



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09J 131/06 (2006.01)

C09J 11/00 (2006.01)

C08L 75/12 (2006.01)

C08L 77/12 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0034590

(43) 공개일자 2007년03월28일

(21) 출원번호 10-2007-7001191

(22) 출원일자 2007년01월17일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년01월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/006455

(87) 국제공개번호 WO 2006/010408

국제출원일자 2005년06월16일

국제공개일자 2006년02월02일

(30) 우선권주장 10 2004 035 542.8 2004년07월22일 독일(DE)

(71) 출원인
헨켈 코만디트게젤샤프트 아우프 악티엔
독일 (데-40191) 뒤셀도르프 헨켈슈트라쎄 67

(72) 발명자
필러 토마스
독일 40593 뒤셀도르프 괴핑어 슈트라쎄 4
킨첼만 한스-게오르크
독일 50259 폴하임 뎀슈트라쎄 10

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 2-성분 결합제

(57) 요약

본 발명은 결합제 시스템에 관한 것으로, 상기 시스템은 적어도 성분 (A) 및 (B)를 포함하며, 여기에서 a) 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 화합물, 또는 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 2 개 이상의 화합물의 혼합물이 성분 (A)이고, b) 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기를 갖는 화합물, 또는 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기를 갖는 2개 이상의 화합물의 혼합물이 (식 중, R=H, 알킬기 또는 아릴기) 성분 (B)이다. 성분 (A)는 평균분자량(M_n)이 1000 g/mol 이다. 결합제 시스템은 특히 2-성분 접착제 또는 밀봉제로써의 용도로 적합하며, 다양한 기질에 매우 우수한 접착력으로 특징지어진다.

특허청구의 범위

청구항 1.

적어도 성분 (A) 및 (B)를 포함하는 결합제 시스템으로서, 상기 결합제 시스템은,

- a) 성분 (A)로서, 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 화합물, 또는 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 2개 이상의 화합물의 혼합물 ; 및
- b) 성분 (B)로서, 적어도 2개의 (-NHR-)-원자기를 갖는 화합물, 또는 적어도 2개의 (-NHR-)-원자기를 갖는 2개 이상의 화합물의 혼합물이 포함되고 (식 중, R=H, 알킬기 또는 아릴기), 성분 (A)는 1000 g/mol 이상의 평균분자량(M_n)을 갖는 결합제 시스템.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 성분 (A)는 1500 g/mol 내지 100,000 g/mol, 특히 바람직하게는 2000 g/mol 내지 50,000 g/mol의 평균 분자량(M_n)을 갖는 결합제 시스템.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 성분 (A)는 바람직하게 고리형 카르보네이트기를 갖는 중합체이고, 상기 중합체는 지방 화합물, 폴리에테르, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트, 폴리카르복실산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아미드, 폴리아민, 폴리우레탄 또는 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되는 결합제 시스템.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A)가 고리형 히드록시알킬 카르보네이트와 무수물기, C_1-C_4 -알킬 에스테르기 또는 이소시아네이트기를 갖는 중합체의 반응생성물인 결합제 시스템.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 고리형 히드록시알킬 카르보네이트는 5-원 또는 6-원 카르보네이트 고리를 갖고, 특히 바람직하게는 글리세린 카르보네이트인 결합제 시스템.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 성분 (A)는 에폭사이드기를 갖는 중합체계의 이산화탄소의 첨가 생성물인 결합제 시스템.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항에 있어서, 추가로, 성분 (A)에 대하여 최대 60 중량%의 평균분자량이 1000 g/mol 미만인 고리형 카르보네이트기를 갖는 화합물이 성분 (A1)으로서 존재하는 결합제 시스템.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B)가, 성분 (B1)으로서 60 g/mol 내지 500 g/mol, 바람직하게는 60 g/mol 내지 300 g/mol의 평균분자량 (M_n), 또는 성분 (B2)로서, 500 g/mol 이상의 평균분자량 (M_n)을 나타내고, 이 경우 성분 (B)는 성분 (B1) 또는 (B2), 또는 (B1)과 (B2)의 혼합물로서 존재하는 결합제 시스템.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 성분 (B2)는 800 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol의 평균분자량 (M_n)을 갖는 결합제 시스템.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 성분 (B1)은 알킬렌디아민, 시클로알킬렌디아민, 아미노-관능화된 폴리알킬렌 글리콜 및/또는 다관능 아민의 군으로부터 선택되는 결합제 시스템.

청구항 11.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 성분 (B2)가 폴리아민, 폴리이민, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리아미노 아미드, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리비닐아민 또는 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되는 중합체인 결합제 시스템.

청구항 12.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 성분 (B2)가 고분지화 중합체, 특히 덴드라이머를 나타내는 결합제 시스템.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 결합제 시스템을 사용한 접착제/밀봉제의 제조방법에 있어서, 성분 (A)는 성분 (B)와 30:1 내지 0.2:1, 바람직하게는 10:1 내지 0.4:1, 특히 바람직하게는 5:1 내지 0.5:1 및 특히 2:1 내지 0.6:1의 1차 아민기에 대한 카르보네이트기의 비율로 혼합되고, 1차 아민기의 부재시, 상기 혼합비율은 2차 아민기에 적용되는 제조방법.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 결합제 시스템의, 종이, 판지, 목재, 플라스틱, 금속 또는 질그릇을 붙이기 위한 2-성분 접착제로서의 용도.

청구항 15.

제 14 항에 따른 결합제 시스템의 무용매 또는 용매-함유 적층체 접착제로서의 용도.

청구항 16.

제 14 항에 따른 결합제 시스템의 구조물 발포체 또는 유입성 밀봉 화합물을 제조하기 위한 용도.

청구항 17.

복합 필름의 제조방법에 있어서, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 결합제 시스템을 사용하여, 적어도 2개의 동일하거나 상이한 플라스틱 필름을 부분적 또는 전체적으로 서로 접착시키는 방법.

청구항 18.

제 17 항에 따른 방법에 의해 제조된 복합필름.

명세서

기술분야

본 발명은 적어도 성분 (A) 및 (B)를 포함하는 결합제 시스템에 관한 것으로, 성분 (A)로써, 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 화합물 또는 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 2개 이상의 화합물의 혼합물이, 성분 (B)로써, 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기를 갖는 화합물 또는 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기를 갖는 2개 이상의 화합물의 혼합물이 포함되며, 뿐만 아니라, 본원 발명은 접착제/밀봉제로서의 결합제 시스템의 용도 및 상기 접착제/밀봉제의 용도에 관한 것이다.

배경기술

특히 폴리올 및 NCO-종결 화합물에 기초한, 2-성분 결합제 시스템은 선행기술에서 오랫동안 알려져 왔다. 그것들은 예를 들어 금속작업 산업, 자동차 산업, 전기 산업, 포장 산업 또는 건설 산업에서 접착제, 밀봉제, 충전제 또는 주물로써 이용된다. "경화제"로써 사용되는 NCO 기를 갖는 폴리우레탄의 단점은 습기에 대한 민감도이다. 따라서, 적절하게 봉해진 포장 이 이 화합물들을 저장하는데 사용되어야 한다. 일단 개봉되면, 용기는 보통 질적으로 어떠한 손실도 피하기 위해서 즉시 또는 빠르게 다 사용되어야 한다. 일반적으로, 폴리올 성분은 경화제와 혼합되기에 앞서 조심스럽게 건조되어야 하며, 그렇지 않으면 임의의 잔존 습기가 접착 필름 내에서 원치 않는 거품의 형성을 유도할 수 있고, 이는 특정 상황 하에서는 최종 적용에서 단점이 될 수 있기 때문이다. 2-성분 폴리우레탄 접착제에 기초한 적어도 몇몇 결합제 시스템들의 추가의 단점은 경화 성분에 있어서, 단량체인 이소시아네이트, 특히 고휘발성 및/또는 쉽게 이동할 수 있는 단량체인 디이소시아네이트의 독성이다. 고휘발성인 디이소시아네이트를 높은 함량으로 포함하는 생성물의 사용은 사용자에게 작업장에서 비싼 보호장비를 이행하도록 요구하며, 특히 깨끗하고 숨 쉴 수 있는 공기, 즉 전문화된 작업장에서 대기 중의 기체, 증기, 또는 미립자 성분과 같은 처리되는 물질의 최대 법적 허용농도를 유지할 것이 요구된다. (예를 들어, 독일에서는 ; 해마다 "MAK-Wert-Liste der Technischen Regel TRGS 900 des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales"가 업데이트 된다.)

