네이트 등이 있다.

NCO기가 방향족환에 직접 결합되어 있는 이소시아네이트, 예컨대 툴루엔 디이소시아네이트, 디페닐 메탄 디이소시아네이트, 나프틸렌 디이소시아네이트 등은 본 발명에 적당치 않다. 바람직한 화합물의 이소시아네이트기는 2차 혹은 3차 지방족 탄소원자에 결합되어 있다. 특히 바람직한 것은

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha$ -테트라메틸-크실릴렌 디이소시아네이트(m -TMDI로 알려짐). 저분자량의 중합체(a)는 다양한 범위의 분자량을 가질 수 있으나 바람직하게는 400-10,000범위이다. 상기 중합체는 과량의 폴리이소시아네이트와 하드록시 화합물을 축합시켜 제조한다; 예컨대 통상적으로 40-150°C로 가열하면서, 하드록시기와 이소시아네이트기의 혼합비율은 기공지이나 통상 1 : 1.3-1 : 2.5, 바람직하게는 1 : 1.5-1 : 2.0(-OH대 -NCO)로 한다.

본 발명의 한 측면에 있어서, 다음의 일반식을 갖는 단량체, 예컨대, p -이소프로펜일- α, α -디메틸 벤질이소시아네이트, p -에틸렌일- α, α -디메틸벤질이소시아네이트, m -메틸렌일- α, α -디메틸벤질 이소시아네이트, 이소프로펜일- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha$ -테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, 에틸렌일- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha$ -테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트 등을 언급할 수 있다.



(상기식에서 R은 수소 혹은 알킬, 예컨대 C₁-C₆알킬이고, n은 1 또는 2의 정수이다.)

상기 언급된 공중합체에 있어서 이소시아네이트기 함유 단량체의 비율은 약 2-50몰%, 바람직하게는 5-40모%, 특히 바람직하게는 10-30몰%이다.

상기 단량체와 공중합시킬 수 있는 에틸렌성 불포화 단량체의 구체적인 예로는; 아크릴산 에스테르, 예컨대 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 라우릴, 아크릴산 올레일, 아크릴산 시클로헥실, 아크릴산 테트라히드로푸르푸릴, 아크릴산 2-하드록시에틸 및 아크릴산 2-하드록시프로필; 메타크릴산 에스테르, 예컨대 메타크릴산메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 라우릴, 메타크릴산 트리데실, 메타크릴산 올레일, 메타크릴산 스테아릴, 메타크릴산 메톡시에틸, 메타크릴산부톡시에틸, 메타크릴산 시클로헥실, 메타크릴산 벤질, 메타크릴산 테트라히드로푸르푸릴, 메타크릴산 2-하드록시에틸 및 메타크릴산 2-하드록시프로필; 방향족 비닐 단량체, 예컨대 스티렌, α -메틸 스티렌, 비닐톨루엔, 파라메틸스티렌, 및 클로로스티렌; 불포화 2염기산, 예컨대 말레산, 푸마르산, 혹은 이타콘산 등의 모노알킬 혹은 디알킬 에스테르; 니트릴기 함유 단량체, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴; 비스 에스테르, 예컨대 초산 비닐 및 프로피온산 비닐; 불포화 카르복시산 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산 및 크로톤산, 그들의 혼합물 등이 있다. 상기 언급된 에틸렌성 불포화 단량체 중에서 아크릴산 에스테르와 메타크릴산 에스테르가 특히 바람직하다. 또한 전체 단량체의 0-30중량%의 방향족 비닐 단량체와, 아크릴산 에스테르 혹은 메타크릴산 에스테르를 조합 사용하면 광택이 개선된다; 또한 전체 단량체의 5-30중량%의 니트릴기 함유 단량체와, 아크릴산, 메타크릴산, 혹은 방향족 비닐 단량체를 조합 사용하면 중합체 형성을 촉진 시키기에 특히 바람직하다. 이소시아네이트기 함유 공중합체는 바람직하게는 1,000-20,000의 수평균 분자량을 갖는다. 합성은 용액중합, 고상중합, 혼탁 중합 혹은 유화 중합에 의하여 비활성 용매내에서 라디칼을 생성하는 중합 개시제 존재하에 가능하나, 물이 존재하지 않는계에서는 용액 중합 혹은 고상 중합이 특히 바람직하다.

