



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08G 18/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년01월23일

(11) 등록번호

10-0672880

(24) 등록일자

2007년01월16일

(21) 출원번호 10-2001-0005540
 (22) 출원일자 2001년02월06일
 심사청구일자 2005년12월09일

(65) 공개번호

10-2001-0078337

(43) 공개일자

2001년08월20일

(30) 우선권주장 09/499,603 2000년02월07일 미국(US)

(73) 특허권자 바이엘 코포레이션
미국 15205 펜실바니아주 피츠버그 바이엘 로드 100(72) 발명자 마쿠쉬, 피터, 에이치.
미국 15317 펜실베니아주 맥머리린브룩드라이브 111관툰, 리차드, 에스.
미국 26155 웨스트버지니아주 뉴마틴스빌 박스 25루트 2구에터, 랄프
미국 15241 펜실베니아주 피츠버그 밀그로브로드 2340슬랙, 윌리엄, 이.
미국 26041 웨스트버지니아주 마운즈빌 박스 327 알알 5(74) 대리인 장수길
김영

심사관 : 이상우

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 개선된 동결 안정성을 갖는 액체 MDI 부가물

(57) 요약

본 발명은 NCO기를 15 내지 30% 함유하고 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(diphenylmethane diisocyanate: MDI)를 90% 미만 함유하는, 개선된 동결 안정성을 갖는 안정한 액체 폴리이소시아네이트 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 NCO기 함량이 16 내지 30%인 MDI 부가물 (A)와 NCO기 함량이 12 내지 32.5%인 알로파네이트 개질된 MDI (B)의 블렌드를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(A) (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 2개의 히드록실기를 함유하는 저분자량의 분자량 134 내지 700의 지방족 디하이드록시 화합물의 반응 생성물을 포함하는, 15 내지 30%의 NCO기 함량을 갖는 10 내지 90 중량% ((A) 및 (B)의 100 중량%를 기준으로)의 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 부가물; 및

(B) (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 지방족 알콜의 반응 생성물을 포함하는, 12 내지 32.5%의 NCO기 함량을 갖는 10 내지 90 중량% ((A) 및 (B)의 100 중량%를 기준으로)의 알로파네이트 개질된 MDI

의 블렌드를 포함하는, NCO기 함량이 15 내지 30%이고 디페닐메탄 디이소시아네이트 함량이 90 중량% 미만인, 개선된 동결 안정성을 특징으로 하는 액체 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, NCO기 함량이 20 내지 26 중량%이고 디페닐메탄 디이소시아네이트 함량이 70 중량% 미만인 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서,

(A) (A) 및 (B)의 100 중량%에 기준하여, 15 내지 30 중량%의 NCO기 함량을 갖는 10 내지 70 중량%의 MDI 부가물, 및

(B) (A) 및 (B)의 100 중량%에 기준하여, 12 내지 32.5 중량%의 NCO기 함량을 갖는 30 내지 90 중량%의 알로파네이트 개질된 MDI

의 블렌드를 포함하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서,

(A)가 (1) 약 0 내지 약 10 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 1 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 분자량 134 내지 700의 폴리-1,2-프로필렌 에테르 글리콜을 포함하는, 2개의 히드록실기를 함유하는 상기 저분자량의 분자량 134 내지 700의 지방족 디하이드록시 화합물의 반응 생성물을 포함하는 것인 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서,

(A)가 (1) 약 0 내지 약 3 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 0.02 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 상기 저분자량의 분자량 134 내지 700의 지방족 디하이드록시 화합물의 반응 생성물을 포함하는 것인 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, (A)(2)가 트리프로필렌 글리콜을 포함하는 것인 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 알로파네이트 개질된 MDI (B)가 20 내지 26%의 NCO기 함량을 갖는 것인 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서,

상기 알로파네이트 개질된 MDI (B)(1)이 (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 1 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 탄소수 약 1 내지 약 36의 지방족 알콜의 반응 생성물을 포함하는 것인 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서,

