(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08G 18/32
C08G 71/04

(45) 공고일자 2002년10월31일
(11) 등록번호 10-0339796
(24) 등록일자 2002년05월24일

(21) 출원번호 10-1994-0034959
(22) 출원일자 1994년12월19일

(65) 공개번호 특1995-0018115
(43) 공개일자 1995년07월22일

(30) 우선권주장 08/171,282 1993년12월21일 미국(US)

(73) 특허권자
바이엘 코포레이션
미국 15205 펜실바니아주 피츠버그 바이엘 로드 100

(72) 발명자
네일에이취.노델만
미합중국펜실바니아주15241피츠버그해로게이트로드556
데이비드디.스테판
미합중국펜실바니아주15044깁소니아드러리코트104
앨버드매그노타
미합중국펜실바니아주15061모나카코크랜드라이브165
로버트엠.로링
미합중국펜실바니아주15219라이브러리메일블러바드1529
리차드이.키간
미합중국펜실바니아주15317멕머레이프라이어레인141
윌리엄이.슬랙
미합중국웨스트버지니아주26041마운즈빌박스100알.디.#1

(74) 대리인
주성민

심사관 : 백승준

(54) 반응사출성형(RIM)법에의한폴리우레탄성형물의제조방법

요약

본 발명은 RIM 방법에 의하여 제조된 폴리우레탄 성형물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리우레탄 성형물은 반응성 및 탈형 특성(30초의 탈형 시간에서)이 우수하고 신장률 및 인렬 강도가 양호하며, 촉매의 존재하에 25℃에서의 점도가 약 20,000 mPa · s이고 NCO 관능도가 2.3 내지 4.0인 지방족 폴리이소시아네이트를,

(b_1) 히드록시기와 아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유하는 비교적 고분자량의 유기 화합물 및 (b_2) 디올, 트리올, 1차 아민, 2차 아민, 아미노알코올 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 저분자량의 연쇄 신장제를 함유하는 이소시아네이트 반응성 화합물과 반응시켜 얻어진 반응 생성물로 이루어진다. 연쇄 신장제의 OH:NH비율은 1:1 내지 25:1이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 RIM 공정에 의해 반응 혼합물로부터 폴리우레탄 성형물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

반응 사출 성형(RIM) 기술에 의한 폴리우레탄 성형물의 제조는 공지되어 있으며, 예를 들어 미합중국 특허 제4,218,543호에 기재되어 있다. RIM 공정은 금형 충전 기술을 수반하는데, 고반응성의 액상 출발 성분은 소위 압입식 제어 혼련두부(positively controlled mixing head) 내에서 혼합된 후 고출력 고압 부여 장치에 의하여 매우 짧은 시간내에 금형내로 사출된다.

RIM 공정에 의한 폴리우레탄 성형물의 제조에 있어서, 반응 혼합물은 일반적으로 폴리이소시아네이트를 주성분으로 하는 A면과, 적당한 연쇄 신장제, 촉매, 발포제 및 기타 첨가제 외에도 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 함유하는 유기 화합물을 주성분으로 하는 B면으로 이루어진다. 상업화된 RIM 공정에 적합한 폴리이소시아네이트는 방향족 이소시아네이트, 예를 들면, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(즉, MDI) 및 톨루엔 디이소시아네이트(즉, TDI)이다.

지방족 이소시아네이트는 미합중국 특허 제4,937,366호를 비롯한 많은 특허에서 RIM 공정에 사용하기에 적합한 이소시아네이트 목록에 광범위하게 기재되어 있다. 상업화된 고생산성 RIM공정은 30초의 탈형 시간을 필요로 하며, 작업자의 안전 및 에너지 효율성을 위하여 80℃ 미만의 금형 온도가 바람직하다.

미합중국 특허 제4,772,639호에는 밀폐된 금형내에서 촉매 및 보조제의 존재하에 유기 폴리이소시아네이트를 이소시아네이트 반응성 수소 원자 함유 유기 화합물과 반응시키는 것으로 이루어진 폴리우레탄 성형물의 제조 방법이 기재되어 있다. 이소시아네이트 성분은 (i) 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산(즉 IPDI)와 (ii) 1,6-디이소시아네이토헥산의 이소시아네이트기의 일부를 삼량체화하여 제조된 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트와의 혼합물(a1), 또는 (i) IPDI와 (iii) 1,6-디이소시아네이토헥산과 IPDI의 혼합물의 이소시아네이트기의 일부를 삼량체화하여 제조된 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트와의 혼합물(a2)를 주성분으로 한다. 이들 반응 혼합물은 RIM 공정에 적합한 것으로 널리 기재되어 있다. 그러나, 상기 문헌의 방법은 유별나게 긴 탈형 시간, 즉 3 내지 10분을 필요로 하는데, 이러한 탈형 시간은 상업적으로 허용되지 않는다.

IPDI (즉, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산)은 입체적으로 간섭된 3차 지환족 이소시아네이트이다. 일반적으로, 이 이소시아네이트는 전체 시스템의 반응성을 느리게 하는 경향이 있는데, 이 경향은 상업적으로 사용하는 것을 덜 바람직하게 만든다. IPDI를 주성분으로 하는 시스템의 경우, 일반적으로 보다 높은 금형 온도 및/또는 보다 긴 탈형 시간을 필요로 한다. 미합중국 특허 제4,772,639호는 적어도 10 중량%의 IPDI 단량체를 사용할것을 명백히 필요로 한다.

미합중국 특허 제4,642,320호에는 (a) 평균 당량이 500 이상인 1차 또는 2차 아민 말단 폴리에테르로 이루어진 활성 수소 함유 물질, (b) 1종 이상의 연쇄 신장제, 및 (c) 지방족 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트 또는 그의 혼합물로 이루어지며, NCX지수가 약 0.6 내지 1.5인 반응 혼합물을 밀폐된 금형 내에서 반응시키는 것으로 이루어진 성형 중합체의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 방법은 성분(a)가 아민 수소의 형태로 존재하는 활성 수소 원자 25 % 이상, 바람직하게는 50 % 이상을 가질 것을 필요로 한다. 모든 실시예는 높은 금형 온도 및 긴 탈형 시간에서 아민 말단 폴리에테르 및 디에틸톨루엔 디아민과 HDI 초기 중합체를 주성분으로 하는 시스템을 개시하고 있다. 실시예에서 사

용된 이소시아네이트는 2관능성이며, 39 중량%이상의 HBI 단량체를 함유한다. 이 선행기술은 지방족 이소시아네이트가 적합한 것으로 기재하고 있지만, 금형 온도는 정상온도 보다높으며(즉, 최소한 90 ℃), 탈형 시간은 약 1 내지 5분의 범위내이다.

미합중국 특허 제4,764,543호에는 짧은 탈형 시간(약 10초 이하) 및 낮은 금형 온도(약 70 ℃ 이하)를 갖는 지방족 RIM 시스템이 기재되어 있는데, 여기서는 매우 신속하게 반응하는 지방족 폴리아민이 사용된다. 이 특허는 아민 말단 폴리에테르인 폴리에테르와 지환족 디아민인 연쇄 신장제를 주성분으로 하는 전체 폴리우레아 시스템으로 한정된다. 이 특허의 모든 실시예는 100 % 단량체이고 2 관능성인 메틸렌 비스(4-시클로헥실이소시아네이트)를 사용한다.

본 발명은 완속 반응성 OH 말단 연질 단편과 신장제 및 완속 반응성 방향족 폴리아민 신장제를 갖는 우레탄/우레아 기술을 토대로 한 신속 반응성 RIM 시스템을 얻는 방법에 관한 것이다. 당업자에게 있어서, 이것은 특히 완속 반응성 지방족 이소시아네이트와 함께 사용되는 경우에 놀라운 사실이다. 또한, 본 발명은 전통적으로 허용될 수 없는 인렬 및 인장 강도를 초래하기 때문에 RIM 탄성 중합체의 구성 단위로는 부적합한 것으로 일반적으로 간주되어 왔던 고 관능성 폴리이소시아네이트의 사용을 필요로 한다.

