



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월04일
(11) 등록번호 10-1054635
(24) 등록일자 2011년07월29일

(51) Int. Cl.

C08G 18/12 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7007833

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월04일

심사청구일자 2008년07월01일

(85) 번역문제출일자 2005년05월03일

(65) 공개번호 10-2005-0072464

(43) 공개일자 2005년07월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/035196

(87) 국제공개번호 WO 2004/041893

국제공개일자 2004년05월21일

(30) 우선권주장

60/423,622 2002년11월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP02665626 B2*

JP06340860 A*

US05147925 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인비스타 테크놀로지스 에스.에이.알.엘

스위스 세인트 갈렌 9000, 페스탈로찌스트라세 2,
쾰바이그니데르라쑹 세인트 갈렌

(72) 발명자

김, 영, 에이치.

미국 19707 텔라웨어주 호케신 바트람 레인 웨스
트 406

오네일, 미카엘

미국 19709 텔라웨어주 미들타운 레드 폭스 코우
트 203

첸, 지아중

미국 19061 펜실베이니아주 부쓰원 스톤게이즈 턴
1192

(74) 대리인

장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 김은정

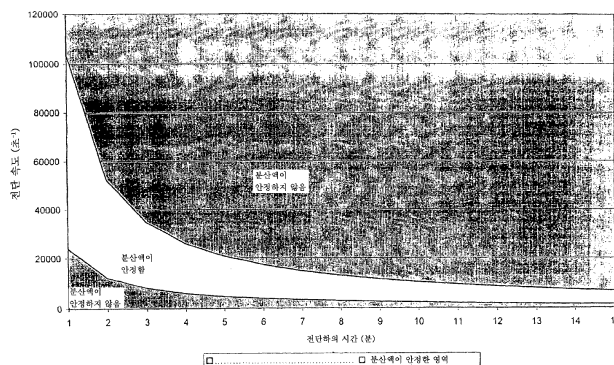
(54) 폴리(우레아/우레탄)의 수성 분산액

(57) 요약

본 발명에서 사슬 연장제, 경화제 또는 가교제를 포함할 필요가 없는 안정한 폴리(우레아/우레탄) 중합체 및 분산액이 제조된다.

대표도

수성 폴리우레탄 우레아에 대한 분산액 안정도 그래프

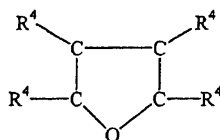


특허청구의 범위

청구항 1

(a) 테트라히드로푸란과 알킬렌 옥사이드 또는 시클릭 아세탈 또는 알킬렌 옥사이드와 시클릭 아세탈 둘 다로부터 제조된 히드록시-말단 공중합체로부터 유도된 반복 단위, 및 (b) 폴리이소시아네이트로부터 유도된 반복 단위를 포함하며;

화학식 $-R-N(R^2)-C(O)-N(R^2)-R^1-$ (R 은 방향족 탄화수소 라디칼이고, R^1 은 지방족 탄화수소 라디칼이고, R^2 는 H 또는 뷰렛이라 칭하는 아미드기임)으로 기재되는 우레아 단위 2 몰% 미만을 함유하고;



이때, 상기 테트라히드로푸란은 화학식 $(R^4 \text{ 중 하나는 } C_1 \text{ 내지 } C_4 \text{ 알킬 라디칼이고 나머지 } R^4 \text{는 수소이거나, 또는 모든 } R^4 \text{는 수소임})$ 로 기재되는 것이고,

상기 폴리이소시아네이트는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 것이며,

알킬렌 옥사이드 또는 시클릭 아세탈 또는 이들 둘 다로부터 유도되는 상기 공중합체의 부분이 공중합체의 25 내지 60 중량%이고,

이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응성 기의 비율이 1.1 내지 3인,

폴리아민 사슬 연장제를 사용하지 않고 제조되는 우레아/우레탄 중합체.

청구항 2

제 1항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 톨루엔 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐디이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리페닐디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 우레아/우레탄 중합체.

청구항 3

제 1항에 있어서, 알킬렌 옥사이드가 1,2-프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 우레아/우레탄 중합체.

청구항 4

제 1항에 있어서, 알킬렌 옥사이드가 에틸렌 옥사이드인 우레아/우레탄 중합체.

청구항 5

제 1항에 있어서, 테트라히드로푸란에서 각각의 R^4 가 수소인 우레아/우레탄 중합체.

청구항 6

제 1항에 있어서, 테트라히드로푸란에서 각각의 R^4 가 수소이고, 히드록시-말단 공중합체는 알킬렌 옥사이드로부터 제조되고, 알킬렌 옥사이드가 에틸렌 옥사이드인 우레아/우레탄 중합체.

청구항 7

제 1항에 있어서, 기재된 우레아 단위 1 몰% 미만을 함유하는 우레아/우레탄 중합체.

청구항 8

제 1항에 있어서, 우레탄 중합체가 이온성 화합물 또는 잠재적인 이온성 화합물로부터 유도된 반복 단위를 더 포함하는 우레아/우레탄 중합체.

청구항 9

삭제

청구항 10

(I) (a) 중량 평균 분자량이 700 내지 1500인 지방족 폴리에테르 폴리올로부터 유도된 반복 단위, 및 (b) 폴리이소시아네이트로부터 유도된 반복 단위를 포함하며,

화학식 $-R-N(R^2)-C(O)-N(R^2)-R^1-$ (R 은 방향족 C_6-C_{20} 탄화수소 라디칼이고, R^1 은 지방족 C_1-C_{20} 탄화수소 라디칼이고, R^2 는 H 또는 뷰렛이라 칭하는 아미드기임)으로 기재되는 우레아 단위 2 몰% 미만을 함유하고,

이때, 상기 폴리이소시아네이트는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 것이고,

이소시아네이트기 대 이소시아네이트-반응성 기의 비율이 1.1 내지 3인,

폴리아민 사슬 연장제를 사용하지 않고 제조되는 이오노머 우레아/우레탄 중합체; 및

(II) 계면활성제

를 포함하는, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

청구항 11

제 10항에 있어서, 우레아/우레탄 중합체가 이온성 화합물 또는 잠재적인 이온성 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

청구항 12

제 11항에 있어서, 이온성 화합물 또는 잠재적인 이온성 화합물이 일반식 $(HO)_xR^7(COOH)_y$ (R^7 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼을 나타내고, x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 값을 나타냄)의 히드록시-카르복실산을 포함하는, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

청구항 13

제 11항에 있어서, 이온성 화합물 또는 잠재적인 이온성 화합물이 2,2'디메탄올프로피온산을 포함하는, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

청구항 14

제 10항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 톨루엔 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐디이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리페닐디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

청구항 15

제 10항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이 화학식 $HO-[(CR^5H)_m-O]_n-H$ (R^5 는 수소, 할로젠 또는 C_1 내지 C_4 알킬 라디칼이고; m 은 3 또는 4이고; n 은 8 내지 20임)로 기재되는, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

청구항 16

제 15항에 있어서, R^5 가 수소인, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

청구항 17

제 10항에 있어서, 폴리에테르 폴리올의 중량 평균 분자량이 900 내지 1150인, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

청구항 18

제 10항에 있어서, 우레아/우레탄 중합체가 기재된 우레아 단위 1 몰% 미만을 함유하는, 우레아/우레탄 중합체

의 수성 분산액.

청구항 19

제 1항에 따른 중합체 및 계면활성제를 포함하는, 우레아/우레탄 중합체의 수성 분산액.

명세서

[0001] 본 출원은 모든 목적을 위해 본원의 일부로서 그 전문을 인용한 2002년 11월 4일자 제출된 미국 가출원 제 60/423,622호의 이익을 주장한다.

