	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> <b>(43) 공개일자</b>	10-2008-0029893 2008년04월03일
(51) Int. Cl.	<i>C09D 175/04</i> (2006.01) <i>C09D 175/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0098019 (22) 출원일자 2007년09월28일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 10 2006 046 650.0 2006년09월29일 독일(DE)	(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게 독일 데-51368 레버쿠젠 (72) 발명자 무엔츠마이, 토마스 독일 41539 도르마겐 로베르트-코흐-스트라쎄 21 블룸, 하랄트 독일 51375 레버쿠젠 파울-클레-스트라쎄 42 (뒷면에 계속) (74) 대리인 양영준, 위혜숙	
전체 청구항 수 : 총 12 항			
<b>(54) 폴리우레탄 분산액 기반 수성 코팅 조성물</b>			

**(57) 요약**

본 발명은 아미드 구조 단위를 함유하는 수-희석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄, 그의 제조 방법, 그로부터 제조된 수성 코팅 조성물, 및 기재를 코팅하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**클리페르트, 우베**

독일 51399 부르샤이트 그리에스베르거 스트라췌  
92

**폴, 토르스텐**

미국 펜실바니아주 레마논 마운트 15216 켄포레스  
트 드라이브 246

**리췌, 토르스텐**

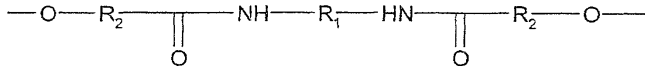
독일 59423 운나 암 쉬드프리트호프 3

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하나 이상의 하기 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄.

<화학식 1>



상기 식에서,

R<sub>1</sub>은 탄소 원자수 2 내지 18의 지방족 또는 지환족 라디칼이고,

R<sub>2</sub>는 탄소 원자수 3 내지 5의 지방족 라디칼이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 폴리우레탄이 (CO)NH로서 계산된 2.0 중량% 내지 20 중량%의 아미드기 함량을 갖는 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 폴리우레탄이

A1) 수-평균 분자량 Mn이 314 내지 5000 Da인, 아미드기를 함유하는 1종 이상의 폴리올 25 중량% 내지 80 중량%,

A2) 수-평균 분자량 Mn이 400 내지 6000 Da인, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 또는 폴리에테르의 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올 0 중량% 내지 60 중량%,

A3) 수-평균 분자량이 62 내지 400 Da인, 2개 이상의 히드록실기를 갖는 1종 이상의 저분자량 폴리올 0 중량% 내지 20 중량%,

A4) 이소시아네이트기에 대해 반응성인 2개 이상의 기, 및 음이온을 형성할 수 있는 하나 이상의 기를 갖는 1종 이상의 화합물 2 중량% 내지 10 중량%, 및

A5) 폴리이소시아네이트 5 중량% 내지 50 중량%

의 반응 생성물이며, 성분 A1) 내지 A5)의 합은 총 100%인, 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 성분 A1)이 a) 1,6-헥사메틸렌-디아민, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산 (이소포론디아민), 비스(4-아미노시클로헥실)메탄의 이성질체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물과 b) ε-카프로락톤의 반응 생성물을 포함하는 것인, 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 성분 A1)이 아미드기를 함유하는 폴리에스테르 폴리올인, 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 성분 A1)이 화학식 1의 구조 단위를 포함하고, (CO)NH로서 계산된 7.5 중량% 이상의 아미드기 함량을 갖는, 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄.

### 청구항 7

수-회석가능한 폴리우레탄 고체 함량이 50 중량% 내지 90 중량%이고, 100 중량%까지의 나머지가 유기 용매, 및 임의로 보조제 및 첨가제를 포함하는 것인, 제1항에 따른 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄을 포함하는 유기 용액.

#### 청구항 8

수-회석가능한 폴리우레탄 고체 함량이 35 중량% 내지 70 중량%이고, 100 중량%까지의 나머지가 물, 유기 용매, 및 임의로 보조제 및 첨가제를 포함하는 것인, 제1항에 따른 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄을 포함하는 분산액.

#### 청구항 9

제8항에 따른 분산액 및 1종 이상의 가교제를 포함하는 수성 코팅 조성물.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 가교제가 폴리이소시아네이트인 수성 코팅 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 비-차단된 형태인 수성 코팅 조성물.

#### 청구항 12

제1항에 따른 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄을 최상층으로서 포함하는, 클리어코트 또는 탑코트 물질을 갖는 다층 코팅 조성물.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

##### <1> 관련-출원의 상호 참조

- <2> 본 출원은 2006년 9월 29일자로 출원된 독일 특허 출원 제10 2006 046 650.0의 35 U.S.C. § 119(a) 내지 (d) 하의 우선권을 주장한다.
- <3> 본 발명은 아마이드 구조 단위를 함유하는 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄, 그의 제조 방법, 그로부터 제조된 수성 코팅 조성물, 및 기재를 코팅하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.
- <4> 수 년 동안, 여객용 차량 분야에서, 내장 뿐만 아니라, 플라스틱 사용 증가에 따른 중량 감소에 대한 노력이 이루어졌다. 심미적 및 기술적 요건 때문에, 차량에서 플라스틱 성분은 태양광 및 화학물질, 열 및 기계적 노출과 같은 외부 영향에 대해 플라스틱을 보호하기 위해, 일정 음영 및 색상 효과를 얻기 위해, 플라스틱 표면의 결함을 감추기 위해, 또는 플라스틱 표면에 쾌적한 감촉 (촉감)을 주기 위해 전형적으로 코팅된다. 차량 내장에서 플라스틱 성분의 촉감 특성을 증진시키기 위해, 최근에 부드러운 감촉 코팅 물질로 지칭되는 것의 사용이 증가하였다. 본 발명의 목적상 "부드러운 감촉 효과"는 코팅된 표면의 특정 촉각적 감각 (촉감)을 지칭한다. 이러한 촉감은 벨벳같은, 부드러운, 고무같은 또는 따뜻한과 같은 용어를 사용하여 기재되는 반면, 예를 들어 도장된 차체 또는 도장되지 않은 폴리머 쉬트 또는 플렉시글라스, 또는 통상적인 클리어코트 또는 탑코트 물질로 코팅된 유사한 플레이트 또는 플렉시글라스의 표면은 차갑고 매끄럽게 느껴진다.
- <5> 폴리우레탄 화학에 기반한 부드러운 감촉의 수성 코팅 물질은 예로서 EP-A 0 669 352에 개시되어 있다. 우수한 부드러운 감촉 효과 뿐만 아니라, 이러한 코팅 물질은 또한 플리스틱 기재에 대한 높은 안정성 및 보호 효과를 갖는 코팅을 형성한다.
- <6> 중간의 기간에서, 특히 피부 보호 및 스킨케어에 사용되는 크림 (예를 들어, 썬 크림 또는 썬 로션)에 대한 내성에 대해, 자동차 내장 분야용의 부드러운 감촉 코팅 물질에 부여되는 요건은, 이러한 요건이 최신 코팅 물질

에 의해, 부드러운 감촉 효과의 면에서 단지 감소되거나, 또는 전혀 충족될 수 없는 정도로 강화되었다.

