(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C08K 5/3492
C08L 63/00

(11) 공개번호 특1999-0044020
(43) 공개일자 1999년06월25일

(21) 출원번호 10-1998-0701252
(22) 출원일자 1998년02월20일
번역문제출일자 1998년02월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US1996/13831
(87) 국제공개번호 WO 1997/08235
(86) 국제출원출원일자 1996년08월28일
(87) 국제공개일자 1997년03월06일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴
국내특허 : 아일랜드 브라질 캐나다 일본 대한민국
(30) 우선권주장 60/002950 1995년08월30일 미국(US)
(71) 출원인 사이텍 테크놀러지 코포레이션 마이클 제이. 켈리
미국 델라웨어 19801 윌밍턴 노스 마켓 스트리트 1105
(72) 발명자 굽타, 램, 배부
미국 뉴욕 10458 브론크스 마리온 애버뉴 #에이4 2986
우, 쾅, 정
미국 커네티컷 06612 이스턴 하니서클 힐 레인 55
(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 없음

(54) 1,3,5-트리아진 카바메이트 및 에폭시 화합물을 함유하는조성물

요약

1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제 및 다작용성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 조성물 및 코팅제에서 이의 사용을 나타내고 있다. 본 경화성 조성물은 부가적으로 공-가교제 및/또는 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질을 함유할 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물을 사용함으로써, 최종 필름 특성을 상실함이 없이 아미노플라스트 수지 기본 코팅에 비해 포름알데히드 방출 수준을 상당히 감소시킬 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물은 코팅제, 특히 주문자 상표 부착에 의한 생산에서 일반적으로 사용되는 유형의 코팅제 및 일반 산업 코팅제 적용에 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제 및 다작용성 에폭시 화합물을 함유하는, 바람직하게는 코팅제로 사용하기에 적합한 경화성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 코팅제를 제조하는 방법 및 이것으로 코팅된 물품에 관한 것이다.

배경기술

전통적인 산업용 코팅제는 수년간 아미노-1,3,5-트리아진의 다양한 유도체와 가교 결합된 활성 수소 그룹을 가진 백본 수지에 상당 부분 기본으로 하여 왔다. 아미노-1,3,5-트리아진 유도체 중 가장 주목할 만한 것은 멜라민 및 구아나민의 알콕시메틸 유도체와 같은 아미노플라스트인데, 이는 여러 측면에서 우수한 결과를 제공하는 반면에, 경화 조건하에 휘발성 부산물로써 포름알데히드를 방출하는 단점을 지니고 있다.

아미노플라스트 가교 결합된 시스템으로 달성할 수 있는 우수한 필름에도 불구하고, 코팅제 산업은 환경적으로 바람직하지 않은 포름알데히드의 방출을 감소시키는데 굉장한 압력을 받고 있다. 결과적으로, 조건에 맞는 대체적인 가교제 및 경화시에 포름알데히드를 방출하지 않는 코팅제 시스템을 발견하는 것이 산업계의 오랜 바램이었다.

포름알데히드의 방출을 막기 위한 산업계의 한가지 접근 방법은 예를 들어, 폴리아민 및/또는 다중산 가교제로 경화된 에폭시 그룹-함유 화합물을 사용하는 것이었다. 이러한 에폭시-기제 시스템은 일반적으로 포름알데히드가 존재하지 않고 다수의 원하는 물리적인 특성을 지닌 필름 및 다른 가교 결합된 물건을 생성할 수 있는 반면에, 이러한 시스템은 예를 들어, 가교제(특히 폴리아민)의 유독성, 빈약한 광 안정성 및 성분에 노출시 경화된 필름의 과도한 황변, 및 가교제의 아미노 및 카복실 작용 그룹과 에폭시 그룹의 극도의 반응성에 기인하여 안정한 원-캔 시스템을 제형하기 어려운 점을 포함하여 몇가지 단점을 안고 있다.

이리하여, 에폭시-기제 시스템의 많은 장점을 보유하고 있으나, 동시에, 앞서 언급된 유독성, 안정성 및 제형 문제를 적어도 부분적으로 극복하는 에폭시-작용성 수지에 기초한 경화성 조성물을 제공하는 것이 매우 바람직할 것이다.

발명의 요약

본 발명에 따라, 전체적인 개념에서, 이러한 유리한 에폭시-기제 경화성 조성물은 다음의 (1) 및 (2)를 포함하고 있음이 밝혀졌다:

(1) 다작용성 에폭시 화합물을 포함하는 수지 성분, 및

(2) 1,3,5-트리아진 카바메이트를 포함하는 가교제 성분.

본 발명에 따른 이 경화성 조성물은 폭넓은 다양한 방면에서 이용될 수 있다. 특히 바람직한 최종 용도는 예를 들면, 자동차 OEM 투명코트 및 코일 코팅과 같은 승온 경화 적용을 위한 단- 또는 이-성분 분무성 코팅이다.

종래의 아미노플라스트 가교 결합된 시스템과 비교할 때, 아미노플라스트 가교 결합된 시스템의 유리한 물리적 특성을 다수 보유하면서 경화시에 포름알데히드의 방출을 상당한 정도로 감소시키거나 심지어 제거하도록 본 발명의 경화성 조성물을 제형할 수 있다. 본 시스템은 또한 이러한 시스템에 본질적인 저항성 및 제형 단점을 상당한 정도로 개선하면서, 에폭시-기제 시스템의 유리한 물리적 특성을 다수 보유한다. 특히, 본 발명의 경화성 조성물은 유리한 산 부식 저항성, 화학 약품에 대한 저항성, 가수분해 저항성 및 내구성을 보유하는 가교 결합된 필름 또는 물건을 제공하고, 상대적으로 독성이 낮으며, 액체 및 분말 시스템처럼, 안정한 원-캔 시스템으로써 제형될 수 있고, 또한 저온 경화(100℃ 내지 140℃) 적용을 위해 제형될 수 있다.

하기 상세한 설명을 숙독해 보면 본 발명의 여러 특성 및 이점이 당업자에게 좀더 쉽게 이해될 것이다.

발명의 상세한 설명

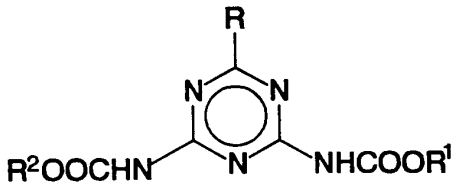
가교제 성분

앞서 지적했듯이, 가교제 성분은 1,3,5-트리아진 카바메이트를 포함한다. 또한, 가교제 성분은 임의로 아미노플라스트 수지(예를 들면, 알킬화된 멜라민-포름알데히드 축합물), 차단 및 차단되지 않은 폴리이소시아네이트, 및 폴리아민 및 다중산과 같은 통상적인 에폭시 수지 가교제와 같은 공-가교제를 포함할 수 있다.

본 명세서에서, 1,3,5-트리아진 카바메이트는 코어들에 부착된 평균하여 적어도 2개의 카바메이트 그룹을 가진 하나 이상의 1,3,5-트리아진 코어 기제 화합물을 의미한다. 이러한 1,3,5-트리아진 카바메이트 및 이의 제조 방법은 예를 들면, 공유된 US4939213, US5084541, US5288865, EP-A-0604922 (1992.12.29.에 출원된, 미국 출원 No.07/998,313에 대응), EP-A-0624577(1993.5.14.에 출원된, 미국 출원 No.08/061,905에 대응), EP-A-0649842(1993.10.15.에 출원된, 미국 출원 No.08/138,581에 대응), WO95/30663(1994.5.6.에 출원된, 미국 출원 No.08/239,009에 대응), WO96/04258(1994.8.5.에 출원된, 미국 출원 No.08/286,835에 대응), WO96/11915(1994.10.18.에 출원된, 미국 출원 No.08/324,549에 대응) 및 WO96/15185(1994.11.16.에 출원된, 미국 출원 No.08/340,950에 대응)로부터 공지되고, 이들 모두는 자세히 설명되는 바와 같이 모든 목적을 위해 본원에서 참조 문헌으로 인용된다.

