



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2011-0060902  
 (43) 공개일자 2011년06월08일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>A61F 13/00</i> (2006.01) <i>A61L 15/22</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 75/04</i> (2006.01) <i>C08J 9/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7006259</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년09월08일<br/>             심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년03월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/006505</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/031509<br/>             국제공개일자 2010년03월25일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             08164722.4 2008년09월19일<br/>             유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>바이엘 머티리얼사이언스 아게</b><br/>             독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>스뮌베르거, 안</b><br/>             독일 42655 졸린겐 레헨베크 4</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>양영준, 위혜숙</b></p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 폴리우레탄 발포체 층 및 열가소성 중합체로 제조된 커버 층을 갖는 상처 드레싱**

**(57) 요약**

본 발명은, 발포체 층 (10) 및 커버 층 (20)을 포함하며, 여기서 커버 층 (20)은 열가소성 중합체, 바람직하게는 폴리우레탄을 포함하고, 적어도 부분적으로 발포체 층 (10)에 직접적으로 연결되어 있고, 발포체 층 (10)은 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포 및 건조시킴으로써 수득된 폴리우레탄 발포체를 포함하는, 상처 드레싱으로서 적합한 적층 복합체에 관한 것이다. 발포체는 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 사용하여 안정화될 수 있다. 본 발명은 또한, 상기 종류의 적층 복합체의 제조 방법 및 예를 들어 상처 드레싱으로서의 그의 용도에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

발포체 층 (10) 및 또한 커버 층 (20)을 포함하며, 여기서 커버 층 (20)은 열가소성 중합체를 포함하고, 적어도 부분적으로 발포체 층 (10)에 직접적으로 접합되어 있고, 발포체 층 (10)은 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포 및 건조시킴으로써 수득된 폴리우레탄 발포체를 포함하는, 상처 드레싱으로서 유용한 적층 복합재.

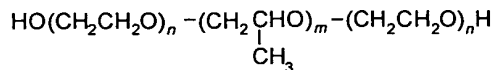
**청구항 2**

제1항에 있어서, 발포체 층 (10)의 폴리우레탄 발포체가 수득되는 조성물이 지방산 아마이드, 술포숙신아미드, 히드로카본술포네이트, 히드로카르빌 술페이트, 지방산 염, 알킬폴리글리코시드 및/또는 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 포함하는 군으로부터 선택된 혼합물을 추가로 포함하는 것인 적층 복합재.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체가 하기 화학식 1에 따른 구조를 갖는 것인 적층 복합재.

<화학식 1>



상기 식에서, n은 ≥ 2 내지 ≤ 200의 범위이고, m은 ≥ 10 내지 ≤ 60의 범위이다.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)이,

A) A1) 유기 폴리이소시아네이트 및

A2) ≥ 400 g/mol 내지 ≤ 8000 g/mol의 수 평균 분자량 및 ≥ 1.5 내지 ≤ 6의 OH 관능기를 갖는 중합체 폴리를

을 포함하는 반응 혼합물로부터 수득가능한 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제공하고,

또한 후속적으로,

B) 예비중합체의 유리 NCO 기를

B1) 아미노-관능성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제

와 사슬 연장시키며 완전히 또는 부분적으로 반응시키고, 단계 B) 전에, 단계 B) 동안 또는 단계 B) 후에 예비중합체를 물 중에 분산시키고, 여기서 반응 혼합물 중에 여전히 존재하는 잠재적 이온성 기를 중화제와 부분적으로 또는 완전히 반응시켜 이들의 이온 형태로 전환시킴

으로써 수득가능한 것인 적층 복합재.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 단계 A)에서의 반응 혼합물이,

A3) ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 399 g/mol의 분자량을 갖는 히드록실-관능성 화합물

을 추가로 포함하는 것인 적층 복합재.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 단계 A)에서의 반응 혼합물이,

A4) 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 및 임의로는 비이온성 친수성화제

를 추가로 포함하는 것인 적층 복합재.

**청구항 7**

제4항에 있어서, 단계 B)에서 예비중합체의 유리 NCO 기를,  
 $B2) \geq 32 \text{ g/mol}$  내지  $\leq 400 \text{ g/mol}$ 의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물  
 과 추가로 완전히 또는 부분적으로 반응시키는 것인 적층 복합재.

**청구항 8**

제4항에 있어서, 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)의 제조에서, 성분 A1)이 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이토시클로헥실)메탄을 포함하는 군으로부터 선택되고, 또한 여기서 성분 A2)가 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 포함하며, 여기서 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 총 함계로 계산되는 성분 A2)의 비율이  $\geq 70$  중량% 내지  $\leq 100$  중량%인 적층 복합재.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 커버 층 (20)의 열가소성 중합체가 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리에테르-폴리아미드 공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및/또는 폴리말레이트를 포함하는 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 것인 적층 복합재.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 커버 층 (20)의 열가소성 중합체가 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄, 방향족 폴리에스테르 폴리우레탄, 지방족 폴리에테르 폴리우레탄 및/또는 방향족 폴리에테르 폴리우레탄을 포함하는 군으로부터 선택된 폴리우레탄을 포함하는 것인 적층 복합재.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 발포체 층 (10)과 커버층 (20) 사이의 직접적 접합이  $0.01 \text{ N/mm}$  내지  $\leq 0.50 \text{ N/mm}$ 의 박리 강도를 갖는 것인 적층 복합재.

**청구항 12**

제1항에 있어서,  $\geq 1000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  내지  $\leq 4000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  범위의 수증기 투과율을 갖는 적층 복합재.

**청구항 13**

- 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포시킴으로써 수득된 폴리우레탄 발포체를 포함하는 발포체 층을 제공하는 단계;
- 발포체 층의 정상부에 커버 층 (20)을 적용하는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 적층 복합재의 제조 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 발포체 층의 정상부에 커버 층 (20)을 적용하는 것을, 미리 건조된 발포체 층의 정상부에 커버 층 (20)을 적층시킴으로써 실행하는 것인 방법.

**청구항 15**

제1항에 따른 적층 복합재의 스포츠 용품, 텍스타일 용품, 미용 용품 또는 상처 드레싱으로서의 용도.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 발포체 층 및 또한 커버 층을 포함하며, 여기서 커버 층은 열가소성 중합체를 포함하고, 적어도 부분적으로 발포체 층에 직접적으로 접합되어 있는, 상처 드레싱으로서 유용한 적층 복합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기와 같은 적층 복합체의 제조 방법 및 또한 예를 들어 상처 드레싱으로서의 그의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 상처 관리에서는 상처에 놓여지는 발포체 층을 갖는 상처 드레싱을 사용할 수 있다. 이는 상처로부터 유출되는 수분을 흡수하는 발포체의 능력이 치유에 유리한 분위기를 상처에서 생성할 수 있기 때문에 유리한 것으로 판명되었다. 그러나, 이러한 발포체 자체는 흔히, 이들이 더러워질 수 있고, 박테리아에 의해 침투되거나 착용 동안 기계적 응력에 의해 파괴될 수 있다는 단점을 갖는다.

[0003] 개선책으로서, 보호 커버 호일이 상처 드레싱의 외부 표면 상에 제공될 수 있다. 이러한 커버 호일은, 미생물 불투과성, 상처 분비물에 대한 불투과성과 함께 동시에 수증기에 대한 상처 드레싱의 투과성을 제공할 수 있다. 지금까지 커버 호일은 접착제에 의하여 발포체 층에 부착되어야 했다.

[0004] 그러나 접착제의 사용은 단점을 갖는다. 접착제의 층을 적용하는 것은, 상처 드레싱의 제작에서 추가적 노동 및 재료 요구 및 그에 따라 추가적 비용을 초래한다. 또한, 접착제는 수증기에 대한 투과성에 대해 불리한 효과를 가질 수 있다. 끝으로, 접착제는 또한 상처 드레싱의 열 성형성에 영향을 미칠 수 있다.

[0005] 전체적으로 본원에 참고로 도입되는 WO 2007/115696에는, 폴리우레탄 분산액 및 특정 응고제를 포함하는 조성물을 발포 및 건조시키는, 상처 치료를 위한 폴리우레탄 발포체의 제조 방법이 개시되어 있다. 폴리우레탄 분산액은 예를 들어 유기 폴리이소시아네이트, 및 400 g/mol 내지 8000 g/mol의 수 평균 분자량 및 1.5 내지 6의 OH 관능가를 갖는 중합체 폴리올로부터, 또한 임의로 62 g/mol 내지 399 g/mol의 분자량을 갖는 히드록실-관능성 화합물, 및 임의로 이소시아네이트-반응성, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 및 임의로 비이온성 친수성화제와 함께 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조함으로써 수득가능하다. 이어서, 예비중합체의 유리 NCO기를 임의로 전체적으로 또는 부분적으로 32 g/mol 내지 400 g/mol의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물, 및 또한 아미노-관능성, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 사슬 연장시키면서 반응시킨다. 예비중합체를 이 단계 이전, 동안 또는 이후에 물 중에 분산시킨다. 존재하는 임의의 잠재적 이온성기를 중화제와의 부분적인 또는 완전한 반응에 의해 이온 형태로 전환시킨다.

