

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08G 18/48 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월08일 10-0576536 2006년04월27일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7010898	(65) 공개번호	10-2001-0042338
(22) 출원일자	2000년09월29일	(43) 공개일자	2001년05월25일
번역문 제출일자	2000년09월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/007147	(87) 국제공개번호	WO 1999/50329
국제출원일자	1999년03월31일	국제공개일자	1999년10월07일

(81) 지정국                    국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 헝가리, 이스라엘, 일본, 대한민국, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 터키, 미국, 폴란드, 러시아, 싱가포르, 인도네시아, 남아프리카,

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

(30) 우선권주장            60/080,282                    1998년04월01일            미국(US)

(73) 특허권자                다우 글로벌 테크놀로지스 인크.  
                                  미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자                    태버릭엘  
                                  미국텍사스주77459미주리시티젯티테라스서클4126

                                  월콤웨인알  
                                  미국텍사스주77566레이크잭슨라이브오크레인306

(74) 대리인                    김영관  
                                  이병호  
                                  신현문  
                                  홍동오  
                                  이범래  
                                  정상구

심사관 : 하승규

(54) 극성 표면을 갖는 기판을 폴리우레탄 라텍스로 도포하는방법

요약

극성 표면을 갖고 당해 표면에 라텍스로서 도포된 폴리우레탄 중합체가 접착된 기판에 관한 것이다. 본 발명의 라텍스는 수중에서 아미노에틸 에탄올아민에 의해 쇠 연장되고 유기 용매의 실질적인 부재하에서 제조 및 도포된다. 라텍스를 제조하는데 사용되는 예비중합체는 중합체 주쇄상에 이온 그룹이 실질적으로 부재한다.

색인어

폴리우레탄 라텍스, 극성 표면, 기관, 도포방법, 아미노에틸 에탄올아민, 쇠 연장제

명세서

삭제

본 발명은 폴리우레탄 라텍스, 이의 제조방법, 이를 사용하여 제조된 중합체 및 이를 사용하여 도포된 기관에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 극성 표면을 갖는 기관을 폴리우레탄 라텍스로 도포하는 방법에 관한 것이다.

라텍스 중합체는 페인트, 밀봉재 및 필름과 같은 수많은 용도에서 유용한 것으로 공지되어 있다. 폴리우레탄 라텍스는 안정한 수성 폴리우레탄 라텍스를 제조하기가 본래 어렵기 때문에 광범위하게 사용되지 않는다. 예를 들어, 폴리이소시아네이트와 같은 폴리우레탄 조성물 성분은 물과 반응성일 수 있다. 라텍스를 형성시키는데 유용한 폴리우레탄 예비중합체는 종종 주위 조건에서 점도가 낮은 액체가 아니다. 이들 특성 및 기타 특성은 폴리우레탄 라텍스를 불안정하게, 즉 라텍스의 연속적인 수성 상과 분리되는 분산액을 형성시킬 수 있어, 종종 산업용으로 바람직하지 못하다.

최근, 안정하고, 유기 용매를 함유하지 않는 폴리우레탄 라텍스를 제조하는 분야에서 몇가지 발전이 있었다. 예를 들어, 1998년 3월 16일자로 출원된 미국 특허원 제09/039,976호에는 상기와 같은 폴리우레탄 라텍스의 제조방법이 개시되어 있다. 1998년 3월 16일자로 출원된 미국 특허원 제09/039,978호에는 폴리우레탄 라텍스를 사용하는 카펫의 제조방법이 개시되어 있다. 이들 라텍스가 더욱 입수가능하고 널리 사용됨에 따라, 이들의 성능, 특히 물리적 성질적인 면에서 이들을 향상시키는 것이 요구된다.

기관을 폴리우레탄 라텍스로 도포시키는 분야에서는 극성 표면을 갖는 기관을 접착성이 양호한 폴리우레탄 라텍스로 도포하는 것이 바람직하다. 극성 표면상에서 양호한 접착성을 갖는 폴리우레탄 라텍스가 수성의, 유기 용매를 함유하지 않는 폴리우레탄 라텍스인 것이 특히 바람직하다.

삭제

하나의 양태에서, 본 발명은 (A) 폴리우레탄 라텍스가, 이온 그룹을 실질적으로 함유하지 않는 중합체 주쇄를 갖고 평균 에틸렌 옥사이드 함량이 80중량% 미만인 폴리올을 포함하는 예비중합체 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 예비중합체로부터 제조되고;

(B) 폴리우레탄 예비중합체가 아미노에틸 에탄올아민(AEEA) 쇠 연장제에 의해 쇠 연장되며;

(C) 폴리우레탄 예비중합체와 라텍스가, 유기 용매가 실질적으로 부재하는 상태에서 제조되는, 라텍스로부터 제조된 폴리우레탄 중합체를 극성 표면을 갖는 기관에 접착시켜 제조한 제품에 관한 것이다.

다른 양태에서, 본 발명은 (A) 폴리우레탄 라텍스가, 이온 그룹을 실질적으로 함유하지 않는 중합체 주쇄를 갖고 평균 에틸렌 옥사이드 함량이 80중량% 미만인 폴리올을 포함하는 예비중합체 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 예비중합체로부터 제조되고;

(B) 폴리우레탄 예비중합체가 아미노에틸 에탄올아민(AEEA) 쇠 연장제에 의해 쇠 연장되며;

(C) 폴리우레탄 예비중합체와 라텍스가, 유기 용매가 실질적으로 부재하는 상태에서 제조되는, 폴리우레탄 라텍스를 극성 표면을 갖는 기관의 극성 표면에 도포함을 포함하여 라텍스 도포된 기관을 제조하는 방법에 관한 것이다.

또 다른 양태에서, 본 발명은 (A) 폴리우레탄 라텍스가, 이온 그룹을 실질적으로 함유하지 않는 중합체 주쇄를 갖고 평균 에틸렌 옥사이드 함량이 80중량% 미만인 폴리올을 포함하는 예비중합체 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 예비중합체로부터 제조되고;

(B) 폴리우레탄 예비중합체가 아미노에틸 에탄올아민(AEEA) 쇠 연장제에 의해 쇠 연장되며;

(C) 폴리우레탄 예비중합체와 라텍스가, 유기 용매가 실질적으로 부재하는 상태에서 제조되는, 접착성이 향상된 폴리우레탄 중합체를 제조하는데 사용할 수 있는 폴리우레탄 라텍스에 관한 것이다.

삭제

본 발명의 양태를 제조하는데 있어서, 폴리우레탄 라텍스가 형성된다. 본 발명의 목적을 위하여, 용어 "폴리우레탄"은 당해 분야에서 "폴리우레아"로 공지된 화합물을 포함하는 것으로 정의된다. 상기 용어 폴리우레아 및 폴리우레탄은 중합체 제조 분야에 숙지되어 있지만, 자명함을 위하여, 이들 용어는 다음과 같이 정의된다. "폴리우레탄"은 폴리이소시아네이트와 다가 알콜의 반응에 의해 제조된 중합체와 유사한 구조를 갖는 중합체이다. "폴리우레아"는 폴리이소시아네이트를 폴리아민과 반응시킴으로써 제조된 중합체와 유사한 구조를 갖는 중합체이다. 또한, 이들 물질은 명명된 1차 결합 외의 일부 결합을 가질 수 있는 것으로 폴리우레탄 제조 분야에 인지되어 있다. 예를 들어, 기재 폴리올 뿐만 아니라 아민쇄 연장제를 사용하여 제조된 폴리우레탄은 일부 우레아 결합을 갖지만 여전히 폴리우레탄이다. 마찬가지로, 기재 폴리아민 뿐만 아니라 글리콜쇄 연장제를 사용하여 제조된 폴리우레아는 일부 우레탄 결합을 갖지만 여전히 폴리우레아이나, 본 명세서에서는 폴리우레탄으로도 언급될 수 있다.

