



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월25일
(11) 등록번호 10-1148418
(24) 등록일자 2012년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/80 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7008470
(22) 출원일자(국제) 2004년09월23일
심사청구일자 2009년05월08일
(85) 번역문제출일자 2006년05월01일
(65) 공개번호 10-2007-0024458
(43) 공개일자 2007년03월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/031108
(87) 국제공개번호 WO 2005/035616
국제공개일자 2005년04월21일
(30) 우선권주장
10/677,789 2003년10월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP0676403 A
EP0350890 A
전체 청구항 수 : 총 35 항

(73) 특허권자
트렘코 인코포레이티드
미국, 오하이오 44122, 비치우드, 그린 로드
3735
(72) 발명자
뽕, 타-민
미국 44236 오하이오 허드슨 세인트 이베스 볼러
바드 6775
(74) 대리인
남상선

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 프리폴리머 조성물 및 이로 제조된 밀봉제

(57) 요약

본 발명은 원-파트의 수분 경화성 밀봉제, 부착제 또는 코팅을 제조하기 위한 프리폴리머 조성물, 및 상기 프리폴리머 조성물을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 프리폴리머 조성물은 실란기 또는 실란기 및 알코올 및 2000 미만의 분자량을 지니는 일정량(이후, 본원에서는 "과량"으로 표기함)의 미반응된 방향족 알코올로부터 유래된 엔드 캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머를 포함한다. 조성물 내의 과량의 미반응된 방향족 알코올은 프리폴리머 내의 본래의 NCO기의 수준의 0 몰% 초과 내지 15 몰%로 존재한다. 본래의 NCO기의 50 내지 100%는 실란기로 엔드-캡핑되고, 본래의 NCO기의 0 내지 50%는 방향족 알코올, 지방족 알코올 또는 둘 모두로부터 유래된 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑된다. 또한, 본 발명의 프리폴리머 조성물을 포함하는 밀봉제 조성물 및 코팅 조성물이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

a) 실란기로 엔드-캡핑(end-capping)되거나 실란기 및 알코올기로 엔드-캡핑된 말단 NCO기를 포함하는 프리폴리머(prepolymer), 및

b) 페놀, 3-메톡시페놀, 4-메톡시페놀, 노닐페놀, 메타-크레솔, 파라-크레솔, 4-클로로페놀, 메타-히드록시벤즈알데히드, 오르토-히드록시벤즈알데히드, 파라-히드록시벤즈알데히드, 히드로퀴논, 1-히드록시-2-프로판논, 3-히드록시아세토펜, 및 4-히드록시아세토펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 과량의 미반응된 방향족 알코올을 포함하는, 밀봉제 및 코팅 조성물 제조용 프리폴리머 조성물로서,

조성물 내의 과량의 미반응된 방향족 알코올이 프리폴리머 내의 엔드-캡핑된 NCO기의 0 몰% 초과 내지 15 몰%로 존재하고,

말단 NCO기를 포함하는 프리폴리머가 히드록시 말단 중합체를 2개 이상의 이소시아네이트기를 지니는 유기 이소시아네이트와 반응시킴으로써 생성되는 프리폴리머인, 밀봉제 및 코팅 조성물 제조용 프리폴리머 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 미반응된 알코올이 2000 미만의 중량 평균 분자량을 지님을 특징으로 하는 프리폴리머 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 조성물 내의 과량의 미반응된 방향족 알코올이 프리폴리머 내의 엔드-캡핑된 NCO기의 2 몰%를 초과하여 존재함을 특징으로 하는 프리폴리머 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 조성물이 과량의 미반응된 지방족 알코올을 추가로 포함하고,

상기 조성물 내의 과량의 미반응된 지방족 알코올이 조성물 내의 과량의 방향족 알코올보다 적게 존재하고,

상기 조성물 내의 과량의 미반응된 지방족 알코올이 프리폴리머 내의 엔드-캡핑된 NCO기의 5 몰% 미만으로 존재함을 특징으로 하는 프리폴리머 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, NCO기의 50% 내지 100%가 실란 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑되고, 프리폴리머의 NCO기의 0% 내지 50%가 방향족 알코올 엔드-캡핑기, 지방족 알코올 엔드-캡핑기, 또는 방향족 알코올 엔드-캡핑기 및 지방족 알코올 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑됨을 특징으로 하는 프리폴리머 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 프리폴리머의 NCO기의 70% 내지 100%가 실란 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑되고, 프리폴리머의 NCO기의 0% 내지 30%가 방향족 알코올 엔드-캡핑기, 지방족 알코올 엔드-캡핑기, 또는 방향족 알코올 엔드-캡핑기 및 지방족 알코올 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑됨을 특징으로 하는 프리폴리머 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 프리폴리머의 NCO기의 80% 내지 100%가 실란 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑되고, 프리폴리머의 NCO기의 0% 내지 20%가 방향족 알코올 엔드-캡핑기, 지방족 알코올 엔드-캡핑기, 또는 방향족 알코올 엔드-캡핑기 및 지방족 알코올 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑됨을 특징으로 하는 프리폴리머 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서, 조성물이 수분 흡수제(moisture scavenger)를 추가로 포함함을 특징으로 하는 프리폴리머

조성물.

청구항 10

제 9항에 있어서, 수분 흡수제가 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 헥사메틸디실라잔, 파라톨루엔 술폰 이소시아네이트(PTSI), 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐 메탄 디이소시아네이트(MDI) 및 고분자 MDI로 구성되는 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 프리폴리머 조성물.

청구항 11

a) 실란기로 엔드-캡핑되거나 실란기 및 방향족 알코올기의 조합물로 엔드-캡핑된 말단 NCO기를 포함하는 프리폴리머, 및

b) 2000 미만의 중량 평균 분자량을 지니며, 페놀, 3-메톡시페놀, 4-메톡시페놀, 노닐페놀, 메타-크레솔, 파라-크레솔, 4-클로로페놀, 메타-히드록시벤즈알데히드, 오르토-히드록시벤즈알데히드, 파라-히드록시벤즈알데히드, 히드로퀴논, 1-히드록시-2-프로판논, 3-히드록시아세토펜, 및 4-히드록시아세토펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 과량의 방향족 알코올을 포함하는, 밀봉제 및 코팅 조성물 제조용 프리폴리머 조성물로서, 프리폴리머의 NCO기의 50% 내지 100%가 실란 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑되고, 프리폴리머의 NCO기의 0% 내지 50%가 방향족 알코올 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑되고,

조성물 내의 과량의 방향족 알코올이 프리폴리머 내의 엔드-캡핑된 NCO기의 0 몰% 초과 내지 15 몰%로 존재하고,

말단 NCO기를 포함하는 프리폴리머가 히드록시 말단 중합체를 2개 이상의 이소시아네이트기를 지니는 유기 이소시아네이트와 반응시킴으로써 생성되는 프리폴리머인, 밀봉제 및 코팅 조성물 제조용 프리폴리머 조성물.

