



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월19일
(11) 등록번호 10-2477958
(24) 등록일자 2022년12월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/10 (2006.01) *B29C 64/118* (2017.01)
B29C 64/153 (2017.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
B33Y 70/00 (2020.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
C08G 18/08 (2006.01) *C08G 18/12* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C08J 7/04* (2020.01)
C09D 175/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 18/10 (2013.01)
B29C 64/118 (2021.08)
- (21) 출원번호 10-2019-7017779
- (22) 출원일자(국제) 2017년11월22일
 심사청구일자 2020년11월20일
- (85) 번역문제출일자 2019년06월20일
- (65) 공개번호 10-2019-0087519
- (43) 공개일자 2019년07월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/080037
- (87) 국제공개번호 WO 2018/095967
 국제공개일자 2018년05월31일
- (30) 우선권주장
 16200725.6 2016년11월25일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040110096 A
 KR1020060117305 A
 KR1020070097521 A
 WO2015197515 A1
- (73) 특허권자
 코베스트로 도이칠란트 아게
 독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자
 아흐텐, 디르크
 독일 51375 레버쿠젠 잘라만더백 43
 뷔센, 토마스
 독일 51377 레버쿠젠 암 뮐렌바흐 66
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 적어도 부분적으로 코팅된 물품을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은, 구성 물질로부터 적층 제조 방법에 의해 물품을 제조하는 단계를 포함하며, 여기서 구성 물질은 열가소성 폴리우레탄 물질을 포함하는 것인, 적어도 부분적으로 코팅된 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 물품의 제조 후, 방법은 제제를 물품과 적어도 부분적으로 접촉시키는 단계를 포함하고, 제제는 수성 폴리우레탄 분산액; NCO 기를 포함하는 화합물을 또한 함유하는, OH 기를 포함하는 중합체의 수성 분산액; OH 기를 포함하는 임의의 중합체를 함유하지 않는, NCO 기를 함유하는 화합물의 수성 제제; 또는 이들 중 적어도 2종의 조합으로부터 선택된다. 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 적어도 부분적으로 코팅된 물품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B29C 64/153 (2017.08)

B33Y 10/00 (2013.01)

B33Y 70/00 (2013.01)

B33Y 80/00 (2013.01)

C08G 18/0828 (2013.01)

C08G 18/12 (2013.01)

C08G 18/3206 (2013.01)

C08J 7/04 (2022.01)

C09D 175/04 (2013.01)

(72) 발명자

미카엘리스, 토마스

독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루드빅-키르히너-슈트라쎬 20

바그너, 로날드

독일 51375 레버쿠젠 바이쓰도른백 18

메트만, 베티나

독일 41542 도르마겐 뮐렌부슈백 38

악바스, 레벤트

독일 58455 비텐 하르텔 16아

해티크, 쥐르겐

독일 51519 오덴탈 임 케르베리히 41체

귀도, 아르노

프랑스 77700 벨리 호망빌리에 뒤 데 보요테 1

명세서

청구범위

청구항 1

구성 물질로부터 적층 제조 방법에 의해 물품을 제조하는 단계를 포함하며, 여기서 구성 물질은 열가소성 폴리우레탄 물질을 포함하는 것인, 적어도 부분적으로 코팅된 물품을 제조하는 방법이며,

물품의 제조 후에, 하기 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

물품을 하기로부터 선택된 제제와 적어도 부분적으로 접촉시키는 단계:

- 수성 폴리우레탄 분산액,
 - OH-함유 중합체의 수성 분산액으로서, NCO-함유 화합물을 추가로 함유하는 수성 분산액,
 - NCO-함유 화합물의 수성 제제로서, OH-함유 중합체를 함유하지 않는 수성 제제,
- 또는 이들 중 적어도 2종의 조합.

청구항 2

제1항에 있어서, 수성 폴리우레탄 분산액이,

A) 이소시아네이트-관능성 예비중합체를

A1) 유기 폴리이소시아네이트,

A2) 400 내지 8000 g/mol의 수-평균 분자량 및 1.5 내지 6의 OH 관능가를 갖는 중합체성 폴리올 및

A3) 임의로, 62 내지 399 g/mol의 분자량을 갖고 임의로 올레핀계 불포화 화합물을 함유하는 히드록실-관능성 화합물 및

A4) 임의로 이소시아네이트-반응성, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 및/또는 임의로 비이온성 친수성화제

로부터 제조하고,

B) 이어서, 그의 유리 NCO 기를 전체적으로 또는 부분적으로

B1) 임의로, 32 내지 400 g/mol의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물, 및

B2) 아미노-관능성, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와

사슬 연장에 의해 반응시키고, 단계 B) 전에, 동안 또는 후에 예비중합체를 물 중에 분산시키는 경우에 수득가능한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, NCO-함유 화합물을 추가로 함유하는 OH-함유 중합체의 수성 분산액이 하기 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

A) 20 내지 300 mg KOH/물질 g의 OH가를 갖는 비가교된 중합체-결합된 (메트)아크릴레이트를 포함하는 1종 이상의 화합물 및/또는

B) 임의로, 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기 및 적어도 1개의 방사선-경화성 이중 결합을 갖는, A)와는 상이한 화합물,

C) 임의로, 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖지만 방사선-경화성 이중 결합을 갖지 않는 1종 이상의 화합물,

D) 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기 및 부가적으로, 비이온성이거나, 음이온성이거나 또는 음이온성 기를 형성할 수 있으며 폴리우레탄 아크릴레이트에 대한 분산 효과를 갖는 기를 갖는 1종 이상의 화합물 또

는

- D') 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기 및 부가적으로, 양이온성이거나 또는 양이온성 기를 형성할 수 있으며 폴리우레탄 아크릴레이트에 대한 분산 효과를 갖는 기를 갖는 1종 이상의 화합물,
- E) 2개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 1종 이상의 유기 화합물,
- F) 임의로, 화합물 D)와 조합된 중화 아민 또는
- F') 임의로, 화합물 D')와 조합된 중화 산,
- G) 임의로 우레탄화 촉매 및 임의로 추가의 보조제 및 첨가제 물질.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 제제 중에 OH-함유 중합체를 함유하지 않는 NCO-함유 화합물의 수성 제제 중의 NCO-함유 화합물이, 하기를 갖는 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 디이소시아네이트를 기재로 하는 화합물인 것을 특징으로 하는 방법:

- a) 적어도 2.0의 평균 이소시아네이트 관능기
- b) 5.0 중량% 내지 25.0 중량%의 이소시아네이트 기의 함량 (NCO; 분자량 = 42로 계산됨) 및
- c) 음이온성 및/또는 비이온성 친수성화 성분.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

제제와 접촉되는 물품의 섹션이 ≥ 0.01 내지 ≤ 0.6 의 기공률 Φ 을 갖는 것을 특징으로 하며,

기공률 Φ 은 하기 식으로 표현되는 것인 방법:

$$\Phi = 1 - (\rho / \rho_0)$$

여기서 ρ 는 제제와 접촉되는 물품의 섹션에 지정되는 부피의 밀도를 나타내고, ρ_0 은 구성 물질의 참 밀도를 나타낸다.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 적층 제조 방법에 의한 물품의 제조가 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 구성 물질을 포함하는 입자의 층을 표적 표면 상에 적용하는 단계,
- 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분을 에너지이징하여 선택된 부분 내의 입자를 연합하는 단계,
- 복수의 층에 대해 적용 및 에너지이징 단계를 반복하여, 인접 층의 연합된 부분이 연합되어 물품을 형성하도록 하는 단계.

청구항 7

제6항에 있어서, 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분을 에너지이징하여 선택된 부분 내의 입자를 연합하는 것이 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분을 에너지 빔으로 조사하여 선택된 부분 내의 입자를 연합하는 단계.

청구항 8

제6항에 있어서, 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분을 에너지이징하여 선택된 부분 내의 입자를 연합하는 것이 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 액체를 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분에 적용하는 단계이며, 여기서 액체는 그에 의해 접촉되지

않은 영역에 비해 그에 의해 접촉된 층의 영역에서의 에너지 흡수를 증가시키는 것인 단계;

- 층을 조사하여, 액체에 의해 접촉된 층의 영역 내의 입자는 서로 연합되고 액체에 의해 접촉되지 않은 층의 영역 내의 입자는 서로 연합되지 않도록 하는 단계.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 적층 제조 방법에 의한 물품의 제조가 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 적어도 부분적으로 용융된 구성 물질의 필라멘트를 캐리어 상에 적용하여 물품의 제1 선택된 단면에 상응하는 구성 물질의 층을 수득하는 단계,
- 적어도 부분적으로 용융된 구성 물질의 필라멘트를 구성 물질의 이전에 적용된 층 상에 적용하여 물품의 추가의 선택된 단면에 상응하며 이전에 적용된 층에 연합되는 구성 물질의 추가의 층을 수득하는 단계,
- 적어도 부분적으로 용융된 구성 물질의 필라멘트를 구성 물질의 이전에 적용된 층 상에 적용하는 단계를 물품이 형성될 때까지 반복하는 단계.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 구성 물질이,

- ≥ 20℃ 내지 ≤ 240℃의 용융 범위 (DSC, 시차 주사 열량측정법; 5 K/min의 가열 속도로 제2 가열),
- ≥ 40 A 내지 ≤ 85 D의 DIN ISO 7619-1에 따른 쇼어 경도

를 갖는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 구성 물질이,

- ≥ 20℃ 내지 ≤ 240℃의 용융 범위 (DSC, 시차 주사 열량측정법; 5 K/min의 가열 속도로 제2 가열)를 갖고,
- ≥ 40 A 내지 ≤ 85 D의 DIN ISO 7619-1에 따른 쇼어 A 경도를 갖고,
- 5 내지 15 cm³/10 min의, 온도 T에서의 ISO 1133 (10 kg)에 따른 용융 부피 지수 (MVR)를 갖고,
- 20℃만큼의 상기 온도 T의 증가 시, ≤ 90 cm³/10 min의 용융 부피 지수 (10 kg)에서의 변화를 나타내는

열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 구성 물질이, 하기 성분의 반응으로부터 수득가능한 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 적어도 1종의 유기 디이소시아네이트
- 이소시아네이트-반응성기를 갖고, ≥ 500 g/mol 내지 ≤ 6000 g/mol의 수-평균 분자량 (M_n) 및 ≥ 1.8 내지 ≤ 2.5의 성분 b)의 총 합계의 수-평균 관능가를 갖는 적어도 1종의 화합물
- 60-450 g/mol의 분자량 (M_n) 및 1.8 내지 2.5의 사슬 연장제 c)의 총 합계의 수-평균 관능가를 갖는 적어도 1종의 사슬 연장제.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 구성 물질이,

≥ 20 °C 내지 ≤ 100 °C의 용융 범위 (DSC, 시차 주사 열량측정법; 5 K/min의 가열 속도로 제2 가열) 및

≥ 10 Pas 내지 ≤ 1000000 Pas의 복합 점도의 크기 $|n^*|$ (100°C 및 1/s의 각 주파수(angular frequency)에서 플레이트/플레이트 진동 전단 점도계로 용융물에서의 점도측정법 측정에 의해 결정됨)

를 갖는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 구성 물질이, 폴리이소시아네이트 성분 및 폴리올 성분의 반응으로부터 수득가능한 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하며,

여기서 폴리올 성분은 ≥ 25°C의 비-유동점 (ASTM D5985)을 갖는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득된, 적어도 부분적으로 코팅된 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 구성 물질로부터 적층 제조 방법에 의해 물품을 제조하는 단계를 포함하며, 여기서 구성 물질은 열가소성 폴리우레탄 물질을 포함하는 것인, 적어도 부분적으로 코팅된 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 적어도 부분적으로 코팅된 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 적층 제조 방법에서, 예를 들어 분말 소결 방법에서, 적층식으로 구성된 플라스틱 물품을 제조하는 것이 공지되어 있다. 적층 제조 방법은 또한 3D 프린팅으로서 공지되어 있다. 물품을 3D 프린팅 방법에서 제조하기 위해 사용가능한 출발 물질은 예를 들어 폴리아미드 또는 열가소성 폴리우레탄을 포함한다. 3D 프린팅 방법에서 플라스틱 물품의 제조를 위한 이러한 플라스틱의 사용은, 물품의 표면이 다공성이고, 따라서 한편으로는 상승된 마모에 적용되고, 다른 한편으로는 그의 다공성 표면 구조로 인해 오염물의 부착에 대해 비교적 민감하다는 단점을 갖는다. 따라서, 물품의 미학이 현저히 손상될 수 있다. 또한, 물품의 다공성 표면은 헵틱스에 대해 부정적 영향을 줄 수 있다. 사용되는 프린팅된 물질에 따라, 물품은 또한 물 또는 수분을 흡수할 수 있으며, 이는 물품의 구조 및/또는 안정성에 불리하게 영향을 줄 수 있다.

[0003] 이러한 물품의 다공성 표면을 적어도 부분적으로 제거하기 위해, 선행 기술에서는 플라스틱 물품의 표면을 분쇄 및/또는 연마하는 것이 공지되어 있다. 이들은 실제로 플라스틱 물품의 표면을 보다 평활하게 할 수 있다. 그러나, 대부분의 기공의 제거는 단지 상당한 노력으로만 가능하고, 따라서, 일반적으로, 심지어 연마 후에도, 표면에 부착되는 오염물이 남아있지 않도록 보장할 수 없다.

[0004] 그러나, 표면의 연마가 모든 경우에 가능한 것은 아니다. 연마는 표면으로부터의 물질 제거를 수행하기 때문에, 물품의 기하구조가 변경될 수 있으며, 이는 일부 경우에 원치않는 것이다. 추가로, 심지어 표면의 연마는 상기 표면이 유체 반발성, 특히 발수성, 및 방수성임을 보장할 수 없다. 그러나, 이러한 플라스틱 물품의 제조에 사용되는 물질에 따라, 표면의 발수성 또는 방수성 특징이 추구된다.

[0005] WO 2016/030490 A1에는, 액체 및/또는 분무가능 함침제를 사용한, 3D 프린팅 방법, 특히 분말-기반 제조/프린팅 방법에서 제조된 성형물의 함침 방법이 개시되어 있으며, 여기서 함침제는, 각 경우에 함침제의 총 조성물을 기준으로 하여, 25 중량% 내지 95 중량%의 용매 또는 용매 혼합물 및 100 중량% 중 나머지 비율의, 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해가능한 플라스틱 또는 플라스틱 혼합물을 포함하며, 여기서 함침제를 함침되는 성형물의 표면에 적용하고, 함침제의 적용 후 함침된 표면을 건조시킨다. 그러나, 여기서 단점은 환경 보호의 이유로 피해야 하는 용매의 사용이다.

[0006] 공개물 ["Water-based coatings for 3D printed parts", Jiayi Zhu, Julia L. Chen, Robert K. Lade Jr., Wieslaw J. Suszynski and Lorraine F. Francis, J. Coat. Technol. Res., 12 (5) 889-897, 2015 (DOI

10.1007/s11998-015-9710-3)에는, 빌딩 물질로서 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS)를 사용한 FDM 방법 (융합 침착 모델링)을 이용한 시험편의 제조가 기재되어 있다. 이들 시험편은 2종의 상업적으로 입수 가능한 폴리우레탄 분산액으로 코팅되었다. 그러나, 폴리우레탄 코팅에 대한 ABS 기판의 화학적 차이로 인해, 이러한 기판에 대한 코팅의 부착 강도가 의심스럽다.