케티민 성분(b)는, 적어도 두개의 1차 아미노기를 갖는 폴리아민 화합물이 아미노기중 적어도 하나는 케톤과의 반응으로 캡핑(capping)된 것이다. 이들은, 예컨대 에틸렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민 및 디에틸렌 트리아민 등의 지방족아민, 예컨대 이소포론디아민, 4,4'-비스아미노메틸시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실프로판, 수소화 크실릴렌디아민, 및 디펜텐디아민 등의 지방족 환상 디아민, 예컨대 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha$ -테트라메틸 크실렌디아민과 같은 지방족 환상디아민, 혹은 아미노기가 방향족환에 직접 결합되어 있지 않은 디아민, 예컨대, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha$ -테트라메틸크실렌디아민 및 크실릴렌 디아민 등과, 케톤, 예컨대 아세

톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온 및 이소포론 등과의 탈수반응에 의해 제조된다. 폴리아민 화합물의 모든 아미노기를 케티민화 함이 바람직하나 분자내의 단지 하나의 아미노기만이 반응될 수 있다. 케티민 화합물 (b)는 습기 존재하에서 케톤을 방출하고 아민으로 전환될 수 있는 잠재적인 아미노 화합물이며 물이 존재하지 않는 코팅물질내의 상기 성분(a)와 반응하지 않지만 피복물 표면에 피복시 상기 케티민은 공기중의 습기와 반응하여 아민으로 전환되어, 종합체(a)내의 이소시아네이트기와 즉시 반응하여 강인한 가교결합 도포막을 형성한다. 이소시아네이트기 함유 종합체(a)와 케티민 화합물(b)는, (a)의 이소시아네이트기 당량과 케티민 화합물(b)의 아미노기(케티민과 유기 아미노기 전체)의 당량은 1 : 0.6-1 : 1.2의 범위, 특히 바람직하게는 1 : 0.7-1 : 1(-NCO대 -NH₂)의 중량비로 혼합 사용된다.

상기 이소시아네이트기 함유 종합체(a)와 케티민 화합물(b)는 통상 물이나 활성 소수를 함유하지 않는 유기용매에 용해하여 사용된다. 적당한 용매는 다양하게 사용할 수 있다. 구체적으로 초산 메톡시에틸 같은 에스테르, 툴루엔, 등이 사용될 수 있다. 이들은 투명니스로 실제적 사용에 제공될 수 있을뿐 아니라, 산화티탄, 산화철, 카본블랙 및 프탈로시아닌 블루 등의 무기안료, 탄산칼슘, 황산바륨, 운모, 알루미나, 실리카, 유리섬유, 벤토나이트 등의 무기총전제, 균열조제(levelling aids), 소포조제 및 분산조제 등의 가공조제 등을 혼합 및 분산시킬 수 있다.

본 발명에 따른 습기경화성 조성물로 제조한 코팅은 가사 시간이 길지만 경화특성이 우수하다. 이들은 다습한 환경하에서도 발포현상과 같은 코팅필름 결점이 없다. 그외에 내후성 및 가요성이 우수하며 예비형성된 유기 도포막 등은 물론 금속, 목재, 플라스틱 및 시멘트로 만든 제품에도 널리 사용될 수 있다. 다음의 비제한적 실시예는 본 발명을 설명해준다 :

공자의 방법으로, 용매로서 툴루엔을 사용하여 아세톤 혹은 메틸이소부틸케톤 등의 케톤과, 에틸렌 디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 혹은 1,4-비스(아미노메틸)-시클로헥산 등의 폴리아민을 반응시켜 케티민을 제조했다. 반응에서 생성된 물은, 약 80°C에서 혼합물을 몇 시간 가열후 혹은 실온에서 며칠간 정지한 후, 분자체로 처리하여 임의로 제거하였다.

프리폴리머 A

m-TMXDI 300.4g(1.23몰), 트리메틸辱프로판 50g(0.373몰) 및 디부틸틴 디라우레이트 0.015%(전체중량기준)의 혼합물을 건조 질소 존재하, 80°C에서 4시간 가열하여 15.9%의 NCO를 함유하는 첨가생성물 혹은 프리폴리머를 제조하였다.

프리폴리머 B

p-TMXDI 259g(1.06몰), 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜(수평균분자량 970) 500g(0.515몰) 및 디부틸틴 디라우레이트 0.010%(전체중량기준)의 혼합물을 건조 질소 존재하, 80°C에서 4시간 가열하여 5.9%의 NCO를 함유하는 프리폴리머를 제조하였다.

