	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0074200 (43) 공개일자 2009년07월06일
<hr/>		
(51) Int. Cl. C08K 5/00 (2006.01) C08J 9/28 (2006.01) C07H 15/04 (2006.01) C08G 18/82 (2006.01)	(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게 독일 데-51368 레버쿠젠	
(21) 출원번호 10-2009-7007718	(72) 발명자 마거, 미하엘 독일 51375 레버쿠젠 프란츠-마르크-스트라쎄 54 쾨베르거, 안 독일 42655 줄링엔 레헨베크 4	
(22) 출원일자 2007년09월05일 심사청구일자 없음	(74) 대리인 양영준, 위혜숙	
(85) 번역문제출일자 2009년04월15일		
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/007717		
(87) 국제공개번호 WO 2008/031520 국제공개일자 2008년03월20일		
(30) 우선권주장 10 2006 043 589.3 2006년09월16일 독일(DE)		

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) P U 발포체용 안정화제로서의 알킬폴리글리코사이드

(57) 요약

본 발명은 폴리우레탄 분산액 및 특정 첨가제를 함유하는 조성물을 발포시키고 건조시키는, 특히 상처 치료용 친수성화 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

알킬폴리글리코사이드의 폴리우레탄 발포체용 안정화제로서의 용도.

청구항 2

제1항에 있어서, 발포체가 친수성화되고 안정화되는 것을 특징으로 하는 용도.

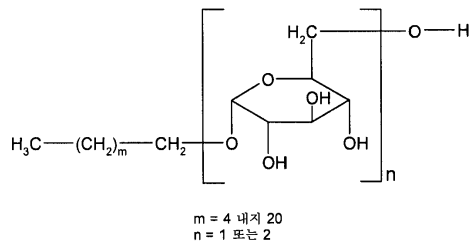
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리우레탄 발포체가 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 물리적 건조에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 알킬폴리글리코사이드가 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.

<화학식 I>



청구항 5

수성 음이온적 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I), 및 1종 이상의 알킬폴리글리코사이드를 포함하는 발포체 첨가제 (II)를 함유하는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 수성 음이온적 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)이

A) A1) 유기 폴리이소시아네이트,

A2) 수평균 분자량이 400 내지 8000 g/몰의 범위이고 OH 관능가가 1.5 내지 6의 범위인 중합체 폴리올, 및

A3) 임의로는 분자량이 62 내지 399 g/몰의 범위인 히드록실-관능성 화합물, 및

A4) 임의로는 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 및 임의로는 비이온성 친수성화제로부터 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 생성하고,

B) 이어서, 그의 자유 NCO기를 완전히 또는 부분적으로

B1) 임의로는 분자량이 32 내지 400 g/몰인 아미노-관능성 화합물 및/또는

B2) 이소시아네이트-반응성, 바람직하게는 아미노-관능성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 사슬 연장에 의해 반응시키고, 예비중합체를 단계 B) 이전, 동안 또는 이후에 물에 분산시키고, 존재하는 임의의 잠재적 이온성 기를 중성화제와의 부분적 또는 완전한 반응에 의해 이온성 형태로 전환시킴으로써 얻어진 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

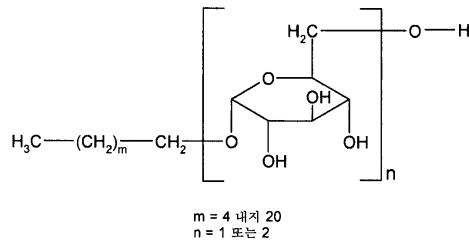
제5항 또는 제6항에 있어서, 수성 음이온적 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)이 A1)에 1,6-헥사메틸렌 디이소시

아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 이성질체 비스-(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 이들의 혼합물을, A2)에 폴리카르보네이트 폴리올과 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 사용하여 제조된 것이며, 여기서 폴리카르보네이트와 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르 폴리올의 총 합인 성분 A2)의 비율이 70 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 알킬폴리글리코사이드가 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

<화학식 I>



청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬폴리글리코사이드와 함께 설포석신산의 에스테르 및/또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 알카노에이트가 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 발포시키고(froth) 건조시키는 폴리우레탄 발포체의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 발포체.

청구항 12

제11항에 따른 폴리우레탄 발포체의 상처 접착 물질로서의 용도.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 폴리우레탄 분산액 및 특정 첨가제를 함유하는 조성물을 발포시키고(froth) 건조시키는, 특히 상처 관리용 친수성화 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 발포체로 제조된 상처 접착 물질의 물이 스며나오는 상처의 처리를 위한 용도는 선행 기술이다. 높은 흡수성 및 양호한 기계적 특성으로 인해, 특정 촉매 및 (발포체) 첨가제의 존재하에 디이소시아네이트와 폴리올의 혼합물 또는 NCO-관능성 폴리우레탄 예비중합체와 물의 반응에 의해 제조되는 폴리우레탄 발포체가 일반적으로 사용된다. 방향족 디이소시아네이트가 가장 양호하게 발포가능하기 때문에 일반적으로 이용된다. 상기 방법의 다양한 발포체는 공지되어 있고, 예를 들어 US 3,978,266호, US 3,975,567호 및 EP A 0 059 048호에 기재되어 있다. 그러나, 상술한 방법은 예를 들어 적절한 보호 수단이 필요하기 때문에 취급이 기술적으로 불편하고 값비싼 디이소시아네이트 또는 상응하는 NCO-관능성 예비중합체를 함유하는 반응성 혼합물의 사용을 필요로 한다는 단점을 가진다.

<3> 디이소시아네이트 또는 NCO-관능성 폴리우레탄 예비중합체를 이용하는 상기 기재한 방법에 대한 하나의 별법은 적합한 (발포체) 첨가제의 존재하에 격렬하게 교반하여 공기를 혼입한 폴리우레탄 분산액 (본질적으로 이소시아네이트기가 없음)을 기재로 하는 방법이다. 소위 기계적 폴리우레탄 발포체는 건조 및 경화 후 얻어진다. 상

쳐 접촉 물질과 관련하여, 첨가된 자체-점착성 중합체를 가지거나 또는 자체-점착성 중합체의 필름에 도포되는 발포체가 EP-A 0 235 949호 및 EP-A 0 246 723호에 기재되어 있다. US 4,655,210호는 배킹(backing), 발포체 및 피부 접촉층으로 이루어진 특정 구조를 가지는 상처 드레싱을 위한 상술한 기계적 발포체의 용도를 기재한다. EP-A 0 235 949호, EP-A 0 246 723호 및 US 4,655,210호에 기재된 바와 같이, 발포체는 항상 본질적으로 암모늄 스테아레이트를 함유하는 첨가제 혼합물을 사용하여 폴리우레탄 분산액으로부터 제조되었다. 암모늄 스테아레이트가 발포체의 독특한 소수성화를 일으켜 액체의 흡수율을 감지할 수 있을 정도로 감소시키기 때문에 이는 굉장한 단점이다. 이것은 특히 상처 접촉 발포체에 허용불가능하다. 또한, 암모늄 스테아레이트는 열적으로 분해가능하고, 형성된 암모니아를 제거해야 하며, 이는 기술적으로 불편하다. 반면에, 암모늄 스테아레이트는 다른 스테아레이트 또는 완전히 상이한 (발포체) 첨가제로 간단히 대체할 수 없는데, 이는 이들이 특히 매우 미세한 기공을 특징으로 하는 비교적 양호한 발포체 구조를 제공하지 못하기 때문이다.

