(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0022468
(43) 공개일자 2020년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C08F 220/28* (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01) *C08L 83/12* (2006.01)
C09D 151/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/06 (2013.01)
B05D 7/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7002455
(22) 출원일자(국제) 2018년07월23일
심사청구일자 2020년01월23일
(85) 번역문제출일자 2020년01월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/069863
(87) 국제공개번호 WO 2019/020542
국제공개일자 2019년01월31일
(30) 우선권주장
17183315.5 2017년07월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
비와이케이-케미 게엠베하
독일 데-46483 베젤 아벨스트라세 45
(72) 발명자
야운키, 구일라우메, 보이치히
독일 46483 베젤 아벨스트라쎄 45
에베르하르트, 마르크
독일 46483 베젤 아벨스트라쎄 45
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **폴리에테르 및 폴리실록산 세그먼트를 갖는 중합체**

(57) 요 약

본 발명은 하기를 갖는 중합체로서: a) 중합체 백본 및 b) 중합체 백본에 공유 연결된 하나 이상의 중합체성 측쇄, 여기서 중합체성 측쇄는 폴리에테르 세그먼트 및 폴리실록산 세그먼트를 포함하며, 상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 중합체 백본과 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한 것인 중합체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/1808 (2020.02)
C08F 220/286 (2020.02)
C08F 290/062 (2013.01)
C08F 290/068 (2013.01)
C08G 77/46 (2013.01)
C08L 83/12 (2013.01)
C09D 151/085 (2013.01)
(72) 발명자
헤케렌, 마르크
독일 46483 베젤 아벨스트라쎄 45
텐부슈, 스벤
독일 46483 베젤 아벨스트라쎄 45
무시올리크, 올라프
독일 46483 베젤 아벨스트라쎄 45
하르트만, 위르겐
독일 46483 베젤 아벨스트라쎄 45
델라 팔렌티나, 페트라
독일 46483 베젤 아벨스트라쎄 45

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 중합체 백본, 및

b) 중합체 백본에 공유 연결된 하나 이상의 중합체성 측쇄

를 갖는 중합체이며,

상기 중합체성 측쇄는 폴리에테르 세그먼트 및 폴리실록산 세그먼트를 포함하고,

상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 중합체 백본과 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치하는 것인

중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리실록산 세그먼트가 1100 내지 6000, 바람직하게는 1200 내지 5000의 범위의 수 평균 분자량을 갖는 것인 중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 백본이 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 (공)중합체인 중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 세그먼트가 450 내지 5000의 범위의 수 평균 분자량을 갖는 것인 중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 세그먼트가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 및 그의 조합으로부터 선택된 알킬렌 옥시드의 중합된 단위를 포함하는 것인 중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체가 관능성 기를 추가로 포함하는 것인 중합체.

청구항 7

제6항에 있어서, 관능성 기가 히드록실 기, 카르복실산 기, 아미노 기, 에테르화 아미노 기, 아미드 기, 에폭시드 기, 알콕시실릴 기, 및 그의 조합으로부터 선택되는 것인 중합체.

청구항 8

a) 하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 기, 폴리에테르 세그먼트, 및 폴리실록산 세그먼트를 가지며, 상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 중합가능한 에틸렌계 불포화 기와 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한 것인 거대단량체 MM, 및

b) 적어도 하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 기를 갖는 적어도 하나의 다른 추가 단량체

를 공중합시키는 단계를 포함하는, 제3항에 따른 중합체를 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 거대단량체 MM이

i) a) 하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 기 및 상기 중합가능한 에틸렌계 불포화 기와는 상이한 하나의 추가 관능성 기를 갖는 단량체, 및

b) 상기 적어도 하나의 추가 관능성 기에 대해 반응성인 기, 폴리에테르 세그먼트, 및 폴리실록산 세그먼트를 가지며, 상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 상기 적어도 하나의 추가 관능성 기에 대해 반응성인 상기 기와 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한 것인 분자

를 제공하고,

ii) 적어도 하나의 추가 관능성 기를 상기 적어도 하나의 추가 관능성 기에 대해 반응성인 기와 반응시켜서 단량체 a)와 분자 b) 사이에 공유 결합을 형성함으로써

제조된 것인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 거대단량체 MM이

i) a) 하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 기, 폴리에테르 세그먼트, 및 상기 중합가능한 에틸렌계 불포화 기와는 상이한 하나의 추가 에틸렌계 불포화 관능성 기를 가지며, 여기서 폴리에테르 세그먼트는 중합가능한 에틸렌계 불포화 기와 추가 에틸렌계 불포화 관능성 기 사이에 위치한 것인 단량체, 및

b) 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖는 폴리실록산 세그먼트 및 하나의 Si-H 기를 갖는 분자

를 제공하고,

ii) 추가 에틸렌계 불포화 관능성 기 상의 Si-H 기의 히드로실릴화 반응에 의해 단량체 a)와 분자 b) 사이에 공유 결합을 형성함으로써

제조된 것인 방법.

청구항 11

i) a) 적어도 하나의 관능성 기를 갖는 중합체 백본, 및

b) 상기 적어도 하나의 관능성 기에 대해 반응성인 기, 폴리에테르 세그먼트, 및 폴리실록산 세그먼트를 가지며, 상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 상기 적어도 하나의 관능성 기에 대해 반응성인 상기 기와 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한 것인 분자

를 제공하는 단계, 및

ii) 상기 적어도 하나의 관능성 기를, 상기 적어도 하나의 관능성 기에 대해 반응성인 기와 반응시켜서 중합체 백본 a)와 분자 b) 사이에 공유 결합을 형성하는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 중합체를 제조하는 방법.

청구항 12

a) 조성물의 총 비-휘발성 함량을 기준으로, 0.1 내지 15 중량%의 양의 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 중합체, 및

b) 상기 중합체 a)와는 상이한 결합제

를 포함하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 20℃의 온도에서 액체이고 휘발성 희석제를 포함하는 조성물.

청구항 14

적어도 하나의 언더코트 층 및 하나의 탑-코트 층을 포함하는 기판 상의 다층 코팅 시스템이며, 상기 적어도 하나의 층은 제12항 또는 제13항에 따른 조성물을 기재로 하는 것인 다층 코팅 시스템.

청구항 15

제14항에 있어서, 기판이 모터 비히클(motor vehicle) 또는 그의 부품인 다층 코팅 시스템.

청구항 16

i) 기판에 코팅 조성물 a)를 적용하여 코팅 층 a)를 형성하는 단계, 및

ii) 코팅 조성물 b)를 적용하여 코팅 층 a)의 상부에 코팅 층 b)를 형성하는 단계

를 포함하고, 여기서 코팅 조성물 a) 또는 코팅 조성물 b) 중 적어도 하나는, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 중합체를 코팅 조성물의 총 비-휘발성 함량을 기준으로 0.1 내지 15 중량%의 양으로 포함하는 것인, 기판 상에 다층 코팅 시스템을 형성하는 방법.

