

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁶ C08G 18/08	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년08월04일 10-0505909 2005년07월27일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7008462	(65) 공개번호	10-2000-0076360
(22) 출원일자	1999년09월17일	(43) 공개일자	2000년12월26일
번역문 제출일자	1999년09월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/005141	(87) 국제공개번호	WO 1998/41552
국제출원일자	1998년03월17일	국제공개일자	1998년09월24일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 기니 비사우, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 60/039,194 1997년03월17일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자 자쿠보우스키제임스제이
미국미시건주48642미들랜드제인드라이브3616

 페이트3세제임스이
미국미시건주48657샌포드웨스트윌터로오드933

 윌콕웨인알
미국텍사스주77566레이크잭슨라이브오오크레인306

(74) 대리인 이병호

김영관
홍동오

심사관 : 하승규

(54) 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스 및 이의 제조방법

요약

분자량 다분산도가 좁고 입자 크기가 μm 단위 이하인 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스는 우선, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체의 내부 상 비가 높은 유액(HIPR 유액)을 제조하고, 당해 유액을 중합체 라텍스를 형성시키는 조건 하에 쇠-연장제와 접촉시켜 제조할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

우레탄, 우레아, 티오우레아, 예비중합체, 내부 상, 중합체 라텍스, 다분산도, 쇠-연장제, 계면활성제, 폴리이소시아네이트, 폴리알킬렌 글리콜 에테르, 폴리에스테르 폴리올.

명세서

본 발명은 우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체의 내부 상 비가 높은 유액(high internal phase ratio emulsion)으로부터 제조된 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스에 관한 것이다.

폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스는 일반적으로 유기 디이소시아네이트와 두 개의 활성 수소 원자를 갖는 유기 화합물 [예: 폴리알킬렌 에테르 글리콜, 폴리(알킬렌 에테르-알킬렌 티오에테르)글리콜, 알키드 수지, 폴리에스테르 및 폴리에스테르 아미드]과의 반응 생성물을 쇠 연장시켜 제조한다. 디이소시아네이트를 화학양론적 과량으로 사용하면, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체로도 지칭되는, 반응 생성물은 이소시아네이트로 말단화된다. 예비중합체는 전형적으로 용매의 존재하에 제조된다. 폴리우레탄 예비중합체의 제조에는 특히, 미국 특허 제3,178,310호, 제3,919,173호, 제4,442,259호, 제4,444,976호 및 제4,742,095호에 기술되어 있다.

미국 특허 제3,294,724호는 피페라진 화합물을 사용하여 이소시아네이트-종결된 예비중합체를 쇠 연장시켜 필름-형성 우레탄 라텍스를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 우선, 당해 예비중합체는 폴리알킬렌 에테르 글리콜을 디이소시아네이트와 반응시켜 제조한다. 예비중합체 유액이 형성되면, 냉수에 용해시킨 피페라진 화합물을 교반시키면서 유액에 가하여 안정한 쇠-연장된 라텍스를 형성시킨다. 톨루엔 또는 사이클로헥사논과 같은 용매를 예비 중합체 형성 단계 또는 쇠 연장 단계에서 사용한다.

전형적인 폴리우레탄 라텍스의 고체 함량은 대체로 30 내지 40중량%의 범위내이다. 예를 들어, 미국 특허 제4,742,095호는 41중량% 정도의 높은 고체 함량을 갖는 폴리우레탄 라텍스의 제조방법을 기술하고 있다. 수송 비용 및 건조 시간을 최소화하기 위해서, 수분 증발과 같은 부가적인 농축 수단에 의지하지 않고 고체 함량을 최대화하는 폴리우레탄 라텍스를 제조하는 것이 바람직하다.

임의의 부수적인 유기 용매의 실질적인 부재하에서 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스를 제조하는 것이 유리하다. 추가로, 입자 크기가 조절되고 입자 크기 분포가 좁은 라텍스를 제조하는 것이 유리하다. 최종적으로, 고체 함량이 45중량% 이상인 폴리우레탄 라텍스를 제조하는 것이 바람직하다. 이러한 라텍스는 카펫 뒷감(carpet backing)으로 특히 유용하다.

한가지 양태에서, 본 발명은, 예비 중합체가 두 개 이상의 이소시아네이트 그룹으로 말단화되는 조건하에, 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물을 충분한 양의 폴리이소시아네이트와 접촉시킴으로써 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체를 제조하고 물 및 유화 및 안정화 양의 계면활성화제의 존재하에 당해 예비중합체의 내부 상 비가 높은 유액(HIPR 유액)을 연속식 방법으로 형성시키는 단계(a) 및 내부 상 비가 높은 상기 유액을 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스를 형성하는 조건하에서 쇠-연장제와 접촉시키는 단계(b)를 포함하는, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스의 제조방법에 관한 것이다.

