



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월28일
 (11) 등록번호 10-1670012
 (24) 등록일자 2016년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)
 C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7004594
 (22) 출원일자(국제) 2009년07월14일
 심사청구일자 2014년07월11일
 (85) 번역문제출일자 2011년02월25일
 (65) 공개번호 10-2011-0053977
 (43) 공개일자 2011년05월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/058941
 (87) 국제공개번호 WO 2010/010002
 국제공개일자 2010년01월28일
 (30) 우선권주장
 08161203.8 2008년07월25일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020027549 A*
 KR1020080004492 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)
 (72) 발명자
프리속 프랑크
 독일 49448 램퍼르데 포스백 4
두벤호르스트 외른
 독일 49448 램퍼르데 운터레 베르크슈트라쎄 26
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김태홍

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **고온에서 크립 경향이 낮은 셀형 탄성중합체**

(57) 요약

본 발명은, DIN EN ISO 845에 따른 밀도가 200~800 kg/m³인 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 1 이상의 디이소시아네이트(a) 및 (b1) 수평균 물질량이 300~1,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜, (b2) 수평균 물질량이 2,000~10,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜 및 (b3) 수평균 물질량이 10,000 내지 100,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜을 함유하는 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)을 포함하는 예비중합체, 이의 제조 방법, 이렇게 제조된 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물 및 차량 제조에서 감쇠 요소로서 이의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

하름스 미하엘

독일 49356 디폴츠 몰러슈트라쎬 3

라자이 스벤

독일 49448 슈템쇼른 프리츠-로이터-백 5

명세서

청구범위

청구항 1

DIN EN ISO 845에 따른 밀도가 $200\sim 800\text{ kg/m}^3$ 이고, (a) 이소시아네이트와

(b1) 수평균 물질량이 $300\sim 1,000\text{ g/몰}$ 인 지방족 폴리에테르 알콜,

(b2) 수평균 물질량이 $2,000\sim 10,000\text{ g/몰}$ 인 지방족 폴리에테르 알콜, 및

(b3) 수평균 물질량이 $10,000$ 내지 $100,000\text{ g/몰}$ 인 지방족 폴리에테르 알콜

의 반응 생성물을 포함하며, 상기 지방족 폴리에테르 알콜 (b1), (b2) 및/또는 (b3)이 폴리테트라히드로푸란인 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물 중에 존재하는 수평균 물질량이 $10,000\sim 100,000\text{ g/몰}$ 인 폴리에테르 알콜의 중량 비율이 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 총중량을 기준으로 하여 4 중량% 이상이며, 상기 중량은 수평균 물질량이 $10,000$ 내지 $100,000\text{ g/몰}$ 이고 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 제조에 사용되는 폴리에테르 알콜의 중량을 기준으로 한 것인 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 2 kg/cm^2 의 테스트 하중을 이용하여 150°C 에서 24 시간 동안 유지할 때 10% 미만의 크립 (creep)을 보이는 것인 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물.

청구항 4

제1항에 있어서, DIN EN ISO 1798에 따른 인장 강도가 2 N/mm^2 초과이고, DIN EN ISO 1798에 따른 과단시 인장 변형율이 200% 이상이며, DIN ISO 34-1B(b)에 따른 인열 과급 저항성이 6 N/mm 이상인 것인 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 이소시아네이트(a)가 디페닐메탄 2,2'-다이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트 (MDI), 나프틸렌 1,5-다이소시아네이트(NDI), 톨리딘 다이소시아네이트(TODI) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된 것인 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물.

청구항 6

1 이상의 다이소시아네이트(a) 및

(b1) 수평균 물질량이 $300\sim 1,000\text{ g/몰}$ 인 지방족 폴리에테르 알콜,

(b2) 수평균 물질량이 $2,000\sim 10,000\text{ g/몰}$ 인 폴리테트라히드로푸란, 및

(b3) 수평균 물질량이 $10,000$ 내지 $100,000\text{ g/몰}$ 인 지방족 폴리에테르 알콜

을 포함하는 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)

의 반응에 기초한 예비중합체로서, 상기 지방족 폴리에테르 알콜 (b1), (b2) 및/또는 (b3)이 폴리테트라히드로푸란인 예비중합체.

청구항 7

제6항에 있어서, 각 경우 사용되는 폴리에테르 알콜의 총중량을 기준으로 하여 12 중량% 이상의 성분(b1), 35 중량% 이상의 성분(b2) 및 4 중량% 이상의 성분(b3)이 존재하는 것인 예비중합체.

청구항 8

제6항에 있어서, NCO 함량이 10% 미만인 예비중합체.

청구항 9

제6항에 있어서, 디이소시아네이트(a)가 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI), 톨리딘 디이소시아네이트(TODI) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 예비중합체.

청구항 10

제6항에 있어서, 디이소시아네이트(a)가 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트 (NDI)인 예비중합체.

청구항 11

(A) 1 이상의 디이소시아네이트(a)와 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)을 반응시켜 예비중합체를 수득하는 단계, 및
(B) 몰드에서 단계(A)에서 수득한 예비중합체와 물을 포함하는 1 이상의 가교결합 성분을 반응시켜 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물을 수득하는 단계

를 포함하는, 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 제조 방법으로서,

단계(A)에서 사용되는 폴리에테르 알콜(b)이

(b1) 수평균 물질량이 300~1,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜,

(b2) 수평균 물질량이 2,000~10,000 g/몰인 폴리테트라히드로푸란, 및

(b3) 수평균 물질량이 10,000~100,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜

을 포함하며, 상기 지방족 폴리에테르 알콜 (b1), (b2) 및/또는 (b3)이 폴리테트라히드로푸란인 것인 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항의 예비중합체를 사용하는 것인 방법.

청구항 13

제11항의 방법에 의하여 제조될 수 있는 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물.

청구항 14

제1항 또는 제13항의 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물을 포함하는 차량 제조에서의 감쇠 요소.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 DIN EN ISO 845에 따른 밀도가 200~800 kg/m³인 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 1 이상의 디이소시아네이트(a) 및 이하의 성분들을 포함하는 1 이상의 폴리에테르 알콜

[0001]

(b)의 반응에 기초한 예비중합체에 관한 것이다:

- [0002] (b1) 수평균 물질량이 300~1,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜,
- [0003] (b2) 수평균 물질량이 2,000~10,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜, 및
- [0004] (b3) 수평균 물질량이 10,000 내지 100,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜.

본 발명은 또한 상기 예비중합체로부터 얻어지는 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 제조 방법 및 이러한 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물 및 자동차 분야에서 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0006] 셀형, 예컨대 미세셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 널리 공지되어 있으며, 이들은 보통 적절할 경우 우레아 구조를 포함할 수 있고 이소시아네이트와 이소시아네이트에 대하여 반응성인 화합물의 반응을 통해 수득될 수 있는 폴리우레탄 및/또는 폴리이소시아네이트이다. 이들의 제조 방법도 또한 널리 공지되어 있다. 이들 생성물의 한 특정 구체예는 실질적으로 높은 밀도, 보통 200~800 kg/m³ 및 특별한 물리적 특성, 따라서 사용될 수 있는 용도 때문에 종래의 폴리우레탄 발포체와 상이한 셀형, 특히 미세셀형 폴리우레탄 탄성중합체에 의하여 제공된다. 이들 폴리우레탄 탄성중합체는 특히 자동차 제조에서 예컨대 진동 방지 요소 및 충격 흡수 요소로서 사용된다. 폴리우레탄 탄성중합체로부터 제조되는 스프링 요소는 자동차에, 예컨대 충격 흡수기의 피스톤 막대가 삽입되는, 충격 흡수기, 나선형 스프링 및 탄성중합체 스프링으로 구성되는 스프링 스트럿의 전체 디자인에 사용된다.

