(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 18/80

(11) 공개번호 10-2004-0002556
(43) 공개일자 2004년01월07일

(21) 출원번호 10-2003-0038614
(22) 출원일자 2003년06월16일

(30) 우선권주장 10226927.0 2002년06월17일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 귀르틀러,크리스토프
독일50676쾰른마우리티우스발23

마자넥,얀
독일51061쾰른레오폴트-그멜린-스트라쎄44

펫트졸트,요아힘
독일40789몬하임일티스스트라쎄2

뮐러,하이노
독일51375레베쿠젠오플라데너스트라쎄129

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 블로킹된 폴리이소시아네이트

요약

본 발명은 수성 및(또는) 물-희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트, 그들의 제조 방법 및 임의로 자가-가교결합 1-성분 시스템에서의 용도에 관한 것이다.

색인어

블로킹된 폴리이소시아네이트, 자가-가교결합 1-성분 시스템, 친수성화제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

관련된 특허 출원에 대한 관련 문헌

본 특허 출원은 모두 2002년 6월 17일에 출원된, 독일 특허 출원 제10226927.0호, 동 제10226931.9호, 동 제10226926.2호, 동 제10226925.4호 및 동 제10226924.6호를 35 U.S.C §119 (a)-(d) 하에 우선권으로 주장한다.

발명의 배경

발명의 분야

본 발명은 수성 및(또는) 물-희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트, 그들의 제조 방법 및 임의로 자가-가교결합 1-성분 시스템에서의 용도에 관한 것이다.

관련 분야의 설명

이소시아네이트 기의 일시적인 보호를 위한 블로킹제의 용도는 오랜 시간동안 공지되어 왔다. 블로킹된 폴리이소시아네이트는 실온 저장 시 안정한 열-경화성 1K PU 베이킹 시스템에 사용된다. 여기서 블로킹된 폴리시아네이트는 예를 들어 히드록실-함유 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 다른 중합체 및 페인트 및 잉크의 추가 구성 성분, 예컨대 안료, 공동용매 또는 첨가제와 혼합된다. 실온 저장 시 안정한 베이킹 광택제를 얻는 다른 방법은 중합체의 일부 이소시아네이트 기를 블로킹하여 블로킹된 이소시아네이트 및 히드록실 기 둘 다를 함유시키는 것이다.

폴리이소시아네이트를 블로킹하는데 사용되는 주요 화합물에는 예를 들어 EP-A 0 576 952호, EP-A 0 566 953호, EP-A 0 159 117호, US-A 4 482 721호, WO 97/12924 또는 EP-A 0 744 423호에 기재된, ε-카프로락탐, 메틸 에틸 케톡심, 말로네이트, 2차 아민, 및 트리아졸 및 피라졸 유도체가 있다.

2차 아민 블로킹제는 EP-A 0 096 210호에 기재되어 있다. 상기 발명의 청구는 블로킹제로서의 아르알킬-치환 아민에 이르지만 그들의 용도는 실시예들에 개시되지 않았다. 수성 시스템 중 상기 아민의 용도는 EP-A 0 096 210호에 언급되어 있지 않다.

산업적으로 가장 빈번하게 사용되는 이소시아네이트의 블로킹제는 ε-카프로락탐 및 부타논 옥심이다. ε-카프로락탐의 경우 일반적으로 대략 160℃의 베이킹 온도가 사용되는 반면, 부타논 옥심이 블로킹제로서 사용되는 경우 블로킹된 1K 베이킹 광택제는 10 내지 20℃ 더 낮은 온도에서도 베이킹될 수 있다. 명백하게는 일부 코팅 시스템에 있어서 목적하는 정도의 성질은 상기 베이킹 온도에서 더 이상 얻어지지 않는다. 그러나, 상기 온도조차도 경우에 따라 너무 높은 것으로 간주되므로, 더 낮은 온도에서도 완전히 가교결합하는 베이킹 시스템에 대한 필요가 존재한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

발명의 요약

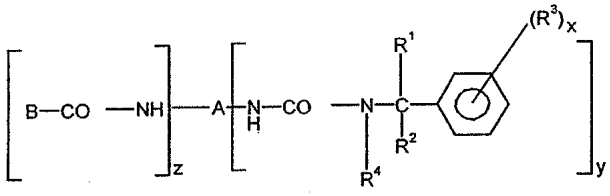
따라서 부타논 옥심으로 블로킹된 폴리이소시아네이트보다 더 낮은 가교결합 또는 베이킹 온도를 나타내는 블로킹된 폴리이소시아네이트를 밝히는 것이 본 발명의 목적이다.

상기 목적은 본 발명의 블로킹된 폴리이소시아네이트 및 그들을 포함하는 자가-가교결합 1-성분 베이킹 시스템으로 달성된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 화학식 1의 폴리우레탄 기재 수성 및(또는) 물-희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트 및 자가-가교결합 1K (1-성분) 베이킹 시스템을 제공한다.

