

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년08월10일
C08G 18/62 (2006.01) (11) 등록번호 10-0611257
(24) 등록일자 2006년08월03일

(21) 출원번호	10-2001-7007594	(65) 공개번호	10-2001-0101264
(22) 출원일자	2001년06월16일	(43) 공개일자	2001년11월14일
번역문 제출일자	2001년06월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/009522	(87) 국제공개번호	WO 2000/37521
국제출원일자	1999년12월06일	국제공개일자	2000년06월29일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

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

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

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

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

(30) 우선권주장 19858732.5 1998년12월18일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 프로브스트, 요아힘
독일 데-51375레버쿠센호퍼딩크스트라췌42

비스쿠프, 올리히
독일 데-51375레버쿠센오토바일러스트라췌18

코부쉬, 클라우스
독일 데-40667미르부쉬모에르제르스트라췌91

이를레,크리스토프
독일데-47800크레펠트부쉬스트라췌165

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 허수준

(54) 향상된 내충격성 및 높은 안정성 및 양호한 광학 특성을 갖는 수성 2성분 폴리우레탄 계, 이의 제조 방법 및 이의용도

요약

본 발명은 수성 2성분 폴리우레탄 계, 이의 제조 방법, 및 향상된 내충격성 및 높은 안정성 및 우수한 광학 특성을 나타내는 코팅물의 제조 및 이들의 용도에 관한 것이다.

색인어

수성 2성분 폴리우레탄, 내충격성, 용매 저항성

명세서

본 발명은 수성 2성분 폴리우레탄 계, 이의 제조 방법, 및 향상된 내충격성, 높은 안정성 및 양호한 광학 특성을 갖는 코팅 물의 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

환경 문제는 표면 기술 분야에서 중요한 역할을 한다. 특히 긴급한 한 가지 문제는 래커 및 코팅재를 위해 사용되는 유기 용매의 양을 감소시키는 것이다.

비닐 중합체 기재의 선택된 폴리히드록실 화합물이 자유 이소시아네이트기를 포함하는 유기 폴리이소시아네이트를 위한 공동 반응물로서 사용될 경우, 수성 중합체 용액 또는 분산물 중에서 자유 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트의 유화 반응에 의해 수성 2성분 폴리우레탄 계가 생성될 수 있다는 사실이 EP-A 358 979호로부터 공지되어 있다. 바람직하게는, EP-A 0 358 979호에 기술된 폴리히드록실 화합물은 유기 용액 중에서 라디칼 메카니즘에 의해 중합된 다음, 중화제 - 주로 암모니아 또는 3차 아민의 수용액 중에서 물에 용해되는 형태로 전환된다. 유기 용매는 필요한 경우에는 수성 매질 중에 남아 있을 수도 있고, 아니면 증류에 의해 제거될 수 있다.

상기 방법으로 생성된 중합체 폴리올은 보통 단일상 형태를 나타내고, 따라서 적합한 소수성 폴리이소시아네이트 및(또는) 사전에 친수성으로 만들어진 폴리이소시아네이트와의 가교결합 및 필름 형성 후에 열가소성 또는 탄성 성질중 어느 하나를 나타낸다. 상기와 같은 중합체 폴리올의 단일상 구조는 일반적으로, 우수한 인성 및 고도의 강도를 모두 가진 열가소성 탄성체의 특성을 나타내는 폴리우레탄 필름을 제조하기 위해서는 만족스럽지 못하다.

적합한 폴리이소시아네이트와 배합된 2상 또는 다상(multiphase) 구조의 중합체 폴리올 계만이, 특히 낮은 온도에서 고도의 인성을 갖는 폴리우레탄 코팅물을 만든다는 것이 나타나 있다.

그러므로 본 발명은, 결합체 성분으로서, a) 첫 번째 성분이 탄성체 성분 a1)으로서 두 번째 열가소성 성분 a2)와 공유 결합 또는 흡착 결합하는 2종 이상의 폴리올 성분으로 구성된 그래프트 중합체, 및 b) 점도가 10,000 mPa.s 이하이며, 0.2:1 내지 5:1의 NCO/OH 당량비에 상응하는 양의 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트로 구성된 폴리이소시아네이트 성분을 함유하는 2성분 폴리우레탄 코팅제를 제공하며, 이때 성분 a)는 상기 언급된 그래프트 중합체의 분산물 및(또는) 수용액이며, 여기에 폴리이소시아네이트 성분 b)가 유화되거나 용해된 형태로 존재함을 특징으로 한다.

성분 a)는 탄성체 성분으로서 공유 결합 또는 흡착 결합된 2종 이상의 폴리올 상들 a1) 및 비닐 중합체 기재의 열가소성 성분으로서 a2)로 구성된 폴리올 성분을 포함한다.

이와 관련하여, 탄성체 성분 a1)은 열가소성 성분 a2)가 라디칼 그래프트되어 있는 그래프트 기재로서 사용될 수 있고, 열가소성 성분 a2)도 탄성체 성분 a1)이 그래프트되어 있는 그래프트 기재로서 사용될 수 있다.

폴리올 성분 a1)은 히드록실기, 술포네이트 및(또는) 카르복실레이트기, 바람직하게는 카르복실레이트기를 함유하고, 임의로 술포산 및(또는) 카르복실기, 바람직하게는 카르복실기를 함유하는 탄성체 성분을 포함한다. 성분 a1)은 바람직하게는 8 내지 264, 바람직하게는 16 내지 198 mg KOH/g 고체 수지의 히드록실기이고, 0 내지 100, 바람직하게는 3 내지 50 mg KOH/g 고체 수지의 산기(중화되지 않은 산기와 중화된 산기의 합에 비함)를 갖는 올레핀성 불포화 단량체의 중합체를 포함한다. 탄성체 성분 a1)의 유리 전이 온도(DSC 또는 DMA 방법으로 측정)는 최대 0 °C, 바람직하게는 최대 -10 °C 이다.

열가소성 성분 a2) 또한, 히드록실기, 술포네이트 및(또는) 카르복실레이트기, 바람직하게 카르복실레이트기를 함유하고, 임의로 술포산 및(또는) 카르복실기, 바람직하게 카르복실기를 함유하는 폴리올이다. 성분 a2) 또한 16 내지 264, 바람직하게는 33 내지 198 mg KOH/g 고체 수지의 히드록실기, 3 내지 100, 바람직하게 5 내지 50 mg KOH/g 고체 수지의 산기(중화되지 않은 산기와 중화된 산기의 합에 비함)를 갖는 올레핀성 불포화 단량체의 중합체이다. 열가소성 성분 a2)의 유리 전이 온도는 0 °C 이상, 바람직하게는 +10 °C 이상이다.

