(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08G 18/28

(45) 공고일자 2005년10월21일
(11) 등록번호 10-0461621
(24) 등록일자 2004년12월03일

(21) 출원번호 10-1997-0012179
(22) 출원일자 1997년04월02일

(65) 공개번호 10-1997-0072654
(43) 공개일자 1997년11월07일

(30) 우선권주장 96-104599 1996년04월02일 일본(JP)

(73) 특허권자
닛신보세키 가부시키 가이샤
일본 도쿄도 쥬오쿠니혼바시 닌교쵸2쵸메31반 11고

(72) 발명자
이마시로 야스오
일본국 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에쵸 1-18-1 닛신보세키 가부시키가이샤 도쿄 겐큐센타 내

다카하시 이쿠오
일본국 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에쵸 1-18-1 닛신보세키 가부시키가이샤 도쿄 겐큐센타 내

호리에 나오후미
일본국 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에쵸 1-18-1 닛신보세키 가부시키가이샤 도쿄 겐큐센타 내

야마네 다케시
일본국 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에쵸 1-18-1 닛신보세키 가부시키가이샤 도쿄 겐큐센타 내

(74) 대리인
강일우
강동수
홍기천

심사관 : 하승규

(54) 폴리우레탄수지

요약

1. 청구범위에 기재된 발명이 속한 기술분야

본 발명은 신규의 폴리우레탄수지에 관한 것이며, 더 자세히는 분자고리 내에 카르보디이미드기를 도입함으로서, 장기간에 걸쳐 안정된 내수성을 나타내는 폴리우레탄수지에 관한 것이다.

2. 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제

종래기술의 문제를 해소하고, 폴리우레탄수지 분자고리내에 카르보디이미드결합을 적극적으로 도입함으로서, 카르보디이미드결합이 분자 밖으로 탈락함이 없이, 장기에 걸쳐 안정된 내가수분해 안정성을 발휘하는 폴리우레탄수지를 제공한다.

3. 발명의 해결방법의 요지

본 발명의 폴리우레탄수지구성은, 주로 디올성분과 디이소시아네이트성분으로 통상의 방법에 의하여 얻어지는 우레탄수지이며, 상기 디이소시아네이트 성분이, 1종이상의 미변성 디이소시아네이트와, 1종 이상의, 1)이소시아네이트기의 오르토위의 어느 한쪽 또는 양쪽에 최소한 탄소가 1이상인 지방족 혹은 방향족의 치환기를 가지는 카르보디이미드변성된 방향족 디이소시아네이트, 혹은, 2)이소시아네이트기가 결합하고 있는 최소한 일방의 탄소가 2 또는 3치환의 카르보디이미드변성된 지방족 디이소시아네이트로서 이루어짐과 동시에, 상기 미변성의 디이소시아네이트와 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트와의 몰비가 35~0.1:1임을 특징으로 한다.

4. 발명의 중요한 용도

본 발명은 분자고리내에 카르보디이미드기를 도입함으로서, 장기간에 걸쳐 안정된 내수성을 나타내는 폴리우레탄수지를 제공하는 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규의 폴리우레탄수지에 관한 것이며, 더 자세히는 분자고리 내에 카르보디이미드기를 도입함으로서, 장기간에 걸쳐 안정된 내수성을 나타내는 폴리우레탄수지에 관한 것이다.

폴리우레탄수지는 높은 탄성을 갖춘 수지이며, 각종 분야에서 성형품, 실이나 도막으로서 사용되고 있으나, 한편으로는 내약품성, 내열성이나 내수성이 떨어지며, 따라서 그와 같은 특성이 필요한 분야, 즉, 자동차 엔진주변의 호스나 패킹 등에는 사용할 수가 없었다.

또, 폴리우레탄수지중에서도, 특히 폴리에스테르폴리올을 사용한 폴리에스테르폴리우레탄수지는 분자내에 에스테르결합을 많이 함유하므로, 온도가 높고 습기가 많은 고온 다습이라는 조건하에서 사용한 경우, 에스테르결합의 가수 분해에 의한 분자량 저하에 따르는 강도나 탄성율의 열등화가 문제로 되고 있다.

