

* URETHANE 塗料用樹脂 *

愛敬化學

DEC. 8. 1992

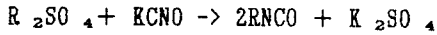
* 目 次 *

1. 塗料用 URETHANE 樹脂의 概要
 1. 歷 史
 2. 定 義
2. 塗料用 URETHANE 樹脂
 1. 2液型 URETHANE系 塗料用 硬化劑
 2. 2液型 URETHANE系 塗料用 主劑
 3. URETHANE 에 使用되는 代表的인 原料
 4. URETHANE 의 基礎 反應
3. URETHANE 樹脂의 製造
 1. POLYISOCYANATE의 製造 工程
 2. POLYISOCYANATE의 配合計算法
 3. 代表的인 POLYOL의 配合設計 因子와 計算方法
 4. POLYISOCYANATE의 形態
4. URETHANE의 分類 및 用途와 特徵
 1. 分 類
 2. 用途 및 特徵
 3. POLYISOCYANATE의 一般的인 性質
 4. MAKETR別 POLYISOCYANATE의 比較
 5. POLYISOCYANATE의 市場 現況
5. 向後 動向

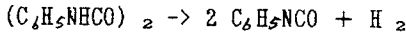
1. 塗料用 URETHANE 樹脂의 概要

1. 歷史

1) 1849년 Wurtz가 알킬황산염을 시안산칼륨으로 복분해



2) 1850년 Hofmann은 디페닐옥사마이드로 합성하는데 성공



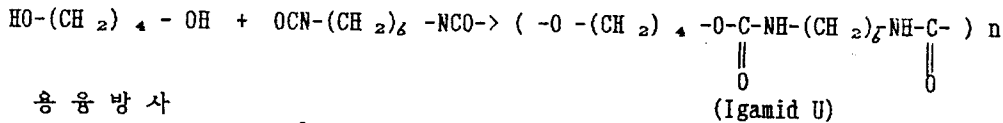
3) 1884년 Hentschel은 아민 혹은 아민염류와 포스겐을 반응시켜 이소시아네이트합성

4) O.BAYER가 고분자합성하여 폴리우레탄, 폴리요소화합물 제조

5) 1933년 Carothers에 의해 나일론 66이 발명

6) 독일의 Dr.Otto BAYER를 중심으로 Igamid U

7) 1944년 Igamid U로 Perlon U를 월 25Ton 생산함



8) 1952 - 1954년에 걸쳐 BAYER사에서 연질폴리에스테르형 폴리우레탄포움의 연속제조 성공

9) 1954년 미국 Monsanto와 BAYER는 기술제휴하여 폴리우레탄 원료 제조에 착수

10) 그 후 O.BAYER, E.Muller등에 의해 개발한 2액형 도료는 여러분야에 도장해 뛰어난 도막물성 얻음.

11) 현재에는 무독성 고속건성, 무황변성, 불록, 유연성, 습기경화형등 여러 TYPE이 개발되었으며 폴리우레탄수지는 공업적으로 포움, 엘라스토머, 도료, 섬유, 합성피혁, 접착제, 섬유처리제등 여러분야에서 사용되고 있다.

2. 定義

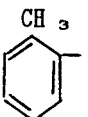
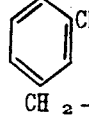
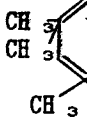
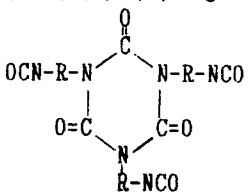
우레탄결합은 일반적으로 경화제(이소시아네이트)와 주재(폴리올)와의 반응
($RNCO + R'OH \rightarrow RNHCO.OR'$)에 의해 얻어진다.

