

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2002-7006997	(65) 공개번호	10-2002-0070987
(22) 출원일자	2002년05월31일	(43) 공개일자	2002년09월11일
번역문 제출일자	2002년05월31일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/011724	(87) 국제공개번호	WO 2001/40347
국제출원일자	2000년11월24일	국제공개일자	2001년06월07일

(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, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 캐나다, 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, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 크로아티아, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 감비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 19958170.3 1999년12월02일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 액티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 라스,한스-조세프
독일50733쾰른나미비아스트라쎄34

브람,마르틴
독일51519오덴탈퀴헨베르거스트라쎄67

할파프, 라인하르트
독일 51519 오덴탈 인데르 헬트샤이트 6

(74) 대리인

장수길
김영

심사관 : 이상우

(54) 고기능성 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물**요약**

본 발명은 폴리에테르-개질된 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물, 그의 제조방법 및 이 폴리이소시아네이트 혼합물을 폴리우레탄 플라스틱 제조에서 출발 성분으로 사용하는 용도에 관한 것이다.

색인어

폴리에테르, 수분산성, 폴리이소시아네이트, 알로파네이트, 폴리우레탄

명세서

본 발명은 폴리에테르로 개질된 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물, 이를 제조하는 방법 및 이를 폴리우레탄 플라스틱의 제조에서 출발성분으로 사용하는 용도, 특히 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 기를 갖는 수용성 또는 수분산성 래커 결합제 또는 결합제 성분을 위한 가교제로 사용하는 용도에 관한 것이다.

환경에 대한 관심이 커져감에 따라, 근래에 들어 수분산성 폴리이소시아네이트는 다양한 분야에서 중요하게 취급되고 있다.

수분산성 폴리이소시아네이트는 현재 물로 희석가능한 2액형 폴리우레탄(2C PUR) 래커의 가교제 성분으로서 중요한 역할을 한다. 이들은 수성 폴리올 분산액과 함께 사용되면, 실온에서 경화되어, 내용매성 및 내약품성 또는 기계적 하중-지지용량이 이전의 래커에 비해 전혀 뒤떨어지지 않는 고품질 도막을 형성하는 무용매 래커 시스템을 형성한다(예를 들면 EP-A-0 358 979, EP-A-0 469 389, EP-A-0 496 210, EP-A-0 542 105, EP-A-0 543 228, EP-A-0 562 282, EP-A-0 562 436, EP-A-0 583 728, DE-A-4 129 951, DE-A-4 226 242, DE-A-4 226 243 또는 DE-A-4 226 270을 참조).

또한, 수분산성 폴리이소시아네이트 제제는 수성 분산액형 접착제를 위한 첨가제로서도 중요하다. 예를 들면 수분산성 폴리이소시아네이트는 이질적인 물질들간의 접착결합의 내열성 및 내수성을 현저하게 개선시킬 수 있다(예를 들면 EP-A-0 061 628 및 EP-A-0 206 059를 참조).

수분산성 폴리이소시아네이트는, 직물 후가공에서(EP-A-0 560 161 또는 WO 95/30045) 또는 직물용 무(無)-포름알데히드 날염 염료에서(EP-A-0 571 867 또는 DE-A-19 533 218) 수성 분산액을 위한 가교제 성분으로서 사용하거나, 종이의 습윤강도강화제로서 사용하기에도 적합하다(EP-A-0 564 912, EP-O 582 166, EP-A-0 707 113, WO 96/20309 및 WO 97/04169).

실제로, 폴리에테르에 의해 친수성으로 개질된 비이온성 폴리이소시아네이트는 이러한 분야에서 유용하다. 이러한 수분산성 폴리이소시아네이트의 제조방법은 많은 특허문헌에 기술되어 있다.

DE-A-2 415 435의 교시에 따르면, 유기, 특히 방향족 폴리이소시아네이트와, 에틸렌-옥사이드 단위를 5개 이상 포함하는 폴리에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르로부터 형성된 우레탄은, 예를 들어 GB-A-1 444 933 및 DE-A-2 908 844에 기술된 바와 같이, 방향족 폴리이소시아네이트의 안정한 수성 유화액을 형성하게 해 주는 계면활성 성분을 구성한다.

알킬렌 옥사이드 폴리에테르에 의해 친수성으로 개질된 방향족 폴리이소시아네이트는 EP-A-0 061 628 및 EP-A-0 095 594에도 공지되어 있다. 이러한 물질은 수성 유화액 형태일 때는 특히 접착제 분야에서 사용된다.

지방족(또는 지환족) 폴리이소시아네이트의 수분산성 제제는 EP-A-0 206 059의 발명이기도 하다. 이것은 에틸렌-옥사이드 단위를 10개 이상 포함하는 하나 이상의 폴리에테르쇄로 구성된 1가 또는 다가 폴리알킬렌 옥사이드 알콜과 폴리이소시아네이트로부터 형성된 생성물을 함유하며, 수성 접착제용 유화제로서 사용된다.

EP-0 516 277에는 3차(tertiary)-결합된 이소시아네이트기를 포함하는 특수 폴리이소시아네이트를 1가 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르로 친수성화시키는 것이 기술되어 있으며, 이렇게 얻은 생성물을 수성 도료용 가교제 성분으로 사용하는 용도가 기술되어 있다.

EP-A-0 540 985 및 US-A-5 200 489에 기술된, 지방족 및(또는) 지환족 래커 폴리이소시아네이트와, 통계학상 평균적으로, 에틸렌-옥사이드 단위를 10개 미만 포함하는 단쇄 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 알콜과의 우레탄화 반응에 의해 생성된 폴리이소시아네이트 혼합물은 고급 내광성 래커로서 특히 가치를 인정받고 있다.

EP-A-0 645 410 및 EP-A-0 680 983에 공지된, 목재 및 가구용 수성도료를 위한 가교제로서 사용되는, 2,4(6)-디이소시아네이토톨루엔(TDI) 또는 TDI와 1,6-디이소시아네이토헥산(HDI)의 혼합물을 기재로 하는 수분산성 폴리이소시아네이트도, 폴리이소시아네이트와 1작용성 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 알콜로부터 형성된 우레탄을 친수성 성분으로서 함유한다.

폴리에테르 우레탄을 함유하는 순수한 비이온성 친수성 폴리이소시아네이트 외에도, 유화성을 향상시키거나 특수 효과를 내기 위해서, 이온성 기, 예를 들면 설포네이트기(예를 들면 EP-A-0 703 255를 참조) 또는 아미노 또는 암모늄기(예를 들면 EP-A-0 582 166 및 EP-A-0 707 113을 참조)를 포함하는 폴리에테르-개질된 수분산성 폴리이소시아네이트 기술되어 있다. 이러한 이온성/비이온성-개질된 폴리이소시아네이트는 래커용으로는 대체로 덜 적합하다. 이것은 바람직하게는 환경친화적인 직물 후가공 또는 종이의 습윤강도강화에 사용된다.

