

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09D 175/04
C08G 18/08
C08G 18/62

(45) 공고일자 2000년05월01일
(11) 등록번호 10-0240606
(24) 등록일자 1999년10월28일

(21) 출원번호	10-1993-0001631	(65) 공개번호	특1993-0017993
(22) 출원일자	1993년02월06일	(43) 공개일자	1993년09월21일
(30) 우선권주장	P4203510.4 1992년02월07일 독일(DE)		
(73) 특허권자	바이엘 악티엔게젤샤프트 빌프리더 하이더 독일 데-51368 레버쿠센		
(72) 발명자	위르겐 슈빈트 독일연방공화국 데5090 레버쿠센 파우. 뵘링거 스트라세 14 헬무트 라이프 독일연방공화국 데5090 레버쿠센 1 파울-클레-스트라세 6801 베르너 쿠비짜 독일연방공화국 데5090 레버쿠센 에두아르트 슈프랑거 스트라세 22		
(74) 대리인	주성민		

심사관 : 최승삼

(54) 코팅 조성물, 그의 제조방법 및 내수성기판을 코팅하기위한 그의 용도

요약

본 발명은 결합제가,

a) 물 중에 용해 및(또는) 분산되고, 15내지 200mg KOH/g의 평균 히드록실 수를 갖고,

a1) 성분 a1) 고체 100g당 화학적으로 혼합된 암모늄기, =N⁺의 함량이 8내지 450밀리당량이며, 수회석성 이고 히드록실기를 함유하고, 500 이상의 분자량(Mn)을 갖는 1종 이상의 중부가, 중합 및(또는) 중축합 수지를 함유하는 폴리올 성분, 및

a2) 성분 a1)의 중량을 기준으로 10중량% 이하의 수용성이고, 500 미만의 분자량(Mn)을 갖고, 1개 이상의 이소시아네이트 반응성기를 함유하는 1종 이상의 반응성 희석제를 함유하는 성분, 및

b) NCO 함량이 5 내지 25 중량%이며, 히드록실기 함유 성분 a)의 수용액 및(또는) 분산액 중에 유화되는 1개 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 폴리이소시아네이트 성분으로 이루어지며,

성분 a) 및 b)가 성분 b)의 이소시아네이트기 대 성분 a)의 이소시아네이트 반응성기의 당량 비율이 0.5 : 1 내지 5 : 1이 되도록 하기에 충분한 양으로 존재하는, 수성 2 성분 코팅 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 코팅 조성물의 제조 방법 및 내수성 기판을 코팅하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

코팅 조성물, 그의 제조 방법 및 내수성 기판을 코팅하기 위한 그의 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 물 중에 용해 및(또는) 분산된 양이온 개질된 폴리올 성분, 임의의 반응성 희석제 및 그 중에 유화된 폴리이소시아네이트 성분을 함유하는 신규수성 코팅 조성물, 이 코팅 조성물의 제조 방법 및 내수성 기판을 코팅하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

수성 코팅 조성물은 경제적 및 생태학적 이유로 중요성이 증가되고 있다. 그러나, 통상적인 용매 기재 코팅 조성물의 대체는 예상보다 더 천천히 진척되고 있다.

이것에 대하여는 많은 이유가 있다. 수성 분산액은 유기 매질 중에 용해된 코팅 조성물과 비교하는 경우에 아직도 종종 처리상의 단점을 가지고 있다. 수용액을 사용하면 충분한 수분산성 또는 용해성을 제공하는 것과, 그로 인해 코팅의 물에 대한 내성이 낮아지는 반대 효과를 제공하는 모순점이 있다. 이것은 유기 용매 중에 용해된 코팅 조성물이 가지고 있는 문제는 아니다. 추가로, 이것과 관련하여 수성 코팅 조성물의 고점도로부터 유발되는 처리상의 문제점도 있다. 이러한 문제점은 종전에는 유기 보조 용매를 사용함으로써 이전에 극복되었다. 그러나, 이것과 관련하여 사용된 보조 용매의 양은 수성 시스템의 생태학적 영향이 감소되기 때문에 제한된다.

이러한 이유로, 멜라민 수지와 가교 결합된 결합제 시스템(미합중국 특허 제4,031,052호, 동 제4,171,294호 및 동 제4,276,210호, 및 독일연방공화국 특허 공개 제2,446,760호 및 동 제2,847,532호)에서, 수회석

반응성 희석제가 이전에 사용되었다. 이러한 수지는 중합체 시스템의 용해성에 양호한 효과를 갖고, 또한 멜라민 수지 가교 결합에 의해 코팅 중에 결합된다. 그러나, 많은 수성 멜라민 수지의 반응성은 매우 낮아서 반응성 희석제가 가교 결합이 발생하기 전에 코팅으로부터 방출될 수 있는 높은 가교 결합 온도가 요구된다.

최근에는 수성 2성분 폴리우레탄 시스템이 공지되어 있다(독일연방공화국 특허 공개 제3,829,587호). 이 시스템에서, 결합제는 물 중에 용해 또는 분산된 폴리아크릴레이트 수지와 이러한 분산물 또는 용액 중에 유화된 유리 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 혼합물을 기재로 한다. 이 시스템은 이러한 중합체 수지의 제조에 사용되는 용매가 수성 조성물의 제조 전에 제거된다는 사실로부터 명백한 것과 같이 필수적으로 무용매이다. 이러한 공지된 선행 기술의 시스템은 유사한 구조의 용매 함유 코팅 조성물로부터 제조되는 코팅과 그들의 성질에 있어서 비교되는 고등급의 코팅을 제조하는데 사용될 수 있다.

폴리올 성분이 음이온과 반대인 양이온 개질된 수성 2성분 폴리우레탄 코팅 조성물은 훨씬 더 긴 가사 시간을 갖고, 고등급 코팅의 제조를 위하여 음이온 개질된 폴리히드록실 화합물을 기재로 한 유사한 시스템만큼 적합하다는 것이 놀랍게도 최근에 발견되었다. 하기에 상술하게 되는 본 발명에 의한 코팅 조성물은 8시간 이상 내지 수일의 가사 시간을 갖는다.

