

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08G 18/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년11월10일 10-0642177 2006년10월27일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7012405	(65) 공개번호	10-2002-0027303
(22) 출원일자	2001년09월28일	(43) 공개일자	2002년04월13일
번역문 제출일자	2001년09월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/002486	(87) 국제공개번호	WO 2000/59973
국제출원일자	2000년03월21일	국제공개일자	2000년10월12일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 폴란드, 모로코, 알제리,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	19914882.1	1999년04월01일	독일(DE)
------------	------------	-------------	--------

(73) 특허권자	바이엘 악티엔게젤샤프트 독일 데-51368 레버쿠젠
-----------	---------------------------------

(72) 발명자	블룸, 하랄트 독일 데-51375레버쿠젠폴-클레-스트라췌42
----------	--------------------------------------

나우요크스, 카린
독일 데-51399부르샤이트쿠켄베르크34아

괴니크, 에버하르트
독일 데-51375레버쿠젠게첼리날레55

(74) 대리인

주성민
김영

심사관 : 이상우

(54) 사이즈제용 자체 가교결합성 폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아 분산액

요약

본 발명은 자체 가교결합성 폴리우레탄, 폴리우레탄 폴리우레아 또는 폴리우레아 분산액, 상기 분산액의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

색인어

자체 가교결합성, 폴리우레탄, 폴리우레탄 폴리우레아, 폴리우레아, 분산액, 사이즈제

명세서

본 발명은 자체 가교결합성 폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아 분산액, 상기 분산액의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

폴리우레탄 분산액의, 예를 들면 유리 섬유 사이즈제(sizing agent)의 제조를 위한 용도는, 예를 들면 제 US-A 4 255 317 호로부터 공지되어 있다. 유사하게, 폴리우레탄 분산액과 블록화(blocked) 폴리이소시아네이트를 기재로 하는 경화제 성분을 조합하여 사용하는 것이, 예를 들면 제 EP-A 792 900 호로부터 공지되어 있다. 자체 가교결합성 분산액은 이에 기술되어 있지 않다.

예를 들면 이소포론 디아민 중에 혼합된 부타논 옥심 및 디아민으로 블로킹(blocking)된 이소시아네이트기를 갖는 수성 PU 분산액이 제 US-A 4 387 181 호에 기술되어 있으나, 상기 분산액의 사이즈제로서의 용도는 기술되어 있지 않다. 또한, 블록화 이소시아네이트기를 함유하는 분산액이, 예를 들면 70℃에서 12시간 동안의 디아민과의 반응에 의해 사슬 연장되는 특유한 제조 방법이 기술되어 있다. 이렇게 수득되는 고분자량 분산액은 가교결합이 더 이상 가능하지 않다. 이 분산액을 유리 섬유 사이즈제로서 사용하기에는 별로 적절하지 않다.

페인트 분산액이 제 US-A 5 563 208 호에 기술되어 있으며, 경화는 기관상의 폴리아민에 의해 수행된다. 이 문헌에 대략 3관능가 구조의 블록화 이소시아네이트기를 갖는 비교적 저분자량의 예비중합체가 기술되어 있으며, 이는 조 MDI 또는 1,6-디이소시아네이트옥산을 기재로 하는 이소시아누레이트기 함유 페인트 폴리이소시아네이트와 같은 폴리이소시아네이트를 사용함으로써 구체화된다. 상기 생성물의 사이즈제로서의 적절성은 기재되어 있지 않다. 상당한 분지화 및 높은 가교결합 밀도의 견지에서, 이 생성물은 사이즈제로서 부적절하고 보강성이 불충분하다.

제 US-A 5 300 556 호에는 블록화 폴리이소시아네이트 및 폴리히드록실 화합물을 함유하는 수성 분산액의 제조 방법이 기술되어 있다. 친수성 폴리이소시아네이트는 수성 분산액 중에서 폴리히드록실 화합물 존재 하에 블로킹제와 반응한다. 이러한 경우에 물 및 폴리히드록실 화합물보다 큰 반응성을 갖는 블로킹제를 사용하는 것이 필수적이다. 이는 이소시아네이트-물 반응을 전적으로 배제할 수 없기 때문에, 개선의 기회가 상당히 제한되고 또한 공업적인 규모로의 수행이 매우 어렵다는 것을 의미한다. 유사하게, 상기 생성물의 사이즈제로서의 적절성은 기재되어 있지 않다.

놀랍게도, 본 발명자들은 본 발명에 이르러 특유한 자체 가교결합성 폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아 분산액을 함유하는 유리 섬유 사이즈제가 현저하게 개선된 사이즈화(sized) 유리 섬유로의 가공성 및 해당 유리 섬유 보강 플라스틱의 개선된 기계적 성질을 나타낸다는 것을 밝혀내었다.

자체 가교결합성 분산액이란 용어는 동일한 중합체 중에 블록화 이소시아네이트기 및 반응성 히드록실기 또는 아미노기 및(또는) 중합체 중에 블록화 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아 및, 추가로

디아민, 폴리아민 및(또는) 히드록시아민을 함유하는 분산액을 의미한다. 동일한 단량체 중의 블록화 이소시아네이트기 및 반응성 히드록실기 또는 아미노기의 존재는 놀랍게도, 보강성, 가수분해 저항성, 및 예컨대 벌크 밀도와 같은 가공성의 개선을 유도한다.

상기 분산액은 사용자에게 특정의 기타 이점을 또한 제공한다는 것을 발견하였다. 분산액 및 경화제를 분리 저장할 필요가 없게 되어, 분산액 및 경화제의 부정확한 혼합으로 인하여 야기될 수 있는 문제점 또는 부적절한 사이즈(size) 성질을 피할 수 있다. 혼합 단계 도중 또는 적용시 승온 도중에 여러 분산액 및 경화제 사이에서 발생될 수 있는 종류의 혼화성 문제는 발생되지 않는다.

그러므로, 본 발명은 중합체에 결합된 블록화 이소시아네이트기 및 중합체에 또한 결합된 반응성 히드록실기 또는 아미노기를 함유하는 폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아 및(또는) 분자량 60 내지 1000인 1종 이상의 디아민, 폴리아민 또는 히드록시아민을 포함하는 10 중량% 이하의 반응성 성분을 기재로 하고, 50℃ 이하의 실온에서 저장시 안정하고 90 내지 280℃에서 가교결합 반응하는 자체 가교결합성 분산액을 제공한다.

간단하게, 본 발명에 따른 폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아 분산액은 또한 하기에 폴리우레탄 분산액 또는 분산액으로서 지칭되며, 이 경우에 폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 및 폴리우레아 분산액이 항상 포함된다. 분산액이란 용어는 또한 용해된 중합체 부분을 함유하는 분산액을 포함한다. 용해되는 중합체의 비율은, 예를 들면 친수성 성분의 함량에 의해서 영향받을 수 있다.

폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아를 기재로 하는 본 발명에 따른 자체 가교결합성 분산액은

- a) 1종 이상의 폴리올 성분,
- b) 1종 이상의 디-, 트리- 및(또는) 폴리이소시아네이트 성분,
- c) 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기 및 하나 이상의 친수성 폴리에테르 사슬을 갖는 화합물 및(또는) 적어도 부분적으로 중화된 형태로 임의로 존재하는 염 형성이 가능한 하나 이상의 기 및 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 화합물을 포함하는 1 종 이상의 친수성, 비이온성 또는 (잠재적) 이온성 구조 성분,
- d) a) 내지 c)와는 다르며 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 분자량 32 내지 500의 1종 이상의 구조 성분, 및
- e) 1종 이상의 1관능가 블로킹제

의 분산된 형태 또는 용해된 형태의 반응 생성물이며, 여기에서 성분 c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 성분 d)는 생성된 분산액이 블록화 이소시아네이트기에 추가하여 반응성 유리 히드록실기 및(또는) 아미노기를 함유하도록 사용되고(되거나), 생성된 분산액에 1종 이상의 반응성 디아민, 폴리아민 및(또는) 히드록시아민을 포함하는 성분 F)가 함유되고, 성분 d) 및(또는) F)로부터의 반응성 히드록실기 또는 아미노기의 비율은 0일 수 없다.

폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아를 기재로 하는 본 발명에 따른 분산액은 바람직하게는

- a) 5 내지 350의 히드록실가를 갖는 1종 이상의 폴리올 성분 30 내지 90중량%,
- b) 1종 이상의 디-, 트리- 및(또는) 폴리이소시아네이트 성분 10 내지 50중량%,
- c) 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기 및 적어도 부분적으로 중화된 형태로 임의로 존재하는 염 형성 가능한 하나 이상의 기, 또는 친수성 폴리에테르 사슬을 갖는 화합물을 포함하는 1종 이상의 친수성, 비이온성 또는 (잠재적) 이온성 구조 성분 1 내지 20중량%,
- d) a) 내지 c)와는 다르며 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 분자량 32 내지 500의 1종 이상의 구조 성분 1 내지 20중량%,
- e) 1종 이상의 1관능가 블로킹제 0.2 내지 7.5중량%

의 반응 생성물이며, 여기에서 성분 c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 성분 d)는 생성된 분산액이 블록화 이소시아네이트기에 추가하여 반응성 유리 히드록실기 및(또는) 아미노기를 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 0 내지 4중량%의 양으로 함유하도록 사용되고(되거나) 생성된 분산액에 1종 이상의 반응성 디아민, 폴리아민 및(또는) 히드록시아민을 포함하는 성분 F)가 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 0 내지 10중량% 함유되고, 성분 d) 및(또는) F)로부터의 반응성 히드록실기 또는 아미노기의 비율은 0일 수 없다.

폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아를 기재로 하는 본 발명에 따른 특히 바람직한 분산액은

- a) 5 내지 350의 히드록실가를 갖는 1종 이상의 폴리올 성분 35 내지 75중량%,
- b) 1종 이상의 디이소시아네이트 성분 15 내지 40중량%,
- c) 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기 및 친수성 폴리에테르 사슬을 갖는 친수성 비이온성 화합물 및 적어도 부분적으로 중화된 형태로 임의로 존재하는 염 형성 가능한 기를 갖는 (잠재적) 음이온성 화합물 2.5 내지 15중량%,
- d) a) 내지 c)와는 다르며 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 분자량 32 내지 500의 1종 이상의 구조성분 1 내지 11중량%, 및
- e) 블로킹제 0.2 내지 6중량%

의 반응 생성물이며, 여기에서 성분 a) 내지 e)의 총합은 100%이고, 성분 c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 성분 d)는 생성된 분산액이 블록화 이소시아네이트기에 추가하여 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 0 내지 2.5중량%의 양으로 반응성 유리 히드록실기 및(또는) 아미노기를 함유하도록 사용되고(되거나) 생성된 분산액에 1종 이상의 반응성 디아민, 폴리아민 및(또는) 히드록시아민을 포함하는 성분 F)가 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 0 내지 6중량% 함유되고, 성분 d) 및(또는) F)로부터의 반응성 히드록실기 또는 아미노기의 비율은 0일 수 없다.

본 발명은 또한 이소시아네이트 관능기 예비 중합체가 먼저 1종 이상의 폴리올 a), 1종 이상의 이소시아네이트 성분 b)로부터, 임의로 친수성 성분 c) 또는 성분 d)를 사용하여 제조된 다음, 나머지 이소시아네이트기의 일부가 1종 이상의 블로킹제 e)와 반응된 다음, 그 외의 이소시아네이트기는 분산 전, 도중 또는 후에 임의로 친수성 성분 c) 및(또는) 성분 d)와 반응된 다음, 예비중합체 제조 전, 도중 또는 후에 임의로 첨가된 용매를 임의로 증류에 의해 제거하고, 여기에서 친수성 성분(들) c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 성분 d)는 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 유리 반응성 히드록실기 및(또는) 아미노기가 자체 가교결합성 분산액 중의 중합체에 결합되도록 사용되는 것을 특징으로 하는 자체 가교결합성 분산액의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 이소시아네이트 관능기 예비중합체가 먼저 1종 이상의 폴리올 a), 1종 이상의 이소시아네이트 성분 b)로부터, 임의로 친수성 성분 c) 또는 성분 d)를 사용하여 제조된 다음, 나머지 이소시아네이트기의 일부가 1종 이상의 블로킹제 e)와 반응된 다음, 그 외의 이소시아네이트기가 분산 전, 도중 또는 후에 임의로 친수성 성분 c) 및(또는) 성분 d)와 반응되며, 여기에서 분산 전, 도중, 또는 후에 더 이상의 유리 이소시아네이트기가 존재하지 않을 때 반응성 성분 F)를 첨가한 다음, 예비중합체 제조 전, 도중 또는 후에 임의로 첨가된 용매를 증류에 의해 제거하여, 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 임의의 유리 반응성 히드록실기 및(또는) 아미노기가 자체 가교결합성 분산액 중의 중합체에 결합되고 반응성 아미노 및(또는) 히드록실기는 디아민, 폴리아민 또는 히드록시아민의 형태로 함유되는 것을 특징으로 하는 자체 가교결합성 분산액의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 자체 가교결합성 폴리우레탄 분산액의, 특히 유리 섬유용의 사이즈제 중에, 또는 사이즈제로서 사용하기 위한 용도를 제공한다.

본 발명에 따른 분산액의 제조에 적절한 폴리올 성분 a)는 예를 들면 폴리에스테르 폴리올이다 (예를 들면, 문헌 [Ulmans Encyclopaedia of industrial chemistry, 4th ed., vol. 19, p. 62-65] 참조). 상기 폴리에스테르 폴리올의 제조에 적절한 원료 물질은 2 관능기 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 부탄 1,3-, 1,4-, 2,3-디올, 헥산 1,6-디올, 네오펜틸글리콜, 트리메틸헥산 디올, 트리에틸렌 글리콜, 수소화 비스페놀, 트리메틸펜탄 디올, 디에틸렌 디글리콜, 디프로필렌 디글리콜, 시클로헥산 1,4-디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올 및 2 관능기 카르복실산 및 이의 무수물, 예컨대 아디프산, 프탈산 (무수물), 이소프탈산, 말레산 (무수물), 테레프탈산, 테트라히드로프탈산 (무수물), 헥사히드로프탈산 (무수물), 숙신산 (무수물), 푸말산, 아젤라산, 이량체 지방산이다. 또한 적절한 폴리에스테르 원료물질은 모노

카르복실산, 예컨대 벤조산, 2-에틸헥산산, 올레산, 대두유 지방산, 스테아르 지방산, 땅콩유 지방산, 아마인유 지방산, 노난산, 시클로헥산 모노카르복실산, 이소노난산, 소르브산, 컨주엔 (conjuene) 지방산, 높은 관능가의 카르복실산 또는 알콜, 예컨대 트리멜리트산 (무수물), 부탄 테트라카르복실산, 삼량체 지방산, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨, 피마자유, 디펜타에리트리톨 및 명칭을 언급하지 않은 기타 폴리에스테르 원료 물질이다.