본 발명은 상술한 선행 기술에 비하여 몇가지 장점이 있다. 아민 말단 폴리에테르(즉, ATPE)는 그 가격이 매우 비싸다. 따라서, ATPE를 주성분으로 하는 RIM 시스템은 통상의 히드록시기 함유 물질을 사용하는 RIM 시스템보다 현저히 많은 비용이 든다. 본 발명에 따른 시스템은 아민 말단 폴리에테르를 소량으로 사용하거나 또는 전혀 사용하지 않기 때문에 비용면에서 보다 경제적이다. 또한, 본 발명 시스템의 촉매 농도를 다양한 용도에 따라 요구되는 특정 가공 조건으로 조절하는 것이 가능하다. 더욱이, 일부 이소시아네이트는 취급이 어렵고, 작업자의 건강에 심각한 위해를 가할 수 있다. 본 발명의 일부 바람직한 태양에 있어서, 폴리이소시아네이트의 낮은 단량체 함량은 폴리이소시아네이트의 취급과 관련된 건강 문제와 위험을 현저히 감소시킨다.

본 발명은 RIM공정에 의하여 제조된 폴리우레탄 성형물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리우레탄 성형물은 반응성 및 탈형 특성이 우수하고 신장률 및 인렬 강도(30초 탈형시)가 양호하다. 본 발명의 폴리우레탄 성형물은, 점도가 25 ℃에서 약 20,000 mPa · s 미만이고 평균 NCO 관능도가 2.3 내지 4.0인 지방족 폴리이소시아네이트(A)와, (b_1) 히드록시기와 아미노기로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유하는 비교적 고 분자량의 유기 화합물 1종 이상 및 (b_2) 디올, 트리올, 1차 아민, 2차 아민, 아미노알코올 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 유기 연쇄 신장제로 이루어지며, 연쇄 신장제의 OH:NH 당량비가 1:1내지 25:1, 바람직하게는 1:1 내지 15:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 10:1인 이소시아네이트 반응성 성분 (B)가 1종 이상의 촉매(C)의 존재하에 반응한 생성물로 이루어진다. 본 발명에 있어서, 성분(B)와 성분(C)의 양은 총 100 %이고, 이들성분은 이소시아네이트 지수 80 내지 130에서 1회 공정(one-shot process)으로 가공되며, 다만 지방족 폴리이소시아네이트는 10 중량% 미만의 이소포론디이소시아네이트를 함유한다.

보다 구체적으로 설명하면, 본 발명은

(A) 점도가 25 ℃에서 약 20,000 mPa · s 미만이고 NCO 관능도가 2.3 내지 4.0이며,

(a1) 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a2) 바이우레트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a3) 우레트디온 디이소시아네이트,

(a4) 우레탄기 함유 폴리이소시아네이트,

(a5) 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a6) 이소시아누레이트 및 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a7) 카르보디이미드기 및/또는 우레톤 이민기 함유 폴리이소시아네이트,

(a8) 옥사디아진트리온기 함유 폴리이소시아네이트, 및

(a9) 그의 혼합물

로 구성된 군으로부터 선택된 지방족 폴리이소시아네이트,

(B) (b1) 히드록시기와 아민기로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유하며, 평균 관능도가 1 내지 4이고 분자량이 약 500 내지 10,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 8,000이며. 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 약 30 내지 94.9 중량%, 바람직하게는 45 내지 92.5 중량%, 가장 바람직하게는 66내지 92중량%의 양으로 존재하는 유기 화합물 1종 이상, 및

(b2) 분자량이 약 61 내지 500, 바람직하게는 약 61 내지 400이고, 디올, 트리올, 1차 아민, 2차 아민, 아미노알코올 및 그의 혼합물로 구성된 군에서 선택되며, OH:NH 당량비가 1:1 내지 25:1, 바람직하게는 1:1 내지 15:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 10:1이고, 성분(8)가 성분(C)의 중량을 기준으로 약 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 7 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 7 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 유기 연쇄 신장제, 및

(C) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 1 내지 4 중량%의 촉매 1종 이상을 포함하며,

성분(B)와 성분(C)의 양은 총 100 %이고, 이들 성분은 이소시아네이트 지수 80 내지 130에서 1회 공정으로 가공되며, 다만, 지방족 폴리이소시아네이트는 10 중량% 미만의 이소포론디이소시아네이트를 함유하는 반응 혼합물로부터 반응 사출성형법에 의하여 폴리우레탄 성형물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법에 있어서, 성분(B)는 분자량이 약 32 내지 500인, 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 25 중량% 1종 이상의 1관능성 유기 알코올(b3)를 추가로 함유할 수 있다.

본 발명의 바람직한 태양에 있어서, 촉매는

(c_1) 금속 카르복실레이트, 금속 할로겐화물, 암모늄 카르복실레이트, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 촉매 0.1 내지 10 중량%,

(c_2) 1종 이상의 주석-황 촉매 0내지 10중량%, 및

(c_3) 1종 이상의 3차 아민 0 내지 10 중량%를 함유하며, 성분(c_1), (c_2) 및 (c_3)의 양은 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 총 0.1 내지 10 중량%이다.

촉매 조성물은 0.5 내지 5 중량%의 성분(c_1), 0 내지 5.0 중량%의 성분(c_2) 및 0 내지 5.0 중량%의 성분(c_3)를 함유하며, 성분(c_1), (c_2) 및 (c_3)의 양은 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 총 0.5 내지 5 중량%인 것인 가장 바람직하다.

반응 혼합물이 산화 방지제 및/또는 UV 안정화제를 추가로 함유하는 실시태양은 특정 용도의 성형 제품에 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 이러한 탄성 중합체는 내후 성능이 증진되는데, 이는 도장을 하지 않는 실외 용도로 유리하다.

이 특정한 재료의 배합은 RIM 장치에서 탁월한 가공성을 제공하며, 짧은 탈형 시간과 함께, 그린 강도(green strength)가 우수하고 최종 인렬 특성이 양호한 성형품을 얻게 해 준다. 탈형 시간은 30초 이었는데, 이것은 방향족 이소시아네이트를 주성분으로 하는 신속 반응성 시스템에서는 전형적인 것이기는 하지만, 지방족 이소시아네이트와 글리콜 연쇄신장제를 주성분으로 하는 시스템으로는 얻을 수 있다고 생각되지 아니하였기 때문에 매우 놀라운 결과이다.

본 발명에 따라서, 점도가 25 ℃에서 약 20,000 mPa·s 미만이고 평균 NCO 관능도가 2.3 내지 4.0인 지방족 폴리이소시아네이트 성분은 일반적으로 NCO 초기 중합체 또는 폴리이소시아네이트 부가물, 더욱 바람직하게는 폴리이소시아네이트 부가물 형태이다. 본 발명에 적합한 폴리이소시아네이트 부가물은 예를 들어 유기 지방족 디이소시아네이트를 주성분으로 할 수 있는데, 그 예로는 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이토-2-이소시아네이토메틸시클로펜탄, 1-이소시아네이토-3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아네이토시클로헥실)-메탄, 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소신아네이트, 1,3-및 1,4-비스(이소시아네이토메틸)-시클로헥산 비스-(4-이소시아네이토-3-메틸시클로헥실)-메탄, α, α, α', α'-테트라메틸-1,3-및/또는 -1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이토-1-메틸-4(3)-이소시아네이토메틸시클로헥산, 2,4-및/또는 2,6-헥사히드로톨루일렌 디이소시아네이트, 및 그의 혼합물을 들 수 있다. 이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.

바이우레트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 부가물의 적합한 예로는 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제3,124,605호, 동 제3,358,010호, 동 제3,644,490호, 동 제3,862,973호, 동 제3,906,126호, 동 제13,903,127호, 동 제4,051,165호, 동 제4,147,714호, 및 동 제4,220,749호에 기재된 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 이들 특허에 기재된 바와 같이, 바이우레트기를 함유하는 폴리이소시아네이트는 물, 3급 알코올, 1차 및 2차 모노아민, 및 1차 및/또는 2차 디아민과 같은 공반응물을 사용하여 제조할 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트는 NCO 함량이 18 내지 22 중량%, 평균 NCO 관능도가 2.3 내지 4.0, 바람직하게는 3내지 3.5인 것이 바람직하다.

이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 적합한 예로는 본 명세서에 참조문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제4,288,586호 및 동 제4,324,879호, 유럽 특허 제3,765호, 동 제10,589호 및 동 제47,452호, 및 독일 특허 공개 제2,616,416호에 기재된 화합물을 들 수 있다. 이소시아네이토-이소시아누레이트는 일반적으로 평균 NCO 관능도가 2.3 내지 4.0, 바람직하게는 3 내지 3.5이고, NCO 함량이 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 25 중량%이다.

우레트디온 디이소시아네이트는 트리알킬포스핀 촉매의 존재하에 디이소시아네이트의 이소시아네이트기의 일부를 올리고머화하여 제조할 수 있으며, 다른 지방족 및/또는 지환족 폴리이소시아네이트, 특히 전술한 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트와 혼합하여 사용할 수 있다.

