



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월27일
(11) 등록번호 10-1237637
(24) 등록일자 2013년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/67 (2006.01) C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7006093
(22) 출원일자(국제) 2005년08월18일
심사청구일자 2010년08월13일
(85) 번역문제출일자 2007년03월16일
(65) 공개번호 10-2007-0052314
(43) 공개일자 2007년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/029361
(87) 국제공개번호 WO 2006/023625
국제공개일자 2006년03월02일
(30) 우선권주장
10/922,092 2004년08월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003524041 A*
M.F.Rubner. Synthesis and Characterization of
Polyurethane-Diacetylene Segmented
Copolymers. Macromolecules 1986, 19(8) pp
2114-2128*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
서노하우스, 제프리, 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠센터
코체, 스티븐, 디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 폴리디아세틸렌 중합체 조성물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 디아세틸렌 분절을 포함하는 폴리우레탄-기재의 중합체 조성물을 제공한다.

(72) 발명자

한센, 리차드, 지.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠센터

봄마리토, 지., 마르코

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠센터

특허청구의 범위

청구항 1

폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분을 제공하는 단계;

디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분을 제공하는 단계;

선형 지방족 디이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트-관능성 성분을 제공하는 단계;

하기 화학식 IV, IVa 또는 V로 표시되는 반응성 에멀전화 화합물을 제공하는 단계;

유기 용매 중에서 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분, 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분, 이소시아네이트-관능성 성분, 및 반응성 에멀전화 화합물을 배합하고, 이들을 반응시켜 디아세틸렌-함유 중합체를 형성하는 단계;

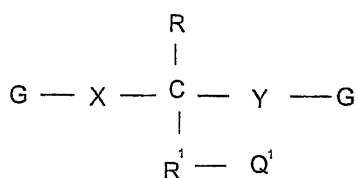
물을 포함하는 분산 매질에 디아세틸렌 함유 중합체를 분산시켜 디아세틸렌 함유 중합체를 포함하는 수 분산액을 형성하는 단계;

수계 분산 매질을 제거하는 단계; 및

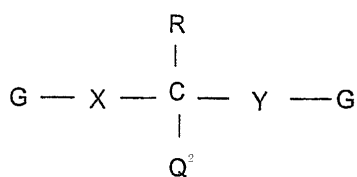
디아세틸렌 함유 중합체를 화학선으로 조사하여 색이 변하는 폴리디아세틸렌 함유 중합체를 형성하는 단계

를 포함하며, 폴리디아세틸렌 함유 중합체는 발색성이고 외부자극에 노출시 2차 발색성 반응을 나타내는 것인 폴리우레탄-기체의 폴리디아세틸렌-함유 중합체의 제조 방법.

[화학식 IV]



[화학식 IVa]



식 중, G는 OH, NHR 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Q^1 은 COO^- 및 SO_3^- 로부터 선택된 음으로 하전된 잔기, 또는 이온화에 의해 이러한 음으로 하전된 잔기를 형성하는 기이며;

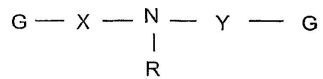
Q^2 는 COO^- 및 SO_3^- 로부터 선택된 음으로 하전된 잔기이고;

X, Y 및 R^1 은 각각 동일하거나 상이할 수 있고;

X, Y, R 및 R^1 은 독립적으로, 반응성 관능기를 갖지 않고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합으로부터 선택되며;

R은 수소일 수 있고;

[화학식 V]



식 중, G는 OH, NHR 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X 및 Y는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며;

X 및 Y는 각각 독립적으로, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합으로부터 선택되고;

R은 수소, 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼일 수 있다.

청구항 2

제1항의 방법을 사용하여 형성된 디아세틸렌-함유 중합체.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

명세서

배경기술

[0001]

폴리디아세틸렌 분절을 포함하는 중합체 조성물은 다양한 용도로 사용된다. 디아세틸렌은 전형적으로 무색이고, 열적으로 또는 화학선에 의해 부가중합된다. 중합이 진행됨에 따라, 이들 화합물에서는, 전형적으로 무색으로부터 청색 또는 보라색으로의 대조되는 색 변화가 일어난다. 또한, 폴리디아세틸렌은, 열, 물리적 응력 또는 용매 또는 반대이온의 변화와 같은 외부 자극에 노출시 평면 주쇄 형태의 뒤틀림에 의해 발생하는 추가의 색 변화를 나타낸다. 폴리디아세틸렌 어셈블리는 문헌 [Mino, et al., Langmuir, Vol. 8, p. 594, 1992];

[Chance, et al., Journal of Chemistry and Physics, Vol. 71, 206, 1979]; [Shibutag, Thin Solid Films, Vol. 179, p. 433, 1989]; [Kaneko, et al., Thin Solid Films, Vol. 210, 548, 1992] 및 미국 특허 제 5,672,465호에 기재된 바와 같이, 공액 주쇄내의 형태 변화로 인한 온도 증가 또는 pH 변화에 의해 색이 청색으로부터 적색으로 변하는 것으로 공지되어 있다. 이러한 부류의 화합물의 사용에 대해서는, 미국 특허 제 5,622,872호 및 국제 특허 출원 공개 제WO 02/00920호에서 논의된 바와 같이 생색소 지시제로서의 사용이 공지되어 있다.

[0002] 단량체 디아세틸렌의 중합 이외에도, 디아세틸렌 관능기가 중합체 주쇄의 반복 구조 중으로 도입될 수 있는 것으로 입증되었다. 이들 유형의 중합체는 UV 방사선에 노광시 고체상 가교-중합되어 폴리디아세틸렌 사슬을 형성한다. 이들 물질은 초기 중합체의 주쇄 구조내의 디아세틸렌 단위의 조직적인 중합으로 인해 거대단량체라고 지칭되어 왔다. 이관능성 단량체 중 하나가 디아세틸렌기를 함유하는 적절한 이관능성 단량체들이 함께 결합되어 형성된, 중합체 주쇄의 반복 구조 중에 반응성 디아세틸렌 관능기를 함유하는 중합체의 예로는, 미국 특허 제4,215,208호 및 동 제4,242,440호에 기재된 디아세틸렌-우레탄 공중합체; 미국 특허 제4,721,769호에 기재된, 디이소시아네이트가 엘라스토머 예비중합체와 반응되고 디아세틸렌에 의해 사슬 연장되어 형성된 분절화된 공중합체; 미국 특허 제4,767,826호에 기재된 바와 같은, 연질 분절 (폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리디엔, 폴리디메틸실록산) 및 디아세틸렌-함유 경질 분절 (폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레아)를 갖는 선형 블럭 공중합체; 및 미국 특허 제4,849,500호 및 동 제4,916,211호에 기재된 바와 같은 폴리아미드-디아세틸렌 공중합체가 포함된다.

[0003] <발명의 요약>

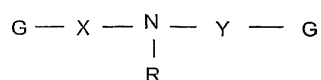
[0004] 본 발명은 이소시아네이트-반응성 성분; 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분; 이소시아네이트-관능성 성분; 반응성 에멀전화 화합물; 임의의 촉매; 및 임의의 사슬 연장 작용제의 반응 생성물을 포함하는 디아세틸렌-함유 중합체를 포함하는 중합체 조성물, 상기 중합체 조성물을 포함하는 물품 및 상기 조성물의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

[0005] 일 실시양태에서, 이소시아네이트-반응성 성분 및 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분은 폴리올과 같은 히드록실 관능성 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 물질은 중합체의 총 중량을 기준으로 약 2 중량%로 포함된다.

[0006] 일 실시양태에서, 이소시아네이트-관능성 성분은 디이소시아네이트를 포함한다.

[0007] 일 실시양태에서, 반응성 에멀전화 화합물은 하기 화학식 V로 표시된다.

화학식 V

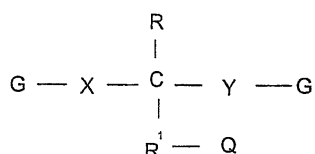


[0008]

[0009] 식 중, G는 OH, NHR 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택되고; X 및 Y는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며; X 및 Y는 각각 독립적으로, 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합으로부터 선택되고; R은 수소, 또는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼일 수 있다.

[0010] 또다른 실시양태에서, 반응성 에멀전화 화합물은 하기 화학식 IV로 표시된다.

화학식 IV



[0011]

[0012] 식 중, G는 OH, NHR 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택되고; Q는 COO⁻ 및 SO₃⁻로부터 선택된 음으로 하전된 잔기, 또는 이온화에 의해 이러한 음으로 하전된 잔기를 형성할 수 있는 기이며; X, Y 및 R¹은 동일하거나 상이

할 수 있고; X, Y, R 및 R^1 은 독립적으로, 반응성 관능기를 갖지 않고 바람직하게는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합으로부터 선택되며; R은 수소일 수 있고; R^1 은 Q가 COO^- 및 SO_3^- 인 경우 임의적이다.

[0013] 대부분의 실시양태에서, 중합체 조성물은 발색성을 갖는다. 일 실시양태에서, 경화된 중합체 조성물은 외부 자극에 노출시 2차 발색성 반응을 나타낸다.

[0014] 본원에 사용된, 영문 "a", "an" 및 "the", "하나 이상의" ("at least one" 및 "one or more")은 상호교환가능하게 사용된다. 또한 본원에서, 끝값에 의해 수치 범위를 언급한 것은 그 범위내에 포함된 모든 숫자들을 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5에는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등이 포함된다).

[0015] 상기 본 발명의 요약은 본 발명의 개시된 각각의 실시양태 또는 모든 실행을 기재하는 것으로 의도된 것은 아니다. 하기에서 예시적 실시양태를 보다 구체적으로 예시하여 기재한다.

발명의 상세한 설명

[0016] <발명의 예시적 실시양태의 상세한 설명>

[0017] 본 발명은 디아세틸렌 분절을 포함하는 중합체 조성물을 제공한다. 특히, 본 발명은 자극, 예컨대 열, 분석물 또는 특정 환경 요인에 대한 노출에 반응하여 비색 지시(colorimetric indication)가 가능한 중합체 네트워크를 제공하는, 디아세틸렌 분절을 함유하는 중합체를 제공한다.