또 다른 양태에서, 본 발명은, 유화 및 안정화 양의 계면활성제의 존재하에 분산기 내로 유속 R₁의 수성 스트림(stream) 및 유속 R₂의 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체 스트림을 연속적으로 합류시키는 단계(a), 합류된 스트림을 내부 상 비가 높은 유액을 형성시키기에 충분한 양의 전단력으로 혼합하는 단계(b) 및 내부 상 비가 높은 유액을 물 및 쇠-연장제와 혼합하여 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스를 형성시키는 단계(c)를 포함하며, 이때 R₂:R₁이 HIPR 유액의 다분산도가 3 이하이거나 용적 평균 입자 크기가 2 μ m 이하가 되도록 하는 값을 갖는, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스의 제조방법에 관한 것이다.

또 다른 양태에서, 본 발명은, 화학양론적 과량의 폴리이소시아네이트를 함유하는 스트림을 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물과 함께 두 개 이상의 말단 그룹으로 종결되는 폴리우레탄 예비중합체를 형성시키는 조건하에 정적 또는 활성 혼합기내로 합류시키는 단계(a), 예비중합체를 함유하는 스트림과 물을 함유하는 스트림을 유화 및 안정화 양의 계면활성제의 존재하에서 합류시켜 예비중합체의 유액을 형성시키는 단계(b) 및 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스를 형성시키는 조건하에서 유액 스트림을 쇠-연장제 스트림과 접촉시키는 단계(c)를 포함하는, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스의 연속식 제조방법에 관한 것이다.

또 다른 양태에서, 본 발명은 라텍스의 전체 중량을 기준으로 하여, 45중량% 이상의 고체 함량을 갖는 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 선형 나트륨 도데실벤젠 설포네이트로 안정화시킨 HIPR 유액의 μ m 단위의 용적 평균 입자 크기(I) 및 다분산도(II)의 프로필을, 유액을 제조하는데 사용된 우레탄 예비중합체 유속 대 물 유속(III)의 함수로 나타낸 것이다.

본 발명의 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스는 수성 매질중에서 안정화 양의 계면활성제의 존재하에 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체를 쇠-연장제와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체는 당해 분야에 숙지된 것 같은 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다. 예비중합체는 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물을 충분한 폴리이소시아네이트와 접촉시킴으로써 유리하게 제조되며, 이러한 조건하에서 당해 예비중합체는 두 개 이상의 이소시아네이트 그룹으로 말단화된다.

폴리이소시아네이트는 바람직하게는 유기 디이소시아네이트이며, 방향족 화합물, 지방족 화합물, 지환족 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예비중합체의 제조에 적합한 디이소시아네이트의 대표적인 예는 미국 특허 제3,294,724호, 컬럼 1, 55행 내지 72행 및 컬럼 2, 1행 내지 9행 뿐만 아니라, 미국 특허 제3,410,817호, 컬럼 2, 62행 내지 72행 및 컬럼 3, 1행 내지 24행에 기술된 것을 포함한다. 바람직한 디이소시아네이트는 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 2,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 이소포론 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)사이클로헥산, 1,4-디이소시아네이토사이클로헥산, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토디사이클로헥실메탄, 2,4'-디이소시아네이토디사이클로헥실메탄, 및 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 보다 바람직한 디이소시아네이트는 4,4'-디이소시아네이토디사이클로헥실메탄, 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 2,4'-디이소시아네이토디사이클로헥실메탄, 및 2,4'-디이소시아네이토디페닐메탄이다. 가장 바람직한 것은 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄 및 2,4'-디이소시아네이토디페닐메탄이다.

본원에서 사용되는 용어 "활성 수소 그룹"은, 하기 반응식에 예시되는 바와 같이, 이소시아네이트 그룹과 반응하여 우레아 그룹, 티오우레아 그룹 또는 우레탄 그룹을 형성하는 그룹을 나타낸다:

반응식 1



상기 반응식 1에서,

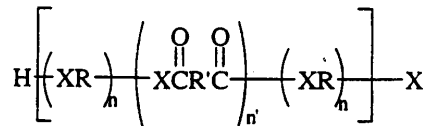
X는 O, S, NH, 또는 N이며,

R 및 R'은 지방족 그룹, 방향족 그룹, 지환족 그룹 또는 이들의 조합 그룹일 수 있는 연결 그룹이다.

