



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08K 5/101 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월20일 10-0729943 2007년06월13일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7007405	(65) 공개번호	10-2002-0091055
(22) 출원일자	2002년06월10일	(43) 공개일자	2002년12월05일
심사청구일자	2005년12월08일		
번역문 제출일자	2002년06월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/033348	(87) 국제공개번호	WO 2001/42345
국제출원일자	2000년12월08일	국제공개일자	2001년06월14일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 체코, 독일, 덴마크, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 도미니카, 벨리제, 모잠비크,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 60/170,294 1999년12월10일 미국(US)

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자

제임스앨런
캐나다온타리오주옌0피1케이0크로톤캠덴티피엘8씨13

아놀드케니쓰비
미국텍사스주77566레이크잭슨허클베리드라이브207

(74) 대리인

이범래
이병호

(56) 선행기술조사문헌
WO 9622182 A

US 5713995 A

심사관 : 정진성

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 내수포성의 성형된 폴리우레아 중합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

성형된 폴리우레아 중합체를 제조하는데 적합한 폴리우레아 중합체 조성물은 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 반응성 물질 및 지방산 에스테르를 포함한다. 지방산 에스테르는, 성형된 폴리우레아 중합체가 수분 및 350°F(177℃) 이상의 온도에 노출되는 경우 성형된 우레아 중합체가 수포를 거의 함유하지 않도록 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체에 내수포성을 제공하는 데 유효한 양으로 존재한다. 이들 조성물에 사용하기에 적합한 지방산 에스테르는 천연 또는 합성물질일 수 있다. 한 가지 예로서, 호호바 오일이 포함된다. 폴리우레아 중합체 조성물은 또한 충전제, 촉매, 계면활성제 및 폴리에폭사이드와 같이 폴리우레아 중합체와 함께 유용한 것으로 공지된 다른 성분을 포함할 수 있다. 성형된 폴리우레아 중합체는 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조할 수 있다. 성형된 폴리우레아 중합체를 제조하는 데 적합한 한 가지 방법은 반응 사출 성형을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

호호바 오일을 폴리이소시아네이트와 이소시아네이트 반응성 물질을 포함하는 폴리우레아 중합체 조성물에 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계(a)와

당해 혼합물을 성형하여 성형된 폴리우레아 중합체를 제조하는 단계(b)를 포함하여 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성(blister resistance)을 향상시키는 방법으로서,

성형된 폴리우레아 중합체가 수분 및 350°F(177℃) 이상의 온도에 20 내지 60분 동안 노출되는 경우, 호호바 오일을 거의 함유하지 않는 성형된 폴리우레아 중합체에 비하여 수포가 거의 발생되지 않음을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 혼합물의 이소시아네이트 지수가 1.05 내지 1.40임을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 혼합물이 폴리에폭사이드를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제1항에 있어서, 이소시아네이트 반응성 물질이 폴리아민과 폴리올 중의 하나 이상임을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 호호바 오일이, 폴리이소시아네이트의 중량을 제외한 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 0.5중량% 이상의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 성형된 폴리우레아 중합체가 375°F(190℃) 이상의 온도에 노출됨을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 성형된 폴리우레아 중합체가 수분에 노출되는 경우, 당해 중합체가, 이의 중량을 기준으로 하여, 2중량% 이하의 물을 흡수함을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 혼합물이 반응 사출 성형에 의해 성형됨을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 성형된 폴리우레아 중합체가 자동차 본체 부품임을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 자동차 본체 부품이 자동차 페이스(fascia) 또는 자동차 본체 패널임을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 호호바 오일이 5.0중량% 이하의 양으로 첨가됨을 특징으로 하는, 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법.

청구항 13.

폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 반응성 물질 및 호호바 오일을 혼합하여 폴리우레아 중합체 혼합물을 제조하는 단계 (a)와

당해 혼합물을 반응 사출 성형으로 성형하여 성형된 자동차 본체 부품을 제조하는 단계(b)를 포함하는 방법으로 제조된 성형된 자동차 본체 부품으로서,

상기 혼합물이 호호바 오일을, 성형된 자동차 본체 부품이 수분 및 350°F(177℃) 이상의 온도에 노출되는 경우 당해 부품에 수포가 거의 발생하지 않도록 성형된 자동차 본체 부품에 내수포성을 제공하기에 유효한 양인, 폴리이소시아네이트의 중량을 제외한 혼합물의 중량을 기준으로 하여 5중량% 이하의 양으로 함유함을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품.

청구항 14.

제13항에 있어서, 이소시아네이트 반응성 물질이 폴리아민과 폴리올 중의 하나 이상임을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품.

청구항 15.

삭제

청구항 16.

제13항에 있어서, 사슬연장제, 촉매, 계면활성제 및 내부이형제 중의 하나 이상인 첨가제가 폴리우레아 중합체 혼합물에 추가로 혼합됨을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품.

청구항 17.

제13항에 있어서, 폴리에폭사이드가 폴리우레아 중합체 혼합물에 추가로 혼합됨을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품.

청구항 18.

제13항에 있어서, 호호바 오일이 0.5 내지 3.0중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품.

청구항 19.

폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 반응성 물질 및 호호바 오일을 혼합하여 폴리우레아 중합체 혼합물을 제조하는 단계 (a)와

당해 혼합물을 반응 사출 성형으로 성형하여 성형된 자동차 본체 부품을 제조하는 단계(b)를 포함하여, 내수포성이 향상된 성형된 자동차 본체 부품을 제조하는 방법으로서,

상기 혼합물이 호호바 오일을, 성형된 자동차 본체 부품이 수분 및 350°F(177℃) 이상의 온도에 노출되는 경우 당해 부품에 수포가 거의 발생하지 않도록 성형된 자동차 본체 부품에 내수포성을 제공하기에 유효한 양인, 폴리이소시아네이트의 중량을 제외한 혼합물의 중량을 기준으로 하여 5중량% 이하의 양으로 함유함을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품의 제조방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 이소시아네이트 반응성 물질이 폴리아민과 폴리올 중의 하나 이상임을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품의 제조방법.