[0006] EP 0 485 657에는, 상처 또는 피부 궤양을 위한 드레싱이 개시되어 있다. 드레싱은 반투과성 폴리우레탄 필름 및 다수의 동심원 폴리에틸렌 발포체 고리를 포함한다. 반투과성 박막으로의 발포체 고리의 적용은 상처 드레싱의 수분/증기 전달 특성의 변형을 허용한다. 이들은 상처 환경에 적합하게 되도록 조정될 수 있다. 반투과성 박막은 고리의 상부 표면에 접합된다. 이 접합은 접착제에 의하여 달성된다는 것이 추가로 개시되어 있다.

[0007] DE 103 01 835에는, 프린팅된 상처 드레싱 및 투명한 고정 호일을 갖는 플라스터가 개시되어 있다. 상처 드레싱은 개별적으로 프린팅되고, 또한 보다 특히, 프린팅된 모티프의 윤곽을 고려하여 성형될 수 있다. 상처-대향면의 한쪽 면 상에 부착된 고정 호일은 상처 드레싱과 적어도 양면 상에서 중첩되고, 투명 물질로 되어 있어 플라스터로 인한 미용 손상이 상처 드레싱의 크기로 본질적으로 감소된다. 우수한 점착성의 투명한 고정 호일은 추가로 분할되는 경우 심지어 문제가 되는 피부 영역에서도 단단한 고정을 제공한다. 이러한 플라스터의 제조 방법, 그의 용도 및 또한 사용 방법 또한 개시되어 있다. 투명한 고정 호일은 폴리우레탄으로 구성될 수 있다. 이 공개문헌에 따르면, 투명한 고정 호일 물질은, 플라스터를 피부에 고정시키기 위해 또한 상처 드레싱을 고정 호일에 고정시키기 위해 제공되는 투명 접착제와 함께 상처-대향면 상에 제공된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 따라서, 대안적 상처 드레싱에 대한 필요성이 존재한다. 보다 특히, 발포체 층 및 커버 층이 사용을 제한하지 않으며 열 성형성을 갖는 강도로 접착제 없이 함께 접합되어 있는 상처 드레싱에 대한 필요성이 존재한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 따라서, 본 발명은, 발포체 층 및 또한 커버 층을 포함하며, 여기서 커버 층은 열가소성 중합체를 포함하고, 적어도 부분적으로 발포체 층에 직접적으로 접합되어 있고, 발포체 층은 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포 및 건조시킴으로써 수득된 폴리우레탄 발포체를 포함하는, 상처 드레싱으로서 유용한 적층 복합재를 제안한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010] 발포체 층은 발포된 폴리우레탄 분산액으로부터 수득가능한 발포체를 포함한다. 이 발포체 층은 덮이게 될 상처 상에 위치한다. 유리하게는, 이 발포체는 서로 소통하는 셀을 포함하는 미세다공성의, 적어도 부분적으로 개방-공극 구조를 갖는다.

[0011] 본 발명의 적층 복합재의 커버 층은 열가소성 중합체를 포함한다. 열가소성 중합체는 초기에, 물질의 가공 및 사용에 전형적인 온도 범위에서 반복적으로 가열 및 냉각하는 경우 열가소성으로 남아 있는 중합체를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 열가소성은, 제조 중합체에 대해 전형적인 온도 범위에서, 제조 중합체가 반복적으로 고온인 경우 연화되고 저온인 경우 경화되고, 또한 연화된 상태에서, 반복적으로 유동에 의해 중간체 또는 최종 물질품으로 (예를 들어 성형부, 압출부 또는 형성부로서) 성형가능하게 되는 제조 중합체의 특성을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 유리하게는, 커버 층은 반투과성 막으로서, 즉 발포체 층을 통과하는 상처 분비물 및 또한 외부로부터의 물을 유지하면서, 수증기는 통과시키는 막으로서 구현된다.

[0012] 또한, 막 또는 호일이  $\geq 5 \mu\text{m}$  내지  $\leq 80 \mu\text{m}$ , 특히  $\geq 5 \mu\text{m}$  내지  $\leq 60 \mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $\geq 10 \mu\text{m}$  내지  $\leq 30 \mu\text{m}$  범위의 두께, 및 450% 초과와 과단 신장률을 갖는 것이 특히 유리한 것으로 확인될 것이다.

[0013] 본 발명에서, 커버 층 및 발포체 층은 적어도 부분적으로 함께 직접적으로 접합되어 있다. 그 결과, 이러한 적층 복합재에는 두 층이 직접적으로 중첩되어 있는 영역이 존재한다. 이들 영역에서, 적층 복합재는 발포체 층과 커버 층 사이에 접착제가 존재하지 않는다는 사실에 대해 정확히 주목할 만하다.

[0014] 폴리우레탄 분산액 (I)은 유리 이소시아네이트기를 전체적으로 또는 부분적으로 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 반응시킴으로써 제조된 폴리우레탄을 포함한다. 이러한 친수성화제는 이소시아네이트-반응성 관능기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올 기, 뿐만 아니라 산 또는 산 음이온 기, 예컨대 카르복실레이트, 술포네이트 또는 포스포네이트 기를 갖는 화합물이다.

[0015] 발포체 층 및 커버 층은, 접착제 층에 대한 필요성이 제거되는 결과로서 보다 적은 작업으로 수득가능한, 보호 커버 및/또는 막 호일을 포함하는 상처 드레싱을 수득하도록 본 발명에 따라 선택된다. 그러나, 층간 상호접착이 충분하다. 제조 후, 적층 복합재는 계속해서 열성형에 의해 추가로 가공가능하고, 이는 상처 드레싱에 대해 매우 다양한 형상을 달성할 수 있게 한다.

[0016] 본 발명에 따른 적층 복합재의 일 실시양태에서에서, 발포체 층의 폴리우레탄 발포체가 수득되는 조성물은 추가로 지방산 아미드, 술포숙신아미드, 히드로카본술포네이트, 히드로카르빌 술페이트, 지방산 염, 알킬폴리글리코시드 및/또는 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 포함하는 군으로부터 선택된 혼합물을 포함한다.

[0017] 이러한 혼합물은 발포체 형성제 및/또는 발포체 안정화제로서 작용할 수 있다. 지방산 아미드, 술포숙신아미드, 히드로카본술포네이트, 히드로카르빌 술페이트 또는 지방산 염 중의 친유성 라디칼은 바람직하게는  $\geq 12$  내지  $\leq 24$ 개의 탄소 원자를 포함한다. 적합한 알킬폴리글리코시드는 예를 들어 비교적 장쇄 모노알콜 (알킬 라디칼 내에  $\geq 4$  내지  $\leq 22$ 개의 탄소 원자)과 모노-, 디- 또는 폴리사카라이드의 반응에 의해 수득가능하다. 히드로카르빌 라디칼 내에  $\geq 14$  내지  $\leq 24$ 개의 탄소 원자를 갖는 알킬벤조술포네이트 또는 알킬벤젠 술페이트 또한 적합하다.

[0018] 지방산 아미드는 바람직하게는 모노- 또는 디-(C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-알칸올)아민을 기재로 하는 것들이다. 지방산 염은 예를 들어 알칼리 금속 염, 아민 염 또는 비치환된 암모늄 염일 수 있다.

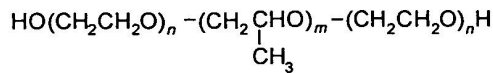
[0019] 이러한 지방산 유도체는 전형적으로 지방산, 예컨대 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 스테아르산, 리시놀레산, 베헨산 또는 아라키드산, 코코 지방산, 탈로우 지방산, 대두 지방산 및 이들의 수소화 생성물을 기재로 한다.

[0020] 예시적인 유용한 발포체 안정화제는 술포숙신아미드 및 암모늄 스테아레이트의 혼합물이며, 암모늄 스테아레이트 함량은 바람직하게는  $\geq 20$  중량% 내지  $\leq 60$  중량%, 보다 바람직하게는  $\geq 30$  중량% 내지  $\leq 50$  중량%이고, 술포숙신아미드 함량은 바람직하게는  $\geq 40$  중량% 내지  $\leq 80$  중량%, 보다 바람직하게는  $\geq 50$  중량% 내지  $\leq$

70 중량%이다.

