

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)  
C08G 18/08 (2006.01)  
C08G 18/28 (2006.01)  
C08G 18/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0090712  
(43) 공개일자 2006년08월14일

(21) 출원번호 10-2006-7007725

(22) 출원일자 2006년04월21일

번역문 제출일자 2006년04월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/034837

(87) 국제공개번호 WO 2005/042609

국제출원일자 2004년10월20일

국제공개일자 2005년05월12일

(30) 우선권주장 10/690,953 2003년10월22일 미국(US)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨  
미국 펜실베이니아주 피츠버그 바이엘로드 100  
바이엘 악티엔게젤샤프트  
독일 테-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 퇴슬러, 리차드, 알.  
미국 15090-7583 펜실베이니아주 웨스포드 힐크레스트 씨클 863  
크로포드, 데렉, 엘.  
미국 15071 펜실베이니아주 오크데일 갬블 로드 678  
프리쉬, 커트, 씨.  
미국 15241 펜실베이니아주 어퍼 세인트 클래어 스칼렛 드라이브1750  
다니엘마이어, 카르스텐  
독일 테-42659 줄린겐-부르크 탈스페렌스트라쎄 5  
페티야고다, 디네슈  
미국 15205 펜실베이니아주 피츠버그 체스트넛 릿지 드라이브 1514  
루트만, 게르하르트  
독일 테-51399 부르샤이트 비츠헬데너 스트라쎄 25

(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

(54) 반응성 실란기를 갖는 수분 경화성 폴리에테르 우레탄의제조 방법, 및 밀봉제, 접착제 및 코팅제로서의 이들의용도

요약

본 발명은

a) i) 폴리에테르 디올 및 Mn이 3000 이상이고 불포화도가 0.04 밀리당량/g 미만이되, 단 분자당 폴리에테르 분질의 Mn의 함은 평균 6000 내지 20,000인 다른 폴리에테르 분질 20 내지 100 중량%, 및

ii) 폴리에테르 모노올 및 Mn이 1000 내지 15,000인 다른 폴리에테르 분질 0 내지 80 중량%

를 함유하는 히드록실 성분과

b) i) 디이소시아네이트 20 내지 100 중량%, 및

ii) 모노이소시아네이트 0 내지 80 중량%

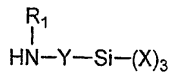
를 함유하는 이소시아네이트 성분

을 NCO:OH 당량비 1.5:1 내지 2.5:1로 반응시켜 이소시아네이트-함유 반응 생성물을 형성하고, 이어서 상기 반응 생성물과

c) 이소시아네이트 반응성기와 반응성 실란기를 함유하고, 10 몰% 이상이 하기 화학식 I의 화합물인 화합물

을 당량비 0.8:1 내지 1.1:1로 반응시키는, 수분 경화성의 알콕시실란-관능성 폴리에테르 우레탄의 제조 방법에 관한 것이다.

<화학식 I>



### 색인어

수분 경화성의 알콕시실란-관능성 폴리에테르 우레탄, 반응성 실란기, 폴리에테르 분질

### 명세서

<관련 특허 출원의 상호 참조>

본 출원은 2002년 5월 31일에 출원된, USSN 제10/160,479호의 일부 계속 출원이다.

### 기술분야

본 발명은 반응성 실란기를 함유하며, 불포화도가 낮은 폴리에테르 폴리올로부터 제조된 수분 경화성 우레탄의 제조 방법, 및 밀봉제, 접착제 및 코팅제로서 이들 폴리우레탄의 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

실란-말단 폴리우레탄 (STP)으로도 언급되는, 반응성 실란기를 함유하는 폴리에테르 우레탄, 및 밀봉제 및 접착제로서 이들의 용도는 공지되어 있으며, 예를 들어 US 제5,554,709호, 동 제4,857,623호, 동 제5,227,434호, 동 제6,197,912호 및 WO 제02/06367호에 기재되어 있다. 실란-말단 폴리우레탄은 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 한 방법으로, 실란-말단 폴리우레탄은 디이소시아네이트를 폴리에테르 폴리올과 반응시켜 이소시아네이트-말단 예비중합체를 형성하고, 이후 아미노실란과 반응시켜 실란-말단 폴리우레탄을 형성함으로써 제조한다. 또한, 불포화 모노올을 디이소시아네이트와 반응시켜 불포화 말단기를 함유하는 중간체를 형성하고, 이후 히드로실릴화에 의해 이들 불포화기를 알콕시실란기로 변환시켜 밀봉제를 제조할 수도 있다. 다른 방법으로, 밀봉제는 이소시아나토실란과 폴리에테르 디올의 반응에 의해 1 단계로 제조할 수 있다.

밀봉제로서의 유용성을 위하여, 실란-말단 폴리우레탄은 수평균 분자량이 6000 내지 20,000이어야 한다. 이러한 분자량을 얻는 한 방법은 KOH 방법에 의해 제조되며 분자량이 2000인 폴리에테르 디올을 사용하여 이소시아네이트-말단 예비중합체를 제조하는 것이다. 우레탄기의 존재는 생성물이 고점도를 갖도록 한다. 적용하기에 적합한 점도를 획득하기 위해 보다 다량의 가소제 및 보다 소량의 충전제를 첨가하여 고점도를 감소시키지만, 이는 밀봉제 제품을 보다 고가로 만든다.

고분자량 밀봉제를 얻는 다른 방법은 불포화도가 낮으며 EP-A 제0,546,310호, 동 제0,372,561호 및 DE-A 제 19,908,562호에 기재된 특정 촉매를 사용하여 제조된 고분자량 폴리에테르 디올을 사용하는 것이다. 이러한 폴리에테르 디올이 사용되는 경우, 얻어진 밀봉제는 탁월한 인장 강도를 가지나, 신도가 너무 낮고 100% 탄성율이 너무 높기 때문에 이러한 밀봉제는 여러 용도에 있어서 너무 약하다.

다관능성 및 단관능성의 실란-말단 폴리우레탄의 혼합물로부터 밀봉제의 제조는 공지되어 있으며, US 제5,554,709호, 동 제4,857,623호 및 WO 제02/06367호에 개시되어 있다. 그러나, 이러한 문헌들은 불포화도가 낮고 아스파르테이트-관능성 실란을 갖는 폴리에테르 폴리올을 사용하여 밀봉제를 제조하는 것은 개시하지 않는다.

아스파르테이트-관능성 실란으로부터 실란-말단 폴리에테르 우레탄의 제조는 US 제5,364,955호 및 WO 제98/18843호에 개시되어 있다. 이들 문헌 모두에서 폴리에테르 우레탄 제조에 사용되는 폴리에테르는 불포화도가 낮지 않다. 더욱이, 다관능성 및 단관능성의 실란-말단 폴리우레탄의 혼합물은 개시되어 있지 않다. 마지막으로, WO 제98/18843호에서는 폴리에테르가 산화에틸렌 단위를 15 내지 40 중량% 함유해야 한다.

WO 제00/26271호는 불포화도가 낮으며 아스파르테이트-관능성 실란을 갖는 폴리에테르 폴리올로부터 실란-말단 폴리에테르 우레탄의 제조를 개시한다. 디이소시아네이트를 고분자량 폴리에테르 디올과 반응시켜 NCO 예비중합체를 형성하고, 이후 아스파르테이트-관능성 실란으로 캡핑하여 실란-말단 폴리에테르 우레탄을 형성하여 생성물을 제조한다. 상기 출원에서는 반응성 실란기 1개를 함유하는 폴리에테르 우레탄과 디실란-말단 폴리에테르 우레탄의 혼합물은 개시하지 않는다.

