



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월24일
(11) 등록번호 10-1729803
(24) 등록일자 2017년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/672 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/676 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01)
C08J 11/26 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7012186
(22) 출원일자(국제) 2010년11월12일
심사청구일자 2015년07월21일
(85) 번역문제출일자 2012년05월11일
(65) 공개번호 10-2012-0100987
(43) 공개일자 2012년09월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/067367
(87) 국제공개번호 WO 2011/058130
국제공개일자 2011년05월19일
(30) 우선권주장
09175912.6 2009년11월13일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US20020115817 A1*
JP2002003552 A*
KR1020050086566 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
올넥스 벨지움 에스.에이.
벨기에 안데를레히트 스쿼어 마리 쿼리 11 (우:1070)
(72) 발명자
모앵 퀵
벨기에 비-1640 진트-게네지우스-로테 디스트릭트 이스포겔란 30
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 민병욱

(54) 발명의 명칭 코팅용 폴리에스테르

(57) 요약

본 발명은 재생 자원 및/또는 재활용 물질로부터 제조될 수 있는 폴리에스테르, 이의 용도 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, (e) 테레프탈산 및/또는 이소프탈산, (f) 에틸렌 글리콜, (g) 디안히드로헥시톨, 및 (h) 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산의 부분을 포함하는 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르가 제공되며; 상기 폴리에스테르는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 바와 같은 400 내지 15000 달톤, 보다 바람직하게는 550 내지 15000 달톤의 수 평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 폴리에스테르는 기본적으로, 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 재생 다중산 및/또는 폴리올로부터 제조될 수 있다. 본 발명은 또한, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및/또는 폴리에틸렌 이소프탈레이트와 디안히드로헥시톨과의 글리콜리시스를 통해 상기 폴리에스테르를 제조하는 방법을 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 테레프탈산, 이소프탈산, 또는 테레프탈산 및 이소프탈산,
- (b) 에틸렌 글리콜,
- (c) 디안히드로헥시톨, 및
- (d) 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산

의 부분을 포함하는 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르로서, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 바와 같은 400 내지 15000 달톤의 수 평균 분자량을 갖고 비-열가소성인 폴리에스테르.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로:

- (a) 10 중량% 내지 80 중량% 의 테레프탈산 부분, 이소프탈산 부분, 또는 테레프탈산 부분 및 이소프탈산 부분,
 - (b) 5 중량% 내지 35 중량% 의 에틸렌 글리콜 부분,
 - (c) 5 중량% 내지 40 중량% 의 디안히드로헥시톨 부분,
 - (d) 5 중량% 내지 40 중량% 의 선형 사슬 디카르복실산 부분, 및
 - (e) 0 중량% 내지 40 중량% 의 하나 이상의 다른 폴리올 (e1) 부분, 하나 이상의 다른 다중산 (e2) 부분, 또는 하나 이상의 다른 폴리올 (e1) 부분 및 하나 이상의 다른 다중산 (e2) 부분,
- 을 포함하는 폴리에스테르.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 디안히드로헥시톨이 이소소르비드인 폴리에스테르.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 폴리에스테르로부터 제조된 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 폴리에스테르를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 6

제 5 항에 따른 코팅 조성물로 일부 또는 전체 코팅된 물품.

청구항 7

- (1) 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 이소프탈레이트, 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 이소프탈레이트와 디안히드로헥시톨과의 글리콜리시스 단계, 이후
- (2) 필요하다면, 하나 이상의 추가적인 단계

를 포함하는 폴리에스테르 제조 방법으로서, 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성이며, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 바와 같은 400 내지 15000 달톤의 수 평균 분자량을 갖는 폴리에스테르를 제조하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 단계 (2) 가 이전에 획득한 히드록실-관능성 폴리에스테르의 사슬 연장 단계, 카르복실화 단계, 또는 사슬 연장 및 카르복실화 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 사슬 연장, 카르복실화, 또는 사슬 연장 및 카르복실화에 대해 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산을 사용하는 방법.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (1) 에서 사용한 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 이소프탈레이트, 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 이소프탈레이트를 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 상기 폴리에틸렌 이소프탈레이트, 또는 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 이소프탈레이트를 포함하는 물질의 형태로 제공하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 물질이 재활용 물질인 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 재활용 물질이 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 방법.

청구항 13

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 디안히드로헥시톨이 바이오-기반 공급원료로부터 수득한 이소소르비드인 방법.

청구항 14

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 이에 따라 수득한 히드록실-관능성 폴리에스테르 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르를 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르로 전환하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, (메트)아크릴로일기 앤드-캡핑된 폴리에스테르를 다이소시아네이트와 히드록실알킬(메트)아크릴레이트, 및 히드록실-관능성 폴리에스테르의 말단 히드록실기와의 반응, 또는 (메트)아크릴산과 하이드록실-관능성 폴리에스테르의 말단 히드록실기와의 반응으로부터 수득하는 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, (메트)아크릴로일기 앤드-캡핑된 폴리에스테르를 글리시딜(메트)아크릴레이트 및 카르복실-관능성 폴리에스테르의 말단 카르복실기의 반응으로부터 수득하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 재생 자원 및/또는 재활용 물질로부터 제조될 수 있는 폴리에스테르, 이의 용도 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 카르복실-, 히드록실- 및 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르 및 이의 코팅용 수지 및/또는 결합제에서의 용도는 널리 기재되어 있다.

[0003] 이의 원재료 대부분은 주로 비-재생 자원에서 유래한다. 비-재생 자원은 토양에서 채취되며, 채취되고 나면 대체되지 않는다. 일부 비-재생 자원의 대체 면에 있어서의 지속가능한 경로는 재활용인데, 이는 다시 사용될 선사용물로부터 출발 물질이 회수된다는 것을 의미한다.

[0004] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름 또는 바틀 스크랩 (bottle scrap) 의 용도는 분말 코팅용 폴리에스테르를 포함하는 다양한 적용에서 기재되어 있다.

[0005] DD 295,647 은 높은 수 평균 분자량 PET 폐기물 다중산과 폴리올을 반응시켜 수득한 분말 코팅용 카르복실 관능

성 폴리에스테르의 합성에 관한 것이다.

- [0006] DE 1,913,923 은 히드록실 관능성 폴리테레프탈레이트 및 카르복실 관능성 폴리테레프탈레이트를 혼합하여 제조된 열경화성 폴리테레프탈레이트 결합체를 개시하고 있다. 두 폴리테레프탈레이트 모두 PET 와 알코올과의 글리콜리시스 (glycolysis) 로부터 수득된다.
- [0007] 비-재생 자원은 또한 재생 자원에 의해 대체될 수 있다 (부분적으로 또는 완전히). 재생 자원에 대한 산업적 관심은 화석 연료 기재 공급원료 결핍의 환경적 결과의 자각에 의해 유도된다.
- [0008] WO 2008/031592 는 이소이디드, 및 디카르복실산 또는 디카르복실산 무수물의 혼합물로부터 폴리에스테르를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 유일한 다중산으로서 숙신산으로부터, 및 유일한 폴리올로서 이소소르비드로부터 생성된 폴리에스테르로부터 수득된 코팅만이 분말 코팅에 허용가능한 유연성 및 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0009] WO 2006/102279 에서, 폴리에스테르의 제조에 있어서의 이소이디드 및 이소소르비드의 용도가 기재되어 있다. 280℃ 의 반응 온도 및 더 높은 반응 온도가 여기에 보고되어 있다.
- [0010] 용이한 방식으로 재활용 물질 및/또는 재생 자원로부터 제조될 수 있으며 다양한 유형의 코팅에서 사용될 수 있는 폴리에스테르에 대한 지속된 요구가 존재한다.

발명의 내용

- [0011] 이러한 배경에 대해서, 이제 발명자는 테레프탈산 및/또는 이소프탈산 부분, 에틸렌 글리콜 부분, 디안히드로헥시톨 (예를 들어 이소소르비드) 부분, 유리하게는, 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산 부분을 포함하는 폴리에스테르를 제공한다.
- [0012] 본원에서 사용된 바와 같은 "부분 (moiety)" 은 단량체 단위를 의미한다.
- [0013] 유리하게는 본 발명의 폴리에스테르는 비-열가소성이다. 열경화성 폴리에스테르가 바람직하나, 방사선 경화성 폴리에스테르가 또한 가능하다.
- [0014] 본 발명의 폴리에스테르는 코팅의 결합제 시스템의 일부로서 사용될 수 있으며, 이의 분말 코팅은 단지 하나의 예이다. 그러나, 본 발명에 따른 폴리에스테르는 또한 액체 코팅 조성물에서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 액체 코팅 조성물은 수계형 (water-borne) 또는 용제형 (solvent-borne) 일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 폴리에스테르를 제조하기 위한 방법이 본 발명에서 추가로 제공된다.
- [0016] 특히, 폴리에스테르를 제조하기 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은 (1) 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및/또는 폴리에틸렌 이소프탈레이트와 디안히드로헥시톨과의 글리콜리시스의 단계를 포함하며, 필요하다면, (2) 하나 이상의 추가적인 단계, 보다 특히 하나 이상의 추가적인 반응 단계가 뒤따른다. 단계 (1) 에서 하나 이상의 다른 폴리올 (예를 들어 글리세롤 및/또는 소르비톨) 이 디안히드로헥시톨 (예를 들어 이소소르비드) 에 추가로 사용될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 방법으로, 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성이며, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정된 바와 같은 300 내지 15000 달톤의 수 평균 분자량 (Mn) 을 갖는 폴리에스테르가 제조될 수 있다. 통상적으로는, 폴리에스테르의 Mn 은 350 달톤 이상, 바람직하게는 400 달톤 이상, 보다 특히 550 달톤 이상이다. Mn 은 통상 폴리에스테르가 사용되는 코팅의 유형 및 성질에 따라 가변적이며, 통상 폴리스티렌 표준을 사용하여 GPC 를 통해 측정된다.
- [0018] 폴리에스테르를 함유하는 테레프탈산 및/또는 이소프탈산기 내 디안히드로헥시톨의 혼입이 적당한 온도에서 단기간에 가능하다는 것이 놀랍게도 발견되었다.
- [0019] 상기 글리콜리시스가 본 발명의 방법에서 빠르다는 것은 [Macromolecules, 27, 6371-6375] 에서의 Chan, K.P. et al (1994) 의 방법 또는 [Macromolecules, 30, 327-329] 에서의 Spyros, A. et al. (1997) 의 방법을 사용하는 인계 유도화 수치 상에서의 31P-NMR 에 의해 입증될 수 있었다.
- [0020] 디안히드로헥시톨의 불량한 반응성 및 상기 디안히드로헥시톨을 사용하는 직접 축합 방법에서 필요한 높은 반응 온도의 관점에 있어서, 이는 예상되지 않았다.
- [0021] 바람직하게는 디안히드로헥시톨, 및 임의로는 하나 이상의 다른 폴리올 (예를 들어 글리세롤 및/또는 소르비톨) 과의 글리콜리시스는 에스테르교환을 얻기에 충분한 시간 동안 및 온도에서 수행된다. "다른" 은 디안히드

로핵시톨과 상이한 폴리올을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 방법에서, 단계 (1) 은 유리하게는 200℃ 내지 260℃ 의 온도 조건 하에 수행된다. 바람직하게는 단계 (1) 전체를 통한 온도는 250℃ 미만이다. 보다 바람직하게는 단계 (1) 은 220℃ 내지 240℃ 의 온도 조건 하에 수행된다.
- [0023] 본 발명의 방법에서의 단계 (1) 은 바람직하게는 에스테르교환 촉매의 존재 하에 진행된다. 가능한 에스테르교환 촉매는 n-부틸틴 트리옥토에이트 및/또는 테트라-n-부틸티타네이트를 포함한다.
- [0024] 일부 경우, 원하는 분자량의 히드록실-관능성 중합체는 본 발명의 방법의 단계 (1) 후에 획득될 수 있다.
- [0025] 그러나 대부분의 경우, 단계 (1) 이후 하나 이상의 추가적인 단계, 보다 특히 하나 이상의 추가적인 반응 단계가 뒤따를 것이다. 이러한 추가적인 단계는 유리하게는 원하는 분자량, 원하는 축합 정도 등과 같은 원하는 특성을 갖는 폴리에스테르를 일으킨다. 추가적인 단계는 진공 단계, 사슬 연장 단계, 카르복실화 단계 및/또는 기타 적합한 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 방법에서의 단계 (1) 이후에는 사슬 연장 및/또는 카르복실화 단계를 포함하는 단계 (2) 가 뒤따른다.
- [0027] 본 발명의 방법에서, 사슬 연장은 감압 (< 1 atm) 또는 진공 (예를 들어 50 mm Hg) 을 적용하고/하거나 이전에 획득한 (단계 1 에서) 히드록실-관능성 예비중합체를 하나 이상의 다중산, 바람직하게는 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산, 및 임의로는 하나 이상의 기타 다중산과 반응시켜 획득될 수 있다.
- [0028] 감압 또는 진공은 원하는 히드록실 수가 획득될 때까지 에틸렌 글리콜의 증류에 사용될 수 있다. 대안적으로는, 감압 또는 진공은 에틸렌 글리콜 부분의 증류에 적용된 후, 하나 이상의 다중산, 바람직하게는 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산, 및 임의로는 하나 이상의 기타 다중산과의 축합 반응에 적용될 수 있다.
- [0029] 에틸렌 글리콜 (의 일부) 이 1 차 증류된 것인지 아닌지의 여부에 따라, 선형 사슬 디카르복실산에 대한 디안히드로핵시톨 (예를 들어 숙신산에 대한 이소소르비드) 의 최종 중량비가 변화할 것이다.
- [0030] 이상적으로는 선형 디카르복실산에 대한 디안히드로핵시톨 (예를 들어 숙신산에 대한 이소소르비드) 의 최종 중량비는 0.3 내지 2.5, 통상 0.5 내지 2, 바람직하게는 0.7 내지 1.4 이다. 공지된 바와 같은 Tg 값은 가변적이며 최종 사용에 적합화될 수 있다.
- [0031] 높은 Tg 값을 목표로 하는 경우, 진공을 먼저 적용하여 본 발명의 방법의 단계 (1) 에서 획득한 히드록실-관능성 예비중합체의 히드록실 수를 감소시키는 것이 좋다.
- [0032] 이는, 추가적인 반응 단계에서, 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르가 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르로 전환되는 경우 특히 유리할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 방법에서, 예를 들어 카르복실화는 이전에 획득한 (단계 1 에서, 가능하게는 이후 감압 또는 진공 단계가 뒤따름) 히드록실-관능성 예비중합체를 하나 이상의 다중산과 반응시켜 획득된다. 단독으로 또는 하나 이상의 다른 다중산과 조합으로 사용될 수 있는 선형 사슬 디카르복실산이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 방법에서, 하나 이상의 다중산은 상기 사슬 연장 및/또는 상기 카르복실화에 사용된다. 상기 사슬 연장 및/또는 상기 카르복실화 단계에서 사용하기 위한 바람직한 다중산은 선형 사슬 디카르복실산이다. 상기 선형 사슬 디카르복실산은 단독으로 또는 하나 이상의 다른 다중산과 조합으로 사용될 수 있다. "다른" 은 이 문맥에서 사용한 선형 사슬 디카르복실산(들) (예를 들어 숙신산) 과 상이한 것을 의미한다.
- [0035] 단계 (2) 에서 상기 사슬 연장 및/또는 상기 카르복실화에 사용한 다중산 중 바람직하게는 하나 이상, 보다 바람직하게는 모두는 재생 다중산이다.
- [0036] 본 발명의 구현예에서, 본 발명의 방법에서의 사슬 연장 및/또는 카르복실화 단계 이후에는 감압 (<1 atm) 또는 진공 (예를 들어 50 mm Hg) 단계가 뒤따른다. 유리하게는, 감압 또는 진공은 원하는 정도의 축합이 획득될 때까지 적용된다.
- [0037] 바람직하게는 단계 (2), 보다 특히 여기서의 사슬 연장 및/또는 카르복실화 단계는, 120℃ 내지 260℃, 특히 200℃ 내지 260℃ 의 온도 조건 하에 수행된다. 보다 바람직하게는 단계 (2), 보다 특히 여기서의 사슬 연장 및

