



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0100224
 (43) 공개일자 2009년09월23일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08G 18/12</i> (2006.01) <i>C08G 18/48</i> (2006.01)
 <i>C08L 75/04</i> (2006.01) <i>C09J 175/04</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7022206
 (22) 출원일자 2007년12월19일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2008년09월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/088197
 (87) 국제공개번호 WO 2008/077120
 국제공개일자 2008년06월26일</p> <p>(30) 우선권주장
 60/875,656 2006년12월19일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040</p> <p>(72) 발명자
 베드리, 에르템
 미국 48640 미시간주 미들랜드 파트릿지 레인 4413
 바타차르지, 데브쿠마르
 미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 스페니쉬 오크 씨클 104
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김영, 양영준</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함하는 밀봉제 조성물이다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 (1) 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액을 포함하는 제 1 성분, (2) 제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액, 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액, 종자 라텍스, 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 매질상을 포함하는 제 2 성분, 및 (3) 쇄연장제를 포함한다. 매우 높은 고체 함량의 폴리우레탄 분산액은 적어도, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 65 중량% 이상의 고체함량, 및 20 rpm에서 21°C에서 4호 스핀들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 점도를 갖는다. 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 계면활성제, 임의로 1종 이상의 분산제, 임의로 1종 이상의 증점제, 임의로 1종 이상의 안료, 임의로 1종 이상의 충전제, 임의로 1종 이상의 동결-해동제, 임의로 1종 이상의 중화제, 임의로 1종 이상의 가소제, 및/또는 이것들의 조합을 추가로 포함할 수 있다.

(72) 발명자

진, 이

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 아파트먼트 209
레이크 로드 110

헨츠, 헤르만

미국 27502 노스 캐롤라이나주 아펙스 그린달 카운
티 903

라다크리쉬난, 빈두쉬리

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 댓 웨이 아파트
먼트 1814 514

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액을 포함하는 제 1 성분;
 (2) 제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액, 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액, 종자 라텍스, 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 매질상을 포함하는 제 2 성분; 및
 (3) 쇄연장제

를 포함하고, 적어도, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 65 중량% 이상의 고체함량, 및 20 rpm에서 21℃에서 4호 스피ndl을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 점도를 갖는 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 1종 이상의 계면활성제, 1종 이상의 분산제, 1종 이상의 증점제, 1종 이상의 안료, 1종 이상의 충전제, 1종 이상의 동결-해동제, 1종 이상의 중화제, 1종 이상의 가소제, 및/또는 이것들의 조합을 추가로 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 밀봉제 조성물의 중량을 기준으로 25 중량% 내지 100 중량% 미만의 상기 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0.1 내지 5 중량%의 상기 1종 이상의 계면활성제를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0.1 내지 5 중량%의 상기 1종 이상의 분산제를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0.1 내지 5 중량%의 상기 1종 이상의 증점제를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0 중량% 내지 10 중량% 미만의 상기 1종 이상의 안료를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0 내지 75 중량%의 상기 1종 이상의 충전제를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 9

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0.1 내지 2 중량%의 상기 1종 이상의 동결-해동제를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 10

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0.1 내지 1 중량%의 상기 1종 이상의 중화제를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 11

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0 내지 12 중량%의 상기 1종 이상의 가소제를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 12

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 0.1 중량% 내지 10 중량% 미만의 1종 이상의 안료를 더 포함하고, 상기 밀봉제 조성물이 -25℃에서 650% 이상의 연신률을 갖는 밀봉제 조성물.

청구항 13

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 임의의 안료를 실질적으로 함유하지 않고, 상기 밀봉제 조성물이 -25℃에서 400% 이상의 연신률을 갖는 밀봉제 조성물.

청구항 14

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 -25℃에서 50% 이상의 탄성회복률을 갖는 밀봉제 조성물.

청구항 15

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 -25℃에서 80% 이상의 탄성회복률을 갖는 밀봉제 조성물.

청구항 16

제 2 항에 있어서, 상기 밀봉제 조성물이 20% 미만의 수축률을 갖는 밀봉제 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 성분이 1종 이상의 제 1 중합체 수지를 포함하고, 상기 제 2 성분이 1종 이상의 제 2 중합체 수지를 포함하고, 상기 제 1 중합체 수지 및 상기 제 2 중합체 수지가 1:5 내지 1:2의 범위의 부피 평균입경비를 갖는 밀봉제 조성물.

청구항 18

제 15 항에 있어서, 상기 제 1 중합체 수지 및 상기 제 2 중합체 수지가 약 1:3의 범위의 부피평균입경비를 갖는 밀봉제 조성물.

청구항 19

제 15 항에 있어서, 상기 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액이, 상기 1종 이상의 제 1 중합체 수지와 상기 1종 이상의 제 2 중합체 수지의 총중량을 기준으로, 20 내지 40 중량%의 0.04 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 입경을 갖는 상기 1종 이상의 제 1 중합체 수지, 및 60 내지 80 중량%의 0.05 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 입경을 갖는 상기 1종 이상의 제 2 중합체 수지를 포함하는 밀봉제 조성물.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 상기 종자 라텍스가 올레핀, 에폭시, 실리콘, 스티렌, 아크릴레이트, 부타디엔, 이소프렌, 비닐 아세테이트 및 이것들의 공중합체의 분산액, 유화액 또는 라텍스, 및 이것들의 블렌드로 이루어진 군에서 선택된 밀봉제 조성물.

청구항 21

제 1 항에 있어서, 상기 종자 라텍스가 물에 유화된 유상인 밀봉제 조성물.

청구항 22

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 또는 제 2 폴리우레탄 예비중합체가 1종 이상의 폴리이소시아네이트와 1종 이상의 폴리올의 반응 생성물인 밀봉제 조성물.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트가 방향족 또는 지방족인 밀봉제 조성물.

청구항 24

제 22 항에 있어서, 상기 폴리올이 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 천연 종자유 폴리올, 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 밀봉제 조성물.

청구항 25

제 22 항에 있어서, 상기 제 1 또는 제 2 폴리우레탄 예비중합체가 이온성 또는 비이온성인 밀봉제 조성물.

청구항 26

제 22 항에 있어서, 상기 제 1 또는 제 2 폴리우레탄 예비중합체가 이소시아네이트 종결된 또는 히드록실 종결된 것인 밀봉제 조성물.

청구항 27

- (1) 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액을 포함하는 제 1 성분;
- (2) 아크릴레이트의 분산액, 유화액 또는 라텍스를 포함하는 제 2 성분; 및
- (3) 쇄연장제

를 포함하며, 적어도, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 65 중량% 이상의 고체함량, 및 20 rpm에서 21℃에서 4호 스피들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 점도를 갖는 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액,

임의로 1종 이상의 계면활성제, 임의로 1종 이상의 분산제, 임의로 1종 이상의 증점제, 임의로 1종 이상의 안료, 임의로 1종 이상의 충전제, 임의로 1종 이상의 동결-해동제, 임의로 1종 이상의 중화제, 임의로 1종 이상의 가소제, 및/또는 이것들의 조합을 포함하는 밀봉제 조성물.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 밀봉제 조성물에 관한 것이다.

<2> 관련 출원에 대한 교차참조

<3> 본 출원은, 마치 완전히 재현된 것처럼 본원에서 참고로 인용된, 발명의 명칭이 "매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액 및 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 연속식 제조 방법(AN ULTRA-HIGH SOLID CONTENT POLYURETHANE DISPERSION AND A CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING ULTRA-HIGH SOLID CONTENT POLYURETHANE DISPERSIONS)"인, 2006 년 12 월 19 일자로 출원된, 미국임시특허출원 제 60/875,656 호로부터 우선권을 주장하는 정식출원이다.

배경기술

<4> 매우 높은 고체함량을 갖는 수성 폴리우레탄 분산액을 제조할 수가 없으면, 이러한 수성 폴리우레탄 분산액의 성능이 밀봉제 용도와 같은 많은 여러 용도에서는 발휘되지 못한다. 낮은 고체함량을 갖는 수성 폴리우레탄 분산액은 건조 시 허용불가능한 수준의 수축률, 보다 높은 수준의 충전제의 최종 밀봉제 조성물로의 혼입 불가, 및 보다 오랜 건조 시간의 필요를 초래한다. 또한, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 단위 부피의 물질 당 보다 적은 선적 및 저장 비용 및 제조 시간의 단축을 용이하게 한다.

<5> 미국특허 제 4,130,523 호에는, 안정한 종자(seed) 라텍스 및 중간 라텍스의 형성 동안에 반응대역에서 형성되는 라텍스의 일부를 반응대역으로부터 연속적으로 배출시키고, 최종 라텍스의 형성 동안에 상기 배출된 라텍스를 반응대역으로 연속적으로 재공급하는 공정에 의해 제조된 수성 중합체 라텍스가 개시되어 있다.

<6> 미국특허 제 4,456,726 호에는, 유화제 및 자유 라디칼-형성 개시제의 존재 하에서, 제 1 분산된 합성 수지 및 수성상을 함유하는 제 1 라텍스, 제 2 분산된 합성 수지 및 수성상을 함유하는 제 2 라텍스, 및 자유-라디칼 중합성 단량체를 함유하는 단량체상을 첨가하고, 이어서 단량체를 중합시켜, 에틸렌성 불포화 단량체를 유화액 중

합시킴으로써 고도로 농축된 이봉(bimodal) 수성 합성 수지 분산액을 제조하는 방법(여기서 상기 제 1 수지의 입자의 평균 크기는 제 2 수지의 입자의 평균 크기의 2 내지 15 배 만큼 상이하고, 수지와 단량체의 총중량은 100 중량부이고, 수성상의 총중량은 70 중량부 이하임)이 개시되어 있다.

