



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0032887
(43) 공개일자 2010년03월26일

(51) Int. Cl.

F26B 3/347 (2006.01) F26B 3/18 (2006.01)
F26B 25/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7000439

(22) 출원일자 2008년07월01일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년01월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/005350

(87) 국제공개번호 WO 2009/007037

국제공개일자 2009년01월15일

(30) 우선권주장

07013548.8 2007년07월11일

유럽특허청(EPO)(EP)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

니스텐, 마이케

독일 51061 쾰른 모르겐그라벤 2

호팩커, 스테펜

독일 51519 오펜탈 아우프 템 하이드웬 31아

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

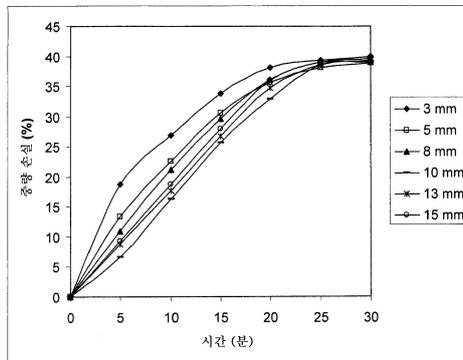
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 수성 PU 분산액으로 구성된 발포체의 건조 방법

(57) 요약

본 발명은 마이크로웨이브 방사선에 의한, 수성 폴리우레탄 분산액 (PU 분산액)으로부터 수득된 발포체의 건조에 관한 것이다.

대표도 - 도1



중 두께 합수로서 마이크로웨이브에서 건조 중 시간 함수에 대해 플로팅된 중량 손실

(72) 발명자

리스헤, 토르스텐

독일 59423 운나 암 슈트프리트호프 3

되르, 세바스티안

독일 40597 뒤셀도르프 베스트스트라쎄 6

크레머, 토르스텐

독일 40764 랑겐펠트 루페친네스스트라쎄 15

캠프케스, 하르트빅

독일 51766 엔겔스키르헨 하너 스트라쎄 78

헤페를레, 옌스

독일 50668 쾰른 뫼헨스발 81

(30) 우선권주장

07016605.3 2007년08월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

07020541.4 2007년10월19일

유럽특허청(EPO)(EP)

특허청구의 범위

청구항 1

합수 발포체를 마이크로웨이브 방사선으로 처리하는 것을 포함하는, 발포체의 건조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 건조되는 합수 발포체의 수분 함량이 15 내지 60 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 마이크로웨이브 방사선이 주파수가 2.0 내지 3.0 GHz 또는 0.8 내지 1.5 GHz의 범위인 전자기 방사선을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 열 건조를 마이크로웨이브 방사선에 의한 건조와 병행하여, 건조 전에, 또는 후에 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 건조되는 합수 발포체가 수성 PU 분산액, 및 경우에 따라 추가 구성요소로부터 발포를 통해 수득가능한 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, PU 분산액이 각각 40 내지 63 중량%의 고체 함량을 갖는 폴리우레탄 분산액 또는 폴리우레탄-폴리우레아 분산액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, PU 분산액이

- A) a1) 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트,
- a2) 400 내지 8000 g/mol의 수평균 물질량 및 1.5 내지 6의 OH 관능성을 갖는 중합체성 폴리올,
- a3) 경우에 따라, 히드록시-관능성, 이온성 또는 잠재적 이온성 및/또는 비이온성 친수성화제

로 구성된 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조하고,

B) 그 후, 그의 유리 NCO 기를쇄 연장에 의해

- b1) 32 내지 400 g/mol의 물질량을 갖는 아미노-관능성 화합물, 및/또는
- b2) 아미노-관능성, 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화제

와 완전히 또는 부분적으로 반응시키고, 단계 B) 전에 또는 후에 상기 예비중합체를 물에 분산시킴으로써 수득 가능하고, 경우에 따라 존재하는 잠재적 이온기가 중화제와의 부분적 또는 완전한 반응을 통해 이온 형태로 전환될 수 있는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, PU 분산액의 제조 도중 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이토시클로헥실)메탄을 포함하는 사용되는 구성성분 a1)을 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올로 구성된 혼합물 a2)와 함께 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 함수 발포체의 건조전 발포체 밀도가 250 내지 600 g/l이고, 건조후 발포체 밀도가 200 내지 550 g/l인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 함수 발포체가 높이가 30 mm 이하인 발포체 시트, 높이가 5 내지 30 mm이고 폭이 1 내지 30 mm인 발포체 스트랜드, 또는 길이, 폭 및 높이의 치수가 각각 1 내지 30 mm인 성형물인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바람직하게는 수성 PU 분산액으로부터 수득된 발포체의 마이크로웨이브 건조에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기관의 코팅은 점점 더 수성 결합제, 특히 폴리우레탄 분산액을 사용한다.

[0003] 폴리우레탄 분산액은 직물씨운 가구, 오퍼레이터 보호 및 자동차 내부 장치의 부문에서 사용하기에 특히 적합하며, 그 이유는 폴리우레탄 분산액이 우수한 발포성을 갖고 이로부터 제조된 발포체 및 코팅이 유리한 특성, 예컨대 양호한 내마모성, 내굽힘성, 내휨성 및 내가수분해성을 갖기 때문이다. 예를 들어, 단 한번의 작동으로 상당히 두꺼운 층 두께를 갖는 발포체 피복을 제조할 수 있으며, 다른 방법으로 이는 용매를 포함하는 높은-고체 코팅 조성물에 의해서만 수득가능하다 (제DE 10 2004 060 139호).

