



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0120403  
(43) 공개일자 2015년10월27일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C08G 18/08</i> (2006.01) <i>C08G 18/66</i> (2006.01)<br/> <i>C08G 18/76</i> (2006.01) <i>C09D 175/04</i> (2006.01)<br/> <i>C14C 11/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C08G 18/0823</i> (2013.01)<br/> <i>C08G 18/6692</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7024140<br/> (22) 출원일자(국제) 2014년02월12일<br/> 심사청구일자 없음<br/> (85) 번역문제출일자 2015년09월04일<br/> (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/052686<br/> (87) 국제공개번호 WO 2014/128031<br/> 국제공개일자 2014년08월28일<br/> (30) 우선권주장<br/> 13156341.3 2013년02월22일<br/> 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>바스프 에스이</b><br/> 독일 데-67056 루트비히스펜</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>아담스 슈테판</b><br/> 독일 67065 루트비히스펜 비쓰만슈트라쎄 77<br/> <b>바흐 폴커</b><br/> 스위스 체하-4056 바젤 미틀레레 슈트라쎄 67<br/> (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인코리아나</b></p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **수성 폴리우레탄 제형의 제조 방법**

(57) 요약

하기를 포함하는, 수성 폴리우레탄 제제의 제조 방법:

- A) 하나 이상의 용매 중의 하나 이상의 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄 용액을 제공하는 단계,
- B) 하나 이상의 중화제를 사용하여, 하나 이상의 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄을 부분적으로 중화시키는 단계,
- C) 하나 이상의 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄을 물 중에 분산시키는 단계,
- D) 임의로, 하나 이상의 용매를 제거하는 단계,
- E) 임의로, 용매 제거 후, 추가의 물로 혼합물을 희석하는 단계,
- F) 용매 제거 후, 중화제와 혼합하는 단계.

(52) CPC특허분류

*C08G 18/7621* (2013.01)

*C09D 175/04* (2013.01)

*C14C 11/006* (2013.01)

(72) 발명자

**헤베를레 칼**

독일 67346 슈파이어 알레르하일리겐슈트라쎄 15

**트라이버 라인하르트**

독일 69181 라이텐 로르바허 슈트라쎄 116

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 단계를 포함하는, 수성 폴리우레탄 제제의 제조 방법:

- A) 하나 이상의 용매 중의 하나 이상의 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄 용액을 제공하는 단계,
- B) 하나 이상의 중화제를 사용하여, 하나 이상의 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄을 부분적으로 중화시키는 단계,
- C) 하나 이상의 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄을 물 중에 분산시키는 단계,
- D) 임의로, 하나 이상의 용매를 제거하는 단계,
- E) 임의로, 용매 제거 후, 추가의 물로 혼합물을 희석하는 단계,
- F) 용매 제거 후, 중화제와 혼합하는 단계.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단계 C) 내지 F)가 나열된 순서대로 수행되는 방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하나 이상의 이온화가능기가 카르복실기 또는 술폰산기인 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 폴리우레탄이 하나 이상의 카르복실기 함유 폴리올을 포함하는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중화제가 유기 염기인 방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중화제가 아민인 방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중화제가 트리에틸아민인 방법.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 아세톤이 용매로서 사용되는 방법.

#### 청구항 9

가죽의 제조에서의, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따라 수득된 폴리우레탄 분산액의 사용 방법.

#### 청구항 10

가죽의 제조에서 접착 프라이머로서의, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따라 수득된 폴리우레탄 분산액의 사용 방법.

## 발명의 설명

### 기술분야

본 발명은 수성 폴리우레탄 분산액의 제조 방법 및 특히 가지된 (fatliquored) 및/또는 방수처리된 가죽에

[0001]

