



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0041712
(43) 공개일자 2014년04월04일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 18/08</i> (2006.01) <i>C08G 18/32</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/66</i> (2006.01) <i>C08G 18/75</i> (2006.01)
 <i>C08L 75/04</i> (2006.01) <i>C09D 175/04</i> (2006.01)
 <i>C08J 3/03</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7000700
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월10일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년01월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/063495
 (87) 국제공개번호 WO 2013/010856
 국제공개일자 2013년01월24일
 (30) 우선권주장
 11174093.2 2011년07월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하
 독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10</p> <p>(72) 발명자
 슈리네르, 마르크, 클라우디우스
 독일 51103 쾰른 아달베르트스트라쎄 7
 게비스, 하인츠-디에트마르
 독일 40668 미르부슈 베베르가쎄 30</p> <p>(74) 대리인
 위혜숙, 양영준, 양영환</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 수지상 폴리올을 포함한 폴리에스테르-폴리우레탄 수지를 포함하는 수성 수지 조성물

(57) 요약

수성 수지 조성물은, 400 g/mol 초과 내지 20,000 g/mol 미만의 수 평균 분자량 M_n 을 갖는 폴리에스테르 폴리올, 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기 및 1개 이상의 음이온 형성가능 기를 함유하는 1종 이상의 화합물, 폴리이소시아네이트 및 수지상 폴리올을 포함하는 반응 혼합물을 일단계 공정 또는 다단계 공정으로 반응시켜 수득한 폴리에스테르-폴리우레탄 수지를 포함한다. 상기 수지상 폴리올은 1개 이상의 반응성 히드록실 기 (X)를 갖는 중심 개시제 분자 또는 개시제 중합체로부터 수득가능하며, 여기서 상기 히드록실 기 (X)는 초기 나무 구조의 형성 하에 2개의 반응성 기 (X) 및 (Y)를 갖는 단량체성 사슬 연장제 내 반응성 카르복실 기 (Y)에 결합되고, 여기서 사슬 연장제는 1개 이상의 카르복실 기 (Y) 및 2개 이상의 히드록실 기 (X) 또는 히드록시알킬 치환된 히드록실 기 (X)를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A1) 400 g/mol 이상 내지 20,000 g/mol 이하의 수 평균 분자량 M_n 을 갖는 폴리에스테르 폴리올,
 (A2) 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기 및 1개 이상의 음이온 형성가능 기를 함유하는 1종 이상의 화합물,
 (A3) 폴리이소시아네이트, 및
 (B) 1개 이상의 반응성 히드록실 기 (X)를 갖는 중심 개시제 분자 또는 개시제 중합체로부터 수득가능한 수지상 폴리올로서, 상기 히드록실 기 (X)는 초기 나무 구조의 형성 하에 2개의 반응성 기 (X) 및 (Y)를 갖는 단량체성 사슬 연장제 내 반응성 카르복실 기 (Y)에 결합되고, 여기서 사슬 연장제는 1개 이상의 카르복실 기 (Y) 및 2개 이상의 히드록실 기 (X) 또는 히드록시알킬 치환된 히드록실 기 (X)를 갖는 것인 수지상 폴리올
 을 포함하는 반응 혼합물을 일단계 공정 또는 다단계 공정으로 반응시킴으로써 수득된 폴리에스테르-폴리우레탄 수지를 포함하는 수성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 수지상 폴리올 (B)에서 나무 구조가, 개시제 분자 또는 개시제 중합체로부터 단량체성 사슬 연장제의 반응성 기 (X) 및 (Y)와의 결합에 의한 상기 단량체성 사슬 연장제의 추가 분자의 부가를 통해 연장 및 추가로 분지화되고/되거나 사슬 종결제와의 반응을 통해 추가로 연장된 것인 수성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 수지상 폴리올 (B)에서 중심 개시제 분자 또는 개시제 중합체가 지방족 디올, 시클로지방족 디올, 방향족 디올, 트리올, 테트롤, 당 알콜, 안히드로에네아-헤프티톨, 디펜타에리트리톨, 알파-알킬글루코시드, 일관능성 알콜, 및 최대 8000 g/mol의 분자량을 가지며 알킬렌 옥시드와, 상기 화합물들 중 하나로부터 유래된 1개 이상의 히드록실 기 사이의 반응에 의해 생성된 알콕실레이트 중합체로 이루어진 균으로부터 선택된 것인 수성 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 수지상 폴리올 (B)에서 중심 개시제 분자가 디트리메틸올프로판, 디트리메틸올에탄, 디펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨, 알콕실화 펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 네오펜틸 글리콜, 디메틸올프로판, 1,3-디옥산-5,5-디메탄올, 소르비톨, 만니톨 및 알파-메틸글루코시드로 이루어진 균으로부터 선택된 것인 수성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 수지상 폴리올 (B)에서 사슬 연장제가 2개 이상의 히드록실 기를 갖는 일관능성 카르복실산, 및 2개 이상의 히드록실 기를 갖되 그 히드록실 기 중 하나 이상이 히드록시알킬 치환된 것인 일관능성 카르복실산으로 이루어진 균으로부터 선택된 것인 수성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 수지상 폴리올 (B)에서 사슬 연장제가 디메틸올프로피온산, 알파,알파-비스(히드록시메틸)부티르산, 알파,알파,알파-트리스(히드록시메틸)-아세트산, 알파,알파-비스-(히드록시메틸)발레르산, 알파,알파-비스(히드록시)프로피온산 및 3,5-디히드록시벤조산으로 이루어진 균으로부터 선택된 것인 수성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리에스테르-폴리우레탄을 수득하기 위한 반응 혼합물이
 (A4) 폴리에스테르 폴리올 (A1)과 상이하며 400 g/mol 이상 내지 6000 g/mol 이하의 수 평균 분자량 M_n 을 갖는 폴리카르보네이트 폴리올
 을 추가로 포함하는 것인 수성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리에스테르-폴리우레탄을 수득하기 위한 반응 혼합물이

(A5) 2개 이상의 히드록시 및/또는 아미노 기를 함유하며 60 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하의 분자량을 갖는 저분자량 화합물

을 추가로 포함하는 것인 수성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리에스테르-폴리우레탄을 수득하기 위한 반응 혼합물이

(A6) NCO 기와의 반응에 있어서 일관능성이거나 또는 반응성이 상이한 활성 수소 원자들을 함유하는 화합물로서, 이들 단위가 각 경우에 우레탄 기 함유 중합체의 사슬 말단에 위치하는 것인 화합물

을 추가로 포함하는 것인 수성 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 (A3)이 이소포론-다이소시아네이트, 헥사메틸렌-다이소시아네이트, 비스-(4-이소시아네이트시클로헥실)-메탄, ω, ω' -다이소시아네이트-1,3-디메틸시클로헥산, 트리이소시아네이트 노난 및 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 수성 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 반응 혼합물이 글리세롤, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 트리올 (C)을 추가로 포함하는 것인 수성 수지 조성물.

