

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>6</sup> C08G 18/70 C08G 18/79 C09D 175/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년09월26일 10-0465660 2004년12월30일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1997-0002945	(65) 공개번호	10-1997-0061928
(22) 출원일자	1997년01월31일	(43) 공개일자	1997년09월12일

(30) 우선권주장 08/593,129 1996년02월01일 미국(US)

(73) 특허권자 바이엘 코포레이션  
미국 15205 펜실바니아주 피츠버그 바이엘 로드 100

(72) 발명자 슬랙, 윌리엄 이.  
미국 26041 웨스트 버지니아주 마운트스빌 박스 100 알디 1

스켈러, 에드워드 피.  
미국 15205 펜실바니아주 피츠버그 크리스토퍼 씨클 100

에스캐, 필립 이.  
미국 15228 펜실바니아주 피츠버그 아파트먼트 에이-5로온크로프트 애  
비뉴 101

(74) 대리인 주성민

심사관 : 하승규

(54) 낮은표면에너지폴리이소시아네이트및1-또는2-액형피복조성물중에서이들의용도

요약

본 발명은 미반응 유기 디이소시아네이트를 제외한, 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로,

i) NCO 함량이 5 내지 35 중량%이고 유기 디이소시아네이트로부터 제조되며,

ii) 이소시아누레이트기 (N<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>으로서 계산, MW 126)를 25 중량% 이하 함유하고,

iii) 알로파네이트기의 당량이 우레탄 및 우레아기의 당량 보다 크고 폴리이소시아네이트 혼합물이 25 °C에서 3 개월간 저장시 안정하고 균질하게 남아있도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

iv) 실록산기 (SiO로 계산, MW 44)를 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하며, 상기 실록산기는 이소시아네이트기를, 탄소 원자에 직접 결합된 이소시아네이트-반응성기 2개 이상 및 실록산기 1개 이상을 함유하는 화합물과 반응시킴으로써 혼입된 것인 폴리이소시아네이트 혼합물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 폴리이소시아네이트 혼합물의 제조 방법 및 1- 및 2-액형 피복 조성물중에서 임의로 차단된 형태의, 이소시아네이트 성분으로서 이의 용도에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 알로파네이트기, 실록산기 및 임의로 이소시아누레이트기를 함유하는 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트, 실록산기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물의 존재하에서 유기 디이소시아네이트의 이소시아네이트기를 알로파네이트화하는 이들의 제조 방법, 및 1- 및 2-액형 피복 조성물중에서 이들의 용도에 관한 것이다.

차단 또는 비차단 형태의 폴리이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트-반응성 성분, 일반적으로 고분자량 폴리올을 함유하는 폴리우레탄 피복 조성물은 널리 알려져 있다.

이들 조성물로부터 제조된 피복물은 수많은 유용한 특성을 갖지만, 특히 향상시킬 필요가 있는 특성 중 하나가 표면 품질이다. 크레이터와 같은 표면 결함 등을 함유하는 것과는 반대로 연성 표면을 수득하도록 피복 조성물을 조제하기 어렵다.

이들 단점은 2-액형 피복 조성물의 높은 표면 장력과 관련된 것으로 생각된다. 높은 표면 장력으로 유발되는 다른 문제점은 피복물의 세정에 있어서의 단점이다. 이들의 잠재적인 도포 면적과는 상관없이, 피복물은 얼룩, 그래피티 등을 떼어내기 어렵다.

미국 특허 제4,590,224호는 삼량체화 촉매의 존재하에서 폴리이소시아네이트를 폴리실록산 폴리알과 반응시킴으로써 제조하는, 주로 성형품 또는 포움 형태의, 완전 반응된 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 폴리이소시아네이트를 올리고머화하여 이소시아누레이트기를 형성하는 것 외에, 이소시아네이트기의 일부가 폴리알과 반응하여 폴리알의 종류에 따라 우레탄 및 우레아가 형성된다. 상기 특허에는 폴리이소시아네이트 성분중에 알로파네이트기를 포함시키는 것은 제시되어 있지 않으며 폴리우레탄 피복물의 투명도를 유지하기 위하여 알로파네이트기를 혼입시키는 것의 중요성이 확실하게 인식되어 있지 않다.

알로파네이트기 및 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 또는 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트에 불소를 혼입시켜 폴리이소시아네이트의 표면 장력 및 생성된 폴리우레탄 피복물의 표면 에너지를 감소시키는 것이 각각 계류중인 미국 특허 출원 제08/306,553호 및 제08/359,777호에 기술되어 있다. 유사하게, 모노알코올을 사용하여 알로파네이트기를 통하여 실록산기를 혼입시켜 폴리이소시아네이트의 표면 장력 및 생성된 폴리우레탄 피복물의 표면 에너지를 감소시키는 것이 계류중인 미국 특허 출원 제08/536,556호에 기술되어 있다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 표면 장력이 감소되어 표면 에너지가 더 낮고 향상된 표면을 갖는 피복물을 생산하기에 적합한 피복 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 세정성이 개선된 피복 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 최종 목적은 공지된 폴리우레탄 피복물의 다른 유용한 특성, 특히 이들의 투명도에 실질적인 영향을 주지 않고 상기 요구 조건을 만족시키는 피복 조성물을 제공하는 것이다.

놀랍게도, 이들 목적은 이후 기술되는 알로파네이트기, 실록산기 및 임의로 이소시아누레이트기를 함유하는 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트로 피복 조성물을 조제함으로써 성취될 수 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 미반응 유기 디이소시아네이트를 제외한, 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로,

i) NCO 함량이 5 내지 35 중량%이고 유기 디이소시아네이트로부터 제조되며,

ii) 이소시아누레이트기 ( $N_3$ ,  $C_3$ ,  $O_3$ 으로서 계산, MW 126)를 25 중량% 이하 함유하고,

iii) 알로파네이트기의 당량이 우레탄 및 우레아기의 당량 보다 크고 폴리이소시아네이트 혼합물이 25 °C에서 3 개월간 저장시 안정하고 균질하게 남아있도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

iv) 실록산기 ( $SiO$ 로 계산, MW 44)를 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하며, 상기 실록산기는 이소시아네이트기를, 탄소 원자에 직접 결합된 이소시아네이트-반응성기 2개 이상 및 실록산기 1개 이상을 함유하는 화합물과 반응시킴으로써 혼입된 폴리이소시아네이트 혼합물에 관한 것이다.

본 발명은 또한,

a) 유기 디이소시아네이트의 이소시아네이트기중 일부를, 유기 디이소시아네이트 몰 당 0.01 내지 250 밀리몰의, 탄소 원자에 직접 결합된 이소시아네이트-반응성기 2개 이상 및 실록산기 1개 이상을 함유하는 화합물 및 임의로 실록산-비함 유 일작용성 또는 다작용성 알코올과 반응시켜 우레탄 및 임의로 우레아기를 형성시키고 (단, 이소시아네이트-반응성 화합물 중 1종 이상은 히드록실기를 함유함),

b) 단계 a) 전, 도중 또는 후에 알로파네이트화 촉매 및 임의로 삼량체화 촉매를 가하고,

c) 단계 a)에서 형성된 충분한 양의 우레탄기를 알로파네이트기로 전환시켜 하기 iii)의 요구조건을 만족시키고,

d) 촉매독의 첨가 및(또는) 촉매의 열적 비활성화에 의해 목적하는 NCO함량에서 알로파네이트화 및 삼량체화 반응을 종결시키고,

e) 임의로 미반응 유기 디이소시아네이트를 제거함으로써,

미반응 유기 디이소시아네이트를 제외한, 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로,

i) NCO 함량이 5 내지 35 중량%이고 유기 디이소시아네이트로부터 제조되고,

ii) 이소시아누레이트기 ( $N_3$ ,  $C_3$ ,  $O_3$ 으로서 계산, MW 126)를 25 중량% 이하 함유하고,

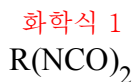
iii) 알로파네이트기의 당량이 우레탄 및 우레아기의 당량 보다 크고 폴리이소시아네이트 혼합물이 25 °C에서 3 개월간 저장시 안정하고 균질하게 남아있도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

iv) 실록산기 ( $SiO$ 로 계산, MW 44)를 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하는 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 1- 또는 2-액형 피복 조성물 중에 이소시아네이트 성분으로서, 임의로 차단된 형태의 폴리이소시아네이트 혼합물의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 용어 "(시클로)지방족 결합된 이소시아네이트기"는 지방족 및(또는) 시클로지방족 결합된 이소시아네이트기를 의미한다. 용어 "모노알코올"은 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 또는 방향족 결합된 하나의 히드록실기를 함유하는 화합물을 의미한다. 용어 "다작용성 알코올"은 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및(또는) 방향족 결합된 히드록실기를 2개 이상 함유하는 화합물을 의미한다.

