 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0083173 (43) 공개일자 2010년07월21일
<p>(51) Int. Cl. <i>C09D 175/04</i> (2006.01) <i>C09D 175/06</i> (2006.01) <i>C09D 5/16</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7010822</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월17일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년05월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/012858</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/067185 국제공개일자 2009년05월28일</p> <p>(30) 우선권주장 11/985,905 2007년11월19일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨 미국 펜실베이니아주 피츠버그 바이엘로드 100</p> <p>(72) 발명자 윌리, 에이미, 에스. 미국 15001 펜실베이니아주 엘리캡과 레인보우 드라이브 239 킨니, 캐롤, 엘. 미국 15330-0583 펜실베이니아주 에이티 포 박스 4583 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 양영준, 위혜숙</p>

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 수성 방오성 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 소수성 플루오르 관능성 폴리이소시아네이트와 수성 히드록시-관능성 폴리이소시아네이트의 반응 생성물을 포함하는 수성 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 수성 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

로슬러, 리차드, 알.

미국 15090-7583 펜실베이니아주 웨스포트 힐크레스
트 서클 863

에리타노, 로날드, 지.

미국 15108 펜실베이니아주 코래오폴리스 퍼스 드라
이브 110

특허청구의 범위

청구항 1

(A) (i) 5 내지 35 중량%의 NCO 함량 및 3 중량% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량을 갖고, 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조되고,

(ii) 우레탄기보다 더 많은 당량의 알로파네이트기가 존재하도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

(iii) 0.001 내지 50 중량%의 양의 플루오르(F로서 계산됨, AW 19)를 함유하며,

여기서, 상기 %는 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로 하고, 상기 플루오르가 이소시아네이트기와, 둘 이상의 탄소 원자, 하나 이상의 히드록실기 및 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하는 화합물의 반응에 의해 도입되는

소수성 폴리이소시아네이트 혼합물과

(B) 수성 히드록실 관능성 폴리우레탄 분산액

의 반응 생성물을 포함하는 수성 코팅 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 수성 히드록실-관능성 폴리우레탄 분산액이

(a) 1.8 이상의 평균 히드록시 관능가;

(b) 폴리우레탄의 중량을 기준으로, 9 내지 20 중량%의 우레탄 및 우레아 기의 총 함량(--NH--CO--로서 계산됨);

(c) 폴리우레탄 100 g 당 0 내지 200 밀리당량의 화학적으로 도입된 음이온성 기 및

(d) 폴리우레탄의 중량을 기준으로, 0 내지 25 중량%의, 말단 및/또는 측부 폴리에테르쇄 내로 도입된 에틸렌옥사이드 단위를 가지며,

여기서, 상기 (c) 및 (d)는 폴리우레탄이 물에 안정하게 분산된 상태를 유지하기에 충분한 양으로 존재하는,

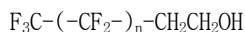
수성 코팅 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 이소시아네이트기와, 둘 이상의 탄소 원자, 하나의 히드록실기 및 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하는 화합물의 반응에 의해 플루오르가 도입된 수성 코팅 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 이소시아네이트기와, 하기 화학식의 화합물의 반응에 의해 플루오르가 도입된 수성 코팅 조성물:



상기 식에서 n은 2 내지 8이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 부가물이 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 제조된 이소시아나이드기-함유 폴리이소시아네이트를 포함하는 수성 코팅 조성물.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 부가물이 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 제조된 이소시아나이드기-함유 폴리이소시아네이트를 포함하는 수성 코팅 조성물.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 부가물이, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 제조된 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트를 포함하는 수성 코팅 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 0.1 내지 10 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 9

제 2 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 0.1 내지 10 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 10

제 3 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 0.1 내지 10 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 11

제 4 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 0.1 내지 10 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 12

제 7 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 0.1 내지 10 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 10 내지 40 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 14

제 2 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 10 내지 40 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 15

제 3 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 10 내지 40 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 16

제 4 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 10 내지 40 중량%의 플루오르를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 17

(1) (a) 폴리이소시아네이트 부가물의 이소시아네이트기의 일부와, 폴리이소시아네이트 부가물 1 몰 당 0.01 내지 500 밀리몰의, 둘 이상의 탄소 원자, 하나 이상의 히드록실기 및 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하는 화합물을 반응시켜 우레탄기를 형성하고,

(b) 단계 (a) 전에, 동안에 또는 후에, 알로파네이트화 촉매를 첨가하고,

(c) 단계 (a)에서 형성된 충분한 양의 우레탄기를, (ii)의 요건을 만족시키도록 알로파네이트기로 변환시키고,

(d) 촉매독을 첨가하고/하거나 촉매를 열적으로 불활성화시킴으로써, 알로파네이트화 반응을 원하는 NCO 함량에

서 종결시키고, 단량체성 디이소시아네이트를 제거하지 않고서 폴리이소시아네이트 혼합물을 회수함으로써,

(i) 5 내지 35 중량%의 NCO 함량 및 3 중량% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량을 갖고, 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조되고,

(ii) 우레탄기보다 더 많은 당량의 알로파네이트기가 존재하도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

(iii) 0.001 내지 50 중량%의 양의 플루오르(F로서 계산됨, AW 19)를 함유하는

(여기서, 상기 %는 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로 함),

소수성 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하고,

(2) 단계 (1) 전에, 동안에 또는 후에, 수성 히드록실-관능성 폴리우레탄 분산액을 제조하고,

(3) 소수성 폴리이소시아네이트 혼합물과 수성 히드록실-관능성 폴리우레탄 분산액을 배합하는 것을 포함하는, 수성 코팅 조성물의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 소수성 플루오르-관능성 폴리이소시아네이트와 수성 히드록시-관능성 폴리이소시아네이트의 반응 생성물을 포함하는 수성 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 이러한 수성 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 블로킹되거나 블로킹되지 않은 형태의 폴리이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트-반응성 성분, 일반적으로 고분자량 폴리올을 함유하는 폴리우레탄 코팅 조성물은 잘 공지되어 있다.

[0004] 비록 이러한 조성물로부터 제조된 코팅이 많은 유용한 성질을 갖지만, 특히 개선될 필요가 있는 한 성질은 표면 품질이다. 크레이터 등과 같은 표면 결함을 갖는 코팅과는 대조되게 매끄러운 표면을 갖는 코팅을 제공하는 코팅 조성물을 배합하는 것은 어려울 수 있다.

[0005] 이러한 어려움은 2-성분 코팅 조성물의 높은 표면장력과 관련되어 있다고 생각된다. 높은 표면장력에 의해 유발되는 또다른 문제는 코팅의 세정이 어렵다는 것이다. 코팅의 잠재적인 응용 분야와는 상관없이, 코팅에 얼룩이 묻혀지거나 낙서가 그려질 가능성이 높다.

[0006] 폴리이소시아네이트의 표면장력 및 결과물인 폴리우레탄 코팅의 표면 에너지를 감소시키기 위해서, 플루오르 또는 실록산 기를 알로파네이트기를 통해 폴리이소시아네이트 내로 도입시키는 것이 미국특허 제 5,541,281 호; 제 5,574,122 호; 제 5,576,411 호; 제 5,646,227 호; 제 5,691,439 호; 및 제 5,747,629 호에 개시되어 있다. 이러한 특허에 개시된 폴리이소시아네이트의 단점은, 과량의 단량체성 디이소시아네이트와, 플루오르 또는 실록산 기를 함유하는 화합물을 반응시킴으로써, 폴리이소시아네이트를 제조한다는 것이다. 반응이 종결되고 난 후에, 반응하지 않은 단량체성 디이소시아네이트를 고가의 박막 증류 공정을 통해 제거해야 한다. 또한, 낮은 표면 에너지의 폴리이소시아네이트를 제조할 때에는, 플루오르 및 실록산 기가, 나중에 다른 생산물을 제조하는데 사용되기 전에 고가의 세정을 필요로 하는 제조 장치를 오염시킬 수 있기 때문에, 증류 장치와 같은 임의의 불필요한 장치를 사용하지 않는 것이 중요하다.

