



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월23일
(11) 등록번호 10-1225352
(24) 등록일자 2013년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/36 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/82 (2006.01) B32B 27/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7009255
(22) 출원일자(국제) 2005년10월24일
심사청구일자 2010년09월08일
(85) 번역문제출일자 2007년04월24일
(65) 공개번호 10-2007-0068406
(43) 공개일자 2007년06월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/038216
(87) 국제공개번호 WO 2006/047432
국제공개일자 2006년05월04일
(30) 우선권주장
60/622,219 2004년10월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR100423468 B1
KR100730670 B1
US06495611 B1

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
첸킨스, 랜달, 씨.
미국 조지아주 30720 달톤 캔터베리 드라이브 에
스더블유 1927
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 40 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 히드록시메틸화 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 제조된폴리우레탄 카펫 안감

(57) 요약

폴리우레탄 카펫 안감(backing)은 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 형성 조성물을 사용하여 제조된다. 이 제제는 연부 결, 터프트결합(tuftbind), 점도 및 우수한 경화 속도와 같은 중요한 성질을 유지하면서, 통상적인 폴리올을 매년 재생가능한 공급원으로부터 유도된 폴리올로 상당량 교체할 수 있게 한다.

특허청구의 범위

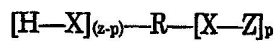
청구항 1

(I) 1차 안감, (II) 상기 1차 안감을 통해 터프팅(tufting) 또는 제직됨으로써 생성되는 카펫의 밑면에 얇은 번들을 생성하는 얇은, 및 (III) 상기 카펫의 밑면에 도포되어 상기 얇은 번들을 1차 안감에 접착시키는 폴리우레탄을 포함하며, 이때 상기 폴리우레탄은, 하나 이상의 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 25-90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분의 반응 생성물인 카펫.

청구항 2

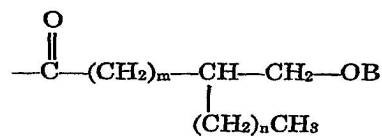
제1항에 있어서, 알콕실화 전, 상기 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 하기 평균적인 구조를 갖는 것인 카펫.

<화학식 I>



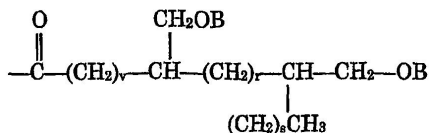
상기 식 중, R은 z개의 히드록실 및(또는) 1차 또는 2차 아민기(여기서, z는 2 이상임)를 갖는 개시제 화합물의 잔기이고, 각각의 X는 독립적으로 -O-, -NH- 또는 -NR'-(여기서, R'는 아릴, 시클로알킬, 실릴, 할로젠, 니트로, 에테르 또는 에스테르로 치환된 알킬, 아릴, 시클로알킬 또는 아랄킬기임)이고, p는 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올 분자당 [X-Z]기의 평균 수를 나타내는 1 내지 z의 수이고, Z는 하나 이상의 A기를 함유하는 선형 또는 분지형 쇠이며, 단 한 분자당 A기의 평균 수는 z의 ≥ 1.3 배이고, 각각의 A는 하기 화학식의 A1(하기 화학식 II), A2(하기 화학식 III), A3(하기 화학식 IV), A4(하기 화학식 V) 및 A5(하기 화학식 VI)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 단 적어도 일부의 A기는 A1, A2 또는 A3이다.

<화학식 II>



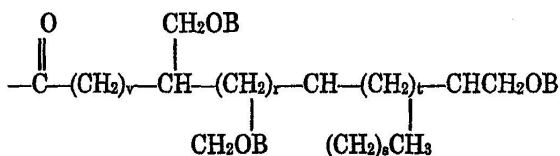
상기 식 중, B는 H 또는 또다른 A기의 카르보닐 탄소 원자에 대한 공유 결합이고, m은 3 초과와 수이고, n은 0 이상이고, m + n은 8 내지 22이다.

<화학식 III>



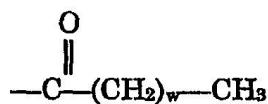
상기 식 중, B는 상기와 같고, v는 3 초과와 수이고, r 및 s는 각각 0 이상의 수이며, v + r + s는 6 내지 20이다.

<화학식 IV>



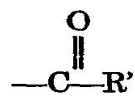
상기 식 중, B, v, 각각의 r 및 s는 앞서 정의한 바와 같고, t는 0 이상의 수이고, v, r, s 및 t의 합은 5 내지 18이다.

<화학식 V>



상기 식 중, w는 10-24이다.

<화학식 VI>



상기 식 중, R'는 하나 이상의 시클릭 에테르기, 하나 이상의 히드록실기 또는 다른 에테르기로 치환된 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 알콕실화되지 않은 것인 카펫.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 R이 폴리에테르기인 카펫.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 한 분자당 평균 2.0 내지 2.5개의 히드록실기를 갖는 것인 카펫.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 400 내지 1300의 평균 당량을 갖는 것인 카펫.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 이소시아네이트 반응성 물질의 25-60 중량%를 구성하는 것인 카펫.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 이소시아네이트 반응성 물질의 30-55 중량%를 구성하는 것인 카펫.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 물질이 추가의 폴리올을 포함하는 것인 카펫.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 폴리올이 폴리에테르 폴리올인 카펫.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 물질이 사슬 연장제를 포함하는 것인 카펫.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트 반응성 성분이 각각 계면활성제 또는 발포제 안정화제를 함유하지 않는 것인 카펫.

청구항 13

제1항에 있어서, 2차 안감을 추가로 포함하는 카펫.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 2차 안감이 폴리우레탄을 사용하여 카펫에 부착된 것인 카펫.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 2차 안감을 카펫에 접착시키는 폴리우레탄은, 하나 이상의 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 5-70 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분의 반응 생성물인 카펫.

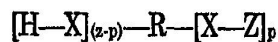
청구항 16

(I) 폴리우레탄 형성 조성물을 1차 안감, 및 1차 안감을 통해 터프팅 또는 제직됨으로써 카펫의 밑면에 얇은 층을 생성하는 얇은 카펫의 밑면에 도포하는 단계, 및 (II) 폴리우레탄 형성 조성물을 경화시켜 얇은 층을 1차 안감에 접착시키는 폴리우레탄 코팅을 형성하는 단계를 포함하며, 이때 상기 폴리우레탄 형성 조성물은 하나 이상의 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 25-90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

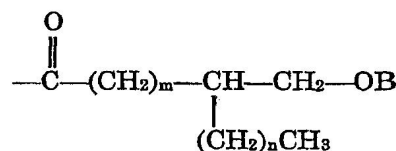
제16항에 있어서, 알콕실화 전, 상기 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 하기 평균적인 구조를 갖는 것인 방법.

<화학식 I>



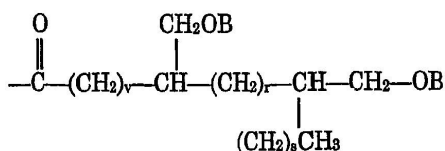
상기 식 중, R은 z개의 히드록실 및(또는) 1차 또는 2차 아민기(여기서, z는 2 이상임)를 갖는 개시제 화합물의 잔기이고, 각각의 X는 독립적으로 -O-, -NH- 또는 -NR'(여기서, R'는 아릴, 시클로알킬, 실릴, 할로젠, 니트로, 에테르 또는 에스테르로 치환된 알킬, 아릴, 시클로알킬 또는 아릴기임)이고, p는 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올 분자당 [X-Z]기의 평균 수를 나타내는 1 내지 z의 수이고, Z는 하나 이상의 A기를 함유하는 선형 또는 분지형 쇠이며, 단 한 분자당 A기의 평균 수는 z의 ≥ 1.3 배이고, 각각의 A는 하기 화학식의 A1 (하기 화학식 II), A2(하기 화학식 III), A3(하기 화학식 IV), A4(하기 화학식 V) 및 A5(하기 화학식 VI)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 단 적어도 일부의 A기는 A1, A2 또는 A3이다.

<화학식 II>



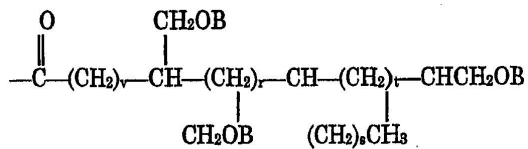
상기 식 중, B는 H 또는 또다른 A기의 카르보닐 탄소 원자에 대한 공유 결합이고, m은 3 초과인 수이고, n은 0 이상이고, m + n은 8 내지 22이다.

