

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 18/42

C08G 18/32

C08G 18/16

(11) 공개번호 10-2005-0048685

(43) 공개일자 2005년05월24일

(21) 출원번호 10-2005-7006332

(22) 출원일자 2005년04월13일

변역문 제출일자 2005년04월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/010896

(87) 국제공개번호 WO 2004/035648

국제출원출원일자 2003년10월01일

국제공개일자 2004년04월29일

(30) 우선권주장 102 47 789.2 2002년10월14일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일 테-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

브레히트, 클라우스

독일 51399 부르샤이트 칼-라우터바흐-스트라쎄 12

하쓰, 피터

독일 42781 한 쾰벤베르거 스트라쎄 43

(74) 대리인

장수길

김영

심사청구 : 없음

(54) 다공질 폴리우레탄 엘라스토머, 그 제조 방법 및 그 용도

명세서

기술분야

본 발명은 다공질 아민-가교된 폴리우레탄 엘라스토머, 그 제조 방법 및 구두 부품 및 구두창을 제조하기 위한 그 용도를 제공한다.

배경기술

폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 예비중합체, 폴리에테르폴리올 또는 폴리에스테르폴리올, 사슬 연장제, 발포제 및 다른 첨가물이 폴리우레탄(PUR) 발포 물질을 제조하는데 사용된다. 통상적인 사슬 연장제는 글리콜, 아미노알콜 또는 디아민 유형의 사슬 연장제이다. EP-A 1 182 219는 PUR 성형 부품의 구두창으로의 용도를 기술한다. 이 경우에 있어서, 방향족 디아민이 사슬-연장제로서 사용되었고, 견고한 성형품이 수득되었다. 이 성형품의 밀도는 950 내지 1200kg/m³으로 매우 높다. 일례로, 구두창 같은 응용에 있어서, 좋은 엘라스토머 성질 및 다공질 구조, 즉 낮은 벌크 밀도를 갖는 성형품이 바람직하다. 상기 다공질 엘라스토머를 제조하기 위해 사슬-연장제로서 디아민이 사용되고 발포제로서 물이 사용되는 경우, 발포 및 가교 반응 사이의 균형은 놀랍게도 나뉘었다. 물의 존재하에, 실질적으로 견고한 반응 생성물이 수득되었다. CO₂의 생성을 포함하는, 물을 사용하는 발포 반응은 외관상으로 사슬 연장제로서의 아민 성분의 존재하에서 보조적인 역할을 할 뿐이다.

따라서, 본 발명의 목적은 다공질, 그러나 또한 아민-가교된 폴리우레탄 엘라스토머 및 그 제조 방법을 제공하는 것이었다.

놀랍게도, 물 및/또는 물리적 발포제를 사용한 발포 반응 과정은 1 분자당 2 이상의 1차 아민기를 갖는 방향족 아민 및 4 차 암모늄염 및 임의로 400 이하의 분자량을 갖는 디올을 사슬 연장제로서 사용할 때 일어난다는 것이 밝혀졌다. 이 방법으로 구두창에 사용될 수 있는 다공질 엘라스토머의 제조가 가능하다.

발명의 상세한 설명

본 발명은

A) 폴리이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 예비중합체 및 변성된 폴리이소시아네이트로 구성된 군으로부터의 1종 이상의 화합물,

B) 폴리에테르폴리올 및 폴리에스테르폴리올로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 폴리올 및

C) 사슬-연장제를

D) 물 및/또는 물리적 발포제,

E) 촉매 및

F) 임의로 부가적인 보조 물질 및/또는 첨가제

의 존재하에서 반응시켜 수득할 수 있고, 이때 사슬연장제 C)로서

C1) 1 분자당 2 이상의 1차 아민기를 가지는 방향족 아민 및

C2) 4차 암모늄염 및

C3) 임의로 분자량 400g/mol 이하, 바람직하게는 60 내지 400g/mol, 특히 바람직하게는 60 내지 150g/mol을 가지는 짧은-사슬 디올

이 사용되는 것이 특징인 다공질 아민-가교된 폴리우레탄 엘라스토머를 제공한다.