청구항 21.

삭제

청구항 22.

제19항에 있어서, 사슬연장제, 촉매, 계면활성제 및 내부이형제 중의 하나 이상인 첨가제를 폴리우레아 중합체 혼합물에 혼합시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품의 제조방법.

청구항 23.

제19항에 있어서, 폴리에폭사이드를 폴리우레아 중합체 혼합물에 혼합시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품의 제조방법.

청구항 24.

제19항에 있어서, 호호바 오일이 0.5 내지 3.0중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 성형된 자동차 본체 부품의 제조방법.

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

명세서

본 발명은 폴리우레아 중합체와 폴리우레아 중합체 조성물 및 이들의 제조방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은, 지방산 에스테르를, 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체에 내수포성(blister resistance)을 제공하기에 유효한 양으로 포함하는 폴리우레아 중합체 조성물에 관한 것이다.

이소시아네이트계 중합체가 자동차 페이스(automobile fascia) 및 본체 패널과 같은 성형품을 제조하기에 유용할 수 있다는 것은 당해 분야에 공지되어 있다. 이들 이소시아네이트계 중합체는 폴리우레아 중합체를 포함한다. 예를 들면, 웨버(Weber) 등에 허여된 미국 특허 제4,218,543호에는, 반응-사출-성형(RIM) 공정에 의해 탄성중합체 성형품을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

그러나, 폴리우레아 중합체는 일부 용도에서 문제가 있을 수 있다. 폴리우레아 중합체가, 예를 들면, 자동차 페이스 또는 자동차 본체 패널과 같은 RIM 부품으로 성형되고, 성형된 중합체가 우선 수분에 노출된 다음, 350°F(177°C) 이상의 온도와 같은 고온에 노출되는 경우, 성형된 중합체에 표면 결함이 관찰될 수 있다. 이들 결함은 운모가 폴리우레아 중합체 조성물 속에서 충전재로서 사용될 때 특히 문제가 될 수 있다.

자동차용 본체 부품의 반응 사출 성형인 하나의 공통된 용도에서, 성형된 중합체가 350°F(177°C)를 초과하는 온도에 노출될 수 있다. 게다가, 이들 본체 부품은 이들이 자동차에 조립되고 자동차를 e-피복 공정과 같은 공지된 생산 조건에 적용시킬 때 훨씬 더 높은 온도에 추가로 적용될 수 있다. 예를 들면, 자동차에 조립된 부품은 일반적인 생산 조건하에서 최대 30분 동안, 흔히 실험 생산 조건하에서 60분까지 최대 400°F(204°C) 이하의 온도에 적용될 수 있다.

만일 성형된 중합체가 열에 노출될 때 지나치게 많은 물을 함유하는 경우, 이 중합체는 당해 분야에서 흔히 수포 발생(blistering)으로서 공지된 표면 결함을 나타낼 수 있다. 수포 발생은 성형된 중합체내로 흡수된 수분이 중합체와 상호 작용하여 가스를 발생시키고 이 가스가 축적되어 가스 포켓을 형성할 때 일반적으로 발생한다. 실험실에서, 내수포성은 시험 패널을 2일 동안 침수시킨 다음 패널을 승온에 노출시켜 측정한다. 패널에 이상이 발생하는 온도는 패널의 온도 가능점으로 공지되어 있다.

이러한 수포 발생 문제를 극복하기 위해 사용되어 온 한 가지 방안은 충전재로서 운모 대신에 규회석을 사용하는 것이다. 사용되어 온 다른 방안은 폴리에폭사이드를 폴리이소시아네이트 및 폴리아민과 혼합하는 것이다. 예를 들면, 바론(Barron) 등에 허여된 미국 특허 제5,525,681호는 폴리이소시아네이트, 폴리아민 및 폴리에폭사이드를 포함하는 조성물로부터 제조된 폴리우레아 중합체를 교시한다. 그러나, 일부 사례에서, 이들 유형의 조성물, 예를 들면, 운모가 충전재로서 사용될 때와 같은 조성물은 생산 조건에서 요구하는 것보다 취성이 낮은 성형된 중합체를 유도할 수 있다.

고온 또는 수분에의 노출을 피하는 것과 같이 수포 발생 문제를 해결하기 위한 다른 방안은 이러한 노출로부터 성형된 중합체에 제공될 수 있는 특성 때문에, 또는 성형된 중합체가 노출될 수 있는 불가피한 공정 또는 제조 조건 때문에 덜 만족스럽다.

따라서, 후경화 및 e-피복 조건과 같은 종래의 생산 조건에 적합한 수분 및 승온에 노출되는 경우, 수포를 거의 함유하지 않을 수 있는 다른 폴리우레아 중합체를 제조하는 것이 요구된다.

본 발명에 따라, 성형된 폴리우레아 중합체를 제조하는 데 적합한 폴리우레아 중합체 조성물은 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 반응성 물질 및 지방산 에스테르를 포함한다. 지방산 에스테르는 성형된 폴리우레아 중합체가 수분 및 350°F(177°C) 이상의 온도에 노출되는 경우, 성형된 우레아 중합체가 수포를 거의 함유하지 않도록 당해 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체에 내수포성을 제공하는 데 유효한 양으로 존재한다.

한 가지 양태로서, 지방산 에스테르는 호호바 오일을 포함한다.

다른 양태로서, 당해 조성물은 사슬연장제, 촉매, 계면활성제 및 내부이형제 중의 하나 이상을 포함한다. 조성물은 또한 폴리에폭사이드를 추가로 포함할 수 있다.