대한, 가죽 마감처리용 접착 프라이머로서의 이의 용도에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 태닝 (tanning), 가지 (fatliquoring) 및/또는 방수처리 후 건조된 가죽은, 특히, 오염 및 손상으로부터 가죽을 보호하기 위하여, 또는 색상 또는 광택과 같은 특성에 대한 가죽의 표면 특성을 개질하기 위하여 보호 코트로 마감처리된다. 가지 및/또는 방수처리제는 가죽에 목적하는 연성 및 또한 목적하는 발수성을 부여한다.
- [0003] 가죽 마감처리의 요건 중 하나는 가죽에의 양호한 접착력이다. 특히 고도로 가해진 및/또는 방수처리된 가죽에 있어서, 대부분의 가죽-마감처리 시스템의 접착력은 만족스럽지 못하다. 따라서, 실질적인 가죽 마감처리 전, 가지 및/또는 방수처리 효과를 임의의 유의한 정도로 감소시키지 않으면서, 동시에, 후속으로 적용되는 마감처리에 대한 개선된 접착력을 부여하기 위하여 접착 프라이머로서 가해진 및/또는 방수처리된 가죽에 적용되는, 가죽-마감처리 보조제가 요구된다.
- [0004] EP 441 196 A2 에는, 유기 용매 중의 중합체성 폴리우레탄을 제공하고, 폴리우레탄을 중화시키고, 물 중에 중화된 폴리우레탄을 분산시키고, 유기 용매를 제거함으로써 수득되는 수성 폴리우레탄 분산액이 개시되어 있다.
- [0005] 접착 프라이머, 특히 가죽에 대한 접착 프라이머에 대한 다수의 적용이 존재하며, 여기서 분산된 PU 입자가 작은 평균 입자 직경을 갖는 폴리우레탄 ("PU") 분산액을 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [0006] 하지만, 작은 입자 크기는, 종종 분산을 위해 비교적 높은 점도가 수반된다. 그 결과, 입자가 작은 평균 입자 크기를 갖는 PU 분산액은, 종종 높은 점도로 인해, 동일한 고체 함량 및 보다 큰 입자 크기를 갖는 PU 분산액보다 취급이 곤란하다.
- [0007] 하지만, PU 분산액의 운반 및 보관을 위해 이용되는 자원을 최소화하기 위하여, 높은 고체 함량을 갖는 PU 분산액을 제조하는 것이 바람직할 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명이 해결하려는 과제는, 작은 입자 크기를 갖고, 높은 고체 함량을 갖는 PU 분산액을 수득하는 것이 용이한, PU 분산액의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 이와 같은 PU 분산액의 제조 방법은 또한 수행이 용이해야 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 상기 과제는, 하기 단계를 포함하는 폴리우레탄 분산액의 제조 방법에 의해 해결된다:
- [0011] A) 하나 이상의 용매 중의 하나 이상의 이온화가능기 (ionizable group) 함유 중합체성 폴리우레탄 용액을 제공하는 단계,
- [0012] B) 하나 이상의 중화제를 사용하여, 하나 이상의 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄을 부분적으로 중화시키는 단계,
- [0013] C) 하나 이상의 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄을 물 중에 분산시키는 단계,
- [0014] D) 하나 이상의 용매를 제거하는 단계,
- [0015] E) 임의로, 용매 제거 후, 추가의 물로 분산액을 희석하는 단계,
- [0016] F) 용매 제거 후, 중화제와 혼합하는 단계.
- [0017] 유용한 이온화가능기 함유 중합체성 폴리우레탄 (이하 또한 "중합체성 폴리우레탄" 또는 "폴리우레탄" 으로 지칭됨) 에는, 이론상으로, 이온화가능기를 함유하고, 수성 폴리우레탄 ("PU") 분산액으로 가공가능한 임의의 중합체성 폴리우레탄이 포함된다. 단계 A) 에 따른 폴리우레탄 용액의 제조 방법은 그 자체가 당업자에게 공지되어 있다.
- [0018] 유용한 중합체성 폴리우레탄은, 예를 들어 하기 성분으로 이루어지거나 이를 함유할 수 있다:
- [0019] a) 하나 이상의, 1.9 내지 2.3 의 산술 평균 NCO 관능도 (functionality) 를 갖는, 유기 디이소시아네이트 또는

유기 이소시아네이트 혼합물 [단량체 I],

[0020] b) 하나 이상의, 1.6 내지 2.3 의 산술 평균 알코올성 OH 기 관능도를 갖는, 500 내지 5000 의 수 평균 분자량을 갖는 2가 폴리알코올 또는 500 내지 5000 의 수 평균 분자량을 갖는 폴리알코올 혼합물 [단량체 II],

[0021] c) 하나 이상의, 1 내지 3 개의 알코올성 OH 기 및 또한 하나 이상의 이온화가능기를 포함하는 알코올 [단량체 III],

[0022] d) 0 개, 1 개 또는 그 이상의, 1.9 내지 2.3 의 산술 평균 알코올성 OH 기 관능도를 갖는, 62 내지 499 의 수 평균 분자량을 갖는 2가 알코올 또는 62 내지 499 의 수 평균 분자량을 갖는 알코올 혼합물 [단량체 IV],

[0023] e) 0 개, 1 개 또는 그 이상의, 1가 폴리에테르 알코올 [단량체 V], 및

[0024] f) 0 개, 1 개 또는 그 이상의, 둘 이상의 -NH- 기를 갖는 폴리아민 [단량체 VI].

[0025] 유용한 단량체 I 에는, 특히 지방족 및 방향족 뿐 아니라, 방향지방족 디이소시아네이트, 예컨대 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아나토시클로헥산, 4,4'-디(이소시아나토시클로헥실)메탄, 트리메틸헥산 디이소시아네이트, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트), 2,4-디이소시아나토톨루엔, 2,6-디이소시아나토톨루엔, 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아나토벤젠, 4,4'-디이소시아나토디페닐메탄, p-자일릴렌 디이소시아네이트, 및 또한 이소프로페닐디메틸톨릴렌 디이소시아네이트가 포함된다. 유용한 단량체 I 에는 추가로, 보다 높은 관능도 및 카르보디이미드, 알로파네이트, 이소시아누레이드, 우레탄 및/또는 뷰렛 기 함량을 갖거나 갖지 않는 폴리이소시아네이트, 및 또한 모노이소시아네이트, 예컨대 페닐 이소시아네이트, 시클로헥실 이소시아네이트, 헥실 이소시아네이트 또는 도데실 이소시아네이트 형태의 상기 디이소시아네이트의 유도체가 포함된다. 2,4- 및 2,6-디이소시아나토톨루엔 및 이들의 혼합물, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥산 및 또한 4,4'-디(이소시아나토시클로헥실)메탄을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 지방족 단량체 I 은 광 노출시 황변되지 않는 제품을 제조하는데 이용된다.

[0026] 유용한 디올 (b) (단량체 II) 에는, 주로 약 500 내지 5000, 바람직하게는 약 1000 내지 3000 g/mol 의 분자량을 갖는, 비교적 고 분자량 디올 (b) 가 포함된다.

[0027] 상기 디올 (b) 에는, 예를 들어, [Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, pages 62 - 65] 에 공지된 바와 같은 폴리에스테르 폴리올이 포함된다. 2가 알코올과 2염기성 카르복실산을 반응시켜 수득된 폴리에스테르 폴리올을 이용하는 것이 바람직하다. 유리 (free) 폴리카르복실산 대신, 폴리에스테르 폴리올은 또한 저급 알코올의 해당 폴리카르복실산 무수물 또는 폴리카르복실산 에스테르 또는 이들의 혼합물을 사용하여 수득가능하다. 논의되는 폴리카르복실산은, 지방족, 시클로지방족, 방향지방족, 방향족 또는 헤테로시클릭일 수 있고, 임의로, 예를 들어 할로젠 원자로 치환될 수 있고/있거나 불포화일 수 있다.

