(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월11일
(11) 등록번호 10-1103641
(24) 등록일자 2012년01월02일

(51) Int. Cl.
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/08* (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7010693
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월24일
심사청구일자 2008년11월24일
(85) 번역문제출일자 2005년06월10일
(65) 공개번호 10-2005-0085584
(43) 공개일자 2005년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/037536
(87) 국제공개번호 WO 2004/052956
국제공개일자 2004년06월24일
(30) 우선권주장
10/316,994 2002년12월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04408008 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
밧타차지 뎁쿠마
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 워터릴리 코트 54
어뎀 베드리
미국 텍사스주 77584 필랜드 섬머 브리즈 드라이브 9811
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 김은정

(54) 폴리우레탄 예비중합체, 당해 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는, 고체 함량이 높은 안정한 수성 분산액, 및 당해 수성 분산액의 사용방법 및 제조방법

(57) 요 약

폴리우레탄 예비중합체와 물과의 반응 생성물을 함유하는 폴리우레탄 분산액은 전단, 저장, 온도, pH 및 전해질 안정성이다. 분산액 중의 반응 생성물의 함량은 60중량% 정도로 높을 수 있다. 예비중합체는 폴리이소시아네이트, 분자량이 800 내지 1,500인 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민, 활성-수소 함유 물질(예: 폴리올) 및 임의로, 계면활성제의 반응 생성물일 수 있다. 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민은 예비중합체의 표면장력을 10dynes/㎝ 이하로 감소시키기에 충분한 함량으로 존재한다. 예비중합체 중의 에틸렌 옥사이드의 함량은 5.0 내지 5.5중량%이다. 활성-수소 함유 고분자량 물질의 수용해도는 일반적으로 물 100g당 10.0g 미만이다. 예비중합체로부터 생성된 분산액은 고체 함량이 높고 우수한 전단 및 저장 안정성을 가진다. 용매를 함유하지 않는 폴리우레탄 분산액은 연속 HIPR 공정으로 제조할 수 있다.

(72) 발명자

팍스 프랭클린 이.

미국 텍사스주 77541 존스 크릭 스티븐 에프. 오스틴 로드 7118

스칵스 케니스 더블류.

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 애로우 우드 스트리트 116

왕 콴 제이.

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 페퍼민트 드라이브 111

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

(A)(ⅰ) 폴리이소시아네이트, (ii) 중량 평균 분자량이 1,000 내지 4,000이고 물 100g당 2.0g 미만의 수용해도를 갖는 활성-수소 함유 물질 또는 상기 활성 수소 함유 물질과 하이드록실 당량 300 미만의 폴리옥시알킬렌 디올과의 혼합물 및 (iii) 중량 평균 분자량이 800 내지 1500인 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의

반응 생성물을 포함하는 예비중합체,

(B) 물 및

(C) 계면활성제

의 반응 생성물을 포함하고,

분산액 내의 반응 생성물의 함량이 40 내지 60중량%이며, 예비중합체 중의 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 양이 0.5 내지 5.5중량%이고, 친수성 폴리올 또는 폴리아민이 (1) 폴리옥시에틸렌 폴리올, (2) 폴리옥시에틸렌 폴리아민, (3) 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리올 또는 (4) 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리아민이고, 단, 친수성 폴리올 또는 폴리아민이 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리아민 또는 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리올인 경우, 상기 폴리올 또는 폴리아민은 옥시에틸렌 대 옥시프로필렌 단위를 20 내지 100의 비로 함유함을 특징으로 하는, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제15항에 있어서, 분산액이 액체이고, 점도가 10rpm에서 200,000cps 이하인, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제15항에 있어서, 반응 생성물의 용적 평균 입자 크기가 50 내지 1,000㎚인, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 23

삭제

청구항 24

청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제15항에 있어서, 계면활성제가 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 또는 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제와의 혼합물인, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

제15항에 있어서, 활성-수소 함유 물질이 에틸렌 옥사이드 말단기를 0 내지 25중량% 함유하는 선형 또는 분지형 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌 글리콜, 하이드록시 당량이 750 내지 3,000인 폴리에스테르 폴리올 또는 이들의 혼합물인, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 29

삭제

청구항 30

제15항에 있어서, 하이드록시 당량이 300 미만인 폴리옥시알킬렌 디올이 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 또는 폴리옥시프로필렌 디올인, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 31

삭제

청구항 32

청구항 32은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제15항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 1,3-비스-(이소시아네이토메틸)사이클로헥산, 1,4-비스-(이소시아네이토메틸)사이클로헥산 또는 이들의 혼합물인, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 33

(A)(ⅰ) 폴리이소시아네이트, (ii) 중량 평균 분자량이 1,000 내지 4,000이고 물 100g당 2.0g 미만의 수용해도를 갖는 활성-수소 함유 물질 또는 상기 활성 수소 함유 물질과 하이드록실 당량 300 미만의 폴리옥시알킬렌 디올과의 혼합물 및 (iii) 중량 평균 분자량이 800 내지 1500인 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 반응 생성물을 포함하는 예비중합체,

(B) 물,

(C) 계면활성제 및

(D) 연쇄연장제

의 반응 생성물을 포함하고,

분산액 내의 반응 생성물의 함량이 40 내지 60중량%이며, 예비중합체 중의 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 양이 0.5 내지 5.5중량%이고, 친수성 폴리올 또는 폴리아민이 (1) 폴리옥시에틸렌 폴리올, (2) 폴리옥시에틸렌 폴리아민, (3) 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리올 또는 (4) 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리아민이고, 단, 친수성 폴리올 또는 폴리아민이 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리아민 또는 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리올인 경우, 상기 폴리올 또는 폴리아민은 옥시에틸렌 대 옥시프로필렌 단위를 20 내지 100의 비로 함유함을 특징으로 하는, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

청구항 38은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제15항에 있어서, 분산액이 유기 용매를 함유하지 않는, 수성 폴리우레탄 분산액.

청구항 39

삭제

청구항 40

제15항의 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 유도된 1회용 의료용품.

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

제15항의 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 유도된, 적층물, 지지판, 필름, 접착제, 피복제, 발포체, 튜브, 파이프 또는 성형품.

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

명 세 서

[0001] 본 발명은, 폴리이소시아네이트, 활성-수소 함유 고분자량 물질 및 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 및/또는 폴리아민으로부터 유도된 폴리우레탄 예비중합체와 물과의 반응 생성물을 함유하는 수성 폴리우레탄 분산액에 관한 것이다. 수성 분산액 내의 반응 생성물의 함량은 60중량% 정도로 높을 수 있다. 또한, 본 발명은 당해 고체 함량이 높은 폴리우레탄을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 예비중합체 중의 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 분자량이 바람직하게는 800 내지 1,500인 폴리우레탄 예비중합체에 관한 것이기도 하다. 당해 예비중합체는 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민을 0.5 내지 5.5중량% 함유하는 것이 바람직하다.

[0002] 수성 폴리우레탄 분산액의 제조방법은 당해 기술분야[참조: 예컨대, 미국 특허 제3,479,310호; Angew Chem, 82, 52(1972); Angew. Markromol. Chem. 98(1981)] 뿐만 아니라, 친수성 에틸렌 옥사이드 6 내지 30중량%를 갖고, 분자량이 800 내지 1,500g/mol인 열응집성 폴리우레탄 분산액을 기술하고 있는 일본 특허출원 제55-110367호(공개특허공보 제57-39212호, 1982)에 익히 공지되어 있다. 추가로, 분산되고, 완전 연쇄 연장된 분자쇄 구조를 갖고, 다가 이소시아네이트 및 아지리딘과 함께 가교결합을 형성할 수 있는 카복실산 및 설폰산 등의 내부 이온 그룹을 갖는 NCO- 비함유 폴리우레탄을 기술하고 있는 미국 특허 제3,749,310호(Dieterich 등)에서도 익히 공지되어 있다. 미국 특허 제6,087,440호는 방향족 및/또는 지방족 이소시아네이트, 폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올 예비중합체에 기초하는, 용매 비함유 수성 폴리우레탄 분산액을 연속적인 기계적 분산 공정에 의해 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0003] 수성 폴리우레탄 분산액(PUD)은 의료 기기에서 직물, 금속, 목재, 유리, 플라스틱 등의 다양한 기판의 피복에 접착하는 건축 재료의 다양한 활용을 위해 사용된다. 보호 장갑, 의학용 외과장갑, 콘돔 및 지혈대 등의 1회용 의료 장비는 목적하는 제품의 자기 또는 성형물("성형물")을 응고제로서 PUD를 함유하는 용액에 주입한 다음, 피복된 성형물을 과량의 물을 제거하기에 충분한 시간 동안 오븐에 넣음으로써 제작할 수 있다. 응고제의 초박막이 성형물 위에 위치한다. 이어서, 성형물을 분산제로 침지시킨다. 응집하는 동안, 응고제의 이온은 분산제를 탈안정화시키고, 그 결과 성형물 위에 필름을 남긴다. 이어서, 생성물을 경화시키고, 성형물을 제거한다. 역사적으로, 1회용 의료 장비는 필름 탄성중합체, 주로 가황처리된 천연고무(VNR)로부터 유도됐다. 상기 필름

탄성중합체는 불행히도 단백질 및 피부를 자극할 수 있는 다른 재료를 포함한다.

[0004] 지난 10년간, 수성 PUD는 증가하는 환경 문제 및 건강 문제 때문에 용매를 함유하는 폴리우레탄 용품을 대체하기 시작해왔다. 몇몇 미국 특허 문헌은 1회용 의료 장비의 제조시 수성 폴리우레탄 분산액의 사용을 목적으로 한다. 예컨대, 미국 특허 제5,997,969호에서는 보호용 장갑, 콘돔, 지혈대 및 치아보호대의 제조를 위한 수성 폴리우레탄 분산액의 용도를 나타낸다. 이들 용품은 용매계 대용품의 다양한 화학적, 물리적 및 기계적 특성을 갖거나 초월하는 PUD를 필요로 한다. 예컨대, 내약품성, 가공성, 경질성, 인성 및 내구성이 소정 용도에 필요한 특성 중 일부이다. 일반적으로, 상기 생성물은 수성 폴리우레탄 분산액의 제조 위치와는 다른 장소에서 제조된다. 이들 수성 폴리우레탄 분산액이 원거리 제조 요구를 만족시키는 고농도, 저점도 및 고전단 및 저장 안정성을 가지는 것이 또한 중요하다. 고농도는 또한 급속히 건조되는 이들의 특성 때문에 많은 용도에 중요하다. 나아가, 이들의 의도된 궁극적 용도에 따라, PUD의 해동, 전해질 및 pH 안정성 또한 중요하다.