본 발명에서 사용되는 것으로 바람직한 것은 하기 화학식의 1,3,5-트리아진 카바메이트 및 이의 올리고머이다:

화학식 1



상기식에서, R은 -NHCOOR^{3}, 수소, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 하이드로카빌티오, 아미도, 술폰아미도, 아미노, 하이드로카빌아미노, 디하이드로카빌아미노 및 사이클릭 아미노로 이루어진 그룹으로부터 선택되고; 각각의 R^{1},R^{2} 및 R^{3}는 독립적으로 하이드로카빌 및 하이드로카빌옥시하이드로카빌로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 본 발명의 문맥 및 상기 화학식에서 '하이드로카빌'이라는 용어는 탄소 및 수소 원자를 함유하는 그룹이고 예를 들면, 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐, 및 이들의 치환된 유도체를 포함한다.

좀더 바람직한 양태에서, R은 -NHCOOR^{3}; 수소; 알킬(예를 들면, 메틸 및 부틸), 사이클로알킬(예를 들면, 사이클로헥실), 알케닐(예를 들면, 비닐), 아릴(예를 들면, 페닐), 아랄킬(예를 들면, 벤질) 등과 같은 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 그룹; 알콕시(예를 들면, 메톡시), 아릴옥시(예를 들면, 페녹시) 등과 같은 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌옥시 그룹; 메틸티오, 페닐티오 등과

같이 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌티오 그룹; 아세트아미도와 같은 아미도 그룹; 벤젠술폰아미도와 같은 술폰아미도 그룹; 아미노 그룹(예를 들면, $-NH_2$); 메틸아미노, 부틸아미노 등과 같이 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌아미노 그룹; 디메틸아미노와 같이 2 내지 40개의 탄소 원자를 가지는 디하이드로카빌아미노 그룹; 및 피롤리디노, 피페리디노, 모르폴리노, 아제피노 등과 같이 사이클릭 아미노 그룹으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다. R이 $-NHCOOR^3$인 가교제가 특히 바람직하다.

바람직한 R^1,R^2 및 R^3 그룹으로써 예를 들면, 앞서 기술한 것처럼 알킬(예를 들면, 메틸 및 부틸), 사이클로알킬(예를 들면, 사이클로헥실), 알케닐(예를 들면, 비닐), 아릴(예를 들면, 페닐), 아랄킬(예를 들면, 벤질) 등과 같이 1 내지 20 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 그룹; 및 하이드로카빌 그룹과 함께 2 내지 40개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌옥시하이드로카빌 그룹이 언급될 수 있다. 또한, 이들 그룹은 할로겐 원자, 시아노 그룹, 술폭사이드 그룹, 술폰 그룹, 카보닐 그룹, 에스테르 그룹 및 아미드 그룹과 같은 치환체를 가질 수 있다. 상기 혼합물 또한 적당하다.

상기 R^1, R^2 및 R^3를 위한 것으로 좀더 바람직한 것은 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 지방족 알킬 및 알케닐, 4 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 사이클릭 알킬 및 알케닐, 2 내지 16개의 탄소 원자를 가지는 알콕시알킬, 및 6 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 아릴 및 알카릴, 및 이들의 혼합물이다. 특이한 바람직한 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로헥실, 헵틸, 옥틸, 에틸헥실, 알릴, 에톡시에틸, 1-메톡시-2-프로필, 페닐, 2-메틸페닐, 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 디메틸페닐, 2-클로로페닐, 3-클로로페닐, 4-클로로페닐 및 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 것으로 특히 바람직한 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제는 상기 화학식에서 R이 $-NHCOOR^3$, R^1, R^2,및 R^3이 독립적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 가진 알킬, 특히 메틸 및/또는 부틸인 것들로 여기에는 트리스-(부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진, 트리스-(메톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진 및 트리스-(메톡시부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진이 포함된다. 후자의 바람직한 예로는 메틸 대 부틸의 몰비를 약 0.50 내지 약 1.5(핵 자기 공명(NMR) 분광분석법으로 측정) 범위내로 가지는 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제, 특히 메틸 대 부틸의 몰비를 약 0.65 내지 약 1.2 범위내로 가지는 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제가 언급될 수 있다.

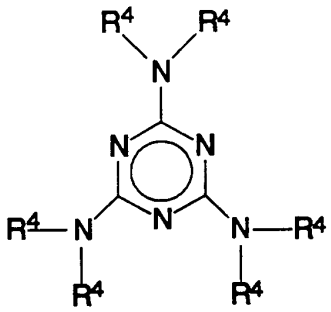
이러한 1,3,5-트리아진 카바메이트는 예를 들면, 앞서 인용된 US4939213, US5084541, US5288865, EP-A-0604922(1992.12.29.에 출원된, 미국 출원 No.07/998,313에 대응), EP-A-0624577(1993.5.14.에 출원된, 미국 출원 No.08/061,905에 대응), EP-A-0649842(1993.10.15.에 출원된, 미국 출원No.08/138,581에 대응), WO95/30663(1994.5.6.에 출원된, 미국 출원 No.08/239,009에 대응), WO96/04258(1994.8.5.에 출원된, 미국 출원 No.08/286,835에 대응), WO96/11915(1994.10.18.에 출원된, 미국 출원 No.08/324,549에 대응) 및 WO96/15185(1994.11.16.에 출원된, 미국 출원 No.08/340,950에 대응)에 기술된 방법으로 제조할 수 있고, 또한 추가적인 세부사항에 대해서 이들 문헌을 참조할 수 있다.

앞서 기술된 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제뿐만 아니라, 가교제 성분은 임의로 다양한 부가적인 성분을 포함할 수 있다. 예를 들면, 가교제 성분은 임의로 본원에서 '공-가교제'로 언급된, 특히, 활성-수소 및 예를 들어, 아미노플라스트 수지, 차단 및/또는 차단되지 않은 다작용성 이소시아네이트와 폴리아민 및 다중산과 같은 통상적인 에폭시 가교제와 같은 에폭시 반응성 가교제를 포함한 다른 가교제를 함유한다.

적당한 아미노플라스트 수지로는 멜라민, 구아나민, 글리코루릴 및 우레아 기제의 부분적으로 또는 실질적으로 완전히 메틸올화되고, 부분적으로 또는 실질적으로 완전히 에테르화된 아미노 화합물이 언급될 수 있다. 일반적으로, 이러한 아미노플라스트 수지는 당업자에게 익히 공지되어있고(예를 들면, 앞서 인용된 EP-A-0604922를 보라) 일반적으로 시판되고 있다. 가장 일반적으로, 이들은 멜라민, 벤조-, 아세토- 및 사이클로헥실카보-구아나민과 같은 구아나민, 글리코루릴 및 우레아, 및 이들의 적어도 부분적으로 N-알킬올화 및 N-알콕시알킬화된 유도체를 포함한다. 또한 '아미노플라스트 수지'라는 용어는 이러한 아미노 화합물의 올리고머를 포함한다.

적당한 멜라민-기제 아미노플라스트 수지로는 하기 화학식의 것이 언급될 수 있다:

화학식 2

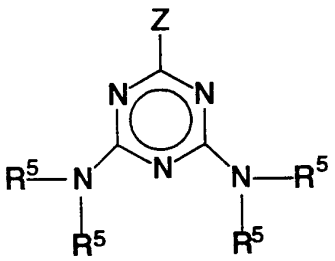


상기식에서, 각각의 R^4는 독립적으로 H, 알킬올 그룹 및 알콕시알킬 그룹으로부터 선택된다. 바람직한

멜라민은 각각의 R^4가 독립적으로 H,메틸올 그룹 및 알콕시 그룹에 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 알콕시메틸 그룹으로부터 선택된 것이다.

적당한 구아나민-기제 아미노플라스트 수지로는 하기 화학식의 것이 언급될 수 있다:

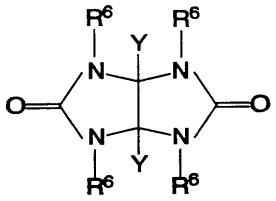
화학식 3



상기식에서, Z는 H, 1 내지 20개 탄소 원자의 알킬 그룹, 6 내지 20개 탄소 원자의 아릴 그룹, 및 7 내지 20개 탄소 원자의 아랄킬 그룹으로부터 선택되고, 각각의 R^5는 독립적으로 H, 알킬올 그룹 및 알콕시알킬 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 구아나민은 각각의 R^5가 독립적으로 H, 메틸올 그룹 및 알콕시 그룹에서 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 알콕시메틸 그룹으로부터 선택되고, 특히 Z는 페닐 그룹(벤조구아나민), 메틸 그룹(아세토구아나민) 및 사이클로헥실 그룹(사이클로헥실카보구아나민)으로부터 선택되는 것이다.