- <4> 따라서, 본 발명은 수성 폴리우레탄 분산액과 조합하여 발포할 수 있고, 건조 후, 매우 두꺼울 때에도 균일하고, 암모늄 스테아레이트 안정화 발포체와 비교하여 개선된 친수성 및 그와 관련된 신속하고 양호한 물 흡수 및 수증기 투과성을 가지며, 또한 매우 실질적으로 아민과 같은 (열적으로) 분리할 수 있는 성분이 없는 미세한 기공형 발포체를 제공하는 적합한 (발포체) 첨가제를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <5> 이 목적이 (발포체) 첨가제로서 알킬폴리글리코사이드를 사용하여 달성된다는 것을 이제 발견하였다.

발명의 상세한 설명

- <6> 따라서, 본 발명은 알킬폴리글리코사이드의 폴리우레탄 발포체용 안정화제로서의 용도를 제공한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 용도는 발포체의 추가의 친수성화 및 그의 안정화를 제공한다. 바람직하게는, 상술한 폴리우레탄 발포체는 물리적 건조에 의해 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 얻어지는 종류이다.
- <7> 본 발명은 마찬가지로 본 발명의 내용의 일부를 형성하는 수성 음이온적 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I) 및 1 종 이상의 알킬폴리글리코사이드를 포함하는 첨가제 (II)를 함유하는 조성물을 발포시키고 건조시키는 폴리우레탄 발포체의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- <8> 본 발명에 필수적인 조성물에 함유된 수성 음이온적 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)은
- <9> 1) A1) 유기 폴리이소시아네이트,
- <10> A2) 수평균 분자량이 400 내지 8000 g/몰의 범위이고 OH 관능가가 1.5 내지 6의 범위인 중합체 폴리올,
- <11> A3) 임의로는 분자량이 62 내지 399 g/몰의 범위인 히드록실-관능성 화합물,
- <12> A4) 임의로는 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 및/또는 임의로는 비이온성 친수성화제
- <13> 로부터 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 생성하고,
- <14> 2) 이어서, 그의 자유 NCO기를 완전히 또는 부분적으로
- <15> B1) 임의로는 분자량이 32 내지 400 g/몰인 아미노-관능성 화합물, 및
- <16> B2) 이소시아네이트-반응성, 바람직하게는 아미노-관능성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 사슬 연장에 의해 반응시키고, 예비중합체를 단계 B) 이전, 동안 또는 이후에 물에 분산시키고, 존재하는 임의의 잠재적 이온성 기를 중성화제와의 부분적 또는 완전한 반응에 의해 이온성 형태로 전환시킴으로써 얻어진다.
- <17> 중요한 것은, 성분 A1) 내지 A4)의 화합물은 일차 또는 이차 아미노기를 가지지 않는다는 것이다.
- <18> 음이온성 친수성화를 달성하기 위해, A4) 및/또는 B2)는 하나 이상의 NCO-반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올기를 가지고 추가로 음이온성 기로서 -COO^- 또는 -SO_3^- 또는 -PO_3^{2-} 또는 잠재적 음이온성 기로서 이들의 완전히 또는 부분적으로 양성자화된 산 형태를 가지는 친수성화제를 이용할 것이다.
- <19> 바람직한 수성 음이온성 폴리우레탄 분산액 (I)은 낮은 정도의, 바람직하게는 고체 수지 100 g당 0.1 내지 15 밀리당량의 친수성 음이온성 기를 가진다.
- <20> 양호한 침강 안정성을 달성하기 위해, 특정 폴리우레탄 분산액의 수평균 입자 크기는 레이저 상관 분광학에 의해 측정하여 바람직하게는 750 nm 미만, 보다 바람직하게는 550 nm 미만이다.

- <21> NCO-관능성 예비중합체를 제조하기 위한 성분 A1)의 화합물의 NCO기 대 성분 A2) 내지 A4)의 화합물의 아미노, 히드록실 또는 티올기와 같은 NCO-반응성 기의 비는 1.05 내지 3.5의 범위, 바람직하게는 1.2 내지 3.0의 범위, 보다 바람직하게는 1.3 내지 2.5의 범위이다.
- <22> 단계 B)에서 아미노-관능성 화합물은 이 화합물의 이소시아네이트-반응성 아미노기 대 예비중합체의 자유 이소시아네이트기의 당량 비가 40 내지 150%, 바람직하게는 50 내지 125%, 보다 바람직하게는 60 내지 120%의 범위의 양이도록 사용한다.
- <23> 성분 A1)에 적합한 폴리이소시아네이트는 NCO 관능가가 2 이상인 널리 공지된 방향족, 방향지방족, 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트를 포함한다.
- <24> 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, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 또는 임의의 원하는 이성질체 함량의 이들의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 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(TMIXDI), 1,3-비스-(이소시아네이트메틸)벤젠(XDI), 및 C₁-C₈-알킬기를 가지는 알킬 2,6-디이소시아네이트헥사노에이트(리신 디이소시아네이트), 및 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트(노난 트리이소시아네이트) 및 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트이다.
- <25> 상술한 폴리이소시아네이트 이외에, 우레트디온, 이소시아누레이드, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조의 개질된 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트를 비례적으로 사용하는 것도 또한 가능하다.
- <26> 바람직하게는, 상술한 종류의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물은 오직 지방족으로 및/또는 지환족으로 부착된 이소시아네이트기를 가지고, 혼합물의 경우 2 내지 4의 범위, 바람직하게는 2 내지 2.6의 범위, 보다 바람직하게는 2 내지 2.4의 범위의 평균 NCO 관능가를 가진다.
- <27> A1)를 위해 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 이들의 혼합물을 이용하는 것이 특히 바람직하다.
- <28> A2)는 수평균 분자량 M_n이 바람직하게는 400 내지 6000 g/몰, 보다 바람직하게는 600 내지 3000 g/몰인 중합체 폴리올을 이용한다. 이들의 OH 관능가는 바람직하게는 1.8 내지 3의 범위, 보다 바람직하게는 1.9 내지 2.1의 범위이다.
- <29> 이러한 중합체 폴리올은 널리 공지된 폴리우레탄 코팅 기법 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. 이들은 A2)에 개별적으로 또는 서로와의 임의의 원하는 혼합물로 사용할 수 있다.
- <30> 이러한 폴리에스테르 폴리올은 디- 및 임의로는 트리- 및 테트라올 및 디- 및 임의로는 트리- 및 테트라카르복실산 또는 히드록시 카르복실산 또는 락톤으로부터 형성된 널리 공지된 중축합물이다. 자유 폴리카르복실산 대신에, 폴리에스테르의 제조를 위해 저급 알코올의 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 폴리카르복실산 에스테르를 사용하는 것도 또한 가능하다.
- <31> 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 및 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 부탄디올(1,3), 부탄디올(1,4), 헥산디올(1,6) 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 히드록시 피발레이트이고, 이 중 헥산디올(1,6) 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 및 네오펜틸 글리콜 히드록시 피발레이트가 바람직하다. 이외에도, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스히드록시에틸 이소시아누레이드와 같은 폴리올을 사용하는 것도 가능하다.
- <32> 유용한 디카르복실산은 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 2-메틸석신산, 3,3-디에틸 글루타르산 및/또는 2,2-디메틸석신산을 포함한다. 상응하는 무수

물도 또한 산 공급원으로서 사용할 수 있다.