본 발명의 바람직한 양태로 폴리이소시아네이트 혼합물은 방향족 또는 바람직하게는 (시클로)지방족 결합된 이소시아네이트기를 가지며 분자량이 140 내지 400인 유기 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제거함으로써 수득한 화학식 1의 유기 디이소시아네이트로부터 제조한다.



상기 식에서

R은 유기기이다.

본 발명에 따르는 공정에 바람직한 디이소시아네이트는 R이 탄소수가 4 내지 18인 2가 지방족 탄화수소기, 탄소수가 5 내지 15인 2가 시클로지방족 탄화수소기, 탄소수가 6 내지 15인 2가 방향족 탄화수소기 또는 탄소수가 7 내지 15인 2가 아르지방족 탄화수소기인 상기 화학식 1의 것이다.

본 공정에 특히 적합한 유기 디이소시아네이트의 예로는 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-2-이소시아네이트메틸 시클로헥탄, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트-메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), (4,4'- 및(또는) 2,4'-디이소시아네이트-디시클로헥실메탄, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트-메틸)-시클로헥산, 비스-(4-이소시아네이트-3-메틸-시클로헥실)-메탄, 크실릴렌 디이소시아네이트,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -테트라메틸-1,3- 및(또는)-1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸 시클로헥산, 2,4- 및(또는) 2,6-헥사히드로톨루일렌 디이소시아네이트, 2,4- 및(또는) 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,4- 및(또는) 4,4'-디페닐 메탄 디이소시아네이트가 있다. 이들 디이소시아네이트의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 바람직한 디이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 비스-(4-이소시아네이트-시클로헥실)-메탄이고; 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트가 특히 바람직하다.

본 발명에 따라서 상기 언급한 디이소시아네이트와 모노이소시아네이트 또는 이소시아네이트기를 3개 이상 갖는 폴리이소시아네이트의 블렌드를 사용할 수 있다.

알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 적합한 제조 방법은 공지되어 있으며 미국 특허 제3,769,318호, 제4,160,080호 및 제4,177,342호 및 제4,738,991호에 기술되어 있으며, 이들의 기술 내용은 본 명세서에 참고 문헌으로 인용된다. 알로파네이트화 반응은 50 내지 250 °C, 바람직하게는 60 내지 150 °C, 더욱 바람직하게는 70 내지 120 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 상기 반응은 반응 온도의 감소, 촉매의 제거, 예를들면 진공 인가, 또는 촉매독의 첨가에 의해 종결시킬 수 있다. 반응 종결후, 미반응 모노머성 디이소시아네이트를 박막 증발에 의해 제거할 수 있다.

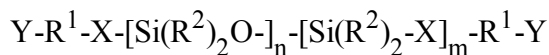
출발 디이소시아네이트 혼합물의 알로파네이트화는 이소시아네이트기에 대해 불활성인 용매의 부재 또는 존재하에서 수행할 수 있다. 본 발명에 따르는 생성물의 적용 면적에 따라서, 저비등 내지 중비등 용매 또는 고비등 용매를 사용할 수 있다. 적합한 용매는 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 아세톤 또는 부탄온과 같은 케톤; 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 화합물; 메틸렌 클로라이드 및 트리클로로에틸렌과 같은 할로젠화 탄화수소; 디이소프로필에테르와 같은 에테르; 및 시클로헥산과 같은 알칸, 석유 에테르 또는 리그로인이 있다.

알로파네이트기의 형성을 촉진하는 촉매를 단순히 사용하는 대신, 본 발명에 따라서 이소시아누레이트기의 형성을 촉진하는 촉매를 사용하거나, 알로파네이트기 및 이소시아누레이트기의 형성을 촉진하는 촉매를 사용할 수 있다. 이소시아누레이트기 및 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 제조에 적합한 방법 및 촉매는 공지되어 있으며 미국 특허 제5,124,427호, 제5,208,334호, 제5,235,018호 및 제5,444,146호에 기술되어 있으며, 이들 개시 내용은 본 명세서에서 참고 문헌으로 인용된다. 출발 디이소시아네이트 혼합물의 삼량체화는 전술한 것과 같이, 이소시아네이트기에 대해 불활성인 용매의 부재 또는 존재하에서 수행할 수 있다.

본 발명에 따라서 우레탄 및(또는) 우레아기, 바람직하게는 우레탄기는 탄소 원자에 직접 결합된 이소시아네이트-반응성기, 바람직하게는 히드록실기 2개 이상, 및 실록산기, 바람직하게는 디메틸 실록산기,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$  1개 이상을 함유하는 화합물을 사용하여 폴리이소시아네이트에 혼입된다.

이들 화합물의 예로는 화학식 2에 대응하는 것이 있다.

화학식 2



상기 식에서

$R^1$ 은 임의로 불활성적으로 치환된, 2가 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 알킬렌 라디칼 (예를들면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌) 또는 폴리옥시알킬렌기 (예를들면 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌기)이고,

$R^2$ 는 수소 또는 임의로 불활성적으로 치환된 저급 알킬, 페닐 또는 벤질기, 바람직하게는 에틸 또는 메틸, 더욱 바람직하게는 메틸이고,

X는  $R^1$ 기와 Si 원자간의 결합, 예를들면 공유결합, -O- 또는 -COO-이고,

Y는 이소시아네이트-반응성기, 바람직하게는 히드록실기 또는 1급 또는 2급 아미노기, 더욱 바람직하게는 히드록실기이고,

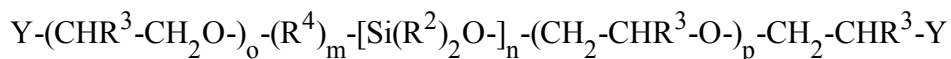
m은 0 또는 1이고,

n은 1 내지 1,000, 바람직하게는 2 내지 100, 더욱 바람직하게는 4 내지 15의 정수이다.

불활성 치환체는 실록산 화합물과 폴리이소시아네이트 또는 알로파네이트와의 반응 및(또는) 이소시아네이트기의 삼량체화 반응을 방해하지 않는 것이다. 예를들면 불소와 같은 할로겐 원자이다.

$R^1$ 이 옥시알킬렌기인 화합물의 예는 화학식 3에 대응하는 화합물이다.

화학식 3



상기 식에서

$R^2$ , Y, m 및 n은 상기 정의한 바와 같고,

$R^3$ 은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고,

$R^4$ 는 임의로 불활성적으로 치환된, 2가 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 알킬렌 라디칼 (예를들면 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌)이고,

o는 1 내지 200, 바람직하게는 2 내지 50, 더욱 바람직하게는 4 내지 25의 정수이고,

p는 0 내지 200, 바람직하게는 2 내지 50, 더욱 바람직하게는 4 내지 25의 정수이다.

이들 실록산 화합물은 적합한 실록산을 목적하는 실록산 함량을 갖는 화합물을 제조하기에 충분한 양의 알킬렌 옥사이드 (바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌 옥사이드)와 반응시켜 제조한다. 아미노 또는 알킬렌 아미노기는 생성된 히드록실-종결된 화합물을 공지된 방법으로 아민화하여 도입시킨다.