발명의 내용

- [0007] 본 발명의 목적은 선행 기술의 적어도 하나의 단점을 적어도 부분적으로 극복하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 제조된 물품의 헵틱스를 개선시키면서 동시에 그의 코팅의 부착을 개선시키는 통합된 적층 제조 방법을 구체화하는 것이다. 또한, 본 발명의 추가의 목적은 가능한 한 비용 효율적이고/거나 개별화된 및/또는 자원-절약적인 방식으로 물품을 제조할 수 있는 것이다.
- [0008] 상기 목적은 본 발명에 따라 청구항 1에 청구된 방법에 의해 달성된다. 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 적어도 부분적으로 코팅된 물품은 청구항 15에서 구체화된다. 유리한 발전은 종속항에서 구체화된다. 이들은, 문맥으로부터 달리 명백하지 않는 한, 요망되는 바에 따라 조합될 수 있다.
- [0009] 구성 물질로부터 적층 제조 방법에 의해 물품을 제조하는 단계를 포함하며, 여기서 구성 물질은 열가소성 폴리우레탄 물질을 포함하는 것인, 적어도 부분적으로 코팅된 물품을 제조하는 방법은, 물품의 제조 후에, 방법을 하기 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다:
- [0010] 물품을 하기로부터 선택된 제제와 적어도 부분적으로 접촉시키는 단계:
- [0011] - 수성 폴리우레탄 분산액,
- [0012] - OH-함유 중합체의 수성 분산액으로서, NCO-함유 화합물을 추가로 함유하는 수성 분산액,
- [0013] - NCO-함유 화합물의 수성 제제로서, OH-함유 중합체를 함유하지 않는 수성 제제,
- [0014] 또는 이들 중 적어도 2종의 조합.
- [0015] 언급된 제제 중 적어도 2종의 조합은 언급된 분산액 또는 수성 제제 중 적어도 2종의 혼합물 또는 상이한 선택된 제제와 물품의 일련의 접촉을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0016] 적층 제조 방법은, 예를 들어 용융 적층 (융합 필라멘트 제작, FFF, 또는 융합 침착 모델링, FDM), 잉크젯 프린팅, 광중합체 젯팅, 선택적 레이저 소결, 선택적 레이저 용융, 결합제 젯팅-기반 적층 제조, 멀티젯 융합-기반 적층 제조, 고속 소결 방법 및 라미네이팅된 물체 모델링으로부터 선택될 수 있다. 적층 제조 방법이 소결 방법인 것이 바람직하다.
- [0017] 본 발명과 관련하여, 소결 방법은, 특히 열가소성 분말을 활용하여 적층식 방식으로 물품을 구성하는 방법이다. 이들에서, 소위 코터는 분말의 박층을 적용하고, 이어서 에너지 공급원을 사용하여 이를 선택적으로 용융시킨다. 주변 분말은 성분 기하구조를 지지한다. 따라서, FDM 방법에서보다 경제적으로 복잡한 기하구조를 제조할 수 있다. 또한, 상이한 물품을 소위 분말 베드 내에서 조밀 패키징 방식으로 배열하거나 제조할 수 있다. 이들 이점으로 인해, 분말-기반 적층 제조 방법이 시장에서 가장 경제적으로 실행가능한 적층 제조 방법에 포함된다. 따라서, 이들은 산업적 사용자에 의해 우세하게 사용되는 방법이다. 분말-기반 적층 제조 방법의 예는 소위 선택적 레이저 소결 (SLS) 또는 고속 소결 (HSS)이다. 이들은 선택적 용융을 위한 에너지를 플라스틱 내로 도입하는 방법에 있어서 서로 상이하다. 레이저 소결 방법에서는, 에너지 입력을, 편향 레이저 빔을 통해 수행한다. 소위 고속 소결 (HSS) 방법에서는, 에너지 입력을, 분말 베드 내로 선택적으로 프린팅되는 IR 흡수기와 조합된 적외선 (IR) 방사기를 통해 수행한다. 소위 선택적 가열 소결 (SHS)은 종래의 열 프린터의 프린팅 유닛을 활용하여 열가소성 분말을 선택적으로 용융시킨다. 선택적 레이저 소결 방법 (SLS)이 바람직하다.
- [0018] 열가소성 폴리우레탄 물질은 바람직하게는 탄성이고, 즉 $\geq 50\%$ 의 DIN 53504에 따른 인장 시험에서의 파단 신율을 갖는다. 추가로, 물질은 예를 들어 $\leq 10\%$ (절대)의 25% 압축 후 압축 세트 (DIN 53517)를 가질 수 있다.
- [0019] 열가소성 폴리우레탄 물질은 또한 추가의 첨가제, 예컨대 충전제, 안정화제 등 뿐만 아니라 추가의 중합체를 함유할 수 있다. 탄성 중합체 중 첨가제의 총 함량은 예를 들어 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 70 중량%, 바람직하게는 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 30 중량%일 수 있다
- [0020] 본 발명에 따른 방법에서는, 물품을 그의 제조 후에 제제와 적어도 부분적으로 접촉시킨다. 접촉은 침지, 브러쉬 적용, 분무 또는 수성 분산액에 대한 다른 공지된 적용 방법에 의해 수행될 수 있다. 접촉 단계 후 물품의

건조를 예를 들어 실온 (20℃)에서, 승온에서, 또한 임의로 진공 보조와 함께 수행할 수 있다. 건조는 제제 중 물을 제거한다. 제제는 바람직하게는 유기 용매를 갖지 않는다.

- [0021] 제제는 수성 폴리우레탄 분산액일 수 있다. 이들은 수성 상 중에 분산된 폴리우레탄 중합체의 입자를 포함한다. 이러한 분산액은 또한 1-성분 또는 1K 분산액으로서 공지되어 있다. 분산액을 건조시킴으로써, 입자의 유착 및 그에 따른 필름 형성이 일어날 수 있다. 임의의 공지된 수성 폴리우레탄 분산액이 원칙적으로 여기서 사용가능하다. 그러나, 음이온성 친수성화된 및 음이온성/비이온성 친수성화된 폴리우레탄 분산액이 바람직하다.
- [0022] 제제는 OH-함유 중합체의 수성 분산액을 추가로 함유할 수 있으며, 여기서 이 분산액은 NCO-함유 화합물을 추가로 함유한다. 이러한 제제는 또한 2-성분 또는 2K 분산액으로서 공지되어 있다. 여기서는 중합체와 NCO-함유 화합물 사이의 반응이 일어나고, 따라서 건조 상태의 경화된 중합체가 얻어진다. NCO-함유 화합물은 예를 들어 임의로 친수성화된 디이소시아네이트, 트리아이소시아네이트 또는 적어도 이관능성, NCO-말단 예비중합체일 수 있다.
- [0023] 제제는 또한 NCO-함유 화합물의 수성 제제일 수 있으며, 여기서 이 제제는 OH-함유 중합체를 함유하지 않는다. 이러한 제제는 또한 친수성화된 이소시아네이트의 수성 제제로서 언급될 수 있으며, 여기서는 2K 폴리우레탄 분산액과 달리 NCO 기와의 반응을 위한 중합체 성분이 부재한다. 이러한 제제 사용시, 친수성화된 이소시아네이트가 구성 물질의 표면 상의 반응 파트너와 반응하도록 의도된다. 이러한 제제는 특히 수-회석가능한 2-성분 폴리우레탄 래커 (2K-PUR 래커)에 대한 가교제 성분으로서 사용된다. 그의 예는 폴리에테르를 사용하여 친수성화된 비이온성 폴리이소시아네이트이다. 순수하게 비이온성 친수성화된, 폴리우레탄-함유 폴리이소시아네이트에 추가로, 유화성을 개선시키기 위해 또는 특별한 효과를 달성하기 위해 이온성 기, 예를 들어 술포네이트 기 또는 아미노/암모늄 기를 부가적으로 함유하는 폴리에테르-개질 수-분산성 폴리이소시아네이트가 또한 공지되어 있다.
- [0024] 제제는 추가의 첨가제를 함유할 수 있다. 특히 실리콘-함유 표면-활성 첨가제가 고려될 수 있다.
- [0025] 언급된 제제 또는 그의 조합의 사용은 유기 용매와 관련된 문제를 방지한다. 제제로부터 유래된 물질 및 물품의 물질은 둘 다 폴리우레탄 또는 이소시아네이트로부터 선택되고, 따라서 우수한 상용성이 기대될 수 있다. 이에 따라, 코팅의 부착이 또한, 화학적으로 덜 관련된 물질에 비해 더 우수하다.
- [0026] 물품에 부착되는 폴리우레탄 필름은, 물품 표면에서의 불균일성을 평활화함으로써 뿐만 아니라 물품에 의해 유도되는 햅틱 감각을 개선시킨다. 특히 분말 소결 방법 후에 남아있을 수 있는 것과 같은 표면에 부착되는 성긴 입자는 필름 층 내로 결합되고, 따라서 고정된다. 특히 TiO₂, 카본 블랙 또는 SiO₂와 같은 유동 및 흡수 특성을 개선시키기 위해 소결이 의도되는 분말 내에 사용되는 보조제가 고정된다. 이는 이들의 사용과 관련된 난점을 방지한다. 그의 예는 표면의 더스팅 또는 초킹 및 성긴 입자로부터의 가능한 피부 자극이다. 물품에 대하여 평활한, 비-초킹 표면이 수득가능하다. 물품 내의 임의의 기공이 또한 적어도 부분적으로 충전된다.
- [0027] 특정한 이론에 국한되길 바라지는 않지만, 물품에 부착되는 폴리우레탄 필름은 또한 물품 상에 작용하는 기계적 힘, 특히 인장력의 적어도 일부를 흡수할 수 있고, 따라서 물품의 상승된 강도에 기여한다고 또한 여겨진다. 분산액의 건조 후 폴리우레탄 분산액에 의해 접촉된 영역에서, 물품은 예를 들어 ≥ 2 또는 ≥ 5 쇼어 A 경도 등급의 경도 및/또는 인성 증진 및 $> 5\%$, 바람직하게는 $> 10\%$ 의 탄성률 증진에 놓일 수 있다. 이들 영역의 내마모성이 마찬가지로 증가될 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 방법은 추가로, 분산액의 건조 후 제제에 의해 접촉된 영역에서 가공된 구성 물질의 밀도에서의 예를 들어 $\geq 5\%$ 또는 $\geq 10\%$ 의 증가를 달성하는 것이 가능하다.
- [0029] 바람직한 실시양태에서, 수성 폴리우레탄 분산액은 음이온성 및/또는 비이온성 친수성화된다. 수성 폴리우레탄 분산액이 술포네이트 기 및/또는 카르복실레이트 기에 의해 음이온성 친수성화되는 것이 바람직하다. 음이온성 친수성화를 위해 오로지 술포네이트 기가 존재하는 것이 특히 바람직하다.
- [0030] 추가의 바람직한 실시양태에서, 수성 폴리우레탄 분산액은,
- [0031] A) 이소시아네이트-관능성 예비중합체를
- [0032] 임의로 우레탄화 촉매 및 임의로 추가의 보조제 및 첨가제 물질의 존재 하에
- [0033] A1) 유기 폴리이소시아네이트

- [0034] A2) 400 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 400 내지 6000 g/mol, 또한 특히 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 수-평균 분자량 및 1.5 내지 6, 바람직하게는 1.8 내지 3, 특히 바람직하게는 1.9 내지 2.1의 OH 관능가를 갖는 중합체성 폴리올, 및
- [0035] A3) 임의로, 62 내지 399 g/mol의 분자량을 갖는 히드록실-관능성 화합물 및
- [0036] A4) 임의로 이소시아네이트-반응성, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 및/또는 임의로 비이온성 친수성화제
- [0037] 로부터 제조하고,
- [0038] B) 이어서, 그의 유리 NCO 기를 전체적으로 또는 부분적으로
- [0039] B1) 임의로, 32 내지 400 g/mol의 분자량을 갖는 아미노-관능성 화합물과, 또한
- [0040] B2) 아미노-관능성, 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화제와
- [0041] 사슬 연장에 의해 반응시키고, 단계 B) 전에, 동안 또는 후에 예비중합체를 물 중에 분산시키는 경우에
- [0042] 수득가능하다.
- [0043] 이소시아네이트-반응성 기는 예를 들어 1급 및 2급 아미노 기, 히드록실 기 또는 티올 기이다.
- [0044] 이들 폴리우레탄 분산액은, 비결합된 유기 아민 또는 암모니아의 전체 분산액을 기준으로 하여, 5 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.2 중량% 미만을 구성하는 것이 추가로 바람직하다.
- [0045] 요망되는 경우에 예비중합체 A)는 분산 전에, 동안 또는 후에 염기의 혼합물에 의해 전체적으로 또는 부분적으로 음이온성 형태로 전환될 수 있다.
- [0046] 음이온성 친수성화를 달성하기 위해, A4) 및/또는 B2)에서 이온성 기로서 적어도 1개의 NCO-반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록실 또는 티올 기 및 부가적으로 $-COO^-$, $-SO_3^-$ 또는 $-PO_3^-$ 기 또는 잠재적 음이온성 기로서 이들의 전체적으로 또는 부분적으로 양성자화된 산 형태를 갖는 친수성화제를 사용하는 것이 필수적이다.
- [0047] 바람직하게는 A4) 및/또는 B2)에서 음이온성 또는 잠재적 음이온성 관능기로서 오로지 술포산 또는 술포네이트 기 ($-SO_3H$ 또는 $-SO_3M$, 여기서 M = 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속임)를 갖는 것들이 음이온성 또는 잠재적 음이온성 친수성화를 위한 화합물로서 사용된다.
- [0048] 성분 A1)의 적합한 폴리이소시아네이트는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 자체 공지된 2 이상의 NCO 관능가를 갖는 지방족, 방향족 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트이다.
- [0049] 이러한 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체성 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실) 메탄 또는 임의의 요망되는 이성질체 함량의 이들의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (노난 트리이소시아네이트), 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이트-프로프-2-일)벤젠 (TMXDI), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (XDI) 및 C_1 - C_8 -알킬 기를 갖는 알킬 2,6-디이소시아네이트헥사노에이트 (리신 디이소시아네이트)이다.
- [0050] 상기 언급된 폴리이소시아네이트에 추가로, 관능가 ≥ 2 및 우레티디온, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 개질된 디이소시아네이트 및 또한 이들의 혼합물이 또한 일정한 비율로 사용가능하다.
- [0051] 오로지 지방족 또는 시클로지방족 결합된 이소시아네이트 기 또는 이들의 혼합물 및 2 내지 4, 바람직하게는 2 내지 2.6, 또한 특히 바람직하게는 2 내지 2.4의 혼합물의 평균 NCO 관능가를 갖는 상기 언급된 유형의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이 바람직하게 고려된다.
- [0052] 바람직하게는 지방족 이소시아네이트의 사용은 부가적으로, 함침된 3D 프린팅된 폴리우레탄을 풍화 및 황변에 대하여 보호하는 것이 가능하도록 만든다.

- [0053] 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 또는 이성질체성 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실) 메탄 및 또한 상기 언급된 디이소시아네이트의 혼합물이 A1)에서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0054] 400 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 400 내지 6000 g/mol, 또한 특히 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 수-평균 분자량 Mn을 갖는 중합체성 폴리올이 A2)에서 사용된다. 상기 중합체성 폴리올은 바람직하게는 1.5 내지 6, 특히 바람직하게는 1.8 내지 3, 매우 특히 바람직하게는 1.9 내지 2.1의 OH 관능가를 갖는다.
- [0055] 이러한 중합체성 폴리올은 폴리우레탄 래커 기술에서 자체 공지된 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리에테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리에스테르 폴리카르보네이트 폴리올이다. 이들은 개별적으로 또는 임의의 요망되는 서로와의 혼합물로 A2)에서 사용될 수 있다.
- [0056] 하나의 특정한 실시양태에서, 이들 수득가능한 폴리우레탄은 또한, 후속적 자유-라디칼 가교 반응에 적용가능한 불포화 이중 결합을 함유할 수 있다. 모노히드록실-관능성, (메트)아크릴레이트-함유 알콜이 이들의 구성에 대해 바람직하다. 이러한 모노히드록실-관능성, (메트)아크릴레이트-함유 알콜은 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 카프로락톤-연장된 개질물, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 다가 알콜, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 에톡실화, 프로폭실화 또는 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨의 평균적으로 모노히드록실-관능성 디-, 트리- 또는 펜타(메트)아크릴레이트 또는 이들의 기술적 혼합물이다.
- [0057] 적합한 폴리에스테르 폴리올은 또한, 디- 및 임의로 트리- 및 테트라올 및 디- 및 임의로 트리- 및 테트라카르복실산 또는 히드록시카르복실산 또는 락톤의 자체 공지된 축중합물을 포함한다. 유리 폴리카르복실산 대신에 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 저급 알콜의 폴리카르복실산 에스테르가 폴리에스테르의 제조에 사용가능하다.
- [0058] 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 및 또한 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트이며, 여기서 1,6-헥산디올 및 이성질체, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 및 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트가 바람직하다. 추가로, 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트를 사용하는 것이 또한 가능하다. 사용가능한 디카르복실산은 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸글루타르산 및/또는 2,2-디메틸숙신산을 포함한다. 사용될 수 있는 산 공급원은 상응하는 무수물을 추가로 포함한다.
- [0059] 에스테르화되는 폴리올의 평균 관능가가 2 초과이면, 모노카르복실산, 예컨대 벤조산 및 헥산카르복실산을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0060] 바람직한 산은 상기 언급된 유형의 지방족 또는 방향족 산이다. 아디프산, 이소프탈산 및 프탈산이 특히 바람직하다. 말단 히드록실 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 반응 참여물로서 공동-사용될 수 있는 히드록시카르복실산은 예를 들어 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등이다. 적합한 락톤은 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체이다. 카프로락톤이 바람직하다.
- [0061] 400 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 수-평균 분자량 Mn을 갖는 히드록실-함유 폴리카르보네이트, 바람직하게는 폴리카르보네이트 디올이 또한 A2)에서 사용가능하다. 이들은 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스젠과 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응에 의해 수득가능하다.
- [0062] 이러한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 및 상기 언급된 유형의 락톤-개질 디올이다.

