



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0023104
(43) 공개일자 2017년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/30 (2006.01) B65D 83/14 (2016.01)
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/75 (2006.01)
C09D 175/12 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 3/30 (2013.01)
B65D 83/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7001660
(22) 출원일자(국제) 2015년06월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년01월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/035729
(87) 국제공개번호 WO 2015/200014
국제공개일자 2015년12월30일
(30) 우선권주장
62/016,221 2014년06월24일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
앤들 수잔 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
니에트펠드 존 피
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 폴리우레탄 에어로졸 조성물, 용품, 및 관련 방법

(57) 요약

일액형(one-part)의 상온-저장성(shelf-stable) 폴리우레탄 에어로졸 조성물, 및 관련 용품 및 방법이 제공된다. 기재 상에 분무하고, 건조하는 경우, 이러한 조성물은 폴리우레탄 필름을 제공한다. 이러한 폴리우레탄 필름은 특히 불리한 환경 조건에서 공지된 에어로졸 조성물에 비해서 개선된 내수분성(moisture resistance), 광학 투명성, 및 내후성(weatherability)을 나타낸다. 조성물은 일반적으로 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올, (ii) 중화된 수-가용화(water-solubilizing) 화합물, 및 (iii) 다이아이소시아네이트를 반응 시킴으로써 수득된 우레탄 모이어티; 및 선택적인 실란 말단 기; 추진체(propellant); 및 선택적인 1종 이상의 첨가제를 함유하는 수성 폴리우레탄 분산액을 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/0823 (2013.01)

C08G 18/3234 (2013.01)

C08G 18/4825 (2013.01)

C08G 18/6692 (2013.01)

C08G 18/758 (2013.01)

C09D 175/12 (2013.01)

C09D 5/021 (2013.01)

(72) 발명자

루 용상

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

한센 리차드 지

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

아이어 수레시 에스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

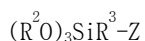
- (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올;
 - (ii) 중화된 수-가용화(water-solubilizing) 화합물;
 - (iii) 다이아이소시아네이트; 및
 - (iv) 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성쇄 연장제(chain extender)를 반응시킴으로써 수득된 중합체;
- 물; 및
- 추진체(propellant)
- 를 포함하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물.

청구항 2

- (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올;
 - (ii) 중화된 수-가용화 화합물; 및
 - (iii) 다이아이소시아네이트를 반응시킴으로써 수득된 우레탄 모이어티;
- 실릴 말단 기;
- 물; 및
- 추진체
- 를 포함하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물.

청구항 3

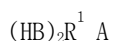
제2항에 있어서, 실릴 말단 기가 하기 화학식을 갖는 알콕시 실란을 포함하는 조성물:



[상기 식에서, R^2 는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고; R^3 는 2가 알킬렌, 알킬아릴렌, 옥시알킬렌이고; Z는 $-OH$, $-SH$, $-NHR^4$, 및 $-NH_2$ 로부터 선택되고, 여기서 R^4 는 방향족 또는 지방족 사이클릭 기임].

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중화된 수-가용화 화합물이 하기 화학식의 반응 생성물을 포함하는 조성물:



[상기 식에서, B는 O, S, NH 또는 NR이고, 여기서 R은 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기이고; R^1 은 3가 유기 연결 기이고; A는 $-SO_3M$, $-OSO_3M$, $-CO_2M$, 및 $-OPO(OM)_2$ 로부터 선택된 음이온성 기이고, 여기서 M은 수용성 양이온임].

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 물이 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 내지 95 중량% 범위의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 추진체가 다이메틸 에테르를 포함하는 조성물.

청구항 7

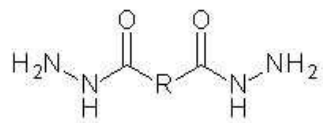
제2항에 있어서, 아이소시아네이트-말단화된 예비중합체 및 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 우레아 모이어티를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제가 하이드라진 또는 하이드라지드인 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 하이드라지드가 카르보다이하이드라지드, 옥살산 다이하이드라지드, 티오키아보하이드라지드, 또는 하기 화학식을 갖는 다이하이드라지드로부터 선택되는 조성물:



[상기 식에서, R은 공유 결합, 헤테로원자, 또는 2가 유기 라디칼임].

청구항 10

밸브를 통해서 밀폐 밀봉된(hermetically sealed) 용기 내에 동봉된 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 갖는 밀폐 밀봉된 용기; 및

용기로부터 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 배출하기 위한 작동기(actuator)

를 포함하는 에어로졸 장치.

청구항 11

2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 포함하는 폴리올 또는 티올, 및 다이아이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 반응시킴으로써 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 수득하는 단계;

아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를

(i) 산성 수-가용화 화합물; 및

(ii) 수-가용화 화합물을 중화시키기 위한 염기와 순차적으로 반응시킴으로써 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공하는 단계;

가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 물 중에 분산시키는 단계;

가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제와 반응시키는 단계; 및

추진체를 첨가하여 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 수득하는 단계

를 포함하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제조하는 방법.

청구항 12

수성 폴리우레탄 분산액을 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은

(i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올;

(ii) 중화된 수-가용화 화합물;

(iii) 다이아이소시아네이트; 및

(iv) 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성쇄 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체를 포함하는, 단계; 및

분산액으로부터 물을 제거하여 열가소성 폴리우레탄 코팅을 고화시키는 단계

를 포함하는 일액형(one-part) 조성물로부터 기재 상에 열가소성 폴리우레탄 코팅을 제공하는 방법.

청구항 13

2개의 아이소시아네이트-반응성기를 포함하는 폴리올 또는 티올, 및 다이아이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 반응시킴으로써 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 수득하는 단계;

아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를

(i) 산성 수-가용화 화합물;

(ii) 수-가용화 화합물을 중화시키기 위한 염기; 및

(iii) 실릴 말단 기와 순차적으로 반응시킴으로써 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공하는 단계;

가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 물 중에 분산시키는 단계;

가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 아이소시아네이트-반응성쇄 연장제와 반응시키는 단계; 및

추진체를 첨가하여 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 수득하는 단계

를 포함하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제조하는 방법.

청구항 14

수성 폴리우레탄 분산액을 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은

(i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올;

(ii) 중화된 수-가용화 화합물; 및

(iii) 다이아이소시아네이트를 반응시킴으로써 수득된 우레탄 모이어티;

실릴 말단 기; 및

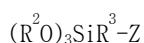
물을 포함하는, 단계; 및

물을 제거하여 실릴 말단 기를 축합함으로써 가교결합된 폴리우레탄 코팅을 제공하는 단계

를 포함하는 일액형 조성물로부터 기재 상에 가교결합된 폴리우레탄 코팅을 제공하는 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 실릴 말단 기가 하기 화학식을 갖는 알콕시 실란을 포함하는 방법:



[상기 식에서, R^2 는 수소 또는 C1-C4 알킬이고; R^3 는 2가 알킬렌, 알킬아릴렌, 또는 옥시알킬렌이고; Z는 -OH, -SH, -NHR⁴, 및 -NH₂로부터 선택되고, 여기서 R^4 는 방향족 또는 지방족 사이클릭 기임].

청구항 16

(i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올;

(ii) 중화된 수-가용화 화합물;

(iii) 다이아이소시아네이트; 및

(iv) 아이소시아네이트-반응성 쇠 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체;

물; 및

다이메틸 에테르 추진체를 포함하며, 여기서 중합체는 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는, 폴리우레탄 에어로졸 조성물.

청구항 17

수성 폴리우레탄 분산액을 다이메틸 에테르 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은

(i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올;

(ii) 중화된 수-가용화 화합물;

(iii) 다이아이소시아네이트; 및

(iv) 아이소시아네이트-반응성 쇠 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체를 포함하는, 단계; 및

분산액으로부터 물을 제거하여 열가소성 폴리우레탄 코팅을 고화시키는 단계

를 포함하며, 여기서 중합체는 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는, 일액형 조성물로부터 기재 상에 열가소성 폴리우레탄 코팅을 제공하는 방법.

청구항 18

2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 포함하는 폴리올 또는 티올, 및 다이아이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 반응시킴으로써 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 수득하는 단계;

아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를

(i) 산성 수-가용화 화합물; 및

(ii) 수-가용화 화합물을 중화시키기 위한 염기와 순차적으로 반응시킴으로써 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공하는 단계;

가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 물 중에 분산시키는 단계;

가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 아이소시아네이트-반응성 쇠 연장제와 반응시키는 단계; 및

추진체를 첨가하여 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 수득하는 단계

를 포함하며, 여기서 중합체는 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는, 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 그 개시 내용이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된, 2014년 6월 24일자로 출원된 미국 가출원 제 61/016221호의 우선권을 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 분무가능한 폴리우레탄 조성물 및 관련 용품 및 방법이 제공된다. 분무가능한 폴리우레탄 조성물은 보다 특별하게는 폴리우레탄 에어로졸 조성물이다.

배경 기술

[0005] 폴리우레탄은 광범위한 상업적인 응용 및 산업적인 응용에서 발견되는 합성 중합체이다. 카르바메이트 (-NH-CO-O-) 화학 결합을 특징으로 하는 이들 중합체는 당업계에서 공지된 방법에 의해서, 예를 들어, 다작용성 아이소시아네이트를 적합한 촉매의 존재 하에서 다이올 또는 폴리올과 반응시킴으로써 제조된다. 열가소성 폴리우레

탄은 자가-배치 블록 구조(self-ordering block structure)를 형성하는 선형 중합체 쇄를 특징으로 하는 반면, 열경화성 폴리우레탄은 공유 결합된 가교결합 네트워크를 형성한다. 다이아이소시아네이트 및 디올 또는 폴리올 성분의 신중한 선택을 통해서, 폴리우레탄은 또한 상당한 가요성 및 인성을 나타내면서, 수분 및 화학물질로부터의 분해에 저항하도록 가공될 수 있다.

[0006] 상기에 언급된 특성은 가혹한 외부 환경에서 폴리우레탄 코팅 및 필름을 특히 유용하도록 만든다. 많은 응용에서, 폴리우레탄 코팅은 또한 환경적인 기후노출(weathering), 화학물질 노출, 열 및/또는 마모로부터 아래에 놓인 기재를 보호하면서, 장식 목적을 충족시킬 수 있다. 보호 필름 응용에서의 폴리우레탄의 용도는 예를 들어, 미국 특허 제6,607,831호 (호(Ho) 등) 및 제6,383,644호 (푸츠(Fuchs))에 기술되어 있다.

[0007] 최근, 폴리우레탄 필름은 에어로졸 분무에 의해서 기재 상에 코팅될 수 있다. 에어로졸 분무는 일반적인 용기 내에 액체 조성물 및 휘발성 추진체(propellant)를 동봉하고, 이어서 추진체에 의해서 발생된 양압을 사용하여 조성물을 용기로부터 배출시키는 것을 포함한다. 예를 들어, 3M 브랜드 페인트 디펜더 스프레이 필름(3M brand Paint Defender Spray Film)은 운송 수단의 외면 상에 분무되고, 이어서 건조되어 투명하고 내구성있는 보호 코팅을 형성할 수 있는 폴리우레탄 조성물을 사용한다. 에어로졸 제품은 최종 사용자에게 매력적인데, 그 이유는 그것이 사용이 용이하고, 상온-저장성(shelf-stable)이고, 혼합이 필요하지 않고, 매우 매끄럽고 균일한 필름을 생성할 수 있기 때문이다.

발명의 내용

[0008] 그의 많은 이점에도 불구하고, 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 또한 특정 기술적인 문제점에 의해서 제약이 있을 수 있다. 특히 수성 폴리우레탄 에어로졸 조성물의 경우, 주된 문제점은 부적절한 내수분성(moisture resistance)이다. 폴리우레탄이 완전히 또는 거의 완전히 건조될 때까지, 조성물은 수분 흡수에 취약할 수 있다. 초기 적용 직후에 비, 세척, 또는 심지어는 다습 환경에 대한 노출은 생성된 필름이 그의 투명성을 잃게 만들고, 탁해지고, 또는 심지어는 불투명해지게 할 수 있다. 종래의 폴리우레탄은 또한 태양광에 노출되는 경우 문제가 되는 황변 경향성을 갖는다.

[0009] 본 발명은 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제공한다. 이러한 분산액은 기재 상에 분무될 수 있고, 건조 시 열경화성 폴리우레탄 필름 또는 열가소성 폴리우레탄 필름을 제공한다. 이러한 필름은 특히, 불리한 환경 조건 하에서, 공지된 에어로졸 조성물에 비해서 우수한 내수분성, 내열성, 자외선 내성, 및 광학 투명성 및 기계 특성을 나타내는 것을 발견하였다. 예를 들어, 적어도 5의 그라벨로메터 등급(gravelometer rating) (ASTM D-3170에 따라서 측정됨)이 바람직하고, 이것이 최종 경화된 필름에서 성취될 수 있다. 이러한 품질은 제공된 조성물이 돌 조각, 스테이닝(staining) 및 먼지로부터의 보호 및 심미성 모두가 가치있는 실외 응용, 예컨대 자동차 페인트 보호 필름에 상당히 적합하게 한다. 유리하게는, 이러한 폴리우레탄 필름은 그의 수명 사이클의 마지막에 기재로부터 수동으로 제거되는 능력을 보유하면서, 유리 표면 상에 단단한 접착력을 보이는 것을 또한 발견하였다.

[0010] 제1 양태에서, 폴리우레탄 에어로졸 조성물이 제공되며, 조성물은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화(water-solubilizing) 화합물; (iii) 다이아이소시아네이트; 및 (iv) 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성 쇄 연장제(chain extender)를 반응시킴으로써 수득된 중합체; 물; 및 추진체를 포함하고, 여기서 조성물은 기재 상에 침착되는 경우 반투명하거나 또는 투명한 필름을 형성한다.

[0011] 제2 양태에서, 폴리우레탄 에어로졸 조성물이 제공되며, 조성물은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; 및 (iii) 다이아이소시아네이트를 반응시킴으로써 수득된 우레탄 모이머; 실릴 말단 기; 물; 및 추진체를 포함한다.