US 제6,265,517호는 불포화도가 낮으며 아스파르테이트-관능성 실란을 갖는 폴리에테르 폴리올로부터 실란-말단 폴리에테르 우레탄을 제조하기 위한 유사한 방법을 기재한다. 상기 특허는 31 몰% 미만의 모노올 함량을 갖는 출발 폴리올을 요구하며, 모노올이 이소시아네이트와 반응하여 예비중합체의 가교결합 및 경화를 감소시키기 때문에 비교적 높은 모노올 함량은 매우 바람직하지 않다고 교시한다. 상기 특허는 또한 아스파르테이트 실란이 알킬기 각각이 탄소 원자 4개를 초과하여 함유하는 디알킬 말레이트로부터 제조될 것을 요구한다.

EP 제0,372,561호는 반응성 실란기를 함유하며 불포화도가 낮은 폴리에테르 폴리올로부터 제조된 폴리에테르 우레탄을 개시한다. 또한, 반응성 실란기 1개를 함유하는 폴리에테르 우레탄을 개시한다. 상기 출원에서는 반응성 실란기를 혼입하기 위해 아스파르테이트-관능성 실란을 사용하는 것은 개시하지 않고 있다.

반응성 실란기 2개 이상을 갖는 폴리에테르 우레탄 및 반응성 실란기 1개를 갖는 폴리에테르 우레탄 모두를 함유하는, 수분 경화성의 알콕시실란-관능성 폴리에테르 우레탄을 기재하고 있는, 동시 계류중인 USSN 제10/160,479호, 동 제10/174,039호, 동 제10/173,919호 및 동 제10/160,364호에서 상기 밀봉제의 단점을 극복하였다. 기존 제품에 비해 높은 인장 강도와 신도를 나타내고 감소된 100% 탄성율을 갖는 수분 경화성 폴리에테르 우레탄은 밀봉제, 접착제 및 코팅제로 사용하기에 적합하다.

상기 동시 계류중인 출원에서, 반응성 실란기 2개 이상을 함유하는 폴리에테르 우레탄 성분은 불포화도가 낮은 고분자량 폴리에테르 폴리올로부터 제조된다. 또한, 두 성분 중 적어도 하나에 존재하는 반응성 실란기의 적어도 일부는 2차 아미노기를 함유하는 실란을 사용함으로써 혼입된다. 최종적으로, 동시 계류중인 출원에 기재된 폴리에테르 우레탄 성분들은 따로 제조되고, 후속적으로 블렌딩되어 본 발명에 따른 수분 경화성 폴리에테르 우레탄을 형성한다.

이러한 수분 경화성 폴리에테르 우레탄의 단점 중 하나는 블렌딩된 생성물이 저점도임에도 불구하고, 반응성 실란기 2개 이상을 함유하는 폴리에테르 우레탄 성분은 고점도이며, 보다 낮은 점도의 생성물보다 제조하기 어렵다는 점이다.

따라서, 본 발명의 목적은 보다 낮은 생성 점도에서 제조될 수 있고, 동시 계류중인 출원에 기재된 폴리에테르 우레탄의 유용한 특성, 즉 높은 인장 강도와 신도를 나타내고 감소된 100% 탄성율을 갖는, 밀봉제, 접착제 및 코팅제로 사용하기에 적합한 특성 모두를 여전히 유지할 수 있는 수분 경화성 폴리에테르 우레탄을 제공하는 것이다.

상기 목적은, 반응성 실란기 2개 이상을 갖는 폴리에테르 우레탄 성분 및 반응성 실란기 1개를 갖는 폴리에테르 우레탄 성분의 혼합물을 함유하는 수분 경화성 폴리에테르 우레탄을 따로 제조하여 혼합하는 것 대신 동시에 제조하는 본 발명의 방법에 의해 달성될 수 있다.

놀랍게도, 본 발명에서는 매우 여러 가지의 부산물이 얻어지지만, 이러한 부산물의 존재가 수분 경화성 폴리우레탄의 유용한 특성에 악영향을 미칠 것으로 예측되지 않기 때문에, 본 발명의 방법에 따라 얻은 폴리에테르 우레탄은 동시 계류중인 출원에 따라 얻어진 생성물과 동일한 특성을 갖는다.

<발명의 개요>

본 발명은

a) i) 히드록실기 2개, 및 수평균 분자량이 3000 이상이고 불포화도가 0.04 밀리당량/g 미만인, 단 분자당 모든 폴리에테르 분질의 수평균 분자량의 합은 평균 6000 내지 20,000인 폴리에테르 분질 1개 이상을 함유하는 폴리에테르 20 내지 100 중량% (성분 a)의 중량 기준), 및

ii) 히드록실기 1개, 및 수평균 분자량이 1000 내지 15,000인 폴리에테르 분질 1개 이상을 함유하는 폴리에테르 0 내지 80 중량% (성분 a)의 중량 기준)

를 함유하는 히드록실 성분과

b) i) 이소시아네이트기 2개를 함유하는 화합물 20 내지 100 중량% (성분 b)의 중량 기준), 및

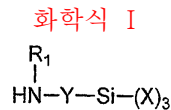
ii) 이소시아네이트기 1개를 함유하는 화합물 0 내지 80 중량% (성분 b)의 중량 기준)

를 함유하는 이소시아네이트 성분

을 NCO:OH 당량비 1.5:1 내지 2.5:1로 반응시켜 이소시아네이트-함유 반응 생성물을 형성하고, 이어서 상기 반응 생성물과

c) 이소시아네이트 반응성기와 1개 이상의 반응성 실란기를 함유하며, 10 몰% 이상이 하기 화학식 I에 해당하는 화합물인 화합물

을 이소시아네이트기 대 이소시아네이트 반응성기의 당량비 0.8:1 내지 1.1:1로 반응시켜 수분 경화성의 알콕시실란-관능성 폴리에테르 우레탄을 형성하되, 단 첨가된 a-ii) 및 b-ii)의 총분율이 10 이상인, 수분 경화성의 알콕시실란-관능성 폴리에테르 우레탄의 제조 방법에 관한 것이다.

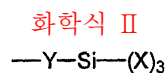


(식 중,

X는 100°C 미만에서 이소시아네이트기에 불활성인 동일하거나 상이한 유기기를 나타내되, 단 이들 기의 2개 이상은 알콕시기 또는 아실옥시기이며,

Y는 탄소 원자 1 내지 8개를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬렌기를 나타내고,

R<sub>1</sub>은 100°C의 온도에서 이소시아네이트기에 불활성인 유기기이거나 또는 하기 화학식 II에 해당하는 기임)



## 발명의 상세한 설명

본 발명에 있어서, 용어 "반응성 실란기"는 치환체 "X"에 의해 정의되는 알콕시기 또는 아실옥시기 2개 이상을 함유하는 실란기를 의미한다. 알콕시기 및(또는) 아실옥시기 2 또는 3개를 함유하는 실란기는 하나의 반응성 실란기인 것으로 여겨진다. 또한 우레탄은 우레탄기 및(또는) 우레아기 1개 이상을 함유하는 화합물이다. 이러한 화합물은 바람직하게는 우레탄기 1개 이상을 함유하며, 임의로 우레아기를 함유할 수 있다. 보다 바람직하게는, 이러한 화합물은 우레탄 및 우레아기를 모두 함유한다.