종래에는, 상기와 같은 에스테르결합의 가수분해에 의한 분자량의 저하에 수반되는 문제를, 각종 첨가제를 폴리우레탄수지에 첨가함으로서 해소한다는 제안이 되고 있었다. 즉, 예로서 에폭시, 옥사졸린이나 카르보디이미드 등을 폴리우레탄수지에 가하고, 가수분해에 의하여 생성되는 카르복실기를, 이들에 의해서 트랩하여 사용수명을 연장하고자 하는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 이들 첨가제는 단지 첨가라는 형태로 폴리우레탄수지에 분산되기 때문에, 폴리우레탄수지 표면에 브리드아웃하여 버리거나, 용제나 오일과 접하는 장소에서 사용되고 있는 폴리우레탄수지에 사용한 경우에는, 그 용제나 오일에 상기 첨가제가 추출되어 용제나 오일의 성능의 악화 및 폴리우레탄수지의 내가수분해성 효과의 감소를 야기시키므로, 이들 첨가제의 내가수분해효과는 충분히 만족할만한 것이 못된다.

뿐만 아니라, 상기 첨가제는 통상, 융점이 높은 분말형상의 고체이며, 폴리우레탄수지에 분산시키는 데에는 매우 복잡한 장치를 사용하므로, 상당한 시간을 요하게 된다는 난점도 있다.

본 발명은, 상기와 같은 종래기술의 문제를 해소하고, 폴리우레탄수지 분자고리내에 카르보디이미드결합을 적극적으로 도입함으로서, 카르보디이미드 결합이 분자 밖으로 탈락함이 없이 장기에 걸쳐 안정된 내가수분해 안정성을 발휘함과 동시에, 내열성을 향상시킨 폴리우레탄수지를 제공함을 목적으로 하여 이루어진 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명이 채용한 폴리우레탄수지의 구성은, 주로, 디올성분과 디이소시아네이트성분으로부터 통상의 방법에 따라 얻어지는 우레탄 수지로서, 상기 디이소시아네이트성분이, 1종이상의 미변성 디이소시아네이트와, 1종 이상의 이소시아네이트기의 오르토위중의 어느 한쪽 또는 양쪽에 최소한 탄소가 1 이상인 지방족, 지환족 혹은 방향족의 치환기를 가지는 카르보디이미드변성된 방향족 디이소시아네이트로서 이루어짐과 동시에, 상기 미변성 디이소시아네이트와 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트와의 몰비가 35~0.1:1임을 특징으로 한다.

마찬가지로, 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명이 채용한 폴리우레탄 수지의 구성은, 주로, 디올성분과 디이소시아네이트 성분으로부터 통상의 방법에 따라 얻어지는 우레탄수지로서, 상기 디이소시아네이트성분이, 1종 이상의 미변성 디이소시아네이트와 일종 이상의 이소시아네이트기가 결합하고 있는, 최소한 한쪽의 탄소가 2 또는 3치환인 카르보디이미드변성된 지방족 디이소시아네이트로서 이루어짐과 동시에, 상기 미변성 디이소시아네이트와 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트와의 몰비가 35~0 1:1임을 특징으로 하는 것이다.

[발명의 실시형태]

이하에 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 폴리우레탄수지는 위 설명과 같이 주로, 디올성분과 디이소시아네이트성분으로부터 통상의 방법에 의하여 얻어지는 것으로서, 이와 같은 구성에서의 제 1의 성분인 디올성분으로서는, 종래부터 폴리우레탄수지 제조에 사용되던 것이라면 어느 것이나 지장 없이 사용가능하며, 구체적으로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 1,4-부텐디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 따위의 포화 혹은 불포화의 저분자 글리콜류 ; n-부틸글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르 따위의 알킬글리시딜에스테르류 ; 바르사틱산글리시딜에스테르 따위의 모노카르본산글리시딜에스테르류와, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 말레인산, 프말산, 호박산, 옥살산, 말론산, 굴루탈산, 피멜린산, 스페린산, 아젤라인산, 세바크산, 다이머산 등의 2염기산 혹은 이들의 무수물을 탈수 축합시켜서 얻는 폴리에스테르폴리올류 ; 고리형상에 스테르화합물을 개환중합시켜 얻는 폴리에스테르폴리올류등을 예시할 수가 있다.

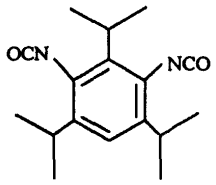
또, 본 발명의 폴리우레탄수지는, 주로 상기 디올성분과 디이소시아네이트성분으로 이루어진다는 것에 있어서는 종래의 우레탄수지와 같으나, 본 발명의 폴리우레탄수지에 있어서는, 이것을 구성하는 제 2의 성분인 디이소시아네이트성분이, 1종 이상의 미변성 디이소시아네이트와, 1종 이상의 카르보디이미드 변성된 디이소시아네이트로서 이루어진다는 점에 특징이 있다.