[0018] 디아세틸렌 분절은 자가-어셈블리되어, 예를 들어 UV 또는 가시 영역의 전자기 스펙트럼내의 전자기선과 같은 임의의 화학선을 이용하여 중합될 수 있는 정렬된 어셈블리를 형성한다. 디아세틸렌 분절이 정렬된 어셈블리로 자가-어셈블리되는 능력은 중합이 위상화학적으로(topochemically) 진행되도록 한다. 디아세틸렌의 자가-어셈블리는 대부분 두가지 요인, 즉 디아세틸렌 출발 물질의 분자 구조 및 공중합체 분절의 특성에 따라 달라진다. 본 발명의 디아세틸렌 출발 물질은, 디아세틸렌 분자에 대한 "엔지니어링된(engineered)" 분자간 친화력을 제공하여 정렬된 어셈블리로 응집되도록 함으로써, 그의 자가-어셈블리 능력을 향상시키는 것 뿐만 아니라 이를 조정하는 분자 구조를 갖도록 고안된다. 디아세틸렌 물질에 대한 공중합체 분절의 일례는 디아세틸렌의 정렬된 어셈블리 형성을 위한 수소 결합 템플레이트를 제공함으로써 디아세틸렌의 자가-어셈블리에 기여하는 폴리우레탄 중합체 시스템이다.

[0019] 이론에 의해 국한되길 바라지는 않지만, 디아세틸렌-함유 중합체는 공중합체가 분자 수준에서 정렬된 형상으로 자가-어셈블리되는 경향성에 기초하여 발색을 나타내는 것으로 여겨진다. 결과적으로, 중합체 주쇄내에 함유된 디아세틸렌 잔기는 디아세틸렌 관능기를 가로질러 가교가 일어날 수 있을 정도로 정렬되어, 공액 네트워크를 형성한다. 그에 따라 관찰되는 발색은 특정 시스템에 존재하는 공액 정도에 대한 직접적 지표가 될 수 있다. 중합체 네트워크내의 가교된 디아세틸렌은 많은 용도에서 바람직한 두가지 중요한 특성, 즉 1) 향상된 일체성 및 2) 발색을 제공한다.

[0020] 디아세틸렌 성분의 중합은, 가시 스펙트럼, 즉 400 nm 내지 600 nm 사이의 파장에서, 형태 및 외부 요인에 대한 노출에 따라 채도 (C*)에 의해 측정된 강도 및 색조 각도 (h°)에 의해 측정된 색조가 달라지는 색을 갖는 중합 반응 생성물을 제공한다. L^* , C^* 및 h° 는 관찰된 색을 정량화하고 컨시스턴시(consistency)를 모니터링하는데 사용될 수 있는 척도이다. L^* 은 0 (또는 순흑) 내지 100 (또는 순백)의 스케일을 갖는 색의 밝기이다. C^* (채도)는 특정 색조 또는 관찰된 색의 강도의 척도 또는 포화도이다. 또한, 채도는 보다 공식적으로는 유채색이 동일한 값의 무채색 (회색)으로부터 떨어져 있는 거리로서 정의할 수 있다. 채도 스케일은 0에서 시작하나, 임의의 한계는 없다. C^* 값이 증가할수록, 상대적인 포화도 또한 증가한다. 색조 (h°)는 나타난 색의 색조 각도를 나타내고 0° 내지 360° 의 범위이다.

[0021] 디아세틸렌 성분을 함유하는 중합체는 가역적인 색 변화 및/또는 3가지 상태의 색 변화를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 중합 후에 생성된 청색상 중합체 네트워크는 열에 대한 노출, 용매 또는 반대이온의 변화 또는 물리적 응력에 의해 적색빛 오렌지색 상태로 색이 변할 수 있다. 이어서, 상기 적색빛 오렌지색 중합체 네트워크는 추가의 열에 대한 노출, 용매 또는 반대이온의 변화 또는 물리적 응력에 의해 황색빛 오렌지색 상태로 색이 변할 수 있다. 추가로, 본원에 개시된 중합체 네트워크는 이들 적색빛 오렌지색과 황색빛 오렌지색 상태에서 가역적 방식으로 순환될 수 있다.

[0022] 폴리디아세틸렌-함유 중합체가, 예를 들어 자외선광, 물리적 응력, 용매의 변화 및 반대이온의 변화를 비롯한

다양한 요소에 대한 노출에 의해 가시색이 변화되는 능력은, 이들 중합체가 각종 감지 장치의 제조에 대한 이상적인 후보물질이 되도록 한다. 이러한 감지 장치에는 용액 중의 또는 고체 상태의 디아세틸렌-함유 중합체를 사용할 수 있다.

- [0023] 소정의 감지 용도를 위한 디아세틸렌 중합체의 구조적 요건은 전형적으로 용도 특이적이다. 전체 사슬 길이, 용해도, 극성, 결정성 및 추가의 분자 개질을 위한 관능기의 존재와 같은 특성들은 모두, 유용한 감지 물질로서 작용하는 디아세틸렌-함유 중합체의 능력을 협동적으로 결정한다.
- [0024] 디아세틸렌 화합물은 중합이 진행됨에 따라 청색 또는 보라색과 같은 색을 발하는 폴리디아세틸렌-함유 중합체로 용이하게 효과적으로 중합될 수 있다. 폴리디아세틸렌-함유 중합체는 추가로, 열, 용매 또는 반대이온의 변화, 또는 가능하다면 물리적 응력과 같은 외부 자극에 반응하여 요망되는 색 변화를 일으킬 수 있다.
- [0025] 폴리디아세틸렌-함유 중합체의 발색 및 자극에 대한 폴리디아세틸렌-함유 중합체의 2차 색 반응은 모두, 부분적으로 분자 수준의 시스템의 고유의 자가-어셈블리 또는 정렬 정도의 함수이다. 요망되는 자가-어셈블리 수준은 폴리우레탄과 같은 공중합체 분질의 수소 결합에 의해 향상될 수 있다. 정렬을 유도하지 않는 중합체 시스템, 예컨대 자발적 어셈블리를 위한 수소 결합 부위가 결핍된 물질은 자가-어셈블리 관점에서 덜 바람직하다. 폴리우레탄 시스템은 중합 동안 발색에 기여하고 생성된 중합체에서의 발색성 반응에 기여하는 데 필수적인 자가-어셈블리 특성을 제공할 수 있다.
- [0026] 따라서, 본 발명의 대표적 중합체는 폴리우레탄을 기재로 한 중합체이다. 본원에 사용된 용어 "폴리우레탄"은 우레탄 (또한 카르바메이트로서 공지됨) 결합, 우레아 결합, 또는 이들의 조합 (즉, 폴리(우레탄-우레아)의 경우)을 함유하는 중합체를 포함한다. 따라서, 본 발명의 폴리우레탄-기재의 중합체는 하나 이상의 우레탄 결합, 및 임의로는 우레아 결합을 함유한다. 바람직하게는, 상기 중합체는 일반적으로, 주쇄가 하기에 기재된 중합 공정과 같은 중합 공정 동안 형성된 80% 이상의 우레탄 및/또는 우레아 반복 결합을 갖는 경우에 형성된다. 일반적으로, 폴리우레탄-기재의 중합체는, 바람직하게는 이소시아네이트기로 종결된 예비중합체로부터 형성된다. 예비중합체로부터 중합체를 형성하는 데 사용되는 다른 반응물은 중합 동안 중합체 주쇄내에 형성된 중합체 분질 사이의 반복 결합의 약 80% 이상, 바람직하게는 약 90% 이상, 보다 바람직하게는 약 95% 이상, 가장 바람직하게는 본질적으로 100%가 우레탄 및 우레아 결합이 되도록 선택된다.
- [0027] 본 발명의 중합체는 100% 고체, 유성 또는 수성 시스템으로부터 유래될 수 있다. 수성 시스템은 비용, 환경, 안전성 및 규제적 이유로 일반적으로 바람직하다. 따라서, 많은 실시양태에서, 본 발명의 폴리우레탄-기재의 중합체는 물을 1차 분산 매질로서 사용하는 수성 시스템으로부터 유래된다.
- [0028] 본 발명의 분산액은, 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 (예를 들어, 히드록시 관능성, 예컨대 폴리올) 성분, 하나 이상의 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분, 하나 이상의 이소시아네이트-관능성 (예를 들어, 폴리이소시아네이트) 성분 및 하나 이상의 반응성 에멀전화 화합물을 포함하는 성분들을 반응시켜 이소시아네이트-종결된 폴리우레탄 예비중합체를 형성함으로써 제조된다. 이어서, 폴리우레탄-기재의 예비중합체를 물과 같은 분산 매질 중에 분산시키고 사슬 연장시켜, 본 발명의 폴리우레탄-기재의 분산액을 형성한다.
- [0029] 본 발명의 폴리우레탄-기재의 중합체의 성분들을, 화학 분야에서 특정 탄화수소기를 지칭하는 용어로 이해되는 특정 용어를 들어 하기에 추가 설명한다. 본 명세서 전반에 걸쳐 이들의 중합체 형태를 지칭하기도 한다. 이 경우, 해당하는 탄화수소기의 명칭 앞에 접두어 "폴리"를 삽입한다.
- [0030] 달리 언급되지 않는 한, 본원에 사용된 탄화수소기는 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 산소, 질소, 황 또는 할로젠 원자) 뿐만 아니라 관능기 (예를 들어, 옥심, 에스테르, 카르보네이트, 아마이드, 에테르, 우레탄, 우레아, 카르보닐기 또는 이들의 혼합물)을 포함할 수 있다.
- [0031] 용어 "지방족기"는 포화 또는 불포화된 선형, 분지형 또는 시클릭 탄화수소기를 의미한다. 이 용어는, 예를 들어 알킬, 알킬렌 (예를 들어, 옥시알킬렌), 아르알킬렌 및 시클로알킬렌기를 포함하기 위해 사용된다.
- [0032] 용어 "알킬렌기"는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다. 특히 바람직한 알킬렌기는 옥시알킬렌기이다.
- [0033] 용어 "옥시알킬렌기"는 말단 산소 원자를 갖는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다.
- [0034] 용어 "아르알킬렌기"는 하나 이상의 방향족기를 함유하는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다.
- [0035] 용어 "시클로알킬렌기"는 하나 이상의 시클릭기를 함유하는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다.

다.

[0036] 용어 "옥시시클로알킬렌기"는 하나 이상의 시클릭기 및 말단 산소 원자를 함유하는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다.

[0037] 용어 "알케닐렌기"는 특정 수의 탄소 원자 및 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 2가 탄화수소기를 의미한다.

[0038] 용어 "방향족기"는 단핵 방향족 탄화수소기 또는 다핵 방향족 탄화수소기를 의미한다. 이 용어는 아릴렌기를 포함한다.

[0039] 용어 "아릴렌기"는 2가 방향족기를 의미한다.

[0040] 이소시아네이트-반응성 성분

[0041] 임의의 적합한 이소시아네이트-반응성 성분을 본 발명에 사용할 수 있다. 당업자에게 이해되는 바와 같이, 이소시아네이트-반응성 성분은 하나 이상의 활성 수소를 포함한다. 또한, 폴리우레탄 화학 분야의 숙련자는 폭넓게 다양한 물질들이 이 성분에 적합하다는 것을 이해한다. 예를 들어, 아민, 티올 및 폴리올이 이소시아네이트-반응성 성분이다.

