

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <i>C08G 18/80</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년10월31일 (11) 등록번호 10-0640132 (24) 등록일자 2006년10월24일
(21) 출원번호 10-2002-7002548 (22) 출원일자 2002년02월27일 번역문 제출일자 2002년02월27일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2000/008122 국제출원일자 2000년08월21일	(65) 공개번호 10-2002-0027590 (43) 공개일자 2002년04월13일 (87) 국제공개번호 WO 2001/16202 국제공개일자 2001년03월08일
(81) 지정국	국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 아이슬란드, 일본, 캐냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 탄자니아, 이스라엘,
	AP ARIPO특허 : 캐냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,
	EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,
	EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,
	OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,
(30) 우선권주장	19941213.8 1999년08월30일 독일(DE)
(73) 특허권자	바이엘 악티엔게젤샤프트 독일 데-51368 래버쿠센
(72) 발명자	쾨닉, 에버하르트 독일 데-51375 래버쿠센 게젤리날레55  코부쉬, 클라우스 독일 데-40667 베르부쉬모에르저스트라쎄91  클립페르트, 우베 독일 데-51399 부르사이드그리스베르거스트라쎄92

퀴트너, 볼프람  
독일 데-51467 베르기쉬글라드바하바이 챈펠트63

(74) 대리인

주성민  
김영

심사관 : 이상우

## (54) I P D A 및 포름알데히드를 사용하여 안정화시킨, 말론산에스테르로 차단된 H D I 삼량체

**요약**

본 발명은 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제에 관한 것이며, 1K 베이킹 바니쉬, 특히 용매를 함유하거나 주로 물-기재의, 촉감이 부드러운 플라스틱 코팅물에서의 이의 용도에 관한 것이다.

**색인어**

폴리이소시아네이트, 가교결합제, 플라스틱, 코팅

**명세서**

본 발명은 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제에 관한 것이며, 단일-성분 소건 래커 (stoving lacquer), 특히 용매-함유 또는 주로 물-기재의, 촉감이 부드러운 플라스틱 코팅물에서의 이의 용도에 관한 것이다.

이소시아네이트 차단제로 CH-산 에스테르를 사용하는 것은 선행 기술에 공지되어 있다; 문헌 [S. Petersen in Liebigs Ann. Chem. 562 (1949), page 205]의 보고를 참조한다. 상기 차단제, 예를 들면, 디에틸 말로네이트 또는 에틸 아세토아세테이트의 이점은 코팅물 생성을 위한 소건 온도 범위가 80°C 내지 120°C로 낮다는 것이다. 또한, 다른 차단제와는 달리, 이들은 해로운 물질을 생성하지 않는다.

상기 차단제의 첫번째 단점은 소건 공정 동안 코팅물이 황변되는 경향이 증가한다는 것이고, 두번째 단점은 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제가 결정화되려는 경향이 있다는 것이다. 예를 들면, 디에틸 말로네이트로 차단시킨 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI) 기재의 폴리이소시아네이트는 용매를 상당량 함유함에도 불구하고, 며칠 후에는 고형화되어 유리 같은 조성물을 형성하는데, 이는 주의깊게 다시 용융시킬 수 있다.

그러므로, 이러한 단점을 피하는 방법도 특히 문헌에 공개되었다. DE-A 19 748 587에서, 디에틸 말로네이트를 단독으로 사용하는 대신, 디에틸/디이소프로필 말로네이트의 혼합물을 사용하여 차단시키는 방법이 제안되었다. 이러한 방법으로, 결정화 경향이 억제된다.

DE-A 19 813 352는 상기와 동일한 목적을 위해 포름알데히드를 혼입시킬 것을 기재했다. 또한, 혼입된 포름알데히드, 및 특정 히드라지드 및 HALS 아민 함유물은 소건 래커의 뚜렷한 열황변 진행을 방지했다. 그러나, 특정 폴리이소시아네이트의 경우에는 DE-A 19 813 352의 방법이 혼탁화 및 침전 방지에 부적합한 것으로 밝혀졌다 (비교 실시예 2 및 3 참조).

