



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0063152
(43) 공개일자 2020년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/38 (2006.01) C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01) C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01) C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) C09D 175/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/3876 (2013.01)
C08G 18/161 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7009686
(22) 출원일자(국제) 2018년08월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년04월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/070977
(87) 국제공개번호 WO 2019/072433
국제공개일자 2019년04월18일
(30) 우선권주장
15/728,805 2017년10월10일 미국(US)
17207191.2 2017년12월14일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
알렉스 네덜란드 비. 브이.
네덜란드 4612 알비 베르겐 오피 줌 신데세반 1
(72) 발명자
할단카르 가우탐
미국 40241 켄터키주 루이빌 비치 스프링 코트
7608
더 볼프 엘빈 알로이시우스 코르넬리우스 아드리
아누스
네덜란드 4631 피피 호헤르헤이더 스포르반 2
메스타흐 디르크 에밀 파울라
벨기에 2560 네일런 엘센돈크스트라트 79
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 비-수성 가교성 조성물

(57) 요약

본 발명은 폴리올, 폴리이소시아네이트 가교제, 상기 폴리올의 -OH 기와 상기 가교제의 -NCO 기 사이의 반응을 촉매하기 위한 촉매, 화학식 $RR'R''COOH$ (I) (식 중, 각각의 R, R' 및 R'' 기는 독립적으로 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아랄킬 기이고, 단 R, R' 및 R'' 기 중 2 또는 3 개는 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R, R' 및/또는 R'' 기는 치환될 수 있음)의 3차 산, 임의로, 적어도 하나의 -SH 기를 함유하는 착화제를 포함하는 가교성 조성물, 및 개선된 적용 특성을 갖는 코팅의 제조를 위한 가교성 조성물의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/168 (2013.01)

C08G 18/2018 (2013.01)

C08G 18/24 (2013.01)

C08G 18/246 (2013.01)

C08G 18/348 (2013.01)

C08G 18/6229 (2013.01)

C08G 18/79 (2013.01)

C08G 18/792 (2013.01)

C09D 175/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 가교성 조성물:

- a) 유리 -OH 기를 갖는 적어도 하나의 폴리올,
- b) 유리 -NCO 기를 갖는 적어도 하나의 폴리이소시아네이트 가교제,
- c) 상기 폴리올 a)의 -OH 기와 상기 가교제 b)의 -NCO 기 사이의 반응을 촉매하기 위한 적어도 하나의 촉매,
- d) 화학식 $RR'R''COOH$ (I) (식 중, 각각의 R, R' 및 R" 기는 독립적으로 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아랄킬 기이고, 단 R, R' 및 R" 기 중 2 또는 3 개는 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R, R' 및/또는 R" 기는 치환될 수 있고, R, R' 및 R" 기의 총 탄소 원자 수는 3 내지 40 의 범위임)의 적어도 하나의 3차 산, 및
- e) 임의로, 적어도 하나의 -SH 기를 함유하는 적어도 하나의 착화제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 착화제 e)가 존재하고 유기 화합물로부터 선택되는 가교성 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 착화제 e)가 화학식 $R-SH$ (II) (식 중, R 은 예를 들어 하이드록실 기, 1차, 2차 또는 3차 아민 기, 실란 또는 실록산 기, 에테르 기, 에스테르 기, 카복실산 기와 같은 하나 이상의 다른 관능기로 임의 치환되는 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아랄킬 기일 수 있음)의 것들; 화학식 $HS-(CH_2)_x-SH$ (IV) (식 중, x 는 1 내지 20 임)의 것들; 화학식 $(HSCH_2)_4-mC(CH_2SCH_2CH_2SH)_m$ (V) (식 중, m 은 1 내지 4 임)의 것들; 화학식 $HS(CH)_nCOOH$ (VI) (식 중, n 은 1 내지 20 임)의 카복실산과 2 개 이상의 OH-관능기를 갖는 폴리올의 반응 생성물인 것들; 뿐만 아니라 이들의 혼합물로부터 선택되는 가교성 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 c)가 금속 기반 촉매, 바람직하게는 금속이 주석, 비스무트, 아연, 지르코늄 또는 알루미늄, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 금속 기반 촉매를 포함하는 가교성 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 촉매 c)가 주석(II) 카복실레이트, 디알킬 주석 (IV) 카복실레이트, 비스무트 카복실레이트, 아연 카복실레이트, 알루미늄 카복실레이트, 바람직하게는 디알킬 주석 디카복실레이트, 비스무트 카복실레이트, 아연 카복실레이트, 보다 바람직하게는 디부틸 주석 디라우레이트, 디옥틸 주석 디라우레이트, 아연 2-에틸헥사노에이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 가교성 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 착화제 e)의 양이 금속 기반 촉매 c)로부터의 금속의 몰 당량 당 -SH 기의 몰 당량이 금속 1 당량 당 SH 1 내지 20 몰 당량 범위가 되게 하는 가교성 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 3차 산 d)가 일반 화학식 $RR'R''COOH$ (I) (식 중, R, R' 및 R" 기의 총 탄소 원자 수는 3 내지 30 범위임)을 갖는 가교성 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 3차 산 d)가 일반 화학식 $RR'R''COOH$ (I) (식 중, R 은 메틸 또는 에틸 기이고, R' 및 R"

기의 총 탄소 원자 수는 2 내지 17 이고, R' 및/또는 R" 는 미치환되거나 오직 하나의 하이드록실 기로 치환됨) 을 갖는 가교성 조성물.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 3차 산 d) 가 네오테칸산, 베르사트산, 3-하이드록시-2,2-디메틸프로피온산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 아비에트산, 1-메틸 시클로헥산산, 디메틸말론산, 에틸메틸말론산, 디에틸말론산, 2,2-디메틸숙신산, 2,2-디에틸숙신산, 2,2-디메틸글루타르산, 2,2-디메틸프로피온산, 2,2-디메틸부티르산, 2-에틸-2-메틸부티르산, 2,2-디에틸부티르산, 2,2-디메틸발레르산, 2-에틸-2-메틸발레르산, 2,2-디에틸발레르산, 2,2-디메틸헥산산, 2,2-디에틸헥산산, 2,2-디메틸옥탄산, 2-에틸-2,5-디메틸헥산산, 3-메틸이소시트르산, 4,4-디메틸아코니트산, 1-메틸시클로펜탄 카복실산, 1,2,2-트리메틸-1,3-시클로펜탄 디카복실산, 1-메틸시클로헥산 카복실산, 2-메틸바이시클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카복실산, 2-메틸-7-옥사바이시클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카복실산, 1-아다만탄 카복실산, 바이시클로[2.2.1]헵탄-1-카복실산 및 바이시클로[2.2.2]옥탄-1-카복실산 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 가교성 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물 중 3차 산 d) 의 양이 폴리올 a) 1 그램 당 3차 산 d) 0.005 내지 0.5 mmol 범위인 가교성 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올 a) 가 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 멜라민 폴리올, 및 이들의 혼합물 및 하이브리드로부터 선택되고, 폴리올 1 그램 당 20 내지 1,000 mg KOH 범위의 하이드록실가 및 폴리올 1 그램 당 15 mg KOH 이하의 산가를 갖는 가교성 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올 a), 가교제 b), 촉매 c), 3차 산 d) 및, 존재하는 경우, 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 의 총량을 기준으로, 하기를 포함하는 가교성 조성물:

- 10 내지 90 중량% 의 폴리올 a),
- 10 내지 90 중량% 의 폴리이소시아네이트 가교제 b),
- 0.001 내지 10 중량% 의 촉매 c),
- 0.001 내지 10 중량% 의 3차 산 d), 및
- 임의로, 0.001 내지 1 중량% 의 착화제 e),
- 임의로, 0.05 내지 1.5 중량% 의 산화 방지제 f1),
- 임의로, 0.05 내지 1.5 중량% 의 라디칼 스캐빈저 f2).

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 3차 산 d) 에 추가하여 1차 및/또는 2차 산을 3차 산의 양의 1 내지 100 mol% 범위로 포함하는 가교성 조성물.

청구항 14

하기를 포함하는, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 가교성 조성물을 제조하기 위한 부품의 키트:

- i. 적어도 하나의 폴리올 a) 및 적어도 하나의 3차 산 d), 및 임의로 적어도 하나의 촉매 c) 및/또는 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 를 포함하는 결합제 모듈, 및
- ii. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트 가교제 b) 를 포함하는 가교제 모듈.

청구항 15

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 적어도 하나의 폴리올 a) 및 적어도 하나의 3차 산 d) 및, 임의로, 적어도 하나의 착화제 e), 적어도 하나의 산화 방지제 f1) 및/또는 적어도 하나의 라디칼 스캐빈저 f2) 를 포함하는 결합제 모듈.