기술분야

[0002] 본 발명은 사슬 연장제, 경화제 또는 가교제의 잔류물을 포함하지 않은 우레탄 중합체, 및 이로부터 제조된 수성 분산액에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 엘라스토머 물질의 제조 방법은 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (4th edition, Volume 10, Pages 624-638, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993)]과 같은 출처로부터 당업계에 공지되어 있다. 다수의 엘라스토머 물질은 히드록시-말단 폴리에테르 또는 폴리에스테르를 폴리이소시아네이트와 약 1:1.4 내지 1:2.5 (폴리올 대 폴리이소시아네이트)의 몰 비율로 반응시켜 제조된 우레탄 결합을 함유한다. 이어서 전형적으로 생성된 이소시아네이트-말단 예비중합체를 폴리아민과 반응시킴으로써 고분자량 우레아/우레탄 중합체를 제조한다. 중합체의 분자량을 조절하기 위해서 소량의 단일관능성 아민이 또한 포함될 수 있다. 최종 중합체의 기계적 특성은 사용된 폴리에테르 또는 폴리에스테르 글리콜, 디이소시아네이트, 폴리아민, 및 모노아민의 선택에 의해서 개질될 수 있고, 또한 폴리올-디이소시아네이트 몰 비율의 선택에 의해서도 개질될 수 있다.

[0004] 장쇄 엘라스토머 우레탄 중합체 분자는 상호작용이 강한 더 짧은 블록에 의해 상호연결된 분자 상호작용이 약한 비교적 긴 블록을 함유하는 실질적으로 선형 블록 공중합체이다. 보통 연질 세그먼트라 칭하는 약한 상호작용 블록은 전형적으로 폴리에테르 또는 폴리에스테르 글리콜 성분으로부터 유도되고, 이에 반하여 강한 상호작용을 하는 블록은 폴리이소시아네이트와 사슬 연장제의 반응으로부터 유도되고 경질 세그먼트라 칭한다. 사슬 연장 반응은 보통 이소시아네이트 말단과 폴리아민의 아미노기 간의 커플링 반응으로 우레아 결합을 생성한다. 따라서, 생성된 조합된 경질- 및 연질-세그먼트의 중합체는 전형적으로 폴리(우레아/우레탄)을 생성시킨다.

[0005] 상기에 기재된 중합체는 수성 우레탄 분산액을 제조하는데 사용되어 왔다. 우레탄 분산액은 예를 들어, 종종 소량의 유기 용매를 사용하여 유기 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 둘 이상의 활성 수소 원자 (히드록시 또는 아미노 말단에서)를 갖는 유기 화합물의 반응 생성물을 사슬 연장시킴으로써 제조될 수 있다. 디이소시아네이트가 화학양론적 양 초과로 사용되면, 우레아/우레탄 예비중합체일 수 있는 반응 생성물은 이소시아네이트 말단을 갖는다. 상기와 같은 예비중합체 제조 방법의 예는 특히 미국 특허 제3,178,310호, 제3,919,173호, 제4,442,259호, 제4,444,976호, 및 제4,742,095호에 기재되어 있다.

[0006] 우레탄 분산액은 코팅 및 결합제 (미국 특허 제4,292,226호); 유연한 용매 장벽 (미국 특허 제4,431,763호); 접착제 (미국 특허 제4,433,095호); 및 필름 (미국 특허 제4,501,852호)과 같은 다양한 물질을 제조하는데 유용한 것으로 보고된다. 필름 응용품은 글러브, 장기 백, 콘돔, 인공 항문 백 등을 포함한다. 그러나 통상적인 우레탄 분산액은 때때로 이들이 상기 응용품에 바람직한 물질이 되게 하기에 불충분한 물리적 취급 특성을 갖는다는 것을 발견하였다. 또한, N-메틸-2-피롤리돈과 같은 비교적 고-비점의 특정 용매를 분산액에 사용하는 것은 이들 응용품의 일부에 악영향을 줄 수 있다.

[0007] 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 메틸렌 디페닐디이소시아네이트 (MDI) 및 폴리메틸렌 폴리페닐디이소시아네이트 (PMDI)와 같은 방향족 폴리이소시아네이트가 광범위하게 사용되에도 불구하고, 때때로 지방족 폴리이소시아네이트를 수성 우레탄 분산액을 제조하는데 사용하는 것이 바람직하다. 미국 특허 제5,494,960호에 개시된 것과 같은 지방족 이소시아네이트는 예비중합체가 물 중에 분산될지라도 가수분해에 대해 훨씬 더 높은 안정성을 갖는 것으로 간주되었다. 이러한 상황에서, 이소시아네이트와 폴리아민 간의 사슬-연장 반응은 더욱 조절되고 예측 가능한 방식으로 진행한다는 것이 일반적인 판단이었다.

[0008] 그러나 물에서 폴리아민과 디이소시아네이트의 반응은 확산에 의해 좌우된다고 판단되므로 첨가된 모든 폴리아

민이 반응 동안 소모된다고 보장할 수 없다. 분산액으로부터 최종 생성물로 제조될 때 임의의 미반응 폴리아민이 중합체에 잔류한다. 인간의 피부에 접촉하는 용도로 제품을 사용하는 경우에, 이러한 미반응 폴리아민 (예컨대 에틸렌디아민 및 모든 목적을 위해 본원의 일부로서 전문이 인용된 문헌 [B. K. Kim, Colloid. Polym. Sci., 274: 599-611, 1996] ("Kim")에 기재된 다른 디아민)의 존재는 제품 사용자에게 피부 염증 또는 민감성을 유발할 수 있다. 우레탄 분산액 중에 미반응 폴리아민의 존재는 또한 분산액으로 제조된 임의의 제품에서 불쾌한 냄새를 유발할 수 있다.

[0009] 천연 고무 라텍스로부터 제조된 필름은 통상적이고 안락감과 활용성의 관점에서 바람직한 특성을 갖는 것으로 간주된다. 불행하게도, 천연 고무 라텍스 역시 피부를 자극할 수 있고 일부 사람에게 심각한 알러지 반응을 유발시킬 수 있는 단백질 및 항 함유 경화제와 같은 다른 물질을 포함한다.

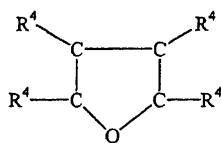
[0010] 양호한 수분 조절성을 갖는 탄성 필름은 세균 및 화학 물질과 같은 환경으로부터의 보호를 제공할 수 있다. 특히 화학 물질 및 생물 제제로부터 잠재적인 위협이 증가되면서, 이러한 물질에 대한 필요성이 점점 증가하고 있다. 최근의 사건은 장기간의 시간 동안에 벌집 및 우편 작업자가 착용할 수 있는 안락한 글러브가 필요하다는 것을 보여준다. 라텍스 글러브는 보통 낮은 내천공성을 가지며, 더욱이 특정 개인에게 치명적인 알러지 반응을 비롯한 추가적인 건강 위험을 부가할 수 있다. 니트릴 글러브는 양호한 내천공성을 갖지만 높은 모듈러스로 인해 장시간 사용시 피로를 유발할 수 있다. 폴리우레탄 엘라스토머가 대체 물질로 선택될 수 있지만, 일부 폴리우레탄 글러브는 물 또는 마사지 알콜에 노출되는 경우에 약화되는 것을 발견하였다. 이것은 상기 글러브를 장기간 사용하는 것에 장애가 될 것이다.

[0011] 따라서 분산액으로 쉽게 형성 및 제조될 수 있고, 제조 물품의 형태로 사용자가 유해하거나 불쾌하다고 느낄 특성을 나타낼 가능성이 감소된 우레탄 중합체가 또한 필요하다. 출원인은 폴리우레탄 중합체 중 미반응 폴리아민의 함량을 감소시키거나 제거함으로써 분산액으로부터 제조하기에 유용하고 피부 염증을 유발하거나 불쾌한 냄새를 방출할 가능성이 없는 폴리우레탄을 생성함을 발견하였다. 결론적으로 출원인은 폴리아민 사슬 연장제를 사용하지 않으면서 중합체를 제조함으로써 이러한 우레탄 중합체 중 미반응 폴리아민의 함량을 감소시키고 바람직하게는 제거하는 것을 제안하였다. 이러한 중합체로부터 형성된 필름은 100% 연신에서 낮은 모듈러스와 같은 유용한 기계적 특성 뿐만 아니라 물 및 이소프로판올과 같은 일부 통상적인 알콜성 용매에 대해 유용한 장벽 특성을 나타낸다는 것을 발견하였다.

