

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09D 129/04(45) 공고일자 1990년 10월 22일
(11) 공고번호 특 1990-0007876

(21) 출원번호	특 1986-0004264	(65) 공개번호	특 1986-0009084
(22) 출원일자	1986년 05월 30일	(43) 공개일자	1986년 12월 20일

(30) 우선권주장	740012 1985년 05월 31일 미국(US)
(71) 출원인	액슬랜드 오일, 인코포레이티드 미합중국, 켄터키주, 액슬랜드

(72) 발명자	게어리 리 린던 미합중국, 오하이오주, 보울링 그린, 사보이 808(우편번호 43402)
(74) 대리인	장수길, 이세진

심사관 : 김능규 (책자공보 제2080호)**(54) 폴리(니트로 알코올) 수지와 멀티-이소시아네이트 경화제로되는 증기 침투 경화성 피복제****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

폴리(니트로 알코올) 수지와 멀티-이소시아네이트 경화제로되는 증기 침투 경화성 피복제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 증기 침투 경화성 피복제, 더욱 구체적으로는 폴리(니트로알코올)수지의 합성 및 이용에 관한 것이다.

증기 침투 경화성 피복제는 전통적으로 도막을 증기상 삼급 아민 촉매에 노출시켜서 경화시키는 방향족 히드록시-관능성 폴리머와 멀티-이소시아네이트 가교제로부터 제조한 부류의 피복제이다. 증기상 삼급아민 촉매를 경제적이고 안정하게 함유시키고 처리하기 위해 경화실이 개발되었다. 경화실은 전형적으로 빙상자이며, 이 상자를 통해서 피복된 기질을 운반하는 콘베이어가 통과하고, 여기에서 통상적으로 불활성 캐리어 가스에 의해 운반된 증기상 삼급아민이 상기 피복된 기질과 접촉한다.

안정한 단일 팩(pack) 시스템이 필요할 경우, 방향족 히드록시-관능성 폴리머를 사용하는 것이 좋다. 2개 팩 제형이 허용될 경우 지방족 히드록시-관능성 수지를 사용할 수 있다. 종래의 증기 침투 경화성 피복제내에 존재하는 멀티-이소시아네이트 가교제는 실용적인 경화율을 얻기 위하여 적어도 몇개의 방향족 이소시아네이트기를 함유한다.

이와 같은 종래의 증기 침투 경화성 피복제의 요건들은 1984년 5월 30일자로 출원된 블레겐(Bleegen)의 미합중국 특허출원 제06/615,135호에 기재되어 있는 증기상 아민 촉매 분무법에 의해 어느 정도 변형되었다. 이 증기상 촉매 분무법은 피복 조성물의 분무물과 촉매량의 증기상 삼급 아민촉매를 운반하는 캐리어가스의 동시에 발생에 좌우된다. 생성된 분무물과 증기상 촉매 아민을 운반하는 캐리어 가스의 유동물을 서로 혼합되고 기질로 이동해서 도막을 형성한다. 이 방법에서 경화는 신속하게 행해지며, 경화실은 필요하지 않다. 또한, 지방족 이소시아네이트 경화제 모두를 이 분무 방법에 이용할 수 있다. 그러나, 수지 상에 히드록실기는 여전히 필요하게 된다.

수지 상에 방향족 히드록실기가 요구되는 경우의 결점은 고함량의 고형분 피복제를 제조함에 있어서 방향족성을 제공해야하는 고유한 한계가 있는 점이다. 멀티-이소시아네이트 가교제에서도 방향족성이 마찬가지로 필요하다. 이와 같은 비휘발성 고형분 함량의 제한은 상기 증기상 아민 촉매 분무법에도 적용된다.

본 발명은 경화실 내에서 경화시킨 증기 침투 경화성 피복제에 대해서 부과된 여러가지 제한을 해결해준다. 본 발명에 의한 피복 조성물의 도막 경화 방법은 피복 조성물을 분무물 또는 도포시킨 도막으로서 증기상 삼급아민 촉매에 노출시키는 것으로 이루어진다. 피복 조성물은 폴리(니트로알코올)화합물과 멀티-이소시아네이트 경화제로 이루어진다. 도포시킨 도막으로서, 피복 조성물은 이 피복 조성물의 도포시킨 도막을 경화실중에서 증기상 삼급 아민 촉매에 노출시켜 경화시킨다. 다른 방법으로서, 상기 피복 조성물의 분무물을 생성시킨 후, 증기상 삼급 아민 촉매와 혼합하고, 이어서 이 혼합물을 기질에 도포하여 경화시킬 수 있다.