하기의 공단량체 성분으로부터 합성되는 탄성체 성분 a1)이 아주 특별히 바람직하며:

a1 a) 0.4-7.7 중량% 아크릴산 및(또는) 메타크릴산;

a1 b) 3.4-50.8 중량% 아크릴산 2-히드록시에틸 에스테르 및(또는) 아크릴산 히드록시프로필 에스테르 및(또는) 메타크릴산 2-히드록시에틸 에스테르 및(또는) 메타크릴산 히드록시프로필 에스테르;

a1 c) 0-20 중량% 강도 및 경도-부여 특성을 갖는 공단량체로서, 메타크릴산 메틸 에스테르 및(또는) 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴 및(또는) 스티렌 또는 치환된 스티렌;

a1 d) 70-96 중량% 탄성화 성분으로서, 알킬 잔기에 2 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 메타크릴산 알킬 에스테르 및(또는) 알킬 잔기에 1 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 아크릴산 알킬 에스테르;

a1 e) 0-5 중량% 가교결합성 공단량체, 예컨대 디비닐벤젠, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트 또는 알릴 (메트)아크릴레이트;

이때 a1 a) 내지 a1 e)의 중량 퍼센트의 합은 100 이고 유리 전이 온도는 -10 °C 미만이다.

하기의 공단량체 성분들로부터 합성되는 열가소성 성분 a2)가 아주 특별히 바람직하며:

a2 a) 0.6-7.7 중량% 아크릴산 및(또는) 메타크릴산;

a2 b) 6.8-50.8 중량% 아크릴산 2-히드록시에틸 에스테르 및(또는) 아크릴산 히드록시프로필 에스테르 및(또는) 메타크릴산 2-히드록시에틸 에스테르 및(또는) 메타크릴산 히드록시프로필 에스테르;

a2 c) 30-80 중량% 강도 및 경도-부여 특성을 갖는 공단량체로서, 메타크릴산 메틸 에스테르 및(또는) 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴 및(또는) 스티렌 또는 치환된 스티렌;

a2 d) 5-40 중량% 탄성화 성분으로서, 알킬 잔기에 2 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 메타크릴산 알킬 에스테르 및(또는) 알킬 잔기에 1 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 아크릴 알킬 에스테르;

a2 e) 0-5 중량% 가교결합성 공단량체, 예컨대 디비닐벤젠, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트 또는 알릴 (메트)아크릴레이트;

이때 a2 a) 내지 a2 e)의 중량 퍼센트의 합은 100 이고 유리 전이 온도는 + 10 °C 이상이다.

탄성체 성분 a1)과 열가소성 성분 a2)는 (고체 수지에 대해) 10:90 내지 60:40의 중량비로 그래프트되는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한, 결합제 성분으로서, a) 첫 번째 성분이 탄성체 성분 a1)으로서 두 번째 열가소성 성분 a2)와 공유 결합 또는 흡착 결합하는 2종 이상의 폴리올 성분으로 구성된 그래프트 중합체, 및 b) 점도가 10,000 mPa.s 이하이며, 0.2:1 내지 5:1의 NCO/OH 당량비에 상응하는 양의 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트로 구성된 폴리이소시아네이트 성분을 함유하는 2성분 폴리우레탄 코팅제 제조 방법을 제공하며, 이때 성분 a)는 상기 언급된 그래프트 중합체의 분산물 및(또는) 수용액이며, 여기에 폴리이소시아네이트 성분 b)가 유화되거나 용해된 형태로 존재함을 특징으로 한다.

히드록실기를 포함하는 중합체 성분 a)는 유기 상 또는 수성 상 중에서 라디칼 중합과 같은 공지된 방법에 의해 제조된다. 이 중합체는 바람직하게는, 수성 매질 중에서 라디칼 유화 중합 방법에 의해 단일 반응기 공정으로 제조된다.

먼저, 탄성체 성분 a1) 또는 열가소성 성분 a2)를 그래프트 기재로서 제조하고, 이어서 열가소성 성분 a2) 또는 탄성체 성분 a1)을 각각 라디칼 그래프트한다.

연속적 또는 불연속적 중합 공정을 사용할 수 있다. 연속적 공정으로는 회분식 공정 및 유입식(inflow) 공정이 있는데, 이때 유입식 공정이 바람직하다. 유입식 공정에서는, 물을 단독으로 또는 일부의 음이온성 유화제와 함께, 임의로 비이온성 유화제 및 일부의 단량체 혼합물 a1) 또는 a2)와 혼합시켜 중합 온도까지 가열하고, 초기 단량체를 첨가하고 잔류 단량체를 초기 혼합물 및 유화제와 함께 0.5 내지 10 시간, 바람직하게는 1 내지 6 시간에 걸쳐 첨가하면 중합이 라디칼 개시된다. 이렇게 제조된 중합체 분산물은, 상기와 같은 경우에 그래프트 기재로서 역할하며, 상기 중합체 분산물에는 제2 유입식 공정 단계(0.5 내지 10 시간)에서 열가소성 상 a2) 또는 탄성체 상 a1)이 라디칼 그래프트되어 있다. 임의로는, 99 % 이상의 전환율이 수득될 때까지 중합 반응을 수행하기 위해 추가의 개시제를 사용하여 재활성화시킨다.

이 경우에 라텍스계가 형성되며, 이 계는 일반적으로 최초의 그래프트되지 않은 그래프트 기재 및 그 위에 그래프트 되지 않은 탄성체 입자 a1) 또는 열가소성 입자 a2)를 포함하는 블렌드 중에 부분 그래프트된 라텍스계를 함유한다. 이상적인 경우에, 이 라텍스계의 입자는 코어/셸 형태이다.

중합 과정에 사용된 유화제는 음이온성 및(또는) 비이온성이다. 음이온성 유화제 중에서, 카르복실레이트기, 또는 술페이트, 술포네이트, 포스페이트 또는 포스포네이트기를 함유하는 것들이 사용될 수 있다. 술페이트, 술포네이트, 포스페이트 또는 포스포네이트기를 함유하는 유화제가 바람직하다. 유화제는 고분자량 또는 저분자량 물질일 수 있다. 후자는 예컨대 DE-A 3 806 066호 및 DE-A 1 953 349호에 기술되어 있다.

바람직한 음이온성 유화제는 암모니아 또는 아민으로 중화된 것들이다. 특히 바람직한 유화제로는 장쇄 알콜이나 치환된 페놀, 또는 중합도가 2 내지 100이고 말단 모노황산 에스테르기 또는 인산 모노- 및 디에스테르기를 포함하는 에틸렌 옥시드 쇠로부터 합성된 것들이다. 여기에서 암모니아가 중화제로서 일반적으로 사용되며, 단독으로 또는 임의의 혼합물로 유화물 배치에 첨가될 수 있다.