청구항 12

a) 히드록시 말단 중합체를 2개 이상의 이소시아네이트기를 지니는 유기 이소시아네이트와 반응시켜 말단 NCO기를 포함하는 프리폴리머를 생성시키고;

b) 단계 (a)의 프리폴리머를 실란 캡핑 작용제와 반응시켜 프리폴리머의 NCO기의 50% 내지 100%가 실란기로 엔드-캡핑된 프리폴리머를 생성시키고;

c) 단계 (b)의 실란 엔드-캡핑된 프리폴리머를 방향족 알코올, 지방족 알코올, 또는 방향족 알코올 및 지방족 알코올의 조합물과 조합시켜서, 완전히 엔드-캡핑된 NCO 기와 프리폴리머 내의 NCO기의 0 몰% 초과 내지 15 몰%로 존재하는 과량의 방향족 알코올을 지니는 폴리우레탄 프리폴리머를 생성시킴을 포함하여, 프리폴리머 조성물을 제조하는 방법으로서,

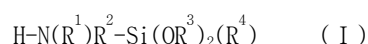
방향족 알코올이 페놀, 3-메톡시페놀, 4-메톡시페놀, 노닐페놀, 메타-크레솔, 파라-크레솔, 4-클로로페놀, 메타-히드록시벤즈알데히드, 오르토-히드록시벤즈알데히드, 파라-히드록시벤즈알데히드, 히드로퀴논, 1-히드록시-2-프로판논, 3-히드록시아세토펜, 및 4-히드록시아세토펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 12항에 있어서, 실란 캡핑 작용제가 하기의 화학식(I)을 지님을 특징으로 하는 방법:



상기 식에서, R^1 은 수소이거나, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 치환된 지방족, 시클로지방족, 및/또는 방향족 탄화수소 라디칼, 제 2의 $\text{-R}^2\text{-Si}(\text{OR}^3)_2(\text{R}^4)$, 또는 $\text{-CHR}^5\text{-CHR}^6\text{COOR}^7$ (여기서, R^5 및 R^6 는 H 또는 C_{1-6} 유기 부분이고, R^7 은 C_{1-10} 유기 부분임)이고,

R^2 는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼이고,

R^3 는 C_{1-6} 알킬기이고,

R^4 는 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ 또는 OR^3 이다.

청구항 15

제 12항에 있어서, 실란 캡핑 작용제가 N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-에틸아미노이소부틸트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 아미노실란과 아크릴라이크(acrylic) 단량체의 반응 생성물, 메르캅토실란, 메르캅토실란과 모노에폭시드의 반응 생성물, 및 에폭시실란과 이차 아민의 반응 생성물로 구성되는 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 12항에 있어서, 히드록시 말단 중합체가 500 내지 18000의 중량 평균 분자량을 지님을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 12항에 있어서, 방향족 알코올이 2000 미만의 중량 평균 분자량을 지님을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제 12항에 있어서, 실란 엔드-캡핑된 프리폴리머와 반응되는 방향족 알코올의 양이 프리폴리머 내의 본래의 NCO기의 0 몰% 초과 내지 65 몰%로 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 12항에 있어서, 프리폴리머 내의 NCO기의 85% 내지 100%가 실란기로 엔드-캡핑되고, 실란 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머와 반응되는 방향족 알코올의 양이 프리폴리머 내의 본래의 NCO기의 0 몰% 초과 내지 30 몰%로 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 12항에 있어서, 히드록시 말단 중합체가 지방족 이소시아네이트와 반응됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 12항에 있어서, 지방족 이소시아네이트가 이소포론 디이소시아네이트 또는 디시클로헥실 메탄-4,4'-디이소시아네이트, 또는 이소포론 디이소시아네이트 및 디시클로헥실 메탄-4,4'-디이소시아네이트의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제 12항에 있어서, 히드록시 말단 중합체가 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올, 및 2개 이상의 히드록실기를 포함하는 탄화수소 사슬로 구성되는 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

a) i) 실란기로 엔드-캡핑되거나 실란기 및 알코올 유래된 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑된 말단 NCO기를 포함하는, 5,000 내지 60,000의 중량 평균 분자량을 지니는 프리폴리머, 및

ii) 페놀, 3-메톡시페놀, 4-메톡시페놀, 노닐페놀, 메타-크레솔, 파라-크레솔, 4-클로로페놀, 메타-히드록시벤즈알데히드, 오르토-히드록시벤즈알데히드, 파라-히드록시벤즈알데히드, 히드로퀴논, 1-히드록시-2-프로판논, 3-히드록시아세토펜, 및 4-히드록시아세토펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 과량의 방향족 알코올

을 포함하는 프리폴리머 조성물, 및

b) 밀봉제 조성물이 대기 수분에 노출되는 경우에 프리폴리머 사이의 가교를 촉진시키는 촉매를 포함하는 밀봉제 조성물로서,

말단 NCO기를 포함하는 프리폴리머가 히드록시 말단 중합체를 2개 이상의 이소시아네이트기를 지니는 유기 이소시아네이트와 반응시킴으로써 생성되는 프리폴리머이고,

조성물 내의 과량의 미반응된 방향족 알코올이 프리폴리머 내의 엔드-캡핑된 NCO기의 0 몰% 초과 내지 15 몰%로 존재하는, 밀봉제 조성물.

