

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0051069
C09J 175/04 (2006.01) (43) 공개일자 2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0083067

(22) 출원일자 2005년09월07일

(30) 우선권주장 10 2004 043 342.9 2004년09월08일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 테-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 빈테르만텔, 마티아스
 독일 51061 쾰른 뢰발더 코무날베크 10
 귀르틀러, 크리스토프
 독일 50676 쾰른 마우리티우스발 23
 쉘하스, 미하엘
 독일 50733 쾰른 토고스트라췌 3
 트린크스, 라이너
 독일 41539 도르마겐 암 쉬로르트 17
 메켈, 발터
 독일 40627 뒤셀도르프 암 긴스테르베르크 31

(74) 대리인 장수길
 김영

심사청구 : 없음

(54) 블록 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는 접착제 조성물

요약

본 발명은

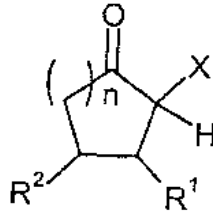
A) i) 5 내지 60 중량%의 유리 NCO 기 함량을 갖는 하나 이상의 방향족, 지방족, 방향지방족 및(또는) 시클로지방족 디이소시아네이트,

ii) 하나 이상의 폴리에스테르 폴리올, 및(또는) 하나 이상의 폴리에테르 폴리올 및(또는) 하나 이상의 폴리카르보네이트 폴리올을 함유하는 폴리올 성분,

iii) 블록킹제로서 하기 화학식 1에 해당하는 CH-산성 시클릭 케톤으로부터 제조되며 0.1 내지 20 중량%의 블록 이소시아네이트기(NCO로 계산)의 함량을 갖는 하나 이상의 블록 폴리우레탄 예비중합체, 및

B) OH 성분이 β -위치 아민 성분에 의해 활성화되는 하나 이상의 OH 관능성 화합물을 포함하는 반응성 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 반응성 조성물과 함께 결합된 두 피착체(adherend)를 포함하는 복합 시스템에 관한 것이다.

화학식 1



식 중,

X는 전자 끄는 기를 나타내고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 라디칼 H, C_1-C_{20} (시클로)알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_1-C_{20} (시클로)알킬 에스테르 또는 아마이드, C_6-C_{24} 아릴 에스테르 또는 아마이드, 4-원 내지 8-원 고리의 일부일 수도 있는 탄소 원자수 1 내지 24의 혼합 지방족/방향족 라디칼을 나타내고,

n은 0 내지 5의 정수이다.

색인어

디이소시아네이트, 폴리올, 블록킹제, 블록 폴리우레탄 예비중합체, 관능성 화합물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 블록 폴리우레탄 예비중합체 기재의 신규한 반응성 조성물, 그의 제조 방법 및 접착제 조성물에서의 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

이소시아네이트기의 일시적 보호를 위한 폴리이소시아네이트 또는 폴리우레탄 예비중합체의 블록킹은 공지된 작업 방법이며 문헌[Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, pp.61-70]에 기술되어 있다. 원칙적으로 적당한 블록킹제의 개요는 문헌[Wicks 등, Progress in Organic Coatings 1975, 3, pp. 73-79, 1981, 9, pp. 3-28 및 1999, 36, pp. 148-172]에서 찾을 수 있다. 블록 폴리이소시아네이트 또는 폴리우레탄 예비중합체를 함유하는 경화성 조성물은 예를 들어 폴리우레탄(PUR) 래커 또는 폴리우레탄(PUR) 접착제에 사용된다.

따라서, DE-A 제 199 63 585 호는 선형 폴리에테르 및 임의로 디이소시아네이트가 있는 무정형 폴리에스테르와 혼합된 적어도 부분적으로 결정성인 선형 폴리에스테르(반응성 이소시아네이트기는 부분적으로 또는 완전히 공지의 블록킹제로 블록화된다)와 가교제 성분으로서 디아민 및(또는) 이들의 에폭시 부가물을 반응시켜 수득된, 이소시아네이트기를 갖는 예비중합체를 함유하는 고온 용융 접착제 조성물을 기술한다.

EP-A 제 0 419 928 호에는, 실온에서 적어도 부분적으로 결정성이고 주로 선형이며 열의 영향하에서 경화가능한, 보존 수명이 긴 원-팩(one-pack) 폴리우레탄 접착제가 기술되어 있다. 이들은 폴리우레탄 화학에서 알려진 일관능성 블록킹제로 캡핑된 이소시아네이트기 및 하나 이상의 저분자량 NH- 및(또는) OH-관능성 사슬 연장제 또는 가교제를 함유하는, 적어도 부분적으로 결정성인 폴리우레탄 예비중합체를 기재로 한다.

블록 이소시아네이트는 또한 접착제 시스템의 성분으로서 US-B 제 4 798 879 호에 기술되어 있다. 실온에서 급속히 경화하는, 블록 이소시아네이트기 및 일차 아민을 경화제로서 함유하는 예비중합체로 이루어진 2-성분 시스템이 여기에 기술되어 있다.

전술한 접착제 조성물에서 블록킹제는 하기 과제를 수행한다: 1) NCO 기가 NH 및(또는) OH 가교제 성분과 조기 반응하는 것을 방지하고, 및 2) 그의 고유의 블록킹되지 않는 성질에 의해 특정 온도 범위에서 접착제의 경화를 조절한다. 이밖에, 접착제 조성물의 증가된 보존 수명이 초래되는데, 그 이유는 제조 또는 저장하는 동안 접착제로 운반되어 점도 증가를 초래하며 궁극적으로 가공 전에 경화를 초래하는 미량의 물과의 바람직하지 않은 부반응을 방지하기 때문이다.

그러나, 개별 블록킹제는 이들 원하는 성질 이외에 또한 비용-효율, 환경 문제 및 중요한 생리학적 효과의 부족과 같은 단점을 초래한다.

휘발성 유기 화합물은 블록킹제의 분리에 의해 방출된다. 이 화합물은 일반적으로 접착제층에 남아 가스제로서 작용하여 접착 제제의 적용 성질 프로파일에 대해 악영향을 나타낸다. 또한, 블록킹제의 분리는 평형 반응이다. 분리된 블록킹제는 접착제층에 남아있기 때문에, 비블록화는 완전히 실시되지 않으며, 이것은 접착제의 불완전한 가교를 초래한다. 이것은 또한 접착제의 적용 성질 프로파일의 상당한 손상을 야기한다. 그러나, 분리된 블록킹제를 접착제층에 방치한다면, 블록킹제의 기체상 누출은 접착제층에서 거품 형성을 초래할 수 있으며, 따라서 결합된 접합부의 강도를 또한 감소시킨다.