[0042] 다관능성 이소시아네이트-반응성 성분은, 단관능성 이소시아네이트-반응성 성분과 달리 2개 이상의 활성 수소를 갖는다. 일반적으로 2관능성, 즉 2개의 활성 수소를 갖는 이소시아네이트-반응성 성분을 본 발명에 사용한다.

[0043] 특정 실시양태에서, 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 성분은 히드록시 관능성 물질이다. 폴리올이 본 발명에 사용되는 바람직한 히드록시 관능성 물질이다. 본 발명의 폴리올은, 통상적으로 "사슬 연장제" 또는 "사슬 연장 작용제"라고 지칭되는 상대적으로 저분자량 (즉, 약 250 미만의 중량평균 분자량)을 갖는 폴리올 뿐만 아니라 고분자량을 갖는 폴리올을 비롯한, 임의의 분자량을 갖는 것일 수 있다. 폴리올은 폴리이소시아네이트와 같은 이소시아네이트-관능성 성분과 반응하는 경우 우레탄 결합을 제공한다.

[0044] 일반적으로, 본 발명에서 유용한 바람직한 폴리올은 하기 화학식 I 및 II로 표시될 수 있다.

화학식 I

[0045] $\text{HO}-\text{W}-\text{OH}$

화학식 II

[0046] $\text{W}(\text{OH})_n$

[0047] 식 중, n 은 3 이상이고, W는 지방족기, 방향족기, 옥시알킬렌, 이들의 혼합물, 이들의 중합체 또는 이들의 공중합체를 나타낸다.

[0048] 화학식 II에서, W는 n 가이다. 바람직하게는 W는 폴리알킬렌기, 폴리옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물이다.

[0049] 본 발명에서 유용한 폴리올의 예로는, 폴리에스테르 폴리올 (예를 들어, 락톤 폴리올) 및 그의 알킬렌 옥시드 (예를 들어, 에틸렌 옥시드; 1,2-에폭시프로판; 1,2-에폭시부탄; 2,3-에폭시부탄; 이소부틸렌 옥시드; 및 에피클로로히드린) 부가생성물, 폴리에테르 폴리올 (예를 들어, 폴리옥시알킬렌 폴리올, 예컨대 폴리프로필렌 옥시드 폴리올, 폴리에틸렌 옥시드 폴리올, 폴리프로필렌 옥시드 폴리에틸렌 옥시드 공중합체 폴리올, 및 폴리옥시테트라메틸렌 폴리올; 폴리옥시시클로알킬렌 폴리올; 폴리티오에테르; 및 그의 알킬렌 옥시드 부가생성물), 폴리알킬렌 폴리올, 이들의 혼합물, 및 이들로부터의 공중합체가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.

[0050] 폴리올의 공중합체를 사용하는 경우, 화학적으로 유사한 반복 단위가 공중합체에 걸쳐 공중합체내에 랜덤하게 분포되거나 블록 형태로 존재할 수 있다. 유사하게, 화학적으로 유사한 반복 단위가 공중합체내에 임의의 적합한 순서로 배열될 수 있다. 예를 들어, 옥시알킬렌 반복 단위가 공중합체내의 내부 단위 또는 말단 단위일 수 있다. 옥시알킬렌 반복 단위가 공중합체내에 랜덤하게 분포되거나 블록 형태로 존재할 수 있다.

[0051] 고분자량 폴리올 (즉, 약 2,000 이상의 중량평균 분자량을 갖는 폴리올)을 사용하는 경우, 폴리올 성분이 미국 특허 제6,642,304호 (Hansen et al.) 및 동 제6,518,359호 (Clemens et al.)에 기재된 바와 같이 "고도로 순수한" 것 (즉, 폴리올이 그의 이론적 관능가 - 예를 들어, 디올에 대해 2.0, 트리올에 대해 3.0 등에 접근하는 것)이 바람직하다. 이들 고도로 순수한 폴리올은 바람직하게는 모노올 중량%에 대한 폴리올 분자량의 비율이

약 800 이상, 바람직하게는 약 1,000 이상, 보다 바람직하게는 약 1,500 이상이다. 예를 들어, 모노올 8 중량%에서 폴리올 분자량이 12,000인 경우, 상기 비율은 1,500 (즉, $12,000/8 = 1,500$)이다. 바람직하게는, 고도로 순수한 폴리올은 약 8 중량% 이하의 모노올을 함유한다.

[0052] 일반적으로, 폴리올의 분자량이 증가함에 따라, 보다 높은 비율의 모노올이 폴리올 중에 존재할 수 있다. 예를 들어, 분자량이 약 3,000 이하인 폴리올은 바람직하게는 약 1 중량% 미만의 모노올을 함유한다. 분자량이 약 3,000 초과 내지 약 4,000인 폴리올은 바람직하게는 약 3 중량% 미만의 모노올을 함유한다. 분자량이 약 4,000 초과 내지 약 8,000인 폴리올은 바람직하게는 약 6 중량% 미만의 모노올을 함유한다. 분자량이 약 8,000 초과 내지 약 12,000인 폴리올은 바람직하게는 약 8 중량% 미만의 모노올을 함유한다. 고도로 순수한 폴리올의 예로는, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 바이엘 코퍼레이션(Bayer Corp.)으로부터 상표명 아클레임(ACCLAIM)으로 입수 가능한 것들이 포함된다.

[0053] 고도로 순수한 폴리올을 사용함으로써 유도되는 다른 이점으로는, 바람직하지 않은 수준의 가교없이 비교적 고 분자량 중합체를 형성할 수 있는 능력이 포함된다. 과도한 가교는 디아세틸렌이 중합체 형성 동안 자가-어셈블리되는 능력에 영향을 줄 수 있다.

[0054] 보다 고관능성 폴리올, 즉 트리올을 사용하는 경우, 가교량은 본 출원인의 동시계류 중인 미국 특허 출원 제 10/742,420호 (발명의 명칭: "Polyurethane-based Pressure Sensitive Adhesives and Methods of Manufacture")에 기재된 바와 같이 캡핑제를 사용함으로써 조절할 수 있다. 고관능성 폴리올은 이소시아네이트-반응성 성분으로 사용되는 것 이외에도, 이소시아네이트-반응성 성분에 사용하기 위한 디올 공급원으로서 사용할 수도 있다. 전환 후에, 고관능성 폴리올의 반응 생성물은 미국 특허 제6,642,304호 (Hansen et al.) 및 동 제6,518,359호 (Clemens et al.)에 기재된 바와 같이 디올로 간주된다. 트리올을 사용하여 디올을 제조하는 경우에는, 본 발명의 폴리우레탄-기재의 분산액 제조시, 하기하는 바와 같은 반응성 에멀전화 화합물 이외에도 에스테르-산 반응 생성물이 에멀전화 효과에 기여한다.

[0055] 보다 넓은 조성물 범위에서, 폴리올과 같은 이소시아네이트-반응성 물질 2종 이상을 이소시아네이트-반응성 성분에 사용할 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,642,304호 (Hansen et al.)에 일반적으로 기재된 바와 같이 분자량이 상이한 디올의 혼합물을 이소시아네이트-반응성 성분으로서 사용할 수 있다.

[0056] 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분

[0057] 하나 이상의 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분이 또한 제공된다. 대부분의 실시양태에서, 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분은 히드록시-관능성 물질이다. 디아세틸렌 폴리올이 본 발명에 사용되는 바람직한 히드록시 관능성 물질이다. 본 발명의 폴리올은 비교적 저분자량 폴리올을 비롯한 임의의 분자량을 갖는 것일 수 있다. 디아세틸렌 디올은, 예를 들어 문헌 [Siemens, P.; Livingston R. C; Diederich, F.; Angewandte Chemie International Edition, 2000, 39 (15), 2632-2657]에 기재된 바와 같이, 알킨-올의 글래서-커플링(Glaser-coupling)을 수행하여 합성함으로써 요망되는 디아세틸렌 디올을 형성할 수 있다.

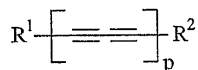
[0058] 발색을 위한 최소의 디아세틸렌 농도는 첨가된 디아세틸렌 디올에 따라 부분적으로 달라진다. 디아세틸렌 디올에 의해 기여된 중합체 중의 발색은, 부분적으로 아세틸렌과 활성 수소 사이의 선형 탄화수소 사슬 길이의 함수이다. 대부분의 실시양태에서, 디아세틸렌-함유 우레탄 중합체 시스템에서의 최적 발색은 아세틸렌과 활성 수소 사이에 2개 이상의 탄소 원자 사슬을 갖는 디아세틸렌 디올을 사용함으로써 달성된다. 대부분의 실시양태에서, 디아세틸렌 디올은 4, 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 탄소 원자 사슬을 함유한다. 일부 실시양태에서, 디아세틸렌 디올은 9개 미만의 탄소 원자를 갖는 탄소 원자 사슬을 함유한다. 디아세틸렌 디올의 선택은 2차 발색성 반응의 강도에도 영향을 준다.

[0059] 특정 실시양태에서, 디아세틸렌 디올은 첨가된 전체 히드록실 물수의 10 몰% 이상이다. 다른 실시양태에서, 디아세틸렌 디올은 첨가된 전체 히드록실 물수의 약 30 몰%, 또는 첨가된 히드록실 물수의 약 2 중량%로 포함된다.

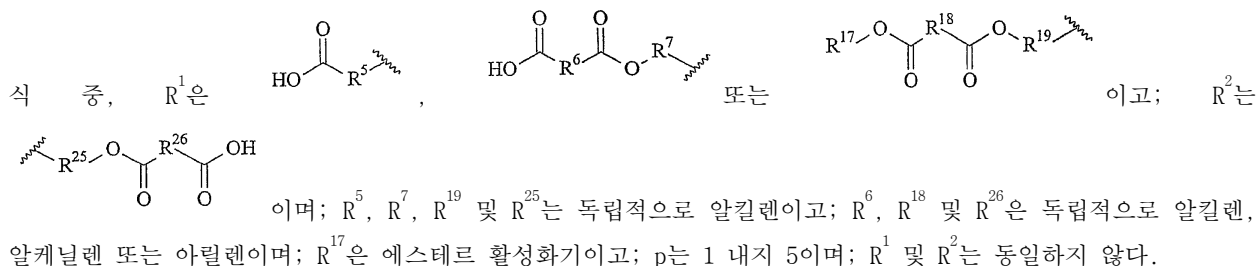
[0060] 본 발명에서 유용한 디아세틸렌 반응성 폴리올의 예로는, 5,7-도데카디인-1,12-디올; 6,8-테트라데카디인-1,14-디올; 7,9-헥사데카디인-1,16-디올; 8,10-옥타데카디인-1,18-디올; 9,11-에이코사디인-1,20-디올; 및 3,5-옥타디인-1,8-디올이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.