- [0063] 디올 성분이 40 중량% 내지 100 중량%의 헥산디올을 함유하는 것이 바람직하며, 여기서 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올 유도체가 특히 바람직하다. 이러한 헥산디올 기체의 헥산디올 유도체는 말단 OH 기 뿐만 아니라 에스테르 기 또는 에테르 기를 포함한다. 이러한 유도체는, 헥산디올을 과량의 카프로락톤과 반응시키거나 또는 헥산디올을 그 자체에 의해 에테르화하여 디- 또는 트리헥실렌 글리콜을 얻음으로써 수득가능하다.
- [0064] 순수 폴리카르보네이트 디올 대신에 또는 그에 추가로, 폴리에테르-폴리카르보네이트 디올이 또한 A2)에서 사용될 수 있다.
- [0065] 히드록실-함유 폴리카르보네이트는 바람직하게는 선형이다. 폴리에테르 폴리올이 마찬가지로 A2)에서 사용가능하다. 예를 들어, 양이온성 개환에 의해 테트라히드로푸란의 중합에 의해 수득가능한 것과 같은, 폴리우레탄 화학에서 자체 공지된 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르가 적합하다.
- [0066] 마찬가지로 적합한 폴리에테르 폴리올은, 이- 또는 다관능성 출발물 분자 상으로의 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및/또는 에피클로로히드린의, 자체 공지된 부가 생성물이다. 이- 또는 다관능성 출발물 분자 상으로의 에틸렌 옥시드의 적어도 비례적 부가에 기초한 폴리에테르 폴리올이 또한 성분 A4) (비이온성 친수성화제)로서 사용될 수 있다.
- [0067] 사용가능한 적합한 출발물 분자는 모든 선형 기술 화합물, 예를 들어 물, 부틸디글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 프로필렌 글리콜, 소르비톨, 에틸렌디아민, 트리에탄올아민, 부탄-1,4-디올을 포함한다.
- [0068] A2)에서 바람직한 성분은 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르 및 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이들의 혼합물이며, 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르가 특히 바람직하다.
- [0069] 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 언급된 분자량 범위의 폴리올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 히드로퀴논 디히드록시에틸 에테르, 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판), 수소화된 비스페놀 A, (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판), 트리메틸올프로판, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 및 또한 임의의 요망되는 이들의 서로와의 혼합물이 A3)에서 사용가능하다. 언급된 분자량 범위의 에스테르디올, 예컨대 α -히드록시부틸 ϵ -히드록시카프로에이트, ω -히드록시헥실 γ -히드록시부티레이트, β -히드록시에틸 아디페이트 또는 비스(β -히드록시에틸) 테레프탈레이트가 또한 적합하다.
- [0070] 일관능성 이소시아네이트-반응성 히드록실-함유 화합물이 또한 A3)에서 사용가능하다. 이러한 일관능성 화합물의 예는 에탄올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 2-에틸헥산올, 1-옥탄올, 1-도데칸올, 1-헥사데칸올이다.
- [0071] 성분 A4)의 정의에 상응하는 적합한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수성화 화합물은, 예를 들어 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디히드록시술폰산 및 또한 모노- 및 디히드록시포스폰산 및 그의 염, 예컨대 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, 말산, 시트르산, 글리콜산, 락트산, 2-부텐디올 및 NaHSO_3 의 프로폭실화 부가물 (예를 들어 DE-A 2 446 440 (페이지 5-9, 화학식 I-III)에 기재됨)이다.
- [0072] 성분 A4)의 적합한 비이온성 친수성화 화합물은, 예를 들어 적어도 1개의 히드록실, 아미노 또는 티올 기를 갖는 폴리옥시알킬렌 에테르이다. 그 예는, 적합한 출발물 분자의 알콕실화에 의해 자체 공지된 방식으로 수득가능한 것과 같은, 통계학적 평균으로 분자당 5 내지 70개, 바람직하게는 7 내지 55개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 모노히드록실-관능성 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜이다 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim p. 31-38]에 기재됨). 이들은 순수 폴리에틸렌 옥시드 에테르 또는 혼합 폴리알킬렌 옥시드 에테르이고, 이들은, 존재하는 모든 알킬렌 옥시드 단위를 기준으로 하여, 적어도 30 mol%, 바람직하게는 적어도 40 mol%의 에틸렌 옥시드 단위를 함유한다.
- [0073] 특히 바람직한 비이온성 화합물은 40 내지 100 mol% >의 에틸렌 옥시드 단위 및 0 내지 60 mol% >의 프로필렌 옥시드 단위를 포함하는 일관능성 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.
- [0074] 이러한 비이온성 친수성화제에 적합한 출발물 분자는 포화 모노알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소

프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체성 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체성 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레인 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체성 크레졸 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니실 알콜 또는 신나밀 알콜, 2급 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 및 헤테로시클릭 2급 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸이다. 바람직한 출발물 분자는 상기 언급된 유형의 포화 모노알콜이다. 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 또는 n-부탄올을 출발물 분자로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0075] 알콕실화 반응에 적합한 알킬렌 옥시드는 특히 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이고, 이들은 알콕실화 반응에서 임의의 요망되는 순서로 또는 달리 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0076] 유기 디- 또는 폴리아민, 예를 들어 1,2-에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 4,4-디아미노디시클로헥실메탄 히드라진 수화물 및/또는 디메틸에틸렌디아민이 성분 B1)로서 사용가능하다.
- [0077] 1급 아미노 기 뿐만 아니라 2급 아미노 기 또는 아미노 기 (1급 또는 2급) 뿐만 아니라 OH 기를 포함하는 화합물이 또한 성분 B1)로서 사용가능하다. 그의 예는 1급/2급 아민, 예컨대 디에탄올아민, 3-아미노-1-메틸아미노프로판, 3-아미노-1-에틸아미노프로판, 3-아미노-1-시클로헥실아미노프로판, 3-아미노-1-메틸아미노부탄, 알칸올아민, 예컨대 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민이다.
- [0078] 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘, 또는 적합한 그의 치환된 유도체, 디-1급 아민 및 모노카르복실산으로부터 형성된 아미드 아민, 디-1급 아민의 모노케팀, 1급/3급 아민, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 일관성 이소시아네이트-반응성 아민 화합물이 또한 성분 B1)로서 사용가능하다.
- [0079] 1,2-에틸렌디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 1,4-디아미노부탄, 이소포론디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민 및 디에틸렌트리아민을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0080] 성분 B2)의 적합한 음이온성 친수성화 화합물은 모노- 및 디아미노술포산의 알칼리 금속 염이다. 이러한 음이온성 친수성화제의 예는 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술포산, 에틸렌디아민프로필술포산 또는 에틸렌디아민부틸술포산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌아민-β-에틸술포산 또는 타우린의 염이다. W0-A 01/88006으로부터의 시클로헥사미노프로판술포산 (CAPS)의 염이 또한 음이온성 친수성화제로서 사용될 수 있다.
- [0081] 특히 바람직한 음이온성 친수성화제 B2)는 이온성 기로서 술포네이트 기 및 2개의 아미노 기를 함유하는 것들, 예컨대 2-(2-아미노에틸아미노)에틸술포산 및 1,3-프로필렌디아민-β-에틸술포산의 염이다. 친수성화를 위해 음이온성 및 비이온성 친수성화제의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0082] 수성 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 바람직한 실시양태에서는, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 여기서 개개의 양의 합은 항상 100 중량%이며:
- [0083] 5 중량% 내지 40 중량%의 성분 A1),
- [0084] 55 중량% 내지 90 중량%의 A2),
- [0085] 0.5 중량% 내지 20 중량%의 성분 A3) 및 B1)의 합계
- [0086] 0.1 중량% 내지 25 중량%의 성분 A4) 및 B2)의 합계,
- [0087] 여기서 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 하여, 0.1 중량% 내지 5 중량%의 A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성/잠재적 음이온성 친수성화제가 사용된다.
- [0088] 수성 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 특히 바람직한 실시양태에서는, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 여기서 개개의 양의 합은 항상 100 중량%이며:

- [0089] 5 중량% 내지 35 중량%의 성분 A1),
- [0090] 60 중량% 내지 90 중량%의 A2),
- [0091] 0.5 중량% 내지 15 중량%의 성분 A3) 및 B1)의 합계
- [0092] 0.1 중량% 내지 15 중량%의 성분 A4) 및 B2)의 합계,
- [0093] 여기서 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 하여, 0.2 중량% 내지 4 중량%의 A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성/잠재적 음이온성 친수성화제가 사용된다.
- [0094] 수성 폴리우레탄 분산액의 제조를 위한 매우 특히 바람직한 실시양태에서는, 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)를 하기 양으로 사용하며, 여기서 개개의 양의 합은 항상 100 중량%이며:
- [0095] 10 중량% 내지 30 중량%의 성분 A1),
- [0096] 65 중량% 내지 85 중량%의 A2),
- [0097] 0.5 중량% 내지 14 중량%의 성분 A3) 및 B1)의 합계
- [0098] 0.1 중량% 내지 13.5 중량%의 성분 A4) 및 B2)의 합계,
- [0099] 여기서 성분 A1) 내지 A4) 및 B1) 내지 B2)의 총량을 기준으로 하여, 0.5 중량% 내지 3.0 중량%의 A4) 및/또는 B2)로부터의 음이온성/잠재적 음이온성 친수성화제가 사용된다.
- [0100] 폴리우레탄 분산액의 제조는 하나 이상의 스테이지로 균질 상에서, 다중 스테이지 반응의 경우에는, 부분적으로 분산 상에서 수행될 수 있다. A1) 내지 A4)의 완전히 또는 부분적으로 수행된 중부가 후, 분산, 유화 또는 용해 단계가 수행된다. 그 후에는 임의로 분산 상에서의 추가의 중부가 또는 개질이 이어진다.
- [0101] 임의의 선행 기술 방법, 예를 들어 예비중합체 혼합 방법, 아세톤 방법 또는 용융 분산 방법이 사용될 수 있다. 아세톤 방법이 바람직하다.
- [0102] 아세톤 방법에 의한 제조에서는, 구성성분 A2) 내지 A4) 및 폴리이소시아네이트 성분 A1)을 통상적으로, 이소시아네이트-관능성 폴리우레탄 예비중합체를 제조하기 위해, 전체적으로 또는 부분적으로 초기 충전물로서 도입하고, 임의로 수-혼화성, 그러나 이소시아네이트-불활성 용매로 희석하고, 50℃ 내지 120℃ 범위의 온도로 가열한다. 이소시아네이트 부가 반응은 폴리우레탄 화학에서 공지된 촉매를 사용하여 촉진될 수 있다. 적합한 용매는 통상적 지방족, 케토-관능성 용매, 예컨대 아세톤, 2-부탄온이며, 이는 제조 방법 개시 시 뿐만 아니라, 이후에, 임의로 일부분씩 첨가될 수 있다. 아세톤 및 2-부탄온이 바람직하고, 아세톤이 특히 바람직하다. 이소시아네이트-반응성 기를 갖지 않는 다른 용매의 첨가가 또한 가능하지만, 바람직하지는 않다. 후속적으로, 반응 개시 시에 임의로 첨가되지 않은 A1) 내지 A4)의 임의의 구성성분을 첨가한다.
- [0103] A1) 내지 A4)로부터의 폴리우레탄 예비중합체의 제조에서, 이소시아네이트-반응성 기에 대한 이소시아네이트 기의 물질 양 비율은 일반적으로 1.05 내지 3.5, 바람직하게는 1.1 내지 3.0, 특히 바람직하게는 1.1 내지 2.5이다. 예비중합체를 얻는 성분 A1) 내지 A4)의 반응은 부분적으로 또는 완전히, 그러나 바람직하게는 완전히 수행된다. 유리 이소시아네이트 기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체가 물질 중에서 또는 용액 중에서 수득된다.
- [0104] 후속적으로, 아직 수행되지 않거나 단지 부분적으로 수행된 경우에, 수득된 예비중합체를 추가의 방법 단계에서 지방족 케톤, 예컨대 아세톤 또는 2-부탄온을 사용하여 용해시킨다. 예비중합체를 얻는 성분 A1) 내지 A4)의 반응은 부분적으로 또는 완전히 수행될 수 있지만, 바람직하게는 완전히 수행된다. 이에 따라 유리 이소시아네이트 기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체가 물질 중에서 또는 용액 중에서 수득된다.
- [0105] 잠재적 음이온성 기의 음이온성 기로의 부분적 또는 완전한 전환을 위한 중화 단계에서는 염기, 예컨대 3급 아민, 예를 들어 각각의 알킬 라디칼 내에 1 내지 12개, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬아민 또는 알칼리 금속 염기, 예컨대 관련 수산화물이 사용된다.
- [0106] 그의 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리프로필아민, N-메틸모르폴린, 메틸디이소프로필아민, 에틸디이소프로필아민 및 디이소프로필에틸아민이다. 알킬 라디칼은 예를 들어 또한 히드록실 기를 가질 수 있다 (예컨대 디알킬모노알칸올아민, 알킬디알칸올아민 및 트리알칸올아민의 경우). 사용가능한 중화제는 또한 무기 염기, 예컨대 수성 나트륨, 리튬 또는 칼륨 수산화물을 포함한다.

- [0107] 수산화나트륨, 수산화리튬 또는 수산화칼륨이 바람직하고, 수산화나트륨, 수산화리튬 또는 수산화칼륨이 특히 바람직하다. 나트륨, 리튬 또는 칼륨 이온이 음이온성 관능화된 빌딩 블록에 양이온으로서 이미 결합되어 있는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0108] 염기의 물질 양은 일반적으로 중화되는 산 기의 물량의 50 내지 125 mol%, 바람직하게는 70 내지 100 mol%이다. 분산수가 이미 중화제를 함유하는 경우에 중화는 또한 분산과 동시에 수행될 수 있다.
- [0109] 스테이지 B)의 사슬 연장에서는, NH₂- 및/또는 NH-관능성 성분을 예비중합체의 여전히 남아있는 이소시아네이트 기와 반응시킨다. 사슬 연장/종결이 수행된 후 물 중에 분산시키는 것이 바람직하다.
- [0110] 사슬 연장에 적합한 성분은, 예를 들어 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체성 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 디아미노디시클로헥실메탄 및/또는 디메틸에틸렌디아민 등의 유기 디- 또는 폴리 아민 B1)이다.
- [0111] 1급 아미노 기 뿐만 아니라 2급 아미노 기 또는 아미노 기 (1급 또는 2급) 뿐만 아니라 OH 기를 포함하는 화합물 B1)이 또한 사용가능하다. 사슬 연장 또는 종결을 위해 사용되는 그의 예는 1급/2급 아민, 예컨대 디에탄올아민, 3-아미노-1-메틸아미노프로판, 3-아미노-1-에틸아미노프로판, 3-아미노-1-시클로헥실아미노프로판, 3-아미노-1-메틸아미노부탄, 알칸올아민, 예컨대 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민이다.
- [0112] 사슬 종결을 위해, 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 아민 B1), 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘, 또는 적합한 그의 치환된 유도체, 디-1급 아민 및 모노카르복실산으로부터 형성된 아미드 아민, 디-1급 아민의 모노 케탐, 1급/3급 아민, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필아민을 사용하는 것이 통상적이다. NH₂ 기 또는 NH 기를 갖는 정의 B2)에 따른 음이온성 친수성화제가 사슬 연장에 사용되는 경우에, 예비중합체의 사슬 연장은 바람직하게는 분산 전에 수행된다.
- [0113] 사슬 연장도, 즉 예비중합체의 유리 NCO 기에 대한 사슬 연장 및 사슬 종결에 사용되는 화합물의 NCO-반응성 기의 당량비는 일반적으로 40% 내지 150%, 바람직하게는 50% 내지 120%, 특히 바람직하게는 60% 내지 120%이다.
- [0114] 아민 성분 B1) 및 B2)는 임의로 본 발명에 따른 방법에서 회석된 형태로, 개별적으로 또는 혼합물로 사용될 수 있으며, 여기서는 원칙적으로 임의의 요망되는 첨가 순서가 가능하다. 물이 회석제로서 사용되는 경우에, B)에서 사용되는 사슬 연장을 위한 성분의 회석제 함량은 바람직하게는 40 중량% 내지 95 중량%의 범위이다.
- [0115] 분산은 바람직하게는 사슬 연장 후에 수행된다. 이를 위해, 용해된 및 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체를, 임의로 고전단, 예를 들어 격렬한 교반 하에, 분산수 내로 도입하거나, 또는 역으로, 분산수를 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체 용액 내로 도입한다. 물을 용해된, 사슬-연장된 폴리우레탄 중합체에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0116] 후속적으로, 분산 단계 후에 분산액 중에 여전히 존재하는 용매를 전형적으로 증류에 의해 제거한다. 심지어 분산 동안의 제거가 마찬가지로 가능하다. 폴리우레탄 분산액 중 유기 용매의 잔류 함량은 총 분산액을 기준으로 하여 전형적으로 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만이다.
- [0117] 폴리우레탄 분산액의 pH는 전형적으로 8.0 미만, 바람직하게는 7.5 미만이고, 특히 바람직하게는 5.5 내지 7.5 이다. 폴리우레탄 분산액은 분산액 중에 존재하는 모든 필름-형성 중합체의 고형분 함량을 기준으로 하여 전형적으로 적어도 10 중량%의 폴리우레탄을 함유한다. 그러나, 적어도 50 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 95 중량%, 또한 특별히 바람직하게는 100 중량%의 폴리우레탄이 필름-형성 중합체로서 존재하는 것이 바람직하다.
- [0118] 필름-형성 중합체로서의 폴리우레탄의 사용이 유일하지 않은 경우에, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에폭시드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리비닐 클로라이드 및/또는 상응하는 공중합체를 기재로 하는 다른 중합체 분산액을 사용하는 것이 또한 가능하다. 폴리우레탄 분산액은 또한, 중합체 분산액에 추가로 보조제 및/또는 첨가제 물질을 함유할 수 있다. 이러한 보조제 및 첨가제 물질의 예는 가교제, 증점제, 요변성제, 안정화제, 산화방지제, 광 안정화제, 유화제, 계면활성제, 가소제, 안료, 충전제 및 유동 제어제이다.

