(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0037968
(43) 공개일자 2024년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/08 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C08G 18/34* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C08G 18/66* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/79* (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01) *C09D 175/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/0823 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7002479
(22) 출원일자(국제) 2022년07월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/070164
(87) 국제공개번호 WO 2023/006502
국제공개일자 2023년02월02일
(30) 우선권주장
21188667.6 2021년07월30일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
알넥스 오스트리아 게엠베하
오스트리아 아-8402 베른도르프 분데스슈트라쎄 175
(72) 발명자
하러 로베르트
오스트리아 8010 그라츠 빌헬름-라베-가쎄 19/7
슈타이너 안드레아스 제이
오스트리아 8041 그라츠 카잘가쎄 19/3
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **수성 폴리우레탄 분산물**

(57) 요 약

본 발명은 하기를 포함하는 수성 폴리우레탄 분산물에 관한 것이다:

- 펜던트 산 염 기 및 말단 카르보닐 기를 갖는 폴리우레탄 A, 및

- 선택적으로 폴리우레탄 A 의 카르보닐 기와 반응가능한 작용기를 갖는 다작용성 화합물 B.

본 발명은 또한 상기 수성 폴리우레탄 분산물의 생산 방법 및 상기 수성 폴리우레탄 분산물을 포함하는 코팅에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/3206 (2013.01)
C08G 18/348 (2013.01)
C08G 18/4216 (2013.01)
C08G 18/6659 (2013.01)
C08G 18/7621 (2013.01)
C08G 18/792 (2013.01)
C09D 175/06 (2013.01)
C09D 175/12 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 수성 폴리우레탄 분산물:

- 펜던트 (pendant) 산 염 기 및 말단 카르보닐 기를 갖는 폴리우레탄 **A**, 및

- 선택적으로 폴리우레탄 **A** 의 카르보닐 기와 반응가능한 작용기를 갖는 다작용성 화합물 **B**,

여기에서

상기 폴리우레탄 **A** 은, 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 하기를 특징으로 한다:

- 폴리스티렌 표준으로 보정된 테트라히드로푸란에서 GPC 에 의해 측정된, 3,000 와 30,000 g/mol 사이에 포함되는 중량 평균 분자량;

- 150 mmole/kg 초과의 카르보닐 함량; 및

상기 폴리우레탄 **A** 은 하기의 반응 산물이다:

- 산 기를 포함하는 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1**; 및

- 100 이소시아네이트 당량의 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에 대해, 50 내지 100 moles 의 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2**, 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 과 일차 아민 **A22** 의 반응 산물이며, 상기 일차 아민 **A22** 은 알킬아민, 알칸올 아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택됨; 및

- 100 이소시아네이트 당량의 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에 대해, 0 내지 50 moles 의 일차 아민 **A22**, 상기 일차 아민 **A22** 은 알킬아민, 알칸올 아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택됨; 및

- 하나 이상의 산 중화 화합물(들) **N**;

여기에서

- 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 식 R^1-NH-R^2 (식에서 R^1 은 알킬 또는 히드록시알킬 모이어티이고, R^2 는 카르보닐 기를 포함하는 분자 실체이다) 의 이차 아민 기를 포함하고;

- 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 우레아 연결기에 의해 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에 결합되고; 그리고

- 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 의 말단에 결합됨.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리우레탄 **A** 이, 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 하기를 특징으로 하는, 수성 폴리우레탄 분산물:

- R^1 이 알킬 기이고 선택적 부가적 알킬아민인 경우에 0 mmole/kg 의 히드록실 함량; 또는

- R^1 이 히드록시알킬 기이고 선택적 부가적 알칸올아민인 경우에 적어도 250 mmole/kg 의 히드록실 함량; 또는

- R^1 이 알킬 및 히드록시알킬 기의 혼합물이고 선택적 부가적 알킬아민, 알칸올아민, 또는 이들의 혼합물인 경우에 0 mmole/kg 와 적어도 250 mmole/kg 사이에 포함되는 히드록실 함량.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 의 카르보닐 기가 케톤 및/또는 알데히드 유형인, 수성 폴리우레탄 분산물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 이 하기의 마이클 부가 반응 산물인, 수성 폴리우레탄 분산물 :

- 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21**, 상기 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 은 아크롤레인, 메타크롤레인, 디아세톤-아크릴아미드, 크로톤알데히드, 4-비닐벤즈알데히드, 4 내지 7 개 탄소 원자의 비닐 알킬 케톤 예컨대 비닐 메틸 케톤, 및 식 $CH_2=CHR^3-C=O-O-CHR^4-CR^5R^6-C=O-H$ (식에서 R^3 은 H 또는 메틸이고, R^4 는 H 또는 1 내지 3 개 탄소 원자의 알킬이고, R^5 는 1 내지 3 개 탄소 원자의 알킬이고, R^6 은 1 내지 4 개 탄소 원자의 알킬이다) 의 아크릴옥시- 및 메타크릴옥시-알킬 프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택됨; 및

- C1-C6 알킬아민, C1-C6 알칸올아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일차 아민 **A22.**

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 이 하기의 마이클 부가 반응 산물인, 수성 폴리우레탄 분산물:

- 식 $HO-(CH_2)_n-NH_2$ 및/또는 $H-(CH_2)_n-NH_2$ (식에서 n 은 1 내지 6 의 정수이다) 의 일차 아민 **A22**; 및

- 디아세톤 아크릴아미드 **A21**.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 가 하기의 반응 산물인, 수성 폴리우레탄 분산물:

- 하나 이상의 폴리이소시아네이트(들) **I**;

- 단량체성 화합물 **ICM**, 중합체성 화합물 **ICP** 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 화합물(들) **IC**; 및

- 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기 및 적어도 하나의 산 기 또는 물과 접촉할 때 산을 형성할 수 있는 기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 단량체(들) **ICMA**;

여기에서 **I** 의 이소시아네이트 기는 **IC** 및 **ICMA** 의 이소시아네이트 반응성 기의 화학량론적 과잉량으로 존재한다.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 다작용성 화합물 **B** 이 존재하고, 적어도 두 개의 히드라지드 작용기를 포함하는, 수성 폴리우레탄 분산물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 다작용성 화합물 **B** 이 존재하고, 히드라진과 폴리카르복시산의 반응 산물인, 수성 폴리우레탄 분산물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 다작용성 화합물 **B** 이 존재하고, 옥살산 디히드라지드, 말론산 디히드라지드, 숙신산 디히드라지드, 글루타르산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드, 시클로헥산 디카르복시산 디히드라지드, 아젤라산 디히드라지드, 및 세바스산 디히드라지드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 수성 폴리우레탄 분산물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 다작용성 화합물 **B** 이 존재하고, 아디프산 디히드라지드인, 수

성 폴리우레탄 분산물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄 **A** 의 카르보닐 작용기 대 다작용성 화합물 **B** 의 작용기의 몰비가 0.7 내지 1.3 인, 수성 폴리우레탄 분산물.

청구항 12

하기 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 수성 폴리우레탄 분산물의 제조 방법:

a. 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기 및 산 기 또는 물과 접촉할 때 산을 형성할 수 있는 기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 단량체 **ICMA** 의 존재 하에 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 중합체성 화합물(들) **ICP** 과 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 단량체(들) **ICM** 을 혼합하고, 혼합물을 교반 하에 적어도 10 분 동안 적어도 60℃ 의 온도로 가열하는 단계;

b. 온도를 60 ℃ 내지 150 ℃ 범위에서 유지하면서 10 분 내지 80 분의 시간에 걸쳐, 단계 a) 의 혼합물에 아화학량론적 양의 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트(들) **I** 를 연속으로 첨가하여, 히드록실-작용성 폴리우레탄 예비중합체를 형성하는 단계;

c. 단계 b) 의 반응 산물을 30 내지 90 분의 시간 동안 120 와 135℃ 사이에 포함되는 온도에서 유지하고, 후속적으로 60 와 100℃ 사이에 포함되는 온도로 냉각시키는 단계;

d. 60℃ 내지 130℃ 의 온도에서 교반하면서 단계 c) 의 히드록실-작용성 폴리우레탄 예비중합체에, 선택적으로 하나 이상의 화합물(들) **ICM** 및 **ICMA** 의 존재 하에, 화학량론적 과잉량으로, 추가의 양의 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트(들) **I** 를, 원 샷으로, 첨가하고, 반응을 적어도 1 시간 동안 70 내지 150℃ 의 온도에서 지속하여, 이소시아네이트 값이 이론적 값에 상응하는 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 를 형성하는 단계;

e. 70 와 95℃ 사이에 포함되는 온도에서 유지되는 단계 d) 의 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에, 화합물 **A2**, 및 선택적으로 하나 이상의 일차 아민(들) **A22** 및 선택적으로 물의 혼합물을, 원 샷으로, 첨가하고, 결과적인 온도에서 적어도 10 분 동안 균질화하여, 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 를 말단 카르보닐 기를 포함하는 폴리우레탄으로 전환시키는 단계;

f. 산 기 및 카르보닐 기를 포함하는 단계 e) 의 폴리우레탄에, 물 중, 하나 이상의 중화제(들) **N** 를, 원 샷으로, 첨가하고, 적어도 10 분 동안 균질화하여, 산 기를 상응하는 염으로 전환시켜, 펜던트 산 염 기 및 말단 카르보닐 기를 포함하는 폴리우레탄 **A** 을 얻는 단계;

g. 적어도 10 분 동안 격렬히 교반하면서, 단계 f) 의 폴리우레탄 **A** 에 50 와 70℃ 사이에 포함되는 온도에서 미리 데워진, 탈이온수를 연속으로 첨가하고, 50 와 70℃ 사이에 포함되는 온도에서 추가의 적어도 20 분 동안 균질화하여, 폴리우레탄 **A** 의 수성 분산물을 형성하는 단계;

h. 단계 g) 의 폴리우레탄 **A** 의 수성 분산물을 40℃ 미만의 온도로 냉각시키고, 선택적으로 다작용성 화합물 **B** 을 첨가하는 단계;

i. 폴리우레탄 **A** 및 선택적으로 다작용성 화합물 **B** 을 포함하는 단계 h) 의 수성 분산물에 탈이온수를 첨가하여, 고체 함량을 40 +/-1 중량% 로 조정하는 단계.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 단계 e) 에서 첨가되는, 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 이 하기에 의해 제조되는, 방법:

- 전부 용융될 때까지, 50 와 80℃ 사이에 포함되는 온도에서, 질소 하에 **A21** 를 가열하는 단계;

- 원 샷으로, 1 내지 45 백분율 몰 과잉량의 **A22** 를 첨가하는 단계; 및

- 푸리에 변환 적외선 분광법에 의해 확인되는 에틸렌성 불포화 결합의 완전한 전환까지, 1 와 24 시간 사이에 포함되는 시간 동안 60 와 85℃ 사이에 포함되는 온도로 **A21** 와 **A22** 의 혼합물을 가열하는 단계.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서, 단계 f) 에서 첨가되는 하나 이상의 중화제(들) N 가 일차, 이차 및 삼차 아민 및 강한 아레니우스 염기 예컨대 알칼리 금속 및 알칼리토 알칼리 금속의 히드록시드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 수성 폴리우레탄 분산물 및 유기 용매, 소포제, 유착제, 유동 조절제, 레올로지 첨가제, 충전제, 안료, 활성 안료, 염료, 습윤화제, 유화제, 계면활성제, 증점제, 열 안정화제, 레벨링제, 크레이터링 방지제, 침강 저해제, UV 흡수제 및 항산화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 필름 형성 동안 및/또는 후에 아조메틴 형성을 통해 자가가교 반응을 제공하는 코팅 조성물.