본 발명의 중합체는 기관에 라텍스를 도포하여 제조한다. 라텍스는 페인팅 또는 분무에 의해 도포할 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 페인팅은 폴리우레탄 라텍스와 같은 물질을 브러쉬 또는 기타 도포기에 도포한 다음, 기관상에 폴리우레탄 라텍스를 침착시키는 것으로 정의되거나, 또는, 상기 물질을 기관상에 퍼들(puddle)시키거나 풀울(pooling)하여 브러쉬 또는 기타 스프레이링 수단을 사용하여 기관상에 스프레이링시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 목적을 위하여, 분무는 폴리우레탄 라텍스와 같은 물질을 분무화시키고 분무화된 물질을 기관상에 분사시킴으로써 도포하는 것으로 정의된다.

폴리우레탄 라텍스를 기관에 도포하기 위한 본 발명에 있어서 유용한 다른 공정은 침지이다. 침지 공정에서는, 기관을 라텍스 풀울(pool)로 하강시킨 다음 다시 이동시킨다. 기관상에 유지된 라텍스는 그대로 건조시킬 수 있거나 더욱 고르게 도포되도록 추가로 스프레이링시킬 수 있다. 기관의 일부는 침지된 기관의 전체 표면에 폴리우레탄 라텍스가 도포되는 것을 방지하기 위하여 차폐시킬 수 있다.

본 발명에 있어서 유용한 기관에 라텍스를 도포하는 또 다른 방법은 운반 공정에 의한 도포이다. 운반 공정에서는, 폴리우레탄 라텍스를 탈수시 형성되는 중합체에 대한 접착능이 거의 없는 물질에 도포한다. 이러한 "운반" 물질을 중합체에 대한 접착 친화도가 더 높은 또 다른 기관과 접촉시킨다. 운반 물질을 제거하면 중합체는 기관상에 남게 된다. 기관에 라텍스를 도포하는 상기 방법이 바람직하지만, 기관에 폴리우레탄 라텍스를 도포하는 분야에서 숙련자에게 유용한 것으로 공지된 방법이 본 발명에서 사용될 수 있다.

본 발명의 폴리우레탄 라텍스는 극성 표면에 대해 향상된 접착성을 갖는다. 본 발명의 목적을 위하여, 극성 표면의 임계 습윤 표면 장력(CST)은 33dyne/cm( $3.3 \times 10^{-4}$ N/cm) 이상이다. CST가 33 내지 2,000dyne/cm( $3.3 \times 10^{-4}$  내지  $2 \times 10^{-2}$ N/cm)인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 35 내지 1,800dyne/cm( $3.5 \times 10^{-4}$  내지  $1.8 \times 10^{-2}$ N/cm)이다. 극성 표면을 갖는 물질의 예로는, 비제한적으로, 스틸, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리우레탄, 나일론-6, 폴리비닐리덴 클로라이드 및 폴리카보네이트가 있다. 비극성 기관을 갖는 물질의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌이 있다.

도포한 후, 본 발명의 폴리우레탄 라텍스를 건조시켜 중합체를 생성시킨다. 폴리우레탄 라텍스를 건조시키는 수단은 당해 분야의 숙련자들에게 유용한 것으로 공지된 것이라면 어느 것이나 사용될 수 있다. 예를 들면, 폴리우레탄 라텍스 피막을 주위 온도에서 공기 건조시킬 수 있거나 승온에서, 임의로는 감소시킨 습도하에 또는 강제식 공기로 건조시킬 수 있다. 본 발명에 대해 건조 조건을 선택하는 2가지 고려 사항은 1) 폴리우레탄 중합체 또는 지지체의 온도 한계치를 초과해서는 안 되며 2) 라텍스로부터 물을 너무 신속하게 제거하여 버블링시키는 마무리 공정이 요구되지 않는 경우 버블링으로 인하여 필름이 방해받지 않도록 하는 것이다. 폴리우레탄 라텍스로 기관을 도포하는 분야의 숙련자에게 유용한 것으로 공지된 임의의 건조 조건, 임의로, 강제식 공기와 같은 추가의 건조 보조 수단이 있는 건조 조건을 본 발명에서 사용할 수 있다.

본 발명의 공정에서는, 폴리우레탄 예비중합체 조성물과 계면활성제를 물과 함께 유화시킨다. 계면활성제는 라텍스의 고형분 함량의 0.1 내지 3.5중량%의 양으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 계면활성제는 라텍스의 고형분 함량의 1 내지 3.5중량%의 양으로 존재한다. 계면활성제는 이온성 또는 비이온성일 수 있다. 비이온성인 경우, 바람직하게는 계면활성제

는 에톡실화 알콜, 에톡실화 지방산, 솔비탄 유도체, 라놀린 유도체, 에톡시화 노닐 페놀 또는 알콕실화 폴리실록산이다. 바람직하게는, 계면활성제는 이소시아네이트 그룹과 확실하게 반응하지 않는 이온성 계면활성제이며, 가장 바람직하게는, 계면활성제는 음이온성 계면활성제이다.

적합한 부류의 계면활성제로는, 비제한적으로, 폴리(옥시-1,2-에탄디일)알파-(노닐페닐)오메가-하이드록시-설페이트 암모늄 염과 같은 에톡실화 페놀의 황산염; 알칼리 금속 올레에이트 및 스테아레이트와 같은 알칼리 금속 지방산 염; 알칼리 금속 라우릴 설페이트, 4급 암모늄 계면활성제; 측쇄 및 직쇄 나트륨 도데실벤젠 설포네이트와 같은 알칼리 금속 알킬 벤젠 설포네이트; 알칼리 금속 퍼플루오로알킬 설포네이트와 같은 음이온성 불화탄소 계면활성제; 도데실 벤젠 설포산 트리알킬 아민 염; 도데실 벤젠 설포산 암모늄 염; 트리알칸올 아민 라우릴 설페이트; 암모늄 라우릴 설페이트; 트리알킬 아민 라우릴 설페이트; 암모늄 라우릴 설포네이트; 알칼리 금속 라우릴 설포네이트; 트리알칸올 아민 라우릴 설포네이트; 트리알킬 아민 라우릴 설포네이트; 라우릴 디메틸 아민 옥사이드; 도데실 디페닐 옥사이드 디(설포산) 알칼리 금속 염; 도데실 디페닐 옥사이드 디(설포산) 트리알칸올 아민 염; 도데실 디페닐 옥사이드 디(설포산) 트리알킬 아민 염; 도데실 디페닐 옥사이드 디(설포산) 암모늄 염; 알킬 페놀 폴리에톡실레이트; 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블럭 공중합체; 폴리옥시에틸렌/폴리옥시부틸렌 블럭 공중합체; 및 개질된 수지의 알칼리 금속 비누가 있다. 특히 바람직한 계면활성제는 도데실 벤젠 설포산 트리알칸올 아민 염, 도데실 벤젠 설포산 트리에탄올 아민 염, 도데실 벤젠 설포산 나트륨 염; 및 트리에탄올 아민 라우릴설페이트이다.