<화학식 III>



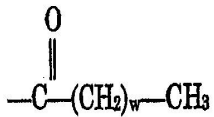
상기 식 중, B는 상기과 같고, v는 3 초과인 수이고, r 및 s는 각각 0 이상의 수이며, v + r + s는 6 내지 20이다.

<화학식 IV>



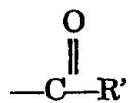
상기 식 중, B, v, 각각의 r 및 s는 앞서 정의한 바와 같고, t는 0 이상의 수이고, v, r, s 및 t의 합은 5 내지 18이다.

<화학식 V>



상기 식 중, w는 10-24이다.

<화학식 VI>



상기 식 중, R'는 하나 이상의 시클릭 에테르기, 하나 이상의 히드록실기 또는 다른 에테르기로 치환된 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 알콕실화되지 않은 것인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 R이 폴리에테르기인 방법.

청구항 20

제16항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 한 분자당 평균 2.0 내지 2.5개의 히드록실기를 갖는 것인 방법.

청구항 21

제16항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 400 내지 1300의 평균 당량을 갖는 것인 방법.

청구항 22

제16항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 물질이 폴리올을 포함하는 것인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 폴리올이 폴리에테르 폴리올인 방법.

청구항 24

제16항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트 반응성 성분이 각각 계면활성제 또는 발포제 안정화제를 함유하지 않는 것인 방법.

청구항 25

제16항에 있어서, 2차 안감을 카펫에 접착시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 폴리우레탄 형성 조성물의 층을 카펫과 2차 안감 사이에 도포하고, 폴리우레탄을 경화시킴으로써 2차 안감을 카펫에 접착시키는 것인 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 카펫과 2차 안감 사이에 도포된 폴리우레탄 조성물이 하나 이상의 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리올이 5-70 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는 것인 방법.

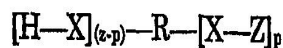
청구항 28

1차 안감, 및 하나 이상의 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 25-90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분의 반응 생성물인 폴리우레탄 적층체 층을 사용하여 1차 안감에 직접 또는 간접적으로 접착된 2차 안감을 포함하는 카펫.

청구항 29

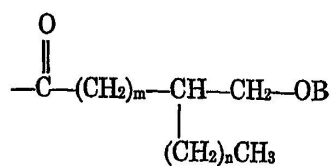
제28항에 있어서, 알콕실화 전, 상기 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 하기 평균적인 구조를 갖는 것인 카펫.

<화학식 I>



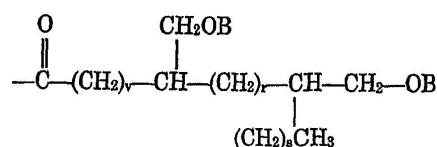
상기 식 중, R은 z개의 히드록실 및(또는) 1차 또는 2차 아민기(여기서, z는 2 이상임)를 갖는 개시제 화합물의 잔기이고, 각각의 X는 독립적으로 -O-, -NH- 또는 -NR'-(여기서, R'는 아릴, 시클로알킬, 실릴, 할로젠, 니트로, 에테르 또는 에스테르로 치환된 알킬, 아릴, 시클로알킬 또는 아랄킬기임)이고, p는 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올 분자당 [X-Z]기의 평균 수를 나타내는 1 내지 z의 수이고, Z는 하나 이상의 A기를 함유하는 선형 또는 분지형 체이며, 단 한 분자당 A기의 평균 수는 z의 ≥ 1.3 배이고, 각각의 A는 하기 화학식의 A1(하기 화학식 II), A2(하기 화학식 III), A3(하기 화학식 IV), A4(하기 화학식 V) 및 A5(하기 화학식 VI)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 단 적어도 일부의 A기는 A1, A2 또는 A3이다.

<화학식 II>



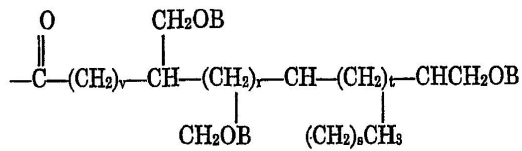
상기 식 중, B는 H 또는 또다른 A기의 카르보닐 탄소 원자에 대한 공유 결합이고, m은 3 초과인 수이고, n은 0 이상이고, m + n은 8 내지 22이다.

<화학식 III>



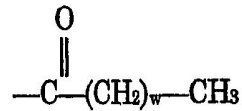
상기 식 중, B는 상기과 같고, v는 3 초과인 수이고, r 및 s는 각각 0 이상의 수이며, v + r + s는 6 내지 20이다.

<화학식 IV>



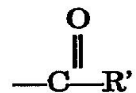
상기 식 중, B, v, 각각의 r 및 s는 앞서 정의한 바와 같고, t는 0 이상의 수이고, v, r, s 및 t의 합은 5 내지 18이다.

<화학식 V>



상기 식 중, w는 10-24이다.

<화학식 VI>



상기 식 중, R'는 하나 이상의 시클릭 에테르기, 하나 이상의 히드록실기 또는 다른 에테르기로 치환된 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 알콕실화되지 않은 것인 카펫.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 R이 폴리에테르기인 카펫.

청구항 32

제28항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 한 분자당 평균 2.0 내지 2.5개의 히드록실기를 갖는 것인 카펫.

청구항 33

제28항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 400 내지 1300의 평균 당량을 갖는 것인 카펫.

청구항 34

제28항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 이소시아네이트 반응성 물질의 25-60 중량%를 구성하는 것인 카펫.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)이 이소시아네이트 반응성 물질의 30-55 중량%를 구성하는 것인 카펫.

청구항 36

제28항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 물질이 추가의 폴리올을 포함하는 것인 카펫.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 폴리올이 폴리에테르 폴리올인 카펫.

청구항 38

제28항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 물질이 사슬 연장제를 포함하는 것인 카펫.

청구항 39

제28항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트 반응성 성분이 각각 계면활성제 또는 발포제 안정화제를 함유하지 않는 것인 카펫.

청구항 40

폴리우레탄 형성 조성물을 2차 안감 또는 카펫에 도포하고, 폴리우레탄 형성 조성물이 2차 안감과 카펫 사이에 들어가도록 카펫을 2차 안감에 연결시키고, 폴리우레탄 형성 조성물을 경화시키는 것을 포함하며, 이때 상기 폴리우레탄 형성 조성물은 하나 이상의 알콕실화 지방산 아마이드 폴리올이 25-90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 포함하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는 것인, 2차 안감을 카펫에 접착시키는 방법.

청구항 41

삭제

명세서

[0001] 본 출원은 2004년 10월 25일 출원된 미국 가출원 60/622219의 이익을 주장한다.

기술분야

[0002] 본 발명은 폴리우레탄 안감(backing)을 갖는 터프티드(tufted) 또는 제직 카펫 및 이러한 카펫의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 터프티드 카펫은 섬유 번들을 1차 안감을 통해 터프팅하고, 프리코트(precoat)를 사용하여 이를 1차 안감에 고정시킴으로써 제조된다. 또한, 터프티드 카펫은 적층체 층, 2차 안감 층 및 발포체 층과 같은 추가 층도 가질 수 있다. 종종, 제직 카펫은 섬유 번들이 1차 안감을 통해 제직되는 것을 제외하고 유사하게 제조된다.

[0004] 프리코트는 섬유 번들을 1차 안감에 고정시켜 우수한 필링(pilling) 및 퍼징(fuzzing) 저항성, 우수한 터프트결합(tuftbind) 및 우수한 연부 래블(edge ravel)과 같은 섬유 락(fiber lock) 성질을 제공한다. 또한, 통상 프리코트는 카펫의 다른 바람직한 특질, 예를 들면 치수 안정성, 난연성, 항균/항진균 작용 및 액체 장벽 기능성에 기여한다.

[0005] 종종, 터프티드 또는 제직 카펫은 치수 안정성 개선과 같은 특징을 제공하고(하거나) 글루-다운(glue-down) 설비로부터 카펫을 용이하게 제거하는 이형(release) 안감으로 작용하는 소위 "2차 안감"에 적층된다. 통상, 적층체 층은 이 2차 안감을 카펫에 접착시키는 데 사용된다.