- [0021] 추가의 예시적인 유용한 발포체 안정화제는 지방 알콜-폴리글리코시드 및 암모늄 스테아레이트의 혼합물이며, 암모늄 스테아레이트 함량은 바람직하게는  $\geq 20$  중량% 내지  $\leq 60$  중량%, 보다 바람직하게는  $\geq 30$  중량% 내지  $\leq 50$  중량%이고, 지방 알콜-폴리글리코시드 함량은 바람직하게는  $\geq 40$  중량% 내지  $\leq 80$  중량%, 보다 바람직하게는  $\geq 50$  중량% 내지  $\leq 70$  중량%이다.
- [0022] 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체는 OH- 또는 NH-관능성 출발 분자로의 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 부가 생성물을 포함한다.
- [0023] 유용한 출발 분자로는 원칙적으로 특히 물, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 에틸렌디아민, 톨렌디아민, 소르비톨, 수크로스 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0024] 출발물질로서 상기한 종류의 이- 또는 삼관능성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜이 특히 바람직하다.
- [0025] 각 경우에 알킬렌 옥시드의 양, 및 에틸렌 옥시드 (EO) 및 프로필렌 옥시드 (PO) 블록의 개수를 변화시킴으로써, 다양한 종류의 블록 공중합체를 수득할 수 있다.
- [0026] 또한 원칙적으로, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드로부터 엄밀하게 블록 방식으로 구성되는 공중합체가 EO 및 PO의 개별 혼합 블록 또한 포함하는 것이 가능하다.
- [0027] 이러한 혼합 블록은, 이 블록에 대해 EO 및 PO의 랜덤 분포에 의해 이 블록이 생성되도록 중부가 반응에 EO 및 PO의 혼합물을 사용함으로써 수득된다.
- [0028] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 공중합체의 에틸렌 옥시드 함량은 공중합체에 존재하는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 단위의 총 합계를 기준으로 바람직하게는  $\geq 5$  중량%, 보다 바람직하게는  $\geq 20$  중량%, 가장 바람직하게는  $\geq 40$  중량%이다.
- [0029] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 공중합체의 에틸렌 옥시드 함량은 공중합체에 존재하는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 단위의 총 합계를 기준으로 바람직하게는  $\leq 95$  중량%, 보다 바람직하게는  $\leq 90$  중량%, 가장 바람직하게는  $\leq 85$  중량%이다.
- [0030] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 공중합체의 수 평균 분자량은 바람직하게는  $\geq 1000$  g/mol, 보다 바람직하게는  $\geq 2000$  g/mol, 가장 바람직하게는  $\geq 5000$  g/mol이다.
- [0031] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 공중합체의 수 평균 분자량은 바람직하게는  $\leq 10\,000$  g/mol, 보다 바람직하게는  $\leq 9500$  g/mol, 가장 바람직하게는  $\leq 9000$  g/mol이다.
- [0032] EO/PO 블록 공중합체를 사용하는 것의 유리한 한 측면은, 수득된 발포체가 다른 안정화제를 사용할 때보다 낮은 소수성을 갖는다는 것이다. 결과적으로 액체에 대한 흡수 거동이 유리한 영향을 받을 수 있다. 또한, 다른 안정화제와는 대조적으로 EO/PO 블록 공중합체를 사용할 경우 비-세포독성 발포체가 수득된다.
- [0033] 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체가 하기 화학식 1에 따른 구조를 갖는 것이 바람직하다:

[0034] <화학식 1>



- [0035]
- [0036] 상기 식에서, n은  $\geq 2$  내지  $\leq 200$ 의 범위이고, m은  $\geq 10$  내지  $\leq 60$ 의 범위이다.
- [0037] n은 바람직하게는  $\geq 60$  내지  $\leq 180$ , 보다 바람직하게는  $\geq 130$  내지  $\leq 160$ 의 범위이다. m은 바람직하게는  $\geq 25$  내지  $\leq 45$ , 보다 바람직하게는  $\geq 25$  내지  $\leq 35$ 의 범위이다.
- [0038] 상기한 종류의 EO/PO 블록 공중합체는  $\geq 4$ , 보다 바람직하게는  $\geq 8$ , 가장 바람직하게는  $\geq 14$ 의 친수성-친유성 균형 (HLB)을 갖는다는 점에서 특히 바람직하다. HLB 값은 식  $\text{HLB} = 20 \cdot \text{Mh}/\text{M}$  (여기서, Mh는 에틸렌 옥시드로부터 형성된 친수성 부분의 수 평균 몰 질량이고, M은 전체 분자의 수 평균 몰 질량임)에 따라 계산된다 (문헌 [Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949]). 그러나, HLB 값은  $\leq 19$ , 바람직하게는  $\leq 18$ 이다.

- [0039] 본 발명의 적층 복합재의 일 실시양태에서, 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)은,
- [0040] A) A1) 유기 폴리이소시아네이트 및
- [0041] A2)  $\geq 400$  g/mol 내지  $\leq 8000$  g/mol의 수 평균 분자량 및  $\geq 1.5$  내지  $\leq 6$ 의 OH 관능가를 갖는 중합체 폴  
리올
- [0042] 을 포함하는 반응 혼합물로부터 수득가능한 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제공하고,
- [0043] 또한 후속적으로,
- [0044] B) 예비중합체의 유리 NCO 기를
- [0045] B1) 아미노-관능성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제
- [0046] 와 사슬 연장시키며 완전히 또는 부분적으로 반응시키고, 단계 B) 전에, 단계 B) 동안 또는 단계 B) 후에 예비  
중합체를 물 중에 분산시키고, 여기서 반응 혼합물 중에 여전히 존재하는 잠재적 이온성 기를 중화제와 부분적  
으로 또는 완전히 반응시켜 이들의 이온 형태로 전환시킴
- [0047] 으으로써 수득가능하다.
- [0048] 바람직한 수성, 음이온성 폴리우레탄 분산액 (I)은 낮은 정도의, 바람직하게는 고체 수지 100 g 당  $\geq 0.1$  내지  
 $\leq 15$  밀리당량 범위의 친수성 음이온성 기를 갖는다.
- [0049] 우수한 침강 안정성을 달성하기 위해, 특정 폴리우레탄 분산액의 수 평균 입도는 레이저 상관 분광학에 의해 측  
정시 바람직하게는  $\leq 750$  nm, 보다 바람직하게는  $\leq 500$  nm이다.
- [0050] NCO-관능성 예비중합체의 제조를 위해 성분 A2) 내지 A4)의 화합물의 NCO-반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록실  
또는 티올 기에 대한 성분 A1)의 화합물의 NCO 기의 비는  $\geq 1.05$  내지  $\leq 3.5$ , 바람직하게는  $\geq 1.2$  내지  $\leq$   
3.0, 보다 바람직하게는  $\geq 1.3$  내지  $\leq 2.5$ 이다.
- [0051] 단계 B)에서 아미노-관능성 화합물은 예비중합체의 유리 이소시아네이트기에 대한 이들 화합물의 이소시아네이  
트-반응성 아미노기의 당량 비가  $\geq 40\%$  내지  $\leq 150\%$ , 바람직하게는  $\geq 50\%$  내지  $\leq 125\%$ , 보다 바람직하게는  
 $\geq 60\%$  내지  $\leq 120\%$ 인 양으로 사용된다.
- [0052] 성분 A1)에 적합한 폴리이소시아네이트는  $\geq 2$ 의 NCO 관능가를 갖는 방향족, 방향지방족, 지방족 또는 지환족  
폴리이소시아네이트이다.
- [0053] 이러한 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트  
(HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성  
질체 비스(4,4'-이소시아네이트토시클로헥실)메탄 또는 임의의 목적하는 이성질체 함량의 이들의 혼합물, 1,4-시  
클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트  
(TDI), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-  
및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이트프로프-2-일)벤젠 (TMXDI), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (XDI), 및 또  
한 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬기를 갖는 알킬 2,6-디이소시아네이트헥사노에이트 (라이신 디이소시아네이트)이다.
- [0054] 상기한 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라, 비례적으로, 우레트디온, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트,  
뷰렛, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조체의 변형 디이소시아네이트, 및 또한 분자당 2개  
초과의 NCO 기를 갖는 비-변형 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이  
트 (노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트를 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0055] 바람직하게는, 상기한 종류의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물은 전적으로 지방족 및/또는  
지환족 부착된 이소시아네이트기 갖고, 혼합물의 경우  $\geq 2$  내지  $\leq 4$ , 바람직하게는  $\geq 2$  내지  $\leq 2.6$ , 보다  
바람직하게는  $\geq 2$  내지  $\leq 2.4$ 의 평균 NCO 관능가를 갖는다.
- [0056] A1)에는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트토시  
클로헥실)메탄, 및 또한 이들의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0057] A2)에는  $\geq 400$  g/mol 내지  $\leq 8000$  g/mol, 바람직하게는  $\geq 400$  g/mol 내지  $\leq 6000$  g/mol, 보다 바람직하게  
는  $\geq 600$  g/mol 내지  $\leq 3000$  g/mol의 수 평균 분자량 M<sub>n</sub>을 갖는 중합체 폴리올을 사용한다. 이들은 바람직하  
게는  $\geq 1.5$  내지  $\leq 6$ , 보다 바람직하게는  $\geq 1.8$  내지  $\leq 3$ , 가장 바람직하게는  $\geq 1.9$  내지  $\leq 2.1$ 의 OH 관

능가를 갖는다.