두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물은 500 달톤 이상의 분자량을 갖는다.

두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물은 폴리올, 폴리아민, 폴리티올, 또는 아민, 티올 및 에테르의 혼합물을 함유하는 화합물일 수 있다. 바람직하게는, 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물은 디올, 디아민, 디티올, 알콜-아민, 티올-아민, 또는 알콜-티올이며, 중량 평균 분자량이 500 달톤 이상이다. 바람직하게는, 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물은 화학식 1의 폴리알킬렌 글리콜 에테르, 티오에테르, 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리티올이다:

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R은 각각 독립적으로 알킬렌 라디칼이고;

R'은 알킬렌 또는 아릴렌 라디칼이고;

X는 각각 독립적으로 S 또는 O, 바람직하게는 O이고;

n은 양의 정수이고, n'은 0 또는 양의 정수이되, n 및 n'은 화합물의 중량 평균 분자량이 500 달톤 이상, 보다 바람직하게는 750 달톤 이상, 가장 바람직하게는 1000 달톤 이상이 되도록 하기에 충분히 큰 수이다.

삭제

삭제

바람직하게는, 폴리알킬렌 글리콜의 중량 평균 분자량은 20,000 달톤 이하, 보다 바람직하게는 10,000 달톤 이하, 보다 더 바람직하게는 5000 달톤 이하, 가장 바람직하게는 3000 달톤 이하이다. 폴리알킬렌 에테르 글리콜 및 폴리에스테르 폴리올이 바람직하다. 폴리알킬렌 에테르 글리콜의 대표적인 예는 폴리에틸렌 에테르 글리콜, 폴리-1,2-프로필렌 에테르 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리-1,2-디메틸에틸렌 에테르 글리콜, 폴리-1,2-부틸렌 에테르 글리콜, 및 폴리데카메틸렌 에테르 글리콜이다. 바람직한 폴리에스테르 폴리올은 폴리부틸렌 아디페이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.

두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 소량의 저분자량 화합물을 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물과 함께 추가하여 생성되는 중합체의 인장 강도를 증가시킬 수 있다. 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 저분자량 화합물의 분자량은 62 달톤 내지 400 달톤의 범위이며, 디올, 디티올, 디아민, 알콜 아민, 알콜 티올 및 아민 티올을 포함한다. 디에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 및 디프로필렌 글리콜을 포함하는 디올이 바람직하다. 저분자량 유기 화합물의 양은 바람직하게는 생성되는 중합체의 인장강도를 유리하게 증가시키는데 충분한 양으로 부가된다. 보다 바람직하게는, 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 저분자량 유기 화합물의 양은, 활성 수소 원자를 갖는 전체 화합물의 중량을 기준으로 하여, 0.5중량% 이상, 가장 바람직하게는 1중량% 이상이며; 보다 바람직하게는 활성 수소 원자를 갖는 전체 화합물의 중량을 기준으로 하여, 10중량% 이하, 가장 바람직하게는 5중량% 이하이다.

NCO:XH 비율(여기서, X는 O 또는 S, 바람직하게는 O이다)은 바람직하게는 1.1:1 이상, 보다 바람직하게는 1.2:1 이상이며, 바람직하게는 5:1 이하이다.

폴리우레탄 예비중합체는 당해 분야에 숙지된 것과 같은 방법에 의해 배치식 또는 연속식으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 화학양론적 과량의 디이소시아네이트 및 폴리올을 개별적인 스트림 형태로 정적 또는 활성 혼합기내로, 바람직하게는 활성화 양의 주석 옥토에이트 같은 유기주석 촉매의 존재하에, 반응물의 반응을 조절하기에 적합한 온도, 전형적으로 40°C 내지 100°C에서 도입할 수 있다. 반응은 플러그 유동 반응기내에서 실질적으로 완전히 수행되어 예비중합체를 형성시킨다. 반응이 실질적으로 완결되면, 예비중합체의 온도를 HIPR 유액을 형성시키기 위해 조절할 수 있다.

