



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월17일

(11) 등록번호 10-1350769

(24) 등록일자 2014년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7006199

(22) 출원일자(국제) 2006년08월31일

심사청구일자 2011년08월09일

(85) 번역문제출일자 2008년03월13일

(65) 공개번호 10-2008-0055831

(43) 공개일자 2008년06월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/034138

(87) 국제공개번호 WO 2007/037915

국제공개일자 2007년04월05일

(30) 우선권주장

11/227,919 2005년09월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20050119436 A1*

JP2001507138 A

JP2005154779 A

JP2001511216 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 임크.

미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 헤드슨 리버 로드 260

(72) 발명자

양, 유련

중국, 상하이, 푸동, 장지양 하이-테크 파크, 카이런 로드 1800

후양, 미스티

미국, 뉴욕 10956, 뉴 시티, 빌로우스 레인 117

(74) 대리인

특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 유기 비스무스 촉매를 사용한 아미노-실란 말단 폴리머의제조 및 비-주석 촉매를 사용하여 그로부터 경화된 폴리머

(57) 요 약

본 발명은, 비스무스 및 아연 화합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 촉매의 존재하에, 대기 수분에 대한 증가된 안정성을 갖는, 실릴화 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

비스무스 화합물 및 아연 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 우레탄 반응-촉진 촉매의 존재 하에, 폴리에테르 폴리올로부터 유도된 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머를 아미노알콕시실란과 반응 시키는 단계를 포함하여 구성되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머가 적어도 하나의 우레탄 반응-촉진 촉매의 존재 하에 폴리에테르 폴리올과 과잉 몰량(molar excess)의 폴리이소시아네이트와의 반응에 의해 얻어지는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머가 적어도 하나의 우레탄 반응-촉진 촉매의 존재 하에 폴리에테르 디올과 과잉 몰량의 디이소시아네이트와의 반응에 의해 얻어지는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올이 1000 ppm까지의 률을 포함하고; 상기 우레탄 반응-촉진 촉매가 비스무스 화합물 및 아연 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되며; 상기 촉매가 상기 프리폴리머와 상기 아미노알콕시실란과의 반응을 촉진하기 위해 상기 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머 생성물에 잔류하는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 폴리에테르 디올이 1000 ppm까지의 률을 포함하고, 상기 우레탄 반응-촉진 촉매가 비스무스 화합물 및 아연 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, 상기 촉매가 상기 프리폴리머와 상기 아미노알콕시실란과의 반응을 촉진하기 위해 상기 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머 생성물에 잔류하는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 폴리에테르 디올이 적어도 2,000의 수평균 분자량과 폴리에테르 디올 그램당 0.04 밀리당량(milliequivalents) 보다 크지 않은 말단 기 불포화 레벨을 가지며;

상기 디이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트, 파라페닐렌 디이소시아네이트, 나프틸렌 디이소시아네이트, 액체 카보디이미드-변성 디페닐메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-TDI 이성질체, 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 폴리에테르 디올이 적어도 1,000의 수평균 분자량과 폴리에테르 디올 그램당 0.04 밀리당량 보다 크지 않은 말단 기 불포화 레벨을 가지며;

상기 디이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트, 파라페닐렌 디이소시아네이트, 나프틸렌 디이소시아네이트, 액체 카보디이미드-변성 디페닐메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-TDI 이성질체, 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 아미노알콕시실란이, 1차 아미노-실란, 2차 아미노실란, 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 아미노알콕시실란이, N-에틸-3-트리메톡시실릴-2-메틸-프로판아민, 비스(트리메톡시실프로필)실란, N-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란, N-(n-부틸)아미노프로필트리메톡시실란, 및 이의 혼합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 촉매가 오르가노비스무스 화합물인, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 촉매가 아연 아세틸아세토네이트, 비스무스(2-에틸헥사노에이트), 비스무스 네오데카노에이트, 아연 2-에틸헥사노에이트, 아연 네오데카노에이트, 비스무스 테트라메틸헵탄디오에이트, 비스무스 옥토에이트-카프레이트, 및 이의 혼합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 촉매가 오르가노비스무스 카복실산인, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진을 제조하기 위하여, 상기 우레탄 반응-촉진 촉매가 상기 폴리올 100 중량부 기준으로 0.0005 내지 1.0 중량부의 양으로 사용되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진을 제조하기 위하여 상기 우레탄 반응-촉진 촉매가 상기 폴리올 100 중량부 기준으로 0.001 내지 0.5 중량부의 양으로 사용되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 방법이 0 내지 150°C의 온도에서 수행되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 방법이 30 내지 120°C의 온도에서 수행되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 방법이 900 내지 1100 hPa의 분위기 압력에서 수행되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 방법이 필러, 접착 촉진제, UV 안정화제, 산화방지제, 안료 및 건조제, 가교제, 가소제, 폴리에테르 및 폴리부텐으로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나를 상기 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진과 혼합하는 단계를 더 포함하는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머가 촉매적 유효량의 적어도 하나의 비스무스

화합물의 존재하에 제조되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머와 상기 아미노알콕시실란과의 반응이 주석-함유 화합물의 부재하에 수행되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

청구항 21

청구항 1 기재의 방법으로 제조되는 수분경화성 실릴화 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머의 조성물에 있어서, 상기 조성물은 알루미늄 화합물 및 티타늄 화합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 경화 촉매를 포함하는, 수분-경화성 실릴화 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머 조성물.

청구항 22

청구항 1 기재의 방법으로 제조되는 실릴화 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머와; 알루미늄 화합물 및 티타늄 화합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 경화 촉매를 포함하여 구성되는, 수분-경화성 조성물.