/또는 카르복실화 단계는, 250℃ 미만의 온도, 보다 특히 220℃ 내지 240℃ 의 온도에서 수행된다.

- [0038] 무수물 엔드-캡핑 (end-capping) 이 또한 단계 2 에서 수행될 수 있다. 이러한 종류의 반응에 대해서, 단계 2 에서의 반응 온도는 통상 120℃ 내지 240℃, 바람직하게는 160℃ 내지 200℃ 이다.
- [0039] 본 발명의 방법에서 출발 물질로서 사용한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및/또는 폴리에틸렌 이소프탈레이트는 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및/또는 상기 폴리에틸렌 이소프탈레이트를 포함하는 물질 (또는 반응물) 의 형태로 제공될 수 있다. 상기 물질은 유리하게는 재활용 물질이다.
- [0040] 특히 적합한 것은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 보다 특히 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 물질이다.
- [0041] 바람직하게는 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 상기 물질은 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 보다 특히 PET 스크랩이다. 물론, 비-재활용 PET (또는 순수 PET) 가 또한 재활용 PET 대신 사용될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 방법의 단계 (1) 에서의 반응물로서 폴리에틸렌 이소프탈레이트를 사용하는 것은, 야외 내구성을 향상시키기에 특히 유리하다.
- [0043] 본 발명의 구현예에서, 먼저 폴리에틸렌 이소프탈레이트는 에틸렌 글리콜 및 이소프탈산 및/또는 디메틸이소프탈레이트의 직접 축합을 통해 제조된다. 이러한 폴리에틸렌 이소프탈레이트는 이후 본 발명의 방법의 단계 (1) 에서 기재된 바와 같이 글리콜리시스 단계를 거친다. 폴리에틸렌 이소프탈레이트는 동일 또는 또다른 반응기에서 제조될 수 있다. 대안적으로는 재활용 폴리에틸렌 이소프탈레이트가 사용될 수 있다.
- [0044] 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및/또는 폴리에틸렌 이소프탈레이트는 본 발명의 폴리에스테르에 혼입된 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산 및/또는 이소프탈산의 유일한 공급원이다.
- [0045] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 (또는 수득되는) 폴리에스테르에 관한 것이다.
- [0046] 특히 하기의 부분을 포함하는 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르가 제공된다:
- [0047] (a) 테레프탈산 및/또는 이소프탈산,
- [0048] (b) 에틸렌 글리콜,
- [0049] (c) 디안히드로헥시톨, 및
- [0050] (d) 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산.
- [0051] 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는, 임의로는, 하나 이상의 다른 폴리올 (e1) 및/또는 하나 이상의 다른 다중산 (e2) 의 부분 (e) 을 추가로 포함할 수 있다.
- [0052] '다른 폴리올 (e1)' 은 상기 디안히드로헥시톨과 상이한 폴리올을 의미한다. 바람직하게는 폴리올은 또한 에틸렌 글리콜과 상이하다. 유리하게는, 다른 폴리올 (e1) 은 부분 (b) 및 (c) 와 상이하다.
- [0053] '다른 다중산 (e2)' 는 선형 사슬 디카르복실산 (d) 와 상이한 다중산을 의미한다.
- [0054] 바람직하게는 다중산은 또한 테레프탈산 및/또는 이소프탈산과 상이하다.
- [0055] 유리하게는, 다른 다중산 (e2) 는 부분 (a) 및 (d) 와 상이하다. 유리하게는 다른 다중산 (e2) 는 지방산이 아니며, 특히 포화 또는 불포화 이량체 또는 삼량체 지방산이 아니다.
- [0056] 유리하게는 선형 사슬 디카르복실산 (d) 는 지방산이 아니며, 특히 포화 또는 불포화 이량체 지방산이 아니다.
- [0057] 본 발명의 구현예에서, 히드록실-관능성 폴리에스테르의 제조, 특히 본 발명의 카르복실-관능성 폴리에스테르의 제조에 사용되는 선형 사슬 디카르복실산 (d) 및 다른 다중산 (e2) 는 지방산과 상이하며, 보다 특히 포화 또는 불포화 이량체 또는 삼량체 지방산과 상이하다.
- [0058] 유리하게는 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르, 특히 본 발명의 카르복실-관능성 폴리에스테르는, 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 미만, 통상 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 지방산 부분을 포함한다.
- [0059] 유리하게는 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르, 특히 본 발명의 카르복실-관능성 폴리에스테르는 지방산 부분을 포함하지 않으며, 특히 포화 또는 불포화 이량체 또는 삼량체 지방산 부분을 포

함하지 않고, 보다 특히 포화 이량체 지방산 부분을 포함하지 않는다.

- [0060] 본 발명에 따른 구현예에서, 부분 (a), (b), (c), (d) 및 임의의 부분 (e1) 및/또는 (e2) 의 중량 백분율 합은 100% 까지이다.
- [0061] 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 유리하게는, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정된 바와 같은, 300 내지 15000 달톤, 바람직하게는 350 내지 15000 달톤, 특히 500 내지 15000 달톤의 수 평균 분자량을 갖는다.
- [0062] 통상적으로, 폴리에스테르의 M_n 은 400 달톤 이상이다. 바람직하게는 M_n 은 550 달톤 이상, 보다 바람직하게는 750 달톤 이상, 가장 바람직하게는 1100 달톤 이상이다. 폴리에스테르가 사용되는 코팅의 유형에 따라, 바람직하게는 M_n 은 최대 11000 달톤, 보다 바람직하게는 최대 8500 달톤이다. 통상적으로 M_n 은 폴리스티렌 표준을 사용하여 GPC 에 의해 측정된다.
- [0063] 통상적으로 M_n 은, 40°C 에서, 폴리스티렌 표준으로 교정된 3xPLgel 5 μ m Mixed-D LS 300x7.5 mm 컬럼 MW 범위 162 내지 377400 g/mol 에서 THF (테트라히드로푸란) 중에서 GPC 에 의해 측정된다. 통상적으로 굴절률 (RI) 을 검출자로서 사용한다.
- [0064] 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 바람직하게는, 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로, 5 내지 35 중량% 의 에틸렌 글리콜 부분 (b) 로부터 제조된다. 폴리에스테르 중의 에틸렌 글리콜 부분의 양은 바람직하게는 10 중량% 이상, 통상 12 중량% 이상, 종종 15 중량% 이상이다. 통상적으로 폴리에스테르 중의 에틸렌 글리콜 부분의 양은 30 중량% 를 초과하지 않는다.
- [0065] 본 발명의 바람직한 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는, 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로 하기를 포함한다:
- [0066] (a) 10 내지 80 중량% 의 테레프탈산 부분 및/또는 이소프탈산 부분,
- [0067] (b) 5 내지 35 중량% 의 에틸렌 글리콜 부분,
- [0068] (c) 5 내지 40 중량% 의 디안히드로헥시톨 부분,
- [0069] (d) 5 내지 40 중량% 의 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산 부분, 및
- [0070] (e) 임의로는, 0 내지 40 중량% 의 하나 이상의 다른 폴리올 (e1) 부분 및/또는 하나 이상의 다른 다중산 (e2) 부분.
- [0071] 바람직하게는 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 30 중량% 이상, 바람직하게는 최대 60 중량% 의 테레프탈산 부분 및/또는 이소프탈산 부분을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 10 중량% 이상, 통상 12 중량% 이상, 종종 15 중량% 이상, 바람직하게는 최대 30 중량% 의 에틸렌 글리콜 부분을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 10 중량% 이상, 바람직하게는 최대 30 중량% 의 디안히드로헥시톨 부분을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 10 중량% 이상의 선형 디카르복실산 부분, 바람직하게는 최대 30 중량% 의 선형 디카르복실산 부분을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는, 임의로는 0 내지 35 중량%, 일반적으로 0 내지 20 중량% 의 하나 이상의 다른 폴리올 부분 및/또는 하나 이상의 다른 다중산 부분을 포함한다. 여기서의 중량 백분율은 폴리에스테르의 총 중량에 대한 것이다. 본 발명에 따른 구현예에서, 상기 확인된 바와 같은 부분 (a) 에서 (e) 까지의 중량 백분율 합은 100% 까지이다.
- [0072] 일반적으로 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는, 디안히드로헥시톨의 존재 하에 해당 (glycolyse) 되며 하나 이상의 선형 사슬 디카르복실산과 추가로 반응하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및/또는 폴리에틸렌 이소프탈레이트 기재의 물질에서 유래한다.
- [0073] 일반적으로, 본 발명의 폴리에스테르에 존재하는 10 중량% 미만의 테레프탈산 및/또는 이소프탈산 부분 (a) 는 디-알킬 테레프탈레이트 및/또는 디-알킬이소프탈레이트에서 유래한다. 바람직하게는 이 백분율은 5 중량% 미만이다. 여기서의 중량 백분율은 폴리에스테르의 총 중량에 대한 것이다.
- [0074] 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르의 합성에 사용된 용어 "디안히드로헥시톨" (c) 는 디안히드로헥시톨의 세 가지 이성질체, 즉 이소소르비드, 이소이드 및/또는 이소만니드 중 임의의 것을 지칭

한다. 세 가지 이성질체는 단독으로 또는 상기 이성질체 중 둘 또는 셋의 혼합물로서 사용될 수 있다.

- [0075] 바람직하게는 디안히드로헥시톨 (c) 는 적어도 이소소르비드를, 임의로는 이소이드 및 이소만니드 중 하나 이상과의 조합으로 포함한다. 가장 바람직하게는 디안히드로헥시톨 (c) 는 이소소르비드이다. 디안히드로헥시톨, 바람직하게는 이소소르비드는 재생 폴리올일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르의 합성에 사용된 선형 사슬 디카르복실산 (d) 는 바람직하게는, 유리하게는 숙신산, 아디프산, 글루타르산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 1,12-도데칸디온산, 및 가능하게는 이량체 이산 예컨대 Empol® 1018 또는 Pripol® 1013 에서 선택되는 선형 사슬 지방족 디카르복실산이다. 숙신산, 특히 재생 자원에서 수득된 숙신산이 바람직하다. 아디프산, 특히 재생 자원에서 수득된 아디프산이 또한 바람직하다. 이량체 이산, 특히 재생 자원에서 수득된 이량체 이산이 또한 바람직하다.
- [0077] 본 발명에 따른 구현예에서, 본 발명의 폴리에스테르 합성, 보다 특히 본 발명의 카르복실-관능성 폴리에스테르 합성에 사용되는 선형 사슬 디카르복실산 (d) 는 지방산이 아니거나, 지방산에서 유래하지 않으며, 보다 특히 포화 또는 불포화 이량체 지방산이 아니다.
- [0078] 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르의 합성에 사용된 다른 폴리올 (e1) 은, 바람직하게는 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸, 2-부틸-1,3-프로판디올, 1-에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 수소화 비스페놀 A, 네오펜틸 글리콜의 히드록시피발레이트, 글리세롤, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 및 이량체 디올, 예컨대 SPEZIOL® 1075 에서 선택된다. 소르비톨 및/또는 글리세롤 및/또는 1,3-프로판디올, 보다 특히 소르비톨 및 글리세롤이 바람직하다. 글리세롤이 특히 적합하다. 이량체 디올, 특히 재생 자원에서 수득된 이량체 디올이 또한 바람직하다. 디에틸렌 글리콜이 또한 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르 합성에 사용된 다른 다중산 (e2) 는, 바람직하게는 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 무수 프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 시트르산, 타르타르산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 또는 (이들 중 임의의 것의) 상응하는 무수물에서 선택된다.
- [0080] 본 발명의 바람직한 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 10 내지 310 mg KOH/g 의 산 수 또는 히드록실 수를 갖는다. 바람직하게는 산 수 또는 히드록실 수는 15 mg KOH/g 이상, 보다 바람직하게는 20 mg KOH/g 이상이다. 이들이 사용되는 코팅의 성질에 의존적일 수 있으나, 바람직하게는 산 수 또는 히드록실 수는 최대 200 mg KOH/g, 종종 최대 150 mg KOH/g, 보다 바람직하게는 최대 100 mg KOH/g 이다.
- [0081] 본 발명의 바람직한 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는, 분당 20℃ 의 가열 구배를 갖는, ASTM D3418 에 따른 시차주사열량계에 의해 측정된 120℃ 미만, 보다 바람직하게는 100℃ 미만, 가장 바람직하게는 80℃ 미만의 유리 전이 온도 (Tg) 를 특징으로 한다. 폴리에스테르가 분말 코팅에서 사용된다면 바람직하게는 Tg 는 40℃ 이상, 보다 바람직하게는 45℃ 이상, 가장 바람직하게는 50℃ 이상이다. 액체 코팅 조성물에서는 통상 폴리에스테르가 -100℃ 이상, 바람직하게는 -50℃ 이상, 보다 바람직하게는 -20℃ 이상의 Tg 로 사용된다.
- [0082] 본 발명의 바람직한 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 ASTM D4287-88 에 따른, 실온에서 (예를 들어 25℃) 50 mPa.s 내지 200℃ 에서 15000 mPa.s 의 브룩필드 (Brookfield) (콘/플레이트) 점도를 갖는다. 바람직하게는 실온 (예를 들어 25℃) 에서의 브룩필드 (콘/플레이트) 점도는 500 mPa.s 이상, 보다 바람직하게는 700 mPa.s 이상이다. 바람직하게는 200℃ 에서의 브룩필드 (콘/플레이트) 점도는 최대 12000 mPa.s, 보다 바람직하게는 최대 10000 mPa.s 이다.
- [0083] 바람직하게는 본 발명의 히드록실-관능성 및/또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 비정질 폴리에스테르이다.
- [0084] 하기는 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르를 제조하는 일부 가장 바람직한 방법이다:
- [0085] 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 바람직하게는 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 디안히드로헥시톨, 바람직하게는 이소소르비드, 및 임의로는 하나 이상의 다른 폴리올, 예컨대 글리세롤 및/또는 소르비톨과의 에스테르교환 (또한 글리콜리시스로 지칭함) 으로부터 수득된다. 상기 다른 폴리올의

또다른 예는 1,3-프로판디올이다.