성형된 폴리우레아 중합체는 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 반응성 물질 및 지방산 에스테르를 혼합하여 혼합물을 제조하고, 당해 혼합물을 반응 사출 성형법에 의해 성형함으로써 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조할 수 있다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물을 제조하는 방법은 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 반응성 물질 및 지방산 에스테르를 혼합하여 혼합물을 제조하는 것을 포함한다. 지방산 에스테르를 지방산 혼합물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체에 내수포성을 제공하는 데 유효한 양으로 첨가하면, 성형된 폴리우레아 중합체가 수분 및 350°F(177°C) 이상의 온도에 노출되는 경우, 성형된 우레아 중합체가 수포를 거의 함유하지 않는다.

본 발명은 내수포성을 갖는 성형된 폴리우레아 중합체를 제조하는 데 사용될 수 있는 폴리우레아 중합체 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 내수포성을 갖는 성형된 폴리우레아 중합체를 제조하는 데 사용될 수 있는 폴리우레아 중합체 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 폴리우레아 중합체 조성물에 지방산 에스테르를 첨가함으로써 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조되는 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 일반적으로 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 물질 및 하나 이상의 지방산 에스테르를 포함한다. 지방산 에스테르는 당해 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아에 내수포성을 제공하기에 유효한 양으로 포함된다. 내수포성은 성형된 폴리우레아 중합체가 수분 및 350°F(177°C) 이상의 온도에 노출되는 경우, 성형된 우레아 중합체가 수포를 거의 함유하지 않음을 의미한다. 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 또한 폴리우레아 중합체와 함께 유용한 것으로 공지된 다른 성분, 특히 충전재, 촉매, 계면활성제 및 폴리에폭사이드를 포함할 수 있다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 지방산 에스테르를 포함한다. 본 발명의 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체에 내수포성 또는 향상된 내수포성을 제공하기에 적합한 어떠한 지방산 에스테르도 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 지방산 에스테르는 천연 지방산 에스테르와 합성 지방산 에스테르 모두를 포함한다.

천연 지방산 에스테르의 예로는 다음의 오일이 포함된다: 채종유, 피마자유, 코코넛유, 면실유, 아마실유, 대마실유, 호호바유, 올리브유, 팜유, 낙화생유, 호박씨유, 홍화유, 참깨유, 대두유 및 해바라기유.

합성 지방산 에스테르의 예로는 글리세린 트리올레레이트 및 펜타에리쓰리톨 테트라올레레이트와 같은 화합물 및 헨켈 코포레이션(Henkel Corporation) 제품 Loxiol® G71S 및 론자, 인코포레이티드(Lonza, Inc.) 제품 Polyaldo® DGDO와 같은 시판 에스테르가 포함된다.

본 발명에 사용하기에 적합한 합성 지방산 에스테르는 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 일반적으로, 합성 지방산 에스테르는 지방산과 하나 이상의 알콜, 아미노 알콜 및 아민을 반응시켜 제조할 수 있다. 합성 지방산 에스테르를 제조하는데 적합한 지방산은 공지되어 있고 포화 지방산, 불포화 지방산 또는 포화 지방산과 불포화 지방산과의 혼합물이 포함된다.

적합한 지방산의 예로는 리시놀레산, 올레산, 알라이드산, 스테아르산, 팔미트산, 리놀레산, 옥탄산, 코코넛유로부터 수득된 산, 우지 지방산, 파라핀 산화로부터 수득된 산 및 톨유 지방산이 포함된다. 바람직한 지방산은 올레산, 리놀레산, 아디프산, 리시놀레산 또는 이들 산의 혼합물이다. 더욱 바람직한 지방산은 올레산이다.

합성 지방산 에스테르를 제조하기 위해 지방산과 반응시키기에 적합한 아민 및 아미노 알콜은 공지되어 있으며, 예를 들면, 암모니아, 모노알킬아민(예: 메틸아민), 디알킬아민(예: 디에틸아민) 및 아민 알콕실화 산물(예: 에탄올아민)이 포함된다. 지방산이 아민 또는 아미노 알콜과 반응될 때, 전형적으로 지방산 에스테르와 지방산 아미드의 혼합물이 생성된다. 이 혼합물은 본 발명의 방법 및 조성물에 사용될 수 있다.

합성 지방산 에스테르를 제조하기 위해 지방산과 반응시키기에 적합한 알콜은 공지되어 있으며, 예를 들면, 부탄올, 헥산올, 옥탄올 이성체, 도데칸올, 올레일 알콜, 천연 또는 합성 스테로이드 알콜, 리시놀레산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 글리세롤, 폴리글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리쓰리톨, 솔비톨, 헥시톨 및 각종 당 또는 알킬렌 옥사이드(예: 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드)의 부가 산물이 포함된다.

바람직하게는, 합성 지방산 에스테르는 공지된 방법으로서 승온에서 알콜과 지방산을 축합시켜 제조한다. 반응이 수행되는 온도는 알콜과 산의 반응에 의해 물이 형성되는 임의의 온도일 수 있다. 반응 온도는 촉매의 사용 여부, 촉매의 성질 및 유형 및 존재하는 촉매의 양과 같은 다른 요인에 의해 결정된다. 촉매는 산성 또는 염기성일 수 있다. 반응은 바람직하게는 212°F(100°C) 이상, 더욱 바람직하게는 248°F(120°C) 이상, 훨씬 더 바람직하게는 302°F(150°C) 이상의 온도에서 실시한다. 온도는 바람직하게는 392°F(200°C) 미만이다. 이러한 반응은 진공에서 실시될 수 있고 물은 반응 혼합물로부터, 예를 들면, 공비 증류로써 제거할 수 있다. 진공의 사용 또는 물의 제거 어느 것도 필요하지 않을 수 있다.

지방산 에스테르는 지방산 에스테르가 거의 함유되지 않은 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성에 비하여 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키기에 유효한 양으로 폴리우레아 중합체 조성물에 첨가할 수 있다.