[0007] 미국 공개 특허출원 제 2006/0223970 호에는 고가의 증류 공정을 필요로 하지 않는 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조된 낮은 표면 에너지의 폴리이소시아네이트가 기술되어 있다. 그러나, 상기 문헌에 기술된 코팅 조성물은 비-수성 조성물이고, 따라서 환경적 관점에서 선호되지 않는다.

[0008] 미국특허 제 5,194,487 호에는 통상적인 수성 2-성분 폴리우레탄 분산액이 기술되어 있다. 상기 문헌에서 기술된 바와 같이, 폴리이소시아네이트를 수성 히드록실 관능성 폴리우레탄과 혼합하기 전에, 폴리이소시아네이트를 개질하여 친수성을 부여해야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 감소된 표면장력을 갖기 때문에, 보다 낮은 표면 에너지, 개선된 표면 및 개선된 세정성을 갖고, 공지된 폴리우레탄 코팅의 기타 유용한 성질을 갖는 코팅의 제조에 적합한 코팅 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 이러한 성질을 나타내는 수성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 놀랍게도, 이하에 기술된, 알로파네이트 기 및 플루오르를 함유하는, 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물을 사용하여, 상기 목적을 달성할 수 있다. 이러한 폴리이소시아네이트 혼합물은, 단량체성 디이소시아네이트 대신에, 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조된다. 이러한 폴리이소시아네이트 혼합물을, 비록 이러한 폴리이소시아네이트 혼합물의 전형적인 소수성에도 불구하고, 수성 히드록시 관능성 폴리우레탄과 혼합할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] <발명의 요약>

[0012] 본 발명은,

[0013] (A) (i) 5 내지 35 중량%의 NCO 함량 및 3 중량% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량을 갖고, 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조되고,

[0014] (ii) 우레탄기보다 더 많은 당량의 알로파네이트기가 존재하도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

[0015] (iii) 0.001 내지 50 중량%의 양의 플루오르(F로서 계산됨, AW 19)를 함유하며,

[0016] 여기서, 상기 %는 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로 하고, 상기 플루오르가 이소시아네이트기와, 둘 이상의 탄소 원자, 하나 이상의 히드록실기 및 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하는 화합물의 반응에 의해 도입되는

[0017] 소수성 폴리이소시아네이트 혼합물과

[0018] (B) 수성 히드록시-관능성 폴리우레탄 분산액

[0019] 의 반응 생성물을 포함하는 수성 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0020] 본 발명은 또한,

[0021] (1) (a) 폴리이소시아네이트 부가물의 이소시아네이트기의 일부와, 폴리이소시아네이트 부가물 1 몰 당 0.01 내지 500 밀리몰의, 둘 이상의 탄소 원자, 하나 이상의 히드록실기 및 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하는 화합물을 반응시켜 우레탄기를 형성하고,

[0022] (b) 단계 (a) 전에, 동안에 또는 후에, 알로파네이트화 촉매를 첨가하고,

[0023] (c) 단계 (a)에서 형성된 충분한 양의 우레탄기를, (ii)의 요건을 만족시키도록 알로파네이트기로 변환시키고,

[0024] (d) 촉매독을 첨가하고/하거나 촉매를 열적으로 불활성화시킴으로써, 알로파네이트화 반응을 원하는 NCO 함량에서 종결시키고, 단량체성 디이소시아네이트를 제거하지 않고서 폴리이소시아네이트 혼합물을 회수함으로써,

[0025] (i) 5 내지 35 중량%의 NCO 함량 및 3 중량% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량을 갖고, 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조되고,

[0026] (ii) 우레탄기보다 더 많은 당량의 알로파네이트기가 존재하도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

[0027] (iii) 0.001 내지 50 중량%의 양의 플루오르(F로서 계산됨, AW 19)를 함유하는

[0028] (여기서, 상기 %는 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로 함),

[0029] 소수성 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하고,

[0030] (2) 단계 (1) 전에, 동안에 또는 후에, 수성 히드록시-관능성 폴리우레탄 분산액을 제조하고,

[0031] (3) 소수성 폴리이소시아네이트 혼합물과 수성 히드록시-관능성 폴리우레탄 분산액을 혼합하는

- [0032] 것을 포함하는, 수성 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0033] <발명의 상세한 설명>
- [0034] 본 발명에 따르면, "지방족(지환족)으로 결합된 이소시아네이트기"라는 용어는 지방족 및/또는 지환족으로 결합된 이소시아네이트기를 의미한다.
- [0035] 본 발명에 따르면, 폴리이소시아네이트 혼합물은, 단량체성 폴리이소시아네이트로부터 제조되고 이소시아누레이트, 우레트디온, 비우레트, 우레탄, 알로파네이트, 이미노옥사디아진 디온, 카르보다이미드, 아실우레아 및/또는 옥사디아진트리온 기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가물로부터 제조된다. 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 NCO 함량을 갖는 폴리이소시아네이트 부가물은 하기의 것을 포함한다:
- [0036] (1) DE 2,616,416, EP-OS 3,765, EP-OS 10,589, EP-OS 47,452, 미국특허 제 4,288,586 호 및 제 4,324,879 호에 설명된 바와 같이 제조될 수 있는 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트. 이소시아네이트-이소시아누레이트는 일반적으로 3 내지 4.5의 평균 NCO 관능가 및 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 25 중량%의 NCO 함량을 갖는다.
- [0037] (2) 적합한 촉매, 예를 들면 트리알킬 포스핀 촉매의 존재 하에서 디이소시아네이트의 이소시아네이트기의 일부를 올리고머화시킴으로써 제조될 수 있는, 기타 지방족 및/또는 지환족 폴리이소시아네이트, 특히 상기 (1)에서 설명된 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트와의 혼합물로서 사용될 수 있는 우레트디온 디이소시아네이트.
- [0038] (3) 물, 3차 알콜, 1차 및 2차 모노아민, 및 1차 및/또는 2차 디아민과 같은 공-반응물을 사용하여, 미국특허 제 3,124,605 호; 제 3,358,010 호; 제 3,644,490 호; 제 3,862,973 호; 제 3,906,126 호; 제 3,903,127 호; 제 4,051,165 호; 제 4,147,714 호; 또는 제 4,220,749 호에 개시된 공정에 따라 제조될 수 있는 비우레트기-함유 폴리이소시아네이트. 이러한 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 18 내지 22 중량%의 NCO 함량을 갖는다.
- [0039] (4) DE-A 19611849에 기술된 바와 같은 특수한 플루오르-함유 촉매의 존재 하에서 제조될 수 있는, 이미노옥사디아진 디온 및 임의로 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트. 이러한 폴리이소시아네이트는 일반적으로 3 내지 3.5의 평균 NCO 관능가, 및 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 25 중량%의 NCO 함량을 갖는다.
- [0040] (5) DE 1,092,007, 미국특허 제 3,152,162 호, DE 2,504,400, DE 2,537,685 및 DE 2,552,350에 기술된 바와 같은 공지된 카르보다이미드화 촉매의 존재 하에서 디- 또는 폴리이소시아네이트의 올리고머화에 의해 제조될 수 있는 카르보다이미드기-함유 폴리이소시아네이트.
- [0041] (6) 옥사디아진트리온기를 함유하고, 2 몰의 디이소시아네이트와 1 몰의 이산화탄소의 반응 생성물을 함유하는 폴리이소시아네이트.
- [0042] 바람직한 폴리이소시아네이트 부가물은 이소시아누레이트, 우레트디온, 비우레트, 및/또는 이미노옥사디아진 디온 기를 함유하는 폴리이소시아네이트, 특히 이소시아누레이트기 및 임의로 우레트디온 또는 이미노옥사디아진 디온 기를 함유하는 폴리이소시아네이트이다.
- [0043] 폴리이소시아네이트 부가물을 제조하기에 적합한 단량체성 디이소시아네이트는 하기 화학식에 의해 나타내어지는 것을 포함한다:
- [0044] $R(NCO)_2$
- [0045] 상기 식에서, R은 약 140 내지 400의 분자량을 갖는 유기 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제거함으로써 수득된 유기 기를 나타낸다. 바람직한 디이소시아네이트는, R이 4 내지 40 개, 바람직하게는 4 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 2가 지방족 탄화수소기, 5 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 2가 지환족 탄화수소기, 7 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 2가 아르지방족 탄화수소기, 또는 6 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족 탄화수소기를 나타내는 디이소시아네이트이다.
- [0046] 적합한 유기 디이소시아네이트의 예는 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-2-이소시아네이트메틸 시클로펜탄, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트토메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아네이트시클로헥

실)-메탄, 2,4'-디시클로헥실-메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스-(이소시아네이트메틸)-시클로헥산, 비스-(4-이소시아네이트-3-메틸-시클로헥실)-메탄, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸-1,3- 및/또는 -1,4-자일릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸 시클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사히드로톨루일렌 디이소시아네이트, 1,3- 및/또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 4,4'-디페닐-메탄 디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트 나프탈렌 및 이것들의 혼합물을 포함한다.

