

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08G 63/60

(11) 공개번호 특2002 - 0006440
(43) 공개일자 2002년01월19일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0040818
(22) 출원일자 2001년07월09일

(30) 우선권주장 10033512.8 2000년07월11일 독일(DE)

(71) 출원인 솔루티아 오스트리아 게엠베하
추후 제출
오스트리아 아 - 8402 베른도르프 분데스슈트라쎄 175

(72) 발명자 엠플레울리히
오스트리아아 - 8042그라츠호헨라인슈트라쎄29아
쿠틀러울리케
오스트리아아 - 8302바줄츠베르크슈타인베르크슈트라쎄113
라벤바허아돌프
오스트리아아 - 8042그라츠아이헨백41

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 저분자량 지방족 폴리에스테르 폴리올, 이의 제조 및고성능 도료 조성물에서의 이의 용도

요약

2개 이상의 하이드록실 및/또는 에폭사이드 그룹 및 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 지방족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 화합물, 분자당 3개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 지방족 아사이클릭 또는 사이클릭 폴리하이드록시 화합물, 직쇄 또는 측쇄 지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 사이클릭 폴리카복실산으로부터 유도된 구조 단위를 단독으로 또는 저분자량 아크릴레이트 공중합체와의 혼합물로 포함하는, 중량 평균 분자량 M_w 가 3500g/mol 이하이고, 하이드록실가가 80 내지 280mg/g인 저분자량 폴리에스테르 폴리올을 가공하여 빠르게 건조되고 흠이 없는 표면을 제공하는 도료 물질을 수득할 수 있다.

색인어

저분자량 폴리에스테르 폴리올, 중량 분율, 아크릴레이트 공중합체, 도료 조성물, 결합제.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 저분자량 지방족 폴리에스테르 폴리올, 이의 제조 및 도료 조성물에서의 이의 용도에 관한 것이다.

오늘날 즉시 분무할 수 있는 클리어코트 물질(clearcoat material) 및 착색 탑코트 물질(pigmented topcoat material) 및 또한 프라이머 - 표면재 물질은 비교적 저 용매성이다. 즉, 이들은 상기 도료 물질의 도포 및 건조 동안 대기로 방출되는 휘발성 유기 화합물(VOC)를 함유한다. 보다 환경적으로 친화성인 이들 도료 조성물은 저분자량 결합제 및 경화제를 포함한다. 2성분(2K) 도료 조성물의 경우에 저온에서도 결합제의 관능성 그룹과 반응하여 가교 결합된 도막을 형성시키는 경화제(통상 다관능성 이소시아네이트)가 사용되며, 1성분(1K) 도료 조성물의 경우에 경화제는 상승된 온도에서만 반응하는 경화제(통상, 예를 들면, 멜라민 수지)가 사용된다.

많은 경우에, 이러한 결합제는 하이드록시 관능성 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트 및 또한 아크릴산 변성 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 변성 폴리아크릴레이트 또는 이들 수지 서로간의 혼합물 또는 반응하는 희석제가 가해진 이러한 종류의 수지이다.

반응성 희석제는 결합제와의 혼합물 형태로 이의 점도를 저하시키지만 각각의 경화제와 반응할 수 있는 유기 화합물질이다. 2K 경화제의 경우에, 이들은 예를 들면, 입체 벌키 아민 화합물(예: 아스파르트산 에스테르), 블록 아민 화합물(예: 케티민, 알디민) 또는 블록 β - 하이드록시아민 화합물(예: 옥사졸리딘)이다. 이들 화합물 모두의 단점은 이들의 고유 황색 내지 갈색의 색상 변화, 이들을 포함하는 도료 물질의 높은 황변 특성, 도포 후 짧은 가사 시간(可使時間)(약 1.5시간, 반면 약 8시간, 즉 1 처리일 요구) 및 실질적으로 상이한 내후 조건 하에 도포 신뢰도의 부재(예: 대기 수분 노출에 의한 아민 화합물의 비마스킹)이다. 가사 시간(페인트 처리 시간)은 즉시 도포할 수 도료 물질의 초기 점도가 2배가 되는 시간으로서 정의된다. 따라서, 이러한 화합물은 상기 언급한 고성능 도료 시스템에 대한 첨가제로서 적합하지 않다.

또한, (고형분의 중량 분율이 높은) 이른바 고형분의 함량이 높은 도료 물질의 건조 속도가 이들이 가사 시간 또는 페인트 가공 시간의 심각한 절감을 초래할지라도, 외부 촉매 작용(예: 디부틸주석 디라우레이트, 아연 옥토에이트, 트리에틸렌디아민, 디에틸에탄올아민, 휘발성 산 등을 사용)을 사용하여 가속화될 수 있다고 공지되어 있다. 더우기, 아크릴레이트 수지의 경우에 중합체 구조의 극성을 변경시킴으로써 결합제를 개질시켜 이소시아네이트 경화제와의 반응성을 개선시키기 위한 시도가 행해졌다(예: 카복실 그룹 도입)(참조: 유럽 특허원 제0 680 977호).

빠른 초기 건조와 함께 오늘날 공지된 저분자량 폴리에스테르 수지는 특정의 값비싼 입체 장애 단위를 함유하고 산가가 5 내지 35mg/g(참조: 독일 특허원 제198 09 461호)이지만 분진 무수 또는 점착성 유리 상태가 달성될 때까지의 건조 시간이 비교적 분자량이 큰 통상의 결합제를 함유하는 공지된 시스템 보다 더 길다. 더우기, 이들 저분자량 폴리에스테르를 함유하는 도료 물질은 짧은 가사 시간(약 3시간) 및 개선이 요구되는 표면 특성(레벨링) 만을 갖는다.

따라서, 이들 특정 단위 부재 하의 보다 빠른 건조, 긴 가사 시간 및 도포 후 황변 경향이 없는 양호한 표면을 갖는 값싼 저분자량 폴리에스테르 수지를 요구한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

놀랍게도, 본 발명에 이르러, 하이드록실 및/또는 에폭사이드 그룹을 함유하는 전자 풍부 헤테로사이클릭 관능성 단위 및 이관능성 하이드록시 화합물에 추가로 삼관능성 하이드록시 화합물을 사용함으로써, 이소시아네이트 경화시에 건조를 촉진시키면서도 충분히 긴 가사 시간(6 내지 8시간) 및 페인트 도막의 양호한 레벨링 및 도포 후 황변 경향이 거의 없는 신규한 저분자량 지방족 OH 관능성 폴리에스테르 수지를 최초로 수득할 수 있음을 밝혀내었다.