[0061] 특정 실시양태에서, 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분은 카르복실 또는 에스테르-활성화기와 같은 다른 이소시아네이트-반응성 관능기를 함유한다. 이들 기를 갖는 적합한 디아세틸렌 화합물은, 본 출원인의 동시계류 중인 미국 특허 출원 제10/325,276호; 및 미국 특허 출원 공개 제2004/0126897호 및 동 제2004/0132217

호에 개시된 것들을 포함한다. 디아세틸렌 화합물은 하기 화학식의 화합물을 포함한다.



[0062]



[0063]

R^5 의 예로는, C_1 - C_{14} 알킬렌 및 C_1 - C_3 알킬렌이 포함된다. R^5 의 추가의 예로는, 에틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 및 트리메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)이 포함된다.

[0064]

R^6 이 알킬렌인 경우 R^6 의 예로는, C_1 - C_{14} 알킬렌 및 C_1 - C_3 알킬렌이 포함된다. R^6 이 알킬렌인 경우 R^6 의 추가의 예로는, 에틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 및 트리메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)이 포함된다. R^6 이 알케닐렌인 경우 R^6 의 예로는, C_2 - C_8 알케닐렌 및 C_2 - C_4 알케닐렌이 포함된다. R^6 이 알케닐렌인 경우 R^6 의 추가의 예로는, 에테닐렌 ($-\text{C}=\text{C}-$)이 포함된다. R^6 이 아릴렌인 경우 R^6 의 예로는, C_6 - C_{13} 아릴렌 및 페닐렌이 포함된다. R^6 이 아릴렌인 경우 R^6 의 추가의 예는 벤젠-1,2-디일이다.

[0065]

R^7 의 예로는, C_1 - C_{14} 알킬렌 및 C_2 - C_9 알킬렌이 포함된다. R^7 의 추가의 예로는, 에틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 트리메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 테트라메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 펜타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 헥사메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 헵타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 옥타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 및 노나메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)이 포함된다.

[0066]

R^{17} 의 예로는, 이웃한 에스테르기를 아실 전달에 대해 활성화시키는 기가 포함된다. 이러한 에스테르 활성화기로는, 예를 들어 펜타플루오로페놀, 펜타클로로페놀, 2,4,6-트리클로로페놀, 3-니트로페놀, N-히드록시숙신이미드, N-히드록시프탈이미드 및 문헌 [M. Bodanszky, "Principles of Peptide Synthesis," (Springer-Verlag, 1984)]에 개시된 것들이 포함된다. R^{17} 의 추가의 예로는, 2,5-디옥소-1-피롤리디닐이 포함된다.

[0067]

R^{18} 이 알킬렌인 경우 R^{18} 의 예로는, C_1 - C_{14} 알킬렌 및 C_1 - C_3 알킬렌이 포함된다. R^{18} 이 알킬렌인 경우 R^{18} 의 추가의 예로는, 에틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 및 트리메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)이 포함된다. R^{18} 이 알케닐렌인 경우 R^{18} 의 예로는, C_2 - C_8 알케닐렌 및 C_2 - C_4 알케닐렌이 포함된다. R^{18} 이 알케닐렌인 경우 R^{18} 의 추가의 예로는, 에테닐렌 ($-\text{C}=\text{C}-$)이 포함된다. R^{18} 이 아릴렌인 경우 R^{18} 의 예로는, C_6 - C_{13} 아릴렌 및 페닐렌이 포함된다. R^{18} 이 아릴렌인 경우 R^{18} 의 추가의 예는 벤젠-1,2-디일이다.

[0068]

R^{19} 의 예로는, C_1 - C_{14} 알킬렌 및 C_2 - C_9 알킬렌이 포함된다. R^{19} 의 추가의 예로는, 에틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 트리메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 테트라메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 펜타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 헥사메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 헵타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 옥타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 및 노나메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)이 포함된다.

[0069]

R^{25} 의 예로는, C_1 - C_{14} 알킬렌 및 C_2 - C_9 알킬렌이 포함된다. R^{25} 의 추가의 예로는, 에틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 트리메틸렌

[0070]

($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 테트라메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 펜타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 헥사메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 헵타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 옥타메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 및 노나메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)이 포함된다.

[0071] R^{26} 이 알킬렌인 경우 R^{26} 의 예로는, C_1 - C_{14} 알킬렌 및 C_1 - C_3 알킬렌이 포함된다. R^{26} 이 알킬렌인 경우 R^{26} 의 추가의 예로는, 에틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 및 트리메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)이 포함된다. R^{26} 이 알케닐렌인 경우 R^{26} 의 예로는, C_2 - C_8 알케닐렌 및 C_2 - C_4 알케닐렌이 포함된다. R^{26} 이 알케닐렌인 경우 R^{26} 의 추가의 예로는, 에테닐렌 ($-\text{C}=\text{C}-$)이 포함된다. R^{26} 이 아릴렌인 경우 R^{26} 의 예로는, C_6 - C_{13} 아릴렌 및 페닐렌이 포함된다. R^{26} 이 아릴렌인 경우 R^{26} 의 추가의 예는 벤젠-1,2-디일이다.

[0072] 보다 넓은 조성물 범위에서, 상기한 것들과 같은 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 물질 2종 이상을 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분에서 사용할 수 있다. 예를 들어, 디아세틸렌 디올의 혼합물을 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분으로서 사용할 수 있다.

[0073] 이소시아네이트-관능성 성분

[0074] 이소시아네이트-반응성 성분 및 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분을 폴리우레탄-기재의 디아세틸렌-함유 예비중합체의 형성 동안 이소시아네이트-관능성 성분과 반응시킨다. 이소시아네이트-관능성 성분은 하나의 이소시아네이트-관능성 물질 또는 이소시아네이트-관능성 물질의 혼합물을 함유할 수 있다. 그의 유도체를 포함한 폴리이소시아네이트 (예를 들어, 우레아, 비우렛, 알로파네이트, 폴리이소시아네이트의 이량체 및 삼량체, 및 이들의 혼합물) (이하, 총체적으로 "폴리이소시아네이트"라고 지칭함)가 이소시아네이트-관능성 성분에서 바람직한 이소시아네이트-관능성 물질이다. 폴리이소시아네이트는 2개 이상의 이소시아네이트-관능기를 갖고, 바람직한 히드록시 관능성 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분 및 이소시아네이트-반응성 성분과 반응시 우레탄 결합을 제공한다.

[0075] 일반적으로, 디이소시아네이트가 바람직한 폴리이소시아네이트이다. 본 발명에서 유용한 특히 바람직한 디이소시아네이트는 일반적으로 하기 화학식 III으로 표시될 수 있다.

화학식 III

[0076] $\text{OCN}-\text{Z}-\text{NCO}$

[0077] 식 중, Z는, 예를 들어 중합체 또는 올리고머일 수 있는 임의의 적합한 2가 라디칼을 나타낸다.

[0078] 예를 들어, Z는 아릴렌 (예를 들어, 페닐렌), 아르알킬렌, 알킬렌, 시클로알킬렌, 폴리실록산 (예를 들어, 폴리디메틸 실록산) 또는 폴리옥시알킬렌 (예를 들어, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 및 폴리옥시테트라메틸렌) 분절 및 이들의 혼합물을 기재로 할 수 있다. 바람직하게는 Z는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 약 6 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는다.

[0079] 예를 들어, Z는 2,6-톨릴렌; 2,4-톨릴렌; 4,4'-메틸렌디페닐렌; 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌; 테트라메틸-m-크실릴렌; 4,4'-메틸렌디시클로헥실렌; 3,5,5-트리메틸-3-메틸렌시클로헥실렌; 1,6-헥사메틸렌; 1,4-시클로헥실렌; 2,2,4-트리메틸헥실렌; 또는 중합체 또는 올리고머 알킬렌, 아르알킬렌 또는 옥시알킬렌 라디칼 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. Z가 중합체 또는 올리고머 물질인 경우, Z는 예를 들어 우레탄 결합을 포함할 수 있다.

[0080] 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분의 선택 이외에도, 이소시아네이트-관능성 물질에 사용되는 폴리이소시아네이트의 유형이 디아세틸렌-함유 우레탄 중합체의 발색과 같은 특성에 영향을 줄 수 있다. 디이소시아네이트의 구조 및 생성된 중합체 사슬에서의 그의 위치 (예를 들어, 중합체 사슬내의 우레탄 결합 사이의 거리 및 우레탄 결합 사이의 원자 구성성분) 모두가 중합체의 가요성에 영향을 줄 수 있다. 덜 가요성인 결합은 일반적으로 디아세틸렌 분절의 자가-어셈블리를 방해하는 작용을 하여, 발색에 영향을 줄 수 있다.

[0081] 디이소시아네이트의 구조 또한 디아세틸렌-함유 우레탄 중합체의 발색과 같은 특성에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 일부 중합체 시스템에서, 선형 1급 디이소시아네이트 또는 중합체 주쇄의 선형성은 분자 수준에서의 어셈블리를 도울 수 있다. 그러나, 이소시아네이트-반응성 물질과 반응할 수 있는 임의의 디이소시아네이트를 본

발명에 사용할 수 있다. 이러한 디이소시아네이트의 예로는, 방향족 디이소시아네이트 (예를 들어, 2,6-톨리엔 디이소시아네이트; 2,5-톨리엔 디이소시아네이트; 2,4-톨리엔 디이소시아네이트; m-페닐렌 디이소시아네이트; 5-클로로-2,4-톨리엔 디이소시아네이트; 및 1-클로로메틸-2,4-디이소시아네이트 벤젠), 방향족-지방족 디이소시아네이트 (예를 들어, m-크실릴렌 디이소시아네이트 및 테트라메틸-m-크실릴렌 디이소시아네이트), 지방족 디이소시아네이트 (예를 들어, 1,4-디이소시아네이트로부터; 1,6-디이소시아네이트로부터; 1,12-디이소시아네이트도데칸; 및 2-메틸-1,5-디이소시아네이트펜탄), 및 시클로지방족 디이소시아네이트 (예를 들어, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트; 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트 (이소포론 디이소시아네이트); 2,2,4-트리메틸헥실 디이소시아네이트; 및 시클로헥실렌-1,4-디이소시아네이트), 및 2개의 이소시아네이트-관능기로 종결된 다른 화합물 (예를 들어, 톨리엔-2,4-디이소시아네이트-종결된 폴리프로필렌 옥시드 폴리올의 디우레탄)이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특히 바람직한 디이소시아네이트로는, 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트); 4,4'-메틸렌 비스(시클로헥실이소시아네이트); 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트가 포함된다.