그리고, 일본국 특허 출원 5-302050호 공보에는, 폴리올, 카르보디이미드 변성된 디이소시아네이트 및 사슬연장제 등으로서 이루어지는 우레탄베이스의 인쇄잉크가 개시되고 있으나, 이 공보에 기재된 우레탄은, 이소시아네이트성분으로서 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트 외에는 사용하지 않으므로, 뒤에 설명하는 비교예에서 분명한 바와 같이 탄성율이 낮아, 일반 엘라스토머용성형재료용, 인공피혁, 시일링제나 필름용으로서는, 만족할만한 특성을 가진다고 할 수 없다.

본 발명의 폴리우레탄수지를 구성하는 제 2의 성분중의 상기 미변성 디이소시아네이트로서는, 종래로부터 폴리우레탄수지의 제조에 사용되어온 것이라면 어느 것이나 지장 없이 사용가능하며, 구체적으로는, 1,5-나프틸렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4'-디페닐디메틸메탄디이소시아네이트, 4,4'-디벤질디이소시아네이트, 디알킬디페닐메탄디이소시아네이트, 1,3-페닐렌디이소시아네이트, 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 부탄-1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소프로필렌디이소시아네이트, 나프틸렌디이소시아네이트, 메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 수첨크실릴렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 메틸시클로헥산디이소시아네이트, m-테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트, 2,4,6-트리이소프로필벤젠디이소시아네이트, 이소프로필리덴비스(4-시클로헥실이소시아네이트) , 폴리딘디이소시아네이트 등으로서 이루어지는 군으로부터 선택된 것을 예시할 수가 있다.

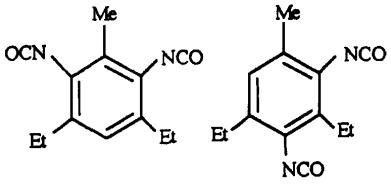
한편, 본 발명의 폴리우레탄 수지를 구성하는 제 2 의 성분중의 상기 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트로서는, 이소시아네이트기의 오르토위중 어느 하나 또는 양쪽에 최소한 탄소가 1이상인 지방족, 지환족 혹은 방향족의 치환기를 가지며, 따라서 입체 장해가 큰 카르보디이미드변성된 방향족 디이소시아네이트를 들 수가 있고, 구체적으로는, 2,4,6-트리이소프로필벤젠디이소시아네이트,

[화1]



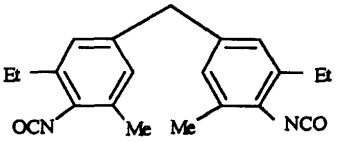
디에틸톨릴렌디이소시아네이트(단독 또는 두 개의 혼합물),

[화2]



및 3,3'-에틸-5,5'-메틸-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트

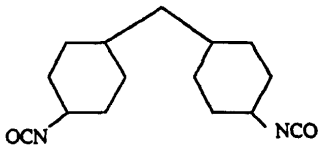
[화3]



로서 이루어지는 군으로부터 선택된 디이소시아네이트에 유래하는 것을 예시할 수가 있다.

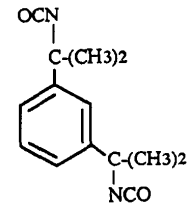
또한, 본 발명의 폴리우레탄수지를 구성하는 제 2 의 성분중의 상기 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트로서는, 이소시아네이트기가 결합하여 이루어진 최소한 일반의 탄소가 2 또는 3치환인 카르보디이미드변성된 지방족 디이소시아네이트를 들 수가 있으며, 구체적으로는 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트,

[화4]



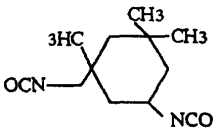
테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트,

[화5]



및 이소포론디이소시아네이트,

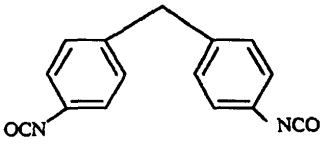
[화6]



로서 이루어지는 군으로부터 선택된 디이소시아네이트에 유래하는 것을 예시할 수 있다.

