



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월17일
(11) 등록번호 10-2664171
(24) 등록일자 2024년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 18/40 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)
 C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/64 (2006.01)
 C08G 18/78 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01)
 C08G 63/60 (2006.01) C09D 175/06 (2006.01)
 C09J 175/06 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C08G 18/40 (2013.01)
 C08G 18/088 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7003789
 (22) 출원일자(국제) 2018년06월22일
 심사청구일자 2021년06월21일

(85) 번역문제출일자 2020년02월07일
 (65) 공개번호 10-2020-0028978
 (43) 공개일자 2020년03월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2018/039038
 (87) 국제공개번호 WO 2019/010018
 국제공개일자 2019년01월10일

(30) 우선권주장
 62/529,873 2017년07월07일 미국(US)
 (뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
 JP08003297 A*
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 49 항

(73) 특허권자
 스테판 컴파니
 미국 60062 일리노이주 노스브룩 스코키 불러바드 1101

(72) 발명자
 오브라이언 마이클 에드워드
 미국 60030 일리노이주 헤인즈빌 이스트 리틀턴 트레일 208
 야노스 제프리 알
 미국 60002 일리노이주 안티오크 블루 헤런 서클 1191
 윈 스콧
 미국 60089 일리노이주 버팔로 그로브 리버 오크스 서클 이스트 9

(74) 대리인
 김진희, 김태홍

(54) 발명의 명칭 폴리우레탄 적용을 위한 저점도 폴리올

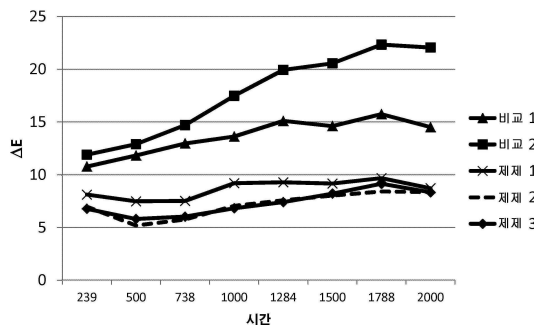
심사관 : 정태광

(57) 요약

폴리우레탄 조성물에 사용하기 위한 락티드계 랜덤 폴리에스테르 폴리올이 개시된다. 폴리에스테르 폴리올은 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 범위의 OH가를 가지며, 1 이상의 폴리카르복실산, 1 이상의 락티드 및 1 이상의 폴리알코올의 반응 생성물이다. 폴리에스테르 폴리올을 2성분 폴리우레탄 조성물의 B측에 제제화하여, 개선된 경도 및 내용매성과 낮은 VOC 함량을 갖는 폴리우레탄을 얻을 수 있다. 이 폴리우레탄 조성물은 폴리우레탄 코팅 적용에 특히 적합하다.

대표도

폴리올 개요: ΔE



(52) CPC특허분류

C08G 18/42 (2013.01)
C08G 18/428 (2013.01)
C08G 18/4283 (2013.01)
C08G 18/64 (2013.01)
C08G 18/7831 (2013.01)
C08G 18/792 (2013.01)
C08G 63/60 (2013.01)
C09D 175/06 (2013.01)
C09J 175/06 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

W02008139841 A1
JP2010065157 A
JP2005500415 A
JP평성10330470 A
JP평성06306133 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

62/622,228 2018년01월26일 미국(US)
62/672,182 2018년05월16일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 10 ~ 59 중량%의, 선형 또는 분지형 지방족 또는 방향족 이산, 지환족 이산, 2 이상의 작용가를 갖는 폴리카르복실산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 1 이상의 폴리카르복실산, 또는 그의 무수물, 할라이드, 알킬 에스테르 또는 락톤 유도체;

(b) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 5 ~ 28 중량%의, 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

(c) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 29 ~ 80 중량%의, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 레조르시놀, 히드로퀴논, 산화에틸렌, 산화프로필렌 또는 이들의 조합의 축합에 의해 유도되는 폴리(옥시알킬렌) 폴리올, 글리세롤, 디글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화된 트리메틸올프로판, 프로폭실화된 트리메틸올프로판, 수크로오스, 글루코오스, 프락토오스, 소르비톨, 만니톨, 및 이들의 조합 중 하나 이상으로부터 선택되는 1 이상의 폴리알코올

의 반응 생성물을 포함하는 랜덤 폴리에스테르 폴리올로서,

10.0 mg KOH/g 이하의 산가, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 OH가, 2 ~ 6의 작용가, 및 25℃에서 500 cps 내지 15,000 cps 미만의 점도를 갖는 랜덤 폴리에스테르 폴리올.

청구항 2

◆청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 폴리알코올은 네오펜틸 글리콜 및 트리메틸올프로판을 포함하는 것인 랜덤 폴리에스테르 폴리올.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 이상의 폴리카르복실산은 글루타르산, 아디프산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 세바스산, 피멜산, 옥타이산, 도데칸이산, 아젤라산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 시트르산, 이소시트르산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물 및 피로멜리트산 무수물로부터 선택되는 것인 랜덤 폴리에스테르 폴리올.

청구항 4

◆청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리카르복실산은 아디프산인 랜덤 폴리에스테르 폴리올.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 락티드는 D-락티드, L-락티드, 메조-락티드, 라세미 락티드, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 랜덤 폴리에스테르 폴리올.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리알코올 대 락티드의 중량비가 10:1 ~ 0.7:1, 또는 5:1 ~ 1.1:1인 랜덤 폴리에스테르 폴리올.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 생성물은 천연 오일을 추가로 포함하는 것인 랜덤 폴리에스테르 폴리올.

청구항 9

폴리우레탄 조성물을 제조하기 위한 폴리에스테르 폴리올 블렌드로서, 폴리에스테르 폴리올 블렌드는

(a) (i) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 10 ~ 59 중량%의, 선형 또는 분지형 지방족 또는 방향족 이산, 지환족 이산, 2 이상의 작용가를 갖는 폴리카르복실산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 1 이상의 폴리카르복실산, 이의 유도체, 또는 이들의 조합;

(ii) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 5 ~ 28 중량%의, 1 이상의 락티드, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

(iii) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 29 ~ 80 중량%의, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 레조르시놀, 히드로퀴논, 산화에틸렌, 산화프로필렌 또는 이들의 조합의 축합에 의해 유도되는 폴리(옥시알킬렌) 폴리올, 글리세롤, 디글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화된 트리메틸올프로판, 프로폭실화된 트리메틸올프로판, 수크로오스, 글루코오스, 프룩토오스, 소르비톨, 만니톨, 및 이들의 조합 중 하나 이상으로부터 선택되는 1 이상의 폴리알코올

의 반응 생성물을 포함하는 랜덤 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 OH가, 2 ~ 6의 작용가, 및 25℃에서 500 cps 내지 15,000 cps 미만의 점도를 갖는 랜덤 폴리에스테르 폴리올;

(b) 임의로, 폴리에스테르 폴리올 블렌드의 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 1 이상의 옥사졸리딘, 또는 1 이상의 케티민 수지; 및

(c) 임의로, 2 이상의 활성 수소기를 갖는 1 이상의 추가 성분

을 포함하며, 폴리우레탄 조성물은 코팅, 접착제, 실란트, 또는 엘라스토머인, 상기 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 10

◆청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제9항에 있어서, 폴리알코올은 네오펜틸 글리콜 및 트리메틸올프로판을 포함하는 것인 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 1 이상의 폴리카르복실산은 글루타르산, 아디프산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 세바스산, 피멜산, 옥탄이산, 도데칸이산, 아젤라산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 시트르산, 이소시트르산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물 및 피로멜리트산 무수물로부터 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 12

◆청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제11항에 있어서, 폴리카르복실산은 아디프산인 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서, 락티드는 D-락티드, L-락티드, 메조-락티드, 라세미 락티드, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 14

제9항 또는 제10항에 있어서, 폴리알코올 대 락티드의 중량비가 10:1 ~ 0.7:1, 또는 5:1 ~ 1.1:1인 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 15

삭제

청구항 16

제9항 또는 제10항에 있어서, 1 이상의 추가 성분은 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 아크릴 폴리올, 아민 폴리올, 폴리카프로락톤, 실리콘, 히드록실 함유 티오에테르, 아스파르트 수지 및 케티민 수지로부터 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 17

제9항 또는 제10항에 있어서, 랜덤 폴리에스테르 폴리올은 폴리에스테르 폴리올 블렌드의 30 ~ 95 중량%를 구성하는 것인 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 18

제9항 또는 제10항에 있어서, 옥사졸리딘은 폴리에스테르 폴리올 블렌드 중에, 폴리에스테르 폴리올 블렌드의 0 중량% 초과 내지 60 중량%의 양으로 존재하는 것인 폴리에스테르 폴리올 블렌드.

청구항 19

A측 및 B측을 포함하는 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물로서, B측은

- (1) (a) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 10 ~ 59 중량%의 폴리카르복실산, 이의 유도체, 또는 이들의 조합;
- (b) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 5 ~ 28 중량%의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및
- (c) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 29 ~ 80 중량%의 1 이상의 폴리알코올

의 반응 생성물인 랜덤 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 OH가, 2 ~ 6의 작용가, 및 25°C에서 500 cps 내지 15,000 cps 미만의 점도를 갖는 랜덤 폴리에스테르 폴리올; 및

- (2) 임의로, B측의 총 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 1 이상의 옥사졸리딘 또는 1 이상의 케티민 수지를 포함하고, A측은 0.9:1 ~ 1.3:1의 NCO 대 OH 기의 비율을 제공하는 양으로 1 이상의 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물.

청구항 20

◆청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제19항에 있어서, 200 g/리터 미만의 VOC 함량을 갖는 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, NCO 대 OH 기의 비율은 1.05:1인 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물.

청구항 22

◆청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제19항 또는 제20항에 있어서, 폴리이소시아네이트는, 3의 공칭 작용가(nominal functionality) 및 23 중량%의 NCO 함량을 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 또는 뷰렛인 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물.

청구항 23

제19항 또는 제20항에 있어서, 랜덤 폴리에스테르 폴리올 반응 생성물은 B측의 30 ~ 95 중량%를 구성하는 것인 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물.

청구항 24

가교 폴리우레탄 조성물로서,

(a) 1 이상의 방향족 또는 지방족 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합;

(b) (i) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 10 ~ 59 중량%의 1 이상의 폴리카르복실산, 이의 유도체, 또는 이들의 조합;

(ii) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 5 ~ 28 중량%의 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

(iii) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 29 ~ 80 중량%의 1 이상의 폴리알코올

의 반응 생성물인 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 OH가, 2 ~ 6의 작용기, 및 25℃에서 500 cps 내지 15,000 cps 미만의 점도를 갖는 폴리에스테르 폴리올;

(c) 임의로, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합과 반응성인 작용기를 갖는 1 이상의 추가 성분; 및

(d) 임의로, (b), (c) 및 (d)의 합한 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 옥사졸리딘

의 반응 생성물을 포함하고, 60 이상의 쇼어 D 경도를 갖는 가교 폴리우레탄 조성물.