청구항 23

적어도 하나의 우레탄 반응-촉진 촉매의 존재하에 하이드록시-말단 폴리우레탄 프리폴리머와 이소시아네이토알콕시실란을 반응시키는 단계를 포함하여 구성되는 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법에 있어서,

상기 하이드록시 말단 폴리우레탄 프리폴리머가 적어도 하나의 우레탄 반응-촉진 촉매의 존재하에 폴리이소시아네이트와 과잉 몰량의 폴리에테르 폴리올과의 반응에 의해 얻어지고,

상기 폴리에테르 폴리올이 1000 ppm까지의 물을 포함하고,

상기 폴리이소시아네이트와 과잉 몰량의 폴리에테르 폴리올과의 반응이 주석-함유 화합물의 부재하에 수행되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 발명의 분야

본 발명은, 대기 습기(또는 수분)에 대한 증가된 안정성을 갖는 실릴-기능화(functionalized) 폴리머 조성물들에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은, 실란트들, 접착제들 및 코팅들로서의 사용에 적합한 제품들에 독성 감소 대체제들(reduced toxicity alternatives)을 사용함으로서, 주석 촉매들 없이 수분경화성 실릴화 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머 조성물들을 제조하는데 관한 것이다.

배경기술

[0003] 발명의 배경

수분-가교성 포뮬레이션들, 특히, 실릴-기능화 폴리머들을 베이스로 하는 것들이 잘 알려져 있다. 실릴-기능화 폴리머들은 종래의 방법들에 의해 제조된다. 하나의 예는, 활성 수소를 갖는 말단 기들을 갖는 폴리머들을, 이소시아네이트들, 특히, 이소시아네이토알킬알콕시실란들과 반응시키는 것이다. 다른 예는, 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 프리폴리머를 아미노실란과 반응시키는 것이다. 그 반응은, 이소시아네이트 반응을 촉진하는 촉매들과 함께 또는 촉매없이 수행될 수 있다.

실란 축합 촉매들은, 예를 들어 디부틸틴 디라우레이트와 같은 디알킬틴 화합물들; 예를 들어, 티타늄, 비스무스, 지르코늄, 아민들 및 그 염들의 여러가지 금속 복합체들 (킬레이트들 및 카복실레이트들); 그리고 또한 다른 공지된 산성 및 염기성 촉매들과 같은 무수한 화합물들을 포함한다. 수산기들과의 이소시아네이트 반응을 촉진하는 공지된 촉매들은, 종종 실란 축합을 또한 촉진하는 것들이며, 예를 들어, 디알킬틴 화합물들 및 비스무스

스와 아연의 금속 복합체들 (킬레이트들 및 카복실레이트들), 또는 3차 아민 화합물들이다.

[0006] 실란-가교성 폴리머들을 제조하기 위한 공지된 모든 방법들의 단점은, 폴리머들이 수분 배출을 포함하는 조건들 하에서 취급되어야 한다는데 기인한다. 산업적 실시에서, 이것은 고도의 복잡성과 관련되어 있으며, 그에 따라 비용이 많이 듈다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은, 실란트들, 접착제들 및 코팅들로서 사용하기에 적합한 제품들에 독성 감소 대체제들을 사용함으로써, 주석 촉매없이 수분경화성 실릴화 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머 조성물들을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

[0009] 본 발명의 하나의 실시예는, 비스무스 및 아연 화합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 우레탄 반응 촉진 촉매의 존재하에, 폴리에테르 폴리올로부터 유도된 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머를 아미노알콕시실란과 반응시키는 단계를 포함하여 구성되는, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 다른 실시예에서, 본 발명은 수분경화성 실릴화 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머 조성물을 제공하는데, 이 조성물은, 비스무스, 아연, 알루미늄, 및 티타늄 화합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 경화 촉매를 포함한다.

[0011] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 하나의 실릴화 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머와; 비스무스, 아연, 알루미늄, 및 티타늄 화합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 경화 촉매를 포함하여 구성되는, 수분경화성 조성물이 제공된다.

실시예

발명의 상세한 설명

[0013] 본 발명은, 비스무스 및 아연 화합물들로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 우레탄 반응 촉진 촉매의 존재하에, 폴리에테르 폴리올로부터 유도된 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머를, 하나의 아미노알콕시실란과 반응시킴으로써 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명의 방법에서, 우레탄 반응-촉진 촉매, 예컨대 비스무스는, 실릴화 폴리우레탄 제조를 위한 전체 방법 전반에 걸쳐서 사용될 수 있다.

[0014] 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머의 제조는, 이 분야에 잘 확립되어 있다. 광범위한 폴리이소시아네이트들, 또는 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머들, 또는 그 혼합물들이, 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 본 발명의 하나의 실시예에서, 폴리이소시아네이트들은, 디페닐메탄 디이소시아네이트 ("MDI"), 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트 ("PMDI"), 파라페닐렌 디이소시아네이트, 나프틸렌 디이소시아네이트, 액체 카보디이미드-변성 MDI 및 그 유도체들, 및 그 조합들이다. 마찬가지로 유용한 것은, 이 분야에서 잘 확립된 여러가지 다른 지방족 및 방향족 폴리이소시아네이트, 및 그 조합들 뿐만 아니라, 이소포론 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트 ("TDI"), 특히, 2,6-TDI 이성질체와 같은 다른 폴리이소시아네이트들이다.