- <33> 에스테르화하고자 하는 폴리올의 평균 관능가가 2 초과일 경우, 벤조산 및 헥산카르복실산과 같은 모노카르복실산을 또한 추가로 사용할 수 있다.
- <34> 바람직한 산은 상술한 종류의 지방족 또는 방향족 산이다. 아디프산, 이소프탈산 및 임의로는 트리멜리트산이 특히 바람직하다.
- <35> 말단 히드록실기를 가지는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 반응물로서 유용한 히드록시 카르복실산은 예를 들어 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등을 포함한다. 적합한 락톤은 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체를 포함한다. 카프로락톤이 바람직하다.
- <36> A2)는 마찬가지로 수평균 분자량 M_n 이 400 내지 8000 g/몰의 범위, 바람직하게는 600 내지 3000 g/몰의 범위인 히드록실-함유 폴리카르보네이트, 바람직하게는 폴리카르보네이트 디올을 이용할 수 있다. 이들은 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐과 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응에 의해 얻어질 수 있다.
- <37> 이러한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스히드록시-메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A 및 상술한 종류의 락톤-개질된 디올이다.
- <38> 폴리카르보네이트 디올은 바람직하게는 40 중량% 내지 100 중량%의 헥산디올을 함유하며, 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올 유도체가 바람직하다. 이러한 헥산디올 유도체는 헥산디올을 기재로 하고 에스테르 또는 에테르기 및 말단 OH기를 가진다. 이러한 유도체는 헥산디올과 과량의 카프로락톤의 반응에 의해 또는 디- 또는 트리헥실렌 글리콜을 형성하기 위한 헥산디올의 자체 에스테르화에 의해 얻어질 수 있다.
- <39> 순수한 폴리카르보네이트 디올 대신에 또는 이외에, 폴리에테르-폴리카르보네이트 디올을 또한 A2)에 사용할 수 있다.
- <40> 히드록실-함유 폴리카르보네이트는 바람직하게는 선형 구조를 가진다.
- <41> A2)는 마찬가지로 폴리에테르 폴리올을 이용할 수 있다. 유용한 폴리에테르 폴리올은 예를 들어 양이온성 개환에 의한 테트라히드로푸란의 중합에 의해 얻을 수 있는 것과 같이 널리 공지된 폴리우레탄 화학 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르를 포함한다.
- <42> 유용한 폴리에테르 폴리올은 마찬가지로 널리 공지된, 이- 또는 다관능성 출발 분자에 대한 스티렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및/또는 에피클로로하이드린의 부가 생성물을 포함한다.
- <43> 유용한 출발 분자는 모든 선행 기술 화합물, 예를 들어, 물, 부틸 디글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 프로필렌 글리콜, 소르비톨, 에틸렌디아민, 트리에탄올아민, 1,4-부탄디올을 포함한다. 바람직한 출발 분자는 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜 및 부틸 디글리콜이다.
- <44> 폴리우레탄 분산액 (I)의 특히 바람직한 실시양태는 성분 A2)로서 폴리카르보네이트 폴리올과 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 함유하며, 이 혼합물에서 폴리카르보네이트 폴리올의 비율은 20 중량% 내지 80 중량%의 범위이고, 이 혼합물에서 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 비율은 80 중량% 내지 20 중량%의 범위이다. 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올에 대해 30 중량% 내지 75 중량%의 비율 및 폴리카르보네이트 폴리올에 대해 25 중량% 내지 70 중량%의 비율이 바람직하다. 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올에 대해 35 중량% 내지 70 중량%의 비율 및 폴리카르보네이트 폴리올에 대해 30 중량% 내지 65 중량%의 비율이 특히 바람직하되, 각각은 폴리카르보네이트 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 중량 백분율의 총 합이 100%이고, 폴리카르보네이트 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르 폴리올의 총 합인 성분 A2)의 비율은 적어도 50 중량%, 바람직하게는 60 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 70 중량%이다.
- <45> A3)는 20개 이하의 탄소 원자를 가지는 지정된 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 이들의 서로와의 임의의 원하는 혼합물을 이용할 수 있다.

- <46> 지정된 분자량 범위의 에스테르 다음, 예컨대 α -히드록시부틸- ϵ -히드록시카프로산 에스테르, ω -히드록시헥실- γ -히드록시부티르산 에스테르, β -히드록시에틸 아디페이트 또는 비스(β -히드록시에틸) 테레프탈레이트가 또한 적합하다.
- <47> A3)는 일관능성 히드록실-함유 화합물을 추가로 이용할 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-에틸헥산올, 1-옥탄올, 1-도데칸올, 1-헥사데칸올이다.
- <48> 성분 A3)를 위한 바람직한 화합물은 1,6-헥산디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 및 트리메틸올프로판이다.
- <49> 성분 A4)를 위한 음이온적 또는 잠재적 음이온적 친수성화 화합물은 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 히드록실기, 및 수성 매질과의 상호작용시 관능기가 pH-의존성 해리 평형에 들어가 음성 또는 중성 전하를 가질 수 있는 하나 이상의 관능기, 예컨대 $-\text{COO}^-\text{M}^+$, $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ (여기서, M^+ 는 예를 들어 금속 양이온, H^+ , NH_4^+ , NHR_3^+ 이며, 각각의 R은 C_1 - C_{12} -알킬, C_5 - C_6 -시클로알킬 및/또는 C_2 - C_4 -히드록시알킬일 수 있음)를 가지는 임의의 화합물이다. 유용한 음이온적 또는 잠재적 음이온적 친수성화 화합물은 모노- 및 디히드록시 카르복실산, 모노- 및 디히드록시 설폰산 및 모노- 및 디히드록시 포스포산 및 이들의 염을 포함한다. 이러한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제의 예는 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, 말산, 시트르산, 글리콜산, 락트산 및 DE A 2 446 440호, 5 내지 9면, 화학식 I 내지 III에 기재된 것과 같은 2-부탄디올 및 NaHSO_3 로부터 형성된 프로폭시화 부가물이다. 성분 A4)를 위해 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 카르복실레이트 또는 카르복실기 및/또는 설포네이트기를 가지는 상술한 종류의 것이다.
- <50> 성분 A4)의 특히 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 이온성 또는 잠재적 이온성 기로서 카르복실레이트 또는 카르복실기를 함유하는 것, 예컨대 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산 및 히드록시피발산 및 이들의 염이다.
- <51> 성분 A4)를 위한 유용한 비이온적 친수성화 화합물은 예를 들어 하나 이상의 히드록실 또는 아미노기, 바람직하게는 하나 이상의 히드록실기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 에테르를 포함한다.
- <52> 예는 분자당 평균 5 내지 70, 바람직하게는 7 내지 55의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 모노히드록실-관능성 폴리알킬렌 옥사이드 폴리테르 알코올이고 적합한 출발 분자의 알콕시화에 의해 통상적인 방식으로 얻을 수 있다 (예를 들어 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pages 31-38]).
- <53> 이들은 순수한 폴리에틸렌 옥사이드 에테르 또는 존재하는 모든 알킬렌 옥사이드 단위를 기준으로 30 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 혼합 폴리알킬렌 옥사이드 에테르이다.
- <54> 특히 바람직한 비이온성 화합물은 40 내지 100 몰%의 에틸렌 옥사이드 단위 및 0 내지 60 몰%의 프로필렌 옥사이드 단위를 가지는 일관능성 혼합 폴리알킬렌 옥사이드 폴리테르이다.
- <55> 이러한 비이온성 친수성화제를 위해 유용한 출발 분자는 포화 모노알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알코올, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알코올, 예컨대 알릴 알코올, 1,1-디메틸알릴 알코올 또는 올레익 알코올, 방향족 알코올, 예컨대 페놀, 이성질체 크레졸 또는 메톡시페놀, 방향지방족 알코올, 예컨대 벤질 알코올, 아니스 알코올 또는 신나밀 알코올, 이차 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸시클로헥실아민, N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민 및 헤테로시클릭 이차 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H 피라졸을 포함한다. 바람직한 출발 분자는 상술한 종류의 포화 모노알코올이다. 출발 분자로서 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 또는 n-부탄올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- <56> 알킬화 반응을 위해 유용한 알킬렌 옥사이드는 특히 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드이며, 이는 임의의

원하는 순서로 또는 혼합물로 알콕시화 반응에 사용할 수 있다.