본 발명에 적합한 전자 풍부 헤테로사이클릭 OH 관능성 및/또는 에폭시 관능성 단위는 하나 이상의 사이클릭 구조를 갖고 탄소, 수소 및 산소 이외에 적어도 헤테로 원자, 예를 들면, 질소, 황 또는 인을 함유하는 적어도 이관능성 화합물이다. 이러한 헤테로 원자는 바람직하게는 카보닐 관능기에 인접해 있으며, 특히 알파 위치에 위치한다. 특히 적합한 헤테로 원자는 질소이다. 이러한 종류의 OH 관능성 단량체 단위의 예는 4,5 - 디하이드록시 - N,N' - 디메틸올에틸렌우레아 또는 트리스하이드록시에틸 이소시아누레이드(1,3,5 - 트리스(2 - 하이드록시에틸) - 1,3,5 - 트리아진 - 2,4,6 - (1H, 3H, 5H) - 트리온)이다. 에폭시 관능성 단위의 예는 트리글리시딜 이소시아누레이드이다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 중량 평균 분자량 M_w 이 3500g/mol 이하이고 하이드록실 가(hydroxyl number)가 80 내지 280 mg/g이고 산가(acid number)가 5 내지 40mg/g이고,

- 2개 이상의 하이드록실 및/또는 에폭시 그룹과, 바람직하게는 카보닐 그룹에 대하여 알파 위치에 위치하는 하나 이상의 헤테로 원자, 바람직하게는 질소 원자를 함유하는 지방족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 폴리하이드록시 또는 폴리에폭시 화합물 A 1 내지 18%, 바람직하게는 3 내지 15%, 특히 바람직하게는 5 내지 12%,
- 분자당 3개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 지방족 아사이클릭 또는 사이클릭 폴리하이드록시 화합물 B 1 내지 30%, 바람직하게는 3 내지 25%, 특히 바람직하게는 5 내지 20%,
- 직쇄 또는 측쇄 지방족 디하이드록시 화합물 C 15 내지 50%, 바람직하게는 20 내지 45%, 특히 바람직하게는 25 내지 40%,
- 지방족 사이클릭 폴리카복실산 D 25 내지 60%, 바람직하게는 30 내지 55%, 특히 바람직하게는 35 내지 50% 및
- 지방족 직쇄 및 측쇄 디카복실산, 방향족 디카복실산, 및 분자당 3개 이상의 카복실 그룹을 함유하는 폴리카복실산으로부터 선택된 다관능성 화합물 E 0 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 15%, 특히 바람직하게는 2 내지 10% 및 또한
- 모노카복실산, 모노알콜 및 모노에폭사이드로부터 선택된 일관능성 단위 F 0 내지 15%, 바람직하게는 1 내지 12%, 특히 바람직하게는 2 내지 10%로부터 유도된 구조 단위의 위에서 각각 언급한 몰 분율(% = mol/100mol)을 함유(여기서, 성분 C의 하이드록실 그룹의 물질의 양에 대한 성분 A 및 성분 B의 하이드록실 그룹 및 에폭사이드 그룹의 물질의 양의 합의 비는 1 이상이거나 1 초과이고, a), b), c), d), e) 및 f)하에 각각 나타낸 몰 분율의 합은 100% 이하이다)하는 저분자량 폴리에스테르 폴리올을 제공한다.

산가는 DIN EN ISO 3682에 따라 샘플의 중량 m_B (용액 또는 분산액의 경우 샘플에서 고형분의 중량)에 대한 분석용 샘플을 중화시키기 위해 요구되는 수산화칼륨의 중량 m_{KOH} 의 비(이의 통상적인 단위는 mg/g이다)로서 정의된다. 하이드록실가는 DIN EN ISO 4629에 따라 샘플의 중량 m_B (용액 또는 분산액의 경우에서 샘플 중의 고형분의 중량)에 대한 분석용 샘플로서 하이드록실 그룹의 수와 정확히 동일한 수를 갖는 수산화칼륨의 중량 m_{KOH} 의 비(이의 통상적인 단위는 mg/g이다)로서 정의된다.

지방족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 폴리하이드록시 또는 폴리에폭시 화합물 A는 바람직하게는 하나 이상의 원자

가 탄소 이외의 원자, 바람직하게는 질소 원자인 5 또는 6원 환을 갖는다. 바람직하게는 질소 원자에 인접한 카보닐 그룹은 바람직하게는 환의 일부이다. 하나의 환에 2 내지 3개의 질소 원자를 갖는 화합물 A가 특히 바람직하다. 하이드록실 그룹은 바람직하게는 메틸올, 하이드록시에틸 또는 2-하이드록시프로필 그룹으로 존재한다. 적합한 화합물의 예는 N,N'-디메틸올-2-이미다졸리돈, N,N'-디메틸올-4,5-디하이드록시-2-이미다졸리돈, 각각의 경우에 2개의 하이드록실 그룹을 갖는 파라반산 또는 2-이미다졸리돈(에틸렌우레아)과 옥시란 또는 메틸옥시란의 반응 생성물 및 상응하는 테트라하이드록시메틸, 테트라하이드록시에틸 또는 테트라하이드록시프로필 글리코루릴로 분류되는 글리코루릴(아세틸렌우레아)와 포름알데하이드, 옥시란 또는 메틸옥시란의 반응 생성물이다. 특히 바람직한 화합물은 상기 언급한 트리스하이드록시에틸 이소시아누레이트 또는 메틸옥시란과의 반응으로 수득 가능한 동종 트리스하이드록시프로필 이소시아누레이트이다. 또한 옥시란과 메틸옥시란의 혼합물을 이소시아누르산과 반응시켜 혼합 하이드록시알킬 유도체를 제조할 수 있다. 에피클로로하이드린과 이소시아누르산의 반응은 트리글리시딜 이소시아누레이트를 생성하고 이는 폴리에폭시 화합물로서 바람직하다. 기타 에폭시 관능성 화합물 A는 에피클로로하이드린과 상기 언급한 사이클릭 우레아, 예를 들면, 디글리시딜에틸렌우레아, 디글리시딜파라반산 또는 테트라글리시딜아세틸렌 우레아를 반응시켜 유사하게 제조할 수 있다. 예를 들면, 옥시란 또는 메틸옥시란의 혼합물과 에피클로로하이드린과의 반응에 의해 혼합 관능기를 갖는 화합물 A를 제조할 수 있다.

분자당 3개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 지방족 아사이클릭 또는 사이클릭 폴리하이드록시 화합물 B는 탄소수가 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 12이고 또한 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 적합한 화합물의 예는 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,6-트리하이드록시헥산, 1,2,3-트리하이드록시헥탄, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 크실리톨 및 만니톨 및 또한 디트리메틸올에탄, 디트리메틸올프로판, 디글리세롤 및 디펜타에리트리톨이다. 이는 또한 이들 화합물과 옥시란 또는 메틸옥시란의 반응 생성물을 사용할 수 있다.

직쇄 또는 측쇄 지방족 디하이드록시 화합물 C는 바람직하게는 탄소수가 2 내지 20, 특히 2 내지 9이다. 1차 하이드록시 화합물, 특히 바람직하게는 디-1차 하이드록시 화합물이 바람직하다. 적합한 화합물의 예는 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 피나콜, 비스하이드록시메틸헥탄 및 2,2,4- 및 또한 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디올이다. 직쇄 및 측쇄 디하이드록시 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

지방족 사이클릭 폴리카복실산 D는 탄소수가 6 내지 12이고 바람직하게는 사이클릭 디카복실산 1,2- 및 1,4-사이클로헥산디카복실산 및 디사이클릭 디카복실산 시스-5-노르보르넨-엔도-2,3-디카복실산 및 메틸-5-노르보르넨-2,3-디카복실산 및 또한 사이클릭 트리카복실산 1,3,5-사이클로헥산트리카복실산으로부터 선택된다.

다관능성 화합물 E로서, 지방족 직쇄 및 측쇄 디카복실산, 방향족 디카복실산 및 분자당 3개 이상의 카복실 그룹을 함유하는 폴리카복실산을 사용할 수 있다. 탄소수 2 내지 40의 지방족 디카복실산, 예를 들면, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 세바트산, 측쇄 지방족 디카복실산, 예를 들면, 디메틸석신산, 부틸말론산, 디에틸말론산, 디메틸글루타르산 및 메틸아디프산 및 또한 수소화 지방산 이량체 및 이들 화합물의 혼합물, 방향족 디카복실산 및 폴리카복실산, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산, 2,3-, 1,4- 및 2,6-나프탈렌디카복실산, 4,4'-비페닐디카복실산, 4,4'-설폰디벤조산, 4,4'-디페닐 에테르 디카복실산, 4,4'-벤조페논디카복실산 및 또한 트리멜리트산, 트리메스산, 피로멜리트산 및 벤조페논테트라카복실산이 바람직하다.

