

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C08G 18/10

C08G 18/61

C09K 3/10

(45) 공고일자 2001년03월15일

(11) 등록번호 10-0285097

(24) 등록일자 2000년12월28일

(21) 출원번호	10-1995-0701401	(65) 공개번호	특1995-0703589
(22) 출원일자	1995년04월12일	(43) 공개일자	1995년09월20일
번역문제출일자	1995년04월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/08485	(87) 국제공개번호	WO 94/09046
(86) 국제출원일자	1993년09월09일	(87) 국제공개일자	1994년04월28일
(81) 지정국	EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	7/960,098 1992년10월13일 미국(US)		

(73) 특허권자

에섹스 스페셜티 프로덕츠 인코포레이티드 스티븐 에스. 그레이스

미합중국 뉴저지 07013 클리프톤 브로드 스트리트 1333

(72) 발명자

챠오 웬 빈

미합중국 뉴저지 08807 브릿지워터 파마 로드 434

(74) 대리인

김영, 김창세, 장성구

심사관 : 권오식

(54) 폴리우레탄 밀봉 조성물

요약

본 발명은 (1) 약 2.0 이상의 이소시아네이트 작용가 및 약 2,000 이상의 분자량을 갖는 우레탄 예비중합체; 및 (2) 분자당 평균 하나 이상의 실란 그룹 및 하나 이상의 이소시아네이트 그룹, 및 약 2,000 미만의 분자량을 갖는, 폴리이소시아네이트와 2차 아미노-알콕시 실란의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄 밀봉 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 밀봉 조성물은 특히 밀봉재를 적용하기 전에 분리된 하도제 조성물로 도포되지 않은 유리 기재를 금속 기재에 결합시키는데 특히 유용하다.

영세서

[발명의 명칭]

폴리우레탄 밀봉 조성물

[발명의 상세한 설명]

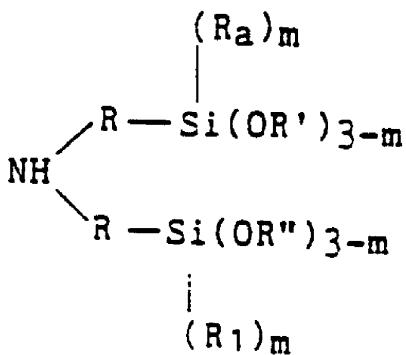
본 발명은 폴리우레탄 밀봉 조성물, 더욱 구체적으로 실란 그룹을 함유하는 폴리우레탄 밀봉 조성물에 관한 것이다.

폴리우레탄 밀봉 조성물은 전형적으로 하나 이상의 우레탄 예비중합체를 포함한다. 유리와 같은 비다공질 기재에 결합시키기에 유용한 밀봉재는, 예컨대 미합중국 특허 제 4,374,237호 및 미합중국 특허 제 4,687,533호에 기술되어 있다. 미합중국 특허 제 4,374,237호는 두개의 실란 그룹을 갖는 2급 아민 화합물과 이후에 반응하는 우레탄 예비중합체를 함유하는 폴리우레탄 밀봉재를 기술한다. 미합중국 특허 제 4,687,533호는 3개 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 폴리이소시아네이트를 이소시아네이트 그룹과 반응성인 활성 수소 원자를 함유하는 말단 그룹을 갖는 알콕시실란 동량 미만과 반응시켜 2개 이상의 반응하지 않은 이소시아네이트 그룹을 갖는 이소시아네이트-실란을 형성하므로써 제조한, 실란 그룹을 함유하는 우레탄 예비중합체를 함유하는 폴리우레탄 밀봉재를 기술한다. 두번째 단계에서, 이소시아네이트-실란을 추가의 폴리이소시아네이트와 혼합하고, 이 혼합물을 폴리올과 반응시켜 말단 이소시아네이트 그룹 및 펜던트 알콕시실란 그룹을 갖는 폴리우레탄 예비중합체를 형성한다.

그러나, 상기 밀봉재를 차량 제조시의 유리창 장착과 같이 유리 기재를 금속 기재에 결합시키는데 사용하는 경우, 결합된 기재의 랩전단 강도(lap shear strength)가 안전성 또는 구조적 목적에 적합하지 않을 수 있다. 따라서, 하나 이상의 실란 용액을 포함하는 별도의 유리 하도제를, 전형적으로 방풍용 유리창 및 후방 유리창을 결합시키기 위한 대부분의 차량 조립 공정에서 밀봉재를 적용하기 전에 유리에 도포한다. 폴리우레탄 밀봉재가 비다공질 기재에 결합되고 경화되는 경우, 특히 유리 하도제 없이 사용될 때 보다 높은 랩 전단강도를 갖는 결합된 기재를 제공하는 폴리우레탄을 제공하는 것이 바람직하다.