수분 경화성 폴리에테르 우레탄을 제조하는 데 사용되는 이소시아네이트-함유 반응 생성물은 여러 가지 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 폴리에테르 디올 a-i)과 폴리에테르 모노올 a-ii)의 혼합물을 과량의 디이소시아네이트 b-i)과 반응시켜, 디이소시아네이트 1몰과 폴리에테르 모노올 1몰을 반응시켜 형성된 모노이소시아네이트와 NCO 예비중합체를 함유하는 이소시아네이트-함유 반응 생성물을 형성함으로써 제조할 수 있다. 상기 실시양태에서, 폴리에테르 모노올 a-ii)는 성분 a)의 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 양으로 존재한다.

다른 실시양태에서, 이소시아네이트-함유 반응 생성물은 폴리에테르 디올 a-i)을 과량의 디이소시아네이트 b-i) 및 모노이소시아네이트 b-ii)와 반응시켜, 모노이소시아네이트 1몰과 폴리에테르 디올 1몰을 반응시켜 형성된 모노이소시아네이트와 NCO 예비중합체를 함유하는 이소시아네이트-함유 반응 생성물을 형성함으로써 제조된다. 상기 실시양태에서, 모노이소시아네이트 b-ii)는 성분 b)의 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 양으로 존재한다.

폴리에테르 모노올 a-ii)와 모노이소시아네이트 b-ii) 모두가 존재하는, 상기 방법들의 조합을 이용하는 것도 가능하다.

이소시아네이트-함유 반응 생성물은 이소시아네이트 성분과 폴리에테르 성분을 NCO:OH 당량비 1.5:1 내지 2.5:1, 바람직하게는 1.8:1 내지 2.2:1, 보다 바람직하게는 1.9:1 내지 2.1:1, 가장 바람직하게는 2:1로 반응시킴으로써 제조된다. 각 히드록실기의 당량에 대하여 이소시아네이트 성분 1몰을 반응시키는 것이 특히 바람직하다.

디이소시아네이트 b-i), 폴리에테르 디올 a-i) 및 폴리에테르 모노올 a-ii)로부터 NCO:OH 당량비 2:1로 이소시아네이트-함유 반응 생성물을 제조하는 경우, 반응 혼합물은 디이소시아네이트와 디올의 2/1 첨가생성물; 소량의 고분자량 올리고머, 예컨대 3/2 첨가생성물; 모노올과 디이소시아네이트의 1/1 첨가생성물인 모노이소시아네이트; 디이소시아네이트 1분자와 모노올 2분자의 반응에 의해 형성된 비-관능성 중합체; 디올 및 모노올 모두를 함유하는 여러 생성물; 및 예를 들어 증류에 의해 제거되거나, 또는 반응 혼합물에 남아 있을 수 있는 소량의 미반응 디이소시아네이트를 함유한다.

본 발명에 따른 수분 경화성 폴리에테르 우레탄을 형성하기 위해, 이소시아네이트-함유 반응 생성물과 반응성 실란기를 함유하는 화합물 c)를 이소시아네이트기 대 이소시아네이트 반응성기의 당량비 0.8:1 내지 1.1:1, 바람직하게는 0.9:1 내지 1.05:1, 보다 바람직하게는 약 1:1로 반응시킨다.

수분 경화성 폴리에테르 우레탄은 또한 과량의 디이소시아네이트 b)를 아미노실란 c)와 반응시켜 모노이소시아네이트를 형성한 후, 생성된 모노이소시아네이트를 폴리에테르 a-i) 및 a-ii)의 혼합물과 반응시켜 폴리에테르 우레탄을 형성함으로써 제조될 수 있다.

본 발명의 방법에 따라 얻은 수분 경화성 폴리에테르 우레탄은 반응성 실란기 2개 이상, 바람직하게는 2개를 함유하는 폴리에테르 우레탄 A), 및 반응성 실란기 1개를 함유하는 폴리에테르 우레탄 B)를 함유한다. 또한, 미반응 이소시아네이트 b)와 아미노실란 c)의 반응 생성물인 중합체 C)도 존재한다. 중합체 C)는 5 중량% 미만의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

반응 혼합물은 또한 모노올 2분자와 디이소시아네이트 1분자, 모노이소시아네이트 2분자와 디올 1분자, 또는 모노올 1분자와 모노이소시아네이트 1분자의 반응에 의해 형성된 비-관능성 중합체 D)를 함유한다. 비-관능성 중합체 D)는 일반적으로 30 중량% 미만의 양으로 존재한다.

본 발명에 따르면, 상기 기재한 바와 같은 반응물로부터 형성된 비-관능성 중합체 D)의 추가량을 형성하기 위해 NCO:OH 당량비를 조절하는 것 또한 가능하다. 이러한 중합체는 반응 혼합물 중에 남아 있으며, 본 발명에 따른 수분 경화성 폴리에테르 우레탄의 후속적 사용 중에 가소제로서 기능한다.

성분 a-i)로서 사용하기에 적합한 폴리에테르에는 히드록실기 2개를 함유하는 폴리에테르, 및 임의로 히드록실기를 2개 초과하여 함유하는 폴리에테르 20 중량% 이하 (성분 a-i)의 중량 기준)를 함유하는 폴리에테르가 포함된다. 본 발명의 실시양태에서, 폴리에테르는 폴리에테르 분절 1개 이상, 몇몇 경우에 1개를 함유한다. 폴리에테르 분절의 수평균 분자량은 3000 이상, 몇몇 경우에 6000 이상, 다른 경우에 8000 이상이다. 또한, 폴리에테르 분절의 수평균 분자량은 20,000 이하, 몇몇 경우에 15,000 이하, 다른 경우에 12,000 이하일 수 있다. 폴리에테르 분절의 수평균 분자량은 변경될 수 있고 상기 기재한 임의의 값 중의 범위일 수 있다. 비-제한적인 예로서, 폴리에테르 분절의 수평균 분자량이 3000인 경우, 분자당 모든 폴리에테르 분절의 수평균 분자량이 평균 6000 내지 20,000이 되도록, 이러한 분절 2개 이상이 존재해야만 한다.

폴리에테르는 최대 총 불포화도 0.04 밀리당량/g (meq/g) 미만, 몇몇 경우에는 0.02 meq/g 미만, 다른 경우에는 0.01 meq/g 미만, 몇몇 상황에서는 0.007 meq/g 이하이다. 불포화량은 폴리에테르를 제조하는 데 사용되는 방법 및 폴리에테르의 분자량에 따라 변할 것이다. 이러한 폴리에테르 디올은 공지되어 있으며, 비-제한적인 예로서 적합한 출발 분자의 프로폭실화에 의해 제조될 수 있다. 다른 비-제한적인 예에서, 산화에틸렌을 소량 (폴리올의 중량을 기준으로 20 중량% 이하) 사용할 수 있다. 산화에틸렌이 사용된 경우, 이는 폴리산화프로필렌기에 대한 개시제로서 또는 폴리산화프로필렌기를 캡핑하는 데 사용된다. 적합한 출발 분자의 비-제한적인 예에는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 2-에틸헥산디올-1,3이 포함된다. 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜도 적합하다.

폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 적합한 방법은 공지되어 있으며, 예를 들어 EP-A 제283 148호, US-A 제3,278,457호, 동 제3,427,256호, 동 제3,829,505호, 동 제4,472,560호, 동 제3,278,458호, 동 제3,427,334호, 동 제3,941,849호, 동 제4,721,818호, 동 제3,278,459호, 동 제3,427,335호 및 동 제4,355,188호에 기재되어 있다. 바람직하게는, 이들은 촉매로서 이중 금속 시안화물을 사용하여 제조된다.

폴리에테르 폴리올 이외에, 분자량이 32 내지 500인 저분자량 2가 및 3가 알콜 또한 소량 (폴리올 중량을 기준으로 20 중량% 이하) 사용할 수 있다. 적합한 예에는 에틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린 또는 트리메틸올프로판이 포함된다. 그러나, 저분자량 알콜의 사용은 보다 덜 바람직하다.

폴리에테르 a-i)은 100 중량% 이하의 양으로 존재한다. 폴리에테르 모노올 a-ii)만이 단관능성 성분으로 사용되는 경우, 폴리에테르 a-i)은 20 중량%, 바람직하게는 30 중량%, 보다 바람직하게는 40 중량%의 최소량으로 존재하고, 90 중량%, 바람직하게는 80 중량%, 보다 바람직하게는 70 중량%의 최대량으로 존재한다. 상기 백분율은 폴리에테르 a)의 총 중량을 기준으로 한다.

적합한 폴리에테르 모노올 a-ii)는 수평균 분자량이 1000 내지 15,000, 바람직하게는 3000 내지 12,000, 보다 바람직하게는 6000 내지 12,000인 폴리에테르 모노올이다. 폴리에테르 모노올은 산화알킬렌, 바람직하게는 산화에틸렌, 산화프로필렌 또는 산화부틸렌, 보다 바람직하게는 산화프로필렌과 단관능성 출발 화합물의 알콕실화에 의해 제조된다. 산화에틸렌이 사용되는 경우, 폴리에테르 중량을 기준으로 40 중량% 이하의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 폴리에테르는 KOH 방법에 의해 제조되거나 또는 혼합 금속 시안화 촉매에 의해 제조된다. 후자의 방법에 의해서는 불포화도가 낮은 생성물이 얻어진다.

바람직하게는, 폴리에테르는 최대 총 불포화도 0.04 밀리당량/g (meq/g) 미만, 몇몇 경우에는 0.02 meq/g 미만, 다른 경우에는 0.01 meq/g 미만, 몇몇 상황에서는 0.007 meq/g 미만이다. 불포화량은 폴리에테르를 제조하는 데 사용되는 방법 및 폴리에테르의 분자량에 따라 변할 것이다. 이러한 폴리에테르 모노올은 공지되어 있으며, 비-제한적인 예로서, 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위하여 상기 설명한 방법, 비-제한적인 예로서 적합한 출발 분자의 프로폭실화에 의해 제조될 수 있다. 다른 비-제한적인 예에서, 산화에틸렌을 소량 (폴리올의 중량을 기준으로 20 중량% 이하) 사용할 수 있다. 폴리에테르 a-i)에서와 같이, 산화에틸렌이 사용된 경우, 이는 폴리산화프로필렌기에 대한 개시제로서 또는 폴리산화프로필렌기를 캡핑하는 데 사용된다.

적합한 출발 분자의 예에는 지방족, 시클로지방족 및 아르지방족 알콜, 페놀 및 치환된 페놀, 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올 이성질체, 시클로헥산올, 및 보다 고분자량 화합물, 예컨대 노닐페놀, 2-에틸헥산올 및 C<sub>12</sub> 내지 C<sub>15</sub>의 선형 1차 알콜 혼합물 (셸 (Shell)에서 시판되는 네오돌 (Neodol) 25)이 포함된다. 알릴 알콜과 같은 불포화 알콜, 및 히드록시에틸 아세테이트 및 히드록시에틸 아크릴레이트와 같은 히드록시 관능성 에스테르 또한 적합하다. 보다 고분자량의 모노히드록시 화합물, 특히 노닐 페놀 및 C<sub>12</sub> 내지 C<sub>15</sub>의 선형 1차 알콜 혼합물이 바람직하다.

폴리에테르 a-ii)만이 단관능성 성분으로 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 10 중량%, 보다 바람직하게는 20 중량%, 가장 바람직하게는 30 중량%의 최소량으로 존재하고, 80 중량%, 바람직하게는 70 중량%, 보다 바람직하게는 60 중량%의 최대량으로 존재한다. 상기 백분율은 폴리에테르 a)의 총 중량을 기준으로 한다.

적합한 이소시아네이트 b-i)은 공지되어 있으며, 화학식 R(NCO)<sub>2</sub> (여기서 R은 분자량이 112 내지 1,000, 바람직하게는 140 내지 400인 유기 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제거하여 얻어진 유기기를 나타냄)로 표시되는 유기 디이소시아네이트 단량체가 포함된다. 바람직한 디이소시아네이트는 R이 탄소 원자 4 내지 18개를 갖는 2가 지방족 탄화수소기, 탄소 원자 5 내지 15개를 갖는 2가 시클로지방족 탄화수소기, 탄소 원자 7 내지 15개를 갖는 2가 아르지방족 탄화수소기 또는 탄소 원자 6 내지 15개를 갖는 2가 방향족 탄화수소기를 나타내는 상기 화학식으로 표시되는 것들이다.

적합한 유기 디이소시아네이트의 예에는 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아나토-2-이소시아나토메틸 시클로헥탄, 1-이소시아나토-3-이소시아나토메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아나토시클로헥실)-메탄, 1,3- 및 1,4-비스-(이소시아나토메틸)-시클로헥산, 비스-(4-이소시아나토시클로헥실)-메탄, 2,4'-디이소시아나토-디시클로헥실메탄, 비스-(4-이소시아나토-3-메틸-시클로헥실)-메탄, α,α,α',α'-테트라메틸-1,3- 및(또는) -1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아나토-1-메틸-4(3)-이소시아나토메틸 시클로헥산, 2,4- 및(또는) 2,6-헥사히드로-톨루일렌 디이소시아네이트, 1,3- 및(또는) 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및(또는) 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 2,4- 및(또는) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 1,5-디이소시아나토 나프탈렌, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

또한, 4-이소시아나토메틸-1,8-옥타메틸렌 디이소시아네이트와 같은 이소시아네이트기 3개 이상을 함유하는 폴리이소시아네이트 단량체 및 4,4',4"-트리페닐메탄 트리이소시아네이트 및 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트와 같은 아릴린/포름알데히드 축합물을 포스겐화하여 얻어지는 방향족 폴리이소시아네이트를, 이소시아네이트 b)의 중량을 기준으로 20 중량% 이하의 양으로 사용할 수 있다. 비록 덜 바람직하지만, 상기 폴리이소시아네이트 단량체로부터 제조되며, 이소시아누레이트, 우레트디온, 뷰렛, 우레탄, 알로파네이트, 이미노옥사디아진 디온, 카르보디이미드 및(또는) 옥사디아진 트리온 기를 함유하는 폴리이소시아네이트 첨가생성물도 적합하다.

바람직한 디이소시아네이트에는 비스-(4-이소시아나토시클로헥실)-메탄, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, α,α,α',α'-테트라메틸-1,3- 및(또는) -1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 2,4- 및(또는) 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 및 2,4- 및(또는) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트가 포함된다. 특히 이소포론 디이소시아네이트, 2,4-톨루일렌 디이소시아네이트 및 2,4- 및 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트의 혼합물이 바람직하다.

