



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09D 175/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년03월23일 10-0698441 2007년03월15일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2000-0043955 2000년07월29일 2005년05월10일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0049932 2001년06월15일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 19943933.8 1999년07월30일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 테-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 뮐러,한스-페터
독일테-51519오덴탈홀베크20

그루트만,호르스트
독일테-51375레버쿠젠야콥-카이저-스트라쎄3

페츨트,요아힘
독일테-40789몬하임알프레드-텔프-스트라쎄4

뮐러,하이노
독일테-51377레버쿠젠오토-뮐러-스트라쎄3

마익스너,위르겐
독일테-47803크레펠트요제프-브로커-디크56

쿠레크,제랄드
독일테-51373레버쿠젠알테란트스트라쎄140

(74) 대리인 주성민
김영

(56) 선행기술조사문헌
EP 517029 A DE 4016713 A
EP 849298 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이순국

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 2종 이상의 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액 A 및 B의 혼합물을 포함하는 코팅 조성물에 관한 것으로, 여기서 건조 필름으로서 분산액 A의 TG가 -30°C 내지 -45°C 의 범위이고, 건조 필름으로서 분산액 B의 제1 TG가 -30°C 내지 -45°C 의 범위이고 제2 TG가 $+45^{\circ}\text{C}$ 내지 $+60^{\circ}\text{C}$ 의 범위이며, 건조 필름으로서 A와 B의 혼합물이 -30°C 내지 -45°C 범위에서 하나의 TG만을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1.

2종 이상의 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액 A 및 B의 혼합물을 포함하며,

상기 폴리우레탄 분산액 A는 건조 필름 형태일 때 유리 전이 온도 (TG)가 -30°C 내지 -45°C 범위이며, 그의 고형분은 적어도 부분적으로는 염의 형태로 존재하는, 하기 성분 a) 내지 e)의 반응 생성물을 포함하고,

a) i) 지방족 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 디이소시아네이트 20 내지 60 중량%,

ii) 분자량이 500 내지 10000인 매크로디올 또는 이들의 혼합물 20 내지 80 중량%,

iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)-알칸모노카르복실산, 바람직하게는 디메틸올프로피온산 2 내지 12 중량%,

iv) 분자량이 62 내지 400인 단쇄 디올 0 내지 15 중량%,

v)쇄 조절제로서 분자량이 32 내지 350인 1가 알콜 0 내지 10 중량%

로부터 제조되는 NCO-초기중합체,

b)쇄 연장제로서 분자량이 60 내지 300인 디아민 0 내지 15 중량%,

c) 모노아민, 알칸올아민 및 암모니아로 이루어진 군으로부터 선택되는쇄 조절제 0 내지 10 중량%,

d) 물 0 내지 3 중량%, 및

e) 중화제 0.1 내지 10 중량%

(여기서, 전술한 백분율은 총 100%이며, 단, 초기중합체 단계 a)에서 계산된 NCO 함량은 65 내지 85%임),

상기 폴리우레탄 분산액 B는 제1 TG가 -30°C 내지 -45°C 의 범위이고 제2 TG가 $+45^{\circ}\text{C}$ 내지 $+60^{\circ}\text{C}$ 범위이며, 그의 고형분은 적어도 부분적으로 염 형태로 존재하는, 하기 성분 a) 내지 e)의 반응 생성물을 포함하며,

a) i) 지방족 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 디이소시아네이트 20 내지 60 중량%,

ii) 분자량이 500 내지 10000인 매크로디올 또는 이들의 혼합물 10 내지 80 중량%,

iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)-알칸모노카르복실산, 바람직하게는 디메틸올프로피온산 2 내지 12 중량%,

iv) 분자량이 62 내지 400인 단쇄 디올 0 내지 15 중량%,

v) 쇠 조절제로서 분자량이 32 내지 2500인 1가 알콜 0 내지 10 중량%

로부터 제조되는 NCO-초기중합체,

b) 쇠 연장제로서 분자량이 60 내지 300인 디아민 및 트리아민 0 내지 15 중량%,

c) 모노아민, 알칸올아민 및 암모니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 쇠 조절제 0 내지 10 중량%,

d) 물 0 내지 3 중량%, 및

e) 중화제 0.1 내지 10 중량%

(여기서, 전술한 백분율의 총합은 100%이며, 단, 트리올 및 트리아민에 의해 분지가 일어나며, a) iv) 및 b) 둘다 0은 아님)

A와 B의 혼합물은 -30℃ 내지 -45℃ 범위에서 하나의 TG만을 갖는 코팅 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 보조 용매가 없는 코팅 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 수성 음이온계 분산액 A와 B가 A와 B의 수지 고형을 기준으로 50 내지 90 중량부의 A 대 10 내지 50 중량부의 B의 중량비로 혼합되는 코팅 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 수성 음이온계 분산액 A와 B가 A와 B의 고형을 기준으로 55 내지 85 중량부의 A 대 15 내지 45 중량부의 B의 중량비로 혼합되는 코팅 조성물.

청구항 5.

선박, 교량, 비행기 및 철도의 부식을 막고, 목재 및 천연물, 및 다른 기재를 보호하기 위해, 제1항에 따른 코팅 조성물을 운송수단, 강철, 알루미늄 및 모든 종류의 금속물, 모든 종류의 유리 및 플라스틱, 광물 기재, 벽돌 또는 천연 석재를 포함하는 기재에 도포하고, 150℃ 이하의 온도에서 건조함으로써 얻어지는 코팅물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 20 내지 100℃ 사이의 온도에서 건조함으로써 얻어지는 코팅물.