청구항 25

삭제

청구항 26

제 24항에 있어서, 프리폴리머의 NCO기의 50% 내지 100%가 실란 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑되고, 프리폴리머의 NCO기의 0% 내지 50%가 방향족 알코올 엔드-캡핑기, 지방족 알코올 엔드-캡핑기, 또는 방향족 알코올 엔드-캡핑기 및 지방족 알코올 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑됨을 특징으로 하는 밀봉제 조성물.

청구항 27

제 24항에 있어서, 프리폴리머의 NCO기의 70% 내지 100%가 실란 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑되고, 프리폴리머의 NCO기의 0% 내지 30%가 방향족 알코올 엔드-캡핑기, 지방족 알코올 엔드-캡핑기, 또는 방향족 알코올 엔드-캡핑기 및 지방족 알코올 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑됨을 특징으로 하는 밀봉제 조성물.

청구항 28

제 24항에 있어서, 프리폴리머의 NCO기의 80% 내지 100%가 실란 엔드-캡핑기로 엔드-캡핑되고, 프리폴리머의 NCO기의 0% 내지 20%가 방향족 알코올 엔드-캡핑기, 지방족 알코올 엔드-캡핑기, 또는 방향족 알코올 엔드-캡핑기 및 지방족 알코올 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑됨을 특징으로 하는 밀봉제 조성물.

청구항 29

제 24항에 있어서, 강화 충전제(reinforcing filler)를 추가로 포함함을 특징으로 하는 밀봉제 조성물.

청구항 30

제 24항에 있어서, 수분 흡수제를 추가로 포함함을 특징으로 하는 밀봉제 조성물.

청구항 31

제 24항에 있어서, 부착 촉진제를 추가로 포함함을 특징으로 하는 밀봉제 조성물.

청구항 32

a) i) 실란기로 엔드-캡핑되거나 실란기 및 알코올 유래된 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑된 말단 NCO기를 포함하는, 1,000 내지 20,000의 중량 평균 분자량을 지니는 프리폴리머, 및

ii) 과량의 방향족 알코올을 포함하는 프리폴리머 조성물, 및

b) 코팅 조성물이 대기 수분에 노출되는 경우에 프리폴리머 사이의 가교를 촉진시키는 촉매를 포함하는 코팅 조성물로서,

말단 NCO기를 포함하는 프리폴리머가 히드록시 말단 중합체를 2개 이상의 이소시아네이트기를 지니는 유기 이소시아네이트와 반응시킴으로써 생성되는 프리폴리머이고,

조성물 내의 과량의 미반응된 방향족 알코올이 프리폴리머 내의 엔드-캡핑된 NCO기의 0 몰% 초과 내지 15 몰%로 존재하고,

방향족 알코올이 페놀, 3-메톡시페놀, 4-메톡시페놀, 노닐페놀, 메타-크레솔, 파라-크레솔, 4-클로로페놀, 메타-히드록시벤즈알데히드, 오르토-히드록시벤즈알데히드, 파라-히드록시벤즈알데히드, 히드로퀴논, 1-히드록

시-2-프로판논, 3-히드록시아세토페논, 및 4-히드록시아세토페논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 코팅 조성물.

청구항 33

제 12항에 있어서, 단계 b)에서 생성된 프리폴리머가 실란기로 100% 엔드 캡핑되고, 그 후에, 프리폴리머가 0 몰% 초과 내지 15 몰% 과량의 미반응된 방향족 알코올 및 실란기로 완전히 엔드-캡핑된 프리폴리머를 포함하는 조성물을 제공하는 양의 방향족 알코올과 조합되는 방법.

청구항 34

제 12항에 있어서, 단계 b)에서 생성된 프리폴리머가 실란기로 부분적으로 엔드 캡핑되고, 그 후에, 프리폴리머가 0 몰% 초과 내지 15 몰% 과량의 방향족 알코올 및 실란기와 방향족 알코올기의 조합물로 완전히 엔드-캡핑된 프리폴리머를 포함하는 조성물을 제공하는 양의 방향족 알코올과 조합되는 방법.

청구항 35

제 12항에 있어서, 단계 b)에서 생성된 프리폴리머가 실란기로 부분적으로 엔드 캡핑되고, 그 후에, 프리폴리머가 0 몰% 초과 내지 15 몰% 과량의 방향족 알코올 및 실란기, 지방족 알코올기 및 방향족 알코올기의 조합물로 완전히 엔드-캡핑된 프리폴리머를 포함하는 조성물을 제공하도록 방향족 알코올의 존재하에 지방족 알코올과 반응되는 방법.

청구항 36

제 12항에 있어서, 단계 b)에서 생성된 프리폴리머가 실란기로 부분적으로 엔드 캡핑되고, 그 후에, 프리폴리머가 방향족 알코올의 부재하에 지방족 알코올과 반응되어 실란기와 방향족 알코올기의 조합물로 완전히 엔드-캡핑된 프리폴리머를 제공하고, 그 후에, 완전히 엔드-캡핑된 프리폴리머가 0 몰% 초과 내지 15 몰% 과량의 방향족 알코올 및 완전히 엔드-캡핑된 프리폴리머를 포함하는 조성물을 제공하도록 방향족 알코올과 조합되는 방법.

청구항 37

제 1항에 있어서, 실란기가 화학식 $H-N(R^1)R^2-Si(OR^3)_2(R^4)$ 의 실란으로부터 선택되고, 여기서, R^1 은 수소이거나, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 치환된 지방족, 시클로지방족, 및/또는 방향족 탄화수소 라디칼, 제 2의 $-R^2-Si(OR^3)_2(R^4)$, 또는 $-CHR^5-CHR^6COOR^7$ (여기서, R^5 및 R^6 는 H 또는 C_{1-6} 유기 부분이고, R^7 은 C_{1-10} 유기 부분임)이고, R^2 는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼이고, R^3 는 C_{1-6} 알킬기이고, R^4 는 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ 또는 OR^3 이며,