본 발명의 폴리우레탄 라텍스는 유기 용매를 사용하지 않고 수성 라텍스로서 안정한 중합체를 제조하는데 사용할 수 있는 폴리우레탄 조성물을 사용하여 제조한다. 이 그룹에는 폴리이소시아네이트 성분과, 활성 수소 함유 물질 또는 폴리올로도 공지된 이소시아네이트 반응성 성분을 포함하는 폴리우레탄 조성물이 포함된다. 용어 "폴리우레탄"은 폴리우레탄 결합만을 포함하는 중합체로 제한되는 것은 아니다. 폴리우레탄이 우레탄 외에 알로파네이트, 뷰렛, 카보디이미드, 옥사졸리닐, 이소시아누레이드, 우레티딘디온, 우레아, 및 기타 결합을 함유하는 중합체를 포함하는 것으로 폴리우레탄 제조 분야에서 숙련자들에게 이해되어 있다. 유사하게, 폴리우레아도 상기와 같은 결합을 가질 수 있다.

본 발명에 있어서 유용한 폴리우레탄 예비중합체는 이소시아네이트 말단화된 예비중합체일 수 있다. 예비중합체와 쇠 연장제 및 물을 혼합함으로써 형성된 라텍스의 중합체는 이소시아네이트 말단화 중합체, 활성 수소 말단화 중합체, 또는 폴리이소시아네이트와 폴리이소시아네이트 반응성 성분 및 쇠 연장제를 화학양론적 농도 부근의 농도로 혼합한 혼합물의 반응 생성물일 수 있다. 상기 예비중합체는 폴리이소시아네이트 성분 및 활성 수소 성분을 포함하는 예비중합체 조성물의 성분들을 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 라텍스는 예비중합체와 쇠 연장제를 연속 수성 상 속에서 반응시킴으로써 형성된다. 예비중합체는 임의로, 연속 수성 상의 물이 최소한의 쇠 연장제인 상태에서 반응할 수 있도록 조제될 수 있다.

본 발명의 예비중합체 조성물의 폴리이소시아네이트 성분은 유기 폴리이소시아네이트, 개질된 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트계 예비중합체, 및 이의 혼합물로부터 유리하게 선택될 수 있다. 이들은 지방족 및 지환족 이소시아네이트를 포함할 수 있지만, 방향족 및 특히 다작용성 방향족 이소시아네이트가 바람직하다. 바람직한 폴리이소시아네이트는 2,4- 및 2,6-톨루엔다이소시아네이트 및 상응하는 이성체 혼합물; 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐-메탄다이소시아네이트 및 상응하는 이성체 혼합물; 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄다이소시아네이트와 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트 PMDI의 혼합물; 및 PMDI와 톨루엔 다이소시아네이트의 혼합물이다. 지방족 및 지환족 이소시아네이트 화합물, 예를 들면, 1,6-헥사메틸렌-다이소시아네이트; 1-이소시아네이트-3,5,5-트리메틸-1,3-이소시아네이트메틸-사이클로헥산; 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨루엔-다이소시아네이트, 뿐만 아니라 상응하는 이성체 혼합물; 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디사이클로헥실메탄다이소시아네이트, 뿐만 아니라 상응하는 이성체 혼합물이 또한 본 발명의 폴리우레탄을 제조하는데 유용하다. 1,3-테트라메틸렌 크실렌 다이소시아네이트가 또한 본 발명에서 사용될 수 있다.

소위 개질된 다작용성 이소시아네이트, 즉, 상기 다이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 또는 이들 둘다의 화학 반응을 통하여 수득되는 생성물이 또한 본 발명의 조성물의 폴리이소시아네이트 성분으로 유리하게 사용된다. 이의 예는 폴리이소시아네이트 함유 에스테르, 우레아, 뷰렛, 알로파네이트가 있으며 바람직하게는 카보디이미드, 우레톤이민 또는 이들 둘다; 이소시아네이트, 우레탄기 또는 이들 둘다를 함유하는 다이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트이다. 카보디이미드기, 우레톤이민기, 이소시아누레이드 환 또는 이들의 배합물을 함유하며, 이소시아네이트기(NCO) 함량이 10 내지 40중량%, 바람직하게는 20 내지 35중량%인 액체 폴리이소시아네이트가 또한 사용될 수 있다. 이들의 예로는, 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-디페닐메탄 다이소시아네이트 또는 이들의 배합물 및 상응하는 이성체 혼합물, 2,4-, 2,6-톨루엔다이소시아네이트 또는 이들 둘다 및 상응하는 혼합물; 디페닐메탄 다이소시아네이트와 PMDI의 혼합물 및 톨루엔다이소시아네이트와 PMDI, 디페닐메탄 다이소시아네이트 또는 이들 둘다와의 혼합물을 기본으로 하는 폴리이소시아네이트가 있다.

본 발명의 예비중합체 조성물의 폴리이소시아네이트 성분으로 사용하기에 적합한 예비중합체는 NCO 함량이 2 내지 40중량%, 더욱 바람직하게는 4 내지 30중량%인 예비중합체이다. 이들 예비중합체는 다이소시아네이트, 폴리이소시아네이트

또는 이들 둘다를 저분자량 디올, 트리올을 포함하는 물질과 반응시켜 제조하지만, 이들은 또한 디- 및 트리-아민 및 디- 및 트리-티올과 같은 다가 활성 수소 화합물을 사용하여 제조할 수 있다. 각각의 예는 우레탄기를 함유하며, 바람직하게는 NCO 함량이 5 내지 40중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 35중량%로; 디이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 또는 이들 둘다를 예를 들어, 저분자량 디올, 트리올, 옥시알킬렌 글리콜, 디옥시알킬렌 글리콜 또는 분자량이 800 이하인 폴리옥시알킬렌 글리콜과 반응시킴으로써 수득되는 방향족 폴리이소시아네이트이다. 이들 폴리올은 디옥시알킬렌 글리콜, 폴리옥시알킬렌 글리콜 또는 이들 둘다로서 개별적으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 예를 들어, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌 글리콜을 사용할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올 뿐만 아니라 부탄 디올과 같은 알킬 디올이 또한 사용될 수 있다. 유용한 기타 디올로는 비스하이드록시에틸- 또는 비스하이드록시프로필-비스페놀 A, 사이클로헥산 디메탄올, 및 심지어 비스하이드록시에틸 하이드로퀴논이 있다.

