



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월16일
(11) 등록번호 10-1858771
(24) 등록일자 2018년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/70 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7004134
(22) 출원일자(국제) 2011년07월15일
심사청구일자 2016년07월14일
(85) 번역문제출일자 2013년02월19일
(65) 공개번호 10-2013-0093096
(43) 공개일자 2013년08월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/062181
(87) 국제공개번호 WO 2012/010526
국제공개일자 2012년01월26일
(30) 우선권주장
10 2010 031 684.9 2010년07월20일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008074958 A*
JP01131166 A*
JP2008144154 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하
독일, 40789 몬헤임 엠 라인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10
(72) 발명자
라스, 한스-요제프
독일 51519 오펜탈 암젤베크 14
그레즈타-프란츠, 도로타
독일 42659 솔링겐 하젠클레버스트라쎄 67
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 높은 광 굴절을 갖는 폴리우레탄

(57) 요약

본 발명은 아르지방족 디이소시아네이트를 기재로 하는 무용매 저-단량체 폴리에소시아네이트를 높은 광 굴절 및 낮은 분산도를 갖는 내광성 및 내후성 폴리우레탄 바디의 제조에 사용하는 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

할파프, 라인하르트

독일 51519 오펜탈 인 더 힐트샤이트 6

마거, 디터

독일 51373 레버쿠젠 카를-레버쿠스-스트라쎄 31아

마이어-베스튀스, 한스-올리히

독일 51379 레버쿠젠 암 로젠휘겔 10

명세서

청구범위

청구항 1

50℃ 이상으로 예열되고; 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 및 1,3-비스(2-이소시아네이트프로판-2-일)벤젠으로부터 선택되는 아르지방족 디이소시아네이트 2개 이상으로부터 형성되고; 이소시아네이트 기 함량이 11 내지 21.5 중량%이고 단량체 디이소시아네이트 함량이 0.8% 미만인, 무용매 폴리이소시아네이트 성분 A)의

내광성 압축 또는 발포 폴리우레탄 바디의 제조를 위한 사용 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 A)가 우레트디온, 알로파네이트, 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온 및 뷰렛으로부터 선택된 하나 이상의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 A)가, 이소시아네이트 기 함량이 15 내지 21 중량%이고 단량체 디이소시아네이트 함량이 0.5% 미만인 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 기재의 폴리이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 A)의 제조시에, 미반응 단량체 아르지방족 디이소시아네이트를 추출 또는 박막 증류에 의해 반응 생성물로부터 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 투명한 압축 폴리우레탄 바디의 제조를 위한 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 폴리우레탄 바디가 유리 대체 부분인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 폴리우레탄 바디가 광학, 광전자 또는 전자 부품인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 부품이 광학 렌즈 또는 안경 렌즈인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 부품이 발광 다이오드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

A) 50℃ 이상으로 예열되고; 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 및 1,3-비스(2-이소시아네이트프로판-2-일)벤젠으로부터 선택되는 아르지방족 디이소시아네이트 2개 이상으로부터 형성되고; 이소시아네이트 기 함량이 11 내지 21.5 중량%이고 단량체 디이소시아네이트 함량이 0.8% 미만인, 무용매 폴리이소시아네이트 성분

과

B) 이소시아네이트 기에 대하여 반응성이며 평균 관능가가 2.0 내지 6.0인 반응 파트너의 무용매 반응에 의해,
이소시아네이트 기 대 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기의 당량비를 0.5:1 내지 2.0:1로 유지하면서,
내광성 폴리우레탄 바디를 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 성분 B)로서 수 평균 분자량이 60 내지 12,000이며 히드록시-관능성 화합물, 아미노-관능성 화합물 및 메르캅토-관능성 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 성분 B)로서 (i) 내지 (v) 중 하나 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

(i) 수 평균 분자량이 106 내지 12,000인, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 및 아미노폴리에테르로부터 선택되는 하나 이상.

(ii) 폴리티오에테르 티올.

(iii) 폴리에스테르 티올.

(iv) 황 함유 히드록시 화합물

(v) 수 평균 분자량이 60 내지 500의 저분자량이며 히드록시-관능성 성분 및 아미노-관능성 성분으로부터 선택되는 하나 이상.