[0007] 낮은 NCO 함량을 갖는 예비중합체("완전 예비중합체")를 사용하여 제조되는 생성물은 온도 변동에 대하여 비교적 내성인 우레아 경질 상을 특징으로 한다. 특히, 높은 동적 부하, 즉 큰 하중 및/또는 높은 진동수에서, 80℃를 초과하는 고온이 스프링 내에 생성된다. 우레아 경질 상을 갖는 스프링은 높은 NCO 함량, 예컨대 14~20%("반예비중합체")를 갖는 예비중합체를 기초로 하는 우레탄 경질 상을 갖는 생성물에 비하여 동적 성능이 양호하다. 셀형 탄성중합체 중의 우레아 경질 상은 보통 물과 이소시아네이트의 반응을 통해 형성된다. 형성되는 카르바민은 분해하여 이산화탄소 및 아민을 형성하며, 아민은 이소시아네이트와 반응하여 우레아를 형성한다.

[0008] 폴리에스테르-함유 연질 상은 우레아 경질 상을 갖는 셀형 PU 탄성중합체에서 최고 수준의 동적 특성을 유도한다. 이러한 유형의 생성물은 널리 공지되어 있다.

[0009] WO 2001018086 A1호는, 양호한 동적 특성 및 높은 저온 가요성을 갖는 셀형 폴리우레탄 탄성중합체의 제조에서, 평균 물질량이 220~270 g/몰인 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜과 아디프산의 중첨가를 통해 수득될 수 있는 폴리에스테르 폴리에테롤의 용도를 개시한다. 그러나, 생성되는 발포체는 에스테르 결합 때문에 가수분해에 민감하다.

[0010] DE-A 3613964호는 순수한 폴리에스테르 연질 상 및 각각 폴리에스테르-폴리에테롤 연질 상을 베이스로 하는 생성물의 제조를 개시한다. DE-A 3613964호의 비교예에서 연질 상으로서 폴리테트라히드로푸란(M = 2000 g/몰)을 베이스로 하는 시험 검편은 단지 비교적 낮은 굴곡 강성을 가졌다.

[0011] 선행 기술에서 공지된 폴리우레탄 탄성중합체의 단점은 이것이 120℃ 이상에서 단지 제한된 유용성만을 가진다는 것이다. 이들 셀형 폴리우레탄 탄성중합체는 온도 증가 뿐만 아니라 수분과의 접촉 및/또는 탄성중합체에 작용하는 고압에 노출될 경우 소정 형상을 유지하지 못한다.

발명의 내용

[0012] 본 발명의 목적은 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 고온에서도, 바람직하게는 또한 고압 및/또는 수분의 존재에서도 치수 안정성이어서 엔진, 트랜스미션 시스템 또는 배기 시스템의 바로 근처에서 사용할 수 있는 셀형 폴리우레탄 탄성중합체를 제공하는 것이다. 본 발명의 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 또한 적어도 선행 기술의 탄성중합체와 동일한 장기지속적 탄성, 내마모성, 인장 강도, 인열 파급 저항성 및 압축영구변형율과 같은 유리한 특성을 겸비한다. 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 저렴하며 매우 양호한 미생물 내성 및 가수분해 내성을 가진다. 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 또한 낮은 흡수성 및 양호한 저온 가요성을 가진다. 추가의 목적은 소정 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 제조에 사용될 수 있는 예비중합체를 제공하는 것이다.

- [0013] 본 발명은 이러한 과제들을 DIN EN ISO 845에 따른 밀도가 200~800 kg/m³인 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 감쇠 요소, 특히 바람직하게는 엔진 설비, 트랜스미션 설비 및/또는 배기 설비, 특히 엔진 설비 및 트랜스미션 설비를 통해 달성하는데, 여기서 상기 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 (a) 이소시아네이트와 (b) 수평균 물질량이 10,000~100,000 g/몰인 폴리에테르 알콜의 반응 생성물을 포함한다. 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물 중에 존재하는 수평균 물질량 10,000~100,000 g/몰의 폴리에테르 알콜의 중량 비율은 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 총중량을 기준으로 하여 4 중량% 이상인 것이 바람직하며, 폴리에테르 알콜의 중량은 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 제조에 사용되는 수평균 물질량 10,000~100,000 g/몰의 폴리에테르 알콜의 중량을 기준으로 한다.
- [0014] (a) 이소시아네이트와
- [0015] (b1) 바람직하게는 수평균 물질량이 300~1000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜,
- [0016] (b2) 바람직하게는 수평균 물질량이 2000~10,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜, 및
- [0017] (b3) 바람직하게는 수평균 물질량이 10,000 내지 100,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜
- [0018] 의 반응 생성물을 포함하는 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물이 특히 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 셀형 탄성중합체의 특징은, 특정의, 특히 넓은 분자량 분포를 특징으로 하는 고분자량 폴리에테르, 바람직하게는 폴리에테르 알콜(b)로 인하여, 150℃ 이하의 고온에서 낮은 크립 경향, 개선된 저온 가요성, 우수한 가수분해 내성 및 양호한 기계적 특성과 동적 특성을 특징으로 한다는 것이다.
- [0020] (b) 수평균 물질량이 10,000~100,000 g/몰인 폴리에테르 알콜이 폴리테트라히드로푸란인 것이 바람직하다.
- [0021] 지방족 폴리에테르 알콜 (b1), (b2) 및/또는 (b3)이 폴리테트라히드로푸란인 것이 특히 바람직하다.
- [0022] 이소시아네이트(a)가 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI), 톨리딘 디이소시아네이트(TODI) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 셀형 폴리우레탄은 바람직하게는 유리 전이 온도가 -50℃ 미만이고, DIN EN ISO 1798에 따른 인장 강도가 2 N/mm 초과, 바람직하게는 4 N/mm² 초과이며, DIN EN ISO 1798에 따른 파단시의 인장 변형율이 200% 이상, 바람직하게는 230% 이상이고, DIN ISO 34-1B(b)에 따른 인열 파괴 저항성이 6 N/mm 이상, 바람직하게는 10 N/mm 이상이며, 특히 바람직하게는 DIN 53572에 기초한 방법에 의한 압축영구변형율이(80℃에서) 25% 미만인 것들이다.
- [0024] 본 발명의 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 2 kg/cm²의 시험 부하를 이용하여 150℃에서 24 시간 동안 유지될 때 10% 미만, 특히 바람직하게는 7% 미만, 매우 특히 바람직하게는 5% 미만의 크립성을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0025] 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 셀형 폴리우레탄의 흡수율이 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 하여 50 중량% 미만, 바람직하게는 30 중량% 미만, 특히 바람직하게는 20 중량% 미만인 것이 특히 바람직하다.
- [0026] 본 발명은 또한 그 구조에 1 이상의 디이소시아네이트(a) 및 이하의 성분들을 포함하는 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)이 포함된 예비중합체를 더 제공한다:
- [0027] (b1) 수평균 물질량이 300~1000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜,
- [0028] (b2) 수평균 물질량이 2000~10,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜, 및
- [0029] (b3) 수평균 물질량이 10,000 내지 100,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜.
- [0030] 본 발명의 예비중합체의 특징은 특정의, 특히 넓은 분자량 분포를 특징으로 하는 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)을 포함하는 것이다. 본 발명에서는 특정 폴리에테르 알콜(b)을 사용함으로써, 150℃ 이하의 고온에서 크립 경향이 낮고 개선된 저온 가요성 및 양호한 기계적 특성 및 동적 특성을 갖는 폴리우레탄 탄성중합체의 제조에 사용될 수 있는 예비중합체를 수득할 수 있다. 특히 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI)가 디이소시아네이트(a)로서 사용되는 경우, 예비중합체 및 이로부터 다른 셀형 압밀 폴리우레탄 탄성중합체에 비하여 고온에서 크립

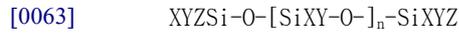
경향이 낮고 개선된 저온 가요성 및 양호한 기계적 특성과 동적 특성 및 우수한 가수분해 내성을 갖는 폴리우레탄 탄성중합체를 수득하는 것이 가능하다.