프리폴리머가, i) 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올, 및 두개 이상의 히드록실기 및 직쇄 또는 분쇄 탄화수소를 포함하는 폴리올,

ii) 폴리에틸렌 에테르 디올 또는 트리올, 폴리프로필렌 에테르 디올 또는 트리올, 폴리부틸렌 에테르 디올 또는 트리올, 폴리테트라메틸렌 에테르 디올 또는 트리올, 및 상기 디올 및 트리올의 블록 공중합체를 포함하는 폴리에테르 디올 및 트리올,

iii) 다염기산(poly-basic acid) 또는 무수물과, 폴리에스테르 프리폴리머의 히드록실 작용기가 2개 초과인 폴리올로부터 제조된 히드록시-말단 폴리에스테르를 포함하는 히드록실-말단 폴리에스테르,

iv) 히드록실기를 함유하는 폴리락톤,

v) 히드록실 말단 폴리아크릴레이트를 포함하는 아크릴릭 폴리올,

vi) 부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 상기 아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 아크릴레이트, 및

vii) 히드록실 작용성화된 폴리부타디엔, 히드록실기를 지닌 폴리카르보네이트를 포함한, 2개 이상의 히드록실기 및 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소를 포함하는 폴리올로부터 선택된 히드록시 말단 중합 물질(A)를,

a) p,p',p"-트리이소시아네이트 트리페닐 메탄, p,p'-다이소시아네이트 디페닐 메탄, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 다이소시아네이트, 및 이들의 혼합물을 포함한 방향족 디- 또는 트리-이소시아네이트, 및

b) 이소포론 다이소시아네이트, 디시클로헥실 메탄-4,4'-다이소시아네이트, 및 이들의 혼합물을 포함한 지방족 디- 또는 트리-이소시아네이트로부터 선택된 디- 또는 트리-이소시아네이트(B)와 반응시킴으로써 제조되는 프리폴리머 조성물.

청구항 38

제 37항에 있어서, 실란기가

α) N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-에틸아미노이소부틸트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 아미노실란과 아크릴라익(acrylic) 단량체의 반응 생성물을 포함하는 아미노실란, 및

β) 메르캅토실란, 메르캅토실란과 모노에폭시드의 반응 생성물, 및 에폭시실란과 이차 아민의 반응 생성물로부터 선택되는 프리폴리머 조성물.

청구항 39

제 37항 또는 제 38항에 있어서, 프리폴리머 조성물중의 방향족 알코올의 양이 폴리우레탄 폴리머(I)중의 NCO기의 몰수의 2몰% 초과 내지 15몰%인 프리폴리머 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 밀봉제(sealant)는 다양한 적용에 있어서 액체 및 가스 장벽을 제공하는데 사용된다. 이러한 적용은 다른 물질의 결합, 신축 이음새의 밀봉, 장막벽(curtain wall) 및 측벽(side wall)의 어셈블링, 웨더프루핑(weatherproofing), 지붕 시스템의 건조, 및 문, 창 및 기타 빌딩 구성 요소 주위의 경계 밀봉(즉, 경계 밀봉)을 포함한다.

[0002] 밀봉제 조성물은 원-파트(one-part) 또는 투-파트(two-part)의 종류일 수 있다. 수분 경화성의 원-파트 밀봉제 조성물은 일반적으로 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머(prepolymer) 및, 보통 밀봉제 조성물이 대기 수분에 노출되는 경우에 프리폴리머 사이의 가교 반응을 촉진시키는 경화 촉매를 함유한다. 일반적인 조건의 온도 및 수분하에서 적용시, 원-파트 밀봉제 조성물은 반응되어 강하고, 유연성이 있는 탄성 밀봉을 형성한다.

배경기술

[0003] 바람직하게는, 밀봉제 및 코팅 조성물은 이들을 소기의 적용에 특히 적합하게 하는 특성의 조합을 지닌다. 이러한 조성물은 밀봉된 용기 또는 카트리지에 패키징되고, 객관적으로 (가교의 결과로서) "응고" 또는 경화됨이 없이 비교적 장기간 동안 저장될 수 있어야 한다. 코킹(caulking) 밀봉제 또는 코팅 조성물로서 적용되는 경우, 이들은 적용되어 대기 수분에 노출된 직후 비교적 무점착의 표면을 형성해야 하고, 허용되는 시간 내에서 기포의 형성 없이 경화되어야 한다. 이러한 조성물은 광범위한 표면, 예를 들어 유리, 알루미늄, 콘크리트, 대리석 및 강철 표면에 대해서 경화된 상태로 끈질기게 부착되어야 한다. 경화된 상태의 밀봉제 또는 코팅은 기후 변화로부터 발생하는 온도 변화와 관련된 팽열 등의 확장 및 수축, 및 신축 또는 꼬임과 관련하여 패널에서 발생하는 굴곡력(wind force)에 대해 충분한 탄성 및 신축성을 지녀야 한다.

[0004] 통상적으로, 폴리우레탄 밀봉제 및 코팅 조성물은 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 기초로 한다. 몇몇 경우에서, 상기 프리폴리머는 실란기로 완전히 또는 부분적으로 엔드-캡핑된다. 일반적으로, 실란기로 100% 엔드-캡핑된 프리폴리머로 제조된 밀봉제는 큰 접합부 운동을 유지하기에 충분히 신축적이지 않다. 따라서, 실란기 및 기타 기, 특히 지방족 알코올기의 조합물로 엔드-캡핑된 프리폴리머가 개발되었다. 비록 밀봉제가 향상된 신축성을 지니는 실란 및 지방족 알코올기의 조합물로 엔드-캡핑된 프리폴리머로 제조되었으나, 이들 밀봉제는 고열, 고습, 및 UV 방사선에 대한 장기간의 노출의 극한 기후 조건에 노출되는 경우에 표백되고, 파괴되고, 황색화(yellow) 되기 쉽다. 또한, 이러한 밀봉제는 상기 기후 조건에 노출되는 경우에 강도를 잃을 수 있다. 다수의 이러한 바람직하지 않은 변화는 경화된 밀봉제에 존재하는 중합 사슬의 전환 또는 분해를

일으킬 수 있다.

[0005] 지방족 알코올 엔드 캡퍼(capper)로 부분적으로 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머의 중합 사슬은 저장 동안, 특히 고열에 노출되는 경우에 분해될 수 있다. 상기 분해의 결과로서, 상기 프리폴리머로 제조된 밀봉재 조성물은 기계적 강도를 잃게되어 바람직하지 않게 되버린다.

