



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월18일
 (11) 등록번호 10-1106451
 (24) 등록일자 2012년01월09일

(51) Int. Cl.
C08G 18/80 (2006.01) *C08G 18/08* (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) *C09D 175/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7024984
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년06월16일
 심사청구일자 2009년06월16일
 (85) 번역문제출일자 2005년12월26일
 (65) 공개번호 10-2006-0026893
 (43) 공개일자 2006년03월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/006476
 (87) 국제공개번호 WO 2005/000937
 국제공개일자 2005년01월06일
 (30) 우선권주장
 103 28 994.1 2003년06월27일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02003006524 A1
 EP0247443 A
 EP0096210 A

(73) 특허권자
 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
 마자네크, 잔
 독일 51061 쾰른 레오폴드-지멜린-스트라쎄 44
 티에베스, 크리스토프
 독일 50670 쾰른 한사링 93
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김은정

(54) 블로킹된 폴리이소시아네이트

(57) 요약

본 발명은 신규한 블로킹된 폴리이소시아네이트 및 이를 함유하는 1-성분 스토빙 제품, 및 이의 제조 및 락커, 페인트, 접착제 및 엘라스토머의 제조를 위한 그의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

메익스네르, 쥐르겐

독일 47803 크레펠트 조세프-브로커-디크 56

플렉크, 올라프

독일 51467 베르기쉬 글라드바흐 누엔하우세르 웨
그 8아

필러, 하이노

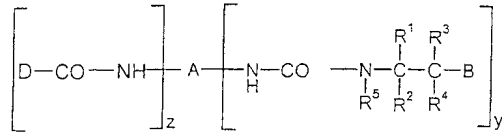
독일 51375 레버쿠젠 오프라데네르 스트라쎬 129

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트.

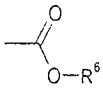
<화학식 I>



여기서,

A는 폴리이소시아네이트 골격을 나타내고,

B는 하기 구조를 나타내고,



여기서 R⁶은 C₁-C₆-알킬 및(또는) C₃-C₆-시클로알킬을 나타내고,

D는 양이온성, 음이온성 및(또는) 비이온성 친수화제 라디칼을 나타내고,

R¹-R⁴는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬 또는 C₃-C₆-시클로알킬을 나타내고,

R⁵는 C₁-C₁₀-알킬 또는 C₃-C₁₀-시클로알킬을 나타내고,

y는 1 내지 8의 수를 나타내고,

z는 평균적으로 0.1 내지 4의 수를 나타내고,

여기서 y 대 z의 비가 20:1 내지 1:1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, z가 평균적으로 0.2 내지 2의 수를 나타내는 것을 특징으로 하는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 3

제1항에 있어서, y 대 z의 비가 10:3 내지 3:1인 것을 특징으로 하는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 4

제1항에 있어서, y 대 z의 비가 8:1 내지 4:1인 것을 특징으로 하는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R⁵가 아밀, 이소프로필, 이소부틸 또는 tert-부틸 라디칼을 나타내는 것을 특징으로 하는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R¹이 메틸 라디칼을 나타내고, R², R³, R⁴가 수소 원자를 나타내는 것을 특징으로 하는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R³이 메틸 라디칼을 나타내고, R¹, R², R⁴가 수소 원자를 나타내는 것을 특징으로 하는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R¹, R², R³ 및 R⁴가 수소 원자를 나타내는 것을 특징으로 하는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 블로킹된 폴리이소시아네이트기와 유리 히드록실기 둘다가 한 분자 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트를 포함하는 코팅 제제.

청구항 11

제10항에 있어서, 디소프로필아민, 부탄온 옥심 및(또는) 디메틸피라졸로 블로킹된 폴리이소시아네이트를 추가로 포함하는 코팅 제제.

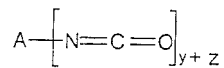
청구항 12

제11항에 있어서, 수성 분산액 형태인 것을 특징으로 하는 제제.

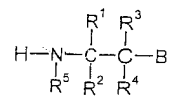
청구항 13

하기 화학식 II의 폴리이소시아네이트를 하기 화학식 III의 2급 아민 및 친수화제 D-H와 반응시키는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 블로킹된 폴리이소시아네이트의 제조 방법.

<화학식 II>



<화학식 III>



여기서, A, y, z, R¹-R⁵, B 및 D는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같다.

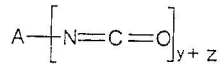
청구항 14

성분 a)의 NCO기 대 성분 b) 및 c)의 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기의 당량비가 1:0.8 내지 1:1.2가 되도록 선택된 반응 대상물의 비로 행해지는

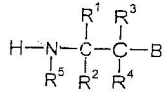
- a) 100 당량%의 하기 화학식 II의 폴리이소시아네이트
- b) 40-90 당량%의 하기 화학식 III의 블로킹제, 및
- c) 10-40 당량%의 친수화제 D-H

의 반응에 의하여 얻을 수 있는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트를 포함하는, 친수화처리된, 수성 및(또는) 물로 희석가능한 조성물.

<화학식 II>



<화학식 III>



여기서, A, y, z, R¹-R⁵, B 및 D는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같다.

청구항 15

락커, 페인트, 접착제 또는 엘라스토머의 제조에 사용하기 위한 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 16

제15항에 있어서, 락커, 페인트, 접착제 또는 엘라스토머가 목재, 금속, 광물질, 콘크리트 제품, 직물, 유리 또는 플라스틱 기재를 코팅하기 위한 스토빙 제품인 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 17

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트를 포함하는 코팅 제제를 기재에 적용한 후, 코팅을 90 내지 160℃ 또는 130 내지 300℃의 피크 온도에서 스토빙하는 것을 특징으로 하는 기재의 코팅 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규 블로킹된 폴리이소시아네이트 및 자기-가교 1성분 스토빙 제품 (self-crosslinking one-component stoving system), 및 락커, 페인트, 접착제 및 엘라스토머의 제조를 위한 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이소시아네이트기의 일시적 보호를 위한 블로킹제의 용도는 오랫동안 알려져 있었다. 특히 실온에서의 보관에 안정한 열경화 IC PU 스토빙 제품을 제조하는데 있어서 블로킹된 폴리이소시아네이트를 사용하였다. 블로킹된 폴리이소시아네이트를 예를 들어 히드록실기를 함유하는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 다른 중합체 및 락커 및 페인트 (예를 들어, 안료), 공용매 또는 첨가제의 추가의 성분과 혼합한다. 결합제로서 한 분자 내에 블로킹된 이소시아네이트와 히드록실기 둘다를 함유하는 중합체를 함유하는 자기-가교 1-성분 스토빙 제품은 실온에서 보관하기에 안정한 스토빙 락커의 다른 형태이다.