그러나, 자유 단량체 폴리이소시아네이트는 또한 코팅 또는 접착 결합으로, 또는 심지어 코팅되거나 접착된 물질로 부분적으로라도 이동할 수 있다. 그러한 이동 요소는 기술전문가에 의해 통상 "이동물"이라고 불리운다. 습기와 접촉시에, 이동물의 이소시아네이트기는 계속적으로 아미노기와 반응한다.

이동물은 포장산업에서 그리고 특히 음식 포장에서 아주 바람직하지 않다. 한 편으로는 포장 물질을 통한 이동물의 통과는 포장된 생산물의 오염을 유발할 수 있다 ; 다른 한 편으로는, 포장 물질이 "이동물 없이" 사용될 수 있기 전에 오랜 대기 시간이 필요하다.

단량체 디이소시아네이트의 이동에 의해 유발될 수 있는 다른 원치 않는 결과는 적층된 플라스틱 필름으로부터 가방 또는 여행가방의 생산함에 있어서 소위 향밀봉 효과이다. 적층된 플라스틱 필름은 종종 지방산 아미드 기재 미끄럼제를 포함한다. 지방산 아미드 및/또는 습기와 이동된 단량체 폴리이소시아네이트의 반응에 의해, 플라스틱 필름의 밀봉온도보다 높은 녹는점을 갖는 우레아 화합물이 필름 표면에 형성된다. 이것은 균일한 밀봉접합을 방해하는, 밀봉되어야 할 필름 사이에 "외래" 층의 형성을 유도한다.

고리형 카르보네이트기 및 지방성 폴리아민을 갖는 화합물에 기초한 생성물은 대체로 개시되어 있다.

US 3,072,613 은 접착제로써 사용될 수 있고, 0℃ 이상의 온도에서 다관능 아민과 다관능 고리형 카르보네이트의 반응으로부터 얻어지며 디메틸 포름아미드에서 0.2 중량% 용액으로써 0.12 이상의 감소된 점성을 나타내는, 수지로 만든 폴리우레탄 생성물을 개시한다. 다관능 고리형 카르보네이트는 단량체 화합물의 반응으로부터, 예를 들어 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 글리세린 카르보네이트, 디글리세린과 디에틸 카르보네이트 또는 2,2-프로필렌-비스-(4-페놀)-디에폭사이드와 에틸렌 카르보네이트의 반응으로부터 얻어진다. 다관능 아민은 2 내지 4개의 아미노기와 2 내지 20의 탄소 수를 갖는 지방성 탄화수소 골격을 갖는다.

US 4,883,853 은 폴리아이소시아네이트와 우레탄 폴리올의 반응으로부터 얻어진, 접착제로써 이용될 수 있는 폴리우레탄을 개시하며, 여기에서 우레탄 폴리올은 에틸렌 카르보네이트와 다관능 아민의 반응으로부터 얻을 수 있다.

US 5,977,262 는 짝산이 11이상의 pKa 값을 갖는 염기의 촉매량의 존재 하에서 1차 아민을 갖는 고리형 카르보네이트로부터 히드록시우레탄을 제조하는 방법을 개시한다.

WO 02/079148 은 히드록시기를 포함하는 고리형 카르보네이트를 갖는 단량체 폴리아이소시아네이트의 용매, 및 염기의 존재 하에서 반응으로부터 카르보네이트-우레탄 조성물을 제조하는 방법을 개시한다. 카르보네이트-우레탄 조성물은 카르보네이트 고리의 개환과 함께 과량의 디아민과 반응하며, 아미노기-함유 에폭사이드 가교제로서 역할한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 이소시아네이트기 및 폴리올을 포함하는 화합물에 기초한 2-성분 결합제 시스템으로써 적어도 우수한 생성물의 특성을 나타내는, 그러나 이러한 유형의 시스템의 단점은 갖고 있지 않은 결합 시스템을 제공하는 것이다. 특히, 시스템은 좋은 접착제/밀봉제 특성을 나타내야 한다.

본 발명에 따르면, 상기 목적은 청구범위에 언급된 바에 의하여 달성된다. 적어도 성분 (A) 및 (B)를 포함하는 결합제 시스템으로 본질적으로 구성되며, 상기 결합제 시스템에는

a) 성분 (A)로서, 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 화합물, 또는 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 2개 이상의 화합물의 혼합물 및

b) 성분 (B)로서, 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기를 갖는 화합물, 또는 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기를 갖는 2개 이상의 화합물의 혼합물이 포함되고 (식 중, R=H, 알킬기 또는 아릴기), 성분 (A)는 1000 g/mol 이상의 평균분자량(M_n)을 갖는다.

성분 (A)의 분자량(M_n)의 상한은 약 10 000 000 g/mol 이다. 바람직하게, 성분 (A)는 1500 g/mol 내지 100 000 g/mol, 특히 바람직하게는 2000 g/mol 내지 50 000 g/mol 의 평균분자량(M_n)을 갖는다.

하기의 정의는 본 명세서에 적용된다.

(a) 1차 아민기는 "-NH₂"(R=H) 유형의 원자기이고,

(b) 2차 아민기는 "-NHR" 유형의 원자기이며, 그리고

(c) 3차 아민기는 "R₃N" 유형의 원자기이다.

본 발명의 명세서에서, 아미노기는 "-NH₂" 유형의 원자기를 의미한다고 이해된다.

놀랍게도 이런 유형의 결합제 시스템은 적절한 접착제/밀봉제이며, 가장 다양한 물질의 표면에의 매우 우수한 접착에 의해 구별된다는 것이 발견되었다. 본질적으로 NCO 기가 없는 폴리우레탄 접착제/밀봉제는 독자적으로 또는 통상적인 유기 용매에서의 용액으로써 사용될 수 있다. "본질적으로 NCO 기가 없는"이란 성분 (A)에서 NCO 함량이 0.1 중량% 미만임을 의미한다.

본 명세서에서 주어지는 분자량은 달리 명기되어 있지 않은 한, 수 평균분자량(M_n)을 말한다. 모든 분자량 데이터는 달리 명기되어 있지 않은 한, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 얻어진 값을 말한다.

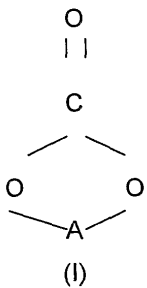
임의의 중합체는, 분자량의 기준이 고려되고 성분 (B)와의 반응을 방해할 수 있는 임의의 다른 관능기를 갖고 있지 않은 한, 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 화합물로 사용될 수 있다. 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 갖는 적어도 하나의 화합물은 선형이거나 또는 분지형일 수 있다.

성분 (A)의 고리형 카르보네이트기는 바람직하게는 중합체 사슬의 끝에 위치하지만, 어떤 경우에는 화합물은 전체 중합체 사슬에 통계적으로 분포된 이러한 기들을 포함하는 화합물 또한, 성분 (A)로써 사용될 수 있다. 고리형 카르보네이트기는 주사슬의 부분을 형성하거나 또는 곁사슬에 위치할 수도 있다.

성분 (A)는 바람직하게는 고리형 카르보네이트기를 갖는 중합체이고, 상기 중합체는 지방 화합물, 폴리에테르, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트, 폴리카르복실산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아미드, 폴리아민, 폴리우레탄 또는 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된다. 지방 화합물은 바람직하게는 알콕시화된 카스토르(castor) 오일 또는 다이머 디올이다.

성분 (A)로써 사용되는 폴리아미드는 NH 기를 갖고 있지 않은 것들로 이해된다.