본 발명은 결합제가,

a) 물 중에 용해 및(또는) 분산되고, 15 내지 200mg KOH/g의 평균 히드록실 수를 갖고,

a1) 성분 a1) 고체 100g당 화학적으로 혼입된 암모늄기, $=N^+$ 의 함량이 8 내지 450 밀리당량이며, 수희석 성이고 히드록실기를 함유하고, 500 이상의 분자량(Mn)을 갖는 1종 이상의 중부가, 중합 및(또는) 중축합 수지를 함유하는 폴리올 성분, 및

a2) 성분 a1)의 중량을 기준으로 10 중량% 이하의 수용성이고, 500 미만의 분자량(Mn)을 갖고, 1개 이상의 이소시아네이트 반응성기를 함유하는 1종 이상의 반응성 희석제

를 함유하는 성분, 및

b) NCO 함량이 5 내지 25 중량%이며, 히드록실기 함유 성분 a)의 수용액 및(또는) 분산액 중에 유화되는 1개 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 폴리이소시아네이트 성분으로 이루어지며,

성분 a) 및 b)가 성분 b)의 이소시아네이트기 대 성분 a)의 이소시아네이트 반응성기의 당량 비율이 0.5 : 1 내지 5 : 1이 되도록 하기에 충분한 양으로 존재하는, 수성 2 성분 코팅 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 이 코팅 조성물의 제조 방법 및 내수성 기판을 코팅하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

성분 a)는 15 내지 200, 바람직하게는 40 내지 160mg KOH/g의 평균 히드록실 수를 갖고, 바람직하게는 2.5 이상, 더욱 바람직하게는 3 이상의 평균 히드록실 관능기를 갖는다. 성분 a)는 500초과의 분자량(Mn)을 갖는 폴리올 성분 a1), 또는 폴리올 성분 a1)과 a1)의 중량을 기준으로 10 중량% 이하의 분자량(Mn)이 500 미만이고, 1개 이상의 이소시아네이트기에 반응성인 기를 갖는 수용성 반응성 희석제의 혼합물을 함유한다.

성분 a)의 수용액 및(또는) 분산액은, 성분 a) 100 중량부 당, 바람직하게는 65 내지 400, 더욱 바람직하게는 100 내지 240 중량부의 물을 함유한다.

폴리올 성분 a1)은 500 이상, 바람직하게는 1500 내지 5000의 분자량(Mn)을 갖고, 2 이상, 바람직하게는 3 이상의 히드록실 관능기를 갖는 히드록실기 함유 중부가, 중축합 및(또는) 중합 수지로부터 선택된다. 성분 a)는 적어도 부분적으로, 바람직하게는 전체가 물 중에 성분 a1)을 용해 또는 분산시키기에 충분한, 혼입된 암모늄기, $=N^+$ 의 함량을 갖는 폴리올 성분 a1)을 함유한다. 양이온 개질된 폴리올의 일부가 전체 혼합물의 분산성 또는 용해성을 제공하기에 충분하다면, 양이온 개질된 폴리올 및 또한 이온적으로 개질되지 않는 폴리올 둘다를 함유하는 폴리히드록실 화합물의 혼합물을 사용하는 것도 일반적으로 바람직하지는 않지만, 가능하다. 폴리올 성분 a1) 중의 화학적으로 혼입된 암모늄기, $=N^+$ 의 함량은 고체 100g당 8 내지 450, 바람직하게는 25 내지 250 밀리당량이다.

5000 미만의 분자량(Mn)은 디옥산 및 아세톤 중의 증기압 삼투압계에 의하여 측정되고, 측정치가 다른 경우에는 낮은 값이 사용된다. 5000 초과의 분자량(Mn)은 아세톤 중의 막 삼투압계에 의하여 측정된다.

성분 a1)의 폴리히드록실 화합물은 3급 질소 원자를 혼입시키고, 산으로 중화 또는 4급화제로 4급화하여 암모늄기로 후속 전환시킴으로써 양이온 개질화될 수 있다.

성분 a1)으로서 적합한 폴리히드록시 화합물에는 상기 요건을 만족시키는 중부가, 중축합 및(또는) 중합 생성물이 포함된다. 이러한 화합물은 종종 중축합반응 또는 중합 반응에 의하여 형성된 단편과 더불어 중부가 반응에 의하여 형성되는 단편을 함유한다.

성분 a1) 또는 성분 a1)의 일부로서 사용될 수 있거나, 또는 중화 또는 4급화에 의하여 이 화합물로 전환될 수 있는 화합물의 예에는 다음의 i), ii) 및 iii)이 포함된다.

i) 아민 질소를 갖는 출발 분자의 프로폭실화 및(또는) 에톡실화에 의하여 생성될 수 있는 3급 질소 원자가 혼입된 폴리에테르 폴리올. 이러한 폴리에테르 폴리올에는 암모니아, 에탄올아민, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민 및 이러한 아민의 혼합물의 프로폭실화 및(또는) 에톡실화 생성물이 포함된다.

ii) 다가 및 임의의 일가 출발 화합물의 중축합에 의하여 제조되는 3급 질소 원자를 갖는 폴리에스테르 또는 폴리아미드 수지. 알코올 및 카복실산의 중축합에 대한 공지된 제조 방법은, 예를 들면 문헌 [Rompp's Chemielexikon, 제1권, 제202페이지, Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966년 및 솔로몬(D.H. Solomon), The Chemistry of Organic Filmformers, 제75-101페이지, 존 윌리 앤드 선스

인크.(John Wiley & Sons Inc.) 뉴욕, 1967년]에 기재되어 있다.

중축합 수지를 제조하기 위한 출발 물질에는,

- 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 시클로헥산디메탄올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 헥산디올, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌글리콜 등의 에테르 알코올, 에톡실화 비스페놀, 과수소화 비스페놀, 트리에틸올에탄, 트리에틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 만니톨 및 소르비톨과 같은 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 4의 히드록실기 및 32 내지 500, 바람직하게는 62 내지 250의 분자량을 갖는 알코올, 및 메탄올, 프로판올, 부탄올, 시클로헥산올 및 벤질 알코올 등의 1가 사슬 종결 알코올,
- 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 말레산 무수물, 아디프산 및 숙신사 무수물과 같은 100 내지 300의 분자량을 갖는 다가 카르복실산 또는 카르복실산 무수물,
- 벤조산, 헥사히드로벤조산, 부틸벤조산, 코코넛 오일산 및 알파 에틸헥산산과 같은 방향족 또는 포화 지방족 모노카르복실산,
- 아미노유, 두유, 동유, 잇꽃유, 탈수된 피마자유, 면실유, 땅콩유 및 톨유와 같은 올레핀 불포화 지방산 및 올레핀 불포화 지방산의 유도체, 합성 올레핀 불포화 C_{12} - C_{22} 지방산, 및 이들 불포화 지방산의 포화, 이성화 또는 이량 중합에 의하여 생성되는 유도체,
- 아미노유, 두유, 동유, 잇꽃유, 탈수된 피마자유, 면실유, 땅콩유, 톨유 및 피마자유와 같은 상기한 천연 지방산에 대응하는 오일, 및
- N-메틸디에탄올아민, N-메틸디프로판올아민, N-부틸디에탄올아민, N-부틸디프로판올아민, N-스테아릴디에탄올아민, N-스테아릴디프로판올아민, 트리에탄올아민, 트리프로판올아민, 히드록시에틸모르폴린, 2-히드록시프로필모르폴린, 히드록시에틸피페라진, 2-히드록시프로필피페라진 및 3000 미만의 분자량(Mn)을 갖는 이러한 아민 및(또는) 알코올의 알콕실화 생성물과 같은 3급 질소 원자를 갖는 아민 및(또는) 알코올이 포함된다.