[0004] 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 발포체는 더욱이 유기 용매 및 이소시아네이트 단량체를 거의 실질적으로 함유하지 않기 때문에, 이는 또한 추가 전처리 또는 정제 없이 화장품 및 의료 적용을 위해 사용될 수 있다.

[0005] 수성 PU 분산액으로 구성된 발포체는 전형적으로 발포, 배킹(backing)에 대한 발포체의 적용 및 후속적 물리적 건조에 의해 제조된다. 건조를 가속하기 위해 통상적으로 따뜻한 공기가 사용된다. 그러나, 이 건조 기술은 건조되는 함수 발포체 하위층을 기재로 하는 3 mm 이하의 발포체 두께에서만 적합하다. 더 두꺼운 두께의 하위층에 의해 발생하는 문제는 발포체가 표면적으로 및 부분적으로만 건조되고, 점점 더 다량의 수분이 내부로부터 빠져나올 수 있다는 것이다. 이는 불균일하고 때로는 주요 지연을 포함하는 건조 거동에 이르게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러므로, 3 mm 초과인 함수 발포체 두께에서도, 발포체 구조를 유지하면서 적당한 기간 내에 균일한, 즉 전체 발포체 단면에 걸쳐 균일한 건조된 발포체에 이르게 하는, 수성 PU 분산액으로 구성된 발포체의 건조 방법에 대한 필요성이 있었다.

과제의 해결 수단

[0007] 마이크로웨이브 방사선에 의한 수성 코팅, 특히 수성 폴리우레탄 분산액을 기재로 하는 코팅의 건조는 예를 들어 제EP-A 880 001호, 제DE-A 4 121 203호 또는 제US 2004/0253452호에 개시되어 있다. 그러나, 층 두께가 100 μm 이하인 코팅 필름이 여기에 항상 포함되며, 이는 통상적으로 버블이 없다, 즉 입자의 유형의 발포체 구조가 없다.

[0008] 놀랍게도, 마이크로웨이브 방사선이 발포체 구조를 유지하면서 수성 PU 분산액으로부터 제조된 발포체의 건조에 또한 적합하고, 전체 발포체 단면에 걸쳐 발포체의 동시 건조를 달성할 수 있다는 것이 본 발명에 이르러 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 그러므로, 본 발명은 함수 발포체, 바람직하게는 수성 PU 분산액 및 경우에 따라 추가 구성요소로부터 발포를 통해 수득가능한 함수 발포체를 마이크로웨이브 방사선으로 처리하는, 상기 함수 발포체의 건조 방법을 제공한

다.

