(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/12

(45) 공고일자 1999년07월01일
(11) 등록번호 10-0206399
(24) 등록일자 1999년04월08일

(21) 출원번호	10-1993-0703848	(65) 공개번호	특1994-0701413
(22) 출원일자	1993년12월13일	(43) 공개일자	1994년05월28일
번역문제출일자	1993년12월13일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/04954	(87) 국제공개번호	WO 92/22595
(86) 국제출원일자	1992년06월11일	(87) 국제공개일자	1992년12월23일
(81) 지정국	EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 및 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 브라질 캐나다 헝가리 일본 대한민국 미국 폴란드		
(30) 우선권주장	7/714,799 1991년06월13일 미국(US)		

(73) 특허권자
다우 이탈리아 에스. 피. 에이. 그레이스 스티븐 에스.
이탈리아공화국 42015 코레지오 비아 카프리 29더 다우 케미칼 캄파니 그레이스 스티븐 에스.
미합중국 미시간 48674 미들랜드 애보트 다우 센터 2030더 다우 케미칼 캄파니 리차드 지. 워터맨
미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로오드 다우 센터 2030다우 이탈리아 에스. 피. 에이. 레나토 스가르비
이탈리아공화국 아이-20159 밀란 비아 무라 23/25
(72) 발명자
레네 브루스
벨기에왕국 비-2680 보르넴 보벤스트라아트 6
프란스 파아프
네덜란드왕국 엔엘-9937 피에이치 미드휴이젠 케레슬라안 19
브루노 마카리
이탈리아공화국 아이-41012 카르피 비아 베르나르디노 로스치 9/디
(74) 대리인
이병호

심사관 : 김홍균

(54) 연질 세그먼트 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체로부터 폴리우레탄 탄성중합체를 제조하는 방법

요약

본 발명은 이소시아네이트 당량이 180 내지 300이고 예비중합체를 50중량% 이상으로 포함하는 이소시아네이트 조성물을 사용되는 총 발포제의 50몰%이상을 제공하는 물의 존재하에 활성 수소 함유 물질과 반응시켜 폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 예비중합체는 70중량% 이상의 양으로 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트를 포함하는 몰 과량의 폴리이소시아네이트를 분자량 60 내지 300의 측쇄 디올 또는 트리올(a)및 분자량 3000 내지 12000의 평균 작용가가 2 내지 4인 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 이의 혼합물(b)을 0.01 : 1 내지 0.25 : 1의 (a) : (b) 중량부 비로 함유하는 이소시아네이트-반응성 조성물과 반응시켜 수득한다.

명세서

[발명의 명칭]

연질 세그먼트 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체로부터 폴리우레탄 탄성중합체를 제조하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 연질 세그먼트 (soft-segment) 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체로부터 폴리우레탄 탄성중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

예를 들면, 구두 밑창과 같은 용도로 사용되는 탄성중합체성 폴리우레탄 중합체는 바람직하게는 특히 내마모성, 가요성 및 내구성을 포함하는 양호한 물리적 특성을 나타낸다. 전형적으로 이러한 중합체는 물의 존재하에 폴리에스테르 폴리올을 이소시아네이트 말단기를 갖는 폴리에스테르 폴리올계 예비중합체와 반응시켜 제조하거나 폴리에테르 폴리올을 주로 물리적 발포제, 예를 들면, 트리클로로플루오로메탄으로 이루어진 발포제의 존재하에 경질 세그먼트 이소시아네이트 말단기를 갖는 폴리에테르 폴리올계 예비중합체와 반응시켜 제조할 수 있다. 이러한 방법에 의한 폴리우레탄 중합체의 제조는, 예를 들면, 유럽 특허

공부 제235,888호; 및 제175,733호;미국 특허 공부 제3,591,532호;제3,901,959호;제4,647,596호 및 제4,757,095호 기술되어 있다.

저분자량 폴리올 또는 디올로부터 수득된 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체는 고분자량 폴리올 또는 디올로부터 일반적으로 수득되는 연질 세그먼트 예비중합체와 대조적으로 종종 경질 세그먼트 예비중합체로 분류된다. 용어 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트는 별개의 상 분리된 영역을 함유할 수 있는 탄성 중합체성 중합체의 형태로부터 유도된다. 이러한 영역은 열분석 기술에 의해 탐지할 수 있으며, 예를 들면 유리전이온도에 의해 구별될 수 있다. 일반적으로, 중합체의 연질 세그먼트는 실온 이하의 유리전이온도를 갖는 것으로 간주될 수 있는 반면, 경질 세그먼트는 실온 이상 또는 심지어 미정질의 경우 융점 이상의 유리전이온도를 갖는 것으로 간주될 수 있다. 이것이 현재의 지론이며, 따라서 연질 세그먼트 예비중합체는 탄성중합체의 연질 세그먼트 상의 형성과 관련되고 반대로 경질 세그먼트 예비 중합체는 탄성중합체의 경질 세그먼트 상과 관련되는 것으로 분류한다. 경질 세그먼트 상 및 연질 세그먼트 상의 구조 특성 관계는, 예를 들면 문헌에 기술되어 있다[참조 : Redman in Developments in Polyurethanes-I J. M. Buist Ed., Elsevier, London-published 1978]. 예비중합체의 제조시 사용되는 폴리올의 분자량을 기본으로 한, 예비중합체 유형의 구별은 임의적이지만 당량이 약 150 이하인 디올 또는 트리올로부터 수득된 이러한 예비중합체를 경질 세그먼트 예비중합체로 간주하는 것이 일반적이다.

폴리에테르 폴리올계 폴리우레탄 중합체를 제조하는 경우 경질 세그먼트 예비중합체의 사용은 제한적이며 물리적 발포제를 예를 들면, 물로 대용하거나 궁극적으로 모두 대체시키는 것이 어렵게 된다. 물이 주요 발포 수단으로 사용되는 경우, 생성된 중합체의 물리적 특성, 특히 가요성, 내마모성 및 경도가 저하된다. 또한, 예를 들면, 성형품의 이형 시간이 증가함에 따라 가공성도 현저하게 나빠진다. 지구 대기와 오존 수준과 관련된 현재의 환경에 대한 염려에 근거할 때, 몇몇 다른 물리적 발포제를 다른 발포제로 대체시키는 것이 매우 바람직하다. 특히, 다른 발포 수단으로써 물의 사용을 고려할 것이 요망된다. 따라서, 폴리우레탄 중합체, 특히 주요 발포제로서 물의 사용을 허락하는 미공성 탄성 중합체성 폴리우레탄 중합체를 제조하기 위한 신규한 방법을 개발하는 것이 요망된다. 이러한 목적을 위해, 본 발명자들은 폴리에테르 폴리올계 폴리우레탄 중합체 제조시에 연질 세그먼트 예비중합체를 사용하는 것에 대해 연구하였다.