- <7> 특히 피부 보호 및 스킨케어에 사용되는 크림에 대한 우수한 내성 특성을 가지며, 동시에 현저한 부드러운 감촉 효과를 갖는 수성 코팅 조성물에 대한 필요가 계속되고 있다.
- <8> 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 아미드 구조 단위를 포함하는 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄이, 예를 들어 피부 보호 및 스킨케어에 사용되는 크림, 예를 들어 썬 크림 또는 썬 로션에 대한 우수한 내성을 특징으로 하며 동시에 탁월한 부드러운 감촉 효과를 갖는 코팅 물질의 제조에 적합함이 밝혀졌다.
- <9> US-A 5,780,559에는 말단 아미노기를 함유하며 멜라민 수지를 사용하여 가교될 수 있는 필름-형성 폴리우레탄이 개시되어 있다. 코팅의 산 내성 및 경도는 높다. 그러나, 여기에 개시된 폴리우레탄은 수성 시스템에 사용하기에 적합하지 않다. 또한, 기재된 필름-형성 폴리머는, 상기 가교에 필요한 온도가 자동차 내장 분야에 전형적으로 사용되는 플라스틱 물질에 사용될 수 없기 때문에, 자동차 내장 분야에 적용하는데 적합하지 않다.
- <10> US-A 2002/0068789에는 아미드기를 함유하는 폴리우레탄의 수성 분산액이 개시되어 있지만, 역시 본 발명에 따른 구조가 없다. 이는 아미드기에 대해 반응성인 가교제와 반응한다. 특히 여객용 차량 분야에 OEM 코팅으로서 사용되는 열 경화성 1-성분 시스템이 수득된다.

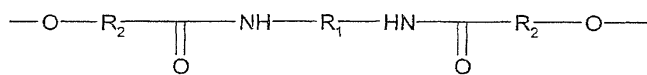
### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <11> 따라서, 본 발명의 목적은 이소시아네이트 가교제와 함께 사용하여 부드러운 감촉 효과를 갖고 동시에 피부 보호 및 스킨케어 크림, 특히 썬 프로텍션 크림에 내성인 코팅 조성물을 제조하는, 적합한 폴리우레탄 성분을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

- <12> 상기 목적은 본 발명의 수-회석가능한 폴리우레탄을 통해 달성된다.
- <13> 본 발명은 하기 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄을 제공한다.

### 화학식 1



- <14>
- <15> 상기 식에서,
- <16> R<sub>1</sub>은 탄소 원자수 2 내지 18의 지방족 또는 지환족 라디칼이고,
- <17> R<sub>2</sub>는 탄소 원자수 3 내지 5의 지방족 라디칼이다.
- <18> 본 발명의 폴리우레탄은 (CO)NH로서 계산된 2.0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 2.0 중량% 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 3.0 중량% 내지 10 중량%의 아미드기 함량을 갖는다.
- <19> 합성 성분으로서
- <20> A1) 수-평균 분자량 Mn이 314 내지 5000 Da인, 아미드기를 함유하는 1종 이상의 폴리올 25 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 60 중량%,
- <21> A2) 수-평균 분자량 Mn이 400 내지 6000 Da인, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 또는 폴리에테르의 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올 0 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%,
- <22> A3) 수-평균 분자량이 62 내지 400 Da인, 2개 이상의 히드록실기를 갖는 1종 이상의 저분자량 폴리올 0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%,
- <23> A4) 이소시아네이트기에 대해 반응성인 2개 이상의 기, 및 음이온을 형성할 수 있는 하나 이상의 기를 갖는 1종 이상의 화합물 2 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 8 중량%, 및
- <24> A5) 폴리이소시아네이트 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 8 중량% 내지 30 중량%
- <25> 를 함유하며, 성분 A1) 내지 A5)의 합은 총 100%인, 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄이 바람직하다.

