



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09D 167/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년01월24일 10-0672868 2007년01월16일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-1999-0033570 1999년08월16일 2004년06월25일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2000-0017316 2000년03월25일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	19837063.6 19837062.8	1998년08월17일 1998년08월17일	독일(DE) 독일(DE)
------------	--------------------------	----------------------------	------------------

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
 독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 이르레, 크리스토프
 독일 47800 크레펠트부쉬스트라쎄 165

블룸, 하랄트
독일 51375 레버쿠센 파울-클레-스트라쎄 42

페트졸트, 요아힘
독일 40789 몬하임 알프레드-텔프-스트라쎄 4

뮐러, 하이노
독일 51377 레버쿠센 오토-뮐러-스트라쎄 3

(74) 대리인 주성민
 김영

(56) 선행기술조사문헌	
EP0980880 A1	EP0980881 A1
JP04103680 A	JP05345816 A
JP10060119 A	US4968536 A
US5336711 A	US5460892 A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이순국

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 수성 분산액으로부터 물리적 건조 코팅의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은,

A) A1) 폴리에스테르 수지의 중량을 기준으로 탄소수 8 내지 30의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산 1 종 이상 10 내지 60 중량% 및 폴리에스테르 수지의 중량을 기준으로 탄소수 3 내지 8의 라디칼 중합성 α - 또는 β -불포화 모노- 또는 디-카르복실산 1 종 이상 또는 그의 무수물 0.4 내지 5 중량%를 함유하는 폴리에스테르 수지를 폴리올 성분 A)의 수지 고형분을 기준으로 20 내지 60 중량%와,

A2) 성분 A1)의 존재하에서 제조되는 폴리아크릴레이트를 폴리올 성분 A)의 수지 고형분을 기준으로 40 내지 80 중량% 함유하는 폴리올 성분, 및

B) 수성 분산액의 수지 고형분을 기준으로 블록 폴리이소시아네이트 1종 이상 1 내지 70 중량%

를 함유하는, 물리적으로 경화되어 광안정성인 탄성 코팅을 형성할 수 있는 수성 분산액으로 기재를 코팅하고, 이 분산액을 물리적으로 경화하여 코팅을 형성함으로써 코팅된 기재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

연속 자동차 래커 도장에 있어 광안정성이고 탄성이며 물리적으로 신속하게 건조되는 코팅을 제조하기 위해

A) 폴리올 성분 및

B) 수성 분산액의 수지 고형분을 기준으로 1 내지 70 중량%인 1종 이상의 블록 폴리이소시아네이트

를 포함하는 수성 분산액으로 기재를 코팅하고, 이 분산액을 물리적으로 경화하여 코팅을 형성하는 것을 포함하는, 코팅된 기재를 제조하는 방법

[여기에서 상기 폴리올 성분 A)은

AI) 폴리올 성분 A)의 수지 고형분을 기준으로 20 내지 60 중량%의 폴리에스테르 수지 및

AII) 상기 성분 AI)의 존재하에 제조된, 폴리올 성분 A)의 수지 고형분을 기준으로 40 내지 80 중량%의 폴리아크릴레이트를 포함하며,

상기 폴리에스테르 성분 AI)은

AI₁) 탄소수 8 내지 30의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산 1 종 이상 10 내지 60 %,

AI₂) 탄소수 3 내지 8의 α, β -불포화 모노- 또는 디-카르복실산 또는 그의 무수물 1 종 이상 0.4 내지 5 %,

AI₃) 탄소수 2 내지 20의 지방족, 지환족 또는 방향족 디-, 트리- 또는 테트라-카르복실산 또는 그의 무수물 1 종 이상 20 내지 60 %,

AI₄) 분자당 1 내지 4 개의 OH기를 갖는 지방족 알콜 1 종 이상 10 내지 60 %,

AI₅) 방향족 모노카르복실산 1 종 이상 0 내지 10 %, 및

AI₆) 분자당 1 내지 4 개의 관능기를 갖는 다른 COOH- 또는 OH-반응성 화합물 1종 이상 0 내지 10 % (여기에서, 성분 AI₁) 내지 AI₆)의 백분율은 중량%이고 그의 i합은 100임)으로부터 제조된 것임].

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리에스테르 성분 AI)의 수평균 분자량이 500 내지 6000이고, 산가는 12 mg 미만의 KOH/g이며, OH가 50 내지 250 mg의 KOH/g인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 폴리아크릴레이트 성분 AII)가 폴리에스테르 성분 AI)의 존재하에서,

AII₁) 탄소수 3 내지 12의 α,β-불포화 카르복실산과 탄소수 1 내지 18의 지방족 또는 지환족 모노알콜과의 비관능성 에스테르 1 종 이상 20 내지 70 %,