폴리에테르 우레탄-개질된 기준의 수분산성 폴리이소시아네이트가 매우 넓은 범위의 분야에서 널리 그 시장성을 인정받고 있음에도 불구하고, 이들은 근본적으로 많은 단점을 갖고 있다.

고분자량 폴리에테르 알콜(예를 들면 평균분자량이 약 700 이상인 순수한 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르)로부터 제조된 수분산성 폴리이소시아네이트는, 분산시 매우 높은 최대점도를 극복해야 하기 때문에, 종종 상당한 전단력의 도움을 받아야만(예를 들면 고속 교반기를 사용) 수성 매질에 균질하게 분산될 수 있다. 또한, 이러한 생성물은, 특히 침강되지 않는 안정한 미립자 분산액을 얻기 위해 높은 유화제 함량이 필요한 경우, 종종 결정화되는 경향이 있다.

한편으로는, 쇄 길이가 보다 짧은 폴리에테르를 사용하면, 친수성이 높은 경우(즉 에틸렌-옥사이드 단위 함량이 높은 경우)에서조차도 수동으로도 매우 쉽게 물중에 교반되어서 결정화되는 경향이 전혀 없는 안정한 분산액을 형성할 수 있는 수분산성 폴리이소시아네이트를 얻을 수 있다. 그러나, 이 때 사용되는 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르는 분자량이 비교적 작기 때문에, 친수성이 높아질수록 이소시아네이트기의 함량과 평균 이소시아네이트 작용기 수(functionality) 둘 다가 꾸준히 감소한다. 그러나, 실제로 전술된 대부분의 용도(예를 들면 래커 및 도료용 가교제 성분으로서의 용도)에서는, 높은 NCO 함량 및 가능한 한 높은 작용기 수를 갖는, 특히 미립자 형태로 유화되는 고-친수성 폴리이소시아네이트가 필요하다.

DE-A-19 822 891에서는 최초로, 전술된 단점을 갖지 않는 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물의 제조방법이 기술되었다. 여기서는, 주로 NCO/OH 반응에 의해 형성된 우레탄기의 60몰% 이상, 바람직하게는 80몰% 이상, 특히 바람직하게는 90몰% 이상이 계속 반응하여 알로파네이트기를 형성하는 알로파네이트화 조건하에서, 1작용성 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 알콜을 사용하여 둘 이상의 디이소시아네이트 분자로 이루어진 저(함량)-단량체 폴리이소시아네이트를 개질한다. 이렇게 얻은 폴리이소시아네이트 혼합물은 알로파네이트 전환률이 60% 이상이며, 폴리에테르쇄가 우레탄 결합을 통해 폴리이소시아네이트에 결합된, 유사한 구조를 갖는 폴리에테르 알콜을 사용하여 제조한 수분산성 폴리이소시아네이트에 비해서, 친수성이 확실히 더 낮은데도, 더 미세한 입자 형태로 훨씬 더 쉽게 수성 시스템중에 교반될 수 있다. 이 폴리이소시아네이트 혼합물을, 폴리에테르쇄를 함유하고 수분산성이 동일하거나 더 우수하기까지 한, 이전에 공지된 폴리이소시아네이트 혼합물과 비교해 보면, 이들은 이소시아네이트기 함량이 보다 높고 작용기 수가 보다 높다는 점에서 확연히 구분된다.

알로파네이트화 조건하에서 둘 이상의 디이소시아네이트 분자로 이루어진 저-단량체 폴리이소시아네이트와 1작용성 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 알콜로부터 제조된 폴리이소시아네이트 혼합물은, DE-A-19 822 891에 기술된 폴리에테르 알로파네이트에 비해서, 알로파네이트 전환률이 60%가 되기 전에 알로파네이트 반응이 종결될 경우, 확실히 개선된 수분산성을 갖는다. 이렇게 해서 얻은 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물은 추가로 개선된 분산성을 가질 뿐만 아니라 동시에 보다 높은 NCO 함량이라는 장점을 가지기 때문에, 친수성 폴리이소시아네이트의 전술된 모든 용도, 특히 폴리우레탄 플라스틱의 제조에서 출발성분으로서의 용도, 및 그 무엇보다도 도료시스템에 있어서 수성 결합제 또는 결합제 성분을 위한 가교제로서 적합하다.

알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 제조방법을 특허청구대상으로 하는 몇몇 특허문현, 예를 들면 EP-A-0 000 194, EP-A-0 303 150, EP-A-0 682 012, US-A-5 380 792 또는 US-A-5 086 175에서는, 상기 생성물의 제조에 사용가능한 알콜성 출발 화합물로서 통상적인 폴리에테르 알콜이 언급되어 있고, 이 외에도 EP-A-0 000 194, EP-A-0 303 150 및 EP-A-0 682 012에는 적합한 출발 이소시아네이트로서 작용기 수가 2보다 큰 폴리이소시아네이트(예를 들면 HDI 또는 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산(IPDI)의 삼량화물)가 다수 열거되어 있지만, 이 특허문현들중 어떤 것에서도, 알로파네이트 전환률이 20 내지 59%가 되는 알로파네이트화 조건하에서, 1작용성 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 알콜로써 저-단량체 폴리이소시아네이트를 개질시켜 얻은 생성물이, 당해 분야에 공지된 우레탄화 반응 또는 DE-A-19 822 891에 기술된 방법으로 제조된 동일한 조성의 폴리이소시아네이트 혼합물에 비해, 훨씬 더 쉽게 더 미세한 입자 형태로서 물에 교반되어 안정한 유화액을 형성할 수 있다는 것에 대한 구체적인 설명이 없다.

본 발명은 (a) 평균 이소시아네이트 작용기 수가 2.0 이상이고, (b) 이소시아네이트기(NCO, 분자량 42) 함량이 5.0 내지 25.0 중량%이고, (c) 폴리에테르쇄내에 결합된 에틸렌-옥사이드(C_2H_4O , 분자량 44) 단위의 함량이 2 내지 50 중량%이고, 상기 폴리에테르쇄는 에틸렌-옥사이드 단위를 통계학상 평균적으로 5 내지 35개 함유하며, 이 폴리에테르쇄의 20 내지 59몰%는 각각 둘 이상의 디이소시아네이트로부터 합성된 두 개의 폴리이소시아네이트 분자에 알로파네이트기를 통해 결합되어 있음을 특징으로 하는, 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족 디이소시아네이트-기재의 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물을 제공한다.