주로 상기 언급한 음이온성 유화제와 배합되어 사용되는, 적합한 비이온성 유화제로는 지방족, 방향지방족, 지환족 또는 방향족 카르복실산, 알콜, 페놀 유도체 또는 아민과 에틸렌 옥시드와 같은 에폭시드와의 반응 생성물이 포함된다. 이의 예로는 에틸렌 옥시드와 라우르산, 스테아르산, 올레산, 피마자유의 카르복실산, 또는 아비에트산과 같은 카르복실산과의 반응 생성물, 올레일 알콜, 라우릴 알콜 또는 스테아릴 알콜과 같은 장쇄 알콜과의 반응 생성물, 치환된 벤질 또는 페닐페놀 또는 노닐페놀과 같은 페놀 유도체와의 반응 생성물, 및 도데실아민 및 스테아릴아민과 같은 장쇄 아민과의 반응 생성물이 포함된다. 에틸렌 옥시드와의 반응 생성물은 2 내지 100, 바람직하게는 5 내지 50의 중합도를 갖는 올리고- 또는 폴리테르이다. 이들 유화제는 단량체 혼합물에 대해 0.1 내지 10 중량%의 양으로 첨가된다.

임의로 함께 사용될 수 있는 공-용매로는 수용성 및 수불용성 용매 둘 다 포함된다. 이의 예로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠과 같은 방향족 화합물, 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트와 같은 에스테르, 메틸 글리콜 아세테이트, 에틸 글리콜 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트 또는 메톡시부틸 아세테이트와 같은 에테르 에스테르, 부틸 글리콜, 테트라히드로푸란, 디옥산, 에틸 글리콜 에테르, 디글리콜의 에테르 또는 디프로필렌 글리콜의 에테르와 같은 에테르, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 트리클로로모노플루오로에탄, 또는 N-메틸피롤리돈 또는 N-메틸카프로락탐과 같은 고리 아미드가 포함된다.

라디칼-개시된 중합 반응은 10 °C 내지 100 °C의 온도에서 0.01 내지 400 분의 라디칼 분해를 위한 반감기를 갖는 수용성 혹은 수불용성 개시제 또는 개시제 계에 의해 개시될 수 있다. 일반적으로, 중합 반응은 상기 온도 범위 내, 바람직하게는 30 내지 90 °C의 수성 유화물 중에서 10^3 내지 2×10^4 mbar의 압력 하에 수행되며, 이때 정확한 중합 온도는 개시제의 유형에 따라 다르다. 통상적으로 개시제는 단량체의 총 량에 대해 0.05 내지 6 중량%의 양으로 사용된다.

적합한 개시제의 예로는 수용성 및 수불용성 아조 화합물, 예컨대 아조이소부티로니트릴 또는 4,4'-아조-비스-(4-시아노펜탄산), 및 무기 및 유기 퍼옥시드, 예컨대 디벤조일 퍼옥시드, t-부틸 퍼피발레이트, t-부틸-퍼-2-에틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 히드로퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, 큐멘 히드로퍼옥시드, 디시클로헥실- 및 디벤질 퍼옥시디카르보네이트, 퍼옥시디황산의 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염, 및 과산화수소가 포함된다. 퍼옥시디술페이트 및 과산화수소가 포름아미딘술폰산의 나트륨 염 (Rongalit C), 아스코르브산 또는 폴리알킬렌 폴리아민과 같은 환원제와 배합되어 자주 사용된다. 통상적으로 이렇게 해서 중합 온도의 상당한 감소가 얻어진다.

중합체의 분자량을 조절하기 위해 통상적인 조절제, 예컨대 n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 디이소프로필크산토겐 디술폰드, 디(메틸렌트리메틸올프로판)크산토겐 디술폰드 및 티오글리콜이 사용될 수 있다. 또한, α -메틸스티렌의 이량체와 같은 알릴 화합물을 사용하는 것도 또한 가능하다. 이들 물질은 단량체 혼합물에 대해 최대 3 중량%의 양으로 첨가된다.

중합 반응이 완료된 후, 수성 분산물 중에 존재하는 중합체를, 임의로, 10 내지 150 % (계산치), 바람직하게는 30 내지 100 %의 중화도를 얻도록 중화제로 처리한다. 무기 염기, 암모니아 또는 아민이 상기 목적을 위한 중화제로서 첨가된다. 예컨대 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨이 무기 염기로서 사용될 수 있다. 암모니아와는 별도로, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민 등이 아민으로서 사용될 수 있다. 상기 중화제는 화학양론적으로 부족하거나 또는 초과하는 양으로 사용될 수 있다.

그러나, 특히 화학양론적으로 초과량의 중화제가 사용될 경우, 계의 고분자전해질 특성으로 인해 중합체 점도가 상당히 증가할 수 있다는 점을 주의해야 한다.

임의로 사용되는 공-용매는 수성 상에 대해 약 20 중량% 이하의 양으로 수성 분산물 중에 잔류할 수 있다. 그러나 필요한 경우, 공-용매는 중합 반응 후 증류에 의해 제거될 수 있다.

연상 a1) 및 경상 a2)로 이루어진 중합체 분산물 a)는 통상적으로 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 50 중량%의 고형분 함량, 23 °C에서 10 내지 10^5 , 바람직하게는 10 내지 10^4 mPa.s의 점도, 및 5 내지 10, 바람직하게는 6 내지 9의 pH 값을 갖는다. 연상 a1) 대 경상 a2)의 중량비는 바람직하게는 10:90 내지 60:40 (a1:a2)이다.

상기 분산물 중의 평균 입경 (레이저 상관 분광법(laser correlation spectroscopy)에 의해 측정함)은 통상적으로 50 내지 500 nm, 바람직하게는 80 내지 200 nm이다.

폴리이소시아네이트 성분 b)는 지방족, 지환족, 방향지방족 및(또는) 방향족 결합된 자유 이소시아네이트기를 함유하고 실온에서 액체인, 임의의 유기 폴리이소시아네이트를 포함한다. 폴리이소시아네이트 성분 b)는 일반적으로 23 °C에서 최대 10,000, 바람직하게는 최대 1000 mPa.s의 점도를 갖는다. 가장 바람직한 폴리이소시아네이트 성분 b)는, 오로지 지방족 및(또는) 지환족 결합된 이소시아네이트기만을 함유하고, 2.2 내지 5.0의 (평균) NCO 관능성을 가지며, 23 °C에서 최대 500 mPa.s의 점도를 갖는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물을 포함한다.

상기 폴리이소시아네이트는, 점도를 상기 범위 내의 수치로 감소시키기 위해, 임의로 소량의 불활성 용매와 혼합되어 사용될 수 있다. 이러한 유형의 용매의 양은, 물의 양에 대해 20 중량% 이하의 용매가, 최종적으로 수득되는 본 발명에 따른 코팅 매질 중에 존재하도록 계산되며, 이때 중합체 분산물 또는 용액 중에 여전히 존재할 수 있는 용매가 상기 계산에 포함된다. 폴리이소시아네이트에 첨가제로서 사용되기 위해 적합한 용매의 예로는 방향족 탄화수소, 예컨대 "용매 나프타"가 포함되고, 또한 상기에서 일례로 인용된 유형의 용매도 또한 포함된다.