본 발명의 잇점은 피복 조성물을 실온에서 신속하게 경화시킬 수 있는 능력을 포함한다. 본 발명의 또 다른 잇점은 비교적 정도가 낮은 고함량의 고형분 피복 조성물을 제조할 수 있다는 것이다. 이들 잇점 및 기타 잇점들은 본 명세서에서 기재된 내용을 기초해서 당 업계의 숙련자들에게 자명해질 것

이다.

증기 침투 경화성 피복제에 폴리(니트로 알코올)-관능성 모노머, 올리고머 또는 폴리머를 사용하면, 수시간 이상 동안 저장에 안정하지만 이 제형을 실온에서 증기상 삼급 아민 촉매에 노출시킴으로써 신속하게 경화되는 단일 패키지 시스템을 제조할 수 있음은 물론, 방향족 히드록실-관능성, 화합물과 폴리메트칼토-관능성 화합물을 사용함으로써 성취되는 유리한 특성을 얻을 수 있다. 또한, 이와 같은 수지상 또는 비 수지상 폴리(니트로 알코올)를 사용함으로써 몇 개의 독특한 잇점을 얻을 수 있다. 이들 잇점 중의 하나는 매우 고함량의 고형분 피복제를 제조할 수 있는 점이다. 이와 같은 높은 고형분 함량은 부분적으로 폴리(니트로 알코올)의 사용이 수지와 경화제 모두의 방향족 함량의 감소를 허용하는 자유로움에 기인된다. 즉, 니트로 알코올기에 인접한 방향족성은 저장 안정성에 필요하지도 않을 뿐만 아니라 피복 조성물의 경화성에 필요하지도 않다. 또한, 방향족성은 증기상 삼급 아민 촉매 존재하에 신속한 실온 경화를 성취하기 위하여 경화제를 필요로 하지도 않는다. 종래의 경화실 경화기술을 사용하는 경우에는 방향족성이 폴리올-함유 피복조성물에 극히 적합하였다. 방향족기가 감소된 피복 조성물을 제형화하는데 있어서의 다른 잇점은 경화된 피복 조성물의 가요성을 증가시킬 수 있다는 것이다. 이것은 방향족기가 폴리머에 입체적 장애를 주는 경향이 있어서 취성(brittleness)이 증가하기 때문에, 높은 신장율을 갖는 시스템은 높은 가요성에 도달하기가 어려우므로 사실이다. 물론, 종래의 증기 침투경화성 피복 조성물에는 신속한 경화를 얻기 위하여 적어도 몇 개의 방향족경화제를 함유시켰고, 피복 조성물의 증가된 포트 라이프(pot life)의 잇점을 보유하기 위하여 수지상에 방향족 히드록실 관능기를 함유시켰다. 본 발명에 따른 폴리(니트로 알코올) 수지를 사용하면, 증기 침투 경화성 피복제를 제조함에 있어서 가요성을 더욱 증가시킬 수 있다.

펜던트 니트로 알코올기를 함유하는 모노머, 올리고머 및 폴리머는 현재 시판 중이거나 또는 용이하게 합성할 수 있다. 예를 들면, 올레핀을 에테르, 에스테르 또는 알칸 용제 중에서 N_2O_4 로 처리하면

빅-디니트로 화합물과 베타-니트로 알킬 아질산염이 생성된다 [참조 : 마취(March)의 Advanced Organic Chemistry 제2판, 제754페이지, 맥그로우-힐, 인크 (McGraw-Hill, Inc.) 출판사, 1977년]. 이 반응은 모든 종류의 올레핀 및 아세틸렌을 사용하여 성공적으로 행할 수 있다. 일반적으로, 양쪽 생성물이 생성된다. 에스테르는 매우 반응성이 크며, 물 또는 알코올을 첨가하면 베타-니트로 알코올로 가수분해된다. 베타-니트로 알코올은 질산 아세틸을 이중 결합에 부가하여 직접 제조할 수도 있다. 생성된 베타-니트로 아세테이트는 알코올로 가수분해시킬 수 있다(상기 문헌과 동일한 마취의 문헌 제755페이지 참조). 그 이상의 합성 개요는 당 업계의 숙련자에게 자명할 것이다. 니트로 알코올기는 올리고머 또는 폴리머에 펜던트로 부착시킨다. 본 출원의 목적에 부합되는 펜던트 니트로 알코올기로는 말단 니트로 알코올기가 포함된다. 펜던트로 부착시킨다는 것은 니트로 알코올기를 폴리머 쇄 또는 폴리머 또는 올리고머의 펜던트 측쇄에 부착시키는 것을 의미한다. 펜던트 니트로 알코올기를 함유하는 수지 물질은 보다 많은 관능기가 사용될 수도 있지만, 경화제로 가교시키기 위해서는 적어도 2관능성이어야 한다. 단일-관능성 니트로 알코올-함유 물질은 반응성 희석제로서 사용될 수 있다.