[0006] 따라서, 개선된 기후 안정성을 지니는 탄성 밀봉을 제공하는 신규의 밀봉재 조성물을 지니는 것이 바람직하다. 또한, 개선된 열 및 저장 안정성을 지니는 신규의 프리폴리머 조성물이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

[0007] 발명의 개요

[0008] 본 발명은 원-파트의 수분 경화성 밀봉재, 부착제 또는 코팅을 제조하기 위한 프리폴리머 조성물, 및 상기 프리폴리머 조성물을 제조하기 위한 방법을 제공한다.

[0009] 프리폴리머 조성물은 실란기 또는 실란기와 알코올 및 일정량(이하, "과량"으로 표기함)의 방향족 알코올로부터 유래된 엔드-캡핑기의 조합물로 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머를 포함한다. 바람직하게는, 방향족 알코올은 2000 미만의 중량 평균 분자량을 지닌다. 실란 엔드-캡핑된 프리폴리머는 히드록시 말단 중합 물질을 방향족, 또는 바람직하게는 지방족 이소시아네이트를 반응시켜 말단 NCO기(이하, "본래의" NCO기로 표기함)를 지니는 프리폴리머를 생성시킴으로써 형성된다. 이후, 생성된 폴리우레탄 프리폴리머는 프리폴리머를 충분한 양의 실란 엔드 캡퍼와 반응시켜 본래의 NCO기의 50% 내지 100%가 실란기로 캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머를 생성시킴으로써 부분적으로 또는 완전하게 블로킹되거나 엔드-캡핑된다.

[0010] 상기 경우에서, 프리폴리머가 실란기로 100% 엔드-캡핑되는 경우, 프리폴리머는 충분한 양의 방향족 알코올과 결합되어, 과량의 미반응된 방향족 알코올 및 프리폴리머를 포함하는 조성물이 생성된다. 상기 경우에서, 프리폴리머가 실란기로 부분적으로 엔드-캡핑되는 경우, 프리폴리머는 방향족 알코올과 반응하여 과량의 방향족 알코올 및 실란기와 방향족 알코올기의 조합물로 완전히 엔드-캡핑된 프리폴리머를 포함하는 조성물을 생성시킬 수 있다. 대안적으로, 실란기로 부분적으로 엔드-캡핑된 프리폴리머는 방향족 알코올의 존재하에서 지방족 알코올과 반응하여 과량의 방향족 알코올 및 실란기, 지방족 알코올기 및 방향족 알코올기의 조합물로 엔드-캡핑된 프리폴리머를 포함하는 조성물을 생성시킬 수 있다. 대안적으로, 실란기로 부분적으로 엔드-캡핑된 프리폴리머는 방향족 알코올의 존재하에서 지방족 알코올과 반응되어 실란기, 및 지방족 알코올기의 조합물로 엔드-캡핑된 프리폴리머가 생성되고, 이후 방향족 알코올과 결합되어 과량의 방향족 알코올 및 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머를 포함하는 조성물이 생성될 수 있다.

[0011] 실란기로 엔드-캡핑된 NCO기의 백분율에 기초하여, 실란 캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머와 결합된 방향족 알코올의 수준은 프리폴리머 내의 본래의 NCO기의 수준의 0몰% 초과 내지 약 65몰%이다. 따라서, 방향족 알코올이 실란기로 엔드-캡핑되지 않은 NCO기와 반응하여 실란기 및 방향족 알코올기 둘 모두로 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머를 생성시키므로, 조성물 내의 과량의 방향족 알코올은 프리폴리머 내의 본래의 NCO기의 수준의 0몰% 초과 내지 15몰%로 존재한다.

[0012] 또한, 본 발명은 본 발명의 프리폴리머 조성물로 제조되는 밀봉재 조성물 및 코팅 조성물을 제공한다. 밀봉재 조성물 및 코팅 조성물은 본 발명의 프리폴리머 조성물, 및 밀봉재 조성물 또는 코팅 조성물의 경화 속도를 증가시키는 촉매를 포함한다. 바람직하게는, 밀봉재 조성물은 강화 충전제(reinforcing filler)를 추가로 포함한다. 임의적으로, 밀봉재 조성물은 부착 촉진제, 레올로지(rheology) 변형제, 수분 흡수제(moisture scavenger) 및 UV 안정제중 하나 이상을 포함한다.

[0013] 본 발명의 프리폴리머 조성물, 밀봉재 조성물, 및 코팅 조성물은 과량의 방향족 알코올을 함유하지 않는 조성물에 비해 개선된 기후 안정성, 열 안정성 및 UV 안정성을 지닌다. 본 발명의 밀봉재 조성물을 수분 경화시켜 형성된 밀봉재는 우수한 기계적 특성, 예를 들어 높은 신장성, 낮은 계수, 및 우수한 부착성을 지닌다. 이들은 용매가 없기 때문에, 본 발명의 프리폴리머 및 밀봉재 조성물은 또한 환경 친화적이다.

[0014] 발명의 상세한 설명

[0015] 본 발명은 프리폴리머 조성물 및 본 발명의 프리폴리머 조성물을 포함하는 밀봉재 조성물 및 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0016] 프리폴리머 조성물