[0012] <발명의 요약>

[0013] 본 발명의 한 실시양태는 (a) 테트라히드로푸란과 알킬렌 옥사이드 및 시클릭 아세탈 중 하나 또는 둘 다로부터 제조된 히드록시-말단 공중합체로부터 유도된 반복 단위, 및 (b) 폴리이소시아네이트로부터 유도된 반복 단위를 포함하며;

[0014] 화학식 $-R-N(R^2)-C(O)-N(R^2)-R^1-$ (R 은 방향족 탄화수소 라디칼이고, R^1 은 지방족 탄화수소 라디칼이고, R^2 는 H 또는 화학식 $-C(O)-N(R^2)-R$ 으로 기재되는 아미드기임)으로 기재되는 우레아 단위 약 2 몰% 미만을 함유하고;



[0015] 테트라히드로푸란은 화학식 $(R^4$ 중 임의의 하나는 C_1 내지 C_4 알킬 라디칼이고 나머지 R^4 는 수소일 수 있음)으로 기재되는 우레아/우레탄 중합체이다.

[0016] 본 발명의 다른 실시양태는 분자량이 약 700 내지 약 1500인 지방족 폴리에테르 폴리올로부터 유도된 반복 단위, 및 (b) 폴리이소시아네이트로부터 유도된 반복 단위를 포함하며;

[0017] 화학식 $-R-N(R^2)-C(O)-N(R^2)-R^1-$ (R 은 방향족 C_6-C_{20} 탄화수소 라디칼이고, R^1 은 지방족 C_1-C_{20} 탄화수소 라디칼이고, R^2 는 H 또는 화학식 $-C(O)-N(R^2)-R$ 으로 기재되는 아미드기임)으로 기재되는 우레아 단위 약 2 몰% 미만을 함유하는 이오노머 우레아/우레탄 중합체이다.

[0018] 본 발명의 추가 실시양태는 (a) 지방족 폴리에스테르 폴리올로부터 유도된 반복 단위, 및 (b) 폴리이소시아네이트로부터 유도된 반복 단위를 포함하며;

[0019] 화학식 $-R-N(R^2)-C(O)-N(R^2)-R^1-$ (R 은 방향족 C_6-C_{20} 탄화수소 라디칼이고, R^1 은 지방족 C_1-C_{20} 탄화수소 라디칼이고, R^2 는 H 또는 화학식 $-C(O)-N(R^2)-R-$ 으로 기재되는 아미드기임)으로 기재되는 우레아 단위 약 2 몰% 미만을 함유하는 이오노머 우레아/우레탄 중합체이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시양태는 폴리(EO-코-THF) 공중합체 및 디이소시아네이트를 포함하는 우레탄 중합체이다. 이것은 추가로 PTMEG, DMPA 및 디이소시아네이트를 포함하며, 우레아 단위가 없거나, 실질적으로 없거나, $-R-N(R^2)-C(O)-N(R^2)-R^1-$ (R 은 방향족 라디칼이고, R^1 은 지방족 라디칼이고, R^2 는 H 또는 $C(O)-N(R^2)-R-$ 로서 나타낼 수 있는 아미드기임)으로 기재되는 우레아 단위 2% 미만을 함유하는 우레탄 중합체에 관한 것이다. 상기 아미드기는 형성된 우레아와 아직 미반응된 이소시아네이트 간의 반응에 의해 형성될 수 있다. 뷰렛이라 칭하는 이러한 기의 형성은 중합체의 분지화 또는 일부 경우에 가교를 초래할 수 있다. 수성 분산액이 뷰렛 기를 갖는 것이 필수적이지 않지만 이러한 기는 형성된 중합체의 특성에 영향을 줄 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 실시양태는 우레탄 중합체를 포함하는 필름 뿐만 아니라 우레탄 중합체 및 계면활성제를 포함하는 수성 우레탄 분산액이다. 상기 분산액으로부터 제조된 필름은 낮은 연신하에서 사용시 안락감과 관련이 있는, 100% 연신에서 낮은 모듈러스와 같은 기계적 특성 뿐만 아니라 물 및 이소프로판올과 같은 일부 통상적인 알콜성 용매에 대해 장벽 특성을 나타낸다.

[0022] 본 발명의 또 다른 실시양태는 (a) 80℃ 내지 100℃에서 이소시아네이트-함유 잔기를 글리콜-함유 잔기와 혼합하고; (b) 약 2 내지 7분의 시간 동안에 전단 속도 19000 내지 48000 초⁻¹를 부여하는 혼합기에서 약 0℃ 내지 10℃의 온도로 이소시아네이트-말단 글리콜-함유 잔기를 물과 계면활성제의 혼합물에 첨가하고; (c) 10 중량% 내지 60 중량%의 고형분 함량을 갖는 분산액을 수득하는 단계를 포함하는 상기 분산액의 제조 방법이다.

발명의 상세한 설명

[0024] 본 발명은 본원에서 때때로 "우레탄" 중합체 또는 분산액으로서 나타내는 물질을 포함하는, 안정한 수성 폴리(우레아/우레탄) 분산액의 제조 방법을 개시한다. 분산액은 폴리에테르 단독중합체 및(또는) 공중합체, 또는 글리콜과 같은 폴리에스테르, 및 방향족 폴리이소시아네이트의 사용을 기초로 하며, 폴리아민과 같은 전형적인 사슬 연장제, 경화제 또는 가교제의 사용을 요하지 않는다. 분산 공정에서, 광범위한 용도를 갖는 엘라스토머 폴리우레탄의 안정한 콜로이드 입자가 생성된다.

[0025] 전형적으로, 폴리우레탄의 수성 콜로이드의 생성을 위해, 지방족 폴리이소시아네이트가 바람직하다 (일반적으로 문헌 [Kim]을 참조). 상기 지방족 폴리이소시아네이트는 다양한 글리콜과 반응하여 올리고머 예비중합체를 형성하고, 이어서 당량의 디아민을 함유하는 물 중에 분산된다. 디아민의 양은 n-부틸아민 적정 및 역 계산으로 결정된 예비 중합체 중 NCO 비율과 등가량으로 첨가된다. 지방족 폴리이소시아네이트는 물에서 비교적 높은 안정도를 갖기 때문에 디아민이 이소시아네이트와 반응하여 우레아 결합을 통해 예비중합체를 사슬 연장시킨다.

[0026] 그러나 본 발명의 우레탄 중합체 및 우레탄 분산액에서, 이소시아네이트 기는 가수분해되어 $-NH_2$ 기를 형성한다는 것을 발견하였다. 상기 $-NH_2$ 기는 이후 다른 이소시아네이트 기와 반응하여 고 중합체 (예를 들어, 자유 기립 (standing) 필름 형성에 적합한 분자량 - 전형적으로 100,000 초과 및 바람직하게는 200,000 초과)를 형성하는 양으로 우레아 결합을 형성하고 이 반응은 에틸렌 디아민 및 문헌 [Kim]에 기재된 바와 같은 다른 디아민과 같은 통상의 폴리아민을 첨가하지 않고도 일어난다. 물에서 폴리아민과 이소시아네이트 기의 반응이 확산에 의해 좌우되고 첨가된 모든 폴리아민이 반응 동안에 소모된다는 것을 보장할 수 없기 때문에 이것은 중요하다. 추가 제조 동안에 물질 중에 잔류하는 임의의 미반응 폴리아민은 특정 제품의 최종 사용시 피부 염증 또는 민감성을 유발할 수 있다.