화학식 1



상기 식에서,

A는 폴리이소시아네이트의 라디칼을 나타내고,

B는 양이온성, 음이온성 및(또는) 비이온성 친수성화제의 라디칼을 나타내고,

R^1, R^2 및 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, C_1-C_4-알킬 또는 C_6-C_{10}-시클로알킬, 바람직하게는 수소를 나타내고,

R^4 는 C_1-C_4-알킬, C_6-C_{10}-시클로알킬 또는 C_1-C_{14}-아르알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필 및 tert-부틸, 특히 바람직하게는 tert-부틸을 나타내고,

x는 숫자 1,2,3,4 또는 5를 나타내고,

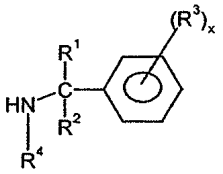
y는 숫자 1 내지 8, 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2.5 내지 4.0을 나타내고,

z는 숫자 0.1 내지 4, 바람직하게는 0.2 내지 2를 나타내고,

y 대 z의 당량비는 20:1 내지 1:1, 바람직하게는 10:3 내지 3:1, 특히 바람직하게는 8:1 내지 4:1이다.

본 발명은 또한 폴리이소시아네이트를 하기 화학식 2의 2차 아민과 반응시키는 것을 특징으로 하는, 화학식 1의 블로킹된 폴리이소시아네이트의 제조 방법을 제공한다.

화학식 2



상기 식에서,

R^1, R^2, R^3, R^4, 및 x는 화학식 1과 동일한 의미를 갖는다.

비대칭 치환된 2차 아민, 즉 2개의 상이한 치환기를 갖는 2차 아민이 특히 바람직하다.

본 발명은 추가로 페인트, 잉크 및 다른 베이킹 시스템, 예컨데 접합제 또는 엘라스토머를 제조하기 위한 본 발명의 블로킹된 폴리이소시아네이트의 용도를 제공한다.

발명의 상세한 설명

본원에 사용되는 경우, 명백하게 상술되지 않는다면, 예를 들어 본 명세서의 하기 부분에서의 물질량, 반응 시간 및 온도, 양의 비, 분자량 값 및 다른 것들에 대한 모든 숫자적 범위, 양, 값 및 퍼센트는 용어 '약'이 값, 양 또는 범위에 명백히 나타나지 않더라도 단어 '약'이 서두에 있는 것처럼 읽을 수 있다.

본 발명에 따른 2차 아민으로 언급할 수 있는 예에는 N-메틸-, N-에틸-, N-(이소)프로필-, N-n-부틸-, N-이소부틸-, N-tert-부틸벤질 또는 1,1-디메틸벤질아민, N-알킬-N-1,1-디메틸메틸페닐아민, 활성화된 이중 결합을 갖는 화합물을 함유하는 벤질 아민의 부가물, 예컨대 말로네이트, N,N-디메틸아미노프로필벤질아민 및 3차 아미노 기를 함유하는 다른 임의로 치환된 벤질아민 및(또는) 디벤질아민이 포함된다. 당연하게는 상기 아민의 서로 간의 및(또는) 다른 블로킹제와의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

본 발명의 목적을 위해 적합한 폴리이소시아네이트에는 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 25 중량%의 이소시아네이트 함량을 갖는 모든 기존의 친수성화된 지방족, 시클로지방족 및 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 1-이소시아네이토- 3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 메틸렌비스(4-이소시아네이토시클로헥산), 테트라메틸크시릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 트리이소시아네이토노난이 포함된다.

또한 방향족 폴리이소시아네이트, 예컨대 토릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐메탄 2,4'- 및(또는) 4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 트리페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트가 적합하다.

바람직하게는 이소시아네이트 기를 함유하는 라디칼에 이종원자를 함유하는 폴리이소시아네이트가 적합하다. 그의 예에는 카르보디이미드 기, 알로파네이트 기, 이소시아누레이트 기, 우레탄 기 및 뷰렛 기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 있다.

본 발명에서는 특히 바람직하게는 주로 페인트 제조에 사용되는 공지된 폴리이소시아네이트가 적합하고, 그 예로는 상술된 단순 폴리이소시아네이트, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트의 개질 생성물이 있고, 이들은 뷰렛, 이소시아누레이트 또는 우레트디온 기를 함유한다.

또한 우레탄 기를 함유하는 저분자량 폴리이소시아네이트가 적합한데, 이 저분자량 폴리이소시아네이트는 과량으로 사용되는 IPDI 또는 TDI를 62 내지 300 범위 분자량의 단순 다가 알콜, 특히 트리메틸롤프로판 또는 글리콜과 반응시켜 수득할 수 있다.