청구항 17

목재, 엔지니어드 우드, 금속, 유리, 천, 합성물, 콘크리트, 세라믹, 가죽, 종이, 플라스틱 및 폼으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기재를 코팅하기 위한, 제 15 항 또는 제 16 항에 따른 코팅 조성물의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 카르보닐 기를 포함하는 폴리우레탄 및 선택적으로 폴리우레탄의 카르보닐 기와 반응가능한 작용기를 갖는 다작용성 화합물의 수성 폴리우레탄 분산물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 수성 분산물의 제조 방법 및 다양한 기재에서 적용 및 경화시키기 위한 상기 분산물로부터 제조된 수계 코팅 포뮬레이션에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수성 폴리우레탄은 당업계에 공지되어 있다.

[0003] WO 2006086322 (A1) 및 US 2006264568 (A1) 은 하기를 포함하는 폴리우레탄의 수성 분산물을 개시한다:

[0004] a) 수 평균 분자량이 적어도 2000 달톤인 우레탄 중합체;

[0005] b) 적어도 하나의 케톤 작용성 모이어티를 갖는 수 평균 분자량이 2000 달톤 미만인 케톤 작용성 분자(들);

[0006] c) 상기 케톤 작용성 모이어티와 공반응성인 적어도 하나의 히드라진 모이어티를 갖는 수 평균 분자량이 2000 달톤 미만인 적어도 하나의 분자; 및

[0007] d) 물.

[0008] 케톤 작용성 모이어티(들)를 포함하는 우레탄 중합체의 경우에, 상기 케톤 작용성 모이어티는 레불린산과 비스페놀 A 의 디글리시딜에테르의 반응 산물과 디이소시아네이트의 반응을 통해 상기 폴리우레탄에 통합되며, 따라서 펜던트 케톤 작용기를 포함하는 폴리우레탄을 의미한다.

[0009] EP 332326 (A2) 은 적어도 하나의 폴리우레탄 중합체를 포함하는 수성 분산물을 포함하는 수성 자가가교성 코팅 조성물을 개시하며, 여기에서 상기 조성물은 자가가교 반응을 제공하는 조성물에 존재하는 히드라진 (또는 히드라존) 작용기 및 카르보닐 작용기를 가지며, 상기 적어도 하나의 폴리우레탄 중합체는, 수성 조성물로부터 필름 형성 동안 및/또는 후에 히드라진 (또는 히드라존) 작용기 및 카르보닐 작용기의 반응으로부터 아조메틴 형성을 통해 관여한다.

[0010] US 5,147,926 은 하기를 포함하는 긴 저장 수명을 갖는 가교성 수성 폴리우레탄 분산물을 개시한다:

[0011] A) 카르보닐 기를 갖고, 암모니아 또는 유기 아민의 존재 하에 물에 분산되어 있고, 하기를 반응에 의해 수득되는 폴리우레탄

[0012] a) 유기 폴리이소시아네이트와

[0013] b) 하나 이상의 활성 수소 원자 및 하나 이상의 염 기 또는 염을 형성할 수 있는 하나 이상의 기를 함유하는 화합물 및

[0014] c) 히드록시아세톤, 히드록시벤즈알데히드, 아세토인, 벤조인 또는 혼합물로부터 선택되는, 카르보닐-함유 모노- 및/또는 폴리알코올, 및

[0015] B) 폴리히드라지드.

[0016] US 5,147,926 에서 기재된 적합한 카르보닐-함유 모노- 및/또는 폴리알코올 c) 은, 예를 들어, 히드록시아세톤, 히드록시벤즈알데히드, 아세토인 및 벤조인이다. 디에폭시드, 예컨대 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A) 및 케토카르복시산, 예컨대 피루브산 및 레불린산의 부가물이 또한 적합한 것으로 기재되어 있다.

기재된 다른 적합한 성분 c) 은 케토카르복시산과 폴리알코올의 부분 에스테르화에 의해 또는 케토카르복실레이트와 폴리알코올의 부분 트랜스에스테르화에 의해 수득가능한 케토카르복실레이트 (부분 에스테르) 이다.

이들 에스테르는 또한 하나 이상의, 바람직하게는 두 개의, 히드록실 기를 갖는다.

[0017] DE 196 47 982 A1 은 케토- 및 아미드 기를 함유하는 구조 단위체를 갖는 폴리우레탄 중합체를 포함하는 수성 분산물을 개시한다. 예를 들어, N-(2-히드록시에틸)아세토아세타미드가 MEK 에서 하기와 반응하는 것으로 기재되어 있다

[0018] a) 아디프산, 이소프탈산 및 1,6-헥산디올로 구성되는 폴리에스테르 폴리올,

[0019] b) 디메틸올프로피온산,

[0020] c) 1,4-부탄디올, 및

[0021] d) 이소포론디이소시아네이트.

[0022] 이렇게 형성된 폴리우레탄 예비중합체는 트리에틸아민으로 중화되고, 물에 분산되고, 후속적으로 분산물에 디에틸렌트리아민이 첨가된다. 프로세스 용매의 제거 후에 분산물은 고체 함량 34,9 % 및 pH 값 7,6 을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명은 선행 기술의 한계를 나타내지 않는 코팅 조성물을 위한 수성 분산물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0024] 본 발명의 목적은 현재의 시스템에 비해 용해성 및 재-용해성이 향상된 수성 폴리우레탄 분산물을 제공하는 것이다.

[0025] 본 발명의 추가의 목적은 코트간 접착성이 개선된 다층 시스템의 일부인, 코팅 포뮬레이션에서 사용하기 위한 수성 폴리우레탄 분산물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0026] 본 발명은 하기를 포함하는 수성 폴리우레탄 분산물을 공개한다:

[0027] - 펜던트 산 염 기 및 말단 카르보닐 기를 갖는 폴리우레탄 **A**, 및

[0028] - 선택적으로 폴리우레탄 **A** 의 카르보닐 기와 반응가능한 작용기를 갖는 다작용성 화합물 **B**,

[0029] 여기에서

[0030] 상기 폴리우레탄 **A** 은, 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 하기를 특징으로 한다:

[0031] - 폴리스티렌 표준으로 보정된 테트라히드로푸란에서 GPC 에 의해 측정된, 3,000 와 30,000 g/mol 사이에 포함되는 중량 평균 분자량;

[0032] - 150 mmole/kg 초과의 카르보닐 함량; 및

[0033] 상기 폴리우레탄 **A** 는 하기의 반응 산물이다:

[0034] - 산 기를 포함하는 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1**; 및

[0035] - 100 이소시아네이트 당량의 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에 대해, 50 내지 100 moles 의

카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2**, 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 과 일차 아민 **A22** 의 반응 산물이며, 상기 일차 아민 **A22** 은 알킬아민, 알칸올 아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택됨; 및

[0036] - 100 이소시아네이트 당량의 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에 대해, 0 내지 50 moles 의 일차 아민 **A22**, 상기 일차 아민 **A22** 은 알킬아민, 알칸올 아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택됨; 및

[0037] - 하나 이상의 산 중화 화합물(들) **N**;

[0038] 여기에서

[0039] - 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 식 R^1-NH-R^2 (식에서 R^1 은 알킬 또는 히드록시알킬 모이어티이고, R^2 는 카르보닐 기를 포함하는 분자 실체이다) 의 이차 아민 기를 포함하며;

[0040] - 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 우레아 연결기에 의해 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에 결합되며;

[0041] - 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 의 말단에 결합된다.

[0042] 본 발명의 바람직한 실시양태는 하기 특색 중 하나 이상을 개시한다:

[0043] - 폴리우레탄 **A** 은, 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 하기를 특징으로 한다:

[0044] - R^1 이 알킬 기이고 선택적 부가적 알킬아민인 경우에 0 mmole/kg 의 히드록실 함량; 또는

[0045] - R^1 이 히드록시알킬 기이고 선택적 부가적 알칸올아민인 경우에 적어도 250 mmole/kg 의 히드록실 함량; 또는

[0046] - R^1 이 알킬 및 히드록시알킬 기의 혼합물이고 선택적 부가적 알킬아민, 알칸올아민, 또는 이들의 혼합물인 경우에 0 mmole/kg 와 적어도 250 mmole/kg 사이에 포함되는 히드록실 함량;

[0047] - 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 의 카르보닐 기는 케톤 및/또는 알데히드 유형이다;

[0048] - 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 하기의 마이클 부가 반응 산물이다:

[0049] - 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21**, 상기 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 은 아크롤레인, 메타크롤레인, 디아세톤-아크릴아미드, 크로톤알데히드, 4-비닐벤즈알데히드, 4 내지 7 개 탄소 원자의 비닐 알킬 케톤 예컨대 비닐 메틸 케톤, 및 식 CH_2=CHR^3-C=O-O-CHR^4-CR^5R^6-C=O-H (식에서 R^3 은 H 또는 메틸이고, R^4 는 H 또는 1 내지 3 개 탄소 원자의 알킬이고, R^5 는 1 내지 3 개 탄소 원자의 알킬이고, R^6 은 1 내지 4 개 탄소 원자의 알킬이다) 의 아크릴옥시- 및 메타크릴옥시-알킬 프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택됨; 및

[0050] - C1-C6 알킬아민, C1-C6 알칸올아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일차 아민 **A22**;

[0051] - 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 하기의 마이클 부가 반응 산물이다:

[0052] - 식 HO-$(CH_2)_n$-NH_2 및/또는 H-$(CH_2)_n$-NH_2 (식에서 n 은 1 내지 6 의 정수이다) 의 일차 아민 **A22**; 및

[0053] - 디아세톤 아크릴아미드 **A21**;

[0054] - 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 는 하기의 반응 산물이다:

[0055] - 하나 이상의 폴리이소시아네이트(들) **I**;

[0056] - 단량체성 화합물 **ICM**, 중합체성 화합물 **ICP** 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 화합물(들) **IC**; 및

[0057] - 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기 및 적어도 하나의 산 기 또는 물과 접촉할 때 산을 형성할 수 있는 기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 단량체(들) **ICMA**;

[0058] 여기에서 I 의 이소시아네이트 기는 IC 및 ICMA 의 이소시아네이트 반응성 기의 화학량론적 과잉량으로 존재한다;

[0059] - (선택적) 다작용성 화합물 B 은 적어도 두 개의 히드라지드 작용기를 포함한다;

[0060] - (선택적) 다작용성 화합물 B 은 옥살산 디히드라지드, 말론산 디히드라지드, 숙신산 디히드라지드, 글루타르산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드, 시클로헥산 디카르복시산 디히드라지드, 아젤라산 디히드라지드, 및 세바스산 디히드라지드로 이루어지는 군으로부터 선택된다;

[0061] - 폴리우레탄 A 의 카르보닐 작용기 대 다작용성 화합물 B 의 작용기의 몰비는 0.7 내지 1.3 이다.