- <26> 아미드기를 함유하는 성분 A1)로서 적합한 폴리올의 예는 디올, 또한 적절하게는 트리올 및 테트라올로부터, 및 디카르복실산, 또한 적절하게는 트리카르복실산 및 테트라카르복실산 또는 히드록시카르복실산 또는 락톤으로부터 합성된 폴리에스테르 폴리올이다. 또한, 유리 폴리카르복실산 대신, 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 저급 알코올의 폴리카르복실산 에스테르를 사용하여 폴리에스테르 폴리올을 제조할 수 있다.
- <27> 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들어 폴리 에틸렌 글리콜, 및 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올 및 이성질 체, 네오펜틸 글리콜이며, 마지막에 언급된 3가지 화합물이 바람직하다. 또한, 적절할 경우 사용될 수 있는 폴 리올로는, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨 또는 트리스히드록시에틸이소시아누레이트 를 본원에서 예로서 들 수 있다.
- <28> 적합한 디카르복실산의 예로는 하기를 들 수 있다: 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사 히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 아젤산, 세바스산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 2-메틸-숙신산, 및 이들의 가능한 무수물. 본 발명의 목적상, 무수물은 "산"이라 는 표현에 포함된다. 또한, 폴리올의 평균 OH 관능도가 2 이상일 경우, 벤조산 및 헥산-카르복실산과 같은 모 노카르복실산을 사용할 수 있다. 아디프산, 프탈산, 헥실히드로- 및 테트라히드로프탈산 또는 이소프탈산과 같 은 포화 지방족 또는 방향족 산이 바람직하다. 적절하게는 미량으로 추가 사용되는 폴리카르복실산으로서, 트 리멜리트산을 본원에서 언급할 수 있다.
- <29> 말단 히드록실기를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 제조할 경우 공동-반응물로서 사용될 수 있는 히드록시카르복실 산의 예는 히드록시카프로산 및 히드록시부티르산이다. 적합한 락톤은 예를 들어 카프로락톤, 부티로락톤 및 그의 동족체이다.
- <30> 그러나, 본 발명의 폴리우레탄을 제조할 경우, 아미드기를 함유하는 1종 이상의 폴리올 성분을 사용하는 것이 본 발명에 중요하다. 아미드기를 함유하는 적합한 폴리올은 예를 들어 폴리아미드와 락톤의 반응에 의해 수득 가능하다. 바람직한 폴리아민은 지방족 디아민, 예를 들어 에틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄 (다이텍(Dytec)(등록상표) A, 듀폰(DuPont)/바트 홈부르크), 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미 노메틸시클로헥산 (이소포론디아민), 피페라진, 1,4-디아미노-시클로헥산, 또는 비스(4-아미노시클로헥실)메탄 의 이성질체, 및 이들의 혼합물, 및 라로민(Laromin)(등록상표) C260 (4,4'-디아미노-3,3'-디메틸시클로헥실메 탄, 바스프 아게(BASF AG), 독일)이다. 적합한 락톤은 공업적 규모로 이용가능한 모든 락톤, 특히  $\epsilon$ -카프로락 톤이다.
- <31> 본 발명의 폴리우레탄은 바람직하게는 1,6-헥사메틸렌디아민, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 1-아미노-3,3,5-트리메 틸-5-아미노메틸시클로헥산 (이소포론디아민), 비스(4-아미노시클로헥실)메탄의 이성질체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물과  $\epsilon$ -카프로락톤의 반응 생성물을 포함한다. 전형적으로, 이러한 경우에, 아민의 아미노기 당 1개 이상, 바람직하게는 1 내지 5개, 보다 바람직하게는 1개의  $\epsilon$ -카프로락톤 분자가 첨가 된다.
- <32> 후자에 기재된 디아민과  $\epsilon$ -카프로락톤의 반응 생성물은 추가의 반응 없이 직접적으로 합성 성분 A1)로서 사용 될 수 있다.
- <33> 추가의 바람직한 실시양태에서, 아미드기를 함유하는 폴리올 성분은 성분 A1)로서 사용하기에 적합한 아미드기 를 함유하는 폴리에스테르 폴리올의 형성에서 합성 성분으로서 사용된다.
- <34> 성분 A1)은 (CO)NH로서 계산된 7.5 중량% 이상, 바람직하게는 9 중량% 이상의 아미드기 함량을 가지며, 화학 식 1의 구조 단위를 포함한다. 아미드기를 함유하는 폴리올 A1)은 314 내지 5000 Da, 바람직하게는 398 내지 2000 Da, 보다 바람직하게는 398 내지 1250의 수-평균 분자량 Mn을 갖는다.
- <35> 성분 A2)로서 사용될 수 있는 폴리에스테르 폴리올은 400 내지 6000 Da, 바람직하게는 600 내지 3000 Da, 보다 바람직하게는 1500 내지 2200 Da의 수-평균 분자량 Mn을 가지며, 그의 히드록실가는 20 내지 400, 바람직하게는 50 내지 200, 보다 바람직하게는 80 내지 160 mg KOH/g이고, OH 관능도는 1.5 내지 3.5, 바람직하게는 1.8 내 지 2.7, 보다 바람직하게는 1.95 내지 2.5이다.
- <36> A1) 하에 이미 언급된 바와 같이, 디올의, 또한 적절하게는 폴리올의, 및 디카르복실산의, 또한 적절하게는 폴 리카르복실산 또는 히드록시카르복실산 또는 락톤의 통상적인 중축합물이 매우 적합한 예이다.
- <37> 또한, 바람직하게는 예를 들어 폴리에스테르 폴리올에 대한 합성 성분으로서 상기 구체화된 저분자량 다가 알코

올과 같은 2 및/또는 그 이상의 관능도를 갖는 적합한 출발 분자를 사용하여,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤과 같은 락톤 또는 락톤 혼합물의 첨가에 의해 수득된, 락톤의 단독중합체 또는 공중합체가 폴리올 성분으로서 적합하다.

<38> 또한, 성분 A2)로서 적합한 것은 예를 들어 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 디에틸 카르보네이트와 같은 탄산 유도체, 또는 예를 들어 포스겐과, 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응에 의해 수득가능한 히드록실-함유 폴리카르보네이트이다. 적합한 이러한 디올로는 예를 들어 부탄-1,4-디올 및 헥산-1,6-디올, 뿐만 아니라 락톤-개질된 디올을 들 수 있다. 20 내지 172 mg KOH/g, 보다 바람직하게는 28 내지 112 mg KOH/g의 히드록실, 및 1.6 내지 3, 바람직하게는 1.9 내지 2.3, 보다 바람직하게는 1.95 내지 2의 평균 관능도를 갖는 폴리카르보네이트 폴리올이 성분 A2)로서 특히 바람직하다.

<39> 폴리우레탄 수지를 합성하는데 사용되는 저분자량 폴리올 A3)은 일반적으로 중합체쇄의 경직화 및/또는 분기화 효과를 가지며, 일반적으로 62 내지 400 Da, 바람직하게는 62 내지 200 Da의 수-평균 분자량을 갖는다. 이는 지방족, 지환족 또는 방향족 기를 함유할 수 있다. 분자당 탄소 원자수 20 이하의 저분자량 폴리올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 히드로퀴논 디히드록시에틸 에테르, 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판), 수소첨가된 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시-시클로헥실)프로판) 및 이들의 혼합물, 및 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨이 본원에서 예로서 언급될 수 있다. 또한,  $\delta$ -히드록시부틸- $\epsilon$ -히드록시-카프로산 에스테르,  $\omega$ -히드록시헥실- $\gamma$ -히드록시부티르산 에스테르,  $\beta$ -히드록시에틸 아디페이트 또는 비스( $\beta$ -히드록시에틸) 테레프탈레이트와 같은 에스테르 디올이 사용될 수 있다.