본 발명의 예비중합체 조성물의 폴리이소시아네이트 성분으로서 특히 유용한 것은 (i) NCO 함량이 8 내지 40중량%이고 카보다이미드기, 우레탄기 또는 이들 둘다를 함유하는, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 4,4'- 및 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물로부터의 폴리이소시아네이트; (ii) 예비중합체의 중량을 기준으로 한 NCO 함량이 2 내지 35중량%이고, 바람직하게는 1.75 내지 4의 작용가를 가지며 분자량이 800 내지 15,000인 폴리올을 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 4,4'- 및 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 혼합물과 반응시킴으로써 제조되는, NCO 기를 함유하는 예비중합체 및 (i)과 (ii)의 혼합물; 및 (iii) 2,4- 및 2,6-톨루엔-디이소시아네이트 및 상응하는 이성체 혼합물이다. 임의의 형태의 PMDI가 또한 사용될 수 있으며 바람직하다. 이 경우 당량은 바람직하게는 약 125 내지 약 300, 더욱 바람직하게는 130 내지 175이며, 평균 작용가는 약 1.5 이상이다. 평균 작용도가 1.75 내지 3.5인 것이 더욱 바람직하다. 폴리이소시아네이트 성분의 점도는 바람직하게는 25 내지 5,000센티포이즈(cPs) (0.025 내지 5Pa·s)이나, 가공의 용이성면에서 25°C에서 100 내지 1,000cPs (0.1 내지 1Pa·s)의 값이 바람직하다. 다른 폴리이소시아네이트 성분이 선택되는 경우에도 유사한 점도가 바람직하다. 또한, 본 발명의 조성물의 폴리이소시아네이트 성분이 MDI, PMDI, MDI 예비중합체, PMDI 예비중합체, 개질된 MDI 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명의 예비중합체 조성물은 폴리올 성분을 포함한다. 본 발명에서 유용한 다작용성 활성 수소 함유 물질은 이미 상기한 것 외의 물질이 있다. 본 발명에서 유용한 활성 수소 말단화 예비중합체로는 상기한 폴리이소시아네이트의 활성 수소 보조제 및 폴리이소시아네이트 말단화 예비중합체가 있다. 폴리우레탄 생산에 가장 통상적으로 사용되는 활성 수소 함유 화합물은 하이드록실기 또는 아민기를 2개 이상 갖는 화합물이다. 그러한 화합물을 본 명세서에서는 폴리올로 언급한다. 대표적인 적합한 폴리올이 일반적으로 공지되어 있으며 다음 문헌에 기재되어 있다: High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology" by Saunders and Frisch, Interscience Publishers, New York, Vol. I, pp. 32-42, 44-54 (1962) 및 Vol. II, pp. 5-6, 198-199 (1964); Organic Polymer Chemistry by K. J. Saunders, Chapman and Hall, London, pp. 323-325 (1973); 및 Developments in Polyurethanes, Vol. I, J. M. Burst, ed., Applied Science Publishers, pp. 1-76 (1978). 그러나, 임의의 활성 수소 함유 화합물이 본 발명에서 사용될 수 있다. 상기와 같은 물질의 예로는 다음 부류의 조성물로부터 선택되는 것들을 단독 또는 혼합물로 포함한다: (a) 폴리하이드록시알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물; (b) 비-환원당 및 당 유도체의 알킬렌 옥사이드 부가물; (c) 인 및 다가인산의 알킬렌 옥사이드 부가물; 및 (d) 폴리페놀의 알킬렌 옥사이드 부가물. 이들 유형의 폴리올을 본 명세서에서는 "기재 폴리올"로 언급한다. 본 발명에서 유용한 폴리하이드록시알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-디하이드록시프로판, 1,4-디하이드록시부탄, 및 1,6-디하이드록시헥산, 글리세롤, 1,2,4-트리하이드록시부탄, 1,2,6-트리하이드록시헥산, 1,1,1-트리메틸올에탄, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 폴리카프로락톤, 크실리톨, 아라비톨, 솔비톨, 만니톨의 부가물이다. 폴리하이드록시알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물로서 본 발명에서 바람직한 것은 디하이드록시- 및 트리하이드록시알칸의 프로필렌 옥사이드 부가물 및 에틸렌 옥사이드 캡핑된 프로필렌 옥사이드 부가물이다. 다른 유용한 알킬렌 옥사이드 부가물로는 에틸렌 디아민, 글리세린, 피페라진, 물, 암모니아, 1,2,3,4-테트라하이드록시부탄, 프럭토오스 및 슈크로오스의 부가물이 있다.

폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 트리올, 테트롤 및 헥솔 및 에틸렌 옥사이드로 캡핑된 이들이 또한 바람직하다. 이들 폴리올은 또한 폴리(옥시프로필렌옥시에틸렌)폴리올을 포함한다. 옥시에틸렌 함량은 바람직하게는 전체 폴리올 중량의 약 80중량% 미만이어야 하며, 더욱 바람직하게는 약 40중량% 미만이다. 사용시, 에틸렌 옥사이드는 중합체 쇄에 따라서, 예를 들어, 내부 블럭, 말단 블럭, 또는 랜덤하게 분포된 블럭, 또는 이들의 조합으로 혼입시킬 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 다른 부류의 폴리올은 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체와 같은 안정하게 분산된 중합체를 함유하는 기재 폴리올인, "공중합체 폴리올"이다. 이들 공중합체 폴리올은 예를 들어, 아조비스이소부티로-니트릴과 같은 촉매; 공중합체 폴리올 안정화제; 및 이소프로판올과 같은 쇄 전달제를 포함하는, 기타 여러가지 물질을 포함하는 반응 혼합물로부터 생산될 수 있다.

폴리에스테르 폴리올을 사용하여 본 발명의 폴리우레탄 라텍스를 제조할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 일반적으로 방향족 또는 지방족일 수 있는 에스테르 반복 단위 및 말단 1급 또는 2급 하이드록실기의 존재로 특징되지만, 활성 수소기 2개 이상으로 종결되는 임의의 폴리에스테르가 본 발명에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 글리콜과 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)의 에스테르 교환 반응의 반응 생성물을 사용하여 본 발명의 라텍스를 제조할 수 있다.

폴리아민, 아민-말단 폴리에테르, 폴리머캡탄 및 기타 이소시아네이트-반응성 화합물이 또한 본 발명에서 적합하다. 폴리이소시아네이트 다중부가 활성 수소 함유 화합물(PIPA)를 본 발명에서 사용할 수 있다. PIPA 화합물은 전형적으로 TDI와 트리에탄올아민의 반응 생성물이다. PIPA 화합물의 제조방법은 예를 들어, 미국 특허 제4,374,209호(Rowlands에게 하여)에서 알 수 있다.

또한, 라텍스 조성물이 쇠 연장제를 포함하는 것이 필수적이다. 본 발명의 라텍스 조성물중 라텍스 쇠 연장제의 대부분은 AEEA이다. 소량의 다른 라텍스 쇠 연장제가 또한 사용될 수 있다.

폴리우레탄 제조 분야에서의 숙련자에게 유용한 것으로 공지된 쇠 연장제를 본 발명에서 소량의 라텍스 쇠 연장제로서 사용할 수 있다. 상기와 같은 라텍스 쇠 연장제는 전형적으로 분자량이 약 30 내지 500이고 활성 수소 함유기를 2개 이상 갖는다. 폴리아민은 가장 바람직한 쇠 연장제이다. 다른 물질, 특히 물은 라텍스 쇠 길이를 연장시키는 기능을 할 수 있어 본 발명의 목적에 있어서 라텍스 쇠 연장제이다. 라텍스 쇠 연장제가 예를 들어, Jeffamine D-400(Huntsman Chemical Company), 아미노 에틸 피페라진, 2-메틸 피페라진, 1,5-디아미노-3-메틸-펜탄, 이소포론 디아민, 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 트리에틸렌 펜타민, 에탄올 아민, 입체이성체 형태 및 염으로서의 리신, 핵산 디아민, 하이드라진 및 피페라진과 같은 아민 말단화 폴리에테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 실시예에 있어서, 라텍스 쇠 연장제는 통상적으로 수중의 쇠 연장제의 용액으로 사용한다.

본 발명의 라텍스 쇠 연장제 중 소량이 물일 수 있는 한편, 바람직하게는, AEEA를 제외한 디아민이다. 물 이외의 라텍스 쇠 연장제가 본 발명의 조성물중에 사용되는 정도로, 쇠 연장제의 활성 수소 당량이 예비중합체의 NCO 함량으로 표시되는 이소시아네이트 당량의 약 90% 미만인 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 더욱더 바람직하게는, 쇠 연장제의 활성 수소의 당량이 예비중합체의 NCO 함량으로 표시되는 이소시아네이트 당량의 80 내지 90%인 양으로 쇠 연장제가 존재한다.