[0027] 폴리(우레아/우레탄)을 형성하는 반응으로부터 폴리아민 사슬 연장제를 생략하는 것은 화학식 $-R-N(R^2)-C(O)-N(R^2)-R^1-$ (R 은 방향족 탄화수소 라디칼이고, R^1 은 지방족 탄화수소 라디칼이고, R^2 는 H 또는 화학식 $-C(O)-N(R^2)-R-$ 로 기재되는 아미드기임)로 기재되는 우레아 단위 약 2 몰% 미만, 바람직하게는 약 1 몰% 미만, 및 더 바람직하게는 약 0.5 몰% 미만을 함유하는 중합체의 제조를 가능하게 한다. 추가 실시양태에서, 중합체는 상기 기재된 우레아 단위가 없거나 실질적으로 없고, 중합체 중 미반응 폴리아민의 함량이 충분히 낮아서 이러한 양의 폴리아민이 제품에서 바람직하지 않은 냄새, 또는 이로부터 제조된 필름 제품의 사용자에게 바람직하지 않은

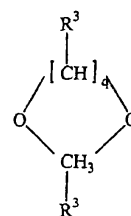
임의의 피부 반응을 유발하지 않는 경우 이러한 우레아 단위가 실질적으로 없는 것이다.

[0028]

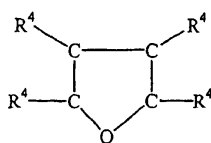
또한 본 발명의 우레탄 중합체 및 분산액에서 폴리이소시아네이트는 지방족 폴리이소시아네이트로 제한될 필요가 없고 방향족 폴리이소시아네이트를 본원에서 사용하기에 적합하다는 것을 발견하였다. 본 발명에 따라서 이소시아네이트-말단 예비중합체를 제조하는데 사용될 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 일반식 $R^{10}(NCO)_2$ (R^{10} 은 분자량이 약 112 내지 1,000, 및 바람직하게는 약 140 내지 400인 유기 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제거함으로써 수득가능한 유기기를 나타냄)으로 나타낸 유기 디이소시아네이트이다. 본 발명에 따른 공정에 바람직한 디이소시아네이트는 상기 언급된 일반식 (R^{10} 은 4 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 2가 지방족 탄화수소기, 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 2가 시클로지방족 탄화수소기, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족 탄화수소기 또는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족 탄화수소기를 나타냄)으로 나타낸 것이다. 공정에 특히 적합한 유기 디이소시아네이트의 예는 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트도메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아네이트도메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산)-메탄, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트도메틸)-시클로헥산, 비스-(4-이소시아네이트도메틸-3-메틸-시클로헥산)-메탄, 2,4-디이소시아네이트톨루엔, 2,6-디이소시아네이트톨루엔, 이들 이성질체의 혼합물, 4,4'-디이소시아네이트 디페닐 메탄 및 2,4'- 및 임의로 2,2'-디이소시아네이트 디페닐메탄과 이의 이성질체 혼합물, 및 1,5-디이소시아네이트나프탈렌을 포함한다. 물론 디이소시아네이트의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 디이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 비스-(4-이소시아네이트도메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산)-메탄, 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔 및 4,4'- 및(또는) 2,4'-디이소시아네이트 디페닐메탄이다.

[0029]

우레아/우레탄 중합체 및 이의 분산액에서 분산액의 형성을 강화하는 극성을 갖는 친수성 연결 세그먼트를 사용하는 것이 바람직하다. 한 실시양태에서, 상기 연결 세그먼트는 테트라히드로푸란과 알킬렌 옥사이드 및 시클릭 아세탈 중 하나 또는 둘 다로부터 제조된 히드록시-말단 공중합체로부터 형성될 수 있다. 이러한 공중합체를 제조하는데 사용된 알킬렌 옥사이드는 알킬렌 옥사이드 고리 중에 2 또는 3개의 탄소 원자를 함유한 것일 수 있다. 알킬렌 옥사이드는 치환되지 않거나 예를 들어, 알킬기, 아릴기 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있다. 이러한 알킬렌 옥사이드의 실례는 에틸렌 옥사이드 및 1,2-프로필렌 옥사이드이고 에틸렌 옥사이드 (EO)가 바람



직하다. 공단량체로서 사용될 수 있는 시클릭 아세탈은 화학식 (q는 2 내지 4이고, 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 메틸임)의 구조로 나타낸 것이다. 공단량체로서 사용될 수 있는 테트라히드로푸란은 화



학식 (R^4 중 임의의 하나는 C_1 내지 C_4 알킬 라디칼이고 나머지 R^4 는 수소일 수 있음)의 구조로 나타낸 것이다. 그러나, 바람직한 테트라히드로푸란 (THF)에서, 모든 R^4 는 수소이다.

[0030]

알킬렌 옥사이드 및(또는) 시클릭 아세탈로부터 유도된 상기 공중합체의 부분은 약 20 중량% 초과될 수 있고 바람직하게는 약 25 내지 약 60 중량%이다. 상기 공중합체의 분자량은 약 1,000 내지 약 3,500, 및 바람직하게는 약 1,500 내지 약 2,500일 수 있다. 이들 공중합체는 트리플루오로비닐술포산, α -플루오로술포산기 전구체를 함유하는 선형 또는 분지형-비닐 단량체 및 α -플루오로술포산기 전구체를 함유한 퍼플루오로알킬비닐 에테르와 같은 단량체로부터 제조된 중합체 촉매를 적용하는 공정에 의해 제조될 수 있다. 공정은 5000 기압 이하의 압력하에 주변 온도 내지 80°C의 온도, 또는 더 높은 온도에서 수행될 수 있다. 반응은 바람직하게는 질소와 같은 불활성 대기 중에서 수행된다. 공중합체가 제조된 대로 에스테르-말단 캡핑되는 경우에, 가알콜분해반응에 의해서 코폴리에테르 글리콜로 전환될 수 있다. 적합한 연결 세그먼트 공중합체, 및 이의 제조 방법은 미국 특허 제4,127,513호, 제4,139,567호, 제4,153,786호, 제4,228,272호 및 제4,235,751호; DE 86-3606479 및 DE 83-3346136; 문헌 [J. M. Hammond et al, J. Polym. Sci., Part A, Vol. 9, page 295 (1971); 및 문헌

[Hongzhi Zhang et al, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 73, page 2303 (1999)]과 같은 출처에 추가로 기재되어 있다.