[0005] 불행히도, 종래 기술의 폴리우레탄 분산액은 일반적으로 이를 바람직한 재료로 만들기 위한 물리적 특성 또는 가공성이 불충분하다. 예컨대, 저장 상태 및 가장 중요하게는 운반 및 사용하는 동안 상대적으로 적당한 전단하에서, 폴리우레탄 분산액의 불충분한 안정성은 이 분산액을 1회용 제품의 제조에 사용할 때 불리하다. 저하중의 희석된 폴리우레탄 분산액의 선박에 의한 운반은 운반 비용을 추가로 증가시킨다.

[0006] 작은 입자 크기를 가지는 고농도의 수성 분산액을 활발하게 제조하는 능력은 개선된 필름의 형성을 가능하게 하고, 그 결과로 최종 제품의 품질을 개선시킨다. 저농도 계면활성제를 사용하면, 비휘발성의 제거가능한 물질의 총량이 감소되고, 최종 제품의 내수성이 감소된다. 운반 비용 및 건조 시간을 최소화하기 위해, 물의 증발과 같은 추가의 농축 수단에 의존하지 않고도 농도를 최대화하는 폴리우레탄 분산액을 제조하는 것이 더욱 바람직하다.

[0007] 60중량%까지의 높은 비율의 고형물을 함유하는 신규한 수성 폴리우레탄 분산액은 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 고분자량 활성-수소 함유 분자 및 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민으로부터 유도된 예비중합체와 물의 반응 생성물을 함유한다. (본원에서 사용된 바와 같이, "폴리올" 및 "폴리아민"은 각각 2개 이상의 -OH 또는 $-NH_2$ 그룹을 가지는 화합물을 의미한다). 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액은 일반적인 저장, 운반 및 공정 조건하에서 상호응집을 예방하기에 충분한 고전단 안정성을 나타낸다. 본 발명의 분산액의 미립자는 마이크론 이하의 크기를 갖는 입자이다. 또한, 본 발명의 폴리우레탄 분산액은 전해질과 함께 사용될 때 필수적인 민감성을 나타내고, 처리하기 쉬운 점도(일반적으로 10rpm에서 200,000cps 이하, 바람직하게는 50,000cps 이하)를 가진다. (본원에서 사용된 바와 같이, 점도는 25℃에서 no. 6 스핀들을 가지는 브룩필드(Brookfield) 점도계에 의해 측정된다). 분산액은 고점도에서 안정하고, 저농도 및 소정 용도를 위해 더 낮은 점도로 희석될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 분산액은 매우 소량의 계면활성제를 필요로 한다.

[0008] 본 발명의 수성 폴리우레탄 분산액은 60중량%, 바람직하게는 40중량%를 초과하는 고형물 함량을 가질 수 있다. 또한, 이는 다분산 지수가 1.0 내지 2.0인 것을 특징으로 한다. PUD는 일반적으로 r_2:r_1 비가 65:35w/w 이하인 조건(여기서, r_2는 예비중합체이고, r_1은 초기 물과 임의의 계면활성제를 혼합한 것이다)에서 연속적인 기계적 분산 공정으로부터 제조된다.

[0009] 수성 폴리우레탄 분산액은 신규한 폴리우레탄 예비중합체로부터 제조된다. 상기 폴리우레탄 예비중합체는 하나 이상의 방향족 또는 지방족 폴리이소시아네이트, 포화된 지방족 또는 방향족 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올 등의 활성-수소 함유 재료 및 폴리옥시에틸렌 폴리올, 폴리옥시에틸렌 폴리아민, 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리아민 및 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리올 등의 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 반응 생성물을 포함한다. 바람직한 양태에서, 상기 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민은 800 내지 1,500의 분자량을 가진다. (본원에서 사용된 바와 같이, 분자량은 중량평균분자량을 의미한다). 예비중합체에서, 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 함량은 일반적으로 예비중합체의 표면장력을 10dyne/㎝ 이하, 바람직하게는 5dyne/㎝ 이하로 감소시키기에 충분한 양이다. 일반적으로, 예비중합체 내의 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 함량은 0.5 내지 5.5중량%이다. 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 알킬렌 옥사이드 부분은 랜덤형이거나 블록형일 수 있다.

[0010] 활성-수소 함유 고분자량 물질은 일반적으로 친수성의 특징을 가질 수 있고, 바람직하게는 25℃에서 물 100g당 10.0g 이하의 수용해도를 나타낸다.

[0011] 본 발명은 PUD으로부터 제조된 제품, 특히 보호 장갑, 의학용 외과 장갑, 콘돔, 의학용 풍선, 카데터, 접착제, 피복제, 개스킷 및 파이프 등의 1회용 의료 장비에 관한 것이다. 본 발명의 폴리우레탄 분산액으로부터 유도된

탄성중합체는 적층물, 지지판, 필름, 피복제, 발포체, 튜브 또는 다른 성형품일 수 있다.

[0012] 본 발명의 폴리우레탄 예비중합체는 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 활성-수소 함유 고분자량 물질 및 분자량이 800 내지 1,500, 바람직하게는 850 내지 1,200, 가장 바람직하게는 900 내지 1,000인 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 반응 생성물을 포함한다. 생성된 예비중합체 내의 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 함량은 0.5 내지 5.5중량%, 바람직하게는 0.75 내지 5.0중량%, 가장 바람직하게는 1.0 내지 4.0중량%이다. 친수성 폴리올은 랜덤 또는 블록 공중합체일 수도 있으나 일반적으로 단독중합체이다.

[0013] 수성 폴리우레탄 분산액은, 임의로 계면활성제 또는 다른 첨가제 및/또는 상 개질제 및/또는 연쇄연장제의 존재하에, 25 내지 90℃의 온도에서, 바람직한 폴리우레탄 분산액으로 만들기 위해, 예비중합체와 물을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 예비중합체와 반응하는 물 및 임의의 연쇄연장제의 함량은 예비중합체 내의 이소시아네이트 작용기의 함량과 동일하다. 과량의 물이 또한 사용될 수 있다.

[0014] 폴리우레탄 예비중합체는 배치 또는 연속 공정에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 화학양론적 과량과 디이소시아네이트와 활성-수소 함유 고분자량 물질 및 친수성 에틸렌 옥사이드 폴리올의 배합물은 정적 또는 동적 혼합기 내로 각각 주입될 수 있고, 바람직하게는 활성 함량의 유기주석계 촉매(예: 옥토산 주석)의 존재하에, 대기압에서, 시약의 조절된 반응에 적절한 온도, 일반적으로 40 내지 100℃에서 주입된다. 반응은, 예비중합체를 형성하기 위해 플러그형 유동 반응기 내에서 실질적으로 완성될 때까지 수행될 수 있다. 본 발명의 폴리우레탄 분산액이 배치식 공정에 의해 제조되는 경우, 당해 분산액은, 소량의 물이 연속적인 폴리우레탄 상에 첨가되고, 혼합되고, 상 전이까지 추가의 물이 혼합되면서 첨가되는 상 전이 공정에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

[0015] 바람직하게는, 고 내부상 비율(HIPR) 에멀젼으로 제조된, 본 발명의 폴리우레탄 분산액은 폴리우레탄 예비중합체(분산상으로서) 및 물(연속 상으로서)의 반응 생성물을 함유한다. 연속 상으로 존재할 때, 연쇄연장제 및/또는 계면활성제가 연속 상에서 나타난다. HIPR 공정의 사용은 PUD에 특정 이점, 특히 고하중에서 상대적으로 친수성이고, 종래 배치식 공정에서의 분산이 곤란한 예비중합체 제형으로부터 고안정성 분산액을 제공하는 수행능을 부여한다.

[0016] HIPR 에멀젼의 제조방법은 종래 기술문헌[참조: 예컨대, 미국 특허 제6,087,440호 뿐만 아니라 미국 특허 제5,539,021호]에 공지되어 있다. 상기 에멀젼의 분산상은 일반적으로 동일한 반경을 가지는 구가 인접하여 밀집한 배열을 나타내고, 0.99의 용적분율을 특징으로 한다. HIPR 에멀젼은 분산된 미립자 표면위의 연속상으로부터 계면활성제를 흡착함으로써 안정화될 수 있다.

[0017] 본 발명의 목적을 위해, "연속상 액체 스트림"은 콜로이드 상태의 중합체 입자가 분산된 유동액을 의미하는 것으로 사용된다. 이와 유사하게, "분산상의 액체 스트림"은 분산상을 형성하는 유동 액체를 표시하는 것으로 사용된다. 본 명세서의 목적을 위해, "액체"는 도관을 통해 펌핑될 수 있는 균질액을 의미하는 것으로 사용된다. 액체는 순수한 액체(즉, 실온에서의 액체) 뿐만 아니라 용융된 액체(즉, 실온 이상의 온도에서의 액체)일 수 있다.

[0018] HIPR 에멀젼은 유속 r_1을 가지는 연속상의 액체 스트림과 유속 r_2를 가지는 분산상 액체 스트림을 지속적으로 병합하고, HIPR 에멀젼을 형성하기에 충분한 혼합 속도로 병합된 스트림을 혼합함으로써 제조된다. 연속상 및 분산상 액체 스트림은 에멀젼화하기 위해 충분히 서로 비혼화성이다. 에멀젼의 다분산도("PDI")는 혼합물의 구성 성분 종류의 수를 의미한다. HIPR 에멀젼의 PDI는 일반적으로 2.0 이하이다. 본 발명의 목적을 위해, "다분산도"는 용적 및 수평균의 비율이고, 하기와 같이 정의된다:

수학식 1

[0019]
$$PDI = \frac{d_v}{d_n} = \frac{\left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i}\right]^{\frac{1}{3}}}{\left[\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}\right]}$$

[0020] 위의 수학식 1에서,

[0021] 수평균입자크기 분포는 수학식 2로 정의되고,

[0022] 용적평균입자크기 분포는 수학식 3으로 정의되고,

[0023] 중량평균입자크기 분포는 수학식 4로 정의되고,

[0024] 표면평균입자크기 분포는 수학식 5로 정의되고,

[0025] d_n은 수평균입자크기이고,

[0026] n_i는 직경이 d_i인 입자의 수이다.

수학식 2

[0027] $$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

수학식 3

[0028] $$d_v = \left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right]^{\frac{1}{3}}$$

수학식 4

[0029] $$d_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

수학식 5

[0030] $$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

[0031] 낮은 PDI(2.0 이하)는 좁은 입자 크기 분포 및 중합 공정에 의해 분산액 내의 입자 형성을 제어할 수 있음을 나타낸다. 나아가, 이는 물 상에서 분산된 폴리우레탄 예비중합체의 입자 크기의 함수이다. 따라서, 본 발명의 폴리우레탄 분산액의 총 고형분 함량은 입자 크기 및 폴리우레탄 입자의 다분산 지수(PDI)에 의해 조절될 수 있다. 1.0의 PDI는 단순 분산된 중합체의 입자를 나타낸다. 본 발명에서 폴리우레탄 입자의 다분산도는 일반적으로 1.0 내지 2.0, 가장 바람직하게는 1.1 내지 1.5의 범위에 있다.