본 발명의 피복 조성물에 사용하거나, 수지상 니트로 알코올을 합성하는데 적합한 대표적인 폴리(니트로알코올)로서는 예를 들면, 2-니트로-2-에틸-1,3-프로판디올, 트리스(히드록시메틸)니트로메탄, 2-니트로-2-메틸-1,3-프로판디올 등 및 그의 혼합물이 포함된다.

멀티-이소시아네이트 가교제는 증기상 삼급 아민 존재하에 생성된 부가물로 도포된 폴리머의 니트로 알코올기와 가교되어 피복제를 경화시킨다. 방향족 이소시아네이트는 적당한 포트 라이프 및 실온에서 증기상 삼급 아민 촉매 존재하에 바람직한 신속한 반응을 얻음에 있어서 적합하다. 고성능 피복제의 경우에, 초기색깔 및 일광으로 인한 탈색은 경화제중의 지방족 이소시아네이트의 함량을 적어도 적당한 수준으로 조절함으로써 최소화시킬 수 있다. 물론 이소시아네이트 모노머의 독성증기를 감소시키기 위해서 중합체 이소시아네이트를 사용한다. 또한, 알코올-변성 및 기타 변성 이소시아네이트 조성물이 본 발명에 유용함을 발견하였다. 멀티-이소시아네이트는 본 발명의 피복 조성물에 사용함에 있어서, 분자 당 약 2-4개의 이소시아네이트기를 갖는 것이 적합하다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 멀티-이소시아네이트의 예로서는, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 폴리메틸 폴리페닐 이소시아네이트(중합체 MDI 또는 PAPI), m- 및 p-페닐렌 디이소시아네이트, 비톨릴렌 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 트리스-(4-이소시아네이트페닐)티오프스페이트, 시클로헥산 디이소시아네이트(CHDI), 비스-(이소시아네이트메틸)시클로헥산(H_6 XDI), 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(H_{12} MDI), 트리메틸헥산 디이소시아네이트, 다이머 산 디이소시아네이트(DDI), 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 그의 디메틸 유도체, 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트 및 그의 메틸 에스테르, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸 시클로헥산 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 트리페닐 메탄 트리이소시아네이트, 크릴릴렌 디이소시아네이트 및 그의 메틸 및 수소첨가 유도체, 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트, 클로로페닐렌-2,4-디이소시아네이트 등 및 그의 혼합물을 들 수 있다. 방향족 및 지방족 폴리이소시아네이트 다이머, 트리머, 올리고머, 폴리머(비우레트 및 이소시아누레이트 유도체를 포함함) 및 이소시아네이트-관능성 프레폴리머는 종종 미리 제조된 패키지로서 사용할 수 있으며, 이와 같은 패키지도 본 발명에서 사용하기에 적합하다.

멀티-이소시아네이트 가교제의 이소시아네이트 당량에 대한 폴리(니트로 알코올) 수지 물질의 니트로 알코올기의 약 1 : 1 이상이 적합하고, 최대로 약 1 : 2까지 될 수 있다. 피복 조성물의 정확한 사용 목적에 따라 이 비율 또는 이소시아네이트 지수가 변한다.