- [0031] 본 발명의 다른 실시양태에서, 우레아/우레탄 중합체는 이오노머 중합체이고 중합체 및 이의 분산액의 연결 세그먼트는 이소시아네이트-반응성 이온성 또는 잠재적인 이온성 화합물, 및 지방족 폴리에스테르 폴리올 또는 저분자량 지방족 폴리에테르 폴리올로부터 유도될 수 있다.
- [0032] 적합한 폴리에스테르 폴리올은 지방족 2가 알콜과 지방족 2가 카르복실산 (이들 중 하나 또는 둘 다는 예를 들어, C_2 내지 C_{12} 분자일 수 있음)의 반응 생성물을 포함한다. 상기 목적으로 사용하기에 적합한 2가 알콜의 다른 예는 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 네오펜틸 글리콜; 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜과 같은 폴리에테르 화합물; 1,3-시클로헥산디메탄올, 및 1,4-시클로헥산디메탄올과 같은 지환족 탄화수소의 디올을 포함한다.
- [0033] 상기 목적을 위해 사용하기에 적합한 디카르복실산의 다른 예는 지방족 디카르복실산 예컨대 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디카르복실산, 도데칸디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산, 노보르난디카르복실산, 트리시클로데칸-디카르복실산 및 펜타시클로도데칸디카르복실산으로부터 유도된 디카르복실산을 포함한다. 자유 디카르복실산 대신에, 상응하는 디카르복실산 무수물 또는 저급 알콜의 디카르복실산 에스테르 또는 이들의 혼합물이 폴리에스테르를 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0034] 2가 알콜 및 이산 단위는 각각 폴리에스테르 수지 내에 약 5 내지 약 95 몰%의 양으로 함유될 수 있다. 폴리에스테르 수지의 제조 공정은 특별히 제한되지 않으며 통상적인 공정이 적용될 수 있다. 공정의 예는 용융 중합 반응 공정 예컨대 트랜스에스테르화 반응 공정 및 직접 에스테르화 반응 공정, 용액 중합 반응 공정 및 고체 중합 반응 공정을 포함한다.
- [0035] 유용한 폴리에스테르 폴리올, 히드록실 말단 선형 폴리에스테르는 예를 들어 유니로얄 케미칼 캄파니 (Uniroyal Chemical Company)의 폼레즈 (Fomrez) (등록상표) 제품: 폼레즈 (등록상표) G24-56 [2000 Mw, 히드록실 말단 선형 폴리에스테르, 60/40 몰 비율의 에틸렌 글리콜/1,4-부탄 디올을 사용한 폴리(에틸렌/부틸렌 아디페이트)글리콜], 폼레즈 (등록상표) G24-112 [1000 Mw, 히드록실 말단 선형 폴리에스테르, 60/40 몰 비율의 에틸렌 글리콜/1,4-부탄 디올을 사용한 폴리(에틸렌/부틸렌 아디페이트)글리콜], 및 폼레즈 (등록상표) 22-56 (2000 Mw, 폴리(에틸렌 아디페이트)글리콜을 사용한 히드록실 말단 포화 선형 폴리에스테르]를 포함한다. 따라서 폴리에스테르 폴리올은 에틸렌 아디페이트, 부틸렌 아디페이트, 에틸렌/부틸렌 아디페이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것과 같은 디히드록시-말단 중합체일 수 있다.
- [0036] 적합한 폴리에테르 폴리올은 화학식 $HO-(CR^6_m-O)_n-H$ (R^6 은 수소, 할로젠 또는 C_1 내지 C_4 알킬 라디칼이고; m 은 3 또는 4이고; n 은 약 8 내지 약 20, 또는 더 바람직하게는 약 11 내지 약 17임)로 나타난 것이다. 상기 폴리올의 분자량은 약 700 내지 약 1500, 또는 바람직하게는 약 900 내지 약 1150일 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 DuPont (듀폰)으로부터 입수 가능한 테레탄 (Terethane) (등록상표) 브랜드 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 (PTMEG)이다.
- [0037] 이 실시양태에서 우레탄 중합체는 이온성 또는 잠재적인 이온성 화합물을 함유하기 때문에 이오노머로서 나타난다. 이온성 또는 잠재적인 이온성 화합물은 우레탄 중합체에 이온성 (예를 들어 음이온성 또는 양이온성) 관능기를 제공하여 내부 유화제로서 작용함으로써 분산액의 형성을 촉진하는 친수성 화합물이다. 상기 화합물은 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 산소 또는 질소와 같은 둘 이상의 원자를 함유하기 때문에 이소시아네이트-반응성이어서 이소시아네이트기가 관련된 반응 메카니즘의 결과로서 활성 수소가 제거된다.
- [0038] 이온성 또는 잠재적인 이온성 기는 화학적으로 폴리(우레아/우레탄) 중에 혼입된다. 이온성 또는 잠재적인 이온성 기는 폴리(우레아/우레탄) 100 g 당 약 120 밀리당량 이하, 바람직하게는 약 10 내지 80 밀리당량, 더 바람직하게는 약 10 내지 60 밀리당량, 및 가장 바람직하게는 약 10 내지 30 밀리당량의 이온성 기 함량을 제공하기에 충분한 양으로 혼입될 수 있다.
- [0039] 상기 기를 혼입하는데 적합한 화합물은 (1) 이온성 또는 잠재적인 이온성 기를 함유하는 모노이소시아네이트 또는 디이소시아네이트, 및 (2) 이소시아네이트-중부가 반응에서 단일관능성 또는 이관능성이고 이온성 또는 잠재적인 이온성 기를 함유하는 화합물을 포함한다. 음이온성 기가 바람직하지만, 잠재적인 이온성 기 또는 이의

상응하는 이온성 기는 양이온성 또는 음이온성일 수 있다. 음이온성 기의 예는 -COO^- 및 -SO_3^- 를 포함한다. 양

이온성 기의 예는 $\begin{array}{c} | \\ \text{-N}^+ \\ | \end{array}$ 및 $\begin{array}{c} | \\ \text{-S}^+ \\ | \end{array}$ 을 포함한다.

[0040] 상기 이온성 기는 이소시아네이트-말단 예비중합체의 형성 동안 또는 전후에 상응하는 잠재적인 이온성 기를 중화시킴으로써 형성된다. 잠재적인 이온성 기가 이소시아네이트-말단 예비중합체 형성 이전에 중화되는 경우에, 이온성 기가 직접 혼입된다. 중화가 예비중합체를 형성한 이후에 수행되는 경우에, 잠재적인 이온성 기가 혼입된다.

[0041] 앞서 논의된 카르복실레이트, 술포네이트 및 4차 질소기를 혼입하기 위한 적합한 화합물은 미국 특허 제 3,479,310호, 제4,303,774호 및 제4,108,814호에 기재되어 있다. 3차 술포늄기를 혼입하기 위한 적합한 화합물은 미국 특허 제3,419,533호에 기재되어 있다. 잠재적인 이온성 기를 이온성 기로 전환하기 위한 중화제도 상기 특허에 기재되어 있다. 본 발명의 본문에서, 용어 "중화제"는 잠재적인 이온성 기를 이온성 기로 전환하는데 유용한 모든 유형의 제제를 포함함을 의미한다. 따라서, 이 용어는 또한 4차화 제제 및 알킬화제를 포함한다.

[0042] 이소시아네이트-말단 예비중합체 중에 혼입하기에 바람직한 술포네이트기는 미국 특허 제4,108,814호에 개시된 디올 술포네이트이다. 적합한 술포네이트는 또한 $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_r\text{-SO}_3\text{Na}$ (r 은 2 또는 3임); 및 $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(SO}_3\text{Na)H-CH}_2\text{-OH}$ 로 기재된 것을 포함한다. 이소시아네이트-말단 예비중합체 중에 혼입하기에 바람직한 카르복실레이트기는 일반식 $(\text{HO})_x\text{R}^7(\text{COOH})_y$ (R^7 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼을 나타내고, x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 값을 나타냄)의 히드록시-카르복실산으로부터 유도된다. 상기 히드록시-카르복실산의 예는 시트르산 및 타르타르산을 포함한다.

[0043] 바람직한 산은 앞서-언급된 화학식 (x 는 2이고 y 는 1임)의 것이다. 상기 디히드록시 알칸산은 미국 특허 제 3,412,054호에 기재되어 있다. 디히드록시 알칸산의 바람직한 기는 구조식 $\text{R}^9\text{-C-(CH}_2\text{OH)}_2\text{-COOH}$ (R^9 는 수소 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임)로 나타낸 α , α -디메틸을 알칸산이다. 가장 바람직한 디히드록시 알칸산은 2,2'-디메탄올프로피온산 ("DMPA")이다. 적합한 카르복실레이트는 또한 $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_4\text{-C(CO}_2\text{H)H-NH}_2$ + 염기, 및 $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{Na}$ 를 포함한다.

[0044] 추가로, 하나의 알킬기와 두 개의 알킬올기를 갖는 3차 아민과 같은 양이온성 중심이 또한 이온성 또는 잠재적인 이온성 기로서 사용될 수 있다.

[0045] 예비중합체 중에 혼입 동안 또는 전후에 바람직한 잠재적인 음이온성 기를 음이온성 기로 전환하기 위해서, 휘발성 또는 비휘발성 양이온이 음이온성 기의 상대이온을 형성하는데 사용된다. 휘발성 양이온은 음이온성 기의 상대이온을 형성하는데 사용된 염기성 유기 화합물의 약 90% 이상이 폴리(우레아/우레탄) 분산액으로부터 형성된 필름을 경화시키는데 사용된 조건하에서 휘발하고, 바람직하게는 폴리(우레아/우레탄) 분산액으로부터 형성된 필름이 주변 조건하에서 경화되는 경우에 염기성 유기 화합물의 약 90% 이상이 휘발하는 것이다. 비휘발성 양이온은 약 양이온의 90% 이상이 폴리(우레아/우레탄) 분산액으로부터 형성된 필름을 경화시키는데 사용된 조건하에서 휘발하지 않고, 바람직하게는 폴리우레탄-우레아 분산액으로부터 형성된 필름이 주변 조건하에서 경화되는 경우에 양이온의 약 90% 이상이 휘발되지 않는 것이다. 휘발성 염기성 유기 화합물로부터 형성된 상대이온의 양이 증가할수록, 수성 폴리우레탄-우레아 분산액으로부터 제조된 코팅 또는 필름의 수 팽윤에 대한 저항성이 더욱 개선되지만, 비휘발성 양이온으로부터 형성된 상대이온의 양이 증가할수록, 수성 폴리우레탄-우레아 분산액으로부터 제조된 필름 또는 코팅의 가수분해에 대한 안정성이 더욱 개선된다. 따라서, 음이온성 기의 상대이온을 형성하는데 사용된 휘발성 양이온과 비휘발성 양이온 간의 비율을 간단히 조절함으로써 최종 생성된 코팅 또는 필름의 특성을 조절하는 것이 가능하다.