이의 예는, 수베르산, 아젤라산, 프탈산, 이소프탈산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 2량체 지방산이다. 일반식  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$  (식 중, y 는 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 20 의 짝수임) 의 디카르복실산, 예를 들어, 숙신산, 아디프산, 도데칸디카르복실산 및 세바스산이 바람직하다.

[0028] 유용한 다가 알코올에는, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 비스(히드록시메틸)시클로헥산, 예컨대 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 추가로 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜이 포함된다. 네오펜틸 글리콜 및 또한 일반식  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$  (식 중, x 는 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 20 의 짝수임) 의 알코올이 바람직하다. 이의 예는, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올 및 1,12-도데칸디올이다.

[0029] 추가로 가능한 것에는, 예를 들어, 폴리에스테르 폴리올을 위한 반응 성분으로서 언급된 저 분자량 알코올 과량을 포스겐과 반응시켜 수득가능한 폴리카르보네이트 디올이 포함된다.

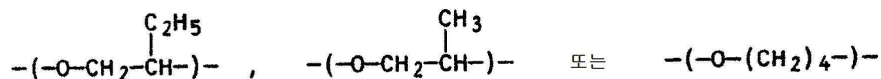
[0030] 또한 락톤-기반 폴리에스테르 디올이 적합하고, 이는 락톤의 단일- 또는 공중합체이며, 바람직하게는 적합한 2

관능성 출발 분자 상에의 락톤의 히드록실-말단화 부가 생성물이다. 바람직하게는 일반식  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$  (식 중,  $z$  는 1 내지 20, 바람직하게는 3 내지 19 의 홀수임) 의 히드록시 카르복실산으로부터 유래된 락톤, 예를 들어,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\beta$ -프로피오락톤,  $\gamma$ -부티로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤 및 또한 이들의 혼합물이 사용된다. 유용한 출발 성분에는, 예를 들어, 폴리에스테르 폴리올을 위한 반응 성분으로서 상기 언급된 저 분자량 2가 알코올이 포함된다.  $\epsilon$ -카프로락톤의 해당 연쇄 부가 중합체가 특히 바람직하다. 락톤 중합체의 제조에 유용한 출발물에는, 추가로 저급 폴리에스테르 디올 또는 폴리에테르 디올이 포함된다. 락톤의 연쇄 부가 중합체 대신, 락톤에 상응하는 히드록시 카르복실산의 해당 화학적으로 동일한 중축합물이 또한 사용될 수 있다.

[0031] 폴리에테르 디올은 또한 단량체 (b) 로서 유용하다. 이는, 특히, 예를 들어  $\text{BF}_3$  의 존재 하에서, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 스티렌 옥시드 또는 에피클로로히드린과 그 자체의 중합에 의해, 또는 상기 화합물들의, 임의로 혼합된 또는 연속된, 반응성 수소 원자를 갖는 출발 성분, 예컨대 알코올 또는 아민, 예를 들어, 물, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2,2-비스(4-히드록시디페닐)프로판 또는 아닐린 상에의 부가 반응에 의해 수득가능하다. 500 내지 5000 g/mol, 특히 1000 내지 4500 g/mol 의 분자량을 갖는 폴리에테르가 특히 바람직하다.

[0032] 폴리에스테르 디올 및 폴리에테르 디올은 또한 0.1:1 내지 1:9 의 비의 혼합물로서 사용가능하다.

[0033] 유용한 단량체 II 에는, 특히, 예를 들어, 적합한 촉매, 예컨대 보론 트리플루오라이드의 존재 하에서, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 스티렌 옥시드 또는 에피클로로히드린과 그 자체의 중합에 의해, 또는 상기 화합물들의, 임의로 혼합된 또는 연속된, 반응성 수소 원자를 갖는 출발 성분, 예컨대 아민 또는 알코올 상에의 부가 반응에 의해 수득가능한 2가 폴리에테르 알코올 유형이 포함된다. 동일 또는 상이한 하기 구조 단위를 70 wt% 이상 포함하는 폴리에테르 디올이 단량체 II 로서 특히 유용하다:

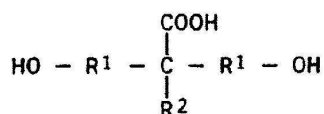


[0034]

[0035] 단량체 III 군은 그 자체로서 또는 적합한 조정에 따라, 예를 들어 중화 또는 4차화에 의해 이온생성가능한 (ionogenic) (이온화가능한) 것으로 알려져있고, 이들은  $\text{-NH}\cdot$  기를 제외하고, 수성 매질 중에서 부분적으로 또는 전부 이온화된 상태를 형성한다. 이러한 조정은 일반적으로 중합체성 폴리우레탄의 형성 전, 중 및/또는 후에 이루어질 수 있다. 상기 조정은 바람직하게는 중합체성 폴리우레탄의 형성 후에 일어난다.

[0036] 이온생성가능 기의 예에는, 염기를 이용한 중화에 의해 조정가능한, 산 관능기, 예컨대 카르복실산 또는 술폰산기, 또는 4차화될 수 있거나 또는 산의 혼합물에 의해 암모늄 이온으로 전환될 수 있는, 3차 아민이 있다. 이온생성가능 기는, 유기 또는 무기 염기, 예컨대 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염, 암모니아 또는 1차, 2차 및 또한, 바람직하게는, 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸아미노에탄올 또는 디메틸아미노프로판올, 및 또한 유기 또는 무기산, 예컨대 염산, 아세트산, 푸마르산, 말레산, 락트산, 타르타르산, 옥살산 또는 인산을 사용한 중화에 의해 적합하게 조정가능하다. 유용한 4차화제에는 메틸 요오다이드, 메틸 클로라이드, 디메틸 술포이트, 벤질 클로라이드, 에틸 클로로아세테이트 또는 브로모아세테아미드가 포함된다.

