



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월26일

(11) 등록번호 10-1433398

(24) 등록일자 2014년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01) C08G 18/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7003624

(22) 출원일자(국제) 2007년07월27일

심사청구일자 2012년07월27일

(85) 번역문제출일자 2009년02월23일

(65) 공개번호 10-2009-0045261

(43) 공개일자 2009년05월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/016874

(87) 국제공개번호 WO 2008/013924

국제공개일자 2008년01월31일

(30) 우선권주장

60/834,014 2006년07월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP09291245 A*

KR1020050055704 A*

KR1020050120654 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

선카라, 해리, 바부

미국 19707 텔라웨이주 호케신 프리츠 코트 3

로버츠, 씨., 채드

미국 19808 텔라웨이주 월밍턴 퍼거슨 드라이브
2132

콜로스, II, 폴, 에이.

미국 19830 텔라웨이주 월밍턴 페어팩스 불러바드
132

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 폴리트라이메틸렌 에테르-기재의 폴리우레탄 이오노머

(57) 요 약

본 발명은 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜("PO3G")을 기재로 하는 폴리우레탄 이오노머, 그러한 폴리우레탄의 수성 분산물과, 그의 제조 및 사용에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

중합체 골격 내로 혼입되고/되거나, 상기 중합체 골격으로부터 펜던트이고/이거나 상기 중합체 골격을 종결시키는 이온성 및/또는 이온화가능한 작용체를 갖는 중합체 골격을 갖는 폴리우레탄을 포함하며,

여기서 중합체 골격은 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜과 다이아이소시아네이트의 반응 생성물로부터 유도되는 하나 이상의 비이온성 세그먼트를 포함하는 것이고,

상기 폴리우레탄이 (a) 폴리올 성분의 중량을 기준으로 적어도 75 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 폴리올 성분; (b) 다이아이소시아네이트; 및 (c) (i) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 모노 또는 다이아이소시아네이트 및 (ii) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 아이소시아네이트 반응성 성분으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 친수성 반응물로부터 얻어지는 것이고.

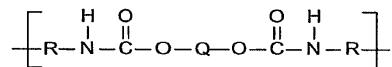
상기 폴리우레탄이 폴리우레탄 100 g 당 5 내지 210 meq의 이온성 기 함량, 및 0.5 마이크로미터 미만의 평균 입자 크기를 가지는 것인,

수성 분산물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리우레탄의 적어도 20 중량%가 하기 화학식 I의 하나 이상의 비-이온성 세그먼트를 포함하는 것인 수성 분산물:

[화학식 I]:



(여기서,

각각의 R은 개별적으로 아이소시아네이트기의 제거 후 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기이며;

Q는 하이드록실기의 제거 후 올리고머성 또는 중합체성 다이올의 잔기이고, 여기서 올리고머성 또는 중합체성 다이올은 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜임).

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리올 성분이 적어도 90 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 수성 분산물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜이 90% 내지 100%의 트라이메틸렌 에테르 반복 단위를 포함하는 수성 분산물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜이 0.003 내지 0.03 meq/g 범위의 불포화된 말단기를 갖는 수성 분산물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 수평균 분자량이 200 내지 5000인 수성 분산물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 생물학적으로 유도된 1,3-프로판 다이올 유래의 트라이메틸렌 에테르 단위를 포함하는 수성 분산물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 하기 특성을 갖는 1,3-프로판 다이올 유래의 트라이메틸렌 에테르 단위를 포함하는 수성 분산물:

- (1) 220 nm에서 0.200 미만, 그리고 250 nm에서 0.075 미만, 그리고 275 nm에서 0.075 미만의 자외선 흡광도; 및/또는
- (2) "b*" 색상 값이 0.15 미만 (ASTM D6290)인 L*a*b*를 갖고, 270 nm에서 흡광도가 0.075 미만인 조성물; 및/또는
- (3) 10 ppm 미만의 과산화물 조성물; 및/또는
- (4) 기체 크로마토그래피로 측정할 때 400 ppm 미만의 전체 유기 불순물(1,3-프로판다이올 이외의 유기 화합물) 농도.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 이온성 기가 음이온성인 수성 분산물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수성 분산물이, 물을 포함하는 연속 상과, 폴리우레탄을 포함하는 분산 상을 포함하며, 상기 폴리우레탄은 수-분산성이고 폴리우레탄이 연속 상 중에 분산가능하게 되도록 하기 위하여 충분한 이온성 작용체를 갖는 것인 수성 분산물.

청구항 13

제12항에 있어서, 분산 상이 분산물의 총 중량의 10 중량% 내지 70 중량%인 수성 분산물.

청구항 14

(a) (i) 폴리올 성분의 중량을 기준으로 적어도 75 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 폴리올 성분, (ii) 다이아이소시아네이트, 및 (iii) (1) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 모노 또는 다이아이소시아네이트, (2) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 아이소시아네이트 반응성 성분 및 (3) 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 친수성 반응물을 포함하는 반응물을 제공하는 단계;

(b) 수-온화성 유기 용매의 존재 하에 (i), (ii) 및 (iii)을 반응시켜 아이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체를 형성하는 단계;

(c) 물을 첨가하여 수성 분산물을 형성하는 단계; 및

(d) 단계 (c) 이전에, 그와 동시에 또는 그 후에, 아이소시아네이트-작용성 예비중합체를 사슬 연장 및/또는 사슬 종결시키는 단계

를 포함하며, 폴리우레탄이 폴리우레탄 100 g 당 5 내지 210 meq의 이온성 기 함량을 갖는 것인, 수-분산성 폴리우레탄 이오노머의 수성 분산물의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

(e) 단계 (c) 이전에, 그와 동시에 또는 그 후에, 중화제를 첨가하여 수성 매질 중에 폴리우레탄이 분산가능해지게 하는 추가의 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 폴리올 성분이 적어도 90 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 방법.

청구항 17

제14항 또는 제15항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜이 90% 내지 100%의 트라이메틸렌 에테르 반복 단위를 포함하는 방법.

청구항 18

제14항 또는 제15항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜이 0.003 내지 0.03 meq/g 범위의 불포화된 말단기를 갖는 방법.

청구항 19

제14항 또는 제15항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 수평균 분자량이 200 내지 5000인 방법.

청구항 20

제14항 또는 제15항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 생물학적으로 유도된 1,3-프로판 다이올 유래의 트라이메틸렌 에테르 단위를 포함하는 방법.

청구항 21

제14항 또는 제15항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 하기 특성을 갖는 1,3-프로판 다이올 유래의 트라이메틸렌 에테르 단위를 포함하는 방법:

- (1) 220 nm에서 0.200 미만, 그리고 250 nm에서 0.075 미만, 그리고 275 nm에서 0.075 미만의 자외선 흡광도; 및/또는
- (2) "b*" 색상 값이 0.15 미만 (ASTM D6290)인 L*a*b*를 갖고, 270 nm에서 흡광도가 0.075 미만인 조성물; 및/또는
- (3) 10 ppm 미만의 과산화물 조성물; 및/또는
- (4) 기체 크로마토그래피로 측정할 때 400 ppm 미만의 전체 유기 불순물(1,3-프로판다이올 이외의 유기 화합물) 농도.

청구항 22

삭제

청구항 23

제14항 또는 제15항에 있어서, 폴리우레탄의 이온성 기가 음이온성인 방법.

명세서**기술분야**

[0001]

본 발명은 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜("PO3G")을 기재로 하는 폴리우레탄 이오노머, 그러한 폴리우레탄의 수성 분산물과, 그의 제조 및 사용에 관한 것이다.

배경기술

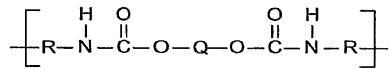
[0002]

폴리우레탄은 상당한 범위의 물리적 및 화학적 특성을 갖는 물질이며, 다양한 응용, 예를 들어 코팅, 접착제, 섬유, 폼(foam) 및 탄성중합체에서 널리 사용된다. 다수의 이들 응용에 있어서, 폴리우레탄은 유기 용매-기재의 용액으로서 사용되지만, 최근에 환경에 대한 관심사에 의해 용매-기재의 폴리우레탄이 다수의 응용에서 수성 분산물로 대체되게 되었다.

- [0003] 폴리우레탄 중합체는, 본 발명의 목적상 중합체 골격이 (예를 들어, 2작용성 또는 보다 높은 작용성의 단량체성, 올리고머성 및/또는 중합체성 폴리아이소시아네이트로부터의) 아이소시아네이트기와 (예를 들어, 2작용성 또는 보다 높은 작용성의 단량체성, 올리고머성 및/또는 중합체성 폴리올로부터의) 하이드록실기의 반응으로부터 유도되는 우레탄 결합을 포함하는 중합체이다. 그러한 중합체는, 우레탄 결합 외에, 다른 아이소시아네이트-유도된 결합, 예를 들어 우레아와, 폴리아이소시아네이트 성분 및/또는 폴리올 성분에 존재하는 기타 유형의 결합 (예를 들어, 에스테르 및 에테르 결합)을 또한 포함할 수도 있다.
- [0004] 폴리우레탄 중합체는 다양한 잘 알려진 방법으로 제조될 수 있지만, 흔히 먼저 폴리올, 폴리아이소시아네이트 및 기타 선택적인 화합물로부터 아이소시아네이트-종결된 예비중합체(prepolymer)를 제조하고 이어서 이 예비중합체를 사슬-연장 및/또는 사슬-종결시켜 원하는 최종 용도에 적절한 분자량 및 기타 특성을 보유하는 중합체를 얻음으로써 제조될 수 있다. (단순 사슬 연장과는 대조적으로) 3작용성 및 보다 높은 작용성의 출발 성분을 이용하여 약간의 수준의 분지화 및/또는 가교결합을 당해 중합체 구조에 부여할 수 있다.
- [0005] 폴리우레탄은 미국 특허 제6852823호, 미국 특허 제6946539호, 미국 특허 제2005/0176921A1호, 미국 특허 제2007/0129524A1호, 및 문헌[Conjeevaram et al., J Polym Sci, 23, 429, (1985)]에 개시된 바와 같이 PO3G-기재의 단일중합체 및 공중합체를 사용하여 제조되어 왔다. 그러나, 이들 간행물은 PO3G-기재의 폴리우레탄 이오노머 조성물 및 그의 수성 분산물을 개시하지 않는다.
- [0006] 폴리우레탄의 수성 분산물은 일반적인 의미에서 당업계에 잘 알려져 있다. 폴리우레탄은 폴리우레탄 중합체의 부분으로서 존재하는 외부 유화제/계면활성제 및/또는 친수성 안정화 기 (이온성 및/또는 비-이온성)를 포함하는 하나의 메커니즘 또는 메커니즘들의 조합에 의해 수성 매질에서 안정하게 분산될 수 있다.
- [0007] 자가-분산성 이온성 폴리우레탄의 수성 분산물은 예를 들어 미국 특허 제3412054호 및 미국 특허 제3479310호에 개시되어 있다. 이들 개시 내용에서, 이온성 또는 잠재적 이온성 다이올은 폴리우레탄 중합체 내로 혼입되며, 중화 후, 이들 폴리우레탄 이오노머는 물에 안정하게 분산될 수 있다. 폴리우레탄의 분산 공정 및 화학적 특성은 문헌[Dieterich, Prog. Org. Coat. 9, 1981, 281] 및 문헌[Industrial Polymers Handbook 2001, 1, 419-502]에 개관되어 있다.
- [0008] 폴리우레탄 분산물은 광범위한 중합체성의 그리고 저분자량의 다이올, 다이아이소시아네이트 및 친수성 화학종을 사용하여 제조되어 왔다. 분산 공정은 휘발성 용매, 예를 들어 아세톤으로부터의 합성 및 반전(inversion), 이어서 증류시켜 유기 용매 성분을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 또한, 폴리우레탄은 불활성, 비휘발성 용매, 예를 들어 NMP(N-메틸피롤리돈)를 포함하거나 포함하지 않는 용융 상에서 합성될 수도 있다. 이 경우, 용매는 폴리우레탄 분산물 중에 남아있다. 첨가된 유화제/계면활성제는 또한 분산물 안정성에 유익할 수 있다.
- [0009] 폴리우레탄 분산물의 특성은, 미국 특허 제6395824호에 개시된 바와 같이 카르보다이이미드와 같은 잠재적 가교결합 부분의 사용을 통한 것과 같이, 약간의 수준의 가교결합을 중합체 구조 내로 혼입함으로써 개질될 수 있다.
- [0010] 최근에, 폴리우레탄 분산물은, 미국 특허 제5173526호, 미국 특허 제4644030호, 미국 특허 제5488383호 및 미국 특허 제US5569705호에 개시된 바와 같이 아크릴계/폴리우레탄의 하이브리드 및 합금까지 연장되었다. 이 공정은 전형적으로 용매로서 비닐 단량체 (아크릴레이트 및/또는 스티렌)의 존재 하에 폴리우레탄을 합성하는 것을 포함한다. 폴리우레탄 분산물이 형성되도록 반전시킨 후, 아크릴계 또는 스티렌계 단량체는 자유 라디칼 개시제(들)의 첨가에 의해 중합된다. 이 공정에 대한 변형이 당업계에 공지되어 있다. 아크릴계/우레탄 하이브리드 분산물은, 보다 저렴한 비용, 낮은 VOC 및 개선된 제조와 함께 향상된 경도, 점착성 및 거의 뉴턴식 (Newtonian)의 리올로지(rheology)를 비롯한 가능한 이점을 코팅 및 기타 최종 생성물에 제공한다.
- [0011] 수성 폴리우레탄 분산물은 색소 침착된 그리고 투명한 코팅, 직물 처리제, 도료, 인쇄 잉크, 접착제 및 표면 마감제(surface finish)를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아닌 많은 최종 용도에서의 응용을 제공하였다.
- [0012] 발명의 개요
- [0013] 일 태양에서, 본 발명은 중합체 골격 내로 혼입되고/되거나, 중합체 골격으로부터 펜던트이고/이거나 중합체 골격을 종결시키는 이온성 및/또는 이온화가능한 작용체를 갖는 중합체 골격을 포함하는 폴리우레탄에 관한 것이다. 여기서 중합체 골격은 PO3G와 폴리아이소시아네이트의 반응 생성물로부터 유도되는 하나 이상의 비이온성 세그먼트를 포함한다.
- [0014] 바람직하게는, (폴리우레탄의 중량을 기준으로) 상기 폴리우레탄 중 적어도 약 20 중량%, 더 바람직하게는 적어