AII₂) 탄소수 3 내지 12의 α,β-불포화 카르복실산 또는 그의 무수물 1 종 이상 1 내지 10 %,

AII₃) 히드록시-관능성, 라디칼 중합성 단량체 1 종 이상 0 내지 79 % 및

AII₄) AII₁) 내지 AII₃) 이외의 라디칼 중합성 단량체 1 종 이상 0 내지 40 % (여기서, AII₁) 내지 AII₄)의 백분율은 중량%이고, 그의 함은 100임)의 혼합물의 라디칼 중합에 의해 제조되는 것인 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 폴리아크릴레이트 성분 AII)가 폴리에스테르 성분 AI)의 존재하에서,

AII₁) 탄소수 3 내지 12의 α,β-불포화 카르복실산과 탄소수 1 내지 18의 지방족 또는 지환족 모노알콜과의 비관능성 에스테르 1 종 이상 20 내지 70 %,

AII₂) 탄소수 3 내지 12의 α,β-불포화 카르복실산 또는 그의 무수물 1 종 이상 1 내지 10 %,

AII₃) 히드록시-관능성, 라디칼 중합성 단량체 1 종 이상 0 내지 79 % 및

AII₄) AII₁) 내지 AII₃) 이외의 라디칼 중합성 단량체 0 내지 40 % (여기서, AII₁) 내지 AII₄)의 백분율은 중량%이고, 그의 함은 100임)의 혼합물의 라디칼 중합에 의해 제조되는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 B)가 친수성화되지 않은 것인 방법.

청구항 6.

제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 B)가 친수성화되지 않은 것인 방법.

청구항 7.

제3항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 B)가 친수성화되지 않은 것인 방법.

청구항 8.

제4항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 B)가 친수성화되지 않은 것인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 폴리올 성분 A)가 폴리에스테르 성분 AI) 40 내지 55 중량% 및 폴리아크릴레이트 성분 AII) 45 내지 60 중량% 함유하는 것인 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 폴리에스테르 성분 AI)의 수평균 분자량이 1000 내지 3000인 것인 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 폴리에스테르 성분 AI)이 탄소수 8 내지 30의 상기 모노카르복실산을 30 내지 50 중량% 함유하는 것인 방법.

청구항 12.

제3항에 있어서, 성분 AI₁)이 분자당 2 개 미만의 C=C 이중 결합을 갖는 탄소수 12 내지 20의 지방족 모노카르복실산 1 종 이상을 80 내지 100 중량% 함유하는 것인 방법.

청구항 13.

제4항에 있어서, 폴리아크릴레이트 성분 AII)가, 제1 단계 생성물의 산가가 10 mg 미만의 KOH/g이고, 제2 단계 생성물의 산가가 20 mg 초과 KOH/g를 갖도록, 2 단계로 단량체의 첨가에 의해 중합되는 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 수성 분산액이 수분산성 멜라민 수지, 친수성 블록 폴리이소시아네이트, 수화성 폴리에스테르 또는 수화성 폴리에스테르/폴리우레탄 수지 1 종 이상을 추가로 함유하는 것인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신속하게 물리적으로 건조되는 동시에 돌조각 등의 충격에 견디며 내후성이 있는, 특히 자동차의 연속적인 래커 칠용의 수성 분산액으로부터 코팅을 제조하는 방법에 관한 것이다.

자동차를 연속적으로 래커칠할 때, 다층 코팅이 통상적으로 사용된다. 수성 코팅 조성물은 이러한 코팅 제조시 그 사용량이 증가되고 있다. 이러한 최신 코팅의 경우, 도장 비용에 관련한 요구 사항들도 있다. 가능한한 최소의 개별 단계를 사용하여 이러한 개별 단계가 가능한한 저렴하게끔 도장하는 것이 목표이다.

통상 자동차 도장용 다층 코팅의 경우, 돌조각 등의 충격 방어용 코팅 및 충전제 코팅, 또는 이러한 2 가지 코팅의 조합 ("돌조각 등의 충격 방어용 충전제")를 음극 전기-침지코팅(CDC)에 의해 하도층을 미리 코팅한 금속 표면에 도포한다. 그 다음, 이러한 코팅에 착색 베이스 코트 및 투명 탑 코트를 도포하거나, 또는 착색 탑 코트를 도포한다.

돌조각 등의 충격 방어 및(또는) 충전제 코팅은 표면의 임의의 요철면을 균일하게 하며, 고도의 탄성과 변형능으로 돌조각 등의 충격에 대한 우수한 내구성을 제공한다. 종래에는, 연성 폴리에스테르- 또는 폴리에테르-폴리우레탄 및 폴리이소시아네이트 또는 멜라민 가교제가 이러한 코팅에 사용되었다. 베이스 코트 및 투명 탑 코트 또는 피니싱 래커를 도포하기 전에 돌조각 등의 충격 방어 충전제를 스토빙(stove)한다. 피니싱 래커의 상태를 향상시키고 상층 래커 코팅의 도포 전에 충전제 코팅의 신속한 마무리를 위해서는 스토빙이 필수적이다. 투명 래커 또는 피니싱 래커를 도포한 후, 다시 스토빙한다. 이러한 공정의 단점은 2 회의 값비싼 스토빙 작업이 필요하다는 것이다. 물리적으로, 즉 스토빙 작업이 없이 신속하게 건조되는 래커 (예컨대, 폴리아크릴레이트로 된 코팅제)는, 스토빙 작업 동안에 가교되어 연한 필름이 형성되므로, 돌조각 등의 충격에 대한 방어 성질이 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 저장 안정성이 있고, 돌조각 등의 충격에 대한 내성이 우수하고 물리적으로 신속하게 건조되는 결합제를 제공하는 것이다. 본 발명의 부가적인 목적은, 특히 보통의 피복능을 갖는 피니싱 또는 베이스 래커의 경우나 착색 피니싱 또는 베이스 래커가 전혀 도포되지 않는 영역에 있어서 광견뢰성과 내후성이 있는 결합제를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 또다른 목적은, 돌조각 등의 충격 방어 충전제와 피니싱 래커 결합제의 기본 특성을 조합했을 뿐만 아니라 물리적으로 신속하게 건조되는 수성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