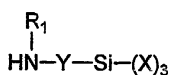
디이소시아네이트 b-i)은 100 중량% 이하의 양으로 존재한다. 모노이소시아네이트 b-ii)만이 단관능성 성분으로 사용되는 경우, 디이소시아네이트 b-i)은 20 중량%, 바람직하게는 30 중량%, 보다 바람직하게는 40 중량%의 최소량으로 존재하고, 90 중량%, 바람직하게는 80 중량%, 보다 바람직하게는 70 중량%의 최대량으로 존재한다. 상기 백분율은 이소시아네이트 b)의 총 중량을 기준으로 한다.

적합한 이소시아네이트 b-ii)에는 화학식 R(NCO) (여기서 R은 유기 이소시아네이트에 대해서 상기 설명한 바와 같음)에 해당하는 것들이 포함된다. 적합한 모노이소시아네이트에는 상기에서 설명한 디이소시아네이트에 상응하는 것들이 포함된다. 예컨대 부틸 이소시아네이트, 헥실 이소시아네이트, 옥틸 이소시아네이트, 2-에틸헥실 이소시아네이트, 스테아릴 이소시아네이트, 시클로헥실 이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트 및 벤질 이소시아네이트가 포함된다.

모노이소시아네이트 b-ii)만이 단관능성 성분으로 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 10 중량%, 보다 바람직하게는 20 중량%, 가장 바람직하게는 30 중량%의 최소량으로 존재하고, 80 중량%, 바람직하게는 70 중량%, 보다 바람직하게는 60 중량%의 최대량으로 존재한다. 상기 백분율은 이소시아네이트 b)의 총 중량을 기준으로 한다.

반응성 실란기를 함유하는 적합한 화합물 c)는 하기 화학식 I 에 해당하는 것들이다.

<화학식 I >



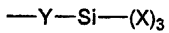
(식 중,

X는 100℃ 미만에서 이소시아네이트기에 불활성인 동일하거나 상이한 유기기를 나타내되, 단 이들 기의 2개 이상은 알콕시기 또는 아실옥시기이며, 바람직하게는 탄소 원자 1 내지 4개를 갖는 알킬기 또는 알콕시기, 보다 바람직하게는 알콕시기를 나타내며,

Y는 탄소 원자 1 내지 8개를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬렌기, 바람직하게는 탄소 원자 2 내지 4개를 함유하는 선형 알킬렌기 또는 탄소 원자 5 내지 6개를 함유하는 분지형 알킬렌기, 보다 바람직하게는 탄소 원자 3개를 함유하는 선형 알킬렌기를 나타내며,

R<sub>1</sub>은 100℃ 이하의 온도에서 이소시아네이트기에 불활성인 유기기이되, 단 R<sub>1</sub>은 숙시네이트기가 아니며, 바람직하게는 탄소 원자 1 내지 12개를 갖는 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기, 보다 바람직하게는 탄소 원자 1 내지 8개를 갖는 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기를 나타내거나, 또는 R<sub>1</sub>은 하기 화학식 II에 해당하는 기를 나타냄)

<화학식 II>

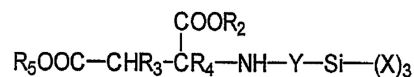


X가 메톡시기, 에톡시기 또는 프로폭시기, 보다 바람직하게는 메톡시기 또는 에톡시기를 나타내며, Y가 탄소 원자 3개를 함유하는 선형 알킬렌기인 화합물이 특히 바람직하다.

2차 아미노기를 함유하는 화학식 I의 적합한 아미노알킬 알콕시실란 및 아미노알킬 아실옥시실란의 예에는 N-페닐아미노프로필-트리메톡시실란 (오에스아이 코퍼레이션 (OSI Corporation)에서 A-9669로 시판됨), 비스-(γ-트리메톡시실릴 프로필)아민 (오에스아이 코퍼레이션에서 A-1170으로 시판됨), N-시클로헥실아미노프로필-트리에톡시실란, N-메틸아미노프로필-트리메톡시실란, N-부틸아미노프로필-트리메톡시실란, N-부틸아미노프로필-트리아실옥시실란, 3-(N-에틸)아미노-2-메틸프로필-트리메톡시실란, 4-(N-에틸)아미노-3,3-디메틸부틸-트리메톡시실란 및 상응하는 알킬 디에톡시, 알킬 디메톡시 및 알킬 디아실옥시실란, 예컨대 3-(N-에틸)아미노-2-메틸프로필-메틸디메톡시실란이 포함된다.

알콕시실란기를 함유하고, 특히 화합물 c)로서 사용하기에 바람직한 화학식 I에 해당하는 화합물의 특정 기는 아스파르테이트기를 함유하며 하기 화학식 III에 해당하는 것들이다.

화학식 III



(식 중,

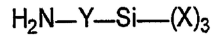
X 및 Y는 상기 정의된 것과 같으며,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>5</sub>는 동일하거나 상이하며, 100℃ 이하의 온도에서 이소시아네이트기에 불활성인 유기기, 바람직하게는 탄소 원자 1 내지 9개를 갖는 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소 원자 1 내지 4개를 갖는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기 또는 부틸기를 나타내며,

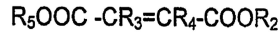
R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 동일하거나 상이하며, 수소이거나 또는 100℃ 이하의 온도에서 이소시아네이트기에 대해 불활성인 유기기, 바람직하게는 수소를 나타냄)

화학식 III의 화합물은 하기 화학식 IV에 해당하는 아미노실란과 하기 화학식 V에 해당하는 말레산 또는 푸마르산 에스테르를 반응시킴으로써 제조된다.

화학식 IV



화학식 V



화학식 IV에 해당하는 적합한 아미노알킬 알콕시실란 및 아미노알킬 아실옥시실란의 예에는 3-아미노프로필-트리아실옥시실란, 3-아미노프로필-메틸디메톡시실란, 6-아미노헥실-트리부톡시실란, 3-아미노프로필-트리메톡시실란, 3-아미노프로필-트리에톡시실란, 3-아미노프로필-메틸디에톡시실란, 5-아미노펜틸-트리메톡시실란, 5-아미노펜틸-트리에톡시실란, 4-아미노-3,3-디메틸부틸-트리메톡시실란 및 3-아미노프로필-트라이소프로폭시실란이 포함된다. 3-아미노프로필-트리메톡시실란 및 3-아미노프로필-트리에톡시실란이 특히 바람직하다.

아스파르테이트 실란을 제조하기에 적합한 임의로 치환된 말레산 또는 푸마르산 에스테르의 예에는 디메틸, 디에틸, 디부틸 (예를 들어, 디-n-부틸), 디아밀, 디-2-에틸헥실 에스테르, 및 이들의 혼합물 및(또는) 말레산 및 푸마르산의 기타 알킬기를 기재로 한 혼합 에스테르; 및 2- 및(또는) 3-위치가 메틸로 치환된 상응하는 말레산 및 푸마르산 에스테르가 포함된다. 말레산의 디메틸, 디에틸 및 디부틸 에스테르가 바람직하고, 디에틸 에스테르가 특히 바람직하다.

화학식 III의 아스파르테이트 실란을 형성하기 위한 1차 아민과 말레산 또는 푸마르산 에스테르의 반응은 공지되어 있고, 예를 들어 본원에서 참고 문헌으로 포함되는 US 제5,364,955호에 기재되어 있다.

