

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 75/02 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0052176

(43) 공개일자

2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0095425

(22) 출원일자 2005년10월11일

(30) 우선권주장 10 2004 049 591.2 2004년10월12일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 데-51368 레버쿠젠(72) 발명자 폴, 토르스텐
독일 51377 레버쿠젠 암 텔렌호프 6
클리프페르트, 우베
독일 51399 부르샤이트 그리스베르거 스트라쎄 92
뮌츠마이, 토마스
독일 41539 도르마겐 로베르트-코흐-스트라쎄 21
코보르, 프란크
중국 201702 상하이 후 칭 평 루 168(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 부드러운 촉감 효과를 갖는 수성 발포체 코팅

요약

본 발명은 부드러운 촉감성을 갖는 수성 제제, 이러한 제제를 기계적으로 발포시킴으로써 얻을 수 있는 발포체, 및 이러한 발포체 기재의 부드러운 촉감의 코팅을 제공한다. 상기 제제는 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물, 히드록시 관능성 수성 또는 수-회석성 결합제, 친수성으로 개질된 것일 수 있는 폴리이소시아네이트 및 발포체 안정화제를 포함한다.

색인어

부드러운 촉감, 수성 발포체 코팅, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리이소시아네이트

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적**

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<기술 분야>

본 발명은 부드러운 촉감성을 갖는 신규한 수성 제제, 이러한 제제를 기계적으로 발포시킴으로써 얻을 수 있는 발포체 및 이러한 발포체 기재의 부드러운 촉감의 코팅에 관한 것이다.

<배경 기술>

자동차의 경량화를 달성하고자 하는 노력은 내장에서 그치지 않고 플라스틱의 보급의 증가와 더불어 수년간 끊임없이 이어져 왔다. 외부 영향, 예를 들면 일광 및 화학적, 열적 및 기계적 스트레스로부터 플라스틱을 보호하고, 특정 색상 및 색상 효과를 얻고, 플라스틱의 표면 상의 결함을 차폐시키거나 또는 이에 기분 좋은 촉감(감촉)을 제공하기 위해, 통상 미관상 요건 및 기술적 요건은 자동차의 플라스틱 부품을 도색할 것을 요구한다. 자동차 내장의 플라스틱 부품의 감촉성을 개선하기 위해, 최근 소위 부드러운 촉감 도료의 사용이 증가되었음을 알 수 있다. 본 발명의 목적을 위한 "부드러운 촉감" 효과는 도색된 표면부에서의 특정 촉각에 의한 감각(감촉)을 지칭한다. 이러한 감촉은 벨벳 유사, 부드러운, 고무 유사 또는 따뜻한 느낌과 같은 용어들을 사용하여 묘사될 수 있는 반면, 예를 들면 도색되지 않거나 또는 통상적인 클리어코트 또는 탑코트로 도색된 ABS, 마크론(Makrolon)[®](폴리카르보네이트, 바이엘 아게(Bayer AG)) 또는 플렉시유리와 같은 플라스틱 판 또는 도색된 자동차 본체의 표면은 촉감이 차갑고 평활하다. DE-A 44 06 159에 예로써 개시된 바와 같이, 외부 환경으로의 용매 방출을 방지하는 추세와 조화되어, 폴리우레탄 화학에 기초한 부드러운 촉감의 수성 도료가 최근 수년간 정립되어 왔다. 이러한 도료들은 우수한 부드러운 촉감 효과 뿐만 아니라, 우수한 저항성을 갖는 코팅을 생성하고 플라스틱 기판에 대한 보호 효과도 제공한다.

자동차 내장의 안락함에 대한 요구가 점점 더 고조되어, 비교해 보건대, 박막 코팅 단독으로는 매번 원하는 부드러운 촉감 효과를 달성할 수 없다. 예를 들어, DE-A 100 37 157에 기재된 바와 같이, 실질적으로 더 우수한 안락함이, 예를 들면 젤 코팅에 의해 제공된다. 그러나, 이러한 코팅의 생산은 복잡하고, 그들의 다층 구조로 인해 비용이 고가이다.

DE-A 22 64 853 및 DE-A 42 30 997은 어떻게 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물로부터 출발하여, 포말화된 발포체의 제조 및 기판의 코팅으로 미세 다공성 평활한 코팅을 형성함으로써 평활한 코팅이 얻어질 수 있는지 개시하고 있다. 그러나, 이러한 시스템의 단점은 이로써 얻을 수 있는 발포체 코팅이 통상의 용매에 대해 충분히 안정하지 못하다는 것이다.

DE-A 22 64 853 및 DE-A 42 30 997의 교시에 따라, 용매 및 화학물질에 대한 저항성은 소위 가교결합제의 첨가에 의해 향상될 수 있으나, 폴리우레탄-폴리우레아 중의 반응기의 결여로 인해 이러한 가교결합은 저항성을 제한적으로 개선시킬 뿐이며, 예를 들면 자동차 내장에서 탑코트/피니쉬(finish) 없이 작용하기에는 충분치 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

놀랍게도 본 발명에 이르러 기계적 발포(포말화된 발포체)에 의해 얻을 수 있는 특정 수성 제제가 비발포된 코팅에 비해, 심지어 추가의 탑코트/피니쉬 없이도 한편으로는 뛰어난 감촉(부드러운 촉감 효과)을 생성하고, 다른 한편으로는 우수한 굵힘 저항성 및 용매 저항성으로 두드러진 발포된 코팅의 제조에 적합하다는 것이 밝혀졌다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은

- A) 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물,
- B) 히드록시 관능성 수성 또는 수-희석성 결합제,
- C) 친수성으로 개질된 것일 수 있는 폴리이소시아네이트, 및
- D) 발포체 안정화제

를 포함하는, 부드러운 촉감성을 갖는 수성 제제를 제공한다.

또한, 부드러운 촉감의 발포체 및 이를 기재로 한 코팅의 제조 방법이 제공된다.

<바람직한 실시양태의 구체적인 설명>

예에 사용되거나 또는 달리 특별히 한정하지 않으면, 본 명세서에 사용된 모든 수들은 "약"이 특별히 명시되지 않더라도 이 단어가 앞에 놓인 것으로 해석될 수 있다. 또한, 본 명세서에 언급된 임의의 수치 범위는 그 안에 포함된 모든 하위 범위들을 포함하는 것으로 의도된다.

성분 A)로 적합한 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물은 예를 들면, 문헌[D. Dieterich in Houben-Weyl - Methoden der Organischen Chemie Volume E20: Polyurethane, pp. 1662-1666, pp. 1667-1670, 1672-1680] 및 DE-A 15 95 636, DE-A 25 61 506, DE-A 41 33 572 또는 WO-A 02/090413에 기재되어 있다.

성분 A)는,

- a1) 2 개 이상의 유리 히드록실기를 함유하고 이소시아네이트기와 반응할 수 있는, 300 이상, 바람직하게는 500 내지 8000, 더욱 바람직하게는 800 내지 5000의 분자량을 갖는 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈 및 폴리에테르 폴리올,
- a2) 분자량 범위 62 내지 299의 디올,
- a3) 산화에틸렌 및 산화프로필렌의 공중합체 기재의 비이온성 친수화제(hydrophilicizer),
- a4) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트,
- a5) 지방족 및(또는) 지환족 일차 및(또는) 이차 폴리아민,
- a6) 이소시아네이트 반응성, 이온성 또는 잠재 이온성 친수화 화합물

의 군으로부터 선택된 단위를 포함한다.

