



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월30일
(11) 등록번호 10-1167892
(24) 등록일자 2012년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7008305
(22) 출원일자(국제) 2005년09월16일
심사청구일자 2010년07월21일
(85) 번역문제출일자 2007년04월12일
(65) 공개번호 10-2007-0058606
(43) 공개일자 2007년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/054628
(87) 국제공개번호 WO 2006/030029
국제공개일자 2006년03월23일
(30) 우선권주장
04077582.7 2004년09월17일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020010111590 A
US4164459 A
EP0531249 A
US5126421 A

전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
아크조노벨코팅스인터내셔널비.브이.
네덜란드 아른헴 비엠 6824 벨페르베그 76
(72) 발명자
스타퍼스 프란시스쿠스 후베르투스 마리아
네덜란드 레이덴 토렌몰렌 36
반 디르크 조세프 테오도루스 마리아
네덜란드 레이덴 라게 모르스베그 19
(74) 대리인
김명신, 박장규, 유미특허법인

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 티올-NCO 경화에 기초한 코팅 조성물

(57) 요약

1 이상의 폴리티올, 1 이상의 폴리이소시아네이트 및 수분에 의해서 활성화되는 잠재성 염기 촉매를 포함하는 코팅 조성물로서, NCO : SH의 당량비는 1:2 내지 2:1이다. 상기 잠재성 촉매는 옥사졸리딘, 알디민, 케티민 및 엔아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 잠재성 촉매는 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하로 존재한다. 상기 조성물은 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 4 중량% 이하의 1 이상의 광개시제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

i) 1 이상의 폴리티올 및 1 이상의 폴리이소시아네이트를 포함하는 경화성 물질, 여기서 NCO : SH의 당량비는 1:2 내지 2:1임, 그리고

ii) 수분에 의해서 활성화되는 잠재성 염기 촉매

를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 잠재성 염기 촉매는 옥사졸리딘, 알디민, 케티민 및 엔아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 코팅 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 잠재성 염기 촉매는 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하로 존재하는 코팅 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

1 이상의 광개시제를 추가로 포함하는 코팅 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 광개시제는 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 4 중량% 이하로 존재하는 코팅 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

옥사졸리딘 및 광개시제의 배합물을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

무기산을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 8

옥사졸리딘; 및

빛의 영향하에 라디칼을 형성하는 광개시제

의 조합이 수분에 의해서 활성화되는 촉매로서 사용된 티올-이소시아네이트 가교 시스템.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

차량 보수용 프라이머 또는 차량 보수용 클리어 코트 또는 콘크리트 바닥 코팅으로서 사용되는 코팅 조성물.

청구항 10

제 3항에 있어서,

상기 잠재성 염기 촉매는 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 0.01~10 중량% 로 존재하는 코팅 조성물.

청구항 11

제 3항에 있어서,

상기 잠재성 염기 촉매는 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 0.9~6 중량%로 존재하는 코팅 조성물.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

상기 광개시제는 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 0.001~1.2 중량%로 존재하는 코팅 조성물.

청구항 13

제 6항에 있어서,

상기 조성물은 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 옥사졸리딘 0.01 ~ 6 중량% 및 광개시제 0.001~1.2 중량%를 포함하는 코팅 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 1 이상의 폴리티올, 1 이상의 폴리이소시아네이트 및 불활성화된(잠재성) 염기 촉매를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리티올 및 폴리이소시아네이트계 코팅 조성물은 염기 촉매에 의해서 촉매화된다. 너무 이른 가교를 방지하기 위해서, 염기 촉매가 블로킹되거나 또는 불활성화될 수 있다. WO 01/92362에서는 광잠열(photolatent) 염기를 사용하여 티올-이소시아네이트 가교에 기초한 조성물을 기술하고 있다. 상기 코팅을 경화하기위해서, 새롭게 도포된 층은 올바른 파장의 화학선으로 조사될 필요가 있다. 그러므로, 상기 코팅은 가령 차고 바닥 등과 같이 넓은 표면에 코팅되는 경우에는 덜 유용하다. 더우기, 표면 중에 몇개의 스폿은 조사되기 더 어려울 수 있다. 상기 새도 스폿(shadow spot)에서 경화 속도는 낮다.

발명의 상세한 설명

[0003] 본 발명의 목적은 포트 라이프(pot life)가 길지만 새도 스폿을 포함하는 전체 기재에 대해서 빠른 경화 속도를 갖는 코팅 조성물을 제공하는데 있다.

[0004] 본 발명의 목적은 1 이상의 폴리티올, 1 이상의 폴리이소시아네이트, 및 수분에 의해서 활성화되는 불활성화된(잠재성) 염기 촉매를 포함하는 코팅 조성물에 의해서 달성된다. SH 기의 수에 대한 NCO 기의 수인 NCO:SH의 당량비는 1:2 내지 2:1이다.

