

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년03월23일
C09D 175/00 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0536533
C09D 5/20 (2006.01)	(24) 등록일자	2005년12월07일

(21) 출원번호	10-1997-0070630	(65) 공개번호	10-1998-0064357
(22) 출원일자	1997년12월19일	(43) 공개일자	1998년10월07일

(30) 우선권주장 196 53 585.9 1996년12월20일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 뮐러, 한스-피터
독일 데-51519 오펜탈 홀베크 20

그루트만, 홀스트
독일 데-51375 레버쿠센 야코프-카이저-스트라쎄 3

카셀만, 홀거
미국 15317 펜실바니아주 맥머레이 클럽뷰 드라이브221

뮐러, 하이노
독일 데-51377 레버쿠센 빌헬름-로이쉬너-스트라쎄17

페츨트, 요아힘
독일 데-40789 몬하임 알프레트-텔프-스트라쎄 4

보크, 만프레트
독일 데-51375 레버쿠센 하이든스트라쎄 18

(74) 대리인 김영
위혜숙

심사관 : 이순국

(54) 공용매가없고,수성이고,음이온성인폴리우레탄분산액및가박리성도료로서그의용도

요약

본 발명은 내광성 도료 제조에 적합하고, 공용매가 없고, 수성이고, 음이온성인 폴리우레탄-우레아의 분산액을 포함하고, 그의 고체 함량은

a) i) 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트,

ii) 수평균 분자량이 500 내지 10,000인 마크로디올,

iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)알칸 모노카르복실산 및

iv) 분자량이 62 내지 400인 디올로부터 제조된 NCO 초기중합체,

b) 임의로 디아민,

c) 모노관능성 연쇄 종결제,

d) 물 및

e) 중화제의 적어도 부분적으로는 염 형태로 존재하는 반응 생성물을 포함하되, 초기중합체의 NCO 함량이 이론치보다 25 % 이하로 작고, 총 폴리우레탄-우레아 합성 반응이 균일 상에서 수행되고, 비점이 100 °C보다 큰 공용매는 폴리우레탄-우레아의 분산액의 제조 중 사용되지 않는 도료 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 이러한 도료 조성물로부터 제조된 내광성 도료 및 이러한 도료 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 마지막으로, 본 발명은 가박리성 도료 및 이러한 도료의 재생 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규의 공용매가 없고, 수성이고, 음이온성인 폴리우레탄 분산액, 그의 제조 방법 및 래커, 도료, 접착제 또는 임의의 목적하는 지지체를 위한 결합제, 특히 가박리성 래커로서의 용도에 관한 것이다.

물에 분산된 폴리우레탄 플라스틱은 공지되어 있고 예를 들면, 문헌 [Angewandte Makromolekulare Chemie, 98 (1981) 133-165]에 기재되어 있다. 수성 래커내 폴리우레탄 결합제는 문헌 [Wasserlacke, 1992, ISBN 3-8249-0100-5, 페이지 46]에 기재되어 있다.

가요성, 내마모성, 인열 강도 뿐만 아니라 경도 및 강성 등과 같은 우수한 특성 때문에, 이러한 폴리우레탄 플라스틱은 래커, 도료, 접착제 및 결합제 분야에서 광범위하게 적용하여 사용될 수 있다.

종래 기술의 수성 폴리우레탄 분산액은 휘발성 유기 화합물 (VOC)의 방출을 감소시키기 위한 엄격한 요구 조건에 크게 기여하였다. 그러나, 종래 기술의 수성 음이온성 폴리우레탄 분산액은 일반적으로 여전히 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등과 같은 고-비점 극성 유기 용매를 함유하고 있다. 이러한 고-비점 성분의 첨가는 제조 공정을 단순화시킨다. 일단 음이온성 폴리우레탄 플라스틱이 수성상으로 전환되면, 고-비점 성분은 분산액에 잔류하게 된다. 이것은 이러한 분산액이 래커, 도료 또는 접착제로 사용되는 경우, 유기 극성 화합물이 가소제, 균전제 및(또는) 융합조제로서 작용하고 분산액의 적용 범위를 넓히기 때문에 바람직하다.

불리하게는, 이러한 고-비점 성분이 래커, 도료 또는 접착제로 사용되는 동안 증으로부터 증발되어 유기, 극성 고-비점 성분이 래커, 도료 및 접착제 층의 내수성을 감소시킨다.

공용매를 함유한 분산액이 코팅된 표면의 일시적 보호를 위한 박리성 도료로서 사용되는 경우, 유기, 극성, 고-비점 용매는 코팅된 표면을 손상시키기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 고-비점 성분은 또한 도료를 플라스틱에 적용하는 경우바람직하지 않다.

예를 들면, 자동차의 일시적 보호를 위한 박리성 도료는 공지되어 있다. 일본 특허 JP 05 171 068은 폴리부티랄 수지, 가소제, 레시틴, 유기 용매, 비-승화성 힌더드 페놀, 침강방지제 및 UV 흡수제로 구성된 가박리성 도료를 기재하고 있다. US-A 5,330,788은 필름-형성 아크릴레이트 중합체 및 표면-활성 화합물을 함유한 수성 도료 조성물이 기재되어 있다.