다른 적합한 실록산-함유 화합물은 직쇄, 분지형 또는 시클릭일 수 있으며 분자량 (표준물로서 폴리스티렌을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 수평균 분자량)이 50,000 이하, 바람직하게는 10,000 이하, 더욱 바람직하게는 6000

이하, 가장 바람직하게는 2000 이하이다. 이들 화합물의 OH수는 일반적으로 5 이상, 바람직하게는 25 이상, 더욱 바람직하게는 35 이상이다. 상기 타입의 화합물은 문헌 ("Silicon Compounds", 5th Edition)에 기술되어 있으며, 훌스 아메리카 인크(Huels America, Inc.)로부터 입수할 수 있다.

본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하기 위하여, 실록산-함유 화합물 대 디이소시아네이트의 최소 비율은 디이소시아네이트 각 몰 당 실록산-함유 화합물 약 0.01 밀리몰, 바람직하게는 약 0.1 밀리몰, 더욱 바람직하게는 약 1 밀리몰이다. 디이소시아네이트에 대한 실록산-함유 화합물의 최대량은 디이소시아네이트 각 몰 당 약 250 밀리몰, 바람직하게는 약 50 밀리몰, 더욱 바람직하게는 약 20 밀리몰이다. 실록산의 양은 생성된 폴리이소시아네이트 혼합물이 고체 기준으로 실록산기 (MW 44)를 최소 0.005 중량%, 바람직하게는 0.01 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 중량%, 및 고체 기준으로 실록산기 (MW 44)를 최대 50 중량%, 바람직하게는 10 중량%, 더욱 바람직하게는 7%, 가장 바람직하게는 3 중량% 함유한다.

실록산기를 함유하는 상술한 화합물 이외에, 실록산기를 함유하지 않는 다른 일작용성 또는 다작용성 알코올, 바람직하게는 모노알코올 (이들은 실록산기를 함유하지 않음)을 또한 사용하여 최종 생성물의 특성을 조정할 수 있다. 예를들면, 실록산기를 함유하지 않는 모노알코올을 사용하여 폴리이소시아네이트 혼합물의 점도를 감소시킬 수 있다. 상기 타입의 적합한 모노알코올이 미국 특허 제5,124,427호, 제5,208,334호, 제5,235,018호 및 제5,444,146호에 기술되어 있으며, 이들 기술 내용은 본 명세서에서 참고 문헌으로 인용된다.

실록산 화합물이 목적하는 알로파네이트기 함량을 만족시키기에 충분한 히드록실기를 함유하지 않는 경우, 예를들면 아미노-작용성 실록산을 사용하는 경우, 이들 임의의 실록산 비함유 알코올을 사용하는 것이 필요하다. 이들 알코올은 폴리이소시아네이트 성분과 반응하여 우레탄기를 형성하고 이어서 알로파네이트기를 형성하는데 이는 본 발명에 있어서 필수적인 것이다.

적합한 모노알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, 3급-부탄올, n-펜탄올, 2-히드록시 펜탄, 3-히드록시 펜탄, 이성체성 메틸 부틸 알코올, 이성체성 디메틸 프로필 알코올, 네오펜틸 알코올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, n-노난올, 2-에틸헥산올, 트리메틸 헥산올, 시클로헥산올, 벤질 알코올, 페놀, 크레졸, 크실렌올, 트리메틸페놀, 데칸올, 도데칸올, 테트라데칸올, 헥사데칸올, 옥타데칸올, 2,6,8-트리메틸노난올, 2-t-부틸-시클로헥산올, 4-시클로헥실-1-부탄올, 2,4,6-트리메틸 벤질 알코올, 측쇄 1급 알코올 및 이들의 혼합물 (Standamul 상표명으로 Henkel로부터 입수 가능) 및 직쇄 1급 알코올의 혼합물 (Neodol 상표명으로 Shell로부터 입수 가능)이 있다.

바람직한 에테르-함유 모노알코올로는 에톡시 메탄올, 메톡시 에탄올, 에톡시 에탄올, 이성체성 메톡시 또는 에톡시 프로판올, 이성체성 프로폭시 메탄올 및 에탄올, 이성체성 메톡시 부탄올, 이성체성 부톡시 메탄올, 푸르푸르알코올 및 분자량이 2000 이하이고 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및(또는) 부틸렌 옥사이드로부터 제조된 기타 모노알코올이 있다.

본 발명에 따라서 전술한 모노알코올의 혼합물을 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 알로파네이트기 및 임의로 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트를 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 모노알코올로부터 제조하는 경우, 폴리이소시아네이트를 미국 특허 제5,200,489호 (이는 본원에서 참고문헌으로 인용됨)에 기술된 바와 같이 수중에 분산시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 공정은 예를들면 하기 기술되는 바와 같이 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 출발 디이소시아네이트는 수분을 배제시키면서 임의로는 불활성 가스중에서 적합한 교반 용기 또는 관중에 도입시키고, 임의로 톨루엔, 부틸 아세테이트, 디이소프로필에테르 또는 시클로헥산과 같은 이소시아네이트기에 불활성인 용매와 혼합한다. 전술한 이소시아네이트-반응성 실록산 화합물 및 임의의 알코올은 몇가지 양태에 따라서 반응 용기중으로 도입시킬 수 있다. 이들은 반응 용기중에 임의로 디이소시아네이트를 도입시키기 출발 디이소시아네이트와 미리 반응시켜 우레탄 및 임의로 우레아기를 형성할 수 있거나; 이들을 디이소시아네이트와 혼합하여 반응 용기중으로 도입시킬 수 있거나; 이들을 디이소시아네이트를 가하기 전 또는 후, 바람직하게는 후에 별도로 반응 용기에 가할 수 있거나; 또는 반응 용기중으로 용액을 도입시키기 전에 이들 화합물에 촉매를 용해시킬 수 있다.

약 50 °C의 온도에서 목적하는 촉매 또는 촉매 용액의 존재하에서 알로파네이트화 반응을 개시하고 발열성 반응으로 나타난다. 알로파네이트기 및 이소시아누레이트기 형성용 촉매가 존재하는 경우, 이들 2개의 기의 형성 속도를 조정할 수 있다. 반응 온도가 증가됨에 따라 우레탄기의 알로파네이트기로의 전환 속도가 이소시아누레이트기의 형성 보다 더 빠르게 증가된다. 따라서, 반응 온도를 조절함으로써, 상이한 비율의 알로파네이트기 대 이소시아누레이트기를 수득할 수 있다.

반응의 진행은 적정, 굴절을 또는 IR 분석과 같은 적합한 방법으로 NCO 함량을 측정함으로써 관찰한다. 따라서, 알로파네이트화가 목적하는 정도일 때 반응을 종결한다. 알로파네이트화 반응의 종결은 예를들면 디이소시아네이트 출발 물질의 초기 이소시아네이트기 함량을 기준으로, NCO 함량이 5 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 중량% 까지 떨어진 후에 수행할 수 있다.

일반적으로, NCO 함량이 높은 때, 즉 NCO 함량이 현저하게 감소되기 전에 반응을 종결시킬 경우, 미반응 출발 디이소시아네이트를 제거한 후 생성된 폴리이소시아네이트 혼합물의 점도는 낮다. 이와는 대조적으로 NCO 함량이 낮은 때, 즉 NCO 함량이 현저히 떨어진 후에 반응을 종결시킬 경우, 생성물은 폴리이소시아네이트 및 초기에 형성된 이소시아누레이트와 알로파네이트의 고분자량 부산물의 형성으로 인하여 더욱 높은 점도를 갖게된다. 이는 특히 공지된 지방족 디이소시아네이트 출발 물질에 대해 그러하다. 시클릭 디이소시아네이트는 반응 종결 시점에 상관없이 미반응 모노머 제거후 생성물 또는 고체의 점도를 극히 높게 한다.