그리고, 상기 디이소시아네이트는 단독으로 사용하여도, 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋으나, 입체장해가 작은 방향족 디이소시아네이트나 이소시아네이트기가 결합하고 있는 탄소가 1치환 이하인 지방족 디이소시아네이트, 즉, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트,

[화7]



또는 헥사메틸렌디이소시아네이트,

[화8]

OCN-$(CH_2)_6$-NCO 를 사용한 경우는, 카르보디이미드기 서로의 가교나 카르보디이미드와 이소시아네이트와의 우레토이민가교가 일어나서 치밀화나 고화현상이 생겨, 본 발명에서 사용할 수 있는 양호한 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트를 얻을 수가 없다.

상기 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트는, 상기와 같은 디이소시아네이트로부터 카르보디이미드화 촉매를 사용한 반응에 의하여, 합성할 수가 있다

상기 카르보디이미드화 촉매로서는, 유기인계 화합물이 적합하며, 특히 활성의 면에서 포스폴렌옥시드류가 바람직하다. 구체적으로는, 3-메틸-1-페닐-2-포스폴렌-1-옥시드, 3-메틸-1-에틸-2-포스폴렌-1-옥시드, 1,3-디메틸-2-포스폴렌-1-옥시드, 1-페닐-2-포스폴렌-1-옥시드, 1-에틸-2-포스폴렌-1-옥시드, 1-메틸-2-포스폴렌-1-옥시드 및 이들의 2중결합 이성체를 예시할 수가 있으며, 그 중에서도 공업적으로 입수가 가능한 3-메틸-1-페닐-2-포스폴렌-1-옥시드가 특히 바람직하다.

상기 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트의 제조는, 종래부터 알려진 방법에 의하여 행할 수가 있으며, 예로서, 상기와 같을 디이소시아네이트를, 그에 대하여 불활성인 용매의 존재하 또는 부존재하에서, 또 질소 등의 불활성 기체의 기류하 또는 버블링하에서 상기 촉매를 상기와 같은 이소시아네이트에 대하여 0.1～10중량%(경제적 이유를 무시한다면, 촉매량을 증가시키는 것도 물론 가능하다) 바람직하게는, 0.5～5중량%를 가하고, 120～200℃의 반응온도 범위내에서 가열 및 교반하므로서, 탈2산화탄소를 수반하는 축합반응을 진행시키면 된다.

그리고, 카르보디이미드반응의 속도는, 디이소시아네이트의 종류에 따라 다르며, 반응이 너무 빠르면 중합도의 제어가 곤란하기 때문에, 적절한 촉매량 및 반응온도 범위내에서 반응을 진행시키는 것이 바람직하며, 예로서, 지방족 디이소시아네이트를 카르보디이미드 변성하는 경우는,

촉매량 ; 0.1～10중량%, 바람직하게는, 0.5～5중량%

반응온도 ; 120～200℃,

방향족 디이소시아네이트를 카르보디이미드변성하는 경우는,

촉매량 ; 0.01～5중량%, 바람직하게는, 0.05～1중량%

반응온도 ; 50～180℃

라는 범위를 각각 열거할 수가 있다

이와 같이하여 제조된 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트에 대하여는, 그 카르보디이미드기의 수가 1～20, 더욱 바람직하게는 1～15의 범위의 것이, 융점 및 점도가 낮고, 폴리우레탄수지의, 원료에 대한 분산, 혼합의 용이성 관점에서 바람직하다.

본 발명의 폴리우레탄수지를 제조하기 위해서는, 상기 디올성분과, 1종 이상의 미변성 디이소시아네이트와 카르보디이미드변성된 1 종이상의 디이소시아네이트로서 이루어지는 디이소시아네이트성분을, 통상의 방법에 따라 반응시키면 된다.

상기의 우레탄화 반응은, 20℃～200℃, 바람직하게는 60℃～150℃ 범위에서 행하여지며, 이 우레탄화 반응은 발열반응이므로, 엄밀한 온도관리는 어려우나, 반응온도가 너무 낮으면 반응이 늦어 시간이 걸리며, 높으면 반응이 너무 빨라서 혼합불량을 야기시켜 균일하게 반응시킬 수가 없을 뿐만 아니라, 폴리우레탄수지가 열화(버닝)하여 버린다.

상기의 우레탄화 반응이 늦은 경우, 아민류(트리에틸렌디아민 등)나 유기주석(디부틸틴딜라우레이트 등) 따위의 일반적인 우레탄화 촉매를, 폴리우레탄수지에 대하여 0.001～1중량%의 범위에서 사용할 수가 있으며, 또, 디메틸포름아미드(DMF), 테트라히드로프란(THF), 메틸에틸케톤(MEK)이나 톨루엔 등의 각종 용제를 합성시에 1종류이상 사용할 수도 있다.