한가지 태양에서, 본 발명은 (1) 약 2.0 이상의 이소시아네이트 작용가 및 약 2,000 이상의 분자량을 갖는 우레탄 예비중합체; 및 (2) 분자당 평균 하나 이상의 실란 그룹 및 하나 이상의 이소시아네이트 그룹, 및 약 2,000 미만의 분자량을 갖는, 폴리이소시아네이트와 하기 일반식의 화합물의 반응 생성물을 포함하

는 폴리우레탄 밀봉 조성물을 제공한다:



본 발명의 밀봉 조성물은 유리 기재를 금속 기재에 결합시키는데 유용하고, 하도제 조성물을 미리 유리 기재에 도포하지 않은 경우에 의외의 높은 랩 전단강도를 제공한다고 밝혀졌다.

본 발명의 조성물을 제조하는데 사용하기에 적합한 우레탄 예비중합체는 약 2.0 이상의 평균 이소시아네이트 작용가 및 약 2,000 이상의 분자량을 갖는 임의의 화합물을 포함한다. 상기 예비중합체의 평균 이소시아네이트 작용가는 바람직하게는 약 2.2 이상, 더욱 바람직하게는 약 2.4 이상이다. 상기 예비중합체의 분자량은 바람직하게는 약 2,500 이상, 더욱 바람직하게는 약 3,000 이상이고, 바람직하게는 약 20,000 이하이고, 더욱 바람직하게는 약 15,000 이하이고, 가장 바람직하게는 약 10,000 이하이다. 상기 예비중합체는 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있는데, 예컨대 상용하는 예비중합체를 형성하기에 충분한 반응 조건하에서 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 그룹을 갖는 이소시아네이트-반응성 화합물을 화학량론적 양 이상의 폴리이소시아네이트와 반응 시키므로써 제조한다.

상기 예비중합체를 제조하는데 사용하기 적합한 폴리이소시아네이트는 약 2.0 이상의 평균 이소시아네이트 작용가 및 약 80 이상의 당량을 갖는 임의의 지방족, 지환족, 아르지방족, 헤테로사이클 또는 방향족 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 작용가는 바람직하게는 약 2.0 이상, 더욱 바람직하게는 약 2.2 이상, 가장 바람직하게는 약 2.3 이상이고, 바람직하게는 약 4.0 이하, 더욱 바람직하게는 약 3.5 이하, 가장 바람직하게는 약 3.0 이하이다. 보다 높은 작용가를 갖는 것도 사용할 수 있으나, 과다한 가교결합을 유발하고, 접착제의 점성이 너무 커져 취급하고 도포하기가 어렵게 되고, 경화된 접착제가 깨지기 쉽게 할 수 있다. 폴리이소시아네이트의 당량은 바람직하게는 약 100 이상, 더욱 바람직하게는 약 110 이상, 더욱 바람직하게는 약 120 이상이고; 바람직하게는 약 300 이하, 더욱 바람직하게는 약 250 이하, 가장 바람직하게는 약 200 이하이다.

상기 폴리이소시아네이트의 실례는 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 사이클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 사이클로헥산-1,3- 및 1,4-디이소시아네이트 및 이들 이성체들의 혼합물; 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트 메틸 사이클로헥산(예컨대 독일 특허 공고공보(Auslegeschrift) 제 1,202,785호 참조); 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨릴렌 디이소시아네이트 및 이들 이성체들의 혼합물, 헥사하이드로-1,3- 및/또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 퍼하이드로-2,5' - 및/또는 4,4' -디페닐 메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 및 이들 이성체들의 혼합물, 디페닐 메탄-2,4' - 및/또는 4,4' -디이소시아네이트, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 트리페닐 메탄-4,4',4" -트리이소시아네이트, 아닐린을 포함할데리드와 축합시키고 이어서 포스겐화시켜 수득되는 유형의 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트 및 영국 특허 제 874,430호 및 제 848,671호에 기술된 바와 같은 상기 화합물, 독일 특허 공고공보 제 1,157,601호에 기술된 바와 같은 유형의 과염소화된 아릴 폴리이소시아네이트, 독일 특허 제 1,092,007호에 기술된 바와 같은 유형의 카보디이미드 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트, 미합중국 특허 제 3,492,330호에 기술된 바와 같은 유형의 디이소시아네이트, 예컨대 영국 특허 제 994,890호, 벨기에 특허 제 761,626호 및 네델란드 특허원 제 7,102,524호에 기술된 바와 같은 유형의 알로파네이트 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트, 독일 특허 제 1,022,789호, 제 1,222,067호 및 제 1,027,394호 및 독일 특허 공개공보 제 1,929,034호 및 제 2,004,048호에 기술된 바와 같은 유형의 이소시아누레이트 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트, 벨기에 특허 제 752,261호 또는 미합중국 특허 제 3,394,164호에 기술된 바와 같은 유형의 우레탄 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트, 독일 특허 제 1,230,778호에 기술된 바와 같은 아세틸화된 우레아그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트, 독일 특허 제 1,101,392호, 영국 특허 제 889,050호 및 프랑스 특허 제 7,017,514호에 기술된 바와 같은 유형의 뷰렛 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트, 벨기에 특허 제 723,640호에 기술된 바와 같은 유형의 텔로머화 반응(telomerization)으로 수득되는 폴리이소시아네이트, 영국 특허 제 965,474호 및 제 1,072,956호, 미합중국 특허 3,567,763호 및 독일 특허 제 1,231,688호에 기술된 유형의 에스테르 그룹을 함유하는 폴리이소시아네이트 및 독일 특허 제 1,072,385호에 기술된 바와 같이 상기 언급된 이소시아네이트와 아세탈의 반응 생성물을 포함한다. 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 디페닐 메탄-4,4' -디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트와 같은 방향족 또는 지환족 폴리이소시아네이트이고, 가장 바람직하게는 디페닐메탄-4,4' -디이소시아네이트이다.

