(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/10
C08G 18/72
C09D 175/04

(45) 공고일자 1996년07월23일
(11) 공고번호 특1996-0009682

(21) 출원번호	특1992-0005742	(65) 공개번호	특1992-0019837
(22) 출원일자	1992년04월07일	(43) 공개일자	1992년11월20일
(30) 우선권주장	07/682,790 1991년04월09일 미국(US)		

에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드 윌리엄 에프. 마쉬
미합중국, 펜실베니아 18195-1501, 알렌타운, 헤밀톤 보우레바드 7201

(72) 발명자 제프리 레이몬드 콰이
미합중국, 펜실베니아 19530, 쿠츠타운, 그리인 힐 드라이브 15
셰리 린 바스너
미합중국, 펜실베니아 19446, 랜스데일, 도그우드 코트 907
토마스 마이클 산토수소
미합중국, 펜실베니아 18062, 마쿤지, 프레쉬 메도우 드라이브 5651
(74) 대리인 나영환, 도두형

심사관 : 이하연 (책자공보 제4560호)

(54) 고성능 폴리우레탄 도포제 조성물 및 이의 제조 방법

요약

요약없음

명세서

[발명의 명칭]

고성능 폴리우레탄 도포제 조성물 및 이의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응에 의해 형성된 폴리우레탄 초기중합체 (prepolymer), 폴리우레탄 도포제를 형성시키기에 적합한 상기 폴리우레탄 초기중합체의 제조방법 및 초기중합체로부터 제조된 폴리우레탄 도포제에 관한 것이다.

폴리우레탄은 널리 공지되어 있으며, 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트와 장쇄 폴리올의 반응에 의해 형성된 초기중합체의 초기 제조를 포함한다. 그리하여 상기 반응에 의해 형성된 초기중합체를 물과같은 연쇄 연장제, 디아민 또는 단쇄 디올과 반응시켜 최종 폴리우레탄 중합체를 형성시킬 수 있다.

상기 기본 반응에 의해 형성된 폴리우레탄은 접착제, 엘라스토머, 도포제, 밀봉제와 같은 다수의 용도를 갖는다. 이소시아네이트, 장쇄 폴리올 및 연쇄 연장제의 적당한 선택에 의해 폴리우레탄의 특성을 조절한다. 각각의 용도는 적당한 가사시간(可使時 間), 점도 등과 같은 여러가지 가공 매개 변수를 필요로 한다. 또한 각각의 용도는 최종 사용 특성에 대한 고유한 필요조건을 갖는다. 최종 사용 특성의 예로는, 엘라스토머의 경우, 우수한 인장 강도, 연신, 인열 강도를 필요로 하며, 접착제의 경우, 우수한 점착성, 박리 강도 및 전단 강도를 필요로 하며, 가요성 및 비가요성 도포제의 경우, 우수한 내용제성, 내인소성 및 내마모성을 필요로 한다. 상기 많은 필요 조건은 초기중합체의 적당한 설계에 의해 충족될 수 있다.

도포제에 대한 폴리우레탄 시스템을 배합시킴으로써 우수한 내용제성, 인장특성 및 내인소성을 보였다. 또한, 폴리우레탄 도포제를 배합시킴으로써 우수한 가요성과 인성, 우수한 전기 특성 및 우수한 내마모성을 갖게 된다. 그러나, 상기 시스템을 기초로 하여 형성된 초기중합체는 일반적으로 비교적 고분자량이며, 비교적 낮은 비-휘발물 함량(50중량%)의 도포제 용액을 생성한다.

용매 방출에 대한 최근의 환경 문제로 인해서, 비-휘발물의 함량이 높지만, 우수한 물리적 특성을 보유하는 배합물의 개발에 박차를 가하고 있다. 일반적인 접근은 폴리우레탄 초기중합체의 분자량을 감소시킴으로써, 수지의 점도를 감소시키고, 배합물내의 비-휘발물을 증가시킨다. 상기 배합물들은 대기의 습기 또는 2차 성분으로 경화시키는 것과 같은 당 분야에서 공지된 다양한 메카니즘에 의해 고분자량 중합체로 경화될 수 있다.

다양한 폴리우레탄 초기중합체 및, 디아민 또는 디올을 상기 폴리우레탄 초기중합체와 반응시킴으로

써 제조된 다양한 최종 생성물을 나타내는 대표적인 특허는 하기와 같다.

영국 특허 제1,101,410호는, 1 : 1, 바람직하게는 1 : 1 : 1 : 7의 몰비로 존재하는 디이소시아네이트와 디올을 반응시킴으로써 제조되는 저점도 및 연장된 가사시간을 갖는 폴리우레탄 초기중합체 엘라스토머를 개시한다. 디올의 1몰당 7몰 이하의 디이소시아네이트를 사용할 수 있다할지라도, 폴리우레탄 초기중합체를 제조하는데 사용된 임의의 과량의 디이소시아네이트를 최종 특성 조절을 위해 제거해야만 하기 때문에, 수준에서의 사용은 추천할 만하지 않다.