폴리우레탄 발포체 제조시에 연질 세그먼트 예비중합체를 사용하는 것은, 예를 들면, 유럽 특허 공부 제22,617호 및 제398,304호에 공지되어 있고; 탄성중합체성 폴리우레탄 중합체 제조시에 연질 세그먼트 예비중합체를 사용하는 것은, 예를 들면, 미국 특허 공부 제4,190,711호; 제4,532,316호; 제4,559,366호 및 제4,374,210호에 기술되어 있다.

미국 특허 공보 제4,321,333호에는 폴리이소시아네이트를 분자량 1,000 이상의 폴리올 15 내지 70중량% 및 분자량 115 내지 300의 폴리올 85 내지 30중량%를 함유하는 폴리올 블렌드와 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체가 기술되어 있다. 저분자량 폴리올의 양은 예비중합체에 경질 세그먼트 특징을 부여한다. 이러한 예비중합체가 물의 존재하에 탄성 중합체성 폴리우레탄 중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있지만, 생성된 중합체는 현재의 상업적 요구를 충족시키는 관심을 끄는 물리적 특성들을 충분히 나타내지 않는다.

따라서, 다른 유형의, 또는 개질된 유형의 연질 세그먼트 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체를 개발할 것이 요망된다. 또한, 이러한 연질 세그먼트 예비중합체가 주요 발포 수단으로서 물의 사용을 허락하고 생성된 중합체가 관심을 끄는 가공성 및 물리적 특성을 제공할 수 있는 것이 요망된다.

제1양태에 있어서, 본 발명은 활성 수소 함유 물질과 이소시아네이트 조성물을 물을 포함하는 발포제의 존재하에 반응 조건에서 친밀하게 접촉시킴으로써 밀도가 100 내지 1,000kg/㎥인 폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법에 있어서, 이소시아네이트 조성물이 이소시아네이트 당량이 180 내지 300 이고, 이소시아네이트 조성물이 분자량 60 내지 300의 측쇄 디올 또는 트리올(a) 및 자신의 개시제를 기준으로 한, 평균 작용가가 분자당 이소시아네이트 반응성 수소원자 2 내지 4개인 분자량 3,000 내지 12,000의 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 이의 혼합물(b)을 0.01 : 1 내지 0.25 : 1의 중량부 비로 포함하는 이소시아네이트 반응성 조성물을 4,4'-메틸렌디페닐이소시아네이트를 유기 폴리이소시아네이트의 총 중량을 기준으로 하여 70중량% 이상 포함하는 유기 폴리이소시아네이트와 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체를 50중량% 이상 포함하며, 이소시아네이트 조성물이 존재하는 물과 폴리에테르 폴리올 이소시아네이트 반응성 수소원자당 0.8 내지 1.3개의 이소시아네이트 그룹을 제공하는 양으로 존재하고, 발포제가 물을 밀도가 100 내지 1,000kg/㎥ 인 폴리우레탄 중합체를 제공하기 위한 발포 필요량의 50몰% 이상을 제공하기에 충분한 양으로 포함함을 특징으로 하는 방법이다.

제2 양태에 있어서, 본 발명은 제1 양태의 방법에 따라 제조된 폴리에테르 폴리우레탄이다.

제3 양태에 있어서, 본 발명은 분자량 60 내지 300의 측쇄 디올 또는 트리올(i)및 자신의 개시제를 기준으로 한 평균 작용가가 분자당 이소시아네이트 반응성 수소원자 2 내지 4개인 분자량 3,000 내지 12,000의 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 이의 혼합물(ii)을 0.01 : 1 내지 0.25 : 1의 중량부 비로 포함하는 이소시아네이트 반응성 조성물을 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트를 유기 폴리이소시아네이트의 총중량을 기준으로 하여 70중량% 이상 포함하는 유기 폴리이소시아네이트와 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체를 50중량% 이상 포함하며 이소시아네이트 당량이 180 내지 300인 이소시아네이트 조성물(a)을 시스템의 총 중량을 기준으로 하여 40 내지 60중량% 포함하고 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올 및 폴리올 100부당 물 0.04 내지 2부를 함유하는 폴리올 조성물(b)을 시스템의 총 중량을 기준으로 하여 60 내지 40중량% 포함함을 특징으로 하는, 2성분 폴리우레탄 중합체 형성 시스템이다.

놀랍게도, 본 발명에 이르러 미공성 폴리우레탄 중합체를 제조하는 경우에 있어서, 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체를 포함하는 이러한 이소시아네이트 조성물의 사용이 발포제로서 물의 사용을 허락하면서도 목적하는 가공성 및 물리적 특성을 갖는 중합체를 제공하는 것으로 밝혀졌다.

본 발명에 대한 다음 설명에서 명료하게 해둘 것은, 표현 폴리옥시알켈렌폴리올이 사용되는 경우, 이는 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체와 관련되는 것이며; 표현 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올이 사용되는 경우, 이는 폴리우레탄 중합체의 제조와 관련되는 것이다. 용어 폴리옥시알킬렌폴

리올 및 폴리에테르 폴리올은 서로 배타적이지 않다.

이미 언급한 바와 같이, 본 발명은 이소시아네이트 조성물과 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 활성 수소-함유 물질을 물의 존재하에 반응 조건에서 밀접하게 접촉시킴으로써 폴리우레탄 중합체, 더욱 특히 미공성 폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이소시아네이트 조성물은 존재하는 물 및 폴리올의 이소시아네이트 반응성 수소원자당 0.8 내지 1.3개, 바람직하게는 0.9개로부터, 더욱 바람직하게는 0.95개로부터, 바람직하게는 1.1개 이하, 보다 바람직하게는 1.05개 이하의 이소시아네이트 그룹을 제공하는 양으로 존재한다.

폴리우레탄 중합체를 제조하기 위한 방법에 사용되는 이소시아네이트 조성물은 이의 이소시아네이트 당량이 180 내지 300, 바람직하게는 200 내지 280인 것이 특징이다. 이소시아네이트 조성물은 이소시아네이트 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체를 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상으로 포함한다. 이소시아네이트 조성물 전체가 예비중합체로 이루어지지 않는 경우, 이소시아네이트 조성물의 나머지 부분은 통상의 폴리이소시아네이트 하나 이상, 또는 덜 바람직하게는 폴리우레탄 중합체의 제조시 사용되고 이소시아네이트 당량이 80 내지 150인 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체일 수 있다. 적합한 추가의 통상적인 이소시아네이트는 예를 들면, 미국 특허 제4,065,410호; 제3,401,180호; 제3,454,606호; 제3,152,162호; 제3,492,330호; 제3,001,973호; 제3,394,164호 및 제3,124,605호에 기술된 지방족 또는 바람직하게는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함한다. 적합한 통상의 방향족 폴리이소시아네이트의 예로는 2,4-및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 및 특히 2,4'-또는 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트(MDI), p-페닐렌 디이소시아네이트 및 폴리메틸렌폴리페닐 폴리이소시아네이트 및 이들의 혼합물이 포함된다.