[0012] 제3 양태에서, 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 방법은 2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 포함하는 폴리올 또는 티올을 포함하는 폴리올 성분, 및 다이아이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 반응시킴으로써 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 수득하는 단계; 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 (i) 산성 수-가용화 화합물; 및 (ii) 수-가용화 화합물을 중화시키기 위한 염기와 순차적으로 반응시킴으로써 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공하는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 물 중에 분산시키는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성 쇄 연장제와 반응시키는 단계; 및 추진체를 첨가하여 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 수득하는 단계를 포함한다.

- [0013] 제4 양태에서, 일액형(one-part) 조성물로부터 열가소성 폴리우레탄 코팅을 기재 상에 제공하는 방법이 제공되며, 방법은 수성 폴리우레탄 분산액을 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기(actuator)를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; (iii) 다이아이소시아네이트; 및 (iv) 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체를 포함하는, 단계; 분산액으로부터 물을 제거하여 열가소성 폴리우레탄 코팅을 고화시키는 단계를 포함한다.
- [0014] 제5 양태에서, 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 방법은 2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 포함하는 폴리올 또는 티올을 포함하는 폴리올 성분, 및 다이아이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 반응시킴으로써 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 수득하는 단계; 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 (i) 산성 수-가용화 화합물; (ii) 수-가용화 화합물을 중화시키기 위한 염기; 및 (iii) 실릴 말단 기와 순차적으로 반응시킴으로써 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공하는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 물 중에 분산시키는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제와 반응시키는 단계; 및 추진체를 첨가하여 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 수득하는 단계를 포함한다.
- [0015] 제6 양태에서, 일액형 조성물로부터 기재 상에 가교결합된 폴리우레탄 코팅을 제공하는 방법이 제공되며, 방법은 수성 폴리우레탄 분산액을 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; 및 (iii) 다이아이소시아네이트를 반응시킴으로써 수득된 우레탄 모이어티; 실릴 말단 기; 및 물을 포함하는, 단계; 및 물을 제거하여 실릴 말단 기를 축합함으로써 가교결합된 폴리우레탄 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0016] 제7 양태에서, 폴리우레탄 에어로졸 조성물이 제공되며, 조성물은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; (iii) 다이아이소시아네이트; 및 (iv) 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체; 물; 및 다이메틸 에테르 추진체를 포함하며, 여기서 중합체는 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0017] 제8 양태에서, 일액형 조성물로부터 열가소성 폴리우레탄 코팅을 기재 상에 제공하는 방법이 제공되며, 방법은 수성 폴리우레탄 분산액을 다이메틸 에테르 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; (iii) 다이아이소시아네이트; 및 (iv) 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체를 포함하는, 단계; 및 분산액으로부터 물을 제거하여 열가소성 폴리우레탄 코팅을 고화시키는 단계를 포함하며, 여기서 중합체는 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0018] 정의
- [0019] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,
- [0020] "다이올"은 정확히 두 개의 하이드록실 작용기를 갖는 화합물을 의미한다;
- [0021] "다이아이소시아네이트"는 정확히 두 개의 아이소시아네이트 작용기를 갖는 화합물을 의미한다;
- [0022] "아이소시아네이트"는 -N=C=O 작용기를 갖는 화합물을 지칭한다;
- [0023] "폴리올"은 2개 이상의 하이드록실 작용기를 갖는 화합물을 지칭한다;
- [0024] "폴리우레탄"은 일반적으로 우레탄 및/또는 우레아 결합을 특징으로 하는 중합체를 지칭한다;
- [0025] "티올"은 -SH 작용기를 갖는 유기화합 화합물을 지칭한다;
- [0026] "우레아"는 $\text{-NH}_2\text{CO(NH}_2\text{)-}$ 화학 결합을 갖는 화합물을 지칭한다;
- [0027] "우레탄"은 -NH-CO-O- 화학 결합을 갖는 화합물을 지칭한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 명세서에서 사용된 바와 같은, 용어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은 소정의 상황들 하에서 소정의 이점들을 제공할 수 있는 본 명세서에 기재된 실시 형태들을 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다

른 실시 형태 또한 바람직할 수 있다. 추가로, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 시사하지 않으며, 본 발명의 범주로부터 다른 실시 형태를 배제하고자 하는 것은 아니다.

[0029] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수형은 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, 단수형의 성분에 대한 언급은 하나 이상의 성분들과 당업자에게 공지된 그의 균등물을 포함할 수 있다. 게다가, 용어 "및/또는"은 열거된 요소 중 하나 또는 전부, 또는 열거된 요소의 임의의 둘 이상의 조합을 의미한다.

[0030] 본 명세서 전체에 걸쳐 "일 실시 형태", "소정 실시 형태", "하나 이상의 실시 형태" 또는 "실시 형태"에 대한 언급은 그 실시 형태와 관련하여 기재된 특정 특징, 구조, 재료, 또는 특성이 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐 다양한 곳에서의 "하나 이상의 실시 형태에서", "소정 실시 형태에서", "일 실시 형태에서" 또는 "실시 형태에서"와 같은 어구의 표현은 반드시 본 발명의 동일한 실시 형태를 언급하는 것은 아니다. 특별한 구조, 재료, 또는 특징은 하나 이상의 실시 형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.

[0031] 예시적인 실시 형태에서, 제공된 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 우레탄 모이어티 및 하나 이상의 실릴 말단 기를 포함하는 예비중합체, 물, 선택적인 첨가제, 예컨대 레올로지 개질제 및/또는 소포제(anti-foaming agent), 및 추진체를 포함한다. 이들 성분은 하기 부분에서 상세하게 설명될 것이다.

[0032] 폴리우레탄 예비중합체 및 중합체

[0033] 본 발명에 기술된 예비중합체는 폴리아이소시아네이트-유래 모이어티 및 폴리올 및/또는 티올로부터 유래된 모이어티를 포함하는 우레탄 모이어티, 중화된 음이온성 수-가용화 모이어티, 1가 말단 실릴 모이어티, 및 선택적으로 2작용성 하이드라진 또는 하이드라지드쇄 연장제로부터 유래된 폴리우레아 모이어티, 선택적인 (예를 들어, 폴리올 및/또는 아민)쇄 연장제-유래된 모이어티를 비롯한 다양한 모이어티, 뿐만 아니라 다양한 다른 선택적인 모이어티를 포함한다.

[0034] 일반적으로, 실릴-말단화된 폴리우레탄 분산액은 먼저 폴리우레탄 예비중합체를 수득함으로써 제조된다. 이들 실시 형태에서, 예비중합체는 적어도 1종의 폴리올 또는 티올 성분, 적어도 1종의 아이소시아네이트-반응성 수-가용화 성분, 적어도 1종의 폴리아이소시아네이트 (예를 들어, 다이아이소시아네이트) 성분, 및 선택적인 1종 이상의 폴리올 및/또는 폴리아민쇄 연장제로부터 제조된다. 선택적으로, 이어서 예비중합체는 중화되고, 알콕시 실란으로 부분적으로 말단화된다. 일부 실시 형태에서, 생성된 예비중합체는 2작용성 하이드라지드 또는 하이드라진 화합물로쇄 연장되는데, 여기서 남아있는 성분은 임의의 하이드라지드 또는 하이드라진 기가 존재하지 않는다. 예비중합체는 2작용성 하이드라지드 또는 하이드라진 화합물로쇄 연장되기 전에 또는쇄 연장된 후에 물 중에 분산될 수 있다. 가수분해 동안, 이어서, 알콕시 실란 기가 -Si-OH 화학 기로 전환된다. 건조시, Si-OH 기는 축합하여 실록산 결합 -Si-O-Si-를 형성한다.

[0035] 대안적인 실시 형태에서, 실릴 말단 기를 포함하지 않는 폴리우레탄 분산액이 제조될 수 있고, 따라서 기재 상에 분무된 후 공유 가교결합된 네트워크를 형성하지 않는다. 그럼에도 불구하고 이러한 코팅은 특히 분산액을 충분히 높은 분자량을 갖는 중합체로부터 제조된 경우 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

[0036] 바람직한 실시 형태에서, 폴리우레탄의 성분은 폴리우레탄이 에틸렌 옥사이드 단위를 약간 갖거나 또는 갖지 않도록 선택된다. 폴리우레탄은 예를 들어, 1 중량% 미만 또는 0.5 중량% 미만의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유할 수 있다.

[0037] 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 코팅된 폴리우레탄의 총 중량 (추진체 제외)을 기준으로 전형적으로 약 5 중량% 내지 약 50 중량% 범위의 고체 함량을 갖는다. 결국, 고체 함량은 분산액 중에 존재하는 물의 양을 기준으로 조정될 수 있다. 원하는 고체 함량을 수득하기 위해서, 물은 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 67 중량%, 적어도 70 중량%, 또는 적어도 73 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 물은 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 95 중량%, 최대 90 중량%, 최대 87 중량%, 최대 85 중량%, 또는 최대 82 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0038] 폴리우레탄 조성물은 일반적으로 2작용성 성분 (예를 들어, 다이올, 다이아이소시아네이트, 하이드라진, 다이하이드라지드, 및 다이아민)으로부터 형성되지만, 2작용성을 초과하는 작용성을 갖는 다작용성 성분이 제한된 양으로 폴리우레탄 분산액 중에 선택적으로 혼입될 수 있다. 사용되는 경우, 그러한 다작용성 성분은 분지화를 제공한다. 우레탄 분지화 계수 ("UBC")는 실란-말단화된 우레탄 분산액의 우레탄 부분 중의 다작용성 폴리아이소시아네이트, 폴리올 및쇄 연장제에 의해서 제공된 총 분지화 양을 표현할 수 있다. 이러한 계수는 실록산

결합, 예컨대 $-Si-O-Si-$ 및 $-Si-OH$ 를 배제하지만, 실란의 다른 활성 수소 기, 예컨대 아민 및 메르캡탄을 포함한다. 계산치는 미반응 아이소시아네이트를 물과 반응시킴으로써 추정한다. 이러한 측정법을 사용하면, UBC는 전형적으로는 약 1.7 내지 약 2.25, 바람직하게는 약 1.85 내지 약 2.01 범위이다. 일부 실시 형태에서, UBC는 2인데, 이는 모든 그러한 성분이 2작용성 (예를 들어, 다이아아아소시아네이트 및 다이올)이라는 것을 의미한다. UBC의 추가 양태는 미국 특허 제6,046,295호 (프리쉬(Frisch) 등)에 기술되어 있다.

[0039] 폴리에테르 성분은 2개의 아이소시아네이트 반응성 작용기를 갖는 화합물 (다이올 및 그의 유도체)을 포함하고, 2개를 초과하는 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물 (예를 들어, 트라이올, 테트랄, 및 그의 유도체)을 선택적으로 추가로 포함하는데, 각각의 아이소시아네이트 반응성 기는 적어도 하나의 활성 수소를 갖는다.

[0040] 다이아아아소시아네이트와 반응시켜서 예비중합체를 제조할 수 있는 아이소시아네이트-반응성 성분, 예컨대 폴리에테르 (예를 들어, 다이올), 티올, 및 아민은 2개의 군, 즉 고분자량 화합물 및 저분자량 화합물로 나눌 수 있다. 고분자량 화합물은 적어도 400, 적어도 500, 적어도 600, 적어도 700, 적어도 800, 또는 적어도 1000 g/mol의 평균 분자량을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 고분자량 화합물은 최대 9,000; 최대 8,000; 최대 7,000; 최대 6,000, 또는 최대 5,000 g/mol의 평균 분자량을 갖는다. 저분자량 화합물 (쇄 연장제)은 최대 400, 최대 350, 최대 300, 또는 최대 250 g/mol의 평균 분자량을 가질 수 있다. 선택적으로, 상기에 언급된 평균 분자량은 중량 평균 분자량 (M_w)이다.

[0041] 고분자량 화합물의 예는 폴리에스테르 폴리에테르, 폴리에테르 폴리에테르, 폴리하이드록시 폴리카르보네이트, 폴리하이드록시 폴리아세탈, 폴리하이드록시 폴리아크릴레이트, 폴리하이드록시 폴리에스테르 아마이드 및 폴리하이드록시 폴리티오에테르이다. 폴리에스테르 폴리에테르 및 특히 폴리에테르 폴리에테르가 바람직할 수 있다.

[0042] 적합한 폴리에스테르 폴리에테르는 3가 알콜이 첨가될 수 있는 다가 알콜, 바람직하게는 2가 알콜과 다염기성 카르복실산, 바람직하게는 이염기성 카르복실산의 반응 생성물을 포함한다. 이들 폴리카르복실산 대신에, 상응하는 카르복실산 무수물 또는 저급 알콜의 폴리카르복실산 에스테르 또는 그의 혼합물이 폴리에스테르를 제조하는 데 사용될 수 있다. 폴리카르복실산은 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 헤테로사이클릭일 수 있고, 예를 들어, 할로젠 원자에 의해서 치환될 수 있고/있거나 에틸렌 불포화기를 함유할 수 있다. 다음이 예로서 언급된다: 석신산; 아디프산; 수베르산; 아젤라산; 세바스산; 프탈산; 아이소프탈산; 트라이멜리트산; 프탈산 무수물; 테트라하이드로프탈산 무수물; 헥사하이드로프탈산 무수물; 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌 테트라하이드로프탈산 무수물; 글루타르산 무수물; 말레산; 말레산 무수물; 푸마르산; 단량체 지방산과 혼합될 수 있는 이량체 지방산 및 삼량체 지방산, 예컨대 올레산; 다이메틸 테레프탈레이트 및 비스-글리콜 테레프탈레이트. 락톤의 폴리에스테르가 또한 사용될 수 있다. 예시적인 지방산 이량체 다이올은 크로다 인터내셔널(Croda International) (영국 스나이트 소재)로부터 상표명 PRIPOL 2033 하에 입수가능하다. 지방산 이량체계 폴리에스테르 폴리에테르는 동일한 공급원으로부터 상표명 "PRIPLAST 1838" 하에 입수가능하다.

[0043] 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄은 지방족 폴리에스테르 다이올로부터 제조된다. 선택적으로, 지방족 폴리에스테르 다이올은 폴리우레탄의 주된 고분자량 다이올이거나 또는 유일한 고분자량 다이올일 수 있다.