[0005] 수분으로 활성화가능한 염기 화합물, 가령 옥사졸리딘은 통상 이소시아네이트기와 반응성을 갖는다. 상기 이유에 있어서, 상기 화합물은 폴리이소시아네이트에 대한 가교제로서 사용된다. 놀랍게도, 티올-이소시아네이트 가교 시스템에서 상기 화합물은 실제 스케일에서 이소시아네이트기에 의해서 결합되지 않지만 수분의 영향하에 티올-이소시아네이트 가교용 촉매로서 작용하는 것을 알았다.

[0006] 옥사졸리딘은 SH-NCO 반응을 촉매할 수 있는 염기를 형성하기위해서 수분과 반응하는 적당한 화합물이다. 적당한 옥사졸리딘은 예를들면 카르보네이트-비스-N-에틸-2-이소프로필-1,3-옥사졸리딘, 상업적으로 입수할 수 있는 Incozol[®] LV, 2-(3-헵틸)-N-부틸-1,3-옥사졸란, 상업적으로 입수할 수 있는 Incozol[®] 2, 및 우레탄 비스-옥사졸리딘, 가령 Hardener OZ로서 상업적으로 입수할 수 있는 것이 있다. 다른 적당한 잠재성 염기 화합물은 예를들면 엔아민, 케티민, 및 알디민이 있다.

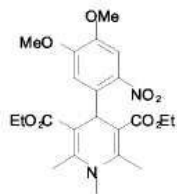
[0007] 잠재성 촉매는 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하, 예를들면 0.01~6 중량%, 가령 3.5~5 중량%

의 양으로 존재할 수 있다.

[0008] 부가의 실시양태에서, 코팅 조성물은 빛의 영향하에 라디칼을 형성하는 1 이상의 광개시제를 추가로 포함할 수 있다. 놀랍게도, 두꺼운 층에 도포된 착색된 시스템에서조차도 약 2~20 배로 상당히 건조가 가속화되는 것을 알았다. 상기 효과는 촉매로서 옥사졸리딘을 사용하는 경우 특히 발생한다. 상기 광개시제는 예를들면 경화성 물질의 중량을 기준으로 하여 0.01~2.0 중량%, 예를들면 0.1~1.0 중량%로 존재할 수 있다,

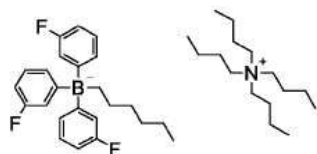
[0009] 적당한 광개시제로는 예를들면 에틸 4-(디메틸아미노)벤조에이트 (Speedcure[®] EPD), 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트(Speedcure[®] DMB), 4-벤조일-4'-메틸디페닐 설파이드(Speedcure[®] BMS), 2-에틸헥실-4-디메틸아미노 벤조에이트(Speedcure[®] EHA); 1,3,5-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥시드(Speedcure[®] TPO)가 있으며, 이는 모두 Lambson으로부터 입수할 수 있다. 가시 일광에 사용할 수 있는 광개시제는 예를들면 비스(4-시클로펜타디엔-1-일)-비스 [2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐]티타늄(Irgacure[®] 784, Ciba Specialty제)이 있다. 다른 적당한 광개시제는 케톤, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 2,3-부탄디온, 1-히드록시 시클로헥실 페닐 케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온, 및 방향족 케톤, 예컨대 아세토페논, 벤조페논, 4-아미노벤조-페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노) 벤조페논, 발레로-페논, 헥사노페논, o-메톡시벤조페논, α-페닐부티로페논, γ-페닐부티로페논, p-모르폴리노프로피오페논, 디벤조수베론, 4-모르폴리노벤조페논, 4-메톡시아세토페논, p-디아세틸벤젠, 1,3,5-트리아세틸벤젠; 벤조인 화합물, 예컨대 벤조인, 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 에틸 에테르, 4-모르폴리노데옥시벤조인; 퀴논 및 안트론 화합물, 예컨대 히드로퀴논, 안트라퀴논, 나프토퀴논, 아세나프텐퀴논, 및 3-메틸-1,3-디아조-1,9-벤즈안트론; 페놀 화합물, 예컨대 2,4-디니트로-페놀; 포스핀 화합물, 가령 트리페닐-포스핀 및 트리-o-톨리도스핀; 아조 화합물, 예를들면 아조비스이소부티로니트릴; 예를들면 2,4-디에톡시티옥산톤, 이소프로필티옥산톤(Speedcure[®] ITX), 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤(Speedcure[®] CPTX)을 포함하는 티옥산톤 화합물; 및 2-클로로티옥산톤; 및 다양한 다른 화합물, 예를들면 벤질, 벤즈알데히드, 1-나프탈알데히드, α-테트랄론, 2-아세틸페난트렌, 3-아세틸페난트렌, 9-아세틸-페난트렌, 10-티옥산테논, 3-아세틸인돌, 9-플루오레논, 1-인다논, 9-크산테논, 9-티옥산테논, 7-H-벤즈[데]안트라센-7-온, 1-아세토나프톤 및 2-아세토나프톤을 포함한다. 선택적으로, 광개시제는 포스핀 옥시드 화합물, 예컨대 2,4,6-트리메틸 벤조일디페닐 포스핀 옥시드(Lucirin[®] TPO, BASF제) 또는 아실 포스핀 옥시드 화합물, 가령 모노-, 비스- 또는 트리아실 포스핀 옥시드 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 비스아실포스핀 옥시드 광개시제의 예로는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥시드(Irgacure[®] 819, Ciba Specialty Chemicals제) 또는 비스(2,6-디메톡시-벤조일)-2,4,4-트리메틸 펜틸 포스핀 옥시드(DMBAPO, Irgacure[®] 403, Ciba Specialty Chemicals제)가 있다. 상이한 광개시제들의 혼합물들이 사용될 수 있다.

