(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0019442
(43) 공개일자 2010년02월18일

(51) Int. Cl.
C08G 18/34 (2006.01) *C09D 175/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7023719
(22) 출원일자 2008년05월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/003634
(87) 국제공개번호 WO 2008/138518
국제공개일자 2008년11월20일
(30) 우선권주장
10 2007 023 319.3 2007년05월16일 독일(DE)

(71) 출원인
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 데-51368 레버쿠젠
(72) 발명자
블룸, 하랄트
독일 97840 하펜로르 베르크스트라쎄 11
뮐러, 하이노
독일 51375 레버쿠젠 오프라데너 스트라쎄 129
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 산성화된 폴리에스테르 폴리우레탄 분산액

(57) 요 약

본 발명은 신규한 산성화된 히드록시관능성 폴리에스테르 폴리우레탄 분산액, 그의 제조 방법, 및 래커, 코팅 및 접착제 제조를 위한 경화제 수지와 조합된 이들의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

a) 1종 이상의, 적어도 이관능성 폴리올,

b) 디-, 트리- 또는 모노히드록시카르복실산, 히드록시술폰산, 아미노술폰산 또는 아미노카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된, 하나 이상의 산 기, 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 기를 갖는 1종 이상의 (잠재적) 이온성 화합물,

c) 1종 이상의 산 무수물, 및

d) 1종 이상의, 적어도 이관능성 폴리이소시아네이트 성분

의 반응 생성물을 함유하는 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나의 구성성분으로서, e) 1종 이상의, 적어도 모노히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드 성분

을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는, 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리올 a)가 75 중량% 이상의 폴리에스테르 폴리올 및 25 중량% 이하의 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리카르보네이트 폴리올 및/또는 제1 폴리에스테르 폴리올과 상이한 제2 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 b)가 디메틸올프로피온산 및/또는 히드록시피발산인 것을 특징으로 하는, 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 c)가 트리멜리트산 무수물인 것을 특징으로 하는, 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액.

청구항 6

제1 단계에서 폴리올 성분 a) 및 산 성분 b)를 0%의 NCO 값에 도달될 때까지 폴리이소시아네이트 성분 d)와 반응시키고, 제2 단계에서 반응 생성물을 IR 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 80 내지 180℃에서 무수물 성분 c)와 반응시키고, 이어서 중화제 및 임의로는 유기 용매 및/또는 보조 물질을 첨가하고, 중합체에 물을 첨가하거나 물에 중합체를 첨가함으로써 분산을 수행하는 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 제조 방법.

청구항 7

제1 단계에서 폴리올 성분 a), 산 성분 b) 및 히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드 성분 e)를 0%의 NCO 값에 도달될 때까지 폴리이소시아네이트 성분 d)와 반응시키고, 제2 단계에서 반응 생성물을 IR 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 80 내지 180℃에서 무수물 성분 c)와 반응시키고, 이어서 중화제 및 임의로는 유기 용매 및/또는 보조 물질을 첨가하고, 중합체에 물을 첨가하거나 물에 중합체를 첨가함으로써 분산을 수행하는 것을 특징으로 하는, 제2항에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 제조 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 제1 단계에서 폴리올 성분 a)의 총량 중 일부량을 산 성분 b)와 폴리이소시아네이트 성분 d)와 반응시키고, 제2 단계에서 폴리올 성분 a)의 나머지 양을 첨가하고, 이 경우 성분 a)의 총량의 15 내지 75 중량%를 제1 반응 단계에서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액을 함유하는 코팅 조성물.

청구항 10

A) 본 발명에 따른 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액, 및

B) 블록킹된 폴리이소시아네이트 및/또는 유리 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 및/또는 아미노 경화제 수지

를 함유하며, 상기 폴리이소시아네이트는 임의로 친수성 개질될 수 있는 것인 코팅 조성물.

청구항 11

A) 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액 60 내지 98 중량%, 및

B) 유리 이소시아네이트기를 함유하며, 임의로 친수성 개질될 수 있는 폴리이소시아네이트 2 내지 40 중량%

를 함유하는 수성 반응성 2-팩 코팅 조성물.

청구항 12

제1항에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 래커, 코팅, 접착제 또는 실란트의 제조를 위한 용도.

청구항 13

제1항에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 스토빙 충전제 코트, 1-코트 래커, 스톤 칩 보호 프라이머 및 착색된 탑코트의 제조를 위한 용도.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 산성화된 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액, 그의 제조 방법, 및 래커, 코팅 및 접착제 제조를 위한 경화제 수지와 조합된 이들의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수-희석가능한 폴리에스테르는 히드록시-관능성 폴리에스테르와 산 무수물의 반응, 그에 따른 폴리에스테르로의 카르복실 말단기의 도입에 의해 얻어지고, 이는 중화 후에 친수성 개질 작용을 갖는 염 기로 전환된다. 이러한 유형의 생성물은, 예를 들어 EP-A 0 330 139 및 DE-A 37,39,332에 기재되어 있다. 이러한 방식으로 도입된 카르복실기는 수용액 또는 분산액에서 pH 값이 상승됨에 따라 증가되는 비누화 경향성을 나타내기 때문에, 이들 생성물은 비교적 다량의 유기 용매 중에 용해되고, 래커의 제조 또는 도포 직전까지 물 중에 분산되지 않는다. 이러한 방식으로, 이들의 비누화 감수성에 기초한 가능한 문제점들이 최소화된다. 그러나, 이는 매우 높은 함량의 유기 용매에 대한 비용을 증가시키고, 이는 저-방출 코팅에 대한 현재의 요건들을 더 이상 충족시키지 못한다. 또한, 후속되는 분산 단계가 비교적 어렵고, 복잡하다.

[0003] 수성 폴리에스테르 분산액은 흔히 히드록시-관능성 폴리에스테르를 히드록시카르복실산 및 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조된다. 이러한 방식으로, 친수성 개질에 필요한 산 기의 중합체로의 도입이 가수분해 안정성 우레탄 기를 통해 달성된다. 이러한 유형의 생성물은, 예를 들어 EP-A 0 498 156, EP-A 0 496 205, DE-A 39,36,288 또는 DE-A 33,45,618에 기재되어 있다. 이들 우레탄 기-함유 폴리에스테르 분산액은 통상적으로 저장 안정성 및 기계적 또는 광학 필름 특성에 대하여 우수한 수준의 특성을 나타낸다. 그러나, 이들 우레탄기-함유 폴리에스테르 분산액을 제조하기 위해서는 일반적으로 비교적 다량의 용매가 필요하고, 이후 이들은 다시 증류되어야 한다는 것이 단점이다. 또한, 생성물은 순수한 폴리에스테르에 비해 상당히 더 높은 분자량을 갖고, 이는 순수한 폴리에스테르와 비교할 때 안료 습윤성, 광학 필름 특성, 또한 중요한 기재에 대한 접착력에 있어서 단점을 초래할 수 있다.