[0047] 3 개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트, 예를 들면 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥타메틸렌 디이소시아네이트, 및 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들면 4,4',4"-트리페닐메탄 트리이소시아네이트 및 아닐린/포름알데히드 축합물의 포스겐화에 의해 수득된 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트도 사용될 수 있다.

[0048] 바람직한 유기 디이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸실클로헥산(이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아네이트시클로헥실)-메탄, α, α, α', α'-테트라메틸-1,3- 및/또는 -1,4-자일릴렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 및 2,4- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함한다.

[0049] 본 발명에 따라, 둘 이상의 탄소 원자, 하나 이상의 히드록실기(바람직하게는 하나 또는 둘의 히드록실기, 더욱 바람직하게는 하나의 히드록실기) 및 (바람직하게는 -CF₂-와 같은 플루오로알킬기의 형태를 갖는) 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하는 화합물을 사용하여, 우레탄기 및 바람직하게는 알로파네이트기를 폴리이소시아네이트 혼합물 내로 도입시킨다. 이러한 화합물의 예는, 둘 이상의 탄소 원자를 함유하고, 플루오르 원자, 바람직하게는 플루오로알킬기를 함유하는, 지방족, 지환족, 아르지방족 또는 방향족 히드록실기-함유 화합물을 포함한다. 화합물은 선형, 분지형 또는 고리형일 수 있고, 50,000 이하, 바람직하게는 10,000 이하, 더욱 바람직하게는 6000 이하, 가장 바람직하게는 2000 이하의 분자량(표준물질로서 폴리스티렌을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된 수평균분자량)을 가질 수 있다. 이러한 화합물은 일반적으로 5 초과, 바람직하게는 25 초과, 더욱 바람직하게는 35 초과인 OH가를 갖는다. 히드록실기-함유 화합물은 임의로, 예를 들면 에테르기, 에스테르기, 카르보네이트기, 아크릴기 등의 형태를 갖는 기타 헤테로원자를 함유할 수 있다.

[0050] 따라서, 본 발명에 따라, 폴리우레탄 화학에서 공지된 폴리올을 사용할 수 있는데, 단 이러한 폴리올이 예를 들면 이러한 폴리올의 제조 과정에서 플루오르-함유 알콜, 산, 불포화 단량체 등의 사용에 의해 플루오르를 함유함을 전제로 한다. 플루오르-함유 전구체로부터 제조될 수 있고 본 발명에 따라 사용될 수 있는 이러한 폴리올의 예는, 본원에서 참고로 인용된 미국특허 제 4,701,480 호에 개시되어 있다. 적합한 플루오르-함유 화합물의 추가의 예는 본원에서 참고로 인용된 미국특허 제 5,294,662 호 및 제 5,254,660 호에 개시되어 있다.

[0051] 하나 이상의 히드록실기, 바람직하게는 하나 또는 둘의 히드록실기 및 더욱 바람직하게는 하나의 히드록실기; 하나 이상의 플루오로알킬기; 임의로 하나 이상의 메틸렌기; 및 임의로 기타 헤테로원자, 예를 들면 에테르기를 함유하는 화합물이 본 발명에 따라 사용되기에 바람직하다. 이러한 화합물은 바람직하게는 2000 미만의 분자량 또는 28 초과와 100 이하의 히드록실가를 갖는다.

[0052] 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하기 위해서, 플루오르-함유 화합물 대 폴리이소시아네이트 부가물의 최소 비는 각 물의 폴리이소시아네이트 부가물에 대해 플루오르-함유 화합물 약 0.01 밀리몰, 바람직하게는 약 0.1 밀리몰, 더욱 바람직하게는 약 1 밀리몰이다. 플루오르-함유 화합물 대 폴리이소시아네이트 부가물의 최대 비는 각 물의 폴리이소시아네이트 부가물에 대해 플루오르-함유 화합물 약 500 밀리몰, 바람직하게는 약 100 밀리몰, 더욱 바람직하게는 약 20 밀리몰이다. 플루오르의 양은, 결과물인 폴리이소시아네이트 혼합물이, 고체를 기준으로, 최소 0.001 중량%, 바람직하게는 0.01 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 중량%의 플루오르(F로서 계산됨, AW 19)를 함유하고, 고체를 기준으로, 최대 50 중량%, 바람직하게는 10 중량%, 더욱 바람직하게는 7 중량%, 가장 바람직하게는 3 중량%의 플루오르를 함유하도록 선택된다.

[0053] 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 혼합물의 제조에 적합한 방법은 공지되어 있고, 본원에서 참고로 인용된 미국특허 제 3,769,318 호, 제 4,160,080 호, 제 4,177,342 호 및 제 4,738,991 호에 기술되어 있다. 알로파네이트화 반응을 50 내지 250 °C, 바람직하게는 60 내지 150 °C, 더욱 바람직하게는 70 내지 120 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 반응 온도를 저하시키거나, 예를 들면 진공을 가함으로써 촉매를 제거하거나, 촉매독을 첨가함으로써, 반응을 종결시킬 수 있다. 반응이 종결된 후에, 반응하지 않은 단량체성 디이소시아네이트를 예를 들면 박막 증발을 통해 제거할 필요가 없는데, 왜냐하면 낮은 단량체성 디이소시아네이트 함량을

갖는 폴리이소시아네이트 부가물을 출발 물질로서 사용할 수 있기 때문이다.

