



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월19일

(11) 등록번호 10-1728568

(24) 등록일자 2017년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) C08L 75/08 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7000610

(22) 출원일자(국제) 2010년06월01일

심사청구일자 2015년05월29일

(85) 번역문제출일자 2012년01월09일

(65) 공개번호 10-2012-0046156

(43) 공개일자 2012년05월09일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/003327

(87) 국제공개번호 WO 2010/142393

국제공개일자 2010년12월16일

(30) 우선권주장

09075258.5 2009년06월10일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040029973 A*

KR1020090008447 A

US20080070999 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코베스트로 도이칠란드 아게

독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60

(72) 발명자

되르, 세바스티안

독일 40593 뒤셀도르프 안게르스트라쎄 99

그라블로비츠, 한스, 게오르그

독일 50733 쾰른 아이제나흐스트라쎄 39

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 폴리(THF)-기재 폴리우레탄 분산액

(57) 요약

본 발명은 상이한 평균 몰 질량을 갖는 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 폴리올 및 2종 이상의 상이한 폴리이소시아네이트 성분을 사용하여 제조된 신규 수성 폴리우레탄 분산액에 관한 것이다.

(72) 발명자

펠러, 토마스

독일 42659 졸링겐 탈레스베크 30

미하엘리스, 토마스

독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루드빅 키르호너스
트라쎼 20

명세서

청구범위

청구항 1

A1) 서로 상이한 2종 이상의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트, 및

A2) 각각 구조 $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H})$ 를 갖는 서로 상이한 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 A2a) 및 A2b) (여기서, 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%인 수-평균 분자량 M_n 을 가짐),

및

1종 이상의 아미노-관능성 화합물 B)

로부터 수득가능한 폴리우레탄을 포함하며,

폴리우레탄의 총 질량을 기준으로, A2)에 해당하지 않으면서 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는 디올 전구체가 20 중량% 미만으로 함유되는 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서,

A1) 서로 상이한 2종 이상의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트,

A2) 각각 구조 $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H})$ 를 갖는 서로 상이한 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 A2a) 및 A2b) (여기서, 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%인 수-평균 분자량 M_n 을 가짐), 및

A3) 히드록시-관능성 화합물, A4) 비-이온성 친수성화제, 또는 A3) 히드록시-관능성 화합물 및 A4) 비-이온성 친수성화제,

및

1종 이상의 아미노-관능성 화합물 B)

로부터 수득가능한 폴리우레탄을 포함하며,

폴리우레탄의 총 질량을 기준으로, A2)에 해당하지 않으면서 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는 디올 전구체가 20 중량% 미만으로 함유되는 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리우레탄의 수-평균 분자량이 1000 내지 200000 g/mol 범위인 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 A2)가, 각각 구조 $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H})$ 를 갖는 서로 상이한 2종의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 A2a) 및 A2b) (여기서, 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%인 수-평균 분자량 M_n 을 가짐)인 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A1)로서 서로 상이한 2종 이상의 유기 디이소시아네이트가 사용되는 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A1)로서 서로 상이한 2종의 유기 디이소시아네이트가 사용되는 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄이 음이온성 기를 함유하는 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 8

A)

A1) 서로 상이한 2종 이상의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트, 및

A2) 각각 구조 $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H})$ 를 갖는 서로 상이한 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 A2a) 및 A2b) (여기서, 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%인 수-평균 분자량 M_n 을 가짐)

로부터 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조하고,

B)

이어서, C) 상기 이소시아네이트-관능성 예비중합체의 유리 NCO 기를 1종 이상의 아미노-관능성 화합물 B)와 전부 또는 부분적으로 반응시키고,

상기 반응으로부터 수득한 폴리우레탄을 단계 B) 전에, 동안 또는 후에 물 중에 분산시키는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 수성 폴리우레탄 분산액의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

A)

A1) 서로 상이한 2종 이상의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트,

A2) 각각 구조 $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H})$ 를 갖는 서로 상이한 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 A2a) 및 A2b) (여기서, 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%인 수-평균 분자량 M_n 을 가짐), 및

A3) 히드록시-관능성 화합물, A4) 비-이온성 친수성화제, 또는 A3) 히드록시-관능성 화합물 및 A4) 비-이온성 친수성화제

로부터 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조하고,

B)

이어서, C) 상기 이소시아네이트-관능성 예비중합체의 유리 NCO 기를 1종 이상의 아미노-관능성 화합물 B)와 전부 또는 부분적으로 반응시키고,

상기 반응으로부터 수득한 폴리우레탄을 단계 B) 전에, 동안 또는 후에 물 중에 분산시키는 것을 특징으로

하는, 수성 폴리우레탄 분산액의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 수성 폴리우레탄 분산액을 함유하는, 코팅 조성물, 접착제 또는 실란트로서 사용되는 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 수성 폴리우레탄 분산액을 함유하는, 섬유계 기재 상의 코팅 조성물, 접착제 또는 실란트로서 사용되는 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 수성 폴리우레탄 분산액을 사용하여 제조, 코팅, 결합 또는 밀봉된 섬유계 기재를 함유하는 물체.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 수성 폴리우레탄 분산액을 사용하여 제조, 코팅, 결합 또는 밀봉된 섬유계 기재를 함유하는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 상이한 평균 물 질량을 갖는 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 폴리올 및 2종 이상의 상이한 폴리이소시아네이트 성분을 사용하여 제조된 신규 수성 폴리우레탄 분산액에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수성 폴리우레탄 분산액은, 예를 들어 코팅 조성물 및 접착제의 기재로서 문헌에 공지되어 있다. 이러한 분산액은 폭넓은 범위의 조정가능한 특성을 갖는다. 그러나, 바람직한 특성 프로파일을 갖는 필름을 제조하는 것이 항상 가능한 것은 아닌데, 이는, 예를 들어 적합한 빌딩 블록의 필수적인 조성물이 안정한 분산액을 형성하지는 않기 때문이다.

[0003] 그의 탁월한 저온 가요성 및 탄성으로 인해, 폴리우레탄 분산액은 또한 식물 지지체의 코팅에 사용된다. 이 경우에, 가능한 한, 중합체가 가수분해에 대해 낮은 경향성을 갖는 빌딩 블록으로부터 형성되는 것이 특히 중요하다.