일관능성 단위 F로서, 지방족 또는 방향족 모노카복실산, 예를 들면, 아세트산, 에틸헥산산, 이소노난산 또는 벤조산 또는 탄소수 4 내지 20의 지방족 모노알콜, 예를 들면, 에탄올, n-부탄올, 3급-부탄올, 아밀 알콜, 2-에틸헥산올, 이소노닐 알콜 또는 이소트리데실 알콜을 사용할 수 있다. 모노에폭사이드, 예를 들면, 측쇄 모노카복실산의 글리시딜 에스테르도 사용할 수 있다.

산 및 하이드록시 화합물 대신에, 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올은 또한 이들 화합물의 에스테르 형성 유도체, 예를 들면, 산과 저급 지방족 알콜(탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 측쇄, 1차, 2차 또는 3차 알콜)과의 에스테르, 바람직하게는 메틸 에스테르, 산 무수물 또는 산 할라이드 및 또한 하이드록시 화합물과 휘발성 유기 산의 에스테르, 예를 들면, 아세테이트 또는 프로피오네이트를 사용하여 합성할 수 있다.

본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올은 통상의 방법으로 반응물을 혼합하고, 이들을 함께 승온에서 축합시켜 제조한다. 축합 반응은 통상적으로 반응 동안 형성되는 물(또는 사용되는 산 및 알콜의 유도체를 사용하는 경우 기타 축합물)을 감압하에 증류시켜 제거함으로써 가속화할 수 있다. 중축합은 또한 물과 함께 공비물을 형성하는 용매에서 수행할 수 있으며, 중축합은 증류, 물의 분리 및 용매의 재순환에 의해 특정 효율로 수행할 수 있다. 중축합은 또한 축매의 존재 하에 수행할 수 있다.

본 발명에서, 축합 동안 환원제를 가하여 제조되는 폴리에스테르 폴리올의 탈색을 방지하는 것이 바람직하다. 이러한 목적으로, 예를 들면, 포스파이트 또는 차아인산의 화합물을 사용할 수 있고, 과산화수소를 또한 가할 수 있다.

본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올은 배치식으로(배치 방법으로) 또는 연속적으로 제조할 수 있다. 대기압에서 압력을 증가시키면서 다단계 방법도 가능하다.

본 발명의 극저분자량 OH 및 COOH 관능성 폴리에스테르 폴리올은 자유롭게 선택 가능한 용매 또는 용매 혼합물을 사용하여 선택 가능한 정도로 용해시킬 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 하이드록실 및 카복실 함유 저분자량 폴리에스테르 폴리올은 예를 들면 이소시아네이트 화합물 또는 옥시란 그룹을 함유하는 화합물과 반응시켜 추가로 화학적으로 또는 물리적으로 개질될 수 있다. 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올은, 이소시아네이트 화합물과 반응하여 우레탄 그룹을 제공한다. 옥시란 화합물과의 반응은 추가의 (2차) OH 그룹을 제공한다.

또한 동시에 도료 산업에서 새그 조절 수지로서 공지된 저분자량 우레아 유도체를 제조할 수 있다. 이러한 목적으로, 예를 들면, 저분자량 폴리에스테르 폴리올은 모노아민 또는 폴리아민과의 혼합물로서 도입되고 적합한 일관능성 또는 다관능성 이소시아네이트를 가한다. 이와 관련하여, 모노아민을 사용하는 경우 다관능성 이소시아네이트 및 폴리아민을 사용하는 경우 일관능성 또는 부분적으로 차단된 다관능성 이소시아네이트를 사용하는 방법을 채택하는 것이 유익하다. 적합한 아민은 탄소수 12 내지 18의 1급 지방족 직쇄 또는 측쇄 또는 사이클릭 아민, 예를 들면, 부틸아민, 헥실아민, 2-에틸헥실아민, 도데실아민 및 스테아릴아민, 지방족, 지환족 및 방향족 디아민, 예를 들면, 에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄 및 1,6-디아미노헥산, 1,3-비스아미노메틸사이클로헥산 및 2,2-비스(4-아미노사이클로헥실)프로판 및 또한 메타-크실릴렌디아민이다. 적합한 이소시아네이트는 페인트 화학에서 공지된 다관능성 이소시아네이트, 예를 들면, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 1,2-프로필렌 디이소시아네이트, 에틸에틸렌 디이소시아네이트, 2,3-디메틸에틸렌 디이소시아네이트, 1-메틸트리메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-사이클로펜틸렌 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,2-사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 1,4-나프틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트메틸-5-이소시아네이트-1,3,3-트리메틸사이클로헥산(IPDI), 비스(4-이소시아네이트사이클로헥실)메탄(HMDI), 4,4'-디이소시아네이트디페닐 에테르, 2,3-비스(8-이소시아네이트옥틸)-4-옥틸-5-헥실사이클로헥센, 이성체성 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMIXDI)이다. 또한 이러한 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용할 수 있다. 적합한 일관능성 이소시아네이트는 탄소수 25 이하의 지방족, 지환족 및 방향족 이소시아네이트를 포함한다. 이의 예는 메틸 이소시아네이트, 에틸 이소시아네이트, 프로필 이소시아네이트, 부틸 이소시아네이트, 스테아릴 이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트, 나프틸 이소시아네이트, 톨릴 이소시아네이트, 사이클로헥실 이소시아네이트, 3급-부틸 이소시아네이트 및 2-에틸헥실 이소시아네이트이다. 적합한 부분적으로 차단된 이소시아네이트의 예는 예를 들면, 모노알콜과 반응하는 다관능성 이소시아네이트(예: 상기 언급한 이관능성 또는 다관능성 그룹)이다. 이러한

새그 조절 수지의 이점은 수평으로 경사진 표면으로부터 페인트 런닝 오프(running off)에 의해 야기되는 런(run) 또는 노즈(nose)로서 공지된 결함의 형성 없이 단일 도포로 비교적 큰 도막 두께를 제조할 수 있다. 특히, 프라이머 - 표면재, 착색 탑코트 물질 및 특정 클리어코트 물질과 같은 높은 수율의 도료 물질의 도포와 관련하여, 이들 문제점들은 이러한 방법으로 제형화된 또는 개질된 결합제를 사용하여 피할 수 있다. 새그 조절 개질된 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 결합제는 보다 높은 런닝 한계 및 양호한 투명성을 가지며 높은 고형분 분율을 갖는 도료 물질을 제형케 한다. 따라서, 클리어코트 물질에서, 런닝 한계가 60 μ m인 60%의 고형분 중량 분율(23°C에서 DIN 4 컵으로부터 21초의 유동시간을 갖는 도료 물질에 대하여 측정)을 달성할 수 있으며 수득된 도료는 뛰어난 광학 특성 및 양호한 광택을 나타낸다.

더우기, 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올은 적어도 부분적으로 인산으로 에스테르화된다(개질된다).

바람직하게는, 폴리에스테르 폴리올은 또한 아크릴레이트 공중합체, 특히 저분자량 아크릴레이트 공중합체와 혼합할 수 있다. 또 다른 개질 가능성은 유럽 특허원 제0 776 920호 또는 유럽 특허원 제0 896 991호에 기술된 바와 같은 (그래프트) 아크릴레이트 중합체를 형성시키기 위한 신규한 저분자량 폴리에스테르 폴리올에 대한 것이다. 이들 경우에서, 에스테르 수지 특성(50% 미만의 아크릴레이트 성분의 중량 분율) 또는 아크릴레이트 수지 특성(50% 초과)의 아크릴레이트 성분의 중량 분율이 우세하다. 물론, 에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지의 동일 분율의 조성물이 또한 가능하다.