또, 디올성분에 디이소시아네이트성분을 혼합하여 반응시키므로서 이소시아네이트기 말단의 프리폴리머를 합성하고, 이 프리폴리머에 대하여 디올성분(예로서, 부탄디올, 에틸렌글리콜이나, 프로필렌글리콜등)이나 디아민류(예로서, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리에틸렌디아민, 부틸렌디아민이나 헥실렌디아민등)으로서 이루어지는 사슬연장제를 가하거나, 디올성분에 미변성디이소시아네이트를 혼합하여 반응시키므로서 수산기 말단의 프리폴리머를 합성하고 이 프리폴리머에 대하여 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트를 가하거나, 나아가서는, 디올성분에 미변성 디이소시아네이트를 혼합하여 반응시키므로서 수산기 말단의 프리폴리머를 합성시켜서, 이 프리폴리머에 대하여 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트를 가하여 반응시킨 후, 사슬연장제를 가하여도 된다.

또한, 디올성분에 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트를 혼합하여 반응시키므로서 수산기 말단의 폴리머를 합성하고 이 프리폴리머에 대하여 미변성 디이소시아네이트를 가하여 반응시키거나, 디올성분에 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트를 혼합하여 반응시키므로서 수산기 말단의 프리폴리머를 합성시키고, 이 프리폴리머에 대하여 미변성디이소시아네이트를 가하여 반응시키므로서, 이소시아네이트기 말단의 프리폴리머를 합성하며, 이 프리폴리머에 대하여 사슬연장제를 가하거나, 디올성분과 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트 및 디올성분과 미변성 디이소시아네이트로부터 수산기 말단의 프리폴리머 및 이소시아네이트기 말단의 프리폴리머를 합성하여, 이들 프리폴리머를 혼합하며, 나아가서는, 디올성분과 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트 및 디올성분과 미변성디이소시아네이트로부터, 수산기 말단의 프리폴리머 및 이소시아네이트기 말단의 프리폴리머를 합성하고, 이들 프리폴리머를 혼합한 후, 사슬연장제를 가하는 등도 좋다.

그리고, 카르보디이미드변성 이소시아네이트 또는 이소시아네이트기 말단의 프리폴리머에 대하여, 공지의 이소시아네이트블록제, 예컨데 페놀, 크실레놀 따위의 페놀류, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 시클로헥실 알코올 따위의 지방족 알코올

류, 메틸에틸케톡심 따위의 옥심류, 아민, 아미드류, 이미드류, ε-카프롤렉텀 따위의 렉텀류, 디에틸말로네이트, 에틸아세토아세테이트 따위의 디카르보닐화합물 등을 가하여 블록하여 도구, 수산기 말단의 프리폴리머 및 사슬연장제(2관능 이상의 알코올이나아민)와 혼합하며, 가열에 의해서 이소시아네이트를 재생시켜 수산기와의 반응에 따라 우레탄을 합성하는 방법도 가능하다.

또, 상기 반응에 있어서, 카르보디이미드화 촉매도 동시에 우레탄화반응의 계내에 그 적정량을 가하여, 계내에 잔존하는 이소시아네이트의 일부를 카르보디이미드기로 변화시키므로서, 카르보디이미드결합을 폴리우레탄수지의 분자 고리내로 도입하는 것도 가능하다.

상기 반응에서의 카르보디이미드화 촉매의 양은, 반응하는 원료의 이소시아네이트기 농도와, 우레탄화 촉매의 종류 및 양과 우레탄화하는 반응온도에 의해서 다르다.

상기와 같이 제조되는 본 발명의 폴리우레탄수지에 있어서의 미변성 디이소시아네이트와 카르보디이미드변성된 디이소시아네이트와의 몰비로서는, 35~0.1:1, 더욱 바람직하게는 10~0.5:1이라는 범위를 예시할 수가 있으며, 이 범위로부터 벗어나고 미변성 디이소시아네이트가 많은 경우는, 내가수분해안정성이 저하하며, 또, 반대로 미변성 디이소사아네이트가 적은 경우는 고탄성의 폴리우레탄수지를 얻을 수가 없다.