- [0017] 한 양태에서, 본 발명은 개선된 저장 능력을 지니는 프리폴리머 조성물을 제공한다. 이러한 프리폴리머는 일정량(본원에서는 과량으로 표기함)의 미반응된 방향족 알코올 및 말단이 실란기 또는 실란기와 하나 이상의 방향족 알코올, 하나 이상의 지방족 알코올, 또는 하나 이상의 방향족 알코올 및 하나 이상의 지방족 알코올의 조합물로부터 유래된 엔드-캡핑기의 조합물로 완전히 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머를 포함한다. 프리폴리머는 히드록시 말단 중합 물질을 이소시아네이트와 반응시켜 말단에 NCO기를 지니는 프리폴리머 사슬을 생성시킴으로써 제조된다. 이후, 생성된 폴리우레탄 프리폴리머는 충분한 양의 실란 엔드 캡퍼와 반응되어 NCO기의 50 내지 100%, 바람직하게는 70 내지 100%, 더욱 바람직하게는 85 내지 100%가 실란기로 블로킹되거나 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머가 생성된다.
- [0018] 본 발명의 실란 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하기에 적절한 히드록시 말단 중합 물질은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올, 및 두개 이상의 히드록실기 및 직쇄 또는 분쇄 탄화수소를 포함하는 폴리올을 포함하는 디, 트리, 및 테트라 작용성 폴리올을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0019] 적절한 폴리에테르 디올 및 트리올은 폴리에틸렌 에테르 디올 또는 트리올, 폴리프로필렌 에테르 디올 또는 트리올, 폴리부틸렌 에테르 디올 또는 트리올, 폴리테트라메틸렌 에테르 디올 또는 트리올, 상기 디올 및 트리올의 블록 공중합체를 포함한다.
- [0020] 적절한 히드록시 말단 폴리에스테르는 다염기산(poly-basic acid) 또는 무수물(예를들어, 아디프산 및 프탈산 무수물)과 폴리에스테르 프리폴리머의 히드록실 작용기가 2개 이상, 바람직하게는 2.3개 이상인 폴리올로부터 제조된 임의의 히드록시-말단 폴리에스테르를 포함한다. 또한, 히드록실기를 함유하는 폴리락톤은 프리폴리머, 특히 폴리카프로락톤 디올 및 트리올을 제조하기에 적합하다.
- [0021] 적절한 아크릴 폴리올은 히드록실 말단 폴리아크릴레이트를 포함한다. 아크릴레이트는 부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 상기의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 2개 이상의 히드록실기 및 직쇄 또는 분쇄 탄화수소를 포함하는 적절한 폴리올은 히드록실 작용기의 폴리부타디엔을 포함한다. 기타 적절한 폴리올은 히드록실기를 지니는 폴리카르보네이트를 포함한다.
- [0022] 바람직하게는, 폴리올은 500 내지 18,000의 중량 평균 분자량을 지닌다. 밀봉제 조성물을 제조하는데 사용되는 프리폴리머에 대해서는, 폴리올이 2,000 내지 8,000의 중량 평균 분자량을 지니는 것이 바람직하다. 코팅 조성물을 제조하는데 사용되는 프리폴리머에 대해서는, 폴리올이 500 내지 4000의 중량 평균 분자량을 지니는 것이 바람직하다.
- [0023] 히드록시 말단 백본 중합체와 반응되는 이소시아네이트는 2개 이상의 이소시아네이트기를 지니는 유기 이소시아네이트이거나 이러한 유기 이소시아네이트의 혼합물이다. 이소시아네이트는 방향족, 또는 바람직하게는 지방족 이소시아네이트이다. 적절한 방향족 디- 또는 트리아이소시아네이트의 예는 p,p',p"-트리아이소시아네이트 트리페닐 메탄, p,p'-다이소시아네이트 디페닐 메탄, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 다이소시아네이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 지방족 이소시아네이트의 예는 이소포론 다이소시아네이트, 디시클로헥실 메탄-4,4'-다이소시아네이트, 및 이들의 혼합물이다.
- [0024] 폴리우레탄 프리폴리머는 주위 온도 및 압력에서 히드록시 말단 중합체 및 유기 이소시아네이트를 함께 혼합 시킴으로써 제조될 수 있으나, 반응 혼합물의 온도가 보다 높은 온도, 예를들어 60℃ 내지 100℃의 온도로 상승되는 경우에 반응의 속도는 현저하게 증가된다. 화학양론적 과량의 이소시아네이트가 폴리우레탄 프리폴리머가 NCO 말단기를 지니도록 보장하기 위해 사용된다.
- [0025] 이후, 생성된 말단 NCO기를 지니는 프리폴리머는 실란 캡핑 작용제와 반응되어, 본래의 말단 NCO기의 50 내지 100 몰%, 바람직하게는 70 내지 100 몰%, 더욱 바람직하게는 85 내지 100 몰%가 실란기로 블로킹되거나 엔드-캡핑된다. 적절한 실란 캡핑 작용제의 예는 하기 화학식(I)에 해당하는 실란을 포함하나, 이제 제한되지는 않는다:



- [0027] 상기 식에서, R¹은 수소이거나, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 치환된 지방족, 시클로지방족, 및/또는 방향족 탄화수소 라디칼, 제 2의 -R²-Si(OR³)₂(R⁴), 또는 -CHR⁵-CHR⁶COOR⁷(여기서, R⁵ 및 R⁶는 H 또는 C₁₋₆ 유기

부분이고, R^7 은 C_{1-10} 유기 부분임)이고,

[0028] R^2 는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼이고,

[0029] R^3 는 C_{1-6} 알킬기이고,

[0030] R^4 는 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ 또는 OR^3 이다.

[0031] 화학식(I)에 해당되는 적절한 아미노실란의 예는 N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-에틸아미노이소부틸트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란 및 아미노실란(예를 들어, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디메톡시실란)과 아크릴라익(acrylic) 단량체(예를 들어, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 및 글리시달 아크릴레이트)의 반응 생성물을 포함한다.

[0032] 기타 적절한 실란의 예는 메르캅토실란, 메르캅토실란과 모노에폭시드의 반응 생성물, 및 에폭시실란과 이차 아민의 반응 생성물을 포함한다.

[0033] 폴리우레탄 프리폴리머, 및 실릴화된 폴리우레탄 프리폴리머의 제조 방법은 당 분야에 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 참조로서 본원에 포함되는 미국특허 제 3,627,722호, 제3,632,557호, 제3,979,344호, 및 제 4,222,925호를 참조하라.

[0034] 이후, 생성된 실릴화된 폴리우레탄 프리폴리머는 충분한 양의 알코올과 결합되어 임의의 미반응된, 즉 실릴화되지 않은 NCO기가 블로킹되거나 엔드-캡핑된다. 알코올은 지방족 알코올, 또는 바람직하게는 방향족 알코올, 또는 하나 이상의 방향족 알코올 및 하나 이상의 지방족 알코올의 조합물일 수 있다. 완전히 블로킹된 폴리우레탄 프리폴리머, 즉 NCO기가 실란기 또는 실란기와 알코올기의 조합물로 100% 블로킹된 프리폴리머가 충분한 양의 방향족 알코올과 결합되어 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머 및 미반응된 방향족 알코올을 포함하는 프리폴리머 조성물이 생성된다. 임의적으로, 조성물은 또한, 소량, 즉 본래의 NCO기의 5 몰% 미만의 미반응된 지방족 알코올을 포함할 수 있다. 미반응된 NCO기의 수준을 기초로 하여, 실릴화된 프리폴리머는 폴리우레탄 프리폴리머 내의 본래의 NCO기의 0 몰% 초과 내지 65 몰%의 수준의 알코올, 바람직하게는 방향족 알코올과 반응된다. 따라서, 생성된 조성물 내의 미반응된 방향족 알코올 또는 과량의 방향족 알코올의 양은 폴리우레탄 프리폴리머 내의 본래의 NCO기의 0 몰% 초과 내지 15 몰%이다. 바람직하게는, 생성된 조성물 내의 미반응된 방향족 알코올 또는 과량의 방향족 알코올의 양은 폴리우레탄 프리폴리머 내의 본래의 NCO기의 2 몰%를 초과한다.