- [0086] 이에 따라 수득된 히드록실 관능성 예비중합체에, 선형 사슬 디카르복실산, 바람직하게는 숙신산, 및 임의로는 하나 이상의 다른 다중산을 추가한다. 중축합은, 먼저 대기압 하에, 이후 올바른 폴리에스테르 특징이 수득될 때까지 감압 하에 지속된다.
- [0087] (재활용) 폴리에틸렌 테레프탈레이트로부터 출발하는 경우, 또다른 폴리올, 바람직하게는 글리세롤과 함께 디안히드록시톨은 교반기, 불활성 기체 (예를 들어 질소) 유입구, 열전쌍, 수-냉각 응축기에 연결된 증류 컬럼, 수 분리기 및 진공 연결관이 장착된 통상적인 반응기에 유입되고 160℃ 로 가열된다. 바람직하게는 에스테르교환 촉매, 예컨대 n-부틸틴 트리옥토에이트 또는 테트라-n-부틸티타네이트가 또한 존재한다.
- [0088] 160℃ 가 되고 나면, (재활용) 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 교반 하에 서서히 추가하면서 온도를 230℃ 로 증가시킨다. 230℃ 가 되고 전체 반응기 내용물이 액상으로 변하고 나면, 추가 3 시간 동안 질소 분위기 하에 교반을 지속한다. 필요시, 히드록실 관능성 예비중합체 중의 에틸렌 글리콜 함량을 감소시키기 위해서, 가정한 히드록실 수가 수득될 때까지 여기서 진공 단계를 적용할 수 있다. 이후 반응기 내용물을 160℃ 내지 200℃ 의 온도로 냉각시키고, 선형 사슬 디아카르복실산, 바람직하게는 숙신산을, 임의로는 하나 이상의 다른 다중산과 함께 추가한다. 축합 촉매, 예컨대 n-부틸틴 트리옥토에이트가 추가될 수 있다. 반응기 내용물을 230℃ 로 다시 가열한다. 이후 반응기 내용물을 대기압에서 N₂ (질소) 분위기 하에 230℃ 에서 추가 2 시간 동안 교반한다. 이후 진공을 적용하고, 반응 과정 중에 형성된 물의 양 및 수득한 폴리에스테르의 특성, 예를 들어 히드록실 수, 산 수, 분자량 또는 점도를 측정함으로써 에스테르화 정도를 추적하였다.
- [0089] 폴리에스테르화 동안 또는 이의 종료시, 임의로는 색 안정화제, 예를 들어 페놀 항산화제 예컨대 IRGANOX® 1010 (Ciba) 또는 포스포나이트- 및 포스파이트-형 안정화제 예컨대 트리부틸포스파이트를, 반응물의 0 내지 1 중량% 의 양으로 추가할 수 있다. 본 발명의 (열경화성) 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르에, 여전히 용융 상태이지만, 임의로는 가교 촉매를 추가할 수 있다. 이들 임의의 촉매를 추가하여 경화 동안 열경화성 조성물의 가교를 가속화시킨다. 이러한 촉매의 예는 다른 것들 중에서도 아민 (예를 들어 2-페닐이미다졸린), 포스핀 (예를 들어 트리페닐포스핀), 암모늄 염 (예를 들어 테트라부틸암모늄 브로마이드 또는 테트라프로필암모늄 클로라이드), 포스포늄 염 (예를 들어 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 테트라프로필포스포늄 클로라이드), 주석 촉매 (예를 들어 디부틸틴 디라우레이트), 비스무트 촉매 (예를 들어 비스무트 네오데카노에이트) 또는 아연 촉매 (예를 들어 아연 옥토에이트) 를 포함한다. 다르게는 차단된 또는 잠재적인 촉매, 예를 들어 US 5,134,239 또는 WO 0137991 에 기재된 바와 같은 것들, 또는 캡슐화 촉매, 예를 들어 US 6,274,673 또는 EP 1,348,742 에 기재된 바와 같은 것들을 들 수 있다. 이들 촉매는 바람직하게는 폴리에스테르의 중량에 대해 0 내지 5% 의 양으로 사용된다.
- [0090] 본 발명의 제조 방법 (임의의 상기 구현예) 에서 사용된 디안히드록시톨, 선형 사슬 디카르복실산, 다른 다중산 및/또는 다른 폴리올은 재생 자원으로부터 수득될 수 있다.
- [0091] 본 발명의 구현예에서, 본 발명의 폴리에스테르는 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및/또는 재활용 폴리에틸렌 이소프탈레이트를 함유하는 (또는 포함하는) 반응물로부터, 및 하나 이상의 폴리올 및/또는 다중산으로부터 제조되는데, 상기 폴리올 및/또는 다중산 중 하나 이상은 재생 자원으로부터 수득된다. 바람직하게는 사용한 모든 폴리올 및/또는 다중산은 재생 자원으로부터 수득된다.
- [0092] 본 발명의 특정 구현예에서, 본 발명의 폴리에스테르는 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 함유하는 (또는 포함하는) 반응물로부터, 및 하나 이상의 폴리올 및/또는 다중산으로부터 제조되는데, 상기 폴리올 및/또는 다중산 중 하나 이상은 재생 자원으로부터 수득된다. 바람직하게는 사용한 모든 폴리올 및/또는 다중산은 재생 자원으로부터 수득된다.
- [0093] 재생 자원으로부터 수득된 폴리올 및/또는 다중산은 바람직하게는 식물성 오일, 전분, 셀룰로오스/펄프, 당, 천연 섬유 및/또는 기타 식물성 원재료와 같은 바이오-기반 공급원료에서 수득된다.
- [0094] 본 발명의 히드록실-관능성 및/또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 열경화성 코팅 조성물 및/또는 방사선 경화성 코팅 조성물에 사용될 수 있다. 상기 열경화성 코팅 조성물은 분말 코팅 조성물 또는 액체 코팅 조성물일 수 있다. 본 발명에 따른 상기 액체 코팅 조성물은 수계형 또는 용제형일 수 있다. 본 발명의 양상은 이러한 코팅 조성물에 관한 것이다.
- [0095] 본 발명의 바람직한 열경화성 코팅 조성물은 본 발명의 하나 이상의 히드록실-관능성 및/또는 하나 이상의 카르

복합-관능성 폴리에스테르를, 폴리에스테르의 관능기와 반응가능한 관능기를 갖는 가교제와 함께 포함한다. 사용한 경화촉진제 (hardener) 유형에 따라, 산 촉매의 존재가 필요할 수 있다.

- [0096] 실온 (예를 들어 25℃) 내지 200℃ 의 온도에서 적용 및 경화시, 본 발명의 열경화성 코팅 조성물은 유리하게는 우수한 유동성 및 뛰어난 유연성을 나타내는 코팅을 야기한다. 분말 코팅에 대해서 경화 온도는 종종 100℃ 내지 200℃ 이다.
- [0097] 액체 코팅 조성물에서는 통상 폴리에스테르 폴리올이 사용된다. 용제형 코팅 조성물이 고려되는데, 사용한 폴리에스테르 용액은 바람직하게는, 60% 이상, 유리하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 75% 이상의 고체의 질량 분율 (DIN EN ISO 3251 에 따라 측정) 을 특징으로 한다. 고체의 바람직한 질량 분율은 99% 를 초과하지 않는다.
- [0098] 폴리에스테르 용액은 바람직하게는 50 내지 35000 mPa.s 의 역학 점도 (23℃ 에서 DIN EN ISO 3219 에 따른) 를 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 점도는 500 mPa.s 이상, 보다 바람직하게는 1000 mPa.s 이상, 가장 바람직하게는 1500 mPa.s 이상이다. 바람직하게는 상기 점도는 최대 30000 mPa.s, 보다 바람직하게는 최대 25000 mPa.s, 가장 바람직하게는 최대 20000 mPa.s 이다.
- [0099] 바람직하게는 이에 사용한 폴리에스테르는 10 내지 310 mg KOH/g, 보다 바람직하게는 10 내지 300 mg KOH/g 의 고체 수지에서의 히드록실 (OH) 수 (DIN EN ISO 4629 에 따른) 를 갖는다. 바람직하게는 상기 OH 수는 50 mg KOH/g 이상, 보다 바람직하게는 80 mg KOH/g 이상, 가장 바람직하게는 100 mg KOH/g 이상이다. 바람직하게는 OH 수는 최대 250 mg KOH/g 이다.
- [0100] 액체 코팅 조성물에서 사용한 폴리에스테르 폴리올은 통상 낮은 몰 질량 폴리에스테르 폴리올이다. 사용한 낮은 몰 질량 폴리에스테르 폴리올은 예를 들어, 이소시아네이트 화합물 또는 옥시란 기를 포함하는 화합물과의 반응에 의해 화학적 또는 물리적으로 개질될 수 있다. 다른 가능한 개질은 낮은 몰 질량 우레아 유도체의 혼입을 포함한다. 폴리에스테르 폴리올은 또한 그 내용이 본원에 참조로 포함되는 US 6,258,897, EP 0776920 및 EP 0896991 에 기재된 바와 같은, (그래프트-온 (grafted-on)) 아크릴레이트 중합체를 기반으로 할 수 있다.
- [0101] 액체 코팅 조성물에서, 본 발명에 따른 폴리에스테르는 아크릴 수지에 의해 일부 대체될 수 있다.
- [0102] 따라서, 액체 코팅 조성물은 하나 이상의 아크릴 수지 및 하나 이상의 폴리에스테르 수지를 4:1 내지 2:1, 바람직하게는 3.5:1 내지 2.5:1, 보다 바람직하게는 3.2:1 내지 2.2:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 2.2:1 의 폴리에스테르 수지:아크릴 수지 비로 포함한다.
- [0103] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서 사용한 액체 코팅 조성물은 하나 이상의 경화촉진제를 추가로 포함한다. 적합한 경화촉진제는 당업계에 널리 알려져 있다.
- [0104] 가능한 경화촉진제 (또는 가교제) 는 (차단 또는 비-차단) 폴리에소시아네이트, 아미노 수지, 페놀 수지, 폴리 카르복실산 및 이의 무수물을 (예를 들어 US 6,258,897 참조) 포함한다. 비-차단 형태의 폴리에소시아네이트는 중간 온도 또는 실온에서의 경화에 사용될 수 있다. 승온에서의 경화에 대해, 차단된 폴리에소시아네이트 및 또한 폴리 카르복실산 및 이의 무수물이 추가로 적합하다.
- [0105] 아미노 수지는 바람직한 경화촉진제 (또는 경화제), 보다 특히 우레아 수지, 멜라민 수지 및/또는 벤조구아나민 수지이다. 이들은 각각 에테르화된 우레아-, 멜라민- 또는 벤조-구아나민-포름알데히드 축합 산물이다. 특히 바람직한 것은 멜라민 수지, 특히 높은 고체 메틸화 멜라민 수지 예컨대 헥사메톡시메틸멜라민 수지이다.
- [0106] 본 문맥에서의 "높은 고체 (High solid)" 는 70% 이상, 특히 75% 이상, 바람직하게는 95% 이상의 고체의 질량 분율을 지칭한다. 적합한 경화촉진제는 예를 들어 98% 초과와 고체의 질량 분율을 갖는 헥사메톡시메틸멜라민 수지이다. 다른 바람직한 예는 78% 내지 82% 범위의 고체의 질량 분율을 갖는 높은 이미노 수지를 포함한다.
- [0107] 바람직하게는, 아미노 수지가 경화촉진제로서 사용되는 경우 산 촉매가 추가된다. 본 발명의 구현예에서 사용한 액체 코팅 조성물은 산 촉매를 추가로 포함한다.
- [0108] 완전히 알킬화된 아미노 수지는 종종 CYCAT® 4045 와 같은 강한 산 촉매를 필요로 하는 한편, 부분적으로 알킬화되고 높은 이미노 수지는 일반적으로 약한 산 촉매만을 필요로 한다. 또한, 우레아 및 글리콜우릴 수지는 강한 산 촉매에 대해 더 양호하게 반응한다.