[0004] WO-07022885에서, 높은 비율의 에틸렌 글리콜 및/또는 디에틸렌 글리콜을 갖는 폴리에스테르 폴리올로부터 형성된 탄성 폴리우레탄 분산액이 개시된다. 그러나, 불안정한 에스테르 결합으로 인해, 생성물이 가수분해에 대해 안정하지 않다.

[0005] DE-A 10122444에는, 폴리카르보네이트 및 폴리테트라메틸렌 글리콜을 기재로 하는 폴리우레탄 분산액이 기재되며, 이는 또한 높은 탄성을 나타낸다. 그러나, 개시된 분산액은 1000%보다 상당히 낮은 신장을 나타낸다.

[0006] WO-06075144에는, 디이소시아네이트, 폴리테트라메틸렌 글리콜 및 폴리이민으로부터 형성된 폴리우레탄 용액이 개시되며, 그의 필름은 높은 탄성을 나타낸다. 그러나 생성물이 수성이 아니어서 충분히 친환경적이지 않다.

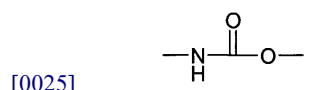
발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

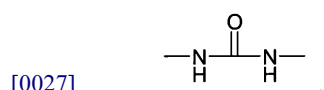
[0007] 본 발명의 목적은 높은 탄성, 우수한 기계적 특성 및 우수한 감촉을 갖는 필름을 생성하는 수성 폴리우레탄 분산액을 제공하는 것이었다.

[0008] 상기 목적은 상이한 평균 물 질량을 갖는 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 폴리올 및 2종 이상의 상이한 폴리이소시아네이트 성분을 사용하여 제조된 신규 수성 폴리우레탄 분산액의 제공에 의해 달성되었다.

- [0009] 따라서, 본 발명은 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 폴리올 (상이한 수-평균 분자량 M_n 을 갖는 $(HO-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_x-H)$ A2a) 및 A2b))을 사용하여 제조된 수성 폴리우레탄 분산액을 제공하며, 여기서 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)은 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%, 바람직하게는 30% 내지 70%인 수-평균 분자량 M_n 을 갖는다. 수-평균 분자량 M_n 의 측정은 23℃에서 테트라히드로푸란 중 폴리스티렌 표준물에 대한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 수행된다.
- [0010] A1) 서로 상이한 2종 이상의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트,
- [0011] A2) 각각 구조 $(HO-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_x-H)$ 를 갖는 서로 상이한 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 A2a) 및 A2b) (여기서, 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%인 수-평균 분자량 M_n 을 가짐),
- [0012] A3) 임의로, 바람직하게는 62 내지 399 g/mol의 분자량을 갖는 히드록시-관능성 화합물, 및
- [0013] A4) 임의로 비-이온성 친수성화제
- [0014] 및
- [0015] 1종 이상의 아미노-관능성 화합물 B)
- [0016] 로부터 수득가능한 폴리우레탄을 포함하는 수성 폴리우레탄 분산액이 바람직하다.
- [0017] 분산액은 바람직하게는, A2)에 해당하지 않으면서 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는 디올 전구체를, 각 경우에 폴리우레탄의 총량을 기준으로 하여, 20 중량% 미만, 특히 바람직하게는 10 중량% 미만, 가장 특히 바람직하게는 5 중량% 미만으로 함유한다.
- [0018] 보다 더 바람직하게는, A2)에 해당하지 않는 디올 전구체를 함유하지 않는다.
- [0019] A1) 서로 상이한 2종의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트,
- [0020] A2) 각각 구조 $(HO-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_x-H)$ 를 갖는 서로 상이한 2종의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 A2a) 및 A2b) (여기서, 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%인 수-평균 분자량 M_n 을 가짐),
- [0021] 및
- [0022] 1종 이상의 아미노-관능성 화합물 B)
- [0023] 로 이루어진 폴리우레탄을 포함하는 수성 폴리우레탄 분산액이 특히 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 의미 내에 있는 폴리우레탄은 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의, 하기 구조를 갖는 우레탄 기-함유 반복 단위를 갖는 중합체 화합물이다:



- [0026] 본 발명에 따르면, 아미노-관능성 화합물 B)와 이소시아네이트-말단 예비중합체 A)의 반응 동안 폴리우레탄이 형성되므로, 그의 제조의 결과로서 하기 구조를 갖는 우레아 기-함유 반복 단위를 또한 갖는 폴리우레탄이 또한 포함된다:



- [0028] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 필수적인 수성 폴리우레탄 분산액은
- [0029] A)
- [0030] A1) 서로 상이한 2종 이상의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트,
- [0031] A2) 각각 구조 $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H})$ 를 갖는 서로 상이한 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리테르 디올 A2a) 및 A2b) (여기서, 해당 디올 전구체는 400 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 으로 존재하고, 보다 낮은 물 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 물 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n 의 10% 내지 80%, 바람직하게는 30% 내지 70%인 수-평균 분자량 M_n 을 가짐),
- [0032] A3) 임의로, 바람직하게는 62 내지 399 g/mol의 분자량을 갖는 히드록시-관능성 화합물, 및
- [0033] A4) 임의로 비-이온성 친수성화제
- [0034] 로부터 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제조하고,
- [0035] B)
- [0036] 이어서 그의 유리 NCO 기를 1종 이상의 아미노-관능성 화합물 B), 예컨대 1급 및/또는 2급 아민 및/또는 디아민과 전부 또는 부분적으로 반응시키고,
- [0037] 이와 같이 수득한 폴리우레탄을 단계 B) 전에, 동안 또는 후에 물 중에 분산시켜 제조된다.
- [0038] 특히 바람직한 실시양태에서, A2a)는 400 내지 1500, 특히 바람직하게는 600 내지 1200, 가장 특히 바람직하게는 1000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는다. 동시에 A2b)는 1500 내지 8000, 특히 바람직하게는 1800 내지 3000, 가장 특히 바람직하게는 2000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는다.
- [0039] A2b)에 대한 A2a)의 중량비는 바람직하게는 0.1 내지 10의 범위, 특히 바람직하게는 0.2 내지 10의 범위, 가장 특히 바람직하게는 1 내지 6의 범위이다.
- [0040] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 폴리우레탄 분산액은 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는 다른 디올이 없다.
- [0041] 본 발명에 본질적인 폴리우레탄은 바람직하게는 선형 또는 분지형 분자, 특히 바람직하게는 선형 분자이다.
- [0042] 본 발명에 따라 바람직하게 사용된 폴리우레탄의 수-평균 분자량은 전형적으로 1000 내지 200000 g/mol, 바람직하게는 5000 내지 150000 g/mol이다.
- [0043] 본 발명에 본질적인 폴리우레탄의 제조에서, 특히 바람직하게는 이소시아네이트-관능성 예비중합체 A)의 제조가 우선 수행되고, 이어서 제2 단계 B)에서 사슬 연장과 함께 하나의 디아민 또는 몇몇 디아민과 이소시아네이트-관능성 예비중합체 A)의 반응이 수행된다. 또한 분자량을 제어하기 위해 사슬 종결제로서 일관능성 아민을 첨가하는 것이 가능하다.
- [0044] 성분 B)로서, 한편으로는 바람직하게는 이온성 기 또는 이온생성 기, 예컨대 음이온성 친수성화 기를 가지고 있지 않은 아민 (하기에 성분 B1)로서 지칭됨)을 사용할 수 있고, 또한 다른 한편으로는 바람직하게는 이온성 또는 이온생성 기, 예컨대 음이온성 친수성화 기를 갖는 아민 (하기에 성분 B2)로서 지칭됨)을 사용할 수 있다.
- [0045] 바람직하게는 예비중합체 A)의 반응인 단계 B)에서, 성분 B1) 및 성분 B2)의 혼합물을 반응시킨다. 성분 B1)을 사용함으로써, 이전에 제조된 이소시아네이트-관능성 중합체의 점도가 공정을 방해할 정도로 증가하지 않으면서 높은 물 질량이 달성될 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄은 바람직하게는 음이온성 기, 바람직하게는 술포네이트 기를 갖는다. 이들 음이온성 기는 단계 B)에 사용되는 아민 성분 B2)를 통해 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄에 도입된다. 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄은 임의로 친수성화 목적을 위한 비-이온성 성분을 추가로 함유한다. 특히 바람직하게는, 전적으로 술포네이트 기가 친수성화를 위해 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄에 함유되며, 이는 성분 B2)로서 상응하는 디아민을 통해 폴리우레탄에 도입된다.
- [0046] 우수한 침강 안정성을 달성하기 위해, 특정한 폴리우레탄 분산액의 수-평균 입자 크기는, 탈이온수로의 희석 후 레이저 상관 분광법 (기기: 맬번 제타사이저(Malvern Zetasizer) 1000, 맬번 인스트루먼트 리미티드(Malvern Inst. Limited))에 의해 측정하였을 때, 바람직하게는 750 nm 미만, 특히 바람직하게는 500 nm 미만, 가장 특히

바람직하게는 20 내지 450 nm의 범위이다. 본 발명에 따른 폴리우레탄 분산액의 고체 함량은 일반적으로 10 내지 70, 바람직하게는 30 내지 65, 특히 바람직하게는 40 내지 60 중량%이다. 고체 함량은 칭량된 샘플을 일정 중량에 도달할 때까지 125℃로 가열시키는 것에 의해 측정된다. 일정 중량에서, 샘플을 다시 칭량함으로써 고체 함량이 계산된다.

[0047] 이들 폴리우레탄 분산액은 분산액의 질량을 기준으로 하여 바람직하게는 5 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.2 중량% 미만의 비결합 유기 아민을 갖는다. 성분 A1)의 적합한 폴리이소시아네이트는 당업자에게 그 자체로 공지된 2 이상의 NCO 관능가를 갖는 지방족, 방향족 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트이다. 2종 이상의 상이한 디- 또는 폴리이소시아네이트가 여기서 사용되며, 2종의 이소시아네이트 성분의 경우에 중량비는 바람직하게는 1.05 내지 10의 범위, 특히 바람직하게는 1.1 내지 5의 범위, 가장 특히 바람직하게는 1.5 내지 3의 범위이다 (보다 높은 질량 비율을 갖는 성분을 보다 낮은 비율을 갖는 성분으로 나눔).

[0048] 바람직한 실시양태에서, 디이소시아네이트 성분만이 폴리이소시아네이트 성분 A1)로서 혼입되고, 특히 바람직한 변형에서 정확히 2종의 상이한 디이소시아네이트 성분 A1)이 혼입된다.

[0049] 이러한 적합한 디이소시아네이트의 예는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 또는 임의의 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 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 C₁-C₈ 알킬 기를 갖는 알킬-2,6-디이소시아네이트헥사노에이트 (리신 디이소시아네이트)이다.

[0050] 상기 언급된 폴리이소시아네이트 이외에, 우레트디온, 이소시아누레이드, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 이미노옥사디아진디온 또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 2 이상의 관능도를 갖는 개질된 디이소시아네이트의 일부 및 이들의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0051] 바람직하게는, 전적으로 지방족으로 또는 시클로지방족으로 결합된 이소시아네이트 기 또는 그의 혼합물을 갖고, 혼합물의 평균 NCO 관능가가 2 내지 4, 특히 바람직하게는 2 내지 2.6, 보다 특히 바람직하게는 2 내지 2.4, 가장 특히 바람직하게는 2인 상기 언급된 유형의 폴리이소시아네이트 혼합물이 사용된다.

[0052] 성분 A1)로서, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 디이소시아네이트가 특히 바람직하게 사용된다.

[0053] 성분 A2)로서, 구조 (HO-(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)_x-H)를 갖는 2종 이상의 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 A2a) 및 A2b)가 존재하며, 해당 디올은 400 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n으로 존재하고, 보다 낮은 몰 질량을 갖는 디올 A2a)는 보다 높은 몰 질량을 갖는 디올 A2b)의 수-평균 분자량 M_n의 10% 내지 80%, 바람직하게는 30% 내지 70%인 수-평균 분자량 M_n을 갖는다.