- [0010] 본 발명의 목적을 위해, 건조는 건조되는 발포체의 수분 함량을 낮추는 것을 의미한다.
- [0011] 본 발명의 문맥에서, 함수는 전체 발포체를 기준으로 10 중량% 이상, 바람직하게는 15 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 60 중량%의 수분 함량을 의미한다.
- [0012] 본 발명의 목적을 위해, 마이크로웨이브 방사선은 300 MHz 내지 300 GHz의 과장 범위의 전자기 방사선을 의미한다. 2.0 내지 3.0 GHz, 및 또한 0.8 내지 1.5 GHz의 주파수 범위의 방사선이 바람직하다. 특히 바람직한 주파수는 2.2 내지 2.6 GHz, 및 또한 0.85 내지 1.0 GHz이다. 주파수 2.45 GHz (± 0.1 GHz) 및 0.915 GHz (± 0.05 GHz)가 매우 특히 바람직하다.
- [0013] 건조되는 발포체를 구성하는 적합한 수성 PU 분산액은 수성 유체 중 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-폴리우레아를 포함하고 당업자에 그 자체 공지된 임의의 분산액이다.
- [0014] 폴리우레탄-폴리우레아 분산액이 바람직하다.
- [0015] PU 분산액의 고체 함량은 바람직하게는 40 내지 63 중량%이다.
- [0016] 이들 PU 분산액은 바람직하게는
- [0017] A) a1) 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트,
- [0018] a2) 400 내지 8000 g/mol의 수평균 물질량 및 1.5 내지 6의 OH 관능성을 갖는 중합체성 폴리올,
- [0019] a3) 경우에 따라, 히드록시-관능성, 이온성 또는 잠재적 이온성, 및/또는 비이온성 친수성화제
- [0020] 로 구성된 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조하고,
- [0021] B) 그 후, 그의 유리 NCO 기를 쇠 연장에 의해
- [0022] b1) 32 내지 400 g/mol의 물질량을 갖는 아미노-관능성 화합물 및/또는
- [0023] b2) 아미노-관능성, 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화제
- [0024] 와 완전히 또는 부분적으로 반응시키고, 단계 B) 전에 또는 후에 예비중합체를 물에 분산시킴으로써 수득가능하고, 경우에 따라, 존재하는 잠재적 이온기가 중화제에 의해 부분적 또는 완전한 반응을 통해 이온 형태로 전환될 수 있다.
- [0025] 이소시아네이트-반응성 기의 예는 아미노, 히드록시 또는 티올 기이다.
- [0026] 전형적으로 a1)에서 사용되는 물질은 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트도시클로헥실)메탄, 및 또한 이들의 혼합물이다.
- [0027] 우레트디온, 이소시아누레이드, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 변형된 디이소시아네이트를 동등하게 사용할 수 있고, 또한 분자당 2개 초과 NCO 기를 갖는 비변형된 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4-이소시아네이트도메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄 4,4',4'-트리이소시아네이트를 사용할 수 있다.
- [0028] 구성성분 a)의 화합물은 특히 바람직하게는 오로지 지방족 및/또는 지환족 결합된 이소시아네이트기를 갖고, 2 내지 4, 바람직하게는 2 내지 2.6, 특히 바람직하게는 2 내지 2.4의 혼합물의 평균 NCO 관능성을 갖는, 상기 언급된 유형의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이다.
- [0029] a2)에서 사용되는 구성성분은 수평균 물질량이 400 내지 6000 g/mol, 특히 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol인 중합체성 폴리올이다. 이는 바람직하게는 1.8 내지 3, 특히 바람직하게는 1.9 내지 2.1의 OH 관능성을 갖는다.
- [0030] 폴리우레탄 코팅 기술에서 그 자체 공지된 이들 중합체성 폴리올은 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리에스테르 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리에테르 카르보네이트 폴리올이다. 이들은 a2)에서 개별적으로 또는 서로의 임의의 바람직한 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0031] 상기 언급된 유형의 사용되는 중합체성 폴리올은 바람직하게는 기초를 이루는 지방족 골격을 갖는 것이다. 지방족 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 또는 이들의 임의의 바람직한 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0032] 바람직하게 사용되는 PU 분산액의 바람직한 실시양태는 구성성분 a2)로서 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올로 구성된 혼합물을 포함하며, 여기서 혼합물 중 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 비율은 35 내지 70 중량%이고, 폴리카르보네이트 폴리올의 비율은 30 내지 65 중량%이며, 단 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 총 중량%는 100 중량%이다.
- [0033] 히드록시-관능성, 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화제 a3)은 1개 이상의 이소시아네이트-반응성 히드록시기 및 또한 1개 이상의 관능기, 예컨대 $-COOY$, $-SO_3Y$, $-PO(OY)_2$ (여기서, Y의 예는 H^+ , NH_4^+ , 금속 양이온임), $-NR_2$, $-NR_3^+$ ($R = H$, 알킬, 아릴)을 갖는 임의의 화합물을 의미하며, 이는 수성 유체와 상호작용하여 pH-의존성 해리 평형을 제공하므로, 음전하 또는 양전하를 갖거나 전하를 갖지 않을 수 있다.
- [0034] 구성성분 a3)의 정의에 상응하는 적합한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화 화합물의 예는 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디히드록시술포산, 및 또한 모노- 및 디히드록시포스포산 및 이들의 염, 예를 들어 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, 말레산, 시트르산, 글리콜산, 락트산, 2-부텐디올 및 $NaHSO_3$ 으로 구성된 프로폭실화된 부가물 (예를 들어, 제DE-A 2 446 440호 (5면 내지 9면, 화학식 I-III)에 기재됨), 및 또한 친수성 구조 구성성분으로서 양이온기로 전환될 수 있는 단위, 예를 들어 아민-기재 단위 (예를 들어, N-메틸디에탄올아민)를 함유하는 화합물이다.
- [0035] 구성성분 a3)의 바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화제는 친수성화 작용이 음이온성인 상기 언급된 유형의 것이며, 바람직하게는 카르복시 또는 카르복실레이트 및/또는 술포네이트 기이다.
- [0036] 특히 바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화제는 음이온기 또는 잠재적 음이온기로서 카르복시 및/또는 술포네이트 기를 함유하는 것이며, 예를 들어 디메틸올프로피온산 또는 디메틸올부티르산의 염이다.
- [0037] 구성성분 a3)의 적합한 비이온성 친수성화 화합물의 예는 이소시아네이트-반응성 기로서 1개 이상의 히드록시기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 에테르이다.
- [0038] 예는 분자당 5 내지 70개, 바람직하게는 7 내지 55개의 통계적 평균의 에틸렌 옥시드 단위를 갖고, 그 자체 공지된 방법으로 적합한 출발물질 분자의 알콕실화에 의해 수득가능한 모노히드록시-관능성 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜이다 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry], 4th Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38]).
- [0039] 이들은 순수한 폴리에틸렌 옥시드 에테르 또는 혼합 폴리알킬렌 옥시드 에테르이고, 이들은 존재하는 모든 알킬렌 옥시드 단위를 기준으로 30 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상의 에틸렌 옥시드 단위를 함유한다.
- [0040] 특히 바람직한 비이온성 화합물은 40 내지 100 몰%의 에틸렌 옥시드 및 0 내지 60 몰%의 프로필렌 옥시드 단위를 갖는 일관능성 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.
- [0041] 이들 비이온성 친수성화제에 적합한 출발물질 분자는 포화 모노알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올, 또는 히드록시 메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로프루피틸 알콜, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레인 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체 크레솔, 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니살 알콜, 또는 신나밀 알콜, 이차 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 및 또한 헤테로시클릭 이차 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸이다. 바람직한 출발물질 분자는 상기 언급된 유형의 포화 모노알콜이다. 출발물질 분자로서 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 또는 n-부탄올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0042] 알콕실화 반응에 특히 적합한 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이며, 이는 알콕실화 반응 중에 임의의 원하는 순서로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0043] 사용되는 구성성분 b1)은 디- 또는 폴리아민, 예컨대 1,2-에틸렌 디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 및 4,4-디아미노디시클로헥실메탄 및/또는 디메틸에틸렌디

아민을 포함할 수 있다.

