(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0030533
(43) 공개일자 2011년03월23일

(51) Int. Cl.
A61F 13/00 (2006.01) *A61L 15/26* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7000043
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년06월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년01월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/004476
(87) 국제공개번호 WO 2010/000400
국제공개일자 2010년01월07일
(30) 우선권주장
08159768.4 2008년07월04일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레
(72) 발명자
쉰베르거, 얀
독일 42781 한 부스호휀 47
마거, 미하엘
독일 51375 레버쿠젠 마르크-하갈-스트라쎄 5
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 폴리우레탄 발포체층, 흡수층 및 커버층을 포함하는, 상처 드레싱으로서 적합한 적층 복합재

(57) 요 약

본 발명은 베이스층 (10), 상기 베이스층 위에 있는 흡수층 (20), 및 커버층 (30)을 포함하며, 상기 커버층 (30)은 베이스층 (10) 및 흡수층 (20) 둘 다에 결합되도록 하는 방식으로 배열되고, 상기 베이스층 (10)은 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포 및 건조시켜 수득한 폴리우레탄 발포체를 포함하는 것인, 상처 드레싱으로서 적합한 적층 복합재에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이러한 적층 복합재의 제조 방법, 및 상처 드레싱, 실금 제품 및/또는 미용 용품으로서 그의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

베이스층 (10), 상기 베이스층 위에 있는 흡수층 (20), 및 커버층 (30)을 포함하며, 상기 커버층 (30)은 베이스층 (10) 및 흡수층 (20) 둘 다에 결합되고, 상기 베이스층 (10)은 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포 및 건조시켜 수득한 폴리우레탄 발포체를 포함하는 것인, 상처 드레싱으로서 유용한 적층 복합재.

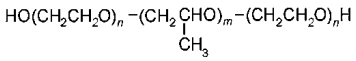
청구항 2

제1항에 있어서, 베이스층 (10)의 폴리우레탄 발포체가 수득되는 조성물이 지방산 아미드, 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 이상 내지 200 이하의 범위이고, m은 10 이상 내지 60 이하의 범위이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)이

A) A1) 유기 폴리이소시아네이트 및

A2) 400 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하의 수 평균 분자량, 및 1.5 이상 내지 6 이하의 OH 관능가를 갖는 중합체 폴리올

을 포함하는 반응 혼합물로부터 수득가능한 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제공하고, 후속적으로

B) 예비중합체의 유리 NCO 기를 전체적으로 또는 부분적으로

B1) 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 사슬 연장시키면서 반응시키고,

단계 B) 이전, 동안 또는 이후에 예비중합체를 물에 분산킴으로써 수득가능하고, 여기서 반응 혼합물에 여전히 존재하는 잠재적 음이온성 기는 중화제와의 부분적인 또는 완전한 반응에 의해 그들의 이온성 형태로 전환되는 것인 적층 복합재.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계 A)에서 반응 혼합물이

A3) 62 g/mol 이상 내지 399 g/mol 이하의 분자량을 갖는 히드록실-관능성 화합물을 추가로 포함하는 것인 적층 복합재.

청구항 6

제4항에 있어서, 단계 A)에서 반응 혼합물이

A4) 이소시아네이트-반응성 음이온성, 잠재적 음이온성 및/또는 비이온성 친수성화제를 추가로 포함하는 것인 적층 복합재.

청구항 7

제4항에 있어서, 단계 B)에서 예비중합체의 유리 NCO 기를 전체적으로 또는 부분적으로

B2) 32 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물과 추가로 반응시키는 것인 적층 복합재.

청구항 8

제4항에 있어서, 음이온적 친수성화 수성 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, 성분 A2)가 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 포함하고, 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르 폴리올의 합계로서 제공되는 성분 A2)의 비율이 70 중량% 이상 내지 100 중량% 이하인 적층 복합재.

청구항 9

제1항에 있어서, 흡수층 (20)의 물질이 아크릴산 및 아크릴산 나트륨의 공중합체, 또는 아크릴산과 이- 및/또는 다관능성 단량체의 가교 공중합체를 포함하는 것인 적층 복합재.

청구항 10

제1항에 있어서, 커버층 (30)의 물질이 베이스층 (10)에 존재하는 것과 동일한 폴리우레탄 발포체를 포함하는 것인 적층 복합재.

청구항 11

제1항에 있어서, 베이스층 (10)과 커버층 (30) 사이의 직접 결합이 0.8 N/mm 이상의 박리 강도를 갖는 것인 적층 복합재.

청구항 12

제1항에 있어서, 커버층의 수증기 투과도가 750 g/㎡/24 시간 이상 내지 5000 g/㎡/24 시간 이하의 범위인 적층 복합재.

청구항 13

- 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포 및 건조시켜 수득한 폴리우레탄 발포체를 포함하는 베이스층 (10)을 제공하는 단계;
- 베이스층 (10) 위에 흡수층 (20)을 적용하는 단계;
- 베이스층 (10)과 흡수층 (20) 둘 다에 결합하는 추가의 층을 적용하는 단계

를 포함하는, 제1항에 따른 적층 복합재의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 추가의 층이 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포시킴으로써 수득되고, 추가의 층을 적용한 후 적층 복합재를 건조시키는 방법.

청구항 15

상처 드레싱, 실금 제품 및/또는 미용 용품으로서 제1항에 따른 적층 복합재의 용도.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 상처 드레싱으로서 유용한 적층 복합재에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이러한 적층 복합재의 제조 방법, 및 상처 드레싱으로서 그의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 개방성 상처, 특히 만성 개방성 상처, 예컨대 궤양의 관리에 있어서, 상처에 의해 생성되는 과도한 수분은 상처 치유의 삼출성 단계 동안에 흡수되어야 한다. 그렇지 않으면, 분비물의 차단으로 인해 상처 감염이 초래될 수 있다. 초흡수성 중합체는 수분을 흡수하는데 매우 유효한 수단이다. 그러나, 초흡수성 중합체는 피부에 또는 심지어 개방성 상처에 직접 적용될 수 없다. 따라서, 상처와 흡수체 사이에 중간층이 요구된다. 더욱이, 일반적으로 상기 흡수체를 추가의 층으로 덮어서 상처 깁스를 수득한다.

[0003] WO 2007/115696은 폴리우레탄 분산액 및 특이적 응고제를 포함하는 조성물을 발포 및 건조시키는, 상처 치료를 위한 폴리우레탄 발포체의 제조 방법을 개시한다. 상기 폴리우레탄 분산액은 예를 들면 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 NCO 기를 임의로 전체적으로 또는 부분적으로 32 g/mol 내지 400 g/mol의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물, 또한 아미노-관능성, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 사슬 연장시키면서 반응시킨다. 상기 예비중합체는 사슬 연장 단계 이전, 동안 또는 이후에 물에 분산된다. 존재하는 임의의 잠재적인 이온성 기를 중화제와의 부분적인 또는 완전한 반응에 의해 이온성 형태로 전환시킨다.

[0004] EP 0 760 743은 하나 이상의 플라스틱 발포체 및/또는 라텍스 발포체층, 또한 미립자 초흡수성 부가 중합체로 이루어지며, 발포된 플라스틱 및/또는 라텍스 층 위에, 그 사이에 또는 그 아래에 초흡수체를 플라스틱 및/또는 라텍스 발포체 대 초흡수체에 대해 1:500 내지 50:1 범위의 정량적인 비로 정량적으로 및/또는 기하학적으로 예정되고 고정된 평면 배열로 함유하는, 물 및 수성 유체를 흡수하기 위한 적층 용품을 개시한다. 플라스틱/라텍스 발포체는 충전제, 안료 및/또는 합성 섬유를 함유할 수 있다. 적층 용품은 물 및 수성 유체에 대해, 특히 제한된 압력하에서 개선된 흡수성을 갖는다. 이들은 발포체를 평면 형태로 분포시키고, 초흡수체를 예정된 정량적인 비로 주형을 사용하거나 사용하지 않고 적용하고, 열 처리에 의해 고착시킴으로써 수득된다. 이러한 적층 용품은 위생 제품에서, 천연 또는 인공 토양 중의 성분으로서, 파이프 및 라인, 특히 케이블, 및 건축 구조물을 위한 절연 물질로서, 포장재에서 액체-흡수 및 -저장 성분으로서, 또한 의류에서의 성분으로서 사용된다.

[0005] WO 2001/60422는 의료 용품, 예컨대 상처 드레싱을 개시한다. 한 실시양태에서, 상기 의료 용품은 백킹, 흡수성 발포체, 및 백킹과 흡수성 발포체 사이에 섬유성 접착제를 포함하고, 백킹은 액체-불침투성, 수증기-투과성 중합체 필름을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 상기 의료 용품은 백킹, 흡수체, 실질적으로 비팽윤성 발포체, 및 이들 사이에 배치된 접착제를 포함한다. 또다른 실시양태에서, 상기 의료 용품은 백킹, 발포체, 및 이들 사이에 배치된 섬유성 접착제를 포함한다.

[0006] WO 2002/43784는 압출되고 가교에 의해 초흡수성이 된 탄성 중합체를 포함하는 개인 위생용 제품을 위한 층을 개시한다. 이러한 층은 개인 위생 제품, 예컨대 기저귀, 배변연습용 팬츠, 실금 의류 및 여성 위생 제품에 사용될 수 있다.