- [0109] 가능한 촉매의 예는 아민 차단된 p-톨루엔 술폰산 (pTSA), 디메틸 피로포스페이트 (DMAPP), 도데실벤젠술폰산 (DDBSA) 및 디노닐나프탈렌디술폰산 (DNNSA) 을 포함한다. 바람직한 촉매는 아민 차단된 p-톨루엔 술폰산 예컨대 ADDITOL® VXX 6395 및 CYCAT® 4045 이다.
- [0110] 바람직하게는 액체 코팅 조성물 중 수지(들) 의 질량 분율은 10% 내지 90% 이다. 바람직하게는 수지의 질량 분율은 20% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상이다. 바람직하게는 수지의 질량 분율은 최대 85%, 보다 바람직하게는 최대 80% 이다. 바람직하게는 액체 코팅 조성물 중 경화촉진제의 질량 분율은 5% 내지 70% 이다. 바람직하게는 경화촉진제의 질량 분율은 10% 이상, 보다 바람직하게는 12% 이상이다. 바람직하게는 경화촉진제의 질량 분율은 최대 40%, 보다 바람직하게는 최대 25% 이다.
- [0111] 수지(들) 와 경화촉진제(들) 의 질량 분율 비는 바람직하게는 6:1 내지 1:1, 보다 특히 5:1 내지 2:1 이다.
- [0112] 바람직하게는 액체 코팅 조성물 중 임의의 산 촉매의 질량 분율은 0% 내지 10%, 보다 특히 0.1% 내지 10% 이다. 바람직하게는 임의의 촉매의 질량 분율은 0.3% 이상이다. 바람직하게는 임의의 촉매의 질량 분율은 8% 를 초과하지 않는다.
- [0113] 수지 및 본 발명의 특히 바람직한 올리고에스테르 폴리올 및/또는 아크릴 수지에 대한 적합한 용매의 예는 지방족, 지환족 (cycloaliphatic) 및 방향족 탄화수소, 예컨대 알킬벤젠, 예를 들어, 자일렌, 톨루엔; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 긴 알코올 잔기를 갖는 아세테이트, 부틸 프로피오네이트, 펜틸 프로피오네이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 상응하는 메틸 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노에틸, 모노메틸 또는 모노부틸 에테르; 글리콜; 알코올; 케톤 예컨대 메틸 이소아밀 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤; 락톤, 및 상기 용매의 혼합물을 포함한다. 사용할 수 있는 추가적인 용매는 글리콜 또는 알코올과 락톤의 반응 산물을 포함한다. 특히 바람직한 것은 디메틸에스테르 (예컨대 DME-1, 아디프산, 글루타르산 및 숙신산의 산토솔 (santosol) 디메틸에스테르) 및 S-100 (HuaLun Chemistries 사제 방향족 탄화수소 용매) 의 혼합물이다. 부탄올은 페인트 저장을 안정화시키는 것을 도울 수 있다.
- [0114] 액체 코팅 조성물 중 임의의 용매의 질량 분율은 통상 0% 내지 50% 이다. 바람직하게는 임의의 용매의 질량 분율은 5% 이상, 보다 바람직하게는 10% 이상이다. 바람직하게는 임의의 용매의 질량 분율은 최대 40%, 보다 바람직하게는 최대 30% 이다.
- [0115] 본 발명의 액체 코팅 조성물은 안료 및/또는 착색제 및/또는 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 충전제의 예는 탈크, 미카, 카올린, 초크, 석영 가루, 슬레이트 가루, 각종 실리카, 실리케이트 등을 포함한다. 액체 코팅 조성물 중 임의의 안료 및/또는 착색제 및/또는 충전제의 질량 분율은 바람직하게는 0% 내지 50%, 보다 바람직하게는 2% 내지 40% 이다.
- [0116] 액체 코팅 조성물 수지는 이에 적합한 임의의 코팅 방법에 의해 기질에 적용될 수 있다. 이의 예는 브러싱, 디핑, 유동 코팅, 롤러 코팅 또는 블레이드 코팅이지만, 특히 분무에 의한 것이다.
- [0117] 액체 코팅 조성물로 기질을 코팅한 후, 액체 코팅 조성물은 경화된다. 경화, 즉 가교는 당업자에게 널리 알려져 있는 임의의 적합한 수단에 의해 이루어질 수 있다. 본 발명의 목적을 위해서, 액체 코팅 물질은 일반적으로, 20℃ 내지 160℃, 바람직하게는 23℃ 내지 140℃ 범위의 온도 내에서, 예를 들어 5 분 내지 10 일, 보다 특히 15 분 내지 120 분 동안 경화된다.
- [0118] 본 발명의 구현예에서 상기 기재된 본 발명의 방법은 상기 기재된 바와 같은 히드록실-관능성 폴리에스테르 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르를 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르, 보다 특히 (메트)아크릴로일기 말단-캡핑된 (end-capped) 폴리에스테르로 전환시키는 단계를 추가로 포함한다. 본 발명에서, 용어 "(메트)아크릴로일" 은 아크릴로일 및 메타크릴로일 화합물 또는 유도체 뿐 아니라 이의 혼합물 모두를 포함하는 것으로서 이해된다. 본 발명은 또한, 본 발명의 이러한 방법에 의해 수득되는 (또는 수득가능한) 폴리에스테르에 관한 것이다.
- [0119] 본 발명의 양상은 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르로부터 수득되거나 제조되는 이러한 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르에 관한 것이다.
- [0120] 본 발명에 따른 구현예에서, 본 발명의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르가 이로부터 제조되는 히드록실-관능성 폴리에스테르 및 특히 카르복실-관능성 폴리에스테르는, 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 미만, 통상 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 지방산 부분을 포

함한다. 유리하게는 본 발명의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르가 이로부터 제조되는 히드록실-관능성 및 특히 카르복실-관능성 폴리에스테르는 지방산 부분을 포함하지 않으며, 특히 포화 또는 불포화 이량체 또는 삼량체 지방산 부분을 포함하지 않으며, 보다 특히 포화 이량체 지방산 부분을 포함하지 않는다.

[0121] 본 발명의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르, 보다 특히 본 발명의 (메트)아크릴로일기 말단-캡핑된 폴리에스테르는 임의로는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 보조-경화촉진제 (cohardener) 와의 조합으로, 방사선 경화성 및/또는 열 경화성 코팅 조성물에서 특히 유용하다.

[0122] 본 발명의 카르복실- 및 히드록실-관능성 폴리에스테르의 (메트)아크릴로일기 엔드-캡핑된 폴리에스테르로의 전환은 디이소시아네이트와 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르의 말단 히드록실기와 반응에 통하거나; 글리시딜(메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르의 말단 카르복실기의 반응으로부터 실현될 수 있다. 대안적으로는, (메트)아크릴로일기 엔드-캡핑된 폴리에스테르는 (메트)아크릴산 및 폴리에스테르의 말단 히드록실기의 반응으로부터 수득될 수 있다.

[0123] 상기 반응에서 디이소시아네이트와의 반응에 대해 사용한 히드록시알킬(메트)아크릴레이트는 바람직하게는 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2- 또는 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-, 3- 및 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트에서 선택된다.

[0124] 상기 반응에서 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 및 히드록실기 함유 폴리에스테르와의 반응에 대해 사용한 디이소시아네이트는 바람직하게는, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸-시클로헥산 (이소포론디이소시아네이트, IPDI), 테트라메틸자일렌디이소시아네이트 (TMXDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트 (HDI), 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실메탄, 4,4'-디이소시아나토디페닐메탄, 2,4-디이소시아나토디페닐메탄과의 기술적 혼합물 및 또한 상기 언급한 디이소시아네이트의 고등 동족체, 2,4-디이소시아나토톨루엔 및 이들과 2,6-디이소시아나토톨루엔과의 기술적 혼합물 뿐 아니라 α, α' -디메틸-메타-이소프로페닐벤질이소시아네이트 (TMI) 의 공중합 산물에서 선택된다.

[0125] 히드록실- 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르의 (메트)아크릴로일 관능성 폴리에스테르로의 전환은, 벌크 공정으로 또는 톨루엔과 같은 용매 중에서, p-톨루엔 술폰산과 가타은 임의의 알려져 있는 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다.

[0126] 본 발명의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르를 제조하기 위한 특히 바람직한 방법을 하기에 기재한다:

[0127] 초기 기재된 중축합의 완료시, 반응기에서 발견되는, 용융 상태의 본 발명의 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르는 100°C 내지 160°C 온도로 냉각되며, 페노티아진 또는 히드로퀴논형의 저해제와 같은 라디칼 중합 저해제가 폴리에스테르의 중량에 대해 예를 들어 0.01 내지 1% 의 비율로 추가되며, 질소가 산소 유입구에 의해 대체된다.

[0128] 본 발명의 히드록실-관능성 폴리에스테르로부터 출발하는 경우, 실제로 증가량의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트를 이에 추가한다. 모든 히드록시알킬(메트)아크릴레이트가 추가되는 경우, 증가량의 디이소시아네이트를 혼합물에 천천히 추가한다. 히드록실/이소시아네이트 반응에 대한 촉매가 임의로 사용될 수 있다. 이러한 촉매의 예는 가교 반응을 가속화시키기 위해 상기 열거된 것들을 포함한다. 이들 촉매는 바람직하게는 폴리에스테르의 중량에 대해 0 내지 1% 의 양으로 사용된다.

[0129] 대안적으로는, 본 발명의 히드록실-관능성 폴리에스테르에, 실제로 증가량의 (메트)아크릴산을 추가한다. 반응은 바람직하게는 톨루엔, 시클로헥산 및/또는 헵탄과 같은 용매 10 내지 50 중량% 중에서, 반응의 완료 후 행구어질 수 있는 술폰산 또는 황산과 같은 촉매 0.1 내지 5 중량% 의 존재 하에 약 80°C 내지 약 120°C 의 온도에서 수행된다.

[0130] 다르게는, 본 발명의 카르복실-관능성 폴리에스테르로부터 출발하는 경우, 실제로 증가량의 글리시딜(메트)아크릴레이트를 이에 추가한다. 산/에폭시 반응에 대한 촉매를 임의로 사용할 수 있다. 이러한 촉매의 예는 가교 반응을 가속화시키기 위해 상기 언급된 것들을 포함한다. 이들 촉매는 바람직하게는 폴리에스테르의 중량에 대해 0.05 내지 1% 의 양으로 사용된다.

[0131] 반응 진행 정도는 통상 수득한 폴리에스테르의 특성, 예를 들어 히드록실 수, 산 수, 자유 글리시딜(메트)아크릴레이트 또는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 함량 및/또는 불포화 정도의 측정에 의해 모니터링된다.

[0132] 이에 따라 수득한 본 발명의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르는 바람직하게는, 폴리에스테르 1 g 당 이중결합의 0.15 내지 5.00, 통상 0.15 내지 4.00 밀리당량의 불포화 정도를 특징으로 한다. 바람직하게는 불포

화 정도는 폴리에스테르 1 g 당 이중 결합의 0.35 내지 3.00, 보다 특히 0.35 내지 2.50 밀리당량 범위이다.

- [0133] 바람직하게는 본 발명의 (메트)아크릴로일 관능성 폴리에스테르의 텔레킬릭 (telechelic) 불포화 정도는 폴리에스테르 1 g 당 이중 결합의 0 내지 5.0, 통상 0 내지 2.5, 보다 바람직하게는 0 내지 2 밀리당량 범위이다.
- [0134] 분말 코팅에 사용하기 위한 바람직한 (메트)아크릴로일 관능성 폴리에스테르는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정된, 400 달톤 이상, 통상 550 달톤 이상, 바람직하게는 850 달톤 이상, 보다 바람직하게는 1200 달톤 이상의 수 평균 분자량 (Mn) 을 갖는다.
- [0135] 방사선 경화성 코팅 조성물에서 사용하기 위한 바람직한 (메트)아크릴로일 관능성 폴리에스테르는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정된, 350 달톤 이상, 통상 400 달톤 이상, 바람직하게는 550 달톤 이상, 보다 바람직하게는 750 달톤 이상의 수 평균 분자량 (Mn) 을 갖는다.
- [0136] 본 발명의 또다른 양상은 본 발명의 하나 이상의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르를 포함하고, 바람직하게는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 올리고머 및/또는 단량체를 추가로 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 에틸렌성 불포화 올리고머는 바람직하게는 다관능성 (메트)아크릴레이트 올리고머이다. 다관능성은 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트기에서 선택되는 둘 이상의 불포화기를 갖는 올리고머를 지정하는 것을 의미한다.
- [0137] 코팅 조성물은 방사선 경화성 코팅 조성물 또는 대안적으로는 열경화성 코팅 조성물일 수 있다.
- [0138] 따라서, 다양한 유형의 코팅 조성물은 본 발명에 따른 폴리에스테르로 제조될 수 있다. 코팅 조성물은 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 히드록실-관능성 폴리에스테르, 카르복실-관능성 폴리에스테르 및/또는 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르를 포함하는 임의 유형의 열경화성 및/또는 방사선 경화성 조성물일 수 있다. 열경화성 코팅 조성물, 보다 특히 열경화성 분말 코팅 조성물은 단지 하나의 특징에이다.
- [0139] 유리하게는, 본 발명에 따른 열경화성 분말 코팅 조성물에 존재하는 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르, 특히 카르복실-관능성 폴리에스테르는, 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만, 통상 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 지방산 부분을 포함한다.
- [0140] 유리하게는, 본 발명에 따른 분말 코팅 조성물에 사용되는 히드록실-관능성 또는 카르복실-관능성 폴리에스테르, 특히 카르복실-관능성 폴리에스테르는 지방산 부분을 포함하지 않으며, 특히 포화 또는 불포화 이량체 또는 삼량체 지방산 부분을 포함하지 않으며, 보다 특히 포화 이량체 지방산 부분을 포함하지 않는다.
- [0141] 본 발명의 열경화성 분말 코팅 조성물은 유리하게는 실제로 반-결정질 폴리에스테르를 포함하지 않는다. 통상 본 발명의 열경화성 분말 코팅 조성물은 10 중량% 미만, 일반적으로 5 중량% 미만의 반-결정질 폴리에스테르를 포함한다. 유리하게는 본 발명의 열경화성 분말 코팅 조성물은 반-결정질 폴리에스테르를 포함하지 않는다.
- [0142] 또한 본 발명에서는, 본 발명의 하나 이상의 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 수지가 제공된다. 다시금, 폴리에스테르는 상기 기재된 임의의 폴리에스테르, 즉 상기 기재된 바와 같은 히드록실-관능성 폴리에스테르, 카르복실-관능성 폴리에스테르 및/또는 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르일 수 있다.
- [0143] 본 발명의 특정 구현예에서, 본 발명의 히드록실-관능성, 카르복실-관능성 및/또는 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르 수지는, WO 2009/095460 에서 청구된 바와 같은 0 내지 10 중량% 의 아크릴 공중합체를 임의로 포함한다.
- [0144] 바람직하게는 상기 아크릴 공중합체는 폴리에스테르를 기준으로 0.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 1 중량% 이상의 양으로 추가된다. 바람직하게는 상기 아크릴 공중합체는 폴리에스테르를 기준으로 최대 5 중량%, 보다 바람직하게는 최대 3 중량% 의 양으로 추가된다.
- [0145] 아크릴 공중합체는 통상, 용융 단계 도중에, 이의 합성 동안 또는 이의 합성 종료시, 방전 이전 또는 동안에, 본 발명의 폴리에스테르에 추가된다.
- [0146] 열경화성 코팅 조성물 및 특히 열경화성 분말 코팅 조성물은 단지 본 발명의 한 양상이다.
- [0147] 열경화성 코팅 조성물에서 사용하는 경우, 본 발명의 폴리에스테르는 유리하게는 하나 이상의 가교제로 제형화됨으로써, 코팅 제형의 결합체를 구성한다. 방사선 경화성인 경우, 임의로는 하나 이상의 보조-경화촉진제가 추가로 기재된 바와 같은 에틸렌성 불포화 단량체 및/또는 올리고머와 같은 (열경화성) 코팅 조성물에 존재

할 수 있다.