[0006] 폴리우레탄은 프리코트 및(또는) 적층체 층으로 사용될 수 있다. 폴리우레탄 프리코트 시스템은 예를 들면, 젠킨스(Jenkins) 등의 미국 특허 4,296,159 및 모블리(Mobley) 등의 미국 특허 4,696,849에 기재되어 있다. 이 유형의 폴리우레탄 프리코트 시스템도 적층체 층으로서 유용하다. 이 특허들에 기재된 폴리우레탄은 폴리이소시아네이트 및 폴리올 화합물로부터 형성된다. 카펫 프리코트를 비롯한 폴리우레탄 분야에서 가장 널리 사용되는 폴리올 화합물은 주로 석유 기체 공급원료로부터 유래한 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올이다. 통상적인 석유 기체 폴리올의 전부 또는 일부를 재생가능한 공급원료를 기체로 하는 대체 폴리올로 대체하는 것이 바람직하다. 통상적인 폴리올 가격은 원유 가격에 따라 쉽게 변동하며, 원유 가격은 매장량 감소, 전세계적인 수요 증가 및 불확실한 지정학적 정세로 인해 점점 더 급격히 변하고 있다. 또한, 많은 국가들이 국내 오일 매장지는 없지만, 기술적 관점 및 경제적 관점 양쪽 모두에서 우수한 성능을 갖는 대체 폴리올을 제조하기 위한 식물성 기름 공급원료를 생산할 수 있는 대규모 농업은 보유하고 있다.

[0007] 대부분의 식물성 기름은 이소시아네이트 반응성 관능가를 갖지 않는 지방산 트리글리세리드의 혼합물이다. 따

라서, 트리글리세리드를 변형시켜 필요한 관능기를 도입시키는 것이 필요하다. 이는 통상 폴리올 화합물과 트리글리세리드 자체 또는 트리글리세리드로부터 얻은 지방산 또는 지방산 에스테르 간의 에스테르 교환 반응을 수행함으로써 수행된다. 이 반응은 하나 또는 2개의 지방산 에스테르기 및 하나 이상의 유리 히드록실기를 갖는 화합물을 생성한다. 히드록실 관능가를 증가시키기 위해, 트리글리세리드 또는 대응하는 지방산을 "블로잉(blowing)"시키거나 수증기와 반응시켜 이들을 커폴링시킬 수 있다.

[0008] 대부분의 폴리우레탄 응용에서 이러한 식물성 기름 기재 폴리올은 통상적인 석유 기재 생성물에 대한 삽입식 교체(drop-in replacement)가 거의 이루어지지 않는다. 이에 대한 이유는 여러 가지가 있다. 한 문제는 이러한 오일 기재 폴리올에서 관능가(히드록실기/분자의 수)를 조절하는 것이 어려웠다는 점이다. 많은 식물성 기름 기재 폴리올은 0개 또는 하나의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 분자를 상당한 양으로 함유한다. 이러한 분자는 폴리이소시아네이트와 전혀 반응하지 않거나, 중합체 분자량 및 가교결합 밀도를 감소시키는쇄 종결제로 작용한다. 또다른 문제점은 식물성 기름 기재 폴리올 상의 히드록실기가 통상적인 폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올 상의 것과는 상이하게 배열되기 쉽다는 것이다. 통상적인 폴리올은 통상쇄 말단에 위치한 히드록실기를 갖는다. 상이한 바와 같이, 식물성 기름 기재 폴리올은 통상 밀접하게 이격된 히드록실기, 및 한 말단이 이소시아네이트 반응성이 아닌 유리 탄화수소 꼬리를 갖는다. 이는 폴리우레탄의쇄 구조에 큰 차이를 가져온다.

[0009] 또다른 문제점은 식물성 기름 기재 폴리올이 구조의 변화가 큰 분자들로 된 혼합물이라는 점이다. 이는 통상적인 폴리올을 사용하여 제조된 폴리우레탄에 비해 생성되는 폴리우레탄의 구조에 추가적인 차이를 가져온다. 이러한 변화는 폴리우레탄 성질을 예측불가능하게 할 수 있다. 또한, 식물성 기름에 함유된 지방산은 상이한 유형의 식물성 기름 중에서 및 심지어 많은 단일 유형의 오일 내에서쇄 길이, 불포화 부위의 수 및 위치 및(또는) 관능기(예를 들면, 히드록실기)에 따라 변한다. 이 가변성은 이러한 폴리올의 성능을 더욱 예측불가능하게 한다.

[0010] 특정한 식물성 기름 기재 폴리올을 사용하여 카펫 프리코트를 제조하는 것이 제안되었다. 예를 들면, 공개된 미국 출원 2002/0121328, 2002/0119321 및 2002/0090488은 특정한 에스테르 교환된 "블로운(blown)" 식물성 기름을 터프티드 카펫 프리코트 시스템의 폴리올 성분으로 사용할 것을 제안하고 있다. 그러나, 이러한 폴리올이 상업적으로 허용되는 카펫 제조에 적합한지 여부는 비교적 소량으로 사용하는 경우를 제외하고는 아직 확실치 않다. 프리코트 제제는 가능한 한 저렴하면서도 신속하게(상업적으로 이용가능한 라인 속도를 얻기 위해) 경화되고, 작업가능한 점도를 갖고, 우수한 터프트 결합 강도를 제공하고, 치수 안정 카펫 생성물을 생산해야 하므로, 많은 다른 유형의 폴리우레탄 시스템에 비해 카펫 프리코트에 대한 수요가 특히 높다.

[0011] 따라서, 허용되는 집합의 성능 성질을 제공하면서 통상적인 폴리올 물질의 적어도 일부를 식물성 기름 기재 또는 동물성 지방 기재 폴리올로 대체하는 터프티드 또는 제직 카펫용 폴리우레탄 프리코트 및(또는) 적층체 제제를 제조하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

[0012] 한 측면에서, 본 발명은 실질적 비세포질 폴리우레탄 카펫 안감을 갖는 카펫이며, 이때 상기 폴리우레탄은, 하나 이상의 임의적 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 25 내지 90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분 반응 생성물이다.

[0013] 제2 측면에서, 본 발명은 (I) 1차 안감, (II) 상기 1차 안감을 통해 터프팅 또는 제직됨으로써 생성되는 카펫의 밑면에 얇은 번들을 생성하는 얇은, 및 (III) 상기 카펫의 밑면에 도포되어 상기 얇은 번들을 1차 안감에 접촉시키는 폴리우레탄을 포함하는 카펫이며, 여기서 상기 폴리우레탄은 하나 이상의 임의적 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 25 내지 90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분의 반응 생성물이다.

[0014] 본 발명은 (I) 폴리우레탄 형성 조성물을 1차 안감, 및 1차 안감을 통해 터프팅 또는 제직됨으로써 생성되는 카펫의 밑면에 얇은 번들을 생성하는 얇은 얇은 카펫의 밑면에 도포하는 단계, 및 (II) 폴리우레탄 형성 조성물을 경화시켜 얇은 번들을 1차 안감에 접촉시키는 폴리우레탄 코팅을 형성하는 단계를 포함하며, 이때 상기 폴리우레탄 형성 조성물은 하나 이상의 임의적 알콕실화 지방산 아마이드 폴리올이 25 내지 90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는 것인 방법이다.

[0015] 또한, 본 발명은 1차 안감, 및 폴리우레탄 적층체 층을 사용하여 직간접적으로 1차 안감에 접촉된 2차 안감을 포함하는 카펫이며, 여기서 상기 폴리우레탄 적층체 층은, 하나 이상의 임의적 알콕실화 히드록시메틸 함유 폴

리에스테르 폴리올이 25 내지 90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분 반응 생성물이다.

[0016] 또한, 본 발명은 폴리우레탄 형성 조성물을 2차 안감 또는 카펫에 도포하고, 폴리우레탄 형성 조성물이 2차 안감과 카펫 사이에 들어가도록 카펫을 2차 안감에 연결시키고, 폴리우레탄 형성 조성물을 경화시키는 것을 포함하는 2차 안감을 카펫에 접착시키는 방법이며, 여기서 폴리우레탄 형성 조성물은 하나 이상의 임의적 알콕실화 지방산 아미드 폴리올이 25 내지 90 중량%를 구성하는 이소시아네이트 반응성 물질의 혼합물을 함유하는 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분을 포함한다.

[0017] 본 발명자들은 놀랍게도 식물성 기름 또는 동물성 지방과 같은 재생가능한 공급원으로부터 유래한 상당한 비율의 폴리올을 사용하여 상업 분야에 필요한 성능 기준을 만족시키는 카펫을 본 발명에 따라 제조할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0018] 카펫은, 다수의 개구를 정하고 이를 통해 표면(facing) 섬유가 터프팅되거나 제직되어 카펫 표면을 생성하는 1차 안감을 포함한다. 1차 안감은 일반적으로 제직 또는 부직 면포 형태로 존재하고, 임의의 편리한 물질, 예를 들면 주트, 폴리프로필렌, 나일론, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 면, 모직물 또는 다른 물질로 구성될 수 있다. 또한, 표면 섬유는 임의의 편리한 물질, 예를 들면 모직물, 면, 나일론, 폴리에스테르, 아크릴계 섬유, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 이들 중 2개 이상으로 된 블렌드 등으로 이루어질 수 있다. 1차 안감 및 표면 섬유는 폴리우레탄 프리코트가 도포되고 경화되는 조건 하에서 안정해야 하기 때문에 카펫이 손상되거나 뒤틀리지 않는다. 전형적으로, 표면 섬유는 1차 안감을 통해 터프팅되거나 제직되어 카펫 표면 및 반대 밀면을 생성하는 섬유 번들의 형태로 존재한다.