[0003] 블로킹된 폴리이소시아네이트의 용도의 개요는, 예를 들어 문헌[Wicks, Z. Progress in Organic Coatings 3 (1975) 73-99], [Wicks, Z. Progress in Organic Coatings 9 (1981) 3-28] 및 [D. A. Wicks and Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, (1999), 148-172]에 기재되어 있다.

[0004] 폴리이소시아네이트를 블로킹하는데 사용되는 가장 중요한 화합물은 ε-카프로락탐, 메틸 에틸 케톡심 (부탄온 옥심), 말론산 디에틸 에스테르, 2차 아민 및 트리아졸 및 피라졸 유도체로, 예를 들어 EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, U.S-A 4 482 721, WO 97/12924 또는 EP-A 0 744 423에 기재되어 있다.

[0005] EP-A 0 096 210에 2차 아민이 블로킹제로 기재되어 있다. 그러나, 그 문헌에는 알킬, 시클로알킬 및 아르알킬기를 함유하는 아민만이 블로킹제로서 명백하게 언급되었다. 그 문헌에는 탄소-헤테로원자 다중 결합 또는 헤테로원자-헤테로원자 다중 결합을 갖는 작용기를 함유하는 아민은 명시되어 있지 않았다.

[0006] 이소시아네이트에 있어서 가장 빈번히 사용되는 블로킹제는 ε-카프로락탐 및 부탄온 옥심이다. 일반적으로 ε-카프로락탐의 경우에는 약 160℃의 스토빙 온도가 사용되는 반면, 블로킹제로서 부탄온 옥심이 사용되는 블로

킹된 1C 스토빙 락커는 이미 10 내지 20°C 이하의 온도에서 스토빙될 수 있다. 그러나, 이러한 스토빙 온도에서는 바람직한 락커 특성이 일부 락커 제품에서 더이상 얻을 수 없게 된다. 그러나, 이러한 온도는 다소 높은 것으로 발견되었고, 부탄은 옥심-블로킹된 이소시아네이트 가교제를 함유하는 제품을 사용할 때보다 더 낮은 온도에서 완전히 가교되는 스토빙 제품이 필요하다.

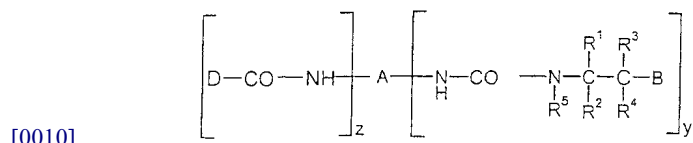
[0007] 그러므로, 본 발명은 부탄은 옥심-블로킹된 폴리이소시아네이트보다 낮은 가교 또는 스토빙 온도를 갖는 블로킹된 폴리이소시아네이트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 목적은 본 발명에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트 및 이를 함유하는 자기-가교 1-성분 스토빙 제품으로 달성된다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명은 하기 화학식 I의 폴리우레탄 기재의 블로킹된 폴리이소시아네이트 및 자기-가교 1C 스토빙 제품에 관한 것이다.

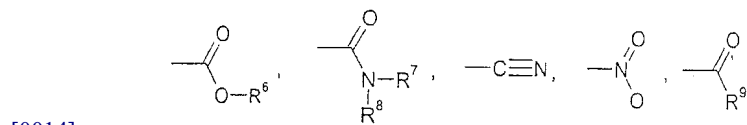
화학식 I



[0011] 여기서,

[0012] A는 폴리이소시아네이트 골격을 나타내고,

[0013] B는 하기 구조 중 하나를 나타내고,



[0015] 여기서 R⁶-R⁸는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬 및(또는) C₃-C₆-시클로알킬을 나타내고, R⁹는 수소 또는 C₃-C₆-알킬 또는 C₃-C₆-시클로알킬을 나타내고,

[0016] D는 양이온성, 음이온성 및(또는) 비이온성 친수화제 라디칼을 나타내고,

[0017] R¹-R⁴는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬 또는 C₃-C₆-시클로알킬을 나타내고,

[0018] R⁵는 C₁-C₁₀-알킬 또는 C₃-C₁₀-시클로알킬을 나타내고,

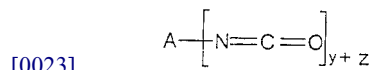
[0019] y는 1 내지 8의 수를 나타내고,

[0020] z는 평균적으로 0.1 내지 4, 바람직하게는 0.2 내지 2의 수를 나타내고,

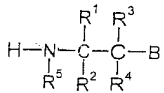
[0021] 여기서 y 대 z의 비가 20:1 내지 1:1, 바람직하게는 10:3 내지 3:1, 특히 바람직하게는 8:1 내지 4:1이다.