청구항 14

제11항에 있어서, 성분 C)로서 촉매, UV 안정화제, 항산화제 및 이형제로부터 선택되는 하나 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 반응 파트너의 반응을 300 bar 이하의 압력 하에 180℃ 이하의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

- [0001] 지방족 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트와 산 수소 원자를 함유하는 화합물의 반응에 의해서 내광성 내후성 플라스틱을 제조하는 방법이 알려져 있다. 여기서 H-산 반응 파트너, 예컨대 폴리올, 폴리아민 및/또는 폴리티올의 특성에 따라서, 예컨대 우레탄, 우레아 및/또는 티오우레탄 구조를 갖는 중부가 생성물이 형성된다.
- [0002] 또한, 이하에서는 포괄적인 용어 "폴리우레탄"이 폴리이소시아네이트와 H-산 화합물로부터 제조될 수 있는 다수의 다양한 중합체들에 대하여 동의어로서 사용된다.
- [0003] 다양한 용도에서, 예를 들면 자동차 및 항공기 구조물용 글레이징 제조용 미네랄 유리에 대한 경량 대체물로서, 또는 광학, 전자 또는 광전자 부품용 매립 조성물로서, 현재 시장에는 투명한 내광성 폴리우레탄 조성물에 대한 관심이 증가하고 있는 것으로 기록되고 있다.
- [0004] 고성능 광학 용도에 있어서, 특히 예를 들면 렌즈 또는 안경 렌즈에 있어서, 일반적으로 높은 광 굴절을 갖고 동시에 낮은 분산도 (높은 아베 수)를 갖는 플라스틱 물질이 요구되고 있다.
- [0005] 높은 광 굴절을 갖는 투명한 폴리우레탄 조성물의 제조 방법이 이미 빈번하게 문헌에 개시된 바 있다. 원칙적으로, 이러한 맥락에서 소위 아르지방족 디이소시아네이트, 즉, 이소시아네이트 기들이 지방족 라디칼을 통해서

방향족 시스템에 결합된 디이소시아네이트가 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용된다. 그 방향족 구조에 기인하여, 아르지방족 디이소시아네이트는 고굴절률을 갖는 폴리우레탄을 제공하고, 동시에 지방족 결합된 이소시아네이트 기들은 고성능 용도에 요구되는 내광성 및 낮은 황변 경향을 보장한다.

[0006] 예를 들어, US-A 4 680 369 및 US-A 4 689 387은, 렌즈 재료로서 적합한 폴리우레탄 및 폴리티오우레탄을 개시하고 있으며, 그 제조방법에서는 특정의 황 함유 폴리올 또는 메르캅토 관능성 지방족 화합물을 지방족 디이소시아네이트, 예컨대 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (m-크실릴렌 디이소시아네이트, m-XDI), 1,4-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (p-크실릴렌 디이소시아네이트, p-XDI), 1,3-비스(2-이소시아네이트프로판-2-일)벤젠 (m-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, m-TMXDI) 또는 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-2,4,5,6-테트라클로로벤젠과 화합시켜서 특히 고굴절률을 달성한다.

[0007] 아르지방족 디이소시아네이트, 예컨대 m- 및 p-XDI 또는 m-TMXDI도 다수의 다른 공보, 예컨대 EP-A 0 235 743, EP-A 0 268 896, EP-A 0 271 839, EP-A 0 408 459, EP-A 0 506 315, EP-A 0 586 091 및 EP-A 0 803 743에 고굴절 렌즈 재료 제조에 바람직한 폴리이소시아네이트 성분으로서 언급되어 있다. 여기서는, 상기 아르지방족 디이소시아네이트가 폴리올 및/또는 폴리티올에 대한 가교제 성분으로서 작용하며, 반응 파트너에 따라서, 1.56 내지 1.67 범위의 고굴절률 및 45에 이르는 비교적 높은 아베 수를 갖는 투명한 플라스틱을 제공한다.