- [0031] 본 발명의 예비중합체는 1 이상의 디이소시아네이트(a) 및 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)을 포함한다.
- [0032] 사용되는 디이소시아네이트(a)는 일반적으로 당업자에게 공지되고 폴리우레탄 탄성중합체에 사용하기 적당한 임의의 디이소시아네이트를 포함할 수 있다. 본 발명의 한 바람직한 구체예에서, 1 이상의 디이소시아네이트(a)는 방향족 디이소시아네이트이고, 디이소시아네이트(a)는 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI), 톨리딘 디이소시아네이트(TODI) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군, 특히 바람직하게는 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI), 톨리딘 디이소시아네이트 (TODI) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군, 매우 특히 바람직하게는 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI)에서 선택되는 것이 특히 바람직하다. 이소시아네이트는 순수한 화합물의 형태로 또는 혼합물로 및/또는 개질된 형태로, 예컨대 우레트디온, 이소시아우레이트, 알로파네이트 또는 뷰렛의 형태로, 바람직하게는 우레탄기 및 이소시아네이트기를 포함하는 반응 생성물(이소시아네이트 예비중합체로서 공지됨)의 형태로 사용될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 사용되는 디이소시아네이트는 당업자에 공지된 방법으로 제조될 수 있거나 적어도 일부 경우 시중에서 입수할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 예비중합체는, 1 이상의 디이소시아네이트(a) 외에, 이하의 성분을 포함하는 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)을 포함한다:
- [0035] (b1) 수평균 물질량이 300~1,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜,
- [0036] (b2) 수평균 물질량이 2,000~10,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜, 및
- [0037] (b3) 수평균 물질량이 10,000 내지 100,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜.
- [0038] 한 바람직한 구체예에서, 본 발명의 예비중합체는 12 중량% 이상, 특히 바람직하게는 12.5 중량% 이상, 매우 특히 바람직하게는 12.5~25 중량%의 성분 (b1), 35 중량% 이상, 특히 바람직하게는 35.5 중량% 이상, 매우 특히 바람직하게는 35.5~55 중량%의 성분 (b2), 및 4 중량% 이상, 특히 바람직하게는 5~8 중량%의 성분 (b3)를 포함하며, 여기서 중량 데이터는 각 경우 폴리에테르 알콜, 바람직하게는 성분 (b)의 총 중량을 기준으로 한다. 본 발명의 폴리에테르 알콜 혼합물은 또한 바람직하게는 15~35 중량%의 양으로 수평균 물질량이 1000~2000 g/몰인 해당 중합체 화합물을 포함할 수 있다. 언급된 개개의 분자량 분율이 총 100 중량%인 것이 바람직하다. 즉 바람직한 구체예에서는 다양한 수평균 물질량을 갖는 폴리에테르 알콜외에 성분(b) 중에 추가의 화합물이 존재하지 않는다.
- [0039] 본 발명에서 사용되는 폴리에테르 알콜(b)은 다양한 수평균 물질량의 상기 언급한 매우 특정의 분포를 가지며, 특히 이러한 분포는 매우 넓다. 즉, 낮은 수평균 물질량을 갖는 폴리에테르 알콜 외에 매우 높은 수평균 물질량을 갖는 폴리에테르 알콜도 존재한다. 놀랍게도, 이러한 넓은 분자량 분포는 본 발명에서 예비중합체의 장점을 유도한다. 예컨대, 폴리에테르 알콜의 분자량 분포가 넓은 결과, 예비중합체로부터 생성되는 폴리이소시아네이트 중첩가 생성물에는 고분자량 폴리에테르알콜에 일반적인 -40℃ 초과에서의 문제있는 연질상 결정화가 없다.
- [0040] 본 발명에서 사용되는 폴리에테르 알콜의 수평균 분자량은 당업자에게 공지된 방법으로, 예컨대 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정할 수 있다. 이 방법은 정지상에서의 상이한 체류 시간에 기초한 상이한 분자량을 이용하여 폴리에테르 알콜의 혼합물을 분리한다. 개개의 분획의 체류 시간을 측정된 다음 이들 값을 공지된 표준에 대하여 측정된 값과 비교하므로, 수평균 분자량을 측정할 수 있다.
- [0041] 폴리에테르 알콜(b)로서 사용될 수 있는 화합물은 종래의 널리 공지된 구조 단위를 포함하는 것들을 포함하며, 예로는 종래의 개시 물질의 알콕실화를 통해 제조되는 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드를 베이스로 하는 폴리에테르 알콜이 있다. 폴리에테르 알콜(b)의 작용가는 1.7~2.3일 수 있고, 폴리에테르 알콜의 혼합물의 평균 작용가는 바람직하게는 1.8~2.2, 특히 바람직하게는 1.9~2.1이다.
- [0042] 한 바람직한 구체예에서, 지방족 폴리에테르 알콜 (b1), (b2) 및/또는 (b3)는 폴리테트라히드로푸란(PTHF)이다. 폴리테트라히드로푸란은 테트라히드로푸란에서 출발하여 예컨대 양이온 중합을 통해 제조된 폴리올이다. 폴리테트라히드로푸란의 제조 방법은 당업자에게 공지이다. 이들 폴리테트라히드로푸란 중 일부는 또한 시중에서 구입할 수 있다.