[0007] WO 2006/089551은 백킹층 및 피부-대향층 및 흡수성 패드를 포함하며, 흡수체 패드는 백킹층과 피부-대향층 사이에 끼여있고, 상기 두 층은 외피를 구성하고, 흡수성 패드는 완전히 팽창시 적어도 10%의 팽창 표면적을 갖는 것인, 상처 드레싱을 개시한다. 외피의 표면적은 팽창되지 않은 흡수성 패드의 표면적보다 적어도 10% 더 크다. 외피는 흡수성 패드의 굽힘 또는 접힘 없이도 흡수성 패드가 팽창하는 공간을 제공한다.

[0008] US 2006/211781 A1은 수성 올레핀 중합체로 이루어지며, 물 및 수성 유체의 흡수에 유용한 층상 다층식 발포 라미네이트를 개시한다. 이들은 발포체를 시트 형태로 분포시킴으로써 제조된다. 이어서, 건조된 발포체는 발포체의 다음 층을 위한 기재로서 기능한다. 이 방법은 발포체/기재/발포체/기재의 샌드위치 구조를 허용하며, 여기서 기재는 처음 것과는 다른 발포체를 포함할 수 있다. 폴리우레탄 분산액 및 초흡수성 중합체의 사용은 개시되어 있지 않다.

발명의 내용

[0009] 지금까지 흡수층을 포함하는 층상 상처 드레싱은, 발포체 형태의 층을 사용하는 경우, 흡수층 또는 커버층이 발포체층에 적절히 부착하는 것을 보장하기 위해 접착제를 사용함으로써 제조되어야 했다. 이는 한편으로는 종종 손으로 수행해야 하는 추가의 작업이 필요하기 때문에 불리하며, 다른 한편으로는 붕대에 접착제를 도입하면 원치않는 효과가 발생하는 추가의 위험이 생기게 된다.

[0010] 따라서, 보다 적은 개수의 제작 단계를 이용하고, 더 적은 물질을 사용하는 개선된 또는 적어도 대안적인 상처

드레싱이 요구된다. 보다 특히, 상처 드레싱 내에서 층들을 함께 결합시키기 위해 접착제를 사용하지 않는 것이 요망될 것이다.

[0011] 따라서, 본 발명은 베이스층, 상기 베이스층 위에 있는 흡수층, 또한 커버층을 포함하며, 상기 커버층은 베이스층 및 흡수층 둘 다에 결합하고, 상기 베이스층은 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포 및 건조시킴으로써 수득된 폴리우레탄 발포체를 포함하는 것인, 상처 드레싱으로서 유용한 적층 복합재를 제공한다.

[0012] 마찬가지로, 본 발명의 적층 복합재는 실금 제품 또는 미용 용품, 뿐만 아니라 다른 용도로 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 적층 복합재는 아일랜드(island) 드레싱으로 간주될 수 있으며, 이 경우 흡수층은 베이스층과 커버층으로 둘러싸인다. 따라서, 커버층은 흡수층과 접촉하지 않는 영역에서 베이스층과 직접 접촉한다.

[0014] 베이스층이 발포된 폴리우레탄 분산액으로부터 수득가능한 발포체를 포함하는 것이 고려된다. 이 베이스층은 덮히게 될 상처 위에 놓인다. 유리하게는, 이 발포체는 서로 소통하는 셀을 포함하는 미세다공성, 적어도 부분적으로 개방-공극 구조를 갖는다.

[0015] 폴리우레탄 분산액 (I)은 유리 이소시아네이트 기를 전체적으로 또는 부분적으로 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 반응시킴으로써 제조된 폴리우레탄을 포함한다. 이러한 친수성화제는 이소시아네이트-반응성 관능성 기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올 기, 뿐만 아니라 산 또는 산 음이온 기, 예컨대 카르복실레이트, 술포네이트 또는 포스포네이트 기를 가진 화합물이다.

[0016] 흡수층은 물 또는 다른 액체와 결합할 수 있는 물질을 포함한다. 흡수층은 베이스층과 상이하다. 예를 들면, 흡수층은 초흡수체로도 공지된 초흡수성 중합체 (SAP)를 포함할 수 있다. 이러한 초흡수체는 심지어 보통 압력하에서도 그 자신의 중량의 수배에 해당하는 양의 물을 흡수 및 보유할 수 있는 능력을 가진 물질이다. 이들의 원심분리기 체류 용량 (CRC)은 일반적으로 5 g/g 이상, 바람직하게는 10 g/g 이상, 보다 바람직하게는 15 g/g 이상이다.

[0017] 원심분리기 체류 용량은 EDANA (유럽 일회용품 및 부직포 협회(European Disposables and Nonwovens Association), 벨기에 브뤼셀 1030 애비뉴 유진 플라스키 157 소재)에 의해 권고되며 그로부터 입수가능한 동명의 시험 방법 번호 441.2-02에 따라 측정된다.

[0018] 초흡수체는 특히 (공)중합된 친수성 단량체의 중합체, 적합한 그래프팅 베이스 상의 하나 이상의 친수성 단량체의 그래프트 (공)중합체, 셀룰로스 또는 전분의 가교 에테르, 가교 카르복시메틸셀룰로스, 부분 가교 폴리알킬렌 옥시드, 또는 수성 유체 중에서 팽윤성인 천연 생성물, 예컨대 구아 유도체, 또한 바람직하게는 부분적으로 중화된 아크릴산을 기재로 하는 물-흡수 중합체이다. 초흡수체는 또한 화학적으로 상이한 개별 초흡수체의 혼합물일 수 있다.

[0019] 본 발명의 적층 복합재의 커버층은 구성 물질의 선택과 관련하여 먼저 고정되지 않는다. 커버층은 유리하게는 흡수층의 팽윤으로 인한 어떠한 부피 증가도 보상할 수 있도록 탄성이다.

[0020] 보다 특히, 커버층에 유용한 물질로는 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리카르복실산, 예컨대 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리말레산, 또한 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 셀룰로스 에스테르 및/또는 이들의 혼합물을 기재로 하는 엘라스토머 중합체로부터 제작되는 이러한 발포체, 필름 또는 발포체-필름이 있다. 그러나, 천연 섬유, 예컨대 셀룰로스, 면 또는 린넨을 기재로 하는 직물 및 부직포, 또한 플라스틱-코팅된 직물 및 부직포를 사용하는 것 또한 가능하다.

[0021] 추가로, 필름이 5 ㎛ 이상 내지 80 ㎛ 이하, 특히 5 ㎛ 이상 내지 60 ㎛ 이하 및 보다 바람직하게는 10 ㎛ 이상 내지 30 ㎛ 이하 범위의 두께, 및 450% 초과의 파단 신장률을 가질 경우 특히 유리한 것으로 확인될 것이다.

[0022] 본 발명에 따른 적층 복합재는 특히 높은 수증기 투과도를 갖는 중합체 필름을 사용할 수 있다. 이러한 목적에 특히 적합한 필름은 폴리우레탄, 폴리에테르 우레탄, 폴리에스테르 우레탄, 폴리에테르-폴리아미드 공중합체, 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트로부터 제작된다. 중합체 필름으로서 특히 바람직한 것은 폴리우레탄 필름, 폴리에스테르 폴리우레탄 필름 또는 폴리에테르 폴리우레탄 필름이다. 5 ㎛ 이상 내지 80 ㎛ 이하, 특히 5 ㎛ 이상 내지 60 ㎛ 이하 및 보다 바람직하게는 10 ㎛ 이상 내지 30 ㎛ 이하의 두께를 가진 필름이 매우

특히 바람직하다.

[0023] 상처로부터 나오는 액체 형태 또는 증기 형태의 수분은 베이스층의 폴리우레탄 발포체의 개방-공극 네트워크를 통해 상처로부터 수송되어, 흡수층에 흡수될 수 있다.

[0024] 본 발명자들은 본 발명에 따른 적층 복합재가 베이스층과 커버층 사이의 부착 결합의 성능을 열화시키지 않고도 흡수층에서 수분을 흡수하고 팽윤할 수 있음을 발견하였다. 달리 말하면, 베이스층과 커버층 사이의 결합은 베이스층과 커버층 사이에 추가의 접착제가 필요없을 정도로 안정하다.

[0025] 따라서, 본 발명에 따른 적층 복합재는 베이스층과 커버층이 함께 특별히 부착되는 것이 제거되기 때문에 제조가 더욱 간단한 상처 드레싱을 제공한다. 접착제 층의 제거는 추가로 수분 존재하에서의 잠재적인 실패의 근원을 없애버린다. 베이스층을 위한 폴리우레탄 발포체의 사용이 특히 유리한데, 상기 발포체가 양호한 증기 투과성과 그 자체의 충분한 접착성을 조합하기 때문이다.

[0026] 본 발명에 따른 적층 복합재의 한 실시양태에서에서, 베이스층의 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.