[0004] 간단히 제조되고, 진귀한 폴리에스테르 원료를 필요로 하지 않으며, 매우 우수한 착색성을 나타내고, 또한 고품질의 클리어 래커, 매우 우수한 유동성, 가변적으로 조정가능한 경도/탄성 수준 및 내성 및 우수한 스톤 칩 보

호 및 부식방지성을 갖는 래커 및 코팅의 제조를 허용하는 수성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 분산액은 또한, 각종 경화제 수지와 조합시 40℃에서 저장되는 경우 두드러진 점도 변화 없이 또는 심지어 침강 발생 없이 안정하여야 한다. 이는 흔히, 분산액 및 경화제가 충분히 상용성이 아니거나 느린 가교 반응이 일어나는 경우에 발생한다.

[0005] 놀랍게도, 산 무수물로 산성화된 특정 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액이 상기 요건들을 매우 잘 충족시키고, 또한 예를 들어 멜라민 수지와 같은 경화제 수지 및/또는 폴리이소시아네이트와 조합되는 경우, 경화되어 필요한 수준의 특성을 갖는 래커 및 코팅을 형성할 수 있음을 발견하였다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명은,

[0007] a) 1종 이상의, 적어도 이관능성 폴리올,

[0008] b) 디-, 트리- 또는 모노히드록시카르복실산, 히드록시술폰산, 아미노술폰산 또는 아미노카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된, 하나 이상의 산 기, 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 기를 갖는 1종 이상의 (잠재적) 이온성 화합물,

[0009] c) 1종 이상의 산 무수물, 및

[0010] d) 1종 이상의, 적어도 이관능성 폴리이소시아네이트 성분

[0011] 의 반응 생성물을 함유하는 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액을 제공한다.

[0012] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 또다른 실시양태에서, 이들은, 하나의 구성성분으로서,

[0013] e) 1종 이상의, 적어도 모노히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드 성분

[0014] 을 추가로 함유한다.

[0015] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액은 임의로 또한 기타 성분 f)를 함유할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액은 바람직하게는

[0017] 70 내지 93 중량%, 바람직하게는 75 내지 90 중량%의 성분 a),

[0018] 0.1 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%의 성분 b),

[0019] 2 내지 12 중량%, 바람직하게는 3 내지 7.5 중량%의 성분 c),

[0020] 2 내지 12 중량%, 바람직하게는 3 내지 7 중량%의 성분 d),

[0021] 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 3.5 중량%의 성분 e), 및

[0022] 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0 내지 10 중량%의 성분 f)

[0023] 의 반응 생성물이다 (성분 a) 내지 f)의 백분율의 합계는 100 중량%임).

[0024] 적합한 폴리올 a)는, 히드록시-관능성 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에테르, 폴리에스테르아미드, 폴리에스테르이미드, 폴리에테르아미드, 폴리에테르이미드, 폴리카르보네이트 폴리에테르, 폴리에테르에스테르 및/또는 폴리카르보네이트 폴리에스테르이다. 적합한 폴리올 a)는 1.5 내지 4의 관능가를 갖는다.

[0025] 폴리올 성분 a)는 바람직하게는, 평균 분자량이 800 내지 6000 g/mol, 바람직하게는 650 내지 2500 g/mol이고, 관능가가 2 내지 3.5, 바람직하게는 1.8 내지 2.5인, 히드록시-관능성 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에테르, 폴리카르보네이트 폴리에테르, 폴리에테르에스테르 및/또는 폴리카르보네이트 폴리에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 2종 이상의 폴리올의 혼합물로 구성되며, 여기서 1종 이상의 폴리올은 폴리에스테르이다. 바람직한 폴리에테르 폴리올은 344 내지 2500 g/mol의 분자량 및 2 내지 3의 평균 관능가를 갖는다.

[0026] 특히 바람직한 폴리올 a)는, 75 중량% 이상의 폴리에스테르 폴리올 및 25 중량% 이하의 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리카르보네이트 폴리올 및/또는 제1 폴리에스테르 폴리올과 상이한 제2 폴리에스테르 폴리올을 포함한다.

[0027] 폴리에스테르 폴리올의 이론적 관능가는 하기 식:

[0028] Eq [OH] - Eq [COOH]/(mol [COOH] + mol [OH]) - Eq [COOH]

[0029] 에 따라 결정된다.

[0030] 성분 a)로서 사용되는 폴리에스테르 폴리올은 계산으로 결정시 500 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 750 내지 4000 g/mol의 이론적 분자량을 갖는다.

[0031] 폴리에스테르의 이론적 분자량은 하기 식:

[0032] 초기 충전량의 질량 [g] / (mol [COOH] + mol [OH]) - Eq [COOH]

[0033] 에 따라 결정된다.

[0034] 폴리올 a)로서 사용되는 바람직한 폴리에스테르는,

[0035] a1) 30 내지 70 중량%의 디카르복실산,

[0036] a2) 20 내지 60 중량%의 디올,

[0037] a3) 0 내지 50 중량%의 트리올 및/또는 테트라올, 및

[0038] a4) 0 내지 50 중량%의 모노카르복실산

[0039] 의 반응 생성물이다.

[0040] 적합한 폴리에스테르 원료 a1)은, 예를 들어 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디프산, 세박산, 수베르산, 숙신산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이량체 지방산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 시클로헥산디카르복실산 또는 트리멜리산 무수물 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 성분 a1)은 아디프산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물 또는 이소프탈산이다.

[0041] 적합한 폴리에스테르 원료 a2)는, 예를 들어 1,2-에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디올, 부텐디올, 부틴디올, 수소화 비스페놀, 트리메틸펜탄디올, 1,8-옥탄디올 또는 트리시클로데칸디메탄올 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 성분 a2)는 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 또는 1,6-헥산디올이다.

[0042] 적합한 폴리에스테르 원료 a3)은, 예를 들어 트리메틸올프로판, 에톡실화 트리메틸올프로판, 프로폭실화 트리메틸올프로판, 프로폭실화 글리세롤, 에톡실화 글리세롤, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 피마자유 또는 이들의 혼합물이다. 바람직한 성분 a3)은 트리메틸올프로판, 글리세롤, 피마자유 또는 펜타에리트리톨이다.