이소시아네이트 조성물의 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 성분은 이의 이소시아네이트 당량이 180 내지 300, 바람직하게는 200으로부터, 보다 바람직하게는 210으로부터, 가장 바람직하게는 215로부터, 바람직하게는 280 이하, 보다 바람직하게는 255 이하인 것이 특징이다. 이소시아네이트 당량이 상기 범위를 벗어나는 예비중합체는 물의 존재하에 제조되는 경우 목적하는 가공성을 제공할 수 없으며 관심을 끄는 물리적 특성들을 갖는 중합체를 생성시킬 수 없다.

상기 기술한 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체는 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트를 70중량% 이상 포함하는 몰 과량의 유기 폴리이소시아네이트를 반응 조건에서 분자량 60 내지 300의 측쇄 디올 또는 트리올(a)및 자신의 개지세를 기준으로 하여 이소시아네이트 반응성 수소원자가 분자당 평균 2 내지 4개인 분자량 3,000 내지 12,000의 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 이의 혼합물(b)을 포함하는 이소시아네이트 반응성 조성물과 친밀하게 혼합하여 수득된다.

저장 안정성 예비중합체를 수득하기 위해서는, 성분(a)와 (b)를 0.01 : 1 내지 0.25 : 1, 바람직하게는 0.05 : 1로부터, 보다 바람직하게는 0.07 : 1로부터, 바람직하게는 0.20 : 1까지, 보다 바람직하게는 0.15 : 1까지로 사용하는 것이 유리하다. 이소시아네이트 반응성 조성물과 반응시키기 위해 존재하는 유기 폴리이소시아네이트의 양은 상기 기술한 바와 같은 이소시아네이트 당량을 갖는 예비중합체를 제공할 정도이다.

바람직하게는, 예비중합체를 제조하는 경우에 존재하는 4,4'-메틸렌 디페닐 이소시아네이트의 양은 존재하는 폴리이소시아네이트의 총 중량을 기준으로 하여 90중량% 이상, 보다 바람직하게는 92중량% 이상, 가장 바람직하게는 94중량% 이상이다. 예비중합체를 제조할 때 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트의 양이 적게 사용된 경우에 생성된 예비중합체가 폴리우레탄 중합체를 제조하기 위해 사용될 경우, 목적한 물리적 특성을 갖는 중합체를 제공할 수 없다. 예비중합체의 제조시사용되는 폴리이소시아네이트중 4,4;-메틸렌 디페닐이소시아네이트가 아닌 나버지 부분은 유리하게는 카보디이미드 그룹을 함유하는 메틸렌 디페닐이소시아네이트를 포함하는 개질된 메틸렌 디페닐이소시아네이트 및 예를 들면, 메틸렌 디페닐아민, 이의 혼합물, 2,2'-메틸렌 디페닐이소시아네이트, 특히 2,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트의 조악한 혼합물의 포스겐화 반응으로부터 수득되는 것과 같은 조악한 중합체성 폴리이소시아네이트를 포함한다.

예비 중합체를 제조하기 위해 사용되는 이소시아네이트 반응성 조성물의 성분(a)인 측쇄 디올 또는 트리올은 분자량이 바람직하게는 100 내지 200이다. 측쇄란 일반적으로는 디옥 또는 트리올 분자의 골격에서 하나 이상의 3급 또는 4급중심의 탄소원자를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 3급 탄소원자는 이에 결합된 수소원자를 1개 이하로 가지며 4급 탄소원자는 이에 결합된 수소원자를 갖지 않는다. 예비중합체를 제조하는데 사용하기 위한 적합하고 바람직한 측쇄 디올 및 트리올의 예로는 1,2-디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 글리세린, 이들의 혼합물 및 알켈렌 옥사이드, 특히 프로필렌 옥사이드와의 반응을 통해 수득한 이들의 저분자량 부가물을 포함한다. 분자량이 유사한 직쇄 디올 또는 트리올의 사용은 중합체의 허용가능한 저장 안정성을 제공할 수 없다.

예비중합체를 제조하기 위해 사용되는 이소시아네이트 반응성 조성물의 성분(b)인 폴리옥시알켈렌 폴리올은 평균 분자량이 바람직하게는 4,000 내지 9,000, 보다 바람직하게는 4,000 내지 7,000이다. 또한, 폴리옥시알킬렌 폴리올의 평균작용가는 바람직하게는 2 내지 3, 보다 바람직하게는 2.25 내지 3이다. 예비중합체의 제조시 사용하기 적합한 폴리옥시알킬렌 폴리올은 C_{2-4} 알킬렌 옥사이드로부터 유도된 화합물이며 폴리(옥시테트라메틸렌) 폴리올 및 특히 폴리(옥시프로필렌)폴리올 및 폴리(옥시프로필렌-옥시에틸렌)폴리올을 포함한다. 폴리옥시알킬렌 폴리올이 옥시에틸렌 단위를 포함하는 경우, 유리하게는 이러한 폴리올은 폴리옥시알킬렌 폴리올내에 내부 블록 및/또는 말단 블록으로 존재할 수 있고/있거나 불규칙하게 분포될 수 있는 옥시에틸렌 단위를 50중량% 이하, 바람직하게는 35중량% 이하로 함유한다. 이러한 양을 초과하는 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리올을 예비중합체를 제조하기 위해 사용하면, 몇몇 경우에 있어서, 생성된 예비중합체가 후속적으로 폴리우레탄 중합체의 제조공정에 사용되는 경우 중합체의 경도 특성이 바람직하지 않을 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 적합하고 바람직한 폴리옥시알킬렌 폴리올의 예로는 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)가 상표명 보나놀(VORANOL)로서 시판하는 제품을 포함하며, 예를 들면 VORNOL CP 4711, VORANOL CP 4702 및 VORANOL COP 6001로서 명명된 제품을 포함한다.

본 발명의 방법에 있어서, 예비중합체를 포함하는 상기 기술한 이소시아네이트 조성물을 폴리에테르 폴리

올 및/또는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 폴리올과 반응시켜 폴리우레탄 중합체를 제공한다.

적합한 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들면, 알킬렌 라디칼의 탄소수가 2 내지 12인 디카복실산, 바람직하게는 지방족 디카복실산과 다작용성 알콜, 바람직하게는 디올로부터 제조될 수 있다. 이들 산은, 예를 들면, 지방족 디카복실산(예 : 글루타르산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 운데칸이산, 도데칸이산, 바람직하게는 석신산 및 아디프산); 지환족 디카복실산(예 : 1,3- 및 1,4-사이클로헥산 디카복실산) 및 방향족 디카복실산(예 : 프탈산 및 테레프탈산)을 포함한다. 이작용성 및 다작용성, 특히 이작용성의 알콜은, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,10-데칸디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 바람직하게는 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올을 포함한다. 삼작용성 알콜이 폴리에스테르 폴리올의 제조에 사용되는 경우, 이의 양은 작용가가 최대 2.8, 바람직하게는 2 내지 2.3이 되도록 선택해야 한다. 본 발명에 사용하기에 바람직한 폴리에스테르 폴리올은 하이드록실 당량이 500 내지 3,000, 보다 바람직하게는 500 내니 2,000이고 작용가가 2 내지 3, 바람직하게는 2 내지 2.5인 화합물이다.