청구항 12

(A1) 400 g/mol 이상 내지 20,000 g/mol 이하의 수 평균 분자량 M_n 을 갖는 폴리에스테르 폴리올,

(A2) 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기 및 1개 이상의 음이온 형성가능 기를 함유하는 1종 이상의 화합물,

(A3) 폴리이소시아네이트, 및

(B) 1개 이상의 반응성 히드록실 기 (X)를 갖는 중심 개시제 분자 또는 개시제 중합체로부터 수득가능한 수지상 폴리올로서, 상기 히드록실 기 (X)는 초기 나무 구조의 형성 하에 2개의 반응성 기 (X) 및 (Y)를 갖는 단량체성 사슬 연장제 내 반응성 카르복실 기 (Y)에 결합되고, 여기서 사슬 연장제는 1개 이상의 카르복실 기 (Y) 및 2개 이상의 히드록실 기 (X) 또는 히드록시알킬 치환된 히드록실 기 (X)를 갖는 것인 수지상 폴리올

을 포함하는 반응 혼합물을 일단계 공정 또는 다단계 공정으로 반응시키는 단계; 및

중화제를 첨가하는 단계

를 포함하는, 제1항에 따른 수성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 따른 수성 수지 조성물 및 1종 이상의 가교제 화합물을 포함하는 수성 코팅 시스템.

청구항 14

목재, 보드, 금속, 돌, 콘크리트, 유리, 천, 가죽, 종이 및 발포체로 이루어진 군으로부터 선택된 기판을 코팅, 바니싱 및/또는 밀봉하기 위한 제13항에 따른 수성 코팅 시스템의 용도.

청구항 15

제13항에 있어서, 금속 기판이 강철, 냉간 압연강(cold rolled steel), 열간 압연강(hot rolled steel), 스테인레스강, 알루미늄, 아연 금속으로 코팅된 강철 및 아연 합금으로 코팅된 강철 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반응 혼합물의 일부로서 수지상 폴리올과 함께 폴리에스테르-폴리우레탄 수지를 포함하는 수성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 수성 수지 조성물의 제조 방법, 본 발명에 따른 수성 수지 조성물을 포함하는 수성 코팅 시스템 및 기판을 코팅, 바니싱 및/또는 밀봉하기 위한 본 발명에 따른 수성 코팅 시스템의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 수성 결합제는 익히 공지되어 있고 예를 들면 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. ed. volume E 20, p. 1659 (1987)], 문헌 [J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp in "Advances in Urethane Science and Technology"], 문헌 [K. C. Frisch and D. Klempner, Editors, Vol. 10, pp. 121-162 (1987)] 또는 문헌 [D. Dietrich, K. Uhlig in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 21, p. 677 (1992)]에 기재되어 있다.

[0003] 코팅으로서 사용할 때, 이러한 결합제는 기판의 외관을 향상시키기 위해 또는 기저 기판을 환경적인 악조건으로부터 보호하기 위해 사용될 수 있다. 선행 공개물의 예는 하기를 포함한다.

[0004] EP 0 669 352 A1에는 가교제 수지, 및 적절한 경우에 선형, 히드록실 비함유 폴리우레탄 분산액과 함께 결합하면 경화되어서 우수한 부드러운 감촉 효과, 우수한 기계적 특성, 및 일반적으로 만족스러운 내용매성을 갖는 코팅을 제공할 수 있는 특별한 수성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액이 기재되어 있다. 그러나, 특정 용도에 있어서, 내성, 특히 선택 로션에 대한 내성이 여전히 향상될 필요가 있다.

[0005] EP 0 926 172 A2에는 특별한 에스테르-개질된 폴리이소시아네이트를 사용하여 선택 로션 (필름을 침투하여 층간 박리 및/또는 다른 손상을 야기함)에 대한 내성이 향상될 수 있는, 수성 2성분 (2K) 폴리우레탄 코팅 물질이 기재되어 있다. 이 경우 사용된 결합제는 카르복실레이트- 및/또는 술포네이트-친수화된 폴리에스테르 폴리올 분산액과 물리적 건조 카르복실레이트- 및/또는 술포네이트-친수화된 폴리우레탄 분산액의 혼합물이다.

[0006] EP 0 578 940 A1에는 폴리에스테르 및 폴리카르보네이트 폴리올 또는 세그먼트화 폴리에스테르카르보네이트 폴리올을 기재로 하고, 산 기의 25 내지 100%가 염기로 중성화되고 산가가 6 내지 45 mg KOH/g이며, 20 내지 250 mg KOH/g의 히드록실가, 2000 내지 150000의 분자량 M_w , 2 내지 16 중량%의 우레탄 기 함량 및 1 내지 25 중량%의 카르보네이트 기 함량을 갖는 수분산성 폴리우레탄 폴리올이 기재되어 있다. 또한 이러한 폴리올 30 내지 90 중량% 및 가교제 수지 2 내지 70 중량%의 수회석성 결합제 조합물의 제조 방법 및 코팅 또는 밀봉 물질에서 결합제 성분으로서 이러한 폴리올의 용도가 기재되어 있다.

[0007] EP 1 418 192 A1은 5.8 내지 20.0 중량%의 카르보네이트 기 함량을 갖고 이소시아네이트 기에 대해 불활성인 용매 중에 존재하는 수회석성 폴리우레탄 수지에 관한 것이다.

[0008] 우수한 내후 안정성을 갖는 코팅과 관련하여, US 2010/0222448 A1에는 1개 이상의 유기, 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트, 1개 이상의 이소시아네이트 반응성 폴리카르보네이트 디올, 트리올 또는 폴리올, 1개 이상의 이소시아네이트 반응성 기 및 1개 이상의 자유 라디칼 중합성 불포화기를 포함하는 1종 이상의 화합물, 및 1개 이상의 이소시아네이트 반응성 기 및 1개 이상의 분산 활성기를 포함하는 1종 이상의 화합물, 및 임의로 2개 이상의 이소시아네이트 반응성기를 포함하고 1000 g/mol 미만의 분자량을 갖는 1종 이상의 화합물을 반응시켜 수득된 반응 생성물을 물에 분산시켜 수득된 수성 폴리우레탄 분산액이 기재되어 있다. 실험에 의해 자세히 설명하지는 않았지만, 수지상 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 폴리올이 폴리카르보네이트 디올, 트리올 및 폴리올의 제조를 위해 사용될 수 있는 일반적인 가능성이 상기 특허 명세서에 언급된다.

