

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <i>C08G 18/48</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년07월20일
	(11) 등록번호 10-0602805
	(24) 등록일자 2006년07월12일
(21) 출원번호 10-2001-7010628	(65) 공개번호 10-2001-0102299
(22) 출원일자 2001년08월21일	(43) 공개일자 2001년11월15일
번역문 제출일자 2001년08월21일	
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/004550	(87) 국제공개번호 WO 2000/50484
국제출원일자 2000년02월23일	국제공개일자 2000년08월31일
(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 캐나다, 중국, 인도, 일본, 대한민국, 멕시코, 러시아, 터키, 미국, 브라질,	EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,
(30) 우선권주장 60/121,502	1999년02월23일 미국(US)
(73) 특허권자 더 다우 케미칼 컴파니 미국 미시간주 미드랜드시	
(72) 발명자 제임스알랜 캐나다온타리오엔0피1케이0크로톤엘8씨13캡든티피 포터제임스알. 미국텍사스주77566레이크잭슨스프러스스트리트103 아놀드케네쓰비. 미국텍사스주77566레이크잭슨헉클베리드라이브207	
(74) 대리인 이병호 김영관 홍동오	

심사관 : 이상우

(54) 고내열성 폴리우레탄 중합체 및 이의 제조방법

요약

탄성중합체성 부품을 제조하는데 유용한 폴리우레탄 조성물이 제공된다. 폴리우레탄 조성물은 폴리이소시아네이트 예비 중합체와 활성 수소 함유 화합물을 포함하고, 여기서, 조성물의 약 10 내지 약 60중량%는 부틸렌 옥사이드 부가물이고, 부

틸렌 옥사이드 부가물의 약 70 내지 약 100중량%는 폴리이소시아네이트 예비중합체에 존재한다. 폴리우레탄 조성물로부터 폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법도 제공된다. 또한, 폴리우레탄 조성물로부터 폴리우레탄 중합체 제품을 제조하는 방법도 제공된다.

색인어

폴리우레탄 조성물, 폴리이소시아네이트 예비중합체, 활성 수소 함유 화합물, 부틸렌 옥사이드 부가물, 탄성중합체성 부품.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 반응 사출 성형된(RIM: reation injection molded) 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다.

배경기술

폴리우레탄 중합체는 각종 탄성중합체성 분야에 유용하다. 자동차에서, 금속 및 기타 중질 재료를 폴리우레탄 재료로 교체하는 이점은 널리 공지되어 있다. 예를 들면, 이들 중합체는 비용 및 성능에 현저한 영향을 줄 수 있는 경량이고 내부식성 인 대체물을 제공한다. 적합한 자동차 적용 범위는 계기판 및 차체 패널을 포함한다. 성형 신발창의 제조는 이소시아네이트계 중합체가 소형 성형품에 유용한지를 보여주는 일례이다.

안타깝게도, 폴리우레탄 중합체가 항상 아무런 문제 없이 사용되는 것은 아니다. 충전된 폴리우레탄 제품이 습한 조건에 노출된 다음 고온에 노출되는 경우, 이들은 표면 결함을 나타낼 수 있다. 이는 350°F(177°C)를 초과하는 온도로 처리되는 자동차 차체 부품에 특히 관련되어 있다. 매우 많은 수분을 함유하는 폴리우레탄 부품은 기포 형성(blistering)으로서 자동차 산업에서 공지된 표면 결함을 나타낼 수 있다.

기포 형성은 수분이 흡수되는 경우 생기며, 흡수된 수분은 중합체와 상호 반응하여 기체를 생성시키고 기체가 부품에 축적되어 기체 포켓을 형성한다. 표면 결함이 심한 경우, 부품 전체가 불합격 처리될 수 있다. 그 결과, 원료 및 제조 효율에서의 손실이 있고 폐기물 및 스크랩 물질이 증가한다.

기포 형성 문제에 대한 명확한 해결 방안은 중합체성 부품이 습한 조건 또는 고온에 노출되는 것을 피하는 것이다. 안타깝게도, 이들 해결 방안은 항상 가능하거나 바람직한 것은 아니다. 부품 제조 단계마다의 습도 조절은 비용이 많이 소요될 수 있다. 열 경화는 폴리우레탄 부품에 목적하는 특성을 부여할 수 있다. 가열은 경화 폐인트 마감에 도움을 주므로, 생산 속도를 개선시킬 수 있다. 추가로, 폴리우레탄 부품은 고온 노출을 필요로 하는 또 다른 제품에 부착될 수 있다.