이소시아네이트 조성물과의 반응에 적합한 폴리에테르 폴리올은 평균 작용가가 1.7 내지 3.0이고 평균 하이드록실 당량이 1,000 내지 3,000인 것을 포함한다. 바람직하게는, 이러한 폴리에테르 폴리올의 평균 작용가는 1.75 내지 2.7, 보다 바람직하게는 1.75 내지 2.5이다. 바람직하게는, 이러한 폴리에테르 폴리올의 평균 하이드록실 당량은 1,500 으로부터, 보다 바람직하게는 1,700으로부터, 2,500까지, 보다 바람직하게는 2,200까지이다. 임의로 및 유리하게는 이러한 폴리에테르 폴리올은 폴리올의 층 하이드록실 함량을 기준으로 하여, 제1 하이드록실(primary hydroxy1)함량이 75% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상이다. 전형적으로, 이러한 폴리에테르 폴리올은 활성 수소-함유 개시제를 다량의 알킬렌 옥사이드 하나 이상과 반응시켜 목적하는 하이드록실 성질 및 하이드록실 당량을 갖는 생성물을 제공하여 수득할 수 있다. 일반적으로, 이러한 알킬렌 옥사이드 C_{2-4} 알킬렌 옥사이드이며, 1,4-부틸렌 옥사이드, 2,3-부틸렌 옥사이드, 특히 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드를 포함한다. 이러한 활성 수소 원자를 갖는 적합한 개시제는, 예를 들면, 폴리올, 폴리올의 폴리에테르 부가물, 폴리아민 및 분자당 다수의 활성 수소원자를 갖는 기타 화합물, 예를 들면, 미국 특허 공보 제4,500,422호에 기술된 화합물이다. 폴리우레탄 중합체 제조 공정에 사용하기 적합한 폴리에테르 폴리올을 제조하는데 사용하기에 바람직한 개시제는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 글리세린, 1,1,1-트리메틸올프로판, 1,1,1,-트리메틸올에탄, α-메틸 글루코사이드, C_{2-8} 알킬렌 디아민, 예를 들면, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 및 이들의 혼합물을 포함한다. 글리콜 개시제 또는 이러한 글리콜의 알콕시화 부가물이 특히 바람직하다.

본 발명의 방법에 폴리우레탄 중합체를 제조하는데 사용하기 위한 시판중인 바람직한 폴리에테르 폴리올의 예는 상표명이 보라놀(VORANOL)인 폴리에테르 폴리올이며 더 다우 케미칼 캄파니가 시판하는 VORANOL EP 1900 및 VORANOL CP 6055로 명명된 제품을 포함한다.

상기 기술한 폴리올 이외에, 폴리우레탄 중합체 제조 공정에 존재할 수 있는 기타 적합한 폴리올은 미국 특허 제4,394,491호에 기술된 폴리에테르 폴리올을 기본으로 하는, 소위 중합체 폴리올을 포함한다. 유용한 중합체 폴리올에는 연속적인 폴리에테르 폴리올 상(phase)중의 중합체, 특히 비닐 단량체의 중합체, 특히 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체의 분산액이 포함된다. 소위, 폴리이소시아네이트 중부가(PIPA) 폴리올(폴리올중 폴리우레아-폴리우레탄 입자의 분산액) 및 폴리올중 폴리우레아 분산액, 예를 들면, DHD 폴리올이 또한 유용하다. 비닐 유형의 공중합체 폴리올은, 예를 들면, 미국 특허 제4,390,645호; 제4,463,107호; 제4,148,840호 및 제4,574,137호에 기술되어 있다.

본 발명의 방법에 따라 폴리우레탄 중합체를 제조할 경우, 임의로 및 유리하게는 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올을 쇄 연장제와의 혼합물로 사용한다. 쇄 연장제의 존재는 생성된 중합체의 목적하는 물리적 특성, 특히 경도를 제공한다. 통상적으로 쇄 연장제의 존재하에 본 발명의 방법에 따라 제조된 폴리우레탄 중합체는 쇼어(Shore) A 경도가 20A 내지 80A이다. 보다 통상적으로, 생성된 중합체의 쇼어 A 경도는 바람직하게는 35A로부터 A 경도가 20A로부터, 보다 바람직하게는 45A로부터, 바람직하게는 75A까지, 보다 바람직하게는 70A까지이다. 이러한 경도의 중합체를 제공하기 위해, 쇄 연장제는 유리하게는 폴리에테르 폴리올 및 쇄 연장제의 총 중량을 기준으로 하여 2 내지 20%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 쇄 연장제는 5중량%로부터, 보다 바람직하게는 8중량%로부터, 15중량%까지, 보다 바람직하게는 13중량%까지이다.

쇄 연장제는 이소시아네이트 반응성 물질, 특히 당량이 150 이하, 바람직하게는 100 이하인 유기 이작용성 이소시아네이트 반응성 물질임을 특징으로 한다. 적합한 쇄 연장제의 예는 다가 알콜, 지방족 디아민, 예를 들면, 폴리옥시알킬렌디아민, 방향족 디아민 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 쇄 연장제는 디하이드록실 화합물, 특히 글리콜이다. 적합한 쇄 연장제의 예는 1,2-에탄디올, 1,3-플로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 16-헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 에틸렌디아민, 1,4-부틸렌디아민 및 1,6-헥사메틸렌디아민을 포함한다. 에톡시화 하이드로 퀴논과 같은 화합물도 쇄 연장제로서 사용될 수 있다. 상기 언급된 쇄 연장제는 단독으로 사용하거나 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 에탄올아민 및 N-메틸 디에탄올아민 및 N-에틸디에탄올아민을 포함하는 다른 화합물과 배합하거나 혼합하여 사용할 수 있으며, 지방족 카복실산과 상기 예시된 바와 같은 지방족 디올 또는 트리올을 디올/트리올 1몰당 상 0.01 내지 1.08몰을 사용하여 에스테르화하여 수득된 부가물로서 사용할 수 있다. 상기 예시된 쇄 연장제 모두를 폴리우레탄 중합체의 제조방법에 사용할 수 있지만, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산디올, 에틸렌 글리콜, 비스하이드록시에톡시벤젠, 에톡시화 하이드로퀴논 글리세린 및 디에틸렌 글리콜을 단독으로 사용하거나 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 쇄 연장제는 1,4-부탄디올이다.

상기 언급한 바와 같이, 폴리우레탄 중합체는 물을 포함하는 발포제의 존재하에 제조한다. 발포제는 밀도가 통상적으로 100 내지 1000kg/㎥, 바람직하게는 약 25kg/㎥로부터, 보다 바람직하게는 약 350kg/㎥로부터 약 850kg/㎥까지, 보다 바람직하게는 약 700kg/㎥까지인 중합체를 제공하는 양으로 존재한다. 물은 목적한 밀도를 갖는 폴리우레탄 중합체를 제공하는데 요구되는 발포량의 50몰% 이상, 바람직하게는 75몰% 이상, 가장 바람직하게는 전체로서 제공된다. 물은 이소시아네이트 그룹과 반응하여 발생기(nascent) 이

산화탄소를 생성시킨 다음 중합체-형성반응 매스를 팽창시켜 밀도를 감소시킨다. 존재하는 물의 양은 통상적으로 폴리올과 존재하는 임의의 쇄 연장제의 총 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 2중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5중량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.8중량%이다.