2 이상의 1차 아민기를 가지는 방향족 아민 C1)으로 특별히 바람직한 것들은 1,3,5-트리에틸-2,4-디아미노벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 3,5,3',5'-테트라이소프로필-4,4'-디아미노-디페닐-메탄 및 2,4-디아미노메시틸렌이다.

4차 암모늄염 C2)는 바람직하게는 테트라-알킬-아릴-암모늄 구조를 갖는 양이온 및 클로라이드, 플루오라이드, 브로마이드, 술페이트, 모노알킬술페이트, 아릴술페이트, 포스페이트, 디알킬포스페이트, 모노알킬포스페이트, 술포네이트 및 포스포네이트 같은 음이온으로 구성된다(예, 트리메틸벤질암모늄 메틸술페이트, 트리메틸벤질암모늄 클로라이드, 트리메틸옥틸암모늄 에틸술페이트, 테트라부틸암모늄 클로라이드, 트리에틸벤질암모늄 디에틸포스페이트, 트리메틸도데실암모늄 에틸술페이트, 디메틸에틸도데실암모늄 에틸술페이트, 테트라에틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 메틸트리옥틸암모늄 클로라이드 및 테트라부틸암모늄 디에틸포스페이트).

사슬 연장제 C1)은 100 중량부의 성분 B), C), D) 및 E)의 총량에 대하여 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 12 중량부의 양으로 사용된다.

4차 암모늄염 C2)는 100 중량부의 성분 B), C), D) 및 E)의 총량에 대하여 바람직하게는 0.25 내지 12 중량부, 특히 바람직하게는 0.5 내지 8 중량부의 양으로 사용된다.

물은 100 중량부의 성분 B), C), D) 및 E)의 총량에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 0.8 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.6 중량부의 양으로, 성분 D)로서 사용된다.

다공질 폴리우레탄 엘라스토머는 250 내지 800kg/m³의 개방 폼(foam) 벌크(bulk) 밀도를 가지고 300 내지 900kg/m³의 벌크 밀도를 가지는 성형 폼 부품으로 압축될 수 있다. PU 엘라스토머의 경도는 바람직하게는 쇼어(Shore) A로 45 내지 70이다.

임의의 물리적 발포제 또는 발포제의 혼합물, 예를 들면 탄화수소(일례로, 부탄, iso-부탄, n-펜탄, iso-펜탄, 시클로펜탄, n-헥산, iso-헥산, 시클로헥산) 및 클로로플루오로탄소(일례로, 프레온(Freon) R 141b) 및 플루오로탄소(일례로, 134a, R365mfc 및 R227ea)에 기초한 발포제 및 이들의 혼합물이 발포제로서 사용될 수 있다. 발포제는 중합체성 마이크로캡슐(발포 기체, 예를 들면 iso-부탄으로 충전된 팽창할 수 있는 플라스틱 속빈구) 내에 넣어질 수 있다.

폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올 및 이들의 혼합물이 성분 B)로서 사용된다. 폴리에테르폴리올은 바람직하게는 80% 이상의 일차 히드록실기를 포함하며 바람직하게 18 내지 112의 히드록실가를 갖는다.

폴리에스테르폴리올은 바람직하게는 28 내지 112의 히드록실가를 갖는다.

액체화된 MDI 제품(다이소시아네이트도데필메탄=MDI)에 기초한 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 예비중합체가 성분 A)로서 바람직하다.

본 발명에 따른 다공질 아민-가교된 폴리우레탄 엘라스토머는 글리콜-가교된 폴리우레탄 엘라스토머와 비교해볼 때, 넓은 범위의 작동 온도 상에서 예외적인 기계적 성질을 갖는다.

본 발명은 또한, A) 폴리이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 예비중합체 및 변성된 폴리이소시아네이트로 구성된 군으로부터의 1종 이상의 화합물,

B) 폴리에테르폴리올 및 폴리에스테르폴리올로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 화합물 및

C) 사슬-연장제를

D) 물 및/또는 물리적 발포제,

E) 촉매 및

F) 임의로 부가적인 보조 물질 및/또는 첨가제

의 존재하에서 반응시키고, 이때 사슬연장제 C)가 1 분자당 2 이상의 1차 아민기를 가지는 방향족 아민(C1) 및 4차 암모늄염(C2) 및 임의로 분자량 400g/mol 이하, 바람직하게는 60 내지 400g/mol, 특히 바람직하게는 60 내지 150g/mol을 가지는 짧은-사슬 디올(C3)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 다공질 아민-가교된 폴리우레탄 엘라스토머의 제조 방법을 제공한다.