도 약 25 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 40 중량%는 하기 화학식 I의 하나 이상의 비-이온성 세그먼트를 포함한다:

화학식 I



[0015]

여기서,

각각의 R은 개별적으로 아이소시아네이트기의 제거 후 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기이며;

Q는 하이드록실기의 제거 후 올리고머성 또는 중합체성 다이올의 잔기이고, 여기서 올리고머성 또는 중합체성 다이올은 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜이다.

바람직하게는, Q 그것 자체는 폴리우레탄의 중량을 기준으로 폴리우레탄의 적어도 약 20 중량%, 더 바람직하게는 적어도 약 25 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 40 중량%를 구성한다.

바람직하게는, 폴리우레탄은 (a) 폴리올 성분의 중량을 기준으로 적어도 약 40 중량%의 P03G를 포함하는 폴리올 (2개 이상의 OH 기) 성분; (b) 다이아이소시아네이트를 포함하는 폴리아이소시아네이트 성분; 및 (c) (i) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 모노 또는 다이아이소시아네이트, 및 (ii) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 아이소시아네이트 반응성 성분으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 친수성 반응물로부터 제조된다. 이를 성분들은 반응하여 이온성 및/또는 이온화가능한 작용체를 갖는 아이소시아네이트-작용성 예비중합체를 형성하고, 이는 그 후 하기에 추가로 상세하게 기재된 바와 같이 사슬 연장되고/되거나 사슬 종결될 수 있다.

또한, 본 발명은 물을 포함하는 연속 상과, 수-분산성 폴리우레탄을 포함하는 분산 상을 포함하는 수성 분산물에 관한 것이다. 수-분산성 폴리우레탄은 일반적으로 상기에 개시된 바와 같으며, 이것은 분산물의 연속 상에서 폴리우레탄이 분산가능하게 되게 하기 위하여 충분한 양의 이온성 작용체를 포함한다.

수성 분산물의 연속 상은 물 외에 수-혼화성 유기 용매를 추가로 포함할 수도 있다. 유기 용매의 바람직한 수준은 연속 상의 중량을 기준으로 약 0 중량% 내지 약 30 중량%이다.

수성 분산물의 분산 상은 분산물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 70 중량%이다.

본 발명은 또한 수성 매질 중 폴리우레탄의 분산물의 제조 방법에 관한 것이며, 본 방법은

(a) (i) 폴리올 성분의 중량을 기준으로 적어도 40 중량%의 P03G를 포함하는 폴리올 성분, (ii) 다이아이소시아네이트를 포함하는 폴리아이소시아네이트 성분, 및 (iii) (1) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 모노 또는 다이아이소시아네이트 및 (2) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 아이오시아네이트 반응성 성분으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 친수성 반응물을 포함하는 반응물을 제공하는 단계;

(b) 수-혼화성 유기 용매의 존재 하에 (i), (ii) 및 (iii)을 반응시켜 아이소시아네이트-작용성 폴리우레탄 예비중합체를 형성하는 단계;

(c) 물을 첨가하여 수성 분산물을 형성하는 단계;

(d) 단계 (c) 이전에, 그와 동시에 또는 그 후에, 아이소시아네이트-작용성 예비중합체를 사슬 연장 및/또는 사슬 종결시켜 폴리우레탄을 형성하는 단계; 및

(e) 단계 (c) 이전에, 그와 동시에 또는 그 후에, 필요할 경우 선택적으로 중화제를 첨가하여 수성 매질 중에 폴리우레탄이 분산가능해지게 하는 단계를 포함한다.

사슬 연장을 원할 경우, 사슬 연장제는 전형적으로 단계 (c)에서 물의 첨가와 함께 또는 물의 첨가 직후 첨가된다. 사슬 종결을 원할 경우, 사슬 종결제는 전형적으로 물의 첨가 이전에, 사실상 임의의 남아있는 아이소시아네이트 작용체와 반응하는 양으로 첨가된다.

친수성 반응물이 이온화가능한 기를 포함하면, 물의 첨가시에 (단계 (c)), 이온화가능한 기는 폴리우레탄이 수성 매질 중에 분산될 수 있도록 하는, 바람직하게는 안정하게 분산될 수 있도록 하는 양으로 (이온화가능한 기의 유형에 따라) 산 또는 염기를 첨가함으로써 충분히 이온화되어야 한다.

- [0032] 바람직하게는, 반응 동안의 어떠한 시점에서 (일반적으로 물의 첨가 후 그리고 사슬 연장 후), 상당한 부분의 유기 용매가 바람직하게는 친공 하에 제거되어 사설상 유기 용매가 없는 분산물을 생성한다.
- [0033] 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 비닐계 단량체는 폴리우레탄의 존재 하에 자유 라디칼 중합되어 하이브리드 분산물을 생성한다.
- [0034] (폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜로부터의) 폴리트라이메틸렌 옥사이드 결합을 기재로 하는 폴리우레탄 이오노머, 및 그의 수성 분산물은 소수성, 가요성, 강인성, 반응성 및 처리성(processability)의 신규하고 독특한 균형을 잠재적으로 제공한다. P03G의 사용은 폴리에틸렌 글리콜(PEG)에 비하여 개선된 내수성 및 보다 낮은 융점 을 제공한다. P03G-기재의 폴리우레탄 탄성중합체는 (이전에 포함된 미국 특허 제6852823호 및 미국 특허 제6946539호에 개시된 바와 같이) 폴리테트라메틸렌 글리콜(P04G) 또는 폴리(1,2-프로필렌 글리콜)(PPG)로부터 유도되는 폴리우레탄보다 경성이 더 크며, 강인성이 더 크고, 탄력성이 더 크다. 폴리우레탄 분산물(PUD)에 있어서, P03G의 사용은 또한 특성들의 새로운 균형을 제공하며, 반면에, 이전의 PUD 개발은 PPG, PEG 및 P04G에 한정되었다.

발명의 상세한 설명

- [0035] 본 명세서에 언급되는 모든 간행물, 특히 출원, 특히 및 기타 참고 문헌은, 달리 표시되지 않는 한 마치 완전히 개시되는 것처럼 다목적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0036] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 좌우할 것이다.
- [0037] 명백하게 나타내는 경우를 제외하고는, 상표는 대문자로 나타내어진다.
- [0038] 달리 기술되지 않는 한, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다.
- [0039] 양, 농도, 또는 기타 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한 값 및 바람직한 하한 값의 목록 중 어느 하나로서 주어질 때, 이것은 범위들이 개별적으로 개시되는지와는 관계없이 임의의 상한의 범위 한계치 또는 바람직한 값과, 임의의 하한의 범위 한계치 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성되는 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급되는 경우, 달리 기술되지 않는 한, 그 범위는 그의 종점(endpoint), 및 그 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하고자 한다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정한 값들에 한정되는 것으로 의도되는 것은 아니다.
- [0040] 용어 "약"이 범위의 값 또는 종점을 설명하는 데 사용될 때, 그 개시 내용은 언급되는 특정한 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0041] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "포함하다", "포함하는", "함유하다", "갖는다", "갖는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 베타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 베타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B 둘 모두가 참 (또는 존재함).
- [0042] 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 발명의 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.
- [0043] 본 발명의 재료, 방법 및 실시에는 단지 예시적인 것이며, 구체적으로 기술되는 때를 제외하고는, 한정하고자 하는 것이 아니다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.
- [0044] 폴리우레탄 "이오노머"
- [0045] 폴리우레탄은 바람직하게는 (a) 적어도 약 40 중량%의 P03G를 포함하는 폴리올 성분; (b) 다이아이소시아네이트를 포함하는 폴리아이소시아네이트 성분; 및 (c) 이온성 및/또는 이온화가능한 작용기-함유 성분을 포함하는 성

분으로부터 제조되며, 여기서 이온성 및/또는 이온화가능한 작용기-함유 성분은 아이소시아네이트 및/또는 아이소시아네이트-반응성 작용체를 포함한다. 이온성 및/또는 이온화가능한 작용기(들)를 포함하는 그러한 폴리우레탄은 본 발명에 따르면 폴리우레탄 "이오노머"의 바람직한 예이다.

[0046] 폴리올 성분

상기에 나타낸 바와 같이, 폴리올 성분은 폴리올 성분의 중량을 기준으로 적어도 약 40 중량%의 P03G, 더 바람직하게는 적어도 약 50 중량%의 P03G, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 75 중량%의 P03G, 그리고 훨씬 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 90 중량%의 P03G를 포함한다.

일 실시 형태에서, P03G는 다른 올리고머성 및/또는 중합체성 다작용성 아이소시아네이트-반응성 화합물, 예를 들어 폴리올, 폴리아민, 폴리티올, 폴리티오아민, 폴리하이드록시티올 및 폴리하이드록실아민과 블렌딩될 수 있다. 블렌딩될 때, 2작용성 성분, 그리고 더 바람직하게는, 예를 들어 폴리에테르 다이올, 폴리에스테르 다이올, 폴리카르보네이트 다이올, 폴리아크릴레이트 다이올, 폴리올레핀 다이올 및 실리콘 다이올을 포함하는 하나 이상의 다이올을 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 실시 형태에서, P03G는 바람직하게는 약 60 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 50 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 25 중량% 이하, 그리고 훨씬 더욱 더 바람직하게는 약 10 중량% 이하의 다른 아이소시아네이트-반응성 화합물과 블렌딩된다.

[0050] 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜(P03G)

본 발명의 목적상 P03G는 반복 단위 중 적어도 약 50%가 트라이메틸렌 에테르 단위인 올리고머 및 중합체이다. 더 바람직하게는 약 75% 내지 100%, 더욱 더 바람직하게는 약 90% 내지 100%, 그리고 훨씬 더 바람직하게는 약 99% 내지 100%의 반복 단위가 트라이메틸렌 에테르 단위이다.

P03G는 바람직하게는 1,3-프로판다이올을 포함하는 단량체들의 중축합에 의해 제조되며, 그에 따라 -(CH₂CH₂CH₂O)- 결합 (예를 들어, 트라이메틸렌 에테르 반복 단위)을 포함하는 중합체 또는 공중합체로 이어진다. 상기에 나타낸 바와 같이, 적어도 약 50%의 반복 단위가 트라이메틸렌 에테르 단위이다.

트라이메틸렌 에테르 단위 외에, 다른 폴리알킬렌 에테르 반복 단위와 같은 보다 적은 양의 다른 단위가 존재할 수도 있다. 본 개시 내용의 맥락에서, 용어 "폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜"은 최대 약 50 중량%의 공단량체를 포함하는 (하기에 기재된 것들을 포함하는) 올리고머 및 중합체뿐만 아니라 본질적으로 순수한 1,3-프로판다이올로부터 제조되는 P03G도 포함한다.

P03G의 제조에 이용되는 1,3-프로판다이올은 임의의 다양한 잘 알려진 화학적 경로에 의해 또는 생화학적 변환 경로에 의해 얻어질 수 있다. 바람직한 경로는, 예를 들어 미국 특허 제5015789호, 미국 특허 제5276201호, 미국 특허 제5284979호, 미국 특허 제5334778호, 미국 특허 제5364984호, 미국 특허 제5364987호, 미국 특허 제5633362호, 미국 특허 제5686276호, 미국 특허 제5821092호, 미국 특허 제5962745호, 미국 특허 제6140543호, 미국 특허 제6232511호, 미국 특허 제6235948호, 미국 특허 제6277289호, 미국 특허 제6297408호, 미국 특허 제6331264호, 미국 특허 제6342646호, 미국 특허 제7038092호, 미국 특허 제20040225161A1호, 미국 특허 제20040260125A1호, 미국 특허 제20040225162A1호 및 미국 특허 제20050069997A1호에 개시되어 있다.