놀랍게도, 이러한 목적이 특정 수성 폴리올 및 블록 폴리이소시아네이트의 조합에 의해 달성할 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명에 따른 폴리올 분산액은 폴리에스테르 성분이 장쇄 지방족 모노카르복실산과 α,β -불포화 카르복실산을 기재로 하는 폴리에스테르-폴리아크릴레이트를 기재로 한 그래프트 공중합체를 함유하는 것임을 특징으로 한다. 종래에는, 고비율의 폴리아크릴레이트를 함유하는 스토빙 래커를 자동차 충전제로 사용할 때, 탄성 및 돌조각 등의 충격 방어에 관련한 고성능의 요구 조건을 충족하지 못하였으므로, 본 발명에 따른 폴리올 분산액의 자동차 충전제로서의 안정성은 획기적인 것이다.

돌조각 등의 충격에 내성이 있는 수성 결합제를 기재로 하는 코팅 및(또는) 충전제 코팅은, 예를 들면, EP-A 330,139에 기재되어 있다. 폴리아크릴레이트가 OH- 및 COOH-관능성 폴리에스테르와 혼합될 수 있다고 기재하고 있다. 이러한 실시 형태에 대한 실시예는 없으며, 그래프트 기재로서의 폴리에스테르에 대한 폴리아크릴레이트의 그래프트 공중합도 기재되어 있지 않다. 기재된 산-관능성 폴리에스테르 분산액은, 예를 들어 문헌 [Jones, T. E.; McCarty, J. M., J. Coatings Technol. 76 (844), p. 57 (1995)]에 기재된 바와 같이 에스테르 결합의 개열로 인해 신속한 화학 붕괴를 거치게 되므로, 저장 안정성이 불량한 것으로 알려져 있다.

<발명의 개요>

본 발명은,

A) AI 폴리에스테르 수지의 중량을 기준으로 탄소수 8 내지 30의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산 1 종 이상 10 내지 60 중량% 및 폴리에스테르 수지의 중량을 기준으로 탄소수 3 내지 8의 라디칼 중합성 α,β -불포화 모노- 또는 디-카르복실산 1 종 이상 또는 그의 무수물 0.4 내지 5 중량%를 함유하는 폴리에스테르 수지를 폴리올 성분 A)의 수지 고형분을 기준으로 20 내지 60 중량%, 및

AII 성분 AI)의 존재하에서 제조되는 폴리아크릴레이트를 폴리올 성분 A)의 수지 고형분을 기준으로 40 내지 80 중량% 함유하는 폴리올 성분과,

B) 수성 분산액의 수지 고형분을 기준으로 블록 폴리이소시아네이트 1종 이상 1 내지 70 중량%

를 함유하는, 물리적으로 경화되어 광안정성인 탄성 코팅을 형성할 수 있는 수성 분산액으로 기재를 코팅하고, 이 분산액을 물리적으로 경화하여 코팅을 형성함으로써 코팅된 기재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명의 구성

본 발명의 수성 분산액은 폴리이소시아네이트 성분 B)를 수성 분산액의 수지 고형분을 기준으로 1 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량% 함유한다. 또한, 수성 분산액은 폴리올 성분 A)를 수성 분산액의 수지 고형분을 기준으로 바람직하게는 30 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량% 포함한다. 폴리올 성분 A)는 폴리에스테르 성분 AI)를 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 40 내지 55 중량% 및 폴리아크릴레이트 성분 AII)를 40 내지 80 중량%, 바람직하게는 45 내지 60 중량% 함유하며, 여기서 상기 백분율은 폴리올 성분 A)의 수지 고형분을 기준으로 한 것이다.