[0046] 잠재적인 음이온성 기를 중화시키기에 적합한 휘발성 염기성 유기 화합물은 일차, 이차 또는 삼차 아민이다. 상기 아민 중 트리알킬-치환된 삼차 아민이 바람직하다. 상기 아민의 예는 트리메틸 아민, 트리에틸 아민, 트리이소프로필 아민, 트리부틸 아민, N,N-디메틸-시클로헥실 아민, N,N-디메틸스테아릴 아민, N,N-디메틸아닐린, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N-메틸피페라진, N-메틸피롤리딘, N-메틸피페리딘, N,N-디메틸-에탄올 아민, N,N-디에틸-에탄올 아민, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올 아민, 디메틸아미노프로판올, 2-메톡시에틸디메틸 아

민, N-히드록시에틸피페라진, 2-(2-디메틸아미노에톡시)-에탄올 및 5-디에틸아미노-2-펜타논이다. 가장 바람직한 3차 아민은 제레비티노프 (Zerewitinoff) 시험으로 측정시 활성 수소(들)를 함유하지 않는 것인데, 왜냐하면 예비중합체의 이소시아네이트 기와 반응하여 겔화, 불용성 입자의 형성 또는 사슬 종결을 유발할 수 있기 때문이다.

[0047] 트리에틸 아민이 염기로서 사용되는 경우에, 임의의 잠재적인 냄새를 최소화하기 위해 산에 대한 1 당량 미만의 아민을 사용하는 것이 추천된다. 분산수는 일반적으로 산을 중화하기 위해 1 당량 미만의 염기를 함유하고, 여기서 1 몰 수용액의 pH는 10을 초과하지 않는다.

[0048] 적합한 비휘발성 양이온은 또한 1가 금속, 바람직하게는 알칼리금속, 더 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨 및 가장 바람직하게는 나트륨을 포함한다. 상기 양이온은 무기 또는 유기 염, 바람직하게는 수소화물, 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염과 같이 음이온이 분산액에 잔류하지 않는 염의 형태로 사용될 수 있다. 예를 들어, 산-함유 디올이 이온성 기로서 사용되는 경우에, 비교적 순한 무기 염기 예컨대 NaHCO_3 , $\text{Na}(\text{CO}_3)_2$, NaAc (Ac는 아세테이트를 나타냄), NaH_2PO_4 등은 분산액을 개선하는데 보조할 수 있다. 상기 무기 염기는 냄새가 비교적 적고 또한 피부 자극적이지 않는 경향이 있다.

[0049] 예비중합체의 잠재적인 양이온성 또는 음이온성 기가 중화되는 경우에, 예비중합체에 친수성을 제공하여 물에서 더욱 안정적으로 분산시킬 수 있다. 중화 단계는 (1) 잠재적인 이온성 기(들)를 함유하는 성분으로 처리함으로써 예비중합체 형성 이전에, 또는 (2) 예비중합체 형성 이후지만, 예비중합체를 분산하기 이전에 수행될 수 있다. 중화제와 잠재적인 음이온성 기 간의 반응은 약 20°C 내지 약 150°C 에서 수행될 수 있지만 보통 반응 혼합물을 교반하면서 약 100°C 미만, 바람직하게는 약 30°C 내지 약 80°C , 및 가장 바람직하게는 약 50°C 내지 약 70°C 의 온도에서 수행된다. 이온성 또는 잠재적인 이온성 기는 약 3 내지 약 5 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0050] 이온성 및 잠재적인 이온성 기의 상기 논의에서, 언급된 특허 및 미국 특허 제4,742,095호는 각각 모든 목적을 위해 본원의 일부로서 그의 전문이 인용된다.

[0051] 본 발명의 이소시아네이트-말단 예비중합체는 폴리이소시아네이트 성분을 폴리올 성분, 실시양태에서, 사용되는 경우 하나 이상의 이온성 기 또는 하나 이상의 잠재적인 이온성 기를 함유하는 성분을 반응시킴으로써 제조된다. 잠재적인 이온성 기는 중화제로 처리함으로써 이온성 기로 전환될 수 있는 기이다. 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트-반응성 기의 비율은 당량 기준으로 약 1.1 내지 3, 바람직하게는 약 1.2 내지 2 및 가장 바람직하게는 약 1.3 내지 1.5로 유지된다. 상기 성분은 동시에 또는 순차적으로 반응하여 이소시아네이트-말단 예비중합체를 생성할 수 있다. 동시 반응은 랜덤 공중합체의 생성을 유도할 수 있지만, 순차적 유형 반응은 블록 공중합체의 생성을 유도할 수 있다. 순차적-유형 반응 공정에서 이소시아네이트-반응성 수소(들)를 함유하는 화합물의 첨가 순서는 중요하지 않지만 상기 화합물의 반응 동안에 초과량의 이소시아네이트 기를 유지하여 예비중합체의 분자량을 조절하고 고점도를 예방하는 것이 특히 바람직하다.

[0052] 예비중합체 제조 동안에 반응 온도는 보통 약 150°C 미만, 바람직하게는 약 50°C 내지 약 130°C 로 유지된다. 반응은 미반응 이소시아네이트 기의 함량이 이론적 양 또는 약간 미만으로 감소할 때까지 계속된다. 최종 예비중합체는 예비중합체 고형분의 중량을 기준으로 유리 이소시아네이트 함량이 약 1 내지 약 8 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 5 중량%, 및 더 바람직하게는 약 2 내지 약 4 중량%이어야 한다.

[0053] 이소시아네이트 기와 이소시아네이트-반응성 기 간의 반응을 촉진하는 것으로 공지되어 있는 촉매, 예컨대 유기-주석 화합물 또는 삼차 아민의 존재하에 예비중합체 반응을 수행하는 것이 가능하지만 촉매의 사용은 일반적으로 필요하지 않고 종종 촉매 없이 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

[0054] 한 실시양태에서, 본 발명의 분산액은 질소하에 약 80°C 내지 약 100°C 의 온도에서 수 시간 동안 이소시아네이트와 글리콜을 혼합하여 예비중합체를 형성함으로써 제조된다. 분산액 혼합물이 겪는 전단 속도 및 전단력은 중요하고 도 1에 기재되어 있다. 너무 큰 전단력이 적용되는 경우에, 분산액은 불안정해져서 파괴될 수 있다. 일반적으로, 전단력의 바람직한 범위는 일반적으로 2 내지 5분인 혼합 시간 동안에 500 내지 1700 뉴턴이다. 다른 실시양태에서, 일반적으로 2 내지 7분인 혼합 시간 동안 약 19000 내지 약 48000 초^{-1} 의 범위에 전단 속도가 사용될 수 있다.

[0055] 혼합 시간의 종점에서, 예비중합체 중 초과 이소시아네이트의 양은 n-부틸아민 적정 및 역 계산에 의해 결정될 수 있다. 반응 생성물을 실온으로 냉각한 후에, 용매 [일반적으로 수혼화성 유기 용매, 예컨대 아세톤 및 메틸

에틸 케톤(MEK)]가 사용되어 임의로 예비중합체를 약 75 중량% 용액으로 희석할 수 있다.