화학식 I에 해당하는 화합물은 바람직하게는 성분 c)로서 사용된다. 본 발명의 장점을 얻기 위해, 이들은 10 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 50 중량% 이상, 가장 바람직하게는 80 중량%의 양으로 존재할 것이다. 본 발명에 따라 요구되는 화학식 I의 화합물 이외에, 성분 c)는 또한 화학식 I에 해당하지 않는 아미노실란, 예컨대 화학식 IV에 해당하는 1차 아미노실란을 함유할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 얻어진 조성물은 물 또는 습기의 존재하에 경화되어 코팅제, 접착제 또는 밀봉제를 제조할 수 있다. 조성물은 알콕시실란기의 가수분해로부터 "실란 축중합"에 의해 경화하여 Si-OH기를 형성하고, 후속적으로 Si-OH 또는 Si-OR기 중 하나와 반응하여 실록산기 (Si-O-Si)를 형성한다.

경화 반응을 촉진하기 위해 적합한 산성 또는 염기성 촉매를 사용할 수 있다. 예에는 파라톨루엔 술폰산과 같은 산, 디부틸 주석 디라우레이트와 같은 금속 염, 트리에틸아민 또는 트리에틸렌 디아민과 같은 3차 아민, 및 이들 촉매의 혼합물이 포함된다. 상기 기재된, 저분자량 염기성 아미노알킬 트리알콕시실란 또한 본 발명에 따른 화합물의 경화를 촉진한다.

1-액형 조성물은 일반적으로 용매가 없거나, 특정 용도에 따라서 1-액형 조성물의 중량을 기준으로 70% 이하, 바람직하게는 60% 이하의 유기 용매를 함유할 수 있다. 적합한 유기 용매에는 폴리우레탄 화학 또는 코팅 화학 중 하나로부터 공지된 것들이 포함된다.

조성물은 공지된 첨가제, 예컨대 평활제, 습윤제, 흐름 조절제, 피막 방지제, 소포제, 충전제 (예컨대 초크, 라임, 분, 침강 및(또는) 발열성 실리카, 알루미늄 실리케이트 및 고-비점 왁스), 점도 조절제, 가소제, 안료, 염료, UV 흡수제, 및 열분해 및 산화 분해에 대한 안정화제도 함유할 수 있다.

1-액형 조성물은 임의로 원하는 기재, 예컨대 목재, 플라스틱, 가죽, 종이, 식물, 유리, 세라믹, 회반죽, 벽돌, 금속 및 콘크리트와도 사용할 수 있다. 이들은 표준 방법, 예컨대 분사, 살포, 플로딩, 캐스팅, 침지, 롤링 및 압출에 의해 도포될 수 있다.

1-액형 조성물은 상온 또는 승온에서 경화될 수 있다. 바람직하게는, 수분 경화성 조성물은 상온에서 경화된다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가적으로 예시되나, 제한되지 않으며, 모든 부 및 백분율은 달리 명시되지 않는다면 중량 기준이다.

## 실시예

### 실란 관능성 아스파르테이트 1의 제조

US 제4,364,955호에 따라서 아스파르테이트 수지를 제조하였다. 진탕기, 열전대, 질소 주입구 및 응축기를 갖는 적하 깔때기가 설치된 5 리터 플라스크에 3-아미노프로필-트리메톡시실란 (실퀘스트 (Silquest) A-1110, 오에스아이 코포레이션에서 시판됨) 1483 g (8.27 당량)을 첨가하였다. 적하 깔때기를 사용하여 디에틸 말레에이트 1423.2 g (8.27 당량)을 2 시간 동안 넣었다. 반응기의 온도를 첨가 동안 25°C로 유지하였다. 추가로 5시간 동안 반응기를 25°C로 유지하면서 생성물을 유리 용기에 붓고 질소 블랭킷하에서 밀봉하였다. 1주일 이후, 불포화값은 0.6이 되어, 반응이 약 99% 종결되었음을 나타낸다.

### 폴리에테르 디올 1

관능가 2 및 분자량 5783인 폴리옥시프로필렌 디올 (어클레임 (Acclaim) 12200, 불포화도 = 0.007 meq/g, 바이엘 코포레이션 (Bayer Corporation)에서 시판됨)

### 폴리에테르 모노올 2

노닐페놀 (183 g, 0.89 eq)을 스테인레스강 반응기에 충전하였다. 아연 헥사시아노코발테이트-tert-부틸 알콜 착물 (0.143 g, US 제5,482,908호에 기재된 것과 같이 제조됨)을 첨가하고 혼합물을 130°C에서 1시간 동안 진공 하에 교반하면서 가열하여 노닐페놀 출발 물질로부터 미량의 물을 제거하였다. 산화프로필렌 (6407 g, 145.6 eq)을 6시간 동안 반응기로 도입하였다. 에폭시드 첨가가 종료된 이후, 추가적인 감압이 발생하지 않을 때까지 혼합물을 130°C로 가열하였다. 생성물을 진공 스트리핑하고, 이후 반응기로부터 배출시켰다. 생성된 폴리에테르는 OH가 8.5, 분자량 6612 및 관능가 1을 갖는다.

### 실시예 1 - 74:26 디올:모노올 혼합물로부터의 실란-말단 폴리우레탄 (STP) 1의 동일계내 제조

2 리터 둥근 바닥 플라스크에 진탕기, 질소 주입구, 응축기, 가열기 및 적하 깔때기를 설치하였다. 이소포론 디이소시아네이트 36.2 g (0.33 eq), 폴리에테르 디올 1 733.9 g (0.13 eq), 폴리에테르 모노올 2 264.5 g (0.04 eq) 및 디부틸주석 디라우레이트 0.23 g을 플라스크에 충전하였다. NCO 함량이 0.57% (이론값 = 0.66%)가 될 때까지 반응물을 8시간 동안 60°C로 가열하였다. 실란 관능성 아스파르테이트 1 59.7 g (0.16 eq)을 첨가하고, IR 스펙트럼에 의해 측정시 NCO가 남아 있지 않을 때까지 플라스크를 추가로 1시간 동안 60°C에서 가열하였다. 비닐 트리메톡시실란 5.5 g을 습기 제거제로서 첨가하였다. 얻어진 생성물의 점도는 25°C에서 34,700 mPa·s였다.

### 실시예 2 - 60:40 디올:모노올 혼합물로부터의 실란-말단 폴리우레탄 (STP) 2의 동일계내 제조

2 리터 둥근 바닥 플라스크에 진탕기, 질소 주입구, 응축기, 가열기 및 적하 깔때기를 설치하였다. 이소포론 디이소시아네이트 35.33 g (0.32 eq), 폴리에테르 디올 1 602.3 g (0.10 eq), 폴리에테르 모노올 2 400.5 g (0.06 eq) 및 디부틸주석 디라우레이트 0.22 g을 플라스크에 충전하였다. NCO 함량이 0.61% (이론값 = 0.64%)가 될 때까지 반응물을 8시간 동안 60°C로 가열하였다. 실란 관능성 아스파르테이트 1 51.6 g (0.16 eq)을 첨가하고, IR 스펙트럼에 의해 측정시 NCO가 남아 있지 않을 때까지 플라스크를 추가로 1시간 동안 60°C에서 가열하였다. 비닐 트리메톡시실란 5.5 g을 습기 제거제로서 첨가하였다. 얻어진 생성물의 점도는 25°C에서 31,500 mPa·s였다.