[0044] 폴리에스테르 폴리에테르의 제조에 사용될 수 있고, 저분자량 폴리에테르를 쇄 연장제로서 또한 유용할 수 있는 적합한 다가 알콜은 예를 들어, 에틸렌 글리콜; 다이에틸렌 글리콜; (1,2 또는 1,3) 프로필렌 다이올; (1,4 또는 1,3) 부탄 다이올; (1,6) 헥산다이올; (1,8) 옥탄다이올; 네오펜틸 글리콜; (1,4) 사이클로헥산다이메탄올; 비스(2-하이드록시에틸) 하이드로퀴논 (HQEE); 2-메틸-1,3-프로판다이올; 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올; 트라이에틸렌 글리콜; 테트라에틸렌 글리콜; 폴리에틸렌 글리콜; 폴리프로필렌 글리콜; 다이프로필렌 글리콜; 다이부틸렌 글리콜; 폴리부틸렌 글리콜, 글리세린 및 트라이메틸올프로판올을 포함한다. 저분자량 폴리에테르를 쇄 연장제의 다양한 혼합물이 사용될 수 있다.

[0045] 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄은 지환족 쇄 연장제 모이머티, 및 특히 사이클로헥산 모이머티를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 폴리우레탄은 지방족 C_3-C_6 알킬렌 다이올 쇄 연장제, 예컨대 부탄 다이올을 포함한다. 사용되는 경우, 폴리에테르 쇄 연장제의 농도는 전형적으로는 적어도 0.1, 0.2 또는 0.3 중량%이고, 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10 중량% 범위일 수 있다.

[0046] 하이드록실 기를 함유하는 폴리카르보네이트는 다이올, 예컨대 프로판다이올-(1,3), 부탄다이올-(1,4) 및/또는 헥산다이올-(1,6), 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜과 포스젠, 다이아릴-카르보네이트, 예컨대 다이페닐카르보네이트 또는 사이클릭 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 카르보네이트의 반응으로부터 수득된 생성물을 포함한다. 상기에 언급된 폴리에스테르 또는 폴리락톤과 포스젠, 다이아

릴 카르보네이트 또는 사이클릭 카르보네이트로부터 수득된 폴리에스테르 카르보네이트가 또한 적합하다.

- [0047] 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄은 폴리카르보네이트 다이올로부터 제조된다. 선택적으로, 폴리카르보네이트 다이올은 폴리우레탄의 주된 고분자량 다이올이거나 또는 유일한 고분자량 다이올이다.
- [0048] 적합한 폴리에테르 폴리올은 반응성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물과 알킬렌 옥사이드, 예컨대 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 에피클로로하이드린 또는 이러한 알킬렌 옥사이드의 혼합물의 반응에 의해서 수득될 수 있다. 반응성 수소 원자를 함유하는 적합한 출발 화합물은 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위해서 언급된 다가 알콜, 또한 물, 메탄올, 에탄올, 1,2,6-헥산 트라이올, 1,2,4-부탄 트라이올, 트라이메틸올 에탄, 펜타에리트리톨, 만니톨, 소르비톨, 메틸 글리코사이드, 수크로오스, 페놀, 아이소노닐 페놀, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 1,1,1- 또는 1,1,2-트리스-(하이드록실페닐)-에탄을 포함한다.
- [0049] 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄은 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 폴리에테르 다이올로부터 제조된다. 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 폴리에테르 다이올은 폴리우레탄의 주된 고분자량 다이올이거나 또는 유일한 고분자량 다이올일 수 있다.
- [0050] 일부 실시 형태에서, 고분자량 다이올 또는 다이올들은 가수분해 전 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 적어도 30, 적어도 35, 적어도 40, 적어도 45, 또는 적어도 50 중량%의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 고분자량 다이올은 가수 분해 전 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 일반적으로 80 이하, 75 이하, 70 이하, 또는 65 중량% 이하의 양으로 사용된다. 예시적인 실시 형태에서, 폴리우레탄은 고분자량 다이올 모이어티로부터 유래된 우레탄 모이어티를 포함한다. 고분자량 다이올 모이어티는 바로 위에 기술된 것과 대략 동일한 조성 범위로 가수분해된 폴리우레탄 중에 존재할 수 있다.
- [0051] 상기에 언급된 2작용성 성분에 더하여, 폴리우레탄 화학 구조에서 일반적으로 공지된 소량의 3작용성 성분 및 더 높은 작용성의 성분, 예컨대 트라이메틸올프로판을 사용하여 (상기에 기술된 바와 같이) 약간의 분지화를 수득할 수 있다. 낮은 농도의 1작용성 말단-캡핑(end-capping) 아이소시아네이트-반응성 성분, 예컨대 모노올 및 모노아민이 낮은 농도로 사용될 수 있지만, 1작용성 알콕시 실란 화합물이 아닌 1작용성 성분은 소량으로 사용되거나 또는 사용되지 않는 것이 일반적으로 바람직하다. 폴리우레탄은 전형적으로 0, 또는 대안적으로 최대 1 또는 최대 0.5 중량%의 알콕시 실란 화합물이 아닌 1작용성 말단-캡핑 아이소시아네이트-반응성 성분을 포함한다.
- [0052] 폴리아이소시아네이트 성분은 2개의 아이소시아네이트 기를 갖는 화합물 (다이아이소시아네이트 및/또는 그의 부가물)을 포함한다. 폴리아이소시아네이트 성분은 2개를 초과하는 아이소시아네이트 기를 갖는 화합물 (예를 들어, 트리아이소시아네이트 및/또는 그의 부가물)을 선택적으로 포함하여 상기에 기술된 바와 같이 분지화를 도입할 수 있다. 본 발명에 정의된 바와 같은 폴리아이소시아네이트 화합물의 부가물은 폴리아이소시아네이트 화합물의 아이소시아네이트 작용성 유도체 및 폴리아이소시아네이트 예비중합체의 아이소시아네이트 작용성 유도체를 지칭한다. 부가물의 예는 우레아, 뷰렛, 알로파네이트, 아이소시아네이트 화합물의 이량체 및 삼량체, 우레톤이메디온(uretonimide), 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다. 임의의 적합한 유기 폴리아이소시아네이트, 예컨대 지방족, 지환족, 아릴지방족(araliphatic) 또는 방향족 폴리아이소시아네이트가 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0053] 방향족 폴리아이소시아네이트는 지방족 폴리아이소시아네이트보다 폴리올 및 다른 폴리(활성 수소) 화합물에 대해서 더 반응성일 수 있다. 적합한 방향족 폴리아이소시아네이트는 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트, 톨루엔 다이아이소시아네이트의 이량체 (바이엘 아게(Bayer AG) (독일 레버쿠젠 소재)로부터 상표명 DESMODUR TT 하에 입수가 가능함), 다이페닐메탄 4,4'-다이아이소시아네이트, 1,5-다이아이소시아네이트-나프탈렌, 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트, 1,3-페닐렌 다이아이소시아네이트, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 유리하게는, 지방족 아이소시아네이트가 방향족 화합물보다 더 양호한 광 안정성을 제공할 수 있다. 유용한 지환족 폴리아이소시아네이트의 예는 다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트 (H_{12} MDI, 바이엘 아게 제품, DESMODUR W로서 구매가능함), 아이소포론 다이아이소시아네이트 (IPDI), 1,4-사이클로헥산 다이아이소시아네이트 (CHDI), 1,4-사이클로헥산비스(메틸렌 아이소시아네이트) (BDI), 1,3-비스(아이소시아네이트메틸)사이클로헥산 (H_6 XDI), 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다. 유용한 선형 또는 분지형 지방족 폴리아이소시아네이트의 예는 헥사메틸렌 1,6-다이아이소시아네이트 (HDI), 1,12-도데칸 다이아이소시아네이트, 2,2,4-트라이메틸-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 (TMDI), 2,4,4-트라이

메틸-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 다이아이소시아네이트, 이량체 다이아이소시아네이트, 헥사메틸 다이아이소시아네이트의 우레아 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 일부 실시 형태에서, 다이아이소시아네이트 성분은 지환족 모이어티, 예컨대 H_{12} MDI 및 그의 유도체로부터 유래될 수 있는 바와 같은 다이사이클로헥실메탄 모이어티를 포함한다. 다른 지환족 모이어티는 IPDI로부터 유래될 수 있는 바와 같은 알킬 사이클로헥실을 포함한다. 지환족 모이어티의 혼합물이 존재할 수 있다.

[0056] 일부 실시 형태에서, 지환족 다이아이소시아네이트(들)는 가수 분해 전 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 일반적으로 적어도 15, 적어도 20 또는 적어도 25 중량%, 전형적으로는 최대 50, 최대 45, 최대 40, 또는 최대 35 중량%의 양으로 사용된다. 따라서, 폴리우레탄은 지환족 다이아이소시아네이트로부터 유래된 우레탄 모이어티를 포함한다. 지환족 (예를 들어, 다이아이소시아네이트) 모이어티는 바로 위에 기술된 것과 대략 동일한 조성 범위로 가수분해된 폴리우레탄 중에 존재한다.

[0057] 폴리우레탄 예비중합체는 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체로서 특징지워질 수 있다. 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체의 아이소시아네이트 기는 후속 반응에서 사용된다.

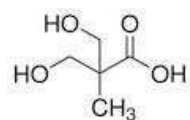
[0058] 폴리우레탄 예비중합체는 바람직하게는 과량의 아이소시아네이트 - 즉, 아이소시아네이트-반응성 성분 (예를 들어, 폴리올 성분)에 의해서 기여된 각각의 활성 수소 라디칼에 대해서 반응 혼합물 중에서 하나를 초과하는 아이소시아네이트 라디칼을 함유하는 것, 음이온성 수-가용화 화합물, 알콕시 실란 화합물, 및 예비중합체 내의 다른 아이소시아네이트 반응성 화합물을 사용하여 제조된다. "활성 수소"는 수소 원자의 제레비티노프 측정법 (Zerewitinoff determination)에 따르는 그러한 친핵성 수소 원자 (정제된 n-부틸 에테르 중의 메틸마그네슘 요오다이드의 용액과 반응시키는 경우 메탄을 생성하는 화합물)이다. 적어도 하나의 활성 수소를 갖는 아이소시아네이트 반응성 기는 하이드록실 기 (-OH), 티올 기 (-SH), 및 아민 (-NH₂ 및 -NHR, 여기서, R은 페닐, 약 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 지방족 기, 및 지환족 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)을 포함한다.

[0059] 적합한 폴리우레탄 예비중합체는 바람직하게는 1:1 초과 (예를 들어, 1.05:1) 내지 4:1 범위인 아이소시아네이트 당량 대 활성 수소 당량 간의 비를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 그 비는 최대 3:1 또는 최대 2:1이다. 이러한 비는 폴리올 성분과 아이소시아네이트 성분의 반응 후에 가장 높으며, 이어지는 아이소시아네이트 반응성 성분의 첨가로 줄어든다.

[0060] 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 음이온성 수-가용화 화합물과 반응시킨다. 수-가용화 화합물은 적어도 하나의 음이온성 수-가용화 기 및 적어도 하나의 아이소시아네이트 반응성 작용기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 각각의 화합물은 유기 라디칼을 통해서 서로에 그리고 음이온성 수-가용화 기에 연결된 2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 갖는다. 적합한 음이온성 수-가용화 기는 카르복실, 설페이트, 설포네이트, 포스페이트 등을 포함하며, 이것은 상응하는 중화 (예를 들어, 염-형성) 화합물과 조합되는 경우 물 중에서 이온화된다.

[0061] 적합한 음이온성 수-가용화 화합물은 화학식 $(HB)_2 R^1 A$ 로 표현되며, 여기서 A는 음이온성 수-가용화 모이어티이고; B는 O, S, NH 또는 NR이고, 여기서 R은 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기이고; R^1 은 전형적으로 2 내지 25개의 탄소 원자를 포함하는, 적어도 3의 원자수를 갖는 3가 유기 연결 기를 나타낸다. 예시적인 음이온성 수-가용화 화합물은 미국 특허 제7,091,280호 (리쉬(Rische) 등)에서 찾아볼 수 있다.

[0062] 선택적으로, A는 음이온성 기, 예컨대 $-OSO_3 M$, $-CO_2 M$, $-OPO(OM)_2$ 이고, 여기서 M은 H 또는 1 당량의 1가 또는 2가 용해성 양이온, 예컨대 나트륨, 칼륨 또는 칼슘이다. 예시적인 음이온성 수-가용화 화합물은 다이하이드록시카르복실산, 다이하이드록시설포산, 다이하이드록시포스포산 및 그의 염, 예컨대 하기와 같이 도시되는 다이메틸올프로피온산을 포함한다:



[0063] .

[0064] 음이온성 수-가용화 기의 양은 바람직하게는 물 중에 폴리우레탄 중합체를 유화시키기에 충분하다. 일부 실시

형태에서, 아이소시아네이트 기 대 음이온성 수-가용화 기의 중량비는 적어도 3:1, 적어도 4:1, 적어도 5:1 또는 적어도 6:1, 전형적으로는 최대 15:1 또는 최대 10:1이다. 일부 실시 형태에서, 음이온성 수-가용화 화합물은 가수분해 전 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 적어도 1, 적어도 1.5, 적어도 2, 또는 적어도 2.5 중량%, 전형적으로는 최대 5 중량%의 양으로 존재한다. 따라서, 폴리우레탄은 1종 이상의 음이온성 수-가용화 화합물로부터 유래된 우레탄 모이어티를 포함한다. 음이온성 수-가용화 모이어티는 바로 위에 기술된 것과 대략 동일한 조성 범위로 가수분해된 폴리우레탄 중에 존재한다.