(B)가 (1) 약 0 내지 약 3 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 0.2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 탄소수 약 4 내지 약 16의 지방족 알콜의 반응 생성물을 포함하는 것인 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 지방족 알콜 (B)(2)가 이소부탄올을 포함하는 것인 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서,

(A) (A) 및 (B)의 100 중량%에 기준하여, 15 내지 30%의 NCO기 함량을 갖는 20 내지 50 중량%의 MDI 부가물, 및 (B) (A) 및 (B)의 100 중량%에 기준하여, 12 내지 32.5%의 NCO기 함량을 갖는 50 내지 80 중량%의 알로파네이트 개질된 MDI

의 블렌드를 포함하는, 20 내지 26%의 NCO기 함량을 갖고 70 중량% 미만의 디페닐메탄 디이소시아네이트를 함유하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 12.

(A) (1) 약 0 내지 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 저분자량의 분지된 지방족 디하이드록시 화합물의 반응 생성물을 포함하고, 15 내지 30 중량%의 NCO기 함량을 갖는 10 내지 90 중량% ((A) 및 (B)의 100 중량%를 기준으로)의 MDI 부가물, 및

(B) (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 지방족 알콜의 반응 생성물을 포함하고, 12 내지 32.5 중량%의 NCO기의 함량을 갖는 10 내지 90 중량% ((A) 및 (B)의 100 중량%를 기준으로)의 알로파네이트 개질된 MDI

를 블렌딩하는 것을 포함하는, 15 내지 30%의 NCO기 함량을 갖고 70 중량% 미만의 디페닐메탄 디이소시아네이트를 함유하는 안정한 액체 폴리이소시아네이트 조성물의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 NCO기를 15 내지 30% 함유하고 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(diphenylmethane diisocyanate: MDI)를 90% 미만 함유하는, 개선된 동결 안정성을 갖는 안정한 액체 폴리이소시아네이트 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 NCO기 함량이 16 내지 30%인 MDI 부가물 (A)와 NCO기 함량이 12 내지 32.5%인 알로파네이트 개질된 MDI의 블렌드 (B)를 포함한다.

실온에서 액체인 디이소시아네이트는 고체 디이소시아네이트보다 많은 장점을 갖는다. 실온에서 고체인 디이소시아네이트중에서 상업적으로 가장 중요한 것은 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트와 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트이다. 디페닐메탄 디이소시아네이트의 액화와 관련해 많은 특허들이 허여되었다.

MDI의 액화 방법중에서 통상적인 것 하나는 카보디이미드화를 통하는 것이다. 이러한 방법중에서 전형적인 것이 예를 들면 미국 특허 제 3,152,162 호, 제 3,384,653 호, 제 3,449,256 호, 제 3,640,966 호, 제 3,641,093 호, 제 3,701,796 호, 제 4,014,935 호, 제 4,088,665 호, 제 4,154,752 호 및 제 4,177,205 호에 기술되어 있다.

MDI를 액화시키는 가장 통상적인 기법은 다양한 하이드록실 작용성 물질과 반응시키는 것이다. 수많은 종류의 액체 이소시아네이트가 종래 기술 문헌에 기술되어 있다. 여기에는 (1) 예를 들면 미국 특허 제 3,644,457 호, 제 3,883,571 호, 제 4,229,347 호, 제 4,055,548 호, 제 4,102,833 호, 제 4,332,742 호, 제 4,448,904 호, 제 4,490,301 호, 제 4,490,302 호, 제 4,539,156 호, 제 4,539,158 호, 제 4,883,909 호, 제 4,442,235 호 및 제 4,910,333 호에 기술된 것과 같은 MDI 또는 개질된 MDI(i)와 하이드록실 작용성 물질(ii)의 반응 생성물과, (2) 예를 들면 미국 특허 제 4,031,026 호, 제 4,261,852 호, 제 4,321,333 호, 제 5,240,635 호 및 제 5,246,977 호에 기술된 것과 같은 MDI 또는 개질된 MDI와 하이드록실 작용성 물질의 반응 생성물(i)과 MDI, PMDI 또는 개질된 MDI(ii)의 혼합물이 포함된다.