iii) 폴리우레탄 화학의 통상적인 출발 물질로부터 공지의 방법으로 생성될 수 있는 우레탄기 및 3급 질소 원자를 갖는 폴리올. 이러한 폴리우레탄은 화학량론 양 미만의 폴리이소시아네이트를 3급 질소 원자 및 이소시아네이트기에 대한 반응성기를 갖는 상기한, 바람직하게는 2 관능기 이상의 저분자량 출발 성분, 혼입된 3급 질소 원자를 함유하거나 함유할 수 없는 250 내지 10,000, 바람직하게는 1000 내지 5000의 분자량(Mn)을 갖는 폴리에테르 폴리올, 혼입된 3급 질소 원자를 함유하거나 함유할 수 없는 250 내지 10,000, 바람직하게는 1000 내지 5000의 분자량(Mn)을 갖는 폴리에테르 폴리올, 62 내지 250의 분자량을 갖는 상기한 다가알코올, 및 이러한 폴리히드록실 화합물의 혼합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 반응물의 성질 및 비율은 생성된 우레탄 개질된 폴리히드록실 화합물이 3급 질소 원자의 함량, 분자량 및 OH 수에 관한 상기한 조건을 만족시키도록 선택된다.

이러한 수지의 제조에 적합한 폴리이소시아네이트에는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이토톨루엔 및(또는) 디페닐메탄류의 이성질체 또는 동족체 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이 포함된다.

iv) 올레핀 불포화 단량체의 일부가 알코올성 히드록실기를 갖고, 그의 일부에 3급 질소 원자가 혼입되어 있는, 올레핀 불포화 단량체의 공지된 공중합에 의하여 제조되는 폴리히드록시폴리아크릴레이트. 이러한 폴리아크릴레이트 수지의 제조에 적합한 단량체에는 메틸 또는 에틸 메타크릴레이트와 같은 C_1 - C_8 , 바람직하게는 C_1 - C_2 -알킬 메타크릴레이트; 스티렌; 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, n-헥실 또는 n-옥틸 아크릴레이트와 같은 C_1 - C_8 -알킬 아크릴레이트; 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트(예를 들면, 산화 프로필렌올(메트)아크릴산에 부가함으로써 생성되는 이성질체 혼합물), 4-히드록시부틸(메트) 아크릴레이트 및 이러한 단량체의 혼합물과 같은 C_2 - C_8 -히드록시알킬(메트)아크릴레이트; 비닐톨루엔; 비닐아세테이트와 같은 비닐 에스테르; 및 예를 들면 N, N-디메틸아미노에탄올 등의 3급 질소 원자를 갖는 알코올의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르, 및 N-(2-히드록시에틸)-모르폴린 또는 -피페리딘과 같은 3급 질소 원자를 갖는 단량체가 포함된다.

우레탄기를 통하여 3급 질소 원자를 갖는 상기한 알코올을 혼입함으로써 3급 질소 원자를 갖는 폴리아크릴레이트 폴리올을 제조하는 것이 또한 가능하다. 이것은 폴리아크릴레이트 폴리올의 히드록실기의 일부를 3급 질소 함유 이소시아네이토우레탄과 반응시킴으로써 이루어진다. 이 이소시아네이토우레탄은, 예를 들면 3급 질소 원자를 갖는 1가 알코올을 많은 과량의 디이소시아네이트와 반응시키고, 이어서 비반응된 과량의 디이소시아네이트를 증류시켜 제거함으로써 제조될 수 있다.

성분 a1)은 혼합물이 필요한 함량의 암모늄기를 함유하도록 상기한 폴리히드록실 화합물을 함유할 수 있다. 혼입된 3급 질소 원자는 중화 또는 4급화에 의하여 암모늄 이온으로 전환된다.

적어도 부분적인 중화(양성자 첨가)를 성취하기 위하여, 혼입된 염기성 3급 질소원자는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 락트산, 말론산, 말산, 타르타르산, 글리옥살산, 메탄술폰산, 옥살산, 푸마르산, 숙신산 및 아디프산과 같은 지방족산으로 처리된다. 이러한 산들은 수용액 또는 무수물(예를 들면, 메탄술폰산)로서 사용될 수 있다.

중화는 수성 매질 또는 무기상 중에서 대량으로 수행될 수 있다. 성분 a1)의 수용액 또는 분산액을 얻기 위하여, 3급 질소 원자를 갖는 폴리히드록실 화합물을 중화에 적합한 산의 수용액과 혼합시키는 것은 종종 충분하다. 무수 폴리히드록실 화합물을 얻는 것이 필요한 경우에는, 이어서 메탄술폰산과 같은 무수산으로 중화시키는 것이 바람직하다. 이러한 방법으로, 이후에 단순히 물과 함께 교반시킴으로써 용해 또는 분산될 수 있는 무수염이 형성된다.

중화시키는 동안에 아세톤과 같은 수산화성 용매를 사용하는 것도 또한 가능하다. 특히, 적어도 부분적으로 중화된 폴리히드록실 화합물의 아세톤 용액은 단순히 물을 사용하여 교반될 수 있고, 필요한 경우에 아세톤을 증류시켜 제거될 수 있다.

적합한 알킬화제는 공지되어 있고, 염화메틸, 브롬화메틸, 요오드화메틸, 디메틸 술페이트, 디에틸 술페이트, 메틸 p-톨루엔 술포네이트 및 클로로아세트아미드가 포함된다. 알킬화 반응은, 예를 들면 20 내지 100°C에서 아세톤, 아세토니트릴, tert-부탄올 또는 에틸 아세테이트와 같은 용매의 존재 하에 용매를 후속적으로 제거시키면서 수행될 수 있다. 알킬화는 또한 소량의 극성 고비점 용매, 예를 들면 N-메틸 피롤리돈, 및 프로필렌 글리콜 및 글리세롤의 아세테이트 뿐만 아니라 프로필렌글리콜-n-부틸에테르아세테이트 및 프로필렌글리콜-메틸에테르아세테이트의 존재 하에 유리하게 수행될 수 있다. 이 용매는 제거되지 않고, 후속적으로 코팅을 형성하는 동안에 용합조제로서 작용한다.

임의의 폴리올 성분 a2), 즉 반응성 희석제는 1개 이상, 바람직하게는 2 내지 4개의 이소시아네이트 반응성기를 함유하고, 수용성이고, 500미만, 바람직하게는 300 미만의 분자량(Mn)을 갖는 화합물 중에서 선택된다.

적합한 일관성 화합물에는 n-헥산올, n-옥탄올 및 ε-카프로락탐과 같은 아미드가 포함된다. 2 내지 4개의 이소시아네이트 반응성기를 함유하는 바람직한 화합물에는, 에틸렌 글리콜 ; 프로필렌 글리콜 ; 이성질체 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜 ; 글리세롤 ; 트리메틸올프로판 ; 펜타에리트리톨, 소르비톨 ; 만니톨 ; 이러한 고관능성 알코올의 에톡실화 또는 프로폭실화 생성물 ; 및 이러한 화합물의 혼합물이 포함된다.