[0065] 바람직한 실시 형태에서, 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 아이소시아네이트-반응성 실란 화합물과 반응시키기 전에 음이온성 수-가용화 화합물의 음이온성 기를 중화시킨다. 충분한 양의 염기 또는 중화 화합물을 사용하여, 예를 들어 생성된 폴리우레탄 상에 펜던트 (예를 들어, 카르복실레이트) 수-가용화 기를 갖는 염을 형성함으로써 분산액을 음이온적으로(anionically) 안정화시킬 수 있다. 유용한 염-형성 화합물의 예는 암모니아; 알킬 아민, 예컨대 트라이메틸아민, 트라이에틸아민, 트라이프로필아민, 트라이아이소프로필아민, 트라이부틸아민, 트라이에탄올아민, 및 다이에탄올아민; 및 그의 임의의 혼합물을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 바람직한 실시 형태에서, 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체의 아이소시아네이트 기 중 적어도 일부를 아이소시아네이트-반응성 실란 화합물과 반응시킨다. 실란 화합물은 규소 상에 1개, 2개, 또는 3개의 가수분해성 기를 함유하고, 아이소시아네이트-반응성 기를 포함하는 하나의 유기 기를 함유한다. 알콕시 기가 가장 전형적인 가수분해성 기이다.

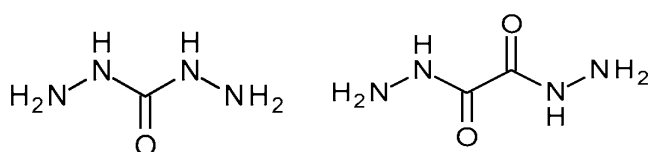
[0067] 일부 실시 형태에서, 알콕시 실란 화합물은 화학식 $(R^2O)_3SiR^3-Z$ 를 갖고, 여기서 R^2 는 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 알킬 (예를 들어, 메톡시 또는 에톡시 기)이고; R^3 는 알킬렌, 알킬아릴렌 (예를 들어, 알킬페닐 기), 및 옥시알킬렌으로부터 선택된 2가 기이고; Z는 $-OH$, $-SH$, $-NHR^4$, 및 $-NH_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 R^4 는 방향족 또는 지방족 사이클릭 기이다. R^3 가 알킬렌 또는 옥시알킬렌인 경우, 그 기는 선형, 분지형 또는 사이클릭일 수 있다. 알킬렌 또는 옥시알킬렌 기는 전형적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하고, 일부 실시 형태에서는 2 내지 3개의 탄소 원자를 포함한다.

[0068] 적합한 아미노알킬렌 알콕시실란의 예는 2-아미노에틸-다이메틸메톡시실란; 6-아미노헥실-트라이부톡시실란; 3-아미노프로필-트라이메톡시실란; 3-아미노프로필-트라이에톡시실란; 3-아미노프로필-메틸다이에톡시실란; 5-아미노펜틸-트라이메톡시실란; 5-아미노펜틸-트라이에톡시실란 및 3-아미노프로필-트라이아이소프로폭시실란을 포함한다. 다른 아이소시아네이트-반응성 알콕시 실란의 예는 하이드록실메틸-트라이에톡시실란 및 3-메르캅토프로필트라이에톡시실란을 포함한다.

[0069] 일부 실시 형태에서, 알콕시 실란 화합물(들)은 가수분해 전 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1, 적어도 0.2, 적어도 0.3, 적어도 0.4, 또는 적어도 0.5 중량%, 일부 실시 형태에서는 최대 7, 최대 8, 최대 9, 또는 최대 10 중량%의 양으로 사용된다. 따라서, 폴리우레탄은 1종 이상의 알콕시 실란 화합물로부터 유래된 우레탄 모이어티를 포함한다. 알콕시 실란 모이어티는 가수분해 전에 바로 전에 기술된 동일한 조성 범위로 폴리우레탄 중에 존재하고, 가수분해 후에는 알콕시 기의 -OH로의 전환으로 인해서 약간 더 적게 존재한다. 규소 원자 농도는 일반적으로 폴리우레탄의 0.015 내지 1.5 중량% 범위일 수 있다.

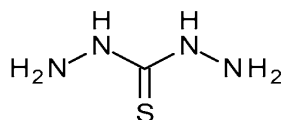
[0070] 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체의 아이소시아네이트 기 중 일부를 2작용성 하이드라진 또는 하이드라지드 화합물로 쇄 연장시킬 수 있다. 2작용성 하이드라진 화합물은 화학식 $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ 를 갖는 무수 하이드라진, 뿐만 아니라 전형적으로 50 내지 60%의 하이드라진이 존재하는 하이드라진 수화물을 포함한다.

[0071] 다이하이드라지드는 예를 들어 하기와 같이 도시되는 카르보다이하이드라지드 (CDH), 옥살산 다이하이드라지드 및 티오펜다이하이드라지드:



[0072]

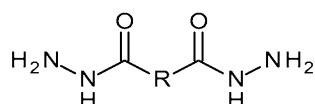
[0073] 카르보하이드라지드 옥살산 다이하이드라지드



[0074]

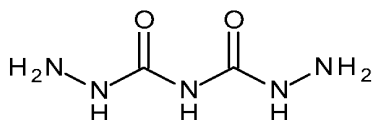
[0075] 티오펜카르보하이드라지드,

[0076] 뿐만 아니라 하기 화학식을 갖는 다이하이드라지드를 포함한다:



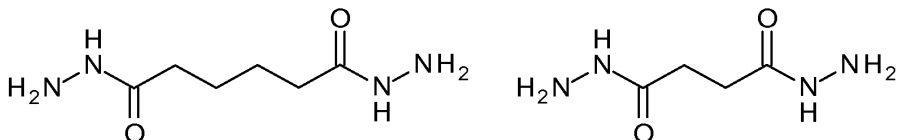
[0077]

[0078] 상기 식에서, R은 공유 결합 (예컨대 옥살산 다이하이드라지드의 경우), 헤테로원자, 예컨대 질소 (예컨대 이미도다이카르복실산 다이하이드라지드의 경우) 또는 인접한 헤테로원자, 예컨대 산소 또는 질소를 선택적으로 포함하는, 다가 (예를 들어, 2가) 유기 라디칼, 예컨대 (예를 들어, C₁-C₁₈) 알킬렌; 전형적으로 500, 400, 또는 300 g/mol 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 아릴렌 (예를 들어, 페닐)이다. 일부 예시적인 다이하이드라지드가 하기에 도시되어 있다:



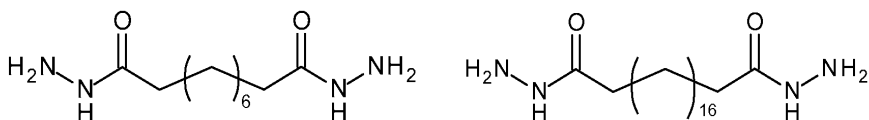
[0079]

[0080] 이미도다이카르복실산 다이하이드라지드



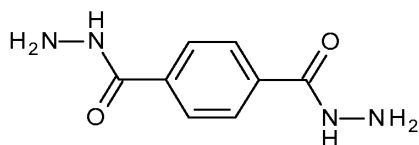
[0081]

[0082] 아디프산 다이하이드라지드 (ADH) 석신산 다이하이드라지드 (SDH)



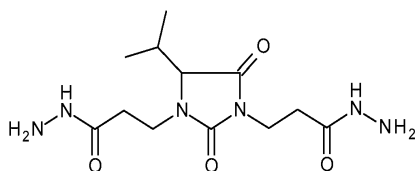
[0083]

[0084] 세바스산 다이하이드라지드 이코산다이오산 다이하이드라지드



[0085]

[0086] 아이소프탈산 다이하이드라지드 (IDH)



[0087]

- [0088] 발린 다이하이드라지드
- [0089] 일부 실시 형태에서, 하이드라진 및/또는 다이하이드라지드 화합물(들)은 가수분해 전 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1, 적어도 0.2, 적어도 0.3, 적어도 0.4, 또는 적어도 0.5 중량%의 양으로, 일부 실시 형태에서는 최대 5, 최대 6, 최대 7, 최대 8, 최대 9, 또는 최대 10 중량%의 양으로 존재한다. 따라서, 이들 실시 형태에서, 폴리우레탄은 하이드라진 및/또는 다이하이드라지드 화합물로부터 유래된 우레아 모이어티를 포함한다. 하이드라진 및/또는 다이하이드라지드 모이어티는 바로 위에 기술된 것과 대략 동일한 조성 범위로 가수분해된 폴리우레탄 중에 존재한다.
- [0090] 일부 실시 형태에서, 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체는 다작용성 (예를 들어, 2작용성) 아민쇄 연장제를 사용하여 증량된다. 유용한 다이아민쇄 연장제의 예는 4,4'-메틸렌 비스(o-클로로아닐린), 2,5-다이에틸-2,4-톨루엔 다이아민, 4,4'-메틸렌 비스(3-클로로-2, 6-다이에틸아닐린), 프로필렌 글리콜 비스(4,4'-아미노벤조에이트), 3,5-다이(티오메틸)-2,4-톨루엔 다이아민, 메틸렌 비스(4,4'-아닐린), 에틸-1,2-다이(2-아미노 티오펜), 4-클로로-3,5-다이아미노 아이소부틸벤조에이트, 1,2-다이아미노에탄, 1,4-다이아미노부탄, 1,6-다이아미노헥산, N,N'-다이알킬(메틸렌 다이아닐린), N,N'-다이알킬(1,4-다이아미노벤젠), 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다.
- [0091] 일부 실시 형태에서, 다작용성 아민, 및 특히 다이아민(들)쇄 연장제는 가수분해 전 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1, 적어도 0.2, 적어도 0.3, 적어도 0.4 또는 적어도 0.5 중량%, 일부 실시 형태에서는 최대 5, 최대 6, 최대 7, 최대 8, 최대 9, 또는 최대 10 중량%의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 다작용성 아민 (예를 들어, 다이아민)은 적어도 1.0, 적어도 1.5, 또는 적어도 2 중량%의 양으로 사용된다. 따라서, 폴리우레탄은 다작용성 아민 (예를 들어, 다이아민)으로부터 유래된 우레아 모이어티를 포함한다. 다작용성 아민 (예를 들어, 다이아민) 모이어티는 바로 위에 기술된 것과 대략 동일한 조성 범위로 가수분해된 폴리우레탄 중에 존재한다.
- [0092] 폴리우레탄 예비중합체 조성물은 전형적으로 당업계에 공지된 방법에 따라서 촉매를 사용하여 제조된다. 촉매의 양은 아이소시아네이트-말단화된 예비중합체의 최대 약 0.5 중량부로 증가될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 촉매의 양은 약 0.005 내지 약 0.05 중량부 범위이다. 유용한 촉매의 예는 주석 II 및 주석 IV 염, 예컨대 스테너스 옥토에이트 및 다이부틸틴 디라우레이트, 및 다이부틸틴 디아세테이트; 3차 아민 화합물, 예컨대 트라이에틸 아민 및 비스(다이메틸아미노에틸) 에테르, 모르폴린 화합물, 예컨대 β, β'-다이모르폴리노다이에틸 에테르, 비스무트 카르복실레이트, 아연-비스무트 카르복실레이트, 염화철(III), 포타슘 옥토에이트 및 포타슘 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 용매를 사용하여 아이소시아네이트-말단화된 예비중합체의 점도를 제어할 수 있다. 이러한 목적을 위해서 첨가되는 유용한 용매 (중중 휘발성 유기 화합물)의 예는 케톤 (예를 들어, 메틸 에틸 케톤, 아세톤), 3차 알콜, 에테르, 에스테르, 아미드, 탄화수소, 클로로탄화수소, 클로로카르본, 및 그의 혼합물을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다. 그러한 용매는 통상적으로 진공 가열에 의해서 반응 마지막에 제거된다. 실험실 조건 하에서, 하케 회전증발기(Haake Rotoevaporator) 또는 다른 유사한 장비를 사용하여 용매를 제거할 수 있다.
- [0094] 용매는 또한 분산액의 실릴-말단 폴리우레탄 입자의 합체(coalescence)를 촉진시켜서 연속적인 필름을 형성하기 위해서 사용될 수 있다. 분산액에서 사용하기 위한 그러한 합체 용매의 예는 n-메틸 피롤리디논 (NMP), n-부틸 아세테이트, 다이메틸 포름아미드, 톨루엔, 메톡시프로판올 아세테이트 (PM 아세테이트), 다이메틸 설펝사이드 (DMSO), 케톤, 알콜, 다이메틸 아세트아미드, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다.
- [0095] 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체는 순차적인 단계 공정으로 제조된다. 교반기, 가열기 및 무수 기체 퍼지 (예를 들어, 질소 또는 아르곤)가 구비된 반응기에, (예를 들어, 고분자량) 폴리올 및 폴리리아이소시아네이트 성분을 선택적인 촉매 및 선택적인 용매 (예를 들어, 무수 메틸에틸 케톤, H₂O 수준이 0.05% 이하임)와 함께 반응기에 첨가한다. 반응기를 반응 온도 (일반적으로 75℃ 초과 내지 최대 약 100℃)로 가열하고, 일정 시간 동안 반응을 진행시킨다. 이러한 시간은 15분 내지 8시간, 바람직하게는 30분 내지 4시간이다. 그 다음, 아이소시아네이트 반응성 음이온성 수-가용화 성분 (예를 들어, 다이메틸올프로피온산)을 선택적인 용매와 함께 첨가하고, 반응을 일정 시간 동안 진행시킨다. 이러한 시간은 15분 내지 8시간, 바람직하게는 1시간 내지 6시간이고, 반응을 100℃보다 낮은 온도로 발열하도록 유지하여 원치않는 부 반응을 최소화한다. 선택적으로, (예를 들어, 폴리올)쇄 연장제 성분의 전부 또는 일부를 선택적인 용매와 함께 이때 첨가하고, 반응을

일정 시간 동안 진행시켰다. 이 시간은 15분 내지 8시간, 바람직하게는 1시간 내지 4시간이다. 예비중합체의 점도는 전형적으로 분산 단계를 가능하게 하기에 충분히 낮다 (약 70,000 cps 이하).