상기한 바와 같이, 용제 또는 부형제를 피복 조성물의 일부로 함유시켜도 좋다. 휘발성 유기 용제로서는 몇개의 방향족 용제가 필요할 수도 있으나, 점도를 최소화하기 위해서는 케톤 및 에스테르를 사용할 수 있고, 전형적으로 시판되는 이소시아네이트 폴리머중에 함유된 휘발성분 중 일부이다. 대표적인 휘발성 유기 용제로서는 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트(셀로솔브 아세테이트의 상표로 시판되고 있음) 등이 포함된다. 폴리이소시아네이트 폴리머에 상업적으로 사용되는 유기 용제로서는 예를 들면, 톨루엔, 크릴렌 등

이 포함된다. 피복 조성물의 비휘발성 고형분 유효 함량은 경화된 도막의 대부분에 함유된 비교적 휘발성이 낮거나 또는 비-휘발성(고 비점)인 에스테르 가소제를 혼합함으로써 증가시킬 수 있다. 이와 같은 적합한 에스테르 가소제로서는 예를 들어, 디부틸 프탈레이트, 디(2-에틸헥실) 프탈레이트 (DOP) 등이 포함된다. 에스테르 가소제의 비율을 약 5%-10중량%를 초과하지 말아야 한다. 그렇지 않으면, 내손상성의 손실이 일어날 수 있다.

피복 조성물에는 추가로 유백 안료와 불활성 증량제, 예를 들어 이산화티탄, 산화 아연, 점토(예, 고령토), 실리카, 활석, 탄소 또는 흑연(예: 전도성 피복용) 등을 함유시킬 수 있다. 또한 피복 조성물에는 착색안료, 부식 억제 안료 및 피복 조성물중에 전형적으로 사용되는 각종 시약을 함유시킬 수 있다. 이와 같은 추가의 첨가제로서는 예를 들어, 계면 활성제, 유동제 또는 균열제, 안료 분산제 등이 있다.

피복 조성물에 의해서 총족되는 성능 조건에 관해서는 피복 조성물, 폴리(니트로 알코올) 수지 및 멀티-이소시아네이트 가교제가 개방된 포트중에서 적어도 4시간의 최소 포트 라이프를 가질 수 있고, 일반적으로 피복제는 8시간 이상을 초과해서 최대로 18시간 이상의 포트 라이프를 갖도록 제조될 수 있어야 함을 유의해야 한다. 이와 같은 긴 포트 라이프는 일반적으로 공장에서 이동 중에 포트를 다시 채울 필요가 없음을 의미한다. 또한, 폐쇄된 용기 중의 피복 조성물의 포트 라이프는 피복 조성물의 제형에 따라서는 1개월을 초과할 수 있다. 피복 조성물을 저장한 후, 저장했던 조성물을 필요에 따라서 적합한 용제를 사용해서 도포정도로 만들 수 있으며, 이와 같은 조성물은 초기에 가졌던 우수한 성능 특성을 모두 보유한다.

증기상 아민 촉매는 삼급 아민으로서, 예를 들어 알킬, 알칸올, 아릴, 시클로지방족과 같은 치환체를 함유하는 삼급 아민 및 그의 혼합물이 있다. 또한, 헤테로시클릭 삼급 아민을 본 발명에 사용하는 것이 적합할 수도 있다. 대표적인 삼급 아민으로서는 예를 들면, 트리에틸 아민, 디메틸 에틸 아민, 트리메틸 아민, 트리부틸 아민, 디메틸 벤질 아민, 디메틸 시클로헥실 아민, 디메틸 에탄올 아민, 디에틸 에탄올 아민, 트리에탄올아민, 피리딘, 4-페닐프로필 피리딘, 2,4,6-콜리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, N-에틸 모르폴린, 트리에틸렌 디아민 등 및 이들의 혼합물이 있다. 또한, 이와 같은 아민을 증기상으로 제공하는 실용성에 따라서 아민 산화물 및 사급 암모늄 아민의 사용을 생각할 수도 있다. 다수의 독점 삼급 아민 촉매가 현재 시판되고 있으며, 이 촉매는 공정에서 부차적으로 작용해야 한다. 삼급 아민 촉매의 촉매능은 첨염을 피복 조성물에 첨가하여 증진시킬 수 있다. [독일 연방 공화국 켈젠키트 헨-부에르 소재의 베바-케미악티엔케젤사프트(Vaba-Chemie AG)의 사보인 "The Activation of IPDI by Various Accelerator Systems" 참조]. 그리하여, 제2차염 망간염 및 알루미늄 염을 액상 피복 조성물에 첨가하는 것을 본 발명의 실시 형태로 볼 수 있다.