HIPR 유액은 당해 분야에 숙지된 것과 같은 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다[예를 들어, 미국 특허 제5,539,021호, 컬럼 1, 9행 내지 45행 참조]. 본 발명의 방법에서, HIPR 유액이 제조되는 온도는 중요하지 않다. 그러나, 물이 디이소시아네이트 그룹과 천천히 반응하여 아민 및 CO₂를 형성하기 때문에, 특정의 경우, 주위 온도 이하에서 유액을 제조하는 것이 바람직할 수 있으며, 물과 예비중합체의 불완전 반응(premature reaction)을 억제하는 것이 유리할 수 있다. 추가로, HIPR 유액을 제조하는데 있어서 바람직한 온도는 체류 시간, 즉 HIPR 유액의 형성 및 유액과 쇄-연장제의 접촉 사이의 시간에 따라 좌우된다. 일반적으로, 체류 시간이 단축될수록, 온도 선택의 폭이 더욱 커진다.

HIPR 유액을 제조하는 바람직한 방법에서, 예비중합체를 함유하는 유동성 스트림과 물을 함유하는 유동성 스트림을 HIPR 유액을 형성시키기 위해 충분한 전단력으로 합류시킨다. 유화 및 안정화 양의 계면활성제가 또한 예비중합체를 함유하는 스트림내에, 물을 함유하는 스트림내에 또는 별도의 스트림내에 존재한다. 예비중합체를 함유하는 스트림(R₂) 및 물을 함유하는 스트림(R₁)의 상대적인 비율은 바람직하게는 HIPR 유액의 다분산도(입자 또는 소적의 용적 평균 직경 및 수 평균 직경의 비율, 즉 D_v/D_n)가 5 이하, 보다 바람직하게는 3 이하, 보다 더 바람직하게는 2 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 이하, 가장 바람직하게는 1.3 이하이거나, 용적 평균 입자 크기가 2 μ m 이하, 보다 바람직하게는 1 μ m 이하, 보다 더 바람직하게는 0.5 μ m 이하, 가장 바람직하게는 0.3 μ m 이하가 되도록 한다. 추가로, HIPR 유액이 내부 상(internal phase)에서 외부 상(external phase)으로의 상 전환 또는 단계적 분포 없이, 연속 방법으로 제조되는 것이 바람직하다.

계면활성제는 종종 수중 농축액으로서 사용된다. 이러한 경우, 계면활성제를 함유하는 스트림은 우선 예비중합체를 함유하는 스트림과 유리하게 혼합되어 예비중합체/계면활성제 혼합물을 형성한다. HIPR 유액을 이러한 단독 단계에서 제조할 수 있지만, 예비중합체 및 계면활성제를 함유하는 스트림을 물 스트림과 혼합하여 계면활성제를 희석하고 HIPR 유액을 제조하는 것이 바람직하다.

도 1에서, 1% RHODACAL™ LDS-22 계면활성제(나트륨 도데실벤젠 설포네이트, Rhone Poulenc사의 등록상표)를 사용하여 제조된 HIPR 유액 예비중합체의 다분산도 및 용적 평균 입자 크기의 프로필이 도시된다. 오일:물 공급 속도 비율(R₂:R₁)이 5:1 내지 9.2:1의 범위인 영역은 소정의 예비중합체(4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄 및 2,4'-디이소시아네이트디페닐메탄의 50:50 혼합물 30 중량%를, 중량 평균 분자량이 2000인 폴리프로필렌 옥사이드 디올 70 중량%와 반응시켜 제조됨) 및 사용된 계면활성제의 유형과 양에 대한 R₂:R₁의 바람직한 작동 범위를 나타낸다.

HIPR 유액을 DeSULF™ TLS-40 계면활성제(활성 성분은 트리에탄올아민 라우릴 설페이트이다, DeForest Enterprise, Inc.사의 등록상표) 3 중량%를 사용하여 제조하는 경우, 바람직한 R₂:R₁은 5:1 내지 8:1이다. 계면활성제가 DeSULF™ DBS-60T 계면활성제(활성 성분은 트리에탄올아민 도데실벤젠 설포네이트이다, DeForest Enterprise, Inc.사의 등록상표) 3 중량%인 경우, 바람직한 R₂:R₁은 3.5:1 내지 6:1이다.