다공질 폴리우레탄 엘라스토머(PUR 폼)는 일반적으로 알려진 공정, 예를 들면 수동 공정에 의해, 낮은 압력 또는, 바람직하게는 높은 압력 기계의 수단에 의해 또는 열린 또는, 바람직하게는 닫힌 주형, 일례로 금속 주형 내에서의 RIM 공정에 의해 제조될 수 있다. 따라서, 일례로 구두창은 단일 또는 다중 층 방법으로 제조될 수 있고 그 후 상응하는 구두는 직접 창을 대는 공정에 의해 제조될 수 있다.

매우 낮은 유리 전이 온도 및 약 160°C까지의 열-저항성으로 인한 매우 좋은 낮은-온도 성질을 갖는 다공질 엘라스토머는 긴 기간에 걸쳐 구두창 응용 등에 사용될 수 있다. 구두의 부품, 특히 구두창은 바람직하게는 2-성분 낮은-압력 또는 높은-압력 단위 내에서 제조된다.

본 발명은 이어지는 실시예 내에서 더 상세하게 기술될 것이다.

출발 물질:

B1: 80%의 프로필렌 옥사이드(PO) 및 20%의 에틸렌 옥사이드(EO)를 첨가해서 수득할 수 있는, 유발제로서 히드록실가 28을 갖고 1차 히드록실기 90%를 포함하는, 프로필렌 글리콜에 기초한 폴리에테르폴리올.

B2: 83%의 PO 및 17%의 EO를 첨가해서 수득할 수 있는, 유발제로서 히드록실가 28을 갖고 1차 히드록실기 90%를 포함하는, 글리세린에 기초한 폴리에테르폴리올.

B3: 히드록실가 56을 갖는, 아디프산, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올에 기초한 폴리에스테르폴리올.

A1: 4,4'-MDI 66부 및 부분적인 카르보다이미드화에 의해 제조된, NCO 함유량 30 중량%인 변성된 MDI 5부, 및 프로필렌 글리콜 및 프로필렌 옥사이드로부터 제조된 히드록실가 56을 갖는 폴리올 20부 및 트리메틸올프로판 및 프로필렌 옥사이드로부터 제조된 히드록실가 56을 갖는 폴리올 3부 및 트리프로필렌 글리콜 6부의 폴리올 혼합물을 반응시켜 제조된 폴리이소시아네이트 1). 여기서, 폴리이소시아네이트 1)에 대해 NCO 함유량 19.8%가 얻어진다.

A2: 4,4'-MDI 55부 및 부분적인 카르보다이미드화에 의해 제조된, NCO 함유량 30 중량%인 변성된 MDI 6부 및 히드록실가 56을 갖는 폴리에스테르폴리올 39부를 반응시켜 제조된 폴리이소시아네이트 2). 여기서, 폴리이소시아네이트 2)에 대해 NCO 함유량 19.0%가 얻어진다.

방향족 아민 C1): 80 중량%의 2,4-디아미노-3,5-디에틸톨루엔 및 20 중량%의 2,6-디아미노-3,5-디에틸톨루엔의 혼합물.

4차 암모늄염 C2): 디메틸에틸도데실암모늄 에틸술페이트.

4차 암모늄염 C2'): 테트라부틸암모늄 디에틸포스페이트.

DABCO: 1,4-디아자비스클로-[2.2.2]-옥탄.

DBTDL: 디부틸틴 디라우레이트.

안정제: 에어 프로덕츠(Air Products)사의 DC 193.

실시에

다음의 배합물(표 1)을 수동 공정에 의해 반응시켰다:

표 1.