본 원에 사용된 용어 “이소시아네이트-반응성 화합물”은 활성수소 잔기를 함유하는 화합물 또는 이미노-작용성 화합물과 같은, 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 잔기를 갖는 임의의 유기화합물을 포함한다. 본 발명의 목적에 있어서, 활성 수소 잔기는 분자내의 그의 위치로 인해 월러(Wohler)의 문헌[Journal of the American Chemical Society, 제 49 권, p. 3181 (1927)]에 기술된 바와 같은 제레위트노프 시험(Zerewitnoff test)에 따른 중요한 활성을 나타내는 수소 원자를 함유하는 잔기를 의미한다. 이러한 활성 수소 잔기의 예는 $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NH-$, $-CONH_2$, $-SH$ 및 $-CONH-$ 이다. 전형적인 활성 수소-함유 화합물

은 폴리올, 폴리아민, 폴리머캡탄 및 폴리산을 포함한다. 적합한 이미노-작용성 화합물은 미합중국 특허 제 4,910,279호에 기술된 바와 같은 분자당 하나 이상의 말단 이미노 그룹을 갖는 화합물이다. 이소시아네이트-반응성 화합물은 바람직하게는 폴리올이고, 더욱 바람직하게는 폴리에테르 폴리올이다.

예비중합체를 제조하는데 사용하기 적합한 폴리올은, 예를 들어, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리(알킬렌 카보네이트)폴리올, 하이드록실-함유 폴리티오에테르, 중합체 폴리올 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리에테르 폴리올은 당해분야에 공지되어 있으며, 예를 들어, 치환되지 않거나 또는 할로겐- 또는 방향족-치환된 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 물, 암모니아, 폴리알콜 또는 아민과 같은 2개 이상의 활성 수소 원자를 함유하는 개시제 화합물과 반응시켜 제조되는, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌, 및 폴리테트라메틸렌 에테르 디올 및 트리올을 포함한다. 상기 방법은 미합중국 특허 제 4,269,945호, 제 4,218,543호 및 제 4,374,210호에 기술되어 있다. 일반적으로, 폴리에테르 폴리올은 활성 수소-함유 개시제 화합물의 존재하에서 알킬렌 옥사이드를 중합시키므로써 제조할 수 있다. 그러나, 가장 바람직한 것은 글리세린을 프로필렌 옥사이드와 반응시키고 이어서 에틸렌 옥사이드와 반응시키므로써 제조되는 에틸렌 옥사이드-캐핑된 (capped) 폴리올이다.

적합한 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 개시제 화합물은 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 헥산트리올, 솔비톨, 슈크로즈, 하이드로퀴논, 레소르시놀, 카테콜, 비스페놀, 노볼락 수지, 인산, 아민 및 이들의 혼합물을 포함한다.

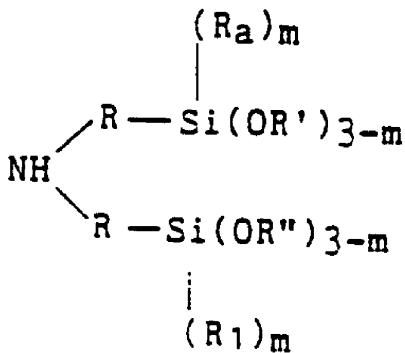
폴리에스테르 폴리올은 당해분야에 공지되어 있으며, 폴리카복실산 또는 그의 무수물을 다가 알콜과 반응시키므로써 제조할 수 있다. 적합한 폴리카복실산의 실례는 속신산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 프탈산, 이소프탈산, 말레산, 트리멜리트산, 프탈산 무수물 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌 테트라하이드로프탈산 무수물, 말레산 무수물, 글루타르산 무수물, 푸마르산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 다가알콜의 실례는 에틸렌 글리콜, 프로판 디올, 부탄 디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 솔비톨, 매틸 글리코사이드, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

적합한 중합체 폴리올은 폴리올 연속 상 중의 비닐 단량체의 중합체의 분산액, 특히 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체의 분산액을 포함한다. 또한 유용한 것은 소위 폴리이소시아네이트 다중첨가(PIPA) 폴리올(폴리올중의 폴리우레아-폴리우레탄 입자의 분산액) 및 폴리올중의 폴리우레아 분산액(PHD폴리올)이다. 비닐 유형의 공중합체 폴리올은, 예를 들어, 미합중국 특허 제 4,390,645호, 제 4,463,107호, 제 4,148,840호 및 제 4,574,137호에 기술되어 있다.