청구항 25

◆청구항 25은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제24항에 있어서, 60 진동(oscillation) 초과인 쾨니크 경도(Koenig hardness)를 갖는 가교 폴리우레탄 조성물.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 7월 7일에 제출된 미국 가출원 제62/529,873호, 및 2018년 1월 26일에 제출된 미국 가출원 제 62/622,228호, 및 2018년 5월 16일에 제출된 미국 가출원 제62/672,182호를 우선권으로 주장한다. 상기 언급된 가출원들의 전체 내용은 본원에 참조로 인용된다.

배경 기술

[0003] 본 발명의 기술은 락티드계 폴리에스테르 폴리올, 및 락티드계 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다.

[0004] 폴리우레탄은 다양한 기재, 예컨대 플라스틱, 목재, 유리, 금속 및 콘크리트에 대한 코팅을 포함하여 광범위한 분야에서 사용되어 왔다. 이러한 폴리우레탄 코팅에 있어 중요한 특성으로는 내마모성 및 내화학성과 경도가 있다. 폴리우레탄 코팅을 제조하는 데 사용되는 폴리에스테르 폴리올 수지는 흔히 25°C에서 15,000 cps 초과인 점도를 가지므로, 폴리우레탄 코팅 조성물로의 제제화 및 취급을 용이하게 하기 위해서 수지의 점도를 감소시키는 용매가 필요하다.

[0005] 최근에, 환경으로 방출되는 휘발성 유기 화합물(VOC)의 양을 감소시키는 것이 더욱 강조되고 있다. VOC를 제한하는 보다 엄격한 규정이 제안되어 있어, 폴리에스테르 수지 및 이러한 수지를 사용하는 폴리우레탄 조성물로부터 용매를 제한하거나 배제하는 것이 중요해지고 있다.

[0006] 감소된 점도, 예컨대 25°C에서 15,000 cps 미만의 점도를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 제공함으로써, 폴리우레탄 제제화 및 적용에서 폴리에스테르 폴리올의 사용을 용이하게 하는 용매를 포함할 필요성을 감소시키거나 배제하는 것에 대한 요구가 당업계에 남아있다.

[0007] 또한, 폴리우레탄 조성물에 사용될 경우에, 용매계 폴리에스테르 폴리올과 비교하여 동등하거나 개선된 물성을 제공할 수 있는 저-VOC 또는 VOC-무함유 폴리에스테르 폴리올에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

[0008] 한 양태에서, 본 발명의 기술은 (a) 1 이상의 폴리카르복실산, 또는 이의 무수물, 할라이드, 알킬 에스테르 또는 락톤 유도체; (b) 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및 (c) 1 이상의 폴리알코올의 반응 생성물을 포함하는 락티드계 랜덤 폴리에스테르 폴리올로서, 10 mg KOH/g 이하의 산가 및 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 히드록실가를 갖는 랜덤 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다.

[0009] 추가의 양태에서, 본 발명의 기술은 폴리우레탄 조성물을 제조하기 위한 폴리에스테르 폴리올 블렌드로서,

[0010] (a) (i) 1 이상의 폴리카르복실산;

[0011] (ii) 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

[0012] (iii) 1 이상의 폴리알코올

[0013] 의 반응 생성물을 포함하는 랜덤 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 히드록실가를 갖는 랜덤 폴리에스테르 폴리올;

[0014] (b) 임의로, 폴리에스테르 폴리올 조성물의 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 1 이상의 옥사졸리딘; 및

[0015] (c) 임의로, 이소시아네이트기와 반응성인 작용기를 갖는 1 이상의 추가 성분

[0016] 을 포함하는 상기 폴리에스테르 폴리올 블렌드에 관한 것이다.

[0017] 또 다른 양태에서, 본 발명의 기술은 폴리우레탄 조성물을 제조하기 위한 폴리에스테르 폴리올 블렌드로서,

[0018] (a) (i) 1 이상의 폴리카르복실산;

[0019] (ii) 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

[0020] (iii) 1 이상의 폴리알코올

[0021] 의 반응 생성물을 포함하는 랜덤 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 히드록실

가를 갖는 랜덤 폴리에스테르 폴리올;

[0022] (b) 임의로, 폴리에스테르 폴리올 조성물의 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 1 이상의 케티민 수치; 및

[0023] (c) 임의로, 이소시아네이트기와 반응성인 작용기를 갖는 1 이상의 추가 성분

[0024] 을 포함하는 상기 폴리에스테르 폴리올 블렌드에 관한 것이다.

[0025] 다른 양태에서, 본 발명의 기술은 A측 및 B측을 포함하는 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물로서, B측은

[0026] (1) (a) 1 이상의 폴리카르복실산;

[0027] (b) 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

[0028] (c) 1 이상의 폴리알코올

[0029] 의 반응 생성물인 랜덤 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 OH가를 갖는 랜덤 폴리에스테르 폴리올; 및

[0030] (2) 임의로, B측의 총 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 1 이상의 옥사졸리딘

[0031] 을 포함하고, A측은 1 이상의 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0032] 다른 양태에서, 본 발명의 기술은 A측 및 B측을 포함하는 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물로서, B측은

[0033] (1) (a) 1 이상의 폴리카르복실산;

[0034] (b) 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

[0035] (c) 1 이상의 폴리알코올

[0036] 의 반응 생성물인 랜덤 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 OH가를 갖는 랜덤 폴리에스테르 폴리올; 및

[0037] (2) 임의로, B측의 총 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 1 이상의 케티민 수치

[0038] 를 포함하고, A측은 1 이상의 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0039] 또 다른 양태에서, 본 발명의 기술은 가교 폴리우레탄 조성물로서,

[0040] (a) 1 이상의 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합;

[0041] (b) (i) 1 이상의 폴리카르복실산;

[0042] (ii) 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

[0043] (iii) 1 이상의 폴리알코올

[0044] 의 반응 생성물인 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 약 1100 mg KOH/g 이하의 OH가를 갖는 폴리에스테르 폴리올;

[0045] (c) 임의로, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합과 반응성인 작용기를 갖는 1 이상의 추가 성분; 및

[0046] (d) 임의로, (b), (c) 및 (d)의 합한 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 옥사졸리딘

[0047] 의 반응 생성물을 포함하는 가교 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다.

[0048] 또 다른 양태에서, 본 발명의 기술은 가교 폴리우레탄 조성물로서,

[0049] (a) 1 이상의 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합;

[0050] (b) (i) 1 이상의 폴리카르복실산;

[0051] (ii) 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

- [0052] (iii) 1 이상의 폴리알코올
- [0053] 의 반응 생성물인 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 약 1100 mg KOH/g 이하의 OH가를 갖는 폴리에스테르 폴리올;
- [0054] (c) 임의로, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합과 반응성인 작용기를 갖는 1 이상의 추가 성분; 및
- [0055] (d) 임의로, (b), (c) 및 (d)의 합한 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 케티민
- [0056] 의 반응 생성물을 포함하는 가교 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은 2000 시간에 걸쳐 UV 노출 후, 시판의 코팅 제제에 대한 본 발명의 기술의 폴리우레탄 제제의 색 안정성을 비교하는 그래프이다.
- 도 2는 2000 시간에 걸쳐 UV 노출 후, 본 발명의 기술의 폴리우레탄 제제 및 시판의 코팅 제제의 광택 수준을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 2000 시간에 걸쳐 UV 노출 후, 본 발명의 기술의 폴리우레탄 제제 및 시판의 코팅 제제의 색 안정성을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 2000 시간에 걸쳐 UV 노출 후, 본 발명의 기술의 폴리우레탄 제제 및 시판의 코팅 제제의 광택 수준을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 2000 시간에 걸쳐 UV 노출 후, 본 발명의 기술의 폴리우레탄 코팅 제제 및 시판의 코팅 제제에 대한 Δb^* 수준을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 본원에 사용된 용어 "작용가"는 분자 내의 반응성 기, 예컨대 히드록실기의 수를 의미한다.
- [0059] 본원에 사용된 용어 "히드록실가" 또는 "OH가" 또는 "OHV"는 일반적으로 mg KOH/g, 즉, 1 g의 물질 중 히드록실기와 등가인 수산화칼륨의 밀리그램 수로 나타내는, 히드록실기의 농도의 정량적 측정치를 가리킨다.
- [0060] 본원에 사용된 용어 "락티드"는 락트산의 환형 디에스테르를 지칭하고, 모든 입체 이성질체 형태(L-락티드, D-락티드, 메조-락티드, 라세미 락티드), 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0061] 본원에 사용된 용어 "락트산"은 2-히드록시프로피온산을 가리킨다. "락트산 유도체"는 락트산, 락트산 에스테르 및 락트산 할라이드의 염 형태를 포함한다.
- [0062] 본원에 사용된 용어 "다가 알코올"또는 "폴리알코올"은 디올, 트리올, 및 3 초과와 평균 작용가를 갖는 높은 작용가의 히드록실 함유 화합물을 포함한다.
- [0063] 본원에 사용된 용어 "폴리카르복실산"은 디카르복실산, 트리카르복실산, 및 3 초과와 카르복실산기를 갖는 높은 작용가의 카르복실산을 포함한다. "폴리카르복실산 유도체"는 무수물, 할라이드, 락톤 및 알킬 에스테르를 포함한다.
- [0064] 본원에 사용된 용어 "폴리에스테르 폴리올"은 에스테르 결합을 갖는 폴리올을 의미한다.
- [0065] 본원에 사용된 용어 "작은 양" 또는 "저-VOC"는 총 휘발성 물질 분석을 위한 EPA 방법 24에 따라 측정될 때 200 g/리터 미만, 또는 150 g/리터 미만, 또는 125 g/리터 미만인, 폴리우레탄 조성물 중 휘발성 유기 화합물의 양을 가리킨다.
- [0066] 본 발명의 기술을 하나 이상의 바람직한 실시양태와 관련하여 설명할 것이나, 이 기술이 이러한 특정 실시양태로만 한정되지 않는다는 것을 당업자는 이해할 것이다. 반대로, 본 발명의 기술은 첨부된 청구범위의 사상 및 범주 내에 포함될 수 있는 모든 대안에, 변형예 및 균등 내용을 포함한다.
- [0067] 본 발명의 기술은, 1 이상의 폴리카르복실산, 또는 이의 무수물, 할라이드, 알킬 에스테르, 또는 락톤 유도체, 및 1 이상의 다가 알코올(폴리알코올)과 반응된 락티드 또는 락트산, 또는 이의 유도체의 반응 생성물인 락티드계 랜덤 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 폴리에스테르 폴리올은 폴리우레탄 조성물, 예컨대 폴리우레탄 코팅,

접착제, 실란트, 엘라스토머 또는 폼 적용을 위한 폴리우레탄 조성물에 사용될 수 있다. 본 발명의 기술은 또한 락티드계 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 조성물, 및 이 폴리우레탄 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 코팅을 포함한다.