[0037] 단량체 III 으로서, 4 내지 10 개의 탄소 원자를 포함하는 디히드록시 카르복실산 또는 술폰산, N-알킬디알칸올아민, 예컨대 N-메틸디에탄올아민 또는 N-에틸디에탄올아민을 사용하는 것이 바람직하다. 5 내지 10 개의 탄소 원자를 포함하고, 하기 일반식을 갖는 디히드록시 카르복실산, 특히 디메틸올프로피온산이 특히 바람직하다:



[0038]

[0039] [식 중,  $\text{R}^1$  은 알킬렌이고,  $\text{R}^2$  는 알킬임].

- [0040] 유리하게는, 수성 제제의 중합체성 폴리우레탄 1 gram 당, 본 발명에 따라 이용되는 중합체성 폴리우레탄 중에 혼입되는 단량체 III 에서의 이온생성가능 기의 0.1 내지 1.2 mmol 가 이온화된 형태이다.
- [0041] 유용한 단량체 IV 에는, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 부탄디올, 1,4-부텐디올, 1,4-부틴디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)프로판, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 또한 디부틸렌 글리콜이 포함된다.
- [0042] 단량체 V 는, 사용되는 경우, 바람직하게는, 500 내지 10 000, 바람직하게는 1000 내지 5000 범위의 수 평균 분자량  $M_n$  을 갖는 1가 폴리에테르 알코올의 형태로 사용된다. 이들은, 알콕시화제로서, 예를 들어 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 사용하여, 예를 들어 1가 알칸올, 에컨대 메탄올, 에탄올 또는 n-부탄올의 알콕시화에 의해 수득가능하다. 단량체 V 의 에톡시화도 (degree of ethoxylation) 는 바람직하게는 60 wt% 초과이다.
- [0043] 단량체 VI 는 바람직하게는 32 내지 500 의 분자량을 갖는다. 유용한 단량체 VI 의 예는, 디아민, 예컨대 1,2-디아미노에탄, 1,6-디아미노헥산, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 (이소포론디아민), 4,4'-디(아미노시클로헥실)메탄, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 히드라진, 히드라진 수화물, 트리아민, 예컨대 디에틸렌트리아민 또는 테트라민, 예컨대 N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄이다. 유용한 단량체 VI 에는, 추가로 DE-B-27 25 589 에 기재된 바와 같은 케티민, DE-B-28 11 148 및 US-A 4 269 748 에 기재된 바와 같은 케타진, US-A 4 292 226 에 기재된 바와 같은 아민 염 또는 DE-B-27 32 131 및 US-A 4 192 937 에 기재된 바와 같은 옥사졸리딘이 포함된다. 이들은 캡핑된 폴리아민으로, 해당 폴리아민은 물의 존재 하에서 중간체로서 유리된다. 유용한 단량체 VI 에는, 또한 특히 하나 이상의 알코올성 히드록실기 함유 폴리아민이 포함된다. 본 발명에 따라 이용되는 중합체성 폴리우레탄은, 바람직하게는 혼입된 단량체 VI 를 전혀 함유하지 않는다.
- [0044] 중합체성 폴리우레탄의 형성에 유용한 단량체 I 내지 VI 의 추가 예는, 예를 들어 [High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, New York, Vol. 1, 1962, pages 32 - 42, pages 44 - 54 및 Vol. II, 1964, pages 5 - 6 및 pages 198 - 199] 에 기재되어 있다.
- [0045] 본 발명에 따라 이용되는 중합체성 폴리우레탄은, 바람직하게는 오로지 2 개의 이소시아네이트 기 또는 2 개의 알코올성 OH 기를 갖는, 단량체 I 내지 IV 만 포함한다. 혼입된 단량체 I 내지 VI 의 양은, 유리하게는 혼입된 단량체 I, 혼입된 단량체 II 내지 V 의 OH 기, 및 또한 혼입된 단량체 VI 의 -NH 기에 대한  $NCO/(OH + -NH)$  당량비가 0.95 내지 1.0 범위가 되도록 결정된다.
- [0046] 본 발명의 일 바람직한 구현예에서, 혼입된 단량체 I 내지 VI 의 양은,
- [0047] 혼입된 단량체 II / 단량체 I 의 OH/NCO 당량비가 0.2 내지 0.6 이고,
- [0048] 혼입된 단량체 III / 단량체 I 의 OH/NCO 당량비가 0.2 내지 0.8 이고,
- [0049] 혼입된 단량체 IV / 단량체 I 의 OH/NCO 당량비가 0 내지 0.2 이고,
- [0050] 혼입된 단량체 V / 단량체 I 의 OH/NCO 당량비가 0 내지 0.2 이고, 및
- [0051] 혼입된 단량체 VI / 단량체 I 의  $N \cdot H/NCO$  당량비가 0 내지 0.1 이고,
- [0052] 단량체 I 의 NCO 기 및 단량체 II 내지 V 의 알코올성 OH 기의 총 합에 걸쳐 평균한, 총 혼입된 단량체 I 내지 V 의 산술 평균 반응도가, 1.8 내지 2.3 이고, 혼입된 단량체 I, 혼입된 단량체 II 내지 V 의 OH 기, 및 또한 혼입된 단량체 VI 의 -NH 기에 대한  $NCO/(OH + -NH)$  당량비가 0.9 내지 1.0 이고, 동시에 단량체 VI 의 공-혼입의 경우, 혼입된 단량체 I 및 혼입된 단량체 II 내지 V 의 총 합에 대한  $NCO/OH$  당량비가 1 초과이고, 단량체 II 가 30 wt% 미만의 에톡시화도를 갖고, 단량체 V 가 40 wt% 이상의 에톡시화도를 갖고, 수성 제제의 중합체성 폴리우레탄 1 gram 당, 혼입된 단량체 III 에서의 이온생성가능 기의 0.05 내지 2 mmol 가 이온화된 형태가 되도록 결정된다.
- [0053] 바람직한 용매는 사용된 중합체성 폴리우레탄을 완전히 용해시킨다. 유용한 용매에는, 예를 들어, 아세톤, 부탄온, 테트라히드로푸란, N-메틸피롤리돈 또는 N-에틸피롤리돈이 포함된다. 중합체성 폴리우레탄은 일반적으로 물의 부재 하에서 제조된다.