- <7> 미국특허 제 5,340,858 호에는 출발 중합체의 수성 분산액을 첨가하고 자유 라디칼 수성 유화액 중합 방법을 사용하여 라디칼 중합성 단량체를 중합시킴으로써 형성할 수 있는 최종 수성 중합체 분산액이 개시되어 있다.
- <8> 미국특허 제 5,340,859 호에는 특히 미세하게 분쇄된 중합체 입자 뿐만 아니라 성글게 분쇄된 중합체 입자를 함유하는 2 종 이상의 출발 중합체 분산액을 첨가하고 자유 라디칼 수성 유화액 중합 방법을 사용하여 단량체를 중합시킴으로써 형성할 수 있는 수성 중합체 분산액이 개시되어 있다.
- <9> 미국특허 제 5,350,787 호에는 출발 중합체의 수성 분산액을 첨가하고 자유 라디칼 수성 유화액 중합 방법을 사용하여 1종 이상의 라디칼 중합성 단량체를 중합시킴으로써 형성할 수 있는 수성 중합체 분산액이 개시되어 있다.
- <10> 미국특허 제 5,426,146 호에는 스트림 첨가 공정을 사용하여 출발 중합체 입자의 특정 직경분포를 갖는 수성 출발 중합체 분산액을 첨가하고 자유 라디칼 수성 유화액 중합 방법을 사용하여 비닐 또는 비닐리덴 할라이드 외의 라디칼 중합성 단량체를 중합시킴으로써 형성할 수 있는 수성 중합체 분산액이 개시되어 있다.
- <11> 미국특허 제 5,496,882 호에는 출발 중합체의 수성 분산액을 첨가하고 자유 라디칼 수성 유화액 중합 방법을 사용하여 1종 이상의 라디칼 중합성 단량체를 중합시킴으로써 형성할 수 있는 수성 중합체 분산액이 개시되어 있다.
- <12> 미국특허 제 5,498,655 호에는 스트림 첨가 공정을 사용하여 출발 중합체 입자의 특정 직경분포를 갖는 수성 출발 중합체 분산액을 첨가하고 자유 라디칼 수성 유화액 중합 방법을 사용하여 비닐 또는 비닐리덴 할라이드 외의 라디칼 중합성 단량체를 중합시킴으로써 형성할 수 있는 수성 중합체 분산액이 개시되어 있다.
- <13> 미국특허 제 5,624,992 호에는 1종 이상의 미세한 수성 출발 중합체 분산액 및 1종 이상의 성근 수성 출발 중합체 분산액을 첨가하고 자유 라디칼 수성 유화액 중합 방법을 사용하여 단량체를 중합시킴으로써 형성할 수 있는 수성 중합체 분산액이 개시되어 있다.
- <14> 여러 용도를 위한, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 개발하려는 연구 노력에도 불구하고, 건조 시 수축률이 감소하고 추가의 충전제의 충전을 용이하게 하고 비교적 짧은 건조 시간을 필요로 하는, 밀봉제 용도에 적합한, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액이 여전히 필요하다.

<15> **발명의 요약**

<16> 본 발명은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함하는 밀봉제 조성물이다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 (1) 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액을 포함하는 제 1 성분, (2) 제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액, 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액, 종자 라텍스, 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 매질상을 포함하는 제 2 성분, 및 (3) 쇄연장제를 포함한다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 적어도, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 65 중량% 이상의 고체함량, 및 20 rpm에서 21℃에서 4호 스피들을 사용하여 브룩필드(Brookfield) 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 점도를 갖는다. 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 계면활성제, 임의로 1종 이상의 분산제, 임의로 1종 이상의 증점제, 임의로 1종 이상의 안료, 임의로 1종 이상의 충전제, 임의로 1종 이상의 동결-해동제(freeze-thaw agent), 임의로 1종 이상의 중화제, 임의로 1종 이상의 가소제, 및/또는 이것들의 조합을 추가로 포함할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<21> 본 발명은 밀봉제 조성물이다. 본 발명은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함하는 밀봉제 조성물이다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 (1) 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액을 포함하는 제 1 성분, (2) 제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액, 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액, 종자 라텍스, 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 매질상을 포함하는 제 2 성분, 및 (3) 쇄연장제를 포함한다. 매우 높은 고체 함량의 폴리우레탄 분산액은 적어도, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 65 중량% 이상의 고체함량, 및 20 rpm에서 21℃에서 4호 스피들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 점도를 갖는다. 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 계면활성제,

임의로 1종 이상의 분산제, 임의로 1종 이상의 증점제, 임의로 1종 이상의 안료, 임의로 1종 이상의 충전제, 임의로 1종 이상의 동결-해동제, 임의로 1종 이상의 중화제, 임의로 1종 이상의 가소제, 및/또는 이것들의 조합을 추가로 포함할 수 있다.

- <22> 본원에서 사용된 바와 같은 "폴리우레탄"이라는 용어와 "폴리(우레아-우레탄)"이라는 용어는 구분없이 사용될 수 있다.
- <23> 밀봉제 조성물은 본 발명에서 보다 상세하게 후술된 바와 같은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함한다. 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 계면활성제, 임의로 1종 이상의 분산제, 임의로 1종 이상의 증점제, 임의로 1종 이상의 안료, 임의로 1종 이상의 충전제, 임의로 1종 이상의 동결-해동제, 임의로 1종 이상의 중화제, 임의로 1종 이상의 가소제, 및/또는 이것들의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 임의의 기타 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 기타 예시적인 첨가제는 방미제, 살진균제를 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <24> 밀봉제 조성물은 -25℃에서 임의의 연신률(elongation flexibility)을 가질 수 있고, 예를 들면 밀봉제 조성물은 -25℃에서 400% 이상의 연신률을 가질 수 있다. -25℃에서 400% 이상의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 밀봉제 조성물은 -25℃에서 500% 이상의 연신률을 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 -25℃에서 600% 이상의 연신률을 가질 수 있거나, 또다른 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 -25℃에서 650% 이상의 연신률을 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 본질적으로 임의의 안료를 함유하지 않는 밀봉제 조성물은 -25℃에서 400% 이상의 연신률을 가질 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은 "본질적으로 안료를 함유하지 않는"이란, 밀봉제 조성물의 중량을 기준으로 0 중량% 내지 0.1 중량% 미만의 안료를 함유함을 지칭한다. 대안적인 실시양태에서, 0.1 내지 10 중량%의 1종 이상의 안료를 포함하는 밀봉제 조성물은 -25℃에서 650% 이상의 신장률을 가질 수 있다. 밀봉제 조성물은 임의의 탄성회복률을 가질 수 있는데, 예를 들면 밀봉제 조성물은 -25℃에서 50% 이상의 탄성회복률을 가질 수 있다. -25℃에서 50% 이상의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 밀봉제 조성물은 -25℃에서 60% 이상의 탄성회복률을 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 -25℃에서 70% 이상의 탄성회복률을 가질 수 있거나, 또다른 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 -25℃에서 80% 이상의 탄성회복률을 가질 수 있다. 밀봉제 조성물은 임의의 수축률을 가질 수 있는데, 예를 들면 밀봉제 조성물은 20% 미만의 수축률을 가질 수 있다. 20% 미만의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 밀봉제 조성물은 19% 미만의 수축률을 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 18% 미만의 수축률을 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 15% 미만의 수축률을 가질 수 있다. 밀봉제 조성물은 기타 밀봉제 조성물에 비해 보다 짧은 시간 동안 건조될 수 있다.
- <25> 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 0.1 내지 5 중량%의 1종 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 0.1 내지 5 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 계면활성제의 중량%는 0.1, 0.2, 0.3 또는 0.5 중량%의 하한으로부터 1, 2, 3, 4 또는 5 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 0.1 내지 4 중량%의 1종 이상의 계면활성제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 3 중량%의 1종 이상의 계면활성제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 2 중량%의 1종 이상의 계면활성제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 1 중량%의 1종 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 이러한 계면활성제는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 캄파니(the Dow Chemical Company)에서 트리톤(Triton, 등록상표) X-405라는 상표명으로서 상업적으로 입수가능하다.
- <26> 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 분산제를 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 0.1 내지 5 중량%의 1종 이상의 분산제를 포함할 수 있다. 0.1 내지 5 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 분산제의 중량%는 0.1, 0.2, 0.3 또는 0.5 중량%의 하한으로부터 1, 2, 3, 4 또는 5 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 0.1 내지 4 중량%의 1종 이상의 분산제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 3 중량%의 1종 이상의 분산제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 2 중량%의 1종 이상의 분산제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 1 중량%의 1종 이상의 분산제를 포함할 수 있다. 이러한 분산제는 미국 필라델피아주 소재의 롬 앤드 하스(Rohm and Has)에서 타몰(Tamol, 등록상표)이라는 상표명으로서 상업적으로 입수가능하다.
- <27> 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 증점제를 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 0.1 내지 5 중량%의 1

중 이상의 증점제를 포함할 수 있다. 0.1 내지 5 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 증점제의 중량%는 0.1, 0.2, 0.3 또는 0.5 중량%의 하한으로부터 1, 2, 3, 4 또는 5 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 0.1 내지 4 중량%의 1종 이상의 증점제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 3 중량%의 1종 이상의 증점제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 2 중량%의 1종 이상의 증점제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 1 중량%의 1종 이상의 증점제를 포함할 수 있다. 이러한 증점제는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 캄파니에서 유카르(UCAR, 등록상표) 또는 셀로사이즈(Celosize, 등록상표)라는 상표명으로서 상업적으로 입수가 가능하다.