[0068] 폴리에스테르 폴리올

[0069] 본 발명의 기술의 락티드계 랜덤 폴리에스테르 폴리올은 1 이상의 락티드, 또는 락트산 또는 이의 유도체, 1 이상의 폴리카르복실산, 또는 이의 무수물, 할라이드, 알킬 에스테르, 또는 락톤 유도체, 및 1 이상의 폴리알코올을 반응시킴으로써 단일 단계로 제조된다.

[0070] 락티드 성분

[0071] 락티드는 락트산의 이량체 환형 에스테르이고, 3가지 광학 이성질체, 즉, 2개의 L-락트산 분자로부터 형성된 L-락티드, 2개의 D-락트산 분자로부터 형성된 D-락티드, 및 L-락트산과 D-락트산으로부터 형성된 메조-락티드로서 존재한다. 라세미 락티드는 L-락티드와 D-락티드의 혼합물이다. 본원에서 사용된 락티드는 순수한 L-락티드, 순수한 D-락티드, 메소 (DL)-락티드, 또는 이들의 라세미 혼합물일 수 있다. 락티드는 여러 공급 업체로부터 시판되고 있다. 폴리에스테르 폴리올의 제조에 사용하기에 적합한 한가지 시판의 락티드는 Corbion으로부터 입수 가능한 락티드인 PURALACT[®] B3이다. 대안적으로, 락트산 또는 락트산 유도체, 예컨대 락트산 염은 락티드 성분으로서 단독으로 또는 락티드와 조합되어 사용될 수 있다. 폴리에스테르 폴리올 중 락티드 또는 락트산의 양은, 폴리에스테르 폴리올을 형성하는 성분들의 총 중량을 기준으로 약 1 ~ 약 40 중량%, 대안적으로 약 1 ~ 약 35 중량%, 대안적으로 약 5 ~ 약 35 중량%, 대안적으로 약 5 ~ 약 28 중량%일 수 있다.

[0072] 폴리카르복실산 성분

[0073] 폴리카르복실산 성분은 지방족, 지환족 및/또는 방향족일 수 있으며, 1 이상의 디카르복실산, 트리카르복실산, 고작용가의 카르복실산, 또는 이러한 산들의 혼합물을 포함한다. 적합한 디카르복실산은 카르복시기에 함유된 탄소 원자를 포함하여 4 ~ 22 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 이산, 지환족 이산, 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 총 8 ~ 16 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 디카르복실산을 포함한다. 이들 디카르복실산의 유도체, 예컨대 무수물, 할라이드, 락톤 또는 이산의 알킬 에스테르가 또한 본 발명의 기술에서 이용될 수 있다. 바람직한 지방족 디카르복실산은 4 ~ 16 개의 탄소 원자, 대안적으로 6 ~ 12 개의 탄소 원자를 갖는 이산이다. 디카르복실산의 대표적인 예는 글루타르산, 아디프산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 세바스산, 피멜산, 옥탄디온산, 도데칸이산, 아젤라산, 프탈산, 테레프탈산 및 이소프탈산을 포함한다. 폴리카르복실산 성분이 1 이상의 방향족 디카르복실산을 포함하는 경우, 생성된 폴리에스테르 폴리올은 증가된 점도를 가질 수 있으며, 이는 폴리에스테르 폴리올과 함께 용매의 사용을 필요로 한다. 따라서, 방향족 디카르복실산이 포함되는 경우, 폴리에스테르 폴리올의 점도가 불리하게 증가하지 않도록, 양을 충분히 낮게 유지하는 것이 바람직할 수 있다. 삼산 또는 고작용가 폴리산의 대표적인 예는 시트르산, 이소시트르산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물 및 피로멜리트산 무수물을 포함한다. 폴리카르복실산의 양은, 폴리에스테르 폴리올을 형성하는 성분들의 총 중량을 기준으로 약 10 ~ 약 70 중량%, 대안적으로 약 10 ~ 약 59 중량%, 대안적으로 약 10 ~ 약 55 중량%일 수 있다.

[0074] 폴리알코올 성분

[0075] 폴리알코올 성분은 선형 또는 분지형일 수 있으며, 1 이상의 디올, 트리올, 또는 3 초과 평균 작용가를 갖는 고작용가 폴리올, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 2,2-디메틸-1,3 프로판디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-프로판 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-시클로hex산디올, 1,3-시클로hex산디올, 1,3-시클로hex산디메탄올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 레조르시놀, 히드로퀴논, 및 산화에틸렌, 산화프로필렌 또는 이들의 조합의 축합에 의해 유도된 폴리(옥시알킬렌) 폴리올이 있다. 임의의 디올의 혼합물이 또한 고려된다. 3 초과 평균 작용가를 갖는 적합한 트리올 및 고작용가 폴리알코올로는 글리세롤, 디글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 이들의 알콕실화된 유도체, 예컨대 에톡실화된 트리메틸올프로판 및 프로폭실화된 트리메틸올프로판; 당, 예컨대 수크로오스, 글루코오스 및 프룩토오스; 당 알코올, 예컨대 소르비톨 및 만니톨, 및 전술한 것들의 조합이 있다. Perstorp으로부터 상업적으로 입수 가능한 알콕실화된 디올, 트리올 및 고작용가 폴리올이 또한 적합하다. 폴리알코올이 알콕실화될 때, 알콕실화의 양은 알콕실화의 2 ~ 약 15 단위의 범위일 수 있다. 알콕실화 단위는 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부틸렌 또는 이들의 조합일 수 있다. 디올, 트리올 및/또는 보다 높은 작용가의

폴리알코올의 혼합물은 일부 실시양태에서, 생성된 폴리에스테르 폴리올에 보다 높은 작용가를 부여하기에 바람직하다. 일부 실시양태에서, 폴리알코올 성분은 네오펜틸 글리콜과 트리메틸올프로판의 혼합물이다. 다른 실시양태에서, 폴리알코올 성분은 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판 및 트리메틸올프로판 에톡실레이트의 혼합물이다. 폴리알코올 성분의 양은 폴리에스테르 폴리올을 형성하는 성분들의 총 중량을 기준으로 약 29 ~ 약 89 중량%, 대안적으로 약 40 ~ 약 80 중량%일 수 있다. 폴리에스테르 폴리올을 형성하는 성분들의 총 중량의 합이 100%임을 이해해야 한다. 폴리에스테르 폴리올을 형성하는 폴리알코올 성분 대 락티드 성분의 중량비는 60:1 ~ 0.7:1, 대안적으로 10:1 ~ 0.8:1, 대안적으로 10:1 ~ 0.9:1, 대안적으로 10:1 ~ 1.0:1, 대안적으로 5:1 ~ 1.1:1일 수 있다.

[0076] 임의의 성분

[0077] 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올은 또한 추가의 임의의 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어 천연 오일, 예컨대 대두유 또는 피마자유가 폴리에스테르 폴리올의 주쇄에 혼입되어 폴리에스테르 폴리올 및 이로부터 형성된 폴리우레탄 조성물의 원하는 특성을 개질 또는 향상시킬 수 있다. 천연 오일의 양은 최종 용도의 제제 및 적용에 따라 0% ~ 약 30% 범위일 수 있다.

[0078] 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올은 모든 성분들을 적합한 용기에 첨가하고, 필요한 경우 촉매의 존재하에, 성분 혼합물을, 반응 생성물이 10.0 미만, 대안적으로 5.0 이하, 대안적으로 2.5 이하, 대안적으로 2.0 이하, 대안적으로 1.5 이하, 대안적으로 1.0 이하, 바람직하게는 0.8 미만의 산가를 가질 때까지 가열 또는 감압하 가열함으로써 제조된다. 반응을 위한 촉매는 티타네이트, 지르코네이트, 주석계 촉매, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 디부틸 주석 옥시드, 아연의 산화물, 납의 산화물, 안티몬의 산화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속 촉매일 수 있다. 다른 촉매, 예컨대 알칼리 금속 촉매 또는 루이스산 또는 브룬스테드산이 또한 사용될 수 있다. 생성된 폴리에스테르 폴리올은 400 mg KOH/g 초과 내지 약 1100 mg KOH/g, 대안적으로 400 mg KOH/g 초과 내지 약 800 mg KOH/g, 대안적으로 400 mg KOH/g 초과 내지 약 700 mg KOH/g, 대안적으로 400 mg KOH/g 초과 내지 약 600 mg KOH/g, 및 약 900 g/mol 미만의 평균 분자량을 갖는다. 폴리에스테르 폴리올은 25°C에서 약 15,000 cps 미만, 대안적으로 25°C에서 약 12,000 cps 미만, 대안적으로 25°C에서 약 10,000 cps 미만, 대안적으로 25°C에서 약 500 cps 내지 약 15,000 미만, 대안적으로 약 500 cps 내지 약 10,000 cps 미만, 대안적으로 약 700 cps 내지 약 10,000 cps 미만, 대안적으로 약 800 cps 내지 약 10,000 cps 미만, 대안적으로 약 1,000 cps 내지 약 10,000 cps 미만의 점도를 갖는다. 폴리에스테르 폴리올은 또한 약 2.0 이상, 바람직하게는 2.0 초과와 작용가를 갖는다. 보다 높은 작용가가 또한 고려될 수 있으나, 적합한 작용가는 2 초과 내지 약 6의 범위일 수 있다.

[0079] 폴리우레탄 조성물

[0080] 본 발명의 기술의 폴리우레탄 조성물은, 1 이상의 이소시아네이트를 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올, 및 임의로 1 이상의 추가 성분과 반응시켜 폴리우레탄 반응 생성물을 형성함으로써 제조된다. 일부 실시양태에서, 폴리우레탄 조성물은 1성분의 수분 경화된 폴리우레탄 조성물이다. 이러한 조성물은, 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올을 과량의 이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트-말단 폴리우레탄 예비중합체를 형성함으로써 제조될 수 있다. 이들 1성분 폴리우레탄 조성물에서, 예비중합체 중의 NCO 함량의 측정량은 약 1% ~ 약 48% NCO일 수 있다. 다른 실시양태에서, 폴리우레탄 조성물은 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 "B측"을, 1 이상의 이소시아네이트를 포함하는 "A측"과 조합한 2성분 폴리우레탄 조성물이다.