본 발명은 또한 (A) (평균) NCO 작용기 수가 2.0 내지 5.0이고, 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족 결합된 이소시아네이트기(NCO, 분자량 42)의 함량이 8.0 내지 27.0 중량%이고 디이소시아네이트 단량체의 함량이 1 중량% 미만인 폴리이소시아네이트 성분과 (B) 에틸렌-옥사이드 단위를 통계학상 평균적으로 5 내지 35개 포함하는 1가 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜을 서로 반응시키되, NCO/OH 당량비를 6:1 내지 400:1로 유지하여, 주로 NCO/OH 반응에 의해 형성된 우레탄기의 20 내지 59%가 계속 반응하여 알로파네이트기를 형성하도록 하고, 상기 출발 화합물들의 종류 및 양적 비율을, 완성되는 생성물이 전술된 (a) 내지 (c)의 조건에 부합되도록 선택함을 특징으로 하는 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 또한 이러한 폴리이소시아네이트 혼합물을 폴리우레탄 플라스틱의 제조에서 출발성분으로서 사용하는 용도를 제공한다.

끝으로, 본 발명은 또한 이러한 폴리이소시아네이트 혼합물을, 수용성 또는 수분산성 래커 결합제 또는 래커 결합제 성분을 기재로 하는 수성도료로 도막을 만드는 과정에 있어서, 이러한 결합제 또는 결합제 성분을 위한 가교제로서 사용하는 용도를 제공한다.

본 발명의 공정에서 사용되는 성분(A)은 (평균)NCO 작용기 수가 2.0 내지 5.0, 바람직하게는 2.3 내지 4.5이고, 이소시아네이트기 함량이 8.0 내지 27.0 중량%, 바람직하게는 14.0 내지 24.0 중량%이고, 디이소시아네이트 단량체 함량이 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만이다. 성분(A)은 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족 결합된 이소시아네이트기를 갖는 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트로 이루어져 있다.

성분(A)의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물은, 둘 이상의 단순한 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족 디이소시아네이트를 개질시켜 얻은 우레트디온, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 비우레트, 이미노-옥사디아진디온 및(또는) 옥사디아진트리온 구조를 갖는 임의의 폴리이소시아네이트, 예를 들면 문헌[J.Prakt.Chem.336(1994) 185-200], DE-A-1 670 666, DE-A-1 954 093, DE-A-2 414 413, DE-A-2 452 532, DE-A-2 641 380, DE-A-3 700 209, DE-A-3 900 053, DE-A-3 928 503, EP-A-0 336 205, EP-A-0 339 396 및 EP-A-0 798 299에 기술된 것들이다.

이러한 폴리이소시아네이트를 제조하는데 적합한 디이소시아네이트는, 포스겐화 반응 또는 무(無)-포스겐 반응(예를 들면 우레탄의 열분해)에 의해 얻어진, 분자량이 140 내지 400인, 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족 결합된 이소시아네이트기를 갖는 임의의 디이소시아네이트이며, 그 예를 들면 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)이소시아네이토메틸시클로헥산, 비스-(이소시아네이토메틸)-노르보르난, 1,3- 및 1,4-비스-(2-이소시아네이토-프로프-2-일)-벤젠(TMXDI), 2,4- 및 2,6-디이소시아네이톤틀루엔(TDI), 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 1,5-디이소시아네이토나프탈렌 또는 이들의 임의의 혼합물이다.

출발성분(A)은 전적으로 지방족 및(또는) 지환족 결합된 이소시아네이트기를 갖는 전술된 유형의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물인 것이 바람직하다.

특히 바람직한 출발성분(A)은 HDI, IPDI 및(또는) 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄을 기재로 하는 이소시아누레이트 구조를 갖는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이다.

성분(B)은 에틸렌-옥사이드 단위를 분자당, 통계학상 평균적으로 5 내지 35개, 바람직하게는 7 내지 30개 포함하는 1가 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜이며, 적합한 출발성분의 알콕시화와 같은 공지된 방법으로 제조될 수 있다(예를 들면 문헌[Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 4 Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim, pp 31-38]을 참조).

본 발명의 방법에서 사용되는 폴리에테르 알콜(B)을 제조하는데 적합한 출발성분의 예로는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 2차 부탄올, 이성질형 펜탄올, 헥산올, 옥탄올, 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질형 메틸시클로헥산올, 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라하이드로푸르푸릴 알콜과 같은 포화 모노알콜; 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레익 알콜과 같은 불포화 알콜, 페놀, 이성질형 크레졸 또는 메톡시페놀과 같은 방향족 알콜, 벤질 알콜, 아니식 알콜 또는 신나밀 알콜과 같은 아르지방족 알콜; 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디이소부틸아민, 비스-(2-에틸헥실)-아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 헤테로사이클릭 2차 아민(예를 들면 모르폴린, 피롤리돈, 피페리딘 또는 1H-피라졸)과 같은 2차 모노아민을 들 수 있다.

바람직한 출발성분은 탄소원자를 4개 이하 갖는 포화 모노알콜이다. 특히 바람직한 출발성분은 메탄올이다.

알콕시화 반응에 적합한 알킬렌 옥사이드는 특히 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드인데, 이들을 알콕시화 반응에서 임의의 순서로 또는 혼합물의 형태로 사용할 수 있다.

폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜(B)은, 전체 알킬렌-옥사이드 단위중 에틸렌-옥사이드 단위를 30몰% 이상, 바람직하게는 40몰% 이상의 비율로 함유하는, 순수한 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 또는 혼합 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르의 알콜이다.

본 발명의 공정에 사용되는 출발성분(B)은 바람직하게는 에틸렌-옥사이드 단위를 통계학상 평균적으로 7 내지 30개, 특히 바람직하게는 7 내지 25개 포함하는 순수한 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 알콜이다.

임의적인, 그러나 덜 바람직한 방법으로는, 전술된 폴리에테르 알콜(B)외에도, 친수성 구조성분으로서 음이온성 또는 양이온성 기(예를 들면 카복실레이트, 설포네이트 또는 암모늄)를 갖는, 이소시아네이트와 반응할 수 있는 추가의 화합물을 소량으로 사용할 수 있다.

본 발명의 방법을 수행하는데 있어서, 40 내지 180°C, 바람직하게는 50 내지 150°C에서, NCO/OH 당량비를 6:1 내지 400:1, 바람직하게는 8:1 내지 140:1로 유지하여, 주로 NCO/OH 반응에 의해 형성된 우레탄기의 20 내지 59몰%, 바람직하게는 25 내지 59몰%, 특히 바람직하게는 30 내지 59몰%가 계속 반응하여 알로파네이트기를 형성하도록 하는 방식으로, 출발성분(A) 및 (B)을 서로 반응시킨다.

알로파네이트화 반응을 촉진시키기 위해, 임의적으로 적합한 촉매를 사용할 수도 있다. 통상적인 공지된 알로파네이트화 촉매, 예를 들면 GB-A-0 994 890에 기술된 유형의 금속 카복실레이트, 금속 퀼레이트 또는 3차 아민, US-A-3 769 318에 기술된 유형의 알킬화제, 또는 EP-A-0 000 194에 예시된 것과 같은 강산을 사용할 수 있다.