<40> 성분 A4)로서 적합한 이온성 또는 잠재적 이온성 화합물은 예를 들어 디히드록시카르복실산, 디아미노카르복실산, 디히드록시술폰산, 디아미노술폰산, 및 그의 염, 예를 들어 2-(2-아미노에틸-아미노)에탄술폰산, 에틸렌디아민-프로필- 또는 부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민- $\beta$ -에틸술폰산, 3,5-디아미노벤조산, EP-A 0 916 647의 실시예 1의 친수성화제, 및 그의 알칼리 금속 염 및/또는 암모늄 염; 친수성 합성 성분으로서, 나트륨 바이스플라이트와 부트-2-엔-1,4-디올의 첨가생성물, 2-부탄디올과  $\text{NaHSO}_3$ 의 프로폭실화된 첨가생성물 (예를 들어, DE-A 2 446 440, 제5 내지 9면, 화학식 I 내지 III)이다. 바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 화합물 A4)는 카르복실기 및/또는 카르복실레이트기를 갖는 것들이다. 바람직한 이온성 화합물 A4)는 디히드록시카르복실산, 특히 2,2-디메틸올아세트산, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올펜탄산과 같은  $\alpha, \alpha$ -디메틸올알칸산, 또는 디히드록시숙신산이다. 2,2-디메틸올프로피온산 및 2,2-디메틸올부티르산이 특히 바람직하다.

<41> 성분 A5)의 적합한 폴리이소시아네이트는 이소시아네이트 관능도가 바람직하게는 2 이상이고, 또한 이미노옥사디아진디온, 이소시아누레이트, 우레트디온, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 우레아, 옥사디아진트리온, 옥사졸리디논, 아실우레아 및/또는 카르보디이미드 구조를 함유할 수 있는, 당업자에게 그 자체로 공지된 방향족, 방향지방족, 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트이다. 상기 폴리이소시아네이트는 개별적으로, 또는 서로와의 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다.

<42> 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체성 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물, 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 및 1,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI)의 이성질체, 또는 2개 초과인 이소시아네이트기를 갖는 우레트디온, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 상기 언급된 디이소시아네이트에 기반한 유도체이다.

<43> 상기 언급된 종류의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물은 바람직하게는 지방족으로 및/또는 지환족으로 부착된 이소시아네이트기만을 함유하는 것이다. 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트의 이성질체, 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.

<44> 본 발명의 수-회석가능한 폴리우레탄의 제조는 원칙상 공지된 방법에 의해 수행된다. 예를 들어, 이는 먼저 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 성분 A5)로부터 및 성분 A1) 내지 A4) 중 하나 이상의 화합물로부터 제조하고, 제2 반응 단계에서, A1) 내지 A4) 중 하나의 화합물, 바람직하게는 A3) 및 A4)와의 비-수성 매질에서의 반응에 의해 OH-관능성 폴리우레탄을 수득함으로써 제조될 수 있다.



- <45> 대안적으로, 제조는 예를 들어 EP-A 0 427 028, p. 4, 1.54 내지 p. 5, 1.1에 기재된 바와 같이, 성분 A1) 내지 A5)를 상응하는 물 비율로 비-수성 매질에서 반응시킴으로써 OH-함유 폴리우레탄 수지를 직접적으로 형성함으로써 수행될 수 있다.
- <46> 우레탄화 반응 또는 예비중합체 제조는 사용되는 이소시아네이트의 반응성에 따라 통상적으로 30℃ 내지 140℃의 온도에서 수행된다. 우레탄화 반응은 NCO-OH 반응을 가속화시킬 목적으로 당업자에게 공지된 종류의 적절한 촉매를 사용하여 가속화될 수 있다. 예로는 3급 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 유기주석 화합물, 예를 들어 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디라우레이트 또는 주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 또는 다른 유기금속 화합물이다.
- <47> 우레탄화 반응은 또한 이소시아네이트에 대해 불활성인 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 상기 목적에 특히 적합한 용매는 예를 들어 물과 혼화성인 것들, 예를 들어 에테르, 케톤 및 에스테르 및 N-메틸- 또는 N-에틸피롤리돈이다. 상기 용매의 양은 적절하게는, 각각의 경우 폴리우레탄 수지 및 용매의 합을 기준으로 30 중량%를 초과하지 않으며, 바람직하게는 25 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하이다. 폴리이소시아네이트는 잔류 성분의 용액에 첨가될 수 있다.
- <48> 성분 A4)를 통해 폴리우레탄 수지에 혼입된 산 기는 적어도 부분적으로 중화된다. 중화에 특히 적합한 것은 3급 아민이며, 그 예는 각각의 알킬 라디칼에 탄소 원자 1 내지 12개, 바람직하게는 1 내지 6개를 갖는 트리알킬아민이다. 그의 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리프로필아민 및 디이소프로필에틸아민이다. 또한, 알킬 라디칼은 예를 들어 디알킬모노알칸올아민, 알킬디알칸올아민 및 트리알칸올아민과 같은 히드록실기를 가질 수 있다. 그의 예는 바람직하게는 중화제로서 기능하는 디메틸에탄올아민이다. 중화제로서, 적절하게는 암모니아 또는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 같은 무기 염기를 또한 사용할 수 있다. 중화제는 통상적으로 예비중합체의 산 기에 대해 0.3:1 내지 1.6:1, 바람직하게는 0.5:1 내지 1.3:1의 물 비율로 사용된다.
- <49> COOH 기는 우레탄화 반응 전에, 동안에, 또는 후에 중화될 수 있다. 중화 단계는 바람직하게는 우레탄화 반응 후에, 일반적으로 실온 내지 120℃, 바람직하게는 60 내지 100℃에서 수행된다. 또한, 수-회석가능한 폴리우레탄 수지를 비-중화된 형태로 제공하고, 수성 코팅 조성물을 제조할 경우, 예를 들어 본 발명의 수-회석가능한 폴리우레탄을 실질적으로 OH-무함유 폴리우레탄 분산액(들)에 혼입시킬 경우에만 중화를 수행할 수 있다.
- <50> 본 발명의 수-회석가능한 폴리우레탄 수지는 일반적으로 1000 내지 30000 Da, 바람직하게는 1500 내지 10000 Da의 수-평균 분자량 Mn, 10 내지 80, 바람직하게는 15 내지 40의 산가, 및 15 내지 165 mg KOH/g, 바람직하게는 30 내지 125 mg KOH/g의 OH가를 갖는다.
- <51> 본 발명의 폴리우레탄 수지는 수성 분산액의 형태, 및 수-회석가능한 유기 용액의 형태 둘다로 사용될 수 있다. 후자의 경우에, 수-회석가능한 폴리우레탄의 고체 함량은 50 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 75 중량% 내지 90 중량%이다. 100 중량%까지의 나머지는 상기 언급된 종류의 유기 용매, 및 적절하게는 코팅 물질에 전형적인 보조제 및 첨가제로 이루어진다.
- <52> 따라서, 본 발명은 수-회석가능한 폴리우레탄 고체 함량이 50 중량% 내지 90 중량%이고, 100 중량%까지의 나머지가 유기 용매, 및 적절하게는 코팅 물질에 전형적인 보조제 및 첨가제로 이루어진, 본 발명의 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄을 포함하는 유기 용액을 제공한다.
- <53> 본 발명의 폴리우레탄 수지가 수성 분산액의 형태인 것이 바람직할 경우, 이는 - 카르복실산기를 상기 언급된 중화제로 적어도 부분적으로 중화시킨 후 - 물의 첨가에 의해 또는 물 내로의 도입에 의해 안정한 수성 분산액으로 용이하게 전환될 수 있다. 수성 분산액은 35 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 65 중량%, 보다 바람직하게는 50 중량% 내지 60 중량%의 고체를 갖는다.
- <54> 본 발명은 또한 수-회석가능한 폴리우레탄 고체 함량이 35 중량% 내지 70 중량%이고, 100 중량%까지의 나머지가 물, 적절하게는 유기 용매, 및 적절하게는 코팅 물질에 전형적인 보조제 및 첨가제로 이루어진, 본 발명의 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄을 포함하는 분산액을 제공한다.
- <55> 본 발명의 수-회석가능한 폴리우레탄은 수성 코팅 조성물로 가공될 수 있다. 결과적으로, 본 발명의 폴리우레탄 수지 및 1종 이상의 가교제, 바람직하게는 폴리이소시아네이트 가교제, 보다 바람직하게는 유리 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 수성 코팅 조성물이 또한 본 발명에 의해 제공된다.
- <56> 적합한 가교제의 예는 폴리이소시아네이트 가교제, 아미드 및 아민-포름알데히드 수지, 페놀계 수지, 알데히드