우레탄기 함유 폴리이소시아네이트는 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제3,183,112호에 기재된 방법에 따라서 과량의 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트를 저분자량 글리콜 및 분자량 400 미만의 폴리올, 예를 들면 트리메틸올 프로판, 글리세린, 1,2-디히드록시프로판 및 그의 혼합물과 반응시켜 제조할 수 있다.

알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트의 예로는 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제3,769,318호, 동 제4,160,080호 및 동 제4,177,342호에 기재된 방법에 따라서 제조된 것을 들 수 있다.

이소시아누레이트 및 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트의 예로는 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제5,124,427호, 동 제5,208,334호 및 동 제5,235,018호에 기재된 방법에 따라서 제조될 수 있는 것을 들 수 있다. 이러한 이소시아누레이트 및 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트는 NCO 함량이 바람직하게는 16 내지 22 중량%, 가장 바람직하게는 18 내지 21 중량%이다.

본 발명에 적합한 카르보디이미드기 및 우레톤 이민기 함유 폴리이소시아네이트의 예로는 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 독일 특허 제1,092,007호, 미합중국 특허 제3,152,162호 및 독일 특허 공개 제2,504,400, 동 제2,537,685호 및 동 제2,552,350호에 기재된 것과 같은 공지의 카르보디이미드화 촉매의 존재하에 디- 또는 폴리이소시아네이트를 올리고머화하여 제조될 수 있는 것을 들 수 있다.

옥사디아진트리온기를 함유하고, 2몰의 디이소시아네이트와 1몰의 이산화탄소와의 반응 생성물을 함유하는 폴리이소시아네이트를 사용할 수도 있다.

바람직한 폴리이소시아네이트 부가물은 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트(a1), 바이우레트기를 함유하는 폴리이소시아네이트(a2), 또는 이 소시아누레이트기와 알로파네이트기 모두를 함유하는 폴리이소시아네이트(a6)이다. 본 발명에 적합한 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트는 일반적으로 평균 NCO 관능도가 약 2.3내지 4.0이고, 25 ℃에서의 점도가 약 20,000 mPs · s 미만이다. 바이우레트기 함유 폴리이소시아네이트는 일반적으로 평균 NCO 관능도가 약 2.3 내지 4.0이고, 25 ℃에서의 점도가 약 20,000 mPs · s 미만이다. 이소시아누레이트기와 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트는 평균 NCO관능도가 약 2.3 내지 4.0이고 25 ℃에서의 점도가 약 20,000 mPs · s 미만이다.

성분(a1)으로서는 예를 들어, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아네이트기 중 일부를 삼량체화하여 제조되며, 트리스(6-이소시아네이토헥실)-이소시아누레이트 및 그의 고급 동족체를 함유하고 NCO 함량이 약 20 내지 23 중량%이고, 단량체성 디이소시아네이트 함량이 2 % 미만이며, 25 ℃에서는 점도가 10,000mPa · s 미만이고, 평균 이소시아네이트(즉, NCO) 관능도가 약 3 내지 3.5인 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 적합한 화합물의 예로는 본 명세서에서 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제 4,288,586호 및 동 제4,324,879호에 기재된 것과 같은 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 이들과 같은 단량체 함량이 낮은 폴리이소시아네이트는 폴리이소시아네이트를 취급하는 것과 관련된 건강 문제와 위협을 현저히 감소시킨다.

성분(a2)로서 사용하기에 더욱 바람직한 폴리이소시아네이트의 예로는 트리스-(6-이소시아네이토헥실)-바이우레트 또는 그의 고급 동족체와의 혼합물을 들 수 있다. 이러한 바이우레트기 함유 폴리이소시아네이트는 일반적으로 NCO 함량이 약 18 내지 25 중량%이고 평균 NCO 관능도가 약 2.3 내지 4.0이다. 적합한 바이우레트기 함유 폴리이소시아네이트의 예로는 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제3,903,127호에 기재된 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 전술한 바와 같이, 이러한 단량체 함량이 낮은 폴리이소시아네이트는 폴리이소시아네이트의 취급과 관련된 건강 문제 및 위험 부담을 현저히 감소시킨다.

다른 더욱 바람직한 부류의 폴리이소시아네이트 부가물의 예로는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 주성분으로 하는 이소시아누레이트기 및 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 적당한 이들 화합물은 일반적으로 NCO함량이 16 내지 22 중량%이고 25 ℃에서의 점도가 약 3,000 mPa · s 미만이다. 적합한 이소시아네이트의 예로는 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제5,124,427호, 동 제5,208,334호 및 동 제5,235,018호에 기재된 화합물들을 들 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트는 또한 소량의 단량체성 이소시아네이트를 함유한다.

성분(a1)으로 사용하기에 가장 바람직한 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌 디이소시네이트로부터 제조할 수 있으며, 이소시아네이트 함량이 약 21.6 %이고 단량체성 디이소시아네이트의 함량이 0.2 % 미만이며 점도가 25 ℃에서 약 3,000 mPa·s이다.

성분(a2)로서 사용하기에 가장 바람직한 바이우레트기 함유 폴리이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조할 수 있으며, 이소시아네이트 함량이 약 23 %이고, 단량체성 디이소시아네이트 함량이 0.7 % 미만이며, 25 ℃에서의 점도가 약 1,300 내지 2,200 mPa·s이다.

성분(a6)로서 사용하기에 가장 바람직한 이소시아누레이트기 및 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트는 본 명세서에서 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제5,124,427호에 기재된 바와 같이 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트와 1-부탄올로부터 제조할 수 있으며, 이소시아네이트 함량이 약 18 내지 21 중량%이다. 이 바람직한 폴리이소시아네이트 성분은 이소시아네이트 함량이 약 18 내지 21 중량%이고, 25 ℃에서의 점도가 약 1,500 mPa·s 미만이며, 단량체성 디이소시아네이트 함량이 0.7 % 미만이다.

지방족 폴리이소시아네이트 성분은 10 중량% 미만의 이소포론 디이소시아네이트를 함유한다. 전술한 바와 같이, 이 특정 이소시아네이트는 전체 RIM 시스템의 반응성을 저하시키는 경향이 있다. 또한, 지방족 이소시아네이트 성분은 바람직하게는 2.5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 1 중량% 미만의 단량체성 이소시아네이트를 함유한다.

RIM 방법에 의해 성형 제품을 제조하기 위해서는 이소시아네이트 반응성 성분, 즉 성분(B)가 필요하다. 본 발명에 따르면, 성분(B)는 (b_1) 히드록시기와 아민기로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 기를 함유하는 고분자량의 화합물 1종 이상 및 (b_2) 디올, 트리올, 1차 아민, 2차 아민, 아미노알코올 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 저분자량의 연쇄 신장제로 이루어지며, OH:NH 당량비는 1:1 내지 25:1, 바람직하게는 1:1 내지 15:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 10:1 이다.

본 발명에 따른 방법에 사용되는 이소시아네이트 반응성 성분(B)는 히드록시기와 아민기로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 기를 함유하며, 평균 관능도가 1 내지 4이고 분자량이 약 500 내지 10,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 8,000인 화합물 1종 이상(b1)을 함유한다. 성분(b1)으로 사용하기에 적합한 화합물의 예로는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트, 그리고 폴리우레탄의 제조용으로 알려진 형태의 1 내지 4개의 이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 아민 말단 폴리에테르를 들 수 있다.

본 발명에 따라서 사용하기에 적합한 고분자량의 폴리에테르는 알려져 있으며, 예를 들면 BF_3 또는 KOH와 같은 적당한 촉매의 존재하에서 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부틸렌, 산화스티렌 또는 에피클로로히드린과 같은 에폭시드 또는 테트라히드로푸란을 중합시키거나, 또는 이들 에폭시드, 바람직하게는 산화에틸렌과 산화프로필렌을 혼합물로서 혹은 순차적으로 물, 알코올 또는 아민과 같은 반응성 수소 원자 함유 성분에 화학적으로 첨가하여 얻을 수도 있다. 적합한 알코올 및 아민의 예로는 후술되는 저분자량의 연쇄 신장제, 프로필렌글리콜, 글리세린, 에틸렌글리콜, 트리에탄올아민, 물, 트리메틸올프로판, 비스페놀 A, 슈크로오스, 아닐린, 암모니아, 에탄올아민 및 에틸렌디아민을 들 수 있다. 말단 위치에 1차 히드록실기를 상당량(폴리에테르에 존재하는 모든 말단 히드록실기를 기준으로 80 중량% 이상) 함유하는 폴리에테르를 사용하는 것이 바람직하다.