- [0044] 사용되는 구성성분 b1)은 더욱이 또한 일차 아미노기 뿐만 아니라 이차 아미노기, 또는 아미노기 (일차 또는 이차) 뿐만 아니라 OH기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 이의 예는 일차/이차 아민, 예컨대 디에탄올아민, 3-아미노-1-메틸아미노프로판, 3-아미노-1-에틸아미노프로판, 3-아미노-1-시클로헥실아미노프로판, 3-아미노-1-메틸아미노부탄, 및 알칸올아민, 예컨대 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민이다.
- [0045] 사용되는 구성성분 b1)은 더욱이 또한 일관능성 아민 화합물, 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘, 및 이들의 적합한 치환된 유도체, 디일차 아민 및 모노카르복실산으로 구성된 아미드아민, 디일차 아민 및 일차/삼차 아민의 모노케팀, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민을 포함할 수 있다.
- [0046] 1,2-에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 이소포론디아민 및 디에틸렌트리아민을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0047] 구성성분 b2)의 용어 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화 화합물은 1개 이상의 이소시아네이트-반응성 아미노기 및 또한 1개 이상의 관능기, 예컨대 $-COOY$, $-SO_3Y$, $-PO(OY)_2$ (여기서, Y의 예는 H^+ , NH_4^+ , 금속 양이온임)을 갖는 임의의 화합물을 의미하며, 이는 수성 유체와 상호작용하여 pH-의존성 해리 평형을 제공하므로, 양전하 또는 음전하를 갖거나 전하를 갖지 않을 수 있다.
- [0048] 적합한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화 화합물의 예는 모노- 및 디아미노카르복실산, 모노- 및 디아미노술포산, 및 또한 모노- 및 디아미노포스폰산 및 이들의 염이다. 이들 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화제의 예는 N-(2-아미노에틸)- β -알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술포산, 에틸렌디아민프로필- 또는 -부틸술포산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민- β -에틸술포산, 글리신, 알라닌, 타우린, 리신, 3,5-디아미노벤조산, 및 IPDI 및 아크릴산의 부가물 (제EP-A 0 916 647호, 실시예 1)이다. 제WO-A 01/88006호로부터의 시클로헥실아미노프로판술포산 (CAPS)이 또한 음이온성 친수성화제 또는 잠재적 음이온성 친수성화제로서 사용될 수 있다.
- [0049] 바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화제 b2)는 음이온기 또는 잠재적 음이온기로서 카르복실 및/또는 술포네이트 기를 함유하는 것이며, 예를 들어 N-(2-아미노에틸)- β -알라닌, 또는 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술포산, 또는 IPDI 및 아크릴산의 부가물 (제EP-A 0 916 647호, 실시예 1)의 염이다.
- [0050] 친수성화 공정의 경우에, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제 및 비이온성 친수성화제로 구성된 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0051] NCO-관능성 예비중합체의 제조 중에, 구성성분 a)로부터의 화합물의 NCO 기 대 구성성분 a2) 내지 a3)으로부터의 NCO-반응성 기의 비율은 1.2 내지 3.0, 바람직하게는 1.3 내지 2.5이다.
- [0052] 단계 B)에서 사용되는 아미노-관능성 화합물의 양은 이들 화합물의 이소시아네이트-반응성 아미노기 대 예비중합체의 유리 이소시아네이트기의 당량비가 50 내지 125%, 바람직하게는 60 내지 120%가 되도록 하는 양이다.
- [0053] 한 바람직한 실시양태는 하기 양의 구성성분 a1) 내지 a3) 및 b1) 내지 b2)을 사용하여 제조된, 음이온적으로 및 비이온적으로 친수성화된 폴리우레탄 분산액을 사용하며, 여기서 개별 양은 총 100 중량%를 제공한다:
- [0054] 10 내지 30 중량%의 구성성분 a1),
- [0055] 65 내지 85 중량%의 a2),
- [0056] 0.5 내지 14 중량%의 구성성분 b1),
- [0057] 0.1 내지 13.5 중량%의 구성성분 a3) 및 b2)의 전체 (여기서, 구성성분 a1) 내지 a3)의 총량을 기준으로 0.5 내지 3.0 중량%의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용됨).
- [0058] 폴리우레탄 분산액 (1)의 특히 바람직한 실시양태는 구성성분 a1)로서 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이토시클로헥실)메탄올, a2) 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올로 구성된 혼합물과 조합하여 포함한다.
- [0059] 이들 폴리우레탄 분산액은 하나 이상의 단계로 균일한 상으로 또는 다단계 반응의 경우에 어느 정도 분산된 상으로 제조될 수 있다. a1) 내지 a3)을 포함하는 중부가의 완전한 또는 부분적 수행 후, 분산액, 에멀전 또는

용액 단계가 수행된다. 그 후, 경우에 따라 추가 중부가 또는 분산상의 변형이 따라온다.