바람직하게는, 1,3-프로판다이올은 재생가능한 공급원으로부터 생화학적으로 얻어진다 ("생물학적으로 유도된" 1,3-프로판다이올).

1,3-프로판다이올의 특히 바람직한 공급원은 재생가능한 생물학적 공급원을 사용한 발효 공정에 의한 것이다. 재생가능한 공급원 유래의 출발 물질의 예시적인 예로서, 옥수수 공급 재료와 같은 생물학적인 그리고 재생가능한 공급원으로부터 생성되는 공급 재료를 이용하는, 1,3-프로판다이올(PDO)에 대한 생화학적 경로가 개시되었었다. 예를 들어, 글리세롤을 1,3-프로판다이올로 전환시킬 수 있는 박테리아 균주가 클렙시엘라(Klebsiella) 종, 시트로박터(Citrobacter) 종, 클로스트리듐(Clostridium) 종 및 락토바실러스(Lactobacillus) 종에서 발견된다. 이 기술은 이전에 포함된 미국 특허 제5633362호, 미국 특허 제5686276호 및 미국 특허 제5821092호를 비롯한 여러 간행물에서 개시된다. 특히, 미국 특허 제5821092호에는 재조합 유기체를 사용한 글리세롤로부터의 1,3-프로판다이올의 생물학적 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 1,2-프로판다이올에 대하여 특이성을 갖는 이종성 pdu 다이올 데하이드라타아제(dehydratase) 유전자로 형질 전환된 이. 콜라이((E. coli) 박테리아를 포함한다. 형질 전환된 이. 콜라이는 탄소원으로서 글리세롤의 존재 하에 배양되며, 1,3-프로판다이올이 성장 배지로부터 단리된다. 박테리아 및 효모 둘 모두는 글루코스 (예를 들어, 옥수수 당) 또는 기타 탄수화물

을 글리세롤로 전환시킬 수 있기 때문에, 이들 간행물에 개시된 방법은 신속하고, 저렴하며 환경적으로 믿을 수 있는 1,3-프로판다이올 단량체 공급원을 제공한다.

[0057] 상기에 기재되고 언급된 방법에 의해 제조되는 것과 같은 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올은, 1,3-프로판다이올의 제조를 위한 공급 재료를 구성하는, 식물에 의해 흔히되는 대기중 이산화탄소로부터의 탄소를 포함한다. 이러한 방식으로, 본 발명의 맥락에서 사용하기에 바람직한 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올은 단지 재생가능한 탄소를 포함하며, 화석 연료-기재의 또는 석유-기재의 탄소를 포함하지 않는다. 그러므로, 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올을 이용하는 본 발명의 P03G, 및 폴리우레탄 이오노머 및 수성 폴리우레탄 분산물은 환경에 대하여 영향을 덜 미치는데, 그 이유는 조성물에서 사용되는 1,3-프로판다이올이 감소 중인 화석 연료를 고갈시키지 않으며, 분해시에 탄소를 식물이 사용하기 위한 대기로 다시 한 번 더 방출하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 석유 기재의 글리콜을 함유하는 유사 조성물보다 더 자연적이며 환경적 영향이 덜한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0058] 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올, 및 그를 기재로 하는 P03G 및 폴리우레탄은, 이중 탄소-동위원소 팽가 프린팅(finger printing)에 의하면 석유 화학적 공급원으로부터 또는 화석 연료 탄소로부터 생성되는 유사 화합물과는 구별될 수 있다. 이 방법은 화학적으로 동일한 물질들을 유용하게 구별하고, 생물권(식물) 구성요소의 성장의 공급원 (그리고 아마도 연수(year))에 의해 공중합체 중 탄소를 배분한다. 동위원소, ^{14}C 및 ^{13}C 는 이러한 문제에 대하여 상보적인 정보를 가져온다. 핵 반감기가 5730년인 방사성 탄소 연대 측정 동위원소(^{14}C)는, 화석의 ("죽은(dead)") 그리고 생물권의 ("살아있는") 공급 재료들에 표본 탄소를 배분하는 것을 명백하게 허용한다 (문헌[Currie, L. A. "Source Apportionment of Atmospheric Particles," Characterization of Environmental Particles, J. Buffle and H.P. van Leeuwen, Eds., 1 of Vol. I of the IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc) (1992) 3-74]). 방사성 탄소 연대 측정에서의 기본적인 가정은 대기중 ^{14}C 농도의 항상성이 살아있는 유기체에서의 ^{14}C 의 항상성에 이르게 된다는 것이다. 단리된 샘플을 처리할 때, 샘플의 연대는 하기 관계식에 의해 대략적으로 추론될 수 있다:

$$t = (-5730/0.693)\ln(A/A_0)$$

[0059] 여기서, t 는 연대이며, 5730년은 방사성 탄소의 반감기이고, A 및 A_0 은 각각 샘플 및 현대 표준물의 ^{14}C 비활성이다 (문헌[Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. Am J., 56, 460, (1992)]). 그러나, 1950년 이래로 대기중 핵 시험과, 1850년 이래로 화석 연료의 연소 때문에, ^{14}C 는 두 번째의 지구화학적 시간 특성을 획득하였다. 대기중 CO_2 중의, 그리고 그에 따라 살아있는 생물권에서의 그의 농도는 1960년대 중반에는 핵 시험 피크에서 대략 2배가 되었다. 그 뒤 줄곧 이것은 정상 상태의, 우주선에 의해 생기는(cosmogenic) (대기중), 대략 1.2×10^{-12} 의 기준선의 동위원소 비율 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)로 점진적으로 되돌아갔으며, 이때 대략적인 완화(relaxation) "반감기"는 7 내지 10년이었다. (이러한 후자의 반감기는 문자 그대로 취해져서는 안되며, 오히려, 핵시대의 시작 이래로 대기중의 그리고 생물권의 ^{14}C 의 변동을 추적하기 위하여 상술된 대기중 핵 유입/붕괴 기능을 사용하여야 한다). 최근의 생물권 탄소의 연간 연대 측정의 가망성을 제공하는 것은 이 후자의 생물권 ^{14}C 시간 특성이다. ^{14}C 는 가속기 질량 분석법(accelerator mass spectrometry, AMS)에 의해 측정될 수 있으며, 이때 결과는 "현대 탄소의 분율"(f_M)의 단위로 주어진다. f_M 은 미국 국립 표준 기술원(National Institute of Standards and Technology, NIST) 표준 기준 물질(Standard Reference Material, SRM) 4990B 및 4990C - 각각 옥살산 표준물 HOxI 및 HOxII로 공지됨 -에 의해 정의된다. 기본적인 정의는 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비의 HOxI (AD 1950을 기준으로 함)의 0.95배와 관련된다. 이는, 붕괴-보정된 산업 혁명 이전 목재와 대략적으로 동등하다. 현재의 살아있는 생물권(식물 재료)의 경우, $f_M \approx 1.1$ 이다.

[0061] 안정한 탄소 동위원소 비($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)는 공급원 식별 및 배분에 대해 상보적인 경로를 제공한다. 주어진 생물공급된 (biosourced) 물질 중 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비는 이산화탄소가 고정되고 또한 정확한 대사 경로를 반영할 때의 대기중 이산화탄소에서의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비의 결과이다. 지역적인 변동이 또한 발생한다. 석유, C_3 식물 (광엽 식물), C_4 식물 (볏과 식물(the grasses)), 및 해수중 탄산염(marine carbonate)은 모두 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 및 상응하는 $\delta^{13}\text{C}$ 값에서 유의한

차이를 나타낸다. 더욱이, C_3 및 C_4 식물의 지질 물질은 대사 경로의 결과로서 동일 식물의 탄수화물 성분으로부터 유래되는 물질과는 다르게 분석된다. 측정의 정밀도 내에서, ^{13}C 는 동위원소 분획화 효과들로 인하여 큰 변동을 나타내며, 상기 효과들 중 본 발명에 있어서 가장 중요한 것은 광합성 기작이다. 식물에서의 탄소 동위원소 비에서의 차이의 주요 원인은 식물에서의 광합성에 의한 탄소 대사 경로, 특히 1차 카르복실화 동안 발생하는 반응, 즉, 대기중 CO_2 의 초기 고정에서의 차이와 밀접하게 관련된다. 두 가지 큰 부류의 식물로는 " C_3 " (또는 캘빈(Calvin)-벤슨(Benson)) 광합성 사이클을 포함하는 것과, " C_4 " (또는 해치(Hatch)-슬랙(Slack)) 광합성 사이클을 포함하는 것이 있다. C_3 식물, 예를 들어 홀엽수 및 침엽수가 온대 기후대에서 우점종이다. C_3 식물에서, 1차 CO_2 고정 또는 카르복실화 반응은 리불로스-1,5-다이포스페이트 카르복실라아제 효소를 포함하며, 안정한 제1 생성물은 C_3 화합물이다. 반면, C_4 식물은 열대성 목초류(tropical grasses), 옥수수 및 사탕수수와 같은 식물을 포함한다. C_4 식물에서, 다른 효소, 포스포엔올-피루베이트 카르복실라아제를 포함하는 추가의 카르복실화 반응이 주요 카르복실화 반응이다. 안정한 제1 탄소 화합물은 4-탄소산이며, 이는 그 후 데카르복실화된다. 그와 같이 방출되는 CO_2 는 C_3 사이클에 의해 재고정된다.

[0062] C_4 및 C_3 식물 둘 모두는 소정 범위의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비를 나타내지만, 전형적인 값은 mil당 대략 -10 내지 -14 (C_4) 그리고 mil당 -21 내지 -26 (C_3)이다 (문헌[Weber et al., J. Agric. Food Chem., 45, 2942 (1997)]). 석탄 및 석유는 일반적으로 이러한 후자의 범위 내이다. ^{13}C 측정 척도는 PDB(pee dee belemnite) 석회석에 의해 설정되는 0으로 원래 정의되며, 여기서 값들은 이 물질로부터의 천분율 편차 단위로 주어진다. " $\delta^{13}\text{C}$ " 값은 ‰로 약기되는 (mil당) 천분율 단위이며, 하기와 같이 계산된다:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{샘플}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{표준물}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{표준물}}} \times 1000\text{‰}$$

[0063]

[0064] PDB 기준 물질(reference material, RM)은 다 써버렸기 때문에, 일련의 대안적인 RM이 IAEA, USGS, NIST 및 다른 선택된 국제적인 동위원소 실험실과 협력하여 개발되었다. PDB로부터의 mil당 편차에 대한 표기는 $\delta^{13}\text{C}$ 이다. 측정은 질량 44, 45 및 46의 분자 이온에 대한 고정밀도의 안정한 비의 질량 분석법에 의해 CO_2 에서 행해진다.

[0065]

그러므로, 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올, 및 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올을 함유하는 조성물은 ^{14}C (f_M) 및 이중 탄소-동위원소 평거프린팅에 기초하여 그의 석유 화학 제품 유래된 상대물과 완전히 구별될 수 있으며, 이는 물질의 새로운 조성물을 나타낸다. 이들 생성물들의 구별 능력은 상업적으로 이들 물질들을 추적하는 데 유익하다. 예를 들어, "신(new)" 및 "구(old)" 탄소 동위원소 프로파일 둘 모두를 포함하는 제품은 단지 "구" 물질로 만들어진 제품과 구별될 수 있다. 따라서, 본 발명의 물질은 그의 독특한 프로파일을 기초로 하여 그리고 경쟁을 규정할 목적에 있어서 저장 수명을 결정하기 위하여, 그리고 특히 환경 영향의 평가를 위하여 상업적으로 추구될 수 있다.

[0066]

바람직하게는, 반응물로서 또는 반응물의 성분으로서 사용되는 1,3-프로판다이올은 기체 크로마토그래피 분석에 의해 측정할 때 중량 기준으로 순도가 약 99% 초과, 그리고 더 바람직하게는 약 99.9% 초과일 것이다. 이전에 포함된 미국 특허 제7038092호, 미국 특허 제20040260125A1호, 미국 특허 제20040225161A1호 및 미국 특허 제20050069997A1호에 개시된 바와 같이 정제된 1,3-프로판다이올과, 미국 특허 제20050020805A1호에 개시된 바와 같이 그로부터 제조된 P03G가 특히 바람직하다.