2. 塗料用 URETHANE 樹脂

1. 二液型 URETHANE系 塗料用 硬化劑

우레탄계 도료용 경화제는 분자말단에 복수개의 이소시아네이트기를 가지고 있는 이소시아네이트 프리폴리머로 폴리에스테르폴리올, 알키드폴리올, 아크릴폴리올등의 주재에 배합해서 도료에 이용되며 우레탄결합의 가교도막을 얻는다. 우레탄 도료는 실온에서 경화해 강인하고 내약품성이 좋은 도막을 용이하게 얻을 수 있을뿐만아니라, 경화제의 선택에 따라서, 특히 내후성이 우수한 도료의 설계도 가능하다. 무공해, 성자원, 성에너지, 고기능화, 고부가가치화를 중요한 연구과제로 지향하는 현재의 도료업계에서, 우레탄 도료는 고품위의 성능때문에 급후 점점 중요한 위치를 점하리라고 예상하고 있다.

● 폴리이소시아네이트의 원료, 구조에 따른 특징

이소시아네이트의 형태	황 변	난 황 변	무 황 변 (내 후 성)	
원료 명	T D I	X D I	H D I	I P D I
R			--(CH ₂)--	
경화제의 구조				
뷰렛 형 OCN-R-N-CONH-R-NCO CONH-R-NCO			이소시아네이트함유율 대	
			TOP COATER용	
어닥트형 CH ₂ OCONH-R-NCO CH ₃ CH ₂ -C-CH ₂ OCONH-R-NCO CH ₂ OCONH-R-NCO	속 건 내약품성 목공, 방충용	경화성 (외장용)	상 용 성 가 소 성 TOP COATER용	속 건 BLEND사용 TOP COATER용
이소시아누레이트형 	특히속건 (목공용)		열안정성 화학적안정성 TOP COATER용	속 건 폴리에스테르와 조합해서 사용 TOP COATER용

3. URETHANE에 사용되는 代表的인 原料

1) 폴리이소시아네이트

구 분	분자량	비 중	굴절율	점도 cp	응 고 점	비 점	인화점
T D I 80/20	174.2	1.22(20°C/4°C)	1.5663	3	11.5-13.5	251 °C	132
M D I	250.3	1.19 (50/4)		고 체	37 - 38	194-199/5	202
N D I	210.2	1.42 (20/4)	1.4253	고 체	128 - 130	183 / 10	155
X D I	188.2	1.2 (20)		3.6 (20)			185
H XDI	194.2	1.1 (25/4)		5.8 (25)	약 - 50		150
I P D I	223.3	1.06 (20/4)	1.4829	15 (20)	약 - 60	158 / 10	163
H D I	168.2	1.04 (25/12.5)	1.4516	25 (20)	- 67	140-142/20	140
H M D I	262	1.07 (25/4)		29 (25)	10 - 15	206 / 10	201

2) OIL AND POLYOL

구 분	분 자 량	당 량	분자량	성 상	비 점
Castor		310	310	액 체	
Soya bean		293	293	"	
Dipropylene glycol	(CH ₃ CH(OH)CH ₂) ₂ O	67.1	134.2	"	232
Trimethylolethane	CH ₃ C(CH ₂ OH) ₃	40.1	80.2	고 체	
Pentaerythritol	C(CH ₂ OH) ₄	34.0	68.0	"	
Trimethylol Propane	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ OH) ₃	44.7	134.1	"	295
Glycerol	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	30.7	61.4	액 체	290
Ethylene glycol	HO(CH ₂) ₂ OH	31.0	62.0	"	198
Propylene glycol	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	38.1	76.2	"	187

3) ACID

Adipic acid	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	73.1	146.2	고 체	
Fumaric acid	HOOCCH=CHCOOH	58.0	116.0	"	
Isophthalic acid	HOOC(C ₂ H ₄)COOH	83.1	166.2	"	
Maleic anhydride	(CHCO) ₂ O	49.0	98.0	"	200
Phthalic anhydride	CH ₄ (Co) ₂ O	74.1	148.2	"	284
Succinic acid	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	59.0	118.0	"	235