계 및 케톤계 수지, 예를 들어 페놀-포름알데히드 수지, 레졸, 푸란 수지, 우레아 수지, 카르바미드산 에스테르 수지, 트리아진 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 시아나미드 수지 또는 아닐린 수지이다.

<57> 사용되는 바람직한 가교제는 유리 및/또는 차단된 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트이다. 예를 들어 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 비스(4-이소시아네이트시클로헥산)메탄, 또는 이들의 혼합물에 기반한 비-차단된 이소시아네이트기를 갖는 가교제 수지, 및 우레트디온, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 카르보디이미드, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조로 개질된 상기 언급된 폴리이소시아네이트의 가교제 수지가 바람직하다.

<58> 적절하게는 친수성 개질을 갖는 상기 언급된 종류의 저-점도 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 폴리이소시아네이트의 친수화는 예를 들어 화학양론적 양의 1가 친수성 폴리에테르 알코올과의 반응에 의해 가능하다. 이러한 종류의 친수화된 폴리이소시아네이트의 제조는 예를 들어 EP-A 0 540 985 (p. 3, 1.55 내지 p. 4, 1.5)에 기재되어 있다. 또한, 저-단량체-함량 폴리이소시아네이트를 알로파네이트화 조건하에서 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 알코올과 반응시킴으로써 제조된, EP-A 959 087 (p. 3, 11.39 내지 51)에 기재된 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 매우 적합하다. 또한, DE-A 100 078 21 (p. 2, 1.66 내지 p. 3, 1.5)에 기재된 트리이소시아네이트노난에 기반한 수-분산성 폴리이소시아네이트 혼합물, 및 예를 들어 DE-A 100 246 24 (p. 3, 11.13 내지 33)에 개시된 바와 같은 이온성 기 (술포네이트기, 포스포네이트기)로 친수화된 폴리이소시아네이트가 적합하다.

<59> 상기 폴리이소시아네이트는 일반적으로 200 내지 15000 mPas, 바람직하게는 500 내지 7500 mPas의 23℃에서의 점도를 갖는다. 필요에 따라, 폴리이소시아네이트는 점도를 언급된 범위 내의 수치로 강하시키기 위해, 소량의 불활성 용매와의 블렌드로 사용될 수 있다. 트리이소시아네이트는 또한 단독으로, 또는 가교제 성분으로서의 혼합물로 사용될 수 있다.

<60> 본 발명의 폴리우레탄을 포함하는, 이러한 방식으로 수득된 수성 코팅 조성물은 필름의 표면 품질 및 내성에 대해 정확한 요건을 갖는 수성 페인트 및 코팅 시스템이 사용되는 모든 사용 분야에 적합하며, 그 예는 광물 건축 재료의 표면의 코팅, 목재 및 목재-기반 물질의 바니싱 및 실링, 금속성 표면의 코팅 (금속 코팅), 아스팔트 또는 역청(bituminous) 덮개의 코팅 및 페인팅, 다양한 플라스틱 표면의 페인팅 및 실링 (플라스틱 코팅), 및 고-광택 바니시이다. 그러나, 특히, 이는 높은 내용매성, 특히 썬 로션에 대한 높은 내성을 보장하는 부드러운 감촉 효과 코팅 물질의 제조에 적합하다. 이러한 종류의 코팅 조성물은 바람직하게는 플라스틱 코팅 또는 목재 코팅에 사용되며, 경화는 전형적으로 실온 내지 130℃의 온도에서 수행된다.

<61> 본 발명의 수-회석가능한 폴리우레탄을 포함하는 수성 코팅 조성물은 전형적으로 1-코트 마감으로, 또는 다중-코트 구조물의 클리어 코트 또는 탑 코트 (최상부 코트)에 사용된다.

<62> 코팅은 예를 들어 1-성분, 또는 적절하게는 2-성분 분사 단위를 이용하여 압축-공기 분사, 무공기 분사 또는 정전기 분사 방법과 같은 다양한 분사 방법에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 본 발명의 결합제 분산액을 포함하는 페인트 및 코팅 조성물은 또한 예를 들어 브러싱, 롤링 또는 나이프 코팅과 같은 다른 방법에 의해 도포될 수 있다.

# <63> 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<64> 달리 지시되지 않는다면, 모든 %는 중량%이다.

<65> 점도 측정은 전단 속도  $40\text{ s}^{-1}$ 에서 DIN 53019에 따라, 파르-피지카(Paar-Physica) MRC 51 콘-플레이트 점도계 (안톤 파르(Anton Parr), 독일 스투트가르트)를 이용하여 수행하였다.

<66> 평균 입도는 레이저 상관 분광법 (제타시저(Zetasizer)(등록상표) 1000, 맬버른 인스트루먼츠(Malvern Instruments), 독일 헤렌베르크)에 의해 측정하였다.