청구항 7.

제1항에 따른 코팅 조성물을 도포하고, 20 내지 150℃에서 건조시킴으로써 코팅물을 얻는 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 건조가 20 내지 100℃에서 수행되는 방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 건조가 20 내지 80℃에서 수행되는 방법.

청구항 10.

제7항에 있어서, 가열 또는 적외선, 극초단파 조사 또는 음파 조사에 의해 건조가 수행되는 방법.

청구항 11.

기재로부터 코팅물을 박리하고, 기계적으로 분쇄하고, 임의로 미리 세정한 후, 임의로 아세톤, 물 및 중화제 중에 용해시키고, 임의로 가열하고, 임의로 감압하에 아세톤을 증류 제거하고, 수성 분산액의 형태로 코팅 조성물을 회수하는 단계를 포함하는, 제5항 기재의 박리가능한 코팅물의 재활용 방법.

청구항 12.

기재로부터 코팅물을 박리하고, 기계적으로 분쇄하고, 임의로 미리 세정한 후, 폴리우레탄 플레이트, 열가소성 순환 스트랜드, 또는 원통형, 구형, 렌즈형 또는 마름모형의 과립물로 성형하는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 코팅 조성물로부터 제조된 코팅물의 재활용 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 성형 단계가 승온 및 압력하에 가열성 프레스내에서 압착하여 폴리우레탄 플레이트를 형성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 성형 단계가 승온, 전단력 및 콘베잉 (conveying) 하에 분쇄된 코팅물을 압출기내에서 열가소성 순환 스트랜드로 압출하고, 생성된 스트랜드를 공지된 과립화 방법으로 원통형, 구형, 렌즈형 또는 마름모형의 과립으로 과립화하는 것을 포함하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 2종 이상의 서로 상용성인, 보조 용매가 없는 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액 A 및 B의 혼합물을 함유하는 광안정성 코팅 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 2종 이상의 상이한, 보조 용매가 없는 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액 A 및 B를 포함하는 재 활용할 수 있는 박리가능한 코팅 조성물, 그의 제조 방법, 코팅 조성물, 바람직하게는 자동차 운송수단, 비행기, 강철 및 알루미늄 단면재, 유리, 플라스틱 디스크 및 임의의 기타 기재의 일시적인 보호를 위한 박리가능한 코팅 조성물로서의 그의 용도, 및 사용된 박리 코팅층의 재생 방법에 관한 것이다.

음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액은 공지되어 있다. 보조 용매가 없는 수성 음이온계 폴리우레탄 분산액, 그의 제조 방법, 및 코팅 조성물, 코팅제, 접착제 및 제거가능한 코팅 조성물로서의 그의 용도도 공지되어 있다. 독일 특허 공개 제19 653 585호에는 20°내지 100℃, 바람직하게는 20°내지 80℃에서 물리적으로 건조시킨 후, 한편으로는 기재에 잘 결합되고 다른 한편으로는 박리에 의해 용이하게 제거되는, UV-내성이 있고, 내온성 (-30°내지 80℃)이고, 침전물 (유기성 또는 무기성)에 대해 내성이 있는 투명하고, 고광택의 코팅을 제공하는 폴리우레아 분산액이 기재되어 있다. 코팅층의 인열 강도 및 신장률은 적절히 높다. 독일 특허 공개 제19 653 585호에 따라 얻어질 수 있는 코팅 분산액을 이하 분산액 A로 표시한다.

자동차용 박리가능한 코팅 조성물로서 사용되는 폴리우레탄 혼합물은 국제 특허 공개 제98/23692호로부터 공지되어 있다. 그러나, 이러한 혼합물은 어떤 폴리우레탄 (PUR) 성분도 함유하지 않는다. 또한, 이 문헌에 기재된 박리가능한 코팅 조성물은 재활용할 수도 없다.

재활용할 수 있는 박리가능한 코팅 조성물로서 사용되는 폴리우레탄 우레아 A의 높은 경도 및 낮은 신장률이 요구되고 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 어떤 문제도 없이, 환경 친화적 방식으로 사용될 수 있고, 기계적 특성, 내후성, 내광성, 투명도, 내온성, 박리성, 방수성, 침전물 (유기성 또는 무기성)에 대한 내성 및 재활용에 대한 요구사항을 만족하고 높은 경도 및 낮은 신장률도 나타내는 코팅 조성물 및 코팅물을 제조하는 신규한 수성 음이온계 폴리우레탄 중합체를 제공하는 것이다.

고도의 경도를 갖는 건조된 코팅층을 제조하는 한 가지 가능성은 중합체 분자를 분지하는 것이다. 예를 들면, 유럽 특허 공개 제242 731호에 기재된 것과 같은, 분지된 폴리우레탄 폴리우레아는 경도가 높아, 경질의 비가요성 기재를 위한 코팅물, 예를 들면, 쪽매널 (parquet) 코팅물을 제조하는데 사용된다. 보조 용매가 없는 방식으로 유리 판에 도포될 때, 만족스러운 접착성의 코팅층은 실온에서의 건조 후 균열을 나타낸다. 이러한 코팅층은 필름으로서 박리할 수 없다. 유럽 특허 공개 제 242 731호로부터 제조된 분산액을 이하 분산액 B로 표시한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

놀랍게도, 건조 필름으로서 분산액 A의 TG가 -30℃ 내지 -45℃ 범위이고, 건조 필름으로서 분산액 B의 제1 TG가 -30℃ 내지 -45℃ 범위이고 제2 TG가 +45℃ 내지 +60℃ 범위이며, 건조 필름으로서 A와 B의 혼합물은 -30℃ 내지 -45℃ 범위에서 하나의 TG만을 갖는, 2종 이상의 서로 혼화성인, 보조 용매가 없는 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액 A와 B를 혼합하는 경우 목적하는 용도의 특성을 얻을 수 있음이 발견되었다.