[0082] 예를 들어, 폴리이소시아네이트 성분으로 디이소시아네이트와 함께 다른 폴리이소시아네이트를 사용할 수도 있다. 예를 들어, 트리아이소시아네이트를 사용할 수 있다. 트리아이소시아네이트로는, 다관능성 이소시아네이트, 예컨대 비우렛, 이소시아누레이트, 부가생성물 등으로부터 제조된 것들이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 일부 상업적으로 입수가 가능한 폴리이소시아네이트로는, 미국 펜실바니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터의 데스모두르(DESMODUR) 및 몬두르(MONDUR) 시리즈, 및 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 캄파니(the Dow Chemical Company)의 사업부인 다우 플라스틱스(Dow Plastics)로부터의 파피(PAPI) 시리즈 일부가 포함된다. 바람직한 트리아이소시아네이트로는, 바이엘 코포레이션으로부터 상표명 데스모두르 N-3300 및 몬두르 489로 입수가 가능한 것들이 포함된다.

[0083] 반응성 에멀전화 화합물

[0084] 본 발명의 폴리우레탄-기체의 분산액 제조시, 일반적으로는 다른 성분들을 하나 이상의 반응성 에멀전화 화합물과 반응시킨다. 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의 음이온성-관능기, 양이온성-관능기, 음이온성-관능기 또는 양이온성-관능기를 형성할 수 있는 기, 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 본원에 사용된 용어 "반응성 에멀전화 화합물"은 하나 이상의 이온화가능한 기를 함유하기 때문에 내부 에멀전화제로서 작용하는 화합물을 나타낸다.

[0085] 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의 이소시아네이트-반응성, 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성, 및 이소시아네이트-관능성 성분과 반응하여 폴리우레탄 예비중합체 중으로 도입될 수 있다. 따라서, 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의, 바람직하게는 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 또는 활성 수소-반응성 (예를 들어, 히드록시-반응성) 기를 함유한다. 이소시아네이트-반응성 및 히드록시-반응성 기로는, 예를 들어 이소시아네이트, 히드록실, 메르캅토 및 아민기가 포함된다.

[0086] 폴리우레탄 예비중합체 중의 반응성 에멀전화 화합물의 도입은 폴리우레탄 예비중합체 및 생성된 중합체가 수분산성이 되도록 한다. 또한, 이러한 분산액은 일반적으로 안정성을 위한 계면활성제와 같은 외부 에멀전화제를 필요로 하지 않는다.

[0087] 바람직하게는, 저장-안정성 분산액을 제조하기 위해 외부 에멀전화제가 필요하지 않도록 충분한 양의 반응성 에멀전화 화합물을 반응시킨다. 충분한 양의 반응성 에멀전화 화합물을 사용하는 경우, 폴리우레탄 예비중합체는 이전에 많은 종래의 분산액에 가능하였던 전단력에 비해 적은 전단력을 이용하여 미립자로 분산시킬 수 있다. 충분한 양은 일반적으로, 생성된 폴리우레탄-기체의 중합체가 반응성 에멀전화 화합물로부터 유래된 분절을 약 0.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.75 중량% 이상으로 포함하는 양이다. 상기 양 미만이면, 생성된 폴리우레탄은 분산되기 어려울 수 있고, 그로부터 생성된 분산액이 불안정할 수 있다 (즉, 실온 초과 온도 또는 약 20℃ 초과 온도에서 탈에멀전화 및/또는 응고될 수 있다). 그러나, 폴리에틸렌 옥시드를 함유하는 폴리올을 사용하는 경우에는, 안정한 분산액을 형성하기 위한 반응성 에멀전화 화합물의 사용량이 보다 적을 수 있다.

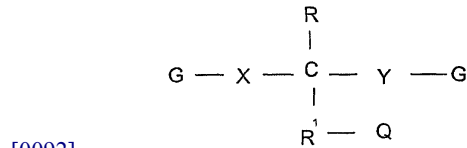
[0088] 반면, 반응에 보다 반응성인 에멀전화 화합물을 사용하면 수분에 대해 민감성을 갖는 조성물 또는 불안정한 분산액이 생성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 폴리우레탄-기체의 중합체는 반응성 에멀전화 화합물로부터 유래된 분절을 바람직하게는 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 3 중량% 이하로 포함한다.

[0089] 특정 실시양태에서, 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의 음이온성-관능기, 또는 이소시아네이트-반응성 (예를 들어, 폴리올) 및 이소시아네이트-관능성 (예를 들어, 폴리이소시아네이트) 성분과 반응시 음이온성-관능기

를 형성할 수 있는 기 (즉, 음이온-형성기)를 함유한다. 반응성 에멀전화 화합물의 음이온-관능성기 또는 음이온-형성기는 반응성 에멀전화 화합물의 이온화에 기여하는 임의의 적합한 기일 수 있다. 예를 들어, 적합한 기로는, 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트 및 유사 기가 포함된다.

[0090] 음이온성-관능기를 갖는 반응성 에멀전화 화합물의 바람직한 구조는 일반적으로 하기 화학식 IV로 표시된다.

[0091] <화학식 IV>



[0092]

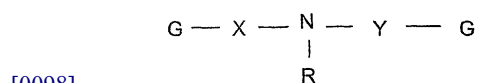
[0093] 식 중, G는 OH, NHR 또는 SH이고, Q는 COO⁻ 및 SO₃⁻로부터 선택된 음으로 하전된 잔기, 또는 이온화에 의해 이러한 음으로 하전된 잔기를 형성할 수 있는 기이며, X, Y 및 R¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, X, Y, R 및 R¹은 독립적으로, 바람직하게는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 (예를 들어, 반응성 관능기를 갖지 않는 알킬렌기) 및 이들의 조합으로부터 선택되되, 단 (i) R은 수소일 수 있고; (ii) R¹은 Q가 COO⁻ 및 SO₃⁻인 경우 필요하지 않다.

[0094] 일례로, 본 발명의 특정 실시양태에서 유용한 반응성 에멀전화 화합물은 디메틸올프로피온산 (DMPA)이다. 또한, 다른 유용한 반응성 에멀전화 화합물은 2,2-디메틸올부티르산, 디히드록시말레산 및 술포폴리에스테르 디올이다.

[0095] 특정 실시양태에서, 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의 양이온성-관능기, 또는 이소시아네이트-반응성 (예를 들어, 폴리올) 및 이소시아네이트-관능성 (예를 들어, 폴리이소시아네이트) 성분과 반응시 양이온성-관능기를 형성할 수 있는 기 (즉, 양이온-형성기)를 함유한다. 반응성 에멀전화 화합물의 양이온성-관능기 또는 양이온-형성기는 반응성 에멀전화 화합물의 이온화에 기여하는 임의의 적합한 기일 수 있다. 대부분의 실시양태에서, 반응성 에멀전화 화합물은 아민이다.

[0096] 양이온성-관능기를 갖는 반응성 에멀전화 화합물의 바람직한 구조는 일반적으로 하기 화학식 V로 표시된다.

[0097] <화학식 V>



[0098]

[0099] 식 중, G는 OH, NHR 또는 SH이고, X 및 Y는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, X, Y 및 R은 독립적으로, 바람직하게는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 (예를 들어, 반응성 관능기를 갖지 않는 알킬렌기) 및 이들의 조합으로부터 선택되되, 단 R은 수소일 수 있다.

[0100] 요망되는 용도에 따라, 음이온 또는 양이온 반응성-에멀전화 화합물이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 생물 용도에 사용되는 경우에는, 반응성 에멀전화 작용제가 양이온성-관능기를 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 상황에서, 중합체의 양이온 특성이 항균제와 같은 다른 첨가제와의 상호작용에 대한 가능성을 최소화시킬 수 있다. 이것은, 예를 들어 의료 용도에서 특히 중요한 것일 수 있다.

[0101] 반응성 에멀전화 화합물에 유용한 다른 화합물은 미국 특허 제5,554,686호에 수용성화(water-solubilizing) 화합물로서 기재된 것들을 포함한다. 당업자는 폭넓게 다양한 반응성 에멀전화 화합물이 본 발명에서 유용하다는 것을 인식한다.

[0102] 임의의 사슬 연장 작용제

[0103] 당업자에게 인식되는 바와 같이, 예비중합체는 적합한 사슬 연장제를 사용하여 사슬 연장시킬 수 있으며, 적합한 사슬 연장제는 중합체를 100% 고체, 유성 또는 수성 시스템을 사용하여 형성하는지에 따라 선택될 수 있다.

[0104] 사슬 연장 작용제가 폴리아민을 포함하는 경우, 2개 이상의 아민 관능기를 갖는 임의의 적합한 화합물을 폴리아민에 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은 디아민, 트리아민 등일 수 있다. 폴리아민의 혼합물을 사슬

연장 작용제에 사용할 수도 있다. 본 발명에서 유용한 폴리아민의 예로는, 폴리옥시알킬렌 폴리아민, 알킬렌 폴리아민 및 폴리실록산 폴리아민이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 폴리아민은 디아민이다.

[0105] 폴리옥시알킬렌 폴리아민은, 예를 들어 폴리옥시에틸렌 폴리아민, 폴리옥시프로필렌 폴리아민, 폴리옥시테트라 메틸렌 폴리아민 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 폴리옥시에틸렌 폴리아민은 의료 용도, 예를 들어 높은 증기 전달 매체 및/또는 수분 흡수성이 바람직할 수 있는 경우에 특히 유용할 수 있다.

[0106] 많은 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 상업적으로 입수가 가능하다. 예를 들어, 폴리옥시알킬렌 디아민은 D-230, D-400, D-2000, D-4000, DU-700, ED-2001 및 EDR-148 등의 상표명으로 입수가 가능 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헨츠만 코퍼레이션(Huntsman Corporation)으로부터 집합적 상표명 제파민(JEFFAMINE)으로 입수가 가능)하다. 대표 적 폴리아민인 폴리옥시알킬렌 트리아민은 T-3000 및 T-5000 등의 상표명으로 입수가 가능 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헨츠 만 코퍼레이션으로부터 입수가 가능)하다.