미합중국 특허 제3,218,348호는 고분자량을 가지며, 정치하의 용액으로부터 결정화되지 않는 폴리우레탄 폴리이소시아네이트의 제조방법을 개시한다. 유기 용매내의 트리메틸올프로판가 같은 3과 알콜과 폴리이소시아네이트를 반응시킨 후, 1,3-부틸렌글리콜과 같은 2가 알콜을 첨가한다.

미합중국 특허 제3,384,624호는 미반응 폴리이소시아네이트가 제거된 폴리우레탄 초기중합체의 제조방법을 개시한다. 톨루엔 디이소시아네이트를 장쇄 디올과 같은 활성 수소 함유 화합물과 반응시키고, 과량의 미반응 폴리이소시아네이트를 제거하기에 충분한 양의 페놀성 물질과 초기중합체를 접촉시킴으로써 도포제, 주형제, 페인트 및 락커를 제조하는데 사용할 수 있는 초기중합체를 제조한다. 폴리이소시아네이트 대 디올의 몰비는 약 1.3 대 2.1이다. 그후 생성된 블록화 폴리우레탄 초기중합체를 탈블록화하고, 유기디아민 또는 폴리올을 사용하여 연쇄 연장시킨다.

미합중국 특허 제3,726,825호는, 상기 도포제에 필요한 고광택, 내마모성 등 뿐만 아니라, 방습층 특성을 갖는 폴리우레탄 도포제를 개시한다. 비할로겐화 유기 디이소시아네이트를 유기 디히드록시 화합물 및 약 0.1 내지 0.9몰의 네오펜틸글리콜과 반응시킴으로써 선행 열가소성 폴리우레탄 수지를 제조했다. 그후 생성된 폴리우레탄 초기중합체를 무수 조건하에서 경화시켰다.

미합중국 특허 제4,786,703호는 폴리우레탄/우레아 엘라스토머를 제조하는데 적합하며, 과량의 톨루엔 디이소시아네이트를 장쇄 디올과 반응시킴으로써 형성되는 다양한 폴리우레탄 초기중합체를 개시한다. 그후, 미반응 톨루엔 디이소시아네이트를 상기 초기중합체로부터 분리시켰다. 디올 1몰당 4 내지 12몰의 톨루엔 디이소시아네이트와 같은 높은 몰비로 사용하면 매우 낮은 함량의 고올리고머를 함유한 초기중합체를 생성한다. 방향족 디아민을 사용하여 초기중합체를 경화시킬때, 생성된 폴리우레탄 엘라스토머의 특성의 개선을 얻었다.

미합중국 특허 제4,182,825호 및 미합중국 특허 제4,888,442호는 폴리우레탄 초기중합체로부터 미반응 이소시아네이트 단량체를 제거함으로써 특성을 개선시키는 것을 개시한다. 낮은 이력(履歷) 현상이 보고되었다. 상기 초기중합체의 난점은, 통상적인 초기중합체로부터의 폴리이소시아네이트의 제거가 초기중합체의 점도를 증가시킨다는 것이다. 결과로서, 도포제는 낮은 비-휘발물 함량으로 배합되어야 한다.

본 발명은, 도포 시스템에 대한 개선된 폴리우레탄 초기중합체, 상기 폴리우레탄 초기중합체의 제조방법 및 상기 도포 시스템에 관한 것이다. 기본적인 공정에 있어서, 폴리이소시아네이트를 장쇄 디올을 포함하는 폴리올 성분과 반응시킨 후, 반응 매질로부터 미반응 폴리이소시아네이트를 제거하였다. 폴리올 성분으로서 2 이상의 평균 관능가, 1당량당 100 내지 2000g의 평균 당량을 갖는 폴리히드록실 화합물 또는, 폴리히드록실 화합물의 배합물을 사용하여 1당량의 250 내지 2000g, 바람직하게는 350 내지 1000g인 당량을 갖는 초기중합체를 생성함으로써 우수한 특성을 가는 폴리우레탄/우레아 도포제를 생성시킬 수 있는 폴리이소시아네이트 초기중합체를 제조하는데 있어서의 개선을 이룰 수 있다.

본 발명의 폴리우레탄 도포제 및 도포제의 제조 방법에 관련된 잇점을 하기와 같다.

가공 온도에서의 도포제 화합물의 낮은 점도에 기인한 도포제 배합물의 용이한 가공성을 갖는 폴리우레탄 초기중합체를 제조하는 능력, 감소된 휘발성 디이소시아네이트 단량체 함량에 기인한 이의 덜 독성인 성질 때문에 용이하게 취급되는 폴리우레탄 초기중합체를 사용하는 능력, 가공 온도에서의 초기중합체의 낮은 점도에 기인한 높은 함량의 비-휘발물 도포제 배합물을 제조하는 능력, 향상된 내마모성, 내용제성, 내인소성 및 인장 강도와 같은 개선된 물리적 성질을 갖는 폴리우레탄 도포제를 합성시키는 능력.