WO-A 제 03/004545 호에서, 방출이 없는 블록 유기 폴리이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 예비중합체가 개시되었으며, 특별한 CH-산성 시클릭 케톤이 블록킹제로서 사용된다. 블록 이소시아네이트의 가교는 분리, 즉, 블록킹제의 방출없이 15 분 내지 30 분 내에 110℃ 내지 140℃의 온도 범위에서 또는 2 분 내에 300℃ 내지 400℃의 온도에서 폴리올과 함께 일어난다. 더욱이, 본 발명에 따른 블록화된 폴리이소시아네이트는 디- 또는 폴리아민과도 경화될 수도 있는 것으로 언급되었다. 이 반응은 바람직하게는 실온에서 수행되어야 한다. 그러나, 많은 기체가 15 내지 30 분의 기간에 걸쳐 110 내지 130℃의 온도에서 비가역적으로 손상되기 때문에, 상술한 반응 조건에서 이 시스템은 접착제로서 광범위하게 사용되지 못한다. 이밖에, 이들 가교 조건은 또한 경제적인 관점 (에너지 비용)에서 종종 적당하지 않다.

DE-A 제 102 60 300 호는 방출 없는 블록 폴리우레탄 가교제 기재의 분말 코팅에 대한 가교제를 개시한다. 특유의 CH-산성 시클릭 케톤을 사용하여 다시 블록킹을 수행한다. 공지의 경화제를 사용하여 1 내지 6 분간에 걸쳐 110℃ 내지 220℃의 온도에서 분말 코팅에 대해 경화를 수행한다. 여기에서 다시, 이러한 가교 조건은 이미 언급된 바와 같은 이유로 인하여 접착제에 대하여 사용되지 못한다.

DE-A 제 102 60 299 호는 방출 없이 경화되며 폴리에테르를 기재로 하며 특유의 CH- 산성 시클릭 케톤으로 블록화된 폴리우레탄 예비중합체, 및 이로부터 제조되는 실온 경화성 반응성 조성물, 및 접착제, 밀봉제, 몰딩 및 코팅의 제조에 사용되는 이들의 용도를 기술한다. 블록 예비중합체의 경화는 60 내지 500 g/몰의 분자량을 갖는 폴리아민 또는 상표명 제파민(Jeffamine)® 으로 헌츠맨(Huntsman)에서 시판되는 폴리에테르 아민을 사용하여 수행한다. 이들 시스템의 경화는 수 분 내지 수 시간내에 실온에서 일어난다. 이것은 2-성분 시스템이며, 짧은 경화 시간으로 인하여 매우 제한된 가공 시간 (포트(pot) 수명)을 갖는다. 이것은 예컨대, 큰 면적 기재의 결합일때, 가공상의 문제를 야기할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 블록킹제의 방출없이, 즉 블록킹제의 분리없이 반응하고, 주위 온도에서 양호한 보존 수명을 갖고, 저온에서 가교되며, 동시에 충분히 긴 포트 수명 또는 가공 시간을 나타내는 접착제 제제로서 블록 폴리우레탄(PUR) 예비중합체 기재의 반응성 조성물을 제공하는 것이다.

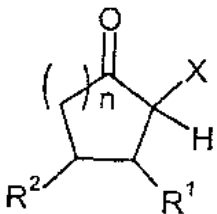
이 목적은 특유의 CH-산성 화합물로 블록화되고 열활성화 접착제 조성물을 위한 가교제 성분으로서 매우 적당한 본 발명에 따른 PUR 예비중합체 기재의 반응성 조성물로 성취될 수 있다. 이들 특별하게 블록화된 폴리이소시아네이트 예비중합체는 OH 성분이 β -위치 아민 성분에 의해 활성화되고 실온에서 수시간에 걸쳐 또는 50°C 내지 90°C의 온도에서 수 분내지 수 시간내에 휘발성 물질의 분리없이 경화되는 OH 관능성 반응물과 조합될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기를 함유하는 반응성 조성물에 관한 것이다:

- A) i) 5 내지 60 중량%의 유리 NCO 기 함량을 갖는 하나 이상의 방향족, 지방족, 방향지방족 및(또는) 시클로지방족 디이소시아네이트,
- ii) 하나 이상의 폴리에스테르 폴리올, 및(또는) 하나 이상의 폴리에테르 폴리올 및(또는) 하나 이상의 폴리카르보네이트 폴리올을 함유하는 폴리올 성분,
- iii) 블록킹제로서 하기 화학식 1에 해당하는 CH-산성 시클릭 케톤으로부터 제조되며 0.1 내지 20 중량%의 블록 이소시아네이트기(NCO로 계산)의 함량을 갖는 하나 이상의 블록 폴리우레탄 예비중합체,
- B) OH 성분이 β -위치 아민 성분에 의해 활성화되는 하나 이상의 OH 관능성 화합물,
- C) 임의로 촉매 및
- D) 임의로 첨가제 및(또는) 보조제.

<화학식 1>



식 중,

X는 전자 끄는 기를 나타내고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 라디칼 H, C_1 - C_{20} (시클로)알킬, C_6 - C_{24} 아릴, C_1 - C_{20} (시클로)알킬 에스테르 또는 아마이드, C_6 - C_{24} 아릴 에스테르 또는 아마이드, 4-원 내지 8-원 고리의 일부일 수도 있는 탄소 원자수 1 내지 24의 혼합 지방족/방향족 라디칼을 나타내고,

n은 0 내지 5의 정수이다.

본 발명은 또한 본 발명에 따른 반응성 조성물과 함께 결합된 두 피착체(adherend)를 포함하는 복합 시스템에 관한 것이다.

블록 폴리우레탄 예비중합체 A)의 제조를 위한 성분 i)로서 적당한 디이소시아네이트는 5 내지 60 중량%(디이소시아네이트 기준)의 이소시아네이트 함량 및 지방족, 시클로지방족, 방향지방족, 및(또는) 방향족 결합 이소시아네이트기를 갖는 것이다. 예로는 1,4-디이소시아네이트부탄, 1,6-디이소시아네이트헥산(HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아네이트펜탄, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 또는 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이트헥산, 1,10-디이소시아네이트데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1-이소시아네이트-

3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(이소포론 다이소시아네이트, IPDI), 4,4'-다이소시아네이트디시클로헥실메탄, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)이소시아네이트메틸시클로헥산, 비스(이소시아네이트메틸)노르보르난, 1,3- 및 1,4-비스(2-이소시아네이트프로프-2-일)벤젠(TMXDI), 2,4- 및(또는) 2,6-다이소시아네이트톨루엔(TDI), 2,2'-, 2,4'- 및(또는) 4,4'-다이소시아네이트디페닐메탄(MDI), 1,5-다이소시아네이트나프탈렌 또는 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)벤젠을 포함한다. 바람직한 다이소시아네이트는 1,6-다이소시아네이트헥산(HDI), 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(이소포론 다이소시아네이트, IPDI), 4,4'-다이소시아네이트디시클로헥실메탄, 2,4- 및(또는) 2,6-다이소시아네이트톨루엔(TDI) 및 2,2'-, 2,4'- 및(또는) 4,4'-다이소시아네이트디페닐메탄(MDI)이다.