<67> 히드록실가 (OH-N): 단위 mg KOH/g; DIN 53240에 따른 측정 방법.

<68> 산가 (A-N): 단위 mg KOH/g; DIN ISO 3682에 따른 측정 방법.

<69> 원료:

<70> 아세마트(Acematt)(등록상표) OK 412: 소광제 (데구사(Degussa), 프랑크푸르트)

<71> 아쿠아세르(Aquacer)(등록상표) 535: 왁스 에멀전 (비크 케미(Byk Chemie), 웨슬)

- <72> 바이블렌드(Bayblend)(등록상표) T65: 폴리카르보네이트 (PC) 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS)에 기반한 비정형 열가소성 중합체 블렌드 (바이엘 머티리얼사이언스(Bayer MaterialScience), 레버쿠젠)
- <73> 바이페록스(Bayferrox)(등록상표) 318 M: 안료 (란세스 아게(Lanxess AG), 레버쿠젠)
- <74> 바이히드롤(Bayhydrol)(등록상표) PR 650: 50% 수성 지방족 폴리우레탄 수지 분산액 (바이엘 머티리얼사이언스, 레버쿠젠)
- <75> 바이히드롤(등록상표) PT 355: 55% 수성 지방족 히드록시-관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산액, OH 함량: 고체에 대해 1.5% (바이엘 머티리얼사이언스, 레버쿠젠)
- <76> 바이히두르(Bayhydur)(등록상표) 3100: 친수성으로 개질된 지방족 폴리이소시아네이트 (바이엘 머티리얼사이언스, 레버쿠젠)
- <77> 비크(Byk)(등록상표) 348: 습윤화제 (비크 케미, 웨슬).
- <78> 데스모펜(Desmophen)(등록상표) C1200: 선형 지방족 폴리카르보네이트-폴리에스테르, OH-N = 56 (바이엘 머티리얼사이언스, 레버쿠젠)
- <79> 데스모라피드(Desmorapid)(등록상표) S0: 우레탄화 촉매 (바이엘 머티리얼사이언스, 레버쿠젠)
- <80> 엔트샤우머(Entschaeumer) DNE: 소포제 (케이, 오베르마이어(K. Obermayer), 바트 벨레부르크)
- <81> PACM(등록상표)20: 비스(4-아미노시클로헥실)메탄의 이성질체 혼합물 (듀폰, 바트 홈부르크)
- <82> 페르고파크(Pergopak)(등록상표) M3: 충전제 소광제 (마르틴스베르크(Martinswerk), 벨기에)
- <83> 실리틴(Silitin)(등록상표) Z 86: 충전제 (호프만 운트 쉰(Hoffmann & Soehne), 노이부르크)
- <84> 탈크 IT 엑스트라: 충전제 (노르웨이안 탈크(Norwegian Talc), 프랑크푸르트)
- <85> 테고(Tego)(등록상표) Wet KL 245: 습윤화제 (물 중 50%, 테고 케미(Tego Chemie), 에센)
- <86> 실시예 1: 아미드기를 함유하는 디올
- <87> 교반기, 가열 재킷, 온도계, 증류 컬럼 및 질소 유입구가 구비된 5 L 반응 용기를  $\epsilon$ -카프로락톤 460 g으로 충전하고, 상기 초기 충전물을 10 내지 12 L/h의 질소 스트림하에서 140℃로 가열하였다. 그 후, PACM(등록상표) 20 420 g을 온도가 160℃를 초과하지 않도록 하는 속도로 적가하였다. 교반을 140℃에서 4시간 동안 계속하였다. 실온으로 냉각시켜 디아민 디올을 투명 점성 수지로서 수득하였다.
- <88> 아미드기 함량 (CONH를 기준으로): 19.6 중량%
- <89> 실시예 2: 아미드기를 함유하는 디올
- <90> 교반기, 가열 재킷, 온도계, 증류 컬럼 및 질소 유입구가 구비된 5 L 반응 용기를  $\epsilon$ -카프로락톤 460 g으로 충전하고, 상기 초기 충전물을 10 내지 12 L/h의 질소 스트림하에서 140℃로 가열하였다. 그 후, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산 (이소포론디아민) 340 g을 온도가 160℃를 초과하지 않도록 하는 속도로 적가하였다. 교반을 140℃에서 4시간 동안 계속하였다. 실온으로 냉각시켜 디아민 디올을 투명 점성 수지로서 수득하였다.
- <91> 아미드기 함량 (CONH를 기준으로): 21.5 중량%
- <92> 실시예 3: 아미드기를 함유하는 폴리에스테르 디올
- <93> 교반기, 가열 재킷, 온도계, 증류 컬럼 및 질소 유입구가 구비된 5 L 반응 용기를  $\epsilon$ -카프로락톤 970 g 및 PACM(등록상표) 20 893 g으로 충전하고, 상기 초기 충전물을 10 내지 12 L/h의 질소 스트림하에서 120℃에서 용융시켰다. 이어서, 교반기를 작동시키고, 온도를 2시간에 걸쳐 140℃로 상승시켰다. 혼합물을 140℃에서 6시간 동안 교반하면서 방치하였다. 그 후, 프탈산 무수물 252 g, 아디프산 994 g, 헥산-1,6-디올 1034 g, 및 네오펜틸 글리콜 133 g을 첨가하고, 반응 혼합물을 8시간에 걸쳐 220℃로 가열하였다. 이를 산가 (A-N)가 3 미만으로 떨어질 때까지 220℃에서 유지하였다. 이로써 2.7의 A-N 및 176의 OH-N을 갖는 매우 점성인 투명 폴리에스테르 수지를 수득하였다.
- <94> 아미드기 함량 (CONH를 기준으로): 9.1 중량%