[0027] 이러한 혼합물은 발포체 형성제 및/또는 발포체 안정화제로서 작용할 수 있다. 지방산 아미드, 술포숙신아미드, 히드로카본술포네이트, 히드로카르빌 술페이트 또는 지방산 염 중의 친유성 라디칼은 바람직하게는 12개 이상 내지 24개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 적합한 알킬폴리글리코시드는 예를 들면 비교적 장쇄 모노알콜 (알킬 라디칼에서 4개 이상 내지 22개 이하의 탄소 원자)과 모노-, 디- 또는 폴리사카라이드의 반응에 의해 수득가능하다. 히드로카르빌 라디칼에서 14개 이상 내지 24개 이하의 탄소 원자를 가진 알킬벤조술포네이트 또는 알킬벤젠 술페이트 또한 적합하다.

[0028] 지방산 아미드는 바람직하게는 모노- 또는 디-(C_2/C_3-알칸올)아민을 기재로 하는 것이다. 지방산 염은 예를 들면 알칼리 금속 염, 아민 염 또는 비치환된 암모늄 염일 수 있다.

[0029] 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.

[0030] 예시적인 유용한 발포체 안정화제는 술포숙신아미드 및 암모늄 스테아레이트의 혼합물이며, 암모늄 스테아레이트 함량은 바람직하게는 20 중량% 이상 내지 60 중량% 이하, 보다 바람직하게는 30 중량% 이상 내지 50 중량% 이하이고, 술포숙신아미드 함량은 바람직하게는 40 중량% 이상 80 중량% 이하, 보다 바람직하게는 50 중량% 이상 내지 70 중량% 이하이다.

[0031] 추가의 예시적인 유용한 발포체 안정화제는 지방 알콜-폴리글리코시드 및 암모늄 스테아레이트의 혼합물이며, 암모늄 스테아레이트 함량은 바람직하게는 20 중량% 이상 내지 60 중량% 이하 및 보다 바람직하게는 30 중량% 이상 내지 50 중량% 이하이고, 지방 알콜-폴리글리코시드 함량은 바람직하게는 40 중량% 이상 내지 80 중량% 이하 및 보다 바람직하게는 50 중량% 이상 내지 70 중량% 이하이다.

[0032] 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체는 OH- 또는 NH-관능성 출발 분자로의 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 부가 생성물을 포함한다.

[0033] 유용한 출발 분자로는 원칙적으로 특히 물, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 에틸렌디아민, 톨릴렌디아민, 소르비톨, 수크로스 및 이들의 혼합물이 있다.

[0034] 출발 물질로서 상기 언급된 종류의 이- 또는 삼관능성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜이 특히 바람직하다.

[0035] 각 경우에 알킬렌 옥시드의 양, 및 에틸렌 옥시드 (EO) 및 프로필렌 옥시드 (PO) 블록의 개수를 변화시킴으로써, 다양한 종류의 블록 공중합체를 수득할 수 있다.

[0036] 또한, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드로부터 엄밀하게 블록 방식으로 구성되는 공중합체의 경우, 원칙적으로 EO 및 PO의 개별 혼합 블록 또한 포함하는 것이 가능하다.

[0037] 이러한 혼합 블록은, 이 블록과 관련하여 EO 및 PO의 랜덤 분포에 의해 이 블록이 생성되도록 하는 중부가 반응에 EO 및 PO의 혼합물을 사용함으로써 수득된다.

[0038] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 공중합체의 에틸렌 옥시드 함량은 공중합체에 존재하는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 단위의 합계를 기준으로 바람직하게는 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 20 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 40 중량% 이상이다.

[0039] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 공중합체의 에틸렌 옥시드 함량은 공중합체에 존재하는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 단위의 합계를 기준으로 바람직하게는 95 중량% 이하, 보다 바람직하게는 90 중량% 이하 및 가장 바람직하게는 85 중량% 이하이다.

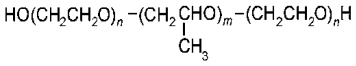
[0040] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 공중합체의 수 평균 분자량은 바람직하게는 1000 g/mol 이상, 보다 바람직하게는 2000 g/mol 이상 및 가장 바람직하게는 5000 g/mol 이상이다.

[0041] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 공중합체의 수 평균 분자량은 바람직하게는 10000 g/mol 이하, 보다 바람직하게는 9500 g/mol 이하 및 가장 바람직하게는 9000 g/mol 이하이다.

[0042] EO/PO 블록 공중합체를 사용하는 유리한 한 측면은, 수득된 발포체가 다른 안정화제를 사용할 때보다 낮은 소수성을 갖는다는 것이다. 액체에 대한 흡수 거동은 결과적으로 유리한 영향을 받을 수 있다. 더욱이, 다른 안정화제와는 대조적으로 EO/PO 블록 공중합체를 사용할 경우 비-세포독성 발포체가 수득된다.

[0043] 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체는 하기 화학식 1에 따른 구조를 가질 수 있다.

[0044] <화학식 1>

[0045] 

[0046] 상기 식에서, n은 2 이상 내지 200 이하, 바람직하게는 60 이상 내지 180 이하 및 보다 바람직하게는 130 이상 내지 160 이하의 범위이고, m은 10 이상 내지 60 이하, 바람직하게는 25 이상 내지 45 이하 및 보다 바람직하게는 25 이상 내지 35 이하의 범위이다.

[0047] 상기 언급된 종류의 EO/PO 블록 공중합체는 4 이상, 보다 바람직하게는 8 이상 및 가장 바람직하게는 14 이상의 친수성-친유성 균형 (HLB)을 갖는다는 점에서 특히 바람직하다. HLB 값은 HLB = 20 · Mh/M의 식 (식 중, Mh는 에틸렌 옥시드로부터 형성된 친수성 부분의 수 평균 몰 질량이고, M은 전체 분자의 수 평균 몰 질량임)에 따라 계산한다 (문헌 [Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949]). 그러나, HLB 값은 19 이하 및 바람직하게는 18 이하이다.

[0048] 본 발명의 적층 복합재의 한 실시양태에서, 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)은

[0049] A) A1) 유기 폴리이소시아네이트 및

[0050] A2) 400 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하의 수 평균 분자량, 및 1.5 이상 내지 6 이하의 OH 관능가를 갖는 중합체 폴리올

[0051] 을 포함하는 반응 혼합물로부터 수득가능한 이소시아네이트-관능성 예비중합체를 제공하고, 후속적으로

[0052] B) 예비중합체의 유리 NCO 기를 전체적으로 또는 부분적으로

[0053] B1) 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와 사슬 연장시키면서 반응시키고,

[0054] 단계 B) 이전, 동안 또는 이후에 예비중합체를 물에 분산시킴으로써 수득가능하고, 여기서 반응 혼합물에 여전히 존재하는 잠재적 음이온성 기는 중화제와의 부분적인 또는 완전한 반응에 의해 그들의 이온성 형태로 전환된다.

[0055] 바람직한 수성 음이온성 폴리우레탄 분산액 (I)은 낮은 정도의, 바람직하게는 고체 수지 100 g당 0.1 밀리당량 이상 내지 15 밀리당량 이하 범위의 친수성 음이온성 기를 갖는다.

[0056] 양호한 침강 안정성을 달성하기 위해, 특정 폴리우레탄 분산액의 수 평균 입도는 레이저 상관 분광학에 의해 측정시 바람직하게는 750 nm 이하, 보다 바람직하게는 500 nm 이하이다.

[0057] NCO-관능성 예비중합체의 제조를 위해 성분 A1)의 화합물의 NCO 기 대 성분 A2) 내지 A4)의 화합물의 NCO-반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올 기의 비는 1.05 이상 내지 3.5 이하, 바람직하게는 1.2 이상 내지

3.0 이하 및 보다 바람직하게는 1.3 이상 내지 2.5 이하이다.

[0058] 단계 B)에서 아미노-관능성 화합물은 이들 화합물의 이소시아네이트-반응성 아미노기 대 예비중합체의 자유 이소시아네이트기의 당량 비가 40% 이상 내지 150% 이하, 바람직하게는 50% 이상 내지 125% 이하 및 보다 바람직하게는 60% 이상 내지 120% 이하이다.

[0059] 성분 A1)에 적합한 폴리이소시아네이트는 2 이상의 NCO 관능가를 가진 방향족, 방향지방족, 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트이다.

[0060] 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'-이소시아네이토시클로헥실)메탄 또는 임의의 목적하는 이성질체 함량의 이들의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 (TDT), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및/또는 1,4-비스-(2-이소시아네이토프로프-2-일)벤젠 (TMXDI), 1,3-비스(이소시아네이토메틸)벤젠 (XDI), 및 또한 C_1-C_8-알킬기를 갖는 알킬 2,6-디이소시아네이토헥사노에이트 (라이신 디이소시아네이트)이다.

[0061] 상기 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라, 비교적으로 우레트디온, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조체의 변형 디이소시아네이트, 및 또한 분자당 2개 초과의 NCO 기를 갖는 비-변형 폴리이소시아네이트, 예를 들면 4-이소시아네이토메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄 4,4',4''-트리이소시아네이트를 사용하는 것 또한 가능하다.

[0062] 바람직하게는, 상기 언급된 종류의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물은 전적으로 지방족으로 및/또는 지환족으로 부착된 이소시아네이트기 갖고, 상기 혼합물의 경우 2 이상 내지 4 이하, 바람직하게는 2 이상 내지 2.6 이하 및 보다 바람직하게는 2 이상 내지 2.4 이하의 평균 NCO 관능가를 갖는다.