적당한 출발 성분 i)은 또한 전술한 다이소시아네이트로부터 제조되며 우레트디온(uretdione), 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진 디온, 우레탄, 알로파네이트, 아실우레아, 비우렛 및(또는) 옥사디아진 트리온 기를 갖는 폴리이소시아네이트 부가물을 포함한다. 예로는, 예를 들어 문헌[J. Prakt. Chem. 336(1994)185-200] 또는 DE-A 제 16 70 666 호, DE-A 제 19 54 093 호, DE-A 제 24 14 413 호, DE-A 제 24 52 532 호, DE-A 제 26 41 380 호, DE-A 제 37 00 209 호, DE-A 제 39 00 503 호, DE-A 제 39 28 503 호, EP-A 제 336 205 호, EP-A 제 339 396 호, 및 EP-A 제 798 299 호에 기재된 것들을 들 수 있다.

블록 폴리우레탄 예비중합체의 제조를 위한 성분 ii)로서 적당한 폴리올은 폴리우레탄 화학에서 공지된 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및(또는) 폴리카르보네이트 폴리올을 포함한다.

약 200 내지 약 10,000 g/mol, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 6,000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 폴리에스테르 폴리올이 폴리올 성분 ii)로서 적당하다. 폴리에스테르 폴리올은 저분자량 알콜, 특히 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥산디올, 부탄디올, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 또는 트리메틸올프로판과 카프로락톤과의 반응에 의해 형성될 수 있다. 또한 폴리에스테르 폴리올의 제조를 위한 다관능성 알콜로서 적당한 것은 1,4-히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,2,4-부탄트리올, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜이다.

다른 적당한 폴리에스테르 폴리올은 중축합에 의해 생성될 수 있다. 2 관능성 및(또는) 3 관능성 알콜은 축합 반응에서 부족량의 디카르복실산 및(또는) 트리카르복실산, 또는 그의 반응성 유도체와 반응하여 폴리에스테르 폴리올을 형성할 수 있다. 적당한 디카르복실산은 아디프산 또는 숙신산 및 이들의 16 C 원자 이하의 고급 동족체; 말레산 또는 푸마르산과 같은 불포화 디카르복실산; 및 방향족 디카르복실산, 특히 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산과 같은 이성질체 프탈산을 포함한다. 트리카르복실산으로서 적당한 것은 시트르산 또는 트리멜리트산을 포함한다. 상기 산은 개별적으로 또는 2 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 특히 적당한 알콜은 헥산디올, 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필-3-히드록시-2,2-디메틸프로판노에이트, 트리메틸올프로판 또는 이들 알콜의 2 이상의 혼합물을 포함한다. 특히 적당한 산은 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디프산 또는 도데칸디오산 또는 이들의 혼합물이다.

고분자량을 갖는 폴리에스테르 폴리올은 다관능성, 바람직하게는 2 관능성 알콜(임의로 소량의 3 관능성 알콜과 함께) 및 다관능성, 바람직하게는 2 관능성 카르복실산과의 반응 생성물을 포함한다. 유리 폴리카르복실산 대신에, 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 바람직하게는 1 내지 3 C 원자의 알콜을 갖는 상응하는 폴리카르복실산 에스테르가 또한 사용될 수 있다. 폴리카르복실산은 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 헤테로시클릭, 또는 양자일 수 있다. 이들은 예컨대 알킬기, 알케닐기, 에테르기 또는 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 폴리카르복실산으로서 적당한 것은 숙신산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디오산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이량체 지방산 또는 삼량체 지방산 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

예컨대 ϵ -카프로락톤 기재의 락톤으로부터 수득가능한 폴리에스테르는 "폴리카프로락톤"으로도 알려져 있거나, 또는 히드록시카르복실산, 예를 들어, ω -히드록시카프르산이 사용될 수도 있다.

올레오화학 기원의 폴리에스테르 폴리올이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 이들 폴리올은 1 내지 12 C 원자를 갖는 하나 이상의 알콜과 적어도 부분적으로 올레핀 불포화된 지방산 함유 지방 혼합물의 에폭시화 트리글리세리드의 완전한 개환 및 후속하는 트리글리세리드 유도체의 부분 에스테르교환 반응으로 알킬기에 1 내지 12 C 원자를 갖는 알킬 에스테르 폴리올을 형성함으로써 제조될 수 있다.

폴리올 성분 ii)로서 적당한 폴리에테르 폴리올은 폴리우레탄 화학에서 공지되어 있다. 이들은 전형적으로 시클릭 에테르 또는 다른 시클릭 에테르의 혼합물과의 반응에 의해 출발물질로서 저분자량의 다관능성 OH- 또는 NH-관능성 화합물로부터 출발하여 수득된다. KOH와 같은 염기 또는 이중 금속 시아나이드 기재 시스템은 이러한 반응에 촉매로서 사용된다. 이 목적을 위해 적당한 제조 공정은 예컨대 US-B 제 6 486 361 호 또는 문헌[L.E. St. Pierre, Polyethers Part I, Polyalkylene Oxide and other Polyethers, 편집자: 노만 지. 게이로드(Norman G. Gaylord); High Polymers Vol.XIII; 인터사이언스 출판사; Newark 1963; p. 130 ff]에 개시되어 있다.

적당한 출발물질은 시클릭 에테르와 다중첨가반응할 수 있는, 바람직하게는 2 내지 8개, 더 바람직하게는 2 내지 6개의 수소 원자를 갖는다. 이러한 화합물은 물, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 비스페놀 A, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트리메틸폴프로판, 펜타에리트리톨 또는 소르비톨을 포함한다.

알킬렌 옥시드, 예를 들어 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 에피클로히드린, 스티렌 옥시드 또는 테트라히드로푸란이 시클릭 에테르로서 적당하다. 성분 ii)에서, 프로필렌 옥시드, 에틸렌 옥시드 및(또는) 테트라히드로푸란 단위가 있는 상술한 출발물질 기재의 폴리에테르가 바람직하게 사용되며, 더 바람직하게는 프로필렌 옥시드 및(또는) 에틸렌 옥시드 단위가 있는 것이 사용된다.

폴리올 성분 ii)로서 적당한 폴리에테르 폴리올은 약 200 내지 20,000 g/mol, 바람직하게는 약 500 내지 12,000 g/mol 및 더 바람직하게는 약 1,000 내지 약 8,000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는다.