[0022] 본 발명은 추가로 하기 화학식 II의 폴리이소시아네이트를 하기 화학식 III의 2차 아민 및 친수화제 D-II와 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식 I의 블로킹된 폴리이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

화학식 II



화학식 III



- [0024]
- [0025] 여기서, A, y, z, R¹-R⁵ 및 B는 화학식 I에서 정의된 바와 같다.
- [0026] 본 발명은 또한 락커, 페인트 및 다른 스토빙 제품, 예를 들어 접착제 또는 엘라스토머의 제조 및 고무의 가황 반응에서 첨가제로서의 본 발명에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트의 용도를 제공하고, 추가로 이들로 코팅된 이들 물질 및 기재의 대상을 제공한다.
- [0027] 화학식 III의 블로킹제는 예를 들어 화합물 상의 1차 아민과 활성화된 탄소-탄소 이중 결합의 반응에 의하여, 예를 들어 문헌[Organikum, 19th edition, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, 1993, pages 523 to 525]에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 이 반응에서, 1차 아민은 선택적으로 탄소-탄소 이중 결합과 반응하여 제2 비대칭 아민을 얻는다. 입체적 장애 1차 알킬아민, 예를 들어 sec-부틸아민, tert-부틸아민, 임의로 알킬-치환된 시클로헥실아민, iso-프로필아민, 시클로프로필아민, 펜틸-, 헥실-, 헵틸-, 옥틸- 및 노닐아민, 벤질아민의 분지된 또는 시클릭 이성질체, 및 활성화된 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물, 예를 들어 α,β-불포화 카르복실산 에스테르, α,β-불포화 N,N-카르복실산 디알킬아미드, 니트로알켄, 알데히드 및 케톤과 같이 상기 기재된 의미에서의 반응 생성물로 해석될 수 있는 물질들이 바람직하게는 화학식 III의 블로킹제로서 사용된다. 아크릴산, 메타크릴산 및 크로톤산의 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, iso-노르보르닐 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, iso-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, iso-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, iso-프로필 아크릴레이트, iso-노르보르닐 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, iso-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 크로톤산 메틸 에스테르, 크로톤산 에틸 에스테르, 크로톤산 프로필 에스테르 상의 1차 아민의 추가 생성물이 특히 바람직하게 사용된다.
- [0028] 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트 상의 tert-부틸아민, 디이소프로필아민 및(또는) 시클로헥실아민의 부가 생성물로 해석될 수 있는 물질들이 바람직하게 사용된다. 메틸 메타크릴레이트 또는 아크릴산 또는 메타크릴산의 tert-부틸 에스테르로의 tert-부틸아민의 부가에 의한 생성물이 특히 바람직하다.
- [0029] 블로킹제의 제조는 적절한, 바람직하게는 극성 용매 중에서 일어날 수 있다. 바람직한 생성물을 임의로 증류 또는 추출에 의하여 용매 및(또는) 부산물로부터 분리할 수 있고, 이어서 폴리이소시아네이트와 반응시킨다. 그러나, 또한 적절한 락커 용매 중에서 반응을 수행하고, 블로킹된 폴리이소시아네이트의 제조를 위하여 직접적으로 얻어진 반응 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0030] 상기한 것과 다른 경로, 예를 들어 화학식 III의 에틸 에스테르의 메틸 에스테르로의 트랜스에스테르화에 의하여 제조된 화학식 III의 블로킹제를 또한 사용할 수 있다.
- [0031] 화학식 III의 블로킹제는 임의의 바람직한 서로의 혼합물로 사용할 수 있다. 앞서 기재한 선행 기술의 다른 블로킹제와의 바람직한 혼합물로 본 발명의 블로킹제를 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0032] 사용될 수 있는 본 발명의 맥락에 따른 폴리이소시아네이트는 지방족, 지환족 및 방향족 디이소시아네이트를 기재로 하고 0.5 내지 50, 바람직하게는 3 내지 30인, 특히 바람직하게는 5 내지 25 중량%의 이소시아네이트 함량을 갖는 모든 공지된 폴리이소시아네이트, 예를 들어 1,4-디이소시아네이토부탄, 1,6-디이소시아네이토헥산(HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아네이토펜탄, 1,5-디이소시아네이토-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 또는 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이토헥산, 1,10-디이소시아네이토데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이토시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스-(이소시아네이토메틸)-시클로헥산, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산(이소포론-디이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 1-이소시아네이토-1-메틸-4(3)이소시아네이토-메틸시클로헥산(IMCI), 비스-(이소시아네이토메틸)-노르보르난, 1,3- 및 1,4-비스-(2-이소시아네이토-프로프-2-일)-벤젠(TMIXDI), 2,4- 및 2,6-디이소시아네이토톨루엔(TDI), 디페닐메탄-2,4'- 및(또는)-4,4'-디이소시아네이트(MDI) 및 핵이 수소화된 생성물, 1,5-디이소시아네이토나프탈렌, 2,4'-, 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄이다.
- [0033] 이소시아네이트기를 함유하는 라디칼 중에 헤테로원자를 함유하는 폴리이소시아네이트가 바람직하게는 적절하다. 이들의 예는 카르보디이미드기, 알로파네이트기, 이소시아누레이트기, 이미노옥사디아진트리온기,

우레탄기 및 비우레탄기를 함유하는 폴리이소시아네이트이다. 본 발명에 따르면, 락커 제조에 주로 사용되는 공지된 폴리이소시아네이트는 알로파네이트, 및(또는) 비우레트, 및(또는) 이소시아누레이트, 우레트디온기 및(또는) 이미노옥사디아진트리온기를 함유하는 상기한 단순 디이소시아네이트, 특히 헥사메틸렌-디이소시아네이트 또는 이소포론-디이소시아네이트, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄의 변형 생성물에 사용하기에 특히 적절하다. 과량으로 사용되는 IPDI, MDI 또는 TDI와 62 내지 300의 분자량 범위의 단순 다가 알코올, 특히 트리메틸올프로판 또는 글리세롤의 반응에 의하여 얻을 수 있는, 우레탄기를 함유하는 저분자량 폴리이소시아네이트가 더욱 적절하다.

[0034] 헥사메틸렌-디이소시아네이트 (HDI), 이소포론-디이소시아네이트 (IPDI) 및(또는) 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄 또는 이들의 혼합물 기재의 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진트리온 또는 비우레트 구조를 갖는 폴리이소시아네이트가 특히 바람직하다.