[0067]

정제된 1,3-프로판다이올은 바람직하게는 하기 특성을 갖는다:

[0068]

(1) 220 nm에서 약 0.200 미만, 그리고 250 nm에서 약 0.075 미만, 그리고 275 nm에서 약 0.075 미만의 자외선 흡광도; 및/또는

[0069]

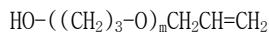
(2) "b*" 색상 값이 약 0.15 미만 (ASTM D6290)인 $L^*a^*b^*$ 를 갖고, 270 nm에서 흡광도가 약 0.075 미만인 조성물; 및/또는

- [0070] (3) 약 10 ppm 미만의 과산화물 조성물; 및/또는
- [0071] (4) 기체 크로마토그래피로 측정할 때 약 400 ppm 미만, 더 바람직하게는 약 300 ppm 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 150 ppm 미만의 전체 유기 불순물(1,3-프로판다이올 이외의 유기 화합물) 농도.
- [0072] PO3G 제조용 출발 물질은 원하는 PO3G, 출발 물질의 입수 가능성, 촉매, 장비 등에 따라 달라질 것이며, "1,3-프로판다이올 반응물"을 포함한다. "1,3-프로판다이올 반응물"은 1,3-프로판다이올, 및 바람직하게는 중합도가 2 내지 9인 1,3-프로판다이올의 올리고머 및 예비중합체와, 그 혼합물을 의미한다. 몇몇 예에서, 이용가능할 경우 최대 10% 또는 그 이상의 저분자량 올리고머를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 따라서, 바람직하게는 출발 물질은 1,3-프로판다이올과, 그의 이량체 및 삼량체를 포함한다. 특히 바람직한 출발 물질은 1,3-프로판다이올 반응물의 중량을 기준으로 약 90 중량% 이상의 1,3-프로판다이올, 그리고 더 바람직하게는 99 중량% 이상의 1,3-프로판다이올로 이루어진다.
- [0073] PO3G는 미국 특허 제6977291호 및 미국 특허 제6720459호에 개시된 바와 같이 당업계에 공지된 많은 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 이전에 포함된 미국 특허 제20050020805A1호에 개시된 바와 같다.
- [0074] 상기에 나타낸 바와 같이, PO3G는 트라이메틸렌 에테르 단위 외에 보다 적은 양의 다른 폴리알킬렌 에테르 반복 단위를 포함할 수 있다. 그러므로, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 제조에 사용하기 위한 단량체는 1,3-프로판다이올 반응물 외에 최대 50 중량% (바람직하게는 약 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 2 중량% 이하)의 공단량체 폴리올을 포함할 수 있다. 당해 방법에서 사용하기에 적합한 공단량체 폴리올은 지방족 다이올, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 1,7-헵탄다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,9-노난다이올, 1,10-데칸다이올, 1,12-도데칸다이올, 3,3,4,4,5,5-헥사플루오로-1,5-펜탄다이올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산다이올, 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헥사데카플루오로-1,12-도데칸다이올; 지환족 다이올, 예를 들어, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 아이소소르바이드; 및 폴리하이드록시 화합물, 예를 들어, 글리세롤, 트라이메틸올프로판, 및 웬타에리트리톨을 포함한다. 공단량체 다이올의 바람직한 군은 에틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이에틸-1,3-프로판다이올, 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판다이올, C₆ - C₁₀ 다이올 (예를 들어, 1,6-헥산다이올, 1,8-옥탄다이올 및 1,10-데칸다이올) 및 아이소소르바이드와, 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 1,3-프로판다이올 이외의 특히 바람직한 다이올은 에틸렌 글리콜이며, C₆ - C₁₀ 다이올이 또한 특히 유용할 수 있다.
- [0075] 한 가지 바람직한 PO3G 함유 공단량체는 미국 특허 제2004/0030095A1호에 개시된 바와 같은 폴리(트라이메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜이다. 바람직한 폴리(트라이메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜은 50 내지 약 99 몰% (바람직하게는 약 60 내지 약 98 몰%, 그리고 더 바람직하게는 약 70 내지 약 98 몰%)의 1,3프로판다이올, 및 최대 50 내지 약 1 몰% (바람직하게는 약 40 내지 약 2 몰%, 그리고 더 바람직하게는 약 30 내지 약 2 몰%)의 에틸렌 글리콜의 산 촉매된 중축합에 의해 제조된다.
- [0076] 본 발명의 실시에 유용한 PO3G는, 미국 특허 제6608168호에 개시된 바와 같이, 예를 들어, 지방족 또는 방향족 2산 또는 다이에스테르 유래의 소량의 기타 반복 단위를 포함할 수 있다. 이러한 유형의 PO3G는 또한 "랜덤 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르"로 불릴 수 있으며, 1,3-프로판다이올 반응물과, 약 10 내지 약 0.1 몰%의 지방족 또는 방향족 2산 또는 그 에스테르, 예를 들어 테레프탈산, 아이소프탈산, 바이벤조산, 나프탈산, 비스(p-카르복시페닐)메탄, 1,5-나프탈렌 다이카르복실산, 2,6-나프탈렌 다이카르복실산, 2,7-나프탈렌 다이카르복실산, 4,4'-설포닐 다이벤조산, p-(하이드록시에톡시)벤조산, 및 그 조합과, 다이메틸 테레프탈레이트, 바이벤조에이트, 아이소프탈레이트, 나프탈레이트 및 프탈레이트; 및 그 조합의 중축합에 의해 제조될 수 있다. 이들 중, 테레프탈산, 다이메틸 테레프탈레이트 및 다이메틸 아이소프탈레이트가 바람직하다.
- [0077] 바람직하게는, 정제 후 PO3G는 본질적으로 산 촉매 말단기를 전혀 갖지 않지만, 매우 낮은 수준의 불포화 말단기, 주로 알릴 말단기를 약 0.003 내지 약 0.03 meq/g 범위로 포함할 수도 있다. 바람직한 PO3G는 하기 화학식 II 및 화학식 III을 갖는 화합물을 포함하는 (본질적으로 이루어진) 것으로 간주될 수 있다:

화학식 II



화학식 III



[0080] 여기서, m 은 수평균 분자량 M_n 이 약 200 내지 약 5,000의 범위 이내가 되도록 하는 범위이며, 화학식 III의 화합물은 알릴 말단기 (바람직하게는 모든 불포화 말단들 또는 말단기들)가 약 0.003 내지 약 0.03 meq/g의 범위로 존재하도록 하는 양으로 존재한다. 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 중 적은 수의 알릴 말단기는, 특정한 최종 용도에 이상적으로 적합한 조성물이 제조될 수 있도록, 폴리우레탄 분자량을 부당하게 제한하지 않으면서 폴리우레탄 분자량을 조절하는 데 유용하다.

[0081] 본 발명에서 사용하기에 바람직한 PO3G는 수평균 분자량(M_n)이 약 200 내지 약 5000 범위, 그리고 더 바람직하게는 약 500 내지 약 5000이다. PO3G의 블렌드도 사용될 수 있다. 예를 들어, PO3G는 보다 큰 그리고 보다 작은 분자량의 PO3G의 블렌드를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 보다 큰 분자량의 PO3G는 수평균 분자량이 약 1000 내지 약 5000이고, 보다 작은 분자량의 PO3G는 수평균 분자량이 약 200 내지 약 950이다. 블렌딩된 PO3G의 M_w 은 바람직하게는 여전히 약 500 내지 약 5000의 범위일 것이다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 PO3G는 전형적으로 다분산도(즉, M_w/M_n)가 바람직하게는 약 1.0 내지 약 2.2, 더 바람직하게는 약 1.2 내지 약 2.2, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2.1인 다분산성 중합체이다. 다분산도는 PO3G의 블렌드를 사용함으로써 조정될 수 있다.

[0082] 본 발명에서 사용하기 위한 PO3G는 바람직하게는 색상 값이 약 100 APHA 미만, 그리고 더 바람직하게는 약 50 APHA 미만이다.

[0083] 기타 아이소시아네이트-반응성 성분

[0084] 상기에 나타낸 바와 같이, PO3G는 바람직하게는 최대 약 60 중량%의 다른 다작용성 아이소시아네이트-반응성 성분, 가장 두드러지게는 올리고머성 및/또는 중합체성 폴리올과 블렌딩될 수도 있다.

[0085] 적합한 폴리올은 적어도 2개의 하이드록실기를 포함하며, 바람직하게는 분자량이 약 60 내지 약 6000이다. 이들 중, 중합체성 폴리올은 수평균 분자량에 의해 최상으로 정의되며, 이는 약 200 내지 약 6000, 바람직하게는 약 300 내지 약 3000, 그리고 더 바람직하게는 약 500 내지 약 2500의 범위일 수 있다. 분자량은 하이드록실기 분석 (OH가(OH number))으로 결정될 수 있다.

[0086] 중합체성 폴리올의 예에는 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 아미드, 폴리티오에테르, 및 혼합된 중합체, 예를 들어 에스테르 및 카르보네이트 결합 둘 모두가 동일 분자에서 발견되는 폴리에스테르-폴리카르보네이트가 포함된다. 식물-기재의 폴리올도 포함된다. 이들 중합체의 조합도 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리(메트)아크릴레이트 폴리올이 동일한 폴리우레탄 합성에서 사용될 수도 있다.

[0087] 적합한 폴리에스테르 폴리올은 3가 알코올이 선택적으로 첨가될 수도 있는 다가, 바람직하게는 2가 알코올과, 다가 (바람직하게는 2가) 카르복실산의 반응 생성물을 포함한다. 이들 폴리카르복실산 대신, 상응하는 카르복실산 무수물, 또는 저급 알코올의 폴리카르복실산 에스테르 또는 그 혼합물이 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다.

[0088] 폴리카르복실산은 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 복소환식 또는 그 혼합물일 수 있으며, 폴리카르복실산은 예를 들어 할로겐 원자에 의해 치환되고/되거나 불포화될 수 있다. 하기가 예로서 언급된다: 석신산; 아디프산; 수베르산; 아젤라산; 세바식산; 1,12-도데실다이오이드산; 프탈산; 아이소프탈산; 트라이엘리트산; 프탈산 무수물; 테트라하이드로프탈산 무수물; 헥사하이드로프탈산 무수물; 테트라클로로프탈산 무수물; 엔도메틸렌 테트라하이드로프탈산 무수물; 글루타르산 무수물; 말레산; 말레산 무수물; 푸마르산; 단량체성 지방산과 혼합될 수도 있는 올레산과 같은 이량체성 및 삼량체성 지방산; 다이메틸 테레프탈레이트 및 비스-글리콜 테레프탈레이트.

[0089] 적합한 다가 알코올은 예를 들어 에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜-(1,2) 및 -(1,3); 부틸렌 글리콜-(1,4) 및 -(1,3); 헥산다이올-(1,6); 옥탄다이올-(1,8); 네오펜틸 글리콜; 사이클로헥산다이메탄올 (1,4-비스-하이드록시메틸-사이클로헥산); 2-메틸-1,3-프로판다이올; 2,2,4-트라이메틸-1, 3-펜탄다이올; 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜; 테트라에틸렌 글리콜; 폴리에틸렌 글리콜; 다이프로필렌 글리콜; 폴리프로필렌 글리콜; 다이부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜; 글리세린; 트라이메틸올프로판; 그의 에테르 글리콜; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리에스테르 폴리올은 또한 카르복실 말단기의 일부분을 포함할 수도 있다. 락톤의 폴리에스테르,

예를 들어 앱실론-카프로락톤, 또는 하이드록시카르복실산, 예를 들어, 오메가-하이드록시카프로익산이 또한 사용될 수 있다.

[0090] PO3G와의 블렌딩에 바람직한 폴리에스테르 다이올은 하이드록실-종결된 폴리(부틸렌 아디페이트), 폴리(부틸렌 석시네이트), 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(1,2-프로일렌 아디페이트), 폴리(트라이메틸렌 아디페이트), 폴리(트라이메틸렌 석시네이트), 폴리락트산 에스테르 다이올 및 폴리카프로락톤 다이올이다. 다른 하이드록실 종결된 폴리에스테르 다이올로는 다이올 및 설포네이트화 다이카르복실산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하며 미국 특허 제6316586호에 개시된 바와 같이 제조된 코폴리에테르가 있다. 바람직한 설포네이트화 다이카르복실산은 5-설포-아이소프탈산이며, 바람직한 다이올은 1,3-프로판다이올이다.

[0091] 적합한 폴리에테르 폴리올은 반응성 수소 원자를 포함하는 출발 화합물과, 알킬렌 옥사이드, 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 스티렌 옥사이드, 에피클로로하이드린 또는 이들의 혼합물의 반응에 의해 공지된 방식으로 얻어진다. 반응성 수소 원자를 포함하는 적합한 출발 화합물은 상기에 개시된 다가 알코올과, 그 외에 둘, 메탄올, 에탄올, 1,2,6-헥산 트라이올, 1,2,4-부탄 트라이올, 트라이메틸올 에탄, 펜타에리트리톨, 만니톨, 소르비톨, 메틸 글리코사이드, 수크로스, 페놀, 아이소노닐 페놀, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 1,1,1- 및 1,1,2-트리스-(하이드록실패닐)-에탄, 다이메틸올프로피온산 또는 다이메틸올부탄산을 포함한다.