추가적으로 적합한 폴리이소시아네이트는 말단 이소시아네이트 기를 함유하는 공지된 예비중합체이고, 이 예비 중합체는 특히 상술된 단순 폴리이소시아네이 트, 특히 디이소시아네이트를 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 관능기를 함유하는 유기 화합물의 화학양론적 양 미만과 반응시켜 수득될 수 있다. 상기 공지된 예비 중합체에서 이소시아네이트 기 대 NCO-반응성 수소 원자의 비는 1.05:1 내지 10:1, 바람직하게는 1.1:1 내지 3:1이고, 수소 원자는 바람직하게는 히드록실 기로부터 유래한다. 추가적으로 NCO 예비중합체가 바람직하게는 NCO 관능기 평균 2 내지 3 및 수평균 몰질량 500 내지 10000, 바람직하게는 800 내지 4000을 갖도록 NCO 예비중합체의 제조에서 사용되는 출발 물질의 성질 및 비율을 선택하는 것이 바람직하다.

추가로 본 발명의 목적을 위해 적합한 폴리이소시아네이트는 유리 이소시아네이트 기를 함유하는 폴리우레탄-, 폴리에스테르- 및(또는) 폴리아크릴레이트-기재 중합체 및 그외 상기 중합체의 임의의 혼합물이고, 여기서 일부의 유리 이소시아네이트 기 만이 본 발명의 블로킹제와 반응되는 반면, 그 잔량은 과량의 히드록실-함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및(또는) 폴리아크릴레이트 및 그 밖에 경우에 따라서는 그의 혼합물과 반응되어 유리 히드록실 기를 함유하고 적합한 베이킹 온도로 추가 이소시아네이트-반응성 기의 첨가 없이 가열할 때 가교결합되는 중합체를 제공한다 (자가-가교결합 1-성분 베이킹 시스템).

당연하게는 언급된 모든 폴리이소시아네이트는 또한 서로 또는 멜라민 수지와 같은 다른 가교결합제와의 혼합물로서 페인트, 잉크 및 다른 제제를 제조하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 블로킹된 폴리이소시아네이트는 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 폴리이소시아네이트는 초기에 도입될 수 있고, 블로킹제는 교반하면서 (예를 들어 약 10분에 걸침) 칭량해 넣을 수 있다. 유리 이소시아네이트가 더 이상 검출되지 않을 때까지 교반을 계속한다. 또한 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 2개 이상의 블로킹제의 혼합물로 블로킹하는 것이 가능하다. 또한 당연하게는 임의의 수혼화성 용매 중 제조되는 것이 가능한데, 이는 경우에 따라서는 제조 후에 다시 제거된다. 그러나 비수혼화성 용매 중 본 발명의 폴리이소시아네이트를 제조한 후에 이 혼합물을 물 중에 분산시키거나 수혼화성 용매, 예컨대 아세톤 또는 N-메틸-피롤리돈으로 혼합물을 희석시켜 수혼화성 용액을 수득하는 것이 가능하다. 본 발명의 폴리이소시아네이트의 제조에서 촉매, 공동용매 및 다른 보조제 및 첨가제를 사용하는 것이 또한 가능하다.

본 발명의 블로킹된 폴리이소시아네이트의 제조에서 필수적인 구성요소는 폴리이소시아네이트를 생성하는 그들의 친수성화인데, 이는 제조된 폴리이소시아네이트가 물의 첨가 후에 용액 중 잔류하거나, 또한 미세한 침강-안정한 분산물을 형성하는 것을 유도한다.

이러한 경우에는 친수성화제로서 상기 목적에 적합한 모든 양이온성, 음이온성 및(또는) 비이온성 화합물, 예컨데 모노- 및(또는) 디히드록시카르복실산 또는 1 관능성 알킬 에톡실레이트의 사용이 가능하다. 당연하게는 상이한 친수성화제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

친수성화제는 공지된 방법으로 본 발명의 폴리이소시아네이트로 혼입될 수 있다. 따라서, 예를 들어 먼저 일부의 이소시아네이트 기가 본 발명의 블로킹제와 반응될 수 있고, 이 후에 나머지가 친수성화제와 반응될 수 있다. 그러나 상기 과정을 역순으로 하거나 또한 이소시아네이트 기를 2 단계, 즉 친수성화 전후에 블로킹시키는 방법으로 진행하는 것도 또한 가능하다.

당연하게는 친수성화제가 본 발명의 폴리이소시아네이트의 제조동안의 다른 시점, 예를 들어 예비 중합체의 제조동안에 첨가될 수도 있다. 추가적으로 예를 들어 자가-가교결합 1-성분 베이킹 광택제의 제조에서 사용되는 바와 같은 친수성화된 폴리에테르, 폴리에스테르 및(또는) 폴리아크릴레이트를 친수성화제로서 사용하는 것이 또한 가능하다.