청구항 17

레벨링, 표면-슬립, 크레이터링, 텔레그래핑, 오버코팅성, 시씽(cissing), 오픈 타임, 먼지 부착, 자기-세정, 에어 드라프트 민감성, 텔레그래핑, 포깅, 및 정전기 특성으로부터 선택된, 조성물의 하나 이상의 특성을 제어하기 위한 조성물에서 첨가제로서의 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 중합체의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 중합체 백본에 연결된 폴리에테르 및 폴리실록산 세그먼트를 갖는 중합체 및 상기 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 상기 중합체를 포함하는 조성물 및 상기 중합체의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 상기 언급된 유형의 중합체는 WO 2017/036612에 기재되어 있다. 이 문헌은 (메트)아크릴 중합체 백본에 부착된 폴리에테르-폴리실록산 측쇄를 갖는 (메트)아크릴 공중합체에 관한 것이다. 측쇄의 폴리실록산 부분은 1,000 미만의 수 평균 분자량을 갖는다. 이 문헌에 기재된 중합체는 조성물로부터 제조된 코팅의 표면 특성을 개질시키기 위해 코팅 조성물에서 첨가제로서 사용될 수 있다.

[0003] US 7122599는 1,000 내지 30,000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리디오르가노실록산 측쇄를 갖는 중합체성 베이스 분자를 포함하는 분지형 중합체를 포함하는 접착-방지 및 방오 특성을 갖는 중합체성 코팅 또는 성형 조성물을 기재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 조성물의 표면 특성을 제어하기 위해 개선된 첨가제가 필요하다. 더욱 특히, 한편으로 슬립, 레벨링, 방오, 및 자기-세정 특성과 같은 원하는 표면 특성과, 다른 한편으로 불충분한 오버-코팅 특성 및 표면 결함과 같은 원하지 않는 표면 특성 사이에 미묘한 균형이 있다. 많은 경우에, 원하는 표면 특성 중 하나 이상을 제공하는 첨가제는 원하지 않는 표면 특성도 야기한다. 본 발명은 원하는 표면 특성과 원하지 않는 표면 특성을 야기하는 개선된 균형을 갖는 첨가제로서 적합한 중합체를 제공하고자 한다. 또한, 첨가제로서 적합한 중합체는 다른 특성, 예컨대 기계적 특성, 내후성 및 부식 방지를 악화시키지 않아야 한다. 중합체는 바람직하게는 조성물에 소량으로 첨가될 경우에 표면 특성을 제어하는데 효과적이어야 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 하기를 갖는 중합체로서:

[0006] a) 중합체 백본 및

[0007] b) 중합체 백본에 공유 연결된 하나 이상의 중합체성 측쇄,

[0008] 여기서 중합체성 측쇄는 폴리에테르 세그먼트 및 폴리실록산 세그먼트를 포함하며, 상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 중합체 백본과 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한 것인

[0009] 중합체를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 중합체는 원하는 표면 특성과 원하지 않는 표면 특성을 야기하는 개선된 균형을 갖는 첨가제로서 적합하다. 또한, 첨가제로서 적합한 중합체는 다른 특성, 예컨대 기계적 특성, 내후성 및 부식 방지를 악화시키지 않는다. 또한, 중합체는 조성물에 소량으로 첨가될 경우에 표면 특성을 제어하는데 효과적이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 중합체는 중합체 백본을 갖는다. 중합체 백본은 반복 단위를 갖는 선형 또는 분지형 중합체이다. 바람직하게는, 중합체 백본은 실질적으로 또는 전체적으로 선형 구조이다. 일반적으로, 중합체 백본을 형성하는 중합체의 유형은 특별히 제한되지 않고 통상의 기술자에게 공지된 중합체 유형으로부터 선택될 수 있다. 적합한 중합체 유형의 예는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 및 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체 및 공중합체를 포함한다. 매우 다양한 추가 관능성 기를 갖는 이용가능한 에틸렌계 불포화 단량체를 고려하여, 이러한 단량체의, (공)중합체로 총괄적으로 지칭되는 중합체 및 공중합체는 중합체 백본으로서 바람직하다. 적합한 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 비닐에스테르, 비닐에테르, 비닐방향족 화합물, 예컨대 스티렌, 아크릴산 및 메타크릴산 뿐만 아니라, (메트)아크릴레이트로 총괄적으로 지칭되는, 이들의 에스테르 및 아미드이다. 바람직한 실시양태에서, 중합체 백본은 적어도 50 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 75 중량%의, (메트)아크릴레이트의 중합된 단위를 포함한다.

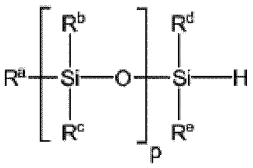
[0012] 본 발명의 중합체는 일반적으로 2,000 내지 200,000, 바람직하게는 2,500 내지 150,000, 보다 바람직하게는 3,000 내지 100,000, 보다 더 바람직하게는 3,500 내지 75,000, 더욱 더 바람직하게는 4,000 내지 50,000, 한층 더 바람직하게는 4,250 내지 25,000, 특히 4,500 내지 15,000, 가장 바람직하게는 5,000 내지 10,000의 범위의 중량 평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 중합체의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 기준물 및 용리액으로서 테트라히드로푸란 (1 부피-%의 디부틸아민을 포함함)을 사용하여 GPC를 통해 결정될 수 있다.

[0013] 하나 이상의 중합체성 측쇄가 중합체 백본에 공유 연결된다. 전형적으로, 2개 이상의 중합체성 측쇄가 중합체 백본에 공유 연결된다. 중합체 백본에 연결된 복수의 중합체성 측쇄를 갖는 이러한 중합체 구조는 또한 빗살형 중합체로 지칭된다. 중합체성 측쇄는 폴리에테르 세그먼트 및 폴리실록산 세그먼트를 포함한다. 폴리에테르 세그먼트는 중합체성 백본과 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한다. 하나의 실시양태에서, 중합체성 측쇄는 폴리에테르 세그먼트 및 폴리실록산 세그먼트로 본질적으로 이루어진다. 다른 실시양태에서, 중합체성 측쇄는 추가 세그먼트를 가질 수 있다. 추가 세그먼트의 예는 폴리에테르 세그먼트 및 폴리에스테르 세그먼트를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 개별 중합체성 측쇄는 동일한 유형의 세그먼트를 갖는다. 다른 실시양태에서, 상이한 유형의 세그먼트를 갖는 중합체성 측쇄가 존재할 수 있다.