폴리올 성분 ii)로서 사용하기에 적당한 폴리카르보네이트 폴리올은 실질적으로 선형이고 2개 이상, 바람직하게는 말단의 OH 기를 소유한다. 이들은 디아릴 카르보네이트(예컨대, 디페닐 카르보네이트 또는 포스젠)과 디올(예컨대, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 또는 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜 또는 이들의 혼합물)의 반응에 의해 수득될 수 있다.

성분 i) 및 ii)의 서로에 대한 비는 OH 기에 대한 NCO 기의 당량비가 1.2 내지 4.0, 바람직하게는 1.4 내지 3.0이 되도록 선택된다.

폴리우레탄 예비중합체 A)를 제조하기 위한 성분 i) 및 ii)의 반응은 반응 온도에서 액체인 폴리올을 과량의 폴리이소시아네이트와 블렌드하고 일정 NCO 함량이 얻어질 때까지 균일 혼합물을 교반함으로써 일어난다. 반응 온도는 40℃ 내지 180℃, 바람직하게는 50℃ 내지 140℃ 이다. 또한, 폴리우레탄 예비중합체 A)의 제조는 본래 교반 용기 캐스케이드 또는 적당한 믹서, 예컨대 회전자-고정자 원리에 따른 고속 믹서내에서 연속적으로 일어날 수 있다.

폴리에스테르 및(또는) 폴리에테르 및(또는) 폴리카르보네이트 폴리올 또는 그의 일부분을 부족량의 디이소시아네이트, 바람직하게는 1,6-디이소시아네이트헥산(HDI), 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄, 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔(TDI) 및(또는) 2,4'- 및(또는) 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄(MDI)으로 개질하고, 반응의 완결시 우레탄기 함유 폴리올을 과량의 디이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄 예비중합체(A)를 형성하는 것도 또한 가능하다. 필요하다면, NCO/OH 반응을 촉진하는 촉매 및(또는) 용매도 또한 성분 i) 및 ii)의 반응 동안 임의로 첨가할 수도 있다.

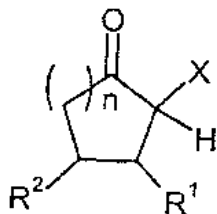
폴리우레탄 화학에서 알려진 아민 또는 유기금속 화합물은 촉매로서 적당하다. 적당한 아민 촉매는 삼차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸벤질아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디에틸 에테르, 1,8-디아자비스시클로-5,4,0-운데센-7 (DBU) 및 N,N'-디모르폴리노디에틸 에테르(DMDEE); 및 알칸올아민 화합물, 예를 들어 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민 및 디메틸아미노에탄올을 포함한다.

또한 적당한 것은 주석, 납, 철, 티탄, 비스무트 또는 지르코늄의 유기금속 화합물, 예컨대 염화철(III), 염화아연, 납 옥토에이트 및 바람직하게는 주석 염, 예컨대 주석 디옥토에이트, 아세트산주석(II), 에틸헥소에이트 및 디에틸헥소에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸 디라우릴주석 머캅타이드 및 디알킬주석(IV) 카르복실레이트이다. 주석 산화물 및 황화물, 및 주석 티올레이트가 또한 사용될 수 있다. 구체적인 화합물은 비스(트리부틸주석)옥시드, 비스(트리옥틸주석)옥시드, 디부틸- 및 디옥틸주석 비스(2-에틸헥실티올레이트), 및 디부틸- 및 디옥틸주석 디도데실티올레이트를 포함한다. Ti 화합물, 특히 Ti(IV)-O-알킬 화합물이 또한 적당하다. 적당한 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 2-펜틸 및 3-펜틸; 바람직하게는 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 t-부틸을 포함한다. 특히 바람직한 것은 Ti(IV)부틸레이트이다. 유기비스무트 화합물로서 2 내지 20 C 원자, 바람직하게는 4 내지 14 C 원자를 갖는 카르복실산인 비스무트 카르복실레이트가 특히 사용된다.

촉매가 사용된다면, 이는 성분 i) 및 ii)의 총량을 기준으로 0.01 내지 8 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

블록 폴리우레탄 예비중합체 A)의 제조를 위한 출발 화합물 iii)은 하기 화학식 1에 상응하는 CH-산성 시클릭 케톤이다:

<화학식 1>



식 중,

X는 전자 끄는 기를 나타내고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 라디칼 H, C_1-C_{20} (시클로)알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_1-C_{20} (시클로)알킬 에스테르 또는 아마이드, C_6-C_{24} 아릴 에스테르 또는 아마이드, 4-원 내지 8-원 고리의 일부일 수도 있는 탄소 원자수 1 내지 24의 혼합 지방족/방향족 라디칼을 나타내고,

n은 0 내지 5의 정수이다.

화학식 1에서 전자 끄는 기 X는 α -위치 수소의 CH 산도를 초래하는 임의의 치환기일 수 있다. 예로는 에스테르기, 아마이드기, 술폰기, 니트로기, 포스포네이트기, 니트릴기, 이소니트릴기, 카르보닐기, 폴리할로알킬기 및 할로젠, 특히 불소 및 염소를 포함한다. 니트릴기 및 에스테르기가 바람직하며, 카르복실산 메틸 에스테르기 및 카르복실산 에틸 에스테르기가 특히 바람직하다.

적당한 출발 화합물 iii)은 또한 고리가 임의로 산소, 황 또는 질소 원자와 같은 헤테로원자를 포함하는 화학식 1과 유사한 화합물이다. 헤테로원자가 고리에 존재하여야 한다면, 바람직한 구조 요소는 락톤 또는 티오락톤의 것이다.

화학식 1의 활성화 시클릭 케톤은 바람직하게는 5($n=1$) 또는 6($n=2$)의 고리 크기를 가지며, 바람직하게는 n이 1 내지 2인 것이다.

바람직한 출발 화합물 iii)은 시클로펜탄온-2-카르복시메틸 에스테르 및 -카르복시에틸 에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복실산 니트릴, 시클로헥산온-2-카르복시메틸 에스테르 및 -카르복시에틸 에스테르 또는 시클로헥산온-2-카르보닐메틸이다. 특히 바람직한 것은 시클로펜탄온-2-카르복시메틸 에스테르 및 -카르복시에틸 에스테르 및 시클로헥산온-2-카르복시메틸 에스테르 및 -카르복시에틸 에스테르이다. 시클로펜탄온 시스템은 디메틸 아디페이트 또는 디에틸 아디페이트의 디이크만(Dieckmann) 축합에 의해 쉽게 공업적으로 수득된다. 시클로헥산온-2-카르복시메틸 에스테르는 메틸 살리실레이트의 수소화에 의해 제조될 수 있다.

성분 i) 및 ii)를 반응시켜 제조된 폴리우레탄 예비중합체를, 시클릭 케톤 iii)을 사용하여 블록킹하는 것은 일반적으로 촉매의 존재하에 일어난다. 0.8 내지 1.2 몰의 시클릭 케톤 iii)이 폴리우레탄 예비중합체내에 존재하는 이소시아네이트기의 당량당 사용된다. 바람직하게는 블록화된 폴리우레탄 예비중합체로부터의 이소시아네이트기 1 당량은 블록킹제 1 당량과 반응된다.