특히, 적합한 폴리올 성분 a1)은 예를 들면, 통상적으로 지방족, 고리지방족 및 방향족 디- 또는 폴리카르복실산 및(또는) 그들의 무수물로부터 제조될 수 있는, 저 분자화도를 갖는 직쇄 폴리에스테르 디올 또는 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 바람직한 단위로는 예를 들면, 아디프산, 테칸디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 산 무수물, 예를 들면 o-프탈산 무수물 또는 그의 혼합물, 및 다가 알코올, 예를 들면 에탄디올, 디-, 트리-, 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리-, 테트라프로필렌 글리콜, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-디메틸올시클로헥산 또는 그들의 혼합물이 있으며, 고급 관능가의 폴리올, 예를 들면 트리메틸올프로판 또는 글리세롤을 사용하거나 또는 사용하지 않는다. 본래, 폴리에스테르 폴리올 a1)의 제조에 적합한 다가 알코올은 고리지방족 및(또는) 방향족 디- 및 폴리히드록실 화합물도 포함한다. 폴리에스테르 a1)의 제조시 유리 폴리카르복실산 대신에 저급 알코올 또는 그들의 혼합물의 대응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 대응하는 폴리카르복실산 에스테르를 사용하는 것도 가능하다.

또한, 적합한 폴리올 성분은 바람직하게는, 락톤 또는 락톤 혼합물, 예를 들면 부티로락톤, ε-카프로락톤 및(또는) 메틸-ε-카프로락톤을 적합한 이관능성 및(또는) 고급 다관능성 출발제 분자, 예를 들면 저 분자량 다가 알코올과 첨가 반응시킴으로써 얻어지는 락톤의 단일중합체 또는 공중합체를 포함한다. 헥산-1,6-디올, ε-카프로락톤과 디페닐 및(또는) 디알킬 카르보네이트의 공중합체가 바람직하다.

또한, 히드록실 함유 폴리카르보네이트도 폴리올 성분 a1)로서 적합하며, 그 예로는 디올, 예를 들면 1,4-부탄디올 및(또는) 1,6-헥산디올을 디아릴 카르보네이트, 예를 들면 디페닐 카르보네이트, 디알킬 카르보네이트, 예를 들면 디메틸 카르보네이트, 또는 포스젠과 반응시킴으로써 제조될 수 있는 것들이 있고, 800 내지 5000의 분자량을 갖는다.

나아가, 적합한 폴리올 성분 a1)로는 폴리에테르 폴리올, 예를 들면 폴리테트라메틸렌 글리콜, 예를 들면 바람직하게는 폴리카르보네이트 폴리올과 함께 사용되는 것들이 있다.

임의적으로, 비록 바람직한 것은 아니지만 분자량 범위 62 내지 299의 디올을 단위로 사용하는 것도 가능하다. 합성 성분 a2)로서 1,2-에탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 2,2-디메틸프로판-1,3-디올이 바람직하다. 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올이 특히 바람직하다.

임의적으로, 성분 A)가 비이온성 친수화되는 것이 가능하다. 이러한 목적으로, 합성 성분 a3)으로서, 50 % 초과, 특히 바람직하게는 55 % 내지 89 %의 산화에틸렌 질량 분획을 갖는 산화에틸렌과 산화프로필렌의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

일관능성 친수성 합성 성분은 DE-A 23 14 512 또는 DE-A 23 14 513 또는 US-B 3 905 929 또는 US-B 3 920 598에 기재된 것과 유사한 방법으로 예를 들면, 산화에틸렌 및 임의적으로 추가의 산화알킬렌, 예를 들면 산화프로필렌을 사용하여 일관능성 출발제, 예를 들면 n-부탄올 또는 N-메틸부틸아민을 알콕실화함으로써 제조된다.

특히 바람직한 실시양태에서, 합성 성분 a3)으로서 400 달톤 이상, 바람직하게는 500 달톤 이상, 더욱 바람직하게는 1200 내지 4500 달톤의 분자량을 갖는 화합물이 사용된다.

성분 A)로서 바람직한 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물에 적합한 합성 성분 a4)는 분자 당 2 개 이상의 유리 이소시아네이트기를 갖는 임의의 원하는 유기 화합물, 예를 들면 디이소시아네이트 $X(NCO)_2$ (여기서, X는 4 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 이가 지방족 탄화수소 라디칼, 6 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 이가 고리지방족 탄화수소 라디칼, 6 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 이가 방향족 탄화수소 라디칼 또는 7 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 이가 방향지방족 탄화수소 라디칼임)를 포함한다. 디이소시아네이트 성분으로 사용될 수 있는 화합물의 추가에는 예를 들면, 문헌[W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pp. 75-136]에 기재되어 있다.

바람직하게 사용되는 디이소시아네이트의 예로는 1,6-디이소시아나토헥산 (HDI), 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실메탄, 1-이소시아나토-1-메틸-4(3)이소시아나토메틸시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(2-이소시아나토프로프-2-일)벤젠(TMXDI) 또는 이러한 디이소시아네이트의 임의의 원하는 혼합물이 있다.

또한, 폴리우레탄 화학 분야에 그 자체로 공지된 고급 관능가의 폴리이소시아네이트, 또는 예를 들면, 카르보디이미드기, 알로파네이트기, 이소시아누레이트기, 우레탄기 및(또는) 뷔렛기를 함유하는 그 자체로 공지된 개질된 폴리이소시아네이트를 부분적으로 (부가적으로) 사용하는 것도 가능하다는 점이 이해될 것이다.

바람직한 합성 성분 a5)의 예는 1,2-에탄디아민, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산 (이소포론디아민), 피페라진 또는 디에틸렌트리아민, 및 히드라진 또는 히드라진 수화물을 포함한다.

고형물을 기준으로, 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물 A)는 100 g의 폴리우레탄-폴리우레아 수지 당 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 2 내지 13.5 mmol의 음이온성 기 함량을 갖는다. 이러한 종류의 이온성기는 하나 이상의, 바람직하게는 2 개의 이소시아네이트 반응성 기, 예를 들면 알코올 또는 아민 관능기 이외에 음이온성 또는 잠재 음이온성 기를 함유하는, 합성 성분 a6)의 부가적 사용을 통해 통상적으로 성공적으로 혼입된다. 적합한 합성 성분 a6)의 예로는 디히드록시알칸카르복실산, 예를 들면 디메틸올프로판산 또는 디메틸올부티르산, 및 예를 들면 분자 당 0.5 내지 2 mol의 술폰산기 또는 술포네이트기, 예를 들면 폴리에테르술포네이트를 부가적으로 함유하는 디올이 있다.

또한, 바람직한 화합물 a6)으로는 예를 들면, 알칼리 금속 술포네이트기를 함유하는 디아민 또는 폴리아민이 있으며, N-(2-아미노에틸)-2-아미노에탄술폰산의 알칼리 금속염이 특히 바람직하다. 나트륨염이 바람직하다.

합성 성분 a6)이 유리 산의 형태로 사용되 경우, 이러한 산은 중합체 용융물을 물로 옮기기 전에 적합한 중화제를 첨가함으로써 그들의 이온 형태로 전환시켜야 한다. 적합한 중화제의 예는 3차 아민 또는 무기 염기를 포함하며, 반대이온은 나트륨 이온이다.