[0014] 중합체성 측쇄의 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000, 바람직하게는 1100 내지 6000, 보다 바람직하게는 1200 내지 5000의 범위의 수 평균 분자량을 갖는다. 폴리실록산 세그먼트의 수 평균 분자량 범위는 원하는 표면 특성과 원하지 않는 표면 특성의 개선된 균형을 야기하는 것으로 여겨진다.

[0015] 하나 이상의 중합체성 측쇄의 폴리실록산 세그먼트의 수 평균 분자량은 이하에 기재된 방법 ("시험 방법")에 따라 결정되는데, 즉 폴리디메틸실록산 기준물 및 용리액으로서 톨루엔을 사용하여 GPC를 통해 결정된다. 상기 수 평균 분자량은 모노-Si-H-관능성 폴리실록산의 수 평균 분자량 마이너스 1 (즉 마이너스 수소 원자의 중량)에 상응한다. 상기 모노-Si-H-관능성 폴리실록산은 폴리실록산이 형성될 측쇄의 폴리에테르에 결합되기 전에 본 발명의 공중합체의 측쇄 또는 측쇄 단위를 제조하기 위한 출발 물질로서 사용될 수 있다. 상기 반응 동안, 모노-Si-H-관능성 폴리실록산은 형식적으로 수소 원자를 "잃는다".

[0016] 중합체성 측쇄의 폴리실록산 세그먼트는 적합하게는 상기 정의된 바와 같은 요구되는 수 평균 분자량을 갖는 모노 Si-H 관능성 폴리실록산 빌딩 블록을 기재로 한다. 이러한 폴리실록산 빌딩 블록은 화학식 (I)에 의해 나타낼 수 있다:



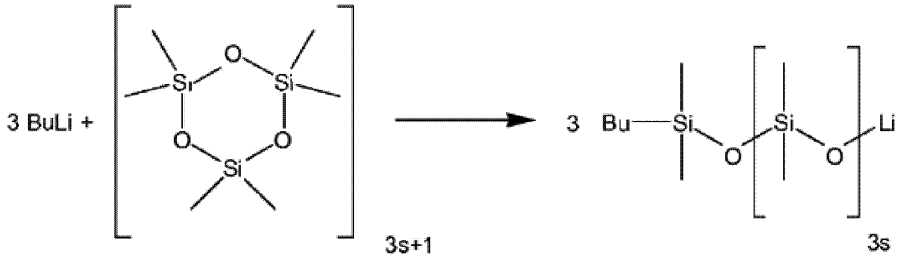
[0017]

[0018] 여기서 파라미터 p는 10 내지 80의 범위, 바람직하게는 11 내지 80의 범위, 보다 바람직하게는 12 내지 66의 범위이다.

[0019] R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e는 서로 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 20개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 1 내지 2개의 탄소 원자 또는 1개의 탄소 원자만 갖는 선형, 포화, 할로겐화 또는 비-할로겐화 알킬 기, 3 내지 30개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 3 내지 20개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형, 포화, 할로겐화 또는 비-할로겐화 알킬 기, 6 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 각 경우에 7 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 7 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴 기 또는 아릴알킬 기, 또는 알콕시알킬렌옥시드 잔기 또는 알콕시폴리알킬렌옥시드 잔기를 나타내며, 여기서 알킬렌 단위는 각 경우에 바람직하게는 C2-C4, 보다 바람직하게는 C2- 및/또는 C3- 알킬렌 단위, 예컨대, 예를 들어 -(CH2)3-O-[(CH2)2-3-Q]$_r$-CH3이며, 여기서 r은 1 내지 10이다.

[0020] 물론, 폴리실록산 부분이 화학식 (1)의 화합물로부터 수득가능한 것인, 본 발명의 중합체에 혼입될 하나 이상의 측쇄의 폴리실록산 세그먼트는 총 1,050 내지 6,000의 범위의 수 평균 분자량을 가져야 한다.

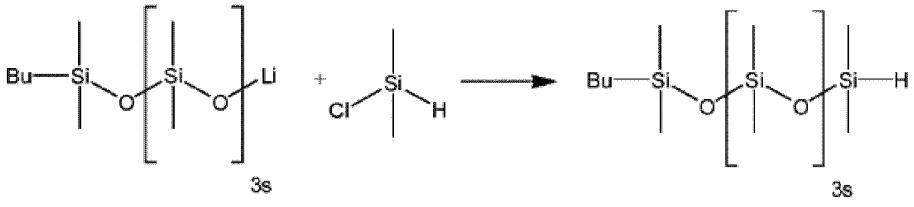
[0021] 화학식 (I)의 화합물은 널리-공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 이러한 모노-Si-H 관능성 폴리디알킬실록산은 시클릭 실록산, 예컨대 헥사메틸렌 시클로트리실록산의 리빙 중합에 의해 제조될 수 있다. 종결은 예를 들어 실란의 사용에 의해 달성될 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어 문헌 [Suzuki in Polymer, 30 (1989) 333], WO 2009/086079 A2, EP 1 985 645 A2 및 US 2013/0041098 A 1에 개시되어 있다.



반응식 1

[0022]

[0023] 이어서 말단 기의 관능화, 즉 단일 Si-H-결합의 형성은 하기 반응식 2에 예시된 바와 같이 예를 들어 클로로실란, 예컨대 디메틸클로로실란과의 반응에 의해 수행될 수 있다:



반응식 2.

[0024]

[0025] 중합체성 백본과 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한 폴리에테르 세그먼트는 일반적으로 300 내지 10,000의 범위의 수 평균 분자량을 갖는다. 한 바람직한 실시양태에서, 바람직하게는 400 내지 8000, 보다 바람직하게는 450 내지 5000이다. 폴리에테르 세그먼트의 수 평균 분자량은 GPC를 사용하여 결정될 수 있다.

[0026] 폴리에테르 세그먼트는 일반적으로 알킬렌 옥시드의 중합된 단위를 포함한다. 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 및 그의 조합으로부터 선택된다. 폴리에테르 세그먼트는 에틸렌 옥시드의 중합된 단위를 포함하거나 또는 그로 이루어진 것이 특히 바람직하다. 폴리에테르 세그먼트가 하나 초과의 유형의 알킬렌 옥시드의 중합된 단위를 포함하는 경우, 이러한 단위는 통계적으로 구배로서, 또는 블록으로 배열될 수 있다. 폴리에테르 세그먼트에서 중합된 알킬렌 옥시드 단위의 수는 일반적으로 3 내지 100, 예컨대 3 내지 50, 또는 5 내지 50의 범위이다.

[0027] 일부 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 관능성 기, 특히 표면 특성을 개선하기 위해 본 발명의 중합체가 첨가된 조성물의 경화 반응에 참여할 수 있는 관능성 기를 가진다. 관능성 기의 유형은 특별히 제한되지 않고 중합체가 첨가된 조성물에 존재할 수 있는 관능성 기와 일치하도록 선택될 수 있다. 관능성 기의 예는 히드록실기, 카르복실산 기, 아미노 기, 에테르화 아미노 기, 아미드 기, 에폭시드 기, 알콕시실릴 기, 에틸렌계 불포화 중합가능한 기, 및 그의 조합을 포함한다.