[0010] 선택적으로 또는 부가적으로, 1 이상의 광감열 염기, 예를들면 WO 94/28075 및 EP-A 0 882 072에 기술된 바와 같은 광감열 염기가 사용될 수 있다. 적당한 광감열 염기는 알킬 에테르기 및/또는 알킬 에스테르기로 선택적으로 치환된, N-치환된 4-(o-니트로페닐)디히드로피리딘 및 4차 유기 붕소 광개시제를 포함한다. N-치환된 4-(o-니트로페닐)디히드로피리딘의 예로는 N-메틸 니페디핀(Macromolecules 1998, 31, 4798), N-부틸 니페디핀, N-부틸 2,6-디메틸 4-(2-니트로페닐) 1,4-디히드로피리딘, 3,5-디카르복실산 디에틸 에스테르, 및 하기 식에 따른 니페디핀



[0011]

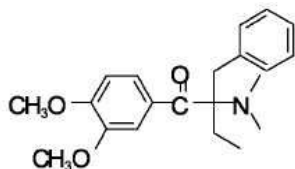
[0012] 예컨대, N-메틸 2,6-디메틸 4-(4,5-디메톡시-2-니트로페닐) 1,4-디히드로피리딘 3,5-디카르복실산 디에틸 에스테르가 있다. 4차 유기붕소 광개시제의 예로는 GB-A-2 307 473에 기술되어 있으며, 예컨대 하기와 같다:



[0013]

[0014]

부가의 적당한 대체물은 α -아미노 아세트페논의 그룹에 속하는 광잠열 염기가 있다. 사용될 수 있는 α -아미노 아세트페논의 예로는 4-(메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄(Irgacure[®] 907, Ciba Specialty Chemicals제), (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판(Irgacure[®] 369, Ciba Specialty Chemicals제), 또는 하기 식에 따른 α -아미노아세트페논이 있다:



[0015]

[0016]

또한, 상기 광-축진된 수분 경화 시스템에 있어서, 무기산(예컨대, 질산)이 소량, 예를들면 0.005~0.05 중량%가 사용되는 경우 조차도 포트 라이프가 상당히 증가하는 것을 발견하였다. 소량의 산을 첨가하는 것은 경화 시간에 거의 영향을 주지 않는다.

[0017]

적당한 폴리티올은 히드록시기-함유 화합물을 티올기-함유 산(예컨대, 3-머캅토프로피온산, 2-머캅토프로피온산, 티오-살리실산, 머캅토숙신산, 머캅토아세트산 또는 시스테인)과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 적당한 히드록시기-함유 화합물의 예로는 디올, 트리올 및 테트라올, 가령 1,4-부탄 디올, 1,6-헥산 디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판 디올, 2-에틸-2-프로필-1,3-프로판 디올, 1,2-, 1,3- 및 1,4-시클로헥산 디올 및 상응하는 시클로헥산 디메탄올, 1,1,1-트리메틸올 프로판, 1,2,3-트리메틸올 프로판 및 펜타에리트리톨이 있다. 상기 방법에 따라 제조된 화합물의 예로는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(2-머캅토아세테이트), 트리메틸올 프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올 프로판 트리스(2-머캅토프로피오네이트) 및 트리메틸올 프로판 트리스(2-머캅토아세테이트)가 있다. 트리메틸올 프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트) 및 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)를 사용함으로써 양호한 결과가 수득되어진다. 상기 방법에 따라 제조된 화합물의 부가의 예로는 스타터(starter) 폴리올계 고분지쇄형(hyperbranched) 폴리올 코어, 예컨대 트리메틸올 프로판 및 디메틸올 프로피온산으로 구성된다. 상기 폴리올은 연이어 3-머캅토프로피온산 및 이소노나노산으로 에스테르화된다. 상기 방법은 EP-A 0 448 224 및 WO 93/17060에 개시되어 있다.

[0018]

폴리티올을 포함하는 화합물을 제조하는 다른 합성 방법은 하기를 포함한다:

[0019]

- 알킬 및 아릴 화합물 각각에 펜던트(pendant) 티올기를 도입하기위한 NaHS와 아릴 또는 알킬 할라이드의 반응;

[0020]

- 상기 구조에 펜던트 티올기를 도입하기위한 황과 그리그나드(Grignard) 시약의 반응;

[0021]

- Michael 부가 반응, 친핵성 반응, 친전자성 반응 또는 라디칼 반응에 따라 폴리올레핀과 폴리머캅탄의 반응;

[0022]

- 티올-관능성 알콜과 이소시아네이트-관능성 화합물의 반응; 및

[0023]

- 디설파이드의 환원.