- [0043] 본 발명의 예비중합체는 특히 바람직하게는 알로파네이트기를 포함할 수 있다. 이들 알로파네이트는 100℃ 이상, 바람직하게는 120~150℃의 반응 온도를 통해 예비중합체 생성 동안 형성될 수 있다. 따라서, 예비중합체의 제조는 바람직하게는 140℃로 가열된 폴리에테르 알콜(b)의 초기 충전물에 NDI 조각을 첨가하는 것을 수반한다.
- [0044] 본 발명의 예비중합체가 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI), 톨리딘 디이소시아네이트(TODI) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 디이소시아네이트 (a), 특히 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI) 및 폴리에테르 알콜(b)로서 폴리에테트라히드로푸란을 포함하고, 폴리에테트라히드로푸란이 이하의 성분을 포함하며 수평균 물질량 1000~2000 g/몰의 폴리에테트라히드로푸란이 존재하고 모든 존재하는 폴리에테트라히드로푸란의 양이 총 100 중량%가 되는 것이 특히 바람직하다:
- [0045] (b1) 수평균 물질량이 300~1000 g/몰인 12 중량% 이상의 폴리에테트라히드로푸란,
- [0046] (b2) 수평균 물질량이 2000~10,000 g/몰인 35 중량% 이상의 폴리에테트라히드로푸란, 및
- [0047] (b3) 수평균 물질량이 10,000~100,000 g/몰인 4 중량% 이상의 폴리에테트라히드로푸란.
- [0048] 본 발명의 예비중합체는 바람직하게는 낮은 NCO 함량을 가진다. 특히 바람직한 일 구체예에서, 본 발명 예비중합체의 NCO 함량은 10% 이하, 특히 바람직하게는 2~8%, 매우 특히 바람직하게는 4~7%이다. 예비중합체의 NCO 함량을 측정하는 방법은 당업자에게 공지이며, 예컨대 용액 화학법이 있다. 이 방법에서는, 예비중합체를 적당한 용매에 용해시키고 과량의 아민을 혼합한다. 이소시아네이트와 반응하지 않은 아민은 이후 HCl로 역적정한다. 이소시아네이트의 몰량은 사용되는 아민의 몰량차로부터 계산되고 역적정된다.
- [0049] 본 발명 예비중합체의 점도는 각 경우 예비중합체의 NCO 함량에 따라 일반적으로 80℃에서 1000~5000 mPas, 바람직하게는 80℃에서 2000~4000 mPas이다. 언급된 점도는 바람직하게는 회전 점도계를 사용하여 측정한다.
- [0050] 본 발명 예비중합체의 제조 방법은 당업자에게 공지이며 예컨대 EP 0 850 260호 및 EP 0 854 889호에 개시된다. 본 발명 예비중합체는 상기 언급한 유리한 특성을 갖는 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 특히 폴리우레탄의 제조에 사용될 수 있다.
- [0051] 따라서, 본 발명은 또한
- [0052] (A) 1 이상의 디이소시아네이트(a)와 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)을 반응시켜 예비중합체를 수득하는 단계, 및
- [0053] (B) 몰드에서 단계(A)에서 수득한 예비중합체와 물(e)을 포함하는 1 이상의 가교결합 성분을 반응시켜 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물을 수득하는 단계
- [0054] 를 포함하는, 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 폴리우레탄의 제조 방법을 제공하며,
- [0055] 여기서, 단계(A)에서 사용되는 폴리에테르 알콜 (b)은 이하의 성분을 포함한다:
- [0056] (b1) 바람직하게는 수평균 물질량이 300~1000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜,
- [0057] (b2) 바람직하게는 수평균 물질량이 2000~10,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜, 및
- [0058] (b3) 바람직하게는 수평균 물질량이 10,000~100,000 g/몰인 지방족 폴리에테르 알콜.
- [0059] 본 발명 방법은 단계 (A)에서 (a)와 (b)를 반응시켜 이소시아네이트기를 갖는 예비중합체를 생성하고 단계 (B)에서 몰드에서 이 예비중합체를 황산화 지방산 에스테르(d) 및 물(e)[여기서 예비중합체 및/또는 가교결합제 성분은 폴리실록산(c)을 포함할 수 있음], 적절할 경우, 촉매(f), 발포제(g), 및/또는 첨가제(h)를 포함하는 가교결합제와 반응시키는 2단계 공정을 이용하여 실시하는 것이 바람직하다. 여기서 가교결합제 성분은 (h)로서 카르보디이미드를 포함할 수 있다.
- [0060] 따라서, 가교결합제 성분은 바람직하게는 물(e) 외에, 황산화 지방산 에스테르(d), 바람직하게는 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 셀형 폴리우레탄의 중량을 기준으로 하여 0.005~1 중량%의 황산화 지방산 에스테르, 및 또한 촉매(f), 및 또한, 적절할 경우, 폴리실록산(c), 발포제(g), 및/또는 보조제(h)를 더 포함한다. 지방산 에스테르와 관련하여 언급되는 양은 여기서 물을 포함하지 않고 황산화 지방산 에스테르의 중량을 기준으로 한다.
- [0061] 여기서 가교결합제 성분에 포함될 수 있는 촉매는 바람직하게는 주석 화합물, 특히 바람직하게는 주석(IV) 화합물, 특히 바람직하게는 디-n-옥틸틴(IV) 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 및/또는 n-옥틸틴(IV) 트리스(2-에

틸렉실 티오글리콜레이트)이다. 따라서, 필요한 경화 시간이 현저히 감소될 수 있다. 단순히 아민계 촉매의 양을 증가시킴으로써 필적할만한 효과를 달성할 수 있다. 가교결합제 성분이 주석 화합물 외에 아민계 촉매, 특히 3급 아민, 특히 바람직하게는 비스(디메틸아미노에틸) 에테르, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌디아민, N-메틸이미다졸, N-프로필이미다졸, 및/또는 N-(2-디메틸아미노에틸)-N'-피페라진을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0062] 사용될 수 있는 폴리실록산은 공지된 화합물을 포함하며, 그 예는 폴리메틸실록산, 폴리디메틸실록산 및/또는 폴리옥시알킬렌-실리콘 공중합체이다. 예컨대, 이하의 일반 구조식의 화합물을 사용할 수 있다:



[0064] 상기 식 중,

[0065] X: $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2-CO-O]_m-H$;

[0066] Y: $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2-CO-O]_m-H$;

[0067] Z: $-OH$, $-R-OH$, $-R-SH$, $-R-NH-R$, $-[CH_2CH_2-CO-O]_m-H$;

[0068] n: 1~100;

[0069] m: 1~100;

[0070] R: 알킬 라디칼 중에 1~20개의 탄소 원자를 갖는 알킬, -O-알킬, -S-알킬, -NH-알킬이다.

[0071] 25°C에서 폴리실록산의 점도는 바람직하게는 20~2000 mPas이다.

[0072] 사용되는 황산화 지방산 에스테르는 시중에서도 구입할 수 있는 공지된 황산화 지방산 에스테르를 포함할 수 있다. 사용되는 황산화 지방산 에스테르는 황산화 피마자유를 포함하는 것이 바람직하다.

[0073] 특히 성형체(molding)의 흡수율의 뚜렷한 개선, 즉 감소가 비교적 다량의 이러한 유화제의 사용으로 달성되므로, 황산화 지방산 에스테르의 양은 바람직하게는 바람직한 범위를 초과하지 않는다. 가교결합제 성분의 적절한 균질화를 위해 가교결합제 성분 아래 개시된 추가의 화합물, 예컨대 가수분해 안정화제, 예를 들어 카르보디이미드를 사용함으로써 추가량의 유화제가 필요한 경우, 황산화 지방산 에스테르의 본 발명에 따른 양을 초과하거나 예컨대 황산화 지방산 에스테르의 완전한 치환을 위해 널리 공지된 추가의 유화제, 예를 들어 지방산의 폴리글리콜 에스테르, 지방산의 알록실레이트, 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 에스테르, 폴리에틸렌 폴리프로필렌 글리콜 에스테르, 리놀레산, 리놀렌산, 올레산 또는 아라키돈산의 에톡실레이트 및/또는 프로폭실레이트, 특히 바람직하게는 올레산 에톡실레이트를 사용할 수 있다.

[0074] 황산화 지방산 에스테르는 바람직하게는 수용액의 형태로, 예컨대 50 중량% 강도의 수용액의 형태로 사용될 수 있다.

[0075] 본 발명의 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 몰드 내벽에 대하여 표면 온도가 60~90°C인 몰드에서 제조하는 것이 바람직하다. 여기서 "몰드 내벽의 표면 온도"는 성형체 제조 동안 몰드 내벽 표면, 즉 성형체 제조 동안 적어도 단시간 동안, 바람직하게는 10분 이상 동안 보통 반응계와 접촉하는 몰드의 표면의 온도를 의미한다.