본 도료 조성물은 알칸올아민 및 "계면활성제", 즉, 표면 활성 물질을 함유한다. 음이온성 포스페이트 에스테르는 "계면활성제"로서 첨가된다. 알칸올아민, 표면-활성 화합물 및 킬레이트제의 수성 농도는 스트리핑제로 사용된다. 스트리핑된 도료 폐기물의 결과에 관해 알려진 정보는 없다. 암석 조각에 대해 자동차를 보호하기 위한 자동차 코팅법이 또한 기재되어 있다. 이 방법에 사용된 도료로는 폴리우레탄 도료가 개시되어 있으며, 이소프로판올, 톨루엔, 에틸 아세테이트 혼합물에 추가로 용해되지 않는다고 기재되어 있다. 일단 손상되면, 래커는 스트리핑될 수 있고 이어서 자동차 구성 요소는 도료 용액으로 재도포될 수 있다.

코팅되거나 비코팅된 제품의 일시적 보호를 위한 전술한 방법은 심각한 단점과 연관되어 있다. 한편, 유기 용매를 래커 수지용으로 사용하면, 코팅된 표면에 해로운 효과를 미칠 수 있다. 반면, 사용된 스트리핑제는 강염기성인 화합물을 함유한다. 스트리핑 래커의 결과에 관해 알려진 정보는 없다.

재생가능한 가박리성 도료는 이전에는 알려지지 않았다. 예를 들면, 자동차 산업의 요구로 자동차의 외장 보호용 수성 박리성 도료를 참조할 수 있다. 왁스-기재 외장 보호제는 환경 보호 때문에 여러 나라에서 더 이상 허용되지 않고 있다.

박리성 도료에 현재 요구되는 성능은 도료가 수성-기재이고 공용매가 없어야 한다는 것이다. 도료 용액 또는 분산액은 침지, 나이프 코팅, 부음, 브러싱 및 분무 (무공기성 및 정전기성)에 의해 적용될 수 있어야 한다.

이어서, 20 내지 80 °C에서 건조는 균질 필름을 수득한다. 필름은 내수성, 투명성, 인열 저항, UV-내성, 내열성, 침전 (유기 또는 무기 성질)에 대한 내성이어야 하고 지지체에 접착해야 하며 박리에 의해 쉽게 제거될 수 있어야 한다. 도료는 적합한 공정에 의해 재사용되어야만 한다.

앞서 공지된 방법, 공정 및 도료는 이러한 요구 조건을 완전히 충족시키지 않는다. 따라서, 본 발명에 따른 수성 폴리우레탄폴리우레아 분산액이 이러한 요구 조건을 모두 충족시킨다는 것은 놀라운 일일 것이고, 구체적으로 폴리우레탄 도료가 도료 및 양호한 접착성을 가진 다층 도료 (예를 들면, EP-A 634,431에 기재됨)의 제조에 특히 적합하다고 공지되어 있기 때문이다. US 4,139,674에 기재된 측면 카르복실기를 가진 열가소성 폴리우레탄은 유리에 강하게 접착하기 때문에 유리 라미네이트의 제조에 이상적으로 적합하다.

따라서, 본 발명에 따른 폴리우레탄-우레아는 만약 특정 건조 상태가 유지되면 이러한 특성을 나타내지 않는 것이 특히 놀랍고 예기치 못한 것이다.

문헌 [Angewandte Makromolekulare Chemie, 98 (1981) 133-165]에 기재된 수성 폴리우레탄 분산액은 박리성 도료인 것이 기재되지 않았다. EP-A 669,352, EP-A 407,798, EP-A 427,979 및 EP-A 269,972는 최근 종래 기술 중에 속한다. EP-A 269,972는 수용성이거나 수분산성이고 말단 또는 측면 배열된 폴리에테르 사슬내 존재하는 산화에틸렌 단위 0.5 내지 30 중량% 및 고체 100 g 당 카르복실레이트기 0.1 내지 120 밀리당량을 함유하는 폴리우레탄을 기술하고 있다. 본 방법의 생성물은 직물, 가죽, 종이 등을 코팅하는데 적합하다. 이 생성물은 지지체에 너무 강하게 접착하고 물에 노출시 부풀기 때문에 박리성 도료로 적합치 않다. 이 점이 고체에 친수성 폴리에테르 사슬을 함유한 모든 폴리우레탄 분산액에 공통적인 단점이다. US-A 3,412,054는 물 중에서 제한된 회석성을 가지고 공용매의 존재를 요구하는 폴리우레탄 분산액이 기재되어 있다.

EP-A 427,979에 기재된 생성물은 접착성 및 내후성 등과 같은 매우 양호한 도료 특성을 가지지만, 친수성 모노관능성 폴리에테르 사슬의 함량 때문에 가박리성 도료로의 사용에 부적절하다.

EP-A 407,798에는 폴리우레탄의 수성 분산액의 제조 방법 및 임의의 원하는 지지체를 위한 도료 조성물로의 용도가 기재되어 있다. 트리알킬암모늄 화합물은 이소시아나이드기 및 암모니아가 반응하지 못하도록 하기 위해 상기 방법에 사용된다. 이 방법은 힘이 많이 들고, 생성물은 또한 비치환 암모늄 이온외에 트리알킬암모늄 반대이온을 함유한다.