또, 본 발명의 폴리우레탄수지에 있어서의 카르보디이미드변성된 1종 이상의 디이소시아네이트에 의한 카르보디이미드기의 함유량으로서는, 폴리우레탄수지 1g에 대하여 1×10^{-2}~1×10^{-6}몰, 더욱 바람직하게는 1×10^{-3}~1×10^{-5}몰이라는 범위를 들 수 있으며 카르보디이미드변성된 1종 이상의 디이소시아네이트에 의한 카르보디이미드기의 함유량이 이 범위를 하회할 때에는, 내가수분해 안정성이 저하하며, 반대로 상회할 때에는 폴리우레탄수지의 탄성율이 너무 저하해서, 양호한 폴리우레탄수지를 얻을 수가 없다.

얻어진 본 발명의 폴리우레탄수지의 분자량으로서는, 5000~200,000,인덱스(NCO/OH)로서는 0.8~1.5, 더 바람직하게는 1.0~1.1이라는 범위를 각각 예시할 수 있다.

본 발명의 폴리우레탄수지는, 용매를 사용하지 않는 경우는 상온에서 고체로 얻어지므로, 용매에 용해시켜 용액으로서 사용하거나, 분쇄하여 분말로 사용하거나, 혹은 150℃~250℃, 더욱 바람직하게는 170℃~200℃의 범위에서, 압출기나 사출성형기를 사용하여 성형이나 방사(紡絲)하여 제품화하면 되며, 물론, 폴리우레탄수지가 공화되기 전에 압출기 등 장치에 도입하여, 그 곳에서 용융 혼련하면서 우레탄화 반응을 완결시켜도 좋다.

그리고, 상기 본 발명의 폴리우레탄수지의 제조시에, 종래의 공지하는 산화방지제, 자외선 흡수제나 광안정제 등의 첨가제를 가하여도 하등의 문제가 없다.

[실시예]

이하에, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명한다.

<카르보디이미드변성 디이소시아네이트의 합성>

<합성예 1>

냉각관을 갖춘 500ml 세퍼러블 프라스코, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트를 200g, 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드 1g을 가하여, 미캐니컬 스커러로 교반하면서 질소기류하에, 185℃에서 3시간 가열하여서, 평균분자량 480: 평균중합도 n=1의 카르보디이미드변성 디이소시아네이트를 얻었다.

<합성예 2 내지 36>

반응시간 및 이소시아네이트를 변경하여 합성예 1과 같은 조작을 함으로서, 표 1에 도시하는 카르보디이미드변성 디이소시아네이트를 얻었다. 그리고, 합성예 19~36에서는, 촉매량을 0.3%로 하였다.

[표1]

합 성 예	디이소시아네이트	평균중합도
1	HMDI	1
2	HMDI	3
3	HMDI	5
4	HMDI	7
5	HMDI	10
6	HMDI	15
7	IPDI	1
8	IPDI	3
9	IPDI	5
10	IPDI	7
11	IPDI	10
12	IPDI	15
13	TMXDI	1
14	TMXDI	3
15	TMXDI	5
16	TMXDI	7
17	TMXDI	10
18	TMXDI	15
19	E, M-MDI	1
20	E, M-MDI	3
21	E, M-MDI	5
22	E, M-MDI	7
23	E, M-MDI	10
24	E, M-MDI	15
25	E-TDI	1
26	E-TDI	3
27	E-TDI	5
28	E-TDI	7
29	E-TDI	10
30	E-TDI	15
31	TTDI	1
32	TTDI	3
33	TTDI	5
34	TTDI	7
35	TTDI	10
36	TTDI	15

그리고, 표 1중의 디이소시아네이트는 이하와 같다.

HMDI : 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트

IPDI : 이소포론디이소시아네이트

TMXDI : 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트

E,M-MDI : 3,3'-에틸-5,5'-메틸-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트

E-TDI : 디에틸톨릴렌디이소시아네이트

TIDI : 2,4,6-트리이소프로필벤젠디이소시아네이트

<폴리우레탄수지의 합성>

<실시예 1A내지 36B>

아디핀산/에틸렌글리콜/프로필렌글리콜로 이루어지는 평균분자량 2113의 폴리에스테르폴리올 2113g에, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트와, 합성예 1 내지 36에서 합성한 카르보디이미드변성디이소시아네이트를 표 2의 조성으로 가하고, 80℃에서 5시간 반응시키므로서 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머와 부탄디올 200g을 용융압출반응기를 사용하여 반응시켜, 최종온도 185℃에서 압출한 우레탄을, 두께 250㎛의 T다이를 사용하여 필름현상으로 압출하여, 감음장치로 감았다.