임의의 성분 a2)는 성분 a1)의 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 존재한다. 각각의 성분 a1) 및 a2)의 성질 및 비율은 성분 a)가 필요한 애 수 및 히드록실 관능기를 갖도록 선택된다.

폴리이소시아네이트 성분 b)는 임의로 비이온 친수성기 및(또는) 양이온 기를 함유할 수 있는 지방족, 지환족, 아르지지방족 및(또는) 방향족으로 결합된 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 중에서 선택된다. 폴리이소시아네이트는, 바람직하게는 실온에서 액체이다. 고체 폴리이소시아네이트가 또한 사용될 수 있으나, 이들은 톨루엔, 에틸 아세테이트, 나프타 용매, 프로필렌 글리콜 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 디프로필렌 글리콜 디아세테이트, N-메틸피롤리돈 또는 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르와 같은 소량의 용매와 함께 사용되는 것이 추천된다.

폴리이소시아네이트 성분 b)는, 바람직하게는 23°C에서 50 내지 10,000 더욱 바람직하게는 50 내지 1000mPa.s의 점도를 갖는다. 지방족 및(또는) 지환족으로 결합된 이소시아네이트기만을 함유하며, 2.2 및 5.0평균 NCO 관능기 및 23°C에서 50 내지 5000 mPa.s의 점도를 갖는 폴리이소시아네이트 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

성분 b)로서 사용하기에 적합한 폴리이소시아네이트는 방향족 또는 지방(환)족 결합된 이소시아네이트기, 바람직하게는 지방(환)족 결합된 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 유도체이다.

헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트도-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트도메틸시클로헥산(IPDI) 및(또는) 4,4'-비스-(이소시아네이트도시클로헥실)-메탄으로부터 제조된 폴리이소시아네이트 유도체가 매우 적합하고, 특히 헥사메틸렌디이소시아네이트만으로부터 제조된 화합물이 적합하다. 폴리이소시아네이트 유도체에는 뷰레트, 우레탄, 우레트디온 및(또는) 이소시아나이드기를 갖는 폴리이소시아네이트가 포함된다. 이 폴리이소시아네이트는 일반적으로 디이소시아네이트로부터 제조되고, 바람직하게는 후속적으로 처리하여 과량의 출발 이소시아네이트를 0.5 중량% 미만의 잔류 함량으로 공지의 방법, 바람직하게는 증류시켜 제거한다.

바람직한 폴리이소시아네이트 유도체에는 뷰레트기를 함유하고, 예를 들면 미합중국 특허 제3,124,605호, 동 제3,358,010호, 동 제3,903,126호, 동 제3,903,127호 또는 동 제3,976,622호에 기술된 방법에 의하여 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조되고, N,N', N"-트리스-(6-이소시아네이트도헥실)뷰레트와 소량의 그의 매우 유사한 동족체의 혼합물을 함유하는 폴리이소시아네이트; 및 이소시아나이드기를 함유하고, 예를 들면 미합중국 특허 제4,324,879호에 기재된 방법에 의하여 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 삼량체 화시킴으로써 제조되고, N,N', N"-트리스-(6-이소시아네이트도-헥실)-이소시아나이드트와 소량의 그의 매우 유사한 동족체의 혼합물을 함유하는 폴리이소시아네이트가 포함된다. 우레트디온 및 이소시아나이드트기를 함유하고 트리알킬포스핀의 존재 하에 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 촉매 올리고머화시킴으로써 제조되는 폴리이소시아네이트가 특히 바람직하다. 23°C에서 50 내지 500mPa.s의 점도를 갖고 2.2 내지 5.0의 NCO관능기를 갖는 후자의 폴리이소시아네이트가 특히 더 바람직하다.

또 바람직한 방향족 폴리이소시아네이트에는 2,4-디이소시아네이트톨루엔 또는 2,6-디이소시아네이트톨루엔과 그의 혼합물로부터 제조되거나 또는 4,4'-디이소시아네이트도디페닐메탄 또는 그의 이성질체 및(또는) 매우 유사한 동족체와의 혼합물로부터 제조되는 폴리이소시아네이트 유도체가 포함된다. 방향족 폴리이소시아네이트 유도체에는 과량의 2,4-디이소시아네이트톨루엔과 트리메틸올프로판과 같은 다가 알코올과 반응시키고, 이어서 비반응된 과량의 디이소시아네이트를 증류 제거하여 제조될 수 있는 우레탄기를 함유하는 유도체가 포함된다. 다른 방향족 폴리이소시아네이트 유도체에는 방향족 디이소시아네이트로부터 제조되고, 그것으로부터 과량의 단량체 디이소시아네이트를 증류에 의하여 바람직하게 제거시킴으로써 생성되는 삼량체가 포함된다.

성분 b) 또는 성분 b)의 일부로서 친수성 개질된 폴리이소시아네이트를 사용하는 것은 특별히 바람직하고, 일반적으로 추가의 유화 효과 때문에 유리하다. 폴리이소시아네이트의 이러한 친수성 개질은 이소시아나이드트의 일부를 산화메틸렌 단위를 갖는 1가 폴리에테르 알코올, 예를 들면 분자 당 5 내지 100개의 산화메틸렌 단위를 갖는 단량체 알칸올의 에톡실화 생성물과 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 이러한 폴리에테르 알코올 및 그의 제조 방법은, 예를 들면 독일연방공화국 특허 공개 제3,521,618호에 기재되어 있다. 폴리이소시아네이트의 양이온 개질은 또한, 예를 들면 폴리이소시아네이트를 화학량론

양 미만의 1개 이상의 3급 아미노기를 함유하는 아미노알코올과 반응시키고, 이어서 무수 메탄술폰산과 같은 적합한 산을 사용하거나 또는 4급화에 의하여 암모늄기로 전환시킴으로써 수행될 수 있다.

특히 적합한 폴리소시아네이트 b)에는 5 내지 30 중량%의 NCO 함량, 2.2 내지 5.0의 NCO 관능기 및 폴리소시아네이트 b) 100g당 혼입된 암모늄기, $=N^+$ 의 함량이 10 내지 250 밀리당량인 화합물이 있다. 이러한 양이온 개질된 폴리소시아네이트의 사용은 이러한 실시 태양에서 성분 a) 및 폴리소시아네이트 성분 b) 모두가 혼입된 양이온을 갖기 때문에 특히 유리하다. 이것은 양이온의 일정한 전체 농도에서 전체 시스템의 더 나은 유화성이 관찰될 수 있도록 상승 작용의 결과를 가져온다.

폴리소시아네이트 성분 b)가 비이온 친수성기 및 양이온기 모두를 함유하도록 폴리소시아네이트 성분 b)를 개질하는 것도 또한 가능하다. 친수성 개질없이 소수성 폴리소시아네이트를 사용하는 것도 또한 가능하다. 이 폴리소시아네이트는 또한 성분 a)가 이 폴리소시아네이트에 대하여 유화제의 기능을 수행할 수 있기 때문에 시스템 중에서 유화 가능하다.