[0008] 그러나, 지금까지 언급한 광학 용도에 사용되는 높은 광 굴절의 폴리우레탄 조성물을 제조하기 위한 모든 방법들은, 다량의 저분자량 단량체 아르지방족 디이소시아네이트를 사용하지만, 이러한 디이소시아네이트가 건강상 해롭고 경우에 따라서는 높은 증기압을 갖는 민감성 또는 심지어 독성 작용 물질로서 분류된다는 점에서 공통적으로 상당히 문제가 있다. 이러한 단량체 디이소시아네이트의 가공은 공업 위생상의 이유로 안전성에 관하여 높은 경비를 필요로 한다. 더욱이, 예컨대 EP-A 0 235 743 또는 EP-A 0 506 315에서 제안한 바와 같이, 과량의 폴리이소시아네이트를 사용할 경우에는 반응하지 않은 단량체 디이소시아네이트가 제조된 성형 부품, 예컨대 안경 렌즈에 비교적 장시간 동안 잔류하여 서서히 그 부품으로부터 증발할 가능성도 있다.

[0009] 단량체 형태의 아르지방족 디이소시아네이트를 사용하는 주된 이유는, 당해 디이소시아네이트의 공지의 저-단량체 유도체가 실온에서 극히 높은 점성을 나타내어, 일반적으로 그 자체로는 종래 무용매 용도, 예컨대 매립 조성물 제조에는 적합하지 않은 것으로까지 여겨졌던 고체 화합물이기 때문이다. 따라서, 아르지방족 디이소시아네이트를 기재로 하는 저-단량체 폴리이소시아네이트는 예를 들면 래커, 접착제 또는 인쇄 잉크에서는 유기 용매중의 용액으로서만 전적으로 사용된다.

발명의 내용

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 광 및 풍화에 대하여 안정하고, 높은 광 굴절과 낮은 분산도를 가지며, 공지의 시스템의 단점들을 갖지 않는 신규의 고투명도 폴리우레탄 조성물을 제공하는 것이다. 신규의 폴리우레탄 조성물은 독성학적으로 허용되는 원료들을 기재로 하여야 하고, 종래의 방법에 의해서, 예를 들면 간단한 수동 주입에 의해서 또는 적당한 기계를 사용해서, 예컨대 RIM 공정에 의해서 가공함으로써, 특히 고품질 광학 용도에서 고도로 가교된 투명한 성형품을 제공할 수 있어야 한다.

[0011] 이와 같은 목적을 이하에 상세히 설명하는 폴리우레탄을 제공함으로써 달성하였다.

[0012] 이하에 상세히 설명하는 본 발명은 극도로 높은 점성을 갖거나 심지어 실온에서 고체인 지방족 디이소시아네이트를 기재로 하는 무용매 저-단량체 폴리이소시아네이트의 점도를, 비교적 온화한 온도, 예컨대 50℃로 완만하게 가열함으로써 통상적인 조건 하에서 문제없이 가공할 수 있을 정도로 미리 저하시켜서 높은 광 굴절 및 동시에 높은 아베 수를 특징으로 하는 내광성 비황변성 폴리우레탄 바디를 제공할 수 있다는 예기치 않은 발견에 기초한 것이다. 이러한 발견은 전혀 예상하지 못하였던 것인데, 그 이유는 예를 들어서 유사하게 무용매 형태에서 고체인 시클로지방족 또는 방향족 디이소시아네이트를 기재로 하는 저-단량체 폴리이소시아네이트가 80℃보다 현저히 더 높은 범위내에 연화점 또는 용점을 갖는 것으로 알려져 있기 때문이다.