- [0060] 선행 기술에 공지된 임의의 방법, 예를 들어 예비중합체 혼합 방법, 아세톤 방법 또는 용융 분산 방법이 여기서 사용될 수 있다. 아세톤 방법이 바람직하다.
- [0061] 아세톤 방법에 의한 제조의 경우에, 통상적인 방법은 이소시아네이트-관능성 폴리우레탄 예비중합체의 제조를 위한 폴리이소시아네이트 구성성분 a1), 및 임의의 일차 또는 이차 아미노기를 갖는 것이 허용되지 않은 구성요소 a2) 내지 a3)의 일부 또는 전부를 초기 충전 충전물로서 사용하고, 경우에 따라 수혼화성이나 이소시아네이트 트기에 대해 불활성인 용매로 희석하고, 50 내지 120°C 범위의 온도로 가열하는 것이다. 이소시아네이트 부가 반응을 가속하기 위해, 폴리우레탄 화학에서 공지된 촉매를 사용할 수 있다.
- [0062] 적합한 용매는 통상적인 지방족, 케노-관능성 용매, 예컨대 아세톤 또는 2-부타논이고, 이들은 제조 개시에 뿐만 아니라 경우에 따라 후속적 과정에서 첨가될 수 있다. 아세톤 및 2-부타논이 바람직하다.
- [0063] 그 후, 반응 개시에 첨가되지 않은 임의의 구성요소 a1) 내지 a3)가 계량된다.
- [0064] 예비중합체를 제공하기 위해 구성성분 a1) 내지 a3)의 부분적 또는 완전한 반응이 수행되나, 완전한 반응이 바람직하다. 이는 벌크 또는 용액 중에 유리 이소시아네이트기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체를 제공한다.
- [0065] 상기 방법의 추가 단계에서, 이것이 아직 수행되지 않거나 어느 정도만 수행된 경우에, 그 후 얻어진 예비중합체를 지방족 케톤, 예컨대 아세톤 또는 2-부타논의 보조로 용해한다.
- [0066] 아민 구성성분 b1) 및 b2)는 경우에 따라 본 발명의 방법에서 물-희석 또는 용매-희석 형태로, 개별적으로 또는 혼합물로 사용될 수 있고, 원칙적으로 임의의 첨가 순서가 가능하다.
- [0067] 희석제로서 물 또는 유기 용매를 동시에 사용하는 경우에, 쇠 연장을 위해 B)에서 사용되는 구성성분 중 희석제 함량은 바람직하게는 30 내지 95 중량%이다.
- [0068] 분산액은 바람직하게는 쇠 연장을 따른다. 이를 위해, 용해되고 쇠-연장된 폴리우레탄 중합체를 고전단으로, 예를 들어 격렬하게 교반하여 분산액 물에 도입하거나, 역방법을 사용하여, 교반에 의해 분산액 물을 쇠-연장된 폴리우레탄 중합체 용액에 도입한다. 물을 용해된 쇠-연장된 폴리우레탄 중합체에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0069] 분산 단계후 분산액에 보유된 용매는 통상적으로 이어서 증류에 의해 제거된다. 마찬가지로, 분산 공정이 종료되기 전에 제거를 수행할 수 있다.
- [0070] 본 발명에 필수적인 분산액 중 유기 용매의 잔류 함량은 전체 분산액을 기준으로 전형적으로 1.0 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만이다.
- [0071] 본 발명에 필수적인 분산액의 pH는 전형적으로 9.0 미만, 바람직하게는 8.0 미만이다.
- [0072] 건조되는 발포체의 제조는 또한 PU 분산액과 함께 발포체 보조제 (II), 증점제 (III) 및 다른 보조제 및 첨가제 (IV)를 동시에 사용할 수 있다.
- [0073] 적합한 발포체 보조제 (II)는 시판되는 안정화제, 예컨대 수용성 지방산 아미드, 술포숙신아미드, 탄화수소술포네이트, 탄화수소 술포이트 또는 지방산 염 (여기서 친유성 잔기는 바람직하게는 12 내지 24개의 탄소 원자를 함유함), 알킬폴리글리코시드 등이다.
- [0074] 바람직한 발포체 보조제 (II)는 알칸술포네이트 또는 알칸 술포이트 (각 경우에 탄화수소 라디칼에 12 내지 22 개의 탄소 원자를 가짐), 알킬벤젠술포네이트 또는 알킬벤젠 술포이트 (각 경우에 탄화수소 라디칼에 14 내지 24개의 탄소 원자를 가짐), 또는 12 내지 24 탄소 원자를 갖는 지방산 아미드 또는 지방산 염이다.
- [0075] 상기 언급된 지방산 아미드는 바람직하게는 모노- 또는 디(C2-3-알칸올)아민의 지방산 아미드이다. 지방산 염은 예를 들어 알칼리 금속 염, 아민 염 또는 비치환된 암모늄 염일 수 있다.
- [0076] 이들 지방산 유도체는 전형적으로 지방산, 예컨대 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 스테아르산, 리놀산, 베헨산 또는 아라키드산, 코코넛 지방산, 탈유 지방산, 대두 지방산 및 그의 수소화 생성물을 기재로 한다.
- [0077] 특히 바람직한 발포체 보조제 (II)는 나트륨 라우릴 술포이트, 술포숙신아미드 및 암모늄 스테아레이트, 및 또한 이들의 혼합물이다.
- [0078] 본 발명의 목적을 위해, 증점제 (III)는 본 발명의 발포체의 제조 및 가공을 위해 얻어진 이점을 갖는 I-IV로

구성된 얻어진 혼합물의 점도를 조절하는 화합물이다. 적합한 증점제는 시판되는 증점제, 예컨대 천연 유기 증점제, 예를 들어 텍스트린 또는 전분, 유기적으로 변형된 천연 물질, 예를 들어 셀룰로스 에테르 또는 히드록시 에틸 셀룰로스, 유기 합성에 의해 전체 제조된 증점제, 예를 들어 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 또는 폴리(메트)아크릴산 화합물, 또는 폴리우레탄 (회합성 증점제), 및 또한 무기 증점제, 예를 들어 벤토나이트 또는 실리카이다. 유기 합성에 의해 전체 제조된 증점제를 사용하는 것이 바람직하다. 첨가전 경우에 따라 물로 추가로 희석된 아크릴레이트 증점제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 바람직한 시판되는 증점제의 예는 미록스(Mirox)® AM (베게베 스톡하우센 게엠베하(BGB Stockhausen GmbH), 독일 크레펠트 소재), 발로셀(Walocel)® MT 6000 PV (볼프 셀룰로식스 게엠베하 운트 코 카게(Wolff Cellulosics GmbH & Co KG), 독일 발스로테 소재), 레올라테(Rheolate)® 255 (엘레멘티스 스페셜리티스(Elementies Specialities), 벨기에 헨트 소재), 콜라크랄(Collacral)® VL (바스프 아게(BASF AG), 독일 루트빅샤펜 소재), 아리스토폴렉스(Aristoflex)® AVL (클라리아트(Clariant), 독일 쉘츠바흐 소재)이다.