[0107] 알킬렌 폴리아민으로는, 예를 들어 에틸렌 디아민; 디에틸렌 트리아민; 트리에틸렌 테트라민; 프로필렌 디아민; 부틸렌 디아민; 헥사메틸렌 디아민; 시클로헥실렌 디아민; 피페라진; 2-메틸 피페라진; 페닐렌 디아민; 톨릴렌 디아민; 크실릴렌 디아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 3,3'-디니트로벤지딘; 4,4'-메틸렌비스(2-클로로아닐린); 3,3'-디클로로-4,4'-비페닐 디아민; 2,6-디아미노피리딘; 4,4'-디아미노디페닐메탄; 멘탄 디아민; m-크실렌 디 아민; 이소포론 디아민; 및 디피페리딜 프로판이 포함된다. 많은 알킬렌 폴리아민이 또한 상업적으로 입수가 가능 하다. 예를 들어, 알킬렌 디아민은 디텍(DYTEK) A 및 디텍 EP 등의 상표명으로 입수가 가능 (미국 델라웨어주 월 밍톤 소재의 듀폰 케미칼 캄파니(DuPont Chemical Company)로부터 입수가 가능)하다.

[0108] 폴리우레탄-기재의 중합체 제조

[0109] 일반적으로, 이소시아네이트-반응성 성분, 디아세틸렌-함유 이소시아네이트-반응성 성분 및 이소시아네이트-관 능성 성분은 반응성 에멀전화 화합물과 함께 반응되어 이소시아네이트-중결된 디아세틸렌-함유 폴리우레탄 예비 중합체 (즉, 약 50,000 미만의 중량평균 분자량을 갖는 중합체)를 형성한다. 일단 중합체가 형성되면, 중합체 는 일반적으로 평균 2.5개 미만의 이소시아네이트-관능기를 함유한다. 많은 실시양태에서, 예비중합체 상의 이 소시아네이트-관능기는 평균 1.8 내지 3개 범위이다. 일반적으로, 반응물의 이소시아네이트-반응성 기에 대한 이소시아네이트-관능기의 비율은 바람직하게는 약 1.1 내지 약 2.5, 가장 전형적으로는 약 1.5이다. 이소시아 네이트-반응성 기에 대한 이소시아네이트-관능기의 비율이 상기 바람직한 범위보다 작으면, 예비중합체 점도가 너무 높아 본 발명의 일면에 따른 분산액 형성에 유용하지 않을 수 있다.

[0110] 많은 용도에서, 촉매를 사용하여 반응 속도를 증가시킴으로써 반응을 촉진시키고, 소정의 반응 시간 동안 분자 량 증가를 도울 수 있다. 적합한 촉매로는, 미국 특허 제5,554,686호에 기재된 것들이 포함된다. 바람직한 촉 매는 디부틸틴디라우레이트 (DBTDL)이다. 고분자량 수준이 바람직한 용도에서는, 촉매가 생성된 중합체 시스템 의 분자량을 보조한다.

[0111] 이어서, 수성 또는 유성 시스템에서 중합체 제조시, 사슬 연장 작용제 (예를 들어, 물 (주변 수분 포함), 폴리 아민, 비교적 저분자량의 폴리올 (즉, 약 250 미만의 중량평균 분자량을 갖는 폴리올) 및 이들의 조합)를 사용 하여 이소시아네이트-중결된 예비중합체를 임의로 사슬 연장시켜 그의 분자량을 증가시킨다. 이소시아네이트- 중결된 예비중합체를 사슬 연장시키는 것에 앞서, 일반적으로 먼저 예비중합체를 분산 또는 용매화 매질 (예를 들어, 물 또는 유기 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 (MEK) 또는 이들의 조합) 중으로 도 입한다. 예비중합체 시스템 중의 유기 용매의 첨가는 또한 예비중합체의 점도 감소를 도울 수도 있고, 이는 분 산액의 형성을 용이하게 한다. 많은 실시양태에서, 반응은 용액 중 약 20% 고체에서 수행한다.

[0112] 수성 시스템에서는, 전형적으로 반응성 에멀전화 작용제와 반응할 수 있는 중화제를 폴리우레탄 예비중합체에 첨가하여 폴리우레탄 예비중합체를 분산 매질 중에 보다 용이하게 분산시킬 수도 있다. 이러한 중화제는 미국 특허 제5,554,686호에 염 형성 화합물로서 기재되어 있다. 반응성 에멀전화 작용제의 특성, 즉 양이온-관능성 인지 음이온-관능성인지에 따라 사용되는 중화제가 결정된다. 예를 들어 3급 아민 또는 알칼리 금속염과 같은 염기를 중화제로서 사용하여 중합체 사슬 중의 임의의 음이온-형성기를 중화시키고 폴리우레탄 예비중합체를 분 산 매질 중에 보다 용이하게 분산시킬 수 있다. 폴리우레탄 예비중합체를 분산 매질 중으로 도입하기 전에 중 화제를 폴리우레탄 예비중합체에 첨가할 수 있거나, 또는 별법으로 폴리우레탄 예비중합체를 분산 매질 중으로 도입한 후에 중화가 일어날 수 있다. 많은 실시양태에서는, 중화제를 분산액과 동시에 도입한다.

[0113] 수성 시스템에서, 예비중합체는 분산 단계 동안 이소시아네이트-관능기와 물, 하나 이상의 폴리아민 또는 이들

의 혼합물과의 반응을 통해 사슬 연장될 수 있다. 이소시아네이트-관능기는 물과 반응하여 불안정한 카르바산을 형성한다. 이어서, 카르바산은 1급 아민 및 이산화탄소로 전환된다. 1급 아민은 폴리우레탄 예비중합체의 임의의 남아있는 이소시아네이트-관능기와 우레아 결합을 형성한다. 사슬 연장 작용제가 폴리아민을 포함하는 경우, 폴리아민은 예비중합체의 이소시아네이트-관능기와 우레아 결합을 형성한다. 따라서, 생성된 폴리우레탄-기재의 중합체는 그 안에 우레탄 및 우레아 결합을 모두 함유한다.

[0114] 대부분의 중합체 시스템에서, 분자량 분포는 평균 분자량 이상으로 큰 영향을 갖고, 즉 분자량 분포는 중합체의 궁극적인 변색 및 압력변색(piezochromic) 거동에 영향을 줄 수 있다. 저분자량 사슬은 가시적 발색성 반응에 필요한 정도의 자가-어셈블리를 제공하는 것을 도우며, 고분자량 사슬은 공액 네트워크를 가로질러 인가된 응력으로부터의 에너지를 전달하여 2차 색 반응을 일으키기에 충분한 엉킴(entanglement)을 제공한다.

[0115] 30,000 내지 50,000 범위의 수평균 분자량을 갖는 고분자량 디아세틸렌-함유 중합체 시스템은 발색을 제공하고, 또한 필름으로서 코팅시 생성된 중합체의 일체성을 향상시킨다. 5,000 내지 10,000 범위의 수평균 분자량을 갖는 것과 같은 저분자량 디아세틸렌-함유 중합체 시스템은 경화시 용이하게 색이 변한다. 그러나, 중합체 시스템은 코팅된 필름의 박리 강도 및 전단 강도에 의해 나타나는 일체성이 거의 없거나 전혀 없을 수 있다.

[0116] 적용

[0117] 폴리우레탄-기재의 중합체가 유성 또는 수성 시스템으로부터 제조되는지에 상관없이, 일단 용액 또는 분산액이 형성되면, 이것은 기관에 용이하게 도포되고, 이를 임의로는 건조시킨 후 임의의 적합한 방사선원을 이용하여 경화시킨다. 방사선원은 UV, 감마, 전자-빔(e-빔) 및 태양원을 포함한다. 디아세틸렌-함유 중합체를 방사선에 노광시키면 투명한 색으로부터 전형적으로 적색 또는 청색으로의 발색이 일어난다. 대부분의 실시양태에서는, 자외선(UV) 방사선원을 이용하여 중합체를 경화시킨다. 중합체에서 관찰된 발색은 이용된 조사선원과는 관계없으나, 색 강도, 즉 채도는 부분적으로 적용 조사량에 의해 결정된다.

[0118] 중합체는 용매(용매변색(solvatochromism)), 온도 변화(열변색(thermochromism)) 및 인가된 응력(압력변색(piezochromism))과 같은 자극에 반응하여 후-방사 또는 2차 발색성 색 변화를 나타낼 수 있다. 중합체 네트워크는 자극에 노출됨에 따라 발색된 색으로부터 2차 색, 예컨대 황색으로 또다른 색 변화를 일으킨다. 이러한 2차 색 변화는 출발 물질의 선택에 따라 가역적일 수 있다.

[0119] 발색 시간은 출발 물질의 선택에 영향을 줄 수 있다. 빠른 발색이 중요하지 않은 용도에서는, 보다 긴 시간의 중합체 시스템의 자가-어셈블리 시간이 물질의 선택을 결정할 수 있다.

[0120] 디아세틸렌-함유 폴리우레탄-기재의 중합체를 다른 물질과 배합하여 감압성 접착제(PSA)를 형성할 수 있다. 디아세틸렌-함유 폴리우레탄-기재의 중합체를 사용하여 형성된 PSA는 각종 첨가제 및 다른 특성 개질제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 충전제, 예컨대 흙드(fumed) 실리카, 섬유(예를 들어, 유리, 금속, 무기 또는 유기 섬유), 카본 블랙, 유리 또는 세라믹 비드/버블, 입자(예를 들어, 금속, 무기 또는 유기 입자), 폴리아라미드(예를 들어, 미국 델라웨어주 월링톤 소재의 듀폰 케미칼 캄파니로부터 상표명 케블라(KEVLAR)로 입수가능한 것들) 등을, 폴리우레탄-기재의 중합체 100 중량부 당 약 50 부 이하의 양으로 첨가할 수 있되, 단 이러한 첨가제는 최종 PSA 조성물에 요망되는 특성에 불리한 영향을 주지 않는다.

[0121] 염료, 불활성 유체(예를 들어, 탄화수소 오일), 가소제, 점착부여제, 안료, 난연제, 안정화제, 산화방지제, 상용화제, 향균제(예를 들어, 산화아연), 전기 전도체, 열 전도체(예를 들어, 산화알루미늄, 질화붕소, 질화알루미늄 및 니켈 입자) 등과 같은 기타 첨가제를, 일반적으로 조성물 총 부피의 약 1 내지 약 50%의 양으로 상기 조성물 중에 블렌딩할 수 있다. 점착부여제 및 가소제를 첨가할 수 있지만, 이들 첨가제는 본 발명의 폴리우레탄-기재의 조성물의 PSA 특성을 얻기 위해 필수적이지는 않을 수 있음을 인지하여야 한다.