[0009] 수지상 중합체를 포함하는 필름-형성 중합체 분산액에 대한 예가 US 6,284,233에 주어졌으며, 상기 특허는 생리학적 허용되는 매질 중에 수증기 투과성 필름 [10^8 내지 10^{10} N/m²의 영률(Young's modulus)을 갖고, 물중 7%의 농도로 적용되고 건조된 후 30°C의 온도 및 40%의 상대 습도에서 1%보다 큰 단리된 각질층의 수축을 가짐]을 형성할 수 있는 1종 이상의 중합체를 함유하는 필름-형성 중합체 시스템의 분산액, 및 말단 히드록실 관능기를 갖는 수지상 폴리에스테르 중합체를 포함하는 주름방지 조성물에 관한 것이다.

[0010] 당업계에서 외부 조건에 의해 열화되지 않는 향상된 코팅이 꾸준히 요구되고 있다. 특히 수분, 직사방사광 및 염분에 꾸준히 노출되는 해양 환경에 있는 물체의 코팅이 그러한 경우이다.

발명의 내용

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 장기간에 걸쳐 상기 언급한 환경에 있는 물체를 보호하는 코팅을 위한 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명에 따르면 상기 목적은,

[0013] (A1) 400 g/mol 이상 내지 20,000 g/mol 이하의 수 평균 분자량 M_n 을 갖는 폴리에스테르 폴리올,

[0014] (A2) 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기 및 1개 이상의 음이온 형성가능 기를 함유하는 1종 이상의 화합물,

[0015] (A3) 폴리이소시아네이트, 및

[0016] (B) 1개 이상의 반응성 히드록실 기 (X)를 갖는 중심 개시제 분자 또는 개시제 중합체로부터 수득가능한 수지상 폴리올로서, 상기 히드록실 기 (X)는 초기 나무 구조의 형성 하에 2개의 반응성 기 (X) 및 (Y)를 갖는 단량체성 사슬 연장제 내 반응성 카르복실 기 (Y)에 결합되고, 여기서 사슬 연장제는 1개 이상의 카르복실 기 (Y) 및 2개 이상의 히드록실 기 (X) 또는 히드록시알킬 치환된 히드록실 기 (X)를 갖는 것인 수지상 폴리올

[0017] 을 포함하는 반응 혼합물을 일단계 공정 또는 다단계 공정으로 반응시켜 수득된 폴리에스테르-폴리우레탄 수지를 포함하는 수성 수지 조성물에 의해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명에 따른 수성 수지 조성물은 결합제와 조합하여 해양 환경에서 마주칠 수 있는 환경 조건에 대한 우수한 내성을 나타내는 1K 또는 2K 코팅을 만들어 낸다.

[0019] 성분 (A1)로서 사용될 수 있는 폴리에스테르 폴리올은 400 g/mol 이상 내지 20000 g/mol 이하, 바람직하게는 600 g/mol 이상 내지 10000 g/mol 이하, 보다 바람직하게는 600 g/mol 이상 내지 6000 g/mol 이하의 분자량 M_n (DIN 55672/1 또는 DIN 55672/2에 따라 측정할 수 있음)을 갖는다. 이들의 히드록실기 (DIN 53240 파트 2)는 일반적으로 22 내지 400, 바람직하게는 50 내지 200 mg KOH/g일 수 있다. OH 관능기는 1.5 내지 6, 바람직하게는 1.8 내지 3, 보다 바람직하게는 1.9 내지 2.5의 범위일 수 있다.

[0020] 매우 적절한 화합물은 디올, 또한 적절한 경우에 폴리올 (트리올, 테트라올)과 디카르복실산, 및 적절한 경우에, 폴리카르복실산 (트리카르복실산, 테트라카르복실산) 또는 히드록시카르복실산 또는 락톤의 통상적인 중축합물이다. 폴리에스테르를 제조하기 위해, 자유 폴리카르복실산 대신 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 폴리카르복실릭 에스테르를 사용할 수도 있다. 적절한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 및 또한 프로판디올 또는 부탄-1,4-디올이 있고, 바람직하게는 헥산-1,6-디올, 네오펜틸글리콜 또는 네오펜틸글리콜 히드록시피발레이트가 있다. 원하는 경우에, 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트를 사용할 수도 있다.

[0021] 적절한 디카르복실산의 예는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산 디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 2-메틸 숙신산, 3,3-디에틸글루타르산, 2,2-디메틸 숙신산이다. 이들 산의 가능한 무수물이 또한 적절하다. 본 발명의 맥락에서, "산"은 항상 무수물을 포괄한다.

[0022] 폴리올의 평균 관능기가 2보다 큰 조건하에, 벤조산 및 헥산카르복실산과 같은 모노카르복실산을 사용할 수도 있다. 포화 지방족 또는 방향족 산이 바람직하고, 예컨대 아디프산 또는 이소프탈산이 있다. 원하는 경우에, 트리멜리트산과 같은 폴리카르복실산을 비교적 소량 사용할 수도 있다.

[0023] 말단 히드록실 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 반응 참여물질로서 사용될 수 있는 히드록시카르복실산은 예컨대 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등이다. 적절한 락톤은 예컨대 카프롤락톤 또는 부티로락톤이다.

[0024] 성분 (A1)의 화합물은 또한 적어도 부분적으로 1급 또는 2급 아미노 기를 이소시아네이트-반응성 기로서 포함할

수 있다.