[실시예 1-5]

상기 제조한 프리폴리머를 초산 메톡시에틸 용매로 희석하고 케티민과, 혹은 대조목적상 해당 아민과 혼합하였다. NCO 당량과 아민당량(아민에 실제적으로 존재하거나 케티민으로 부터 잠재적으로 얻을 수 있는)의 비는 각 경우 약 1 : 0.95였다. 혼합물의 보존기간이 충분히 길 경우 필름을 제조하였다. 사용한 배합 및 결과가 표 1에 나와있다.

[표 1] 이소시아네이트기 함유 프리폴리머 및 케티민의 조성물

조성물(중량부)	실 시 예	1A*	1	2	3A*	3	4	5A*	5
37.4중량부의 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -페토라네팅-메타크릴란 디이소시아네이트와 62.6중량부의 폴리에트파메틸렌에테르 글리콜에틸렌디아민의 트리폴리머		100	100	100	100	100	100	100	100
에틸렌 디아민	6.54	—	—	—	—	—	—	—	—
에틸렌 디아민/아세톤 케티민(물 제거됨)	—	19.2	—	—	—	—	—	—	—
에틸렌 디아민/아세톤 케티민(물 제거됨)	—	—	15.3	—	—	—	—	—	—
1,6-헥산디아민	—	—	—	7.7	—	—	—	—	—
1,6-헥산디아민/아세톤 케티민(물 제거됨)	—	—	—	—	15.4	—	—	—	—
1,6-헥산디아민/아세톤 케티민(물 제거됨)	—	—	—	—	—	21.1	—	—	—
1,4-비스(아미노에틸)시클로헥산	—	—	—	—	—	—	9.5	—	—
1,4-비스(아미노에틸)시클로헥산/아세톤 케티민(물 제거됨)	—	—	—	—	—	—	—	14.8	—
특 성									
보존기간(분)		1.5	1.5	4.5	0.17	0.25	25	0.2	25
건조시간(분)		필름 비형성 90	180	필름비형성 5	90	필름 비형성 90			

* 대조표준

표 1의 자료에서, 케티민 대신에 유리아민을 사용하면 보존기간이 너무 짧아 비실용적이다. 반면에 케티민, 특히 반응으로 생성된 물이 제거된 것의 경우, 보존기간이 적절하고 실온에서 3시간 이내에 건조되는 필름을 얻을 수 있다.

[실시예 6-8]

폴리아크릴레이트의 OH당량당 m-TMXDI 1몰의 비율로, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -테트라메틸-m-크릴란 디이소시아네이트(m-TMXDI)와, 시판되는 히드록시 함유 폴리아크릴레이트인 G-Cure 867(핸켈사 제품)의 반응으로 프리폴리머를 제조하였다. 반응 조건과 촉매는 실시예 1-5에서와 같다. 용액의 일부를, m-TMXDI 반응한 프리폴리머의 NCO매 당량에 대하여 케티민 질소 1의 비율로, 각 케티민의 툴루엔과 혼

합하였다. 사용한 배합과 결과는 표 2에 나와 있다.

[표 2] 이소시아네이트기 함유 프리폴리머 및 케티민의 조성물

조성물(중량부)	실 시 예	6	7	8
$\alpha, \alpha', \alpha''$ -테트라메틸-에타-크실릴렌 디이소시아네이트 프리폴리머와 험드록시 광능성 폴리아크릴레이트	84.0	81.1	89.0	
1,4-비스(아이노에틸) 시클로헥산/아세톤 케티민	16.0	—	—	
1,6-헥사메틸렌디아민/에틸이소부틸케톤 케티민	—	18.9	—	
에틸렌 디아민/아세톤 케티민	—	—	10.7	
모다콜로우(유동 추진제)*	—	0.5	0.5	
셀룰로즈 아세테이트 부티레이트*	—	0.5	0.5	
용매 특성				
보존기간(분)	2.5	2.0	1.0	
건조시간(분)	5.0	3.0	2.0	
필름특성(23°C에서 일주일 경과)				
두께(밀)	1.0	1.0	1.0	
연필 경도	H-2H	H-2H	H-2H	
60°C 공백	41	133	114	
케티에틸 케톤, 제거 마찰 횟수	200	50	<200	
데이프 배기 부착성(0~10(완전))	7	7	7	

a. 10% 툴루엔 용액의 부(parts)

b. 20% 메틸 에틸 케톤 용액의 부

[실시예 9-14]

상기 프리폴리머 B 제조에 사용하는 통상적인 절차에 의해 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -테트라메틸-m-크실릴렌 디이소시아네이트와 분자량 1000의 폴리카프로락톤으로 부터 프리폴리머를 제조하였으며, 이를 PCL-TMXDI로 지칭한다. m-TMXDI와 1,1,1-트리메틸프로판을 3 : 1의 몰비로 반응시켜 유사한 방법으로 프리폴리머를 제조했으며, TMP-TMXDI로 지칭한다.