<28> 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 안료를 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 0 내지 10 중량%의 1종 이상의 안료를 포함할 수 있다. 0 내지 10 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 안료의 중량%는 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 또는 5 중량%의 하한으로부터 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 0 내지 9 중량%의 1종 이상의 안료를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 8 중량%의 1종 이상의 안료를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 7 중량%의 1종 이상의 안료를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 6 중량%의 1종 이상의 안료를 포함할 수 있다. 이러한 안료는 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 듀폰(Du-Pont)에서 티-퓨어(Ti-Pure, 등록상표)라는 상표명으로서 상업적으로 입수가 가능한 이산화티타늄을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

<29> 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 0 내지 80 중량%의 1종 이상의 충전제를 포함할 수 있다. 0 내지 80 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 충전제의 중량%는 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 또는 10 중량%의 하한으로부터 15, 20, 25, 35, 45, 55, 65, 75 또는 80 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 0 내지 75 중량%의 1종 이상의 충전제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0 내지 65 중량%의 1종 이상의 충전제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0 내지 55 중량%의 1종 이상의 충전제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0 내지 45 중량%의 1종 이상의 충전제를 포함할 수 있다. 이러한 충전제는 호주 빅토리아주 소재의 이메이리스(Imeyrys)에서 트리칼라이트(Drikalite, 등록상표)라는 상표명으로서 상업적으로 입수가 가능한 탄산칼슘, 황산바륨, 규산알루미늄, 세라믹 미소구, 유리 미소구 및 비산회를 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

<30> 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 동결-해동제를 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 0.1 내지 2 중량%의 1종 이상의 동결-해동제를 포함할 수 있다. 0.1 내지 2 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 동결-해동제의 중량%는 0.1, 0.2, 0.3 또는 0.5 중량%의 하한으로부터 0.5, 1, 1.5 또는 2 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 0.1 내지 2 중량%의 1종 이상의 동결-해동제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 1.5 중량%의 1종 이상의 동결-해동제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 1 중량%의 1종 이상의 동결-해동제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 0.5 중량%의 1종 이상의 동결-해동제를 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은 "동결-해동제"란 전형적으로 극한의 온도 사이클에 노출 시 분산액의 응결을 방지하는 첨가제를 지칭한다. 이러한 동결-해동제는 글리콜, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다. 이러한 글리콜은 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 캄파니에서 상업적으로 입수가 가능하다.

<31> 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 중화제를 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 0.1 내지 2 중량%의 1종 이상의 중화제를 포함할 수 있다. 0.1 내지 2 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 중화제의 중량%는 0.1, 0.2, 0.3 또는 0.5 중량%의 하한으로부터 0.5, 1, 1.5 또는 2 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 0.1 내지 2 중량%의 1종 이상의 중화제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 1.5 중량%의 1종 이상의 중화제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 1 중량%의 1종 이상의 중화제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0.1 내지 0.5 중량%의 1종 이상의 중화제를 포함할 수 있다. 중화제는 전형적으로 배합된 밀봉제 조성물에 안정성을 제공하도록 pH를 제어하는데 사용된다. 이러한 중화제는 수성 암모니아 또는 수성 아민, 또는 기타 수성 무기 염을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

- <32> 밀봉제 조성물은 임의로 1종 이상의 가소제를 추가로 포함할 수 있다. 밀봉제 조성물은 0 내지 12 중량%의 1종 이상의 가소제를 포함할 수 있다. 0 내지 12 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 가소제의 중량%는 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 또는 5 중량%의 하한으로부터 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 12 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 0 내지 12 중량%의 1종 이상의 가소제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0 내지 10 중량%의 1종 이상의 가소제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0 내지 7 중량%의 1종 이상의 가소제를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 0 내지 6 중량%의 1종 이상의 가소제를 포함할 수 있다. 이러한 가소제는 미국 텍사스주 엑손모빌 케미칼 캄파니(ExxonMobil Chemical Company)에서 제이플렉스(Jayflex, 등록상표)라는 상표명으로서 상업적으로 입수가능하다.
- <33> 밀봉제 조성물은 25 중량% 내지 100 중량% 미만의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함할 수 있다. 25 중량% 내지 100 중량% 미만의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 중량%는 25, 30, 35, 45, 55 또는 65 중량%의 하한으로부터 35, 45, 55, 65, 70, 80, 85, 90, 95 또는 99 중량%의 상한까지일 수 있다. 예를 들면, 밀봉제 조성물은 35 중량% 내지 100 중량% 미만의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 45 중량% 내지 100 중량% 미만의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 밀봉제 조성물은 55 중량% 내지 100 중량% 미만의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함할 수 있거나, 밀봉제 조성물은 65 중량% 내지 100 중량% 미만의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 포함할 수 있다.
- <34> 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 (1) 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액을 포함하는 제 1 성분, (2) 제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액, 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액, 중자 라텍스, 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 매질상을 포함하는 제 2 성분, 및 (3) 쇄연장제를 포함한다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 임의의 개수의 중합체를 가질 수 있는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 2종 이상의 상이한 중합체를 포함할 수 있다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 예를 들면 제 1 중합체 및 제 2 중합체를 포함할 수 있다. 제 1 중합체는 예를 들면 제 1 폴리우레탄일 수 있고, 제 2 중합체는 제 2 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 이것들의 조합 등일 수 있다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 5 내지 95 중량%의 제 1 중합체 및 5 내지 95 중량%의 제 2 중합체를 포함할 수 있다. 5 내지 95 중량%의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 5 내지 45 중량%의 제 1 중합체 및 55 내지 95 중량%의 제 2 중합체를 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 20 내지 60 중량%의 제 1 중합체 및 40 내지 80 중량%의 제 2 중합체를 포함할 수 있다.
- <35> 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로, 60 중량% 이상의, 임의의 충전제의 중량을 제외한 고체함량을 가질 수 있다. 60 중량% 이상의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로, 65 중량% 이상의, 임의의 충전제의 중량을 제외한 고체함량을 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로, 70 중량% 이상의, 임의의 충전제의 중량을 제외한 고체함량을 가질 수 있다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 40 중량% 미만의 물을 포함할 수 있다. 40 중량% 미만의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 35 중량% 미만의 물을 포함할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로, 30 중량% 미만의 물을 포함할 수 있다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 예를 들면 2개 이상의 부피평균입경을 가질 수 있는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 예를 들면 제 1 부피

$$D_v = \left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right]^{1/3}$$

평균입경 및 제 2 부피평균입경을 가질 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은 부피평균입경이란 (여기서 D_v 는 부피평균입경이고; n_i 는 입경이 d_i 인 입자의 개수임)를 지칭하고, 본원에서 사용된 바와 같은 다분

$$PDI = \frac{\left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i} \right]}{\left[\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \right]}$$

산도("PDI")란 를 지칭한다.

- <36> 또한, 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 1개 이상의 부피평균입경을 갖는 입자를 포함할 수 있다. 제 1 부피평균입경은 0.05 내지 5.0 마이크로미터의 범위일 수 있다. 0.05 내지 5.0 마이크로미터의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 제 1 부피평균입경은 0.07 내지 1.0 마이크로미터의 범위일 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 제 1 부피평균입경은 0.08 내지 0.2 마이크로미터의 범위일 수 있다. 제 2 부피평균입경은 0.05 내지 5.0 마이크로미터의 범위일 수 있다. 0.05 내지 5.0 마이크로미터의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 제 2 부피평균입경은 0.07 내지 1.0 마이크로미터의 범위일 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 제 2 부피평균입경은 0.08 내지 0.2 마이크로미터의 범위일 수 있다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 이봉 또는 다봉 입경분포를 가질 수 있다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 임의의 입경분포를 가질 수 있는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 제 1 부피평균입경 대 제 2 부피평균입경의 부피백분율을 기준으로 1:2 내지 1:20의 범위의 입경분포를 가질 수 있다. 1:2 내지 1:20의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 제 1 부피평균입경 대 제 2 부피평균입경의 부피백분율을 기준으로 1:2 내지 1:10의 범위의 입경분포를 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 제 1 부피평균입경 대 제 2 부피평균입경의 부피백분율을 기준으로 1:3 내지 1:5의 범위의 입경분포를 가질 수 있다. 입자의 부피평균입경 및 입경분포는 본 발명에 있어서 중요한 인자인데, 왜냐하면 이러한 인자들은 보다 낮은 점도를 유지하면서 본 발명의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 제조를 용이하게 하기 때문이다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 5 미만의 범위의 다분산도(M_w/M_n)를 가질 수 있다. 5 미만의 범위의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 3 미만의 범위의 다분산도(M_w/M_n)를 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 2 미만의 범위의 다분산도(M_w/M_n)를 가질 수 있다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 20 rpm에서 21°C에서 4호 스피ن들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 범위의 점도를 가질 수 있다. 20 rpm에서 21°C에서 4호 스피น들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 범위의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 20 rpm에서 21°C에서 4호 스피ن들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 4000 cps 미만의 범위의 점도를 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 20 rpm에서 21°C에서 4호 스피ن들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 3500 cps 미만의 범위의 점도를 가질 수 있다.
- <37> 제 1 성분은 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액일 수 있다.
- <38> 본원에서 사용된 바와 같은 "제 1 폴리우레탄 예비중합체"란 제 1 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는 스트림을 지칭한다. 제 1 폴리우레탄 예비중합체는 유기 용매를 실질적으로 함유하지 않고, 1개의 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는다. 본원에서 사용된 바와 같은 제 1 우레탄 예비중합체란, 폴리우레탄 예비중합체 내의 유기 용매의 함량이 제 1 폴리우레탄 예비중합체의 총중량을 기준으로 10 중량% 이하인 폴리우레탄 예비중합체를 지칭한다. 유기 용매를 제거하는 단계를 없애기 위해서, 유기 용매의 함량은 예를 들면 제 1 폴리우레탄 예비중합체의 총중량을 기준으로 5 중량% 이하일 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 유기 용매의 함량은 제 1 폴리우레탄 예비중합체의 총중량을 기준으로 1 중량% 이하일 수 있거나, 또다른 대안적인 실시양태에서 유기 용매의 함량은 제 1 폴리우레탄 예비중합체의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 이하일 수 있다.
- <39> 본 발명에서 사용되는 제 1 폴리우레탄 예비중합체의 수평균분자량은 예를 들면 1,000 내지 200,000의 범위일 수 있다. 1,000 내지 200,000의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 제 1 폴리우레탄 예비중합체는 2,000 내지 약 20,000의 범위의 수평균분자량을 가질 수 있다. 폴리우레탄 예비중합체는 소량의 단량체성 이소시아네이트를 추가로 포함할 수 있다.
- <40> 임의의 통상적으로 공지된 공정, 예를 들면 용액 공정, 열용융(hot melt) 공정 또는 예비중합체 혼합 공정을 사용하여, 본 발명에서 사용되는 제 1 폴리우레탄 예비중합체를 제조할 수 있다. 추가로, 예를 들면 폴리이소시아네이트 화합물과 활성 수소-함유 화합물을 반응시키는 공정을 통해 제 1 폴리우레탄 예비중합체를 제조할 수

있는데, 이러한 공정의 예는 (1) 유기 용매를 사용하지 않고 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물을 반응시키는 공정, 및 (2) 유기 용매 중에서 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물을 반응시킨 후 용매를 제거하는 공정을 포함한다.