청구항 16

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 가교성 조성물을 물체의 적어도 일부, 바람직하게는 운송 차량의 표면에 적용하고, 적용된 조성물을 바람직하게는 5 내지 180 °C 범위의 온도에서 경화시키는 단계를 포함하는 코팅의 제공 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이소시아네이트 가교제와 반응할 수 있는 유리 하이드록실 기 및 이 반응을 촉매하는 촉매를 포함하는 가교성 조성물 및 코팅에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 2 성분 폴리우레탄 코팅은 당업계에 잘 알려져 있다. 통상적으로, 이들은 2-팩 시스템으로 제형화되며, 제 1 팩은 일반적으로 폴리올 수지를 함유하고 제 2 팩은 가교제, 종종 폴리이소시아네이트를 포함한다. 두 팩의 혼합 후, 가교 반응이 시작되어 조성물의 점도가 증가한다. 이때, 점도가 초기 점도에 비해 2 또는 4 초 DIN 플로우 컵 4 만큼 증가되는 시간을 작업 시간이라고 한다. 점도가 두 배가 되는 시간을 가용 시간이라고 한다. 2-팩 시스템 사용자가 최대한 효율적으로 작업할 수 있으려면 작업 시간과 가용 시간 둘 모두 가능한 길어야 한다.

[0003] 생산성을 높이기 위해 2-팩 조성물의 신속한 경화가 종종 바람직하다. 환경적 및 경제적 이유로, 상승된 온도 (예를 들어 60 °C) 에서의 건조는 가능한 짧아야 한다. 대안적으로, 경화는 더 낮지만 여전히 상승된 온도 (예를 들어 60 °C 대신 40 °C) 에서 바람직하다. 이상적으로는, 경화는 가열 없이 주위 온도에서 수행된다. 그러나, 건조 시간이라고도 하는 경화 속도가 증가하면 종종 작업 시간과 가용 시간이 감소하여 경화된 재료의 품질이 떨어진다. 따라서, 가용 시간 및/또는 작업 시간 및 건조 시간 사이의 균형이 양호해야 하며 건조 시간에 대한 가용 시간 및/또는 작업 시간의 비는 가능한 높아야 한다.

[0004] 또한, 경화 직후에 높은 경도 값이 또한 요구된다. 이러한 높은 초기 경도는 가교성 조성물로 처리된 물체의 초기 취급을 가능하게 하여 생산성을 증가시킬 것이다. 물론, 가교성 조성물은 VOC 규정을 준수해야 하며, 바람직하게는 높은 독성 물질의 사용은 회피되어야 한다. 여기서, 휘발성 유기 화합물, 또는 VOC 는 경화 온도 및 압력 조건 하에서 증발될 수 있는 조성을 갖는 유기 화학 화합물이다.

[0005] 예를 들어 US 3808162 및 EP 0454219 에서, 폴리올 및 폴리이소시아네이트를 포함하는 촉매화된 조성물의 가용 시간은 -SH 기를 포함하는 착화제 및/또는 산의 사용에 의해 증가될 수 있는 것으로 오랫동안 알려져 왔다. US 3808162 는 일련의 알칸산 (2-에틸헥산산이 가장 바람직함) 을 기재하고 있는데; 이 특허에 언급된 겔 시간은 많은 현대 적용에서 매우 짧고 용인되지 않는다. 또한, 기재된 2차 산은 오늘날 아직 태어나지 않은 소아에게 손상을 줄 수 있는 라디언트 맨 라벨(radiant man label)을 가지며, 이는 종종 오늘날의 표준에서는 용인되지 않는다.

[0006] EP 0454219 는 훨씬 개선된 가용 시간 - 건조 비로 폴리우레탄을 제조하기 위한 폴리올, 폴리이소시아네이트, 휘발성 산, 특히 아세트산 또는 포름산, 및 착물화 촉매를 포함하는 조성물을 기재하고 있다. 그러나, 이들 코팅은 초기 경도가 매우 낮으며 또한 휘발성 산의 사용이 VOC 에 기여한다.

[0007] WO 2005/019362 는 폴리올, 비블록화 폴리이소시아네이트 및 150 °C 미만의 비점을 갖는 휘발성 카복실산, 특히 아세트산 및 프로피온산을 포함하는 필름-형성 조성물을 개시하고 있다. 양호한 가용 시간 - 건조 균형이 수득되었지만, 이들 조성물의 작업 시간은 매우 짧았다. 또한, 여기에 기재된 것과 같은 휘발성 산은 VOC 에 기여하고 조성물의 적용 동안 불쾌한 냄새를 발생시킨다.

[0008] WO 2007/020270 은 낮은 VOC 가 요구되는 조성물에서 경화 속도, 가용 시간 및 외관 특성의 균형을 개선하기 위

해 착산, 특히 벤조산의 사용을 기재하고 있다. 그러나, 벤조산은 많은 유기 매질에서 제한된 용해도를 갖는다. 또한, 오늘날 벤조산은 폐에 손상을 일으킬 수 있는 래디언트 맨 라벨을 가지며, 이는 오늘날의 표준에서는 종종 용인되지 않는다.

[0009] WO 2013/131835 는 폴리올, 폴리에소시아네이트 가교제, 금속 기반 촉매, SH 관능성 화합물, 적어도 7 의 pKa 를 갖는 염기 및 산, 특히 벤조산 및 핵산산, 도데실 및 톨루엔 설펜산 및 디부틸포스페이트를 포함하는 조성물을 기재하고 있다. 주위 온도에서 신속한 건조와 1 일 후 양호한 경도를 갖는 코팅을 수득할 수 있더라도, 겔 시간은 매우 짧았다.

[0010] 따라서, 개선된 가용 시간 - 건조 시간 비, 높은 초기 경도 및 긴 작업 시간을 제공하는 가교성 조성물에 대한 요구가 여전히 존재한다. 또한, 조성물은 주위 온도 미만, 주위 온도 또는 상승된 온도에서 경화될 수 있어야 한다. 또한, 조성물은 (야외) 내구성, 햇빛에 대한 내성, 수분, 산성비 및 기타 오염물과 같은 몇몇 화학 물질에 대한 내성, 기계적 특성과 같은 다른 중요한 특성들의 양호한 균형을 제공해야 하고 우수한 외관을 가져야 한다. 중요하게, 조성물은 래디언트 맨 라벨로 라벨링된 물질을 사용하지 않고 제형화될 수 있어야 하고, 이러한 성분의 방출에 관한 현재 및 미래의 규정을 준수하기 위해 낮은 함량의 휘발성 유기 성분 VOC 를 가져야 한다.

발명의 내용

[0011] 본 출원인은 상기 기재된 조성물의 단점을 극복하고 상기 기재된 바와 같은 특성의 조합을 제공하는 조성물을 발견하였다. 따라서, 본 발명은 하기를 포함하는 가교성 조성물에 관한 것이다:

[0012] a) 유리 -OH (하이드록실) 기를 갖는 적어도 하나의 폴리올,

[0013] b) 유리 -NCO (이소시아네이트) 기를 함유하는 적어도 하나의 폴리에소시아네이트 가교제,

[0014] c) 상기 폴리올 a) 의 -OH 기와 상기 가교제 b) 의 -NCO 기 사이의 반응을 촉매하기 위한 적어도 하나의 촉매,

[0015] d) 화학식 $RR'R''COOH$ (I) (식 중, 각각의 R, R' 및 R" 기는 독립적으로 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아릴킬 기이고, 단 R, R' 및 R" 기 중 2 또는 3 개는 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R, R' 및/또는 R" 기는 치환될 수 있고, R, R' 및 R" 기의 총 탄소 원자 수는 3 내지 40 범위임) 의 적어도 하나의 3차 산, 및

[0016] e) 임의로, 적어도 하나의 -SH 기를 함유하는 적어도 하나의 착화제.

[0017] 이러한 가교성 조성물은 개선된 가용 시간 - 건조 비, 균형 잡힌 긴 작업 시간 및 양호한 (초기) 경도를 갖는 코팅 조성물을 수득할 수 있게 하는 것으로 밝혀졌다. 조성물은 낮은 함량의 휘발성 유기 성분으로 및 매우 독성인 물질 없이 제형화되기에 매우 적합하다. 또한, 생성된 가교된 물질은 화학 물질 및 햇빛에 대한 양호한 내성을 제공하고, 내구성이 있고, 양호한 기계적 특성을 갖고, 우수한 외관을 갖는다. 적어도 하나의 -SH 기를 함유하는 착화제와 조합되거나 조합되지 않은 3차 산의 사용이 선행 기술에 기재된 1차, 2차 또는 착산에 비해 가용 시간 - 건조 비, (초기) 경도 및 작업 시간 사이의 더 나은 균형을 제공한다는 것은 특히 놀라운 일이다.

[0018] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 소위 비-수성 조성물, 일반적으로 10% 미만의 물, 바람직하게는 5 % 미만의 물, 보다 바람직하게는 1 % 미만의 물을 포함하거나 또는 심지어 실질적으로 물이 없는 조성물이다.