[0043] 적합한 폴리에스테르 원료 a4)는, 예를 들어 C_8-C_{22} 지방산, 예를 들어 2-에틸헥산산, 스테아르산, 올레산, 대두유 지방산, 땅콩유 지방산, 기타 불포화 지방산, 수소화 지방산, 벤조산 또는 이들의 혼합물이다.

[0044] 바람직한 폴리에스테르 폴리올 a)는 900 내지 2500 g/mol의 평균 분자량 및 2 내지 3.5의 평균 관능가 및 120 내지 170, 바람직하게는 130 내지 160 mg KOH/g의 OH가를 갖는다.

[0045] 성분 b)는 하나 이상의 산 기 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 기를 갖는 (잠재적) 이온성 화합물이다. 적합한 산 기는, 예를 들어 카르복실산 및 술폰산 기이다. 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 적합한 기는, 예를 들어 히드록실 및/또는 아미노기이다.

[0046] 적합한 화합물 b)는, 예를 들어 디- 또는 트리- 또는 모노히드록시카르복실산, 히드록시술폰산, 아미노술폰산 또는 아미노카르복실산, 예를 들면 2,2-비스(히드록시메틸)알칸카르복실산, 예컨대 디메틸올아세트산, 2,2-디메틸부티르산 또는 2,2-디메틸올펜탄산, 디히드록시숙신산, 예를 들어 이소포론디아민 또는 헥사메틸렌디아민과 같은 아민에 대한 아크릴산의 마이클(Michael) 부가 생성물, 또는 이들 산의 혼합물, 및/또는 디메틸올프로피온산 및/또는 히드록시피발산이다. 임의로 US-A 4 108 814에 기재된 유형의 에테르기를 함유하는 술폰산 디올, 또는 2-아미노에틸-아미노에탄술폰산을 사용할 수도 있다.

[0047] 성분 b)는 바람직하게는 1개 또는 2개의 히드록실 및/또는 아미노기를 갖는 카르복실산이다. 특히 바람직하게는, 디메틸올프로피온산 및/또는 히드록시피발산이 성분 b)로서 사용된다.

[0048] 성분 b)를 통해 도입되는 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 산가는 17.0 mg KOH/g 물질 미만,

바람직하게는 7.0 mg KOH/g 물질 미만이다.

[0049] 성분 c)는 1종 이상의 산 무수물, 예를 들어 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 말레산 무수물, 트리멜리트산 무수물 또는 피로멜리트산 무수물로 구성된다. 트리멜리트산 무수물이 바람직하다.

[0050] 성분 c)를 통해 도입되는 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 산가는 1 내지 69 mg KOH/g 물질, 바람직하게는 17 내지 45 mg KOH/g 물질, 특히 바람직하게는 28 내지 36 mg KOH/g 물질이다.

[0051] 성분 b) 및 c)의 유리 산 기는 "잠재적 이온성" 기를 나타내며, 중화제로 중화됨으로써 얻어지는 염-유사 기인 카르복실레이트 또는 술포네이트기는 "이온성" 기이다.

[0052] 1종 이상의, 적어도 이관능성 폴리이소시아네이트를 함유하는 적합한 성분 d)는, 예를 들어 디-, 트리- 또는 임의로 다관능성 지방족 이소시아네이트, 예를 들면 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 부탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4 (2,6)-디이소시아네이토시클로헥산, 노르보르난 디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 헥사히드록실릴렌 디이소시아네이트, 노난 트리이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄일 수 있다. 방향족 이소시아네이트, 예를 들어 2,4 (2,6)-디이소시아네이토톨루엔 또는 2,4- 또는 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 또한 상기 이소시아네이트를 기재로 한, 336 내지 1500의 분자량 범위를 갖는 고분자량 또는 올리고머 폴리이소시아네이트 또한 적합하다. 이들 이소시아네이트의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0053] 바람직하게는 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 2,4 (2,6)-디이소시아네이토톨루엔이 사용된다.

[0054] 적합한 모노히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드 성분 e)는, 에틸렌 옥시드의 중합체 또는 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 공중합체 또는 블록 공중합체, 예를 들어 모노히드록시-관능성 에틸렌 옥시드 폴리에테르, 모노히드록시-관능성 프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드 코폴리에테르, 또는 모노히드록시-관능성 프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드 블록 폴리에테르 (여기서, 적합한 출발 물질 분자의 예는, 메탄올, 부탄올, 에탄올, 메톡시프로판올, 부틸 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르임)이다. 성분 e)는 350 내지 2500 g/mol, 바람직하게는 500 내지 2300 g/mol의 분자량을 갖는다.

[0055] 바람직한 성분 e)는, 예를 들어 폴리에테르 LB 25 [부톡시폴리에틸렌 글리콜; 분자량 2250 g/mol; 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG, 독일 소재)] 또는 분자량이 500 내지 1500 g/mol인 메톡시폴리에틸렌 글리콜 [예를 들어, 다우 케미칼 컴파니(DOW Chemical Company, 미국 소재)의 MPEG 750]과 같은 모노히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드 성분이다.

[0056] 적합한 성분 f)는, 모노아민, 디아민, 폴리아민, 아미노 알콜, 디올, 트리올, 테트라올, 모노알콜, 이- 또는 삼관능성 폴리에테르, 이관능성 폴리카르보네이트 폴리올, 예를 들어 히드라진 (수화물), 아디프산 디히드라지드, 에틸렌디아민, 이소포론디아민, 디에틸렌트리아민, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 트리메틸올프로판, 부틸 글리콜, 부틸 디글리콜 또는 메톡시프로판올, 2-에틸헥산올, 스테아릴 알콜, 벤질 알콜, 폴리프로필렌 옥시드 디올 또는 트리올 또는 폴리-THF 디올 또는 지방족 폴리카르보네이트 디올 (분자량이 600 내지 3000 g/mol인 것) 또는 상기 또는 다른 성분 f)의 혼합물일 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액을 제조하기 위해서는, 원칙적으로 다양한 방법을 이용할 수 있다.

[0058] 본 발명은, 제1 단계에서 폴리올 성분 a) 및 산 성분 b)를 0%의 NCO 값에 도달될 때까지 폴리이소시아네이트 성분 d)와 반응시키고, 제2 단계에서 반응 생성물을 IR 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 80 내지 180℃에서 무수물 성분 c)와 반응시키고, 이어서 중화제 및 임의로는 유기 용매 및/또는 보조 물질을 첨가하고, 중합체에 물을 첨가하거나 물에 중합체를 첨가함으로써 분산을 수행하는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 제조 방법 (I)을 제공한다.

[0059] 히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드 성분 e) 또는 임의로 성분 f)를 사용하는 경우, 이들은 본 발명에 따른 방법 (I)의 제1 단계에서 성분 a), b) 및 d)와 반응시킨다.