모노- 또는 디히드록시카르복실산이 친수성화에 사용되는 경우 이후에 카르복실 기의 전체 또는 부분적인 중화가 수행된다. 중화는 임의의 목적하는 아민, 예컨대 트리에틸-, 디메틸시클로헥실-, 메틸디이소프로필- 또는 디메틸에탄올아민으로 수행될 수 있다. 암모니아도 또한 적합하다.

본 발명의 블로킹된 폴리이소시아네이트는 친수성화된 수성 및(또는) 물-희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트의 형태로 가교결합제로서 바람직하게는

a) 폴리이소시아네이트 100 당량%

b) 2차 벤질아민 40 내지 90 당량%, 60 내지 85 당량%

c) 친수성화제 10 내지 40 당량%, 바람직하게는 10 내지 30 당량%, 특히 바람직하게는 10 내지 25 당량% 및 임의로

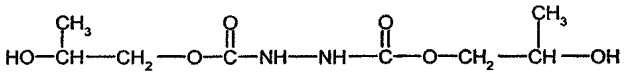
d) 평균 몰중량 62 내지 3000, 바람직하게는 62 내지 1500의 히드록실- 및(또는) 아미노-함유 화합물 0 내지 40 당량%, 바람직하게는 5 내지 25 당량%

의 조성물로 사용되는데,

반응물의 비율은 성분 a)의 NCO 기 대 성분 b), c) 및 d), 및 경우에 따라서는 보조제 및 부가제의 이소시아네이트-반응성 기의 당량비가 1:0.8 내지 1:1.2이도록 선택된다.

적합한 2 관능성 사슬 증량제 성분 c)에는 예를 들어 분자 중량 32 내지 300 범위의 디아민, 디올 및 그밖의 히드록시아민이 포함된다. 그 예로는 히드라진, 에틸렌디아민, 이소포론디아민, 이소포론디아민 및 메틸 이소부틸 케톤의 비스케티민, 1,4-디히드록시부탄, 1,6-헥산디올, 에탄올아민, N-메틸에탄올아민, 히드록시에틸에틸렌디아민, 프로필렌 카르보네이트 2몰 및 하기 화학식 3의 히드라진 1몰의 부가물이 있다.

화학식 3



수성 및(또는) 물-희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 수혼화성 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈 중 40 내지 95 중량%, 바람직하게는 60 내지 85 중량% 농도 용액의 형태, 또는 고체 함량 25 내지 70 중량%, 바람직하게는 35 내지 50 중량%를 갖는 미세 분산액의 형태 중 하나이다.

상기 기재된 바와 같이, 본 발명의 폴리이소시아네이트는 자가-가교결합 중합체 또는 그밖에 폴리올 성분에 대한 가교결합제이다. 또한 혼합물로서 사용될 수 있는 적합한 폴리올 성분에는 폴리히드록실폴리에스테르, 폴리히드록시폴리에테 르 또는 히드록실-함유 중합체, 예를 들어 공지된 폴리히드록시폴리아크릴레이트가 포함된다. 일반적으로 화합물은 100% 형태의 생성물을 기준으로 20 내지 200개, 바람직하게는 50 내지 130개의 히드록실 수를 갖는다.

폴리히드록실폴리아크릴레이트는 스티렌과 아크릴산 및(또는) 메트아크릴산의 단순 에스테르의 기존 공중합체이고, 히드록실기는 히드록시알킬 에스테르, 예를 들어 상기 산들의 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 2-, 3- 또는 4-히드록시부틸 에스테르의 사용으로 도입된다.

적합한 폴리에테르폴리올은 폴리우레탄 화학에서 공지된 물, 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 트리메틸롤프로판, 글리세롤 및(또는) 펜타에리트리톨과 같은 2 내지 4개의 관능기를 갖는 적합한 출발 분자의 에톡시화 및(또는) 프로폭시화 생성물이고, 폴리우레탄 화학에서 공지되어 있다.

적합한 폴리에스테르폴리올의 예에는 특히 다가 알콜, 예를 들어 바로 예증된 유형의 알칸폴리올과 과량의 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물, 특히 디카르복실산 및(또는) 디카르복실산 무수물의 반응 생성물이고, 폴리우레탄 화학에서 공지되어 있다. 적합한 폴리카르복실산 및 폴리카르복실산 무수물의 예에는 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 시클로펜타디엔과의 디엘스-알더 부가물, 푸마르산 또는 2량체 또는 3량체 지방산이 있다. 폴리에스테르폴리올의 제조에 있어서, 예증된 다가 알콜의 혼합물 또는 예증된 산 및(또는) 산 무수물의 혼합물을 사용하는 것이 물론 가능하다.