- [0025] 성분 (A2)로서 적절한 이온성 또는 잠재적 이온성 화합물은 예컨대 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디아미노카르복실산, 모노- 및 디히드록시술폰산, 모노- 및 디아미노술폰산 및 그의 염, 예컨대 디히드록시카르복실산, 히드록시피발산, N-(2-아미노에틸)-β-알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산, 에틸렌-디아민-프로필- 또는 부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민-β-에틸술폰산, 리신, 3,5-디아미노벤조산, EP 0 916 647 A2의 실시예 1에 따른 친수화제 및 그의 알칼리 금속 염 및/또는 암모늄 염; 아황산수소나트륨과 부트-2-엔-1,4-디올 폴리에테르술포네이트와의 부가물 또는 2-부텐디올과 NaHSO₃의 프로폭실화된 부가물 (예를 들면, DE 2 446 440 A1, 5-9 쪽, 화학식 I-III)을 포함한다. 바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 화합물 (A2)은 카르복실기 및/또는 카르복실레이트 기를 포함하는 것이다. 특히 바람직한 이온성 화합물 (A2)는 디히드록시카르복실산, 특히 α, α-디메틸올알칸산, 예컨대 2,2-디메틸올아세트산, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올펜탄산 또는 디히드록시숙신산이다.
- [0026] 성분 (A2)의 양은 성분 (A1), (A2), (A3) 및 (B)의 총 중량을 기준으로, 예를 들면 2 중량% 이상 내지 10 중량% 이하의 범위로 다소 높은 것이 바람직하다. 3 중량% 이상 내지 5 중량% 이하의 양이 특히 바람직하다. 예를 들면, 단독 성분 (A2)로서의 2,2-디메틸올프로피온산은 성분 (A1), (A2), (A3) 및 (B)의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 이상 내지 10 중량% 이하의 양, 특히 바람직하게는 3 중량% 이상 내지 5 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0027] 성분 (A2)에 의해 수지 내에 도입된 산 기는 적어도 부분적으로 중성화될 수 있다. 이러한 예로서 디메틸에탄올아민이 있으며, 이는 바람직하게는 중화제로서 작용한다.
- [0028] 본 발명의 맥락에서, 일반적인 수지상 중합체는 고도 분지형인 구형 거대분자 형태의 중합체 부류이다. 수지상 중합체는 오래 전부터 두 가지 카테고리, 즉 덴드리머와 과분지형 중합체로 분류되어 왔다. 덴드리머는 단계적으로 조절된 방법으로부터 완전 대칭의 구형을 가지고 단분자 분자량 분포를 나타내는 것을 특징으로 한다. 제 2 카테고리인 과분지형 중합체는 덴드리머와 비슷하면서도 (그의 다분산성과 덜 완전한 구형이란 점에서 차이가 있음) 대규모로 더욱 쉽게 생산될 수 있기 때문에 매력적이다.
- [0029] 적절한 수지상 폴리올 (B)는 US 5,418,301에 기재되어 있다.
- [0030] 사용될 수 있는 폴리이소시아네이트 (A3)은 방향족 및 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하고, 지방족 폴리이소시아네이트가 바람직하다.
- [0031] 예를 들면, 폴리에스테르-폴리우레탄 수지는 (A1) 40 중량% 이상 내지 60 중량% 이하, (A2) 2 중량% 이상 내지 10 중량% 이하, (A3) 10 중량% 이상 내지 20 중량% 이하 및 (B) 25 중량% 이상 내지 40 중량% 이하를 포함한 반응 혼합물 ((A1), (A2), (A3) 및 (B)의 총 중량%는 100중량% 이하임)을 일단계 공정 또는 다단계 공정으로 반응시켜 수득할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 실시양태 및 다른 측면은 아래와 같이 설명된다. 본 명세서에서 달리 지시되지 않으면 이들은 자유롭게 조합될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 수성 수지 조성물의 한 실시양태에서, 수지상 폴리올 (B)에서 나무 구조는, 개시제 분자 또는 개시제 중합체로부터 단량체성 사슬 연장체의 반응성 기 (X) 및 (Y)와의 결합에 의한 상기 연장체의 추가 분자의 부가를 통해 연장 및 추가로 분지화되고/되거나 사슬 종결제와의 반응을 통해 추가로 연장된다.
- [0034] 본 발명에 따른 수성 수지 조성물의 또 다른 실시양태에서, 수지상 폴리올 (B)에서 중심 개시제 분자 또는 개시제 중합체는 지방족 디올, 시클로지방족 디올, 방향족 디올, 트리올, 테트롤, 당 알콜, 안히드로에네아-헤프티톨, 디펜타에리트리톨, 알파-알킬글루코시드, 일관능성 알콜, 및 최대 8000 g/mol의 분자량을 가지며 알킬렌 옥시드와, 상기 화합물들 중 하나로부터 유래된 1개 이상의 히드록실기 사이의 반응에 의해 생성된 알콕실레이트 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0035] 바람직하게는, 수지상 폴리올 (B)에서 중심 개시제 분자는 디트리메틸올프로판, 디트리메틸올에탄, 디펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨, 알콕실화 펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 네오펜틸 글리콜, 디메틸올프로판, 1,3-디옥산-5,5-디메탄올, 소르비톨, 만니톨 및 알파-메틸글루코시드로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0036] 본 발명에 따른 수성 수지 조성물의 또 다른 실시양태에서, 수지상 폴리올 (B)에서 사슬 연장체는 2개 이상의

히드록실 기를 갖는 일관능성 카르복실산 및 2개 이상의 히드록실 기를 갖되 그 히드록실 기 중 하나 이상이 히드록시알킬 치환된 것인 일관능성 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0037] 바람직하게는, 수지상 폴리올 (B)에서 사슬 연장제는 디메틸올프로피온산, 알파,알파-비스(히드록시메틸)부티르산, 알파,알파,알파-트리스(히드록시메틸)-아세트산, 알파,알파-비스-(히드록시메틸)발레르산, 알파,알파-비스(히드록시)프로피온산 및 3,5-디히드록시벤조산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0038] 특히 바람직한 조합은 중심 개시제 분자가 트리메틸올프로판이고 사슬 연장제가 디메틸올프로피온산인 위에서 강조한 수지상 폴리올이다.

[0039] 본 발명에 따른 수성 수지 조성물의 또 다른 실시양태에서, 폴리에스테르-폴리우레탄을 수득하기 위한 반응 혼합물은

[0040] (A4) 폴리에스테르 폴리올 (A1)과 상이하며 400 g/mol 이상 내지 6000 g/mol 이하의 수 평균 분자량을 갖는 폴리카르보네이트 폴리올

[0041] 을 추가로 포함한다.

[0042] 성분 (A4)는 적절한 경우에 분자량 M_n 이 400 g/mol 이상 내지 6000 g/mol 이하 (DIN 55672/1), 바람직하게는 600 g/mol 이상 내지 3000 g/mol 이하이고, 예를 들면 카르본산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스젠을 폴리올과 반응시키거나 일부 경우에 디올과 반응시켜 수득가능한 히드록실-함유 폴리카르보네이트를 포함한다. 이러한 적절한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로hex산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸헥탄-1,3-디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A, 및 또한 락톤-개질된 디올을 포함한다. 디올 성분은 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 헥산디올, 바람직하게는 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올 유도체, 바람직하게는 말단 OH 기에 덧붙여 에테르 기 또는 에스테르 기를 함유하는 것, 예컨대 1 mol의 헥산디올을 1 mol 이상, 일부 경우 1 내지 2 mol의 카프롤락톤과 반응시켜서 수득하거나 헥산디올을 자기 자신과 에테르화시켜 디헥실렌 또는 트리헥실렌 글리콜을 생성하여 수득한 생성물이다. 부가적으로 DE 37 17 060 A1에 기재된 폴리에테르-폴리카르보네이트 디올이 사용될 수 있다.

[0043] 히드록실 폴리카르보네이트 (A4)는 바람직하게는 선형이다. 그러나 적절하게 다관능성 성분, 특히 저분자량 폴리올의 혼입을 통해 약간 분지형이 될 수 있다. 이러한 목적에 적절한 화합물은 예를 들면 글리세롤, 트리메틸올프로판, 헥산-1,2,6-트리올, 부탄-1,2,4-트리올, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 및 소르비톨, 메틸글리코시드 또는 1,3,4,6-디안히드로헥시톨을 포함한다.

[0044] 본 발명에 따른 수성 수지 조성물의 또 다른 실시양태에서 폴리에스테르-폴리우레탄을 수득하기 위한 반응 혼합물은

[0045] (A5) 2개 이상의 히드록시 및/또는 아미노 기를 함유하며 60 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하의 분자량을 갖는 저분자량 화합물

[0046] 을 추가로 포함한다.