적합한 알로파네이트화 촉매는 특히 아연 화합물, 예를 들면 아연(II) 스테아레이트, 아연(II)-n-옥타노에이트, 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트, 아연(II) 나프테네이트 또는 아연(II) 아세틸아세토네이트, 주석 화합물, 예를 들면 틴(II)-n-옥타노에이트, 틴(II)-2-에틸-1-헥사노에이트, 틴(II) 라우레이트, 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디클로라이드, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디밀레이트 또는 디옥틸틴 디아세테이트, 알루미늄 트리(에틸아세토아세테이트), 아이언(III) 클로라이드, 포타슘 옥토에이트, 망간 화합물, 코발트 화합물 또는 니켈 화합물 뿐만 아니라, 강산, 예를 들면 트리플루오로아세트산, 황산, 염화수소, 브롬화수소, 인산 또는 과염소산, 또는 이들의 임의의 혼합물이다.

본 발명의 방법에서, 덜 바람직하지만 사용가능한 촉매는 알로파네이트화 반응을 촉진시킬 뿐만 아니라, 이소시아누레이트 형성 반응에서 이소시아네이트기의 삼량화도 촉진시킬 수 있는 화합물이다. 이러한 화합물은 예를 들면 EP-A-0 649 866의 4페이지 7번째 줄 내지 5페이지 15번째 줄에 기재되어 있다.

본 발명의 방법에 적합한 바람직한 촉매는 전술된 유형의 아연 화합물이다. 특히 바람직한 것은 아연(II)-n-옥타노에이트, 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트 및(또는) 아연(II) 스테아레이트이다.

본 발명의 방법에서 촉매가 사용된다면, 그 양은 반응물의 총중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 1 중량%이다.

임의적인 방법으로 반응혼합물에 촉매를 첨가할 수 있다. 따라서, 예를 들면 실제 전환이 개시되기 전에 임의적으로 폴리이소시아네이트 성분(A) 및(또는) 폴리에테르 성분(B)과 촉매를 혼합할 수 있다. 이와 유사한 방법으로는, 우레탄화 반응 도중 임의의 시점에서, 또는 2단계 반응인 경우, 우레탄화 반응 이후에, 즉 NCO 함량이 이소시아네이트기와 히드록시기가 완전히 전환될 때의 이론적 수치와 일치할 때, 반응혼합물과 촉매를 혼합할 수 있다.

본 발명의 방법에서는, 예를 들면 NCO 함량을 적정분석함으로써 반응의 진행을 추적할 수 있다. NCO 함량이 일정 수준으로 달성되면, 바람직하게는 폴리에테르 알콜과 폴리이소시아네이트로부터 형성된 우레탄기가 알로파네이트기로 전환되는 %(NCO 함량으로부터 계산될 수 있음)인, 반응 혼합물의 알로파네이트 전환률(%)이 25 내지 59%, 특히 바람직하게는 30 내지 59%가 되면, 반응이 종결된 것이다. 순수한 열반응인 경우, 예를 들면 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키는 방법으로 반응을 중단시킬 수 있다. 그러나 전술된 유형의 알로파네이트화 촉매를 사용하는 바람직한 경우, 일반적으로는 적합한 촉매독(catalyst poison), 예를 들면 벤조일 클로라이드 또는 이소프탈로일 디클로라이드와 같은 산 클로라이드를 첨가함으로써 전환 반응을 중단시킨다.

다른 한편으로, 본 발명의 방법에서는, 전술된 조건을 충족하는 범위내에서, 완성되는 폴리이소시아네이트 혼합물이 전술된 (a) 내지 (c)의 조건에 부합하도록 출발성분의 유형 및 양적 비율을 선택한다. 다시 말하자면, (a) 평균 NCO 작용기 수가 바람직하게는 2.2 내지 9.0, 특히 바람직하게는 2.5 내지 5.4이고, (b) NCO 함량이 바람직하게는 6.0 내지 23.0 중량%, 특히 바람직하게는 8.5 내지 22.0 중량%이고, (c) 폴리에테르쇄 내에 결합된 에틸렌-옥사이드의 함량이 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 7 내지 25 중량%인 생성물이 얻어지도록 출발성분의 유형 및 양적 비율을 선택한다는 것이다.

본 발명의 방법에서 생성물의 NCO 작용기 수는 다음 수학식에 따라 출발성분의 유형 및 작용기 수로부터 계산될 수 있다:

$$\Sigma \text{ equiv. NCO} - \Sigma (1 + x) \cdot \text{mol OH}$$

$$F = \frac{\Sigma \text{ equiv. NCO} - \Sigma (1 + x) \cdot \text{mol OH}}{\Sigma (\text{equiv. NCO} / f_{\text{NCO}}) + \Sigma \text{ mol OH} - \Sigma (1 + x) \cdot \text{mol OH}}$$

상기 식에서, equiv. NCO는 NCO 당량을, mol OH는 OH 몰수를 의미하고, x는 본 발명의 방법에서 알로파네이트기로 전환되는 우레탄기의 비율이다. 출발 폴리이소시아네이트(A)의 NCO 작용기 수(f_{NCO})는, NCO 함량과 분자량(예를 들면 겔투과크로마토그래피(GPC) 또는 증기압 삼투법(vapour-pressure osmosis)으로 계산됨)으로부터 계산될 수 있다.

본 발명에 따른 방법을 임의적으로는 이소시아네이트기에 대해 무반응성인 적합한 용매중에서 수행할 수 있다. 적합한 용매는 예를 들면 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 또는 에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 1-메톡시프로필-2-아세테이트, 3-메톡시-n-부틸 아세테이트, 아세톤, 2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 시클로헥사논, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 백유(white spirit), 보다 많이 치환된 방향족 화합물, 예를 들면 솔벤트나프타(Solventnaphtha, 등록상표), 솔베소(Solvesso, 등록상표), 쉘솔(Shellsol, 등록상표), 이소파(Isopar, 등록상표), 나파(Nappar, 등록상표) 및 디아졸(Diasol, 등록상표)라는 상표로 판매되는 제품들, 탄산 에스테르, 예를 들면 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 1,2-에틸렌 카보네이트 및 1,2-프로필렌 카보네이트, 락톤, 예를 들면 β -프로피오락톤, γ -부티로락톤, ε -카프로락톤 및 ε -메틸카프로락톤 같은 통상적인 래커용 용매 뿐만 아니라, 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트 및 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트, N-메틸카프로락탐과 같은 용매 및 이들의 임의의 혼합물이다.