[0122] PSA 코팅은 폭넓게 다양한 기관 상에 형성할 수 있다. 예를 들어 PSA는 시트형 제품(예를 들어, 장식, 반사 및 그래픽), 라벨스톡 및 테이프 배킹에 적용할 수 있다. 기관은 요망하는 용도에 따라 임의의 적합한 유형의 물질일 수 있다. 전형적으로, 기관은 부직물, 페이퍼, 중합체 필름(예를 들어, 폴리프로필렌(예를 들어, 2축 배향된 폴리프로필렌(BOPP)), 폴리에틸렌, 폴리우레아, 폴리우레탄 또는 폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)), 또는 이형 라이너(예를 들어, 실리콘처리된 라이너)를 포함한다.

[0123] 요망되는 용도 및 출발 물질의 선택에 따라, 중합체의 특성은 열가소성으로부터 일체성이 거의 없는 무정형 물질까지 다양하다. 본 출원인의 동시계류 중인 미국 특허 출원 제10/922,091호(발명의 명칭:"Polydiacetylene Polymer Blends", 2004년 8월 19일에 출원됨)에 기재된 바와 같이, 디아세틸렌-함유 중합체를 발색성을 여전히

유지하면서 아크릴 PSA와 같은 특정 선택 블렌드 중의 첨가제로서 사용할 수 있다.

[0124] 본 발명의 목적 및 이점을 하기 실시예에 의해 더 설명하지만, 이들 실시예에서 언급된 특정 물질 및 이들의 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 세부사항들이 본 발명을 부당하게 제한하도록 의도되어선 안된다.

실시예

[0125] 이들 실시예는 단지 예시 목적의 것이며, 첨부된 청구의 범위의 범주를 제한하는 것을 의미하는 것이 아니다. 실시예 및 본 명세서의 다른 부분에서의 모든 부, 퍼센트, 비율 등은 달리 언급되지 않는 한 중량 기준이다. 또한, 실시예 및 본 명세서의 다른 부분에서의 분자량은 달리 언급되지 않는 한 중량평균 분자량이다. 사용된 용매는 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Company)로부터 입수하였다.

[0126] 분산액 코팅 및 테스트

[0127] 하기 실시예에 기재된 분산액을, 75 게이지 메이어(Meyer) 막대를 이용하여 질소 코로나 처리된 PET 상에 20 내지 30 μm (0.8 내지 1.2 mil)의 건조 필름 두께로 코팅하였다. 코팅된 필름을 주변 조건에서 1시간 및 70°C에서 10분 동안 건조시키고, 23°C 및 50% R.H.에서 방재 보관하였다. 하기에 기재한 테스트 방법을 이용하여 샘플의 180° 박리 접착력 및 전단 강도를 테스트하였다. 300 W H 램프 (50 FPM으로 2 패스)를 이용하여 필름에 UV를 조사하였다. UV 조사 전과 후에 코팅의 색을 관찰하고, 채도값 (C*) 및 색조 각도 (h°)를 얻었다. X-라이트 스펙트로덴시토미터(X-Rite spectrodensitometer) 모델 #528L을 이용하여 노광 전과 후의 채도값 및 색조 각도를 측정하였다.

[0128] 180° 박리 접착력

[0129] 본 박리 접착력 테스트는 ASTM D 3330-90에 기재된 테스트 방법과 유사하되, 상기 테스트에 기재된 스테인레스강 기판을 유리 기판으로 대체하였다 (이러한 목적상, "유리 기판 박리 접착력 테스트"라고도 함). 상기한 바와 같이 제조된 필름 샘플을 1.27 cm의 조각으로 절단하였다. 이어서, 각 조각을 조각 위로 2 kg 롤러를 1회 통과시킴으로써 10 cm \times 20 cm의 용매 세척된 투명한 유리 쿠폰에 접착시켰다. 접합된 어셈블리를 실온에서 약 1분 동안 유지하였다.

[0130] 이렇게 제조된 각 샘플에 대해 5개의 제2 데이터 수집 시간을 이용하고 2.3 m/분 (90 인치/분)의 속도로 이마스(IMASS) 슬립/박리 테스트기 (모델 3M90, 미국 오하이오주 스트롱스빌 소재의 인스트루멘토스 인코포레이티드 (Instrumentors Inc.)로부터 상업적으로 입수가가능함)를 이용하여 180° 박리 접착력을 테스트하였다. 각 조성물에 대해 2개 샘플을 테스트하였다. 기록된 박리 접착력값은 2개의 샘플 각각으로부터의 박리 접착력값의 평균이다.

[0131] 전단 강도

[0132] 본 전단 강도 테스트는 ASTM D 3654-88에 기재된 테스트 방법과 유사하다. 상기에 기재한 바와 같이 제조한 필름 샘플을 1.27 cm \times 15 cm의 조각으로 절단하였다. 이어서, 각 조각의 1.27 cm \times 1.27 cm 부분이 스테인레스강 패널과 견고히 접촉되고 조각의 한쪽 말단부가 자유롭게 매달리도록 각 조각을 스테인레스강 패널에 접착시켰다.

[0133] 패널이 조각의 연장된 자유 말단을 가지며 178°의 각도로 형성되도록, 조각이 부착된 패널을 선반에 배치하였다. 조각의 자유 말단으로부터 추를 매달아 1 kg의 힘을 인가함으로써 조각을 인장시켰다. 테스트되는 테이프의 유지력을 보다 정확히 측정하기 위한 시도로, 180°로부터의 2° 감소를 이용하여 임의의 박리력을 무효로 하고, 따라서 전단 강도 힘만이 측정되도록 보장하였다.

[0134] 각 샘플이 테스트 패널로부터 분리되기까지의 경과 시간을 전단 강도로서 기록하였다. (인지되는 바와 같이) 초기에 접착 실패하지 않는 한, 각 테스트를 10,000분에 종결하였다.

[0135]

약어표	
약어 또는 상표명	설명
아클레임 4220N	분자량이 대략 4,000 g/몰이고 OH 당량이 대략 2,000 g/몰인 폴리에틸렌 옥사이드 캡핑된 폴리프로필렌 옥사이드 디올, 미국 펜실바니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가가능함.

DMPA	2,2-디메틸올프로피온산, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능함.
TEA	트리에틸아민, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능함.
DBTDL	디부틸틴디라우레이트, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능함.
HDI	헥사메틸렌 디이소시아네이트, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능함.
DAD	n값에 의해 정의되는 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 의 구조를 갖는 디아세틸렌 디올
테라탄(Terathane) 2000	분자량이 대략 2,000 g/몰이고 OH 당량이 대략 1,000 g/몰인 폴리테트라메틸 렌 에테르 글리콜 (PTMEG) 디올, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 듀폰 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가 가능함.
N-MDEA	N-메틸디에탄올아민, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능함.
THF	테트라히드로푸란, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능함.
아쿠아택(Aquatac) 6085	수성 점착부여제, 미국 플로리다주 파나마 시티 소재의 아리조나 케미칼(Arizona Chemical)로 부터 상업적으로 입수가가능함.
SP	히드록실 당량이 340인, 미국 특허 제5,929,160호의 실시예 29에 기재된 바 와 같이 제조된 술폴폴리에스테르 디올
PEG	분자량이 400인 폴리에틸렌 글리콜 올리고머
PET	폴리에틸렌 테레프탈레이트
FPM	분 당 피트

[0136] <실시예 1>

[0137] 부분 I: 예비중합체 제조

[0138] 폴리올 테라탄 2000을 90℃ 내지 100℃에서 약 6시간 동안 진공 탈수시키고, 실온까지 냉각시킨 후 사용하였다. 유리 반응 용기에, 테라탄 2000 30.03 중량부, N-MDEA 1.12 중량부, n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) 0.74 중량부, THF 146 중량부, HDI 4.78 중량부 및 DBTDL 촉매 0.05 중량부를 배합하였다. 밀봉된 유리 반응 용기를 80℃에서 16시간 동안 항온조에서 회전시켰다.

[0139] 부분 II: 분산액 제조

[0140] 아세트산 0.50 중량부 및 증류수 160 중량부의 예비혼합물을 제조하였다. 이어서, 부분 I에서 제조된 예비중합체 160.00 중량부를 0.621 MPa의 라인 공기압에서 마이크로플루이딕스 호모지나이저(Microfluidics Homogenizer) 모델 # HC-5000 (미국 메사추세츠주 뉴튼 소재의 마이크로플루이딕스 코포레이션(Microfluidics Corp.))으로부터 상업적으로 입수가가능함) 중에서 물/아세트산 예비혼합물 중에 분산시켰다. 분산액을 자기 교반 막대를 이용하여 실온에서 밤새 격렬히 교반하였다. 분산액을 상기한 바와 같이 코팅하고 테스트하였다. 데이타를 표 1에 나타내었다.

[0141] <실시예 1A 내지 1D>

[0142] 상기에서 제조된 분산액 30.0 g 분취량에 아쿠아택 6085 0.50 g (실시예 1A), 1.25 g (실시예 1B), 2.50 g (실시예 1C) 및 5.00 g (실시예 1D)를 첨가하였다. 이들을 자기 교반 막대를 이용하여 실온에서 밤새 격렬히 교반하였다. 이들 분산액을 상기한 바와 같이 코팅하고 테스트하였다. 데이타를 표 1에 나타내었다.

표 1

실시에	비율-실시에 1: 아쿠아텍 6085 (고체)	UV 조사 전 색 강도 (C*)	UV 조사 후 색 강도 (C*)	UV 조사 전 색조 각도 (h°)	UV 조사 후 색조 각도 (h°)
1	1.0 : 0.0	1.17	29.78	164.7	285.1
1A	1.0 : 0.1	1.16	36.74	162.3	280.8
1B	1.0 : 0.25	1.33	29.01	150.0	279.2
1C	1.0 : 0.5	1.41	20.53	146.9	274.9
1D	1.0 : 1.0	1.75	11.85	142.4	269.2

[0143]

[0144]

<실시에 2>

[0145]

부분 I: 예비중합체 제조

[0146]

폴리올 아클레임 4220N을 90℃ 내지 100℃에서 약 6시간 동안 진공 탈수시키고, 실온까지 냉각시킨 후 사용하였다. 유리 반응 용기에, 아클레임 4220N 30.25 중량부, N-MDEA 1.09 중량부, n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) 0.72 중량부, THF 143 중량부, HDI 3.82 중량부 및 DBTDL 촉매 0.05 중량부를 배합하였다. 밀봉된 유리 반응 용기를 80℃에서 16시간 동안 항온조에서 회전시켰다.

[0147]

부분 II: 분산액 제조

[0148]

실시에 1에 기재된 것과 동일함. 얻어진 데이터를 하기 표 2에 나타내었다.

