

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 61/24

(45) 공고일자 1999년06월 15일

(11) 등록번호 10-0193151

(24) 등록일자 1999년02월 02일

(21) 출원번호	10-1991-0013034	(65) 공개번호	특 1992-0004501
(22) 출원일자	1991년07월 27일	(43) 공개일자	1992년03월 27일
(30) 우선권주장	2590/90-9 1990년08월09일 스위스(CH)		
(73) 특허권자	시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드		
	스위스4057바젤클라이벡스트라세141		
(72) 발명자	알프레드렌너		
	스위스연방3286문텔리에르마르코우프2		
(74) 대리인	이태희		

심사관 : 권오식

(54) 자유 유동 분말성 조성물

요약

A) 액체 또는 반-고체 에테르화된 아미노플라스틱 수지 및

B) 1cm³/g 이상의 기공율과 5m²/g 이상의 비표면적을 갖는, 우레아 또는 멜라민 및 포르말데히드의 고체 콜로이드성 축합 중합체로 구성된 자유 유동 분말성 조성물.

이들 조성물은 분말 코팅 조성물로서 사용될 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

자유 유동 분말성 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 우레아 또는 멜라민 및 포르말데히드의 고체 콜로이드성 축합 중합체와 아미노플라스틱 수지로 구성된 조성물, 상기 조성물을 사용하여 경화 제품을 제조하는 방법, 및 상기 신규 조성물의 용도에 관한 것이다.

아미노플라스틱 수지 조성물은 다양한 용도 및 기술면에서 이 기술 분야의 기술자에게 공지되어 있다. 그러나 특수한 용도 예컨대 분말 코팅 및 압축 성형 기술에서 액체 아미노플라스틱 수지 사용은 불가능하거나 또는 상당한 난점을 수반한다. 예컨대 히드록시 말단 폴리에스테르 및 캡트된(capped) 이소시아네이트로부터 제조된 널리 사용되는 분말 코팅 조성물로부터 고온건조시키는 동안 ϵ -카프로락탐이 제거될 수 있고 또 분말 코팅 장치에서 결정으로 된다.

우레아 또는 멜라민 및 포르말데히드로부터 형성한 고체 콜로이드성 축합 중합체는 Makromol.Chem.120,68(1968) 및 Makromol.Chem.149,1(1971)로부터 이 기술 분야의 기술자에게 공지되어 있다. 이들 축합 중합체는 제지분야에서 백색 안료로서 또 탄성중합체용 강화제로서 유용하다. 또한 이들 중합체는 페수 정제 및 농예 화학용으로 적합하다.

액체 및 반-고체 에테르화된 아미노플라스틱 수지는 우레아 또는 멜라민 및 포르말데히드의 콜로이드성 축합 중합체에 의해 자유 유동 및 비-응집성 분말로 전환될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 A) 액체 또는 반-고체 에테르화된 아미노플라스틱 수지 및 B) 1cm³/g이상의 기공율과 5m²/g이상의 비표면적을 갖는, 우레아 또는 멜라민 및 포르말데히드의 고체 콜로이드성 축합 중합체로 구성된 자유 유동 분말성 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 주성물에 사용된 액체 및 반-고체 에테르화된 아미노플라스틱 수지는 전형적으로 우레아, 티오우레아, 멜라민, 아세토구안아민(2,6-디아미노-4-메틸-1,3,5-트리아진), 벤조구안아민(2,6-디아미노-4-페닐-1,3,5-트리아진), 글리콜우릴(테트라히드로이미다조[4,5-*i*]이미다졸-2,5-(1*H*, 3*H*)-디온) 또는 트리아세톤디우레아 및 포르말데히드를 기본으로 하는 화합물이고 C₁-C₈ 알코올로 에테르화된다.

이들 알코올은 전형적으로 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 삼차부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올 및 바람직하게는 메탄올이다.

아미노플라스틱 수지가 C₁-C₈ 알콕시-메틸멜라민, C₁-C₈ 알콕시메틸우레아 또는 C₁-C₈ 알콕시메틸벤조구안아민인 조성물이 바람직하다.

아미노플라스틱 수지가 헥사메톡시메틸멜라민[2,4,6-트리스(디메톡시메틸아미노)-s-트리아진]인 것이 가장 바람직하다.

필요에 따라 아미노플라스트 수지 혼합물이 신규 조성물에 사용될 수 있다.

1cm²/g이상의 기공율 및 5m²/g이상의 비표면적을 갖고 본 발명의 조성물에 사용되는, 우레아 또는 멜라민 및 포름알데히드의 고체 콜로이드성 축합 중합체, 및 그의 용도는 Makromol.Chem.120,68(1968) 및 Makromol.Chem.149, 1(1971)에 기재되어 있다.

2cm²/g이상의 기공율을 갖는 축합 중합체가 바람직하다.

우레아/포름알데히드 축합 중합체가 특히 바람직하다.