### 실시예 3 - 50:50 디올:모노올 혼합물로부터의 실란-말단 폴리우레탄 (STP) 3의 동일계내 제조

이소포론 디이소시아네이트 34.55 g (0.31 eq), 폴리에테르 디올 1 502.0 g (0.087 eq), 폴리에테르 모노올 2 502.2 g (0.069 eq) 및 실란 관능성 아스파르테이트 1 56.9 g (0.16 eq)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2를 반복하였다. 얻어진 생성물의 점도는 25°C에서 39,000 mPa·s였다.

### 실시예 4 - 40:60 디올:모노올 혼합물로부터의 실란-말단 폴리우레탄 (STP) 4의 동일계내 제조

이소포론 디이소시아네이트 95.1 g (0.43 eq), 폴리에테르 디올 1 1134 g (0.20 eq), 폴리에테르 모노올 2 1700.4 g (0.233 eq) 및 실란 관능성 아스파르테이트 1 160.2 g (0.43 eq)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2를 반복하였다. 얻어진 생성물의 점도는 25°C에서 27,700 mPa·s였다.

실시예 5 (비교예) - 실란-말단 폴리우레탄 (STP) 5의 제조

5 리터 둥근 바닥 플라스크에 진탕기, 질소 주입구, 응축기, 가열기 및 적하 깔때기를 설치하였다. 이소포론 디이소시아네이트 139.3 g (1.26 eq), 폴리에테르 디올 1 3643.3 g (0.63 eq) 및 디부틸주석 디라우레이트 0.8 g을 플라스크에 충전하였다. NCO 함량이 0.72% (이론값 = 0.70%)가 될 때까지 반응물을 3시간 동안 60°C로 가열하였다. 실란 관능성 아스파르테이트 1 229.8 g (0.63 eq)을 첨가하고, IR 스펙트럼에 의해 측정시 NCO가 남아 있지 않을 때까지 플라스크를 추가로 1시간 동안 60°C에서 가열하였다. 비닐 트리메톡시실란 20 g을 습기 제거제로서 첨가하였다. 얻어진 생성물의 점도는 25°C에서 73,000 mPa·s였다.

실시예 6 (비교예) - 실란-말단 폴리우레탄 (STP) 6의 제조

5 리터 둥근 바닥 플라스크에 진탕기, 질소 주입구, 응축기, 가열기 및 적하 깔때기를 설치하였다. 이소포론 디이소시아네이트 150.9 g (1.14 eq), 폴리에테르 모노올 2 3664.1 g (0.57 eq) 및 디부틸주석 디라우레이트 0.6 g을 플라스크에 충전하였다. NCO 함량이 0.65% (이론값 = 0.63%)가 될 때까지 반응물을 3시간 동안 60°C로 가열하였다. 실란 관능성 아스파르테이트 1 202.2 g (0.57 eq)을 첨가하고, IR 스펙트럼에 의해 측정시 NCO가 남아 있지 않을 때까지 플라스크를 추가로 1시간 동안 60°C에서 가열하였다. 비닐 트리메톡시실란 20 g을 습기 제거제로서 첨가하였다. 얻어진 생성물의 점도는 25°C에서 16,100 mPa·s였다.

실란 밀봉제의 제조

하기 전형적인 조성 및 절차를 사용하여 STP를 밀봉제로 동일계내에서 제조하였다. 비교예 STP 5 및 6은 70:30 비율로 제조하였다.

절차

하기는 시험을 위한 모든 STP를 제조하는 데 사용되는 표준 밀봉제 조성 및 절차이다. 각각의 화학식 성분에 대하여 주어진 값은 총 화학식 중량의 중량%이다. 고속 원심분리 혼합기를 사용하여 하기 주어진 단계에서 조성 성분을 혼합하였다. 각각의 혼합 시간은 2200 rpm의 속도에서 1분이었다.

단계 1:

깨끗한 건조 혼합 용기에 하기 성분을 충전하였다.

STP (블렌드) 37.5

가소제 17.5

접착 촉진제 0.8

촉매 0.1

건조제 0.5

성분들을 1분 동안 2200 rpm에서 혼합하였다.

단계 2:

충전제 일부를 혼합 용기에 첨가하였다.

충진제 23.6

성분들을 1분 동안 2200 rpm의 속도에서 혼합하였다.

단계 3:

나머지 충진제를 혼합 용기에 첨가하였다.

충진제 20.0

성분들을 1분 동안 2200 rpm의 속도에서 혼합하였다.

단계 4:

혼합 용기의 측면을 스크래핑하고, 성분들을 추가로 1분 동안 2200 rpm의 속도에서 혼합하여 모든 충진제를 혼합물로 혼합하였다.

단계 5:

얻어진 생성물을 충분한 진공 (> 28 mm Hg)하에서 1시간 동안 50°C에서 탈기하였다. 상기 물질을 즉시 사용하였다.

엑손 제이플렉스 (Exxon Jayflex) DIDP를 가소제로서 사용하였다. 아미노실란 (실케스트 A-1120, 오에스아이 코포레이션에서 시판됨)을 접착 촉진제로서 사용하였다. 비닐트리메톡시실란 (실케스트 A-171, 오에스아이 코포레이션에서 시판됨)을 건조제로서 사용하였다. 사용된 충진제는 스페셜티 미네랄스 울트라 피 플렉스 (Specialty Minerals Ultra P Flex) 침전 탄산칼슘 (평균 입도 0.07 마이크론)이었다. 사용된 촉매는 디부틸주석 디라우레이트이었다.

실란 밀봉제의 경화 및 시험

밀봉제 조성물을 0.25 인치 두께 폴리에틸렌 시트상에 캐스팅하고, 20°C, 상대 습도 50%의 표준 조건에서 2주 이상 동안 경화한 후, 시험하였다. ASTM D-412에 따라서 인장 강도, 신장율 및 100% 탄성율을 측정하였다. 결과를 하기 표에 나타내었다.

**[표 1]**

실시에 1-95 : 밀봉제의 특성

실시예	동일계내 STP	디올 STP	모노올 STP	디올/모노올 비율	극한 인장 강도 (psi)	100% 신도에서의 탄성율 (psi)	신도 (%)
7	1	—	—	70:30	305	151	359
8	2	—	—	60:40	248	119	339
9	3	—	—	50:50	235	92	358
10	4	—	—	40:60	198	76	356
11 (비교예)		5 (비교예)	6 (비교예)	70:30	381	165	392

상기 실시예는, 본 발명에 따른 생성물이 비록 비교예 밀봉제에는 존재하지 않는 부산물을 함유할지라도, 본 발명에 따른 동일계내 방법에 의해 제조된 생성물에 대한 밀봉제 특성은, 밀봉제 조성물에 사용되는 실란-말단 폴리우레탄을 따로 제조하여 블렌딩하여 얻어진 밀봉제의 특성에 필적할만하다는 것을 증명한다.