[0032] 본 발명의 HIPR 에멀젼은, 에멀젼화 및 안정화에 효과적인 양의 계면활성제 및/또는 연쇄연장제의 임의의 존재하에서, r_2:r_1의 비율이 65:35 이하이고, 바람직하게는 60:40 이하이고, 더욱 바람직하게는 55:45 이하이고, 가장 바람직하게는 50:50인 폴리우레탄 분산액을 형성하기에 충분한 반응 조건하에서, 유속이 r_1인 물의 스트림을 함유하는 첫번째 스트림과 유속이 r_2인 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는 두번째 스트림을 연속하여 병합함으로써 형성된다.

[0033] 연속상 액체 스트림 및 분산상 액체 스트림은 안정한 HIPR 에멀젼을 형성하기 위해 충분히 비혼화성이다.

[0034] 일반적으로, 계면활성제 농도가 높아지면 입자의 직경이 작아지지만, 과도하게 높은 계면활성제 농도는, 필름과

같이 에멀젼으로부터 제조되는 제품의 특성에 유해한 영향을 미치는 경향이 있다. 계면활성제가 존재할 때, 계면활성제 농도는 에멀젼을 형성하기에 충분하고, 실질적으로 에멀젼을 안정화하고, 바람직하게는 분산상의 중량에 기초하여, 0.1중량%의 범위에 있고, 더욱 바람직하게는 0.5중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 8중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 6, 가장 바람직하게는 2 내지 4중량%의 범위에 있다.

[0035] 고 내부상 비율(HIPR) 에멀젼을 형성하기 전에 용매 내의 예비중합체를 처음으로 용해하는 것이 가능함에도 불구하고, 용매를 거의 함유하지 않는 경우, 더욱 바람직하게는 용매를 함유하지 않는 상황에서, HIPR 에멀젼을 제조하는 것이 바람직하다. 용매의 포함은 종종 최종 용도 생성물의 제조 뿐만 아니라 건강 및 환경 문제에 불필요한 비용을 추가한다. 특히, 생성물의 허용되는 물리적 특성을 수득하는 것이 필요할 때, 용매 제거는 또한 비용이 들고, 시간을 소모하는 단계이다.

[0036] 생성된 분산액은 분산액을 안정화하기에 충분한 입자 크기를 가진다. 본 발명의 분산액은 50 내지 1,000㎚, 바람직하게는 0.07 내지 0.5㎛, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.4㎛의 입자 크기를 가질 것이다.

[0037] HIPR 에멀젼이 일단 최종 용도의 목적을 달성하면, 분산액은 분산상과 수성상의 비율을 3:1 이하, 더욱 바람직하게는 2.5:1 이하로 하기 위하여, 충분한 양의 물로 희석될 수 있다.

[0038] 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 알킬렌 옥사이드는 일반적으로 에틸렌 또는 프로필렌이고, 가장 바람직하게는 에틸렌이다. 바람직한 양태에서, 이는 폴리옥시에틸렌 폴리올, 폴리옥시에틸렌 폴리아민, 폴리옥시에틸렌프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리아민이다. 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리아민 또는 폴리옥시에틸렌프로필렌 폴리올이 바람직한 친수성 화합물일 때, 폴리올 또는 폴리아민 내의 옥시에틸렌과 옥시프로필렌 단위의 중량 비율은 일반적으로 20 내지 100, 바람직하게는 75 내지 100이다. 친수성 폴리올 또는 폴리아민의 알킬렌 옥사이드 부분은 랜덤하게 분포하거나 블록으로 분포할 수 있다.

[0039] 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리아민은 상응하는 폴리올의 환원적 아미노화로부터 수득될 수 있다. 바람직한 방식에서, 친수성 폴리아민은 쇄의 말단이 1 내지 50 단위를 함유할 수 있는 프로필렌 옥사이드 소량으로 말단처리된 에틸렌 옥사이드 디올로부터 시작하는 블록의 형태로 제조될 수 있다. 이들은 환원적 아미노화 공정을 통해 아민으로 말단처리될 수 있다.

[0040] 상기 친수성 폴리올 및 폴리아민은 폴리우레탄 예비중합체와 물 사이의 표면장력을 10dyne/㎝, 바람직하게는 5dyne/㎝로 감소시킬 수 있다. 수성 매개물 내에서 폴리우레탄 예비중합체의 분산도를 증가시키기 위해 10dynes/㎝ 이하의 표면장력이 종종 요구된다.

[0041] 또한, 친수성 알킬렌 폴리올 또는 폴리아민이 이들의 높은 수용해도 때문에 연쇄연장제로서 사용될 수 있다. 이는 특히 알킬렌 폴리올이 디올인 경우에 그러하다.

[0042] 예비중합체는 임의의 공지된 지방족 또는 방향족 유기 폴리이소시아네이트로부터 제조될 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트는 분자당 2개 이상의 이소시아네이트 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 분자당 2.0 내지 3.0개의 이소시아네이트 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트를 포함한다. 폴리이소시아네이트는 방향족이고/이거나 지방족 폴리이소시아네이트일 수 있고, 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 디벤질디-이소시아네이트, 디페닐 에테르 디이소시아네이트, m- 또는 p-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 메틸 디페닐 이소시아네이트(MDI) 및 크실렌 디이소시아네이트 등의 톨루엔 디이소시아네이트를 포함한다. 나아가, 지방족 디이소시아네이트(나아가, 지환족 디이소시아네이트를 포함한다)는 수소화 톨릴렌 디이소시아네이트, 수소화 MDI, 수소화 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 트리메틸렌 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 수소화 크실렌 디이소시아네이트, 사이클로헥실-1,4-디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트 뿐만 아니라 비스-(이소시아네이토 메틸사이클로헥산) 및 이들의 혼합물과 같이 미국 특허 제5,494,960호에서 밝혀진 것들을 포함한다. 유기 폴리이소시아네이트 및 이소시아네이트 반응 화합물은 NCO 그룹의 수 또는 당량을 이소시아네이트의 반응 수소 원자 당량의 총수로 나누고, 100을 곱한 것으로 정의된 이소시아네이트 지수가 일반적으로 50 내지 120, 바람직하게는 75 내지 110으로 되도록 하는 양으로 반응된 것들을 포함한다. 또한, 폴리이소시아네이트는 참조된 한가지 이상의 임의의 이소시아네이트 단위체를 포함할 수 있다.

[0043] 폴리우레탄 예비중합체에 사용하기 위한 활성-수소 함유 고분자량 물질은 포화된 지방족 또는 방향족 폴리올이 바람직하다. 일반적으로, 상기 활성-수소 함유 고분자량 물질은 소수성으로 판단될 수 있다. 일반적으로, 상기 활성-수소 함유 재료는 1,000 내지 4,000, 바람직하게는 1,500 내지 3,500, 가장 바람직하게는 약 2,000의

평균 분자량을 가진다. 나아가, 상기 재료는 일반적으로 25℃에서 물 100g당 10.0g 이하의 수용해도, 바람직하게는 25℃에서 물 100g당 2.0g 이하의 수용해도를 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0044] 적절한 폴리올은 디올, 트리올 뿐만 아니라 폴리에스테르 또는 폴리에테르에 기초한 다른 활성 수소-함유 재료를 포함한다. 다가 알코올, 폴리우레탄 폴리올, 아크릴 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 락톤-개질된 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 아미드 폴리올, 알키드 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리아세탈 폴리올, 폴리올레핀 폴리올, 에폭시-개질된 폴리올, 실리콘 폴리올 및 플루오로카본 폴리올이 바람직하다.

[0045] 폴리올은 탄소수 10 내지 100인 다가 알코올을 포함한다. 나아가, 이들은 친수성 에틸렌 옥사이드 그룹으로 치환될 수 있다. 바람직한 양태에서, 다가 알코올(바람직하게는 선형 또는 분지형 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌 폴리올)은 0 내지 25% 에틸렌 옥사이드로 말단처리된다. 나아가, 본 발명의 바람직한 양태에서, 에틸렌 옥사이드는 활성-수소 함유 고분자량 물질 내에서, 블록 또는 랜덤하게 분포된다.

[0046] 활성-수소 함유 고분자량 물질의 예로는 폴리에테르 폴리올, 개질된 폴리에테르 폴리올, 폴리티올, 폴리티오에테르 폴리올 또는 하이드록시-작용기의 폴리에테르 또는 폴리에스테르가 있다. 이들은, 예컨대 하나 이상의 하이드록실 그룹을 가지는 폴리알킬렌 폴리에테르, 바람직하게는 폴리알킬렌 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 이들 폴리에테르는 옥시란 또는 촉매의 존재하에서 제조되고/되거나 물에 의해 개시되어 제조된 테트라메틸렌 옥사이드 등의 다른 산소-함유 헤테로사이클릭 화합물의 중합 생성물을 포함한다. 나아가, 폴리에테르 폴리올은 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리옥시부틸렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜 또는 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜 등의 폴리에테르 글리콜을 포함한다. 바람직한 방식에서, 폴리에테르 디올 성분은 선형 또는 분지형 폴리옥시프로필렌 폴리올 또는 폴리옥시부틸렌 폴리올이다. 가장 바람직한 양태에서, 활성-수소 함유 고분자량 물질 75 내지 100중량%는 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌 단위이고, 에틸렌 옥사이드 캡핑 0 내지 25중량%를 가지는 폴리옥시프로필렌 글리콜 또는 폴리옥시부틸렌 글리콜 등의 폴리옥시알킬렌 글리콜을 포함한다.

[0047] 적절한 폴리에테르 폴리올은 공지된 방법으로 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 에피클로로히드린 등의 알킬렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물과 함께 반응 수소 원자를 함유하는 초기 화합물의 반응에 의해 수득된다. 폴리에테르가 에틸렌 옥사이드 단위의 10중량% 이상을 함유하지 않을 때가 바람직하다. 에틸렌 옥사이드를 첨가하지 않고 수득된 폴리에테르가 사용될 때가 가장 바람직하다. 반응 수소 원자를 함유하는 적절한 초기 화합물은 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위해 상기 언급된 다가 알코올, 추가로 물, 메탄올, 에탄올, 1,2,6-헥산 트리올, 1,2,4-부탄 트리올, 트리메트롤 에탄, 펜나에리트리톨, 만니톨, 소르비톨, 메틸 글리코시드, 수크로즈, 페놀, 이소노닐 페놀, 레조시놀, 하이드로퀴논, 1,1,1- 또는 1,2,3-트리스(하이드록시페닐)-에탄을 포함한다.