본 발명의 목적은 CH-산 에스테르로 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제로서, 보관에 안정하고 코팅물에서 일어날 수 있는 열황변 (thermal yellowing)이 거의 없는 가교결합제를 제조하는 것이다. 이러한 목적은 본 발명에 따른 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제를 사용하면 달성할 수 있다.

본 발명은 용매 (혼합물) 중에 용해된 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제로서, 차단된 이소시아네이트기의 함량이 5 내지 20%, 바람직하게는 8 내지 14%인 가교결합제를 제공하며, 이는

지방족 및(또는) 지환족 폴리이소시아네이트의 NCO기 100 당량%,

CH-산 에스테르 차단제 80 내지 95 당량%,

지방족/지환족 디아민의 NH<sub>2</sub>기 5 내지 20 당량%, 및

혼입된 형태의 포름알데히드 5 내지 50 몰%

를 함유한다.

또한, 최종적으로, 본 발명은 용매-함유 상 또는 수성 상 중에서 폴리우레탄 소건 래커 중의 유기 폴리히드록실 화합물을 경화시키기 위한, 본 발명에 따른 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제의 용도를 제공한다. 이들은 예를 들면, 자동차에서 촉감이 부드러운 플라스틱 코팅물에 사용된다.

EP-A 829 500 또는 DE-A 19 856 968에 기재된 바와 같이, 본 발명에 필수적인 상기 성분들 뿐 아니라, 본 발명에 따른 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제는 열황변에 대한 저항성을 부여하는 첨가제로서 히드라지드 및 HALS 아민을 함유할 수도 있다.

또한, 본 발명에 따른 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제는 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 30 중량%의 용매를 추가로 함유한다. 상기 용매는 물에 대한 혼화성이 있는 용매, 예를 들면, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 이소부탄올, 부틸 글리콜, N-메틸피롤리돈, 부틸 디글리콜 또는 부틸 디글리콜 아세테이트인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제는

보관에 안정하여 결정화되지 않는 투명한 생성물,

80°C 내지 120°C에서 그 자체와 반응하고 OH 성분과도 반응하는 경화 성분,

용매-기재 OH 성분 및 물-기재 OH 성분 모두에 대한 공반응물이다.

본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 가교결합제는 하기와 같이 제조할 수 있다:

먼저, 폴리이소시아네이트 성분을 경우에 따라 소량의 용매, 예를 들면, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트 (MPA)와 함께 약 50°C에서 도입한다; 여기에 CH-산 에스테르, 예를 들면, 말론산 에스테르를 약 2 내지 3%의 30% Na 메틸레이트 용액과의 혼합물로서 첨가하고, NCO 함량이 계산치에 도달할 때까지 60°C 내지 90°C에서 반응을 진행시킨다. 그 다음, 추가량의 MPA에 용해시킨 디아민, 예를 들면, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노-메틸시클로헥산 (IPDA)을 계산한 양만큼 첨가하고, NCO기가 더이상 검출되지 않을 때까지 약 50°C 내지 70°C에서 계속 반응시킨다. 그 다음, 40 내지 50°C에서 투명한 용액의 파라포름알데히드, 파라포름알데히드에 대해 약 10%인 염기로서의 30% Na 메틸레이트 용액 및 이소부탄올을 상기 배치 (batch)에 첨가한 후, 40°C 내지 50°C에서 1 내지 2시간 동안 교반하면, 포름알데히드가 화학적으로 결합된다 (혼입된 형태). 유리(遊離) 포름알데히드의 검출가능한 양은 겨우 0.1% 미만이다. 본 발명에 따른 가교결합제의 특별한 한 실시양태에서, 특히, 밝은 색상의 코팅물의 경우, 이 단계에서의 배치를 열황변에 대한 저항성을 부여하는 안정화제, 예를 들면, 상기 언급한 2 몰 프로필렌 카르보네이트와 1 몰 히드라진과의 첨가 생성물, 및 HALS 아민 티누빈 (Tinuvin) 770 DF (등록상표) (시바 스페셜리티 (Ciba Speciality) 제품)과 함께 교반한다. 점도를 요구되는 점도 범위인 10000 mPas 미만으로 조정하기 위해서, 상기 배치를 추가의 알콜, 예를 들면, 이소부탄올 및(또는) 부틸 글리콜로 희석하고, 마지막에는 상기 배치에 대해 0.5 내지 2.5%의 디부틸 포스페이트를 첨가하여 다소 산성화 (pH 5.0 내지 6.9)시킨다.