[0028] 적어도 하나의 OH-기 및 1 내지 250 mg KOH/g의 OH가 및 0.5 내지 30 mg KOH/g의 산가를 갖는 본 발명의 중합체가 바람직하다. 바람직하게는, 중합체는 OH 기를 갖는다. 보다 바람직하게는, 중합체는 5-200 mg KOH/g, 매우 바람직하게는 10-100 mg KOH/g의 OH가를 갖는다.

[0029] 본 발명은 추가로 본 발명의 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0030] 제1 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0031] i) 하기를 제공하는 단계:

[0032] a) 적어도 하나의 관능성 기를 갖는 중합체 백본 및

[0033] b) 상기 적어도 하나의 관능성 기에 대해 반응성인 기, 폴리에테르 세그먼트, 및 폴리실록산 세그먼트를 가지며, 상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 상기 적어도 하나의 관능성 기에 대해 반응성인 상기 기와 폴리실록산 세그먼트 (중합체성 측쇄) 사이에 위치한 것인 분자, 및

[0034] ii) 적어도 하나의 관능성 기를 상기 적어도 하나의 관능성 기에 대해 반응성인 기와 반응시킴으로써 중합체 백본 a)와 분자 b) 사이에 공유 결합을 형성하는 단계.

[0035] 이 방법에서, 적어도 하나의 관능성 기를 갖는 중합체 백본이 먼저 형성되고 중합체성 측쇄 또는 측쇄들이 중합체 유사 반응으로, 예를 들어 에스테르교환, 첨가 반응 또는 축합 반응에 의해 그에 부착된다.

[0036] 하나의 실시양태에서, (메트)아크릴 중합체 백본이 먼저 적어도 (메트)아크릴 기 예컨대 (메트)아크릴레이트 기 및 반응성 관능성 기 둘 다를 함유하는 단량체의 중합에 의해 형성되고, 이어서 중합체성 측쇄 또는 측쇄들이 공유 결합을 형성하는 중합체 유사 반응으로, 예를 들어 에스테르교환, 첨가 반응 또는 축합 반응에 의해, 상기 관능성 기와 상기 적어도 하나의 관능성 기에 대해 반응성인 기를 갖는 중합체성 측쇄와의 반응을 통해 형성된 (메트)아크릴 백본에 부착된다.

[0037] (메트)아크릴 중합체 백본은 관련 기술분야에 널리-공지된 방법, 바람직하게는 자유-라디칼 중합 방법에 의해, 아크릴 및 메타크릴 단량체를 포함하는 올레핀계 불포화 중합가능한 단량체를 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

[0038] 이러한 방법의 보다 상세한 설명을 위해 국제 특허 출원 WO 2017/036612, 특히 그 공개공보의 13 내지 18 페이지 및 48 내지 51 페이지를 참조한다.

[0039] 일반적으로, 적어도 하나의 반응성 관능성 기를 갖는 중합체 백본 및 상기 적어도 하나의 관능성 기에 대해 반응성인 기를 갖는 중합체성 측쇄는 중합체 백본에 존재하는 관능성 기의 0.1 내지 100%가 전환되도록 하는 양으로 조합되고 반응된다. 일부 실시양태에서, 경화성 조성물에 본 발명의 중합체를 적용하는 동안, 예를 들어 나중의 경화 반응을 위해 중합체 백본에 일부 관능성 기를 보유하는 것이 바람직할 수 있다.

[0040] 추가 실시양태에서, 본 발명의 중합체의 중합체 백본이 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 (공)중합체인 경우, 중합체는 하기를 공중합시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0041] a) 하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 기, 폴리에테르 세그먼트, 및 폴리실록산 세그먼트를 가지며, 상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 중합가능한 에틸렌계 불포화 기와 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한 것인 거대단량체 MM, 및

[0042] b) 적어도 하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 기를 갖는 적어도 하나의 다른 추가 단량체.

[0043] 거대단량체 MM은 적합하게는

[0044] i) 하기를 제공하는 것:

[0045] a) 하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 기 및 중합가능한 에틸렌계 불포화 기와는 상이한 하나의 추가 관능성 기를 갖는 단량체, 및

[0046] b) 상기 적어도 하나의 추가 관능성 기에 대해 반응성인 기, 폴리에테르 세그먼트, 및 폴리실록산 세그먼트를 가지며, 상기 폴리실록산 세그먼트는 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 폴리에테르 세그먼트는 상기 적어도 하나의 추가 관능성 기에 대해 반응성인 상기 기와 폴리실록산 세그먼트 사이에 위치한 것인 분자,

[0047] ii) 적어도 하나의 추가 관능성 기를 상기 적어도 하나의 추가 관능성 기에 대해 반응성인 기와 반응시킴으로써 단량체 a)와 분자 b) 사이에 공유 결합을 형성하는 것

[0048] 에 의해 제조된다.

[0049] 추가 실시양태에서, 거대단량체 MM은

[0050] i) 하기를 제공하는 것:

[0051] a) 하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 기, 폴리에테르 세그먼트, 및 중합가능한 에틸렌계 불포화 기와는 상이한 하나의 추가 에틸렌계 불포화 관능성 기를 가지며, 여기서 폴리에테르 세그먼트는 중합가능한 에틸렌계 불포화 기와 추가 에틸렌계 불포화 관능성 기 사이에 위치한 것인 단량체,

[0052] b) 1050 내지 6000의 범위의 수 평균 분자량을 갖는 폴리실록산 세그먼트 및 하나의 Si-H 기를 갖는 분자, 및

[0053] ii) 추가 에틸렌계 불포화 관능성 기 상의 Si-H 기의 히드로실릴화 반응에 의해 단량체 a)와 분자 b) 사이에 공유 결합을 형성하는 것

[0054] 에 의해 제조된다.

[0055] 거대단량체를 사용하는 이러한 방법의 보다 상세한 설명을 위해 국제 특허 출원 WO 2017/036612, 특히 그 공개 공보의 13 내지 48 페이지를 참조한다.

[0056] 본 발명의 중합체는 조성물, 예컨대 코팅 조성물, 성형 조성물, 예비-중합체 조성물, 화장품 제제 등에서 표면 특성을 제어하는데 매우 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 레벨링, 표면-슬립, 크레이터링, 텔레그래핑, 오버코팅성, 시씽, 오픈 타임, 먼지 부착, 자기-세정, 에어 드라프트 민감성, 텔레그래핑, 포깅, 및 정전기 특성으로부터 선택된 조성물의 하나 이상의 특성을 제어하기 위한 조성물에서의 첨가제로서의 본 발명에 따른 중합체의 용도에 관한 것이다.