본 발명에 의한 코팅 조성물은 또한 폴리우레탄 코팅 기술로부터 공지된 보조제 및 첨가제를 함유할 수도 있다. 예로서는, 안료, 소포제, 평활제, 안료 분산을 위한 분산 보조제, 중점제, 건조제, 전착제 이소시아네이트 첨가 반응을 위한 촉매 및 덜 바람직하지만, 막 중에 혼입되지 않는 용매가 포함된다.

코팅 조성물을 제조하기 위하여, 폴리소시아네이트 성분 b)는 성분 a1)의 수용액 또는 분산액 중에 유화된다. 성분 a2)는 폴리소시아네이트 성분 b)를 첨가하기 전 또는 후에 시스템 내에서 교반될 수 있다. 혼합은 단순히 실온에서 교반시킴으로써 수행될 수 있다. 폴리소시아네이트 성분 b)의 양은 성분 b)의 이소시아네이트기 대 성분 a)의 이소시아네이트 반응성기의 당량 비율이 0.5 : 1 내지 5 : 1, 바람직하게는 0.8 : 1 내지 3 : 1이 되도록 선택된다. 성분 a) 및 b)는 또한, 바람직하게는 이소시아네이트 부가 반응에 관련된 이들 성분의 평균 관능기가 2.5기/몰 이상이 되도록 선택된다.

유화 가능한 폴리소시아네이트가 사용되는 경우에, 코팅 조성물은 또한 물중에서 폴리소시아네이트를 유화시키고, 이어서 그들을 양이온 폴리히드록실 화합물과 혼합시킴으로써 제조될 수 있다. 반응성 희석제는 최종 단계에서 임의로 첨가될 수 있다.

임의의 보조제 및 첨가제는, 바람직하게는 폴리소시아네이트 성분 b)를 첨가하기 전에 교반시킴으로써 시스템 내에 혼입된다.

본 발명은 고품질의 가교 결합된 코팅으로 경화되는 수성 양이온 2 성분 폴리우레탄 코팅 조성물을 처음으로 제조 가능하게 한다. 이것은 결합제 성분 a) 및 b)가 고도로 가교 결합된 시스템으로 경화되고, 반응된 후에 성분이 물 중에서 용해되지도 않고 분산되지도 않는 필수적으로 분지쇄 물질이라는 사실에 기인한다. 따라서, 본 발명에 의한 코팅 조성물은 단지 제한된 가사 시간을 갖기 때문에 이들은 특정 기간의 시간 후에 경화된다.

대응하는 음이온 개질된 시스템과 비교하여 본 발명에 의한 시스템의 근본적인 장점은 가사 시간이 상당히 연장된다는 것이다. 이러한 신규 코팅 조성물의 생태학적 장점, 및 처리 점도 및 유동성에서의 개선에 추가하여, 반응성 희석제의 선택을 통하여 코팅 성질을 변경하는 부가적인 능력이 있다. 따라서, 부서지기 쉬운 코팅은 반응성 희석제의 적합한 선택에 의하여 더욱 가요성이 있도록 조절될 수 있고, 긴 사슬의 디올은 가요성 효과를 갖는 것으로 알려진다.

비교적 낮은 가교 결합 밀도를 갖는 결합제 시스템에서, 더욱 견고하고 더욱 내성이 많은 코팅은 삼관능성 또는 다관능성 반응성 희석제의 사용을 통하여 제조될 수 있다.

코팅은 실온 또는 승온에서 경화될 수 있다. 반응성 희석제의 선택은 폴리소시아네이트의 반응성 및 (또는) 촉매화, 및 경화 조건에 좌우된다. 더욱 휘발성인 반응성 희석제는, 바람직하게는 조성물이 실온 또는 약간 승온에서 경화되는 경우에 사용되어야만 한다. 온도가 더 높고 가교 결합 시간이 긴 경우에, 휘발성이 더 적은 반응성 희석제의 사용이 추천된다.

본 발명에 의한 수성 결합제 시스템은 내수성 기판의 코팅, 특히 나무, 콘크리트, 벽돌 또는 금속 기판의 공기-또는 가열 건조 코팅을 위하여 적합하다. 그들은 또한 강철과 같은 금속의 부식 방지 및 자동차 코팅, 특히 양이온 프라이머로서 적합하다.

본 발명은 다음의 실시예에 의하여 더욱 상세히 예시되나 이들에 의해 제한되는 것으로 의도되지 않고, 모든 부 및 퍼센트는 다른 식으로 특정되지 않는 한 중량을 기준으로 한 것이다.

[실시예]

폴리히드록실 화합물

폴리에스테르 1

분자량(Mn)이 1000인 폴리(네오펜틸 글리콜 아디페이트)

폴리에스테르 2

분자량(Mn)이 1700인 폴리(1,6-헥산디올/네오펜틸 글리콜 아디페이트)(디올의 중량비 - 3 : 2)

폴리에스테르 3

분자량(Mn)이 1750인 폴리에틸렌 글리콜 아디페이트

폴리에테르 1

분자량이 2150이고, 중량비 4 : 1의 산화에틸렌 및 산화프로필렌의 혼합물(E0 : P0=4 : 1)을 사용하여 n-부탄올을 알콕실화시킴으로써 제조되는 1가 폴리에테르 알코올.

폴리에테르 2

분자량이 1210이고, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄의 에톡실화에 의하여 제조되는 일관능성 산화에틸렌 폴리에테르

폴리이소시아네이트

폴리이소시아네이트 1

폴리에테르 2 15g 및 히드록시메틸모르폴린 15g을 50℃에서 교반시키면서 솔베소(Solvesso) 100 용매 중의 70% 이소포론 디이소시아네이트 삼량체 용액 250g에 첨가시켰다. 혼합물을 100℃로 가열시키고, 그 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 80℃로 냉각시킨 후에, 혼합물을 옥탄산 주석 3 방울로 촉매화시키고, 이 온도에서 30분 동안 유지시키고, 메톡시프로필 아세테이트 61.6g중의 60%의 농도에서 용해시켰다. 최종적으로, 50℃에서 생성물을 메톡시프로필 아세테이트 90g중의 황상디메틸 10.15g으로 알칼리화시켰다. 1시간 후에 생성물을 실온으로 냉각시켰다. NCO 함량이 10.2%인 수분산성 양이온 폴리이소시아네이트수지 50% 용액을 얻었다.

폴리이소시아네이트 2

폴리에테르 2 37.5g을 50℃에서 교반시키면서 프로필렌 글리콜 디아세테이트 중의 이소포론 디이소시아네이트 삼량체 50% 용액 300g에 첨가시켰다. 혼합물을 100℃로 가열시키고, 그 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 80℃로 냉각시킨 후에, 혼합물을 프로필렌 글리콜 디아세테이트 3.4g중에 용해된 옥탄산 주석 1 방울로 촉매화시켰다. 혼합물을 이 온도에서 2시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시켰다. NCO 함량이 13.0%이고, 점도가 370mPa.s/23℃인 수분산성 폴리이소시아네이트 수지 55% 용액을 얻었다.