[0047] 저분자량 폴리올 (A5)는 일반적으로 중합체 사슬을 강화시키고/강화시키거나 분지형성을 위해 사용된다. 분자량은 60 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하, 바람직하게는 62 g/mol 이상 내지 200 g/mol 이하의 범위이다. 이들은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 기를 함유할 수 있다. 적절한 폴리올 (A5)는 분자당 약 20개 이하의 탄소를 갖는 화합물, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로hex산디올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 1,6-헥산디올, 히드로퀴논 디히드록시에틸 에테르, 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판), 수소화 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로hex실)프로판) 및 그들의 혼합물, 및 또한 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨이다. 또한 에스테르 디올, 예컨대 δ -히드록시부틸- ϵ -히드록시-카프로익 에스테르, ω -히드록시hex실- γ -히드록시부틸릭 에스테르, 아디프산 β -히드록시에틸 에스테르 또는 테레프탈산 비스(β -히드록시에틸) 에스테르가 사용될 수 있다.

[0048] 디아민 또는 폴리아민 및 히드라지드가 또한 (A5)로서 사용될 수 있고, 예컨대 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노hex산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸hex사메틸렌디아민

의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌-디아민, 디에틸렌트리아민, 1,3- 및 1,4-크실릴렌디아민, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실릴렌디아민 및 4,4-디아미노디시클로헥실메탄, 디메틸에틸렌디아민, 히드라진 또는 아디픽 디히드라지드가 있다. 성분 (A5)는 바람직하게는 NCO 기와의 반응에 관한 3 이상의 관능가를 갖는 1종 이상의 화합물 2 중량% 이상을 함유한다.

- [0049] 본 발명에 따른 수성 수지 조성물의 또 다른 실시양태에서 폴리에스테르-폴리우레탄을 수득하기 위한 반응 혼합물은
- [0050] (A6) NCO 기와의 반응에 있어서 일관능성이거나 또는 반응성이 상이한 활성 수소 원자들을 함유하는 화합물 (이들 단위는 각 경우에 우레탄 기 함유 중합체의 사슬 말단에 위치함)
- [0051] 을 추가로 포함한다.
- [0052] 적절한 경우에 상기 수지는 사슬 말단에 각각 위치하고 사슬 말단을 캡핑하는 단위 (A6)을 또한 포함할 수 있다. 한편으로는 이들 단위는 일관능성 이소시아네이트-반응성 화합물, 예컨대 모노아민, 특히 모노-2급 아민, 또는 모노알콜로부터 유도된다. 예로써 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘 또는 그들의 치환된 유도체, 디-1급 아민으로부터의 아미도 아민 및 모노카르복실산, 디-1급 아민, 1급/3급 아민, 예를 들면 N,N-디메틸아미노프로필아민의 모노케트아민을 여기서 언급할 수 있다.
- [0053] 또한 성분 (A6)으로서 이소시아네이트 기를 향한 반응성이 상이한 활성 수소 원자들을 함유하는 화합물, 예컨대 1급 아미노 기에 덧붙여 2급 아미노 기를 또한 함유하거나 OH 기에 덧붙여 COOH 기를 또한 함유하거나 또는 아미노 기 (1급 또는 2급)에 덧붙여 OH 기를 또한 함유하는 화합물이 적절하다. 아미노 기 (1급 또는 2급)에 덧붙여 OH 기를 또한 함유하는 화합물 (A6)이 바람직하다. 이러한 예는 1급/2급 아민, 예컨대 3-아미노-1-메틸-아미노프로판, 3-아미노-1-에틸아미노프로판, 3-아미노-1-시클로헥실아미노프로판, 3-아미노-1-메틸아미노부탄; 모노-히드록시-카르복실산, 예컨대 히드록시아세트산, 락트산 또는 말산, 및 또한 알칸올아민, 예컨대 N-아미노 에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노-프로판올, 네오펜탄올아민, 특히 바람직하게는 디에탄올아민이 있다. 이러한 방식으로 관능기를 중합체 말단 생성물 내로 추가적으로 도입할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 수성 수지 조성물의 또 다른 실시양태에서 폴리이소시아네이트 성분 (A3)은 이소포론-다이소시아네이트, 헥사메틸렌-다이소시아네이트, 비스-(4-이소시아네이토시클로헥실)-메탄, ω, ω' -다이소시아네이토-1,3-디메틸시클로헥산, 트리아소시아네이토노난 및 1,3-비스(이소시아네이토메틸)벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0055] 본 발명의 또 다른 양태는
- [0056] (A1) 400 g/mol 이상 내지 20,000 g/mol 이하의 수 평균 분자량 M_n 을 갖는 폴리에스테르 폴리올,
- [0057] (A2) 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기 및 1개 이상의 음이온 형성가능 기를 함유하는 1종 이상의 화합물,
- [0058] (A3) 폴리이소시아네이트, 및
- [0059] (B) 1개 이상의 반응성 히드록실 기 (X)를 갖는 중심 개시제 분자 또는 개시제 중합체로부터 수득될 수 있는 수지상 폴리올로서, 상기 히드록실 기 (X)는 초기 나무 구조의 형성 하에 2개의 반응성 기 (X) 및 (Y)를 갖는 단량체성 사슬 연장제 내 반응성 카르복실 기 (Y)에 결합되고, 여기서 사슬 연장제는 1개 이상의 카르복실 기 (Y) 및 2개 이상의 히드록실 기 (X) 또는 히드록시알킬 치환된 히드록실 기 (X)를 갖는 것인 수지상 폴리올
- [0060] 을 포함하는 반응 혼합물을 일단계 공정 또는 다단계 공정으로 반응시키는 단계; 및
- [0061] 중화제를 첨가하는 단계
- [0062] 를 포함하는 특허청구범위 제1항에 따른 수성 수지 조성물의 제조 방법이다.
- [0063] 위에서 언급한 개별적인 성분에 관해서, 간략하게 수성 수지 조성물과 연관되어 위에서 기술한 것을 참고한다.
- [0064] 사용된 이소시아네이트의 반응성에 따라, 우레탄화 반응은 통상적으로 0°C 내지 140°C의 온도에서 수행된다. 우레탄화 반응을 촉진시키기 위해 당업계의 숙련인에게 NCO-OH 반응을 촉진시키는 것으로 공지되어 있는 적절한 촉매를 사용할 수 있다. 트리에틸아민과 같은 3급 아민을 예로 들 수 있으며, 예컨대 유기주석 화합물, 예를 들어 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디라우레이트 또는 주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 또는 다른 유기금속성

화합물이 있다.