[0063] A1)을 위해 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이토시클로헥실)메탄, 및 또한 이들의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0064] A2)는 400 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하, 바람직하게는 400 g/mol 이상 내지 6000 g/mol 이하 및 보다 바람직하게는 600 g/mol 이상 내지 3000 g/mol 이하의 수 평균 분자량 M_n을 갖는 중합체 폴리올을 사용한다. 이들은 바람직하게는 1.5 이상 내지 6 이하, 보다 바람직하게는 1.8 이상 내지 3 이하 및 가장 바람직하게는 1.9 이상 내지 2.1 이하의 OH 관능가를 갖는다.

[0065] 이러한 중합체 폴리올로는 예를 들면 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 폴리올이 있다. 이들은 개별적으로 또는 서로와의 임의의 원하는 혼합물로 A2)에 사용될 수 있다.

[0066] 이러한 폴리에스테르 폴리올로는 디- 및 또한 임의로 트리- 및 테트라올 및 디- 및 또한 임의로 트리- 및 테트라카르복실산 또는 히드록시 카르복실산 또는 락톤으로부터 형성된 중축합물이 있다. 유리 폴리카르복실산 대신에, 폴리에스테르의 제조를 위해 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실 무수물 또는 상응하는 폴리카르복실 에스테르를 사용하는 것 또한 가능하다

[0067] 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, 네오펜틸 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트이며, 헥산디올(1,6) 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 및 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트가 바람직하다. 이들 이외에도, 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트를 사용하는 것 또한 가능하다.

[0068] 유용한 디카르복실산으로는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸 글루타르산 산 및/또는 2,2-디메틸숙신산이 있다. 상응하는 무수물 또한 산의 공급원으로서 사용할 수 있다.

[0069] 에스테르화하고자 하는 폴리올의 평균 관능가가 2 이상일 경우, 벤조산 및 헥산카르복실산과 같은 모노카르복실산을 또한 추가로 사용할 수 있다.

[0070] 바람직한 산은 상기 언급된 종류의 지방족 또는 방향족 산이다. 아디프산, 이소프탈산 및 임의로는 트리멜리트산이 특히 바람직하다

[0071] 말단 히드록실기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 반응 참가자로서 유용한 히드록시 카르복실산으로는 예를 들어 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등이 있다. 적합한 락톤은 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체를 포함한다. 카프로락톤이 바람직하다.

[0072] A2)는 마찬가지로 400 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하 및 바람직하게는 600 g/mol 이상 내지 3000 g/mol 이하의 수 평균 분자량 M_n을 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.

[0073] 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-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A 및 상기 언급된 종류의 락톤-변형 디올이다.

[0074] 폴리카르보네이트 디올은 바람직하게는 40 중량% 이상 내지 100 중량% 이하의 헥산디올을 함유하며, 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올 유도체가 바람직하다. 이러한 헥산디올 유도체는 헥산디올을 기재로 하며, 에스테르 또는 에테르 기 뿐만 아니라, 말단 OH 기를 갖는다. 이러한 유도체는 헥산디올과 과량의 카프로락톤의 반응에 의해 또는 디- 또는 트리헥실렌 글리콜을 형성하기 위한 헥산디올의 자체 에스테르화에 의해 수득될 수 있다

[0075] 순수한 폴리카르보네이트 디올 대신에 또는 이외에, 폴리에테르-폴리카르보네이트 디올을 또한 A2)에 사용할 수 있다.

[0076] 히드록실-함유 폴리카르보네이트는 바람직하게는 선형 구조를 갖는다.

[0077] A2)는 마찬가지로 폴리에테르 폴리올을 사용할 수 있다.

[0078] 유용한 예는 양이온성 개환을 이용하여 테트라히드로푸란의 중합에 의해 수득가능한 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르이다.

[0079] 마찬가지로 유용한 폴리에테르 폴리올로는 이- 또는 다관능성 출발 분자로의 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및/또는 에피클로로히드린의 부가 생성물이 있다. 이- 또는 다관능성 출발 분자로의 에틸렌 옥시드의 적어도 부분적인 부가를 기재로 하는 폴리에테르 폴리올 또한 성분 A4) (비이온성 친수성화제)로서 사용될 수 있다.

[0080] 유용한 출발 분자로는 예를 들면 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.

[0081] 폴리우레탄 분산액 (I)의 특히 바람직한 실시양태는 성분 A2)로서 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 함유하며, 이 혼합물에서 폴리카르보네이트 폴리올의 비율은 20 중량% 이상 내지 80 중량% 이하이고, 이 혼합물에서 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 비율은 20 중량% 이상 내지 80 중량% 이하이다. 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 경우 30 중량% 이상 내지 75 중량% 이하의 비율, 폴리카르보네이트 폴리올의 경우 25 중량% 이상 내지 70 중량% 이하의 비율이 바람직하다. 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 경우 35 중량% 이상 내지 70 중량% 이하의 비율, 폴리카르보네이트 폴리올의 경우 30 중량% 이상 내지 65 중량% 이하의 비율이 특히 바람직하되, 단 각각은 폴리카르보네이트 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올에 대한 중량 백분율의 합계가 100 중량%이고, 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르 폴리올의 합계로서 제공되는 성분 A2)의 비율은 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상 및 보다 바람직하게는 70 중량% 이상이다.

[0082] 성분 B1)의 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 1개 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올 기를 갖고, 또한 1 이상의 관능가, 예컨대 $-COO^-M^+$, $-SO_3^-M^+$,

$-PO(O^-M^+)_2$ (여기서, M^+는 예를 들면 금속 양이온, H^+, NH_4^+, NHR_3^+이고, 각각의 경우에 R은 C_1-C_{12}-알킬, C_5-C_6-시클로알킬 및/또는 C_2-C_4-히드록시알킬일 수 있음)를 갖는 임의의 화합물이며, 수성 매질과의 상호작용에 대한 관능가는 pH-의존성 해리 평형으로 들어가고, 이로써 음성 또는 중성 전하를 가질 수 있다.

[0083] 이소시아네이트-반응성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 바람직하게는 이소시아네이트-반응성 아미노-관능성 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제이다.

[0084] 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)-β-알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산, 에틸렌디아민프로필술폰산, 에틸렌디아민부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민-β-에틸술폰산, 글리신, 알라닌, 타우린, 라이신, 3,5-디아미노벤조산 및 IPDA와 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.

[0085] 성분 B1)을 위한 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 카르복실레이트 또는 카르복실 기 및/또는 술포네이트 기를 갖는 상기 언급된 종류의 것들, 예컨대 N-(2-아미노에틸)-β-알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산, 또는 IPDA와 아크릴산의 부가 생성물 (EP-A 0 916 647, 실시예 1)의 염이다.

[0086] 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제 및 비이온성 친수성화제의 혼합물 또한 사용할 수 있다.

[0087] 본 발명의 적층 복합재의 추가 실시양태에서, 단계 A)에서 반응 혼합물은

[0088] A3) 62 g/mol 이상 내지 399 g/mol 이하의 분자량을 갖는 히드록실-관능성 화합물을 추가로 포함한다.

[0089] 성분 A3)의 화합물은 62 g/mol 이상 내지 399 g/mol 이하의 분자량을 갖는다.

[0090] A3)은 20개 이하의 탄소 원자를 가진 특정 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 서로와의 임의의 목적하는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0091] 특정 분자량 범위의 에스테르 디올, 예컨대 α-히드록시부틸-ε-히드록시카프로산 에스테르, ω-히드록시헥실-γ-히드록시부티르산 에스테르, β-히드록시에틸 아디페이트 또는 비스(β-히드록시에틸) 테레프탈레이트 또한 적합하다.

[0092] A3)은 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-에틸헥산올, 1-옥탄올, 1-도데칸올, 1-헥사데칸올이다.

[0093] 성분 A3)을 위한 바람직한 화합물은 1,6-헥산디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 및 트리메틸올프로판이다.

[0094] 본 발명의 적층 복합재의 추가 실시양태에서, 단계 A)에서 반응 혼합물은

[0095] A4) 이소시아네이트-반응성 음이온성, 잠재적 음이온성 및/또는 비이온성 친수성화제를 추가로 포함한다.

[0096] 성분 A4)를 위한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화 화합물은 1개 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 히드록실기를 갖고, 또한 1 이상의 관능가, 예컨대 $-COO^-M^+$, $-SO_3^-M^+$, $-PO(O^-M^+)_2$ (여기서, M^+는 예를 들면 금속 양이온, H^+, NH_4^+, NHR_3^+이고, 각각의 경우에 R은 C_1-C_{12}-알킬, C_5-C_6-시클로알킬 및/또는 C_2-C_4-히드록시알킬일 수 있음)를 갖는 임의의 화합물이며, 수성 매질과의 상호작용에 대한 관능가는 pH-의존성 해리 평형으로 들어가고, 이로써 음성 또는 중성 전하를 가질 수 있다. 유용한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화 화합물로는 예를 들면 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-부텐디올과 $NaHSO_3$로부터 형성된 프로폭실화 부가물이다. 성분 A4)를 위한 바람직한 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제는 카르복실레이트 또는 카르복실 기 및/또는 술포네이트 기를 갖는 상기 언급된 종류의 것들이다.

[0097] 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.