- [0054] 알로파네이트화 반응을, 특히 액체 출발 물질을 사용할 때에는, 이소시아네이트기에 대해 불활성인 용매의 존재 또는 부재 하에서, 바람직하게는 용매의 부재 하에서 수행할 수 있다. 본 발명에 따르는 생성물의 응용 분야에 따라서는, 낮은 비등점 내지 중간 비등점의 용매 또는 높은 비등점의 용매를 사용할 수 있다. 적합한 용매는 에스테르, 예를 들면 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트; 케톤, 예를 들면 아세톤 또는 부탄온; 방향족 화합물, 예를 들면 톨루엔 또는 자일렌; 할로젠화 탄화수소, 예를 들면 메틸렌 클로라이드 및 트리클로로에틸렌; 에테르, 예를 들면 디이소프로필에테르; 및 알칸, 예를 들면 시클로헥산, 석유 에테르 또는 리그로인을 포함한다.
- [0055] 본 발명에 따르는 공정을, 예를 들면 하기에 기술되는 바와 같이, 배치식으로 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 출발 폴리이소시아네이트 부가물을, 수분을 배제하고 임의로 불활성 기체와 함께, 적합한 교반 용기 또는 튜브 내로 도입시키고, 임의로, 이소시아네이트기에 대해 불활성인 용매, 예를 들면 톨루엔, 부틸 아세테이트, 디이소프로필에테르 또는 시클로헥산과 혼합한다. 플루오르 및 히드록실기를 함유하는, 전술된 화합물을, 여러 실시양태에 따라, 반응 용기 내로 도입시킬 수 있다. 폴리이소시아네이트 부가물을 반응 용기 내로 도입시키기 전에, 전술된 화합물을 출발 폴리이소시아네이트 부가물과 전반응시켜 우레탄을 형성할 수 있거나; 이것을 폴리이소시아네이트 부가물과 혼합하고 반응 용기 내로 도입시킬 수 있거나; 폴리이소시아네이트 부가물을 첨가하기 전에 또는 후에, 바람직하게는 후에, 이것을 개별적으로 반응 용기에 첨가할 수 있거나; 용액을 반응 용기 내로 도입시키기 전에 촉매를 이러한 화합물에 용해시킬 수 있다.
- [0056] 적정, 굴절률 또는 IR 분석과 같은 적합한 방법을 사용하여 NCO 함량을 결정함으로써, 반응의 경과를 추적한다. 따라서, 원하는 알로파네이트화도에서 반응을 종결시킬 수 있다. 예를 들면 NCO 함량이 폴리이소시아네이트 부가물 출발 물질의 최초 이소시아네이트기 함량을 기준으로, 5 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 중량% 만큼 감소된 후에, 알로파네이트화 반응을 종결시킬 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따라 수득된 폴리이소시아네이트 혼합물은 약 2 내지 7, 바람직하게는 2 내지 4의 평균 관능가; 10 내지 35 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30 중량%의 NCO 함량; 및 3 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 중량% 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량을 갖는다. 폴리이소시아네이트 혼합물은 바람직하게는 0.001 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이상의 알로파네이트기 함량(N_2 , C_2 , H , O_3 로서 계산, MW 101)을 갖는다. 알로파네이트기 함량에 대한 상한은 바람직하게는 20 중량%, 바람직하게는 10 중량%, 가장 바람직하게는 5 중량%이다. 상기 %는 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로 한다.
- [0058] 본 발명에 따르는 생성물은 알로파네이트기 및 플루오르를 함유하는 폴리이소시아네이트 혼합물이다. 생성물은, 반응 동안에 유지된 온도 및 이소시아네이트기의 소모 정도에 따라 알로파네이트기로 변환되지 않은 잔여 우레탄기를 함유할 수도 있다. 플루오르-함유 히드록실 화합물로부터 형성된 우레탄기의 50 % 이상, 더욱 바람직하게는 70 % 이상, 가장 바람직하게는 90 % 이상이 알로파네이트기로 변환되는 것이 바람직하지만, 알로파네이트기의 당량수가 우레탄기의 당량수를 초과한다면 그럴 필요는 없다. 바람직하게는, 폴리이소시아네이트 혼합물은, 25 °C에서 1 개월 동안, 더욱 바람직하게는 25 °C에서 3 개월 동안의 저장 시 폴리이소시아네이트 혼합물이 안정하고 균질함을 유지하는 것을 보장하기에 충분한 알로파네이트기를 함유한다. 폴리이소시아네이트 혼합물이 불충분한 개수의 알로파네이트기를 함유하는 경우, 혼합물은 혼탁할 수 있고, 저장 동안에 불용성 구형성분이 점차적으로 침강할 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따르는 생성물은, 둘 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 화합물과의 반응을 통해 폴리이소시아네이트 중첨가반응 생성물을 제조하기 위한 유용한 출발 물질이다. 본 발명에 따르는 생성물은 수분-경화되어 코팅을 형성할 수도 있다. 바람직한 생성물은 1-성분 또는 2-성분 코팅 조성물, 더욱 바람직하게는 폴리우레탄 코팅 조성물이다. 폴리이소시아네이트가 블로킹되지 않으면, 2-성분 조성물이 수득된다. 이와 대조적으로, 폴리이소시아네이트가 블로킹되는 경우에는, 1-성분 조성물이 수득된다.
- [0060] 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물을 코팅 조성물에서 사용하기 전에, 이것을 기타 공지된 폴리이소시아네이트, 예를 들면 비우레트, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 및/또는 우레티드온기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가물과 블렌딩할 수 있다. 이러한 기타 폴리이소시아네이트와 블렌딩되어야 하는 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물의 양은, 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물의 플루오르 함량, 결과물인 코팅 조성물의 의도된 용도, 및 이러한 용도에서 요구되는 낮은 표면 에너지

성질의 양에 따라 달라진다.

[0061] 낮은 표면 에너지 성질을 수득하기 위해서, 결과물인 폴리이소시아네이트 블렌드는, 고체를 기준으로, 최소 0.001 중량%, 바람직하게는 0.01 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 중량%의 플루오르(AW 19)를 함유하고, 고체를 기준으로, 최대 10 중량%, 바람직하게는 7 중량%, 더욱 바람직하게는 3 중량%의 플루오르(AW 19)를 함유해야 한다. 10 중량% 초과 플루오르 함량도, 낮은 표면 에너지 코팅을 제공하기에 적합하긴 하지만, 보다 많은 양을 사용한다고 해도 더 이상의 개선은 달성되지 않는다. 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물의 플루오르 함량 및 결과물인 폴리이소시아네이트 블렌드의 원하는 플루오르 함량을 알아냄으로써, 폴리이소시아네이트 혼합물 및 기타 폴리이소시아네이트의 상대량을 용이하게 결정할 수 있다.

[0062] 본 발명에 따라, 본 발명에 따르는 임의의 폴리이소시아네이트 혼합물을 기타 폴리이소시아네이트와 블렌딩할 수 있는데, 단 결과물인 블렌드가 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물에 요구되는 최소 플루오르 함량을 가짐을 전제로 한다. 그러나, 블렌딩되는 폴리이소시아네이트 혼합물은 바람직하게는 5 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량%의 최소 플루오르 함량, 및 바람직하게는 50 중량%, 더욱 바람직하게는 40 중량%, 가장 바람직하게는 30 중량%의 최대 플루오르 함량을 갖는다. 이어서 이러한 소위 "농축물"을 기타 폴리이소시아네이트와 블렌딩하여, 낮은 표면 에너지 특성을 갖는 코팅을 제조하는데 사용될 수 있는 폴리이소시아네이트 블렌드를 형성할 수 있다.

[0063] 높은 플루오르 함량을 갖는 농축물을 제조하고, 이어서 이것을 플루오르-비함유 폴리이소시아네이트와 블렌딩함으로써, 여러 장점을 얻는다. 우선, 하나의 농축물을 제조할 뿐인데도, 많은 생성물을 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트로 변환시킬 수 있다. 상업적으로 입수가능한 폴리이소시아네이트와 농축물을 블렌딩하여, 이러한 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트를 형성함으로써, 플루오르-함유 형태 또는 플루오르-비함유 형태를 갖는 각각의 생성물을 개별적으로 제조할 필요가 없다. 가장 높은 플루오르 함량의 가능한 단점들 중 하나는 출발 폴리이소시아네이트 부가물의 적은 부분의 모든 이소시아네이트기가 반응할 수 있다는 점이다. 이소시아네이트기를 함유하지 않는 이러한 분자는 결과물인 코팅이 되도록 반응할 수 없으므로, 최종 코팅의 성질에 나쁜 영향을 미칠 수 있다.

[0064] 본 발명에 따르는 수-분산성 폴리이소시아네이트 및 폴리올 첨가제와 함께 사용되는 히드록시 관능성 폴리우레탄은 1.8 이상, 바람직하게는 1.8 내지 8, 더욱 바람직하게는 2 내지 6, 가장 바람직하게는 2.5 내지 6의 평균 히드록시 관능가; 9 내지 20 중량%, 바람직하게는 10 내지 17 중량%의 우레탄 및 우레아 기의 총 함량; 및 약 100 내지 5000, 바람직하게는 500 내지 4000, 더욱 바람직하게는 1000 내지 3000의 평균 히드록시 당량(말단기 분석에 의해 계산될 수 있음)을 갖는다.

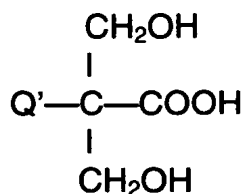
[0065] 히드록시 관능성 폴리우레탄은, 유기 폴리이소시아네이트와, 고분자량 폴리올과, 임의로 저분자량 이소시아네이트-반응성 화합물과, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 기를 함유하는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 화합물과, 비이온성 친수성 기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물의 반응 생성물을 기재로 한다. 이러한 반응물 및 이것들의 양은, 결과물인 폴리우레탄이 히드록시 관능성이 되는 것이 보장하도록 선택된다.

[0066] 히드록시 관능성 폴리우레탄의 제조에 적합한 폴리이소시아네이트는 임의의 유기 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 단량체성 디이소시아네이트를 포함한다. 비록 방향족으로 결합된 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트가 배제되지 않고 사용될 수 있지만, 지방족으로 및/또는 지환족으로 결합된 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트가 특히 바람직하다.