따라서, 본 발명은 저분자량 폴리에스테르 폴리올 및 따로 또는 자유 라디칼 중합을 사용하여 폴리에스테르 폴리올의 존재 하에 제조된 공중합체를 포함하는 혼합물을 추가로 제공하며, 공중합체가 기본으로 하는 단량체 혼합물은,

- 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 라디칼의 탄소수가 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 12이고 에스테르의 산 라디칼의 탄소수가 3 내지 10, 바람직하게는 4 내지 7인 지방족 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 α, β - 불포화 모노카복실산의 알킬 에스테르 또는 올레핀계 불포화 지방족 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 디카복실산의 알킬 디에스테르인 하나 이상의 올레핀계 불포화 단량체 G,
- 또한, G에서 언급한 모노카복실산 또는 디카복실산 중의 하나의 하나 이상의 하이드록시알킬 에스테르 H(여기서, 하이드록시알킬 라디칼은 탄소수 2 내지 15, 바람직하게는 3 내지 8의 하나 이상의 2가 지방족 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알콜로부터 유도된다),
- 비에스테르화된 형태 또는 디카복실산의 경우에 G에서 언급한 알킬 라디칼 중의 하나 또는 H에서 언급한 하이드록시알킬 라디칼 중의 하나로 일에스테르화된 형태의 G에서 언급한 모노카복실산 및 디카복실산으로부터 선택된 하나 이상의 카복실산 I, 및 또한 경우에 따라,
- 비닐 방향족 물질, 예를 들면, 스티렌, α - 메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 3 내지 12의 지방족 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 모노카복실산의 비닐 에스테르, 비닐 할라이드, 예를 들면, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 불포화 니트릴, 예를 들면, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, I에서 언급한 산의 아미드 및/또는 디아미드, 탄소수 1 내지 18의 지방족 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알콜의 비닐 에테르 및 알릴 에테르, 올레핀계 불포화 카복실산과 글리시딜 알콜 또는 메틸글리시딜 알콜의 에스테르 및 탄소수 4 내지 21의 올레핀계 불포화 케톤으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 올레핀계 불포화 단량체 J를 포함한다.

이들 혼합물은 폴리에스테르 폴리올에 공중합체를 가하여 제조할 수 있으며, 폴리에스테르 폴리올 및 공중합체의 고형분 분율의 중량비는 1:9 내지 9:1, 바람직하게는 7:3 내지 3:7이다. 두 성분을 통상적으로 이들 성분의 용액을 친밀 혼합하여 혼합한다. 이러한 혼합물을 블렌드라 한다.

이러한 혼합물을 또한 바람직하게는 공중합체가 기본으로 하는 단량체 혼합물을 폴리에스테르 폴리올의 존재 하에 중합(여기서, 공중합체가 기본으로 하는 단량체 혼합물의 중량에 대한 폴리에스테르 폴리올의 고형분 분율의 중량의 비는 9:1 내지 1:9, 바람직하게는 7:3 내지 3:7이다)시키는 본 발명에 따라 제조할 수 있다. 이러한 중합체는 부분적으로 그래프트된 중합체라 한다.

도로 물질을 제형화하기 위해 이러한 혼합물 또는 부분적으로 그래프트된 중합체를 사용하는 이점은 비교 가능한 성능 특성(경도, 건조 속도)에서, 고형분의 중량 분율(구체화된 유동 시간에 대하여) 및 하이드록실가를 잘 맞출수 있다는 것이며, 비교적 낮은 하이드록실가의 경우에, 특정 수준의 특성에 부합되는 경화제의 양을 맞출 수 있으며 가교 결합 밀도는 도막의 특정 경도에 대하여 다양할 수 있다.

단량체 혼합물은 모든 경우에 바람직하게는

g) 알킬 라디칼이 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭일 수 있고 탄소수가 1 내지 15인 알킬 (메트)아크릴레이트 G 25 내지 80 %,

h) 하이드록시알킬 라디칼이 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭일 수 있고 탄소수가 2 내지 20인 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 H 1 내지 35%,

i) α, β - 불포화 카복실산 I 0.5 내지 20% 및

j) 방향족 비닐 화합물, 지방족 비닐 에스테르 및 비닐 에테르, 알릴 에테르, 비닐 할라이드, 올레핀계 불포화 케톤, 글리시딜 알콜 또는 메틸 글리시딜 알콜과 올레핀계 불포화 카복실산과의 에스테르 및 α, β - 불포화 카복실산의 니트릴로부터 선택된 화합물 J 0 내지 55%의 중량 분율을 포함하고, 여기서, 성분 G 내지 J의 중량 분율의 합은 필수적으로 100%이고, 성분 G 내지 J는 바람직하게는 추가의 첨가 없이 이러한 혼합물을 중합시켜 이론적으로 산가가 5mg/g 이상이고 하이드록실가가 30 내지 190mg/g인 아크릴레이트 공중합체를 제공한다. 중합은 공지된 자유 라디칼 중합 개시제 및 또한 경우에 따라 조절제의 존재 하에 수행한다.

성분 G는 바람직하게는 아크릴산 및 메타크릴산과 메탄올, 에탄올, n- 및 이소-프로판올, n-, 2급-, 이소- 및 3급-부탄올 및 또한 이소보르닐 및 이소펜틸 알콜과의 에스테르로부터 선택된다.

성분 H는 바람직하게는 아크릴산 및 메타크릴산과 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올 및 1,4-부탄디올과의 에스테르로부터 선택된다.

성분 I는 바람직하게는 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 선택된다.

성분 J는 바람직하게는 스티렌, 이성체성 비닐톨루엔 및 α - 메틸스티렌으로부터 선택된다.

본 발명에서, 사이클릭 화합물 K의 존재 하에 성분 G 내지 J를 중합시키는 것이 바람직하며, 화합물 K를 성분 I로서 사용되는 화합물 및/또는 성분 H로서 사용되는 화합물과 반응시켜 공중합 가능한 화합물을 형성시킬 수 있다. 적합한 화합물 K는 에폭사이드, 특히 산 그룹에서 탄소수가 4 내지 12인 α - 측쇄 지방족 모노카복실산의 글리시딜 에스테르이며 산 I와 반응하여 불포화 하이드록시 에스테르, 락톤 또는 락탐을 형성시키고, 산 I와 반응하여 불포화 산을 형성시키거나 하이드록실 함유 화합물 H와 반응하여 불포화 하이드록시 화합물 또는 아민을 형성시킨다. 이러한 종류의 방법은 유럽 특허된 제0 027 931호, WO 제90/03991호, 유럽 특허된 제0 635 523호, 제0 638 591호, 제0 680 977호, 제0 714 915호 및 제0 741 149호에 기술되어 있으며, 이들 내용은 본 발명에서 참조문헌으로 인용된다.

단독 및 혼합물로 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올은 1 성분 및 2 성분 시스템, 특히 고형분 함량이 높은 시스템으로 공지된, 즉 고형분의 중량 분율이 높은 내용매성 혼합물에서 도로 도포에 특히 적합하다.

본 발명의 올리고에스테르 폴리올 및 각각 상기 폴리올을 포함하는 혼합물에 적합한 용매는 예를 들면, 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소, 예를 들면, 알킬벤젠, 예를 들면, 크실렌, 톨루엔, 에스테르, 예를 들면, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 장쇄 알콜 라디칼을 갖는 아세테이트, 부틸 프로피오네이트, 펜틸 프로피오네이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 상응하는 메틸 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 에테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 모노에틸, 모노메틸 또는 모노부틸 에테르, 글리콜, 알콜, 케톤, 예를 들면, 메틸 이소아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 락톤, 및 이러한 용매의 혼합물이다. 용매로서 락톤과 글리콜 또는 알콜의 반응 생성물을 사용할 수도 있다.