시클로카르보네이트는 카보닉 에스테르기가 식 (1)에 따른 고리구조의 부분인 구조라고 이해된다 :



식 중 :

$A = (C(R^1R^2))_n$, n 은 2 이상, 바람직하게는 $n = 2$ 또는 3, 특히 바람직하게는 $n = 2$;

$R^1, R^2 =$

- a) 수소 원자, 포화 또는 불포화된, 직쇄 또는 분지쇄 또는 고리형, 방향족 또는 아릴지방족, 1 내지 12의 탄소 수를 갖는 임의로 치환된 탄화수소기, 또는
- b) 1 내지 12의 탄소 수 및 최대 3 개의 산소 원자를 갖는 에테르기, 또는
- c) R^3X , 여기에서 R^3 는 2가의 지방족, 고리형지방족, 방향족, 아릴지방족 또는 에테르-함유 1 내지 20의 탄소 수를 갖는 임의로 치환된 탄화수소기이며, X는 히드록시-, 에폭시, 카르복실산-, 카르복실산 에스테르기, 또는
- d) Z, 여기에서 Z는 불포화된 중합할 수 있는 기, 특히 비닐-, (메트)아크릴릭-, 말레산-, 푸마르산-, 이타콘산- 또는 크로톤산- 에스테르 -기

그리고 식 중, R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

시클로카르보네이트의 구체적 예는 : 에틸렌 카르보네이트 (1,3-디옥소레인-2-온); 프로필렌 카르보네이트 (4-메틸-1,3-디옥소레인-2-온); 글리세린 카르보네이트 (4-메틸히드록시-1,3-디옥소레인-2-온); 5-에틸-5-(히드록시메틸)-1,3-디옥세인-2-온; 1,3-디옥세인-2-온; 5-((알릴옥시)메틸)-5-에틸-1,3-디옥세인-2-온; 1,3-디옥세핀-2-온이다. 에폭사이드기를 갖는 고리형 카르보네이트는 예를 들어, DE 3726497 A1에 개시되어 있다.

고리형 카르보네이트는 예를 들어, 폴리올을 갖는 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디페닐 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트와 같은 탄산 에스테르의 에스테르교환에 의해 수득되며, 여기에서 폴리올은 바람직하게는 적어도 4개의 히드록실기를 갖고, 이들 중 각 2개는 에스테르교환에 의해 탄산 에스테르와 반응함으로써, 고리형 5-원 또는 6-원 고리화 카르보네이트를 공급한다. 대표적인 폴리히드릭 폴리올은 하기를 포함한다 : 디글리세린, 트리글리세린, 폴리글리세린, 당 알콜 (예를 들어 자일리톨, 만니톨 에리쓰리톨), 디- 및 트리메틸올프로판, 디- 및 트리메틸올에탄, 펜타에리쓰리톨, 디펜타에리쓰리톨. 이 중, 디글리세린이 특히 바람직하다. 고리형 카르보네이트는 해당 기술 분야의 당업자에게 알려진 통상적인 방법에 따라, 특히 1.0:1.0 내지 1.0:10.0 (카르보네이트기에 대한 1,2- 또는 1,3- 글리콜 기의 비율)의 화학량론적 비율로 폴리올을 카르보네이트와 반응시킴으로써, 특히 촉매의 존재 하에서, 폴리올로부터 제조된다. 촉매는 예를 들어, 카르보네이트, 비카르보네이트, 알콜레이트, 카르복실레이트, 알칼리 금속 및 알칼리 토류금 속의 수산화물 또는 산화물과 같은 염기성 촉매, 그리고 또한 2- 또는 4가 틴 또는 티타늄, 예를 들어 틴-(II)-옥토에이트, 틴-(II)-라우레이트, 디부틸틴 산화물 또는 테트라부틸 티타네이트와 같은 루이스산을 포함한다. 촉매는 예를 들어, 폴리올 및 탄산 에스테르에 대하여, 0.01 내지 1.0 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

고리형 카르보네이트는 또한 공지기술을 사용하여 에폭시 화합물과 함께 이산화탄소를 에스테르교환함으로써 수득될 수 있다. 이런 유형의 반응은 예를 들어, WO 84/03701, DE-A 3529263 또는 DE-A 3600602 에 개시되어 있다. 지방족 및 방향족 고리형 카르보네이트는 모두 포스겐과 폴리올의 반응으로부터 얻을 수 있다 (예를 들어, US 3,624,016).

중합체에 대한 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기의 공급은, 이하 관능화라고 불리워지고, 중합체 사슬의 합성 동안 달성될 수 있으며, 여기에서 시클로카르보네이트기를 포함하는 적당한 단량체가 이용된다. 그러나, 이미 제조된 중합체를 관능화하는 것이 바람직하다. 이에 대해, 무수물기 또는 이소시아네이트기를 갖는 중합체에 고리형 히드록시알킬 카르보네이트의 첨가가 특히 바람직하다. 기본적으로, 적합한 공정이 EP 0328150 A2에 개시되어 있다. 첨가 반응에 있어서, 5- 또는 6-원 카르보네이트 고리를 갖는 고리형 히드록시알킬 카르보네이트가 바람직하다. 글리세린 카르보네이트가 특히 아주 바람직하다.

유사하게, 에스테르교환에 의해 상기 고리형 히드록시알킬 카르보네이트를 혼입하는 것이 가능하다. 여기에서, 중합체의 C_1-C_4 -알킬 에스테르기는 예를 들어, 직접 반응될 수 있으며, 또한 저분자량의 C_2 내지 C_6 디카르복실산 에스테르의 에스테르기와 중합체의 히드록실기를 반응시키고, 이어서 히드록시알킬 카르보네이트와 잔존한 C_1-C_4 알킬 에스테르기를 반응시키는 것이 가능하다. 저분자량의 디카르복실산 에스테르는 2 내지 44의 탄소 수, 바람직하게는 2 내지 12의 탄소 수, 특히 바람직하게는 2 내지 6의 탄소 수를 갖는 디카르복실산의 잔기를 갖는 것을 의미한다고 이해되며, 선형 또는 분지형의 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 구조를 나타낼 수 있다. 히드록시알킬 카르보네이트를 혼입하는 추가의 가능성은 산 할라이드, 특히 탄산 할라이드와의 반응을 통해서이다. 본 발명의 더욱 바람직한 구현예에서는, 에폭사이드기-함유 중합체에 이산화탄소를 첨가함으로써 수득되는 화합물이 성분 (A)으로써 이용된다. 이런 유형의 첨가 방법은 원칙적으로 DE-OS 3529263 및 DE-OS 3600602 에 개시되어 있다.

성분 (A)의 선택 및 고리형 카르보네이트기와의 관능화에 의해, 우레탄기 또는 오직 에스테르기만 포함하는 중합체를 얻을 수 있다. 중합체의 점도는 이러한 방법으로 영향받을 수 있다. 본 발명의 추가의 구현예에서, 고리형 카르보네이트기를 나타내는 더욱 저분자량의 성분 (A1)은 결합제 시스템에 포함될 수 있다. 이 성분은 1000 g/mol 미만, 바람직하게는 800 미만의 분자량을 가져야하며, 그리고 적어도 2개의 고리형 카르보네이트기를 포함한다. 예를 들어, 그것들은 CO_2 또는 앞서 언급된 히드록시관능화 고리형 카르보네이트와 에스테르기에서 반응되었던 디- 또는 트리카르복실산 에스테르와 반응한 디에폭사이드일 수 있다. 이런 유형의 성분은 또한 반응성 희석제라고도 불리며, 예를 들어, (A)에 대해 최대 60 중량%, 바람직하게는 최대 25 중량%의 양으로, 결합제 시스템의 점도를 변경하기 위해 첨가될 수 있다.