- [0056] 이어서 이 용액을 반대 용해도 경향을 갖는 기들, 즉 하나 이상의 기가 분자 또는 이온이 용해되는 상에 대한 친화도를 갖고 하나 이상의 기는 상기 매질에 반하는 기들로 구성된 분자인 계면활성제를 함유하는 냉각된 수용액 중에 주입한다. 계면활성제는 표면-활성 잔기 상의 전하에 따라서 분류된다. 음이온성 계면활성제에서, 상기 잔기는 음전하를 가지며; 양이온성 계면활성제에서, 전하는 양이고; 비이온성 계면활성제에서, 분자 상에 전하가 존재하지 않고 예를 들어, 히드록실기 또는 에틸렌 옥사이드기의 장쇄에 의해 용해 효과가 공급될 수 있고; 양쪽성 계면활성제에서, 분자 내의 양전하와 음전하 둘 다에 의해 용해 효과가 제공된다. 음이온성 계면활성제의 경우 친수성, 용해 (solubilizing) 기는 카르복실레이트, 술포네이트, 술페이트 (술페이트화 알콜 및 술페이트화 알킬 페놀을 비롯한), 포스페이트 (포스페이트 에스테르를 비롯한), N-아실사르코시네이트, 및 아실화 단백질 가수분해물을 포함한다. 양이온성 계면활성제는 아민기 및 암모늄기에 의해 용해된다. 폴리옥시에틸렌에 추가로, 비이온성 계면활성제는 카르복실산 에스테르, 안히드로소르비톨 에스테르, 지방산의 글리콜 에스테르, 알킬폴리글리코시드, 카르복실 아마이드, 및 지방산 글루카미드를 포함한다. 상기 기재된 임의의 계면활성제 또는 등가물이 적합하지만, 특히 적합한 계면활성제는 소듐 도데실벤젠술포네이트이다. 계면활성제는 약 0.1 내지 약 2 중량%, 및 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0057] 분산액 온도는 작은 입자 형성에서 중요하다. 바람직한 분산액 온도는 약 0 내지 약 10℃이다. 분산액의 고형분 함량은 약 10 내지 60%, 및 전형적으로 10 내지 30%이다.
- [0058] 최종 생성물은 고형분 함량이 약 60 중량% 이하, 바람직하게는 약 10 내지 60 중량%, 및 가장 바람직하게는 약 30 내지 45 중량%인 폴리(우레아/우레탄) 입자의 안정한, 수성 분산액이다. 그러나, 분산액을 바람직한 임의의 최소 고형분 함량으로 희석시키는 것이 항상 가능하다. 생성된 분산액의 고형분 함량은 샘플을 오븐에서 100℃에서 2시간 동안 건조하고 건조 전후 중량을 비교함으로써 측정될 수 있다. 입자 크기는 일반적으로 약 1.0 마이크로미터, 및 바람직하게는 약 0.01 내지 0.5 마이크로미터이다. 평균 입자 크기는 약 0.5 마이크로미터 미만, 및 바람직하게는 0.01 내지 0.3 마이크로미터여야 한다. 작은 입자 크기는 분산된 입자의 안정성을 강화시킨다.
- [0059] 충전제, 가소제, 안료, 카본 블랙, 실리카 졸 및 공지된 평탄화제, 습윤제, 소포제, 안정화제, 및 다른 공지된 첨가제가 또한 분산액 중에 혼입될 수 있다.
- [0060] 상기 분산액은 직물 코팅, 탄성 필름 형성, 섬유 사이징 등과 같은 용도로 광범위하게 이용된다. 분산액은 필요한 경우 수증기 투과성 필름으로 가공될 수 있다. 상기 분산액으로부터 형성된 필름으로 제조된 최종-용도 물품의 예는 모든 의류용, 무균, 위생 및 개인 보호 관련 용도를 위한 글러브, 손가락 덮개 (cot), 콘돔, 인공향문 백, 장기 백 등을 포함한다. 다른 물질로 제조된 물품과 비교하는 경우 상기 필름-기초 물품은 개선된 내용매성을 나타낸다.
- [0061] 본 발명의 분산액은 제직물 및 부직 텍스타일, 가죽, 종이, 목재, 금속, 세라믹, 석재, 콘크리트, 역청, 경질 섬유, 질, 유리, 자기, 다수의 상이한 유형의 플라스틱, 정전기 및 주름-방지 마감 처리된 유리 섬유의 코팅 및 함침용으로; 부직포용 결합제, 접착제, 접착 촉진제, 적층제, 소수화제, 가소제로서; 예를 들어, 코르크 분말 또는 톱밥, 유리 섬유, 석면, 종이-같은 물질, 플라스틱 또는 페고무, 세라믹 물질용 결합제로서; 텍스타일 인쇄 및 종이 공업에서 보조제로서; 중합체 첨가제, 예를 들어, 유리 섬유용 사이징제로서; 및 고무 마감 처리에 적합하다.
- [0062] 분산액은 흡수 작용으로 인해 코팅을 즉시 경화시키는 제직물 또는 부직 텍스타일 구조체 및 섬유 매트, 펠트 또는 부직포, 또는 종이 웹, 발포체 시팅 또는 분할된 가죽과 같은 최종 제품에 결합 상태를 유지하는 다공성 기재에 적용될 수 도 있다. 이어서 건조 및, 임의로, 승온에서 프레싱이 이루어진다. 그러나, 또한 매끈한 다공성 물질 또는 비다공성 물질, 예를 들어, 금속, 유리, 종이, 판지, 세라믹 물질, 시트 강, 실리콘 고무, 알루미늄 호일 상에서 건조가 수행되고, 후속으로 최종 시트 구조체가 제거되어 그대로 사용되거나 결합, 플레임 적층 또는 캘린더링에 의한 역 공정을 사용하여 기재에 적용될 수 있다. 역 공정에 의해 적용은 언제든지 수행될 수 있다.
- [0063] 상기 폴리우레탄 분산액은 또한 자동차 좌석 및 시판 실내 장식품에 사용되는 비닐 포 상의 코팅으로서 적합하다. 이들 적용 영역에서, 가소제 장벽 효과, 개선된 내마모성 및 양호한 가수분해 및 UV-저항성과 같은 특성이 중요하다. 이들은 또한 우수한 터프니스와 같은 특성 및 노화 후 유지된 특성이 필수적인 군사 용품의 경우와 같이 방수 외투와 같은 텍스타일의 코팅으로서 유용하다.
- [0064] 하기 실시예는 본 발명을 예시하지만 제한하지는 않는다. 본 발명의 특히 유리한 특징은 본 발명의 독특한 특

성을 갖지 않는 비교 실시예와 비교해서 파악할 수 있을 것이다.

[0065] 특별한 표시가 없는 한, 미국 위스콘신주 밀워키에 소재한 알드리히 케미칼 캄파니 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)로부터 입수한 모든 화학 물질과 시제를 사용하였다. 다양한 화학 물질 및 시제를 하기 약어로 나타내었다:

[0066] MDI 4, 4'-디페닐메탄 디이소시아네이트

[0067] 폴리(EO-코-THF) 폴리(에틸렌 옥사이드-코-테트라히드로푸란)

[0068] NCO 이소시아네이트 기

[0069] DMPA 2,2'-비스(히드록시메틸)프로피온산

[0070] MEK 메틸에틸 케톤 (2-부타논)

[0071]	TEA	트리에틸아민
--------	-----	--------

[0072] SDBS 소듐 도데실페닐술페이트

[0073] 물질 준비

[0074] 미국 특허 제4,127,513호, 제4,139,567호, 제4,153,186호, 제4,228,272호 및 제4,235,751호; DE 86-3606479 및 DE 83-3346136; 문헌 [J. M. Hammond, et al, J. Polym. Sci., Part A, Vol. 9, page 295 (1971)]; 및 문헌 [Hongzhi Zhang, et al, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 73, p. 2303 (1999)]에 개시된 방법으로 폴리(에틸렌글리콜-코-THF)를 수득할 수 있다. PTMEG-1000 및 PTMEG-1800는 듀폰 테라탄 (DuPont Terathane) (등록상표) 폴리에테르 글리콜에 대한 상표명이다. 사용전 모든 글리콜을 90℃에서 진공하에 12시간 동안 건조하였다. MDI를 50℃로 가열함으로써 정제하였다. DMPA, MEK, TEA 및 SDBS를 구입하고 추가 정제 없이 사용하였다. 분산액을 제조하는데 사용된 혼합기는 IKA (등록상표) 혼합기, 모델 T25 BASIC SI (이카 (IKA) (등록상표) Works, Inc.), 및 로스 (Ross) 혼합기/유화기, 모델 HSM-100LC (찰스 로스 앤드 선 캄파니 (Charles Ross and Son Company))이다. IKA (등록상표) 혼합기를 11,000 rpm에서 운전하고 로스 혼합기를 7,000 내지 8,000 rpm에서 운전하였다.