분산액 A와 B의 혼합물이 응집성의 박리할 수 있고 재활용할 수 있는 필름을 형성한다는 사실은 매우 놀라운 일인데, 왜냐 하면 당업자는 분산액 B의 양호한 접착력이 분산액 A와 B의 코팅 조성물 혼합물에도 전달되어 박리성을 저해할 것으로 기대하기 때문이다. 그러나, 이 경우는 그렇지 않다. 본 발명에 따른 혼합물을 사용하여 높은 충전 용량 및 양호한 박리성 및 재활용성을 갖는 고광택의 매우 투명하고 경질인 코팅층을 얻을 수 있다.

발명의 구성

본 발명은, 2종 이상의, 보조 용매가 없는 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액 A 및 B의 혼합물을 포함하는 광안정성 코팅 조성물에 관한 것으로서, 건조 필름으로서 폴리우레탄 분산액 A의 TG가 -30℃ 내지 -45℃ 범위이고, 건조 필름으로서 폴리우레탄 분산액 B의 제1 TG가 -30℃ 내지 -45℃ 범위이고 제2 TG가 +45℃ 내지 +60℃ 범위이며, 건조 필름으로서 A와 B의 혼합물은 -30℃ 내지 -45℃ 범위에서 하나의 TG만을 갖는다.

본 발명은 또한 2종 이상의 서로 상용성인 수성 분산액의 혼합물 형태로 임의의 기재에 도포되고 150℃ 이하의 온도에서 건조되는 광안정성 코팅물에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 2종 이상의 상이한, 보조용매가 없는 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 A와 B의 분산액을 별도로 제조하고, 이어서 수성 분산액 A와 B를 50 내지 90, 바람직하게는 55 내지 85 부의 A 대 10 내지 50, 바람직하게는 15 내지 45 부의 B의 중량비 (고형 기준)로 혼합하는, 본 발명에 따른 광안정성 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 침지, 나이프 코팅, 캐스팅, 분무, 솔질 또는 사출하고, 이어서, 20 내지 150℃에서 건조함으로써 운송수단, 강철, 알루미늄 및 모든 종류의 금속물, 모든 종류의 유리 및 플라스틱, 광물 기재, 벽돌 또는 천연 석재를 보호하기 위한, 선박, 교량, 비행기 및 철도의 부식을 막기 위한, 그리고, 목재 및 천연물, 및 기타 기재를 보호하기 위한 고광택, 광안정성, 방수성의 용매가 없는 코팅물을 제조하기 위한 수성 분산액 A와 B의 혼합물의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 침지, 나이프 코팅, 캐스팅, 분무, 솔질 또는 사출하고, 이어서, 20 내지 100℃, 바람직하게는 20 내지 80℃에서 가열 또는 적외선, 극초단파 조사 또는 음파 조사에 의해 건조함으로써, 운송수단, 철도, 선박, 가구, 금속물, 광물, 및 유리 및 플라스틱 및 그 밖의 기재를 일시적으로 보호하기 위한, 재생할 수 있는 박리가 가능한 코팅 조성물로서의 수성 분산액 A와 B의 혼합물의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 사용된 박리 코팅물을 기계적으로 분쇄하고, 임의로 미리 세정한 후, 임의로 가열하면서 아세톤, 물 및 중화제, 바람직하게는 암모니아 중에 용해시키고, 임의로 감압하에 아세톤을 증류하고, 회수된 박리 코팅 조성물을 새롭게 사용하기 위한 수성 분산액의 형태로 얻는, 본 발명에 따른 사용된 박리 코팅물의 재활용 재료로서의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 사용된 박리 코팅층을 기계적으로 분쇄하고, 임의로 미리 세정한 후, 이어서 온도 및 압력의 적용 하에서, 가열할 수 있는 프레스내에서 압착하여 폴리우레탄 플레이트를 형성하거나, 또는 분쇄한 코팅층을 온도, 전단력 및 콘베잉의 적용하에 압출기내에서 열가소성 순환 스트랜드로 압출하고, 생성된 스트랜드를 공지된 과립화 방법에 의해 원통형, 구형, 렌즈형 또는 마름모형의 과립으로 과립화하는, 본 발명에 따른 사용된 박리 코팅층의 재활용 재료로서의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 또한 자동차 운송수단, 비행기, 강철 및 알루미늄 단면재, 유리 및 플라스틱 디스크 및 임의의 다른 기재의 일시적인 보호를 위한 박리가 가능한 코팅물에 관한 것이다.