본 발명에 따른 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제를 구성하는 폴리이소시아네이트는 지방족 및(또는) 지환족 결합된 이소시아네이트기를 포함하고, 이소시아네이트의 함량이 7 내지 30 중량%, 바람직하게 12 내지 25 중량%인 공지된 코팅용 폴리이소시아네이트이다.

바람직하게 사용되는 폴리이소시아네이트는 뷰렛, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트 및(또는) 우레트디온기를 포함하는 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI), 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 (IPDI) 및(또는) 비스-(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄 (H<sub>12</sub>MDI 또는 테스모더 (Desmodur) W (등록상표) (바이엘 아케

(Bayer AG) 제품) 기재의 코팅용 폴리이소시아네이트로서, 그 자체가 당업계에서 공지되어 있다. 또한, EP-A 798 299에 기재된 유형처럼, 비대칭적으로 삼량체화되고 (즉, 이소시아누레이트기 뿐 아니라 이미노옥사디아진디온기를 포함), 1,6-디이소시아네이토헥산 기재의 코팅용 폴리이소시아네이트도 폴리이소시아네이트 성분으로 사용될 수 있다.

또한, 디이소시아네이토부탄-1,4-, 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이토-1-메틸-시클로헥산, 2,5- 및(또는) 2,6-비스(이소시아네이토)노르보르난, 3- 및(또는) 4-이소시아네이토메틸-1-메틸시클로헥산, 1,4-비스-(2-이소시아네이토프로프-2-일)벤젠, 1,3-디이소시아네이토메틸벤젠, 1,3- 또는 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산과 같은 다른 이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트도 사용될 수 있다.

가장 바람직한 폴리이소시아네이트 성분은 이소시아누레이트기를 함유하고 1,6-디이소시아네이토헥산 기재의 폴리이소시아네이트이다.

적합한 차단제는 CH-산 에스테르이며, 이의 예로는 디에틸 말로네이트 또는 에틸 아세토아세테이트, 및(또는) 이들의 메틸, 이소프로필, 이소부틸 또는 tert-부틸 유도체 등이 있다. 바람직한 것은 디에틸 말로네이트이다.

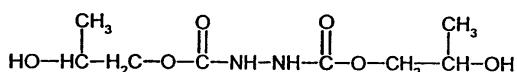
본 발명에 따른 가교결합제에 혼입되는 디아민 성분은 NCO기와 경미하게 반응하여 NCO-차단 반응 이후에도 남아있어서, 그 분자의 거대화에 기여하게 된다. 이러한 방법으로, 디아민 연장에 의해 5 내지 20 당량%, 바람직하게는 7 내지 10 당량%의 NCO기가 반응하여 결정화 경향의 가능성이 방지된다. 지방족 및 지환족 디아민이 적합하다. 이들의 예로는 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민, 4,4'-디아미노-디시클로헥실메탄 및 1,4-디아미노시클로헥산 등을 언급할 수 있다. 바람직한 것은 3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥실아민(IPDA)이다.

포름알데히드가 본 발명에 따른 가교결합제에 혼입됨으로써, 먼저, 결정화 경향, 특히, HDI 기재의 차단된 폴리이소시아네이트의 결정화 경향이 뚜렷하게 감소하고, 소건 래커의 열황변 역시 감소한다.