본 발명의 결합제 시스템은 성분 (A)외에, 성분 (B)로서, 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기를 갖는 적어도 하나의 화합물, 또는 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기를 갖는 2개 이상의 화합물의 혼합물을 포함하고 (식 중, R=H, 알킬기 또는 아릴기), 성

분 (B)는 성분 (B1)으로서 60 g/mol 내지 500 g/mol, 바람직하게는 60 g/mol 내지 300 g/mol의 평균분자량(M_n)을, 성분 (B2)로서 500 g/mol 이상의 평균분자량(M_n)을 나타내며, 여기에서 성분 (B)는 성분 (B1) 또는 (B2), 또는 (B1)과 (B2)의 혼합물로서 존재한다. (B1) 및 (B2)의 첨가 혼합물에서 (B2)에 대한 (B1)의 중량비는 0.5:20 내지 20:0.5 이다.

성분 (B2)의 분자량(M_n)의 상한은 약 5 000 000 g/mol 이다. 바람직하게는, 성분 (B2)는 800 g/mol 내지 2 000 000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 g/mol 내지 1 500 000 g/mol 의 평균분자량(M_n)을 갖는다.

발명적으로 이용되는 성분 (B)는 선형이거나 또는 분지형일 수 있다. 성분 (B)의 분자 골격은 지방족, 방향족, 지방족-방향족, 시클로지방족 및 이중 고리형 구조를 포함할 수 있다. 1차 및/또는 2차 및 3차 아민이 분자 내에 존재할 수 있지만, 적어도 2개의 (-NHR-) 원자기, 바람직하게는 2개의 아미노기가 포함되어야 한다. 아민 그 자체의 관능은 지방족, 즉 아민의 질소와 직접 인접한 탄소 원자가 방향족 고리 구조의 부분이 아니다.

발명적으로 추가된 성분 (B1)은 독자적인 성분으로써 또는 성분 (B1)으로서 적합하게 이용될 수 있는 화합물의 혼합물으로써 또한 첨가된다.

성분 (B1)은 바람직하게는 알킬렌 디아민 및/또는 시클로알킬렌 디아민의 군으로부터 선택된다.

알킬렌 디아민은 일반식 $R^4R^5N-Z-NR^6R^7$ 의 화합물을 의미한다고 이해되며, R^4, R^5, R^6, R^7 은 서로 독립적으로 H, 알킬 또는 시클로알킬기일 수 있다. Z는 선형 또는 분지형의, 포화된 또는 불포화된, 2 이상의 탄소 수를 갖는 알킬렌 사슬을 의미한다. 바람직한 예는 디아미노에탄, 디아미노프로판, 1,2-디아미노-2-메틸프로판, 1,3-디아미노-2,2-디메틸프로판, 디아미노부탄, 디아미노펜탄, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 네오펜틸디아민, 디아미노헥산, 1,6-디아미노-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디아미노-2,4,4-트리메틸헥산, 디아미노헵탄, 디아미노옥탄, 디아미노노난, 디아미노데칸, 디아미노운데칸, 디아미노도데칸, 다이머아민 (예를 들어 Cognis로부터의 상표명 Versamin 551 로 시판됨), 트리아세톤디아민, 디옥사데칸디아민, N,N-비스(3-아미노프로필)-도데실아민 (예를 들어 Lonza로부터의 상표명 Lonzabach 12.30 으로 시판됨) 또는 이들의 혼합물이다.

시클로알킬렌 디아민은 일반식 $R^8R^9N-YNR^{10}R^{11}$ 의 화합물을 의미한다고 이해되며, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} 은 서로 독립적으로 H, 알킬 또는 시클로 알킬기일 수 있다. Y는 포화된 또는 불포화된, 3 이상의 탄소 수, 바람직하게는 4 이상의 탄소 수를 갖는 시클로알킬기를 의미한다. 디아미노시클로펜탄, 디아미노시클로헥산, 디아미노시클로헵탄, 예를 들어 1,4-시클로헥산디아민; 4,4'-메틸렌-비스-시클로헥실아민, 4,4'-이소프로필렌-비스-시클로헥실아민, 이소포론디아민, m-크실릴렌디아민, N-아미노에틸피페라진 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

디아민은 또한 시클로 알킬기뿐만 아니라 알킬기도 함께 포함할 수 있다. 바람직한 예는 아미노에틸피페라진, 1,8-디아미노-p-펜탄, 이소포론디아민, 1,2-(비스아미노메틸)-시클로헥산, 1,3-(비스아미노메틸)-시클로헥산, 1,4-(비스아미노메틸)-시클로헥산, 비스-(4-아미노시클로헥실)-메탄이다.

성분 (B1)으로서 발명적으로 이용될 수 있는 디아민의 추가의 예는 비스-(6-아미노헥실)-아민, α, α -디아미노크실렌 등이다.

바람직하게는 다관능 아민은 성분 (B1) 및/또는 (B2) 로써 이용된다. 특히 이들은 1,2-비스-(아미노에톡시)-에탄, 1,13-디아미노-4,7,10-트리옥사트리데칸과 같은, 아미노 관능화된 폴리알킬렌 글리콜이다. 발명적으로 이용될 수 있는 아미노 관능화 폴리알킬렌 글리콜은 예를 들어, Huntsman Corp.로부터의 Jeffamine[®] 로서 시판된다. Jeffamine D-230, D-400, D-2000, D-4000, T-403, T-3000, T-5000, ED-600, ED-2003 이 바람직하다.

성분 (B1) 및/또는 성분 (B2)로써 이용될 수 있는 유사하게 바람직한 다관능 아민은 일반식 $H_2N-(CH_2CH_2-NH)_x-$
 $CH_2CH_2-NH_2$ 의 화합물이며, x는 2 이상 10 이하이며, 예를 들어 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 디프로필렌트리아민, 비스-(3-아미노프로필)-아민, N,N-비스(3-아미노프로필)-에틸렌디아민, 비스헥사메틸렌트리아민, 헵타에틸렌옥타민 등이다.

바람직하게는, 폴리아민, 폴리이민, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리아미노 아미드, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리비닐아민 또는 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 중합체가 성분 (B2)로서 이용된다.

성분 (B2)로서 사용될 수 있는 폴리아민은 Clayton A. May, Epoxy Resins, 466 - 468 쪽, Marcel Dekker, New York 1988 및 그에 인용된 참조문헌뿐만 아니라, Henry Lee and Kris Neville, Handbook of Epoxy Resins, 7장, 7-1 내지 7-33쪽, McGraw-Hill Book Company, New York 1967 및 그에 인용된 참조문헌에 의해 개시된다.

바람직한 폴리아민은 폴리에틸렌 이민이다. 폴리에틸렌 이민의 아민 수소의 관능은 또한 부분적으로 변경될 수 있으며, 예를 들어 알킬레이션, 벤질레이션, 아세틸레이션, 알콕실레이션, 바람직하게는 에톡실레이션 또는 프로폭실레이션에 의한 다. 에피클로로히드린과의 변경은 특히 바람직하다. 바람직한 폴리에틸렌 이민은 BASF로부터의 상표명 Lupasol® PS, P, WF, Bo 150, FC, FG, G-100, G-20, G-35, G-500, HF, PO-100, PR-8515 및 SK 로, 또는 DOW로부터의 상표명 Polyethylenimin 6, 12, 18, 600, 1000 으로 시판된다.

폴리아미노 아미드는 주사슬에서 아민 및 아미도 관능기를 모두 포함한다. 폴리아미노 아미드는 폴리아민 및 디카르복실산의 중축합에 의해서, 또는 디아민에 아크릴산 에스테르의 마이클(Michael) 첨가 및 이어서 결과물인 아미노산 에스테르의 중축합에 의해 제조된다. 성분 (B2)로서 사용될 수 있는 폴리아미노 아미드는 Clayton A. May, Epoxy Resins, 469쪽, Marcel Dekker, New York 1988 및 그에 인용된 참조문헌뿐만 아니라, Henry Lee and Kris Neville, Handbook of Epoxy Resins, 10장, 10-1 내지 10-23쪽, McGraw-Hill Book Company, New York 1967에 의해 개시된다.