[0057] 시씽은 코팅 결함이며, 이는 습윤 필름을 방울 또는 줄무늬로 모아 표면의 일부분이 거의 코팅되지 않게 또는 불완전하게 피복되게 남긴 것으로서 정의될 수 있다. 코팅될 표면은 기판의 표면 또는 이전에 적용된 코팅 층의 표면일 수 있다. 시씽은 유기 용매계 코팅 뿐만 아니라 수계 코팅에서 발생할 수 있다.

[0058] 본 발명의 추가 대상은 하기를 포함하는 조성물이다:

[0059] a) 조성물의 총 비-휘발성 함량을 기준으로, 0.1 내지 15 중량%의 양의 본 발명에 따른 중합체, 및

[0060] b) 상기 중합체 a)와는 상이한 결합제.

[0061] 상기 조성물은 바람직하게는, 각 경우에 조성물의 비-휘발성 함량의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 10 wt.-%, 바람직하게는 0.2 내지 8 wt.-%, 보다 바람직하게는 0.3 내지 7 wt.-% 또는 0.3 내지 6 wt.-% 또는 0.3 내지 5 wt.-%, 특히 0.5 내지 5.0 wt.-%의 양으로 본 발명의 상기 중합체를 함유한다.

[0062] 본 발명의 중합체는 100% 물질로서, 용액으로서, 분산액으로서 또는 에멀젼으로서 조성물에 포함될 수 있다.

[0063] 조성물, 특히 코팅 조성물, 성형 배합물 및 화장품 제제의 특성은 그 안에 존재하는 본 발명의 중합체의 양에 의해 손상되지 않는다. 이러한 중합체의 존재 또는 사용은 예를 들어 이러한 조성물로부터 수득된 코팅의 부식 방지, 광택 보존, 내후성 및/또는 기계적 강도와 관련하여 부정적인 영향을 미치지 않는다.

[0064] 전형적인 실시양태에서, 조성물은 주위 온도에서, 예를 들어 20℃의 온도에서 액체이다. 일부 실시양태에서, 본 발명에 따른 중합체 및 또는 조성물에 존재하는 결합제는 액체이다. 이러한 경우에, 조성물은 액체 휘발성 희석제의 필요없이 주위 온도에서 액체일 수 있다. 다른 실시양태에서, 휘발성 희석제를 포함시킴으로써 조성물을 액체로 만들거나 또는 원하는 점도를 달성하는 것이 필요하거나 또는 바람직할 수 있다. 휘발성 희석제는 물 또는 유기 용매, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 따라서, 조성물은 수성 조성물 또는 비-수성 조성물일 수 있다.

[0065] 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 결합제를 포함한다. 통상의 기술자에게 공지된 모든 통상적인 결합제가 본 발명의 조성물의 결합제 성분으로서 적합하다. 본 발명에 따라 사용된 결합제는 바람직하게는 가교가능한 관능성 기를 갖는다. 통상의 기술자에게 공지된 임의의 통상적인 가교가능한 관능성 기가 여기서 고려된다. 더욱 특히 가교가능한 관능성 기는 히드록실 기, 아미노 기, 카르복실산 기, 및 불포화 탄소 이중 결합, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 및 에폭시드, 예컨대 에틸렌 옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 결합제는 발열성으로 또는 흡열성으로 가교가능하거나 또는 경화가능할 수 있다. 결합제는 바람직하게는 -20℃에서 250℃까지의 온도 범위에서 가교가능하거나 또는 경화가능하다. 결합제는 바람직하게는 에폭시드 수지, 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 폴리에스테르는 불포화, 비닐 에스테르-기재 수지, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리이소시아네이트, 및 멜라민 포름알데히드 수지일 수 있다. 이들 중합체는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 이들 수지 및 이들의 제조는 통상의 기술자에게 공지되어 있다.

[0066] 본 발명의 조성물은 1-성분 시스템 또는 2-성분 시스템으로서 제공될 수 있다.

[0067] 본 발명의 조성물은 바람직하게는, 조성물의 총 중량을 기준으로, 3 내지 90 wt.-%의 양으로, 바람직하게는 5 내지 80 wt.-%의 양으로, 보다 바람직하게는 10 내지 75 wt.-%의 양으로 결합제를 포함한다.

[0068] 원하는 적용에 따라, 본 발명의 조성물은 성분으로서 1종 이상의 통상적으로 사용되는 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 바람직하게는 유화제, 유동 제어 보조제, 가용화제, 소포제, 안정화제, 바람직하게는 열 안정화제, 공정 안정화제, 및 UV 및/또는 광 안정화제, 촉매, 왁스, 가요성화제, 난연제, 반응성 희석제, 접착 촉진제, 입자 크기 < 100 nm를 갖는 유기 및/또는 무기 나노입자, 공정 보조제, 가소제, 충전제, 유리 섬유, 강화제, 추가적인 습윤제 및 분산제, 광 안정화제, 노화 억제제 및 전술한 첨가제의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 조성물의 상기 첨가제 함량은 목적하는 용도에 따라 매우 폭넓게 다양할 수 있다. 본 발명의 조성물의 총 중량을 기준으로, 함량은 바람직하게는 0.1 내지 10.0 wt.-%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 8.0 wt.-%, 매우 바람직하게는 0.1 내지 6.0 wt.-%, 특별히 바람직하게는 0.1 내지 4.0 wt.-%, 특히 0.1 내지 2.0 wt.-%이다. 본 발명의 조성물은 안료처리된 또는 안료처리되지 않은 형태로 사용될 수 있고 또한 충전제, 예컨대 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 강화 섬유, 예컨대 유리 섬유, 탄소 섬유 및 아라미드 섬유를 포함할 수 있다.

[0069] 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는 대전-방지 코팅, 포깅방지 코팅, 자기-세정 외장 코팅, 차량(car) 코팅, 먼지-계기 코팅, 선박 코팅 (오손-방지 코팅), 및 프라이머 코팅을 제조하기 위한 코팅 조성물이다. 공중합체의 탁월한 상용성 때문에, 이들은 또한 투명 코팅을 제조하는데 탁월하게 적합하다.

[0070] 본 발명의 조성물은, 예를 들어 목재, 종이, 유리, 세라믹, 플라스터, 콘크리트 및 금속과 같은 다수의 기판에 적용될 수 있다. 멀티-코트 공정에서 코팅은 또한 프라이머, 프라이머-서페이서 또는 베이스코트에 적용될 수 있다. 조성물의 경화는 특정 유형의 가교에 의존하며, 예를 들어, -10℃ 내지 250℃의 넓은 온도 범위 내에서 수행할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 기판은 모터 비히클 또는 그의 부품이다. 모터 비히클의 예는 승용차, 버스, 트럭, 열차, 항공기, 뿐만 아니라 모터 구동 농업 및 건설 장비이다.