- [0065] 우레탄화 반응은 바람직하게는 이소시아네이트 기에 대해 불활성인 용매의 존재 하에 수행된다. 이러한 목적으로 물과 상용성인 용매, 예컨대 에테르, 케톤 및 에스테르, 및 또한 N-메틸피롤리돈이 특히 적절하다. 이러한 용매의 양은, 적절한 경우, 각 경우에 폴리우레탄 수지 및 용매의 합계를 기준으로 30 중량%를 초과하지 않으며 일부 경우에 10 내지 25 중량%의 범위이다. 폴리이소시아네이트 (A3)이 다른 성분들의 용액 내로 신속하게 첨가될 수 있다.
- [0066] 성분 (A2)에 의해 수지 내로 혼입된 산 기는 적어도 부분적으로 중성화될 수 있다. 중성화를 위해 3급 아민, 예컨대 각각의 알킬 라디칼에서 1 내지 12개, 일부 경우에 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬아민이 특히 적절하다. 그 예로는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리프로필아민 및 디이소프로필에틸아민이 있다. 알킬 라디칼은 히드록실 기를 또한 수반할 수 있으며, 예컨대 디알킬모노알칸올-, 알킬디알칸올- 및 트리알칸올아민이 있다. 이러한 예는 디메틸에탄올아민을 포함하고, 이는 바람직하게는 중화제로서 기능한다. 중화제로서 적절한 경우에 무기 염기, 예컨대 암모니아 또는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 사용할 수도 있다. 중화제는 0.3:1 내지 1.3:1, 일부 경우에 0.4:1 내지 1:1의 예비중합체의 산 기에 대한 몰비로 사용된다.
- [0067] 본 발명의 수지의 자유 COOH 기는 우레탄화 반응 전, 중 또는 후에 중성화될 수 있다. 중성화 단계는 바람직하게는 일반적으로 실온 (23°C) 내지 80°C, 일부 경우에 40 내지 80°C의 우레탄 반응 후에 수행된다.
- [0068] 또다른 실시양태에서, 반응 혼합물은 글리세롤, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 트리올 (C)을 추가로 포함한다.
- [0069] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 수성 수지 조성물 및 1종 이상의 가교제 화합물을 포함하는 수성 코팅 시스템에 관한 것이다.
- [0070] 가교제와의 조합을 통해, 반응성에 따라 또는 적절한 경우에 가교제의 블록킹에 따라, 일성분 (1K) 및 이성분 (2K) 코팅 물질을 제조할 수 있다. 본 발명의 목적을 위한 1K 코팅 물질은, 결합제 성분과 가교제 성분이 현저한 정도로 또는 후속적인 적용에 해를 미칠 정도로 어떠한 가교 반응도 발생하지 않으면서 함께 보관될 수 있는 코팅 물질이다. 가교 반응은 가교제가 활성화된 후 적용시에만 발생한다. 이러한 활성화는 예컨대 온도를 상승시킴으로써 달성시킬 수 있다. 본 발명의 목적을 위한 2K 코팅 물질은, 결합제 성분과 가교제 성분이 그 높은 반응성 때문에 별도의 용기 내에 보관되어야 하는 코팅 물질이다. 2개의 성분은, 이들이 추가의 활성화없이 일반적으로 반응할 때, 적용하기 직전까지 혼합되지 않는다. 그러나, 가교 반응을 가속화하기 위해서는 촉매를 사용하거나 고온을 사용할 수 있다.
- [0071] 적절한 가교제의 예는 문헌 ["Lackkunstharze", H. Wagner, H.F. Sarx, Carl Hanser Verlag Muenchen, 1971]에 기재된 바와 같이, 폴리이소시아네이트 가교제, 아미드- 및 아민-포름알데히드 수지, 페놀 수지, 알데히드 수지 및 케톤 수지, 예컨대 페놀 포름알데히드 수지, 레졸, 푸란 수지, 우레아 수지, 카르바미 에스테르 수지, 트리아진 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 시안아미드 수지, 아닐린 수지가 있다. 바람직한 가교제는 폴리이소시아네이트이다.
- [0072] 폴리이소시아네이트는 자유 및/또는 블록킹된 이소시아네이트 기와 함께 사용될 수 있다. 적절한 이러한 가교제 수지는 예를 들면 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이토시클로-헥산, 비스(4-이소시아네이토시클로헥산)메탄 또는 1,3-디이소시아네이토벤젠 기재의 블록킹된 폴리이소시아네이트 또는 페인트 폴리이소시아네이트, 예컨대 뷰렛 또는 이소시아누레이드 기를 함유하고 1,6-디이소시아네이토헥산, 이소포론 디이소시아네이트 또는 비스(4-이소시아네이토시클로헥산)메탄으로부터 유도된 페인트 폴리이소시아네이트 기재의 블록킹된 폴리이소시아네이트, 또는 우레탄 기를 함유하고 한편으로 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이토-톨루엔 또는 이소포론 디이소시아네이트를 기재로 하고 다른 한 편으로는 저분자량 폴리히드록실 화합물, 예컨대 트리메틸올프로판, 이성질체 프로판디올 또는 부탄디올 또는 이러한 폴리히드록실 화합물의 임의의 바람직한 혼합물 기재의 페인트 폴리이소시아네이트를 기재로 한 블록킹된 폴리이소시아네이트를 포함한다.
- [0073] 언급한 폴리이소시아네이트를 위한 적절한 블록킹제로는 예컨대 1가 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 벤질 알콜, 옥심, 예컨대 아세톡심, 메틸 에틸 케톡심, 시클로헥사논 옥심, 락탐, 예컨대, ε-카프롤락탐, 페놀, 아민, 예컨대 디이소프로필아민 또는 디부틸아민, 디메틸피라졸 또는 트리아졸, 및 또는 디메틸 말로네이트, 디에틸 말로네이트 또는 디부틸 말로네이트가 있다.