[0096] 다음 단계는 아이소시아네이트-말단화된 예비중합체를 중화 화합물 (예컨대 트라이에틸아민)과 조합하고, 이어서 예비중합체의 아이소시아네이트 기 중 일부를 아이소시아네이트-반응성 알콕시 실란 화합물과 반응시키는 것이다. 예비중합체 중 적어도 일부를 2작용성 하이드라진 또는 하이드라지드 화합물로 증량시켜서 중합체를 형성할 수 있다. 예비중합체와 하이드라진 또는 하이드라지드 화합물의 반응은 예비중합체를 물 중에 분산시키기 전에 또는 분산시킨 후에 진행될 수 있다. 선택적으로, 쉘 연장제, 예컨대 알킬렌 다이아민을 첨가하여 남아있는 아이소시아네이트 기 중 일부와 반응시킬 수 있다. 일 실시 형태에서, 예비중합체를 물 중에 분산시키기 전에 하이드라진/하이드라지드 화합물을 반응시키고, 분산액을 형성한 후에 선택적인 제2 알킬렌 다이아민을 첨가한다.

[0097] 가수분해 이후에, 알콕시 실란 기가 Si-OH 기로 전환되고, 이것은 축합 반응을 통해서 경화가능하여 화학식 -Si-O-Si-를 갖는 실록산 결합을 형성한다. 따라서, 폴리우레탄 중합체 성분은 공유 가교결합된 네트워크를 위한 기반을 나타낸다. 폴리우레탄 필름이 경화 직후에 다습 환경 또는 습식 환경에 노출되는 경우 개선된 광학 투명도를 나타내는 것에서 분명한 바와 같이, 이들 가교결합된 재료는 향상된 내수분성을 나타낼 수 있다는 것을 발견하였다.

[0098] 용매

[0099] 예시적인 실시 형태에서, 상기에 언급된 중합체를 물 중에 분산시켜서 기재 상에 적절하게 분무될 수 있고, 필름을 형성할 수 있는 적합한 점도를 갖는 수성 조성물을 수득한다.

[0100] 한 공정에서, 교반하면서 니트(neat)하거나 또는 용액 중의 중합체 또는 예비중합체를 수성 분산 매질의 대부분의 양 또는 실질적인 양에 증분으로 첨가한다. 대안적으로, 교반하면서 수성 분산 매질을 증분하여 예비중합체에 첨가할 수 있다. 이러한 후자 방법은 덜 바람직한데, 그 이유는 일반적으로 분산 매질을 처음 첨가할 때, 높은 점도의 그리즈-유사 재료가 생성되는데, 이것이 쉘 연장제와의 혼합을 어렵게 할 수 있기 때문이다. 효율적으로 교반하지 않으면, 큰 입자 크기 덩어리로 인해서 불안정한 에멀전 시스템을 형성할 가능성이 증가한다. 예비중합체를 물에 첨가함으로써, 이러한 높은 초기 점도가 회피된다.

[0101] 미국 특허 제4,147,679호 (스크리벤(Scriven) 등) 및 제4,066,591호 (스크리벤 등)에 기술된 바와 같이, 추가 용매를 아이소시아네이트-함유 예비중합체에 첨가하거나, 또는 심지어는 예비중합체를 첨가하기 전에 또는 첨가한 후에 중합체에 첨가할 수 있고, 여기서 용매를 수성 매질에 첨가한다. 수성 분산 매질을 언급하는 경우, 그것은 물, 및 용매 및 가능하게는 중화제를 갖는 물을 포함하려는 의도이다. 물을 예비중합체에 첨가하는 경우, 폴리우레탄 수성 분산액의 제조의 당업자에게 공지된 임의의 방법을 사용하여 큰 입자 크기 덩어리의 형성을 증가시킬 가능성을 감소시킬 수 있다.

[0102] 선택적인 첨가제

[0103] 다양한 폴리우레탄 분산액 첨가제가 당업계에 공지되어 있다. 일부 실시 형태에서, 이들 첨가제 중 1종 이상을 개시된 폴리우레탄 에어로졸 조성물에 첨가한다.

[0104] 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 적어도 1종의 레올로지 개질제, 예컨대 증점제를 선택적으로 포함한다. 증점제는 다른 특성을 실질적으로 개질하지 않으면서 액체, 용액 또는 혼합물의 점도를 증가시키는 첨가제이다. 균일한 분무 코팅을 제공하기 위해서, 적합한 증점제는 추진체가 휘발될 때 코팅 조성물의 점도를 신속하게 증가시켜서, 코팅이 수직 표면에서 흐르지 않고 부착되게 해야 한다. 이로온 증점제는 우레탄 블록 공중합체를 기재로 하는 것을 포함한다. 특히 바람직한 증점제는 소수성으로-개질된 에틸렌 옥사이드계 우레탄 블록 공중합체를 기재로 하는 것, 예컨대 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Company) (미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 상표명 ACRYCOL 하에 입수가능한 것을 포함한다.

[0105] 바람직하게는, 존재하는 레올로지 개질제의 양은 폴리우레탄 분산액이 기재 상에 분무될 때 허용가능한 수직 부착성을 가질 수 있기에 충분하다. 일부 실시 형태에서, 레올로지 개질제는 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.375 중량%, 0.5 중량%, 적어도 0.75 중량%, 적어도 1 중량%, 적어도 1.1 중량%, 또는 적어도 1.2 중량%의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 레올로지 개질제는 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 5 중량%, 최대 4.5 중량%, 최대 4 중량%, 최대 3.5 중량%, 최대 3 중량%, 또는 최대 2.25 중량%의 양으로 존재한다. 바람직한 방법에서, 상기에 합성된 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 분산시키기

전에 레올로지 개질제를 물에 첨가한다.

- [0106] 선택적으로, 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 적어도 1종의 소포제를 포함한다. 소포제는 분산액을 기재 상에 분무하기 전에 또는 분무한 후에 거품의 형성을 저해하는 화학 첨가제이다. 이러한 첨가제는 에어로졸계 코팅에서 특히 이로운데, 그 이유는 거품의 존재가 표면 결함을 생성할 수 있고/있거나 분무 성능을 손상시킬 수 있기 때문이다. 특히 유용한 소포제는 개질된 폴리올, 예컨대 엘리멘티스 스페셜티즈, 인코퍼레이티드(Elementis Specialties, Inc.) (미국 뉴저지주 이스트 원저 소재)로부터 상표명 DAPRO 하에 입수가능한 것을 포함한다.
- [0107] 소포제의 양은 이상적으로는 코팅된 폴리우레탄 필름에서 거품-관련 결함을 제거하거나 또는 최소화하기에 충분해야 한다. 일부 실시 형태에서, 소포제는 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 0.01 중량%, 적어도 0.05 중량%, 적어도 0.075 중량%, 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.12 중량%, 또는 적어도 0.15 중량%의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 소포제는 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 1.2 중량%, 최대 1 중량%, 최대 0.8 중량%, 최대 0.75 중량%, 최대 0.65 중량%, 또는 최대 0.6 중량%의 양으로 존재한다.
- [0108] 많은 다른 첨가제가 포함될 수 있다. 이러한 첨가제는 예를 들어, 가교결합제, 가소제, 요변성제, 살생물제, 접착 촉진제 (예컨대, 실란 접착 촉진제), 부식 억제제, 합체제(coalescing agent), 크레이터 억제제(anti-crater agent), 슬립 보조제(slip aid), 충전제, 유동 보조제, 안료, 착색제, 광안정제 (예컨대 장애형(hindered) 아민 광 안정제 및 UV 흡수제), 산화방지제 및 파울링방지제(anti-fouling agent)를 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 작용제, 예컨대 안료 또는 착색제를 포함하여 유리 표면 상에 적용될 때 틴팅(tinting)을 제공할 수 있다. 예시적인 일 실시 형태에서, 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 예컨대 국제 특허 출원 WO 2013/003404호 (엔들(Endle) 등)에 기술된 바와 같은 광활성인 틴팅제를 포함한다.
- [0109] 추진체
- [0110] 에어로졸 조성물의 추진체를 사용하여 중합체, 물 및 임의의 첨가제를 용기로부터 배출한다. 일반적으로, 추진체는 액화 기체, 압축 기체 또는 둘 모두이다.
- [0111] 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 추진체로서 당업자에게 공지된 다수의 액화 기체 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 그러한 액화 기체는 예를 들어, 다이메틸 에테르, C1-C4 알칸 (예컨대, 프로판, 부탄, 아이소부탄, 사이클로부탄, 및 그의 혼합물), 냉매, 하이드로클로로플루오로카르본, 하이드로플루오로카르본, 및 그의 혼합물을 포함한다. 압축 기체는 예를 들어, 이산화탄소, 질소, 아산화질소, 압축 공기 및 그의 혼합물을 포함한다. 추진체의 선택에는 특별한 제한이 없지만, 바람직한 수성 폴리우레탄 에어로졸 조성물은 다이메틸 에테르를 포함하고, 이것은 놀랍게 높은 광학 투명도를 갖는 필름을 제공하는 것을 발견하였다.
- [0112] 일부 실시 형태에서, 추진체는 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 10 중량%, 적어도 11 중량%, 적어도 12 중량%, 적어도 13 중량%, 적어도 14 중량%, 적어도 15 중량%, 적어도 16 중량%, 적어도 17 중량%, 적어도 18 중량%, 적어도 19 중량%, 또는 적어도 20 중량%의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 추진체는 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 40, 최대 35, 최대 34, 최대 33, 최대 32, 최대 31, 최대 30, 최대 29, 최대 28, 최대 27, 최대 26, 최대 25, 최대 24, 최대 23, 최대 22, 최대 21, 또는 최대 20 중량%의 양으로 존재한다.
- [0113] 장치 및 응용
- [0114] 제공된 폴리우레탄 에어로졸 조성물 및 추진체를 당업자에게 공지된 에어로졸 장치의 부품으로서 밀폐 밀봉된(hermetically sealed) 용기에 충전할 수 있다. 그러한 에어로졸 장치는 일반적으로 사용자가 용기의 내용물을 제어 방식으로 배출할 수 있게 하는 적합한 밸브 및 작동기와 함께 밀폐 밀봉된 용기를 포함한다. 예시적인 작동기는 예를 들어, 압타 그룹 인코퍼레이티드(Aptar Group Inc) (미국 일리노이주 시카고 소재), 린달 밸브 컴퍼니(Lindal Valve Co.) (영국 베드포드셔 소재), 뉴만-그린 인코퍼레이티드(Newman-Green Inc.) (미국 일리노이주 애디슨 소재), 프리시즌 밸브 컴퍼니(Precision Valve Co.) (미국 뉴욕주 욕커스 소재) 및 서미트 패키징 시스템즈, 인코퍼레이티드(Summit Packaging Systems, Inc.) (미국 뉴햄프셔주 맨체스터 소재)에 의해서 제공될 수 있다.
- [0115] 에어로졸 장치를 사용하기 위해서, 사용자는 작동기의 오리피스를 코팅될 기체를 향해서 안내하고, 작동기를 눌러서 용기의 가압된 내용물 중 일부를 방출시킴으로써 폴리우레탄 조성물을 기재 상에 분무할 수 있다. 분무는 미스트-유사 패턴, 방울(glob)-유형 패턴 또는 스트림-유형 패턴으로 존재할 수 있다. 미스트-유사 패턴은 합체하여 매끄럽고, 연속적이고, 선택적으로는 투명한 필름을 형성하는 미세 소적을 특징으로 한다. 방울-유형 패턴은 합체하거나 또는 합체하지 않고 매끄러운 필름을 형성할 수 있는 큰 소적을 특징으로 한다. 스트림-유

형 패턴은 합체하지 않고 연속적인 필름을 형성하는 좁은 연속적인 스트림을 특징으로 한다. 일반적으로 매끄럽고 연속적인 필름을 형성하기 위해서, 미스트-유사 패턴이 바람직하다. 방울-유형 패턴 및 스트림-유형 패턴은 다른 응용에 바람직할 수 있다. 기재를 코팅하는 조성물의 구성은, 추진체의 전부는 아니지만 대부분의 추진체가 빠진 전술한 바와 같은 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 반영하는데, 상기 추진체는 일반적으로 기재에 도달 전에 휘발한다.