경우에 따라, 또한, 예를 들면, 스킨 형성의 이유로, 발포제는 비점이 낮은 액체인 물리적 발포제를 소량의 물량으로 함유할 수 있다. 일반적으로 이러한 액체는 불활성 유기 화합물로서, 반응 발열의 영향하에 증발될 수 있으며, 비점이 통상 100℃ 이하이다. 적합한 유기 화합물의 예는 할로겐화 탄화수소, 예를 들면, 메틸렌 클로라이드, 트리클로로플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 디클로로플루오로메탄, 디클로로테트라플루오로에탄, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,1-트리클로디플루오로에탄 및 1,1,1-트리클로로플루오로에탄을 포함한다. 이들 저비점 액체 상호간의 혼합물 또는 이들 저비점 액체와 탄화수소, 예를 들면, 펜탄 또는 비말동반 기체(entrained gas : 예를 들면, 공기, 질소 또는 이산화탄소)와의 혼합물을사용할 수 있다. 탄화수소 및 비말동반 기체는 상기 언급된 유형의 저비점 액체의 부재하에 존재할 수도 있다. 통상적으로, 이러한 물리적 발포제는, 존재할 경우, 폴리올과 존재하는 임의의 쇄 연장제의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 2 내지 8중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 6중량%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따라 폴리우레탄 중합체를 제조할 경우, 임의적이지만 유리하게는 촉매, 계면활성제, 충전제, 안료, 난연제, 산화방지제 및 대전방지제를 포함하는 추가의 첨가제가 존재한다. 이러한 첨가제의 사용은 당해 기술분야에 익히 공지되어 있으며 참조 문헌을 본 목적을 위해 언급한다.

적합한 촉매는 미국 특허 제4,495,081호에 기술된 바와 같은 3급 아민 및 유기 금속 화합물을 포함한다. 아민 촉매가 사용되는 경우, 유리하게는 폴리올 및 임의의 쇄 연장제의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 3중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1중량%, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.8중량%로 존재한다. 촉매가 유기 금속 촉매인 경우, 유리하게는 폴리올 및 임의의 쇄 연장제의 총 중량을 기준으로 하여 0.001 내지 0.2중량%, 바람직하게는 0.002 내지 0.1중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.05중량%로 존재한다. 특히 유용한 촉매는 아민 촉매의 경우에 있어서, 트리에틸렌디아민, 비스(N,N-디메틸아미노에틸)에테르 및 디(N,N-디메틸아미노에틸)아민을 포함하고 유기 급속 촉매의 경우에 있어서, 옥토산제1주석, 디부틸주석 디라우레이트 및 디부틸주석 디아세테이트를 포함한다. 아민 촉매 및 유기 금속 촉매의 배합물을 사용하는 것이 유리하다.

적합한 계면활성제는 다양한 실리콘 계면활성제, 바람직하게는 폴리실록산과 폴리옥시알킬렌의 블록 공중합체인 실리콘 계면활성제를 포함한다. 이러한 계면활성제의 예는 다우 코닝(Dow Corning)사가 시판하는 DC-193 및 Q4-3667 제품 및 골드슈미트(Goldschmidt)사가 시판하는 테고스타브(Tegostab) B4113이다. 존재하는 경우, 사용되는 계면활성제의 양은 폴리올 및 임의의 쇄 연장제의 총 중량을 기준으로 하여 유리하게는, 0.1 내지 2%, 바람직하게는 0.2 내지 1.3%이다. 적합한 다른 계면활성제는 또한 폴리(알킬렌옥사이드)와 같은, 실리콘을 함유하지 않는 계면활성제를 포함한다.

적합한 안료 및 충전제는 예를 들면, 탄산칼슘, 흑연, 카본 블랙, 이산화티탄, 산화철, 알루미나 삼수화물, 규회석, 제조된 불연속 또는 연속 유리 섬유, 폴리에스테르 섬유 및 기타 중합체성 섬유를 포함한다.

이소시아네이트 조성물을 폴리에테르 폴리올과 친밀하게 혼합하기에 적합한 방법은, 예를 들면, 문헌[참조 : Polyurethanes Handbook by Günter Oertel Hanser Publishes Munich ISBN 0-02-948920-2(1985)]에 기술된 바와 같은 공지된 반응 사출 성형 기술에 따른 원 쇼트(one shot) 방법을 포함한다. 미공성 및 탄성 중합체성인 폴리우레탄 중합체를 제조하기에 적합한 또 다른 방법은, 예를 들면, 미국 특허 제4,297,444호; 제4,218,543호; 제4,444,910호; 제4,530,941호 및 제4,269,945호에 기술되어 있다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 폴리우레탄 중합체는 바람직하게는 미공성 폴리우레탄 중합체이다. 이러한 중합체는 통상적으로 실온에서 또는 약간 승온에서, 단시간 동안 반응 성분들을 친밀하게 혼합한 다음, 생성된 혼합물을 개방 금형에 붓거나, 생성된 혼합물을 밀폐 금형에 사출시킨 다음 가열하여 제조된다. 반응이 끝난 혼합물은 예정된 구조의 폴리우레탄 중합체를 제공하기 위한 금형의 형태를 취하며, 이후에 충분히 경화되면, 의도된 최종 적용이 허용되는 변형 이상의 변형을 초래할 위험을 최소화시키면서 금형으로부터 꺼낼 수 있다. 중합체의 경화를 촉진시키기 위한 적합한 조건은 통상적으로 20 내지 150℃, 바람직하게는 35 내지 75℃, 보다 바람직하게는 45 내지 55℃인 금형 온도를 포함한다. 이러한 금형 온도는 일반적으로는 반응물들을 친밀하게 혼합한 후 통상적으로는 1 내지 10분, 보다 전형적으로는 1 내지 5분 내에 금형으로부터 충분히 경화된 중합체를 꺼낼 수 있게 한다. 최적 경화 조건은 중합체 제조시 사용되는 촉매를 포함하는 특정 성분들 및 이들의 양과 제조할 제품의 크기 및 형상에 의존할 것이다.

본 발명에 따라 제조되는 폴리우레탄 중합체는 예를 들면, 롤러, 도어 실(door seal), 피복물, 타이어, 와이퍼 블레이드, 가스킷, 벨트 및 특히 구두 밑창과 같은 제품의 제조시 유용하다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되며 본 발명의 범위를 제한하려는 의도는 아니다. 다른 언급이 없는 한 모든 부와 %는 중량을 기준으로 한다.