차단되고 디아민-연장된 폴리이소시아네이트 100 당량% 당 바람직하게는 0.1 내지 0.4 몰의 파라포름알데히드, 즉, 상기 폴리이소시아네이트에 대해 10 내지 40 당량%의 파라포름알데히드를 첨가하여, Na 메틸레이트와 같은 염기와 반응시킨다. 이 양은 본 발명에 따른 가교결합제 (함유된 용매 제외)에 대한 포름알데히드 0.5 내지 5.0 중량%에 상응한다.

EP-A 0 829 500에 개시된 안정화제가 추가의 안정화 성분으로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 안정화제는 2 몰 프로필렌 카르보네이트에 히드라진 수화물을 첨가시켜 쉽게 수득될 수 있는 하기 화학식 1a의 혼입가능한 히드라지도,

### 화학식 Ia



(분자량 236)

및 N 원자가 비치환된 HALS 아민 티누빈 770 DF (등록상표) (시바 스페셜리티 제품)이다.

이때, 본 발명에 따른 가교결합제 (함유된 용매 제외)에 대해 각각 바람직하게는 3 내지 6 중량%의 히드라지도 안정화제 및 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%의 포름알데히드 안정화제가 사용된다.

사용되는 용매 또는 용매 혼합물은 그 자체가 폴리우레탄 화학으로부터 공지되고 NCO기와 비반응성인 용매일 수 있다. 이의 예로는 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 용매 나프타 100 또는 부틸 아세테이트, 및 N-메틸피롤리돈 및 부틸 디글리콜 아세테이트 등이 있다. NCO기가 차단된 후에는 알콜, 예를 들면, 이소부탄올 또는 부틸 글리콜과 같은 부탄올을 사용하여 차단제의 알콜기와 에스테르 교환반응을 할 수 있게 하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 가교결합제가 물-기재 결합제 조성물을 생성하기 위해 수성 OH 성분과 함께 사용되는 경우, 여기에 폴리이소시아네이트 가교결합제 용액에 대해 5 내지 20 중량%의 N-메틸피롤리돈을 추가로 함유시킨다.

본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 가교결합제는 만족스러운 보관 안정성을 보이는데, 즉, 전혀 결정화되지 않고, 열황변이 거의 없으며, 코팅 성질이 양호하다.

본 발명에 따른 가교결합제를 사용하여 수득할 수 있는 코팅 필름은 기판에 대한 접착력이 양호하고, 표면의 부드러운 촉감 (촉각성 (haptic qualities))이 영구적으로 안정하다. 그러므로, 이들은 주로 플라스틱 표면의 코팅 및 래커 칠에 적합하다.

### **실시예**

#### **실시예 1 (본 발명)**

여기서 사용한 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제는 고형분에 대한 IPDA 함량이 2.32 중량%, 포름알데히드 함량이 2.46 중량%였다.

### **성분**

196.0 g (1.0 g당량) NCO 함량이 21.4%인 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI) 기재의 이소시아누레이트-함유 코팅용 폴리이소시아네이트 (23°C에서의 점도는 약 3000 mPas)

152.0 g (0.95 몰) 디에틸 말로네이트

3.0 g Na 메틸레이트 용액 (메탄올 중 30%)

8.5 g (0.10 g당량) 3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥실아민 (IPDA)

9.0 g (0.30 몰) 파라포름알데히드

0.9 g Na 메틸레이트 용액 (메탄올 중 30%)

40.6 g N-메틸피롤리돈 (NMP)

40.6 g 이소부탄올 (IB)

40.6 g 부틸 글리콜 (BG)

4.8 g 디부틸 포스페이트

496.0 g (0.95 g당량) 차단된 NCO기

고형분 함량: 75 중량%

차단된 NCO 함량: 8.0 중량%

23°C에서 점도: 약 7200 mPas

하젠 (Hazen) 색지수: < 100

NCO 당량: 525 g

### **실험 방법**

약 50°C에서 폴리이소시아네이트를 플라스크에 넣었다. 이를 교반하면서, 말론산 에스테르와 Na 메틸레이트 용액과의 혼합물을 비교적 다양씩 첨가했다. 첨가를 완료한 후, NCO 함량이 0.6 내지 0.8%인 것으로 확인될 때까지 2 내지 3시간 동안 계속 교반했다: NCO 함량의 계산치는 0.6%였다. IPDA 및 NMP 용액을 첨가한 다음, NCO 함량이 더이상 검출되지 않을 때까지 이 혼합물을 60°C에서 30분 동안 교반했다. 상기 혼합물을 BG로 희석하고, 여기에 투명한 용액의 파라포름알데