[0013] 예를 들어서, EP-A 0 329 388 및 EP-A 0 378 895에서, 그 기술 요지는 폴리티오우레탄 또는 폴리우레탄 플라스틱의 렌즈 제조 방법이며, 결합제 성분으로서 적당할 수 있는 디이소시아네이트의 많은 목록을 열거하고 있고, 그 목록에는 구체적으로 아르지방족 디이소시아네이트, 예컨대 XDI, 비스(이소시아네이트메틸)벤젠, 비스(이소시아네이트프로필)벤젠, TMXDI, 비스(이소시아네이트부틸)벤젠, 비스(이소시아네이트메틸)나프탈렌 또는 비스(이소시아네이트메틸)디페닐 에테르가 포함되며, 이외에도 언급된 디이소시아네이트의 예비중합체, 우레탄, 카르보디이미드, 우레아, 뷰렛, 이량체 및 삼량체도 렌즈 재료 제조에 적당한 출발 폴리이소시아네이트라는 것을 전반적으로 시사하고 있지만, 당업자라 하더라도 상기 공보로부터 이하에 상세히 설명하는 저-단량체 아르지방

족 폴리이소시아네이트가 고굴절률을 갖는 플라스틱 조성물의 제조에 특히 적합하다는 것을 정확히 시사한다는 것을 전혀 유추해낼 수는 없다. 오히려, 이러한 공보의 실시예들은 전적으로 단량체 디이소시아네이트, 예컨대 m-XDI 및 m-TMXDI를 사용해서 수행한 것이다.

- [0014] 본 발명은 2개 이상의 아르지방족 디이소시아네이트 분자로부터 형성되고 이소시아네이트 기 함량이 10 내지 22 중량%이고 단량체 디이소시아네이트 함량이 1.0 중량% 미만인 무용매 폴리이소시아네이트 성분 A)를 내광성 압축 또는 발포 폴리우레탄 바디의 제조에 사용하는 용도를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은
- [0016] A) 2개 이상의 아르지방족 디이소시아네이트로부터 형성되고 이소시아네이트 기 함량이 10 내지 22 중량%이고 단량체 디이소시아네이트 함량이 1.0 중량% 미만인 폴리이소시아네이트 성분
- [0017] 과,
- [0018] B) 이소시아네이트 기에 대하여 반응성이며 평균 관능가가 2.0 내지 6.0인 반응 파트너, 및 임의로 함께 사용되는
- [0019] C) 추가의 보조 물질과 첨가제
- [0020] 의 무용매 반응에 의해,
- [0021] 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기의 당량비를 0.5:1 내지 2.0:1로 유지시키면서, 내광성 폴리우레탄 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0022] 마지막으로, 본 발명은 이러한 방식으로 얻을 수 있는 내광성 폴리우레탄 조성물로부터 제조된 투명한 압축 또는 발포 성형품을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 상기 폴리이소시아네이트 성분 A)는 우레트디온, 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛 및/또는 옥사디아진트리온 기를 포함하고, 23°C에서 고체 형태이거나 150,000 mPas 초과와 점도를 갖는 아르지방족 디이소시아네이트를 기재로 하는 폴리이소시아네이트이며, 그의 이소시아네이트 기 함량은 10 내지 22 중량%이고 단량체 아르지방족 디이소시아네이트 함량은 1.0 중량% 미만이다.
- [0024] 폴리이소시아네이트 성분 A)를 제조하는데 적당한 아르지방족 출발 디이소시아네이트는 임의의 바람직한 디이소시아네이트이고, 그의 이소시아네이트 기는 임의로 분지체인 지방족 라디칼을 통해서 임의로 추가 치환된 방향족에 결합되며, 예를 들면 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (m-크실릴렌 디이소시아네이트, m-XDI), 1,4-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (p-크실릴렌 디이소시아네이트, p-XDI), 1,3-비스(2-이소시아네이트프로판-2-일)벤젠 (m-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, m-TMXDI), 1,4-비스(2-이소시아네이트프로판-2-일)벤젠 (p-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, p-TMXDI), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-4-메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-4-에틸벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-5-메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-4,5-디메틸벤젠, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)-2,5-디메틸벤젠, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-5-tert-부틸벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-4-클로로벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-4,5-디클로로벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-2,4,5,6-테트라클로로벤젠, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)-2,3,5,6-테트라클로로벤젠, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)-2,3,5,6-테트라브로모벤젠, 1,4-비스(2-이소시아네이트메틸)벤젠, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)나프탈렌 및 이러한 디이소시아네이트들의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0025] 상기 아르지방족 디이소시아네이트로부터 폴리이소시아네이트 성분 A)를 제조하는 방법은 디이소시아네이트의 올리고머화에 사용되는 통상적인 방법, 예를 들면 문헌 [Laas et al., J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200]에 개시된 방법에 의해서 수행할 수 있으며, 차후에 미반응 단량체 디이소시아네이트를 증류 또는 추출에 의해서 제거한다. 아르지방족 디이소시아네이트의 저-단량체 폴리이소시아네이트의 구체적인 예들은 예컨대 JP-A 2005161691, JP-A-2005162271 및 EP-A 0 081 713에서 찾아볼 수 있다.
- [0026] 바람직한 폴리이소시아네이트 A)는 우레트디온, 알로파네이트, 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 뷰렛 구조를 갖는 것들이다.
- [0027] 폴리이소시아네이트 A)가 이소시아네이트 기 함량이 11 내지 21.5 중량%이고 단량체 디이소시아네이트 함량이