이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체는 하기 기술하는 바와 같이 제조되며 폴리우레탄 중합체를 제조하기 위해 사용된다. 폴리우레탄 중합체는 예비중합체를 포함하는 이소시아네이트 조성물과 폴리올 조성물을 고전단 혼합 조건하에 작동하는 저압 계량분배장치 유니트를 사용하여 친밀하게 혼합하고 생성된 혼합물을 크기가 20 × 20 × 1cm이고 온도가 45℃로 조절된 금형에 부어서 제조한다. 혼합물을 일정 시간 동안 경화시킨 다음에, 생성된 폴리우레탄 중합체를 이형시킨다. 생성된 미공성 중합체의 보고된 물리적 특성은 하기의 방법으로 관찰한다 : 밀도-DIN 53420 : 경도(쇼어 A)-DI-53505; 내마모성-DIN 53516; 인장 강도 및 신도-DIN 53504 및 굽힘 피로도-DIN 53522.

[이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 1의 제조]

이소시아네이트 당량이 217인 예비중합체는 하기의 방법에 따라 제조되며, 이때 폴리이소시아네이트와 반응시킬, 폴리옥시알킬렌 폴리올에 대한 축쇄 디올의 중량부비는 0.15 : 1이다.

4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트(4,4'-MDI) 98중량% 및 2,4'-MDI 2중량%로 이루어진 폴리이소시아네이트 3,355부에 디프로필렌 글리콜(분자량 134) 및 폴리옥시 프로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올(분자량 4,800; 옥시에틸렌 함량 15중량%)로 이루어진 조성물 1,570부를 교반하에 조절된 속도로 가한다. 첨가 속도는 반응 온도가 65 내지 70℃로 비교적 일정하게 유지되도록 하는 속도이다. 조성물의 첨가가 완결되면, 생성된 반응 혼합물을 80℃의 온도에서 추가로 3시간동안 교반하여 반응을 완결시켜 최종 생성물을 수득한다.

[이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 2의 제조]

폴리이소시아네이트와 반응시킬, 폴리옥시알킬렌 폴리올에 대한 측쇄 디올의 중량부비가 0.11 : 1인 것을 제외하고는 예비중합체 1에서 기술한 바와 동일한 일반적인 순서에 따라 이소시아네이트 당량이 280인 예비중합체를 제조한다.

4,4'-MDI 98중량% 및 2,4'-MDI 2중량%로 이루어진 폴리이소시아네이트 1,930부에 디프로필렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올(분자량 3,000; 옥시에틸렌 함량 12중량%)로 이루어진 조성물 1,442부를 교반하에 조절된 속도로 가한다.

[이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 3의 제조]

예비중합체 1에서 기술한 바와 같은 일반적인 순서에 따라 이소시아네이트당량이 245인 예비중합체를 제조하며, 이때 폴리이소시아네이트와 반응시킬, 폴리옥시알킬렌 폴리올에 대한 측쇄 디올의 중량부비는 0.05:1이다.

4,4'-MDI 98 중량% 및 2,4'-MDI 2중량%로 이루어진 폴리이소시아네이트 2,287부에 디프로필렌 글리콜 및 폴리옥시 프로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올(분자량 3,000; 옥시에틸렌 함량 12중량%)로 이루어진 조성물 1,495부를 가한다.

[이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체의 4의 제조]

폴리이소시아네이트와 반응시킬, 폴리옥시알킬렌 폴리올에 대한 측쇄 디올의 중량부비가 0.05 : 1인 것을 제외하고는 예비중합체 1에서 기술한 바와 동일한 일반적인 순서에 따라 이소시아네이트 당량이 213인 예비중합체를 제조한다. 이소시아네이트 반응성 조성물은 디프로필렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올(분자량 4,800; 옥시에틸렌 함량 15중량%)을 함유한다.

[이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 5의 제조]

폴리이소시아네이트와 반응시킬, 폴리옥시알킬렌 폴리올에 대한 측쇄 디올의 중량부비가 0.05 : 1인 것을 제외하고는 예비중합체 1에서 기술한 바와 동일한 일반적인 순서에 따라 이소시아네이트 당량이 251인 예비중합체를 제조한다. 이소시아네이트 반응성 조성물은 디프로필렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올(분자량 4,800; 옥시에틸렌 함량 15중량%)을 함유한다.

[비교용의 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 A의 제조]

저분자량 측쇄 디올 또는 트리올을 사용하지 않는 것을 제외하고는 예비중합체 1에서 기술한 바와 동일한 일반적인 순서에 따라, 이소시아네이트 당량이 245인 비교용 예비중합체를 제조한다.

4,4'-MDI 98중량% 및 2,4'-MDI 2중량%로 이루어진 폴리이소시아네이트 2,650부에 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올(분자량 5,000; 옥시에틸렌 함량 70중량%)로만 이루어진 조성물 2,125부를 가한다.

[비교용의 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 B의 제조]

측쇄 디올 또는 트리올을 사용하지 않는 것을 제외하고는 예비중합체 1에서 기술한 바와 동일한 일반적인 순서에 따라, 이소시아네이트 당량이 279인 비교용 예비중합체를 제조한다.

4,4'-MDI 98중량% 및 2,4'-MDI 2중량%로 이루어진 폴리이소시아네이트 1,814부에 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올(분자량 5,000; 옥시에틸렌 함량 70중량%)로만 이루어진 조성물 1,928부를 가한다.

[폴리우레탄 중합체 1 내지 8 및 비교용 중합체 A 내지 D의 제조]

수득한 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체(이것은 폴리에테르 폴리올과 반응할 이소시아네이트 조성물의 100중량%를 구성한다)를 사용하여 폴리우레탄 중합체를 제조한다. 폴리우레탄 중합체는 하기에 나타낸 조성 및 중량부에 따라 제조한다. 생성된 폴리우레탄 중합체의 물리적 특성을 표 1에 나타낸다.

88중량부 분자량 4,000

폴리옥시에틸렌-옥시프로필렌 디올

(옥시에틸렌 함량 20%, 제1 하이드록실 함량 94%)

11중량부 1,4-부탄디올

0.5중량부 트리에틸렌디아민

0.015중량부 디부틸주석 디라우레이트

0.6중량부 골드슈미트사가 시판하는 계면활성제

테가스타브 B-4113

0.4중량부 물

표 1에 나타낸 데이타에 의해 명백하게 입증된 바와 같이, 본원에서 구체적으로 기술한 예비중합체를 사용항 본 발명에 따라 수득한 폴리우레탄 중합체가 측쇄 디올 또는 트리올을 사용하지 않는 것을 제외하고는, 필적할만한 분자량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 수득되고 이소시아네이트 당량이 근사한 예비중합체의 반응을 포함하는 유사한 시스템으로부터 수득된 중합체에 비해 경도, 인장 강도 및 신도의 향상과 마모 손실의 감소를 포함하는 근사하거나 향상된 물리적 특성들을 일반적으로 나타냄을 알 수 있다. 이와 관련하여 주목할만한 것을 중합체 7 내지 8에 대해 관찰된 물리적 특성들이 중합체 A 및 B에 비해 유리하다는 점이다.