[0060] 본 발명에 따른 방법 (I)에서, 유기 용매는 임의로 이미 존재하거나, 또는 제1 단계에서 첨가된 적합한 촉매일 수 있다. 이어서, 과량의 용매를 증류에 의해 완전히 또는 부분적으로 분리할 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 방법 (I)의 또다른 실시양태에서는, 제1 단계에서 폴리올 성분 a)의 총량 중 일부량을 산 성분 b)와 폴리이소시아네이트 성분 d)와 반응시키고, 제2 단계에서 폴리올 성분 a)의 나머지 양을 첨가하고, 이 경우 성분 a)의 총량의 15 내지 75 중량%, 바람직하게는 25 내지 60 중량%를 제1 반응 단계에서 사용한다. 이러한 절차가 바람직하다.

[0062] 본 발명은 또한, 제1 단계에서 폴리올 성분 a)를 IR 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 80 내지 180℃에서 무수물 성분 c)와 반응시키고, 제2 단계에서 반응 생성물을 0%의 NCO 값에 도달될 때까지 산 성분 b) 및 폴리이소시아네이트 성분 d)와 반응시키고, 이어서 중화제 및 임의로는 유기 용매 및/또는 보조 물질을 첨가하고, 중합체에 물을 첨가하거나 물에 중합체를 첨가함으로써 분산을 수행하는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 제조 방법 (II)를 제공한다.

[0063] 히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드 성분 e) 또는 성분 f)를 사용하는 경우, 이들은 본 발명에 따른 방법 (II)의 제2 단계에서 성분 b) 및 d)와 반응시킨다.

[0064] 본 발명에 따른 방법 (II)에서, 유기 용매 또는 중화제는 임의로 이미 존재하거나, 또는 제2 단계에서 첨가된 적합한 촉매일 수 있다. 이어서, 과량의 용매를 증류에 의해 완전히 또는 부분적으로 분리할 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 방법 (II)의 또다른 실시양태에서는, 제1 단계에서 폴리올 성분 a)의 총량 중 일부량을 무수물 성분 c)와 반응시키고, 제2 단계에서 폴리올 성분 a)의 나머지 양을 첨가하고, 이 경우 성분 a)의 총량의 15 내지 75 중량%, 바람직하게는 25 내지 60 중량%를 제1 반응 단계에서 사용한다. 이러한 절차가 또한 방법 (II)에서 바람직하다.

[0066] 적합한 촉매는, 예를 들어 디부틸주석 디라우레이트, 주석(II) 옥토에이트, 디부틸주석 옥시드, 디아자바이시클로노난, 디아자바이시클로운데센, 아연 또는 비스무트 염, 3급 아민, 예를 들면 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민 또는 에틸디이소프로필아민이다.

[0067] 적합한 중화제는, 예를 들어 트리에틸아민, N-메틸모르폴린, 디메틸이소프로필아민, 에틸디이소프로필아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 암모니아, 디메틸시클로헥실아민, 모르폴린, 수산화칼륨 또는 수산화나트륨 또는 이들의 혼합물이다.

[0068] 모두 합쳐, 중화제의 양은 도입된 산 기를 기준으로 중화도가 40 내지 150%, 바람직하게는 60 내지 100%가 되도록 하여 첨가한다. 중화도는 특히 바람직하게는 본 발명에 따른 분산액의 pH가 6.7 내지 7.3이 되도록 선택된다.

[0069] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 제조에 적합한 용매는, 원칙적으로, 이소시아네이트에 대해 비-반응성인 모든 용매, 예를 들어 N-에틸피롤리돈, N-메틸피롤리돈, 디에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 메톡시프로필 아세테이트, 솔벤트 나프타(Solvent Naphta)®, 아세톤 또는 메틸 에틸 케톤이다. 산 무수물과의 반응 후, 다른 용매, 예를 들어 부틸 글리콜, 메톡시프로판올, 디에틸렌 글리콜 또는 부틸 디글리콜을 첨가할 수도 있다. 과량의 용매는 증류에 의해 제거할 수 있고, 여기서 과량의 용매의 제거는 증류수로의 분산 동안 또는 분산 후에 예를 들어 20 내지 80℃에서 감압 하에 수행될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 용매를 단지 본 발명에 따른 생성물 분산액이 5 중량% 이하의 유기 용매를 함유하도록 하는 양으로 첨가한다.

[0070] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 고형분은 30 내지 55 중량%, 바람직하게는 35 내지 45 중량%이다.

[0071] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액은 LCS 측정법에 의해 측정시 10 내지 300 nm, 바람직하게는 15 내지 60 nm, 바람직하게는 15 내지 40 nm의 입경을 갖는다.

[0072] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액을 다른 이온성 또는 비-이온성 분산액과 함께 혼합하여 조합 사용할 수도 있고, 예를 들어, 원칙적으로 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리비닐 클로라이드, 폴리우레탄, 기타 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 및/또는 공중합체 분산액이 적합하다.

[0073] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액을 함유하는 코팅 조성물을 제공한다.

[0074] 코팅 조성물은 통상의 보조 물질 및 첨가제를 함유할 수 있다. 이들은, 예를 들어 경화제, 예컨대 카르보디이미드, 폴리이소시아네이트, 블록킹된 폴리이소시아네이트, 또한 아미노 경화제 수지, 예를 들어 부분 또는 완전 에테르화된 멜라민 수지 또는 우레아-포름알데히드 축합물 또는 경화 아미노 수지, 유기 또는 무기 안료 또는 알루미늄 플레이크 기재의 금속성 안료; 충전제, 예를 들어 카본 블랙, 실리카, 활석, 카올린, 분말로서의 또는

섬유 형태의 유리, 셀룰로스 및 이들의 또는 또는 래커, 코팅 및 접착제 제조에서 통상적인 다른 첨가제, 예를 들어 계면 활성 물질, 유화제, 안정화제, 침강방지제, UV 안정화제, 소포제, 산화방지제, 스키닝(skinning)방지제, 유동 촉진제, 증점제 또는 살균제의 혼합물을 포함한다.

[0075] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액의 래커, 코팅, 접착제 또는 실란트 제조를 위한 용도를 제공한다.

[0076] 본 발명은 또한,

[0077] A) 본 발명에 따른 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액, 및

[0078] B) 블록킹된 폴리이소시아네이트 및/또는 유리 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 및/또는 아미노 경화제 수지

[0079] 를 함유하며, 상기 폴리이소시아네이트는 임의로 친수성 개질될 수 있는 코팅 조성물을 제공한다.