본 발명의 내용에서, 지방성 폴리아민 및 이량화 또는 삼량화 지방산의 중축합에 의해 얻어지는 것이 바람직한 폴리아미노 아미드로서 사용된다. WO 94/29422에서 개시된 것과 같이, 그래프트되지 않은 및 그래프트된 폴리아미노 아미드가 또한 이용될 수 있다. 폴리아미노 아미드는 Cognis로부터의 상표명 Versamid®, Bakelite AG로부터의 상표명 Ruetadur 또는 S.I.Q. Kunstharz GmbH로부터의 생산품 시리즈 SIQ-Therm으로 시판된다.

성분 (B2)로서 사용될 수 있는 추가의 바람직한 폴리아민은 폴리비닐아민이다. 폴리비닐아민은 예를 들어 N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드 등과 같은, N-비닐 아실아민을 중합시키고, 이어서 아미드기의 전체적 또는 부분적 가수분해에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 폴리비닐아민은 BASF로부터의 상표명 Lupamin®: 1500, 4500, 4595, 9000, 9030, 9095 로 시판된다.

예를 들어 Henkel로부터의 상표명 Liofol UR 9640 과 같은 아민으로 종결되는 폴리에테르 우레탄이 유용하다.

성분 (B2)로서 이용될 수 있는 추가의 폴리아민은 분지점에서, 특히 1차 아미노기에서 아미노기를 갖는 고분지화 중합체이다.

성분 (B2)로서 이용되는 고분지화 중합체의 특히 바람직한 군은 덴드라이머, 캐스케이드 중합체 또는 스타버스트 중합체로써 또한 알려진 수지상의 중합체이다. 이것은 이미 결합된 단량체 각각과 2 또는 그 이상의 단량체를 연결시킴으로써 순차적으로 구성되는 합성 고분자로서 결과적으로, 단량체의 말단기의 수가 각 단계마다 급격하게 증가하고 결국에는 구형의 나무 구조가 된다. 바람직한 덴드라이머는 분지점에서 1차 아미노 관능기를 갖는 폴리아민 아미드(PAMAM)이며 ; 0 이상의 세대가 바람직하다. 하기 구조를 갖는 덴드라이머는 0세대로서 이해된다 :



1 이상의 세대의 덴드라이머가 특히 바람직하며, 1 세대의 덴드라이머는 하기의 구조를 갖는다 :



더 높은 세대, 바람직하게는 최대 6세대의 구조는 0세대로부터 1세대까지 상기 시스템적 합성으로부터 도출된다.

덴드라이머는 예를 들어, 암모니아 또는 상기 언급된 일반식 $R^4R^5N-Z-NR^6R^7$ 의 알킬렌디아민의 적합한 대표물과 아크릴산 에스테르와의 단계반응에 의해 제조될 수 있다. 이 경우에 R^4, R^5, R^6, R^7 은 수소를 의미한다. Z는 선형 또는 분지형의, 포화된 또는 불포화된, 2 초과와 탄소 수를 갖는 알킬렌 사슬을 의미한다. 중합체 합성은 올레핀 이중결합에 아미노기의 마이클 첨가 및 아미노기의 에스테르기와 중합에 의해 일어난다. 그러므로, 아민의 적합한 몰 과량이 선택되어야 한다.

텐드라이머 합성을 위한 추가의 적합한 아민 성분은 상기 언급된 시클로알킬렌디아민의 군, 알킬기 및 시클로알킬기를 모두 나타내는 디아민, 및 아민-관능화된 폴리알킬렌 글리콜의 군에서 찾아진다. 이 경우에, 모든 관련된 아민 빌딩 블록들은 2 개의 1차 아미노 관능기를 갖는다.

성분 (B2)로서 이용될 수 있는 고분지화 중합체의 더욱 바람직한 군은 예를 들어, 일반식 $H_2N-(CH_2CH_2-NH)_x-CH_2CH_2-NH_2$ (x가 2 이상 10 이하)의 상기 언급된 다관능 아민의 적합한 대표물, 예를 들어 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민과 아크릴산 에스테르의 단계반응으로부터 도출된다.

성분 (B2)로서 이용될 수 있는 추가의 바람직한 화합물은 성분 (B2)로서, 본 발명에 따라 첨가되고, 또한 추가로 분자 내에 적어도 2 개의 고리형 카르보네이트기를 갖는, 상기에 설명된 화합물과, 성분 (B1)으로서 본 발명에 따라 추가된 과량의 화합물의 반응에 의해 제조된다.

이 경우에, 시클로카르보네이트와 관계되는 아민의 충분한 몰 과량이 이용되어야 하며, 이에 따라 성분 (B2)로서 본 발명의 사용을 위해 필요한 아민의 관능기가 반응 생성물에 존재하게 된다.

발명적으로 이용될 수 있는 성분 (B2)는 성분 (B1)으로서 사용할 수 있는 것으로서 상기에 언급된 저분자량의 다관능 아민의 과량과 고리형 카르보네이트와의 반응에 의해 또한 제조될 수 있으며, 상기 성분 (B1)은 1000 g/mol 미만, 바람직하게는 100 g/mol 내지 800 g/mol 의 평균 분자량(M_n)을 갖는다. 이 경우, 시클로카르보네이트와 관련된 아민의 적당한 몰 과량이 선택되어야 하며, 이에 따라 첫째, 본 발명의 분자량이 얻어지고, 둘째, 성분 (B2)로서 사용을 위한 본 발명의 아민 관능성이 존재한다.

발명적으로 첨가된 성분 (B2)는 독자적인 성분으로서 또는 성분 (B2)로서 적합하게 이용될 수 있는 화합물의 혼합물로서 또한 첨가된다.

본 발명의 결합제 시스템은 접착제/밀봉제로써 특히 적합하다.

따라서, 본 발명의 주제는 또한 본 발명의 결합제 시스템을 사용하여 접착제/밀봉제를 제조하는 방법에 관한 것이며, 성분 (A)는 30:1 내지 0.2:1, 바람직하게는 10:1 내지 0.4:1, 특히 바람직하게는 5:1 내지 0.5:1 및 특히 2:1 내지 0.6:1 의 1차 아민기에 대한 카르보네이트기의 비율로 성분(B)와 혼합된다. 어떠한 1차 아민기도 분자 내에 포함되어 있지 않은 경우, 상기 비율은 2차 아민기에 적용된다. 여기서, 성분 A, A1 및 B1, B2 전체에 걸친 관능기의 각각이 고려되어질 것이다.

본 발명의 방법의 바람직한 구현예에서, 성분 (A) 및 성분 (B)사이의 반응은 용매의 존재 하에서 일어난다.

기본적으로, 해당 기술 분야에서 당업자에게 공지된 모든 용매는 용매로써 사용될 수 있으며, 특히 에스테르, 케톤, 할로젠화 탄화수소, 알칸, 알켄 및 방향족 탄화수소가 있다. 대표적인 용매는 메틸렌 클로라이드, 트리클로로에틸렌, 톨루엔, 크실렌, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 메틸 이소부틸 케톤, 메톡시부틸 아세테이트, 시클로헥산, 시클로헥사논, 디클로로벤젠, 디에틸 케톤, 디-이소부틸 케톤, 디옥산, 에틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 아세테이트, 2-에틸헥실 아세테이트, 글리콜 디아세테이트, 헵탄, 헥산, 이소부틸 아세테이트, 이소옥탄, 이소프로필 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 테트라히드로푸란 또는 테트라클로로에틸렌 또는 상기 인용된 용매의 2 이상의 혼합물이다.

본 발명의 방법의 특별한 구현예에서, 성분 (A) 및 성분 (B)사이의 반응은 촉매의 존재 하에서 일어난다. 이를 위해, 염기의 촉매적 양이 상기 혼합물에 첨가된다. 염기의 이러한 유형과 첨가되는 양은 US 5,977,266 및 WO 02/079148 에 개시되어 있다. 특히 WO 98/50345, 3쪽, 1행 내지 4쪽, 17행을 참조한다. 그러나, 촉매는 또한 성분 (A) 또는 (B)에 포함될 수도 있다. 접착 또는 밀봉을 위해, 접착되거나 또는 밀봉되어야 할 기질의 적어도 한 면은 상기 혼합물로 코팅되고, 이 방법으로 코팅된 면은 적어도 1 개의 추가적인 기질과 결합되어 있다.