기포 형성 문제에 대한 또 다른 해결 방안은 중합체 주쇄에 소수성 세그먼트를 도입시키는 것이다. 쿠스커리다(Cuscurida) 등에게 허여된 미국 특허 제4,301,110호에는 폴리(옥시부틸렌옥시에틸렌) 글리콜, 방향족 폴리이소시아네이트 및 쇄 연장제로부터 RIM 탄성중합체를 제조하는 방법이 교시되어 있다. 안타깝게도, 2차 하이드록실을 갖는 폴리올은 1차 하이드록실을 갖는 폴리올과 상이한 반응성을 가질 수 있다. 이러한 반응성의 차이는 종종 여러 적용에서 바람직하지 않다.

유사하게, 프리모(Primeaux) 2세에게 허여된 미국 특허 제5,317,076호에는 아민 말단화 폴리(옥시부틸렌옥시에틸렌) 글리콜로부터 RIM 탄성중합체를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 아민은 반응을 촉매화하고 또한 폴리이소시아네이트와 반응한다. 아민 말단화 폴리올이 2차 하이드록실만을 갖는 폴리올과 비교하여 개선된 반응성을 가질지라도, 이는 안타깝게도 1차 하이드록실을 갖는 폴리올보다 높은 촉매 활성을 갖는다.

습기에 노출된 다음 승온에 노출되는 경우 기포를 형성하지 않는 폴리우레탄 중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 통상의 조성물과 유사한 반응성을 갖는 조성물로부터 폴리우레탄 중합체를 제조하고자 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라, 탄성중합체성 부품의 제조에 유용한 폴리우레탄 조성물을 제공한다. 폴리우레탄 조성물은 폴리이소시아네이트 예비중합체 및 활성 수소 함유 화합물을 포함하고, 당해 조성물의 약 10 내지 약 60중량%는 부틸렌 옥사이드 부가물이고, 부틸렌 옥사이드 부가물의 약 70 내지 약 100중량%는 폴리이소시아네이트 예비중합체에 존재한다. 폴리우레탄 조성물로부터 폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법도 제공된다. 또한, 폴리우레탄 조성물로부터 폴리우레탄 중합체 제품을 제조하는 방법도 제공된다.

본 발명의 바람직한 양태에서, 폴리우레탄 조성물은 폴리이소시아네이트 예비중합체 및 활성 수소 함유 화합물을 포함하고, 당해 조성물의 약 10 내지 약 60중량%는 부틸렌 옥사이드 부가물이고, 부틸렌 옥사이드 부가물의 약 70 내지 약 100중량%는 폴리이소시아네이트 예비중합체에 존재한다. 본 발명은 폴리우레탄 중합체성 부품을 제조하는데 유용하다.

본 발명에서, 폴리우레탄 중합체는 폴리우레탄 화합물, 폴리우레아 화합물, 또는 이들의 혼합물이라 할 수 있다. 폴리우레탄 화합물은 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 반응에 의해 수득할 수 있으며, 여기서, 폴리올은 활성 수소 함유 화합물이다. 폴리우레아 화합물은 아민과 폴리이소시아네이트와의 반응에 의해 수득할 수 있으며, 여기서, 아민은 활성 수소 함유 화합물이다. 폴리우레탄 화합물 또는 폴리우레아 화합물은 화합물이 A 및/또는 B 조성물에 포함되는지에 따라 우레탄 및 우레아 관능기를 둘 다 함유할 수 있다. 본 발명에 따라, 폴리우레탄 화합물 및 폴리우레아 화합물 사이의 차이는 없다. 용어 "폴리우레탄 중합체"는 폴리우레탄 화합물, 폴리우레아 화합물 및 이들의 혼합물을 기술하는 것으로 일반적으로 사용된다.

적합한 폴리이소시아네이트 예비중합체는 NCO 함량이 5 내지 40중량%, 바람직하게는 15 내지 30중량%이다. 이를 예비중합체는 폴리이소시아네이트 및 활성 수소 함유 화합물, 예를 들면, 저분자량 디올 또는 트리올의 반응 생성물이다. 주로, 활성 수소 함유 화합물은 다가이고 대부분 부틸렌 옥사이드로부터 유도된다. 폴리이소시아네이트는 예비중합체가 이소시아네이트 관능기를 보유하도록 화학량론적 과량으로 존재한다.

본 발명의 예비중합체의 폴리이소시아네이트 성분은 유익하게는 유기 폴리이소시아네이트, 변성 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트계 예비중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 이들은 지방족 및 지환족 이소시아네이트를 포함할 수 있지만, 다관능성 및 특히 이관능성 방향족 이소시아네이트가 바람직하다. 2,4- 및 2,6-톨루엔디이소시아네이트(TDI) 및 상응하는 이성체성 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄-디이소시아네이트(MDI) 및 상응하는 이성체성 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-MDI 및 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(PMDI)의 혼합물, 및 PMDI 및 TDI의 혼합물이 바람직하다.