4. URETHANE의 基超反應

1) 폴리이소시아네이트의 대표적인 반응

반응의 종류	일차 반응 생성물	이차 반응 생성물
1. 알코올과의 반응 $R - NCO + R' - OH$	우레탄 $R - NHCOO - R'$	알토파네이트 $R - N - COO - R'$ CONH - R
2. 아민과의 반응 $R - NCO + R' - NH_2$	요소 $R - NHCONH - R'$	부켓트 $R - N - CONH - R'$ CONHR
3. 카르본산과의 반응 $R - NCO - R' - COOH$	아미드 $R - NHCO - R'$	아실요소 $R - N - CO - R'$ CONHR
4. 물과의 반응 $R - NCO + H - O - H$	아민 $R - NH_2$	2번 아민과의 반응과 동일

2) 3종류의 이소시아네이트의 반응성 비교

구분	K 1	K 2
T D I	3 5 3	3 2
X D I	2 3 . 2	2 1
H D I	1 . 0	0 . 5

(단 K1, K2는 반응속도 항수)

3) 이소시아네이트에 사용되는 일반적인 촉매류

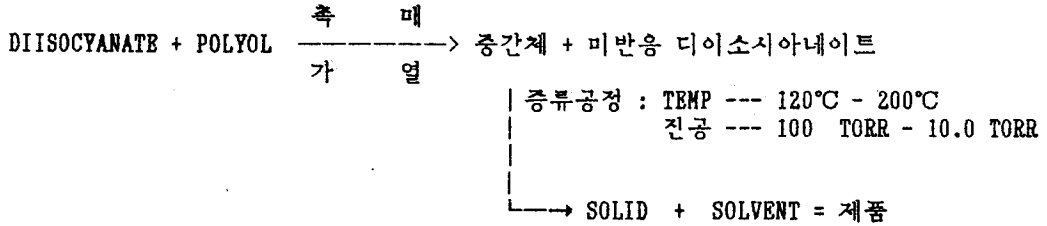
- A) 아민류 ----- T E A, D E A
- B) 유기금속화합물 ----- D B T D L etc
- C) 알카리금속화합물
- D) 라디칼 발생제 ----- 과산화벤조일, 아조비스니트릴

3. URETHANE樹脂의 製造

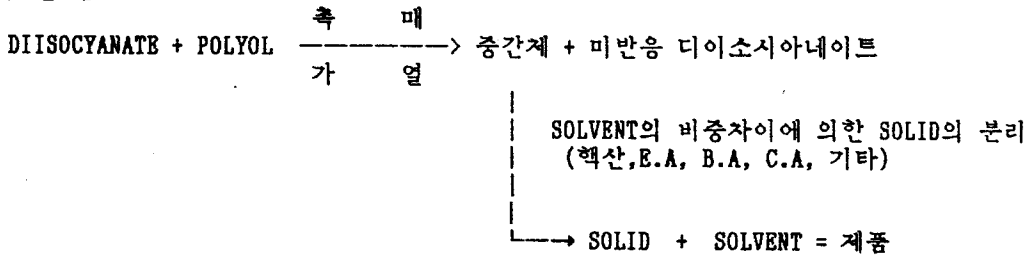
1. POLYISOCYANATE의 製造 工程

1) 증류법

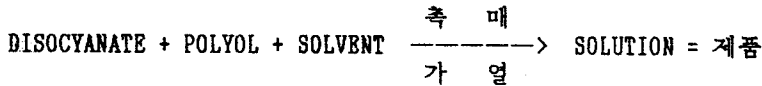
ADDUCT, POLYISOCYANURATE에 의한 중간체의 제조



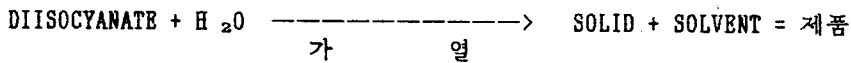
2) 추출법



3) FUSION



4) BIURET법



제조방법에 의한 장단점 비교

구분	분자량	분자량 분표	P. N	제조비	비고
증류법	대	대	소	대	
추출법	소	소	소	대	
FUSION	대	대	대	소	
BIURET	소	소	소	대	