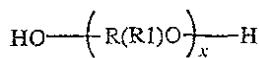
[0015] 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한, 특히 이소시아네이토-말단 폴리우레탄 프리폴리머들은, 본 발명의 방법에 사용된 고 분자량 폴리올들과 반응되는 MDI의 프리폴리머들 뿐만 아니라, MDI 프리폴리머들, 예컨대 MDI의 프리폴리머들 - 트리프로필렌 글리콜 (TPG) 및 디프로필렌 글리콜 (DPG) [ISONATE 181로서 상업적으로 구입가능함]의 혼합물, 400 내지 700 분자량 디올들을 갖는 MDI의 프리폴리머들, 4,500 내지 6,500 분자량 트라이올들을 갖는 MDI의 프리폴리머들이다. (방향족 디이소시아네이트들, 예컨대 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트 (2,4-TDI), 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이트 (TDI) 4,4'-메틸렌 디페닐디이소시아네이트 (MDI); 2,4'-메틸렌 디페닐디이소시아네이트 (MDI); 폴리머 메틸렌 디페닐디이소시아네이트 (PMDI) *p*-페닐렌 디이소시아네이트 (PDI), 매스탄렌(maththanlene)-1,5-디이소시아네이트 (NDI), 테트라메틸자일렌 디이소시아네이트

(TMXDI), 및 그 동등물, 및 지방족 디이소시아네이트들, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 2-부틸-2-에틸펜타메틸렌 디이소시아네이트, 2-이소시아네이토프로필사이클로헥실 이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-1-메틸-1-이소시아네이토사이클로헥산, 리신 알킬 에스테르 디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트 (H12MDI) 1,4-사이클로헥산 디이소시아네이트 (CHDI), 비스(이소시아네이토메틸)사이클로헥산 (H6XDI), 및 그 동등물이 본 발명에서 기대된다.

[0016] 본 발명의 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 폴리머들은, 폴리에테르 폴리올들, 폴리에스테르 폴리올들, 폴리에스테르 폴리올들, 폴리에스테르에테르 폴리올들, 폴리올레핀 폴리올들, 폴리카프로락톤 그리고 더욱이 (even) 폴리아실레이트 폴리올들, 하이드록실-말단 탄화수소 폴리머들, 예컨대, 부타디엔으로부터 얻은 것들, 또는 다른 폴리올 화합물들에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에서 기대되는 다른 폴리올들은, 폴리올들 유사 폴리하이드록시 폴리카보네이트들, 폴리하이드록시 폴리아세탈들, 폴리하이드록시 폴리아크릴레이트들, 폴리하이드록시 폴리에스테르 아마이드들 및 폴리하이드록시 폴리티오에테르들, 폴리올레핀 폴리올들 및 저 분자 폴리올 유사 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 헥실렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올 에탄, 펜타에리트리톨, 만니톨, 소르비톨, 수크로오스 또는/및 알킬올 아민들, 예컨대 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 그 동등물을 포함한다.

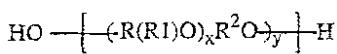
[0017] 적합한 폴리올들은, 폴리옥시알킬렌 (특히, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 및 폴리옥시부틸렌) 디올들, 폴리옥시알킬렌 트라이올들, 폴리테트라메틸렌 글리콜들, 폴리아세탈들, 폴리하이드록시 폴리아크릴레이트들, 폴리하이드록시 폴리에스테르 아마이드들 및 폴리하이드록시 폴리티오에테르들, 폴리카프로락톤 디올들 및 트라이올들, 및 그 동등물을 포함한다. 테트라올들, 헥사올들, 알콕실화 비스페놀들 또는 폴리페놀들, 및 여러가지 당들 및 그 유도체들을 포함하는 다른 폴리올 화합물들이 또한, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 만니톨 및 그 동등물을 포함하여 사용될 수 있다. 본 발명의 하나의 실시예에서, 이소시아네이트-말단 폴리우레탄 프리폴리머들의 제조에 사용되는 폴리올들은, 약 500과 25,000 사이의 당량들(equivalent weights)을 갖는 폴리프로필렌 글리콜들이다. 본 발명의 다른 실시예에서, 이소시아네이트-말단 폴리우레탄 프리폴리머들의 제조에 사용되는 폴리올들은, 약 1,000 내지 20,000 사이의 당량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜들이다. 여러가지 구조들, 분자량들 및/또는 작용기들(functionalities)의 폴리올들의 혼합물들이 또한 사용될 수 있다.

[0018] 폴리에테르 폴리올들은, 약 8 까지의 작용기(a functionality)을 가질 수 있으나, 약 2 내지 4의 작용기를 갖는 것이 바람직하다. 폴리에테르폴리올들은 바람직하게는 디올들, 트라이올들, 또는 이를 모두의 조합들이다. 폴리에테르 폴리올은, 이중-금속 시아나이드 (DMC) 복합물 촉매, 알카라인 금속 하이드로옥사이드 촉매, 또는 알카라인 금속 알콕사이드 촉매(예를 들어, 본 명세서의 참고문헌을 이루는, 미국 특허 제3,829,505호, 제3,941,849호, 제4,242,490호, 제4,335,188호, 제4,687,851호, 제4,985,491호, 제5,096,993호, 제5,100,997호, 제5,106,874호, 제5,116,931호, 제5,136,010호, 제5,185,420호, 및 제5,266,681호 참조)의 존재하에 제조되는 것이 바람직하다. 그러한 촉매들의 존재하에 제조된 폴리에테르 폴리올들은 고 분자량들과 낮은 레벨들의 불포화를 가지는 경향이 있으며, 이러한 특성들은 본 발명의 역반사 물품들(retroreflective articles)의 개선된 성능의 원인이 되는 것으로 밝어진다. 폴리에테르 폴리올들은 바람직하게는 1,000 내지 25,000, 더욱 바람직하게는 2,000 내지 20,000, 및 아주 더욱 바람직하게는 4,000 내지 18,000의 수평균 분자량(a number average molecular weight)을 가진다. 폴리에테르 폴리올들은, 폴리올 그램당 0.04 밀리당량(milliequivalents) 보다 크지 않은 말단 기 불포화 레벨을 가지는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 폴리에테르 폴리올은, 폴리올 그램당 0.02 밀리당량 보다 크지 않은 말단 기 불포화를 가진다. 폴리에테르 디올은 일반적으로 하기 식으로 나타내어진다.