바람직하게는, 양이온성, 음이온성 또는 비이온성일 수 있는 외부 계면활성제를 사용하여 HIPR 유액을 제조한다. 계면활성제의 적합한 부류는 폴리(옥시-1,2-에탄디일) α -설폰- ω (노닐페녹시)암모늄 염과 같은 에톡실화 페놀의 황산 염; 알칼리 금속 올레이트 및 스테아레이트 같은 알칼리 금속 지방산 염; 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리부틸렌 옥사이드 및 이의 공중합체 같은 폴리옥시알킬렌 비이온성 계면활성제; 알콜 알콕실레이트; 에톡실화 지방산 에스테르 및 알킬페놀 에톡실레이트; 알칼리 금속 라우릴 설페이트; 트리에탄올아민 라우릴 설페이트와 같은 아민 라우릴 설페이트; 4급 암모늄 계면활성제; 측쇄형 및 직쇄형 나트륨 도데실벤젠 설포네이트와 같은 알칼리 금속 알킬벤젠 설포네이트; 트리에탄올아민 도데실벤젠 설포네이트와 같은 아민 알킬 벤젠 설포네이트; 불소화 알킬 에스테르 및 알칼리 금속 퍼플루오로알킬 설포네이트와 같은 음이온성 및 비이온성 불화탄소 계면활성제; 개질된 폴리디메틸실록산과 같은 유기규소 계면활성제; 및 개질된 수지의 알칼리 금속 비누를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 예비중합체가 유화 비이온성, 양이온성 또는 음이온성 그룹을 함유함으로써 자가-유화되는 경우, 외부 계면활성제가 필요할 수도 있고 필요없을 수도 있다.

일반적으로, 계면활성제는 농도가 높을 수록 입자 직경이 더 작아지지만, 계면활성제 농도가 너무 높으면 HIPR 유액으로부터 제조된 필름과 같은 제품의 특성에 악영향을 주는 경향이 있다. 당해 분야의 통상적인 숙련자는 특정한 최종 용도를 위한 적합한 계면활성제 농도를 용이하게 결정할 수 있다.

HIPR 유액을 형성하기에 앞서 예비중합체를 예비중합체용 용매에 우선 용해시킬 수 있지만, 용매의 실질적인 부재, 보다 바람직하게는 용매의 부재중에서 HIPR 유액을 제조하는 것이 바람직하다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "용매의 실질적인 부재"는 예비중합체용 용매가 예비중합체 및 용매의 중량을 기준으로 하여, HIPR 유액에 대해 10중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 1중량% 이하, 및 가장 바람직하게는 0.1중량% 이하임을 나타낸다.

용매의 함유는 종종 최종 용도의 제품을 제조하기 위해 불필요한 비용을 더하게 된다. 추가로, 제품의 물리적 특성이 허용가능한 수준이 되기 위해 경우에 따라 수행되는 용매의 제거 공정은 또한, 시간 소모적 단계일 뿐만 아니라 비경제적이다. 따라서, 본 발명의 바람직한 방법은 우레탄 라텍스 제조 분야에서의 개선을 의미한다.

폴리우레탄/우레아/티오우레아 중합체는 예비중합체의 HIPR 유액을 쇠-연장제(이는 이소시아네이트 그룹과 반응하여 우레탄, 우레아 또는 티오우레아 그룹을 형성하는 작용성 그룹을 함유하는 화합물이다)와 접촉시킴으로써 제조된다. 쇠-연장제는 당해 분야에 숙지되어 있다.

HIPR 유액은 바람직하게는 우선 충분한 양의 물로 희석하여 분산 상 대수성 상의 비율이 3:1 이하인 예비중합체 라텍스를 형성시킨다. 물을 쇠-연장제로서 사용할 수 있지만, 기타 쇠-연장제가 분자량을 증대시키는데 바람직하다. 따라서, 실질적인 반응이 물 및 예비중합체 사이에서 일어나기 전에 예비중합체 라텍스를 바람직한 쇠-연장제와 접촉시키는 것이 바람직하다. 바람직한 쇠-연장제는 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리아민, 및 알콜 아민을 포함한다. 보다 바람직한 쇠-연장제는 모노에탄올 아민 및 디에탄올 아민과 같은 알콜 모노아민, 및 하이드라진, 에틸렌 디아민, 프로필렌-1,2-디아민, 프로필렌-1,3-디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디메틸아미노-3,3'-디메틸-디페닐메탄, 4,4'-디아미노-디페닐메탄, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 아미노에틸에탄올아민, 및 피페라진을 포함하는 디아민이다. 수용성 디아민이 가장 바람직하다. 피페라진은 가장 바람직한 쇠-연장제의 한 예이다.