20 중량% 내지 94.5 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 50 중량% 내지 76.5 중량%의 성분 a1), 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0 내지 15 중량%의 성분 a2), 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 6 중량%의 성분 a3), 4.5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 7.5 중량% 내지 20 중량%의 성분 a4), 0.5 중량% 내지 13 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%의 성분 a5), 및 0.5 중량% 내지 8 중량%, 바람직하게는 1.5 중량% 내지 5.5 중량%의 성분 a6)을 사용하는 것이 통상적이며, 단상기 성분들의 합은 100 중량%이다.

바람직하게는, 합성 성분 A)로서 적합한 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물은 아세톤 공정에 의해 제조된다(문헌[D. Dieterich in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Volume E20, pp. 1670-81 (1987)] 참조).

아세톤 공정에서, 수성 분산물 A) 중의 기재를 형성하는 폴리우레탄-폴리우레아 수지의 합성은 다단계 조작으로 이루어진다.

제 1 단계에서, 이소시아네이트기를 함유하는 예비중합체가 합성 성분 a1) 내지 성분 a4) 및 임의로는 성분 a6)으로부터 합성된다. 개개의 성분들의 양은 예를 들면, 1.1 내지 3.5, 바람직하게는 1.3 내지 2의 이소시아네이트 지수가 되도록 사용된다. 상기 예비중합체의 이소시아네이트 함량은 1.5 % 내지 7.5 %, 바람직하게는 2 % 내지 4.5 %, 더욱 바람직하게는 2.5 % 내지 3.5 %이다. 나아가, 합성 성분 a1) 내지 성분 a4) 및 임의로는 성분 a6)의 양을 결정할 때, 산술적 수평균 관능가가 1.80 내지 3.50, 바람직하게는 1.95 내지 2.25가 되도록 보장되어야 한다.

제 2 단계에서, 단계 1에서 제조된 예비중합체를 이소시아네이트 반응성 기를 함유하지 않는 적어도 부분적으로 수흔화성인 유기 용매에 용해시킨다. 바람직한 용매는 아세톤이다. 용매의 양은 예를 들면, 20 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 35 중량% 내지 45 중량%의 고형물 함량이 되도록 사용되어야 한다.

제 3 단계에서, 합성 성분 a6)이 아미노 관능성 화합물인 한, 이소시아네이트 함유 예비중합체 용액을 아미노 관능성 합성 성분 a5) 및 성분 a6)의 혼합물과 반응시켜 사슬 연장으로 고 분자량 폴리우레탄-폴리우레아 수지를 형성한다. 상기 합성 성분의 양은 용해된 예비중합체의 이소시아네이트기의 각각의 몰에 대해 합성 성분 a5) 및 성분 a6)의 일차 및(또는) 이차 아미노기가 0.3 내지 0.93 mol, 바람직하게는 0.5 내지 0.85 mol이 되도록 한다. 생성되는 폴리우레탄-폴리우레아 수지의 산술적 수평균 이소시아네이트 관능가는 1.55 내지 3.10, 바람직하게는 1.90 내지 2.35의 양이다. 산술적 수평균 분자량(M_n)은 4500 내지 250000, 바람직하게는 10000 내지 80000 달톤의 양이다.

제 4 단계에서, 용액에 물을 첨가함으로써 고 분자량 폴리우레탄-폴리우레아 수지는 미세한 분산물의 형태로 침전된다.

임의적으로, 혼입된 유리 산기는 제 3 단계와 제 4 단계 사이에서 중화된다.

제 5 단계에서, 유기 용매의 일부 또는 전부를 임의적으로, 감압 하에서 증류시킨다. 단계 4에서의 물의 양은 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물이 30 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 65 중량%의 고형물을 갖도록 결정한다.

적합한 성분 B)는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리우레아-폴리우레탄, 폴리아크릴레이트 수지 및(또는) 임의의 원하는 상기 유형들의 조합물, 예를 들면 폴리우레탄-폴리아크릴레이트 또는 폴리에스테르-폴리아크릴레이트 그래프트 중합체의 부류로부터의 임의의 원하는 히드록시 관능성, 수성 또는 수-희석성, 이오노머성 (ionomeric) 결합체를 포함한다. 바람직한 성분 B)로는 히드록시 관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지의 수성 또는 수-희석성 제제가 있다(예를 들면, DE-A 44 06 159 또는 DE-A 41 37 429). 성분 B)에 대해 하기 사용된 용어 "폴리에스테르-폴리우레탄"은 본 발명의 목적을 위해, 합성 성분 b1)로 특정된 폴리히드록실 화합물, 특히 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올 및 폴리카르보네이트 폴리올, 및 상기 폴리히드록실 화합물의 혼합물 중 하나 이상을 연질 부분 (soft segment)으로서 함유하는 모든 폴리우레탄을 포함한다.

매우 적합한 성분 B)는,

b1) 400 내지 6000의 수평균 분자량 M_n 을 갖는 하나 이상의 히드록시 관능성 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리카프로락톤 폴리올 또는 그들의 혼합물,

b2) 임의적으로, 62 내지 400의 분자량 M_n 을 가지며, 2 개 이상의 히드록실 및(또는) 아미노기를 함유하는 저 분자량 화합물,

b3) 이소시아네이트기에 대해 반응성을 갖는 2 개 이상의 기 및 음이온을 형성할 수 있는 하나 이상의 기를 함유하는 하나 이상의 화합물, 및

b4) 폴리이소시아네이트

의 합성 성분들로부터 제조된 히드록시 관능성 이오노머성 결합제의 수성 또는 수-희석성 제제이다.

성분 B)로서 바람직한 히드록시 관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지의 수성 또는 수-희석성 제제는 선행 기술에 공지된 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들은 친수성 기로서 이들의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있는 카르복실산기 및(또는) 술폰산기, 바람직하게는 카르복실산기를 함유한다.

바람직하게는, 합성 성분 b1)로 사용될 수 있는 폴리에스테르 폴리올은 600 내지 3000의 분자량 M_n 을 갖는다. 그들의 히드록실기는 22 내지 400, 바람직하게는 50 내지 200, 더욱 바람직하게는 80 내지 160 mg KOH/g이다. 이들은 1.5 내지 6, 바람직하게는 1.8 내지 3, 더욱 바람직하게는 2의 히드록실 관능가를 갖는다.

매우 적합한 예로는 디- 및 임의로는 폴리-(트리-, 테트라-)-올 및 디- 및 임의로는 폴리-(트리-, 테트라-)-카르복실산 또는 히드록시 카르복실산 또는 락톤으로 된 공지된 중축합물이 있다. 유리 폴리카르복실산 대신에, 폴리에스테르의 제조시 저급 알코올의 대응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 대응하는 폴리카르복실산 에스테르를 사용하는 것도 가능하다. 적합한 디올의 예로는 예를 들면, 에탄디올, 디-, 트리-, 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리-, 테트라프로필렌 글리콜, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-디메틸올시클로헥산 또는 그들의 혼합물이 있으며, 임의적으로, 고급 관능가의 폴리올, 예를 들면 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨이 부가적으로 사용된다.