- [0054] 일 바람직한 구현예에서, 용매는 물 중의 중합체성 폴리우레탄의 분산 후, 이후의 단계 D) 에서 증류에 의해 제거된다. 따라서, 일 바람직한 구현예는, 물의 비등점 미만의 비등점을 갖는 용매를 이용한다.
- [0055] 바람직한 용매는 아세톤, 테트라히드로푸란 및 부탄온이다. 아세톤이 특히 바람직하다.
- [0056] 성분 a) 내지 f) 및 또한 이들의 해당 몰량은, 일반적으로 NCO:RG 비가 1:1 내지 3:1, 바람직하게는 1.05:1 내지 2:1 및 더욱 바람직하게는 1.1:1 내지 1.5:1 이 되도록 선택된다:
- [0057] 여기서,
- [0058] NCO 는 이소시아네이트 기의 몰량이고,
- [0059] RG 는 부가 반응에서 이소시아네이트와 반응가능한 관능성 기의 몰량의 총 합임.
- [0060] 일 바람직한 구현예에서, NCO:RG 비는 가능한 1:1 에 근접한다.
- [0061] 성분 a) 내지 f) 의 중부가 반응은 일반적으로 20 내지 180℃, 바람직하게는 40 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 50 내지 100℃ 의 반응 온도에서, 대기압 또는 10 bar 이하의 압력 하에서 수행된다.
- [0062] 요구되는 반응 시간은 수 분 내지 수 시간 범위일 수 있다. 반응 시간이 각종 매개변수, 예컨대 온도, 단량체의 농도, 단량체의 반응성 또는 촉매의 존재에 의해 영향을 받는다는 것은, 폴리우레탄 화학 분야의 일반 상식이다.
- [0063] 디이소시아네이트의 반응은 통상의 촉매를 사용하여 촉매화될 수 있다. 통상적으로 폴리우레탄 화학에 사용되는 임의의 촉매가 이론상으로 이에 적합하다.
- [0064] 이에, 예를 들어, 유기 아민, 특히 3차 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 아민, 및/또는 유기금속 루이스산이 포함된다. 유용한 유기금속 루이스산에는, 예를 들어, 주석 화합물, 예를 들어 유기 카르복실산의 주석(II) 염, 예를 들어, 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트 및 주석(II) 라우레이트, 및 유기 카르복실산 디알킬주석(IV) 염, 예를 들어, 디메틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디부티레이트, 디부틸주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트, 디옥틸주석 디라우레이트 및 디옥틸주석 디아세테이트가 포함된다. 유사하게는, 금속 착물, 예컨대 철, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 망간, 니켈 및 코발트의 아세틸아세토네이트가 가능하다. 추가의 금속성 촉매는 [Blank et al., Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, pages 19-29] 에 기재되어 있다.
- [0065] 바람직한 유기금속 루이스산은 디메틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디부티레이트, 디부틸주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 디부틸주석 디라우레이트, 디옥틸주석 디라우레이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트 및 지르코늄 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디오네이트이다.
- [0066] 유사하게는, 비스무스 및 코발트 촉매 및 또한 세슘 염이 촉매로서 유용하다. 유용한 세슘 염에는, 하기 음이온을 갖는 화합물이 포함된다:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $OCN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SH^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_2^{2-}$ ,  $S_2O_4^{2-}$ ,  $S_2O_5^{2-}$ ,  $S_2O_6^{2-}$ ,  $S_2O_7^{2-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $H_2PO_2^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $P_2O_7^{4-}$ ,  $(OC_nH_{2n+1})^-$ ,  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ ,  $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$  및 또한  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$  (여기서 n 은 1 내지 20 임).
- [0067] 음이온이 화학식  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$  및  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$  (여기서, n 은 1 내지 20 임) 에 따르는 세슘 카르복실레이트가 바람직하다. 특히 바람직한 세슘 염의 음이온은, 일반식  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$  (여기서, n 은 1 내지 20 임) 의 모노카르복실레이트이다. 여기서, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 헥사노에이트 및 2-에틸헥사노에이트가 특히 언급될 수 있다.
- [0068] 특히 용매를 사용하는 경우, 낮은 점도 및 효율적인 열의 제거를 보장하는, 교반식 탱크가 유용한 중합 장치로 고려된다.
- [0069] 단계 A) 에서 제조 및/또는 사용되는 중합체성 폴리우레탄은 일반적으로 10 wt% 이하, 바람직하게는 5 wt% 이하 및 더욱 바람직하게는 2 wt% 이하의 비(非)반응된 NCO 기를 포함한다. 일 구현예에서, 단계 A) 에서 제조 및/또는 사용되는 중합체성 폴리우레탄은 1 wt% 이하 또는 0.5 wt% 이하의 비반응된 NCO 기를 포함한다
- [0070] 단계 A) 에 따라 제공되는 용해된 중합체성 폴리우레탄은 이온화가능기를 함유한다. 적합한 이온화가능기에



는, 예를 들어, 단량체 III 중에 존재하는 기, 예를 들어 산 관능기, 예컨대 염기를 이용한 중화에 의해, 부가적으로 조정가능한 카르복실산 또는 술폰산기, 또는 3차 아민이 포함된다.