[0081] B측은 B측 성분의 중량을 기준으로 약 30 ~ 약 95 중량%의 양으로 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. B측은 또한 적합한 우레탄 촉매를 함유하는 것이 일반적이다. 이러한 촉매는 당업계에 공지되어 있으며, 3차 아민 화합물, 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 아민, 및 유기 금속 화합물을 포함한다. 예시적인 유기 금속 촉매는 유기수은, 유기납, 유기철 및 유기주석 촉매를 포함한다. 다른 적합한 촉매는 금속 촉매, 예컨대 알칼리 금속 알콕사이드, 예컨대 칼륨 옥토에이트, 제1 주석 옥토에이트, 제1 주석 클로라이드, 카르복실산의 주석 염, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트, 비스무트 네오데카노에이트 및 아민 화합물, 예컨대 트리에틸렌디아민(TEDA), N-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N'-디메틸피페라진, 1,3,5-트리스(디메틸아미노프로필)헥사히드로트리아진, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, N- 메틸디시클로헥실아민, N,N-디메틸디시클로헥실아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸디프로필렌트리아민, N-메틸-N'-(2-디메틸아미노)-에틸-피페라진, 트리부틸아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 헥사메틸트리에틸렌테트라민, 헵타메틸테트라에틸렌펜타민, 펜타메틸디프로필렌트리아민, 트리에탄올아민, 디메틸레탄올아민, 비스(디메틸아미노에틸)에테르, 트리스(3-디메틸아미노)프로필아민, 1,8-디아자비스클로

[5.4.0]운데센, 비스(N,N-디메틸아미노프로필)-N'-메틸 아민, 1-메틸-4-디메틸아미노에틸피페라진, 3-메톡시-N-디메틸프로필아민, N-에틸모르폴린, N-코코모르폴린(CAS 번호 72906-09-3, 독일 Ludwigshafen에 소재하는 BASF SE의 제품), N,N-디메틸-N',N'-디메틸 이소프로필프로필렌디아민, N,N-디에틸-3-디에틸아미노-프로필아민, 디에틸에탄올아민, 3-메톡시프로필디메틸아민, N,N,N'-트리메틸이소프로필 프로필렌디아민, 3-디에틸아미노프로필-디에틸아민 및 디메틸벤질아민, 그리고 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 일원을 포함한다. 촉매의 양은 총 B측 성분들의 0 중량% 초과 내지 약 5 중량%, 예컨대 총 B측 성분들의 약 0.05 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 5 중량%로 변화할 수 있다.

[0082] 일부 실시양태에서, B측 성분에 옥사졸리딘 수지 또는 케티민 수지를 첨가하는 것은 폴리우레탄 코팅 또는 A측 성분과 B측 성분을 반응시킴으로써 생성된 재료에서 놀라운 경도 증가를 제공할 수 있는 것을 발견하였다. 일부 실시양태에서, 지방족 이소시아네이트로 제조된 폴리우레탄 코팅 및 옥사졸리딘 수지를 함유하는 B측 조성물은, 표준 에폭시 코팅의 경도 수준에 근접한 경도 수준을 가지며, 이는 폴리우레탄 코팅으로는 일반적으로 달성하기 어렵다. 다른 실시양태에서, 방향족 이소시아네이트로부터 제조된 폴리우레탄 코팅 및 옥사졸리딘 수지를 함유하는 B측 조성물은, 표준 에폭시 코팅의 경도 수준과 유사한 경도 수준을 갖는다. 옥사졸리딘 수지는, B측 성분들의 총 중량을 기준으로 0 중량% ~ 약 60 중량%의 양으로 B측 조성물에 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 1 이상의 케티민 수지를 함유하는 B측 조성물로 제조된 폴리우레탄 재료는, 표준 산업용 코팅 또는 재료에 비해서 개선된 쇼어 D 경도 및 내화학성의 폴리우레탄 재료를 제공할 수 있다. 케티민 수지는, B측 성분들의 중량을 기준으로 0 중량% ~ 약 60 중량%, 대안적으로 0 중량% ~ 약 50 중량%의 양으로 B측 조성물에 존재할 수 있다.

[0083] 원하는 특성에 따라, B측은 추가의 폴리올, 또는 이소시아네이트 기와 반응성인 기를 갖는 다른 화합물 또는 수지를 임의로 함유할 수 있다. 이러한 추가 성분은 지방족 및/또는 방향족 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 아크릴 폴리올, 아민 폴리올, 폴리카프로락톤, 실리콘, 히드록실 함유 티오에테르 및 아스파르트 수지(aspartic resin)를 포함할 수 있으나, 이들로 한정되지는 않는다. 추가의 지방족 폴리올은 글리콜 유도체, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직한 글리콜은 약 400 이하의 평균 분자량을 갖는다. 임의의 방향족 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어 과량의 디올 또는 고작용가 폴리알코올(예를 들어, 상기 언급된 디올 또는 폴리알코올 중 임의의 것)과 반응된 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 또는 프탈산 무수물의 반응 생성물인 방향족 폴리에스테르 폴리올일 수 있다. B측은 또한, 250 이상의 분자량을 갖는 폴리에테르 폴리올, 예컨대 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 추가 화합물 또는 수지의 적절한 양은, 폴리우레탄 조성물에 대한 원하는 특성 및 최종 용도, 그리고 폴리우레탄 조성물 중 성분들의 전체 상용성에 좌우될 것이다.

[0084] B측은 또한 임의의 첨가제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 첨가제는 소포제, 안료, UV 안정화제, 습윤제, 레벨링제, 부식 억제제, 반응성 희석제, 또는 이들의 임의의 조합 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 첨가제는 일반적으로 B측에 혼입되나, 첨가제가 이소시아네이트 화합물과 상용성인 경우에는 A측 부분에도 혼입될 수 있는 것으로 이해된다. 일반적으로, 안료는 B측 성분들의 총 중량을 기준으로 0 ~ 약 60 중량%를 구성할 수 있다. 다른 첨가제의 적절한 양은 폴리우레탄 조성물의 최종 용도에 좌우될 것이며, 당업자는 적절한 양을 결정할 수 있다.

[0085] 이소시아네이트를 함유하는 "A측"은 이소시아네이트 성분, 바람직하게는 폴리이소시아네이트 성분을 포함한다. 폴리이소시아네이트는 본원에서 2 이상의 이소시아네이트 작용기를 갖는 것으로서 정의된다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는, 약 2.25 ~ 약 4의 공칭 작용가(nominal functionality)를 갖는 통상적인 지방족, 지환족 및 방향족 이소시아네이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 구체적인 예는 알킬렌 라디칼에서 4 ~ 12 개의 탄소를 갖는 알킬렌 디이소시아네이트, 예컨대 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2-에틸-1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트 및 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 및 HDI의 삼량체 또는 뷰렛; 지환족 디이소시아네이트, 예컨대 1,3- 및 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 그리고 이들 이성질체들의 임의의 혼합물, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'-2,2'- 및 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 그리고 상응하는 이성질체 혼합물, 및 방향족 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트, 예컨대 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물, 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 폴리페닐렌 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(미정제 MDI); 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트 및 트리페닐메탄-4,4'4'-트리이소시아네이트를 포함한다.

[0086] 한 실시양태에서, A측 부분에 사용되는 폴리이소시아네이트 성분은, 약 3의 공칭 작용가 및 약 23 중량%의 NCO

함량을 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)의 이소시아누레이트 또는 뷰렛이다.

[0087] 본 발명의 기술의 폴리우레탄 코팅 또는 재료는, 약 0.9:1 ~ 약 1.3:1, 바람직하게는 약 1.05:1(과량의 이소시아네이트)의 NCO 대 OH 기의 비율로 A측과 B측을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. A측 및 B측은 혼합되고, 당업계에 공지된 임의의 표준 수단, 예컨대 롤링, 브리싱, 분무, 정전 분무 또는 침지에 의해 기재에 적용될 수 있다. 다수의 적합한 기재로는 금속, 목재, 유리, 플라스틱 및 시멘트가 있다. 폴리우레탄 코팅은 단독으로, 또는 1 이상의 추가 코팅과 조합되어 사용될 수 있다. 예를 들어, A측 및 B측을 포함하는 폴리우레탄 조성물은 프라이머 또는 베이스 코팅, 또는 대안적으로 탑 코팅으로서 적용될 수 있다. 폴리우레탄 조성물을 기재에 적용한 후, 폴리우레탄 반응 생성물은 최종 폴리우레탄 코팅으로 경화될 수 있다. 경화 온도는 약 0°C ~ 약 200°C 범위일 수 있다.

[0088] 폴리우레탄 코팅은 몇몇 유리한 특성을 갖는다. 특히 유리한 점은, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 낮은 점도(즉, 25°C에서 15,000 cps 미만)로 인해 폴리우레탄 조성물에 용매가 적게 필요하다는 점이다. 결과적으로, 본 발명의 기술의 폴리우레탄 조성물 및 코팅은, 저점도 폴리에스테르 폴리올을 취급하는데 보다 적은 용매가 필요하기 때문에 낮은 VOC 양을 갖는다. 일부 실시양태에서, 폴리우레탄 조성물 중 VOC 양은, 총 휘발성 물질의 분석을 위한 EPA 방법 24에 따라 측정될 때 200 g/리터 미만, 대안적으로 150 g/리터 미만, 대안적으로 125 g/리터 미만이다. 본 발명의 기술의 폴리우레탄 코팅은 또한, 현재의 산업 표준보다 우수한 내마모성 및 경도 수준을 갖는다. 일부 실시양태에서, 폴리우레탄 코팅은 60 진동(oscillation) 초과인 쾨니크 경도(Koenig hardness)를 갖는다. 폴리우레탄 코팅은 또한, 표준 산업용 코팅과 비교하여 동등하거나 더 우수한 내화학성 및 비슷한 광택 수준을 가지며, 에폭시 및 아크릴 우레탄 코팅과 비교하여 실질적으로 동등한 물성을 갖는다. 본 발명의 기술의 폴리우레탄 코팅은 바닥 또는 범용의 유지 코팅으로서 사용하기에 특히 적합하나, 다른 용도도 고려된다.

[0089] 현재 설명된 기술 및 그의 장점은, 다음의 실시예들을 참조하여 보다 잘 이해될 것이다. 이들 실시예는 본 발명의 기술의 특정 실시양태를 설명하기 위해 제공되는 것이다. 이들 실시예를 제공하는 것에 의해, 본 발명자들은 본 발명의 기술의 범위 및 사상을 한정하지 않는다.

[0090] 폴리우레탄 코팅 조성물 및 생성된 코팅의 특성 및 성능을 결정하기 위해서, 하기 시험 방법을 이용한다.

[0091] 1,000 그램의 로드 및 1,000 사이클로 CS-17 휠을 사용하여 ASTM D4060-10에 따라 테이버 마모 시험을 수행한다. 광택은 60° 광택에서 ASTM D523-14에 따라 측정한다. 쇼어 D 경도는 ASTM D2240-05에 따라 측정하고, 쾨니크 경도는 ASTM D4366-14에 따라 측정한다. 연필 경도는 ASTM D3363-05에 따라 측정한다. 기재에 대한 코팅의 접착력은 ASTM D 3359-95a에 따라 측정한다. VOC 함량은 총 휘발 성분의 분석을 위한 EPA 방법 24에 따라 계산한다.

[0092] 내화학성 시험은, 약 3.5 g 중량의 폴리우레탄 반응 생성물의 샘플을 제조하고, 이 샘플을 적절한 시험 용액에 4주간 침지시킴으로써 수행한다. 샘플 중량은 주기적으로 측정하고, 시험 기간 후 샘플의 총 중량 변화를 기록한다.