- [0148] 본 발명의 구현에는 본 발명의 하나 이상의 폴리에스테르를 포함하고, 폴리에스테르의 관능기와 반응할 수 있는 하나 이상의 가교제를 추가로 포함하는 열경화성 코팅 조성물에 관한 것이다. 보다 특히, 열경화성 코팅 조성물은 본 발명의 하나 이상의 히드록실-관능성 폴리에스테르 및/또는 본 발명의 하나 이상의 카르복실-관능성 폴리에스테르 및/또는 본 발명의 하나 이상의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르를 포함한다.
- [0149] 본 발명의 폴리에스테르와 조합될 수 있는 가교제는 바람직하게는 폴리에폭시 화합물, β -히드록시알킬아미드 함유 화합물 또는 폴리이소시아네이트 화합물 및 이의 혼합물에서 선택된다.
- [0150] 바람직한 폴리에폭시 화합물은 실온에서 고체이며 분자 당 둘 이상의 에폭시기를 함유한다. 트리글리시딜 이소시아누레이트, 예컨대 Araldite®PT810 의 상품명으로 시중에 나와 있는 것들, 디글리시딜 테레프탈레이트 및 트리글리시딜 트리멜리테이트의 배합물, 예컨대 Araldite®PT910 및 Araldite®PT912 의 상품명으로 시판되는 것들, 및 비스페놀 A 기재 에폭시 수지 예컨대 Araldite® GT 7004 또는 DER® 692 의 상품명으로 시판되는 것들이 특히 바람직하다.
- [0151] 글리시딜 (메트)아크릴레이트에서 수득한 글리시딜기를 함유하는 아크릴 공중합체, 하나 이상의 알킬(메트)아크릴 단량체 및 임의로는 하나 이상의 에틸렌성 단일불포화 단량체 (WO 91/01748 에 기재된 바와 같은 알킬(메트)아크릴 단량체 또는 글리시딜 (메트)아크릴레이트 단량체와 상이한) 가 또한 사용될 수 있다.
- [0152] 1 개 이상, 바람직하게는 2 개의 비스(β -히드록시알킬)아미드기를 함유하는 β -히드록시알킬아미드가 특히 바람직하다. 이러한 화합물은 예를 들어 US-A-4727111 에 기재된 바 있다.
- [0153] 폴리이소시아네이트 가교 화합물의 예는 Vestagon®B1530, Ruco®NI-2 및 Cargill®2400 으로서 시판되는 ϵ -카프로락탐으로 차단된 이소포론 디이소시아네이트, 또는 Cargill®2450 으로서 시판되는 ϵ -카프로락탐으로 차단된 톨루엔-2,4-디이소시아네이트, 및 페놀-차단된 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기재로 하는 것들을 포함한다.
- [0154] 사용할 수 있는 차단된 폴리이소시아네이트 화합물의 또다른 부류는 디올 및 이소포론 디이소시아네이트의 1,3-디아제티딘-2,4-디온 이량체의 부가물인데, 부가물의 형성에서의 NCO 대 OH-기의 비는 약 1:0.5 내지 1:0.9 이고, 디아제티딘디온 대 디올의 몰 비는 2:1 내지 6:5 이며, 부가물에서의 자유 이소시아네이트기의 함량은 8 중량% 이하이고 부가물은 약 500 내지 4000 의 분자량 및 약 70 내지 130°C 의 용융점을 갖는다. 이러한 부가물은 Vestagon® BF1540 의 상품명으로 시판된다.
- [0155] 한편, 불포화 폴리에스테르 기재, 특히 본 발명의 (메트)아크릴로일 관능성 폴리에스테르 기재의 열경화성 코팅 조성물이 고려되는 경우, 중합 개시제 예컨대 아조비스-기재 개시제 또는 퍼옥시드를 제형에 추가할 수 있다. 이들 개시제의 예는 2,2' 아조비스이소부틸니트릴, 2,2' 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 라우릴퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트, t-부틸퍼옥시(2-에틸헥사노에이트), 메틸에틸케톤 퍼옥시드 및 벤조일퍼옥시드를 포함한다.
- [0156] 임의로는, 에틸렌성 불포화 단량체 및/또는 올리고머에서 선택되는 또한 하나 이상의 보조-경화촉진제가 추가될 수 있는데, 이의 특히 적합한 예가 아래에 제공된다.
- [0157] 본 발명의 또다른 양상은 본 발명의 하나 이상의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르 및 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 및/또는 올리고머를 포함하는 방사선 경화성 코팅 조성물에 관한 것이다.
- [0158] 방사선 경화성 코팅 조성물에서 사용되는 경우, 본 발명의 (메트)아크릴로일-관능성 폴리에스테르는 유리하게는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 및/또는 올리고머로 제형화됨으로써, 코팅 제형의 결합제를 구성한다. 결합제는 하나 이상의 광-개시제, 및 임의로는 하나 이상의 광-활성화제를 추가로 포함할 수 있다. 광-개시제는 본 발명의 방사선 경화성 조성물이 UV 방사선 또는 화학 방사선 하에 경화되는 경우 통상 추가되지만, 예를 들어 전자 빔을 사용하여 경화되는 경우에는 필요하지 않다.
- [0159] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 광-개시제는 이러한 목적을 위해 흔히 사용되는 것들에서 선택된다.
- [0160] 사용할 수 있는 적절한 광-개시제는 예를 들어 방향족 카르보닐 화합물, 예컨대 벤조페논 및 이의 알킬화 또는 할로젠화 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 티옥산톤 및 이의 유도체, 벤조인 에테르, 방향족 또는 비-방향족 알파디온, 벤질 디알킬 아세탈, 아세토페논 유도체 및 포스핀 옥시드이다.
- [0161] 특히 적합한 광-개시제는 예를 들어, 2,2'-디에톡시아세토페논, 2-,3- 또는 4-브로모아세토페논, 2,3-펜탄디온,

히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤즈알데히드, 벤조인, 벤조페논, 9,10-디브로모안트라센, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 4,4'-디클로로벤조페논, 잔톤, 티옥산톤, 벤질디메틸케탈, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤질)포스핀 옥시드 등이다.

[0162] 광-활성화제, 예컨대 트리부틸아민, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 시클로헥실아민, 디페닐아민, 트리벤질아민 또는 아미노아크릴레이트, 예를 들어, 2 차 아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디에탄올아민 등의, 폴리올 폴리아크릴레이트, 예컨대 트리메틸올프로판의 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 등과의 부가 산물을 사용하는 것이 임의로는 유리할 수 있다.

[0163] 본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물은 결합체의 100 중량부에 대해, 0 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 8 중량부의 광-개시제를 함유할 수 있다.

[0164] 본 발명의 방사선 경화성 코팅 조성물은 유리하게는 20 중량% 이하, 바람직하게는 10% 이하의 에틸렌성 불포화 단량체 및/또는 에틸렌성 불포화 올리고머를 포함하는데, 이는 바람직하게는, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 에폭시 화합물, 예를 들어, 비스페놀 A 의 디글리시딜 에테르와 아크릴 또는 메타크릴산과의 반응에 의해 형성되는 에폭시 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트와 히드록시알킬아크릴레이트 또는 히드록시알킬메타크릴레이트 및 임의로는 모노- 및/또는 폴리히드록실화 알코올과의 반응에 의해 형성되는 우레탄 아크릴레이트 및 우레탄 메타크릴레이트 (예를 들어, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트와 톨루엔디이소시아네이트 또는 이소포론디이소시아네이트와의 반응 산물), 아크릴 아크릴레이트 또는 아크릴 메타크릴레이트, 예를 들어, (메트)아크릴산과, 아크릴 단량체의 공중합에 의해 수득되는 글리시딜기 함유 공중합체와의 반응 산물, 예컨대 n-부틸메타크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트 등에서 선택된다.

[0165] 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 유리하게는 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하의 에틸렌성 불포화 (수소화) 폴리페녹시 및/또는 아크릴 공중합체 및/또는 반-결정질 폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르아미드 및/또는 폴리우레탄을 포함한다.

[0166] 사용될 수 있는 적합한 희석 단량체의 예는 하기를 포함한다: 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, n-라우릴 (메트)아크릴레이트, 옥틸/데실 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 노닐페놀에톡실레이트 모노(메트)아크릴레이트, 2-(-2-에톡시에톡시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-부톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 네오데칸산 글리시딜 에스테르 (메트)아크릴레이트, N-비닐 피롤리돈, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA), 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (PETIA), 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA), 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (DPGDA), 페닐글리시딜에테르아크릴레이트, 및 이의 (메트)아크릴화 에톡실화 및/또는 프로폭실화 유도체 (예컨대 (메트)아크릴화 에톡실화 및/또는 프로폭실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 네오펜틸글리콜 및/또는 펜타에리트리톨).

[0167] 본 발명의 추가의 양상은 열 및 방사선에 의해 경화될 수 있는 코팅 조성물에 관한 것이다. 이중 경화 적용에 대해서, 열- 및 방사선 경화성 코팅 제형의 원리 모두의 조합을 도입할 수 있다.

[0168] 본 발명의 코팅 조성물은 유동제 (rheological agent) 예컨대 Rheocin R (Ashland), AC 540A (Honeywell), Disparlon PL-525 (Kusumoto), 유동 조절제 (flow control agent) 예컨대 Resiflow PV5 (Worlee), Modaflow (Cytec Surface Specialities), Acronal 4F (BASF), 안료 분산제 예컨대 Solplus D510 (Lubrizol) 또는 Disperbyk-180 (BYK), 평활제 (leveling agent) 예컨대 WO 2009/095460 에서 청구된 것 및 탈기제 예컨대 벤조인 (BASF) 등을 포함하는 추가적인 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0169] 본 발명의 특정 구현에는 열경화성 또는 방사선 경화성 분말 코팅 조성물, 특히 열경화성 분말 코팅 조성물에 관한 것이다. 상기 코팅 조성물이 분말 코팅 조성물인 경우, 결합체는 분말 페인트 및 바니시 생산에 통상 사용되는 다양한 추가적인 물질을 추가로 포함할 수 있다. 이의 예는 트리보 부가제 예컨대 Additol P 950 (Cytec Surface Specialities), UV-광 흡수제 예컨대 Tinuvin 900 (Ciba), Tinuvin 144 (Ciba) 에 의해 대표되는 방해 아민 광 안정화제, 기타 안정화제 예컨대 Tinuvin 312 및 1130 (Ciba), 항산화제 예컨대 Irganox 1010 (Ciba) 및 포스포나이트 또는 포스포이트 유형의 안정화제이다.

[0170] 대부분의 또는 모든 이들 부가제가 일반적으로 분말 코팅 제형에 그의 제조시 추가되지만, 그럼에도 불구하고 이들은, 반응기를 이탈하는 동안 또는 용융 단계에 아직 있는 경우 그의 합성 동안 또는 완료시 폴리에스테르에

추가될 수 있다.