[0054] 구조 (HO-(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)_x-H)를 갖는 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 뿐만 아니라, 추가적 중합체 폴리올이 전체 성분 A2)를 기준으로 하여 바람직하게는 0 내지 20 중량%의 양, 특히 바람직하게는 0 내지 10 중량%의 양, 가장 특히 바람직하게는 0 내지 5 중량%의 양으로 함유될 수 있다. 이들은 폴리우레탄 코팅 기술에서 그 자체로 공지된 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리에테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리에스테르 폴리카르보네이트 폴리올이다. 또한, 이들은 성분 A2)로서 개별적으로 또는 서로간의 임의의 혼합물로 사용될 수 있다. 바람직하게는 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올만이 성분 A2)로서 사용된다.

[0055] 이러한 폴리(테트라메틸렌 글리콜) 폴리에테르 디올 (폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르)는 예를 들어 양이온성 개환에 의한 테트라히드로푸란의 중합에 의해 수득될 수 있다.

[0056] 성분 A3)으로서, 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 62 내지 399 mol/g의 언급된 바람직한 분자량 범위를 갖는 임의의 폴리올, 바람직하게는 비-중합체 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)프

로판), 수소화 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판), 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세롤, 펜타에리트리톨 및 그의 서로간의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0057] 언급된 분자량 범위의 에스테르 디올, 예컨대 α -히드록시부틸- ϵ -히드록시카프로산 에스테르, ω -히드록시헥실- γ -히드록시부티르산 에스테르, 아디프산 (β -히드록시에틸) 에스테르 또는 테레프탈산 비스(β -히드록시에틸) 에스테르가 또한 적합하다.

[0058] 또한 일관능성 이소시아네이트-반응성 히드록실 기-함유 화합물을 성분 A3)으로서 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 일관능성 화합물의 예는 에탄올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 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 및 1-헥사데칸올이다.

[0059] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄은 각각의 경우에 폴리우레탄의 총 질량을 기준으로 하여 0 내지 10 중량%의 성분 A3), 특히 바람직하게는 0 내지 5 중량%의 성분 A3)을 포함한다.

[0060] 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄의 제조를 위한 성분 A4)로서, 임의로 1종 이상의 이소시아네이트-반응성 비-이온성 친수성화제가 사용된다.

[0061] 성분 A4)로서의 적합한 비-이온성 친수성화 화합물은 예를 들어 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 히드록시, 아미노 또는 티올 기를 갖는 폴리옥시알킬렌 에테르이다. 적합한 출발 분자의 알콕실화에 의해 공지된 방법으로 수득할 수 있는, 분자 당 통계적인 평균으로 분자 당 바람직하게는 5 내지 70, 특히 바람직하게는 7 내지 55 개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 모노히드록시-관능성 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜이 바람직하다 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 4th edition, vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38]). 이들은 순수한 폴리에틸렌 옥시드 에테르 또는 혼합된 폴리알킬렌 옥시드 에테르이고, 이는 바람직하게는 함유된 모든 알킬렌 옥시드 단위를 기준으로 하여 30 mol% 이상, 특히 바람직하게는 40 mol% 이상의 에틸렌 옥시드 단위를 함유한다.

[0062] 특히 바람직한 비-이온성 화합물은 40 내지 100 mol%의 에틸렌 옥시드 및 0 내지 60 mol%의 프로필렌 옥시드 단위를 갖는 일관능성의 혼합된 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.

[0063] 이러한 비-이온성 친수성화제를 위한 적합한 출발 분자는 바람직하게는 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, 시클로헥산을, 이성질체 메틸시클로헥산을 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예컨대, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸 알릴 알콜 또는 올레산 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체 크레졸 또는 메톡시페놀, 아르지 방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니실 알콜 또는 신나밀 알콜, 2급 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민 및 헤테로시클릭 2급 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸이다. 바람직한 출발 분자는 상기 언급된 유형의 포화 모노알콜이다. 특히 바람직하게는 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 또는 n-부탄올이 출발 분자로서 사용된다.

[0064] 알콕실화 반응에 적합한 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이며, 이는 알콕실화 반응 동안 임의의 순서로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0065] 성분 B)는 바람직하게는 1급 또는 2급 아민 및/또는 디아민으로부터 선택된다. 이는 특히 바람직하게는 디아민을 포함한다.

[0066] 성분 B)로서, 이온성 또는 이온생성 기, 예컨대 음이온성 친수성화 기가 없는 아민 (이하 성분 B1))을 사용하는 것이 특히 바람직하고, 이온성 또는 이온생성 기, 예컨대 음이온성 친수성화 기를 갖는 아민 (이하 성분 B2))을 사용하는 것이 또한 특히 바람직하다. 가장 특히 바람직하게는 예비중합체의 반응의 단계 B)에서 성분 B1) 및 성분 B2)의 혼합물을 반응시킨다.

[0067] 성분 B1)로서, 예를 들어 유기 디- 또는 폴리아민, 예컨대, 예를 들어 1,2-에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론 디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의

이성질체의 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 4,4-디아미노디시클로헥실메탄, 히드라진 수화물 및/또는 디메틸에틸렌디아민이 사용될 수 있다.

[0068] 또한, 성분 B1)로서 1급 아미노 기 뿐만 아니라 또한 2급 아미노 기를 갖거나, 아미노 기 (1급 또는 2급) 뿐만 아니라 또한 OH 기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이들의 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 또는 네오펜탄올아민이다.

[0069] 또한 성분 B1)로서 일관성 이소시아네이트-반응성 아민 화합물, 예컨대, 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘 또는 그 의 적합한 치환된 유도체, 디1급 아민 및 모노카르복실산으로부터의 아미드 아민, 디1급 아민 또는 1급/3급 아민의 모노케팀, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0070] 성분 B1)로서, 1,2-에틸렌디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 1,4-디아미노부탄, 이소포론 디아민, 에탄올 아민, 디에탄올아민 및 디에틸렌트리아민이 특히 바람직하게 사용된다.