2. POLYISOCYANATE의 配合 計算法

1) ADDUCT TYPE

폴리이소시아네이트 (HDI) 1,008 G

폴리올 (TMP) 107.2 G 일때의 각 인자를 계산하면

$$\text{A) NCO/OH} = \frac{\frac{1,008}{84}}{\frac{107.2}{134} \times 3} = 5.0$$

$$\text{B) 전화율} = \frac{\frac{107.2}{44.7} \times 168 + 107.2}{1115.2} \times 100 = 45.74 \%$$

$$\text{C) 중간체 NCO\%} = \frac{(12.0 - 2.4) \times 42}{1115.2} \times 100 = 36.15 \%$$

$$\text{D) SOLID NCO\%} = \frac{1115.2 \times 0.4574 \times 0.3615}{1115.2} \times 100 = 16.535$$

$$\text{E) 제품 NCO\%} = 16.535 \times 0.75 = 12.4 \%$$

$$\text{F) 이론 Mn HDI + TMP} = 168 \times 3 + 134.1 = 638.1$$

3. 代表的인 POLYOL의 配合設計因子와 計算方法

1) 배합설계 인자

- A) 유증,유장 B) GLTCOL종류,양 C) 산의 종류,양 D) 과잉율
 E) 수산기가 F) 산 가 G) 분자량 H) 평균관능도
 N) K - Patton

계산 법

구 분	원 료	Mw	배합량	알 코 올		산	
				당 량	몰	당 량	몰
유	야 자 유	930	a	$\frac{a}{930} \times (3+2.5)$	$\frac{a}{930} \times (1+2.5)$	$\frac{a}{930} \times 3$	$\frac{a}{930} \times 3$
	대 두 유	878	b	$\frac{b}{878} \times 3$	$\frac{b}{878}$	$\frac{b}{878} \times 3$	$\frac{b}{878} \times 3$
	A 유	878	c	$\frac{c}{878} \times 3$	$\frac{c}{878}$	$\frac{c}{878} \times 3$	$\frac{c}{878} \times 3$
glycol	T M P	134	d	$\frac{d}{134} \times 3$	$\frac{d}{134}$		
	B G	62	e	$\frac{e}{62} \times 2$	$\frac{e}{62}$		
	B polyol	y	f	$\frac{f}{y} \times n_1$	$\frac{f}{y}$		
산	P T B B A	178	g			$\frac{g}{178}$	$\frac{g}{178}$
	P A	148	h			$\frac{h}{148} \times 2$	$\frac{h}{148}$
	C 산	z	i			$\frac{i}{z} \times n_2$	$\frac{i}{z}$
소계			Σx	Σalceq	ΣalcoH	Σacideq	ΣacidMo

이론수량

$$\begin{aligned} \text{이론수량} &= \Sigma x - \text{탈수량} \\ &= \Sigma x - 18 \left(\frac{g}{178} + \frac{h}{148} + \frac{i}{z} \times n_2 \right) \end{aligned}$$

a) 유장 = $\frac{\Sigma \text{oil } x}{\text{이론수량}} \times 100 \%$ 例) $\left(\frac{a + b + c}{\text{이론수량}} \times 100\% \right)$
 (* 단 지방산의 경우 OIL으로 환산)

b) 프탈산 Content = $\frac{h}{\text{이론수량}} \times 100 \%$

d) 과잉을 R = $\frac{\Sigma \text{alceq}}{\Sigma \text{acideq}}$

e) 수산기가 = $\frac{(\Sigma \text{aldehyd} - \Sigma \text{acideq}) \times 56100}{\text{이론수량}}$

f) 산 가 = $\frac{\Sigma \text{acideq Residue} \times 56100}{\text{이론수량}}$ (계산의 경우 -> 0으로 가정)

g) 분자량 M n

$$M n = \frac{\text{이론수량}}{\Sigma \text{alcMol} + \Sigma \text{acidMol} - \Sigma \text{acideq} + \Sigma \text{acideq Residue}}$$

h) 평균관능도 F a v

$$F a v = \frac{\Sigma \text{alceq} + \Sigma \text{acideq}}{\Sigma \text{alcMol} + \Sigma \text{acidMol}}$$