DE-A 4,343,895에는 중화되지 않은 카르복실기 및(또는) 말단 NCO기를 함유한 초기중합체와 암모니아를 반응시키고 이어서 이것을 물에 분산시키는 폴리우레탄 분산액의 제조 방법이 기재되어 있다. 암모니아는 암모늄 카르보네이트로서

화학적으로 결합된 형태로 사용된다. 실시예에는 N-메틸피롤리돈이 공용매로서 사용되는 것이 기재되어 있다. 생성물은 도료를 제조하기 위해 사용되며, 고체 표면을 위해 멜라민 수지와 바람직하게는 가교결합되어 있다. 이러한 생성물은 공용매로서 NMP의 존재와 가교결합제 없이 가박리성 필름을 형성하지 않기 때문에, 가박리성 도료로 사용할 수 없다.

EP-A 669,352에는 양호한 기계적 필름 특성 및 접착성을 가진 "소프트-감촉 도료"를 기재하고 있다. 실시예에는 유기 용매, 특히 NMP 약 2 내지 3 % 함량을 가진 공정의 생성물이 기재되어 있다. 용매를 함유한 수성 폴리우레탄 수지는 이들이 보호하고자 하는 도료 층을 공격하기 때문에 박리성 도료로서 부적절하다.

적어도 부분적으로 암모니아로 중화되고, 기타 친수성기를 포함하지 않고 도료 시트가 박리되거나 수성 분산액으로 재생될 수 있는, 측면 카르복실기를 가진 폴리우레탄-우레아의 공용매가 없고, 수성인 분산액은 앞서 기재되지 않았다

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 기계적 특성, 내후성, 내광성, 투명성, 내열성, 인열 강도, 신장, 내수성 및 침전 (유기 또는 무기 성질)에 대한 내성 및 재생성에 대한 요구 조건을 만족시키는 도료 및 접착제를 제공하기 위해 사용될 수 있는 음이온성 폴리우레탄 플라스틱을 제공하는 것이다.

놀랍게도 현재 중합체에 결합된 염 기의 유형 및 분산 중합체 입자의 평균 입경은 무-결합 층의 형성을 위해 중요하다는 것이 발견되었다. 본 발명에 따른 방법은 이러한 파라미터에 의해 당업계의 숙련자가 안정한 음이온성이고, 공용매가 없는 폴리우레탄 분산액을 재현가능하게 수득하고 그로부터 특히, 산업적 도료 라인상에서 무-결합 도료를 제조할 수 있게 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 내광성 도료 제조에 적합하고, 공용매가 없고, 수성이고, 음이온성인 폴리우레탄-우레아의 분산액을 포함하고, 그의 고체 함량은

- a) i) 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트 20 내지 60 중량%,
- ii) 수평균 분자량이 500 내지 10,000인 마크로디올 및 그의 혼합물 20 내지 80 중량%,
- iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)알칸 모노카르복실산, 바람직하게는 2,2-디메틸올 프로피온산 2 내지 12 중량%,
- iv) 분자량이 62 내지 400인 디올 0 내지 15 중량%,
- v) 분자량이 32 내지 350인 연쇄 종결제로서 모노관능성 알콜 0 내지 10 중량%로부터 제조된 NCO 초기중합체,
- b) 연쇄 연장제로서 60 내지 300 범위의 분자량을 가진 디아민 0 내지 15 중량%,
- c) 모노아민, 알칸올아민 및 암모니아로 이루어진 군 중에서 선택된 연쇄 종결제 0 내지 10 중량%,
- d) 물 0 내지 30 중량% 및
- e) 중화제 0.1 내지 10 중량%의 적어도 부분적으로는 염 형태로 존재하는 전술한 백분율의 총합이 100 %인, 반응 생성물을 포함하되, 초기중합체 a)의 NCO 함량은 이론치의 65 내지 85 %, 바람직하게는 75 내지 80 %인 도료 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 임의의 목적하는 지지체에 수성 폴리우레탄-우레아 분산액을 적용하고 150 °C 이하의 온도에서 도료를 건조시킴으로써 제조된 내광성 도료에 관한 것이다.

본 발명은 추가로

- I) i) 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트 20 내지 60 중량%,

- ii) 수평균 분자량이 500 내지 10,000인 마크로디올 및 그의 혼합물 20 내지 80 중량%,
- iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)알칸 모노카르복실산, 바람직하게는 2,2-디메틸올 프로피온산 2 내지 12 중량%,
- iv) 분자량이 62 내지 400인 디올 0 내지 15 중량%,
- v) 분자량이 32 내지 350인 연쇄 종결제로서 모노관능성 알콜 0 내지 10 중량%를 임의로 50 내지 100 °C의 비점 범위를 갖는 불활성 용매의 존재하에서 50 내지 150 °C의 온도에서 반응시킴으로써, NCO 초기중합체를 제조하는 단계,

II) 이어서, 초기중합체의 NCO 기를

- b) 연쇄 연장제로서 분자량이 60 내지 300 범위인 디아민 0 내지 15 중량%,
- c) 모노아민, 알칸올아민 및 암모니아로 이루어진 군 중에서 선택된 연쇄 종결제 0 내지 10 중량%,
- d) 고체 상을 기준으로, 0 내지 30 중량%의 물 (여기서, b), c) 및 d)는 함께 또는 임의의 바람직한 순서로 첨가됨)과 반응시키는 단계,

III) 중화제 0.1 내지 10 중량% 및 추가의 물을 첨가하는 단계 (단, 초기중합체 a)의 NCO 함량이 이론치의 65 내지 85 %, 바람직하게는 75 내지 80 %임) 및 반응을 수행한 후, 용매, 바람직하게는 아세톤을 임의로 감압하에서 증발에 의해 제거시키는 단계를 포함하는 음이온성 폴리우레탄 분산액의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 수성 분산액은 침지, 나이프 코팅, 부음, 분무, 브러싱 및 20 내지 100 °C, 바람직하게는 20 내지 80 °C에서 후속 건조시킴으로써 자동차, 스틸 및 알루미늄 지지체, 유리 및 플라스틱 시트 및 기타 목적하는 지지체의 일시적 보호를 위한 재생가능한 가박리성 도료로 적용된다.