[0092] 아민 화합물을 포함하는 출발 화합물들의 반응에 의해 얻어진 폴리에테르도 사용될 수 있다. 적합한 폴리하이드록시 폴리아세탈, 폴리하이드록시 폴리아크릴레이트, 폴리하이드록시 폴리에스테르 아미드, 폴리하이드록시 폴리아미드 및 폴리하이드록시 폴리티오에테르뿐만 아니라 이를 폴리에테르의 예가 미국 특허 제4701480호에 개시되어 있다.

[0093] PO3G과 블렌딩하기에 바람직한 폴리에테르 다이올은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리(1,2-프로필렌 글리콜), 폴리테트라메틸렌 글리콜, 코폴리에테르, 예를 들어 테트라하이드로푸란/에틸렌 옥사이드 및 테트라하이드로푸란/프로필렌 옥사이드 공중합체와, 그 혼합물이다.

[0094] 하이드록실기를 포함하는 폴리카르보네이트는 그 자체 공지된 것, 예를 들어 다이올, 예컨대 프로판다이올-(1,3), 부탄다이올-(1,4) 및/또는 헥산다이올-(1,6), 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜, 보다 고급의 폴리에테르 다이올과, 포스겐, 다이아릴카르보네이트, 예를 들어 다이페닐카르보네이트, 다이알킬카르보네이트, 예를 들어 다이에틸카르보네이트의 또는 환형 카르보네이트, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌 카르보네이트의 반응으로부터 얻어지는 생성물을 포함한다. 포스겐, 다이아릴카르보네이트, 다이알킬 카르보네이트 또는 환형 카르보네이트를 이용하여 상기한 폴리에스테르 또는 폴리락톤으로부터 얻어지는 폴리에스테르 카르보네이트가 또한 적합하다.

[0095] 블렌딩하기 위한 폴리카르보네이트 다이올은 바람직하게는 폴리에틸렌 카르보네이트 다이올, 폴리트라이메틸렌 카르보네이트 다이올, 폴리부틸렌 카르보네이트 다이올 및 폴리헥실렌 카르보네이트 다이올로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0096] 하이드록실기를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트는 양이온, 음이온 및 라디칼 중합 등과 같은 부가 중합 기술 분야에서 일반적인 것들을 포함한다. 예로는 알파-오메가 다이올이 있다. 이를 유형의 다이올의 예로는 당해 중합체의 말단에서 또는 상기 말단 근처에서 하나의 하이드록실기의 배치를 가능하게 하는 "리빙(living)" 또는 "조절" 또는 사슬 전달 중합 공정에 의해 제조되는 것이 있다. 미국 특허 제6248839호 및 미국 특허 제5990245호에는 말단 다이올의 제조 프로토콜의 예가 있다. 다른 다이-NCO 반응성 폴리(메트)아크릴레이트 말단 중합체가 사용될 수 있다. 예로는 아미노 또는 티올과 같이 하이드록실 이외의 말단 기가 있으며, 예에는 또한 하이드록실기와 혼합된 말단 기가 포함될 수도 있다.

[0097] 폴리올레핀 다이올은 쉘(Shell)로부터 크레이톤 리퀴드(KRATON LIQUID) L로서 그리고 미츠비시 케미칼(Mitsubishi Chemical)로부터 폴리테일(POLYTAIL) H로서 입수 가능하다.

[0098] 실리콘 글리콜은 잘 알려져 있으며, 대표적인 예가 미국 특허 제4647643호에 개시되어 있다.

[0099] 몇몇 예에서, 식물유는 그의 생물학적 기원 및 생분해성 때문에 바람직한 블렌딩 성분일 수 있다. 식물유의 예에는 해바라기유, 카놀라유, 평지씨유, 옥수수유, 올리브유, 대두유, 피마자유 및 그 혼합물이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이를 오일은 부분적으로 또는 완전히 수소화된다. 그러한 식물유의 구매가능한 예에는 소이올(Soyol) R2-052-G (우레탄 소이 시스템즈(Urethane Soy Systems)) 및 프리폴(Prapol) 2033 (유니케

마(Uniqema))이 포함된다.

[0100] NCO-작용성 예비중합체의 제조를 위한 다른 선택적 화합물은 보다 작은 분자량의, 평균 분자량이 최대 약 400인 적어도 2작용성의 NCO-반응성 화합물을 포함한다. 예에는 2가 및 그 이상의 작용성의 알코올이 포함되며, 이는 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에테르 폴리올의 제조에 있어서 이전에 기재되었었다.

[0101] NCO 예비중합체 또는 폴리우레탄의 분지화를 원할 경우 아이소시아네이트 다중부가 반응에서 바람직하게는 2작용성인 상기 성분 외에, 1작용성 성분, 및 심지어 3작용성 및 그 이상의 작용성의 성분들 - 폴리우레탄 화학에서 일반적으로 공지됨 - 중 적은 일부 성분, 예를 들어 트라이메틸올프로판 또는 4-아이소시아나토메틸-1,8-옥타메틸렌 다이아이소시아네이트가 사용될 수도 있다.

[0102] 그러나, NCO-작용성 예비중합체는 사실상 선형임에 틀림없는 것이 바람직하며, 이는 예비중합체 출발 성분의 평균 작용체를 2:1 이하로 유지함으로써 달성될 수 있다.

[0103] 유사한 NCO 반응성 물질은 하이드록시 함유 화합물 및 중합체 - 그러나 이것은 다른 NCO 반응성 기를 포함함 -에 대하여 기재된 바와 같이 사용될 수 있다. 예로는 다이티올, 다이아민, 티오아민, 및 심지어 하이드록시티올 및 하이드록실아민이 있다. 이들은 폴리올에 대하여 기재된 분자량 또는 수평균 분자량을 갖는 화합물 또는 중합체일 수 있다.

[0104] 다른 선택적인 화합물은 자가-축합 부분을 포함하는 아이소시아네이트-반응성 화합물을 포함한다. 이를 화합물의 함량은 바람직한 수지 특성을 제공하는 데 필요한 자가-축합의 원하는 수준에 의존적이다. 3-아미노-1-트라이에톡시실릴-프로판은 아미노기를 통하여 아이소시아네이트와 반응하지만 물 내로 반전될 때 실릴기를 통하여 자가-축합하는 화합물의 일례이다.

[0105] 다른 선택적인 화합물은 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 비-축합성 실란 및/또는 플루오로탄소 - 이는 아이소시아네이트-반응성 화합물 대신 또는 그와 함께 사용될 수 있음 - 를 포함하는 아이소시아네이트-반응성 화합물을 포함한다. 미국 특허 제5760123호 및 미국 특허 제6046295호에는 이를 선택적인 실란/플루오로-함유 화합물의 사용 방법의 예가 열거되어 있다.

폴리아이소시아네이트 성분

[0107] 적합한 폴리아이소시아네이트는 아이소시아네이트기에 결합된 방향족, 지환족 및/또는 지방족 기를 포함하는 것들이다. 이를 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수도 있다. 지환족 또는 지방족 부분에 결합된 아이소시아네이트를 포함하는 화합물이 바람직하다. 방향족 아이소시아네이트가 사용될 경우, 지환족 또는 지방족 아이소시아네이트가 또한 존재하는 것이 바람직하다.

[0108] 다이아이소시아네이트가 바람직하며, 폴리에테르 글리콜, 다이올 및/또는 아민으로부터 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄-우레아를 제조하는 데 유용한 임의의 다이아이소시아네이트가 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0109] 적합한 다이아이소시아네이트의 예에는 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트(TDI); 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트; 트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(TMDI); 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트(MDI); 4,4'-다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트(H₁₂MDI); 3,3'-다이메틸-4,4'-바이페닐 다이아이소시아네이트(TODI); 도데칸 다이아이소시아네이트(C₁₂DI); m-테트라메틸렌 자일릴렌 다이아이소시아네이트(TMFDI); 1,4-벤젠 다이아이소시아네이트; 트랜스-사이클로헥산-1,4-다이아이소시아네이트; 1,5-나프탈렌 다이아이소시아네이트(NDI); 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HDI); 4,6-자일리엔 다이아이소시아네이트; 아이소포론 다이아이소시아네이트(IPDI); 및 그 조합이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. IPDI 및 TMFDI가 바람직하다.

[0110] 다이아이소시아네이트의 중량을 기준으로 소량, 바람직하게는 약 10 중량% 미만의 모노아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트가 다이아이소시아네이트와의 혼합물로 사용될 수 있다. 유용한 모노아이소시아네이트의 예에는 알킬 아이소시아네이트, 예를 들어 옥타데실 아이소시아네이트 및 아릴 아이소시아네이트, 예를 들어 페닐 아이소시아네이트가 포함된다. 폴리아이소시아네이트의 일례로는 트라이아이소시아나토톨루엔 HDI 삼량체(데스모두르(Desmodur) 3300), 및 중합체성 MDI (몬두르(Mondur) MR 및 MRS)가 있다.

이온성 반응물

[0112] 친수성 반응물은 이온성 및/또는 이온화가능한 기 (잠재적 이온성 기)를 포함한다. 바람직하게는, 이를 반응물은 적어도 하나의 이온성 또는 이온화가능한 기뿐만 아니라 하나 또는 2개, 더 바람직하게는 2개의 아이소시아네이트 반응성 기를 포함할 것이다.

- [0113] 이온성 분산성 기의 예에는 카르복실레이트기(-COOM), 포스페이트기(-OPO₃ M₂), 포스포네이트기(-PO₃ M₂), 설포네이트기(-SO₃ M), 4차 암모늄기(-NR₃ Y (여기서, Y는 염소 음이온 또는 하이드록실과 같은 1가 음이온임)), 또는 임의의 다른 유효한 이온성 기가 포함된다. M은 양이온, 예를 들어 1가 금속 이온 (예를 들어., Na⁺, K⁺, Li⁺ 등), H⁺, NR₄⁺)이며, 각각의 R은 독립적으로 알킬, 아르알킬, 아릴, 또는 수소일 수 있다. 이들 이온성 분산성 기는 전형적으로 폴리우레탄 골격으로부터 웬던트로 위치한다.
- [0114] 일반적으로 이온화가능한 기는 그가 산 (예를 들어, 카르복실 -COOH) 또는 염기 (예를 들어, 1차, 2차 또는 3차 아민 -NH₂, -NRH, 또는 -NR₂) 형태인 것을 제외하고는 이온성 기에 상응한다. 이온화가능한 기는 하기에 논의된 바와 같이 분산물/중합체 제조 공정 동안 그의 이온 형태로 쉽게 전환되는 것이다.
- [0115] 이온성 또는 잠재적 이온성 기는 분산물의 수성 매질에서 폴리우레탄이 분산성이 되게 하기에 충분한 이온성 기 함량 (필요할 경우 중화됨)을 제공하는 양으로 폴리우레탄 내로 화학적으로 혼입된다. 전형적인 이온성 기 함량은 폴리우레탄 100 g 당 약 5 내지 최대 약 210 밀리당량(meq), 바람직하게는 약 10 내지 약 140 meq, 더 바람직하게는 약 20 내지 약 120 meq, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 30 내지 약 90 meq의 범위일 것이다.
- [0116] 이들 기의 혼입에 적합한 화합물은 (1) 이온성 및/또는 이온화가능한 기를 포함하는 모노아이소시아네이트 또는 다이아이소시아네이트, 및 (2) 아이소시아네이트 반응성 기 및 이온성 및/또는 이온화가능한 기 둘 모두를 포함하는 화합물을 포함한다. 본 개시 내용의 맥락에서, 용어 "아이소시아네이트 반응성 기"는 아이소시아네이트와 반응하는 것으로 관련 기술 분야의 당업자에게 잘 알려진 기, 그리고 바람직하게는 하이드록실, 1차 아미노 및 2차 아미노 기를 포함하는 것으로 한다.
- [0117] 이온성 또는 잠재적 이온성 기를 포함하는 아이소시아네이트의 예로는 설포네이트화 틀루엔 다이아이소시아네이트 및 설포네이트화 다이페닐메탄다이아이소시아네이트가 있다.
- [0118] 아이소시아네이트 반응성 기 및 이온성 또는 잠재적 이온성 기를 포함하는 화합물과 관련하여, 아이소시아네이트 반응성 기는 전형적으로 아미노 및 하이드록실 기이다. 잠재적 이온성 기 또는 그의 상응하는 이온성 기는 양이온성 또는 음이온성일 수도 있지만, 음이온성 기가 바람직하다. 음이온성 기의 바람직한 예에는 카르복실레이트 및 설포네이트 기가 포함된다. 양이온성 기의 바람직한 예에는 4차 암모늄 기 및 설포늄 기가 포함된다.
- [0119] 이온화가능한 기를 이온성 기로 전환시키기 위한 중화제는 전술한 포함된 간행물에서 개시되어 있으며, 또한 이하에서 논의된다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "중화제"는 이온화가능한 기를 보다 친수성인 이온성 (염) 기로 전환시키는 데 유용한 모든 유형의 제제(agent)를 포함하고자 한다.
- [0120] 이전에 논의된 카르복실레이트, 설포네이트 및 4차 질소 기의 혼입에 적합한 화합물은 미국 특허 제3479310호, 미국 특허 제4303774호, 미국 특허 제4108814호 및 미국 특허 제4408008호에 개시되어 있다.
- [0121] 3차 설포늄기의 혼입에 적합한 화합물은 미국 특허 제3419533호에 개시되어 있다.
- [0122] 폴리우레탄 내로의 혼입을 위한 설포네이트기는 바람직하게는 이전에 포함된 미국 특허 제4108814호에 개시된 바와 같이 다이올 설포네이트이다. 적합한 다이올 설포네이트 화합물은 또한 다이올 및 설포네이트화 다이카르복실산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하며 이전에 포함된 미국 특허 제6316586호에 개시된 바와 같이 제조된 하이드록실 종결된 코폴리에테르를 포함한다. 바람직한 설포네이트화 다이카르복실산은 5-설포-아이소프탈산이며, 바람직한 다이올은 1,3-프로판다이올이다. 적합한 설포네이트는 또한 H₂N-CH₂-CH₂-NH-(CH₂)_r-SO₃Na (여기서, r은 2 또는 3임); 및 HO-CH₂-CH₂-C(SO₃Na)-CH₂-OH를 포함한다.
- [0123] 카르복실릭기 함유 화합물의 예로는 화학식 (HO)_xQ(COOH)_y에 상응하는 하이드록시-카르복실산이 있으며, 여기서, Q는 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼을 나타내고, x는 1 또는 2 (바람직하게는 2)이며, y는 1 내지 3 (바람직하게는 1 또는 2)이다.
- [0124] 이들 하이드록시-카르복실산의 예에는 시트르산, 타르타르산 및 하이드록시피발산이 포함된다.
- [0125] 바람직한 산은 x가 2이고 y가 1인 상기 화학식의 것이다. 이들 다이하이드록시 알칸산은 미국 특허 제3412054호에 개시되어 있다. 다이하이드록시 알칸산의 바람직한 기는 구조식 R²-C-(CH₂OH)₂-COOH (여기서, R²는 수소