[0071] 본 발명의 바람직한 중합체성 성형 배합물은 바람직하게는 래커 수지, 알키드 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐 에스테르 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, PVC, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리비닐 클로라이드 또는 이들 중합체 또는 그의 임의의 공중합체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 중합체를 포함한다.

[0072] 본 발명의 중합체를 포함하는 조성물이 코팅 조성물인 경우, 코팅 조성물은 기판 상에 다층 코팅 시스템을 제조하는데 매우 적합하다. 다층 코팅 시스템은 적어도 하나의 언더코트 층 및 적어도 하나의 탑코트 층을 포함하며, 여기서 적어도 하나의 층은 본 발명의 조성물을 기재로 한다. 바람직한 실시양태에서, 언더코트 층 및 탑

코트 층은 본 발명의 조성물을 기재로 한다. 바람직하게는, 언더코트 층 및 탑코트 층은 공통의 층 경계를 갖는다. 언더코트 층 및 탑코트 층은 상이한 코팅 조성물로부터, 예를 들어 언더코트 층을 위해서는 안료처리된 베이스 코트 조성물 그리고 탑코트 층을 위해서는 비-안료처리된 클리어코트 조성물로부터 제조될 수 있다. 대안적으로, 언더코트 층 및 탑코트 층은 동일한 코팅 조성물로부터 제조될 수 있다.

[0073] 따라서, 본 발명의 추가 대상은 하기 단계를 포함하며:

[0074] i) 기판에 코팅 조성물 a)를 적용하여 코팅 층 a)를 형성하는 단계 및

[0075] ii) 코팅 조성물 b)를 적용하여 코팅 층 a)의 상부에 코팅 층 b)를 형성하는 단계,

[0076] 여기서 코팅 조성물 a) 또는 코팅 조성물 b) 중 적어도 하나는, 코팅 조성물의 총 비-휘발성 함량을 기준으로, 0.1 내지 15 중량%의 양으로 본 발명의 중합체를 포함하는 것인,

[0077] 기판 상에 다층 코팅 시스템을 형성하는 방법이다.

[0078] 실시예

[0079] 원료:

[0080] THF: 테트라히드로푸란 (알드리치(Aldrich))

[0081] 쉘솔 A: 방향족화합물의 혼합물, 비점 범위 148.9 - 182.2 ° C (제조사: 로열 더치 쉘(Royal Dutch Shell))

[0082] 비소머 MPEG550MA: 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 550 메타크릴레이트 (제조사: 코그니스(Cognis) / 바스프(BASF))

[0083] AAE450MA: α-알릴-ω-메타크릴옥시 관능성 폴리에테르, 아이오딘가 87.3 g I2/g (제조사: 지이오 스페셜티 케미칼즈 유케이 리미티드(GEO Specialty Chemicals UK Ltd))

[0084] EHA: 2-에틸헥실 아크릴레이트 (제조사: 에보닉(Evonik))

[0085] 트리고녹스 21: tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (제조사: 악조 노벨(Akzo Nobel))

[0086] 세타민 US 138 BB-70: n-부탄올 중 부분 부틸화 멜라민 (제조사: 올넥스(Allnex))

[0087] 세타룩스 1760 VB-64: 솔벤트 나프타/부탄올 중 열가소성 스티렌 아크릴 (제조사: 올넥스)

[0088] 세타룩스 91760 SS-53: 솔벤트 나프타/n-부탄올/프로필렌 글리콜 중 아크릴 기재 수지 (제조사: 올넥스)

[0089] 세타민 US 138 BB-70: n-부틸 아세테이트 중 아미노 수지 (멜라민, 부틸화) (제조사: 올넥스)

[0090] 티누빈 292: 액체 장애 아민 광 안정화제 (제조사: 바스프)

[0091] 티누빈 1130: 히드록시페닐 벤조트리아졸 부류의 액체 UV 흡수제 (제조사: 바스프)

[0092] 제조된 거대단량체 및 공중합체의 GPC-분석

[0093] 수-평균 및 중량-평균 분자량 및 분자량 분포는 고압 액체 크로마토그래피 펌프 (워터스(WATERS) 600 HPLC 펌프) 및 굴절률 검출기 (워터스 410)를 사용하여 40℃에서 DIN 55672-1:2007-08에 따라 결정되었다. 분리 칼럼으로서 300 mm x 7.8 mm ID/칼럼의 크기, 5 μm의 입자 크기 및 기공 크기 HR4, HR2 및 HR1을 갖는 워터스로부터의 3개의 스티라겔(Styragel) 칼럼의 조합을 사용하였다. 공중합체를 위해 사용된 용리액은 1 ml/min의 용리 속도를 갖고 1 부피%의 디부틸아민을 포함한 테트라히드로푸란이었다. 폴리스티렌 기준물을 사용하여 통상적인 보정을 수행하였다.

[0094] 폴리디메틸실록산 (PDMS) 거대단량체의 경우에 용리액은 1 ml/min의 용리 속도를 갖는 톨루엔이었다. 폴리디메틸실록산 기준물을 사용하여 통상적인 보정을 수행하였다. 이 문헌에 보고되고 언급된 분자량은 항상 단위 g/mol을 갖는다.

[0095] 아이오딘가

[0096] PDMS-폴리에테르 블록-공중합체의 제조를 위한 히드로실릴화 반응 동안 Si-H-관능성 PDMS 거대단량체 SM1 내지 SM4의 Si-H 기-함량 및 Si-H-전환율은 H_2의 부피 측정을 통해 DIN 53241-1에 따라 결정되었다.

[0097] OH가

[0098] PDMS-폴리에테르 블록-거대단량체의 제조를 위한 에스테르-교환 반응 동안 OH-관능성 PDMS-폴리에테르 블록-공

중합체의 히드록실 기-함량 및 OH-전환율은 DIN ISO 4629에 따라 결정되었다.

[0099] 비-휘발성 함량

[0100] 비-휘발성 물질의 양 (고형물 함량)은 150℃에서 20 min 동안 DIN EN ISO 3251:2008-06을 통해 결정되었다.