[0149]

<실시에 3>

[0150]

부분 I: 예비중합체 제조

[0151]

폴리올 아클레임 4220N을 90℃ 내지 100℃에서 약 6시간 동안 진공 탈수시키고, 실온까지 냉각시킨 후 사용하였다. 유리 반응 용기에, 아클레임 4220N 30.00 중량부, N-MDEA 1.09 중량부, n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) 0.71 중량부, THF 141 중량부, HDI 4.14 중량부 및 DBTDL 촉매 0.06 중량부를 배합하였다. 밀봉된 유리 반응 용기를 80℃에서 16시간 동안 항온조에서 회전시켰다.

[0152]

부분 II: 분산액 제조

[0153]

아세트산 0.50 중량부 및 증류수 164 중량부의 예비혼합물을 제조하였다. 이어서, 부분 I에서 제조된 예비중합체 160.00 중량부를 0.621 MPa의 라인 공기압에서 마이크로플루이딕스 호모지나이저 모델 # HC-5000 (미국 메사추세츠주 뉴튼 소재의 마이크로플루이딕스 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능함) 중에서 물/아세트산 예비혼합물 중에 분산시켰다. 분산액을 자기 교반 막대를 이용하여 실온에서 밤새 격렬히 교반하였다. 분산액을 상기한 바와 같이 코팅하고 테스트하였다. 데이터를 표 2에 나타내었다.

[0154]

<실시에 4>

[0155]

부분 I: 예비중합체 제조

[0156]

폴리올 아클레임 4220N을 90℃ 내지 100℃에서 약 6시간 동안 진공 탈수시키고, 실온까지 냉각시킨 후 사용하였다. 유리 반응 용기에, 아클레임 4220N 30.00 중량부, N-MDEA 1.10 중량부, n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) 0.77 중량부, THF 148 중량부, HDI 5.27 중량부 및 DBTDL 촉매 0.06 중량부를 배합하였다. 밀봉된 유리 반응 용기를 80℃에서 16시간 동안 항온조에서 회전시켰다.

[0157]

부분 II: 분산액 제조

[0158]

아세트산 0.50 중량부 및 증류수 159 중량부의 예비혼합물을 제조하였다. 이어서, 부분 I에서 제조된 예비중합체 160.00 중량부를 0.621 MPa의 라인 공기압에서 마이크로플루이딕스 호모지나이저 모델 # HC-5000 (미국 메사추세츠주 뉴튼 소재의 마이크로플루이딕스 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능함) 중에서 물/아세트산 예비혼합물 중에 분산시켰다. 분산액을 자기 교반 막대를 이용하여 실온에서 밤새 격렬히 교반하였다. 분산액을

상기한 바와 같이 코팅하고 테스트하였다. 데이터를 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	예비 중합체 NCO/OH	Mn (X 1000)	UV조사 전 색 강도 (C*)	UV 조사 후 색 강도 (C*)	UV 조사 전 색조 각도 (h°)	UV 조사 후 색조 각도 (h°)
2	1.1	139	1.16	42.08	174.5	273.0
3	1.2	144	1.18	12.72	161.5	255.7
4	1.5	156	1.21	8.07	159.9	254.1

[0159]

[0160]

<실시예 5>

[0161]

부분 I: 예비중합체 제조

[0162]

폴리올 테라탄 2000을 90℃ 내지 100℃에서 약 6시간 동안 진공 탈수시키고, 실온까지 냉각시킨 후 사용하였다. 유리 반응 용기에, 테라탄 2000 30.22 중량부, SP 6.39 중량부, n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) 0.74 중량부, THF 167 중량부, HDI 4.80 중량부 및 DBTDL 촉매 0.05 중량부를 배합하였다. 밀봉된 유리 반응 용기를 80℃에서 16시간 동안 항온조에서 회전시켰다.

[0163]

부분 II: 분산액 제조

[0164]

부분 I에서 제조된 예비중합체 160.00 중량부를 0.621 MPa의 라인 공기압에서 마이크로플루이딕스 호모지나이저 모델 # HC-5000 (미국 메사추세츠주 뉴튼 소재의 마이크로플루이딕스 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가 가능) 중에서 증류수 160.00 중량부 중에 분산시켰다. 분산액을 자기 교반 막대를 이용하여 실온에서 밤새 격렬히 교반하였다. 분산액을 상기한 바와 같이 코팅하고 테스트하였다. 데이터를 표 3에 나타내었다.

[0165]

<실시예 6>

[0166]

부분 I: 예비중합체 제조

[0167]

폴리올 테라탄 2000을 90℃ 내지 100℃에서 약 6시간 동안 진공 탈수시키고, 실온까지 냉각시킨 후 사용하였다. 유리 반응 용기에, 테라탄 2000 30.03 중량부, DMPA 1.12 중량부, n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) 0.74 중량부, THF 146 중량부, HDI 4.60 중량부 및 DBTDL 촉매 0.05 중량부를 배합하였다. 밀봉된 유리 반응 용기를 80℃에서 16시간 동안 항온조에서 회전시켰다.

[0168]

부분 II: 분산액 제조

[0169]

TEA 0.75 중량부 및 증류수 159 중량부의 예비혼합물을 제조하였다. 이어서, 부분 I에서 제조된 예비중합체 160.00 중량부를 0.621 MPa의 라인 공기압에서 마이크로플루이딕스 호모지나이저 모델 # HC-5000 (미국 메사추세츠주 뉴튼 소재의 마이크로플루이딕스 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가 가능) 중에서 물/트리에틸아민 예비혼합물 중에 분산시켰다. 분산액을 자기 교반 막대를 이용하여 실온에서 밤새 격렬히 교반하였다. 분산액을 상기한 바와 같이 코팅하고 테스트하였다. 데이터를 표 3에 나타내었다.

표 3

실시예	이온 안정화제	Mn (X 1000)	UV 조사 전 색 강도 (C*)	UV 조사 후 색 강도 (C*)	UV 조사 전 색조 각도 (h°)	UV 조사 후 색조 각도 (h°)
1	<i>tert</i> -N (양이온성)	119	1.17	29.78	164.7	285.1
5	술포네이트 (음이온성)	66	2.30	27.95	120.4	271.7
6	카르복실레이 트 (음이온성)	41	2.30	32.90	140.1	273.6

[0170]

[0171]

<실시예 7>

[0172]

부분 I: 예비중합체 제조

[0173]

폴리올 아클레임 4220N을 90℃ 내지 100℃에서 약 6시간 동안 진공 탈수시키고, 실온까지 냉각시킨 후 사용하였다. 유리 반응 용기에, 아클레임 4220N 39.73 중량부, N-MDEA 1.48 중량부, n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) 0.98 중량부, 아세톤 51.30 중량부 및 HDI 6.98 중량부를 배합하였다. 밀봉된 유리 반응 용기를 80℃에서 16시간 동안 항온조에서 회전시켰다.

[0174]

부분 II: 분산액 제조

[0175]

아세트산 0.67 중량부 및 증류수 132.5 중량부의 예비혼합물을 제조하였다. 이어서, 부분 I에서 제조된 예비중합체 90.00 중량부를 0.621 MPa의 라인 공기압에서 마이크로플루이딕스 호모지나이저 모델 # HC-5000 (미국 메사추세츠주 뉴튼 소재의 마이크로플루이딕스 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능함) 중에서 물/아세트산 예비혼합물 중에 분산시켰다. 분산액을 자기 교반 막대를 이용하여 실온에서 밤새 격렬히 교반하였다. 이들 분산액을 상기한 바와 같이 코팅하고 테스트하였다. 데이터를 표 4에 나타내었다.

표 4

실시예	UV 조사 전 색 강도 (C*)	UV 조사 후 색 강도 (C*)	UV 조사 전 색조 각도 (h°)	UV 조사 후 색조 각도 (h°)
7	NM	39.38	NM	264.7

NM=측정 안됨

[0176]

[0177]

<실시예 8>

[0178]

실시예 1 내지 6의 용액 샘플을 상기한 바와 같이 코팅하고 건조시켰다. 이들 샘플을 상기한 테스트 방법을 이용하여 180° 박리 및 전단 강도에 대해 테스트하였다. 데이터를 표 5에 나타내었다.

표 5

실시예	분산액 실시예 번호	박리 (N/dm)	전단 강도 (분)
8A	1	2.4	344
8B	1A	3.5	98
8C	1B	5.9	77
8D	1C	48.4	40
8E	1D	42.4	661
8F	2	4.2	12
8G	3	9.8	149
8H	4	2.4	10,000
8I	5	1.8	140
8J	6	조개짐	3

[0179]

[0180]

<실시예 9>

[0181]

유리 반응 용기에, THF 10 ml, PEG 2.0 g, n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) 0.13 g, N-MDEA 0.5 g 및 HDI 1.66 g을 넣었다. 용기를 밀봉하고, 5분 동안 질소로 퍼징하고, DBTDL 촉매 1 방울을 첨가하였다. 이 혼합물을 65℃에서 6시간 동안 교반 및 가열하였다. 혼합물을 실온까지 냉각시켜 호박색 병에 넣고, 아세트산 0.50 g을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 병 물리 상에서 밤새 혼합하였다. 생성된 용액을 나이프 코팅기를 이용하여 이형 라이너 상에 4 mil (102 μm)의 두께로 코팅하고, 70℃ 오븐 중에 10분 동안 배치하여 건조시켰다.

[0182]

<실시예 10 내지 12>

[0183]

표 6에 나타난 시약을 사용하여 실시예 9에서와 동일한 절차를 수행하였다. 생성된 용액을 실시예 9에서와 같이 코팅하고 건조시켰다.

표 6

실시예	PEG (g)	HDI (g)	NMDEA (g)	DAD n = 4 (g)	아세트산 (g)
10	2.2	1.5	0.33	0.13	0.33
11	1.7	1.79	0.68	0.13	0.68
12	2.2	1.23	0.15	0.11	0.15

[0184]

[0185]

<실시예 13 내지 16>

[0186]

실시예 9 내지 12의 건조 용액 각각으로 코팅된 이형 라이너를 멸균 사이클 중의 퍼아세트산 완충 용액 (스테리스(STERIS)로부터 상업적으로 입수가가능함)에 노출시켰다. 라이너 상의 코팅 용액의 색이 청색으로부터 적색 또는 황색으로 변화였다.

[0187]

<실시예 17 내지 20>

[0188]

실시예 9 내지 12의 건조 용액 각각으로 코팅된 이형 라이너를 멸균 사이클 중의 과산화수소의 6 ppm 용액 (스테라드(STERRAD)로부터 상업적으로 입수가가능함)에 노출시켰다. 라이너 상의 코팅 용액의 색이 청색으로부터 적색 또는 황색으로 변화였다.