[0035] 적절한 폴리이소시아네이트는 특히 이소시아네이트에 대하여 반응성인 2개 이상의 작용기를 갖는 유기 화합물의 양이 부족한 상기 단순 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트의 반응에 의한, 접근가능한 말단 이소시아네이트기를 함유하는 공지된 예비중합체이다. 이러한 공지된 예비중합체에서, 이소시아네이트기 대 NCO에 대하여 반응성인 수소 원자의 비는 1.05:1 내지 20:1, 바람직하게는 1.3:1 내지 3:1이며, 수소 원자는 바람직하게는 히드록실기에서 유래되었다. NCO 예비중합체의 제조에 사용되는 출발 물질의 양의 특징과 비율은 바람직하게는 NCO 예비중합체가 2 내지 3의 평균 NCO 작용기 및 500 내지 10,000, 바람직하게는 800 내지 4,000의 수평균 분자량을 갖도록 선택된다. 예비중합체의 제조 후에, 미반응 폴리이소시아네이트를 바람직하게는 증류에 의하여 제거할 수 있다.

[0036] 언급한 폴리이소시아네이트는 서로의 혼합물로서 사용될 수도 있다.

[0037] 본 발명의 맥락상 더욱 적절한 폴리이소시아네이트는 유리 이소시아네이트기를 함유하는 중합체 및 폴리우레탄, 폴리에스테르 및(또는) 폴리아크릴레이트, 및 임의로 이들의 혼합물에 기초한 것이며, 유리 이소시아네이트기의 일부만이 본 발명에 따른 블로킹제와 반응하며, 잔여 부분은 히드록실기를 함유하는 폴리에스테르, 폴리우레탄 및(또는) 폴리아크릴레이트 및 임의로 이들의 혼합물의 과량과 반응하여, 이소시아네이트기와 반응하는 추가의 기를 첨가하지 않고 적절한 스토빙 온도로 가열시에 가교되는 유리 히드록실기를 함유하는 폴리머가 형성된다 (자기-가교 1-성분 스토빙 제품).

[0038] 본 발명에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트의 제조는 그 자체가 공지된 방법에 의하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 폴리이소시아네이트는 처음에 반응 도관으로 도입될 수 있고, 블로킹제는 교반하면서 (예를 들어, 약 10분의 기간에 걸쳐) 계량된다. 혼합물은 유리 이소시아네이트가 더이상 검출되지 않을 때까지 교반된다. 또한 하나 이상의 폴리이소시아네이트기를 둘 이상의 블로킹제의 혼합물로 블로킹하는 것이 가능하다.

[0039] 제조 후에 임의로 다시 제거되는 임의로 수 혼화성인 용매의 제조가 또한 가능하다. 그러나, 수-비혼화성 용매에서의 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트기를 제조한 후, 이들 혼합물을 물에 분산시키거나 수-혼화성 용매, 예를 들어 아세톤 또는 N-메틸피롤리돈으로 희석하여 수-혼화성 용액을 얻는다. 촉매, 공용매 및 다른 보조 물질 및 첨가제는 또한 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 제조에 사용될 수 있다.

[0040] 추가로 디이소시아네이트의 유리 NCO기 중 일부를 본 발명에 따른 블로킹제와 반응시킨 후, 블로킹되지 않은 NCO기 중 일부와 반응시켜 2개 이상의 디이소시아네이트로 이루어진 폴리이소시아네이트가 형성된다.

[0041] 본 발명에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트의 제조에 있어서 필수적인 요소는 그의 친수화이고, 이러한 방법으로 제조된 폴리이소시아네이트는 물의 첨가 또는 침식에 안정한 분리된 분산액 (divided, sedimentation-stable dispersion) 형성 후에 용액에 남아있게 된다.

[0042] 본원에서 사용될 수 있는 친수화제는 이러한 목적에 있어서 적절한 양이온성, 음이온성 및(또는) 비이온성 화합물 모두이며, 예를 들어 모노- 및(또는) 디히드록시카르복실산 또는 1작용성 알킬 에톡실레이트이다. 각종 친수화제의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

[0043] 친수화제를 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트로 도입하는 것은 알려진 방법에 의하여 수행할 수 있다. 그러므로, 예를 들어 처음에 이소시아네이트기 중 일부를 본 발명에 따른 블로킹제와 반응시킨 후, 잔여분을 친수화제와 반응시켰다. 그러나, 본 반응을 뒤바꾸거나, 이소시아네이트기의 블로킹을 2 단계, 즉 친수화 전과 후에 일어나게 할 수 있다.

[0044] 친수화제는 또한 본 발명의 폴리이소시아네이트 제조 시간의 다른 시점, 예를 들어 예비중합체의 제조 도중에

첨가할 수 있다. 예를 들어 자기-가교 1-성분 스토빙 락커의 제조에 사용되는 친수화된 폴리에테르, 폴리에스테르 및(또는) 폴리아크릴레이트는 또한 친수화제로 사용될 수 있다. 친수화된 또한 비-친수화된 폴리이소시아네이트의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

[0045] 모노- 또는 디히드록시카르복실산을 친수화에 사용하는 경우, 이어서 카르복실기의 완전한 또는 부분적 중화를 수행한다. 중화는 바람직한 아민, 예를 들어 트리에틸-, 디메틸시클로헥실-, 메틸다이소프로필- 또는 디메틸에탄올아민로 수행할 수 있다. 암모니아가 또한 적절하다.

[0046] 본 발명에 따른 친수화된 수성 및(또는) 물로 희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트는

[0047] 성분 a)의 NCO기 대 성분 b), c) 및 d)의 이소시아네이트에 대해 반응성인 기의 당량비가 1:0.8 내지 1:1.2가 되도록 선택된 반응 대상물의 비로 행해지는

[0048] a) 100 당량%의 폴리이소시아네이트 (II),

[0049] b) 40-90 당량%, 바람직하게는 60-85 당량%의 본 발명에 따른 블로킹제 (III),

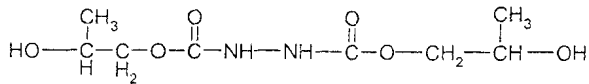
[0050] c) 10-40 당량%, 바람직하게는 10-30 당량%, 특히 바람직하게는 10-25 중량%의 친수화제 D, 및 임의로

[0051] d) 히드록실 및(또는) 아미노기를 함유하고, 62 내지 3,000, 바람직하게는 62 내지 1,500의 평균 분자량을 갖는 0-40 당량%, 바람직하게는 5-25 당량%의 바람직하게는 이작용성인 화합물,

[0052] 및 임의로 첨가제 및 보조 물질을 포함하는 조성물 중의 가교제로서 친수화처리된, 수성 및(또는) 물로 희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트로서 사용된다.