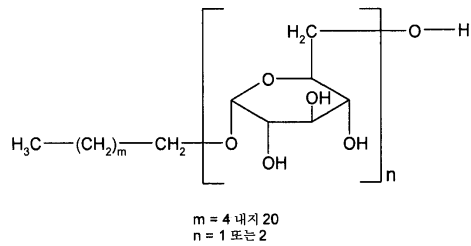
- <57> 성분 B1)은 디- 또는 폴리아민, 예컨대 1,2-에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리아미노노난, 1,3-크실릴렌디아민, 1,4-크실릴렌디아민, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실릴렌디아민 및 4,4-디아미노디시클로헥실메탄 및/또는 디메틸에틸렌디아민을 이용할 수 있다. 히드라진 및 히드라자이드, 예컨대 아디포히드라자이드를 사용하는 것도 또한 가능하지만 덜 바람직하다.
- <58> 성분 B1)은 일차 아미노기 이외에 또한 이차 아미노기를 가지거나 또는 아미노기 (일차 또는 이차) 이외에 또한 OH기를 가지는 화합물을 추가로 이용할 수 있다. 이들의 예는 일차/이차 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.
- <59> 성분 B1)은 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 이들의 적합한 치환된 유도체, 디일차 아민 및 모노카르복실산, 디일차 아민, 일차/삼차 아민의 모노케팀으로부터 형성된 아미드-아민, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민을 추가로 이용할 수 있다.
- <60> 성분 B1)을 위한 바람직한 화합물은 1,2-에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄 및 이소포론디아민이다.
- <61> 성분 B2)를 위한 음이온적 또는 잠재적 음이온적 친수성화 화합물은 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 바람직하게는 아미노기, 및 수성 매질과의 상호작용시 관능기가 pH-의존성 해리 평형에 들어가 음성 또는 중성 전하를 가질 수 있는 하나 이상의 관능기, 예컨대 $\text{-COO}^-\text{M}^+$, $\text{-SO}_3^-\text{M}^+$, $\text{-PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ (여기서, M^+ 는 예를 들어 금속 양이온, H^+ , NH_4^+ , NHR_3^+ 이며, 각각의 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 가지는 임의의 화합물이다.
- <62> 유용한 음이온적 또는 잠재적 음이온적 친수성화 화합물은 모노- 및 디아미노 카르복실산, 모노- 및 디아미노설포산 및 모노- 및 디아미노 포스폰산 및 이들의 염이다. 이러한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제의 예는 N-(2-아미노에틸)- β -알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄설포산, 에틸렌디아민프로필설포산, 에틸렌디아민부틸설포산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민- β -에틸설포산, 글리신, 알라닌, 타우린, 리신, 3,5-디아미노벤조산 및 IPDA 및 아크릴산의 부가 생성물 (EP A 0 916 647호, 실시예 1)이다. WO-A 01/88006호로부터 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제로서 시클로헥실아미노프로판설포산 (CAPS)을 사용하는 것도 추가로 가능하다.
- <63> 성분 B2)를 위한 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 카르복실레이트 또는 카르복실기 및/또는 설포네이트기를 가지는 상술한 종류의 것, 예컨대 N-(2-아미노에틸)- β -알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄설포산 또는 IPDA 및 아크릴산의 부가 생성물 (EP A 0 916 647호, 실시예 1)의 염이다.
- <64> 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 비이온성 친수성화제의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.
- <65> 특정 폴리우레탄 분산액을 제조하기 위한 바람직한 실시양태는 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를
- <66> 5 중량% 내지 40 중량%의 성분 A1),
- <67> 55 중량% 내지 90 중량%의 A2),
- <68> 0.5 중량% 내지 20 중량%의 성분 A3)와 B1)의 총 합,
- <69> 0.1 중량% 내지 25 중량%의 성분 A4)와 B2)의 총 합의 양으로 이용하며, 개개의 양은 항상 합이 100 중량%가 되고, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%의, A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용된다.
- <70> 특정 폴리우레탄 분산액을 제조하기 위한 특히 바람직한 실시양태는 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를
- <71> 5 중량% 내지 35 중량%의 성분 A1),
- <72> 60 중량% 내지 90 중량%의 A2),

- <73> 0.5 중량% 내지 15 중량%의 성분 A3)와 B1)의 총 합,
- <74> 0.1 중량% 내지 15 중량%의 성분 A4)와 B2)의 총 합의 양으로 이용하며, 개개의 양은 항상 합이 100 중량%가 되고, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 0.2 중량% 내지 4 중량%의, A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용된다.
- <75> 특정 폴리우레탄 분산액을 제조하기 위한 매우 특히 바람직한 실시양태는 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를
- <76> 10 중량% 내지 30 중량%의 성분 A1),
- <77> 65 중량% 내지 85 중량%의 A2),
- <78> 0.5 중량% 내지 14 중량%의 성분 A3)와 B1)의 총 합,
- <79> 0.1 중량% 내지 13.5 중량%의 A4)와 B2)의 총 합의 양으로 이용하며, 개개의 양은 항상 합이 100 중량%가 되고, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 0.5 중량% 내지 3.0 중량%의, A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제가 사용된다.
- <80> 음이온적 친수성화 폴리우레탄 분산액 (I)의 제조는 하나 이상의 단계에서 균일한 상에서, 또는 다단계 반응의 경우 부분적으로 분산 상에서 수행할 수 있다. A1) 내지 A4)로부터의 완전히 또는 부분적으로 수행된 중부가 후 분산, 유화 또는 용해 단계를 수행한다. 이어서, 적절한 경우 분산 또는 용해된 (균일) 상에서 추가 중부가 또는 개질을 수행한다.
- <81> 임의의 선행 기술 공정을 사용할 수 있으며, 예는 예비중합체 혼합 공정, 아세톤 공정 또는 용융 분산 공정이다. 아세톤 공정이 바람직하다.
- <82> 아세톤 공정에 의한 제조는 전형적으로 구성 성분 A2) 내지 A4) 및 폴리이소시아네이트 성분 A1)을 초기 충전물로서 완전히 또는 부분적으로 도입하여 이소시아네이트-관능성 폴리우레탄 예비중합체를 제조하고, 임의로는 수 혼화성이지만 이소시아네이트-비활성인 용매로 희석하고, 50 내지 120℃의 범위의 온도로 가열하는 것을 포함한다. 이소시아네이트 부가 반응은 폴리우레탄 화학에 공지된 촉매를 사용하여 촉진시킬 수 있다.
- <83> 유용한 용매는 아세톤, 2-부타논과 같은 통상적인 지방족 케토-관능성 용매를 포함하며, 이는 제조 공정의 시작에서뿐 아니라 이후에 임의로는 나누어 첨가할 수 있다. 아세톤 및 2-부타논이 바람직하다.
- <84> 크실렌, 톨루엔, 시클로헥산, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 에테르 또는 에스테르 단위를 가지는 용매들과 같은 다른 용매는 추가로 사용하거나 또는 완전히 또는 부분적으로 증류제거하거나 또는 N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈의 경우, 분산액에 완전히 잔류할 수 있다. 그러나, 통상적인 지방족 케토-관능성 용매 외에 임의의 다른 용매를 사용하는 것은 바람직하지 않다.
- <85> 이어서, 반응의 시작에서 첨가되지 않은 A1) 내지 A4) 중 임의의 성분을 첨가한다.
- <86> A1) 내지 A4)로부터의 폴리우레탄 예비중합체의 제조에서, 이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응성 기의 물질량(物質量) 비는 1.05 내지 3.5의 범위, 바람직하게는 1.2 내지 3.0의 범위, 보다 바람직하게는 1.3 내지 2.5의 범위이다.
- <87> 예비중합체를 형성하기 위한 성분 A1) 내지 A4)의 반응은 부분적으로 또는 완전히, 그러나 바람직하게는 완전히 실행한다. 자유 이소시아네이트기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체는 용매 없이 또는 용액에서 이 방식으로 얻어진다.
- <88> 잠재적 음이온성 기의 음이온성 기로의 부분적인 또는 완전한 전환을 실행하기 위한 중화 단계는 염기, 예컨대 삼차 아민, 예를 들어 모든 알킬 라디칼에 1개 내지 12개, 바람직하게는 1개 내지 6개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 2개 내지 3개의 탄소 원자를 가지는 트리알킬아민 또는 알칼리 금속 염기, 예컨대 상응하는 수산화물을 이용한다.
- <89> 이들의 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.
- <90> 암모니아, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민 또는 디이소프로필에틸아민, 및 수산화나트륨 및