- [0079] 구성성분 (IV)에 존재하는 임의의 보조제 및 첨가제는 예를 들어 계면활성제, 연마 왁스, 내부 방출제, 충전제, 염료, 안료, 내연제, 가수분해 안정화제, 살미생물제, 유동 보조제, 항산화제, 예컨대 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2-히드록시페닐벤조트리아졸 유형의 UV 흡수제, 또는 질소 원자 상에서 치환되거나 치환되지 않은 HALS-화합물 유형의 광 안정화제, 예를 들어 티누빈(Tinubin)® 292 및 티누빈® 770 DF (시바 스페지알리타텐(Ciba Spezialitäten GmbH), 독일 람페르타임 소재), 또는 예를 들어 문헌 ["Lichtschutzmittel für Lacke" [Light stabilizers for coatings] (A. Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996)] 및 ["Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, pp. 181-213)]에 기재된 바와 같은 다른 시판되는 안정화제, 또는 이들 화합물의 임의의 혼합물일 수 있다.
- [0080] 발포체 제조는 통상적으로 80 내지 99.5 중량%의 PU 분산액, 0 내지 10 중량%의 구성성분 (II) 및 0 내지 10 중량%의 구성성분 (III)을 사용하며, 여기서 언급된 양은 상응하는 무수 구성성분 (I) 내지 (III)을 기준으로 하고, 개별 무수 구성성분들의 총량은 100 중량%이다.
- [0081] 발포체 제조는 통상적으로 80 내지 99.5 중량%의 PU 분산액, 0.1 내지 10 중량%의 구성성분 (II) 및 0.1 내지 10 중량%의 구성성분 (III)을 사용하며, 여기서 언급된 양은 상응하는 무수 구성성분 (I) 내지 (III)을 기준으로 하고, 개별 무수 구성성분들의 총량은 100 중량%이다.
- [0082] 발포체는 공기 도입을 통해 및/또는 적절한 전단 에너지로의 노출 (예를 들어, 기계적 교반)에 의해 또는 시판되는 발포제를 통해 제조될 수 있다. 적절한 전단 에너지로의 노출에 의한 공기 도입이 바람직하다.
- [0083] 발포된 조성물은 매우 광범위한 방법으로 매우 광범위한 표면에 또는 금형에 적용될 수 있으며, 예를 들어 성형, 닥터-도포, 롤링, 살포, 사출 또는 분무이며; 압출 공정을 통한 형상화가 동등하게 가능하다.
- [0084] 건조된 발포된 물질의 바람직한 발포체 밀도는 200 내지 900 g/l, 특히 250 내지 600 g/l이나, 건조후 얻어진 발포체의 밀도는 바람직하게는 50 내지 700 g/l, 특히 바람직하게는 200 내지 550 g/l이다.
- [0085] 실제 건조는 상기 언급된 주파수 범위 내의 마이크로웨이브 방사선으로의 노출을 통해 수행된다.
- [0086] 상기 언급된 주파수에서 도입된 힘은 바람직하게는 건조되는 발포체 kg 당 250 내지 6000 W, 특히 바람직하게는 500 내지 4000 W이다.
- [0087] 마이크로웨이브 방사선의 사용과 함께, 또한 IR 방사선 및/또는 고온 공기를 사용함으로써 건조되는 발포체를 가열하는 통상적인 열 건조와 마이크로웨이브 방사선으로 구성된 조합을 사용하는 것이 또한 가능하다. 여기서, 두가지 건조 유형이 서로 병행하여 또는 연속적으로 사용되는가는 중요하지 않다. 마이크로웨이브 방사선 및 열 처리에 의한 연속적 건조의 경우에, 먼저 마이크로웨이브 방사선에 의한 건조를 수행한 후, 열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0088] 본 발명의 방법은 50 mm의 높이까지 발포체의 균일한 건조를 제공할 수 있으며, 여기서 용어 높이는 발포체가 가장 작은 치수를 갖는 공간적 방향에 관한 것이다.
- [0089] 본 발명의 방법의 한 바람직한 실시양태는 성형 공정에 의해 제조될 수 있는 30 mm 이하 높이의 발포체 시트를 건조한다.
- [0090] 바람직하게는 압출 공정에서 수득된 발포체 스트랜드의 건조가 특히 바람직하며, 이 경우에 스트랜드의 높이 및 폭은 1 내지 30 mm이며, 5 내지 30 mm의 높이 및 1 내지 30 mm의 폭이 바람직하다.