본 발명의 라텍스 조성물 중에는, 물을 배제시킨 라텍스 쇠 연장제의 10몰% 이상, 그러나 바람직하게는, 51몰% 이상이 AEEA이다. 더욱 바람직하게는, 물을 배제시킨 라텍스 쇠 연장제의 75몰% 이상이 AEEA이다. 물을 포함시켜서는, 본 발명의 라텍스 쇠 연장제의 10몰% 이상, 바람직하게는 25몰% 이상이 AEEA이다. 본 발명에서 라텍스 쇠 연장제로서 작용하는 물의 양을 계산하기 위하여, 예비중합체의 이소시아네이트 당량수를 측정하고 이 수로부터 AEEA와 기타 사용되는 라텍스 쇠 연장제의 활성 수소의 총 당량수를 뺀다. 나머지가 라텍스 쇠 연장제로서 작용하는 물의 당량수이다.

본 발명의 라텍스는 중합체 주쇄내에 이온 그룹이 혼입됨으로써 내부적으로 안정화되는 것은 아니다. 예를 들면, 본 발명의 예비중합체의 주쇄로부터 달려있는 설포네이트도 카복실레이트 이온도 없다. 또한, 본 발명에서 유용한 계면활성제는 본 발명의 라텍스에 대해 외부적 안정화제로서 사용되는 경우 본 발명의 예비중합체와 실질적으로 비반응성이도록 선택된다.

폴리이소시아네이트 및 활성 수소 함유 화합물 외에, 본 발명의 폴리우레탄 라텍스 제조에 유용한 폴리우레탄 조성물은 첨가제로 명명되는 추가의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에서 유용한 조성물은 충전제, 틱소트로픽제, 계면활성제, 촉매, 분산 조제, 가교결합제를 포함할 수 있다. 폴리우레탄 라텍스 제조 분야의 숙련자들에게 유용한 것으로 공지된 임의의 첨가제를 본 발명에서 사용할 수 있다. 첨가제를 본 발명의 예비중합체 조성물의 폴리이소시아네이트 또는 폴리올 성분에 가하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 폴리올 성분에 가하지만, 폴리우레탄 라텍스를 형성시키는데 유용한 임의의 방법으로 첨가할 수 있다.

본 발명의 혼합물, 에멀전 및 분산제는 모두 예비중합체 조성물의 액체 성분과 연속 수성상을 툴루엔 또는 아세톤과 같은 유기 용매의 실질적인 부재하에서 혼합함으로써 제조된다. 생성된 라텍스는 상기와 같은 라텍스 제조에 유용한 것으로 라텍스 제조 분야의 숙련자들에게 공지된 배치 또는 연속 공정으로 제조할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 라텍스를 연속적인 방법으로 제조한다. 또한, 바람직하게는, 본 발명의 라텍스를 상 역전 또는 높은 내부상 배당 공정으로 제조한다.

본 발명의 라텍스를 제조하는데 필요한 혼합 단계 수행을 위한 다양한 혼합 기계 장비 및 장치가 시판중이다. 혼합 효과는 생성되는 에멀전의 평균 용적 입자 크기로 측정할 수 있다. 약 5 $\mu$ m 미만의 평균 용적 입자 크기는 적절한 혼합이 수행되었음을 나타낸다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 실행에 있어서 약 2.0 $\mu$ m 미만의 평균 용적 입자 크기가 요구된다. 페이트

(Pate)의 미국 특허 제5,539,021호에는 본 발명에서 유용한 폴리우레탄 라텍스 혼합 수단이 기재되어 있지만, 입자 크기가 약 5 $\mu$ m 미만인 라텍스를 제조하는 본 발명의 예비중합체 조성물 성분의 혼합 수단이라면 어느 것이라도 사용될 수 있다.

본 발명의 라텍스는 라텍스 예비중합체 조성물 또는 라텍스 자체에 포함되는 첨가물과 함께 제조될 수 있다. 라텍스 조성물 또는 폴리우레탄 라텍스 예비중합체 조성물에서 유용한 임의의 첨가제를 본 발명에서 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 라텍스는 난연제와 함께 제조될 수 있다. 본 발명의 하나의 양태에서, 본 발명의 라텍스는 무기 충전제를 포함한다. 본 발명의 다른 양태에서, 본 발명의 라텍스는 라텍스 예비중합체 조성물 중의 첨가제로서 모놀과 함께 제조된다.

본 발명의 라텍스는 극성 표면에 대한 라텍스 중합체의 접착성을 증가시키는 것이 요구되는 수많은 용도를 갖는다. 사용 예는 다음과 같다: 감압성 접착제 (PSAs), 카펫 배면재, 실내 장식재의 배면재, 사이징제(sizing agents), 통상의 첨가제, 피복재, 부직 결합제, 직물 피복재. 본 발명의 라텍스는 쇠 연장제로서 AEEA의 사용이 금지되지 않는 용도에 사용될 수 있다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위하여 제공된다. 실시예는 본 발명의 범주를 제한하고자 함은 아니며 그렇게 이해되어서는 안된다. 양은 달리 표시되지 않는 한 중량부 또는 중량%이다. 실시예에 사용되는 재료는 하기 정의되는 바와 같다:

폴리올은 당량이 1,000g/당량인 에틸렌 옥사이드 (EO) 캡핑된 프로필렌 옥사이드 (PO) 디올 12.5%이다.

모놀 1은 분자량이 950인, 메탄올로부터 출발된 폴리옥시에틸렌 모놀이다.

모놀 2는 분자량이 1800이고, 에틸렌 옥사이드 50%, 프로필렌 옥사이드 50%인 헥테로 모놀이다.

폴리이소시아네이트 1은 2,4'-MDI 50%와 4,4'-MDI 50%의 혼합물이다.

폴리이소시아네이트 2는 2,4-톨루엔디이소시아네이트와 2,6-톨루엔 디이소시아네이트의 80:20 중량비의 혼합물이다.

폴리이소시아네이트 3은 4,4'-MDI 96중량%이다.

계면활성제 1은 Rhone Poulenc의 상표명, RHODACAL DS-10으로 판매되는 수 중 나트륨 도데실 벤젠 설펜산 계면활성제 20% 용액이다.

계면활성제 2는 상표명 DEFOREST ENTERPRISES인 DESUF TLS-40으로 판매되는 수 중 트리에탄올 아민 라우렐 설펜이트 40%이다.

계면활성제 3은 the Stepan Company의 상표명 BIOTERGE AS-40으로 판매되는 40% 활성 수소 도데실 나트륨 설펜이트이다.

계면활성제 4는 Stepan Company의 상표명 POLYSTEP A-15로 판매되는 수 중 나트륨 n-도데실 벤젠 설펜산 계면활성제의 22% 용액이다.

물리적 특성 시험은 달리 언급되지 않는 한 ASTM D-1708에 따라서 수행한다.

#### <실시예 1>

예비중합체는 폴리올 308.1g, 모놀 1 12.0g, 디에틸렌 글리콜 8.1g, 폴리이소시아네이트 1 199.8g을 혼합하고 70°C에서 15시간 가열하여 제조한다.

폴리우레탄 라텍스는 예비중합체 50g을 내경이 5.6cm인 8oz(2.4x10<sup>-4</sup>m<sup>3</sup>) 유리병중으로 계량 도입하여 제조한다. 예비중합체를 수조를 사용하여 9°C로 냉각시킨다. 상기 유리병을 클램핑시키고 INDCO\* 혼합 날개 (직경 4.3cm)를 혼합 날개가 액체로 단지 덮히도록 예비중합체중에 넣는다 (\*INDCO는 INDCO, INC의 상표명이다). 이어서, 물 60g을 상기 예비중합

체중으로 12g/분의 속도로 5.0분간 공급한다. 타이머를 작동시키고 3000rpm의 속도로 교반시킨다. 30초에 물 공급물에 계면활성제(계면활성제 1: 4.9g)를 주사기를 통하여 5초에 걸쳐 도입시킨다. 물 첨가 완결후, 수중 15% AEEA 용액 22.8g을 주사기를 통하여 가한다.