[0035] 바람직하게는, 방향족 알코올은 2000 미만의 중량 평균 분자량을 지닌다. 적절한 방향족 알코올의 예는 페놀, 3-메톡시페놀, 4-메톡시페놀, 노닐페놀, 메타-크레솔, 파라-크레솔, 4-클로로페놀, 메타-히드록시벤즈알데히드, 오르토-히드록시벤즈알데히드, 파라-히드록시벤즈알데히드, 히드로퀴논, 1-히드록시-2-프로판, 3-히드록시아세토펜, 및 4-히드록시아세토펜을 포함한다.

[0036] 실란기로 부분적으로 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머는 90분 동안 80°C에서 방향족 알코올과 반응되어 실란 및 방향족 알코올 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머 및 과량의 방향족 알코올을 포함하는 조성물이 생성된다. 대안적으로, 실란기로 부분적으로 엔드-캡핑된 폴리우레탄 프리폴리머는 90분 동안 80°C에서 지방족 알코올 또는 지방족 및 방향족 알코올의 조합물과 반응되어 실란기 및 알코올기의 조합물로 완전히 엔드-캡핑된 폴리우레탄 조성물을 포함하는 조성물이 생성된다. 상기 예들에서, 프리폴리머가 실란기 또는 실란기 및 알코올 엔드-캡핑된 기의 조합물로 100% 엔드-캡핑되는 경우, 중합체는 가열 없이 과량의 방향족 알코올과 결합될 수 있다.

[0037] 임의적으로, 조성물은 또한 반응 후에 첨가될 수 있는 수분 흡수제를 포함한다. 프리폴리머 조성물 내에 포함되는 수분 흡수제의 예는 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 헥사메틸디실라잔, 파라톨루엔 술폰이소시아네이트(PTSI), 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐 메탄 디이소시아네이트(MDI), 및 고분자 MDI이다. 프리폴리머의 수분 함량은 바람직하게는 0.1 내지 10%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 3%이다.

[0038] 밀봉제 및 코팅 조성물

[0039] 또 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명의 프리폴리머 조성물 및 경화 촉매를 포함하는 밀봉제 조성물 또는 코팅 조성물을 제공한다. 적절한 경화 촉매는 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트, 및 디부틸틴 비

스(아세틸아세토네이트)를 포함한다.

[0040] 바람직하게는, 밀봉제 조성물 또는 코팅 조성물은 강화 충전제를 포함한다. 적절한 강화 충전제의 예는 CaCO_3 , 폼 실리카(fume silica), 점토, 활석을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 밀봉제 조성물은 또한 부착 촉진제를 포함한다. 적절한 부착 촉진제는 아미노실란 및 에폭시실란을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 임의적으로, 밀봉제 조성물은 레올로지 변형제, 수분 흡수제 및 UV 안정제중 하나 이상을 포함한다. 밀봉제 조성물 내의 적절한 수분 흡수제의 예는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐 메탄 디이소시아네이트(MDI), 및 고분자 MDI, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 헥사메틸디실라잔, 파라톨루엔 술폰일 이소시아네이트이다.

[0041] 조성물은 균일한 혼합물이 달성될 때까지 프리폴리머 조성물을 강화 충전제와 혼합시킴으로써 제조된다. 혼합은 혼합물 내의 수분의 수준을 감소시키는 조건하에서 수행된다. 이후, 촉매 및 기타 요망되는 성분, 예를 들어 부착 촉진제가 혼합물에 첨가된다.

[0042] 밀봉제 및 코팅 조성물의 적용

[0043] 밀봉제 조성물은 빌딩, 고속도로, 교량, 트럭, 트레일러, 버스, 휴양 수송 수단, 자동차, 실용품, 창문 적용 등을 밀봉하거나 결합시키는데 사용될 수 있다. 예를들어, 본 발명의 밀봉제 조성물과 함께 밀봉되거나 결합될 수 있는 다른 물질은 시멘트 함유 생성물, 금속, 플라스틱, 유리, EIFS 물질, 비닐, 도포된 금속, 코팅된 유리, 키나(Kynar), 대리석, 화강암, 및 벽돌을 포함한다. 밀봉제 조성물은 표준 장비, 예를들어 코킹 건(caulking gun) 또는 펌프를 이용하여 적용될 수 있다.

[0044] 코팅 조성물은 분무하거나 부어서 표면에 적용될 수 있고, 롤러 또는 기타 유사한 장치로 표면에 칠할 수 있다.

실시예

[0045] 하기의 실시예는 단지 예시를 위한 것으로서, 본원에 첨부된 청구의 범위에서 규정된 바와 같이 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 바는 아니다.

[0046] **실시예 1: 프리폴리머 조성물**

[0047] 75 내지 80℃의 온도에서 782 g의 4000의 평균 중량 평균 분자량을 지니는 폴리프로필렌 글리콜 디올, 118 g의 디이소테실 프탈레이트(DIDP) 및 51 g의 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)를 질소하에서 교반과 함께 0.04 g의 디부틸틴디라우레이트와 반응시켰다. 약 0.7%의 이론적 NCO 함량에 도달한 후에, 43 g의 아미노실란(아미노프로필트리메톡시실란과 에틸 아크릴레이트의 반응 생성물)을 반응기에 첨가하였다. 자유 NCO 함량이 0.05% 미만이 될 때까지 반응을 지속시켰다. 이후, 3 g의 노닐페놀을 0.02 g의 디부틸틴 디라우레이트와 함께 반응 혼합물에 첨가하였다. NCO의 %가 0으로 떨어질 때까지 75℃에서 반응을 지속시켰다. 3.3 g의 비닐트리메톡시실란(수분 흡수제)을 반응의 종점에서 첨가하였다. 생성된 프리폴리머 조성물은 25℃에서 약 30,000 cps의 브룩필드(Brookfield) 점성도를 지녔다. 프리폴리머 조성물의 브룩필드 점성도는 1년의 선반 노화 후에 40,000 cps미만이었다.