- [0119] 추가의 바람직한 실시양태에서, 레이저 상관 분광법에 의해 결정되는 수성 폴리우레탄 분산액 중 입자의 수-평균 입자 크기는 1000 nm 미만, 바람직하게는 500 nm 미만이다. 이러한 입자 크기는 분산액의 우수한 침강 안정성을 제공할 수 있다.
- [0120] 추가의 바람직한 실시양태에서, 수성 폴리우레탄 분산액은, 그 안에 존재하는 폴리우레탄을 기준으로 하여, 10 중량% 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%, 매우 특히 바람직하게는 30 중량% 내지 65 중량%의 고휘분 함량을 갖는다.
- [0121] 추가의 바람직한 실시양태에서, NCO-함유 화합물을 추가로 함유하는 OH-함유 중합체의 수성 분산액은 하기 성분을 포함한다:
- [0122] A) 20 내지 300 mg KOH/물질 g의 OH가를 갖는 비가교된 중합체-결합된 (메트)아크릴레이트를 포함하는 1종 이상의 화합물 및/또는
- [0123] B) 임의로, 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기 및 적어도 1개의 방사선-경화성 이중 결합을 갖는, A)와는 상이한 화합물,
- [0124] C) 임의로, 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖지만 방사선-경화성 이중 결합을 갖지 않는 1종 이상의 화합물,
- [0125] D) 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기 및 부가적으로, 비이온성이거나, 음이온성이거나 또는 양이온성 기를 형성할 수 있으며 폴리우레탄 아크릴레이트에 대한 분산 효과를 가지는 기를 갖는 1종 이상의 화합물 또는 D') 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기 및 부가적으로, 양이온성이거나 또는 양이온성 기를 형성할 수 있으며 폴리우레탄 아크릴레이트에 대한 분산 효과를 가지는 기를 갖는 1종 이상의 화합물,
- [0126] E) 2개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 1종 이상의 유기 화합물,
- [0127] F) 임의로, 화합물 D)와 조합된 중화 아민 또는 F') 화합물 D')와 조합된 중화 산,
- [0128] G) 임의로 우레탄화 촉매 및 임의로 추가의 보조제 및 첨가제 물질.
- [0129] 20 내지 300 mg KOH/g, 바람직하게는 100 내지 280 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 150 내지 250 mg KOH/g 범위의 OH가를 갖는 자체 공지된 히드록실-함유 폴리에폭시 (메트)아크릴레이트가 성분 A)로서 적합하다. 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 방향족 글리시딜 에테르 (에폭시드), 특히 바람직하게는 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 비스페놀 A 및/또는 비스페놀 F 또는 그의 알콕실화 유도체의 방향족 글리시딜 에테르의 반응 생성물을 기재로 하는 방향족 히드록실-함유 폴리에폭시 (메트)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 성분 A) 하에 열거된 화합물은 단독으로 또는 달리 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0130] 성분 B)는 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기 및 적어도 1개의 방사선-경화성 이중 결합을 갖는, 성분 A)와는 상이한 화합물을 포함한다.
- [0131] 성분 B)는 바람직하게는 모노히드록실-관능성 (메트)아크릴레이트-함유 알콜을 함유한다. 이러한 모노히드록실-관능성, (메트)아크릴레이트-함유 알콜은, 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 카프로락톤-연장된 개질물, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 다가 알콜, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 에톡실화, 프로폭실화 또는 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨의 평균적으로 모노히드록실-관능성 디-, 트리- 또는 펜타(메트)아크릴레이트 또는 이들의 기술적 혼합물이다.
- [0132] 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 글리시딜 에틸메틸헥타노에이트와 (메트)아크릴산의 부가 생성물 및 이들의 기술적 혼합물이 모노히드록실-관능성, (메트)아크릴레이트-함유 알콜로서 특히 바람직하다. 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트가 매우 특히 바람직하다.
- [0133] 이중 결합-함유 산과 임의로 이중 결합-함유 단량체성 에폭시 화합물의 반응으로부터 수득가능한 알콜이 성분 B)에서 모노히드록실-관능성, (메트)아크릴레이트-함유 알콜로서 또한 사용가능하다.
- [0134] 성분 B)는 히드록실 기 및 불포화 기를 함유하는 올리고머 및 중합체를 추가로 함유할 수 있다. 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트가 바람직하다.

- [0135] 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 중에서, 성분 B)로서 15 내지 300 mg KOH/물질 g, 특히 바람직하게는 60 내지 200 mg KOH/물질 g 범위의 OH가를 갖는 히드록실-함유 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0136] 이들 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트는 바람직하게는 b1) 62 내지 320 g/mol의 다관능성 알콜과 b2) 디카르복실산 및 b3) 아크릴산, 메타크릴산 및/또는 이량체성 아크릴산의 반응에 의해 수득된다.
- [0137] 이-, 삼- 및 사관능성 알콜, 예컨대 부탄디올, 펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨이 b1)에 대해 특히 바람직하다. 또한 1 mol의 트리메틸올프로판과 4 mol의 에틸렌 옥시드의 반응 생성물.
- [0138] 104 내지 600 g/mol 범위의 분자량을 갖는 디카르복실산 및/또는 그의 무수물, 예를 들어 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테트라히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 무수물, 시클로헥산디카르복실산, 말레산 무수물, 푸마르산, 말론산, 숙신산, 숙신산 무수물, 글루타르산, 아디프산, 피펠산, 수베르산, 세바스산, 도데칸디오산이 b2)에 대해 특히 바람직하다. 매우 특히 바람직한 디카르복실산은 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 특히 아디프산이다.
- [0139] 아크릴산 및 메타크릴산 또는 이들의 혼합물이 b3)에 대해 특히 바람직하고, 아크릴산이 특히 바람직하다.
- [0140] 성분 B)로서 사용가능한 것으로 기재된 모노히드록실-관능성, (메트)아크릴레이트-함유 알콜 및 또한 히드록실기 및 불포화기를 함유하는 올리고머 및 중합체는 단독으로 또는 달리 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0141] 바람직하게는 이관능성 아민, 이- 또는 삼관능성 알콜 및 히드록실-관능성 폴리에스테르 알콜이 성분 C)로서 사용가능하다. 폴리우레탄 아크릴레이트의 중량-평균 분자량 Mw를 증가시키기 위해 b1) 및 b2)의 반응에 의해 생성된 b3) 폴리에스테르를 사용하지 않고 b1) 하에 기재된 알콜에 추가로 소량 (바람직하게는 < 5 중량%, 특히 바람직하게는 < 3.5 중량%)의 디아민이 또한 사용된다.
- [0142] 강제 건조/투입의 노출/코팅에서 UV 또는 열 자유-라디칼 출발물 (투입 배합물의 부분으로서)의 존재 하에 자유-라디칼 가교가능한 투입 매질로서의 UV-경화성 폴리우레탄 분산액의 한가지 이점은 분산액이 3D-프린팅된 물품의 연화 온도 미만의 온도에서 자유-라디칼 후-경화될 수 있다는 점이다. 2K 제제에서 포트 수명으로부터 발생할 수 있는 것과 같은 제한이 방지된다.
- [0143] 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 2-에틸-1,3-헥산디올 및/또는 트리메틸올프로판이 성분 C)에서 다관능성 알콜로서 특히 바람직하게 사용된다. 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산 및/또는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 특히 아디프산, 및 1,6-헥산디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 디- 또는 트리에틸렌 글리콜 및/또는 네오펜틸 글리콜의 반응 생성물이 성분 C)에서 히드록실-관능성 폴리에스테르 알콜로서 바람직하게 사용된다. 히드록시관능성 폴리에스테르의 제조에서, 히드록실-관능성 빌딩 블록으로서 피마자 오일을 사용하는 것이 특히 유리할 수 있다.
- [0144] 지방족 디아민, 특별히 바람직하게는 에틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민 및/또는 이소포론디아민을 성분 C)에서 아민으로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0145] 성분 C) 하에 열거된 화합물은 단독으로 또는 달리 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0146] 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기 및 부가적으로, 비이온성이거나, 음이온성이거나 또는 양이온성기를 형성할 수 있으며 폴리우레탄 아크릴레이트에 대한 분산 효과를 가지는 기를 갖는 1종 이상의 화합물이 성분 D)로서 사용된다.
- [0147] 친수성화 기는 음이온성 기 d1) 및/또는 (예를 들어 염 형성을 통해) 잠재적 음이온성 기로부터 유래된 기 d2), 예를 들어 술포늄, 포스포늄, 카르복실레이트, 술포네이트 및/또는 포스포네이트 기를 포함한다. 우선적으로 적합한 이소시아네이트-반응성 기는 히드록실 및 아미노 기이다.
- [0148] 잠재적 음이온성 기 d2)를 함유하는 화합물은, 예를 들어 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디아미노카르복실산, 모노- 및 디히드록시술포산, 모노- 및 디아미노술포산, 모노- 및 디히드록시포스포산, 및 모노- 및 디아미노포스포산 등의 화합물을 포함한다.
- [0149] 잠재적 음이온성 기 d2)를 함유하는 바람직한 화합물은 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, N-(2-아미노에틸)알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술포산, 에틸렌디아민프로필 또는 -부틸

술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민에틸술폰산, 3-(시클로헥실아미노)-프로판-1-술폰산, 말산, 시트르산, 글리콜산, 락트산, 글리신, 알라닌, 타우린, 리신, 3,5-디아미노벤조산 및 이소포론디아민 (1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산, IPDA) 및 아크릴산의 부가 생성물 (EP-A 916 647, 실시예 1)로 이루어진 균으로부터 선택된다.

- [0150] 성분 D)가 잠재적 음이온성 기를 갖는 화합물로서 히드록시피발산 및/또는 디메틸올프로피온산, 특히 바람직하게는 디메틸올프로피온산을 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0151] 폴리우레탄 아크릴레이트에 대한 분산 효과를 가지는 비이온성 화합물이 마찬가지로 성분 D)에 포함된다.
- [0152] 비이온성 친수성 화합물 d3)은, 예를 들어 적합한 출발물 분자의 알콕실화에 의해 자체 공지된 방식으로 수득가능한 것과 같은 통계학적 평균으로 분자당 5 내지 70개, 바람직하게는 7 내지 55개의 에틸렌 옥시드 단위를 1가 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜이다 (예를 들어 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim p. 31-38]). 적합한 출발물 분자는, 예를 들어 포화 모노알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체성 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체성 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜이다. 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르; 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레일 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체성 크레졸 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니실 알콜 또는 신나밀 알콜; 2급 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 및 헤테로시클릭 2급 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸이 마찬가지로 적합하다.
- [0153] 바람직한 출발물 분자는 포화 모노알콜 및 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르이다. 출발물 분자로서 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0154] 알콕실화 반응에 적합한 알킬렌 옥시드는 특히 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이고, 이들은 알콕실화 반응에서 임의의 순서로 또는 달리 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0155] 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜은 순수 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르 또는 알킬렌 옥시드 단위가 적어도 30 mol%의 정도로, 바람직하게는 적어도 40 mol%의 정도로 에틸렌 옥시드 단위로 이루어진 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다. 바람직한 비이온성 친수성 화합물 A4)는 적어도 40 mol%의 에틸렌 옥시드 단위 및 60 mol% 이하의 프로필렌 옥시드 단위를 포함하는 일관능성 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.
- [0156] 성분 D) 하에 열거된 화합물이 또한 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0157] 예를 들어 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민 및 N,N-디메틸디에탄올아민 등의 잠재적 양이온성 기를 갖는 화합물이 성분 D)에서 바람직하게 사용가능하다. 추가의 이소시아네이트-반응성 성분을 포함하는, 예를 들어 암모늄 기를 갖는 화합물 등의 양이온성 성질을 갖는 화합물을 사용하는 것이 또한 가능함을 인지할 것이다. N-메틸디에탄올아민을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0158] 이온성 친수성화 및 이온성 및 비이온성 친수성화의 조합이 순수 비이온성 친수성화에 비해 바람직하다.
- [0159] 성분 E)는 방향족, 아르지방족, 지방족 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트 또는 분자당 적어도 2개의 이소시아네이트 기를 갖는 이러한 폴리이소시아네이트의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 폴리이소시아네이트를 포함한다. 적합한 폴리이소시아네이트는, 예를 들어 1,3-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-디이소시아네이트시클로헥산, 1-메틸-2,6-디이소시아네이트시클로헥산, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트도디페닐메탄, 2,4'-디이소시아네이트도디페닐메탄, 2,4-디이소시아네이트톨루엔, 2,6-디이소시아네이트톨루엔, a, a, a', a'-테트라메틸-m- 또는 -p-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 4,4'-디이소시아네이트도디시클로헥실메탄, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (XDI), 1,3-비스(1-이소시아네이트-1-메틸에틸)벤젠 (TMXDI), 4-이소시아네이트메틸옥탄 1,8-디이소시아네이트 (트리이소시아네이트노난, TIN) (EP-A 928 799), 비우레트, 카르보다이미드, 이소시아누레이드, 알로파네이트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 우레트디온 기를 갖는 이들 열거된 폴리이소시아네이트의 동족체 또는 올리고머, 및 이들의 혼합물이다.
- [0160] 지방족 및 시클로지방족 이소시아네이트가 바람직하다. 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-

3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI) 및 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄 및 또한 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 동족체 또는 올리고머, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI) 및 비우레트, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 우레티디온 기를 갖는 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.

- [0161] 성분 E) 하에 열거된 화합물은 단독으로 또는 달리 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0162] 성분 D) 하에 언급된 산은 임의로, 중화 아민 (성분 F), 전형적으로, 그러나 비제한적으로 3급 아민, 바람직하게는 트리에틸아민, 에틸디소프로필아민, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민, 암모니아 및/또는 N-에틸모르폴린과의 반응에 의해 상응하는 염으로 전환된다. 중화도는 바람직하게는 50% 내지 125%이다.
- [0163] 성분 D') 하에 언급된 염기는 예를 들어 무기 산, 예를 들어 염산, 인산 및/또는 황산, 및/또는 바람직하게는 유기 산, 예를 들어 포름산, 아세트산, 락트산, 메탄-, 에탄- 및/또는 p-톨루엔술폰산 등의 중화제 F')와의 반응에 의해 상응하는 염으로 전환된다. 아세트산, 락트산 및 인산의 사용이 특히 바람직하다. 락트산이 특별히 바람직하다. 중화도는 바람직하게는 50% 내지 125%이다.
- [0164] 1종 이상의 촉매가 성분 G)의 화합물로서 임의로 사용가능하다. 이들은 우레탄 형성을 촉진시키기 위한 촉매이다. 이러한 목적으로 공지된 촉매는, 예를 들어 주석 옥토에이트, 주석 디옥토에이트, 아연 디옥토에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄난, 디메틸주석 디카르복실레이트, 지르코늄 비스(에틸헥사노에이트), 지르코늄 아세틸아세토네이트, 또는 3급 아민, 예를 들어 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄, 디아자비스클로노난, 디아자비스클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이다.
- [0165] 디부틸주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄난 및 디메틸주석 디카르복실레이트가 바람직하다.
- [0166] 하나의 특정한 실시양태에서, 오로지 주석-무함유의 적합한 촉매, 예를 들어 비스무트 또는 지르코늄을 기재로 하는 촉매가 사용된다.
- [0167] 추가의 첨가제 물질이 임의로 사용될 수 있음을 인지할 것이다. 이들은 예를 들어 래커 기술의 분야에서 통상적인 첨가제, 예컨대 용매, 가소제, 유통 제어제, 소포제, 안정화제 또는 부착 촉진제일 수 있다. 사용가능한 유통 제어제는, 예를 들어 폴리디메틸실록산 등의 표면-활성 화합물을 포함한다. 하나의 유형의 다수의 첨가제 물질의 동시 사용이 또한 유리할 수 있다. 다수의 유형의 다수의 첨가제를 사용하는 것이 마찬가지로 유리할 수 있음을 인지할 것이다
- [0168] 성분 A) 및 임의로 성분 B) 및 (ii)는, 방사선-경화성 이중 결합의 함량, 분산액의 비-수성 구성성분에 대하여 0.5 내지 6.0, 바람직하게는 1.0 내지 5.0, 특히 바람직하게는 1.4 내지 3.0 mol/kg이 되는 양으로 사용된다.
- [0169] 상기 언급된 폴리우레탄 분산액은 임의로, 적어도 1개의 자유-라디칼 중합가능 기를 포함하고 임의적 혼입가능 OH 기를 통해 폴리우레탄 아크릴레이트에 기껏해야 부분적으로 결합될 수 있는 또는 다른 방식으로 바람직하게는 비결합된 단량체로서 존재하는 반응성 희석제인 추가의 성분을 함유한다.
- [0170] 바람직한 실시양태에서, 존재하는 유일한 방사선-경화성 구성성분은 성분 A) (폴리에폭시아크릴레이트)이다. 특별히 이 경우에, 성분 A)는 바람직하게는 방향족 또는 지방족 폴리에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리에폭시(메트)아크릴레이트, 모노히드록실- 또는 디히드록실-관능성 (메트)아크릴레이트-함유 화합물 또는 이들의 혼합물로부터, 바람직하게는 폴리에폭시(메트)아크릴레이트로부터, 특별히 바람직하게는 방향족 폴리에폭시(메트)아크릴레이트로부터 선택된다.
- [0171] 본원과 관련하여 "(메트)아크릴레이트"는 상응하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 관능기 또는 이들 둘의 혼합물을 지칭한다.
- [0172] 바람직한 실시양태에서, 비-중합체-결합된 방사선-경화성 화합물의 비율은, 생성된 폴리우레탄 아크릴레이트의 고형분 함량을 기준으로 하여 < 30 중량%, 특히 바람직하게는 < 20 중량%, 매우 특히 바람직하게는 < 10 중량%이며, 여기서 비-중합체-결합된 방사선-경화성 화합물은 특히 2개 이상의 C-C 이중 결합을 갖는 아크릴레이트

형태로 존재한다.