- <95> 실시예 4: 아미드기를 함유하는 폴리에스테르 디올
- <96> 교반기, 가열 재킷, 온도계, 증류 컬럼 및 질소 유입구가 구비된 5 L 반응 용기를 ε-카프로락톤 1797 g 및 PACM(등록상표) 20 1656 g으로 충전하고, 상기 초기 충전물을 10 내지 12 L/h의 질소 스트림하에서 120℃에서 용융시켰다. 이어서, 교반기를 작동시키고, 온도를 2시간에 걸쳐 140℃로 상승시켰다. 혼합물을 140℃에서 6 시간 동안 교반하면서 방치하였다. 그 후, 프탈산 무수물 156 g, 아디프산 614 g, 헥산-1,6-디올 366 g, 및 네오펜틸 글리콜 82 g을 첨가하고, 반응 혼합물을 8시간에 걸쳐 220℃로 가열하였다. 이를 산가 (A-N)가 3 미만으로 떨어질 때까지 220℃에서 유지하였다. 이로써 2.5의 A-N 및 165의 OH-N을 갖는 매우 점성인 투명 폴리에스테르 수지를 수득하였다.
- <97> 아미드기 함량 (CONH를 기준으로): 15.0 중량%
- <98> 실시예 5: 본 발명의 폴리우레탄
- <99> 냉각, 가열 및 교반 장치가 구비된 5 L 반응 용기를 질소 분위기하에서 테스모펜(등록상표) C1200 570 g, 실시예 3으로부터의 아미도-관능성 폴리에스테르 585 g, 디메틸올프로피온산 60 g, 및 트리메틸올프로판 45 g으로 충전하고, 상기 초기 충전물을 130℃로 가열하고, 30분 동안 균질화시켰다. 그 후, 이를 80℃로 냉각시키고, 테스모라피드(등록상표) SO 1.1 g 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트 240 g을 강하게 교반하면서 첨가하였다. 반응물의 발열성 가열을 이용하여, 혼합물의 온도를 140℃로 증가시켰다. 이를 이소시아네이트기가 더이상 검출되지 않을 때까지 상기 온도에서 유지하였다.
- <100> 이어서, 생성된 폴리우레탄을 90℃ 내지 100℃로 냉각시키고, 디메틸에탄올아민 19 g을 첨가하고, 물 1230 g으로 실온에서 분산을 수행하였다. 생성된 분산액은 수지 고체를 기준으로 55 중량%의 고체 함량, 53의 OH-N, 및 18.1의 A-N을 가졌다.
- <101> 아미드기 함량 (CONH를 기준으로): 3.5 중량%
- <102> 실시예 6: 본 발명의 폴리우레탄
- <103> 냉각, 가열 및 교반 장치가 구비된 5 L 반응 용기를 질소 분위기하에서 실시예 3으로부터의 아미도-관능성 폴리에스테르 1084 g, 디메틸올프로피온산 60 g, 및 트리메틸올프로판 45 g으로 충전하고, 상기 초기 충전물을 130℃로 가열하고, 30분 동안 균질화시켰다. 그 후, 이를 80℃로 냉각시키고, 테스모라피드(등록상표) SO 1.1 g 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트 310 g을 강하게 교반하면서 첨가하였다. 반응물의 발열성 가열을 이용하여, 혼합물의 온도를 140℃로 증가시켰다. 이를 이소시아네이트기가 더이상 검출되지 않을 때까지 상기 온도에서 유지하였다.
- <104> 이어서, 생성된 폴리우레탄을 90℃ 내지 100℃로 냉각시키고, 디메틸에탄올아민 19 g을 첨가하고, 물 1045 g으로 실온에서 분산을 수행하였다. 생성된 분산액은 수지 고체를 기준으로 59 중량%의 고체 함량, 50의 OH-N, 및 18.8의 A-N을 가졌다.
- <105> 아미드기 함량 (CONH를 기준으로): 6.8 중량%
- <106> 실시예 7: 본 발명의 폴리우레탄
- <107> 냉각, 가열 및 교반 장치가 구비된 5 L 반응 용기를 질소 분위기하에서 테스모펜(등록상표) C1200 570 g, 실시예 4로부터의 아미도-관능성 폴리에스테르 585 g, 디메틸올프로피온산 60 g, 및 트리메틸올프로판 45 g으로 충전하고, 상기 초기 충전물을 130℃로 가열하고, 30분 동안 균질화시켰다. 그 후, 이를 80℃로 냉각시키고, 테스모라피드(등록상표) SO 1.1 g 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트 240 g을 강하게 교반하면서 첨가하였다. 반응물의 발열성 가열을 이용하여, 혼합물의 온도를 140℃로 증가시켰다. 이를 이소시아네이트기가 더이상 검출되지 않을 때까지 상기 온도에서 유지하였다.
- <108> 이어서, 생성된 폴리우레탄을 90℃ 내지 100℃로 냉각시키고, 디메틸에탄올아민 19 g을 첨가하고, 물 1160 g으로 실온에서 분산을 수행하였다. 생성된 분산액은 수지 고체를 기준으로 55 중량%의 고체 함량, 46의 OH-N, 및 18.1의 A-N을 가졌다.
- <109> 아미드기 함량 (CONH를 기준으로): 5.9 중량%
- <110> 실시예 8: 본 발명의 폴리우레탄
- <111> 냉각, 가열 및 교반 장치가 구비된 5 L 반응 용기를 질소 분위기하에서 테스모펜(등록상표) C1200 570 g, 실시

예 1로부터의 아미도-관능성 폴리에스테르 585 g, 디메틸올프로피온산 60 g, 및 트리메틸올프로판 45 g으로 충전하고, 상기 초기 충전물을 130℃로 가열하고, 30분 동안 균질화시켰다. 그 후, 이를 80℃로 냉각시키고, 테스모라피드(등록상표) S0 1.1 g 및 헥사메틸렌 다이소시아네이트 240 g을 강하게 교반하면서 첨가하였다. 반응물의 발열성 가열을 이용하여, 혼합물의 온도를 140℃로 증가시켰다.

<112> 이를 이소시아네이트기가 더이상 검출되지 않을 때까지 상기 온도에서 유지하였다. 이어서, 생성된 폴리우레탄을 90℃ 내지 100℃로 냉각시키고, 디메틸에탄올아민 19 g을 첨가하고, 물 1160 g으로 실온에서 분산을 수행하였다. 생성된 분산액은 수지 고체를 기준으로 54 중량%의 고체 함량, 72.5의 OH-N, 및 18.1의 A-N을 가졌다.