[0098] 성분 A4)를 위한 유용한 비이온성 친수성화 화합물로는 예를 들면 1개 이상의 히드록실 또는 아미노 기, 바람직하게는 1개 이상의 히드록실 기를 함유한 폴리옥시알킬렌 에테르가 있다. 그의 예는 분자당 평균 5 이상 내지 70 이하 및 바람직하게는 7 이상 내지 55 이하의 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 30 몰% 이상 및 바람직하게는 40 몰% 이상의 에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 혼합 폴리알킬렌 옥시드 에테르이다.

[0099] 상기 언급된 종류의 바람직한 폴리에틸렌 옥시드 에테르는 40 몰% 이상 내지 100 몰% 이하의 에틸렌 옥시드 단위 및 0 몰% 이상 내지 60 몰% 이하의 프로필렌 옥시드 단위를 갖는 일관능성 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.

[0100] 성분 A4)를 위한 바람직한 비이온성 친수성화 화합물로는 적합한 출발 물질로의 알킬렌 옥시드의 블록 방식 부가에 의해 제조된 블록 (공)중합체인 상기 언급된 종류의 것들이 있다.

[0101] 이러한 비이온성 친수성화제를 위한 유용한 출발 분자로는 포화 모노알콜, 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 알콜, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들면 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, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸시클로헥실아민, N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민 및 또한 헤테로시클릭 2급 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H 피라졸이 있다. 바람직한 출발 분자는 상기 언급된 종류의 포화 모노알콜이다. 출발 분자로서 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 또는 n-부탄올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0102] 알킬화 반응을 위해 유용한 알킬렌 옥시드는 특히 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이며, 이는 임의의 목적하는 순서로 또는 혼합물로 알콕실화 반응에 사용될 수 있다.

[0103] 본 발명의 적층 복합재의 추가 실시양태에서, 단계 B)에서 예비중합체의 유리 NCO 기를 전체적으로 또는 부분적으로

[0104] B2) 32 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물과 추가로 반응시킨다.

[0105] 성분 B2)는 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, α,α,α',α'-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, 덜 바람직하다.

[0106] 성분 B2)는 추가로 1급 아미노기 뿐만 아니라 2급 아미노기 또한 갖거나, 또는 아미노기 (1급 또는 2급) 뿐만 아니라 OH 기 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.

[0107] 성분 B2)는 추가로 일관능성 이소시아네이트-반응성 아민 화합물, 예를 들면 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아

민, 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.

[0108] 본 발명의 적층 복합재의 추가 실시양태에서, 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)의 제조에서, 성분 A1)은 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 이성질체 비스-(4,4'-이소시아네이토시클로헥실)메탄을 포함하는 군으로부터 선택된다. 더욱이, 성분 A2)는 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올의 혼합물을 포함하며, 여기서 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르 폴리올의 합계로 제공되는 성분 A2)의 비율은 70 중량% 이상 내지 100 중량% 이하이다.

[0109] 폴리우레탄 분산액 (I) 및 상기 혼합물 이외에도, 추가의 보조 물질을 사용하는 것 또한 가능하다.

[0110] 이러한 보조 물질의 예는 증점제/요변성제, 항산화제, 광안정화제, 유화제, 가소제, 안료, 충전제 및/또는 유동 제어제이다.

[0111] 시판되는 증점제, 예컨대 덱스트린, 전분 또는 셀룰로스의 유도체, 예를 들어 셀룰로스 에테르 또는 히드록시에틸셀룰로스, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 폴리(메트)아크릴산 화합물 또는 폴리우레탄을 기재로 하는 유기 완전 합성 증점제 (회합 증점제), 및 또한 무기 증점제, 예컨대 벤토나이트 또는 실리카를 사용할 수 있다.

[0112] 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, 카르밤산 에스테르 수지, 트리아진 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 시아나미드 수지 또는 아닐린 수지를 함유할 수 있다.

[0113] 본 발명의 적층 복합재의 추가 실시양태에서, 흡수층의 물질은 아크릴산 및 아크릴산 나트륨의 공중합체, 또는 아크릴산과 이- 및/또는 다관능성 단량체의 가교 공중합체를 포함한다. 이- 및/또는 다관능성 단량체의 예는 폴리알릴 글루코스이다. 흡수층의 경우 부직포, 분말 및/또는 과립의 형태로 존재하는 것이 가능하다. 바람직하게는 흡수층을 위해 부직포가 사용된다.

[0114] 본 발명의 적층 복합재의 추가 실시양태에서, 커버층의 물질은 베이스층에 존재하는 것과 동일한 폴리우레탄 발포체를 포함한다. 이는 커버층을 위해 추가 물질을 제공할 필요가 없기 때문에 제조 비용을 감소시킨다. 커버층은 수성 발포체로서 적용한 다음, 건조시킨다. 추가로, 베이스층과 커버층이 동일한 물질로 제조되는 경우 이들 사이의 강한 부착을 보장하는 것이 가능하다.

[0115] 본 발명의 적층 복합재의 추가 실시양태에서, 베이스층과 커버층 사이의 직접 결합은 0.8 N/mm 이상의 박리 강도를 갖는다. 최대 박리 강도는 예를 들면 5 N/mm 이하, 4 N/mm 이하 또는 3 N/mm 이하일 수 있다. 박리 강도는 즈윅(Zwick) 만능 시험기 상에서 측정할 수 있다. 이러한 박리 강도 시험에서, 베이스층 및 커버층을 100 mm/분의 횡단 속도로 180° 의 각도에서 서로 박리시킨다. 결합 강도가 발포체 그 자체의 강도보다 더 큰 경우, 발포체에서의 전진 균열을 위해 그리고 그에 따른 결합 강도의 보다 낮은 한계를 위해 0.8 N/mm 이상의 박리 강도를 발견하였다.

[0116] 본 발명의 적층 복합재의 추가 실시양태에서, 커버층의 수증기 투과도는 750 g/㎡/24 시간 이상 내지 5000 g/㎡/24 시간 이하의 범위이다. 수증기 투과도는 또한 1000 g/㎡/24 시간 이상 내지 4000 g/㎡/24 시간 이하의 범위 또는 1500 g/㎡/24 시간 이상 내지 3000 g/㎡/24 시간 이하의 범위일 수 있다. 수증기 투과도는 표준 DIN EN 13726-2 파트 3.2에 기재된 바와 같이 측정할 수 있다.

[0117] 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 예시적인 방법은 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 개개의 양은 항상 합이 100 중량% 이하이다:

[0118] 5 중량% 이상 내지 40 중량% 이하의 성분 A1);

[0119] 55 중량% 이상 내지 90 중량% 이하의 성분 A2);

[0120] 0.5 중량% 이상 내지 20 중량% 이하의 성분 A3) 및 B2)의 합계;

[0121] 0.1 중량% 이상 내지 25 중량% 이하의 성분 A4) 및 B1)의 합계,

[0122] 여기서, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 내지 5 중량% 이하의 A4) 및/

또는 B1)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제를 사용한다.

[0123] 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 추가의 예시적인 방법은 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 개개의 양은 항상 합이 100 중량% 이하이다:

[0124] 5 중량% 이상 내지 35 중량% 이하의 성분 A1);

[0125] 60 중량% 이상 내지 90 중량% 이하의 성분 A2);

[0126] 0.5 중량% 이상 내지 15 중량% 이하의 성분 A3) 및 B2)의 합계;

[0127] 0.1 중량% 이상 내지 15 중량% 이하의 성분 A4) 및 B1)의 합계,

[0128] 여기서, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 0.2 중량% 이상 내지 4 중량% 이하의 A4) 및/또는 B1)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제를 사용한다.

[0129] 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 매우 특히 바람직한 방법은 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 개개의 양은 항상 합이 100 중량% 이하이다:

[0130] 10 중량% 이상 내지 30 중량% 이하의 성분 A1);

[0131] 65 중량% 이상 내지 85 중량% 이하의 성분 A2);

[0132] 0.5 중량% 이상 내지 14 중량% 이하의 성분 A3) 및 B2)의 합계;

[0133] 0.1 중량% 이상 내지 13.5 중량% 이하의 성분 A4) 및 B1)의 합계,

[0134] 여기서, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 0.5 중량% 이상 내지 3.0 중량% 이하의 A4) 및/또는 B1)로부터의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제를 사용한다.

[0135] 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)로부터 완전히 또는 부분적으로 수행된 중부가 후, 분산, 유화 또는 용해 단계를 수행한다. 이어서, 적절한 경우 분산 상에서 추가의 중부가 또는 변형을 수행한다.

[0136] 예비중합체 혼합 공정, 아세톤 공정 또는 용융 분산 공정과 같은 공정을 이용할 수 있다. 아세톤 공정이 바람직하다.

[0137] 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-비활성인 용매로 희석하고, 50℃ 이상 내지 120℃ 이하 범위의 온도로 가열하는 것을 포함한다. 이소시아네이트 부가 반응은 폴리우레탄 화학에서 공지된 촉매를 사용하여 촉진시킬 수 있다.

[0138] 유용한 용매로는 통상적인 지방족, 케토-관능성 용매, 예컨대 아세톤, 2-부타논이 있으며, 이를 제조 공정의 시작시에 바로 첨가할 필요는 없으며, 이후에 임의로 부분적으로 첨가할 수 있다. 아세톤 및 2-부타논이 바람직하다.