미국 특허 제 3,644,457 호에는 유기 디이소시아네이트, 특히는 실온에서 액체인 유기 디이소시아네이트의 혼합물이 개시되어 있다. 이 조성물은 고체 4,4'-및/또는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트와 분지된 지방족 디하이드록시 화합물이 디이소시아네이트 1몰당 디하이드록시 화합물 0.1 내지 0.3 몰의 몰비로 반응하여 생성된 생성물을 포함한다. 여기에 개시된 반응 조건을 사용하면 이러한 이소시아네이트 조성물내에서 우레탄 기와 이소시아네이트 기의 반응에 의해 알로파네이트가 생성되지 않는다.

미국 특허 제 4,115,429 호 및 제 4,118,411 호에는 저온(즉 -5°C 정도의 저온) 저장 안정성 액체 디페닐메탄 디이소시아네이트가 개시되어 있다. 이는 특정 2,4'-이성질체 함량을 갖는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 프로필렌 글리콜 또는 폴리-1,2-프로필렌 에테르 글리콜의 반응에 의해 생성된다. 2,4'-이성질체 함량이 높으면 목적하는 저온 안정성을 얻을 수 있으나, 이렇게 얻어진 생성물의 반응성은 현저히 낮고 폴리우레탄 탄성중합체의 성질이 변한다(즉 인장 강도가 낮아진다)

또 다른 액체 이소시아네이트가 미국 특허 제 4,490,300 호, 제 4,490,301 호 및 제 4,490,302 호에 기술되어 있다. 미국 특허 제 4,490,300 호에는 MDI와 펜단트 방향족 기를 갖는 지방족 디올, 예를 들면 2-메틸-2-페닐-1,3-프로판디올 또는 페닐-1,2-에탄디올의 반응 생성물이 개시되어 있다. 이러한 액체 이소시아네이트는 실온에서 안정한 것으로 기술되어

있다. 실온에서 안정한 또 다른 액체 이소시아네이트는 MDI와 트리메틸올프로판의 모노알릴에테르의 반응 생성물을 포함하는 것이다. 액체 이소시아네이트 반응 생성물은 미국 특허 제 4,490,302 호에도 기술되어 있다. 상기 물질은 MDI와, 모노알콜과 폴리-1,2-프로필렌 에틸렌 글리콜과 저분자량 트리올의 혼합물과의 반응 생성물을 포함한다.

미국 특허 제 4,738,991 호에는 알로파네이트 결합을 특징으로 하는 유기 폴리이소시아네이트가 개시된다. 이러한 폴리이소시아네이트는 유기금속 촉매의 존재하에서 다가 또는 일가 알콜과 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하는 유기 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 제조된다. 무기 산, 유기 산, 유기 클로로포르메이트 또는 유기 산 클로라이드와 같은 화합물을 사용하여 촉매를 불활성화시킨다.

미국 특허 제 4,866,103 호에는 RIM 공정에서 탄성중합체의 제조에 사용하기 위한 폴리이소시아네이트 조성물이 개시되어 있다. 이러한 조성물은 약 1.5 내지 약 4의 평균 관능성을 갖고 약 500 이상의 평균 당량을 갖는 알콜 또는 티올과, 하이드록실 및/또는 티올 1당량당 2당량 이상의 디페닐메탄 디이소시아네이트의 4,4'- 및 2,4'-이성질체를 포함하는 유기 폴리이소시아네이트가 반응하여 생성된 생성물이다. 이러한 생성물은 초기 생성된 우레탄 또는 티오우레탄 기의 약 20% 이상이 알로파네이트 및/또는 티오알로파네이트 기로 전환되는 조건에서 생성된다.