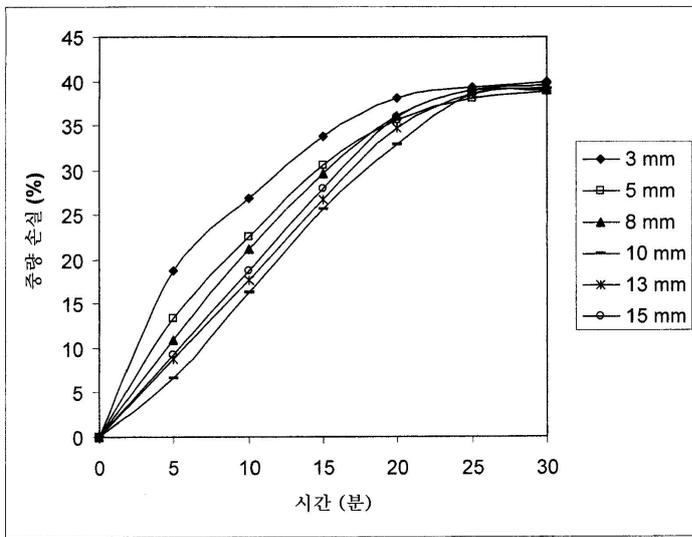
- [0091] 금형 성형 공정에 의해 수득될 수 있는 발포체의 건조가 또한 바람직하며, 여기서 높이, 폭 및 길이 각각에 대한 발포체의 치수는 1 내지 30 mm이다.
- [0092] 본 발명의 발포체는 또한 예를 들어 매우 광범위한 기판에 특히 높은 발포체 피복을 제조하기 위해 다수의 층으로 적용될 수 있거나, 금형에서 성형시킬 수 있다.
- [0093] 본 발명의 발포된 조성물은 더욱이 또한 예를 들어 예비적용 (예를 들어, 코팅)을 통해 다른 배킹 물질, 예를 들어 텍스타일 배킹, 종이 등과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0094] 최선의 건조 결과는 건조를 위해 사용되는 발포체가 1 내지 30 mm, 바람직하게는 1 내지 20 mm의 높이를 갖는 경우에 달성되며, 예를 들어 닥터-도포, 성형 또는 압출에 의해 제조될 수 있는 발포체이다.
- [0095] 본 발명의 방법은 수많은 새로운 적용 방식에 대한 접근을 제공하며, 예를 들어 형성화를 위한 성형 공정 및 압출, 경우에 따라 이어서 절단을 사용한다. 특히 양호한 발포체는 더욱이 분말 금형, 예를 들어 전분 또는 실리카에서 건조되지 않은 발포체를 성형시킨 후, 이를 마이크로웨이브에서 건조시킴으로써 수득된다.
- [0096] 상대적으로 두꺼운 발포체 두께를 제조하기 위해, 또한 이들을 다수의 층으로 매우 광범위한 기판에 도포하거나 이들을 금형에서 성형시킬 수 있다.
- [0097] <실시예>
- [0098] 모든 백분율은 달리 언급되지 않는 한 중량을 기준으로 한다.
- [0099] 고체 함량을 DIN-EN ISO 3251로 결정하였다.
- [0100] 달리 명백하게 언급되지 않는 한, DIN-EN ISO 11909로 용적측정적으로 NCO 함량을 결정하였다.
- [0101] 사용된 물질 및 약칭:
- [0102] 디아미노술포네이트: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (물 중 45% 세기)
- [0103] 데스모펜(Desmophen)® C2200: 폴리카르보네이트폴리올, OH 가 56 mg KOH/g, 수평균 물질량 2000 g/mol (바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG), 독일 레버쿠센 소재)
- [0104] PolyTHF® 2000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH 가 56 mg KOH/g, 수평균 물질량 2000 g/mol (BASF AG, 독일 루드빅샤펜 소재)
- [0105] PolyTHF® 1000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH 가 112 mg KOH/g, 수평균 물질량 1000 g/mol (BASF AG, 독일 루드빅샤펜 소재)
- [0106] 폴리에테르 LB 25: 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드를 기재로 하는 일관능성 폴리에테르, 수평균 물질량 2250 g/mol, OH 가 25 mg KOH/g (바이엘 머티리얼사이언스 아게, 독일 레버쿠센 소재)
- [0107] 스토크(Stokal)® STA: 물 중 암모늄 스테아레이트 30%, 발포체 안정화제 (보체토 게엠베하(Bozzetto GmbH), 독일 크레펠트 소재)
- [0108] 아리스토폴렉스 AVL: 카프릴산/카프르산 트리글리세리드 중 중합체성 술포산 및 유화제의 분산액 (클라리안트 (Clariant), 스위스 무텐즈 소재)
- [0109] 록산올 K12P: 나트륨 라우릴 술페이트 (코그니스(Cognis), 독일 뒤셀도르프 소재)
- [0110] 레이저 상관 분광법 (장치: 멀번 제타사이저 1000(Malvern Zetasizer 1000), 멀번 인스트루먼트 리미티드 (Malvern Inst. Limited))에 의해 PU 분산액의 평균 입자 크기 (언급된 값은 수평균임)를 결정하였다.
- [0111] 실시예 1: PU 분산액 (구성성분 I)
- [0112] 데스모펜® C2200 761.3 g, PolyTHF® 2000 987.0 g, PolyTHF® 1000 375.4 g 및 폴리에테르 LB 25 53.2 g을 70°C로 가열하였다. 그 후, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 237.0 g 및 이소포론 디이소시아네이트 313.2 g으로 구성된 혼합물을 5분의 기간 내에 70°C에서 첨가하고, 이론적 NCO 값을 달성할 때까지 혼합물을 환류에서 교반하였다. 마감처리된 예비중합체를 50°C에서 아세톤 4850 g에 용해한 후, 에틸렌디아민 25.1 g, 디아미노술포네이트 61.7 g, 이소포론디아민 116.5 g 및 물 1030 g으로 구성된 용액을 10분의 기간 내에 계량하였다. 10분 동안 계속 교반하였다. 그 후, 물 1061 g을 첨가하여 분산액을 달성하였다. 그 후, 진공에서 증류를 통해 용매

를 제거하여, 고체 함량이 60%인 저장-안정한 분산액을 얻었다.