[0080] 적합한 블록킹된 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, 이관능성 이소시아네이트, 예를 들어 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이토톨루엔, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 이들의 고분자량 삼량체, 비우레트, 우레탄 또는 알로파네이트와 블록킹제, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산올, 벤질 알콜, 아세톡심, 부탄온 옥심, 카프로락탐, 페놀, 디메틸 말로네이트, 디에틸 말로네이트, 디메틸 피라졸, 트리아졸, 디메틸 트리아졸, 아세토아세트산, 디이소프로필아민, 디부틸아민, tert.-부틸벤질아민, 시클로펜탄온 카르복시에틸 에스테르, 디시클로헥실아민 또는 tert.-부틸이소프로필아민의 반응 생성물이다.

[0081] 상기한 블록킹된 폴리이소시아네이트는 또한, 친수성 기, 예를 들어 카르복실레이트, 술포네이트 및/또는 폴리에틸렌 옥시드 구조의 도입에 의해 수-분산성 형태로 전환되고, 이러한 방식으로 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액과 조합하여 사용될 수 있다. 상기한 블록킹된 폴리이소시아네이트는 또한, 히드록시- 또는 아미노-관능성, 또한 고분자량 성분, 예를 들어 디올, 트리올, 아미노 알콜, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카르보네이트 및 상기한 또는 다른 원료의 혼합물의 조합 사용에 의해 제조될 수 있다.

[0082] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액은 80℃ 내지 230℃의 온도에서 경화되는 스토빙 래커 및 코팅의 제조에 사용될 수 있다. 바람직한 응용 분야는 스토빙 충전제 코트, 1-코트 래커, 스톤 칩 보호 프라이머 및 착색된 탑코트이다.

[0083] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액은 반응성 수성 2-팩 (2K) 폴리우레탄 래커 및 코팅의 제조에 사용될 수도 있다.

[0084] A) 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액 60 내지 98 중량%, 및

[0085] B) 유리 이소시아네이트기를 함유하며, 임의로 친수성 개질될 수 있는 폴리이소시아네이트 2 내지 40 중량%

[0086] 를 함유하는 수성 반응성 2-팩 코팅 조성물이 바람직하다.

[0087] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액은, 원칙적으로, 폭넓게 다양한 기재, 특히 매우 다양한 유형의 금속, 목재, 세라믹, 석재, 콘크리트, 역청, 하드보드, 유리, 자기, 플라스틱, 가죽 또는 직물의 코팅, 래커링, 접합, 처리 및 시일링(sealing)에 적합하다.

[0088] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액을 함유하는 코팅 조성물은 매우 우수한 가공능을 특징으로 하고, 탁월한 필름 외관 및 유동성, 매우 낮은 크레이터링(cratering) 경향성, 우수한 내성 및 균형잡힌 경도/탄성 수준을 나타내는 코팅을 제공한다.

[0089] 본 발명에 따른 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액을 기재에 단독으로 도포하는 경우, 결점 또는 크레이터가 없는 매우 우수한 유동성을 갖는 클리어 코트가 얻어지고, 매우 높은 필름 두께가 가능하다.

실 시 예

[0090] **폴리에스테르 폴리올 PES1)**

[0091] 교반기, 환류 응축기, 증류 헤드 및 기체 분산 튜브가 장착된 5 L의 반응기에서, 2486 g의 프탈산 무수물, 563 g의 트리메틸올프로판, 874 g의 네오펜틸 글리콜 및 890 g의 디에틸렌 글리콜을 2.4의 산가에 도달될 때까지

190℃에서 2 g의 촉매 파스카트(Fascat)® 4100 (주석 촉매, 아르케마 인코포레이티드(Arkema Inc., 미국 소재))의 존재 하에 에스테르화시켰다. 폴리에스테르 PES1)은 148 mg KOH/g 물질의 OH가를 가졌다.

[0092] **폴리에스테르 폴리올 PES2)**

[0093] 교반기, 환류 응축기, 증류 헤드 및 기체 분산 튜브가 장착된 5 L의 반응기에서, 1743 g의 이소프탈산, 563 g의 트리메틸올프로판, 1747 g 네오펜틸 글리콜 및 920 g 아디프산을 2.4의 산가에 도달될 때까지 190℃에서 2 g의 촉매 파스카트® 4100 (주석 촉매, 아르케마 인코포레이티드 (미국 소재))의 존재 하에 에스테르화시켰다. 폴리에스테르 PES2)는 146 mg KOH/g 물질의 OH가를 가졌다.

[0094] **폴리에스테르 폴리올 PES3)**

[0095] 교반기, 환류 응축기, 증류 헤드 및 기체 분산 튜브가 장착된 5 L의 반응기에서, 932 g의 프탈산 무수물, 549 g의 트리메틸올프로판, 1765 g의 디에틸렌 글리콜 및 1743 g의 이소프탈산을 2.1의 산가에 도달될 때까지 190℃에서 2 g의 촉매 파스카트® 4100 (주석 촉매, 아르케마 인코포레이티드 (미국 소재))의 존재 하에 에스테르화시켰다. 폴리에스테르 PES3)은 136 mg KOH/g 물질의 OH가를 가졌다.

[0096] **폴리에스테르 폴리올 PES4)**

[0097] 교반기, 환류 응축기, 증류 헤드 및 기체 분산 튜브가 장착된 15 L의 반응기에, 7104 g의 프탈산 무수물, 1568 g의 트리메틸올프로판, 5043 g의 디에틸렌 글리콜 및 856 g 피마자유를 2.2의 산가에 도달될 때까지 190℃에서 2 g의 촉매 파스카트® 4100 (주석 촉매, 아르케마 인코포레이티드 (미국 소재))의 존재 하에 에스테르화시켰다. 폴리에스테르 PES4)는 150 mg KOH/g 물질의 OH가를 가졌다.

[0098] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 1)**

[0099] 444 g의 폴리에스테르 폴리올 PES4), 10 g의 디메틸올프로피온산 및 15.5 g의 폴리에테르 LB 25 (모노히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드, 분자량 2250 g/mol; 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 소재))를 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 12.8 g의 이소포론 디이소시아네이트와 38.6 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 혼합물을 NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 57.3 g의 트리멜리트산 무수물 및 추가의 444 g의 폴리에스테르 폴리올 PES4)를 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 113 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 52 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1246 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0100] 고형분이 41.2%이고, pH 값이 6.8이며, 평균 입도가 27 nm인 PES-PUR 분산액 1)을 수득하였다.