수산화칼륨이 바람직하며, 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 특히 바람직하다.

- <91> 염기는 중화하고자 하는 산기의 물질량이 50 내지 125 몰%, 바람직하게는 70 내지 100 몰%인 물질량으로 이용된다. 중화는 또한 분산 단계와 동시에 중화제를 분산액의 물에 포함시켜 실행할 수 있다.
- <92> 이어서, 추가 공정 단계에서, 이미 수행되지 않았거나 단지 어느 정도만 수행되었을 경우, 얻어진 예비중합체를 아세톤 또는 2-부타논과 같은 지방족 케톤을 이용하여 용해시킨다.
- <93> 단계 B)의 사슬 연장에서, NH_2 - 및/또는 NH -관능성 성분은 예비중합체의 여전히 잔류하는 이소시아네이트기와 부분적으로 또는 완전히 반응한다. 바람직하게는, 사슬 연장/종결은 물에 분산시키기 전에 수행한다.
- <94> 사슬 종결은 전형적으로 이소시아네이트-반응성 기를 가지는 아민 B1), 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘 또는 이들의 적합한 치환 유도체, 디일차 아민 및 모노카르복실산, 디일차아민, 일차/삼차 아민의 모노 케탐으로부터 형성된 아마이드-아민, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민을 사용하여 수행한다.
- <95> 부분적 또는 완전한 사슬 연장을 NH_2 또는 NH 기가 있는 정의 B2)에 따른 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성 화제를 사용하여 수행할 경우, 예비중합체의 사슬 연장은 바람직하게는 분산 전에 수행한다.
- <96> 아민계 성분 B1) 및 B2)는 본 발명의 방법에서 수- 또는 용매-희석된 형태로, 개별적으로 또는 혼합물로 임의로 사용할 수 있으며, 임의의 첨가 순서가 원칙적으로 가능하다.
- <97> 물 또는 유기 용매를 희석제로서 사용할 경우, B)에 사용되는 사슬-연장 성분의 희석제 함량은 바람직하게는 70 중량% 내지 95 중량%의 범위이다.
- <98> 분산은 바람직하게는 사슬 연장 후에 수행한다. 분산을 위해, 용해되고 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체를 적절한 경우 실질적인 전단, 예를 들어 격렬한 교반에 의해 분산수에 도입하거나, 또는 반대로 분산수를 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체 용액에 교반하여 넣는다. 물을 용해된 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체에 첨가하는 것이 바람직하다.
- <99> 이어서, 분산 단계 후 여전히 분산액에 존재하는 용매를 전형적으로 증류에 의해 제거한다. 분산 단계 동안의 제거도 마찬가지로 가능하다.
- <100> 폴리우레탄 분산액 (I) 중의 유기 용매의 잔류 수준은 전형적으로 전체 분산액을 기준으로 1.0 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만이다.
- <101> 본 발명에 필수적인 폴리우레탄 분산액 (I)의 pH는 전형적으로 9.0 미만, 바람직하게는 8.5 미만, 보다 바람직하게는 8.0 미만이고, 가장 바람직하게는 6.0 내지 7.5의 범위이다.
- <102> 폴리우레탄 분산액 (I)의 고체 함량은 40 중량% 내지 70 중량%의 범위, 바람직하게는 50 중량% 내지 65 중량%의 범위, 보다 바람직하게는 55 중량% 내지 65 중량%의 범위이다.
- <103> 발포제 첨가제 (II)에 존재하는 알킬폴리글리코사이드는 통상적인 방식으로 비교적 장쇄 모노알코올과 모노-, 디- 또는 폴리스카라이드의 반응에 의해 얻어질 수 있다 (문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Vol. 24, page 29]). 분지형일 수도 있는 비교적 장쇄 모노알코올은 적절한 경우 알킬 라디칼 중에 바람직하게는 4개 내지 22개의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 내지 18개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 10개 내지 12개의 탄소 원자를 가진다. 비교적 장쇄 모노알코올의 특정 예는 1-부탄올, 1-프로판올, 1-헥산올, 1-옥탄올, 2-에틸헥산올, 1-데칸올, 1-운데칸올, 1-도데칸올 (라우릴 알코올), 1-테트라데칸올 (미리스틸 알코올) 및 1-옥타데칸올 (스테아릴 알코올)이다. 언급한 비교적 장쇄 모노알코올의 혼합물도 또한 사용할 수 있음이 이해될 것이다.
- <104> 상기 알킬폴리글리코사이드는 바람직하게는 글루코오스로부터 유도된 구조를 가진다.
- <105> 화학식 I의 알킬폴리글리코사이드를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

화학식 I



<106>

<107> m은 바람직하게는 6 내지 20, 보다 바람직하게는 10 내지 16이다.

<108> 알킬폴리글리코사이드의 HLB 값은 바람직하게는 20 미만, 보다 바람직하게는 16 미만, 가장 바람직하게는 14 미만이며, HLB 값은 식 $HLB = 20 \times M_h/M$ (식 중, M_h 는 분자의 친수성 잔기의 몰 질량이고, M 은 전체 분자의 몰 질량임)을 사용하여 계산한다 (문헌 [Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949]).

<109> 알킬폴리글리코사이드 이외에, 성분 (II)는 발포체 형성, 발포체 안정성 또는 생성된 폴리우레탄 발포체의 특성을 개선시키기 위한 추가의 첨가제를 함유할 수 있다.