적합한 디카르복실산의 예는, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 글루타르산, 말레산 또는 푸마르산을 포함한다. 이러한 산들의 무수물은 존재하는 경우 마찬가지로 적합하다. 따라서, 본 발명의 목적을 위해, 상기 무수물을 용어 "산"에 포함된다. 또한, 부분적으로 모노카르복실산, 예를 들면 벤조산 및 헥산카르복실산을 사용하는 것도 가능하며, 단 폴리올의 평균 관능가는 2를 초과한다. 포화 지방족 또는 방향족 산, 예를 들면 아디프산 또는 이소프탈산이 바람직하다. 폴리카르복실산은 비교적 소량으로 임의적으로 부가적으로 사용되기 때문에, 본 명세서에서는 트리멜리트산으로 언급될 수 있다.

말단 히드록실을 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제제 중 반응 참여물로서 사용될 수 있는 히드록시 카르복실산으로는 예를 들면, 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등이 있다. 락톤으로서 ϵ -카프로락톤 또는 γ -부티로락톤이 적합하다.

또한, 합성 성분 b1)의 화합물은 이소시아네이트 반응성 기로서 적어도 부분적으로 일차 또는 이차 아미노기를 함유할 수 있다.

적합한 합성 성분 b1)은 예를 들면, 탄산 유도체, 예를 들면 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 및 포스젠을 폴리올, 바람직하게는 디올과 반응시킴으로써 얻을 수 있는, 600 내지 3000의 바람직한 분자량 M_n 을 갖는 히드록실 함유 폴리카르보네이트를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 이러한 적합한 디올은 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 비스페놀 A 또는 락톤-개질된 디올을 포함한다. 바람직하게는, 디올 성분은 40 % 내지 100 중량%의 1,6-헥산디올 또는 1,4-부탄디올, 더욱 바람직하게는 1,6-헥산디올 및(또는) 1,6-헥산디올 유도체, 바람직하게는 말단 히드록실기 외에 에테르기 또는 에스테르기를 함유하며, 그 예로는 1 mol의 1,6-헥산디올과 1 mol 이상, 바람직하게는 1 내지 2 mol의 카프로락톤을 반응시킴으로써 또는 헥산디올 자체를 에테르화시켜 디- 또는 트리헥실렌 글리콜을 제공함으로써 얻어지는 생성물이 있다. 히드록실 폴리카르보네이트는 실질적으로 선형이어야 한다. 그러나, 다관능성 성분, 특히 저 분자량 폴리올 혼입의 결과로, 이들은 임의적으로 약간 분지화될 수 있다. 이 목적에 적합한 화합물의 예는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 헥산-1,2,6-트리올, 부탄-1,2,4-트리올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 소르비톨, 메틸 글리코시드 또는 1,3,4,6-디안히드로헥시톨을 포함한다.

바람직하게는, 합성 성분 b2)는 62 내지 200의 분자량을 갖는다. 이는 지방족기, 지환족기 또는 방향족기를 함유할 수 있다. 그 예로, 문자 당 약 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 저분자량의 폴리올, 예를 들면 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), 수소화된 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판) 및 그들의 혼합물, 및 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨이 여기에 언급될 수 있다. 또한, 에스테르 디올, 예를 들면 δ -히드록시부틸- ϵ -히드록시카프로산 에스테르, ω -히드록시헥실- γ -히드록시부티르산 에스테르, 아디프산 β -히드록시에틸 에스테르 또는 테레프탈산 비스(β -히드록시에틸) 에스테르도 사용할 수 있다. 유사하게, 디아민 또는 폴리아민 및 히드라지드도 b2)로서 사용될 수 있으며, 그 예로는 에틸렌 디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 1,3- 및 1,4-크실렌디아민, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실렌디아민 및 4,4-디아미노디시클로헥실메탄, 디메틸에틸렌디아민, 히드라진 또는 아디프산 디히드라지드가 있다.

합성 성분 b3)로 적합한 화합물은 a6) 하에 이미 언급한 화합물 외에도, 모노히드록시 카르복실산, 예를 들면 히드록실-피발산을 포함한다. 바람직한 이온성 또는 잠재 이온성 화합물 b4)는 카르복실기 및(또는) 카르복실레이트기를 갖는 것들이다. 특히 바람직한 이온성 또는 잠재 이온성 화합물 b4)는 디히드록시 카르복실산, 특히 2,2-디메틸올아세트산, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올펜탄산 또는 디히드록시숙신산이다.

또한, 합성 성분 b1) 내지 합성 성분 b3) 하의 화합물은 예를 들면, 장쇄 지방족 카르복실산 또는 지방 알코올로부터 유래할 수 있는 C=C 이중 결합을 함유할 수 있다. 또한, 올레핀계 이중 결합과의 관능화도 예를 들면, 아크릴산 또는 메타크릴산 및 그들 각각의 에스테르의 알릴계 기의 혼입을 통해 가능하다.

합성 성분 b4)로서 적합한 폴리이소시아네이트로서 a4) 하에 이미 언급한 화합물이 적합하다. 바람직하게는, 관련 화합물로는 지방족 및(또는) 고리지방족으로 부착된 이소시아네이트기만을 함유하는, 앞서 언급한 유형의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이 있다. 특히 바람직한 출발 성분 b4)는 HDI, IPDI 및(또는) 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실메탄 기재의 폴리이소시아네이트 및(또는) 폴리이소시아네이트 혼합물이다.

수-희석성 폴리에스테르-폴리우레탄 B)는 원칙적으로 공지된 방법에 의해 제조된다. 이들은 예를 들면, 문헌[EP-A 0 355 682, p. 4, 11. 39-45]에 기재된 바와 같이, 예를 들면 먼저 b4) 및 하나 이상의 화합물 b1) 내지 b3)으로부터 이소시아네이트 관능성 예비중합체를 제조하고, 제 2 반응 단계에서 화합물 b1) 내지 b3) 중 하나, 통상 b2)와 비수성 매질에서 반응시켜 히드록실 관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지를 수득함으로써 제조될 수 있다.

그러나, 바람직하게는, 예를 들면 문헌[EP-A 0 427 028, p. 4, 1. 54-p. 5, 1. 1]에 기재된 바와 같이, 이러한 제조는, 비수성 매질에서 성분 b1) 내지 성분 b4)의 반응에 의해 OH기 및(또는) NH기를 함유하는 히드록시 관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지가 직접 형성되도록 이루어진다.

우레탄화 반응은 이소시아네이트에 대해 불활성인 용매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 이 용매의 양은 각 경우에 히드록시 관능성 폴리우레탄 수지 및 용매의 총합을 기준으로, 유리하게는 30 중량%를 초과하지 않으며, 바람직하게는 0 내지 20 중량% 범위이다.

합성 성분 b3)을 통해 히드록시 관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지 B)에 혼입되는 산기는 적어도 부분적으로 중화될 수 있다. 3차 아민이 중화에 특히 적합하며, 그 예로는 각각의 알킬 라디칼 중에 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬아민이 있다. 그 예로는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리프로필아민 및 디이소프로필에틸아민이 있다. 또한, 알킬 라디칼은 예를 들면, 디알킬모노알칸올-, 알킬디알칸올- 및 트리알칸올아민의 경우 히드록실기를 가질 수 있다. 그 예로는 바람직하게는 중화제로 작용하는 디메틸에탄올아민이 있다. 임의적으로, 중화제로서 무기 염기, 예를 들면 암모니아 또는 수산화나트륨 및(또는) 수산화칼륨을 사용하는 것도 가능하다. 중화제는 대개 예비 중합체의 산기에 대해 약 0.3:1 내지 1.3:1, 바람직하게는 약 0.4:1 내지 1:1의 몰비로 사용된다.

