

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 18/32
C08G 18/12
C08G 18/28
C09D 175/04

(11) 공개번호 특1999-022816
(43) 공개일자 1999년03월25일

(21) 출원번호	특1997-709285		
(22) 출원일자	1997년12월08일		
번역문제출일자	1997년12월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 96/02499	(87) 국제공개번호	WO 96/40813
(86) 국제출원출원일자	1996년06월06일	(87) 국제공개일자	1996년12월19일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈		
	국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국		

(30) 우선권주장	8/483134 1995년06월07일 미국(US)		
(71) 출원인	아크조 노벨 엔비이 헤르만스 에프 지 엠		
	네덜란드 5340 비에이치 오스 웨쓰 반 에쉬스트라트 1 피오 박스 20		
(72) 발명자	야킨드 알렉산더 레오		
	미국 미시간주 (우편번호 제 48322) 더블유. 블룸필드 에스.피커딜리 5547 웁스텝 아이안		
	미국 미시간주 (우편번호 제 48084) 트로이 비치 로드 3560		
	왈커 프레더릭 허버트		
	미국 펜실베이니아주 (우편번호 제 18901) 도일리스타운 페블 우드드라이브 129		
(74) 대리인	김명신, 강성구		

심사청구 : 없음

(54) 폴리우레탄 폴리올과 감소된 점도를 갖는 그의 코팅재

요약

본 발명은 필름 형성 조성물, 이 조성물을 형성하는 방법 및 산성비 저항성을 갖는 경화 코팅재를 제공하는 코팅 배합물에 상기 조성물을 사용하는 것에 관한 것으로서,

필름-형성 폴리우레탄 폴리올 조성물은 n-작용기 이소시아네이트(n은 약 2 내지 5의 범위의 수)와 적어도 하나의 디올 또는 트리올 또는 그의 혼합물과의 반응 생성물 및 이소시아네이트-반응성 작용기, 바람직하게 모노작용기 알콜 또는 티올을 함유하는 화합물로 구성되어,

본 발명의 낮은 점도의 폴리우레탄 폴리올은 전형적으로 다른 바람직한 물리적-기계적 특성을 가질 뿐만 아니라 산 부식 저항성이 높은 경화코팅을 생산하기 위해 멜라민을 사용하여 가교/경화되며,

코팅 조성물은 모노작용기 알콜 또는 티올없이 제조된 폴리우레탄 폴리올을 함유하는 조성물에 비해 향상된 흐름 특성을 가지는 것을 특징으로 한다.

명세서

기술분야

본 발명은 산성비 및 자외선과 같은 환경적인 요인에 대한 저항성 뿐만 아니라 감소된 점도를 갖는 고(high) 고체 코팅재를 형성하는 올리고머 폴리올류의 용도에 관한 것이다. 폴리우레탄 폴리올은 폴리이소시아네이트를 모노작용기 알콜 또는 모노작용기 티올과 같이 이소시아네이트와 반응하는 단일작용기를 갖는 화합물 및 이소시아네이트와 대체로 편면만 반응하는 디올 또는 트리올과 반응시킴으로써 제조된다.

배경기술

현재 사용되고 있는 많은 높은 수행성의 자동차용 고-고체 코팅재는 폴리에스테르 또는 아크릴 폴리올을 포함하는 중합성 시스템을 기초로 하고 있다. 전형적인 단일 성분 코팅재에서는 모든 코팅성분이 저장 안정성 혼합물과 결합되고, 폴리에스테르 또는 아크릴-폴리올 성분은 약 250°F 이상의 열경화조건에서 전형적으로 멜라민(아미노플라스트 수지)과 가교되어 열경화성 코팅재를 제공한다. 전형적인 이성분 시스

템에서, 상기 폴리올은 코팅된 표면에 사용되기 직전에 적당한 이소시아네이트와 결합되고, 상기 조합은 약 70°F 내지 약 280°F 범위의 온도에서 경화된다.

현재, 자동차 산업에서는 기본코팅재/투명코팅재의 사용이 증가되고 있다. 상기 시스템에서, 착색 코팅재가 적당한 프라이머위에 가해지고, 상기 코팅 시스템은 착색 기본코팅위에 착색되지 않은 투명 상부코팅재를 사용하여 완수된다. 상기 코팅 시스템은 VOC조절에 따르는 것이 바람직하고, 상기 투명코팅재는 전형적으로 50% 초과 고체 부피를 갖는다(고 고체형). 동시에, 환경이 악화되고 있으므로, 자동차 산업에서는 경화/건조후, 산성비에 저항을 갖는 코팅 시스템을 찾고 있다.

분사용으로 사용되기 위해 수용가능한 코팅 배합물의 정도를 유지할 수 있는 고 고체를 얻기 위하여, 상기 산업에서는 중합체를 형성하는 필름의 수평균 분자량(Mn)을 감소시키고, 가교제의 양을 증가시켜서 적당한 경도, 투명, 충격강도, 외형 및 외부 내구성을 갖는 경화된 코팅재를 수득하는 경향이 있다. 전형적인 코팅 배합물은 가교제로 멜라민 또는 다른 아미노 수지를 사용한다. 증가된 모노머 멜라민 가교제의 양은 배합물의 정도를 감소시킨다. 아미노 수지의 양이 증가되면, 상기 코팅재의 산성비 저항성이 손상된다. 이때 자동차 제조자는 높은 우선순위를 갖도록 환경적 부식(산성비)에 대한 자동차의 마감 코팅재의 향상된 저항성을 고려한다. 아크릴 멜라민 또는 폴리에스테르 멜라민 코팅재내의 에스테르 결합은 가교된 수지망에서 산촉매된 가수분해에 적용성이 약하다는 것이 알려져 있다.

모노코팅재 또는 더 현대적인 기본코팅재/투명코팅재인 현재 고 고체 자동차용 상부코트는 우선적으로 멜라민-포름알데히드 수지로 가교된 올리고머 아크릴 폴리올이다. 상기 형태의 현대적인 상부코트는 시각적으로 매력적인 고투명 필름을 형성하고, 광범위하게 가속화된 배수 및 플로리다 노광후 높은 투명수준을 유지하도록 고안되었다. 최근에, 내구성의 증가로 투명코트는 착색 필름을 보호하기 위한 스크린으로 작용하는 기본코트/투명코트 시스템을 사용하여 수득되었다.

빔몰이, "산성비"를 형성함에 따라 pH가 감소되고, 전해물농도는 증가되고 있다. 상기 요인의 조합결과, 일반적으로 산 또는 환경적 부식으로 언급되는 자동차용 상부코트 기술에서 새로운 문제가 제기되었다. 상기의 결점은 수평표면상에서 눈에 띄게 보이는 날모양외의 물방울 얼룩이 나타난다는 것이다. 제너럴 모터스(General Motors)에 의해 상기의 문제가 깊이 연구되었고, 상기사의 근로자는 습식사건(이슬 또는 강우)에서 산성분이 먼지의 일반적 성분인 칼슘과 반응한 것이라고 지적하였다. 물방울이 증발되면, 황산칼슘 침전물이 물방울 주변의 수평표면상에서 형성된다. 연속적으로 세척하면, 침전물이 제거되지만, 얼룩이 남는다. 상기 문제는 더 따뜻하고, 더 오염된 환경에서 대개 짙고, 새롭게 페인트한 표면에서 현저한 것이 관찰되었다. 코팅재의 표면에서 정상적인 가교가 UV 복사에 노출됨으로써 유도되고, 산소가 상기 필름을 보호하게 된다. 이와 같이, 상기가 자동차상징에서 일어나는 가장 큰 문제이다. 종종, 부식된 자동차는 사람들에게 팔리기 전에 다시 페인트칠을 해야한다. 주된 U.S. 제조자는 환경적 부식 비용으로 1년에 5천만 이상으로 평가한다.

일의 상당한 양이 폴리우레탄 폴리올을 함유하는 코팅재에 관련되어 상당한 양의 일이 행해져 왔다. 폴리우레탄 폴리올을 제조하는 한가지 방법은 화학량적으로 다량의 디올을 다작용기의 이소시아네이트 또는 디이소시아네이트와 반응시키는 것이다. 상기 반응이 완결된 후, 과량의 디올이 증류에 의해 제거되는 것이 바람직하다. 저분자량의 폴리우레탄 폴리올을 만드는 상기 방법의 명백한 단점은 디올을 증류하기가 불편하다는 것이며, 후에 재결정화되지 않는다면, 고분자량의 디올을 사용할 수 없다(증류될 수 없음). 또한, 화학량적 과량으로 같은 디올분자상의 제한된 수의 히드록실기가 이소시아네이트와 반응하여 의도된 저분자량의 중합체 이상으로 사슬이 확장시키기때문에 상기의 방법에서는 분자량을 조절하기가 어렵다. 상기로 인해 분자량이 넓게 분포된다. 화학량적 과량의 디올을 사용하여 폴리우레탄 폴리올을 제조하는 것을 기술하는 미국특허는 하기와 같다: 1985년 9월 25일 제출된 암브로스(Ambrose)등의 미국특허 제 4,543,405호; 1981년 9월 8일 제출된 맥산, 주니어(McShane, Jr.)의 미국특허 제 4,288,577호.

상기 형태의 폴리우레탄 폴리올에 근거한 가교된 코팅재는 1985년 10월 22일 제출된 창(Chang)등의 미국특허 제 4,548,998호; 1985년 9월 10일 제출된 창 등의 미국특허 제 4,540,766호; 1984년 11월 27일 제출된 창 등의 미국특허 제 4,485,228호에 기술되어 있다. 상기 조성물에 근거한 코팅재는 양호한 유연성 및 경도평형을 제공한다.

유사한 코팅 중합성 시스템의 다른 분야는 우레탄-변형 폴리에스테르에 근거한다. 상기 중합성 시스템은 폴리이소시아네이트를 과량의 디올과 반응시키고, 산, 디올, 트리올 등을 포함하는 종래의 폴리에스테르 축합화를 실시하기 위한 폴리올 반응물로 상기 생성된 혼합물을 사용하여 제조된다. 선택적으로, 종래의 히드록실 말단의 종래 폴리에스테르는 이소시아네이트로 연장될 수 있다.