- [0058] 이러한 중합체 폴리올로는 예를 들어 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리 카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리아크릴레이 트 폴리올, 폴리우레탄 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리에테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리카르보네이트 폴 리올 및 폴리에스테르 폴리카르보네이트 폴리올이 있다. 이들은 개별적으로 또는 서로와의 임의의 원하는 혼합 물로 A2)에 사용될 수 있다.
- [0059] 이러한 폴리에스테르 폴리올은 디- 및 또한 임의로는 트리- 및 테트라올 및 디- 및 또한 임의로는 트리- 및 테 트라카르복실산 또는 히드록시 카르복실산 또는 락톤으로부터 형성된 중축합물을 포함한다. 유리 폴리카르복실 산 대신에, 폴리에스테르의 제조를 위해 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 폴리카르 복실산 에스테르를 사용하는 것 또한 가능하다
- [0060] 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 또한 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 부탄디올(1,3), 부탄디올(1,4), 헥산디올 (1,6) 및 이성질체, 네오헨틸 글리콜 또는 네오헨틸 글리콜 히드록시피발레이트이며, 이들 중 헥산디올(1,6) 및 이성질체, 네오헨틸 글리콜 및 네오헨틸 글리콜 히드록시피발레이트가 바람직하다. 이들 이외에도, 폴리올, 예 컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스히드록시에틸 이소 시아누레이트를 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0061] 유용한 디카르복실산으로는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥 산디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸 글루타르산 및/또는 2,2-디메틸숙신산이 있다. 상응하는 무수물 또한 산의 공급원으로서 사용할 수 있다.
- [0062] 에스테르화되는 폴리올의 평균 관능가가  $\geq 2$ 인 경우, 벤조산 및 헥사카르복실산과 같은 모노카르복실산을 또한 추가로 사용할 수 있다.
- [0063] 바람직한 산은 상기한 종류의 지방족 또는 방향족 산이다. 아디프산, 이소프탈산 및 임의로는 트리멜리트산이 특히 바람직하다.
- [0064] 말단 히드록실기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 반응 참가자로서 유용한 히드록시 카르복실산으로는 예를 들어 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등이 있다. 적합한 락톤 으로는 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체가 있다. 카프로락톤이 바람직하다.
- [0065] A2)에는 또한  $\geq 400$  g/mol 내지  $\leq 8000$  g/mol, 바람직하게는  $\geq 600$  g/mol 내지  $\leq 3000$  g/mol 범위의 수 평 균 분자량  $M_n$ 을 갖는 히드록실-함유 폴리카르보네이트, 바람직하게는 폴리카르보네이트 디올을 사용할 수 있다. 이들은 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐과, 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응에 의해 수득가능하다.
- [0066] 이러한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디 올, 1,8-옥탄디올, 네오헨틸 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸 -1,3-펜탄디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A 및 상기한 종류의 락톤-변형 디올이다.
- [0067] 폴리카르보네이트 디올은 바람직하게는  $\geq 40$  중량% 내지  $\leq 100$  중량%의 헥산디올을 함유하며, 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올 유도체가 바람직하다. 이러한 헥산디올 유도체는 헥산디올을 기재로 하며, 에스테르 또는 에 테르 기 뿐만 아니라 말단 OH 기를 갖는다. 이러한 유도체는 헥산디올과 과량의 카프로락톤의 반응에 의해 또 는 디- 또는 트리헥실렌 글리콜을 형성하는 헥산디올의 자체 에테르화에 의해 수득가능하다.
- [0068] 순수한 폴리카르보네이트 디올 대신에 또는 그에 추가로, 폴리에테르-폴리카르보네이트 디올을 또한 A2)에 사용 할 수 있다.
- [0069] 히드록실-함유 폴리카르보네이트는 바람직하게는 선형 구조를 갖는다.
- [0070] A2)에는 또한 폴리에테르 폴리올을 사용할 수 있다.
- [0071] 유용한 예는 양이온 개환에 의한 테트라히드로푸란의 중합에 의해 수득가능한 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에

테르이다.

- [0072] 유용한 폴리에테르 폴리올은 또한 이- 또는 다관능성 출발 분자로의 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및/또는 에피클로로하이드린의 부가 생성물을 포함한다. 이- 또는 다관능성 출발 분자로의 에틸렌 옥시드의 적어도 부분적인 부가에 기초한 폴리에테르 폴리올은 또한 성분 A4) (비이온성 친수성화제)로서 사용될 수 있다.
- [0073] 유용한 출발 분자로는 예를 들어 물, 부틸 디글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 프로필렌 글리콜, 소르비톨, 에틸렌디아민, 트리에탄올아민, 또는 1,4-부탄디올이 있다. 바람직한 출발 분자는 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜 및 부틸 디글리콜이다.
- [0074] 폴리우레탄 분산액 (I)의 특히 바람직한 실시양태는 성분 A2)로서 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 함유하며, 이 혼합물에서 폴리카르보네이트 폴리올의 비율은  $\geq 20$  중량% 내지  $\leq 80$  중량%이고, 이 혼합물에서 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 비율은  $\geq 20$  중량% 내지  $\leq 80$  중량%이다. 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 경우  $\geq 30$  중량% 내지  $\leq 75$  중량%의 비율, 폴리카르보네이트 폴리올의 경우  $\geq 25$  중량% 내지  $\leq 70$  중량%의 비율이 바람직하다. 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 경우  $\geq 35$  중량% 내지  $\leq 70$  중량%의 비율, 폴리카르보네이트 폴리올의 경우  $\geq 30$  중량% 내지  $\leq 65$  중량%의 비율이 특히 바람직하고, 단 각각은 폴리카르보네이트 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올에 대한 중량%의 총 합계는  $\leq 100$  중량%이고, 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 총 합계로 계산되는 성분 A2)의 비율은  $\geq 50$  중량%, 바람직하게는  $\geq 60$  중량%, 보다 바람직하게는  $\geq 70$  중량%이다.
- [0075] 성분 B1)의 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 1개 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올 기를 갖고, 또한 1개 이상의 관능기, 예컨대  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$  (여기서,  $\text{M}^+$ 는 예를 들어 금속 양이온,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NHR}_3^+$ 이고, 각각의 경우에 R은  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -알킬,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -시클로알킬 및/또는  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -히드록시알킬일 수 있음)를 갖는 임의의 화합물이며, 여기서 상기 관능기는 수성 매질과의 상호작용시 pH-의존성 해리 평형으로 들어가고, 이로써 음성 또는 중성 전하를 가질 수 있다.
- [0076] 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 바람직하게는 이소시아네이트-반응성 아미노-관능성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제이다.
- [0077] 유용한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화 화합물은 모노- 및 디아미노 카르복실산, 모노- 및 디아미노 술폰산 및 또한 모노- 및 디아미노 포스폰산 및 이들의 염이다. 이러한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제의 예는 N-(2-아미노에틸)- $\beta$ -알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산, 에틸렌디아민프로필술폰산, 에틸렌디아민부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민- $\beta$ -에틸술폰산, 글리신, 알라닌, 타우린, 라이신, 3,5-디아미노벤조산 및 IPDA 및 아크릴산의 부가 생성물 (EP-A 0 916 647, 실시예 1)이다. 추가로 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제로서 WO-A 01/88006으로부터의 시클로헥실아미노프로판술폰산 (CAPS)을 사용하는 것이 가능하다.
- [0078] 성분 B1)을 위한 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 카르복실레이트 또는 카르복실 기 및/또는 술포네이트 기를 갖는 상기한 종류의 것들, 예컨대 N-(2-아미노에틸)- $\beta$ -알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산의 염, 또는 IPDA 및 아크릴산의 부가 생성물 (EP-A 0 916 647, 실시예 1)의 염이다.
- [0079] 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제 및 비이온성 친수성화제의 혼합물 또한 사용할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 적층 복합재의 추가의 실시양태에서, 단계 A)에서의 반응 혼합물은
- [0081] A3)  $\geq 62$  g/mol 내지  $\leq 399$  g/mol의 분자량을 갖는 히드록실-관능성 화합물
- [0082] 을 추가로 포함한다.
- [0083] 성분 A3)의 화합물은  $\geq 62$  내지  $\leq 399$  g/mol의 분자량을 갖는다.
- [0084] A3)에는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 특정된 분자량 범위의 폴리올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 히드로퀴논 디히드록시에틸 에테르, 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판), 수소화 비스페놀 A, (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판), 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨 및 또한 이들의 서로와의 임의의 원하는 혼합물을 사용할 수 있다.