[0093] 풍화 시험은 QUV 가속 풍화 테스터(Q-Panel)에서, ASTM G154, 사이클 1에 따라 수행한다. 이 시험은, 색 변화(ΔE) 및 광택을 측정하여 코팅의 UV 저항 및 안정성을 평가한다. 색 변화는 ASTM D2244-14에 따라 평가한다. 시험 조건을 하기 표에 제시한다. 이 시험에 사용된 샘플은 알루미늄 패널이었다. 비교 또는 실시예 제제 중 어느 것에도 UV 안정화제는 첨가하지 않았다.

[0094] ASTM G154 사이클 1 시험 조건

[0095] 램프 종류: UVA-340

단계	작용	조도 (W/m2)	온도 (°C)	시간 (시:분)
1	UV	0.89	60	8:00
2	축합	n/a	50	4:00
3	최종 단계- 단계 1로 이동			

[0096] [0097] 샘플을 2000 시간 동안 시험하고, 60도 광택 및 색 변화(ΔE)를 시험 전반에 걸쳐 모니터링하였다. 250 시간마

다 샘플을 회전시켰다. 광택은, BYK-Gardner Micro-TRI-광택계를 사용하여 측정하였다. 광택 측정은 시험 전반에 걸쳐 상이한 시간 간격으로 수행하였다. 색 변화 측정(ΔE)에는, X-Rite 분광 광도계를 사용하였다. 이 시험에서는, 색 변화(ΔE)를 산출하기 위해 상이한 시간 간격으로 오직 L^* , a^* 및 b^* 측정만 수행하였다. L^* , a^* , b^* , 색 공간에서, 요소 L^* 은 명도 좌표를 나타내고; 요소 a^* 는 적색/녹색 좌표를 나타내며, 이때 +a는 적색을 나타내고 -a는 녹색을 나타내며; 성분 b^* 는 황색/청색 좌표를 나타내고, 이때 +b는 황색을 나타내고 -b는 청색을 나타낸다. 델타 E는 L^* , a^* , b^* 좌표들의 전체 샘플 차이를 나타낸다. ΔE 값이 낮을수록 샘플의 색 변화가 가장 적다. 이상적으로는, ΔE 값은 0이며, 이는 색 변화가 발생하지 않았음을 나타낸다. 델타 b^* 는 샘플의 b^* 좌표 값의 차이를 나타내며, 샘플의 황변량의 지표이다. Δb^* 값이 낮을수록 샘플의 황변이 적다.

[0098] 실시예 1: 폴리에스테르 폴리올의 제조

[0099] 아디프산(686 g), 락티드(457 g), 네오펜틸 글리콜(546 g) 및 트리메틸올프로판(793 g)을, 오버헤드 교반기, 열전쌍, 질소 살포 라인 및 증류 헤드가 구비된 반응 플라스크에 첨가하였다. 내용물을 질소하에 170°C ~ 220°C로 가열 하였다. 산가가 15 ~ 20 mg KOH/g에 도달하면, 티타늄계 촉매(0.12 g)를 첨가하고, 산가가 0.8 mg KOH/g 미만일 때까지 반응을 지속시켰다. 폴리올의 최종 분석치는 다음과 같다: 산가: 0.24 mg KOH/g; 히드록실가: 424.2 mg KOH/g; 물(%): 0.01%; 25°C에서의 점도: 9,418 cP; 80°C에서의 점도: 148 cP.

[0100] 실시예 1A: 폴리에스테르 폴리올

[0101] 반응물이 평균 아디프산, 락티드, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 및 평균 3의 EO 단위를 갖는 트리메틸올프로판 에톡실레이트(TMP3EO)인 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법을 이용하여 폴리에스테르 폴리올을 제조하였다. 폴리에스테르 폴리올의 측정된 특성은, 히드록실가: 449 mg KOH/g, 점도: 25°C에서 2,800 cP였다.

[0102] 실시예 2: 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조

[0103] 실시예 1에 따라 제조된 폴리에스테르 폴리올을, 하기 개시된 일반적인 절차에 따라 폴리우레탄 코팅으로 제제화하였다.

[0104] 우레탄 코팅을 제조하는 일반적인 절차

[0105] 1. 폴리올 수지를 파인트 유리 병에 첨가한다.

[0106] 2. 옥사졸리딘 수분 제거제(Incozol[®] 2)를 사용하는 제제의 경우, 첨가제를 첨가하고, 소형 지피(Jiffy) 블레이드가 장착된 벤치탑 믹서에서 15분 동안 저속으로 혼합한다. 병을 밀봉하고 Incozol[®] 2가 임의의 잔류 수분과 반응할 수 있도록 최소 18시간 동안 정치시킨다.

[0107] 3. 이어서, 나머지 모든 B측 성분들을 병에 첨가하고, 소형 지피블레이드가 장착된 벤치탑 에어 믹서에서 최소 15분 동안 저속으로 혼합한다.

[0108] 4. 사용 직전에, 특정 양의 이소시아네이트(A측)를, 완성된 B측 제제에 첨가하고, 소형 지피블레이드가 장착된 벤치탑 에어 믹서를 이용하여 약 5분 동안 저속으로 혼합한다.

[0109] 5. 소량의 활성화된 투명 우레탄 제제를 냉간 압연 강판, 알루미늄 패널 또는 레네타(Leneta) 카드에 붓고, 그 혼합물을 150 마이크론의 권선 인발 바를 사용하여 인발한다.

[0110] 제제 1은 옥사졸리딘 수지의 임의의 첨가가 없는, 실시예 1에 따른 폴리에스테르 폴리올을 포함하고; 제제 2, 3 및 4는 상이한 양, 특히 각각 10 중량%, 20 중량% 및 30 중량%의 양의 옥사졸리딘 수지와 조합된, 실시예 1에 따른 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 제제 1 ~ 4의 각각의 성분들을 표 1에 제시한다. 또한, 표 1에 2개의 비교 제제, 즉 비교 1 및 비교 2를 제시한다. 비교 1은 폴리에스테르 폴리올 성분으로서 1-메톡시프로필아세테이트(65% 고형분)로 희석된 분지형 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 비교 2는 폴리올 성분으로서 n-메틸아밀케톤 용매 중 높은 고형분(80% 고형분)의 아크릴 폴리올을 포함한다.

표 1

	제제 1	제제 2	제제 3	제제 4	비교 1	비교 2
B측						
실시에 1 폴리에스테르 폴리올 (100% 고휘분)	100	100	100	100		
분지형 폴리에스테르 폴리올 (65% 고휘분)					100	
아크릴 폴리올 (80% 고휘분)						100
Incozol® 2 수분 제거제	2	2	2	2	2	
Incozol® LV 회색제	0	10	20	30	0	0
BYK® A 530 소포제	1.7	1.91	2.13	2.35	0.87	
BYK® 361N 레벨링제	0.73	0.82	0.91	1.01	0.37	0.37
BYK® 067A 소포제	1.21	1.36	1.52	1.68	0.62	
n-부틸 아세테이트 (n-BA)*	21.08	15.78	13.27	12.29	23.74	11.05
nBA 중 1% DBTDL	2.42	2.63	2.84	3.05	1.26	1.16
A측						
Desmodur® N 3200	142.35		184.14		59.03	36.6

	제제 1	제제 2	제제 3	제제 4	비교 1	비교 2
Basonat® HB 100		162.86		205.42		
wt. 고형분	90.71	93.16	94.41	95.05	68.05	78.42
VOC (g/L)	102	75	61	54	345	207
밀도 (lbs./gal)	9.18	9.18	9.20	9.20	9.00	8.00
경도						
쇼어 D	55	70	77	75	42	20

*용매는 각각의 제제에 대하여 1,000 cps 의 목표 점도를 얻는 양으로 첨가하였다.

Incozoi® 2 - Incorez Ltd.의 옥사졸리딘 수분 제거제.

Incozoi® LV - Incorez Ltd.의 반응성 희석제.

Byk® A530 - Byk 의 질리콘 및 폴리머 소포제.

Byk® 361N - Byk 의 폴리마크릴레이트 레벨링제.

Byk® 067A - Byk 의 비수성 폴리실록산 소포제.

Desmodur® N3200 - Covestro 의 지방족 폴리이소시아네이트 수지.

Basonat® HB100 - BASF 의 지방족 폴리이소시아네이트 수지.

[0112]

[0113]

제제를 VOC 함량, 광택, 내마모성, 췌니크 경도, 쇼어 D 경도 및 언필 경도에 대해 평가하였다. 그 결과를 표 2 에 제시한다.

표 2

				경도		
폴리올	VOC (g/L)	60°광택	테이버 마모 (소실 mg)	쇼어 D	콰니크	연필
제제 1	82	90.2	25	64	61	F
제제 2	75	91.4	18.7	70	82	--
제제 3	61	90.6	21	77	97	2B
제제 4	54	89.1	22.6	75	101	--
비교 1	345	94.8	29.8	42	75	F
비교 2	207	86.8	74	20	77	2B

[0114]

[0115]

표 2의 결과로부터, 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올로 제조된 제제는 비교 1 및 2 제제와 비교하여 VOC 함량이 현저히 낮고, 내마모성이 우수하며, 광택이 비슷하다는 것을 알 수 있다. 제제 1~4는 모두 비교 제제보다 쇼어 D 경도가 더 높았고, 옥사졸리딘 수지를 함유하는 제제 2~4는 비교 1 및 2 제제에 비해 콰니크 경도 특성이 더 높았다. 제제 1은 비교 2보다 높고 비교 1과 비슷한 연필 경도를 가졌다. 상기 결과는, 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올이 표준 폴리올과 비슷하거나 그보다 높은 경도를 갖는 폴리우레탄 코팅을 생성할 수 있음을 보여준다.

[0116]

실시예 2A: 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조

[0117]

실시예 1A에 따라 제조된 폴리에스테르 폴리올을, 실시예 2의 일반적인 절차에 따라 폴리우레탄 코팅으로 제제화하였다. 표준 HDI 뷰렛 폴리이소시아네이트와 1 대 1의 화학량론적 혼합으로 블렌딩될 때, 활성화된 코팅 점도를 25°C에서 1000 cP로 조정하기 위해서 N-부틸 아세테이트를 사용하였다. 표준 저점도 폴리에테르-폴리에스테르 혼성 수지를 동일한 방식으로 제제화하여, 추가의 비교 제제(비교 3)를 제조하였다. 표 3은, 실시예 1A에 따라 제조된 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 제제 1A 및 비교 3 제제를 제조하기 위해 사용된 일반적인 배합을 제시한다.

표 3

원료	양 (pbw)
B 측	
폴리올	34-54
용매	1-32
옥사졸리딘	0-1
촉매	<1
레벨링제	~0.25
탈포제 / 소포제	<2
A 측	
HDI 뷰렛 폴리이소시아네이트	25-56
합계	100

[0118]

[0119]

제제 1A 및 비교 3 제제 이외에, 아스파르트산 에스테르(Aspartic) 및 지환족 아민 에폭시(Epoxy) 제제를 비교 목적으로 개발하였다. 표 4 및 5는 이들 제제를 제시한다.