[0076] 본 발명은 또한, 차량 제조, 예를 들어 자동차 제조에서 감쇠 요소와 같은 성형체의 형태로, 바람직하게는 자동차 또는 자전거의 고온 장비의 부근에서, 예컨대 배기 시스템, 엔진 또는 트랜스미션 시스템의 부근에서 예를 들어 보조 스프링, 충격 흡수기, 트랜스버스 링크 베어링, 리어 액슬 서브프레임 베어링, 스테빌라이저 베어링, 종방향 링크 베어링, 스프링-스트럿 서포트 베어링, 충격 흡수 베어링 또는 삼각형 링크 베어링의 형태로 및/또는 차량이 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물에서 주행하여 제어가가능하도록 유지될 수 있도록 예를 들어 타이어 손상의 경우 휠립 상에 위치하는 비상휠의 형태로 본 발명의 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 용도를 제공한다. 본 발명의 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물을 자동차 제조에서 고온의 사용 온도에 대하여 감쇠 및 장착 요소로서 사용하는 것이 바람직하고, 엔진 설비, 트랜스미션 시스템 설비 또는 배기 시스템 설비로서, 특히 엔진 설비 또는 트랜스미션 시스템 설비로서 특히 바람직하게 사용된다.

[0077] 따라서, 본 발명의 성형체, 즉 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 미세셀형 폴리우레탄 탄성중합체는 우수한 기계적 특성 및 동적 특성을 가지며, 이외에 본 발명은 특히 가수분해 내성, 미생물 내성 및

저온 가요성에서 소정의 두드러진 개선을 달성하였다. 특히, 이러한 특히 유리한 특성들의 조합은 선행 기술로부터 공지되어 있지 않다.

- [0078] 가열된 개시 성분들을 혼합하고 이들을 소정 성형체 밀도에 상응하는 양으로 가열된, 바람직하게는 누수방지된 몰드에 도입함으로써 0.85~1.20의 NCO/OH 비를 갖는 성형체를 제조하는 것이 유리하다.
- [0079] 몰드로 도입되는 반응 혼합물의 양은 보통 생성되는 성형체가 앞에서 개시한 밀도를 갖도록 판단한다. 본 발명에서 얻을 수 있는 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물의 DIN EN ISO 845에 따른 밀도는 바람직하게는 200~800 kg/m³, 특히 바람직하게는 300~600 kg/m³이다.
- [0080] 몰드로 도입될 때 개시 성분의 온도는 보통 15~120℃, 바람직하게는 20~100℃이다. 성형체의 제조를 위한 압 밀도는 1.1~8, 바람직하게는 2~6이다.
- [0081] 본 발명의 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 개방형 또는 바람직하게는 폐쇄형 몰드에서 저압 기술을 이용하여 또는 특히 반응성 사출 성형 기술(RIM)을 이용하여 원샷 공정으로 제조하는 것이 유리하다. 상기 반응은 특히 폐쇄형 몰드에서 압밀하여 실시한다. 반응성 사출 성형 기술은 예컨대 문헌[H. Piechota and H. Roehr in "Integralschaumstoffe" [Integral foams], Carl Hanser-Verlag, Munich, Vienna 1975; D.J. Prepelka and J.L. Wharton in Journal of Cellular Plastics, March/April 1975, 87~98 페이지 and U. Knipp in Journal of Cellular Plastics, March/April 1973, 76~84 페이지]에 개시된다.
- [0082] 복수의 공급 노즐을 구비한 혼합 챔버를 사용할 경우, 출발 성분은 혼합 챔버 내에서 집중적으로 혼합하여 개별적으로 공급될 수 있다. 2 성분 공정을 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0083] 특히 유리한 일 구체예에서는, 2단계 공정에서, NCO기를 함유하는 예비중합체를 먼저 제조한다. 이를 위하여, 보통 80~160℃의 온도에서 성분(b)를 과량의 (a)와 반응시킨다. 반응 시간은 이론적인 NCO 함량을 얻도록 판단한다.
- [0084] 따라서, 본 발명에 따른 성형체 제조는 제1 단계에서 (a)와 (b)를 반응시켜 이소시아네이트기를 갖는 예비중합체를 생성하고 제2 단계에서 몰드에서 이 예비중합체와 (d) 및 (e)를 포함하는 가교결합제 성분을 반응시킴으로써 2단계 공정으로 실시하며, 여기서 예비중합체 및/또는 가교결합제 성분은 (c) 및 적절할 경우 (f), (g) 및/또는 (h)를 포함한다.
- [0085] 2단계 공정에서, 성분(c)는 예비중합체의 생성 전, 동안 및/또는 후에 예비중합체에 및/또는 가교결합제 성분에 첨가될 수 있다. 가교결합제 성분은 바람직하게는 보조제 및/또는 첨가제(h)를 포함할 수 있다.
- [0086] 본 발명에서 제조된 성형체의 탈형을 개선하기 위하여, 적어도 제조 공정 개시시에 몰드의 내면을 코팅하는 종래의 외부 탈형제(예, 왁스 또는 실리콘을 베이스로 하는 것들)를 사용하거나 특히 이러한 목적을 위해 적당한 비누 용액을 사용하는 것이 유리한 것으로 판명되었다.
- [0087] 성형체의 크기 및 기하학적 형성에 따라, 탈형 시간은 1~60 분이다.
- [0088] 몰드에서 성형체의 제조 후, 성형체는 통상 70~140℃의 온도에서 1~48 시간 동안 열로 컨디셔닝하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 반응 혼합물에 포함된 개시 성분과 관련하여 다음과 같이 말할 수 있다:
- [0090] 본 발명에서, 본 방법에 본 발명의 예비중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 1 이상의 디이소시아네이트(a)에 대하여, 상기 언급이 적용될 수 있다.
- [0092] 사용되는 폴리에테르 알콜(b)은 광범위한 분자량 분포를 갖는 상기 개시된 혼합물을 포함한다. 이들은 적절할 경우 성분 (b)에 대한 본 발명 정의에 속하지 않는 널리 공지된 폴리히드록시 화합물과 함께 사용될 수 있으며, 예로는 히드록시기를 함유하는 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 폴리알콜, 바람직하게는 작용가가 2~3 이고 바람직하게는 분자량이 60~7000, 특히 바람직하게는 500~6000, 특히 1000~6000인 것들이 있다. 사용되는 성분 (b)가 본 발명의 폴리에테롤을 배타적으로 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0093] 1 이상의 폴리에테르 알콜(b)에 존재하는 앞에 개시한 성분 외에, 본 발명의 성분(b)의 정의에 속하지 않으며 분자량이 500 미만, 바람직하게는 60~499인 저분자량 사슬 연장제(b4)를 더 사용할 수 있는데, 예로는 2가 알콜 및 2가 폴리옥시알킬렌 폴리올의 군에서 선택되는 것들이 있다. 사용되는 (b4)는 예컨대 2~12, 바람직하게는 2, 4 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 알칸디올을 포함할 수 있으며, 예로는 에탄-, 1,3-프로판-, 1,5-펜탄-,

1,6-헥산-, 1,7-헵탄-, 1,8-옥탄-, 1,9-노난- 및 1,10-데칸디올, 및 바람직하게는 1,4-부탄디올, 4~8 개의 탄소 원자를 갖는 디알킬렌 글리콜, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜, 및/또는 2가 폴리알킬렌 폴리올이 있다. 분자량이 바람직하게는 122~400인 알킬-치환된 방향족 폴리아민, 특히 1 이상의 알킬 치환기가 아미노기에 대하여 오르토 위치에 있는 1차 방향족 디아민을 사용할 수 있으며, 이들 치환기는 입체 방해에 의하여 아미노기의 반응성을 감소시키고, 이들 화합물은 가공 조건 하에 실온에서 액체이며 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히 비교적 고분자량의, 바람직하게는 2가 이상의 화합물(b)과 혼화성이다. 본 발명의 성형체의 제조를 위해 사용될 수 있는 화합물은 공업적으로 용이하게 수득할 수 있는 이하의 화합물, 1,3,5-트리에틸-2,4-페닐렌디아민, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-페닐렌디아민, DETDA로 공지된 1-메틸-3,5-디에틸-2,4- 및 -2,6-페닐렌디아민으로 구성된 혼합물, 알킬 라디칼 중에 1~4 개의 탄소 원자를 갖는 3,3'-디알킬- 또는 3,3',5,5'-테트라알킬-치환된 4,4'-디아미노디페닐메탄으로 구성된 이성질체 혼합물, 특히 메틸, 에틸 및 이소프로필 라디칼을 포함하는 3,3',5,5'-테트라알킬-치환된 4,4'-디아미노디페닐메탄, 및 또한 언급된 테트라알킬-치환된 4,4'-디아미노디페닐메탄 및 DETDA로 구성된 혼합물을 포함한다. 특정의 기계적 특성을 얻기 위하여, 알킬-치환된 방향족 폴리아민을 상기 언급한 저분자량 다가 알콜, 바람직하게는 2가 및/또는 3가 알콜, 또는 디알킬렌 글리콜과의 혼합물에 사용한다는 것도 유리할 수 있다.