전술된 조성을 갖는, 투명한, 실제로는 무색인, 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 높은 전단력의 도움을 받지 않고서 단지 교반만으로도 물에 용이하게 분산될 수 있기 때문에, 동일한 조성 및 분자량 분포를 갖는 폴리에테르 알콜과의 우레탄화 반응에 의해 개질된 기존 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물보다 훨씬 더 적은 에틸렌-옥사이드 단위만으로도, 침강되지 않는 안정한 수성 분산액을 형성할 수 있다. 본 발명의 방법을 사용하면, 폴리에테르 우레탄을 함유하는 기존의 폴리이소시아네이트 혼합물에 비해 쉽게 결정화되지 않는 안정한 상태를 유지하며, 물에 대한 분산성이 동일하거나 오히려 더 높고, 이소시아네이트기 함량이 더 높고 작용기 수가 더 높은, 고-친수성 폴리이소시아네이트를 제조할 수 있다. 알로파네이트 전환률이 60% 이상인, DE-A-19 822 891에 기술된, 알로파네이트-개질된 폴리이소시아네이트 혼합물을 이와 폴리에테르 함량이 동일한 본 발명의 생성물과 비교해보면, 본 발명의 생성물은 분산성이 향상되었다는 것 말고도 더 높은 NCO 함량과 관련된 장점을 갖는다.

낮은 에틸렌-옥사이드 함량으로도 달성되는 탁월한 분산성, 높은 NCO 함량 및 높은 작용기 수는 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 혼합물의 장점이며, 이 장점때문에 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 수성 2C PUR 래커 분야에서 경쟁력을 갖게 되는데, 왜냐하면 이러한 혼합물을 사용하면, 내용매성 및 내약품성이 매우 우수하고, 낮은 친수성기 함량으로 인해 특히 내수성이 탁월한, 고도로 가교결합된 도막을 얻을 수가 있기 때문이다.

유화 전에, 친수성으로 개질되지 않은 추가의 폴리이소시아네이트, 특히 전술된 유형의 래커 폴리이소시아네이트를, 본 발명의 방법에 따라 제조된 폴리이소시아네이트 혼합물에 임의적으로 첨가할 수 있다. 이 때 그 양적 비율을 바람직하게는, 전술된 (a) 내지 (c)의 조건에 부합하는, 일반적으로 (i) 본 발명에 따라 친수성으로 개질된 폴리이소시아네이트와 (ii) 예시된 유형의 개질되지 않은 폴리이소시아네이트로 이루어진 폴리이소시아네이트 혼합물을 얻을 수 있게 하는 것으로 선택한다.

이러한 혼합물에 있어서, 본 발명의 생성물은 후속적으로 혼합될 비-친수성 폴리이소시아네이트의 일부를 유화시키는 기능을 한다.

본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 이소시아네이트 중첨가(polyaddition) 반응에 의한 폴리우레탄 플라스틱 제조에 있어서 중요한 출발성분이다.

이를 위해서, 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물을 바람직하게는, 수-분산된 폴리히드록시 화합물과 함께 2성분 수성 시스템으로서 반응할 수 있는 수성 유화액 형태로 사용한다.

본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 특히 바람직하게는, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 기, 특히 알콜성 히드록시기를 갖는 수용성 또는 수분산성 래커 결합제 또는 결합제 성분을 기재로 하는 수성 도료를 사용한 도막 형성에 있어서, 상기 래커 결합제 또는 결합제 성분을 위한 가교제로서 사용된다. 이 가교제를, 임의적으로는 유화된 상태에서, 도료의 가공 전에 임의의 방법으로 단순히 교반하거나 2성분 스프레이건(spray gun)을 사용하여, 결합제 또는 결합제 성분과 혼합한다.

래커 결합제 또는 래커 결합제 성분이란, 예를 들면 물에 용해 또는 분산되고 히드록시기를 포함하는, 특히는 분자량이 1,000 내지 10,000인 폴리아크릴레이트(이것은 가교제인 유기 폴리이소시아네이트와 함께 중요한 2액형 결합제를 구성한다), 또는 물에 분산되고 임의적으로는 우레탄으로 개질되고 히드록시기를 포함하는, 폴리에스테르 화학 및 알키드 수지 화학에 공지된 유형의 폴리에스테르 수지이다. 이론적으로는, 이소시아네이트와 반응할 수 있는 기를 포함하는 모든 수용

성 또는 수분산성 결합제를 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물과 반응시킬 수 있다. 그 예로는 우레탄 또는 우레아 기 내에 활성 수소원자를 갖기 때문에 폴리이소시아네이트와 가교결합할 수 있는 수분산성 폴리우레탄 또는 폴리우레아를 들 수 있다.

본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물을 수성 래커 결합제의 가교제 성분으로서 사용하는 경우, 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물의 사용량은 일반적으로는, NCO기 대 NCO기와 반응할 수 있는 기(특히 알콜성 히드록시기)의 당량비가 0.5:1 내지 2:1이 되게 하는 양이다.

매우 특수한 목적을 달성하기 위해서, 예를 들면 접착을 개선하기 위한 첨가제로서 사용하기 위해서, 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물을 임의적으로는 소량으로 비-작용성 수성 래커 결합제와 혼합할 수 있다.

수성 1액형 PUR 가열건조형(stoving) 도료에 있어서, 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물을 폴리우레탄 화학에 공지된 것과 같은 블로킹제(blocking agent)로 블로킹된 형태로, 전술된 수성 래커 결합제 또는 래커 결합제 성분과 함께 사용할 수도 있음은 물론이다. 적합한 블로킹제는 예를 들면 디에틸 말로네이트, 아세토아세티 에스테르, 아세톤 옥심, 부타논 옥심, ϵ -카프로락탐, 3,5-디메틸피라졸, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸 또는 이들의 임의의 혼합물이다.

본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물을 포함하는 수성 도료를 도포할 하지(undersurface)로서 사용될 수 있는 기재로는 금속, 목재, 유리, 석재, 도자기, 콘크리트, 경질 및 연질 플라스틱, 직물, 가죽 및 종이를 들 수 있는데, 이 기재들 위에는 도료를 도포하기 전에 임의적으로 통상적인 프라이머(primer)를 입힐 수도 있다.

일반적으로, 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물 외에도, 래커 산업에서 통상적인 보조제 및 첨가제, 예를 들면 유동조절제, 착색제, 충진재, 소광제(flatting agent) 또는 유화제를 임의적으로 포함하는 수성 도료는 실온 건조시 이미 우수한 래커 성질을 갖는다.

그러나, 이 수성 도료를 승온에서 강제건조하거나, 260°C 이하의 온도에서 가열건조할 수도 있다.

본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 물에서의 유화성이 뛰어나서 균질한, 특히 미립자 형태로 수성 래커 결합제에 분산될 수 있기 때문에, 이를 수성 폴리우레탄 래커의 가교제 성분으로 사용하면, 광학적 성질이 탁월한, 특히 표면광택, 유동성 및 투명성이 높은 도막을 얻을 수 있다.