이어서, 생성된 40% 고형분 라텍스를 플라스틱 3구 비이커에 붓고, 알루미늄 호일로 단단히 덮은 다음 자기 교반기를 사용하여 밤새 부드럽게 교반시킨다. 다음날 라텍스를 조 페인트 여과기를 통하여 여과하고, 폴리프로필렌상에 주조하여 주위 조건하에서 밤새 건조시킨다. 생성된 필름을 90℃에서 1시간 동안 가열하면 다음과 같은 인장 특성을 갖는 필름이 생성된다: 최대 인장 강도 2960psi (20408KN/m<sup>2</sup>), 신도 698%, 영률(Young's modulus) 689psi (4750KN/m<sup>2</sup>). 여과된 40% 고형분 라텍스의 평균 입자 크기는 1.3μm이다.

다음에 라텍스를 0.25인치 x 11인치 x 1.5인치 (0.635cm x 28cm x 3.81cm) 나일론 6 기관상에서 피펫팅하여 나일론-6-상에서 주조한다. 밤새 건조시킨 다음 90℃에서 1시간 동안 경화시킨다. 1인치 폭의 필름 스트립을 기관의 중앙에 표시하여 상기 표시를 따라 절단하고, 사용하지 않은 필름은 기관의 면으로부터 벗겨낸다. 생성된 1인치 스트립을 샘플을 응력 변형 장치상에서 가동 고정구(moving fixture)를 통하여 박리 속도와 관련하여 이동시키는 90°박리 시험법을 사용하여 박리시킨다. 박리 속도는 2인치/분(5.1cm/분)이다. 5개의 시험편에 대한 평균 박리 강도를 평균 박리 강도로 사용한다. 나일론-6상에서 중합체의 평균 박리 강도는 8.3lb/직선인치(linear inch) (1.7kg/직선cm)이다.

#### <비교 실시예 2>

예비중합체와 폴리우레탄 라텍스를 실시예 1에서 제조되는 것들과 실질적으로 동일하게 제조하여 시험하는데, 라텍스쇄 연장제로서 수중 15% AEEA 용액 22.8g 대신 수중 피페라진 15% 용액 18.45g을 사용하는 점이 예외이다.

물리적 성질은 다음과 같다: 최대 인장 강도 3971psi (27379KN/m<sup>2</sup>), 신도 575%, 영률 1376psi (9487KN/m<sup>2</sup>). 여과한 40% 고형분 라텍스의 평균 입자 크기는 0.48μm이다.

나일론-6상에서 중합체의 박리 강도는 2.2lb/직선인치 (0.39kg/직선cm)이다.

#### <실시예 3>

예비중합체를 디메틸올 프로피온산(막자사발과 막자를 사용하여 미분쇄) 7.5g, 폴리올 187.5g, 및 모놀 1 15g을 환저 플라스크중에서 혼합하여 제조하고 20분간 교반시키면서 80℃로 가열한다. 폴리이소시아네이트 2 90g을 가하고 80℃에서 17시간 동안 계속 교반시킨다.

상기 예비중합체 50g을 내부 직경이 5.6cm인 8oz(2.4x10<sup>-4</sup>m<sup>3</sup>) 유리병중으로 계량 도입하여 폴리우레탄 라텍스를 제조한다. 예비중합체를 수조를 사용하여 9℃로 냉각시킨다. 상기 유리병을 클램핑시키고 INDCO 혼합 날개(직경 4.3cm)를 혼합 날개가 액체로 단지 덮히도록 예비중합체중에 넣는다. 타이머를 작동시키고 3000rpm의 속도로 교반시킨다. 30초에 걸쳐서, 물 10g 중 트리에탄올 아민 1.04g의 용액을 상기 예비중합체에 가한다. 30초에 물 공급물에 계면활성제(계면활성제 1: 1.23g)를 주사기를 통하여 5초에 걸쳐 도입시킨다. 물 50g을 12g/분의 속도로 4.16분간 상기 예비중합체로 공급한다. 물 첨가 완결후, 수중 15% AEEA 용액 17.5g을 주사기를 통하여 가한다.

이어서, 생성된 41% 고형분 라텍스를 플라스틱 3구 비이커에 붓고, 알루미늄 호일로 단단히 덮은 다음 자기 교반기를 사용하여 밤새 부드럽게 교반시킨다. 다음날 라텍스를 조 페인트 여과기를 통하여 여과하고, 폴리프로필렌상에 주조하여 주위 조건하에서 밤새 건조시킨다. 생성된 필름을 90℃에서 1시간 동안 가열하면 단단한 연속 필름이 생성된다.

#### <실시예 4>

예비중합체를 디메틸올 프로피온산(막자사발과 막자를 사용하여 미분쇄) 5g, 폴리올 60g, 및 모놀 1 5g을 환저 플라스크중에서 혼합하여 제조하고 20분간 교반시키면서 80℃로 가열한다. 폴리이소시아네이트 2 30g을 가하고 80℃에서 17시간 동안 계속 교반시킨다.

상기 예비중합체 50g을 내부 직경이 5.6cm인 8oz 유리병중으로 계량 도입하여 폴리우레탄 라텍스를 제조한다. 예비중합체를 수조를 사용하여 9℃로 냉각시킨다. 상기 유리병을 클램핑시키고 INDCO 혼합 날개(직경 4.3cm)를 혼합 날개가 액체로 단지 덮히도록 예비중합체중에 넣는다. 타이머를 작동시키고 3000rpm의 속도로 교반시킨다. 30초에 걸쳐서, 물 10g

중 트리에탄올 아민 2.09g의 용액을 상기 예비중합체에 가한다. 30초에 물 공급물에 계면활성제 (계면활성제 1: 1.23g)를 주사기를 통하여 5초에 걸쳐 도입시킨다. 이어서, 물 45g을 12g/분의 속도로 3.75분간 상기 예비중합체중으로 공급한다. 물 첨가 완결후, 수중 15% AEEA 용액 26.6g을 주사기를 통하여 가한다.

이어서, 생성된 40% 고형분 라텍스를 플라스틱 3구 비이커에 붓고, 알루미늄 호일로 단단히 덮은 다음 자기 교반기를 사용하여 밤새 부드럽게 교반시킨다. 다음날 라텍스를 조 페인트 여과기를 통하여 여과하고, 폴리프로필렌상에 주조하여 주위 조건하에서 밤새 건조시킨다.

물리적 성질은 다음과 같다: 최대 인장 강도 773psi (KN/m<sup>2</sup>), 신도 400%, 영률 1236psi (KN/m<sup>2</sup>). 나일론-6상에서 중합체의 박리 강도는 11.1lb/직선인치 (2.0kg/직선cm)이다.

#### <실시예 5>

예비중합체는 폴리올 308.1g, 모놀 112.0g, 디에틸렌 글리콜 8.1g, 폴리이소시아네이트 1199.8g을 혼합하고 70°C에서 15시간 가열하여 제조한다.

폴리우레탄 라텍스는 예비중합체 50g을 내경이 5.6cm인 8oz 유리병중으로 계량 도입하여 제조한다. 상기 유리병을 클램핑시키고 INDCO 혼합 날개 (직경 4.3cm)를 혼합 날개가 액체로 단지 덮히도록 예비중합체중에 넣는다. 이어서, 물 33.5g을 상기 예비중합체중으로 13.8g/분의 속도로 2.42분간 공급한다. 타이머를 작동시키고 3000rpm의 속도로 교반시킨다. 30초에 물 공급물에 계면활성제 (계면활성제 2: 3.5g)를 주사기를 통하여 5초에 걸쳐 도입시킨다. 물 첨가 완결후, 수중 10% AEEA 용액 34.2g을 주사기를 통하여 가한다.