[0024]

상기 폴리티올은 예를들면 1 이상의 히드록시기를 가질 수 있으며, 식 $T[(C_3H_5O)_nCH_2CHOHCH_2SH]_3$ (상기 식에서, T는 트리올, 예컨대 트리메틸올 프로판 및 글리세롤임)에 따른 구조를 가질 수 있다. 상기 화합물의 예로는 Henkel에서 입수할 수 있는 상표명 Henkel Capcure[®] 3/800이 있다.

[0025]

선택적으로, 폴리티올은 예를들면 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아크릴레이트 수지 및 폴리에테르 수지를 포함하는 수지가 백본(backbone)일 수 있다. 상기 이소시아네이트-반응성 화합물은 또한 히드록시기를 포함할 수 있다.

[0026]

폴리티올은 예를들면 (a) 1 이상의 폴리카르복실산 또는 이의 반응성 유도체, (b) 1 이상의 폴리올 및 (c) 1 이

상의 티올-관능성 카르복실산으로부터 제조된 폴리에스테르일 수 있다. 상기 폴리에스테르는 분지쇄형 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 종래에 분지쇄형 폴리에스테르는 반응물들 중 1 이상이 3 이상의 관능성을 갖는 경우 폴리카르복실산 또는 이의 반응성 유도체, 가령 상응하는 무수물 또는 저급 알킬 에스테르와 폴리알콜의 축합을 통해서 수득된다. 적당한 폴리카르복실산 또는 이의 반응성 유도체의 예로는 테트라히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 무수물, 메틸 헥사히드로프탈산, 메틸 헥사히드로프탈산 무수물, 디메틸시클로헥산 디카르복실레이트, 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로헥산 디카르복실산, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 5-tert 부틸 이소프탈산, 트리멜리트산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 숙신산, 숙신산 무수물, 도데세닐 숙신산 무수물, 디메틸 숙시네이트, 글루타르산 아디프산, 디메틸 아디페이트, 아젤라산 및 이들의 혼합물이 있다. 적당한 폴리올의 예로는 트리메틸올 프로판, 트리메틸올 에탄, 글리세롤, 1,2,6-헥산트리올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 2-메틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판 디올, 시클로헥산-1,4-디메틸올, 네오펜틸 글리콜 및 히드록시피발산의 모노에스테르, 수소화 비스페놀 A, 1,5-펜탄 디올, 3-메틸-펜탄 디올, 1,6-헥산 디올, 2,2,4-트리메틸 펜탄-1,3-디올, 디메틸올 프로피온산, 펜타에리트리톨, 디-트리메틸올 프로판, 디펜타에리트리톨, 및 이의 혼합물들을 포함한다. 적당한 티올-관능성 유기산의 예로는 3-머캅토프로피온산, 2-머캅토프로피온산, 티올-살리실산, 머캅토숙신산, 머캅토아세트산, 시스테인, 및 이들의 혼합물들을 포함한다. 선택적으로, 모노카르복실산 및 모노알콜은 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다. 바람직하게, C₄-C₁₈ 모노카르복실산 및 C₆-C₁₈ 모노알콜이 사용된다. C₄-C₁₈ 모노카르복실산의 예로는 피발산, 헥사노산, 헵타노산, 옥타노산, 노나노산, 2-에틸헥사노산, 이소노나노산, 데카노산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 이소스테아르산, 스테아르산, 히드록시스테아르산, 벤조산, 4-tert-부틸 벤조산 및 이들의 혼합물들을 포함한다. C₆-C₁₈ 모노알콜의 예로는 시클로헥사놀, 2-에틸헥사놀, 스테아릴 알콜 및 4-tert-부틸 시클로헥사놀을 포함한다.

[0027] 선택적으로, 폴리티올은 티올-관능성 폴리아크릴레이트일 수 있다. 상기 폴리아크릴레이트는 (메트)아크릴 모노머[예컨대, (메트)아크릴산, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트], 비닐 유도체(예컨대, 스티렌), 및 선택적으로 히드록시-관능성 아크릴 모노머[예컨대, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시 프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시 부틸 (메트)아크릴레이트 등] 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있으며, 여기서 용어인 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산은 각각 메타크릴레이트 및 아크릴레이트와, 메타크릴산 및 아크릴산을 나타낸다. 상기 티올기는 디메틸-m-이소프로페닐 벤질 이소시아네이트 및 머캅토테탄올의 반응 생성물에 의해서 도입될 수 있다. 선택적으로, 글리시딜 메타크릴레이트를 폴리머에 도입하여 에폭시-관능성 폴리아크릴레이트를 제조한다. 그 후 상기 에폭시기는 적당한 티올-관능성 유기산으로 가령 상기에 언급된 것과 반응할 수 있다. 상기 폴리아크릴레이트는 종래의 방법으로, 예를들면 아조 또는 퍼옥시 개시제와 같은 적당한 중합 개시제의 용액에 적당한 모노머를 천천히 첨가함으로써 제조된다.