증기상 아민 촉매의 비율은 최대로 6% 이상일 수 있으나, 전형적으로 1용적 % 미만의 백분율, 예를 들면, 약 0.25% 내지 1용적%로서도 충분하다. 보다, 높은 농도의 아민 촉매는 공기 또는 분자 산소의 공급원이 폭발성 혼합물일 경우에는 바람직하지 못함을 유의해야 한다. 삼급 아민 촉매는 질소 또는 이산화탄소와 같이 불활성이거나 또는 공기 중에 존재하는 캐리어 가스 또는 그의 혼합물 중에서 증기상으로 존재한다. 캐리어 가스 및 특정 삼급 아민 촉매의 선택에 따라 분무용 가스 기류의 특정 최소 온도 및 압력을 유지시켜 아민 촉매가 증기상으로 어느 곳에서도 응축되지 않도록 유지하여야 한다. 또한, 아민 및 캐리어 가스의 비율은 종래의 경화실을 이용하느냐의 여부 또는 블레겐 증기상 아민 촉매 분무법을 사용하느냐의 여부에 따라 변화시켜 좋다. 이점에 관하여, 본 발명의 피복 조성물을 사용하기에 적합한 경화실은 미합중국 특허 제4,491,610호 및 동 제4,492,041호에 기재되어 있다. 그러나, 다른 경화실, 예를 들어 미합중국 특허 제3,851,402호 및 동 제3,931,684호에 기재되어 있는 경화실을 이용해도 좋다.

증기상 삼급 아민 촉매에 노출시킨 후, 수지 물질 상의 니트로 알코올 구조중의 알코올기와 경화제의 이소시아네이트기가 반응하여 우레탄기의 경화된 망상 구조를 형성한다. 반응은 실온에서 신속하게 진행되기 때문에 촉매 경화 후 단시간, 예를 들어 1-5분 내에 경화된 부분을 다룰 수 있게 된다. 본 발명에 의한 피복 조성물의 신속한 경화 체류 시간은 결정적인 잇점이 된다. 이 점에 관하여, 이와 같은 신속한 경화는 경화제가 모두 지방족 이소시아네이트이거나, 모두 방향족 이소시아네이트이거나, 또는 지방족 이소시아네이트와 방향족 이소시아네이트의 혼합물중 어느 것인 경우에도 가능하다.

여러가지 기질을 본 발명의 피복 조성물로 피복시킬 수 있다. 기질로서는 예를 들면, 철, 강철, 알루미늄, 구리, 아연 도금 강철, 아연 등과 같은 금속이 있다. 또한, 본 발명의 피복 조성물을 목재, 섬유판, RIM, SMC, 비닐, 아크릴, 기타 폴리머 또는 플라스틱 물질, 종이 등에 도포시킬 수 있다. 본 발명의 피복 조성물은 실온에서 경화될 수 있으므로, 열에 민감한 기질에 대한 열적 손상은 본 발명의 피복 조성물을 사용함에 있어서 아무런 제한이 없다. 또한, 본 발명의 피복 조성물을 사용함에 있어서 블레겐 증기상 아민 촉매 분무법을 사용할 수 있으므로 가요성이 훨씬 증진된다.

하기 실시예는 본 발명의 실시 방법을 예시한 것으로서, 어떤 제한을 두려는 것은 아니다. 이 명세서에 있어서, 달리 명시하지 않는 한 피복 조성물의 모든 백분율 및 비율은 중량 기준이며, 증기상 삼급 아민 촉매의 모든 백분율 및 비율은 용적기준이다. 또한, 모든 단위는 미터법을 사용하였으며, 여기에서 언급한 인용문은 참고로 기재하였다.

실시예 1

트리스(히드록시메틸)니트로메탄을 다음과 같은 피복 제형에서 2개의 상이한 경화제를 사용하여 평가하였다.

[표 1]

피복제(g)

성 분	18-1	18-2
트리스(히드록시메틸 니트로메탄)(1)	16.8	25.2
경화제(2)	80.4	69.3
셀로솔브 아세테이트(3)	--	--
N-메틸 피롤리돈	15.0	15.0
고형분 중량%	52.0	67.7

(1) N-메틸-2-피롤리돈 중의 60중량%

(2) 피복제 18-1 : Mondur HC 이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 툴루엔 디이소시아네이트의 약 4중 관능성 반응 생성물 [NCO함량 11.5% 당량 365, 셀로솔브 아세테이트/크실렌 중의 60% 고형분, 모베이케리컬 코포레이션(Mobay Chemical Corporation) 제품].