[0067] 사용될 수 있는 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및/또는 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-2-이소시아네이트메틸 시클로펜탄, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸 시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 2,4- 및/또는 2,6-헥사히드로톨루일렌 디이소시아네이트, 2,4'- 및/또는 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸-1,3- 및/또는 -1,4-자일릴렌 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-자일릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸-시클로헥산, 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 트리페닐 메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 아닐린을 포름알데히드와 축합시킨 후 포스겐화시킴으로써 수득되는 유형의 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트, 및 상기에서 언급된 폴리이소시아네이트들의 혼합물을 포함한다.

- [0068] 히드록시 관능성 폴리우레탄의 제조에 적합한 고분자량 폴리올은, 400 내지 6,000, 바람직하게는 400 내지 3,000의 분자량(M_n)을 갖는, 폴리우레탄 화학에서 공지된 것을 포함한다. 고분자량 화합물의 예는 하기의 것을 포함한다:
- [0069] (1) 3가 알콜이 첨가될 수 있는 다가, 바람직하게는 2가 알콜, 및 다가 카르복실산, 바람직하게는 2가 카르복실산으로부터 취득되는 폴리히드록시 폴리에스테르. 이러한 폴리카르복실산 대신에, 보다 저급의 알콜의 상응하는 카르복실산 무수물 또는 폴리카르복실산 에스테르 또는 이것들의 혼합물이 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다. 폴리카르복실산은 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 헤테로고리형일 수 있고, 이것은 포화되지 않고/않거나, 예를 들면 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다. 이러한 산의 예는 숙신산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌 테트라히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이량체성 및 삼량체성 지방산, 예를 들면 올레산(이것은 단량체성 지방산과 혼합될 수 있음), 디메틸 테레프탈레이트 및 비스-글리콜 테레프탈레이트를 포함한다. 적합한 다가 알콜은 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로필렌 글리콜, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 글리콜, 다양한 이성질체형 비스-히드록시메틸 시클로헥산, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 글리세린 및 트리메틸올 프로판올을 포함한다.
- [0070] (2) 폴리우레탄 화학에서 일반적으로 공지된 폴리락톤, 예를 들면 상기에서 언급된 다가 알콜에 의해 개시된 ϵ -카프로락톤의 중합체.
- [0071] (3) 히드록실기를 함유하는 폴리카르보네이트, 예를 들면 폴리히드록시 폴리에스테르의 제조에 대해 앞에서 설명된 다가 알콜(바람직하게는 2가 알콜, 예를 들면 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,4-디메틸올 시클로헥산, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜)과, 포스젠, 디아틸 카르보네이트, 예를 들면 디페닐 카르보네이트, 또는 고리형 카르보네이트, 예를 들면 에틸렌 또는 프로필렌 카르보네이트의 반응으로부터 취득된 생성물. 상기에서 언급된 폴리에스테르 또는 폴리락톤의 보다 저분자량의 올리고머와 포스젠, 디아틸 카르보네이트 또는 고리형 카르보네이트의 반응에 의해 취득되는 폴리에스테르 카르보네이트도 적합하다.
- [0072] (4) 폴리에테르는, 반응성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물과, 알킬렌 옥사이드, 예를 들면 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 테트라히드로푸란, 에피클로하이드린 또는 이러한 알킬렌 옥사이드들의 혼합물의 반응에 의해 취득되는 중합체를 포함한다. 에틸렌 옥사이드가 특정 구성비율로 포함될 수 있는데, 단 폴리에테르는 10 중량% 초과인 에틸렌 옥사이드를 함유하지 않음을 전제로 한다; 그러나, 에틸렌 옥사이드를 함유하지 않는 폴리에테르가 바람직하게 사용된다. 하나 이상의 반응성 수소 원자를 함유하는 적합한 출발 화합물은, 폴리히드록시 폴리에스테르의 제조에 적합한 것으로 설명된 폴리올, 및 추가로 물, 메탄올, 에탄올, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올 에탄, 펜타에리트리톨, 만니톨, 소르비톨, 메틸 글리코시드, 수크로스, 페놀, 이소노닐 페놀, 레조르시놀, 히드로퀴논 및 1,1,1- 또는 1,1,2-트리스(히드록시페닐)에탄올 포함한다. 아미노기를 함유하는 출발 화합물의 반응에 의해 취득되는 폴리에테르도 사용될 수 있지만, 본 발명에서 사용되기에는 덜 바람직하다. 적합한 아민 출발 화합물은 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 1,6-헥산디아민, 피페라진, 2,5-디메틸 피페라진, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 1,4-시클로헥산디아민, 1,2-프로판디아민, 히드라진, 아미노산 히드라지드, 세미카르바지드 카르복실산의 히드라지드, 비스-히드라지드 및 비스-세미카르바지드, 암모니아, 메틸아민, 테트라메틸렌디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 아nil린, 페닐렌디아민, 2,4- 및 2,6-톨루일렌디아민, 아nil린/포름알데히드 축합 반응에 의해 취득된 유형의 폴리페닐렌 폴리메틸렌 폴리아민, 및 이것들의 혼합물을 포함한다. 페놀 및 크레솔 수지와 같은 수지성 물질도 출발 물질로서 사용될 수 있다. 폴리에테르를 위한 바람직한 출발 화합물은 히드록실기만을 함유하는 화합물인 반면에, 3차 아민기를 함유하는 화합물은 덜 바람직하고, 이소시아네이트-반응성-NH 기를 함유하는 화합물은 보다 덜 바람직하다.
- [0073] 비닐 중합체에 의해 개질된 폴리에테르도 본 발명에 따르는 공정에 적합하다. 예를 들면 폴리에테르의 존재 하에서 스티렌과 아크릴로니트릴을 중합시킴으로써, 이러한 유형의 생성물을 취득할 수 있다(미국특허 제 3,383,351 호; 제 3,304,273 호; 제 3,523,095 호; 및 제 3,110,695 호; 및 독일특허 제 1,152,536 호). 전술된 폴리에테르의 히드록실기의 적어도 일부가 아미노기로 변환된 아미노 폴리에테르도 폴리에테르로서 적합하다.

- [0074] (5) 폴리티오에테르, 예를 들면 티오디글리콜 자체로부터 및/또는 이것과 기타 글리콜, 디카르복실산, 포름알데히드, 아미노 카르복실산 또는 아미노 알콜로부터 수득된 축합 생성물. 생성물은 공-성분에 따라 폴리티오 혼합 에테르, 폴리티오 에테르 에스테르, 또는 폴리티오에테르 에스테르 아미드이다.
- [0075] (6) 상기에서 언급된 다가 알콜, 특히 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 4,4'-디옥시에톡시-디페닐디메틸렌, 1,6-헥산디올 및 포름알데히드로부터 수득된 폴리아세탈을 포함하는 폴리아세탈. 본 발명에서 사용되기에 적합한 폴리아세탈을, 고리형 아세탈의 중합을 통해 제조할 수도 있다.
- [0076] (7) 해당 분야에 공지된, 이소시아네이트-반응성 기를 함유하는 폴리에테르 에스테르.
- [0077] (8) 다가 포화 및 불포화 카르복실산 또는 이것들의 무수물 및 다가 포화 및 불포화 아미노 알콜, 디아민, 폴리 아민 또는 이것들의 혼합물로부터 수득된 주로 선형인 축합물을 포함하는 폴리에스테르 아미드 및 폴리아미드.
- [0078] 본 발명에 따르는 공정에서 사용되기에 바람직한 고분자량 이소시아네이트-반응성 화합물은 디히드록시 폴리에스테르, 디히드록시 폴리락톤, 디히드록시 폴리카르보네이트 및 디히드록시 폴리에스테르 카르보네이트이다.
- [0079] 본 발명에 따라 히드록시 관능성 폴리우레탄을 제조하는데 임의로 사용될 수 있는 적합한 저분자량 이소시아네이트-반응성 화합물은 약 400 이하의 분자량 및 히드록시 관능성 폴리우레탄의 관능가에 상응하는 관능가를 갖는다. 그 예는 폴리히드록시 폴리에스테르의 제조에서의 사용에 대해 앞에서 설명된 폴리올 및 디아민 및 폴리에테르 및 이후에 설명될 아미노알콜을 포함한다.
- [0080] 히드록시 관능성 폴리우레탄을 수-분산성으로 만들기 위해서는, 친수성 기, 즉 음이온성 기, 잠재적 음이온성 기 또는 비이온성 친수성 기를 폴리이소시아네이트 성분 내로 화학적으로 도입시킬 필요가 있다. 적합한 친수성 성분은 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기 및 하나 이상의 친수성 기 또는 잠재적 친수성 기를 함유한다. 잠재적 이온성 기를 도입시키는데 사용될 수 있는 화합물의 예는 지방족 히드록시 카르복실산, 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 지방족 또는 방향족 아미노카르복실산, 지방족 히드록시 술폰산, 및 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 지방족 또는 방향족 아미노술폰산을 포함한다. 이러한 산은 바람직하게는 400 미만의 분자량을 갖는다. 카르복실산기는 이소시아네이트와의 저조한 반응성 때문에 이소시아네이트-반응성 기로 간주되지는 않는다는 것이 강조되어야 한다.
- [0081] 본 발명에서 히드록시 관능성 폴리우레탄 내로 도입되기에 바람직한 음이온성 기는 카르복실레이트기이고, 이러한 기들을 하기 화학식의 히드록시-카르복실산을 사용하여 도입시킬 수 있다:
- [0082] $(HO)_xQ(COOH)_y$
- [0083] 상기 식에서,
- [0084] Q는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄형 또는 분지형 탄화수소 라디칼을 나타내고,
- [0085] x 및 y는 1 내지 3의 값을 나타낸다.
- [0086] 이러한 히드록시-카르복실산의 예는 시트르산 및 타르타르산을 포함한다.
- [0087] 바람직한 산은, x가 2이고 y는 1인, 전술된 화학식의 산이다. 이러한 디히드록시 알칸산은 본원에서 참고로 인용된 미국특허 제 3,412,054 호에 기술되어 있다. 디히드록시 알칸산의 바람직한 기는 하기 화학식에 의해 나타내어진 α , α -디메틸올 알칸산이다:



- [0088]
- [0089] 상기 식에서, Q'는 수소, 또는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이다. 가장 바람직한 화합물은 α , α -디메틸올 프로피온산, 즉 상기 화학식에서 Q'가 메틸인 화합물이다.
- [0090] 히드록시 관능성 폴리우레탄을 수-분산성으로 만들기 위해 충분한 양의 중화제, 예를 들면 알칼리금속염, 암모니아 또는 1차, 2차 또는 바람직하게는 3차 아민으로써 산기를 처리함으로써, 산기를 친수성 음이온성 기로 변환시킬 수 있다. 적합한 알칼리금속염은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수소화나트륨, 수소화칼륨, 탄산나트륨,

탄산칼륨, 중탄산나트륨 및 중탄산칼륨을 포함한다. 알칼리금속염을 중화제로서 사용하는 것은, 휘발성 아민과 같은 휘발성 유기 화합물을 사용하는 것보다 덜 바람직한데, 왜냐하면 알칼리금속염은 본 발명의 수-분산성 조성물로부터 제조된 코팅 내에서 수-팽창에 대한 내성을 감소시키기 때문이다. 따라서, 50 % 미만, 바람직하게는 20 % 미만, 가장 바람직하게는 0 %의 산기가 알칼리금속에 의해 중화되어야 한다.

[0091] 산기를 중화시키기에 바람직한 휘발성 아민은 3차 아민인 반면에, 암모니아 및 1차 및 2차 아민은 덜 바람직하다. 적합한 아민의 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리아이소프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸-시클로헥실아민, N,N-디메틸스테아릴아민, N,N-디메틸아닐린, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N-메틸피페라진, N-메틸피롤리딘, N-메틸피페리딘, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 디메틸아미노프로판올, 2-메톡시에틸디메틸아민, N-히드록시에틸피페라진, 2-(2-디메틸아미노에톡시)에탄올 및 5-디에틸아미노-2-펜탄올을 포함한다. 가장 바람직한 3차 아민은 제레위티노프(Zerewitinoff) 시험에 의해 결정된 바와 같은 이소시아네이트-반응성 기를 함유하지 않는 3차 아민인데, 왜냐하면 이것은 본 발명의 조성물의 경화 동안에 이소시아네이트기와 반응할 수 있기 때문이다.

[0092] 본 발명의 바람직한 실시양태에서는 휘발성 3차 아민을 사용하고, 따라서 해당 용도의 수-분산성 코팅 조성물이 경화될 때, 코팅된 기재로부터 3차 아민이 제거된다.

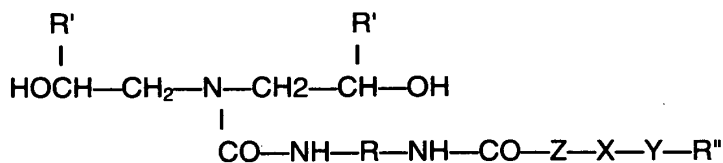
[0093] 산기를 히드록시 관능성 폴리우레탄 내로 도입시키기 전에, 동안에 또는 후에, 알칼리금속 또는 바람직하게는 휘발성 아민으로써 처리함으로써, 산기를 친수성 음이온성 기로 변환시킬 수 있다. 그러나 산기를 도입시킨 후에 중화시키는 것이 바람직하다.

[0094] 측부 또는 말단 친수성 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 화합물은, 하나 이상, 바람직하게는 하나의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는데, 이러한 화합물은 25 중량% 이하의 측부 또는 말단 쇠 내에 존재하는 친수성 에틸렌 옥사이드 단위($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 로서 계산됨)의 함량을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있는 임의적 성분이다. 친수성 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 화합물이 사용될 때, 이것은 바람직하게는, 히드록시 관능성 폴리우레탄의 중량을 기준으로, 1 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 3 중량% 초과, 친수성 에틸렌 옥사이드 단위의 함량을 제공하기에 충분한 양으로 히드록시 관능성 폴리우레탄 내로 도입된다. 친수성 에틸렌 옥사이드 단위를 위한 바람직한 상한은, 히드록시 관능성 폴리우레탄의 중량을 기준으로, 10 중량%, 더욱 바람직하게는 7 중량%이다.

[0095] 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 말단 또는 측부 친수성 쇠를 갖는 친수성 성분은 하기 화학식에 상응하는 화합물을 포함한다:

[0096] $\text{H-Z-X-Y-R}''$

[0097] 또는



[0098]

[0099] 상기 식에서, R은 앞에서 설명된 것에 상응하는 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제거함으로써 수득된 2관능성 라디칼을 나타내고,

[0100] R'은 수소, 또는 1 내지 8 개의 탄소를 함유하는 1가 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 수소 또는 메틸기를 나타내고,

[0101] R''은 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 치환되지 않은 알킬 라디칼을 나타내고,

[0102] X는 5 내지 90 개의 쇠 구성원, 바람직하게는 20 내지 70 개의 쇠 구성원을 갖는 폴리알킬렌 옥사이드 쇠로부터 말단 산소 원자를 제거함으로써 수득된 라디칼을 나타내고, 여기서 40 % 이상, 바람직하게는 65 % 이상의 쇠 구성원은 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하고, 그 나머지는 기타 알킬렌 옥사이드 단위, 예를 들면 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 스티렌 옥사이드 단위, 바람직하게는 프로필렌 옥사이드 단위를 포함하고,