알로파네이트화 및 임의로 삼량체화 반응은 예를들면 상기 언급한 참고 문헌의 실시예에 의해 명명되는 종류의 촉매독을 가하여 종결시킬 수 있다. 예를들면, 염기성 촉매를 사용한 경우 벤조일 클로라이드와 같은 산 클로라이드를 적어도 촉매량과 등가인 양으로 가하여 반응을 종결시킨다. 열-안정성 촉매를 사용한 경우, 이들 촉매가 반응 과정에서 분해되기 때문에, 예를들면 촉매독을 가함으로써 촉매를 독성화하는, 특정의 4급 수산화암모늄을 이와 함께 분산시킬 수 있다. 현탁된 촉매를 또한 사용할 수 있다. 이들 촉매는 목적하는 정도의 삼량체화를 달성한 후 반응 혼합물을 여과하여 제거된다.

임의로 불용성 촉매 구성분을 먼저 분리한 후, 반응을 수행하는 방법 및 이소시아네이트의 도포 면적에 따라서 여러가지 방법으로 반응 혼합물의 후처리를 수행할 수 있다. 반응중에 사용되는 용매 및 폴리이소시아네이트 생성물중에 존재하는 미반응 모노머는 공지된 방법으로 증류시켜 제거할 수 있다. 증류후 수득한 생성물은 일반적으로 유리 (미반응) 모노머성 디이소시아네이트를, 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로 전체 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만 함유한다. 본 발명에 따르는 생성물은 점도가 200 mPa.s 인 저점도 액체로부터 고점도 액체 내지 고체까지의 범위에 이다.

저점도 생성물은 일반적으로 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트와 같은 지방족 디이소시아네이트 출발 물질로부터 수득하며 점도는 5000 mPa.s 미만, 바람직하게는 2000 mPa.s 미만, 더욱 바람직하게는 1300 mPa.s 미만이다. 고점도 생성물은 또한 이들 디이소시아네이트로부터 수득하지만, NCO 함량이 현저하게 더 낮은 때 반응을 종결시킨다. 고점도 생성물의 최소 점도는 5000, 바람직하게는 12,000, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 70,000 mPa.s이고 최대 점도는 100,000, 바람직하게는 90,000, 더욱 바람직하게는 70,000 mPa.s이다. 점도는 25 °C에서 고체 함량이 100%이고 미반응 모노머를 2 중량% 미만 함유하는 샘플에 대해 측정한다. 극히 높은 점도 내지 고체인 생성물은 일반적으로 이소포론 디이소시아네이트, 비스-(4-이소시아네이트시클로헥실)-메탄 또는 전술한 방향족 디이소시아네이트와 같은 시클릭 디이소시아네이트로부터 수득한다.

본 발명에 따라서 수득한 폴리이소시아네이트 혼합물은 저점도 또는 고점도 생성물을 목적하는가에 따라 작용기를 평균 약 2 내지 7개 갖는다. 지방족 디이소시아네이트 출발 물질로부터 제조한 저점도 생성물은 평균 작용성이 2 내지 4, 바람직하게는 2.2 내지 3.3이고 NCO 함량은 10 내지 35%, 바람직하게는 10 내지 25%, 더욱 바람직하게는 12 내지 22%이다. 지방족 디이소시아네이트 출발 물질로부터 제조한 고점도 생성물은 평균 작용성이 3 내지 7, 바람직하게는 3.5 내지 6이고, NCO 함량이 5 내지 25%, 바람직하게는 10 내지 17%이고 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하는 데 사용되는 모노머성 이소시아네이트의 분자량보다 적어도 30% 이상, 바람직하게는 40% 이상, 더욱 바람직하게는 50% 이상 큰 당량을 갖는다. 시클릭 디이소시아네이트 출발 물질로부터 제조한 극히 고점성 내지 고체 생성물은 평균 작용성이 2 내지 6, 바람직하게는 2.2 내지 5이고, NCO 함량이 10 내지 40 중량%, 바람직하게는 12 내지 25 중량%이다.

본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물의 이소시아누레이트기 함량 ( $N_3$ ,  $C_3$ ,  $O_3$ 으로 계산, MW 126)은 25 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하이다. 알로파네이트화/삼량체화 촉매를 사용할 경우, 폴리이소시아네이트 혼합물은 일반적으로 이소시아누레이트기 함량이 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상이다. 높은 선택성 알로파네이트화 촉매를 사용하는 경우라도, 소량의 이소시아누레이트기가 형성된다. 폴리이소시아네이트 혼합물의 알로파네이트기 함량 ( $N_2$ ,  $C_2$ ,  $H$ ,  $O_3$ 으로 계산, MW 101)은 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상이다. 알로파네이트기 함량에 대한 상한치는 35 중량%, 바람직하게는 30 중량%이다.



지방족, 시클로지방족 또는 아르지방족 디이소시아네이트 출발 물질로부터 제조한 폴리이소시아네이트 혼합물, 특히 지방족 디이소시아네이트 출발 물질로부터 제조한 저점도 생성물은 거의 무색일 수 있는데, 즉 APHA 색상 스케일에 대해 측정된 이들의 황색 지수는 10 내지 200, 바람직하게는 10 내지 150, 더욱 바람직하게는 10 내지 100이다.

지방족 디이소시아네이트 출발 물질로부터 알로파네이트화 삼량체화 촉매를 사용하여 제조한 저점도 생성물에서, 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트중 모노이소시아누레이트기 대 모노알로파네이트기의 비율은 약 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 약 5:1 내지 1:7이다. 이들 수치는 모노이소시아누레이트 및 모노알로파네이트기에 대한 피크 아래의 면적을 측정함으로써 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정할 수 있다. 본 발명에 따르는 용어 "모노이소시아누레이트"는 이소시아누레이트기를 1개 함유하며 3개의 디이소시아네이트 분자로부터 형성된 폴리이소시아네이트를 언급하며, 용어 "폴리이소시아누레이트"는 이소시아누레이트기를 1개 이상 함유하는 폴리이소시아네이트를 언급하는 것이다. 용어 "모노알로파네이트"는 알로파네이트기를 1개 함유하며 2개의 디이소시아네이트 분자 및 1개의 모노알코올 분자로부터 형성된 폴리이소시아네이트를 언급하며, 용어 "폴리알로파네이트"는 알로파네이트기를 1개 이상 함유하는 폴리이소시아네이트를 언급하는 것이다.

본 발명에 따르는 생성물은 알로파네이트기, 실록산기 (바람직하게는 디메틸 실록산기의 형태), 및 임의로 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트이다. 상기 생성물은 또한 반응중에 유지되는 온도 및 이소시아네이트기 소모 정도에 따라 알로파네이트기로 전환되지 않은 잔류 우레탄기를 함유할 수 있다. 실록산-함유 히드록실 화합물로부터 형성된 우레탄기의 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 바람직하게는 90% 이상이 알로파네이트기로 전환되는 것이 바람직하지만, 알로파네이트기의 당량수가 우레탄기의 당량수를 초과하고 폴리이소시아네이트 혼합물이 이를 25 °C에서 3 개월간 저장시 안정하고 균질하게 남아있도록 하기에 충분한 양의 알로파네이트기를 함유하는 한 필수적인 것은 아니다. 폴리이소시아네이트 혼합물이 불충분한 수의 알로파네이트기를 함유하는 경우, 상기 혼합물은 혼탁할 수 있으며 불용성 성분의 점진적인 침강이 저장중에 일어날 수 있다. 예를들면, 폴리이소시아네이트 혼합물이 전술한 바와 같이 실록산-비함유 모노알코올로부터 형성된 알로파네이트기를 함유하는 경우 실록산-함유 히드록실 화합물로부터 형성된 우레탄기를 알로파네이트기로 전환시키는 것이 필수적이지 아닐수 있다.