지방산 에스테르는 또한 성형된 폴리우레아 중합체 조성물이 수분 및 350°F(177°C) 이상, 바람직하게는 375°F(190°C) 이상, 더욱 바람직하게는 390°F(199°C) 이상, 훨씬 더 바람직하게는 400°F(204°C) 이상의 온도에 노출되는 경우, 성형된 조성물이 수포를 거의 함유하지 않도록 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체에 내수포성을 제공하기에 유효한 양으로 첨가될 수 있다. 일반적으로 온도는 425°F(218°C) 이하, 바람직하게는 415°F(213°C) 이하, 더욱 바람직하게는 405°F(207°C) 이하이다.

성형된 폴리우레아 중합체는 생산 조건에 일반적으로 사용되는 시간 동안, 예를 들면, 성형된 폴리우레아 중합체를 후성형 하기에 적합한 시간 동안 또는 성형된 폴리우레아 중합체를 갖는 자동차를, 예를 들면, e-피복 공정에 적용하기에 적합한 시간 동안에 동일한 온도에 노출시킬 수 있다. 전형적으로, 성형된 폴리우레아 중합체는 동일한 온도에 20분 이상, 바람직하게는 25분 이상, 더욱 바람직하게는 30분 이상 노출시킬 수 있다. 일반적으로, 노출은 60분 이하, 바람직하게는, 50분 이하, 더욱 바람직하게는 45분 이하이다.

수분예의 노출은 일반적으로, 성형된 폴리우레아 중합체의 중량을 기준으로 하여, 2중량% 이하의 물, 바람직하게는 1.5중량% 이하의 물, 더욱 바람직하게는 1.0중량% 이하의 물을 흡수한 성형된 폴리우레아 중합체를 제공한다. 일반적으로 성형된 폴리우레아 중합체는, 성형된 폴리우레아 중합체의 중량을 기준으로 하여, 1.0 내지 1.5중량%의 물을 흡수할 수 있다.

전형적으로 지방산 에스테르는 폴리우레아 중합체 조성물에 0.5중량% 이상, 바람직하게는 1.5중량% 이상, 더욱 바람직하게는 2중량% 이상의 양으로 첨가된다. 그러나, 지방산 에스테르는 조성물이 대단히 비싸거나, 실제로 가공하기 어렵거나 의도한 목적에 사용할 수 없을 정도의 많은 양으로 첨가되어서는 안된다. 일반적으로 지방산 에스테르는 5.0중량% 이하, 바람직하게는, 4중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3중량% 이하의 양으로 첨가된다. 지방산 에스테르의 중량%는 통상적으로 B-측 반응물로 공지되어 있는 이소시아네이트 반응성 물질을 함유하는 반응 혼합물의 중량을 기준으로 한 것이다. B-측 반응물은 일반적으로 폴리우레아 중합체를 제조하는 데 사용되는 화학 공정에서 A-측 반응물로 통상적으로 공지되어 있는 폴리이소시아네이트와 반응한다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 폴리이소시아네이트를 포함한다. 본 발명의 조성물과 사용하기에 적합한 폴리이소시아네이트로는 성형된 폴리우레아 중합체를 제조하기에 적합한 어떠한 폴리이소시아네이트도 포함된다.

폴리이소시아네이트는 유리하게는 유기 폴리이소시아네이트, 개질된 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트계 예비중합체 및 이들의 혼합물중에서 선택될 수 있다. 이들은 지방족 및 지환족 이소시아네이트를 포함할 수 있으나, 다관능성 및 특히 이관능성 방향족 이소시아네이트가 바람직하다. 2,4- 및 2,6-톨루엔디이소시아네이트(TDI) 및 상응하는 이성체 혼합물; 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI); 4',4'-, 2,4'- 및 2,2'-MDI와 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(PMDI)의 혼합물; 및 PMDI와 TDI의 혼합물이 바람직하다.

또한, 본 발명의 폴리우레아를 제조하기에 유용한 것은 지방족 및 지환족 이소시아네이트 화합물, 예를 들면, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,5,5-트리메틸-1,3-이소시아네이트메틸 사이클로헥산, 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨루엔디이소시아네이트이다. 상응하는 이성체 혼합물인 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디사이클로헥실메탄디이소시아네이트 뿐만 아니라 상응하는 이성체 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 이소포론 디이소시아네이트가 또한 본 발명에 사용될 수 있다.

소위 변형된 다관능성 이소시아네이트, 즉 위의 폴리이소시아네이트의 화학 반응을 통해 수득되는 생성물이 폴리이소시아네이트를 위해 유리하게 사용된다. 이러한 폴리이소시아네이트의 예로는 에스테르, 우레아, 비우레트, 알로파네이트, 카보디이미드, 우레톤이민, 및 우렌탄 그룹 함유 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 중의 하나 이상을 함유한 폴리이소시아네이트가 포함된다.

카보디이미드 그룹 및 우레톤이민 그룹 중의 적어도 하나를 함유하고, 이소시아네이트 예비중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 10 내지 40중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 35중량%의 이소시아네이트 그룹(NCO) 함량을 갖는 폴리이소시아네

이트가 또한 사용될 수 있다. 이들의 예로는 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-MDI를 기본으로 한 폴리이소시아네이트, 상응하는 이성체 혼합물 및 이들의 혼합물; 2,4-, 2,6-TDI, 상응하는 이성체 혼합물 및 이들의 혼합물; 및 MDI와 PMDI의 혼합물, TDI와 PMDI의 혼합물, 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물이 포함된다.