[0053] 가능한 이작용성쇄-연장 성분 c)는 예를 들어 32 내지 300 범위의 분자량의 디아민, 디올 및 또한 히드록시아민이다. 그 예는 히드라진, 에틸렌디아민, 이소포론디아민, 이소포론디아민 및 메틸 이소부틸 케톤으로부터의 비스케티민, 1,4-디히드록시-부탄, 1,6-헥산디올, 에탄올아민, N-메틸에탄올아민, 히드록시에틸에틸렌디아민, 2 mol의 프로필렌 카르보네이트와 1 mol의 하기 화학식 III의 히드라진의 부가물이다.

[0054] <화학식 III>



[0055]

[0056] 수성 및(또는) 물로 희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트는 40-95 중량%, 바람직하게는 60-85 중량%의 농도로 바람직하게는 N-메틸피롤리돈과 같은 수-혼화성 용매 중의 용액 형태로, 또는 25-70 중량%, 바람직하게는 35-50 중량%의 고체 함량으로 미분된 분산액의 형태이다.

[0057] 본 발명에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트는 락커, 페인트 및 기타 스토빙 제품에 있어서의 결합제, 예를 들어 접착제 및 엘라스토머의 제조에 사용되고, 또한 폴리올 성분을 위한 가교제 (성분)으로 사용된다. 이들은 원하는 물질, 예를 들어 금속, 목재, 광물질, 콘크리트 제품, 플라스틱, 직물, 유리의 코팅제로 사용될 수 있다.

[0058] 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트는 자기-가교 중합체이고(이거나) 또한 폴리올 성분을 위한 가교제로 사용될 수 있다. 혼합물로 사용될 수 있는 가능한 폴리올 성분은 폴리히드록시-폴리에스테르, 폴리히드록시-폴리에테르 또는 히드록실기를 함유하는 중합체, 예를 들어 100% 생성물 기준으로 20 내지 200, 바람직하게는 50 내지 130의 수산가를 갖는 알려진 폴리히드록시-폴리아크릴레이트, 또는 폴리히드록시-폴리카르보네이트 또는 폴리히드록시-폴리우레탄이다.

[0059] 폴리히드록시-폴리아크릴레이트는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 단순 에스테르와 스티렌의 공지된 공중합체, 히드록실기를 도입하려는 목적으로 함께 사용되는 이들 산의 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 2-, 3- 또는 4-히드록시부틸 에스테르와 같은 히드록시알킬 에스테르의 공지된 공중합체이다.

[0060] 적절한 폴리에테르-폴리올은 물, 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤 및(또는) 펜타에리트리톨과 같은 적절한 2- to 4-작용성 출발 분자의 폴리우레탄 화학에서 공지되어 있는 에톡시화 및(또는) 프로폭시화 생성물이다.

[0061] 적절한 폴리에스테르-폴리올의 예는 특히 폴리우레탄 화학에서 알려져 있는 다가 알코올, 예를 들어 언급된 유

형의 알칸-폴리올과 과량의 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물, 특히 디카르복실산 또는 디카르복실산 무수물의 반응 생성물이다. 적절한 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 예를 들어 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 이들과 시클로펜타디엔, 푸마르산 또는 이량체 또는 삼량체 지방산의 디엘스-알더 (Diels-Alder) 부가물이다. 예로서 언급된 다가 알코올의 원하는 혼합물 또는 예로서 언급된 산 또는 산 무수물의 혼합물을 또한 폴리에스테르-폴리올의 제조에 사용할 수 있다.

[0062] 폴리에스테르-폴리올의 제조는 공지된 방법, 예를 들어, 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, pages 1 to 47]에 기재된 방법에 의하여 수행한다. 필요할 수 있는 이들 폴리히드록시 화합물의 친수성 변형은 공지된 방법, 예를 들어 EP-A-0 157 291 또는 EP-A-0 427 028에 기재된 방법으로 수행한다.

[0063] 공지된 유형의 폴리우레탄에 의하여 변형될 수 있는 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리아크릴레이트 기재의 혼합물 또는 반응 생성물을 또한 사용할 수 있다.

[0064] 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트를 사용한 락커, 페인트 및 다른 제제의 제조는 공지된 방법으로 수행한다. 폴리이소시아네이트 및 폴리올 이외에, 종래의 첨가제 및 다른 보조 물질 (예를 들어, 용매, 안료, 충전제, 유동제, 소포제, 촉매)를 전문가에 의하여 용이하게 결정될 수 있는 양으로 제제에 첨가할 수 있다.

[0065] NCO-활성기를 갖는 추가의 활성 화합물이 또한 추가의 가교제 성분으로 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어 아미노플라스틱 수지이다. 락커 기술에 공지되어 있는 멜라민과 포름알데히드 또는 우레아와 포름알데히드의 축합 생성물이 아미노플라스틱 수지로 간주된다. 에테르화되지 않거나, 또는 1 내지 4개의 C 원자를 갖는 포화 모노알코올로 에테르화된 모든 종래의 멜라민-포름알데히드 축합물이 적절하다. 다른 가교제 성분을 함께 사용하는 경우에, NCO-활성 히드록실기를 갖는 결합제의 양을 그에 알맞게 적용하여야 한다.