히드, Na 메틸레이트 용액 및 IB를 첨가하여 50°C에서 약 3시간 동안 계속 교반했다. 그 다음, 상기 혼합물을 냉각하고 디부틸 포스페이트로 산성화하여 보관했다. 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제의 투명한 용액을 수득했으며, 이 용액은 여러 달 동안의 보관에 안정했고, 배치에 주어진 성질들이 유지되었다.

### 실시예 2 (비교 실시예)

실시예 1에서와 같은 가교결합제를 다시 제조하되, 0.1 g당량의 IPDA를 생략하고 말론산 에스테르로 대체해서 사용하는 것으로 변형시켜 제조했다. 이 가교결합제는 실온에서 7일간 보관한 후에 불투명해졌지만, 여전히 액체였다.

### 실시예 3 (비교 실시예)

실시예 2에서와 같은 가교결합제를 다시 제조하되, 포름알데히드의 혼입을 생략하는 것으로 변형시켜 제조했다. 따라서, 실시예 1의 가교결합제와 비교할 때, 여기에서는 IPDA 및 포름알데히드가 없다.

이 가교결합제는 실온에서 3일간 보관한 후에 고형화되어 유리같은 투명한 조성물을 형성했다.

### 실시예 4 (본 발명)

본 실시예는 단일-성분 형태로 생성된 부드러운 촉감의 수성 코팅물에서의 실시예 1의 가교결합제의 용도를 기재했다. 여기서, 놀라운 것은 반응성이 매우 높고 용매-함유 형태인 실시예 1의 가교결합제가 주로 물 중에 분산되어 있는 수지 성분과 균질하게 혼합될 수 있었다는 것이다. 또한, 놀랍게도, 말론산 에스테르로 차단된 수성 이소시아네이트의 경우에는 매우 드물게, 상기 코팅물 배치는 2주 이상 동안 안정하고 작동가능했다.

### 코팅 성분

#### 중량부

바이히드롤 (Bayhydrol) (등록상표) VP LS 2244/1 50.0

(바이엘 아게 제품, OH-폴리에스테르 수지 (NMP 중 80%), 이 시판 물질의 OH 함량은 1.44%, 1 OH 당량 = 1180 g)

바이히드롤 (등록상표) PR 240 100.0

(바이엘 아게 제품, 비판능성 PU 분산물 (물 중 40%))

소포제 DNE, 시판 물질 0.6

(독일 바드 베를레부르크 소재의 케이. 오버마이어 (K. Obermayer) 제품)

테고 웨트 (Tego Wet) (등록상표) KL 245, (물 중 50%) 1.1

(독일 예센 소재의 테고케미 (Tegochemie) 제품)

아쿠아체르 (Aquacer) (등록상표) 535, 시판 물질 4.5

(독일 베젤 소재의 비크 케미 (Byk Chemie) 제품)

비크 (Byk) 348, 시판 물질 1.5

(독일 베젤 소재의 비크 케미 제품)

실리틴 (Sillitin) (등록상표) Z 86 10.6

(독일 노이부르크 소재의 호프만 & 쇠네 (Hoffmann & Soehne) 제품)

페르고파크 (Pergopak) (등록상표) M3 15.8

(독일 베르그하임 소재의 마르틴스베르크 (Martinswerk) 제품)

탈크 IT 엑스트라 (Talc IT Extra) 5.3

(독일 프랑크푸르트 소재의 노르베기안 탈크 (Norwegian Talc) 제품)

바이페록스 (Bayferrox) (등록상표) 318 M 42.3

플래팅제 OK 412 5.3

(독일 프랑크푸르트 소재의 데구싸 (Degussa) 제품)

증류수 71.5

**합계 308.5**

실시예 1의 가교결합제 34.3

(NCO/OH 비율: 1.5)

**수성 래커 342.8**

이 코팅물을 3 bar의 기압에서 1.4 mm 노즐을 통해 플라스틱 타일 (바이블랜드 (Bayblend) T 65 MN 상에 분무하고, 80°C에서 45분 및 100°C에서 45 분 동안 건조시켰다.