마지막으로, 본 발명은 공지된 플라스틱 기술 공정으로, 예를 들면, 사출 성형, 취입 (blow) 성형, 열성형, 슬러쉬 성형 또는 평면 압출로 더 가공함으로써 열가소성 엘라스토머로서 산업적 또는 기술적 제품을 제조하기 위한 생성된 과립의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따른 광안정성 코팅 조성물을 위한 적합한 분산액 A는, 적어도 부분적으로는 염의 형태로 존재하는,

a) i) 지방족 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 디이소시아네이트 20 내지 60 중량%,

ii) 수평균 분자량이 500 내지 10000인 매크로디올 20 내지 80 중량%,

iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)-알칸모노-카르복실산, 바람직하게는 디메틸올프로피온산 2 내지 12 중량%,

iv) 분자량이 62 내지 400인 단쇄 디올 0 내지 15 중량%,

v)쇄 조절제로서 분자량이 32 내지 350인 1가 알콜 0 내지 10 중량%

로부터 제조되는 NCO-초기중합체,

b)쇄 연장제로서 분자량이 60 내지 300인 디아민 0 내지 15 중량%,

c) 모노아민, 알칸올아민 및 암모니아 군으로부터 선택되는쇄 조절제 0 내지 10 중량%,

d) 물 0 내지 3 중량%, 및

e) 중화제 0.1 내지 10 중량%

(여기서, 전술한 백분율은 총 100%이며, 단 초기중합체 단계 a)에서, NCO 함량은 계산된 NCO 함량의 65 내지 85%, 바람직하게는 75 내지 80%임)의 반응 생성물을 함유하는,

보조용매가 없는 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액을 포함한다.

본 발명에 따른 광안정성 코팅 조성물을 위한 적합한 분산액 B는, 고체가 적어도 부분적으로 염 형태로 존재하는,

a) i) 지방족 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 디이소시아네이트 20 내지 60 중량%,

ii) 수평균 분자량이 500 내지 10000인 매크로디올 10 내지 80 중량%,

iii) 2,2-비스-(히드록시메틸)-알칸모노카르복실산, 바람직하게는 디메틸올프로피온산 2 내지 12 중량%,

iv) 분자량이 62 내지 400인 단쇄 디올 0 내지 15 중량%,

v)쇄 조절제로서 분자량이 32 내지 2500인 1가 알콜 0 내지 10 중량%

로부터 제조되는 NCO-초기중합체,

b)쇄 연장제로서 분자량이 60 내지 300인 디아민 및 트리아민 0 내지 15 중량%,

c) 모노아민, 알칸올아민 및 암모니아 군으로부터 선택되는쇄 조절제 0 내지 10 중량%,

d) 물 0 내지 3 중량%, 및

e) 중화제 0.1 내지 10 중량%

(여기서, 전술한 백분율의 총합은 100%이며, 단, 분지는 트리올 및(또는) 트리아민으로 성취되며 a) iv) 및 b) 둘다는 0은 아님)의 반응 생성물을 함유하는,

보조용매가 없는 수성 음이온계 폴리우레탄 폴리우레아 분산액을 포함한다.

분산액 A 및 B는 하기에 보다 상세하게 설명되는 성분들을 함유하고, 분산액 A 및 B의 구체적인 특징은 그 이후에 설명한다.

성분 a) i)는 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트, 예를 들면, 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-디이소시아네이트-시클로헥산 및(또는) 1-메틸-2,6-디이소시아네이트시클로헥산, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및(또는) 1,3-시클로헥산 디이소시아네이트로부터 선택된다.

방향족 디이소시아네이트, 예를 들면, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 또는 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 작은 비율로 사용할 수도 있다.

성분 a) ii)로는 수평균 분자량이 500 내지 10000인 매크로디올이 사용된다. 이러한 매크로디올은 바람직하게는, 임의로 통상적인 에스테르화 촉매의 보조로, 바람직하게는 140 내지 240℃의 온도에서 용융 축합 또는 공비 축합시켜 디카르복실산을 디올과 반응시킴으로써 얻어지는 폴리에스테르 디올이다.

적합한 산 또는 무수물의 예로는 아디프산, 숙신산 (무수물), 말레산 (무수물), 세박산, 아젤라산, 상업적으로 구입할 수 있는 각종 이량체 지방산 (수소화 및 비수소화 형태), 프탈산 (무수물), 이소프탈산, 테트라히드로프탈산 (무수물), 1,4-시클로-헥산디카르복실산 및 헥사히드로프탈산 (무수물)이 포함된다.

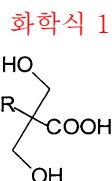
적합한 디올은 예로는 상업적으로 구입할 수 있는 것으로, 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 또는 이러한 디올의 혼합물이 포함된다. 아디프산, 헥산디올 및 네오펜틸 글리콜의 폴리에스테르 디올이 바람직하다.

또한 폴리카르보네이트 디올, 폴리카프로락톤 디올, 산화 프로필렌을 기재로 하는 히드록시-폴리에테트라히드로푸란 또는 히드록시폴리에테르도 적합하다.

적합한 폴리카르보네이트 디올은 예를 들면, 디페닐 카르보네이트 또는 포스젠을 포함하는 탄산 유도체를 알콜, 바람직하게는 상기 언급된 종류의 디올과 반응시킴으로써 얻어진다.

이러한 폴리올의 수평균 분자량은 500 내지 10000, 바람직하게는 700 내지 4000, 더욱 바람직하게는 1000 내지 2500이다.

출발 화합물 a) iii)는 탄소 원자수가 총 5 내지 8인 2,2-비스-(히드록시메틸)-알칸모노카르복실산, 즉, 하기 화학식 (1)의 화합물로부터 선택된다.



상기 식에서, R은 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 라디칼을 나타낸다.

2,2-디메틸프로피온산이 바람직하다.