또한, 본 발명에서 지방족 및 지환족 이소시아네이트 화합물, 예를 들면, 1,6-헥사메틸렌-디이소시아네이트, 1-이소시아네이토-3,5,5-트리메틸-1-3-이소시아네이토메틸-사이클로헥산, 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨루엔디이소시아네이트가 유용하다. 상응하는 이성체성 혼합물 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디사이클로헥실메탄디이소시아네이트도 사용할 수 있다. 이소포론 디이소시아네이트도 본 발명에서 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 예비중합체의 폴리이소시아네이트 성분에 대하여 소위 변성 다관능성 이소시아네이트, 즉 상기 폴리이소시아네이트의 화학 반응을 통하여 수득되는 생성물이 유익하게 사용된다. 예시적인 폴리이소시아네이트는 에스테르, 우레아, 비우레트, 알로파네이트, 카보디이미드, 우레톤이민 및 우레탄 그룹을 함유한다. 카보디이미드 그룹 및/또는 우레톤이민 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 그룹(NCO) 함량이 10 내지 40중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 35중량%인 것이 사용될 수 있다. 이들은 예를 들면, 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-MDI 및 상응하는 이성체성 혼합물; 2,4- 및/또는 2,6-TDI 및 상응하는 이성체성 혼합물; MDI와 PMDI의 혼합물; 및 TDI 및 PMDI 및/또는 디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물을 기본으로 하는 폴리이소시아네이트를 포함한다.

본 발명에서 보다 바람직하게 사용되는 것은 다음과 같다: (i) 4,4'-MDI 또는 4,4'- 및 2,4'-MDI의 혼합물로부터 카보디이미드 그룹 및/또는 우레탄 그룹을 함유하는 NCO 함량이 8 내지 40중량%인 폴리이소시아네이트; (ii) 관능기가 바람직하게는 2 내지 4개이고 분자량이 800 내지 15,000인 폴리옥시알킬렌 폴리올과 4,4'-디페닐-메탄 디이소시아네이트 또는 4,4'- 및 2,4'-MDI의 혼합물과의 반응에 의해 제조된, 예비중합체의 중량을 기준으로 하여, NCO 함량이 10 내지 35중량%인 NCO 그룹을 함유하는 예비중합체 및 (i)과 (ii)의 혼합물; 및 (iii) 2,4- 및 2,6-TDI 및 상응하는 이성체성 혼합물.

임의 형태의 PMDI가 본 발명의 폴리우레탄을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 경우, 당량이 바람직하게는 125 내지 300, 보다 바람직하게는 130 내지 240이고, 평균 관능기가 2개를 초과한다. 평균 관능기가 2.5 내지 3.5개인 것이 보다

바람직하다. 폴리이소시아네이트 성분의 점도는 바람직하게는 25 내지 5,000센티포아즈(0.025 내지 5Pa·s)이지만, 25°C에서 100 내지 2,000센티포아즈(0.100 내지 2Pa·s)의 값이 가공 용이성의 측면에서 바람직하다. 또 다른 폴리이소시아네이트 성분이 선택되는 경우 유사한 점도가 바람직하다.

대부분 부틸렌 옥사이드로부터 유도되는 다가 활성 수소 화합물(이후, "BO POLYOL"이라 함)에 대하여, 이들은 바람직하게는 폴리에테르 디올 또는 트리올이다. BO POLYOL은 당량이 약 500 내지 약 2,000이고, 분자량이 약 1,000 내지 약 6,000이다. 보다 바람직하게는, BO POLYOL은 평균 관능기가 약 2 내지 약 3개이고, 당량이 약 1,000 내지 약 1,800이다.

개시제는 부틸렌 옥사이드로 알콕실화되어 BO POLYOL을 생성한다. 부틸렌 옥사이드는 소량의 기타 알킬렌 옥사이드를 포함할 수 있다. 이들 폴리올은 폴리에테르 폴리올을 제조하는 분야의 숙련가에게 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명의 폴리이소시아네이트 예비중합체는 이러한 예비중합체를 제조하는 분야의 숙련가에게 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 바람직하게는, 폴리이소시아네이트 성분은 BO POLYOL을 몰 과량의 폴리이소시아네이트와 혼합하고, 혼합물을 3시간 동안 약 55 내지 약 85°C에서 목적하는 NCO 함량에 도달할 때까지 유지시켜 제조한다.