적합하고 바람직한 것은, 이소시아네이트 예비중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 5 내지 40중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30중량%의 NCO 함량을 갖는 예비중합체다. 이들 예비중합체는 저분자량 디올 또는 트리올을 포함하는 물질과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 제조하지만 이들은 또한 디- 및 트리-아민 및 디- 및 트리-티올과 같은 다가 활성 수소 화합물로 제조할 수 있다. 개개의 예로는 우레탄 그룹을 함유하고, 바람직하게는 NCO 함량이 5 내지 40중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 35중량%인 방향족 폴리이소시아네이트를 들 수 있으며, 이들은, 예를 들면, 분자량이 800 이하인 저분자량의 디올, 트리올, 옥시알킬렌 글리콜, 디옥시알킬렌 글리콜 또는 폴리옥시알킬렌 글리콜과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 수득한다. 이들 폴리올은 디- 및/또는 폴리옥시알킬렌 글리콜로서 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 글리콜이 사용될 수 있다.

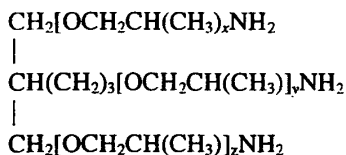
본 발명에서 훨씬 더 바람직한 것은 다음과 같다: 4,4'-MDI 또는 4,4'-MDI와 2,4'-MDI와의 혼합물로부터, 이소시아네이트 예비중합체의 총 중량을 기준으로 하여, NCO 함량이 8 내지 40중량%이고 카보디이미드 그룹 및/또는 우레탄 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트(i); 바람직하게는 2 내지 4개의 관능기를 가지며 분자량이 800 내지 15,000인 폴리옥시알킬렌 폴리올을 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 4,4'-MDI와 2,4'-MDI와의 혼합물과 반응시켜 제조되는, 예비중합체의 중량을 기준으로 하여, NCO 함량이 10 내지 35중량%인 NCO 그룹 함유 예비중합체(ii); 상기 성분(i)과 성분(ii)와의 혼합물; 및 2,4- 및 2,6-TDI, 및 상응하는 이성체 혼합물(iii).

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 또한 폴리아민과 같은 이소시아네이트 반응성 물질을 포함한다. 성형된 폴리우레아 중합체를 제조하는 데 적합한 어떠한 폴리아민도 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다.

폴리아민은 분자당 두 개 이상의 이소시아네이트-반응 수소를 갖는 어떠한 아민 화합물도 포함한다. 폴리아민의 모든 이소시아네이트-반응 수소는 바람직하게는 아민-그룹 수소이다. 이러한 폴리아민의 예로는 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)이 포함된다. X가 -NH₂일 때, 상기 알킬렌 폴리아민은 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민 및 펜타에틸렌 헥사민을 포함한다.

방향족 아민이 또한 본 발명에서 사용될 수 있다. 방향족 폴리아민의 예로는 2,4- 및 2,6-톨루엔디아민, n-아미노에틸피페라진 또는 m-페닐렌디아민이 포함된다. 본 발명에서 특히 유용한 것은 디에틸톨루엔디아민 및 디-3급-부틸-톨루엔디아민이다.

특히 유용한 아민 그룹은 폴리옥시프로필렌 디올과 트리올로부터 유도된 아민이다. 바람직하게는 이들 디아민의 화학식은 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_x\text{NH}_2$ (여기서, x는 2 내지 40의 정수이다)이다. 트리아민은 다음 화학식을 갖는다:



위의 화학식에서, x, y 및 z는 1 내지 15의 정수이고 x, y와 z의 합은 3 내지 45이다.

가장 바람직한 폴리옥시프로필렌 디아민은 평균 분자량이 230 내지 2000이다. 가장 바람직한 폴리옥시프로필렌 트리아민은 평균 분자량이 190 내지 5000이다. 또한, 유용한 것은 다음 화학식 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_x[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_y[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ 의 디아민(여기서, x+z는 2 내지 10이고 y는 1 내지 50의 정수이다)이다.

본 발명의 조성물에 사용하기 위한 폴리이소시아네이트와 폴리아민을 선택함에 있어 주의해야 한다. 1급 아민과 방향족 폴리이소시아네이트는 특히 상호 반응적이다. 이러한 성분으로부터 중합체를 형성하는 것은 반응이 신속하고 아주 발열적

이어서, 균질한 중합체의 형성을 방해할 수 있기 때문에 아주 어려울 수 있다. 따라서, 목적하는 폴리우레아 중합체를 제조하기에 적합한 상호 반응성을 갖는 폴리이소시아네이트와 폴리아민 성분을 선택해야 한다. 당업자는 본 명세서로부터 바람직한 폴리이소시아네이트와 폴리아민을 선택하는 방법을 이해할 것이다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 또한 폴리아민과 별도로 또는 폴리아민과 혼합하여 다른 이소시아네이트 반응성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 또한 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올을 포함할 수 있다. 이들 유형의 이소시아네이트 반응성 물질이 일반적으로 폴리우레탄 중합체를 제조하는 데 사용된다. 폴리우레탄 생성에 가장 흔히 사용되는 활성 수소 함유 화합물은 2개 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물이다. 이들 화합물은 본원에서 폴리올로 언급된다. 생성된 중합체는 또한 다른 유사한 통상의 중합체에 비하여 물리적 특성이 향상될 수 있다.

용어 "폴리우레아 중합체" 및 "폴리우레아 중합체 조성물"은 폴리우레아와 폴리우레탄 중합체 둘 다를 포함할 뿐만 아니라 폴리우레아와 폴리우레탄 중합체의 혼합물 및 이들의 상응하는 조성물을 포함하는 것으로 의도된다.

본 발명에 사용하기에 적합한 대표적인 폴리올은 일반적으로 공지되어 있으며 문헌[참조: High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology" by Saunders and Frisch, Interscience Publishers, New York, Vol. I, pp. 32-42, 444-54 (1962) and Vol. II, pp. 5-6, 198-199 (1964); Organic Polymer Chemistry by K. J. Saunders, Chapman and Hall, London, pp. 323-325 (1973); 및 Developments in Polyurethanes, Vol. I, J. M. Burst, ed., Applied Science Publishers, pp. 1-76 (1978)]에 기재되어 있다.