[0075] 수성-폴리우레탄 분산액을 제조하는 일반적인 절차

[0076] 90℃에서 3 내지 5시간 동안 질소하에서 MDI, 글리콜 (및 필요한 경우 DMPA)을 혼합함으로써 예비중합체를 제조하였다. 커플링 반응 후에 잔류하는 초과 NCO의 양을 적정에 의해 측정하였다. 용매를 사용하여 예비중합체를 희석하는 경우에, 반응 생성물을 실온으로 냉각한 후에 용매를 첨가하여 전형적으로 75 중량% 용액을 제조한다. 예비중합체를 튜브에 도입하고 공압식 펌프를 통해 계면활성제, 및 때때로 염기를 함유한 냉각된 수용액 중에 천천히 첨가하였다. 분산액의 고형분 함량은 약 10 내지 30%이다.

실시예

[0077] <실시예 1>

[0078] 건조 박스에서 MDI 203 g (0.812 몰)을 3-목 둥근 바닥 플라스크 중 폴리(EO-코-THF) (30% EO) 글리콜 796.2 g (0.398 몰)과 혼합하였다. 이어서 플라스크를 후드로 이동시키고 오버헤드 교반기를 장착하였다. 혼합물을 질소하에 90℃에서 2.5시간 동안 교반하였다. 혼합물의 적정은 NCO 함량이 4.28%라는 것을 나타내었다.

[0079] 캡핑된 글리콜 30 g을 칭량하고 코킹 튜브에 배치하였다. 이어서 0℃에서 글리콜을 코킹 튜브를 통해 2% SDBS 용액 90 ml 중에 천천히 첨가하였다. IKA 혼합기로 최종 22.5% 분산액을 제조하고 분산액을 몇 달 동안 안정시켰다.

[0080] <실시예 2>

[0081] 건조 박스에서 MDI 123g (0.492 몰)을 3-목 둥근 바닥 플라스크 중 폴리(EO-코-THF) (50% EO) 글리콜 480g (0.24 몰)과 혼합하였다. 이어서 플라스크를 후드로 이동시키고 오버헤드 교반기를 장착하였다. 혼합물을 질소하에 90℃에서 3.5시간 동안 교반하였다. 혼합물의 적정은 NCO 함량이 4.13%라는 것을 나타내었다.

[0082] 캡핑된 글리콜 40 g을 칭량하고 코킹 튜브에 배치하였다. 이어서 0℃에서 글리콜을 코킹 튜브를 통해 2% SDBS 용액 40 ml 중에 천천히 첨가하였다. IKA 혼합기로 최종 60% 분산액을 제조하고 분산액을 몇 주 동안 안정시켰

다.

[0083] <실시예 3>

[0084] 건조 박스에서 MDI 156.4 g (0.624 몰)을 3-목 둥근 바닥 플라스크 중 PTMEG-1000 글리콜 391 g (0.391 몰) 및 DMPA (총 중량의 3.5 중량%로 제조함) 19.9 g (0.149 몰)와 혼합하였다. 이어서 플라스크를 후드로 이동시키고 오버헤드 교반기를 장착하였다. 혼합물을 질소하에 90℃에서 4시간 동안 교반하였다. 혼합물의 적정은 NCO 함량이 5.32%라는 것을 나타내었다.

[0085] 이 혼합물에 MEK 200 ml를 첨가하여 MEK 중 고형분 74%의 용액을 제조하였다. 이어서 0℃에서 글리콜/MEK 용액을 코킹 튜브를 통해 TEA 15 g을 갖는 2% SDBS 용액 4 리터 중에 천천히 첨가하였다. TEA 대 DMPA의 비율은 1:1이었다. 로스 혼합기로 분산액을 제조하고 소량의 침전물이 관찰되었다. 침전물을 여과한 후에 최종 11.5% 고형분 함량 분산액을 수득하였다. 쿨터 (Coulter) N4MD 분석기에 의해 측정시 침전물의 입자 크기는 1063 nm 이었다. 생성된 물질의 분자량은 GPC (폴리스티렌 표준에 대해)에 의해 측정시 237,000이었다.

[0086] <비교 실시예 A>

[0087] SDBS 계면활성제를 첨가하지 않고 염기로서 NaHCO₃ 1.7 g을 사용한 점을 제외하고 상기 실시예 3에 기재된 바와 같이 혼합물을 제조하였다. NaHCO₃ 대 DMPA의 비율은 1:1이었다. 분산액이 생성되지 않았다.

[0088] 다시 한 번 유사한 분산액을 제조하고 이번에는 NaHCO₃ 중 2 중량% SDBS 계면활성제의 용액을 첨가하였다. 침전물이 관찰되었다. 침전물을 여과한 후에 8.2 중량% 고형분 함량 분산액을 수득하였다. 필름이 캐스팅되지만, 거의 강도를 갖지 않았다.

[0089] <비교 실시예 B>

[0090] 건조 박스에 3-목 둥근 바닥 플라스크에서 MDI 78 g (0.624 몰)을 PTMEG-1800 글리콜 360 g 및 DMPA (총 중량의 3.5 중량%를 제조함) 16 g과 혼합하였다. 이어서 플라스크를 후드로 이동시키고 오버헤드 교반기를 장착하였다. 혼합물을 질소하에 90℃에서 4시간 동안 교반하였다. 혼합물의 적정은 NCO 함량이 5.32%라는 것을 나타내었다.

[0091] 이 혼합물에 MEK 400 ml를 첨가하였다. 이어서 0℃에서 TEA 2.85 g을 갖는 2% SDBS 용액 1.1 리터에 코킹 튜브를 통해 글리콜/MEK 용액 204 g을 천천히 첨가하였다. TEA 대 DMPA의 비율은 1:1이었다. 이 혼합물로부터 분산액이 생성되지 않았다.

[0092] 염기로서 NaHCO₃을 사용한 점을 제외하고 동일한 절차를 사용한 경우에, 스폰지-형 중합체가 형성되었다.

[0093] <비교 실시예 C>

[0094] 30% EO/THF 물질 (산요 (Sanyo)로부터 입수)을 사용한 점을 제외하고 상기 비교 실시예 B에 기재된 실험을 수행하였다. 2% 계면활성제/TEA를 사용한 경우에 분산액이 제조되지 않았고 다량의 침전물이 관찰되었다.

[0095] 다시, 0.5% 계면활성제/NaHCO₃과 함께 상기 문단에 기재된 대로 실험을 수행한 경우 분산액이 제조되지 않았다. 다량의 침전물이 관찰되었다.

[0096] <비교 실시예 D>

[0097] 1.25% 계면활성제/NaHCO₃ 용액을 사용한 점을 제외하고 상기 실시예 3에 기재된 절차를 수행하였다. 침전물이 관찰되었다. 침전물을 여과한 후에 10.1% 고형분 함량 분산액이 관찰되었다. 물을 증발시킨 후에 필름이 캐스팅되었다. 필름은 불충분한 탄성을 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 수성 폴리(우레아/우레탄) 분산액의 제조의 경우 전단 시간 (분)에 대한 전단 속도 (초⁻¹)의 그래프이다.

도면

도면1