[0019] 폴리우레탄 형성 조성물을 카펫의 밀면에 도포하여 섬유 번들을 습윤시키고, 이를 1차 안감에 접착시킨다. 이는 카펫의 밀면에 폴리우레탄 형성 조성물로 된 웅덩이를 생성하고, 이 조성물을 배면 표면에 기계적으로 살포함으로써 편리하게 수행된다. 종종, 포말화로 코팅 중량 조절이 용이해지므로 조성물을 도포하기 전에 조성물에 포말을 일으키는 것이 편리하다. 폴리우레탄 형성 조성물을 살포하기 위해 닥터 블레이드(doctor blade) 또는 유사한 장치를 사용하는 것이 바람직하며, 이 방법은 기계적으로 폴리우레탄 형성 조성물을 섬유 번들 및 섬유 번들 사이로 밀어내고 1차 안감과 접촉하게 하여 섬유와 1차 안감 간의 결합을 개선한다. 폴리우레탄 형성 조성물을 도포하고 살포한 후, 경화시켜 폴리우레탄 중합체를 형성한다. 이러한 경화는 실온(~22℃)에서 수행될 수 있지만, 일반적으로는 경화를 가속화시키기 위해 가열하는 것이 바람직하다. 적합한 경화 온도는 100 내지 200℃, 예를 들면 110 내지 150℃이다. 경화 온도는 제제가 비점착(tack-free) 상태로 4분 이하, 바람직하게는 2.5분 이하, 더욱 바람직하게는 2분 이하 경화되도록 하는 것이 바람직하다.

[0020] 일반적으로, 조성물이 계면활성제 또는 다른 발포제 안정화제를 함유하는 경우를 제외하고 조성물을 도포 전 포말화하는 경우, 살포 및 경화 공정은 폴리우레탄 형성 조성물에 포획된 기체를 제거하게 된다. 통상, 프리코트가 비세포질인 것이 바람직하다.

[0021] 폴리우레탄 프리코트의 도포 및 경화 동안 카펫의 기계적 응력은 종종 후속적인 치수 불안정성을 유발하기 때문에 이러한 응력을 최소화하도록 주의해야 한다. 카펫은 프리코팅 공정 동안 씨실(횡기계) 또는 날실(기계) 방향으로 바람직하게는 2% 이하, 더욱 바람직하게는 0.75% 이하 연신된다. 폴리우레탄 형성 조성물을 도포하기 직전에 카펫을 가열할 수 있다. 잔여 수분이 폴리우레탄 형성 조성물의 폴리이소시아네이트 성분과 반응하여 기체를 생성할 수 있기 때문에 카펫이 건조한 것이 바람직하다. 기체 생성은 프리코트 중에 또는 프리코트 및 카펫의 계면에 세포질 구조를 형성시키며, 이는 일반적으로 바람직하지 않다.

[0022] 폴리우레탄 형성 조성물은 폴리올 성분 및 폴리이소시아네이트 성분을 포함한다. 폴리이소시아네이트 성분은 방향족, 지환족 또는 지방족 이소시아네이트일 수 있는 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트를 포함한다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 m-페닐렌 이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-다이소시아네이트, 테트라메틸렌-1,4-이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-이소시아네이트, 헥사히드로톨릴렌 이소시아네이트, 나프틸렌-1,5-이소시아네이트, 메톡시페닐-2,4-이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐 이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐 다이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐 메탄-4,4'-이소시아네이트, 4,4',4"-트리페닐 메탄 트리이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트(PMDI), 톨릴렌-2,4,6-트리이소시아네이트 및 4,4'-디메틸디페닐메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트를 포함한다. 바람직하게는, 폴리이소시아네이트는 디페닐메탄-4,4'-이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-이소시아네이트, PMDI, 톨릴렌-2,4-다이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-이소시아네이트 또는 그들의 혼합물이다. 디페닐메탄-4,4'-이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-이소시아네이트 및 그

들의 혼합물은 MDI로 총칭되며, 모두 사용할 수 있다. 톨릴렌-2,4-이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-이소시아네이트 및 그들의 혼합물은 TDI로 총칭되며, 모두 사용할 수 있다. 평균적으로 약 1.8 내지 약 2.5, 특히 약 1.9 내지 약 2.3개의 이소시아네이트기/분자를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물 또는 그들의 혼합물이 바람직하다. 화학량적 과량의 상기 임의의 폴리이소시아네이트를 하기한 것과 같은 이소시아네이트 반응성 화합물과 반응시킴으로써 제조된 예비중합체도 사용할 수 있다.

[0023] 폴리올 성분은 이소시아네이트 반응성 화합물의 혼합물을 포함한다. 이소시아네이트 반응성 화합물 총 중량의 25 내지 90%, 예를 들면 25 내지 75%, 30 내지 60% 또는 30 내지 50%는 하나 이상의 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이다.

[0024] 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올(들)은 평균적으로 한 분자당 1.8개 이상, 바람직하게는 2.0개 이상의 합쳐진 히드록실, 1차 및 2차 아민기를 갖는다. 히드록실기가 바람직하다. 히드록시메틸기 함유 폴리에스테르 폴리올은 평균적으로 한 분자당 3개 이하, 바람직하게는 약 2.5 이하, 더욱더 바람직하게는 약 2.25개 이하의 합쳐진 히드록실, 1차 및 2차 아민기를 가질 수 있다. 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올은 400 이상, 예를 들면 약 600 이상, 약 650 이상, 약 700 이상, 또는 약 725 이상 내지 약 15,000, 예를 들면 약 6000, 약 3500, 약 1700 이하, 약 1300 이하 또는 약 1000 이하의 당량을 갖는다. 당량은 분자의 수평균 분자량을 히드록실, 1차 아민 및 2차 아민기를 합친 수로 나눈 것과 같다.

[0025] 이 유형의 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올은 WO 04/096882 및 WO 04/096883에 상술되어 있다. 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올은 12 내지 26개의 탄소 원자를 갖는 히드록시메틸기 함유 지방산 또는 이러한 히드록시메틸화 지방산의 에스테르를 평균 2.0개 이상의 히드록실, 1차 아민 및(또는) 2차 아민기/분자를 갖는 폴리올, 히드록실아민 또는 폴리아민 개시제 화합물과 반응시킴으로써 편리하게 제조된다. 출발 물질의 비율 및 반응 조건은 생성되는 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 개시제 화합물 중 각각의 히드록실, 1차 아민 및 2차 아민기에 대해 히드록시메틸기 함유 지방산 또는 그의 에스테르로부터 유도된 평균 1.3개 이상의 반복 단위를 함유하고, 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올이 400 이상 내지 약 15,000 이하의 당량을 갖도록 선택된다.

[0026] 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올은 유리하게는 하기 평균적인 구조를 갖는 화합물의 혼합물이다.

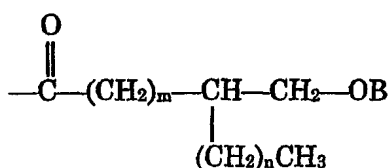
화학식 I



[0027]

[0028] 상기 식 중, R은 z개의 히드록실 및(또는) 1차 또는 2차 아민기(여기서, z는 2 이상임)를 갖는 개시제 화합물의 잔기이고, 각각의 X는 독립적으로 -O-, -NH- 또는 -NR'-(여기서, R'는 불활성 치환된 알킬, 아릴, 시클로알킬 또는 아랄킬기임)이고, p는 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올 분자당 [X-Z]기의 평균 수를 나타내는 1 내지 z의 수이고, Z는 하나 이상의 A기를 함유하는 선형 또는 분지형 체이며, 단 한 분자당 A기의 평균 수는 z의 ≥ 1.3 배이고, 각각의 A는 하기 화학식의 A1(하기 화학식 II), A2(하기 화학식 III), A3(하기 화학식 IV), A4(하기 화학식 V) 및 A5(하기 화학식 VI)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 단 적어도 일부의 A기는 A1, A2 또는 A3이다.