또한 적절한 폴리올 성분 a)는, 예를 들면 디페닐 또는 디메틸카르보네이트의 저분자량 디올 또는 트리올 또는 엡실론 카프로락톤-개질 디올 또는 트리올과의 반응에 의해 수득될 수 있는 폴리카르보네이트 디올이다.

락톤을 기재로 하는 폴리에스테르 디올이 또한 적절한데, 이들은 락톤의 단일- 또는 공중합체이며, 바람직하게는 말단 히드록실기를 갖는 락톤, 예를 들면 엡실론 카프로락톤 또는 감마 부티로락톤의 2 관능가 출발 분자로의 부가 생성물이다. 적절한 출발 분자는 상기 디올 또는 저분자량 폴리에스테르 또는 폴리에테르 디올일 수 있다. 상응하는 히드록시카르복실산이 또한 락톤의 중합체 대신에 사용될 수 있다.

또한 적절한 폴리올 성분 a)는 폴리에테르 폴리올이다. 이들은 특히 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 테트라히드로푸란, 스티렌 옥사이드 및(또는) 에피클로로히드린의 그들 자체와의, 예를 들면 BF₃ 또는 염기성 촉매 존재 하에서의 중합에 의해, 또는 상기 화합물을 임의로 혼합물의 형태로 또는 연속적으로 반응성 수소 원자를 갖는 출발 성분, 예컨대 알콜, 아민, 아미노알콜 또는 물에 첨가함으로써 수득될 수 있다.

상기 폴리올 성분 a)는 또한 혼합물로서, 임의로 또한 기타 폴리올 a), 예컨대 폴리에스테르 아마이드, 폴리에테르 에스테르, 폴리아크릴레이트, 에폭시드 기재 폴리올과 함께 사용될 수 있다.

폴리올 a)의 히드록실가는 5 내지 350, 바람직하게는 8 내지 200mg KOH/g 물질이다. 폴리올 a)의 분자량은 300 내지 25000, 바람직하게는 300 내지 15000이고, 바람직한 실시태양에서 분자량 >9000g/mole의 폴리올 a)가 적어도 부분적으로 사용된다.

특히 바람직하게 사용되는 성분 a)는 가수분해에 저항성이며 300 내지 3500의 분자량을 가지며 카르보네이트 디올, 테트라히드로푸란 디올 및(또는) 프로필렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드를 기재로 하는 2 관능가 또는 3 관능가 폴리에테르를 기재로 하는 폴리올이며, 여기에서 3 관능가 폴리에테르가 사용된다면, 이들은 중합체의 총 고체 함량을 기준으로 하여 최대한 8중량% 이하의 양으로 사용된다.

특히 바람직한 실시태양에서, 성분 a)는 37 내지 49중량%의 양으로 사용된다.

3 관능가, 또는 보다 덜 바람직하게는 보다 높은 관능가의 성분 a) 내지 F)의 총 비율은 중합체의 총 고체 함량을 기준으로 하여 0 내지 8, 바람직하게는 0 내지 5.5중량%이다.

성분 b)는 분자량 140 내지 1500, 바람직하게는 168 내지 262의 1종 이상의 유기 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트로 구성된다. 적절한 예는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 4,4'-디이소시아네이트 디시클로헥실메탄 (H12MDI), 1,4-부탄 디이소시아네이트, 헥사히드로디이소시아네이트톨루엔, 헥사히드로디이소시아네이트 톨루엔, 노난트라이소시아네이트이다. 방향족 이소시아네이트, 예컨대 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이트톨루엔 (TDI), 크실릴렌 디이소시아네이트 및 4,4'-디이소시아네이트 디페닐메탄은 원칙적으로는 적절하나 바람직하지는 않다. 상기한 이소시아네이트 그리고 우레트디온, 비우레트, 알로파네이트, 이소시아누레이트, 이미녹사디아진 디온 또는 우레탄 구조 단위를 갖는 기타의 이소시아네이트를 기재로 하는 이미 공지된 폴리이소시아네이트가 또한 사용될 수 있으나, 바람직하지는 않다.

분자량 168 내지 222의 지방족 또는 지환족 2 관능가 이소시아네이트, 특히 이소소포론 디이소시아네이트 및(또는) 헥사메틸렌 디이소시아네이트만을 배타적으로 사용하는 것이 특히 바람직하다.

성분 c)는 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 1종 이상의 (잠재적) 이온성 화합물 및(또는) 친수성 폴리에테르기 및 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 1종 이상의 비이온성 화합물로 구성된 다. 이온성 화합물은, 예를 들면 하나 이상의, 바람직하게는 하나 또는 두개의 히드록실 및(또는) 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 카르복실산, 술폰산 및 인산, 또는 이의 염이다. 적절한 산은, 예를 들면 히드록시피발산, 디메틸올 아세트산, 2,2'-디메틸올프로피온산, 2,2'-디메틸올부티르산, 아미노벤조산, 2,2'-디메틸올펜탄산, 아크릴산과 예컨대 에틸렌 디아민 또는 이소포론 디아민과 같은 디아민의 부가 생성물이다. 제 US-A 4 108 814 호에 언급되어 있는 종류의 에테르기를 임의로 갖는 술포네이트 디올의 사용이 또한 적절하다. 아미노관능기 술포네이트가 또한 적절하다.

하나 이상의 히드록실 및(또는) 1차 또는 2차 아미노기 및 하나 이상의 3차 아미노기를 갖는 (잠재적) 양이온성 화합물 또는 이의 카르복실산, 술폰산 또는 인산과의 염은 적절하기는 하나 보다 덜 바람직하다.

유리 산 또는 아미노기, 특히 카르복실 및 술폰산기는 상기한 "잠재적 이온성 또는 음이온성"기이며, 염기 또는 산과의 중화에 의해 수득된 염-형태 기, 특히 카르복실레이트기 및 술포네이트기는 상기한 "이온성 또는 음이온성"기이다.

특히 바람직한 실시태양에서, 음이온성 성분 c)는 술포네이트기를 함유하는 화합물 또는 동량의 아크릴산과 이소포론 디아민의 부가 생성물로 구성된다.

유리한 혼화성, 중합체의 감소된 결정화 성향 및 개선된 적용성은 상기 카르복실레이트 친수성제의 지환족기에 의해 얻어진다. 술포네이트기는 또한 기타 결합체 성분과의 혼화성을 개선하며, 가수분해 저항성에 대하여 이로인한 영향을 미치고, 또한 사이즈제의 안정성을 개선한다.