- [0085] 특정된 분자량 범위의 에스테르 디올, 예컨대  $\alpha$ -히드록시부틸- $\epsilon$ -히드록시카프로산 에스테르,  $\omega$ -히드록시헥실- $\gamma$ -히드록시부티르산 에스테르,  $\beta$ -히드록시에틸 아디페이트 또는 비스( $\beta$ -히드록시에틸) 테레프탈레이트 또한 적합하다.
- [0086] A3)에는 추가로 일관능성 이소시아네이트-반응성 히드록실-함유 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 일관능성 화합물의 예는 에탄올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 2-에틸헥산을, 1-옥탄올, 1-도데칸올, 1-헥사데칸올이다.
- [0087] 성분 A3)을 위한 바람직한 화합물은 1,6-헥산디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 및 트리메틸올프로판이다.
- [0088] 본 발명의 적층 복합재의 추가의 실시양태에서, 단계 A)에서의 반응 혼합물은
- [0089] A4) 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 및 임의로는 비이온성 친수성화제를
- [0090] 를 추가로 포함한다.
- [0091] 성분 A4)를 위한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화 화합물은 1개 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록실, 또는 티올 기를 갖고, 또한 1개 이상의 관능기, 예컨대  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$  (여기서,  $\text{M}^+$ 는 예를 들어 금속 양이온,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NHR}_3^+$ 이고, 각각의 경우에 R은  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -알킬,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -시클로알킬 및/또는  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -히드록시알킬일 수 있음)를 갖는 임의의 화합물이며, 여기서 상기 관능기는 수성 매질과의 상호작용 시 pH-의존성 해리 평형으로 들어가고, 이로써 음성 또는 중성 전하를 가질 수 있다. 유용한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화 화합물로는 예를 들어 모노- 및 디히드록시 카르복실산, 모노- 및 디히드록시 술폰산 및 또한 모노- 및 디히드록시 포스폰산 및 이들의 염이 있다. 이러한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제의 예는 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, 말산, 시트르산, 글리콜산, 락트산, 및 DE-A 2 446 440, 5 내지 9면에 화학식 I 내지 III으로 기재된 2-부텐디올 및  $\text{NaHSO}_3$ 으로부터 형성된 프로폭실화 부가물이다. 성분 A4)를 위한 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 카르복실레이트 또는 카르복실 기 및/또는 술포네이트 기를 갖는 상기한 종류의 것들이다.
- [0092] 특히 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 이온성 또는 잠재적 이온성 기로서 카르복실레이트 또는 카르복실 기를 함유하는 것들, 예컨대 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산 및 히드록시피발산 및/또는 이들의 염이다.
- [0093] 성분 A4)를 위한 유용한 비이온성 친수성화 화합물로는 예를 들어 1개 이상의 히드록실 또는 아미노 기, 바람직하게는 1개 이상의 히드록실 기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 에테르가 있다. 그의 예는 분자 당 평균  $\geq 5$  내지  $\leq 70$ , 바람직하게는  $\geq 7$  내지  $\leq 55$ 의 에틸렌 옥시드 단위를 함유하고 적합한 출발 분자의 알콕실화에 의해 수득가능한 모노히드록실-관능성 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜이다. 이들은 순수한 폴리에틸렌 옥시드 에테르이거나, 또는 존재하는 모든 알킬렌 옥시드 단위를 기준으로  $\geq 30 \text{ mol}\%$ , 바람직하게는  $\geq 40 \text{ mol}\%$ 의 에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 혼합 폴리알킬렌 옥시드 에테르이다.
- [0094] 상기한 종류의 바람직한 폴리에틸렌 옥시드 에테르는  $\geq 40 \text{ mol}\%$  내지  $\leq 100 \text{ mol}\%$ 의 에틸렌 옥시드 단위 및  $\geq 0 \text{ mol}\%$  내지  $\leq 60 \text{ mol}\%$ 의 프로필렌 옥시드 단위를 갖는 일관능성 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.
- [0095] 성분 A4)를 위한 바람직한 비이온성 친수성화 화합물로는 적합한 출발물질로의 알킬렌 옥시드의 블록 방식 부가에 의해 제조된 블록 (공)중합체인 상기한 종류의 것들이 있다.
- [0096] 이러한 비이온성 친수성화제를 위한 유용한 출발 분자로는 포화 모노알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산을, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레산 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체 크레졸 또는 메톡시페놀, 방향지방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니스 알콜 또는 신나밀 알콜, 2급 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프

로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸시클로헥실아민, N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민 및 또한 헥테로시클릭 2급 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H 피라졸이 있다. 바람직한 출발 분자는 상기한 종류의 포화 모노알콜이다. 출발 분자로서 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 또는 n-부탄올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0097] 알킬화 반응을 위해 유용한 알킬렌 옥시드는 특히 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이며, 이는 임의의 목적하는 순서로 또는 혼합물로 알콕실화 반응에 사용될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 적층 복합체의 추가의 실시양태에서는, 단계 B)에서 예비중합체의 유리 NCO 기를
- [0099]  $B2) \geq 32 \text{ g/mol}$  내지  $\leq 400 \text{ g/mol}$ 의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물
- [0100] 과 추가로 완전히 또는 부분적으로 반응시킨다.
- [0101] 성분 B2)에는 디- 또는 폴리아민, 예컨대 1,2-에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리아미노노난, 1,3-크실렌디아민, 1,4-크실렌디아민,  $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실렌디아민 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 및/또는 디메틸에틸렌디아민을 사용할 수 있다. 히드라진 및 또한 히드라지드, 예컨대 아디포히드라지드를 사용하는 것 또한 가능하지만, 이는 덜 바람직하다.
- [0102] 성분 B2)에는 추가로 1급 아미노기 뿐만 아니라 2급 아미노기 또한 갖거나, 또는 아미노기 (1급 또는 2급) 뿐만 아니라 OH기 또한 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 그의 예는 1급/2급 아민, 예컨대 디에탄올아민, 3-아미노-1-메틸아미노프로판, 3-아미노-1-에틸아미노프로판, 3-아미노-1-시클로헥실아미노프로판, 3-아미노-1-메틸아미노부탄, 알칸올아민, 예컨대 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민이다.
- [0103] 성분 B2)에는 추가로 일관능성 이소시아네이트-반응성 아민 화합물, 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘, 또는 적합하게 치환된 그의 유도체, 디1급 아민 및 모노카르복실산으로부터 형성된 아미드-아민, 디1급 아민, 1급/3급 아민의 모노케팀, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민을 사용할 수 있다. 성분 B2)를 위한 바람직한 화합물은 1,2-에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄 및 이소포론디아민이다.
- [0104] 본 발명의 적층 복합체의 추가의 실시양태에서는, 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)의 제조에서, 성분 A1)이 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트디시클로헥실)메탄을 포함하는 군으로부터 선택된다. 또한, 성분 A2)는 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 포함하며, 여기서 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 총 함계로 계산되는 성분 A2)의 비율은  $\geq 70$  중량% 내지  $\leq 100$  중량%이다.
- [0105] 폴리우레탄 분산액 (I) 및 혼합물 이외에도, 추가의 보조 물질을 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0106] 이러한 보조 물질의 예는 증점제/요변성제, 향산화제, 광안정화제, 유화제, 가소제, 안료, 충전제 및/또는 유동 제어제이다.
- [0107] 시판되는 증점제, 예컨대 텍스트린, 전분 또는 셀룰로스의 유도체, 예를 들어 셀룰로스 에테르 또는 히드록시에틸셀룰로스, 폴리사카라이드 유도체, 예컨대 아라비아 검 또는 구아, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 폴리(메트)아크릴 화합물 또는 폴리우레탄을 기재로 하는 유기 완전 합성 증점제 (회합 증점제), 및 또한 무기 증점제, 예컨대 벤토나이트 또는 실리카를 사용할 수 있다.
- [0108] 원칙적으로, 본 발명의 조성물은 또한 가교제, 예컨대 비-블록 폴리이소시아네이트, 아미드- 및 아민-포름알데히드 수지, 페놀계 수지, 알데히드계 및 케톤계 수지, 예를 들어 페놀-포름알데히드 수지, 레졸, 푸란 수지, 우레아 수지, 카르바미산 에스테르 수지, 트리아진 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 시아나미드 수지 또는 아닐린 수지를 함유할 수 있다.
- [0109] 본 발명의 적층 복합체의 추가의 실시양태에서, 커버 층의 열가소성 중합체는 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리에테르-폴리아미드 공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및/또는 폴리말레이트를 포함하는 군으로부터 선택된 물질을 포함한다. 해당 물질은 바람직하게는 열가소성 폴리우레탄 (TPU)을 포함한다.

유리하게는, 이들 물질은 엘라스토머이다.  $\geq 5 \mu\text{m}$  내지  $\leq 80 \mu\text{m}$ , 특히  $\geq 5 \mu\text{m}$  내지  $\leq 60 \mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $\geq 10 \mu\text{m}$  내지  $\leq 30 \mu\text{m}$ 의 두께의 이러한 물질의 호일이 여기서 또한 유리하다.

- [0110] 본 발명의 적층 복합재의 추가의 실시양태에서, 커버 층의 열가소성 중합체는 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄, 방향족 폴리에스테르 폴리우레탄, 지방족 폴리에테르 폴리우레탄 및/또는 방향족 폴리에테르 폴리우레탄을 포함하는 군으로부터 선택된 폴리우레탄을 포함한다. 따라서 통기성의 탄성 막 호일을 취득할 수 있다. 이에 따라 취득가능한 커버 층은 폭넓은 온도 범위에 걸쳐 높은 가요성/탄성, 우수한 바람 및 수분 불투과성과 조합된 높은 수증기 투과성, 저소음, 우수한 텍스타일 촉감, 세척 및 세정에 대한 내구성, 매우 우수한 화학 및 기계적 내구성 및 가소제의 부재에 있어 주목할 만하다.
- [0111] 본 발명의 적층 복합재의 추가의 실시양태에서, 발포체 층과 커버 층 사이의 직접적 접합은  $\geq 0.01 \text{ N/mm}$  내지  $\leq 0.50 \text{ N/mm}$ 의 박리 강도를 갖는다. 박리 강도는 또한  $\geq 0.03 \text{ N/mm}$  내지  $\leq 0.30 \text{ N/mm}$  또는  $\geq 0.05 \text{ N/mm}$  내지  $\leq 0.20 \text{ N/mm}$ 의 범위일 수 있다. 박리 강도는 100 mm/분의 횡단 속도로 썬빅 유니버설 테스터(Zwick Universal Tester) 상에서 360° 박리 시험을 수행함으로써 측정할 수 있다.
- [0112] 본 발명의 적층 복합재의 추가의 실시양태에서, 적층 복합재의 수증기 투과율은  $\geq 1000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  내지  $\leq 4000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$ 의 범위이다. 이 수증기 투과율은 또한  $\geq 1500 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  내지  $\leq 3000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  또는  $\geq 1800 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  내지  $\leq 2500 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$ 의 범위일 수 있다.
- [0113] 본 발명의 적층 복합재의 커버 층은,  $\geq 2000 \text{ mm}$ 의, 층 상의 물 기둥으로 나타내어지는 수분 불투과성을 가질 수 있다. 이 값은 또한  $\geq 4000 \text{ mm}$  또는  $\geq 6000 \text{ mm}$ 의 범위일 수 있다.
- [0114] 또한, 커버 층은  $\geq 1000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  내지  $\leq 8000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$ 의 수증기 투과율을 가질 수 있다. 이 수증기 투과율은 또한  $\geq 2000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  내지  $\leq 6000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  또는  $\geq 3000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$  내지  $\leq 5000 \text{ g/24시간} \times \text{m}^2$ 의 범위일 수 있다.
- [0115] 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 예시적인 방법에서는 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 여기서 개개의 양은 항상 합이  $\leq 100$  중량%이다:
- [0116]  $\geq 5$  중량% 내지  $\leq 40$  중량%의 성분 A1);
- [0117]  $\geq 55$  중량% 내지  $\leq 90$  중량%의 성분 A2);
- [0118] 총 합계  $\geq 0.5$  중량% 내지  $\leq 20$  중량%의 성분 A3) 및 B2);
- [0119] 총 합계  $\geq 0.1$  중량% 내지  $\leq 25$  중량%의 성분 A4) 및 B1) (여기서는, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로,  $\geq 0.1$  중량% 내지  $\leq 5$  중량%의 A4) 및/또는 B1)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용됨).
- [0120] 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 추가의 예시적인 방법에서는 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 여기서 개개의 양은 항상 합이  $\leq 100$  중량%이다:
- [0121]  $\geq 5$  중량% 내지  $\leq 35$  중량%의 성분 A1);
- [0122]  $\geq 60$  중량% 내지  $\leq 90$  중량%의 성분 A2);
- [0123] 총 합계  $\geq 0.5$  중량% 내지  $\leq 15$  중량%의 성분 A3) 및 B2);
- [0124] 총 합계  $\geq 0.1$  중량% 내지  $\leq 15$  중량%의 성분 A4) 및 B1) (여기서는, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로,  $\geq 0.2$  중량% 내지  $\leq 4$  중량%의 A4) 및/또는 B1)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용됨).
- [0125] 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 매우 특히 바람직한 방법에서는 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 여기서 개개의 양은 항상 합이  $\leq 100$  중량%이다:
- [0126]  $\geq 10$  중량% 내지  $\leq 30$  중량%의 성분 A1);
- [0127]  $\geq 65$  중량% 내지  $\leq 85$  중량%의 성분 A2);