[0071] 카르복실산 또는 술폰산기가 바람직한 이온화가능기이다.

[0072] 본 발명에 있어서, 중합체성 폴리우레탄 중에 존재하는 이온화가능기는 부분적으로 중화된다. 일반적으로, 중합체성 폴리우레탄 중 1 내지 99 mol% 의 이온화가능기가 중화된다. 바람직하게는 중합체성 폴리우레탄 중 5 내지 95 mol%, 더욱 바람직하게는 10 내지 85 mol%, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 70 mol% 및 보다 더욱 바람직하게는 30 내지 60 mol% 의 이온화가능기가 중화된다.

[0073] 산성 이온화가능기, 예컨대 카르복실산 또는 술폰산기는, 일반적으로 염기성 중화제로 중화된다.

[0074] 유용한 염기성 중화제에는, 예를 들어, 유기 또는 무기 염기가 포함된다. 유용한 무기 염기에는, 예를 들어, 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨, 알칼리 금속 탄산염, 예컨대 탄산나트륨, 알칼리 금속 중탄산염, 예컨대 탄산수소나트륨 또는 암모니아가 포함된다.

[0075] 바람직한 염기는 유기 염기이다. 바람직한 유기 염기는, 1차 또는 2차 및 또한, 더욱 바람직하게는, 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸아미노에탄올 또는 디메틸아미노프로판올이다. 트리에틸아민이 특히 바람직하다.

[0076] 염기의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다.

[0077] 염기성 이온화가능기는, 예를 들어 산성 중화제에 의해 중화되고, 이로써 이온화된다.

[0078] 유용한 산성 중화제에는, 예를 들어, 유기 또는 무기산, 예컨대 염산, 아세트산, 푸마르산, 말레산, 락트산, 타르타르산, 옥살산 또는 인산이 포함된다.

[0079] 3차 아미노기는, 예를 들어 적합한 4차화제로 4차화될 수 있다. 이는 마찬가지로 본원에서 중화로서 지칭된다.

[0080] 유용한 4차화제에는, 예를 들어, 메틸 요오다이드, 메틸 클로라이드, 디메틸 술페이트, 벤질 클로라이드, 에틸 클로로아세테이트 또는 브로모아세테아미드가 포함된다.

[0081] 중합체성 폴리우레탄의 제공 단계 후, 중합체성 폴리우레탄은 부분 중화의 단계 중 또는 후에 물 중에 분산된다. 이러한 물 중의 분산은, 통상의 방식으로, 물의 첨가, 및 예를 들어 적합한 교반기를 이용한 혼합물의 혼합에 의해 이루어진다.

[0082] 예를 들어, 부분적으로 중화된 중합체성 폴리우레탄을 물에 첨가하는 것이 가능하다. 비(非)- 또는 부분적으로 중화된 중합체성 폴리우레탄을 중화제를 포함하는 물에 첨가하는 것 또한 가능하다.

[0083] 본 발명의 덜 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 용매는 PU 분산액 중에 남아있다.

[0084] 덜 바람직한 구현예에서, 중합체성 폴리우레탄을 분산시키는 단계 후, PU 분산액에서 사용된 하나 이상의 용매를 제거하는 단계가 이어진다. 이는 일반적으로 증류에 의해 수행된다.

[0085] 이와 같이 수득된 PU 분산액은 바람직하게는 비교적 높은 고체 함량을 갖는다. 이와 같이 수득된 PU 분산액의 고체 함량은, 바람직하게는 10 내지 60 wt% 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 wt% 범위 및 보다 더욱 바람직하게는 25 내지 40 wt% 범위이다.

[0086] 제제 중의 중합체성 폴리우레탄은 일반적으로 N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 중에서 20 내지 60 의 K 값을 갖는다. K 값은 25°C 에서 DIN 53 726 에 따라 유사하게 측정되는 상대 점도 수 (relative viscosity number) 이다. 이는 순수한 DMF 의 유량에 대한, DMF 중의 1 wt% 폴리우레탄 용액의 유량을 포함하고, 폴리우레탄의 평균 분자량을 특징으로 한다.

[0087] 덜 바람직한 구현예에서, 이와 같이 수득된 PU 분산액은 추가의 중화제와의 혼합 전, 추가의 물로 희석된다. 단계 E) 에서 추가의 물로의 희석은, 이론상으로, 단계 C) 에 따른 물 중의 중합체성 폴리우레탄의 분산 후, 임의의 시간에서 일어날 수 있다. 단계 E) 는 바람직하게는 단계 C) 와 F) 사이에 수행된다.

[0088] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, PU 분산액은 높은 고체 함량으로 제조되고, 임의로 그 형태로 보관 및 사용 위치까지 운반되고, 사용 직전에 단계 E) 에 따라 단지 희석된다. 단계 C) 와 E) 사이 및 또한 E) 와 F) 사이의 간격 및 또한 PU 분산액의 용도는 중요하지 않다. 본 발명의 일 구현예에서, 단계 E) 는

본 발명의 방법에 따라 수득된 PU 분산액의 사용 직전 수행된다. 단계 E) 는, 예를 들어 본 발명의 방법에 따라 수득된 PU 분산액의 사용 1 시간, 3 시간, 6 시간, 10 시간 또는 24 시간 이하 전에 수행될 수 있다. 유사하게는, 단계 E) 는 본 발명의 방법에 따라 수득된 PU 분산액의 사용 2 일, 3 일, 4 일 또는 1 주일 이하 전에 수행될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 단계 E) 는 본 발명의 방법에 따라 수득된 PU 분산액의 사용 2 주, 3 주, 4 주 또는 1 개월 이하 전에 수행된다. 또 다른 구현예에서, 단계 E) 는 본 발명의 방법에 따라 수득된 PU 분산액의 사용 2 개월, 3 개월, 4 개월 또는 1 년 또는 2 년 이하 전에 수행된다.