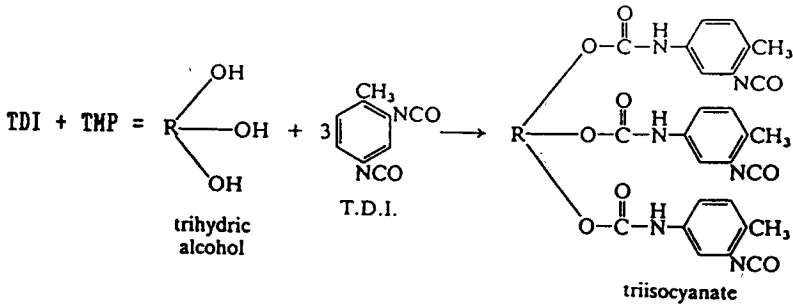
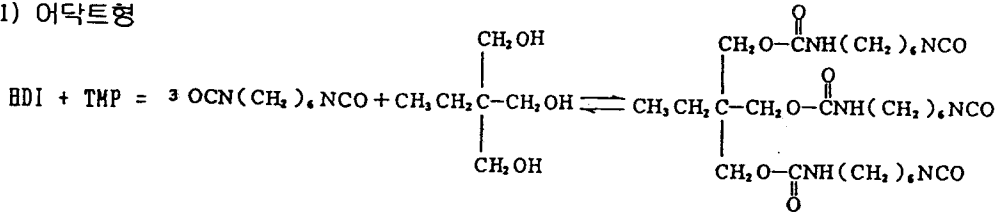
i) K - Patton

$$K = \frac{\Sigma \text{alcMol} + \Sigma \text{acidMol}}{\Sigma \text{acideq}} = \frac{R + 1}{F a v}$$

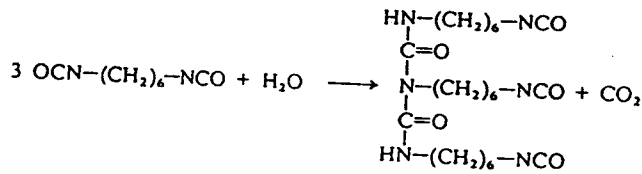
j) 반응을 P = $\frac{\Sigma \text{acideq} - \Sigma \text{acideq Residue}}{\Sigma \text{acideq}}$

4. POLYISOCYANATE의 形態

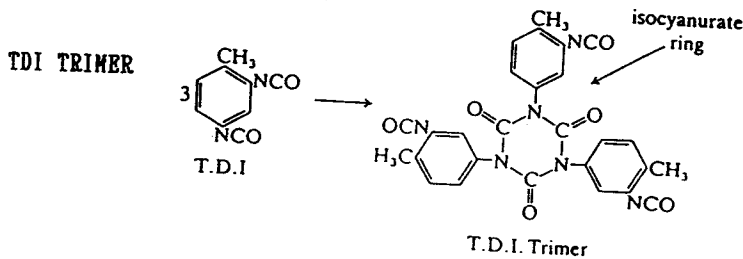
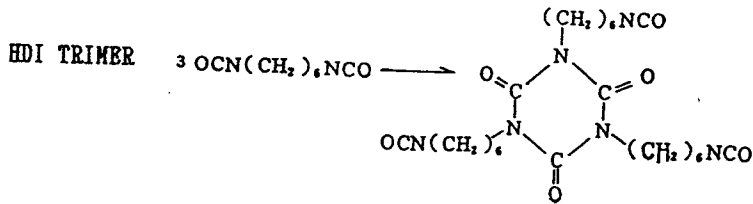
1) 어닥트형