- <41> 예를 들면, 폴리이소시아네이트 화합물을, 20 내지 120℃의 범위의 온도, 또는 대안적인 실시양태에서 30 내지 100℃의 범위의 온도에서, 예를 들면 1.1:1 내지 3:1, 또는 대안적인 실시양태에서 1.2:1 내지 2:1의 이소시아네이트기 대 활성 수소기의 당량비에서, 활성 수소-함유 화합물과 반응시킬 수 있다. 대안적인 실시양태에서, 예비중합체를 과량의 폴리올을 사용하여 제조함으로써 히드록실 종결된 중합체의 제조를 용이하게 할 수 있다.
- <42> 예를 들면, 과량의 이소시아네이트기기를 임의로 아미노실란과 반응시킴으로써, 말단기를 이소시아네이트기 외의 반응기, 예를 들면 알콕시실릴기로 전환시킬 수 있다.
- <43> 제 1 폴리우레탄 예비중합체는, 나중에 개시제를 통해 자유 라디칼 중합에 의해 중합될 수 있는 중합성 아크릴계, 스티렌계 또는 비닐 단량체를 희석제로서 추가로 포함할 수 있다.
- <44> 폴리이소시아네이트 화합물의 예는 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,5-테트라히드로나프탈렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸) 이소시아네이트, 자일릴렌 디이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트, 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이것들의 이성질체, 및/또는 이것들의 조합을 포함한다.
- <45> 본 발명에서 사용되는 제 1 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는데 사용되는 활성 수소-함유 화합물은 예를 들면 (이하 제 1 고분자량 화합물로서 지칭되는) 비교적 높은 분자량을 갖는 화합물 및 (이하 제 1 저분자량 화합물로서 지칭되는) 비교적 낮은 분자량을 갖는 화합물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <46> 제 1 고분자량 화합물의 수평균분자량은 예를 들면 300 내지 20,000의 범위, 또는 대안적인 실시양태에서 500 내지 5,000의 범위일 수 있다. 제 1 저분자량 화합물의 수평균분자량은 예를 들면 300 미만일 수 있다. 이러한 활성 수소-함유 화합물은 단독으로 사용될 수 있거나, 이것들 중 2종 이상은 조합으로 사용될 수 있다.
- <47> 이러한 활성 수소-함유 화합물 중에서, 제 1 고분자량 화합물의 예는 지방족 및 방향족 폴리에스테르 폴리올, 예를 들면 카프로락톤-기계의 폴리에스테르 폴리올, 종자유-기계의 폴리에스테르 폴리올, 임의의 폴리에스테르/폴리에테르 하이브리드 폴리올, PTMEG-기계의 폴리에테르 폴리올; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드-기계의 폴리에테르 폴리올 및 이것들의 혼합물; 폴리카르보네이트 폴리올; 폴리아세탈 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올; 폴리에스테르아미드 폴리올; 폴리티오에테르 폴리올; 폴리올레핀 폴리올, 예를 들면 포화 또는 불포화 폴리부타디엔 폴리올을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <48> 폴리에스테르 폴리올로서, 예를 들면 글리콜과 산의 중축합 반응에 의해 형성된 폴리에스테르 폴리올이 사용될 수 있다.
- <49> 폴리에스테르 폴리올을 형성하는데 사용될 수 있는 글리콜의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 비스 히드록시에톡시벤젠, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 비스페놀 A, 1,3-시클로헥산디메탄올과 1,4-시클로헥산디메탄올의 혼합물(유녹솔(UNOXOL, 등록상표)-디올), 수소화 비스페놀 A, 히드로퀴논, 및 이것의 알킬렌 옥사이드 부가물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <50> 폴리에스테르 폴리올을 형성하는데 사용될 수 있는 산의 예는 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산, 말레산 무수물, 푸마르산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 나프탈산, 비페닐디카르복실산, 1,2-비스(페녹시)에탄-p,p'-디카르복실산, 및 이러한 디카르복실산의 무수물 또는 에스테르-형성 유도체; 및 p-히드록시벤조산, p-(2-히드록시에톡시)벤조산, 및 이러한 히드록시카르복실산의 에스

테르-형성 유도체를 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

- <51> 고리형 에스테르 화합물, 예를 들면 C-카프로락톤의 고리-열림 중합 반응에 의해 형성되는 폴리에스테르, 및 이것들의 코폴리에스테르도 사용될 수 있다.
- <52> 폴리에스테르 폴리올은, 전술된 디올 및 트리올과 히드록시기-함유 지방산 메틸 에스테르의 에스테르교환에 의해 제조될 수도 있다.
- <53> 폴리에테르 폴리올의 예는, 2개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 1종 이상의 화합물, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 수크로스, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리아이소프로판올아민, 피로갈롤, 디히드록시벤조산, 히드록시프탈산, 및 1,2,3-프로판트리에올과, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 및 테트라히드로푸란 중 1종 이상의 화합물의 중첩가 반응에 의해 형성되는 화합물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <54> 폴리카르보네이트 폴리올의 예는 글리콜, 예를 들면 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 및 디에틸렌 글리콜과 디페닐 카르보네이트 및 포스겐의 반응에 의해 형성된 화합물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <55> 활성 수소-함유 화합물 중에서, 제 1 성분자량 화합물은, 1개의 분자 당 2개 이상의 활성 수소를 갖고 300 미만의 평균분자량을 갖는 화합물이며, 이것의 예는 폴리에스테르 폴리올의 원료로서 사용되는 글리콜 성분; 폴리히드록시 화합물, 예를 들면 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 및 펜타에리스리톨; 및 아민 화합물, 예를 들면 에틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 이소포론디아민, 4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 1,2-프로판디아민, 히다진, 디에틸렌트리아민, 및 트리에틸렌테트라민을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <56> 제 1 우레탄 예비중합체는 친수성 기를 추가로 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은 "친수성 기"라는 용어는 음이온성 기(예를 들면 카르복실기, 술폰산기, 또는 인산기), 또는 양이온성 기(예를 들면 3차 아미노기, 또는 4차 아미노기), 또는 비이온성 친수성 기(예를 들면 에틸렌 옥사이드의 반복 단위로 이루어진 기, 또는 에틸렌 옥사이드의 반복 단위 및 또다른 알킬렌 옥사이드의 반복 단위로 이루어진 기)를 지칭한다.
- <57> 친수성 기 중에서, 예를 들면 에틸렌 옥사이드의 반복 단위를 갖는 비이온성 친수성 기가 바람직할 수 있는데, 왜냐하면 최종적으로 형성된 폴리우레탄 유화액은 기타 유형의 유화액과의 탁월한 상용성을 갖기 때문이다. 카르복실기 및/또는 술폰산기를 혼입시키는 것은 입경을 보다 미세하게 만드는데에 효과적이다.
- <58> 이온성 기관, 중화에 의한 자체 수-분산성에 기여함으로써 처리 동안에 응집에 대한 콜로이드 안정성, 및 선적, 저장 및 기타 첨가제와의 배합 동안 안정성을 제공하는 친수성 이온성 기로서 작용할 수 있는 작용기를 지칭한다. 이러한 친수성 기는 용도에 부합되는 성질, 예를 들면 점착성을 제공할 수도 있다.
- <59> 이온성 기가 음이온성 기일 때, 중화에 사용되는 중화제는 예를 들면 비휘발성 염기, 예를 들면 수산화나트륨 및 수산화칼륨; 및 휘발성 염기, 예를 들면 3차 아민(예를 들면 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 및 트리에탄올아민)을 포함하고, 암모니아가 사용될 수 있다.
- <60> 이온성 기가 양이온성 기일 때, 사용가능한 중화제는 예를 들면 무기 산, 예를 들면 염산, 황산 및 질산; 및 유기 산, 예를 들면 포름산 및 아세트산을 포함한다.
- <61> 중화를, 이온성 기를 갖는 화합물의 중합 전, 동안 또는 후에 수행할 수 있다. 대안적으로, 중화를 폴리우레탄 중합 반응 동안 또는 후에 수행할 수 있다.
- <62> 제 1 폴리우레탄 예비중합체 내에 친수성 기를 혼입시키기 위해서, 1개의 분자 당 1개 이상의 활성 수소 원자를 갖고 상기 친수성 기를 갖는 화합물이 활성 수소-함유 화합물로서 사용될 수 있다. 1개의 분자 당 1개 이상의 활성 수소 원자를 갖고 상기 친수성 기를 갖는 화합물의 예는 (1) 술폰산기-함유 화합물, 예를 들면 2-옥시에탄술폰산, 페놀술폰산, 술폰벤조산, 술폰숙신산, 5-술폰이소프탈산, 술폰닐산, 1,3-페닐렌디아민-4,6-디술폰산, 및 2,4-디아미노톨루엔-5-술폰산, 및 이것의 유도체, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르 폴리올;
- <63> (2) 카르복실산-함유 화합물, 예를 들면 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올발레르산, 디옥시말레산, 2,6-디옥시벤조산, 및 3,4-디아미노벤조산, 및 이것들의 유도체, 또는 이

것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르 폴리올; 3차 아미노기-함유 화합물, 예를 들면 메틸디에탄올아민, 부틸디에탄올아민, 및 알킬디이소프로판올아민, 및 이것들의 유도체, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올;