표 4

표 4: 아스파르트산 에스테르 제제 - 비교 4

원료	양 (pbw)
B 측	
폴리아스파르트 수지 (1)	15.2
폴리아스파르트 수지 (2)	30.5
알디민 희석제	6.1
탈포제	0.75
레벨링제	0.25
용매	8.4
A 측	
저점도 HDI 삼량체 폴리이소시아네이트	38.8
합계	100

[0120]

표 5

표 5: 에폭시 제제 - 비교 5

원료	양 (pbw)
표준액 에폭시	66.1
에폭시 희석제	5.7
접착 촉진제	0.7
탈포제	0.5
지환족 아민	27.0
합계	100

[0121]

[0122]

제제 중의 베이스 수지를, 25°C에서 점도(cP)에 대해 각각 평가하였다. 제제 1A 및 비교 제제 1~5는 VOC 함량, 내마모성, 쇼어 D 경도 및 연필 경도에 대해 평가하였다. 그 결과를 표 6에 제시한다.

표 6

폴리올	베이스 수지 점도 @ 25°C (cP)	VOC (g/L)	테이버 마모 (소실 mg)	경도	
				쇼어 D	연필
제제 1A	2,800	77	15.1	66	3B
비교 1	16,000	345	29.8	42	F
비교 2	3,900	207	74	20	2B
비교 3	1,100	29	51.5	61	4B
비교 4	1,500	97	69.1	47	-
비교 5	13,000	0	83.9	89	-

[0123]

[0124]

표 6의 결과로부터, 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올로 제조된 제제 1A가, 비교 1, 2 및 4 제제에 비해 낮은 VOC 함량을 가짐을 알 수 있다. 제제 1A는 또한 모든 비교 제제보다 우수한 내마모성을 가졌고, 비교 1, 2, 3 및 4 제제보다 높은 쇼어 D 경도를 가졌다.

[0125]

실시예 3: 수지 블렌드 조성물

[0126]

실시예 1에 따라 제조된 폴리에스테르 폴리올을 상이한 양의 케티민 수지와 블렌딩하였다. 각각의 수지 블렌드를, 실시예 2의 일반적인 절차 및 표 3의 일반적인 배합을 이용하여 폴리우레탄 코팅 제제로 제제화하였다. 케티민의 양은 B층 성분들의 중량을 기준으로, 제제 5에서는 10 중량%, 제제 6에서는 15 중량%였다. 제제 5 및 6을, 쇼어 D 경도 및 연필 경도 특성에 대해 평가하고, 제제 1 및 비교 제제들의 쇼어 D 경도 및 연필 경도 특성과 비교하였다. 그 결과를 표 7에 제시한다.

표 7

폴리올	쇼어 D	연필
제제 1	64	F
제제 5	65	2B
제제 6	77	2B
비교 1	42	F
비교 2	20	2B
비교 3	61	4B
비교 4	47	--
비교 5	89	--

[0127]

[0128] 표 7은, 케티민의 첨가로 쇼어 D 경도가 증가되었음을 보여준다(제제 5 및 6을 제제 1과 비교함). 케티민의 첨가는 또한 비교 1, 2, 3 및 4 제제와 비교하여 쇼어 D 경도를 증가시켰다.

[0129] 실시예 4: 내화학적 시험

[0130] 제제 1~6, 제제 1A 및 비교 제제 1~5를, 상이한 시험 용액에서 내화학성에 대해 평가하였다. 시험 4주 후의 결과를 표 8에 제시한다. 표 내의 숫자는 시험 기간 후, 각각의 샘플의 총 중량% 변화를 나타낸다. 숫자가 0에 가까울수록 샘플 중량의 변화가 적고 내화학성이 우수함을 나타낸다. 4주의 종료 시점 전에 샘플이 파괴된 경우에도, 그것을 표에 기재한다.

표 8

내화화성 (4 주 침지) ¹												
폴리올	10% ² HCl	10% ² H ₂ SO ₄	10% ² HNO ₃	10% ² 아세트산	10% ² NaOH	10% ² NH ₄ OH	MEK	크실렌	EtOH	Skydrol [®]	Brake FL	H ₂ O
제제 1	1.22	1.71	2.35	2.80	3.89	7.39	D 1WK	1.09	18.33	1.80	7.01	1.89
제제 1A	2.31	2.31	3.80	3.53	5.93	10.55	25.95	1.54	18.66	5.18	4.98	2.50
제제 2	1.46	1.91	2.53	2.76	0.44	7.51	25.37	0.90	17.62	0.64	2.54	2.20
제제 3	1.50	1.88	2.61	3.03	4.23	3.90	24.63	0.59	19.42	0.77	2.75	2.15
제제 4	1.77	1.97	3.41	3.51	6.43	3.77	24.66	0.71	26.25	0.69	3.15	2.41
제제 5	1.46	1.78	2.61	2.91	7.70	8.91	21.79	0.62	17.63	0.74	3.33	2.11
제제 6	1.44	1.86	2.89	3.27	4.52	8.42	22.82	0.72	19.94	0.63	3.31	2.27
비교 1	-4.81	-1.65	-0.45	-0.68	-3.58	-1.88	D 1 일	-0.51	-0.35	-3.08	-1.69	-2.63
비교 2	D 3 일	-4.10	-4.68	-1.85	-4.39	-5.22	D 1 일	D 1WK	6.78	0.95	0.29	-3.66
비교 3	0.84	1.18	1.20	1.78	0.60	1.19	D 1 일	D 2WK	D 2WK	6.29	7.56	1.16
비교 4	0.61	1.01	1.63	1.04	0.83	2.92	D 1 일	D	27.56	5.86	6.70	1.25
비교 5	0.64	0.98	0.93	2.27	0.45	0.65	D 2 주	8.52	8.56	1.01	4.50	0.50

D = 파괴됨

¹ 숫자는 총 중량%로 나타낸 변화 값이다.

² 수용액 중 10 중량%.

[0131]

[0132]

표 8의 결과는, 제제 1~6 및 1A로부터 제조된 폴리우레탄 코팅이 비교 제제 1 및 2보다 10% HCl 수용액에서 더 우수한 성능(즉, 적은 중량 소실)을 가졌고, 일반적으로 비교 제제 1~5보다 MEK 시험 용액에서 더 우수한 성능을 가졌음을 보여준다. 제제 1~6 및 1A는 또한 비교 제제 2~5보다 크실렌에서 현저히 우수한 성능을 가졌다. 제제 1~6 및 1A는 10% 수용액 NaOH, Skydrol[®], 및 물에서 비교 제제 1~5에 필적하는 성능을 가졌다. 케티민의 첨가는 MEK, 크실렌, Skydrol[®] 및 브레이크 유체에 대한 내성을 향상시켰다(제제 1을 제제 5 및 6과 비교 함).

[0133]

실시예 5: UV 저항 및 광택 시험:

[0134]

제제 1~3과, 비교 1 및 2 제제로부터 제조된 샘플을, 색 변화(ΔE)에 대해 평가하였다. ΔE 의 경우, 이상적인 값은 0이며, 이것은 색 변화가 발생하지 않았 음을 나타낸다. 따라서, 작은 ΔE 변화는 보다 우수한 UV 저항을 나타낸다. 제제 1~3 및 비교 1 및 2 제제에 대한 ΔE 측정 결과는 도 1에 그래프로 도시되어 있다.

- [0135] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 기술의 제제 1~3으로부터 제조된 샘플은 비교 1 및 2 제제 중 어느 하나로부터 제조된 샘플에 대한 ΔE 변화보다 작은 ΔE 변화를 가졌다. 제제 1~3의 보다 작은 ΔE 변화는 비교 1 및 2 제제에 비해 우수한 UV 저항 및 안정성을 나타낸다.
- [0136] 샘플을, 광택 변화에 대해 또한 평가하였다. 이상적으로는, 시간이 지남에 따라 광택이 변화하지 않아야 한다. 상이한 시간 간격 후에 측정될 때 일정한 광택 수준은, 우수한 UV 저항 및 안정성을 나타낸다. 제제 1~3 및 비교 1 및 2 제제로부터 제조된 샘플에 대한 광택 측정 결과는 도 2에 그래프로 도시되어 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 제제 1~3에 있어서 약간의 광택 손실이 있으나, 제제 1~3의 광택 수준은 시간이 지남에 따라 비교적 안정적이다. 도 2는 또한, 제제 1~3의 광택 수준이 비교 제제 2의 광택 수준보다 더 안정함을 보여준다. 각각 10 중량% 및 20 중량%의 옥사졸리딘을 함유하는 본 발명의 기술의 제제 2 및 3은, 다른 제제들에 비해 광택 변화가 가장 적었으며, 이는 이들 제제가 매우 우수한 안정성을 가짐을 나타낸다. 비교 제제 2는 가장 큰 광택 변화를 보인 반면, 비교 제제 1과 제제 1은 변화의 규모의 측면에서 상당히 유사하였다. 그러나, 비교 제제 1은 제제 1보다 높은 VOC 수준을 갖고, 높은 점도의 폴리올이다. 제제 1은 더 낮은 VOC 수준을 제공할 수 있으며, 여전히 적절한 광택 안정성을 제공할 수 있다.
- [0137] 제제 1 및 1A와 비교 1~5 제제로부터 제조된 샘플을 색 변화(ΔE)에 대해 평가하였다. 상기 언급한 바와 같이, 적은 양의 ΔE 변화는 보다 우수한 UV 저항을 나타낸다. 이들 제제에 대한 ΔE 측정의 결과는 도 3에 그래프로 도시되어 있다. 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 기술의 제제 1 및 1A 배합은, 비교 제제에 비해 UV 저항 및 색 안정성이 유사하거나 더 우수하였으며, 실시예 1A가 가장 우수한 색 안정성을 나타냈다.
- [0138] 제제 1, 1A 및 비교 1~5 제제 샘플을 또한, 2000 시간에 걸쳐 UV 노출 후, 광택 변화에 대해 평가하였다. 상이한 시간 간격 후에 측정될 때 일정한 광택 수준은, 우수한 UV 저항 및 안정성을 나타내며, 이상적으로는 시간이 지남에 따라 광택 수준에 변화가 없어야 한다. 광택 측정의 결과는 도 4에 그래프로 도시되어 있다. 비교 5 제제(에폭시)가 UV 저항 및 안정성이 매우 불량하기 때문에, 비교 5 제제(에폭시)에 대한 광택 측정은 본 발명의 기술의 제제와 비교 제제 1~4 간의 차이를 보다 잘 나타내기 위해서 도 4에서 생략되었다. 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 기술의 제제 1 및 1A는 시간이 지남에 따라 비교적 안정한 광택 수준을 가지며, UV 노출 2000 시간에 근접할 때, 비교 2 및 3 제제보다 우수한 광택 안정성을 나타낸다.
- [0139] 제제 1 및 1A와 비교 1~5 제제를, 시간에 따른 b^* 값의 변화에 대해 평가하였다. Δb^* 에 있어서, 이상적인 값은 0이며, 이는 샘플의 황변이 없음을 나타낸다. 자동차의 백색 베이스코트 패널 위에 적용된 제제화된 투명 코팅의 (Δb^*)를 이용하여 황변을 평가하였다. 도 5에 도시된 바와 같이, 비교 5(에폭시) 제제는 2000 시간 노출 후, 가장 큰 황변을 가졌으며, 비교 2(아크릴) 제제가 그 뒤를 이었다. 제제 1 및 1A는 다른 비교 제제에 비해 우수하거나 유사하였다.
- [0140] 실시예 6: 접착 시험:
- [0141] 코팅 조성물의 표면 장력을 감소시키기 위해 각각의 제제에 플루오로카본 첨가제를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 2의 일반적인 절차에 따라, 상기 기재된 제제 1 및 제제 1A로부터 폴리우레탄 코팅을 제조하였다. 코팅 조성물의 표면 장력을 감소시키기 위해 각각의 코팅 조성물에 플루오로카본 첨가제를 첨가한 것을 제외하고는, 비교 제제 1~5 각각으로부터 코팅을 제조하였다. 표면 장력이 감소되면 코팅 조성물이 보다 우수한 기재 습윤을 제공할 수 있다.
- [0142] 각각의 코팅 조성물을, 다양한 각종 기재에 적용하여, 기재에 대한 코팅의 접착 또는 접합을 평가하였다. 코팅 조성물을 150 마이크론 권선 인발 바를 이용하여 각각의 기재 상에 인발하고, 주위 온도에서 2주 이상 동안 경화시켰다. 코팅의 접착력은 ASTM D 3359-95a에 따른 크로스 해치 테이프 시험에 의해 측정하였다. 간략하게, 각 방향으로 절단부를 갖는 격자 패턴이, 기재에 필름으로 만들어진다. 감압 테이프를 격자 위에 적용한 다음, 제거한다. 접착력을 평가하기 위해 시험 방법 B가 이용되며, 여기서 5B의 등급은 코팅의 0%가 제거되었음을 나타내고, 0의 등급은 코팅의 65% 초과가 제거되었음을 나타낸다. 접착력 시험의 결과를 표 9에 제시한다. 4B 또는 5B의 등급은 우수한 접착력을 나타내고, 3B의 등급은 준수한 접착력을 나타내며, 0B~2B의 등급은 불량한 접착력을 나타낸다.