- [0074] 저점도 소수성 또는 친수성의 폴리이소시아네이트를 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 이소시아네이트, 보다 바람직하게는 지방족 또는 시클로지방족 이소시아네이트 기재의 자유 이소시아네이트 기와 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 방식으로 코팅 필름에서 특히 높은 수준의 내성을 달성할 수 있기 때문이다. 본 발명의 결합제 분산액의 장점은 이러한 가교제와 조합할 때 가장 명백하게 나타난다. 이러한 폴리이소시아네이트는 일반적으로 23℃에서 10 내지 3500 mPas의 점도를 갖는다. 필요하다면 폴리이소시아네이트는 점도를 명시한 범위의 수준까지 낮추기 위해 소량의 불활성 용매의 혼합물로서 사용될 수 있다. 가교제 성분으로서 트리이소시아네이토노난이 또한 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0075] 본 명세서에 개시된 수지 및 분산액은 일반적으로 충분히 친수성을 가져서, 문제의 물질이 수용성 또는 수분산성이 아닌 가교제 수지의 분산성이 확실히 보장된다. 수용성 또는 겔 분산성 폴리이소시아네이트는 예를 들면 카르복실레이트, 술포네이트 및/또는 폴리에틸렌 옥시드 기 및/또는 폴리에틸렌 옥시드/폴리프로필렌 옥시드 기로 개질되어 수득될 수 있다.
- [0076] 폴리이소시아네이트의 친수화는 예를 들면 아화화학론적 양의 1가 친수성 폴리에테르 알콜과의 반응에 의해 가능하다. 이러한 종류의 친수화된 폴리이소시아네이트의 제조 방법은 예컨대 EP 0 540 985 A1 (3쪽, 라인 55 - 4쪽, 라인 5)에 설명되어 있다. 또한 EP 0 959 087 A1 (3쪽, 라인 39 - 51)에 기재된 알로파네이트 기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 매우 적절하고, 이는 낮은-단량체 함량의 폴리이소시아네이트를 알로파네이트화 조건 하에 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르 알콜과 반응시켜 제조될 수 있다. 또한 예컨대 DE 10 024 624 A1 (3쪽 라인 13-33)에 기재된 바와 같은, 이온성 기 (술포네이트 기, 포스포네이트 기)로 친수화된 폴리이소시아네이트와 마찬가지로 DE 100 078 21 A1 (2쪽 라인 66 - 3쪽 라인 5)에 기재된, 트리이소시아네이토노난을 기재로 한 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물이 적절하다. 시판되는 통상적인 유화제를 추가하여 친수화하는 것이 또한 가능하다.
- [0077] 원칙적으로 물론 상이한 가교제 수지의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0078] 바람직한 가교제 성분은 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 이소시아네이트 기재의 자유 이소시아네이트 기를 함유하는 소수성 또는 친수성 폴리이소시아네이트이다.
- [0079] 본 발명의 수지를 포함하는 수성 코팅 시스템은 적절한 경우에 또한 예컨대 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리에폭시드 또는 폴리아크릴레이트를 기재로 한 다른 결합제 또는 분산제, 및 적절한 경우에 코팅 산업에 공지된 안료 및 다른 보조제 및 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0080] 통상적인 코팅 보조제 및 첨가제는 수성 코팅 시스템에 그의 제조 전, 중 또는 후에 첨가하고 상기 시스템에 존재하는 결합제 또는 가교제 성분에 첨가할 수 있다. 예를 들면 소포제, 증점제, 안료, 분산 보조제, 소광제, 촉매, 피막형성 방지제, 침강방지제 또는 유화제가 포함된다.
- [0081] 본 발명에 따른 코팅 시스템은 환경 조건에 대한 우수한 내성을 나타낸다. 따라서, 본 발명은 또한 목재, 보드, 금속, 돌, 콘크리트, 유리, 천, 가죽, 종이 및 발포체로 이루어진 균으로부터 선택된 기판을 코팅, 바니싱 및/또는 밀봉하기 위한 상기 코팅 시스템의 용도를 포함한다. 바람직하게는 금속 기판은 강철, 냉간 압연강 (cold rolled steel), 열간 압연강 (hot rolled steel), 스테인레스강, 알루미늄, 아연 금속으로 코팅된 강철, 아연 합금으로 코팅된 강철, 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0082] 상기 코팅 시스템은 다양한 분무 방법, 예컨대 공기압 분무, 무기 분무 (airless spraying) 또는 정전기 분무 방법 중 임의의 방법에 의해, 예컨대 1성분 또는 적절한 경우에 2성분 분무 장치를 사용하여 생성될 수 있다. 그러나 상기 코팅 시스템은 다른 방법, 예컨대 브러싱, 롤링 또는 나이프 코팅에 의해 적용될 수 있다.
- [0083] 본 발명은 다음 실시예에 의해 추가로 설명되며 여기에 국한시키고자 하는 것은 아니다.
- [0084] 실시예 1: 폴리에스테르-폴리우레탄 수지 분산액의 합성

[0085] 폴리에스테르-폴리우레탄 수지 분산액을 다음 성분들로부터 제조하였다:

수지 1.1	양 [g]	중량%
폴리에스테르 폴리올	495.4	49.54
수지상 폴리올 1	333.3	33.33
디메틸올 프로피온산	40.0	4.00
주석(II)-에틸헥사노에이트	1.30	0.125
아세톤	1000	50 중량% 고형물이 되기 위한 양
이소포론 디이소시아네이트	131.3	13.13
N,N-디메틸에탄올아민	29.2	
탈이온수	1153.0	

[0086]

[0087] 사용된 폴리에스테르 폴리올은 2.8 내지 2.9 mg KOH/g (DIN 3682)의 산가, 및 200 mg KOH/g (이론치) 및 180 mg KOH/g 내지 205 mg KOH/g (실험치) (DIN 53240 파트 2)의 OH 가를 가졌다. 상기 분산액의 고체 함량은 44.2 중량% (고체 함량은 건조 캐비닛에서 측정하였고, 다음과 같이 계산되었다: 최종 중량[g]*100/초기 중량 [g] = 중량% 고형물).

수지 1.2	양 [g]	중량%
폴리에스테르 폴리올	428.0	42.80
수지상 폴리올 1	352.0	35.20
디메틸올 프로피온산	60.0	6.00
주석(II)-에틸헥사노에이트	1.30	0.125
아세톤	1000	50 중량% 고형물이 되기 위한 양
이소포론 디이소시아네이트	160.0	16.00
N,N-디메틸에탄올아민	43.8	
탈이온수	1138.4	

[0088]

[0089] 사용된 폴리에스테르 폴리올은 2.8 내지 2.9 mg KOH/g (DIN 3682)의 산가, 및 200 mg KOH/g (이론치) 및 180 mg KOH/g 내지 205 mg KOH/g (실험치) (DIN 53240 파트 2)의 OH 가를 가졌다. 상기 분산액의 고체 함량은 55.35 중량% (고체 함량은 건조 캐비닛에서 측정하였고, 다음과 같이 계산되었다: 최종 중량[g]*100/초기 중량 [g] = 중량% 고형물).

[0090]

수지상 폴리올 1은 중심 개시제 분자로서 트리메틸올프로판 및 단량체성 사슬 연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산의 중합반응에 의해 형성된 말단 OH 기를 갖는 수지상 폴리올이었다. OH 가는 560 내지 630 mg KOH/g (DIN 53240 파트 2)이었고 이봉 분자량 분포로 공칭 수 평균 분자량 (GPC)은 1800 g/mol이었다. 공급원으로 페르스토프(Perstorp)로부터의 볼톤(Boltorn)[®] P500이 가능하다.

[0091]

반응 용기를 폴리에스테르 폴리올, 수지상 폴리올 1, 디메틸올 프로피온산, 주석(II)-에틸헥사노에이트 및 아세톤으로 채우고, 2시간 동안 55°C까지 가열하였다. 이소포론 디이소시아네이트를 첨가하고, 0.05% 미만의 NCO 함량이 도달될 때까지 반응 온도 (약 58°C)를 유지하였다. 이어서, N,N-디메틸에탄올아민을 첨가하였고, 혼합물을 15분 동안 교반하였고 혼합물은 물 속에 분산되었다. 최종적으로 진공 증류에 의해 아세톤을 제거하였다. 냉각 후 점도는 약 1000 mPa s (브룩필드 회전 점도계(Brookfield rotational viscosimeter)를 사용하여 23°C에서 측정됨)까지 되었다.