성분 b)로서 특히 적합한 폴리이소시아네이트는 방향족 또는 지환(지방)족 결합된 이소시아네이트기를 함유하는 "래커 폴리이소시아네이트"로 명명되는 것이고, 이때 마지막에 언급한 지방족 폴리이소시아네이트가, 상기에서 기술한 대로, 특히 바람직하다.

(부분적으로) 친수성으로 만들어진 폴리이소시아네이트가 더욱 특히 바람직하다.

특히 적합한 "래커 폴리이소시아네이트"의 예로는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재의 것들 또는 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산 (IPDI) 및(또는) 비스-(이소시아네이트시클로헥실)-메탄 기재의 것들, 특히 오로지 헥사메틸렌 디이소시아네이트에만 기재한 것들이 포함된다.

상기 디이소시아네이트 기재의 "래커 폴리이소시아네이트"는, 비우레트(biuret), 우레탄, 우레트디온 및(또는) 이소시아누레이트기를 함유하고, 이들의 제조 이후에 공지된 방법, 바람직하게는 증류에 의해, 초과량의 디이소시아네이트 출발 물질로부터 0.5 중량% 미만의 잔류 함량으로까지 제거된, 당업계에서 공지된 디이소시아네이트의 유도체를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 지방족 폴리이소시아네이트로는 비우레트기를 함유하고 상기의 기준에 부합하는, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트, 예컨대 US-A 3 124 605호, 3 358 010호, 3 903 126호, 3 903 127호 또는 3 976 622호에 기술된 방법에 의해 수득될 수 있고 N,N',N"-트리스-(6-이소시아네이트도헥실)-비우레트와 보조적인 양의 이들의 고급 동족체와의 혼합물로 구성된 것들이 포함되며, 또한 상기 기준에 부합하는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 고리 삼량체, 예컨대 US-PS 4 324 879호에 따라 수득될 수 있고 N,N',N"-트리스-(6-이소시아네이트도헥실)이소시아누레이트와 보조적인 양의 이들의 고급 동족체와의 혼합물로 주로 구성된 것들도 포함된다. 상기 기준에 부합하는 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 우레트디온 및(또는) 이소시아누레이트기를 함유하고 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트의 혼합물, 예컨대 트리알킬 포스핀을 사용한 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 촉매 올리고머화 반응에 의해 형성된 것들이다. 마지막으로 언급된 혼합물은 바람직하게 23 °C에서 최대 500 mPa.s의 점도 및 2.2 내지 5.0의 NCO 관능성을 갖는다.

또한, 본 발명에 따라 적합하지만 덜 바람직한 방향족 폴리이소시아네이트는, 특히 2,4-디이소시아네이트톨루엔 또는 이와 2,6-디이소시아네이트톨루엔과의 공업적 혼합물 기재이거나, 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄 또는 이와 이의 이성체 및(또는) 고급 동족체와의 혼합물 기재의 "래커 폴리이소시아네이트"를 포함한다. 이러한 유형의 방향족 래커 폴리이소시아네이트의 예로는, 우레탄기를 함유하는 이소시아네이트, 예컨대 과량의 2,4-디이소시아네이트톨루엔을 트리메틸올 프로판과 같은 다가 알콜과 반응시킨 다음 반응되지 않은 잉여의 디이소시아네이트를 증류에 의해 제거함으로써 수득될 수 있는 것들이 포함된다. 다른 방향족 래커 폴리이소시아네이트의 예로는 예로서 인용되었던 단량체성 디이소시아네이트의 삼량체, 즉 제조 후 유사하게 과량의 단량체성 디이소시아네이트로부터, 바람직하게는 증류에 의해, 제거된 상응하는 이소시아네이트이소시아누레이트가 포함된다.

물 중에 분산될 수 있고 지방족, 지환족, 방향지방족 및(또는) 방향족 결합된 이소시아네이트기를 함유하는 임의의 폴리이소시아네이트가 본 발명에 따른 결합제 분산물을 위한 특히 바람직한 가교결합제로서 사용될 수 있다.

적합한 폴리이소시아네이트의 예로는 이온적으로 개질된 폴리이소시아네이트, 예컨대 EP-A 510 438호 및 EP-A 548 669호에서 인용된 유형의, 카르복실레이트기를 함유하고 임의로 폴리에테르 단위를 함유하는 것들, EP-A 703 255호에 인용된 유형의, 술포네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트, 또는 WO 97/31960호에 기술된 것과 같은 포스페이트 또는 포스포네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 포함된다.

그러나, 본 발명에 따른 결합제 매체 분산물을 위해 바람직하게 사용되는 가교결합제 성분은 순수하게 비이온성이고 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 알콜과의 반응에 의해 친수성적으로 개질된 폴리이소시아네이트이다. 이와 같은 폴리이소시아네이트는 EP-A 206 059호, EP-A 516 277호, EP-B 540 985호, EP-A 645 410호, EP-A 680 983호, US-PS 5 200 489호 또는 독일특허출원 19822891.0호로부터 공지되어 있다. 친수성으로 만들어지고 또한 적합한 비이온성 폴리이소시아네이트는, 디이소시아네이트 및 일관능성 폴리에테르 알콜을 포함한 특수 유화제를 함유하고 EP-B 486 881호에 인용된 폴리이소시아네이트 제제이다.

특히 바람직한 수분산성 폴리이소시아네이트는 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 알콜에 의해 친수성으로 개질되고, 오로지 지방족 및(또는) 지환족 결합된 이소시아네이트기만을 포함하는 앞서 언급한 폴리이소시아네이트이다. 아주 특별히 바람직한 수분산성 폴리이소시아네이트는 우레트디온 및(또는) 이소시아누레이트 구조를 갖고, 1,6-디이소시아네이트도헥산 (HDI), 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로-헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 및(또는) 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실-메탄 기재의 앞서 언급한 유형의 것들이다.

추가로, 폴리이소시아네이트 성분 b)는 예로서 인용된 폴리이소시아네이트들의 임의의 혼합물로 구성될 수 있다.

바로 이용할 수 있는 코팅 매질을 생성하기 위해, 폴리이소시아네이트 성분 b)을 중합체 a)의 수성 분산물 중에 유화시키는데, 이때 용해되거나 분산된 중합체는 첨가된 폴리이소시아네이트를 위한 유화제의 기능 또는 반응성 성분의 기능을 동시에 수행한다.

완전한 혼합은 실온에서 교반에 의해 간단히 달성될 수 있다. 폴리이소시아네이트 성분의 양은, 성분 b)의 이소시아네이트기와 성분 a)의 알콜성 히드록실기에 대해, NCO/OH 당량비가 0.2:1 내지 5:1, 바람직하게 0.5:1 내지 2:1이 되도록 계산된다. 폴리이소시아네이트 성분 b)의 첨가 전에, 통상적인 보조제 물질 및 첨가제가 중합체 성분 a), 즉 중합체의 분산물 또는 용액에 첨가될 수 있다. 이와 같은 보조제 물질 및 첨가제의 예로는 소포제, 유량 증강제, 안료, 안료 분포를 위한 분산제 등이 포함된다.