[0028] 본 발명의 코팅 조성물에 포함되는 것은 디-, 트리- 또는 고급 티올-관능성 희석제, 예컨대 에탄 디티올 또는 비스-베타-머캅토-에틸 설파이드일 수 있다. 폴리이소시아네이트와 폴리티올-관능성 화합물의 반응에 의해서 수득될 수 있는 고분자량 티올-관능성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 적당한 유기 폴리이소시아네이트는 다관능성, 바람직하게 유리 폴리이소시아네이트(평균 NCO 관능성은 2.5 내지 5를 가짐)를 포함하며, 실제로 (고리)지방족, 아릴지방족 또는 방향족일 수 있다. 유기 폴리이소시아네이트가 블로킹될 수 있다. 폴리이소시아네이트는 비우렛, 우레탄, 우레트디온 및 이소시아누레이트 유도체를 포함할 수 있다. 상기 유기 폴리이소시아네이트의 예로는 1,6-다이소시아네이토헥산, 이소포론 다이소시아네이트, 2,4-톨루엔 다이소시아네이트, 2,6-톨루엔 다이소시아네이트, 디페닐 메탄-다이소시아네이트, 4,4'-비스(이소시아네이토-시클로헥실)메탄, 1,4-다이소시아네이토부탄, 1,5-다이소시아네이토-2,2-디메틸 펜탄, 2,2,4-트리메틸-1,6-다이소시아네이토헥산, 1,10-다이소시아네이토데칸, 4,4'-다이소시아네이토-시클로헥산, 2,4-헥사히드로톨루엔 다이소시아네이트, 2,6-헥사히드로톨루엔 다이소시아네이트, 노르보르난 다이소시아네이트, 1,3-크실일렌 다이소시아네이트, 1,4-크실일렌 다이소시아네이트, 1-이소시아네이토-3-(이소시아네이토 메틸)-1-메틸 시클로헥산, m-a, a-a', a'-테트라메틸 크실일렌 다이소시아네이트, 이의 상기에 언급된 유도체 및 이들의 혼합물들을 포함한다. 통상, 상기 생성물은 실온에서 액체이며, 상업적으로 광범위하게 입수할 수 있다. 특히 적당한 이소시아네이트 경화제는 트리이소시아네이트 및 부가물이 있다. 이의 예로는 1,8-다이소시아네이토-4-(이소시아네이토메틸)옥탄, 1몰의 트리메틸올 프로판에 3몰의 톨루엔 다이소시아네이트의 부가물, 1,6-다이소시아네이토헥산의 이소시아누레이트 트리머(trimer), 이소포론 다이소시아네이트의 이소시아누레이트 트리머, 1,6-다이소시아네이토헥산의 우레트디온 다이머(dimer), 1,6-다이소시아네이토헥산의 비우렛 트리머, 1몰의 트리메틸올 프로판에 3몰의 m-a, a-a', a'-테트라메틸 크실렌 다이소시아네이트의 부가물, 및 이들의 혼합물들을 포함한다.

고리형 트리머(이소시아나레이트) 및 1,6-헥산 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 우레트디온이 바람직하다. 통상 상기 화합물들은 이들의 고급 동족체를 소량 포함한다.

[0030] 선택적으로, 2 이상의 히드록실-관능기를 포함하는 히드록실-관능성 화합물은 경화성 물질내에 존재할 수 있다. 2 이상의 히드록실-관능기를 포함하는 히드록실기-관능성 화합물은 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 셀룰로스 아세토부티레이트, 히드록시-관능성 에폭시 수지, 알키드, 및 WO 93/17060에 기술된 바와 같은 덴드리머 폴리올로부터 선택될 수 있다. 또한, 히드록시-관능성 올리고머 및 모노머, 예컨대 캐스터 오일 및 트리메틸올 프로판이 포함될 수 있다. 적당한 폴리올은 아크릴레이트 폴리올, 예컨대 Nuplex제 Setalux[®] 1157이다.

[0031] 폴리에소시아네이트가 적당한 기술에 의해서 폴리테올과 혼합될 수 있다. 그러나, 통상 간단하게 교반하는 것으로 충분하다. 때때로, 점도를 감소시키기위해서 에틸 아세테이트 또는 1-메톡시-2-프로필 아세테이트와 같은 유기 용매로 폴리에소시아네이트를 희석하는데 유용할 수 있다.

[0032] 실온에서 코팅 조성물의 포트 라이프는 사용된 촉매 및 이들의 양 및 블로킹 산(blocking acid)이 사용되는지의 여부에 따라서 25분 이상, 예컨대 30분 이상에서 약 5시간까지, 또는 그 이상이다.

[0033] 본 발명에 따른 조성물은 용매계(solvent borne) 조성물 또는 용매가 없는 조성물일 수 있다. 조성물은 액체 올리고머로 구성될 수 있기 때문에, 고급-고체(high-solid) 조성물 또는 용매가 없는 조성물로서 사용되는 것이 특히 적당하다. 코팅 조성물은 또한 분말 코팅 조성물 및 고용용 코팅 조성물에 사용될 수 있다. 조성물에 이온 휘발성 유기 함량(VOC)은 약 450 g/l 이하, 더 바람직하게는 약 350 g/l 이하, 가장 바람직하게는 약 250 g/l 이하, 또는 100 g/l 이하이다.