폴리이소시아네이트 3

NCO 함량이 13.0%이고 점도가 780mPa.s/23℃인 60% 용액을 얻기 위하여, 프로필렌 글리콜 디아세테이트의 양이 감소된 것을 제외하고는 폴리이소시아네이트 2의 제조를 반복하였다.

폴리이소시아네이트 4

분자량이 350이고 메틸 글리콜을 에톡실화시킴으로써 제조되는 산화폴리에틸렌 알코올 132g을 NCO 함량이 21.5%인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 삼량체 750g에 교반시키면서 첨가시켰다. 혼합물을 110℃로 가열하고 그 온도에서 2.5 시간 동안 유지시켰다. 냉각시킨 후에, NCO 함량이 16.7%인 무색 수지를 얻었다.

폴리이소시아네이트 5

NCO 함량이 18.4%인 친수성 개질된 폴리이소시아네이트를, NCO 함량이 21.6%인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 삼량체를 분자량이 1145인 에톡실화 n-부탄올과 반응시킴으로써 미합중국 특허 제4,663,377호의 실시예 1에 의하여 제조하였다.

양이온 개질된 폴리히드록실 화합물의 수성 분산액 a1)의 제조

[실시예 1]

4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄(이성질체의 기술적 혼합물) 123.8g (0.472몰)을 50℃에서 폴리에스테르 1 157.5g(0.157몰) 및 N-메틸디에탄올아민 18.74g(0.157몰)에 첨가시켰다. 혼합물을 100℃로 가열시키고, 온도를 2시간 동안 유지시켰다. 이어서, 혼합물을 아세톤 253ml 중에 용해시키고, NCO 함량을 결정하였다. 30℃에서, 디에탄올아민 29.6g(0.281몰)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 10분 동안 교반시키고, DL-락트산 11.34g(0.126몰)으로 중화시켰다. 5분 후에, 생성물을 물 775ml를 사용하여 분산시키고, 이어서 용매를 진공하에서 증류 제거시켰다. 고체 함량이 30%이고, pH가 5인 미세 입자 크기의 분산액을 얻었다. 고체는 애수가 87이고 100 g당 암모늄 질소 41 밀리당량(meq)을 함유하였다.

[실시예 2]

4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄(이성질체의 기술적 혼합물) 115.1g (0.439몰)을 50℃에서 폴리에스테르 1 165.2g(0.165몰) 및 N-메틸디에탄올아민 19.7g(0.165몰)에 첨가시켰다. 혼합물을 100℃로 가열하고, 그 온도를 2시간 동안 유지시켰다. 이어서 혼합물을 아세톤 253ml중에 용해시키고, NCO 함량을 결정하였다. 30℃에서 디에탄올아민 17.9g(0.170몰) 및 이소포론디아민 1.6g(0.001몰)을 첨가시키고, 이어서 혼합물을 10분 동안 교반시키고, 85%인 산 12g(0.104몰)으로 중화시켰다. 5분 후에, 생성물을 물 780 ml를 사용하여 분산시키고, 이어서 용매를 진공 하에 증류 제거시켰다. 고체 함량이 31.7%이고 pH가 4인 미세 입자 크기 분산액을 얻었다. 고체는 애수가 57이고, 100g당 암모늄 질소 44.8 밀리당량을 함유하였다.

[실시예 3]

4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄(이성질체의 기술적 혼합물) 115.1g (0.439몰)을 50℃에서 폴리에스테르 1 165.2g(0.165몰) 및 N-메틸디에탄올 아민 19.7g(0.165몰)에 첨가시켰다. 혼합물을 100℃로 가열시키고 그 온도로 2시간 동안 유지시켰다. 이어서, 생성물은 아세톤 253ml중에 용해시키고, NCO 함량을 결정하였다. 30℃에서, 디에탄올아민 19.2g(0.183몰)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 10분 동안 교반시키고, 물 20ml중에 용해된 DL-락트산 13.4g(0.149몰)으로 중화시켰다. 5분 후에, 생성물을 물 760ml를 사용하여 분산시키고, 이어서 용매를 진공하에 증류 제거시켰다. 고체 함량이 32.4%이고 pH가 4.7인 미세 입자 크기 분산물을 얻었다. 고체는 애수가 63이고 100g당 암모늄 질소 44.7밀리당량을 함유하였다.

[실시예 4]

4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄(이성질체의 기술적 혼합물) 81.5g (0.311몰)을 50℃에서 폴리에스테르 3 204.6g(0.117몰) 및 N-메틸디에탄올아민 13.9g(0.117몰)에 첨가시켰다. 혼합물을 100℃로 가열하고, 그 온도를 3시간 동안 유지시켰다. 이어서 생성물을 아세톤 253ml중에 용해시키고, NCO 함량을 결

정하였다. 30℃에서, 디에탄올아민 12.4g(0.118몰)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 10분 동안 교반시키고, 물 20m^l중에 용해된 DL-락트산 9.5g(0.105몰)으로 중화시켰다. 5분 후에, 생성물을 물 750m^l를 사용하여 분산시키고, 이어서 용매를 진공 하에 증류 제거시켰다. 고체 함량이 33.1%이고 pH가 5.6인 미세 입자 크기 분산액을 얻었다. 고체는 애수가 41이고 100g당 암모늄 질소 32 밀리당량을 함유하였다.

[실시예 5]

n-부틸 아세테이트 318.5g를 넣고, 편평한 블레이드 패들(blade paddle) 교반기, 환류 응축기 및 온도계 뿐만 아니라 가스 유입구 및 유출구를 갖는 3ℓ 들이 교반 플라스크를 질소로 퍼지시켰다. 이어서, 플라스크를 110℃의 내부 온도로 가열시켰다. 이어서, 6시간에 걸쳐서 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 344g, n-부틸 아크릴레이트 600g, 메틸 메타크릴레이트 346g 및 2-(N-디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 150g의 단량체 혼합물 뿐만 아니라 n-부틸 아세테이트 763g 중의 이소부티로니트랄 50g의 개시제 용액을 플라스크에 일정한 비율로 넣었다. 이어서 플라스크를 내부 온도 100℃로 냉각시키고 혼합물을 n-부틸 아세테이트 94g 중의 t-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트 10g의 개시제 용액을 사용하여 재활성화 시켰다. 추가로 4시간 동안 연속하여 교반시켰다. 이어서 중합체 용액을 탈이온수 3300g 중의 아세트산 34g의 용액과 혼합시켰다. 이후에, 부틸 아세테이트를 물과 함께 공비적으로 증류 제거시키고, 잔류물을 신선한 탈이온수를 사용하여 37.0 중량%의 농도로 조절하였다. 이 분산액의 pH값은 5.9이고, 점도는 13,900mPa.s(구조적으로 점성인 형태)이고, 레이저 상관 분광 검사법(laser correlation spectroscopy)에 의하여 측정된 평균 입자 직경은 195nm이었다. 실온에서 건조시킨 후에 유리판 상의 막 캐스트(cast)는 투명하고 탄성이 있었다.