본 발명에 따른 폴리올 성분과 폴리이소시아네이트는, 탄성체 상 및 열가소성 상이 고정되는 방식으로 가교결합되고, 이를 통해 너무 광범위한 혼합이 저지된다. 이것은 개별적으로 검출가능한 유리 전이 온도와 관련하여 본 실시예에서 설명된다.

추가로 본 발명은 본 발명에 따른 코팅제의 용도에 관한 것이다. 이들은, 향상된 특성 프로파일을 갖는 용매-함유, 무-용매 또는 다른 유형의 수성 페인트 및 코팅 계가 통상 사용되는 범위의 용도, 예컨대 석회-결합 또는 시멘트-결합된 회반죽, 석고를 함유하는 표면, 섬유 강화 시멘트 건축재, 콘크리트와 같은 무기물 건축재의 코팅; 판지 및 목질 섬유판과 같은 목재 및 판재(timber) 물질 및 제지의 래커-코팅 및 밀봉; 금속성 표면의 래커-코팅 및 밀봉; 아스팔트 및 역청을 함유하는 노면의 코팅 및 래커칠; 다양한 플라스틱 표면의 래커칠 및 밀봉; 가죽 및 직물의 코팅에 적합하다. 이들은 또한, 상이한 재료들 및 동일한 유형의 재료들이 서로 결합될 수 있는, 다양한 재료의 전면적인 접착에도 적합하다.

플라스틱 표면의 코팅이 특히 바람직하다. 이 경우에, 낮은 온도 (-20 °C 미만)에서도 향상된 충격 강도를 나타냄과 동시에 용액 및 화학 약품에 대해서도 양호한 저항성을 나타내는 코팅 계가 요구된다. 용도의 예에서 식별되듯이, 이러한 2성분 코팅제의 광학 특성(광택, 수지가 등)은 두드러진다.

당해 기관에 도포한 후, 2성분 계의 경화 또는 가교결합은 5 내지 300 °C의 온도, 바람직하게는 실온 내지 200 °C의 온도에서 달성될 수 있다.

하기의 실시예에서, 모든 퍼센트는 중량 퍼센트로 주어진다.

실시예

단일 반응기 공정에서 그래프트 중합체의 제조(그래프트 기재로서 열가소성 성분)

실시예 A 및 B

초기 배치 I(참조: 표 1)을 유효 교반기, 환류 응축기 및 기체 흡입구와 배출구가 장치된 3 리터짜리 교반 반응기에 넣고 질소로 플러싱하였다. 이어서 배치에 질소를 연속적으로 흘려주면서, 이 배치를 약 120 rpm으로 교반하면서 80 °C로 가열하였다. 이어서 표 1에 주어진 단량체 혼합물 II 및 개시제 용액 III을 재빨리 첨가하였다. 30 분간 반응 후, 단량체 혼합물 IV 및 개시제 용액 V를 넣기 시작하였다. 단량체 혼합물 IV는 2 시간, 개시제 용액 V는 4 시간의 공정에 걸쳐 꾸준히 계량해서 넣었다. 단량체 혼합물 IV의 공급을 마친 후, 단량체 혼합물 VI를 공급하기 시작하였다. 단량체 혼합물 VI는 2 시간에 걸쳐 꾸준히 계량해서 넣었다. 이어서, 단량체 혼합물 VII 및 개시제 용액 VIII를 1 시간에 걸쳐 꾸준히 계량해서 넣었다. 그 후, 1 시간 동안 추가로 교반하고, IX를 사용하여 재활성화시켰다. 그 후, 4 시간 동안 추가로 교반하고, 실온으로 냉각시켰다. 용액 X를 사용하여 중화시켰다. 이어서, 분산물을 여과하여 배수시켰다.

수성 중합체 분산물의 물리화학적 성질 데이터는 또한 표 1에 기록되어 있다.

【표 1】

	A	B
I. 초기 배치		
유화제 A (80%)	12.5g	12.5g
탈이온수	500g	700g

II. 단량체 혼합물(배치 상)		
메타크릴산 히드록시프로필에스테르	8g	8g
메타크릴산 메틸에스테르	90g	90g
III. 개시제 용액(배치 상)		
암모늄 퍼옥소디술페이트	0.5g	0.5g
탈이온수	25g	25g
IV. 단량체 혼합물(공급 1)		
메타크릴산 히드록시프로필에스테르	37g	37g
메타크릴산 메틸에스테르	404g	404g
V. 개시제 용액(공급 1)		
암모늄 퍼옥소디술페이트	3g	3g
유화제 A(80%)	12.5g	12.5g
탈이온수	600g	600g
VI. 단량체 혼합물(공급 2)		
아크릴산	30g	30g
메타크릴산 히드록시프로필에스테르	124g	124g
메타크릴산 메틸에스테르	6g	6g
아크릴산-n-부틸에스테르	281g	281g
VII. 단량체 혼합물(공급 3)		
아크릴산-2-히드록시에틸에스테르	29.3g	58.5g
아크릴산-n-부틸에스테르	386.8g	357.6g
아크릴산	4.3g	4.3g
VIII. 개시제 용액(공급 2)		
암모늄 퍼옥소디술페이트	1g	1g
유화제 A(80%)	10.7g	10.7g
탈이온수	580g	580g
IX. 개시제 용액(재활성)		
암모늄 퍼옥소디술페이트	0.5g	0.5g
탈이온수	10g	10g
X. 중화 용액		
암모니아(25%)	22g	27g
탈이온수	20g	20g
고형분 함량 (중량%)	42.6	42.6
pH	7.0	7.0
실온 및 D=21.1 sec ⁻¹ 에서의 점도 (mPa.s)	610	760
평균 입경(LKS) (nm)	140	169
산가(mg KOH/g Lff)	10.8	12.1
컨덕티비티(mS/cm)	5.84	5.84
유리 전이 온도 (DSC법으로 측정) (°C)	-37/114.5	-29/113.5

실시예 C 및 D

초기 배치 I(참조: 표 2)을 유효 교반기, 환류 응축기 및 기체 흡입구와 배출구가 장치된 3 리터짜리 교반 반응기에 넣고 질 소로 플러싱하였다. 이어서 배치에 질소를 연속적으로 흘려주면서, 이 배치를 약 120 rpm으로 교반하면서 80 °C로 가열하였다. 이어서 표 2에 주어진 단량체 혼합물 II 및 개시제 용액 III을 아주 재빨리 첨가하였다. 30 분간 반응 후, 단량체 혼합물 IV 및 개시제 용액 V의 첨가를 시작하였다; IV는 2 시간, V는 4 시간에 걸쳐 꾸준히 계량하여 첨가하였다. 단량체 혼합물 IV의 첨가가 완료된 후, 단량체 혼합물 VI의 첨가를 시작하였다; VI은 2 시간에 걸쳐 꾸준히 계량하여 첨가하였다. 이어서, 단량체 혼합물 VII 및 개시제 용액 VIII을 1 시간에 걸쳐 꾸준히 계량하여 첨가하였다. 그 후, 1 시간 동안 추가로 교반하고, IX를 사용하여 재활성화시켰다. 그 후, 4 시간 동안 추가로 교반하고, 실온으로 냉각시켰다. 용액 X를 사용하여 중화시켰다. 이어서, 분산물을 여과하여 배수시켰다.