본 발명에 따르는 생성물은 이소시아네이트 반응성기를 2개 이상 함유하는 화합물과 반응시킴으로써 폴리이소시아네이트 중부가 생성물을 제조하기 위한 유용한 출발 물질이다. 본 발명에 따르는 생성물은 또한 습식 경화되어 피복물을 형성할 수 있다. 바람직한 생성물은 1 또는 2-액형 피복 조성물, 더욱 바람직하게는 폴리우레탄 피복 조성물이다. 폴리이소시아네이트가 비차단된 경우, 2-액형 조성물이 수득된다. 대조적으로 폴리이소시아네이트가 차단된 경우, 1-액형 조성물이 수득된다.

이들을 피복 조성물에 사용하기 전에, 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물을 기타 공지된 폴리이소시아네이트, 예를들면 뷰렛, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 우레탄, 우레아, 카르보디이미드 및(또는) 우레트디온기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가물과 블렌딩할 수 있다. 이들 기타 폴리이소시아네이트와 블렌딩하여야 할 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물의 양은 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트의 실록산 함량, 생성된 피복 조성물의 용도 및 이 용도에 바람직한 낮은 표면 에너지 특성에 따른다.

낮은 표면 에너지 특성을 수득하기 위하여, 생성된 폴리이소시아네이트 블렌드는 실록산기 (MW 44)를 고체 기준으로 최소 0.002 중량%, 바람직하게는 0.02 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 중량%, 실록산기 (MW 44)를 고체 기준으로 최대 10 중량%, 바람직하게는 7 중량%, 더욱 바람직하게는 3 중량% 함유하여야 한다. 본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물의 실록산 함량 및 생성된 폴리이소시아네이트 블렌드의 목적하는 실록산 함량을 알게 됨으로써, 폴리이소시아네이트 혼합물 및 기타 폴리이소시아네이트의 상대량을 용이하게 측정할 수 있다.

본 발명에 따라서 본 발명에 따르는 임의의 폴리이소시아네이트 혼합물을 다른 폴리이소시아네이트와 블렌딩할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 블렌딩할 폴리이소시아네이트 혼합물의 최소 실록산 함량은 5 중량%, 바람직하게는 10 중량%, 더욱 바람직하게는 20 중량%이고, 최대 실록산 함량은 50 중량%, 바람직하게는 45 중량%이다. 이들 소위 "농축물"은 이후 다른 폴리이소시아네이트와 블렌딩하여 낮은 표면 에너지 특성을 갖는 피복물을 제조하는데 사용할 수 있는 폴리이소시아네이트 블렌드를 형성할 수 있다.

실록산 함량이 높은 농축물을 제조한 다음 이들을 실록산-비함유 폴리이소시아네이트와 블렌딩함으로써 몇가지 잇점을 얻을 수 있다. 먼저, 하나의 농축물만을 생산하면서 수많은 생성물을 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트로 전환시킬 수 있다. 상업적으로 입수가 가능한 폴리이소시아네이트를 농축물과 블렌딩함으로써 상기과 같은 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트를 형성시켜, 실록산-함유 및 실록산-비함유 형태로 생성물을 각각 따로 제조할 필요가 없게 된다.



둘째로, 농축물을 제조한 다음 미반응 출발 디이소시아네이트를 제거하는 것이 필수적이 아닐수 있다. 상업적으로 입수 가능한 폴리이소시아네이트는 전술한 바와 같이 미반응 출발 디이소시아네이트를 매우 적은 양으로 함유하여야 한다. 그러나, 실록산 함량이 높은 농축물은 소량만을 실록산-비함유 폴리이소시아네이트와 블렌드하여 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트를 수득할 필요가 있기 때문에, 비용이 많이 소요되는 증류 단계에서 미반응 출발 디이소시아네이트를 제거할 필요없이 이들 모노머를 낮은 수준으로 만족시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 생성물에 대해 바람직한 반응 파트너는 폴리히드록시 폴리에스테르, 폴리히드록시 폴리에테르, 폴리히드록시 폴리아크릴레이트, 폴리히드록시 폴리락톤, 폴리히드록시 폴리우레탄, 폴리히드록시 폴리에폭사이드 및 임의로 폴리우레탄 피복물 기술로부터 공지된 저분자량 다가 알코올이 있다. 폴리아민, 특히 차단된 형태의 폴리아민, 예를들면, 폴리케티민, 옥사졸리딘 또는 폴리알드이민이 또한 본 발명에 따르는 생성물에 대해 적합한 반응 파트너이다. 2급 아미노기를 함유하는 폴리아스파르트산 유도체 (숙시네이트; 이들은 또한 반응성 희석제로 작용함)가 또한 적합하다.

피복 조성물을 제조하기 위하여 이소시아네이트기 (차단 또는 비차단 형태로 존재함) 대 이소시아네이트-반응성기의 당량비가 약 0.8 내지 3, 바람직하게는 약 0.9 내지 1.5로 제공되도록 폴리이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트 반응성 성분의 양을 선택한다.

경화를 촉진하기 위하여, 피복 조성물은 공지된 폴리우레탄 촉매, 예를들면 트리에틸아민, 피리딘, 메틸 피리딘, 벤질 디메틸아민, N,N-디메틸아미노 시클로헥산, N-메틸-피페리딘, 펜타메틸 디에틸렌 트리아민, 1,4-디아조비스클로 [2,2,2]-옥탄 및 N,N'-디메틸 피페라진과 같은 3급 아민; 또는 염화철(III), 염화아연, 아연-2-에틸 카프로에이트, 주석(II)-에틸 카프로에이트, 디부틸주석(IV)-디라우레이트 및 몰리브데늄 글리콜레이트와 같은 금속염을 함유할 수 있다.

본 발명에 따르는 생성물은 또한 1-액형 피복 조성물, 바람직하게는 폴리우레탄 피복 조성물에 대한 유용한 출발 물질인데, 여기서 이소시아네이트기는 공지된 차단제에 의해 차단된 형태로 사용된다. 차단 반응은 이소시아네이트기를 적합한 차단제와, 바람직하게는 승온 (예를들면 약 40 내지 160 °C)에서, 임의로는 적합한 촉매, 예를들면, 전술한 3급 아민 또는 금속염의 존재하에서 반응시켜 공지된 방법으로 수행한다.

적합한 차단제로는 페놀, 크레졸, 트리메틸페놀 및 3급 부틸 페놀과 같은 모노페놀; 3급 부탄올, 3급 아밀 알코올 및 디메틸페닐 카비놀과 같은 3급 알코올; 아세트아세트산 에스테르, 아세틸 아세톤 및 말론산 유도체 (예를들면 말론산 디에틸 에스테르)와 같이 용이하게 에놀을 형성하는 화합물; N-메틸 아닐린, N-메틸 톨루이딘, N-페닐 톨루이딘 및 N-페닐 크실리딘과 같은 2급 방향족 아민; 숙신이미드와 같은 이미드; ε-카프롤락탐 및 δ-발레롤락탐과 같은 락탐; 3,5-디메틸 피라졸과 같은 피라졸; 부탄온 옥심, 메틸 아밀 케톡심 및 시클로헥사논 옥심과 같은 옥심; 메틸 메르캅탄, 에틸 메르캅탄, 부틸 메르캅탄, 2-메르캅토벤즈티아졸, α-나프틸 메르캅탄 및 도데실 메르캅탄과 같은 메르캅탄; 및 1H-1,2,4-트리아졸과 같은 트리아졸이 있다.

본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트 혼합물은 또한 2-액형 수계 피복 조성물에서 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용될 수 있다. 이들 조성물에서 유용하기 위해서는 폴리이소시아네이트 혼합물을 외부 유화제와 블렌드하거나 양이온성, 음이온성 또는 비이온성기를 함유하는 화합물과 반응시켜 친수성이 되도록하여야 한다. 폴리이소시아네이트를 친수성으로 만드는 방법이 계류중인 미국 특허 제5,194,487호 및 제5,200,489호에 개시되어 있으며, 이들 내용은 본원에서 참고 문헌으로 인용된다. 개질된 폴리이소시아네이트 혼합물의 표면 장력이 감소되면 안료 분산 및 기질 습화가 향상된다.