적당한 글리코루릴-기제 아미노플라스트 수지로는 하기 화학식의 것이 언급될 수 있다:

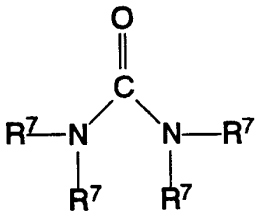
화학식 4



상기식에서, Y는 H, 1 내지 20개 탄소 원자의 알킬 그룹, 6 내지 20개 탄소 원자의 아릴 그룹, 및 7 내지 20개 탄소 원자의 아랄킬 그룹으로부터 선택되고,또한 각각의 R^6는 독립적으로 H, 메틸올 그룹 및 알콕시 그룹에 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 알콕시메틸 그룹으로부터 선택된다.

적당한 우레아-기제 아미노플라스트 수지로는 하기 화학식의 것이 언급될 수 있다:

화학식 5



상기식에서, 각각의 R^7은 독립적으로 H, 아킬올 그룹 및 알콕시알킬 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 우레아는 여기서 각각의 R^7이 독립적으로 H, 메틸올 그룹 및 알콕시 그룹에 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 알콕시메틸 그룹으로부터 선택된다.

앞서 기술된 유형의 상업적으로 이용가능한 아미노플라스트 수지의 특정 예로는 Cytec Industries

Inc.(West Paterson, New Jersey)의 상표명 CYMEL® 및 BEETLE® 하에 판매된 것이 언급될 수 있다.

차단된 형태를 포함하는 폴리이소시아네이트 가교제는 일반적으로 당해 분야에 익히 공지되어 있고 단량체, 올리고머 및/또는 중합체 형태의 코팅 조성물에 광범위하게 사용되고 있으며, 바람직하게는 적어도 2개의 반응성이 있는 이소시아네이트 그룹을 함유한다. 이것의 특이적 예로는 헥사메틸렌 디이소시아네이트; 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트; 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트; 메타-α,α,α',α'-테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트(Cytec Industries Inc.,West Paterson, New Jersey에서 상표명 m-TMXDI®하에 시판되는 지방족 이소시아네이트); 파라-α,α,α',α'-테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트(Cytec Industries Inc.,West Paterson, New Jersey에서 상표명 p-TMXDI® 하에 입수가능한 지방족 이소시아네이트);1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸 사이클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI로 약칭); 비스(4-이소시아나토사이클로헥실)메탄(수소화된 MDI); 예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Miles Inc.,Pittsburgh, Pennsylvania의 상표명 Desmodur® N하에 시판)를 포함하는 다양한 디이소시아네-이트의 뷰렛 유도체; 예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 IPDI를 포함하는 다양한 디이소시아네이트의 유렛디온 유도체; 예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아-네이트(Miles Inc.,Pittsburgh, Pennsylvania의 상표명 Desmodur® N 3390하에 시판) 및 IPDI(Huls America, Inc., Piscataway, N.J.의 상표명 IPDI® T 1890 폴리이소시아네이트하에 시판)를 포함하는 다양한 디이소시아네이트의 이소시아뉴레이트 유도체; 및 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등과 같은 폴리올과 디이소시아네이트의 우레탄 부가물, 및 올리고머 및 중합체 폴리올, 예를 들면, 3:1 메타-α,α,α',α'-테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트/트리메틸올프로판 부가물(Cytec Industries Inc.,West Paterson, New Jersey의 상표명 CYTHANE® 3160하에 시판되는 지방족 폴리이소시아- 네이트), 및 3:1 IPDI/트리메틸올프로판 부가물(Reichhold Chemicals, Research Triangle Park, North Carolina의 상표명 SPENLITE®P 25-A4-60하에 시판되는 지방 족 우레탄 전중합체)이 언급될 수 있다.

폴리이소시아네이트를 익히 공지된 방법, 예를 들면, 저급 알킬 알콜 및 옥심으로 차단시킬 수 있다.

에폭시 수지용 폴리아민 가교제 또한 당업자에게 익히 공지되어 있고 예를 들면, 4,4-디아미노디페닐메탄, 3,3- 및 4,4-디아미노디페닐술폰, 3,3- 및 4,4-디아미노디페닐옥사이드, 3,3- 및 4,4-디아미노디페닐설파이드, 3,3- 및 4,4-디아미노디페닐케톤, 4,4-[1,4-페닐렌-(1-메틸에틸리덴)]-비스벤젠아민, 1,4-페닐렌디아민, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 3,4-디아미노디페닐옥사이드, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4-디아미노벤즈아닐리드, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 2,2-비스(4-[3-아미노페녹시]페닐)술폰, 2,2-비스(4-[4-아미노페녹시]페닐)술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 비스(4-[4-아미노페녹시]페닐)에테르, 2,2-비스(4-[4-아미노페녹시]페닐)프로판 및 2,2-비스([4-(4-아미노-2-트리플루오로페녹시)]페닐)헥사플루오로프로판과 같은 방향족 아민; 및 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸 펜타민 및 에틸렌 디아민과 같은 1급 및 2급 지방족 폴리아민을 포함한다. 또한 반복되는 페닐 그룹이 설파이드, 카보닐, 술폰 탄산염 또는 유사 그룹 예를 들면, 아미노-말단 폴리아릴렌술폰,폴리아릴렌에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 유사 변이체 및 폴리옥시프로필렌 디아민 및 트리아민과 같은 폴리옥시알킬렌 폴리아민에 의해 분리되는 아미노-말단 폴리아릴렌 올리고머도 포함된다. 이러한 예 및 기타 예들을 US2872427, US4607069, US4855386, US5118729 및 WO94/06876에서 발견할 수 있고, 이들 모두는 상세히 설명되는 바와 같이 모든 목적으로 본원에 참조 문헌으로 인용된다.

에폭시 수지용 다중산 가교제 또한 일반적으로 공지되었고 예를 들면, 단량체 폴리카복실산 및 무수물, 및 이러한 단량체 폴리카복실산 및 무수물과 예를 들면, 다양한 단량체 및 올리고머 폴리올의 올리고머 및 중합체 반응 생성물을 포함한다. 액체 및 분말 시스템 둘 모두를 위한 이러한 다중산 가교제의 특정 예는 US2872427, US3730930, US3752870, US3781380, US3787521, US4011381, US4346144, US4650718, US4681811, US4703101, US4764430, US5116892 및 WO92/19660에서 발견할 수 있고, 이들 모두는 상세히 설명되는 바와 같이 모든 목적으로 본원에 참조 문헌으로 인용된다.

수지 성분

앞서 지적했듯이, 수지 성분은 다작용성 에폭시 화합물을 포함한다. 또한, 수지 성분은 가교 결합된 시스템에 원하는 특성을 부여하기 위해, 다작용성 하이드록실 그룹 함유 수지와 같은 다작용성 활성 수소 그룹 함유 화합물을 임의로 포함할 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물 중에 수지 성분으로서 유용한 다작용성 에폭시 화합물은 평균하여, 분자당 적어도 2개, 및 바람직하게는 2개 이상의 에폭시 작용 그룹을 함유하고, 단량체, 올리고머, 중합체 또는 이들의 혼합물인 다작용성 에폭시 그룹 함유 물질을 포함한다. 이러한 다작용성 에폭시 화합물은 일반적으로 당업자에게 익히 공지되어있고, 앞서 인용된 US2872427, US3730930, US3752870, US3781380, US3787521, US4011381, US4346144, US4607069, US4650718, US4681811, US4703101, US4764430, US4855386, US5116892, US5118729, WO92/19660, WO94/06876 및 US5001173에서 예시했듯이 이들 모두는 또한 상세히 설명되는 바와 같이 모든 목적으로 본원에 참조 문헌으로 인용된다.

단량체 다작용성 에폭시 화합물의 특정 예로는 디글리시딜 비스페놀-A와 같은 비스페놀-A/에피클로로히드린 반응 생성물과 같이 2가 페놀의 글리시딜 에테르를 포함하는 이작용성 에폭시 수지(비스에폭사이드); 4-비닐-1-사이클로헥센 디에폭사이드와 같은 비닐 사이클로헥센; 1,2,5,6-디에폭시사이클로옥탄; 1,2,7,8-디에폭시옥탄; 디사이클로펜타디엔 디에폭사이드; 1,4-디비닐 벤젠 디에폭사이드; 사이클로헥센-4-메틸사이클로헥센-4-카복실레이트 디에폭사이드; 헥산 디올 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 등과 같은 물질을 함유하는 글리시딜화된 디올 형 다작용성 에폭시 그룹이 언급될 수 있다. 다른 적당한 단량체 다작용성 에폭시 화합물은 트리-(4-글리시딜 옥시페닐)메탄 및 트리글리시딜 이소시아뉴레이트와 같은 삼작용성 에폭시 수지(트리스에폭사이드); 및 글리시딜화된 펜타에리트리톨 및 솔비톨과 같은 고급 다작용성 에

폭사이드를 포함한다. 비스페놀-A/에피클로로히드린 반응 생성물의 시판 예로는 185 내지 192 범위내의 1당량을 가진 Epon® 828 수지와 같은, Shell Company (Houston, TX)의 상표명 Epon®하에 판매되는 에폭시 수지가 언급될 수 있다. 글리시딜화된 솔비톨의 시판 예로는 Synocure®888 H 수지(Cook Composites and Polymers Company, Port Washington, Wisconsin)로 공지된 실질적으로 단량체 글리시딜화된 솔비톨이 언급될 수 있다.