[0094] 본 발명에서, 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물은 물(e)의 존재 하에 제조된다. 물은 가교결합제로서 작용하여 우레아기를 형성하는 것 뿐만 아니라 발포제로서 작용하여 이소시아네이트기와의 반응에 의하여 이산화탄소를 형성한다. 이러한 이중 작용 때문에, 이것은 본 명세서에 (b) 및 (g)와는 따로 열거된다. 따라서, 정의에 의하여, 화합물 (b) 및 (g)는 정의에 의하여 배타적으로 (e)로서 열거되는 물을 포함하지 않는다.

[0095] 용이하게 사용될 수 있는 물의 양은 성분 (b)의 중량을 기준으로 하여 0.01~5 중량%, 바람직하게는 0.3~3.0 중량%이다. 물은 완전히 또는 부분적으로 황산화 지방산 에스테르의 수용액의 형태로 사용될 수 있다.

[0096] 반응을 촉진시키기 위하여, 널리 공지된 촉매(f)를 예비중합체와 가교결합제 성분의 반응 동안 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 촉매(f)는 개별적으로 또는 서로 혼합하여 첨가할 수 있다. 바람직한 촉매는 상기 개시하였다. 이들은 적절할 경우 다른 널리 공지된 촉매, 예컨대 카르복실산의 주석염, 예컨대 아주석 옥토산염, 아주석 디라우르산염, 디부틸틴 디아세테이트 및 이부틸틴 디라우레이트와 같은 유기금속 화합물 및 테트라메틸에틸렌디아민, N-메틸모르폴린, 디에틸벤질아민, 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, 디아자비스시클로옥탄, N,N'-디메틸피페라진, N-메틸-N'-4-디메틸아미노부틸피페라진, N,N,N',N''-펜타메틸디에틸렌디아민 등과 같은 3급 아민과 함께 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 기타 촉매는 아미딘, 예를 들어 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 트리스(디알킬아미노알킬)-s-헥사히드로트리아진, 특히 트리스(N,N-디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진, 테트라알킬암모늄 히드록시드, 예를 들어 테트라메틸암모늄 히드록시드, 알칼리 금속 히드록시드, 예를 들어 수산화나트륨, 및 알칼리 금속 알콜레이트, 예를 들어 나트륨 메톡시드 및 칼륨 이소프로폭시드, 및 또한 10~20 개의 탄소 원자를 갖고 적절할 경우 OH 측기를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 금속염이다.

[0097] 촉매(f)의 사용량은 원하는 반응성에 따라 예비중합체를 기준으로 하여 0.0001~0.5 중량%이다.

[0098] 폴리우레탄의 제조에는 적절할 경우 종래의 발포제(g)를 사용할 수 있다. 적당한 것들의 예는 발열 중첨가 반응에 노출될 때 증발하는 저비점 액체이다. 적당한 액체는 유기 폴리이소시아네이트에 대하여 불활성이고 비점이 100°C 미만인 것들이다. 바람직하게 사용되는 이들 액체의 예는 할로겐화, 바람직하게는 불화 탄화수소, 예를 들어 염화메틸렌 및 디클로로모노플루오로메탄, 과불화 또는 부분 불화 탄화수소, 예를 들어 트리플루오로메탄, 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 테트라플루오로에탄 및 헵타플루오로프로판, 탄화수소, 예를 들어 n- 및 이소부탄, 및 n- 및 이소펜탄, 및 또한 이들 탄화수소의 공업적 혼합물, 프로판, 프로필렌, 헥산, 펩탄, 시클로부탄, 시클로펜탄 및 시클로헥산, 디알킬 에테르, 예를 들어 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 및 푸란, 카르복실산 에스테르, 예컨대 메틸 및 에틸 포르메이트, 케톤, 예를 들어 아세톤, 및/또는 불화 및/또는 과불화 3급 알킬아민, 예를 들어 퍼플루오로디메틸이소프로필아민이다. 이들 저비점 액체들의 상호 및/또는 다른 치환 또는 비치환 탄화수소와의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0099] 우레아기를 포함하는 탄성중합체로 구성된 이들 셀형 탄성 성형체의 제조를 위한 저비점 액체의 가장 유리한 양은 원하는 밀도 및 또한 바람직하게는 부수적으로 사용되는 물의 양에 따라 달라진다. 성분(b)의 중량을 기준으로 하여 1~15 중량%, 바람직하게는 2~11 중량%의 양이 일반적으로 만족스러운 결과를 제공한다. 발포제로서 배타적으로 물(e)을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0100] 성형체를 본 발명에서 제조할 때 보조제 및 첨가제(h)를 사용할 수 있다. 예컨대 널리 공지된 계면활성제, 가수분해 안정화제, 충전제, 황산화제, 셀 조절제, 난연제, 및 또한 염료가 이들에 속한다. 사용될 수 있는 계면활

성제 물질은 출발 물질의 균질화를 촉진하는 역할을 하고 적절할 경우 셀 구조를 조절하기에도 적당한 화합물을 포함한다. 예컨대 언급될 수 있는 화합물은 유화 작용을 갖고 본 발명의 유화제에 추가적인 화합물로서, 그 예는 지방산과 아민의 염, 예를 들어 디에틸아민 올레에이트, 디에탄올아민 스테아레이트, 디에탄올아민 리시놀레이트, 설포산의 염, 예를 들어 도데실벤젠- 또는 디나프틸메탄디설포산의 알칼리 금속염 또는 암모늄염이다. 예컨대 에톡실화 알킬페놀, 에톡실화 지방 알콜, 파라핀유, 피마자유 에스테르 또는 리시놀산 에스테르, 터키 레드 오일 및 땅콩유와 같은 기포 안정화제 및 파라핀 및 지방 알콜과 같은 셀 조절제도 사용될 수 있다. 통상적으로 사용되는 계면활성제의 양은 성분 (b) 100 중량부를 기준으로 하여 0.01~5 중량부이다. 화합물 (c) 및 (d)는 정의에 의하면 보조제 및 첨가제(h)에 속하지 않는다.

[0101] 본 발명으 또한 본 발명 방법으로 제조될 수 있는 셀형 폴리이소시아네이트 중첨가 생성물, 바람직하게는 폴리우레탄 탄성중합체를 제공한다.

[0102] 도 1은 본 발명의 폴리우레탄 탄성중합체로부터 제조된 본 발명의 성형체를 나타낸다.