이러한 도료는 내수성, 투명성, 인열-저항, UV-내성, 내열성 및 침전 (유기 또는 무기 성질)에 대한 내성이고 지지체에 잘 접착하지만, 박리로 쉽게 제거될 수 있다.

본 발명에 따라 사용된, 박리된 도료 층은 또한 예비 세척 후 이들을 기계적으로 분쇄시키고, 이들을 아세톤, 물 및 중화제, 바람직하게는 암모니아 (선택적으로 가열과 함께)에 용해시키고, 아세톤을 임의로 감압하에서 증발시켜 제거함으로써 재사용할 수 있다. 회수된 가박리성 도료는 재사용하기 위해 수성 분산액의 형태로 수득된다.

폴리우레탄-우레아 분산액의 제조 방법은 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌 [D. Dieterich, Angewandte Chemie 82, 53 (1970)]에 기재되어 있다. 공용매가 없는 분산액은 예를 들면, EP-A 735,069에 기재되어 있다. 거기에 기재된 방법은 디메틸올부티르산으로 사용이 제한되어 있다. 전체 설명은 EP-A 735,069의 방법에서 디메틸올프로피온산을 사용하는 것이 가능하지 않다는 것을 나타낸다. 디메틸올부티르산은 산업적으로 유효하지 않다.

기재된 종래 기술 방법을 사용하여 공용매가 없고, 재생가능한 가박리성 도료에 대한 요구 조건을 충족시키는 폴리우레탄-우레아 분산액을 제조하는 것은 또한 불가능하다. 놀랍게도, 공지된 성분을 특정 양 사용하고, 특히 다음에 기재된 제조 방법을 사용하여 이러한 목적을 성취하는 것이 가능했다.

놀랍게도 실제로 만약 초기중합체 단계에서, 성립된 NCO 함량이 이론치가 아니고 대신 이론치 함량의 65 내지 85 %의 함량이면, 우수한 내후성 도료가 항상 폴리우레탄-우레아 분산액으로부터 수득된다는 것을 알게 되었다. 이것은 본 발명에 따른 폴리우레탄-우레아가 연쇄-연장 반응으로부터 재현가능하게 수득된다는 것을 의미한다.

지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트는 바람직하게는 성분 a-i)로 사용된다. 예로는 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 임의의 바람직한 혼합 비율의 1-메틸-2,4-디이소시아나토-시클로헥산 및 1-메틸-2,6-디이소시아나토-시클로헥산, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및(또는) 1,3-시클로헥산 디이소시아네이트가 있다. 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 또는 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 등과 같은 소량의 방향족 디이소시아네이트를 사용하는 것도 또한 가능하다.

수평균 분자량이 500 내지 10,000인 마크로디올은 성분 a-ii)로 사용된다. 마크로디올은 바람직하게는 디카르복실산을 디올과 선택적으로 공지된 에스테르화 촉매의 존재하에서, 바람직하게는 용융 또는 140 내지 240 °C의 온도에서 공비성 응축시킴으로써 반응시켜 수득된 폴리에스테르 디올이다.

적합한 산 또는 무수물의 예는 아디프산, 숙신산 (무수물), 말레산 (무수물), 세박산, 아젤라산, 포화 (수소화) 불포화 형태에서 다양한 시판 이합체형 지방산, 프탈산 (무수물), 이소프탈산, 테트라히드로프탈산 (무수물), 1,4-시클로헥산디카르복실산, 헥사히드로프탈산 (무수물)을 포함한다. 적합한 디올은 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 또는 이러한 디올의 혼합물과 같이 상업적으로 입수할 수 있는 디올을 포함한다. 바람직한 폴리에스테르 디올은 아디프산, 헥산디올 및 네오펜틸 글리콜로 구성된다.

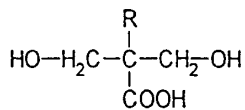
산화프로필렌 기재 폴리카르보네이트 디올, 폴리카프로락톤 디올, 히드록시폴리테트라-히드로푸란 및 히드록시폴리에테르가 또한 적합하다.

적합한 폴리카르보네이트 디올은 예를 들면, 디페닐 카르보네이트 또는 포스젠 등과 같은 탄산 유도체를 알콜, 바람직하게는 전술한 형태의 디올과 반응시켜 수득한다.

이러한 폴리올의 수평균 분자량은 말단기 분석에 의해 측정될 수 있고, 500 내지 10,000, 바람직하게는 700 내지 4000 및 더욱 바람직하게는 1000 내지 2500이다.

바람직한 출발 성분 a-iii)은 하기 화학식 I에 상응하는, 총 5 내지 8 개의 탄소 원자를 가진 2,2-비스-(히드록시메틸)-알칸노카르복실산 중에서 선택된다.

<화학식 I>



식 중,

R은 1 내지 4 개의 탄소 원자를 가진 알킬 잔기를 나타낸다.

2,2-디메틸올프로피온산이 특히 바람직하다.