[0103] Y는 산소 또는 $-\text{NR}''-$ (여기서 R''은 R과 동일한 정의를 가짐)을 나타내고,

- [0104] Z는 Y에 상응하는 라디칼을 나타내지만, 추가로 -NH-를 나타낸다.
- [0105] 상기 화학식에 따르는 화합물을, (본원에서 참고로 인용된) 미국특허 제 3,905,929 호, 제 3,920,598 호 및 제 4,190,566 호에 따르는 방법을 사용하여, 제조할 수 있다. 예를 들면 에틸렌 옥사이드 및 임의로 또다른 알킬렌 옥사이드, 바람직하게는 프로필렌 옥사이드를 사용하여, n-부탄올 또는 N-메틸 부틸아민과 같은 1관능성 화합물을 알콕실화시킴으로써, 1관능성 친수성 합성 성분을 제조한다. (비록 덜 바람직하긴 하지만) 결과물인 생성물을 암모니아와 반응시켜 상응하는 1차 아미노 폴리에테르를 형성함으로써 임의로 추가로 개질할 수 있다.
- [0106] 히드록시 관능성 폴리우레탄은 고체 100 g 당 0 내지 200, 바람직하게는 10 내지 200, 더욱 바람직하게는 10 내지 180, 가장 바람직하게는 20 내지 100 밀리당량의 화학적으로 도입된 음이온성 기의 함량을 갖고, 0 내지 25 중량%의 화학적으로 도입된 비이온성 기의 함량을 갖는다. 친수성 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 화합물이 사용될 때, 이것은 바람직하게는, 히드록시 관능성 폴리우레탄의 중량을 기준으로, 1 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 3 중량% 초과와 친수성 에틸렌 옥사이드 단위의 함량을 제공하기에 충분한 양으로 히드록시 관능성 폴리우레탄 내로 도입된다. 친수성 에틸렌 옥사이드 단위의 함량의 상한은, 히드록시 관능성 폴리우레탄의 중량을 기준으로, 바람직하게는 10 중량%, 더욱 바람직하게는 7 중량%이다. 음이온성 기 및 친수성 에틸렌 옥사이드 단위의 양은, 히드록시 관능성 폴리우레탄이 물에 안정하게 분산되도록 하기에 충분해야 한다.
- [0107] 히드록시 관능성 폴리우레탄을, 해당 분야에 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기에서 언급된 반응 성분들을 임의의 순서로 첨가할 수 있다. 한 바람직한 방법은 모든 이소시아네이트-반응성 성분들을 혼합하고, 이어서 혼합물과 폴리이소시아네이트를 반응시킴을 포함한다. 이소시아네이트기 당 이소시아네이트-반응성 기의 개수는 1.1:1 내지 4:1, 바람직하게는 1.2:1 내지 1.8:1로 유지된다. 이어서 더 이상의 NCO기가 검출되지 않을 때까지 혼합물을 반응시킨다. 용융물 상태에서 또는 유기 용매의 존재 하에서 반응을 수행할 수 있다. 적합한 용매는 폴리우레탄 화학에서 통상적으로 사용되는 수-혼화성 용매, 예를 들면 에스테르, 케톤, 할로젠화 탄화수소, 알칸 및 아렌을 포함한다. 저-비등점 용매는 40 내지 90 °C의 범위의 온도에서 비등하는 용매, 예를 들면 아세톤 및 메틸 에틸 케톤을 포함한다. 또한, 보다 고-비등점 용매, 예를 들면 N-메틸 피롤리돈, 디메틸 포름아미드, 디메틸 술폰사이드, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 에틸렌 글리콜 모노(-메틸, -에틸 또는 -부틸) 에테르 아세테이트를 사용할 수 있다.
- [0108] 또다른 바람직한 방법에서는, 폴리이소시아네이트와, 고분자량 폴리올, 친수성 또는 잠재적 친수성 기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물 및 임의로 둘 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 저분자량 화합물을 반응시킴으로써, NCO 종결된 예비중합체를 제조한다. 이어서 NCO 예비중합체를, 하나 이상의 히드록시기를 함유하는 1차 또는 2차 모노아민과 추가로 반응시킴으로써, 히드록시 관능성 폴리우레탄으로 변환시킨다. 이러한 모노아민의 적합한 예는 에탄올아민, N-메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올 및 2-아미노-2-히드록시메틸프로판-1,3-디올을 포함한다.
- [0109] 추가의 바람직한 방법에서는, NCO 종결된 예비중합체를 상기에 기술된 바와 같이 제조한다. 그러나 이소시아네이트기를 모노아민으로써 캡핑하는 대신에, NCO 종결된 예비중합체를, 히드록시기-함유 폴리아민, 예를 들면 N-히드록시에틸-에틸렌 디아민으로써 쇠연장시킨다. 이러한 쇠연장제를 약 1의 NCO : NH 비를 제공하기에 충분한 양으로 사용하면, 쇠연장된, 즉 히드록시기를 함유하는 히드록시 관능성 폴리우레탄이 수득된다.
- [0110] 수성 코팅 조성물을 제조하기 위해서, 소수성 폴리이소시아네이트 성분 및 히드록실 관능성 폴리우레탄 반응성 성분의 양은, 약 0.8 내지 3, 바람직하게는 약 0.9 내지 1.5의, (블로킹된 형태 또는 블로킹되지 않은 형태로 존재하는) 이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응성 기의 당량비를 제공하도록 선택된다. 히드록실 관능성 폴리우레탄을 카울스 블레이드(cowles blade)를 사용하여 여러 첨가제와 블렌딩한다. 이어서 소수성 폴리이소시아네이트를 첨가하고 교반한다. 탈이온수를 첨가하여 점도를 조절할 수 있다. 코팅 조성물을 상온에서 또는 승온에서 경화시킬 수 있다.
- [0111] 경화를 촉진하기 위해서, 코팅 조성물은 공지된 폴리우레탄 촉매, 예를 들면 3차 아민, 예를 들면 트리에틸아민, 피리딘, 메틸 피리딘, 벤질 디메틸아민, N,N-디메틸아미노 시클로헥산, N-메틸-피페리딘, 펜타메틸 디에틸렌 트리아민, 1,4-디아자비스시클로[2,2,2]-옥탄 및 N,N'-디메틸 피페라진; 또는 금속염, 예를 들면 염화철(III), 염화아연, 아연-2-에틸 카프로에이트, 주석(II)-에틸 카프로에이트, 디부틸주석(IV)-디라우레이트 및 폴리브레늄 글리콜레이트를 함유할 수 있다.
- [0112] 코팅 조성물은 기타 첨가제, 예를 들면 안료, 염료, 충전제, 평준화제 및 용매를 함유할 수도 있다. 코팅 조성물을, 코팅될 기재에, 페인팅, 롤링, 붓기 또는 분무와 같은 통상적인 방법을 사용하여, 용액 또는 용융물 상태

로 도포할 수 있다.

- [0113] 본 발명은 추가로 설명되지만, 달리 설명이 없는 한 모든 부 및 %는 중량 기준인, 하기 실시예에 의해 제한되지는 않는다.
- [0114] <실시예>
- [0115] 실시예에서, 알로파네이트기 함량은, 우레탄기가 알로파네이트기로 100 % 변환된다고 가정하는 이론적 함량을 기준으로 한 것이다.
- [0116] 플루오르화 알콜 BA-LD
- [0117] (듀폰(DuPont)에서 조닐(Zonyl) BA-LD로서 입수가 가능한) 416의 당량을 갖는, 하기 화학식에 상응하는 플루오르화 알콜 혼합물:
- [0118] $F_3C-(CF_2)_n-CH_2CH_2OH$
- [0119] 상기 식에서 n은 2 내지 8이다.
- [0120] 폴리이소시아네이트 3600
- [0121] (바이엘 머티리얼 사이언스(Bayer Material Science)에서 데스모두르(Desmodur) N 3600으로서 입수가 가능한) 183의 당량, 22.8 %의 이소시아네이트 함량, 0.25 % 미만의 단량체성 디이소시아네이트 함량, 1145 mPa·s의 25 °C에서의 점도 및 45 dynes/cm의 표면장력을 갖는, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조된 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트.
- [0122] PNPAD
- [0123] 위트코 인코포레이티드(Witco Inc.)에서 폼레즈(Foamrez) 55-56으로서 입수가 가능한, 1000 g/mole의 당량을 갖는, 폴리네오펜틸렌 아디페이트 디올
- [0124] PEO 안정화제
- [0125] 25 mg KOH/g의 OH가 및 2280의 평균 당량을 갖는, 부틸카르비톨 및 PO 단위와 EO 단위의 혼합물로부터 제조된 폴리에테르 모노올
- [0126] H12MDI
- [0127] 바이엘 머티리얼 사이언스에서 입수가 가능한, 131.2의 평균 당량을 갖는, 데스모두르 W 비스-4-이소시아네이토시 클로헥실 메탄
- [0128] IPDI
- [0129] 바이엘 머티리얼 사이언스에서 입수가 가능한, 111.1의 평균 당량을 갖는, 데스모두르 I 이소포론 디이소시아네이트
- [0130] DMPA
- [0131] 67.1의 당량을 갖는 2,2-디메틸올 프로판산
- [0132] BEPD
- [0133] 80.1의 당량을 갖는 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올
- [0134] TEA
- [0135] 101.2의 당량을 갖는 트리에틸 아민
- [0136] NMP
- [0137] 1-메틸-2-피롤리디논 용매
- [0138] DEOA
- [0139] 105.1의 당량을 갖는 디에탄올 아민