[코팅예]

[비교예 1]

이온 개질된 히드록실기 함유 폴리아크릴레이트 수지(분산액의 히드록실기 함량 : 1.2%)의 30% 분산액을 분산기를 사용하여 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조되고, NCO 함량이 19.8%인 소수성 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트와 혼합하고(NCO/OH 당량비 = 0.25 : 1), 생성되는 혼합물을 유리 지지체에 도포하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 뿐만 아니라 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 1에 나타내었다.

[비교예 2-4]

비교예 2, 3 및 4에 있어서 NCO/OH 당량비가 각각 0.5 : 1, 0.75 : 1 및 1 : 1인 것을 제외하고는, 비교예 1을 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 뿐만 아니라 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 1에 나타내었다.

[비교예 5 및 6]

비교예 5 및 6에 있어 NCO/OH 당량비가 각각 2 : 1 및 3 : 1인 것을 제외하고는, 비교예 1을 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 뿐만 아니라 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 1에 나타내었다.

[코팅예 1-4]

실시예 3의 애기 함유 양이온 폴리우레탄을 분산기를 사용하여 0.25 : 1의 NCO/OH 당량비로 각각의 폴리이소시아네이트 1, 2, 4 및 5와 혼합시키고, 생성되는 혼합물을 유리 지지체에 도포시켜 코팅을 제조하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 2에 나타내었다.

[코팅예 5-7]

실시예 3, 2 및 1의 양이온 수회석성 수지를 분산기를 사용하여 0.5 : 1의 NCO/OH 당량비로 폴리이소시아네이트 3(물 중의 30%)과 혼합시키고, 생성되는 혼합물을 유리 지지체에 도포시켜 코팅을 제조하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 3에 나타내었다.

[코팅예 8-10]

NCO/OH 당량비가 0.75 : 1인 것을 제외하고는, 코팅예 5-7을 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 3에 나타내었다.

[코팅예 11-13]

NCO/OH 당량비가 1 : 1인 것을 제외하고는, 코팅예 5-7을 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 3에 나타내었다.

[코팅예 14 및 15]

실시예 2 및 3의 애기 함유 양이온 폴리우레탄을 분산기를 사용하여 2 : 1의 NCO/OH 당량비로 폴리이소시아네이트 3(물 중의 30%)과 각각 혼합시키고, 생성되는 혼합물을 유리 지지체에 도포시켜 코팅을 제조하였다.

[코팅예 16 및 17]

NCO/OH 당량비가 3 : 1인 것을 제외하고는, 코팅예 14 및 15를 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 3에 나타내었다.

[코팅예 18 및 19]

NCO/OH 당량비가 4 : 1인 것을 제외하고는, 코팅예 14 및 15를 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 3에 나타내었다.

[코팅예 20 및 21]

실시에 2 및 3의 애기 함유 양이온 폴리우레탄을 분산기를 사용하여 0.75 : 1의 NCO/OH 당량비로 폴리이소시아네이트 4(물 중의 30%)와 혼합시키고, 생성되는 혼합물을 유리 지지체에 도포시켜 코팅을 제조하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 4에 나타내었다.

[코팅예 22 및 23]

NCO/OH 당량비가 1 : 1인 것을 제외하고는, 코팅예 20 및 21을 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 4에 나타내었다.

[코팅예 24 및 25]

NCO/OH 당량비가 2 : 1인 것을 제외하고는, 코팅예 20 및 21을 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 4에 나타내었다.

[코팅예 26 및 27]

NCO/OH 당량비가 3 : 1인 것을 제외하고는, 코팅예 20 및 21을 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 4에 나타내었다.

[코팅예 28 및 29]

NCO/OH 당량비가 4 : 1인 것을 제외하고는, 코팅예 20 및 21을 반복하였다. 코팅 혼합물의 가사 시간 및 생성되는 코팅의 기계적 및 물리적 성질을 표 4에 나타내었다.

[표 1]

비교예	NCO/OH	가사 시간 ¹⁾ (시간)	써로우 드라이(Through dry) (시간)	작용 시간(시간)	펜듈럼(Pendulum) 경도(초)/14d	탁도
1	0.25:1	>48	36-48	24-30	37	0-1
2	0.5:1	>48	36-48	24-30	39	0-1
3	0.75:1	11-23	9-24	5	45	0-1
4	1:1	11-23	9	5	50	0
5	2:1	4-5	5	2-3	92	0
6	3:1	2-3	5	1-3	118	0

1) 겔 형성 시간

[표 2]

코팅예	NCO/OH	가사 시간 (시간)	써로우 드라이 (시간)	작용 시간(시간)	펜듈럼 경도 (초)/7 d	탁도
1	0.25:1	>144	>8	>144	35	0
2	0.25:1	>144	>8	>144	32	0
3	0.25:1	>144	>8	>144	31	오점
4	0.25:1	>96	>8	>72	36	0

[표 3]

코팅예	NCO/OH	가사 시간 (시간)	써로우 드라이 (시간)	작용 시간(시간)	펜듈럼 경도 (초)/3 d	실시에에 의한 히드록실 화합물
5	0.5:1	>144	1.5	>144	45	3
6	0.5:1	>144	1.5	>144	50	2
7	0.5:1	>144	1.5	>144	46	1
8	0.75:1	>144	1.5	>144	56	3
9	0.75:1	>144	1.5	>144	66	2
10	0.75:1	>144	1.5	>144	67	1
11	1:1	>144	1.5	>144	88	3
12	1:1	>144	1.5	>144	83	2
13	1/1	>144	1.5	>144	122	1
14	2/1	>144	2.5	>144	34 (1 d)	3
15	2/1	>144	3.0	>144	31 (1 d)	2
16	3/1	>144	2.5	>144	46 (1 d)	1
17	3/1	>144	3.0	>144	31 (1 d)	3
18	4/1	>144	2.5	>144	52 (1 d)	2
19	4/1	>24	3.0	10	35 (1 d)	1

[표 4]

코팅예	NCO/OH	가사 시간 (시간)	써로우 드라이 (시간)	작용 시간(시간)	펜듈럼 경도 (초)/3 d	실시에에 의한 화합물
20	0.75:1	>144	2.5	>144	45	3
21	0.75:1	>144	3.0	>144	42	2
22	1:1	>144	2.5	>144	49	3
23	1:1	>144	3.0	>144	52	2
24	2:1	>144	2.5	>144	34 (1 d)	3
25	2:1	>144	3.0	>144	31 (1 d)	2
26	3:1	>144	2.5	>144	46 (1 d)	3
27	3:1	>144	3.0	>144	31 (1 d)	2
28	4:1	>144	2.5	>144	52 (1 d)	3
29	4:1	>144	3.0	>144	31 (1 d)	2