적합한 출발 성분 a) iv)로는 분자량이 62 내지 400인 상기의 단쇄 디올이 포함된다. 1,4-부탄디올이 바람직하다.

적합한 출발 성분 a) v)로는 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산올, 2-에틸헥산올, 옥탄올, 도데칸올, 분자량이 32 내지 350인 알콜이 포함된다.

적합한 성분 b)로는 이소시아네이트에 대해 반응성인 2개 이상의 아미노기를 갖는 지방족 및(또는) 지환족 화합물이 포함된다. 적합한 화합물로는 에틸렌디아민, 프로필렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 이소프로판 디아민, p-크실릴렌 디아민, 4,4'-디아미노시클로헥실메탄 및 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄이 포함된다.

적합한 성분 c)로는 암모니아, 일관능 아민, 예를 들면 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, 시클로헥실아민, 옥틸아민, 디에틸아민, 디부틸아민, 및 아미노알콜, 예를 들면 에탄올아민, 디에탄올아민 및 프로판올아민이 포함된다.

적합한 중화제 e)로는 암모니아, N-메틸모르폴린, 디메틸이소프로판올아민, 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모르폴린, 트리프로필아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리이소프로판올아민 및 N-에틸디이소프로필아민이 포함된다.

바람직한 실시태양에서는, 성분 a) i), ii) 및 iii)를 반응기에 넣고, 무수 조건 하에 50 내지 150°C, 바람직하게는 50 내지 110°C 범위의 온도에서 반응시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 냉각시키고 아세톤 뿐만 아니라 단쇄 디올 (iv) 및, 임의로 1가 알콜 (v)를 첨가하고, 이 모두를 혼합물 중의 NCO 함량이 이론적 NCO 함량의 65 내지 85%로 떨어질 때까지 가열한다. 이러한 방식으로 NCO 초기중합체를 형성한다. 반응 혼합물을 추가의 아세톤으로 희석하고 계산된 양의 디아민과쇄 종결제 혼합물을 수 중 용해시켜 첨가한다. 이러한 방식으로 초기중합체의 NCO 기의 90%가쇄 연장제, 디아민 및쇄 종결제와 반응하고, 나머지는 존재하는 물과 반응한다. 잔류 이소시아네이트는 존재하는 물과 반응되어 본 발명에 따른 폴리우레탄 폴리우레아를 형성할 수 있다.

이소시아네이트 화학 분야에 공지된 촉매 (예를 들면, 트리에틸아민과 같은 3급 아민, 주석-(II)-옥토에이트 및 디부틸틴 디라우레이트와 같은 주석 화합물, 및 그 밖의 공지된 촉매)를 사용할 수도 있으나, 중합체 형성 반응은 바람직하게는 촉매를 사용하지 않고 수행한다.

NCO가 더이상 검출될 수 없을 때 (IR 측정), 계산된 양의 중화제, 바람직하게는 암모니아 용액을 반응 혼합물에 첨가하여 존재하는 카르복실기의 50 내지 60%를 암모니아에 의해 중화시킨다.

물을 첨가하고 아세톤을 증류로써 제거하여 목적하는 고체의 농도를 조절한다. 본 발명에 따라 얻어진 폴리우레탄 폴리우레아 분산액은 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 40 중량%의 수 중 고체를 함유하고, 그의 평균 입자 직경은 20 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 내지 500 nm이다.

본 발명에 따른 백색의 저장 안정성 폴리우레탄 폴리우레아 분산액의 pH는 6 내지 9의 범위이다.

적합한 분산액 B는 공지된 종래 기술의 방법에 따라 얻어진다. 이러한 분산된 폴리우레탄 플라스틱의 제조 방법은 예를 들면, 유럽 특허 공개 제242 731호 (본원에서 참고로 인용하고 있는 미국 특허 제4,745,151호에 대응함)에 기재되어 있다. 유럽 특허 공개 제269 972호 (본원에서 참고로 인용하고 있는 미국 특허 제4,764,555호에 대응함)에는 1가 폴리에테르 알콜에 의해 개질되고 암모니아로 중화된 폴리우레탄 폴리우레아 분산액이 개시되어 있다. 분산액 B는 분지 화합물을 함유한다. 예로는 트리메틸올프로판 및 글리세롤과 같은 트리올, 또는 디에틸렌트리아민과 같은 트리아민이 포함된다.

바람직한 폴리에테르 알콜은 일관능으로서, 산화 에틸렌 및 임의로 산화 프로필렌을 함유하며, 바람직하게는 n-부탄올로부터 출발하고 평균 분자량이 250 내지 2500이다. 이러한 폴리에테르 알콜은 비이온계 친수성 기로서 작용하므로, 바람직하게는 쇠 중에 50 중량% 이상의 산화 에틸렌을 함유한다.

분산액 A 및 B는 다른 음이온계 또는 비이온계 분산액과 배합될 수 있다. 예로서 폴리비닐 아세테이트와 함께 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴레이트 및 공중합체 플라스틱 분산액이 포함된다.

분산액 A 및 B는 50 내지 90 부의 A대 10 내지 50 부의 B, 바람직하게는 55 내지 85 부의 A대 15 내지 45 부의 B의 수지 고형 비율로 혼합된다.

혼합물의 바람직한 pH는 유기 또는 무기 염기, 예를 들면, 암모니아, 알칼리 금속 탄산염, 아민 또는 아미노 알콜로 임의로 조절할 수 있다. 유기 염기가 바람직하다. 2-아미노-2-메틸-1-프로판올이 특히 바람직하다.