[0048] 나아가, 트리- 또는 그 이상의 작용기의 폴리에테르 폴리올이 사용될 수 있다. 이들은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 에틸 글리시딜 에테르, 프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르 등 뿐만 아니라 글리세린 등의 트리올의 개환 중합 반응에 의해 수득된다.

[0049] 적절한 폴리에스테르 폴리올은 다가 알코올, 바람직하게는 2가 알코올에 3가 알코올이 첨가된 것 및 다가산, 바람직하게는 2가 카복실산의 반응 생성물을 포함한다. 이들 폴리카복실산 대신에, 상응하는 카복실산 무수물, 저 알코올의 폴리카복실산 에스테르 또는 이들의 혼합물이 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다. 폴리카복실산은 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 헤테로사이클릭 형태일 수 있고, 예컨대 수소 원자에 의해 치환될 수 있고/있거나 불포화될 수 있다. 다음은 예로서 언급된다: 숙신산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌 테트라하이드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 단량체 지방산과 혼합된, 올레산 등의 이량체 및 삼량체 지방산, 디메틸 테레프탈레이트 및 비스-글리콜 테레프탈레이트. 적절한 다가 알코올은, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜-(1,2) 및 -(1,3), 부틸렌 글리콜-(1,4) 및 -(1,3), 헥산디올-(1,6), 옥탄디올-(1,8), 네오펜틸 글리콜, 사이클로헥산디메탄올 (1,4-비스-하이드록시메틸사이클로헥산), 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 트리에틸렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜, 글리세린 및 트리메틸올프로판을 포함한다. 폴리에스테르는 또한 말단 부위에 카복실 그룹을 함유한다. 락톤의 폴리에스테르, 예컨대 ε-카프로락탐 또는 하이드록시카복실산, 예컨대 ω-하이드록시카프로산이 또한 사용될 수 있다. 하이드록시 당량 750 내지 3,000을 가지는 폴리에스테르 폴리올이 바람직하다.

[0050] 폴리에스테르 폴리올은 분자에 남아있는 카복실 그룹을 가지고, 일반적으로 상기 언급된 다가 알코올 및 폴리카복실산 중 하나 이상에서의 공축합에 의해 수득된다. 폴리카복실산의 전형적인 예로는 숙신산, 아디프산, 세박산, 아젤라산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산, 1,2,5-헥사트리카복실산 및 1,4-사이클로헥산디카복실산이 있다.

[0051] 나아가, 트리- 또는 그 이상의 작용기의 폴리에스테르 폴리올은 다가 알코올 등의 트리올과 디카복실산 사이 또는 디올과 1,2,4-벤젠트리카복실산, 1,2,5-벤젠트리카복실산, 1,2,4-사이클로헥산트리카복실산 및 2,5,7-나프탈렌트리카복실산 등의 트리카복실산 사이에서의 공축합에 의해 수득된 것이 사용될 수 있다.

[0052] 활성-수소 함유 재료:폴리이소시아네이트의 몰 비는 1:2 내지 1:6, 바람직하게는 1:2 내지 1:3 사이에 존재한다. 활성-수소 함유 고분자량 재료:예비중합체 내의 저분자량 에틸렌 옥사이드 폴리올의 몰 비는 1 내지 50, 바람직하게는 5 내지 20이다. 일반적으로, 활성-수소 함유 고분자량 물질 및 친수성 에틸렌 옥사이드 폴리올의 배합물은 예비중합체의 50 내지 90중량%를 차지한다.

[0053] 예비중합체의 생성된 중량 평균 분자량은 10,000g/mol 이하이다.

[0054] 물이 연쇄연장제로서 사용될 수 있음에도 불구하고, 지방족 폴리아민, 지환족 폴리아민, 방향족 폴리아민 및 알코올 아민 등의 연쇄연장제가 분자량의 상승에 바람직하다. 그러므로, 예비중합체가, 물과 예비중합체 사이에서 본질적인 반응이 일어나기 전에 바람직한 연쇄연장제와 접촉하는 것이 바람직하고, 물 및 바람직한 연쇄연장제를 함유하는 용액 또는 물 및 동시에 첨가되는 바람직한 연쇄연장제로 HIPR 에멀젼 농도를 희석시키는 것이 바람직할 수 있다. 2작용기 아민 연쇄연장제는 바람직하게는 아민화 폴리에테르 디올, 아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 에틸렌디아민 및 이들의 혼합물을 포함하는 피페라진을 포함한다. 예비중합체와 반응하는 물과 임의의 아민과의 중량 비는 1:10 내지 10:1이다. 나아가, 임의의 이소시아네이트 반응 디아민 또는 또 다른 이소시아네이트 반응성 그룹을 가지고 분자량이 60 내지 450인 아민이 사용될 수 있다.

[0055] 연쇄연장제 이외에, 하나 이상의 계면활성제가 물 상에 포함될 수 있다. 상기 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 또는 양쪽성일 수 있거나 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제의 혼합물일 수 있다. 비이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제가 바람직하다. 중합체 주쇄에 결합하지 않는 계면활성제는 설포네이트의 금속 또는 암모니아 염, 인산염 및 카복실산염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 적절한 계면활성제는 스테아르산나트륨, 팔미트산나트륨, 올레산칼륨과 같은 지방산의 알칼리 금속염, 나트륨 라우릴 설페이트와 같은 지방산 설페이트의 알칼리 금속염, 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 나트륨 알킬나프탈렌설포네이트와 같은 알킬벤젠설폰 및 알킬나프탈렌설폰의 알칼리 금속염, 디알킬설포숙신산염의 알칼리 금속염, 나트륨 옥틸페녹시폴리에톡시에틸설페이트와 같은 황화 알킬페놀 에톡실레이트의 알칼리 금속염, 폴리에톡시알코올 설페이트의 알칼리 금속염 및 폴리에톡시알킬페놀 설페이트의 알칼리 금속염을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 음이온성 계면활성제는 나트륨 도데실 벤젠설포네이트, 나트륨 도데실 설포네이트, 나트륨 도데실 디페닐 옥사이드 디설포네이트, 나트륨 n-데실 디페닐 옥사이드 디설포네이트, 이소프로필아민 도데실벤젠설포네이트 또는 나트륨 헥실 디페닐 옥사이드 디설포네이트이고, 가장 바람직하게는, 음이온성 계면활성제는 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트이다. 바람직한 비이온성 계면활성제는 노닐 페놀과 같은 페놀의 에틸렌 옥사이드 첨가물이다. 계면활성제가 존재하는 경우, 이는 일반적으로 폴리우레탄 분산액 0.1 내지 6중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 4중량%를 함유한다. 일반적으로 평균 입자 크기가 50 내지 1,000㎚이고, 다분산도가 1.0 내지 2.0인 분산액을 제조하기 위해 충분한 양의 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 나아가, 예비중합체가 유화하는 비이온 그룹, 양이온 그룹 또는 음이온 그룹을 포함함으로써 자가 유화한다면, 외부 계면활성제는 불필요할 수 있다.

[0056] 내부로 또는 외부로 첨가되는 계면활성제는 에멀젼, 분산액, 유액 및 분산액의 형성 및 안정화에서 중요한 역할을 한다. 일반적으로, 계면활성제 농도가 높아지면, 반경 입자가 더 작아지지만, 과도하게 높은 계면활성제 농도는 HIPR 에멀젼으로부터 제조되는 필름과 같은 생성물의 특성에 유해한 영향을 미치는 경향이 있다. 일반적인 당업자는 이미 적절한 계면활성제 유형 및 특정 공정 및 최종 용도를 위한 농도를 결정할 수 있다.

[0057] 나아가, 상 개질제와 같은 다른 임의의 첨가제는 폴리우레탄을 제조하는 동안 물 속에 포함될 수 있다. 폴리우레탄 분산액의 콜로이드 안정성은 물과 함께 폴리(비닐 알코올) 또는 음이온 계면활성제와 같은 보호 콜로이드 0.5 내지 8중량%를 포함함으로써 증가될 수 있다. 이들이 사용되는 경우, 이들의 잔여물이 건식 필름에 존재할 때 무자극성이라는 전제하에, 이들의 선택은 본 발명의 필수적인 구성이 아니다. 상기 조건은, 페인트, 피복물, 직물 및 제지 완성품, 접착제 및 실란트의 현재 산업적 실시에서 사용되는 성분의 실질적으로 모든 유형에 의해 만족된다. 또한, 폴리우레탄은 물속에 중합체 상 개질제의 존재하에서 제조될 수 있다. 상기 중합

체 상 개질제는 경화된 생성물 뿐만 아니라 필름 형성을 촉진하는 습윤제 및 증점제에 바람직한 물리적 특성을 부가한다. 상기 상 개질제는 일반적으로 폴리우레탄 분산액의 0.1 내지 5중량%의 양으로 존재한다. 바람직한 유동 특성을 제공하는 알긴산 암모늄 및 메틸 셀룰로스 등의 증점제; 인장, 침식 및 마모 특성을 개선하기 위한 점토, 카본 블랙 및 콜로이드 상태의 실리카 및 활석 등의 충전제; 염색제 및 안료; 분해 방지제; 및 모듈러스를 조절하기 위한 광유 등의 연화제가 사용될 수 있다.

[0058] 본 발명의 폴리우레탄 분산액이 사용되는 최종 용도에서 당업자에게 공지된 임의의 다른 첨가제는 이들의 존재가 최종 용도의 생성물의 바람직한 특성을 저해하지 않는 한 사용될 수 있다. 상기 첨가제는, 이하에 제한됨이 없이, 분산액을 제조하기 위해 사용된 예비중합체 제형 및 물 속에 함유하는 방법을 포함한 유용한 임의의 공지 방법으로 분산액 내에 도입될 수 있다.

[0059] 유색 필름이 목적하는 최종 용도인 경우, 적절한 첨가제는 이산화티탄을 포함한다. 다른 유용한 첨가제는 탄산칼슘, 산화규소, 소포제, 살생물제, 탄소 입자를 포함한다. 본 발명의 특정 양태는, 자외선을 투과하지 못하는 의학용 외과 장갑을 위해 이산화티탄, 카본 블랙 또는 다른 적절한 안료로 도색된 의학용 외과 장갑을 제공한다. 상기 장갑은, 의료 시술자의 손에 착용한 상태, 특히 살균 장치 내에서 자외선에 잠시 노출시킴으로써 살균될 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명의 폴리우레탄 분산액으로부터 제작된 실험실용, 수술실용, 무균실용, 음식취급용 및 산업용 장갑은 중합체가 그 자신에 접착되는 것을 방지하여, 장갑 위에 접착되는 것을 용이하게 하기 위해 활석 분말, 옥수수 녹말 등의 층을 주입함으로써 "분말 미처리"될 수 있다. 나아가, 제품은 예비중합체 제형에 왁스를 포함함으로써 스스로 누출하도록 제조될 수 있다. 상기 왁스는 카나우바 왁스인 것이 바람직하다. 상기 왁스는 장갑이 피부를 자극하지 않는 것으로 선택된다. 그러므로, 식품용 왁스가 당해 활용에 특히 바람직하다. 상기 왁스가 사용되는 경우, 이는 예비중합체 제형을 분산시키기 위해 사용된 물속에 0.1 내지 2중량%로 포함되는 경우 바람직하다.