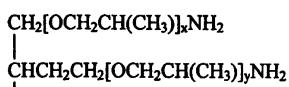
본 발명의 예비중합체 A는 활성 수소 함유 화합물 B와 혼합한다. B는 폴리아민 또는 폴리올을 포함할 수 있다.

B가 폴리아민을 포함하는 경우, 폴리아민 성분은 폴리우레아를 제조하기 위해 사용될 수 있는 폴리아민 또는 폴리아민의 혼합물일 수 있다. 폴리아민은 분자당 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 수소를 갖는 아민 화합물이다. 바람직하게는, 폴리아민의 이소시아네이트 반응성 수소 모두는 아민 그룹 수소이다.

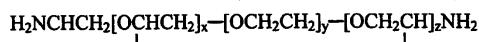
이러한 폴리아민의 예는 화학식 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NHC}_2\text{H}_4)_n\text{X}$ 의 알킬렌 폴리아민(여기서, X는 -OH 또는 -NH₂이고, n은 0 내지 5의 값이다)을 포함한다. X가 -NH₂인 경우, 이러한 알킬렌 폴리아민은 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민 및 펜타에틸렌 헥사아민 등을 포함한다.

방향족 아민도 본 발명에서 사용할 수 있다. 방향족 폴리아민의 예는 2,4- 및 2,6-톨루엔디아민, n-아미노에틸-페페라진, m-페닐렌디아민을 포함한다. 디에틸톨루엔디아민 및 디-3급-부틸-톨루엔디아민 등이 본 발명에서 특히 유용하다.

특히 유용한 그룹의 아민은 폴리옥시프로필렌 디올 및 트리올로부터 유도된 아민이다. 바람직하게는, 이들 디아민은 화학식 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_x\text{NH}_2$ 의 화합물(여기서, x는 2 내지 40의 정수이다)이고, 트리아민은 화학식



의 화합물(여기서, x, y 및 z는 1 내지 15의 정수이고, x, y 및 z의 합은 3 내지 50이다)이다. 가장 바람직한 폴리옥시프로필렌 디아민은 평균 분자량이 230 내지 2,000이다. 가장 바람직한 폴리옥시프로필렌 트리아민은



평균 분자량이 190 내지 5,000이다. 화학식 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{NCHCH}_2[\text{OCHCH}_2]_x-\text{[OCH}_2\text{CH}_2]_y-\text{[OCH}_2\text{CH}]_z\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 의 디아민(여기서, x+z은 2 내지 10이고, y는 1 내지 50의 정수이다)도 유용하다.

하이드록실 말단화 폴리올을 본 발명의 조성물의 B에 포함시킬 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 중합체는 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 조성물로부터 제조할 수 있다.

본 발명에 사용하기에 적합한 대표적인 폴리올은 일반적으로 공지되어 있고 문헌[참조: High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Saunders and Frisch, Interscience Publishers, New York, Vol. I, pp. 32-42, 44-54 (1962) and Vol. II, pp. 5-6, 198-199 (1964), Organic Polymer Chemistry, K. J. Saunders, Chapman and Hall, London, pp. 323-325 (1973), and Developments in Polyurethanes, Vol. I, J. M. Burst, ed., Applied Science Publishers, pp. 1-76 (1978)]에 기술되어 있다.

그러나, 임의의 활성 수소 함유 화합물은 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 이러한 물질의 예는 다음 부류의 조성물 단독으로 또는 혼합물로부터 선택된 물질을 포함한다: (a) 폴리하이드록시-알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물, (b) 비환원당 및 당 유도체의 알킬렌 옥사이드 부가물, (c) 인 및 폴리인산의 알킬렌 옥사이드 부가물 및 (d) 폴리페놀의 알킬렌 옥사이드

부가물. 이러한 유형의 폴리올을 "기재 폴리올"이라 한다. 본 발명에서 유용한 폴리하이드록시알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-디하이드록시프로판, 1,4-디하이드록시부탄 및 1,6-디하이드록시헥산, 글리세롤, 1,2,4-트리하이드록시부탄, 1,2,6-트리하이드록시헥산, 1,1,1-트리메틸올에탄, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 폴리카프로락톤, 크실리톨, 아라비톨, 소르비톨 및 만니톨의 부가물이다. 본 발명에서 폴리하이드록시알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물로서 트리하이드록시알칸의 에틸렌 옥사이드 부가물이 바람직하다. 기타 유용한 부가물은 에틸렌 디아민, 글리세린, 암모니아, 1,2,3,4-테트라하이드록시부탄, 프로토스 및 슈크로즈를 포함한다.

폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 트리올, 테트롤 및 헥솔과 이들 화합물 각각이 에틸렌 옥사이드로 캡핑된 것이 또한 바람직하다. 이들 폴리올은 또한 폴리(옥시프로필렌옥시에틸렌) 폴리올을 포함한다. 옥시에틸렌 함량은 바람직하게는 전체의 80중량% 미만, 보다 바람직하게는 40중량% 미만이어야 한다. 사용되는 경우, 에틸렌 옥사이드는 중합체 쇄에 따라, 예를 들면, 내부 블럭, 말단 블록 또는 랜덤하게 분포된 블럭 또는 이들의 조합으로서 혼입될 수 있다.

폴리이소시아네이트 중부가 활성 수소 함유 화합물(PIPA)이 본 발명에 사용될 수 있다. PIPA 화합물은 통상적으로 TDI와 트리에탄올아민과의 반응 생성물이다. PIPA 화합물을 제조하는 방법은, 예를 들면, 로우랜즈(Rowlands)에게 허여된 미국 특허 제4,374,209호에 기술되어 있다.

본 발명의 조성물에 사용할 수 있는 또 다른 부류의 폴리올은 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체와 같은 안정하게 분산된 중합체를 함유하는 기재 폴리올인 "공중합체 폴리올"이다. 이들 공중합체 폴리올은 각종 기타 물질, 예를 들면, 촉매(예: 아조비스이소부티로-니트릴), 공중합체 폴리올 안정화제 및 쇄 전이제(예: 이소프로판올)을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조할 수 있다.

상기 기술한 기재 폴리올 이외에, 기타 활성 수소 함유 물질이 본 발명의 조성물에 유용하다. 저분자량 다관능성 화합물, 예를 들면, 글리콜, 글리세롤, 디- 및 트리-아미노 화합물 및 다관능성 아미노-알콜이 본 발명의 조성물에 포함될 수 있으며 특히 유용하다. 예를 들면, 에틸렌 글리콜을 쇄 연장제로서 사용할 수 있다.

본 발명의 실시에서, 고내열성을 유도하기 위해 충분한 부틸렌 옥사이드를 폴리우레탄 중합체의 주쇄에 혼입시켜야 한다. 본 발명의 목적상, 고내열성은 먼저 수분에 노출된 다음 약 325 내지 약 425°F(163 내지 218°C)의 온도에 약 1 시간 동안 노출된 후, 통상의 폴리우레탄 중합체에 비해 중합체의 대부분의 물리적 특성, 예를 들면, 인장 특성이 유지되는 능력으로서 정의된다. 고내열성은 추가로 열 및 수분에 적용되는 경우 기포 형성과 같은 표면 결함을 나타내지 않는 중합체의 능력을 포함하는 것으로 정의된다.

본 발명의 중합체는 자동차 제조에 사용되는 전해질 피복(E-피복) 공정과 같은 적용에 사용될 수 있게 하는데 충분한 고내열성을 가질 수 있다. 가장 통상적인 폴리우레탄 중합체는 이러한 공정에 사용될 수 없다. 바람직하게는, 본 발명의 중합체는 열 및 수분에 노출됨에 따라 인장 특성의 50% 미만을 손실할 수 있다.

본 발명의 중합체에서 부틸렌 옥사이드 부가물(BOAP)의 양은 중합체의 총량(PWT) 및 화학식 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 의 부틸렌 옥사이드 부가물(BOA)의 중량을 수학식 1을 사용하여 계산하여 측정한다.

$$\text{수학식 1} \\ (\text{BOA}/\text{PWT}) \times 100 = \text{BOAP}$$

본 발명의 BOAP%는 약 10 내지 약 60중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 40중량%, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 30 중량%이다.

통상의 부틸렌 옥사이드를 포함하는 중합체에 비해 본 발명의 폴리우레탄 중합체의 유익한 특성을 달성하기 위하여, 대부분의 부틸렌 옥사이드 부가물은 폴리이소시아네이트 예비중합체에 혼입된다. 본 발명의 목적으로, 예비중합체에서 부틸렌 옥사이드 부가물(BOAPP)의 %양은 중합체에서 부틸렌 옥사이드 부가물(BOAP)의 총량 및 예비중합체에서 부틸렌 옥사이드 부가물(BOAPP)의 중량을 수학식 2를 사용하여 측정함으로써 계산할 수 있다.

$$\text{수학식 2} \\ \text{BOAPP/BOAP} \times 100 = \text{BOAPP 중량}%$$

BOAPP 중량%는 약 70 내지 100%, 바람직하게는 약 80 내지 약 100%, 가장 바람직하게는 약 100%이다.