폴리에테르폴리올을 본 발명에서 성분 (b1)으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 바람직한 폴리에테르의 예로는 예를 들어 물, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판 또는 트리에탄올아민과 같은 2 관능성 또는 3 관능성 출발물 기재의 화합물을 들 수 있다. 이들 바람직한 화합물은 옥시드의 15 중량% 이상이 산화에틸렌인 산화에틸렌과 산화프로필렌의 공중합체를 포함한다.

고분자량의 폴리에스테르로서 적합한 것의 예로는 다가, 바람직하게는 2가 알코올(임의로는 3가 알코올의 존재하의)과

다가, 바람직하게는 2가 카르복실산과의 반응 생성물을 들 수 있다. 유리 카르복실산 대신에, 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 저급 알코올 폴리카르복실산 에스테르 또는 그의 혼합물을 사용하여 폴리에스테르를 제조할 수도 있다. 폴리카르복실산은 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 복소환식일 수 있으며, 예를 들어 할로겐 원자로 치환되거나 불포화될 수 있다. 폴리에스테르 제조에 사용된 폴리카르복실산과 폴리올은 공지되어 있으며, 예컨대 본 명세서에 참조 문헌으로 인용된 미합중국 특허 제 4,098,731호 및 동 제3,726,952호에 기재되어 있다. 적당한 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트 및 다른 폴리히드록실 화합물도 역시 상기 미합중국 특허에 기재되어 있다. 본 발명에 따라서 사용될 수 있는 다수의 다양한 화합물중 대표적인 것은 예컨대 하기 문헌에서 찾을 수 있다[참조 : High Polymers, Vol, XVI, " Polyurethanes, Chemistry and Technolosy, " Saunders - Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Vol. I, 1962, pp.32 - 42 및 44 - 54, 및 Vol. II 1964, pp.5 - 6 및 198 - 199; 및 Kunststoff - Handhuch, Vol. VII, Vieweg - Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, pp,45 - 71].

아미노 말단기가 우레탄 또는 에스테르기를 통하여 폴리에테르 쇄에 부착될 수 있는, 1차 또는 2차 (바람직하게는 1차) 방향족 또는 지방족(바람직하게는 지방족) 결합된 아미노기를 함유하는 소위 아민 말단 폴리에테르도 역시 적합하다. 이러한 아민 말단 폴리에테르는 당업계에 공지된 몇가지 방법 중 어느 하나를 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 아민 말단 폴리에테르는 라니 니켈 및 수소의 존재하에 폴리히드록실폴리에테르 (예를 들면, 폴리프로필렌 글리콜 에테르)를 암모니아와 반응시켜 제조할 수 있다(벨기에 특허 제634,741호). 폴리옥시알킬렌폴리아민은 니켈, 구리, 크롬 촉매의 존재하에 상응하는 폴리올을 암모니아 및 수소와 반응시켜 제조할 수 있다 (미합중국 특허 제3,654,370호). 시아노에틸화된 폴리옥시프로필렌 에테르의 수소 첨가 반응에 의한 아미노 말단기 함유 폴리에테르의 제조는 독일 특허 제1,193,671호에 기재되어 있다. 폴리옥시알킬렌(폴리에테르)아민을 제조하기 위한 다른 방법들은 미합중국 특허 제3,155,728호 및 등 제3,236,895호, 프랑스 특허 제1,551,605호에 기재되어 있다. 프랑스 특허 제1,466,708호에는 2차 아미노 말단기를 함유하는 폴리에테르의 제조 방법이 기재되어 있다. 미합중국 특허 제4,396,729호, 동 제4,433,067호, 동 제4,444,910호 및 동 제4,530,941호에 기재된 폴리에테르 폴리아민도 역시 유용하다.

이소시아네이트 말단기를 함유하는 화합물을 가수분해하여 얻어진 아미노폴리에테르를 사용할 수도 있다. 예를 들어 독일 특허 공개 제2,948,419호에 기재된 방임에 따르면, 히드록실기(바람직하게는 2 또는 3개의 히드록실기) 함유 폴리에테르를 폴리이소시아네이트기와 반응시킨 후, 2단계에서 아미노기로 가수분해시킨다. 바람직한 아민 말단 폴리에테르는 이소시아네이트기 함량이 0.5 내지 40중량%인 이소시아네이트 화합물을 가수분해하여 제조한다. 가장 바람직한 폴리에테르는 우선 2 또는 4개의 히드록실기를 함유하는 폴리에테르를 과량의 방향족 폴리이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 얻고, 이어서 이소시아네이트기를 가수분해에 의하여 아미노기로 전환시킴으로써 제조된다. 이소시아네이트 가수분해 기술을 사용하는 유용한 아민 말단 폴리에테르의 제조 방법은 본 명세서에 참조 문헌으로 인용된 미합중국 특허 제4,386,218호, 동 제4,456,730호, 동 제4,472,568호, 동 제4,501,873호, 동 제4,515,923호, 동 제4,525,534호, 동 제4,540,720호, 동 제4,578,500호 및 동 제4,565,645호, 유럽 특허 제097,299호, 독일 특허 공개 제2,948,419호에 기재되어 있다. 유사한 생성물이 미합중국 특허 제4,506,039호, 동 제4,525,590호, 동 제4,532,266호 및 동 제4,532,317호, 미합중국 특허 출원 제437,641호(1982. 10. 19 출원), 동 제778,656호(1985. 9. 23 출원), 동 제895,629호(1986. 8. 11 출원), 동 제908,535호(1986. 9. 16 출원), 및 동 제916,923호(1986. 10. 9 출원)에도 기재되어 있다.

본 발명에 사용된 아민 말단 폴리에테르는 대부분 위에서 언급한 화합물 중임의의 것들과의 혼합물이다.

다른 실시태양에 있어서, 폴리히드록실 화합물(b_1)은 추가로 (i) 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 비교적 고분자량의 유기 화합물 중의 폴리우레아 및/또는 폴리히드라조디카르본아미드의 분산액, (ii) 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 비교적 고분자량의 유기 화합물 중에서 에틸렌계 불포화 단량체(들)를 중합시켜 제조한 중합체 폴리올, 또는 (iii) 이들의 배합물을 함유할 수 있다. 이러한 형태의 폴리올은 단독으로 사용하거나, 또는 전술한 통상의 폴리에테르와 함께 사용할 수 있다.

이러한 형태의 폴리올은 공지되어 있으며, 미세 분산되거나 또는 용해된 형태로 고분자량의 중부가물, 중축합물 또는 중합체를 함유하는 히드록실 함유 화합물로서 특징지워질 수 있다. 이러한 중합체는 히드록실기 함유 화합물 중에서 동일 반응계 내의 중부가 반응(예를 들면, 폴리이소시아네이트와 아미노관능성 화합물간의 반응) 및 중축합 반응(예를 들면, 포름알데히드와 페놀 및/또는 아민간의 반응)에 의해 얻을 수 있다. 이들 방법은 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 독일 특허 제1,168,075호 및 동 제1,260,142호, 독일 특허 공개 제2,324,134, 동 제2,423,984호, 동 제2,512,385호, 동 제2,513,815호, 동 제2,550,796호, 동 제 2,550,797호, 동 제2,550,833호, 동 제2,550,862호, 동 제2,633,293호 및 동 제 2,639,254호에 개시되어 있다. 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제3,325,421호, 동 제4,042,537호, 동 제4,089,835호, 동 제4,293,470호, 동 제4,296,213호, 동 제4,374,209호, 및 동 제4,786,706호를 더 참조할 수 있다. 이러한 형태의 폴리올은 마일즈 인크(Miles Inc.) 및 바이엘 아게(Bayer AG)로부터 시판되고 있다. 또한, 히드록실기 함유 화합물 중에서 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시켜 얻어지는 소위 중합체 폴리올도 역시 유용하다. 예를들어 폴리에테르 폴리올의 존재하에 스티렌 또는 아크릴로니트릴을 중합시켜 제조되는 형태의 비닐 중합체 개질 폴리올도 역시 히드록실기 함유 폴리부타디엔과 마찬가지로 적절하다. 이러한 중합체 폴리올은 본 명세서에 참조문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제3,383,351호, 동 제3,304,273호, 동 제3,523,093호, 동 제3,110,685호, RE 28,715 및 29,118, 독일 특허 제1,152,536호에 기재되어 있다. 중합체 폴리올은 바이엘 아게, 바스프(BASF), 및 유니온 카바이드사로(Union Carbide) 부터 시판되고 있다.