카르복실산기는 우레탄화 반응 전, 반응 도중 또는 반응 후에 중화될 수 있다. 바람직하게는, 중화 단계는 우레탄화 반응 후에 수행된다. 또한, 히드록시 관능성 폴리우레탄 수지 B)를 중화되지 않은 형태로 제공하는 것이 가능하며, 중화를 수성 코팅 조성물을 제조하는 동안 예를 들면, 수지를 실질적으로 히드록실 무함유 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물(들) A)로 혼입시킬 때 수행하는 것도 가능하다.

히드록시 판능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지 B)는 1000 내지 30000, 바람직하게는 1500 내지 10000의 평균 분자량 M_n , 10 내지 80, 바람직하게는 15 내지 40의 산가, 및 0.5 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 1.0 중량% 내지 3.5 중량%의 히드록실기 함량을 갖는다.

히드록실 판능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지 B)는 20 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 65 중량%의 고형물 함량을 갖는 수성 제제로서, 또는 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 75 중량% 내지 90 중량%의 고형물 함량을 갖는 유기 용매 중의 수-희석성 제제로서 사용될 수 있다. 100 중량%가 되기 위한 잔여부는 유기 용매 및 임의로는, 통상의 도료 보조제 및 첨가제로 구성된다.

성분 C)로서, 유리 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 폴리이소시아네이트로는 예를 들면, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아나토시클로헥산, 비스(4-이소시아나토시클로헥산)메탄 또는 1,3-디이소시아나토벤젠 기재의 것들 또는 도료 폴리이소시아네이트, 예를 들면 알로파네이트기, 우레트디온기, 뷰렛기 또는 이소시아누레이트기를 함유하고 1,6-디이소시아나토헥산, 이소포론 디이소시아네이트 또는 비스(4-이소시아나토시클로헥산)메탄으로부터 유도된 폴리이소시아네이트, 또는 우레탄기를 함유하고 한편으로는 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아나토톨루엔 또는 이소포론 디이소시아네이트를 기재로 하고, 다른 한편으로는 저 분자량 폴리히드록실 화합물, 예를 들면 트리메틸올프로판, 이성체 프로판디올 또는 부탄디올 또는 이러한 폴리히드록실 화합물의 임의의 원하는 혼합물을 기재로 하는 도료 폴리이소시아네이트를 기재로 하는 것들이 있다.

바람직한 성분 C)는 지방족, 고리지방족, 방향지방족 및(또는) 방향족 이소시아네이트 기재의 유리 이소시아네이트기를 함유하는 저 점도의 소수성 또는 친수화된 폴리이소시아네이트이며, 지방족 또는 고리지방족 이소시아네이트가 특히 바람직하다. 이러한 폴리이소시아네이트들은 23 °C에서 일반적으로 10 내지 3500 mPas의 점도를 갖는다. 점도를 상기 범위 내 값으로 낮추기 위해, 필요에 따라 폴리이소시아네이트를 소량의 불활성 용매와의 블렌드로 사용할 수 있다. 트리이소시아나토노난도 가교결합제 성분으로서 단독으로 또는 혼합물 중에서 사용될 수 있다. 수용성 및(또는) 수분산성 폴리이소시아네이트는 예를 들면, 카르복실레이트기, 술포네이트기 및(또는) 폴리에틸렌 옥시드기 및(또는) 폴리에틸렌 옥시드/폴리프로필렌 옥시드기를 사용하여 개질시킴으로써 얻을 수 있다.

폴리이소시아네이트 C)에 친수성을 제공하기 위해서는 이들을 화학양론적 양 이하의 친수성 일가 폴리에테르 알코올과 반응시키는 것이 특히 바람직하다. 이러한 종류의 친수화된 폴리이소시아네이트의 제조는 예를 들면, EP-A 0 540 985에 기재되어 있다. 유사하게, 알로파네이트기를 함유하는 EP-A 959087에 기재된 폴리이소시아네이트도 특히 바람직하며, 이들 폴리이소시아네이트는 알로파네이트화 조건 하에서 낮은 함량의 단량체의 폴리이소시아네이트를 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르 알코올과 반응시킴으로써 제조된다. DE-A 100 078 21에 기재되어 있는 트리이소시아나토노난 기재의 수분산성 폴리이소시아네이트 혼합물, 및 예를 들면 DE-A 100 24 624에 기재된 바와 같이 이온성 기(술포네이트기, 포스포네이트기)로 친수화된 폴리이소시아네이트도 적합하다. 또한, 통상적인 시판용 유화제의 첨가에 의한 친수화도 가능하다.

또한, 성분 C)를 블록화된 폴리이소시아네이트로 공지된 것의 형태로 사용하는 것도 가능하다는 것이 이해될 것이다. 유리 이소시아네이트기를 갖는 상기 폴리이소시아네이트의 블로킹은 공지된 선행 기술에 따라 유리 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트를 적합한 블로킹제와 반응시킴으로써 일어난다. 이들 폴리이소시아네이트에 대한 적합한 블로킹제로는 예를 들면, 일가 알코올, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 벤질 알코올, 옥심(예를 들면, 아세톡심, 메틸 에틸 케톡심, 시클로헥산온 옥심), 락탐(예를 들면, ϵ -카프로락탐), 페놀, 아민(예를 들면, 디이소프로필아민 또는 디부틸아민, 디메틸파라졸 또는 트리아졸), 및 디메틸 말로네이트, 디에틸 말로네이트 또는 디부틸 말로네이트가 있다.

특수한 효과를 얻기 위해, 상기 폴리이소시아네이트 성분을 바람직하게는 합성 성분 a1) 하에서 이미 한정한 이관능성 내지 삼관능성 폴리올 성분, 더욱 바람직하게는 이관능성 폴리올 성분과 예비중합함으로써 용이하게 얻어지는 가요성 폴리이소시아네이트 성분 C)를 사용하는 것도 유리할 수 있다.

비록 일반적으로 본 발명의 성분 A) 및 성분 B)는 성분 C)의 분산성을 보장하기에 충분히 친수성이지만, 많은 경우, 친수성으로 개질된 폴리이소시아네이트를 성분 C)로서 사용함으로써, 부드러운 촉감을 갖는 도료의 광학적 성질 및 감촉성 및 리큐어(liquor) 안정성을 개선시키는 것이 가능하다. 따라서, 친수성으로 개질된 폴리이소시아네이트를 성분 C)로 사용하는 것이 가능하며, 본 명세서에서는 예를 들어, DE-A 100 24 624에 기재된 바와 같이 술포네이트기를 사용하여 개질된 폴리이소시아네이트가 특히 바람직하다. 또한, 물론 원칙적으로 상이한 가교결합제 수지의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