<110> 이러한 추가의 첨가제는 원칙적으로 그 자체로 공지된 임의의 음이온성, 비이온성 또는 양이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 그러나, 에스테르기의 친지질성 알킬 잔기가 바람직하게는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 함유하는 설포석신산의 에스테르, 및/또는 친지질성 알킬 잔기가 바람직하게는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 함유하는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 알카노에이트를 알킬 폴리글리코사이드와 함께 사용하는 것이 바람직하다. 사용하고자 하는 추가 첨가제가 설포석신산 에스테르뿐 아니라 상술한 종류의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 알카노에이트도 또한 포함하는 것이 특히 바람직하다.

<111> 또한, 알킬폴리글리코사이드의 친수성화 효과가 유지되기 때문에, 암모늄 스테아레이트와 같은 암모늄 알카네이트도 추가의 첨가제로서 첨가할 수 있다. 추가의 첨가제는 바람직하게는 알킬폴리글리코사이드보다 적은 양으로 사용된다.

<112> 폴리우레탄 분산액 (I) 및 발포체 첨가제 (II) 이외에, 보조제 및 첨가제 물질 (III)도 또한 사용될 수 있다.

<113> 이러한 보조제 및 첨가제 물질 (III)의 예는 가교제, 증점제 또는 요변성제, 다른 수성 결합제 산화방지제, 광안정화제, 유화제, 가소제, 안료, 충전제 및/또는 유동 제어제이다.

<114> 유용한 가교제는 예를 들어 비차단(unblocked) 폴리이소시아네이트, 아마이드- 및 아민-포름알데히드 수지, 페놀계 수지, 알데히드계 및 케톤계 수지를 포함하며, 예는 페놀-포름알데히드 수지, 레졸, 푸란 수지, 우레아 수지, 카르바산 에스테르 수지, 트리아진 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 시아나미드 수지 또는 아닐린 수지이다.

<115> 시판용 증점제, 예컨대 텍스트린, 전분 또는 셀룰로오스의 유도체를 사용할 수 있으며, 예는 셀룰로오스 에테르 또는 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 폴리(메트)아크릴계 화합물 또는 폴리우레탄을 기재로 하는 유기 완전 합성 증점제 (회합 증점제) 및 무기 증점제, 예컨대 벤토나이트 또는 실리카이다.

<116> 다른 수성 결합제는 예를 들어 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에폭시 또는 다른 폴리우레탄 중합체로 구성될 수 있다. 유사하게, 예를 들어 EP-A-0 753 531호에 기재된 것과 같은 방사선-경화성 결합제와의 조합도 또한 가능하다. 다른 음이온성 또는 비이온성 분산액, 예컨대 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴레이트 및 공중합체 분산액을 이용하는 것도 추가로 가능하다.

<117> 본 발명에 필수적인 조성물은 전형적으로 건조 물질을 기준으로 80 내지 99.9 중량부의 폴리우레탄 (폴리우레탄 분산액 (I)으로부터) 및 0.1 내지 20 중량부의 발포체 첨가제 (II)를 함유한다. 바람직하게는, 조성물은 건조 물질을 기준으로 85 내지 99.5 중량부의 폴리우레탄 및 0.5 내지 15 중량부의 발포체 첨가제 (II), 보다 바람직하게는 90 내지 99 중량부의 폴리우레탄 및 1 내지 10 중량부의 발포체 첨가제 (II), 가장 바람직하게는 97.5 내지 99 중량부의 폴리우레탄 및 1 내지 2.5 중량부의 발포체 첨가제 (II)를 함유한다.

<118> 보조제 및 첨가제 물질 (III)로서 첨가되는 추가의 첨가제는 본 발명의 조성물에 전형적으로 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량부의 양으로 사용된다.

- <119> 발포체 첨가제 (II) 및 임의의 추가의 첨가제의 폴리우레탄 분산액으로의 첨가는 임의의 원하는 순서로 실시할 수 있다. 상술한 첨가제는 적절한 경우 물과 같은 용매 중에 용액 또는 분산액으로서 사용할 수 있다.
- <120> 원칙적으로, 보조제 및 첨가 물질의 일부로서 응고제를 첨가하여 발포체의 응고를 일으키는 것도 또한 가능하다. 유용한 응고제는 원칙적으로 모든 다가 양이온적 관능성 화합물을 포함한다.
- <121> 본 발명의 방법에서 발포는 조성물의 진탕 또는 기계적 교반에 의해 또는 발포 기체의 감압에 의해 달성할 수 있다.
- <122> 기계적 발포는 임의의 원하는 기계적 교반, 혼합 및 분산 기법을 사용하여 발포에 필요한 에너지를 도입하여 실행할 수 있다. 공기가 일반적으로 도입되지만, 질소 및 다른 기체도 또한 이 목적을 위해 사용될 수 있다.
- <123> 이에 따라 얻어진 발포체를 발포 과정에서 또는 그 후에 기재에 도포하거나 또는 금형에 도입시키고 건조시킨다.
- <124> 기재에의 도포는 예를 들어 주입 또는 블레이드 코팅에 의한 것일 수 있으나, 다른 통상적인 기법도 또한 가능하다. 중간 건조 단계가 있는 다층 도포도 또한 원칙적으로 가능하다.
- <125> 발포체의 만족스러운 건조 속도는 20℃만큼 낮은 온도에서 관찰된다. 그러나, 발포체의 보다 신속한 건조 및 정착을 위해 30℃ 초과 온도도 바람직하게 사용된다. 그러나, 건조 온도는 200℃를 초과하지 않아야 하는데, 이는 그렇지 않다면 특히 발포체의 원하지 않는 황변이 일어날 수 있기 때문이다. 둘 이상의 단계에서의 건조가 또한 가능하다.
- <126> 건조는 일반적으로 통상적인 가열 및 건조 장치, 예컨대 (순환 공기) 건조 캐비닛, 고온 공기 또는 IR 방사기를 사용하여 실행한다. 가열된 표면, 예를 들어 롤 위에 코팅된 기재의 유도에 의한 건조도 또한 가능하다.
- <127> 도포 및 건조는 각각 배치식으로 또는 연속적으로 수행할 수 있지만, 전체적으로 연속적인 공정이 바람직하다.
- <128> 유용한 기재는 특히 다친 자리를 덮기 위한 예를 들어 상처 접촉 물질로서의 사용 전에 발포체의 간단한 탈착을 용이하게 하는 종이 또는 필름을 포함한다.
- <129> 건조 전, 폴리우레탄 발포체의 발포체 밀도는 전형적으로 50 내지 800 g/리터의 범위, 바람직하게는 100 내지 500 g/리터의 범위, 보다 바람직하게는 100 내지 250 g/리터의 범위이다 (1 리터의 발포체 부피를 기준으로 모든 투입 물질의 질량 [g]).
- <130> 건조 후, 폴리우레탄 발포체는 서로 통하는 셀을 포함하는 미세다공성의 적어도 부분적 개방-셀 구조를 가진다. 건조된 발포체의 밀도는 전형적으로 0.4 g/cm³ 미만, 바람직하게는 0.35 g/cm³ 미만, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3 g/cm³의 범위이다.
- <131> 특정 첨가제 (II)의 사용은 액체, 특히 생리학적 염수의 매우 신속한 흡수를 제공한다. 일반적으로, DIN EN 13726-1 파트 3.2에 따라 제조한 1 ml의 시험 용액 A는 25초 미만, 바람직하게는 10초 미만, 가장 바람직하게는 3초 미만 내에 완전히 흡수된다.
- <132> 폴리우레탄 발포체의 DIN EN 13726-1 파트 3.2 생리학적 염수 흡수성은 전형적으로 100 내지 1500%, 바람직하게는 300 내지 800%의 범위이다 (건조 발포체의 질량을 기준으로 흡수된 액체의 질량). DIN EN 13726-2 파트 3.2 수증기 투과율은 전형적으로 2000 내지 8000 g/24 h * m²의 범위, 바람직하게는 3000 내지 8000 g/24 h * m²의 범위이다.
- <133> 폴리우레탄 발포체는 양호한 기계적 강도 및 높은 탄성을 나타낸다. 전형적으로, 최대 응력은 0.2 N/mm² 초과이고, 최대 연신은 250% 초과이다. 바람직하게는, 최대 응력은 0.4 N/mm² 초과이고, 연신은 350% 초과이다 (DIN 53504에 따라 측정함).
- <134> 건조 후, 폴리우레탄 발포체의 두께는 전형적으로 0.1 mm 내지 50 mm의 범위, 바람직하게는 0.5 mm 내지 20 mm의 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 10 mm의 범위, 가장 바람직하게는 1 내지 5 mm의 범위이다.
- <135> 폴리우레탄 발포체는 또한 추가 물질, 예를 들어 히드로겔 기재 물질, (반-)투과성 필름, 코팅, 히드로콜로이드 또는 다른 발포체에 점착, 적층되거나 또는 이로 코팅될 수 있다.
- <136> 폴리우레탄 발포체는 또한 여기에 첨가되는 예를 들어 상처 치료에 대한 효과를 가지는 활성 화합물을 가질 수