이어서, 생성된 45% 고형분 라텍스를 플라스틱 3구 비이커에 붓고, 알루미늄 호일로 단단히 커버한 다음 자기 교반기를 사용하여 밤새 부드럽게 교반시킨다. 다음날 라텍스를 조 페인트 여과기를 통하여 여과하고, 폴리프로필렌상에 주조하여 주위 조건하에서 밤새 건조시킨다. 생성된 필름을 90°C에서 1시간 동안 가열하면 다음과 같은 인장 특성을 갖는 필름이 생성된다: 최대 인장 강도 2752psi (18974KN/m<sup>2</sup>), 신도 723%, 영률 590psi (4068KN/m<sup>2</sup>). 여과된 40% 고형분 라텍스의 평균 입자 크기는 0.52µm이다.

다음에 라텍스를 0.25인치 x 11인치 x 1.5인치 (0.635cm x 28cm x 3.81cm) 나일론 6 기관상에서 피펫팅하여 나일론-6-상에서 주조한다. 밤새 건조시킨 다음 90°C에서 1시간 동안 경화시킨다. 1인치(2.5cm) 폭의 필름 스트립을 기관의 중앙에 표시하여 상기 표시를 따라 절단하고, 사용하지 않은 필름은 기관의 면으로부터 벗겨낸다. 이어서, 생성된 1인치(2.5cm) 스트립을 샘플을 응력 변형 장치상에서 가동 고정구를 통하여 박리 속도와 관련하여 이동시키는 90°박리 시험법을 사용하여 벗겨낸다. 박리 속도는 2인치(5.1cm)/분이다. 5개의 시험편에 대한 평균 박리 강도를 평균 박리 강도로 사용한다. 나일론-6상에서 중합체의 평균 박리 강도는 5.3lb/직선인치 (0.95kg/직선cm)이다.

304 스테인레스 스틸상에서의 라텍스에 대한 박리 강도를 유사하게 시험하면 0.30lb/직선인치(0.054kg/직선 cm)이다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 대한 박리 강도를 유사하게 시험하면 1.9lb/직선인치 (0.34kg/직선cm)이다.

#### <비교 실시예 6>

예비중합체와 폴리우레탄 라텍스를 실시예 5에서와 실질적으로 동일하게 제조하여 시험하는데, 물을 33.5g 대신 38.0g 사용하고; 계면활성제 2를 3.5g 대신 3.4g 사용하며 AEEA 10% 용액 34.2g 대신 피페라진 10% 용액 28.3g을 사용하는 점이 예외이다.

생성된 필름의 인장 특성은 다음과 같다: 최대 인장 강도 3318psi (22877KN/m<sup>2</sup>), 신도 519%, 영률 1312psi (9046KN/m<sup>2</sup>). 여과한 45% 고형분 라텍스의 평균 입자 크기는 0.70µm이다.

나일론-6상에서 중합체의 박리 강도는 0.12lb/직선인치 (1.7kg/직선cm)이다.

304 스테인레스 스틸상에서의 라텍스에 대한 박리 강도를 유사하게 시험하면 0.1lb/직선인치 (0.02kg/직선cm)이다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 대한 박리 강도를 유사하게 시험하면 0.3lb/직선인치 (0.05kg/직선cm)이다.

#### <실시예 7>

PSA 제조에 유용한 폴리우레탄 예비중합체는 폴리올 66부; 모놀 2 15부; 및 폴리이소시아네이트 3 19부를 혼합하고 70°C에서 15시간 동안 가열하여 제조한다.

폴리우레탄 라텍스는 상기 폴리우레탄 예비중합체 50부를 비이커에 넣고 고전단력으로 교반시켜 제조한다. 이어서 물 약 10부를 상기 예비중합체에 가한다. 물 10부 첨가후, 계면활성제 4 1.08부를 가한다. 5분에 걸쳐, 추가량의 물 79.8부를 가한다. 물 첨가후, 수중 AEEA 10% 용액 6.0부를 가하면 이소시아네이트 출발 수준을 기준으로 쇠가 약 30% 연장된 폴리우레탄이 생성된다. 라텍스를 마일라 필름(mylar film)상에 분무하여 마일라 필름을 160°F에서 15분간 건조시킴으로써 3mil (0.08mm) 마일라 필름을 먼저 피복시킴으로써 접착 특성을 측정한다. 루프 점착법으로 점착성을 측정하는데, 루프 점착법은 피복시킨 마일라 필름을 Instron™ 시험기의 그립에 루프의 바깥면상에 접착제로 루핑시키는 것이다. 루프를 자체 중량을 넘지 않는 힘과 루프로부터의 강성으로 광택시킨 스틸 패널 (PSTC, Pressure Sensitive Tape Council 인증, 304 스테인레스 스틸)과 접촉시킨다. 이어서 루프를 300mm/분으로 즉시 제거한다. 표에 루프 점착 수치를 탈착시키기 위한 피크 하중치로 나타내었다.

박리 강도는 PSTC-2 방법을 이용하여 측정한다. 이는 300mm/분에서의 90°박리이다. 박리 강도는 테이프의 15cm 박리 길이에 걸친 평균값으로 보고된다. 결과를 표에 제시하였다.

<실시예 8>

PSA를 실시예 7과 실질적으로 동일하게 제조하여 시험하는데 다음과 같은 점이 예외이다. 물 10부와 계면활성제 1.08부를 가한 후, 물 74.2부를 5분에 걸쳐 가한다. 물 첨가후, 수중 AEEA 10% 용액 12.1부를 가하여 이소시아네이트 출발 수준을 기준으로 하여 쇠가 약 60% 연장된 폴리우레탄을 생성시킨다. 물리적 성질의 시험 결과를 표에 제시하였다.

<비교 실시예 9>

PSA를 실시예 7과 실질적으로 동일하게 제조하여 시험하는데 다음과 같은 점이 예외이다. 물 10부와 계면활성제 1.08부를 가한 후, 물 80.5부를 5분에 걸쳐 가한다. 물 첨가후, 수중 피페라진 10% 용액 5.0부를 가하여 이소시아네이트 출발 수준을 기준으로하여 쇠가 약 30% 연장된 폴리우레탄을 생성시킨다. 물리적 성질 시험 결과를 표에 제시하였다.

<비교 실시예 10>

PSA를 실시예 7과 실질적으로 동일하게 제조하여 시험하는데 다음과 같은 점이 예외이다. 물 10부와 계면활성제 1.08부를 가한 후, 물 76.0부를 5분에 걸쳐 가한다. 물 첨가후, 수중 피페라진 10% 용액 10.0 부를 가하여 이소시아네이트 출발 수준을 기준으로하여 쇠가 약 60% 연장된 폴리우레탄을 생성시킨다. 물리적 성질의 시험 결과를 표에 제시하였다.

<비교 실시예 11>

PSA를 실시예 7과 실질적으로 동일하게 제조하여 시험하는데 다음과 같은 점이 예외이다. 물 10부와 계면활성제 1.08부를 가한 후, 물 82.5부를 5분에 걸쳐 가한다. 물 첨가후, 수중 에틸렌 디아민 10% 용액 3.5부를 가하여 이소시아네이트 출발 수준을 기준으로하여 쇠가 약 30% 연장된 폴리우레탄을 생성시킨다. 물리적 성질의 시험 결과를 표에 제시하였다.