수성 중합체 분산물의 물리화학적 성질 데이터는 또한 표 2에 기록되어 있다.

[표 2]

	C	D
I. 초기 배치		
유화제 A (80%)	12.5g	12.5g
탈이온수	700g	700g
II. 단량체 혼합물(배치 상)		
메타크릴산 히드록시프로필에스테르	8g	8g
메타크릴산 메틸에스테르	90g	90g
III. 개시제 용액(배치 상)		
암모늄 퍼옥소디설파이트	0.5g	0.5g
탈이온수	25g	25g
IV. 단량체 혼합물(공급 1)		
메타크릴산 히드록시프로필에스테르	37g	37g
메타크릴산 메틸에스테르	399g	404g
이량체 α -메틸스티렌(제어제)	5g	-
V. 개시제 용액(공급 1)		
암모늄 퍼옥소디설파이트	3g	3g
유화제 A(80%)	12.5g	12.5g
탈이온수	600g	600g
VI. 단량체 혼합물(공급 2)		
아크릴산	30g	30g
메타크릴산 히드록시프로필에스테르	124g	124g
메타크릴산 메틸에스테르	1g	6g
아크릴산-n-부틸에스테르	281g	281g
이량체 α -메틸스티렌(제어제)	5g	-
VII. 단량체 혼합물(공급 3)		
아크릴산-2-히드록시에틸에스테르	58.5	58.5g
아크릴산-n-부틸에스테르	353.3g	357.6g
아크릴산	4.3g	4.3g
이량체 α -메틸스티렌(제어제)	4.3g	-
VIII. 개시제 용액(공급 2)		
암모늄 퍼옥소디설파이트	1g	1g
유화제 A(80%)	10.7g	10.7g
탈이온수	580g	580g
IX. 개시제 용액(재활성)		
암모늄 퍼옥소디설파이트	0.5g	0.5g
탈이온수	10g	10g
X. 중화 용액		
암모니아(25%)	27g	-
탈이온수	20g	30g
N-디메틸아미노에탄올	-	34g
고형분 함량 (중량%)	41.7	42.1
pH	7.2	7.4
실온 및 D=42.2 sec ⁻¹ 에서의 점도 (mPa.s)	420	800
평균 입경(LKS) (nm)	113	119
산가(mg KOH/g Lf f)	11.1	10.6
컨덕티비티(mS/cm)	5.94	6.62
유리 전이 온도 (DSC법으로 측정) (°C)	-17.3/35.7	-

단일 반응기 공정에서 그라프트 중합체의 제조(그라프트 기재로서 탄성체 성분)실시에 E 및 G

초기 배치 I (참조: 표 3)을 유효 교반기, 환류 응축기 및 기체 흡입구와 배출구가 장치된 3 리터짜리 교반 반응기에 넣고 질소로 플러싱하였다. 이어서 배치에 질소를 연속적으로 흘려주면서, 이 배치를 약 120 rpm으로 교반하면서 80 °C로 가열하였다. 이어서 표 3에 주어진 개시제 용액 III 및 단량체 혼합물 II를 신속히 첨가하였다. 30 분간 반응 후, 단량체 혼합물 IV 및 개시제/유화제 용액 V를 2 시간에 걸쳐 꾸준히 계량해서 넣었다. 그 후, 30 분 동안 추가로 교반하고, 이어서 단량체 혼합물 VI 및 개시제/유화제 용액 VII를 4 시간에 걸쳐 꾸준히 계량해서 넣었다. 그 후, 30 분 동안 추가로 교반한 후에 개시제 용액 VIII을 사용하여 재활성화시켰다. 이어서 4 시간 동안 추가로 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 용액 IX를 사용하여 중화시켰다. 이어서, 분산물을 여과하여 배수시켰다.

수성 중합체 분산물의 물리화학적 성질 데이터는 또한 표 3에 기록되어 있다.

[표 3]

	E	F	G
I. 초기 배치			
유화제 A (80%)	12.5g	12.5g	12.5g
탈이온수	700g	700g	700g
II. 단량체 혼합물(배치 상)			
메타크릴산 -2-히드록시에틸에스테르	7.6g	15.2g	15.2g
아크릴산-n-부틸에스테르	89.4g	81.8g	81.8g
아크릴산	1.0g	1.0g	1.0g
III. 개시제 용액(배치 상)			
암모늄 퍼옥소디술페이트	0.5g	0.5g	0.5g
탈이온수	25g	25g	25g
IV. 단량체 혼합물(공급 1)			
메타크릴산 -2-히드록시에틸에스테르	25.2g	50.3g	50.3g
아크릴산-n-부틸에스테르	293.9g	268.8g	268.8g
아크릴산	3.3g	3.3g	3.3g
V. 개시제 용액(공급 1)			
암모늄 퍼옥소디술페이트	1.0g	1.0g	1.0g
유화제 A(80%)	10.7g	10.7g	10.7g
탈이온수	580g	580g	580g
VI. 단량체 혼합물(공급 2)			
메타크릴산 히드록시프로필에스테르	169g	169g	169g
메타크릴산 메틸에스테르	500g	500g	500g
아크릴산-n-부틸에스테르	281g	281g	281g
아크릴산	30g	30g	30g
VII. 개시제 용액(공급 2)			
암모늄 퍼옥소디술페이트	3g	3g	3g
유화제 A(80%)	12.5g	12.5g	12.5g
탈이온수	600g	600g	600g
VIII. 개시제 용액(재활성)			
암모늄 퍼옥소디술페이트	0.5g	0.5g	0.5g
탈이온수	10g	10g	10g
IX. 중화 용액			
암모니아(25%)	24g	24g	-
탈이온수	20g	20g	30g
n-디메틸아미노에탄올	-	-	31g

고형분 함량 (중량%)	41.4	42.0	42.0
pH	7.5	7.7	7.7
실온 및 $D=42.2 \text{ sec}^{-1}$ 에서의 점도 (mPa.s)	>100	380	690
평균 입경(LKS) (nm)	98	99	98
산가(mg KOH/g Lff)	10.9	10.6	10.2
컨덕티비티(mS/cm)	4.92	5.20	3.28
유리 전이 온도 (DSC법으로 측정) (°C)	-38.5/45.5	-31.0/45.0	-

폴리이소시아네이트 1

이소시아누레이트기를 함유하고 1,6-다이소시아네이토헥산 (HDI) 기재이며, 21.5 %의 NCO 함량, 약 3.8의 평균 NCO 관능성 및 3000 mPa.s (23°C)의 점도를 갖는 1.0 당량의 폴리이소시아네이트를, 출발 물질로서 메탄올을 사용하여 생성되고 350의 평균 분자량을 갖는 0.08 당량의 일관능성 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르와, 실온에서 교반하면서 혼합하고, 이어서 이 배치를 100 °C에서 3 시간동안 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 실제로 무색인 투명한 폴리이소시아네이트 혼합물을 수득하였다. NCO 함량은 17.3 %이고, 에틸렌 옥시드 단위의 함량은 11.3 %이고, 점도는 3050 mPa.s (23°C)였다.