<113> 아미드기 함량 (CONH를 기준으로): 7.6 중량%

<114> 적용 실시예

<115> 2-성분 부드러운 감촉 코팅 물질의 배합 조성

실시예		9	10	11	12
실시예 5	성분 1	62.3	-	-	-
실시예 6		-	68.1	-	-
실시예 7		-	-	65.8	-
바이히드롤® PT 355		-	-	-	72.7
바이히드롤® PR 650	성분 2	80.0	80.0	80.0	80.0
엔트샤우머 DNE 01	첨가제	0.6	0.6	0.6	0.5
테고® Wet KL 245, 물 중 50%		0.9	0.9	0.9	0.9
비크® 348		1.4	1.4	1.4	1.4
아쿠아세르® 535		4.0	4.0	4.0	4.0
실리틴® Z 86		14.0	13.9	13.9	13.9
탈크 IT 엑스트라		11.2	11.1	11.1	11.1
바이페록스® 318		37.3	37.1	37.1	36.9
아세마트® OK 412		7.5	7.4	7.4	7.4
탈이온수		40.0	57.1	49.3	40.0
바이히두르® 3100, MPA 중 75%	성분 3	17.7	17.0	17.0	16.5

<116>

<117> 부드러운 감촉 코팅 물질의 분산액:

<118> 코팅 물질을 제조하기 위해, 표 1에 따른 결합제 (성분 1 및 2)를 표 1에 따른 첨가제 및 표 1의 양에 따른 탈이온수로 비드 분쇄기에서 분산시켜 수성 밀베이스를 수득하였다. 실온에서 16시간 동안 정치시킨 후, 메톡시프로필 아세테이트 중 폴리이소시아네이트 가교제 바이히두르(등록상표) 3100 (성분 3, 표 1에 따른 양)의 75% 농도의 용액을 용해기를 이용하여 상기 밀베이스 내로 혼입시켰다.

<119> 이렇게 수득된 코팅 물질을 평면 표면에 분사함으로써 도포하고 (건조 필름 두께 40 μm 내지 50 μm), 55% 상대대기 습도에서 10분의 플래쉬-오프 시간 후, 80℃에서 30분 동안, 이어서 60℃에서 16시간 동안 건조시켰다.

<120> 이로써 벨벳같은 매끈함으로 설명될 수 있는 현저한 부드러운 감촉 효과를 갖는 균일한 무광 코팅 필름을 수득하였다.

<121> 용매 내성의 측정

<122> 용매 내성을 측정하기 위해, 상기 표 1의 부드러운 감촉 코팅 물질을 유리에 도포하고, 기재된 바와 같이 건조시켰다. 시험의 목적으로, 용매가 흡인된 면 패드를 코팅 상에 놓았다. 저-비점 용매의 경우, 면 패드를 또한 시계 접시로 덮었다. 평가를 1-분 노출 시간 후에 수행하였다. 그 후, 면 패드를 제거하고, 잔류 용매를 셀룰로스 천을 사용하여 닦아내었다. 그 후, 시험 영역을 눈으로 검사하고 손톱으로 스크래치하여 즉시 평가하였다 (평가에 대해서는 하기 참조).

실시예		EtAc	MPA	크실렌	EtOH	SB	H <sub>2</sub> O
9	실시예 5	2	0	0	1	1	0
10	실시예 6	3	1	1	1	1	0
11	실시예 7	3	1	1	0	1	0
12	바이히트룰® PT 355	4	3	3	2	2	2

EtAc = 에틸 아세테이트, MPA = 메톡시프로필 아세테이트, EtOH = 에탄올, SB = 고급-등급 휘발유

평가

0 변화 없음, 손상 없음

1 극소 변화 (팽윤된 고리 모양이 매우 약하고, 빛 아래에서 반사에 의해서만 볼 수 있고, 손톱으로 확인 가능한 연성화는 없음)

2 약간 변화 (팽윤된 고리 모양을 빛에서 볼 수 있고, 손톱 스크래치 트랙을 볼 수 있음)

3 현저한 변화 (완전한 팽윤된 고리 모양을 명백히 볼 수 있고, 스크래치 트랙을 볼 수 있고, 손톱으로 확인가능한 연성화가 있음)

4 심각한 변화 (완전한 팽윤된 고리 모양이 아주 뚜렷하고, 손톱으로의 스크래칭이 기재 아래까지 가능함, 끈적거림)

5 파괴됨 (코팅 물질 표면이 탈리되고/파괴됨).

아미도-관능성 폴리우레탄 수지를 함유하는 실시예 9 내지 11의 코팅 물질은 표준물 (실시예 12)보다 실질적으로 보다 우수한 용매 내성에 의해 구별된다.

크림 내성의 측정

용매 내성의 측정을 위해, 표 1에 따른 부드러운 감촉 코팅 물질을 바이블렌드(등록상표) T65 시험 쉬트에 도포하고, 기재된 바와 같이 건조시켰다.

각각의 시험 매질 (코페르톤 와터베이비스(Coppertone Waterbabies) SPF30 내수성, 제조자: 셰링-플로 헬스케어 프로덕츠 인크.(Schering-Plough HealthCare Products Inc.); 델리알 플러스 비타민(Delial Plus Vitamin) SF30 내수성, 제조자: 로레알 도이칠란드 게엠베하(L'Oreal Deutschland GmbH), 40474 뒤셀도르프; 카밀 클래식 핸드 앤 네일 크림(Kamill Classic Hand & Nail Cream), 제조자: 부르누스 게엠베하(Burnus GmbH), 40474 뒤셀도르프) 대략 1 mL을 직경이 2 cm인 금속 고리 내에서 부드러운 감촉 코팅 물질에 도포하였다. 80℃에서 1 시간의 노출 시간 후, 크림을 면 천으로 닦아내고, 손상을 하기 주어진 스케일에 따라 육안으로 평가하였다.

평가

실시예		코페르톤 와터베이비스 SPF30 내수성	델리알 플러스 비타민 SF30 내수성	카밀 클래식 핸드 앤 네일 크림
9	실시예 5	3	3	3
10	실시예 6	3	3	3
11	실시예 7	3	3	3
12	바이히트룰® PT 355	4	4	4

평가:

1 - 변화 없음

2 - 일시적 손상

3 - 마킹/광택 소실/색상 변화

4 - 연성화됨

5 - 수포/기질로부터의 탈리

<144> 6 - 파괴됨

<145> 본 발명은 설명의 목적으로 상기에 상세히 기재되었지만, 이러한 상세사항은 단지 상기 목적만을 위한 것이며, 특허청구범위에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고는 본 발명의 개념 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 변형이 이루어질 수 있음이 이해되어야 한다.

### 발명의 효과

<146> 본 발명은 피부 보호 및 스킨케어에 사용되는 크림에 대한 우수한 내성 특성을 가지며, 동시에 현저한 부드러운 감촉 효과를 갖는, 자동차 내장용의 수-회석가능한 히드록시-관능성 폴리우레탄의 수성 코팅 조성물을 제공한다.