알로파네이트를 함유하는 이소시아네이트의 제조와 관련된 또 다른 문헌은 영국 특허 제 994,890 호이다. 이 특허는 금속 카복실레이트, 금속 퀼레이트 또는 3급 아민과 같은 촉매의 존재 또는 부재중에서, 과량의 디이소시아네이트와 우레탄 이소시아네이트를, 이소시아네이트 함량이 우레탄 기가 완전히 반응될 때 이론적으로 계산되는 수치로 감소될때까지 가열시킴으로써 반응시키는 것과 관련된 것이다.

미국 특허 제 4,160,080 호는 장산의 존재하에서 우레탄 기를 함유하는 화합물을 지방족 및/또는 지환족 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써, 지방족 및/또는 지환족 결합된 이소시아네이트 기를 함유하는 알로파네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 공정을 일반적으로는 90°C 내지 140°C의 온도에서 약 4 내지 약 20 시간동안 수행한다.

일본 특허 출원 제 1971-99176 호에 개시되어 있는 액체 디페닐메탄 디이소시아네이트를 제조하는 방법은 디페닐메탄 디이소시아네이트와 지방족 일가 알콜과의 반응을 개시하고 있다.

알로파네이트 결합을 함유하는 신규한 액체 디페닐메탄 디이소시아네이트는 미국 특허 제 5,319,053 호와 제 5,319,054 호에도 개시되어 있다. 미국 특허 제 5,319,053 호의 안정한 액체 생성물은 NCO기 함량이 12 내지 32.5%이고 지방족 알콜과 디페닐메탄 디이소시아네이트의 이성질체의 특정 혼합물의 반응 생성물을 포함한다. 이 특허에는 또한 전술된 바와 같은 알로파네이트-개질된 MDI와 2개 이상의 활성 수소 기를 함유하는 유기 물질의 반응 생성물을 포함하는 안정한 액체 MDI 전구중합체가 개시되어 있다. 미국 특허 제 5,319,054 호에는 25°C에서 저장 안정성인 액체 알로파네이트 개질된 MDI 조성물이 기술되어 있다. 디페닐메탄 디이소시아네이트는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 2 내지 60 중량%를 필요로 하는 특정 이성질체 분포를 갖는다. 이 개시된 알로파네이트-함유 MDI 전구중합체는 25°C에서는 저장 안정성을 갖지만 본 발명에 따른 안정한 액체 MDI보다 폴리올과의 반응성이 훨씬 더 낮다. 또한, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 함량이 더 높을 경우 알로파네이트 개질된 MDI는 보다 낮은 인장 강도를 갖는 제품을 얻는다.

알로파네이트 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트 전구중합체가 미국 특허 제 5,440,003 호에 기술되어 있다. 이 물질은 25°C에서 안정한 액체이고, 디페닐메탄 디이소시아네이트의 이성질체 혼합물 및 폐놀과 같은 방향족 알콜의 반응 생성물을 포함하며, 이렇게 얻어진 생성물은 NCO기 함량이 12 내지 32 중량%인 알로파네이트로 전환된다.

미국 특허 제 5,663,272 호에는 25°C에서 저장 안정성 액체인 알로파네이트 개질된 MDI가 개시되어 있다. 이러한 조성물은 분자량이 60 내지 6,000이고 2개 이상의 하이드록실 기를 갖는 유기 물질과 모노이소시아네이트를 반응시킴으로써 우레탄을 형성시켜 제조한다. 이어서 우레탄을 MDI의 이성질체 혼합물과 반응시킴으로써 NCO기 함량이 12 내지 30%인 이소시아네이트 생성물을 형성시킨다. 이 알로파네이트-개질된 MDI를 추가로 유기 이소시아네이트-반응성 물질과 반응시켜 NCO기 함량이 5 내지 29%이고 우레탄, 우레아 및/또는 뷔렛(biuret) 기를 함유하는 알로파네이트-개질된 MDI 전구중합체를 생성시킨다. 전구중합체를 포함하는 폴리우레탄 배합에 일관능성 화합물을 사용하면 연쇄 종결(chain termination)이 초래되어 물성이 나빠진 저분자량 폴리우레탄이 얻어진다.