본 발명은 추가로 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올 또는 이들의 새그 조절 개질물을 경우에 따라 기타 유기 폴리하이드록시 화합물 또는 반응성 희석제(저분자량 화합물 단독 또는 저분자량 폴리에스테르 폴리올 또는 사용되는 경화제와 반응하는 기타 공성분과 함께)와의 블렌드로 포함하는 도료 조성물을 제공한다. 특히 적합한 공성분은 상기 기술한 유형의 아크릴레이트 공중합체이다. 이들 고형분 함량이 높은 도료 조성물은 특히 금속 시트의 도료(특히 OEM 자동차 마감제 및 재마감제 및 일반적인 산업용, 예를 들면, 스틸 브릿지), 플라스틱 및 나무의 도료 및 섬유, 가죽, 종이 및 구성 물질의 도료 분야에 사용된다.

저분자량 폴리에스테르 폴리올 또는 이들의 새그 조절 개질물 및 이들 저분자량 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 혼합물은 적합한 가교 결합제(경화제)의 존재 하에 승온 또는 냉온에서 경화시킬 수 있다.

이들 도료 조성물에 적합한 경화 성분은 아미노 수지, 폴리이소시아네이트 또는 무수물 그룹을 함유하는 화합물을 단독으로 또는 배합물로 포함한다. 가교 결합제는 각각의 경우에 가교 결합제의 각각의 그룹의 수에 대한 저분자량 폴리에스테르 폴리올(또는 이를 포함하는 혼합물)의 OH 그룹의 수의 비가 0.3:1 내지 3:1이 되도록 하는 양으로 가한다.

경화 성분으로서 적합한 아미노 수지는 바람직하게는 우레아 수지, 멜라민 수지 및/또는 벤조구안아민 수지이다. 이들은 바람직하게는 우레아, 멜라민 또는 각각 벤조구안아민과 포름알데하이드의 축합의 에테르화된 생성물이다. 적합한 혼합물은 각각의 경우에 고형분 수지의 중량을 기준으로 하여 저분자량 폴리에스테르 폴리올 및 가교 결합제의 중량의 비에 대하여 50:50 내지 90:10의 범위 내이다. 적합한 페놀 수지 및 이의 유도체는 또한 경화제로서 사용될 수 있다. 산, 예를 들면, p-톨루엔설폰산의 존재 하에 이들 가교 결합제는 도료를 경화시킨다. 열 경화는 85 내지 200°C의 온도에서 10 내지 30분 동안 편리하게 수행할 수 있다.

가교 결합과 함께 본 발명의 생성물의 경화에 대하여 폴리이소시아네이트가 특히 적당한 온도에서 또는 실온에서 적합하다. 적합한 폴리이소시아네이트 성분은 원칙적으로 폴리우레탄 화학에서 공지된 모든 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 단독으로 또는 혼합물로 포함한다. 매우 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 저분자량 폴리이소시아네이트, 예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸-p-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이토사이클로헥산, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토 메틸사이클로헥산(IPDI), 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이토 디사이클로헥실메탄, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄 및 또한 통상의 방법으로 아닐린/포름알데하이드 축합물을 포스겐화하여 수득할 수 있는 이들 이성체와 이들 고급 동족체의 혼합물, 2,4 및 2,6-디이소시아네이토톨루엔 및 이러한 화합물의 임의 목적하는 혼합물이다.

그러나, 도료 기술에서 통상적인 이들 단순 폴리이소시아네이트의 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 예를 들면 유럽 특허원 제0 470 461호에 기술된 바와 같은 뷰렛 그룹, 우렛디온 그룹, 이소시아누레이드 그룹, 우레탄 그룹, 카보디이미드 그룹 또는 알로파네이트 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트를 포함한다.

특히 바람직한 변성 폴리이소시아네이트는 N,N',N'' - 트리스(6 - 이소시아네이토헥실)뷰렛 및 이와 고급 등족체와의 혼합물, 및 또한 N,N',N'' - 트리스(6 - 이소시아네이토헥실)이소시아누레이트 및 이와 하나 이상의 이소시아누레이트 환을 함유하는 고급 등족체와의 혼합물을 포함한다.

승온에서 경화에 적합한 추가의 화합물은 차단된 폴리이소시아네이트 및 또한 폴리카복실산 및 이들의 무수물을 포함한다.

본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올 및 이들을 포함하는 혼합물은 특히 고형분 함량이 높은 내용매성 클리어코트 및 탑코트 물질 제조 및 프라이머 - 표면재에 적합하다.

도료 조성물은 폴리에스테르, 폴리올(또는 이들을 포함하는 혼합물)을 상기 언급한 경화제와 혼합하여 제조한다.

도포 기술에 통상적이나 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올 또는 이들을 포함하는 혼합물을 사용하여 제조되는 도료 조성물에서 아직 언급되지 않은 기타 보조제 및 첨가제가 존재할 수도 있다. 이들은 특히 촉매, 균염제, 실리콘 오일, 첨가제, 예를 들면, 셀룰로즈 에스테르, 특히 셀룰로즈 아세토부티레이트, 가스제, 예를 들면, 포스페이트 및 프탈레이트, 안료, 예를 들면, 산화철, 산화납, 규산납, 이산화티탄, 황산바륨, 황화아연, 프탈로시아닌 착물 등, 및 충전제, 예를 들면, 탈크, 운모, 카올린, 백악, 석영 가루, 석면 가루, 슬레이트 가루, 각종 실리카, 실리케이트 등, 점도 첨가제, 희석제, UV 흡수제 및 광 안정화제, 산화방지제 및/또는 과산화물 스캐빈저, 소포제 및/또는 습윤제, 활성 희석제 등을 포함한다.

도료 조성물은 각각의 기관에 공지된 방법에 따라, 예를 들면, 브러싱, 침지, 유동 도포 또는 롤러 도포 또는 나이프 도포, 특히 분무에 의해 도포할 수 있다. 이들은 고온 조건 하에 도포할 수 있으며, 경우에 의해, 초임계 용매(예: CO₂)를 주입하여 즉시 도포할 수 있는 형태로 할 수 있다. 우수한 특성을 갖는 자동차, 산업, 플라스틱, 나무, 구성 물질 및 섬유 도포 물질은 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 제조된 결합제 또는 결합제 혼합물을 사용하여 수득할 수 있다. 이들 결합제는 중간 피막 제조 및 착색 또는 비착색 탑코트를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

이러한 목적으로, 도포 물질은 일반적으로 이들을 도포한 다음 - 20 내지 +100°C, 바람직하게는 - 10 내지 +80°C의 온도 내에서 경화시킨다.

다음의 실시예에서, 이에 선행된 본문에서와 같이, 달리 언급하지 않는 한 모든 숫자의 "%" 단위는 중량 분율(혼합물 중량에 대한 당해 물질의 중량의 비)이다. 부는 항상 중량 분율이다. 농도 "%" 는 용액 중의 용해된 물질의 중량 분율(용액의 중량으로 나눈 용해된 물질의 중량)이다.

실시예

1a) 폴리에스테르의 합성

폴리에스테르를 표 1의 구성에 따라 제조한다(사용되는 반응물의 물질의 양, mol). 이러한 목적으로, 출발 성분을 질소 하에 190 내지 200°C에서 가열하고 형성되는 반응수를 연속적으로 제거한다. 온도를 산가가 20 내지 30mg/g이 될때 까지 연속적으로 220°C로 상승시킨다. 저분자량 폴리에스테르 폴리올을 부틸 아세테이트로 희석하여 약 80% 농도의 용액(80 BAC)을 수득한다.