폴리이소시아네이트 2 (독일 공개 특허 제19 822 891.0호)

이소시아누레이트기를 함유하고 1,6-다이소시아네이토헥산 (HDI) 기재이며, 21.7 %의 NCO 함량, 3.5의 평균 NCO 관능성(GPC에 따름), 0.1%의 단량체 HDI 함량 및 3000 mPa.s (23°C)의 점도를 갖는 850g (4.39 그램 당량)의 폴리이소시아네이트를, 출발 물질로서 메탄올을 사용하여 생성되고 500의 평균 분자량을 갖는 150g (0.30 그램 당량)의 일관능성 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르와(NCO/OH 당량비 14.6:1에 상응함), 건식 질소하에 100 °C에서 교반하면서 혼합하고, 이어서 이 온도에서 혼합물의 NCO 함량이 약 2 시간 후에 총 우레탄의 17.2%에 상응하는 수치로 감소될 때까지 추가로 교반하였다. 아연(II)-2-에틸-1-헥사노에이트 0.01g을 첨가하여 알로파네이트화 반응을 시작하였다. 이 공정에서, 반응 혼합물의 온도는 방출되는 반응열에 의해 106 °C로 상승된다. 방출 반응이 소멸된 후, 촉매를 첨가하고 약 30 분 후에 알로파네이트화 반응을 벤조일 클로라이드 0.01g을 첨가하여 종결시키고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 하기의 성질 데이터를 가진 실제로 무색인 투명한 폴리이소시아네이트 혼합물을 수득하였다.

고체 함량: 100%

NCO 함량: 16.0%

NCO 관능성: 4.0

점도(23 °C): 3200 mPa.s

용도의 예

실시예 1 및 2

하기의 표 4에 나타난 중량부의 폴리올 분산물 A 및 B를 표 4에 나타난 중량부의 물로 희석시킨 후, 표 4에 나타난 중량부의 폴리이소시아네이트 1과 격렬하게 혼합하였다(5 분간, 울트라-튜렉스(Ultra-Turrax)로). 이 경우에 맞게 조정된 NCO:OH 당량비는 1.4에 달하였다.

이어서 건조층 두께가 100 내지 130 μm 인 필름을 기포 없이 분무하고, 이 필름을 실온에서 1 시간동안, 80 °C에서 0.5 시간동안, 60 °C에서 16 시간동안, 그리고 정상 기후에서 하루 동안 컨디셔닝하였다. 자유 래커 필름상에서 수행된 인장 시험에 의해, 플라스틱 재료에 도포된 래커가 래커로 코팅된 플라스틱 부품의 인성에 대해 미치는 영향에 관하여 예상할 수 있다. 이러한 예상은 하기의 실험에 기초하고 있다:

코팅에서의 균열은 균열의 노치 효과로 인해 플라스틱 부품에서 파괴를 시작할 수 있기 때문에, 플라스틱의 충격 강도는 일반적으로 코팅에 의해 악영향을 받는다. 이 결과, DIN 53 443에 따른 2축 충격 관통 시험에서, 래커로 코팅되지 않은 플라스틱의 에너지 흡수보다 더 낮은 에너지 흡수를 나타내는 래커-코팅된 플라스틱 부품이 만들어진다. 특히 낮은 온도에서, 코팅의 균열-개시 효과는, 플라스틱 재료의 인성 파괴(tough fracturing) 양상이 래커 코팅에 의해 낮은 에너지 흡수를 갖는 취성 파괴(brittle fracturing) 양상으로 갑자기 변화하는 정도로 될 수 있다.

실험에 의해, 자유 래커 필름의 인장 시험에서 연성 파괴 양상은 상응하는 코팅에 의해 플라스틱의 충격 강도가 약간 손상되는 것과 관련이 있음이 밝혀졌다. 자유 래커 필름의 파단 신도(elongation at tear)는 낮은 정도의 인성의 손상에 대한 정량적인 척도로서 유용한 것임이 입증되었다. 자유 래커 필름의 파단 신도가 클수록, 상응하는 코팅에 의해 플라스틱의 충격 강도가 손상되는 정도가 낮다.

또한, 그의 유리 전이 온도 양상을 측정하기 위해 자유 래커 필름에 대해 동적 기계적 인장 시험(dynamic mechanical tensile test, DMA)을 수행하였다. 2 개의 유리 전이, 그러므로 래커의 2상 성질은 각각의 경우, 온도의 함수로서의 손실 탄성률에서의 최대값 E"로부터 탐지되었다.

유리판 위의 필름에 대해, 화학 약품 저항성 및 코에니그 진자 경도(Koenig pendulum hardness)를 측정하였다. 하기의 결과(표 4)가 수득되었다:

【표 4】
실시에 1 및 2(NCO:OH = 1.4)의 물리화학적 성질 데이터 및 적용

	실시에 1	실시에 2
성분 A의 중량부	234.7	-
성분 B의 중량부	-	234.7
물의 중량부	11	24
폴리이소시아네이트 1의 중량부	14.6	17.2
진자 경도 (코에니그에 따름) (필름층 두께[μm]에서)[초]	43/(127)	46/(103)
필름 흐림가***	1	1
유리 전이 온도 (DMA 측정)	-33°C/+42°C	-26°C/+39°C
인장 강도 (실온) [MPa] (필름층 두께[μm]에서)	22.0/(135)	25.0/(116)
파단 신도 (실온) [%]	27.8	35.0
인장 강도 (0°C) [MPa]	30.1	35.6
파단 신도 (0°C) [%]	15.4	17.4
인장 강도 (-20°C) [MPa]	37.8	42.3
파단 신도 (-20°C) [%]*	9.3	7.1
각 시간 이후의 타르 얼룩-저항성		
1 시간	1	0**
3 시간	3	1
8 시간	3	2
24시간	4	3

* 알로파네이트 (EP-A 496 208호 및 EP-A 649 866호에 따름)를 형성하기 위해 반응되어진 폴리이소시아네이트로 경화된 단일 상, 아크릴레이트-기재 공중합체 분산물 (EP-A 358 979호에 따름)은 -20 °C에서 단지 3.4%의 파단 신도를 나타내었다 (비교 예 1).

** 등급 스케일: 0 : 저항성이 매우 큼.

5 : 저항성이 없음.