본 발명의 폴리우레탄 초기중합체는 휘발성 이소시아네이트에 작업자가 노출될 가능성이 낮으며, 가공성이 우수하다. 또한, 상기 초기중합체는 높은 함량의 비-휘발물 배합물을 가요성 및 비가요성 도포 시스템이 되게 하며, 인장 강도, 내인소성 및 내용제성과 같은 개선된 물리적 특성을 부여한다. 또한, 감소된 휘발성 유기물 함량(VOC) 방출을 요구하는 정부의 규제를 만족하고, 통상적인 폴리우레탄 도포제 배합물에서 대개 발견되는 임의의 디이소시아네이트 단량체의 독성에 기인한 이소시아네이트 초기중합체의 사용에 관한 문제를 개선시키는 도포 시스템의 배합을 가능하게 한다. 종래 기술의 방법들은 말단기의 상호반응으로 인해 점도의 증가가 시작되기 이전까지는 초기중합체의 분자량만을 감소시키는 것으로 제한되어 있다. 또한 많은 통상적으로 제조된 종래의 초기중합체는 비교적 높은 함량의 미반응 이소시아네이트를 함유하며, 덜 독성인 시스템에 대한 요구를 제거하지 않았다. 또한, 점도를 감소시키기 위해서 배합을 조절할때, 필수적인 내인소성 내용제성을 제공하지는 않았다.

본 발명은 1당량당 250 내지 2000(바람직하게는 350 내지 1000) 당량을 갖는 폴리이소시아네이트 초기중합체의 제조를 포함한다. 2이상(대개 2.2 내지 4)의 평균 관능가 및 200 내지 1000g/당량의 평균 당량을 갖는 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 초기중합체를 형성시켰다. 1당량의 폴리올당 4당량 이상의 폴리이소시아네이트의 당량비로 과량의 폴리이소시아네이트(적어도 2의 관능가)를 폴리올 성분과 반응시켰다. 증류 또는 다른 처리에 의해 초기중합체로부터 미반응 이소시아네이트 단량체를 제거하여 1% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만의 반응하지 않는 디이소시아네이트의 농도가 되게 한다.

초기중합체내에서, 2-관능성 또는 다-관능성 알킬렌 에테르 폴리올, 예컨대 폴리(테트라메틸렌 옥사

이드)폴리올, 폴리(프로필렌 옥사이드) 폴리올 및 폴리(에틸렌 옥사이드) 폴리올과 같은 통상의 장쇄 폴리올을 사용할 수 있다. 지방족 또는 방향족 디카르복실산과 글리콜의 반응에 의해 형성된 것과 같은 폴리에스테르 폴리올을, 폴리우레탄 초기중합체를 제조하기 위한 폴리올 성분으로서 사용할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올을 형성시키기 위한 산의 특정예는 이소프탈산, 테레프탈산 및 아디프산을 포함한다. 글리콜의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부탄디올, 프로필렌 글리콜 등을 포함한다.

관능가가 2 이상인 폴리올을 장쇄 디올과 혼합하여 폴리올 성분을 생성하고, 평균 관능가가 2 이상, 바람직하게는 2.2 내지 4가 되고, 평균 당량이 100 내지 2000이 되는 함량으로 폴리이소시아네이트와의 반응에 폴리올 성분을 사용한다. 관능가가 2 이상인 폴리올의 예는 트리메틸올프로판(TMP), 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리히드록시부탄, 수크로스 및 이의 알콕시화 부가물이다.

초기중합체를 생성시키기 위해서 사용할 수 있는 폴리이소시아네이트의 예는 톨루엔 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소시아네이트와 같은 방향족 디이소시아네이트 ; 시클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트와 같은 시클로 지방족 폴리이소시아네이트 ; 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 같은 선형 지방족 이소시아네이트이다. 사실상 임의의 2-관능성 또는 다-관능성 이소시아네이트 뿐만 아니라, 이의 부가물 및 초기중합체 및 입체 이성질체 또는 위치 이성질체의 임의의 혼합물을 사용할 수 있다. 톨루엔 디이소시아네이트가 바람직한 폴리이소시아네이트이다.

다-관능성 폴리올 조성물을 높은 당량(4 : 1 이상, 특히 6-10 : 1)의 과량의 다관능성 폴리이소시아네이트 대 폴리올과 반응시켜 폴리이소시아네이트 초기중합체를 제조한다. 높은 당량비의 폴리이소시아네이트 대 폴리올의 사용은 고올리고머 함량을 감소시킴으로써 초기중합체의 점도를
감소시킨다. 또한, 생성된 초기중합체는 낮은 농도의 고올리고머를 포함한다. 즉, 초기 반응혼합물에서의 이소시아네이트 대 폴리올의 높은 비 때문에 초기중합체는 거의 폴리올 1당량당 2당량의 폴리이소시아네이트를 포함한다. 초기중합체내에서 과량의 폴리이소시아네이트를 1중량% 미만, 바람직하게는 0.5중량% 미만 정도로 제거한다. 폴리이소시아네이트와 폴리올 사이의 반응을 실시하기 위한 온도는 통상적으로 0 내지 120℃이다. 알로파네이트, 올리고머 및 다른 부산물이 형성되지 않도록 과량의 폴리이소시아네이트를 제거하는 동안 주의를 기울여야만 한다.