[0066] 본 발명에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트를 예를 들어 산업용 락커 및 자동차 제1 락커를 위한 스토빙 락커의 제조를 위하여 사용할 수 있다. 이를 위하여, 본 발명에 따른 코팅 조성물을 나이프-코팅, 침지 (dipping), 압축 공기 또는 무공기 분무와 같은 스프레이 분무 (spray application) 및 예를 들어 고속 회전 벨 적용 (high speed rotary bell application)과 같은 정전기성 적용 (electrostatic application)에 의하여 적용할 수 있다. 본원의 건조 필름층 두께는 예를 들어, 10 내지 120 μm이다. 건조 필름의 경화는 90 내지 160°C, 바람직하게는 110 내지 140°C, 특히 바람직하게는 120 내지 130°C의 온도에서 스토빙에 의하여 수행된다. 본 발명에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트는 연속 벨트 코팅을 위한 스토빙 락커의 제조에 사용될 수 있고, (금속 코팅의) 전문가에게 공지된 피크 (금속) 온도로서 130 내지 300°C, 바람직하게는 190 내지 260°C의 최대 스토빙 온도에서 예를 들어 3 내지 40μm의 건조 필름 두께에 도달할 수 있다.

[0067] 이하의 실시예는 본 발명을 보다 자세하게 설명하지만 제한하지는 않는다.

실시예

[0068] 다르게 기재되지 않으면, 퍼센트 데이터는 중량%이다. 고체 함량 및 BNCO 함량은 이하와 같이 계산된 파라미터이다:

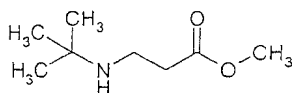
[0069] 고체 함량 (%)=[(전체 중량-용매의 전체 중량)/전체 중량]X100

[0070] BNCO 함량 (%)=[(블로킹된 NCO기의 당량X42)/전체 중량]X100

[0071] 입자 크기는 레이저 상관 분광기 (LCS)에 의하여 측정한다.

[0072] 실시예 1: 블로킹제 B1

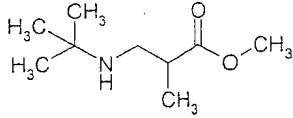
[0073] 실온에서 교반하면서 86.09 g의 메틸 아크릴레이트를 160.0 g의 메탄올에 용해된 73.14 g의 tert-부틸아민에 첨가하고, 형성된 투명 용액을 실온에서 추가의 16 시간동안 교반하였다. 용매를 증류해내고, 158.1 g의 하기 화학식의 생성물을 블로킹된 폴리이소시아네이트를 얻기 위한 추가의 반응을 위하여 충분한 순도로 얻었다.



[0074]

[0075] 실시예 2: 블로킹제 B2

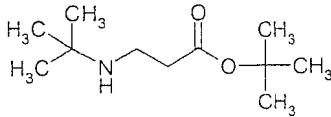
[0076] 실온에서 교반하면서 100.1 g의 메틸 메타크릴레이트를 175.0 g의 에탄올에 용해된 95.09 g의 tert-부틸아민에 첨가하고, 형성된 투명한 용액을 70℃에서 추가의 72 시간 동안 교반하였다. 쉽게 휘발하는 성분을 증류해내고, 생성물상을 여과하고, 165.7 g의 하기 화학식의 생성물을 블로킹된 폴리이소시아네이트를 얻기 위한 추가의 반응을 위하여 충분한 순도로 얻었다.



[0077]

[0078] 실시예 3: 블로킹제 B3

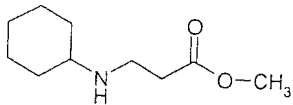
[0079] 실온에서 교반하면서 128.1 g의 tert-부틸 아크릴레이트를 200.0 g의 메탄올에 용해된 73.14 g의 tert-부틸아민에 첨가하고, 형성된 투명 용액을 실온에서 추가의 16 시간 동안 교반하였다. 용매를 증류해내고, 199.1 g의 하기 화학식의 화합물을 블로킹된 폴리이소시아네이트를 얻기 위한 추가의 반응을 위하여 충분한 순도로 얻었다.



[0080]

[0081] 실시예 4: 블로킹제 B4

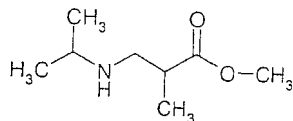
[0082] 실온에서 교반하면서 86.09 g의 메틸 아크릴레이트를 185.0 g의 메탄올에 용해된 99.18 g의 시클로헥실아민에 첨가하고, 형성된 투명 용액을 실온에서 추가의 16 시간 동안 교반하였다. 용매를 증류해내고, 184.2 g의 하기 화학식의 화합물을 블로킹된 폴리이소시아네이트를 얻기 위한 추가의 반응을 위하여 충분한 순도로 얻었다.



[0083]

[0084] 실시예 5: 블로킹제 B5

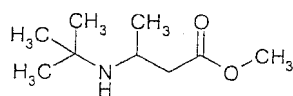
[0085] 실온에서 교반하면서 100.1 g의 메틸 메타크릴레이트를 135.0 g의 메탄올에 용해된 59.0 g의 이소프로필아민에 첨가하고, 형성된 투명 용액을 실온에서 추가의 12 시간 동안 교반하였다. 용매를 증류해내고, 158.2 g의 하기 화학식의 화합물을 블로킹된 폴리이소시아네이트를 얻기 위한 추가의 반응을 위하여 충분한 순도로 얻었다.



[0086]

[0087] 실시예 6: 블로킹제 B6

[0088] 실온에서 교반하면서 100.1 g의 크로톤산 메틸 에스테르를 175.0 g의 에탄올에 용해된 73.14 g의 tert-부틸아민에 첨가하고, 형성된 투명 용액을 70℃에서 추가의 72 시간 동안 교반하였다. 용매를 증류해내고, 168.9 g의 하기 화학식의 화합물을 블로킹된 폴리이소시아네이트를 얻기 위한 추가의 반응을 위하여 충분한 순도로 얻었다.