### 코팅물의 평가

상기 소건된 (80°C 내지 100°C) 흑색의 무광택 코팅물은 문지를 때의 촉감이 좋았고 (특별한 촉각성), 고무같은 효과가 있었다.

흔들림 경도 (pendulum hardness), 용매에 대한 저항성 및 마찰시험기 (Crockmeter) 시험에서는 물 중에 분산된 비차단된 폴리이소시아네이트를 함유하는 2-성분계의 경우와 비교할 때 양호한 수치를 나타냈다. .

### 실시예 5 (본 발명)

본 가교결합제의 조성은 실시예 1에 상응했다. 그러나, 안정화제, 즉, 11.8 g (0.05 몰)의 상기 언급한 2 몰 프로필렌 카르보네이트 및 1 몰 히드라진의 부가물 ( $M = 236$ ), 및 3.7 g의 티누빈 770 DF (등록상표) (시바 스페셜리티 제품) 및 5.2 g 이소부탄올도 첨가했다.

본 가교결합제의 특성은 다음과 같았다:

516.7 g (0.95 g당량) 차단된 NCO기

고형분 함량: 75 중량%

차단된 NCO 함량: 7.7 중량%

(차단된) NCO 당량: 545 g

### 실시예 6 (본 발명)

실시예 1 및 5의 가교결합제를 사용한 투명한 수성 바니쉬의 제조를 기술한다. 이 투명한 바니쉬들을 사용하여 과도한 소건으로 유발된 황변 정도를 비교했다.

코팅물 1	실시예 1의 가교결합제 525 g	바이히드롤 (등록상표) VP LS 2058*) 850 g
코팅물 2	실시예 5의 가교결합제 545 g	바이히드롤 (등록상표) VP LS 2058*) 850 g

\*) 바이히드롤 (등록상표) VP LS 2058 (바이엘 아게 제품)은 애기리를 함유하는 PES-PAC 분산물로 주로 물 및 소량의 부틸 글리콜에 분산되어 있다. 이 시판 물질의 OH 함량은 2%이며, OH 당량은 850 g이다.

상기 기재한 바와 같이, 유리 막대를 사용하여 가교결합제 및 OH 수지를 NCO : OH = 1 : 1의 당량비로 혼합하여 투명한 바니쉬를 제조했다. 약 15분 동안 통풍시킨 후에는 상기 코팅물이 작동가능했다.

실온에서 공기압 분무 총 (노즐 1.4 mm, 분무압 2.5 bar)을 사용하고, 실온에서 3분 동안 통풍시키고, 100°C에서 30분 동안 소건시켜 투명한 바니쉬 필름 (건조 필름의 두께: 40 내지 50  $\mu\text{m}$ )을 유리 플레이트 상에 생성했다. 시랩 (CieLab) 방법을 사용하여 b 값 (황변 값)을 측정했다. 그 다음, 투명한 바니쉬 필름을 160°C에서 30분 동안 과도하게 소건시켜 b 값을 한번 더 측정했다. 이 b 값들 사이의 차, 즉,  $\Delta b$  값은 상기 코팅물의 과도한 소건에 대한 저항성의 척도이다.

100°C에서 30분, 및 160°C에서 30분에 시랩 방법을 사용하여 측정한  $\Delta b$  값은 코팅물 1의 경우 2.1이고 코팅물 2의 경우 0.7이었다.

안정화된 가교결합제를 더 많이 함유하는 코팅물 2의  $\Delta b$  값이 코팅물 1의  $\Delta b$  값보다 낮은 0.7로 나타난 점으로 볼 때, 과도한 소건 조건하에서, 코팅물 2는 코팅물 1의 황변 정도보다 크게 감소함을 알 수 있었다.