- [0128] 총 함계  $\geq 0.5$  중량% 내지  $\leq 14$  중량%의 성분 A3) 및 B2);
- [0129] 총 함계  $\geq 0.1$  중량% 내지  $\leq 13.5$  중량%의 성분 A4) 및 B1) (여기서는, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로,  $\geq 0.5$  중량% 내지  $\leq 3.0$  중량%의 A4) 및/또는 B1)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용됨).
- [0130] 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)의 제조는 하나 이상의 단계에서 균일한 상에서, 또는 다단계 반응의 경우 부분적으로 분산 상에서 수행할 수 있다. A1) 내지 A4)의 중부가를 완전히 또는 부분적으로 수행한 후, 분산, 용해 또는 용해 단계를 수행한다. 이어서, 적절한 경우 분산 상에서의 추가의 중부가 또는 개질을 수행한다.
- [0131] 예를 들어 예비중합체 혼합 공정, 아세톤 공정 또는 용융 분산 공정과 같은 공정을 이용할 수 있다. 아세톤 공정이 바람직하다.
- [0132] 아세톤 공정에 의한 제조는 전형적으로 성분 A2) 내지 A4) 및 폴리이소시아네이트 성분 A1)을 전체적으로 또는 부분적으로 초기 충전물로서 도입하여 이소시아네이트-관능성 폴리우레탄 예비중합체를 생성하고, 임의로 수혼화성이지만 이소시아네이트-불활성인 용매로 희석하고,  $\geq 50^\circ\text{C}$  내지  $\leq 120^\circ\text{C}$  범위의 온도로 가열하는 것을 포함한다. 이소시아네이트 부가 반응은 폴리우레탄 화학에서 공지된 촉매를 사용하여 촉진시킬 수 있다.
- [0133] 유용한 용매로는 통상적인 지방족, 케토-관능성 용매, 예컨대 아세톤 또는 2-부타논이 있으며, 이는 제조 공정의 개시시에 바로 첨가될 수 있을 뿐만 아니라 이후에 임의로 일부분씩 첨가될 수도 있다. 아세톤 및 2-부타논이 바람직하다.
- [0134] 다른 용매, 예컨대 크실렌, 톨루엔, 시클로헥산, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 에테르 또는 에스테르 단위를 갖는 용매를 추가로 사용할 수 있으며, 이들은 전체적으로 또는 부분적으로 증류되거나, 또는 N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈의 경우에는 분산액 중에 완전히 잔류한다. 그러나, 통상적인 지방족, 케토-관능성 용매는 별문제로 하고 임의의 다른 용매를 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0135] 후속적으로, 반응의 개시시에 첨가되지 않은 A1) 내지 A4) 중 임의의 성분을 첨가한다.
- [0136] A1) 내지 A4)로부터의 폴리우레탄 예비중합체의 제조에서, 이소시아네이트-반응성 기에 대한 이소시아네이트기의 물질 양의 비는 예를 들어  $\geq 1.05$  내지  $\leq 3.5$ 의 범위, 바람직하게는  $\geq 1.2$  내지  $\leq 3.0$ 의 범위, 보다 바람직하게는  $\geq 1.3$  내지  $\leq 2.5$ 의 범위이다.
- [0137] 성분 A1) 내지 A4)의 반응에 의해 예비중합체를 형성하는 것은 부분적으로 또는 완전히, 그러나 바람직하게는 완전히 수행된다. 유리 이소시아네이트기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체는 용매 없이 또는 용액 중에서 이러한 방식으로 수득된다.
- [0138] 잠재적 음이온성 기를 음이온성 기로 부분적으로 또는 완전히 전환시키는 것을 수행하기 위한 중화 단계에서는 염기, 예컨대 3급 아민, 예를 들어 모든 알킬 라디칼 내에  $\geq 1$  내지  $\leq 12$ 개, 바람직하게는  $\geq 1$  내지  $\leq 6$ 개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는  $\geq 2$  내지  $\leq 3$ 개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬아민, 또는 알칼리 금속 염기, 예컨대 상응하는 수산화물을 사용한다.
- [0139] 그의 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리프로필아민, N-메틸모르폴린, 메틸디이소프로필아민, 에틸디이소프로필아민 및 디이소프로필에틸아민이다. 알킬 라디칼은 또한 예를 들어 디알킬모노알칸올-, 알킬디알칸올- 및 트리알칸올아민의 경우에서와 같이 히드록실기를 가질 수 있다. 유용한 중화제는 적절한 경우 무기 염기, 예컨대 수성 암모니아 용액, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 추가로 포함한다.
- [0140] 암모니아, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민 또는 디이소프로필에틸아민, 및 또한 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 바람직하며, 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 특히 바람직하다.
- [0141] 염기는 중화되는 산 기의 물질 양의  $\geq 50$  내지  $\leq 125$  mol%, 바람직하게는  $\geq 70$  내지  $\leq 100$  mol%의 물질 양으로 사용된다. 중화는 또한 분산 단계와 동시에 중화제를 분산수에 포함시켜 수행할 수 있다.
- [0142] 후속적으로, 추가 공정 단계에서, 이미 수행되지 않았거나 단지 어느 정도만 수행되었을 경우, 수득된 예비중합체를 아세톤 또는 2-부타논과 같은 지방족 케톤의 도움으로 용해시킨다.
- [0143] 단계 B)의 사슬 연장에서,  $\text{NH}_2^-$  및/또는  $\text{NH}^-$  관능성 성분을 부분적으로 또는 완전히 여전히 잔류하는 예비중합체의 이소시아네이트기와 반응시킨다. 바람직하게는, 사슬 연장은 물에 분산시키기 전에 수행한다.