또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기임)로 나타내어지는 α , α -다이메틸을 알칸산이다. 이들 이온화 가능한 다이올의 예에는 다이메틸올아세트산, 2,2'-다이메틸올부탄산, 2,2'-다이메틸올프로피온산, 및 2,2'-다이메틸올부티르산이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 가장 바람직한 다이하이드록시 알칸산은 2,2'-다이메틸올프로피온산("DMPA")이다.

[0126] 이온성 안정화기가 산일 때, 산기는 산가(고형 중합체 1 g 당 mg의 KOH)로서 당업자에게 공지된, 폴리우레탄 1.0 g 당 적어도 약 5, 바람직하게는 적어도 약 10 mg의 산기 함량을 제공하기에 충분한 양으로 혼입된다. 산가의 상한치는 약 90, 그리고 바람직하게는 약 60이다.

[0127] 적합한 카르복실레이트는 또한 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{NH}_2$, 및 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$ 를 포함한다.

[0128] 전술한 내용 외에, 하나의 알킬 및 2개의 알킬을 기를 갖는 3차 아민과 같은 양이온 중심이 이온성 또는 이온화 가능한 기로서 또한 사용될 수도 있다.

폴리우레탄 및 분산물 제조

[0130] 본 발명의 분산물의 제조 방법은 폴리우레탄의 제조와 함께 시작되는데, 상기 폴리우레탄은 혼합물 또는 단계식 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0131] 혼합 공정에서, 아이소시아네이트-종결된 폴리우레탄 예비중합체는 폴리올 성분, 이온성 반응물 및 용매를 혼합하고, 이어서 폴리아이소시아네이트 성분을 이 혼합물에 첨가함으로써 제조된다. 이 반응은 약 40°C 내지 약 100°C, 그리고 더 바람직하게는 약 50°C 내지 약 90°C에서 행해진다. 아이소시아네이트 반응성 기에 대한 아이소시아네이트의 바람직한 비는 약 1.3:1 내지 약 1.05:1, 그리고 더 바람직하게는 약 1.25:1 내지 약 1.1:1이다. 목표로 하는 아이소시아네이트 퍼센트가 도달되면 (전형적으로, 예비중합체 고체의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%의 아이소시아네이트 함량), 이온성 반응물로부터 혼입된 이온화 가능한 기의 중화를 위하여 염기 또는 산이 첨가될 뿐만 아니라 선택적인 사슬 종결제도 첨가될 수 있다.

[0132] 몇몇 경우, 중화제, 바람직하게는 3차 아민의 첨가가 폴리우레탄 합성의 초기 단계 동안 유익할 수도 있다. 다르게는, 중화제, 바람직하게는 알칼리 염기를 고전단력에서 반전되는 물과 동시에 첨가함으로써 이점이 달성될 수 있다.

[0133] 단계식 방법에서, 아이소시아네이트-종결된 폴리우레탄 예비중합체는 이온성 반응물을 용매에 용해시키고, 이어서 폴리아이소시아네이트 성분을 이 혼합물에 첨가함으로써 제조된다. 일단, 아이소시아네이트의 초기 퍼센트 목표가 도달되면, 폴리올 성분이 첨가된다. 이 반응은 40°C 내지 약 100°C, 그리고 더 바람직하게는 약 50°C 내지 약 90°C에서 행해진다. 아이소시아네이트 반응성 기에 대한 아이소시아네이트의 바람직한 비는 약 1.3:1 내지 약 1.05:1, 그리고 더 바람직하게는 약 1.25:1 내지 약 1.1:1이다. 다르게는, 폴리올 성분을 제1 단계에서 반응시킬 수 있으며, 아이소시아네이트의 초기 퍼센트 목표가 도달된 후 이온성 반응물을 첨가할 수 있다. 목표로 하는 아이소시아네이트의 최종 퍼센트가 도달되면 (전형적으로, 예비중합체 고체의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%의 아이소시아네이트 함량), 이온성 반응물로부터 혼입된 이온화 가능한 기의 중화를 위하여 염기 또는 산이 첨가될 뿐만 아니라 선택적인 사슬 종결제도 첨가될 수 있다.

[0134] 이어서, 생성된 폴리우레탄 용액은 하기에 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이 전단 하에 물을 첨가하여 수성 폴리우레탄 분산물로 전환시킨다. 선택적인 사슬 연장제는, 충분한 아이소시아네이트 작용체를 남겨두기 위하여 사슬 종결제가 생략되거나 감소될 경우, 이 시점에서 첨가된다. 사슬 연장은 수성 조건 하에 30°C 내지 60°C에서 전형적으로 수행된다. 존재할 경우, 휘발성 용매는 감압 하에 중류된다.

[0135] 흔히 촉매가 폴리우레탄의 제조에 필요하며, 이는 폴리우레탄의 제조에서 이점을 제공할 수 있다. 가장 널리 사용되는 촉매는 3차 아민, 예를 들어 3차 에틸아민, 유기주석 화합물, 예를 들어 2가주석 옥토에이트, 다이부틸주석 다이옥토에이트, 다이부틸주석 다이라우레이트, 유기티탄산염, 예를 들어 TYZOR TPT 또는 TYZOR TBT, 유기지르콘산염, 및 그 혼합물이다.

[0136] 분산물로의 후속 전환을 위한 폴리우레탄의 제조는 용매를 사용함으로써 촉진된다. 적합한 용매는 물과 혼화가능하고 폴리우레탄의 형성에 이용되는 다른 반응물 및 아이소시아네이트에 대하여 불활성인 것이다. 무용매 분산물의 제조를 원한다면, 증류에 의한 제거를 허용하기에 충분히 높은 휘발성을 갖는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 실시에서 유용한 전형적인 용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 툴루엔, 및 N-메틸 피롤리돈이다. 바람직하게는 반응에서 사용되는 용매의 양은 당해 중량의 약 10% 내지 약 50%, 더 바람직하게는 약 20% 내지 약 40%일 것이다.

- [0137] 중합성 비닐 화합물이 용매로서 또한 사용될 수 있으며, 이어서 반전 후 자유 라디칼 중합하고 그에 따라 폴리우레탄/아크릴릭 하이브리드 분산물이 형성되는데, 이는 이전에 포함된 미국 특허 제5173526호, 미국 특허 제4644030호, 미국 특허 제5488383호 및 미국 특허 제5569705호에 개시된 바와 같다.
- [0138] 선택적인 사슬 연장제/종결제
- [0139] 전형적으로 폴리우레탄은 NCO-함유 예비중합체를 사슬 연장함으로써 제조된다. 사슬 연장제의 기능은 폴리우레탄의 분자량을 증가시키는 것이다. 사슬 연장은 당해 공정에서 물의 첨가 이전에 일어날 수 있지만, 전형적으로 NCO-함유 예비중합체, 사슬 연장제, 물 및 기타 선택 성분들을 교반 하에 조합함으로써 일어난다.
- [0140] 폴리우레탄의 제조에 사용되는 반응물은 사슬 연장제를 포함할 수도 있는데, 상기 사슬 연장제는 전형적으로 폴리올, 폴리아민 또는 아미노알코올이다. 폴리올 사슬 연장제가 사용될 때, 폴리올의 하이드록실기가 아이소시아네이트와 반응함에 따라 우레탄 결합이 형성된다. 폴리아민 사슬 연장제가 사용될 때, 아민기가 아이소시아네이트와 반응함에 따라 우레아 결합이 형성된다. 둘 모두의 구조적 유형이 "폴리우레탄"의 의미 내에 포함된다.
- [0141] 바람직하게는, 선택적인 사슬 연장제는 폴리아민일 것이다. 적어도 부분적으로 차단된 폴리아민의 제조에 적합한 폴리아민은 평균 작용체, 즉, 분자 당 아민 질소의 개수가 2 내지 6개, 바람직하게는 2 내지 4개 그리고 더 바람직하게는 2 내지 3개이다. 원하는 작용체는 1차 또는 2차 아미노기를 포함하는 폴리아민들의 혼합물을 사용함으로써 얻어질 수 있다. 폴리아민은 일반적으로 방향족, 지방족 또는 지환족 아민이며, 1 내지 30개, 바람직하게는 2 내지 15개 그리고 더 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 포함한다. 이들 폴리아민은 추가의 치환체가 1차 또는 2차 아민으로서 아이소시아네이트기와 반응성이 아니라면 추가의 치환체를 포함할 수도 있다. 이들 동일 폴리아민은 부분적으로 또는 전적으로 차단된 폴리아민일 수 있다.
- [0142] 본 발명에서 사용되는 폴리우레탄의 제조에 유용한 다이아민 사슬 연장제는 1,2-에틸렌다이아민; 1,6-헥산다이아민; 1,2-프로판다이아민; 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로아닐린) (3,3'-다이클로로-4,4'-다이아미노다이페닐메탄) (MOCA 또는 Mboca); 아이소포론 다이아민; 다이메틸티오톨루엔다이아민 (DMTDA); 4,4'-다이아미노다이페닐메탄 (DDM); 1,3-다이아미노벤젠; 1,4-다이아미노벤젠; 3,3'-다이메톡시-4,4'-다이아미노 바이페닐; 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노 바이페닐; 4,4'-다이아미노 바이페닐; 3,3'-다이클로로-4,4'-다이아미노 바이페닐; 히드라진; 및 그 조합을 포함한다. 폴리아민, 예를 들어 다이에틸렌 트라이아민(DETA), 트라이에틸렌 테트라아민(TETA), 테트라에틸렌 펜타민 및 펜타에틸렌 헥사민도 유용하다.
- [0143] 적합한 폴리아민 사슬 연장제는 미국 특허 제4269748호 및 미국 특허 제4829122호에 개시된 바와 같이 선택적으로 부분적으로 또는 전적으로 차단될 수 있다. 이들 간행물은 물의 부재 하에 NCO-함유 예비중합체를 적어도 부분적으로 차단된 다이아민 또는 히드라진 사슬 연장제와 혼합하고, 이어서 이 혼합물을 물에 첨가함으로써 수성 폴리우레탄 분산물을 제조하는 것을 개시한다. 물과의 접촉시에, 차단제는 방출되며, 생성된 비차단 폴리아민은 NCO 함유 예비중합체와 반응하여 폴리우레탄을 형성한다.
- [0144] 적합한 차단된 아민 및 하이드라진은 케티민 및 알디민이 형성되도록 하는 폴리아민과 케톤 및 알데히드와의 반응 생성물과, 케타진, 알다진, 케톤 하이드라존 및 알데히드 하이드라존이 형성되도록 하는 하이드라진과 케톤 및 알데히드와의 반응물을 포함한다. 적어도 부분적으로 차단된 폴리아민은 많아야 하나의 1차 또는 2차 아미노기와, 적어도 하나의 차단된 1차 또는 2차 아미노기 - 이는 물의 존재 하에 자유 1차 또는 2차 아미노기를 방출함 - 를 포함한다.
- [0145] 물이 사슬 연장제로서 또한 이용될 수도 있다. 이 경우, 물은 자유 아이소시아네이트기에 비하여 엄청나게 과량으로 존재할 것인데, 이들 비는 적용가능하지 않으며, 그 이유는 물이 분산 매질 및 사슬 연장제 둘 모두로서 기능하기 때문이다.
- [0146] 본 발명의 수성 분산물의 폴리우레탄의 제조에 사용되는 반응물은 사슬 종결제를 또한 포함할 수도 있다. 선택적인 사슬 종결제는 폴리우레탄의 분자량을 조절하며, 예비중합체의 반전 이전, 상기 반전 동안 또는 그 후 첨가될 수 있다.
- [0147] 적합한 사슬 종결제는 분자 당 평균 작용체가 1개인 아민 또는 알코올을 포함하며, 즉, 1차 또는 2차 아민 질소 또는 알코올 산소의 개수가 분자 당 평균 1개이다. 원하는 작용체는 1차 또는 2차 아미노기를 사용함으로써 얻어질 수 있다. 아민 또는 알코올은 일반적으로 방향족, 지방족 또는 지환족이며, 1 내지 30개, 바람직하게는 2 내지 15개 그리고 더 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 포함한다.