폴리에스테르폴리올은 예를 들어 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, pages 1 to 47]에 기재된 공지된 방법으로 제조된다. 예를 들어 EP-A-0 157 291호 또는 EP-A-0 427 028호에 개시된 공지된 방법에 따라 이들 폴리히드록실 화합물에 필수적일 수 있는 친수성 개질이 일어난다.

폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리아크릴레이트 기재의, 또한 경우에 따라서는 공지된 종류의 폴리우레탄에 의해 개질된 혼합물 또는 그밖의 반응 생성물을 사용하는 것이 물론 또한 가능하다.

본 발명의 블로킹된 폴리이소시아네이트는 예를 들어 산업적 코팅 및 자동차 OEM 마무리를 위해 아마도 금속, 광물, 나무, 플라스틱을 포함하는 기질의 코팅을 위한 베이킹 광택제를 제조하는데 사용된다. 상기 목적을 위하여 본 발명의 코팅 조성물은 칼코팅법, 침지법, 스프레이 도포법, 예컨대 압축-공기 스프레이법 또는 무기 (airless) 스프레이법 및 또한 정전기적 도포법, 예를 들어 고속 회전 종 도포법으로 도포될 수 있다. 예를 들어 건조 필름 두께는 10 내지 120 ㎛일 수 있다. 건조된 필름은 90 내지 160℃, 바람직하게는 110 내지 140℃, 특히 바람직하게는 120 내지 130℃ 온도 범위에서의 베이킹으로 경화된다.

페인트, 잉크 및 다른 제제는 공지된 방법으로 본 발명의 폴리이소시아네이트로부터 제조된다.

폴리이소시아네이트 및 폴리올 이외에 기존의 첨가제 및 다른 보조제 (예를 들어 안료, 충진제, 균염제, 탈포제, 촉매)는 당업자가 결정하기에 용이한 양으로 제제에 첨가될 수 있다.

실시예

입도는 레이저 상관 분광법 (LSC)으로 측정하였다.

실시예 1: (물-희석가능한 폴리이소시아네이트 가교결합제 제조)

NCO 함량 21.4 중량%, 23℃에서 점도 약 3000 mPas 및 관능성 약 3.5를 갖는, 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI) 기재의 시판되는 이소시아누레이트-함유 페인트 폴리이소시아네이트 58.80 g (0.297 당량), 히드록시피발산 7.08 g (0.06 당량) 및 N-메틸피롤리돈 56.57 g을 교반하면서 혼합하고 70℃로 30분에 걸쳐 가열하였다. 혼합물을 상기 온도에서 2 시간 동안 교반한 후 온도를 80℃로 상승시켰다. NCO 함량이 7.60%에 도달한 추가 2시간 후, 반응 혼합물을 55℃로 냉각시킨 다음 벤질-tert-부틸아민 36.24 g (0.222 몰)을 15분 과정에 걸쳐 첨가하였는데, 온도가 60℃로 상승하였다.

60℃에서 10분동안 계속해서 교반하고, 반응의 완결을 IR 분광기로 확인하였다. 이어서 60℃에서 디메틸에탄올아민 5.35 g (0.06 몰)을 첨가하고 10분동안 계속해서 교반하였다. 이는 고체 함량 66.6% 및 블로킹된 NCO 기 함량 5.69%를 갖는 블로킹된 폴리이소시아네이트의 투명한 용액을 제공하였다.

실시예 2: (본발명의 수성 분산액 제조)

NCO 함량 21.4 중량%, 23℃에서 점도 약 3000 mPas 및 관능성 약 3.5를 갖는, 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI) 기재의 시판되는 이소시아누레이트-함유 페인트 폴리이소시아네이트 58.80 g (0.297 당량)를 실온에서 교반하면서 벤질-tert-부 틸아민 31.09 g (0.189 몰)과 20분의 과정에 걸쳐 혼합하였다. 이 시간동안 온도가 43℃로 상승하고, 반응 혼합물 중 NCO 함량은 5.04% (이론상으로는 5.07%)에 도달하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 70℃로 가열한

후, 총 30분의 기간에 걸쳐서 1,6-헥산디올 1.61 g (0.0135 몰) 및 N-메틸피롤리돈 10.36 g의 용액 중 히드록시피발산 6.42 g (0.054 몰)을 연속하여 첨가하였다. 70℃에서 2시간동안 계속해서 교반하였고, NCO 함량이 0.5%에 도달하였다. 이 후에 70℃에서 디메틸에탄올아민 5.34 g (0.0594 몰)을 첨가하고 15분동안 계속해서 교반하였다. 그 후에, 뜨거운 (70℃) 탈이온수 143.84 g을 첨가하고, 70℃에서 1 시간동안 분산시켰다. 이로써 제조되는 안정한 백색 분산액은 하기 성질을 갖는다.