그러나, 어떠한 활성 수소 함유 화합물도 본 발명에서 사용될 수 있다. 이러한 물질의 예로는 하기 부류의 조성물 중에서 선택되는 단독의 것 또는 이들의 혼합물이 포함된다: 폴리하이드록시알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물(a); 비환원당과 당 유도체의 알킬렌 옥사이드 부가물(b); 인 및 인산의 알킬렌 옥사이드 부가물(c); 및 폴리페놀의 알킬렌 옥사이드 부가물(d). 이들 유형의 폴리올은 본원에서 "기본 폴리올"이라고 한다. 본 발명에 따라 유용한 폴리하이드록시알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-디하이드록시프로판, 1,4-디하이드록시부탄 및 1,6-디하이드록시헥산의 부가물, 글리세롤, 1,2,4-트리하이드록시부탄, 1,2,6-트리하이드록시헥산, 1,1,1-트리메틸올에탄, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 폴리카프로락톤, 크실리톨, 아라비톨, 솔비톨 및 만니톨이다. 바람직하게는, 폴리하이드록시알칸의 알킬렌 옥사이드 부가물은 트리하이드록시알칸의 에틸렌 옥사이드 부가물이다. 다른 유용한 부가물로는 에틸렌 디아민, 글리세린, 암모니아, 1,2,3,4-테트라하이드록시 부탄, 프럭토스 및 수크로스가 포함된다.

또한 바람직한 것은 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 트리올, 테트롤 및 헥솔 및 이들이 에틸렌 옥사이드로 캡핑된 것이다. 이들 폴리올로는 또한 폴리(옥시프로필렌옥시에틸렌)폴리올이 포함된다. 옥시에틸렌 함량은 바람직하게는, 폴리올의 총 중량을 기준으로 하여, 80중량% 미만, 더욱 바람직하게는 40중량% 미만을 포함한다. 에틸렌 옥사이드가 사용되는 경우, 이는, 예를 들면, 내부 블록, 말단 블록 또는 랜덤하게 분포된 블록 또는 이들의 조합으로서 중합체 쇄를 따라 혼입될 수 있다.

폴리이소시아네이트 중부가 활성 수소 함유 화합물(PIPA)이 본 발명에서 사용될 수 있다. PIPA 화합물은 전형적으로 TDI와 트리에탄올아민의 반응 산물이다. PIPA 화합물을 제조하는 방법은, 예를 들면, 로우랜드(Rowland)에게 허여된 미국 특허 제4,374,209호에 기재되어 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 폴리올의 다른 부류는 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체와 같은 안정하게 분산된 중합체를 함유하는 기본 폴리올이 포함되는 "공중합체 폴리올"이다. 이들 공중합체 폴리올은, 예를 들면, 아조비스이소부티로니트릴과 같은 촉매, 공중합체-폴리올 안정화제 및 연쇄 이동제(예: 이소프로판올)를 포함하는 여러 다른 물질을 포함하는 반응 혼합물로부터 생성될 수 있다.

상기된 기본 폴리올이외에, 다른 활성 수소 함유 물질이 본 발명에서 사용된다. 글리콜, 글리세롤, 디- 및 트리-아미노 화합물과 같은 저분자량 다관능성 화합물 및 다관능성 아미노 알콜이 본 발명의 조성물에 포함될 수 있으며 특히 유용하다. 예를 들면, 에틸렌 글리콜 및/또는 디에틸톨루엔디아민이 연쇄 연장제로서 사용될 수 있다.

폴리올과 같은 추가적인 이소시아네이트 반응성 물질이 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물에 포함되는 경우, 이는 이소시아네이트 그룹 대 이소시아네이트 반응성 그룹의 비율을 계산하여 포함된다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 또한 목적하는 특성을 갖는 성형된 폴리우레아 중합체를 제조하기 위해 공지된 첨가제 및 기타 공지된 조성 성분을 포함할 수 있다. 일반적으로, 당업자에게 폴리우레아 중합체 조성물을 제조하기에 유용한 것으로 공지된 어떠한 첨가제라도 당해 첨가제가 조성물 중의 다른 성분과 혼화 가능하기만 하다면 본 발명의 조성물에 포함될 수 있다.

예를 들면, 발포된 중합체가 바람직할 때, 폴리우레아 중합체는 물, 이산화탄소 및 공기와 같은 하나 이상의 발포제를 포함하는 조성물로부터 제조할 수 있다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 또한 충전재를 포함할 수 있다. 당업자에게 일반적으로 공지된 어떠한 충전재도 사용될 수 있다. 적합한 충전재로는 운모, 점토, 유리 섬유, 유리 비드, 유리 미세구 및 규회석이 포함된다.

폴리우레아 중합체 조성물은 또한 강화 기질을 포함할 수 있다. 당업자에게 폴리우레아 중합체를 위해 유용한 것으로 일반적으로 공지된 어떠한 강화 기질도 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 중합체는 강화 매트와 함께 사용될 수 있다.

다른 공지된 첨가제가 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물에 포함될 수 있다. 이러한 첨가제의 예로는 이형제(예: 아연 스테아레이트), 계면활성제(예: 실리콘 계면활성제), 자외선 안정화제, 분자량 증강제, 안료, 촉매(예: 디메틸 주석 디라우레이트) 및 난연제가 포함된다. 이들 물질은 본 분야에 익히 공지되어 있다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 바람직하게는 폴리에폭사이드를 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 폴리에폭사이드는 분자당 평균 2개 이상, 바람직하게는 2개 이하의 방향족, 지환족 또는 지방족 하이드록시 그룹을 함유하는 화합물의 디글리시딜 에테르를 포함한다. 적합한 폴리에폭사이드는 또한 2가 비스페놀의 디글리시딜 에테르를 포함한다. 다른 예는 미국 특허 제5,525,681호에 기재되어 있다. 폴리우레아 중합체 조성물은, 당해 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량% 이하의 폴리에폭사이드를 포함할 수 있다.