0.8% 미만인 m-XDI, p-XDI 및/또는 m-TMXDI를 기재로 하는 상기 유형의 폴리이소시아네이트인 것이 특히 바람직하다.

- [0028] 성분 A)의 폴리이소시아네이트가 이소시아네이트 기 함량이 15 내지 21 중량%이고 단량체 m-XDI 함량이 0.5% 미만인 m-XDI를 기재로 하는 상기 유형의 폴리이소시아네이트인 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0029] 폴리이소시아네이트 성분 A)를 제조하는데 사용되는 아르지방족 출발 디이소시아네이트는 임의의 바람직한 방법에 의해, 예를 들면 액체상 또는 기체상에서의 포스겐화 또는 무포스겐 경로, 예컨대 우레탄 분해에 의해서 제조할 수 있다.
- [0030] 저-단량체 폴리이소시아네이트 A)는 원칙적으로 실제로 무색인 고체 수지이며, 그 점도는 23°C에서 150,000 mPas 초과이고, 그의 이소시아네이트 기 함량은 11 내지 21 중량%인 것이 바람직하고, 15 내지 21 중량%인 것이 특히 바람직하며, 그의 평균 이소시아네이트 관능가는 2.2 내지 5.0인 것이 바람직하고 3.0 내지 4.5인 것이 특히 바람직하다. 폴리이소시아네이트 A)에는 잔류 단량체가 적는데, 그 이유는 단량체 아르지방족 디이소시아네이트의 잔류 함량이 1.0 중량% 미만, 바람직하게는 0.8 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.5 중량% 미만이기 때문이다.
- [0031] 본 발명에 의한 내광성 폴리우레탄 조성물을 제조하기 위해서, 상기 폴리이소시아네이트 A)를 이소시아네이트 기에 대하여 반응성이며 이소시아네이트 부가 반응의 관점에서 평균 관능가가 2.0 내지 6.0, 바람직하게는 2.5 내지 4.0, 특히 바람직하게는 2.5 내지 3.5인 임의의 바람직한 무용매 반응 파트너 B)와 반응시킨다.
- [0032] 이러한 반응 파트너는 구체적으로, 폴리우레탄 화학 분야에 알려져 있고 일반적으로 106 내지 12,000, 바람직하게는 250 내지 8,000의 분자량을 갖는, 통상적인 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르-폴리에스테르 폴리올, 폴리티오에테르 폴리올, 중합체-변형된 폴리에테르 폴리올, 그래프트 폴리에테르 폴리올, 특히 스티렌 및/또는 아크릴로니트릴을 기재로 하는 것들, 폴리에테르-폴리아민, 히드록실 기 함유 폴리아세탈 및/또는 히드록실 기 함유 지방족 폴리카르보네이트이다. 적당한 반응 파트너 B)에 관해서는 예컨대 문헌 [N. Adam et al.: "Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7th ed., chap. 3.2-3.4, Wiley-VCH, Weinheim 2005]에 폭넓게 고찰되어 있다.