폴리에스테르 성분 AI)은 수평균 분자량이 바람직하게는 500 내지 6000, 더욱 바람직하게는 1000 내지 3000이고, 산가는 12 mg 미만의 KOH/g이고, OH가는 50 내지 250이고, 더욱 바람직하게는 100 내지 180 mg의 KOH/g이다. 폴리에스테르 성분 AI)은

AI₁) 탄소수 8 내지 30의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산 1 종 이상 10 내지 60 %, 바람직하게는 30 내지 50 % (바람직하게는 성분 AI₁)의 80 내지 100 %는 탄소수가 12 내지 20이고 분자당 C=C 이중 결합이 2 개 미만인 지방족 모노카르복실산으로부터 선택됨),

AI₂) 탄소수 3 내지 8의 α,β-불포화 모노- 또는 디-카르복실산 1종 이상 또는 그의 무수물 0.4 내지 5 %, 바람직하게는 0.6 내지 2 %,

AI₃) 탄소수 2 내지 20의 지방족, 지환족 또는 방향족 디-, 트리- 또는 테트라-카르복실산 1종 이상 또는 그의 무수물 20 내지 60 %, 바람직하게는 25 내지 40 %,

AI₄) 분자당 1 내지 4 개의 OH기를 갖는 지방족 알콜 1 종 이상 10 내지 60 %, 바람직하게는 20 내지 50 %,

AI₅) 방향족 모노카르복실산 1 종 이상 0 내지 10 %,

AI₆) 분자당 1 내지 4, 바람직하게는 1.9 내지 2.5 개의 관능기를 갖는, 에폭시드, 이소시아네이트, 아민 또는 옥사졸린과 같은 다른 COOH- 또는 OH-반응성 화합물 0 내지 10 %

의 반응으로 제조되고, 여기서, 성분 AI₁) 내지 AI₆)의 백분율은 중량%이고 그의 합은 100이다.

폴리아크릴레이트 성분 AII)는, 폴리에스테르 성분 AI)의 존재하에서

AII₁) 탄소수 3 내지 12의 α,β-불포화 카르복실산 및 탄소수 1 내지 18의 지방족 또는 지환족 모노알콜의 비관능성 에스테르 1 종 이상 20 내지 70 %, 바람직하게는 25 내지 50 %,

AII₂) 탄소수 3 내지 12의 α,β-불포화 카르복실산 1 종 이상 또는 그의 무수물 1 내지 10 %, 바람직하게는 2 내지 7 %,

AII₃) 히드록시-관능성, 라디칼 중합성 단량체 1 종 이상 0 내지 95 % 및

AII₄) AII₁) 내지 AII₃) 이외의 라디칼 중합성 단량체 0 내지 20 %

의 반응에 의해 혼합물의 라디칼 중합에 의해 제조되고, AII₁) 내지 AII₄)의 백분율은 중량%이고, 그의 합은 100이다.

본 발명에 사용되는 폴리올 성분 A)를 제조하기 위해서, 폴리에스테르 성분 AI)을 하기 기재된 바와 같은 공지된 방법으로 우선 합성하였다. 본 발명에 따른 폴리올 분산액의 폴리에스테르 성분은 성분 AI₁₎로서 탄소수 8 내지 30의 지방족 모노카르복실산을 1 종 이상 함유한다. 탄소수 8 내지 30의 포화 모노카르복실산의 예에는 2-에틸헥사노산, 옥타노산 (카프릴산), 데카노산 (카프르산), 도데카노산 (라우르산), 헥사데카노산 (세틸산) 또는 옥타데카노산 (스테아르산)이 포함된다.

또한 적당한 것으로는, 올레산, 리놀레산 또는 리놀렌산과 같은, 탄소수 8 내지 30의 지방족, 모노- 또는 폴리-불포화 모노카르복실산이 있다. 바람직한 것은 천연 오일 및 지방의 가수분해에서 형성된 것과 같은, 모노카르복실산의 혼합물이다. 이러한 지방산의 예에는 콩기름 지방산, 툴유 지방산, 아마인유 지방산, 피마자유 지방산, 코코넛유 지방산, 땅콩유 지방산 및 잇꽃유 지방산이 포함된다. 탄소수 8 내지 30의 모노카르복실산의 다른 적당한 예는, 예를 들면 파라핀 산화 또는 코흐 (Koch) 합성으로부터의 수소화 지방산, 합성 지방산이다 [J. Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Berlin, Heidelberg, New York (1980)]. 바람직한 것은 2 개 미만의 C=C 이중 결합을 갖는 지방족 카르복실산이다.

본 발명에 속하는 폴리에스테르의 다른 성분으로는 탄소수 3 내지 8의 α,β -불포화 모노- 또는 디-카르복실산 AI₂₎가 있다. 이러한 카르복실산의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 및 테트라히드로프탈산이 포함된다. 유리 카르복실산 대신에, 폴리에스테르 제조를 위한 출발 물질로서 무수물 또는 에스테르와 같은 카르복실산의 유도체를 사용하는 것도 가능하다.

탄소수 2 내지 40의 지방족, 지환족 또는 방향족 디-, 트리- 또는 테트라-카르복실산 AI₃₎의 예에는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 숙신산, 아디프산, 세바크산 및 아젤라산이 있다. 또한 적당한 것으로는 천연 또는 합성 지방산으로부터 제조된 이량체 지방산이 있다. 유리 카르복실산 대신에, 폴리에스테르를 제조하기 위한 출발 물질로서 무수물 또는 에스테르와 같은, 카르복실산의 유도체를 사용할 수도 있다.