[0089]

[0090] 실시예 7

[0091] (물로 희석가능한 폴리이소시아네이트 가교제의 제조)

- [0092] 21.4 중량%의 NCO 함량, 23℃에서 대략 3,000 mPas의 점도 및 대략 3.5의 작용기를 갖는 1,6-디이소시아네이토 헥산 (HDI)에 기초한 58.80 g (0.297 당량)의 시판 이소시아누레이트-함유 락커 폴리이소시아네이트, 7.08 g (0.06 mol)의 히드록시피발산 및 56.57 g의 N-메틸피롤리돈을 교반하면서 혼합하고, 혼합물을 30분에 걸쳐 70℃로 가열하였다. 이 온도에서 2 시간 동안 교반한 후, 온도를 80℃로 상승시켰다. 추가의 2 시간 후에, 7.60%의 NCO 함량이 도달되면, 반응 혼합물을 55℃로 냉각하고, 실시예 1로부터의 화합물 35.35 g (0.222 mol)을 15분에 걸쳐 첨가하고, 온도를 55℃로 올렸다.
- [0093] 이어서 혼합물을 55℃에서 10 분 동안 교반하고, 반응 완결을 IR 스펙트럼으로 나타내었다. 그후, 5.35 g (0.06 mol) 디메틸에탄올아민을 50℃에서 첨가하고, 이어서 혼합물을 10분동안 교반하였다. 66.6%의 고체 함량 및 5.69%의 블로킹된 NCO기를 갖는 블로킹된 폴리이소시아네이트의 투명 용액이 형성되었다.
- [0094] **실시예 8**
- [0095] (본 발명에 따른 수정 분산액의 제조)
- [0096] 실온에서 교반하면서 30.10 g (0.1879 mol)의 실시예 1의 화합물을 21.4 중량%의 NCO 함량, 23℃에서 대략 3,000 mPas의 점도 및 대략 3.5의 작용기를 갖는 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI) 기재의 시판 이소시아누레이트-함유 락커 폴리이소시아네이트 58.80 g (0.297 당량)에 첨가하였다. 그동안 온도를 50℃로 상승시키고, 반응 혼합물의 NCO 함량을 5.06% (이론치 5.07%)에 도달하게 하였다. 교반하면서 반응 혼합물을 70℃로 가열하고, 그후 1.61 g (0.0135 mol)의 1,6-헥산디올 및 6.42 g (0.054 mol)의 히드록시피발산 (후자는 10.36 g의 N-메틸피롤리돈 중에 용해)을 차례로 전체 30분 동안 첨가하였다. 혼합물을 추가의 2시간 동안 70℃에서 교반하고, NCO 함량이 0.2%에 도달시켰다. 그후, 5.34 g (0.0594 mol)의 디메틸에탄올아민을 70℃에서 첨가하고, 혼합물을 이어서 15 분 동안 교반하였다. 그후 70℃에서 가열한 143.84 g의 탈이온수를 첨가하고, 분산을 70℃에서 1 시간 동안 수행하였다. 이하의 특성을 갖는 안정한 백색 분산액이 형성되었다.
- [0097] 고체 함량: 40%
- [0098] pH: 8.98
- [0099] 점도 (23℃): 10 mPas
- [0100] 평균 입자 크기 (LCS): 138 nm
- [0101] **실시예 9**
- [0102] (본 발명에 따른 수정 가교제 분산액의 제조)
- [0103] 교반하면서 21.4 중량%의 NCO 함량, 23℃에서 대략 3,000 mPas의 점도 및 대략 3.5의 작용기를 갖는 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI) 기재의 시판 이소시아누레이트-함유 락커 폴리이소시아네이트 343.20 g (1.76 당량)을 70℃로 가열하고, 9.45 g (0.08 mol) 1,6-헥산디올을 10분 동안 첨가하였다. 그후, 60.93 g의 N-메틸피롤리돈 중의 37.76 g (0.32 당량)의 히드록시피발산 용액을 3 시간에 걸쳐 첨가한 후, 혼합물을 70℃에서 1시간 동안 교반하였다. 그후, 반응 혼합물의 NCO 함량은 11.56% (이론치 11.91%)이다. 실시예 1로부터의 블로킹제 198.73 g (1.25 mol)를 70℃에서 30분에 걸쳐서 첨가하고, 이어서 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 그후, NCO는 IR 분광기로 더이상 발견되지 않았다. 31.38 g (0.352 mol)의 디메틸에탄올아민을 70℃에서 10분에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 이어서 10분 동안 교반하고, 70℃로 가열한 869.9 g의 탈이온수를 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 이어서 70℃에서 1시간 동안 교반하였다. 교반하면서 실온으로 냉각한 후, 이하의 성질을 갖는 분산액을 얻었다:
- [0104] 고체 함량: 40%
- [0105] pH: 8.04
- [0106] 점도 (23℃): 30 mPas
- [0107] 평균 입자 크기 (LCS): 69 nm
- [0108] **실시예 10**
- [0109] (본 발명에 따른 분산액의 제조)
- [0110] 본 과정은 실시예 9에 기재된 바와 같지만, 메톡시프로필 아세테이트/크실렌 (테스모더 (Desmodur)(등록상표) Z