상기 중합성 시스템을 기술하는 미국특허는 하기와 같다: 1986년 8월 12일 제출된 암브로스 등의 미국특허 제 4,605,724호; 1985년 9월 10일 제출된 암브로스 등의 미국특허 제 4,540,771호; 1985년 7월 23일 제출된 코도메노스(Kordomenos) 등의 미국특허 제 4,530,976호; 1985년 8월 6일 제출된 코도메노스 등의 미국특허 제 4,533,703호; 1985년 6월 18일 제출된 알렉산더(Alexander) 등의 미국특허 제 4,524,192호; 1985년 8월 6일 제출된 알렉산더 등의 미국특허 제 4,533,704호. 상기 특허는 중합체의 제조방법 및 코팅재의 용도를 기술하고 있다.

ASAHI Chemical IND KK로 양도된 일본특허 82-JP-115024에서는 이소시아네이트를 말단으로 갖는 전중합체를 제조하는 방법을 기술하고 있으며, 상기 이소시아네이트 말단기는 다른 반응성을 갖는다. 상기 이소시아네이트를 말단으로 갖는 전중합체는 다른 반응성을 갖는 두가지 형태의 폴리이소시아네이트를 다른 반응성의 두 종류의 히드록실기를 갖는 디올과 반응시켜 제조된다. 상기 생성된 전중합체는 수분 또는 히드록실기의 다른 공급원을 사용하여 가교/경화된다.

미국특허 제 3,576,777호는 틱스트로픽 페인트를 제조하기 위한 불포화 오일-변형된 알키드 수지와 결합되는 유기 디이소시아네이트 및 글리콜로부터 제조되는 폴리우레탄의 용도를 제시하고 있다. 선택적으로 소량의 모노이소시아네이트 및 모노알콜이 상기 반응물과 동시에 사용될 수 있다. 상기 폴리우레탄은 틱스트로픽 특성을 유지하는 것으로 기술되어 있기때문에 비교적 넓은 분자량 분포를 갖는 것이 알려져 있다.

Akzo N.V.의 유럽특허 EP 0001304에서는 사용될 때 급속히 경화되지만, 포트 라이프를 연장시키는 폴리이소시아네이트 및 3차 알콜, 폴리히드록시 화합물의 유기용매내 물리적 혼합물로 구성된 코팅 조성물을 기술하고 있다.

미국특허 제2,873,266호는 히드록실기 사이에 적어도 4개의 탄소원자를 각각 함유하는 1차 및 2차 글리콜의 혼합물을 적어도 4개의 탄소원자에 의해 분리된 일반식 $-N=C=X$ (여기서 X는 산소 또는 황)의 두개의 그룹을 포함하는 지방족 디이소 화합물과 반응시켜 제조되는 폴리우레탄을 기술하고 있다.

미국특허 제 4,619,955호가 중합체 운반체에 대한 유연성 접착제로 유용하고, (a) 지방족 폴리이소시아네이트, (b) 에테르 또는 카르복실 산소를 함유하는 적어도 하나의 모노작용기 알콜 및 (c) 적어도 하나의 디올의 반응 생성물로 구성되는 이소시아네이트 작용기 우레탄을 기술하고 있다.

미국특허 제 4,631,320호에서는 히드록실기-함유 폴리우레탄, 아미노 가교제 및 선택적인 촉매 및/또는 용매로 구성된 열경화성 코팅 조성물을 기술하고 있다. 상기 히드록시폴리우레탄은 특정 폴리히드록시알킬 카보네이트 화합물을 자가-축합하거나 폴리올과 동시에 축합하여 제조될 수 있다.

Akzo N.V.의 미국특허 제5,155,201에서는 n-작용기 폴리이소시아네이트(n=2-5)와 3개의 탄소원자 이하로 분리된 히드록실기를 갖는 모노머 디올의 반응 생성물로 구성된 폴리우레탄 폴리올을 기술하고 있으며, 참고문에 의해 이후에 통합된다.

Akzo N.V.의 미국특허 제5,175,227에서는 폴리우레탄 폴리올과 히드록실기-반응성 가교제로 구성된 산 부식 저항성 코팅 조성물을 기술하고 있다. 상기 폴리우레탄 폴리올은 모노머 비대칭 디올을 3개 이하의 탄소원자에 의해 분리된 히드록실기와 n-작용기 폴리이소시아네이트(n=2-5)의 반응 생성물로 구성된다. 상기 특허는 참고문에 의해 이후에 통합된다.

부가적으로, Akzo N.V.의 미국특허 제5,130,405에서는 (1) 대칭 1,3-디올 성분과 폴리이소시아네이트에서 제조된 폴리우레탄 폴리올과 (2) 히드록실기-반응성 가교제로 구성된 산 부식 저항성 코팅재를 기술하고 있으며, 참고문에 의해 이후에 통합될 것이다.

주어진 다작용기 이소시아네이트 개시물질을 사용하여, 상기에 인용된 참고문은 사용되는 과량 물의 디올 성분을 재분류하지 않고, 본 발명에서 사용할 수 있는 종류로, 예외적으로 낮은 사용 정도를 갖는 고 고체 코팅재를 허용하는 조절된 분자량을 갖는 조성물 및 그의 제조방법을 기술하고 있지 않다.

이소시아네이트 반응물을 사용하지 않고도 폴리우레탄 폴리올을 제조할 수 있다. 상기의 제조방법에서는 고리형 카보네이트와 아민이 반응하고, 우레탄기의 베타위치에서 히드록실기를 갖는 우레탄을 생성한다. 예를 들면, 디아민을 2몰의 에틸렌 또는 프로필렌 카보네이트와 반응시키면, 폴리우레탄 디올을 생성한다. 폴리우레탄 폴리올을 제조하는 방법의 다양한 예는 하기의 특허에 기술되어 있다: 1966년 4월 26일 제출된 바링거(Barringer)의 미국특허 제 3,248,373호; 1988년 3월 2일 공고된 블랭크(Blank) 등의 유럽특허 제 0257848호; 1986년 12월 23일 제출된 파렉(Parekh) 등의 미국특허 제 4,631,320호; 1985년 5월 28일 제출된 브랭크 등의 미국특허 제 4,520,167호; 1984년 11월 27일 제출된 자콥스 3세(Jacobs III) 등의 미국특허 제 4,484,994호; 1981년 5월 9일 제출된 구지오로(Gurgiollo) 등의 미국특허 제 4,268,684호; 및 1981년 8월 18일 제출된 암비르사키스(Ambirsakis) 등의 미국특허 제 4,284,750호. 상기에 기술된 대부분의 특허는 가교된 코팅재내 상기 폴리우레탄 폴리올의 용도를 기술하고 있다. 상기 코팅재로 구성된 폴리머 시스템은 예외적인 화학적 저항성과 산성비 저항성을 제공하지 못한다.

유럽특허출원 0530806A1(Mitsubishi Kasei)에서는 500 내지 20,000의 Mn을 가지며, 다양한 탄화수소 디올 (7 내지 20개의 탄소원자를 가짐)과 이소포론 디이소시아네이트를 반응시켜 수득된 선형 폴리우레탄 폴리올을 기술하고 있다. 상기 두 반응물이 다작용기이기때문에 최종의 분자량 및 정도는 OH/NCO 비율 및 디이소시아네이트의 비대칭성에 의해 우세하게 결정된다. 모노작용기 반응물을 갖는 변형물은 기술되어 있지 않다.

유럽특허출원 0537900A2(Rohm Haas)에서는 적어도 두개의 히드록실기를 갖는 폴리올과 적어도 두개의 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 반응 생성물과 활성 수소 화합물에 근거한 비수성 용매-함유 조성물에 대한 농조화제를 기술하고 있다. 상기 활성 수소 화합물은 히드록실기 또는 1차 또는 2차 아미노기를 함유할 수 있다. 용동 조절(예를 들면 농조화제)을 위해 이소시아네이트와 아민을 반응시켜 우레아를 형성시키는 것은 본 발명을 벗어난 공지된 기술이다.

JP 05,043,644A의 초록은 모노작용기 활성 수소 화합물(C)(예를 들면 모노티올알콜)의 존재하에서 글리콜(A)을 폴리이소시아네이트(B)와 반응시키고, 수득된 우레탄 전중합체를 사슬 확장제(E)와 반응시켜 수득된 고분자량(Mn200,000)의 폴리우레탄 수지를 기술하고 있다. α , β -디올 및 α , γ -디올의 용도는 기술되어 있지 않다.

JP 0 4,117,418A의 초록(Hitachi)에서는 아크릴 모노머 존재하에서 동일물을 함유하는 코팅재로부터 용매 방출을 감소시키기 위한 우레탄 수지를 제조하는 것을 기술하고 있다. 상기 수지는 (A) 코모노머로 히드록실기-함유 에틸렌계 불포화 모노머를 함유하는 공중합체, (B) 폴리이소시아네이트 및 (C) 다가 알콜의 100-60wt% 및 일가 알콜 0-40wt%로 구성된 반응성 희석제를 함유한다.

최근에 환경적 요구에 대해 낮은 용액 정도를 갖는 중합성 시스템을 개발하는 것은 매우 중요하며, 낮은 정도를 갖는 고 고체 코팅재의 배합물을 허용한다. 고 고체(약 50중량% 이상의 고체) 코팅재는 코팅재를 건조/경화시키자마자 실내대기로 통과시키는 휘발성 유기 화합물(VOC)의 양을 감소시킨다.

전형적인 고 고체 코팅 시스템에 대한 허용가능한 용액 정도를 얻기 위해(20-30초, 약 25°C에서 #4 Ford Cup), 필름-형성 중합체는 약 5,000 이하의 중량평균 분자량(Mw)을 갖는다. 가교후 상기 시스템에서 양호한 필름성질을 얻기위해, 수평균 분자량(Mn)은 약 800을 초과하고, 각 수평균 분자량은 적어도 두개의 반응성 히드록실기를 함유시키는 것이 필수적이다. 상기 일반적인 원리는 멜라민 수지 또는 이소시아네이트와 가교되었을 때 폴리에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올 및 우레탄 폴리올에 적용된다. 상기의 설명에서 명확해지기 때문에, 허용가능한 용액의 정도 및 양호한 필름 특성에 대한 조건은 낮은 용액 정도에

대한 분자량 조건이 모순되고, 상기 Mw가 낮지만, 양호한 필름특성에 대해 상기 Mn은 높다.