[표 1]

출발 성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
	mol/(100mol)	mol/(100mol)	mol/(100mol)	mol/(100mol)
THEIC	8.9	8.9	9.4	8.5
TMP	13.7	13.7	14.4	13.5
EG	13.4	-	11.6	12.7
PG	-	13.4	-	-
NPG	19.5	19.5	18	19
HHPSA	44.5	44.5	46.6	46.3

위의 표에서 약어는 다음을 의미한다:

THEIC: 트리스하이드록시에틸 이소시아누레이트 (1,3,5 - 트리스(2 - 하이드록시에틸) - 1,3,5 - 트리아진 - 2,4,6 - (1H,3H,5H) - 트리온)

TMP: 트리메틸올프로판

EG: 에틸렌 글리콜

PG: 1,2 - 프로필렌 글리콜

NPG: 네오펜틸 글리콜

HHPSA: 헥사하이드로프탈산 무수물 (1,2 - 사이클로헥산디카복실산 무수물)

다음 값은 실시예 1 내지 4로부터의 폴리에스테르에 대하여 측정한다.

[표 2]

폴리에스테르 폴리올		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
고형분의 중량 분율	%	78.5	81.0	79.5	79.0
산가	mg/g	25.3	28.0	24.6	24.0
하이드록실가	mg/g	165	165	151	141
점도, 공급물 형태	mPa.s	18230	22586	41946	29380
점도, BAC 중의 50% 농도의 용액	mPa.s	30	28	31	32
중량 평균 분자량 M_W	g/mol	1872	2191	3127	2670
수 평균 분자량 M_n	g/mol	847	939	1101	1113
다중분산도 $U = M_W/M_n$		2.2	2.3	2.8	2.4

고형분의 중량 분율은 DIN EN ISO 32521에 따라 측정하고, 산가는 DIN EN ISO 3682에 따라 측정하고, 하이드록실가는 DIN EN ISO 4629에 따라 측정하고, 점도는 DIN EN ISO 3219에 측정한다. 이들 표준물의 명시는 상기 지정한 표준물의 것에 상응한다. 분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정하고, 보정은 통상의 방법으로 폴리스티렌 표준물을 사용하여 수행한다.

1b) 아크릴레이트 공중합체의 제조

1b1) 전구체: 올리고 폴리에스테르 폴리올

실시예 1에서와 같이 제조된 폴리에스테르 폴리올을 부틸 아세테이트 중의 용액으로부터 방향족 혼합물 중의 용액(비점이 150 내지 180°C인 용매 나프타, 이 경우에 ^RShellsol A, 제조원: Shell Chemicals, 이후 SNA라 한다)으로 옮기고 DIN EN ISO 3251에 따라 측정된 78%의 고형분의 중량 분율로 조절한다.

1b2) 아크릴레이트 공중합체

교반기, 가열기, 냉각 시스템 및 불활성 기체 유입구가 장착되고 또한 부가 장치가 장착된 반응기에 상기 기술한 1b1)로부터의 올리고폴리에스테르 폴리올의 용액 135g 및 추가로 SNA 237.4g을 충전시키고 혼합물을 질소로 블랭킷한 다음 168°C의 혼합물의 비등 온도로 가열한다. 이후, n - 부틸 아크릴레이트 282g, 메틸 메타크릴레이트 59.4g, 하이드록시에틸 메타크릴레이트 227.5g, 아크릴산 14.8g, 스티렌 428g 및 3급 - 도데실 머캅탄 7.9g을 적가 깔때기를 통해 6시간 동안에 걸쳐 계량한다. 동시에, ^R용매 나프타 150/180(SNA, 대기압하에 비등 온도 범위가 150 내지 180°C인 방향족 탄화수소 혼합물) 99g에 용해된 디 - 3급 - 아밀 퍼옥사이드 19.8g을 분리된 부가 장치를 통해 계량한다. 6시간이 경과한 후, SNA 10g에 용해된 디 - 3급 - 아밀 퍼옥사이드 2g을 사용하여 개시를 반복하고 추가로 2시간 동안 계속 반응시킨다. 생성물을 부틸 아세테이트 100g을 가하여 69.9%의 고형분의 중량 분율로 조절한다(DIN EN ISO 3251에 따라 측정).

생성된 아크릴레이트 공중합체 1b2)는 매우 투명하고 다음 특징을 갖는다: 산가 11.2mg/g, 하이드록실가 95.4mg/g, 동적 점도(23°C에서 DIN EN ISO 3219에 따라 측정, 공급물 형태, 즉 상기 언급한 희석 형태) 5235mPa.s, 동적 점도(23°C에서 DIN EN ISO 3219에 따라 측정, 50%의 고형분의 중량 분율로 추가의 부틸 아세테이트로 희석된 용액 중) 79mPa.s. 중량 평균 분자량 M_w 는 6805g/mol이고, 다중분산도 $U = M_w/M_n$ 은 3.0(폴리스티렌 표준물로 보정)이다.

1c) 올리고폴리에스테르 폴리올 및 저분자량 아크릴레이트 공중합체의 혼합물

1b1)으로부터의 폴리에스테르 폴리올을 유럽 특허원 제0 680 977호의 실시예 3에 따라 저분자량 아크릴레이트 공중합체와 아크릴레이트 공중합체의 중량에 대한 폴리에스테르 폴리올의 중량의 비가 1:4이 되도록 하는 비율로 혼합한다.

2) 고형분 함량이 매우 높은 클리어코트 물질의 제조

클리어코트 물질을 구체화된 성분의 표 3에서 제시된 양을 사용하여 제조하고, 이들 클리어코트 물질을 모두 21초의 유동 시간에 상응하는 가공 점도(23°C에서 DIN 53211에 따라 측정)로 조절한다.

[표 3]

결합제		2		3	4	5(비교, 유럽 특허원 제0 940 415호, 실시예 3)
고형분의 중량 분율	%	78.5	81	79.5	79	78
하이드록실가	mg/g	165	165	151	141	221
결합제의 양	g	95.5	61.7 5	62.9	94.9	80
용매 혼합물*의 양	g	26.3	12.5	17.5	26.3	15.6
^R Additol XL 480	g	0.24	0.16	0.16	0.24	0.2
^R Desmodur N 3300	g	42.2	28.7 5	26.4	37	47.3
MAK/BGAC 혼합물(60g/40g)	g	36.7	30.1	27.6	42.7	31.5
유동 시간	s	21	21	21	21	21
도료 물질의 지정		1	2	3	4	5

용매 혼합물:

60:15:25의 중량비로 메틸 아세테이트/부틸 글리콜 아세테이트(BGAC)/메틸 아밀 케톤(MAK)의 혼합물

^RAdditol XL 480: 균염제(Solutia Germany GmbH & Co. KG, Wiesbaden)

^RDesmodur N 3300: 폴리이소시아네이트(BAYER AG, Leverkusen)

실시에 1b2)로부터의 결합제를 사용하여, 추가의 클리어코트 물질을 상기 배합에 따라 제조하고 21초의 유동 시간으로 약 52%의 고형분의 중량 분율을 갖는다. 1c)에 따르는 결합제를 갖는 클리어코트 물질은 동일한 유동 시간에서 약 50%의 고형분의 중량 분율을 갖는다.

3) 고형분 함량이 매우 높은 클리어코트 물질의 페인트 성능 시험

2)에서 제조된 도료 시스템을 200 μ m 바 도포기를 사용하여 세정된 유리 플레이트에 도포하고 실온에서 건조한다(23°C, 상대 대기 습도 65%).