- [0033] 적당한 폴리에테르 폴리올 B)는 예컨대 DE-A 2 622 951, 제6컬럼 제65행-제7컬럼 제47행, 또는 EP-A 0 978 523, 제4면 제45행-제5면 제14행에 언급된 유형의 것들이며, 여기서 이들은 관능가와 분자량면에서 앞에서 설명한 것에 상응한다. 특히 바람직한 폴리에테르 폴리올 B)는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 에틸렌디아민 및/또는 펜타에리트리톨상의 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드의 부가 생성물이다.
- [0034] 적당한 폴리에스테르 폴리올 B)는 예컨대 EP-A 0 978 523, 제5면 제17행 내지 제47행 또는 EP-A 0 659 792호 제6면 제8행 내지 제19행에 언급된 유형의 것들이며, 여기서 이들은 앞에서 설명한 것에 상응하며, 바람직하게는 히드록실가가 20 내지 650 mg KOH/g인 것들이다.
- [0035] 적당한 폴리티오폴리올 B)는 예컨대 공지된 티오디글리콜 자체 또는 티오디글리콜과 다른 글리콜, 디카르복실산, 포름알데히드, 아미노카르복실산 및/또는 아미노알콜의 축합 생성물이다. 사용된 혼합물 성분의 특성에 따라서, 이들은 폴리티오-혼합 에테르 폴리올, 폴리티오에테르-에스테르 폴리올 또는 폴리티오에테르-에스테르-아미드 폴리올이다.
- [0036] 성분 B)로서 적당한 폴리아세탈 폴리올은 예컨대 단순한 글리콜, 예를 들면 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 4,4'-디옥시에톡시디페닐디메틸메탄(비스페놀 A상의 2몰 에틸렌 옥시드의 부가물) 또는 헥산디올과 포름알데히드의 공지의 반응 생성물, 또는 시클릭 아세탈, 예컨대 트리옥산의 중축합에 의해 제조된 폴리아세탈이다.
- [0037] 아미노폴리에테르 또는 아미노폴리에테르의 혼합물, 즉, 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 기들(적어도 50 당량% 정도, 바람직하게는 적어도 80 당량% 정도의 1급 및/또는 2급, 방향족 또는 지방족 결합 아미노 기, 및 잔여 성분으로서 1급 및/또는 2급 지방족 결합 히드록실 기로 이루어짐)을 갖는 폴리에테르가 성분 B)로서 특히 적당하다. 이와 같은 적당한 아미노폴리에테르의 예를 들면, EP-A 0 081 701, 제4컬럼 제26행 내지 제5컬럼 제40행에 언급된 화합물들이다. 아미노 관능성 폴리에테르-우레탄 또는 -우레아는 예컨대 DE-A 2 948 419의 방법에 의해 이소시아네이트 관능성 폴리에테르 예비중합체의 가수분해에 의해 제조될 수 있거나, 또는 아미노 기를 함유하는 상기 분자량 범위내의 폴리에스테르도 출발 성분 B)로서 적당하다.
- [0038] 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 또 다른 적당한 성분 B)의 예를 들면, EP-A 0 689 556 및 EP-A 0 937 110에 개시된 특성의 폴리올이며, 이것은 예컨대 에폭시화 지방산 에스테르와 지방족 또는 방향족 폴리올의 에폭시