[0019] 본 발명에 따른 조성물에 사용된 폴리올 a) 는 통상적으로 적어도 2 개의 -OH 기를 포함하는 중합체이다. 그러나, 본 발명에 따른 조성물은 중합체성 폴리올 a) 이외에 또한 일부 단량체 및/또는 올리고머를 포함할 수 있다. 적합한 단량체성 및/또는 올리고머성 폴리올은 적어도 2 개의 유리 하이드록실 기를 포함하는 화합물, 예컨대 캐스터 오일, 알킬렌디올 및 트리메틸올 프로판올 포함한다.

[0020] 폴리올 a) 는 바람직하게는 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 펄라민 폴리올, 및 이들의 혼합물 및 하이브리드로부터 선택된다. 이러한 중합체는 일반적으로 당업자에게 공지되어 있으며 상업적으로 입수 가능하다.

[0021] 다양한 잠재적으로 적합한 폴리올 a) 중에서, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리아크릴 폴리올 및 이들의 혼합물 및 하이브리드가 바람직하다. 적합한 폴리에스테르 폴리올은 예를 들어 하나 이상의 일관능성 카복실산 및/또는 하이드록실 관능성 화합물과의 임의의 조합으로, 하나 이상의 이- 및/또는 고차 관능성 하이드록실 화합물과 하나 이상의 이- 및/또는 고차 관능성 카복실산의 중축합에 의해 수득될 수 있다. 비-제한적인 예로서, 이-

및/또는 고차 관능성 하이드록실 화합물은 에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올 프로판 및 펜타에리트리톨로부터 선택되는 하나 이상의 알콜일 수 있다. 비-제한적인 예로서, 이- 및/또는 고차 관능성 카복실산은 아디프산, 1,4-시클로헥실 디카복실산, 헥사하이드로프탈산, 숙신산, 및 이들의 관능성 등가물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이다. 대안적으로, 폴리에스테르 폴리올은 이- 및/또는 고차 관능성 하이드록실 화합물 및 산의 무수물 및/또는 C1-C4 알킬 에스테르로부터 제조될 수 있다.

[0022] 적합한 아크릴 폴리올은 예를 들어 자유 라디칼 개시제의 존재 하에 다른 에틸렌계 불포화 공단량체와 하이드록실-관능성 아크릴 단량체의 (공)중합에 의해 수득될 수 있다. 비-제한적인 예로서, (메트)아크릴 폴리올은 (메트)아크릴산의 하나 이상의 하이드록시알킬 에스테르, 예컨대 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산의 폴리메틸렌 글리콜 에스테르, (메트)아크릴산의 폴리프로필렌 글리콜 에스테르, 및 (메트)아크릴산의 혼합 폴리메틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜 에스테르의 중합으로부터 형성된 잔기를 포함할 수 있다. 아크릴 폴리올은 추가로 바람직하게는 하이드록실 기를 함유하지 않는 단량체, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, (치환된) 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산을 포함한다. 아크릴 결합제 비-(메트)아크릴레이트 단량체, 예컨대 스티렌, 비닐 톨루엔, 분지형 모노카복실산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산의 비닐 에스테르 및 말레산의 모노알킬에스테르를 임의로 포함한다.

[0023] 본 발명에 따른 조성물에 사용된 폴리올 a) 는 바람직하게는 폴리올 1 그램 당 20 내지 1,000 mg KOH 범위, 보다 바람직하게는 폴리올 1 그램 당 50 내지 500 mg KOH 범위, 가장 바람직하게는 폴리올 a) 1 그램 당 100 내지 250 mg KOH 범위의 방법 ASTM E222 - 17 에 따라 결정된 하이드록실가를 갖는다.

[0024] 본 발명에 따른 조성물에 사용된 폴리올 a) 는 바람직하게는 중합체, 보다 바람직하게는 폴리올 a) 의 15 mg KOH/그램 이하의 산가를 갖는 중합체 폴리올이다. 폴리올의 산가가 폴리올 a) 의 최대 10 mg KOH/그램인 것이 특히 바람직하며, 보다 바람직하게는 폴리올의 산가는 폴리올 a) 의 최대 6 mg KOH/그램이다. 산가는 ISO 3682-1996 에 따라 측정된다.

[0025] 폴리올 a) 는 통상적으로 폴리올 a), 가교제 b), 촉매 c), 3차 산 d) 및, 존재하는 경우, 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 의 총량을 기준으로 10 내지 90, 보다 바람직하게는 20 내지 80, 가장 바람직하게는 30 내지 70 중량% 범위의 수준으로 조성물에 존재한다.

[0026] 가교성 조성물은 바람직하게는 적어도 2 개의 유리 -NCO (이소시아네이트) 기를 포함하는 적어도 하나의 폴리이소시아네이트 가교제 b) 를 포함한다. 가교제 b) 는 통상적으로 적어도 2 개의 -NCO 기를 포함하는 (시클로)지방족 및/또는 방향족 폴리이소시아네이트 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 가교제 b) 는 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,2-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실렌 디이소시아네이트 메탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실렌 디이소시아네이트 메탄, 노보넨 디이소시아네이트, m- 및 p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스 (이소시아네이트 메틸) 벤젠, 자일릴렌 디이소시아네이트, α, α, α', α'-테트라메틸 자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 1,5-디메틸-2,4-비스 (이소시아네이트 메틸) 벤젠, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,4,6-톨루엔 트리이소시아네이트, 4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트 메탄, 4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4-이소시아나토메틸-1,8-옥타메틸렌 디이소시아네이트, 및 상기 언급된 폴리이소시아네이트의 혼합물로부터 선택된다. 다른 바람직한 이소시아네이트 가교제는 폴리이소시아네이트의 부가물, 예를 들어, 뷰렛, 이소시아누레이드, 이미노-옥사디아진디온, 알로파네이트, 우레티온, 및 이들의 혼합물이다. 이러한 부가물의 예는 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜에 대한 2 분자의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트의 부가물, 1 분자의 물에 대한 3 분자의 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 부가물, 3 분자의 이소포론 디이소시아네이트에 대한 1 분자의 트리메틸올 프로판의 부가물, 4 분자의 톨루엔 디이소시아네이트에 대한 1 분자의 펜타에리트리톨의 부가물, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이드 (상표명 DESMODUR[®] (E) N3390 또는 TOLONATE[®] HDT-LV 로 입수 가능), 우레티디온 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이드의 혼합물 (상표명 DESMODUR[®] N3400 로 입수 가능), 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 알로파네이트 (상표명 DESMODUR[®] LS 2101 로 입수 가능), 및 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이드 (상표명 VESTANAT[®] T1890 로 입수 가능) 이다. 또한, α, α'-디메틸-m-이소프렌릴 벤질 이소시아네이트와 같은 이소시아네이트-관능성 단량체의 (공)중합체가 사용에 적합하다. 원하는 경우, 코팅에 특정 특성을 부여하기 위해 소수성 또는 친수성으로 개질된 폴리이소시아네이트를 사용할 수도 있

다.