성분 a-iv)는 분자량이 62 내지 400인 짧은-사슬 디올로부터 선택된다. 예를 들면 폴리에스테르 디올의 제조에서 전술한 것들이 포함된다. 1,4-부탄디올이 특히 바람직하다.

성분 a-v)는 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산올, 2-에틸-헥산올, 옥탄올 및 도데칸올 및 분자량이 32 내지 350인 임의의 바람직한 알콜로부터 선택된다.

2 개 이상의 이소시아네이트-반응성 아미노기를 가진 지방족 및(또는) 지환족 화합물은 성분 b)로서 사용될 수 있다. 예는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소프로판디아민, p-크실렌디아민, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 및 4,4'-디아미노-3,3-디메틸디시클로헥실메탄을 포함한다.

성분 c)는 암모니아; 메틸-, 에틸-, n-프로필-, 이소프로필아민, 시클로헥실아민, 옥틸아민, 디에틸아민, 디부틸아민 등과 같은 모노관능성 아민 뿐만 아니라 에탄올아민, 디에탄올아민 및 프로판올아민 등과 같은 아미노알콜 중에서 선택된다.

중화제 e)는 암모니아, N-메틸몰포린, 디메틸이소프로판올아민, 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 몰포린, 트리프로필아민 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리이소프로판올아민 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

바람직한 실시태양에서, 성분 a-i), a-ii) 및 a-iii)을 반응기로 유입시키고 50 내지 150 °C, 바람직하게는 50 내지 110°C 온도의 무수 조건하에서 반응시킨다. 이어서 혼합물을 냉각시키고 표준 산업용 아세톤과 분자량이 62 내지 400인 짧은 사슬 디올 iv) 및 임의로 모노관능성 알콜 v)를 첨가하고 혼합물을 NCO 함량이 이론치의 65 내지 85 %로 떨어질 때까지 가열한다. NCO 초기중합체는 이 방법으로 제조된다.

이어서 초기중합체 혼합물을 추가의 아세톤으로 희석시키고 계산된 양의 디아민과 연쇄 종결제 (물에 용해됨)의 혼합물과 혼합시킨다. 이 방법에서, 잔류 NCO기의 90 % 이하가 연쇄 연장제, 디아민 및 연쇄 종결제와 반응한다. 이어서, 잔류 이소시아네이트기는 존재하는 물과 반응하여 본 발명에 따른 폴리우레탄-우레아를 형성한다.

중합체 합성 반응이 바람직하게는 촉매 사용없이 수행되지만, 공지된 폴리우레탄 촉매 (예를 들면, 트리에틸아민 등의 3급 아민, 주석(II) 옥토에이트, 디부틸틴 디라우레이트 등과 같은 주석 화합물 및 기타 통상적으로 사용된 촉매)를 사용하는 것도 또한 가능하다.

일단 NCO가 더 이상 검출되지 않으면 (IR 모니터링), 계산된 양의 중화제, 바람직하게는 암모니아 용액을 혼합물에 첨가하여 존재하는 카르복실기의 50 내지 60 %를 암모니아로 중화시킨다.

원하는 고체 농도는 물의 첨가 및 이어서 증발에 의한 아세톤의 제거로 수득된다. 본 발명에 따른 방법을 사용하여 수득된 폴리우레탄-우레아 분산액은 물 중에서 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 40 중량%의 고체 함량을 가진다. 평균 입경은 20 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 내지 500 nm이다.

본 발명에 따른 백색, 저장-안정성 폴리우레탄-우레아 분산액의 pH 값은 6 내지 9이다.

20 내지 100 °C, 바람직하게는 20 내지 80 °C에서 물리적 건조 후, 본 발명에 따른 폴리우레아 분산액은 UV-내성, 내열성 (-35 내지 80 °C), 침전 (유기 또는 무기 성질)에 대한 내성인 투명한, 고 광택 도료로 수득되고, 이는 잘 접착되지만, 또한 박리에 의해 제거될 수 있다. 도료 층의 인열 강도 및 신장은 상당히 높다.

안료, 광 안정제, 침강방지제, 농후화제, 표면-활성 화합물, 소포제 등과 같은 도료 화학에서 공지된 첨가제는 도료 조성물을 제형하기 위해 사용될 수 있다.

도료 조성물은 침지, 나이프 코팅, 부음, 분무, 원자화, 브러싱 또는 롤러 적용의 통상적인 코팅 기술 방법을 사용하여 적용된다. 도료 조성물은 자동차, 스틸과 알루미늄 프로파일, 유리 및 플라스틱 시트 또는 제품의 일시적 보호를 위한 가박리성 도료로 사용된다. 도료 조성물을 코팅 후, 코팅된 물체를 실온 또는 100 °C 이하의 승온에서 건조시킨다.

본 발명에 따른 폴리우레탄우레아 분산액을 140 내지 150 °C에서 30 분 이하 동안 건조시키면, 지지체에 강하게 접착되는 도료가 수득된다. 물론, 150 °C 이상의 건조 온도도 또한 가능하지만, 이러한 고온의 사용은 일반적으로 경제적이지 않다.

사용되고, 박리된 도료 층의 재생은 매우 단순하다. 임의의 예비 세척 후, 박리된 도료 층을 기계적으로 분쇄시키고, 반응조에서 아세톤에 용해시키고 (임의로 가열), 용해 후 임의로 여과하고, 계산된 양의 중화제, 바람직하게는 암모니아와 혼합하고 물로 희석하여 원하는 고체 함량의 필요한 폴리우레탄-우레아 분산액이 되게 하고, 임의로 감압하에서 아세톤을 증발시켜 제거한다.