[표2]

실시예	디이소시아네이트	A	B	C	D	E
	MD I	821	721	596	423	346
1	합성예 1	48	240	480	812	960
2	합성예 2	92	458	916	1550	----
3	합성예 3	135	676	1352	2288	----
4	합성예 4	279	894	1788	----	----
5	합성예 5	244	1221	2442	----	----
6	합성예 6	353	1766	----	----	----
7	합성예 7	44	222	444	751	888
8	합성예 8	84	422	844	1428	1688
9	합성예 9	124	622	1244	----	----
10	합성예 10	162	822	1644	----	----
11	합성예 11	244	1122	2244	----	----
12	합성예 12	224	1622	----	----	----
13	합성예 13	40	200	400	677	800
14	합성예 14	76	379	757	1281	1514
15	합성예 15	111	557	1113	----	----
16	합성예 16	147	735	1470	----	----
17	합성예 17	201	1003	2005	----	----
18	합성예 18	290	1448	----	----	----
19	합성예 19	75	374	748	1266	1496
20	합성예 20	145	726	1452	----	----
21	합성예 21	216	1078	----	----	----
22	합성예 22	286	1430	----	----	----
23	합성예 23	392	----	----	----	----
24	합성예 24	568	----	----	----	----
25	합성예 25	42	210	420	711	840
26	합성예 26	80	398	796	1347	1592
27	합성예 27	177	586	1172	----	----
28	합성예 28	155	774	1548	----	----
29	합성예 29	211	1056	2112	----	----
30	합성예 30	305	1526	----	----	----
31	합성예 31	53	266	532	900	1064
32	합성예 32	102	510	1020	1725	----
33	합성예 33	151	754	1508	----	----
34	합성예 34	200	998	1996	----	----
35	합성예 35	273	1364	----	----	----
36	합성예 36	395	1974	----	----	----

그리고, 표 2~4의 MDI는, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트를 나타내며, 예로서 실시예 1A는, 표 2의 A열에 따라, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 821g과,합성예 1의 카르보디이미드변성 디이소시아네이트 48g을 사용한 것을 나타내고 있다.

<비교예 1>

아디핀산/에틸렌글리콜/프로필렌글리콜로서 이루어지는 평균분자량 2113의 폴리에스테르폴리올 2113g에, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 846g을 가하여 80℃에서 5시간 반응시키므로서, 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머와 부탄디올 200g을 용융압출 반응기를 사용하여 반응시켜, 최종온도 185℃에서 압출한 우레탄을, 두께 250㎛의 T다이를 사용하여 필름형상으로 압출하여, 감음장치로 감았다.

<가수분해시험>

실시예 1A 내지 36B 및 비교예 1에서 얻은 우레탄필름을 단벨형상으로 뚫어서 시험편으로 하였다. 이 시험편을 95℃의 수중에 침지시키고, 15일째에 꺼내어 인장강도 유지율(%)을 측정하였다. 결과를 이하의 표 3에 도시한다. 비교예 1의 우레탄필름은 파괴하였다.

[표3]

실시예	A	B	C	D	E	실시예	A	B	C	D	E
1	58	60	63	70	75	19	36	42	45	49	56
2	59	62	65	73	77	20	39	44	48		
3	62	67	69	72	-	21	43	47	-	-	-
4	65	68	70	-	-	22	47	50	-	-	-
5	68	72	75	-	-	23	52	-	-	-	-
6	72	74	-	-	-	24	59	-	-	-	-
7	43	47	52	60	63	25	40	44	46	49	52
8	45	49	54	62	68	26	43	47	49	54	57
9	52	49	56	-	-	27	47	50	56	-	-
10	60	62	64	-	-	28	52	54	62	-	-
11	62	55	67	-	-	29	56	58	65	-	-
12	65	68	-	-	-	30	59	64	-	-	-
13	72	74	78	80	82	31	60	62	65	64	70
14	72	75	80	83	85	32	63	64	67	68	-
15	74	77	82	-	-	33	65	67	69	-	-
16	76	79	86	-	-	34	69	70	72	-	-
17	79	80	86	-	-	35	72	74	-	-	-
18	82	85	-	-	-	36	74	79	-	-	-

<폴리우레탄수지의 합성>

<비교예 2 내지 10>

아디핀산/에틸렌글리콜/프로필렌글리콜로서 이루어지는 평균분자량 2113의 폴리에스테르폴리올 2113g에, 카르보디이미드변성 디이소시아네이트를 표 4의 조성으로 가하여 80℃에서 5시간반응시키므로서, 프리폴리머를얻었다. 얻어진 프리폴리머와 부탄디올 200g을 용융압출 반응기를 사용하여 반응시켜, 최종 온도 185℃에서 우레탄을 압출하였으나, 탄성이 낮아서 두께 250㎛의 T다이를 사용하여 필름형상으로 압출할 수가 없었다.