[0101] SiH-관능성 폴리실록산 세그먼트의 제조를 위한 일반적인 절차

[0102] 교반기, 온도계, 적하 깔대기 및 질소 유입관이 구비된 4-구 플라스크를 질소 유동 하에 히트 건을 사용하여 150℃로 가열하여 미량의 물을 제거하였다. 장치를 질소 유동 하에 주위 온도로 냉각시킨 후, 용기에 시클로헥산 중 헥사메틸시클로트리실록산 용액 (D3)을 충전하고, 이를 분자체 A3을 통해 24h 동안 건조시켰다. 20℃의 반응 온도에서, 부틸리튬 용액 (헥산 중 1.7M)을 5min의 기간에 걸쳐 도입하였다. 반응 혼합물은 수조로 냉각시킴으로써 30℃를 초과하지 않게 하였다. 30min 후, THF를 서서히 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 온도를 모니터하고 30℃ 미만으로 유지시켰다. 5h 후, 디메틸클로로실란의 첨가에 의해 반응을 켄칭하고 추가 30min 동안 교반하였다. 그 후, 물 중 중탄산나트륨 용액 (8.0 wt%)의 첨가에 의해 혼합물을 중화시키고 1h 동안 격렬히 교반하였다. 유기 층을 분리하고, 진공 (100℃에서 20mbar) 속에서 증류시켜 모든 용매를 제거하고, 셀라이트(Celite)의 플러그를 통해 여과시켰다. 생성물 (비대칭, SiH-관능성 폴리디메틸실록산)은 저점도의 투명, 무색 액체였다.

[0103] 표 1: 제조된 SiH-관능성 폴리실록산 세그먼트 PSS의 개요

원료 (g)	PSS1	PSS2	PSS3	PSS4	PSS5
D3	887.4	1843.3	2888.5	4883.4	9883.6
시클로헥산	712.3	1479.6	2318.8	3919.9	7933.5
부틸리튬 용액 (헥산 중 1.7M)	277.3	277.3	277.3	277.3	277.3
THF	712.3	1479.6	2318.8	3919.9	7933.5
디메틸클로로실란	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6
중탄산나트륨 용액 (물 중 8wt%)	161.8	161.8	161.8	161.8	161.8
분석 데이터					
아이오딘가	25.3	12.7	8.5	5.1	2.5
M_n	968	1870	2937	4954	10300
M_w/M_n	1.1	1.2	1.2	1.1	1.1

[0104]

[0105] 폴리에테르 세그먼트, 폴리실록산 세그먼트, 및 중합가능한 에틸렌계 불포화 기를 갖는 거대단량체 MM의 제조를 위한 일반적인 절차

[0106] 교반기, 온도계, 적하 깔대기 및 질소 유입관이 구비된 4-구 플라스크에 α-알릴-ω-메타크릴옥시-관능성 폴리에테르를 충전하였고, 이는 SiH-관능성 폴리실록산, SiH-관능성 폴리실록산 세그먼트 PSS, 및 에틸 아세테이트 산에 대해 25%의 몰 과량으로 사용되었다. 성분들을 혼합하고 40℃로 가열하였다. 그 온도에서 0.6 g 촉매(크실렌 중 2%wt 카르스테트(Karstedt)의 촉매)를 첨가하였다. 이어서 온도를 60℃로 높였다.

[0107] SiH의 전환율을 아이오딘가를 통해 모니터하였다. 모든 SiH 관능기의 완전한 소비에 도달하는데 통상 1.5 내지 2.5시간이 걸렸다. 그 후 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고 셀룰로스 여과지를 통해 여과시켰다. 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 및 4-메톡시페놀 (각각 0.026 g)을 첨가하여 생성물을 안정화시켰다.

[0108] 거대단량체가 투명한, 황색 및 약간 점성 액체로서 수득되었다.

[0109] 표 2: 제조된 거대단량체 MM의 개요

원료 (g)	MM1	MM2	MM3	MM4	MM5
PSS1	150.0				
PSS2		200.0			
PSS3			200.1		
PSS4				150.0	
PSS5					130.0
AAE450MA	108.3	71.9	51.3	23.0	9.3
M_n	1394	1959	3105	5234	10511
M_w/M_n	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3

[0110]

[0111] 본 발명의 공중합체 A1 내지 A6 및 비교 공중합체 B1 내지 B3의 제조

[0112] 비이커에서, 초기량의 라디칼 개시제 트리고녹스 21을 포함하는, 표 3에 따른 단량체 혼합물을 제조하고, 표 3에 언급된 이소부탄올의 총량의 30%로 희석시켰다. 이 단량체 혼합물을 적하 깔대기로 옮겼다. 교반기, 온도계 및 질소 유입관이 구비된 4-구 플라스크에 남은 양의 이소부탄올을 충전하고 110℃로 가열하였다. 단량체 혼합물을 포함한 적하 깔대기를 반응 용기에 장착하고 질소를 10min 동안 반응 장치에 통과시켰다. 반응 온도에 도달한 후 단량체 혼합물을 90분의 기간에 걸쳐 서서히 계량 투입하였다. 그 후, 반응 온도를 110℃에서 60분 동안 유지시킨 후, 0.1 g 트리고녹스 21을 첨가하였다. 반응 온도를 110℃에서 추가 60분 동안 유지시킨 후, 사용된 용매를 회전 증발기 (20 mbar, 120℃) 상에서 진공 하에 증류에 의해 제거하였다.

[0113] 표 3: 본 발명의 이중-빗살형-블록 공중합체 A1 내지 A7 및 비교 공중합체 B1, B2, 및 B3의 합성을 위한 원료 양 (g) 및 분석 데이터

	B1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B2	B3
이소부탄올	64.6	65.6	64.6	65.8	64.6	66.1	64.6	66.3	64.6
MM1	6.7								
MM2		5.4	6.7						
MM3				5.0	6.7				
MM4						4.6	6.7		
MM5								4.4	6.7
EHA	31.4	31.9	31.4	32.0	31.4	32.2	31.4	32.2	31.4
MPEG550MA	60.1	61.0	60.1	61.3	60.1	61.5	60.1	61.7	60.1
트리고녹스 21	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
비-휘발성 물질 (% wt)	99.6	99.5	99.8	99.4	99.8	99.7	99.7	99.7	99.7
M_n	5690	5835	5852	5842	5771	5653	5851	5847	5650
M_w/M_n	2.3	2.4	2.4	2.3	2.4	2.3	2.4	2.4	2.3

[0114]

[0115] 용매계 클리어 코트에서의 적용 시험

[0116] 용매계 클리어코트 SC1의 제조

[0117] 용매계 클리어 코트의 제조는 더 나은 명확성을 위해 여러 단계로 분리되었다. 단계는 다음과 같다:

[0118] a) 액체 제제의 제조

[0119] b) 적용, 경화 및 평가

[0120] 용매계 클리어 코트 SC1의 액체 제제의 제조

[0121] 표 4: 용매계 클리어 코트를 위한 원료

원료	양 (g)
세타룩스 1760 VB 64	33.4
세타룩스 C 91760 SS 53	26.2
세타민 US 138 BB 70	21.2
BYK 306	0.05
BYK 331	0.1
티누빈 292	0.5
티누빈 1130	0.75
n-부탄올	2.2
쉘솔 A	3.5
크실렌	12.1
표 5에 따른 표면 첨가제	총 제제를 기준으로 0.1, 0.3 및 0.7 % wt

[0122]

[0123] 표 4에 따른 모든 성분을 개별적으로 로딩하고, 후속적으로 1000rpm에서 20min 동안 용해기 디스크 50 mm가 장

착된 디스퍼매트(Dispermat) CV를 사용하여 PE 비이커에서 교반하였다. 밤새 실온에서 제제를 보관한 후, 표 5에 따른 본 발명의 표면 첨가제 및 비교 실시예를 첨가하였다. 표면 첨가제의 세 가지 농도 (총 제제를 기준으로 0.1 %wt, 0.3 %wt 및 0.7 %wt)를 평가하였다.