본 발명은 추가로 예시되지만 하기 실시예로 제한되지 않고 달리 언급이 없으면 모든 부 및 백분율 (%)은 중량부 및 중량 %이다.

<실시예>

실시예 1

아디프산 뿐만 아니라 1,6-헥산디올 및 네오펜틸 글리콜 (몰 비 0.65:0.35)로부터 제조되고 수평균 분자량이 1700이고 히드록시 함량 2 %인 폴리에스테르 170 g (0.1 몰)을 120 °C 및 10 mbar하에서 반응 용기에서 교반시키면서 30 분 동안 탈수시켰다. 이어서 디메틸올프로피온산 13.4 g (0.1 몰) 및 이소포론 디이소시아네이트 111 g (0.5 몰)을 질소하에서 유입시켰다. 110 °C에서 1 시간의 반응 후, 혼합물을 60 °C로 냉각시키고 아세톤 100 g에 용해시켰다. 1,4-부탄디올 18 g (0.2몰)을 첨가한 후, NCO 함량이 1.60 % (이론치: 2.04 %)가 될 때까지 50 °C에서 22 시간 동안 계속하여 교반시키고 이

어서 혼합물을 아세톤 500 g으로 희석시켰다. 이소포론디아민 10.6 g (0.062 몰), 25 % 암모니아 용액 1.07 g (0.016 몰) 및 물 60 g을 함유한 혼합물을 50 °C에서 NCO 초기중합체에 첨가하였다. 이어서 50 °C에서 5 시간 동안 교반을 계속하였다. 혼합물을 25 % 암모니아 용액 3.4 g (0.05 몰)으로 중화시키고, 물 450 g으로 분산시켰다. 아세톤을 50 °C 및 150 mbar에서 제거하여, 고체 함량 39.2 %이고 평균 입경이 263 nm인 백색 분산액을 수득하였다. 중화도는 50 %이고 염 함량은 0.15 몰/kg 고체였다.

실시예 2

중화제로서 암모니아를 디메틸에탄올아민 3.56 g (0.04 몰)으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 아세톤 제거 후, 고체 함량이 35 %이고 평균 입경이 309 nm인 백색 분산액을 수득하였다. 중화도는 40 %이고 염 함량은 0.12 몰/kg 고체였다.

실시예 3

중화를 25 % 암모니아 용액 4.08 g (0.06 몰)으로 수행하고 폴리우레탄-우레아 혼합물을 물 680 g으로 분산시킨 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 아세톤 제거 후, 고체 함량이 31.4 %이고 평균 입경이 183 nm인 백색 분산액을 수득하였다. 중화도는 60 %이고 염 함량은 0.18 몰/kg 고체였다.

실시예 4

아디프산 뿐만 아니라 1,2-에탄디올 및 1,4-부탄디올 (몰 비 0.69:0.31)로부터 제조되고 수평균 분자량이 1961이고 히드록시기 함량이 1.73 %인 폴리에스테르 245.1g (0.125 몰)을 120 °C 및 10 mbar하에서 반응 용기에서 30 분 동안 탈수시켰다. 이어서 디메틸올프로피온산 16.75 g (0.125 몰) 및 디시클로헥실메탄 4,4'-다이소시아네이트 131 g (0.5 몰)을 질소하에서 유입시켰다. 110 °C에서 1 시간의 반응 후, 혼합물을 80 °C로 냉각시키고 2-부타논 250 g에 용해시켰다. 1,4-부탄디올 11.25 g (0.125 몰)을 첨가한 후, NCO 함량이 1.28 % (이론치: 1.60 %)가 될 때까지 80 °C에서 12 시간 동안 계속하여 교반시키고 이어서 혼합물을 50 °C에서 아세톤 500 g으로 희석시켰다. 이소포론디아민 17 g (0.1 몰), 25 % 암모니아 용액 1.7 g (0.025 몰) 및 물 100 g을 함유한 혼합물을 50 °C에서 NCO 초기중합체에 첨가하였다. 이어서 50 °C에서 1 시간 동안 교반을 계속하였다. 혼합물을 디메틸에탄올아민 4.45 g (0.05 몰)으로 중화시키고, 물 530 g으로 분산시켰다. 유기 용매를 50 °C 및 100 mbar에서 제거한 후, 고체 함량 38.7 %이고 평균 입경이 480 nm인 백색 분산액을 수득하였다. 중화도는 40 %이고 염 함량은 0.12 몰/kg 고체였다.

실시예 5

실시예 1로부터 폴리에스테르 170 g (0.1 몰)을 120 °C 및 10 mbar하에서 반응 용기에서 교반시키면서 30 분 동안 탈수시켰다. 이어서 디메틸올프로피온산 13.4 g (0.1 몰) 및 이소포론 다이소시아네이트 111 g (0.5 몰)을 질소하에서 유입시켰다. 110 °C에서 1 시간의 반응 후, 혼합물을 60 °C로 냉각시키고 아세톤 100 g에 용해시켰다. 1,4-부탄디올 18 g (0.2 몰)을 첨가한 후, NCO 함량이 1.62 % (이론치: 2.04 %)가 될 때까지 50 °C에서 21 시간 동안 계속하여 교반시키고 이어서 혼합물을 아세톤 500 g으로 희석시켰다. 25 % 암모니아 용액 1.09 g (0.016 몰) 및 물 60 g을 함유한 혼합물을 50 °C에서 NCO 초기중합체에 첨가하고 50 °C에서 21 시간 동안 교반을 계속하였다. 혼합물을 25 % 암모니아 용액 3.4 g (0.05 몰)으로 중화시키고, 물 450 g으로 분산시켰다. 아세톤을 50 °C 및 150 mbar에서 제거한 후, 고체 함량 39.8 %이고 평균 입경이 210 nm인 백색 분산액을 수득하였다.