[0103] 이하의 실시예는 본 발명을 추가로 설명하기 위한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0104] 실시예

[0105] 이하의 폴리테트라히드로푸란(PTHF) 분획을 사용하였다:

| | |
|---|----------|
| 수평균 물질량 300~1000 g/몰에서 얻은 PTHF, 이의 수평균 물질량은 595 g/몰임 | PTHF I |
| 수평균 물질량 1000~2000 g/몰에서 얻은 PTHF, 이의 수평균 물질량은 1430 g/몰임 | PTHF II |
| 수평균 물질량 2000~10,000 g/몰에서 얻은 PTHF, 이의 수평균 물질량은 3600 g/몰임 | PTHF III |
| 수평균 물질량 10,000~100,000 g/몰에서 얻은 PTHF, 이의 수평균 물질량은 14,450 g/몰임 | PTHF IV |

[0106]

[0107] 성분의 제조:

[0108] (본 발명의) 실시예 1:

[0109] 1) NCO기를 함유하는 예비중합체의 제조

[0110] 12.8 중량%의 폴리테트라히드로푸란 I, 18.9 중량%의 폴리테트라히드로푸란 II, 37.8 중량%의 폴리테트라히드로푸란 III, 6 중량%의 폴리테트라히드로푸란 IV 및 2 ppm의 시트르산을 주석 도금 강판 버킷에서 질소 하에 140℃로 가열하고 24.5 중량%의 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI)를 교반하면서 혼합하였다.

[0111] 반응 온도를 140℃ 이상에서 15분 이상 동안 유지하여 반응을 완결한 다음 혼합물을 냉각하였다. 이로써 NCO 함량이 5.6%인 거의 무색인 액체를 얻었다.

[0112] 2) 이하의 성분들을 혼합하는 것에 의한 가교결합체 성분의 제조:

[0113] 36.02 중량% 지방산 설페이트의 50% 강도 수용액

[0114] 19.91 중량% 리시놀산의 폴리글리콜 에스테르

[0115] 4.58 중량% 지방산 에스테르계 유화제 혼합물

[0116] 18.01 중량% 탈염수

[0117] 20.63 중량% 카르보디이미드

[0118] 0.79 중량% 아민 촉매

[0119] 3) 성형체의 제조

[0120] 온도가 90℃인 97.0 중량%의 (1)의 예비중합체를 온도가 50℃인 3.0 중량%의 (2)의 가교결합체 성분과 혼합하였

다. 75 g의 혼합물을 온도가 85℃로 조절되고 도 1의 스프링 형상을 갖는 밀봉 몰드에 도입하고, 발포체를 85℃로 경화하였다. 슬래브를 또한 발포시켰다. 미세셀 생성물을 탈형한 다음 성형체를 열적 후경화 처리하였다.

[0121] **(본 발명의) 실시예 2**

[0122] 1) NCO기를 함유하는 예비중합체의 제조

[0123] 12.1 중량%의 폴리테트라히드로푸란 I, 17.9 중량%의 폴리테트라히드로푸란 II, 35.7 중량%의 폴리테트라히드로푸란 III, 5.8 중량%의 폴리테트라히드로푸란 IV 및 2 ppm의 시트르산을 주석 도금 강판 버킷에서 질소 하에 140℃로 가열하고 28.6 중량%의 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI)를 교반하면서 혼합하였다. 반응 온도를 130℃ 이상에서 16분 이상 동안 유지하여 반응을 완결한 다음 혼합물을 냉각하였다. 이로써 NCO 함량이 7.4%인 거의 무색인 액체를 얻었다.

[0124] 2) 가교결합제 성분의 제조: 실시예 1 참조

[0125] 3) 성형체의 제조

[0126] 온도가 90℃인 96.0 중량%의 (1)의 예비중합체를 온도가 50℃인 4.0 중량%의 (2)의 가교결합제 성분과 혼합하였다. 75 g의 혼합물을 온도가 85℃로 조절되고 도 1의 스프링 형상을 갖는 밀봉 몰드에 도입하고, 발포체를 85℃로 경화하였다. 슬래브를 또한 발포시켰다. 미세셀 생성물을 탈형한 다음 성형체를 열적 후경화 처리하였다.

[0127] **(본 발명의) 실시예 3**

[0128] 1) NCO기를 함유하는 예비중합체의 제조

[0129] 12.8 중량%의 폴리테트라히드로푸란 I, 18.8 중량%의 폴리테트라히드로푸란 II, 37.6 중량%의 폴리테트라히드로푸란 III, 6 중량%의 폴리테트라히드로푸란 IV 및 2 ppm의 시트르산을 주석 도금 강판 버킷에서 질소 하에 140℃로 가열하고 24.8 중량%의 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI)를 교반하면서 혼합하였다. 반응 온도를 140℃ 이상에서 30분 동안 유지하여 반응을 완결한 다음 혼합물을 냉각하였다. 이로써 NCO 함량이 5.4%인 거의 무색인 액체를 얻었다.

[0130] 2) 가교결합제 성분의 제조: 실시예 1 참조

[0131] 3) 성형체의 제조

[0132] 온도가 90℃인 97.0 중량%의 (1)의 예비중합체를 온도가 50℃인 3.0 중량%의 (2)의 가교결합제 성분과 혼합하였다. 75 g의 혼합물을 온도가 85℃로 조절되고 도 1의 스프링 형상을 갖는 밀봉 몰드에 도입하고, 발포체를 85℃로 경화하였다. 슬래브를 또한 발포시켰다. 성형체의 밀도는 300 g/l 내지 650 g/l의 범위에서 변화하였다. 미세셀 생성물을 탈형한 다음 성형체를 열적 후경화 처리하였다.

[0133] **(본 발명의) 실시예 4**

[0134] 1) NCO기를 함유하는 예비중합체의 제조

[0135] 12.6 중량%의 폴리테트라히드로푸란 I, 18.5 중량%의 폴리테트라히드로푸란 II, 37.0 중량%의 폴리테트라히드로푸란 III 및 6 중량%의 폴리테트라히드로푸란 IV를 주석 도금 강판 버킷에서 질소 하에 140℃로 가열하고 1.3 중량%의 삼량체화 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 24.6 중량%의 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트를 교반하면서 혼합하였다. 반응 온도를 140℃ 이상에서 28분 동안 유지하여 반응을 완결한 다음 혼합물을 냉각하였다. 이로써 NCO 함량이 5.93%인 거의 무색인 액체를 얻었다.

[0136] 2) 가교결합제 성분의 제조: 실시예 1 참조

[0137] 3) 성형체의 제조

[0138] 온도가 90℃인 97.0 중량%의 (1)의 예비중합체를 온도가 50℃인 3.0 중량%의 (2)의 가교결합제 성분과 혼합하였다. 75 g의 혼합물을 온도가 85℃로 조절되고 도 1의 스프링 형상을 갖는 밀봉 몰드에 도입하고, 발포체를 85℃로 경화하였다. 슬래브를 또한 발포시켰다. 미세셀 생성물을 탈형한 다음 성형체를 열적 후경화 처리하였다.

[0139] **(본 발명의) 실시예 5**

[0140] 1) NCO기를 함유하는 예비중합체의 제조

[0141] 13.0 중량%의 폴리테트라히드로푸란 I, 19.0 중량%의 폴리테트라히드로푸란 II, 38.2 중량%의 폴리테트라히드로

푸란 III, 6.1 중량%의 폴리테트라히드로푸란 IV 및 2 ppm의 시트르산을 주석 도금 강판 버킷에서 질소 하에 140℃로 가열하고 23.7 중량%의 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI)를 교반하면서 혼합하였다. 반응 온도를 140℃ 이상에서 30분 동안 유지하여 반응을 완결한 다음 혼합물을 냉각하였다. 이로써 NCO 함량이 5.46%인 거의 무색인 액체를 얻었다.