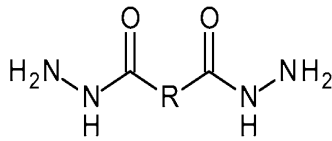
- [0116] 본 발명의 일 양태는 적어도 1년 동안 상온 안정성이고, 선택적으로 실온에서 가교결합성인 에어로졸 폴리우레탄 조성물을 포함한다. 용기 내에 밀봉된 후, 이러한 조성물은 조성물이 처음 함유된 시기로부터 1년을 초과하는 기간에 걸쳐서 기재 상에 설계된 바와 같이 분무되고 경화 또는 고화되는 것을 관찰하였다. 이에 반해서, 전통적인 가교결합성 시스템, 예컨대 아지리딘을 기재로 하는 것은 훨씬 더 짧은 기간, 전형적으로는 대략 수일 내에 (에어로졸 용기 내에서) 조기 중합되는 것이 발견되었다. 그러한 조성물은 예를 들어, 문헌 [Coogan, Richard G. (1997). Post-crosslinking of water-borne urethanes *Progress in Organic Coatings*, 32, 51-63]에 기술되어 있다.
- [0117] 에어로졸 조성물의 폴리우레탄은 적어도 10,000; 적어도 14,000; 적어도 20,000; 적어도 30,000; 적어도 40,000; 적어도 45,000; 또는 적어도 50,000 g/mol의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가질 수 있다. 예시적인 실시 형태에서, 폴리우레탄은 최대 200,000, 최대 175,000; 최대 150,000; 최대 125,000; 최대 100,000, 또는 최대 75,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0118] 상기에 시사된 바와 같이, 폴리우레탄 중합체는 반응성 실란올 (Si-OH) 기를 포함하며, 이것은 적합한 조건 하에서 서로와 반응하여 실록산 결합 -Si-O-Si-을 형성할 수 있다. 실릴 말단기가 다작용성이라고 가정하면, 이것은 상당히 가교결합된 폴리우레탄 네트워크를 생성할 수 있다. 이러한 반응은 기재를 코팅한 후에 물을 제거함으로써 가능해져서 실란올 기의 축합을 유도하고 시스템을 가교결합할 수 있다.
- [0119] 유리하게는, 코팅된 폴리우레탄은 열 분해 및 자외선 분해에 저항성인 것을 관찰하였다. 이는 필름의 광택 및/또는 색상 변화에 의해서 측정될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 코팅은 (실시에에 기술된 바와 같은 내후성 시험(Weatherability Test) 3200시간 후) 1 미만, 보다 바람직하게는 0.5 미만의 색상 변화 ΔE 값을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 변색 ΔE 는 0.25 미만이다. 바람직하게는, 이러한 코팅은 (실시에에 기술된 바와 같은 내후성 시험 3200시간 후) 12% 미만, 보다 바람직하게는 8% 미만의 % 광택 손실을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, % 광택 손실은 4% 미만 또는 2% 미만이다.
- [0120] 다른 실시 형태에서, 본 발명에 기술된 폴리우레탄 중합체는 20 미만, 보다 바람직하게는 10 미만의 ΔE 값에 의해서 증명되는 바와 같은 내수성 (실시에에서 시험 방법에 의해서 측정된 바와 같음)을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 내수성 ΔE 는 8 미만, 5 미만, 3 미만, 또는 2 미만이다.
- [0121] 본 발명의 분산액은 다양한 기재 상에 분무 코팅되어 상당히 광택성이고, 내수성이고, 내용매성이고, 강인하고, 내스크래치성이고, 바람직하게는 열 및 광 안정성이고 황변하지 않는 필름을 형성할 수 있다. 기재, 예컨대 가죽, 직물 웹 및 부직포 웹, 비닐, 유리, 유리 섬유, 나무, 금속, 처리 금속, 예컨대 프라이밍된 금속 및 페인팅된 금속 (예컨대 자동차 표면 및 선박 표면), 중합체 재료 및 표면이 본 발명에 개시된 폴리우레탄 코팅으로 코팅될 수 있다.
- [0122] 일부 실시 형태에서, 제공된 폴리우레탄 코팅은 최외곽 코팅 또는 중간 코팅으로서 유용하다. 유리하게는, 이러한 코팅은 광학적으로 투명하여 아래에 놓인 층 또는 기재의 심미적인 외관을 변경시키지 않을 수 있다. 예를 들어, 이러한 코팅은 운송 수단 차체 부품 및 가전 캐비닛(appliance cabinet)의 제조에서 사용되는 금속 (프라이밍된 금속 및 페인팅된 금속 포함), 플라스틱 및 섬유-보강 플라스틱 복합 기재 상의 프라이머 및 시일러(sealer) 층 위에 적용될 수 있다. 운송 수단 차체 부품은 예를 들어, 후드, 펜더, 범퍼, 그릴, 락커 패널 등을 포함하고; 가전 캐비닛은 예를 들어, 세탁기, 의류 건조기, 냉장고 등을 포함한다. 이러한 코팅이 유용할 수 있는 운송 수단은 자동차, 트럭, 자전거, 항공기 및 선박을 포함한다.
- [0123] 코팅은 전형적으로 페인트, 에나멜 및 라커를 포함하는 탑/마감 코팅 아래에 적용되는 중간 코팅으로서 사용될 수 있는데, 그것은 그 자체로 화학적으로 가교결합되어 내구성있고, 내스크래치성인 표면 마감을 제공할 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 자동차 차체 수리에서 사용되는 차체 충전제 조성물에 부착될 수 있다.
- [0124] 제공된 에어로졸 조성물은 또한 복합 재료, 예컨대 플라스틱이 유리, 봉소, 흑연, 세라믹 또는 상이한 중합체 섬유의 첨가에 의해서 강인화된 섬유 강화 플라스틱; 무기 분말 (예컨대 탄산칼슘, 탈크, 이산화티타늄, 카르본 블랙 등), 플레이크 (예를 들어, 알루미늄 또는 운모), 및 미세구체/비드 (예를 들어, 유리 또는 중합체)의 첨

가에 의해서 플라스틱 특성이 개질된 충전된 플라스틱 상에 분무될 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 표면, 예컨대 콘크리트, 아스팔트 등 (예를 들어, 도로, 파티오(patios) 및 인도 포함) 또는 후면에 접착제가 있는 보도 마킹 테이프 상에 코팅될 수 있다.

- [0125] 제공된 조성물 및 방법은 실시 형태 A 내지 실시 형태 BL의 하기 망라한 목록을 통해서 추가로 예시될 수 있다:
- [0126] A. (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; (iii) 다이 아이소시아네이트; 및 (iv) 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체; 물; 및 추진체를 포함하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물.
- [0127] B. 중합체가 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 A의 조성물.
- [0128] C. 중합체가 14,000 g/mol 내지 75,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 B의 조성물.
- [0129] D. (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; 및 (iii) 다이 아이소시아네이트를 반응시킴으로써 수득된 우레탄 모이어티; 실릴 말단 기; 물; 및 추진체를 포함하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물.
- [0130] E. 실릴 말단 기가 하기 화학식을 갖는 알콕시 실란을 포함하는 실시 형태 D의 조성물:
- [0131] $(R^2O)_3SiR^3-Z$
- [0132] [상기 식에서, R^2 는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고; R^3 는 2가 알킬렌, 알킬아릴렌, 옥시알킬렌이고; Z는 $-OH$, $-SH$, $-NHR^4$, 및 $-NH_2$ 로부터 선택되고, 여기서 R^4 는 방향족 또는 지방족 사이클릭 기임].
- [0133] F. 중화된 수-가용화 화합물이 하기 화학식의 반응 생성물을 포함하는 실시 형태 A 내지 실시 형태 E 및 실시 형태 BE 내지 실시 형태 BG 중 어느 하나의 조성물:
- [0134] $(HB)_2R^1A$
- [0135] [상기 식에서, B는 O, S, NH 또는 NR이고, 여기서 R은 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기이고; R^1 은 3가 유기 연결 기이고; A는 $-SO_3M$, $-OSO_3M$, $-CO_2M$, 및 $-OPO(OM)_2$ 로부터 선택된 음이온성 기이고, 여기서 M은 수용성 양이온임].
- [0136] G. 물이 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 내지 90 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 A 내지 실시 형태 F 및 실시 형태 BE 내지 실시 형태 BG 중 어느 하나의 조성물.
- [0137] H. 물이 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 70 중량% 내지 85 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 G의 조성물.
- [0138] I. 물이 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 73 중량% 내지 82 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 H의 조성물.
- [0139] J. 추진체가 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 40 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 A 내지 실시 형태 I 및 실시 형태 BE 내지 실시 형태 BG 중 어느 하나의 조성물.
- [0140] K. 추진체가 조성물의 총 중량을 기준으로 12 내지 35 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 J의 조성물.
- [0141] L. 추진체가 조성물의 총 중량을 기준으로 20 내지 30 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 K의 조성물.
- [0142] M. 추진체가 다이메틸 에테르를 포함하는 실시 형태 A 내지 실시 형태 L 중 어느 하나의 조성물.
- [0143] N. 조성물의 폴리우레탄 성분이 최대 1 중량%의 에틸렌 옥사이드를 갖는 실시 형태 A 내지 실시 형태 M 중 어느 하나의 조성물.
- [0144] O. 아이소시아네이트-말단화된 예비중합체 및 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 우레아 모이어티를 추가로 포함하는 실시 형태 D 또는 실시 형태 E의 조성물.
- [0145] P. 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제가 하이드라진 또는 하이드라지드인 실시 형태 O 또는 실시 형태 BE의 조

성물.

- [0146] Q. 하이드라지드가 카르보다이하이드라지드, 옥살산 다이하이드라지드, 티오키르보하이드라지드, 또는 하기 화학식을 갖는 다이하이드라지드로부터 선택되는 실시 형태 P의 조성물:



[0147]

[상기 식에서, R은 공유 결합, 헤테로원자, 또는 2가 유기 라디칼임].

- [0149] R. 레올로지 개질제를 추가로 포함하는 실시 형태 A 내지 실시 형태 Q 및 실시 형태 BE 내지 실시 형태 BG 중 어느 하나의 조성물.

[0150] S. 레올로지 개질제가 우레탄 블록 공중합체를 포함하는 증점제인 실시 형태 R의 조성물.

- [0151] T. 우레탄 블록 공중합체가 소수성으로 개질된 에틸렌 옥사이드계 우레탄 블록 공중합체인 실시 형태 S의 조성물.

[0152] U. 레올로지 개질제가 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 R 내지 실시 형태 T 중 어느 하나의 조성물.

[0153] V. 레올로지 개질제가 조성물의 총 중량을 기준으로 0.375 내지 3 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 U의 조성물.

[0154] W. 레올로지 개질제가 조성물의 총 중량을 기준으로 0.75 내지 2.25 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 V의 조성물.

[0155] X. 소포제를 추가로 포함하는 실시 형태 A 내지 실시 형태 W 및 실시 형태 BE 내지 실시 형태 BG 중 어느 하나의 조성물.

[0156] Y. 소포제가 개질된 폴리올을 포함하는 실시 형태 X의 조성물.

[0157] Z. 소포제가 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 1.2 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 X 또는 실시 형태 Y의 조성물.

[0158] AA. 소포제가 조성물의 총 중량을 기준으로 0.075 내지 0.75 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 Z의 조성물.

[0159] AB. 소포제가 조성물의 총 중량을 기준으로 0.15 내지 0.6 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 AA의 조성물.

[0160] AC. 안료를 추가로 포함하는 실시 형태 A 내지 실시 형태 AB 및 실시 형태 BE 내지 실시 형태 BG 중 어느 하나의 조성물.

[0161] AD. 밸브를 통해서 밀폐 밀봉된 용기 내에 동봉된 실시 형태 A 내지 실시 형태 AC 및 실시 형태 BE 내지 실시 형태 BG 중 어느 하나의 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 갖는 밀폐 밀봉된 용기; 및 용기로부터 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 배출하기 위한 작동기를 포함하는 에어로졸 장치.

[0162] AE. 2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 포함하는 폴리올 또는 티올, 및 다이아이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 반응시킴으로써 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 수득하는 단계; 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 (i) 산성 수-가용화 화합물; (ii) 수-가용화 화합물을 중화시키기 위한 염기; 및 (iii) 실릴 말단 기와 순차적으로 반응시킴으로써 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공하는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 물 중에 분산시키는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 아이소시아네이트-반응성 왜 연장제와 반응시켜서 중합체를 형성하는 단계; 및 추진체를 첨가하여 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 수득하는 단계를 포함하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제조하는 방법.

[0163] AF. 실릴 말단 기가 하기 화학식을 갖는 알콕시 실란을 포함하는 실시 형태 AE의 방법:

[0164] $(R^2O)_3SiR^3-Z$

[0165] [상기 식에서, R^2 는 수소 또는 C1-C4 알킬이고; R^3 는 2가 알킬렌, 알킬아릴렌, 또는 옥시알킬렌이고; Z는 -OH, -SH, -NHR⁴, 및 -NH₂로부터 선택되고, 여기서 R^4 는 방향족 또는 지방족 사이클릭 기임].

[0166] AG. 2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 포함하는 폴리올 또는 티올, 및 다이아이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 반응시킴으로써 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 수득하는 단계; 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 (i) 산성 수-가용화 화합물; 및 (ii) 수-가용화 화합물을 중화시키기 위한 염기와 순차적으로 반응시킴으로써 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공하는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 물 중에 분산시키는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제와 반응시켜서 중합체를 수득하는 단계; 및 추진체를 첨가하여 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 수득하는 단계를 포함하는 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제조하는 방법.

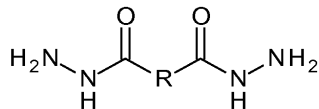
[0167] AH. 중합체가 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 AG의 조성물.

[0168] AI. 중합체가 14,000 g/mol 내지 75,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 AH의 조성물.

[0169] AJ. 염기가 알킬 아민을 포함하는 실시 형태 AE 내지 실시 형태 AI 중 어느 하나의 방법.

[0170] AK. 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제가 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 실시 형태 AE 내지 실시 형태 AJ 중 어느 하나의 방법.

[0171] AL. 하이드라지드가 카르보하이드라지드, 옥살산 다이하이드라지드, 티오키르보하이드라지드, 또는 하기 화학식을 갖는 다이하이드라지드로부터 선택되는 실시 형태 AK의 방법:



[0172] [상기 식에서, R은 공유 결합, 헤테로원자, 또는 2가 유기 라디칼임].

[0174] AM. 수-가용화 화합물이 하기 화학식에 의해서 표현되는 실시 형태 AE 내지 실시 형태 AL 중 어느 하나의 방법:

[0175] $(HB)_2R^1A$

[0176] [상기 식에서, B는 O, S, NH 또는 NR이고, 여기서 R은 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기이고; R^1 은 3가 유기 연결 기이고; A는 -SO₃ M, -OSO₃ M, -CO₂ M, 및 -OPO(OM)₂로부터 선택된 음이온성 기이고, 여기서 M은 수용성 양이온임].

[0177] AN. 수용성 양이온이 H인 실시 형태 AM의 방법.

[0178] AO. 물이 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 내지 95 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 AE 내지 실시 형태 AN 중 어느 하나의 방법.

[0179] AP. 물이 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 70 중량% 내지 90 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 AO의 방법.

[0180] AQ. 물이 추진체를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 73 중량% 내지 85 중량% 범위의 양으로 존재하는 실시 형태 AP의 방법.

[0181] AR. 추진체가 다이메틸 에테르를 포함하는 실시 형태 AE 내지 실시 형태 AQ 중 어느 하나의 방법.

[0182] AS. 레올로지 개질제 및 중합체를 조합하는 단계를 추가로 포함하는 실시 형태 AE 내지 실시 형태 AR 중 어느 하나의 방법.

[0183] AT. 레올로지 개질제가 소수성으로 개질된 에틸렌 옥사이드계 우레탄 블록 공중합체를 포함하는 증점제인 실시 형태 AS의 방법.