이소시아네이트-반응성 화합물은 바람직하게는 약 1.5 이상, 더욱 바람직하게는 약 1.8 이상, 가장 바람직하게는 약 2.0 이상의 작용가를 갖고, 바람직하게는 약 3.0 이하, 더욱 바람직하게는 약 3.5 이하, 가장 바람직하게는 약 4.0 이하이다. 이소시아네이트-반응성 화합물의 당량은 약 200 이상, 더욱 바람직하게는 약 500 이상, 더욱 바람직하게는 약 1,000 이상이고: 바람직하게는 약 3,500 이하, 더욱 바람직하게는 약 3,000 이하, 더욱 바람직하게는 약 2,500 이하이다.

예비중합체는 벌크 중합반응 및 용액 중합반응과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 제조할 수 있다. 예비중합체를 제조하기 위한 반응은 대기중 수분에 의해 이소시아네이트 그룹이 가교결합되는 것을 방지하기 위하여 무수 조건, 바람직하게는 질소 블랭킷과 같은 불활성 대기하에서 수행한다. 상기 반응은 0 내지 150°C, 바람직하게는 25 내지 80°C의 온도에서, 샘플 적정에 의해 측정한 잔류 이소시아네이트 함량이 바람직한 이론치에 매우 근접할 때까지 수행하는 것이 바람직하다. 예비중합체중의 이소시아네이트 함량은 바람직하게는 1.0 내지 10%, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 5.0%, 가장 바람직하게는 1.8 내지 3.0%의 범위이다. 예비중합체는 임의의 적합한 양으로 조성물중에 사용할 수 있으나, 조성물의 중량을 기준으로 40 내지 80 %의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 밀봉 조성물의 성분 (2)는 2차 이미노-알콕시 실란 및 폴리이소시아네이트의 반응생성물이고, 분자(여기서는 “부가물”)당 하나 이상의 실란 그룹 및 하나 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는다. 상기 부가물은 바람직하게는 분자당 1.5 이상의 이소시아네이트 그룹 및 1 이상의 실란 그룹을 갖고, 가장 바람직하게는 분자당 2 이상의 이소시아네이트 그룹 및 1 이상의 실란 그룹을 갖는다. 밀봉 조성물중의 부가물의 수준은 바람직하게는 0.5 내지 20%, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 10%, 가장 바람직하게는 2.0 내지 7%이다. 상기 부가물은, 예컨대 2차 이미노-알콕시 실란을 폴리이소시아네이트 화합물과 반응시키는 것과 같은 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다. 상기 부가물을 제조하기에 적합한 폴리이소시아네이트는 예비중합체를 제조하기에 적합한 것으로서 상기 기술한 것과 같은 화합물을 포함하고, 특히 이소페론 디이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트, 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 같은 지방족 폴리이소시아네이트를 포함한다. 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 지방족 폴리이소시아네이트이고, 가장 바람직하게는 약 195의 당량을 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기본으로하는 지방족 폴리이소시아네이트이다. 이소시아네이트-실란 부가물을 제조하는데 사용되는 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 약 2,000 미만, 더욱 바람직하게는 약 1,000 미만의 분자량을 갖는다. 적합한 유기작용성 실란은 하기 일반식의 이미노-알콕시실란을 포함한다:



상기식에서, R은 2가 유기 그룹, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬렌이고; R' , R'' , R_1 및 R_a 은 수소 또는 알킬, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬이고; m 은 0 내지 2의 정수이다. 상기 화합물의 실례는 N,N-비스[(3-트리에톡시실릴)프로필]아민; N,N-비스[(3-트리프로록시실릴)프로필]아민; N-(3-트리메톡시실릴)프로필-3-[N-(3-트리메톡시실릴)-프로필아미노]프로피온아미드; N-(3-트리에톡시실릴)프로필-3-[N-(3-트리에톡시실릴)-프로필아미노]프로피온아미드; N-(3-트리메톡시실릴)프로필-3-[N-(3-트리에톡시실릴)-프로필아미노]프로피온아미드; 3-트리메톡시실릴프로필-3-[N-(3-트리에톡시실릴)-프로필아미노]-2-메틸프로피오네이트; 3-트리에톡시실릴프로필-3-[N-(3-트리에톡시실릴)-프로필아미노]-2-메틸프로피오네이트 및 3-트리메톡시실릴프로필-3-[N-(3-트리에톡시실릴)-프로필아미노]-2-메틸프로피오네이트를 포함한다. 유기작용성 실란은 바람직하게는 N,N'-비스((3-트리메톡시실릴)프로필)아민이다.

실란 및 폴리이소시아네이트 반응물은 성분 (2)를 제조하기 위한 반응 혼합물중의 이소시아네이트 그룹 대 2차 아민 그룹의 비율이 바람직하게는 약 1.5 이상, 더욱 바람직하게는 약 2.0 이상, 가장 바람직하게는 약 2.5 이상이고, 바람직하게는 약 6.0 이하, 더욱 바람직하게는 약 5.5 이하, 가장 바람직하게는 약 5.0 이하가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.