피복 조성물은 또한 안료, 염료, 충전재, 균염제 및 용매와 같은 기타 첨가제를 함유할 수 있다. 피복 조성물은 페인팅, 롤링, 붓기 또는 분무와 같은 통상의 방법으로 용액으로 또는 용융물로부터 피복할 기재에 도포시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 폴리이소시아네이트를 함유하는 피복 조성물은 건조 시간이 양호하고, 금속성 기재에 놀라울 정도로 잘 접착하며, 특히 내광성이고, 열의 존재하에서 색상이 안정하고 내마모성이 우수한 피복물을 제공한다. 또한, 이들은 높은 경도, 탄성, 매우 양호한 내화학약품성, 높은 광택성, 양호한 내후성, 양호한 환경적 예칭에 대한 내성 및 양호한 착색 품질로 특징된다. 무엇보다도, 피복 조성물은 우수한 표면 외관 및 우수한 세정성을 갖는다.

본 발명이 추가로 설명되지만, 다음 실시예에 의해 제한되는 것은 아니며, 여기서 모든 부 및 %는 달리 명시하지 않는 한 중량에 의한다.

#### <실시예>

알코올 1

분자당 OH 부위를 2개 가지며 평균 히드록실 당량이 1200인 폴리디메틸실록산 폴리옥시에틸렌 공중합체 (Q4-3667 유체로 Dow Corning으로부터 입수가능).

폴리이소시아네이트 1 - 본 발명에 따름.

1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) 100 부 및 알코올 1 1.0 부를 가스 발포기, 교반기, 및 온도계가 장착된 반응기에 가하고 90 °C로 가열하는데 이때 무수 질소 가스를 교반시키면서 발포시킨다. 상기 교반된 용액에 에틸 아세테이트중에 용해시킨 트리메틸벤질 수산화암모늄 0.5% 용액 2.02 부를 가한다. 촉매 용액은 반응 혼합물이 약 90 °C에서 유지되도록 하는 속도로 가한다. 촉매 첨가 완료후, 반응 혼합물을 90 °C에서 추가로 15 분간 유지시킨 다음 디-(2-에틸-헥실)-포스페이트 0.01 부를 가한다. 반응 종결후, 상기 혼합물의 NCO 함량은 40.3%이다. 잔류하는 모노머성 HDI는 와이핑된 박막 증발에 의해 제거하고, 여과 (1  $\mu$ )후, 다음 특성을 갖는 액체 알로파네이트-개질된 이소시아누레이트가 수득된다:

점도	25 °C에서 4410 mPa.s
NCO 함량	20.5 %
유리 HDI 모노머 함량	0.3 %
실리콘 함량 (SiO)	0.38 %
액체 표면 장력	27.0 dynes/cm

폴리이소시아네이트 2 (비교용)

1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) (Desmodur N 3300으로 Miles Inc로부터 입수 가능함)로부터 제조되며 다음 특성을 갖는 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트:

점도	25 °C에서 3000 mPa.s
NCO 함량	21.6 %
유리 HDI 모노머 함량	<0.2 %
실리콘 함량 (SiO)	0 %
액체 표면 장력	48.6 dynes/cm

폴리이소시아네이트 2의 표면 장력과 폴리이소시아네이트 1의 표면 장력을 비교함으로써 낮은 표면 장력을 얻기 위해서는 실록산의 존재가 필수적임이 명백하다.

폴리이소시아네이트 3 (비교용)

이소시아누레이트기 및 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 301.7 부 및 1-부탄올 13.3 부를 가스 발포기, 기계 교반기, 온도계 및 콘덴서가 장착되어 있는 500 ml 3-목 플라스크에 가하여 제조한다. 교반시킨 혼합물을 60 °C에서 1 시간 동안 가열하고 이때 반응 혼합물을 통하여 무수 질소를 발포시킨다. 이후 반응 혼합물의 온도가 90 °C로 상승된다. 90 °C에서 반응 혼합물에 1-부탄올 중 N,N,N-트리메틸-N-벤질-수산화암모늄의 4.4% 용액 0.214 부를 가한다. 반응 혼합물의 NCO 함량이 34.8%에 도달되었을 때, 디-(2-에틸헥실)-포스페이트 0.214 부를 가하여 반응을 중단한다. 과량의 모노머를 박막 증발에 의해 제거하여 하기 특성을 갖는, 거의 무색 투명한 액체를 수득한다:

점도	25 °C에서 630 mPa.s
NCO 함량	19.7 %
유리 HDI 모노머 함량	0.35 %

실리콘 함량 (SiO)	0 %
액체 표면 장력	43.3 dynes/cm

폴리이소시아네이트 3의 표면 장력과 폴리이소시아네이트 1의 표면 장력을 비교함으로써 알로파네이트기는 함유하지만 실록산기를 함유하지 않는 폴리이소시아네이트는 표면 장력이 낮은 폴리이소시아네이트 생산에 적합치 못함이 명백하다.

#### 폴리이소시아네이트 4 (비교용)

가스 발포기, 기계 교반기, 온도계 및 콘덴서가 장착된 3-목 플라스크에 폴리이소시아네이트 2 100 부 및 알코올 1 2.2 부를 가한다. 무수 질소를 교반시킨 반응 혼합물을 통하여 발포시키고 이때 2 시간 동안 60 °C에서 가열한다. 25 °C로 냉각시킨후, 반응 혼합물이 혼탁해지고 고체 입자를 함유한다. 여과후 하기 특성을 갖는, 투명하고 무색인 물질이 수득된다:

점도	25 °C에서 3100 mPa.s
NCO 함량	20.7 %
유리 HDI 모노머 함량	<0.2 %
실리콘 함량 (SiO)	0.64 %
액체 표면 장력	30.8 dynes/cm

생성물이 혼탁하고 고체 입자를 함유하며, 여과후 실시예 1의 생성물보다 더 높은 실리콘 함량을 가짐에도 불구하고 더 높은 표면 장력을 갖는다는 사실은 우레탄기 보다 알로파네이트기 (폴리이소시아네이트 1)의 잇점을 명백하게 나타낸다.

#### 폴리이소시아네이트 5 - 본 발명에 따름

4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 100 부, n-부탄올 5.4 부 및 알코올 1 1.0 부를 교반기 및 온도계가 장착된 반응기에 가한다. 반응 혼합물을 90 °C로 가한 다음 아연 아세틸아세토네이트 50 ppm을 가한다. 약 1 시간후, NCO 함량이 26.0 중량%이다. 벤조일 클로라이드 100 ppm을 가하여 반응을 종결시키고 반응 혼합물을 25 °C로 냉각시킨다. 알로파네이트기를 함유하는 생성된 흐린 황색의 폴리이소시아네이트 혼합물은 하기 특성을 갖는다:

점도	25 °C에서 122 mPa.s
NCO 함량	26.0 %
실리콘 함량 (SiO)	0.30 %
액체 표면 장력	25.4 다인/cm

#### 폴리이소시아네이트 6 (비교용)

가스 발포기, 기계 교반기, 온도계 및 콘덴서가 장착된 3-목 플라스크에 MDI 100 부 및 1-부탄올 5.4 부를 가한다. 무수 질소를 교반시킨 반응 혼합물을 통하여 발포시키고 이때 90 °C에서 가열한다. 90 °C에서 2 시간후, 아연 아세틸아세토네이트 50 ppm을 한번에 가한다. NCO 함량이 26.0%에 도달하였을때, 벤조일 클로라이드 100 ppm을 가하여 반응을 종결시키고, 25 °C로 냉각시킨다. 생성된 담황색 폴리이소시아네이트는 하기 특성을 갖는다:

점도	25 °C에서 72 mPa.s
NCO 함량	26.0 %
실리콘 함량 (SiO)	0 %
액체 표면 장력	48.7 다인/cm

폴리이소시아네이트 5의 표면 장력과 폴리이소시아네이트 4의 표면 장력을 비교함으로써 알로파네이트기는 함유하지만 실록산기를 함유하지 않는 폴리이소시아네이트는 표면 장력이 낮은 폴리이소시아네이트 생산에 적합치 못함이 명백하다.