[0034] 코팅 조성물은 다른 성분들, 첨가제 또는 보조제, 예컨대 안료, 염료, 유화제 (계면활성제), 안료 분산 조제, 광감제, 레벨링제(levelling agent), 크레터링 방지제(anti-cratering agent), 소포제(antifoaming agent), 흐름방지제(antisagging agent), 열안정화제, UV 흡수제, 산화방지제 및 충전제를 추가로 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명의 코팅 조성물을 기재에 도포될 수 있다. 상기 기재는 예를들면 금속, 플라스틱, 목재, 유리, 세라믹 또는 몇가지의 다른 코팅층일 수 있다. 다른 코팅층은 본 발명의 코팅 조성물로 포함될 수 있거나 또는 상이한 코팅 조성물일 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물은 예컨대 콘크리트 바닥에 바닥 코팅 또는 차량, 열차, 항공기 등과 같은 수송체용 프라이머 또는 클리어 코트로서 코팅 또는 보수용 코팅과 같은 특정 용도를 보인다.

[0036] 코팅 조성물은 스프레이 건, 브러쉬 또는 롤러와 같은 종래의 수단에 의해서 도포될 수 있으며, 스프레이가 바람직하다. 경화 온도는 통상 0 °C 내지 100 °C, 예컨대 0 °C 내지 30 °C이다.

[0037] 본 발명은 하기의 실시예에 의해서 추가로 설명된다. 실시예에서, 하기에 기술된 조성물은 개시된 바와 같이 입수할 수 있다.

[0038] Actilane[®] 411 Akzo Nobel Chemicals제 아크릴레이트;

[0039] Aerosil[®] R972 Degussa제 소수성 변형 실리카;

[0040] Ancamine[®] K54 Air Products제 트리스-(디메틸 아미노 메틸) 페놀;

[0041] ASP 600 Engelhard제 함수(hydrous) 알루미늄실리케이트;

[0042] Autobase[®] Plus Akzo Nobel Car Refinishes제 차량 보수용 베이스 코트;

[0043] Byk[®] 306 Byk제 계면활성제;

[0044] Colour Black FW2 Degussa제 카본 블랙;

[0045] Desmodur[®] DN Bayer제 폴리에소시아네이트;

[0046] Desmodur[®] E14 Bayer제 폴리에소시아네이트;

[0047] Disperbyk[®] 110 Byk제 분산제;

- [0048] Hardener OZ Bayer제 우레탄 비스-옥사졸리딘;
- [0049] Incozol[®] LV Industrial Copolymers Limited제 카르보네이트-비스-N-
- [0050] 에틸-2-이소프로필-1,3-옥사졸리딘;
- [0051] Incozol[®] 2 Industrial Copolymers Limited제 2-(3-헵틸)-N-부틸-
- [0052] 1,3-옥사졸란;
- [0053] Irgacure[®] 784 Ciba Specialty Chemicals제 광개시제;
- [0054] Speedcure[®] BMS Lambson제 광개시제;
- [0055] Tipure[®] R902 DuPont제 티타늄 디옥사이드;
- [0056] Tolonate[®] HDTLV Rhodia제 폴리이소시아네이트;
- [0057] Vestamin[®] A139 Degussa-Heuls제 알디민;
- [0058] Zeeospheres[®] W-210 3M제 세라믹 미세구.
- [0059] 실시예에서, 성분들의 모든 양은 달리 언급하지 않는 한 g으로 제공된다.
- [0060] 하기의 시험 방법이 사용된다:
- [0061] 포트 라이프(pot life) - 성분들을 혼합한 후에 시스템을 브러쉬 도포할 수 있는 시간;
- [0062] 건조 시간 - 코팅 조성물을 드로우 바(draw bar)로 유리판에 도포한다. 층 두께는 125 μm 이며, 온도는 20 $^{\circ}\text{C}$ 이다. BK Drying Recorder에 의해서 건조를 시험한다. 결과는 하기와 같이 분류될 수 있다:
- [0063] 상 1 : 핀으로 그려진 선은 다시 간격을 좁힘
- [0064] ["오픈 타임(open time)"]
- [0065] 상 2 : 다시 간격이 좁혀지지 않은 페인트내에 핀은 직선을 그림
- [0066] ["무점착 시간(tack-free time)"]
- [0067] 상 3 : 핀은 스크래치선을 그림
- [0068] ["방진(dust free)"]
- [0069] 상 4 : 핀은 스크래치를 남기지 않음
- [0070] ["스크래치-프리 시간(scratch-free time)"]
- [0071] 점도 - Rheometer를 사용하여 측정함(Rheolab MC1, spindle: Z2 DIN); 15분 휴지후에, 점도가 1분당 150회전수의 속도로 1분에 걸쳐서 측정됨. 상기 프로그램은 수회 반복된다.