블록킹 반응을 촉진하기 위한 적당한 촉매는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염기, 예컨대 분말 탄산 나트륨(소다)를 포함한다. 사용된 시클릭 케톤 iii)에 따라, 트리소듐 포스페이트 또는 아민 염기, 예컨대 다브코(Dabco)[®](1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄)이 또한 사용될 수 있다. 주기율표의 제 2 아족 금속의 카르보네이트가 또한 적당하다. 탄산 나트륨 또는 탄산

칼륨이 바람직하게 사용된다. 대안적으로, NCO 기 함유 폴리우레탄 예비중합체와 시클릭 케톤 iii)의 반응은 또한 촉매로서 아연 염의 존재하에 수행될 수 있다. 아연-2-에틸 헥사노에이트와의 반응이 특히 바람직하다. 촉매의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

촉매는 일반적으로 NCO 말단 예비중합체의 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량% 및 더 바람직하게는 0.07 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.

반응은 0°C 내지 140°C에서 수행될 수 있다. 15°C 내지 90°C의 온도 범위가 바람직하다.

블록킹은 적당한 용매의 존재 또는 부재 하에 일어나며, 용매는 공지된 페인트 용매, 예컨대 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈, 톨루엔, 크실렌, 방향족 함유 용매로서 엑슨 케미(Exxon Chemie)에서 공급되는(솔베소(Solvesso)100[®]) 용매 나프타, 및 상기 용매의 혼합물을 포함한다.

시클릭 케톤 iii) 이외에, 다른 알려진 블록킹제도 또한 블록 예비중합체 A)의 제조에 사용될 수 있다. 시클릭 케톤 iii)의 양은 블록킹제의 중량을 기준으로 적어도 30 중량%, 바람직하게는 50 중량% 및 더 바람직하게는 100 중량%이다. 적당한 추가의 블록킹제는 디이소프로필아민, 디에틸 말로네이트, 아세트아세트산 에스테르, 아세톤 옥심, 부탄온 옥심, ϵ -카프로락탐, 3,5-디메틸피라졸, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸 또는 이들 블록킹제의 혼합물을 포함한다.

이러한 방법으로 수득된 블록 폴리우레탄 예비중합체 A)는 일반적으로 블록 예비중합체의 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15.6 중량% 및 더 바람직하게는 0.1 내지 14 중량%의 블록 이소시아네이트기(NCO로서 계산됨)의 함량을 갖는다. 이들은 본 발명에 따른 반응성 조성물의 제조를 위한 출발 성분으로서 현저하게 적당하다.

성분 B)의 OH-관능성 화합물은 OH 기가 β -위치 아민 성분에 의해 활성화되는 폴리올이다. 이들 혼합 관능성 반응물은 에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 또는 다관능성 아미노에탄올을 포함한다. 바람직한 혼합 관능성 반응물은 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민 또는 N,N-비스(2-히드록시에틸)아민이다.

본 발명에 따른 반응성 조성물을 제조하기 위해, 블록화된 폴리우레탄 예비중합체 A)는 0.6 내지 1.4개, 바람직하게는 0.8 내지 1.2개, 더 바람직하게는 0.9 내지 1.1개의 이소시아네이트 반응성 기가 모든 블록 및 임의로 유리 이소시아네이트 기에 대해 존재하도록 하는 양으로 OH-관능성 반응물 B)와 조합한다.

수득한 반응성 조성물은 가능한 실온과 같은 낮은 온도에서 가교를 할 수 있거나 또는 열의 공급으로 가교를 촉진하는 적당한 촉매 C)를 임의로 포함할 수 있다.

적당한 촉매 C)는 디부틸주석 디라우레이트(DBTL), 티타늄-2-에틸헥사노에이트, 티타늄 테트라이소프로필레이트 및 기타 통상의 티탄(IV)화합물, 지르코늄-2-에틸헥사노에이트 및 기타 통상의 지르코늄(IV) 화합물, 알루미늄 트리메틸레이트, 스칸듐 트리플루오로메탄술포네이트, 이트륨-2-에틸헥사노에이트, 이트륨 트리플루오로메탄술포네이트, 란타늄-2-에틸헥사노에이트, 란타늄 트리플루오로메탄술포네이트, 코발트-2-에틸헥사노에이트, 구리-2-에틸헥사노에이트, 인듐 트리플루오로메탄술포네이트, 갈륨 아세틸아세토네이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 리튬-2-에틸헥사노에이트, 리튬 트리플루오로메탄술포네이트, 소듐-2-에틸헥사노에이트, 소듐 아세테이트, 소듐 트리플루오로메탄술포네이트, 마그네슘-2-에틸헥사노에이트, 마그네슘 트리플루오로메탄술포네이트, 칼슘-2-에틸헥사노에이트, 칼슘 트리플루오로메탄술포네이트, 아연-2-에틸헥사노에이트, 아연 디티오카르바메이트, 아연 아세틸아세토네이트, 아연 테트라메틸헵타디오네이트, 아연 살리실레이트, 염화 아연 및 기타 통상의 아연(II) 화합물, 비스무트-2-에틸헥사노에이트 및 비스무트 아세테이트를 포함한다.

바람직한 촉매 C)는 아연 및 비스무트 화합물; 아연-2-에틸헥사노에이트 및 비스무트-2-에틸헥사노에이트가 특히 바람직하다.

촉매는 일반적으로 반응성 조성물의 중량을 기준으로 0.00001 내지 2.0%, 바람직하게는 0.05 내지 1.0% 및 더 바람직하게는 0.01 내지 0.7%의 양으로 사용된다.

반응성 조성물은 또한 제제 첨가제로서 접착제 기술에 알려진 첨가제 D)를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 가소제, 충전제, 안료, 건조제, 광안정화제, 산화방지제, 텍스트로픽제 및 정착제(adhesion promoter)를 포함한다. 카본 블랙, 침전 실

리카, 열분해법 실리카, 광물성 초크 및 침전 초크가 적당한 충전제의 예이다. 적당한 가소제는 프탈산 에스테르, 아디프산 에스테르, 페놀의 알킬술폰산 에스테르 또는 인산 에스테르를 포함한다. 열분해법 실리카, 폴리아미드, 경화 피마자유 유도체 또는 폴리비닐 클로라이드가 텍소프로픽제의 예이다.

적당한 건조제는 특히 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, i-부틸트리메톡시실란 및 헥사데실트리메톡시실란과 같은 알콕시실릴 화합물; 산화 칼슘(CaO)과 같은 무기 물질; 및 토실 이소시아네이트와 같은 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 포함한다. 공지의 관능성 실란, 예컨대 전술한 아미노실란 및 또한 N-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시 및(또는) N-아미노에틸-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 에폭시실란 및(또는) 머캅토실란이 정착제로서 사용될 수 있다.