고체 함량: 40%

pH 9.22

점도 (23℃) 200 mPas

평균 입도 (LCS) 201 nm

실시예 3: (본 발명의 분산액 제조)

NCO 함량 21.4 중량%, 23℃에서 점도 약 3000 mPas 및 관능성 약 3.5를 갖는, 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI) 기재의 시판되는 이소시아누레이트-함유 페인트 폴리이소시아네이트 343.20 g (1.76 당량)을 교반하면서 70℃로 가열하고, 1,6-헥산디올 9.45 g (0.08 몰)을 10분 과정에 걸쳐 첨가하였다. N-메틸피롤리돈 60.93 g 중 히드록시피발산 37.76 g (0.32 당량)의 용액을 (10분 과정에 걸쳐) 첨가한 후에 혼합물을 70℃에서 4 시간 동한 교반하였다. 이 후에 반응 혼합물의 NCO 함량이 11.02%이었다. 그 후에, 70℃에서 N-벤질-tert-부틸아민 193.30 g (1.184 몰)을 60분 과정에 걸쳐 첨가하고 20분동안 교반하였다. 이 시점에서 NCO는 IR 분광법으로 더 이상 검출될 수 없었다. 10분에 걸쳐, 70℃에서 디메틸에탄올아민 31.38 g (0.352 몰)을 첨가하고, 혼합물을 10분동안 교반하고 이어서 교반하면서 뜨거운 (70℃) 탈이온수 861.7 g을 첨가한 후 70℃에서 1 시간동안 교반하였다. 교반하면서 실온으로 냉각시켜 하기 성질을 갖는 분산액을 수득하였다.

고체 함량: 40%

pH 9.41

블로킹된 NCO % 3.23%

점도 (23℃) 300 mPas

평균 입도 (LCS) 19 nm

실시예 3a

실시예 3에 기재된 절차를 반복하되 히드록시피발산을 3 시간 과정에 걸쳐 적가하여 첨가하고, 폴리이소시아네이트로서 메톡시프로필 아세테이트/크실렌 중 70% 농도의 이소포론 디이소시아네이트 삼량체 용액 (데스모두르 (Desmodur:등록상표) Z 4400 M/X, 바이엘 아게 (Bayer AG))을 사용하였다. 수득된 분산액은 하기 성질을 가졌다.

고체 함량: 35%

pH 9.28

점도 (23℃) 60 mPas

평균 입도 (LCS) 85 nm

실시예 3b:

실시예 3에 기재된 절차를 반복하되 폴리이소시아네이트로서 IPDI 삼량체와 4-이소시아네이토메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (데스모두르 (등록상표) Z 4400 TIN, 바이엘 아게)의 혼합물을 사용하였다. 수득된 분산액은 하기 성질을 가졌다.

고체 함량: 40%

pH 9.5

점도 (23℃) 45 mPas

평균 입도 (LCS) 255 nm

실시예 4:

NCO 함량 21.4 중량%, 23℃에서 점도 약 3000 mPas 및 관능성 약 3.5를 갖는, 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI) 기재의 시판되는 이소시아누레이트-함유 페인트 폴리이소시아네이트 78.00 g (0.4 당량)을 교반하면서 70℃에서 도입하고, N-메틸피롤리돈 11.17 g 중 디메톡시레이트프로피온산 1.34 g (0.01 몰)과 히드록시피발산 4.72 g (0.04 몰)의 용액을 5분 과정에 걸쳐서 첨가하였다. 이 후에 플루리올 (Pluriol) 500 (메틸 올리고에틸렌 글리콜, MW 500) 4.00 g (0.008 몰) 및 1,6 헥산디올 1.18 g (0.02 몰)을 첨가하고, 혼합물을 70℃에서 90분동안 교반하였다. 이 후에 NCO 함량은 13.01% (이론상으로는 13.05%) 이었다. 70℃에서 N-벤질-tert-부틸아민 50.94 g (0.312 몰)을 20분 과정에 걸쳐 첨가한 후 70℃에서 15분동안 교반하였다. 이 시점에서 NCO 기는 IR 분광법으로 검출될 수 없었다. 70℃에 서 디메틸에탄올아민 4.46 g (0.05 몰)을 첨가한 후 10분동안 교반하고, 이어서 50℃의 뜨거운 물 205.79 g을 첨가하였다. 1 시간동안 50℃에서 계속하여 교반하였다. 생성된 청색 분산액은 하기 성질을 가졌다.

고체 함량: 40%

pH 9.7

점도 (23℃) 2000 mPas

평균 입도 (LCS) 37 nm

실시예 5: (분산액 제조)

실시예 3의 절차를 반복하되 N-벤질-tert-부틸아민 대신에 디이소프로필아민과 N-벤질-tert-부틸아민의 몰비 2:1의 혼합물을 사용하였다. 수득된 분산액은 하기 성질을 가졌다.