- [0027] 가교제 b) 는 통상적으로 폴리올 a), 가교제 b), 촉매 c), 3차 산 d) 및, 존재하는 경우, 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 의 총량을 기준으로 10 내지 90, 보다 바람직하게는 20 내지 80, 가장 바람직하게는 30 내지 70 중량% 범위의 수준으로 조성물에 존재한다.
- [0028] 본 발명에 따른 가교성 조성물은 통상적으로 폴리올 a) 및 폴리이소시아네이트 가교제 b) 를 하이드록실 기에 대한 이소시아네이트-관능성 기의 당량 비가 0.5 내지 4.0, 바람직하게는 0.7 내지 3.0, 보다 바람직하게는 0.8 내지 2.5 가 되게 하는 양으로 포함한다.
- [0029] 촉매 c) 는 바람직하게는 이소시아네이트 기 및 하이드록실 기의 반응을 촉진하는 촉매이다. 이러한 촉매는 당업자에게 공지되어 있다. 촉매는 일반적으로 폴리올 a), 가교제 b), 촉매 c), 3차 산 d) 및, 존재하는 경우, 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 의 총량을 기준으로 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.002 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 중량% 의 양으로 사용된다.
- [0030] 촉매는 바람직하게는 금속 기반 촉매를 함유한다. 금속 기반 촉매에서 바람직한 금속은 주석, 비스무트, 아연, 지르코늄 및 알루미늄을 포함한다. 바람직한 금속 기반 촉매 c) 는 상기 언급된 금속의 카복실레이트 착물, 특히 주석 (II) 카복실레이트, 디알킬 주석 (IV) 카복실레이트, 비스무트 카복실레이트, 아연 카복실레이트 또는 알루미늄 카복실레이트 또는 이들의 혼합물, 보다 바람직하게는 디알킬 주석 디카복실레이트, 비스무트 카복실레이트 또는 아연 카복실레이트이다. 본 발명에서 사용되는 바람직한 금속 기반 촉매 c) 는 주석, 비스무트 및 아연 카복실레이트이며, 보다 구체적으로는 디메틸 주석 디라우레이트, 디메틸 주석 디버사테이트, 디메틸 주석 디올리레이트, 디부틸 주석 디라우레이트, 디옥틸 주석 디라우레이트, 및 주석 옥토에이트, 아연 2-에틸헥사노에이트, 아연 네오데카노에이트, 비스무트 2-에틸헥사노에이트, 비스무트 네오데카노에이트가 바람직하다. 디부틸 주석 디라우레이트, 디옥틸 주석 디라우레이트 및 아연 2-에틸헥사노에이트, 뿐만 아니라 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 디알킬 주석 디(알킬설파이드), 디알킬 주석 말레에이트, 및 디알킬 주석 아세테이트가 또한 적합하다. 금속 기반 촉매의 혼합물 및 조합물을 사용할 수도 있다. 촉매 c) 는 또한 하나 이상의 3차 아민 촉매와의 조합으로 상기 기재된 바와 같은 금속 기반 촉매를 포함할 수 있다. 3차 아민 촉매는 바람직하게는 1,4-디아자 (1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄); N,N-디메틸아미노 프로필아민; N-에틸모르폴린; N,N-디메틸시클로헥실아민; N,N,N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민; 3-디메틸아미노-N,N-메틸프로피온아미드; 3-[4-[3-(디메틸아미노)-3-옥소프로필]; 3-(디메틸아미노)-N,N-디메틸부탄아미드 및 이들 중 임의의 혼합물로부터 선택된다.
- [0031] 본 발명에 따른 조성물에서 사용되는 3차 산 d) 는 일반 화학식 $RR'R''COOH$ (I) (식 중, 각각의 R, R' 및 R" 기는 독립적으로 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아랄킬 기이고, 단 R, R' 및 R" 기 중 2 또는 3 개는 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R, R' 및/또는 R" 기는 치환될 수 있고, R, R' 및 R" 기의 총 탄소 원자 수는 3 내지 40 범위임) 을 갖는다.
- [0032] 식 중, R, R' 및 R" 기의 총 탄소 원자 수가 3 내지 30, 보다 바람직하게는 3 내지 18, 가장 바람직하게는 3 내지 8 범위인 이 화학식 (I) 의 3차 산 d) 가 바람직하다. R, R' 및 R" 는 동일하거나 상이할 수 있고, 선형 및 분지형 기 및 하나 이상의 관능성 기, 예컨대 -OH 기, 1차, 2차 또는 3차 아민 기, 카복실산 기, 에스테르 기, 에테르 기, -SH 기로 치환된 기를 포함한다. 대안적으로, R' 또는 R" 중 하나는 카복실산 기일 수 있다.
- [0033] 바람직한 3차 산 d) 는 R 이 알킬 기, 보다 바람직하게는 메틸 기이고, R' 및 R" 가 알킬 또는 알케닐, 보다 바람직하게는 함께 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있거나 하나 이상의 하이드록실 기로 치환될 수 있는 알킬 기인 화학식 (I) 의 것들이다. 특히 바람직한 3차 산은 R 이 메틸 또는 에틸 기이고, R' 및 R" 기의 총 탄소 원자 수가 2 내지 17, 가장 바람직하게는 2 내지 7, 특히 2 내지 5 이고, R' 및/또는 R" 가 미치환되거나 오직 하나의 하이드록실 기로 치환된 것들이다.
- [0034] 특히 바람직한 3차 산은 R 이 메틸 기이고, R' 및 R" 기의 총 탄소 원자 수가 2 내지 17, 가장 바람직하게는 2 내지 7, 특히 2 내지 5 인 것들이다.
- [0035] 상기 정의된 바와 같은 일반 화학식 $RR'R''COOH$ 을 갖는 3차 산 d) 는 통상적으로 휘발성이 아니며; 산 d) 는 일반적으로 클레피론(Clapeyron) 식으로부터 계산시 동일한 온도에서 계산된 아세트산에 비해 적어도 1 배 더 낮은 0 내지 60 °C 의 증기압을 갖는다.
- [0036] 본 발명에 따른 조성물에서 사용될 수 있는 3차 산의 비-제한적인 예는 네오데칸산, 베르사트산, 3-하이드록시-

2,2-디메틸프로피온산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 아비에트산, 1-메틸 시클로헥산산, 디메틸말론산, 에틸메틸말론산, 디에틸말론산, 2,2-디메틸숙신산, 2,2-디에틸숙신산, 2,2-디메틸글루타르산, 2,2-디메틸프로피온산, 2,2-디메틸부티르산, 2-에틸-2-메틸부티르산, 2,2-디에틸부티르산, 2,2-디메틸발레르산, 2-에틸-2-메틸발레르산, 2,2-디에틸발레르산, 2,2-디메틸헥산산, 2,2-디에틸헥산산, 2,2-디메틸옥탄산, 2-에틸-2,5-디메틸헥산산, 3-메틸이소시트르산, 4,4-디메틸아코니트산, 1-메틸시클로펜탄 카복실산, 1,2,2-트리메틸-1,3-시클로펜탄 디카복실산, 1-메틸시클로헥산 카복실산, 2-메틸바이시클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카복실산, 2-메틸-7-옥사바이시클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카복실산, 1-아다만탄 카복실산, 바이시클로[2.2.1]헵탄-1-카복실산 및 바이시클로[2.2.2]옥탄-1-카복실산 또는 이들의 혼합물이다.

[0037] 조성물에 존재하는 3차 산 d)의 양은 일반적으로 폴리올 a) 1그램 당 0.005 내지 0.5 mmol 범위의 3차 산 d), 바람직하게는 폴리올 a) 1그램 당 0.02 내지 0.3 mmol 범위의 3차 산 d), 보다 바람직하게는 폴리올 a) 1그램 당 0.04 내지 0.25 mmol 범위의 3차 산 d)이다.

[0038] 3차 산 d)는 일반적으로 폴리올 a), 가교제 b), 촉매 c), 3차 산 d) 및, 존재하는 경우, 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2)의 총량을 기준으로 0.001 내지 10, 바람직하게는 0.002 내지 5, 보다 바람직하게는 0.01 내지 2.5 중량%의 3차 산 d)의 양으로 사용된다.

[0039] 본 발명에 따른 조성물에서, 또한 1차 및/또는 2차 산, 바람직하게는 비-중합체 결합된 산이 3차 산 d)에 추가하여 사용될 수 있다. 사용되는 경우, 1차 및/또는 2차 산의 양은 바람직하게는 3차 산의 양의 100 mol%를 초과하지 않는다. 사용되는 경우, 1차 및/또는 2차 산의 양은 바람직하게는 3차 산의 양의 1 내지 100 mol% 범위이다. 1차 및 2차 산의 예는 아세트산, 프로피온산, 벤조산, 이소노난산, 2-에틸헥산산, 펜탄산 및 3-메틸부탄산 및/또는 이들의 혼합물이다.

[0040] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 또한 적어도 하나의 -SH 기를 함유하는 적어도 하나의 착화제 e)를 포함한다. 이 착화제 e)는 일반적으로 하나 이상의 -SH 기를 함유하는 유기 화합물이다. 바람직한 착화제 e)는 일반 화학식 R-SH (II) (식 중, R은 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아랄킬 기일 수 있음)의 것들이다. -SH 기는 1차, 2차 또는 3차 -SH 기일 수 있다. R은 선형, 시클릭 또는 분지형 기일 수 있고 예를 들어 하이드록실 기, 1차, 2차 또는 3차 아민 기, 실란 또는 실록산 기, 에테르 기, 에스테르 기, 카복실산 기와 같은 하나 이상의 다른 관능기를 포함할 수 있다. 바람직하게는 R은 일반 화학식 $-C_nH_{2n+1}$ (식 중, n은 4 내지 40, 보다 바람직하게는 8 내지 30 임)의 선형 또는 분지형 알킬 기이다. 예는 $n-C_{12}H_{25}SH$, $n-C_{16}H_{33}SH$, 화학식 $C_{11}H_{23}SH$, $C_{12}H_{25}SH$ 및 $C_{13}H_{27}SH$ 의 선형 또는 분지형 분자, 뿐만 아니라 이들의 혼합물, 및 $(CH_3)_2(iPr)C-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2SH$ 이다. R이 하나 초과와 다른 관능기를 함유하는 경우, 이들은 상이하거나 동일할 수 있다. 다른 관능기로서는 특히 하이드록실 또는 에스테르 기가 바람직하다. R이 에스테르 기를 함유하는 경우, R은 바람직하게는 일반 화학식 $-(CH_2)_n(C=O)O-R'$ 을 갖는다. 여기서, n은 1 - 20의 범위, 바람직하게는 1 - 10의 범위에서 선택될 수 있으며, 특히 바람직한 n은 1 또는 2이다. R'은 예를 들어 부틸, 2-에틸헥실, 이소-옥틸, 트리데실, 옥타데실과 같은 바람직하게는 1 내지 24 개의 탄소 원자를 함유하는 임의의 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아랄킬 기일 수 있다. 화학식 $HS-(CH_2)_n(C=O)O-R'$ (III) (식 중, n은 1 또는 2 이고, R'은 3 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기임)의 착화제가 특히 바람직하다.