바람직한 PHD 폴리올의 예로는 폴리에테르 폴리올 중에 분산된 히드라진과 톨루엔 디이소시아네이트의 폴리우레아를 들 수 있으며, 바람직한 중합체 폴리올의 예로는 단량체 스티렌 및 아크릴로니트릴을 주성분으로 하는 것을 들 수 있다.

이소시아네이트 반응성 성분(B)는 추가로 저 분자량의 연쇄 신장제 성분(b_2)를 함유할 수 있다. 성분(b_2)는 분자량이 61 내지 500, 바람직하게는 61 내지 400인 유기 연쇄 신장제이며, 디올, 트리올, 1차 아민, 2차 아민, 아미노 알코올 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 성분(b_2)는 연쇄 신장제의 OH:NH 당량비가 1:1 내지 25:1, 바람직하게는 1:1 내지 15:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 10:1이 되도록 선택된다.

본 발명에 따라서 성분(b_2)로서 사용하기 적합한 유기 디올 및 트리올의 예로는 분자량이 약 62 내지 500, 바람직하게는 약 62내지 400인 디올 및 트리올을 들 수 있다. 이들 화합물에는 예를 들어 2-메틸-1,3-프로판디올, 에틸렌글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- , 1,4- 및 2,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 네오펜틸글리콜, 시클로헥산디메탄올, 및 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올이 포함된다. 바람직한 디올과 트리올의 예로는 1,4-부탄디올과 2-메틸-1,3-프로판디올을 들 수 있다.

본 발명에 따라서 성분(b_2)로서 사용하기에 적합한 아민 화합물의 예에는 분자량이 약 61 내지 500, 바람직하게는 약 61 내지 400인 유기 1차 아민, 2차 아민 및 아미노알코올이 포함된다. 이러한 화합물의 예로는 시클로헥실아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민, 프로필아민, 부틸아민, 디부틸아민, 헥실아민, 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄,이소포론디아민, 디에틸렌트리아민, 에탄올아민, 아미노에틸에탄올아민, 디아미노시클로헥산, 헥사메틸렌디아민, 메틸이미노비스프로필아민, 이미노비스프로필아민, 비스(아미노프로필)피페라진, 아미노에틸피페라진, 1,2-디아미노시클로헥산, 폴리옥시알킬렌아민, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 및 그의 혼합물 등을 들 수 있다.

다른 적합한 아민의 예로는 1,8-p-디아미노메탄, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-2,3,5-트리메틸시클로헥실)메탄, 1,1-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 1,1-비스(4-아미노시클로헥실)에탄, 1,1-비스(4-아미노시클로헥실)부탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)부탄, 1,1-비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)프로판, 1,1-비스(4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디메틴시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실)부탄, 2,4-디아미노디시클로헥실메탄, 4-아미노시클로헥실-4-아미노-3-메틸시클로헥실메탄, 4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실-4-아미노-3-메틸시클로헥실메탄 및 2-(4-아미노시클로헥실)-2-(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄을 들 수 있다.

소위 저분자량의 아민 말단 폴리에테르를 사용할 수도 있다. 적합한 아민말단 폴리에테르의 예는 아미노 말단기가 우레탄 또는 에스테르기를 통하여 폴리에테르 쇄에 결합될 수도 있는, 1차 또는 2차 (바람직하게는 1차) 방향족 또는 지방족(바람직하게는 지방족) 결합된 아미노기를 함유하는 것이 포함된다. 적당한 화합물의 예로는 제파민(Jeffamine) D 400 및 제파민 D230을 들 수 있다.

이러한 저분자량의 아민 말단 폴리에테르는 당업계에 공지된 몇가지 방법 중 어느 하나로 제조할 수 있다. 아민 말단 폴리에테르는 예를 들어 라니 니켈과 수소의 존재하에 폴리히드록실폴리에테르(예: 폴리프로필렌 글리콜 에테르)를 암모니아와 반응시켜 제조할 수 있다(벨기에 특허 제634,741호). 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 니켈, 구리, 크롬 촉매의 존재하에 상응하는 폴리올을 암모니아 및 수소와 반응시켜 제조할 수 있다(미합중국 특허 제3,654,370호). 시아노에틸화된 폴리옥시프로필렌 에테르의 수소 첨가 반응에 의한 아미노 말단기 함유 폴리에테르의 제조 방법은 독일 특허 제1,193,671호에 기재되어 있다. 폴리옥시알킬렌(폴리에테르)아민의 다른 제조 방법은 미합중국 특허 제3,155,728호, 동 제3,236,895호, 및 프랑스 특허 제1,551,605호에 기재되어 있다. 프랑스 특허 제1,466,708호는 2차 아미노 말단기를 함유하는 폴리에테르의 제조 방법을 개시하고 있다. 미합중국 특허 제4,396,729호, 동 제4,433,067호, 동 제4,444,910호 및 동 제 4,530,941호에 기재된 폴리에테르 폴리아민도 역시 유용하다.

이소시아네이트 말단기를 함유하는 화합물을 가수분해시켜 얻은 아미노폴리에테르를 본 발명에 사용할 수도 있다. 예를 들어, 독일 특허 공개 제2,948,419호에 개시된 방법에서는 히드록실기(바람직하게는 2 또는 3개의 히드록시기)를 함유하는 폴리에테르를 폴리이소시아네이트기와 반응시킨 후, 2단계에서 아미노기로 가수분해시킨다. 바람직한 아민 말단 폴리에테르는 이소시아네이트기 함량이 0.5내지 40 중량 %인 이소시아네이트 화합물을 가수분해하여 제조한다. 가장 바람직한 폴리에테르는 우선 2 또는 4개의 히드록실기를 함유하는 폴리에테르를 과량의 방향족 폴리이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 얻고, 이어서 이소시아네이트기를 가수분해에 의해 아미노기로 전환시킴으로써 제조한다.

이소시아네이트 가수분해 기술을 사용하는 유용한 아민 말단 폴리에테르의 제조 방법은 본 명세서에 참조 문헌으로 인용되는 미합중국 특허 제4,386,218호, 동 제4,456,730호, 동 제4,472,568호, 동 제4,501,873호, 동 제4,515,923호, 동 제4,525,534호, 동 제4,540,720호, 동 제4,578,500호 및 동 제4,565,645호, 유럽 특허 제097,299호, 및 독일 특허 공개 제2,948,419호에 기재되어 있다. 미합중국 특허 제4,506,039호, 동 제4,525,590호, 동 제4,532,266호, 동 제4,532,317호, 및 미합중국 특허 출원 제437,641호(1982. 10. 19 출원), 동 제778,656호(1985. 9.23 출원), 동 제895,629호(1986. 8. 11 출원), 동 제908,535호(1986. 9. 16 출원)및 동 제916,923호(1986. 10. 9. 출원)에는 유사한 생성물이 기재되어 있다.

본 발명에 사용된 아민 말단 폴리에테르는 많은 경우에 상기한 화합물과의 혼합물이다.

성분(b2)로 바람직한 아민 화합물에는 시클로헥실아민, 디에탄올아민, 디부틸아민 및 모노에탄올아민이 포함된다.

성분(b2)로 사용하기에 적합한 다른 아민의 예에는 분자량 500 미만의 디아민을 포함하는 방향족 폴리아민이 포함된다. 이러한 방향족 디아민의 예로는 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠, 1,3,5-트리메틸-2,4-디아미노벤젠, 1,3,5-트리에틸-2,4-디아미노벤젠, 3,5,3',5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5,3',5'-테트라이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5-디에틸-3',5'-디이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5-디에틸-5,5'-디이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1-메탄-2,6-디아미노-3-이소프로필벤젠, 및 이들 아민의 혼합물, 예를 들면 약 50:50 내지 85:15, 바람직하게는 약 65:35 내지 80:20 중량비의 1-

메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠과 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠과의 혼합물을 들 수 있다.

또한, 방향족 폴리아민은 입체적으로 간섭된 연쇄 신장제와 혼합하여 사용할 수 있으며, 그 예에는 2,4- 및 2,6-디아미노톨루엔, 2,4'- 및/또는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2- 및 1,4-페닐렌디아민, 나프탈렌-1,5-디아민 및 트리페닐메탄-4,4',4"-트리아민이 포함된다. 2 관능성 또는 다관능성 방향족 아민 화합물은 4,4'-디(메틸아미노)디페닐메탄 또는 1-메틸-2-메틸아미노-4-아미노벤젠과 같이 2차 아미노기를 부분적으로 또는 전적으로 함유할 수도 있다. 아닐린을 포름알데히드로 축합시켜 얻어지는 형태의 폴리페닐폴리메틸렌폴리아민의 액체 혼합물도 역시 적합하다.