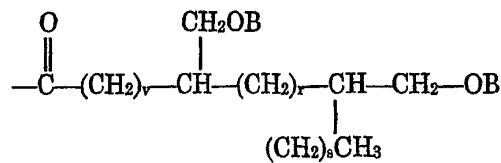
화학식 II



[0029]

[0030] 상기 식 중, B는 H 또는 또다른 A기의 카르보닐 탄소 원자에 대한 공유 결합이고, m은 3 초과인 수이고, n은 0 이상이고, m + n은 8 내지 22, 특히 11 내지 19이다.

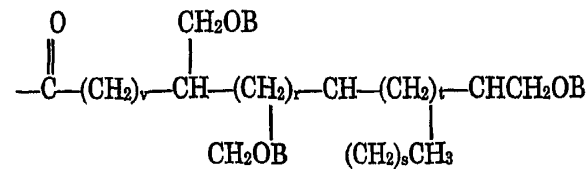
화학식 III



[0031]

[0032] 상기 식 중, B는 상기와 같고, v는 3 초과와 수이고, r 및 s는 각각 0 이상의 수이며, v + r + s는 6 내지 20, 특히 10 내지 18이다.

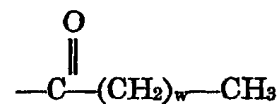
화학식 IV



[0033]

[0034] 상기 식 중, B, v, 각각의 r 및 s는 앞서 정의한 바와 같고, t는 0 이상의 수이고, v, r, s 및 t의 합은 5 내지 18, 특히 10 내지 18이다.

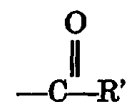
화학식 V



[0035]

[0036] 상기 식 중, w는 10-24이다.

화학식 VI



[0037]

[0038] 상기 식 중, R'는 하나 이상의 시클릭 에테르기, 임의적으로 하나 이상의 히드록실기 또는 다른 에테르기로 치환된 선형 또는 분지형 알킬기이다. 시클릭 에테르기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 다른 불활성 치환을 함유할 수 있다. 히드록실기는 알킬 쇠 또는 시클릭 에테르기, 또는 양쪽 모두 상에 존재할 수 있다. 알킬기는 이를 통해 또다른 개시제 분자에 결합할 수 있는 제2 종결 -C(O)- 또는 -C(O)O-기를 포함할 수 있다. 일반적으로, A5기는 히드록실메틸기 함유 지방산 또는 에스테르의 제조 동안 불순물로 형성되는 락톨, 락톤, 포화 또는 불포화된 시클릭 에테르 또는 이량체이다. A5기는 12 내지 50개의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

[0039]

화학식 I에서, n은 바람직하게는 2 내지 8, 더욱 바람직하게는 2 내지 6, 더욱더 바람직하게는 2 내지 5, 특히 약 3 내지 5이다. 각각의 X는 바람직하게는 -O-이다. 히드록시메틸화 폴리에스테르 폴리올 분자당 A기의 평균 총 수는 바람직하게는 z값의 1.5배 이상, 예를 들면 약 1.5 내지 약 10배, 약 2 내지 약 10배 또는 약 2 내지 약 5배이다.

[0040]

A는 각각 임의적으로 소정의 양의 A5를 함유하는, 바람직하게는 A1, A1 및 A2의 혼합물, A1 및 A4의 혼합물, A1, A2 및 A4의 혼합물, A1, A2 및 A3의 혼합물, 또는 A1, A2, A3 및 A4의 혼합물이다. A1 및 A2의 혼합물은 바람직하게는 10:90 내지 95:5, 특히 60:40 내지 90:10의 A1과 A2기의 몰비를 함유한다. A1 및 A4의 혼합물은 바람직하게는 99.9:0.1 내지 70:30, 특히 99.9:0.1 내지 85:15의 A1과 A4기의 몰비를 함유한다. A1, A2 및 A4의 혼합물은 바람직하게는 약 10 내지 95 몰% A1기, 5 내지 90 % A2기 및 약 30 % 이하의 A4기를 함유한다. 더욱 바람직한 A1, A2 및 A4의 혼합물은 약 25-70 몰% A1기, 15-40% A2기 및 30% 이하의 A4기를 함유한다. A1, A2 및 A3의 혼합물은 바람직하게는 약 30-80 몰% A1, 10-60% A2 및 0.1 내지 10% A3기를 함유한다. A1, A2, A3 및 A4기의 혼합물은 바람직하게는 20 내지 50 몰% A1, 1 내지 약 65 % A2, 0.1 내지 약 10 % A3 및 30 % 이

하의 A4기를 함유한다. 본 발명의 특히 바람직한 폴리에스테르 폴리올은 약 20-50% A1기, 20-50% A2기, 0.5 내지 4% A3기 및 15-30% A4기의 혼합물을 함유한다. 모든 경우에서, A5기는 유리하게 모든 A기의 0-7%, 특히 0-5%를 구성한다.

- [0041] A기의 바람직한 혼합물은 편리하게는 평균 약 0.8 내지 약 1.5, 예를 들면 약 0.9 내지 약 1.3 또는 약 0.95 내지 약 1.2개의 $-CH_2OH$ 및(또는) $-CH_2OB$ 기/A기를 함유한다. 이러한 A기의 비율은 (1) 개시제 관능가가 주로 폴리에스테르 폴리올의 관능가를 결정하게 하고, (2) 덜 치밀한 분지형 폴리에스테르 폴리올을 형성하기 쉽게 한다.
- [0042] "불활성 치환된"기는 히드록시메틸기 함유 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 동안 부반응에 관여하지 않고, 이소시아네이트기와 반응하지 않는 기이다. 이러한 불활성 치환체의 예는 아릴, 시클로알킬, 실릴, 할로겐(특히 불소, 염소 또는 브롬), 니트로, 에테르, 에스테르 등을 포함한다.
- [0043] 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올은 일반적으로 일부 미반응 개시제 화합물을 함유하고, 미반응 히드록시메틸화 지방산(또는 에스테르)을 함유할 수 있다. 종종, 개시제 화합물은 지방산(또는 에스테르)과 오직 일관능 또는 이관능적으로 반응하고, 생성되는 폴리에스테르 폴리올은 종종, 개시제 화합물의 잔기에 직접 결합된 유리 히드록실 또는 아미노기를 함유한다.
- [0044] 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올은 알콕실화되어, 필요에 따라 폴리에테르 쇄를 히드록시메틸기 중 하나 이상에 도입시킬 수 있다. 또한, 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올은 암모니아 또는 1차 아민과의 반응 후, 수소화를 통해 아민화되어 히드록실기를 1차 또는 2차 아민기로 대체할 수 있다. 또한, 이소시아네이트를 사용하여 폴리에스테르 폴리올을 캡핑한 다음, 도입된 종결 이소시아네이트기를 물과의 반응을 통해 아미노기로 전환시킴으로써 1차 또는 2차 아민기를 도입시킬 수 있다.
- [0045] 폴리올 성분은 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올 외에 다른 이소시아네이트 반응성 물질도 포함한다. 이러한 다른 물질은 모든 이소시아네이트 반응성 물질(상기 히드록시메틸화 폴리에스테르 폴리올 물질 포함)의 총 중량의 10% 내지 80%를 구성할 수 있다. 이러한 다른 이소시아네이트 반응성 물질은 한 분자당 평균 2 내지 6개, 특히 2 내지 3개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 것들을 포함한다. 이소시아네이트 반응성 기는 바람직하게는 1차 또는 2차 히드록실기이지만, 아미노기 또는 다른 이소시아네이트 반응성 기일 수 있다.
- [0046] 바람직하게는, 추가의 이소시아네이트 반응성 물질은 400 이상, 특히 약 500 내지 약 1500, 바람직하게는 800 내지 1200의 히드록실 당량을 갖는 하나 이상의 고 당량 폴리올을 포함한다. 이 폴리올은 바람직하게는 2 내지 3의 공칭 관능가 및 1.8 내지 3.0 범위의 실제 관능가를 갖는다. "공칭" 관능가는 출발 물질의 조성을 기초로 폴리올에 존재할 것으로 예상되는 관능기의 수이다. 특히, 평균 관능가를 다소 감소시키는 일부 종결 불포화를 함유하기 쉬운 폴리에테르 폴리올의 경우 실제 관능가는 때때로 다소 낮다.
- [0047] 추가적인 고 당량 폴리올은 폴리에테르 폴리올, 예를 들면 산화에틸렌, 산화프로필렌, 테트라히드로푸란 또는 산화부틸렌, 또는 이들 중 2개 이상으로 된 혼합물의 중합체일 수 있다. 특히 적합한 폴리에테르 폴리올은 산화프로필렌의 중합체, 산화프로필렌 및 산화에틸렌의 랜덤 공중합체, 특히 약 15 중량% 이하의 랜덤 중합된 산화에틸렌을 함유하는 것들, 및 산화프로필렌의 옥시에틸렌-캡핑된 중합체 또는 산화프로필렌-산화에틸렌 랜덤 공중합체를 포함한다. 이러한 폴리올은 대응하는 산화알킬렌을 개시제 물질, 예를 들면 2개 이상의 히드록실 및(또는) 1차 또는 2차 아민기를 함유하는 저 분자량 화합물에 첨가함으로써 편리하게 제조된다.
- [0048] 또한, 폴리에스테르 폴리올, 예를 들면 폴리카프로락톤 및 부탄디올/아디페이트 폴리에스테르를 추가의 고 당량 폴리올로 사용할 수 있다.
- [0049] 일반적으로, 추가의 고 당량 폴리올은 이소시아네이트 반응성 물질의 총 중량의 약 10 내지 약 80%를 구성한다. 바람직하게는, 이는 이소시아네이트 반응성 물질의 약 30-65 중량%, 특히 약 40-65 중량%를 구성한다.
- [0050] 바람직하게는, 사슬 연장제도 폴리올 조성물 중에 존재한다. 본 발명의 경우, 사슬 연장제는 2개의 이소시아네이트 반응성 기/분자 및 이소시아네이트 반응성 기당 약 30 내지 150의 당량을 갖는 앞서 논의한 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올 및 추가적인 고 당량 폴리올 이외의 물질이다. 2개의 히드록실기를 갖는 사슬 연장제가 바람직하다. 적합한 사슬 연장제의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,4-디메틸올시클로헥산, 디에틸톨루엔 디아민, 1,4-부탄 디올, 1,6-헥산 디올, 1,3-프로판 디올, 아민-종결 폴리에테르, 예를 들면 제파민(Jeffamine) D-400(헌츠맨 케미칼 캠페니(Huntsman Chemical Company)로부터), 아미노 에틸 피페라진, 2-메틸 피페라진, 1,5-디아미노-3-메틸