중화도는 50 %이고 염 함량은 0.16 몰/kg 고체였다.

실시예 6- 도료 제조를 위한 수성 음이온성 폴리우레탄 분산액의 용도

실시예 1의 생성물 99.5 g을 지지체 습윤 유동 촉진 첨가제 (ByK Chemie GmbH, Wesel의 ByK 346 Lft) 0.5 g과 함께 균질하게 교반시키고 23 °C에서 배수 시간 30 초로 DIN 4 mm 컵에서 증류수로 희석하였다.

실시예 7- 도료 제조를 위한 수성 음이온성 폴리우레탄 분산액의 용도

실시예 2의 생성물 99.5 g을 지지체 습윤 유동 촉진 첨가제 (ByK Chemie GmbH, Wesel의 ByK 346 Lft) 0.5 g과 함께 균질하게 교반시키고 23 °C에서 배수 시간 30 초로 DIN 4 mm 컵에서 증류수로 희석하였다.

박리성 도료 분산액의 적용

실시에 6 및 7의 박리성 도료 분산액을 자동차 산업에 공지된 이성분 PUR 투명 도료로 미리 코팅된 금속 시트와 같은 다양한 시험 지지체 상에 노즐 직경 1.5 mm 및 원자화 압력 3 bar인 보통의 코팅 건을 사용하여 분무하여 상대 습도 50 내지 65 %, 약 23 °C에서 두께 160 내지 300 μm 인 습윤 필름을 수득하였다.

건조

습윤 필름을 50 내지 65 %의 상대 습도 및 약 23 °C에서 약 5 분 동안 빛을 차단시키고 80 °C에서 10 분 동안 후레쉬 공기 오븐에서 건조시켰다. 이로써 50 내지 70 μm 의 건조 필름이 제조되었다.

실시에 6 및 7로부터의 도료 특성

	실시에 6	실시에 7
Xenotest, Heraeus DIN 53231, 방법 D (17:3, 헬리칼 경로)	>250 시간 내성	>250 시간 내성
습기 응축 시험 DIN 50017 KK	>250 시간 내성	>240 시간 내성
36 내지 75 °C에서 30 분간 MB 화학 약품 시험	실시에 6 및 7	
나무 수지	코팅상에서 75 °C에서 (자동차) 1 시간 후 손상 없음	
판크레아틴	코팅상에서 75 °C에서 (자동차) 1 시간 후 손상 없음	
1 % 황산	코팅상에서 58 °C에서 (자동차) 1 시간 후 손상 없음	
FAM 시험(가솔린에 10 분 노출 후 면으로 가볍게 두드림)	(자동차) 코팅상에서 1 시간 후 손상 없음	

실시에 8

실시에 2의 수성 폴리우레탄-우레아 분산액으로부터 제조된 박리성 도료 필름의 염 함량은 적정법으로 측정하였다. 측정 값은 0.11 몰/kg 필름이었다. 필름 130 g을 아세톤 300 g에 용해시키고 디메틸-에탄올아민 0.36 g을 첨가한 후, 혼합물을 물 300 g으로 분산시켰다. 아세톤을 제거한 후, 분산액은 고체 함량 31.2 % 및 중화도 46 %를 가지게 되었다. 염 함량은 0.14 몰/kg 고체 수지이고 평균 입경은 160 nm였다. 나이프 코팅에 의해 적용시키고 80 °C에서 건조시킨 200 μm 필름은 투명하고, 광택있고 결함이 없고 원 필름 같이 쉽게 박리될 수 있다.

비교예

실시에 1의 폴리에스테르 170 g (0.1 몰)을 120 °C 및 10 mbar에서 30 분간 반응 용기에서 교반시키면서 탈수시켰다. 디메틸올프로피온산 13.4 g (0.1 몰) 및 이소포론 디이소시아네이트 111 g (0.5 몰)을 질소하에서 유입시켰다. 110 °C에서 1 시간의 반응 후, 혼합물을 60 °C로 냉각시키고 아세톤 100 g에 용해시켰다. 1,4-부탄디올 18 g (0.2 몰)을 첨가한 후, NCO 함량이 1.95 % (이론치: 2.04 %)가 될 때까지 혼합물을 50 °C에서 추가로 6 시간 동안 계속하여 교반시키고 아세톤 500 g으로 희석시켰다. 이소포론 디아민 10.6 g (0.062 몰), 25 % 암모니아 용액 1.07 g (0.016 몰) 및 물 60 g의 혼합물을 50 °C에서 NCO 초기중합체에 첨가하였다. 이어서 혼합물을 50 °C에서 5 시간 동안 교반시키고, 25 % 암모니아 용액 3.4 g (0.05몰)로 중화시키고, 물 450 g으로 분산시켰다.

아세톤을 50 °C 및 150 mbar에서 제거하고, 거칠게 분할된 분산액을 수득하고 저장시 침강되었다.