5°C보다 높은 온도에서 액체인 폴리이소시아네이트 혼합물이 미국 특허 제 5,610,260 호에 기술되어 있다. 이 폴리이소시아네이트는 NCO기 함량이 14.5 내지 24 중량%이고 알로파네이트 기 함량이 7.7 내지 14.5 중량%이다. 이 폴리이소시아네이트는, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트와 4 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 하나이상의 일가 알콜이 NCO:OH의 당량비 5:1 내지 8.5:1의 비율로 160°C 이하의 온도에서 반응하여 우레탄 기가 생성되고, 우레탄 생성 동안 또는 그 이후에

촉매의 존재하에서 우레탄 기가 알로파네이트 기로 전환됨으로써 생성된 물질을 포함한다. 이러한 방법으로 제조된 알로파네이트 개질된 액체 MDI 생성물은 개선된 저온 안정성을 갖지만 본 발명의 생성물보다 반응성이 낮고 통상적으로 보다 낮은 경도를 갖는 폴리우레탄 탄성중합체를 얻게 된다.

본 발명의 잇점은 액체 MDI/트리프로필렌 글리콜 부가물에 필적 할만한 반응성과 조합된 저온 안정성 및 탁월한 물성(즉, 경도, 신장성 및 인장 강도)을 갖는 폴리우레탄 탄성중합체를 제공할 수 있다는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<발명의 개요>

본 발명은 개선된 동결 안정성을 특징으로 하는 안정한 액체 폴리이소시아네이트 조성물에 관한 것이다. 이러한 안정한 액체 폴리이소시아네이트 조성물은 15 내지 30%(바람직하게는 20 내지 26%)의 NCO기 함량을 갖고, 90 중량% 미만, 바람직하게는 70 중량% 미만의 디페닐메탄 디이소시아네이트를 함유하고,

(A) (A)와 (B)의 100 중량%에 기준하여, 15 내지 30%의 NCO기 함량을 갖는 10 내지 90 중량% (바람직하게는 10 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 50 중량%)의 MDI 부가물, 및

(B) (A)와 (B)의 100 중량%에 기준하여, 10 내지 90 중량% (바람직하게는 30 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량%)의 12 내지 32.5%의 NCO기 함량을 갖는 알로파네이트 개질된 MDI

의 블렌드를 포함한다.

본 발명의 성분 (A)로 사용된, NCO기 함량이 15 내지 30%인 적합한 MDI 부가물은 (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 저분자량의 분자된 지방족 디하이드록시 화합물 (바람직하게는 트리프로필렌 글리콜)의 반응 생성물을 포함한다.

본 발명의 성분 (B)로 사용된 적합한 알로파네이트 개질된 MDI는 (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 지방족 알콜의 반응 생성물을 포함한다.

또한, 본 발명은 안정한 액체 폴리이소시아네이트 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 이와 같은 방법은

(1) (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 저분자량의 분자된 지방족 디하이드록시 화합물 (바람직하게는 트리프로필렌 글리콜)의 반응 생성물을 포함하고, 15 내지 30%의 NCO기 함량을 갖는 10 내지 90 중량% (바람직하게는 10 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 50 중량% ((A) 및 (B)의 100 중량%를 기준으로))의 MDI 부가물, 및

(B) (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 지방족 알콜의 반응 생성물을 포함하고, 12 내지 32.5%의 NCO기 함량을 갖는 10 내지 90 중량% (바람직하게는 30 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량% ((A) 및 (B)의 100 중량%를 기준으로))의 알로파네이트 개질된 MDI

를 블렌딩하는 것을 포함한다.

발명의 구성

<발명의 상세한 설명>

본 발명의 폴리이소시아네이트 조성물에 관해서 사용된 "안정한"이라는 용어는 폴리이소시아네이트 조성물이 25°C에서 3개월동안 저장될 때 NCO 함량의 절대 변화가 1% 이하이고 점도 변화가 10% 이하임을 뜻하며, "액체"란 용어는 폴리이소시아네이트 조성물이 25°C에서 3개월동안 저장될 때 고체로서 침전되지 않음을 뜻하는 것이다.