[0089] 본 발명에서, 추가의 중화제는 단계 A) 내지 E) 에서 수득된 PU 분산액과 혼합된다. 유용한 중화제에는, 이론상으로, 단계 B) 에서와 동일한 것이 포함된다. 단계 F) 는 단계 B) 에서와 동일한 하나 이상의 중화제를 사용할 수 있다. 마찬가지로, 단계 B) 에서와 상이한 하나 이상의 중화제를 단계 F) 에서 사용할 수 있다.

[0090] 단계 F) 에서 수산화나트륨, 암모니아 또는 트리에틸아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[0091] 일 바람직한 구현예에서, 트리에틸아민은 단계 B) 및 F) 에서 염기로서 사용된다.

[0092] 또 다른 구현예는 단계 B) 에서 염기로서 트리에틸아민 및 단계 F) 에서 암모니아를 사용한다.

[0093] 또 다른 구현예는 단계 B) 에서 염기로서 트리에틸아민 및 단계 F) 에서 수산화나트륨을 사용한다.

[0094] 일반적으로, 단계 F) 에서 충분한 중화제가 혼합되어, 중합체성 폴리우레탄 중에 존재하는 이온화가능기 중 50% 이상이 중화된다. 단계 F) 후 이온 형태가 되는 중합체성 폴리우레탄 중의 이온화가능기의 % 는, 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 70 이상 및 보다 더욱 바람직하게는 80% 이상이다.

[0095] 본 발명의 일 구현예에서, 단계 F) 에서 충분한 중화제가 혼합되어, 중합체성 폴리우레탄 중에 존재하는 이온화가능기가 전부 이온 형태가 된다.

[0096] 본 발명의 방법은 바람직하게는 상기 나열된 순서대로 단계 C) 내지 F) 를 실시함으로써 수행된다. 일 구현예에서, 단계 A) 내지 F) 는 나열된 순서대로 수행된다.

[0097] 본 발명의 방법은 비교적 큰 입자 크기를 갖는 고-고체 PU 분산액 (PU 제제) 을 임의의 시간에서 보다 작은 입자 크기를 갖는 PU 분산액으로 전환시킬 수 있다.

[0098] 예를 들어, PU 분산액은 높은 고체 함량으로 제조되고, 임의로 보관되고, 예를 들어, 이의 목적지까지 운반될 수 있다. 그 후, 목적지에서, PU 분산액은 희석되고, 추가의 중화제와의 혼합에 의해 보다 작은 입자 직경을 갖는 PU 분산액으로 전환될 수 있다.

[0099] 예를 들어, 50 내지 200 nm 의 평균 입자 직경 (동적 광 산란에 의해 측정된 수 평균) 및 25 내지 40 wt% 의 고체 함량을 갖는 PU 분산액은, 5 내지 45 nm 의 평균 입자 직경 및 10 내지 24 wt% 의 고체 함량을 갖는 PU 분산액으로 전환가능하다. 사실상, 특히 추가의 공정에 적합한 범위의 점도, 예를 들어 5 내지 200 mPas (본원의 실시예에서와 같이 측정된 회전식 점도측정법) 를 유지할 수 있다.

[0100] 본 발명에 따른 방법의 추가적인 특징은, 수행이 매우 용이하다는 점이다. PU 분산액의 통상의 제조 방법은, 제조 중, 특히 개별 성분, 예컨대 용매, 예컨대 아세톤, 부탄온 또는 테트라히드로푸란의 증류 제거 중, 현저한 발포 경향을 나타낸다는 단점을 갖는다. 이의 빈번한 결과는, 사용되는 장치에서 공간-시간 수율이 감소되거나, 또는 PU 분산액에의 소포제 첨가제의 첨가가 요구된다는 것이다.

[0101] 본 발명에 따른 방법이 매우 낮은 발포 경향을 갖는다는 것은 매우 놀라운 일이다. 그 결과, 소포제의 사용을 크게 감소시키거나 완전히 피할 수 있다. 나아가, 사용되는 장치의 공간-시간 수율이 선행 기술보다 개선된다.

[0102] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득되는 PU 분산액은, 예를 들어, 가지된 및/또는 방수처리된 가죽에 대한 시판 마감처리용 접착 프라이머로서 유용하다. 놀랍게도, 가지 및/또는 방수처리의 효과는 이의 사용시 유의하게 감소되지 않는다. 저 분자량 첨가제의 사용이 필요하지 않다.

[0103] 본 발명의 수성 제제는 통상적으로 1 내지 20 wt% 의 고체 함량으로 가죽에 적용된다.

[0104] 적용은 공지된 그 자체의 방식으로, 스와빙 (swabbing), 붓기, 분무 또는 프린팅에 의해 이루어질 수 있다. 그 후, 접착 프라이머는 일반적으로 60 내지 80℃ 의 온도에서 건조된다. 적용량은 통상적으로 제곱 미터당 1 내지 15 g 의 건조물이다. 접착 프라이머 후, 마감처리가 공지된 그 자체의 방식으로 적용된다. 이러한 마감처리는 일반적으로 2 개 이상의 층으로 이루어지고, 통상적으로 유행에 따라, 안료 및/또는 가용성

염료를 이용한 스테이닝 (staining) 에 의해 적용된다. 이러한 착색 성분을 제외하고, 마감처리용 제제는 일반적으로, 예를 들어 중합체 용액 또는 분산액 기반의 결합제, 및 또한 보조제, 예컨대 가소제 또는 경화제, 광택-향상 또는 광택제거제, 작업 개선제, 플레이팅 보조제 또는 유량 조절제를 포함한다. 마감처리의 구성은 종종 하나 이상의 마감처리 베이스코트 및 또한 하나 이상의 후속 탑코트 (시즈닝) 로 이루어진다. 개별 층의 적용 후 일반적으로 플레이팅 포함 또는 비포함 건조가 이어진다.