코팅 조성물 화학에 사용되는 공지된 첨가제, 예를 들면, 안료, 광안정화제, 침전 방지제, 증점제, 계면활성제, 및 소포제가 코팅 조성물의 제제화에서 사용될 수 있다.

코팅 기술에서 사용되는 통상적인 방법, 예를 들면, 침지, 나이프 코팅, 캐스팅, 분무, 사출, 솔질, 페인팅 또는 롤링 (rolling)에 의해 코팅 조성물을 도포한다.

본 발명에 따른 코팅은 방수성이고, 투명하며, 인열 내성이 있고, UV-내성이 있으며, 침전물 (무기성 또는 유기성)에 대해 내성이 있고, 한편으로는 기재에 접착되고, 다른 한편으로는 박리에 의해 용이하게 제거될 수 있는, 임의로 안료로 착색된 코팅이다.

본 코팅 조성물은 운송수단, 강철 및 알루미늄 단면재 부품, 유리 및 플라스틱 디스크 및 물품의 일시적인 보호를 위한 박리가능한 코팅물로서 작용한다. 도포한 후, 코팅한 부분을 실온 또는 150℃ 이하의 승온에서 건조시킨다.

본 발명에 따른 폴리우레탄 우레아 분산액을 140 내지 150℃에서 30 분 이하로 건조시키면, 기재에 잘 접착되는 코팅물이 얻어진다. 150℃ 이상의 건조 온도도 가능하지만, 그러한 고온을 사용하는 것은 일반적으로 경제적이지 않다.

사용된 박리 코팅의 재활용은 매우 간단하다. 박리 코팅층을 기계적으로 분쇄하고, 임의로 미리 세정한 후, 임의로 가열하여 반응 용기 내의 아세톤 중에 용해시키고, 임의로, 용해시킨 후 여과시킨다. 계산된 양의 중화제, 바람직하게는 암모니아를 첨가하고, 이 모두를 목적하는 고형분의 수성 폴리우레아 폴리우레탄 분산액이 되도록 물로 희석한다. 마지막으로, 아세톤을 임의로 감압하에 증류한다.

사용된 박리 코팅층을 재활용하는 다른 방법은 사용된 박리 코팅층을 임의로 미리 세정한 후 기계적으로 분쇄하고, 이어서 분쇄된 재료들을 온도 및 압력의 적용하에 가열할 수 있는 프레스내에서 압착하여 폴리우레탄 플레이트를 형성하는 것이다. 또한, 분쇄된 코팅층을 온도, 전단력 및 콘베잉의 적용하에 압출기내에서 열가소성 순환 스트랜드로 압출하고, 생성된 스트랜드를 공지된 과립화 방법에 따라 원통형, 구형, 렌즈형 또는 마름모형으로 과립화한다. 이러한 과립들은 플라스틱 기술에서 사용되는 공지된 방법, 예를 들면, 사출 성형, 취입 성형, 열성형, 슬러쉬 성형 또는 평면 압출로 추가로 가공됨으로써 공업 물품 제조시의 열가소성 엘라스토머로서 사용된다.

본 발명은 하기의 실시예에 의해 추가로 설명되나 이에 의해 제한되는 것은 아니며, 여기서 모든 부 및 백분율은 달리 기재되지 않는 한 중량 기준이다.

<실시예>

실시예 1: 분산액 A

수평균 분자량이 1700 g/몰이고 2%의 OH 기를 갖는, 아디프산, 1,6-헥산디올 및 네오펜틸 글리콜의 폴리에스테르 (글리콜의 몰 비 65:35) 170 g (0.1 몰)을 반응 용기내에서 교반하면서 120℃ 및 10 mbar에서 탈수하였다. 디메틸올프로피온산 13.4 g (0.1 몰)과 이소포론 디이소시아네이트 111 g (0.5 몰)을 질소 하에 첨가하였다. 110℃에서 1 시간의 반응 시간 후 반응 혼합물을 60℃로 냉각시키고 아세톤 100 g 중에 용해시켰다. 1,4-부탄디올 18 g (0.2 몰)을 첨가한 후, 반응 혼합물을 50℃에서 22 시간 동안 교반하였다. NCO 함량은 1.60% (계산치 2.04%)이었다. 반응 혼합물을 아세톤 500 g으로 희석하였다. 이소포론 디아민 10.6 g (0.062 몰), 25%의 암모니아 용액 1.07 g (0.016 몰) 및 물 60 g의 혼합물을 50℃에서 NCO 초기중합체에 첨가하였다. 이어서 이 모두를 50℃에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 25%의 암모니아 용액 3.4 g (0.05 몰)로 중화하고 물 450 g으로 분산시켰다. 50℃ 이하 및 150 mbar에서 아세톤을 제거하여, 고형분이 39.2%이고 평균 입자 크기가 263 nm인 백색 분산액을 얻었다. 중화도는 50%이었다. 건조 필름의 Tg (유리 전이 온도)는 -38.0℃이었다.

<DSC 측정>:

동일한 초기 조건을 이루기 위하여, 시료들을 표준 기후 조건 (SCC) 하에 3 일 동안 저장하고, 표준 기후 조건 하에 딱 죄인 DSC 캡슐내에 포장하였다.