지금까지 본 발명은 예시를 목적으로 상세히 기재되었으나, 이러한 상세한 내용은 오직 이러한 목적만을 위한 것이며, 청구항에 의해 제한될 수 있는 경우를 제외하고는 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않고서 당업자에 의해 변경될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) i) 히드록실기 2개, 및 수평균 분자량이 3000 이상이고 불포화도가 0.04 밀리당량/g 미만이되, 단 분자당 모든 폴리에테르 분질의 수평균 분자량의 합은 평균 6000 내지 20,000인 폴리에테르 분질 1개 이상을 함유하는 폴리에테르 20 내지 100 중량% (성분 a)의 중량 기준), 및

ii) 히드록실기 1개, 및 수평균 분자량이 1000 내지 15,000인 폴리에테르 분질 1개 이상을 함유하는 폴리에테르 0 내지 80 중량% (성분 a)의 중량 기준)

를 함유하는 히드록실 성분과

b) i) 이소시아네이트기 2개를 함유하는 화합물 20 내지 100 중량% (성분 b)의 중량 기준), 및

ii) 이소시아네이트기 1개를 함유하는 화합물 0 내지 80 중량% (성분 b)의 중량 기준)

를 함유하는 이소시아네이트 성분

을 NCO:OH 당량비 1.5:1 내지 2.5:1로 반응시켜 이소시아네이트-함유 반응 생성물을 형성하고, 이어서 상기 반응 생성물과

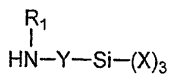
c) i) 하기 화학식 I에 해당하는 화합물, 및

ii) 하기 화학식 IV에 해당하는 아미노실란과 하기 화학식 V에 해당하는 말레산 또는 푸마르산 에스테르의 반응 생성물

로부터 선택되는 반응성 실란기 1개 이상 및 이소시아네이트 반응성기를 함유하는 화합물

을 이소시아네이트기 대 이소시아네이트 반응성기의 당량비 0.8:1 내지 1.1:1로 반응시켜 수분 경화성의 알콕시실란-관능성 폴리에테르 우레탄을 형성하되, 단 첨가된 a-ii) 및 b-ii)의 총분율이 10 이상인, 수분 경화성의 알콕시실란-관능성 폴리에테르 우레탄의 제조 방법.

<화학식 I>



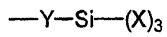
(식 중,

X는 100°C 미만에서 이소시아네이트기에 불활성인 동일하거나 상이한 유기기를 나타내되, 단 이들 기의 2개 이상은 알콕시기 또는 아실옥시기이며,

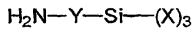
Y는 탄소 원자 1 내지 8개를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬렌기를 나타내고,

R<sub>1</sub>은 탄소 원자 1 내지 12개를 갖는 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기 및 하기 화학식 II에 해당하는 기로부터 선택되는 유기기를 나타냄)

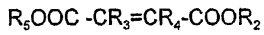
<화학식 II>



<화학식 IV>



<화학식 V>



(식 중, X 및 Y는 상기 정의한 바와 같고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>5</sub>는 동일하거나 상이하며, 탄소 원자 1 내지 4개를 갖는 알킬기를 나타내며,

R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 동일하거나 상이하며, 수소이거나 또는 100℃ 이하의 온도에서 이소시아네이트기에 대해 불활성인 유기기를 나타냄)

## 청구항 2.

제1항에 있어서,

X는 탄소 원자 1 내지 4개를 갖는 동일하거나 상이한 알콕시기를 나타내며,

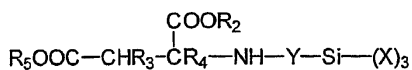
Y는 탄소 원자 2 내지 4개를 함유하는 선형 라디칼 또는 탄소 원자 5 내지 6개를 함유하는 분지형 라디칼을 나타내며,

R<sub>1</sub>은 에틸을 나타내는 것인 방법.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 성분 c)의 10 몰% 이상이 하기 화학식 III에 해당하는 화합물인 폴리에테르 우레탄.

<화학식 III>



(식 중,

X는 탄소 원자 1 내지 4개를 갖는 동일하거나 상이한 알콕시기를 나타내고,

Y는 탄소 원자 2 내지 4개를 함유하는 선형 라디칼 또는 탄소 원자 5 내지 6개를 함유하는 분지형 라디칼을 나타내며,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>5</sub>는 동일하거나 상이하며, 탄소 원자 1 내지 4개를 갖는 알킬기를 나타내며,

R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 수소를 나타냄)

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 성분 a)의 중량을 기준으로 성분 a-i)이 20 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 a-ii)가 10 내지 80 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

**청구항 5.**

제2항에 있어서, 성분 a)의 중량을 기준으로 성분 a-i)이 20 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 a-ii)가 10 내지 80 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

**청구항 6.**

제3항에 있어서, 성분 a)의 중량을 기준으로 성분 a-i)이 20 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 a-ii)가 10 내지 80 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 성분 b)의 중량을 기준으로 성분 b-i)이 20 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 b-ii)가 10 내지 80 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

**청구항 8.**

제2항에 있어서, 성분 b)의 중량을 기준으로 성분 b-i)이 20 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 b-ii)가 10 내지 80 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

**청구항 9.**

제3항에 있어서, 성분 b)의 중량을 기준으로 성분 b-i)이 20 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 b-ii)가 10 내지 80 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

**청구항 10.**

제1항에 있어서, 성분 a)의 중량을 기준으로 성분 a-i)이 30 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 성분 a-ii)가 20 내지 70 중량%의 양으로 존재하며; 성분 c)의 80 몰% 이상이 화학식 I 에 해당하는 화합물인 것인 방법.

**청구항 11.**

제2항에 있어서, 성분 a)의 중량을 기준으로 성분 a-i)이 30 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 성분 a-ii)가 20 내지 70 중량%의 양으로 존재하며; 성분 c)의 80 몰% 이상이 화학식 I 에 해당하는 화합물인 것인 방법.

**청구항 12.**

제3항에 있어서, 성분 a)의 중량을 기준으로 성분 a-i)이 30 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 성분 a-ii)가 20 내지 70 중량%의 양으로 존재하며; 성분 c)의 80 몰% 이상이 화학식 I 에 해당하는 화합물인 것인 방법.

**청구항 13.**

제1항에 있어서, 성분 b)의 중량을 기준으로 성분 b-i)이 30 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 성분 b-ii)가 20 내지 70 중량%의 양으로 존재하며; 성분 c)의 80 몰% 이상이 화학식 I 에 해당하는 화합물인 것인 방법.

**청구항 14.**

제2항에 있어서, 성분 b)의 중량을 기준으로 성분 b-i)이 30 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 성분 b-ii)가 20 내지 70 중량%의 양으로 존재하며; 성분 c)의 80 몰% 이상이 화학식 I 에 해당하는 화합물인 것인 방법.

**청구항 15.**

제3항에 있어서, 성분 b)의 중량을 기준으로 성분 b-i)이 30 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 성분 b-ii)가 20 내지 70 중량%의 양으로 존재하며; 성분 c)의 80 몰% 이상이 화학식 III에 해당하는 화합물인 것인 방법.

**청구항 16.**

제1항에 있어서, 성분 a-i)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 6000 이상이며, 성분 a-ii)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 3000 내지 12,000인 것인 방법.

**청구항 17.**

제2항에 있어서, 성분 a-i)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 6000 이상이며, 성분 a-ii)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 3000 내지 12,000인 것인 방법.

**청구항 18.**

제3항에 있어서, 성분 a-i)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 6000 이상이며, 성분 a-ii)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 3000 내지 12,000인 것인 방법.

**청구항 19.**

제4항에 있어서, 성분 a-i)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 6000 이상이며, 성분 a-ii)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 3000 내지 12,000인 것인 방법.

**청구항 20.**

제10항에 있어서, 성분 a-i)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 6000 이상이며, 성분 a-ii)의 폴리에테르 분절이 수평균 분자량 3000 내지 12,000인 것인 방법.