실시에	1(C)	2*	3*	4(C)	5*	6(C)	7*	8(C)	9*	10(C)	11*
성분											
폴리에테르 B1	71.5	71.5	71.5	-	-	-	-	-	-	-	-
폴리에테르 B2	20	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-
폴리에스테르 B3	-	-	-	94.4	94.4	94.4	94.4	94.4	94.4	94.4	94.4
방향족 아민 C1	8	8	8	5	5	5	5	5	5	5	5
암모늄염 C2	-	4	4	-	4	-	4	-	4	-	-
암모늄염 C2'										-	4
물	0.4	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	0.2	0.2
R134a	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
R365mfc/R227ea (93:7)	-	-	-	-	-	5	5	5	5	-	-
DABCO	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
DBTDL	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
안정제	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
폴리이소시아네이트 A1	40	40	35	-	-	-	-	-	-	-	-
폴리이소시아네이트 A2	-	-	-	37	37	37	37	32	32	37	37

(C) = 비교예 ; * = 본 발명에 따른 실시예

모든 데이터는 중량부로 주어져 있다.

표 2.

	1(C)	2*	3*	4(C)	5*	6(C)	7*	8(C)	9*	10(C)	11*
시작 시간[초]	13	19	12	15	18	13	15	20	20	15	25
경화 시간[초]	13	19	20	15	20	15	15	20	40	15	40
자유 벌크 밀도 [kg/m ³]	800	500	400	1000	560	680	380	860	480	970	670
성형 폼 밀도 [kg/m ³]			650				650				
쇼어(Shore) A 경도			60				60				

실시에 1, 4, 6, 8 및 10으로부터 물 및 물/발포제 혼합물은 배합물의 벌크 밀도에 단지 적은 영향만을 줄뿐임을 알 수 있다. 본 발명에 따른 방향족 아민과 4차 암모늄염의 조합의 사용만이 CO₂의 형성 및 폼을 초래하고, 이는 벌크 밀도의 감소로부터 명백하고, 따라서 발포제의 수득물에 큰 향상을 가져온다.

이 효과는 실시예 4와 비교한 실시예 5에서 특히 명백하다. 실시예 4와 비교할 때, 실시예 5의 벌크 밀도는 거의 2배 낮다. 또한, 놀랍게도, 물리적 발포제를 사용할 때 실시예 8보다 실시예 9에서 실질적으로 더 좋은 발포제 수득률이 얻어진다. 또한, 실시예 9에서, 벌크 밀도는 실시예 8과 비교할 때 거의 2배 낮다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

A) 폴리이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 예비중합체 및 변성된 폴리이소시아네이트로 구성된 군으로부터의 1종 이상의 화합물,

B) 폴리에테르폴리올 및 폴리에스테르폴리올로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 폴리올, 및

C) 사슬-연장제를,

D) 물 및/또는 물리적 발포제,

E) 촉매 및

F) 임의로 부가적인 보조 물질 및/또는 첨가제

의 존재하에서 반응시켜 수득할 수 있고, 성분 C)는 (C1) 1 분자당 2 이상의 1차 아민기를 가지는 방향족 아민, (C2) 4차 암모늄염 및 임의로 (C3) 400g/mol 이하의 분자량을 가지는 짧은-사슬 디올의 혼합물인, 다공질 아민-가교된 폴리우레탄 엘라스토머.

청구항 2.

A) 폴리이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 예비중합체 및 변성된 폴리이소시아네이트로 구성된 군으로부터의 1종 이상의 화합물과

B) 폴리에테르폴리올 및 폴리에스테르폴리올로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 화합물, 및

C) 사슬-연장제를,

D) 물 및/또는 물리적 발포제,

E) 촉매 및

F) 임의로 부가적인 보조 물질 및/또는 첨가제

의 존재하에서 반응시키고, 성분 C)가 1 분자당 2 이상의 1차 아민기를 가지는 방향족 아민(C1), 4차 암모늄염(C2) 및 임의로 400g/mol 이하의 분자량을 가지는 짧은-사슬 디올(C3)의 혼합물로 구성됨을 특징으로 하는 다공질 아민-가교된 폴리우레탄 엘라스토머의 제조 방법.

청구항 3.

구두의 부품 및 구두창을 제조하기 위한, 청구항 2에 따라 제조된 청구항 1에 따른 엘라스토머의 용도.

요약

본 발명은 다공질, 아민-가교된 폴리우레탄 엘라스토머, 그 제조 방법 및 구두 부품 및 구두창을 제조하기 위한 그 용도에 관한 것이다.

색인어

다공질, 폴리우레탄, 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리이소시아네이트, 방향족 아민, 암모늄염, 발포제