DSC 장비: 시차 주사 열량계 DSC-2 (퍼킨-엘머 (Perkin-Elmer) 사 제품)

20℃/분의 가열 속도로 -100℃에서 +80℃로 (제1 가열 가동), 그리고 -100℃에서 +120℃로 (제2 가열 가동) 연속적인 2회 가열 가동하고, 이 사이에 -100℃의 출발 온도로 급속 냉각하고, 질소로 행구고, 30 μ l의 캡슐내에 12.9 mg 및 13.3 mg 사이에서 시료 일부를 칭량하였다. 평가: (제2 가열 가동) 유리 전이 (유리 상태의 정점인 유리 상태의 중간으로서 유리 전이 온도, TG).

실시예 2: 분산액 A

중화제로서 암모니아를 디메틸에탄올아민 3.56 g (0.04 몰)으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 아세톤을 제거한 후 고형분이 35%이고, 평균 입자 크기가 309 nm인 백색 분산액을 얻었다. 중화도는 40%이었다.

실시예 3: 분산액 A

반응 혼합물을 25%의 암모니아 용액 4.08 g (0.06 몰)으로 중화하고 물 680 g으로 분산시킨 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 아세톤을 제거한 후 고형분이 31.4%이고, 평균 입자 크기가 183 nm인 백색 분산액을 얻었다. 중화도는 60%이었다.

실시예 4: 분산액 A

평균 분자량이 1961 g/몰이고 1.73%의 OH 기를 갖는, 아디프산, 1,2-에탄디올 및 1,4-부탄디올의 폴리에스테르 (글리콜의 몰 비 67:33) 245.1 g (0.125 몰)을 반응 용기내에서 120℃ 및 10 mbar에서 30 분 동안 탈수하였다. 디메틸올프로피온산 16.75 g (0.125 몰)과 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 131 g (0.5 몰)을 질소 하에 첨가하였다. 110℃에

서 1 시간의 반응 시간 후, 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 2-부타논 250 g 중에 용해시켰다. 1,4-부탄디올 11.25 g (0.125 몰)을 첨가한 후, 반응 혼합물을 80℃에서 12 시간 동안 교반하였다. NCO 함량은 1.36% (계산치 1.61%)이었다. 반응 혼합물을 50℃에서 아세톤 500 g으로 희석하였다. 이소포론 디아민 13.6 g (0.08 몰), 25%의 암모니아 용액 1.36 g (0.02 몰) 및 물 100 g의 혼합물을 50℃에서 NCO 초기중합체에 첨가하였다. 이어서 이 모두를 50℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 디메틸에탄올아민 4.45 g (0.05 몰)로 중화하고 물 530 g으로 분산시켰다. 50℃ 이하의 온도 및 150 mbar에서 유기 용매를 제거하여, 고형분이 38.7%이고 평균 입자 크기가 480 nm인 백색 분산액을 얻었다. 중화도는 40%이었다.

실시예 5: 분산액 A

실시예 1로부터의 폴리에스테르 170 g (0.1 몰)을 반응 용기내에서 120℃ 및 10 mbar에서 30 분 동안 탈수하였다. 디메틸올프로피온산 13.4 g (0.1 몰)과 이소포론디아소시아네이트 111 g (0.5 몰)을 질소 하에 첨가하였다. 110℃에서 1 시간의 반응 시간 후 반응 혼합물을 60℃로 냉각시키고 아세톤 100 g 중에 용해시켰다. 1,4-부탄디올 18 g (0.2 몰)을 첨가한 후, 반응 혼합물을 50℃에서 21 시간 동안 교반하였다. NCO 함량은 1.63% (계산치 2.04%)이었다. 반응 혼합물을 아세톤 500 g으로 희석하였다. 25%의 암모니아 용액 1.09 g (0.016 몰) 및 물 60 g의 혼합물을 50℃에서 NCO 초기중합체에 첨가하고, 이 모두를 50℃에서 21 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 25%의 암모니아 용액 3.4 g (0.05 몰)로 중화하고 물 450 g으로 분산시켰다. 50℃ 이하의 온도 및 150 mbar에서 아세톤을 제거한 후, 고형분이 39.8%이고 평균 입자 크기가 210 nm인 백색 분산액을 얻었다.

실시예 6: 분산액 B

평균 분자량이 1700 g/몰인, 아디프산, 1,6-헥산디올 및 네오펜틸 글리콜의 폴리에스테르 (글리콜의 몰 비 65:35) 60 g (0.035 몰)과 평균 분자량이 840 g/몰인, 아디프산 및 1,6-헥산디올의 폴리에스테르 90.5 g (0.108 몰) 및 폴리에테르 (n-부탄올로부터 출발함, 산화 에틸렌 83% 및 산화 프로필렌 17%를 함유하고 평균 분자량이 2240 g/몰임) 17.8 g (0.008 몰)을 반응 용기내에서 120℃ 및 15 mbar에서 30 분 동안 탈수하였다. 디메틸올프로피온산 20.75 g (0.155 몰)을 질소 하에 첨가하고, 이어서 75℃에서 이소포론 디이소시아네이트 192 g (0.86 몰)을 첨가하였다. 75℃에서 3 시간 동안 교반한 후, 1,4-부탄디올 13.25 g (0.147 몰)과 트리메틸올프로판 5.25 g (0.04 몰)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 3.5 시간 동안 더 교반한 후 NCO 함량은 7.5% (계산된 NCO 함량 7.51%)이었다. 초기중합체를 아세톤 992 g 중에 용해시키고, 50℃에서 에틸렌디아민 16.3 g (0.27 몰), 9.7%의 암모니아 용액 20.2 g (0.12 몰) 및 물 200 g의 혼합물과 반응시켰다. 이어서 이 모두를 50℃에서 4.5 시간 동안 교반하고, 9.7%의 암모니아 용액 13.6 g (0.078 몰) 및 물 10 g의 혼합물로 중화하고, 50℃에서 15 분 동안 더 교반한 후 525 g의 물을 첨가함으로써 분산시켰다. 50℃ 이하 및 150 mbar에서 증류로 아세톤을 제거하였다. 고형분이 35%이고 평균 입자 크기가 120 nm인 백색 분산액이 얻어졌다. 중화도는 50%이었다.