본 발명에 따라서, 이소시아네이트 반응성 성분(B)는 1종 이상의 저분자량유기 1관능성 알코올(b3)를 함유할 수도 있다. 성분(b3)로서 사용하기에 적합한 화합물에는 분자량이 약 32 내지 500, 바람직하게는 약 32 내지 400인 유기 1관능성 알코올이 포함되다. 이러한 화합물의 예로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올, 2-에틸-1-헥산올, 스테아릴알코올, 및 알킬기에 1 내지 22개의 탄소원자를 함유하는 알킬 치환 페놀, 예를 들어 노닐페놀을 들 수 있다. 성분(b3)로 사용하기에 적합한 화합물에는 n-부탄올 및 2-에틸-1-헥산올이 포함된다.

본 발명의 방법은 또한 성분(A)의 이소시아네이트기와 성분(B)의 이소시아네이트 반응성기 간의 반응을 촉매화할 수 있는 촉매 1종 이상을 필요로 한다. 촉매(들)는 본 발명의 방법에서 30초의 발형 시간을 얻을 수 있도록 그 양과 화학 조성 모두의 견지에서 최적화시키는 것이 바람직하다.

바람직한 태양에 있어서, 촉매는 금속 카르복실레이트, 금속 할로겐화물, 암모늄 카르복실레이트, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 촉매(c1)을 함유한다, 금속 할로겐화물 중에서는 금속 염화물이 바람직하다. 이들 촉매는 단독으로 사용하거나, 또는 1종 이상의 주석-황 촉매(c2) 및/또는 1종이상의 3차 아민 촉매(C3)와 함께 사용할 수 있다.

촉매(c1)으로 사용하기에 적합한 촉매의 예에는 금속 카르복실레이트, 예를들면 디메틸주석디라우레이트와 같은 주석 카르복실레이트, 및 비스무스트리네오데카노에이트와 같은 비스무스카르복실레이트가 포함된다. 적합한 금속 할로겐화물의 예로는 주석할라이드, 특히 디메틸주석디클로라이드와 같은 주석클로라이드를 들 수 있다. 암모늄카르복실레이트의 적당한 예로는 트리메틸히드록시에틸암모늄-2-에틸헥사노에이트(즉, Dabco TMR)을 들 수 있다. 주석카르복실레이트, 예를들면 디메틸주석디라우레이트, 및 비스무스카르복실레이트, 예를 들면 비스무스트리네오데카노에이트가 성분(c1)으로 사용하기에 바람직한 촉매이다. 금속 염화물, 예를 들면 디메틸주석디클로라이드도 역시 성분(c1)으로 사용하기 바람직한 촉매이다.

주석-황 촉매(c2)로 사용하기에 적합한 화합물에는 디부틸주석디라우릴메르캅티드 및 디메틸주석디라우릴메르캅티드와 같은 디알킬주석디라우릴메르캅티드가 포함된다.

3차 아민 촉매(c3)로 사용하기에 적합한 촉매의 예로는 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 트리부틸아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민 및 N,N-디메틸에탄올아민을 들 수 있다.

본 발명에 따른 RIM 방법에 사용할 수 있는 다른 첨가제에는 발포 안정화제 및 유화제와 같은 계면활성 첨가제가 포함된다. 그 예로는 N-스테아릴-N,N'-비스히드록시에틸우레아, 올레일폴리옥시에틸렌아미드, 스테아릴디에탄올아미드, 이소스테아릴디에탄올아미드, 폴리옥시에틸렌글리콜 모놀레이트, 펜타에리트리톨/아디프산/올레산 에스테르, 올레산의 히드록시에틸이미다졸 유도체, N-스테아릴프로필렌디아민, 및 피마자유 술포네이트 또는 지방산의 나트륨 염을 들 수

있다. 도데실벤젠술폰산 또는 디나프틸메탄술폰산과 같은 술폰산 및 지방산의 알칼리 금속염 또는 암모늄염을 계면활성제로서 사용할 수도 있다.

적당한 발포 안정화제에는 수용성 폴리에테르 실록산이 포함된다. 이들 화합물의 구조는 산화에틸렌과 산화프로필렌의 공중합체가 폴리디메틸실록산 라디칼에 결합되어 있는 것이 일반적이다. 이러한 발포 안정화제는 예를 들어 미합중국 특허 제2,764,565호에 기재되어 있다. 촉매 및 계면활성제 외에도 본 발명의 성형 조성물매 사용할 수 있는 다른 첨가제의 예로는 질소를 비롯한 공지와 발포제, 기포 조절제, 난연제, 가소제, 산화방지제, UV 안정화제, 접착력 증진제, 염료, 충전제, 및 섬유 또는 파편 형태의 유리 또는 탄소 섬유와 같은 보강재를 들 수 있다. 적합한 산화 방지제의 예에는 Irganox 245가 포함되며, 적합한 UV 안정화제의 예에는 Tinuvin 765가 포함된다. 그러나, 모든 공지의 산화 방지제 및/또는 UV 안정화제를 사용할 수 있다. 전술한 바와 같이, 산화 방지제 및(또는) UV 안정화제를 함유하는 반응 혼합물이 특별히 유리한 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 RIM 방법에는 공지의 내부 탈형제, 예를 들면 스테아린산아연을 사용한 수도 있다. 당업자에게 알려져 있는 바와 같이, RIM 방법에서는 이소시아네이트와 활성 수소 함유 화합물을 혼합하여 금형내로 사출하는데, 여기서 반응물이 완전히 반응한다.

본 발명의 성형 제품은 RIM 방법에 의하여 밀폐된 금형내에서 각 성분들을 반응시켜 제조한다. 본 발명에 따른 조성물은 약 80 내지 130(바람직하게는 90내지 115) 범위의 이소시아네이트 지수에서 통상의 가공 기술을 사용하여 성형시킬 수 있다. 본 명세서에서 " 이소시아네이트 지수(통상은 NCO 지수라고 부름)" 라는 용어는 이소시아네이트 당량을 이소시아네이트 반응성 수소 함유 물질의 총 당량으로 나누고 여기에 100을 곱한 것으로 정의된다.

일반적으로 RIM 공정에서는 2개의 별개 스트림을 밀접하게 혼합한 후, 적당한 금형내로 사출시킨다. 이때, 2개 이상의 스트림을 사용할 수 있다. 제1 스트림은 폴리이소시아네이트 성분을 함유하며, 제2 스트림은 이소시아네이트 반응성 성분과 모든 다른 첨가제를 함유한다.

본 발명을 후술되는 실시예에 의하여 더 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명을 이들 실시예로 한정하는 것은 아니다. 실시예에서 사용된 모든 부 및 백분률은 달리 명시하지 않는 한, 중량 기준이다.

실시예 1실시예 1

66 중량부의 폴리올 A, 24 중량부의 디올 A, 4 중량부의 안료 A, 1 중량부의 Irganox 245, 3 중량부의 Tinuvin 765 및 2 중량부의 촉매 A를 배합하고 완전히 혼합하여 B면 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 헤넥케 RIMDOMAT RIM 기계의 B면에 넣었다. 105의 이소시아네이트 지수를 얻을 수 있는 적당량의 이소시아네이트 A를 A면에 충전시켰다. RIMDOMAT에 헤넥커 mq8혼합 헤드를 장착하였다. B면을 40내지 45 ℃로 예열하고, A면은 55 내지 60 ℃로 가열하였다. 이 성형 재료를 이소시아네이트 지수 105, 사출압력 200바 및 사출속도 200 g/sec에서 사출하였다. 성형 재료를 67 ℃로 가열되고 탈형제 Chemtrend 2006이 분무된 3 × 200 x 300 mm의 평면판 금형내로 사출시켰다. 30초의 드웰 시간 후, 부품을 이형시켰다. ASTM 규격에 따라서 물리적 특성을 측정하였다.

다양한 성분들을 다른 양으로 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 다른 RIM 실시예를 수행하였다.

사용된 ASTM 방법은 다음과 같다.

D790 굴곡 모듈러스

D412 인장 강도 및 신장률

D624 다이 C 인렬 강도

하기 성분들을 실시예 1A 내지 1C에서 사용하였다.