성분 A) 및 B) 및 임의로 C) 및(또는) D)로부터의 본 발명에 따른 반응성 조성물의 제조는 바람직하게는 -20℃ 내지 50℃ 및 더 바람직하게는 0℃ 내지 40℃의 온도에서 일어난다.

본 발명에 따른 반응성 조성물은 접착제, 밀봉제, 코팅, 매립 화합물(embedding compounds) 또는 몰딩의 제조를 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 반응성 조성물을 사용하여 접착제를 제조하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 반응성 조성물은 금속, 플라스틱, 유리, 목재, 가죽 및 식물과 같은 광범위하고 다양한 물질들 그 자체 또는 서로를 결합시키는데 적당하다.

본 발명은 또한 결합될 피착체의 한쪽 또는 양쪽이 본 발명에 따른 반응성 조성물로 코팅된 복합 시스템의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 코팅으로서 본 발명에 따른 반응성 조성물을 함유하는 복합 시스템을 제공한다.

선택된 본 발명에 따른 반응성 조성물의 조성에 따라, 이들은 주위 조건, 즉 바람직하게는 -30℃ 내지 50℃의 온도 및 10% 내지 90%의 상대 습도에서 수시간 내지 수일내에 경화될 수 있다. 50℃ 초과와 온도, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 100℃, 및 더 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 80℃의 온도로 상승시킴으로써, 실제로 바람직할 수 있는 경화가 추가로 촉진될 수 있다. 이 경우, 본 발명에 따른 반응성 조성물은 선택된 조성에 따라 수 분 내지 수 시간내에 경화된다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 설명된다.

실시예

하기 실시예에서 백분율은 중량 백분율이다.

점도는 SV 측정컵 및 SV DIN 2 센서가 있는 독일 카를스루에의 써모 하크(Thermo Haake)사에서 시판되는 비스코 테스터(Visco Tester) VT 550 회전 점도계를 사용하여 23℃의 시험 온도에서 측정하였다.

예비중합체 및 반응 혼합물의 NCO 함량은 DIN EN 1242에 따라 측정하였다.

출발 화합물

시클로펜탄온-2-카르복시에틸 에스테르(플루카(Fluka)사에서 시판)

N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민(플루카사에서 시판되며 임의의 추가의 정제없이 사용됨)

α -산성 시클릭 케톤으로 블록화된 폴리우레탄 예비중합체의 제조

블록 폴리우레탄 예비중합체 A:

질소 대기하에서, HDI 및 폴리에테르 디올(데스모뒤어(Desmodur)[®] E305; 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG), 레버쿠젠, NCO 함량 12.5%, 당량 중량 336 g/당량)로부터 제조된 100.8 g(0.30 당량)의 NCO 예비중합체 및 0.095 g의 아연-2-에틸헥사노에이트를 환류 응축기 및 내부 온도계가 부착된 250 ml 4 목 플라스크에 초기에 충전하였다. 반응 온도가 40℃를 초과하지 않도록 하여, 47.8 g (0.306 당량)의 시클로펜탄온-2-카르복시에틸 에스테

르를 그 후 실온에서 서서히 적가하였다. 필요하다면 혼합물을 냉각시키기 위해 수욕을 이용할 수 있다. 에스테르의 모두가 첨가되었을 때, 반응 혼합물의 NCO 함량이 0이 될 때까지 40℃에서 교반을 계속하였다. 예비중합체의 블록화된 NCO 함량은 8.52%이었다.

블록 폴리우레탄 예비중합체 B:

질소 대기하에서, 디이소시아네이트톨루엔(TDI) 및 폴리에테르 디올(데스모뮌®E15; 바이엘 머티리얼사이언스 아게, 레버쿠젠, NCO 함량 4.3%, 당량 중량 974.5 g/당량)으로부터 제조된 146.2 g(0.15 당량)의 NCO 예비중합체 및 0.170 g의 아연-2-에틸헥사노에이트를 환류 응축기 및 내부 온도계가 부착된 250 ml 4 목 플라스크에 초기에 충전하였다. 반응 온도가 40℃를 초과하지 않도록 하여, 23.4 g (0.15 당량)의 시클로펜탄온-2-카르복시에틸 에스테르를 그 후 실온에서 서서히 적가하였다. 필요하다면 혼합물을 냉각시키기 위해 수욕을 이용할 수 있다. 에스테르의 모두가 첨가되었을 때, 반응의 NCO 함량이 0이 될 때까지 40℃에서 교반을 계속하였다. 예비중합체의 블록화된 NCO 함량은 3.71% 이고 점도는 48,900 mPas이었다.

블록 폴리우레탄 예비중합체 C:

1.2 당량의 2,6-디이소시아네이트톨루엔(TDI) 및 348.1g의 아세톤을 50 ℃의 온도에서 500 ml의 3 목 플라스크로 초기에 충전하였다. 150 g의 폴리에스테르 디올(바이콜(Baycoll)®AD 1225; 바이엘 머티리얼사이언스 아게, 레버쿠젠, 히드록시 가(value) 225 mg KOH/g 물질, 6.52 내지 7.12%의 히드록시 함량에 대응함)을 그 후 첨가하였다. 온도는 60℃를 초과하지 않도록 유지하였다. 우레탄 단계를 위한 NCO 함량이 도달(4.18%)될 때까지 혼합물을 반응시켰다. 그 후, 45 ℃로 냉각하였다. 93.7 g(0.6 당량)의 시클로펜탄온-2-카르복시에틸 에스테르 및 348 mg 아연-2-에틸헥사노에이트를 첨가하였다. NCO 함량이 0이 될 때까지 45 내지 50 ℃에서 혼합물을 반응시켰다. 그 후, 아세톤을 증류 제거하였다. 수득한 생성물은 14.5%의 블록화된 NCO 함량을 가졌다. 물질은 고체이었다.

블록 폴리우레탄 예비중합체 D:

질소 대기하 60℃의 온도에서, 193.93 g(2.23 당량)의 2,6-디이소시아네이트톨루엔(TDI)을 교반기, 환류 응축기 및 내부 온도계가 있는 2,000 ml 4 목 플라스크로 초기에 충전하였다. 1114.56 g(1.11 당량)의 폴리프로필렌 글리콜(아클레임(Acclaim)®2200; 바이엘 머티리얼사이언스 아게, 레버쿠젠, 독일, 약 56 mg KOH/g의 히드록시 가, 2의 표시 관능도)은 그 후 첨가하는 동안 온도가 60 ℃를 초과하지 않도록 적하 깔때기를 통해 서서히 첨가하였다. 폴리에테르의 모두가 첨가되었을 때, 우레탄 단계를 위한 NCO 함량이 도달(3.58%)될 때까지 60℃에서 교반을 계속하였다. 혼합물을 50 ℃까지 냉각시키고 1.5 g 양의 아연-2-에틸헥사노에이트를 그 안에서 교반하였다. 191.5 g(1.23 당량)의 시클로펜탄온-2-카르복시에틸 에스테르를 그 후 30 분의 기간에 걸쳐 적가하였다. NCO 함량이 0이 될 때까지(약 10 시간) 반응을 계속하였다. 그 후, 혼합물을 실온에서 냉각하고 생성물은 부었다. 예비중합체의 블록화된 NCO 함량은 3.12%이었다.