[0071] 가장 특히 바람직하게는, 성분 B)는 음이온성 친수성화 작용을 갖는 1종 이상의 성분 B2)를 포함한다. 성분 B2)의 이러한 아민은 바람직하게는 술포산 또는 술포네이트 기, 특히 바람직하게는 나트륨 술포네이트 기를 함유한다. 성분 B2)로서의 적합한 음이온성 친수성화 화합물은 바람직하게는 모노 - 및 디아미노술포산의 알칼리 금속 염이다. 이러한 음이온성 친수성화제의 예는 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술포산, 에틸렌디아민 프로필- 또는 -부틸술포산, 1,2 또는 1,3-프로필렌디아민-β-에틸술포산 또는 타우린의 염이다. 또한, WO-A 01/88006으로부터의 시클로헥실아미노프로판술포산 (CAPS)의 염이 음이온성 친수성화제로서 사용될 수 있다.

[0072] 가장 특히 바람직한 음이온성 친수성화제 B2)는 이온성 기로서의 술포네이트 기 및 2개의 아미노 기를 포함하는 것, 예컨대 2-(2-아미노에틸아미노)에틸술포산 및 1,3-프로필렌디아민-β-에틸술포산의 염이다.

[0073] 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄은 특히 바람직하게는 1개 이상의 술포네이트 기를 함유한다.

[0074] 성분 B2)의 음이온성 기는 임의로 또한 카르복실레이트 또는 카르복실산 기일 수 있다. 또한 성분 B2)는 바람직하게는 디아미노카르복실산으로부터 선택된다.

[0075] 친수성화의 목적을 위해, 음이온성 친수성화제 B2) 및 비-이온성 친수성화제 A4)의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0076] 특정한 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 바람직한 실시양태에서, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)는 다음의 양으로 사용되며, 개별적 양은 합하여 항상 100 중량%가 된다:

[0077] 5 내지 40 중량% 성분 A1),

[0078] 55 내지 90 중량% 성분 A2),

[0079] 0.5 내지 20 중량% 성분 A3) 및/또는 B1)의 합,

[0080] 0.1 내지 25 중량% 성분 A4) 및/또는 B2)의 합, 여기서 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 하여, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제 B2)가 사용된다.

[0081] 특정한 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)는 다음의 양으로 사용되며, 개별적 양은 합하여 항상 100 중량%가 된다:

[0082] 5 내지 35 중량% 성분 A1).

[0083] 60 내지 90 중량% 성분 A2),

[0084] 0.5 내지 15 중량% 성분 A3) 및/또는 B1)의 합,

[0085] 0.1 내지 15 중량% 성분 A4) 및/또는 B2)의 합, 여기서 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 하여, 특히 바람직하게는 0.2 내지 4 중량%의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제 B2)가 사용된다.

- [0086] 특정한 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 가장 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)는 다음의 양으로 사용되며, 개별적 양은 합하여 항상 100 중량%가 된다:
- [0087] 10 내지 30 중량% 성분 A1),
- [0088] 65 내지 85 중량% 성분 A2),
- [0089] 0.5 내지 14 중량% 성분 A3) 및/또는 B1)의 합,
- [0090] 0.1 내지 13.5 중량% 성분 A4) 및/또는 B2)의 합, 여기서 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 하여, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3.0 중량%의 B2)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용된다.
- [0091] 폴리우레탄 분산액의 제조는 하나 이상의 단계(들)에서 균일상으로, 또는 다중-단계 반응에서, 부분적으로는 분산 상으로 수행될 수 있다. A1) 내지 A4)의 중부가를 완전히 또는 부분적으로 수행한 후, 바람직하게는 분산, 유화 또는 용해 단계를 수행한다. 임의로 분산 상에서 추가적 중부가 또는 개질이 후속된다.
- [0092] 여기서 선행 기술로부터 공지된 모든 공정, 예컨대, 예를 들어 예비중합체 혼합 공정, 아세톤 공정 또는 용융 분산 공정을 사용하는 것이 가능하다. 아세톤 공정이 바람직하게는 사용된다.
- [0093] 아세톤 공정에 의한 제조에 있어서, 성분 A2) 내지 A4) 및 폴리이소시아네이트 성분 A1)은 이소시아네이트-관능성 폴리우레탄 예비중합체의 제조를 위해 보통 초기에 전부 또는 부분적으로 충전되고, 수산화성이지만 이소시아네이트 기에 대해 불활성인 용매로 임의로 희석되고, 50 내지 120°C의 범위의 온도로 가열된다. 이소시아네이트 첨가 반응을 가속화시키기 위해 폴리우레탄 화학에 공지된 촉매를 사용하는 것이 가능하다.
- [0094] 적합한 용매는 종래 지방족, 케토-관능성 용매, 예컨대 아세톤 또는 2-부타논이며, 이는 제조의 초기에만 첨가되는 것은 아니며 임의로 또한 후반에 나누어 첨가될 수 있다. 아세톤 및 2-부타논이 바람직하고 아세톤이 특히 바람직하다. 이소시아네이트-반응성 기가 없는 다른 용매의 첨가가 또한 가능하다.
- [0095] 임의로 반응의 초기에 아직 첨가되지 않았던 A1) 내지 A4)로부터의 성분은 후속적으로 계량 첨가된다.
- [0096] A1) 내지 A4)로부터의 폴리우레탄 예비중합체의 제조에서, 이소시아네이트-반응성 기에 대한 이소시아네이트 기의 몰비는 일반적으로 바람직하게는 1.05 내지 3.5, 특히 바람직하게는 1.1 내지 3.0, 가장 특히 바람직하게는 1.1 내지 2.5이다.
- [0097] 예비중합체를 형성하기 위한 성분 A1) 내지 A4)의 반응은 부분적으로 또는 완전히, 그러나 바람직하게는 완전히 수행된다. 이런 방식으로, 유리 이소시아네이트 기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체는 물질 그 자체로서 또는 용액 중의 물질로서 수득된다.
- [0098] 잠재적인 음이온성 기를 음이온성 기로 부분적으로 또는 완전히 전환시키기 위한 중화 단계에서, 염기, 예컨대 3급 아민, 예를 들어 각 알킬 잔기에 바람직하게는 1 내지 12개, 특히 바람직하게는 1 내지 6개의 C 원자, 가장 특히 바람직하게는 2 내지 3개의 C 원자를 갖는 트리알킬아민, 또는 알칼리 금속 염기, 예컨대 상응하는 수산화물, 특히 바람직하게는 알칼리 금속 염기, 예컨대 상응하는 수산화물이 바람직하게는 사용된다.
- [0099] 중화제로서, 가장 특히 바람직하게는 무기 염기, 예컨대 수성 암모니아 용액 또는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이 사용될 수 있다.
- [0100] 염기의 물질의 양은 중화하고자 하는 산 기의 물질의 양의 바람직하게는 50 내지 125 mol%, 특히 바람직하게는 70 내지 100 mol%이다. 중화는 또한 분산액의 물이 이미 중화제를 함유하는 경우에 분산과 동시에 수행될 수 있다.
- [0101] 추가적 공정 단계 이후에, 용해가 아직 일어나지 않았거나 부분적으로만 일어난 경우에, 수득된 예비중합체를 지방족 케톤, 예컨대 아세톤 또는 2-부타논의 보조로 용해시킨다.
- [0102] 단계 B)의 사슬 연장에서, NH_2 - 및/또는 NH -관능성 성분은 예비중합체의 잔류하는 이소시아테이트 기와 반응한다. 사슬 연장/종결은 바람직하게는 물에 분산시키기 전에 수행된다.
- [0103] NH_2 또는 NH 기를 갖는 B2)의 정의에 해당하는 음이온성 친수성화제가 사슬 연장제로 사용되는 경우에, 예비중합체의 사슬 연장은 바람직하게는 분산 전에 수행된다.
- [0104] 사슬 연장의 정도, 즉 예비중합체의 유리 NCO 기에 대한, 사슬 연장 및 사슬 종결을 위해 사용된 화합물의 NCO-