분자당 1 내지 4 개의 OH기를 갖는 OH 성분 AI₄₎의 예에는 부탄올, 펜탄올 및 2-에틸헥산올과 같은 지방족 모노알콜이 포함된다. 또한, 적당한 것으로는 지방산의 환원으로 형성된 "지방 알콜"이 있다. OH기를 2 개 갖는 알콜 성분의 예에는 에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 트리메틸펜탄디올, 1,4-시클로헥산-디메탄올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 수소화 비스페놀이 포함된다. OH기를 3 개 이상 갖는 알콜 성분의 예는 펜타 에리트리톨, 글리세롤 및 트리메틸올프로판이 있다. 바람직하게는, 삼가 이상의 알콜 성분을 임의로 2 가 알콜과 함께 OH 성분 AI₄₎로서 사용한다.

모노카르복실산 AI₅₎의 예에는 벤조산 및 알킬벤조산이 포함된다.

폴리에스테르 성분 AI)의 제조는 문헌 [R. Dhein, K. Rueter, G. Ruf, "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Vol. E20/2", eds: H. Bartl, J. Falbe, 4th edition p. 1429-1435, Stuttgart, New York (1987)]에 기재된 바와 같이 중축합으로 수행할 수 있다. 그러나, 폴리에스테르를 다른 성분 AI₆₎과 반응시켜 우레탄 또는 아마이드기를 폴리에스테르에 도입할 수도 있다. 예로는 폴리이소시아네이트와 같은 OH-반응성 화합물, 및 에폭시드, 아미노 또는 옥사졸린기를 함유하는 화합물과 같은 COOH-반응성 화합물이 있다.

적당한 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌-비스-(4-이소시아네이트시클로헥산), 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 또는 이소시아누레이드, 우레트디온 또는 비우레트기를 함유하는 개질된 지방족 폴리이소시아네이트와 같은 지방족 폴리이소시아네이트이다. 또한, 덜 바람직하지만 툴루올렌 디이소시아네이트 또는 메틸렌-비스-(4-이소시아네이트벤젠)과 같은 방향족 폴리이소시아네이트도 적합하다. 적합한 에폭시드에는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르를 기재로 한 에폭시 수지, 또는 카두라 (Cardura) E 10 (셸 (Shell)사 제품)이 포함된다. 적당한 아민에는 헥사메틸렌 디아민, 이소포론 디아민, 디에틸렌 트리아민 및 에틸렌 디아민이 포함된다.

본 발명에 따른 공정에서, 폴리아크릴레이트 성분 AII)는 폴리에스테르 성분 AI)의 존재하에서 유리 라디칼 중합에 의해 제조된다. 성분 AII₁₎ 내지 AII₄₎와 α,β -불포화 폴리에스테르 화합물의 반응에 의해 그래프트 공중합이 일어난다. 생성된 그래프트 공중합체는 분자량이 높으며, 특히, 폴리에스테르와 폴리아크릴레이트 성분의 혼합물보다 더 나은 내성을 갖는다.

바람직하게는, 중합 반응은 2 단계 이상으로, 즉 단량체의 혼합물을 우선 첨가하고 중합한 후, 단량체의 두번째 혼합물을 첨가 및 중합하여 수행된다. 2 단계 첨가는 첫번째 단계 생성물의 산가가 10 mg 미만의 KOH/g이고, 두번째 생성물의 산가가 20 mg 초과인 KOH/g이 되도록 수행하는 것이 바람직하다.

성분 AI) 이외에, 중합하는 동안에 유기 용매가 존재할 수 있다. 적당한 유기 용매에는 폴리아크릴레이트 수지의 제조와 수성 분산액의 제조에 공지되어 있는 것이 포함된다. 예로는 톨루엔, 크실렌 및 에틸벤젠과 같은 알킬벤젠; n-부탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-프로필아세테이트-2 및 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르와 같은 알콜이 포함된다. 또한 아세톤, 부탄올, 에탄올, 프로판올 및 헥산도 적합하다. 용매는 분산 단계 전에, 그동안 또는 그후에, 예를 들면 공비증류하고(하거나) 진공 또는 불활성 가스의 강한 스트림을 가함으로써 반응 혼합물로부터 부분적으로 또는 완전히 제거할 수 있다.

한 실시 형태로는, 성분 AII₁₎ 내지 AII₄₎는 각각, 함께 또는 부분적으로 혼합하여 적당한 온도에서 성분 AI) 및 임의로는 용매에 첨가되고, 중합 개시제의 존재하에서 중합된다. 적합한 중합 개시제는 공지되어 있고, 디벤조일 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드 및 tert-부틸-퍼-2-에틸 헥사노에이트와 같은 퍼옥시드; 및 아조-비스-이소부티로니트릴 및 아조-비스-이소발레로니트릴과 같은 아조 개시제가 이에 포함된다. 조절제의 존재하에서 중합을 수행할 수도 있다. 라디칼 이동으로 중합체의 몰 중량을 감소시키는 적당한 조절제도 또한 공지되어 있고, n-도데실메르캅탄 및 메르캅토아세트산이 이에 포함된다.