고체 함량: 40%

pH 9.3

점도 (23℃) 330 mPas

평균 입도 (LCS) 24 nm

실시예 6: (본 발명의 분산액 제조)

실시예 4의 절차를 반복하되 N-벤질-tert-부틸아민 대신에 디이소프로필아민과 N-벤질-tert-부틸아민의 몰비 2:1의 혼합물을 사용하였다. 수득된 분산액은 하기 성질을 가졌다.

고체 함량: 40%

pH 9.75

점도 (23℃) 850 mPas

평균 입도 (LCS) 23 nm

실시예 7: (비교예 I)

실시예 2의 절차를 반복하되 N-벤질-tert-부틸아민 대신 부타논 옥심을 사용하였다. 수득된 분산액은 하기 성질을 가졌다.

고체 함량: 38%

pH 8.5

점도 (23℃) 4000 mPas

평균 입도 (LCS) 42 nm

실시예 8: (자가-가교결합 1-성분 베이킹 시스템의 제조)

이소포론 디이소시아네이트 337.5 g (3.035 당량), 1,4-부탄디올 18.02 g (0.2 몰), 트리메틸롤프로판 13.42 g (0.01 몰), 평균 분자 중량 500의 메탄올 에톡실레이트 22.5 g (0.045 몰) 및 평균 분자량 840의 아디프산 및 헥산디올로 구성된 폴리에스테르 205.80 g (0.49 당량)의 혼합물을 85℃에서 N-메틸피롤리돈 106.80 g 용액 중 디메틸프로피온산 53.66 g (0.4 몰)과 교반하면서 혼합하고, 반응 혼합물을 이 온도에서 4 시간동안 교반하였다. 이 후에 NCO 함량은 4.78% (이론상으로는 4.80%) 이었다. 20분의 과정에 걸쳐 부타논 옥심 18.02 g (0.61 당량)을 첨가하였다. 이 후에 아디프산, 이소프탈산, 트리메틸롤프로판, 네오펜틸 글리콜 및 프로필렌 글리콜로부터 형성된 폴리에스테르 318.18 g (1 당량)을 첨가 하고, 반응 혼합물을 85℃에서 10 시간동안 교반하였다. 그 후에 NCO 기가 IR 분광법으로 검출되는 것이 더 이상 불가능하였다. 그 후에 디메틸에탄올아민 35.57 g (0.4 몰)을 첨가하고 10분동안 계속해서 교반하였다. 뜨거운 (70℃) 탈이온수 1525.5 g을 첨가한 후에 70℃에서 1 시간동안 분산시켰다. 수득된 백색 분산액은 하기 성질을 가졌다.

고체 함량: 40%

pH 8.15

점도 (23℃) 4000 mPas

평균 입도 (LCS) 47 nm

실시예 9: (비교예 II)

실시예 8의 절차를 반복하되 본 발명의 블로킹제 대신에 부타논 옥심을 사용하였다. 수득된 분산액은 하기 성질을 가졌다.

고체 함량: 40%

pH 8.6

점도 (23℃) 3800 mPas

평균 입도 (LCS) 51 nm

실시예 (용도 실시예)

본 실시예는 당분야 상태에 대한 본 발명의 블로킹된 폴리이소시아네이트의 이익을 보여준다.

투명코팅 물질을 하기 조성으로 제조하였다. 투명코팅 물질은 필름을 제조 하는 데 사용하고, 필름은 실온에서 10분동안 건조시킨 후에 130℃에서 30분동안 베이킹하였다. 수득된 필름을 실험으로 평가하였다. 그 결과를 표 1에 편집하였다.

[표 1]

(NCO : OH = 1.0)

실시예로부터의 폴리이소시아네이트	1	2	3	4	5	6	7	8	9
생성물 (g)									
베이히드롤(등록상표) PT 241 [1)]	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1		
베이히드롤(등록상표) VP LS 2290	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9		
아디톨(등록상표) XW 395 sf	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1
수르비놀(등록상표) 104, NMP 중의 50%	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1
증류수	66.0	7.0	17.0	13.0	18.0	15.0	17.0		
폴리이소시아네이트	56.4	103.8	100.3	54.9	90.9	80.2	82.3	164.5	164.5
특성									
진자 경도(s)	198	200	198	199	194	175	103	108	72
초기 불용성 (1분)	1134	2234	2234	2244	3244	3244	3344	4444	4555
충격 시험	>80/>80	60/60	>80/>80	>80/>80	<20/<20	<20/<20	<20/<20	>80/>80	<20/<20
NaCl 시험 144시간 (강철)	5 mm	6 mm	9 mm	8 mm	14 mm	16 mm	22 mm	9 mm	23 mm

1) 바이엘 아게, 레베쿠젠

sf: 공급 형태

발명의 효과

본 발명은 설명을 위하여 상기에 상세히 기재되었지만, 이러한 설명은 단지 상기 목적을 위한 것이고, 청구항에 의해 제한될 수 있는 것 이외에는 본 발명의 개념과 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 변형예가 만들어질 수 있음을 이해해야 한다.