[0062] 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는 수성 폴리우레탄 분산물의 제조 방법을 개시한다:

[0063] a. 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기 및 산 기 또는 물과 접촉할 때 산을 형성할 수 있는 기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 단량체 ICMA 의 존재 하에 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 중합체성 화합물(들) ICP 과 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 단량체(들) ICM 을 혼합하고, 혼합물을 교반 하에 적어도 10 분 동안 적어도 60℃ 의 온도로 가열하는 단계;

[0064] b. 온도를 60 ℃ 내지 150 ℃ 범위에서 유지하면서 10 분 내지 80 분의 시간에 걸쳐, 단계 a) 의 혼합물에 아화학량론적 양의 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트(들) I 를 연속으로 첨가하여, 히드록실-작용성 폴리우레탄 예비중합체를 형성하는 단계;

[0065] c. 단계 b) 의 반응 산물을 30 내지 90 분의 시간 동안 120 와 135℃ 사이에 포함되는 온도에서 유지하고, 후속적으로 60 와 100℃ 사이에 포함되는 온도로 냉각시키는 단계;

[0066] d. 60℃ 내지 130℃ 의 온도에서 교반하면서 단계 c) 의 히드록실-작용성 폴리우레탄 예비중합체에, 선택적으로 하나 이상의 화합물(들) ICM 및 ICMA 의 존재 하에, 화학량론적 과잉량으로, 추가의 양의 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트(들) I 를, 원 샷으로, 첨가하고, 반응을 적어도 1 시간 동안 70 내지 150℃ 의 온도에서 지속하여, 이소시아네이트 값이 이론적 값에 상응하는 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 A1 를 형성하는 단계;

[0067] e. 70 와 95℃ 사이에 포함되는 온도에서 유지되는 단계 d) 의 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 A1 에, 화합물 A2, 및 선택적으로 하나 이상의 일차 아민(들) A22 및 선택적으로 물의 혼합물을, 원 샷으로, 첨가하고, 결과적인 온도에서 적어도 10 분 동안 균질화하여, 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 A1 를 말단 카르보닐 기를 포함하는 폴리우레탄으로 전환시키는 단계;

[0068] f. 산 기 및 카르보닐 기를 포함하는 단계 e) 의 폴리우레탄에, 물 중, 하나 이상의 중화제(들) N 를, 원 샷으로, 첨가하고, 적어도 10 분 동안 균질화하여, 산 기를 상응하는 염으로 전환시켜, 펜던트 산 염 기 및 말단 카르보닐 기를 포함하는 폴리우레탄 A 을 얻는 단계;

[0069] g. 적어도 10 분 동안 격렬히 교반하면서, 단계 f) 의 폴리우레탄 A 에 50 와 70℃ 사이에 포함되는 온도에서 미리 데워진, 탈이온수를 연속으로 첨가하고, 50 와 70℃ 사이에 포함되는 온도에서 추가의 적어도 20 분 동안 균질화하여, 폴리우레탄 A 의 수성 분산물을 형성하는 단계;

[0070] h. 단계 g) 의 폴리우레탄 A 의 수성 분산물을 40℃ 미만의 온도로 냉각시키고, 선택적으로 다작용성 화합물 B 을 첨가하는 단계;

[0071] i. 폴리우레탄 A 및 선택적으로 다작용성 화합물 B 을 포함하는 단계 h) 의 수성 분산물에 탈이온수를 첨가하여, 고체 함량을 40 +/-1 중량% 로 조정하는 단계.

[0072] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태는 하기 특색 중 하나 이상을 개시한다:

[0073] - 단계 e) 에서 첨가되는, 카르보닐 작용성 빌딩 블록 A2 은 하기에 의해 제조된다:

[0074] - 전부 용융될 때까지, 50 와 80℃ 사이에 포함되는 온도에서, 질소 하에 A21 를 가열하는 단계;

[0075] - 1 내지 45 백분율 몰 과잉량의 A22 를, 원 샷으로, 첨가하는 단계; 및

[0076] - 푸리에 변환 적외선 분광법에 의해 확인되는 에틸렌성 불포화 결합의 완전한 전환까지, 1 와 24 시간 사이에 포함되는 시간 동안 60 와 85℃ 사이에 포함되는 온도로 A21 와 A22 의 혼합물을 가열하는 단계;

[0077] - 단계 f) 에서 첨가되는, 하나 이상의 중화제(들) N 는 일차, 이차 및 삼차 아민 및 강한 아레니우스 염기 예

컨대 알칼리 금속 및 알칼리토 알칼리 금속의 히드록시드로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0078] 본 발명은 또한 수성 폴리우레탄 분산물 및 유기 용매, 소포제, 유착제, 유동 조절제, 레올로지 첨가제, 충전제, 안료, 활성 안료, 염료, 습윤화제, 유화제, 계면활성제, 증점제, 열 안정화제, 레벨링제, 크레이터링 방지제, 침강 저해제, UV 흡수제 및 항산화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함하는 코팅 조성물을 개시한다.

[0079] 본 발명의 코팅 조성물의 바람직한 실시양태는 필름 형성 동안 및/또는 후에 아조메틴 형성을 통해 자가가교 반응을 제공한다.

[0080] 본 발명은 또한 목재, 엔지니어드 우드, 금속, 유리, 천, 합성물, 콘크리트, 세라믹, 가죽, 종이, 플라스틱 및 폼으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기재를 코팅하기 위한, 수성 폴리우레탄 분산물을 포함하는 코팅 조성물의 용도를 개시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0081] 발명의 상세한 설명.

[0082] 하기를 포함하는 수성 폴리우레탄 분산물이:

[0083] - 펜던트 산 염 기 및 말단 카르보닐 기를 갖는 폴리우레탄 **A**, 및

[0084] - 선택적으로 폴리우레탄 **A** 의 카르보닐 기와 반응가능한 작용기를 갖는 다작용성 화합물 **B**;

[0085] 용해성 및 재-용해성이 향상된 코팅 조성물을 초래한다는 것이 밝혀졌다.

[0086] 바람직하게는, 수성 폴리우레탄 분산물은 펜던트 산 염 기 및 말단 카르보닐 기를 갖는 폴리우레탄 **A**, 및 폴리우레탄 **A** 의 카르보닐 기와 반응가능한 작용기를 갖는 다작용성 화합물 **B** 을 포함한다.

[0087] 본 발명의 폴리우레탄 **A** 은 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 와 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 의 반응 산물이거나, 또는 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 와 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 및 하나 이상의 일차 아민 **A22** 을 포함하는 혼합물의 반응 산물이며, 상기 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 식 R^1-NH-R^2 (식에서 R^1 은 알킬 또는 히드록시알킬 모이어티이고, R^2 는 카르보닐 기를 포함하는 분자 실체이다)의 이차 아민 기를 포함한다.

[0088] 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 는 이소시아네이트 반응성 화합물 **IC** 의 합계에 대해 화학량론적 과잉량의 하나 이상의 폴리이소시아네이트(들) **I** 의 반응 산물이다.

[0089] 본 발명에서 사용되는, 이소시아네이트 반응성 화합물 **IC** 은 바람직하게는 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 포함하고, 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 단량체성 화합물 **ICM**; 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 중합체성 화합물 **ICP**; 및 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기 및 적어도 하나의 산 기 또는 산 기 전구체를 갖는 단량체성 화합물 **ICMA**, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0090] 하나 이상의 폴리이소시아네이트(들) **I** 은 방향족 또는 지방족 또는 혼합된 지방족-방향족 이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 프로필렌 디이소시아네이트, 에틸에틸렌 디이소시아네이트, 2,3-디메틸에틸렌디이소시아네이트, 1-메틸트리메틸렌 디이소시아네이트, 시클로펜틸렌 1,3-디이소시아네이트, 시클로헥실렌 1,4-디이소시아네이트, 시클로헥실렌 1,2-디이소시아네이트, 페닐렌 1,3-디이소시아네이트, 페닐렌 1,4-디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 바이페닐렌 4,4'-디이소시아네이트, 비스-(4-이소시아나토페닐)메탄 (MDI), 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트, 나프틸렌 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아나토메틸-5-이소시아나토-1,3,3-트리-메틸시클로헥산 (IPDI), 비스-(4-이소시아나토시클로헥실)메탄 (H12-MDI), 4,4'-디이소-시아나토-디페닐 에테르, 2,3-비스-(8-이소시아나토옥틸)-4-옥틸-5-헥실시클로헥센, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-비스(2-이소시아나토프로판-2-일)벤젠, 메타-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 상기 디이소시아네이트의 우레트디온, 상기 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 및 상기 디이소시아네이트의 알로파네이트 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0091] 바람직하게는 하나 이상의 폴리이소시아네이트는 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트,

1,3-비스(2-이소시아나토프로판-2-일)벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0092] 하나 이상의 폴리이소시아네이트(들) I 는 석유화학 공급원료로부터 수득될 수 있다.

[0093] 대안적으로 및 바람직한, 가능한 경우에, 폴리이소시아네이트 I 는 재생가능한 공급원료로부터 수득된다. 특히 바람직한 것은 생물 기반 (bio-based) 아세톤으로부터 수득된 이소포론 디이소시아네이트이다. 재생가능한 공급원료로부터 부분적으로 유래하는 다른 바람직한 폴리이소시아네이트는 예를 들어 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, l-라이신의 메틸 또는 에틸 에스테르의 디이소시아네이트, 이소소르비드-기반 디이소시아네이트, 푸란 기반 디이소시아네이트, 비스(4-이소시아나토-2-메톡시페녹시) 알칸, 비스(4-이소시아나토- 2,6-디메톡시페녹시)알칸, 2,4-디이소시아나토-1-펜타데실벤젠, 지방산, 이량체 지방산 및 식물유에 기반하는 디- 및 폴리이소시아네이트, 1-이소시아나토-10-[(이소시아나토메틸)티오]데칸 및 상표명 TOLONATE™ X FLO 100 으로 알려진 제품이다.

[0094] 또다른 대안에서, 하나 이상의 폴리이소시아네이트(들) I 는 석유화학 공급원료 및/또는 재생가능한 공급원료로부터 수득된다.

[0095] 본 설명의 맥락에서, "재생가능한 공급원료" 는 자연 재생 또는 다른 반복적인 프로세스 (인간 시간 척도에서 한정된 양의 시간) 를 통해 사용 및 소비에 의해 고갈된 부분을 대체하기 위해 보충될 천연 자원을 지칭한다.

이러한 재생가능한 공급원료로부터 수득된 물질 또는 물질의 혼합물은 물질 또는 혼합물의 총 탄소 함량의 20 중량% 초과의 총 생물 기반 탄소 함량을 가져야 하며, 생물 탄소 함량은 ASTM D6866-20 표준을 사용하여 확인된다.

[0096] 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 단량체성 화합물 ICM 은 바람직하게는 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는, 또는 적어도 두 개의 일차 아미노 기를 갖는, 또는 적어도 하나의 히드록실 기 및 적어도 하나의 일차 아미노 기를 갖는 단량체성 화합물이다.

[0097] 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 단량체성 화합물 ICM 은 석유화학 공급원료로부터 수득될 수 있다.