피복제 18-2 : Dcsmodur N-3390 이소시아네이트 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 지방족 이소시아네이트이다(NCO 함량 20%, 부틸 아세테이트 중의 90% 고형분, 당량 210, 모베이 케미컬 코포레이션사 제품).

(3) 셀로솔브 아세테이트는 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트이다 [유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corporation)사 제품].

각 피복제들을 경화실 중에서 트리에틸 아민 촉매(피복제 18-1에 대해서는 0.5용적%, 피복제 18-2에 대해서는 0.9용적 %)에 노출시켜서 경화시킨 후, 성능 조사 시험을 행하였다. 이 결과를 하기 표에 나타냈다.

[표 2A]

피복제	점 도 (cps)					경화시간	스워드(Sward) ⁽¹⁾ 경도	MEK ⁽²⁾ 마찰시험		
	초기	4시간	24시간	48시간	72시간			(초)	RT ⁽³⁾	HT ⁽⁴⁾
(18-1)	145	겔화	--	--	--	60	44, 42	52, 52	100 ⁺	100 ⁺
(18-2)	115	115	170	400	585	300	30, 26	66, 58	75	100 ⁺

(1) 평탄유리를 스워드 경도 100로서 정의하고, 패널 당 2회씩 판독하였음.

(2) 메틸 에틸 케톤(MEK)로 습윤된 형검조각으로 유리 기질이 육안으로 보일 때까지 적당한 지압(指壓)으로 경화된 도막의 한쪽면을 문지른다.

(3) RT : 시료를 시험 전에 실온에서 3일 동안 방치하였음.

(4) HT : 시료를 증기상 아민 촉매에 노출시킨 후, 160°C에서 5분 동안 유지하고, 이어서 시험 전에 실온에서 3일 동안 방치하였음

[표 2B]

내용제성(1)

피복제	H ₂ O		5% NaOH		10% H ₂ SO ₄		크실렌	
	RT	HT	RT	HT	RT	HT	RT	HT
(18-1)	합격	합격	합격	불합격	합격	합격	합격	합격
(18-2)	불합격	합격	불합격	합격	불합격	합격	합격	합격

(1) 피복제위에 푸풀(pool)내에 존재한 상기 용제를 위치시키고 그 위에 관찰가능한 유리를 놓고 24시간동안 방지한 후 피복제의 내용제성을 판정하였다.

상기 표의 결과로부터 포트 라이프 및 신속한 경화가 니트로 알코올기를 함유하는 증기 침투 경화 피복제에 기약될 수 있음을 알 수 있다. 또한, 적당히 높은 비휘발성 고형분 함량에서 이를 피복제 형은 양호한 성능을 나타내었다.

실시예 3

2-니트로-2-에틸-1,3-프로판디올(N-메틸-2-피롤리돈 중의 60% 고형분)로부터 다음과 같이 피복제를 제조하였다.

[표 3]

피복제(g)		
성분	19-1	19-2
2-니트로-2-에틸렌-1,3-프로판디올	24.8	33.8
경화제 *	80.4	55.4
N-메틸-2-피롤리돈	6.0	--
셀로솔브 아세테이트	--	4.0
고형분 중량%	56.7	54.2

* 피복제 19-1 : 실시예 1의 Mondur HC 이소시아네이트

피복제 19-2 : 실시예 1의 Desmodur N-3390 이소시아네이트

각 피복제를 경화실증에서 트리에틸 아민 촉매(피복제 19-1에 대해서는 0.5용적 %, 피복제 19-2에 대해서는 0.9용적 %)에 노출시켜서 경화시킨 후, 성능 조사 시험(상기 실시예 1과 유사함)을 행하여, 그 결과를 다음 표에 나타냈다.