[0142] 2) 가교결합제 성분의 제조: 실시예 1 참조

[0143] 3) 성형체의 제조

[0144] 온도가 90℃인 97.0 중량%의 (1)의 예비중합체를 온도가 50℃인 3.0 중량%의 (2)의 가교결합제 성분과 혼합하였다. 75 g의 혼합물을 온도가 85℃로 조절되고 도 1의 스프링 형상을 갖는 밀봉 몰드에 도입하고, 발포체를 85℃로 경화하였다. 슬래브를 또한 발포시켰다. 미세셀 생성물을 탈형한 다음 성형체를 열적 후경화 처리하였다.

[0145] **(본 발명의) 실시예 6**

[0146] 1) NCO기를 함유하는 예비중합체의 제조

[0147] 12.0 중량%의 폴리테트라히드로푸란 I, 17.5 중량%의 폴리테트라히드로푸란 II, 35.2 중량%의 폴리테트라히드로푸란 III, 5.6 중량%의 폴리테트라히드로푸란 IV, 평균 분자량이 5270이고 평균 작용가가 2.5인 글리세롤, 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드를 베이스로 하는 4.9 중량%의 폴리에테르 폴리올 및 2 ppm의 시트르산을 주석 도금 강판 버킷에서 질소 하에 140℃로 가열하고 24.7 중량%의 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트(NDI)를 교반하면서 혼합하였다. 반응 온도를 140℃ 이상에서 25분 동안 유지하여 반응을 완결한 다음 혼합물을 냉각하였다. 이로써 NCO 함량이 6.09%인 거의 무색인 액체를 얻었다.

[0148] 2) 가교결합제 성분의 제조: 실시예 1 참조

[0149] 3) 성형체의 제조

[0150] 온도가 90℃인 97.0 중량%의 (1)의 예비중합체를 온도가 50℃인 3.0 중량%의 (2)의 가교결합제 성분과 혼합하였다. 75 g의 혼합물을 온도가 85℃로 조절되고 도 1의 스프링 형상을 갖는 밀봉 몰드에 도입하고, 발포체를 85℃로 경화하였다. 슬래브를 또한 발포시켰다. 미세셀 생성물을 탈형한 다음 성형체를 열적 후경화 처리하였다.

[0151] 본 발명 실시예 및 비교실시예의 발포체의 특성

[0152] 본 발명의 발포체는 고온에 대한 개선된 내성 및 매우 양호한 가수분해 내성을 겸비하여, 불리한 환경에서도 재료의 장기 사용이 가능하다. 신규한 재료의 특징적인 양호한 동적 특성의 손실이 없다.

[0153] 재료의 동적 특성은 도 1에 도시된 스프링 요소에 따라 결정된다. 실시예 1, 2, 4 및 6에서 얻은 본 발명의 스프링 요소가 동적 테스트를 받을 경우, 얻어지는 고정 효과 값이 낮으므로 유리하다.

[0154] 아래의 표는 본 발명(실시예 1~6)의 셀형 탄성중합체의 특성을 모은 것이다. 정적 기계 특성은 슬래브로부터 측정하였고 동적 기계 특성은 스프링 요소로부터 측정하였다(도 1 참조).

[0155] [표 1]

| | | 1 | 2 | 3.1 350g/l | 3.2 500g/l | 3.3 650g/l | 4 | 5 | 6 | 테스트 방법 |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|--------|
| TMA | ISO 11359-3에 기초* (아래 참조) | | | | | | | | | |
| 1N 테스트 하중 | °C | 221.8 | 244.5 | 212.0 | 225.0 | 231.5 | 237.0 | 238.0 | 231.5 | |
| 압축영구고정율 | DIN EN ISO 1856 | | | | | | | | | |
| 80°C 40% 22+2h | % | 18.3 | 26.5 | 13.9 | - | - | 18.1 | 18.4 | 15.5 | |
| 100°C 40% 22+2h | % | 29.9 | 41.1 | 26.8 | - | - | 31.2 | 29.6 | 25.5 | |
| 120°C 40% 22+2h | % | 84.6 | 87.0 | 58.4 | - | - | 91.8 | 83.2 | 81.2 | |
| 140°C 40% 22+2h | % | 97.1 | 97.4 | 98.1 | - | - | - | 97.6 | 96.5 | |
| 크립 테스트 | ** (아래 참조) | | | | | | | | | |
| 130°C 24h 2kg/cm ² | % | 0.5 | 0.3 | - | - | - | -0.8 | 1.5 | -1.0 | |
| 150°C 24h 2kg/cm ² | % | -2.9 | -0.5 | -9.8 | -5.6 | -4.2 | -4.1 | -3.4 | -6.4 | |
| 동적 기계 특성 | DIN EN ISO 6721- 1 *** (아래 참조) | | | | | | | | | |
| Tg | °C | -73.4 | -73.3 | -73.3 | -73.5 | -73.4 | -73.3 | -73.6 | -68.3 | |
| 연화점 | °C | 172 | 180 | 160 | 168 | 168 | 170 | 175 | 180 | |
| 동적 특성 | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|------|------|------|------|--------|--------|---------------|
| 특성 | mm | 60.5 | 55 | 73.4 | 61.2 | 54.2 | 62.3 | 59.4 | 61.6 | **** (아래 참조) |
| 하중 주기 | number | 100000 | 100000 | - | - | - | - | 100000 | 100000 | ***** (아래 참조) |
| SV | % | 7.3 | 11.7 | - | - | - | - | 8.5 | 7 | |
| 대체 증가 | mm | 1.3 | 1.6 | - | - | - | - | 1.6 | 1 | |
| 최대 감쇠 | % | 10.8 | 15.2 | - | - | - | - | 13.7 | 10.7 | |
| Tmax | °C | 78 | 88 | - | - | - | - | 88 | 84 | |

- 이용불가능한 수치

[0156]

[0157] * 시험 검편(d = 8 mm, h = 2 mm)은 1N의 하중을 받음; 결과는 검편의 높이가 100% 미만으로 떨어지는 제1 온도 값임;

[0158] ** 입방체 시험 검편(에지 길이 = 30 mm)은 18 kg/9 cm²의 일정한 하중을 받고 각각 130°C 및 150°C에서 저장됨; 결과 = 초기 높이에 대한 변형 백분율

[0159] *** 비틀림 시험에서, 시험 검편(40 mm x 12 mm x 2 mm)의 저장 모듈러스는 80~280°C 범위의 온도에서 연구됨 (비틀림 진동수 1 Hz)

[0160] **** 특성: 6 kN의 압축력을 이용하여 도 1의 표준 시험 스프링에 대한 스프링 변위

[0161] ***** 동적 시험 조건: 6 kN 하중; 1.2 Hz 진동수; 100,000 하중 주기; 팬 냉각 없음; 설정 효과(SV)의 백분율 값은 시험 전 스프링의 초기 높이(H0)에 대한 시험 후 스프링의 잔류 높이(HR)의 백분율 비로부터 계산함: SV = [(H0-HR)/H0]*100[%]

[0162] 고온에 대한 내성:

[0163] 테스트 조건: 테스트 검편은 0.2 kg/cm²의 일정한 하중을 받고 300°C로 가열되었다. 표 3에 언급된 값은 검편이 그 초기 높이 미만으로 떨어지는 온도, 즉 물질이 기계적 안정성을 잃는 온도이다.

[0164] 본 발명의 나프틸렌 1,5-다이소시아네이트계 PTHF 물질(실시에 1, 2, 4)은 매우 양호한 열기계 분석 결과를 나타낸다.

[0165] 표 3: 고온에 대한 내성

| | | |
|-------|-------|-------|
| 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 4 |
| 245℃ | 237℃ | 222℃ |

[0166]

도면

도면1