현재 사용된 고 고체 한가지 성분의 투명코트는 저분자량의 아크릴 폴리올 및 멜라민, 전형적으로 헥사메톡시메틸 멜라민에 근거한다. 산성비 저항성 및 고 고체 코팅 시스템은 이미 기술된 폴리올-이소시아네이트 시스템과 같은 이성분 시스템을 사용하여 수득될 수 있다. 상기 코팅 시스템은 약 50% 이상의 전체 중량%의 고체에서 사용할 수 있다. 그러나, 반응성 이소시아네이트기가 존재하면 사용직전에 혼합되어야 하는 이성분 시스템을 사용하는 것이 필수적이다. 상기 이성분 시스템은 사용되는 비교적 양에 대한 오류의 원인을 제공할 뿐만 아니라 부가적인 취급 및 저장 작업을 요구한다. 반응성 이소시아네이트 가교제를 사용하면 사람이 이소시아네이트에 노출될 때 야기되는 독성 효과를 피하기 위한 특정 안전장치의 사용을 요구한다. 불행하게도, 상기 기술은 실질적으로 원료비용 및 이성분 코팅재를 취급하기 위한 자동화 조립라인을 개장하는데 드는 비용 모두에서 현재의 일성분 코팅재보다 비용이 많이 든다. 그래서 고 중량% 고체에서 사용될 수 있고, 산성비 저항성을 나타내는 단일성분 이소시아네이트-유리 시스템을 갖는 이점이 있다.

발명의 요약

본 발명에 따르면, 필름-형성 물질로 유용한 폴리우레탄 폴리올 조성물은 하기의 반응 생성물을 포함한다:

(a) 하나의 NCO 당량의 n-작용기 이소시아네이트 화합물(n은 2 내지 약 5범위의 수);

(b) 실질적으로 모노머중에서 선택되는 x몰의 적어도 하나의 성분 디올 또는 트리올 또는 그의 혼합물(상기 히드록실기는 2 또는 3개의 탄소원자에 의해 분리됨); 및

(c) 이소시아네이트와 반응할 수 있는 단일작용기와 1 내지 18개의 탄소원자를 포함하는 y몰의 화합물(NCO/OH 당량비가 단위원을 초과하지 않으며, 여기서 x+y는 약 0.6 내지 1.4이고, y는 약 0.01x 내지 약 75x임);

상기 성분은 낮은 복잡분산도로 예를 들면 Mw/Mn≤3, 또는 바람직하게 Mw/Mn≤2.5, 또는 더 바람직하게 Mw/Mn≤2를 갖는 반응 생성물을 제조하는 순서로 바람직하게 조합된다.

(c)성분은 1 내지 18개의 탄소원자를 함유하는 단일 활성 수소-함유 화합물 그룹에서 선택될 수 있다. 미국특허 제 4,394,491호에서 기술된 것과 같이, 상기 화합물은 예를 들면 우레탄 반응을 통해 불포화된 이소시아네이트기의 이소시아네이트 일부와 반응할 수 있는 단일 수소 일부를 포함하는 유기 화합물과 같은 “모노올(Monoahls)”로 기술될 수 있다. 상기 특허는 참고문에 의해 이후에 통합된다. 상기 모노올콜 및 티올, 1차 및 2차 아민과 고리안에서 질소원자에 부착된 활성 수소를 함유하는 헤테로고리 질소 화합물을 포함한다. 상기 모노올콜과 티올이 바람직하다. 몇가지 상기 화합물은 R-OH, R-SH, R-NH₂, R¹-NH-R² 및 (CH₂)_z=NH에 의해 표현될 수 있으며, R은 18개 이하의 탄소원자를 갖는 히드록카빌기이고, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카릴기 등일 수 있고, R¹ 및 R²는 상기와 같은 것에서 선택되고, R¹ 및 R²내 탄소원자의 합은 18개 이하이다. 질소원자-함유 헤테로고리는 탄소원자, 질소원자 및 황과 산소와 같은 다른 친화성 원자에서 선택된 4각 내지 약 7각 고리를 함유할 수 있다. 바람직하게, 상기 고리는 오직 질소와 4 내지 약 6개의 탄소원자를 함유하며, 예를 들면 상기에서 z=4 내지 6이다.

상기에 언급된 “폴리우레탄 폴리올”은 반응 생성물을 언급하는 것으로, 상기 중요한 반응물(디올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분)이 오직 우레탄 결합을 통해 실질적으로 결합된다. 대조적으로 예를 들면 상기에 언급된 폴리에스테르우레탄 및 우레탄-변형 폴리에스테르 폴리올이 있고, 상기 반응물은 에스테르 결합 뿐만 아니라 우레탄을 통해 결합된다. 그리고, 상기 생성물은 중요한 작용기로 히드록실기를 포함한다.

선택적으로, 모노작용기 알콜, 티올 또는 다른 활성 수소 화합물(c)은 n-작용기 폴리이소시아네이트(a)의 이소시아네이트기와 실질적으로 비반응성이거나 또는 하기의 실시예에서 기술되는 것과 같이 전형적인 반응조건하에서 이소시아네이트-반응성 작용기보다 적어도 덜 반응성을 갖는 부가적인 극성기를 함유할 수 있다. 상기 그룹은 니트로기, 카르복실레이트기, 우레아기, 플루오로기, 규소-함유기 등을 함유할 수 있다. 알콜/티올(c) 및 최종 폴리우레탄 폴리올내 상기 작용기가 존재하면, 더 양호한 착색 분산제 수지를 만들고, 코팅 조성물의 기판에 대한 부착력이 향상된다.

또한 본 발명에 따르면, 상기 폴리우레탄 폴리올은 적당한 디이소시아네이트와 반응할 수 있어, 단지 약 0.5:1의 이소시아네이트:OH 당량몰비를 갖는 부가물을 형성할 수 있다. 상기 부가물은 폴리우레탄 폴리올과 같은 방법으로 코팅 조성물에서 사용될 수 있다.

또한 본 발명에 따르면, 상기 코팅-필름 형성물질은 다른 공지된 필름-형성 물질에 대해 산성비 저항성 및 비황화 행동을 포함하는 훌륭한 내후도 특성을 갖는 필름을 경화하여 건조시킨(선택적으로) 고 고체 코팅물질을 제공하기 위해 촉매 및 가교성 작용기를 갖는 화합물과 조합하여 사용될 수 있다. 본 발명의 한 실시예에 따르면, 고 고체, 열경화성 코팅 조성물은 상기에 기술된 것과 같은 폴리우레탄 폴리올의 약 20 내지 약 80 중량%, 선택적으로 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트-폴리올 및 알키드 폴리올로 구성된 그룹에서 선택된 다른 폴리올의 약 80중량% 이상 및 다른 성분에 대한 가교제로 작용할 수 있는 적어도 부분적으로 알킬레이트화 멜라민 수지의 약 10 내지 약 50중량%로 구성되며, 모든 중량%는 전체 운반체 고체에 근거한다.

본 발명의 조성물은 자동차용 코팅재로 특히 유용하며, 또한 플라스틱을 갖는 다른 운송산업 코팅재와 일반 산업용 및 장식용으로 사용될 수 있다. 본 발명의 제조방법은 예외적으로 폴리우레탄 폴리올의 양호한 분자량 조절제를 허용하며, 예외적으로 낮은 점도를 갖는 고 고체 코팅재의 배합물을 사용한다. 상기 폴리올 종류를 사용하여 제조된 폴리우레탄 폴리올의 기대치 못한 유익한 특징은 자동차용 코팅재에 대해 일성분 코팅내 멜라민과 경화되었을 때 양호한 산성비 저항성을 제공한다. 본 발명의 폴리우레탄 폴리올의 다른 뛰어난 특징은 자동차 산업에서 뿐만 아니라 응용분야, 철재가구 및 사무기기등과 같은 다른 용도

에서도 바람직한 특성, 양호한 UV 내구성과 양호한 화학적 저항성을 갖는 코팅재를 제조하는데 사용될 수 있다.

상기에 지적한 것과 같이, 상기 디올 성분은 실질적으로 모노머 디올에서 선택되며, 상기 히드록실기는 2 또는 3개의 탄소원자에 의해 분리된다. 상기 디올 성분은 모노머 디올과 같은 단일형 또는 그의 조합형으로 구성된다.

본 발명을 설명하기 위하여, 상기의 디올은 하기의 그룹으로 분리될 수 있다: (i) 하나의 1차 및 하나의 2차 히드록실기와 같이 다른 차수의 히드록실기를 갖는 비대칭성 디올과 (ii) 두 히드록실기가 바람직하게 1차의 같은 차수를 갖는 대칭성 디올.

적당한 디올은 첨가제로 사용될 수 있거나 또는 하기에 기술된 것과 같이 상기에 디올이 선택적으로 사용될 수 있지만, 대개 더 높은 점도를 갖는 생성물을 만들기 때문에 바람직하지 않다.

n-작용기 이소시아네이트가 실질적으로 모노머이고, 바람직하게 3 내지 4의 작용기를 갖는 적어도 이가작용기이다. 상기 이소시아네이트는 모노머 디이소시아네이트의 이소시아나이드로, 예를 들면 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아나이드일 수 있다. 상기 이소시아네이트는 또한 모노머 이소시아네이트의 뷰렛으로 예를 들면 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트의 뷰렛일 수 있다. 더우기, 상기 이소시아네이트는 디이소시아네이트 및 폴리히드록시 화합물의 반응 생성물로, 예를 들면 트리메틸올프로판과 메타-테트라메틸크실일렌디이소시아네이트의 생성물이 있다. 본 발명에서 이소시아네이트가 바람직하다. 상기 이소시아네이트의 정량은 모노작용기 알콜(또는 다른 이소시아네이트-반응성 화합물)과 디올 또는 트리올 분자의 몰수에 대한 이소시아네이트 당량물의 수의 비율이 약 0.6 내지 약 1.4이고, 바람직하게 0.9 내지 1.1의 범위에 있도록 선택된다. 전형적으로, 반응 생성물의 Mw/Mn은 약 1.1 내지 약 2.5 또는 약 3의 범위에 있고, 상기 Mn은 약 300 내지 약 3,000의 범위이고, 바람직하게는 약 2,500 이하이다.