이미 언급한 물질 이외에, 첨가물을 본 발명에 사용할 수 있다. 이러한 첨가물의 예는 계면활성제, 충전제 및 이형제 등을 포함한다. 폴리우레탄 중합체를 제조하는 분야의 숙련가들에게 공지된 첨가제를 본 발명의 조성물에 사용할 수 있다.

본 발명의 또 다른 양태에서, 폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법이 제공된다. 본 발명의 방법은 폴리이소시아네이트 예비 중합체를 활성 수소 함유 화합물과 혼합하는 단계를 포함하며, 당해 혼합 단계에 의해 형성된 조성물의 약 10 내지 약 60 중량%는 부틸렌 옥사이드 부가물이고, 부틸렌 옥사이드 부가물의 약 70 내지 약 100중량%는 폴리이소시아네이트 예비중합체에 존재한다.

본 발명의 또 다른 양태에서, 폴리우레탄 중합체 제품을 제조하는 방법이 제공된다. 본 발명의 방법은 폴리이소시아네이트 예비중합체를 활성 수소 함유 화합물과 혼합하여 반응성 조성물(당해 반응성 조성물의 약 10 내지 약 60중량%는 부틸렌 옥사이드 부가물이고, 부틸렌 옥사이드 부가물의 약 70 내지 약 100중량%는 폴리이소시아네이트 예비중합체에 존재한다)을 형성시키는 단계, 반응성 조성물을 금형에 주입하는 단계, 반응성 조성물을 금형에서 반응시켜 폴리우레탄 중합체 제품을 형성시키는 단계 및 폴리우레탄 중합체 제품을 이형시키는 단계를 포함한다.

본 명세서에 기술된 양태는 본 발명의 범주 및 취지를 예시하기 위해 제공된다. 당해 분야의 숙련가들에게는 또 다른 양태가 또한 사용될 수 있다는 것이 자명할 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 본 명세서에 주어진 양태보다는 첨부된 특허청구의 범위 및 이의 상응물에 의해 결정되어야 한다.

실시예

다음의 실시예는 본 발명의 각종 양태를 예시하기 위한 것이다. 다음의 실시예는 본 발명을 추가로 예시하기 위해 제공된다. 이는 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아니다.

폴리올 A는 당량이 215이고 관능기가 약 2개이다. 이는 폴리올 B 44.6부, 폴리올 C 15.7부, 디에틸톨루엔 디아민(DETDA) 37.7부, 아연 스테아레이트 1.57부 및 디메틸주석 디라우레이트 촉매 0.1부의 블렌드이다.

폴리올 B는 약 4,000의 분자량으로 프로폭실화된 다음, 5,000의 분자량으로 에톡실화된 글리세린 개시제로부터 제조된다.

폴리올 C는 TEXRIM TR-2000^{*}(*TEXRIM TR-2000은 Huntsmen, Corp.의 상표명이다)으로서 시판되는 분자량이 약 2,000인 아민화 프로필렌 옥사이드 폴리올이다.

폴리올 D는 분자량이 5,000인 글리세린 개시된 부틸렌 옥사이드 폴리에테르 폴리올이다.

예비중합체 A는 변성 폴리이소시아네이트 60부 및 분자량이 3,000인 글리세린 개시된 부틸렌 옥사이드 폴리에테르 폴리올 40부를 사용하여 제조된다. 변성 폴리이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 카보디이미드 부가물의 공용 혼합물이고, 이소시아네이트 당량이 약 144이다.

예비중합체 B는 변성 폴리이소시아네이트 60부 및 분자량이 5,000인 글리세린 개시된 폴리올 40부로부터 제조된 통상적인 예비중합체이다. 폴리올을 먼저 약 4,100의 분자량으로 프로폭실화한 다음, 약 5,000의 분자량으로 에톡실화한다.

실시예 1 및 2

실시예 1에서, RIM 탄성중합체를 표 1에 나타낸 조성물을 사용하여 제조하며, 여기서, 모든 BO 부가물은 예비중합체로부터 유도되며, BO 부가물은 중합체 총량의 22.7중량%이다. 실시예 2에서, RIM 탄성중합체는 탄성중합체 조성물이 BO 부가물을 포함하지 않는 것만 제외하고는 실시예 1과 사실상 동일하게 제조한다.

치수가 4" x 4" x 0.125"(10.2cm x 10.2cm x 0.32cm)인 시료를 Sure-Shot 30^{*} RIM 기계를 사용하여 제조된 치수가 9" x 9" x 0.125"(22.9cm x 22.9cm x 0.32cm)인 플라크로부터 절단하며, 여기서, A 및 B는 110°F(43°C)에서 고정되고, 금형은 160°F(71°C)에서 고정된다. 이형 시간은 40초이다.