- [0144] 사슬 종결은 전형적으로 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 아민 B2), 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘 또는 적합한 치환된 그의 유도체, 디1급 아민 및 모노카르복실산으로부터 형성된 아미드-아민, 디1급 아민, 1급/3급 아민의 모노케팀, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민을 사용하여 수행한다.
- [0145] 부분적인 또는 완전한 사슬 연장을 NH<sub>2</sub> 또는 NH 기를 갖는 정의 B1)에 따른 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수화제를 사용하여 수행할 경우, 예비중합체의 사슬 연장은 바람직하게는 분산 전에 수행한다.
- [0146] 아민 성분 B1) 및 B2)는 본 발명의 방법에서 수- 또는 용매-희석된 형태로, 개별적으로 또는 혼합물로 임의로 사용할 수 있으며, 여기서는 원칙적으로 임의의 첨가 순서가 가능하다.
- [0147] 물 또는 유기 용매를 희석제로서 사용할 경우, B)에 사용되는 사슬-연장 성분의 희석제 함량은 바람직하게는 ≥ 70 중량% 내지 ≤ 95 중량%의 범위이다.
- [0148] 분산은 바람직하게는 사슬 연장 후에 수행한다. 분산을 위해, 용해되고 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체를 적절한 경우 실질적인 진단, 예컨대 강력 교반에 의해 분산수에 도입하거나, 또는 반대로 분산수를 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체 용액에 교반하여 넣는다. 물을 용해된 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0149] 이어서, 분산 단계 후 여전히 분산액에 존재하는 용매를 전형적으로 증류에 의해 제거한다. 분산 단계 동안의 제거 또한 가능하다.
- [0150] 폴리우레탄 분산액 (I) 중의 유기 용매의 잔류 농도는 전체 분산액을 기준으로 전형적으로 ≤ 1.0 중량%, 바람직하게는 ≤ 0.5 중량%이다.
- [0151] 본 발명의 폴리우레탄 분산액 (I)의 pH는 전형적으로 ≤ 9.0, 바람직하게는 ≤ 8.5, 보다 바람직하게는 ≤ 8.0, 가장 바람직하게는 ≥ 6.0 내지 ≤ 7.5의 범위이다.
- [0152] 폴리우레탄 분산액 (I)의 고체 함량은 바람직하게는 ≥ 40 중량% 내지 ≤ 70 중량%의 범위, 보다 바람직하게는 ≥ 50 중량% 내지 ≤ 65 중량%의 범위, 더욱 더 바람직하게는 ≥ 55 중량% 내지 ≤ 65 중량%의 범위, 특히 ≥ 60 중량% 내지 ≤ 65 중량%의 범위이다.
- [0153] 본 발명에 따른 조성물의 예를 하기에 언급하며, 여기서 중량%의 총 합계는 ≤ 100 중량%의 값을 갖는다. 이들 조성물은 건조 물질을 기준으로 전형적으로 ≥ 80 중량부 내지 ≤ 99.5 중량부의 분산액 (I), ≥ 0 중량부 내지 ≤ 10 중량부의 발포제 보조제, ≥ 0 중량부 내지 ≤ 10 중량부의 가교제 및 ≥ 0 중량부 내지 ≤ 10 중량부의 증점제를 포함한다.
- [0154] 본 발명에 따른 이들 조성물은 건조 물질을 기준으로 바람직하게는 ≥ 85 중량부 내지 ≤ 97 중량부의 분산액 (I), ≥ 0.5 중량부 내지 ≤ 7 중량부의 발포제 보조제, ≥ 0 중량부 내지 ≤ 5 중량부의 가교제 및 ≥ 0 중량부 내지 ≤ 5 중량부의 증점제를 포함한다.
- [0155] 본 발명에 따른 이들 조성물은 건조 물질을 기준으로 보다 바람직하게는 ≥ 89 중량부 내지 ≤ 97 중량부의 분산액 (I), ≥ 0.5 중량부 내지 ≤ 6 중량부의 발포제 보조제, ≥ 0 중량부 내지 ≤ 4 중량부의 가교제 및 ≥ 0 중량부 내지 ≤ 4 중량부의 증점제를 포함한다.
- [0156] 발포제 안정화제로서 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 포함하는 본 발명에 따른 조성물의 예를 하기에 언급한다. 이들 조성물은 건조 물질을 기준으로 ≥ 80 중량부 내지 ≤ 99.9 중량부의 분산액 (I) 및 ≥ 0.1 중량부 내지 ≤ 20 중량부의 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 포함한다. 조성물은 건조 물질을 기준으로 바람직하게는 ≥ 85 중량부 내지 ≤ 99.5 중량부의 분산액 (I) 및 0.5 내지 15 중량부의 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 포함한다. 여기서는, ≥ 90 중량부 내지 ≤ 99 중량부의 분산액 (I) 및 ≥ 1 중량부 내지 ≤ 10 중량부의 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체가 특히 바람직하고, ≥ 94 중량부 내지 ≤ 99 중량부의 분산액 (I) 및 ≥ 1 내지 ≤ 6 중량부의 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 공중합체가 매우 특히 바람직하다.
- [0157] 본 발명의 목적상, "중량부"는 상대적인 비율을 나타내며, 중량%와는 다른 개념이다. 따라서, 비율의 산술적 총 합계는 또한 100을 초과하는 값으로 가정할 수 있다.

- [0158] 언급된 성분 이외에, 본 발명에 따른 조성물에는 또한 추가의 수성 결합제를 사용할 수 있다. 이러한 수성 결합제는 예를 들어 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에폭시 또는 다른 폴리우레탄 중합체로 구성될 수 있다. 유사하게, 예를 들어 EP-A-0 753 531에 기재된 바와 같은 방사선-경화성 결합제와의 조합도 가능하다. 다른 음이온성 또는 비이온성 분산액, 예컨대 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴레이트 및 공중합체 분산액을 이용하는 것도 추가로 가능하다.
- [0159] 본 발명의 방법에서의 발포는 진탕에 의한 고속 회전에서의 조성물의 기계적 교반에 의해 또는 취입 기체의 감압에 의해 달성된다.
- [0160] 기계적 발포는 임의의 목적하는 기계적 교반, 혼합 및 분산 기술을 이용하여 수행할 수 있다. 공기가 일반적으로 도입되지만, 질소 및 다른 기체 또한 이 목적을 위해 사용될 수 있다.
- [0161] 본 발명은 또한,
- [0162] - 수성, 음이온성 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포시킴으로써 수득된 폴리우레탄 발포체를 포함하는 발포체 층을 제공하는 단계;
- [0163] - 발포체 층의 정상부에 커버 층을 적용하는 단계
- [0164] 를 포함하는, 본 발명에 따른 적층 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0165] 수득된 발포체를 발포 과정에서 또는 그 직후에 기재의 정상부에 적용하거나 또는 금형에 도입하고, 건조시킨다. 유용한 기재로는 특히 종이, 호일, 필름 또는 시트가 있으며, 이는 손상된 부위를 덮기 위해 상처 드레싱을 사용하기 전에 상처 드레싱으로부터의 간단한 박리를 허용한다.
- [0166] 적용은, 예를 들어 붓기 또는 블레이드 코팅에 의해 이루어질 수 있지만, 다른 통상의 기술 또한 가능하다. 중간 건조 단계를 갖는 다층 적용 또한 원칙적으로 가능하다. 그 후 커버 층의 적용, 그 후 적층 복합체의 건조가 이어질 수 있다.
- [0167] 별법으로, 발포체 층을 커버 층 정상부에 직접적으로 블레이드 코팅하고, 여전히 습윤한 적층 복합체를 건조시킬 수 있다.
- [0168] 추가의 다른 가능성은, 미리 건조된 발포체 층의 상부에 커버 층이 놓이는 것, 또는 커버 층의 상부에 미리 건조된 발포체 층이 놓이는 것, 및 수득된 적층 복합체를 추가로 가열 컨디셔닝하는 것이다.
- [0169] 그러나, 유리하게는, 발포체 층의 정상부에 커버 층을 적용하는 것을, 미리 건조된 발포체 층의 정상부에 커버 층을 적층시킴으로써 실행한다. 예를 들어, 미리 건조된 발포체 층의 정상부에 커버 층을 적층시키기 위해 캘린더링 기계를 사용할 수 있다. 발포체에 대한 커버 층의 부착을 향상시킬 수 있도록 커버 층을 유리하게는 약간의 압력 하에 적용한다.
- [0170] 일반적으로, 발포체에 대한 만족스러운 건조 속도는 20°C만큼 낮은 온도에서 나타나며, 따라서 손상된 인간 또는 동물 조직에서의 건조는 문제가 없다. 그러나, 바람직하게는 발포체의 더욱 신속한 건조 및 고정을 위해 30°C 초과 온도도 이용된다.  $\geq 80^\circ\text{C}$  내지  $\leq 160^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $\geq 100^\circ\text{C}$  내지  $\leq 150^\circ\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $\geq 120^\circ\text{C}$  내지  $\leq 140^\circ\text{C}$ 의 온도가 유리하다. 그러나, 건조 온도는 200°C를 초과하지 않아야 하는데, 이는 그렇지 않으면 발포체의 원치않는 황변이 일어날 수 있기 때문이다. 두 단계 이상의 건조 또한 가능하다.
- [0171] 건조는 일반적으로 통상의 가열 및 건조 장치, 예컨대 (순환 공기) 건조 캐비닛, 고온 공기 또는 IR 방사기를 사용하여 수행한다. 가열된 표면, 예를 들어 롤 상에 코팅된 기재를 이끌어서 건조시키는 것 또한 가능하다.
- [0172] 적용 및 건조는 각각 배치식으로 또는 연속식으로 수행할 수 있지만, 전적으로 연속적인 공정이 바람직하다.
- [0173] 건조 전에, 폴리우레탄 발포체의 발포체 밀도는 전형적으로  $\geq 50$  g/리터 내지  $\leq 800$  g/리터, 바람직하게는  $\geq 100$  g/리터 내지  $\leq 500$  g/리터, 보다 바람직하게는  $\geq 100$  g/리터 내지  $\leq 350$  g/리터 (1 리터의 발포체 부피를 기준으로 한 모든 투입 물질의 질량 [g])의 범위이다.
- [0174] 건조 후에, 폴리우레탄 발포체는 서로 소통하는 셀을 갖는 미세다공성의, 적어도 부분적으로 개방-공극 구조를 가질 수 있다. 건조된 발포체의 밀도는 전형적으로  $0.4$  g/cm<sup>3</sup> 미만, 바람직하게는  $0.35$  g/cm<sup>3</sup> 미만, 보다 바람직하게는  $\geq 0.01$  g/cm<sup>3</sup> 내지  $\leq 0.3$  g/cm<sup>3</sup>의 범위, 가장 바람직하게는  $\geq 0.1$  g/cm<sup>3</sup> 내지  $\leq 0.3$  g/cm<sup>3</sup>의 범위이다.