- [0173] 이소시아네이트-함유 화합물의 비율이 생성된 폴리우레탄 아크릴레이트의 고형분 함량을 기준으로 하여 > 10 중량%인 것이 추가로 바람직하고, 특히 바람직하게는 > 20 중량%이다.
- [0174] 분산액의 제조를 위해 하기 특징의 조합이 선택되는 것이 마찬가지로 바람직하다:
- [0175] 중합체-결합된 방사선 경화성 기, 특히 바람직하게는 폴리우레탄(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리에테르(메트)아크릴레이트, 특별히 바람직하게는 폴리에폭시(메트)아크릴레이트, 및/또는
- [0176] 모노히드록실- 또는 디히드록실-관능성 (메트)아크릴레이트-함유 알콜의 1종 이상의 화합물과 적어도 1개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물의 반응에 의한, 중합체-결합된 방사선-경화성 기 (지방족 화합물이 특히 바람직함), 및
- [0177] 고비율의 성분 E)의 화합물, 바람직하게는 > 10%, 특히 바람직하게는 > 20% (모든 NCO-함유 입력물의 합계로서).
- [0178] 추가의 바람직한 실시양태에서, NCO-함유 화합물의 수성 제제 중 OH-함유 중합체를 갖지 않는, 제제 중 NCO-함유 화합물은, 하기를 갖는 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 디이소시아네이트를 기재로 하는 화합물이다:
- [0179] a) 적어도 2.0의 평균 이소시아네이트 관능가
- [0180] b) 5.0 중량% 내지 25.0 중량%의 이소시아네이트 기의 함량 (NCO; 분자량 = 42로 계산됨) 및
- [0181] (c) 음이온성 및/또는 비이온성 친수성화 성분, 바람직하게는 2 중량% 내지 50 중량%의 폴리에테르 사슬 내에 결합된 에틸렌 옥시드 단위의 함량 (C₂H₄O; 분자량 = 44로 계산됨)을 갖는 성분으로서, 여기서 폴리에테르 사슬은 통계학적 평균으로 5 내지 35개의 에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 것인 성분.
- [0182] 바람직하게는 폴리에테르 사슬은, 각각 적어도 2개의 디이소시아네이트로부터 구성된 각 경우에 2개의 폴리이소시아네이트 분자에 알로파네이트 기를 통해 적어도 60 mol%의 정도로 여전히 결합된다.
- [0183] 이러한 수-분산성 폴리이소시아네이트 및 이들의 제조에 대한 상세사항은 유럽 특허 EP 0 959 087 B1에서 찾아볼 수 있으며, 이는 전체적으로 본원에 참조로 포함된다. 수-분산성 폴리이소시아네이트의 제조는 하기의 경우에 수행될 수 있다:
- [0184] (A) 2.0 내지 5.0의 (평균) NCO 관능가를 갖고, 8.0 중량% 내지 27.0 중량%의 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 결합된 이소시아네이트 기의 함량 (NCO; 분자량 = 42로 계산됨) 및 1 중량% 미만의 단량체성 디이소시아네이트의 함량을 갖는 폴리이소시아네이트 성분 및
- [0185] (B) 통계학적 평균으로 5 내지 35개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 1가 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜이 6 : 1 내지 400 : 1의 NCO/OH 당량비를 유지하면서 서로 반응하여,
- [0186] 1차 생성물로서 NCO/OH 반응에 의해 형성된 우레탄 기의 적어도 60%가 추가로 반응하여 알로파네이트 기를 형성하며, 여기서 언급된 출발 화합물의 양 비율은 생성된 반응 생성물이 a) 내지 c) 하에 상기에 언급된 요건을 충족하도록 선택됨.
- [0187] 수 분산성 폴리이소시아네이트의 제조에서의 사용을 위한 이 성분 A)는 2.0 내지 5.0, 바람직하게는 2.3 내지 4.5의 (평균) NCO 관능가, 8.0 중량% 내지 27.0 중량%, 바람직하게는 14.0 중량% 내지 24.0 중량%의 이소시아네이트 기의 함량, 및 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 단량체성 디이소시아네이트의 함량을 갖는다. 이는 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 결합된 이소시아네이트 기를 갖는 적어도 1종의 유기 폴리이소시아네이트를 포함한다.
- [0188] 성분 A)의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물은, 단순 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 디이소시아네이트의 개질에 의해 생성된, 또한 우레트디온, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 적어도 2개의 디이소시아네이트로부터 구성된 임의의 요망되는 폴리이소시아네이트이다.
- [0189] 이러한 폴리이소시아네이트의 제조에 적합한 디이소시아네이트는, 140 내지 400의 분자량 범위를 갖고, 지방족,

시클로지방족, 아르지방족 및/또는 방향족 결합된 이소시아네이트 기를 함유하는, 예를 들어 열 유레탄 절단에 의한 포스겐-무함유 방법에 의해 또는 포스겐화에 의해 수득가능한 임의의 요망되는 디이소시아네이트, 예컨대 1,4-디이소시아네이트부탄, 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아네이트펜탄, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이트헥산, 1,10-디이소시아네이트데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포ندي이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)이소시아네이트메틸시클로헥산, 비스(이소시아네이트메틸)노르보르난, 1,3- 및 1,4-비스(2-이소시아네이트프로프-2-일)벤젠 (TMXDI), 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트톨루엔 (TDI), 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄 (MDI), 1,5-디이소시아네이트나프탈렌 또는 이러한 디이소시아네이트의 임의의 요망되는 혼합물 등이다.

- [0190] 출발 성분 A)가 오로지 지방족 및/또는 시클로지방족 결합된 이소시아네이트 기를 갖는 언급된 유형의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물인 것이 바람직하다. 매우 특히 바람직한 출발 성분 A)은, HDI, IPDI 및/또는 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄을 기재로 하는 이소시아네이트 구조를 갖는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이다.
- [0191] 이 성분 B)는, 적합한 출발물 분자의 알콕실화에 의해 자체 공지된 방식으로 수득가능한 것과 같은, 통계학적 평균으로 분자당 5 내지 35개, 바람직하게는 7 내지 30개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 1가 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜, 또는 이러한 폴리에테르 알콜의 임의의 요망되는 혼합물로부터 선택된다.
- [0192] 사용되는 이들 폴리에테르 알콜 B)의 제조를 위한 적합한 출발물 분자는, 예를 들어 포화 모노알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체성 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체성 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜; 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레일 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체성 크레졸 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니실 알콜 또는 신나밀 알콜; 2급 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디이소부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민 및 헤테로시클릭 2급 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸을 포함한다.
- [0193] 바람직한 출발물 분자는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 포화 모노알콜이다. 출발물 분자로서 메탄올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0194] 알콕실화 반응에 적합한 알킬렌 옥시드는 특별히 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이며, 이는 임의의 순서로 또는 달리 혼합물로 알콕실화 반응에서 사용될 수 있다.
- [0195] 이들 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜 B)는 순수 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르 또는 알킬렌 옥시드 단위가 적어도 30 mol%의 정도로, 바람직하게는 적어도 40 mol%의 정도로 에틸렌 옥시드 단위로 이루어진 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이다.
- [0196] 이러한 유형의 바람직한 출발 성분 B)은 통계학적 평균으로 7 내지 30개, 매우 특히 바람직하게는 7 내지 25개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 순수 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 알콜이다.
- [0197] 이들 언급된 폴리에테르 알콜 B)에 추가로 부수적 양으로 친수성 구성 성분으로서 임의로 또한 공동-사용가능한 것은, 음이온성 또는 양이온성 기를 갖는, 예를 들어 카르복실레이트, 술포네이트 또는 암모늄 기를 갖는 추가의 이소시아네이트-반응성 화합물이다.
- [0198] 합성을 수행하기 위해, 출발 성분 A) 및 B)를, 6:1 내지 400:1, 바람직하게는 8:1 내지 140:1의 NCO/OH 당량비를 유지하면서, 40°C 내지 180°C, 바람직하게는 50°C 내지 150°C의 온도에서 서로 반응시켜, 1차 생성물로서 NCO/OH 반응에 의해 형성된 적어도 60 mol%, 바람직하게는 적어도 80 mol%, 특히 바람직하게는 적어도 90 mol%의 우레탄 기를 추가로 반응시켜 알로파네이트 기를 얻는다.
- [0199] 적합한 촉매를 임의로 공동-사용하여 알로파네이트화 반응을 촉진시킬 수 있다. 이들은 통상적인 공지된 알로파네이트화 촉매, 예를 들어 금속 카르복실레이트, 금속 킬레이트 또는 3급 아민이다.
- [0200] 적합한 알로파네이트화 촉매는 특히, 예를 들어 아연(II) 스테아레이트, 아연(II) n-옥타노에이트, 아연(II) 2-에틸-1-헥사노에이트, 아연(II) 나프테네이트 또는 아연(II) 아세틸아세토네이트 등의 아연 화합물, 예를 들어

주석(II) n-옥타노에이트, 주석(II) 2-에틸-1-헥사노에이트, 주석(II) 라우레이트, 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디말레에이트 또는 디옥틸주석 디아세테이트 등의 주석 화합물, 알루미늄 트리(에틸아세토아세테이트), 염화철(III), 칼륨 옥토에이트, 망가니즈 화합물, 코발트 화합물 또는 니켈 화합물, 및 또한 예를 들어 트리플루오로아세트산, 황산, 염화수소, 브로민화수소, 인산 또는 과염소산 등의 강산 또는 임의의 요망되는 이들 촉매의 혼합물이다.

[0201] 이 합성에서 반응의 진행은, 예를 들어 NCO 함량의 적정 결정에 의해 모니터링될 수 있다. 요망되는 NCO 함량이 달성되면, 바람직하게는 반응 혼합물 중 알로파네이트 기 대 우레탄 기의 몰비가 적어도 4 : 1, 특히 바람직하게는 적어도 9 : 1일 때 반응이 종결된다. 순수하게 열적 반응 관리의 경우에, 이는 예를 들어 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킴으로써 수행될 수 있다. 그러나, 언급된 유형의 알로파네이트화 촉매의 바람직한 공동-사용의 경우에, 반응은 일반적으로, 적합한 촉매 독, 예를 들어 산 클로라이드, 예컨대 벤조일 클로라이드 또는 이소프탈로일 디클로라이드의 첨가에 의해 종결된다.

[0202] 또한, 이 합성에서, 출발 성분의 양 비율은, 언급된 사양과 관련하여, 생성된 폴리이소시아네이트 혼합물이 a) 내지 c) 하에 언급된 사양을 충족시키도록 선택되며, 여기서 a) 평균 NCO 관능가는 바람직하게는 2.3 내지 9.9, 특히 바람직하게는 2.8 내지 5.8이고, b) NCO 함량은 바람직하게는 6.0 중량% 내지 22.5 중량%, 특히 바람직하게는 8.5 중량% 내지 21.5 중량%이고, c) 폴리에테르 사슬 내에 결합된 에틸렌 옥시드 단위의 함량은 바람직하게는 5 중량% 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 7 중량% 내지 25 중량%이다.

[0203] 합성으로부터 수득된 방법 생성물의 NCO 관능가와 관련된 언급된 사양은, 하기 식에 따라 출발 성분의 성질 및 관능가로부터 계산될 수 있는 값과 관련된다:

$$F = \frac{\sum \text{val NCO} - \sum(1 + x) \cdot \text{mol OH}}{\sum \left(\frac{\text{val NCO}}{f_{\text{NCO}}} \right) + \sum \text{mol OH} - \sum(1 + x) \cdot \text{mol OH}}$$

[0204] 여기서 x는 본 발명에 따른 방법에서 알로파네이트 기로 전환된 우레탄 기의 비율을 나타낸다. 출발 폴리이소시아네이트 A)의 관능가 f_{NCO} 는 NCO 함량 및 분자량 (예를 들어 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 또는 증기압 삼투에 의해 결정됨)으로부터 계산될 수 있다.

[0206] 추가의 바람직한 실시양태에서, 제제와 접촉되는 물품의 섹션은 ≥ 0.01 내지 ≤ 0.6 의 기공률 Φ 을 갖는다. 기공률 Φ 은 하기 식으로 표현된다:

$$\Phi = 1 - (\rho / \rho_0)$$

[0208] 여기서 ρ 는 제제와 접촉되는 물품의 섹션에 지정되는 부피의 밀도를 나타내고, ρ_0 은 구성 물질의 참 밀도를 나타낸다. 기공률 Φ 은 바람직하게는 ≥ 0.1 내지 ≤ 0.5 , 또한 보다 바람직하게는 ≥ 0.2 내지 ≤ 0.4 이다. 이러한 다공성 부피의 경우에, 수성 제제는 또한 더 높은 정도로 부피의 내부로 침투할 수 있으며, 이는 또한 물품의 밀도 및 기계적 특성의 개선을 제공한다. 분말 소결 방법에서, 3D-프린팅된 물품의 기공률은 소결에 사용되는 레이저의 의도적으로 보다 낮은 출력에 의해 특정 한계 내에서 제어될 수 있다.

[0209] 추가의 바람직한 실시양태에서, 적층 제조 방법에 의한 물품의 제조는 하기 단계를 포함한다:

- [0210] - 구성 물질을 포함하는 입자의 층을 표적 표면 상에 적용하는 단계;
- [0211] - 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분을 에너지이징하여 선택된 부분 내의 입자를 연합하는 단계;
- [0212] - 복수의 층에 대해 적용 및 에너지이징 단계를 반복하여, 인접 층의 연합된 부분이 연합되어 물품을 형성하도록 하는 단계.

[0213] 이 실시양태는 분말 소결 또는 분말 용융 방법에 관한 것이다. 적용 및 조사의 반복 수가 충분히 낮으면, 구성되는 물품은 또한 2차원 물품으로서 언급될 수 있다. 이러한 2차원 물품은 또한 코팅으로서 특성화될 수 있다. 그의 구성은 적용 및 조사에 대해 예를 들어 ≥ 2 내지 ≤ 20 회 반복을 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0214] 적어도 90 중량%의 입자가 ≤ 0.25 mm, 바람직하게는 ≤ 0.2 mm, 특히 바람직하게는 ≤ 0.15 mm의 입자 직경을 갖는 것이 바람직하다. 입자를 연합하기 위한 에너지 공급원은 전자기 에너지, 예를 들어 UV 내지 IR 광일 수 있다. 전자 빔이 또한 고려가능하다. 입자 층의 조사된 부분 내의 입자의 연합은 전형적으로 (반-)결정성 물

질의 (부분적) 용융 및 냉각 동안 물질의 연합을 통해 수행된다. 그러나, 유리 전이, 즉 유리 전이 온도 초과 의 온도로의 물질의 가열 등의 입자의 다른 변환이 입자 서로에 대한 입자의 연합을 초래하는 것이 또한 가능하다.