있다.

<137> 유리한 특성으로 인해, 본 발명의 폴리우레탄 발포체는 상처 접촉 물질로서 또는 화장 목적을 위해 바람직하게 사용된다. 본 발명의 의미 내의 폴리우레탄 발포체를 포함하는 상처 접촉 물질은 바람직하게는 적어도 약간의 개방-셀 함량을 가지며, 본질적으로 폴리우레탄으로 이루어지고, 살균 덮개를 제공하는 의미에서 세균 및 환경적 영향에 대해 상처를 보호하고, 생리학적 염수 또는 상처 체액의 신속하고 높은 흡수성을 나타내고, 적합한 수분 투과성을 통해 적합한 상처 여건을 보장하고, 적합한 기계적 강도를 가지는 다공성 물질이다.

<138> 따라서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 발포체 및 상처 접촉 물질로서 및 화장품 분야에서의 그의 용도를 추가로 제공한다. 상처 접촉 물질로서의 용도가 바람직하다.

실시예

<139> **실시예:**

<140> 달리 지시되지 않았다면, 모든 백분율은 중량 기준이다.

<141> 고체 함량은 DIN-EN ISO 3251에 따라 측정하였다.

<142> NCO 함량은 달리 명확히 언급되지 않았다면 DIN-EN ISO 11909에 따라 체적으로 측정하였다.

<143> **사용된 물질 및 약어:**

<144> 디아미노설포네이트: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (물 중 45%)

<145> 데스모펜(Desmophen)[®] C2200: 폴리카르보네이트 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수평균 분자량 2000 g/몰 (바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG), 독일 레버쿠젠 소재)

<146> 폴리THF[®] 2000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수평균 분자량 2000 g/몰 (바스프 아게(BASF AG), 독일 루트빅샤펜 소재)

<147> 폴리THF[®] 1000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 112 mg KOH/g, 수평균 분자량 1000 g/몰 (바스프 아게, 독일 루트빅샤펜 소재)

<148> LB 25 폴리에테르: 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 기재 일관능성 폴리에테르, 수평균 분자량 2250 g/몰, OH가 25 mg KOH/g (바이엘 머티리얼사이언스 아게, 독일 레버쿠젠 소재)

<149> 임프라닐(Impranal)[®] DLU: 지방족 폴리카르보네이트-폴리에테르-폴리우레탄 분산액, 고체 함량 60%, pH 8.0 (바이엘 머티리얼사이언스 아게, 독일 레버쿠젠 소재)

<150> 폴리우레탄 분산액 1의 평균 입자 크기 (수평균으로 보고됨)의 측정은 레이저 상관 분광학 (기계 말번 제타사이저(Malvern Zetasizer) 1000, 말번 인스트루먼트 리미티드(Malvern Inst. Limited))을 사용하여 수행하였다.

<151> 자유 팽윤 흡수 용량은 DIN EN 13726-1 파트 3.2에 따라 생리학적 염수의 흡수에 의해 측정하였다. 수증기 투과율(MVTR)은 DIN EN 13726-2 파트 3.2에 따라 측정하였다.

<152> 발포체 첨가제에 대해 보고된 양은 수용액을 기준으로 한다.

<153> **실시예 1: 폴리우레탄 분산액 1의 제조**

<154> 1077.2 g의 폴리THF[®] 2000, 409.7 g의 폴리THF[®] 1000, 830.9 g의 데스모펜[®] C2200 및 48.3 g의 LB 25 폴리에테르를 표준 교반 장치에서 70℃로 가열하였다. 이어서, 258.7 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 341.9 g의 이소포론 디이소시아네이트의 혼합물을 70℃에서 5분 동안 첨가하고, 이론적 NCO값에 도달하거나 또는 실질적인 NCO값이 이론적 NCO값 약간 아래로 떨어질 때까지 생성된 혼합물을 120℃에서 교반하였다. 최종 예비중합체를 4840 g의 아세톤으로 용해시키고, 공정에서 50℃로 냉각시키고, 이어서 10분 동안 계량하여 넣은 27.4 g의 에틸렌디아민, 127.1 g의 이소포론디아민, 67.3 g의 디아미노설포네이트 및 1200 g의 물의 용액과 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 이어서, 654 g의 물을 첨가하여 분산액을 형성하였다. 이어서, 감압하에 증류에 의해 용매를 제거하였다.

<155> 얻어진 폴리우레탄 분산액은 하기 특성을 가졌다:

- <156> 고체 함량: 61.6%
- <157> 입자 크기 (LCS): 528 nm
- <158> pH (23℃): 7.5

<159> **비교예 V1 내지 V10: 폴리우레탄 분산액 1 및 임프라닐[®] DLU으로부터의 발포체의 제조**

<160> 표 1에 나타내어진 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조한 폴리우레탄 분산액 1, 또는 임프라닐[®] DLU을 다양한 (발포제) 첨가제와 혼합하고 시판용 수동 교반기 (굽은 철사로 제조된 교반기)에 의해 0.5 또는 1 리터 발포체 부피로 발포시켰다. 이어서, 발포체를 6 mm 갭 높이(gap height)의 블레이드 코팅기에 의해 비-점착성 종이 상에 도포하고 지정된 조건하에 건조시켰다.

<161> 암모늄 스테아레이트를 함유하는 첨가제 조합인 비교예 V1, V2, V3 및 V10에서만 추가 시험에 적합한 발포체를 얻는 것이 가능하였다. 그러나 표 2에서 나타난 바와 같이, 이들 발포체는 지나친 소수성화 및 그에 따른 생리학적 염수에 대한 매우 낮은 흡수팽윤(imbibition) 속도 (모두 60초 초과 또는 20초 초과)를 나타내었다. 수증기 투과율 (MVTR)은 비교적 낮았다. 다른 첨가제는 모두 (비교예 V4 내지 V8) 임의의 발포체를 전혀 제공하지 않았다 (첨가제로서는 불충분한 발포체-형성력).