상기 기재된 절차에 대한 대안으로서, 가죽은, 또한 접착 프라이머 제제를, 그 자체만이 아니라 최초 마감처리 베이스코트용 제제와 함께, 가죽에 적용함으로써 마감처리될 수 있다.

## 실시예

### 측정

NCO 함량은 DIN-EN ISO 11909 에 따라 부피적으로 측정하였다.

고체 함량은 DIN-EN ISO 3251 에 따라 측정하였다.

입자 크기는 Malvern Zetasizer APS 에서 동적 광 산란에 의해 측정하였다.

보고된 점도는 Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE 사의 회전식 점도계를 사용하여, 23°C, 500/s 에서, DIN 53019 에 따라 회전식 점도측정법에 의해 측정하였다.

### 약어

DBTL 디부틸주석 디라우레이트

DMPA 디메틸올프로피온산

Lupranol 1000 분자량 2000 g/mol 의 폴리프로필렌 옥시드

TDI 톨릴렌 디이소시아네이트, 20% 2,6-이성질체, 80% 2,4-이성질체

TEA 트리에틸아민

### 비교예 1

87.1 g (0.50 mol) 의 TDI, 400 g (0.20 mol) 의 Lupranol 1000, 40.2 g (0.30 mol) 의 DMPA 및 0.2 g 의 DBTL 의 혼합물을 95°C 에서 5.5 시간 동안 반응시켰다. 이를 30°C 까지 냉각시키고, NCO 기 함량을 측정하여, 반응 혼합물 기준 0.26 wt% 임을 확인하였다. 그 후, 반응 혼합물을 400 g 의 아세톤으로 희석하고, 29.1 g (0.29 mol, DMPA 기준 96 mol% 에 해당함) 의 TEA 및 또한 1750 g 의 물과 교반에 의해 혼합하였다.

아세톤-함유 분산액을 증류하기 위하여, 온도를 50°C 까지 상승시키고, 압력을 점진적으로 100 mbar 까지 감소시켰다.

심각한 발포로 인해 증류가 수행될 수 없었기 때문에, Aldrich 사의 Silicone Antifoam 소포제 5 방울의 첨가가 요구되었다. 그 후, 증류를 1.5 시간 내에 수행할 수 있었다.

이로써, 23.4 wt% 의 고체 함량을 갖는 2380 g 의 미분된 PUD 를 수득하였다.

### 실시예 2

87.1 g (0.50 mol) 의 TDI, 400 g (0.20 mol) 의 Lupranol 1000, 40.2 g (0.30 mol) 의 DMPA 및 0.2 g 의 DBTL 의 혼합물을 95°C 에서 5.5 시간 동안 반응시켰다. 이를 30°C 까지 냉각시키고, NCO 기 함량을 측정하여, 반응 혼합물 기준 0.26 wt% 임을 확인하였다. 그 후, 반응 혼합물을 400 g 의 아세톤으로 희석하고, 12.1 g (0.12 mol, DMPA 기준 40 mol% 에 해당함) 의 TEA 및 또한 1250 g 의 물과 교반에 의해 혼합하였다.

아세톤-함유 분산액을 증류하기 위하여, 온도를 50°C 까지 상승시키고, 압력을 점진적으로 100 mbar 까지 감소시켰다.

이로써, 31.2 wt% 의 고체 함량을 갖는 1730 g 의 미분된 PUD 를 수득하였다.

증류 중 단지 최소의 발포만 일어났기 때문에, 증류를 1.5 시간 내에 수행할 수 있었다. 소포제의 사용이 필요하지 않았다.

증류된 분산액을 17.7 g (0.17 mol, DMPA 기준 56.6 mol% 에 해당함) 의 TEA 와 혼합하였다. 따라서, TEA

총 함량은 29.8 g (0.29 mol, DMPA 기준 96 mol% 에 해당함) 였다.

[0129] 이로써, 22.8 wt% 의 고체 함량을 갖는 2440 g 의 미분된 PUD 를 수득하였다.

	비교예 1	실시예 2
TEA 첨가 후 고체 함량 (wt%)	23.4	
TEA 첨가 후 입자 크기 (nm)	17.3	
TEA 첨가 후 점도 (500/s, 25°C 에서의 mPas)	56	
TEA 첫 번째 첨가 후 고체 함량 (wt%)		31.2
TEA 첫 번째 첨가 후 입자 크기 (nm)		110
TEA 첫 번째 첨가 후 점도 (500/s, 23°C 에서의 mPas)		11
TEA 두 번째 첨가 후 고체 함량 (wt%)		22.8
TEA 두 번째 첨가 후 입자 크기 (nm)		13.5
TEA 두 번째 첨가 후 점도 (500/s, 23°C 에서의 mPas)		43

[0130]

[0131] 본 실시예는, 본 발명에 따른 방법에 의해, 첫 번째 중화 후에는 비교예에 따라 수득되는 질량의 단지 73% 만 운반 및 저장된다는 것을 나타낸다. 두 번째 중화로 선행 기술에 따라 수득된 바와 완전히 및 전적으로 동등한 생성물이 수득된다.

[0132] 상기 반응기는 본 발명에 따른 방법에서 개선된 공간 수율을 갖고, 소포제의 사용을 피할 수 있다.