- [0215] 추가의 바람직한 실시양태에서, 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분을 에너지이징하여 선택된 부분 내의 입자를 연합하는 것은 하기 단계를 포함한다:
- [0216] - 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분을 에너지 빔으로 조사하여 선택된 부분 내의 입자를 연합하는 단계.
- [0217] 방법의 이러한 형태는 선택적 소결 방법으로서, 특별히 선택적 레이저 소결 방법 (SLS)으로서 간주될 수 있다. 입자를 연합하기 위한 에너지 빔은 전자기 에너지의 빔, 예를 들어 UV 내지 IR 광의 "광 빔"일 수 있다. 에너지의 빔은 바람직하게는 레이저 빔, 특히 바람직하게는 600 nm 내지 15 μm의 파장을 갖는 레이저 빔이다. 레이저는 반도체 레이저 또는 기체 레이저의 형태일 수 있다. 전자 빔이 또한 고려가능하다.
- [0218] 추가의 바람직한 실시양태에서, 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분을 에너지이징하여 선택된 부분 내의 입자를 연합하는 것은 하기 단계를 포함한다:
- [0219] - 액체를 물품의 단면에 상응하는 층의 선택된 부분에 적용하는 단계이며, 여기서 액체는 그에 의해 접촉되지 않은 영역에 비해 그에 의해 접촉된 층의 영역에서의 에너지 흡수를 증가시키는 것인 단계;
- [0220] - 층을 조사하여, 액체에 의해 접촉된 층의 영역 내의 입자는 서로 연합되고 액체에 의해 접촉되지 않은 층의 영역 내의 입자는 서로 연합되지 않도록 하는 단계.
- [0221] 이 실시양태는, 예를 들어 IR 흡수제를 함유하는 액체를 잉크젯 방법을 사용하여 층 상에 적용하는 것을 포함할 수 있다. 층의 조사는, IR 흡수제를 포함하는 액체와 접촉된 입자들의 선택적 가열을 초래한다. 이는, 입자의 연합이 달성되는 것을 가능하도록 만든다. 임의로, 사용되는 에너지를 향해 그의 거동의 관점에 있어서 에너지-흡수 액체에 대해 상보적인 제2 액체를 사용하는 것이 또한 가능하다. 제2 액체가 적용되는 영역 내에서, 사용된 에너지는 흡수되지 않고 그보다는 반사된다. 따라서, 제2 액체 아래의 영역은 음영화된다. 이는 용융될 층의 영역과 용융되지 않을 층의 영역 사이의 분리 첨에도 증가를 가능하도록 만든다.
- [0222] 추가의 바람직한 실시양태에서, 적층 제조 방법에 의한 물품의 제조는 하기 단계를 포함한다:
- [0223] - 적어도 부분적으로 용융된 구성 물질의 필라멘트를 캐리어 상에 적용하여 물품의 제1 선택된 단면에 상응하는 구성 물질의 층을 수득하는 단계;
- [0224] - 적어도 부분적으로 용융된 구성 물질의 필라멘트를 구성 물질의 이전에 적용된 층 상에 적용하여 물품의 추가의 선택된 단면에 상응하며 이전에 적용된 층에 연합되는 구성 물질의 추가의 층을 수득하는 단계;
- [0225] - 적어도 부분적으로 용융된 구성 물질의 필라멘트를 구성 물질의 이전에 적용된 층 상에 적용하는 단계를 물품이 형성될 때까지 반복하는 단계.
- [0226] 이 실시양태는 용융 코팅 또는 융합 침착 모델링 (FDM) 방법이다. 적용의 반복 수가 충분히 낮으면, 구성되는 물품은 또한 2차원 물품으로서 언급될 수 있다. 이러한 2차원 물품은 또한 코팅으로서 특성화될 수 있다. 그의 구성은 예를 들어 적용을 위해 ≥ 2 내지 ≤ 20 회 반복을 수행하는 것을 포함할 수 있다.
- [0227] 적용되는 개개의 필라멘트는 $\geq 30 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2000 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $\geq 40 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1000 \mu\text{m}$, 또한 특히 바람직하게는 $\geq 50 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 500 \mu\text{m}$ 의 직경을 가질 수 있다.
- [0228] 방법의 이 실시양태의 제1 단계는 캐리어 상의 제1 층의 구성에 관한 것이다. 후속적으로, 물품 형태의 요망되는 최종 결과가 수득될 때까지, 구성 물질의 이전에 적용된 플라이에 추가의 플라이를 적용하는 제2 단계가 실행된다. 적어도 부분적으로 용융된 구성 물질이 물질의 기존 플라이에 접합되어 z 방향으로 구조물을 형성한다.
- [0229] 추가의 바람직한 실시양태에서, 구성 물질은 $\geq 20^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 240^\circ\text{C}$ (바람직하게는 $\geq 40^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 220^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $\geq 70^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 200^\circ\text{C}$)의 용융 범위 (DSC, 시차 주사 열량측정법; 5 K/min의 가열 속도로 제2 가열), $\geq 40 \text{ A}$ 내지 $\leq 85 \text{ D}$ (바람직하게는 ≥ 50 쇼어 A 내지 ≤ 80 쇼어 D, 보다 바람직하게는 ≥ 60 쇼어 A 내지 ≤ 75 쇼어 D)의 DIN ISO 7619-1에 따른 쇼어 경도를 갖는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함한다.
- [0230] 이 DSC 분석에서는, 물질을 하기 온도 사이클에 적용한다: 마이너스 60°C 에서 1분, 이어서 20 켈빈/분으로 240

℃까지 가열, 이어서 5 켈빈/분으로 마이너스 60℃까지 냉각, 이어서 마이너스 60℃에서 1분, 이어서 20 켈빈/분으로 240℃까지 가열.

- [0231] 추가의 바람직한 실시양태에서, 구성 물질은,
- [0232] $\geq 20^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 240^\circ\text{C}$ (바람직하게는 $\geq 40^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 220^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $\geq 70^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 200^\circ\text{C}$)의 용융 범위 (DSC, 시차 주사 열량측정법; 5 K/min의 가열 속도로 제2 가열)를 갖고,
- [0233] ≥ 40 A 내지 ≤ 85 D (바람직하게는 ≥ 50 쇼어 A 내지 ≤ 80 쇼어 D, 보다 바람직하게는 ≥ 60 쇼어 A 내지 ≤ 75 쇼어 D)의 DIN ISO 7619-1에 따른 쇼어 경도를 갖고,
- [0234] 5 내지 15 (바람직하게는 ≥ 6 내지 ≤ 12 , 보다 바람직하게는 ≥ 7 내지 ≤ 10) $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ 의, 온도 T에서의 ISO 1133 (10 kg)에 따른 용융 부피 지수 (MVR: melt volume rate)를 갖고,
- [0235] 20℃만큼의 상기 온도 T의 증가 시 ≤ 90 (바람직하게는 ≤ 70 , 보다 바람직하게는 ≤ 50) $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ 의 용융 부피 지수 (10 kg)에서의 변화를 나타내는
- [0236] 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함한다.
- [0237] 이 DSC 분석에서도, 물질을 하기 온도 사이클에 적용한다: 마이너스 60℃에서 1분, 이어서 20 켈빈/분으로 220℃까지 가열, 이어서 5 켈빈/분으로 마이너스 60℃까지 냉각, 이어서 마이너스 60℃에서 1분, 이어서 20 켈빈/분으로 220℃까지 가열.
- [0238] 이 열가소성 엘라스토머, 바람직하게는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는, 균일한 용융 특징을 갖는다. 용융 특징은, 온도의 함수로서 5분의 예열 시간 및 10 kg에서 ISO 1133에 따른 MVR (용융 부피 지수)에서의 변화에 의해 결정된다. 출발 온도 T_x 에서 MVR이 5 내지 15 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ 의 출발 값을 갖고 T_{x+20} 로의 20℃만큼의 온도의 증가의 결과로서 90 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ 이하만큼 증가하는 경우에, 용융 특징은 "균일"한 것으로 고려된다.
- [0239] 추가의 바람직한 실시양태에서, 구성 물질은 하기 성분의 반응으로부터 수득가능한 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함한다:
- [0240] a) 적어도 1종의 유기 디이소시아네이트
- [0241] b) 이소시아네이트-반응성 기를 갖고, $\geq 500 \text{ g/mol}$ 내지 $\leq 6000 \text{ g/mol}$ 의 수-평균 분자량 (M_n) 및 ≥ 1.8 내지 ≤ 2.5 의 성분 b)의 총 합계의 수-평균 관능가를 갖는 적어도 1종의 화합물
- [0242] c) 60-450 g/mol 의 분자량 (M_n) 및 1.8 내지 2.5의 사슬 연장제 c)의 총 합계의 수-평균 관능가를 갖는 적어도 1종의 사슬 연장제.
- [0243] 이 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 (TPU)의 합성을 위한, 이소시아네이트 성분 a)의 구체적 예는 하기를 포함한다: 지방족 디이소시아네이트, 예컨대 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-헵타메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로지방족 디이소시아네이트, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥산 2,4-디이소시아네이트 및 1-메틸시클로헥산 2,6-디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물, 및 또한 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,4'-톨릴렌 디이소시아네이트 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트의 혼합물, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 우레탄-개질 액체 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트-1,2-디페닐에탄 및 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 96 중량% 초과 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 함량을 갖는 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체 혼합물, 또한 특별히 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트가 바람직하게 사용된다. 언급된 디이소시아네이트는 단독으로 또는 서로와의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 이들은 또한 최대 15 mol% (총 디이소시아네이트 기준)의 폴리이소시아네이트와 함께 사용될 수 있지만, 첨가될 수 있는 폴리이소시아네이트의 최대량은 여전히 열가소성 가공가능한 생성물을 제공하는 양이다. 폴리

이소시아네이트의 예는 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트 및 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트이다.

[0244] b)에 의해 포함되는 장쇄 이소시아네이트-반응성 화합물의 예는 평균적으로 적어도 1.8 내지 3.0 제레비티노프-활성 수소 원자 및 500 내지 10000 g/mol의 수-평균 분자량을 갖는 것들을 포함한다. 이들은, 아미노 기, 티올 기 또는 카르복실 기를 갖는 화합물에 추가로, 특별히 2 내지 3개, 바람직하게는 2개의 히드록실 기를 갖는 화합물, 구체적으로 500 내지 6000 g/mol의 수-평균 분자량 Mn을 갖는 것들, 특히 바람직하게는 600 내지 4000 g/mol의 수-평균 분자량 Mn을 갖는 것들, 예를 들어 히드록실 기-함유 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리에스테르 폴리아미드를 포함한다. 적합한 폴리에스테르 디올은, 알킬렌 라디칼 내에 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 알킬렌 옥시드를 2개의 활성 수소 원자를 결합된 형태로 함유하는 출발물 분자와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 알킬렌 옥시드의 예는 하기를 포함한다: 에틸렌 옥시드, 1,2-프로필렌 옥시드, 에피클로로히드린 및 1,2-부틸렌 옥시드 및 2,3-부틸렌 옥시드. 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 및 1,2-프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 알킬렌 옥시드는 개별적으로, 교대로 연속하여 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 유용한 출발물 분자의 예는 물, 아미노 알콜, 예컨대 N-알킬디에탄올아민, 예를 들어 N-메틸디에탄올아민, 및 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올을 포함한다. 임의로 출발물 분자의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 적합한 폴리에테르 디올은 테트라히드로푸란의 히드록실-함유 중합 생성물을 추가로 포함한다. 이관능성 폴리에테르 디올을 기준으로 하여 0 중량% 내지 30 중량%의 비율로, 그러나 여전히 열가소성 가공가능한 생성물을 제공하는 양 이하로 삼관능성 폴리에테르를 사용하는 것이 또한 가능하다. 본질적으로 선형인 폴리에테르 디올은 바람직하게는 500 내지 6000 g/mol의 수-평균 분자량 n을 갖는다. 이들은 개별적으로 또는 서로와의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

[0245] 적합한 폴리에스테르 디올은, 예를 들어, 2 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 디카르복실산, 및 다가 알콜로부터 제조될 수 있다. 고려되는 디카르복실산은, 예를 들어 지방족 디카르복실산, 예컨대 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산 및 세바스산, 또는 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산을 포함한다. 디카르복실산은 개별적으로 또는 혼합물로서, 예를 들어 숙신산, 글루타르산 및 아디프산 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 폴리에스테르 디올을 생성하기 위해, 일부 경우에는 디카르복실산이 아니라 그보다 상응하는 디카르복실산 유도체, 예컨대 알콜 라디칼 내에 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산 디에스테르, 카르복실산 무수물 또는 카르보닐 클로라이드를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 다가 알콜의 예는 2 내지 10개, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 글리콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,3-프로판디올 또는 디프로필렌 글리콜을 포함한다. 요망되는 특성에 따라, 다가 알콜은 단독으로 또는 서로와의 혼합물로 사용될 수 있다. 탄산과 언급된 디올, 특별히 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것들, 예컨대 1,4-부탄디올 또는 1,6-헥산디올의 에스테르, ω-히드록시카르복실산, 예컨대 ω-히드록시카프로산의 축합 생성물, 또는 락톤, 예를 들어 임의로 치환된 ω-카프로락톤의 중합 생성물이 또한 적합하다. 바람직하게 사용되는 폴리에스테르 디올은 에탄디올 폴리아디페이트, 1,4-부탄디올 폴리아디페이트, 에탄디올 1,4-부탄디올 폴리아디페이트, 1,6-헥산디올 네오펜틸 글리콜 폴리아디페이트, 1,6-헥산디올 1,4-부탄디올 폴리아디페이트 및 폴리카프로락톤이다. 폴리에스테르 디올은 바람직하게는 450 내지 6000 g/mol의 수-평균 분자량 Mn을 갖고, 개별적으로 또는 서로와의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

[0246] 사슬 연장제 c)는 평균적으로 1.8 내지 3.0개의 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖고, 60-450 g/mol의 분자량을 갖는다. 이는 아미노 기, 티올 기 또는 카르복실 기를 갖는 화합물, 또한 2 내지 3개, 바람직하게는 2개의 히드록실 기를 갖는 것들을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0247] 바람직하게 사용되는 사슬 연장제는 2 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디올, 예를 들어 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜이다. 그러나, 테레프탈산과 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 글리콜의 디에스테르, 예를 들어 테레프탈산 비스-에틸렌 글리콜 또는 테레프탈산 비스-부탄-1,4-디올, 히드로퀴논, 예를 들어 1,4-디(b-히드록시에틸)히드로퀴논의 히드록시알킬렌 에테르, 에톡실화 비스페놀, 예를 들어 1,4-디(b-히드록시에틸)비스페놀 A, (시클로)지방족 디아민, 예컨대 이소포론디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌-1,2-디아민, 프로필렌-1,3-디아민, N-메틸프로필렌-1,3-디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민 및 방향족 디아민, 예컨대 톨릴렌-2,4-디아민, 톨릴렌-2,6-디아민, 3,5-디에틸톨릴렌-2,4-디아민 또는 3,5-디에틸톨릴렌-2,6-디아민 또는 1급 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라알킬-치환된 4,4'-디아미노디페닐메탄이 또한 적합하다. 특히 바람직하게 사용되는 사슬 연장제는 에탄

디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-디(β -히드록시에틸)히드로퀴논 또는 1,4-디(β -히드록시에틸)비스페놀 A이다. 상기 언급된 사슬 연장제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