상기 폴리우레탄 폴리올 필름형성 조성물로 구성된 코팅재는 투명 코팅재일 수 있으며, 전체 코팅재 중량% 고체는 약 40% 내지 약 80%의 범위이고, 상기 고체에 대한 코팅물질(적당한 용매 시스템내 필름형성 조성물)의 점도는 25°C에서 약 25cps 내지 약 300cps의 범위이다.

본 발명의 폴리우레탄 폴리올 필름형성 조성물은 또한 착색 페인트 또는 코팅 배합물로 사용될 수 있다. 상기 전체 코팅 중량% 고체는 약 40% 내지 약 80%의 범위에 있고, 상기 고체에 대한 코팅물질의 점도는 약 25°C에서 약 25cps 내지 300cps의 범위이다. 종래의 아크릴 및 폴리에스테르 에니멀에서보다 경화되자마자 과잉 구워졌을 때 황변되는 경향이 적은 상기 조성물을 사용하여 단일층 착색 코팅재가 제조된다는 것이 밝혀졌다.

디올/트리올 성분(b)의 일부대신에 모노작용기 알콜/티올 또는 (c)의 다른 성분을 사용하면, 디올/트리올만 제조되는 것보다 저급 히드록실 관능가를 갖는 폴리우레탄 폴리올을 수득한다. 양도인에게 양도된 미국특허 제 5,155,201호; 제 5,130,405호 및 제 5,175,227호에 기술된 것과 같이 상기 폴리우레탄 폴리올은 산 부식 저항성을 포함하여 많은 유익한 특징을 갖는 필름을 경화시키는 코팅 조성물을 제조하는 사실이 밝혀져 있다. 저급 히드록실 작용가를 갖는 폴리우레탄 폴리올에 혼입되는 본 발명의 코팅 조성물은 등가의 산 부식 저항성 및 감소된 점도를 갖는다고 알려져 있다. 감소된 점도(폴리우레탄 폴리올과 이를 포함하는 코팅재의)와 허용가능한 산 부식 저항성(경화된 필름의)의 조합은 상업적으로 크게 요구되고 있는 더 적어진 휘발성 유기 함량(VOC)을 갖는 고 고체 함량을 갖는 코팅 조성물을 배합시키기때문에 유리하다.

경화된 코팅재에서 유사한 산 부식 저항성을 보유하는 반면(상기의 종래 특허의 생성물과 비교하여), 상기 코팅 조성물의 점도를 감소시키는 것은 디올에 대해 모노작용기종의 치환이 생성된 수치에서 히드록실기 함량과 상기 폴리우레탄 폴리올이 멜라민과 경화될때 형성된 망의 가교밀도를 감소시키기때문에 놀라우며, 기대되지 않는다. 중합체 화학자는 보통 가교밀도를 증가시켜서 향상된 경화 코팅재의 화학 저항성을 감소시키는 효과를 기대할 수 있다.

발명의 상세한 설명

폴리우레탄-폴리올 조성물

본 발명의 폴리우레탄-폴리올 조성물은 이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트를 사용하여 합성될 수 있다. 상기 이소시아네이트는 n-작용기이며, 상기에서 n은 2 내지 약 5의 수이고, 2 내지 4의 관능가가 바람직하며, 약 3 내지 4의 관능가가 더욱 바람직하다. 상기 이소시아네이트 제조의 변수로 상기 n-값은 정수이거나 상기에 지적된 범위에서 중간값이다. 바람직한 이소시아네이트는 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아나이드 또는 뷰렛이다. 이소시아나이드는 전형적으로 디이소시아네이트 3몰의 사이클삼량체화에 의해 얻어진다. 뷰렛은 전형적으로 물의 몰당 디이소시아네이트 3몰의 반응에 의해 얻어진다.

더 바람직한 폴리우레탄-폴리올 조성물은 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량(Mw)의 비율이 약 1.1 내지 약 3의 범위를 갖는 약 300 내지 약 3,000의 수평균 분자량(Mn)을 갖는다. 바람직하게, 상기 비율(복잡분산도)은 약 1.1 내지 약 2.5이고, 바람직하게 약 1.1 내지 약 2의 범위이다.

본 발명의 조성물을 합성하는데 사용될 수 있는 이소시아네이트의 예로는 하기를 포함한다:

이전에 Mobay Chemical Corp.의 Miles에서 HMDI로 시판되는 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트와 같은 디이소시아네이트;

Huls America Inc.에서 IPDI로 시판되는 이소포론 디이소시아네이트;

Cytek에서 TMXDI(meta)로 시판되는 테트라메틸크실일렌 디이소시아네이트;

Miles에서 데스모듀(Desmodur) W로 시판되는 2-메틸-1,5-펜탄 디이소시아네이트; 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트; 1,12-도데칸 디이소시아네이트 및 메틸렌 비스(4-시클로헥실

이소시아네이트); 및

Miles에서 데스모듀 N으로 시판되는 HMDI의 뷰렛; Miles에서 데스모듀 N-3390으로 시판되는 HMDI의 이소시아누레이트; Miles에서 데스모듀 Z-4370으로 시판되는 IPDI의 이소시아누레이트; Cytek에서 시탄(Cythane) 3160에서 시판되는 m-TMXDI 및 트리메틸올프로판의 트리이소시아네이트 생성물과 같은 폴리이소시아네이트.

상기에 기술된 각 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 및 뷰렛이 본 발명의 조성물을 합성하는데 또한 사용될 수 있다. 상기와 같이 본 발명에서 사용될 수 있는 상업적으로 시판되는 많은 n-작용기 이소시아네이트가 있다.

바람직한 비대칭 디올은 3 내지 18개, 바람직하게 4 내지 18개, 특히 5 내지 12개의 탄소원자를 갖는다. 상기 비대칭 디올의 예로는 하기를 포함한다: 1,2-핵산디올, 1,2-옥탄디올 및 1,2-데칸디올 뿐만 아니라 Union Carbide Corp.에서 시판되는 2-에틸-1,3-핵산디올(EHDO); 1,3-프로판디올; Eastman Chemical Products, Inc.에서 시판되는 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올; 및 1,12-옥타데칸디올을 포함한다. 상기에서 2-에틸-1,3-핵산디올, 1,2-핵산디올, 1,2-옥탄디올, 1,2-데칸디올 및 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올이 바람직하다. 상기 비대칭 디올은 1,2-(α, β) 및 1,3-(α, γ)디올로 분류될 수 있다. 디올의 더 활성적인 히드록실기를 갖는 모든 이용가능한 이소시아네이트기의 반응을 일으키는 조건에서 상기 디올이 이소시아네이트와 반응될 때, 상기 디올(또는 트리올)상에 남은 히드록실기는 부가반응을 향해 입체간섭을 받을 것이다.

상기 합성온도가 소망하는 것보다 높다면, 이소시아네이트와 이미 반응한 디올 분자상에서 두번째 히드록실기의 반응성이 반응하지 않은 디올상에서의 히드록실기에 대해 증가된다. 상기가 발생할 때, 이소시아네이트 작용기와 바람직한 히드록실기사이의 반응 선택성은 감소된다. 상기 폴리우레탄-폴리올 화합물의 Mw/Mn비율은 유해하게 증가된다. 그러므로, 비대칭 디올을 사용하는 본 발명의 폴리우레탄 폴리올의 합성방법에서, 상기 합성반응 온도는 전형적으로 약 15°C 내지 120°C 사이의 온도에서 조절된다.

바람직한 대칭 디올은 2 내지 18개, 바람직하게 5 내지 18개의 탄소원자, 특히 5 내지 12개의 탄소원자를 갖는 것을 포함한다. 특정 예로는 에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 2,3-부탄디올, 2,4-펜탄디올, 1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올 및 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올을 포함한다. 상기중 네오펜틸 글리콜, 2,3-부탄디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올 및 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올이 바람직하다.

3 내지 약 18개의 탄소원자를 갖는 적당한 트리올은 상기 디올에 대체물로 또는 첨가물로 사용될 수 있다. 히드록실기에 부착될 수 있는 히드로카빌기는 알킬, 알케닐 또는 알카릴일 수 있으며, 대칭 또는 비대칭 분자 구조와 히드록실기 배열을 가진다(예를 들면 1차 또는 2차). 전형적으로 적당한 트리올은 2-에틸-(2-히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 글리세롤 및 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄올을 포함한다.

폴리우레탄 폴리올을 합성하는데 성분(c)으로 사용되는 모노작용기 화합물은 18개 이하의 탄소를 갖는 알콜 및 트리올에서 바람직하게 선택될 수 있다. 상기 화합물은 R-OH 및 R-SH로 나타낼 수 있고, 상기 R은 18개 이하의 탄소원자를 갖는 히드로카빌기이고, 알킬, 알케닐, 알카릴기 등일 수 있다. 상기 R기는 선형 또는 가지형, 고리형 또는 비고리형일 수 있고, 상기 알콜 및 트리올은 1차, 2차 또는 3차일 수 있다. 현재 바람직한 종으로는 선형 1차 알콜 및 티올이고, 매우 바람직한 것으로는 2 내지 약 12개의 탄소원자를 갖는 단사슬 지방족이다.

상기 성분은 약 125°C이하의 온도에서, 바람직하게는 약 15°C 내지 125°C사이에서 반응하는 것이 바람직하다. 상기 반응온도가 너무 높거나 너무 낮으면, 생성된 폴리우레탄 폴리올의 분자량 성질이 바람직하지 않게 절충될 것이다. 낮은 온도 효과는 용해도 효과때문에 야기되며, 선택적으로 사용되는 용매에 의존한다. 상기 시간은 약 30분 내지 약 24시간이다.

상기에 언급된 바와 같이, 상기 성분은 선택적으로 폴리우레탄 촉매의 존재하에서 반응될 수 있다. 적당한 폴리우레탄 촉매는 종래의 것이며, 종래에 기술된 양으로 사용될 수 있다. 물론, 촉매의 형태 및 양에 대한 선택은 특정성분 및 반응조건과 같은 많은 요인에 근거하여 지배를 받을 것이다. 상기 및 다른 요인은 적당히 선택할 수 있는 당분야의 기술을 가진 자에게 공지되어 있다.

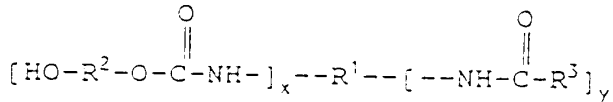
현재 바람직한 촉매는 유기금속 주석 화합물 및 3차 알킬아민과 같이 주석 및 3차 아민-함유 화합물을 포함한다.