비이온성 친수성 화합물 c)는 필수적으로 포함되며, 분자당 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 또는 두개의 기, 특히 히드록실기 및(또는) 1차 또는 2차 아미노기 및 하나 이상의 친수성 폴리에테르 사슬을 갖는다. 상기 화합물의 폴리에테르 사슬의 30 내지 100%는 혼입 에틸렌 옥사이드 단위로 구성되는데, 바람직한 실시태양에서는 5 내지 60%의 혼입 프로필렌 옥사이드 단위에 추가하여 40 내지 95%의 혼입 에틸렌 옥사이드 단위가 존재한다. 상기한 종류의 적절한 성분 c)는 300 내지 6000의 분자량을 가지며, 예를 들면 일가 폴리에틸렌/프로필렌 글리콜 모노알킬에테르, 예컨대 비피 케미칼즈 (BP Chemicals)로부터의 Breox (등록상표) 350, 550, 750, 바이엘 아게 (Bayer AG)로부터의 Polyether LB (등록상표) 25, LB (등록상표) 30, LB (등록상표) 34, LB (등록상표) 40, 폴리에틸렌-프로필렌 글리콜, 예컨대 유니온 카바이드 (Union Carbide)로부터의 Carbowax (등록상표) 300, 400, 1000, 2000, 6000, 2 관능기 또는 1 관능기 폴리에테르 아민, 예컨대 텍사코 (Texaco)로부터의 Jeffamine (등록상표) ED600, ED900, ED4000, M715, M1000, M2070이다.

10 내지 57%의 혼입 프로필렌 옥사이드 및 90 내지 43%의 혼입 에틸렌 옥사이드를 함유하는, 분자량 1000 내지 2500의 비이온성 1 관능기 성분 c)가 바람직하게 사용된다.

특히 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 함량이 4.5중량%이하인 비이온성 친수성 성분 c) 2 내지 8중량% 및 이소포론 디아민과 아크릴산의 반응 생성물로부터의 술포네이트기 또는 카르복실레이트기를 갖는 음이온성 성분 c) 0.5 내지 7중량%를 포함하는 혼합 친수성제가 사용된다. 이는 우수한 안정성, 매우 양호한 접착성 및 양호한 보강성을 갖는 사이즈제를 유도한다.

성분 d)는 a), b) 및 c)와는 다르며 분자량 32 내지 500의 1차 또는 2차 아미노 및(또는) 히드록실기는 갖는 1종 이상, 바람직하게는 2종 이상의 1 관능기, 2 관능기 또는 다관능기 화합물이다. 적절한 예는 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 이소포론 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 히드록시에틸에틸렌 디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, N-메틸에탄올아민, 아미노메틸프로판올, 히드라진 (수화물), 프로필렌 디아민, 디메틸에틸렌 디아민, 에틸렌 글리콜, 1,2-, 1,3-프로필렌 글리콜, 부탄 1,4-디올, 네오펜틸 글리콜, 헥산 1,6-디올, 트리메틸펜탄 디올, 트리메틸올프로판, 글리세린, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리부톡시실란, 아미노에틸아미노프로필-트리메톡시실란, 말레산 디메틸 에스테르, 말레산 디에틸 에스테르 및(또는) 말레산 디부틸 에스테르와 상기 아미노알콕시실란의 반응 생성물, (메트)아크릴산과 베르사트산의 글리시딜 에스테르의 반응 생성물 (Cardura E 10, 셸 (Shell)), 2몰의 프로필렌 카르보네이트와 1몰의 히드라진의 반응 생성물, 아디프산 히드라진 및(또는) 상기한 것과 임의의 추가의 성분 d)와의 혼합물을 포함한다. 성분 d)는 바람직하게는 2 내지 8.5중량%의 양으로 사용된다.

성분 d)의 적절한 선택에 의하여 분자량 구조는 사슬 연장, 사슬 분지화 및(또는) 사슬 종결에 의해 영향받을 수 있고(있거나) 관능기가 도입될 수 있다. 성분 e)가 예비중합체를 제조하는데 사용된다면, 상기 유형의 히드록시 관능기 성분 d)가 바람직하게 사용된다. 성분 d)가 예비중합체의 사슬 연장을 위하여 유기 용액 또는 수성 분산액 중에 사용된다면, 2 관능기 및(또는) 3 관능기 아민 성분 d)가 바람직하게 사용된다.

특히 바람직한 실시태양에 있어서, 사용되는 사슬 연장제는 0.1 내지 1.2중량%의 히드라진 또는 동량의 히드라진 수화물이다.

모노아미노관능기 알콕시실란, 예컨대 3-아미노프로필트리에톡시실란 또는 3-아미노프로필트리에톡시실란이 사슬 종결 반응을 위하여 바람직하게 사용되며, 0.5 내지 3중량%의 양이 바람직하다.

가교결합이 가능한 유리 히드록실기 및(또는) 아미노기의 함량은 성분 d)의 적절한 선택에 의해 조정될 수 있다.

이러한 목적으로, 예를 들면 아미노알콜이 사용되고, 특히 바람직하게는 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 에탄올아민 및(또는) 히드록시에틸에틸렌 디아민 및 디아민, 예컨대 이소포론 디아민이다. 성분 d)의 양 (과량)은 바람직하게는, 아미노기만이 전체적으로 또는 부분적으로 이소시아네이트기와 반응되고, 과량의 아미노기 또는 바람직하게는 과량의 히드록실기는 반응이 종료된 후에 잔류하도록 선택된다.

적절한 일가 블로킹제 e)는 예를 들면 부타논 옥심, 시클로헥사논 옥심, 아세톤 옥심, 말론산 에스테르, 트리아졸, ϵ -카프로락탐, 페놀, 디메틸피라졸, 일가 아민, 예컨대 디부틸아민, 디이소프로필아민, 1 관능기 알콜, 예컨대 부탄올, 시클로헥산올, 이소프로판올, t-부탄올이다. 여러 블로킹제의 혼합물이 사용될 수 있으며, 특히 여러 온도에서 탈블록화되고, 바람직한 실시태양에 따르면 단계적 반응이 가능한 블로킹제의 혼합물이다.

바람직한 블로킹제는 부타논 옥심, ϵ -카프로락탐, 디메틸피라졸 및 알콜 또는 상기 블로킹제의 혼합물이다.

이 분산액은 10중량% 이하의, 바람직하게는 6중량% 이하의 반응성 성분 F)를 추가로 함유할 수 있다. 상기 성분은 본 발명에 따른 생성물의 제조 도중 임의의 시간에 첨가될 수 있으나, 단 유리 NCO기가 더 이상 존재하지 않을 때만이다. 적절한 성분 F)는 예를 들면, 1종 이상의 2 관능기 아민, 폴리아민 또는 아미노알콜일 수 있다. 바람직하게는 선형 지방족 또는 특히 바람직하게는 지환족 디아민이 사용된다. 가능한 성분 F)는 헥사메틸렌 디아민, 이소포론 디아민, 디메틸에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 트리메틸헥산 디아민, 디메틸헥산 디아민, Jeffamine (등록상표) (텍사코), 예컨대 3,3'-[1,4-부탄디일-비스(옥시)]비스-1-프로판아민, 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디에틸시클로헥산아민), 4,4'-메틸렌-비스-(2-메틸-시클로헥산아민), 4,4'-메틸렌-비스-시클로헥산아민, TCD-디아민이다. 성분 F)의 분자량은 60 내지 1000, 바람직하게는 89 내지 500이다.