[0139] 다른 용매, 예컨대 크실렌, 톨루엔, 시클로헥산, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 에테르 또는 에스테르 단위를 가진 용매를 추가로 사용할 수 있으며, 전체적으로 또는 부분적으로 증류시키거나, 또는 N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈의 경우에는 분산액 중에 완전히 잔류한다. 그러나, 통상적인 지방족, 케토-관능성 용매가 아닌 임의의 다른 용매를 사용하는 것은 바람직하지 않다.

[0140] 후속적으로, 반응의 시작시에 첨가되지 않은 A1) 내지 A4) 중 임의의 성분을 첨가한다.

[0141] A1) 내지 A4)로부터 폴리우레탄 예비중합체의 제조에서, 이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응성 기의 물질양의 비는 예를 들면 1.05 이상 내지 3.5 이하의 범위, 바람직하게는 1.2 이상 내지 3.0 이하의 범위 및 보다 바람직하게는 1.3 이상 내지 2.5 이하의 범위이다.

[0142] 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.

[0143] 잠재적 음이온성 기를 음이온성 기로 부분적으로 또는 완전히 전환시키기 위해 수행하는 중화 단계는 염기, 예

컨대 3급 아민, 예를 들면 모든 알킬 라디칼에서 1개 이상 내지 12개 이하 및 바람직하게는 1개 이상 내지 6개 이하의 탄소 원자 및 보다 바람직하게는 2개 이상 내지 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 트리알킬아민, 또는 알칼리 금속 염기, 예컨대 상응하는 수산화물을 사용한다.

[0144] 그 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리프로필아민, N-메틸모르폴린, 메틸디이소프로필아민, 에틸디이소프로필아민 및 디이소프로필에틸아민이다. 알킬 라디칼은 또한 예를 들면 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.

[0145] 암모니아, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민 또는 디이소프로필에틸아민, 및 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 바람직하며, 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 특히 바람직하다.

[0146] 염기는 중화시키고자 하는 산 기의 물질 양의 50 몰% 이상 내지 125 몰% 이하, 바람직하게는 70 몰% 이상 내지 100 몰% 이하인 물질 양으로 사용된다. 중화는 또한 분산 단계와 동시에 중화제를 분산수에 포함시켜 수행할 수 있다.

[0147] 후속적으로, 추가 공정 단계에서, 이미 수행되지 않았거나 단지 어느 정도만 수행되었을 경우, 수득된 예비중합체를 아세톤 또는 2-부타논과 같은 지방족 케톤의 도움으로 용해시킨다.

[0148] 단계 B)의 사슬 연장에서, NH_2- 및/또는 NH-관능성 성분을 부분적으로 또는 완전히 여전히 잔류하는 예비중합체의 이소시아네이트기와 반응시킨다. 바람직하게는, 사슬 연장은 물에 분산시키기 전에 수행한다.

[0149] 사슬 종결은 전형적으로 이소시아네이트-반응성 기를 가진 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.

[0150] 부분적인 또는 완전한 사슬 연장을 NH_2 또는 NH 기를 가진 정의 B1)에 따른 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제를 사용하여 수행할 경우, 예비중합체의 사슬 연장은 바람직하게는 분산 전에 수행한다.

[0151] 아민계 성분 B1) 및 B2)는 본 발명의 공정에서 수- 또는 용매-희석된 형태로, 개별적으로 또는 혼합물로 임의로 사용할 수 있으며, 원칙적으로 임의의 첨가 순서가 가능하다.

[0152] 물 또는 유기 용매를 희석제로서 사용할 경우, B)에 사용되는 사슬-연장 성분의 희석제 함량은 바람직하게는 70 중량% 이상 내지 95 중량% 이하의 범위이다.

[0153] 분산은 바람직하게는 사슬 연장 후에 수행한다. 분산을 위해, 용해되고 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체를 적절한 경우 실질적인 전단, 예를 들어 강력 교반에 의해 분산수에 도입하거나, 또는 반대로 분산수를 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체 용액에 교반하여 넣는다. 물을 용해된 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0154] 이어서, 분산 단계 후 여전히 분산액에 존재하는 용매를 전형적으로 증류에 의해 제거한다. 분산 단계 동안의 제거도 마찬가지로 가능하다.

[0155] 폴리우레탄 분산액 (I) 중의 유기 용매의 잔류 수준은 전형적으로 전체 분산액을 기준으로 1.0 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하이다.

[0156] 본 발명의 폴리우레탄 분산액 (I)의 pH는 전형적으로 9.0 이하, 바람직하게는 8.5 이하, 보다 바람직하게는 8.0 이하이고, 가장 바람직하게는 6.0 이상 내지 7.5 이하의 범위이다.

[0157] 폴리우레탄 분산액 (I)의 고체 함량은 바람직하게는 40 중량% 이상 내지 70 중량% 이하의 범위, 더 바람직하게는 50 중량% 이상 내지 65 중량% 이하의 범위, 가장 바람직하게는 55 중량% 이상 내지 65 중량% 이하의 범위, 특히 60 중량% 이상 내지 65 중량% 이하의 범위이다.

[0158] 본 발명에 따른 조성물의 예는 하기 인용되며, 백분율 중량의 합계는 100 중량% 이하의 값을 갖는다. 이들 조성물은 건조 물질을 기준으로, 전형적으로 80 중량부 이상 내지 99.5 중량부 이하의 분산액 (I), 0 중량부 이상 내지 10 중량부 이하의 발포 보조제, 0 중량부 이상 내지 10 중량부 이하의 가교제 및 0 중량부 이상 내지 10 중량부 이하의 증점제를 포함한다.

[0159] 본 발명에 따른 이들 조성물은 건조 물질을 기준으로, 바람직하게는 85 중량부 이상 내지 97 중량부 이하의 분산액 (I), 0.5 중량부 이상 내지 7 중량부 이하의 발포 보조제, 0 중량부 이상 내지 5 중량부 이하의 가교제 및 0 중량부 이상 내지 5 중량부 이하의 증점제를 포함한다.

[0160] 본 발명에 따른 이들 조성물은 건조 물질을 기준으로, 보다 바람직하게는 89 중량부 이상 내지 97 중량부 이하의 분산액 (I), 0.5 중량부 이상 내지 6 중량부 이하의 발포 보조제, 0 중량부 이상 내지 4 중량부 이하의 가교제 및 0 중량부 이상 내지 4 중량부 이하의 증점제를 포함한다.

[0161] 발포체 안정화제로서 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 포함하는 본 발명에 따른 조성물의 예가 하기 인용된다. 이들 조성물은 건조 물질을 기준으로, 80 중량부 이상 내지 99.9 중량부 이하의 분산액 (I) 및 0.1 중량부 이상 내지 20 중량부 이하의 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 포함한다. 조성물은 건조 물질을 기준으로, 바람직하게는 85 중량부 이상 내지 99.5 중량부 이하의 분산액 (I) 및 0.5 내지 15 중량부의 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체를 포함한다. 90 중량부 이상 내지 99 중량부 이하의 분산액 (I) 및 1 중량부 이상 내지 10 중량부 이하의 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체가 특히 바람직하고, 94 중량부 이상 내지 99 중량부 이하의 분산액 (I) 및 1 중량부 이상 내지 6 중량부 이하의 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체가 매우 특히 바람직하다.

[0162] 본 발명의 목적을 위해, "중량부"는 상대적인 비율을 나타내며, 중량%와는 다른 개념이다. 따라서, 비율의 산술적 합계는 또한 100을 초과하는 값으로 가정할 수 있다.

[0163] 언급된 성분 이외에, 본 발명에 따른 조성물은 또한 추가의 수성 결합제를 사용할 수 있다. 이러한 수성 결합제는 예를 들면 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에폭시 또는 다른 폴리우레탄 중합체로 구성될 수 있다. 유사하게, 예를 들어 EP-A-0 753 531에 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.

[0164] 본 발명의 방법에서 발포는 진탕에 의한 고속 회전에서 조성물의 기계적 교반에 의해 또는 취입 기체의 감압에 의해 달성된다.

[0165] 기계적 발포는 임의의 목적하는 기계적 교반, 혼합 및 분산 기술을 사용하여 수행할 수 있다. 공기가 일반적으로 도입되지만, 질소 및 다른 기체 또한 이 목적을 위해 사용될 수 있다.

[0166] 본 발명은 추가로

[0167] - 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포 및 건조시켜 수득한 폴리우레탄 발포체를 포함하는 베이스층을 제공하는 단계;

[0168] - 베이스층 위에 흡수층을 적용하는 단계;

[0169] - 베이스층과 흡수층 둘 다에 결합하는 추가의 층을 적용하는 단계

[0170] 를 포함하는, 본 발명에 따른 적층 복합재의 제조 방법을 제공한다.

[0171] 베이스층 위에 흡수층을 적용하는 것은 초흡수성 분말 또는 과립의 경우에는 주형의 보조하에 또는 보조없이 간단히 분사함으로써 수행될 수 있다. 초흡수성 부직포의 경우에는, 이 부직포를 적합하게 절단된 패드의 형태로 베이스층 위에 기계적으로 또는 손으로 놓을 수 있다. 초흡수성 부직포의 사용이 바람직하다.