드 고리 개환 반응에 의해서 얻을 수 있다.

[0039] 히드록실 기를 함유하는 폴리부타디엔도 성분 B)로서 사용될 수 있다.

[0040] 또한, 이소시아네이트 기에 대하여 반응성이고 매우 특히 높은 광 굴절을 갖는 폴리우레탄 조성물의 제조에 적합한 성분 B)는 구체적으로 폴리티오 화합물, 예컨대 단순한 알칸티올, 예를 들면 메탄디티올, 1,2-에탄디티올, 1,1-프로판디티올, 1,2-프로판디티올, 1,3-프로판디티올, 2,2-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 2,3-부탄디티올, 1,5-펜탄디티올, 1,6-헥산디티올, 1,2,3-프로판트리티올, 1,1-시클로헥산디티올, 1,2-시클로헥산디티올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디티올, 3,4-디메톡시부탄-1,2-디티올 및 2-메틸시클로헥산-2,3-디티올, 티오에테르기 함유 폴리티올, 예컨대 2,4-디메르캅토메틸-1,5-디메르캅토-3-티아펜탄, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,5-비스(메르캅토에틸티오)-1,10-디메르캅토-3,8-디티아운데칸, 테트라키스(메르캅토메틸)메탄, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,1,5,5-테트라키스(메르캅토메틸티오)-3-티아펜탄, 1,1,6,6-테트라키스(메르캅토메틸티오)-3,4-디티아헥산, 2-메르캅토에틸티오-1,3-디메르캅토프로판, 2,3-비스(메르캅토에틸티오)-1-메르캅토프로판, 2,2-비스(머)-1,3-디메르캅토프로판, 비스(메르캅토메틸)술퍼드, 비스(메르캅토메틸)디술퍼드, 비스(메르캅토에틸)술퍼드, 비스(메르캅토에틸)디술퍼드, 비스(메르캅토프로필)술퍼드, 비스(메르캅토프로필)디술퍼드, 비스(메르캅토메틸티오)메탄, 트리스(메르캅토메틸티오)메탄, 비스(메르캅토프로필티오)메탄, 1,2-비스(메르캅토메틸티오)에탄, 1,2-비스(메르캅토에틸티오)에탄, 2-(메르캅토에틸티오)에탄, 1,3-비스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,3-비스(메르캅토프로필티오)프로판, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(메르캅토에틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(메르캅토프로필티오)프로판, 테트라키스(메르캅토메틸티오)메탄, 테트라키스(메르캅토에틸티오메틸)메탄, 테트라키스(메르캅토프로필티오메틸)메탄, 2,5-디메르캅토-1,4-디티안, 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안 및 JP-A 07118263에 따라 얻을 수 있는 이들의 올리고머, 1,5-비스(메르캅토프로필)-1,4-디티안, 1,5-비스(2-메르캅토에틸티오메틸)-1,4-디티안, 2-메르캅토메틸-6-메르캅토-1,4-디티아시클로헥탄, 2,4,6-트리메르캅토-1,3,5-트리티안, 2,4,6-트리메르캅토메틸-1,3,5-트리티안 및 2-(3-비스(메르캅토메틸)-2-티아프로필)-1,3-디티올란, 폴리에스테르 티올, 예컨대 에틸렌 글리콜 비스(2-메르캅토아세테이트), 에틸렌 글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디에틸렌 글리콜 (2-메르캅토아세테이트), 디에틸렌 글리콜 (3-메르캅토프로피오네이트), 2,3-디메르캅토-1-프로판올 (3-메르캅토프로피오네이트), 3-메르캅토-1,2-프로판디올 비스(2-메르캅토아세테이트), 3-메르캅토-1,2-프로판 디올 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(2-메르캅토아세테이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄 트리스(2-메르캅토아세테이트), 트리메틸올에탄 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 글리세롤 트리스(2-메르캅토아세테이트), 글리세롤 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,4-시클로헥산디올 비스(2-메르캅토아세테이트), 1,4-시클로헥산디올 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 히드록시메틸-술퍼드 비스(2-메르캅토아세테이트), 히드록시메틸-술퍼드 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 히드록시에틸-술퍼드 (2-메르캅토아세테이트), 히드록시에틸-술퍼드 (3-메르캅토프로피오네이트), 히드록시메틸-디술퍼드 (2-메르캅토아세테이트), 히드록시메틸-디술퍼드 (3-메르캅토프로피오네이트), (2-메르캅토에틸 에스테르)티오글리콜레이트 및 비스(2-메르캅토에틸 에스테르)티오디프로피오네이트, 및 방향족 티오 화합물, 예컨대 1,2-디메르캅토벤젠, 1,3-디메르캅토벤젠, 1,4-디메르캅토벤젠, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3-트리메르캅토벤젠, 1,2,4-트리메르캅토벤젠, 1,3,5-트리메르캅토벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 2,5-톨루엔디티올, 3,4-톨루엔디티올, 1,4-나프탈렌디티올, 1,5-나프탈렌디티올, 2,6-나프탈렌디티올, 2,7-나프탈렌디티올, 1,2,3,4-테트라메르캅토벤젠, 1,2,3,5-테트라메르캅토벤젠, 1,2,4,5-테트라메르캅토벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(메르캅토에틸)벤젠, 2,2'-디메르캅토비페닐 및 4,4'-디메르캅토비페닐이다.