-펜탄, 이소포론 디아민, 에틸렌 디아민, 헥산 디아민, 히드라진, 피페라진, 그들의 혼합물 등을 포함한다. 아민 사슬 연장제는 봉쇄되거나, 캡슐화되거나, 덜 반응성 있게 될 수 있다. 사슬 연장제는 모든 이소시아네이트 반응성 물질을 합친 중량의 유리하게는 약 20% 이하, 특히 약 15% 이하를 구성한다.

[0051] 폴리올 조성물에 가교결합제를 포함시키는 것도 본 발명의 범위 내에 속한다. 가교결합제는 본 발명의 경우, 3 개 이상의 이소시아네이트 반응기 및 이소시아네이트 반응성 기당 150 이하의 당량을 갖는 화합물이다. 그러나, 가교결합제의 사용은 연부 결(curl)을 증가시키기 쉽기 때문에 일반적으로는 이를 사용하지 않는다. 따라서, 가교결합제는 가장 바람직하게는 제거되거나 소량 사용된다. 이소시아네이트 반응성 기는 히드록실, 1 차 아민 또는 2차 아민기일 수 있다.

[0052] 바람직하게는, 반응성 성분(즉, 폴리이소시아네이트 및 이소시아네이트 반응성 화합물)은 총괄적으로 한 분자당 평균 약 1.8 내지 약 2.5, 특히 약 1.8 내지 약 2.3개의 반응기를 갖도록 선택된다. 다소 낮은 평균 관능가는 단지 가볍게 가교결합되는 폴리우레탄을 생성하며, 이는 낮은 연부 결 값에 의해 입증되는 바와 같이 카펫에서 치수 안정성을 촉진시킨다.

[0053] 예를 들면, 미국 특허 4,696,849에 기재된 바와 같이 균형잡힌 전체 관능가를 제공하도록 반응성 성분 및 폴리 이소시아네이트를 선택하는 것이 가장 바람직하다. 이소시아네이트 반응성 성분에 대한 특히 바람직한 평균 실제 관능가는 1.97 내지 2.03이다. 특히 바람직한 이소시아네이트가는 85 내지 약 125이다.

[0054] 바람직하게는, 폴리우레탄 형성 조성물은 충전제를 함유하며, 이는 전체 비용을 감소시키고, 내연성 및 다른 물리적 성질을 개선할 수 있다. 충전제는 유리하게는 폴리우레탄 형성 조성물의 총 중량의 약 20 내지 약 80 %, 예를 들면 30 내지 70, 50 내지 65 또는 55 내지 60 %를 구성한다. 적합한 충전제는 탈크, 운모, 몬트모릴로나이트, 대리석, 압연 유리 화강암, 압연 유리, 탄산칼슘, 알루미늄 삼수화물, 흑연, 아라미드, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코니아, 탈크, 벤토나이트, 안티몬 삼산화물, 카올린, 석탄회 및 질화붕소를 포함한다.

[0055] 바람직하게는, 폴리우레탄 형성 조성물은 폴리이소시아네이트와 이소시아네이트 반응성 물질의 반응을 촉진하는 하나 이상의 촉매도 함유한다. 적합한 촉매는 3급 아민, 유기금속 화합물 또는 그들의 혼합물을 포함한다. 이들의 구체적인 예는 디-n-부틸틴 비스(메캅토아세트산 이소옥틸 에스테르), 디메틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 술폰드, 주석 옥테이트, 납 옥테이트, 철 아세틸아세토네이트, 비스무트 카르복실레이트, 트리에틸렌디아민, N-메틸 모르폴린, 유사 화합물 및 그들의 혼합물을 포함한다. 미국 특허 5,491,174에 기재된 것과 같은 아민-차단 주석(TV) 촉매를 사용할 수 있다. 경화 전 카펫 배면에 폴리우레탄 조성물이 분배되고 살포될 수 있는 충분한 개방 시간을 제공하면서 비점착 상태로의 비교적 신속한 경화를 달성할 수 있도록 촉매의 양을 유리하게 사용한다. 유기금속 촉매를 사용하는 경우, 이러한 경화는 100 중량부의 폴리우레탄 형성 조성물 당 약 0.01 내지 약 0.5 중량부를 사용하여 얻을 수 있다. 3급 아민 촉매를 사용하는 경우, 이 촉매는 바람직하게는 100 중량부의 폴리우레탄 형성 조성물 당 약 0.01 내지 약 3 중량부의 3 급 아민 촉매를 사용하여 적합한 경화를 제공한다. 아민 유형 촉매 및 유기금속 촉매를 병용할 수 있다.

[0056] 난연제, 염료, 정전기 방지제, 섬유 보강제, 황산화제, 방부제, 산 스캐빈저(acid scavenger) 등을 비롯한 다른 첨가제를 사용할 수 있다. 통상, 블로잉제를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 성분을 건조시켜 여수를 제거한다. 바람직하게는, 폴리이소시아네이트와의 기체 생성 반응을 피하기 위해 폴리우레탄 형성 조성물은 0.1 중량% 미만의 물을 함유한다. 비세포질 코팅을 제공하기 위해, 계면활성제 및 발포제 안정화제를 제거하거나 최소화시키는 것이 바람직하다. 이들 물질의 제거는 코팅 중량을 조절하기 위해 체제를 포말화시켜 포획된 기체가 체제가 경화되기 전에 탈출하게 한다.

[0057] 편리하게도, 폴리우레탄 조성물은 폴리이소시아네이트 성분 및 모든 이소시아네이트 반응성 물질을 포함하는 블렌딩된 폴리올 성분으로 형성된다. 전형적으로, 충전제는 폴리올 성분으로 블렌딩된다. 촉매를 폴리올 또는 폴리이소시아네이트 성분(바람직하게는, 폴리올 성분)에 첨가하거나 하나 이상의 별개의 스트림으로서 첨가할 수 있다. 편리하게도, 사용되는 폴리이소시아네이트의 양은 이소시아네이트가, 즉 약 95 내지 약 140, 바람직하게는 약 85 내지 125, 특히 약 100 내지 115인 반응 혼합물 중 NCO기 대 이소시아네이트 반응성 기 비의 100 배를 제공하기에 충분하다.