본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 수성 2C PUR 래커의 가교제 성분으로서 적합하지만, 그 외에도 수성 분산액형 접착제, 가죽 및 직물용 도료 또는 직물용 날염풀을 위한 가교제, 무(無)-AOX 종이 보조제 또는 광물성 건축자재(예를 들면 콘크리트 또는 모르타르)용 첨가제로서도 매우 적합하다.

다음 실시예를 통해 본 발명을 보다 자세하게 설명할 것이다. "알로파네이트 전환률"이란, 폴리에테르 알콜과 폴리이소시아네이트로부터 형성된 우레탄기가 알로파네이트기로 전환되는 백분율(%) (NCO 함량으로부터 계산될 수 있음)을 말한다. 다른 모든 %는 중량 기준이다.

실시예

실시예 1

NCO 함량이 21.7%이고 평균 NCO 작용기 수가 3.5(GPC로 결정)이고 HDI 단량체 함량이 0.1%이고 점도(23°C)가 3,000mPa·s인, 1,6-디이소시아네이토헥산(HDI)를 기재로 하고 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 850g(4.39당량)을 100°C 건조 질소 대기중에서 교반하고, 30분 후에, 평균분자량이 500인, 메탄올로부터 제조된 1작용성 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 150g(0.30당량)(NCO/OH 당량비가 14.6:1이 되도록 하는 양)을 첨가하고, 이 혼합물을 상기 온도에서 추가로 교반하였더니, 약 2시간 후에는 혼합물의 NCO 함량이 완전 우레탄화에 해당하는 17.2%로 떨어졌다. 여기에 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트 0.01g을 첨가함으로써 알로파네이트화 반응을 개시하였다. 이 과정에서 반응열로 인해 반응 혼합물의 온도가 103°C로 상승하였다. NCO 적정분석에 의해 반응 진행을 추적하였다. NCO 함량이 16.7%가 되면, 벤조일 클로라이드 0.01g을 첨가하여 반응을 종결시키고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 이렇게 얻은, 실제로는 무색인, 투명한 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 다음과 같은 특성을 갖는다.

고형분 함량: 100%

NCO 함량: 16.6%

NCO 작용기 수: 3.6

점도(23°C): 6,300mPa·s

에틸렌-옥사이드 함량: 14.0%

알로파네이트 전환률: 46%

실시예 2

실시예 1에 기재된 것과 같은, HDI를 기재로 하고 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 850g(4.39당량)을 100°C 건조 질소 대기중에서 교반하고, 30분 후에, 실시예 1에 기재된 것과 같은 폴리에테르 알콜 150g(0.30당량)(NCO/OH 당량비가 14.6:1이 되도록 하는 양)을 첨가한 후, 이 혼합물을 상기 온도에서 추가로 교반하였더니, 약 2시간 후에는 혼합물의 NCO 함량이 완전 우레탄화에 해당하는 17.2%로 떨어졌다. 여기에 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트 0.01g을 첨가함으로써 알로파네이트화 반응을 개시하였다. 이 과정에서 반응열로 인해 반응 혼합물의 온도가 105°C로 상승하였다. NCO 적정분석에 의해 반응 진행을 추적하였다. NCO 함량이 16.9%가 되면, 벤조일 클로라이드 0.01g을 첨가하여 반응을 종결시키고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 이렇게 얻은, 실제로는 무색인, 투명한 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 다음과 같은 특성을 갖는다.

고형분 함량: 100%

NCO 함량: 16.8%

NCO 작용기 수: 3.5

점도(23°C): 4,800mPa·s

에틸렌-옥사이드 함량: 14.0%

알로파네이트 전환률: 31%

실시예 3

NCO 함량이 23.2%이고 평균 NCO 작용기 수가 3.2(GPC로 결정)이고 HDI 단량체 함량이 0.2%이고 점도(23°C)가 1,200mPa·s인, HDI를 기재로 하고 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 830g(4.58당량)을 100°C 건조 질소 대기중에서 교반하고, 30분 후에, 평균분자량이 350인, 메탄올로부터 제조된 1작용성 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 170g(0.49당량)(NCO/OH 당량비가 9.3:1이 되도록 하는 양)을 첨가하고, 이 혼합물을 상기 온도에서 추가로 교반하였더니, 약 2시간 후에는 혼합물의 NCO 함량이 완전 우레탄화에 해당하는 17.2%로 떨어졌다. 여기에 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트 0.01g을 첨가함으로써 알로파네이트화 반응을 개시하였다. 이 과정에서 반응열로 인해 반응 혼합물의 온도가 108°C로 상승하였다. NCO 적정분석에 의해 반응 진행을 추적하였다. NCO 함량이 16.5%가 되면, 벤조일 클로라이드 0.01g을 첨가하여 반응을 종결시키고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 이렇게 얻은, 실제로는 무색인, 투명한 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물은 다음과 같은 특성을 갖는다.

고형분 함량: 100%

NCO 함량: 16.3%

NCO 작용기 수: 3.2

점도(23°C): 2,400mPa·s

에틸렌-옥사이드 함량: 15.4%

알로파네이트 전환률: 43%

실시예 4(DE-A-19 822 891에 따른 비교예)

실시예 1에 기재된 것과 같은, HDI를 기재로 하고 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 850g(4.39당량)을 100°C 건조 질소 대기중에서 교반하고, 30분 후에, 실시예 1에 기재된 것과 같은 폴리에테르 알콜 150g(0.30당량)을 첨가한 후, 이 혼합물을 상기 온도에서 추가로 교반하였더니, 약 2시간 후에는 혼합물의 NCO 함량이 완전 우레탄화에 해당하는 17.2%로 떨어졌다. 여기에 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트 0.01g을 첨가함으로써 알로파네이트화 반응을 개시하였다. 이 과정에서 반응열로 인해 반응 혼합물의 온도가 104°C로 상승하였다. 촉매를 첨가한 지 약 30분이 지나서 발열 반응이 사라지면, 벤조일 클로라이드 0.01g을 첨가하여 반응을 종결시키고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 이렇게 얻은, 실제로는 무색인, 투명한 폴리이소시아네이트 혼합물은 다음과 같은 특성을 갖는다.

고형분 함량: 100%

NCO 함량: 16.0%

NCO 작용기 수: 3.9

점도(23°C): 7,400mPa·s

에틸렌-옥사이드 함량: 14.0%

알로파네이트 전환률: 92%

실시예 5(EP-A-0 206 059에 따른 비교예)

실시예 1에 기재된 것과 같은, HDI를 기재로 하고 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 850g(4.39당량)을 100°C 건조 질소 대기중에서 교반하고, 30분 후에, 실시예 1에 기재된 것과 같은 폴리에테르 알콜 150g(0.30당량)을 첨가한 후, 이 혼합물을 상기 온도에서 추가로 교반하였더니, 약 2시간 후에는 혼합물의 NCO 함량이 완전 우레탄화에 해당하는 17.2%로 떨어졌다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각하여 얻은, 무색 투명한 폴리이소시아네이트 혼합물은 다음과 같은 특성을 갖는다.