성분 (2)는 별크 또는 용액 중합반응과 같은 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다. 폴리이소시아네이트 및 유기작용성 실란 사이의 반응은 대기중 수분에 의해 알콕시실란 그룹이 조기 가수분해되고/되거나 이소시아네이트 그룹이 가교결합되는 것을 방지하기 위하여 무수 조건, 바람직하게는 질소 불랭킷과 같은 불활성 대기하에서 수행하는 것이 바람직하다. 폴리이소시아네이트 및 알콕시실란은 실온(약 20°C) 내지 약 80°C의 온도에서 무수 조건하에서 반응시키는 것이 바람직하다. 반응물에 따라 발열반응이 전개되어 외부 가열이 필요하지 않을 수 있다. 실제로, 냉각이 필요할 수도 있다. 상기 반응은 일반적으로 2 시간 내에 완료되며, 필요한 경우, 주석 촉매, 적합하게는 주석 카복실레이트와 같은 주석 염으로 촉매될 수 있다.

상기 반응은 가열하에서, 또는 불활성 액체 희석제 또는 담체 중에서 수행하는 것이 적합하다. 벤젠, 툴루엔, 크실렌 및 기타 탄화수소 또는 할로탄화수소와 같은 임의의 통상의 불활성 유기 용매를 사용할 수 있으나, 반응 혼합물로부터 활성 반응 생성물을 분리할 필요가 없도록 하는 가소성을 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

예비중합체 및 부가물을 제조하기 위한 반응은 우레탄 촉매의 존재하에서 수행할 수 있다. 상기 우레탄 촉매의 실례는 제1주석 옥토에이트, 제1주석 올리에이트, 제1주석 아세테이트, 및 제1주석 라우레이트와 같은 카복실산의 제1주석 염을 포함한다. 또한, 디부틸주석 디라우레이트 및 디부틸주석 디아세테이트와 같은 디알킬주석 디카복실레이트뿐만 아니라 3차 아민 및 주석 머캅타이드가 우레탄 촉매로서 당해분야에 공지되어 있다. 예비중합체를 제조하기 위한 반응은 제1주석 옥토에이트로 촉매된다. 촉매의 사용량은 일반적으로 촉매되는 혼합물의 0.005 내지 5 중량%이고, 이소시아네이트의 성질에 따라 달라진다.

본 발명의 밀봉 조성물은 대기중 수분이 없는 조건하에서 우수한 안정성을 갖는 반면 대기중 수분의 존재하에서 신속하게 경화되는 디모르폴리노디에틸 에테르 또는 (디-(2-(3,5-디메틸모르폴리노)에틸)에테르)와 같은 촉매를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 촉매를 사용하는 경우 밀봉재의 중량을 기준으로 0.2 내지 1.75%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

밀봉 조성물을 제형화하는데 있어, 예비중합체 및 부가물을 탄성중합체성 조성물에 사용하기 위한 통상적으로 공지된 충진제 및 첨가제와 함께 배합하는 것이 바람직하다. 상기 물질들을 첨가하므로써 점도, 유속 및 첨하(sag)와 같은 물리적 성질을 개질시킬 수 있다. 그러나, 중합체의 수분 감수성 그룹의 조기 가수분해를 방지하기 위하여, 충진제를 혼합물에 첨가하기 전에 완전히 건조시켜야 한다. 충진 물질 및 첨가제의 실례는 카본블랙, 이산화티타늄, 점토, 탄산칼슘, 표면 처리된 실리카, 자외선 안정화제 및 산화방지제와 같은 물질을 포함한다. 그러나, 상기 목록은 포괄적인 것이 아니라 단지 예시하기 위한 것이다.

밀봉 조성물은 또한 원하는 점조도(consistency)로 레올러지적 성질을 개질시키기 위해 하나 이상의 가소제 또는 용매를 포함할 수 있다. 상기 물질은 물이 없어야 하고, 이소시아네이트 그룹에 불활성이어야 하고, 중합체와 상용가능해야 한다. 상기 물질은 예비중합체 또는 부가물을 제조하기 위한 반응 혼합물에 첨가되거나, 최종 밀봉 조성물을 제조하기 위한 혼합물에 첨가할 수 있으나, 예비중합체 및 부가물을 제조하기 위한 반응 혼합물에 첨가하여 이 혼합물이 더욱 용이하게 혼합되고 취급되도록 하는 것이 바람직하다. 적합한 가소제 및 용매는 당해분야에 공지되어 있으며, 디옥틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, “HB-40”으로 시판되는 부분적으로 수소화된 테르펜, 트리옥틸 포스페이트, 에폭시 가소제, 툴루엔-설파미드, 클로로파라핀, 아디프산 에스테르, 피마자유 및 툴루엔을 포함한다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 어떤 방식으로든지 본 발명을 제한하는 것으로 이해되어서는 않된다. 달리 언급하지 않는 한 모든 부 및 %는 중량에 의한다.

[실시예 1]

[(A) 우레탄 예비중합체의 제조]

기계적 교반기, 질소 주입 어댑터, 온도계 및 응축기가 장착된 3ℓ 용량의 수지 용기에 약 2,000의 평균 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 디올 681 g, 약 4,500의 평균 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌트리올 990g 및 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 300g을 첨가하여 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 훈합물을 N₂ 블랭킷하에서 퍼징하고, 완전히 훈합하였다. 초기 온도를 50°C로 상승시키고, 0.3g의 제1주석 옥토에이트를 상기 훈합물에 첨가하였다. 2시간 후에, 상기 용기에 알킬프탈레이트 가소제 990g 및 디에틸 말로네이트 30g을 첨가하였다. 생성된 예비중합체는 분자당 2.6 이소시아네이트 그룹의 평균 작용가, 1.45%의 이소시아네이트 함량, 및 25°C에서 10,000 cps의 정도를 가졌다.