발포체 안정화제 D)로 적합한 계면활성제는 예를 들면, K. 코스위그(Kosswig)의 문헌[K. Kosswig & H. Stache - Die Tenside - Carl Hanser Verlag 1993, page 115-177]에 기재되어 있다. 이들은 예를 들면, 비이온성 계면활성제를 포함한다. 적합한 비이온성 계면활성제는 지방족, 방향지방족, 고리지방족 또는 방향족 카르복실산, 알코올, 페놀 유도체 및(또는) 아민과 에폭시드, 예를 들면 산화에틸렌의 반응 생성물이다. 그 예로는 산화에틸렌과, 피마자유, 아비에트산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 아라키드산, 베렌산, 리그노세르산 또는 불포화 모노카르복실산, 예를 들면 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 또는 리시놀레산 또는 방향족 모노카르복실산, 예를 들면 벤조산 중의 카르복실산과의 반응 생성물, 지방산 알칸올아미드와의 반응 생성물, 비교적 장쇄 알코올, 예를 들면 올레일 알코올, 라우릴 알코올 및 스테아릴 알코올과의 반응 생성물, 페놀 유도체, 예를 들면 치환된 벤질-, 페닐페놀, 노닐페놀, 지방산과의 반응 생성물, 비교적 장쇄 아민, 예를 들면 도데실아민 및 스테아릴아민과의 반응 생성물, 지방산 글리세리드와의 반응 생성물 또는 소르비탄 에스테르와의 반응 생성물이 있다. 산화에틸렌의 반응 생성물은 2 내지 100, 바람직하게는 5 내지 50의 중합도를 갖는 폴리에테르 또는 올리고에테르이다. 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 아라키드산, 베렌산 및 리그노세르산 또는 불포화 모노카르복실산, 예를 들면 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 또는 리시놀레산 또는 방향족 모노카르복실산, 예를 들면 벤조산의 소르비탄 에스테르의 에톡실화 생성물이 특히 바람직하다.

언급될 수 있는 추가의 적합한 발포체 안정화 계면활성제는 지방산 아미드, 아민 옥시드 및 양이온성 계면활성제, 예를 들면 테트라알킬암모늄염 및 이미다졸리늄염을 포함한다. 임의적으로, 보다 넓은 의미에서 탄화수소가 아닌 소수성 라디칼을 갖는 계면활성제로 예를 들면, 플루오로계면활성제 또는 실리콘 계면활성제를 사용하는 것이 가능하다.

바람직한 계면활성제는 예를 들면, 천연 지방 및 오일(비누)의 비누화에 의해 얻을 수 있는 카르복실레이트기를 갖는 계면활성제와 같은 음이온성 계면활성제이며, 그 예로는 친지성 라디칼이 7 내지 23 개의 탄소 원자, 술포네이트화된 지방 및 오일, 8 내지 24 개의 탄소 원자를 갖는 아릴- 및 알킬술포네이트, 예를 들면 도데실-, 테트라데실술포네이트, 알킬 에테르 술포네이트, 알킬벤젠술포네이트, 알킬 포스페이트 및 알킬 에테르 포스페이트를 함유하는 것들이 있다. 바람직하게는, 상기 음이온성 계면활성제는 그들의 알칼리 금속염 및 암모늄염의 형태로 사용된다.

암모늄 스테아레이트 또는 숙시나메이트 기재의 음이온성 계면활성제(스토칼(Stokal)[®] STA 또는 SR, 독일 크레펠트 소재의 BGB 스톡하우젠(BGB Stockhausen))가 특히 바람직하다.

사용 분야에 따라, 본 발명의 제제는 첨가제, 예를 들면 증점제, 흐름 조절 보조제, 소광제, 충전제, 유기 및 무기 안료, 촉감제(hand agent), 안정화제, 예를 들면 가수분해 안정화제, UV 안정화제 및 흡수제, 산화방지제, 및 미생물 분해에 대한 안정화제를 더 포함할 수 있다.

본 발명은 본 발명의 수성 제제를 포함하는 부드러운 촉감의 발포체를 제공한다.

유리하게는, 본 발명의 발포체는 성분 (A) 내지 성분 (D)의 기계적 발포에 의해 제조된다.

발포용 조성물은 해당 성분들의 단순 혼합에 의해 유리하게 제조될 수 있으며, 상기 해당 성분들은 바람직하게는 제제 및(또는) 제형물로부터 생성될 때 수성 형태로 바로 사용되며, 물질들이 혼합된 후 필요에 따라 물 함량을 보정하는 것이 가능하다. 유리하게는, 발포체 안정화제 (D)는 원하는 안정성이 원하는 시간 내에 발포체의 원하는 분말도 및 강도와 관련하여 달성되도록 선택된 유효량으로 사용된다.

성분들은 통상적으로 시판되는 적합한 발포체 포말기(frother)에서, 유리하게는 혼합하는 동안 최대한 조밀하고, 균일하고 미세한 유동화가 일어나 그 결과 그에 대응하여 공기가 미세하게 분포하고 발포체의 원하는 분말도가 얻어지도록 구성 및 작동이 이루어지는 그러한 장치에서 발포될 수 있다. 이는 심지어 매우 단순한 기술 수단, 예를 들면 휘핑 크림 생성용 가전 제품과 유사한 고속 교반기 장치에 의해 달성된다. 발포체 비터(beater)로부터의 가능한 한 작은 압력 강하가 발포체의 분말도를 향상시킨다.

유리하게는, 본 발명의 발포체는 대기압하 20 °C에서 400-700 g/l, 바람직하게는 500 내지 600 g/l 범위의 밀도를 갖는다.

유리하게는, 본 발명의 발포체는 실질적으로 500 μm 미만이며, 예를 들면 0.1 내지 200 μm , 특히 0.2 내지 100 μm 범위인 발포체-셀 크기를 가지며, 때때로 개개의 발포체 기포가 서로 유착함으로써 더 커져서 예를 들면, 200 내지 1000 μm 의 범위이거나 또는 단지 100 내지 500 μm 의 범위인 것도 가능하다.

본 발명의 발포체는 안정하여, 심지어 장시간 동안 저장한 후에도 그들의 발포체 구조를 실질적으로 유지하고, 임의적으로 낮은 대기압 초과 압력(예를 들면, ≤ 0.1 bar, 예를 들면 0.1 내지 1 bar) 하에서도 완전하게 주조될 수 있다. 적합한 발포체는 예를 들면, 역학 점도를 나타낸다.

적합하게 미세한 발포체를 생성할 수 있는 혼합기, 특히 동축 로터/고정자 혼합기가 본 발명의 발포체를 형성하는 수성 생성물을 발포시키는 데 특히 적합하며, 여기서 로터에 연결되어 있는 혼합기 헤드의 원통형 내부 일부("휘스크(whisk)")에는 원통 벽에 방사상으로 고정 장착된(바람직하게는, 각을 이룬) 핀이 박혀 있고, 고정자에 연결되어 있는 혼합기 헤드의 원통형 일부(용기)에는 마찬가지로 내부 벽에 방사상으로 고정 장착된(바람직하게는, 각을 이룬) 핀이 박혀 있어, 혼합기 가 작동하는 동안 로터 핀은 고정자 핀과 맞물리고, 혼합기 헤드의 한 쪽 말단에 성분 및 공기를 내부로 공급하는 경우 혼합기 헤드에서 유효하게 발포가 일어나고, 혼합기 헤드의 다른 말단에서는 실질적으로 비행창된 발포체가 나타나게 된다. 핀의 길이, 접근성 및 형상과 함께 구상된 회전 속도, 혼합기의 부피, 수성 생성물의 내부 공급 속도 및 내부 공기류의 압력을 선택함으로써, 생성물을 최적으로 미세하게 발포하여 분사에 안정한, 안정한 발포체를 형성하는 것이 가능하다. 성분의 선택과 관련하여 매개변수를 적합하게 선택함으로써, 최소 대기압 초과 기압, 예를 들면 5 bar 이하, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 bar, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.9 bar 범위의 대기압 초과 압력 하에서 최적의 발포체를 생성하는 것이 가능하다.