특정 성질을 달성하기 위해서는, 하나 이상의 단량체를 다른 단량체보다 더욱 신속하게 또는 더욱 천천히, 또는 일찍 시작하고(하거나) 늦게 끝나도록 첨가할 수 있다.

성분 AII₁₎는 시클로알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 20인 (메트)아크릴산의 임의의 공중합가능한 (시클로)알킬 에스테르 또는 그의 혼합물로부터 선택된다. 바람직한 것은 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 18인 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다. 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, n-헥실, 2-에틸헥실, n-스테아릴 및 n-라우릴 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 또한 시클로헥실 (메트)아크릴레이트 및 노르보르닐 (메트)아크릴레이트와 같은 지환족 (메트)아크릴산 에스테르가 포함된다. 또한 적당한 것은 말레산 및 푸마르산 디메틸 또는 디에틸 에스테르와 같은 말레산 또는 푸마르산의 에스테르이다.

적합한 α,β-불포화 카르복실산 AII₂₎의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 및 테트라히드로프탈산이 포함된다. 유리 카르복실산 대신에, 출발 물질로서 상응하는 무수물을 사용할 수 있다.

적합한 히드록시-관능성 단량체 AII₃₎에는 AII₂₎에 언급된 산의 히드록시알킬 또는 히드록시시클로알킬 에스테르가 포함된다. 히드록시-관능성 에스테르는 (메트)아크릴산과 알킬렌 옥시드 또는 지방족 디올을 반응시켜 얻을 수 있다. 예에는 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트 및 카두라 E10 (셀사 제품)과 같은, (메트)아크릴산과 모노에폭시드의 반응 생성물이 포함된다. 또한, (메트)아크릴산 및 올리고머 또는 고분자 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜의 에스테르도 적합하다. 또한, 덜 바람직하지만, α,β-불포화 카르복실산으로부터 유래되지 않은, OH기 함유 라디칼 중합성 단량체도 적합하다.

다른 라디칼 중합성 단량체 AII₄₎의 예에는 스티렌 및 α-메틸스티렌과 같은 비닐방향족; 머사트산, 프로피온산 및 아세트산과 같은 탄소수 1 내지 20의 카르복실산의 비닐 에스테르; 비닐 에테르; 비닐 피롤리돈; 및 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠 및 폴리부타디엔과 같은 둘 이상의 라디칼 중합성 이중 결합을 갖는 화합물이 포함된다.

본 발명에 따라 사용되는 폴리올 분산액의 제조를 위해, 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 그래프트 공중합체의 산기는 이어서 염형태로 전환된다. 이는 바람직하게는 아민과의 반응에 의해 수행된다. 트리에틸아민, N,N-디메틸에탄올아민 또는 N,N-디메틸-이소프로판올아민과 같은 3 급 아민이 특히 바람직하다. 예를 들면, 수산화 칼륨, 수산화 나트륨 또는 수산화 리튬과 같은 금속 수산화물, 또는 1 급 또는 2 급 아민 및 암모니아로의 중화도 또한 가능하다.

친수성화된 수지를 수성 분산액으로 전환시키기 위해서, 이어서 물을 수지에 세차게 교반하면서 첨가하였다. 그러나, 물을 용기 중에 넣고 친수성화된 수지를 교반하면서 첨가할 수도 있다. 덜 바람직하지만, 분산액으로서 사용되는 수중에 중화제를 용해시키고, 친수성화되지 않은 수지를 교반하면서 첨가하거나, 또는 용기 중에 친수성화되지 않은 수지를 넣고 중화야민 수용액을 교반하면서 첨가하는 방법도 있다.

그 다음, 이렇게 제조된 폴리올 분산액을 가교 성분과 함께 배합하여 래커로 제조할 수 있다. 바람직하게는 가교 성분으로 블록 폴리이소시아네이트를 사용한다. 블록 폴리이소시아네이트를 수성 래커에 혼입시키기 위해서는, 폴리올 분산액을 친수성화된 블록 폴리이소시아네이트와 혼합할 수도 있다. 특히 바람직한 방법은 중화하기 전에 친수성화되지 않은 하나 이상의 블록 폴리이소시아네이트를 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 수지와 혼합하고 이 수지 혼합물을 설명한 대로 분산시키는 것을 포함한다.

블록 폴리이소시아네이트에 대한 기재로서 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 지환족 또는 지방족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 메틸렌-비스-(4-이소시아네이트시클로헥산), 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI)이다.

바람직한 폴리이소시아네이트는 이소시아네이트기 함유 라디칼 중에 헤테로 원자를 함유하는 폴리이소시아네이트, 예를 들어 카르보다이미드기, 알로파네이트기, 이소시아누레이트기, 우레탄기 및 비우레트기를 함유하는 폴리이소시아네이트이다. 상기 폴리이소시아네이트 단량체, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 제조되고 비우레트, 이소시아누레이트 또는 우레트디온기를 함유하는 개질 생성물인 공지된 래커 폴리이소시아네이트가 특히 바람직하다. 과잉의 IPDI 또는 TDI를 분자량 62 내지 300의 단순 다가 알콜, 바람직하게는 트리메틸올프로판 또는 글리세롤과 반응시켜 얻을 수 있는 우레탄기를 함유하는 저분자량의 폴리이소시아네이트도 적합하다. 상기 폴리이소시아네이트의 혼합물을 본 발명에 따른 생성물의 제조에 사용할 수도 있다.