[표 4]

도료 물질의 지정		1	2	3	4	5(비교)
도막의 외관		투명	투명	투명	투명	투명
가사 시간*	h	6	7	6	6	3
점착성 유리 시간**	h	3.5	4	4	4	4
고형분의 중량 분율#	%	65	63	63	62	65

* 가사 시간: 도료 물질의 초기 점도가 2배가 될때까지의 시간(h)

** 점착성 유리 시간: 도료 물질이 더이상 점착성이 있을 때까지의 시간(h)(텀 시험)

고형분의 중량 분율: DIN EN ISO 3251에 따라 측정된 도료 물질에서 고형분의 중량 분율

결과:

클리어코트 물질에서 사용된 고형분의 중량 분율은 모두 60%를 초과한다. 모든 생성물은 빠른 초기 건조를 보인다. 비교 실시예의 가사 시간은 본 발명의 생성물을 기본으로 하는 도료 물질의 가사 시간의 반이다.

4) UV 황변

시험 견본: 7일 동안 실온에서 건조된, 백색 타일에 수축된 300 μ m 습윤 도막

비교 타일을 포함하여, 본 발명의 결합제를 포함하는 도료 물질을 갖는 5개의 타일을 UV 노출 단위(속도 4m/min, 램프 출력 2x80W/cm)을 통해 10, 20 및 30회 통과시킨다.

결과:

비교 실시예와 함께 본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 도료 물질의 경우 황변은 관찰되지 않았다.

5) 경도의 전개

2)에서 제조된 도료 시스템을 200 μ m 바 도료기를 사용하여 세정된 유리 플레이트에 도포하고 10분 플래쉬오프하고, 80°C에서 30분 동안 강제 건조시킨다.

[표 5]

도료 물질의 지정	1	2	3	4	5(비교)
무수 도막 두께(ISO 2808)(μm)	52	50	50	50	52
진자 경도(DIN 53157)실온에서 1시간 후(s)실온에서 1일 후(s)	153167	147183	140165	139167	135147

결합제 1b2) 및 1c)를 포함하는 클리어코트 물질은 170초의 진자 경도(상기한 바와 같이 30분 동안 80°C에서 건조, 실온에서 1일 저장 후 측정)를 갖는다.

결과:

본 발명의 폴리에스테르, 1c)에 따라 폴리에스테르와 저분자량 아크릴레이트 공중합체와의 혼합물 및 또한 1b2)에 따라 제조된 원-숏 중합체를 사용하여 달성된 진자 경도는 매우 높다. 극저분자량 결합제에 기인하는 경도 저하 증거는 없다.

6) 레벨링

도료물의 표면 조직(오렌지 박리)은 웨이브스캔 방법을 사용하여 객관적으로 평가한다. 레이저 빔의 반사(입사각 = 관찰각 = 60°)는 10cm 측정 통로에 걸쳐 측정한다. 보고된 매개변수는 수학적 식 1에 따라 계산된 $s = 0$ 내지 10cm의 측정 통로를 따라 반사된 광 강도 I_s 의 표준화된 변수 a (Fourier 분석에 의해 측정된 장파 분율, 특정 길이 0.6 내지 10mm)으로부터 발생되는 장파 특성이다.

수학적 식 1

$$a = \frac{1000}{s \times I^2} \times \int (I_s - I)^2 ds$$

위의 수학적 식 1에서,

I 는 측정 통로에서 평균 반사된 광의 강도이다.

장파 특성은 수학적 식 2로 정의되며, 반사광 강도에서 명백한 이탈치는 보정된 장파 특성 L_C 을 위해 배제된다.

수학적 식 2

$$L = 67 \cdot \lg \left(1 + \frac{a}{20} \right)$$

(보정된) 장파 특성 L_C 에 대한 측정치가 높을수록, 당해 샘플이 오렌지 박리로서 언급되는 표면 특성을 나타내는 정도가 더 크다.

[표 6]

도료 물질의 지정	1	2	3	4	5(비교)
도막 두께(μm)	30	30	30	30	30
L_C	6	6	7	8	14

결과:

본 발명의 결합제를 사용하여 제조된 도막의 보다 나은 표면의 시각적 느낌은 웨이브스캔 방법을 사용하여 정량 확인된다. 도료 물질 1 내지 4의 도막은 약간의 표면 불규칙 또는 표면 불규칙을 나타내지 않은 반면, 비교 도료 물질 5의 도막은 뚜렷한 오렌지 박리 조직(오렌지 박리 효과)이 감지 가능하다.

동일한 방법으로, 표면 불규칙성을 1c) 및 1b2)로부터 제조된 클리어코트 물질을 사용하여 비교한다. 혼합물 1c)을 포함하는 클리어코트 물질을 사용하여 23 내지 24의 L_C 값을 획득하는 반면, 원 - 숏 중합체 1b2)를 포함하는 클리어코트 물질의 L_C 값은 단지 7이다.

7) 새그 조절 폴리에스테르 폴리올의 표면

2ℓ 들이 3구 플라스크에 실시예 2로부터의 본 발명의 폴리에스테르 1206g을 충전시킨다. 이소트리데실 알콜 18.0g 및 m - 크실릴렌디아민 6.1g을 교반하면서 가한다. 용매 나프타 150/180(^RSolvesso 100, Exxon 또는 ^RShellsol 100, Shell Chemie) 98g에 용해된 헥사메틸렌 디이소시아네이트 15.1g을 가하고 이러한 동안 반응 온도를 모니터(발열)하고 - 최대 35°C -, 성분을 함께 교반(약 4시간 동안에 걸쳐)한다. 4시간 후, 반응 온도를 50°C로 상승시키고 3시간 동안 유지시킨다. 이후, 이소시아네이트 그룹의 중량 분율(NCO 값)을 DIN EN ISO 11909에 따라 측정하고 0.1% 미만의 값을 획득한다.

이렇게 제조된 새그 조절 폴리에스테르(SCA - PE)를 부틸 아세테이트를 가하여 65%의 고형분의 중량 분율로 조절한다(DIN EN ISO 3251에 따라 측정).

특성: SCA - PE

DIN EN ISO 3251에 따른 고형분의 중량 분율(%) 65.3%

외관 약간 혼탁(반투명)

입상도(입상계) 없음

유동성: 전단 속도 틱소트로픽

(1 내지 200 및 계속해서 1/s)

(입상계: ISO 1524에 따라 연마물의 섬도를 측정하기 위한 측정 기기)

8) 런닝 한계가 높고 고형분 함량이 매우 높은 클리어코트 물질의 제조

언급된 성분의 표 7에 제시된 양을 사용하여, 클리어코트 물질을 새그 조절 폴리에스테르 폴리올(SCA - PE)로부터 제조하고, 21초의 유동 시간에 상응하는 가공 점도로 모두 조절한다(23°C에서 DIN 53211에 따라 측정).