본 발명에 따라서, 성분(A)로서 사용되기에 적합한 조성물에는 NCO기 함량이 15 내지 30%, 바람직하게는 20 내지 26%인 MDI 부가물이 포함된다.

본 발명에 적합한 MDI 부가물 (A)는 (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 저분자량의 분지된 지방족 디하이드록시 화합물, 바람직하게는 트리프로필렌 글리콜의 반응 생성물을 포함한다.

본 발명의 성분(A)(1)로서 사용되기에 적합한 디페닐메탄 디이소시아네이트는 전술된 바와 같은 이성질체 분포를 갖고, 2,2'-이성질체, 2,4'-이성질체와 4,4'-이성질체의 중량%의 합이 디페닐메탄 디이소시아네이트(A)(1) 100 중량%를 이루어야 한다. 디페닐메탄 디이소시아네이트가 약 0 내지 10 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 1 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 MDI는 약 0 내지 3 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 0.2%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유한다.

본 발명의 성분(A)(2)로 사용되기에 적합한 저분자량의 유기 화합물에는 예를 들면 2-에틸 헥산디올-(1,3), 2-메틸펜탄-디올-(2,4), 2,2,4-트리-메틸펜탄디올-(1,3), 3-메틸-5-에틸헵탄 디올-(2,4), 2-메틸-2-프로판디올-(1,3) 또는 그의 혼합물과 같은 분자내에 2개 이상의 알킬 기를 함유하는, 분지된 지방족 디하이드록시 화합물이 포함되지만 이에 한정되는 것은 아니다. 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜 또는 그의 혼합물과 같은, 분자량 134 내지 700의 폴리-1,2-프로필렌 에테르 글리콜을 사용하는 것이 바람직하다. 트리프로필렌 글리콜이 특히 바람직하다.

MDI 부가물, 즉 본 발명의 성분 (B)는, 예를 들면 미국 특허 제3,644,457호에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있고, 그 전문이 거명에 의해 본 명세서에 포함된다.

성분 (B)로 사용되기에 적합한 성분인 알로파네이트 개질된 MDI는 NCO기의 함량이 12 내지 32.5%, 바람직하게는 20 내지 26%이다.

본 발명의 성분 (B)로 사용되기에 적합한 알로파네이트 개질된 MDI는 (1) 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 2%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 (2) 지방족 알콜의 반응 생성물을 포함한다.

알로파네이트 개질된 MDI의 적합한 성분인 디페닐메탄 디이소시아네이트에는 이성질체의 분포가 2,4'-이성질체 약 0 내지 20 중량%, 2,2'-이성질체 약 0 내지 약 2 중량% 및 4,4'-이성질체 나머지량인 것들이 포함되고, 여기서 2,2'-, 2,4'- 및 4,4'-이성질체의 중량%의 총합은 디페닐메탄 디이소시아네이트(B)(1) 100 중량%이다. 디페닐메탄 디이소시아네이트가 약 0 내지 약 20 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 약 1 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, MDI가 약 0 내지 3 중량%의 2,4'-이성질체, 약 0 내지 0.2 중량%의 2,2'-이성질체 및 나머지량의 4,4'-이성질체를 함유한다.

유용한 지방족 알콜은 약 1 내지 36개 및 바람직하게는 4 내지 16개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 지방족 알콜의 예는 지환족 알콜, 방향족 기를 함유하는 지방족 알콜, 이소시아네이트와 반응하지 않는 기(예를 들면 에테르 기 및 브롬파염소 같은 할로겐)를 함유하는 지방족 알콜로 이루어진 군에서 선택될 수 있지만, 여기에만 국한되는 것은 아니다. 지방족 알콜의 예는 2-메틸-1-프로판올, 세틸알콜, 사이클로헥산올, 2-메톡시에탄올 및 2-브로모에탄올로 이루어진 군에서 선택될 수 있지만, 여기에만 국한되는 것은 아니다. 더욱 바람직한 본 발명의 지방족 알콜에는 예를 들면 이소부탄올과 같은 분지된 지방족 알콜이 포함된다. 비교적 저분자량, 예를 들면 약 150 미만인 분지된 지방족 알콜이 가장 바람직하다. 이와 같은 것들의 예로는 이소부탄올이 포함된다.