최종 라텍스내에서 쇠-연장제, 특히 디아민의 잔류를 회피하는 것이 바람직하기 때문에, 쇠-연장제는 바람직하게는 한 정 시약이다. 따라서, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스를 제조하는 바람직한 방법에서, 디아민의 수용액은 화학양론적 과량의 예비중합체(즉, 화학양론적 과량의 이소시아네이트 그룹)와 접촉시킨다. 디아민을 실질적으로 완전히 반응시킨 후, 생성된 라텍스를 바람직하게는 충분한 시간 동안 정치시켜 결과적으로 잔류하는 이소시아네이트 그룹이 물과 반응하도록 한다. 바람직한 라텍스는 용적 평균 입자 크기가 1 μ m 이하, 보다 바람직하게는 0.5 μ m 이하, 가장 바람직하게는 0.4 μ m 이하이고, 다분산도가 바람직하게는 2 이하, 보다 바람직하게는 1.5 이하, 가장 바람직하게는 1.3 이하인 폴리우레탄/우레아 라텍스이다.

놀랍게도, 본 발명의 방법에 의해 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체의 HIPR 유액으로부터 제조된 최종 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스의 용적 평균 입자 크기 및 다분산도는, 소정의 계면활성제에 대해 소정의 계면활성제 농도에서 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체의 HIPR 유액으로부터 제조되지 않은 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스의 입자 크기 및 다분산도에 비해, 일반적으로 작다는 것이 밝혀졌다.

추가로, 놀랍게도, 라텍스의 중량을 기준으로 하여, 45중량% 이상, 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 55중량% 이상의 고체 함량을 갖는 폴리우레탄 라텍스가 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있다. 이러한 고체 함량이 높은 라텍스는 보다 희석된 라텍스로부터 비경제적으로 물을 제거하지 않고서도 제조할 수 있다.

본 발명의 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스는 입자 크기가 조절되고 입자 크기 분포가 좁은 라텍스 용품에 유용하므로, 특히 중요하다. 이러한 용품에는 필름, 바닥 피복제, 및 접착제, 특히 카페트-뒷감이 포함된다.

하기 실시예는 단지 예시용이며, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 모든 퍼센트는 특별한 언급이 없는 한, 중량%이다.

실시예

실시예 1

우레탄/우레아 예비중합체를 폴리(프로필렌 옥사이드)폴리올 VORANOL™ 2120 폴리올(The Dow Chemical Company사의 등록상표) 70 중량%와 ISONATE™ 50 MDI(The Dow Chemical Company사의 등록상표; 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄 및 2,4'-디이소시아네이토디페닐메탄의 50:50 혼합물) 30 중량%를 반응시켜 제조한다. 하기 방법을 10°C에서 수행한다. 예비중합체를 T의 한쪽 아암(arm)에 고정시킨 1/2인치(1.25cm) 스테인레스-스틸 튜브를 통해 31.4g/분의 유속으로 지속적으로 공급한다. 나트륨 도데실벤젠 설포네이트(RHODCAL™ DS-10, Rhone-Poulenc사의 등록상표)의 20% 수용액을 T의 다른쪽 아암에 고정시킨 1/8인치(0.31cm) 스테인레스-스틸 튜브를 통해 4.7g/분의 유속으로 연속적으로 공급한다. 상기 두 개의 스트림을 혼합하고 정적 혼합기를 통과시켜 유효되지 않은 혼합물을 형성시킨다. 이후, 혼합물을 70ml 원심분리 펌프의 입구에 부착된 T의 한쪽 아암에 고정된 1/2인치(1.25cm) 스테인레스-스틸 튜브내로 공급한다. 이와 동시에, 물을 T의 다른쪽 아암에 고정된 1/8인치(0.31cm) 테트라플루오로에틸렌 튜브를 통해 3.0g/분의 유속으로 펌핑(pumping)한다. 두 개의 스트림을 합류시켜 650rpm에서 작동하는 원심분리 펌프내에서 전단(shear)하에 함께 혼합하여 HIPR 유액을 형성시킨다.

HIPR 유액을 원심분리 펌프에 부착된 T의 한쪽 아암에 고정된 1/2인치(1.25cm) 스테인레스-스틸 튜브내로 공급하여 제2 원심분리 펌프에서 희석시킨다. 이와 동시에, 물을 T의 다른쪽 아암에 고정된 1/4인치(0.63cm) 테트라플루오로에틸렌 튜브를 통해 유속 10g/분으로 펌핑한다. 두 개의 스트림을 900rpm에서 작동하는 원심분리 펌프로 혼합한다.