실시예

- [0072] 실시예 1
- [0073] 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트 및 40%의 부틸 아세테이트를 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV) 및 6%의 옥사졸리딘(Hardener OZ)을 포함한다.
- [0074] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 상-4(phase-4) 경화 시간은 60분(85% RH에서)이며, 이때 캔에서 점도는 0.13 Pa.s이다. 포트 라이프는 3시간이다.
- [0075] 실시예 2
- [0076] 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트 및 40%의 부틸 아세테이트

를 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV) 및 6%의 옥사졸리딘(Incozol[®] 2)을 포함한다.

[0077] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 상-4 경화 시간은 20분(85% RH에서)이며, 이 때 점도는 0.25 Pa.s이다.

[0078] 실시예 3

[0079] 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트 및 40%의 부틸 아세테이트를 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV) 및 6%의 옥사졸리딘(Incozol[®] LV)을 포함한다.

[0080] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 상-4 경화 시간은 80분(85% RH에서)이며, 이 때 점도는 0.10 Pa.s이다.

[0081] 실시예 4

[0082] 실시예 1의 제제에, 1% Speedcure[®] BMS가 첨가된다. 시료를 패널에 도포하고 상기 패널을 20 cm에서 UV-A 램프로 조사한다(UVAHAND-250, 35 mW/cm²). 상-4 경화 시간은 10분으로 감소한다. 포트 라이프는 Speedcure[®] BMS의 첨가에 의해서 영향을 받지 않으며, 3시간 동안 유지한다.

[0083] 실시예 5

[0084] 실시예 1의 제제에, 1%의 Speedcure[®] BMS, 10%의 TiO₂(Tipure[®] R902-38) 및 1%의 유기 블랙(Colour Black FW2)이 첨가된다. 시료를 패널에 도포하고 상기 패널을 20 cm에서 UV-A 램프로 조사한다. 상-4 경화 시간은 20분으로 감소한다.

[0085] 실시예 6

[0086] 실시예 1의 제제에, 1%의 Irgacure[®] 784가 첨가된다. 시료를 패널에 도포하고 상기 패널을 50 cm에서 1000 W 구성 램프(construction lamp)로 조사한다. 상-4 경화 시간은 3분으로 감소한다. 포트 라이프는 Irgacure[®] 784의 첨가에 의해서 영향을 받지 않는다.

[0087] 실시예 7

[0088] 실시예 4의 제제에, 0.03%의 HNO₃가 첨가된다. 시료를 패널에 도포하고 상기 패널을 20 cm에서 UV-A 램프로 조사한다. 상-4 경화 시간은 10분 유지한다. 포트 라이프가 배가된다.

[0089] 실시예 8

[0090] 용매가 없는 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트 및 1%의 Speedcure[®] BMS를 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV) 및 2%의 옥사졸리딘(Incozol[®] LV)을 포함한다. 상기 시료를 패널에 도포하고, 상기 패널을 20 cm에서 UV-A 램프로 조사한다. 상-4 경화 시간은 20분(60% RH에서)이다. 포트 라이프는 45분이다.

[0091] 실시예 9

[0092] 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트 및 40%의 부틸 아세테이트를 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Desmodur[®] E14, Bayer 제) 및 6%의 옥사졸리딘(Hardener OZ)을 포함한다.

[0093] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 상-4 경화 시간은 1.5시간(60% RH에서)이며, 포트 라이프는 2시간이다.

[0094] 실시예 10

[0095] 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트 및 40%의 부틸 아세테이트

를 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Desmodur[®] DN) 및 6%의 옥사졸리딘(Hardener OZ)을 포함한다.

[0096] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 상-4 경화 시간은 1.5시간(60% RH에서)이며, 포트 라이프는 2시간이다.

[0097] 실시예 11

[0098] 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트 및 40%의 부틸 아세테이트를 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV) 및 6%의 케티민(Vestamin[®] A139)을 포함한다.

[0099] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 상-4 경화 시간은 2.0시간(60% RH에서)이며, 포트 라이프는 2시간이다.

[0100] 비교 실시예 1

[0101] 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트, 15%의 부틸 아세테이트 및 0.25%의 트리페닐포스핀을 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV) 및 2%의 아크릴레이트(Actilane[®] 411)을 포함한다.

[0102] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 상-4 경화 시간은 1.5시간(20 °C 및 85% RH에서)이며, 포트 라이프는 30분이다.

[0103] 비교 실시예 2

[0104] 2성분 코팅 조성물이 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트, 15%의 부틸 아세테이트 및 0.05%의 Ancamine[®] k54(Air Products)를 포함한다. 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV, Rhodia제)를 포함한다.

[0105] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 상-4 경화 시간은 3.0시간(20 °C 및 85% RH에서)이며, 포트 라이프는 20분이다.