[0098] 바람직하게는 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 단량체성 화합물 ICM 은 1,2-에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,2- 및 1,4-부탄디올, 2,2'-옥시디(에탄-1-올), 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 1,4-비스-히드록시메틸시클로헥산, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,18-옥타데칸디올, 1,21-헤네이코산디올, 1,25-펜타코산디올, 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0099] 대안적으로 및 바람직한, 가능한 경우에, 상기 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 단량체성 화합물 ICM (예를 들어 1,3-프로판디올, 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드) 은 재생가능한 공급원료로부터 수득된다.

[0100] 또다른 대안에서, 상기 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 단량체성 화합물 ICM 은 석유화학 공급원료 및/또는 재생가능한 공급원료로부터 수득된다.

[0101] 바람직하게는 적어도 두 개의 일차 아미노 기를 갖는 단량체성 화합물 ICM 은 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0102] 바람직하게는 적어도 하나의 히드록실 기 및 적어도 하나의 일차 아미노 기를 갖는 단량체성 화합물 ICM 은 에탄올아민, 프로판올아민, 2-(2-아미노-에틸아미노-)에탄올 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0103] 단량체성 화합물 ICM 은 하기의 혼합물을 포함할 수 있다

[0104] - 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 하나 이상의 단량체성 화합물 및 적어도 두 개의 일차 아미노 기를 갖는 하나 이상의 단량체성 화합물, 또는

[0105] - 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 하나 이상의 단량체성 화합물 및 적어도 하나의 히드록실 기 및 적어도 하나의 일차 아미노 기를 갖는 하나 이상의 화합물, 또는

[0106] - 적어도 두 개의 일차 아미노 기를 갖는 하나 이상의 단량체성 화합물 및 적어도 하나의 히드록실 기 및 적어도 하나의 일차 아미노 기를 갖는 하나 이상의 화합물, 또는

[0107] - 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 하나 이상의 단량체성 화합물, 적어도 두 개의 일차 아미노 기를 갖는 하

나 이상의 단량체성 화합물 및 적어도 하나의 히드록실 기 및 적어도 하나의 일차 아미노 기를 갖는 하나 이상의 화합물.

[0108] 바람직하게는 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 중합체성 화합물 ICP 은 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 중합체성 화합물 ICP 이다.

[0109] 바람직하게는 중합체성 화합물 ICP 은 20 와 400 mg KOH/g 사이, 더욱 바람직하게는 40 와 300 mg KOH/g 사이, 가장 바람직하게는 50 와 250 mg KOH/g 사이에 포함되는 수산기가를 특징으로 한다.

[0110] 중합체성 화합물 ICP 은 석유화학 공급원료로부터 수득될 수 있다.

[0111] 바람직하게는 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 중합체성 화합물 ICP 은 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 폴리에스테르 ICP1, 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 폴리에테르 ICP2, 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 폴리카르보네이트 ICP3 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0112] 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 폴리에스테르 ICP1 는 바람직하게는 두 개의 히드록실 기를 갖고, 화학량론적 과잉량의 하나 이상의 디올 및 하나 이상의 이산으로부터 제조되며,

[0113] - 상기 디올은 바람직하게는 1,2-에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,2- 및 1,4-부탄디올, 2,2'-옥시디(에탄-1-올), 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 1,4-비스-히드록시메틸시클로- 헥산, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,18-옥타데칸디올, 1,21-헤네이코산디올, 1,25-펜타코산 디올, 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며;

[0114] - 상기 이산은 바람직하게는 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 옥탄이산, 및 또한 40 개 이하의 탄소 원자를 갖는 이량체성 지방산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복시산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0115] 선택적으로 하나 이상의 히드록시-카르복시산, 예컨대 예를 들어 히드록시벤조산, 락트산, 감마-히드록시부티르산, 델타-히드록시발레르산, 및 엡실론-히드록시카프로산은, 하나 이상의 디올과의 조합으로 히드록실-작용성 폴리에스테르 ICP1 의 제조에 사용될 수 있다.

[0116] 바람직하게는 폴리에스테르 ICP1 은 아디프산, 이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이산과 1,4 부탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2'-옥시디(에탄-1-올), 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학량론적 과잉량의 디올의 축합 산물이며, 상기 폴리에스테르는 20 와 400 mg KOH/g 사이, 바람직하게는 30 와 250 mg KOH/g 사이, 더욱 바람직하게는 40 와 150 mg KOH/g 사이에 포함되는 수산기가 및 3 mg KOH/g 미만, 바람직하게는 2 mg KOH/g 미만, 더욱 바람직하게는 1 mg KOH/g 미만의 산가를 특징으로 하며, 상기 산가는 나머지이고 말단 미반응 산 작용기에 의해 생성된다.

[0117] 대안적으로 및 바람직한, 가능한 경우에, 폴리에스테르 ICP1 의 제조에 사용되는 상기 디올 (예를 들어 1,3-프로판디올), 이산 (예를 들어 숙신산) 또는 히드록시-카르복시산(들) (예를 들어 락트산) 은 재생가능한 공급원료로부터 수득된다.

[0118] 또다른 대안에서, 폴리에스테르 ICP1 는 석유화학 공급원료 및/또는 재생가능한 공급원료로부터 수득된다.

[0119] 두 개의 히드록실 기를 갖는 히드록실-작용성 폴리에스테르 ICP1 에 의해 본 발명은 거의 두 개의 히드록실 기 및 무시해도 될 정도의 양의 카르복시산 기를 갖는 폴리에스테르로서 이해되어야 하는데, 이는 100% 전환율은 거의 달성하기 어렵기 때문이다.

[0120] 폴리에테르 ICP2 는 바람직하게는 2 와 6 개 사이의 알킬라디칼을 포함하는 폴리(옥시알킬렌) 글리콜이며, 더욱 바람직하게는 폴리에테르는 폴리(옥시에틸렌)글리콜, 폴리(옥시프로필렌)글리콜, 폴리 (옥시테트라메틸렌)글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0121] 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 폴리에테르 ICP2 는 시클릭 옥시드, 예를 들어 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 테트라히드로푸란의 중합에 의해 또는 하나 이상의 이러한 옥시드를 다작용성 개시제, 예를 들어 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 시클로헥산 디메탄올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 비스페놀 A 에 첨가하여 수득되는 산물을 포함한다. 특히 유용한 폴리에테르는 폴리옥시프로필렌 디올 및 트리올, 에틸렌 및 프로필렌 옥시드를 적절한 개시제에 동시에 또는 순차적으로 첨가하여 수득된 폴리 (옥시에틸렌-옥시프로필렌) 디올 및 트리올 및 테트라히드로푸란의 중합에 의해 수득된 폴리테트라메틸렌

에테르 글리콜을 포함한다. 아민-종결된 폴리에테르폴리올이 또한 사용될 수 있다.

[0122] 바람직하게는 폴리에테르 ICP2 는 2 와 4 개 사이의 알킬라디칼을 포함하는 폴리(옥시알킬렌) 글리콜이며, 더욱 바람직하게는 폴리에테르는 폴리(옥시에틸렌)글리콜, 폴리(옥시프로필렌)글리콜, 폴리 (옥시테트라메틸렌)글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0123] 대안적으로 및 바람직한, 가능한 경우에, 폴리에테르 ICP2 는 재생가능한 공급원료로부터 수득된 폴리(옥시알킬렌) 글리콜, 더욱 바람직하게는 생물 기반 1,3-프로판디올로부터 수득된 폴리(옥시알킬렌) 글리콜이다.

[0124] 또다른 대안에서, 폴리에테르 ICP2 는 석유화학 공급원료 및/또는 재생가능한 공급원료로부터 수득된다.

[0125] 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는 폴리카르보네이트 ICP3 화합물은 바람직하게는 폴리올, 예컨대 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실) 프로판, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨과, 디-카르보네이트, 예컨대 디메틸, 디에틸 또는 디페닐 카르보네이트, 또는 포스겐의 반응에 의해 제조된다.

[0126] 대안적으로 및 바람직한, 가능한 경우에, 폴리카르보네이트 ICP3 화합물은 재생가능한 공급원료로부터 수득되며, 더욱 바람직하게는 폴리카르보네이트 화합물은 생물 기반 폴리올 (예를 들어 생물 기반 1,3-프로판디올 또는 1,5-펜탄디올) 로부터 수득된다.

[0127] 또다른 대안에서, 폴리카르보네이트 ICP3 화합물은 석유화학 공급원료 및/또는 재생가능한 공급원료로부터 수득된다.

[0128] 본 발명의 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 A1 의 제조에 유용한, 다른 중합체성 화합물 ICP 은 폴리에스테르아미드, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리올레핀 또는 폴리실록산을 포함하며, 상기 다른 화합물 ICP 은 적어도 두 개의 히드록실 기를 갖는다.

[0129] 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기 및 적어도 하나의 산 기 또는 산 기 전구체, 예컨대 무수물을 갖는 단량체성 화합물 ICMA 은 바람직하게는 적어도 두 개의 히드록실 기 및 적어도 하나의 산 기 또는 산 기 전구체를 갖는 단량체이다. 더욱 바람직하게는 하나 이상의 ICMA 단량체는 2,2-(비스-히드록시메틸)아세트산, 2,2-(비스히드록시메틸)-프로피온산, 2,2-(비스히드록시메틸)부티르산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0130] 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기 및 적어도 하나의 산 기 또는 산 기 전구체를 갖는 단량체성 화합물 ICMA 은, 폴리우레탄 A 제조의 후기에, 하나 이상의 중화 화합물(들) N 의 부가를 통해 산 기를 산 염 기로 전환시킴으로써, 음이온성 분산제 기로 전환된다.

[0131] 하나 이상의 중화 화합물(들) N 은 바람직하게는 일차, 이차 및 삼차 아민 및 강한 아레니우스 염기 예컨대 알칼리 금속 및 알칼리토 알칼리 금속의 히드록시드로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0132] 더욱 바람직하게는 중화 화합물(들) N 은 암모니아, 분자 당 하나 이하의 히드록실 기 및 적어도 하나의 삼차 아미노 기를 갖는 화합물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0133] 가장 바람직하게는 중화 화합물(들) N 은 암모니아, 트리메틸아민, N,N-디메틸아미노에탄올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 1-디메틸아미노-3-프로판올, 1-데옥시-1-(디메틸아미노)-D-글루시톨, N-(2-히드록시 에틸)피페라진 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0134] 카르보닐 작용성 빌딩 블록 A2 은 식 R^1-NH-R^2 (식에서 R^1 은 알킬 또는 히드록시알킬 모이어티이고, R^2 는 카르보닐 기를 포함하는 분자 실체이다) 의 이차 아민 기를 포함하고, 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 A21 과 C1-C6 알킬아민, C1-C6 알칸올아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일차 아민 A22 의 반응 산물이다.

[0135] 일차 알킬아민 A22 은 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소-프로필아민, n-부틸아민, 이소-부틸아민, sec-부틸아민, n-아밀아민, 이소-아밀아민, n-헥실아민, 2-아미노헥산, 이소헥실아민, 3,3-디메틸-2-부탄아민, 2-아미노-4-메틸펜탄, 3,3-디메틸부틸아민, 3,3-디메틸-2-부틸아민, 1-아미노-2-에틸-n-부탄, 3-아미노-3-메틸펜탄 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0136] 바람직하게는 일차 알킬 아민 A22 은 식 CH_3-(CH_2)n-NH_2 (식에서 n 은 1 내지 5 의 정수이다) 또는 식 H-(CH_2)n-NH_2 (식에서 n 은 1 내지 6 의 정수이다) 의 하나 이상의 구조체로 이루어지는 군으로부터 선택된다; 더욱 바람

직하게는 일차 알킬아민 **A22** 은 부틸아민이다.