올리고머 다작용성 에폭시 그룹 함유 물질은 단량체 물질의 올리고머 형태, 저분자량 비스-페놀-A 올리고머와 같은 디에폭사이드의 올리고머, 이의 전중합체, 디에폭사이드와 아민의 반응 생성물을 포함한다.

중합체 다작용성 에폭시 그룹 함유 물질은 예를 들면, 불포화 단량체를 함유한 에폭시 그룹의 중합체 및 이와 에폭시 그룹을 함유하지 않은 불포화 공단량체의 공중합체를 포함한다. 에폭시 그룹 함유 불포화 단량체의 예로는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르가 언급될 수 있다. 에폭시 그룹을 함유하지 않은 불포화 공단량체의 예로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 에틸헥실 메타크릴레이트와 같이, 알킬 그룹에 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한 아크릴산 및 메타크릴산의 알킬 에스테르; 스티렌, 메틸 스티렌 및 비닐 톨루엔과 같은 비닐 방향족 화합물; 비닐 및 비닐리덴 클로라이드와 같은 비닐 및 비닐리딘 할라이드, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르; 알릴 알콜; 및 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트 등과 같이, 하이드록시알킬 그룹에 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 언급될 수 있다. 앞서 언급되어 인용된 여러 참조 문헌 및 US3787521, US4181642, EP-A-0480120 및 EP-A-0256369에서 기술된 것과 같은 공지 방법으로 공중합 반응을 수행할 수 있고, 또한 이들은 완전히 공표될 경우 본원에서 참조 문헌으로 인용된다.

글리시딜 메타크릴레이트 공중합체형 다작용성 에폭시 그룹 함유 물질의 시판 예는 Hoechst-Celanese Corporation, Charlotte, NC의 제품, Synthacryl® VCS 1436 수지; Estron Chemicals, Calvert City, KY의 제품, Estron® GMA-252 수지(Mw:8300; EW:250; Tg:36); 일본의 Mitsui Toatsu Company, Inc.의 제품이고 Anderson Development Company, Adrian, MI로부터 입수가능한, Almtex® PD 6100(Mw:12500; EW:1030; Tg:63), Almatex® PD 6300, Almatex® PD 7110, Almatex® PD 7210, Almatex® PD 7310, Almatex® PD 7610 (Mw:7000; EW:510; Tg:45) 및 Almatex®PD 1700 수지; 및 일본의 Nippon Oil 및 Fat Corporation의 제품, Blemmer® CP-15(Mw:12300; EW:1000; Tg:63), Blemmer® CP-30P(Mw:10300; EW:530; Tg:62) 및 Blemmer® CP-5 SA(Mw:10100; EW:3000; Tg:96) 수지를 포함한다.

앞서 지적했듯이, 수지 성분은 다작용성 활성 수소 그룹 함유 화합물을 임의로 포함할 수 있다. 본원에서 이용될 때, 활성 수소-함유 작용성은 다작용성 에폭시 화합물의 에폭시 그룹 및/또는 트리아진 카바메이트의 카바메이트 그룹과 반응성인 활성 수소를 함유한 작용 그룹(또는 이소시아네이트 작용성과 같이, 경화 조건하에 카바메이트 그룹에 의해 생성될 수 있는 작용성)을 가리킨다. 이러한 활성 수소 작용성은 일반적으로 당업자에게 익히 공지되어 있으며 가장 일반적으로는, 하이드록실, 카복실 및 아미노 그룹을 포함한다. 본원에서 이용될 경우, 하이드록실이 바람직하다.

또한 적당한 이러한 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질은 당업자에게 일반적으로 익히 공지되어 있고, 적어도 2개, 및 바람직하게는 2개 이상의 하이드록시 그룹을 함유하고 있다. 추가적인 설명을 위해, 앞서 인용된 US4939213, US5084541, US5288865, EP-A-0604922(1992.12.29.에 출원된, 미국 출원 No. 07/998,313에 대응), EP-A-0624577(1993.5.14.에 출원된 미국 출원 No.08/061,905에 대응), EP-A-0649842(1993.10.15.에 출원된, 미국 출원 No.08/138,581에 대응), WO95/30663(1994.5.6.에 출원된, 미국 출원 No.08/239,009에 대응), WO96/04258(1994.8.5.에 출원된, 미국 출원 No.08/286,835에 대응), WO96/11915(1994.10.18.에 출원된, 미국 출원 No.08/324,549에 대응) 및 WO96/15185(1994.11.16.에 출원된, 미국 출원 No.08/340,950에 대응)이 참조될 수 있다.

바람직한 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질의 예로는 아크릴 또는 폴리에스테르 백본 수지가 언급될 수 있다. 실례로는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르를 하이드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 같은 하이드록시작용성 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르와, 임의로는 예를 들어, 스티렌과 같은 부가적인 비닐 화합물을 동시에 사용하여 공중합시켜 수득될 수 있는 아크릴 수지를 포함한다. 또한 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질의 실례로는 예를 들어, 과량의 다가 알콜과 폴리카복실산의 반응에 의해 수득될 수 있는 폴리에스테르 수지를 포함한다. 다른 적당한 다작용성 하이드록시 그룹 함유 수지는 폴리우레탄 전중합체, 알키드, 및 아민 또는 다작용성 카복실산 유도체와 다작용성 에폭시 그룹 함유 화합물의 반응으로 생성되는 것과 같은 하이드록시 그룹 함유 에폭시 전중합체를 포함한다.

일반적으로, 이러한 수지는 부속 또는 말단 하이드록실 작용기를 가지고 바람직하게는 하기 특성을 가진다: 약 750 내지 약 7000, 좀더 바람직하게는 2000 내지 약 5000의 중량 평균 분자량(Mw); 및 약 20 내지 약 100㎎ KOH/g 수지, 좀더 바람직하게는 약 25 내지 약 60㎎ KOH/g 수지, 특히 바람직하게는 약 25 내지 약 40㎎ KOH/g 수지의 하이드록실가.

워터본 적용을 위해, 카복실 또는 술폰 작용기와 같은 물 분산 촉진 그룹 및 고분자량을 지닌 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질은 앞서 인용된 미국 출원 No.08/340,950(1994.11.16.에 출원), 및 GB1530022, EP-A-0568134, EP-A-0663413, US5075370 및 US5342878에서 나타낸 것처럼, 일반적으로 유용하고, 이들 모두는 완전히 공표될 목적으로 본원에서 참조 문헌으로 추가적으로 인용된다. 고체 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질은 분말 코팅제용으로 적당하다. 용매성 코팅제로는, 고체 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질이 바람직하다. 그러나, 고체가 특별한 제형에 사용되는 용매에 가용성일 경우 고체 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질을 사용할 수 있다. 특유의 적당한 하이드록실 작용 수지는 원하는 최종 용도에 따라 당업자에게 쉽게 인식될 것이다.