표 9

기재	제제 1	제제 1A	비교 1 (본지형 폴리에스테르)	비교 2 (아크릴)	비교 3 (PES/PET)	비교 4 (이스파르트)	비교 5 (에폭시)
알루미늄 (크롬 처리)	4B	5B	4B	5B	5B	5B	5B
알루미늄 (미처리)	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
넬연 강판 (CRS)	5B	5B	0B	4B	2B	5B	0B
인산염 처리된 강철 (Bondrite 1000)	5B	5B	5B	5B	5B	5B	3B
아연 도금 강판	2B	1B	0B	2B	5B	3B	0B
PVC (RM 9000)	5B	3B	5B	0B	0B	0B	0B
열가소성 폴리올레핀 (D161)	0B	0B	0B	0B	0B	0B	0B
폴리프로필렌 (HSBMCB 1158)	0B	0B	0B	0B	0B	0B	0B
ABS (Cyclocac MG38)	5B	1B	0B	5B	0B	5B	0B
코크리트	5B	5B	3B	5B	3B	5B	5B
폴리카보네이트 (Lexan LS2)	3B	5B	0B	0B	0B	0B	0B

[0143]

[0144]

표 9의 결과는, 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 코팅 조성물이, 비교 제제 1~5에 사용된 시판의 수지와 비교하여 몇몇 상이한 기재들에 대해 동일하거나 더 우수한 접착력을 달성할 수 있음을 보여준다. 개선된 접착력은, 광범위한 적용을 갖는 코팅 조성물에 폴리에스테르 폴리올이 사용될 수 있게 한다.

[0145]

실시예 7: 수지 상용성

[0146]

본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올을 다른 수지 유형과 블렌딩하여, 폴리올의 다른 수지와 상용성을 평가하였다. 실시예 1에 따라 제조된 폴리에스테르 폴리올을, 특정량(10%, 25% 또는 50%)의 공급된 시판 수지와 블렌딩하였다. 이 폴리에스테르 폴리올과 블렌딩된 수지량은, 수지 블렌드의 총 중량을 기준으로 한다. 그 혼합물을 5분 동안 손으로 블렌딩하고, 24시간 동안 방치한 다음, 상 분리를 육안으로 검사하였다. 그 결과를 표 10에 제시한다.

표 10

수지 상용성			
생성물	실시에 1 폴리올		
	10%	25%	50%
로딩			
폴리에테르 폴리올 (2 작용성)	PC	PC	C
폴리에테르 폴리올 (4.5 작용성)	C	C	C
저 MW (약 1,000) 아크릴 폴리올	C	PC	C
고 MW (약 10,000) 아크릴 폴리올	PC	PC	C
분지형 지방족 폴리에스테르 폴리올	C	C	C
선형 폴리에스테르 폴리올	C	C	C
메틸화 멜라민 수지	C	C	C
열가소성 아크릴	NC	NC	NC
단유 알키드	PC	PC	PC
중유 알키드	PC	PC	PC

[0147]

[0148]

C = 상용성; PC = 부분적으로 상용성; NC = 비상용성.

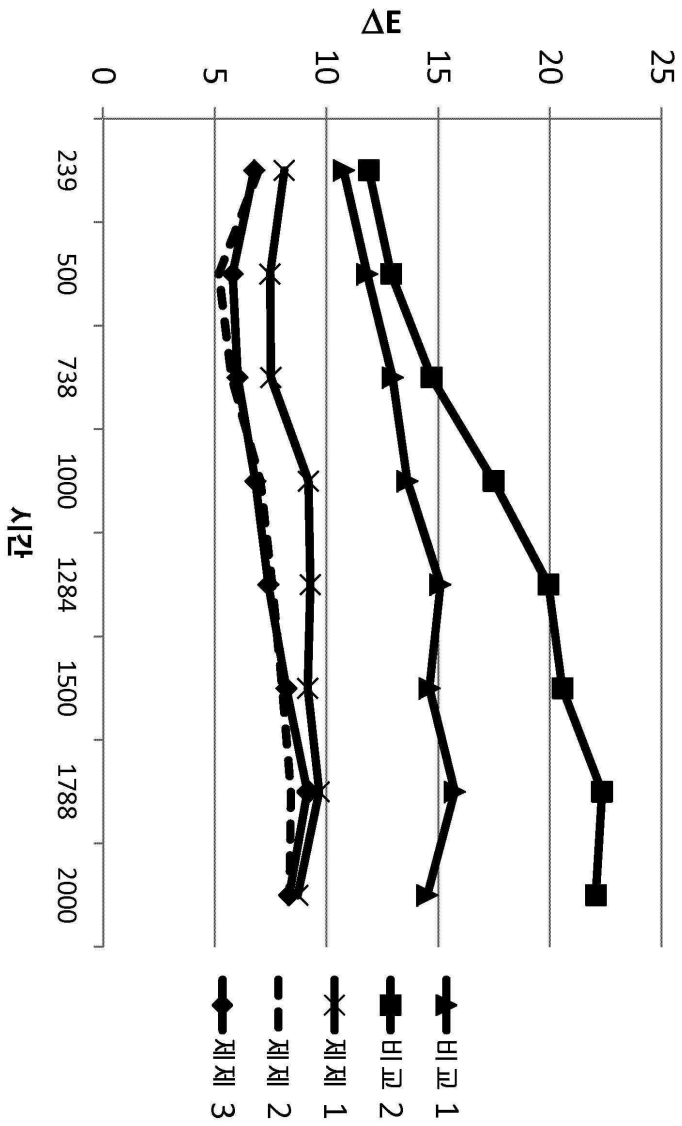
[0149]

"상용성"은 상 분리 없이 완전하게 혼화 가능한 혼합물을 나타내고; "부분적으로 상용성"은 탁한 혼합물을 나타내며; "비상용성"은 상 분리된 혼합물을 나타낸다. 표 10의 결과는, 본 발명의 기술의 폴리에스테르 폴리올이, 시험된 대부분의 수지계와 상용성이거나 부분적으로 상용성일 수 있음을 보여준다. 다른 수지계와의 상용성은, 복수의 수지계를 기초로 하는 코팅을 제제화하는 데 유용할 수 있다. 또한, 본 발명의 기술의 저-VOC 폴리올은 일부 고-VOC 수지와 상용성이기 때문에, 고-VOC 수지와 블렌딩되어 수지계에서 총 VOC를 감소시킬 수 있다.

[0150]

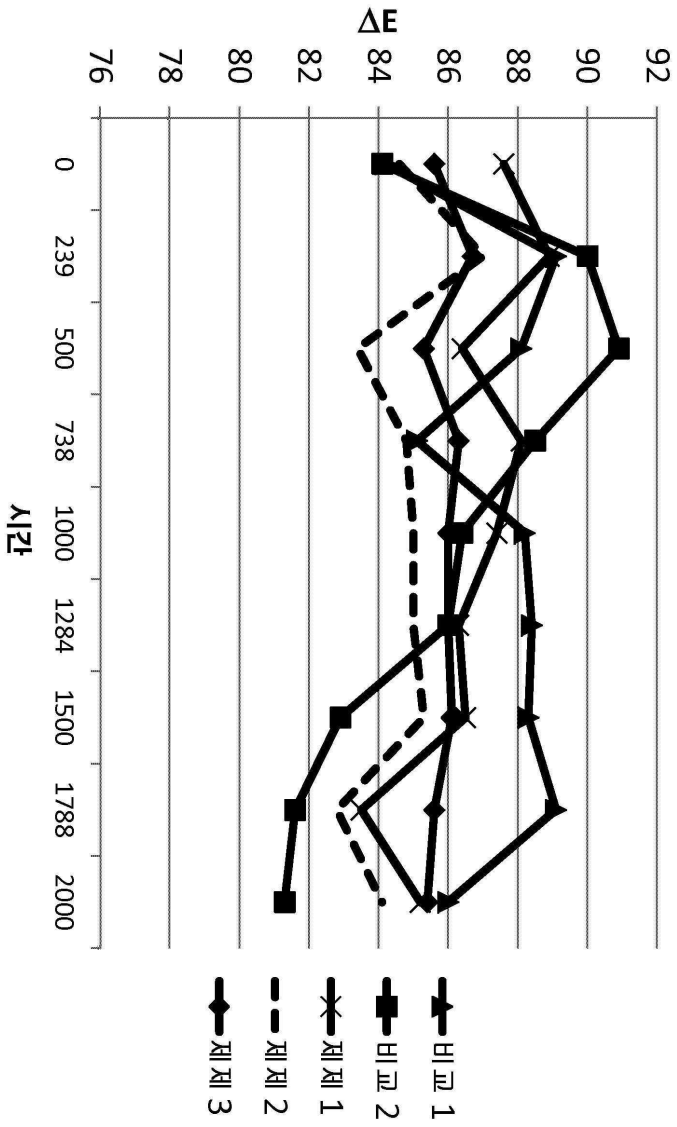
이제 본 발명의 기술은, 그와 관련된 분야의 당업자가 그것을 실시할 수 있도록 완전하고 명확하며 간결한 용어로 기술되어 있다. 전술한 내용은 본 발명의 기술의 바람직한 실시양태를 기술하는 것이고, 청구범위에 개시된 바와 같은 본 발명의 기술의 사상 또는 범위를 벗어나지 않으면서 그에 변형이 이루어질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 또한, 실시예는 포괄적인 것이 아니라 청구범위의 범주 내에 속하는 몇몇 실시양태를 예시하는 것으로서 제공된다.