표 1

발포체 번호	폴리우레탄 분산액 1	(발포제) 첨가제				경화
		유형 ³⁾	양 [g]	유형 ³⁾	양 [g]	
V1	235.0 ¹⁾	A	8.5	B	11.3	60 분 60°C, 10 분 120°C
V2	V1 과 같음					30 분 60°C, 10 분 120°C
V3	235.0 ¹⁾	A	8.5	C	0.9	60 분 60°C, 10 분 120°C
V4	117.5 ²⁾	C	0.5	D	2.5	
V5	117.5 ²⁾	C	0.5	E	2.5	
V6	117.5 ²⁾	C	0.5	F	2.5	
V7	117.5 ²⁾	C	0.5	G	2.5	
V8	117.5 ²⁾	C	0.5	H	2.5	
V9	117.5 ²⁾	C	0.5	I	2.5	

발포체 번호	임프라닐® DLU	(발포제) 첨가제				경화
		유형 ³⁾	양 [g]	유형 ³⁾	양 [g]	
V10	117.5 ²⁾	A	4.2	B	5.6	10 분 120°C

¹⁾ 발포체 부피 1000 ml; ²⁾ 발포체 부피 500 ml; ³⁾ A: 암모니아 스테아레이트 (약 30%, 스토크스(Stokal)® STA, 보체토 게엠베하(Bozzetto GmbH), 독일 크레펠트 소재); B: 설포석시나메이트 (약 34%, 스토크스® SR, 보체토 게엠베하, 독일 크레펠트 소재); C: 비스(2-에틸헥실) 설포석시나메이트, 나트륨 염; D: 알킬아릴 폴리글리콜 에테르 설페이트, Na 염 (디스포닐(Disponil)® AES 25, 코그니스 도이치란트 게엠베하 운트 코.카게(Cognis Deutschland GmbH & Co.KG), 독일 뒤셀도르프 소재); E: 개질된 지방 알코올 폴리글리콜 에테르 (약 75%, 디스포닐® AFX 2075, 코그니스 도이치란트 게엠베하 운트 코.카게, 독일 뒤셀도르프 소재); F: 지방 알코올 폴리글리콜 에테르 설페이트, Na 염 (디스포닐® FES 61, 코그니스 도이치란트 게엠베하 운트 코.카게, 독일 뒤셀도르프 소재); G: 지방 알코올 폴리글리콜 에테르 설페이트, Na 염 (디스포닐® FES 993, 코그니스 도이치란트 게엠베하 운트 코.카게, 독일 뒤셀도르프 소재); H: C₁₃ 지방 알코올 에톡실레이트 (약 70%, 에멀란(Emulan)® TO 4070, 바스프 아게, 독일 루트비히스하펜 소재); I: 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트

표 2

발포제 번호	흡수팽윤 속도 ¹⁾ [s]	자유 팽윤 흡수 용량 [g/100 cm ²]	MVTR [g/m ² *24 h]
V1	> 60 ²⁾	33.6	1493
V2	> 60 ³⁾	26.7	측정하지 않음
V3	> 60 ⁴⁾	31.1	측정하지 않음
V10	> 20 ⁴⁾	측정하지 않음	측정하지 않음

¹⁾ DIN EN 13726-1 파트 3.2 에서와 같이 제조한 1 밀리리터의 시험 용액 A 의 완전한 침투 시간; 종이 대향면에 대해 시험; ²⁾ 초기 측정; ³⁾ 4 일 저장 후 측정; ⁴⁾ 1 일 저장 후 측정

실시에 S1 내지 S5: 폴리우레탄 분산액 1 및 임프라닐® DLU로부터의 발포체의 제조

<165> 표 3에 나타내어진 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조된 폴리우레탄 분산액 1, 또는 임프라닐® DLU를 다양한 (발포체) 첨가제와 혼합하고, 시판용 수동 교반기 (굽은 철사로 제조된 교반기)에 의해 0.5 리터 발포체 부피로 발포시켰다. 이어서, 발포체를 6 mm 갭 높이의 블레이드 코팅기에 의해 비-점착성 종이 상에 도포하고 지정된 조건하에 건조시켰다.

<166> 양호한 기계적 특성 및 미세한 기공 구조를 가지는 투명한 백색 발포체가 예외 없이 얻어졌다. 표 4로부터 구별할 수 있듯이, 특정 (발포체) 첨가제를 사용하는 것은 생리학적 염수에 대해 감지할 수 있을 정도의 향상된 흡수팽윤 속도를 가진다 (모두 1초 미만). 또한, 모든 발포체는 양호한 자유 팽윤 흡수 용량 및 높은 수증기 투과율을 나타낸다.

표 3

발포체 번호	폴리우레탄 분산액 1	(발포체) 첨가제						경화
		유형 ¹⁾	양 [g]	유형 ¹⁾	양 [g]	유형 ¹⁾	양 [g]	
S1	117.5	C	0.5	J	6.1	---	---	60 분 60°C,
S2	127.1	C	0.5	J	6.1	---	---	10 분 120°C
S3	120.0	C	0.90	J	6.1	K	0.27	10 분 120°C
S4	120.0	C	0.23	J	3.1	K	0.14	

발포체 번호	임프라닐® DLU	(발포체) 첨가제						경화
		유형 ¹⁾	양 [g]	유형 ¹⁾	양 [g]	유형 ¹⁾	양 [g]	
S5	120.0	C	0.23	J	3.1	K	0.14	10 분 120°C

¹⁾ C: 비스(2-에틸헥실) 설펜석시네이트, Na 염; J: 도데실 알코올 기재 알킬폴리글리코사이드 (약 52%, 시멀솔(Simulsol)® SL 26, 세피크 게엠베하(Seppic GmbH), 독일 뮐른 소재); K: 나트륨 스테아레이트

<167>

표 4

발포체 번호	흡수팽윤 속도 ¹⁾ [s]	자유 팽윤 흡수 용량 [g/100 cm ²]	MVTR [g/m ² *24 h]
S1	1 ²⁾	32.1	1900
	1 ³⁾		
S2	1 ³⁾	32.0	측정하지 않음
S3	1	31.3	측정하지 않음
S4	1	42.0	3900
S5	1 ³⁾	43.4	측정하지 않음

¹⁾ DIN EN 13726-1 파트 3.2에서와 같이 제조한 1 밀리리터의 시험 용액 A의 완전한 침투 시간; 종이 대향면에 대해 시험; ²⁾ 초기 측정; ³⁾ 1 일 저장 후 측정

<168>

<169> **실시예 S6: 소량의 암모늄 스테아레이트를 사용한 친수성 폴리우레탄 발포체의 제조**

<170> 실시예 1에 따라 제조한 120 g의 폴리우레탄 분산액을 1.47 g의 플랜타케어(Plantacare)® 1200 UP^{*)} (미리 시트르산으로 pH 7로 조정함) 및 0.24 g의 스토칼® STA와 혼합하였다. 이어서, 수동 교반기를 사용하여 혼합물을 20분에 걸쳐 500 ml의 발포체 부피까지 발포시켰다. 이어서, 발포체를 블레이드 (갭 높이: 6 mm)에 의해 비-점착성 종이에 도포하고 건조시켰다 (120°C에서 20분).

<171> 투명한 백색의 미세-셀 친수성 발포체가 얻어졌다 (1 ml의 시험 용액 A의 3초 미만 내 흡수).

<172> *) C12- 내지 C16-알코올을 기재로 하는 알킬폴리글리코사이드, 물 중 약 50 중량%, 코그니스 게엠베하 운트
코.카게, 독일 뒤셀도르프 소재.