[0058] 편리한 코팅 중량은 약 20 내지 약 45 온스/제곱 야드(0.68-1.53 kg/m²), 특히 약 25-35 온스/제곱 야드(0.85-1.19 kg/m²)이다. 이러한 코팅 중량에서, 유리하게는 프리코팅된 카펫은 ASTM D1335에 따라 측정시 10 lb(44.5N) 이상, 더욱 바람직하게는 13 lb(58N) 이상, 더욱더 바람직하게는 15 lb(67N) 이상의 터프트결합을 나타낸다. 터프트결합은 25-35 온스/제곱 야드(0.85-1.19 kg/m²) 범위의 코팅 중량에 대해 정상화한 경우, 유리

하계는 0.40 lb/온스/제곱 야드(5.38 m^{-2}) 이상, 바람직하계는 0.48(6.46 m^{-2}) 이상, 더욱 바람직하계는 약 0.52 lb/온스/제곱 야드(7 m^{-2}) 이상이다. 습윤 터프트결합 값은 유리하계는 5.5 lb(24N) 이상, 더욱 바람직하계는 8.8 lb(39N) 이상, 더욱더 바람직하계는 11 lb(49N)이다. 코팅 중량(25-35 온스/제곱 야드($0.85\text{-}1.19 \text{ kg/m}^2$) 범위의 코팅 중량의 경우)에 대해 정상화한 경우, 0.26 lb/온스/제곱 야드(3.5 m^{-2}) 이상, 예를 들면 0.35(4.71 m^{-2}) 이상 또는 0.40 lb/온스/제곱 야드(5.38 m^{-2}) 이상의 습윤 터프트결합이 바람직하다. 습윤 터프트결합은 카펫 샘플을 실온 수돗물에 20분 동안 침지시킨 후 ASTM D1335에 따라 측정한다.

[0059] 바람직하계는, 프리코팅된 카펫은 기계 및 황기계 방향 각각에서 2.54 cm 이하, 바람직하계는 1.8 cm 이하, 더욱 바람직하계는 1.3 cm 이하, 더욱더 바람직하계는 0.8 cm 이하의 연부 결을 갖는다.

[0060] 유리하계는, 프리코팅된 카펫은 우수한 필링 및 퍼징 저항성 및 높은 연부 래블(예를 들면, 하기 시험에서 78N 초과, 특히 98N 초과 또는 108N 초과)도 나타낸다. 바람직하계는, 코팅된 카펫은 133N 이하의 "핸드 펀치(hand punch)"(하기 가요성의 척도)를 나타낸다. 유리하계는, 프리코팅된 카펫은 우수한 난연성, 항균/항진균 작용, 낮은 24-시간 총 휘발성 유기 성분(TVOC), 브리티쉬 스피ل 페시지(British spill passage) 시험(United Kingdom Health Care Specifications Method E)에 의해 측정시 우수한 액체 장벽 기능성, 및 안감 박리 및 지퍼링(zippering)에 대한 우수한 캐스터 체어(caster chair) 저항성(Feingerate Baumberg Roller Chair Testing Device, ASTM D6962에 따라 측정)도 나타낸다.

[0061] 본 발명의 카펫은 상기한 것들 외의 성분을 함유할 수 있다. 이들의 예는 2차 안감, 부착된 발포체 쿠션, 부직 2차 직물, 이형 층, 하나 이상의 수분 장벽 층 등을 포함한다. 본 명세서에 기재된 프리코트 제제를 사용하여 임의의 이러한 추가 성분을 카펫 구조물에 접착시킬 수 있다. 예를 들면, 경화 단계 전에 2차 안감을 프리코트 층에 적용할 수 있다. 그 다음, 프리코트 층의 후속 경화는 2차 안감을 카펫에 결합시킨다. 프리코트를 2차 안감에 먼저 도포한 다음, 터프트드 또는 카펫을 프리코팅된 2차 안감과 접촉시킨 후, 경화 단계를 수행하는 것이 가능하다. 그러나, 이 방법으로는 종종 프리코트가 섬유 변들 및 그 주위로 잘 침투하지 못하고, 그 결과 터프트결합 및 다른 성질이 때때로 나빠지게 된다.

[0062] 2차 안감 및(또는) 다른 성분을 구조물에 부착시키는 단계로부터 프리코팅 단계, 및 경화 단계를 분리시키는 것이 바람직하다. 따라서, 바람직한 공정에서, 본 발명의 프리코트 제제를 카펫의 배면에 코팅하고, 살포함으로써 이 제제는 터프트드 또는 제직 섬유 변들을 관통하고 이들 사이를 침투하고, 이를 경화시킨다. 그 다음, 이 폴리우레탄 제제를 2차 안감 또는 다른 성분을 부착시키기 위한 적층 층으로 사용하는 것이 바람직한 경우, 제제의 추가 층을 (프리코트 층 위에 또는 다른 성분)에 도포하고, 카펫 및 2차 안감 또는 다른 성분을 접합시키고, 폴리우레탄을 경화시킨다.

[0063] 본 발명의 카펫 안감은 주거용 및 상업용 카펫 산업, 뿐만 아니라 보트, 자동차, 테라스, 합성 터프트 등과 같은 휴양용 카펫에 특히 적용가능하다. 본 발명의 프리코트 제제를 미식 축구장, 축구장 등을 위한 인공 또는 합성 터프트용 스크레이프-다운 유니터리(scrape-down unitary) 코팅으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0064] 하기 실시예는 본 발명의 실시를 바람직한 실시양태로 설명한다. 모든 부 및 %는 달리 언급이 없으면 중량 기준이다. 달리 언급이 없으면, 본 명세서에 표현된 모든 분자량은 중량 평균 분자량이다.

실시예

[0065] 하기 물질들을 본 실시예에 사용한다.

[0066] 2048.6 g(6.23 moles)의 히드록시메틸화 대두유 및 467.2 g(1.168 moles)의 이관능 400 분자량 폴리(산화에틸렌)를 반응시킴으로써 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올 A(HMPP A)을 제조한다. HMPP A는 71.28의 OH가 및 약 2.4의 관능가를 갖는다.

[0067] 대두유 폴리올 A는 우레탄 소이 시스템스 코퍼레이션(Urethane Soy Systems Corporation)에 의해 소이오일(SoyOyl)TM GC5N으로 판매되는 슈크로오스 및 글리세린의 블렌드를 사용하여 에스테르교환된 130-OH가 관능 블로운 대두유 폴리올이다.

[0068] 폴리에테르 폴리올 A는 2000 분자량의 공칭 이관능 폴리(산화프로필렌)이다. 이는 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 보라놀(Voranol)[®] 9120A 폴리올로부터 상업적으로 입수가능하다.

- [0069] 폴리에테르 폴리올 B는 다우 케미칼로부터 보라놀[®] 9287폴리올로 상업적으로 입수가능한, 12 % 산화에틸렌으로 말단 캡핑된 2000 분자량 공칭 이관능 폴리(산화프로필렌)이다.
- [0070] 탄산칼슘 A는 70 중량%가 325 메쉬 스크린을 통과하도록 채석된 탄산칼슘 분말이다. 이는 조지아 마블 캄파니 (Georgia Marble Company)로부터 조지아 마블(Georgia Marble) D70으로 상업적으로 입수가능하다.
- [0071] 폴리이소시아네이트 A는 2.3 관능 32%-NCO 중합체 MDI 및 MDI 예비중합체(181 I.E.)의 50/50 블렌드이다. 2,4'-MDI는 중합체 MDI의 총 중량의 14%를 차지한다. MDI 예비중합체는 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 및 2.6 중량%의 2,4'-이성체를 함유하는 순수 MDI로부터 제조된다. 폴리이소시아네이트 A는 다우 케미칼로부터 이소네이트(Isonate)[®]7594A 이소시아네이트로서 상업적으로 입수가능하다.
- [0072] 촉매 A는 폴리에테르 폴리올 B 중 OSI 스페셜티즈(Specialties)로부터 폼레즈(Fomrez)[™] UL6로서 상업적으로 입수가능한 10%의 디부틸틴 디이소옥틸메캅토아세테이트 지연 작용 촉매의 블렌드이다.
- [0073] 촉매 B는 폴리에테르 폴리올 B 중 20% 디부틸틴 디라우레이트(에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.))로부터의 다브코(Dabco)[™] T12)의 블렌드이다.
- [0074] **실시예 1 및 비교 샘플 A**
- [0075] 폴리올 블렌드를 하기 성분으로부터 제조하였다.