- <64> (3) 상기 3차 아미노기-함유 화합물, 또는 이것의 유도체, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올과, 4차화제(quaternizing agent), 예를 들면 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 디메틸황산, 디에틸황산, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 에틸렌클로로히드린, 에틸렌브로모히드린, 에피클로로히드린, 및 브로모부탄의 반응 생성물;
- <65> (4) 비이온성 기-함유 화합물, 예를 들면 중합체 내에 30 중량% 이상의 에틸렌 옥사이드 반복 단위 및 1개 이상의 활성 수소를 갖고 300 내지 20,000의 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜 또는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체 글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시부틸렌 공중합체 글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시알킬렌 공중합체 글리콜, 및 이것의 모노알킬 에테르, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르-폴리에테르 폴리올; 및
- <66> (5) 이것들의 조합을 포함한다.
- <67> 제 2 성분은 제 2 폴리우레탄 예비중합체, 제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액, 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액, 종자 라텍스, 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- <68> 본원에서 사용된 바와 같은 "제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액"이라는 용어는 제 2 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는 스트림을 지칭한다. 제 2 폴리우레탄 예비중합체는 유기 용매를 실질적으로 함유하지 않고 1개의 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는다. 본원에서 사용된 바와 같은 제 2 폴리우레탄 예비중합체란, 폴리우레탄 예비중합체 내의 유기 용매의 함량이 제 2 폴리우레탄 예비중합체의 총중량을 기준으로 10 중량% 이하인 폴리우레탄 예비중합체를 지칭한다. 유기 용매를 제거하는 단계를 없애기 위해서, 유기 용매의 함량은 예를 들면 제 2 폴리우레탄 예비중합체의 총중량을 기준으로 5 중량% 이하일 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 유기 용매의 함량은 제 2 폴리우레탄 예비중합체의 총중량을 기준으로 1 중량% 이하일 수 있거나, 또다른 대안적인 실시양태에서 유기 용매의 함량은 제 2 폴리우레탄 예비중합체의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 이하일 수 있다.
- <69> 본 발명에서 사용되는 제 2 폴리우레탄 예비중합체의 수평균분자량은 예를 들면 1,000 내지 200,000의 범위일 수 있다. 1,000 내지 200,000의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 제 2 폴리우레탄 예비중합체는 2,000 내지 약 20,000의 범위의 수평균분자량을 가질 수 있다. 폴리우레탄 예비중합체는 소량의 단량체성 이소시아네이트를 추가로 포함할 수 있다.
- <70> 임의의 통상적으로 공지된 공정, 예를 들면 용액 공정, 열용융 공정 또는 예비중합체 혼합 공정을 사용하여, 본 발명에서 사용되는 제 2 폴리우레탄 예비중합체를 제조할 수 있다. 추가로, 예를 들면 폴리이소시아네이트 화합물과 활성 수소-함유 화합물을 반응시키는 공정을 통해 제 2 우레탄 예비중합체를 제조할 수 있는데, 이러한 공정의 예는 (1) 유기 용매를 사용하지 않고 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물을 반응시키는 공정, 및 (2) 유기 용매 중에서 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물을 반응시킨 후 용매를 제거하는 공정을 포함한다. 최종 예비중합체는 NCO 또는 OH로 종결될 수 있다.
- <71> 예를 들면, 폴리이소시아네이트 화합물을, 20 내지 120°C의 범위의 온도, 또는 대안적인 실시양태에서 30 내지 100°C의 범위의 온도에서, 예를 들면 1.1:1 내지 3:1, 또는 대안적인 실시양태에서 1.2:1 내지 2:1의 이소시아네이트기 대 활성 수소의 당량비에서, 활성 수소-함유 화합물과 반응시킬 수 있다. 대안적인 실시양태에서, 예비중합체를 과량의 폴리올을 사용하여 제조함으로써 히드록실 종결된 중합체의 제조를 용이하게 할 수 있다.
- <72> 예를 들면, 과량의 이소시아네이트기를 임의로 아미노실란과 반응시킴으로써, 말단기를 이소시아네이트기 외의 반응기, 예를 들면 알콕시실릴기로 전환시킬 수 있다.
- <73> 제 2 폴리우레탄 예비중합체는, 나중에 개시제를 통해 자유 라디칼 중합에 의해 중합될 수 있는 중합성 아크릴계, 스티렌계 또는 비닐 단량체를 희석제로서 추가로 포함할 수 있다.
- <74> 폴리이소시아네이트 화합물의 예는 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트

이트, 1,5-테트라히드로나프탈렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸) 이소시아네이트, 자일릴렌 디이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트, 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이것들의 이성질체, 및/또는 이것들의 조합을 포함한다.

- <75> 본 발명에서 사용되는 제 2 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는데 사용되는 활성 수소-함유 화합물은 예를 들면 (이하 제 2 고분자량 화합물로서 지칭되는) 비교적 높은 분자량을 갖는 화합물 및 (이하 제 2 저분자량 화합물로서 지칭되는) 비교적 낮은 분자량을 갖는 화합물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <76> 제 2 고분자량 화합물의 수평균분자량은 예를 들면 300 내지 20,000의 범위, 또는 대안적인 실시양태에서 500 내지 5,000의 범위일 수 있다. 제 2 저분자량 화합물의 수평균분자량은 예를 들면 300 미만일 수 있다. 이러한 활성 수소-함유 화합물은 단독으로 사용될 수 있거나, 이것들 중 2종 이상은 조합으로 사용될 수 있다.
- <77> 이러한 활성 수소-함유 화합물 중에서, 제 2 고분자량 화합물의 예는 지방족 및 방향족 폴리에스테르 폴리올, 예를 들면 카프로락톤-기재의 폴리에스테르 폴리올, 중자유-기재의 폴리에스테르 폴리올, 임의의 폴리에스테르/폴리에테르 하이브리드 폴리올, PTMEG-기재의 폴리에테르 폴리올; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드-기재의 폴리에테르 폴리올 및 이것들의 혼합물; 폴리카르보네이트 폴리올; 폴리아세탈 폴리올; 폴리아크릴레이트 폴리올; 폴리에스테르아미드 폴리올; 폴리티오에테르 폴리올; 폴리올레핀 폴리올, 예를 들면 포화 또는 불포화 폴리부타디엔 폴리올을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <78> 폴리에스테르 폴리올로서, 예를 들면 글리콜과 산의 중축합 반응에 의해 형성된 폴리에스테르 폴리올이 사용될 수 있다.
- <79> 폴리에스테르 폴리올을 형성하는데 사용될 수 있는 글리콜의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 비스히드록시에톡시벤젠, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 비스페놀 A, 1,3-시클로헥산디메탄올과 1,4-시클로헥산디메탄올의 혼합물(유녹솔-디올), 수소화 비스페놀 A, 히드로퀴논, 및 이것의 알킬렌 옥사이드 부가물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <80> 폴리에스테르 폴리올을 형성하는데 사용될 수 있는 산의 예는 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산, 말레산 무수물, 푸마르산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 나프탈산, 비페닐디카르복실산, 1,2-비스(페녹시)에탄-p,p'-디카르복실산, 및 이러한 디카르복실산의 무수물 또는 에스테르-형성 유도체; 및 p-히드록시벤조산, p-(2-히드록시에톡시)벤조산, 및 이러한 히드록시카르복실산의 에스테르-형성 유도체를 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <81> 고리형 에스테르 화합물, 예를 들면 C-카프로락톤의 고리-열림 중합 반응에 의해 형성되는 폴리에스테르, 및 이것들의 코폴리에스테르도 사용될 수 있다.
- <82> 폴리에스테르 폴리올은, 전술된 디올 및 트리올과 히드록시기-함유 지방산 메틸 에스테르의 에스테르교환에 의해 제조될 수도 있다.
- <83> 폴리에테르 폴리올의 예는, 2개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 1종 이상의 화합물, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 수크로스, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리아소프로판올아민, 피로갈롤, 디히드록시벤조산, 히드록시프탈산, 및 1,2,3-프로판트리에올과, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 및 테트라히드로푸란 중 1종 이상의 화합물의 중첩가 반응에 의해 형성되는 화합물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <84> 폴리카르보네이트 폴리올의 예는 글리콜, 예를 들면 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 및 디에틸렌 글리콜과 디페닐카르보네이트 및 포스겐의 반응에 의해 형성된 화합물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.
- <85> 활성 수소-함유 화합물 중에서, 제 2 저분자량 화합물은, 1개의 분자 당 2개 이상의 활성 수소를 갖고 300 미만

의 수평균분자량을 갖는 화합물이며, 이것의 예는 폴리에스테르 폴리올의 원료로서 사용되는 글리콜 성분; 폴리히드록시 화합물, 예를 들면 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 및 펜타에리트리톨; 및 아민 화합물, 예를 들면 에틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 이소포론디아민, 4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 1,2-프로판디아민, 히다진, 디에틸렌트리아민, 및 트리에틸렌테트라민을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