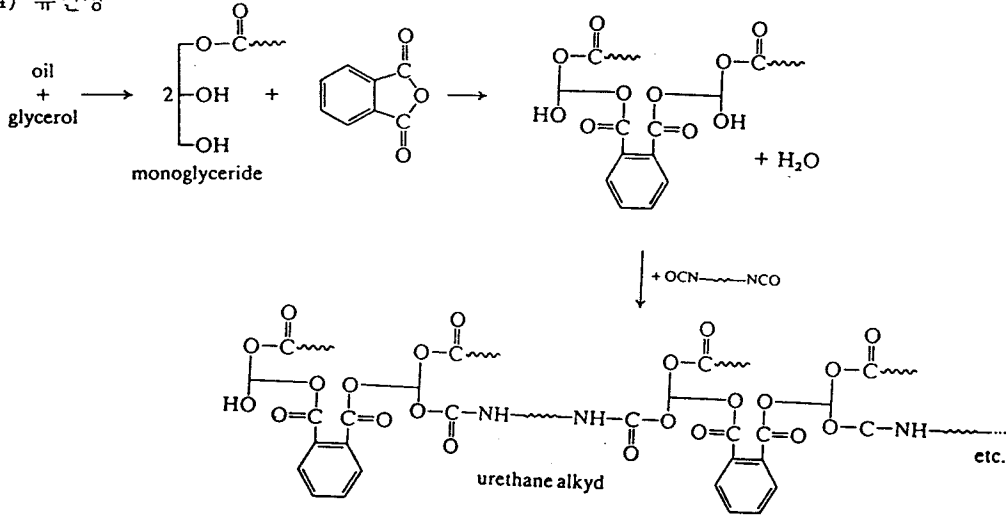
2) 뷰렛형



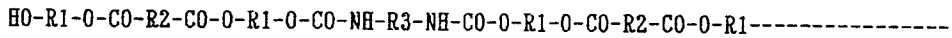
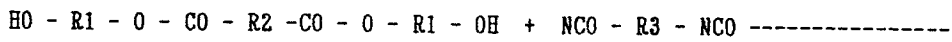
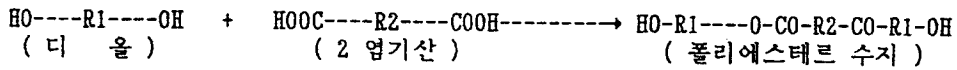
3) 이소시아누레이트형



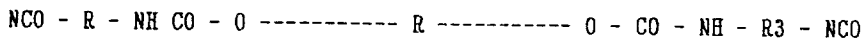
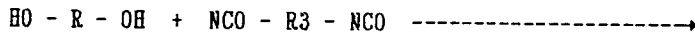
4) 유변성



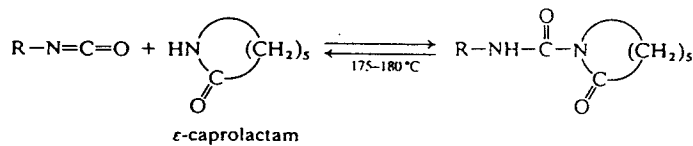
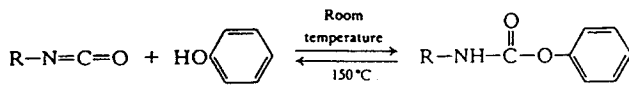
5) 우레탄락카



6) 습기경화형



7) 블록형



4. URETHANE의 分類 및 用途와 特徵

1) 分類

(1) 1액형우레탄도료

- A) 유리이소시아네이트기를 함유하지 않는것 -----> 유연성우레탄, 락카
- B) 유리이소시아네이트를 함유하는것 -----> 습기경화우레탄수지
- C) 부가화합물 -----> 블록이소시아네이트

(2) 2액형폴리우레탄도료

- A) 폴리이소시아네이트 -----> 어닥트형, 뷰렛트형, 이소시아누레이트형
- B) 폴리올 -----> 폴리에스테르, 알키드, 아크릴, 에폭시

3) 각 TYPE의 비교

형식	건조시간	경화시간	유리NCO기의존재	착색제
1액형	유변성상건	불포화 지방산기의 산화중합	없음	일반도료와 동일
	습기경화형	상건	공기중의 습기에 의해 -NCO가 반응	복수법
	블록화	가열	가열에 의해 마스크가 해리되어서 -NCO가 재생 -OH와 반응함	일반도료와 동일
2액형	촉매경화	상건	-NCO와 공기중의 습기의 반응, 촉매의 일부 관능기와의 반응, -NCO의 자기 축합반응	복수법
	폴리올경화	상가건열	-NCO와 -OH의 반응	폴리올성분을 착색함