- [0184] AU. 소포제를 폴리우레탄 분산액에 첨가하는 단계를 추가로 포함하고, 소포제는 개질된 폴리올을 포함하는 실시 형태 AE 내지 실시 형태 AT 중 어느 하나의 방법.
- [0185] AV. 가용화된 폴리우레탄 중합체 및 임의의 첨가제를 용기에 넣고, 밸브를 갖는 용기를 밀폐 밀봉하는 단계; 및 밀봉된 용기에 추진체를 도입하는 단계를 추가로 포함하는 실시 형태 AE 내지 실시 형태 AU 중 어느 하나의 방법.
- [0186] AW. 수성 폴리우레탄 분산액을 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; 및 (iii) 다이아이소시아네이트를 반응시킴으로써 수득된 우레탄 모이어티; 실릴 말단 기; 및 물을 포함하는, 단계; 및 물을 제거하여 실릴 말단 기를 축합함으로써 가교결합된 폴리우레탄 코팅을 제공하는 단계를 포함하는 일액형 조성물로부터 기재 상에 가교결합된 폴리우레탄 코팅을 제공하는 방법.
- [0187] AX. 실릴 말단 기가 하기 화학식을 갖는 알콕시 실란을 포함하는 실시 형태 AW의 방법:
- [0188] $(R^2O)_3SiR^3-Z$
- [0189] [상기 식에서, R^2 는 수소 또는 C1-C4 알킬이고; R^3 는 2가 알킬렌, 알킬아릴렌, 또는 옥시알킬렌이고; Z는 -OH, -SH, -NHR⁴, 및 -NH₂로부터 선택되고, 여기서 R^4 는 방향족 또는 지방족 사이클릭 기임].
- [0190] AY. 수성 폴리우레탄 분산액을 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; (iii) 다이아이소시아네이트; 및 (iv) 하이드라진 또는 하이드라지드를 포함하는 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체를 포함하는, 단계; 및 물을 제거하여 열가소성 폴리우레탄 코팅을 고화시키는 단계를 포함하는 일액형 조성물로부터 열가소성 폴리우레탄 코팅을 기재 상에 제공하는 방법.
- [0191] AZ. 추진체가 다이메틸 에테르를 포함하는 실시 형태 AW 내지 실시 형태 AY 중 어느 하나의 방법.
- [0192] BA. 폴리우레탄 코팅이 투명한 실시 형태 AW 내지 실시 형태 AZ 중 어느 하나의 방법.
- [0193] BB. 폴리우레탄 코팅이 내후성 시험에 적용되는 경우 3200시간에서 최대 12%의 광택 손실 값을 나타내는 실시 형태 AW 내지 실시 형태 BA 중 어느 하나의 방법.
- [0194] BC. 폴리우레탄 코팅이 내후성 시험에 적용되는 경우 3200시간에서 최대 8%의 광택 손실 값을 나타내는 실시 형태 BB의 방법.
- [0195] BD. 폴리우레탄 코팅이 내후성 시험에 적용되는 경우 3200시간에서 최대 4%의 광택 손실 값을 나타내는 실시 형태 BC의 방법.
- [0196] BE. (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; (iii) 다이아이소시아네이트; 및 (iv) 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체; 물; 및 다이메틸 에테르 추진체를 포함하며, 여기서 중합체는 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리우레탄 에어로졸 조성물.
- [0197] BF. 중합체가 14,000 g/mol 내지 125,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 BE의 조성물.
- [0198] BG. 중합체가 25,000 g/mol 내지 75,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 BF의 조성물.
- [0199] BH. 수성 폴리우레탄 분산액을 다이메틸 에테르 추진체를 사용하는 에어로졸 작동기를 통해서 기재 상에 침착시키고, 수성 폴리우레탄 분산액은 (i) 아이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 폴리올 또는 티올; (ii) 중화된 수-가용화 화합물; (iii) 다이아이소시아네이트; 및 (iv) 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제를 반응시킴으로써 수득된 중합체를 포함하는, 단계; 및 물을 제거하여 열가소성 폴리우레탄 코팅을 고화시키는 단계를 포함하며, 여기서 중합체는 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는, 일액형 조성물로부터 기재 상에 열가소성 폴리우레탄 코팅을 제공하는 방법.
- [0200] BI. 중합체가 14,000 g/mol 내지 125,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 BH의 방법.
- [0201] BJ. 중합체가 25,000 g/mol 내지 75,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 BI의 방법.

- [0202] BK. 2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 포함하는 폴리올 또는 티올, 및 다이아이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 반응시킴으로써 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 수득하는 단계; 아이소시아네이트-말단화된 폴리우레탄 예비중합체를 (i) 산성 수-가용화 화합물; 및 (ii) 수-가용화 화합물을 중화시키기 위한 염기와 순차적으로 반응시킴으로써 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공하는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 물 중에 분산시키는 단계; 가용화된 폴리우레탄 예비중합체를 아이소시아네이트-반응성 섀 연장제와 반응시켜서 중합체를 수득하는 단계; 및 다이메틸 에테르 추진체를 첨가하여 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 수득하는 단계를 포함하며, 여기서 중합체는 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는, 폴리우레탄 에어로졸 조성물을 제조하는 방법.
- [0203] BL. 중합체가 25,000 g/mol 내지 75,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 실시 형태 BK의 방법.
- [0204] **실시예**
- [0205] 달리 언급하지 않는 한, 실시예 및 나머지 명세서에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이며, 실시예에서 사용한 모든 시약은 일반적인 화학물질 공급업자, 예를 들어 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Company) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수하였거나 입수가능하거나, 또는 종래의 방법으로 합성할 수도 있다.
- [0206] 하기 약어들을 사용하여 실시예를 기술한다:
- [0207] °C: 섭씨 온도
- [0208] g/m²: 제곱미터 당 그램
- [0209] kPa: 킬로파스칼
- [0210] mil: 10⁻³ 인치
- [0211] mL: 밀리리터
- [0212] M_w: 중량 평균 분자량
- [0213] μm: 마이크로미터
- [0214] nm: 나노미터
- [0215] psi: 제곱인치 당 파운드
- [0216] UV: 자외선
- [0217] wt.%: 중량%
- [0218] W · m⁻² nm⁻¹ 나노미터 당 제곱미터 당 와트
- [0219] AMEO: 에보닉 인더스트리즈 아게(Evonik Industries AG) (독일 에센 소재)로부터 상표명 "DYNASYLAN AMEO" 하에 입수한 3-아미노프로필트라이에톡시실란.
- [0220] CDH: 시그마-알드리치 컴퍼니로부터 동일명 "CARBOHYDRAZIDE, 98%" 하에 입수한 1,3-다이아미노우레아.
- [0221] CHDM: 이스트만 케미컬 컴퍼니(Eastman Chemical Company) (미국 테네시주 킹스포트 소재)로부터 입수한 사이클로헥스-1,4-일렌다이메탄올.
- [0222] DBTDA: 시그마-알드리치 컴퍼니로부터 입수한 다이부틸틴 다이아세테이트.
- [0223] DF-1760: 엘렐렌티스 스펙셜티즈, 인코포레이티드 (미국 뉴저지주 하이트타운 소재)로부터 상표명 "DAPRO DF-1760" 하에 입수한 소포제.
- [0224] DMDW: 바이엘 머티어리얼 사이언스 아게(Bayer Material Science AG) (독일 레버쿠젠 소재)로부터 상표명 "DESMODUR W" 하에 입수한 비스(4-아이소시아네이토사이클로헥실) 메탄.
- [0225] DME: 에어로프레스 코퍼레이션(Aeropres Corporation) (미국 루이지애나주 슈리브포트 소재)으로부터 입수한 다이메틸 에테르.

- [0226] DMPA: 도쿄 케미컬 인더스트리 컴퍼니 리미티드(Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.) (일본 도쿄 소재)로부터 입수한 [(2,6-다이메틸페닐)아미노](옥소)아세트산.
- [0227] EDA: 알파-아에사르(Alfa-Aesar) (미국 메사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 입수한 에틸렌 다이아민.
- [0228] I-1010: 바스프 에스이(BASF SE) (독일 루트비히스하펜 암 레인 소재)로부터 상표명 "IRGANOX 1010" 하에 입수한 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트).
- [0229] KCG: 다우 케미컬 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 상표명 "KATHON CG/ICP" 하에 입수한 살생물제.
- [0230] MEK: 메틸 에틸 케톤.
- [0231] PBZ: 론자 그룹 리미티드(Lonza Group Ltd.) (스위스 바젤 소재)로부터 상표명 "PROXEL BZ PLUS" 하에 입수한 살생물제.
- [0232] PPG-2000: 바이엘 머티어리얼 사이언스 아게로부터 상표명 "ARCOL PPG-2000" 하에 입수한 폴리에테르 폴리올.
- [0233] RM-12W: 다우 케미컬 컴퍼니로부터 상표명 "ACRYSOL RM-12W" 하에 입수한 비이온성 레올로지 개질제.
- [0234] RU-13-825: 스탈 홀딩스, 비.브이.(Stahl Holdings, b.v.) (네덜란드 발비크 소재)로부터 상표명 "RU 13-825" 하에 입수한 폴리우레탄 분산액.
- [0235] T-292: 바스프 (미국 노스 캐롤라이나주 샬럿 소재)로부터 상표명 "TINUVIN 292" 하에 입수한 장애형 아민 광안정제
- [0236] T-405: 바스프 (미국 노스 캐롤라이나주 샬럿 소재)로부터 상표명 "TINUVIN 405" 하에 입수한 UV 흡수제.
- [0237] TEA: 트라이에틸아민.
- [0238] TG-403: 에보닉 인더스트리즈로부터 상표명 "TEGO GLIDE 403" 하에 입수한 투명한 표면 제어 첨가제.
- [0239] V-220: 다우 케미컬 컴퍼니로부터 상표명 "VORANOL 220-056N" 하에 입수한 폴리에테르 폴리올.
- [0240] XR-5508: 스탈 홀딩스, 비.브이.로부터 상표명 "XR 5508" 하에 입수한 카르보다이어미드 가교결합제.
- [0241] 폴리우레탄 분산액
- [0242] PD-1
- [0243] 수성 폴리우레탄 분산액을 다음과 같이 제조하였다. 101.74 그램의 V-220 및 51.84 그램의 DMDW를 기계 교반기, 응축기 및 아르곤 주입구가 구비된 500 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 대략 0.04 그램의 DBTDA를 플라스크에 첨가하고, 교반하면서 아르곤 하에서 혼합물을 78℃로 가열하고, 1시간 동안 유지하였다. 6.40 그램의 DMPA 및 41.70 그램의 MEK를 첨가하고, DMPA가 용해될 때까지 대략 3시간 동안 혼합물을 85℃에서 유지하였다. 7.67 그램의 CHDM을 플라스크에 첨가하고, 추가로 2시간 동안 교반을 계속하고, 그 후 용액을 약 25℃로 냉각하고, 이어서 91.5 그램의 아세톤으로 희석하였다. 교반하면서, 4.84 그램의 TEA, 1.67 그램의 I-1010, 1.67 그램의 T-292 및 3.34 그램의 T-405를 첨가하고, 용액을 30분 동안 유지하여, 아이소시아네이트-말단화된 예비중합체를 생성하였다. 340 그램의 증류수를 기계 교반기, 온도계 및 아르곤 주입구가 구비된 1000 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 물을 650 rpm에서 교반하면서, 예비중합체 용액을 첨가 깔때기에 의해서 21℃에서 대략 30분 동안 플라스크에 전달하였다. 교반기 속도를 400 rpm으로 증가시키고, 2.44 그램의 CDH를 첨가하였다. 1.28 그램의 증류수 중의 0.55 그램의 EDA의 예비혼합물을 플라스크에 대략 5분에 걸쳐서 적가하고, 그 후 분산액을 50℃로 가열하고, 1시간 동안 유지하였다. 0.16 그램의 DF-1760을 첨가하고, 이어서 40℃ 및 5.33 kPa 진공에서 회전식 증발기에 의해서 MEK 및 아세톤을 제거하였다. 생성된 수성 분산액은 대략 35 중량%의 폴리우레탄이었다.
- [0244] PD-2
- [0245] 수성 실란-말단화된 폴리우레탄 분산액을 다음과 같이 제조하였다. 368.10 그램의 PPG-2000 및 188.61 그램의 DMDW를 기계 교반기, 응축기 및 아르곤 주입구가 구비된 2 리터 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 대략 0.15 그램의 DBTDA를 플라스크에 첨가하고, 교반하면서 아르곤 하에서 혼합물을 78℃로 가열하고, 30분 동안 유지하였다. 23.18 그램의 DMPA 및 151.35 그램의 MEK를 첨가하고, DMPA가 용해될 때까지 대략 2.5시간 동안 혼합물을 85℃에서 유지하였다. 25.77 그램의 CHDM을 플라스크에 첨가하고, 추가로 1.5시간 동안 교반을 계속하고, 그 후 용액을 약 25℃로 냉각하고, 이어서 339 그램의 아세톤으로 희석하였다. 교반하면서, 17.52 그램의

TEA, 3.02 그램의 I-1010 및 6.05 그램의 T-292를 첨가하고, 용액을 30분 동안 유지하였다. 6.09 그램의 AMEO를 첨가하고, 추가로 30분 동안 교반을 계속하여 아이소시아네이트 말단화된 예비중합체를 생성하였다. 1,200 그램의 증류수를 기계 교반기, 온도계 및 아르곤 주입구가 구비된 3 리터 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 물을 300 rpm에서 교반하면서, 예비중합체 용액을 첨가 깔때기에 의해서 21℃에서 대략 30분 동안 플라스크에 전달하였다. 50.1 그램의 증류수 중의 8.94 그램의 CDH의 예비혼합물을 플라스크에 대략 5분에 걸쳐서 적가하고, 그 후 11.25 그램의 증류수 중의 2.01 그램의 EDA의 제2 예비혼합물을 또한 대략 5분에 걸쳐서 플라스크에 적가하였다. 이어서, 분산액을 50℃로 가열하고, 1시간 동안 유지하였다. 0.60 그램의 DF-1760을 첨가하고, 이어서 40℃ 및 5.33 kPa 진공에서 회전식 증발기에 의해서 MEK 및 아세톤을 제거하였다. 생성된 수성 분산액은 대략 35 중량%의 실란-말단화된 폴리우레탄이었다.