다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질의 시판 예로는 S.C.Johnson & Sons, Racine, WI의 제품, JONCRYL®500 아크릴 수지; Rohm & Haas, Philadelphia, PA의 제품, ACRYLOID®AT-400 아크릴 수지; Cytec Industries, West Paterson, NJ의 제품, CYPLEX®1531 폴리에스테르 수지; Cargill, Minneapolis, MN의 제품, CARGILL 3000 및 5776 폴리에스테르 수지; Union Carbide, Danbury, CT의 제품, TONE® 폴리에스테르 수지; King Industries, Norwalk, CT의 제품, K-FLEX® XM-2302 및 XM-2306 수지; Cook Composites and Polymers, Port Washington,WI의 제품, CHEMPOL®11-1369 수지; S.C.Jonson & Sons, Racine, WI의 제품, JONCRYL®540 아크릴 에멀젼 중합체; Rohm & Haas, Philadelphia, PA의 제품, RHOPLEX®AC-1024 아크릴 에멀젼 수지; Cytec Industries, West Paterson, NJ의 제품, XC®4005 물 환원성 아크릴 수지; UCB CHEMICALS USA, Smyrna, GA의 제품, CRYLCOAT® 3494 고체 하이드록시 말단 폴리에스테르 수지; Ruco Polymer, Hicksville, NY의 제품, RUCOTE® 101 폴리에스테르 수지; S.C.Johnson & Sons, Racine, WI의 제품, JONCRAL®SCX-800-A 및 SCX-800-B 하이드록시작용 고체 아크릴 수지; 및 Hoechst Corporation의 제품, ALFTALAT®AN 745 하이드록시작용 폴리에스테르 수지가 포함된다.

다른 성분

앞서 상세히 기술된 가교제 및 수지 성분뿐만 아니라, 본 발명의 경화성 조성물은 임의로 어떤 특별히 선택된 최종 용도를 위한 여러 부가적인 성분을 포함한다.

한가지 공통된 이러한 부가적 성분으로는 경화 속도를 증가시켜 본원에서 기술된 시스템의 경화 온도 및/또는 경화 시간을 감소시키는 경화 촉매가 있다. 경화 촉매의 예로는 염기 촉매, 유기금속 촉매 및 산 촉매가 언급될 수 있다.

염기 촉매의 예로는 암모늄, 포스포늄 및 술포늄 화합물과 같은 사급 오늄 화합물, 및 하이드록사이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 카복실레이트, 카보네이트 등과 같은 카운터이온을 가진 이들의 염이 언급될 수 있다. 사급 오늄 염의 예로는 사급 암모늄 염, 사급 포스포늄 염 및 사급 술포늄 염이 언급될 수 있다. 이들 중에서, 사급 암모늄 하이드록사이드, 사급 암모늄 알콕사이드, 사급 암모늄 카복실레이트 및 사급 암모늄 카보네이트와 같은 사급 암모늄 염이 바람직하다. 벤질 트리알킬암모늄 하이드록사이드와 같은 사급 암모늄 하이드록사이드가 특히 바람직하다.

다른 염기 촉매의 예로는 아민, 이민, 아미딘 및 구아니딘과 같은 강 질소 염기, 및 알칼리 금속 염과 같은 무기 염기가 언급될 수 있다. 적당한 알칼리 금속 염은 하이드록사이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 카복실레이트, 카보네이트 등과 같은 카운터이온을 가진 리튬, 나트륨 또는 칼륨 염을 포함한다. 3급 아민은 1급 및 2급 아민보다 바람직하고 트리알킬 아민, 트리아릴 아민, 알킬 디아릴 아민, 디알킬 아릴 아민, 사이클릭 아민, 바이사이클릭 아민, 폴리사이클릭 아민, 헤테로방향족 아민 및 이들의 혼합물을 포함하는데, 헤테로방향족 아민으로는 4-피롤리디노피리딘, 4-피페리디로피리딘, 및 4-모르폴리노피리딘, 또한 바이사이클릭 아민으로는 1,4-디아자-(2,2,2)-바이사이클로옥탄(DABCO)과 같은 것이 포함된다. 이러한 다른 염기 촉매 중에서, 1,4-디아자-(2,2,2)-바이사이클로옥탄(DABCO) 및 테트라메틸구아니딘과 같은 알킬화된 구아니딘이 바람직하다.

유기금속 촉매의 예로는 디부틸틴 디-2-에틸헥소에이트, 디부틸틴 디이소옥틸 말레이트, 디벤질틴 디-2-에틸헥소에이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디메틸틴 디라우레이트, 테트라부틸 디아세톡시 디스타녹산, 테트라메틸 디아세톡시 디스타녹산, 테트라프로필 디아세톡시 디스타녹산, 디부틸틴 디클로라이드 등과 같은 유기주석 화합물이 언급될 수 있다.

산 촉매의 예로는 술폰산(p-톨루엔 술폰산 또는 도데실 벤젠 술폰산), 아릴 및 알킬 산-인산염 및 피로인산염, 카복실산, 술폰이미드 및 무기산이 언급될 수 있다. 아민-차단된 p-톨루엔 술폰산 또는 아민-차단된 도데실 벤젠 술폰산과 같은 잠산성 촉매는 산 촉매의 의미내에 포함된다.

아미노 수지 공-가교제를 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제와 함께 사용한다면, 산 촉매가 가장 적당할 것이다. 폴리이소시아네이트 공-가교제를 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제와 함께 사용한다면, 염기 및/또는 유기금속 촉매가 가장 적당할 것이다. 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제 및 다작용성 에폭시 그룹 함유 물질만을 사용한다면, 벤질트리메틸암모늄 아세테이트, 테트라부틸암모늄 아세테이트 및 테트라부틸암모늄 브로마이드와 같은 사급 촉매가 가장 적당할 것이다. 그러나, 다른 한편으로, 경화 촉매는 본 시스템에서 임의적이며, 사용될 경우, 일반적으로 백본 수지 및 가교제 성분(전체 수지 고체)의 합량을 기준으로 약 0.001 wt% 내지 약 6.0 wt% 범위, 바람직하게는 약 2.0 wt%까지 범위의 양으로 첨가된다.

본 경화성 조성물은 또한 예를 들면, 알콜, 케톤, 에스테르, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로겐화된 탄화수소 등을 포함하는 코팅제 적용에서 전형적으로 발견되는 유형의 용매를 함유할 수 있다. 워터본 코팅 적용에서, 경화성 조성물은 물 뿐만 아니라, 공-용매 및 에틸헥사놀, Texanol®(Eastman Chemical Company에서 시판되는 메틸프로피온산의 C8-하이드록시알킬 에스테르), 계면 활성제 및 다른 관련 물질과 같은 물 분산 촉진제를 함유한다.

다른 임의 성분은 특별한 적용에 따라 부가적으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 코팅제 산업에서 전형적으로 이용되는 주지의 보조제 및 부가제는 포말 저해제, 균염 조제, 안료, 안료 분산 보조제와 같은 분산제, 염료, 자외선 흡수제(하이드록시 아릴 트리아진형(Cytec Industries Inc.의 CYAGARD®UV 1164), 벤조트리아졸형 및 벤조페논 형을 포함), 열 안정제, 항산화제, 간섭 아민 광 안정제(Clariant의 Sanduvor® 3058) 등과 같은 다른 안정화 부가제를 포함한다. 다른 이러한 임의 성분은 앞서 인용된 다수의 참조 문헌에서 예시하고 있으며, 이들 참조 문헌에는 추가적인 설명도 되어있다. 자외선 흡수제, 간섭 아민 광 안정제 및/또는 다른 유형의 광 안정제를 사용한 코팅제 및 다른 경화성 조성물의 안정화에 관한 상세

한 논의에 대해서는 특히 완전히 설명된 바와 같이 본원에서 모두 참조 문헌으로 인용되는 US4426471, US4344876, US4619956, US5106891, US5322868, US5461151, EP-A-0434608, EP-A-0444323 및 EP-A-07044370이 참조될 수 있다.

경화성 조성물의 제조 및 용도

본 발명의 경화성 조성물은 예를 들면, 장식용 적층판에서, 및 공학용 복합재와 같이 가교 결합 성형 물품의 형성에서 코팅제 및 접착제와 같은 것을 포함하는 다수의 용도에 적당하다. 선택된 특별한 최종 용도에 따라 당업자가 인식할 수 있는 방법 및 상대적인 양으로 다양한 성분을 혼합함으로써 경화성 조성물을 제조할 수 있다. 일반적으로, 수지 성분 및 가교제 성분을 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 2:1, 좀더 바람직하게는 약 0.8:1 내지 1.2:1의 당량비(반응성 작용기의 당량)로 혼합해야한다.