폴리우레아 중합체의 이소시아네이트 지수는 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성에 영향을 미치는 것으로 공지되어 왔다. 이소시아네이트 지수는 이소시아네이트 그룹 대 이소시아네이트 반응 그룹의 몰 비이다. 통상적으로, RIM 폴리우레아 중합체에 대한 조성물의 이소시아네이트 지수는 0.80 내지 1.20, 바람직하게는 0.90 내지 1.10, 더욱 바람직하게는 0.95 내지 1.05이다. 특히, 이소시아네이트 지수의 증가는 내수포성을 향상시킬 수 있는 한편, 성형된 중합체는 일반적으로 여러 용도에 바람직하지 않은 취성을 보다 크게 한다. 취성은 1.40의 이소시아네이트 지수에서 중요한 문제이다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물의 이소시아네이트 지수는 1.05 내지 1.40, 바람직하게는 1.20 내지 1.40, 더욱 바람직하게는 1.20이다.

목적하는 이소시아네이트 지수는 본 발명의 조성물에 첨가된 다른 성분에 따라 변할 수 있다. 예를 들면, 폴리에폭사이드를 추가로 포함하는 폴리우레아 중합체 조성물의 경우, 이소시아네이트 지수는 1.00 내지 1.40, 바람직하게는 1.05 내지 1.10, 더욱 바람직하게는 1.05이다.

성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성은, 일반적으로 통상적인 성형된 폴리우레아 중합체에 비해 이소시아네이트 지수를 0.05, 바람직하게는 0.10, 더욱 바람직하게는 0.15와 같이 비교적 작게 증가시킴으로써 향상시킬 수 있다. 본 발명의 성형된 폴리우레아 중합체는 가드너 임팩트(Gardner Impact)에 의해 측정했을 때 동일한 이소시아네이트 지수를 갖지만 지방산 에스테르를 거의 함유하지 않는 통상의 성형된 폴리우레아 중합체보다 취성이 약할 수 있다.

본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 물질 및 하나 이상의 지방산 에스테르를 혼합하여 제조할 수 있다. 지방산 에스테르는 성형된 폴리우레아 중합체가 수분 및 350°F (177°C)의 온도에 노출되는 경우, 성형된 폴리우레아 중합체가 수포를 거의 함유하지 않도록 내수포성을 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체에 제공하기에 유효한 양으로 혼합된다.

다른 방도로서, 지방산 에스테르는 지방산 에스테르를 거의 함유하지 않는 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성에 비하여 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물로부터 제조된 성형된 폴리우레아 중합체의 내수포성을 향상시키기에 유효한 양으로 혼합된다.

본 발명의 바람직한 양태로서, 폴리우레아 중합체 조성물을 제조하는 방법은 1.05 내지 1.40의 이소시아네이트 지수를 갖도록 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 반응성 물질과 지방산 에스테르를 혼합하는 것을 포함한다. 조성물이 추가로 폴리에폭사이드를 포함할 때 이소시아네이트 지수는 1.00 내지 1.40이다.

본 발명의 조성물 내로 폴리에폭사이드를 혼입시킬 때, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드, 이소시아네이트 반응성 물질 및 지방산 에스테르는 302°F(150°C)의 온도로 가열하면서 혼합할 수 있다. 다른 방도로서, 성분들은 266°F(130°C) 미만의 온도에서 혼합한 다음 302°F(150°C) 이상의 온도에서 후경화시킨다. 바람직하게는, 먼저 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트를 함께 혼합한 다음 이소시아네이트 반응성 물질과 지방산 에스테르를 혼합한다.

본 발명의 조성물내 성분들은 폴리우레아 중합체 조성물을 제조하기 위해 당업자에게 공지된 어떠한 방법으로도 혼합할 수 있다. 예를 들면, 캐스팅으로 공지된 공정에 따라 성분들을 혼합하고 개방 금형내로 붓는다. 본 발명의 한 가지 유용한 양태는 폴리이소시아네이트, 지방산 에스테르와 폴리아민을 발포제의 존재하에 혼합하고 형성 중합체를 금형내로 사출하여 성형된 발포체를 형성하여 제조된 다공성 폴리우레아 중합체 발포체이다.

바람직하게는, 폴리우레아 중합체 조성물은 RIM에 의해 제조되고 성형된다. 이 공정은 폴리우레아 중합체 조성물을 제조하는 당업계에 잘 공지되어 있다. 일반적으로, RIM 공정은 두 개 이상의 고반응성 스트림을 작은 혼합 챔버안에서 고압하에 함께 두는 공정에 관한 것이다. 물질은 혼합하고 즉시 가온 금형내로 유동시킨다. 여기서, 금형으로부터 성형된 중합체의 제거를 허용하기에 충분히 화학 반응이 완성된다. 스트림은 본 발명의 경우에 있어서 (1) "A" 스트림이라고 지정된 폴리이소시아네이트 스트림과 (2) 총괄적으로 "B" 성분 또는 "B" 스트림이라고 지정된 이소시아네이트 반응성 물질 및 부가물을 함유한 하나 이상의 스트림이다.

RIM은 밀폐식 금형 공정으로 실시될 수 있다. 밀폐식 금형 RIM에서 금형은 형성 중합체가 금형에 유입될 때 금형으로부터 공기를 주입하여 포획된 공기를 거의 함유하지 않도록 구성되어 있다.

RIM은 또한 개방식 금형 공정으로 실시될 수 있다. 형성된 폴리우레아 중합체 부품은 금형으로부터 제거된다. 이 부품은 또한 375°F(190°C)와 같은 승온에서 성형 부품을 30분 동안 가열함으로써 후경화시킬 수 있다.