[0041] 착화제 e)는 다수의 -SH 기를 함유할 수 있다. 화학식 $HS-(CH_2)_x-SH$ (IV) (식 중, x = 1 내지 20)의 것들, 화학식 $(HSCH_2)_4-mC(CH_2SCH_2CH_2SH)_m$ (V) (식 중, m = 1 내지 4)의 것들 및 예를 들어 특허 EP 0665219 및 EP 0435306에 기재되어 있는 바와 같은 유사한 화합물이 바람직하다. 특히 바람직한 다른 착화제 e)는 SH-관능성 산, 특히 SH-관능성 카복실산, 및 폴리오로부터의 에스테르이다. 축합 반응 합성에 반드시 한정되는 것은 아니며, 이러한 생성물은 예를 들어 $HS(CH_2)_nCOOH$ (식 중, n = 1 내지 20)와 폴리를 사이에 (폴리) 에스테르 결합을 형성함으로써 수득될 수 있다. 화학식 $HS(CH_2)_nCOOH$ (VI) (식 중, n은 1 내지 20 임)의 카복실산 및 2 개 이상의 OH-관능기를 갖는 폴리오의 반응 생성물인 것들이 바람직하다. 이 경우, 폴리올은 통상적으로 2 개 이상의 OH-관능기를 갖고 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성일 수 있다. 이러한 폴리오의 비-제한적인 예는 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화 트리메틸올프로판, 트리(하이드록시메틸)이소시아누레이트, 캐스터 오일, OH 관능성 폴리에스테르, OH 관능성 폴리아크릴레이트, 폴리카프로락톤, OH 관능성 폴리카보네이트, 특허 US 6486298에 기재되어 있는 바와 같은 디에피실과이드 단량체 기반 중합체일 수 있다.

- [0042] 1 개의 SH 모이어티를 갖는 화합물 e) 과 하나 초과와 황-수소 결합을 함유하는 화합물의 혼합물을 포함하는 상이한 착화제 e) 의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 조성물에서 착화제 e) 의 양은 일반적으로 금속 기반 촉매 c) 에서 금속의 몰 당량 당 -SH 기의 몰 당량이 금속 기반 촉매 c) 로부터의 금속 1 당량 당 1 내지 20 몰 당량 범위의 SH, 바람직하게는 금속 기반 촉매로부터의 금속 1 당량 당 2 내지 10 몰 당량 범위의 SH 가 되게 하는 것이다.
- [0044] 착화제 e) 는 폴리올 a), 가교제 b), 촉매 c), 3차 산 d) 및 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 의 총량을 기준으로 바람직하게는 0.001 내지 1, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.5, 가장 바람직하게는 0.02 내지 0.3 중량% 의 착화제 e) 의 양으로 사용된다.
- [0045] 가교성 조성물은 반응성 희석제를 추가로 함유할 수 있다. 반응성 희석제는 일반적으로 폴리올 a) 의 점도를 감소시키고 폴리올 a) 및/또는 가교제 b) 와 반응할 수 있는 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물이다. 바람직하게는, 반응성 희석제는 휘발성이 아니므로 조성물의 총 휘발성 유기 함량에 기여하지 않는다. 바람직한 반응성 희석제는 1 개의 -OH 기를 포함하는 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물 또는 2 내지 5 개의 -OH 기를 포함하는 단량체성 또는 올리고머성 화합물 또는 통상적으로 촉매 c) 의 영향 하에서 가교제 b) 와 반응할 수 있고 폴리올 a) 의 점도를 감소시키는데 사용되는 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 코팅 조성물은 폴리올 a) 100 g 당 30 g 미만, 보다 바람직하게는 폴리올 a) 100 g 당 20 g 미만, 가장 바람직하게는 폴리올 a) 100 g 당 15 g 이하의 반응성 희석제를 포함한다.
- [0046] 본 발명에 따른 조성물은 하나 이상의 휘발성 유기 화합물을 임의로 포함할 수 있다. 일반적으로, 이들은 대기압에서 200 °C 이하의 비점을 갖는 화합물이고, 이들은 조성물을 적용하기에 적합한 점도로 조성물을 희석하기 위해 사용된다. 따라서, 필요한 경우, 반응성 희석제를 사용하거나 휘발성 유기 화합물, 또는 반응성 희석제 및 휘발성 유기 화합물의 혼합물을 사용하여 조성물을 적용하기에 적합한 점도를 획득할 수 있다. 바람직하게는, 코팅 조성물은 총 조성물을 기준으로 500 g/l 미만, 보다 바람직하게는 480 g/l 미만, 가장 바람직하게는 420 g/l 이하의 휘발성 유기 화합물을 포함한다. 적합한 휘발성 유기 화합물의 예는 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 자일렌, SOLVESSO[®] 100, 케톤, 테르펜, 예컨대 디펜텐 또는 파인 오일, 할로젠화 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, n-부틸 아세테이트 또는 에테르 에스테르, 예컨대 메톡시프로필 아세테이트 또는 에톡시에틸 프로피오네이트이다. 또한 이들 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0047] 원하는 경우, 조성물에 하나 이상의 소위 "면제 용매" 를 포함시킬 수 있다. 면제 용매는 일반적으로 대기 광화학 반응에 참여하지 않아 스모그를 형성하는 휘발성 유기 화합물인 것으로 정의된다. 이는 유기 용매일 수 있지만, 햇빛이 있는 곳에서 질소 산화물과 반응하는데 시간이 오래 걸리므로 미국 환경 보호국은 이의 반응성을 무시할 만한 것으로 간주한다. 페인트 및 코팅에 사용하도록 승인된 면제 용매의 예는 아세톤, 메틸 아세테이트, 파라클로로벤조트리플루오라이드 (명칭 OXSOL[®] 100 로 시판됨), 및 휘발성 메틸 실록산을 포함한다. 또한 3차 부틸 아세테이트가 면제 용매로 간주된다.
- [0048] 통상적으로 고체 함량으로 지칭되는 조성물의 비휘발성 함량은 총 조성물을 기준으로 바람직하게는 40 중량% 초과, 보다 바람직하게는 45 중량% 초과, 가장 바람직하게는 50 중량% 초과이다. 조성물의 고체 함량은 휘발성 유기 화합물의 증발 후 조성물을 적용하고 경화시키거나 가교시킨 후 생성되는 물질의 양으로 이해된다. 본 발명에 따른 가교성 조성물은 휘발성 성분 없이, 특히 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 반응성 희석제가 사용되는 경우 또는 더 높은 적용 점도가 요구되는 적용에서 사용 및 적용될 수 있다.
- [0049] 상기 기재한 성분에 추가하여, 다른 화합물이 본 발명에 따른 가교성 조성물에 존재할 수 있다. 이러한 화합물은 폴리올 a) 및/또는 반응성 희석제 이외의 결합제일 수 있고, 상기 폴리올 a) 및/또는 가교제 b) 와 가교될 수 있는 반응성 기를 포함할 수 있다. 이러한 다른 화합물의 예는 케톤 수지, 및 잠재성 아미노-관능성 화합물, 예컨대 옥사졸리딘, 케티민, 알디민, 및 디이민이다. 이들 및 다른 화합물은 당업자에게 알려져 있으며 int. al., US 5214086 에 언급되어 있다.
- [0050] 가교성 조성물은 코팅 조성물에서 일반적으로 사용되는 다른 성분, 첨가제 또는 보조제, 예컨대 안료, 염료, 계면 활성제, 안료 분산 보조제, 레벨링제, 습윤제, 크레이터링 방지제(anti-cratering agent), 소포제, 소광제, 흐름 방지제(anti-sagging agent), 열 안정제, 광 안정제, UV 흡수제, 산화 방지제, 라디칼 억제제 및 충전제를 추가로 포함할 수 있다.