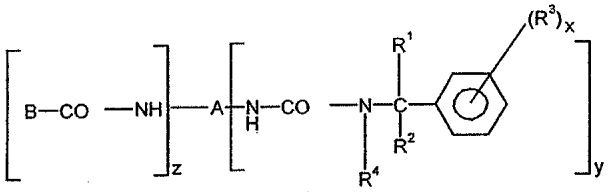
본 발명의 수성 및(또는) 물-희석가능한 블로킹된 폴리이소시아네이트는 부타논 옥심으로 블로킹된 폴리이소시아네이트보다 더 낮은 가교결합 또는 베이킹 온 도를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

수성 및(또는) 물-희석가능한 화학식 1의 블로킹된 폴리이소시아네이트.

<화학식 1>



상기 식에서,

A는 폴리이소시아네이트의 라디칼을 나타내고,

B는 양이온성, 음이온성 및(또는) 비이온성 친수성화제의 라디칼을 나타내고,

R^1, R^2 및 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, C_1-C_4-알킬 또는 C_6-C_{10}-시클로알킬을 나타내고,

R^4 는 C_1-C_4-알킬, C_6-C_{10}-시클로알킬 또는 C_1-C_{14}-아르알킬을 나타내고,

x는 숫자 1,2,3,4 또는 5를 나타내고,

y는 숫자 1 내지 8을 나타내고,

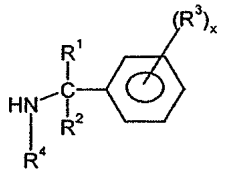
z는 숫자 0.1 내지 4를 나타내고,

y 대 z의 당량비는 20:1 내지 1:1이다.

청구항 2.
제1항에 있어서, N-벤질-tert-부틸아민이 이차 아민으로서 사용되는 블로킹된 폴리이소시아네이트.

청구항 3.
폴리이소시아네이트를 화학식 2의 2차 아민과 반응시키는 것을 포함하는, 제1항에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트 제조 방법.

<화학식 2>



상기 식에서,

R^1, R^2, R^3, R^4 및 x는 화학식 1에 대하여 제1항에서 언급한 정의를 갖는다.

청구항 4.
제1항에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트를 제제에 첨가하는 것을 포함하는, 페인트, 잉크, 접합제 및 엘라스토머 중 하나의 제조 방법.

청구항 5.
제4항에 있어서, 페인트, 잉크, 접합제 및 엘라스토머 중 하나가 베이킹 시스템인 방법.

청구항 6.
제4항에 있어서, 페인트, 잉크, 접합제 및 엘라스토머 중 하나가 자가-가교결합 시스템인 방법.

청구항 7.
제4항에 있어서, 페인트, 잉크, 접합제 및 엘라스토머 중 하나가 나무, 금속, 광물 및 플라스틱을 포함하는 물질을 코팅하기 위한 베이킹 시스템인 방법.

청구항 8.
a) 폴리이소시아네이트 100 당량%

b) 2차 벤질아민 40 내지 90 당량%

c) 친수성화제 10 내지 40 당량%

를 포함하고, 반응물의 비율은 성분 a)의 NCO 기 대 성분 b) 및 c)의 이소시아네이트-반응성 기의 당량비가 1:0.8 내지 1:1.2이도록 선택되는, 제1항에 따른 블로킹된 폴리이소시아네이트 포함 친수성화된 수성 및(또는) 물-희석가능한 조성물.

청구항 9.
a) 폴리이소시아네이트 100 당량%

b) 2차 벤질아민 60 내지 85 당량%

c) 친수성화제 10 내지 25 당량%

d) 평균 몰중량 62 내지 3000의 히드록실- 및(또는) 아미노-함유 화합물 0 내지 40 당량%

를 포함하고, 반응물의 비율은 성분 a)의 NCO 기 대 성분 b), c) 및 d)의 이 소시아네이트-반응성 기의 당량비가 1:0.8 내지 1:1.2이도록 선택되는, 제1항에 따른 베이킹된 폴리이소시아네이트 포함 친수성화된 수성 및(또는) 물-희석 가능한 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 히드록실- 및(또는) 아미노-함유 화합물이 이관능성이고 5 내지 25 당량%의 양으로 존재하고 몰중량 62 내지 1500을 갖고, 보조제 및 부가제를 또한 포함하는 조성물.