본 발명의 수성 발포체는 부드러운 촉감의 코팅을 제조하는 데 적합하다. 일반적으로, 코팅에 적합한 기판은 임의의 원하는 통상의 경질 또는 신장성 및(또는) 가요성 기판이다. 언급될 수 있는 경질 기판의 예는 암석 및 암석 유사 물질, 금속 및 목재를 포함한다. 예를 들면, 자동차 내장 또는 공업 분야에서, 사용되는 가요성 및(또는) 인성, 신장성 기판이 예를 들면, 열가소성 및(또는) 열경화성 중합체일 수 있다. 본 발명의 발포체는 특히 현저한 신장성 및 가요성 및 특히 현저한 복원력을 갖는 코팅을 제공할 수 있기 때문에, 가요성 및(또는) 신장성 기판에 코팅하기에 특히 적합하고, 그에 따라 이러한 코팅에도 특히 바람직하다. 이들은 가요성, 신장성 및 복원력에 관해 특히 정확한 요건이 요구되는 기판에 특히 바람직하며, 그 예로는 합성 피혁 및 앞서 언급한 중합체들이 있다.

도포는 발포체의 도포에 대해 그 자체로 통상적인 방법을 사용하여 예를 들면, 나이프코팅 또는 롤러를 사용한 코팅에 의해, 또는 그 자체로 통상적인 적합한 스프레이 건(spray gun)을 사용한 분사에 의해 매우 용이하게 이루어질 수 있으며, 그 예로는 공기 공급을 하거나 또는 하지 않는 것들, 예를 들면 소위 에어리스(airless) 또는 에어-믹스(air-mix) 스프레이 건, 또는 바람직하게는, 저압 건(HVLP-고 부피 저압-건)을 사용한다. 여기서, 공기를 공급하는 스프레이 건에서 공기는 본질적으로 오직 발포체를 운반하는 데에만 작용한다는 점을 주목할 수 있고, 공기 공급을 하거나 하지 않는 양쪽 모두의 스프레이 건(특히, 상기 종류의 것들)에서 발포체가 운반되는 경우, 발포체 구조는 분사 동안 균일한 발포체의 형태로 기판에 도포되고, 그 위에 발포체로서 고정될 수 있을 정도로 유지된다는 점은 놀라운 것이다. 분사에 의해 또는 롤러 코팅기를 사용하여 도포하는 것이 특히 적합하다. 또한, 발포체는 이를 봇거나 또는 침지에 의해 기판에 도포될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 발포체 코팅은 구조화된 종이 또는 박리지에 도포된 후 기판에 도포될 수도 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 부드러운 촉감의 발포체는 인몰드코팅(in-mould-coating) 기법에 의해 도포될 수도 있다. 이 경우, 표면은 성형품의 내부를 통해 세립체로 제공될 수 있다.

또한, 발포체 코팅은 호일에 도포될 수 있고, 접착성 손실, 스트레스 백화 또는 광학적 또는 감촉 변화 없이 손상없는 열성형 작동으로 삼차원 변형을 받을 수 있다.

본 발명의 미세 다공성 발포체 코팅은 높은 에너지 흡수 효과에 의한 탄성 복원력을 갖는다는 점에서 두드러진다. 결과적으로, 이는 음향 감쇠(damping) 및 충격 감쇠 작용을 갖는다.

본 발명의 부드러운 촉감의 발포체는 원코트(one-coat) 착색 코팅 또는 투명한 코팅으로서 도포될 수 있다. 또한, 개선된 광학적 효과 및 감촉 효과를 얻기 위해 다층 구조물을 제조하는 것도 가능하다.

유리하게는, 본 발명의 발포체는 도료 시스템을 기준으로 한 도포 속도가 20 내지 120 g/m², 바람직하게는 30 내지 50 g/m²가 되게 하는 양으로 도포된다. 발포체를 기준으로 한 도포 속도는 유리하게는 50 내지 300 , 바람직하게는 80 내지 250 g/m²의 범위이다.

본 발명의 발포체와 함께 제공된 기판은 통상의 방식, 유리하게는 건조 캐비넷 또는 건조 터널 중에서 건조될 수 있다.

<실시 예>

모든 %는 달리 언급이 없으면 중량을 기준으로 한다.

DIN 53019에 따라 독일 스터트가르트 소재의 피지카(Physica)로부터의 피지카 비스코랩(Physica Viscolab) LC3 ISO 콘-플레이트(cone-plate) 점도계를 사용하여 40 s^{-1} 의 전단 속도에서 점도 측정을 수행하였다.

평균 입도를 레이저 상관 분광기(제타시저(Zetasizer)[®] 1000, 독일 헤렌버그 소재의 말베른 인스트루먼츠(Malvern Instruments))에 의해 측정하였다.

기록된 OH가를 사용된 단량체를 기준으로 계산하였다.

산가: DIN ISO 3682 결정법.

사용된 물질 및 약어:

BYK 348: 습윤화제(독일 베젤 소재의 BYK-케미에(BYK-Chemie))

테고-웨트(Tego-Wet)[®] KL 245: 흐름 조절제, 수중 50 % 강도(독일 에센 소재의 테고케미에(Tegochemie))

아쿠아서(Aquacer)[®] 535: 왁스 에멀션(독일 베젤 소재의 BYK-케미에)

실리틴(Silitin)[®] Z 86: 충전제(독일 뉘버그 소재의 호프만 & 쇠네(Hoffmann & Soehne))

페르고팍(Pergopak)[®] M 3: 충전제, 소광제(독일 베르그하임 소재의 마르틴스베르크(Martinswerk))

탈컴(Talkum)[®] IT 엑스트라(extra): 소광제(독일 프랑크푸르트 소재의 노르베기안 탈크(Norwegian Talc))

바이페록스(Bayferrox)[®] 318 M: 색상 안료(흑색)(독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 아게)

OK 412: 소광제(독일 프랑크푸르트 소재의 데구사(Degussa))

바이뎀(Bayderm)[®] 첨가제 VL: 증점제 및 흐름 조절제, 개질된 우레탄 및 왁스 기재의 제제(독일 레버쿠젠 소재의 란세스 아게(Lanxess AG))

스토칼[®] STA: 발포체 보조제, 암모늄 스테아레이트, 음이온성(독일 크레펠트 소재의 BGB 스톡하우젠)

스토칼[®] SR: 발포체 보조제, 숙시나메이트, 음이온성(독일 크레펠트 소재의 BGB 스톡하우젠)

성분 A)

실시예 1: 바이히드롤(Bayhydrol)[®] PR 240(독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 아게):

40 중량%의 고형물 함량을 갖는 폴리우레탄-폴리우레아 분산물

실시예 2: 바이히드롤[®] LP RSC 1187(독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 아게):

50 중량%의 고형물 함량을 갖는 폴리우레탄-폴리우레아 분산물

성분 B)

실시예 3: 바이히드롤® XP 2429(독일 래버쿠젠 소재의 바이엘 아게):

물/NMP 중 55 중량%의 고형물 함량 및 0.8 중량%의 히드록실 함량을 갖는 히드록시 관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 분산물

성분 C)(PIC)

실시예 4: 바이히드롤® 3100(독일 래버쿠젠 소재의 바이엘 아게):

헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재의 친수성 지방족 폴리이소시아네이트

실시예 5: 부드러운 촉감 효과를 갖는 밸포체 코팅의 제조

결합제(성분 A 및 성분 B)를 물, 첨가제, 안료, 충전제 및 소광제와 예비분산시키고 비드 밀(bead mill)을 사용하여 분산시켰다. 20-40 분 후, 생성된 저장 바니시를 여과하고, 광택도를 소광제를 사용하여 조정한 후 분산시켰다. 도포 모드(DIN 4 컵, AFAM 2008/10503)에 따라 물을 첨가함으로써 25 내지 90 초의 흐름 시간으로 점도를 조정하였다.