[0101] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 2)**

[0102] 443 g의 폴리에스테르 폴리올 PES2), 10 g의 디메틸올프로피온산 및 7.7 g의 폴리에테르 LB 25 (모노히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드, 분자량 2250 g/mol; 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 소재))를 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 12.8 g의 이소포론 디이소시아네이트와 38.6 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 혼합물, 그 후 56 g의 N-에틸피롤리돈을 NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 57.3 g의 트리멜리트산 무수물, 추가의 442 g의 폴리에스테르 폴리올 PES4) 및 28 g의 N-에틸피롤리돈을 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 28 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 55 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1230 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0103] 고형분이 43.2%이고, pH 값이 7.3이며, 평균 입도가 19 nm인 PES-PUR 분산액 2)를 수득하였다.

[0104] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 3)**

[0105] 437 g의 폴리에스테르 폴리올 PES1), 10 g의 디메틸올프로피온산 및 7.8 g의 폴리에테르 LB 25 (모노히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드, 분자량 2250 g/mol; 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 소재))를 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 12.8 g의 이소포론 디이소시아네이트와 38.6 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 혼합물, 그 후 55 g의 N-에틸피롤리돈을

NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 57.3 g의 트리멜리트산 무수물 및 추가의 436 g의 폴리에스테르 폴리올 PES1)을 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 55 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 55 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1217 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0106] 고형분이 41.1%이고, pH 값이 7.3이며, 평균 입도가 24 nm인 PES-PUR 분산액 3)을 수득하였다.

[0107] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 4)**

[0108] 476 g의 폴리에스테르 폴리올 PES3), 10 g의 디메틸올프로피온산 및 7.8 g의 폴리에테르 LB 25 (모노히드록시-관능성 폴리에틸렌 옥시드, 분자량 2250 g/mol; 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 소재))를 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 31.9 g의 이소포론 디이소시아네이트와 24.2 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 혼합물, 그 후 57 g의 N-에틸피롤리돈을 NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 57.3 g의 트리멜리트산 무수물 및 추가의 475 g의 폴리에스테르 폴리올 PES3)을 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 63 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 54 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1320 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0109] 고형분이 40.2%이고, pH 값이 6.8이며, 평균 입도가 21 nm인 PES-PUR 분산액 4)를 수득하였다.

[0110] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 5)**

[0111] 402 g의 폴리에스테르 폴리올 PES4), 69 g의 아디프산/헥산디올/네오펜틸 글리콜 폴리에스테르 (OH가가 66 g/mol임) 및 11.3 g의 디메틸올프로피온산을 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 37.3 g의 이소포론 디이소시아네이트와 18.8 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 혼합물을 NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 57.4 g의 트리멜리트산 무수물 및 추가의 433 g의 폴리에스테르 폴리올 PES4)를 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 114 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 53 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1253 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0112] 고형분이 43.0%이고, pH 값이 6.7이며, 평균 입도가 23 nm인 PES-PUR 분산액 5)를 수득하였다.

[0113] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 6)**

[0114] 261 g의 폴리에스테르 폴리올 PES4) 및 6.8 g의 디메틸올프로피온산을 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 37.5 g의 이소포론 디이소시아네이트를 NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 34.1 g의 트리멜리트산 무수물 및 추가의 261 g의 폴리에스테르 폴리올 PES4)를 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 66 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 31 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 635 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0115] 고형분이 44.3%이고, pH 값이 6.7이며, 평균 입도가 25 nm인 PES-PUR 분산액 6)을 수득하였다.

[0116] **적용 테스트 결과:**

[0117] 붓기 테스트:

[0118] PES-PUR 분산액 1), 2), 3), 4), 5) 및 6)을 각각 20%의 물을 첨가하여 희석하고, 이들 희석 용액을 용액이 흐를 수 있도록 하는 방식으로 각각 세정된 유리판 상에 부었다. 이어서, 유동성 (평가: 적절함 = OK, 적절치 못함 = not OK), 및 크레이터링 경향성 (평가: m = 크레이터 양/ (m1 = 크레이터 없음 또는 매우 적은 크레이터) 내지 (m5 = 매우 많은 크레이터), 및 g = 크레이터 크기 (g1 = 크레이터 없음 또는 매우 작은 크레이터) 내지 (g5 = 매우 큰 크레이터))의 육안 평가를 수행하였다.

[0119] 붓기 테스트 PES-PUR 분산액 1) 크레이터: m1/g1; 유동성: OK

[0120] 붓기 테스트 PES-PUR 분산액 2) 크레이터: m1/g1; 유동성: OK

[0121] 붓기 테스트 PES-PUR 분산액 3) 크레이터: m1/g1; 유동성: OK

[0122] 붓기 테스트 PES-PUR 분산액 4) 크레이터: m1/g1; 유동성: OK

[0123] 붓기 테스트 PES-PUR 분산액 5) 크레이터: m1/g1; 유동성: OK

[0124] 붓기 테스트 PES-PUR 분산액 6) 크레이터: m1/g2; 유동성: OK

[0125] 클리어 래커를 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액으로부터 제조함:

[0126] **PES-PUR 분산액 1)로부터의 클리어 래커:**

[0127] 구성성분은, 207 g의 PES-PUR 분산액 1), 15.5 g의 마프레날(Maprenal)® MF 904 (멜라민 수지, 이네오스 멜라민즈 게엠베하(Ineos Melamins GmbH, 독일 프랑크푸르트 소재)); 1.7 g의 애디톨(Additol)® XW 395 (습윤 첨가제, 사이텍 서페이스 스페셜리티즈(Cytec Surface Specialities, 미국 소재)), 1.7 g의 서피놀(Surfynol)® 104E (계면활성제, 에어 프로덕츠 케미칼즈 유럽 비.브이.(Air Products Chemicals Europe B.V. 네덜란드 소재)), 4.5 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 58 g의 증류수였다.

[0128] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 35%, ISO 5에 따른 유동 시간이 38초였다. 유동 시간은 심지어 40℃에서 10일 저장 후에도 안정하게 유지되었다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, DIN 53157에 따른 진자 경도가 113초이며 부분 용해도가 0123*인 래커 필름을 수득하였다.

[0129] *부분 용해도 테스트: 경화된 래커 필름을 각각 1분 동안 4종의 상이한 용매에 노출시킴.

[0130] 평가: 0 = 비정상적인 검출물 없음, 1 = 약간의 연화 (가역적임), 2 = 중간 정도의 연화 (가역적임), 3 = 현저한 연화, 4 = 래커에 약간의 손상 있음, 5 = 래커가 제거됨.

[0131] **PES-PUR 분산액 2)로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 197 g의 PES-PUR 분산액 2), 15.5 g의 마프레날® MF 904; 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 3.9 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 20 g의 증류수였다.