[0137] 일차 알칸올아민 **A22** 은 메탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 3-아미노-2-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 3-아미노-1-부탄올, 2-아미노-1-부탄올, 2-아미노-2-메틸-1 프로판올, 5-아미노-1-펜탄올, 4-아미노-1-펜탄올, 3-아미노-1-펜탄올, 2-아미노-1-펜탄올, 5-아미노-2-펜탄올, 4-아미노-2-펜탄올, 3-아미노-2-펜탄올, 1-아미노-3-펜탄올 2-아미노-3-펜탄올, 4-아미노-2-메틸-1-부탄올, 4-아미노-3-메틸-1-부탄올, 2-아미노-3-메틸-1-부탄올, 4-아미노-2-메틸-2-부탄올, 3-아미노-2,2-디메틸-1-프로판올, 6-아미노-1-헥산올, 2-아미노-1-헥산올, 3-아미노-1-헥산올, 6-아미노-3-헥산올, 2-아미노-3-메틸펜탄-1-올, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0138] 바람직하게는 일차 알칸올아민 **A22** 은 식 $HO-(CH_2)_n-NH_2$ (식에서 n 은 1 내지 6 의 정수이다) 의 하나 이상의 구조체로 이루어지는 군으로부터 선택된다; 더욱 바람직하게는 일차 알칸올아민 **A22** 은 에탄올아민이다.

[0139] 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 은 아크롤레인, 메타크롤레인, 디아세톤-아크릴아미드, 크로톤알데히드, 4-비닐벤즈알데히드, 4 내지 7 개 탄소 원자의 비닐 알킬 케톤 (예컨대 비닐 메틸 케톤), 및 하기 식의 아크릴옥시- 및 메타크릴옥시-알킬 프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택된다:

[0140] $CH_2=CHR^3-C=O-O-CHR^4-CR^5R^6-C=O-R^7$,

[0141] 식에서 R^3 은 H 또는 메틸이고, R^4 는 H 또는 1 내지 3 개 탄소 원자의 알킬이고, R^5 는 1 내지 3 개 탄소 원자의 알킬이고, R^6 은 1 내지 4 개 탄소 원자의 알킬이고, R^7 은 H 또는 1 내지 3 개 탄소 원자의 알킬이다.

[0142] 바람직하게는 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 은 디아세톤-아크릴아미드이다.

[0143] 당해 기술분야에서 알려진 바와 같이, 일차 아민 **A22** 과 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 의 반응은 마이클 부가 반응이며, 여기에서 **A22** 은 마이클 공여체이고, **A21** 은 마이클 수용체이다.

[0144] 본 발명의 폴리우레탄 **A** 은 하기의 반응 산물이다:

[0145] - 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 및

[0146] - 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 의 이차 아민 및

[0147] - 선택적 화합물 **A22** 의 일차 아민,

[0148] 여기에서 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 및 선택적 화합물 **A22** 은 우레아 연결기에 의해 이소시아네이트 종결된 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에 결합된다.

[0149] 바람직하게는 폴리우레탄 **A** 은 하기의 반응 산물이다:

[0150] - 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1**, 및

[0151] 100 이소시아네이트 당량의 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에 대해

[0152] - 50 내지 100 moles, 바람직하게는 70 내지 99 moles 의 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 의 이차 아민, 및

[0153] - 0 내지 50 moles, 바람직하게는 1 내지 30 moles 의 선택적 화합물 **A22** 의 일차 아민.

[0154] 바람직하게는 카르보닐 기는 케톤- 또는 알데히드-유형이다.

[0155] 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 의 말단에서 결합되어, 말단 카르보닐 기를 포함하는 폴리우레탄 **A** 이 얻어진다.

[0156] 본 발명의 폴리우레탄 **A** 에는 펜던트 카르보닐 기가 거의 없으며, 즉 폴리우레탄은 카르보닐 기의 합계 양에 대해 5% 미만, 바람직하게는 4% 미만, 더욱 바람직하게는 3% 미만, 가장 바람직하게는 2% 미만, 가장 바람직하게는 1% 미만, 가장 바람직하게는 0% 의 펜던트 카르보닐 기를 포함하며, 여기에서 펜던트 카르보닐 기는 폴리우레탄의 전체 길이에 걸쳐 폴리우레탄의 말단이 아닌 위치한 장소에서 폴리우레탄에 결합된 카르보닐 기 포함 분자 실체로서 이해되어야 한다.

[0157] 바람직하게는 폴리우레탄 **A** 은 말단 카르보닐 기만을 포함하고, 펜던트 카르보닐 기는 포함하지 않는다.

[0158] 바람직하게는 폴리우레탄 **A** 은 적어도 그것의 말단 중 하나에서 카르보닐 기를 포함하며, 더욱 바람직하게는 폴리우레탄 **A** 은 모든 그것의 말단에서 카르보닐 기를 포함한다. 가장 바람직하게는 폴리우레탄 **A** 은 그것의 말단 둘 모두에서 카르보닐 기를 포함하는 선형 폴리우레탄이다.

[0159] 폴리우레탄 **A** 은, 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 3,000 와 30,000 g/mole 사이, 바람직하게는 5,000 와 20,000 g/mole 사이, 더욱 바람직하게는 7,000 와 20,000 g/mole 사이, 가장 바람직하게는 7,000 와 15,000 g/mole 사이에 포함되는 중량 평균 분자량을 특징으로 한다.

[0160] 폴리우레탄 **A** 은, 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 150 mmole/kg 초과, 바람직하게는 170 와 700 mmole/kg 사이, 더욱 바람직하게는 200 와 700 mmole/kg 사이, 가장 바람직하게는 250 와 700 mmole/kg 사이, 또는 심지어는 300 와 700 mmole/kg 사이의 카르보닐 함량을 특징으로 한다.

[0161] 폴리우레탄 **A** 은, 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 하기를 특징으로 한다:

[0162] - 하기의 경우에 0 mmole/kg 의 히드록실 함량

[0163] - 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 이 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 과 C1-C6 일차 알킬아민 **A22** 의 반응 산물임, 및

[0164] - 선택적 일차 아민 **A22** 이 C1-C6 일차 알킬아민임; 또는

[0165] - 하기의 경우에 적어도 250 mmole/kg, 바람직하게는 250 와 650 mmole/kg 사이, 더욱 바람직하게는 350 와 550 mmole/kg 사이의 히드록실 함량

[0166] - 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 이 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 과 C1-C6 일차 알칸올아민 **A22** 의 반응 산물임, 및

[0167] - 선택적 일차 아민 **A22** 이 C1-C6 일차 알칸올아민임; 또는

[0168] - 하기의 경우에 5 mmole/kg 와 적어도 250 mmole/kg 사이, 바람직하게는 10 와 640 mmole/kg 사이, 더욱 바람직하게는 20 와 530 mmole/kg 사이에 포함되는 히드록실 함량

[0169] - 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 이 카르보닐 기를 포함하는 알파, 베타 에틸렌성 불포화 기 포함 화합물 **A21** 과 C1-C6 일차 알킬아민과 C1-C6 일차 알칸올아민의 혼합물을 포함하는 일차 아민 **A22** 의 반응 산물임, 및

[0170] - 선택적 일차 아민 **A22** 이 C1-C6 알킬아민과 C1-C6 알칸올아민의 혼합물임.

[0171] 폴리우레탄 **A** 은, 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 단량체성 화합물 **ICMA** 의 펜던트 산 기에서 기원하는, 300 와 700 mmole/kg 사이, 바람직하게는 350 와 650 mmole/kg 사이, 더욱 바람직하게는 400 와 600 mmole/kg 사이, 가장 바람직하게는 450 와 550 mmole/kg 사이의 산 함량을 특징으로 한다.

[0172] 그것의 고체 중화되지 않은 형태에서, 폴리우레탄 **A** 에 의해, 본 발명은 하기로서 이해될 것이다:

[0173] - 중화되지 않은 폴리우레탄 **A**:

[0174] 폴리우레탄 **A**, 여기에서 하나 이상의 중화 화합물 **N** 의 첨가에 의해, 단량체성 화합물 **ICMA** 의 카르복시산 기 또는 산 기 전구체는 음이온성 분산제 기로 전환되지 않는다. 그것의 중화되지 않은 형태에서 폴리우레탄 **A** 은 펜던트 산 기 또는 산 기 전구체를 포함한다;

[0175] - 고체 폴리우레탄 **A**:

[0176] 폴리우레탄 **A**, 여기에서 카르보닐 종결된 중화되지 않은 폴리우레탄 **A** 의 제조를 위해, 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 과 함께, 첨가되는, 탈이온수는 고려되지 않는다.

[0177] 폴리우레탄 **A** 의 카르보닐 기와 반응가능한 작용기를 갖는 다작용성 화합물 **B** 은 폴리히드라지드 및 폴리히드라존을 포함한다. 이러한 폴리히드라지드 및 폴리히드라존의 예는 하기를 포함한다:

[0178] - 하기 식의 디카르복시산 비스히드라지드:

[0179] $H_2N-NH-C(O)-R^8-C(O)-NH-NH_2$ 및

[0180] - 하기 식의 디카르복시산 비스-히드라존:

[0181] $R^9R^{10}C=N-NH-C(O)-R^8-C(O)-NH-N=CR^9R^{10}$

[0182] 식에서 R^8 은 공유 결합 또는 폴리알킬렌 (바람직하게는 폴리메틸렌) 또는 1 내지 34 개 탄소 원자를 갖는 지환식 기 또는 이가 방향족 고리이고, R^9 및 R^{10} 은 H 및 (C_1 내지 C_6) 알킬 및 알리시클릭 기로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 적합한 디히드라지드의 예는 옥살산 디히드라지드, 말론산 디히드라지드, 숙신산 디히드라지드, 글루타르산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드, 시클로헥산 디카르복시산 디히드라지드, 아젤라산 디히드라지드, 및 세바스산 디히드라지드를 포함한다.

[0183] 다른 적합한 화합물 **B** 은 카르본산의 폴리히드라지드, 예를 들어 카르본산 디히드라지드 및 하기 일반식의 화합물:

[0184] $H_2N-NH-CO-(NH-NH-CO-)_x-NH-NH_2$

[0185] (식에서 x 는 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3 이다), 및

[0186] 비스-세미카르바지드, 특히 하기 일반식의 지방족 및 지환식 비스-세미카르바지드:

[0187] $H_2N-NH-CO-NH-R^{11}-HN-CO-NH-NH_2$

[0188] (식에서 $-R^{11}-$ 은 2 내지 7 개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 지방족 라디칼 또는 6 내지 8 개 탄소 원자의 카르보시클릭 라디칼, 예를 들어 o-, m- 또는 p-페닐렌 또는 톨루엔 또는 시클로헥실리덴 또는 메틸시클로헥실리덴이다) 이다.

[0189] 다른 적합한 화합물 **B** 은 방향족 폴리카르복시산의 폴리히드라지드, 예를 들어 프탈산, 테레프탈산 및 이소프탈산의 디히드라지드, 및 피로멜리트산의 디히드라지드, 트리히드라지드 및 테트라히드라지드이다.