[0061] 나아가, 본 발명의 분산액은, 저분자량 활성-수소를 함유하고, 예비중합체 내의 우레아 또는 우레탄 결합수를 증가시키는 폴리옥시알킬렌 디올을 함유할 수 있다. 바람직한 디올은 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 디올 뿐만 아니라 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 300당량 미만의 하이드록시 그룹을 가지는 디올이 특히 바람직하다. 이는 탄성중합체의 기계적 특성(궁극적인 인장강도, 100% 신장률에서의 응력, 모듈러스 및 궁극적인 신장률)을 또한 개선시킨다. 폴리우레탄 분산액이 존재할 때, 20중량% 미만의 폴리우레탄 분산액은 상기 폴리옥시알킬렌 디올을 함유할 수 있다. 적절한 폴리옥시알킬렌 디올은 500 미만의 평균 분자량을 가지는 디에틸렌 글리콜(DEG), 디프로필렌 글리콜(DPG) 및 폴리옥시프로필렌 디올이다. 저분자량 활성 수소 함유 폴리옥시알킬렌 디올이 사용될 때, 이는 0 내지 10중량%, 바람직하게는 2 내지 6중량%의 양으로 분산액 내에 존재한다.

[0062] 본 발명의 폴리우레탄 분산액 내의 폴리우레탄 고형분의 함량은 겔화 및 불안정화 없이 최대화된다. 이는 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민을 포함하기 때문이다. 나아가, 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민을 포함하면, 예비중합체의 분산이 용이해지고, 또한 분산액 내의 폴리우레탄 입자의 크기를 조절하기 쉽다. 이는 분산액 및 안정화를 위한 고농도 계면활성제의 사용에 대한 필요성을 감소시킨다. 본 발명의 PUD의 반응 생성물의 용적평균입자크기는 50 내지 1,000㎚, 바람직하게는 100 내지 400㎚이다. 또한, 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 존재는 계면활성제의 유형 및 함량에 대한 수성 폴리우레탄 분산액의 의존도를 감소시킨다. 또한, 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올 또는 폴리아민의 도입은 저장, 고전단력 및 상기 폴리우레탄 예비중합체로부터 생성되는 수성 분산액의 공정 안정성에 유익하다. 나아가, 분산액의 pH, 전해질 및/또는 해동 안정성에 도움이 될 수 있다.

[0063] 마이크론 이하의 크기를 갖는 입자를 제외하고, 본 발명의 분산액은 고농도의 고형분을 가진다. 일반적으로, 본 발명의 폴리우레탄 수성 분산액 내의 폴리우레탄의 중량 백분율은 45 내지 60중량%, 바람직하게는 45 내지 55중량%이다. 상기 분산액은 가장 바람직하게는 저장 용적 및 운반 비용을 최소화하기 위해 가능한 한 고농도의 고형분으로 저장되고, 운반된다. 바람직하게는, 분산액은 최종으로 사용하기 전에 희석될 수 있다. 분산액의 안정성은 분산액이 저장 또는 운반 및 높은 전단력 조건하에서 응고되는 것을 방지하기에 충분하지만, 중합체가 전해질의 응고를 통해 필름을 제조하기 위해 기판 위에 응고될 수 있을 정도로 안정하지는 못하다.

[0064] 더욱이, 본 발명은 또한 전해질에 대한 우수한 안정성을 가지는 매우 높은 전단력의 안정한 분산액을 생성한다. 이들은 입자의 안정성을 위해 비이온성 계면활성제 또는 비이온성/음이온성 계면활성제의 혼합물을 사용함으로써 제공될 수 있다. 본 발명의 분산액은 피복물, 접착제, 탄성중합체 및 실란트와 같은 다수의 다른 용도에서

전착, 증착, 열착 등과 같은 다양한 방법으로 사용될 수 있다.

[0065] 본 발명의 분산액은 어떠한 응고 또는 입자 크기의 변화도 관찰되지 않고 점도를 증가시킴으로써 증명된 바와 같이 높은 전단력 안정성을 나타낸다. 일반적으로, 분산액은 10rpm에서 200,000cps 이하, 바람직하게는 20,000cps의 점도를 가진다. 고농도 및 고점도에서의 분산액은 안정하게 남아 있고, 더 낮은 농도 및 점도로 희석될 수 있다. 물 및 폴리올 내에 친수성 에틸렌 옥사이드의 함량이 6.0중량%인 폴리올로부터 유도되는 예비중합체의 반응 생성물을 함유하는 폴리우레탄 분산액은 48%(폴리올의 분자량이 1,000이다) 및 49%(폴리옥의 분자량이 900이다)에서 겔화한다. 다시 말해, 폴리올의 분자량이 900이고, 친수성 에틸렌 옥사이드 폴리올의 함량이 4중량%일 때, 200,000cps의 점도가 달성되기 전, 폴리우레탄 분산액은 고형분 60중량%를 함유할 수 있다. 이 상태에서, 분산액은 점도가 높은 분산액이지만, 여전히 액상이고, 필요한 경우 더 낮은 농도 및 점도로 희석될 수 있다. 이들 분산액은 높은 고형분의 중량에서 낮은 점도를 갖도록 제조될 수 있다. 예컨대, 폴리올 내에 전체적으로 친수성인 알킬렌 옥사이드 함량 뿐만 아니라 분산액 내의 미립자의 입자 크기를 감소시킴으로써 더 낮은 점도를 가지고 약 60중량%의 고형분을 함유하는 분산액을 수득하는 것이 가능하다. 예컨대, 거의 60중량%의 고형분을 함유하고, 저점도(100 내지 1,000cps)인 폴리우레탄 분산액은 분자량이 1,000인 선형 폴리옥시에틸렌 디올 약 2중량%를 사용함으로써 수득될 수 있다.

[0066] 의료용 장갑의 제조를 제외하고, 본 발명은 보호 장갑, 콘돔, 의료용 백, 혈관성형 풍선과 같은 의료용 풍선, 주름관, 가면, 혈압계용 커프에서의 활용성을 가진다. 본 발명은 또한 카테테르, 의료용 튜브, 개스킷 및 O형 고리를 포함하는 약제 이송 설비에서의 부분적인 활용성을 가진다. 더욱이, 본 발명은, 예컨대 비의료용 장갑, 수영 모자, 도구 손잡이, 산업용 뚜껑 및 마개, 방풍 와이퍼 부츠, 장난감 풍선, 장난감, 전기 부품, 덮개 및 개스킷과 같은 다수의 비의료용 제품에서의 활용성을 가진다.

[0067] 본 발명의 폴리우레탄 분산액은 회복성이 있기 때문에, 이들은 일단 붕괴되어도 원래의 형태로 복원될 수 있고, 특히 의료용 외과장갑과 같은 1회용 장갑의 제조에서 활용성을 가진다. 또한, 본 발명의 폴리우레탄 분산액으로부터 제조된 생성물은 천연고무에 기초한 필름보다 열, 복사, 산화에 더욱 안정하다. 신규한 필름은 천연고무 필름이 붕괴되고 변색되는 조건하에서도 이들의 본래 속성을 유지한다. 이는 의료용 외과장갑의 효과적인 살균을 위한 탁월한 장점이다.

[0068] 본 발명의 수성 PUD는 적층물, 뒷면이 보호된 기판, 필름, 접착제, 피복물, 실란트, 튜브, 파이프 또는 이러한 형태를 가지는 제품을 제조하는데 사용될 수 있다. 이들 분산액은 또한 유익하게도 합성 재료를 형성하기 위해 다른 유액 및 충전제 등과 혼합될 수 있다. PUD로부터 당해 제품을 제조하는 기술분야에서 공지된 임의의 방법[참조: 예컨대, 국제공개공보 제WO98/41554호]이 사용될 수 있다.

[0069] 본 발명의 폴리우레탄 분산액이 필름으로서의 용도에 바람직할 때, 이는 주조 또는 열적 또는 화학적 응고에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 의료용 장비는 바람직한 생성물의 주형 또는 심봉을 액침 수조로서 상기 기술된 폴리우레탄 분산액 내로 응고제와 함께 액침함으로써 바람직하게 제조될 수 있다. 주형이 회수될 때, 이는 필름 위에 위치한 응고제를 가지는 수성 중합체의 층에 의해 뒤덮인다. 다중 액침이 임의로 수행된다. 물로 세척한 후의 응고된 필름은 불필요한 물을 제거하기 위해 종종 서서히 건조된다.

[0070] 적절한 응고제는 그룹 Ⅰ, Ⅱ 및 Ⅲ의 응고제와 같이 2가의 양이온 금속염이다. 질산나트륨이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 응고제의 함량은 총 액침 수조의 30 내지 45중량%의 범위내에 있다. 응고제는 가장 바람직하게는 순수한 재료의 60 내지 70중량%에 해당하는 고형분을 가지는 수성계 질산칼슘을 포함한다. 예컨대, 염화칼슘, 질산아연, 염화아연, 아세트산마그네슘, 질산마그네슘, 질산알루미늄 및 황산알루미늄과 같은 다른 2가의 양이온 금속염이 독립적으로 또는 질산칼슘과 배합하여 사용될 수 있다.

[0071] 나아가, 본 발명의 에멀젼은 에멀젼 안정성이 중요하지 않은 주조 활용에서 사용될 수 있다. 필름은 종종 열적 및 화학적 응고를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 이들 공정 도중에, 기판의 표면에서의 분산액이 불안정해지고, 중합체가 기판 위에 유착하여 필름을 형성한다. 분산액이 기판 위에서 미리 응고될 수 없을 정도로 안정하다면, 이는 필름 형성에 유용하지 않다. 반면에, 분산액이 저장 또는 운반 중에 응고할 정도로 불안정하다면, 이는 본 발명의 필름을 형성하는데 또한 유용하지 않다.