[(B) 이소시아네이토-실란 부가물의 제조]

기계적 교반기, 온도계, N₂ 주입 어댑터 및 첨가깔대기가 장착된 수지 용기에 모베이(Mobay)사의 데스모듀르(Desmodur) N-100 (2.59 당량)(헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기본으로하는 용매가 없는 지방족 폴리이소시아네이트 수지) 485g, 및 알킬 프탈레이트 225g를 첨가하여 이소시아네이토-실란 부가물(2급 아미노알콕시 실란과 폴리이소시아네이트의 반응 생성물)을 제조하였다. 상기 훈합물을 완전히 훈합하고, N₂ 블랭킷하에서 퍼징하였다. 상기 훈합물에 유니온 카바이드(Union Carbide)사의 Y-9494 실란(N,N-비스[(3-트리메톡시실릴)-프로필]아민)(0.88 당량) 약 300g을 천천히 첨가하였다. 부가물은 7.0%의 이소시아네이트 함량을 가졌다.

[(C) 하도제가 없는 유리 우레탄 밀봉재의 제조]

무수 조건하에서, 우선 유성형 믹서(planetary mixer)내에서 우레탄 예비중합체 850g을 10분동안 기체제거하고, 이어서 건조된 카본블랙 313g 및 점토 187g(버게스 피그먼트 캄파니(Burgess Pigment Co.)에서 아이스버그 클레이(Iceberg Clay)로 시판하는 알루미늄 실리케이트)을 훈합하여 수분 경화성 밀봉 조성을 제조하였다. 이어서, 상기 믹서에 톨루엔 60g, 디모르폴리노디에틸 에테르 6g 및 이소시아네이토-실란 부가물 75g의 훈합물을 첨가하였다. 감압하에서 10분동안 훈합하였다. 배합된 밀봉재를 후에 밀봉되는 튜브에 충진시켰다. 상기 밀봉재는 3일간의 130°F에 노출후에도 우수한 저장 안정성을 나타냈는데, 이것은 상기 밀봉재가 밀봉된 용기내에서 저장되는 동안 오랜기간에 걸쳐 주변 온도에 노출되어도 경화되지 않을 것임을 의미한다.

[(D) 밀봉재 시험]

에섹스 스페셜티 프로덕츠 인코포레이티드(Essex Specialty Products, Inc.)에서 시판하는 베타시일(Betaseal™) 43532 하도제(카복실산 및 글리콜의 폴리에스테르 수지, 및 방향족 폴리이소시아네이트의 용액을 포함하는 하도제)로 하도된 본더리트™ 쿠폰(Bonderite™ Coupon)(보호용 포스페이트 피막을 갖는 강철) 및 밀봉재 튜브로부터 유리판의 1 인치 가장자리 하나를 따라 밀봉재 비이드(1" × 0.25" × 5/16")가 도포된 투명한 판유리 쿠폰(1" × 5" × 0.25")은 결합시키므로써 밀봉재의 랩전단강도를 시험하였다. 상기 본더리트 및 유리판은 밀봉재를 샌드위치 형상으로 둘러싸고, 그의 높이를 1/3 인치로 압축시켰다. 상기 샘플을 70°F 및 50%의 상대습도(R.H)에서 5일동안 경화시키고, 이어서 비이드의 면에 편행한 면에서 인스트론 머신(Instron machine)으로 5" /분의 속도로 잡아당기므로써 분리시켰다. 이 시험에서, 샘플의 랩 전단강도는 650 psi이고, 밀봉재 비이드내에서 불량한 응집성을 나타냈다. 습기 박스내의 100% 상대습도 및 100°F에서 14일동안 노출시 응집성 불량과 함께 850 psi의 랩 전단강도를 갖는 밀봉재를 수득하였다. 이와는 대조적으로, 이소시아네이토-실란 부가물을 갖지 않고 제조한 동일한 밀봉재는 70°F의 온도 및 50% 상대습도에서 5일동안 경화시 70 psi의 랩 전단강도와 함께 밀봉재 비이드와 판유리 사이의 접착성 불량을 나타냈다

[실시예 2~13]