건조 시료 B의 제1 Tg는 -43.5℃이고 제2 Tg는 +56.5℃이었다.

실시예 7: 박리가 가능한 코팅 조성물의 제조

a) 투명 제제

실시예 1로부터의 분산액 A (고형분 39.2%) 75.52 중량부를 교반하면서 분산액 B (고형분 35%) 21.12 중량부와 미리 혼합하고, 90%의 아미노메틸프로판올 약 0.33 중량부로 pH가 약 8.3이 되도록 조절하였다.

상업적으로 구입할 수 있는 아크릴레이트 증점제 (증류수 중의 10%, 보르치겔 (Borchigel) A LA) 0.37 중량부, 상업적으로 구입할 수 있는 1% 소포제 (바이엘 아게 (Bayer AG) 사의 소포제 E) 1.11 중량부, 습윤제 (헨켈 (Henkel) 사의 히드로 팔라트 (Hydropalat) 110) 0.51 중량부 및 물로 희석할 수 있는 광안정화제 (클라리안트 게엠베하 (Clariant GmbH) 사의 산두보 (Sanduvor) 3055) 1.04 중량부를 급속히 첨가하고, 용해기로서 완전히 혼합하였다. 이 시스템은 23℃에서 약 8 시간 동안 숙성시킨 후, 예를 들면 공기가 없는 분무 용도로 바로 사용할 수 있다. 상기 특정 혼합 비율의 분산액 A와 B의 건조 코팅층의 Tg는 -41℃이었다.

b) 백색 투명 제제

실시예 1로부터의 분산액 A (고형분 39.2%) 72.14 중량부를 교반하면서 분산액 B (고형분 35%) 20.18 중량부와 미리 혼합하고, 90%의 아미노메틸프로판올 약 0.32 중량부로 pH가 약 8.3이 되도록 조절하였다.

하기의 분쇄한 페이스트 4.38 중량부, 상업적으로 구입할 수 있는 아크릴레이트 증점제 (증류수 중의 10%, 보르치젤 A LA) 0.36 중량부, 상업적으로 구입할 수 있는 1% 소포제 (바이엘 아게 사의 소포제 E) 1.09 중량부, 습윤제 (헨켈 사의 히드로팔라트 110) 0.51 중량부 및 물로 희석할 수 있는 광안정화제 1.02 중량부를 급속히 첨가하고, 용해기로써 완전히 혼합하였다. 이 시스템은 23℃에서 약 8 시간 동안 숙성시킨 후, 예를 들면 공기가 없는 분무 용도로 바로 사용할 수 있다.

용해기에 의해 미리 분산시킨 후, 비드 밀 상에서 냉각하면서 약 30 분 동안 분쇄한 페이스트는 분산액 A 42.26 중량부, 분산액 B 11.77 중량부, 증류수 3.70 중량부, 이산화티타늄 (커 맥기 피그먼츠 게엠베하 (Kerr McGee Pigments GmbH) 사 제품인 트로노스 (TRONOX) R-KB-4) 41.48 중량부, 습윤제 (테고 케미 (Tego Chemie) 사 제품인 테고 웨트 (Tego Wet) 250) 0.45 중량부, 및 침전방지제 (데구싸 (Degussa) 사 제품인 아에오로실 (Aeorosil) R 972) 0.34 중량부를 함유하였다.

실시예 8: 재활용

중량비 80:20의 분산액 A 및 B로부터 제조된 박리가 가능한 코팅 필름에서의 적정에 의해 잔류 중화도는 2.8%로 밝혀졌다. 이 필름 300 g을 45℃에서 아세톤 600 g 중에 용해시키고, 이어서 9.7%의 암모니아 용액 10.5 g으로 중화하였다. 다음으로 혼합물을 물 360 g으로 분산시키고 40℃ 이하 및 120 mabr에서 아세톤을 제거하였다. 얻어진 백색 분산액은 고형분이 40.5%이고 중화도가 58.5%이었다. 200 μ m의 닥터 블레이드로 유리에 도포된 필름은 80℃에서의 건조 후, 맑고, 반짝였으며 박리가 가능하였다.

지금까지 본 발명이 예시의 목적으로 구체적으로 기재되었으나, 이러한 세부 사항들은 단지 예시적 목적만을 위한 것이고, 청구 범위에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고는, 본 발명의 정신 및 범주에서 벗어나지 않고 변형물들이 당업자들에 의해 제조될 수 있음을 이해해야 한다.

발명의 효과

본 발명을 통해 환경 친화적 방식으로 사용될 수 있는 신규한 수성 음이온계 폴리우레탄 중합체, 및 기계적 특성, 내후성, 내광성, 투명도, 내온성, 박리성, 방수성, 침전물 (유기성 또는 무기성)에 대한 내성 및 재활용성의 요구사항을 만족하면서 높은 경도 및 낮은 신장률도 나타내는 코팅 조성물 및 코팅물을 제조할 수 다.