상기 프리폴리머를 다양한 비율로 혼합하고 NCO기 매당량에 대하여 케티민 질소의 1당량의 비율로, 상기한 에틸렌디아민과 아세톤(물 제거됨)의 케티민과 조합한다. 최종 혼합물을 초산 메톡시에틸로 50% 고체로 회석하여 코팅 조성물을 제조하였다. 알루미늄 시험 판넬상에서 필름으로 제조하였다. 시험하기전 실온에서 2주간 정지시켰다. 사용된 배합과 결과는 표 3에 나와 있다.

[표 3]

이소시아네이트기 함유 프리폴리머 및 케티민의 조성물

실 시 예	9	10	11	12	13	14
<u>조성(당량)</u>						
프리폴리머	1	1	1	1	1	1
PCL-TMXDI(중량부)	(100)	(100)	(70)	(50)	(30)	(0)
TMP-TMXDI(중량부)	(00)	(00)	(30)	(50)	(70)	(100)
에틸렌디아민/아세톤의 케티민	1	1	1	1	1	1
<u>특성</u>						
보존기간(분)	>60	>60	30	10	<12	<2
건조시간(분)	ND	ND	45	20	12	2
<u>필름두께</u>						
두께(밀)	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7
연필경도	F-H	H-2H	H-2H	2H-3H	2H-3H	3H-4H
역충격 강도(in-1b)	>78	>78	60	70	>70	>50
<u>밴드릴 굽곡(Mandrel flex) 1/8인치</u>						
P-합격, F-불합격	P	P	P	P	P	F
데이프 부착성시험(0~10(완전))	10	10	10	10	10	10

표 3의 결과로부터, 작용기성을 적절히 조절하여 양호한 경도와 가요성 그리고 우수한 내용매성과 함께 기타 우수한 특성과 실온에서 적절한 시간내에 경화되는 성질을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[제법 1]

분자량 550의 3작용기성 폴리카프로락톤(Daicel사 제품 No. 305) 550중량부, 이소포론 디이소시아네

이트 594중량부 및 용매로서의 초산 에틸 763중량부를, 환류냉각기, 교반기 및 온도계가 장치된 반응기에 가하고 90°C에서 7시간 가열, 혼합하였다. 이소시아네이트 말단 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 60중량% 용액을 얻었다. 이소시아네이트기의 양은 용액 1000g 중에 1.26당량이었다.

[제법 2]

1,4-부탄디올과 아디프산의 말단 하드록시기 폴리에스테르 수지(수평균 분자량 690) 690중량부, 트리메틸글로판 134중량부 및 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸 메타크실릴렌 디이소시아네이트 854중량부의 혼합물을 제법 1의 반응기에 첨가하고 120°C에서 5시간 가열한 후 초산 에틸 560중량부와 툴루엔 560중량부를 첨가하여 희석하였다. 이소시아네이트 말단 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 60중량% 용액을 얻었다. 이소시아네이트기의 양은 용액 1000g 중에 0.72당량이었다.

[제법 3]

분자량 1000의 폴리테트라메틸렌 글리콜 1000중량부, 트리스 하드록시에틸 이소시아뉴레이트 171중량부, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 168중량부 및 수소화 디페닐 메탄 디이소시아네이트 H₁₂ (MDI) 750중량부의 혼합물을 제법 1의 반응기에 첨가하고 80°C에서 2시간 가열, 교반하면서 반응시키고 다시 120°C에서 3시간 반응시킨 후 745중량부의 초산 에틸과 745중량부의 툴루엔을 가하여 희석하여 이소시아네이트 말단 폴리에테르 폴리우레탄 수지의 60중량%를 얻었다. 이소시아네이트기의 양은 용액 1000g 중에 1.44당량이었다.