또한, 적합한 폴리이소시아네이트에는 이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응성기 1.05:1 내지 10:1, 바람직하게는 1.1:1 내지 3:1의 당량비로, 상기 폴리이소시아네이트 단량체, 바람직하게는 디이소시아네이트를 둘 이상의 이소시아네이트-반응성기, 바람직하게는 OH기를 함유하는 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있는 공지된 NCO 예비중합체도 포함된다. 출발 물질의 특성 및 그의 양은 NCO 예비중합체의 평균 NCO 관능기가 2 내지 3이고 수평균 분자량이 500 내지 10,000, 바람직하게는 800 내지 4,000이 되도록 선택한다.

폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기는 스토빙 래커에 대한 공지된 블로킹제 (blocking agent)로 완전히 블로킹된다. 적당한 블로킹제의 예에는 말론산 디메틸 에스테르, 말론산 디에틸 에스테르, 아세트아세트산 에틸 에스테르, ε-카프롤락탐, 아세트아닐리드, 2 급 지방족 아민 및(또는) 아세톤옥심 이 포함된다. 바람직한 블로킹제에는 부탄온 옥심, 3,5-디메틸 피라졸 및 1,2,4-트리아졸이 포함된다.

폴리이소시아네이트의 블로킹은 폴리이소시아네이트를 블로킹제와 함께 가열하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 용기 중에 넣고 약 80 °C로 교반하면서 가열하고, 블로킹제를 첨가할 수 있다 (예를 들어, 약 10분에 걸쳐). 유리 이소시아네이트기가 더이상 감지되지 않을 때까지 교반을 계속한다. 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 둘 이상의 블로킹제 혼합물로 블로킹할 수 있다.

블록 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 소수성, 즉 친수성이 되지 않는다. 이들은 바람직하게는 폴리올 수지와 함께 혼합 및 분산하여 수성 분산액으로 전환된다. 그러나, 폴리올 자체를 분산시켜, 친수성화된 블록 폴리이소시아네이트의 수성 상 용액 또는 분산액에 첨가할 수도 있다. 친수성 블록 폴리이소시아네이트는 공지되어 있고, 예를 들어 EP-A 566,953에 기재되어 있다.

본 발명에 따른 수성 결합제는 다른 결합제, 예를 들어 수용성 또는 수불용성 멜라민 수지, 친수성 블록 폴리이소시아네이트 및(또는) 수화성 폴리에스테르 또는 수화성 폴리에스테르/폴리우레탄 수지와 조합할 수 있다. 수성 결합제는 바람직하게는 수용성 또는 수불용성 수성 분산성 멜라민 수지 또는 친수성 블록 폴리이소시아네이트 2 내지 15 중량% 및(또는) 수화성 폴리에스테르 또는 수화성 폴리에스테르/폴리우레탄 수지 2 내지 30 중량%를 함유할 수 있고, 상기 백분율은 스토빙 래커의 수지 고형분을 기준으로 한 것이다.

스토빙 래커 또는 코팅 조성물은 안료 및 충전제와 같은 공지된 첨가제를 당 업계에 공지된 양으로 함유할 수도 있다.

본 발명에 따라, 수성 분산액은 저온에서 신속하게 물리적으로 경화되는 스토빙 래커의 제조에 사용된다. 물리적 경화는 분산액 중의 수지 입자가 물리적인 수단에 의해, 즉 화학적인 반응의 필요 없이 응집하여 코팅을 이룸을 의미한다. 수성 분산액은 바람직하게는 자동차의 초기 코팅, 특히 돌조각 등의 충격에 대한 내성이 있는 배리어 코팅의 제조에 사용된다. 코팅 조성물은 나이프 코팅, 칫지, 분무 코팅 (예를 들어 압축-공기 또는 무공기 분무) 및 정전 코팅 (예를 들어 고속 회전 벨 코팅)에 의해 도포될 수 있다. 건조 필름의 층 두께는 약 10 내지 50 μm 이다.

본 발명에 따른 결합체를 우선 저온에서, 예를 들어 약 80 °C에서 래커 코팅이 광택이 나도록 건조하는 것이 유리하다. 베이스 코트/투명 코트 또는 착색 탑 코트로 덧칠한 후, 일단계 스토빙 공정으로 배리어 코팅을 투명 코팅 또는 피니싱 탑 코트와 함께 스토빙한다. 이 단계는, 예를 들어 135 내지 145 °C에서 20 내지 25 분 동안 스토빙하여 수행된다.

생성된 코팅의 특성은 예를 들어 베이스 코트 및 투명 코트 또는 착색 탑 코트를 도포하기 전에 공지된 방식의 수성 또는 용매-함유 충전제를 25 내지 40 μm 의 건조 필름 층 두께로 도포하고, 135 내지 165 °C에서 20 내지 25 분 동안 코팅을 경화하여 제조한 코팅과 시각적으로 및 기계적으로 비교할 수 있다.