본 발명의 성분(B), 즉 알로파네이트-개질된 MDI는 미국 특허 제 5,319,053 호 및 동 제5,610,260호에 개시된 방법으로 제조될 수 있고, 그 전문이 거명에 의해 본 명세서에 포함되어 있다.

본 발명의 개선된 동결 안정성을 갖는 액체 MDI 부가물은 알로파네이트기 함유 MDI를 MDI와 분지된 지방족 디하이드록시 화합물과의 반응에 의해 제조된 MDI 부가물과 실온 또는 승온에서 블렌딩시켜 제조할 수 있다.

또한, 두 성분은 실온에서 우선 블렌딩된 후, 교반하에 80°C로 가열하여 최적 균일도를 얻을 수 있다. 이어서, 생성된 블렌드를 25°C에서 저장할 수 있다.

본원에서 특히 청구된 이소시아네이트 조성물과 관련해 사용된 "개선된 동결 안정성"이라는 용어는 이소시아네이트 조성물이 20°C 미만, 바람직하게는 15°C 미만의 온도에서 30일 이상 동안 안정한 액체임을 뜻한다.

하기 실시예는 본 발명의 조성물의 제조 방법과 용법에 대해서 추가로 상술하는 것이다. 전술된 본 발명의 개념 또는 범주가 하기 실시예에 의해서 제한되어서는 안된다. 당해 분야의 숙련자들이라면 본 발명의 조성물을 제조하기 위해서 하기의 제조 방법의 조건 또는 공정을 공지된 방법으로 변형시킬 수 있음을 알 것이다. 달리 언급이 없는 한, 모든 온도는 섭씨(°C)이고 모든 부 및 백분율은 각각 중량부 및 중량 백분율이다.

<실시예>

이소시아네이트 A: 4,4'-이성질체를 약 98 중량% 및 2,4'-이성질체를 2 중량% 미만 함유하는 이성질체 분포를 갖는 디페닐메탄 디이소시아네이트. 이 디이소시아네이트는 약 33.6%의 NCO 함량과 2.0의 관능성을 갖는다.

이소시아네이트 B: 약 23%의 NCO기 함량, 25°C에서 550 내지 약 800mPa·s의 점도를 갖고, 약 86.2 중량%의 이소시아네이트 A와 약 13.8 중량%의 트리프로필렌 글리콜의 반응 생성물을 포함하는 이소시아네이트 전구중합체. 이 전구중합체는 20°C 이상의 온도에서 30일 이상 동안 안정하지만 15°C보다 낮은 온도에서 동결된다.

이소시아네이트 C: 100 중량부 (pbw)의 이소시아네이트 A 및 7.76 중량부의 2-메틸-1-프로판올을 교반식 반응기에 채우고 60°C로 가열하였다. 0.01 중량부의 징크 아세틸아세토네이트를 가하고 교반된 반응 혼합물을 90°C로 가열하였다. 90°C에서 1 시간 후 NCO의 함량은 23%였다. 반응 혼합물을 60°C로 냉각시키고 0.025 중량부의 벤조일 클로라이드를 가했다. 이어서, 반응 혼합물을 25°C로 냉각시켰다. 이 전구중합체는 점도가 400 내지 650 mPa·s였고 5°C 이상의 온도에서 30일 이상 동안 안정하였다.

폴리올 1: OH 수가 약 112이고 관능성이 약 2이고 분자량이 약 1000인 프로필렌 글리콜 출발된 프로필렌 옥사이드 폴리에테르 폴리올.

폴리올 2: OH 수가 약 28이고 관능성이 약 2이고 분자량이 약 4000인 프로필렌 글리콜 출발된 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드(80:20 중량비) 폴리에테르 폴리올.

폴리올 3: 1,4-부탄디올.