[제법 4]

분자량 400의 폴리프로필렌 글리콜 400 중량부, 분자량 530의 선형 폴리카프로락톤(상품번호 205호, Daicle사 제품) 530중량부, 및 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha''$ -헥사메틸 메시틸렌 트리이소시아네이트 981중량부의 혼합물을 제법 1의 반응기에 가하고 120°C에서 5시간 반응시키고 메틸 에틸 케톤 635g과 툴루엔 635g를 가하여 희석하였다. 폴리에테르 및 폴리에스테르 골격을 모두 포함하는 이소시아네이트 말단의 폴리우레탄 수지의 60중량% 용액을 얻었다. 이소시아네이트기의 양은 용액 1000g 중에 1.57당량이었다.

[제법 5-8]

표 4에 나와 있는 제법 5-8의 폴리아민, 케톤 및 기타 원료 물질을, 교반기, 물 분리장치가 부착된 콘덴서 및 온도계가 장치된 반응속에 가하고 제법 5-7의 경우 110-115°C에서 제법 8의 경우 75°C에서 8시간 반응시켰다. 제법 5-7의 경우 용매는 환류시키고, 생성된 물은 분리제거했다; 제법 8의 경우 생성된 물은 분자체에 흡착시켜 제거하고 분자체는 반응 후 여과제거했다. 각 제법의 반응 생성물을 감압하 더욱 농축하고 조절하여 50중량% 용액을 얻었다. 케티민, 전환율은 핵자기 공명 분석하여 측정했고 각 반응 생성물 용액의 전체 아미노기 함량(케티민과 유리 아미노기의 전체는 용액 1000g 중의 당량수로 표시되었다)은 염산 적정방법으로 측정하였다.

결과는 표 4에 있다.

[표 4]

케티민의 제법

제법	5	6	7	8
<u>조성물(중량부)</u>				
에틸렌 디아민	60	—	—	—
헥사에틸렌디아민	—	116	—	—
이소포론디아민	—	—	169	—
수소화 크실릴렌디아민	—	—	—	142
메틸 이소부틸 카본	500	500	500	—
메틸 에틸 케톤	—	—	—	360
툴루엔	100	100	100	—
분자체	—	—	—	100
케티민 전환율(물 %)	96	94	58	80
50% 용액의 아민 함량(당량/1000g)	4.59	3.70	3.79	4.39

[실시예 15-23]

코팅 조성을 위한 다음의 통상적 절차를 사용했다. 제법 1-4에서 제조한 이소시아네이트-말단 폴리우레탄 수지 용액 167중량부에, 산화티탄 100중량부, 툴루엔 83중량부, 초산 에틸 70중량부, 에틸렌 글리콜 모노에틸 아세테이트 30중량부 및 실리코운 균형제(silicone system leveling agent) 0.1중량부를 첨가하고 샌드밀(sand mill)로 1시간 분산을 행한 후 생성물을 제거하였다. 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 수지의 안료 분산제가 얻어졌다. 다음, 상기 각 안료 분산제 45중량부에, 표 5에 주어진 혼합비율로, 표 4에 나타난 제법 5-8의 케티민 화합물을 용액을 가하였다.

본 발명의 습기경화성 코팅 조성을 제조되었다. 표 5에 실시예 15-23이 기재되어 있다.

[표 5]

이소시아네이트 함유 프리폴리머 및 케티민

실시예	이소시아네이트 말단 폴리우레탄 수지의 유형	케티민 화합물 용액의 혼합양			
		제법 5	제법 6	제법 7	제법 8
15	제법 1	4.5	—	—	—
16	제법 1	—	5.1	—	—
17	제법 1	—	—	5.5	—
18	제법 1	—	—	—	3.8
19	제법 2	—	3.2	—	—
20	제법 3	4.2	—	—	—
21	제법 3	—	5.8	—	—
22	제법 4	—	7.0	—	—
23	제법 4	—	—	—	5.4
23A*	제법 1	—	미사용	—	—
23B*	제법 2	—	미사용	—	—
23C*	제법 2	—	5.8	—	—

* 비교

[제법 1A]

제법 1에서 제조한 이소시아네이트 말단 폴리에스테르 수지의 60중량% 용액을 사용하여 상기 약술된 절차에 따라 안료분산체를 제조했다; 상기 안료 분산체 45중량부에 반응 촉진제로서 디부틸틴 디라우레이트 0.05중량부를 가하였다; 비교 목적의 습기경화성 코팅물질을 제조하였다(실시예 23A*, 표 5)

[제법 2A]