주된 반응물은 낮은 다중분산도를 갖는 반응 생성물을 제조하는 특정 적당한 순서로 결합될 수 있고, 상기중 몇가지 변형체는 바람직한 형태의 폴리우레탄 폴리올을 만들 것이다. 예를 들면 (i) 모노작용기 이소시아네이트-반응성 성분은 (c)이 n-작용기 이소시아네이트(a)와 반응할 수 있고, 생성된 중간물은 디올 또는 트리올 성분(b)과 반응할 수 있다(상기는 "방법 1"로 기술한다). 선택적으로, (ii) n-작용기 이소시아네이트(a)는 바람직하게 촉매의 존재하에서 디올 성분(b)과 모노작용기 성분(c)의 혼합물과 반응할 수 있다(상기는 "방법 2"로 기술한다). 또한 (iii) n-작용기 이소시아네이트(a)의 일부는 모노작용기 이소시아네이트-반응성 성분(c)과 반응할 수 있고, 생성된 중간물은 n-작용기 이소시아네이트(a) 및 디올 또는 트리올성분과 반응한 혼합물(b)과 혼합될 수 있다(상기는 "방법 3"으로 기술한다).

폴리우레탄의 제조에서와 같이, 다양한 반응생성물이 사용되는 반응생성물, 혼합비율 및 반응순서에 의존하여 상기 반응으로 형성될 수 있다. 본 발명을 위하여, 바람직하게 약 2 이하의 낮은 복잡분산도를 갖는 실질적으로 동종의 생성물을 얻는 것이 바람직하다. 몇가지 경우에, 자체적으로 생성되거나 분리원에서 첨가되는 폴리우레탄 폴리올과 결합하여 소량의 비작용기 폴리우레탄을 사용하는 것이 유리하다.

대개 폴리우레탄 폴리올을 제조하는데 사용되는 방법의 반응 생성물은 하기의 화학식 1으로 나타낼 수 있는 종으로 구성될 것이다:

화학식 1



(화학식 1에서 R¹은 n이 2 내지 약 5이고, 상기 이소시아네이트기가 제거된 n-작용기 폴리이소시아네이트의 일부이고; R²는 적어도 하나의 히드록실기가 제거된 히드록실기 사이에 2 또는 3개의 탄소원자를 갖는 모노머 디올의 일부이고; R³는 활성 수소가 제거된 모노작용기 활성 수소-함유 이소시아네이트기-반응성 화합물의 일부이며, x+y는 2 내지 약 5이다)

바람직하게 R²의 디올은 α, β-디올 및 α, γ-디올에서 선택된다.

상기에 기술된 바와 같이, 다양한 반응생성물은 상기 반응에서 형성될 수 있다. 예를 들면, 적어도 이작용기인 폴리이소시아네이트는 두개의 말단에서 반응하는 디올에 의해 함께 결합될 수 있다. 상기 결합이 일어나는 정도는 사용된 특정 디올 및 이소시아네이트의 선택성과 전구체 이소시아네이트의 관능가에 의존한다.

또한 본 발명에 따르면, 상기 폴리우레탄 폴리올은 디이소시아네이트와 반응하여 부가물을 형성할 수 있으며, 상기 디이소시아네이트는 형성된 부가물에서 약 0.5:1 이하의 이소시아네이트:OH 당량비를 갖도록 폴리올과 결합된다. 적당한 디이소시아네이트는 성분(a)에 대해 상기에 기술된 것을 포함한다.

가교제

두개의 멜라민 가교제는 경화된 가교 코팅재를 제공하기 위해 본 발명의 폴리우레탄 폴리올 조성물로 유용한 것으로 하기의 실시예에 기술되어 있다. 폴리이소시아네이트, 블록 폴리이소시아네이트 및/또는 아미노플라스트 수지와 같은 상기 폴리우레탄 폴리올 조성물로 사용될 수 있는 많은 종류의 히드록실기-반응성 가교제가 있다. 상기 블록 폴리이소시아네이트에 대한 차폐제는 케톡심, 알콜, 페놀성 화합물, 말론산 에스테르 또는 아세토아세테이트일 수 있다. 멜라민, 우레아, 벤조구아나민 또는 유사한 화합물의 알데히드 축합 생성물인 아미노플라스트 수지가 바람직하다. 가장 일반적으로 사용되는 알데히드는 포름알데히드이다. 상기 축합생성물은 메틸올 또는 유사한 알킬올기를 함유하며, 상기 알킬올기는 메탄올 또는 부탄올과 같은 알콜과 적어도 부분적으로 에스테르화하여 알킬화 에테르를 형성한다. 상기 가교제 수지는 폴리우레탄-폴리올로 경화된 코팅재의 소망의 최종 특성에 의존하는 모노머 또는 폴리머 일 수 있다. 모노머 멜라민 수지는 고 고체 함량을 갖는 코팅재를 배합하기때문에 바람직하다. 중합체 멜라민은 강산 촉매를 사용할 수 없는 코팅재에서 유용하다.

상기에 기술된 종류의 유용한 아미노 가교제의 예로는 하기와 같다: Cytek Industries, Inc.에서 시판되는 시멜(Cymel) 303과 같은 핵사메톡시 메틸멜라민; Cytek에서 시판되는 시멜 1135와 같은 혼합 에테르 메톡시/부톡시 메틸멜라민; Cook Composites and Polymers에서 시판되는 M-281-M과 같은 중합체 부톡시 메틸멜라민; 및 Cytek에서 시판되는 시멜 325와 같은 고급 이미노 중합체 메톡시메틸멜라민. 상기 목록은 중합화, 이미노 함량, 유리 메틸올 함량 및 에스테르화에 사용되는 알콜의 비율의 정도에 의해 다른 많은 다른 가교제를 포함한다.

상기 아미노플라스트 가교제는 아미노플라스트에 대한 폴리우레탄 폴리올의 넓게 다양한 중량비율이 90:10 내지 40:60의 범위, 바람직하게는 90:10 내지 50:50으로 사용될 수 있다.

적당한 이소시아네이트 가교제는 유사한 시스템에서 많은 용도가 알려져 있다. 특정 예로는 이미 기술된 n-작용기 이소시아네이트, 특히 뷰렛 및 이소시아누레이드형을 포함한다. 상기 이소시아네이트의 차단은 당분야에 공지된 기술로, 여기서는 상세히 기술하지 않겠다.

아미노플라스트가교제로, 이소시아네이트 가교제는 또한 다양한 양으로 사용될 수 있으며, 이소시아네이트기에 대한 히드록실기의 당량비는 약 0.7 내지 약 2.2의 범위이다.

가교촉매

하기의 실시예에서 사용된 가교촉매는 King Industries에서 시판되는 나큐(Nacure) 5226과 같은 블록 도데실 벤질 설포산이었다. 다른 산촉매도 사용될 수 있다. 산촉매는 멜라민-경화 조성물에서 가교반응 속도를 증가시키는데 사용된다. 대개 코팅 배합물 비취발성 함량에 근거하여 활성촉매의 0.1 내지 5중량 %가 사용될 수 있다. 상기 산은 상기 코팅이 구워질때까지 불활성이 되도록 적당한 화합물에 의해 차폐될 수 있다. 선택적으로, 상기 촉매는 차폐되지 않은 형태로 사용되며, 이 성분 코팅재의 배합물을 필요로 한다. 단일 성분 코팅재가 이미 기술된 이유에서 바람직하기 때문에 일성분 시스템에서 블록 산촉매를 사용하여 하기와 같이 실시하였다. 사용되는 산의 예로는 인산, 알킬산, 인산염, 술포산 및 치환된 술포산과 말레산 또는 알킬산 말레이트를 포함한다. 이용가능한 촉매의 예로는 하기를 포함한다: Cytek에서 시판되는 시캐트(Cycat) 4040과 같은 파라-톨루엔술포산(PTSA); Stepan에서 시판되는 바이오-소프트(Bio-Soft) 5-100과 같은 도데실벤젠 술포산(DBSA); King Industries에서 시판되는 나큐어 5226 및 나큐어 XP-158과 같은 아민 블록 DBSA; Byk-Mallinckrodt에서 시판되는 VP-451과 같은 아민 블록 PTSA; 디노닐나프탈렌 디술포산(DNNSA); 및 말레산.

상기의 목록은 당분야에 공지된 많은 부가적인 촉매(차폐된 및 차폐되지 않은)를 포함한다. 사용된 촉매의 형태는 소망의 베이크 계획에 의해 측정된다. 사용된 촉매의 형태에 의존하여, 상기 굽는 조건은 전형적으로 약 80°C 내지 약 200°C이다.

여기에 기술된 투명 코팅재는 착색 코팅재 또는 페인트로 변형될 수 있다. 상기 페인트 배합물은 유동성, 표면장력 조절, 안료습식 또는 용매혼입에 대한 많은 첨가제를 함유한다. 몇가지 전형적인 첨가제는 다음과 같다: Cook에서 시판되는 A-620-A2 폴리부틸아크릴레이트와 같은 유동조제; Byk-Mallinckrodt에서 시판되는 Byk-320 실리콘; Byk-Mallinckrodt에서 시판되는 디스퍼비크(Disperbyk)와 같은 안료 습식조제; Ciba에서 시판되는 티누빈(Tinuvin) 900과 같은 UV 흡수제; Ciba에서 시판되는 티누빈 292와 같은 간섭 아민 광안정제. 다른 첨가제도 사용될 수 있다. 상기 코팅재는 폴리우레탄 폴리올 및 가교제의 조합된 양에 근거하여 적당한 안료 및/또는 확장제의 0 내지 400중량%와 코팅재의 전체 고체함량에 근거하여 코팅성질을 향상시키는 부착제의 0 내지 15중량%를 함유할 수 있다.

상기 코팅 조성물은 많은 종래의 사용방법에 의해 공지된 기판에 가한다. 상기에 기술된 일성분 시스템의 경화가 전형적으로 약 80℃ 내지 약 200℃의 굽는 조건하에서 실시되는 것이 바람직하지만, 코팅재의 경화는 다양한 조건하에서 실시된다.