[0019]

[0020] 상기 식에서, R은 에틸, 프로필, 부틸, 및 이소프로필과 같은 1 내지 6의 탄소 원자들을 갖는 알킬 기이다. R^1 은, 개별적으로 수소 또는 R을 나타내고, 그리고 x는 약 1 내지 350의 정수이다. 바람직한 디올들은, 폴리이소프로필렌 옥사이드, 폴리테트라메틸렌 옥사이드, 폴리이소부틸 옥사이드, 및 그 조합들을 포함한다. 적합할 수 있는 상업적으로 구입가능한 디올들의 예들은, ARCOL R-1819 [분자량 (MW) 8,000], E-2204 (MW 4,000), 및 ARCOL E-2211 (MW 11,000)을 포함한다. 이러한 디올들은, "ARCO Chemical Company of Newtown Square, Pa" 회사로부터 구입가능하다. 폴리에테르 트리올은 하기 식으로 나타내어질 수 있다.



[0021]

- [0022] 상기 식에서, R , R^1 , 및 x 는 상술한 바와 같고, R^2 는 1 내지 6의 탄소 원자들을 포함하며 하나의 매달린 (pendant) 수산기를 가지는 알킬 기를 나타내며, 그리고 y 는 1이다. 바람직한 폴리에테르 트리올은 ARCOL E-2306 (MW 6,000)과 같은 폴리이소프로필렌 옥사이드이다.
- [0023] 본 발명의 적합한 아미노알킬실란들의 예들은, 예를 들면, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸-3-아미노프로필)트리에톡시실란, m-아미노운데실트리메톡시실란, 및 아미노프로필메틸디에톡시실란을 포함하되 이에 한정되지 않는다. 다른 적합한 아미노실란들은, 페닐 아미노 프로필 트리메톡시 실란, 메틸 아미노 프로필, 트리메톡시 실란, n-부틸 아미노 프로필 트리메톡시 실란, t-부틸 아미노 프로필 트리메톡시 실란, 사이클로헥실 아미노 프로필 트리메톡시 실란, 디부틸 말리에이트아미노 프로필 트리메톡시 실란, 디부틸 말리에이트 치환 4-아미노 3,3-디메틸 부틸 트리메톡시 실란, 아미노 프로필 트리에톡시 실란 및 그 혼합물을 포함하되 이에 한정되지 않으며, 그 특별한 예들은, N-메틸-3-아미노-2-메틸프로필트리메톡시실란, N-에틸-3-아미노-2-메틸프로필트리메톡시실란, N-에틸-3-아미노-2-메틸프로필메틸디메톡시실란, N-부틸-3-아미노-2-메틸프로필트리메톡시실란, 3-(N-메틸-3-아미노-1-메틸-1-에톡시)프로필트리메톡시실란, N-에틸-4-아미노-3,3-디메틸부틸디메톡시메틸실란, N-에틸-4-아미노-3,3-디메틸부틸트리메톡시실란, 비스-(3-트리메톡시실릴-2-메틸프로필)아민, N-(3'-트리메톡시실릴프로필)-3-아미노-2-메틸프로필트리메톡시실란, N,N-비스[(3-트리에톡시실릴)프로필]아민, N,N-비스[(3-트리프로포시-실릴)프로필]아민, N-(3-트리메톡시실릴)프로필-3-[N-(3-트리메톡시실릴)-프로필아미노]프로파온아마이드, N-(3-트리에톡시실릴)프로필-3-[N-3-트리에톡시실릴]-프로필아미노]프로파온아마이드, N-(3-트리메톡시실릴)프로필-3-[N-3-트리에톡시실릴]-프로필아미노]프로파온아마이드, 3-트리메톡시실릴프로필 3-[N-(3-트리메톡시실릴)-프로필아미노]-2-메틸 프로파온에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 3-[N-(3-트리에톡시실릴)-프로필아미노]-2-메틸 프로파온에이트, 3-트리메톡시실릴프로필 3-[N-(3-트리에톡시실릴)-프로필아미노]-2-메틸 프로파온에이트, 감마-메르캅토프로필-트리메톡시실란 및 N,N'-비스((3-트리메톡시실릴)프로필)아민을 포함하되 이에 한정되지 않는다.
- [0024] 상업적으로 구입가능한 유용한 아미노실란들은, 예컨대 "General Electric Company 회사"의 예를 들어, SILQUEST A-1170, SILQUEST A-1110, SILQUEST Y-9669 및 SILQUEST A-15를 포함하는 SILQUEST 시리즈의 상품명, 모두 "Degussa Corporation (Naperville, Ill.)"으로부터 구입가능한 예를 들어, DYNASYLAN 1189 N-(n-부틸)아미노프로필트리메톡시실란 및 DYNASYLAN MTMO 3-메르캅토프로필 트리메톡시 실란을 포함하는 DYNASYLAN 시리즈의 상품명으로 구입가능한 아미노실란들을 포함한다.
- [0025] 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진을 제조하기에 적합한 본 발명의 우레탄 반응-촉진 촉매들은, 아연 아세틸아세토네이트, 비스무스(2-에틸헥사노에이트), 비스무스 네오데카노에이트, 아연 2-에틸헥사노에이트, 아연 네오데카노에이트 및 비스무스 테트라메틸헵坦디오에이트, 및 그 혼합물을 포함하되 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 하나의 실시예에서, 그 촉매는 오르가노비스무스 또는 아연 화합물이다. 본 발명의 다른 실시예에서, 그 촉매는, 비스무스 옥토에이트-카프레이트, 비스무스 2-에틸헥사노에이트, 비스무스 네오데카노에이트, 아연 2-에틸헥사노에이트, 아연 네오데카노에이트, 알루미늄 및/또는 티타늄 화합물들, 또는 그 혼합물들이다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 그 촉매는 오르가노비스무스 카복실산이다.
- [0026] 경화 촉매들로서 적합하고 상업적으로 구입가능한 촉매들의 예들은, Coscat[®] 83: "CasChem Company" 회사의, 비스무스 함량 16.5%를 갖는, 오르가노비스무스 촉매를 포함하되 이에 한정되지 않는다. 다른 상업적으로 구입 가능한 비스무스 촉매들은, Coscat[®] 16, Coscat[®] 28, Coscat[®] Z-22 (CasChem Company); Borch[®] Kat 22, Borch[®] Kat WP 0243, Borch[®] Kat VP 0244 (Borchers GmbH), BICAT[®] 타입들 (Shepherd Chemical Company, USA) 및 K-Kat[®] K-348 (King Industries, Inc.)이다. K-KAT XC6212: "King Industry, Inc." 회사의, 금속 함량 0.35%를 갖는 지르코늄 복합물 [대체제: K-KAT XC-A209 (3.0% Zr)]. K-KAT 5218: "King Industries" 회사의, 금속 함량 4%를 갖는, 알루미늄 퀼레이트 [대체제: K-KAT 4205 (<0.1% Zr)]. TYZER[®] GBA: "Dupont" 회사의, TiO₂ 함량 16.5%를 갖는, 티탄 퀼레이트. 다른 상업적으로 구입가능한 티탄 촉매들은, "Dupond" 회사의 TYZER[®] 타입들 그리고 "Kenrich" 회사의 KR 타입들을 포함한다.
- [0027] 본 발명의 하나의 실시예에서, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진을 제조하기 위한 우레탄 반응-촉진 촉매들은, 포뮬라(formula)의 폴리올 100 중량부에 대해, 0.0005 내지 1.0 중량부의 양으로 사용된다. 본 발명