[0190] 다른 적합한 화합물 **B** 은 트리히드라지드, 예를 들어 니트릴로트리아세트산 트리히드라지드, 및 테트라히드라지드, 예를 들어 에틸렌디아민테트라아세트산 테트라히드라지드이다.

[0191] 다른 적합한 화합물 **B** 은 디히드라지노- 및 트리히드라지노-트리아진, 티오카르보히드라지드 및 N,N'-디아미노구아니딘, 뿐만 아니라 2-히드라지노-피리딘-5-카르복시산 히드라지드, 3-클로로-2-히드라지노피리딘-5-카르복시산 히드라지드, 6-클로로-2-히드라지노피리딘-4-카르복시산 히드라지드 및 2,5-디히드라지노피리딘-4-카르복시산 유형의 히드라지노피리딘 유도체, 및 비스-티오세미카르바지드 뿐만 아니라 알킬렌-비스-아크릴아미드의 비스-히드라진, 방향족 탄화수소의 디히드라지노알칸 및 디히드라진, 예를 들어 1,4-디히드라지노벤젠, 1,3-디히드라지노벤젠 및 2,3-디히드라지노나프탈렌이다.

[0192] 바람직하게는 다작용성 화합물 **B** 은 아디프산 디히드라지드이다.

[0193] 바람직하게는 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산물은 펜던트 산 염 기 및 말단 카르보닐 작용기를 갖는 폴리우레탄 **A**, 및 다작용성 화합물 **B** 을 포함하며, 여기에서 폴리우레탄 **A** 의 카르보닐 작용기 대 다작용성 화합물 **B** 의 (히드라지드) 작용기의 몰비는 0.7 내지 1.3, 바람직하게는 0.8 내지 1.2, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.1 이다.

[0194] 폴리우레탄 **A** 및 다작용성 화합물 **B** 을 포함하는 수성 분산물은 바람직하게는 하기를 특징으로 한다:

[0195] - 30 와 60 중량% 사이에 포함되는 고체 함량;

[0196] - 50 와 5,000 mPa.s 사이에 포함되는, ISO 2555-1974 에 따른, 23℃ 및 100 rpm 에서의 역학 점도;

[0197] - 7 와 8.5 사이에 포함되는, DIN 19268 에 따른, pH;

[0198] - 20 와 150 nm 사이에 포함되는, ISO 22412 에 따른, Z-평균 입자 크기.

[0199] 수성 폴리우레탄 분산물은 하기 단계를 포함하는 다단계 프로세스에 의해 제조된다:

[0200] a. 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기 및 산 기 또는 물과 접촉할 때 산을 형성할 수 있는 기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 단량체 **ICMA** 의 존재 하에 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 중합체성 화합물(들) **ICP** 과 적어도 두 개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 단량체

(들) **ICM** 을 혼합하고, 혼합물을 교반 하에 적어도 10 분 동안, 바람직하게는 적어도 20 분 동안 적어도 60℃, 바람직하게는 적어도 80℃, 더욱 바람직하게는 적어도 100℃ 의 온도로 가열하는 단계;

[0201] b. 온도를 60 ℃ 내지 150 ℃, 바람직하게는 80 내지 140℃, 더욱 바람직하게는 100 내지 135℃ 범위에서 유지하면서 10 분 내지 80 분, 바람직하게는 20 분 내지 70 분, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 분의 시간에 걸쳐, 단계 a) 의 혼합물에 아화학량론적 양의 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트(들) **I** 를 연속으로 첨가하여, 히드록실-작용성 폴리우레탄 예비중합체를 형성하는 단계;

[0202] c. 단계 b) 의 반응 산물을 30 내지 90 분, 바람직하게는 40 내지 80 분, 더욱 바람직하게는 50 내지 70 분의 시간 동안 120 와 135℃ 사이, 바람직하게는 130 와 135℃ 사이에 포함되는 온도에서 유지하고, 후속적으로 60 와 100℃ 사이, 바람직하게는 70 와 90℃ 사이에 포함되는 온도로 냉각시키는 단계;

[0203] d. 60℃ 내지 130℃, 바람직하게는 70 내지 90℃ 의 온도에서 교반하면서 단계 c) 의 히드록실-작용성 폴리우레탄 예비중합체에, 선택적으로 하나 이상의 화합물(들) **ICM** 및 **ICMA** 의 존재 하에, 화학량론적 과잉량으로, 추가의 양의 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트(들) **I** 를, 원 샷으로, 첨가하고, 반응을 적어도 1 시간 동안, 바람직하게는 1 와 3 시간 사이에 포함되는 시간 동안, 더욱 바람직하게는 1 와 2 시간 사이에 포함되는 시간 동안 70 내지 150℃ 의 온도에서, 바람직하게는 75 내지 90℃ 의 온도에서 지속하여, 이소시아네이트 값이 이론적 값에 상응하는 (적정으로 확인됨) 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 를 형성하는 단계;

[0204] e. 70 와 95℃ 사이, 바람직하게는 75 와 90℃ 사이에 포함되는 온도에서 유지되는 단계 d) 의 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 에, 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2**, 및 선택적으로 하나 이상의 일차 아민(들) **A22** 및 선택적으로 물의 혼합물을, 원 샷으로, 첨가하고, 결과적인 온도에서 적어도 10 분 동안, 바람직하게는 적어도 15 분 동안 균질화하여, 이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체 **A1** 를 말단 카르보닐 기를 포함하는 폴리우레탄으로 전환시키는 단계;

[0205] f. 산 기 및 카르보닐 기를 포함하는 단계 e) 의 폴리우레탄에, 물 중, 하나 이상의 중화제(들) **N** 를, 원 샷으로, 첨가하고, 적어도 10 분 동안, 바람직하게는 적어도 15 분 동안 균질화하여, 산 기를 상응하는 염으로 전환시켜, 폴리우레탄 **A** 을 얻는 단계;

[0206] g. 적어도 10 분, 바람직하게는 적어도 15 분 동안 격렬히 교반하면서, 단계 f) 의 폴리우레탄 **A** 에 50 와 70℃ 사이에 포함되는, 바람직하게는 55 와 65℃ 사이에 포함되는 온도에서 미리 데워진, 탈이온수를 연속으로 첨가하고, 50 와 70℃ 사이, 바람직하게는 55 와 65℃ 사이에 포함되는 온도에서 추가의 적어도 20 분 동안, 바람직하게는 추가의 적어도 30 분 동안 균질화하여, 폴리우레탄 **A** 의 수성 분산물을 형성하는 단계;

[0207] h. 단계 g) 의 폴리우레탄 **A** 의 수성 분산물을 40℃ 미만, 바람직하게는 30℃ 미만의 온도로 냉각시키고, 선택적으로 다작용성 화합물 **B** 을 첨가하는 단계;

[0208] i. 폴리우레탄 **A** 및 선택적으로 다작용성 화합물 **B** 을 포함하는 단계 h) 의 수성 분산물에 탈이온수를 첨가하여, 고체 함량을 40 +/-1 중량% 로 조정하는 단계.

[0209] 이론적 이소시아네이트 값의 계산, 뿐만 아니라 적정에 의한 이의 확인은 통상의 기술자에게 잘 알려져 있고 일반 관행에 속한다.

[0210] 단계 d) 내지 f) 에서, 원 샷으로 첨가는 최종 혼합물의 균질화 시간보다 적어도 50% 적은, 바람직하게는 적어도 60% 적은, 더욱 바람직하게는 적어도 70% 적은, 가장 바람직하게는 적어도 80% 적은 또는 심지어는 적어도 90% 적은 시간에 걸친 첨가로서 이해되어야 한다.

[0211] 단계 e) 에서 첨가되는, 카르보닐 작용성 빌딩 블록 **A2** 은 하기에 의한 별개의 반응으로 제조된다

[0212] - 전부 용융될 때까지, 50 와 80℃ 사이, 바람직하게는 60 와 70℃ 사이에 포함되는 온도에서, 질소 하에 **A21** 를 가열하는 단계;

[0213] - 원 샷으로, 1 내지 45 백분율, 바람직하게는 1 내지 35 백분율 몰 과잉량의 **A22** 를 첨가하는 단계; 및

[0214] - 푸리에 변환 적외선 분광법 (FTIR) 에 의해 확인되는 에틸렌성 불포화 결합의 완전한 전환까지 1 와 24 시간 사이, 바람직하게는 1 와 15 시간 사이에 포함되는 시간 동안, 60 와 85℃ 사이, 바람직하게는 65 와 80℃ 사이에 포함되는 온도로 **A21** 와 **A22** 의 혼합물을 가열하는 단계.

[0215] **A21** 에 **A22** 를 원 샷으로 첨가하는 것은 **A22** 와 **A21** 의 혼합물의 균질화 시간보다 적어도 50% 적은, 바람직하게

는 적어도 60% 적은, 더욱 바람직하게는 적어도 70% 적은, 가장 바람직하게는 적어도 80% 적은 또는 심지어는 적어도 90% 적은 시간에 걸친 첨가로서 이해되어야 한다.

[0216] 본 발명의 수성 분산물은 바람직하게는 유기 용매, 소포제, 유착제, 유동 조절제, 레올로지 첨가제, 충전제, 안료, 활성 안료, 염료, 습윤화제, 유화제, 계면활성제, 증점제, 열 안정화제, 레벨링제, 크레이터링 방지제, 침강 저해제, UV 흡수제 및 항산화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 수계 코팅 조성물에서 사용된다.

[0217] 대안적으로, 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산물은 수계 접착제 조성물에서 사용될 수 있다. 더욱 구체적으로, 수계 접착제 조성물은 수성 폴리우레탄 분산물 및 유기 용매, 소포제, 유착제, 유동 조절제, 레올로지 첨가제, 충전제, 안료, 활성 안료, 염료, 습윤화제, 유화제, 계면활성제, 증점제, 열 안정화제, 레벨링제, 크레이터링 방지제, 침강 저해제, UV 흡수제 및 항산화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0218] 본 발명의 수계 코팅 조성물은 목재, 엔지니어드 우드, 금속, 유리, 천, 합성물, 콘크리트, 세라믹, 가죽, 종이, 플라스틱 및 폼으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 다양한 기재에 적용될 수 있다.

[0219] 수계 코팅 조성물은 브러싱 (brushing), 플로우 코팅 (flow coating), 롤 코팅 (roll coating), 드로-다운 (draw-down), 코일 코팅 (coil coating), 커튼 코팅 (curtain coating), 침지 코팅 (immersion coating), 딥 코팅 (dip coating), 분무 코팅 (spray coating), 진공 코팅 (vacuum coating) 등을 포함하는 임의의 통상적인 방법에 의해 기재에 적용될 수 있다.

[0220] 일반적으로 수계 코팅 조성물은 5 와 50 μm 사이, 바람직하게는 8 와 40 μm 사이, 더욱 바람직하게는 10 와 30 μm 사이, 가장 바람직하게는 10 와 20 μm 사이에 포함되는 건조 필름 두께를 얻도록 조정된 액체 코팅 두께로 적용된다.

[0221] 수계 코팅 조성물은 필름 형성 동안 및/또는 후에 아조메틴 형성을 통해 자가가교 반응을 제공한다.