폴리올 A: OH가가 약 35인 글리세린 개시된 산화프로필렌/산화에틸렌

폴리에테르(PO/EO)(83 중량m PO, 17중량% EO)

디올 A: 1, 4 - 부탄디올

디올 B: 2 - 메틸 - 1,3 - 프로판디올

아미노알코올 A: 모노에탄올아민(즉, MEOA)

촉매 A: 위트코(Witco Corp.)에서 시판하는 디메틸주석디라우레이트인 Fomrez UL - 28

안료 A: 폴리올 B(91. 1 중량%)와 카본 블랙(8.9중량%)와의 배합물.

폴리올 B: OH가가 약 28인 글리세린 개시된 산화프로필렌/산화에틸렌 폴리에테르(87 중량% PO, 13 중량% EO)

Irganox 245: 시바 가이기 인크(Ciba - Geigy Inc.)에서 시판하는 산화 방지제 Tinuvin 765: 시바 가이기 인크에서 시판하는 UV 안정화제

이소시아네이트 A: 1,6 - 헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 제조되고, 이소시아네이트 함량이 약 23 중량%이며, 단량체성 디이소시아네이트 함량이 0.7 % 미만이고, 25 ℃에서의 점도가 1,300 내지 2,200 mPa · s인 바이우레트기 함유 폴리이소시아네이트.

RIM 실시예 중 일부가 하기 표 1에 기재되어 있다. 실시예 1A는 비교예이고, 실시예 1B 및 1C는 본 발명에 따른 실시예이다. 실시예 1B와 1C는 현저히 개량된 탈형 일체성 및 탈형시 개량된 고온 인렬 강도를 나타내었다. 최종 물성(금형내에서의 유동 방향에 대해 평행 PA 및 수직인 PP)은 실시예 1B 및 1C에서 제조된 최종 성형부품의 개량된 인장 및 인렬 강도를 가짐을 보여준다.

표 1

실시예:	1A		1B		1C	
폴리올 A	66		69		63	
디올 A	24		17			
MEOA			4		4	
안료 A	4		4		4	
Irganox 245	1		1		1	
Tinuvin 765	3		3		3	
촉매 A	2		2		2	
디올 B					23	
이소시아네이트 A NCO 지수:	105		105		105	
물성	PA	PP	PA	PP	PA	PP
굴곡모듈러스(N/mm^2)	90.3	29.4	77	31.5	329	101.5
신장률(%)	93	65	102	55	72	55
인장강도(N/mm^2)	12.1	9.8	16.1	12.9	18.8	15.4
다이 C 인렬 강도(N/m)	10850	4375	38500	12250	111,125	40250

탈형 특성			
고온 인렬 강도	불량	매우 양호	탁월
논평	비탄력적, 늘어짐	탄력적	탄력적
그린 강도	연질, 약함	경질, 강함	매우 질김

실시예 2A 내지 2C에서는 실시예 1A 내지 1C에서 사용된 성분들외에 하기 성분을 사용한다.

알코올 A: n-부탄올

아민 A: 시클로헥실아민

RIM 실시예 중 일부가 하기 표 2에 기재되어 있다. 실시예 2A는 비교예이고, 실시예 2B, 2C 및 2D는 본 발명의 실시예이다. 실시예 2A의 경우, 성형품은 표준 RIM 탈형 시간인 30초 후에 축 늘어진 채로 탈형되며, 고온 인렬강도가 빈약하다. 실시예 2B, 2C 및 2D는 현저히 개선되었음을 보여준다. 그린 강도가 개선되었고, 최종 인렬강도 및 신장률이 현저히 개선되었다. 실시예 2B 및 2B의 물성은 실시예 2C에 비하여 신장률과 인렬 강도의 견지에서 더욱 개선되었다.

표 2

실시예:	2A	2B	2C	2D
폴리올 A	66	60	70	63
디올 A	24	20	16	16
MEOA			4	4
안료 A	4	4	4	4
Irganox 245	1	1	1	1
Tinuvin 765	3	3	3	3
촉매 A	2	2	2	2
아민 A		10		
알코올 A				7
이소시아네이트 A				
NCO 지수:	105	105	105	105

물성	PA	PP	PA	PP	PA	PP	PA	PP
굴곡모듈러스(N/mm^2)	90.3	29.4	153.3	86.4	66.5	30.1	57.4	14.7
신장률(%)	93	65	122	105	72	75	120	110
인장강도(N/mm^2)	12.1	9.8	18.6	13.6	13.7	11.9	13.5	9.4
다이 C 인렬 강도(N/m)	10850	4375	63525	31500	18200	10150	56000	22750

탈형 특성

고온 인렬 강도	불량	탁월	매우 양호	탁월
논평	비탄력적, 늘어짐	탄력적	탄력적	탄력적
그린 강도	연질, 약함	매우 질김	질김	매우 질김

실시예 3A 및 3B에서는 전술한 성분들 이외에도 다음의 성분을 사용한다.

TEOA: 트리에탄올아민

이소시아네이트 B: 하기 방법으로 제조되며, 25 ℃에서의 점도가 약 822 mPa · s이고, NCO 함량이 약 19.3 %이며, 유리 단량체 함량이 약 0.22 중량%이고 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트를 기본으로 하는 이소시아누레이트기와 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트

가스 발생기, 교반기, 온도계 및 적하 깔대기가 장착된 반응기에 100부의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 가하였다. 교반된 HDI를 HDI에 무수 질소를 통기시키면서 90 ℃로 가열하였다. 교반된 HDI에 0.0031부의 트리메틸벤질암모늄 히드록시드를 함유하는 4,4부의 1-부탄올을 90 ℃의 온도가 유지되는 속도로 첨가 하였다.

첨가 완료후에 혼합물을 추가로 15분 동안 90 ℃로 유지시키고, 이어서 0.0031부의 디(2-에틸헥실)포스페이트를 첨가하였다. 반응 혼합물의 NCO 함량은 34.6 %이었다. 과량의 단량체를 세척된 박막 중발기에 의하여 제거하여 25 ℃에 서의 점도가 822 mPa·s이고 NCO 함량이 19.3 %이며 유리 단량체(HDI) 함량이 0.22 %인 거의 무색(APHA 25)의 액체를 얻었다.

표 3

실시예:	3A		3B	
폴리올 A.	74		62.5	
MEOA	18.5		3	
TEOA			6	
디올 B			21	
안료 A	1.5		1.5	
Irganox 245	1		1	
Tinuvin 765	3		3	
촉매 A	2		2	
이소시아네이트 B				
NCO 지수:	105		105	
물성	PA	PP	PA	PP
RT 굴곡(N/mm^2)	37 2	35.6	8.4	7 7
신장률(%)	120	70	130	130
인장강도(N/mm^2)	13.9	10.0	12.2	11.4
다이 C 인렬 강도(N/m)	26250	18375	22750	22750
탈형 특성				
고온 인렬 강도	매우 양호		매우 양호	
논평	약간 늘어짐		약간 늘어짐	
그린 강도	질김		질김	

실시예 3A와 3B 모두는 잘 가공되며 허용될 수 있는 성능을 나타내었다.

실시예 4A 내지 4H는 실시예 1A 내지 1C에서 기재한 성분들 이외에도 다음의 성분을 사용한다.

폴리올 C: OH가가 약 28인 프로필렌글리콜 개시된 산화프로필렌/산화에틸렌 폴리에테르(80 중량% PO, 20 중량% EO)

촉매 B: 위트코에서 시판하는 디메틸주석디라우릴메르캅티드인 Fomrez UL-22

촉매 C: 코산 케미칼 캄파니(Cosan Chemical Company)에서 시판하는 비스무스트리네오데카노에이트인 Coscat 83.

이소시아네이트 C: 이소시아네이트 함량이 21.6 %이고 단량체성 디이소시아네이트 함량이 0.2 % 미만이며 25 ℃에서의 점도가 3,000mPa·s이며, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 제조된 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트.

표 4

실시예	4A	4B	4C	4D	4E	4F	4G	4H
폴리올 C	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	65.2
디올 B	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	17.0
MEOA	3	3	3	3	3	3	3	4
안료 A	4	4	4	4	4	4	4	4
Tinuvin 765	3	3	3	3	3	3	3	3
Irganox 245	1	1	1	1	1	1	1	1
촉매 A	2		1.5	1.0	0.5	1.0	1.5	
촉매 B		2				1.0	0.5	
알코올 A								3.8
촉매 C								2.0
이소시아네이트 C								
NCO 지수:	105	105	105	105	105	105	105	105
겔화 시간(sec)	3.5	7.5	4.0	5.5	6.5	5.5	4.0	6.5
고온 인렬 강도(1) (그린 강도)	E	VP	G	F	P	G	VG	F
덧살(flash)	**	*	*	*	*	**	**	

* - 덧살은 성형품과 함께 탈형되지 않음.
** - 덧살은 질기고 성형품과 함께 탈형됨.