본 발명의 상기 설명은 하기에 특정되지만 비제한적인 실시예에 의해 부가적으로 설명될 것이다.

실시예

폴리우레탄 폴리올 합성

비교실시예 I, II 및 III

대조군으로 사용하기 위하여, 본 발명의 모노작용기를 갖지 않는 이소시아네이트 및 디올에 근거한 폴리우레탄 폴리올은 함께 양도된 미국특허 제5,155,201의 실시예 1의 방법에 따라 제조된다(이미 참고문헌에 의해 통합됨). 폴리올의 성질 및 대표적인 성분은 하기의 표 1에서 볼 수 있다.

실시예 IV 및 V는 모든 이용가능한 히드록실기와 반응시키는데 사용되는 충분한 이소시아네이트로 방법 2에 의해 비작용기 폴리우레탄을 제조하는 방법이다. 상기는 알콜과 같은 모노작용기로 디올 반응물을 동등하게 치환시킨다.

폴리우레탄 폴리올 조성물을 사용하여 배합된 코팅재

[표 1]

모노작용기 알콜로 제조된 폴리우레탄 폴리올

	HDT LV	Des 3300	EHD0	모노작용기 알콜	BEPD	%NV	점도 20C	Mn	Mw/Mn
I		1.0 eq	1.0 m			72.7	4470	1778	1.56
II	1.0 eq		1.0 m			68.4	1330	1642	1.37
III		1.0 eq			1.0 m	74.6	6100	1598	1.33
IV	1.0 eq			1.00m sBUT		75.1	1020	963	1.25
V		1.0 eq		1.00m sBUT		69.9	400	1093	1.32
1/1		1.0 eq	0.67 m	0.33m sBUT		69.4	940	1378	1.48
2/1		1.0 eq	0.60 m	0.40m sBUT		73.9	3025	1500	1.84
3/1		1.0 eq	0.50 m	0.40m sBUT		69.9	700	1390	1.47
4/1		1.0 eq	0.33 m	0.67m sBUT		70.9	580	1284	1.44
5/1		1.0 eq		0.33m sBUT	0.67 m	72.2	1040	1441	1.37
6/2		1.0 eq	0.73 m	0.27m EH		66.7	1360	1912	2.06
7/2	1.0 eq		0.65 m	0.35m OCDA		70.0	N/A	1926	1.62
8/2	1.0 eq		0.65 m	0.35m DDA		67.2	1500	1857	1.57
9/2	1.0 eq		0.73 m	0.27m DA		68.2	1440	2031	1.64
10/2		1.0 eq	0.80 m	0.20m DA		66.9	1600	2182	1.92
11/3		1.0 eq	0.67 m	0.33m sBUT		74.0	3085	1528	1.84

HDT LV = HMDI의 이소시아누레이드 고리를 함유하는 삼합체

EHD0 = 2-에틸, 1,3-헥산디올

EH = 2-에틸헥산올

OCDA = 옥타데칸올

sBUT = 이차 부탄올

BEPD = 2-부틸-2-에틸, 1,3-프로판디올

Des 3300 = (데스모듀 3300) = HMDI의 이소시아누레이드

DA = 데실 알콜

DDA = 도데칸올

HMDI = 헥사메틸렌 디이소시아네이트

실시에 1 내지 5

(방법 1, 모노알콜을 NCO와 반응시키고, 중간물을 디올에 첨가함)

상기 실시예에서, 상기 모노작용기 알콜을 모든 이소시아네이트 성분에 첨가하고, 생성된 중간물을 반응을 위한 디올 성분에 첨가한다.

대표적인 반응절차는 하기와 같다.

실시에 1

폴리우레탄 폴리올은 2차 부탄올 및 2-에틸-1,3-헥산디올(EHDO)을 데스모듀 3300(헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이드)과 반응시켜 제조한다.

시료:

시료	Eg. Wt.	그램	Eg's	Wt%
케틀 충전기(A)				
sec. 부탄올	74.12	146.0	1.97	5.409
10% DBTDL(부틸 아세테이트 내)		1.3		0.048
공급물-(B)				
Des3300	194.0	1,158.2	5.97	42.907
메틸 아밀케톤		809.2		29.978
케틀 충전기(C)				
EHDO	146.0	584.0	8.0	21.635
10% DBTDL(부틸 아세테이트 내)		0.6		0.022

DBTDL = 디부틸 틴 디라우레이드

환류 응축기, 기계적 교반기, 온도계, 모노머 유입 어댑터를 갖춘 5L 4NRB 플라스크에 질소대기를 유지시키고, 케틀 충전기(B)를 넣었다. 상기 혼합물을 70°C로 가열한 후에, 공급물(A)을 1.3ml/분(2시간)으로 온도를 70°C로 유지하면서 첨가한다. 상기 혼합물(AB)을 70°C에서 1.5시간동안 유지시키고, 실온으로 냉각하고, 1갤런의 캔으로 옮겼다. 케틀 충전기(C)를 원래의 5L 4NRB에 넣었다(용매로 세척되기 전에). 70°C로 가열(C)한 후, 공급물(AB)을 14.5ml/분(2시간)의 속도로 가했다. 공급물을 모두 가한후, 부가적으로 온도를 70°C에서 1.5시간동안 유지시키고, 그후 수지를 냉각하고 1갤런의 컨테이너로 옮겼다.

% 비취발성은 샘플 약 0.5g상에서 측정하고, MAK 약 1.0g으로 희석시키고, 테어 페이퍼 클립으로 교반한 후, 110°C에서 1시간동안 가열하였다. 브룩필드 점도(Brookfield Viscosity)는 25°C에서 10rpm으로 #4 스피ndl을 사용하여 측정하였다. 분자량은 폴리에틸렌 글리콜/폴리스티렌 스탠다드를 사용하여 GPC에 의해 측정하였다.

특징화

% 비취발성: 70.0(이론치); 69.4(측정치)

히드록실 당량: 473

점도: 940 mPa.s

Mn: 1378

Mw: 2035

Mw/Mn: 1.5

나머지 실시예 2 내지 5는 유사한 반응 생성물을 사용하여 제조하였다. 반응물과 수득물의 비율은 표 1에 나타나 있다.

실시에 6 내지 10

(방법2, 디올과 모노알콜의 혼합물에 NCO를 첨가함)

실시에 6

폴리우레탄 폴리올은 2차 부탄올과 2-에틸-1,3-헥산디올(EHDO)을 데스모듀 3300과 반응시켜 제조하였다.

시료	분자량	당량	정량(g)	당량/몰	중량%
A: 케틀 충전기					
2-에틸-1-헥산올	130.00	130.00	228.20	1.75	7.32%
2-에틸-1,3-헥산디올	146.00	73.00	692.80	4.75	22.21%
2-헥타논			467.40		14.99%
10% DBTDL 용액 (n-부틸 아세테이트내)			2.20		0.07%

B: 이소시아네이트 공급물					
데스모듀 N-3300		194.00	1261.00	6.50	40.43%
이소시아누레이트					
2-헥타논			467.40		14.99%
			3119.00		100.00%

특징화:

% 비취발성: 이론치: 70.00% 70.00%

실제치: 67.00% 67.00%

0A 당량: 이론치: 459.4 459.4

브룩필드 점도: 1360 mPa.s

Mn: 1912

Mw: 3935

Mw/Mn: 2.06

환류 응축기, 기계적 교반기, 열전쌍, 열시계(thermowatch), 가열망태, 모노머 유입 어댑터를 갖춘 5L 4개의 목을 가지고 있고 바닥이 둥근 플라스크를 질소대기하에서 유지시키고, 케틀 충전기(A)를 넣었다. 상기 혼합물을 70°C로 가열한 후에, 온도를 70°C로 유지하면서 마스터플렉스 연동펌프와 #16 비톤 튜빙으로 이소시아네이트 공급물(B)을 약 11.5ml/분의 속도로 2.5 내지 3시간이상 첨가하였다. 수지를 70°C에서 부가적으로 1.5시간 더 유지시키고, 실온으로 냉각시켜 1갤런의 금속 캔으로 옮겼다.

% 비취발성은 샘플 약 0.5g상에서 측정하고, 2-헥탄 약 1.0g으로 희석시키고, 테어 페이퍼 클립으로 교반하고, 110°C에서 1시간동안 가열하였다. 브룩필드 점도는 25°C 수지 샘플상에서 10.0rpm으로 #4 스피너를 사용하여 측정하였다. 분자량은 폴리에틸렌 글리콜/폴리스티렌 스탠다드를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다.

나머지 실시예 7 내지 11은 유사한 반응 생성물을 사용하여 제조하였다. 반응물과 수득물의 비율은 표 1에 나타내고 있다.

실시예 12

(방법3, 알콜과 이소시아네이트 일부와의 반응 생성물은 이소시아네이트의 나머지과 혼합하고, 이 혼합물을 디올에 첨가한다.)

폴리우레탄 폴리올은 2차 부탄올과 2-에틸-1,3-헥산디올(EHDO)을 데스모듀 3300과 반응시켜 제조하였다.

시료:

시료	Eg.Wt.	그램	Eg's	Wt%
케틀 충전기(A)				
sec. 부탄올	74.12	224.1	3.023	5.800
메틸 아밀 케톤		257.9		6.672
10% DBTDL(부틸 아세테이트 내)		0.9		0.023
공급물-(B)				
Des3300	194.0	1,777.0	9.160	45.971
메틸 아밀 케톤		450.0		11.641
케틀 충전기(C)				
EHDO	146.0	896.0	12.274	23.179
메틸 아밀 케톤		257.8		6.669
10% DBTDL(부틸 아세테이트 내)		1.8		0.047

DBTDL = 디부틸 틴 디라우레이트

환류 응축기, 기계적 교반기, 온도계, 모노머 유입 어댑터를 갖춘 5L 4NRB 플라스크에 질소대기하에서 유지시키면서 케틀 충전기(A)를 넣었다. 상기 혼합물을 70°C로 가열한 후에, 온도를 70°C로 유지시키면서 공급물(B)의 40%를 8.1ml/분(2시간)의 속도로 첨가하였다. 그리고 온도를 70°C에서 유지시키면서 나머지 공급물(B)의 60%를 10분 이상동안 첨가하였다. 상기 혼합물(AB)을 1갤런의 캔으로 옮기고 실온으로 냉각시켰다. 케틀 충전기(C)를 원래의 5L 4NRB에 넣었다(용매로 세척되기 전에). 70°C로 가열(C)한 후, 공급물(AB)을 17.0ml/분(2.5시간)의 속도로 가했다.