[표 1]

	중합체 1	중합체 2	중합체 3	중합체 4	중합체 5	중합체 6	중합체 7	중합체 8	중합체 A*	중합체 B*	중합체 C*	중합체 D*
예비중합체 유형 (NCO 당량)	2(280)	2(280)	3(245)	3(245)	4(213)	4(213)	5(251)	5(251)	A*(245)	A*(245)	B*(279)	B*(279)
이소시아네이트 반응 지수	0.98	1.02	0.98	1.02	0.98	1.02	0.98	1.02	0.98	1.02	0.98	1.02
최소 이형 시간(분)	3	3	3	3	3	3	5	5	5	5	5	5
밀도(kg/m^3)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
경도(쇼어 A)	43	42	55	56	59	61	60	61	42	42	28	26
마모 손실(mg)	> 700	> 800	350	300	400	380	280	280	470	650	> 800	> 800
인장 강도(Mpa)	3.0	2.7	3.7	3.7	4.3	4.4	4.2	4.4	2.8	2.8	2.2	2.1
신도(%)	280	260	280	270	370	370	340	330	290	280	340	340
내굴힘성 (20℃에서의 균열 성장 mm/사이클)												
30,000 사이클	0	0	0	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0
100,000 사이클	0	/	5	/	0	0	0	0	2	1	0	0

* 본 발명의 예가 아님.

[이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 6의 제조]

폴리이소시아네이트와 반응할, 폴리옥시알킬렌 폴리올에 대한 측쇄 디올의 중량부비가 0.11 : 1인 것을 제외하고는, 예비중합체 1에서 기술한 바와 동일한 일반적인 순서에 따라 이소시아네이트 당량이 222인 예비중합체를 제조한다.

4,4'-MDI 98중량% 및 2,4'-MDI 2중량%로 이루어진 폴리이소시아네이트 3,825부에 디프로필렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올(분자량 6,000; 옥시에틸렌 함량 15중량%)로 이루어진 조성물 2,030부를 가한다. 생성된 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체(이것은 폴리에테르 폴리올과 반응할 이소시아네이트 조성물의 100중량%를 구성한다)를 사용하여 폴리우레탄 중합체를 제조한다. 중합체를 하기 조성 및 중량부에 따라 제조하고 생성된 중합체의 물리적 특성들을 표 2에 나타낸다.

90.2중량부 분자량 4,000

폴리옥시에틸렌-옥시프로필렌 디올

(옥시에틸렌 함량 40%, 제1 하이드록실 함량 94%)

8.8중량부 1,2-에탄디올

0.5중량부 트리에틸렌디아민

0.016중량부 디부틸주석 디라우레이트

0.6중량부 골드슈미트사가 시판하는 계면활성제,

테고스타브 B-4113

0.4중량비 물

[표 2]

	중합체 9	중합체 10
이소시아네이트 반응 지수	0.98	1.02
최소 이형 시간(분)	9	9
밀도(kg/m^3)	600	600
경도(쇼어 A)	59	60
마모 손실(mg)	380	280
인장 강도(Mpa)	4.2	4.2
신도(%)	380	360
내굽힘성(20℃에서의 균열 성장 mm/사이클)		
30,000 사이클	0	0
100,000 사이클	0	0

본 발명에 의해 제공되는 이점은, 불활성 물리적 발포제, 트리클로로플루오로메탄(R-11)의 존재하에 경질 세그먼트 예비중합체의 반응에 의해 수득된 폴리우레탄 중합체; 유일한 발포 수단으로서 물의 존재하에 동일한 경질 세그먼트 예비중합체의 반응에 의해 수득한 폴리우레탄 중합체; 및 개질된 연질 세그먼트 예비중합체인 예비중합체 7을 사용하여 본 발명에 따라 수득한 폴리우레탄 중합체에 대한 조성 및 물리적 특성들을 나타낸 표 3의 데이터를 고려하면 보다 잘 인식할 수 있다.

[이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 7의 제조]

폴리이소시아네이트와 반응시킬, 폴리옥시알킬렌 폴리올(폴리옥시플로필렌-옥시에틸렌 글리세린 개시된 폴리올 분자량 4,800 : 옥시에틸렌 함량 15중량%)에 대한 측쇄 디올(디프로필렌 글리콜)의 중량부비가 0.11 : 1인 것을 제외하고는, 예비중합체 1에서 기술한 바와 동일한 일반적인 순서에 따라 이소시아네이트 당량이 225인 예비중합체를 제조한다. 생성된 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체(이것은 폴리에테르 폴리올과 반응할 이소시아네이트 조성물의 100중량%를 구성한다)를 사용하여 폴리우레탄 중합체를 제조한다. 폴리우레탄 중합체는 하기 조성 및 중량부에 따라 제조하며, 생성된 중합체의 물리적 특성들을 표 3에 나타낸다.

표 3에 사용된 기호 및 각주는 다음과 같은 의미를 갖는다 :

보라네이트(VORANATE) M380-4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트와 트리프로필렌글리콜과의 반응에 의해 수득된 더 다우 케미칼 캄파니사가 시판하는 경질 세그먼트 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체.

보라놀(VORANOL) EP 1900-더 다우 케미칼 캄파니가 시판하는 분자량이 4,000인 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 디올.

보라놀(VORANOL) CP 6001-더 다우 케미칼 캄파니가 시판하는 분자량이 6,000인 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 트리올.

[표 3]

	E*	F*	11	12
보라네이트M380*			/	/
예비중합체 7	/	/		
이소시아네이트 반응 지수	1.0	1.0	0.98	1.02
보라놀 EP 1900	70	88	100	100
보라놀 CP 6001	15.75	10.6	/	/
계면활성제	0.1①	0.5②	0.5②	0.5②
R-11	5.7	/	/	/
물	0.15	0.45	0.45	0.45
1,4-부탄디올	6.52	9.9	9.9	9.9
트리에틸렌디아민③	1.8	1.44	1.44	1.44
디부틸주석 디라우레이트	0.02	0.02	0.02	0.02
이형 시간(분)	3	〉5	3	3
밀도(kg/m³)	600	600	600	600
경도(쇼어 A)	62	51	55	56
마모 손실(mg)	280	420	320	300
인장 강도(Mpa)	4.4	4.2	4.1	4.2
신도(%)	400	320	380	360
내굽힘성(20℃에서의 균열 성장 mm/사이클)				
30,000 사이클	〈1	〈1	〈1	〈1
100,000 사이클	〈1	〈1	〈1	〈1

* 본 발명의 예가 아님

① 다우 코닝사가 시판하는 계면활성제 DC193

② 골드슈미트사가 시판하는 계면활성제 테고스타브 B-4113

③ 1,4-부탄디올중 33중량% 용액으로서

[이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 8의 제조]

예비중합체 1에서 기술한 일반적인 순서에 따라 예비중합체를 제조한다. 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트(4,4'-MDI) 98중량% 및 2,4'-MDI 2중량%로 이루어진 폴리이소시아네이트 64부에 디프로필렌 글리콜(분자량 134) 약 12.2중량% 및 폴리옥시프로필렌-옥시에틸렌 디올 개시된 폴리올(분자량 4,000; 옥시에틸렌 함량 70중량%) 약 87.8중량%로 이루어진 조성물 36부를 가한다. 생성된 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 (이것은 표 4에 나타낸 폴리에스테르 폴리올과 반응할 이소시아네이트 조성물의 100중량%를 구성한다)를 사용하여 폴리우레탄 중합체를 제조한다. 상기와 동일한 폴리올 조성물과 폴리에스테르계 예비중합체를 반응시켜 비교용 폴리우레탄 중합체를 제조한다. 표 4에 사용된 기호 및 각주는 표 3에 사용된 의미와 같다.