[코팅예 30]

실시에 3의 양이온 개질된 폴리히드록실 화합물 410.1g, 상업 제품인 유화제("유화제 WN"의 25% 수용액 제조자 : 레버쿠센 소재의 바이엘 악티엔게젤샤프트) 2.8g 및 상업적 제품인 충전제[보르키겔(Borchigel) DP 40, 제조자 : 게브뤼더 보르케르스 악티엔게젤샤프트(Gebr., Borchers AG)] 5% 수용액 12g을 혼합하여 착색된 코팅 조성물을 제조하였다. 상업 제품인 산화철 안료(베이페록스(Bayferrox) 130 BM, 제조자 : 바이엘 악티엔게젤샤프트) 85g을 혼합물 중에 분산시켰다. 폴리이소시아네이트 2 86.8g을 이 제제(NCO/OH 당량비 1 : 1)에 첨가시켰다. 코팅 조성물을 용해기를 사용하여 균질화시키고, 2개의 유리 지지체에 도포시켰다. 하나의 코팅이 실온에서 경화되는 반면에, 다른 코팅은 120℃에서 경화된다.

실온 경화

120 °C 경화/45분

샌드 드라이(Sand Dry) = 4 시간

써로우 드라이(Through Dry) = 16 시간

펜듈럼 경도 = 100초

대기 시간 > 2일

광택도 60° = 90

펜듈럼(Pendulum) 경도 = 20초

광택도(Gloss) 60° = 91

[코팅예 31]

제제를 실시에 30에서와 같이 제조하였다. 이 제제에 폴리이소시아네이트 2 183.6g, 반응성 희석제로서 트리메틸올프로판 1.34g 및 물 51g(NCO/OH 당량비 1 : 1)을 첨가하였다. 코팅을 실시에 30에 기재된 바와 같이 제조하고 실온에서 경화시켰다.

샌드 드라이 = 5.5시간

써로우 드라이 = 16시간

대기 시간 > 2일

펜듈럼 경도 = 20초

광택도 60° = 89

[코팅예 32]

실시에 5의 애기 함유 양이온 수지 100g을 용해기를 사용하여 폴리이소시아네이트 2(NCO/OH 당량비 1 : 1) 41g과 균질하게 혼합하였다. 혼합물을 유리 지지체에 도포시키고, 코팅 성질을 실온에서 1주일 동안 경화시킨 후에 결정하였다.

샌드 드라이 = 100분

펜듈럼 경도(7d) = 161초

내수성(7d) = 0

화이트스피릿(White Spirit) 내성(7d) = 0

아세톤 내성(7d) = 3

혼합물의 작용 시간은 16시간 이상이며, 24시간 후에도 어려움없이 사용하였다.

[코팅예 33]

실시에 5의 애기 함유 양이온 수지 100g을 용해기를 사용하여 폴리이소시아네이트 2(NCO/애 당량비 2 : 1) 82g과 균질하게 혼합하였다. 혼합물을 유리 지지체에 도포시키고, 코팅 성질을 실온에서 1주일 동안 경화시킨 후에 결정하였다.

샌드 드라이	= 100분
펜듀럼 경도(7d)	= 179초
내수성(7d)	= 0
화이트스피릿 내성(7d)	= 0
아세톤 내성(7d)	= 3

혼합물의 작용 시간은 16시간 이상이며, 24시간 후에도 어려움 없이 사용하였다.

[코팅예 34]

실시에 5의 애기 함유 양이온 수지 100g을 용해기를 사용하여 폴리이소시아네이트 2(NCO/애 당량비 3 : 1) 123g과 균질하게 혼합하였다. 혼합물을 유리 지지체에 도포시키고, 코팅 성질을 실온에서 1주일 동안 경화시킨 후에 결정하였다.

샌드 드라이	= 140분
펜듀럼 경도(7d)	= 176초
내수성(7d)	= 0
화이트스피릿 내성(7d)	= 0
아세톤 내성(7d)	= 3

혼합물의 작용 시간은 16시간 이상이며, 24시간 후에도 어려움 없이 사용하였다.

본 발명은 예시 목적을 위하여 상기에 상세하게 기술되었으며, 이러한 상세한 기술사항은 단지 예시적인 목적을 위한 것으로 그것이 특허 청구 범위에 의하여 제한되는 것을 제외하고는 본 발명의 핵심 및 범위를 벗어남이 없이 그 범위내에서 변형될 수 있다는 것이 당업자에 의하여 이해될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

결합제가 a) 물 중에 용해 및(또는) 분산되고, 평균 히드록시 수가 15 내지 200mg KOH/g 이며,

a1) 성분 a1) 고체 100g당 화학적으로 혼입된 암모늄기, $=N^+$ 의 함량이 8 내지 450 밀리당량이며, 수회석 성이고 히드록실기를 함유하며 500 이상의 분자량(Mn)을 갖는 1종 이상의 중부가, 중합 및(또는) 중축합 수지를 함유하는 폴리올 성분 및

a2) 수용성이고, 500미만의 분자량(Mn)을 가지고, 1개 이상의 이소시아네이트 반응성기를 함유하고는 성분 a1)의 중량을 기준으로 10 중량% 이하인 1종 이상의 반응성 희석제를 함유하는 성분 및

b) NCO 함량이 5 내지 25중량%이며, 히드록실기 함유 성분 a)의 수용액 및(또는) 분산액 중에 유화되는 1개 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 폴리이소시아네이트 성분을 포함하며,

성분 a) 및 b)가 성분 b)의 이소시아네이트기 대 성분 a)의 이소시아네이트 반응성기의 당량 비율이 0.5 : 1 내지 5 : 10이 되기에 충분한 양으로 존재하는, 수성 2성분 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 이소시아네이트 부가 반응 과정에서 성분 a) 및 b)의 평균 관능기가 물 당 2.5 반응기 이상인 코팅 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응성 희석제는 62 내지 300의 분자량을 갖고 에테르 및(또는) 에스테르기를 함유할 수 있는 다가 알코올로 이루어진 코팅 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 반응성 희석제는 62 내지 300의 분자량을 갖고, 에테르 및(또는) 에스테르기를 함유할 수 있는 다가 알코올로 이루어진 코팅 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트는 비이온 친수성 및(또는) 양이온 기를 갖고, 평균 NCO 관능기가 2.2 내지 3.5인 폴리이소시아네이트 유도체를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 6

보조제 및 첨가제를 중합체 성분 a)의 용액 또는 분산액에 혼입시키고, 이어서 폴리이소시아네이트 성분 b)를 폴리올 성분 a)의 용액 또는 분산액에 유화시키는 것을 포함하는 제1항 기재의 코팅 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제1항 기재의 코팅 조성물로 피복된 내수성 기판.