[0072] 또 다른 대체 공정에서는, 성형물을 오븐에서 우선 예비가열한다. 이후에, 성형물을 응고조로 침지시킨다. 응고조로부터 분산액을 회수한 후에, 상부에 침착된 응고제를 포함하는 성형물을 오븐에서 건조시킨다. 건조된 응고제 층을 포함하는 성형물을 상기한 폴리우레탄 분산액 내에 침지시킨다. 필름을 제공하기 위한 성형물을 침지조로부터 분리하고, 오븐에서 건조시킨다. 필름은 임의로 열수조에서 침출시킨다. 이어서, 필름을 제공하

는 성형물을 분말 슬러리 또는 중합체 피복에 침지시킨다. 이후에, 성형물을 침지조로부터 회수하고, 성형물 위에 침착된 합성 필름을 오븐에서 경화시킨다. 이어서, 성형물로부터 생성물을 스트립핑시킨다.

[0073] 상기로부터, 수많은 변화 및 개조가 본 발명의 기본 취지 및 신규한 개념의 범주를 벗어나지 않는 범위에서 이루어질 수 있음이 관찰될 것이다. 하기 비제한적 실시예들 및 비교 진술들은 본 발명의 더욱 현저한 특징들을 나타낸다. 모든 부는 달리 표시된 경우를 제외하고는 중량 단위의 형태로 제공된다.

실 시 예

[0074] 다르게 표시되지 않는 한, 모든 백분율은 중량 평균 분자량의 형태로 표현된다. 하기 재료는 하기 실시예에서 사용된다:

[0075] 폴리에테르 폴리올은 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)의 제품이고, 상표 보라놀(Voranol) 9287로 시판되고 있는 고형분이며, 총 12.5중량%의 에틸렌 옥사이드 말단 캡핑(각각의 말단이 6.25중량%)를 가지는 분자량 2,000의 폴리옥시프로필렌 디올이다.

[0076] 폴리에스테르 폴리올은 다우 케미칼 캄파니에 의해 제조되는 분자량 2,000/mol인 톤(Tone)® 2241, 1241 카프로락톤 폴리올이다.

[0077] 저분자량 디올은 다우 케미칼 캄파니의 제품이고, 상표 P425로 시판되고 있는 고형분인 분자량 425의 모든 폴리옥시프로필렌 디올이다.

[0078] 저분자량 모놀은 다우 케미칼 캄파니의 제품이고, 상표 MPEG 950로 시판되고 있는 고형분인 분자량 950의 모든 폴리옥시프로필렌 모놀이다.

[0079] 폴리이소시아네이트 A는 다우 케미칼 캄파니의 제품이고, 상표 이소네이트(ISONATE)®125M으로 시판되고 있으며 98%의 4,4' 이성체를 가지고, 이소시아네이트 당량이 125인 MDI이다.

[0080] 폴리이소시아네이트 B는 이소시아네이트 당량이 50이고, 상표 이소네이트 50 op로 시판되는 고형분이고, 다우 케미칼 캄파니의 제품인, 4,4' 이성체를 가지는 MDI 및 2,4' 이성체를 가지는 MDI의 50:50 MDI 혼합물이다.

[0081] 폴리이소시아네이트 C는 크레아노바 인코포레이티드(Creanova, Inc.)의 제품으로 상표명 베스타나트 아이피디아이(VESTANAT IPDI)로 시판되는 고형분인 지방족 이소시아네이트 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)이다.

[0082] 폴리이소시아네이트 D는 바이엘 코포레이션(Bayer Corp.)의 제품으로 상표명 H12MDI로 시판되고 있는 고형분인 지방족 이소시아네이트 수소화 4,4 디이소시아나토디사이클로헥실메탄(H12MDI)이다.

[0083] 폴리이소시아네트 E는 각각 다우 케미칼 캄파니의 제품인 1,3-비스-(이소시아네이토 메틸사이클로헥산) 및 1,4-비스-(이소시아네이토 메틸사이클로헥산)의 55:45 혼합물이다.

[0084] E-900은 다우 케미칼 캄파니의 제품으로 분자량이 900g/mol인 선형 폴리옥시에틸렌 디올이다.

[0085] E-1,000은 다우 케미칼 캄파니의 제품으로 분자량이 1,000g/mol인 선형 폴리옥시에틸렌 디올이다.

[0086] E-1500은 다우 케미칼 캄파니의 제품으로 분자량이 1,000g/mol인 선형 폴리옥시에틸렌 디올이다.

[0087] 폴리아민 A-1000은 분자량이 1,000이고, 아민의 양쪽 말단이 말단처리된 선형 폴리옥시프로필렌 디아민 또는 폴리옥시프로필렌에틸렌 디아민이다.

[0088] 로다칼(Rhodacal)™LDS-22는 음이온성 계면활성제이고, 로디아(Rhodia)의 제품인 선형 나트륨 도데실벤젠설포네이트의 22% 수용액을 구성한다.

[0089] 바이오테르게(Bioterge) AS-40은 스테판 캄파니(Stephan Co.)의 제품으로 나트륨 알파-올레핀 설포네이트를 포함하는 음이온성 계면활성제이다.

[0090] 트리톤(Triton) X-405는 다우 케미칼 캄파니의 제품인 비이온성 계면활성제이다.

[0091] DeSULF™TIPA DBS 25 계면활성제는 디포레스트 엔터프라이즈(DeForest Enterprise)의 상표로 트리이소프로판올아민 도데실벤젠설포네이트의 25% 수용액이다.

[0092] 제조된 분산액은 하기와 같이 이들의 입자 크기 및 입자 크기 분포, 표면 장력 및 전단 및 저장 안정성에 의해

특성화된다:

[0093] 입자 크기 및 입자 크기 분포. 폴리우레탄 분산액의 입자 크기 및 입자 크기 분포를 측정하기 위해 동적 광 산란법(카울터(COULTER) LS230)을 사용했다. 분산 공정 동안 및 분산 공정 후에 회수된 샘플을 희석했고, 카울터 LS230에 넣었고, 샘플 측정 전에 카울터 LS230의 눈금을 보정했다.

[0094] 고형분 함량. IR-200 수분 분석기(덴버 인스트루먼트 캄파니(Denver Instrument Company))로 분산액의 고형분 함량을 측정했다. 본 방법은 기본적으로 분산액으로부터 휘발성분(물)의 제거 및 비휘발성분(PU)의 중량법 정량에 기초한다.

[0095] 점도. 스핀들 No. 6이 설치된 브룩필드(Brookfield) LVF 점도계에 의해 25℃에서 PUD의 점도를 측정했다.

[0096] 표면장력. 데타딘 인크(Thetadyne Inc.)의 제품인 예비중합체의 계면 장력을 측정했다.

[0097] 전단 및 저장 안정성 실험. PUD 200g을 스테인레스강 컵에 주입하고, 분산액의 농도가 감소할 때까지 고속(2,000rpm)으로 전단되는, 해밀톤 비치 혼합기(Hamilton beach mixer)를 이용하는 방법으로 분산액의 전단 안정성을 측정했다. 농도가 감소하는 시간은 전단 안정성을 설명하는데 사용된다. 저장 안정성에 대하여, 소량의 PUD를 작은 유리병에 주입하고, 침전 및 입자 크기 변화를 관찰하기 위해 몇주의 기간 동안 방해받지 않는 저장 선반 위에 보관했다.

[0098] 비교예 1-4: 실시예 1 내지 4는 에틸렌 옥사이드 디올 없이, 5.5 및 2.5중량%의 계면활성제 및 다른 계면활성제를 사용하는 조절 실험이다.

[0099] 비교예 1. 폴리우레탄 예비중합체를 제조하기 위해, 폴리이소시아네이트 A 29.1g, 폴리이소시아네이트 B 4.2g, 폴리에테르 폴리올 52.0g 및 저분자량 디올 14.7g을 플라스크에 첨가하고, 4시간 동안 90℃에서 교반한다. 점도가 39,400cps인 -NCO가 없는 예비중합체 6.01중량%인 것으로 측정했다. 당해 예비중합체의 계면장력은 10dyne/cm 보다 높았다. 예비중합체는 실온으로 냉각됐고, 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 계면활성제(22.0중량% 활성) 25g(고형분에 기초하여 5.5중량%) 및 탈이온수 20g과 혼합했고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 혼합했다. 전단이 지속되는 동안, 탈이온수 88g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가했다. 가능한 응집물을 제거하기 위해, 최종 분산액을 여과했다(어떠한 응집물도 관찰되지 않았다). 총 고형분은 45.2중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 220nm이고, PDI가 2로 측정됐다. 분산액은 2분 미만의 낮은 전단 안정성을 가졌다.

[0100] 비교예 2. 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트(22.0중량% 활성)의 2.5중량%인 11.4g을 계면활성제로 사용한 것을 제외하고, 실시예 1을 전체적으로 반복했다. 총 고형분은 44.5중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기는 367nm이고, PDI는 1.8로 측정됐다. 분산액은 30분 미만의 낮은 전단 안정성을 가졌다.

[0101] 비교예 3. 다른 계면활성제가 사용된 것을 제외하고, 실시예 1을 전체적으로 반복했다. 바이오테르게 AS-40 5.5중량%(고형분에 기초한다)가 사용됐다. 두가지 입자 크기를 갖는 분산액을 수득했고, 4시간 후에 저장 선반 위에서 상이 분리됐다. 전단 안정성은 측정할 수 없었다.

[0102] 비교예 4. 나트륨 라우릴 설페이트(SLS) 계면활성제 5.5중량%(고형분에 기초한다)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1을 전체적으로 반복했다. 두가지 입자 크기를 갖는 분산액을 수득했고, 저장 선반 위에서 상이 분리됐다.

[0103] 실시예 5 내지 9는 계면활성제와 함께 존재하는 알킬렌 옥사이드의 효과를 나타낸다.

[0104] 실시예 5-9. 실시예 5 내지 9는 다양한 함량의 에틸렌 옥사이드(E-1000)를 사용했다.

[0105] 실시예 5. 폴리이소시아네이트 A 29g, 폴리이소시아네이트 B 4.0g, 폴리에테르 폴리올 50.0g 및 저분자량 디올 12.0g과 E-1000 5.0중량%를 플라스크 내에서 혼합하여 폴리우레탄 예비중합체를 제조했고, 90℃에서 4시간 동안 교반했다. 점도가 38,000cps인 -NCO가 없는 예비중합체 6.05중량%인 것으로 측정됐다. 당해 예비중합체의 계면장력은 2.5dyne/cm 보다 높았다. 예비중합체를 실온으로 냉각했고, 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 계면활성제(22.0중량% 활성) 18.08g(고형분에 기초하여 4.0중량%) 및 탈이온수 20g과 혼합했고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 혼합했다. 전단이 지속되는 동안, 탈이온수 88g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가했다. 가능한 응집물을 제거하기 위해, 최종 분산액을 여과했다(어떠한 응집물도 관찰되지 않았다). 총 고형분은 46.0중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 146nm이고, PDI가 1.2로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고, 응고

하지 않았다. 상기와 같이, 본 발명의 분산액은 고농도의 폴리우레탄으로 운반 및 이송될 수 있다.