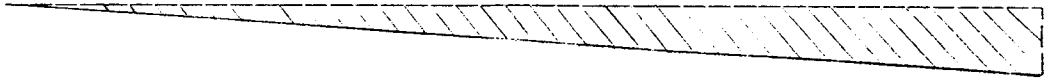
2) 用途 및 特徵

수지의 종류		특 징	용 도	
2액형우레탄 도료용수지	폴리이소시아네이트	방향족이소시아네이트 프리폴리머	표준, 속건 목공, 금속	
		지방족이소시아네이트 프리폴리머	무황변, 속건 자동차보수, 건축 플라스틱	
	폴리올	폴리에스테르계폴리올	기름부상방지 부착포, 밀착성 경도, 유연성 내찰상성	목공용SEALER 방청, 연질소재용 플라스틱
		알키드계폴리올	경도, 광택 속건성, 가사시간 기계적물성 살오염성, 내후성	목공용, 플라스틱 SANDING SEALER 방청 TOP TOP COATING
		아크릴계폴리올	속건, 경도, 저취 안료분산성 내후성, 광택 작업성	자동차보수, 범용 목공, 금속, 건재용 합판 PRE COAT용
	1액형우레탄 도료용수지	블록이소시아네이트	경도, 불변색	금속, 플라스틱
		유변성우레탄수지	속건, 내약품성 내마모성 내부경화성 내황변성	목재외장용, 상용
습기경화형우레탄수지		경도, 가소성 속건성, 건조성 내약품성 합침성, 불변색	상용, 목공 무기 건조용	
락카형우레탄수지		속건성, 경도 강도,	유연소재용 플라스틱 그라비아잉크	

3) POLYURETHANE의 一般的 性質

A) 폴리올 / 폴리이소시아네이트의 배합비에 따른 일반물성 변화

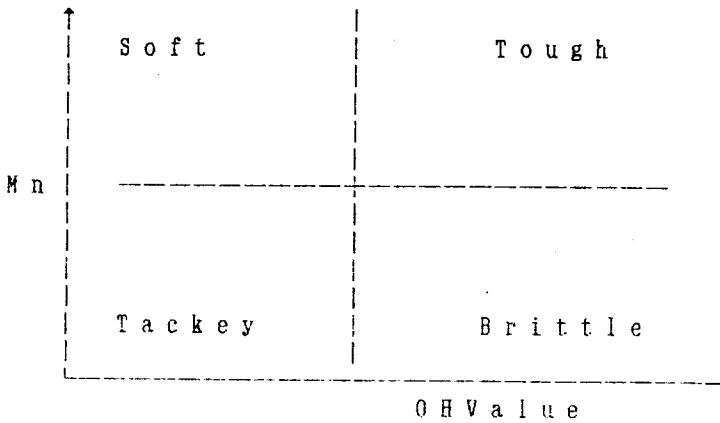
소 ←----- NCO / OH = 100 -----> 대



건 조 시 간	늦 어 지 고	빨 라 진 다
가 사 시 간	길 어 지 고	짧 아 진 다
상 도 도료 와 의 밀 착 성	좋 아 지 고	나 빠 진 다
내 약 품 성	나 빠 지 고	중 아 진 다
내 수 성	나 빠 지 고	중 아 진 다
내 용 제 성	나 빠 지 고	중 아 진 다
내 후 성	나 빠 지 고	중 아 진 다
내 광 성	적 어 지 고	매 우 적 어 집

* NCO / OH = 1 / 1 을 가 고 도 100% 표 준

B) 분자량과 OHV와의 물성 비교



4) MAKER別 POLYISOCYANATE의 比較

(1) 무황변 (HDI계)