제법 1에서와 유사한 반응기에서 분자량 550의 3작용기성 폴리카프로락톤 550중량부에, 톨릴렌 디이소시아네이트 470중량부와, 용매로서 초산에틸 680중량부를 가하고 그 혼합물을 70°C에서 6시간 가열, 혼합하였다. 방향족 이소시아네이트-말단 폴리에스테르 폴리 우레탄의 60중량% 용액을 얻었다. 이소시아네이트기의 함량은 용액 1000g중에 1.42당량이었다. 상기와 똑같은 방식으로 상기 수지용액으로 부터 안료 분산체를 제조하였고, 상기 안료 분산체 45중량부에 디부틸틴 디라우레이트 0.05중량부를 첨가하여, 비교 목적의 습기 경화성 코팅물질을 제조하였다(실시예 23B, 표 5).

[제법 3A]

제법 2A에서 제조한 안료 분산체 45중량부에 케티민 화합물(제법 6의 용액) 5.8중량부를 가하여 비교 목적의 습기 경화성 코팅물질(실시예 23C*, 표 5)을 제조하였다.

표 5에 주어진 실시예 15-23 및 23A-23C의 코팅물질을 0.3mm 두께의 주석 시이트상에 스프레이 피복하여 건조 코팅 필름 두께가 30 μ 되도록 하고 25°C, 상대 습도 60% 조건하에서 건조 후 코팅 필름의 물리적 특성을 조사하였다. 또한 40°C, 상대습도 90% 조건하에서 정지한 후 코팅 필름의 상태를 조사했다. 또한, 각 코팅물질의 가사시간을 측정했다. 각 코팅물질을 유리병 속에 봉입하고 25°C에서 결화 시간을 측정하였다.

상기 측정 결과는 표 6에 주어져 있다.

[표 6]

특성

실시 예	셀화시간 (시 간)	경화특성 (25°C, 60% RH)			다습조건하 코팅표면상태 ^b	연필 경도 ^c	코팅필름 ^d 신장율 ^e	광택도	내후성 ^f 광택보지율 ^f
		8시간	16시간	24시간					
15	40	50<	50<	50<	양호	3H	120%	92	84
16	52	50<	50<	50<	양호	2H	200%	95	84
17	60	40	50<	50<	양호	3H	140%	95	86
18	32	50<	50<	50<	양호	3H	80%	95	86
19	96	32	50<	50<	양호	2H	300%	97	87
20	48	50<	50<	50<	양호	3H	70%	95	82
21	54	50<	50<	50<	양호	3H	120%	93	79
22	32	50<	50<	50<	양호	3H	80%	92	72
23	28	50<	50<	50<	양호	3H	50%	90	68
23A*	120	5	8	20<	부분팽윤	2H	40%	96	75
23B	72	18	30	50<	전표면팽윤	F	25%	92	18
23C	12	50<	50<	50<	부분팽윤	3H	60%	88	21

주 : a. 경도 특성의 경우, 메틸에틸케톤에 침지한 천으로 코팅 필름 표면을 마찰하여 코팅 필름이 제거될 때까지의 마찰횟수로 표시했다.

b. 다습조건하 코팅 표면 상태는, 분무 후 40°C, 90% 상대습도하에서 1일간 정치시킨 후 측정하였다.

c. 연필 경도는 코팅 일주일 후 측정함.

d. 코팅 필름을 코팅 일주일 후 수은 아말감법으로 분리하였고 인장강도 시험기기로 최대 신장을 측정하였따.

e. 내후성은, QUV 테스터로 500시간 조사한 후 광택보지율(gloss retention rate)(%)로 나타냈다.

[제법 9-13]

교반기, 환류냉각용 관, 온도계 및 적하용기(dropping vessel)가 장치된 반을기에 툴루엔 80중량부와 메틸이소부틸 케톤 20중량부를 도입했다; 85°C로 가열 후, 표 1에서의 단량체와 중합개시제로 이루어진 혼합물을 교반하면서 4시간 동안 적하용기로 부터 적가하였다. 반응용액의 온도를 85-90°C로 유지하고 적가 종말시에 중합개시제인 아조비스이소부티로 니트릴 0.3중량부를 다시 가하고 상기 온도에서 4시간 반응을 계속하여 이소시아네이트기 함유 공중합체 용액을 얻었다. 각 제법 번호별로 얻어진 공중합체 용액의 고체 성분 함량, 점도 및 함유 이소시아네이트기의 양(당량/1000g)이 표 7에 기재되어 있다.