[0106] 실시예 6. 바이오테르게 AS-40 계면활성제 4.0중량%(고형분에 기초한다)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5를 반복했다. 두가지 입자 크기를 갖는 분산액을 수득했고, 4시간 후에 저장 선반 위에서 상이 분리됐다. 총 고형분은 45.9중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 189㎚이고, PDI가 1.4로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고 응고하지 않았다.

[0107] 실시예 7. 나트륨 라우릴 설페이트(SLS) 계면활성제 4.0중량%(고형분에 기초한다)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5를 반복했다. 단일분산 입자 크기를 가지는 폴리우레탄 분산액을 수득했고, 4시간 후에 선반 위에서 상분리가 발생했다. 총 고형분은 45.9중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 200㎚ 이하이고, PDI가 1.6으로 측정됐다. 분산액은 매우 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고 응고하지 않았다.

[0108] 실시예 8. 트리톤(Triton) X405로 시판되고 있는 에톡실화 노닐 페놀 계면활성제 4.0중량%(고형분에 기초한다)가 사용된 것을 제외하고, 실시예 5를 반복했다. 단일분산 입자 크기를 가지는 폴리우레탄 분산액을 수득했고, 4시간 후에 선반 위에서 상분리가 발생했다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 240㎚ 이하이고, PDI가 1.4로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고 응고하지 않았다.

[0109] 실시예 9. 트리톤 X405 2.0중량%(고형분에 기초한다) 및 로다칼(Rhodacal)-LDS-22 계면활성제 2.0중량%를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5를 반복했다. 단일분산 입자 크기를 가지는 폴리우레탄 분산액을 수득했고, 4시간 후에 선반 위에서 상분리가 발생했다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 220㎚이고, PDI가 1.3으로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고 응고하지 않았다.

[0110] 실시예 10 내지 13은 PUD 상에서 계면활성제 농도의 효과를 나타낸다.

[0111] 실시예 10. 더 저농도의 에틸렌 옥사이드 디올(2.0중량%)를 가지는 폴리우레탄을 함유하는 폴리우레탄 분산액.

[0112] 폴리이소시아네이트 A 31.0g, 폴리이소시아네이트 B, 폴리에테르 폴리올 63.0g 및 디프로필렌 글리콜(DPG) 4.0g 및 E-1000 2.0중량%를 플라스크 내에서 혼합하여 폴리우레탄 예비중합체를 제조했고, 90℃에서 4시간 동안 교반했다. 점도가 73,500cps인 -NCO가 없는 예비중합체 5.2중량%인 것으로 측정됐다. 예비중합체를 실온으로 냉각했고, 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 계면활성제(22.0중량% 활성) 18.08g(고형분에 기초하여 4.0중량%) 및 탈이온수 20g과 혼합했고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 혼합했다. 전단이 지속되는 동안, 탈이온수 88g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가했다. 가능한 응집물을 제거하기 위해, 최종 분산액을 여과했다(어떠한 응집물도 관찰되지 않았다). 총 고형분은 46.0중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 146㎚이고, PDI가 1.3으로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고, 응고하지 않았다.

[0113] 실시예 11-13. 더 저농도의 에틸렌 옥사이드 디올(2.0중량%) 및 더 저농도의 계면활성제(2.5, 1.5, 1.0중량%)를 가지는 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는 폴리우레탄 분산액.

[0114] 실시예 11. 로다칼-LDS-22 음이온성 안정화제 2.5중량%(고형분에 기초한다)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 10을 반복했다. 총 고형분은 45.0중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 184㎚이고, PDI가 1.2 내지 1.3이고, 표면장력이 39.2dyne/㎝로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고, 응고하지 않았다. 전단 실험이 종료한 후에, 입자 크기는 변하지 않았다.

[0115] 실시예 12. LDS-22 비이온성 안정화제 1.5중량%(고형분에 기초한다)을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 10을 반복했다. 총 고형분은 45.0중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 368㎚이고, PDI가 1.2 내지 1.3으로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고, 응고하지 않았다. 전단 실험이 종료한 후에, 입자 크기는 변하지 않았다. 분산액은 41.0dyne/㎝의 표면장력을 나타냈다.

[0116] 실시예 13. 로다칼-LDS-22 비이온성 안정화제 1.0중량%(고형분에 기초한다)을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 10을 반복했다. 총 고형분은 45.0중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 483㎚이고, PDI가 1.2 내지 1.3이고, 표면장력이 41.8dyne/㎝로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고, 응고하지 않았다. 전단 실험이 종료한 후에, 입자 크기는 변하지 않았다.

[0117] 실시예 14-15는 고농도 PUD의 제조방법을 설명한다.

[0118] 실시예 14. 실시예 10에서와 같이 동일한 조성물을 가지는 예비중합체 100g을 제조했다. 예비중합체는 초기에 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 계면활성제(22.0중량% 활성) 20.8g(고형분에 기초하여 4.0중량%) 및 탈이온수 20g과 혼합하고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 혼합함으로써 고농도 폴리우레탄 분산액으로 변환됐다. 전단이 지속되는 동안, 탈이온수 48g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가했다. 가능한 응집물을 제거하기 위해, 최종 분산액을 여과했다(어떠한 응집물도 나타나지 않았다). 총 고형분은 57.7중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 140㎚로 측정됐다.

[0119] 실시예 15. 실시예 10에서와 같이 동일한 조성물을 가지는 예비중합체 100g을 제조했다. 예비중합체는 초기에 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 계면활성제(22.0중량% 활성) 11.4g(고형분에 기초하여 2.5중량%) 및 탈이온수 20g과 혼합하고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 혼합함으로써 고농도 폴리우레탄 분산액로 변환했다. 전단이 지속되는 동안, 탈이온수 30g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가됐다. 가능한 응집물을 제거하기 위해, 최종 분산액을 여과했다(어떠한 응집물도 나타나지 않았다). 최종 분산액은 여과됐고, 총 고형분은 62.5중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 187㎚로 측정됐다. 분산액은 저농도의 분산액에 비해 점성질이었고, 선반 위에서 극도로 안정했다. 샘플을 45중량% 고형분으로 희석했고, 고전단에 대해 극도로 안정했다.

[0120] 실시예 16 내지 19는 PUD의 점도가 예비중합체 내의 알킬렌 옥사이드 폴리올의 유형에 의존함을 나타낸다. 특히, 이들 실시예는 분자량이 800 내지 1,500이고, 예비중합체 내의 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올의 함량이 0.5 내지 5.5중량%인 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올로부터 유도된 예비중합체의 PUD가 폴리우레탄 고형분의 더 높은 하중을 가질 수 있음을 나타낸다.

[0121] 실시예 16. 예비중합체(표 Ⅰ에 나타난 조성물을 가지는 예비중합체) 200g을 32oz 유리병에 주입했다. 상기 병은 밀폐됐고, 2.75in 카울스 날이 액상 예비중합체 내에 잠기도록 예비중합체 내로 삽입됐다. 계면활성제(로다콜-LDS-22)를 소량의 탈이온수(DI)(총 물의 10중량% 이하)로 희석했고, 예비중합체 내로 주입하여 혼합을 시작했다. 계면활성제는 PUD의 3.0중량%의 함량으로 존재했다. 물의 잔여량을 혼합물 내로 서서히 첨가했다. 다른 고형분 함량을 가지는 각각의 중합체로부터 폴리우레탄 분산액을 제조했다. 표 Ⅱ는 다른 농도 및 50중량% 농도에서 PEO 디올의 다른 분자량으로 제조된 PUD의 점도를 나타낸다.

표 Ⅰ

[0122] 예비중합체의 조성물 및 NCO 백분율

에틸렌 옥사이드					측정된 NCO 백분율
MDI(중량%)	폴리올(V9287)(중량%)	실시예 16 E-900(중량%)	실시예 17 E-1000(중량%)	실시예 18 E-1500(중량%)	
25.75	68.25	6	-	-	5.13
25.25	70.75	4	-	-	5.05
25.5	68.5	-	6	-	5.09
25.4	70.6	-	4	-	5.14
25.1	68.9	-	-	6	5.11
25	75	-	-	4	5.11

표 Ⅱ

[0123] 다양한 분자량을 가지는 PEO 디올의 다양한 함량을 이용하여 제조된 PUD의 점도 및 입자 크기의 비교.

실시예	PEO	PEO의 함량(중량%)	입자 크기		45 중량%	응고 여부	50 중량%	응고 여부	55 중량%	응고 여부	60 중량%	응고 여부
			Dv(nm)									

16	E900	4	145	2700	400	응고 않됨	2,700	응고 않됨	48,000	응고 않됨	210,000	응고 않됨
		4.5			15,500	응고 않됨	38,000	응고 않됨	74,500	응고 않됨	300,000	응고 않됨
		5			17,400	응고 않됨	46,000	응고 않됨	185,000	응고 않됨	300,000	응고 않됨
		5.5	102	62,200	32,800	응고 않됨	62,200	응고 않됨	190,000	응고 않됨	300,000	응고 않됨
		6.0	121	>>200,000	73,200	응고 않됨	과도한 점성질	응고 됨	겔	응고 됨	300,000	응고 됨
17	E1000	4	103	33,900	500	응고 않됨	2,700	응고 않됨	48,000	응고 않됨	185,000	응고 않됨
		4.5			8,920	응고 않됨	28,800	응고 않됨	68,100	응고 않됨	185,000	응고 않됨
		5			20,500	응고 않됨	32,500	응고 않됨	185,000	응고 않됨	190,000	응고 않됨
		5.5	92	77,300	45,700	응고 않됨	77,300	응고 않됨	190,000	응고 않됨	200,000	응고 않됨
		6.0	107	>>200,000	65,000	응고 않됨	겔	응고 됨	겔	응고 됨	500,000	응고 됨
18	E1500	4	119	14,800	20	응고 않됨	14,500	응고 않됨	58,900	응고 않됨	200,000	응고 않됨
		4.5			2,090	응고 않됨	16,880	응고 않됨	180,000	응고 않됨	300,000	응고 않됨
		5			6,720	응고 않됨	80,000	응고 않됨	300,000	응고 않됨	300,000	응고 않됨
		5.5	125	150,000	3,600	응고 않됨	150,000	응고 않됨	300,000	응고 않됨	300,000	응고 않됨
		6.0	응집됨	고체	11,600	응고 않됨	겔	응고 됨	겔	응고 됨	300,000	응고 됨

[0124] 표 Ⅱ에 나타난 바와 같이, E-900, E-1000 및 E-1500 6.0중량%를 사용한 폴리우레탄 분산액은 50중량% 농도에서 극도로 높은 점도를 가졌고, 응고했다(겔화됐다). 높은 고형분 함량(55 내지 60중량%) 및 200,000cps 미만의 점도를 가지는 PUD는 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올의 함량이 5.5중량% 이하인 폴리우레탄으로부터 재생성됐다. 친수성 알킬렌 옥사이드 폴리올의 함량이 6.0중량%이고, 고형분 함량 50중량%를 가지는 PUD는 제조될 수 없었다.