[표4]

비교예	카르보디이미드변성된 디이소시아네이트			비교예	카르보디이미드변성된 디이소시아네이트		
	디이소시아네이트	평균중합도	첨가량		디이소시아네이트	평균중합도	첨가량
2	HMDI	3	3100	11	TIDI	3	4914
3	HMDI	5	4575	12	TIDI	5	7296
4	HMDI	10	8264	13	TIDI	10	13252
5	IPDI	3	2562	14	E,M-MDI	3	2694
6	IPDI	5	3766	15	E,M-MDI	5	3966
7	IPDI	10	6785	16	E,M-MDI	10	7147
8	TMXDI	3	2856	17	E-TDI	3	3452
9	TMXDI	5	4210	18	E-TDI	5	5103
10	TMXDI	10	7594	19	E-TDI	10	9232

발명의 효과

이상과 같이, 본 발명은 분자고리내에 카르보디이미드기를 도입함으로서, 장기간에 걸쳐 안정된 내수성을 나타내는 폴리우레탄수지를 제공하는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

디올성분과 디이소시아네이트성분으로부터 통상의 방법에 따라 얻어지는 폴리우레탄수지로서, 상기 디이소시아네이트성분이, 1종 이상의 미변성 디이소시아네이트와, 1종 이상의, 상기 두 이소시아네이트기의 오르토위중의 어느 하나 또는 양쪽에, 탄소가 1 이상인 지방족, 지환족 혹은 방향족의 치환기를 가지는 카르보디이미드변성된 방향족 디이소시아네이트로서 이루어짐과 동시에, 상기 미변성 디이소시아네이트와 카르보디이미드변성된 방향족 디이소시아네이트와의 몰비가 35~0.1:1임을 특징으로 하는 폴리우레탄수지.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 카르보디이미드변성된 방향족 디이소시아네이트가 2,4,6-트리이소프로필벤젠디이소시아네이트, 디에틸톨릴렌디이소시아네이트 및 3,3'-에틸-5,5'-메틸-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트로서 이루어지는 군으로부터 선택된 디이소시아네이트에 유래되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄수지.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 카르보디이미드변성된 방향족 디이소시아네이트에 의한 카르보디이미드기 함유량이, 상기 폴리우레탄수지 1g에 대하여 1×10^{-2}~1×10^{-6}몰인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄수지.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 카르보디이미드변성된 방향족 디이소시아네이트는, 그 카르보디이미드기 수가 1~20의 범위의 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 수지.

청구항 5.

디올성분과 디이소시아네이트성분으로부터 통상의 방법에 따라 얻어지는 폴리우레탄수지이며, 상기 디이소시아네이트성분이, 1종 이상의 미변성 디이소시아네이트와, 1종 이상의, 이소시아네이트기가 각각 결합되어 있는, 두 탄소의 최소한 하나가 2 또는 3치환인 카르보디이미드변성된 지방족 디이소시아네이트로서 이루어짐과 동시에, 상기 미변성 디이소시아네이트와 카르보디이미드변성된 지방족 디이소시아네이트와의 몰비가 35~0.1:1임을 특징으로 하는 폴리우레탄수지.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 카르보디이미드변성된 지방족 디이소시아네이트가, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트 및 이소포론디이소시아네이트로서 이루어지는 군으로부터 선택된 디이소시아네이트에 유래하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄수지.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 상기 카르보디이미드변성된 지방족 디이소시아네이트에 의한 카르보디이미드기 함유량이, 폴리우레탄수지 1g에 대하여 1×10^{-2}~1×10^{-6}몰인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄수지.

청구항 8.

제 5 항에 있어서, 상기 카르보디이미드변성된 지방족 디이소시아네이트는, 그 카르보디이미드기 수가 1~20의 범위의 것을 특징으로 하는 폴리우레탄수지.