[0222] 실시예

[0223] 하기 예시적인 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하거나 한정하려는 것이 아니다.

[0224] 실시예 1: 마이클 부가를 통한 케토-작용성 빌딩 블록 **A2** 의 합성.

[0225] 질소로 퍼지된 반응기 내에 150.00 g (0.8864 mole) 고체 디아세톤 아크릴아미드 (**A21**) 를 채우고, 물질이 완전히 용융될 때까지 65℃ 로 가열했다. 그 후 약간 몰 과잉량의 72.19 g (1.1819 mole) 의 에탄올아민 (**A22**) 을 반응기에 원 샷으로 첨가하고, 결과적인 반응 혼합물을 FTIR 측정에 의해 디아세톤 아크릴아미드의 이중 결합의 완전한 전환이 확인될 때까지 1 내지 4 시간 동안 70℃ 내지 75℃ 에서 교반했다. 반응 산물을 그 후 주위 온도로 냉각시키고, 추가 정제 없이 조산물로서 카르보닐-종결된 폴리우레탄의 합성에 사용했다. 케토-작용성 빌딩 블록 (**A2**) 은 케토 함량 3.9894 mmole/g, 아미노 함량 5.3193 mmole/g 및 히드록실 함량 5,3193 mmole/g 으로 특성분석되었다.

[0226] 실시예 2 및 3: 마이클 부가를 통한 케토-작용성 빌딩 블록 **A2** 의 합성.

[0227] 표 1 에서 실시예 2 내지 3 의 케토-작용성 빌딩 블록 **A2** 의 조성이 재현되어 있다. 실시예 2 및 3 의 케토-작용성 빌딩 블록 **A2** 을 실시예 1 의 프로세스에 따라 제조했다.

[0228] 표 1

성분	실시예 2	실시예 3
디아세톤 아크릴아미드	150.00 g (0.8864 mole)	150.00 g (0.8864 mole)
에탄올아민	54.89 g (0.8987 mole)	---
부틸아민	---	86.40 g (1.1819 mole)
작용기		
케토-함량 [mmole/g]	4.3262	3.7496
아미노-함량 [mmole/g]	4.3863	4.9996
히드록시-함량 [mmole/g]	4.3863	0

[0229]

[0230] 실시예 4: 펜던트 산 염 기 및 카르보닐 말단 기를 갖는 폴리우레탄 A, 및 다작용성 화합물 B 을 포함하는 수성 분산물의 합성.

[0231] 질소로 퍼지된 반응기 내에 275.21 g (0.201 mole) 의 폴리에스테르 디올 (ICP) (18.2% 1,6-헥산 디올, 18.1% 디에틸렌 글리콜, 11.5% 네오펜틸 글리콜, 18.4% 이소프탈산 및 33.8% 아디프산으로 이루어짐), 0.15 g (0.0014 mole) 의 네오펜틸 글리콜 (ICM) 및 31.33 g (0.2344 mole) 의 디메틸올 프로피온산 (ICMA) 을 채우고, 후속적으로 130℃ 로 가열하고, 130℃ 에서 30 분 동안 균질화시켰다. 그 후 26.10 g (0.1499 mole) 의 톨루엔 디이소시아네이트 (I) 를 45 내지 60 분의 시간에 걸쳐 연속으로 첨가하여, 결과적인 반응 온도를 130℃ 내지 135℃ 범위에서 일정하게 유지했다. 전체 양의 톨루엔 디이소시아네이트 (I) 를 첨가한 후에, 결과적인 반응 혼합물을 130℃ 내지 135℃ 에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 80℃ 로 냉각시켰다. 그 후 101.31 g (0.4147 mole) 의 메타-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI) (I) 를 반응기에 원 샷으로 첨가하고, 결과적인 반응 혼합물을 적정으로 확인된 이론적 이소시아네이트-값에 도달할 때까지 80℃ 내지 85℃ 에서 교반했다. 이 단계의 전형적 반응 시간은 80℃ 내지 85℃ 의 온도에서 1 내지 2 시간이었다. 이론적 이소시아네이트-값이 적정으로 확인되자 마자, 9.92 g 탈이온수 중 실시예 1 의 케토-작용성 빌딩 블록 (A2) 의 혼합물을 반응 혼합물에 원 샷으로 첨가하고, 결과적인 반응 온도에서 15 분 동안 균질화시켰다. 후속적으로, 100 g 탈이온수 중 디메틸 에탄올아민 중화제 (N) 를 반응기에 원 샷으로 첨가하고, 결과적인 반응 온도에서 15 분 동안 균질화시켰다. 그 후 15 분의 시간에 걸쳐 격렬히 교반하면서 60℃ 로 미리 데운 550 g 의 탈이온수를 반응기에 연속으로 첨가하고, 결과적인 에멀전을 60℃ 에서 부가적 30 분 동안 추가로 균질화시켰다. 그 후 반응 혼합물을 40℃ 미만의 온도로 냉각시키고, 15.31 g (0.087 mole) 의 아디프산 디히드라지드 (B) 를 첨가하고 15 분 동안 균질화시켰다. 62.42 g 의 탈이온수를 첨가하여 최종 에멀전의 고체 함량을 40 +/- 1% 로 조정했다. 폴리우레탄 분산물은 고체 함량 40.1 중량%; pH (10% 수성 용액) 7.6; Z-평균 입자 크기 25 nm 및 역학 점도 1802 mPa.s 를 특징으로 한다. 고체 중화되지 않은 폴리우레탄 (A) 은 중량 평균 분자량 (Mw) 10,030 g/mole; 케토 함량 368 mmole/kg; 히드록실 함량 490 mmole/kg; 및 산 함량 490 mmole/kg 을 특징으로 한다.

[0232] 실시예 5 내지 9: 펜던트 산 염 기 및 카르보닐 말단 기를 갖는 카르보닐-종결된 폴리우레탄 A, 및 다작용성 화합물 B 을 포함하는 수성 분산물의 합성.

[0233] 표 2 에서 펜던트 산 염 기 및 카르보닐 말단 기를 갖는 폴리우레탄 A, 및 다작용성 화합물 B 을 포함하는 수성 분산물의 조성이 실시예 5 내지 9 에 관해 재현되어 있다. 실시예 5 내지 9 의 수성 분산물을 실시예 4 의 프로세스에 따라 제조했다.

[0234] 표 2

성분	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
폴리에스테르 디올(ICP)	275.21 g	275.21 g	275.21 g	275.21 g	275.21 g
네오펜틸 글리콜 (ICM)	0.15 g (0.0014 mole)	0.15 g (0.0014 mole)	0.15 g (0.0014 mole)	0.15 g (0.0014 mole)	0.15 g (0.0014 mole)
디메틸올 프로피온산 (ICMA)	31.44 g (0.2344 mole)	31.44 g (0.2344 mole)	31.44 g (0.2344 mole)	31.44 g (0.2344 mole)	31.44 g (0.2344 mole)
톨루엔 디이소시아네이트 (I)	26.10 g (0.1499 mole)	26.10 g (0.1499 mole)	26.10 g (0.1499 mole)	26.10 g (0.1499 mole)	26.10 g (0.1499 mole)
메타-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI) (I)	101.31 g (0.4147 mole)	101.31 g (0.4147 mole)	101.31 g (0.4147 mole)	101.31 g (0.4147 mole)	140.42 g (0.5784 mole)
실시예 1 (A2)	44.08 g (0.1759 mole 케토; 0.2345 mole 아민; 0.2345 mole 히드록실)	44.08 g (0.1759 mole 케토; 0.2345 mole 아민; 0.2345 mole 히드록실)	44.08 g (0.1759 mole 케토; 0.2345 mole 아민; 0.2345 mole 히드록실)	---	---
실시예 3 (A2)	---	---	---	46.88 g (0.1758 mole 케토; 0.2344 mole 아민)	106.92 g (0.4009 mole 케토; 0.5346 mole 아민)
에탄올아민 (A22)	---	---	---	---	---
탈이온수	9.92 g	9.92 g	9.92 g	9.92 g	22.62 g
디메틸 에탄올아민 (N)	---	---	---	18.21 g (0.2043 mole)	18.21 g (0.2043 mole)
트리에틸아민 (N)	20.67 g (0.2043 mole)	---	---	---	---
Genamin Gluco 50 (N)	---	86.21 g (0.2043 mole)	---	---	---
수산화칼륨 (N)	---	---	12.49 g (0.2227 mmole)	---	---

[0235]

[0236] 표 2 (계속).

성분	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
탈이온수	550 g	550 g	550 g	550 g	700 g
아디프산 디하이드라지드 (B)	15.31 g (0.0879 mole)	15.31 g (0.0879 mole)	15.31 g (0.0879 mole)	15.31 g (0.0879 mole)	34.92 g (0.2005 mole)
탈이온수	60.00 g	100.00 g	100.00 g	66.00 g	82.00 g
시험 파라미터					
고체 함량 [중량%]	40.5	39.7	39.5	40.1	39.8
pH (10% 수성 용액)	7.4	7.2	7.4	7.6	8.2
입자 크기 평균 [nm]	33	28	26	41	129
역학 점도 (100 1/s; 23°C) [mPa.s]	4645	61	500	130	74
GPC 에 의한 분자량					
Mw [g/mol]	11,290	9,651	10,610	10,420	7,690
계산된 값					
고체 PU 의 케토-함량	368 mmole/kg	368 mmole/kg	368 mmole/kg	365 mmole/kg	691 mmole/kg
고체 PU 의 케토 당량	2717 g/eq	2717 g/eq	2717 g/eq	2740 g/eq	1447 g/eq
고체 PU 의 OH-함량	490 mmole/kg	490 mmole/kg	490 mmole/kg	0 mmole/kg	0 mmole/kg
고체 PU 의 OH 당량	2041 g/eq	2041 g/eq	2041 g/eq	-	-
고체 PU 의 OH-값	27.5 mg KOH/g	27.5 mg KOH/g	27.5 mg KOH/g	0 mg KOH/g	0 mg KOH/g
고체 PU 의 산-함량	490 mmole/kg	490 mmole/kg	490 mmole/kg	487 mmole/kg	404 mmole/kg
고체 PU 의 산 당량	2041 g/eq	2041 g/eq	2041 g/eq	2053 g/eq	2475 g/eq

[0237]

[0238] 비교예 10 내지 12.

[0239] 표 3 에서 하기를 제외하고는 실시예 4 프로세스에 따라 제조된 비교예 10 내지 12 의 수성 분산물의 조성이 열거되어 있다:

[0240] - 비교예 10 에서, 히드록실 작용성 폴리우레탄 예비중합체에 실시예 2 의 케토-작용성 빌딩 블록 **A2** 을 첨가하고, 그 후 폴리이소시아네이트 I 를 두번째로 첨가하는 한편, 히드록실 작용성 폴리우레탄 예비중합체에 폴리이소시아네이트 I 를 두번째로 첨가하여 얻어진 이소시아네이트 종결된 폴리우레탄 **A1** 에 일차 알칸올아민 **A22** 을 첨가한다; 최종 폴리우레탄은 펜던트 카르보닐 기를 포함하는 히드록실 종결된 폴리우레탄이다;

[0241] - 비교예 11 에서, 케토-작용성 빌딩 블록 **A2** 을 첨가하지 않는다; 이소시아네이트 종결된 폴리우레탄 **A1** 에 일차 알칸올아민 **A22** 만을 첨가한다; 최종 폴리우레탄은 카르보닐 기를 포함하지 않는 히드록실 종결된 폴리우레

탄이다;

[0242] - 비교예 12 에서, 케토-작용성 빌딩 블록 **A2** 을 첨가하지 않는다; 이소시아네이트 종결된 폴리우레탄 **A1** 에 일차 알킬아민 **A22** 만을 첨가한다; 최종 폴리우레탄은 카르보닐 기를 포함하지 않는 알킬 기 종결된 폴리우레탄이다.