[0246] PD-3

[0247] 수성 실란-말단화된 폴리에테르계 폴리우레탄 분산액을 다음과 같이 제조하였다. 63.62 그램의 V-220 및 32.35 그램의 DMDW를 기계 교반기, 온도계, 응축기 및 질소 주입구가 구비된 500 mL 4구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 대략 0.02 그램의 DBTDA를 플라스크에 첨가하고, 교반하면서 질소 하에서 혼합물을 78℃로 가열하고, 1시간 동안 유지하였다. 4.0 그램의 DMPA 및 20.0 그램의 MEK를 첨가하고, DMPA가 용해될 때까지 대략 3시간 동안 혼합물을 85℃에서 유지하였다. 표준 다이부틸아민 역 적정 방법에 의해서 예비중합체의 아이소시아네이트 함량을 측정하였다. 이론적인 아이소시아네이트 값을 수득한 후, 4.78 그램의 CHDM을 플라스크에 첨가하고, 추가로 2시간 동안 교반을 계속하고, 그 후 용액을 약 40℃로 냉각하고, 이어서 60 그램의 아세톤으로 희석하였다. 교반하면서, 3.02 그램의 TEA를 첨가하고, 용액을 30분 동안 유지하였다. 이어서, 5.53 그램의 AMEO를 첨가하고, 추가로 20분 동안 교반을 계속하고, 그 후 8.0 그램의 증류수 중의 1.53 그램의 CDH의 예비혼합물을 첨가하였다. 10분 후, 대략 5 내지 10℃에서 190 그램의 증류수를 격렬한 교반 하에서 천천히 첨가하여, 수성 분산액을 생성하였다. 5.0 그램의 증류수 중의 0.34 그램의 EDA의 예비혼합물을 천천히 첨가하고, 21℃에서 1시간 동안 교반을 계속하였다. 그 후, 40℃ 및 5.33 kPa 진공에서 회전식 증발기에 의해서 MEK 및 아세톤을 제거하였다. 생성된 수성 실란-말단화된 폴리에테르계 폴리우레탄 분산액은 대략 35 중량%의 폴리에테르계 폴리우레탄이었다.

[0248] PD-4

[0249] 수성 실란-말단화된 폴리에테르계 폴리우레탄 분산액을 다음과 같이 제조하였다. 60.51 그램의 V-220 및 35.48 그램의 DMDW를 기계 교반기, 온도계, 응축기 및 질소 주입구가 구비된 500 mL 4구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 대략 0.02 그램의 DBTDA를 플라스크에 첨가하고, 교반하면서 질소 하에서 혼합물을 78℃로 가열하고, 1시간 동안 유지하였다. 4.0 그램의 DMPA 및 20.0 그램의 MEK를 첨가하고, DMPA가 용해될 때까지 대략 3시간 동안 혼합물을 85℃에서 유지하였다. 표준 다이부틸아민 역 적정 방법에 의해서 예비중합체의 아이소시아네이트 함량을 측정하였다. 이론적인 NCO 값을 수득한 후, 5.23 그램의 CHDM을 플라스크에 첨가하고, 추가로 2시간 동안 교반을 계속하고, 그 후 용액을 약 40℃로 냉각하고, 이어서 60 그램의 아세톤으로 희석하였다. 교반하면서, 3.02 그램의 TEA를 첨가하고, 용액을 30분 동안 유지하고, 이어서 3.35 그램의 AMEO를 사용하여 부분적으로 말단화하고, 추가로 20분 동안 교반을 계속하였다. 1.0 그램의 I-1010 및 2.0 그램의 T-292를 첨가하고, 그 후 10.0 그램의 증류수 중의 0.78 그램의 CDH의 예비혼합물을 첨가하였다. 5분 후, 대략 5 내지 10℃에서 200 그램의 증류수를 격렬한 교반 하에서 천천히 첨가하여, 수성 분산액을 생성하였다. 6.0 그램의 증류수 중의 0.79 그램의 EDA의 예비혼합물을 천천히 첨가하고, 21℃에서 1시간 동안 교반을 계속하였다. 그 후, 40℃ 및 5.33 kPa 진공에서 회전식 증발기에 의해서 MEK 및 아세톤을 제거하였다. 생성된 수성 실란-말단화된 폴리에테르계 폴리우레탄 분산액은 대략 35 중량%의 폴리에테르계 폴리우레탄이었다.

[0250] PD-5

[0251] 수성 폴리에테르계 폴리우레탄 분산액을 PD-3에 일반적으로 기술된 방법에 따라서 제조하였는데, 여기서 AMEO는 그 합성에서 생략되었다.

[0252] 실시예 1

[0253] 165.63 그램의 탈이온수, 1.58 그램의 DF-1760, 14.01의 그램 RM-12W 및 218.0 그램의 PD-1을 순서대로 500 mL 플라스틱 비이커에 첨가하고, 이카 워크스, 인코퍼레이티드(IKA Works, Inc.) (미국 노스 캐롤라이나주 윌밍톤 소재)로부터 입수한 보텍스(vortex) 혼합기, 모델 "MV1 MINI VORTEXER"를 사용하여 21℃에서 중간 전단에서 5분 동안 분산시켰다. 이 혼합물 240 그램을 에어로졸 캔에 전달하고, 이어서 유리 혼합 구슬을 넣고, 캔을 암 벨

브와 함께 크립핑 폐쇄(crimped closed)하였다. 이어서, 80 그램의 DME를 에어로-테크 레보러토리 이큅먼트 컴퍼니, 엘일씨(Aero-Tech Laboratory Equipment Company, LLC) (미국 미주리주 레마논 소재)로부터 입수한 모델 "3SB" 뷰렛 압력 충전기(burette pressure filler) 및 암 밸브에 장치된 수 작동기에 의해서 에어로졸 캔에 첨가하였다.

실시예 2

864.3 그램의 탈이온수, 2.02 그램의 DF-1760, 40.05 그램의 RM-12W 및 1,094.1 그램의 PD-2를 순서대로 1 갤론 (3.785 리터) 플라스틱 비이커에 첨가하고, 21℃에서 5분 동안 보텍스 혼합기를 사용하여 중간 전단에서 분산시켰다. 이 혼합물 383 그램을 에어로졸 캔에 전달하고, 이어서 유리 혼합 구슬을 넣고, 캔을 암 밸브와 함께 크립핑 폐쇄하였다. 이어서, 128 그램의 DME를 뷰렛 압력 충전기에 의해서 에어로졸 캔에 첨가하고, 이어서 수 작동기를 암 밸브에 장착하였다.

실시예 3

86.43 그램의 탈이온수, 0.22 그램의 DF-1760, 4.03 그램의 RM-12W 및 109.46 그램의 PD-3을 순서대로 500 mL 플라스틱 비이커에 첨가하고, 21℃에서 5분 동안 보텍스 혼합기를 사용하여 중간 전단에서 분산시켰다. 이 혼합물 120 그램을 에어로졸 캔에 전달하고, 이어서 유리 혼합 구슬을 넣고, 캔을 암 밸브와 함께 크립핑 폐쇄하였다. 이어서, 40 그램의 DME를 뷰렛 압력 충전기에 의해서 에어로졸 캔에 첨가하고, 이어서 수 작동기를 암 밸브에 장착하였다.

실시예 4

57.66 그램의 탈이온수, 0.55 그램의 DF-1760, 5.00 그램의 RM-12W 및 76.74 그램의 PD-4를 순서대로 250 mL 플라스틱 비이커에 첨가하고, 21℃에서 5분 동안 보텍스 혼합기를 사용하여 중간 전단에서 분산시켰다. 이 혼합물 120 그램을 에어로졸 캔에 전달하고, 이어서 유리 혼합 구슬을 넣고, 캔을 암 밸브와 함께 크립핑 폐쇄하였다. 이어서, 40 그램의 DME를 뷰렛 압력 충전기에 의해서 에어로졸 캔에 첨가하고, 이어서 수 작동기를 암 밸브에 장착하였다.

비교예 A

286.97 그램의 탈이온수, 3.61 그램의 DF-1760, 0.62 그램의 KCG, 21.33 그램의 RM-12W 및 287.60 그램의 RU-13-825를 순서대로 1 리터 플라스틱 비이커에 첨가하고, 21℃에서 5분 동안 보텍스 혼합기를 사용하여 중간 전단에서 분산시켰다. 이 혼합물 383 그램을 에어로졸 캔에 전달하고, 이어서 유리 혼합 구슬을 넣고, 캔을 암 밸브와 함께 크립핑 폐쇄하였다. 이어서, 128 그램의 DME를 뷰렛 압력 충전기에 의해서 에어로졸 캔에 첨가하고, 이어서 수 작동기를 암 밸브에 장착하였다.

비교예 B

86.43 그램의 탈이온수, 0.22 그램의 DF-1760, 4.03 그램의 RM-12W 및 109.44 그램의 PD-5를 순서대로 500 mL 플라스틱 비이커에 첨가하고, 21℃에서 5분 동안 보텍스 혼합기를 사용하여 중간 전단에서 분산시켰다. 이 혼합물 120 그램을 에어로졸 캔에 전달하고, 이어서 유리 혼합 구슬을 넣고, 캔을 암 밸브와 함께 크립핑 폐쇄하였다. 이어서, 40 그램의 DME를 뷰렛 압력 충전기에 의해서 에어로졸 캔에 첨가하고, 이어서 수 작동기를 암 밸브에 장착하였다.

비교예 C

46.38 그램의 탈이온수, 1.84 그램의 DF-1760, 10.70 그램의 RM-12W, 211.16 그램의 RU-13-825 및 30.06 그램의 XR-5508을 순서대로 500 mL 플라스틱 비이커에 첨가하고, 21℃에서 5분 동안 보텍스 혼합기를 사용하여 중간 전단에서 분산시켰다. 이 혼합물 120 그램을 에어로졸 캔에 전달하고, 이어서 유리 혼합 구슬을 넣고, 캔을 암 밸브와 함께 크립핑 폐쇄하였다. 이어서, 40 그램의 DME를 뷰렛 압력 충전기에 의해서 에어로졸 캔에 첨가하고, 이어서 수 작동기를 암 밸브에 장착하였다.

시험 방법

시험 패널 제조

에어로졸 조성물을 흑색 자동차 페인팅 패널 및 백색 자동차 페인팅 패널 상에 분무하고, 21℃에서 24시간 동안 건조함으로써 시험 패널을 제조하였다. 건조된 필름 두께는 대략 2 밀 (50.8 μm)이었다.

- [0269] 광택
- [0270] 시험 패널의 광택을 비크-가드너 게엠베하(Byk-Gardener GmbH) (독일 게레트스리트 소재)로부터 입수한 모델 "4601 HAZE-GLOSS REFLECTOMETER"를 사용하여 60도에서 측정하였다.
- [0271] 중량 평균 분자량
- [0272] 좁은 분자량의 폴리스티렌 표준품에 대해서 검정된 PL-Gel-2 컬럼과 함께, 워터스 코퍼레이션(Waters Corporation) (미국 메사추세츠주 밀포드 소재)으로부터의 모델 "e2695" 펌프/오토샘플러를 사용하는 크기-배제 크로마토그래피 (SEC)에 의해서 측정하였다.
- [0273] 내후성 시험
- [0274] 제조된 시험 패널을 그의 내용이 전체적으로 본 명세서에 포함된 ISO 4892-2 (2013)에 따른 기후에 노출시켰다. $0.55 \text{ W.m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 의 스펙트럼 방사 조도(irradiance)에서 좁은 밴드 방사 조도(Narrow Band Irradiance) 편차 (340 nm)를 갖는 ISO 4892-2 (2013), 방법 A, 사이클 번호 4를 따랐다. 추가로, 시험의 건식 사이클 부분 동안, 다음 편차를 주목하였다: 흑색 패널 온도는 70℃였고, 챔버 온도는 47℃였다. 기후 노출 시험 패널의 광택 변화 및 색상 변화를 다양한 시간 간격에서 측정하였다.
- [0275] 내수성 - 시각적인 방법
- [0276] 제조된 시험 패널을 증류수 2 인치 중에 담겼다. 코팅의 색상 또는 불투명도가 시각적으로 변화하는 시간을 기록하였다. 이것은 내수성 시간으로서 공지되어 있다.
- [0277] 내수성 - 색도계 방법
- [0278] D65/10 광원과 함께 45° 각도에서 MA6811 분광광도계를 사용하여 증류수 중에 담그기 전과 21℃에서 18시간 동안 증류수 중에 담근 후에, 제조된 시험 패널의 색상을 측정하였다. 이어서, 침지 전 및 침지 후의 색상 변화 (ΔE)를 측정하였다 (내수성 ΔE).
- [0279] 결과를 하기 표에 열거한다.
- [0280] [표 1]

에어로졸 조성물	내수성 시간 (분)
실시예 2	>1440
비교예 A	50
비교예 C	40

[0281]

[0282] [표 2]

에어로졸 조성물	실란-말단화	중량 평균 분자량 (g/mol)	내수성 (ΔE)	초기 60 도 광택
실시예 1	아니오	61,300	4.1	83.4
실시예 2	예	31,000	1.8	84.9
실시예 3	예	14,900*	3.1	85.6
실시예 4	예	8,800*	5.4	84.9
비교예 A	아니오	21,200	59.2	75.4
비교예 B	아니오	35,100	33.3	85.7

* 가교결합 전 분자량 계산치

[0283]

[0284] [표 3]

기후노출 시간(Weathering Time)	% 광택 변화*		ΔE	
	실시예 2	비교예 A	실시예 2	비교예 A
389 시간	0	-1.7	0.16	0.60
1459 시간	1.2	-4.5	0.10	0.61
3239 시간	-0.6	-13.2	0.21	0.59
4620 시간	-7.1	-29.9	0.10	0.44

* - 값은 광택 손실을 나타냄

[0285]

[0286]

전술된 모든 특허 및 특허 출원들은 이에 명시적으로 참고로 포함된다. 본 명세서의 발명이 특정 실시 형태와 관련하여 기재되었더라도, 이들 실시 형태는 단지 본 발명의 원리 및 적용을 예시할 뿐임을 이해하여야 한다. 당업자는, 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서, 본 발명의 방법 및 장치에 다양한 변형 및 수정이 이루어질 수 있음을 알게 될 것이다. 따라서, 본 발명은 아래의 청구범위 및 그의 등가물의 범주 내에 있는 변형 및 수정을 포함하는 것으로 의도된다.