- [0140] Byk 346
- [0141] 비크-케미(BYK-Chemie) USA의 유동첨가제
- [0142] Byk 028
- [0143] 비크-케미 USA의 유동첨가제
- [0144] 티누빈(Tinuvin) 5151
- [0145] 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)의 광안정화제
- [0146] 액체 샘플의 표면장력
- [0147] 윌헬미(Wilhelmy) 플레이트 기술(화염 유리 슬라이드)을 사용하여 표면장력을 결정하였다. 샘플을 분석 전에 교반하고, 칸(Cahn) DCA 312 동적 접촉각 분석기를 사용하여 분석하였다. 표준편차는 2 dynes/cm이었다.
- [0148] 필름 샘플의 표면 에너지
- [0149] 레임-하트(Rame-Hart) 측각기를 사용하여, 각각 극성 및 비극성 용매인, 물과 메틸렌 요오다이드의 전진각을 측정하였다. 극성 및 분산성 성분을 포함하여, 총 고체 표면 에너지를, 오웬스 웬트(Owens Wendt) 절차에 따르는 전진각을 사용하여 계산하였다. 두 상이한 탐지(probe) 액체의 접촉각의 범위를 기준으로, 표준편차는 2 dynes/cm인 것으로 추정되었다.
- [0150] 실시예 1 - 히드록시-관능성 폴리우레탄 분산액의 제조
- [0151] PNPAD 215.4 g(0.214 eq), BDPA 33.3 g(0.415 eq), DMPA 33.5 g(0.500 eq), 및 PEO 안정화제 8.87 g(0.004 eq)을, 교반기, 첨가칼때기, 질소 유입구, 열전쌍 및 응축기가 장착된 1000 ml 들이 3-목 둥근 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 90 °C로 가열하고 교반하였다. DMPA가 용해된 후에, H12MDI 131.2 g(1.367 eq) 및 IPDI 50.6 g(0.456 eq)을 혼합물에 첨가하였다. 예비중합체 용액의 %NCO가 4.36 %의 이론적 NCO 함량에 도달할 때까지, 반응을 90 °C에서 3시간 동안 진행시킨다. 이어서 반응물을 50 °C로 냉각시킨다. TEA 25.3 g(0.250 eq) 및 PEO 안정화제 8.87 g(0.004 eq)을 NMP 22.5 g과 혼합하고, NCO를 측정된 직후에 예비중합체 용액에 첨가하였다. 예비중합체 혼합물을 5 분 동안 혼합하였다.
- [0152] 이어서, 예비중합체를, 고-전단 하에서, 미리 30 분에 걸쳐 분산 플라스크에 채워진, 실온의 증류수 79.3 g에, 첨가함으로써, 분산액을 제조하였다. 고-전단 하에서 10 분 동안 교반한 후, DEOA 71.9 g(0.684 eq)을 10 분에 걸쳐 분산액에 첨가함으로써, 쇠 연장/종결을 달성하였다. 분산액을 고-전단 하에서 추가로 1 시간 동안 후-반응시키고, 이어서 75 µm 필터를 통해 여과하였다. 완성된 분산액을 1 주일 동안 노화시킨 후에, 분산액의 특성을 결정하였다:
- [0153] 비-휘발성 성분의 함량, 40 %
- [0154] 수분 함량, 50 %
- [0155] NMP 함량, 10 %
- [0156] 25 °C에서의 점도, 2200 mPa · sec
- [0157] 공급된 그대로에서의 당량, 1100 g/mole
- [0158] 25 °C에서의 밀도, 8.8 lbs/gal(1.06 g/ml)
- [0159] 실시예 2 - 소수성 폴리이소시아네이트의 제조
- [0160] 폴리이소시아네이트 3600 1080 g(5.90 eq) 및 플루오르화 알콜 BA-LD 120 g(0.29 eq)을, 기계적 교반기, 냉수 응축기, 가열 맨틀 및 N₂ 유입구가 장착된 2000 ml 들이 3-목 둥근 바닥 플라스크에 채웠다. 반응 혼합물을 90 °C로 가열하였다. 90 °C에서 1 시간이 경과된 후, 옥탄산 제1주석 0.30 g을 혼합물에 넣고, 온도를 110 °C로 상승시켰다. 110 °C에서 12 시간 동안 냉각시킨 후, NCO가 18.57 %의 NCO(이론값, 18.64 %)에 도달하였다. 열을 제거하고 냉수/얼음 욕을 적용하였다. 점도는 25 °C에서 4180 cps였다. 액체의 표면장력은 22 dynes/cm였다.
- [0161] 실시예 3

- [0162] 실시예 1에서 제조된 히드록시-관능성 폴리우레탄 분산액 80.34 g을 Byk 346 0.49 g, Byk 028 0.50 g 및 티누빈 5151 0.50 g과 블렌딩하였다. 이러한 혼합물에, 실시예 2에서 제조된 소수성 폴리이소시아네이트 18.17 g을 첨가하였다. 이러한 혼합물을 카울스 블레이드를 사용하여 5 분 동안 1500 rpm에서 교반하였다. 마지막으로, 탈이온수 12.00 g을 필름을 형성하기에 적합한 점조도로 첨가하였다. 필름을 드로우 다운(draw down) 방법으로 제조하고, 실온에서 5 분 동안 공기 플래싱하고, 94 °C에서 45 분 동안 하소시켰다.
- [0163] 실시예 4(비교용)
- [0164] 폴리이소시아네이트 3600을 실시예 2의 소수성 폴리이소시아네이트 대신에 사용했다는 점만 제외하고는 실시예 3의 공정에 따라 배합물을 제조하였다.
- [0165] 얼룩 시험
- [0166] 흑색 마커
- [0167] 사르피 (sharpie) 브랜드의 흑색 마커를 사용하여 경화된 필름에 잉크를 문혔다. 잉크를 실온에서 2 분 동안 건조시켰다. 이어서 이소프로판올을 문혀서 마크를 제거하였다. 실시예 3의 필름은 잔여 얼룩이 남지 않고 깨끗하였다. 실시예 4의 필름은 잉크가 문혀졌던 곳에 흑색 흔적이 생겼다.
- [0168] 거자
- [0169] 비록 상기 시험을 수행하여 낙서에 대한 내성을 시험하였지만, 보다 가혹한 시험으로서, 하인즈(Heinz) 브랜드의 황색 거자를 경화된 필름에 문혔다. 더럽혀진 필름을 덮개로 덮힌 상태와 덮히지 않은 상태로 실온에서 1 시간 동안 시험하였다. 필름을 수건으로 닦아내고 물로 씻었다. 소수성 폴리이소시아네이트를 사용한 필름은 잔여 얼룩이 남지 않고 깨끗하였다.
- [0170] 이러한 데이터를 보면, 플루오르-개질된 폴리이소시아네이트 혼합물을 함유하는 수성 2-성분 코팅 조성물로부터 제조된 코팅은 개질되지 않은 폴리이소시아네이트에 비해 증가된 방오성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한, 폴리이소시아네이트 혼합물의 소수성을 고려해볼 때, 소수성 폴리이소시아네이트와 수성 폴리우레탄 분산액의 혼합물이 안정한 분산액을 형성했다는 것은 놀라웠다.
- [0171] 비록 본 발명은 설명을 목적으로 상기에 상세하게 기술되었지만, 이러한 상세한 내용은 단지 설명을 목적으로 할 뿐이며, 특허청구범위에 의해 제한될 수 있다는 것을 제외하고는, 본 발명의 개념 및 범주에서 벗어나지 않게 해당 분야의 숙련자에 의해 변형양태들이 고안될 수 있다는 것을 이해하도록 한다.