<비교 실시예 12>

PSA를 실시예 7과 실질적으로 동일하게 제조하여 시험하는데 다음과 같은 점이 예외이다. 물 10부와 계면활성제 1.08부를 가한 후, 물 78.8부를 5분에 걸쳐 가한다. 물 첨가후, 수중 에틸렌 디아민 10% 용액 7.0부를 가하여 이소시아네이트 출발 수준을 기준으로하여 쇠가 약 60% 연장된 폴리우레탄을 생성시킨다. 물리적 성질 시험 결과를 표에 제시하였다.

**[표 1]**

실시예 번호	점착 강도 lb/직선-인치 (kg/직선-cm)	박리 강도 lb/직선-인치 (kg/직선-cm)	박리 빌드 (peel build) lb/직선-인치 (kg/직선-cm)	빌드%	점착도 mil (mm)

7	>1.1 (0.20)	5.3 (0.95)	5.1 (0.91)	-4	0.96 (0.024)
8	>1.1 (0.20)	3.8 (0.68)	3.2 (0.57)	-16	0.88 (0.022)
비교 실시예 9	>1.1 (0.20)	3.2 (0.57)	2.4 (0.43)	-25	0.93 (0.024)
비교 실시예 10	0.855 (0.15)	2.8 (0.50)	2.8 (0.50)	0	0.97 (0.025)
비교 실시예 11	0.751 (0.13)	0.3 (0.05)	0.3 (0.05)	0	0.94 (0.024)
비교 실시예 12	0	0	NA	NA	NA

<실시예 13>

카펫 배면재로서 사용하기 위한 라텍스는 먼저 다음 재료를 유리병중으로 계량 도입하여 예비중합체를 제조함으로써 제조한다: 모놀 1 2.0부, 폴리올 63.59부, 디에틸렌 글리콜 1.31부, 및 폴리이소시아네이트 1 33.1부. 유리병의 트레드를 Teflon 테이프로 감싸 병에 뚜껑이 접촉하는 것을 방지한다. 병을 밀봉하여 성분이 균질해질 때 까지 강력하게 진탕시킨 다음, 병 롤러 상에서 10분간 롤링시킨다. 이어서, 병을 오븐에 넣어 70°C에서 15시간 동안 유지시키고, 이때 이를 회수하여 사용전에 실온으로 냉각시킨다.

라텍스는 상기 예비중합체 75g을 내경이 5.6cm인 8oz 유리병으로 계량 도입하여 제조한다. 병을 클램핑시키고 Indco 타입 A 혼합 날개 (직경 4.3cm)를 날개가 액체로 단지 덮히도록 예비중합체중에 넣는다. 탈이온수 31.5g을 20°C에서 예비중합체중으로 13g/분의 속도로 145초간 공급하면서, 병의 내용물을 3000rpm의 속도로 교반시킨다. 30초에 물 공급물에 계면활성제 3 (6.4g)을 5초 이내에 주사기를 통하여 도입시킨다. 물 첨가 완료후, 수중 15% AEEA 용액 34.0g을 약 15초에 걸쳐 주사기로 가한다. 이어서 생성된 라텍스를 플라스틱 3구 비이커에 붓고, 알루미늄 호일로 단단하게 덮어 자기 교반기로 밤새 부드럽게 교반시킨다. 다음날 라텍스를 조 페인트 여과기를 통하여 여과한다.

다음, 라텍스를 라텍스 178.6부(고형분 100부)와 탄산칼슘 충전재 200부를 혼합하여 조합한다. 라텍스만 교반시킨 다음 충전재를 액체가 충전재를 가능한 신속하게 받아들일 수 있도록 가한다. 배합한 라텍스의 점도가 23,600cps (23.6Ns/m<sup>2</sup>) 가 될 때 까지 농후제를 가한다. 배합한 라텍스를 나일론 수준 루프 스타일 카펫의 배면에 23oz/yd<sup>2</sup> (780g/m<sup>2</sup>)의 게이지 중량으로, 34 내지 35oz/yd<sup>2</sup> (1152-1187g/m<sup>2</sup>)의 피복 중량으로 도포한다. 중량이 3.3oz/yd<sup>2</sup> (112g/m<sup>2</sup>)인 폴리프로필렌 면포를 제2 배면재로 상기 카펫에 도포한다. 카펫을 200°C에서 20분간 건조시킨 다음, 밤새 평형시킨 후 시험한다.

카펫을 ASTM D1335에 따라서 물리적 성질을 시험한다. 배합한 라텍스의 피복 중량이 35.4oz/yd<sup>2</sup> (1201g/m<sup>2</sup>)인 경우 수득한 수치는 다음과 같다: 핸드(Hand) 14/7lb (6.67kg) 및 Tuft Lock 17.9lb (8.17kg).

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (A) 폴리우레탄 라텍스가, 이온 그룹을 실질적으로 함유하지 않는 중합체 주쇄를 갖고 평균 에틸렌 옥사이드 함량이 80중량% 미만인 폴리올을 포함하는 예비중합체 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 예비중합체로부터 제조되고;
- (B) 폴리우레탄 예비중합체가 아미노에틸 에탄올아민(AEEA) 쇠 연장제에 의해 쇠 연장되며;
- (C) 폴리우레탄 예비중합체와 라텍스가, 유기 용매가 실질적으로 부재하는 상태에서 제조되는, 라텍스로부터 제조된 폴리우레탄 중합체를 극성 표면을 갖는 기관에 접촉시켜 제조한 제품.

청구항 2.

제1항에 있어서, 라텍스가 라텍스의 고형분 함량의 0.1 내지 3.5%의 양으로 존재하는 계면활성제의 존재하에 폴리우레탄 예비중합체와 물을 혼합함으로써 제조되는 제품.

**청구항 3.**

제2항에 있어서, 계면활성제가 라텍스의 고형분 함량의 1 내지 3.5%의 양으로 존재하는 제품.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 라텍스가 연속 공정으로 제조되는 제품.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 라텍스가 배치 공정으로 제조되는 제품.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, 예비중합체 조성물이 평균 에틸렌 옥사이드 함량이 40중량% 미만인 폴리올을 포함하는 제품.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 물을 제외한, 쇠 연장제의 10% 이상이 AEEA인 제품.

**청구항 8.**

제7항에 있어서, 물을 제외한, 쇠 연장제의 51% 이상이 AEEA인 제품.

**청구항 9.**

(A) 폴리우레탄 라텍스가, 이온 그룹을 실질적으로 함유하지 않는 중합체 주쇄를 갖고 평균 에틸렌 옥사이드 함량이 80중량% 미만인 폴리올을 포함하는 예비중합체 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 예비중합체로부터 제조되고;

(B) 폴리우레탄 예비중합체가 AEEA 쇠 연장제에 의해 쇠 연장되며;

(C) 폴리우레탄 예비중합체와 라텍스가, 유기 용매가 실질적으로 부재하는 상태에서 제조되는, 폴리우레탄 라텍스를 극성 표면을 갖는 기관의 극성 표면에 도포함을 포함하여 라텍스 도포된 기관을 제조하는 방법.

**청구항 10.**

(A) 폴리우레탄 라텍스가, 이온 그룹을 실질적으로 함유하지 않는 중합체 주쇄를 갖고 평균 에틸렌 옥사이드 함량이 80중량% 미만인 폴리올을 포함하는 예비중합체 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 예비중합체로부터 제조되고;

(B) 폴리우레탄 예비중합체가 AEEA 쇠 연장제에 의해 쇠 연장되며;

(C) 폴리우레탄 예비중합체와 라텍스가, 유기 용매가 실질적으로 부재하는 상태에서 제조되는, 접착성이 향상된 폴리우레탄 중합체를 제조하는데 사용할 수 있는 폴리우레탄 라텍스.