- <86> 제 2 우레탄 예비중합체는 친수성 기를 추가로 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은 "친수성 기"라는 용어는 음이온성 기(예를 들면 카르복실기, 술폰산기, 또는 인산기), 또는 양이온성 기(예를 들면 3차 아미노기, 또는 4차 아미노기), 또는 비이온성 친수성 기(예를 들면 에틸렌 옥사이드의 반복 단위로 이루어진 기, 또는 에틸렌 옥사이드의 반복 단위 및 또다른 알킬렌 옥사이드의 반복 단위로 이루어진 기)를 지칭한다.
- <87> 친수성 기 중에서, 예를 들면 에틸렌 옥사이드의 반복 단위를 갖는 비이온성 친수성 기가 바람직할 수 있는데, 왜냐하면 최종적으로 형성된 폴리우레탄 유화액은 기타 유형의 유화액과의 탁월한 상용성을 갖기 때문이다. 카르복실기 및/또는 술폰산기를 혼입시키는 것은 입경을 보다 미세하게 만드는데에 효과적이다.
- <88> 이온성 기관, 중화에 의한 자체 수-분산성에 기여함으로써 처리 동안에 응집에 대한 콜로이드 안정성, 및 선적, 저장 및 기타 첨가제와의 배합 동안 안정성을 제공하는 친수성 이온성 기로서 작용할 수 있는 작용기를 지칭한다. 이러한 친수성 기는 용도에 부합되는 성질, 예를 들면 접착성을 제공할 수도 있다.
- <89> 이온성 기가 음이온성 기일 때, 중화에 사용되는 중화제는 예를 들면 비휘발성 염기, 예를 들면 수산화나트륨 및 수산화칼륨; 및 휘발성 염기, 예를 들면 3차 아민(예를 들면 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 및 트리에탄올아민)을 포함하고, 암모니아가 사용될 수 있다.
- <90> 이온성 기가 양이온성 기일 때, 사용가능한 중화제는 예를 들면 무기 산, 예를 들면 염산, 황산 및 질산; 및 유기 산, 예를 들면 포름산 및 아세트산을 포함한다.
- <91> 중화를, 이온성 기를 갖는 화합물의 중합 전, 동안 또는 후에 수행할 수 있다. 대안적으로, 중화를 폴리우레탄 중합 반응 동안 또는 후에 수행할 수 있다.
- <92> 제 2 폴리우레탄 예비중합체 내에 친수성 기를 혼입시키기 위해서, 1개의 분자 당 1개 이상의 활성 수소 원자를 갖고 상기 친수성 기를 갖는 화합물이 활성 수소-함유 화합물로서 사용될 수 있다. 1개의 분자 당 1개 이상의 활성 수소 원자를 갖고 상기 친수성 기를 갖는 화합물의 예는 (1) 술폰산기-함유 화합물, 예를 들면 2-옥시에탄술폰산, 페놀술폰산, 술폰벤조산, 술폰숙신산, 5-술폰이소프탈산, 술폰닐산, 1,3-페닐렌디아민-4,6-디술폰산, 및 2,4-디아미노톨루엔-5-술폰산, 및 이것의 유도체, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르 폴리올;
- <93> (2) 카르복실산-함유 화합물, 예를 들면 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올발레르산, 디옥시말레산, 2,6-디옥시벤조산, 및 3,4-디아미노벤조산, 및 이것들의 유도체, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르 폴리올; 3차 아미노기-함유 화합물, 예를 들면 메틸디에탄올아민, 부틸디에탄올아민, 및 알킬디이소프로판올아민, 및 이것들의 유도체, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올;
- <94> (3) 상기 3차 아미노기-함유 화합물, 또는 이것의 유도체, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올과, 4차화제, 예를 들면 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 디메틸황산, 디에틸황산, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 에틸렌클로로히드린, 에틸렌브로모히드린, 에피클로로히드린, 및 브로모부탄의 반응 생성물;
- <95> (4) 비이온성 기-함유 화합물, 예를 들면 중합체 내에 30 중량% 이상의 에틸렌 옥사이드 반복 단위 및 1개 이상의 활성 수소를 갖고 300 내지 20,000의 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜 또는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체 글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시부틸렌 공중합체 글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시알킬렌 공중합체 글리콜, 및 이것의 모노알킬 에테르, 또는 이것들의 공중합에 의해 형성되는 폴리에스테르-폴리에테르 폴리올; 및
- <96> (5) 이것들의 조합을 포함한다.
- <97> 본원에서 사용된 바와 같은 "낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액"이라는 용어는 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 60 중량% 미만의 폴리우레탄 입자를 함유하는 폴리우레탄 분산액을 지칭한다. 60 중량% 미만, 예를 들면 50 중량% 미만, 또는 대안적인 실시양태에서 40 중량% 미만의 범위의 개별적인 값 및 부분범위가 본원에

포함되고 본원에서 개시된다. 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 부피평균입경을 가질 수 있는데, 예를 들면 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 0.04 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 부피평균입경을 가질 수 있다. 0.04 내지 5.0 마이크로미터의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 0.07 내지 1.0 마이크로미터의 범위의 부피평균입경을 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 0.08 내지 0.2 마이크로미터의 범위의 부피평균입경을 가질 수 있다. 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 임의의 다분산도를 가질 수 있는데, 예를 들면 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 1 내지 20의 범위의 다분산도를 가질 수 있다. 1 내지 20의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 1 내지 10의 범위의 다분산도를 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액은 1 내지 2의 범위의 다분산도를 가질 수 있다. 임의의 통상적인 방법을 이러한 낮은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 제조하는데 사용할 수 있다.

<98> 본원에서 사용된 바와 같은 "중자 라텍스"라는 용어는 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 에폭시, 실리콘, 스티렌, 아크릴레이트, 부타디엔, 이소프렌, 비닐 아세테이트 또는 이것들의 공중합체의 분산액, 현탁액, 유화액 또는 라텍스를 지칭한다. 본원에서 사용된 바와 같은 "중자 라텍스"라는 용어는 예를 들면 또한 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌-비닐 아세테이트, 폴리아크릴 또는 폴리아크릴-스티렌의 유화액; 폴리스티렌-부타디엔, 폴리아크릴로니트릴-부타디엔 또는 폴리아크릴-부타디엔의 라텍스; 폴리에틸렌과 폴리올레핀 이오노머의 수성 분산액; 또는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 에폭시 수지, 이것들의 공중합체, 또는 이것들의 알로이의 다양한 수성 분산액을 지칭한다. 중자 라텍스는 임의의 부피평균입경을 가질 수 있는데, 예를 들면 중자 라텍스는 0.05 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 부피평균입경을 가질 수 있다. 0.05 내지 5.0 마이크로미터의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 중자 라텍스는 0.07 내지 1.0 마이크로미터의 범위의 부피평균입경을 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서, 중자 라텍스는 0.08 내지 0.2 마이크로미터의 범위의 부피평균입경을 가질 수 있다. 중자 라텍스는 이봉 또는 다봉 입경분포를 가질 수 있다. 중자 라텍스는 임의의 다분산도를 가질 수 있는데, 예를 들면 중자 라텍스는 1 내지 20 마이크로미터의 범위의 다분산도를 가질 수 있다. 1 내지 20의 모든 개별적인 값 및 부분범위가 본원에 포함되고 본원에서 개시되는데, 예를 들면 중자 라텍스는 1 내지 10의 범위의 다분산도를 가질 수 있거나, 대안적인 실시양태에서 중자 라텍스는 2의 범위의 다분산도를 가질 수 있다. 임의의 통상적인 방법을 이러한 분산액, 현탁액, 유화액 또는 라텍스를 제조하는데 사용할 수 있다. 이러한 통상적인 방법은 유화액 중합, 현탁액 중합, 마이크로-유화액 중합, 미니-유화액 중합, 또는 분산액 중합을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

<99> 본원에서 사용된 바와 같은 "계면활성제"라는 용어는 물 또는 수용액에 용해될 때 표면장력을 감소시키는 임의의 화합물, 또는 2종의 액체 사이, 또는 액체와 고체 사이에 계면장력을 감소시키는 임의의 화합물을 지칭한다. 본 발명의 실시에서 안정한 분산액을 제조하는데 유용한 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양쪽이온성 계면활성제, 또는 비이온성 계면활성제일 수 있다. 음이온성 계면활성제의 예는 술폰산염, 카르복실산염 및 인산염을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다. 양이온성 계면활성제의 예는 4차 아민을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다. 비이온성 계면활성제의 예는 에틸렌 옥사이드 및 실리콘 계면활성제를 함유하는 블록 공중합체, 예를 들면 에톡실화 알콜, 에톡실화 지방산, 소르비탄 유도체, 라놀린 유도체, 에톡실화 노닐 페놀 또는 알콕실화 폴리실록산을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다. 추가로, 계면활성제는 외부 계면활성제 또는 내부 계면활성제일 수 있다. 외부 계면활성제는 분산액의 제조 동안에 중합체 내로 화학적으로 반응하여 들어가지 않는 계면활성제이다. 본원에서 유용한 외부 계면활성제의 예는 도데실 벤젠 술폰산의 염, 및 라우릴 술폰산염을 포함하지만 이것으로만 제한되지는 않는다. 내부 계면활성제는 분산액의 제조 동안에 중합체 내로 화학적으로 반응하여 들어가는 계면활성제이다. 본원에서 유용한 내부 계면활성제의 예는 2,2-디메틸올 프로피온산 및 이것의 염, 4차화 암모늄염, 및 친수성 화학종, 예를 들면 폴리에틸렌 옥사이드 폴리올을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

<100> 폴리우레탄 예비중합체는 전형적으로 쇄연장제를 통해 쇄연장된다. 폴리우레탄의 제조 분야의 보통 숙련자들에게 유용한 것으로 공지된 임의의 쇄연장제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 이러한 쇄연장제는 전형적으로 30 내지 500의 분자량을 갖고 2개 이상의 활성 수소-함유기를 갖는다. 폴리아민은 바람직한 쇄연장제 부류이다. 기타 물질, 특히 물은 쇄 길이를 연장시키는 기능을 할 수 있으므로, 본 발명의 취지상 쇄연장제이다. 쇄연장제가 물이거나, 아민, 예를 들면 아민화 폴리프로필렌 글리콜, 예를 들면 헌츠만 케미칼 캄파니(Huntsman Chemical Company)의 제파민(Jeffamine D-400), 아미노 에틸 피페라진, 2-메틸 피페라진, 1,5-디아미노-3-메틸-펜탄, 이소포론 디아민, 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 트리에틸렌 펜타민, 에탄올

아민, 임의의 입체이성질체 형태 또는 염 형태의 리신, 핵산 디아민, 히드라진 및 피페라진과 물의 혼합물인 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 실시에서는 쇄연장제는 쇄연장제 수용액으로서 사용될 수 있다.

<101> 본 발명에서 사용되는 쇄연장제의 예는 물; 디아민, 예를 들면 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 피페라진, 2-메틸피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 이소포론디아민, 4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 1,2-시클로헥산디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 아미노에틸에탄올아민, 아미노프로필에탄올아민, 아미노헥실에탄올아민, 아미노에틸프로판올아민, 아미노프로필프로판올아민, 및 아미노헥실프로판올아민; 폴리아민, 예를 들면 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 및 트리에틸렌테트라민; 히드라진; 산 히드라지드를 포함한다. 이러한 쇄연장제는 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.