NCO 초기중합체의 NCO 함량이 NCO 1.98 %이고 중화는 25 % 암모니아 용액 4.08 g (0.06몰)로 수행하는 것만 제외하고 상기 시험을 반복하였다. 이 방법으로 수득된 분산액은 미세하게 분할되었으며 침강되지 않았다.

실온 및 80 °C에서 건조시킨, 상기 분산액으로부터 제조된 필름은 크랙을 나타냈으며 균질하지 않았다.

추가 실시예 (실시에 1 및 비교예 1과 같은 조성물)에서 계산된 NCO 함량보다 단지 2.04 % 조금 작은 NCO치에서, 재현가능성은 더 이상 얻을 수 없었다.

본 발명을 상기에서 예시 목적으로 상세히 설명하였지만, 이러한 상세한 내용은 단지 그 목적만을 위한 것이고 변형은 청구항에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고는 본 발명의 취지와 범위로부터 벗어남 없이 당업계의 숙련인에 의해 이루어질 수 있다.

발명의 효과

본 발명은 안정한 음이온성, 공용매가 없는 폴리우레탄 분산액을 재생적으로 수득하고 특히, 산업적 도료 라인으로부터 무-결합 도료를 제조할 수 있게 함으로써 기계적 특성, 내후성, 내광성, 투명성, 내열성, 인열 강도, 신장, 내수성 및 침전 (유기 또는 무기 성질)에 대한 내성 및 재생성에 대한 요구 조건을 만족시키는 도료 및 접착제를 제공하기 위해 사용될 수 있는 음이온성 폴리우레탄 플라스틱을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

내광성 도료 제조에 적합하고, 공용매가 없고, 수성이고, 음이온성인 폴리우레탄-우레아의 분산액을 포함하고, 그의 고체 함량은

- a) i) 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트 20 내지 60 중량%,
- ii) 수평균 분자량이 500 내지 10,000인 마크로디올 및 그의 혼합물 20 내지 80 중량%,
- iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)알칸 모노카르복실산 2 내지 12 중량%,
- iv) 분자량이 62 내지 400인 디올 0 내지 15 중량%,
- v) 분자량이 32 내지 350인 연쇄 종결제로서 모노관능성 알콜 0 내지 10 중량%로부터 제조된 NCO 초기중합체,
- b) 연쇄 연장제로서 60 내지 300 범위의 분자량을 가진 디아민 0 내지 15 중량%,
- c) 모노아민, 알칸올아민 및 암모니아로 이루어진 군 중에서 선택된 연쇄 종결제 0 내지 10 중량%,
- d) 물 0 내지 30 중량% 및
- e) 중화제 0.1 내지 10 중량%의 적어도 부분적으로는 염 형태로 존재하고, 전술한 백분율의 총합이 100 %인, 반응 생성물을 포함하되, 초기 중합체 a)의 NCO 함량은 이론치의 65 내지 85 %인 도료 조성물.

청구항 2.

제1항의 도료 조성물을 지지체에 적용하고 150 °C 이하의 온도에서 도료를 건조시킴으로써 제조된 내광성 도료.

청구항 3.

- I) i) 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트 20 내지 60 중량%,
- ii) 수평균 분자량이 500 내지 10,000인 마크로디올 및 그의 혼합물 20 내지 80 중량%,
- iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)알칸 모노카르복실산 2 내지 12 중량%,

iv) 분자량이 62 내지 400인 디올 0 내지 15 중량%,

v) 분자량이 32 내지 350인 연쇄 종결제로서 모노관능성 알콜 0 내지 10 중량%을 임의로 50 내지 100 °C의 비점 범위를 갖는 불활성 용매의 존재하에서 50 내지 150 °C의 온도에서 반응시킴으로써 NCO 초기중합체 a)를 제조하는 단계,

II) 이어서, 초기중합체의 NCO기를

b) 연쇄 연장제로서 분자량이 60 내지 300 범위인 디아민 0 내지 15 중량%,

c) 모노아민, 알칸올아민 및 암모니아로 이루어진 군 중에서 선택된 연쇄 종결제 0 내지 10 중량%,

d) 고체 상을 기준으로, 0 내지 30 중량%의 물 (여기서, b), c) 및 d)는 함께 또는 임의의 바람직한 순서로 첨가됨)과 반응시키는 단계,

III) 중화제 0.1 내지 10 중량% 및 추가의 물을 첨가하는 단계 (단, 초기중합체 a)의 NCO 함량이 이론치의 65 내지 85 % 임) 및 반응을 수행한 후, 용매를 임의로 감압하에서 증발에 의해 제거시키는 단계를 포함하는 제1항에 따른 음이온성 폴리우레탄 분산액의 제조 방법.

청구항 4.

제1항의 도료 조성물을 지지체에 적용하고 20 내지 100 °C의 온도에서 도료를 경화시키는 것을 포함하는 지지체의 일시적 보호를 위한 재생가능한 가박리성 도료.

청구항 5.

I) 제4항의 재생되고 박리된 도료를 임의로 예비 세척 후, 분쇄시키는 단계,

II) 단계 I)의 생성물을 50 내지 100 °C의 비점 범위를 갖는 불활성 용매, 물 및 중화제 중에서 임의로 가열하면서 용해시키는 단계,

III) 유기 용매를 임의로 감압하에서 증발시킴으로써 제거하는 단계,

IV) 재사용을 위해 수성 분산액의 형태로 재생 도료 조성물을 회수하는 단계를 포함하는 제4항의 재생되고 박리된 도료의 재사용 방법.