- [0171] 색소 시스템 뿐 아니라 클리어 래커 (clear lacquer) 모두 제조될 수 있다.
- [0172] 다양한 염료 및 안료가 코팅 조성물, 특히 본 발명의 분말 코팅 조성물에서 이용될 수 있다. 유용한 안료 및 염료의 예는 다음과 같다: 금속 산화물 예컨대 이산화티타늄, 산화철, 산화아연 등, 금속 수산화물, 금속 분말, 술폰드, 술페이트, 카르보네이트, 실리케이트 예컨대 암모늄실리케이트, 카본 블랙, 탈크, 차이나 클레이 (china clay), 베라이트 (barytes), 감청 (iron blues), 리드블루 (leadblues), 오가닉 레드 (organic reds), 오가닉 마룬 (organic maroons) 등.
- [0173] 본 발명에서는, 본 발명의 분말 코팅 조성물을 제조하는 방법이 추가로 제공된다. 본 발명에 따른 분말 코팅 조성물 성분은 혼합기 또는 배합기 (예를 들어 드럼 혼합기) 에서 건조 배합에 의해 혼합될 수 있다. 프리믹스 (premix) 는 이후 일반적으로, 단축 압출기 예컨대 BUSS-Ko-Kneter 또는 이축 압출기 예컨대 PRISM 또는 APV 에서 60℃ 내지 100℃ 의 온도에서 균질화된다. 압출물은, 냉각되는 경우, 이후 통상 10 내지 150 μ m 범위 입자 크기를 갖는 분말로 분쇄된다. 본 발명의 분말 코팅 조성물은, 분말 산포기 (powder gun) 예컨대 정전기식 CORONA 산포기 또는 TRIBO 산포기를 사용하여 기질 상에 퇴적될 수 있다. 한편, 유동층 기술과 같은 분말 퇴적의 널리 알려져 있는 방법이 사용될 수 있다.
- [0174] 퇴적 후, 분말은 유리하게는 일반적으로 예를 들어 대략 0.5 내지 30 분의 시간 동안 100℃ 내지 250℃ 의 온도로 가열되어, 입자가 흐르고 함께 융합하여 기질 표면 상에 매끄럽고, 균일하고, 연속적인 코팅을 형성하게 한다. 방사선 경화성 분말이 관련되는 경우, 용융 상태에서의 코팅은 UV 조사 또는 가속화된 전자 빔으로의 조사에 의해 경화된다. 이중 경화 적용에 대해서, 조사를 통한 경화가 불완전한 이러한 부위 (숨겨진 구역) 에서 특히 추가적인 경화를 달성하기 위해, 경화된 코팅은 후-가열된다.
- [0175] 본 발명의 코팅 조성물, 특히 본 발명의 분말 코팅 조성물은 대부분의 다양한 기질, 예를 들어 종이, 판지, 목재, 텍스타일, 플라스틱, 예컨대 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 공중합체 예컨대 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 또는 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 등 뿐 아니라 상이한 성질의 금속, 예를 들어 구리, 알루미늄, 강철 등에 적용될 수 있다.
- [0176] 본 발명에 따른 분말 코팅 조성물로부터 수득한 코팅은, 우수한 유동성 및 뛰어난 유연성을 나타내는 코팅을 야기하였다.
- [0177] 본 발명의 하나 이상의 폴리에스테르를 포함하는 본 발명의 코팅 조성물은, 금속 캔, 보다 특히 알코올성 음료를 보유하는 것들의 내부를 코팅하기 위한 것들을 포함하는 코일- 및 식품-접촉 적용 특히 캔 코팅에서 특히 유용한 것이다. 이는 특히 분말 코팅 조성물에 대한 경우이다.
- [0178] 또한 본 발명의 액체 코팅 조성물은 이러한 목적에, 특히 코일 및 캔 코팅에 대해 매우 적합한 것으로 증명되었다.
- [0179] 본 발명의 폴리에스테르, 특히 본 발명의 히드록실-관능성 폴리에스테르는 또한 폴리우레탄 중합체와 같은 에틸렌성 불포화 중합체의 제조에 사용될 수 있다. 수-분산성 폴리우레탄 중합체가 바람직하다.
- [0180] 통상 이러한 수-분산성 폴리우레탄 중합체는 이소시아네이트-말단화 폴리우레탄 예비중합체로부터 제조된다.
- [0181] 상기 이소시아네이트-말단화 폴리우레탄 예비중합체는 통상 적어도:
- [0182] (i) 과잉 몰의 폴리이소시아네이트를;
- [0183] (ii) 본 발명에 따른 히드록실-말단화 폴리에스테르;
- [0184] (iii) 임의로는 (ii) 와 상이한 둘 이상의 이소시아네이트-반응기를 함유하는 유기 화합물; 및
- [0185] (iv) 염이 제공되도록 중화제와의 반응 후 또는 직접적으로, 예비중합체가 수성 매질에 분산가능하게 하는 친수성기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물과 반응시켜 형성된다.
- [0186] 이소시아네이트-말단화 폴리우레탄 예비중합체의 제조를 위해 본 발명에 따라 사용된 폴리이소시아네이트 (i) 는 당업계에 널리 알려져 있는 바와 같은 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리이소시아네이트일 수 있다. 디이소시아네이트 또는 이의 부가물이 종종 바람직하다. 사용된 폴리이소시아네이트 (i) 총량은 폴리우레탄 중합체의 통상 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 40 중량% 의 범위

이다.

- [0187] 이소시아네이트-말단화 폴리우레탄 예비중합체의 제조를 위해 사용되는 둘 이상의 이소시아네이트-반응기를 함유하는 임의로 존재하는 유기 화합물 (iii) 은 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리아세탈 폴리올, 폴리에스테르아미드 폴리올 또는 폴리티오에테르 폴리올일 수 있다. 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및 폴리카르보네이트 폴리올이 바람직하다. 400 내지 5,000 범위 내의 수 평균 분자량을 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0188] 이소시아네이트-반응성 화합물 (iv) 은 통상, 폴리우레탄 예비중합체가 물에서 자체-분산가능하게 하는데 필요한 분산 음이온기 예컨대 술포네이트 염 또는 카르복실레이트 염 기를 함유하는 화합물을 포함한다.
- [0189] -COOM 및 -SO₃ M 기, 바람직하게는 -COOM 기 (M 은 알칼리 금속 또는 암모늄, 테트라알킬암모늄 또는 테트라알킬포스포늄기를 나타냄) 로 이루어지는 군에서 선택되는 음이온성 염 관능기가 특히 바람직하다. 폴리우레탄 중합체의 펜던트 음이온 염 기 함량은 광범위한 한계 내에서 다양할 수 있으나, 필요한 정도의 수-분산성을 갖는 폴리우레탄을 제공하기에 충분해야만 한다. 통상, 폴리우레탄 중합체 중 이들 음이온성 염 기-함유 화합물의 총량은 폴리우레탄 중합체의 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 4 내지 10 중량% 이다. 대안적으로는, 폴리우레탄 예비중합체가 물에 분산가능하게 하는 상기 펜던트 친수성 기는, 바람직하게는 카르복실산, 술포산 및/또는 인산기에서 선택되는 산 기이다.
- [0190] 이소시아네이트-말단화 폴리우레탄 예비중합체의 제조는, 실제로 무수 조건 하에, 50 내지 120℃, 바람직하게는 70 내지 95℃ 온도에서, 이소시아네이트기와 이소시아네이트-반응기 사이의 반응이 실제로 완료될 때까지, 화학량론적 과량의 유기 폴리이소시아네이트(들) (i) 와 화합물 (ii) 에서 (iv) 까지를 반응시켜, 통상적인 방법으로 실행될 수 있다. 상기 반응은, 필요한 것으로 보이는 경우, 예비중합체의 점도를 감소시키기 위해, 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 의 용매 첨가에 의해 촉진될 수 있다. 단독으로 또는 혼합물로 사용되는 적합한 용매는, 이소시아네이트기 예컨대 케톤, 에스테르 및 아미드 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N-시클로헥실피롤리딘 및 N-메틸피롤리돈과 비반응성인 것들이다. 바람직한 것은 상대적으로 낮은 비등점을 갖는 케톤 및 에스테르 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디이소프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트이다.
- [0191] 필요하다면, 이소시아네이트-말단화 폴리우레탄 예비중합체의 제조는 아민 및 유기금속 화합물과 같은 폴리우레탄 제조에 적합한 알려져 있는 임의의 촉매의 존재 하에 실행될 수 있다.
- [0192] 이소시아네이트-말단화 폴리우레탄 예비중합체의 제조 동안 반응물 (i) 에서 (iv) 는 일반적으로, 약 1.1:1 내지 약 4:1, 바람직하게는 약 1.3:1 내지 3:1 의 이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응기의 비에 상응하는 비율로 사용된다.
- [0193] 폴리우레탄 예비중합체에 존재할 수 있는 임의의 산 기는, 이러한 예비중합체의 수성 분산액의 제조 전 또는 그와 동시에, 바람직하게는 상기 기의 중화에 의해 음이온성 염 기로 전환된다. 폴리우레탄 예비중합체의 분산 방법은 당업자에게 널리 알려져 있으며, 고전단율 유형의 혼합 헤드로의 빠른 혼합을 필요로 한다. 바람직하게는, 폴리우레탄 예비중합체를 격렬한 교반 하에 물에 추가하거나, 대안적으로는, 물을 예비중합체에 섞어 교반할 수 있다.
- [0194] 적합한 중화제의 예는 당업계에 널리 알려진 바와 같은 휘발성 유기 염기 및/또는 비-휘발성 염기를 포함한다. 이러한 중화제의 총량은 중화되는 산 기의 총량에 따라 계산해야 한다. 바람직하게는 이는 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 의 과량으로 사용된다.
- [0195] 이에 따라 수득된 이소시아네이트 관능성 예비중합체는 또한, 하나 이상의 불포화 관능기, 예컨대 아크릴, 메타크릴 또는 알릴 관능기 및 하나 이상의 친핵 관능기 (이소시아네이트와 반응할 수 있음) 를 이의 분자 내에 갖는 활성 수소-함유 사슬 연장제 (v) 및/또는 불포화 화합물 (vi) 과의 반응에 투입될 수 있다. 아크릴 관능기가 이의 높은 반응성을 위해 바람직하다. 하나 이상의 히드록시 관능기가 자유로이 남아 있는 폴리올을 갖는 아크릴 또는 메타크릴 에스테르, 예컨대 알킬기에 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지며 선형 또는 분지형 구조를 갖는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트가 특히 적합하다. 단일-불포화 화합물의 예는 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트 또는 히드록시부틸아크릴레이트 등이다. 다중불포화 화합물의 예는 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 이의 다중에톡실화, 다중프로폭실화 또는 블록 (bloc) 공중합체 등가물이다. 비-자극성 특징을 갖는 최종 조성물을 제공하는 이들 생성물이 바람직하다. 이런 이유로, 단일불포화 생성

물 뿐 아니라 디트리메틸을

- [0196] 프로판트리아크릴레이트가 특히 적절하다.
- [0197] 아크릴화 사슬 종결제 (vi) 는, 폴리우레탄 예비중합체의 이용가능한 이소시아네이트기와와의 반응 동안 완전히 전환되는 방식으로, 즉 상기 이소시아네이트기 대 히드록실기의 몰비가 바람직하게는 1.0 내지 2.0 로 사용될 수 있다. 이는 이러한 비가 1 에 필적하지 못한다는 매우 특이적인 요건을 필요로 할 수 있다. 특히, 예비중합체의 이소시아네이트기와 반응하지 않을 비-히드록실화 다중불포화 화합물을, 예비중합체의 중량을 기준으로 5-50%, 바람직하게는 20-30% 의 과량으로 추가하여, 조사 (irradiation) 후 중합체의 가교 밀도를 증강시킬 수 있다.
- [0198] 수성 폴리우레탄 중합체 분산액은 수성 매질에 이소시아네이트-및/또는 에틸렌성 불포화기 말단화 폴리우레탄 예비중합체를 분산시키고 (임의로는 유기 용매 중 용액의 형태로), 임의로는 수성 상에서 활성 수소-함유 사슬 연장제 (v) 로 예비중합체를 사슬-연장시킴으로써 제조될 수 있다. 이소시아네이트-말단화 폴리우레탄 예비중합체와 반응시키는데 사용될 수 있는 활성 산소-함유 사슬 연장제 (v) 는 적합하게는 수용성 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로시클릭 1 차 또는 2 차 폴리아민 (80 개 이하, 바람직하게는 12 개 이하의 탄소 원자를 갖는), 또는 물이다. 이러한 경우, 완전히 반응한 폴리우레탄 중합체가 잔류 자유 이소시아네이트기 없이 수득된다.
- [0199] 사슬 연장 반응은 일반적으로 5℃ 내지 90℃, 바람직하게는 20℃ 내지 50℃ 의 온도에서 실행된다. 사슬 연장제가 물 외의 것, 예를 들어 폴리아민인 경우, 이는 사슬-펜던트 산 기에 대한 중화제를 함유하는 수성 매질 중의 분산 전 또는 후에 예비중합체에 추가될 수 있다. 또다른 구현예에 따라서, 예비중합체는 사슬 연장되어 폴리우레탄 중합체를 형성할 수 있는 동시에 유기 용매에 용해된 후, 물이 연속상이 될 때까지 중합체 용액에 물을 추가하고 이후 증류에 의해 용매를 제거하여 폴리우레탄 중합체의 순수 수성 분산액을 형성시킬 수 있다. 국한된 아민 농도 구배는 바람직하게는, 사슬 연장에 사용된 폴리아민의 수용액을 미리 형성시키고 상기 용액을 폴리우레탄 예비중합체 분산액에 천천히 추가함으로써 회피된다.
- [0200] 본 발명의 양상은 에틸렌성 불포화 중합체, 특히 상기 기재된 바와 같은 수-분산성 폴리우레탄에 관한 것이다.
- [0201] 본 발명의 또다른 양상은 방사선 경화성 조성물, 보다 특히 하나 이상의 에틸렌성 불포화 중합체, 특히 본 발명에 따른 하나 이상의 수-분산성 폴리우레탄을 포함하는 수성 방사선 경화성 조성물에 관한 것이다. 이러한 중합체를 포함하는 코팅 조성물은 양호한 유연성, 및 얼룩 및 용매 저항성을 나타낸다.
- [0202] 용매-미포함, 용매 기재 또는 수-분산된 액체 방사선 경화성 코팅 조성물이 고려되는 경우, 당업계에 널리 알려져 있는 하나 이상의 광개시제가 추가될 수 있다. 광개시제는 바람직하게는 0.1 내지 10% 의 농도로 사용된다.
- [0203] 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 또한 히드로퀴논, 톨루히드로퀴논, 모노메틸 에테르 히드로퀴논, tert-부틸 히드로퀴논, 디-tert-부틸 히드로퀴논 및/또는 페노티아진과 같은 저해제를 함유할 수 있다. 사용한 저해제의 양은 바람직하게는 0 내지 0.5 중량% 이다.
- [0204] 방사선 경화성 조성물은, 산업용 또는 가정용 목적을 위해, 딥 코팅, 분무 코팅, 정전기 코팅, 필름 코팅, 커튼 코팅, 진공 적용, 롤 코팅, 나이프 코팅을 포함하는 임의의 통상적인 방법에 의해, 또는 실린더 등을 조판 (engrave) 함으로써, 목재, 패브릭, 종이, 플라스틱, 섬유판, 판지, 유리, 유리 섬유, 세라믹, 콘크리트, 가죽, 금속 등을 포함하는 임의의 기질에 대해 적용될 수 있다.
- [0205] 경화성 수지의 기질에 대한 적용은 임의의 적합한 온도, 통상 10 내지 80℃, 바람직하게는 실온에서 수행될 수 있다.
- [0206] 기질을 방사선 경화성 조성물로 코팅한 후, 상기 조성물은 경화된다. 존재하는 경우, 용매 또는 물은 경화 공정 전 또는 동안에 증발될 수 있다. 경화, 즉 중합은 당업자에게 널리 알려져 있는 임의의 적합한 수단에 의해 이루어질 수 있다. 조사 경화는 UV 광 또는 이온화 방사선 예컨대 감마선, X-선 또는 전자 빔을 사용하여 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서, 전자 빔 및 특히 UV-방사선이 바람직하다. 가속화된 전자 빔에 의해 본 발명에 따른 조성물을 경화하기 위해서는 광 개시제를 사용할 필요가 없는데, 이는 이러한 유형의 방사선이 자유 라디칼을 생성시키고 상기 경화가 매우 신속하다는 것을 확실히 하기에 충분한 양의 에너지를 스스로 생성하기 때문이다.