반응성 기의 당량비는 일반적으로 바람직하게는 40 내지 150%, 특히 바람직하게는 50 내지 110%, 가장 특히 바람직하게는 60 내지 100%이다.

- [0105] 아민 성분 B1) 및 B2)는 본 발명에 따른 과정에서 임의로 물에 또는 용매에 희석된 형태로, 개별적으로 또는 혼합물로, 원칙적으로 가능한 임의의 순서로 첨가되어 사용될 수 있다.
- [0106] 물 또는 유기 용매가 희석제로서 사용되는 경우에, 사슬 연장을 위해 B)에 사용된 성분 중 희석제의 함량은 바람직하게는 40 내지 95 중량%이다.
- [0107] 분산은 바람직하게는 사슬 연장 후에 수행된다. 이 목적을 위해, 용해된 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체를, 임의로는 강한 전단, 예컨대, 예를 들어 격렬한 교반 하에, 분산액의 물에 첨가하거나 또는 반대로 분산액의 물을 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체 용액에 교반-첨가한다. 바람직하게는 물은 용해된 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체에 첨가된다.
- [0108] 이어서 분산 단계 후에도 여전히 분산액에 함유된 용매는 일반적으로 증류에 의해 제거된다. 분산 자체 동안 이를 제거하는 것이 또한 가능하다.
- [0109] 따라서 제조된 폴리우레탄 분산액 중 유기 용매의 잔류 함량은 전체 분산액을 기준으로 하여, 바람직하게는 0 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 3 중량%이다.
- [0110] 본 발명에 따라 사용된 수성 폴리우레탄 분산액의 pH는 바람직하게는 8.0 미만, 특히 바람직하게는 7.5 미만, 가장 특히 바람직하게는 5.5 내지 7.5이다.
- [0111] 첨가제 및 보조 및 보충 물질, 예컨대 억포제, 증점제 또는 요변성제, 항산화제, 광 안정화제, 유화제, 가소제, 안료, 충전제, 타래 안정화를 위한 첨가제, 살생물제, pH 조절제 및/또는 유동 조절제가 본 발명에 따른 폴리우레탄 분산액에 첨가될 수 있다. 이러한 첨가제는 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 15 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%의 농도로 존재한다.
- [0112] 적합한 지지체 물질은 바람직하게는 텍스타일 직물, 금속의 편평한 기관, 유리, 세라믹, 콘크리트, 자연석, 가죽, 천연 섬유 및 플라스틱, 예컨대 PVC, 폴리올레핀, 폴리우레탄 또는 유사 물질이다. 3차원 구조가 지지체 물질로서 또한 적합하다. 섬유질 물질이 특히 본 발명에 따른 조성물을 위한 지지체로서 바람직하다.
- [0113] 본 발명의 의미 내에서 용어 텍스타일 직물은 예를 들어 직물 및 편직물 및 접착 및 비접착된 부직물로서 이해한다. 텍스타일 직물은 합성 섬유, 천연 섬유 및/또는 그의 혼합물로 제조될 수 있다. 원칙적으로, 임의의 섬유로부터 제조된 직물이 본 발명에 따른 방법에 적합하다. 본 발명에 따른 조성물을 사용하여, 임의의 종래 방식으로, 바람직하게는 섬유를 함께 코팅 또는 접착시키거나 기재를 함께 접착시킴으로써 지지체를 처리하거나 마감한다.
- [0114] 조성물은 종래 적용기 또는 코팅 장치, 예를 들어 나이프, 예를 들어 코팅 나이프, 롤러 또는 다른 장비를 사용하여 지지체 상에 적용된다. 분무 또는 침지가 또한 가능하다. 적용은 한면 또는 양면 상에 수행할 수 있다.
- [0115] 건조된 직물 지지체는 본 발명에 따른 조성물의 적용 전에, 동안 또는 후에 예를 들어 예비-코팅, 버프가공, 벨벳가공, 기모가공 및/또는 텀블 건조에 의해 표면 처리될 수 있다.
- [0116] 본 발명에 따른 조성물은 또한 수개의 코팅으로 지지체 물질 상에 적용될 수 있다.
- [0117] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 코팅 화합물 또는 조성물로 코팅되거나 접착된 기재를 제공한다. 그의 우수한 적용 특성으로 인해, 본 발명에 따른 조성물 또는 그로부터 제조된 층 또는 접착은 바람직하게는 외투, 합성 가죽 물품, 신발, 소파덮개 직물, 자동차 내장 부속품 및 스포츠 물품의 코팅 또는 제조에 적합하고, 이러한 열거는 단지 예로서만 의도되며 제한하려는 것으로 의도되지 않는다.
- [0118] <실시예>
- [0119] 달리 명시되지 않는 한, 모든 정량적 데이터, 비율 및 백분율은 조성물의 중량 및 총량 또는 총 중량을 기준으로 한다.
- [0120] 달리 언급되지 않는 한, 모든 분석적 측정은 23℃의 온도에서의 측정을 나타낸다.
- [0121] 고체 함량은 칭량된 샘플을 일정 중량에 도달할 때까지 125℃로 가열시키는 것에 의해 측정하였다. 중량이 일정해졌을 때, 샘플을 다시 칭량함으로써 고체 함량을 계산하였다.