[표 4A]

피복제	첨도(cps)					경화시간	스위드 ⁽¹⁾ 경도	MEK ⁽²⁾ 마찰시험			
	초기	4시간	24시간	48시간	72시간			RT ⁽³⁾	HT ⁽⁴⁾	RT	HT
(19-1)	140	30,000	겔화	--	--	120	40,46	48,54	100 ⁺	100 ⁺	
(19-2)	145	175	365	895	1260	240	20,20	66,72	18	13	

[표 4B]

내용제성(1)

피복제	H ₂ O		5% NaOH		10% H ₂ SO ₄		크실렌	
	RT	HT	RT	HT	RT	HT	RT	HT
(19-1)	합격	합격	합격	불합격	합격	합격	합격	합격
(19-2)	합격	합격	불합격	불합격	불합격	합격	합격	합격

다시, 본 발명에 의한 피복제의 성능이 입증되었다. 지방족/방향족 이소시아네이트의 혼합 경화제를 사용한 피복제의 경우에 양호한 성능이 나타났다.

실시예 3

2-니트로-2-메틸-1, 3-프로판디올(N-메틸-2-피롤리돈 중의 50% 고형분)을 사용하여 다음과 같이 피복제를 제조하였다.

[표 5]

피복제(g)

성분	20-1	20-2
2-니트로-2-에틸렌-1,3-프로판디올	23.8	47.6
경화제*	40.2	46.2
고형분 중량%	56.3	69.7

* 피복제 20-1 : 실시예 1의 Mondur HC 이소시아네이트

피복제 20-2 : 실시예 2의 Desmodur N-3390 이소시아네이트

각 피복제를 경화실 중에서 트리에틸 아민촉매(피복제 20-1에 대해 0.5중량%, 피복제 20-2에 대해 0.9중량%)에 노출시켜서 경화시킨 후, 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 성능 조사 시험을 행하여, 그 결과 다음표에 나타냈다.

[표 6A]

피복제	점도 (cps)					경화시간	스웨드 ⁽¹⁾ 경도		MEK ⁽²⁾ 마찰시험		
	초기	4시간	24시간	48시간	72시간		초	RT ⁽³⁾	HT ⁽⁴⁾	RT	HT
(20-1)	110	210	210	--	--	--	50	42, 46	58, 56	100 [†]	100 [†]
(20-2)	145	235	660	1100	1400	180	8, 8	48, 56	9	20	

[표 6B]

내용제성(1)

피복제	H ₂ O		5% NaOH		10% H ₂ SO ₄		크실렌	
	RT	HT	RT	HT	RT	HT	RT	HT
(20-1)	합격	합격	합격	불합격	합격	합격	합격	합격
(20-2)	합격	합격	불합격	불합격	불합격	불합격	합격	합격

여기서, 다시한번 본 발명에 의한 피복제의 성능이 증명되었다. 피복제는 경화제중의 방향족기 함유 여부에 관계 없이 실온에서 신속하게 경화되었다. 또한, 니트로 알코올 수지상의 방향족기는 필요하지 않다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리(니트로 알코올)화합물과 멀티-이소시아네이트 경화제로 이루어 짐을 특징으로 하는, 증기상 삼급 아민 촉매 존재하에 실온에서 신속하게 경화될 수 있는 피복 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 피복 조성물이 추가로 휘발성 유기 용제를 함유하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리(니트로 알코올)화합물이 모노머, 올리고머 또는 폴리머 중에서 선택되는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 피복 조성물 중 니트로 알코올기 대 이소시아네이트기의 비가 1 : 1 내지 1 : 2인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 피복 조성물이 추가로 소립자 충전재를 함유하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리(니트로 알코올)화합물이 2-니트로-2-에틸-1,3-프로판디올, 트리스(히드록시메틸)-니트로메탄, 2-니트로-2-메틸-1,3-프로판디올 및 그의 혼합물 중에서 선택되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 멀티-이소시아네이트 경화제가 지방족 멀티-이소시아네이트 경화제, 방향족 멀티-이소시아네이트 경화제 및 그의 혼합물 중에서 선택되는 조성물.

청구항 8

폴리올 또는 폴리메르캅토 화합물, 멀티-이소시아네이트 경화제 및 니트로 알코올 화합물로 이루어 짐을 특징으로 하는, 분무물로서 또는 도포된 도막으로서 증기상 삼급 아민 촉매에 노출시킴으로써 경화될 수 있는 피복 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 니트로 알코올 화합물이 모노(니트로 알코올)화합물, 폴리(니트로 알코올)화합물 또는 그의 혼합물인 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 멀티-이소시아네이트 경화제가 방향족 멀티-이소시아네이트, 지방족 멀티-이소시아네이트 및 그의 혼합물 중에서 선택되는 조성물.