고형분 함량: 100%

NCO 함량: 17.2%

NCO 작용기 수: 3.3

점도(23°C): 3,600mPa·s

에틸렌-옥사이드 함량: 14.0%

알로파네이트 전환률: 0%

실시예 6(EP-A-0 206 059에 따른 비교예)

실시예 1에 기재된 것과 같은, HDI를 기재로 하고 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 800g(4.13당량)을 100°C 건조 질소 대기중에서 교반하고, 30분 후에, 실시예 1에 기재된 것과 같은 폴리에테르 알콜 200g(0.40당량)을 첨가한 후, 이 혼합물을 상기 온도에서 추가로 교반하였더니, 약 2시간 후에는 혼합물의 NCO 함량이 완전 우레탄화에 해당하는 15.7%로 떨어졌다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각하여 얻은, 무색 투명한 폴리이소시아네이트 혼합물은 다음과 같은 특성을 갖는다.

고형분 함량: 100%

NCO 함량: 15.7%

NCO 작용기 수: 3.2

점도(23°C): 3,700mPa·s

에틸렌-옥사이드 함량: 18.7%

알로파네이트 전환률: 0%

실시예 7(DE-A-19 822 891에 따른 비교예)

실시예 3에 기재된 것과 같은, HDI를 기재로 하고 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 830g(4.58당량)을 100°C 건조 질소 대기중에서 교반하고, 30분 후에, 실시예 3에 기재된 것과 같은 폴리에테르 알콜 170g(0.49당량)을 첨가한 후, 이 혼합물을 상기 온도에서 추가로 교반하였더니, 약 2시간 후에는 혼합물의 NCO 함량이 완전 우레탄화에 해당하는 17.2%로 떨어졌다. 여기에 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트 0.01g을 첨가함으로써 알로파네이트화 반응을 개시하였다. 이 과정에서 반응열로 인해 반응 혼합물의 온도가 108°C로 상승하였다. 촉매를 첨가한 지 약 20분이 지나서 발열 반응이 사라지면, 벤조일 클로라이드 0.01g을 첨가하여 반응을 종결시키고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 이렇게 얻은, 무색 투명한 폴리이소시아네이트 혼합물은 다음과 같은 특성을 갖는다.

고형분 함량: 100%

NCO 함량: 15.2%

NCO 작용기 수: 3.8

점도(23°C): 2,900mPa·s

에틸렌-옥사이드 함량: 15.4%

알로파네이트 전환률: 95%

실시예 8(EP-A-0 540 985에 따른 비교예)

실시예 3에 기재된 것과 같은, HDI를 기재로 하고 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 830g(4.58당량)을 100°C 건조 질소 대기중에서 교반하고, 30분 후에, 실시예 3에 기재된 것과 같은 폴리에테르 알콜 170g(0.49당량)을 첨가한 후, 이 혼합물을 상기 온도에서 추가로 교반하였더니, 약 2시간 후에는 혼합물의 NCO 함량이 완전 우레탄화에 해당하는 17.2%로 떨어졌다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각하여 얻은, 무색 투명한 폴리이소시아네이트 혼합물은 다음과 같은 특성을 갖는다.

고형분 함량: 100%

NCO 함량: 17.2%

NCO 작용기 수: 2.9

점도(23°C): 1,600mPa·s

에틸렌-옥사이드 함량: 15.4%

알로파네이트 전환률: 0%

실시예 9(유화액의 제조)

각 경우에서, 실시예 1, 2 및 3에서 얻은 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물, 및 실시예 4, 5, 6 및 7에서 얻은 비교용 폴리이소시아네이트 혼합물 28g을, 1-메톡시프로필-2-아세테이트 12g으로 희석하고, 이것을 탈이온수 100g이 담겨진 삼각플라스크에 넣고, 자석 교반기를 사용해서 900rpm으로 1분간 교반하였다. 각 폴리이소시아네이트 혼합물의 분산성을 측정하기 위해서, 형성된 유화액의 평균입경을 말버른 인스트루먼츠(Malvern Instruments)에서 제조되는 "제타사이저(Zetasizer)"로 결정하였다. 측정결과를 다음 표에 기재해 놓았다.

폴리이소시아네이트 혼합물	알로파네이트 전환률(%)	평균입경(nm)
실시예 1	46	75
실시예 2	31	83
실시예 4(비교용)	92	174
실시예 5(비교용)	0	434
실시예 6(비교용)	0	88
실시예 3	43	118
실시예 7(비교용)	95	169
실시예 8(비교용)	0	696

상기 표에서, 본 발명에 따라 제조된 폴리이소시아네이트 혼합물(실시예 1, 2 및 3), 알로파네이트 전환률이 보다 높은, DE-A-19 822 891에 따라 제조된 동일한 조성의 폴리이소시아네이트 혼합물(실시예 4 및 실시예 7), 및 폴리에테르쇄가 전적으로 우레탄 결합을 통해서 폴리이소시아네이트에 결합된, EP-A-0 206 059(실시예 5) 및 EP-A-0 540 985(실시예 8)에 따라 제조된 동일한 조성의 폴리이소시아네이트 혼합물과 비교해 볼 때, 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물의 분산성이 확실히 더 우수함을 알 수 있다. EP-A-0 206 059에 따른 폴리우레탄-개질된 폴리이소시아네이트 혼합물(실시예 6)이 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물(실시예 1 및 2)과 유사하게 우수한 분산성을 갖도록 하려면, 본 발명의 혼합물 보다 훨씬 더 많은 에틸렌-옥사이드 단위가 필요하다.

실시예 10(용례)

고형분 함량이 43%이고 (고형 수지에 대한) OH 함량이 2.5%이고, 실질적으로 메틸 메타크릴레이트 48.0%, n-부틸 아크릴레이트 27.4%, 히드록시-C₃-알킬 메타크릴레이트 21.6%(메타크릴산과 프로필렌 옥사이드의 첨가생성물) 및 아크릴산 3.0%로 이루어진 수성, 무(無)-공용매 히드록시-작용성 폴리아크릴레이트 분산액 100중량부를 시판 소포제(헨켈(Henkel)의 포마스터(Foamaster, 등록상표) TCX) 0.5중량부와 혼합하였다. 여기에 실시예 1에서 얻은 본 발명의 폴리이소시아네이트 16.0중량부(이소시아네이트기 대 알콜성 히드록시기의 당량비가 1:1이 되게 하는 양)를 첨가하고, 이 혼합물을 2,000rpm으로 강하게 교반함으로써 균질화시켰다. 이어서 물을 첨가함으로써 고형분 함량을 40%로 조절하였다.