- [0113] 실시예 2 내지 7: 본 발명의 발포체의 제조
- [0114] 실시예 1로부터 수득된 분산액 (I) 10000 g을 록산올 K12P (II) 90 g, 스토칼 STA (II) 150 g 및 아리스토폴렉스 AVL (III) 150 g과 혼합한 후, 한사믹서(Hansamixer) 탑-믹스-케이(Top-Mix-K) (한사 인두스트리 믹서 게엠베하(Hansa Industrie Mixer GmbH), 독일 하일리겐로데 소재)를 사용하여 공기 도입을 통해 발포하였다. 얻어진 발포체의 밀도는 500 g/l였다. 15 cm의 폭을 갖는 3, 5, 8, 10, 13 및 15 mm의 층으로 박리지 (VEZ Mat, 사피(Sappi), 벨기에 브뤼셀 소재)에 발포체를 적용하였다. 마지막으로, 얻어진 발포체를 다공성 텍스타일 (세파 프로필텍스(Sefar Propyltex) 05-1000/45 mm 메쉬 폭, 세파 게엠베하(Sefar GmbH), 독일 바세르부르크 소재)에 적용하고, EL-A 베르파렌스테크니크(Verfahrenstechnik) (독일 하이델베르크 소재)로부터의 MWT k/1,2-3 LK 통상적 실험실 마이크로웨이브 시스템의 바닥 위 5 cm에 위치시키고, 30분 동안 30% 전력 수준으로 건조시켰다 (최대 전력에서 3.6 kW).
- [0115] 도 1은 층 두께와 상관 없이 건조되는 발포체가 30분 후 일정한 중량을 갖는 것으로 밝혀졌다는 것을 나타낸다. 함수 발포체 물질과 비교하여 여기서 발생된 중량 손실은 존재하는 물을 기준으로 예상되는 값에 상응하였다.
- [0116] 실시예 8 내지 13: 비교예
- [0117] 실시예 1로부터 수득된 분산액 (I) 10000 g을 록산올 K12P (II) 90 g, 스토칼 STA (III) 150 g 및 아리스토폴렉스 AVL (IV) 150 g과 혼합한 후, 한사믹서 탑-믹스-케이 (한사 인두스트리 믹서 게엠베하, 독일 하일리겐로데 소재)를 사용하여 공기 도입을 통해 발포하였다. 얻어진 발포체의 밀도는 500 g/l였다. 15 cm의 폭을 갖는 3, 5, 8, 10, 13 및 15 mm의 층으로 박리지 (VEZ Mat, 사피, 벨기에 브뤼셀 소재)에 발포체를 적용하였다. 그 후, 60°C (30분), 90°C (30분) 및 110°C (15분)의 온도 프로그램을 사용하여 대류식 오븐에서 물질을 건조시켰다.
- [0118] 도 2로부터 볼 수 있는 바와 같이, 75분 후 3 mm의 층 두께를 제외하고 건조된 물질을 수득하는 것은 거의 불가능하였다. 모든 다른 경우에, 75분은 수분 함량을 기준으로 예상된 최종 건조 발포체 중량 또는 일정한 중량을 얻기에 불충분하였다. 건조 정도와 상관없이, 모든 발포체는 불규칙한 발포체 구조 (예를 들어, 공동 및 버블)를 가졌다.
- [0119] 실시예 14: 본 발명의 실시예 (압출)
- [0120] 실시예 1로부터 수득된 분산액 (I) 10000 g을 록산올 K12P (III) 90 g, 스토칼 STA (III) 150 g 및 아리스토폴렉스 AVL (IV) 150 g과 혼합한 후, 한사믹서 탑-믹스-케이 (한사 인두스트리 믹서 게엠베하, 독일 하일리겐로데 소재)를 사용하여 공기 도입을 통해 발포하였다. 얻어진 발포체의 밀도는 500 g/l였다. 그 후, 직경이 15 mm 인 튜브를 통해 스트립으로 박리지 (VEZ Mat, 사피, 벨기에 브뤼셀 소재)에 발포된 페이스트 470 g을 적용한 후, 다공성 텍스타일 (세파 프로필텍스 05-1000/45 mm 메쉬 폭, 세파 게엠베하, 독일 바세르부르크 소재)에 적용하고, EL-A 베르파렌스테크니크 (독일 하이델베르크 소재)로부터의 MWT k/1,2-3 LK 통상적 실험실 마이크로웨이브 시스템의 바닥 위 5 cm에 위치시키고, 30분 동안 30% 전력 수준으로 건조시켰다 (최대 전력에서 3.6 kW).
- [0121] 여기에서 측정된 중량 손실은 발포체에 원래 존재하는 물의 양에 상응하는 188 g (40 중량%)이었다. 발포체는 미세한 균일한 구조를 가졌다.

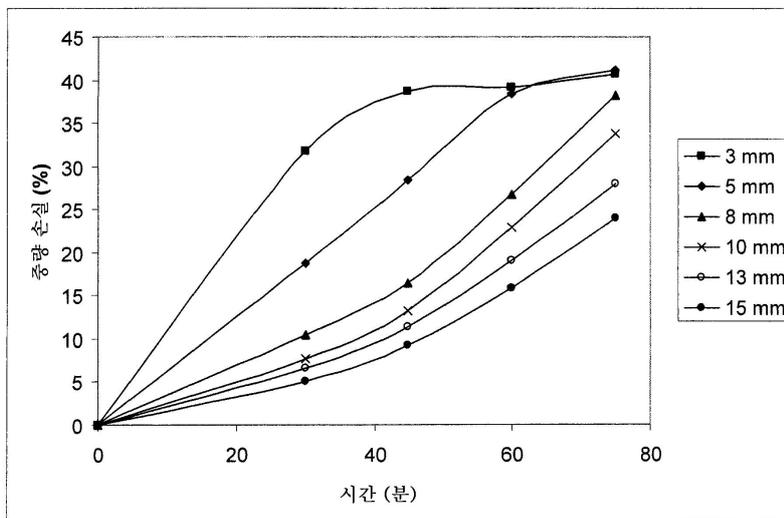
도면

도면1



층 두께 함수로서 마이크로웨이브에서 건조 중 시간 함수에 대해 플로팅된 중량 손실

도면2



층 두께 함수로서 대류식 오븐에서 건조 중 시간 함수에 대해 플로팅된 중량 손실