바람직한 실시태양에서, 본 발명에 따른 분산액은 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 반응성기를 갖는 성분으로서 1 내지 6중량%의 아미노관능기 성분 F)를 함유한다.

또 다른 바람직한 실시태양에서, 본 발명에 따른 분산액은 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 중합체에만 반응성 기로서 혼입된 히드록실기를 함유한다.

또 다른 바람직한 실시태양에서, 본 발명에 따른 분산액은 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 아미노관능기 성분 F) 및 중합체 중에 반응성기 또는 반응성기 함유 성분으로서 혼입된 히드록실기 둘 다를 포함한다.

또 다른 바람직한 실시태양에서, 본 발명에 따른 분산액은 여러 온도에서 탈블록화되어 유리 섬유가 사이즈제에 양호하게 결합되고 제 2의 단계로 사이즈제와 플라스틱이 양호하게 결합되도록 하는 다양한 블록화 이소시아네이트 기를 함유한다.

상기한 바와 같은 가능한 조합은 20 내지 80중량%의 부타논 옥심 또는 디메틸피라졸과 80 내지 20중량%의 ϵ -카프로락탐 또는 일가 알콜을 사용하는 것이며, 상기 백분율은 블로킹제 e)의 총량을 기준으로 한 것이다.

본 발명에 따른 분산액 중의 블록화 NCO 기 대 성분 d) 및(또는) 성분 F)로부터의 유리 반응성 히드록실기 및(또는) 아미노기의 비는 1.00:0.25 내지 1.00:1.35, 바람직하게는 1.00:0.35 내지 1.00:0.85이고, 보다 특히 바람직하게는 1.00:0.42 내지 1.00:0.58이다.

본 발명에 따른 자체 가교결합성 분산액은 50°C 이하의 실온에서 실용적인 요구사항에 부합되는 저장 안정성을 나타낸다. 적용 후에, 가교결합이 80 내지 280°C, 바람직하게는 110 내지 220°C에서 수행된다. 가교결합 반응에 요구되는 시간은 20초 내지 45분이고, 바람직하게는 1 내지 20분이다.

임의로 c) 및(또는) 히드록시 관능기 화합물 d)를 사용하는, 성분 a) 및 b)의 반응은 하나 이상의 단계로 수행될 수 있다. 반응은 벌크 또는 유기 용매 중에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 아세톤 중에서도이다. OH-관능기 성분 a) 및 임의로 c) 및(또는) d) 대 NCO-관능기 성분 b)의 당량 비는 20 내지 200, 바람직하게는 30 내지 150%의 NCO 과량이 얻어지도록 선택된다. 임의로, 먼저 수득된 NCO-관능기 예비중합체에 용매를 첨가한 다음 잔류하는 NCO 기의 일부가 성분 e)와 반

응된다. 상기 반응은 바람직하게는 30 내지 110, 보다 특히 바람직하게는 30 내지 80℃에서 수행된다. 그 외의 NCO 기가 아세톤 용액의 경우에는 분산 전에, 또는 분산 도중 또는 후에 아미노관능기 성분 c) 및(또는) 아미노- 또는 히드록시아미노 관능기 성분 e)와 중합체의 고체를 기준으로 하여 4.0중량% 이하의 과량의 아미노기 및(또는) 히드록실기가 존재하도록 반응된다.

용매는 그 다음에 임의로 증류에 의해 제거된다. 친수성 성분 c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 비이온성-친수성 성분 c)는 또한 항상 사용된다. 친수성 성분이 예비 중합체에 혼입된다면, 히드록시 관능기 이온성 및(또는) 비이온성 친수성제가 바람직하게 사용된다. 아미노 관능기 친수성제의 사용은 바람직하게는 용매의 존재 하에 및 예비 중합체 제조 후에, 예를 들면 분산 전, 도중 또는 후의 사슬 연장 단계 중에 수행된다.

한 변형 방법에서는, 성분 a) 및 b)의 반응이 먼저, 임의로 c) 및(또는) 히드록시관능기성분 d)를 사용하여 1 이상의 단계로 수행된다. 이 반응은 벌크 또는 유기 용매 중에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 아세톤 중에서도이다. OH-관능기 성분 a) 및 임의의 c) 및(또는) d) 대 NCO-관능기 성분 b)의 당량비는 20 내지 200, 바람직하게는 30 내지 150%의 NCO 과량이 얻어지도록 선택된다. 임의로, 용매가 이렇게 먼저 제조된 NCO-관능기 예비 중합체에 첨가된 다음 잔류하는 NCO 기의 일부가 성분 e)와 반응된다. 상기 반응은 바람직하게는 30 내지 110, 보다 특히 바람직하게는 30 내지 80℃의 온도에서 수행된다. 나머지 NCO 기가 아세톤 용액의 경우에는 분산 전에, 또는 분산 도중 또는 후에 아미노 관능기 성분 c) 및(또는) 아미노- 또는 히드록시아미노관능기 성분 e)와 중합체의 고체를 기준으로 하여 4.0중량%이하의 양으로 임의로 과량의 아미노- 및(또는) 히드록실 기가 존재하도록 반응된다. 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 10중량% 이하의, 바람직하게는 6중량% 이하의 양의 반응성 성분 F)의 첨가는 제조시 임의의 시기에 수행될 수 있으나, 단 유리 NCO 기가 더 이상 존재하지 않을 때만이다.

용매는 그 다음 임의로 증류에 의해 제거된다. 친수성 성분 c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 비이온성-친수성 성분 c)가 또한 항상 사용된다. 친수성 성분이 예비 중합체에 혼입된다면, 히드록시 관능기 이온성 및(또는) 비이온성 친수성제가 바람직하게 사용된다.

아미노 관능기 친수성제는 바람직하게는 용매 존재하에, 예비 중합체 제조 후에, 예를 들면 분산 전, 도중 또는 후의 사슬 연장시에 사용된다.

성분의 반응은 촉매, 예를 들면 디부틸틴 디라우레이트, 틴-2-옥토에이트, 디부틸틴 옥사이드 또는 디아자비스클로노난과 같은 촉매 첨가로 수행될 수 있다.

아민이 산기를 염기로 전환하는데 사용될 수 있으며, 예를 들면 트리에틸아민, N-메틸모르폴린, 디이소프로필아민, 히드록시아민, 예컨대 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 아미노메틸프로판올, 칼륨 또는 나트륨 히드록사이드, 암모니아 및 디- 또는 폴리아민, 예컨대 헥사메틸렌 디아민, 이소포론 디아민, 디메틸에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산 디아민, 트리메틸헥산 디아민, 디메틸헥산 디아민, Jeffamine (등록상표) (텍사코), 예컨대 3,3'-[1,4-부탄디일-비스(옥시)]비스-1-프로판아민, 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디에틸시클로헥산아민), 4,4'-메틸렌-비스-2-(메틸-시클로헥산아민), 4,4'-메틸렌-비스-시클로헥산아민이다. 상기 유리 1차 및(또는) 2차 아미노기를 갖는 성분 F)도 또한 혼입된 산기에 대한 중화제로서 작용할 수 있다. 이는 혼합 친수성제의 경우에 바람직하다.

중화의 정도는 일반적으로 40 내지 120%이다.