[표 7]

제 법	9	10	11	12	13
m-아소프로펜일- α , α -디메틸 벤질 이소시아네이트	15	25	—	—	—
p-아소프로펜일- α , α -디메틸 벤질 이소시아네이트	—	—	15	—	—
m-에틸렌일- α , α -디메틸 벤질 이소시아네이트	—	—	—	30	—
이소프로펜일- α , α , α' , α' -데트라메틸 크릴렌 디이소시아네이트	—	—	—	—	10
메타크릴산 메틸	40	—	20	—	30
메타크릴산 n-부틸	20	—	—	—	10
아크릴산 에틸	—	15	—	20	—
아크릴산 n-부틸	25	20	40	20	40
메타크릴산 시클로헥실	—	—	—	10	—
스티렌	—	20	—	20	—
p-메틸 스티렌	—	—	15	—	—
아크릴로니트릴	—	20	10	—	10
아크릴로니트릴	—	20	10	—	10
아조비스 이소부티로니트릴	1	1	1	1	1
고체 성분 함량(중량%)	48.5	50.2	50.0	48.7	49.0
점도(cps/25°C)	1100	2200	1900	1700	900
이소시아네이트 함량(당량/1000g)	0.37	0.62	0.37	0.80	0.35

[실시예 24-23]

통상적 절차로서 표 7에 기재되어 있는 제법 9-13의 각 공중합체 용액 100중량부에, 산화티탄 50중량부, 툴루엔 50중량부, 초산 에틸 50중량부 및 실리코운 균염제 0.1중량부를 첨가했다; 샌드밀로 1시간 동안 분산을 행하여 각 경우 이소시아네이트기 함유 공중합체의 안료 분산체를 얻었다. 다음, 표 8에 기재된 혼합 비율에 따라, 표 4에 주어진 케티민 화합물을 용액과 상기 안료 분산체 27중량부를 혼합하고 본 발명의 코팅 조성물로 이루어지는 코팅물질을 제조하였다.

[표 8]

이소시아네이트 함유 프리폴리머 및 케티민

실시예 번호	안료 분산상태의 이소시아네이트기 함유 중합체의 제법 번호	케티민 화합물 용액의 혼합양			
		제법 5	제법 6	제법 7	제법 8
24	제법 9	—	1.0	—	—
25	제법 9	—	—	0.9	—
26	제법 10	1.3	—	—	—
27	제법 10	—	1.6	—	—
28	제법 10	—	—	1.6	—
29	제법 10	—	—	—	1.4
30	제법 11	0.8	—	—	—
31	제법 12	—	1.8	—	—
32	제법 13	—	1.0	—	—
33*	비교목적의 코팅물질	—	—	—	0.8

* 대조 표준

[제법 33A*]

메타크릴산 메틸, 스티렌, 아크릴산 부틸 밑 메타크릴산 2-히드록시에틸의 공중합체의 50% 툴루엔 용액 100중량부(상기 50% 용액의 히드록시기 함량은 0.62당량/1000g이고 점도는 1500cps/25°C이다)에, 산화티탄 50중량부, 툴루엔 50중량부, 초산에틸 50중량부, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 20중량부 및 실리코운 균염제 0.1중량부를 가했다; 샌드밀로 1시간 동안 분산을 행하여 이소시아네이트기 함유 공중합체의 안료 분산체를 얻었다.

상기 분산제 27중량부에 변성 핵사메틸렌 디이소시아네이트(상품명 Desmodur N, Bayer사 제품)의

75% 초산 에틸 용액, 1.4종량부를 가하여 비교 목적의 코팅물질을 제조하였다. 전술한 코팅물질 24-33A의 각각을 스프레이로 0.8mm 강철판에 도포하여 필름 두께가 약 30 μ 정도가 되도록 하였으며, 25°C, 50% 상대 습도하에서 건조를 행하였다.

상기 코팅물질을 유리병에 봉입하고 25°C에서 결화 시간을 측정하여 각 가사시간을 측정했다. 각 코팅 재료 및 필름의 시험 결과는 표 9에 기재되어 있다.