- [0175] 건조 후에, 폴리우레탄 발포체 층, 즉 발포체 층 및/또는 커버 층의 두께는 전형적으로  $\geq 0.1$  mm 내지  $\leq 50$  mm, 바람직하게는  $\geq 0.5$  mm 내지  $\leq 20$  mm, 보다 바람직하게는  $\geq 1$  mm 내지  $\leq 10$  mm, 가장 바람직하게는  $\geq 1.5$  mm 내지  $\leq 5$  mm의 범위이다.
- [0176] 수득된 적층 복합재는 최종적으로, 이것이 그의 이후 사용에 적합하게 될 수 있도록 압력 및 가열 하에 추가로 성형될 수 있다.
- [0177] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 적층 복합재의 스포츠 용품, 텍스타일 용품, 미용 용품 또는 상처 드레싱으로서의 용도를 제공한다. 상처 드레싱으로서의 용도가 바람직하다. 유리하게는, 상처 드레싱은 이것이 신체 일부 상에 놓일 수 있는 형상을 갖는다. 신체 일부의 일례는, 발뒤꿈치, 이마, 턱, 목, 장골 능선 또는 둔부(들)이다. 신체 일부는 또한 예를 들어 관절일 수 있다. 상처 드레싱은, 그의 크기와 관련하여, 수용 신체 일부, 예컨대 발뒤꿈치 또는 관절, 즉 예를 들어 손가락 관절, 팔꿈치 관절, 무릎 관절 또는 발목에 적합화된다.
- [0178] 본 발명을 하기 도면을 참조로 하여 추가로 설명하며, 여기서,
- [0179] 도 1은 본 발명의 적층 복합재의 단면도를 나타낸다.
- [0180] 도 1은 본 발명의 적층 복합재의 단면도를 나타낸다. 발포체 층 (10)은 폴리우레탄 발포체 층으로서 구현되고, 폴리우레탄 발포체 층은 상기한 바와 같이 수득가능하다. 열가소성 폴리우레탄 막으로서 구현되는 커버 층 (20)은 발포체 층 (10)과 직접 접촉된다. 적층 복합재의 사용시, 발포체 층 (10)의 하부 표면이 상처 상에 위치한다. 발포체 층 (10)의 다공성 발포체는 상처로부터의 잔여 분비물을 흡수할 수 있다. 수증기는 커버 층 (20)을 통과할 수 있고, 따라서 상처 치유에 유리한 분위기가 상처에서 확립될 수 있다. 동시에, 커버 층 (20)은 하위 발포체 층 (10)을 더러워지지 않고 미생물에 의해 침투되지 않도록 보호한다. 후속적으로, 적층 복합재를 추가로 성형하여 신체 윤곽에 적합화되는 상처 드레싱을 수득할 수 있다.
- [0181] 본 발명을 하기 실시예를 참조로 하여 추가로 설명한다.
- [0182] 달리 언급되지 않는 한, 모든 %는 중량 기준이다.
- [0183] 고체 함량은 DIN-EN ISO 3251에 따라 측정하였다. NCO 함량은, 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, DIN-EN ISO 11909에 따라 용적측정으로 측정하였다. "자유 흡수성"은 DIN EN 13726-1 파트 3.2에 따라 생리학적 염수의 흡수에 의해 측정하였다.
- [0184] 사용된 물질 및 약어:
- [0185] 디아미노술포네이트:  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$  (물 중 45%)
- [0186] 데스모펜(Desmophen)<sup>®</sup> C2200: 폴리카르보네이트 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수 평균 분자량 2000 g/몰 (바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG), 독일 레버쿠젠 소재)
- [0187] 폴리(Poly)THF<sup>®</sup> 2000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수 평균 분자량 2000 g/몰 (바스프 아게(BASF AG), 독일 루트빅샤펜 소재)
- [0188] 폴리THF<sup>®</sup> 1000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 112 mg KOH/g, 수 평균 분자량 1000 g/몰 (바스프 아게, 독일 루트빅샤펜 소재)
- [0189] LB 25 폴리에테르: 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 기재의 일관능성 폴리에테르, 수 평균 분자량 2250 g/mol, OH가 25 mg KOH/g (바이엘 머티리얼사이언스 아게, 독일 레버쿠젠 소재)
- [0190] 플루로닉(Pluronic)<sup>®</sup> PE 6800: EO/PO 블록 공중합체, 중량 평균 분자량 8000 g/mol (바스프 아게, 독일 루트빅샤펜 소재)
- [0191] 호일 1: 폴리에테르-폴리우레탄 막 호일, 수증기 투과율 (DIN 53122; 38°C/90% 상대 습도):  $4500 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{d})$
- [0192] 호일 2: 폴리에테르-폴리우레탄 막 호일, 수증기 투과율 (DIN 53122; 38°C/90% 상대 습도):  $3000 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{d})$
- [0193] 호일 3: 폴리에테르-폴리우레탄 막 호일, 수증기 투과율 (DIN 53122; 38°C/90% 상대 습도):  $2000 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{d})$
- [0194] 폴리우레탄 분산액 1의 평균 입도 (수 평균이 기록됨)의 측정을 레이저 상관 분광학 (LCS; 기기: 맬버른 제타사

이저(Malvern Zetasizer) 1000, 맬버른 인스트루먼트 리미티드)을 이용하여 수행하였다.

[0195] 발포체 첨가제에 대해 기록된 함량은 수용액을 기준으로 한 것이다.

[0196] 실시예 1: 폴리우레탄 분산액 1의 제조

[0197] 1077.2 g의 폴리THF<sup>®</sup> 2000, 409.7 g의 폴리THF<sup>®</sup> 1000, 830.9 g의 데스모펜<sup>®</sup> C2200 및 48.3 g의 LB 25 폴리에테르를 표준 교반 장치에서 70℃로 가열하였다. 이어서, 258.7 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 341.9 g의 이소포론 디이소시아네이트의 혼합물을 70℃에서 5분에 걸쳐 첨가하고, 이론적인 NCO 값에 도달할 때까지 또는 실제 NCO 값이 이론적인 NCO 값보다 약간 작을 때까지 혼합물을 120℃에서 교반하였다. 바로 제조된 예비중합체를 4840 g의 아세톤으로 용해시키고, 이 공정에서 50℃로 냉각시키고, 후속적으로 10분에 걸쳐 칭량된 27.4 g의 에틸렌디아민, 127.1 g의 이소포로디아민, 67.3 g의 디아미노술포네이트 및 1200 g의 물의 용액과 혼합하였다. 후속적으로, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 이어서, 654 g의 물을 첨가하여 분산액을 형성하였다. 그 후, 감압 하에 증류에 의해 용매를 제거하였다.

[0198] 수득된 폴리우레탄 분산액은 하기 특성을 가졌다:

[0199] 고체 함량: 61.6%

[0200] 입도 (LCS): 528 nm

[0201] pH (23℃): 7.5

[0202] 실시예 2 내지 6 : 폴리우레탄 분산액 1로부터의 호일-발포체 적층체의 제조

[0203] 실시예 1에 따라 제조된 폴리우레탄 분산액 1 120 g을 물 중의 플루로닉<sup>®</sup> PE 6800의 30% 용액 12.6 g과 혼합하고, 시판되는 수동 교반기 (벤트 와이어(bent wire)로부터 제조된 교반기)에 의하여 0.4 리터의 발포체 부피로 발포시켰다. 발포체를 6 mm의 갭 높이로 설정된 블레이드 코터에 의하여 비-접착성 종이 상에 내리고, 순환 공기 건조 캐비닛에서 120℃에서 20분 동안 건조시켰다. 후속적으로, 열가소성 폴리우레탄의 호일 (TPU 호일; 표 참조)을 건조된 발포체 상에 놓고, 2-층 물질의 약간의 볼팅에 의해, 주름 및 버블 없이 발포체의 볼록면 상에 고정시켰다. 이어서, 복합재 물질을 표에 기록된 온도에서 건조 캐비닛에서 30분 동안 가열 컨디셔닝하였다. 우수한 기계적 특성 및 미세한 다공성 구조를 갖는 깨끗한 백색 호일-발포체 적층체를 수득하였다.

#	TPU 호일	호일 두께 [µm]	가열 컨디셔닝 [°C]	MVTR [g/24시간/m <sup>2</sup> ]	TFHC [g/24시간/10cm <sup>2</sup> ]	박리 강도 [N/mm]
2	호일 1	15	120	1840	15.9	0.03
3	호일 1	15	140	1650	n.d.	0.11
4	호일 2	15	120	1575	15.0	n.d.
5	호일 3	25	120	1137	9.3	n.d.
6	호일 3	30	120	1037	9.1	n.d.

[0204]

[0205] n.d.: 값이 측정되지 않음.

[0206] MVTR: DIN EN 13726-2 파트 3.2에 따른 상처 드레싱의 수증기 전달률.

[0207] TFHC: DIN EN 13726-1 파트 3.3에 따른, 유체와의 접촉시 상처 드레싱의 총 유체 취급능.

[0208] 박리 강도: 100 mm/분의 횡단 속도로 썬빅 유니버설 테스터 상에서 360° 박리 시험을 수행함으로써 측정됨.

[0209] 실시예는, 수증기 전달률 및 수분 흡수성에 의해 상처 드레싱으로서 유용한 적층 복합재가 막 호일과 함께 적층될 수 있음을 보여준다.

도면

도면1