물 중/물에 의한 분산 후에, 모든 NCO 기가 성분 b) 및(또는) d)와 NCO-물 반응 및(또는) 사슬 연장 반응에 의해 반응될 때까지 교반된다. 물 중/물에 의한 분산 이전에 모든 NCO 기가 상기 OH 또는 NH-관능기 성분과 완전하게 반응되는 것이 또한 가능하다.

분산액의 제조에 임의로 사용된 용매는 증류에 의해 분산액으로부터 부분적으로 또는 바람직하게는 완전하게 분리될 수 있다. 특히 바람직하게는, 분산액은 2중량% 미만의 휘발성 용매 및 중화제를 함유한다. 바람직한 용매는 아세톤 및 N-메틸피롤리돈이다.

보조 물질 및 첨가제, 예컨대 향-침전제, 지포제, 증점제, 유화제, 촉매, 유동조절제, 접착 촉진제, 살균제, 정전기방지제, 광 안정제, 윤활제, 열 안정제 등 및 또한 친수성기가 없는 특정 올리고머 또는 중합체 화합물이 중합체에, 분산 전, 도중 또는 후에 첨가될 수 있다.

본 발명에 따른 분산액은 20 내지 900, 바람직하게는 50 내지 400nm의 평균 입경 (레이저 상관 스펙트럼에 의해 측정됨) 을 갖는다.

분산액의 고체 함량은 10 내지 150초 유동 시간의 점도 (DIN-4 비이커, 23℃)에서 적어도 30, 바람직하게는 적어도 35% 이다. pH 값은 바람직하게는 5.0 내지 11.0이다.

본 발명에 따른 자체 가교결합성 분산액은 사이즈제, 바람직하게는 유리 섬유의 사이즈제 중에 또는 사이즈제로서 사용하기에 특히 적절하다. 분산액은 단독의 결합제로서 또는 기타 중합체, 예컨대 폴리우레탄 분산액, 폴리아크릴레이트 분산액, 폴리에스테르 분산액, 폴리에테르 분산액, 폴리에폭시드 분산액, 폴리비닐에스테르 또는 폴리비닐에테르 분산액, 폴리스티렌 또는 폴리아크릴로니트릴 분산액, 블록화 폴리이소시아네이트, 블록화 폴리이소시아네이트 분산액, 아미노 가교결합수지, 예컨대 멜라민 수지와 함께 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 자체 가교결합성 분산액 또는 이로부터 제조된 사이즈제는 통상적인 보조 물질 및 첨가제, 예컨대 지포제, 증점제, 유동 조절제, 분산 보조제, 촉매, 항-박피제, 항-침전제, 유화제, 살균제, 예를 들면 공지된 저 또는 고분자량 실란을 기재로 하는 접착 촉진제, 윤활제, 습윤제, 정전기 방지제를 함유할 수 있다.

사이즈제는 임의의 방법, 예를 들면 적절한 장치, 예컨대 분무기 또는 롤러 도포기를 사용하여 도포될 수 있다. 이들은 방사 노즐로부터 고속으로 연신된 유리 필라멘트 상으로 이의 고형화 후에 즉시, 즉 감기 전에 도포될 수 있다. 방사 공정 후에 침지 욕 중에서 섬유를 가호하는 것도 또한 가능하다. 가호된 유리 섬유는 습윤 또는 건조 상태로 더 가공될 수 있는데, 예를 들면 잘게 잘려진 유리로 가공된다. 최종 생성물 또는 중간 생성물의 건조는 100 내지 200℃의 온도에서 수행된다. 용어 건조는 기타 휘발성 성분의 제거만을 의미하는 것이 아니라, 예를 들면 사이즈제 성분의 고형화도 의미한다. 가호된 유리 섬유를 기준으로 한 사이즈제의 비율은 0.1 내지 4%, 바람직하게는 0.2 내지 2중량%이다.

사용되는 매트릭스 중합체는 열가소성 및 열 경화성 중합체일 수 있다.

본 발명에 따라서 수득되는 분산액은 예를 들면 광물질 기관의 코팅, 나무 및 나무 재료의 래커칠 및 밀봉, 금속 표면의 도색 및 코팅, 플라스틱의 도색 및 코팅 및 직물 및 가죽의 코팅을 위하여, 다양한 성질의 용매 함유, 무용매, 또는 기타 유형의 수성 코팅 시스템이 사용되는 모든 적용분야에 또한 적절하다. 본 발명에 따른 분산액은 투명한 칠 또는 투명한 코팅 또는 착색된 형태로 바탕 프라이머 (primer), 앵커 코트 (anchor coat), 프라이머, 표면마감재, 페인트, 일회 칠 페인트, 상부 칠 또는 마감재로서 사용될 수 있다.

실시예

실시예 1

분자량 1000g/mole의 2 관능가 폴리프로필렌 글리콜 1170g, Polyether LB25 (바이엘 아게, 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 기재 1 관능가 폴리에테르, 분자량 2245g/mole) 135g 및 에톡실화 트리메틸올프로판 (분자량 306g) 122.4g을 중량을 재어 교반, 냉각 및 가열 장치가 장착된 6l 반응조에 넣고 60℃에서 균질화한 다음 759g의 이소포론 디이소시아네이트와 이론적 NCO가가 얻어질 때까지 반응시켰다. 94.8g의 ϵ -카프로락탐을 NCO-관능기 폴리우레탄 예비중합체에 첨가하고 이론적 NCO 함량이 얻어질 때까지 80℃에서 교반하고, 1500g의 아세톤으로 혼합물을 희석하고 23.5g의 히드라진의 25% 수용액 및 1몰의 아크릴산 및 1몰의 이소포론 디아민의 반응 생성물 125.3g과 NCO기가 적외선 스펙트럼에 의해 더 이상 검출되지 않을 때까지 반응시켰다. 24g의 Irganox 245 (시바-가이키 (Ciba-Geigy)), 44g의 4,4'-메틸렌-비스-시클로헥사민 및 6g의 트리에틸아민의 첨가 후에, 3000g의 물로 분산시켰다. 아세톤의 증류 후에, 43%의 고체 함량을 가지며 블록화 NCO 기 및 반응성 디아민을 함유하는 자체 가교결합성 분산액이 수득되었다.

실시예 2

분자량 1000g/mole의 2 관능가 폴리프로필렌 글리콜 1000g, Polyether LB25 (바이엘 아게, 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 기재 1 관능가 폴리에테르, 분자량 2245g/mole) 152g 및 분자량 432g/mole의 나트륨 술포네이트 디올 69.4g 및 트리메틸올 프로판 107g을 중량을 재어 교반, 냉각 및 가열 장치가 장착된 6l 반응조에 넣고 70℃에서 용융시킨 다음 577g의 이소포론 디이소시아네이트 및 269g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 이론적 NCO가가 얻어질 때까지 반응시켰다. NCO-관능기 폴리우레탄 예비 중합체를 600g의 아세톤으로 희석하고 73g의 디메틸피라졸의 아세톤 중의 40% 용

액, 51g의 히드라진 및 47g의 N-메틸에탄올아민과 반응시켰다. 용액의 첨가 30분 후에, 자체 가교 결합 분산액을 물을 첨가하여 수득했는데, 이 분산액은 아세톤의 증류 후 40%의 고체 함량을 가지며 중합체에 결합된 블록화 NCO기 및 히드록실기 모두를 포함한다.