[0132] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 42%, ISO 5에 따른 유동 시간이 40초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 168초이며 부분 용해도가 2222인 래커 필름을 수득하였다.

[0133] **PES-PUR 분산액 3)으로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 207 g의 PES-PUR 분산액 3), 15.5 g의 마프레날® MF 904; 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 4.5 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 35 g의 증류수였다.

[0134] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 38%, ISO 5에 따른 유동 시간이 32초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 224초이며 부분 용해도가 0124인 래커 필름을 수득하였다.

[0135] 144시간 동안의 경화 후 강철 시트 상의 래커에 대한 DIN 53167에 따른 염 분무 테스트에서는, 단지 13 mm의 래커 필름 내 절단부 상의 크리프 부식이 나타났다.

[0136] **PES-PUR 분산액 4)로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 211.4 g의 PES-PUR 분산액 4), 15.5 g의 마프레날® MF 904; 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 5.2 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 34 g의 증류수였다.

[0137] **PES-PUR 분산액 5)로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 198 g의 PES-PUR 분산액 5), 15.5 g의 마프레날® MF 904; 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 5.2 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 52 g의 증류수였다.

[0138] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 37%, ISO 5에 따른 유동 시간이 41초였다. 유동 시간은 심지어 40℃

에서 40일 저장 후에도 거의 변하지 않고 유지되었다 (37초). 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 104초이며 부분 용해도가 0134인 래커 필름을 수득하였다.

[0139] **경화제로서의 멜라민과 PES-PUR 분산액 6)으로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 170.5 g의 PES-PUR 분산액 6), 29.4 g 사이멜(Cymel)® 328 (멜라민 경화제 수지, 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries, 미국 소재)), 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 4.1 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 53 g의 증류수였다.

[0140] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 39%, ISO 5에 따른 유동 시간이 41초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 198초이며 부분 용해도가 0000인 래커 필름을 수득하였다.

[0141] **경화제로서의 블록킹된 이소시아네이트와 PES-PUR 분산액 6)으로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 100 g의 PES-PUR 분산액 6), 97.1 g 바이히두르(Bayhydur)® BL 5140 (블록킹된 폴리이소시아네이트기를 갖는 분산액, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠 소재)); 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 4.1 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 53 g의 증류수였다.

[0142] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 36%, ISO 5에 따른 유동 시간이 40초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 171초이며 부분 용해도가 0333인 고탄성 래커 필름을 수득하였다.

[0143] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 37%, ISO 5에 따른 유동 시간이 31초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 207초이며 부분 용해도가 0022인 래커 필름을 수득하였다.

[0144] 144시간 동안의 염 분무 테스트에서는, 18 mm의 래커 필름 내 절단부 상의 크리프 부식이 나타났다.

[0145] **PES-PUR 분산액 1)로부터의 착색된 래커 (착색도 100%):** 구성성분은, 99.5 g의 안료 페이스트, 119 g의 PES-PUR 분산액 1), 9.5 g의 마프레날® MF 904, 1.8 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 32 g의 증류수였고, 이들을 비드 밀에서 분쇄하였다.

[0146] 이어서, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 8분 동안, 80℃에서 10분 동안, 이어서 165℃에서 22분 동안 경화시켰다. 래커는 고형분이 49%, ISO 5에 따른 유동 시간이 40초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 140초이며 부분 용해도가 1122인 래커 필름을 수득하였다. 가드너(Gardner) 광택 값은 78% (60°)였다. 에릭슨(Erichsen) 압흔은 9.5 mm, 충격 테스트의 값은 >80/>80 (인/아웃), DIN 53151에 따른 크로스 컷(cross cut) 테스트 (0 = 가장 유리한 값, 5 = 가장 덜 유리한 값) = 0이었다.

[0147] 144시간 동안의 강철 상에서의 염 분무 테스트에서는, 13 mm의 래커 필름 내 스크래치 상의 크리프 부식이 나타났다.

[0148] 전기영동 래커층, PES-PUR 분산액 1) 기재의 상기한 착색된 래커에 따른 충전제, 브릴리언트 블랙 베이스코트 및 클리어 래커로 구성된 완전한 래커 시스템에서, 스톤 칩 테스트를 수행하였고, 매우 우수한 결과를 얻었다.

[0149] DIN 55996-1/B에 따른 VDA 충돌 (2 x 500 g; 2 bar, 45°):

[0150] 충돌 정도 (평가 0 내지 5; 0 = 가장 유리한 값) = 1.5; 주요 분리 레벨 = 전기영동 래커

[0151] DIN 55996-2에 따른 BMW 웨지 (3 bar, -20℃):

[0152] 칩 크기 (mm) = 2.1; 주요 분리 레벨 = 전기영동 래커

[0153] DIN 55996-3에 따른 DC 충돌 (250 km/시간; -20℃):

[0154] 칩 크기 (mm): 2; 주요 분리 레벨 = 금속 시트

[0155] **폴리에스테르 폴리올 PES5):**

[0156] 교반기, 환류 응축기, 증류 헤드 및 기체 분산 튜브가 장착된 5 L의 반응기에서, 1570 g의 이소프탈산, 576 g의 트리메틸올프로판, 1789 g 네오펜틸 글리콜 및 1146 g 아디프산을 2.0의 산가에 도달될 때까지 190℃에서 2 g의 촉매 파스카트® 4100 (주석 촉매, 아르케마 인코포레이티드 (미국 소재))의 존재 하에 에스테르화시켰다. 폴리

에스테르 PES5)는 155 mg KOH/g 물질의 OH가를 가졌다.

[0157] **폴리에스테르 폴리올 PES6):**

[0158] 교반기, 환류 응축기, 증류 헤드 및 기체 분산 튜브가 장착된 5 L의 반응기에서, 2279 g의 프탈산 무수물, 590 g의 트리메틸올프로판, 698 g 네오펜틸 글리콜, 1166 g의 디에틸렌 글리콜 및 321 g 아디프산을 2.4의 산가에 도달될 때까지 190℃에서 2 g의 촉매 파스카트® 4100 (주석 촉매, 아르케마 인코포레이티드 (미국 소재))의 존재 하에 에스테르화시켰다. 폴리에스테르 PES6)은 149 mg KOH/g 물질의 OH가를 가졌다.

[0159] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 7)**

[0160] 448 g의 폴리에스테르 폴리올 PES5), 7.8 g의 폴리에테르 LB 25, 10 g의 디메틸올프로피온산 및 55.8 g의 N-에틸피롤리돈을 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 48.3 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 57.3 g의 트리멜리트산 무수물 및 추가의 448 g의 폴리에스테르 폴리올 PES5)를 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 55 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 50.8 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1190 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0161] 고형분이 42.7%이고, pH 값이 7.2이며, 평균 입도가 23 nm인 PES-PUR 분산액 7)을 수득하였다.