[0124] 용매계 클리어 코트 SC1에서의 적용, 경화 및 평가

[0125] 개질된 클리어 코트 제제를 쉘솔 A / 크실렌 (1:1)에 의해 27 sec DIN 4 컵 적용 점도로 조정하고 수동 적용에 의해 패널 (코일-코트 프라이머처리된 금속 패널 + 수계 베이스 코트) 상에 적용하였다. 그 후, 주위 온도에서 10 min 동안 패널을 건조시킨 다음, 스토빙 오븐에서 140℃에서 20 min 동안 경화시켰다. 건조 필름 두께 대략 30-40 μm. 표면 슬립 (CoF = 마찰 계수)은 알텍(Altek) 장비에 의해 측정되었다. 표면 에너지 및 물의 접촉각은 크뤄스(Kruess) G2 기기를 사용하여 코팅되고 경화된 패널 상에서 결정되었다. 물의 낮은 접촉각은 그 다음 층의 습윤을 향상시킨다. 또한, 이 적용에서 크레이터의 부재가 중요하다.

[0126] 표 5: 용매계 클리어 코트 SC1에서의 물의 접촉각 및 레벨링 성능

첨가제		고형물을 기준으로 한 투입량 (wt%)	CoF	크레이터	표면 에너지 (mN/m)			접촉각 H_2O (°)
					총	분산	극성	
대조군			0.53	0	26.8	21.0	5.8	82
B1		0.1	0.23	0	27.4	19.3	8.1	77
		0.3	0.14	0	29.0	18.5	10.3	72
		0.7	0.16	0	31.3	16.2	15.1	64
A1		0.1	0.14	0	26.8	18.8	8.0	78
		0.3	0.08	0	28.4	17.0	12.4	71
		0.7	0.08	0	32.0	15.6	16.4	63
A2		0.1	0.12	0	27.4	18.4	9.0	76
		0.3	0.06	1	29.3	16.4	12.9	69
		0.7	0.08	0	32.8	15.4	17.4	62
A3		0.1	0.13	0	27.3	18.1	9.2	75
		0.3	0.06	0	27.7	17.2	10.4	73
		0.7	0.07	0	30.6	15.5	15.5	66
A4		0.1	0.13	0	26.3	18.6	7.7	78
		0.3	0.06	0	28.8	16.5	12.2	70
		0.7	0.06	0	31.0	15.5	15.5	65
A5		0.1	0.22	0	24.8	19.7	5.1	84
		0.3	0.06	0	25.6	18.8	6.8	81

[0127]

	0.7	0.04	0	27.8	17.6	10.2		74
A6	0.1	0.10	0	24.8	20.4	4.4		86
	0.3	0.04	0	25.7	19.0	6.7		81
	0.7	0.04	0	27.8	17.8	10.0		76
B2	0.1	0,32	0	26.1	21.7	4.4		86
	0.3	0,18	0	27.3	20.5	6.6		81
	0.7	0.11	0	27.1	19.2	7.9		78
B3	0.1	0.32	0	26.3	22.0	4.3		87
	0.3	0.17	0	27.0	20.6	6.4		81
	0.7	0.16	0	26.7	19.2	7.5		79

[0128]

[0129] 표 5로부터 본 발명의 중합체는 코팅 조성물에 소량으로 포함될 경우, 특히 비교 중합체 B1, B2, 및 B3보다 효과적으로 마찰 계수를 효과적으로 감소시킨다는 것을 추론할 수 있다. 마찰 계수는 비교 중합체를 사용한 것보다 효과적으로 낮아진다. 낮은 마찰 계수는 코팅이 개선된 표면 슬립을 나타낸다는 것을 의미한다. 이는 크레이터링에 부정적인 영향을 미치지 않고 달성된다.

[0130] 또한, 본 발명의 중합체를 사용하면 표면 에너지는 충분히 높은 수준에 있고, 물의 접촉각은 충분히 낮다. 특성 둘 다는 양호한 오버코팅성을 나타낸다. 그러나, 중합체의 폴리실록산 세그먼트의 Mn이 본 발명의 범위 밖에 있는 경우, 이들 특성은 악화된다.

[0131] 수계 중유 알키드 에멀젼에서의 적용 시험

[0132] 액체 제제의 제조

[0133] 50 g의 수계 중유 알키드 에멀젼 (첨가제 없음)을 PE 비이커에 넣고 실온에서 용해기 디스크 30㎜가 장착된 디스퍼매트 CV를 사용하여 천천히 교반하였다.

[0134] 표 6에 기재된 첨가제의 양을 첨가하고 2000 rpm에서의 교반을 2분 동안 계속하였다. 밤새 실온에서 제제를 보관한 후 150 μm 바 필름 도포기 (독일 82538 게렛츠리드, 라우짓처 스트라쎄 8 소재의 비와이케이-가드너 게엠

베하(BYK-Gardner GmbH)에서 상업적으로 입수가능함)를 사용하여 비코-차트 (또한 비와이케이-가드너 게엠베하에서 상업적으로 입수가능함) 상에 각각의 제제의 제1 코팅 층을 적용하였다. 남은 액체 코팅 제제 재료를 밀봉하고 밤새 실온에서 보관하였다. 제1 층을 가진 각각의 비코-차트를 밤새 실온에서 수평으로 건조시켰다.

[0135] 다음날 (제1 층에 사용된 것과) 동일한 액체 코팅 제제의 제2 층을 150 μm 바 필름 도포기를 사용하여 제1 층 위에 적용하였다. 2-층 시스템의 완전한 수평 건조 후, 각각의 시스템의 외관을 시각적으로 평가하였다.

[0136] 적용 시험 결과 (시씽-방지)

[0137] 결과는 하기 표에 기재되어 있다.

[0138] 표 6:

첨가제	투입량 (중량%)	
없음		강한 시씽
B1	0.5	시씽
A1	0.5	시씽 없음
A2	0.5	시씽 없음
A3	0.5	시씽 없음
A4	0.5	시씽 없음
A5	0.5	시씽 없음
A6	0.5	시씽 없음
B2	0.5	시씽
B3	0.5	시씽

[0139]

[0140] 본 발명의 중합체는 시씽을 방지함으로써 코팅 시스템의 성능을 개선시킨다.