### 폴리이소시아네이트 7 - 본 발명에 따름

가스 발포기, 기계 교반기, 온도계 및 콘덴서가 장착된 3-목 플라스크에 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트 (MDI) 100 부 및 1-부탄올 5.4 부를 가한다. 무수 질소를 교반시킨 반응 혼합물을 통하여 발포시키고 이때 90 °C에서 가열한다. 90 °C에서 2 시간후, 아연 아세틸아세토네이트 50 ppm을 한번에 가한다. NCO 함량이 26.0%에 도달하였을때, 벤조일 클로라이드 100 ppm을 가하여 반응을 종결시키고, 60 °C로 냉각시킨다. 여기에 알코올 1 1.0 부를 가하고 혼합물을 60 °C에서 2 시간 동안 반응시킨다. 반응 혼합물을 25 °C로 냉각시키고 여과하여 하기 특성을 갖는, 혼탁한 담황색 폴리이소시아네이트를 수득한다:

NCO 함량	25.6 %
실리콘 함량 (SiO)	0.28 %
액체 표면 장력	25.5 다인/cm

본 실시예는 우레탄기를 통하여 실록산기를 혼입시켜 표면 장력이 낮은 폴리이소시아네이트를 수득할 수 있음을 입증하는데, 단 본 폴리이소시아네이트는 알로파네이트기를 우레탄기보다 더 많이 함유한다.

### 실시예 1 - 본 발명에 따름

n-부틸 아세테이트중 고체 함량이 70%이고 당량이 607인 히드록실-작용성 폴리아크릴레이트/폴리에스테르 (Bayer Corp.로부터 Desmophen 2945로 입수가가능)를 폴리이소시아네이트 1과 NCO:OH 당량비 1.1:1로 반응시켜 피복 조성물을 제조한다. 엑세이트 700 (Exxate; Exxon으로부터 입수가가능한 에스테르 기재 용매), n-부틸 아세테이트 및 메틸 아밀 케톤 (1:4:1)을 함유하는 용매 혼합물을 사용하여 상기 조성물의 고체 함량을 70%로 감소시킨 다음 5 분간 반응시킨다. 이때, 유리상에 피진 0.127 mm (5 mil) 습윤 필름 두께의 필름이 제조되고 21.1 °C (70 °F), 55% 상대 습도에서 2 주간 경화시킨다. 생성된 피복물은 투명하고 표면 에너지가 24.9 dyne/cm이다.

### 실시예 2 (비교용)

실시예 1을 반복하는데 폴리이소시아네이트 1 대신 폴리이소시아네이트 2 및 3을 따로 사용하는 것이 상이하다. 생성된 피복물은 투명하지만, 표면 에너지가 각각 43.7 및 43.6 dynes/cm이다.

이들 표면 에너지와 실시예 1로부터의 표면 에너지를 비교함으로써, 표면 에너지가 낮은 피복물을 얻기 위해서는 알로파네이트기와 실록산기를 둘다 함유하는 것이 폴리이소시아네이트 성분에 대해 필수적임이 명백하다.

### 실시예 3 (비교용)

n-부틸 아세테이트중 고체 함량이 70%이고 당량이 607인 히드록실-작용성 폴리아크릴레이트/폴리에스테르 (Bayer Corp.로부터 Desmophen 2945로 입수가가능)를 폴리이소시아네이트 4와 NCO:OH 당량비 1.1:1로 반응시켜 피복 조성물을 제조한다. 엑세이트 700 (Exxate; Exxon으로부터 입수가가능한 에스테르 기재 용매), n-부틸 아세테이트 및 메틸 아밀 케톤(1:4:1)을 함유하는 용매 혼합물을 사용하여 상기 조성물의 고체 함량을 70%로 감소시킨 다음 5 분간 반응시킨다. 이때, 유리상에 피진 0.127 mm (5 mil) 습윤 필름 두께의 필름이 제조되고 21.1 °C (70 °F), 55% 상대 습도에서 2 주간 경화시킨다. 생성된 피복물은 약간 탁하고 표면 에너지가 30.2 dyne/cm이다.

피복물이 탁하고 또한 표면 에너지가 실시예 1의 피복물보다 더 높다는 사실은 우레탄기와는 상반되게 알로파네이트기를 통하여 실록산기를 혼입시키는 것의 잇점을 명백하게 나타낸다.

### 실시예 4 - 본 발명에 따름

고체 함량이 100%이고 당량이 340인 히드록시-작용성 폴리에스테르 (Bayer Corp.로부터 Desmophen 1150으로 입수가가능) 90 부를 건조 페이스트 (Bayer Corp.로부터 Baylith L로 입수 가능) 10 부와 혼합한 다음 밤새 분해시킨다. 상기 블

렌드를 폴리이소시아네이트 5와 NCO:OH 당량비 1.05:1로 혼합하여 피복 조성물을 제조한다. 상기 조성물을 5 분간에 걸쳐 분해시킨 다음 냉각 압연 스틸상에 피진 0.127 mm (5 mil) 습윤 필름 두께의 필름이 제조되고 21.1 °C (70 °F), 55% 상대 습도에서 2 주간 경화시킨다. 표면 에너지가 26.3 dyne/cm인 투명하고 담갈색인 피복물이 수득된다.

#### 실시예 5 (비교용)

실시예 4를 반복하지만 폴리이소시아네이트 5 대신에 비교용 폴리이소시아네이트 6을 사용하는 것이 예외이다. 생성된 피복물은 투명하지만, 표면 에너지가 41.6 dynes/cm이다.

상기 표면 에너지를 실시예 3으로부터의 표면 에너지와 비교함으로써 표면 에너지가 낮은 피복물을 수득하기 위해서는 알로파네이트기 및 실록산기를 둘다 함유하는 것이 폴리이소시아네이트 성분에 대해 필수적임이 명백하다.

#### 실시예 6 - 본 발명에 따름

고체 함량이 100%이고 당량이 340인 히드록시-작용성 폴리에스테르 (Bayer Corp.로부터 Desmophen 1150으로 입수 가능) 90 부를 건조 페이스트 (Bayer Corp.로부터 Baylith L로 입수 가능) 10 부와 블렌드한 다음 밤새 분해시킨다. 상기 블렌드를 폴리이소시아네이트 7과 NCO:OH 당량비 1.05:1로 혼합하여 피복 조성물을 제조한다. 상기 조성물을 5 분간에 걸쳐 분해시킨 다음 냉각 압연 스틸상에 피진 0.127 mm (5 mil) 습윤 필름 두께의 필름이 제조되고 21.1 °C (70 °F), 55% 상대 습도에서 2 주간 경화시킨다. 표면 에너지가 26.9 dyne/cm인 투명하고 담갈색인 피복물이 수득된다.

상기 실시예는 표면 에너지가 낮은 피복물을 수득하기 위해서는 우레탄기를 통하여 실록산기를 혼입시킬 수 있음을 증명하는데, 단 폴리이소시아네이트가 우레탄기보다는 알로파네이트기를 더 많이 함유한다.

#### 표면 장력 및 표면 에너지 측정

고리 또는 두노이 (duNouy) 방법을 사용하여 보고된 모든 액체 (수지) 표면 장력 (dynes/cm)을 얻는다. 상기 정적 방법에서는, 얇은 백금 고리상에 인가된 힘을 장력계를 사용하여 측정한다.