4400 MIX, 바이엘 아게) 중의 이소포론-디이소시아네이트의 삼중체의 70% 용액을 폴리이소시아네이트로 사용하였다. 얻어진 분산액은 이하의 성질을 갖는다.

- [0111] 고체 함량: 40%
- [0112] pH: 9.12
- [0113] 점도 (23℃): 60 mPas
- [0114] 평균 입자 크기 (LCS): 105 nm
- [0115] **실시예 11**
- [0116] 교반하면서 21.4 중량%의 NCO 함량, 23℃에서 3,000 mPas의 점도 및 대략 3.5의 작용기를 갖는 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI) 기재의 시판 이소시아누레이트-함유 락커 폴리이소시아네이트 78.00 g (0.4 당량)을 처음에 70℃에서 반응 도관으로 도입하고, 11.17 g의 N-메틸피롤리돈 중의 4.72 g (0.04 mol)의 히드록시피발산 및 1.34 g (0.01 mol)의 디메틸올프로피온산 용액을 5분에 걸쳐 첨가하였다. 4.00 g (0.008 mol)의 플루리올 (Pluriol) 500 (메틸 올리고에틸렌 글리콜, MW 500) 및 1.18 g (0.02 mol)의 1,6-헥산디올을 첨가한 후, 혼합물을 70℃에서 90 분 동안 교반하였다. 그후, NCO 함량은 12.98% (이론치 13.05%)였다. 실시예 1로부터의 화합물 49.68 g (0.312 mol)을 70℃에서 20 분에 걸쳐서 첨가하고, 이어서 혼합물을 70℃에서 20분에 걸쳐서 첨가하고, 혼합물을 이어서 70℃에서 15분 동안 교반하였다. 그후, IR 분광기로 NCO기가 관찰되지 않았다. 4.46 g (0.05 mol)의 디메틸에탄올아민을 70℃에서 첨가하고, 혼합물을 이어서 10분 동안 교반하고, 그후 50℃로 가열한 205.79 g의 물을 첨가하였다. 이어서 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 교반하였다. 형성된 분산액은 이하의 특성을 갖는다:
- [0117] 고체 함량: 40%
- [0118] pH: 9.30
- [0119] 점도 (23℃): 1,800 mPas
- [0120] 평균 입자 크기 (LCS): 73 nm
- [0121] **실시예 11a**
- [0122] 본 과정은 실시예 9에 기재된 바와 같지만, 화학식 1의 화합물 대신에 동일한 몰량의 실시예 5의 화합물을 사용하였다. 얻어진 분산액은 이하의 특성을 갖는다:
- [0123] 고체 함량: 40%
- [0124] pH: 8.60
- [0125] 점도 (23℃): 170 mPas
- [0126] 평균 입자 크기 (LCS): 148 nm
- [0127] **실시예 12**
- [0128] (비교예 1)
- [0129] 본 과정은 실시예 9에 기재된 바와 같지만, 화학식 1의 화합물 대신에 부탄온 옥심을 사용하였다. 얻어진 분산액은 이하의 특성을 갖는다:
- [0130] 고체 함량: 38%
- [0131] pH: 8.5
- [0132] 점도 (23℃): 4,000 mPas
- [0133] 평균 입자 크기 (LCS): 42 nm
- [0134] **실시예 13**
- [0135] (자기-가교 1-성분 스토빙 제품의 제조)
- [0136] 교반하면서 85℃에서 106.80 g의 N-메틸피롤리돈에 용해된 53.66 g (0.4 mol)의 디메틸올프로피온산을 337.5 g

(3.055 당량) 이소포론-디이소시아네이트, 18.02 g (0.2 mol) 1,4-부탄디올, 13.42 g (0.01 mol) 트리메틸올프로판, 22.5 g (0.045 mol) 메탄올 에톡실레이트 (평균 분자량 500) 및 205.80 g (0.49 당량)의 아디프산 및 헥산디올의 폴리에스테르 (평균 분자량 840)의 혼합물에 첨가하고, 반응 혼합물을 이 온도에서 4 시간 동안 교반하였다. 그후 NCO 함량은 4.78% (이론치 4.80%)였다. 실시예 1로부터의 화합물 97.14 g (0.61 당량)을 20분에 걸쳐 첨가하였다. 그후 아디프산, 이소프탈산, 트리메틸올프로판, 네오헨틸글리콜 및 프로필렌 글리콜의 폴리에스테르 318.18 g (1 당량)을 첨가하고, 반응 혼합물을 85°C에서 10 시간 동안 교반하였다. 그후, NCO기는 IR 분광기로 더이상 검출되지 않았다. 그후, 35.57 g (0.4 mol)의 디메틸에탄올아민을 첨가하고, 혼합물을 이어서 10분 동안 교반하였다. 70°C로 가열한 1,525.5 g 탈이온수를 첨가한 후에, 분산을 70°C에서 1시간 동안 수행하였다. 얻어진 백색 분산액을 이하의 특성을 갖는다:

[0137] 고체 함량: 45%

[0138] pH: 8.35

[0139] 점도 (23°C): 580 mPas

[0140] 평균 입자 크기 (LCS): 40 nm

[0141] **실시예 14**

[0142] 본 과정은 실시예 13에 기재된 바와 같지만, 화학식 1의 블로킹제 대신에 동일한 몰량의 실시예 5의 화합물을 사용하였다. 얻어진 분산액은 이하의 특성을 갖는다:

[0143] 고체 함량: 45%

[0144] pH: 8.12

[0145] 점도 (23°C): 1,800 mPas

[0146] 평균 입자 크기 (LCS): 63 nm

[0147] **실시예 15 (비교예)**

[0148] 본 과정은 실시예 13에 기재된 바와 같지만, 본 발명에 따른 블로킹제 대신에 부탄온 옥심을 사용하였다. 얻어진 분산액은 이하의 특성을 갖는다:

[0149] 고체 함량: 40%

[0150] pH: 8.60

[0151] 점도 (23°C): 3,800 mPas

[0152] 평균 입자 크기 (LCS): 51 nm

[0153] 실시예 (사용예)

[0154] 이하의 실시예는 선행 기술에 대한 본 발명에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트의 장점을 나타낸다.

[0155] 이하의 조성을 갖는 투명 락커를 제조하였다. 투명 락커로부터 필름을 형성하고, 실온에서 10분 동안 건조시킨 후, 140°C에서 30분 동안 스토빙하였다. 얻어진 필름을 사용하는 동안 그들의 특성에 대하여 특정하였다. 결과를 표 1에 요약하였다:

표 1

[0156] 실시예 번호에 따른 폴리이소시아네이트	9	11a	12	13	14	15
생성물 (g)						
베이히드롤 (bayhydrol) (등록상표) PT 241 ¹⁾	20.1	20.1	20.1	-	-	-
베이히드롤 (등록상표) VP LS 2290	54.9	54.9	54.9	-	-	-
에디톨 (Additol) (등록상표) XW 395 df	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3

수르비놀 (Surbynol) (등록상표) 104, NMP 중 50%	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
증류수	10.0	11.0	11.0	13.5	14.0	13.5
폴리이소시아네이트	101.8	102.5	82.3	164.5	1645	164.5
특성						
진동(pendulum hardness)	163	122	103	118	98	82
겉보기 용해도 (superficial solubility)	2234	2344	3344	3444	3444	4455

[0157] ¹⁾ 바이엘 아게, 레버쿠젠