기공율 및 비표면적을 측정하는 방법은 기술자에게 공지되어 있다. 따라서 예컨대 기공율은 수은 다공성 측정장치(porosimetry)로 측정한다. 비표면적은 Haul 및 Dumbgen의 방법에 의한 변형된 BET 질소 흡수법(Chem.-Ing.-Techn.35,586(1963))으로 측정할 수 있다.

성분 A 대 성분 B 중량비가 1.8 내지 0.4 : 1인 조성물이 바람직하다.

성분 A 대 성분 B 중량비가 1.6 내지 0.8 : 1인 조성물이 특히 바람직하다.

본 발명의 조성물은 성분 A를 유동화된 또는 교반된 성분 B로 주입, 분무 또는 적가함으로써 통상 제조한다. 바람직하게는 성분 A는 조성물의 연화점이 100℃ 이상이 되도록 하는 적절한 양으로 부가된다.

성분 A가 상기 부가방법에 대해 너무 정도가 크면, 적합한 용매 바람직하게는 지방족 알코올, 보다 특히 n-부탄올로 희석될 수 있고, 이것은 부가하는 동안 바람직하게는 진공하에서 제거될 수 있다.

본 발명이 분말 코팅 및 압축 성형 기술에서 본질적으로 액체 아미노플라스트 수지의 사용과 접착제 및 주조 수지로서 신규 조성물의 사용을 허용하는 자유 유동성, 비-점착성 및 비-응집성 분말을 제조하게 되리라는 것은 예상치 못하였다.

따라서 신규 조성물, 히드록시 말단 폴리에스테르, (잠재)산 경화 촉매 및 안료(예컨대 TiO₂)와 같은 임의의 통상의 개질제, 유동 조절제 등을 포함하는 분말 코팅 조성물을 배합할 수 있다. 경화 촉매는 상기 정의한 성분 B로 경화된 p-톨루엔술폰산의 에스테르가 바람직하다. 1,4-디-p-톨루엔술폰옥시-부탄이 특히 바람직한 경화 촉매이다.

양호한 경도 및 높은 충격 강도뿐만 아니라 탁월한 내후성을 갖는 수지 코팅이 수득된다. 분말 코팅 조성물을 고온 건조시키는 경우 소량의 메탄올이 제거된다. 고온 건조하는 동안 이러한 알코올의 제거에도 불구하고 기포 및 핀홀이 없는 흠없고, 경-탄성, 고광택의 필름이 수득되리라고는 예상치 못했다.

본 발명은 신규 조성물의 사용을 포함하는 경화 제품의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명은 표면을 보호하기 위한 신규 조성물의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 바람직한 몇가지 구체예가 하기 실시예에 기재되어 있다.

[1. 고체 아미노플라스트 수지의 제조]

[실시예 1]

120℃에서 미리 건조된 우레아/포름알데히드 축합 중합체(Pergopak[®] M2; 예. Martinswerk, 프랑스) 30g을 Jahnke Kunkel (프랑스)사가 제조한 IKA RW-20 실험실용 반응기에서 135rpm으로 교반한다. 이어 헥사메톡시메틸멜라민 30g을 상기 유체 분말에 10분간 적가하여 질소 함량이 27.7%이고, 또 연화점이 225℃(코플러 벤치상에서 측정)인 백색 자유 유동 분말 60g을 수득한다.

[실시예 2]

실시예 1에서와 동일한 장치내에서 Pergopak[®] M2(30g)를 헥사메톡시메틸멜라민 45g과 혼합한다. 백색 자유 유동 분말은 질소 함량이 26.52%이고, 또 연화점은 190 내지 200℃(코플러 벤치상에서 측정)이다.

[실시예 3]

실시예 1에서와 동일한 장치내에서, 120℃에서 미리 건조된 우레아/포름알데히드 축합 중합체(Pergopak[®] M; 예. Martinswerk, 프랑스) 33g을 헥사메톡시메틸멜라민 67g과 혼합한다. 수득한 부서지기 쉽고, 약간 점착성인 생성물의 질소 함량은 25.6%이다. 이 실시예는 아미노플라스트 수지로 고도로 로딩된 Pergopak[®] M을 예시한다.

[실시예 4]

n-부탄올 중의 68% 용액 형태의, n-부탄올로 에테르화된 멜라민/포름알데히드 수지 (에테르화도 : 35%) 147g을 부탄올 700ml로 희석시킨다. 이 용액을 67g의 Pergopak[®] M을 함유하고 그의 원형 플라스크가 140℃에서 회전하는 회전 증발기로 주사한다. 증류에 의한 용매의 제거에 비례하여 부가를 행한다(p=2000Pa). 백색의 자유 유동 분말 161.8g이 생성된다. 이 분말은 질소 함량이 28.1%이고 또 연화점은 275℃(코플러 벤치상에서 측정)이다.