블록 폴리우레탄 예비중합체 E:

질소 대기하 60℃의 온도에서, 111.26 g(1.28 당량)의 2,6-디이소시아네이트톨루엔(TDI)을 교반기, 환류 응축기 및 내부 온도계가 있는 2,000 ml 4 목 플라스크로 초기에 충전하였다. 1278.87 g(0.64 당량)의 폴리프로필렌 글리콜(아클레임®4200; 바이엘 머티리얼사이언스 아게, 레버쿠젠, 독일, 약 28 mg KOH/g의 히드록시 가, 2의 표시 관능도)은 그 후 첨가하는 동안 온도가 60 ℃를 초과하지 않도록 적하 깔때기를 통해 서서히 첨가하였다. 폴리에테르의 모두가 첨가되었을 때, 우레탄 단계를 위한 NCO 함량이 도달(1.93%)될 때까지 60℃에서 교반을 계속하였다. 혼합물을 50 ℃까지 냉각시키고 0.5 g 양의 아연-2-에틸헥사노에이트를 그 안에서 교반하였다. 109.87 g(0.7 당량)의 시클로펜탄온-2-카르복시에틸 에스테르는 그 후 30 분의 기간에 걸쳐 적가하였다. NCO 함량이 0이 될 때까지(약 10 시간) 반응을 계속하였다. 그 후, 혼합물을 실온에서 냉각하고 생성물을 부었다. 예비중합체의 블록화된 NCO 함량은 1.79%이었다.

적용 실시예

실시예 1

표 1에서 나타낸 블록 폴리우레탄 예비중합체(성분 A)의 일정량을, 1:1의 OH 기에 대한 블록 NCO 기의 비에 해당하는, 표에 나타낸 일정량의 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민(성분 B)와 강력하게 혼합하였다. 그 후, 혼합물을 테플론(Teflon) 디쉬(직경: 8cm, 깊이: 1 cm)에 붓고 실온에서 경화시켰다. 완전한 경화를 위한 측정 시간은 표 1에 나타낸다.

비교예 1

표 2에서 나타낸 블록 폴리우레탄 예비중합체(성분 A)의 일정량을, 1:1의 NH 기에 대한 블록 NCO 기의 비에 해당하도록, 표에 나타낸 가교제로서의 일정량의 폴리아민과 강력하게 혼합하였다. 그 후, 혼합물을 테플론 디쉬(직경: 8cm, 깊이: 1 cm)에 붓고 실온에서 경화시켰다. 완전한 경화를 위한 측정 시간은 표 2에 기재되어 있다.

실시예 2

표 3에서 나타낸 블록 폴리우레탄 예비중합체(성분 A)의 일정량을, 1:1의 OH 기에 대한 블록 NCO 기의 비에 해당하도록, 표에 나타낸 일정량의 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민(성분 B)과 강력하게 혼합하였다. 그 후, 혼합물을 코플러 벤치(Kofler bench)상에 놓고, 승온에서 완전히 경화되는 시간을 측정하였다. 완전한 경화를 위한 측정 시간은 표 3에 나타낸다.

실시예 3

15 g의 블록 폴리우레탄 예비중합체 A를, 1:1의 OH 기에 대한 블록 이소시아네이트 기의 비에 해당하도록, 1.797 g의 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민과 함께 반응물로서 칭량하였다. 0.15 g의 아연-2-에틸헥사노에이트를 촉매로서 첨가하고 강력하게 교반하여 블렌드하였다. 이러한 접착제 조성물을 사용하여, 너도밤나무 판(크기 30 x 120 x 4.0 mm, 23°C 에서 저장 및 50% 상대 습도)을 비가소화 PVC 필름(베네케-칼리코(Benecke-Kalico), 베네리트폴리에(Benelitfolie) RTF, 치수 30 x 210 x 0.4 mm)과 결합시켰다. 홈이 파인 닥터 블레이드(150 μ m)를 사용하여 너도밤나무의 한쪽 측면상에 접착제를 적용하였다. 피착 표면은 약 30 x 90 mm이었다. 결합된 기관은 2 kg 중량이며 3 일간 방치하여 경화시켰다. 박리 강도는 그 후 180°의 박리 각 및 100 mm/분의 박리 속도에서 측정하였다. 개별 측정을 5회 수행하고, 그 후 평균하였다. 박리 강도는 3.7 N/mm이었다.

실시예 4

15 g의 블록 폴리우레탄 예비중합체 C를, 1:1의 OH 기에 대한 블록 이소시아네이트 기의 비에 해당하도록, 1.526 g의 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민을 반응물로서 칭량하였다. 0.15 g의 아연-2-에틸헥사노에이트를 촉매로서 첨가하고 강력하게 교반하여 블렌드하였다. 이러한 접착제 조성물을 사용하여, 너도밤나무 판(크기 30 x 120 x 4.0 mm, 23°C 및 50% 상대 습도에서)을 비가소화 PVC 필름(베네케-칼리코, 베네리트폴리에 RTF, 치수 30 x 210 x 0.4 mm)과 결합시켰다. 홈이 파인 닥터 블레이드(150 μ m)를 사용하여 너도밤나무의 한쪽 측면상에 접착제를 적용하였다. 피착 표면은 약 30 x 90 mm이었다. 결합된 기관은 2 kg 중량이며 3 일간 방치하여 경화시켰다. 박리 강도는 그 후 180°의 박리 각 및 100 mm/분의 박리 속도에서 측정하였다. 개별 측정을 5회 수행하고, 그 후 평균하였다. 두 시험편에서 기관 파단이 일어났다(PVC 필름 인열). 나머지 3회의 개별 측정에 대하여, 박리 강도의 평균값은 4.5 N/mm이었다.