하기 표에 수록된 양의 성분들을 사용하고 실시예 1의 방법을 사용하여 추가의 밀봉재를 제조하였다. 하기의 실시예에서, 예비중합체, 점토, 카본블랙, 및 실란은 실시예 1에 기술된 바와 같다. 본 원에 사용된 "DMDEE"는 디모르폴리노디에틸 에테르를 의미한다. 표중의 "이소시아네이트; NCO/NH"는 특정 부가물을 제조하는데 사용된 폴리이소시아네이트 및 상기 부가물을 제조하기 위한 훈합물중의 이소시아네이트 그룹 대 2급 아민 그룹의 비율을 의미한다. 본 실시예에서 사용되는 다양한 폴리이소시아네이트는 데스모듀르 N-100 ("N-100"), 데스모듀르™ Z-4370(밀즈 코포레이션에서 시판하는, 이소포론 디이소시아네이트를 기본으로하는 지방족 폴리이소시아네이트) ("Z-4370"), 이소포론디이소시아네이트("IPDI") (홀스 아크티엔게젤샤프트(Huhs Aktiengesellschaft)에서 시판), 데스모듀르™ N-3300(밀즈 코포레이션에서 시판하는, 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기본으로하는 지방족 폴리이소시아네이트 수지) ("N-3300"), 및 PAPI™-20(다우 케미칼 캄파니에서 시판하는, 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트)이었다. 랩 전단강도 샘플은 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조하고, 표에 기술된 조건하에서 경화시키고, 실시예 1에 기술된 절차에 따라 시험하였다. 물중에 침지되어 있는 동안 경화된 샘플은 표에서 "H₂O에서" 경화된 것으로 표기한다. 달리 언급하지 않는한, 샘플을 약 50%의 상대습도에서 경화시켰다. 불량성의 유형에 대한 약자는 하기와 같다:

CF - 응집성 불량 - 접착성이 불량; 접착제가 양 기재상에 남아있음.

AFG - 밀봉재와 유리 사이의 접착성 불량.

PPF - 밀봉재와 금속 쿠폰에 도포된 하도제 사이의 접착성 불량.

성분(중량%)	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
예비중합체	59.2	58.8	58.8	57.8	58.5	59.8
카본블랙	20.3	20.9	20.9	20.9	20.8	20.3
점토	12.0	12.4	12.4	12.4	12.4	12.0
톨루엔	3.9	4.0	4.0	3.5	3.0	4.5
DMDEE	0.32	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
실란		0.5	0.5			
실란/폴리이소시아네이트 부가물 (이소시아네이트: NCO:NH)	3.8 (Z-4370; 2:1)	3.1 (IPDI; 2:1)	3.1 (상이한 이소시아네이트 사용) (Z-4370; 2:1)	4.0 (PAPI-20; 2:1)	5.0 (N-100; 3:2)	3.0 (N-100; 2:1)
경화 조건	랩 전단강도(psi) (불량성 유형)	랩 전단강도(psi) (불량성 유형)	랩 전단강도(psi) (불량성 유형)	랩 전단강도(psi) (불량성 유형)	랩 전단강도(psi) (불량성 유형)	랩 전단강도(psi) (불량성 유형)
70°F에서 4일	237(100% AFG)	202(100% AFG)	430(67% AFG/33% CF)	387(33% AFG/67% CF)	692(100% CF)	716(100% CF)
90°F, H ₂ O에서 10일	457(33% AFG/67% CF)	288(62% CF/38% PPF)	314(82% CF/18% PPF)	531(100% CF)	828(100% CF)	455(100% CF)
190°F에서 14일	766(100% CF)	697(100% CF)	823(100% CF)	929(100% CF)	866(100% CF)	714(100% CF)
100°F/100%상대습도에서 14일	695(100% CF)	719(100% CF)	608(100% CF)	629(100% CF)	584(100% CF)	357(100% CF)

성분	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
예비중합체	57.8	56.8	65.0	58.4	58.4	56.3
카본블랙	20.9	20.9	26.0	20.9	20.9	20.9
점토	12.4	12.4		12.4	12.4	12.4
톨루엔	4.5	4.5	4.0	3.0	3.0	5.4
DMDEE	0.4	2.4	0.33	0.33	0.33	0.33
실란						
실란/폴리이소시아네이트 부가물 (이소시아네이트: NCO:NH)	4.0 (N-100; 2:1)	5.0 (N-100; 2:1)	5.0 (N-100; 3:1)	5.0 (N-3300; 2:1)	5.0 (N-3300; 3:2)	5.0 (N-3300; 3:2)
경화 조건	랩 전단강도(psi) (불량성 유형)					
70°F에서 4일	654(100% CF)	646(100% CF)	870(100% CF)	780(100% CF)	489(100% CF)	650(100% CF)
90°F, H ₂ O에서 10일	649(100% CF)	675(100% CF)	580(100% CF)	722(100% CF)	676(100% CF)	550(100% CF)
190°F에서 14일	865(100% CF)	840(100% CF)	950(100% CF)	866(100% CF)	879(100% CF)	810(100% CF)
100°F/100%상대습도에서 14일	652(100% CF)	852(100% CF)	620(100% CF)	826(100% CF)	728(100% CF)	730(100% CF)

[실시예 14]