- [0051] 가교성 조성물은 바람직하게는 적어도 하나의 산화 방지제 f1) 를 포함한다. 코팅 조성물에 사용되는 산화 방지제는 잘 알려져 있으며 일반적으로 페놀계 유형 산화 방지제, 포스파이트 기반 산화 방지제, 포스포나이트 유형 산화 방지제, 티오에테르 및 이들의 블렌드로부터 선택된다. 본 발명에 따른 가교성 조성물은 바람직하게는 포스파이트 또는 포스포나이트 유형의 적어도 하나의 산화 방지제를 함유한다.
- [0052] 임의로, 가교성 조성물은 또한 적어도 하나의 라디칼 스캐빈저 f2) 를 포함한다. 코팅 조성물에 사용되는 라디칼 스캐빈저는 잘 알려져 있다. 가교성 조성물은 임의의 유형의 라디칼 스캐빈저를 포함할 수 있으며; 바람직하게는 가교성 조성물은 입체 장애 페놀 모이어티 기반, 보다 바람직하게는 3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 단편을 포함하는 에스테르 기반 라디칼 스캐빈저를 포함한다.
- [0053] 흐름 방지제는 가교성 조성물에 텍스트로피 특성을 제공하는 유연학적 활성 화합물이다. 이들 흐름 방지제는 잘 알려져 있으며 일반적으로 클레이 흐름 방지제, 실리카 기반 흐름 방지제, 마이크로겔 흐름 방지제, 아미드 기반 흐름 방지제 또는 폴리우레아 생성물 기반 흐름 방지제로부터 선택된다. 가교성 조성물이 흐름 방지제를 포함하는 경우, 바람직하게는 가교성 조성물은 폴리우레아 생성물 기반 흐름 방지제를 포함하며, 보다 바람직하게는 가교성 조성물은 폴리이소시아네이트와 모노아민의 반응, 가장 바람직하게는 벤질아민 또는 메톡시프로필 아민 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이의 이소시아누레이드의 반응으로부터 전형적으로 제조된 폴리우레아 생성물을 포함한다.
- [0054] 코팅 조성물은 폴리올 a), 가교제 b), 촉매 c), 3차 산 d) 및, 존재하는 경우, 착화제 e), 산화 방지제 f1) 및 라디칼 스캐빈저 f2) 의 총량을 기준으로 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0055] · 10 내지 90, 바람직하게는 20 내지 80, 보다 바람직하게는 30 내지 70 중량% 의 폴리올 a),
- [0056] · 10 내지 90, 바람직하게는 20 내지 80, 보다 바람직하게는 30 내지 70 중량% 의 폴리이소시아네이트 가교제 b),
- [0057] · 0.001 내지 10, 바람직하게는 0.002 내지 5, 보다 바람직하게는 0.005 내지 1 중량% 의 촉매 c),
- [0058] · 0.001 내지 10, 바람직하게는 0.002 내지 5, 보다 바람직하게는 0.01 내지 2.5 중량% 의 3차 산 d), 및
- [0059] · 임의로, 0.001 내지 1, 바람직하게는 0.01 내지 0.5, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.3 중량% 의 착화제 e),
- [0060] · 임의로, 0.05 내지 1.5, 바람직하게는 0.2 내지 1 중량% 의 적어도 하나의 산화 방지제 f1), 보다 바람직하게는 포스파이트 또는 포스포나이트 유형 산화 방지제,
- [0061] · 임의로, 0.05 내지 1.5, 바람직하게는 0.2 내지 1 중량% 의 적어도 하나의 라디칼 스캐빈저 f2), 보다 바람직하게는 입체 장애 페놀 기반 라디칼 스캐빈저.
- [0062] 코팅 조성물은 바람직하게는 코팅 조성물의 고체의 총량을 기준으로 20 내지 100 중량% 의 폴리올 a), 가교제 b), 촉매 c), 3차 산 d), 및 존재하는 경우, 착화제 e), 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 의 총량을 포함한다.
- [0063] 가교성 조성물은 폴리올 a) 를 촉매 c) 및/또는 3차 산 d) 와 혼합하여, 결합제 모듈을 형성하고, 상기 결합제 모듈을 가교제 b) 와 혼합하는 것을 포함하는 방법에 의해 적합하게 제조될 수 있다. 착화제 e) 는 별도로 첨가될 수 있거나, 바람직하게는, 결합제 모듈에 첨가된다. 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 는 별도로 첨가될 수 있거나, 바람직하게는, 결합제 모듈에 첨가될 수 있다.
- [0064] 하이드록실-관능성 결합제 및 이소시아네이트-관능성 가교제를 포함하는 가교성 조성물에서 통상적인 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물은 제한된 가용 시간을 갖는다. 따라서, 조성물은 다성분 조성물, 예를 들어 2-성분 조성물 또는 3-성분 조성물로서 적합하게 제공되며, 여기서 폴리올 a) 및 가교제 b) 는 둘 이상의 상이한 성분의 일부이다. 따라서, 본 발명은 또한 하기를 포함하는 가교성 조성물을 제조하기 위한 부품의 키트에 관한 것이다:
- [0065] i. 적어도 하나의 폴리올 a) 및 적어도 하나의 3차 산 d), 및 임의로 적어도 하나의 촉매 c) 및/또는 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 를 포함하는 결합제 모듈
- [0066] ii. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트 가교제 b) 를 포함하는 가교제 모듈.
- [0067] 대안적으로, 부품의 키트는 하기를 포함하는 3 가지 성분을 포함할 수 있다:

- [0068] i. 폴리올 a) 를 포함하는 결합제 모듈,
- [0069] ii. 가교제 b) 를 포함하는 가교제 모듈, 및
- [0070] iii. 휘발성 유기 희석제를 포함하는 희석제 모듈,
- [0071] 여기서, 촉매 c), 및/또는 하나 이상의 3차 산 d) 및 임의로 하나 이상의 성분 e) 및 임의로 하나 이상의 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 는 모듈 i), ii) 또는 iii) 에 분포되며, 모듈 중 적어도 하나는 촉매 c) 를 포함하고, 모듈 중 적어도 하나는 3차 산 d) 를 포함한다.
- [0072] 모듈이 요구되는 저장 안정성을 나타내는 한, 가교성 조성물의 다른 성분은 상기 기재한 바와 같이 모듈에 대해 상이한 방식으로 분포될 수 있다. 저장시 서로 반응하는 가교성 조성물의 성분은 바람직하게는 하나의 모듈로 조합되지 않는다. 원하는 경우, 코팅 조성물의 성분은 훨씬 더 많은 모듈, 예를 들어 4 또는 5 개의 모듈에 분포될 수 있다.
- [0073] 본 발명은 또한 상기 본원에서 기재된 바와 같이 폴리올 a) 및 적어도 하나의 3차 산 d) 및, 임의로 적어도 하나의 착화제 e) 및, 임의로 적어도 하나의 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 를 포함하는 결합제 모듈에 관한 것이다. 결합제 모듈은 바람직하게는 적어도 하나의 산화 방지제 f1), 특히 적어도 하나의 포스파이트 또는 포스포나이트 유형 산화 방지제 및/또는 하나의 라디칼 스캐빈저 f2), 바람직하게는 입체 장애 페놀 기반 유형의 라디칼 스캐빈저를 함유한다.
- [0074] 결합제 모듈은 바람직하게는 폴리올 a), 3차 산 d) 및, 존재하는 경우, 촉매 c), 착화제 e) 및/또는 산화 방지제 f1) 및/또는 라디칼 스캐빈저 f2) 의 총량을 기준으로 하기를 포함한다:
- [0075] · 30 내지 95, 바람직하게는 40 내지 85, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량% 의 폴리올 a),
- [0076] · 임의로, 0.001 내지 10, 바람직하게는 0.002 내지 5, 보다 바람직하게는 0.005 내지 1 중량% 의 촉매 c),
- [0077] · 0.05 내지 12, 바람직하게는 0.1 내지 6, 보다 바람직하게는 0.2 내지 3.0 중량% 의 3차 산 d), 및
- [0078] · 임의로, 0.001 내지 1, 바람직하게는 0.01 내지 0.7, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.5 중량% 의 착화제 e),
- [0079] · 임의로, 0.1 내지 3, 바람직하게는 0.3 내지 2 중량% 의 적어도 하나의 산화 방지제 f1), 보다 바람직하게는 포스파이트 또는 포스포나이트 유형 산화 방지제,
- [0080] · 임의로, 0.1 내지 3, 바람직하게는 0.3 내지 2 중량% 의 적어도 하나의 라디칼 스캐빈저 f2), 보다 바람직하게는 입체 장애 페놀 기반 유형의 라디칼 스캐빈저.
- [0081] 본 발명의 가교성 조성물은 임의의 기관에 적용될 수 있다. 기관은, 예를 들어, 금속, 예를 들어, 철, 강철, 티플레이트 및 알루미늄, 플라스틱, 목재, 유리, 합성 재료, 종이, 가죽, 콘크리트 또는 다른 코팅층일 수 있다. 다른 코팅층은 본 발명의 코팅 조성물로 구성될 수 있거나 또는 상이한 코팅 조성물, 예컨대 용매계 또는 수계 베이스 코트 또는 프라이머일 수 있으며; 이 프라이머는 임의의 프라이머일 수 있지만, 당업자는 종종 에폭시 기반 또는 폴리우레탄 기반 프라이머가 종종 다양한 응용 분야에서 사용된다는 것을 알고 있다. 본 발명의 코팅 조성물은 클리어 코트, 베이스 코트, 착색된 탑 코트, 프라이머, 및 충전제로서 특히 유용함을 나타낸다.
- [0082] 본 발명에 따른 가교성 조성물은 차량 리피니쉬 또는 자동차 OEM 용 클리어 코트로서 사용하기에 매우 적합하다. 클리어 코트는 안료를 본질적으로 함유하지 않으며 가시광에 대해 투명하다. 그러나, 클리어 코트 조성물은 코팅의 광택 수준을 제어하기 위해 소광제, 예를 들어 실리카 기반 소광제를 포함할 수 있다.
- [0083] 본 발명의 가교성 조성물이 클리어 코트인 경우, 이는 바람직하게는 색상- 및/또는 효과-부여 베이스 코트 위에 적용된다. 이 경우, 클리어 코트는 전형적으로 자동차의 외부 또는 내부에 적용되는 것과 같은 다층 래커 코팅의 상부 층을 형성한다. 베이스 코트는 수계 베이스 코트 또는 용매계 베이스 코트일 수 있다. 본 발명의 가교성 조성물은 또한 교량, 파이프 라인, 산업 플랜트 또는 빌딩, 석유 및 가스 설비, 또는 선박과 같은 물체를 코팅하기 위한 보호 코팅용 착색된 탑 코트로서 적합하다. 조성물은 자동차 및 대형 운송 차량, 예컨대 기차, 트럭, 버스 및 비행기의 피니시 또는 리피니시에 특히 적합하다. 또한, 본 발명의 가교성 조성물은 바닥재 적용에 사용될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 가교성 조성물은 분무, 예컨대 공압 분무, 정전 분무, 에어리스 분무 또는 에어믹스 분무, 브러싱, 드로우-다운, 붓기, 캐스팅 또는 조성물을 기관에 전사하기 위한 임의의 다른 방법에 의해 적용될 수 있다.