T Y P E	품 명	농 도	NCO %	용 제	비 고
BIURET	SUMIDUR N-75 (BAYER)	75	16.5	CA,XYL	SUMI - BAYER
	SUMIDUR N-3200	100	23.5		SUMI - BAYER
	DURANATE 24A-100	100	23.5		ASAHI
	DURANATE 24A-90	90	21.2		ASAHI
	TOLONATE HDB	100	22.0		RHONE POULENC
ADDUCT	BURNOCK DN-950	75	12.5	E.A	AKC, DIC
	CORONATE HL	75	12.5		N.P.U
	SUMIDUR HT	75	12.5		SUMI - BAYER
	DADENATE D-160 N	75	12.5		DAKETA
ISOCYANURATE	BURNOCK DN-901S	100	23.5		DIC
	DURANATE TPA-100	100	23.1		ASAHI
	SUMIDUR N-3500	100	21.5		SUMI - BAYER
	DURANATE THA-100	100	21.2		ASAHI
	DAKENATE D-170 N	100	21.5		DAKETA
	BURNOCK DN-980S	100	20.7		AKC, DIC
	CORONATE EH	100	21.3		N.P.U
	BURNOCK DN-981	75	13.5	E.A	AKC, DIC
	BURNOCK DN-990	75	13.0	S-310	DIC
	BURNOCK DN-992	75	10.0		DIC
	TOLONATE HDT	100	22.0		RHONE POULENC

(2) 광변 (TDI계)

T Y P E	품 명	농 도	NCO %	용 제	비 고
ADDUCT	SUMIDUR-L (BAYER)	75	13.5	B.A	SUMI - BAYER
	BURNOCK D-750	75	13.0	B.A	ARC, DIC
	CORONATE L	75	13.0	B.A	N.P.U
	DAKENATE D-102	75	13.0	B.A	DAKETA
	DAKENATE D-103	75	13.0	B.A	DAKETA
	DAKENATE D-104	75	13.0	B.A	DAKETA
	ARNATE TR-75	75	13.0	B.A	ARC
ISOCYANURATE	BURNOCK D-800	50	7.5	B.A	DIC
	BURNOCK D-802	50	7.5	B.A	DIC
	SUMIDUR IL (BAYER)	51	8.0	B.A	SUMI - BAYER
	CORONATE 2030	50	7.7	B.A	N.P.U
	CORONATE 2031	50	7.3	B.A	N.P.U
	DAKENATE D-202	50	7.2	B.A	DAKETA
	DAKENATE D-204	50	7.7	B.A	DAKETA
	DAKENATE D-212	75	7.6	B.A	DAKETA
	DAKENATE D-215	75	7.8	B.A	DAKETA
	DAKENATE D-217	75	5.5	B.A	DAKETA
	ARNATE TR-50	50	8.0	B.A	ARC

5) POLYISOCYANATE의 市場 現況

- (1) 國內의 폴리이소시아네이트의 소요는 약 10,700 TON/년 정도이며 황변형이 10,000 TON 무황변형이 700 TON으로 추정된다.

이 중 황변형은 특수한 용도 (COLOR, 수출등) 외에는 모두 자가 생산되고 있으며 무황변 TYPE은 전량수입에 의존해 왔다.

현재까지 국내은 무황변 폴리이소시아네이트는 BAYER사의 제품이 약 80%점하였으며 기타 일본폴우레탄, 스미토모 BAYER, DIC, 다케다, 아사히, 롱프랑, BASF등 다수의 메이저의 제품이 수입 사용되고 있다.

5. 向後 動向

우레탄계도료용 경화제는 종래에 비교해서 한층 내후성이 좋은 폴리이소시아네이트가 등장하였으며 그 위에 무황변으로 속건성이 우수한 경화제가 속속 개발되고 있으며 그 종류도 계속 증가하고 있다. 앞으로 한층 고성능을 갖게하는 동시에 고기능성이 높은 우레탄계도료가 개발되리라고 기대된다. 또 새로운 블록제의 개발도 활발하게 전개되고 있다.

주제 폴리올에 있어서도 고성능화의 노력이 한층 배가되고 있으며 특히 내후성이 좋은 불소계의 폴리올이 새롭게 등장되고 있으며 우레탄계 도료의 고성능화에 밝은 재료이다.

주제와 경화제가 상호 연휴해서 성능 향상을 목표로 하는것이 필요하다.

우레탄도료는 금후 도료업계에 있어서 한층 중요한 역할을 담당하는 도료로 기대된다.