[0106] 실시예 12

[0107] 3성분 바닥 코팅은 티올 성분 A, 이소시아네이트 성분 B 및 촉매 성분 C를 포함하는 것이 제조된다. 성분 A는 83 중량%의 펜타에리트리톨 테트라 (3-머캅토프로피오네이트), 16.5 중량%의 TiO₂ (Tipure[®] R902) 및 약 0.5 중량%의 실리콘계 소포제(defoamer)(Byk[®] A525)를 포함한다. 안료 페이스트가 목적하는 양으로 성분 A에 또한 첨가된다. 블랙 안료 페이스트가 사용되는 경우, 페이스트는 1 중량부(pbw)의 카본 블랙(Farbruss FW2)에 대해서 20 pbw의 펜타에리트리톨 테트라(3-머캅토프로피오네이트), 0.2 pbw의 Byk[®] A-525 소포제 및 0.04 pbw의 메틸-디-에탄올아민을 포함하여 산도를 중화하였다. 성분 B는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Tolonate[®] HDT-LV2)의 이소시아누레이트 100%를 포함한다. 성분 C는 120 pbw의 모래, 15 pbw의 석영 모래 및 1~4 중량%의 Incozol[®] 2를 포함한다.

[0108] 성분 A 및 성분 B를 A:B = 48:52로 혼합하고, 콘크리트 기재에 도포한다. 연이어, 모래 성분 C는 NCO-SH 가교를 촉매화하기위해서 새롭게 도포된 층에 흩뿌린다. 성분들 A+B의 제2 층은 제1 층에 모래를 흩뿌린 후에 도포한다.

[0109] 실시예 13

[0110] 2성분 클리어 코트가 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트, 0.8 중량%(고체 결합체의 전체 중량을 기준으로 함)의 Speedcure[®] BMS, 14.6 중량%(고체 결합체의 전체 중량을 기준으로 함)의 부틸 아세테이트 및 표면 인장을 감소시키기위한 첨가제(Byk[®] 306)를 포함한다.

[0111] 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV), 7.7 중량%(전체 고체 결합체를 기준으로 함)의 크실렌 및 5.2 중량%(전체 고체 결합체를 기준으로 함) 옥사졸리딘(Hardener OZ, Bayer제)을 포함한다.

- [0112] 상기 성분들은 도포하기 전에 화학양적으로 혼합한다. 포트 라이프는 20분이다. 청색 (Halcyon Blue M.2c) 용매계 베이스코트(Autobase[®] Plus of Akzo Nobel Car Refinishes)를 갖는 패널상에 클리어코트(대략 60 μm)를 도포하기위해서 시료가 사용된다. 3분동안 플래시-오프(flash-off)한 후에, 상기 패널은 4 TL-10R 튜브 (Philips lightning: 11-13 mW/cm^2)로부터 UV-A광으로 조사한다. 클리어 코트의 완전 경화 시간은 14분(45% RH에서)이다. UV (shadow-cure) 없이 상기 패널의 완전 경화 시간은 대략 90분(45% RH에서)이다.
- [0113] 실시예 14
- [0114] 실시예 13이 반복되며, 4 중량%의 옥사졸리딘이 용매계 베이스코트에 첨가된다. 베이스코트를 건조한 후에, 실시예 1의 2성분 조성물을 사용하여 상기 베이스코트에 60 μm 의 클리어코트를 도포한다. 플래시-오프후에, 패널을 UV-A광으로 조사한다. 완전 경화는 14분에서 9분으로 가속화된다.
- [0115] 실시예 15
- [0116] 2성분 UV-프라이머가 30의 안료 부피 농도 PVC로 제조된다. 제1 성분은 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트, 이소부틸 아세테이트, 0.3 중량%(고체 결합체의 전체 중량을 기준으로 함)의 Disperbyk[®] 110, 52.8 중량%(고체 결합체의 전체 중량을 기준으로 함)의 Zeeospheres[®] W-210(3M제), Aerosil[®] R972(Degussa제) 및 35.9 중량%(고체 결합체의 전체 중량을 기준으로 함)의 ASP 600(Engelhard corp.제)을 포함한다. 펜타에리트리톨 3-머캅토프로피오네이트 및 이소부틸 아세테이트에서 배합기(dissolver)를 사용하여 상기 고체 물질을 20 μm 로 분쇄한다. 최종적으로, 0.7 중량%(고체 결합체의 전체 중량을 기준으로 함)의 ByK[®] 306이 첨가된다.
- [0117] 제2 성분은 폴리이소시아네이트(Tolonate[®] HDT LV), 크실렌, 5.6 중량%(고체 결합체의 전체 중량을 기준으로 함) 옥사졸리딘(Hardener OZ, Bayer제) 및 0.7 중량%(고체 결합체의 전체 중량을 기준으로 함)의 Speedcure[®] BMS를 포함한다.
- [0118] 상기 성분들은 도포하기 전에 (당량비 SH:NCO = 100:125) 혼합한다. 포트 라이프는 대략 20분이다. 코팅 조성물을 드로우 바아로 주석판(tinplate)에 도포한다. 상기 (건조)층 두께는 110~120 μm 이다. 3분동안 플래시-오프(flash-off)한 후에, 상기 패널을 UV-A광으로 조사한다. 프라이머의 완전 경화 시간은 15분(45% RH에서)이다. 상기 코팅은 60분내에 양호하게 샌더블(sandable)하다. UV (shadow-cure) 없이 상기 패널의 완전 경화 시간은 대략 60분(45% RH에서)이다. 3시간 후에, 샌딩(sanding)이 합당하다.