본 발명의 성형된 폴리우레아 중합체 조성물은 통상적인 성형된 폴리우레아 중합체 조성물보다 내수포성에 의해 입증되는 바와 같이 양호한 열안정성을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 수분에 노출된 통상적인 RIM 폴리우레아 중합체는 365°F(185°C)의 온도에 노출시켰을 때 상당한 수포를 함유할 수 있다. 그러나, 본 발명의 성형된 폴리우레아 중합체는 유사한 양의 수분에 노출되었을 때 350°F(177°C) 이상, 바람직하게는 375°F(190°C), 더욱 바람직하게는 390°F(199°C), 일반적으로 400°F(204°C)의 온도를 수포 발생 없이 견딜 수 있다.

본 발명의 성형된 폴리우레아 중합체는 또한 통상적인 성형된 폴리우레아 중합체에 비하여 물리적 특성이 우수할 수 있다. 예를 들면, RIM에 의해 제조되고 성형되는 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물은, 통상적인 성형된 폴리우레아 중합체보다 열 새그(heat sag)가 낮고, 모듈러스가 높으며, 가드너 임팩트에 의해 측정된 결과, 취성이 적고, 열변형 온도가 높고 수포 발생이 적을 수 있다.

본 발명을 다음 실시예로 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 당해 실시예는 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니라 본 발명의 한 가지 양태를 예시하는 것이다.

실시예

실시예 1 및 비교예 2

당량이 280인 폴리올 혼합물("B" 측)을 운모 충전재[SMAL 표면 처리된 Himod 270; 미국 노쓰 캐롤라이나주 올게이 노튼(Olgay Norton) 제품]를 19% 함유하고 당량이 254인 MDI 예비중합체(XUS 17054; 미국 텍사스 주 프리포트 소재의 더 다우 케미칼 캄파니 제품)("A" 측)와 혼합하여 본 발명의 폴리우레아 중합체 조성물을 제조하였다. 조성물의 이소시아네이트 지수는 1.05였다.

폴리올 혼합물은 방향족 디아민(디에틸톨루엔디아민)[미국 사우스 캐롤라이나주 소재의 알버말레(Albemarle) 제품]; 폴리에테르 폴리올(분자량 5,000의 에틸렌 옥사이드 캡핑된 프로필렌 폴리에테르 트리올)(XUS 14003.01; 미국 텍사스주 프리포트 소재의 더 다우 케미칼 캄파니 제품); 폴리에테르폴리아민(당량이 약 1,000이고 이관능기를 갖는 폴리아민)

[TR2020; 미국 텍사스주 오스틴 소재의 헌츠만 코퍼레이션(Huntsman Corporation) 제품], 내부 이형제(아연 스테아레이트)[미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 페로 코퍼레이션(Ferro Corp.) 제품 또는 일리노이주 시카고 소재의 위트코 코퍼레이션(Witco Corp.) 제품]; 지방산 에스테르(호호바 오일)[미국 캘리포니아주 솔라 비스타 소재의 데저트 킹 코퍼레이션(Desert King Corp.) 제품 또는 애리조나주 텍손 소재의 데저트 웨일 조보바 캠퍼니, 인코포레이티드(Desert Whale Joboba Co., Inc.) 제품]; 촉매(디메틸 주석 디라우레이트)[UL 28; 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠(Air Products) 제품] 및 실리콘 계면활성제[B8418; 미국 버지니아주 호프웰 소재의 골드슈미트 케미칼 코퍼레이션(Goldschmidt Chemical Corporation) 제품]를 포함하였다.

비교 조성물에서는 호호바 오일을 포함하지 않은 것을 제외하고는 본 발명의 조성물과 마찬가지로 비교 조성물을 제조하였다.

표 1은 실시예 1 및 비교예 2에 사용된 폴리올 혼합물("B" 측)의 조성을 보여준다. 이의 양은 폴리올 혼합물의 중량을 기준으로 한 중량%로 나타낸 것이다.

【표 1】
폴리올 혼합물 조성물

성분	실시예 1	비교예 2
디에틸톨루엔디아민	34%	32%
폴리에테르폴리올	47%	50%
폴리에테르폴리아민	16%	16%
아연 스테아레이트	1.7%	1.7%
호호바 오일	1.5%	0.0%
디메틸 주석 디라우레이트	0.10%	0.10%
실리콘 계면활성제	0.30%	0.30%

반응 사출 성형을 사용하여 보통의 공정 조건하에서 플라크(0.6m x 0.9m)를 만들었다. 플라크를 370+/-5 °F(188℃)에서 60분 동안 후성형시킨 다음, 가로 세로 10cm의 정사각형으로 절단하였다. 각각의 사각형들을 실험을 수행할 때까지 건조 박스에 넣었다.

각 실험의 경우, 각 사각형들을 실온하에 수중에 48시간 동안 침지시켰다. 물에서 사각형들을 꺼내고, 종이 타올로 빨아들여 과량의 물을 없애 건조시킨 후, 375°F(190℃), 390°F(199℃) 또는 400°F(204℃) 온도의 오븐에 넣었다. 60분 후 오븐에서 사각형들을 꺼내고, 실온으로 냉각시킨 다음, 수포 발생에 대해 검사하였다.

표 2는 실시예 1 및 비교예 2의 실험 결과를 보여준다. 각 사각형들을 눈으로 검사하여 수포가 어느 정도로 존재하는지를 측정하였다. 수포의 양은 0 내지 5의 스케일을 사용하여 주관적으로 결정하였는데, 이때 0은 사각형들을 오븐에서 꺼낸 후 사각형들에 수포가 존재하지 않았다는 점에서 가장 좋은 것이다.

【표 2】

오븐 온도	실시예 1 상대적 수포 발생	비교예 2 상대적 수포 발생
375°F (190℃)	0	0
390°F (199℃)	0	5
400°F (204℃)	0	5