실시예 3

분자량 2000g/mole의 2 관능기 폴리카르보네이트 디올 (Desmophen 2020, 바이엘 아게) 1775g, Polyether LB25 (바이엘 아게, 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 기재 1 관능기 폴리에테르, 분자량 2245g/mole) 101g을 중량을 제어 교반, 냉각 및 가열 장치가 장착된 10l 반응조에 넣고, 70℃에서 용융시킨 다음 254g의 이소포론 디이소시아네이트 및 192g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 이론적 NCO가 수득될 때까지 반응시켰다. NCO-관능기 폴리우레탄 예비 중합체를 3200g의 아세톤으로 희석하고 35g의 부타논 옥심과 이론적 NCO가 얻어질 때까지 반응시켰다. 83g의 이소포론 디아민, 4g의 히드라진, 26g의 나트륨 염 형태의 아미노에틸아미노에탄 술폰산, 23.5g의 히드록시에틸에틸렌 디아민 및 260g의 물의 혼합물을 2분간 첨가했다. 용액의 첨가 15분 후에, 자체 가교 결합 분산액을 3200g의 물을 첨가하여 수득했는데, 이 분산액은 아세톤을 증류 후 40%의 고체 함량을 가지며 중합체에 결합된 블록화 NCO기 및 히드록실기 모두를 포함한다.

실시예 4

분자량 2000g/mole의 2 관능기 테트라히드로푸란 폴리에테르 1600g, 분자량 1000의 테트라히드로푸란 폴리에테르 800g, Polyether LB25 (바이엘 아게, 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 기재 1 관능기 폴리에테르, 분자량 2245g/mole) 224g, 부탄 디올 270g 및 분자량 432g/mole의 나트륨 술포네이트 디올 302g을 중량을 제어 교반, 냉각 및 가열 장치가 장착된 6l 반응조에 넣고 70℃에서 균질화하고, 1332g의 이소포론 디이소시아네이트 및 655g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 첨가하고 혼합물을 100℃에서 이론적 NCO가 수득될 때까지 반응시켰다. NCO-관능기 폴리우레탄 예비 중합체를 75℃에서 78g의 부타논 옥심 (55g의 N-메틸피롤리돈에 용해되어 있음)과 이론적 NCO가 얻어질 때까지 반응시켰다. 그 다음에 혼합물을 10분동안 45℃로 가열된 8000g의 물에 분산시킨 다음 168g의 에틸렌 디아민, 22g의 히드라진, 24g의 에탄올아민 및 200g의 물의 혼합물을 5분간 첨가했다. 45℃에서 3시간 교반한 후에, 더 이상의 유리 NCO를 검출할 수 없었으며 51g의 이소포론 디아민을 첨가했다. 자체 가교 결합 분산액을 40%의 고체 함량으로 수득했으며, 이는 중합체에 결합된 블록화 NCO기 및 유리 히드록실기와 반응성 디아민을 포함한다.

본 발명에 따른 분산액 1 내지 4), 통상적인 보조제, 즉 윤활제 및 접착 촉진제로서의 3-아미노프로필트리에톡시실란 (사용되는 분산액의 양을 기준으로 하여 10%)을 사용하여, 유리 섬유를 통상적이고 공지된 방식으로 제조하고, 가호하고, 잘게 자르고 건조했다. 유리 섬유를 보강을 위하여 Polyamide 6.6 중에 배합했다.

본 발명에 따른 분산액을 기재로 하는 사이즈제의 가공성은 매우 양호했다. 사용 중에 얼룩 형성 또는 침전의 어떠한 문제도 발생되지 않았으며, 저장 안정성도 우수했다. 코팅되고 세분된 유리 섬유의 벌크 부피가 비교적 낮았기 때문에 양호했다. 사이즈제 함량은 1.2 내지 1.6%이었다.

이로부터 제조된 시험 견본의 기계적 값은 매우 높다. 인장 강도 (DIN 53455)는 190 내지 201 MPa이었으며, 굴곡 강도 (DIN 53457)는 280 내지 305MPa이었으며, 내충격가 (DIN ISO 180)은 61.5 내지 65KJ/m²이었다.

시험 견본을 물/에틸렌 글리콜/프로필렌 글리콜 혼합물 중에서 110℃에서 가수분해 시험을 하였다. 굴곡 강도를 2주 간격으로 시험했다. 2주 후에 굴곡 강도는 평균 약 145MPa 이었으며, 4주 후에는 평균 약 135MPa이었으며, 6주 후에는 약 125MPa이었다. 이들 값들은 양호한 것으로 간주된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

중합체에 결합된 블록화(blocked) 이소시아네이트기 및 중합체에 또한 결합된 반응성 히드록실기 또는 아미노기를 함유하는 폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아 및(또는) 분자량 60 내지 1000인 1종 이상의 디아민, 폴리아민 또는 히드록시아민을 포함하는 10 중량% 이하의 반응성 성분을 기재로 하고, 50℃ 이하의 실온에서 저장시 안정하고, 90 내지 280℃에서 가교결합 반응하는 자체 가교결합성 분산액.

청구항 2.

폴리우레탄, 폴리우레탄-폴리우레아 또는 폴리우레아를 기재로 하고,

- a) 1종 이상의 폴리올 성분,
- b) 1종 이상의 디-, 트리- 및(또는) 폴리이소시아네이트 성분,
- c) 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기 및 하나 이상의 친수성 폴리에테르 사슬을 갖는 화합물 및(또는) 적어도 부분적으로 중화된 형태로 임의로 존재하는 염 형성 가능한 하나 이상의 기 및 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 화합물을 포함하는 1 종 이상의 친수성, 비이온성 또는 (잠재적) 이온성 구조 성분,
- d) a) 내지 c)와는 다르며 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 분자량 32 내지 500의 1종 이상의 구조 성분, 및
- e) 1종 이상의 1관능가 블로킹제

의 분산된 형태 또는 용해된 형태의 반응 생성물이며, 여기에서 성분 c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 성분 d)는 생성된 분산액이 블록화 이소시아네이트기에 추가하여 반응성 유리 히드록실기 및(또는) 아미노기를 함유하도록 사용되고(되거나), 생성된 분산액에 1종 이상의 반응성 디아민, 폴리아민 및(또는) 히드록시아민을 포함하는 성분 F)가 함유되고, 성분 d) 및(또는) F)로부터의 반응성 히드록실기 또는 아미노기의 비율은 0일 수 없는 자체 가교결합성 분산액.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 상기 분산된 형태 또는 용해된 형태로 존재하는 반응 생성물이

- a) 5 내지 350의 히드록실가를 갖는 1종 이상의 폴리올 성분 35 내지 75중량%,
- b) 1종 이상의 디이소시아네이트 성분 15 내지 40중량%,
- c) 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 기 및 친수성 폴리에테르 사슬을 갖는 1종 이상의 친수성 비이온성 화합물 및 적어도 부분적으로 중화된 형태로 임의로 존재하는 염 형성 가능한 기 및 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 (잠재적) 음이온성 화합물 2.5 내지 15중량%,
- d) a) 내지 c)와는 다르며 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 분자량 32 내지 500의 1종 이상의 구조 성분 1 내지 11중량%,
- e) 블로킹제 0.2 내지 6중량%

를 포함하며, 여기에서 성분 a) 내지 e)의 총합은 100%이고, 성분 c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 성분 d)는 생성된 분산액이 블록화 이소시아네이트기에 추가하여 반응성 유리 히드록실기 및(또는) 아미노기를 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 0 내지 2.5중량%의 양으로 함유하도록 사용되고(되거나) 생성된 분산액에 1종 이상의 반응성 디아민, 폴리아민 및(또는) 히드록시아민을 포함하는 성분 F)가 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 0 내지 6중량% 함유되고, 성분 d) 및(또는) F)의 반응성 히드록실기 또는 아미노기의 비율은 0일 수 없는 것을 특징으로 하는 자체 가교결합성 분산액.