쇄 연장은 희석된 유액을 원심분리 펌프의 입구에 부착된 T의 한쪽 아암에 고정된 1/2인치(1.25cm) 스테인레스-스틸 튜브내로 공급함으로써 제3 원심분리 펌프에서 수행한다. 이와 동시에, 피페라진 4.2% 수용액을 T의 다른쪽 아암에 고정된 1/4인치(0.63cm) 테트라플루오로에틸렌 튜브를 통해 22.0g/분의 일정한 유속으로 펌핑한다. 상기 두 개의 스트림을 650rpm에서 작동하는 원심분리 펌프에서 혼합한다. 생성물을 수거하고 밤새 정치하여 물이 잔류하는 이소시아네이트 그룹과 반응하게 한다. 생성된 안정한 폴리(우레탄/우레아) 라텍스는, Coulter LS 230 입자 크기 분석기로 측정된 결과, 고체 함량이 47.1 중량%이고, 용적 평균 입자 크기가 0.342 μ m이며, 및 다분산도가 1.2인 것으로 확인된다.

실시예 2

예비중합체를 VORANOL™ 5287 폴리올(63.35중량%, The Dow Chemical Company사의 등록상표), ISONATE™ 50 MDI(33.3중량%), 디에틸렌 글리콜(1.35 중량%), 및 분자량이 950인 폴리에틸렌 옥사이드 모놀을 혼합하여 제조한다. 하기 방법을 주위 온도(19°C)에서 수행한다.

예비중합체를 제1 T에 고정된 제1 아암을 통해 32.1g/분의 유속으로 연속적으로 공급한다. DeSULF™ DBS-60T 계면활성제(트리에탄올아민 도데실벤젠 설포네이트의 60% 수용액, DeForest Enterprises, Inc.사의 등록상표)를 제2 T의 제1 아암을 통해 1.61g/분의 유속으로 공급하고, 제2 T의 제2 아암을 통해 5.5g/분의 유속으로 흐르는 물 스트림과 혼합한다. 예비중합체 스트림과 물/계면활성제 스트림을 제1 T에서 합류시키고 정적인 교반기를 통해 통과시킨 후, 1200rpm에서 작동하는 회전자/고정자 장치(rotor/stator device)인, IKA-SD 41 SUPER-DISPAX™ 분산 장치(IKA-WORKS, Inc.사의 등록상표)의 입구 포트내로 공급한다.

상기 분산 장치내로의 공급율은 예비중합체 81.9%, 계면활성제 용액 4.1%, 및 물 14.0%이다. 분산 장치내에서 형성된 HIPR 유액은 Coulter LS130 입자 크기 분석기로 측정된 결과, 용적 평균 입자 크기가 0.265 μ m이고, 다분산도가 3.1이다.

쇄 연장은 LIGHTNIN™ 모델 .025 LB 인라인 교반기(GREEY/LIGHTNIN사의 등록상표)내에서 수행한다. 분산 장치로부터의 HIPR 유액을 제3 T에 부착된 제1 아암내로 공급하고 제3 T의 제2 아암을 통해 5.1g/분의 유속으로 공급되는 수

성 스트림과 합류시킨다. 혼합된 스트림의 생성물을 인라인 교반기의 입구에 부착된 제4 T의 한쪽 아암내로 공급한다. 이와 동시에, 10% 피페라진 수용액을 제4 T의 다른쪽 아암을 통해 18.0g/분(예비중합체의 이소시아네이트 그룹을 기준으로 하여, 0.75 당량)의 일정한 유속으로 펌핑한다. 두 개의 스트림을 1500rpm에서 작동하는 인라인 교반기내에서 혼합한다. 생성물을 수거하고 밤새 정치하여 물이 잔류하는 이소시아네이트 그룹과 반응하게 한다. 생성된 안정한 폴리(우레탄/우레아) 라텍스는 Coulter LS 230 입자 크기 분석기로 측정된 결과, 고체 함량이 56.0중량%이고, 용적 평균 입자 크기가 0.256 μ m이며, 다분산도가 3.5인 것으로 확인된다.

실시예 3

실시예 2로부터의 라텍스를 제조하기 위해서 사용된 동일한 일반적인 방법을 반복한다. 본 실시예에서, 계면활성제는 DeSULFTM LTS-40 계면활성제(트리에탄올아민 라우릴 설페이트의 40% 수용액, DeForest Enterprise, Inc.사의 등록 상표)이며, 유속은 예비중합체 32.0g/분; 계면활성제 2.4g/분; 및 물 3.5g/분이다. 분산기내로 공급되는 성분의 비율은 예비중합체 84.4%; 계면활성제 용액 6.3%; 및 물 9.2%이다. HIPR 유액은, Coulter LS130 입자 크기 분석기로 측정된 결과, 용적 평균 입자 크기가 0.182 μ m이고 다분산도가 1.6이다.