본 발명에 따른 분산액을 함유하는 코팅 조성물은 매우 안정한 저장 안정성을 갖는다. 수성 폴리에스테르 분산액 또는 용액 또는 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액 저장시 통상적으로 매우 신속하게 일어나는, 에스테르 결합의 개열에 의한 화학 분해는 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액에서는 관찰되지 않는다. 동시에, 본 발명에 따른 분산액으로부터 제조되는 코팅은 돌조각의 충격에 대해 우수한 내성을 나타내는데, 이는 수성 래커의 경우 폴리에스테르 분산액을 기재로 하는 계에 의해서만 미리 달성될 수 있는 것이었다.

본 발명을 하기 실시예로 추가 설명하나 이에 한정되는 것은 아니며, 모든 부 및 백분율은 달리 언급하지 않는 한 중량에 의한 것이다.

<실시예>

<실시예 1>

폴리에스테르 수지

땅콩 오일 지방산 4041 g, 트리메틸올프로판 4350 g, 트리에틸렌 글리콜 1131 g, 말레산 무수물 99 g, 프탈산 무수물 2035 g 및 아디프산 2008 g을 교반, 냉각 및 가열 장치 및 물 분리가 장착된 15 l 반응 용기 중에 칭량하여 넣었다. 반응 혼합물에 질소를 통과시켰다. 뱃치를 185 °C로 4 시간 동안 가열하였다. 185 °C에서 2 시간 경과 후, 220 °C에서 추가 2 시간 동안 가열하였다. 산가가 9 mg의 KOH/g으로 떨어질 때까지, 강한 질소 스트림 (약 30 l/h)을 상기 온도에서 뱃치로 통과시켰다. OH가는 196 mg의 KOH/g이었다.

<실시예 2>

폴리에스테르-폴리아크릴레이트 수지

질소 분위기 하에서 내부 온도계, 교반 장치, 적가 깔대기, 가스 주입구 및 환류 응축기가 장착된 6 l 4구 환저 플라스크 중에서, 실시예 1의 폴리에스테르 수지 500 g 및 부틸 디글리콜 (디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르) 33.4 g을 넣었다. 히드록시에틸 메타크릴레이트 75 g, 부틸 아크릴레이트 56 g, 메틸 메타크릴레이트 271 g 및 스티렌 50 g의 단량체 혼합물을 적가 깔대기 중에서 제조하였다. 145 °C에서, 단량체 혼합물의 절반을 3 시간 동안 계량 주입하였다. 동시에, 부틸 디글리콜 40 g 중의 디-tert-부틸 퍼옥시드 10 g의 용액을 계량 주입하였다. 그 다음, 아크릴산 48 g을 단량체 혼합물의 나머지에 첨가하고, 전체를 혼합하였다. 그 다음, 단량체 혼합물의 다른 절반을 1.5 시간 동안 계량 주입하였다. 동시에, 부틸 디글리콜 20 g 중의 디-tert-부틸 퍼옥시드 5 g의 용액을 계량 주입하였다. 이어서, 부틸 디글리콜 20 g 중의 디-tert-부틸 퍼옥시드 5 g의 추가 용액을 활성화를 위해 계량 주입하였다.

<실시예 3>

자가-가교 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액

질소 분위기 하 70 °C에서 내부 온도계, 교반 장치, 가스 주입구 및 환류 응축기가 장착된 4 ℓ 4구 환저 플라스크 중에서, 실시예 2의 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 수지 600 g 및 데스모두르 (Desmodur) BL 3175 (용매 나프타 용매 100 중 75 % 용해된, 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기재로 한 블록 폴리이소시아네이트 수지) 613 g을 균질화하였다. N,N-디메틸에탄올아민 61 g을 첨가하고, 30 분 동안 교반하였다. 그 다음, 물 1153 g을 첨가하였다. 생성물은 평균 입도 213 nm (레이저 상관 분석법으로 측정), 점도 3574 mPa·s 및 고형분 43.2 %인 우윳빛 수성 분산액이었다.

자가-가교 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 분산액의 코팅을 유리판에 두께 210 μm의 습윤 필름층으로 도포하고, 상온에서 10 분 동안 건조하였다. 그 다음, 80 °C에서 추가 30 분 동안 강제 건조시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 코팅은 접촉시에 건조되어 있었고 용이하게 광택을 낼 수 있었다.

본 발명을 설명하기 위해 상기에 상세히 설명하였으나, 이러한 상세한 기재는 오로지 설명의 목적을 위한 것이며, 청구항에 의해 한정되는 바를 제외하고는 본 발명의 기술적 사상과 범위 내에서 당 업계의 숙련자라면 변형이 가능함을 알 것이다.

발명의 효과

본 발명의 특정 수성 폴리올 및 블록 폴리이소시아네이트의 조합에 의한 수성 분산액은 자동차 등의 코팅에 있어 물리적으로 경화하여, 탄성과 내후성이 우수한 코팅을 제공한다.