[0162] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 8)**

[0163] 448 g의 폴리에스테르 폴리올 PES6), 7.8 g의 폴리에테르 LB 25, 6.8 g의 디메틸올프로피온산 및 55.8 g의 N-에틸피롤리돈을 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 48.3 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 57.3 g의 트리멜리트산 무수물 및 추가의 448 g의 폴리에스테르 폴리올 PES6)을 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 55 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 54 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1290 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0164] 고형분이 41.7%이고, pH 값이 7.1이며, 평균 입도가 25 nm인 분산액 8)을 수득하였다.

[0165] **PES-PUR 분산액 7)로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 199 g 분산액 7), 15.5 g의 마프레날® MF 904; 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 5.1 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 26 g의 증류수였다.

[0166] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 40%, ISO 5에 따른 유동 시간이 41초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 88초이며 부분 용해도가 2224인 래커 필름을 수득하였다.

[0167] 144시간 동안의 염 분무 테스트에서는, 20 mm의 래커 필름 내 스크래치 상의 크리프 부식이 나타났다.

[0168] **PES-PUR 분산액 8)로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 204 g 분산액 8), 15.5 g의 마프레날® MF 904; 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 4.5 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 46 g의 증류수였다.

[0169] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 37%, ISO 5에 따른 유동 시간이 40초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 162초이며 부분 용해도가 1124인 래커 필름을 수득하였다.

[0170] 144시간 동안의 염 분무 테스트에서는, 10 mm의 래커 필름 내 스크래치 상의 크리프 부식이 나타났다.

[0171] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 9)**

[0172] 581 g의 폴리에스테르 폴리올 PES5), 7.8 g의 폴리에테르 LB 25, 10 g의 디메틸올프로피온산 및 24 g의 프로글리드(Proglide)® DMM (글리콜 에테르 용매, 미국 소재의 다우)을 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 100℃에서 균질화시켰다. 이어서, 48.3 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 NCO 함량이 0%가 될 때까지 120℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 57.3 g의 트리멜리트산 무수물 및 추가의 315 g의 폴리에스테르 폴리올 PES5)를 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴

드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 95 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 51 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1190 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0173] 고형분이 42%이고, pH 값이 7.1이며, 평균 입도가 25 nm인 분산액 9)를 수득하였다.

[0174] **산성화된 히드록시-관능성 PES-PUR 분산액 10)**

[0175] 448 g의 폴리에스테르 폴리올 PES5) 및 57.3 g의 트리멜리트산 무수물을 교반기, 환류 응축기 및 질소 공급부가 장착된 4 L의 반응 용기에 칭량 첨가하고, 160℃로 가열하고, 적외선 (IR) 분광측정법에 의해 무수물 밴드가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 교반하였다. 이어서, 혼합물을 110℃로 냉각시키고, 24.5 g의 솔베소(Solvesso)® 100 (탄화수소 혼합물, 엑손 모빌(Exxon Mobile, 미국 소재)), 448 g의 폴리에스테르 폴리올 PES5), 7.8 g의 폴리에테르 LB 25 및 10 g의 디메틸올프로피온산을 칭량 첨가하고, 균질화시켰다. 이어서, 63.8 g의 이소포론 디이소시아네이트를 NCO 함량이 0%가 될 때까지 135℃에서 교반하며 첨가하였다. 이어서, 96.4 g의 부틸 글리콜을 교반하며 첨가하고, 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 52 g의 디메틸에탄올아민으로 중화시키고, 1200 g의 증류수를 첨가하여 분산시켰다.

[0176] 고형분이 42%이고, pH 값이 7.3이며, 평균 입도가 25 nm인 분산액 10)을 수득하였다.

[0177] **PES-PUR 분산액 9)로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 202 g의 PES-PUR 분산액 9), 15.5 g의 마프레날® MF 904; 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 6.3 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 29 g의 증류수였다.

[0178] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 39%, ISO 5에 따른 유동 시간이 37초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 132초이며 부분 용해도가 2244인 래커 필름을 수득하였다.

[0179] 144시간 동안의 염 분무 테스트에서는, 12 mm의 래커 필름 내 스크래치 상의 크리프 부식이 나타났다. 블록킹된 폴리이소시아네이트 경화제 (바이히두르® BL 5140)와 조합된, 40℃에서 저장시 또한 안정한 래커, 뿐만 아니라 매우 우수한 유동성, 매우 우수한 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 135초이고, 에릭슨 압흔이 >9 mm인 필름을 수득하였다.

[0180] **PES-PUR 분산액 10)으로부터의 클리어 래커:** 구성성분은, 202 g의 PES-PUR 분산액 10), 15.5 g의 마프레날® MF 904; 1.7 g의 애디톨® XW 395, 1.7 g의 서피놀® 104E, 3.2 g의 10% 디메틸에탄올아민 수용액 및 24 g의 증류수였다.

[0181] 구성성분들을 균질화시키고, 래커 필름을 도포하고, 실온에서 10분 동안 증발되도록 방치시킨 후, 140℃에서 30분 동안 스토빙하였다. 래커는 고형분이 40%, ISO 5에 따른 유동 시간이 42초였다. 스토빙 후, 매우 우수한 유동성 및 필름 외관을 갖고, 진자 경도가 173초이며 부분 용해도가 2244인 래커 필름을 수득하였다.

[0182] 144시간 동안의 염 분무 테스트에서는, 17 mm의 래커 필름 내 스크래치 상의 크리프 부식이 나타났다. 블록킹된 폴리이소시아네이트 경화제 (바이히두르® BL 5140)와 조합된, 40℃에서 저장시 또한 안정한 래커, 뿐만 아니라 매우 우수한 유동성, 매우 우수한 필름 외관, 및 195초의 매우 높은 진자 경도를 갖는 필름을 수득하였다.

[0183] 전체적으로 볼 때, 본 발명에 따른 PES-PUR 분산액을 사용하는 경우, 저비용이 들고, 각종 경화제 수지와 조합시 심지어 40℃에서 저장되는 경우에도 안정한 분산액이 간단히 제조되며, 도포 및 스토빙 후, 매우 우수한 유동성, 매우 우수한 필름 외관 및 가변적으로 조정가능한 경도/탄성 비율을 갖는 래커 및 코팅이 제공된다. 내용매성 또한 폭넓은 범위 내에서 변화가능하고, 또한 상기 분산액은 예를 들어 고품질 스토빙 충전제 또는 스톤칩 보호 코팅의 제조에 적합하다.