폴리올 개요: ΔE



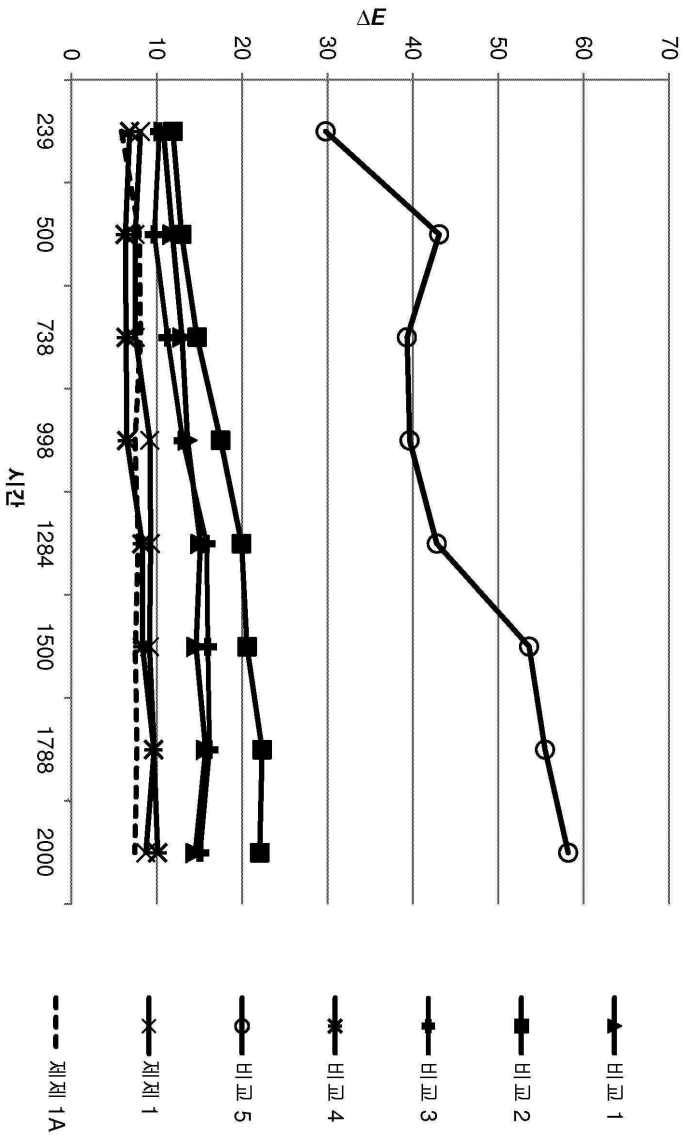
도면
도면1

폴리올 개요: 60°광택



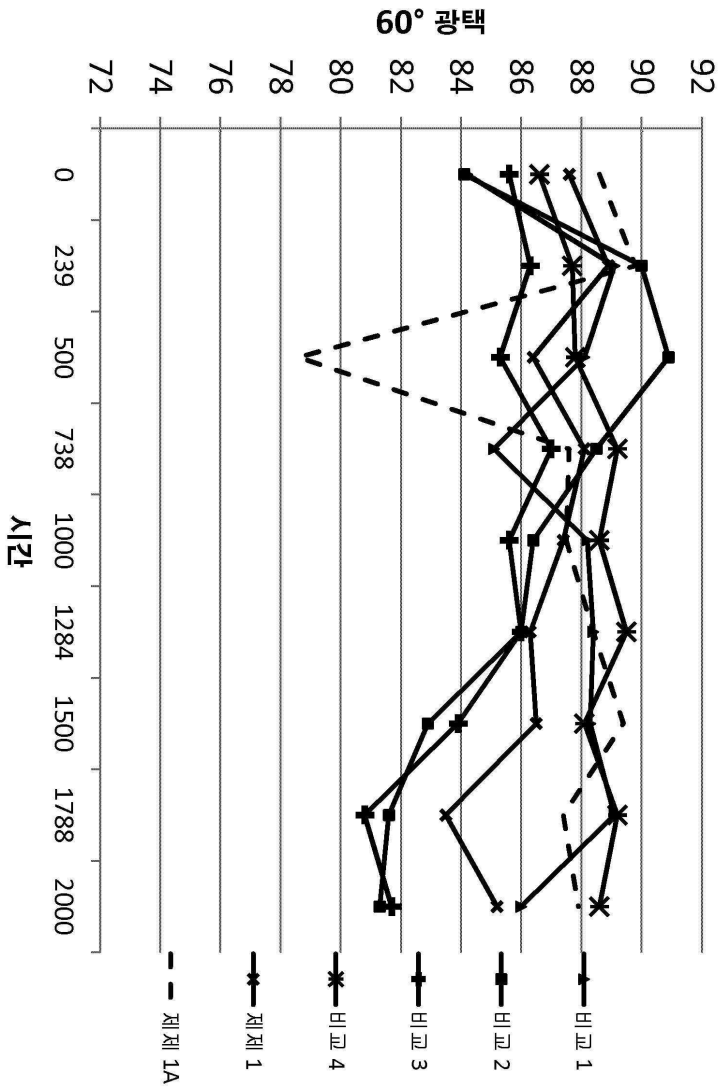
도면2

색 변화 (ΔE)



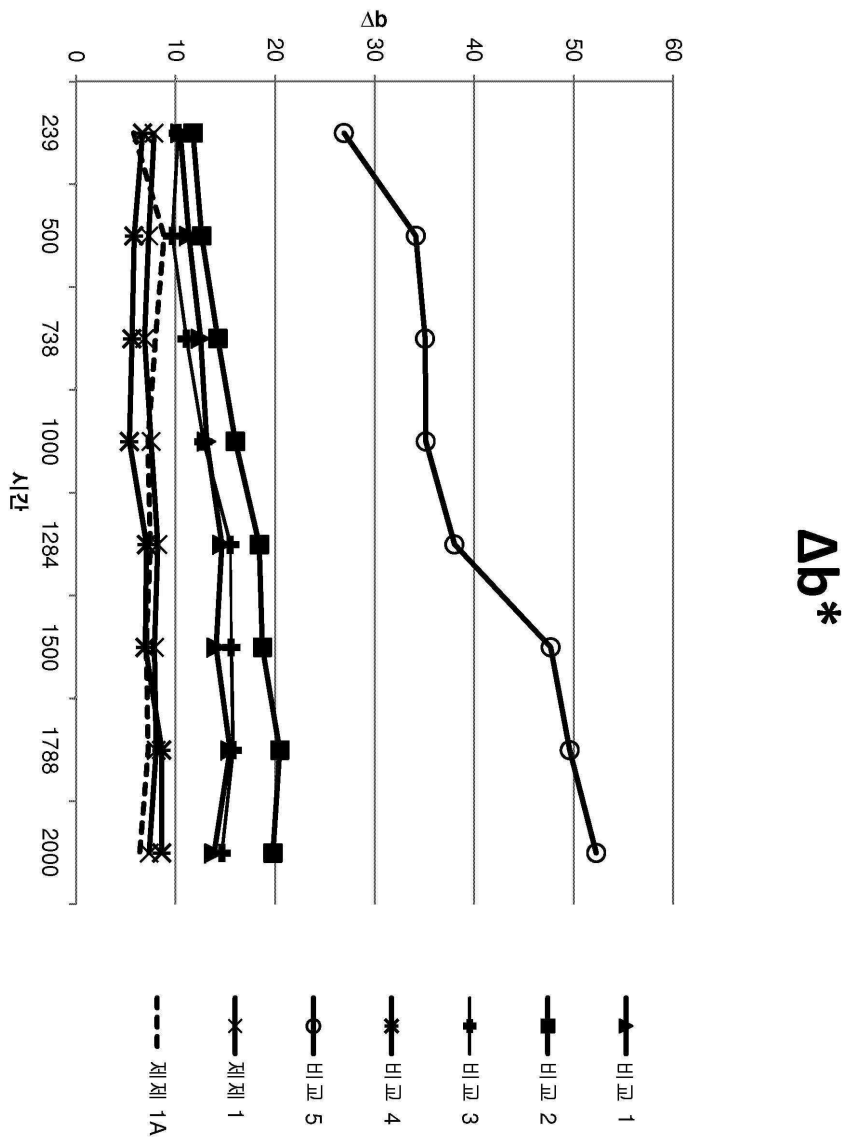
도면3

폴리올 개요 : 60° 광택



도면4

도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 24

【변경전】

가교 폴리우레탄 조성물로서,

(a) 1 이상의 방향족 또는 지방족 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합;

(b) (i) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 10 ~ 59 중량%의 1 이상의 폴리카르복실산, 이의 유도체, 또는 이들의 조합;

(ii) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 5 ~ 28 중량%의 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

(iii) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 29 ~ 80 중량%의 1 이상의 폴리알코올

의 반응 생성물인 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 약 1100 mg KOH/g 이하의 OH가, 2 ~ 6의 작용

가, 및 25℃에서 500 cps 내지 15,000 cps 미만의 점도를 갖는 폴리에스테르 폴리올;

(c) 임의로, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합과 반응성인 작용기를 갖는 1 이상의 추가 성분; 및

(d) 임의로, (b), (c) 및 (d)의 합한 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 옥사졸리딘

의 반응 생성물을 포함하고, 60 이상의 쇼어 D 경도를 갖는 가교 폴리우레탄 조성물.

【변경후】

가교 폴리우레탄 조성물로서,

(a) 1 이상의 방향족 또는 지방족 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합;

(b) (i) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 10 ~ 59 중량%의 1 이상의 폴리카르복실산, 이의 유도체, 또는 이들의 조합;

(ii) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 5 ~ 28 중량%의 1 이상의 락티드, 락트산, 락트산 유도체, 또는 이들의 조합; 및

(iii) 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 29 ~ 80 중량%의 1 이상의 폴리알코올

의 반응 생성물인 폴리에스테르 폴리올로서, 400 mg KOH/g 초과 1100 mg KOH/g 이하의 OH가, 2 ~ 6의 작용기, 및 25℃에서 500 cps 내지 15,000 cps 미만의 점도를 갖는 폴리에스테르 폴리올;

(c) 임의로, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 조합과 반응성인 작용기를 갖는 1 이상의 추가 성분; 및

(d) 임의로, (b), (c) 및 (d)의 합한 중량을 기준으로 0 ~ 60 중량%의 양의 옥사졸리딘

의 반응 생성물을 포함하고, 60 이상의 쇼어 D 경도를 갖는 가교 폴리우레탄 조성물.