공급물을 모두 가한후, 부가적으로 온도를 70°C에서 1.5시간동안 유지시키고, 그후 혼합물을 냉각시켜 1갤런의 콘테이너로 옮겼다.

% 비취발성은 샘플 약 0.5g상에서 측정하고, MAK 약 1.0g으로 희석시키고, 테어 페이퍼 클립으로 교반하고, 110°C에서 1시간동안 가열하였다. 브룩필드 점도는 25°C에서 10rpm으로 #4 스피너를 사용하여 측정하였다. 분자량은 폴리에틸렌 글리콜/폴리스티렌 스탠다드를 사용하여 GPC에 의해 측정하였다.

특징화

% 비취발성: 75.0(이론치); 74.0(측정치)

히드록실 당량: 472

점도: 3085 mPa.s

Mn: 1526

Mw: 2807

Mw/Mn: 1.84

산 부식 점적 시험

하기 표 2는 모노작용기 알콜(sec. 부탄올)로 변형된 폴리우레탄 폴리올 수지의 산 부식 특성을 나타내고 있다. 모든 수지를 35 중량% 멜라민(시멜 303), 11% MPL-200(HDTLV와 2-에틸-1,3-헥산디올로부터 실시예 2대로 제조한 폴리우레탄 폴리올)(유동 조절을 위해 혼연 실리카 분산액내로 배합물이 들어오는), 3% 상업적 첨가제 수지 및 51% PUP0 수지로 구성된 배합물로 혼입시킨다. 모든 배합물에는 (수지 고체에 의존하여) 0.4% 내큐어 5226 산 촉매, 2.7% 산듀보(Sanduvor) 3206 UV 흡수제, 1.34% 티누빈 440 간섭 아민 광안정제, 10.6% 아에로실 R972 혼연 실리카 및 0.4% 코록(Coroc) A-620-A2 유동제를 포함한다. MPL-200(실시에 1의 폴리우레탄 폴리올)을 실시예 III의 비작용기 폴리우레탄(MPL-457)과 혼합시키거나, 모노작용기 알콜/디올 조합물을 데스모듀 3300 다작용기 이소시아네이트와 반응시켜 제조한 수지를 사용하고, 상기 방법을 사용하여 1/3, 1/2, 2/3 몰 대체에서 디올을 모노작용기 알콜로 치환한다. 흑색 아크릴/멜라민 기본코트상에 투명코트를 분무하고, 습윤상태에서 적시고, 290°F(금속 온도)에서 17분동안 구웠다. 건조된 모든 필름은 1.8 내지 2.1 마일로 측정되었다. 상기 미국 특허 제 5,130,405호 컬럼 11에 기술된 산 점적 시험으로 상기 필름의 산 부식 저항성을 시험하였다.

자극성 산성비 용액을 황산, 질산 및 염산의 1 노르말 수성 용액에 각각 65/30/5의 부피 비율로 혼합하여 배합하였다. 수득된 산 혼합물은 0.2 유닛의 pH를 가졌다.

실시예에서 제조한 패널로 산 저항성을 시험하였다. 각 패널에 상기 산 용액 0.5ml로 점적하고, 실온에서 덮개를 덮지 않고 방치하였다. 스폿의 크기가 시험하는 동안 동일하도록 일정한 간격(2시간)으로 증발된 물을 더 산성인 용액으로 대체하였다. 노출시간의 끝부분에서 패널을 증류수로 세척하고, 방새 건조시켰다. 다음날 패널의 손상된 여부를 조사하였다. 노출시간은 여러 시스템을 손상시키는데 필요하다. 이것이 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

코팅재의 산 부식 점적 시험

실시예/제조방법	혼합 비율 (수지 고체에 기초)	디올 형태	디올 수준 (몰)	sec-부탄올 수준(몰)	고리 형성 시간(시간)
비교 실시예 II	---	EHDO	1.0	0.0	9
5/1	---	BEPD	0.67	0.33	10
1/1	---	EHDO	0.67	0.33	8
혼합물 II V	0.67:0.33	EHDO	0.67	0.33	8
3/1	---	EHDO	0.5	0.5	7
혼합물 II V	0.5:0.5	EHDO	0.5	0.5	10
4/1	---	EHDO	0.33	0.67	10
혼합물 II V	0.33:0.67	EHDO	0.33	0.67	10
상업용 아크릴 대조군*	---	---	---	---	3

*상업적으로 생산된 멜라민 가교성 아크릴 투명코트.

상기 데이터로부터 하기의 여러 중요한 결론에 이를 수 있다:

- 1) 폴리우레탄 폴리올은 산 부식 저항성을 갖는 코팅재를 제공하는 디올과 모노작용기 알콜의 혼합물로부터 제조될 수 있다. 그러나 표 1에서와 같이 상기 변형된 폴리우레탄 폴리올의 정도는 비교 실시예 I, II 및 III에서와 같은 종래의 폴리우레탄 폴리올의 정도보다 낮았다.
- 2) 비작용기 폴리우레탄 폴리올과 완전히 디올이 유도된 폴리우레탄 폴리올을 혼합하는 것에 기초한 코팅재와 통계적으로 무작위적 방법으로 폴리올과 반응되는 같은 수준의 모노작용기 알콜을 가지는 폴리우레탄 폴리올에 기초한 코팅재 사이의 산 부식 저항성에는 차이가 없다.
- 3) 2-부틸-2-에틸-1,3 프로판디올(BEPD)로부터 제조된 폴리우레탄 폴리올은 2-에틸-1,3-헥산디올로부터 제조된 것보다 더 양호하다. BEPD로부터 제조된 종류는 더 양호한 산 부식 저항성을 가지는 코팅재를 제공한다. 이론에 의해서는 기대되지 않는 반면, 부피가 큰 부틸 그룹에 의해 입체적 간섭을 제공하는 것으로 믿어지고 있다.

비교 실시예 VI 내지 X

실시에 I로부터의 수지 용액(중래의 폴리우레탄 폴리올)은 총 수지 고체에 기초한 헥사메톡시메틸 멜라민 20 내지 45 중량%에서 멜라민 가교성 투명코팅재를 배합하는데 사용하였다. 비교에 있어서 안전하기 위해 전형적인 히드록시 작용기 폴리아크릴레이트를 멜라민과 같은 수준에서 코팅재로 배합하였다. 모든 샘플을 수지 고체에 기초한 0.38% 활성 촉매에서 킹 인더스트리스에서 시판되는 내큐어 5226과 같은 산촉매로 촉매하였다. 샘플의 비휘발성을 부틸 아세테이트로 60%까지 감소시키고, 알루미늄 시험 패널상 1.5-1.8 마일의 건조 필름 두께를 수득했다. 상기 코팅재를 250°F에서 30분동안 경화하였다.

상기 실시예에서 생산한 패널을 표 3의 실시예를 위해 상기와 같이 산 저항성을 시험하였다.

[표 3]

실시예/중합체	멜라민 수준	제1 점적까지의 시간	필름 분해까지의 시간
VI 히드록시-관능기 폴리아크릴레이트	30%	4	2시간 후에 분해되지 않음
VII 히드록시-관능기 폴리아크릴레이트	45%	2	4
VIII 폴리우레탄-폴리올	30%	점적 없음, 7시간	---
IX 폴리우레탄-폴리올	45%	점적 없음, 7시간	---
X 두 성분 아크릴성 우레탄		점적 없음, 7시간	---

상기 데이터는 산 저항성에 있어서 상당한 향상은 공동양도된 미국 특허 제 5,155,201호에 나타난 폴리우레탄 폴리올로 아크릴 수지를 대체하여 수득될 수 있다는 것을 제시하고 있다. 멜라민 가교성 폴리우레탄 폴리올 코팅재는 산 저항성으로 알려진 두 성분 아크릴성 우레탄 대조군의 산 저항성에 접근하는 산 저항성을 나타내고 있다. 두 성분 코팅재는 마이실로부터의 데스모듀 N-3390으로 가교된 히드록시 작용기 폴리아크릴레이트 수지에 기초한 아크릴성 우레탄이었다. 본 발명의 폴리우레탄 폴리올로부터 제조된 코팅재는 경화될 때 비교가능한 산 부식 저항성을 제공하고, 사용하는 동안 점도가 낮아지는 잇점이 있다.

가정 실시예 X I

단일층 착색 상부코트는 하기대로 제조한다:

상기 실시예에 기술된 형태의 폴리우레탄 폴리올 약 150 중량부를 혼합용기에 넣는다. 상기에 티타늄 디옥사이드 색소(엔.엘. 케이칼스 인코퍼레이티드에서 시판되는 티타녹스(Titanox) 2160) 약 183부를 가했다. 상기 두 물질을 고속 분산 장치를 이용하여 혼합한다. 색소를 분산시킨후, 하기 성분을 가한다: 멜라민 가교제 약 106 중량부(사이텍으로부터 시판되는 시멜 303); 용매(부틸 아세테이트)의 약 53 중량부; 블록산-촉매(킹 인더스트리스로부터 시판되는 내큐어 5226)의 약 12 중량부; 부가적인 용매(메틸 아밀 케톤)의 약 96 중량부; 및 동일한 폴리우레탄 폴리올의 부가적인 약 150 중량부.

수득된 백색 상부코트의 비휘발성 함량은 약 65.0 중량%이다. 상기 상부코트는 약 2.0 마일의 경화된 코팅 두께를 건조하는 상업적으로 유용한 분무화 분무장치를 사용하여 20계이지 인산화된 스틸 시험 패널에 사용하였다. 상기 코팅은 약 30분 시간주기동안 약 250°F에서 오븐으로 구워 건조하고 경화한다.