- [0084] 따라서, 본 발명은 또한 코팅의 제공 방법, 바람직하게는 물체의 적어도 일부, 예를 들어 운송 차량의 표면의 코팅의 제공 방법으로서, 본 발명에 따른 코팅 조성물을 물체의 적어도 일부, 예를 들어 운송 차량의 외부 표면에 적용하고, 적용된 코팅 조성물을 통상적으로 5 내지 180 °C, 바람직하게는 5 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 5 내지 100 °C 범위의 온도에서 경화시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 경화 단계는 유리하게는 중간 온도, 예를 들어 60 내지 80 °C 또는 심지어 40 °C 이하의 온도 또는 주위 온도에서 수행될 수 있다.
- 본 발명의 가교성 조성물은 마찬가지로 예를 들어 접착제, 복합재, 실란트 및 잉크와 같은 비-코팅 적용에 사용될 수 있다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0085] 실시예
- [0086] 폴리아크릴레이트 폴리올 (수지 A) 은 하이드록시 에틸 메타크릴레이트, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 및 스티렌의 혼합물의 중합으로부터 제조되었다. 수지 A 는 135 mg KOH/g 의 하이드록실가 (비휘발성 함량에 대하여), 1 mg KOH/g 의 산가 (비휘발성 함량에 대하여), M_n 3,100 및 M_w 1,650 (GPC, 폴리스티렌 표준) 을 가졌다. 폴리아크릴레이트 폴리올을 부틸 아세테이트에 용해시켜 74 중량% 의 비휘발성 함량을 갖는 용액을 수득하였다.
- [0087] SETATHANE[®] D 1150 은 155 mg KOH/g 의 하이드록실가 및 < 2 mg KOH/g 의 산가를 갖는 allnex 가 공급하는 캐스터 오일 기반 폴리올이다.
- [0088] TINUVIN[®] 292 는 2 가지 활성 3차 아민 성분의 혼합물이다: 비스(1,2,3,6,6-펜트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 및 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트. TINUVIN[®] 1130 은 벤조트리아졸 기반 UV 흡수제이다.
- [0089] TOLONATE[®] HDT-LV 는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기반 삼량체이다.
- [0090] NOURACID[®] LE80 은 아마인 오일 지방산이다.
- [0091] FINMA-SORB[®] 430 은 Finma Chemie GmbH 가 공급하는 분자체이다.
- [0092] Barytes EWO 는 Sachtleben Chemie GmbH 가 공급하는 바륨 설페이트 중량제이다.
- [0093] R-KB-2 는 Sachtleben Chemie GmbH 가 공급하는 Sachtleben R-KB-2 안료(이산화 티타늄) 이다.
- [0094] DBTL 은 TINSTAB[®] BL 277 의 명칭으로 시판되는 디부틸 주석 디라우레이트 기반 촉매이다.
- [0095] 이염기성 에스테르는 디메틸숙시네이트, 디메틸글루타레이트 및 디메틸아디페이트의 혼합물이다.
- [0096] SOLVESSO[®] 100 은 ExxonMobil Chemicals 에서 구입한 방향족 탄화수소 C9 의 혼합물이다.
- [0097] BYK[®] 315N 은 페녹시에탄올 및 2-메톡시-1-메틸에틸 아세테이트 중 폴리에스테르 개질된 폴리메틸 알킬 실록산의 용액이다.
- [0098] BYK[®] A 501 은 실리콘을 함유하지 않는 발포제-파괴 중합체의 용액이다.
- [0099] BYK[®] A 530 은 발포제-파괴 중합체 및 폴리실록산의 용액이다.
- [0100] LANKROMARK[™] LE 527 은 트리스-알킬포스파이트 기반 산화 방지제이다.
- [0101] 탭 프리(tack free) 건조 시간은 다음과 같이 결정되었다: 기후 환경 (22 °C, 60% 상대 습도) 에서 면봉을 건조 코팅에 위치시키고, 1 kg 의 무게를 면봉에 10 초 동안 가하고, 무게를 제거하고 면봉을 제거하였다. 가교성 조성물을 적용한 후 시간의 함수로서 이 절차를 반복하였다. 면봉이 자국을 남기지 않았을 때의 코팅을 탭 프리라고 하였다. 이 시간은 탭 프리 시간으로서 기록되었다.
- [0102] 가용 시간 및 작업 시간의 결정을 위해, 분무 전의 반응 페인트의 점도를 DIN 53211 에 따라 DIN 흐름 컵 4 를 사용하여 시간으로 측정하고 초 단위로 표시하였다. 작업 시간 (+2) 은 점도가 초기 점도에 비해 2 초 증가

할 때까지 필요한 시간이다. 작업 시간 (+4) 은 점도가 초기 점도에 비해 4 초 증가할 때까지 필요한 시간이다. 가용 시간은 점도가 초기 점도에 비해 두 배가 될 때까지 필요한 시간이다.

[0103] 페르소 경도는 23℃, 및 55 +/- 5% 상대 습도에서 기후 방에서 측정되었다. 경도는 ASTM D 4366 에 규정된 바와 같이 펜듈럼 acc. 페르소로 측정되었다.

[0104] 쇼어 D 경도는 ISO 868 2003 에 따라 결정되었다.

[0105] 실시예 1 내지 4 및 비교예 C1 및 C2

[0106] 표 1 에 나타낸 바와 같은 2 가지 성분을 제조한 후 이들을 혼합함으로써 클리어코트 제형을 제조하였다. 양은 그래프로 명시된다. 각 조성물에 대해, NCO/OH 비는 1.1 로 일정하게 유지되었고 DBTL 촉매의 수준은 모든 제형에 대하여 총 수지 고체 (수지 A 의 비휘발성 부분 + 이소시아네이트 성분) 에서 0.075% 였다. 모두 동일한 물 수준 및 동일한 물 농도에서 4 가지 3차 산을 시험하고 (실시예 1-4) 1차 산 및 짝산과 비교하였다 (실시예 C1 및 C2).

[0107] 동일한 건조 층 두께로 드로우-다운 적용하여 제형을 유리에 적용하고 실온에서 건조시켰다.택 프리 시간을 결정하였다; RT 에서 1 일 후 페르소 경도 및 가용 시간 및 작업 시간을 측정하였다.

[0108] 표 1*

실시예	1	2	3	4	C1	C2
성분 1						
수지 A	89.3	89.3	89.3	89.3	89.3	89.3
이염기성 에스테르	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
부틸 아세테이트	10.9	11.1	14.3	8.7	11.4	7.4
Solvesso 100	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
Tinuvin 1130	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Tinuvin 292	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BYK-315N	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DBTL**	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
아비에트산 ^a	6.61					
2,2-디메틸부티르산 [#]		8.37				
1-메틸-1-시클로헥산카복실산 ^b			2.05			
2,2-디메틸프로피온산 [#]				7.36		
아세트산 [#]					4.33	
벤조산 [#]						8.80
성분 2						
Tolonate HDT-LV	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6
부틸 아세테이트	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
자일렌	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4

* 모든 값은 그래 단위임 /** 부틸 아세테이트 중 1 종량% 용액 /[#] 부틸 아세테이트 중 10 종량% 용액 /^a 부틸 아세테이트 중 33 종량% 용액 /^b 부틸 아세테이트 중 50 종량% 용액.