본 발명의 결합제 시스템은 가장 다양화된 기질을 접착 및 밀봉하는 데에 적합하다. 대표적인 기질은 목재, 금속, 유리, 식물 섬유, 석재, 종이, 셀룰로오스 수화물, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐 클로라이드와 같은 플라스틱, 비닐 클로라이드와 비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐 아세테이트 올레핀, 폴리아미드, 특히 플라스틱 필름과 같은 공중합체, 특히 알루미늄, 납 또는 구리 필름과 같은 금속을 포함한다.

특히, 본 발명의 결합제 시스템은 종이, 판지, 목재, 플라스틱, 금속 또는 질그릇을 붙이기 위한 2-성분 접착제로서 적합하다.

본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명의 결합제 시스템은 무용매 또는 용매-함유 적층체 접착제로서 사용된다.

본 발명의 결합제 시스템은 모든 통용되는 적용 방법으로 접착되어지는 기질에 적용될 수 있으며, 예를 들어 스프레이, 닥터 블레이드, 무용매 결합제 시스템의 사용의 경우에는 3-4 용도의 롤 장비 또는 용매-함유 결합제 시스템의 사용의 경우에는 2 용도의 롤 장비에 의한다.

그것의 낮은 점도 때문에, 본 발명의 결합제 시스템은 특히 온도에 민감한 플라스틱 필름, 예를 들어 폴리올레핀 필름, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 폴리올레핀 필름을 접착하는데 적합하다.

따라서, 본 발명의 추가의 주제는 또한 본 발명의 결합제 시스템을 사용하여, 적어도 2개의 동일하거나 상이한 플라스틱 필름의 부분적 또는 전체적인 표면 접착에 의해 얻어지는 복합 필름의 제조방법에 관한 것이다.

접착되어지는 필름상에 2-성분 접착제로서 결합제 시스템의 적용은 상기 목적을 위해 통상적으로 사용되는 장치류, 예를 들어 통례적인 적층 장치로 수행될 수 있다.

본 발명의 추가의 주제는 본 발명의 결합제 시스템을 사용함으로써 본 발명 방법에 따라 제조된, 복합 필름이다. 복합 필름은 특히 식료품 및 고급음식 및 약용품을 포장하는 데에 적합하다.

본 발명의 결합제 시스템은 가소제, 실란, 항산화제, UV 안정제 및 항노화 화합물과 같은, 통례적인 첨가제를 포함할 수 있다. 바람직한 가소제는 프탈산의 에스테르, 예를 들어 디옥틸 프탈레이트, 디트리데실 프탈레이트 및 부틸 벤질 프탈레이트, 인산의 에스테르, 예를 들어 트리크레실 포스페이트, 아디페이트, 예를 들어 디옥틸 아디페이트, 또는 벤조에이트, 예를 들어 프로필렌 글리콜 디벤조에이트이다.

아미노-, 에폭시- 또는 메르캅토실란, 특히 Y-글리시딜옥시프로필 또는 Y-아미노프로필-트리메톡시실란은 특히 유리, 금속 등에 대한 접착력을 개선하기 위해 사용된다.

카본 블랙, 칼슘 카르보네이트, 티타늄 디옥사이드 등과 같은, 무기 충전제는 밀봉제로서 사용을 위해 본 발명의 결합제 시스템에 첨가된다. 고분산 실리카, 특히 발열성 실리카 또는 침전 실리카는 더 오랜 저장기간 후에조차도 본 발명의 결합제 시스템에서 유지되는 틱소트로피 성질(thixotropic properties), 즉 틱소트로피 효과 때문에 무기 충전제로서 바람직하게 사용된다.

본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 결합제 시스템은 구조물 발포체 또는 유입성 밀봉 화합물을 제조하는데 사용된다.

특히 본 발명의 결합제 시스템은 또한 설치 동안의 또는 온도 노출 때문에 생기는 기계적 손상에 대해 필요하게 된, 케이블, 광섬유, 커버 스트립 또는 플러그와 같은 전기에 관한 설립 성분을 오염물, 특히 물의 유입으로부터 보호하기 위한 유입성 밀봉 화합물로서 적합하다. 이를 위해, 결합제 시스템은 예를 들어 바람직하게 탄화수소 기재 용매, 중합체 기재 유기 증점제 및 임의의 분산제 뿐만 아니라, 바람직하게는 고분산 실리카 및 유리로 이루어진 속이 빈 물건과 같은 임의의 속이 빈 물건을 포함한다. 유입성 밀봉 화합물로서, 결합제 시스템은 우수한 열 안정성으로 특징지어진다.

본 발명의 결합제 시스템은 *statu nascendi*에서 (*in statu nascendi*) 가교결합의 개시 때 끈적거리고, 목재, 금속, 콘크리트, 벽돌과 같은 많은 물질에 잘 접착하기 때문에, 빈 공간을 채우고 건축 자재를 고정하기 위한 구조 발포체로써 건설산업에 바람직하다. 발포체 형성은 할로젠화 탄화수소 및/또는 고휘발성의 비할로젠화 탄화수소와 같은, 그 중에서도 특히 펜탄, 시클로펜탄, 프로판, 이소부텐, 디메틸 에테르와 같은 저비점 발포제에 의해 물리적으로 영향받는다.

하기에서, 본 발명은 몇몇 예시적인 실시예와 함께 보다 자세히 설명될 것이다. 주어진 양은 달리 명기되어 있지 않은 한 중량에 따른 백분율이다.

실시예

점도 측정 :

용융 점도는 Epprecht 회사, cone type D로부터의 ICI cone plate 점도계로 측정되었다.

원료 :

1,3-BAC Mitsubishi Gas Chemicals로부터의 1,3-비스-(아미노메틸-)시클로헥산

DBTL 디부틸틴 디라우레이트 (Akcros로부터의 Tinstab BL 277)

DETA Merck로부터의 디에틸렌트리아민

Glycerin carbonate Huntsman으로부터의 제프솔(Jeffsol) 글리세린 카르보네이트

GLYMO 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 (Degussa로부터의 Dynasilan GLYMO)

Lupranat MIS 디페닐메탄 디이소시아네이트, BASF로부터의 이성질체의 혼합물

MDI 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (Bayer로부터의 Desmodur 44 M)

MXDA Mitsubishi Gas Chemicals로부터의 1,3-크실릴렌 디아민

PEI Aldrich Chemical Company로부터의 폴리에틸렌 이민, 저분자량, 무수(無水)

Polyol A 58의 OH 수를 갖는 Henkel로부터의 액체 폴리에스테르 폴리올

Polyol B 140의 OH 수를 갖는 Henkel로부터의 액체 폴리에스테르 폴리올

Polyol C 43의 OH 수를 갖는 비정질의 폴리에스테르 폴리올 (Degussa로부터의 Dynacoll 7150)

Polyol D 28의 OH 수를 갖는 결정질의 폴리에스테르 폴리올 (Degussa로부터의 Dynacoll 7360)

Polyol E 228의 OH 수를 갖는 3관능의 폴리프로필렌 글리콜 (Dow로부터의 Voranol CP 755)

Polyol F 5.9의 OH 수를 갖는 2관능의 폴리프로필렌 글리콜 (Bayer로부터의 Acclaim 18200N)

TEPA Bayer로부터의 테트라에틸렌펜타민

CPP-Film Nordenia로부터의 캐스트 폴리프로필렌, type PP0946.080 (두께 50 μm)

PET-Film Mitsubishi로부터의 폴리에틸렌 테레프탈레이트-필름 type RNK 12 (두께 12 μm)

실시예 1

교반기, 온도계 및 불활성 기체를 주입하기 위한 입, 출구 밸브가 장착된 1리터의 4구 플라스크에 120g의 Polyol A, 100g의 Polyol B 및 80g의 Polyol C가 첨가되고 용융되었으며, 10mbar 미만의 압력 하에서 120°C에서 1시간 동안 건조되었다. 건조 질소로 배기시킨 후, 내부온도는 90°C로 낮아졌고, 81.99g MDI가 첨가되었다.