[0172] 본 발명에 따른 공정의 고려되는 실시양태는 특히 하기 기재된 변형예를 포함한다. 한 변형예는 베이스층을 건조시키고, 이를 흡수층에 제공하고, 커버층을 적용하고, 다시 건조시키는 것을 포함한다.

[0173] 또다른 변형예에서, 흡수체/초흡수체를 건조되지 않은 베이스층에 적용하고, 수득한 복합 물질을 건조시키고, 후속적으로 커버층으로 덮고, 다시 건조시킨다.

[0174] 또다른 변형예에서, 흡수층을 기재, 예컨대 종이 또는 호일, 필름 또는 시트에 적용하고, 베이스층 또는 커버층을 흡수층 위에 적용하고, 수득한 복합 물질을 건조시키고, 후속적으로 아직 적용되지 않은 층 (커버층 또는 베이스층)을 복합 물질 상의 흡수체 측에 적용하고, 또다른 건조 단계를 수행한다.

[0175] 또다른 변형예에서, 흡수층을 기재, 예컨대 종이 또는 호일, 필름 또는 시트에 적용하고, 베이스층 또는 커버층을 적용하고, 복합 물질을 건조시키고, 아직 적용되지 않은 층 (커버층 또는 베이스층) 상에 그의 흡수체 측을 놓고, 또다른 건조 단계를 수행한다.

[0176] 또다른 변형예에서, 흡수체/초흡수체를 건조되지 않은 베이스층에 적용하고, 커버층으로 덮고, 복합 물질을 단일 작업으로 건조시킨다.

[0177] 바람직한 변형예는 베이스층을 건조시키고, 흡수층을 제공하고, 커버층을 적용하고, 다시 건조시키는 것을 포함한다.

[0178] 수득한 발포체를 발포 과정에서 또는 그 직후에 기재 위에 적용하거나 또는 금형에 도입하고, 건조시킨다. 유용한 기재로는 특히 종이, 호일, 필름 또는 시트가 있으며, 이는 손상된 부위를 덮기 위해 그를 사용하기 전에 상처 드레싱으로부터 간단히 박리된다.

[0179] 적용은 예를 들면 붓기 또는 블레이드 코팅에 의해 이루어질 수 있지만, 다른 통상의 기술 또한 가능하다. 중간 건조 단계를 이용하여 다층 적용하는 것 또한 원칙적으로 가능하다.

[0180] 발포체에 대한 만족스러운 건조 속도는 20℃만큼 낮은 온도에서 관찰되며, 따라서 손상된 인간 또는 동물 조직에서의 건조는 문제가 없다. 그러나, 바람직하게는 발포체의 더욱 신속한 건조 및 고착을 위해서는 30℃ 초과의 온도가 이용된다. 그러나, 건조 온도는 200℃, 바람직하게는 180℃ 및 보다 바람직하게는 150℃를 넘지 않아야 하는데, 그렇지 않으면 발포체의 바람직하지 않은 황변 및/또는 액화가 일어날 수 있기 때문이다. 두 단계 이상의 건조 또한 가능하다.

[0181] 건조는 일반적으로 통상의 가열 및 건조 장치, 예컨대 (순환 공기) 건조 캐비넷, 고온 공기 또는 IR 방사기를 사용하여 수행한다. 가열된 표면, 예를 들어 롤 상에 코팅된 기재를 이끌어서 건조시키는 것 또한 가능하다.

[0182] 적용 및 건조는 각각 배치식으로 또는 연속적으로 수행할 수 있지만, 전적으로 연속적인 공정이 바람직하다.

[0183] 건조 전에, 폴리우레탄 발포체의 발포체 밀도는 전형적으로 50 g/ℓ 이상 내지 800 g/ℓ 이하의 범위, 바람직하게는 100 g/ℓ 이상 내지 500 g/ℓ 이하의 범위, 보다 바람직하게는 100 g/ℓ 이상 내지 350 g/ℓ 이하의 범위이다 (1 ℓ의 발포체 부피를 기준으로 모든 투입 물질의 질량 [g]).

[0184] 건조 후, 폴리우레탄 발포체는 서로 소통하는 셀을 가진 미세기공, 적어도 부분적으로 개방-공극 구조를 가질 수 있다. 건조된 발포체의 밀도는 전형적으로 0.4 g/㎤ 미만, 바람직하게는 0.35 g/㎤ 미만, 더 바람직하게는 0.01 g/㎤ 이상 내지 0.3 g/㎤ 이하의 범위, 가장 바람직하게는 0.1 g/㎤ 이상 내지 0.3 g/㎤ 이하의 범위이다.

[0185] 건조 후, 폴리우레탄 발포체층의 두께는 전형적으로 0.1 ㎜ 이상 내지 50 ㎜ 이하의 범위, 바람직하게는 0.5 ㎜ 이상 내지 20 ㎜ 이하의 범위, 보다 바람직하게는 1 ㎜ 이상 내지 10 ㎜ 이하의 범위, 가장 바람직하게는 1.5 ㎜ 이상 내지 5 ㎜ 이하의 범위이다.

[0186] 본 발명에 따른 공정의 한 실시양태는 음이온적 친수성화 수성 폴리우레탄 분산액 (I)을 포함하는 조성물을 발포시킴으로써 수득가능한 추가의 층을 포함하며, 여기서 상기 추가의 층을 적용한 후, 적층 복합재를 건조시킨다. 건조는 예를 들면 110℃ 이상 내지 150℃ 이하의 온도에서 이루어질 수 있다. 이는 베이스층 및 커버층이 바람직하게는 동일한 물질을 포함하는 적층 복합재를 제공한다.

[0187] 본 발명은 추가로 상처 드레싱, 실금 제품 및/또는 미용 용품으로서 본 발명에 따른 적층 복합재의 용도를 제공한다. 실금 제품은 예를 들면 영아, 소아 및 성인용 기저귀일 수 있다. 미용 용품은 예를 들면 세정 용품일 수 있다. 상처 드레싱으로서의 용도가 바람직하다.

[0188] 본 발명은 추가로 하기 도면을 참고하여 설명된다.

[0189] 도 1은 본 발명의 적층 복합재의 단면을 도시한다.

[0190] 도 1은 본 발명의 적층 복합재의 단면을 도시한다. 베이스층 10은 폴리우레탄 발포체층으로서 구현되고, 폴리우레탄 발포체는 상기 기재된 바와 같이 수득가능하다. 베이스층 10 위에 흡수층 20이 있다. 본 발명의 예시적인 실시양태에서, 흡수층 20은 예를 들면 부직포 형태의 직조 초흡수체로 구성된다. 이 경우에 커버층 30은 마찬가지로 폴리우레탄 발포체층으로서 구현되며, 폴리우레탄 발포체는 상기 기재된 바와 같이 수득가능하다. 커버층 30은 흡수층 20 뿐만 아니라 베이스층 10을 덮으며, 따라서 아일랜드 드레싱이 수득된다.

[0191] 본 발명은 추가로 하기 실시예를 참고하여 설명된다.

[0192] <실시예>

[0193] 달리 지시되지 않았다면, 모든 백분율은 중량 기준이다.

[0194] 고체 함량은 DIN-EN ISO 3251에 따라 측정하였다. 달리 명백히 언급되지 않았다면, NCO 함량은 DIN-EN ISO 11909에 따라 부피측정으로 측정하였다. "자유 흡수성"은 DIN EN 13726-1 파트 3.2에 따라 생리학적 염수의 흡수에 의해 측정하였다.

[0195] 사용된 물질 및 약어:

[0196] 디아미노술포네이트: $NH_2-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-SO_3Na$ (물 중 45%)

[0197] 데스모펜(Desmophen®) C2200: 폴리카르보네이트 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수 평균 분자량 2000 g/몰 (바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG), 독일 레버쿠젠 소재)

[0198] 폴리THF® 2000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수 평균 분자량 2000 g/몰 (바스프 아게(BASF AG), 독일 루드빅샤펜 소재)

[0199] 폴리THF® 1000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 112 mg KOH/g, 수 평균 분자량 1000 g/몰 (바스프 아게, 독일 루드빅샤펜 소재)

[0200] LB 25 폴리에테르: 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드를 기재로 하는 일관능성 폴리에테르, 수 평균 분자량 2250 g/몰, OH가 25 mg KOH/g (바이엘 머티리얼사이언스 아게, 독일 레버쿠젠 소재)

[0201] 플란타케어(Plantacare®) 1200 UP: $C_{12}-C_{16}$ 지방 알콜-폴리글리코시드, 물 중 약 51% 용액 (코그니스 도이칠란트 게엠베하 운트 코. 카게(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG), 독일 뒤셀도르프 소재)

[0202] 스토칼(Stokal®) STA: 암모늄 스테아레이트, 물 중 약 30% 용액 (보제토 게엠베하(Bozzetto GmbH), 독일 크레펠트 소재)

[0203] 플루로닉(Pluronic®) PE 6800: EO/PO 블록 공중합체, 중량 평균 분자량 8000 g/mol (바스프 아게, 독일 루드빅샤펜 소재)

[0204] 오아시스 SAF(OASIS SAF®) 2342: 아크릴산, 메타크릴산 및 아크릴산/메타크릴산 단량체를 기재로 하는 부직포 초흡수체, 여기서 아크릴산은 아크릴산 나트륨으로 부분 중화되었음. 중합체 사슬간의 가교는 아크릴산/메타크릴산 단량체에서 아크릴산 및 히드록실 기의 산 기들 사이에서의 반응으로부터 에스테르기를 이용하여 수득된다 (테크니컬 옵솔번츠 리미티드(Technical Absorbents Ltd.), 영국 소재).