[실시예 5]

실시예 4에 기재한 바와 같이, n-부탄올 500ml로 희석된 메틸올멜라민 부틸 에테르(부탄올 중의 72% 용액, 에테르화도 42.5%) 104g을 Pergopak[®] M 67g을 함유하는 회전 증발기로 140℃/2000Pa에서 주입한다. 그에 따라 백색의 자유 유동 분말 146.85g이 생성된다. 이 분말은 질소 함량이 26.6%이고, 또 연화점은 275℃(코플러 벤치상에서 측정)이다.

[실시예 6]

실시예 4에서 기재된 바와 같이, 콜로이드성 멜라민/포름알데히드 중합체(비표면적 253m²/g) 81.0g을 n-부탄올 700ml로 희석된 메틸올멜라민 부틸 에테르(n-부탄올의 72% 용액, 에테르화도 42.5%) 81.0g으로 함침시킨다. 질소 함량이 33.7%이고, 또 연화점이 250℃(코플러 벤치상에서 측정)인 백색의 자유 유동 분말 139.3g을 수득한다.

[실시예 7]

실시예 4에 기재된 바와 같이, Pergopak[®]M 75.0g을 n-부탄올 800ml로 희석된 부틸화된 우레아/포름알데히드 수지 119g으로 함침시켜 질소 함량이 22.7%이고, 또 연화점이 275℃(코플러 벤치상에서 측정)인 백색의 자유 유동 분말 173.0g을 수득한다.

[실시예 8]

실시예 4에 기재된 바와 같이, Pergopak[®]M 67.0g을 n-부탄올 200ml로 희석된 부틸화된 벤조구안아민/포름알데히드 수지(부탄올 중의 66% 용액, 에테르화도 22.75%) 151g으로 함침시켜 질소 함량이 26.2%이고, 또 연화점이 275 내지 300℃(코플러 벤치상에서 측정)인 백색의 자유 유동 분말 166.2g을 수득한다.

[11. 용도 실시예]

하기 성분들을 혼합함으로써 분말 코팅 조성물을 제조한다 :

미세한 분말상의 히드록시-말단 폴리에스테르 (Arakote[®] 3109, 예. 시바-가이키 코포레이션 제품)	53.9g
실시예 2에 따른 분말	6.1g
이산화 티탄	26.77g
유동조절제	1.5g
벤조인	1.5g
1,4-디-p-톨루엔술포시부란	0.23g

상기 혼합물을 가열된 시차 로울밀상에서 균질화 및 분쇄시킨 다음 핀밀(pinmill)상에서 미세하게 분쇄한다. 강철 쉬트를 정전 분무법으로 코팅시킨다. 190℃에서 20분간 고온건조시킨후, 두께 50μm의 흠없고, 매끄러운 백색 수지 필름을 수득한다.

하기 특성들을 측정한다.

연필 경도 : H

충격강도 : 184cm.kg

(후면에서)

60 W광택 : 93%

2-부탄올과의 문지르기 시험(손으로) : 200사이클

겔 시간 : 282초

[실시예 10]

하기 성분들을 혼합함으로써 분말 코팅 조성물을 제조한다 :

미세한 분말상의 히드록시-말단 폴리에스테르 (Arakote[®] 3109, 예. 시바-가이키 코포레이션 제품)	57.5g
실시예 8에 따른 분말	12.5g
이산화 티탄	26.7g
유동조절제	1.5g

벤조인

1.5g

1,4-디-*p*-톨루엔술포시부란

0.3g

상기 혼합물을 가열된 시차 로울밀상에서 균질화 및 분쇄시킨 다음 핀밀상에서 미세하게 분쇄한다. 강철 슈트를 정전 분무법으로 코팅시킨다. 200℃에서 20분간 고온건조시킨후, 두께 50 μ m의 흙없고, 매끄러운 백색 수지 필름을 수득한다.

하기 특성들을 측정한다 :

연필 경도 : H

충격강도 : 12cm.kg

(후면에서)

60 W광택 : 93%

2-부탄온과의 문지르기 시험(손으로) : 57사이클

겔 시간 : 267초

(57) 청구의 범위

청구항 1

A) 액체 또는 반-고체 에테르화된 아미노플라스트 수지 및 B) 1cm³/g 이상의 기공율과 5m²/g 이상의 비표면적을 갖는, 우레아 또는 멜라민 및 포름알데히드의 고체 콜로이드성 축합 중합체로 구성된 자유 유동 분말성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 A가 C₁-C₈ 알콕시메틸멜라민, C₁-C₈ 알콕시메틸우레아 또는 C₁-C₈ 알콕시메틸벤조구안아민인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 B의 기공율이 2cm³/g 이상인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 B가 우레아/포름알데히드 축합 중합체인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 A 대 성분 B의 중량비가 1.8 내지 0.4 : 1인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 A 대 성분 B의 중량비가 1.6 내지 0.8 : 1인 조성물.