베스터(BESTER) 41 이탈리아의 폴리키미카(Polychimica)사가 시판하는 분자량이 2,000이고 작용가가 2인 폴리에스테르 폴리올.

폴리올은 아디프산과 부탄디올 및 에틸렌 글리콜의 중축합 생성물로 이해될 수 있다.

비교용 예비중합체 C : 예비중합체 8과 동일한 NCO 함량을 갖지만, 동일한 이소시아네이트와 베스터 41 폴리에스테르 폴리올의 반응으로부터 수득된 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체.

본 실시예에 따라 수득된 중합체와 본 발명에 따라 수득된 중합체는, 필적하는 물리적 특성들을 나타내지만 전부가 폴리에스테르인 시스템으로부터 수득된 중합체에 있어서는 향상된 습윤 노화 후 굽힘 피로 성능을 나타낸다.

[표 4]

	예비중합체 B로부터의 폴리우레탄 중합체	비교용 폴리에스테르계 예비중합체 C로부터의 폴리우레탄 중합체*
이소시아네이트 반응지수	1.0	1.0
베스터 41	100	100
에틸렌 글리콜	8.63	8.63
계면활성제①	0.15	0.15
물	0.06	0.06
트리에틸렌디아민 용액③	1.6	1.6
디부틸주석 디라우레이트	0.02	0.02
이형 시간(분)	2.5	/
밀도(kg/m³)	500	500
경도(쇼어 A)	59	57
마모 손실(mg)	100	100
인장 강도(Mpa)	6.2	6.4
신도(%)	400	440
내굴힘성(20℃에서의 균열 성장 mm/사이클)		
30,000 사이클	2	2
습윤노화④ 후 30,000 사이클	2	6

* 본 발명의 예가 아님.

④ 발포제를 시험 전 7일 동안 상대 습도 95%, 70℃에 노출시킴.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 또는 이들 둘 다를 포함하는 폴리올을 함유하고 쇄 연장제를 함유하거나 함유하지 않는 활성 수소 함유 물질과 이소시아네이트 조성물을 물을 포함하는 발포제의 존재하에 반응 조건에서 친밀하게 접촉시킴으로써 밀도가 100 내지 1,000kg/㎥인 미공성(microcellular)폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법에 있어서, 이소시아네이트 조성물의 이소시아네이트 당량이 180 내지 300이고, 이소시아네이트 조성물이 분자량 60 내지 300의 1,2-디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린, 이들의 혼합물, 및 이들과 프로필렌 옥사이드와의 부가물(n)과 자신의 개시제를 기준으로 한 평균 작용가가 분자당 이소시아네이트 반응성 수소원자 2 내지 4개인 분자량 3,000 내지 12,000의 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 이의 혼합물(b)을 0.01 : 1 내지 0.25 : 1의 중량부 비로 포함하는 이소시아네이트 반응성 조성물을 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트를 70중량% 이상(유기 폴리이소시아네이트의 총 중량을 기준으로 함) 포함하는 유기 폴리이소시아네이트와 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체를 50중량% 이상 포함하며, 이소시아네이트 조성물이 존재하는 물과 폴리에테르 폴리올의 이소시아네이트 반응성 수소원자당 0.8 내지 1.3개의 이소시아네이트 그룹을 제공하는 양으로 존재하고, 발포제가, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 쇄 연장제의 총 중량을 기준으로 하여, 0.05 내지 2중량 %의 양으로 물을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 이소시아네이트 예비중합체가 분자량 100 내지 200의 1,2-디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린, 이들의 혼합물, 및 이들과 프로필렌 옥사이드와의 부가물(a)과 평균 분자량 3,000 내지 9,000의 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 이의 혼합물(b)을 포함하는 이소시아네이트 반응성 조성물과 유기 폴리이소시아네이트와의 반응에 의해 제조되는 방법.

청구항 3

제1항에 또는 제2항에 있어서, (a) : (b)의 중량부 비가 0.05 : 1 내지 0.15 : 1인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 활성 수소 함유 물질이, 평균 작용가가 1.7 내지 3.0이고 평균 하이드록실 당량이 1,000 내지 3,000인 폴리에테르 폴리올인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 화성 수소 함유 물질이, 평균 작용가가 2 내지 3이고 평균 하이드록실 당량이 500 내지

2,000인 폴리에스테르 폴리올인 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 폴리올이 쇄 연장제와의 혼합물이고 쇄 연장제가, 쇄 연장제를 포함하는 폴리올의 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 20중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트를 90중량% 이상(유기 폴리이소시아네이트의 총 중량을 기준으로 함) 포함하는 유기 폴리이소시아네이트를 반응시킴으로써 수득되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 이소시아네이트 조성물이 예비중합체를 80중량% 이상의 양으로 포함하고, 또한 이소시아네이트 조성물이 존재하는 물 및 폴리올의 이소시아네이트 반응성 수소원자당 0.9 내지 1.1개의 이소시아네이트 그룹을 제공하는 양으로 존재하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에서 청구한 방법으로 제조된 미공성 폴리우레탄 중합체.

청구항 10

분자량 60 내지 300의 1,2-디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린, 이들의 혼합물, 및 이들과 프로필렌 옥사이드와의 부가물(i)과 자신의 개시제를 기준으로 한 평균 작용가가 분자당 이소시아네이트 반응성 수소원자 2 내지 4개인 분자량 3,000 내지 12,000의 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 이의 혼합물(ii)을 0.01 : 1 내지 0.25 : 1의 중량부 비로 포함하는 이소시아네이트 반응성 조성물을 4,4'-메틸렌 디페닐이소시아네이트를 70중량% 이상(유기 폴리이소시아네이트의 총 중량을 기준을 함) 포함하는 유기 폴리이소시아네이트와 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비중합체를 50중량% 이상 포함하며 이소시아네이트 당량이 180 내지 300인 이소시아네이트 조성물(a)을, 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 40 내지 60중량% 포함하고 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올 및 폴리올 100부당 물 0.04 내지 2부를 함유하는 폴리올 조성물(b)을, 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 60 내지 40중량% 포함함을 특징으로 하는, 2성분 미공성 폴리우레탄 중합체 형성 시스템.