오웬스-웬트 (Owens-Wendt) 방법으로 보고된 모든 고체 (필름) 표면 에너지 (dynes/cm)를 얻는다. 2가지 용매 (물 및 메틸렌 요오다이드)의 접촉각은 측각기로 측정한다. 수회 관독하여 평균을 낸다. 이후 상기 평균치를 사용하여 극성 및 분산력의 분포를 고려하여 피복물의 고체 표면 에너지를 계산한다.

본 발명을 설명하기 위하여 상기에서 상세하게 기술하였지만, 상기와 같은 상세한 내용은 단지 설명하기 위함이며 특허 청구의 범위에 의해서 제한될 수 있는 것을 제외한 본 발명의 정신 및 범주로부터 벗어나지 않고 당해 분야의 숙련가에 의해 변형시킬 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

#### **발명의 효과**

본 발명은 실록산 함량이 높은 농축물을 제조한 다음 이들을 실록산-비함유 폴리이소시아네이트와 블렌드함으로써 수많은 생성물을 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트로 전환시킬 수 있어, 상업적으로 입수가능한 폴리이소시아네이트를 농축물과 블렌딩하여 상기와 같은 낮은 표면 에너지 폴리이소시아네이트를 형성시킬 수 있다.

또한, 농축물을 제조한 다음 미반응 출발 디이소시아네이트를 제거하는 것이 필수적이지 아니기 때문에 비용이 많이 소요되는 증류 단계로 미반응 출발 디이소시아네이트를 제거할 필요없이 이들 모노머를 낮은 수준으로 만족시킬 수 있다.

#### **(57) 청구의 범위**

##### **청구항 1.**

미반응 유기 디이소시아네이트를 제외한, 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로,

i) NCO 함량이 5 내지 35 중량%이고 유기 디이소시아네이트로부터 제조되며,

ii) 이소시아누레이트기 ( $N_3$ ,  $C_3$ ,  $O_3$ 으로서 계산, MW 126)를 25 중량% 이하 함유하고,

iii) 알로파네이트기의 당량이 우레탄 및 우레아기의 당량 보다 크고 폴리이소시아네이트 혼합물이 25 °C에서 3 개월간 저장시 안정하고 균질하게 남아있도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

iv) 실록산기 ( $SiO$ 로 계산, MW 44)를 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하며, 상기 실록산기는 이소시아네이트기를, 탄소 원자에 직접 결합된 이소시아네이트-반응성기 2개 이상 및 실록산기 1개 이상을 함유하는 화합물과 반응시킴으로써 혼입된 것인 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 유기 디이소시아네이트가 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 실록산기를 고체 기준으로 10 중량% 미만으로 함유하는 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 4.

제2항에 있어서, 실록산기를 고체 기준으로 10 중량% 미만으로 함유하는 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 점도가 25 °C에서 5000 mPa.s 미만이고 실록산기 함량이 20 내지 50 중량%인 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 6.

제2항에 있어서, 점도가 25 °C에서 5000 mPa.s 미만이고 실록산기 함량이 20 내지 50 중량%인 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 7.

제1항에 있어서, 이소시아누레이트기 함량이 고체 기준으로 5 중량% 이상인 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 8.

제2항에 있어서, 이소시아누레이트기 함량이 고체 기준으로 5 중량% 이상인 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 9.

제3항에 있어서, 이소시아누레이트기 함량이 고체 기준으로 5 중량% 이상인 폴리이소시아네이트 혼합물.

#### 청구항 10.

제4항에 있어서, 이소시아누레이트기 함량이 고체 기준으로 5 중량% 이상인 폴리이소시아네이트 혼합물.

#### 청구항 11.

제5항에 있어서, 이소시아누레이트기 함량이 고체 기준으로 5 중량% 이상인 폴리이소시아네이트 혼합물.

#### 청구항 12.

제6항에 있어서, 이소시아누레이트기 함량이 고체 기준으로 5 중량% 이상인 폴리이소시아네이트 혼합물.

#### 청구항 13.

미반응 유기 디이소시아네이트를 제외한, 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로,

i) NCO 함량이 고체 기준으로 5 내지 35 중량%이고, 유기 디이소시아네이트로부터 제조되고,

ii) 이소시아누레이트기 ( $N_3$ ,  $C_3$ ,  $O_3$ 으로서 계산, MW 126)를 고체 기준으로 25 중량% 이하 함유하고,

iii) 알로파네이트기의 당량이 우레탄 및 우레아기의 당량 보다 크고 폴리이소시아네이트 혼합물이 25 °C에서 3 개월간 저장시 안정하고 균질하게 남아있도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

iv) 실록산기 ( $SiO$ 로 계산, MW 28)를 고체 기준으로 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하며, 상기 실록산기는 이소시아네이트기를, 탄소 원자에 직접 결합된 히드록실기 2개 이상 및  $-Si(CH_3)_2O-$ 기 형태의 실록산기 2개 이상을 함유하는 화합물과 반응시킴으로써 혼입된 것인 폴리이소시아네이트 혼합물.

#### 청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 유기 디이소시아네이트가 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트 혼합물.

#### 청구항 15.

제13항에 있어서, 실록산기를 고체 기준으로 10 중량% 미만으로 함유하는 폴리이소시아네이트 혼합물.

#### 청구항 16.

제14항에 있어서, 실록산기를 고체 기준으로 10 중량% 미만으로 함유하는 폴리이소시아네이트 혼합물.



## 청구항 17.

제13항에 있어서, 점도가 25 ℃에서 5000 mPa.s 미만이고 실록산기 함량이 20 내지 50 중량%인 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 18.

제14항에 있어서, 점도가 25 ℃에서 5000 mPa.s 미만이고 실록산기 함량이 20 내지 50 중량%인 폴리이소시아네이트 혼합물.

## 청구항 19.

a) 유기 디이소시아네이트의 이소시아네이트기중 일부를, 유기 디이소시아네이트 몰 당 0.01 내지 250 밀리몰의, 탄소 원자에 직접 결합된 이소시아네이트-반응성기 2개 이상 및 실록산기 1개 이상을 함유하는 화합물 및 임의로 실록산-비함유 일작용성 또는 다작용성 알코올과 반응시켜 우레탄 및 임의로 우레아기를 형성시키고 (단, 이소시아네이트-반응성 화합물 중 1종 이상은 히드록실기를 함유함),

b) 단계 a) 전, 도중 또는 후에 알로파네이트화 촉매 및 임의로 삼량체화 촉매를 가하고,

c) 단계 a)에서 형성된 충분한 양의 우레탄기를 알로파네이트기로 전환시켜 하기 iii)의 요구조건을 만족시키고,

d) 촉매독의 첨가 및(또는) 촉매의 열적 비활성화에 의해 목적하는 NCO함량에서 알로파네이트화 및 삼량체화 반응을 종결시키고,

e) 임의로 미반응 유기 디이소시아네이트를 제거함으로써,

미반응 유기 디이소시아네이트를 제외한, 폴리이소시아네이트 혼합물의 고체 함량을 기준으로,

i) NCO 함량이 5 내지 35 중량%이고 유기 디이소시아네이트로부터 제조되고,

ii) 이소시아누레이트기 ( $N_3$ ,  $C_3$ ,  $O_3$ 으로서 계산, MW 126)를 25 중량% 이하 함유하고,

iii) 알로파네이트기의 당량이 우레탄 및 우레아기의 당량 보다 크고 폴리이소시아네이트 혼합물이 25 ℃에서 3 개월간 저장시 안정하고 균질하게 남아있도록 하는 양의 알로파네이트기를 함유하고,

iv) 실록산기 ( $SiO$ 로 계산, MW 44)를 0.002 내지 50 중량%의 양으로 함유하는 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하는 방법.

## 청구항 20.

이소시아네이트기를 차단제로 임의로 차단시킨, 제1항의 폴리이소시아네이트 혼합물, 및 이소시아네이트-반응성기를 함유하는 화합물을 함유하는 1- 또는 2-액형 피복 조성물.