베이리쓰 엘(Baylith L) 패이스트: 피마자유중 합성 알루미노-실리케이트의 혼합물

다우 코닝 안티포움(Dow Corning Antifoam) 1400: 식품 및 화학 공정 동안에 거품이 이는 것을 방지하는 FDA 승인된 소포제인, 100% 실리카-충전된 폴리디메틸 실록산.

촉매 A: 미국 웬실베이니아주 알렌타운 소재 에어 프로덕츠 앤드 케미칼 인코포레이티드(Air Products and Chemical Inc.)에서 다브코(Dabco) T-12로서 시판되는 디라우르산 디부틸 주석 촉매.

하기 폴리올 블렌드를 실시예에서 사용하였다:

폴리올 블렌드 A: 52.43 pbw 폴리올 1, 28.23 pbw 폴리올 2, 10.08 pbw 폴리올 3, 9.07 pbw 베이리쓰 패이스트 엘, 0.13 pbw 다우 코닝 안티포움 1400, 0.005 pbw 촉매 A로 이루어짐. 폴리올 블렌드 A는 281의 당량을 가짐을 특징으로 한다.

표 1에 기재된 실시예 1 내지 4의 폴리우레탄 주물(casting)을 다음 공정에 따라 제조하였다: 폴리올 블렌드와 이소시아네이트를 25 내지 30°C에서 1.5 내지 2.0 분동안 손으로 혼합하고, 105 내지 110°C로 예열된 20.32 cm×40.64 cm×0.31 cm (8 인치×16 인치×0.125 인치)의 북-케이스(book-case) 주형 및 버튼(button) 주형(역시 105 내지 110°C로 예열됨)에 부어 주조시켰다. 이 주물 샘플을 상기 주형내에서 105 내지 110°C에서 16시간동안 경화시킨 후 주형에서 빼내었다. 온도 및 습도가 조절된 환경에서 실온에서 1주일이 지난 후, 샘플에 대해서 다양한 물성 및 기계적 성질을 시험하였다. 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[표 1]
선형 폴리올 블렌드 A를 사용한 실시예: 실시예 1은 비교예이다

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
폴리올 블렌드 A(g)	250	250	250	250
이소시아네이트 B(g)	170.7	136.56	85.35	34.14
이소시아네이트 C(g)		34.14	85.35	136.35
이소시아네이트 블렌드의 빙점(°C)	15	12	9	5
NCO:OH 비	1.05	1.05	1.05	1.05
인장 강도(psi)	2124	1877	2039	2082
100% 모듈러스(psi)	829	842	790	683
신장률(%)	331	306	351	380
다이 C 인열(pli)	258	240	247	221
스플릿 인열(pli)	84	100	102	97
경도 쇼어 A(1초/5초)	84/83	85/84	82/81	83/82
압축 경화	33.3	37.6	53.5	57.1
테이버 마모(Taber Abrasion) (중량 손실, mg/1000 사이클)	108	98	98	94

본 발명에 따른 실시예 2 내지 4의 이소시아네이트 블렌드의 동결 안정성은 이소시아네이트 C의 양이 증가함에 따라 개선된다. 실시예 1에 사용된 순수한 이소시아네이트 B의 빙점은 15°C이고, 실시예 4에 사용된 이소시아네이트 블렌드는 5°C에서 동결 안정성을 나타낸다. 이소시아네이트 B, 및 이소시아네이트 B와 이소시아네이트 C의 블렌드로부터 생성된 주물 엘라스토머의 물성은 유사하다.

본 발명을 예시하기 위해서 이와 같이 상세하게 기술하였지만, 이러한 세부 사항들은 단지 예시를 목적으로 한 것이므로 당해 분야의 숙련자들이 특허청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 개념 및 범주에서 벗어나지 않게 이러한 세부 사항들을 변형시킬 수 있다는 것을 알아야 한다.

발명의 효과

본 발명에 의해서 개선된 동결 안정성을 갖는 안정한 액체 폴리이소시아네이트 조성물이 제공된다.