본 발명에 따른 경화성 조성물의 특히 바람직한 용도는 코팅제 분야이다. 본원에서 기술된 경화성 조성물을 사용하여 유기 용매 기제 액체 코팅제, 워터본 코팅제 및 분말 코팅제를 포함한 종래 유형의 코팅제를 제조할 수 있다 . 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제 및 다작용성 에폭시 화합물의 중량은 예를 들면, 원하는 최종 용도뿐만 아니라 선택된 특별한 물질, 다른 반응종의 존재를 포함하는 인자에 좌우될 것이다. 이러한 변수에 기초하여, 당업자들은 원하는 효과를 성취하기 위해 코팅제의 조성(성분의 상대적인 양을 포함)을 조절할 수 있어야 한다. 그러나, 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제 및 다작용성 에폭시 화합물이 코팅 조성물의 주요 반응성 부위를 포함할 때, 이들은 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제 대 다작용성 에폭시 화합물의 당량비 약 0.5:1 내지 약 2:1, 특히 약 0.8:1 내지 약 1.2:1의 범위내로 존재하는 것이 바람직하다. 다작용성 하이드록시 그룹 함유 물질 및/또는 공가교제를 부가적으로 사용할 때도, 전체적인 가교제 성분 대 수지 성분의 당량비는 앞서 지적한 범위내인 것이 바람직하다.

공통으로 사용된 유기 코팅제 용매에다 경화성 조성물의 성분 및 존재할 경우 임의 성분을 임의의 편리한 순서로 첨가하는 통상의 방법으로 본 발명에 따른 유기 용매 기제 액체 코팅제를 제조할 수 있다. 유기 용매 기제 코팅제에서, 선택된 적용 방법에 따라, 물질의 손실을 최소화하면서 편리한 적용을 위해 적당한 고체 함량 수준을 생성하도록, 바람직하게는 고체 함량 수준이 약 20 중량 퍼센트 내지 약 85 중량 퍼센트의 범위내이고, 좀더 바람직하게는 고체 함량 수준이 약 45 중량 퍼센트 내지 약 80 중량 퍼센트의 범위내가 되도록 시스템을 제형한다.

본 발명에 따른 워터본 코팅 조성물은 코팅 성분을 임의의 특정 순서로 배합시켜 제조할 수 있으나, 표면 활성 물질(이는 수지 성분의 본질적인 특성일 수 있다)로 코팅 성분을 실질적으로 균질하게 혼합한 다음, 물만 포함하거나 분산을 용이하게 또는 점도를 조절하기 위해 소량의 수-혼화성 공-용매와 같은 다른 성분을 포함할 수 있는 수성 매질에 분산성 조성물을 분산시킴으로써 분산성 조성물을 제조함으로써 수행하는 것이 바람직하다. 선택된 적용 방법에 따라, 다양한 고체 함량으로, 일반적으로는 고체 약 20% 내지 약 75 중량% 범위, 바람직하게는 고체가 약 30% 내지 약 55 중량% 범위를 가지도록 워터본 코팅 조성물을 제형할 수 있다.

여타의 공지 방법, 예를 들면, 혼합기 또는 배합기에서 성분을 건조 혼합시킨데 이어 압축기에서 배합하고, 입상화하여, 연마한 다음 스크리닝하여 분말 코팅에 적당한 메쉬 크기의 분말을 수득함으로써 본 발명에 따른 분말 코팅 조성물을 제조할 수 있다. 분말 코팅제 적용을 위해, 고체 가교제 및 백본 수지 성분을 함유한 조성물이 바람직하다. 이와 달리, 성분의 일부 또는 전부를 메틸렌 클로라이드와 같은 용매에 용해시킬 수 있고 공지의 기술로 분무 건조시킬 수 있다. 또한, 당업자에게 공지된 방법으로 조성물의 임의적 성분을 혼합하기 전에 가교제 및 하이드록실 작용성 수지를 매스터배치하는 것이 바람직할 수 있다.

코팅을 기질에 적용한 다음 이렇게 적용된 코팅을 경화시켜 가교 결합된 필름을 형성하는데 본 코팅 조성물을 이용한다. 예를 들어, 침지, 분무, 패딩, 브러싱, 유동코팅, 전기코팅 또는 정전기적 분무로 액체 코팅제를 적용할 수 있다. 적용 후, 일반적으로 기질상에 균일한 코팅을 생성하도록 액체 담체(예를 들면, 유기용매 및/또는 물)를 부분적으로 증발시킨다. 분말 건, 정전기적 침착 또는 유동층에서의 침착과 같은 수단에 의해 분말 코팅을 적용할 수 있다. 침착 후, 일반적으로 입자를 연화, 용융, 유동화 및 경화개시시키기에 충분한 온도로 분말을 전형적으로 가열한다.

본 코팅 조성물(및 경화성 조성물)의 완전한 경화에는 최종 용도 적용뿐만 아니라 성분에 따라 일반적으로 약 25℃ 내지 약 450℃ 범위내의 승온을 요한다. 액체 코팅 적용에서, 경화 온도는 전형적으로 약 80℃ 내지 약 160℃ 범위이다. 분말 코팅 적용에서, 경화 온도는 전형적으로 약 110℃ 내지 약 230℃범위, 바람직하게는 약 150℃ 내지 약 220℃, 가장 바람직하게는 약 170℃ 내지 약 200℃ 범위이다. 코일 코팅 적용에서, 경화 온도는 전형적으로 약 250℃ 내지 약 450℃ 범위이다. 경화 시간은 바람직하게는 약 1초 내지 약 30분이지만 경화를 위해 선택된 온도에 따라 다양할 수 있다. 예를 들면, 260℃에서 1분간 경화시키거나 417℃에서 20초간 경화시킴으로써 완전히 경화된 코일 코팅을 수득할 수 있다. 액체 및 분말 코팅을 위한 전형적인 경화 시간은 약 5분 내지 약 30분 범위이다.

자동차 코팅제, 산업용 유지보수 코팅제를 포함하는 일반 산업용 코팅제, 건축용 코팅제, 캔 코팅제 등을 포함하는 주문자 상표에 의한 생산(OEM)과 같은 다수의 영역에서 이용되도록 본 발명의 코팅 조성물을 제조할 수 있다. 이들은 와이어, 기구, 자동차 부품, 가구, 파이프, 기계 등을 위한 코팅제로 유용하다. 본 시스템은 산 부식에 저항적인 자동차 마무리, 분말 코팅, 베이스 코트 및 탑 코트를 포함하는 코일 코팅과 같은 적용에서 1K 우레탄 코팅제를 대치할 수 있다. 적당한 표면은 강철 및 알루미늄과 같은 금속, 플라스틱, 목재 및 유리를 포함한다.

하기 실시예는 본 발명의 특정의 바람직한 양태를 설명하기 위한 것이고 어떤 방법으로도 본 발명을 제한하는 것으로 해석될 수는 없다. 하기 실시예에서, 달리 언급을 하지 않는 한, 모든 양은 중량부로 나타낸다.

실시예

실시예 1

약 50 중량 퍼센트 고체를 가지는 액체 코팅 조성물을 생성하기 위해 하기 표에 실린 성분을 충분한 양의 용매와 혼합하여 다양한 코팅 제형을 제조한다. Bonderite® 1000 CRS 패널(ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Michigan)상에 코팅제를 적용하고, 몇몇 휘발성 물질을 휘발시키기 위해 실온에서 5분간 방치한 후, 코팅된 패널을 경화를 위해 지시한 베이크 온도로 가열한다. 표 1 내지 6에서 이 결과를 요약하고 있다.

[표 1]

Synthacryl® VCS 1436/트리아진 카바메이트 코팅의 경화 반응

코팅	A	B	C
Synthacryl® VCS 1436 수지(MIBK중 60 wt%)	13.46	13.46	13.46
트리스-(메톡시부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진 (n-부탄올 중 50wt%; 메틸:n-부틸 몰비:41/59)	3.85	---	3.85
벤질트리메틸암모늄 아세테이트 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 25 wt%, 중량비 1:1:1)	0.60	0.60	---
Dow Corning Paint 부가제 57 (Arcosolv® PM 아세테이트 중 10 wt%)	0.05	0.05	0.05
용매:크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트, 중량비 1:1:1)	2.00	2.50	2.60
코팅 수행 (125℃/30 분간 베이크)			
필름 두께, mils	1.5	1.4	1.3
필름 경도, KHN_{25}	17.8	17.8	16.2
펜슬 경도	2H-3H	F-H	2B-B
MEK 마찰	25/200+	5/75	1/5
코팅 수행 (140℃/30분간 베이크)			
필름 두께, mils	1.4	1.3	1.0
필름 경도, KHN_{25}	18.6	17.6	16.2
펜슬 경도	2H-3H	F-H	2B-B
MEK 마찰	200/200+	5/100	1/5

[표 2a]