시료를 금형으로부터 제거한 후 즉시 샘플을 구부려서 표면 결함에 대해 관찰하여 플라크의 미가공 강도에 대해 시험한다.

이형시킨 후, 플라크를 285°F(140°C)에서 1시간 동안 후경화시킨다. 플라크를 후경화 오븐으로부터 제거하고 주위 온도로 냉각시킨다. 냉각시킨 후, 시료를 25°C로 고정된 물에 담근다. 시료를 24시간, 48시간 및 144시간에서 제거하고, 닦아서 건조시킨 다음, 증가된 물의 중량을 측정한다. 시료를 또한 제거하고 48시간 동안 물에 적신 다음 1시간 동안 표 1에 기술된 바와 같이 고온에 노출시킨 후 인성 및 표면 외형에 대하여 시험한다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2
폴리올 A	43.2	44.5
예비중합체 A	56.8	-
예비중합체 B	-	55.5
24시간 후 증가된 중량%	0.7	1.6
48시간 후 증가된 중량%	0.9	2.2
144시간 후 증가된 중량%	1.6	3.6
열 안정성 360°F(182°C)	0	1
열 안정성 375°F(190°C)	0	2
열 안정성 390°F(199°C)	0.3	2.3
미가공 강도	결함 없음	결함 없음

열 안정성:

0 - 시료를 구부려서 겹쳐지도록 함에 따른 인성 손실 없음, 표면 결함 없음

1 - 시료를 구부려서 겹쳐지도록 함에 따른 표면 잔금/균열 약간

2 - 매우 취성, 시료가 구부려져서 겹쳐지기 전 시료 균열

3 - 5개 미만의 작은 기포가 형성.

실시예 3 내지 6

실시예 3 내지 6에서, RIM 탄성중합체를 표 2의 조성물을 사용하여 실시예 1에서와 같이 제조한다. 몇몇 시험 플라크를 1시간 동안 285°F(140°C)에서 경화시키고 기타 시험 플라크는 1시간 동안 375°F(190°C)에서 경화시킨다. 인장 특성은 ASTM D-638에 따라 측정하고, 충격 특성은 ASTM D-3763에 따라 측정한다. 플라크를 35°C의 물에 24시간 동안 넣고, 닦아서 건조시킨 다음, 흡수도에 대하여 시험한다. 플라크를 1시간 동안 375°F(190°C) 오븐에 넣고, 제거한 다음, 인장 및 충격 특성에 대하여 상기한 바와 같이 재시험한다.

[표 2]

	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
폴리올 A	100		100	
폴리올 B		62		62
폴리올 C				
DETDA ¹		38		38
UL-28 ²		0.15		0.15
예비중합체 A	133	132.5		
예비중합체 B			124.7	124.3

미가공 강도	결함 없음	결함 없음	결함 없음	결함 없음
285°F (140°C) 후경화				
증가된 중량%	0.81	0.92	1.7	1.75
인장(psi) ³ (kg/cm ²)	4640(326)	4795(337)	3875(272)	3890(273)
충격(J) ³	77	78	76	69
인장(psi) ⁴ (kg/cm ²)	2971(209)	2639(186)	1198(84)	1452(102)
충격(J) ⁴	75	61	2.4	시험하기에 매우 취성
375°F (190°C) 후경화				
증가된 중량%	1.17	1.2	2.1	2.0
인장(psi) ³ (kg/cm ²)	5010(352)	4664(328)	4490(316)	4410(310)
충격(J) ³	77	78	69	77
인장(psi) ⁴ (kg/cm ²)	2614(184)	2670(188)	1157(81)	1173(82)
충격(J) ⁴	31	49	1.5	4.4

1 - 디에틸 툴루엔 디아민

2 - 디메틸주석 디라우레이트 촉매(CK Witco Corporation 시판)

3 - 물 및 열 처리전 시험

4 - 물 및 열 처리 후 시험

실시예 7 내지 10

실시예 7 내지 10에서, RIM 탄성중합체를 실시예 3 내지 6에서와 동일하게 제조하고 시험한다. 조성물 및 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
폴리올 C	63	75	63	75
DETDA ¹	37	25	37	25
예비중합체 A	136.6	132.5		
예비중합체 B			128	95.2
미가공 강도	결함 없음	결함 없음	결함 없음	결함 없음
285°F (140°C) 후경화				
증가된 중량%	1.04	1.17	1.52	1.81
인장(psi) ³ (kg/cm ²)	5184(364)	3710(261)	4604(324)	3956(278)
충격(J) ³	78	75	76	78
인장(psi) ⁴ (kg/cm ²)	4528(318)	2687(189)	3450(243)	2567(180)
충격(J) ⁴	77	75	73	58
375°F (190°C) 후경화				