전술된 것과 동일한 히드록시-작용성 폴리아크릴레이트 분산액 100중량부와 DE-A-198 22 891에 따른 폴리이소시아네이트(실시예 4) 16.6중량부 및 EP-A-0 206 059에 따른 폴리이소시아네이트(실시예 5) 15.5중량부(각 분량은 이소시아네이트기 대 알콜성 히드록시기의 당량비가 1:1이 되게 하는 양임)를 사용해서 전술된 방법과 동일한 방법으로 투명한 비교용 래커를 제조하였다.

모든 경우에 즉시 도포가능한 상태(ready-to-apply)로 가공하는데 걸린 시간은 약 3시간이었다. 유리판위에 래커를 습윤 막두께 150μm(건조막두께 약 60μm)로 도포하였고, 이것은 강제건조 조건하에서(30분/60℃) 공기중에 노출된 지 15분 후에 건조되었다. 래커 도막은 다음과 같은 성질을 가졌다.

폴리이소시아네이트	실시예 1	실시예 4 (비교용)	실시예 5 (비교용)
20° 광택도	86	85	75
육안 관찰된 광택도 ^(a)	0	1	3
흐림값(haze)	22	57	147
1d/7d 진자경도[s] ^(b)	99/137	106/139	84/125
내용매성 ^(c)			
물(30분)	0	0	2

이소프로판올/물 1:1 혼합물(1분)	0	0	2
MPA/크실렌 1:1 혼합물(1분)	0	0	2
부틸 글리콜(1분)	0	0	2
아세톤(1분)	0	0	3
(a) 평가등급: 0(매우 우수)-5(불량)			
(b) 코니그(Konig)(DIN 53157)에 따른 진자경도			
(c) 평가등급: 0(래커 도막의 변화가 없음)-5(완전용해)			

상기 표에서 보는 바와 같이, 본 발명의 폴리이소시아네이트 혼합물(실시예 1)을 사용해서 얻은 도막은, 알로파네이트 전환률이 보다 높은, DE-A-19 822 891에 따라 제조된 폴리이소시아네이트 혼합물(실시예 4)을 사용해서 얻은 래커 도막보다 유화성이 더 좋기 때문에 덜 뿌옇고, EP-A-0 206 059에 따라 제조된 폴리이소시아네이트 혼합물(실시예 5)을 사용해서 얻은 래커 도막보다 훨씬 더 우수한 내용매성 및 내수성을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 평균 이소시아네이트 작용기 수가 2.0 이상이고, (b) 이소시아네이트기(NCO, 분자량 42) 함량이 5.0 내지 25.0 중량%이고, (c) 폴리에테르쇄내에 결합된 에틸렌-옥사이드(C_2H_4O , 분자량 44) 단위의 함량이 2 내지 50 중량%이고, 상기 폴리에테르쇄는 에틸렌-옥사이드 단위를 통계학상 평균적으로 5 내지 35개 함유하며, 이 폴리에테르쇄의 20 내지 59몰%가 각각 둘 이상의 디이소시아네이트로부터 합성된 두 개의 폴리이소시아네이트 분자에 알로파네이트기를 통해 결합됨을 특징으로 하는, 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족 디이소시아네이트-기재의 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 2.

(a) 평균 이소시아네이트 작용기 수가 2.2 내지 9.9이고, (b) 이소시아네이트기(NCO, 분자량 42) 함량이 6.0 내지 23.0 중량%이고, (c) 폴리에테르쇄내에 결합된 에틸렌-옥사이드(C_2H_4O , 분자량 44) 단위의 함량이 5 내지 40 중량%이고, 상기 폴리에테르쇄는 에틸렌-옥사이드 단위를 통계학상 평균적으로 7 내지 30개 함유하며, 이 폴리에테르쇄의 20 내지 59몰%가 각각 둘 이상의 디이소시아네이트로부터 합성된 두 개의 폴리이소시아네이트 분자에 알로파네이트기를 통해 결합됨을 특징으로 하는, 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트-기재의 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 폴리에테르쇄의 20 내지 59몰%가, 각각 이소시아누레이트기를 두 개 포함하는 폴리이소시아네이트 분자에 알로파네이트기를 통해 결합됨을 특징으로 하는 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 폴리에테르쇄의 25 내지 59몰%가, 전적으로 지방족 및(또는) 지환족 결합된 이소시아누레이트기를 각각 두 개 포함하는 폴리이소시아네이트 분자에 알로파네이트기를 통해 결합됨을 특징으로 하는 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 5.

(A) 평균 이소시아네이트 작용기 수가 2.0 내지 5.0이고, 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족 결합된 이소시아네이트기(NCO, 분자량 42)의 함량이 8.0 내지 27.0 중량%이고 디이소시아네이트 단량체의 함량이 1 중량% 미만인 폴리이소시아네이트 성분과

(B) 에틸렌-옥사이드 단위를 통계학상 평균적으로 5 내지 35개 포함하는 1가 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜

을 서로 반응시키되, NCO/OH 당량비를 6:1 내지 400:1로 유지하여, 주로 NCO/OH 반응에 의해 형성된 우레탄기의 20 내지 59%가 계속 반응하여 알로파네이트기를 형성하도록 하고, 상기 출발 화합물들의 종류 및 양적 비율을, 완성되는 생성물이 제 1 항의 조건에 부합되도록 선택함을 특징으로 하는, 제 1 항의 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물의 제조방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, (A) 평균 이소시아네이트 작용기 수가 2.3 내지 4.5이고, 지방족 및(또는) 지환족 결합된 이소시아네이트기(NCO, 분자량 42)의 함량이 14.0 내지 24.0 중량%이고 디이소시아네이트 단량체의 함량이 0.5 중량% 미만인 폴리이소시아네이트 성분과

(B) 에틸렌-옥사이드 단위를 통계학상 평균적으로 7 내지 30개 포함하는 1가 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜

을 서로 반응시키되, NCO/OH 당량비를 8:1 내지 140:1로 유지하여, 주로 NCO/OH 반응에 의해 형성된 우레탄기의 20 내지 59%가 계속 반응하여 알로파네이트기를 형성하도록 하고, 상기 출발 화합물들의 종류 및 양적 비율을, 완성되는 생성물이 제 1 항의 조건에 부합되도록 선택함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분(A)가 이소시아누레이트기를 포함하고, 1,6-디이소시아네이토헥산, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산 및(또는) 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄을 기재로 함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 5 항에 있어서, 알로파네이트기의 형성을 촉진하는 촉매의 존재하에서 반응을 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 알로파네이트화 촉매로서 유기 아연 화합물을 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 알로파네이트화 촉매로서 아연(II)-n-옥토에이트, 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트 및(또는) 아연(II)스테아레이트를 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 1 항에 따른 폴리이소시아네이트 혼합물을 출발 성분으로 사용하여 제조된 폴리우레탄 플라스틱.

청구항 12.

제 1 항에 따른 폴리이소시아네이트 혼합물을 포함하는, 수용성 또는 수분산성 래커 결합제 또는 래커 결합제 성분을 위한
가교제 성분.