HIPR 유액을 희석하는데 사용하는 수성 스트림은 4.6g/분의 유속으로 흐르며, 피페라진 용액은 17.9g/분의 유속으로 펌핑된다. 최종 폴리(우레탄/우레아) 라텍스는 고체 함량이 57.0 중량%이고, 용적 평균 입자 크기가 0.188 μ m이며, 다분산도가 1.9이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

예비 중합체가 두 개 이상의 이소시아네이트 그룹으로 말단화되는 조건하에, 두 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 고분자량 유기 화합물을 충분한 양의 폴리이소시아네이트와 접촉시킴으로써 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체를 제조하고 물 및 유화 및 안정화 양의 계면활성화제의 존재하에 당해 예비중합체의 내부 상 비가 높은 유액(HIPR 유액)을 연속식 방법으로 형성시키는 단계(a) 및

내부 상 비가 높은 상기 유액을 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스를 형성하는 조건하에서 쇄-연장제와 접촉시키는 단계(b)를 포함하는, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체가 폴리우레탄 예비중합체인 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

폴리우레탄 예비중합체가 화학양론적 과량의 폴리이소시아네이트를 폴리알킬렌 글리콜 에테르 또는 폴리에스테르 폴리올과 접촉시킴으로써 제조되고, 이때

폴리이소시아네이트가 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 2,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, p-페닐렌 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)사이클로헥산, 1,4-디이소시아네이토사이클로헥산, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토디사이클로헥실메탄, 2,4'-디이소시아네이토디사이클로헥실메탄, 이소포론 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 또는 이들의 혼합물이고,

폴리알킬렌 글리콜 에테르가 폴리에틸렌 에테르 글리콜, 폴리-1,2-프로필렌 에테르 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리-1,2-디메틸에틸렌 에테르 글리콜, 폴리-1,2-부틸렌 에테르 글리콜, 폴리데카메틸렌 에테르 글리콜, 또는 이들의 혼합물이며,

폴리에스테르 폴리올이 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 아디페이트인 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 계면활성제가 에톡실화 페놀 설페이트, 알칼리 금속 알킬벤젠 설페이트, 아민 알킬벤젠 설페이트, 알칼리 금속 라우릴 설페이트, 아민 라우릴 설페이트, 폴리옥시알킬렌, 알킬페놀 에톡실레이트, 4급 암모늄 계면활성제 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 쇠-연장제가 물을 함유하는 방법.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 쇠-연장제가 모노에탄올 아민, 디에탄올 아민, 하이드라진, 아미노에틸에탄올아민, 에틸렌디아민, 프로필렌-1,2-디아민, 프로필렌-1,3-디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디메틸아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-디페닐메탄, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 피페라진 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 쇠-연장제가 피페라진 수용액이고, 내부 상 비가 높은 유액이 실질적으로 용매의 부재하에서 형성되는 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 내부 상 비가 높은 유액이, 유화 및 안정화 양의 계면활성제의 존재하에 분산기 내로 유속 R_1 의 수성 스트림(stream) 및 유속 R_2 의 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체 스트림을 연속적으로 합류시키는 단계(a) 및 합류된 스트림을 내부 상의 외부 상으로의 상 전이 또는 단계적 분포 없이, 내부 상 비가 높은 유액을 형성시키기 위해 충분한 양의 전단력으로 혼합하는 단계(b)에 의해 제조되며, 이때 $R_2:R_1$ 이 내부 상 비가 높은 유액의 다분산도가 3 이하이거나 용적 평균 입자 크기가 $2\mu\text{m}$ 이하가 되도록 하는 값을 갖는 방법.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리우레탄/우레아/티오우레아 예비중합체가 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 2,4'-디이소시아네이토디페닐메탄 또는 이들의 혼합물을 함유하는 스트림을 중량 평균 분자량이 750 달톤 이상, 3000 달톤 이하인 폴리에틸렌 글리콜 에테르를 함유하는 스트림과 연속 합류시키는 방법에 의해 제조되며, 계면활성제가 나트륨 도데실벤젠 설페이트인 방법.

청구항 10.

방향족 디이소시아네이트로부터 제조된 것으로서, 라텍스의 전체 중량을 기준으로 하여 45 중량% 이상의 고체 함량을 갖는 폴리우레탄/우레아/티오우레아 라텍스.

도면

도면1