[0109]

[0110] 결과를 표 2 에 나타냈다. 가용 시간-건조 비는 상기 명시된 바와 같이 측정된 가용 시간과 택 프리 시간 사이의 비이다.

[0111] 데이터는 본 발명에 따른 조성물이 비교예 C1 의 조성물에 비해 훨씬 개선된 가용 시간 - 건조 비, 작업 시간 및 초기 경도를 나타낸다는 것을 명확하게 보여준다. 또한, 본 발명에 따른 조성물은 비교예 C2 의 조성물에 비해 유사하거나 개선된 작업 시간 및 유사하거나 개선된 초기 경도와 훨씬 개선된 가용 시간 - 건조 비를 나타낸다. 결론적으로, 표 2 의 데이터는 본 발명에 따른 조성물이 상당히 개선되어 보다 균형 잡힌 코팅이 수득된다는 것을 보여준다.

[0112] 표 2

	1	2	3	4	C1	C2
가용 시간 - 건조 비	0.77	0.85	0.81	0.68	0.51	0.43
작업 시간 (+2) (min)	43	40	28	18	12	18
페르소 정도*	206	213	231	205	189	216

* 1 일 후 정도; 주위 온도에서 경화

[0113]

[0114] 실시예 5 및 6 및 비교예 C3 및 C4

[0115] 상기 실시예와 유사하게, 3차 산 이외에 또한 착화제 e)로서 $C-(CH_2OC(=O)CH_2CH_2SH)_4$ 를 포함하는 조성물을 제조하였다. 클리어코트 제형을 표 3에 나타낸 바와 같이 제조하였다. NCO/OH 비는 1.1로 일정하게 유지되었고 DBTL 촉매의 수준은 모든 제형에 대하여 총 수지 고체 (수지 A + 이소시아네이트 성분)에서 0.15%였다. 모두 동일한 물 수준 및 동일한 물 농도에서 4가지 3차 산을 시험하고 (실시예 5-6) 1차 산 및 짝산과 비교하였다 (실시예 C3 및 C4). 동일한 건조 층 두께로 드로우-다운 적용하여 제형을 유리에 적용하고 실온에서 건조시켰다. 택 프리 시간을 측정하고 1시간 30분 60℃ 경화 후 페르소 정도를 측정하였다. 또한, 작업 시간 (+2) 및 작업 시간 (+4)을 결정하였다.

[0116] 표 3*

	5	6	C3	C4
성분 1				
수지 A	89.3	89.3	89.3	89.3
이염기성 에스테르	0.9	0.9	0.9	0.9
부틸 아세테이트	15.3	15.2	15.6	8.2
Solvesso 100	5.8	5.8	5.8	5.8
Tinuvin 1130	1.5	1.5	1.5	1.5
Tinuvin 292	0.5	0.5	0.5	0.5
BYK-315N	0.5	0.5	0.5	0.5
DBTL**	1.5	1.5	1.5	1.5
$C-(CH_2OC(=O)CH_2CH_2SH)_4^{**}$	0.6	0.6	0.6	0.6
아세트산 ^a			0.86	
벤조산*				8.71
2,2-디메틸프로피온산 ^a	1.46			
2,2-디메틸부티르산 ^a		1.66		
성분 2				
Tolonate HDT-LV	32.6	32.6	32.6	32.6
부틸 아세테이트	7.7	7.7	7.7	7.7
자일렌	15.4	15.4	15.4	15.4

* 모든 값은 그램 단위임 / ** 부틸 아세테이트 중 10 중량% 용액 / ^a 부틸 아세테이트 중 50 중량%

용액

[0117]

[0118] 결과를 표 4에 나타냈다. 작업 시간 (+4) / 건조 시간 비는 상기 명시된 바와 같이 측정된 작업 시간 (+4)과 택 프리 시간 사이의 비이다.

[0119] 데이터는 본 발명에 따른 조성물이 비교예 C3에 비해 훨씬 개선된 작업 시간 및 초기 경도를 나타낸다는 것을 명확하게 보여준다. 또한, 본 발명에 따른 조성물은 비교예 C4에 비해 매우 훨씬 개선된 작업 시간 (+4) - 건조 시간 비, 개선된 작업 시간 및 유사한 초기 경도를 나타낸다. 결론적으로, 표 4의 데이터는 본 발명에 따른 실시예가 상당히 개선되어 보다 균형 잡힌 코팅이 수득된다는 것을 보여준다.

표 4

	5	6	C3	C4
작업 시간 (+4) / 건조 시간 비	0.51	0.51	0.49	0.40
작업 시간 (+2) (min)	29	36	25	29
페르소 정도*	161	158	149	164

* 60 °C 1 시간 30 분 후 정도

실시예 7 및 8 및 비교예 C5-C7

비교예 C5 - C7 및 실시예 7 - 8 은 본 발명에 따른 조성물이 또한 착색된 시스템 및 다른 적용에서 유리하다는 것을 입증한다. 표 5 의 성분 1 의 모든 성분을 함께 첨가하고 입자 크기가 < 10 μm 가 될 때까지 분쇄하였다. 혼합물을 진공 하에 탈기시켰다. 성분 2 를 첨가하고, 혼합하고, 경화성 혼합물을 붓고 평평하게 하였다. 쇼어 경도를 결정하고 외관을 시각적으로 판단하였다.

표 5*

	7	8	C5	C6	C7
성분 1					
Setathane D 1150	127.06	126.25	125.63	125.53	124.75
2,2-디메틸프로피온산	2.28				
3-하이드록시-2,2-디메틸프로피온산		2.63			
2-에틸헥산산			3.19		
이소노난산				3.5	
Nouracid LE80					6.12
Finmasorb 430	24.84	24.96	25.02	25.00	24.82
Barytes EWO	133.83	134.47	134.78	134.67	133.71
R-KB-2	20.49	20.59	20.64	20.62	20.48
BYK A 501	1.05	1.05	1.05	1.05	1.04
BYK A 530	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
n-C ₁₂ H ₂₅ SH	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
캐스터 오일 중 2% DBTL 용액	7.62	7.58	7.53	7.53	7.48
성분 2					
Tolonate HDT-LV2	81.95	82.19	101.34	81.01	81.60

* 모든 값은 그램 단위임

바닥재 적용과 같은 일부 적용에서, 아세트산과 같은 저 분자량 산의 사용은 비교적 높은 증기압, 거의 0 의 VOC 및 냄새로 인해 바람직하지 않다. 따라서, 훨씬 높은 비점을 갖는 다른 산을 비교예로서 시험하였다.

다시, 표 6 의 데이터는 본 발명의 3차 산의 사용이 1차 또는 2차 산을 함유하는 비교예에 비해 훨씬 양호한 균형 잡힌 코팅, 즉 보다 높은 쇼어 D 정도 및 보다 양호한 외관을 야기함을 보여준다.

표 6

	7	8	C5	C6	C7
48 시간 후 쇼어 D 정도	40	42	35	35	36
외관	+	++	--	-	+/-

실시예 9

410.3 g 의 수지 A, 부틸 아세테이트 중 6.14 g 의 10 wt% C-(CH₂OC(=O)CH₂CH₂SH)₄ 용액, 부틸 아세테이트 중 28.01 g 의 10 wt% 2,2-디메틸프로피온산 용액 및 1.97 g 의 산화 방지제 LANKROMARK™ LE 527 를 혼합하여 조성물 (수지 B) 를 제조하였다.

이어서, 이 수지 B 의 50 중량% 를 표 7 에 언급된 바와 같이 성분 1 의 다른 성분과 추가로 혼합한 다음, 성분 2 와 혼합하고 실시예 5 와 동일한 방식으로 시험하였다. t=0 에 대한 결과를 표 8 에 나타냈다.

[0132] 수지 B 의 나머지 50 중량% 를 밀폐 용기에 50 ℃ 에서 1 개월 동안 저장한 다음 성분 1 의 다른 성분 (표 7) 과 혼합한 다음 성분 2 (표 7) 와 혼합하고 동일한 방식으로 시험하였다. t=0 에서 수지 B 에 대해 수득된 결과와 유사한 결과가 수득되었다.

[0133] 이 실시예 9 는 본 발명에 따른 결합제가 안정하고 장기간 저장 후에도 그 특성을 유지함을 보여준다.

[0134] 표 7

	9
성분 1	
수지 B	223.2
Tinuvin 1130	3.8
Tinuvin 292	1.3
Byk-315N	1.2
DBTL (부틸 아세테이트 중 10%)	3.8
이염기성 에스테르	2.2
자일렌	25.7
부틸 아세테이트	19.9
성분 2	
Tolonate HDT-LV	88.3
자일렌	37.8

[0135]

[0136] 표 8

	9 (t=0)	9 (50 °C 1 개월 후)
가용 시간 - 건조 비	1.5	1.5
작업 시간 (+2) (min)	61	62

[0137]