[표 9]

이소시아네이트 함유 폴리머 및 케티민 특성

실 예	가사시간(결화시간) 시 간	결 화 특 성			연 필 정 도	가요성 ERICHSEN	광 택 도 60°C	내 후 성, 광 택 도 보 지 율
		1일 후	2일 후	4일 후				
					mm		%	
24	48	50<	50<	50<	2H	6.0	89	90
25	50	45	50<	50<	2H	4.5	91	92
26	24	50<	50<	50<	3H	3.5	90	84
27	28	50<	50<	50<	2H	5.8	92	83
28	30	50<	50<	50<	2H	4.7	92	87
29	18	50<	50<	50<	3H	3.0	93	80
30	36	50<	50<	50<	2H	4.0	92	88
31	32	50<	50<	50<	3H	5.2	94	85
32	60	40	50<	50<	2H	6.3	87	90
33	32	36	50<	50<	2H	4.8	89	83
33A*	9	12	20	40	2H	1.8	90	78

* 대조표준

** 표 6의 주석 참조

상기 상술한 설명에 비추어 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명에 다양한 변화를 가할 수 있을 것이다. 그러한 변화는 특허청구의 범위의 의도 범위내에 속한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 이소시아네이트기가 지방족 탄소원자에 결합되어 있는 저분자량의 중합체; (b) 디-혹은 폴리아민과 케톤의 케티민 반응 생성물로 이루어지는 습기경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분(a)가, 지방족 탄소원자에 결합된 이소시아네이트기를 함유하는 화합물과, 화학양론적으로 부족한 양의 물, 유기 디올 또는 유기 폴리올, 혹은 히드록시 함유 중합체와의 첨가 생성물로 이루어지는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 히드록시 함유 중합체가 폴리에스테르 폴리에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 혹은 그들의 혼합물로 이루어지는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 성분(a)가 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'-$ 테트라메틸-메타-크실릴렌 디이소시아네이트의 첨가 생성물인 조성물.

청구항 5

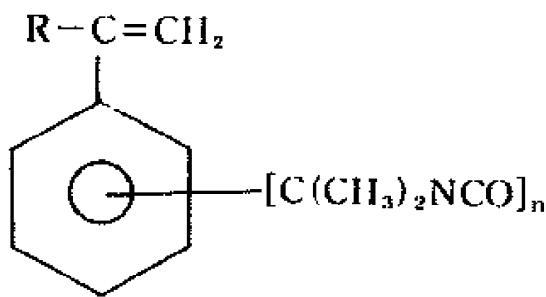
제1항에 있어서, 상기 성분(a)가 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'-$ 테트라메틸-메타-크실렌 디이소시아네이트와 1,1,1-트리메틸辱프로판, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 히드록시 함유 폴리아크릴레이트, 폴리카프로락톤 혹은 그들의 혼합물의 첨가 생성물인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 성분(a)가 폴리에스테르 폴리우레탄 혹은 폴리에테르 폴리우레탄으로서 이들의 각각은 지방족 탄소원자에 결합된 이소시아네이트기를 함유한 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 성분(a)가, 일반식이 하기와 같은 단량체 2-50중량%와,



상기 일반식에서 R은 수소 혹은 C_1-C_6 알킬기이고 n은 1 또는 2의 정수이다.

상기 단량체와 공중합시킬 수 있는 에틸렌성 불포화 화합물을 50-98중량%를 공중합시켜 얻어지는 공중합체로 이루어지는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 케티민 성분(b)가 지방족 디-혹은 폴리아민과 지방족 케톤으로 부터 유도되는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 케티민 성분(b)가 에틸렌 디아민, 1,6-헥산디아민 혹은 1,4-비스(아미노 메틸)시클로헥산과 아세톤 혹은 메틸 이소부틸 케톤으로 부터 유도되는 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 케티민 성분(b)에 반응으로 생성된 물이 실질적으로 존재하지 않는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 또한 (c) 성분(a)와 (b)를 용해시킬 수 있으며 이소시아네이트기와는 비반응성인 액상 매체를 포함하는 조성물.

청구항 12

(1) (a) 지방족 탄소원자에 결합된 이소시아네이트기를 함유하는 저분자량의 중합체; (b) 디-혹은 폴리아민과 케톤의 케티민 반응 생성물, 및 (c) 성분(a)와 (b)를 용해시키며 이소시아네이트기와는 비반응성인 액상 매체로 이루어지는 코팅 조성물의 제조 단계; (2) 도포할 기질상에 상기 조성물의 필름을 캐스팅하고 필름으로 부터 액상 매체를 제거하는 단계; (3) 충분한 시간과 습기를 가하여 상기 조성물을 경화시켜 강하고, 강인하며 내용매성의 표면 코팅을 제조하는 단계들로 이루어지는 기질을 도포하는 방법.