[0205] 오아시스 SAF® 2317: 아크릴산, 메타크릴산 및 아크릴산/메타크릴산 단량체를 기재로 하는 부직포 초흡수체, 여기서 아크릴산은 나트륨 아크릴레이트로 부분 중화되었음. 중합체 사슬간의 가교는 아크릴산/메타크릴산 단량체에서 아크릴산 및 히드록실 기의 산 기들 사이에서의 반응으로부터 에스테르기를 이용하여 수득된다 (테크니컬 옵솔번츠 리미티드, 영국 소재).

[0206] 오아시스 SAF® 2354: 아크릴산, 메타크릴산 및 아크릴산/메타크릴산 단량체를 기재로 하는 부직포 초흡수체, 여기서 아크릴산은 아크릴산 나트륨으로 부분 중화되었음. 중합체 사슬간의 가교는 아크릴산/메타크릴산 단량체에서 아크릴산 및 히드록실 기의 산 기들 사이에서의 반응으로부터 에스테르기를 이용하여 수득된다 (테크니컬 옵솔번츠 리미티드, 영국 소재).

[0207] 페이버(Favor®) PAC 230: 가교 폴리아크릴레이트를 기재로 하는 가루 초흡수체 (에보닉 스톡하우젠 게엠베하(Evonik Stockhausen GmbH), 독일 크레펠트 소재)

[0208] 루콰플리스(Luquafleece®) 200: 가교 폴리아크릴레이트를 기재로 하는 부직포 초흡수체 (바스프 아게, 독일 루드빅샤펜 소재)

[0209] 루콰플리스® 400: 가교 폴리아크릴레이트를 기재로 하는 부직포 초흡수체 (바스프 아게, 독일 루드빅샤펜 소재)

[0210] 폴리우레탄 분산액 1의 평균 입도 (수 평균이 기록됨)의 측정을 레이저 상관 분광학 (LCS; 기기: 맬버른 제타사이저(Malvern Zetasizer) 1000, 맬버른 인스트루먼트 리미티드(Malvern Inst. Limited))을 사용하여 수행하였

다.

[0211] 발포 첨가제에 대해 보고된 양은 수용액을 기준으로 한다.

[0212] **실시예 1**: 폴리우레탄 분산액 1의 제조

[0213] 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 디이소시아네이트 및 341.9 g의 이소포론 디이소시아네이트를 70℃에서 5 분에 걸쳐 첨가하고, 이론적인 NCO 값에 도달할 때까지 또는 실제 NCO 값이 이론적인 NCO 값보다 약간 낮을 때까지 혼합물을 120℃에서 교반하였다. 즉시 제조된 예비중합체를 4840 g의 아세톤에 용해시키고, 이 공정에서 50℃로 냉각시키고, 후속적으로 10 분에 걸쳐 칭량된 27.4 g의 에틸렌디아민, 127.1 g의 이소포론디아민, 67.3 g의 디아미노술포네이트 및 1200 g의 물의 용액과 혼합하였다. 후속적으로, 혼합물을 10 분 동안 교반하였다. 이어서, 654 g의 물을 첨가하여 분산액을 형성하였다. 그 후, 감압하에 증류에 의해 용매를 제거하였다.

[0214] 수득한 폴리우레탄 분산액은 하기 특성을 가졌다:

[0215] 고체 함량: 61.6%

[0216] 입도 (LCS): 528 nm

[0217] pH (23℃): 7.5

[0218] **실시예 2**: 폴리우레탄 분산액 1로부터 발포체-초흡수체 복합 물질의 제조

[0219] 실시예 1에 따라 제조된 120 g의 폴리우레탄 분산액 1을 1.47 g의 플란타케어® 1200 UP 및 0.24 g의 스토칼® STA와 혼합하고, 시판되는 핸드 교반기 (굽은 와이어로 제조된 교반기)를 이용하여 0.4 ℓ 발포체 부피로 발포시켰다. 그 후, 발포체를 2 mm 갭 높이로 설정된 블레이드 코터를 이용하여 눌러붙지 않는(non-stick) 종이 상에 놓고, 후속적으로 대략 5*5 ㎠ 부직포의 초흡수체 (표 1 참조)를 아직 습한 발포체 상에 압력없이 놓고, 순환 공기 건조 캐비넷에서 120℃에서 15 분 동안 건조시켰다. 이어서, 추가의 발포체층을 6 mm 갭 높이로 설정된 필름 코터를 이용하여 이미 건조된 발포체-초흡수체 복합 물질 위에 놓았고, 이로써 초흡수성 부직포가 두 층의 발포체에 의해 (아래에 있는 이미 건조된 발포체층에 의해, 그리고 측면을 따라 위에 있는 아직 습한 발포체층에 의해) 완전히 둘러싸였다. 복합 물질을 다시 순환 공기 건조 캐비넷에서 120℃에서 20 분 동안 건조시켰다.

[0220] 양호한 기계적 특성 및 미세 공극 구조를 가진 깨끗한 백색 발포체-초흡수체 복합 물질이 수득되었다.

[0221] <표 1>

[0222]

초흡수체	복합 물질의 흡수성
오아시스 유형 2342	측정되지 않음
오아시스 유형 2317	95 g/100 cm^2
오아시스 유형 2354	63 g/100 cm^2

[0223] DIN EN 13726-1 파트 3.2에 따라 흡수성을 측정하기 위해, 5 cm × 5 cm 가장자리 길이의 시편을 각각의 복합 물질로부터 절단해 내었다. 이들 시편은 5 cm × 5 cm의 흡수층을 함유하였다.

[0224] **실시예 3**: 폴리우레탄 분산액 1로부터 발포체-초흡수체 복합 물질의 제조

[0225] 실시예 2와 유사한 방식으로, 발포된 발포체를 120 g의 폴리우레탄 분산액 1, 1.47 g의 플란타케어® 1200 UP 및 0.24 g의 스토칼® STA로부터 제조하였고, 2 mm 갭 높이로 설정된 블레이드 코터를 이용하여 눌러붙지 않는 종이 상에 놓았다. 페이버® PAC 230 가루 초흡수체를 5 cm × 5 cm 사각형 형태로 아직 습한 발포체 위에 분사하였다. 그 후, 순환 공기 건조 캐비넷에서 120℃에서 15 분 동안 건조시켰다. 이어서, 추가의 폴리우레탄 발포체층을 4 mm 갭 높이로 설정된 블레이드 코터를 이용하여 이미 건조된 발포체-초흡수체 복합 물질 위에 놓았고, 이로써 초흡수체가 완전히 둘러싸였다. 복합 물질을 순환 공기 건조 캐비넷에서 다시 120℃에서 20 분

동안 건조시켰다.

[0226] 양호한 기계적 특성, 높은 흡수성 및 미세 공극 구조를 가진 깨끗한 백색 발포체-초흡수체 복합 물질이 수득되었다.

[0227] **실시예 4**: 폴리우레탄 분산액 1 및 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체로부터 발포체-초흡수체 복합 물질의 제조

[0228] 실시예 1에 따라 제조된 120 g의 폴리우레탄 분산액 1을 물 중 플루로닉® PE 6800의 30% 용액 12.6 g과 혼합하고, 시판되는 핸드 교반기 (굽은 와이어로 제조된 교반기)를 이용하여 0.4 ℓ 발포체 부피로 발포시켰다. 그 후, 발포체를 2 mm 갭 높이로 설정된 블레이드 코터를 이용하여 눌러붙지 않는 종이 상에 놓고, 후속적으로 대략 5 cm × 5 cm 부직포의 초흡수체 (표 2 참조)를 아직 습한 발포체 상에 압력없이 놓고, 순환 공기 건조 캐비넷에서 120℃에서 10 분 동안 건조시켰다. 이어서, 추가의 발포체층을 2 mm 갭 높이로 다시 설정된 블레이드 코터를 이용하여 눌러붙지 않는 종이 상에 놓았고, 이미 건조된 발포체-초흡수성 부직포를 아직 습한 발포체 위에 놓아서, 초흡수성 부직포가 폴리우레탄 발포체에 의해 양측에서 둘러싸이도록하였다. 복합 물질을 다시 순환 공기 건조 캐비넷에서 120℃에서 10 분 동안 건조시켰다.

[0229] 양호한 기계적 특성 (박리 강도 ≥ 0.8 N/mm) 및 미세 공극 구조를 가진 깨끗한 백색 발포체-초흡수체 복합 물질이 수득되었다.

[0230] <표 2>

[0231]

초흡수체	복합 물질의 흡수성
루콰플리스 200	103 g/100 cm^2
루콰플리스 400	146 g/100 cm^2

[0232] DIN EN 13726-1 파트 3.2로부터 출발하여, 각각의 경우, 5 cm × 5 cm의 흡수층을 함유하는 8.5 cm × 8.5 cm 가장자리 길이를 갖는 적층 복합재를 사용하여 흡수성을 측정하였다.

도면

도면1