[0048] **실시예 2: 프리폴리머 조성물**

[0049] 85℃의 온도에서 868 g의 4000의 평균 중량 평균 분자량을 지니는 폴리프로필렌 글리콜 디올 및 74.4 g의 이소포론 디이소시아네이트를 질소하에서 0.06 g의 디부틸틴디라우레이트와 반응시켰다. 약 0.85%의 이론적 NCO함량에 도달한 후에, 43 g의 아미노실란(아미노프로필트리메톡시실란과 에틸 아크릴레이트의 반응 생성물)을 반응기에 첨가하였다. 자유 NCO 함량이 0.2% 미만이 될때까지 반응을 지속시켰다. 이후, 11 g의 노닐페놀을 반응 혼합물에 첨가하였다. NCO의 %가 0으로 떨어질 때까지 85℃에서 반응을 지속시켰다. 4 g의 비닐트리메톡시실란(수분 흡수제)을 반응의 종점에서 첨가하였다. 생성된 프리폴리머 조성물은 25℃에서 약 32,000 cps의 브룩필드 점성도를 지녔다. 프리폴리머 조성물의 브룩필드 점성도는 1년의 선반 노화 후에 40,000 cps 미만이었다.

[0050] **실시예 3: 프리폴리머 조성물**

[0051] 85℃의 온도에서 876 g의 4000의 평균 중량 평균 분자량을 지니는 폴리프로필렌 글리콜 디올 및 75.4 g의 이소포론 디이소시아네이트를 질소하에서 0.06 g의 디부틸틴디라우레이트와 반응시켰다. 약 0.85%의 이론적 NCO 함량에 도달한 후에, 34 g의 N-에틸아미노이소부틸트리메톡시실란을 반응기에 첨가하였다. 자유 NCO 함

량이 0.2% 미만일 때까지 반응을 지속시켰다. 이후, 11 g의 노닐페놀을 반응 혼합물에 첨가하였다. NCO의 %가 0으로 떨어질 때까지 85℃에서 반응을 지속시켰다. 4 g의 비닐트리메톡시실란(수분 흡수제)을 반응의 종점에서 첨가하였다. 생성된 프리폴리머 조성물은 25℃에서 약 38,000 cps의 브룩필드 점성도를 지녔다. 프리폴리머 조성물의 브룩필드 점성도는 1년의 선반 노화 후에 45,000 cps 미만이었다.

[0052] 실시예 4: 밀봉제 조성물

[0053] 밀봉제 조성물을 하기의 포블레이션에 기초하여 생성시켰다.

[0054]	물질	중량%
[0055]	실란 및 노닐페놀 엔드-캡핑된	27.04
[0056]	폴리우레탄 프리폴리머(실시예 1, 2 또는 3)	
[0057]	가소제(산티사이저(Santicizer) 160)	17
[0058]	코팅되고 침전된 칼슘 카르보네이트	40
[0059]	(하쿠엔카(Hakuenka) CCR)	
[0060]	코팅되고 그라운드(grounding)된 칼슘 카르보네이트	10
[0061]	(Hi-Pflex 100)	
[0062]	착색제	4.3
[0063]	비닐트리메톡시실란(A-171)	1
[0064]	아미노프로필트리메톡시실란	0.08
[0065]	N-에틸아미노프로필이소부틸트리메톡시실란	0.5
[0066]	디부틸틴디아세테이트	0.08
[0067]	먼저 실시예 1, 2, 또는 3의 폴리우레탄 프리폴리머 조성물을 약 60분 동안 진공하에서 75℃에서 가소제, 칼슘 카르보네이트 및 착색제와 혼합하여, 시스템 내의 수분의 수준을 감소시킴으로써 밀봉제 조성물을 제조하였다. 이후, 모든 실란 및 촉매를 혼합물에 충전하고, 10분 동안 진공하에서 혼합을 지속시켰다.	
[0068]	우수한 안정성을 나타내는 상기 기술된 바와 같이 제조된 세개의 밀봉제 조성물의 각각을 1년 이상 동안 주위 조건에서 밀봉된 용기에 저장시켰다. 경화된 밀봉제는 50%의 습도 및 25℃에서 3주 동안 노출된 후 20의 쇼어 A 강도를 나타내었다. 4000시간 이상 동안 크세논 내후도시험기(Xenon Weatherometer)에서 UV광에 노출시에 균열 또는 쇼크 또는 전환의 임의의 기타 지표, 즉 중합 결합의 분해가 관찰되지 않았다. UV광에 4000시간 노출된 후에도 쇼어 A 경도는 약 20을 유지하였다. 또한, 실시예 2 및 3의 프리폴리머로 제조된 밀봉제는 UV광 노출 후에도 우수한 색 안정성을 나타내었다.	
[0069]	모든 밀봉제는 또한 우수한 물리적 특성을 제공하였다. 모든 밀봉제에 대한 스킨 형성 시간은 약 60분이었다. 밀봉제의 압출속도는 60 psi에서 20 g의 물질에 대해 약 20초였다. 파괴시의 인장강도는 약 150 psi였고, 파괴시의 신장은 500% 이상이고, 인열강도는 약 40 pli이었다. 모든 밀봉제는 또한 다양한 기질, 예를들어 알루미늄, 유리, 콘크리트, 비닐, 강철 및 벽돌에 대해 우수한 부착력을 제공하였다.	
[0070]	따라서, 본 발명의 밀봉제 또는 코팅 조성물은 우수한 선반-수명을 지니고, 용이한 압출을 위한 우수한 유동성을 지니고, 접합부 운동에 대한 우수한 신축성을 지니고, 수축되지 않고, 가스 의존 경화되지 않고, UV광에 노출시에 우수한 기후 안정성을 지니고, 대기 수분에 노출된 후에 빠른 스킨 시간을 제공한다.	