[0125] 실시예 19 내지 22는 지방족 디이소시아네이트 및 폴리에스테르 폴리올로부터 유도된 PUD에 관한 것이다.

[0126] 실시예 19. 폴리이소시아네이트 A 29g, 폴리이소시아네이트 B, 폴리에테르 폴리올 69.0g 및 폴리아민 A 2.0g을 플라스크 내에서 혼합함으로써 폴리우레탄 예비중합체를 제조했고, 90℃에서 4시간 동안 교반했다. 점도가 48,200cps인 -NCO가 없는 예비중합체 6.6중량%인 것으로 측정됐다. 예비중합체를 실온으로 냉각했고, 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 계면활성제(22.0중량% 활성) 18.08g(고형분에 기초하여 4.0중량%) 및 탈이온수 20g과 혼합했고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 혼합했다. 전단이 지속되는 동안, 탈이온수 88g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가했다. 가능한 응집물을 제거하기 위해, 최종 분산액을 여과했다(어떠한 응집물도 관찰되지 않았다). 총 고형분은 46.0중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 172㎚로 측정됐다. 분산액은 우수한 전단 안정성을 가졌고, 점도가 증가함에도 불구하고, 응고하지 않았다.

[0127] 실시예 20. 폴리이소시아네이트 C 176g, 톤(Tone) 1241 576g, 카프로락톤 디올, 저분자량 모놀 16g 및 폴리올 1000 32g을 플라스크 내에서 혼합함으로써 폴리우레탄 예비중합체를 제조했고, 90℃에서 밤새 혼합했다. -NCO가 없는 예비중합체 4.8중량%인 것으로 측정됐다. 예비중합체를 65℃로 냉각했고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 혼합되는 동안, 로도칼 LDS-22 28.3g과 혼합했다. 전단이 지속되는 동안, 피페라진 49g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가했다. 총 고형분은 51중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 210㎚이고, PDI가 1.3으로 측정됐다. 점도는 600cps

미만이었다.

[0128] 실시예 21. 폴리이소시아네이트 D 192g, 톤(Tone) 1241 560g, 카프로락톤 디올, 저분자량 모놀 16g 및 폴리올 1000 32g을 플라스크 내에서 혼합함으로써 폴리우레탄 예비중합체를 제조했고, 90℃에서 밤새 혼합했다. -NCO가 없는 예비중합체 4.4중량%인 것으로 측정됐다. 예비중합체를 65℃로 냉각했고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 격렬하게 혼합되는 동안, 로도칼 LDS-22 27.8g과 혼합했다. 전단이 지속되는 동안, 피페라진 45g 및 물 140g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가했다. 총 고형분은 50.5중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 280㎚이고, PDI가 1.2 내지 1.3으로 측정됐다. 점도는 500cps 미만이었다.

[0129] 실시예 22. 폴리이소시아네이트 E 40.6g, 톤(Tone) 1241 143.4g, 카프로락톤 디올, 저분자량 모놀 4g 및 폴리올 1000 8g을 플라스크 내에서 혼합함으로써 폴리우레탄 예비중합체를 제조했고, 90℃에서 밤새 혼합했다. -NCO가 없는 예비중합체 4.04중량%인 것으로 측정됐다. 예비중합체를 65℃로 냉각했고, 2.74in 카울스(Cowles) 날이 설치된 고전단 혼합기에 의해 3,000rpm으로 격렬하게 혼합되는 동안, 로도칼 SLS 22.8g과 혼합됐다. 전단이 지속되는 동안, 피페라진 45g, 연쇄연장제 및 물 140g을 당해 초기 고 내부상(HIPE)으로 서서히 첨가했다. 총 고형분은 49.8중량%로 측정됐다. 동적 광 산란법을 이용하여, 용적평균입자크기가 268㎚이고, PDI가 1.3 내지 2.0으로 측정됐다. 점도는 500cps 미만이었다.

[0130] 실시예 23은 고농도 EO 폴리올 PUD의 제조방법에 관한 것이다.

[0131] 실시예 23. 폴리에테르 폴리올(63.1중량%), 폴리이소시아네이트 A(30.9중량%), 디프로필렌 글리콜(4중량%) 및 카보왁스(Carbowax)™1000(2중량%, 다우 케미칼 캄파니의 상표)을 배합함으로써 예비중합체를 제조했다.

[0132] 예비중합체를 첫번째 T에 맞춰진 첫번째 암(arm)을 통해 1kg/분의 속도로 연속하여 주입했다. 로도칼 LDS22 계면활성제를 두번째 T의 첫번째 암을 통해 0.14kg/분의 속도로 주입했고, 두번째 T의 두번째 암을 통해 0.5kg/분의 속도로 유동하는 물 스트림과 병합했다. 이후에, 물/계면활성제 스트림은 첫번째 T의 두번째 암을 통과했고, 예비중합체와 병합됐다. 병합된 물/계면활성제/예비중합체 스트림을 2964rpm으로 작동하는 IKA DR3-6 DISPAX™ 반응기 날개 고정자 장치(아이케이에이 웍스 인코포레이티드(IKA WORKS, Inc)의 상표)의 주입구로 주입했다.

[0133] 상기 분산 장치로의 주입량의 비율은 예비중합체 60.8중량%, 계면활성제 8.3중량% 및 물 30.9중량%였다. 수성물과 유기물(계면활성제 포함)의 중량 비는 0.52였다. 생성된 안정한 폴리(우레탄/우레아) 유액을 고형분 함량 55.4로 물에 의해 희석했고, 코울터 LS230 입자 크기 분석기에 의해 용적평균입자크기가 0.537㎛로 측정됐다.

[0134] 비교예 24. 폴리에테르 폴리올(63.6중량%), 폴리이소시아네이트 A(33.1중량%), 디에틸렌 글리콜(1.3중량%) 및 저분자량 모놀(2.0중량%)을 배합함으로써 예비중합체를 제조했다.

[0135] 예비중합체를 첫번째 T에 맞춰진 첫번째 암(arm)을 통해 1kg/분의 속도로 연속하여 주입했다. DeSULF™TIPA DBS 25 계면활성제를 두번째 T의 첫번째 암을 통해 0.14kg/분의 속도로 주입했고, 두번째 T의 두번째 암을 통해 0.5kg/분의 속도로 유동하는 물 스트림과 병합했다. 이후에, 물/계면활성제 스트림은 첫번째 T의 두번째 암을 통과했고, 예비중합체와 병합됐다. 병합된 물/계면활성제/예비중합체 스트림을 2964rpm으로 작동하는 IKA DR3-6 DISPAX™ 반응기 날개 고정자 장치(아이케이에이 웍스 인코포레이티드의 상표)의 주입구로 주입했다. 실제 자료를 0.64의 IA/P로 외삽하면 1.4㎛의 입자 크기가 수득됐고, 이는 1주일 이내에 선반 위에서의 PUD의 침전 및 상분리를 야기한다.

[0136] 실시예 25 내지 27은 온도 안정성, 고체 특성 및 점도의 효과를 나타낸다. 6중량% 미만의 POE 디올을 가지는 PU 분산액은 안정한 PU 분산액을 생성했고, 우수한 온도 안정성을 가졌다(표 Ⅱ).

[0137] 비교예 25-27. 예비중합체 내에 E-1000의 함량이 6 내지 15중량%인 것을 제외하고, 실시예 10을 반복했다. 수성상 내에 생성된 폴리우레탄 입자의 크기는 매우 작은, 약 120㎚였다. 소수성 알킬렌 폴리올 옥사이드 6중량% 이상을 함유하는 제형은 폴리우레탄 분산액이 50중량% 이상의 고형분을 갖도록 할 수 없다. 표 Ⅲ은 온도의 함수로서 점도 및 입자 크기의 관계를 요약한다.

표 Ⅲ

[0138]

실시예 번호	폴리올-1000 함량		25℃	40℃	50℃	70℃
비교예 1	0	점도(cps)	16	13.5	12.5	12.5
	0	입자 크기(Dv, ㎚)	369	457	420	443

실시예 5	5	점도(cps)	129	143	169	194.5
		입자 크기(Dv, nm)	118	118	117	118
비교예 24	8	점도(cps)	6340	8900	가열하는 동안 고형화된 분산액	
		입자 크기(Dv, nm)	107	102		
비교예 25	10	점도(cps)	45 중량% 고형분 분산액을 제조할 수 없다			
		입자 크기(Dv, nm)				
비교예 26	15	점도(cps)	45 중량% 고형분 분산액을 제조할 수 없다			
		입자 크기(Dv, nm)				

[0139] 실시예 28. 질산칼슘의 박층으로 피복된 금속판 위에서, 고형분 23중량%로 희석한 분산액을 응고시킴으로써 필름을 제조했다. 필름을 10분 동안 45℃의 수조에서 여과했고, 건조했고, 60분 동안 110℃의 오븐에서 처리했다. 필름의 특성 실험은 인장 강도, 신도 및 100% 및 200% 신도에서의 응력을 포함했다. 전단 시효 특성이 존재 및 부존재하는 폴리우레탄 분산액 시스템을 함유하는 E-1000 0.0% 및 5.15%의 필름 특성의 결과는 하기 표 Ⅳ에 제시한다.

표 Ⅳ

[0140]

	PU+E-1000(0%)		PU+E-1000(5.15%)	
	전단 전	전단-시효	전단 전	전단-시효
인장 강도(psi)	4648	전단 안정성 실험 동안에 실패함	3511	3270
신장률(%)	697		731	744
100%에서의 응력(psi)	372		272	273
200%에서의 응력(psi)	613		415	410

[0141] E-1000을 함유하는 분산액은 우수한 필름을 형성했다. 결과는, 폴리올-1000을 포함하지 않는 분산액이 전단 안정성 실험 동안 실패한 반면, 5.15% 폴리올-1000을 포함하는 전단-시효처리 분산액은 순수한 비교용 분산액에 비해 필름 특성을 유지함을 입증한다.

[0142] 상기로부터, 다수의 변화 및 변형이 본 발명의 기본 취지 및 신규한 개념의 범주를 벗어나지 않고도 이루어질 수 있음이 관찰될 것이다.