<102> 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 연속식 방법을 통해 제조할 수 있거나, 대안적인 실시양태에서는 회분식 공정을 통해 제조할 수 있다.

<103> 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 제조에서, 밀봉제 용도에 적합한 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 제조 방법은 (1) 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액을 포함하는 제 1 스트림을 제공하는 단계; (2) 제 2 폴리우레탄 예비중합체, 제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액, 폴리우레탄 분산액, 종자 라텍스 유화액, 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 매질상인 제 2 스트림을 제공하는 단계; (3) 임의로 쇄연장제의 존재 하에서 제 1 스트림과 제 2 스트림을 연속적으로 합하는 단계; 및 (4) 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 60 중량% 이상, 바람직하게는 65 중량% 이상의 고체함량, 및 20 rpm에서 21°C에서 4호 스피ن들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 범위의 점도를 갖는 폴리우레탄 분산액을 형성하는 단계를 포함한다.

<104> 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 대안적인 제조에서, 밀봉제 용도에 적합한 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 제조 방법은 (1) 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 폴리우레탄 예비중합체 스트림인 제 1 스트림을 제공하는 단계; (2) 매질상인 제 2 스트림을 제공하는 단계; (3) 임의로 계면활성제의 존재 하에서, 10 내지 70°C의 범위의 온도에서 제 1 스트림과 제 2 스트림을 연속적으로 합하는 단계(여기서 제 1 스트림 대 제 2 스트림의 비는 0.1 내지 0.6이고, 계면활성제가 제 1 스트림과 제 2 스트림과 계면활성제의 총중량을 기준으로 0.1 내지 3.0%의 농도 범위로 존재함); 및 (4) 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 총중량을 기준으로 60 중량% 이상, 바람직하게는 65 중량% 이상의 고체함량, 및 20 rpm에서 21°C에서 4호 스피ن들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시, 5000 cps 미만의 범위의 점도를 갖는 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 형성하는 단계를 포함한다.

<105> 도 1에서는, 제 1 폴리우레탄 예비중합체, 임의로 계면활성제 및 임의로 물을 포함하는 제 1 스트림을, 혼합기, 예를 들면 옥스 믹서(OAKS Mixer) 또는 이카 믹서(IKA Mixer) 또는 본원에서 전문이 참고로 인용된, 2006년 12월 19일자로 출원된 미국특허출원 제 60/875,657 호에 개시된 혼합기에 공급하면서, 제 2 폴리우레탄 예비중합체, 제 2 폴리우레탄 예비중합체 유화액, 폴리우레탄 분산액, 종자 라텍스 유화액, 및/또는 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 매질상을 포함하는 제 2 스트림을 혼합기에 공급한다. 임의로 쇄연장제, 희석수 및/또는 이것들의 조합의 존재 하에서 제 1 스트림과 제 2 스트림을 합한다. 고-전단속도 혼합을 통해 제 1 스트림을 제 2 스트림 내로 유화시킴으로써, 본 발명의 밀봉제 용도에 적합한 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 형성한다.

<106> 도 2에서는, 제 1 폴리우레탄 예비중합체, 계면활성제 및 물을 포함하는 제 1 스트림을, 10 내지 70°C의 범위의 온도 및 약 0.3 내지 0.5의 범위의 제 1 폴리우레탄 예비중합체 대 물의 중량비에서, 혼합기, 예를 들면 옥스 믹서 또는 이카 믹서 또는 본원에서 전문이 참고로 인용된, 2006년 12월 19일자로 출원된 미국특허출원 제 60/875,657 호에 개시된 혼합기에 공급한다. 본 발명의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 형성을 용이하게 하기에 충분한 전단속도를 제공한다. 임의로 쇄연장제, 희석수 및/또는 이것들의 조합을 추가로 혼합기에 제공하고 제 1 스트림과 합함으로써, 본 발명의 밀봉제 용도에 적합한 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 형성할 수 있다.

<107> 도 3에서는, 제 1 폴리우레탄 예비중합체, 임의로 계면활성제 및 임의로 물을, 제 1 혼합기, 예를 들면 옥스 믹서 또는 이카 믹서 또는 본원에서 전문이 참고로 인용된, 2006년 12월 19일자로 출원된 미국특허출원 제 60/875,657 호에 개시된 혼합기에 공급함으로써, 제 1 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 1 폴리우레탄 예비중합체 유화액인 제 1 스트림을 형성한다. 제 2 폴리우레탄 예비중합체, 임의로 계면활성제 및 임의로 물을 제 2 혼합기, 예를 들면 옥스 믹서 또는 이카 믹서 또는 본원에서 전문이 참고로 인용된, 2006년 12월 19일자로 출원된 미국특허출원 제 60/875,657 호에 개시된 혼합기에 공급함으로써, 제 2 폴리우레탄 예비중합체 또는 제 2 폴리

우레탄 예비중합체 유화액인 제 2 스트림을 형성한다. 제 1 스트림 및 제 2 스트림을 제 3 혼합기, 예를 들면 옥스 믹서 또는 이카 믹서 또는 본원에서 전문이 참고로 인용된, 2006년 12월 19일자로 출원된 미국특허출원 제 60/875,657 호에 개시된 혼합기에 공급하고, 임의로 쇄연장제, 희석수 또는 이것들의 조합의 존재 하에서 스트림들을 합함으로써, 본 발명의 밀봉제 용도에 적합한 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 형성한다.

<108> 제조 시, 밀봉제 조성물을 임의의 개수의 혼합 장치를 통해 제조할 수 있다. 이러한 장치 중 하나가 스위프 블레이드(sweep blade)를 포함하는 제 1 축 및 고속 분산기를 포함하는 제 2 축인 이중 축을 갖는 수직 혼합 용기 일 수 있다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액을 상기 용기에 첨가할 수 있다. 이 때, 스위프 블레이드를 시동시킬 수 있고, 이어서 계면활성제, 증점제, 분산제, 동결-해동제, 프로필렌 글리콜과 같은 첨가제, 및 가소제를 용기에 첨가할 수 있다. 고속 분산기 블레이드가 닳아도록 충분한 양의 물질을 용기에 첨가한 후, 블레이드를 시동시킬 수 있다. 이 혼합물에, 이산화티타늄과 같은 안료 및 탄산칼슘과 같은 충전제를 첨가하면서, 스위프 블레이드 및 고속 분산기를 켜진 상태로 유지한다. 최종적으로, 암모니아와 같은 중화제를 용기에 첨가할 수 있다. 혼합물이 잘 혼합될 때까지 혼합을 예를 들면 25°C에서 계속해야 한다. 혼합물을 진공처리하거나 하지 않을 수 있다. 혼합물의 진공처리를 혼합기 내부 또는 혼합기 외부의 임의의 적합한 용기 내에서 수행할 수 있다.

실시예

<109> 본 발명은 이제부터 발명실시예 및 비교실시예를 통해 보다 상세하게 설명될 것이지만, 본 발명의 범주는 이러한 실시예로만 제한되는 것은 아님은 물론이다.

<110> 폴리우레탄 예비중합체의 합성

<111> 아클라임(Acclaim, 등록상표) 8200 폴리올(바이엘(Bayer)에서 상업적으로 입수가 가능한, 8200 g/mole의 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 디올) 87 그램, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 10 그램, 및 카르보왁스(Carbowax, 등록상표) 1000(더 다우 케미칼 캄파니에서 상업적으로 입수가 가능한, 1000 g/mole의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 옥사이드) 3 그램을 0.01 중량%의 주석 촉매의 존재 하에서 80°C에서 교반 반응기에서 약한 교반 조건에서 4 시간 동안 혼합하였다. 그 결과의 폴리우레탄 예비중합체는 2.8 중량%의 NCO를 포함하였다.

<112> 중자 라텍스 배합물

<113> 상이한 양의 고체를 갖는 2종의 아크릴레이트 라텍스를 사용하여 발명실시예 및 비교실시예를 제조하였다. 제 1 아크릴레이트 라텍스는 아크릴레이트 라텍스의 총중량을 기준으로 56.2 중량%의 고체를 포함하는 유카르 163S였다. 제 2 아크릴레이트 라텍스는 아크릴레이트 라텍스의 총중량을 기준으로 61.3 중량%의 고체를 포함하는 유카르 169S였다.

<114> 중자 폴리우레탄 분산액의 합성

<115> 상기 제조된 예비중합체를 고-전단 혼합기를 사용하여 연속적으로 유화시켰다. 이러한 공정에서는, 예비중합체 60 g을 고-전단 혼합기에 공급하고, 여기서 이것을 소디움 도데실벤젠 술포네이트(예비중합체의 중량을 기준으로 2 중량%)인 음이온성 계면활성제의 수용액과 블렌딩하였다. 이어서 예비-유화액을 에틸렌 디아민 쇄연장제의 수용액을 사용하여 NCO 수준에 대해 98%의 화학양론적 비에서 쇄연장시켰다. 최종 중자 폴리우레탄 분산액은 임의의 충전제를 제외한 고체함량이 52%였고, 평균입경은 약 0.7 마이크로미터였다.

<116> 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄/아크릴레이트 분산액(PU/아크릴레이트 하이브리드 분산액)의 제조

<117> 전술된 폴리우레탄 예비중합체 40 그램을 고-전단 혼합 장치에 공급하고, 여기서 유카르 169S인 중자 아크릴레이트 라텍스 100 그램 내로 유화시켰다. 그 결과의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄/아크릴 하이브리드 분산액은 이봉 입경 및 매우 넓은 입경분포를 가졌다. 이것은 임의의 충전제를 제외한 고체함량이 분산액의 총중량을 기준으로 약 73.5%였다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄/아크릴 하이브리드 분산액은 20 rpm에서 21°C에서 4호 스핀들을 사용하여 측정 시 2720 cps의 점도, 및 50 rpm에서 21°C에서 4호 스핀들을 사용하여 브룩필드 점도계를 사용하여 측정 시 1852 cps의 점도를 가졌다. 우레탄 대 아크릴레이트의 최종 중량비는 0.39였다.