Synthacryl® VCS 1436/트리아진 카바메이트 코팅의 산 부식 저항성

코팅	D
Synthacryl® VCS 1436 수지 (MIBK 중 60 wt%)	26.92
트리스-(메톡시부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진 (n-부탄올 중 50 wt%; 메틸:n-부틸의 몰비: 41/59)	19.25
벤질트리메틸암모늄 아세테이트 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 25 wt%, 중량비 1:1:1)	1.2
Cyagard® UV 1164 광 안정제 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 20 wt%, 중량비 1:1:1)	2.00

Sanduvor® 3058 액체 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 10 wt%, 중량비 1:1:1)	1.00
Dow Corning Paint 부가제 57 (Arcosolv® PM 아세테이트 중 10 wt%)	0.10
용매: 크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트, 중량비 1:1:1)	1.08

[표 2b]

코팅 수행 (140℃/30분간 베이크)	D
필름 두께, mils	1.7
필름 경도, KHN_{25}	17.4
펜슬 경도	2H-3H
MEK 마찰	200+/200+
산 부식 저항 시험(1)	
사용된 산	부식 정도
0.1N H_2SO_4 (수성)	1
0.1N H_3PO_4 (수성)	0
0.1N NaOH (수성)	0
100ppm H_2SO_4 (수성)	0
Ford #24 산(1)	2
(1) 환경 부식 저항 시험을 위해 사용된 Ford #24 산은 지시한 양으로 하기 성분을 혼합하여 제조된다: (a) 90 중량% 수성 포름산: 47 그램; (b) 10 중량% 수성 타닌 분말 용액: 24 그램; (c) 벌꿀: 24 그램; 및 (d) 10 중량% 수성 알부민 용액: 5 그램. 이러한 방법으로 제조된 산 용액(4 방울)과 코팅을 접촉시키며 60℃에서 30 분간 베이킹한다. 그 다음, 0 내지 10 등급으로, 0은 부식정도가 없고 10은 심한 부식정도를 나타내는 것으로 하여, 산에 의한 코팅상의 부식 정도를 나타내는 수치를 부여한다. 다른 산의 효과도 같은 방법으로 결정한다.	

[표 3]

Almatex® PD 7610/트리아진 카바메이트 코팅용 촉매

코팅	E	F	G	H
Almatex® PD 7610 수지 (MIBK 중 60 wt%)	13.46	13.46	13.46	13.46
트리스-(메톡시부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진 (n-부탄올 중 50 wt%; 메틸:n-부틸의 몰비: 41/59)	3.85	3.85	3.85	3.85
벤질트리메틸암모늄 아세테이트 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 25 wt%,중량비 1:1:1)	0.60	---	---	---
1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 20 wt%,중량비 1:1:1)	---	0.75	---	---
테트라부틸암모늄 아세테이트 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 20 wt%, 중량비 1:1:1)	---	---	0.75	---
테트라부틸암모늄 브로마이드 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 20 wt%, 중량비 1:1:1)	---	---	---	0.75

Dow Corning Paint 부가제 57 (Arcosolv® PM 아세테이트 중 20 wt%)	0.10	0.10	0.10	0.10
용매; 크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트, 중량비 1:1:1	1.99	1.84	1.84	1.84
코팅 수행				
베이크 스케줄, ℃/min	125/30	125/30	120/30	120/30
필름 두께, mils	1.6	1.5	1.5	1.5
필름 경도, KHN_{25}	17.2	16.2	17.6	17.6
펜슬 경도	2H-3H	H-2H	2H-3H	2H-3H
MEK 마찰	100/200+	50/200+	75/200+	75/200+

[표 4]

트리아진 카바메이트를 사용하거나 사용하지 않은 Epon® 828 코팅

코팅	I	J
Epon® 828 수지	6.1	6.1
트리스-(메톡시부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진 (n-부탄올 중 50 wt%; 메틸:n-부틸의 몰비:41/59)	7.8	---
벤질트리메틸암모늄 아세테이트 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 25 wt%, 중량비 1:1:1)	0.3	0.3
Dow Corning Paint 부가제 57 (Arcosolv® PM 아세테이트 중 10 wt%)	0.1	0.1
용매; 크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트, 중량비 1:1:1)	5.7	13.5
코팅 수행 (110℃/30 분간 베이크)		
필름 두께, mils	1.0	1.0
필름 경도, KHN_{25}	20	<1
펜슬 경도	H-2H	3B-2B
MEK 마찰	50/200+	1/20
코팅 수행 (125℃/30 분간 베이크)		
필름 두께, mils	1.0	1.0
필름 경도, KHN_{25}	20	2.5
펜슬 경도	3H-4H	2B-B
MEK 마찰	200+/200+	10/50

[표 5]

Epon® 828/트리아진 카바메이트 코팅에 미치는 촉매 수준의 효과

코팅	K	L	M
Epon® 828 수지	6.1	6.1	6.1
트리스-(메톡시부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진 (n-부탄올 중 50 wt%; 메틸:n-부틸의 몰비: 41/59)	7.8	7.8	7.8
벤질트리메틸암모늄 아세테이트 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 25 wt%, 중량비 1:1:1:)	1.2	0.6	0.3

Dow Corning Paint 부가제 57 (Arcosolv® PM 아세테이트 중 10 wt%)	0.1	0.1	0.1
용매; 크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트, 중량비 1:1:1	3.6	4.2	4.5
코팅 수행 (100℃/30 분간 베이크)			
필름 두께, mils	1.0	1.0	1.0
필름 경도, KHN_{25}	19.8	19.6	5.5
펜슬 경도	2H-3H	2B-B	3B-2B
MEK 마찰	50/200+	1/10	1/10
코팅 수행 (110℃/30 분간 베이크)			
필름 두께, mils	1.0	1.0	1.0
필름 경도, KHN_{25}	20.9	20.6	20.4
펜슬 경도	3H-4H	3H-4H	3H-4H
MEK 마찰	200+/200+	200+/200+	50/200+
코팅 수행 (125℃/30 분간 베이크)			
필름 두께, mils	1.0	0.9	0.95
필름 경도, KHN_{25}	22.0	23.0	22.0
펜슬 경도	3H-4H	3H-4H	3H-4H
MEK 마찰	200+/200+	200+/200+	200+/200+

[표 6]

Synocure® 888 H/트리아진 카바메이트 코팅

코팅	N	O
Synocure® 888 H 수지	65	100
트리스-(메톡시부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진 (n-부탄올 중 50 wt%; 메틸:n-부틸의 몰비: 41/59)	70	---
벤질트리메틸암모늄 아세테이트 (크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트 중 25 wt%, 중량비 1:1:1)	6.0	6.0
Dow Corning Paint 부가제 57 (Arcosolv® PM 아세테이트 중 10 wt%)	1.0	1.0
용매; 크실렌/MIBK/Arcosolv® PM 아세테이트, 중량비 1:1:1	43.2	78.2
코팅 수행 (100℃/30 분간 베이크)		
필름 두께, mils	1.48	경화 안됨
필름 경도, KHN_{25}	11.5	경화 안됨
MEK 마찰	125/200+	경화 안됨
코팅 수행 (125℃/30 분간 베이크)		
필름 두께, mils	1.57	경화 안됨
필름 경도, KHN_{25}	15.4	경화 안됨
MEK 마찰	200+/200+	경화 안됨
코팅 수행 (140℃/30 분간 베이크)		
필름 두께, mils	1.55	경화 안됨
필름 경도, KHN_{25}	18.4	경화 안됨
MEK 마찰	200+/200+	경화 안됨

실시예 2

테트라부틸 디아세톡시 디스타녹산(TK-1)으로 경화된 EPON® 828 수지 및 트리스-(부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진을 사용한 코팅

1-메톡시-2-프로판올(6.0 g)중에 용해되어 있는 트리아진 카바메이트(4.26 g)에 EPON® 828 수지(5.7 g)를 첨가한다. 고온수조 상에서 혼합물을 가온하고 맑은 용액에 TK-1 촉매(0.200 g)를 첨가한다. 몇 분간의 격심한 교반 후, #40 와이어 캐터 도포구를 사용하여 Bonderite®1000 강철 패널에 이 혼합물을 적용한다. 이렇게 제조된 패널을 150℃에서 30분간 가열하여 200+/200+ MEK 이중 마찰(손상되지 않음)을 가진 완전 경화된 코팅을 수득한다.