상기 혼합물은 이어서 100°C에서 추가로 교반되었다. 1시간 후에 NCO 수치는 2.25 중량%였다. 건조된 글리세린 카르보네이트 24.16g이 첨가되었고, NCO 수치가 0.1% 중량% 보다 더 낮아질 때까지 100°C와 120°C 사이에서 교반을 계속하였다. 생성 전구 중합체는 125°C에서 49Pa · s의 용융 점도를 가졌다.

실시예 2

실시에 1로부터의 전구 중합체 90g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.62g의 DETA가 상기 용액 50g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen으로부터의 간격 500 μ m), 실온에서 대기중에 건조되도록 두었으며, 용융 점도는 시간마다 측정되었다. 용융 점도(125℃에서 측정됨)는 1시간 후에 1.6 Pa·s, 24시간 후에 13 Pa·s 및 4일 후에 74 Pa·s 이었다. 15일 후에 상기 필름은 6.2 N/mm²의 최대의 인장강도 및 330%의 파단신율을 가졌다.

실시에 3

실시에 1로부터의 전구 중합체 90g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.12g의 PEI가 상기 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen으로부터의 간격 500 μ m), 실온에서 대기중에 건조되도록 두었으며, 용융 점도는 시간마다 측정되었다. 용융 점도(125℃에서 측정됨)는 1시간 후에 67 Pa·s 및 24시간 후에 123 Pa·s 이었다. 1주일 후의 컨트롤 시험은 용융 점도가 가교결합 때문에 샘플 상에서 더 이상 측정될 수 없다는 것을 보여주었다. 너도밤나무 시험편의 겹침 접착 (Rocholl Company, 길이 x 너비 x 두께 100 x 25 x 5mm, 겹침 길이 10mm)이 상기 언급된 용액을 사용하여 수행되었다. 실온에서 14일 동안 저장 후, 목재의 부분적인 균열과 함께 4.6 N/mm²의 인장 절단 강도가 측정되었다.

실시에 4

실시에 1로부터의 전구 중합체 101.77g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.43g의 MXDA가 상기 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen으로부터의 간격 500 μ m), 실온에서 대기중에 건조되도록 두었으며, 용융 점도는 시간마다 측정되었다. 용융 점도(125℃에서 측정됨)는 24시간 후에 13 Pa·s 및 7일 후에 51 Pa·s 이었다.

실시에 5

실시에 1로부터의 전구 중합체 101.77g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.44g의 1,3-BAC가 이 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen으로부터의 간격 500 μ m), 실온에서 대기중에 건조되도록 두었으며, 용융 점도는 시간마다 측정되었다. 용융 점도(125℃에서 측정됨)는 24시간 후에 5 Pa·s 및 7일 후에 69 Pa·s 이었다. 13일 후에 상기 필름은 4 N/mm²의 최대의 인장강도 및 380%의 파단신율을 가졌다.

실시에 6

교반기, 온도계 및 불활성 기체를 주입하기 위한 입, 출구 밸브가 장착된 1리터의 4구 플라스크에 120g의 Polyol A, 100g의 Polyol B 및 80 g의 Polyol C가 첨가되고 용융되었으며, 10mbar 미만의 압력 하에서 120℃에서 1시간 동안 건조되었다. 건조 질소로 배기시킨 후, 내부온도는 90℃로 낮아졌고, 81.99 g의 Lupranat MIS가 첨가되었다. 상기 혼합물은 이어서 100℃에서 추가로 교반되었다. 3시간 후에 NCO 수치는 2.39 중량%였다. 건조된 글리세린 카르보네이트의 25.66g이 첨가되었고, NCO 수치가 0.1 중량% 보다 더 낮아질 때까지 100℃와 120℃ 사이에서 교반이 계속되었다. 추가로 상기 반응은 DBTL의 1 방울 첨가에 의해 촉매 작용을 받았다. 생성 전구 중합체는 125℃에서 24Pa·s의 용융 점도를 가졌다.

실시에 7

실시에 6으로부터의 전구 중합체의 90.13g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.597g의 TEPA가 상기 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen으로부터의 간격 500 μ m), 대기중에 건조되도록 두었다. 17일 후에 상기 필름은 12.6 N/mm²의 최대의 인장강도 및 302%의 파단신율을 가졌다. 너도밤나무의 시험편은 상기 언급된 용액을 사용하여 (실시에 3과 유사하게) 서로 접착하였다. 실온에서 14일의 저장 후, 목재의 부분적인 균열과 함께 4.8 N/mm²의 인장 절단 강도가 측정되었다.

실시에 8

교반기, 온도계 및 불활성 기체를 주입하기 위한 입, 출구 밸브가 장착된 1리터의 4구 플라스크에 70g의 Polyol A, 70g의 Polyol B, 80 g의 Polyol C 및 80 g의 Polyol D가 첨가되고 용융되었으며, 5 mbar 미만의 압력 하에서 120℃에서 1시간

동안 건조되었다. 건조 질소로 배기시킨 후, 내부온도는 90℃로 낮아졌고, 58.15 g의 MDI가 첨가되었다. 상기 혼합물은 이어서 100℃에서 추가로 교반되었다. 3시간 후에 NCO 수치는 1.65 중량%였다. 건조된 글리세린 카르보네이트의 16.61g이 첨가되었고, NCO 수치가 0.1 중량% 보다 더 낮아질 때까지 100℃와 120℃ 사이에서 교반이 계속되었다. 생성 전구 중합체는 125℃에서 56Pa · s의 용융 점도를 가졌다.

실시에 9

실시에 8로부터의 전구 중합체 64,58g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.869g의 Jeffamine T 403이 상기 용액 50g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 너도밤나무의 시험 편은 상기 용액을 사용하여 (실시에 3과 유사하게) 접착되었다. 실온에서 14일의 저장 후에, 3.3 N/mm²의 인장 절단 강도가 측정되었다.

실시에 10

실시에 8로부터의 전구 중합체 64,58g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.098g의 PEI가 상기 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen으로부터의 간격 500μm), 실온에서 대기중에 건조되도록 두었으며, 용융 점도는 시간마다 측정되었다. 용융 점도(125℃에서 측정된)는 24시간 후에 44 Pa · s 및 7일 후에 113 Pa · s 이었다. 21일 후에 상기 필름은 5 N/mm²의 최대의 인장강도 및 160%의 파단신율을 가졌다. 너도밤나무의 시험 편은 상기 언급된 용액을 사용하여 (실시에 3과 유사하게) 접착되었다. 실온에서 14일의 저장 후에, 목재의 부분적인 균열과 함께 6 N/mm²의 인장 절단 강도가 측정되었다.

실시에 11

실시에 8로부터의 전구 중합체의 99g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.124g의 PEI가 상기 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 나선형 코팅 블레이드(Erichsen ComFFpany로부터의 K Hand Coater 620, K-Stab no.1)로 PET 필름상에 코팅되었고, 상기 용매는 헤어 드라이기(Hanns Company로부터의 type 298, 열 레벨 1, 필름으로부터 약 20cm 거리)로 3분간의 바람송출 및 송풍과 함께 증발되었다. 이후에 즉시, 표면이 코로나로 처리된 한 장의 CPP 필름이 적용되었고, Pattex 압력 롤러(Henkel)로 평탄하고 거품이 없도록 강하게 압착하였으며, 실온에서 저장하였다. 이어서 15mm 너비의 조각이 상기 복합 필름에서 잘려졌으며, 상기 복합체의 접착력은 인장 시험용 기계(Instron 4301)상에서 90°필 시험으로 측정되었다. 시험 속도는 100mm/min 였다. 실내 온도에서 4일의 저장 후에, 16 N/15mm의 수치가 측정되었고 PET 필름에서 분열이 관찰되었다.