- [0248] 추가로, 비교적 소량의 트리올이 또한 첨가될 수 있다.
- [0249] 이소시아네이트에 대해 일관능성인 화합물이, TPU를 기준으로 하여 최대 2 중량%의 비율로 f) 하에 소위 사슬 종결제로서 사용될 수 있다. 적합한 예는 모노아민, 예컨대 부틸- 및 디부틸아민, 옥틸아민, 스테아릴아민, N-메틸스테아릴아민, 피롤리딘, 피페리딘 또는 시클로헥실아민, 모노알콜, 예컨대 부탄올, 2-에틸헥산올, 옥탄올, 도데칸올, 스테아릴 알콜, 다양한 아밀 알콜, 시클로헥산올 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르를 포함한다.
- [0250] 열가소성 가공가능한 폴리우레탄 엘라스토머가 제조되어야 하는 경우에, 이소시아네이트-반응성 물질은 바람직하게는, 이들의 수-평균 관능가가 2를 현저히 초과하지 않도록 선택되어야 한다. 따라서, 보다 높은-관능성 화합물이 사용되는 경우에는, < 2의 관능가를 갖는 화합물을 사용하여 전체 관능가가 감소되어야 한다.
- [0251] 이소시아네이트 기 및 이소시아네이트-반응성 기의 상대적 양은 바람직하게는 비율이 0.9:1 내지 1.2:1, 바람직하게는 0.95:1 내지 1.1:1이 되도록 선택된다.
- [0252] 본 발명에 따라 사용되는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는, TPU의 총량을 기준으로 하여, 50 중량% 이하의, 통상적 보조제 및 첨가제 물질을 보조제 및/또는 첨가제 물질로서 함유할 수 있다. 전형적인 보조제 및 첨가제 물질은 촉매, 블로킹방지제, 억제제, 안료, 착색제, 난연제, 노화 및 풍화 영향에 대한, 또한 가수분해, 광, 열 및 변색에 대한 안정화제, 가소제, 윤활제 및 탈형제, 정진균 및 정균 물질, 강화제 및 무기 및/또는 유기 충전제 및 이들의 혼합물이다.
- [0253] 첨가제 물질의 예는 윤활제, 예컨대 지방 산 에스테르, 그의 금속 비누, 지방 산 아마이드, 지방 산 에스테르 아마이드 및 실리콘 화합물, 및 강화제, 예를 들어 섬유상 강화제, 예컨대 선행 기술에 따라 제조되고 또한 일정 크기로 처리될 수 있는 무기 섬유이다. 언급된 보조제 및 첨가제 물질에 대한 추가의 정보는 전문 문헌, 예를 들어 논문 [J.H. Saunders and K.C. Frisch "High Polymers", Volume XVI, Polyurethanes, Part 1 and 2, Interscience Publishers 1962/1964, "Taschenbuch fuer Kunststoff-Additive", R. Gaechter and H. Mueller (Hanser Verlag Munich 1990)] 또는 DE-A 29 01 774에서 찾아볼 수 있다.
- [0254] 적합한 촉매는 선행 기술로부터 공지된 통상적 3급 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 디아자비스클로[2.2.2]옥탄 등 및 또한 특히 유기 금속 화합물, 예컨대 티타네이트 에스테르, 철 화합물 또는 주석 화합물, 예컨대 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트 또는 지방족 카르복실산의 디알킬틴 염, 예컨대 디부틸주석 디아세테이트 또는 디부틸주석 디라우레이트 등이다. 바람직한 촉매는 유기 금속 화합물, 특히 티타네이트 에스테르, 철 화합물 및 주석 화합물이다. 사용되는 TPU 중 촉매의 총량은, TPU의 총량을 기준으로 하여, 일반적으로 약 0 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 2 중량%이다.
- [0255] 추가의 바람직한 실시양태에서, 구성 물질은, $\geq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 용융 범위 (DSC, 시차 주사 열량측정법; 5 K/min의 가열 속도로 제2 가열) 및 $\geq 10\text{ Pas}$ 내지 $\leq 1000000\text{ Pas}$ 의 복합 점도의 크기 $|\eta^*|$ ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 1/s의 각 주파수에서 플레이트/플레이트 진동 진단 점도계로 용융물에서의 점도측정법 측정에 의해 결정됨)를 갖는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함한다.
- [0256] 이 열가소성 엘라스토머는 $\geq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $\geq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 또한 보다 바람직하게는 $\geq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 용융 범위를 갖는다. 용융 범위의 결정을 위한 DSC 분석에서는, 물질을 하기 온도 사이클에 적용한다: $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1분, 이어서 5 켈빈/분으로 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 가열, 이어서 5 켈빈/분으로 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각, 이어서 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1분, 이어서 5 켈빈/분으로 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 가열.
- [0257] 상기 DSC 프로토콜에 따라 결정가능한 용융 작업의 개시와 용융 작업의 종료 사이의 온도 간격은 $\leq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $\leq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 또한 보다 바람직하게는 $\leq 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 것이 가능하다.
- [0258] 이 열가소성 엘라스토머는 추가로, $\geq 10\text{ Pas}$ 내지 $\leq 1000000\text{ Pas}$ 의 복합 점도의 크기 $|\eta^*|$ ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 1/s의 각 주파수에서 ISO 6721-10:2015-04에 따라 플레이트/플레이트 진동 점도계로 용융물에서의 점도측정법 측정에 의해 결정됨)를 갖는다. $|\eta^*|$ 는 바람직하게는 $\geq 100\text{ Pas}$ 내지 $\leq 500000\text{ Pas}$, 보다 바람직하게는 $\geq 1000\text{ Pas}$ 내지 $\leq 200000\text{ Pas}$ 이다.
- [0259] 복합 점도의 크기 $|\eta^*|$ 는 동적-기계적 물질 분석에서 여기 주파수 ω 에 대한 점탄성 계수 G' (저장 탄성률) 및

G" (손실 탄성률)의 비율을 나타낸다:

$$|\eta^*| = \sqrt{\left[\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2\right]} = \frac{|G^*|}{\omega}$$

[0260]

[0261]

추가 바람직한 실시양태에서, 구성 물질은 폴리이소시아네이트 성분 및 폴리올 성분의 반응으로부터 수득가능한 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하며, 상기 폴리올 성분은 $\geq 25^\circ\text{C}$ 의 비-유동점 (ASTM D5985)을 갖는 폴리에스테르 폴리올을 포함한다.

[0262]

이 폴리우레탄을 얻기 위한 반응에서 사슬 연장제로서 임의로 또한 사용가능한 것은 ≥ 62 내지 ≤ 600 g/mol의 분자량 범위의 디올이다.

[0263]

이 폴리이소시아네이트 성분은 대칭 폴리이소시아네이트 및/또는 비대칭 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다. 대칭 폴리이소시아네이트의 예는 4,4'-MDI 및 HDI이다.

[0264]

비대칭 폴리이소시아네이트의 경우에, 분자 내의 1개의 NCO 기의 입체 환경이 추가의 NCO 기의 입체 환경과 상이하다. 이에 따라, 1개의 이소시아네이트 기가 이소시아네이트-반응성 기, 예를 들어 OH 기와 보다 빠르게 반응하면서, 나머지 이소시아네이트 기는 덜 반응성이다. 폴리이소시아네이트의 비대칭 구성의 하나의 결과는 이들 폴리이소시아네이트로 형성된 폴리우레탄이 또한 보다 덜 선형인 구조를 갖는 것이다.

[0265]

적합한 비대칭 폴리이소시아네이트의 예는 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 에틸에틸렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 (H_{12} -MDI)의 비대칭 이성질체, 1,4-디이소시아네이토시클로헥산의 비대칭 이성질체, 1,3-디이소시아네이토시클로헥산의 비대칭 이성질체, 1,2-디이소시아네이토시클로헥산의 비대칭 이성질체, 1,3-디이소시아네이토시클로펜탄의 비대칭 이성질체, 1,2-디이소시아네이토시클로펜탄의 비대칭 이성질체, 1,2-디이소시아네이토시클로부탄의 비대칭 이성질체, 1-이소시아네이토메틸-3-이소시아네이토-1,5,5-트리메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 1-메틸-2,4-디이소시아네이토시클로헥산, 1,6-디이소시아네이토-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아네이토-2,4,4-트리메틸헥산, 5-이소시아네이토-1-(3-이소시아네이토프로프-1-일)-1,3,3-트리메틸시클로헥산, 5-이소시아네이토-1-(4-이소시아네이토부트-1-일)-1,3,3-트리메틸시클로헥산, 1-이소시아네이토-2-(3-이소시아네이토프로프-1-일)시클로헥산, 1-이소시아네이토-2-(2-이소시아네이토에트-1-일)시클로헥산, 2-헵틸-3,4-비스(9-이소시아네이토노닐)-1-펜틸시클로헥산, 노르보르난 디이소시아네이토메틸, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 나열된 디이소시아네이트의 유도체, 특별히 이량체화 또는 삼량체화된 유형, 또는 이들 중 적어도 2종의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0266]

폴리이소시아네이트 성분으로서 4,4'-MDI 또는 IPDI 및 HDI 및/또는 PDI를 함유하는 혼합물이 바람직하다.

[0267]

이 폴리올 성분은 $\geq 25^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $\geq 35^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $\geq 35^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 55^\circ\text{C}$ 의 비-유동점 (ASTM D5985)을 갖는 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 비-유동점을 결정하기 위해, 샘플을 함유하는 시험 용기를 저속 회전 (0.1 rpm)으로 셋팅한다. 유연하게 마운팅된 측정 헤드를 샘플 중에 침지시키고, 비-유동점의 달성 시, 이는 점도에서의 급작스런 증가로 인해 그의 위치로부터 이동하고; 생성된 기울임 움직임은 센서를 촉발시킨다.

[0268]

이러한 비-유동점을 가질 수 있는 폴리에스테르 폴리올의 예는 프탈산, 프탈산 무수물 또는 대칭 α, ω - C_4 - 내지 C_{10} -디카르복실산과 1종 이상의 C_2 - 내지 C_{10} -디올의 반응 생성물이다. 이들은 바람직하게는 ≥ 400 g/mol 내지 ≤ 6000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는다. 적합한 디올은 특별히 모노에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 네오펜틸 글리콜이다.

[0269]

바람직한 폴리에스테르 폴리올을 이들의 산 및 디올 성분을 기재함으로써 하기에 구체화한다: 아디프산 + 모노에틸렌 글리콜; 아디프산 + 모노에틸렌 글리콜 + 1,4-부탄디올; 아디프산 + 1,4-부탄디올; 아디프산 + 1,6-헥산디올 + 네오펜틸 글리콜; 아디프산 + 1,6-헥산디올; 아디프산 + 1,4-부탄디올 + 1,6-헥산디올; 프탈산(무수물) + 모노에틸렌 글리콜 + 트리메틸올프로판; 프탈산(무수물) + 모노에틸렌 글리콜. 바람직한 폴리우레탄은, 폴리이소시아네이트 성분으로서 IPDI 및 HDI를 함유하는 혼합물 및 상기 언급된 바람직한 폴리에스테르 폴리올을 함유하는 폴리올 성분으로부터 수득된다. 폴리이소시아네이트 성분으로서 IPDI 및 HDI를 함유하는 혼합물과 아디프산 + 1,4-부탄디올 + 1,6-헥산디올로부터 형성된 폴리에스테르 폴리올의 조합이 폴리우레탄 형성을 위해 특히

바람직하다.

- [0270] 이들 폴리에스테르 폴리올이 ≥ 25 내지 ≤ 170 mg KOH/g의 OH가 (DIN 53240) 및/또는 ≥ 50 내지 ≤ 5000 mPas의 점도 (75°C, DIN 51550)를 갖는 것이 추가로 바람직하다.
- [0271] 한 예는 폴리이소시아네이트 성분 및 폴리올 성분의 반응으로부터 수득가능한 폴리우레탄이며, 여기서 폴리이소시아네이트 성분은 HDI 및 IPDI를 포함하고, 폴리올 성분은, 아디프산 및 또한 1,6-헥산디올 및 1,4-부탄디올을 $\geq 1:4$ 내지 $\leq 4:1$ 의 이들 디올의 몰비로 포함하는 반응 혼합물의 반응으로부터 수득가능하며 ≥ 4000 g/mol 내지 ≤ 6000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n (GPC, 폴리스티렌 표준에 대하여)을 갖는 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 이러한 폴리우레탄은 ≥ 4000 Pas 내지 ≤ 160000 Pas의 복합 점도의 크기 $|\eta^*|$ (100°C 및 1/s의 각 주파수에서 ISO 6721-10:2015-09에 따라 플레이트/플레이트 진동 점도계로 용융물에서의 점도측정법 측정에 의해 결정됨)를 가질 수 있다.
- [0272] 적합한 폴리우레탄의 추가의 예는 하기와 같다:
- [0273] 1. EP 0192946 A1에 기재된 바와 같은 말단 히드록실 기를 갖는 실질적으로 선형인 폴리에스테르 폴리우레탄으로서,
- [0274] a) 600 초과와 분자량을 갖는 폴리에스테르 디올 및 임의로
- [0275] b) 사슬 연장제로서 62 내지 600 g/mol의 분자량 범위의 디올과
- [0276] c) 지방족 디이소시아네이트
- [0277] 를, 1:0.9 내지 1:0.999의 성분 a) 및 b)의 히드록실 기 대 성분 c)의 이소시아네이트 기의 당량비를 유지하면서 반응시킴으로써 제조되며, 여기서 성분 a)는, (i) 아디프산 및 (ii) 4:1 내지 1:4의 디올의 몰비를 갖는 1,4-디히드록시부탄 및 1,6-디히드록시헥산의 혼합물을 기제로 하는, 적어도 80 중량%의 정도로 4000 내지 6000의 분자량 범위의 폴리에스테르 디올로 이루어지는 것인,
- [0278] 폴리에스테르 폴리우레탄.
- [0279] 1. 하에 언급된 폴리에스테르 폴리우레탄에서는, 성분 a)가 100%의 정도로 4000 내지 6000의 분자량 범위의 폴리에스테르 디올로 이루어지며, 여기서 그의 제조는 7:3 내지 1:2의 몰비의 1,4-디히드록시부탄 및 1,6-디히드록시헥산의 혼합물을 디올 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0280] 1. 하에 언급된 폴리에스테르 폴리우레탄에서는, 성분 c)가 IPDI 및 또한 HDI를 포함하는 것이 추가로 바람직하다.
- [0281] 1. 하에 언급된 폴리에스테르 폴리우레탄에서는, 그의 제조가 성분 b)로서 1,2-디히드록시에탄, 1,3-디히드록시프로판, 1,4-디히드록시부탄, 1,5-디히드록시펜탄, 1,6-디히드록시헥산 또는 이들 중 적어도 2종의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 알칸 디올을 성분 a)를 기준으로 하여 200 히드록실 당량 퍼센트 이하의 양으로 공동-사용하는 것을 포함하는 것이 추가로 바람직하다.
- [0282] 100°C까지의 가열 및 ≥ 1 분 (바람직하게는 ≥ 1 분 내지 ≤ 30 분, 보다 바람직하게는 ≥ 10 분 내지 ≤ 15 분) 동안 25°C 내지 40°C의 온도 간격에 걸쳐 4°C/min의 냉각 속도로의 20°C까지의 냉각 후 열가소성 엘라스토머가 ≥ 100 kPa 내지 ≤ 1 MPa의 저장 탄성률 G' (1/s의 각 주파수에서 ISO 6721-10:2015-09에 따라 플레이트/플레이트 진동 점도계로 각각 지배적 온도에서 결정됨)를 갖고, 20°C까지의 냉각 및 20분 동안 저장 후 ≥ 10 MPa의 저장 탄성률 G' (1/s의 각 주파수에서 ISO 6721-10:2015-09에 따라 플레이트/플레이트 진동 점도계를 사용하여 20°C에서 결정됨)를 갖는 것이 추가로 가능하다.
- [0283] 하기 조합이 본 발명에 따른 방법에서 바람직하다:
- [0284] - 물품 제조를 위한 분말 소결 방법;
- [0285] - 폴리이소시아네이트 성분 및 폴리올 성분의 반응으로부터 수득가능한 폴리우레탄을 함유하는 구성 물질로서, 여기서 폴리이소시아네이트 성분은 HDI 및 IPDI를 포함하고, 여기서 폴리올 성분은, 아디프산 및 또한 1,6-헥산디올 및 1,4-부탄디올을 $\geq 1:4$ 내지 $\leq 4:1$ 의 이들 디올의 몰비로 포함하는 반응 혼합물의 반응으로부터 수득가능하며 ≥ 4000 g/mol 내지 ≤ 6000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n (GPC, 폴리스티렌 표준에 대하여)을 갖는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 것인 구성 물질.