그 다음, 저장 바니시를 밸포 및 물성 첨가제 및 성분 C와 교반하면서 혼합하였다.

이 도료 시스템을 원하는 밸포체 밀도가 달성될 때까지 교반기/용해기(예를 들면, 휘스크를 구비한 크룹스 드레이믹스(Krups Dreimix) 또는 밸포체 생성기(마이크로믹스(Micromix))를 사용하여 교반/밸포하였다.

2 시간 이하의 가공 시간 내에 도포를

- 50 μm 내지 300 μm , 바람직하게는 80 μm 내지 250 μm 의 필름 두께로 1.5 내지 4 bar의 분사 압력 및 1 내지 3 mm의 노즐 직경에서 컵형 건을 사용한 분사 도포에 의해, 또는
- 50 μm 내지 1000 μm , 바람직하게는 100 μm 내지 500 μm 의 나이프코팅에 의해, 또는
- 500 μm 내지 5000 μm , 바람직하게는 750 μm 내지 3000 μm 로 부음으로써

수행하였다.

코팅을 실온에서 10 분간 증발시킨 후, 80 °C에서 30 분 동안 건조시켰다.

실시예 5	A	B	C	D	E	F
성분 I	중량부	중량부	중량부	중량부	중량부	중량부
실시예 3: 바이히드롤® XP 2429	22.9	24.8	24.3	23.7	22.7	21.7
실시예 2: 바이히드롤® LP RSC 1187	50.4	54.5	53.4	52.1	49.8	47.6
BYK® 348, 공급된 형태	(1)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
테고-웨트® KL 245: H ₂ O 중 50 % 강도	(2)	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
아쿠아서® 535, 공급된 형태	(3)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
실리틴® Z 86	(4)	1.5	1.4	1.4	1.5	1.4
페르고파® M 3	(5)	2.2	2.2	2.1	2.1	2.2
틸컴® IT 엑스트라	(6)	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7
바이페록스® 318 M		5.8	5.7	5.7	5.8	5.9
마티에링스미텔(Mattierungsmittel)® OK 412	(7)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
스토칼® SR	(8)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1
스토칼® STA	(8)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
바이델® 첨가제 VL		1.9	1.8	1.9	1.9	1.9

성분 11*						
실시예 4: 바이히두르® 3100, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트(MPA) 중 75 % 강도	9.5	3.8	5.5	7.2	10.3	13.2
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
기술적 코팅 데이터						
NCO/OH	2.7	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
정치 시간	60 분					
부드러운 촉감의 발포체 코팅의 성질						
발포체 밀도(g/ml)	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1
필름 두께(μm)	60-130	60-130	60-130	60-130	60-130	60-130
미세경도/반발(%)	74	78	76	75	70	66
마이크로미터/최대 침투 깊이(μm)	13	15	14	14	12	12
케니그 진자(Koenig Pendulum) 경도 시험 (s)	35	30	32	34	39	40
용매 저항성 (1 분 stat. 노출) SB/MPA/크실렌/EtAc/EtOH/H ₂ O(평균)	8	9	8	8	8	7
74 °C에서 1 시간 후 선판 로션 저항성	3	3-4	3-4	3-4	3	3

*바이히두르® 3100을 MPA로 예비희석한 다음, 성분 1과 함께 교반함.

비록 본 발명을 앞서 예시의 목적으로 상세히 기재하였지만, 이러한 상세한 설명은 오직 예시를 위한 것이며, 당업자는 청구 범위에 의해 한정될 때를 제외하고는 본 발명의 기술 사상 및 범위에서 벗어남이 없이 그 안에서 변화가 이루어질 수 있다는 점을 이해하여야 한다.

발명의 효과

본 발명의 수성 제제는 비발포된 코팅에 비해, 심지어 추가의 탑코트/피니쉬 없이도 뛰어난 감촉(부드러운 촉감 효과)을 생성하고, 우수한 긁힘 저항성 및 용매 저항성을 갖는 수성 발포체 코팅을 제조하는 데 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- A) 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물,
- B) 히드록시 판능성 수성 또는 수-희석성 결합제,
- C) 친수성으로 개질된 것일 수 있는 폴리이소시아네이트, 및
- D) 발포체 안정화제

를 포함하는, 부드러운 촉감성을 갖는 수성 제제.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 성분 A)가

a1) 2 개 이상의 유리 히드록실기를 함유하고 이소시아네이트기와 반응할 수 있는, 300 이상의 분자량을 갖는 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈 및 폴리에테르 폴리올,

a2) 분자량 범위 62 내지 299의 디올,

a3) 산화에틸렌 및 산화프로필렌의 공중합체 기재의 비이온성 친수화제(hydrophilicizer),

a4) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트,

a5) 지방족 및(또는) 지환족 일차 및(또는) 이차 폴리아민,

a6) 이소시아네이트 반응성, 이온성 또는 잠재 이온성 친수화 화합물

의 군으로부터 선택된 단위를 포함하는 것인 수성 제제.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 폴리올 성분 a1)이 폴리테트라메틸렌 글리콜 및 폴리카르보네이트 폴리올의 조합물인 수성 제제.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 수성 폴리우레탄-폴리우레아 분산물 A)가 100 g의 폴리우레탄-폴리우레아 수지 당 1 내지 30 mmol의 음이온성 기 함량을 갖는 것인 수성 제제.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 히드록시 관능성 폴리에스테르-폴리우레탄 수지가 성분 B)로서 사용되는 것인 수성 제제.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 성분 B)가 친수성 기로서 카르복실산기를 함유하는 것인 수성 제제.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 상기 성분 B)가 1000 내지 30000의 평균 분자량 M_n , 10 내지 80의 산가 및 0.5 중량% 내지 5 중량%의 히드록실기 함량을 갖는 것인 수성 제제.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 성분 C)가 폴리에테르-친수화된 폴리이소시아네이트인 수성 제제.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 상기 성분 D)가 음이온성 계면활성제인 수성 제제.

청구항 10.

제 1 항에 따른 수성 제제를 포함하는 부드러운 촉감의 발포체.

청구항 11.

성분 A) 내지 성분 D)를 기계적 혼합기에 의해 발포시키는, 제 10 항에 따른 부드러운 촉감의 발포체의 제조 방법.

청구항 12.

제 10 항에 따른 부드러운 촉감의 발포체를 포함하는 자동차 내장용 코팅.

청구항 13.

제 10 항에 따른 부드러운 촉감의 발포체 및 기판으로 이루어진 부드러운 촉감의 코팅.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 기판이 열가소성 및(또는) 열경화성 중합체로 제조된 가요성 및(또는) 신장성 기판인 부드러운 촉감의 코팅.