## 실시예 7 (본 발명)

본 실시예는 데스모더 (등록상표) W 기재의 본 발명에 따른 가교결합제의 제조 및 투명한 수성 코팅 조성물 제형화를 기재했고, 이의 코팅 성질을 기재했다.

### a) 가교결합제

#### 출발 성분

246.0 g (1.0 g당량) 부틸 디글리콜 아세테이트 중 80% 데스모더 (등록상표) W 용액 기재의 부분적으로 삼량체화된 폴리이소시아네이트 (NCO 함량 17.1 중량%)<sup>1)</sup>

160.0 g (1.0 g당량) 디에틸 말로네이트 (MDE)

3.0 g - Na 메틸레이트 용액 (메탄올 중 30%)

8.5 g (0.1 g당량) 3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥실아민

(IPDA)

3.0 g (0.1 g당량) 파라포름알데히드

3.7 g - 티누빈 (등록상표) 770 DF<sup>2)</sup>

7.5 g - 히드라진 부가물<sup>3)</sup>

78.5 g - 부틸 글리콜 아세테이트 (BDGA)

39.3 g - 이소부탄올 (IB)

39.3 g - N-메틸피롤리돈 (NMP)

11.7 g - 디부틸 포스페이트 (DPP)

### 601.0 g (1.0 g당량) 차단된 NCO기

고형분 함량의 계산치: 약 65%

23°C에서의 점도: 약 9800 mPas

pH 값: 약 5.3

투명한, 거의 무색인 용액: 하젠 60 내지 80

차단된 NCO 함량의 계산치: 7.0 중량%

1) 15.0 g당량 테스모더 (등록상표) W = 1965.0 g NCO 함량: 32.06%

5.25 g당량 85 내지 95°C에서 n-부탄올 중의 10% 트리톤 (Triton) B 용액을 사용한 삼량체화물

9.75 g당량 NCO기 = 1965.0 g NCO 함량: 20.8% (측정치)

BDGA (80%) = 491.3 g

9.75 g당량 NCO기 = 2456.3 g NCO 함량: 17.1% (측정치)

1.0 g당량 부분적으로 삼량체화된 테스모더 (등록상표) W = 246.0 g

테스모더 (등록상표) W의 삼량체화 (이소시아누레이트 형성)는 통상적인 단계를 통해 수행했다: 진공을 걸고, 용해된 CO<sub>2</sub>를 제거했다; 삼량체화 반응이 발열성으로 개시될 때까지, 상기 혼합물을 교반하면서 약 80°C로 가열하여 촉매 용액을 적가한 다음, 일정한 시간 간격으로 촉매 용액을 첨가하면서 상기 반응물을 85 내지 95°C로 유지시켰다 - 이 반응은 약 5시간에 걸쳐 8 내지 12 ml의 촉매 용액을 소모했음 - 요구되는 NCO 함량에 도달하면, 상기 혼합물을 BDGA로 회석하여 반응을 종결시켰다.

2) 시바 스페셜리티의 제품 구입 가능

3) 이것은 2 몰 프로필렌 카르보네이트 (102) 및 1 몰 히드라진 수화물 (50)의 반응 생성물 (예를 들면, 이 출발 물질들을 톨루엔 중에서 환류시키고 톤루엔을 중류제거하고 물을 수화시켜 생성)이며, 분자량이 236인 무색 오일이다.