통상적인 방법, 예컨대 일액성(습분 경화) 또는 다액성 배합으로 도포제 배합을 실시한다. 또한, 블록킹제와 반응하게 되는 본 발명의 초기중합체로부터 도포제 배합물을 제조할 수 있다. 이는 경화제와 혼합되어 열경화되는 일액성 시스템을 제조할 수 있는 블록화 이소시아네이트 초기중합체를 생성한다.

전형적인 일액성 도포제 배합물은 폴리우레탄 초기중합체(수지), 용매, 촉매 및 기타 첨가제로 구성된다. 또한 이액성 배합은 지지체에 도포제 배합물을 도포시키기 바로 직전에 대개 초기중합체와 혼합되는 연쇄 연장제를 포함한다.

제한되지는 않지만, 용매의 예는 크실렌, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메틸아밀케톤,에틸아세테이트, 테트라하이드로푸란 및 n-부틸아세테이트이다. 촉매의 예는 카르복실산 및 이의 금속염, 3차
아민이다. 연쇄 연장제의 예는 톨루엔디아민, 디에틸톨루엔디아민, 메틸 비스(오르토-클로로아닐린)가 같은 방향족 아민, 메틸렌 디(시클로헥실아민) 및 메틸 시클로헥산디아민과 같은 지방족 시클릭 디아민 및 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 물과 같은 단쇄 폴리올 및 선구 물질을 포함한다. 수많은 아민 및 폴리올 연쇄 연장제를 사용할 수 있다.

이론에 국한시키려는 의도는 아니지만, 개선된 가공 및 물리적 특성을 갖는 도포제를 제조하는데 사용하기 위한 본 발명의 초기중합체의 잇점은 부분적으로 하기에 의해 설명될 수 있다.

A. 미반응 이소시아네이트의 제거는 초기중합체 및 도포제 배합물의 잠재적인 독성을 감소시켜 취급을 용이하게 한다.

B. 2 : 1의 당량비로 폴리이소시아네이트를 폴리올과 반응시켜 형성된 것과같이 통상적인 유형의 초기중합체로부터 미반응 이소시아네이트를 제거하는 것은 미반응 이소시아네이트가 초기중합체에 대한 용매로서 작용하는 것과 같이 시스템의 점도를 크게 증가시키게 된다. 그러므로, 미반응 이소시아네이트를 제거하기 위해 처리된 통상적인 초기중합체는 더 낮은 함량의 비-휘발물로 배합되어 가공되며, VOC를 증가시킨다.

C. 높은 당량 비로 폴리이소시아네이트와 폴리올을 반응시켜 초기중합체의 올리고머 함량이 낮은 것은 초기중합체의 점도를 크게 감소시키고, 전형적으로 70 내지 90중량% 이상의 더 높은 함량의 비-휘발물로 도포제를 배합시킬 수 있다. 또한, 이는 상당한 수준의 다관능성 폴리올로 향상된 내용제성 및 내인소성을 제공하는 구조에 영향을 미친다. 미반응 이소시아네이트 단량체를 제거하지 않고 과량의 이소시아네이트를 사용하는 것은 통상의 초기중합체보다 점도를 감소시키지만, 사용하기에는 취성이 너무 큰 도포제를 생성한다. 더우기, 높은 함량의 이소시아네이트 단량체는 안전성, 건강, 환경, 조절 문제와 관련된 심각한 문제를 야기한다.

D. 도관능성(즉, 2 이상의 관능가) 폴리올 및 디이소시아네이트의 사용은 초기중합체로부터 형성된 폴리우레탄의 내용제성을 개선시킨다. 통상적인 초기중합체에 있어서, 다관능성 구성 단위로부터의 올리고머를 형성하는 것은 초기중합체의 관능가 및 점도를 빠르게 증가시키며, 겔화를 유도할 수 있다.

E. 250 이상, 바람직하게는 350 이상의 당량을 갖는 폴리올을 사용하여 형성된 초기중합체는 우수한 물리적 특성을 갖는 하이 솔리드 도포제를 제조할 수 있다. 250당량 미만의 의사(pseudo)-초기중합체를 사용하면, 불량한 특성을 갖는 취성이 큰 도포제를 생성한다. 상기 후자의 경우에 있어서, 두번째 성분은 반드시 첨가되어, 우수한 성능을 얻기 위해서 분자량을 증가시켜야만 한다. 이는, 의사

-초기중합체와 폴리올을 반응시킴으로써 수행되며, 이는 당량을 증가시키지만, 본 발명의 것에 비해서 초기중합체의 점도가 크게 증가된다.