- [0122] NCO 함량은 달리 명백하게 언급되지 않는 한 DIN-EN ISO 11909에 따라 부피로 측정하였다.
- [0123] 유리 NCO 기에 대한 모니터링은 IR 분광분석법에 의해 수행하였다 (2260 cm^{-1} 에서의 밴드).
- [0124] 주어진 점도는 안톤 파르 저머니 게엠베하(Anton Paar Germany GmbH, 오스트필데른, 독일)로부터의 회전 점도계를 사용하여 23°C 에서 DIN 53019에 따라 회전 점도측정에 의해 측정하였다.
- [0125] 폴리우레탄 분산액의 평균 입자 크기 (수-평균을 언급함)의 측정은 탈이온수로의 희석 후 레이저 상관 분광법에 의해 수행하였다 (기기: 맬번 제타사이저 1000, 맬번 인스트루먼트 리미티드).
- [0126] 분산액의 저장 안정성은 제조 후 6개월의 기간에 걸쳐 실온에서의 저장에 의해 시험하였다.
- [0127] 사용된 물질 및 약어:
- [0128] 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%)
- [0129] 폴리THF[®] 2000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH 가 56 mg KOH/g, 수-평균 분자량 2000 g/mol (바스프 아게(BASF AG), 루드빅샤펜, 독일)
- [0130] 폴리THF[®] 1000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH 가 112 mg KOH/g, 수-평균 분자량 1000 g/mol (바스프 아게, 루드빅샤펜, 독일)
- [0131] 폴리에테르 LB 25: 에틸렌 옥시드 / 프로필렌 옥시드 기재의 일관능성 폴리에테르, 수-평균 분자량 2250 g/mol, OH 가 25 mg KOH/g (바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG), 레버쿠젠, 독일)
- [0132] 비교 실시예 1:
- [0133] 425 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2a))를 70°C 로 가열하였다. 이어서, 64.0 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 84.5 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 $100\text{--}115^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50°C 에서 1020 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 8.4 g의 에틸렌디아민 (성분 B1)), 40.6 g의 디아미노술포네이트 (성분 B2)) 및 173 g의 물의 용액을 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 15분이었다. 다음에, 250 g의 물을 첨가함으로써 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하였고, 증류 동안 증점이 일어났으며 분산액은 수득되지 않았다.
- [0134] A1)에서 2종의 이소시아네이트 성분을 사용하고 A2)에서 1종의 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올 성분만을 사용했을 때에는 안정한 분산액이 수득되지 않았다.
- [0135] 비교 실시예 2:
- [0136] 78.7 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2a)) 및 366.3 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2b))을 70°C 로 가열하였다. 이어서, 99.4 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1))를 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 $100\text{--}115^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50°C 에서 888 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 3.5 g의 에틸렌디아민 (성분 B1)), 40.6 g의 디아미노술포네이트 (성분 B2)) 및 247 g의 물의 용액을 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 15분이었다. 다음에, 209 g의 물을 첨가함으로써 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 조-입자 분산액을 수득하였고, 이는 24시간 후에 분리된 상으로 존재하였다.
- [0137] 고체 함량: 53%
- [0138] 입자 크기 (LCS): 1050 nm
- [0139] 점도: 1400 mPas
- [0140] A1)에서 1종의 이소시아네이트 성분만을 사용하고 이와 동시에 A2)에서 상이한 평균 분자량을 갖는 2종의 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올 성분을 사용했을 때에는 안정한 분산액이 수득되지 않았다.
- [0141] 실시예 3 (본 발명에 따름):
- [0142] 450 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2a)) 및 2100 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2b))을 70°C 로 가열하였다. 이어서, 225.8 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 298.4 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 $100\text{--}115^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하였다. 완성된 예비중합

체를 50℃에서 5460 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 29.5 g의 에틸렌디아민 (성분 B1)), 143.2 g의 디아미노술포네이트 (성분 B2)) 및 610 g의 물의 용액을 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 15분이었다. 다음에, 1880 g의 물을 첨가함으로써 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 긴 보관 수명을 갖는 분산액을 수득하였다.

[0143] 고체 함량: 56%

[0144] 입자 크기 (LCS): 276 nm

[0145] 점도: 1000 mPas

[0146] A1)에서 2종의 상이한 이소시아네이트 성분을 사용하고 이와 동시에 A2)에서 상이한 평균 분자량을 갖는 2종의 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올 성분을 사용한 조합에서 안정한 분산액이 수득되었다.

[0147] 실시예 4 (본 발명에 따름):

[0148] 450 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2a)) 및 2100 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2b))을 70℃로 가열하였다. 이어서, 225.8 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 298.4 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 100-115℃에서 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50℃에서 5460 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 351 g의 디아미노술포네이트 (성분 B2)) 및 610 g의 물의 용액을 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 15분이었다. 다음에, 1880 g의 물을 첨가함으로써 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 긴 보관 수명을 갖는 분산액을 수득하였다.

[0149] 고체 함량: 42%

[0150] 점도: 1370 mPas

[0151] 실시예 5 (본 발명에 따름):

[0152] 1645 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2b)), 352.5 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2a)) 및 158.6 g의 폴리에테르 LB 25 (성분 A4))를 70℃로 가열하였다. 이어서, 177 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 234 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 70℃에서 5분 내에 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50℃에서 4560 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 23.1 g의 에틸렌디아민 (성분 B)) 및 45.2 g의 아이소포론 다이아민 (성분 B)) 및 294 g의 물의 용액을 10분 내에 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 10분이었다. 이어서, 1650 g의 물을 첨가함으로써 10분 내에 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 49%의 고체 함량의 긴 보관 수명을 갖는 분산액을 수득하였다.