[0092]

실시예 2: 폴리에스테르-폴리우레탄 수지 분산액의 합성

[0093] 폴리에스테르-폴리우레탄 수지 분산액을 다음 성분들로부터 제조하였다:

수지 2.1	양 [g]	중량%
폴리에스테르 폴리올	464.4	46.44
수지상 폴리올 2	375.0	37.50
디메틸올 프로피온산	37.5	3.75
주석(II)-에틸헥사노에이트	1.3	0.125
아세톤	1000	50 중량% 고형물이 되기 위한 양
이소포론 디이소시아네이트	123.1	12.31
N,N-디메틸에탄올아민	27.4	
탈이온수	1154.8	

[0094]

[0095] 폴리에스테르 폴리올은 실시예 1에서 사용된 것과 동일하였다. 상기 분산액의 고체 함량은 42.8 중량% (고체 함량은 건조 캐비닛에서 측정하였고, 다음과 같이 계산되었다: 최종 중량[g]*100/초기 중량[g] = 중량% 고형물).

수지 2.2	양 [g]	중량%
폴리에스테르 폴리올	346.0	34.60
수지상 폴리올 2	400.0	40.00
디메틸올 프로판	34.0	3.40
디메틸올 프로피온산	60.0	6.00
주석(II)-에틸헥사노에이트	1.3	0.125
아세톤	1000	50 중량% 고형물이 되기 위한 양
이소포론 디이소시아네이트	160.1	16.00
N,N-디메틸에탄올아민	43.8	
탈이온수	1138.4	

[0096]

[0097] 폴리에스테르 폴리올은 실시예 1에서 사용된 것과 동일하였다. 상기 분산액의 고체 함량은 54.8 중량% (고체 함량은 건조 캐비닛에서 측정하였고, 다음과 같이 계산되었다: 최종 중량[g]*100/초기 중량[g] = 중량% 고형물).

[0098] 수지상 폴리올 2는 중심 개시제 분자로서 트리메틸올프로판 및 단량체성 사슬 연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산의 중합반응에 의해 형성된 말단 OH 기를 갖는 수지상 폴리올이었다. OH 가는 430 내지 590 mg KOH/g (DIN 53240 파트 2)이었고 이봉 분자량 분포로 공칭 수 평균 분자량 (GPC)은 1500 g/mol이었다. 공급원으로 페르스 토르프로부터의 볼톤® P1000이 가능하다.

[0099] 반응 용기를 폴리에스테르 폴리올, 수지상 폴리올 2, 디메틸올 프로피온산, 트리메틸올 프로판, 주석(II)-에틸헥사노에이트 및 아세톤으로 채우고, 2시간 동안 55°C까지 가열하였다. 이소포론 디이소시아네이트를 첨가하고, 0.05% 미만의 NCO 함량이 도달될 때까지 반응 온도 (약 58°C)를 유지하였다. 이어서, N,N-디메틸에탄올아민을 첨가하였고, 혼합물을 15분 동안 교반하였고 혼합물은 물 속에 분산되었다. 최종적으로 진공 증류에 의해 아세톤을 제거하였다. 냉각 후 점도는 약 1000 mPa s (브룩필드 회전 점도계를 사용하여 23°C에서 측정됨)까지 되었다.

[0100] 실시예 3: 폴리에스테르-폴리우레탄 수지의 합성

[0101] 폴리에스테르-폴리우레탄 수지를 다음 성분들로부터 제조하였다:

수지 3.1	양 [g]	중량%
폴리에스테르 폴리올	2229	73.3
디메틸올 프로피온산	180	6
주석(II)-에틸헥사노에이트	3.8	0.125
아세톤	1615	65 중량% 고형물이 되기 위한 양
이소포론 디이소시아네이트	591	19.7

[0102]

[0103] 사용된 폴리에스테르 폴리올은 2.8 내지 2.9 mg KOH/g (DIN 3682)의 산가 및 200 mg KOH/g (이론치) 및 180 mg KOH/g 내지 205 mg KOH/g (실험치)(DIN 53240 파트 2)의 OH 가를 가졌다.

[0104] 반응 용기를 이소포론 디이소시아네이트를 제외한 모든 성분들로 채우고 혼합물을 2시간 동안 55℃까지 가열하였다. 이어서 이소포론 디이소시아네이트를 첨가하고 (발열 반응) 반응 온도를 0.05% 미만의 NCO 함량에 도달할 때까지 약 58℃에서 유지하였다. 생성물을 35℃까지 냉각시키고 저장을 위한 용기 내로 채워 넣었다.

최신 기술로서의 폴리에스테르-폴리우레탄 수지 분산액의 합성	양 [g]	중량%
실시에 3.1의 수지 (65 중량% 고형물)	6000	66.67
N,N-디메틸에탄올아민	126	
탈이온수	5441	43 중량% 고형물이 되기 위한 양

[0105]

[0106] 반응 용기를 실시에 1의 수지 및 아세톤으로 채우고 2시간 동안 55℃까지 가열하였다. 50℃까지 냉각시킨 후, N,N-디메틸에탄올아민을 첨가하였고, 혼합물을 이 온도에서 1시간 동안 교반하고 혼합물은 물 속에 분산되었다. 최종적으로 아세톤을 진공 증류에 의해 제거하였다. 냉각 후 점도는 약 1000 mPa s (브룩필드 회전 점도계로 23℃에서 측정됨)까지 되었다. 분산액의 고체 함량은 47 중량%이었다 (고체 함량은 건조 캐비닛 내에서 측정하였고 다음과 같이 계산되었다: 최종 중량[g]*100/초기 중량[g] = 중량% 고형물).

[0107] 응용 시험:

[0108] 코에니흐(Koenig)에 따른 펜들럼 흡수 실험 (DIN EN ISO 1522)에서 실시에 1.1 및 2.1로부터의 가교 분산액을 시험하고 당업계에 일반적으로 쓰이는 폴리이소시아네이트를 사용하여 가교하였다. 유리 기관상에 생성된 PU 코팅을 실시에 3을 기본으로 한 유기 기관 상의 최신 시스템과 비교하니 60℃에서 16시간 후 125초 (실시에 1.1) 및 96초 (실시에 2.1)의 펜들럼 흡수를 나타내었다.

표 1

특성	실시에 3	실시에 1.1
60℃에서 16h 30min 후 펜들럼 흡수	73 s	125 s

특성	실시에 3	실시에 2.1
60℃에서 16h 30min 후 펜들럼 흡수	73 s	96 s

[0109]