- [0207] 본 발명에서는, 본 발명의 코팅 조성물로 일부 또는 전체 코팅된 물품이 추가로 제공된다.
- [0208] 본 발명에서는, 코팅 조성물로 물품을 일부 또는 전체 코팅하는 방법이 추가로 제공되는데, 상기 방법은 물품의 하나 이상의 표면에 코팅 조성물을 적용하는 단계, 이후 적용된 코팅 조성물을 경화하는 단계를 포함한다. 사용한 코팅은 분말 코팅 조성물일 수 있는데, 이는 열경화성 또는 방사선 경화성 코팅 조성물이며, 보다 특히 열경화성 분말 코팅 조성물이다.
- [0209] 그러나 상기 언급한 바와 같이, 사용되는 코팅 조성물은 또한 액체 열경화성 또는 방사선 경화성 코팅 조성물일 수 있다.
- [0210] 하기 실시예는 본 발명을 제한 없이 설명한다. 다르게 표시되는 경우를 제외하고, 상세한 설명 전체 및 실시예에서 언급한 '부' 는 중량부이다.
- [0211] 실시예 1
- [0212] 단계 1
- [0213] 1.0 부의 테트라-n-부틸 티타네이트 촉매와 19.8 부의 글리세롤, 215.0 부의 이소소르비드의 혼합물을 통상적인 4-구 둥근 바닥 플라스크에 넣었다.
- [0214] 플라스크 내용물을 교반하면서, 질소 하에 약 160℃ 의 온도로 가열하였다. 그리고 바로, 572.0 부의 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 교반하면서 천천히 추가하고, 그와 동시에 혼합물을 230℃ 의 온도로 서서히 가열하였다.
- [0215] 230℃ 에서 3 시간 후, 반응기를 160℃ 로 냉각하였다.
- [0216] 단계 2
- [0217] 1.0 부의 부틸스탄산, 1.0 부의 트리부틸포스파이트와 245.4 부의 숙신산의 혼합물을 단계 1 의 히드록실 관능화 예비중합체에 추가하였다. 그리고 바로, 상기 혼합물을 230℃ 로 서서히 가열하였다. 230℃ 에서 2 시간 기간 후, 하기 특징이 수득될 때까지 50 mm Hg 의 진공을 서서히 적용하였다:
- [0218] AN = 35.2 mg KOH/g
- [0219] OHN = 5.5 mg KOH/g
- [0220] $\text{Brfld}^{200^\circ} = 7380 \text{ mPa.s}$
- [0221] $T_g^{\text{켄칭}}$ (DSC, 20° /분) = 56℃
- [0222] 단계 3
- [0223] 230℃ 에서 정치시키는 카르복실-관능성 폴리에스테르에, 5.0 부의 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드를, 질소 하에 교반하면서 추가하였다. 혼합 30 분 후 반응기를 비웠다.
- [0224] 실시예 2
- [0225] 단계 1
- [0226] 실시예 1 에서와 동일한 방법으로, 738.7 부의 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 1.0 부의 테트라-n-부틸 티타네이트, 21.5 부의 글리세롤, 128.4 부의 이소소르비드의 혼합물을 230℃ 의 온도에서 3 시간 동안 반응시켰다. 이후 진공을 70.0 부의 에틸렌 글리콜을 증류시키기 위해 서서히 적용하여, 100 mg KOH/g 의 히드록실 수를 갖는 히드록실-관능성 예비중합체를 수득하였다. 이후 반응 혼합물을 160℃ 로 냉각하였다.
- [0227] 단계 2
- [0228] 160℃ 에서 정치시키는 단계 1 의 히드록실-관능성 예비중합체에, 1.0 부의 부틸스탄산, 1.0 부의 트리부틸포스파이트와 131.9 부의 숙신산을 이후 추가하였다. 그리고 바로, 혼합물을 230℃ 로 서서히 가열하였다. 230℃ 에서 2 시간 기간 후, 하기 특징이 수득될 때까지 50 mm Hg 의 진공을 서서히 적용하였다:
- [0229] AN = 53.1 mg KOH/g
- [0230] OHN = 5.2 mg KOH/g

- [0231] $\text{Brfld}^{200^\circ\text{C}} = 1650 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
- [0232] $T_g^{\text{켄칭}}$ (DSC, 20° /분) = 54°C
- [0233] 단계 3
- [0234] 230°C 에서 정치시키는 카르복실-관능성 폴리에스테르에, 5.0 부의 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 실시예 1 에서와 같이 추가하였다.
- [0235] 실시예 3
- [0236] 실시예 1 에서와 동일한 방법으로, 620.2 부의 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 1.0 부의 테트라-n-부틸 티타네이트, 10.7 부의 글리세롤, 204.8 부의 이소소르비드의 혼합물을, 200 mg KOH/g 의 히드록실 수가 수득될 때까지 230°C 의 온도에서 3 시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 이후 160°C 로 냉각하였다.
- [0237] 단계 2
- [0238] 160°C 에서 정치시키는 단계 1 의 히드록실 관능성 예비중합체에, 1.0 부의 부틸스탄산, 1.0 부의 트리부틸포스파이트와 215.7 부의 숙신산을 이후 추가하였다. 그리고 바로, 혼합물을 230°C 로 서서히 가열하였다. 230°C 에서 2 시간 기간 후, 하기의 특징이 수득될 때까지 50 mm Hg 의 진공을 서서히 적용하였다:
- [0239] AN = 26.7 mg KOH/g
- [0240] OHN = 7.6 mg KOH/g
- [0241] $\text{Brfld}^{200^\circ\text{C}} = 8710 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
- [0242] $T_g^{\text{켄칭}}$ (DSC, 20° /분) = 58°C
- [0243] 단계 3
- [0244] 230°C 에서 정치시키는 카르복실 관능화 폴리에스테르에, 5.0 부의 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 실시예 1 에서와 같이 추가하였다.
- [0245] 실시예 4
- [0246] 실시예 1 에서와 동일한 방법으로, 650.8 부의 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 1.0 부의 테트라-n-부틸 티타네이트, 15.2 부의 글리세롤, 210.2 부의 이소소르비드의 혼합물을, 220 mg KOH/g 의 히드록실 수가 수득될 때까지 230°C 의 온도에서 3 시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 이후 160°C 로 냉각하였다.
- [0247] 단계 2
- [0248] 160°C 에서 정치시키는 단계 1 의 히드록실 관능성 예비중합체에, 1.0 부의 부틸스탄산, 1.0 부의 트리부틸포스파이트와 168.0 부의 숙신산을 이후 추가하였다. 그리고 바로, 혼합물을 230°C 로 서서히 가열하였다. 230°C 에서 2 시간 기간 후, 하기의 특징이 수득될 때까지 50 mm Hg 의 진공을 서서히 적용하였다:
- [0249] AN = 6.0 mg KOH/g
- [0250] OHN = 32.5 mg KOH/g
- [0251] $\text{Brfld}^{200^\circ\text{C}} = 9300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
- [0252] $T_g^{\text{켄칭}}$ (DSC, 20° /분) = 58°C
- [0253] 단계 3
- [0254] 200°C 에서 정치시키는 히드록실-관능성 폴리에스테르에, 6.7 부의 디부틸 디라우레이트를 실시예 1 에서와 같이 추가하였다.
- [0255] 실시예 5
- [0256] 단계 1

- [0257] 실시예 1 에서와 동일한 방법으로, 595.3 부의 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 1.0 부의 테트라-n-부틸 티타네이트, 10.2 부의 글리세롤, 229.1 부의 이소소르비드의 혼합물을 230℃ 의 온도에서 3 시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 이후 160℃ 로 냉각하였다.
- [0258] 단계 2
- [0259] 160℃ 에서 정치시키는 단계 1 의 히드록실 관능성 예비중합체에, 1.0 부의 부틸스탄산, 1.0 부의 트리부틸포스파이트와 101.9 부의 숙신산을 이후 추가하였다.
- [0260] 그리고 바로, 혼합물을 230℃ 로 서서히 가열하였다. 230℃ 에서 2 시간 기간 후, 하기의 특징이 수득될 때까지 50 mm Hg 의 진공을 서서히 적용하였다:
- [0261] AN = 40 mg KOH/g
- [0262] OHN = 3 mg KOH/g
- [0263] $\text{Brfld}^{200^\circ\text{C}} = 7200 \text{ mPa.s}$
- [0264] 단계 3
- [0265] 카르복실-관능성 폴리에스테르를 150℃ 로 냉각시키고, 4.9 부의 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드와 0.9 부의 디-t-부틸히드로퀴논을 추가하였다. 이후, 71.7 부의 글리시딜메타크릴레이트를, 산소 하에 교반하면서 천천히 추가하였다 (30 분). 추가가 완료되고 1 시간 후, 하기 특징을 갖는 (메트)아크릴로일 불포화 폴리에스테르를 수득하였다:
- [0266] AN = 1 mg KOH/g
- [0267] OHN = 39 mg KOH/g
- [0268] 불포화도 = 0.6 meq/g
- [0269] $\text{Brfld}^{200^\circ\text{C}} = 5400 \text{ mPa.s}$
- [0270] $T_g^{\text{센싱}} (\text{DSC}, 20^\circ / \text{분}) = 57^\circ\text{C}$
- [0271] 실시예 6 내지 9
- [0272] 실시예 1 내지 3 의 폴리에스테르를 Araldite GT 7004 로 제형화함으로써, 결합제를 구성시켰다.
- [0273] 실시예 4 의 폴리에스테르를 Vestagon B1530 으로 제형화함으로써, 결합제를 구성시키고, 이에 따라 백색 분말 제형 (1) 이 하기와 같이 제공되었다:
- [0274] 결합제: 690.6 부
- [0275] Kronos 2310: 296.0 부
- [0276] Modaflow P6000: 9.9 부
- [0277] 벤조인: 3.5 부
- [0278] 실시예 10
- [0279] 실시예 1 의 폴리에스테르를 Primid XL552 로 제형화함으로써, 결합제를 구성시키고, 이에 따라 갈색 분말 제형 (2) 가 하기와 같이 제공되었다:
- [0280] 결합제: 783.3 부
- [0281] Bayferrox 130: 44.4 부
- [0282] Bayferrox 3950: 138.0 부
- [0283] 카본 블랙 FW2: 10.9 부
- [0284] Modaflow P6000: 9.9 부

- [0285] 벤조인: 3.5 부
- [0286] 실시예 11
- [0287] 실시예 5 의 폴리에스테르를 제형화시켜, 이에 따라 분말 제형 (3) 이 하기와 같이 제공되었다:
- [0288] 폴리에스테르 실시예 5: 750.0 부
- [0289] Kronos 2310: 250.0 부
- [0290] Irgacure 2959: 12.5 부
- [0291] Irgacure 819: 12.5 부
- [0292] Modaflow P6000: 10.0 부
- [0293] 먼저, 상이한 성분의 건식 배합, 이후 85℃ 의 압출 온도에서 PRISM 16 mm L/D 15/1 이축 압출기를 사용하여 용융물 중 균질화에 의해 분말을 제조하였다. 압출물을 Alpine 100UPZ 의 분쇄기 (Alpine 사제) 에서 분쇄한 후 10 내지 110 μm 의 입자 크기를 획득하기 위해 체질하였다.
- [0294] 이에 따라 제조된 분말을, 60 kV 의 전압에서 GEMA - Volstatic PCG 1 분무산포기를 사용하여 정전기 증착에 의해, 약 80 μm 의 경화된 코팅의 필름 두께가 획득되는 방식으로, 0.8 mm 두께의 냉간압연강 (cold rolled steel) 상에 증착시켰다.
- [0295] 실시예 6 내지 10
- [0296] 실시예 1 내지 4 의 폴리에스테르로부터 획득한 코팅을 포함하는 패넌을, 이후 공기-통풍 오븐에 옮겨, 여기서 실시예 6 내지 10 의 코팅에 대해 180℃ 의 온도에서 15 분 동안 경화를 진행하였다.
- [0297] 실시예 11
- [0298] 실시예 5 의 폴리에스테르로부터 획득한 코팅을 포함하는 패넌을, 이후 대략 3 분의 시간 동안 140℃ 의 온도에서 중파장 적외선/컨벡션 오븐 (Triab) 에서 용융 단계를 거치게 한 후, 4000 mJ/cm² 의 총 UV-용량을 갖는 160 W/cm 갈륨-도핑 및/또는 160 W/cm 중압 수은 수증기 UV-전구 (Fusion UV Systems Ltd.) 에 의해 방출된 자외선 광을 조사 (irradiation) 하였다.
- [0299] 이에 따라 획득된 경화 코팅에 대해 통상적인 시험을 수행하였다. 획득된 결과를 하기와 같이 표에 보고하였다:
- [0300] 제 1 열: 제형/코팅의 실시예 번호.
- [0301] 제 2 열: 폴리에스테르의 실시예 번호.
- [0302] 제 3 열: 폴리에스테르/경화촉진제 비.
- [0303] 제 4 열: ASTM D523 에 따라 측정된 60° 광택을 나타냄.
- [0304] 제 5 열: ASTM D2794 에 따른 직접 충격 강도 (DI) 및 역 (reverse) 충격 강도 (RI) 를 나타냄. 코팅을 갈라지게 하지 않는 최고 충격을 kg.cm 으로 기록하였음.
- [0305] 제 6 열: ISO 1520 에 따른 에릭센 슬로우 엠보싱 (Erichsen slow embossing) 을 나타냄. 코팅을 갈라지게 하지 않는 최고 투과를 mm 로 기록하였음.
- [0306] 제 7 열: 경화된 필름의 표면의 외양에 불리하게 영향을 주지 않는 MEK 로 함침된 먼 패드로 2 중으로 문지르는 움직임 (앞뒤로) 의 수에 상응하는, MEK 에 대한 저항성.