의 다른 실시예에서, 촉매들은 포뮬라의 폴리올 100 중량부에 대해, 0.001 내지 0.5 중량부의 양으로 사용된다.

[0028] 본 발명의 하나의 실시예에서, 수분경화성 실릴화 폴리우레탄 레진을 제조하기 위한 방법은 0 내지 150 °C의 온도에서 수행된다. 본 발명의 다른 실시예에서, 이 방법은 30 내지 120 °C의 온도에서, 분위기 압력, 즉, 약 900 내지 1100 hPa에서 수행된다.

[0029] 본 발명의 하나의 실시예에서, 상술한 촉매들은 또한 경화 촉매들로서 실릴화 폴리우레탄 레진을 경화시키기에 적합하다. 촉매들은, 포뮬라의 실릴화 폴리우레탄 레진 100 중량부에 대해 0.01 내지 2.0 중량부의 양으로 사용된다. 본 발명의 다른 실시예에서, 촉매들은 포뮬라의 실릴화 폴리우레탄 레진 100 중량부에 대해 0.05 내지 1.5 중량부의 양으로 사용된다.

[0030] 본 발명의 방법은, 그 실시가 신속하고 간단한 장점을 가지며, 이 방법에 의해 제조된 실릴화 폴리우레탄 폴리머들이 대기 수분에 대해 안정하고, 실릴화 폴리우레탄 경화를 위한 주석 촉매를 필요로 하지 않음이 밝혀졌다는데, 이것은 환경에 대한 독성이 있을 수 있는 가능성을 크게 감소시킨다.

[0031] 본 발명의 하나의 실시예에서, 예를 들어, 필러들, 첨가제들, 예컨대 접착 촉진제들, UV 안정화제들, 산화방지제들, 안료들 및 건조제들, 가교제들, 예컨대 알록시실란들, 가소제들, 예를 들어, 프탈레이트들, 폴리에테르들 및 폴리부텐들, 더욱 바람직하게는 접착 촉진제들, 필러들 및 가소제들과 같은 선택적으로 사용되는 다른 물질들이 실릴화 폴리우레탄 조성물들에 첨가될 수 있다.

[0032] 선택적 필러들의 예들은 비보강 필러들, 즉, 50 m.sup.2/g 까지의 BET 표면적을 갖는 필러들, 예컨대 석영, 규조토, 칼슘 실리케이트, 지르코늄 실리케이트, 제올라이트들, 금속 산화물 분말, 예컨대 알루미늄 산화물들, 티타늄 산화물들, 철 산화물들 또는 아연 산화물들, 또는 그 혼합 산화물들, 바륨 설페이트, 칼슘 카보네이트, 석고, 실리콘 나이트라이드, 실리콘 카바이드, 보론 나이트라이드, 유리 및 플라스틱 분말, 예컨대 폴리아크릴로나이트릴 분말; 보강 필러들, 즉, 50 m.sup.2/g 보다 큰 BET 표면적을 갖는 필러들, 예컨대 발열성 실리카, 침전(precipitated) 실리카, 카본 블랙, 예컨대 용광로(furnace) 블랙 및 아세틸렌 블랙, 및 큰 BET 표면적의 실리콘-알루미늄 혼합 산화물들; 섬유로 된 필러들, 예컨대 석면 및 카본 화이버들이다.