본 발명의 바람직한 실시예의 한정된 수만 상기에 기술하였다. 그러나 당 분야에 기술을 가진 자는 하기 청구범위에 의해 한정되는 본 발명의 정신 및 범위로부터 벗어나지 않고 제조될 수 있는 다양한 치환, 변형 및 대체를 알게될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 반응 생성물로 구성된 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-폴리올 조성물:

- 약 하나의 NCO 당량의 n-작용기 이소시아네이트 화합물(여기서, n은 2 내지 약 5의 범위의 수); 및
- x몰의 적어도 하나의 성분 디올 또는 트리올 또는 그의 혼합물(상기 디올 또는 트리올은 대체로 모노머 종류로부터 선택되며, 상기 히드록시기는 2 또는 3개의 탄소원자에 의해 분리됨); 및
- 이소시아네이트와 반응가능한 단일작용기와 1 내지 18개의 탄소원자를 함유하는 y몰의 화합물(x+y의 합은 0.6 내지 1.4이며, y는 약 0.01x 내지 75x이고, NCO/OH 당량비는 단위를 벗어나지 않게 제공됨)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 n-작용기 이소시아네이트(a)는 이소시아네이트와 모노머 디이소시아네이트의 뷰렛 및 디이소시아네이트와 폴리히드록시 화합물의 반응 생성물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성

물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 이소시아네이트(a)는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 테트라메틸 크실일렌 디이소시아네이트, 2-메틸-1,5-펜탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트 및 메틸렌-비스(4-시클로헥실 이소시아네이트)로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 디올 또는 트리올은 비대칭성인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 디올은 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올; 1,2-프로판디올; 1,2-헥산디올; 1,2-옥탄디올; 1,2-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올 및 1,3-부탄디올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 디올 또는 트리올은 대칭성인 히드록실기를 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 히드록실기는 모두 1차인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 이소시아네이트-반응 화합물(c)은 단일 활성 수소함유 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 화합물(c)은 하기 구조식에 의해 특징화되는 알콜 또는 티올인 것을 특징으로 하는 조성물.

R-OH 및 R-SH

(상기 식에서, R은 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알카릴일 수 있는 1 내지 18개의 탄소원자를 함유하는 히드로카빌기이다.)

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 화합물(c)은 약 2 내지 약 12개의 탄소원자를 가지는 지방족 알콜인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 화합물(c)는 화학식 $R-NH_2$ 와 R^1-NH-R^2 및 $(CH_2)_z=NH$ 로 나타내지는 그룹으로부터 선택되는 아민인 것을 특징으로 하는 조성물.

(상기 식에서, 각 R은 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는 탄화수소기이며, R과 R²에서 탄소원자의 합은 1 내지 18이며, z는 4 내지 약 6이다.)

청구항 12

제 1 항에 있어서,

수평균 분자량(Mn)에 대한 중량-평균 분자량(Mw)의 비율이 약 1.1 내지 약 3인 것을 특징으로 폴리우레탄 폴리올 조성물.

(상기에서 Mn은 약 300 내지 3,000의 범위에 있다.)

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 (c)의 화합물은 이소시아네이트-반응성 작용기예다가 극성기이며, 전형적인 반응조건하에서 상기 이

소시아네이트 반응성 작용기보다 덜 반응적인 이소시아네이트기인 적어도 하나의 추가적인 작용기를 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폴리올.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 극성기는 니트로기, 카르복실레이트기, 우레아기, 플루오로기 및 실리콘-함유기로 구성된 기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폴리올.

청구항 15

하기 단계로 구성된 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-폴리올 조성물 제조방법.

(a) 약 하나의 NCO 당량의 n-작용기 이소시아네이트 화합물을 제공하고(여기서 n은 2 내지 약 5 범위의 수이다.);

(b) 약 x몰의 적어도 하나의 모노머 디올 또는 트리올 또는 그의 혼합물을 제공하고,(여기서 각 디올 또는 트리올 분자상의 히드록시기는 2 또는 3개의 탄소원자에 의해 분리된다.); 및

(c) 이소시아네이트와 반응가능한 단일작용기와 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는 y몰의 화합물을 제공하고(여기에서, x+y의 합은 약 0.6 내지 1.4의 범위에 있으며, y는 약 0.01x 내지 약 75x이고, NCO/OH 당량비는 단위를 초과하지 않는다.)

(d) 상기 n-작용기 이소시아네이트(a)를 상기 디올 또는 트리올 또는 그의 혼합물(b)과 이소시아네이트 반응성 화합물(c)과 반응시킨다.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

실질적으로 모든 이소시아네이트기가 상기 디올 또는 트리올 분자 상의 히드록실기 또는 상기 이소시아네이트 반응화합물(c)과 반응하는 방법으로 상기 n-작용기 이소시아네이트(a)가 상기 디올 또는 트리올 또는 그의 혼합물(b) 및 상기 이소시아네이트-반응 화합물과 반응하여 상기 디올 또는 트리올상의 덜 반응성인 히드록실기는 반응하지 않은 채로 남아있는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 (d)단계 반응은 촉매의 존재하에서 실시되며, 상기 촉매의 농도는 비휘발성 고체에 기초한 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 효과량 범위에 있는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 촉매는 유기금속 화합물과 3차 알킬 아민으로 구성된 그룹으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 촉매는 유기금속 주석 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 n-작용기 이소시아네이트(a)는 모노머 디이소시아네이트의 이소시아누레이트, 모너머 디이소시아네이트의 뷰렛 및 디이소시아네이트와 폴리히드록시 화합물과의 반응 생성물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

상기 (c)반응단계는 약 30분 내지 약 24시간의 시간주기이상으로 약 15℃ 내지 약 125℃의 온도범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 22

제 15 항에 있어서,

상기 이소시아네이트 및 디올 또는 트리올 성분은 실질적으로 우레탄 연결을 통해 결합되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 23

제 15 항에 있어서,

상기 디올 또는 트리올 성분(b)과 상기 이소시아네이트-반응 성분(c)은 서로 혼합되고, 이소시아네이트

성분을 갖는 촉매의 존재하에서 반응되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 24

제 15 항에 있어서,

상기 이소시아네이트 성분(c)은 상기 이소시아네이트 성분(a)와 반응하고, 상기 수득된 중간물질은 상기 디올 또는 트리올 성분(b)과 반응하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 25

제 15 항에 있어서,

상기 n-작용기 이소시아네이트(a)는 상기 이소시아네이트-반응 성분(c)과 반응하고, 상기 수득된 중간물질은 상기 n-작용기 이소시아네이트(a) 및 상기 디올 또는 트리올 성분(b)과의 반응혼합물의 잔유물과 서로 혼합되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 성분(c)는 하기 구조식에 의해 특징화되는 알콜 또는 티올인 것을 특징으로 하는 제조방법.

R-OH 및 R-SH

(상기 식에서, R은 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알카릴일 수 있는 1 내지 18개의 탄소원자를 함유하는 탄화수소기이다.)

청구항 27

제 15 항에 있어서,

상기 이소시아네이트 반응 성분(c)은 단일 반응성 수소-함유 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 28

제 15 항에 있어서,

상기 이소시아네이트 반응 성분(c)은 1차 또는 2차 아민인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

폴리우레탄 폴리올과 디이소시아네이트의 부가물을 제조하는 방법에 있어서,

제 15 항 방법의 반응 생성물과 디이소시아네이트를 반응시키는 단계로 구성된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

하기로 구성되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

(a) 제 1 항의 폴리우레탄 폴리올;

(b) 아미노플라스틱 수지, 폴리이소시아네이트 및 블록 폴리이소시아네이트로 구성된 그룹으로부터 선택되는 가교제;

(c) 비휘발성 함량에 기초하여, (a)단계의 폴리우레탄 폴리올과 (b)단계의 가교제사이의 가교 반응을 위한 적당한 촉매의 0.1 내지 5 중량%;

(d) 총 코팅 조성물과 친화성인 용매 또는 용매 혼합물;

(e) (a)단계의 폴리우레탄 폴리올과 (b)단계의 가교제의 결합중량에 기초한 적당한 안료 및/또는 희석제의 0-400 중량%; 및

(f) 상기 코팅재의 총 고체 함량에 기초한 코팅 특성이 향상된 첨가제의 0-15 중량%(상기 고체는 경화 코팅 중량을 언급함).

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 가교제는 아미노플라스틱 수지인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 아미노플라스틱 수지는 멜라민의 알데히드 축합생성물, 우레아 수지, 벤조구아나민 수지 및 부분적으로 또는 전체적으로 알킬화된 그의 에테르로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 33

제 31 항에 있어서,

상기 아미노플라스틱 수지는 적어도 부분적으로 알킬화된 그의 에테르를 형성하기 위해 알콜과 반응되는

것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 34

제 30 항에 있어서,

상기 가교제는 폴리이소시아네이트 또는 블록 폴리이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 블록 폴리이소시아네이트에 대한 차폐제는 케톡심, 알콜, 페놀성 화합물, 말론 에스테르 및 아세트 아세테이트로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 36

제 30 항에 있어서,

상기 폴리우레탄-폴리올은 약 1.1 내지 3의 Mw/Mn과 약 300 내지 3,000의 Mn 범위를 가지는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 37

제 30 항에 있어서,

상기 폴리우레탄 폴리올은 적어도 하나의 디이소시아네이트와 반응하여 그의 부가물을 형성하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 38

하기로 구성된 것을 특징으로 하는 고(high) 고체, 열경화 코팅 조성물.

(a) 제 1 항의 폴리우레탄 폴리올의 약 20 내지 80 중량%;

(b) 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트-폴리올 및 알키드 폴리올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 폴리올의 약 0 내지 80 중량%;

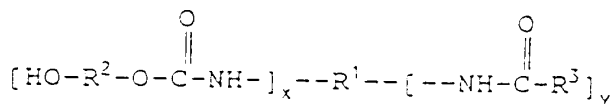
(c) 성분 (a)와 (b)에 대한 가교제로 작용하는 적어도 부분적으로 알킬화된 멜라민 수지의 약 10 내지 50 중량%.

(상기 중량%는 총 운반체 고체에 기초한 것이다.)

청구항 39

하기 화학식 구조로 특징화되는 반응 생성물로 구성된 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폴리올 조성물.

(화학식 1)



(상기 식에서, R¹은 이소시아네이트기가 추출된 2 내지 약 5의 n범위를 가지는 n-작용기 폴리이소시아네이트의 일부이며, R²는 히드록실기가 추출되고, α, β-디올 및 α, γ-디올로 구성된 그룹으로부터 선택된 모노머 디올의 일부이며, R³은 활성 수소가 추출된 모노작용기 작용 수소-함유 이소시아네이트기-반응 화합물의 일부이며, x+y의 합은 2 내지 5이다.)