실시에 12

실시에 8로부터의 전구 중합체의 99g을 1g의 GLYMO와 함께 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.124g의 PEI가 상기 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 나선형 코팅 블레이드(Erichsen Company로부터의 K Hand Coater 620, K-Stab no.1)로 알루미늄/PET 복합필름의 알루미늄 면(Norsk Hydro로부터의 알루미늄 호일, 12μm 두께; PET-필름, 12μm 두께, Mitsubishi로부터의 type RNK 12, Henkel로부터의 Liofol UK 3640/6800으로 적층됨) 상에 코팅되었고, 상기 용매는 헤어 드라이기(Hanns Company로부터의 type 298, 열 레벨 1, 필름으로부터 약 20cm 거리)로 3분간의 바람송출 및 송풍과 함께 증발되었다. 이후에 즉시, 표면이 코로나로 처리된 CPP 필름이 적용되었고, Pattex 압력 롤러(Henkel)로 평탄하고 거품이 없도록 강하게 압착되었으며, 실온에서 저장되었다. 이어서 15mm 너비의 조각이 상기 복합 필름에서 잘려졌으며, 알루미늄에 대한 폴리프로필렌의 복합체의 접착력은 인장 시험용 기계(Instron 4301)상에서 90°필 시험으로 측정되었다. 시험 속도는 100mm/min 였다. 실내 온도에서 14일의 저장 후에, 11 N/15mm의 수치가 측정되었고 알루미늄/PET 복합체 필름에서 분열이 관찰되었다.

실시에 13

교반기, 온도계 및 불활성 기체를 주입하기 위한 입, 출구 밸브가 장착된 1리터의 4구 플라스크에 100g의 Polyol E가 첨가되고, 5 mbar 미만의 압력 하에서 120℃에서 0.5시간 동안 건조되었다. 건조 질소로 배기시킨 후, 내부온도는 50℃로 낮아졌고, 106.8 g의 Lupranat MIS가 첨가되었다. 상기 혼합물은 이어서 100℃에서 추가로 교반되었다. 1시간 후에 NCO 수치는 8.88 중량%였다. 건조된 글리세린 카르보네이트의 51.61g이 첨가되었고, NCO 수치가 0.1 중량% 보다 더 낮아질 때까지 100℃와 120℃ 사이에서 교반이 계속되었다. 생성 전구 중합체는 125℃에서 40Pa · s의 용융 점도를 가졌다.

실시예 14

0.56g의 TEPA가 실시예 6으로부터의 전구 중합체의 7.22g 및 실시예 13으로부터의 전구 중합체의 1.45g의 에틸 아세테이트 용액의 25g에 첨가되었고, 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen으로부터의 간격 500 μ m), 실온에서 대기중에 건조되도록 두었으며, 용융 점도는 시간마다 측정되었다. 용융 점도(125 $^{\circ}$ C에서 측정된)는 1시간 후에 25 Pa $\cdot$ s, 28시간 후에 64 Pa $\cdot$ s 및 6일 후에 128 Pa $\cdot$ s이었다. 너도밤나무의 시험 편은 상기 언급된 용액을 사용하여 (실시예 3과 유사하게) 접착되었다. 실온에서 14일의 저장 후에, 목재의 부분적인 균열과 함께 6 N/mm²의 인장 절단 강도가 측정되었다.

실시예 15

교반기, 온도계 및 불활성 기체를 주입하기 위한 입, 출구 밸브가 장착된 1리터의 4구 플라스크에서, 400g의 Polyol F가 첨가되고, 5 mbar 미만의 압력 하에서 80 $^{\circ}$ C의 내부 온도에서 1시간 동안 건조되었다. 건조 질소로 배기시킨 후, 10.53 g의 MDI가 첨가되었다. 상기 혼합물은 이어서 100 $^{\circ}$ C에서 추가로 교반되었다. 2시간 후에 NCO 수치는 0.38 중량%였다. 건조된 글리세린 카르보네이트의 2.48g이 첨가되었고, NCO 수치가 0.1 중량% 보다 더 낮아질 때까지 80 $^{\circ}$ C와 85 $^{\circ}$ C 사이에서 교반이 계속되었다. 생성 전구 중합체는 125 $^{\circ}$ C에서 63Pa $\cdot$ s의 용융 점도를 가졌다.

PEI의 1g이 생성 전구 중합체의 100g으로 교반되었다. 너도밤나무의 시험 편은 상기 혼합물을 사용하여 (실시예 3과 유사하게) 접착되었다. 실온에서 14일의 저장 후에, 0.8 N/mm²의 인장 절단 강도가 측정되었다. 상기 혼합물은 밀봉체로서 특히 적합하다.

실시예 16

교반기, 온도계 및 불활성 기체를 주입하기 위한 입, 출구 밸브가 장착된 1리터의 4구 플라스크에 120g의 Polyol A, 100g의 Polyol B, 80g의 Polyol C, 10g의 Polyol E가 첨가되고, 10 mbar 미만의 압력 하에서 120 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 건조되었다. 건조 질소로 배기시킨 후, 내부 온도는 90 $^{\circ}$ C로 낮아졌고 81.99 g의 Lupranat MIS가 첨가되었다. 상기 혼합물은 이어서 100 $^{\circ}$ C에서 추가로 교반되었다. 2시간 후에 NCO 수치는 2.24 중량%였다. 건조된 글리세린 카르보네이트의 24.68g이 첨가되었고, NCO 수치가 0.1 중량% 보다 더 낮아질 때까지 100 $^{\circ}$ C와 120 $^{\circ}$ C 사이에서 교반이 계속되었다. 또한, 상기 반응은 DBTL 1 방울의 첨가에 의해 촉매 작용을 받았다. 생성 전구 중합체는 125 $^{\circ}$ C에서 38Pa $\cdot$ s의 용융 점도를 가졌다.

실시예 17

실시예 16으로부터의 전구 중합체의 101.82g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.126g의 PEI가 상기 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen로부터의 간격 500 μ m), 실온에서 대기중에 건조되도록 두었으며, 용융 점도는 시간마다 측정되었다. 용융 점도(125 $^{\circ}$ C에서 측정된)는 24시간 후에 20 Pa $\cdot$ s이었다. 겹쳐진 너도밤나무의 시험 편은 상기 언급된 용액을 사용하여 (실시예 3과 유사하게) 접착되었다. 실온에서 14일의 저장 후에, 5 N/mm²의 인장 절단 강도가 측정되었다.

실시예 18

교반기, 온도계 및 불활성 기체를 주입하기 위한 입, 출구 밸브가 장착된 1리터의 4구 플라스크에 80g의 Polyol A, 80g의 Polyol B, 100g의 Polyol D가 첨가되고, 10 mbar 미만의 압력 하에서 120 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 건조되었다. 건조 질소로 배출시킨 후, 내부 온도는 90 $^{\circ}$ C로 낮아졌고 63.25 g의 MDI가 첨가되었다. 상기 혼합물은 이어서 100 $^{\circ}$ C에서 추가로 교반되었다. 1시간 후에 NCO 수치는 2.17 중량%였다. 건조된 글리세린 카르보네이트의 19.72g이 첨가되었고, NCO 수치가 0.1 중량% 보다 더 낮아질 때까지 100 $^{\circ}$ C와 120 $^{\circ}$ C 사이에서 교반이 계속되었다. 생성 전구 중합체는 125 $^{\circ}$ C에서 14Pa $\cdot$ s의 용융 점도를 가졌다.

실시예 19

실시예 18로부터의 전구 중합체의 62.85g을 실온에서 교반과 함께 100g의 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이어서 0.097g의 PEI가 상기 용액의 25g에 첨가되었고 상기 혼합물은 15분 동안 균질화되었다. 상기 혼합물은 이어서 닥터 블레이드로 실리콘 페이퍼상에 코팅되었고 (Erichsen으로부터의 간격 500 μ m), 실온에서 공기중에 건조되도록 두었으며, 용융

점도는 시간마다 측정되었다. 용융 점도(125°C 에서 측정된)는 24시간 후에 $22\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이었다. 겹쳐진 너도밤나무의 시험편은 상기 언급된 용액을 사용하여 (실시예 3과 유사하게) 접착되었다. 실온에서 14일의 저장 후에, 목재의 부분적인 균열과 함께 6.6 N/mm^2 의 인장 절단 강도가 측정되었다.