[0033] 선택적 첨가제들의 예들은, 접착 촉진제들, 예컨대 아미노프로필트리메톡시실란 및 아미노에틸아미노프로필트리에톡시실란, UV 안정화제들 및 산화방지제들, 예를 들어, "Ciba Spezialitätenchemie Lampertsheim GmbH" 회사로부터 Tinuvin.RTM. 292, Tinuvin® 327 및 Tinuvin® 770라는 상품명하에 상업적으로 구입가능한 것들, 안료들, 예컨대 철 산화물, 및 건조제들, 예컨대 트리메틸 카보네이트, 비닐트리메톡시실란 및 0-메틸 N-트리메톡시실릴카바메이트이다. 첨가제들은, 실릴화 폴리우레탄의 100 중량부에 대해 1 내지 200 중량부로 사용되는 것이 바람직하고, 10 내지 100 중량부의 양으로 사용되는 것이 더욱 바람직하다.

[0034] 가교제들의 예들은, 아세톡시, 옥시마토, 및 오르가닐옥시 기, 예컨대 에톡시 라디칼들, 알록시에톡시 라디칼들 및 메톡시 라디칼들과 같은, 적어도 세 개의 가수분해가능 기들을 갖는 화합물들이며, 특히 바람직한 것은 오르가닐옥시 기들을 갖는 화합물들이다.

[0035] 본 발명의 하나의 실시예에서, 가교제들은, 알록시실란들, 예컨대 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 0-메틸 N-트리메톡시실릴카바메이트 및 0-메틸 N-디메톡시(메틸)실릴-카바메이트 및/또는 그들의 부분 가수분해물들이다. 본 발명의 다른 실시예에서, 가교제들은 비닐트리메톡시실란 및 0-메틸 N-트리메톡시실릴카바메이트이다. 이 가교제들은, 실릴화 폴리우레탄의 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부로 사용되는 것이 바람직하고, 1 내지 5 중량부의 양으로 사용되는 것이 더욱 바람직하다.

[0036] 가소제들의 예들은, 프탈레이트들, 폴리에테르들 및 폴리부텐들이며, 바람직하게는 프탈레이트들 및 폴리에테르들이다. 가소제들을 첨가할 때, 그 양은, 실릴화 폴리우레탄 100 중량부에 대해, 1 내지 200 중량부가 바람직하고, 10 내지 100 중량부가 더욱 바람직하다.

[0037] 개별적인 성분들은, 이 목적을 위해 이 분야의 통상의 지식을 가진 자들에게 잘 알려져 있는 장치들, 용해기들, 플래너터리 용해기들, 플래너터리 믹서들 및 트윈-스크류 혼련기들(twin-screw kneaders)에 의해 여하한 순서로 함께 혼합될 수 있다.

[0038] 이 방법에 의해 제조된 실릴화 폴리우레탄 폴리머들이 대기 수분에 대해 안정적임이 밝혀졌다. 본 발명의 방법은, 수분-경화성 실릴화 폴리우레탄이, 혼합된 블렌드들 뿐만 아니라 받아들여진 다음 건조된 필러들 및 첨가제들과 혼합될 수 있다는 장점을 가진다. 이 방법은, 모든 필러들과 첨가제들을 미리 건조시킨 다음 실릴화 폴리우레탄과 혼합하는 통상적인 방법에 비해 덜 복잡하다. 따라서, 간단한 제조 및 저장이 쉽게 가능하다.