** 등급 스케일: 0 : 깨끗함.

5 : 매우 흐림.

실시예 3 및 4

실시예 1 및 2에 기술된 바와 같이, 하기의 표 5에 나타난 중량부의 폴리올 분산물 E 및 F를 표 5에 나타난 중량부의 폴리이소시아네이트 1 및 물과 격렬하게 혼합하였다(5 분간, 울트라-튜렉스로). 이 경우에 맞게 조정된 NCO:OH 당량비는 1.4에 달하였다.

이어서 건조층 두께가 80 내지 110 μm 인 필름을 기포 없이 분무하고, 이 필름을 실온에서 1 시간동안, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.5 시간 동안, 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 16 시간동안, 그리고 정상 기후에서 하루 동안 컨디셔닝하였다. 자유 래커 필름상에서 수행된 인장 시험에 의해, 플라스틱 재료에 도포된 래커가 래커로 코팅된 플라스틱 부품의 인성에 대해 미치는 영향에 관하여 예상할 수 있다(실시예 1 및 2 참조).

또한, 그의 유리 전이 온도 양상을 측정하기 위해 자유 래커 필름에 대해 동적 기계적 인장 시험 (dynamic mechanical tensile test, DMA)을 수행하였다. 2 개의 유리 전이, 그러므로 래커의 2상 성질은 각각의 경우, 온도의 함수로서의 손실 탄성률에서의 최대값 E"로부터 탐지되었다.

유리판 위의 필름에 대해, 화학 약품 저항성 및 코에니그에 따른 진자 경도를 측정하였다. 하기의 결과 (표 5)가 수득되었다:

[표 5]
실시예 3 및 4(NCO:OH = 1.4)의 물리화학적 성질 데이터 및 적용

	실시예 3	실시예 4
성분 E의 중량부	100	-
성분 F의 중량부	-	100
물의 중량부	10.0	22.2
폴리이소시아네이트 1의 중량부 (메톡시프로필 아세테이트 중 75 중량%)	18.9	23.2
진자 경도 (코에니그에 따름) (필름층 두께 [μm]에서)[초]	101 (95)	108 (85)
필름 흐림가*	2	1
필름 중 기포*	1	1
유리 전이 온도 (DMA 측정)	-36 $^{\circ}\text{C}$ / +42.4 $^{\circ}\text{C}$	-20.9 $^{\circ}\text{C}$ / +48.6 $^{\circ}\text{C}$
인장 강도 (-20 $^{\circ}\text{C}$) [N/mm ²]	53.6	56.3
파단 신도 (-20 $^{\circ}\text{C}$) [%]	8.4	7.7
각 시간 이후의 타르 얼룩-저항성**		
1 시간	0	0
3 시간	0	0
8 시간	0-1	1
24시간	1	1
* 등급 스케일: 0 : 매우 깨끗함. 5 : 매우 흐림. ** 등급 스케일: 0 : 저항성이 매우 큼. 5 : 저항성이 없음.		

(57) 청구의 범위

청구항 1.

결합체 성분으로서, a) 첫 번째 성분인 탄성체 성분 a1)이 두 번째 성분인 열가소성 성분 a2)와 공유 결합 또는 흡착 결합되어 있는 2종 이상의 폴리올 성분으로 구성된 그래프트 중합체, 및 b) 최대 10,000 mPa.s의 점도를 갖고 1 종 이상의 유기 폴리이소시아네이트로 구성된 폴리이소시아네이트 성분을, NCO/OH 당량비가 0.2:1 내지 5:1에 상응하는 양으로 함유하며,

상기 성분 a)가 상기 언급된 그래프트 중합체의 수 용액 또는 분산물, 또는 이들의 혼합물로 구성되고, 여기에 폴리이소시아네이트 성분 b)가 유화되거나 용해된 형태로 존재함을 특징으로 하는, 2성분 폴리우레탄 코팅제.

청구항 2.

결합체 성분으로서, a) 첫 번째 성분인 탄성체 성분 a1)이 두 번째 성분인 열가소성 성분 a2)와 공유 결합 또는 흡착 결합되어 있는 2종 이상의 폴리올 성분으로 구성된 그래프트 중합체, 및 b) 최대 10,000 mPa.s의 점도를 갖고 1 종 이상의 유기 폴리이소시아네이트로 구성된 폴리이소시아네이트 성분을, NCO/OH 당량비가 0.2:1 내지 5:1에 상응하는 양으로 함유하며,

상기 성분 a)가 상기 언급된 그래프트 중합체의 수 용액 또는 분산물, 또는 이들의 혼합물로 구성되고, 여기에 폴리이소시아네이트 성분 b)가 유화되거나 용해된 형태로 존재함을 특징으로 하는, 제1항에 따른 2성분 폴리우레탄 코팅제의 제조 방법.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

열가소성 상 a2)는 코어/셸 중합체의 코어를 구성하고 탄성체 상 a1)은 이 중합체의 셸을 구성하는 형태로, 탄성체 성분 a1)과 열가소성 성분 a2)가 형태학적으로 결합한 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 폴리올 성분 a).

청구항 5.

탄성체 성분 a1)은 코어/셸 중합체의 코어를 구성하고 열가소성 상 a2)는 이 중합체의 셸을 구성하는 형태로, 탄성체 성분 a1)과 열가소성 성분 a2)가 형태학적으로 결합한 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 폴리올 성분 a).

청구항 6.

히드록실기, 술포네이트 및 카르복실레이트기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 기를 함유하는 올레핀성 불포화 단량체의 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 폴리올 성분 a).

청구항 7.

성분 a)가 탄성체 상 a1) 및 열가소성 상 a2)로부터 형성된 그래프트 중합체로 구성되는 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 폴리올 성분 a).

청구항 8.

8 내지 264 mg KOH/g 고체 수지의 히드록실기, 0 내지 100 mg KOH/g 고체 수지의 산기(중화되지 않은 산기와 중화된 산기의 합을 기준함) 및 최대 0 °C의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 탄성체 상 a1).

청구항 9.

16 내지 264 mg KOH/g 고체 수지의 히드록실기, 3 내지 100 mg KOH/g 고체 수지의 산기(중화되지 않은 산기와 중화된 산기의 합을 기준함) 및 0 °C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 열가소성 성분 a2).

청구항 10.

친수성화된 폴리이소시아네이트로 이루어짐을 특징으로 하는, 제1항에 따른 폴리이소시아네이트 성분 b).

청구항 11.

제10항에 있어서, 에틸렌 옥시드로부터 형성된 일관능성 폴리에테르 또는 산기, 또는 이들 둘다를 지닌 일관능성 화합물로 친수성화됨을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 성분 b).

청구항 12.

제6항에 있어서, 상기 올레핀성 불포화 단량체의 중합체가 술폰산 또는 카르복실기, 또는 이들 둘다를 함유하는 것인, 제1항에 따른 폴리올 성분 a).