### 제조 방법 (차단된 이소시아네이트의 제조 방법)

차단 공정을 위해, 부분적으로 삼량체화된 테스모더 (등록상표) W를 2/3의 양의 디에틸 말로네이트와 교반하고, 이 혼합물을 약 50°C로 예열했다. 남아있는 1/3의 디에틸 말로네이트를 3.2 g의 Na 메틸레이트 용액과 혼합하여 촉매 혼합물을 형성했다. 이 촉매 혼합물을 조금씩 도입하여 온도가 70 내지 75°C로 증가되었다. 촉매 첨가가 완결된 후, 70°C에서 5시간 더 계속 교반했다. 그 후, 상기 혼합물의 NCO 함량은 여전히 0.3 내지 0.8%였다. 이것을 BDGA로 회석하고, 남아있는 NCO기를 IPDA와 함께 혼입했다. NCO 함량은 전혀 검출할 수 없었다. 50°C에서 투명한 용액의 파라포름알데히드, 0.3 g의 Na 메틸레이트 용액 및 IB를 첨가한 다음, 이 혼합물을 50°C에서 2시간 동안 교반했다.

그 다음, 티누빈 (등록상표) 770 DF, 히드라진 부가물 및 NMP 용액을 첨가한 후에 50°C에서 1시간 동안 교반했다. 종결 시에 DBP를 첨가하고, 50°C에서 5시간 동안 교반했다. 보관에 안정하고, 가스 ( $\text{CO}_2$ ) 방출이 없으며, 상기 기술한 특성을 갖는 말론산 에스테르-차단된 폴리이소시아네이트 용액을 수득했다.

#### b) 투명한 코팅물 형성

##### 중량부

46.00 (0.054 g당량) 바이히드롤 (등록상표) VP LS 2058 (물 중 42%)

OH 함량: 850 g (실시예 6 참고)

0.27 비크 346

0.49 비크 380

0.17 (0.053 g당량) 실시예 7a에 따른 가교결합제

21.17 물

100.0 총 코팅 조성물

##### 코팅 조성물(%):

결합제: 약 40.0

물: 약 49.0

유기 용매: 약 10.0

첨가제: 약 1.0

100.0

상기 코팅 조성물은 40°C에서 5일간의 보관에 안정했다.

##### 코팅물 테이타:

NCO/OH 비율: 1.0

유출 시간 (DIN 4 컵): 약 30 초

pH 값: 약 7.5

##### 제조 방법 및 가공 방법에 대한 상세한 설명:

상기 성분들을 용해기 중에서 상기 언급한 순서에 따라 분산시키고, 실시예 4에 기재한 바와 같이, 플라스틱 판 상으로 분무하고, 90°C에서 30분/100°C에서 30 분 동안 건조시켰다.

#### b) 코팅물의 성질

##### 용매 저항성

크실렌/메톡시프로필 아세테이트/에틸 아세테이트/아세톤에 1분 동안 노출시킨 후 [0 = 미변화, 5 = 코팅이 벗겨짐] 30분, 90°C 0024

30분, 100°C 0002

쾨닉 (Koenig) 흔들림 경도 [초] 30분, 90°C 132

30분, 100°C 156

필름 코팅물의 외관 [가시적 평가] 양호

### 실시예 8 (비교)

두라네이트 (Duranate) (등록상표) N1F-K (아사히/제이 (Asahi/J) 제품)는 디에틸 말로네이트로 차단된 HDI 삼량체이다. 이는 용매로서 톨루엔, 에틸 아세테이트 및 n-부탄올을 함유한다.

실시예 1 및 7의 본 발명에 따른 가교결합제와는 반대로, 유사한 방식으로 수성 코팅 조성물을 형성하도록 두라네이트 (등록상표) MF-K를 제형화할 수 없었다. 또한, 이 가교 결합제는 보관에 안정하지 않아, 40°C에서 기체 ( $\text{CO}_2$ )가 매우 심하게 발생한 후, 투명해졌다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

지방족 폴리이소시아네이트 및(또는) 지환족 폴리이소시아네이트의 NCO기 100 당량%,

CH-산 에스테르 차단제 80 내지 95 당량%,

지방족/지환족 디아민의  $\text{NH}_2$ 기 5 내지 20 당량%, 및

혼입된 형태의 포름알데히드 5 내지 40 몰%

를 함유하는, 용매 (혼합물) 중에 용해된 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제.

#### 청구항 2.

용매-함유 상 및 수성 상 둘다로부터 제조된 코팅물로서, 제1항의 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제를 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 코팅물.