- [0039] 본 발명의 조성물들은, 축합/가수분해 반응에 의해 실온에서 경화성인 실릴화 폴리우레탄 조성물들이 유용한 모든 목적들을 위해 사용될 수 있다. 따라서, 그들은, 예를 들어, 실링 조성물들로서 또는 접착제들로서 그리고 보호 코팅들을 제조하기 위한 뛰어난 적합성(suitability)을 가진다.
- [0040] 아래에 기술된 실시예들에서, 부(parts)에 대한 모든 설명들은, 달리 표시하지 않는 한, 중량을 기초로 한다. 또한, 모든 점성도 데이터는 25°C의 온도에 대한 것이다. 달리 표시하지 않는 한, 주위 대기의 압력, 즉, 약 1000 hPa, 및 실온, 즉 약 25 °C, 또는 반응물들이 부가적인 가열 또는 냉각 없이 실온에서 혼합될 때의 온도에서 수행된다.
- [0041] 실시예들
- [0042] 이러한 실시예들에 사용된 바와 같이, 다음의 명칭들, 용어들 및 약어들이 다음의 의미를 가지게 된다:
- [0043] 폴리프로필렌 글리콜들 (폴리올들):
- [0044] Accliam® 4200: "Bayer Corporation"에 의해 판매되는, $fn=2$, $Mn=4,000$ 를 갖는, 폴리에테르 폴리올.
- [0045] Acclaim® 8200: "Bayer Corporation"에 의해 판매되는, $fn=2$, $Mn=8,000$ 을 갖는, 폴리에테르 폴리올.
- [0046] GSE® 2120: "Shanghai Gaoqiao Petrochem Isocyanates" 회사에 의해 판매되는, $fn=2$, $Mn=12,000$ 을 갖는, 폴리에테르 폴리올: Desmodur® M-0129: "Bayer Corporation"에 의해 판매되는, 약 55% 2,4-MDI & 45% 4,4-MDI를 갖는, MDI. DPDI: "Degussa" 회사에 의해 판매되는, 이소포론 디이소시아네이트.
- [0047] 실란들:
- [0048] Silquest® A-Link15, "General Electric Company"에 의해 판매되는 N-에틸-3-트리메톡시실릴-2-메틸-프로판아민, Silquest® A-Link 35, "General Electric Company"에 의해 판매되는, 3-이소시아네이토프로필트리메톡시실란, Silquest® A-1120: "General Electric Company"에 의해 판매되는, N-(베타-아미노에틸) 감마-아미노프로필트리메톡시 실란.
- [0049] 촉매들:
- [0050] Formerz SUL-4: "General Electric Company"에 의해 판매되는, 디부틸틴 디라우레이트. Coscat® 83: "CasChem Company"에 의해 판매되는, 비스무스 함량 16.5%를 갖는, 오르가노비스무스 촉매, K-KAT 5218: "King Industries, Inc. USA"에 의해 판매되는, 금속 함량 4%를 갖는, 알루미늄 퀼레이트, TYZER® GBA: "the Dupont Company"에 의해 판매되는, TiO_2 함량 16.5%를 갖는 티탄 퀼레이트, K-KAT XC6212: "King Industries, Inc., USA"에 의해 판매되는, 금속 함량 0.35%를 갖는 지르코늄 복합물.
- [0051] 일련의 실릴화 폴리우레탄 (SPUR) 프리폴리머들이, 두 촉매들의 효과를 비교하기 위해, 표 1 (A-F)에 나타나 있는, 촉매 비스무스 (Coscat® 83) 및 디부틸틴 디라우레이트 (DBTDL)을 사용하여 각각 제조되었다. 실시예 (A 내지 F)의 프리폴리머들은, 다음의 2-단계 공정에 의해 표 1의 포뮬레이션들에 따라 합성되었다.
- [0052] 2-단계 합성 공정 : 케틀(kettle)을 디올(들)로 충전시킨다. 이 케틀을 60°C까지 교반하면서 가열하고, 적당한 흐름의 질소 가스로 스파징한다(sparge). 이러한 건조 과정을 밤새 또는 수분 농도가 Karl Fisher 적정에 의해 200 ppm 보다 적게 될 때까지 계속한다. 케틀을 30°C까지 냉각시키고, GC 주입기(syringe) 또는 자동 피펫을 사용하여 촉매를 반응장치에 첨가한다. 촉매가 잘 혼합된 후에, 이소시아네이트들을 첨가하고 가열을 시작한다. 온도를 65°C로 유지시켰고 적정에 의해 이소시아네이트 함량을 모니터링하였다. 이소시아네이트 (NCO) 함량이 캡핑 포인트(capping point)에 도달하였을 때, 실란 캡핑제를 첨가하고, 자유(free) NCO가 검출되지 않을 때까지 65°C에서 반응을 계속 진행시킨다.

표 1

실시예들	A	B	C	D	E	F
Acclaim 4200	100	100				
Acclaim 8200			100	100		
GSE 2120					100	100
M-0129	8.74	8.74				
IPDI			3.7	3.7	0.9	0.9
Formez SUL-4	5.6ppm		8ppm		10ppm	
Coscat 83		9.5ppm		10ppm		10ppm
캡핑 포인트	0.67%	0.67%	0.33%	0.33%	0.03%	0.03%
Silquest A-Link15	4.5	4.5	1.8	1.8		
Silquest A-Link35					2	2

[0053]

프리폴리머들의 수분에 대한 안정성을 평가하기 위해, 프리폴리머 샘플들을 원형 플라스틱 접시들(직경 5cm, 층진 높이 약 0.5 cm)로 옮기고, 23°C 온도에서 50% 상대 대기 습도로 저장하였다. 프리폴리머의 접성도를 그 다음에 측정하였다. 그 결과들을 표 2에 나타내었다. 표 2에 나타낸 결과들로부터, SUL-4을 사용한 프리폴리머의 접성도가 바람직하지 않게 증가하고, 폴리머가 결국 3주내에 경화됨을 알 수 있다. 이에 반해, Coscat 83으로 만들어진 프리폴리머의 접성도는 3주 후에 겨우 약간 완만히 증가하였다.

표 2

[0055]

대기 수분에 노출시 실릴화 폴리우레탄 프리폴리머들의 접성도 변화

시간(일) 접성도(cps) 실시예	0	1	3	4	8	11	15	18	21
A	141,000	141,000	132,000	136,000	140,000	180,000	288,000	475,000	겔
B	130,000	131,000	132,000	130,00	127,000	137,000	160,000	173,000	182,000
C	68,000	68,000	80,000	87,000	128,000	182,000	289,000	420,000	겔
D	50,000	53,000	56,400	61,600	73,900	87,900	110,000	133,000	149,000
E	43,000	43,000	60,300	71,900	185,000	겔			
F	42,000	42,000	41,000	41,600	43,000	45,000	45,400	51,000	53,500

[0056]

프리폴리머들 (실시예 A-F)을 1%의 비스무스 촉매 (Coscat 83) 및 1%의 주석 촉매 (SUL-4)와 각각 블렌딩하고, 50°C/50% 상대 습도 챔버에서 7일 동안 경화시켰다. 실험들은 이 조건하에서 모든 샘플들이 매우 잘 경화됨을 나타낸다. 이러한 실릴화 폴리우레탄 프리폴리머들 (실시예 A-F)의 태크 프리 타임(tack free time) 및 기계적 특성들이 표 3에 나타나 있다. 이 결과들은, Coscat 83에 의해 경화된 프리폴리머들이 SUL-4 보다 더 긴 태크 프리 타임을 가짐을 나타내며, 이는, 비스무스 촉매가 실란 촉합을 위한 주석 촉매보다 더 낮은 촉매적 능력을 가짐을 의미한다. Coscat 83를 사용하여 합성된 프리폴리머들(실시예 B, D 및 F)은, SUL-4을 사용한 프리폴리머 보다 다소 높은 경도와 약간 낮은 신장률을 가졌다.