낮은 함량의 올리고머와 낮은 함량의 미반응 이소시아네이트의 조합은, 보통 수득되는 것과 비교하여 균일한 경질 세그멘트 및 대개 독특한 형태학을 갖는 경화된 폴리우레탄 또는 폴리우레탄/우레아 도포제를 생성한다. 본 발명의 폴리우레탄 초기중합체는 당 분야의 것보다 낮은 점도를 가지며, 그로써, 휘발성 유기물 함량(VOC)을 감소시키고, 더 높은 함량의 비-휘발물로 배합될 수 있다. 배합된 도포제는 임계 점도를 더욱 느리게 하여 경화 시간동안 대략적인 당량으로 더 긴 시간동안 작업을 할 수 있게 한다. 이들은 디이소시아네이트 단량체 함량의 감소에 기인한 더 낮은 잠재적 독성을 갖는다. 개선된 가공성 외에도, 상기 초기중합체로부터의 도포제는 개선된 물리적 특성, 특히 인장 강도, 내인소성 및 내용제성을 갖는다.

하기 실시예들은 다양한 구체예를 나타내고자 하는 의도이지, 본 발명의 영역을 제한하고자 하는 의도는 아니다.

실시예 1

폴리우레탄 초기중합체

10 : 1의 NCO/OH 비-2.5 관능가

기계 교반기, 써머웰(thermowell)/열전도쌍, N_2 세정, 첨가 깔때기 및 응축기가 장착된 3L 자켓 반응 케틀에 1.742g(20당량) 50/50 2,4-톨루엔 디이소시아네이트(24TDI)/2,6-톨루엔 디이소시아네이트(26TDI)를 장입시켰다. 반응기를 50℃에서 유지시켰다. 그후, 2시간에 걸쳐서 590.1g(1.53당량)의 145.9 히드록실 번호(OH#) 폴리(프로필렌 옥사이드)디올 (Niaz PPG-725, 유니온 카바이드) 및 57.95g(0.46당량) 4500H# 폴리(프로플렌 옥사이드)테트롤 (PEP-550, 바스프)를 적가시켰다. 첨가가 완결된 후, 50℃에서 맑은 용액을 밤새 교반시켰다.

반응에 의해, 하기 조건하에서 작동시키고 얇은 필름을 사용하여 미반응 25TDI 및 26TDI를 연속해서 제거했다.

진공1-3Torr

온도110-150℃

공급 속도100-200g/시

최종 생성물은 실온에서 다소 황색인 점성의 액체이다. 초기중합체 특성을 표 1에 나타낸다.

비교 실시예 2

2 : 1의 몰비-2.5 관능가

열전도쌍, 가열 맨틀, N_2 세정, 전기 교반기, 첨가 깔때기 및 응축기가 구비된 1L 3목 플라스크에 174.9g(2.0당량) 80/20 24TDI/26TDI를 첨가했다.

75℃에서 295.1g(0.77당량) 145.90H#폴리(프로필렌 옥사이드)디올 (Niax PPG-725, 유니온 카바이드) 및 29.1g(0.23당량) 4500H# 폴리(프로필렌 옥사이드)테트롤 (PEP-550, 바스프)를 TDI에 첨가했다. 6시간동안 75 내지 100℃에서 반응 혼합물을 교반시켰다. 반응이 완결되었을때, 생성물은 실온에서 점성이 큰 맑은 액체였다. 표 1은 초기중합체 특성을 제공한다.

[표 1]

실시예	잔류 이소시아네이트(%)	NCO (%)	초기중합체 (당량)	폴리올 (당량)	폴리올의 평균 관능가
1	0.03	8.3	506	325	2.5
2	3.40	8.01	525	325	2.5

실시예 3

10 : 1의 NCO/OH 비 -3.9 관능가

2.654.4g(30.5당량)의 50/50 24TDI/26TDI, 200.5g(0.4당량) 109.50H# 폴리(프로필렌 옥사이드)디올 (Niax PPG-1025, 유니온 카바이드) 및 324.5g(2.6당량) 4500H# 폴리(프로필렌 옥사이드)테트롤 (PEP-550, 바스프)를 사용하여 실시예 1의 방법으로 초기중합체를 제조했다. 최종 생성물은 실온에서 맑은 황색 유리질 상태였다. 크실렌내의 70% 고체로 중합체를 용해시켰을때, 주입가능한 액체가 된다. 초기중합체 특성을 표 2에 나타낸다(실시예 6을 보라).