청구항 5.

제 2 항에 있어서, 상기 분산된 형태 또는 용해된 형태로 존재하는 반응 생성물이

- a) 8 내지 200의 히드록실가를 갖는 1종 이상의 폴리올 성분 37 내지 49중량%,
- b) 이소포론 디이소시아네이트 및(또는) 헥사메틸렌 디이소시아네이트 15 내지 40중량%,
- c) 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 기 및 친수성 폴레테르 사슬을 갖는 1종 이상의 친수성, 비이온성 화합물 및 적어도 부분적으로 중화된 형태로 임의로 존재하는 염 형성 가능한 기 및 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 (잠재적) 음이온성 화합물 2.5 내지 15중량%,
- d) a) 내지 c)와는 다르며 이소시아네이트기에 대하여 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 분자량 32 내지 500의 2종 이상의 구조 성분 2 내지 8.5중량%,
- e) 블로킹제 0.2 내지 6중량%

를 포함하며, 여기에서 성분 a) 내지 e)의 총합은 100%이고, 성분 c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 성분 d)는 생성된 분산액이 블록화 이소시아네이트기에 추가하여 반응성 유리 히드록실기 및(또는) 아미노기를 분산액의 고체 함량을 기준으로하여 0 내지 2.5중량%의 양으로 함유하도록 사용되고(되거나) 생성된 분산액에 1종 이상의 반응성 디아민, 폴리아민 및(또는) 히드록시아민을 포함하는 성분 F)가 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 0 내지 6 중량% 함유되고, 성분 d) 및(또는) F)로부터의 반응성 히드록실기 또는 아미노기의 비율은 0일 수 없는 것을 특징으로 하는 자체 가교결합성 분산액.

청구항 6.

제 2 항에 있어서, 상기 성분 c)가 2 내지 8중량%의 양의 비이온성 친수성 화합물 (여기에서, 에틸렌 옥사이드 함량은 4.5 중량%이하임) 및 0.5 내지 7중량%의 양의 비이온성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 7.

제 2 항에 있어서, 상기 성분 a)가 분자량 300 내지 3500의 폴리카르보네이트 디올, 폴리테트라히드로푸란 디올 및(또는) 2관능가 또는 3관능가 폴리프로필렌 글리콜을 포함하며, 여기에서 3관능가 폴리올이 총 고체 함량을 기준으로 하여 최대 8% 포함되는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 8.

제 2 항에 있어서, 분자량 168 내지 222의 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트만이 배타적으로 상기 성분 b)로서 포함되는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 9.

제 2 항에 있어서, 0.5 내지 3중량%의 모노아미노관능성 알콕시실란이 상기 성분 d)로서 포함되는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 10.

제 2 항에 있어서, 반응성이 다른 블로킹제의 혼합물이 상기 성분 e)로서 포함되는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 11.

제 2 항에 있어서, 1종 이상의 히드록시아민이 상기 성분 d)로서 사용되는 것으로 인하여, 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 중합체에만 배타적으로 결합된 히드록실기가 존재하는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 12.

제 2 항에 있어서, 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 1종 이상의 반응성 지방족 및(또는) 지환족 디아민을 포함하는 상기 성분 F)를 분산액의 고체 함량을 기준으로 하여 1 내지 6중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 13.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 모든 상기 블록화 이소시아네이트기 대 모든 상기 유리 반응성 히드록실기 및(또는) 아미노기의 비가 1.00:0.35 내지 1.00:0.85인 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 14.

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 술포네이트기만을 배타적으로 함유하는 화합물이 상기 (잠재적) 음이온성 화합물로서 포함되는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 15.

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 (잠재적) 음이온성 화합물이 동량의 이소포론 디아민과 아크릴산의 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 16.

제 2 항에 있어서, 0.1 내지 1.2중량%의 히드라진 또는 동량의 히드라진 수화물이 상기 사슬 연장제 d)로서 혼입되는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 17.

제 2 항에 있어서, 상기 성분 F)가 중합체에 결합된 산기에 대한 중화제로서 작용하는 것을 특징으로 하는 반응성 분산액.

청구항 18.

이소시아네이트-관능기 예비중합체가 먼저 1종 이상의 폴리올 a), 1종 이상의 이소시아네이트 성분 b)로부터, 임의로 친수성 성분 c) 또는 성분 d)를 사용하여 제조된 다음, 나머지 이소시아네이트기의 일부가 1종 이상의 블로킹제 e)와 반응된 다음, 그 외의 이소시아네이트기가 분산 전, 도중 또는 후에 임의로 친수성 성분 c) 및(또는) 성분 d)와 반응된 다음, 예비중합체 제조 전, 도중 또는 후에 임의로 첨가된 용매를 증류에 의해 임의로 제거하고, 여기에서 친수성 성분(들) c)는 안정한 분산액이 수득되는 양으로 사용되고, 성분 d)는 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 유리 히드록실기 및(또는) 아미노기가 자체 가교결합성 분산액 중의 중합체에 결합되도록 사용되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 자체 가교결합성 분산액의 제조 방법.

청구항 19.

이소시아네이트-관능기 예비중합체가 먼저 1종 이상의 폴리올 a), 1종 이상의 이소시아네이트 성분 b)로부터, 임의로 친수성 성분 c) 또는 성분 d)를 사용하여 제조된 다음, 나머지 이소시아네이트기의 일부가 1종 이상의 블로킹제 e)와 반응된 다음, 그 외의 이소시아네이트기가 분산 전, 도중 또는 후에 임의로 친수성 성분 c) 및(또는) 성분 d)와 반응되며, 여기에서 분산 전, 도중, 또는 후에 더 이상의 유리 이소시아네이트기가 존재하지 않을 때 반응성 성분 F)를 첨가한 다음, 예비중합체 제조 전, 도중 또는 후에 임의로 첨가된 용매를 증류에 의해 제거하여, 블록화 이소시아네이트기에 추가하여, 임의의 유리 반응성 히드록실기 및(또는) 아미노기가 자체 가교결합성 분산액 중의 중합체에 결합되고 반응성 아미노 및(또는) 히드록실기는 디아민, 폴리아민 또는 히드록시아민의 형태로 함유되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 자체 가교결합성 분산액의 제조 방법.

청구항 20.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 자체 가교결합성 분산액을 포함하는 페인트.

청구항 21.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 자체 가교결합성 분산액을 포함하는 코팅제.

청구항 22.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 자체 가교결합성 분산액을 포함하는 유리 섬유 사이즈제.

청구항 23.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 자체 가교결합성 분산액을 포함하는 사이즈제.