(1) - 결과는 다음과 같이 해석한다.
E = 탁월 G = 양호 P = 불량
VG = 매우 양호 F = 보통 VP = 매우 불량

표 4의 실험예는 촉매 형태 및 사용량의 함수로서 가공 특성을 보여준다. 실시예 4A에서, 2부의 촉매 A는 탈형시 가장 바람직한 인렬 강도를 갖는 성형품을 제공하는데, 이것은 가장 빠른 겔화 시간을 갖는 시스템을 나타낸다. 실시예 4D에서 처럼 촉매량을 1부로 감소시키면, 겔화 시간이 현저히 길어지며, 이에 따라 유동 특성이 더 좋아진다. 그러나, 인렬 강도는 보통이다. 약 1분후에 성형품이 냉각되면, 성형품의 인렬 강도는 탁월하게 우수해진다. 실시예 4F에서 처럼, 1부의 촉매 B와 1부의 촉매 A의 배합물은 겔화 시간을 단축시킴이 없이 고온 인렬 강도를 향상시킨다. 이 실시예는 본 발명에서 사용하기에 바람직한 촉매 시스템을 나타낸다. 실시예 4H는 2부의 촉매 C를 사용하는데, 실시예 4F보다 긴 겔화 시간을 초래한다. 실시예 4H의 고온 인렬 강도는 보통일 뿐이다. 그러나 성형품을 금형에서 꺼낸지 약 1분 후에 인렬 강도는 탁월하게 우수해진다. 2부의 촉매 B를 사용하는 실시예 4B는 전 실시예 중에서 가장 긴 겔화 시간을 갖는다. 그러나, 양호한 그린 강도를 얻기 위해서는 그보다 많은 양의 촉매를 필요로 할 것이다. 2부의 촉매 B를 사용할 경우, 인렬 강도는 허용될 수 없을 정도로 불량하며, 성형품을 냉각시킨 후에도 여전히 불량한 채로 있게 된다.

비록 본 발명을 실시예에 의하여 구제적으로 설명하였지만, 이것은 단지 예시의 목적으로 제공된 것이며, 당업자에게 있어서 본 발명의 특허 청구의 범위에의해 한정되지 않는 한, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어남이 없이 본 발명을 변형시킬 수 있음을 이해하여야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 25 ℃에서의 점도가 약 20,000 mPa · s 미만이고, NCO 관능도가 2.3 내지 4.0이며,

(a_1) 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a_2) 바이우레트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a_3) 우레트디온 디이소시아네이트,

(a_4) 우레탄기 함유 폴리이소시아네이트,

(a_5) 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a_6) 이소시아누레이트기 및 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a_7) 카르보디이미드기 및(또는) 우레톤 이민기 함유 폴리이소시아네이트,

(a_8) 옥사디아진트리온기 함유 폴리이소시아네이트, 및

(a_9) 그의 배합물

로 이루어진 군으로부터 선택된 지방족 폴리이소시아네이트,

(B) (b_1) 히드록시기와 아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 기를 함유하고, 평균 관능도가 1 내지 4이고 분자량이 약 500 내지 10,000이며, 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 약 30 내지 94.9중량%의 양으로 존재하는 화합물 1 종 이상, 및

(b_2) 분자량이 61 내지 500이고, 디올, 트리올, 1차 아민, 2차 아민, 아미노알코올 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, OH와 NH의 당량비는 1:1 내지 25:1이고, 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 약 5 내지 60 중량%의 양으로 존재하는 유기 연쇄 신장제를 함유하는 이소시아네이트 반응성 성분,

(C) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 존재하는 1종 이상의 촉매, 및, 임의로,

(D) 보조제 및(또는) 첨가제

로 이루어지며, 성분(B)와 성분(C)의 양은 총 100 %이고, 이들 성분은 이소시아네이트 지수 80 내지 130에서 1회 공정으로 가공되지만, 단 상기 지방족 폴리이소시아네이트는 10 중량% 미만의 이소포론디이소시아네이트를 함유하는 것인 반응 혼합물로부터 반응 사출 성형법(RIM Process)에 의하여 폴리우레탄 성형물을 제조하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 성분(B)가 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 25 중량%의 양으로 존재하는 분자량이 32 내지 500인 1종 이상의 유기 1관능성 알코올 (b_3)을 더 함유하는 것이 특징인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 성분(C)가

(c_1) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 금속 카르복실레이트, 금속 할로겐화물, 암모늄 카르복실레이트, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 촉매,

(c_2) 이소시아네이트 반응성 성분의 증량을 기준으로 0 내지 10 중량%의 1종 이상의 주석-황 촉매, 및

(c_3) 이소시아네이트 반응성 성분의 중량을 기준으로 0 내지 10 중량%의 1종 이상의 3차 아민 촉매

를 함유하며, 성분(C_1), (C_2) 및 (C_3)의 양은 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 총 0.1 내지 10 중량%인 것이 특징인 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 성분(B)가

(i) 성분(S)와 성분(C)의 중량을 기준으로 45 내지 92.5 중량%의 상기 성분(b_1) 및

(ii) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 7 내지 50 중량%의 상기 성분(b_2)

를 함유하는 것이 특징인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 성분(B)가

(i) 성분(B)와 성분(C)의 총중량을 기준으로 66 내지 92 중량%의 상기 성분(b_1)

및

(ii) 성분(B)와 성분(C)의 총중량을 기준으로 7내지 30중량%의 상기 성분(b_2)

를 함유하는 것이 특징인 방법.

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 촉매(C)가

(c_1) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 0.5 내지 5.0 중량%의 금속 카르복실레이트, 금속 할로겐화물, 암모늄 카르복실레이트, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 촉매,

(c_2) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 0 내지 5.0 중량%의 1종 이상의 주석-황 촉매 및

(c_3) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 0 내지 5.0 중량%의 1종 이상의 3차 아민 촉매

를 함유하며, 성분(c_1), (c_2) 및 (c_3)의 양은 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 총 0.5 내지 5.0 중량%인 것이 특징인 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 촉매(C)가

($c1_{)}$ 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 1 내지 4.0 중량%의 금속 카르복실레이트, 금속 할로겐화물, 암모늄 카르복실레이트, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 촉매,

(c_2) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 0 내지 4.0 중량%의 1종 이상의 주석-황 촉매, 및

(c_3) 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 0 내지 4.0 중량%의 1종 이상의 3차 아민 촉매

를 함유하며, 성분(c_1), (c_2) 및 (c_3)의 양은 성분(B)와 성분(C)의 중량을 기준으로 총 1 내지 4 중량%인 것이 특징인 방법.

청구항 8.

제3항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분(C_1)는 디메틸주석디라우레이트, 비스무스트리네오데카노에이트, 디메틸주석디클로라이드, 트리메틸히드록시에틸암모늄-2-에틸헥사노에이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 성분(C_2)는 디메틸주석디라우릴메르캅티드, 디부틸주석디라우릴메르캅티드, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 9.

제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

(b_1) 상기 폴리히드록실 화합물이 폴리에테르 폴리올이고,

(b_2) 상기 유기 연쇄 신장제가 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 시클로헥실아민, 디부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

(b_3) 상기 유기 1관능성 알코올이 n-부탄올 및 2-에틸-1-헥산올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 10.

제1 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 폴리이소시아네이트가

(a_1) 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 제조되고, 이소시아네이트 함량이 약 21.6 중량%이며, 단량체성 디이소시아네이트 함량이 0.2 % 미만이며, 25 ℃에서의 점도가 약 3,000 mPa·s인 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트,

(a_2) 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 제조되고 이소시아네이트 함량이 약 23 %이며, 단량체성 디이소시아네이트 함량이 0,7 % 미만이며, 25℃에서의 점도가 1,300 내지 2,200 mPa·s인 바이우레트기 함유 폴리이소시아네이트, 및

(a_3) 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 제조되고, 이소시아네이트 함량이 약 18 내지 21 %이며, 25 ℃에서의 점도가 500 내지 1,500 mPa·s 이고, 단량체성 이소시아네이트 함량이 0.7 중량% 미만인 이소시아누레이트기와 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트

로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특징인 방법.