[0243] 표 3

성분	비교예 10	비교예 11	비교예 12
폴리에스테르 예비중합체 (**ICP**)	235.0 g	275.21 g	275.21 g
네오펜틸 글리콜 (**ICM**)	0.15 g (0.0014 mole)	0.15 g (0.0014 mole)	0.15 g (0.0014 mole)
디메틸올 프로피온산 (**ICMA**)	31.44 g (0.2344 mole)	31.44 g (0.2344 mole)	31.44 g (0.2344 mole)
톨루엔 디이소시아네이트 (**I**)	22.29 g (0.1280 mole)	26.10 g (0.1499 mole)	26.10 g (0.1499 mole)
실시예 2 (**A2**)	40.49 g (0.1752 mole 케토; 0.1776 mole 아민; 0.1776 mole 히드록실)	---	---
메타-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (**I**)	142.43 g (0,5830 mole)	101.31 g (0,4147 mole)	101.31 g (0,4147 mole)
에탄올아민 (**A22**)	14.32 g (0,2344 mol 아민; 0,2344 mole 히드록실)	14.32 g (0,2344 mole 아민; 0,2344 mole 히드록실)	---
n-부틸아민 (**A22**)	---	---	17.13 g (0.2344 mol 아민)
탈이온수	9.92 g	9.92 g	9.92 g
디메틸 에탄올아민 (**N**)	18.21 g (0.2043 mole)	18.21 g (0.2043 mole)	18.21 g (0.2043 mole)
탈이온수	100 g	100 g	100 g
탈이온수	550 g	500 g	500 g
아디프산 디하이드라지드 (**B**)	15.31 g (0.0879 mole)	---	---
탈이온수	74.08 g	44.67 g	48.78 g

[0244]

[0245] 표 3 (계속).

시험 파라미터			
고체 함량 [중량%)]	39.7	40.0	40.0
pH (10% 수성 용액)	7.5	7.3	7.8
입자 크기 평균 [nm]	28	30	357
역학 점도 (100 1/s; 23°C) [mPa.s]	5352	70	105
GPC 에 의한 분자량			
Mw [g/mol];	7,625	9,051	10,570
계산된 값			
고체 PU 의 케토-함량	360 mmole/kg	0 mmole/kg	0 mmole/kg
고체 PU 의 케토 당량	2778 g/eq	-	-
고체 PU 의 OH-함량	482 mmole/kg	523 mmole/kg	0 mmole/kg
고체 PU 의 OH 당량	2075 g/eq	1912 g/eq	-
고체 PU 의 OH-값	27.0 mg KOH/g	29.3 mg KOH/g	0 mg KOH/g
고체 PU 의 산-함량	482 mmole/kg	523 mmole/kg	519 mmole/kg
고체 PU 의 산 당량	2075 g/eq	1912 g/eq	1926 g/eq
고체 PU 의 산-값	27.0 mg KOH/g	29.3 mg KOH/g	29.1 mg KOH/g

[0246]

[0247] **코팅 포뮬레이션, 코팅 적용, 시험 결과**

[0248] 자동차 내장재 및 가정용품과 같은 다수의 응용물에서 사용되는 ABS/PC 플라스틱 패널 (BAYBLEND® T65XF, Covestro AG) 을 사용하여 적용 시험을 수행했다. 하기 포뮬레이션을 제조했다:

[0249] 실시예 13: 베이스코트 포뮬레이션의 제조

[0250] 표 4 의 레서피에 따라, 실시예 4, 8 및 9 및 비교예 10, 11 및 12 의 수성 폴리우레탄 분산물로부터 베이스코트 코팅 포뮬레이션을 제조했다.

[0251] 표 4.

단계	Nr	성분 (구성요소)	양 (부)
Q		실시예 4, 8, 9, 비교예 10, 비교예 11 및 비교예 12 의 PUD 결합제	32,8
	1	디메틸에탄올아민 (DMEA) / 10% 물	1,2
		탈염수	8,8
	2	아크릴산 증점제 (RHEOVIS® AS 1130)	7,1
		실리케이트 증점제 (LAPONITE® RD)	11,5
		탈염수	8,0
	3	금속성 안료 (STAPA® IL HYDROLAN® S 2100)	3,8
		안료 습윤화 첨가제 (ADDITOL® XL 250)	0,2
		부틸글리콜	5,6
	4	왁스 첨가제 (ULTRALUBE® E500V)	6,2
	5	i-부탄올	1,6
	6	디메틸에탄올아민 (DMEA) / 10% 물	1,0
		탈염수	12,2
		합계	**100,0**

[0252]

[0253] 디메틸 에탄올아민 용액 (탈이온수 중 10% 강도 용액) 및 탈이온수 (Part Q1) 를 실시예 4, 8, 9 및 비교예 10, 11, 12 의 수성 폴리우레탄 분산물에 첨가하고, 기계적 교반기로 900 min^{-1} 에서 균질화시켰다. 15 분 교반 후에 탈이온수 중 아크릴산 공중합체 증점제 (RHEOVIS®AS 1130, BASF AG) 의 10% 강도 용액, 실리케이트 증점제 (LAPONITE® RD, BYK AG) 의 3% 강도 용액 및 추가로 탈이온수 (Part Q2) 를 첨가하고, 또다른 10 분 동안 900 min^{-1} 에서 균질화시켰다. 별개의 단계에서 알루미늄 플레이크 (실리카 캡슐화된 알루미늄 플레이크, HYDROLAN® S-2100, Eckart GmbH) 를 충전하고, 음이온성 습윤화제 (ADDITOL XL® 250, Allnex GmbH) 및 부틸글리콜을 첨가하고, 기계적 교반기로 600 min^{-1} 에서 30 분 동안 균질화시켜 알루미늄 플레이크 슬러리 (Part Q3) 를 제조했다. 균질화시킨 Part Q3 을 그 후 900 min^{-1} 에서 교반하면서 예비배합된 Part Q1 및 Q2 에 첨가하고 또다른 20 분 동안 균질화시켰다.

[0254] 이 방식으로 제조된 베이스코트를 12 시간 동안 주위 온도 (23℃) 에서 방치했다. 그 후 Part Q4 (왁스 첨가제) 및 Q5 를 첨가하고, 900 min^{-1} 에서 또다른 5 분 동안 균질화시켰다. 마지막으로 포뮬레이션을 Part Q6 로 완료하고, 700 min^{-1} 에서 또다른 5 분 동안 균질화시켰다.

[0255] 실시예 14: 클리어코트 포뮬레이션의 제조

[0256] 2 팩 클리어코트 조성물을 표 5 의 레서피에 따라 제조했다.

[0257] 표 5.

단계	성분 (구성요소)	양 (part)
X	MACRYNAL® SM 510N/65BACX (allnex)	52,0
	부틸아세테이트 : 솔벤트 나프타 : 자일렌 = 60 : 15 : 25	8,4
	Flow/ 레벨링 첨가제 (ADDITOL® VXL 4930N, allnex)	0,1
Y	HDI 삼량체 이소시아네이트 (DESMODUR® N3390, Covestro AG)	19,1
	부틸아세테이트	5,5
Z	부틸아세테이트 : 솔벤트 나프타 : 자일렌=60:15:25	14,9
	합계	**100,0**

[0258]

[0259] Part X 의 성분을 15 분 동안 700 min^{-1} 에서 혼합했다. 적용하기 전에, 부틸아세테이트에 희석된 HDI 삼량체 이소시아네이트 가교제 (DESMODUR® N3390, Coverstro AG) 의 예비배합물 (Part Y) 을 혼합된 Part X 에 첨

가했다. 마지막으로 Part Z 중 예비혼합된 용매 조성물로 분무 적용을 21 초 (DIN 4 컵, 23 ℃ 에서, DIN EN ISO 2431) 로 조정했다.

[0260] 실시예 15: 시험 패널의 제조

[0261] 실시예 13 의 베이스코트 및 실시예 14 의 클리어코트를 포함하는 ABS/PC 플라스틱 패널이 표 6 에 나타나 있다.

[0262] 코팅 포뮬레이션을 공압 분무 건 (SATA RP 3000/ 4000/ 5000) 으로 약 1.5 - 2.0 bar 기압으로 적용했다. 먼저, 베이스코트 포뮬레이션을 약 17 +/- 2 μm 건조 필름 두께로 적용했다. 적용 후에 10 분의 플래시 오프 시간에 뒤이어 10 분/ 60 ℃ 에서 베이킹 단계를 적용된 베이스코트 포뮬레이션에 수행했다. 베이킹 단계 직후에 클리어코트 포뮬레이션을 약 40-45 μm 건조 필름 두께로 적용했다. 10 분 플래시 오프 시간 후에 모든 패널을 오븐에서 30 분 동안 80 ℃ 에서 경화시키고, 뒤이어 경화후 단계를 12 시간 동안 70 ℃ 에서 수행했다.

[0263] 표 6.

패널	베이스코트	클리어코트
1	실시예 4 에 기초한 실시예 13	실시예 14
2	실시예 8 에 기초한 실시예 13	실시예 14
3	실시예 9 에 기초한 실시예 13	실시예 14
4	비교예 10 에 기초한 실시예 13	실시예 14
5	비교예 11 에 기초한 실시예 13	실시예 14
6	비교예 12 에 기초한 실시예 13	실시예 14

[0264]

[0265] 실시예 16: 습도 저항성 시험.

[0266] 패널 1 내지 6 을 습도 체임버에서 72 시간 동안 90 +/- 2 ℃ 및 상대 습도 96% 초과에서 수행되는 Volkswagen 표준 TL 226 에 따른 습도 저항성 시험 (*가수분해 에이징*) 에 노출시켰다. 코트간 부착성을 평가하기 전에, 시험 패널을 시험 후에 4 시간 동안 실온에서 컨디셔닝했다. 크로스 컷 시험 (DIN EN ISO 2409) 을 테이프 떼어냄 (tape pull-off) 으로 수행하여 베이스코트와 클리어코트 사이의 코트간 부착성을 평가했으며, 0 = *완전한 부착* 및 5 = 완전한 박리이다. 시험 결과가 표 7 에 나타나 있다.

[0267] 표 7.

패널	BC – CC	
	전	후
1	1	0
2	3	3
3	3	2
4	5	5
5	5	5
6	5	5

[0268]

[0269] 표 7 에 나타난 바와 같이, 다층 (베이스코트 - 클리어코트) 시스템에서 베이스코트 층으로서 본 발명에 따른 신규한 수성 폴리우레탄 분산물을 사용한 경우에 뜨거운 물 저항성 시험 후에 예상 외로 유의하게 개선된 코트간 부착성이 초래되었다.