표 1

성분	중량부	
	실시예 1	비교 샘플 A*
HMPP A	45	0
대두유 폴리올 A	0	25
폴리에테르 폴리올 A	40	0
폴리에테르 폴리올 B	0	64
디프로필렌 글리콜	15	5.5
트리프로필렌 글리콜	0	5.5
탄산칼슘 A	205	160
유기주석 촉매 A	0.45	0.60
유기주석 촉매 B	0	0.60
폴리이소시아네이트 A	60.1	48.75
% 식물성 기름으로부터의 폴리올	28	16.8
% 충전제	56.1	51.8
* 본 발명의 실시예 아님.		

- [0077] 각각의 경우, 폴리올, 사슬 연장제 및 충전제를 약 49℃에서 2.54 cm 직경 코웰스(Cowels) 블레이드를 사용하여 블렌딩하였다. 그 다음, 배합된 폴리올 블렌드를 25℃로 냉각시켰다. 이 온도에서, 실시예 1의 배합된 폴리올 블렌드는 23,800 cps의 브룩필드(Brookfield) 점도(#6 스펀들(spindle), 20 rpm)를 가졌다. 비교 샘플 A의 점도는 9,900 cps였다.
- [0078] 305 부의 배합된 폴리올 블렌드를 폴리이소시아네이트 및 촉매와 혼합시켰다. 혼합물을 즉시 써티피케이트(Certificate) 스타일 2485(J&J 인더스트리즈, 인크.(Industries, Inc.))로 명명된 터프트트 카펫의 배면에 침착시켰다. 코팅 나이프를 사용하여 이를 섬유 번들에 살포하고 작업하였다. 그 다음, 코팅된 카펫을 오븐에서 130℃에서 6분 동안 가열하였다.
- [0079] 프리코팅된 카펫을 하루 동안 ASTM D1335 조건 하에서 상태조절하고, 코팅 중량, 핸드, 터프트결합, 습윤 터프트결합, 연부 래블 및 연부 겉에 대해 시험하였다. 터프트결합을 ASTM D1335에 따라 측정하였다. 먼저 20분 동안 샘플을 실온 수돗물에 담근 후, 습윤 터프트결합을 ASTM D1335에 따라 측정하였다.
- [0080] 먼저 세개의 2"×6"(5 cm×15 cm) 카펫 샘플을 실온수에 30초 동안 넣음으로써 연부 겉을 측정하였다. 과량의 물로 샘플을 진탕시키고, 샘플을 위로 향하게 하여 편평한 표면에 위치시켰다. 패널을 2"×2"(5 cm×5 cm) 부분을 노출되게 하여 샘플에 가하였다. 30분 후, 편평한 표면으로부터 카펫 샘플의 외부 노출된 연부의 밀면까지의 거리를 측정하였다. 3회 측정값의 평균을 연부 겉로 기록하였다.

[0081] 설치 동안 카펫을 구석에 밀어 넣는 것을 모의 실험함으로써 핸드 펀치를 측정하였다. 카펫의 9"×12"(21.6 cm ×30.5 cm) 샘플을 50% 상대 습도 및 25℃에서 2시간 동안 상태조절하였다. 카펫을 5.5"(14 cm) 내경을 갖는 중공 실린더에 위로 향하게 하여 위치시켰다. 인스트론(Instron) 4465 인장 시험기에는 1kN 압축/연장 하중 셀 및 2.25"(5.7 cm) 외경을 갖는 압축 풋(compression foot)이 장착되어 있었다. 그 다음, 압축 풋을 카펫에 12 인치/분(30 cm/분)의 속도로 0.65 인치(1.65 cm) 가압하였다. 0.5 인치(1.27 cm) 처짐시 힘을 기록하였다. 매번 카펫을 뒤집으면서 시험을 3회 더 반복하였다. "핸드"는 4회 측정값의 평균이다.

[0082] 연부 래블을 ~21℃ 및 ~50% 습도에서 24 시간 동안 상태조절된 샘플에서 측정하였다. 두개의 완전한 터프트 열이 뽑힐 때까지 샘플로부터 터프트 열을 뽑았다. 생성되는 부분적으로 뽑힌 열은 카펫에 부착된 채로 두면서 약 1½ 내지 2 인치(4-5 cm)의 제3 열을 뽑았다. 샘플을 100 lb(45 kg) 인장 셀이 장착된 인스트론 4465 인장 시험기의 하부 조오에 위치시키고, 부분적으로 뽑힌 터프트 열의 자유단을 상부 조오에 위치시켰다. 그 다음, 조오를 10 인치(25.4 cm)/분의 속도로 맞닿겼다. 세개의 복사된 샘플에서 힘을 측정하고, 평균을 연부 래블로 기록하였다.

[0083] 그 결과를 하기 표 2에 제공한다.

표 2

성질	실시예 1	비교 샘플 A*
코팅 중량, 온스/제곱 야드(kg/m ²)	36.2(1.2)	26.5(0.9)
핸드, lb(N)	25.4(113)	5.5(24)
터프트결합, lb(N)	19.6(87)	9.5(42)
터프트결합/코팅 중량, lb/온스/제곱 야드(m ⁻²)	0.54(7.3)	0.36(4.8)
습윤 터프트결합, lb(kg)	18.1(81)	7.2(32)
습윤 터프트결합/코팅 중량, lb/온스/제곱 야드(m ⁻²)	0.5(6.7)	0.27(3.6)
습윤 터프트결합 보유율	92.3%	75.8%
연부 래블, lb(kg)	2.5(11)	1.5(7)
습윤 연부 래블, lb(kg)	3.2(14)	1.1(5)
연부 결, 기계 방향, 인치(cm)	0.9(2.3)	0.2(0.5)
*본 발명의 실시예 아님.		

[0085] 본 발명에 따라 제조된 프리코트는 재생가능한 물질로부터의 많은 양의 폴리올 및 높은 충전제량을 가짐에도 불구하고 블로운 대두유 폴리올을 함유하는 프리코트에 비해 상당히 높은 터프트결합 및 연부 래블 값을 나타낸다. 연부 결 값은 실시예 1의 경우 약간 높지만, 상업적으로 허용된다. 2.0에 근사하게 감소된 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올의 관능가는 관찰되는 연부 결의 양을 감소시킬 것으로 예상된다.

[0086] 실시예 2 및 비교 샘플 B

[0087] 프리코트 실시예 2 및 비교 샘플 B를 하기 표 3에 기재된 제제를 사용하여 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로 제조하고 시험하였다. 이 경우, 각각의 중합체가 재생가능한 공급원으로부터의 폴리올 약 19%, 및 약 56% 충전제를 함유하도록 제제를 조정하였다. 시험 결과는 하기 표 4에 나타난 바와 같다.

표 3

성분	실시예 2	비교 샘플 B*
HMPP A	30	0
대두유 폴리올 A	0	30
폴리에테르 폴리올 A	55	57.8
디프로필렌 글리콜	15	12.2
탄산칼슘 A	205	205
촉매 A	0.45	0.45
물 함량(추정치)	0.06	0.06
폴리이소시아네이트 A	59.50	58.18
반응물 중 %로서 식물성 기름 기재 폴리올	18.76	18.91
제제 중 %로서 식물성 기름 기재 폴리올	8.22	8.25
% 충전제	56.16	56.37
*본 발명의 실시예 아님.		

표 4

[0089]

성질	실시예 2	비교 샘플 B*
브룩필드 점도, #6 스피들 20 rpm, 22℃	18,700	42,650
폴리에테르 폴리올 A와의 상용성	혼화가능	분리
비점착 시간, 130℃, 분	2	4
코팅 중량, 온스/제곱 야드(kg/m ²)	33.1(1.1)	37.5(1.3)
핸드, lb(N)	21.8(97)	21.0(93)
터프트결합, lb(N)	21.0(93)	15.5(69)
터프트결합/코팅 중량, lb/온스/제곱 야드(m ⁻²)	0.63(8.5)	0.56(7.5)
습윤 터프트결합, lb(N)	17.4(77)	12.6(56)
습윤 터프트결합/코팅 중량, lb/온스/제곱 야드(m ⁻²)	0.53(7.2)	0.34(4.6)
습윤 터프트결합 보유율	82.9	81.3
연부 쉼, 기계 방향, 인치(cm)	1.0(2.5)	0.5(1.3)
*본 발명의 실시예 아님.		

[0090]

실시예 2는 비교 샘플 B에 비해 월등히 우수한 핸드 및 터프트 결합을 나타낸다. 연부 쉼 값은 높지만 허용가능하며, 낮은 관능가 히드록시메틸 함유 폴리에스테르 폴리올의 사용으로 감소할 것으로 예상된다.

[0091]

상기로부터, 다수의 변화 및 변형이 본 발명의 신규한 개념의 진정한 기술사상 및 범위로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다는 점이 인식될 것이다.