실시예 5

15 g의 블록 폴리우레탄 예비중합체 A를, 1:1의 OH 기에 대한 블록 이소시아네이트 기의 비에 해당하도록, 1.797 g의 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민을 반응물로서 칭량하였다. 0.15 g의 아연-2-에틸헥사노에이트를 촉매로서 첨가하고 강력하게 교반하여 블렌드하였다. 이러한 접착제 조성물을 사용하여, NBR 시험편(30 x 180 mm)을 서로 결합시켰다. 홈이 파인 닥터 블레이드(150 μ m)를 사용하여 한쪽 측면상에 접착제를 적용하였다. 결합된 기관은 4 kg 중량이며, 3 일간 방치하여 경화시켰다. 박리 강도는 그 후 180°의 박리 각 및 100 mm/분의 박리 속도에서 측정하였다. 개별 측정을 3회 수행하고, 그 후 평균하였다. 박리 강도는 3.6 N/mm이었다.

[표 1]

실온(약 25°C)에서 본 발명에 따른 반응성 조성물의 경화시간

성분 A)	양 [g]	성분 B)	양 [g]	경화 시간 [분]
블록 폴리우레탄 예비중합체 A	15	N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민	1.797	1440
블록 폴리우레탄 예비중합체 B	15	N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민	0.799	1440
블록 폴리우레탄 예비중합체 D	15	N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민	0.632	2880
블록 폴리우레탄 예비중합체 E	15	N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민	0.348	2880

【표 2】
실온(약 25℃)에서 비교예의 경화시간

성분 A)	양 [g]	폴리아민	양 [g]	경화 시간 [분]
블록 폴리우레탄 예비중합체 D	15	4,4'-디아미노디시클로헥실메탄(PACM 20)	1.13	75
블록 폴리우레탄 예비중합체 E	15	4,4'-디아미노디시클로헥실메탄(PACM 20)	0.68	90
블록 폴리우레탄 예비중합체 D	15	4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄(라로민 C260)	1.28	195
블록 폴리우레탄 예비중합체 E	15	4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄(라로민 C260)	0.77	135

【표 3】
승온에서 본 발명에 따른 반응성 조성물의 경화시간

성분 A)	양 [g]	성분 B)	양 [g]	온도 [℃]	경화 시간[분]
블록 폴리우레탄 예비중합체 A)	10	N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민	1.2	80	251
				100	96
블록 폴리우레탄 예비중합체 B	10	N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민	0.53	60	220
				80	85
				100	33

본 발명이 설명의 목적을 위해 앞서 상세히 기술되었지만, 이러한 상세한 설명은 단지 그 목적을 위한 것이며 그 안에서의 변화는 청구범위에 의해 한정될 수 있음을 제외하고 본 발명의 정신 및 범주를 벗어남이 없이 당업자에 의해 수행될 수 있다.

발명의 효과

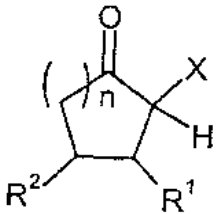
본 발명에 따른 블록 폴리우레탄 예비중합체 기재의 신규한 반응성 조성물은 블록킹제의 분리없이 반응하고, 주위 온도에서 양호한 보존 수명을 갖고, 저온에서 가교되며, 충분히 긴 포트 수명 또는 가공 시간을 나타냄으로써 종래 기술에 비해 우수한 접착제 제제를 제공할 수 있게 되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- A) i) 5 내지 60 중량%의 유리 NCO 기의 함량을 갖는 하나 이상의 방향족, 지방족, 방향지방족 및(또는) 시클로지방족 디이소시아네이트,
- ii) 하나 이상의 폴리에스테르 폴리올, 및(또는) 하나 이상의 폴리에테르 폴리올 및(또는) 하나 이상의 폴리카르보네이트 폴리올을 함유하는 폴리올 성분,
- iii) 블록킹제로서 하기 화학식 1에 해당하는 CH-산성 시클릭 케톤으로부터 제조되며 0.1 내지 20 중량%의 블록 이소시아네이트기(NCO로 계산)의 함량을 갖는 하나 이상의 블록 폴리우레탄 예비중합체, 및
- B) OH 성분이 β -위치 아민 성분에 의해 활성화되는 하나 이상의 OH 관능성 화합물을 포함하는 반응성 조성물.

<화학식 1>



식 중,

X는 전자 끄는 기를 나타내고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 라디칼 H, C_1-C_{20} (시클로)알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_1-C_{20} (시클로)알킬 에스테르, 또는 아마이드, C_6-C_{24} 아릴 에스테르 또는 아마이드, 4-원 내지 8-원 고리의 일부일 수도 있는 탄소 원자수 1 내지 24의 혼합 지방족/방향족 라디칼을 나타내고,

n은 0 내지 5의 정수이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 성분 i)이 1,6-디이소시아네이트헥산(HDI), 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄, 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔(TDI), 또는 2,2'-, 2,4'- 및(또는) 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄(MDI)를 포함하는 반응성 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 성분 iii)이 시클로펜탄온-2-카르복시메틸 에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복시에틸 에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복실산 니트릴, 시클로헥산온-2-카르복시메틸 에스테르, 시클로헥산온-2-카르복시에틸 에스테르 또는 시클로펜탄온-2-카르보닐메틸을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 성분 iii)이 시클로펜탄온-2-카르복시메틸 에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복시에틸 에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복실산 니트릴, 시클로헥산온-2-카르복시메틸 에스테르, 시클로헥산온-2-카르복시에틸 에스테르 또는 시클로펜탄온-2-카르보닐메틸을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 폴리우레탄 예비중합체 A)가 0.1 내지 15.6 중량%의 블록 이소시아네이트기의 함량을 갖는 반응성 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 성분 B)가 에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 또는 다관능성 아미노에탄올을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 7.

제 2 항에 있어서, 성분 B)가 에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 또는 다관능성 아미노에탄올을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 8.

제 3 항에 있어서, 성분 B)가 에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 또는 다관능성 아미노에탄올을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 9.

제 4 항에 있어서, 성분 B)가 에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 또는 다관능성 아미노에탄올을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 성분 B)가 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민 및(또는) N,N-비스(2-히드록시에틸)아민을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 11.

제 2 항에 있어서, 성분 B)가 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민 및(또는) N,N-비스(2-히드록시에틸)아민을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 12.

제 3 항에 있어서, 성분 B)가 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민 및(또는) N,N-비스(2-히드록시에틸)아민을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 13.

제 4 항에 있어서, 성분 B)가 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민 및(또는) N,N-비스(2-히드록시에틸)아민을 포함하는 반응성 조성물.

청구항 14.

모든 블록 및 임의의 유리 이소시아네이트기에 대하여 0.6 내지 1.4개의 이소시아네이트-반응성 기가 존재하도록 하는 양으로 블록 폴리우레탄 예비중합체 A)와 OH 관능성 화합물 B)를 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 반응성 조성물의 제조 방법.

청구항 15.

제 1 항의 반응성 조성물과 함께 결합된 두 피착체(adherend)를 포함하는 복합 시스템.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 피착체가 금속, 플라스틱, 유리, 목재, 가죽 또는 식물인 복합 시스템.