비교 실시예 4

2 : 1의 NCO/OH 비 -3.9 관능가

261.3g(3.0당량)의 80/20 24TDI/26TDI, 100.2g(0.2당량) 109.50H# 폴리(프로필렌 옥사이드)디올 (Niax PPG-1025, 유니온 카바이드) 및 162.3g(1.3당량) 4500H# 폴리(프로필렌 옥사이드)테트롤 (PEP-550, 바스프)를 사용하여 실시예 3의 방법으로 초기중합체를 제조했다. 초기중합체는 실온에서 맑은 황색 유리질 상태였다. 크실렌내의 70% 고체로 초기중합체를 용해시켰을때, 점성의 주입 가능한 액체가 된다. 표 2에 결과를 나타낸다(실시예 6을 보라).

실시예 5

4 : 1의 NCO/OH 비 -3.9 관능가

높은 함량의 미반응 NCO

522.6g(6당량)의 80/20 24TDI/26TDI, 100.2g(0.2당량) 109.50H# 폴리(프로필렌 옥사이드)디올(Niax PPG-1025, 유니온 카바이드) 및 162.3g(1.3당량) 4500H#(PEP-550, 바스프)를 사용하여 실시예 3의 방법으로 초기중합체를 제조했다. 초기중합체는 실온에서 점성의 맑은 황색 액체였다. 표 2에 결과를 나타낸다(실시예 6을 보라).

실시예 6

8 : 1의 NCO/OH 비 -2.1 관능가 이관능성 폴리올

2.090.0g(24.0당량)의 50/50 24TDI/26TDI, 291.7g(0.6당량) 109.50H# 폴리(프로필렌 옥사이드)디올(Niax PPG-1025, 유니온 카바이드) 및 233.3g(2.4당량) 트리프로필렌글리콜을 사용하여 실시예 2의 방법으로 초기중합체를 제조했다. 실시예 2에서와 같이 미반응 24TDI 및 26TDI를 제거했다. 최종 생성물은 실온에서 맑은 황색 유리질 상태였다. 크실렌에 70% 고체로 용해시켰을때, 주입 가능한 액체가 된다. 상기 초기중합체는 미합중국 특허 제4,786,703호에서 설명된 초기중합체의 대표적인 예이다. 표 2에 결과를 나타낸다.

[표 2]

실시예	잔류 이소시아네이트(%)	NCO (%)	초기중합체 (당량)	폴리올 (당량)	폴리올의 평균 관능가
3	0.08	11.8	356	175	3.9
4	5.91	11.61	362	175	3.9
5	34.3	24.1	174	175	3.9
6	0.08	11.9	353	175	2.0

실시예 7

도포제 배합물

실시예 1 내지 6의 초기중합체 수지를 용매(크실렌)내에 용해시켜 작업 가능한 점도를 갖게 하고, DABCO * 120 주석 촉매를 첨가하여 경화를 촉진시켜 상기 수지를 습분 경화된 도포제에 배합시킨다. 실시예 1 및 2에서 사용된 배합물을 표 3에 나타냈으며, 실시예 3 내지 6에서 배합물을 표 4에 나타냈다.

[표 3]

초기중합체	수지(%)	크실렌(%)	DABCO-120(%)
실시예 1	85.0	14.9	0.1
실시예 2	85.0	14.9	0.1

[표 4]

초기중합체	수지(%)	크실렌(%)	DABCO-120(%)
실시예 3	58.8	41.1	0.1
실시예 4	58.8	41.1	0.1
실시예 5	58.8	41.1	0.1
실시예 6	58.8	41.1	0.1

실시예 8

도포제 배합물의 점도

25℃에서 20rpm으로 SCA4-21 스핀들을 사용하는 브룩피일드 점도계 모델 DV-II RVT로 실시예 1 내지 6에 대한 점도를 측정했다. 전단 속도는 18/6초$^{-1}$이었다. 표 5은 6은 실시예 1 및 2 및 3 내지 5 각각에 대한 결과를 나타낸다.

[표 5]

실시예	점도(cps)
1	510
2	1110

[표 6]

실시예	점도(cps)
3	23
4	310
5	110

비-휘발물 당량(%)에서, 본 발명에 의해 제조된 초기중합체로부터 제조된 도포제(실시예 1 및 3)는 점도가 훨씬 더 낮으며, 실시예 2 및 4 각각에 나타난 바와같이 2 : 1 몰비를 사용하는 통상적인 공정에 의해 제조된 것보다 더 우수한 가공성을 갖는다. 실시예 5에서와 같이 과량의 TDI를 사용하고 이를 제거하지 않았을때, 점도는 여전히 높다. 초기중합체에 대한 우수한 용매인 과량의 이소시아네이트는 인체에 심각한 문제를 야기시킨다.

그러므로, 본 발명의 초기중합체는 높은 함량의 비-휘발물로 배합되어 요구되는 점도를 충족시키며, 더 낮은 VOC 및 작업자가 독성 이소시아네이트 단량체에 노출될 가망성이 낮다.