[0307] [표 1]

| 코팅 실시예 | 폴리에스테르 실시예 | 폴리에스테르/경화촉진제 비 | 광택 60° | DI/RI | 에릭센 | MEK 저항성 |
|--------|------------|----------------|--------|---------|------|---------|
| 실시예 6 | 실시예 1 | 70/30 | 99 | 200/200 | 10.1 | >100 |
| 실시예 7 | 실시예 2 | 60/40 | 98 | 200/200 | 9.0 | >100 |
| 실시예 8 | 실시예 3 | 75/25 | 100 | 200/200 | 9.1 | >100 |
| 실시예 9 | 실시예 4 | 88/12 | 100 | 200/200 | 9.5 | >100 |
| 실시예 10 | 실시예 1 | 95/5 | 97 | 200/200 | 9.3 | >100 |
| 실시예 11 | 실시예 5 | 100/0 | 99 | 180/180 | 9.0 | >100 |

[0308]

[0309]

상기 표에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 폴리에스테르를 포함하는 분말 코팅은, T-굽힘 (bending) 시험에 의해 확인된 뛰어난 유연성 (DI/RI) 을 나타낸다. 실시예 1 내지 5 의 폴리에스테르로부터 수득한 바와 같은 코팅은 모두 0-T 굽힘 시험에 순응하였다.

[0310]

실시예 10 의 코팅은 또한 ASTM G53-88 (비금속 물질의 노출에 대한 광 및 물 노출 장치 - 형광 UV/축합형 - 를 작동시키기 위한 표준 관행) 에 따라 Q-UV 촉진 내후성 시험기 (Q-Panel Co) 에 실행 의뢰되었다.

[0311]

Q-UV 에서 사용한 패널은 황색 크롬화 알루미늄 패널이었다. 이에 상기 패널을 축합의 간헐적 영향 (40℃ 에서 4 시간) 뿐 아니라 형광 UV-B 램프 (313 nm, I = 0.75 W/m²/nm) 에 의해 자극된 일광의 손상 영향을 받게 하였다 (50℃ 에서 4 시간). QUV-B 의 200 시간 후, 광택 60° 값은 이의 초기 값의 50% 로 감소되었다.

[0312]

실시예 12 내지 13

[0313]

폴리에스테르-폴리올을 하기와 같이 합성하였다: 에스테르화-촉매 (Fascat 4102 0.15-0.25 중량% 에 상응하는 300-500 ppm Sn), 이소소르비드 (isoS), 디에틸렌 글리콜 (DEG) 의 혼합물을, 교반기, 수-냉각 응축기에 연결된 증류 컬럼, 질소에 대한 유입구 및 온도조절기에 부착된 열전쌍이 장착된 통상적인 4 구 둥근 바닥 플라스크에서 160℃ 로 가열하였다.

[0314]

교반하면서, 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 를 천천히 추가하고 그동안 혼합물을 230℃ 로 가열하였다.

[0315]

모든 PET 를 추가하는 경우, 반응 혼합물을 230℃ 에서 2 시간 동안 유지하였다. 상기 반응 혼합물을 이후 약 150℃ 로 냉각하고, 숙신산 (SA) 및 이소프탈산 (iPA) 을 추가하였다. 모든 숙신산 및 이소프탈산을 추가하는 경우, 반응 혼합물을 다시 230℃ 로 가열하였다.

[0316]

230℃ 에서 2 시간 후, 진공을 50 mm Hg 까지 서서히 적용하고, 올바른 수지 특징 (히드록실 수 및 산 수) 이 수득될 때까지 유지시켰다.

[0317]

상기 절차에 따라서 실시예 12 및 13 의 폴리에스테르-폴리올을 제조하였다:

[0318]

[표 2]

| | 실시예 12 | 실시예 13 |
|-------------------|---------|---------|
| PET | 290.162 | 206.03 |
| iPA | 151.843 | 89.96 |
| SA | 198.178 | 324.49 |
| DEG | 190.612 | 341.36 |
| IsoS | 262.496 | 156.70 |
| -H ₂ O | -93.446 | -118.54 |
| OHN (mg KOH/g) | 89 | 125.7 |
| AN (mg KOH/g) | 8.8 | 5.7 |

[0319]

[0320]

실시예 14

[0321]

886.08 부의 폴리에스테르 (실시예 13), 151.90 부의 아크릴산, 23.1 부의 메탄술폰산 (70%), 0.8 부의 메틸

에테르 히드로퀴논 및 521.0 부의 톨루엔을, 교반기, 온도조절기에 부착된 열전쌍, 기체 유입구 관, 진공에 대한 연결부 및 공비 증류 컬럼이 장착된 이중벽 유리 반응기에서 혼합하고, 약 120℃ 의 온도로 가열하였다. 더 이상의 물이 증류되지 않을 때까지 에스테르화를 지속하였다. 이후 혼합물을 60℃ 로 냉각하고, 또다른 521.0 부의 톨루엔을 추가하였다. 상기 혼합물을 이후 16 중량% Na₂SO₄/물 용액의 반응 혼합물 10 중량% 로 3 회 세척하고, 공비 증류를 통해 건조시켰다. 이후 톨루엔을 약 30 mm Hg 의 진공 하에 증류시키고 반응 생성물을 여과하였다. 이에 따라 수득한 아크릴레이트 앤드-캡핑된 폴리에스테르에, 트리(프로필렌글리콜) 디아크릴레이트를, 최종 혼합물이 80 중량% 의 아크릴레이트 앤드-캡핑된 폴리에스테르 및 20 중량% 의 트리(프로필렌글리콜) 디아크릴레이트로 이루어지도록 하는 양으로 추가하였다.

[0322] 실시예 15

211.8 부의 폴리에스테르 (실시예 12) 를, 실온에서, 141.2 부의 메톡시프로필아세테이트 중에서, 1200 rpm 에서의 25 mm 직경 분산 디스크를 갖는 Dispermat 를 사용하여 희석하였다. 이후, 1250 내지 1800 rpm 으로 혼합하면서 297.1 부의 Kronos 2190 (TiO₂-안료) 을 폴리에스테르 용액에 5 분 기간으로 서서히 추가하였다. 안료 추가가 완료되는 경우, Grindometer 에 의해 측정된 바와 같이 4 μm 미만의 크기의 안료 덩어리가 수득될 때까지, 혼합 속도를 10 분 동안 5750 rpm 으로 증가시켰다.

이에 따라 수득된 안료 페이스트에, 수동으로 교반하면서, 이후 70.0 부의 폴리에스테르 (실시예 12) 및 46.7 부의 메톡시프로필아세테이트로 이루어지는 116.7 부의 용액, 94.4 부의 Cymel 303 LF (Cytec 사제의 고도로 메틸화된 멜라민 가교제), 4.2 부의 Cycat 4040 (Cytec 사제, 이소프로판올 중 p-톨루엔술폰산 40 중량% 기체의 가교 촉매), 130 부의 메톡시프로필아세테이트 및 4.4 부의 Additol XL 122 N (Cytec 사제의 유동성, 습윤성 및 슬립 프로모터) 을 추가하였다.

이에 따라 수득된 페인트 제형을, 20 μm 체를 통해 체질한 후, 60 μm 게이지를 갖는 블록 어플리케이터를 사용하여 0.21 mm 두께 프라임된 (primed) 알루미늄 패널 상에 적용하였다. 실온에서의 45 초 예비 건조 기간 후, 패널을 예비가열된 벤치에 옮겨, 240℃ (금속 온도) 에서 30 초 동안 경화를 진행하였다. 240℃ 에서 30 초 동안 정치시킨 후, 패널을 수돗물로 행구면서 찬청하고 평가를 위해 건조시켰다.

15 μm 의 코팅 두께에서, 누프 (Knoop) 필름 경도 19.5 kg/mm², 메틸 에틸 케톤 (Keton) 저항성 200 더블 립 (double rubs), 20° 에서 필름 광택을 갖는 광택성 외양 (ASTM D523) 76%, 에릭센 슬로우 엠보싱 (ISO 1520) 7.2 mm 및 굽힘 시험 (ASTM D4145) 3-4 를 측정하였다.

본 발명에 따른, 실시예 12 의 폴리에스테르 기체의 용제형 액체 제형에 대해 관찰된 바와 같은 성능은 통상적인 요즘의 상업적 용제형 코일 코팅 제형과 필적할만하다.

게다가, 실시예 15 의 제형으로부터 수득된 코팅은, 알루미늄 패널에 적용시 저온살균 안정적이며 (80℃ 에서 30'), 주석 패널에 적용시 105℃ 에서 30 분 및 121℃ 에서 30 분 동안 레토르트성 (retortable) (모두 각각 음료 및 식품용 외부 캔 코팅에 대한 통상적인 요건임) 이라는 것이 증명되었다.

[0329] 실시예 16

실시예 14 의 혼합물을 함유하는 952.4 부의 아크릴레이트기를, 50 중량% 의 벤조페논 및 50 중량% 의 1-히드록시 시클로헥실 페닐 케톤 (Irgacure 184) 으로 이루어지는 47.6 부의 광개시제 배합물과 혼합하였다. 균질하고 깨끗한 코팅 제형을 수득하기 위해 혼합물을 15 분 동안 기계적으로 교반하였다.

실시예 16 의 방사선 경화성 제형을 이후, 20 μm 의 바 코터 (bar coater) 를 사용하여 LENETA 지 (Form WA-플레인 백색 차트 (plain white chart)) 상에 적용하고, 80 W/cm 의 전력을 갖는 중압 수은 수증기 램프로 이루어지는 UV 원천 (이의 방사선은 반-타원형 반사판의 보조로, 265 mJ/cm² 의 총 용량으로 집중됨) 을 사용하여 30 m/분의 속도로 경화하였다.

이에 따라 수득된 깨끗한 코팅은, 수용액 중 10% 암모니아에 대해, 수용액 중 50% 에탄올에 대해, 이소프로판올에 대해 뛰어난 저항성이 증명되었다. 게다가, 각각 80 W/cm 의 전력을 갖는 중압 수은 수증기 램프로 이루어지는 5 연속 UV 원천 (이의 방사선은 반-타원형 반사판의 보조로, 2400 mJ/cm² 의 총 용량으로 집중됨) 을 사용하여 20 m/분의 속도로 경화한 후 수득된 약 100 μm 두께의 프리 필름 (free film) 은, 영 모듈러스 (Young Modulus) 23.5 Mpa 를 특징으로 하며 파단신장률 43.5% 인 것으로 증명되었는데, 이는 코팅의 높은 유연성을 나타낸다.

- [0333] 실시예 17
- [0334] 181.90 부의 1,3-프로판디올, 181.9 부의 이소소르비드 및 1.50 부의 Fascat 4102 (n-부틸 틴트리옥토에이트)를, 교반기, 수-냉각 응축기에 연결된 증류 컬럼, 질소에 대한 유입구 및 온도조절기에 부착된 열전쌍이 장착된 통상적 4 구 둥근 바닥 플라스크에서 160℃ 로 가열하였다.
- [0335] 교반하면서, 281.55 부의 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 를 천천히 추가하면서 그동안 혼합물을 230℃ 로 가열하였다.
- [0336] 모든 PET 를 추가하는 경우, 반응 혼합물을 230℃ 에서 2 시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물을 이후 약 150℃ 로 냉각시키고, 218.05 부의 숙신산 및 83.61 부의 이소프탈산을 추가하였다. 모든 숙신산 및 이소프탈산을 추가하는 경우, 반응 혼합물을 다시 230℃ 로 가열하였다.
- [0337] 230℃ 에서 2 시간 후, 진공을 50 mm Hg 까지 서서히 적용하고, 3 mg KOH/g 의 산 수 및 165 mg KOH/g 의 히드록실 수가 수득될 때까지 유지시켰다.
- [0338] 상기 폴리에스테르-폴리올을 이후 방사선 경화성 폴리우레탄 분산액의 제조에 사용하였다.
- [0339] 실시예 18
- [0340] 기계적 교반기, 열전쌍, 수증기 응축기 및 적하 깔때기가 장착된 이중벽 유리 반응기에, 190.0 부의 폴리에스테르 (실시예 17), 53.2 부의 디메틸올 프로피온산, 24.5 부의 시클로헥산 디메탄올, 332.2 부의 테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, 2.3 부의 Irganox 245, 4.6 부의 Tinuvin 328, 4.6 부의 Tinuvin 622 및 아세톤 (10%) 중 디부틸틴라우레이트 용액 0.6 부를 반응 촉매로서 충전하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 90℃ 까지 가열하고, 이소시아네이트 함량이 1.67 meq/g 에 도달할 때까지 축합 과정을 유지시켰다. 폴리우레탄 예비중합체를 70℃ 로 냉각하고, 314.9 부의 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (PETIA) 에 용해된 0.18 부의 4-메톡시페놀을 용기에 추가하였다. 반응 혼합물을 70℃ 에서 유지하고, 이소시아네이트 함량이 0.42 meq/g 에 도달할 때까지 앤드-캡핑 과정을 유지시켰다. 이후, 40.6 부의 트리에틸아민을, 균질해질 때까지 따뜻한 예비중합체 중 중화제로서 추가하였다. 실온에서 1722 부의 물을 격렬한 혼합 하에, 및 상 전환 지점 후에 반응기에 로딩하였다.
- [0341] 약 5 분의 격렬한 혼합 후 안정한 중합체 분산액을 수득하였으나, 1 시간의 기간에 걸쳐 교반을 유지시켰다. 생성물을 100 μ m 체를 거쳐 여과하였다. 이는 건조 함량 32.9%, pH 7.8, 입자 크기 54 nm 및 모래 (grit) 함량 <100 mg/l 을 가졌다. 이는 용매를 함유하지 않았다.
- [0342] 분산액을 1.5% 의 Irgacure 500 (Ciba 사제 광개시제) 으로 제형화하였다. 이는 백색 PVC 상에 적용되고, 5 m/분에서, UV-광, 80 W/cm 하에 경화되었는데, 이의 방사선은 반-타원형 반사판의 보조로, 1100 mJ/cm² 의 총 용량으로 집중된다.
- [0343] 이에 따라 수득된 코팅은 양호한 유연성 및 얼룩 저항성 뿐 아니라 50% 에탄올-용액 및 프로판올에 대한 뛰어난 저항성이 증명되었다.