- [0286] - 음이온성 지방족 폴리에스테르폴리우레탄 분산액.
- [0287] 하기 조합이 마찬가지로 본 발명에 따른 방법에서 바람직하다:
- [0288] - 물품 제조를 위한 분말 소결 방법;
- [0289] - 폴리이소시아네이트 성분 및 폴리올 성분의 반응으로부터 수득가능한 폴리우레탄을 함유하는 구성 물질로서, 여기서 폴리이소시아네이트 성분은 MDI (바람직하게는 4,4'-MDI)를 포함하고, 여기서 폴리올 성분은, 아디프산 및 또한 1,6-헥산디올 및 1,4-부탄디올을 $\geq 1:4$ 내지 $\leq 4:1$ 의 이들 디올의 몰비로 포함하는 반응 혼합물의 반응으로부터 수득가능하며 $\geq 4000 \text{ g/mol}$ 내지 $\leq 6000 \text{ g/mol}$ 의 수-평균 분자량 M_n (GPC, 폴리스티렌 표준에 대하여)을 갖는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 것인 구성 물질.
- [0290] - 음이온성 지방족 폴리에스테르폴리우레탄 분산액.
- [0291] 본 발명은 추가로, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 적어도 부분적으로 코팅된 물품에 관한 것이다.
- [0292] 본 발명을 보다 특히 하기 실시예에 의해 설명하지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0293] 실시예 1 내지 4: 폴리우레탄 분산액의 제조
- [0294] 본 발명에 따라 사용가능한 폴리우레탄 분산액의 제조를 하기에 기재하지만, 이에 제한되지는 않는다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 백분율은 중량을 기준으로 한다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 분석 측정은 23°C의 온도에 대한 것이다. 고형분 함량은 DIN-EN ISO 3251에 따라 결정하였다. 달리 명백히 언급되지 않는 한, NCO 함량은 DIN-EN ISO 11909에 따른 부피측정 수단에 의해 결정하였다. 유리 NCO 기에 대한 검사는 IR 분광법에 의해 수행하였다 (2260 cm^{-1} 에서의 밴드). 기록된 점도는, 안톤 파르 저머니 게엠베하(Anton Paar Germany GmbH, 독일 오스트필데른)로부터의 회전 점도계로 23°C에서 DIN 53019에 따른 회전 점도측정법에 의해 결정하였다. 폴리우레탄 분산액의 평균 입자 크기의 결정 (수-평균이 기록됨)은 레이저 상관 분광법 (기기: 말번 제타사이저 (Malvern Zetasizer) 1000, 말번 인스트루먼츠 리미티드(Malvern Inst. Limited))에 의해 수행하였다.
- [0295] 사용된 물질 및 약어:
- [0296] 디아미노술포네이트: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (물 중 45%)
- [0297] 데스모펜(Desmophen) 2020/C2200: 폴리카르보네이트 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수-평균 분자량 2000 g/mol (코베스트로 아게(Covestro AG), 독일 레버쿠젠)
- [0298] 폴리THF 2000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수-평균 분자량 2000 g/mol (바스프 아게 (BASF AG), 독일 루드빅샤펜))
- [0299] 폴리THF 1000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 112 mg KOH/g, 수-평균 분자량 1000 g/mol (바스프 아게, 독일 루드빅샤펜)
- [0300] 폴리에테르 LB 25: 일관능성 에틸렌 옥시드-/프로필렌 옥시드-기재 폴리에테르, 수-평균 분자량 2250 g/mol, OH가 25 mg KOH/g (코베스트로 아게, 독일 루드빅샤펜)
- [0301] 실시예 1:
- [0302] 987.0 g의 폴리THF 2000, 375.4 g의 폴리THF 1000, 761.3 g의 데스모펜 C2200 및 44.3 g의 폴리에테르 LB 25를 표준 교반 장치 내에서 70°C까지 가열하였다. 후속적으로, 70°C에서, 237.0 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 313.2 g의 이소포론 디이소시아네이트의 혼합물을 5 min에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 이론적 NCO 값이 달성될 때까지 120°C에서 교반하였다. 최종 예비중합체를 4830 g의 아세톤으로 용해시키고, 50°C까지 냉각시킨 후, 25.1 g의 에틸렌디아민, 116.5 g의 이소포론디아민, 61.7 g의 디아미노술포네이트 및 1030 g의 물의 용액을 10 min에 걸쳐 첨가하였다. 후교반 시간은 10 min이었다. 이어서, 혼합물을 1250 g의 물 첨가에 의해 분산시켰다. 그 후, 진공 하에 증류에 의해 용매를 제거하였다. 아세톤의 잔류 함량은 최종 분산액을 기준으로 하여 1 중량% 미만이었다.
- [0303] 수득된 백색 분산액은 하기 특성을 가졌다:
- [0304] 고형분 함량: 61%

- [0305] 입자 크기 (LCS): 312 nm
- [0306] 점도 (점도계, 23°C): 241 mPas
- [0307] pH (23°C): 6.02
- [0308] 실시예 2:
- [0309] 450 g의 폴리THF 1000 및 2100 g의 폴리THF 2000을 70°C까지 가열하였다. 후속적으로, 70°C에서, 225.8 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 298.4 g의 이소포론 디이소시아네이트의 혼합물을 5 min에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 NCO 함량이 이론값 미만으로 떨어질 때까지 100-115°C에서 교반하였다. 최종 예비중합체를 50°C에서 5460 g의 아세톤으로 용해시킨 후, 29.5 g의 에틸렌디아민, 143.2 g의 디아미노술포네이트 및 610 g의 물의 용액을 10 min에 걸쳐 첨가하였다. 후교반 시간은 15 min이었다. 이어서, 혼합물을 1880 g의 물 첨가에 의해 10 min에 걸쳐 분산시켰다. 그 후, 감압 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 저장-안정성 분산액을 수득하였다. 아세톤의 잔류 함량은 최종 분산액을 기준으로 하여 1 중량% 미만이었다.
- [0310] 고형분 함량: 56%
- [0311] 입자 크기 (LCS): 276 nm
- [0312] 점도: 1000 mPas
- [0313] pH (23°C): 7.15
- [0314] 실시예 3:
- [0315] 1700 g/mol의 평균 분자량을 갖는 아디프산, 헥산디올 및 네오펜틸 글리콜로 구성된 1649.0 g의 폴리에스테르를 65°C까지 가열하였다. 후속적으로, 70°C에서, 291.7 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 5 min에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 NCO 함량이 이론값 미만으로 떨어질 때까지 100-115°C에서 교반하였다. 최종 예비중합체를 50°C에서 3450 g의 아세톤으로 용해시킨 후, 16.8 g의 에틸렌디아민, 109.7 g의 디아미노술포네이트 및 425 g의 물의 용액을 3 min 내에 계량투입하였다. 후교반 시간은 15 min이었다. 이어서, 혼합물을 1880 g의 물 첨가에 의해 10 min에 걸쳐 분산시켰다. 그 후, 감압 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 저장-안정성 분산액을 수득하였다.
- [0316] 고형분 함량: 42%
- [0317] 입자 크기 (LCS): 168 nm
- [0318] 점도: 425 mPas
- [0319] pH: 7.07
- [0320] 실시예 4:
- [0321] 82.5 g의 폴리THF 1000, 308 g의 폴리THF 2000 및 10.0 g의 2-에틸헥산올을 70°C까지 가열하였다. 후속적으로, 70°C에서, 41.4 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 54.7 g의 이소포론 디이소시아네이트의 혼합물을 5 min에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 NCO 함량이 이론값 미만으로 떨어질 때까지 110-125°C에서 교반하였다. 최종 예비중합체를 50°C에서 880 g의 아세톤으로 용해시킨 후, 3.8 g의 에틸렌디아민, 4.6 g의 이소포론디아민, 26.3 g의 디아미노술포네이트 및 138 g의 물의 용액을 10 min에 걸쳐 첨가하였다. 후교반 시간은 15 min이었다. 이어서, 혼합물을 364 g의 물 첨가에 의해 10 min에 걸쳐 분산시켰다. 그 후, 감압 하에 증류에 의해 용매를 제거하여 저장-안정성 분산액을 수득하였다.
- [0322] 고형분 함량: 49%
- [0323] 입자 크기 (LCS): 181 nm
- [0324] 점도: 1300 mPas
- [0325] pH: 7.22
- [0326] 실시예 5: 분산액으로의 코팅
- [0327] WO 2015/197515 A1의 실시예 1에 기재된 바와 같은 분말상의 에스테르-기재 열가소성 폴리우레탄을 구성 물질로

서 사용하였다. 이를, 약 56.7 중량%의 아디프산 및 약 43.3 중량%의 1,4-부탄디올을 기재로 하는 약 900 g/mol의 수-평균 분자량을 갖는 1 mol의 폴리에스테르 디올 및 약 1.45 mol의 1,4-부탄디올, 약 0.22 mol의 1,6-헥산디올, >98 중량%의 4,4'-MDI를 포함하는 약 2.67 mol의 기술적 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 0.05 중량%의 이르가녹스(Irganox) 1010 (펜타에리트리톨테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트), 바스프 에스이(BASF SE)), 1.1 중량%의 리코왁스(Licowax) E (클라리언트(Clariant)로부터의 몬탄산 에스테르) 및 250 ppm의 주석 디옥토에이트로부터 공지된 정적 혼합기-압출기 방법에 의해 합성하였다. 수득된 TPU는 하기 특성을 가졌다: $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 의 용융 범위 (DSC, 시차 주사 열량측정법; 5 K/min의 가열 속도로 제2 가열), ≥ 40 A 내지 ≤ 85 D의 DIN ISO 7619-1에 따른 쇼어 A 경도, 5 내지 15 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ 의, 온도 T에서의 ISO 1133에 따른 용융 부피 지수 (MVR) 및 20°C 만큼의 상기 온도 T의 증가에 대해 $\leq 90 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 의 용융 부피 지수 (10 kg)에서의 변화.

- [0328] 이 구성 물질을 사용하여 분말 레이저 소결 방법 (SLS)에 의해 S2 시험편을 제조하였다.
- [0329] 수득된 S2 시험편을 10 min 동안, 음이온성 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄 분산액의, 임프라닐(Impranil) DLN W50 (코베스트로 아게, 독일 레버쿠젠)으로서 공지된 수성 폴리우레탄 분산액 중에 침지시키고, 후속적으로 실온에서 일정 중량까지 건조시켰다.
- [0330] 폴리우레탄 분산액으로의 코팅 전과 후에 시험편을 그의 햅틱 특성에 대하여 1 내지 5 포인트의 스케일로 평가하였으며, 여기서 1 포인트의 스코어는 매우 불쾌한 햅틱 특성을 나타내고, 5 포인트의 값은 매우 기분좋은 햅틱 특성을 나타낸다. 시험편은 코팅 전에는 2 포인트, 또한 코팅 후에는 4 포인트의 평가를 받았다.
- [0331] 추가의 시험편의 제조를, 하기 장치 파라미터를 사용하여 셰어보트(Sharebot)로부터의 스노우화이트(Snowwhite) SLS 분말 SLS 장치로 수행하였다: 분말 표면의 온도: 80°C , 스캔 속도: 300 mm/s, 레이저 출력: 60%, "해치(Hatch) 거리": 0.2 mm, 층 높이는 0.15 mm. 사용된 분말은 레만 앤 보스(Lehmann & Voss)로부터의 에스테르-기재 열가소성 폴리우레탄 분말 루보신티(Luvosint) X92A-1 WT였다. 데이터시트의 데이터에 따르면, 이 물질은 -13.6°C 의 유리 전이 온도 (ISO 6721-1), 18 cm^3/min 의 용융 부피 지수 MVR $190^{\circ}\text{C}/2.16 \text{ kg}$ (ISO 1133) 및 88의 레이저-소결된 성분의 쇼어 A 경도 (ISO 868)를 가졌다.
- [0332] 약 0.3의 기공률 Φ 를 갖는 이렇게 수득된 시험편을 실온에서 10분 동안 다양한 수성 분산액 중에 침지시키고, 15분 동안 드립-건조시키고, 이어서 70°C 에서 15분 동안, 또한 100°C 에서 추가의 3분 동안 순환 공기 건조 캐비닛 내에서 열 처리한 후, 실온에서 추가의 3일 저장 후, DIN 53504에 따른 인장 시험에서 시험하였다. 이는 50% 신율에서의 탄성률, 파단 신율 및 파단 응력을 포함하였다.
- [0333] 하기에 기재된 결과로부터, 유사한 조건 하에 폴리우레탄-기재 소결된 생성물과 폴리우레탄-함유 및/또는 이소시아네이트-함유 침윤물의 본 발명의 조합은 비처리된 시험편에 비해 현저히 더 높은 탄성률 및 인장 강도를 달성한다는 것이 매우 쉽게 명백하다. 이는, 폴리우레탄 구성 물질과 폴리우레탄 및/또는 이소시아네이트-기재 침윤물 사이의 특히 우수한 상호작용을 입증하는 것이라고 여겨진다.
- [0334] 본 발명의 실시예는 *로 표시하였으며, 비교예는 (V)로 표시하였다. 침윤 3시간 전에 모든 분산액을 0.3 부의 BYK 331 (알타나 그룹(Altana Group)으로부터 입수가 가능한 무용매 및 용매-함유 산업용 및 자동차용 래커 및 프린팅 잉크에 대한 실리콘-함유 표면 첨가제)과 교반하며 혼합하였다.

샘플 번호	설명
1 (V)	출발 생성물로서의 소결된 막대, 기재된 바와 같이 열-처리됨
2 (V)	샘플 번호 1에 따름, 부가적으로 물로 침윤됨
3 (V)	샘플 번호 1에 따름, 부가적으로 아크로날 A 310 S (아크릴레이트 공중합체 분산액, 50% 고형분; 바스프 에스이)로 침윤됨
4*	샘플 번호 1에 따름, 부가적으로 디스퍼쿨 U54 (폴리우레탄 분산액, 50% 고형분; 코베스트로 아게)로 침윤됨
5*	샘플 번호 1에 따름, 부가적으로 베이히두르 3100, 물 중 50% (친수성화된 이소시아네이트; 코베스트로 아게)로 침윤됨
6*	샘플 번호 1에 따름, 부가적으로 베이드롤 UH 2557 (폴리우레탄 분산액, 30% 고형분; 코베스트로 아게) 및 10% 중량%의 베이히두르 3100의 혼합물로 침윤됨

[0335]

[0336] 침윤 후 샘플의 질량 증가는 하기와 같았다:

샘플 번호	초기 중량 [g]	증가 [g]	증가 [%]
1 (V)	1.018	0	0
2 (V)	1.028	0	0
3 (V)	1.039	0.049	4.72
4*	1.061	0.054	5.09
5*	1.084	0.087	8.03
6*	1.046	0.053	5.07

[0337]

[0338] 기계적 시험의 결과는 하기와 같았다:

샘플 번호	50% 신율에서의 탄성률 [N/mm ²]	파단 응력 [N/mm ²]	파단 신율 [%]
1 (V)	2.829	3.876	132
2 (V)	2.927	4.242	147
3 (V)	2.780	4.138	160
4*	3,460	6.290	221
5*	3.334	6.386	236
6*	3.450	5.013	183

[0339]

[0340] 추가의 시험을 인장 막대 형태의 프린팅된 S2 시험편 상에서 수행하였다. 이들을 저먼 레프랩(German Reprap) 으로부터의 ABS 물질 (100180, ABS 플라스틱 2, 1 kg 1.75 mm - 천연)을 사용하여 FDM 방법에서 프린팅하였다.

[0341] 사용된 프린터는 0.4 mm 다이 및 255°C의 온도를 갖는 프루사(Prusa) i3 MK2였다. 프린팅 파라미터는 하기와 같았다: 압출 다이 직경 0.4 mm, 층 높이 0.2 mm, 프린팅 속도 40 mm/s, 충전재 100%, 압출 온도 255°C, 프린팅 베드 온도 100°C.

[0342] 이렇게 수득된 S2 막대 형태의 ABS 시험편을 실온에서 10분 동안 다양한 수성 분산액 중에 침지시키고, 15분 동안 드립-건조시키고, 이어서 70°C에서 15분 동안, 또한 100°C에서 추가의 3분 동안 순환 공기 건조 캐비닛 내에서 열 처리한 후, 실온에서 추가의 3일 저장 후, DIN 53504에 따른 인장 시험에서 시험하였다. 이는 50% 신율에서의 탄성률, 파단 신율 및 파단 응력을 포함하였다.

[0343] 폴리우레탄 분산액으로의 코팅 전과 후에 시험편을 그의 햅틱 특성에 대하여 1 내지 5 포인트의 스케일로 평가 하였으며, 여기서 1 포인트의 스코어는 매우 불쾌한 햅틱 특성을 나타내고, 5 포인트의 값은 매우 기분좋은 햅틱 특성을 나타낸다. 시험편은 코팅 전에는 3 포인트, 또한 코팅 후에는 4 포인트의 평가를 받았다.

샘플 번호	설명
7 (V)	출발 생성물로서의 프린팅된 막대, 기재된 바와 같이 열-처리됨
8 (V)	샘플 번호 7 (V)에 따름, 부가적으로 디스퍼콜 U54 (폴리우레탄 분산액, 50% 고형분; 코베스트로 아게)로 침윤됨
9 (V)	샘플 7 (V)에 따름, 부가적으로 아크로날 A 310 S (아크릴레이트 공중합체 분산액, 50% 고형분; 바스프 에스이)로 침윤됨
10 (V)	샘플 7 (V)에 따름, 부가적으로 베이허두르 3100, 물 중 50% (친수성화된 이소시아네이트; 코베스트로 아게)로 침윤됨

[0344]

[0345] 침윤 후 샘플의 질량 증가는 하기와 같았다:

샘플 번호	초기 중량 [g]	증가 후 중량 [g]	증가 [%]
7 (V)	1.19	0	0
8 (V)	1.199	1.2185	1.62
9 (V)	1.19047	1.2135	1.93
10 (V)	1.1995	1.2235	2.00

[0346]

[0347] 기계적 시험의 결과는 하기와 같았다:

샘플 번호	탄성률 [N/mm ²]	파단 응력 [N/mm ²]	파단 신율 [%]
7 (V)	1580	33	4.4
8 (V)	1600	34	2.7
9 (V)	1580	36	4.8
10 (V)	1550	36	3.7

[0348]

[0349]

상기에 기재된 바와 같은 적층 제조 방법 FDM에 의해 제조된 S2 시험 막대 형태의 ABS 플라스틱과 같은 본 발명에 따르지 않는 물질의 본 발명의 코팅으로의 코팅은 예상과 같이 햅틱 표면 특성의 뚜렷한 개선을 생성하지만 성분의 기계적 특성에는 유의한 영향을 주지 않고, 따라서 기계적 특성의 개선을 나타내지 않는다는 것이 명백히 분명하다.