실시예 1과 동일한 절차를 사용하여, 예비중합체(66부), 실란 및 N-100(NCO:NH-3:1)로부터 제조된 이소시아네이트-실란 부가물(2.2부), 하이드록시벤조트리아졸 화합물(시바-가이기(Ciba-Geigy)에서 티누빈 328(Tinuvin 328)로 시판하는, 자외선 흡수물질)(0.5부), 장애된 아민화합물(시바-가이기에서 티누빈 765로 시판하는, 중합체의 광산화를 방지하기 위한 첨가제)(0.5부), 장애된 폐놀계 화합물(시바-가이기에서 시판하는 열 산화방지제)(0.5부), 카본블랙(캐롯 코포레이션(Cabot Corporation)에서 엘프텍스 8(Elftex 8)로 시판)(29.5부), DMDEE(0.6부)로부터 밀봉재를 제조하였다. 예비중합체, 실란, 및 N-100은 실시예 1에 기술된 것과 동일하였다. 랩 전단강도를 위한 샘플은 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조하고 시험하였다. 결과는 하기와 같다: 랩 전단강도(psi)/불량성 유형: 70°F/50% 상대습도에서 6일 경화시 590 psi/100% CF; 90°F, H₂O에서 10일 경화시 713 psi/100% CF; 100°F/100% 상대습도에서 14일 경화시 711 psi/100% CF.

[실시예 15]

실시예 1과 동일한 절차를 사용하여, 실시예 1의 예비중합체 및 실시예 1의 실란을 99:1의 중량비로 반응시킨 생성물인 예비중합체(57.8부), 실란 및 N-100(NCO:NH-3:1)로부터 제조된 이소시아네이트-실란 부가물(4.0부), 카본블랙(캐롯 코포레이션에서 엘프텍스 8로 시판)(20.9부), DMDEE(0.4부), 톨루엔(4.5부), 및 점토(4.5부)로부터 밀봉재를 제조하였다. 예비중합체, 실란, 및 N-100은 실시예 1에 기술된 것과 동일하다. 샘플의 결합강도를 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험하였다. 결과는 하기와 같다: (랩 전단강도(psi)/불량성 유형)은 하기와 같다: 70°F, 50% 상대습도에서 7일 경화시 802 psi/100% CF; 90°F에서, H₂O

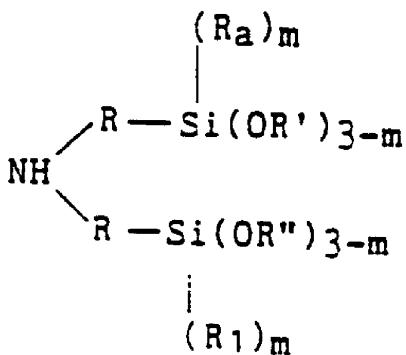
예 침지상태에서 10일 경화시 519 psi/100% CF; 190°F/에서 14일 경화시 586 psi/100% CF; 100°F, 100% 상대습도에서 14일 경화시 472 psi/100% CF.

상기 실시예들은 2급 아미노 실란 및 폴리이소시아네이트로부터 제조된 부가물을 함유하는 밀봉재는 유리 를 금속에 결합시키기 위해 사용되는 경우뿐만 아니라 결합시키기 전에 유리에 따로 유리 하도제를 도포하지 않는 경우에도 우수한 접착성을 갖는 밀봉재를 제공함을 예시한다. 또한 상기 실시예들은 헥사메틸렌 디이소시아네이트(N-100 및 N-3300)로부터 제조된 지방족 폴리이소시아네이트 수지로부터 제조된 이소시아네이트-실란 부가물을 사용하여 제조한 밀봉재가 보다 높은 랩 전단강도를 제공함을 예시한다. 응집성 불량은 바람직한 불량성 유형인데, 이것은 결합선이 일정하고 예측가능한 방식으로 불량하고 각 샘플에 대해 비교적 일정한 랩 전단강도를 제공하기 때문이다. 또한, 응집성 불량이 유지되는 한 보다 높은 랩 전단강도가 일반적으로 바람직하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(1) 2.0 이상의 이소시아네이트 작용가 및 2,000 이상의 분자량을 갖는 우레탄 예비중합체; 및 (2) 분자당 평균 하나 이상의 실란 그룹 및 하나 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖고, 2,000 미만의 분자량을 갖는, 폴리이소시아네이트와 하기 일반식의 화합물의 반응 생성물을 포함하는 밀봉 조성물;



상기식에서, R은 C₁-C₄ 알킬렌 그룹이고; R', R'', R₁ 및 R_a은 수소 또는 알킬이고; m은 0 내지 2의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 예비중합체의 이소시아네이트 작용가가 2.2 이상인 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 예비중합체의 분자량이 2,500 이상인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 예비중합체의 이소시아네이트 함량이 1.0% 내지 10%인 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 성분 (2)가 분자당 두개 이상의 이소시아네이트 그룹 및 하나 이상의 실란 그룹을 갖는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 성분 (2)가 밀봉 조성물의 중량을 기준으로 0.5% 내지 20%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 성분 (2)를 제조하기 위해 사용되는 폴리이소시아네이트가 1,000 미만의 분자량을 갖는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 성분 (2)를 제조하기 위해 사용되는 폴리이소시아네이트가 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 그의 뷔렛-함유 또는 이소시아누레이트-함유 유도체인 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 성분 (2)를 제조하기 위해 사용되는 2급 아미노-알콕시 실란이 N,N'-비스((3-트리메톡시실릴)프로필)아민인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 유리 기재를 금속 기재에 결합시키기 위한 조성을.