실시예 9

도포제의 제조 및 물리적 특성

실시예 1 내지 6의 초기중합체를 사용하는 도포제 배합물의 수위 강하는 ASTM D609 및 D823에 따른 수위 강하 바아로 이루어진다. 약 10g의 배합된 수지를 인산화, 저온-롤링된 강철 판넬상에 붓고, 가드너(Gardner) 수위 강하 바아를 사용하여 6mil로 수위 강하시켰다. 그후 조절된 온도 및 습도(CTH, 실온 24℃(75°F) 및 50% 상대습도)에서 판넬을 건조시켰다. 주변의 습기를 사용하는 반응에 의해 필름을 경화시켰다. 가드너 원형 건조 시간 기록기를 사용하여 건조 시간을 얻었다.

인장 테스트를 위한 도포제를 알루미늄 판넬상에서 수위 강하시켰다. CTH에서 2주동안, 경화된 필름을 숙성시키고, 판넬로부터 제거하여 표준 도그-본(dog-bone) 테스트 샘플로 절단시켰다. 0.2인치/분 인장속도로 조정된 인스트론 모델 1122상의 ASTM D2370에 따라 실시예 1 내지 6의 초기중합체를 사용하는 도포제 배합물의 인장 테스트를 실시했다. ASTM D3363애 따라서 연필 경도를 측정했다. D2197과 유사한 절차에 의해 호프만(Hoffman) 내인소성을 측정했다. 표 7은 실시예 1 및 2에 대한 결과를 나타내며, 표 8은 실시예 3 내지 6에 대한 결과를 나타낸다.

[표 7]

실시예	무점착성 시간(분)	연필 경도	파괴 인장(psi)	연신율(%)	내인소성(g)	용매 마찰
1	13.75	8H	3400	300	1800	100+
2	10.25	8H	2100	160	1500	100+

[표 8]

실시예	무점착성 시간(분)	연필 경도	파괴 인장(psi)	연신율(%)	내인소성(g)	용매 마찰
3	16.25	>8H	9500	2.7	1300	100+
4	6.75	6H	7300	3.1	400	100+
5	5.25	2H*	...*	...*	<1	27*
6	12.0	6H	8300	3.5	500	43

* 도포제는 취성이 크며, 인장 테스트에서는 필름을 알루미늄 판넬로부터 제거하지 않았다.

표 7 및 표 8은 도포제에 대한 무점착성 시간을 나타낸다. 본 발명에 의한 도포제 배합물(실시예 1 및 3)은, 동일한 고체 수준에서 가공된 통상적인 유사체보다 무점착성 시간이 길며, 작업 시간의 간접적인 측정을 갖는다. 도포제의 부점착성 시간은, 촉매작용 및/또는 용매 혼합물에서의 변화로 인해 쉽게 감소될 수 있다. 그리하여, 본 발명의 초기중합체의 더 긴 작업시간은 도포제 배합기에 더 우수한 가공 정도를 부여한다.

본 발명에 의한 도포제(실시예 1 및 3) 및 이의 통상적인 유사체(실시예 2 및 4)는 유사한 연필 경도를 갖는다. 그러나, 과량의 이소시아네이트를 제거하지 않은 채 사용할때(실시예 5), 도포제는 취

성이 커지며, 테스트 동안의 분해에 기인하여 연필 강도가 낮아진다. 또한 실시예 5은 취성이 MEK 마찰 테스트 및 내소인성 테스트에서의 비교적 불량한 결과를 야기한다. 실시예 3에 대한 이관능성 유사체인 실시예 6은 필름에서의 감소된 가교 밀도에 기인하여 경도가 다소 더 낮아지며, 내용제성이 훨씬 더 불량하다.

또한 실시예 1 및 3의 도포제의 인장 특성은 실시예 2 및 4의 통상적 대응물에 대해서 더 우수하다. 실시예 1의 고당량 물질은 실시예 2와 비교하여 인장 강도에서의 60% 개선을 이루었을 뿐 아니라, 연신율(%)에서의 90% 개선을 이루었다. 인장 강도 및 연신율(%)은 전형적으로 역비례 관계를 갖기 때문에, 이는 보기드문 예이다. 실시예 3의 고관능가 초기중합체로부터 생성된 도포제는 실시예 4의 통상적 대응물과 거의 동일한 연신율 및 인장 강도에서 30% 개선되었다.

또한 본 발명에 의한 도포제는 내인소성이 개선되었다. 실시예 3은 통상적 유사체(실시예 4)보다 더 우수한 200%의 개선을 이룬 반면, 실시예 1은 실시예 2보다 20%의 개선을 이루었다. 또한 실시예 3은 이의 이관능성 유사체(실시예 6)보다 160%의 개선을 나타낸다. 실시예 1 및 3은 MEK 용매 마찰에 의해 측정된 바와같이 우수한 내용제성을 나타낸다. 실시예 5는 과량의 디이소시아네이트 단량체의 압력에 기인한 취성이 큰 성질 때문에 불량한 내성을 보인다. 또한 실시예 6은 감소된 가교 밀도에 기인하여 내용제성이 불량해졌으며, 이는 본 발명에 사용된 초기중합체보다 관능기가 2 이상인 것을 나타낸다. 결국, 내용제성 및 내인소성에 관한 데이타는 통상적으로 제조된 시스템보다 관능가가 2 이상인 동일 수준의 폴리올에서 상기 특징들이 대개 개선된다는 것을 나타낸다.