비교 실시예 1

촉매와 함께 EPON® 828 수지를 사용한 코팅의 시범적인 제조

EPON® 828 수지(10.0 g)를 1-메톡시-2-프로판올(6.0 g)에 용해시킨다. 고온수조 상에서 이 혼합물을 가온하고 용액에 TK-1 촉매(0.200 g)를 첨가한다. 몇 분간의 격심한 교반 후, #40 와이어 캐터 도포구를 사용하여 Bonderite® 1000 강철 패널에 이 용액을 적용하고, 제조된 패널을 180℃에서 30분간 가열한다. 경화된 코팅을 형성하지 못하는데, 이는 EPON® 828이 실시예 2의 조건하에서 트리아진 카바메이트 가교제의 존재없이 촉매만 존재하는 경우에는 경화된 코팅을 생성하지 못함을 나타낸다.

실시예 3

디메틸틴 디라우레이트(UL-28)로 경화된 EPON® 828 수지 및 트리스-(부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진을 사용한 코팅

1-메톡시-2-프로판올(6.0 g)중에 용해되어 있는 트리아진 카바메이트(4.26 g)에 EPON® 828 수지(5.7 g)를 첨가한다. 고온수조 상에서 이 혼합물을 가온하고 맑은 용액에 UL-28 촉매(0.200 g)를 첨가한다. 몇 분간의 격심한 교반 후, 이 혼합물을 #40 와이어 캐터 도포구를 사용하여 Bonderite® 1000 강철 패널에 적용한다. 제조된 패널을 180℃에서 30분간 가열하여 200+/200+ MEK 마찰(손상이 없음)을 가진 완전 경화된 코팅을 수득한다.

실시예 4

촉매없이 경화된 EPON® 828 수지 및 트리스-(부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진을 사용한 코팅

1-메톡시-2-프로판올(6.0 g)중에 용해되어 있는 트리아진 카바메이트(4.26g)에 EPON® 828 수지(5.7 g)를 첨가한다. 고온수조 상에서 몇 분간의 격심한 교반으로 이 혼합물을 가온하고 #40 와이어 캐터 도포구를 사용하여 Bonderite® 1000 강철 패널에 적용한다. 제조된 패널을 180℃에서 30분간 가열하여 200+/200+ MEK 이중 마찰(손상이 없음)을 가진 완전 경화된 코팅을 수득한다.

비교 실시예 2

촉매없이 EPON® 828 수지를 사용한 코팅의 시범적인 제조

EPON® 828 수지(10.0 g)를 1-메톡시-2-프로판올(6.0 g)에 용해시킨다. 이 혼합물을 고온수조 상에서 몇 분간의 격심한 교반으로 가온한다. 이 용액을 #40 와이어 캐터 도포구를 사용하여 Bonderite® 1000 강철 패널에 적용하고, 제조된 패널을 180℃에서 30분간 가열한다. 제 1 MEK 마찰시, 코팅이 제거되는데, 이는 실시예 4의 조건하에서 트리아진 카바메이트 가교제없이 EPON® 828 혼자서는 경화된 코팅을 생성하지 못함을 나타낸다.

실시예 5

표 7에 실린 성분을 함유하는 백색으로 착색된 분말 코팅 조성물을 제형한다. 워링 혼합기에서 성분을 미리 혼합하고, 브라벤더 2-롤 분쇄기 상에서 용융-혼합시키며, 워링 혼합기에서 압착하고, 미크로-ACM 분쇄 분급기에서 분쇄한 다음, 와그너 건을 사용하여 Bonderite®1000 강철 패널 상으로 정전기적으로 분무시킨다. 생성된 분말 코팅을 규정 온도 및 시간에서 가열하여 경화시킨다. 결과는 표 7에 요약되어 있다.

[표 7]

트리스-(부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진을 사용한 분말 코팅의 제조

코팅	P
Epon® 1007 F 수지	85
트리스-(부톡시카보닐아미노)-1,3,5-트리아진	15
테트라부틸 디아세톡시 디스타녹산 (TK-1)	0.20

벤조인	1.4
R 960 안료 (TiO_2)	40.0
Resiflow P-67 유동 조절제	1.3

코팅 수행		150℃/20분간 베이크	190℃/20분간 베이크
필름 두께, mils		4.0-5.2	2.4-8.0
필름 경도, KHN_{25}		12.4	12.7
펜슬 경도		H-2H	H-2H
MEK 마찰		200+/200+	200+/200+
필름 외관		타이트한 오랜지 필 잘 젖지 않는 표면	타이트한 오랜지 필 잘 젖지 않는 표면
충격 F/R (in.lbs)		40/5-	20/5-
황색도 지수		-1.08	0.18
광택	60 등급	53.4	13.3
	20 등급	12.7	3.5
겔 시간 (초)		50	50
겔 온도 (℃)		200	200
수직 평판 유동:	거리 (cm)	2.0	2.0
	온도 (℃)	190	190
	시간 (분)	20	20

특정의 바람직한 양태를 참조로 본 발명을 기술했음에도 불구하고, 첨부된 청구항에 의해 정의된 본 발명의 범위로부터 일탈함이 없이 당업자들에 의한 변형과 수정이 이루어질 수 있음을 분명히 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

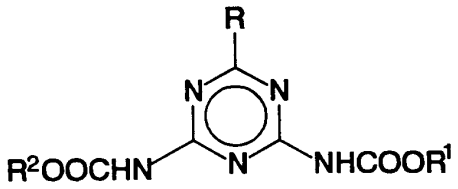
(1) 다작용성 에폭시 화합물을 포함하는 수지 성분; 및

(2) 다작용성 에폭시 화합물의 에폭시 그룹과 반응성인 작용성을 함유한 하나 이상의 화합물을 포함하는 가교제 성분을 포함하는 경화성 조성물에 있어서, 가교제 성분이 1,3,5-트리아진 카바메이트를 포함함을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 1,3,5-트리아진 카바메이트 가교제가 하기 화학식의 화합물 및 이의 올리고머임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

화학식 1



상기식에서,

R은 $-NHCOOR^3$, 수소, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 하이드로카빌티오, 아미도, 술폰아미도, 아미노, 하이드로카빌아미노, 디하이드로카빌아미노 및 사이클릭 아미노로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

각각의 R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 하이드로카빌 및 하이드로카빌옥시하이드로카빌로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

청구항 3

제 2 항에 있어서, R은 $-NHCOOR^3$이고, R^1,R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 1 내지 8개 탄소 원자의 알킬 그룹임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 가교제 성분이 아미노플라스트 수지, 차단된 다작용성 이소시아네이트, 차단되지 않은

다작용성 이소시아네이트, 폴리아민 및 다중산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 공가교제를 추가로 포함함을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 다작용성 에폭시 화합물이 평균하여, 분자당 적어도 2개의 에폭시 작용성을 함유함을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 다작용성 에폭시 화합물이 2가 페놀의 글리시딜 에테르로부터 선택된 비스에폭사이드임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 다작용성 에폭시 화합물이 에폭시 그룹을 함유하지 않은 불포화 공단량체와 에폭시 그룹 함유 불포화 단량체의 공중합체임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 수지 성분이 다작용성 활성 수소 그룹 함유 화합물을 추가로 포함함을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 경화성 조성물이 경화 촉매를 추가로 포함함을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 경화 촉매가 염기 촉매, 유기금속 촉매 및 산 촉매로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 경화 촉매가 사급 오늄 화합물 및 이의 염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 염기 촉매임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 경화 촉매가 유기주석 화합물로부터 선택된 유기금속 촉매임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 수지 성분 및 가교제 성분이 약 0.5:1 내지 약 2:1 범위의 당량비로 존재함을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 경화성 조성물이 자외선 흡수제, 간섭된 아민 광 안정제 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 광 안정제를 추가로 포함함을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 경화성 조성물이 하이드록시 아릴 트리아진 자외선 흡수제, 간섭된 아민 광 안정제 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 광 안정제를 추가로 포함함을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 조성물이 유기 용매-기제 액체 시스템 형태임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 조성물이 워터본 액체 시스템 형태임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 조성물이 분말 형태임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물-기제 코팅 조성물.

청구항 20

코팅 조성물을 기질에 적용하는 단계(A) 후 적용된 코팅 조성물을 경화시켜 가교 결합된 필름을 형성하는 단계(B)를 포함하는 기질 코팅 방법에 있어서, 코팅 조성물이 제 19 항에서 정의한 바와 같은 것을 특징으로 하는 기질 코팅 방법.

청구항 21

코팅 조성물로부터 유도된 가교 결합된 필름으로 코팅된 기질에 있어서, 코팅 조성물이 제 19 항에서 정의한 바와 같은 것을 특징으로 하는 기질.