<118> 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄/폴리우레탄 하이브리드 분산액(PU/PU 하이브리드 분산액)의 제조

<119> 전술된 바와 동일한 성분을 사용하여 폴리우레탄 예비중합체를 제조하였지만 2.0% NCO를 갖는 예비중합체가 형성되도록 중량비를 변경시켰다. 이러한 폴리우레탄 예비중합체를 전술된 바와 같이 고-전단 연속식 분산 공정을 사용하여 중자 폴리우레탄 분산액 내로 유화시켰다. 전술된 폴리우레탄 예비중합체 55 그램을 고-전단 혼합

장치에 공급하고, 여기서 종자 폴리우레탄 분산액 100 그램 내로 유화시켰다. 그 결과의 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄/폴리우레탄 하이브리드 분산액은, 분산액의 총중량을 기준으로 약 69 중량%의, 임의의 충전제를 제외한 고체 입자를 포함하였다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄/아크릴 하이브리드 분산액은 20 rpm에서 21°C에서 4호 스피ndl을 사용하여 측정 시 3000 cps 미만의 점도를 가졌다.

<120> 발명실시에 1 - 4

<121> 발명실시에 1 내지 4를 하기 공정에 따라 제조하였다. 표 I에 열거된 배합물 성분을, 실온에서, 스위프 블레이드를 포함하는 제 1 축 및 고속 분산기를 포함하는 제 2 축인 이중 축을 갖는 수직 혼합 용기에서 혼합하였다. 그 결과의 밀봉제 조성물에 대해 성질을 시험하였으며, 이러한 성질 및 결과를 표 II에 명시하였다.

<122> 비교실시에 A - B

<123> 비교실시에 A 및 B를 하기 공정에 따라 제조하였다. 표 I에 열거된 배합물 성분을, 실온에서, 스위프 블레이드를 포함하는 제 1 축 및 고속 분산기를 포함하는 제 2 축인 이중 축을 갖는 수직 혼합 용기에서 혼합하였다. 그 결과의 밀봉제 조성물에 대해 성질을 시험하였으며, 이러한 성질 및 결과를 표 II에 명시하였다.

<124> 본 발명은 본 발명의 개념 및 본질적인 속성에서 벗어나지 않게 기타 형태로도 구현될 수 있으므로, 전술된 명세서를 참고하기보다는, 본 발명의 범주를 나타내는 첨부된 청구의 범위를 참고해야 한다.

<125> 시험 방법

<126> 시험 방법은 하기 내용을 포함한다.

<127> 부피평균입경 및 입경분포를 동적광산란(코울터(Coulter) LS 230)을 통해 측정하였다.

<128> 점도를 브룩필드 점도계를 사용하여 측정하였다.

<129> 이소시아네이트 함량(% NCO)을 메터 톨레도(Meter Toledo) DL58을 사용하여 결정하였다.

<130> 저온 유연성(접합부 운동 유연성)을, ASTM C-793(탄성중합체성 접합부 밀봉제에 대한 가속노화 효과의 표준시험 방법)에 따라 결정하였다.

<131> 탄성회복률 및 신장률을 하기 공정에 따라 결정하였다. 얇은 필름을 20 mil 연신 장치를 사용하여 테플론 표면 상에서 제조하였다. 필름을 시험 전 실온에서 7일 동안 건조시켰다. 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액 및 하이브리드 분산액을 PTFE 라이너를 갖는 페트리 접시에 붓고 주위조건에서 7일 동안 건조시켰다. 그 결과의 필름은 10 내지 20 mil의 범위의 두께를 가졌다. 인스트론(Instron) 5581 기계적 시험 시스템을 사용하는 인장 시험을 위해 마이크로인장 견본(ASTM-D 1708)을 필름으로부터 잘라내었다. 인장 응력-변형률 곡선을 얻기 위해, 견본이 파단될 때까지 견본에 100%/min(22.25 mm/min)로 하중을 부가하였다. 응력-변형률 곡선, 100%에서의 시컨트 모듈러스, 파단연신을 및 인장강도를 기록하였다. 각 샘플 당 3개 이상의 견본을 사용하였다. 회복률을 얻기 위해, 견본을 100%로 연신시킨 후 0%로 복귀시키고 이것을 1 사이클이라고 지칭하였다. 이 사이클을 1번의 시험 동안 10번 연속적으로 반복하였다. 인장 및 회복률 시험을 실온, 0°C 및 -25°C에서 수행하였다. 10번째 사이클 회복률은 100% - 10번째 사이클 시작 시의 최초 변형률로서 계산되었다. 저온 시험을, 냉각제로서 액체 질소를 사용하는 와트로우(WATLOW) 942 온도 제어기를 사용하여 벅코 인바이런먼트 챔버(BEMCO Environment Chamber)에서 수행하였다. 실제 온도를 모니터링하기 위해 추가의 열전쌍을 견본 가까이 배치하였다.

<132> 수축률을 하기 공정에 따라 결정하였다. 2 × 4 × 3/8 인치(L × W × H)의 슬릿을 갖는 유리 주형에 (투명 또는 유색) 밀봉제를 채웠다. 이어서 이것을 실온에서 21일 동안 경화시켰다. 밀봉제의 높이(3/8)의 감소분을 중간점에서 측정하였다. 이어서 이러한 변동분을 사용하여 원래의 높이에 대한% 수축률을 결정하였다.

표 I

<133>	발명실시에1 (투명)	발명실시에 2(투명)	비교실시에 A(투명)	발명실시에 3(유색)	발명실시에 4(유색)	발명실시에 B(유색)
매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액	PU/PU 하이브리드 분산액(94.5 중량%)	PU/아크릴레이트 하이브리드 분산액(94.5 중량%)	유카르 163S(94.5 중량%)	PU/PU 하이브리드 분산액(53.5 중량%)	PU/아크릴레이트 하이브리드 분산액(53.5 중량%)	유카르 163S(53.5 중량%)

트리톤 X-405	0.6 중량%	0.6 중량%	0.6 중량%	0.42 중량%	0.42 중량%	0.42 중량%
유카르 폴리포브(Polyphobe) 106HE	3.6 중량%	3.6 중량%	3.6 중량%	-	-	-
타몰 850	-	-	-	0.4 중량%	0.4 중량%	0.4 중량%
티-퓨어 R-902	-	-	-	1.3 중량%	1.3 중량%	1.3 중량%
드리칼라이트(Drikalite)	-	-	-	42.9 중량%	42.9 중량%	42.9 중량%
프로필렌 글리콜	0.8 중량%	0.8 중량%	0.8 중량%	0.8 중량%	0.8 중량%	0.8 중량%
제이플렉스 77	-	-	-	-	-	-
셀로사이즈 QP-100MH	-	-	-	0.6 중량%	0.6 중량%	0.6 중량%
수성 암모니아	0.44 중량%	0.44 중량%	0.44 중량%	0.06 중량%	0.06 중량%	0.06 중량%

표 II

<134>

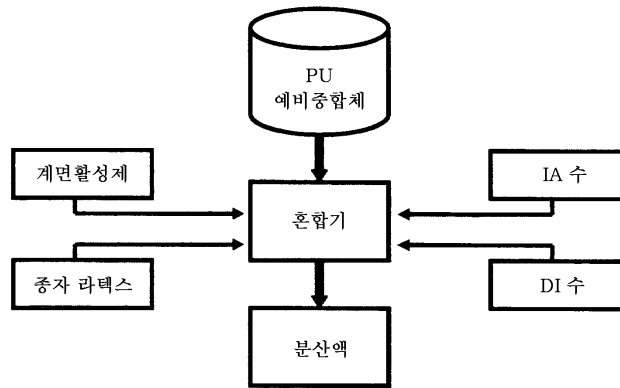
	발명실시예1 (투명)	발명실시예2 (투명)	비교실시예 A(투명)	발명실시예 3(유색)	발명실시예 4(유색)	발명실시예 B(유색)
매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 고체함량	69	74	56	69	74	56
-25℃에서의 연신률(%)	1300	650	부서짐	400	-	220
-25℃에서의 회복률(%)	84	90	40	-	-	-
-25℃에서의 접합부 운동 유연성	합격	합격	불합격	합격	합격	불합격
수축률(%)	18	17	28	-	-	-

도면의 간단한 설명

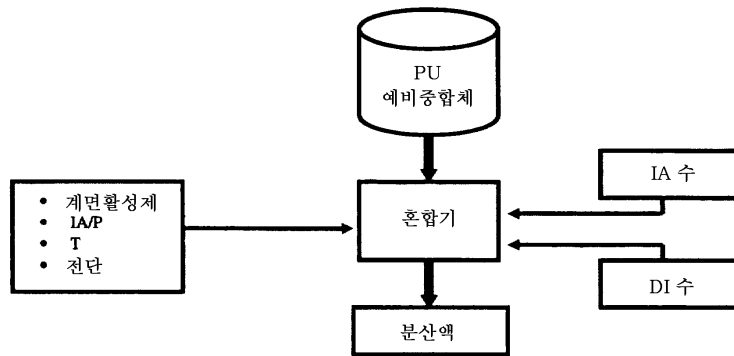
- <17> 본 발명을 예시하기 위해서, 예시적인 형태가 도면에 도시되어 있다. 그러나 본 발명이 도시된 바로 그 배열 및 수단에만 국한되는 것은 아니라는 것을 알아야 한다.
- <18> 도 1은 밀봉제 용도에 적합한 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 제조 방법을 도시하는 블록선도이다.
- <19> 도 2는 밀봉제 용도에 적합한 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 제 1 대안적 제조 방법을 도시하는 블록선도이다.
- <20> 도 3은 밀봉제 용도에 적합한 매우 높은 고체함량의 폴리우레탄 분산액의 제 2 대안적 제조 방법을 도시하는 블록선도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