표 3

[0057]

실시예	경화를 위한 촉매	경도 (shore A)	인장 강도 (psi)	신장률 (%)	태크 프리 타임
A	SUL-4	23.5	138	152	3시간
B	SUL-4	27.8	134	112	5시간

B	Coscat 83	28.9	123	97	24시간
C	SUL-4	8	79	363	3.5시간
D	SUL-4	8	81	325	5시간
D	Coscat 83	7	77	335	24시간
E	SUL-4	6	50	293	2.5시간
F	SUL-4	7	57	213	3시간
F	Coscat 83	6	45	178	24시간

[0058] 다음의 1-단계 공정에 의해 표 4의 포뮬레이션들에 따라 4가지 프리폴리머들(실시예 1-4)을 제조하였다.

[0059] 1 단계 합성 공정: 모든 원료들을 깨끗하고 건조한 반응장치에 충전시켰다. 온도를 120°C로 상승시키고 모든 수산기들이 소모될 때까지 몇분 동안 이를 유지하였다. 프리폴리머를 냉각시키고 사용 준비를 한다.

표 4

[0060]

실시예	1	2	3	4
Acclaim 8200	150	150		
GSE 2120			150	150
IPDI	1.38	1.38	1.36	1.36
Coscat 83		35ppm		20ppm
Formez SUL-4	35ppm		20ppm	
Silquest A-Link35	5.14	5.14	2.94	2.94

[0061] 프리폴리머들 (실시예 1-4)의 수분에 대한 안정성을 평가하고 표 5에 나타내었다. SUL-4로부터 만들어진 프리폴리머의 점성도가 크게 증가하였고 결국 3-4일 안에 겔화되었다. 반면에, Coscat 83를 사용한 프리폴리머의 점성도는 심지어 1 달 후에 겨우 약간 증가하였다.

표 5

[0062] 대기 수분에 노출시 실릴화 폴리우레탄 프리폴리머들의 점성도 변화

시간(일) 점성도(cps) 실시예	0	1	2	3	4	8	15	22	32
1	14,000	30,800	79,100	겔					
2	27,800	28,300	28,100	29,000	29,100	29,000	29,600	28,800	31,400
3	110,000	119,000	177,000	320,000	겔				
4	123,000	127,000	122,000	119,000	121,000	120,000	127,000	121,000	137,000

[0063] 프리폴리머들 (실시예 1-4)를 1%의 비스무스 촉매 (Coscat 83) 및 1%의 주석 촉매 (SUL-4)와 각각 블렌딩하고, 그 다음에 50°C/50% 상대 습도 챔버에서 7일 동안 경화시켰다. 실릴화 폴리우레탄 프리폴리머들 (실시예 1-4)의 기계적 특성들이 표 6에 나타나 있다. 이 결과들은 Coscat 83 및 SUL-4에 의해 경화된 프리폴리머들이 유사한 물리적 특성들을 가짐을 나타낸다.

표 6

[0064]

실시예	경화를 위한 촉매	인장 강도 (psi)	신장률 (%)	경도 (Shore A)
1	SUL-4	80	116	14.5
2	SUL-4	82	102	18
2	C83	72	100	15
3	SUL-4	84	210	19.7
4	SUL-4	74	170	9.6
4	C83	75	200	7

[0065]

표 7에 열거된, 실시예 M 내지 V는, 실릴화 폴리우레탄 경화를 위한 다음과 같은 비-주석 촉매를 사용하여 실시예 B (표 1)에서 합성된 실릴화 폴리우레탄을 사용하여 제조하였다: Coscat 83, 알루미늄 퀼레이트 복합물 (K-Kat 5218), 티탄 퀼레이트 (GBA), 지르코늄 퀼레이트 (K-Kat XC 6212).

표 7

[0066]

실릴화 폴리우레탄 경화를 위한 비-주석 촉매

실시예	경화를 위한 촉매	경도 (shoreA)	인장 강도 (psi)	신장률 (%)	무 점착 시간
M	1% SUL-4	27.8	134	112	5시간
N	1% Coscat 83	28.9	123	97	24시간
O	1% K-Kat 5218	27	113	103	6시간
P	1% K-Kat 6212	13	49	98	느림
Q	1% GBA	21.2	103	84	12시간
R	1% SUL-4 & 1% A-1120	-	-	-	0.5시간
S	1% Coscat 83 & 1% A-1120	-	-	-	8시간
T	1% K-Kat 5218 & 1% A-1120	-	-	-	2.5시간
U	1% K-Kat 6212 & 1% A-1120	-	-	-	느림
V	1% GBA & 1% A-1120	-	-	-	3시간

[0067]

이 결과들은 비-주석 촉매들이 실릴화 폴리우레탄 폴리머 경화를 위해 사용될 수 있음을 나타낸다. 알루미늄 퀼레이트 복합물 K-5218 및 티탄 퀼레이트 (GBA)는 유기 비스무스 (Coscat 83) 및 지르코늄 퀼레이트 (K-Kat XC 6212) 보다 더 빠르다. 실릴화 폴리우레탄 폴리머의 경화 속도는, 이러한 촉매들의 아민 유사 아미노-실란 (A-1120)과의 합성물(composite)을 사용함으로써 증가될 수 있다.

[0068]

본 발명의 다른 변경 및 변형이 상술한 가르침에 비추어 가능함이 명백하다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허청 구범위에 정의된 본 발명의 의도된 전체 범위내에서 상술한 특정 실시예들과 다르게 변경될 수 있음을 알아야 한다.