본 발명의 폴리우레탄 초기중합체는 더 우수한 가공성을 가지며, 한정된 용도임에도 불구하고 상기 초기중합체를 주성분으로 하는 가요성 및 비-가요성 도포제와 같은 도포체는, 이의 통상적인 대응물 또는, 2이상의 관능가를 갖지 않는 상기 초기중합체보다 더 우수한 물리적 특성을 갖는다. 더 낮은 점도의 초기중합체는 더 많은 고체량 및 감소된 VOC에서의 배합을 가능하게 한다. 또한 배합된 도포제는 비-휘발물의 동등한 수준에서 이의 통상적 대응물보다 더 긴 작업 시간을 갖는다. 도포제는 우수한 내용제성 및 연필 강도를 유지시킨 채, 이의 통상적 유사물보다 더 우수한 인장 특성을 갖는다. 또한 내인소성도 개선되었다. 또한, 본 발명의 초기중합체는, 통상적인 초기중합체를 주성분으로 하는 것보다 더 우수한 내용제성을 갖는 도포제를 생성한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리이소시아네이트를 장쇄 폴리올 성분과 반응시켜 폴리우레탄 초기중합체를 생성시키고, 폴리우레탄 초기중합체를 물, 아민 또는 단쇄 디올을 사용하여 연쇄 연장시켜 폴리우레탄 도포제를 제조하는 방법에 있어서, 상기 초기중합체로서, 폴리올 성분 1당량당 폴리이소시아네이트 4 내지 20당량의 비로 평균 관능기가 2.0 이상인 장쇄 폴리올 성분을 폴리이소시아네이트와 반응시키고 미반응 폴리이소시아네이트 성분을 약 1중량% 미만의 농도로 제거시킴으로써 형성된, 당량이 1당량당 250 내지 2000g인 초기중합체를 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 방향족 폴리이소시아네이트이며, 상기 폴리올 성분의 관능가가 2.2 내지 4인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 장쇄 폴리올 성분이 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 방향족 폴리이소시아네이트가 톨루엔 디이소시아네이트인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리올이 장쇄 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올과 단쇄 다관능성 폴리올의 혼합물인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 장쇄 폴리올이 폴리(에틸렌 옥사이드)폴리올, 폴리(프로필렌 옥사이드) 폴리올 및 폴리(부틸렌 옥사이드)폴리올 또는 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택한 폴리에테르 폴리올인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 단쇄 다관능성 폴리올이 트리메틸올프로판, 글리세롤, 수크로스, 펜타에리트리톨, 상기 폴리올의 알콕시화 변형물 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 디이소시아네이트 대 폴리올의 당량비가 4 내지 20인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 지방족 폴리이소시아네이트인 방법.

청구항 10

제3항에 있어서, 장쇄 폴리올이 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 지방족 폴리이소시아네이트가 이소포론 디이소시아네이트인 방법.

청구항 12

폴리이소시아네이트 성분과 평균 히드록실 관능가가 2.0 이상인 장쇄 폴리올 성분의 반응 생성물을 포함하며, 당량이 1 당량당 약 250 내지 2000g이고, 미반응 단량체 폴리이소시아네이트 함량이 약 1 중량% 미만이며, 고급 올리고머의 몰 농도가 10% 미만인, 폴리우레탄 도포제를 제조하기에 적합한 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 13

제12항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 방향족 폴리이소시아네이트이며, 상기 폴리올 성분의 관능가가 2.2 내지 4인 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 14

제13항에 있어서, 장쇄 폴리올이 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올인 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 15

제14항에 있어서, 방향족 디이소시아네이트가 톨루엔 디이소시아네이트인 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 16

제15항에 있어서, 장쇄 폴리올 성분이 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올과 단쇄 다관능성 폴리올의 혼합물인 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 17

제16항에 있어서, 장쇄 폴리올이 폴리(에틸렌 옥사이드) 폴리올, 폴리(프로필렌 옥사이드) 폴리올 및 폴리(부틸렌 옥사이드) 폴리올 또는 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 폴리에테르 폴리올인 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 18

제12항에 있어서, 다관능성 폴리올이 트리메틸올프로판, 그리세롤, 수크로스 또는 펜타에리트리톨, 상기 폴리올의 알콕시화 변형물 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 19

제16항에 있어서, 초기중합체를 제조하는데 사용된 디이소시아네이트 대 폴리올의 당량비가 4 내지 20인 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 20

제12항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 지방족 폴리이소시아네이트인 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.

청구항 21

제20항에 있어서, 지방족 디이소시아네이트가 이소포론디이소시아네이트인 말단 캡핑된 폴리이소시아네이트 초기중합체.