시험 도료 물질 6sca의 조성

성분	
실시에 7로부터의 새그 조절 폴리에스테르	216g
^R Tinuvin 292(Ciba Spezialchemikalien)	1.2g
^R Tinuvin 1230(Ciba Spezialchemikalien)	3.5g
^R Tego Glide 450(Tego Chemie)	0.1g
^R Metatin(Acima, Buchs)	2.38g
메틸 아밀 케톤/부틸 글리콜 아세테이트/메톡시프로필 아세테이트혼합물(60:15:25의 중량비)	28.1g
메틸 아밀 케톤/부틸 글리콜 아세테이트/메톡시프로필 아세테이트혼합물(60:15:25의 중량비)	7.1g
전체	258.38g
^R Desmodur N 3300(Bayer AG, Leverkusen)	106.5g
스프레이 희석제(메틸 아밀 케톤/부틸 글리콜 아세테이트 혼합물, 60:40의 중량비)	75g
도료 물질의 고형분의 중량 분율(DIN EN ISO 3251, 125°C에서 건조 1시간, 샘플 2 g + 에틸 아세테이트 2ml)	60.0%
도포 점도(유동 시간, DIN EN ISO 2431, 23°C, 컵 제4번)	21s
가교 결합도	100%

9) 새그 조절 개질 부재 및 존재 하에 클리어코트 물질의 시험

도료 물질 2(개질되지 않음) 및 6 sca를 무수 도막 두께(" 무수 도막 슬로프")을 20 내지 70 μ m로 증가시키면서 직경 이 0.5cm인 사선 15 원형 홀이 제조된 천공된 금속 패널(20x30cm²) 상에 분무한다. 플러싱 15분 및 30분 동안 80°C 에서 건조한 후, 런닝 한계를 측정한다(즉, 홀에서 런이 형성되기 시작하는 시점). 표면 특성을 웨이브스캔 방법(상기 참조)을 사용하고 광택을 측정하여 평가한다.

시험 결과

도료 물질	6sca	2(비교)
런닝 한계(μ m)	60	42
웨이브 스캔: 33 μ m 무수 도막 두께에서 L _C	8	6
광택(Trigloss, 20°, 33 μ m 무수 도막 두께에서 측정)	88	90

결과:

추가로 새그 조절 개질된 본 발명의 도료 물질 6 sca를 사용하여 고형분 함량이 높은 클리어코트 물질을 약 60 μ m 이하로 도포할 수 있다(상기 언급된 개질 부재하의 약 40 μ m와 비교). 클리어코트 물질 6 sca는 높은 표면 특성(오렌지 박리 부재) 및 우수한 광택을 갖는 도막을 제공한다.

발명의 효과

본 발명의 저분자량 폴리에스테르 폴리올은 빠르게 건조되고 표면에 흠이 없는 도료 물질을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 2개 이상의 하이드록실 그룹 및/또는 에폭사이드 그룹을 함유하고 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 지방족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 화합물 A 1 내지 18%,

b) 분자당 3개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 지방족 아사이클릭 또는 사이클릭 폴리하이드록시 화합물 B 1 내지 30%,

c) 직쇄 또는 측쇄 지방족 디하이드록시 화합물 C 15 내지 50% 및

d) 지방족 사이클릭 폴리카복실산 D 25 내지 60%로부터 유도된 구조 단위의 위에서 언급한 각각의 몰 분율(% = mol/100mol)을 포함(여기서, 성분 C의 하이드록실 그룹의 물질의 양에 대한 성분 A와 성분 B의 하이드록실 그룹 및 에폭사이드 그룹의 물질의 양의 합의 비는 1 이상이거나 1을 초과하고, a), b), c) 및 d)에서 각각의 경우에 나타난 물질의 몰 분율의 합은 100% 이하이다)하는, 중량 평균 분자량 M_w 이 3500g/mol 이하이고 하이드록실가가 80 내지 280 mg/g이며 산가가 5 내지 40mg/g인 폴리에스테르 폴리올.

청구항 2.

제1항에 있어서, 지방족 직쇄 디카복실산, 지방족 측쇄 디카복실산, 방향족 디카복실산, 및 분자당 3개 이상의 카복실 그룹을 함유하는 폴리카복실산으로부터 선택된 다관능성 화합물 E로부터 유도된 구조 단위를 20% 이하의 몰 분율로 포함하는 폴리에스테르 폴리올.

청구항 3.

제1항에 있어서, 모노카복실산, 모노에폭사이드 및 모노알콜로부터 선택된 일관능성 단위 F로부터 유도된 구조 단위를 15% 이하의 몰 분율로 추가로 포함하는 폴리에스테르 폴리올.

청구항 4.

제1항에 있어서, 헤테로 원자가 질소인 폴리에스테르 폴리올.

청구항 5.

제4항에 있어서, 카보닐 그룹이 질소 원자에 대하여 α 위치에 위치하는 폴리에스테르 폴리올.

청구항 6.

제1항에 있어서, 트리스하이드록시에틸 이소시아누레이트가 폴리하이드록시 화합물 A로서 사용되는 폴리에스테르 폴리올.

청구항 7.

아크릴레이트 공중합체가 제1항에 따르는 폴리에스테르 폴리올의 존재하에 제조되거나 폴리에스테르 폴리올에 가해진 후 합성되고, 아크릴레이트 공중합체가 기본으로 되는 단량체 혼합물이

- 지방족 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 α, β - 불포화 모노카복실산의 알킬 에스테르 또는 올레핀계 불포화 지방족 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 디카복실산의 알킬 디에스테르인 하나 이상의 올레핀계 불포화 단량체 G(여기서, 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 라디칼의 탄소수는 1 내지 20이고, 에스테르의 산 라디칼의 탄소수는 3 내지 10이다),

- G에서 언급한 모노카복실산 또는 디카복실산 중의 하나의 하나 이상의 하이드록시알킬 에스테르 H(여기서, 하이드록시알킬 라디칼은 탄소수 2 내지 15의 하나 이상의 2가 지방족 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알콜로부터 유도된다) 및

- G에서 언급한 모노카복실산 및 디카복실산으로부터 선택된 에스테르화 되지 않은 형태, 또는 디카복실산의 경우, G에서 언급한 알킬 라디칼 중의 하나 또는 H에서 언급한 하이드록시알킬 라디칼 중의 하나로 모노에스테르화된 형태의 하나 이상의 카복실산 I를 포함하는, 아크릴레이트 공중합체와 제1항에 따르는 폴리에스테르 폴리올과의 혼합물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 아크릴레이트 공중합체가 성분 G 내지 성분 I를 사이클릭 화합물 K(여기서, 당해 화합물 K는 성분 I 및/또는 성분 H로서 사용되는 화합물과 반응하여 공중합 가능한 화합물을 형성시킬 수 있다)의 존재하에 중합시킴으로써 수득할 수 있는 혼합물.

청구항 9.

제1항에 따르는 저분자량 폴리에스테르 폴리올을 결합제로서 포함하는 도료 물질.

청구항 10.

제7항 또는 제8항에 따르는 혼합물을 결합제로서 포함하는 도료 물질.

청구항 11.

제9항에 있어서, 결합제 이외에 모노아민 또는 폴리아민과 일관능성 또는 다관능성 이소시아네이트와의 반응 생성물을 추가로 포함하는 도료 물질.

청구항 12.

제11항에 있어서, 모노아민 또는 폴리아민을 제1항에 따르는 폴리에스테르 폴리올의 존재하에 일관능성 또는 다관능성 이소시아네이트와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 도료 물질.

청구항 13.

제10항에 있어서, 결합제 이외에 모노아민 또는 폴리아민과 일관능성 또는 다관능성 이소시아네이트와의 반응 생성물을 추가로 포함하는 도료 물질.

청구항 14.

제13항에 있어서, 모노아민 또는 폴리아민을 제5항 또는 제6항에 따르는 폴리에스테르 폴리올과 아크릴레이트 공중합체와의 혼합물의 존재하에 일관능성 또는 다관능성 이소시아네이트와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 도료 물질.

청구항 15.

도료 물질을 브러싱, 침지(dipping), 유동 도포, 롤러 도포, 나이프 도포 또는 분무함으로써 기판에 도포한 다음, -20 내지 200°C의 온도 범위에서 경화시킴을 포함하여, 제9항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 도료 물질을 사용하여 도막을 제조하는 방법.