증가된 중량%	0.77	1.1	1.35	1.83
인장(psi) ³ (kg/cm ²)	4696(330)	3238(228)	4667(328)	4088(287)
충격(J) ³	75	60	77	76
인장(psi) ⁴ (kg/cm ²)	4296(302)	2887(203)	2970(209)	2403(169)
충격(J) ⁴	77	71	75	46

1 - 디에틸 툴루엔 디아민

2 - 디메틸주석 디라우레이트 촉매(CK Witco Corporation 시판)

3 - 물 및 열 처리 전 시험

4 - 물 및 열 처리 후 시험

실시예 11 및 12

실시예 11에서, RIM 탄성중합체를 폴리올 B를 폴리올 D 44.6부로 대체시키는 것만 제외하고는 실시예 1에서와 사실상 동일하게 제조한다. 균열 및 취성이 관찰되는 부분을 미가공 강도에 대하여 시험한다.

실시예 12에서, RIM 탄성중합체를 조건이 미가공 강도를 개선시키기에 최적인 것만 제외하고는 실시예 11과 유사하게 제조한다. UL-28의 수준은 50% 증가하고, 부분을 금형으로부터 제거하는 시간을 40초에서 60초로 증가시키며, 금형 온도는 160°F(71°C)에서 195°F(90°C)로 증가시키고 A 및 B의 온도는 110°F(43°C)에서 135°F(57°C)로 증가시킨다. 부분의 미가공 강도를 시험한다. 이는 실시예 11의 부분보다 우수하나 표면 잔금을 보인다. 표면 잔금은 실시예 1 내지 10에서는 나타나지 않는다.

실시예 13 내지 16

실시예 13 및 14에서, RIM 탄성중합체를 실시예 1과 사실상 동일하게 제조한다. 미가공 강도에 대하여 시험하는 경우 시료는 균열된다.

물 및 열 시험(실시예 3 내지 6에서와 같이)한 후, 시료는 시험하기에는 매우 취성이다.

실시예 15 및 16에서, RIM 탄성중합체를 조건이 미가공 강도를 개선시키기에 최적인 것만 제외하고는 실시예 13과 유사하게 제조한다. UL-28의 수준은 50% 증가하고, 부분을 금형으로부터 제거하는 시간을 40초에서 90초로 증가시키며, 금형 온도는 160°F(71°C)에서 195°F(90°C)로 증가시킨다.

[표 4]

	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
폴리올 C	15.7		15.7	
폴리올 D	44.6	62	44.6	62
아연 스테아레이트	1.57		1.57	
DETOA ¹	37.7	38	37.7	38
UL-28 ²	0.1	0.15	0.15	0.225
예비중합체 B	125	125	125	125
미가공 강도	균열	균열	균열	균열

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리이소시아네이트 예비중합체(a)와 활성 수소 함유 화합물(b)을 포함하는 폴리우레탄 조성물로서, 당해 조성물의 10 내지 60중량%가 부틸렌 옥사이드 부가물이고, 부틸렌 옥사이드 부가물의 70 내지 100중량%가 폴리이소시아네이트 예비중합체에 존재하며, 폴리이소시아네이트 예비중합체의 NCO 함량이 5 내지 40중량%인 폴리우레탄 조성물.

청구항 2.

폴리이소시아네이트 예비중합체를 활성 수소 함유 화합물과 혼합하여 조성물(여기서, 조성물의 10 내지 60중량%는 부틸렌 옥사이드 부가물이고, 부틸렌 옥사이드 부가물의 70 내지 100중량%는 폴리이소시아네이트 예비중합체에 존재하며, 폴리이소시아네이트 예비중합체의 NCO 함량은 5 내지 40중량%이다)을 형성하는 단계를 포함하는, 폴리우레탄 중합체의 제조방법.

청구항 3.

폴리이소시아네이트 예비중합체를 활성 수소 함유 화합물과 혼합하여 반응성 조성물(여기서, 조성물의 10 내지 60중량%는 부틸렌 옥사이드 부가물이고, 부틸렌 옥사이드 부가물의 70 내지 100중량%는 폴리이소시아네이트 예비중합체에 존재하며, 폴리이소시아네이트 예비중합체의 NCO 함량은 5 내지 40중량%이다)을 형성시키는 단계(a),

반응성 조성물을 금형 속에 주입하는 단계(b),

반응성 조성물을 금형에서 반응시켜 폴리우레탄 중합체 제품을 형성시키는 단계(c) 및

폴리우레탄 중합체 제품을 이형시키는 단계(d)를 포함하는, 폴리우레탄 중합체 제품의 제조방법.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제