- [0148] 사슬 종결제로서 사용하기에 바람직한 모노알코올은 C₁-C₁₈ 알킬 알코올, 예를 들어 n-부탄올, n-옥탄올, 및 n-데칸올, n-도데칸올, 스테아릴 알코올 및 C₂-C₁₂ 플루오르화 알코올, 그리고 더 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬 알코올, 예를 들어 n-프로판올, 에탄올, 및 메탄올을 포함한다.
- [0149] 아이소시아네이트와 반응성인 임의의 1차 또는 2차 모노아민이 사슬 종결제로서 사용될 수도 있다. 지방족 1차 또는 2차 모노아민이 바람직하다. 사슬 종결제로서 유용한 모노아민의 예에는 부틸아민, 헥실아민, 2-에틸헥실아민, 도데실 아민, 다이아이소프로판올 아민, 스테아릴 아민, 다이부틸 아민, 다이노닐 아민, 비스(2-에틸헥실) 아민, 다이에틸아민, 비스(메톡시에틸)아민, N-메틸스테아릴 아민 및 N-메틸 아닐린이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 더 바람직한 아이소시아네이트 반응성 사슬 종결제는 비스(메톡시에틸)아민이다.
- [0150] 우레탄 말단기는 알코올 사슬 종결제가 사용될 때 형성되며, 우레아 말단기는 아민 사슬 종결제가 사용될 때 형성된다. 둘 모두의 구조적 유형은 본 명세서에서 "폴리우레탄"으로 지칭된다.
- [0151] 사슬 종결제 및 사슬 연장제는 NCO-예비중합체에 대한 후속적인 첨가물로서 또는 혼합물로서 함께 사용될 수 있다.
- [0152] 이용되는 사슬 연장제/종결제의 양은 예비중합체 중 자유 아이소시아네이트기와 대략적으로 동등하여야 하며, 예비중합체 중 아이소시아네이트기에 대한 사슬 연장제 중 활성 수소의 비는 당량 기준으로 바람직하게는 약 0.6:1 내지 약 1.3:1 범위, 더 바람직하게는 약 0.6:1 내지 약 1.1:1, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 0.7:1 내지 약 1.1:1, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 0.9:1 내지 약 1.1:1이다. 아민 또는 알코올로 사슬 연장/종결되지 않은 임의의 아이소시아네이트기는 상기에 나타낸 바와 같이 사슬 연장제로서의 기능을 하는 물과 반응할 것이다.
- [0153] 중화
- [0154] 폴리우레탄의 잠재적 양이온성 또는 음이온성 기가 중화될 때, 이를 기는 친수성을 중합체에 제공하며 중합체가 물에 안정하게 분산되는 것을 더욱 우수하게 가능하게 한다. 중화 단계는 (1) 잠재적 이온성 기(들)를 포함하는 성분의 처리에 의해 폴리우레탄을 형성하기 이전에, 또는 (2) 폴리우레탄 형성 후, 그러나 폴리우레탄의 분산 이전, 또는 (3) 분산물 제조와 동시에 행해질 수 있다. 중화제와 잠재적 이온성 기 사이의 반응은, 반응 혼합물을 교반하면서 약 20°C 내지 약 150°C에서 행해질 수 있지만, 보통 약 100°C 미만의 온도, 바람직하게는 약 30°C 내지 약 80°C, 그리고 더 바람직하게는 약 50°C 내지 약 70°C에서 행해진다.
- [0155] 안정한 분산물을 갖기 위하여, 생성된 폴리우레탄이 수성 매질에 안정하게 분산된 채 남아있도록 충분한 양의 이온성 기 (예를 들어, 중화되는 이온화가능한 기)가 존재하여야 한다. 일반적으로, 적어도 약 70%, 바람직하게는 적어도 약 80%의 산 기가 상응하는 카르복실레이트 염 기로 중화된다. 대안적으로, 폴리우레탄 중 양이온성 기는 4차 암모늄 기 (-NR₃Y (여기서, Y는 염소 음이온 또는 하이드록실과 같은 1가 음이온임))일 수 있다.
- [0156] 산 기를 염 기로 전환시키는 데 적합한 중화제는 3차 아민, 알칼리 금속 양이온 및 암모니아를 포함한다. 이를 중화제의 예가 이전에 포함된 미국 특허 제4701480호와, 미국 특허 제4501852호에 개시되어 있다. 바람직한 중화제는 트라이알킬-치환된 3차 아민, 예를 들어 트라이에틸 아민, 트라이프로필 아민, 다이메틸사이클로헥실 아민, 및 다이메틸에틸 아민과, 알칼리 금속 양이온, 예를 들어 나트륨 또는 칼륨이다. 다이에틸 에탄올 아민 또는 다이에탄올 메틸 아민과 같이 치환된 아민이 또한 유용한 중화 기이다.
- [0157] 중화는 당해 공정 중 임의의 시점에서 일어날 수 있다. 전형적인 절차는 예비중합체의 적어도 약간의 중화를 포함하며, 그 후 이것은 추가의 중화제의 존재 하에 물에서 사슬 연장/종결된다.
- [0158] 최종 생성물은 고체 함량이 최대 약 60 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 60 중량%, 그리고 더 바람직하게는 약 30 내지 약 40 중량%인 폴리우레탄 입자의 안정한 수성 분산물이다. 그러나, 이 분산물을 원하는 임의의 최소 고체 함량으로 희석시키는 것이 항상 가능하다.
- [0159] 분산물 제조
- [0160] 본 발명에 따르면, 용어 "수성 폴리우레탄 분산물"은, 이 용어가 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 우레탄기를 포함하는 중합체의 수성 분산물을 말한다. 이를 중합체는 또한 물 중 중합체의 안정한 분산물을 유지하는데 필요한 정도로 친수성 작용체를 포함한다. 본 발명의 조성물은 물을 포함하는 연속 상과, 폴리우레탄을 포함하는 분산 상을 포함하는 수성 분산물이다.

- [0161] 상기에 논의된 바와 같이 바람직하게는 용매의 존재 하에 원하는 폴리우레탄을 형성한 후, 필요할 경우 pH를 조정하여 이온화가능한 기의 이온성 기로의 전환(중화)을 보장할 수 있다. 예를 들어, 바람직한 다이메틸올프로피온산이 폴리우레탄의 제조에 사용되는 이온성 또는 이온화가능한 성분이라면, 충분한 수성 염기를 첨가하여 카르복실기를 카르복실레이트 음이온으로 전환시킨다.
- [0162] 수성 분산물로의 전환은 물의 첨가에 의해 완료된다. 이어서, 원할 경우 용매를 감압 하에 증류에 의해 부분적으로 또는 사실상 완전히 제거할 수 있다. 수성 분산물의 총 고체 수준은 분산물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 70 중량%의 범위, 그리고 더 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 40 중량%이다. d50, 또는 중간 입자 크기는 가변적이며 성분들 및 제조 방법에 의존적이지만, 일반적으로 약 10 내지 약 200 마이크로미터로 다양하다.
- [0163] 원할 경우, 계면활성제가 분산물에 첨가되어 안정성을 개선시킬 수도 있다. 계면활성제는 음이온성, 양이온성 또는 비이온성일 수 있다. 사용될 경우, 계면활성제의 바람직한 양은 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%이다. 바람직한 계면활성제의 예로는 도데실벤젠설포네이트 또는 트리톤(TRITON) X (다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.), 미국 미시간주 미들랜드 소재)가 있다.
- [0164] 최종 생성물은 고체 함량이 최대 약 70 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 60 중량%, 그리고 더 바람직하게는 약 20 내지 약 45 중량%인 안정한 수성 폴리우레탄 분산물이다. 그러나, 이 분산물을 원하는 임의의 최소 고체 함량으로 회석시키는 것이 항상 가능하다. 생성된 분산물의 고체 함량은 샘플을 150°C에서 2시간 동안 오븐에서 건조시키고, 건조 전 및 건조 후의 중량을 비교함으로써 결정될 수 있다. 입자 크기는 일반적으로 약 1.0 마이크로미터 미만, 그리고 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.5 마이크로미터이다. 평균 입자 크기는 약 0.5 마이크로미터 미만, 그리고 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.3 마이크로미터여야 한다. 작은 입자 크기는 분산된 입자의 안정성을 향상시킨다.
- [0165] 충전제, 가소제, 안료, 카본 블랙, 실리카 콜, 기타 중합체 분산물 및 공지된 평활제(leveling agent), 습윤제, 소포제, 안정제, 및 원하는 최종 용도에 대하여 공지된 기타 첨가제가 분산물 내로 또한 혼입될 수도 있다.
- [0166] 가교결합
- [0167] 폴리우레탄에서 약간의 가교결합이 있는 것은 본 발명의 범주 이내이다.
- [0168] 폴리우레탄의 가교결합을 달성하는 수단은 일반적으로 3개 이상의 반응성 반응 부위를 갖는 폴리우레탄의 적어도 하나의 성분 (출발 물질 및/또는 중간체)에 의지한다. 3개 (또는 그 이상)의 반응 부위 각각의 반응은 가교결합된 폴리우레탄 (3차원 매트릭스)을 생성할 것이다. 단지 2개의 반응성 부위가 각각의 반응성 성분 상에서 이용가능할 때, (가능하게는 고분자량임에도 불구하고) 단지 선형의 폴리우레탄이 생성될 수 있다. 가교결합 기술의 예에는 하기가 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다:
- [0169] 아이소시아네이트-반응성 부분은 적어도 3개의 반응성 기, 예를 들어 다작용성 아민 또는 폴리올을 가짐;
- [0170] 아이소시아네이트는 적어도 3개의 아이소시아네이트기를 가짐;
- [0171] 예비중합체 사슬은 아이소시아네이트 반응 이외의 반응에 의해 반응할 수 있는, 예를 들어 아미노 트라이알콕시실란과 반응성인 적어도 3개의 반응성 부위를 가짐;
- [0172] 폴리우레탄의 사용 이전에 적어도 3개의 반응성 부위를 갖는 반응성 성분, 예를 들어 3작용성 에폭시 가교결합제를 첨가;
- [0173] 옥사졸린 작용체를 갖는 수-분산성 가교결합제의 첨가;
- [0174] 카르복실 작용체를 이용한 폴리우레탄의 합성, 이어서 다이하이드라지드 화합물의 첨가;
- [0175] 및 이들 가교결합 방법과, 관련 기술 분야의 당업자에게 공지된 기타 가교결합 수단의 임의의 조합.
- [0176] 또한, 이들 가교결합 성분들은 폴리우레탄에 첨가되는 전체 반응성 작용체 중 (작은) 분율일 뿐일 수 있음이 이해된다. 예를 들어, 다작용성 아민이 첨가될 때, 1작용성 및 2작용성 아민이 아이소시아네이트와의 반응을 위하여 또한 존재할 수도 있다. 다작용성 아민은 아민들 중 적은 부분일 수 있다.
- [0177] 가교결합된 폴리우레탄의 에멀젼/분산물 안정성은 필요할 경우 분산제 또는 유화제의 첨가에 의해 향상될 수 있다.