[0153] 입자 크기 (LCS): 255 nm

[0154] 점도: 420 mPas

[0155] 실시예 6 (본 발명에 따름):

[0156] 280.0 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2b)), 40.0 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2b)), 1.8 g의 트리메틸올프로판 (성분 A3)) 및 140.4 g의 폴리에테르 LB 25 (성분 A4))를 70℃로 가열하였다. 이어서, 23.5 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 31.1 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 70℃에서 5분 내에 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50℃에서 920 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 19.3 g의 물 중 2.6 g의 에틸렌디아민 (성분 B))의 용액을 10분 내에 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 10분이었다. 이어서 1040 g의 물을 첨가함으로써 10분 내에 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 43%의 고체 함량의 긴 보관 수명을 갖는 분산액을 수득하였다. 증류로부터의 수분 손실은 용기를 물로 가득 채움으로써 보상하였고, 점도는 혼합물이 쉽게 교반될 수 있을 때까지 물을 첨가함으로써 조정하였다.

[0157] 입자 크기 (LCS): 69 nm

[0158] 점도: 2150 mPas

[0159] 실시예 7 (본 발명에 따름):

[0160] 262.5 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2a)) 및 163.1 g의 폴리THF[®] 2900 (성분 A2b))을 70℃로 가열하였다.

이어서, 28.2 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 37.3 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 첨가하고 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 100-115℃에서 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50℃에서 870 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 3.0 g의 에틸렌디아민 (성분 B1)), 22.8 g의 디아미노술포네이트 (성분 B2)) 및 85 g의 물의 용액을 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 15분이었다. 다음에, 450 g의 물을 첨가함으로써 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하고, 용기를 물로 가득 채워, 긴 보관 수명을 갖는 분산액을 수득하였다.

[0161] 고체 함량: 51%

[0162] 입자 크기 (LCS): 201 nm

[0163] 점도: 512 mPas

[0164] 실시예 8 (본 발명에 따름):

[0165] 72.8 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2a)) 및 340 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2b))을 70℃로 가열하였다. 이어서, 36.5 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 48.2 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 100-115℃에서 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50℃에서 880 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 2.5 g의 에틸렌디아민 (성분 B1)), 2.8 g의 디에틸렌트리아민 (성분 B1)), 22.0 g의 디아미노술포네이트 (성분 B2)) 및 102 g의 물의 용액을 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 15분이었다. 다음에, 400 g의 물을 첨가함으로써 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 긴 보관 수명을 갖는 분산액을 수득하였다.

[0166] 고체 함량: 50%

[0167] 입자 크기 (LCS): 294 nm

[0168] 점도: 312 mPas

[0169] 실시예 9 (본 발명에 따름):

[0170] 75.0 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2a)) 및 350 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2b))을 70℃로 가열하였다. 이어서, 37.6 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 49.7 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 100-115℃에서 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50℃에서 910 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 13.9 g의 이소포론 디아민 (성분 B1)), 23.9 g의 디아미노술포네이트 (성분 B2)) 및 170 g의 물의 용액을 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 15분이었다. 다음에, 360 g의 물을 첨가함으로써 분산을 수행하였다. 이어서 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 긴 보관 수명을 갖는 분산액을 수득하였다.

[0171] 고체 함량: 49%

[0172] 입자 크기 (LCS): 208 nm

[0173] 점도: 132 mPas

[0174] 실시예 10 (본 발명에 따름):

[0175] 84.4 g의 폴리THF[®] 1000 (성분 A2a)), 393 g의 폴리THF[®] 2000 (성분 A2b)) 및 10.0 g의 폴리에테르 LB 25 (성분 A4))를 70℃로 가열하였다. 이어서, 53.3 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 A1)) 및 70.4 g의 이소포론 디이소시아네이트 (성분 A1))의 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값에 거의 도달될 때까지 100-115℃에서 교반하였다. 완성된 예비중합체를 50℃에서 1000 g의 아세톤으로 용해시키고, 이어서 26.2 g의 이소포론 디아민 (성분 B1)), 5.6 g의 에틸렌디아민 (성분 B1)), 13.9 g의 디아미노술포네이트 (성분 B2)) 및 250 g의 물의 용액을 계량 첨가하였다. 2차 교반 시간은 15분이었다. 다음에, 130 g의 물을 첨가함으로써 분산을 수행하였다. 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 긴 보관 수명을 갖는 분산액을 수득하였다.

[0176] 입자 크기 (LCS): 232 nm

[0177] 점도: 160 mPas

[0178] 비교 응용 시험:

[0179] 시험을 위해, 증점제로서 보르히 겔 ALA(Borchi Gel ALA)를 사용하여 분산액을 퍼짐가능한 점도로 조절하고, 500 μm 두께의 습윤 필름을 매트 이형지 상에 적용하였다. 50℃에서 건조시키고, 이어서 150℃에서 3분 동안 컨디셔닝하였다. 수득된 필름으로 DIN 53504에 따라 인장 시험을 수행하였다.

실시예로부터의 필름	100% 모듈러스 [MPa]	인장 강도 [MPa]	파단 신율 [%]
3	1.8	38.2	1450
5	0.9	6.8	1090
9	1.7	46.7	1390
10	2.5	33.7	1030

[0180]

[0181] 본 발명에 따른 폴리우레탄 분산액으로 제조된 필름은 우수한 기계적 특성, 높은 탄성, 및 100 및 300% 만큼의 신장 후에 빠른 회복을 나타내었다. 또한, 본 발명에 따른 분산액으로 제조된 필름은 우수한 감촉을 나타내었다.

[0182] 또한, 실시예 10으로부터의 분산액을 사용하여 500 g/l의 리터당 중량으로 거품을 냄으로써 거품을 낸 발포체를 제조하였다. 발포체를 스토크알(Stokal) SR 및 STA으로 안정화시키고, 보르히 겔 ALA로 증점시켰다. 발포체의 500 μm 두께의 습윤 필름을 이형지 상에 적용하였다. 50℃에서 건조시키고, 이어서 150℃에서 3분 동안 컨디셔닝하였다. 수득된 필름으로 DIN 53504에 따라 인장 시험을 수행하였다.

실시예로부터의 필름	100% 모듈러스 [MPa]	인장 강도 [MPa]	파단 신율 [%]
10	0.9	5.2	750

[0183]