- [0178] 가교결합을 원할 경우, THF 불용성 물질 시험에 의해 측정할 때 폴리우레탄에서의 가교결합의 하한치는 약 1% 이상, 바람직하게는 약 4% 이상, 그리고 더 바람직하게는 약 10% 이상이다.
- [0179] 가교결합의 양은 표준 테트라하이드로프란 불용성 물질 시험에 의해 측정될 수 있다. 본 발명에서의 정의 목적에 있어서, 폴리우레탄 분산질의 테트라하이드로프란(THF) 불용성 물질은 사전 칭량된 원심분리 튜브에서 1 g의 폴리우레탄 분산질을 30 g의 THF와 혼합함으로써 측정된다. 이 용액을 17,000 rpm에서 2시간 동안 원심분리한 후, 상층부의 액체를 따라 내고, 기저부의 비-용해된 젤을 남겨둔다. 원심분리 튜브를 오븐 내에 두고 110°C에서 2시간 동안 건조시킨 후, 비-용해된 젤을 포함하는 원심분리 튜브를 재칭량한다.
- [0180] 폴리우레탄의 THF 불용성 물질 % = (튜브 및 비-용해된 젤의 중량 - 튜브의 중량)/(샘플의 중량 * 폴리우레탄의 고체 %)
- [0181] 폴리우레탄에서의 유효량의 가교결합을 달성하는 대안적인 방법은 가교결합가능한 부위를 갖는 폴리우레탄을 선택하고, 이어서 이 부위를 자가-가교결합 및/또는 가교결합제 첨가에 의해 가교결합시키는 것이다. 자가-가교결합 작용체의 예에는, 예를 들어 상기에 나타낸 바와 같이 소정 출발 물질로부터 이용가능한 실릴 작용체 (자가-축합)와, 폴리우레탄 내로 혼입되는 반응성 작용체들의 조합, 예를 들어 에폭시/하이드록실, 에폭시/산 및 아이소시아네이트/하이드록실이 포함된다. 폴리우레탄 및 상보성 가교결합제의 예에는 (1) (하이드록실 및/또는 아민 기와 같은) 아이소시아네이트 반응성 부위를 갖는 폴리우레탄 및 아이소시아네이트 가교결합 반응물과, 2) 미반응 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리우레탄 및 (예를 들어, 하이드록실 및/또는 아민 기를 포함하는) 아이소시아네이트-반응성 가교결합 반응물이 포함된다. 상보성 반응물은, 가교결합이 제형 내로의 폴리우레탄의 혼입 이전에 행해질 수 있도록 폴리우레탄에 첨가될 수 있다.
- [0182] 가교결합된 폴리우레탄에 대한 추가의 상세 사항을 예를 들어 미국 특허 제20050215663A1호에서 찾아볼 수 있다.
- [0183] 폴리우레탄 및 분산물의 유용성
- [0184] 본 발명의 폴리우레탄 이오노머 및 분산물은, 다른 응용들 중에서도 골프공, 코팅, 와이어 에나멜, 직물처리제, 잉크, 접착제 및 개인 케어 제품을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아닌 매우 다양한 분야에서 유용성을 갖는데, 여기서 본 발명의 이오노머 및 분산물은 증가하는 환경에 대한 관심사에 따라서 그의 용매-기재의 상대물을 대체할 수 있다.
- 실시예**
- [0185] 하기 실시예는 본 발명을 예시할 목적으로 제시되며, 한정하고자 하는 것이 아니다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부, 백분율 등은 중량 기준이다. 제법이 하기 실시예에서 설명되는 분산물을 그의 입자 크기 및 입자 크기 분포에 의해 특성화하였다.
- [0186] 허니웰(Honeywell)이 제조한 마이크로트랙(Microtrac)(등록상표) UPA150 모델 분석기를 사용하여 입자 크기를 측정하였다.
- [0187] 브룩필드 인스트루먼츠(Brookfield Instruments)로부터의, UL 어댑터를 구비한 브룩필드 점도계를 사용하여 점도를 측정하였다. 본 명세서에서 개시되는 모든 분자량을 폴리(메틸 메타크릴레이트) 표준물을 사용하여 GPC (젤 투과 크로마토그래피)로 측정하였다. 반응의 진행을, 표준 다이부틸 아민 역적정 방법 (ASTM D1738)을 사용하여 측정되는 아이소시아네이트 %의 함수로서 추적하였다.
- [0188] 실시예에서 이용한 1,3-프로판다이올을 생물학적 방법으로 제조하였는데, 그의 순도는 99.8% 초과였다.
- [0189] 실시예 1
- [0190] 본 실시예는 본질적으로 유기 용매가 없는 폴리우레탄 분산물을 폴리트라이메틸렌 에테르 클리콜, 아이소포론 다이아이소시아네이트 및 다이메틸올프로피온산 이온성 반응물로부터 제조하는 것을 예시하는데, 이를 다이아민과 폴리아민의 조합을 이용하여 반전 후 사슬 연장시켰다.
- [0191] 2L 반응기에 201.11 g의 P03G (2000의 Mn)를 로딩하고, 내용물의 수분이 500 ppm 미만으로 될 때까지 진공 하에 100°C로 가열하였다. 반응기를 40°C로 냉각시키고, 아세톤 (99 g) 및 0.13 g 다이부틸주석 다이라우레이트 촉매를 첨가하였다. 53.01 g의 아이소포론 다이아이소시아네이트를 1시간에 걸쳐 첨가하고, 2.6 g의 건조 아세톤으로 헹구었다. 반응이 50°C에서 2.5시간 동안 계속되게 하고, 이어서 NCO의 중량%를 측정하였더니 3.5% 미만

이었다. 다이메틸올 프로프리온산 (12.98 g) 및 트라이에틸 아민 (8.82 g)을 첨가하고, 이어서 건조 아세톤 (3.16 g)으로 행구었다. 반응물을 50°C에서 2시간 동안 유지하고, NCO의 중량%를 측정하였더니 0.6% 미만이었다. 575 g의 물을 첨가한 직후 에틸렌 다이아민 (7.52 g) 및 트라이에틸렌 테트라아민 (36.6 g)을 첨가하면서 생성된 폴리우레탄 용액을 고속 혼합 하에 반전시켰다. 아세톤을 감압 하에 70°C에서 증류 제거하였다.

[0192] 생성된 PO3G-기재의 폴리우레탄 분산물은 13.4 cPs의 점도, 30.2 중량%의 고체, 고체 1 g 당 17.6 mg KOH의 적정된 산가, 및 37 nm의 평균 입자 크기 - 95%가 63 nm 미만임 - 를 가졌다.

실시예 2

[0194] 본 실시예는 PO3G, 아이소포론 다이아이소시아네이트, 다이메틸올프로피온산 이온성 반응물 및 비스(메톡시에틸)아민 사슬 종결제로부터 유기 용매-함유 수성 폴리우레탄을 제조하는 것을 예시한다.

[0195] 2L 반응기에 214.0 g의 PO3G (545의 Mn), 149.5 g의 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르, 및 18.0 g의 다이메틸올 프로프리온산을 로딩하였다. 내용물의 수분이 500 ppm 미만으로 될 때까지 이 혼합물을 진공 하에 110°C로 가열하였다. 반응기를 50°C로 냉각시키고, 0.24 g의 다이부틸주석 다이라우레이트를 첨가하였다. 128.9 g의 아이소포론 다이아이소시아네이트, 이어서 21.2 g의 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르를 30분에 걸쳐 첨가하였다. 반응물을 80°C에서 3시간 동안 유지하고, NCO의 중량%를 측정하였더니 1.1% 미만이었다. 반응물을 50°C로 냉각시키고, 이어서 14.1 g의 비스(2-메톡시에틸)아민을 5분에 걸쳐 첨가하였다. 60°C에서 1시간 후, 45%의 KOH (15.1 g)와 211.2 g의 물의 혼합물, 이어서 추가의 727.8 g의 물을 첨가함으로써 폴리우레탄 용액을 고속 혼합 하에서 반전시켰다.

[0196] 생성된 폴리우레탄은 고체 1 g 당 20 mg KOH의 산가를 가지며, 폴리우레탄 분산물은 7.86 cPs의 점도, 25.5 중량%의 고체와, $d_{50} = 47 \text{ nm}$ 및 $d_{95} = 72 \text{ nm}$ 의 입자 크기를 가졌다.

실시예 3

[0198] 본 실시예는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜, 톨루엔 다이아이소시아네이트, 다이메틸올프로피온산 이온성 반응물 및 비스(2-메톡시에틸)아민 사슬 연장제로부터 유기 용매-함유 수성 폴리우레탄 분산물을 제조하는 것을 예시한다.

[0199] 2L 반응기에 166.4 g의 PO3G (545의 Mn), 95.8 g의 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르 및 21.2 g 다이메틸 올 프로피온산을 충전시켰다. 내용물의 수분이 400 ppm 미만으로 될 때까지 이 혼합물을 진공 하에 110°C로 가열하였다. 이것은 대략 3.5시간을 필요로 하였다. 이어서, 반응물을 30분에 걸쳐 70°C로 냉각시키고, 89.7 g의 톨루엔 다이아이소시아네이트, 이어서 15.8 g의 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르를 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 80°C에서 2시간 동안 유지하고, 이 시간의 마지막에 NCO의 중량%를 측정하였더니 1.5% 미만이었다. 이어서, 12.4 g의 비스(2-메톡시에틸)아민을 5분에 걸쳐 첨가하였다. 60°C에서 1시간 동안 교반한 후, 50 g을 분석용으로 꺼내었다. 45%의 수성 KOH (15.5 g)와 218.0 g의 물의 혼합물, 이어서 추가의 464 g의 물을 첨가함으로써 남아있는 폴리우레탄 용액을 고속 혼합 하에서 반전시켰다.

[0200] 생성된 폴리우레탄은 고체 1 g 당 30 mg KOH의 산가를 가지며, 폴리우레탄 분산물은 17.6 cPs의 점도, 22.9%의 고체, 및 16 nm의 평균 입자 크기 - 95%가 35 nm 미만임 - 를 가졌다. 분석용으로 건조시킨 샘플은 GPC에 의하면 Mn 7465 및 Mw 15,500의 분자량을 가졌다.

실시예 4

[0202] 본 실시예는 폴리우레탄/아크릴릭 하이브리드 분산물의 제조를 예시한다. 폴리우레탄 성분을 테트라메틸렌 자일릴렌 다이아이소시아네이트, 다이메틸올프로피온산 이온성 성분과, PO3G, 폴리에스테르/카르보네이트 다이올, 1,4-부탄 다이올 및 트라이메틸올 프로판의 혼합물로부터 제조하였다.

[0203] 2L 반응기에 135.4 g의 PO3G (1,217의 Mn), 222.9 g의 VPLS2391 폴리에스테르/폴리카르보네이트 다이올 (바이엘(Bayer)), 및 12.8 g의 다이메틸올프로피온산을 충전시켰다. 생성된 혼합물을 진공 하에 1시간 동안 110°C로 가열함으로써 건조시켰다. 이어서, 반응기를 10분의 시간에 걸쳐 85°C로 냉각시키고, 53.6 g의 m -테트라메틸렌 자일릴렌 다이아이소시아네이트, 이어서 6.8 g의 1-메틸-2-페롤리디논을 첨가하였다. 반응 혼합물을 85°C에서 1시간 동안 교반시키고, 이때 NCO의 중량%를 측정하였더니 0.3% 미만이었다. 이어서, 하기 성분들의 혼합물을 10분에 걸쳐 첨가하였다: 10.64 g의 1,4-부탄 다이올, 2.87 g의 트라이메틸올 프로판, 8.33 g의 하이드록시 에틸 메타크릴레이트, 0.59 g의 다이부틸주석 다이라우레이트, 0.23 g의 다이-t-부틸-4-메틸페놀, 35.7 g의 부틸

아크릴레이트 및 35.7 g의 아이소보르닐 메타크릴레이트. 10분에 걸쳐, 추가의 82.01 g의 *m*-테트라메틸렌 자일릴렌 다이아이소시아네이트, 이어서 6.3 g의 1-메틸-2-페롤리디논을 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 80°C에서 2시간 동안 유지하고, 이때 NCO의 중량%를 측정하였더니 0.5% 미만이었다. 이어서, 다이에탄올 아민 (16.7 g) 및 6.5 g의 물, 이어서 6.32 g의 다이메틸 에탄올 아민을 첨가하였다. 10분 후, 1028 g의 물을 첨가하여 폴리우레탄 용액을 고속 혼합 하에서 반전시켰다.

[0204] 아크릴레이트 및 메타크릴레이트에 있어서 60 g의 물 중 1.29 g의 과황산암모늄 (자유 라디칼 개시제)의 용액을 30분에 걸쳐 첨가하고, 생성된 반응 혼합물을 80°C에서 2시간 동안 유지하였다. 분산물을 냉각시키고, 여과시켰다.

[0205] 생성된 하이브리드 중합체는 고체 1 g 당 9 mg KOH의 산가를 가지며, 그 분산물은 7.2 cPs의 점도, 34.5%의 고체, 6.4의 pH 및 106 nm의 평균 입자 크기 - 95%가 268 nm 미만임 - 를 가졌다.