[0041] 바람직한 폴리티오 화합물 B)는 상기 유형의 폴리티오에테르 및 폴리에스테르 티올이다. 특히 바람직한 폴리티오 화합물 B)는 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 2,5-비스메르캅토메틸-1,4-디티안, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판, 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅

토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄 트리스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(2-메르캅토아세테이트) 및 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)이다.

[0042] 또한, 황 함유 히드록시 화합물도 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 성분 B)로서 적합하다. 여기서 예로서는 단순한 메르캅토-알콜, 예컨대 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토프로판올, 1,3-디메르캅토-2-프로판올, 2,3-디메르캅토프로판올 및 디티오에리트리톨, 티오에테르 구조를 포함하는 알콜, 예컨대 디(2-히드록시에틸) 술피드, 1,2-비스(2-히드록시에틸메르캅토)에탄, 비스(2-히드록시에틸) 디술피드 및 1,4-디티안-2,5-디올, 또는 EP-A 1 640 394에 언급된 유형의 폴리에스테르-우레탄, 폴리티오에스테르-우레탄, 폴리에스테르-티오우레탄 또는 폴리티오에스테르-티오우레탄 구조를 갖는 황 함유 디올을 들 수 있다.

[0043] 저분자량 히드록시- 및/또는 아미노-관능성 성분들, 즉, 분자량 범위가 60 내지 500, 바람직하게는 62 내지 400 인 것들도 본 발명에 의한 내광성 폴리우레탄 조성물을 제조하는데 있어서 이소시아네이트에 대하여 반응성인 화합물 B)로서 사용될 수 있다.

[0044] 이들은 예컨대 2 내지 14개, 바람직하게는 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 단순한 일관능성 또는 다관능성 알콜, 예를 들면 1,2-에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 이성질체 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올 및 옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 4,4'-(1-메틸에틸리덴)-비스시클로헥산올, 1,2,3-프로판트리올, 1,1,1-트리메틸올에탄, 1,2,6-헥산트리올, 1,1,1-트리메틸올프로판, 2,2-비스(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 비스-(2-히드록시에틸)-히드로퀴논, 1,2,4- 및 1,3,5-트리히드록시시클로헥산 또는 1,3,5-트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이드이다.

[0045] 적당한 저분자량 아미노 관능성 화합물의 예로서는, 지방족 및 시클로지방족 아민 및 1급 및/또는 2급 기로서 결합된 아미노 기를 갖는 아미노 알콜, 예를 들면 시클로헥실아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민, 프로필아민, 부틸아민, 디부틸아민, 헥실아민, 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 이소포론디아민, 디에틸렌트리아민, 에탄올아민, 아미노에틸에탄올아민, 디아미노시클로헥산, 헥사메틸렌디아민, 메틸이미노비스프로필아민, 이미노비스프로필아민, 비스(아미노프로필)피페라진, 아미노에틸피페라진, 1,2-디아미노시클로헥산, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 1,8-p-디아미노메탄, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-2,3,5-트리메틸시클로헥실)메탄, 1,1-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 1,1-비스(4-아미노시클로헥실)에탄, 1,1-비스(4-아미노시클로헥실)부탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)부탄, 1,1-비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)프로판, 1,1-비스(4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실)부탄, 2,4-디아미노디시클로헥실메탄, 4-아미노시클로헥실-4-아미노-3-메틸시클로헥실메탄, 4-아미노-3,5-디메틸시클로헥실-4-아미노-3-메틸시클로헥실메탄 및 2-(4-아미노시클로헥실)-2-(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄을 들 수 있다.

[0046] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 적당한 화합물 B)인 분자량 500 미만의 방향족 폴리아민, 특히 디아민의 예는, 1,2- 및 1,4-디아미노벤젠, 2,4- 및 2,6-디아미노톨루엔, 2,4'- 및/또는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,5-디아미노나프탈렌, 4,4',4''-트리아미노트리페닐메탄, 4,4'-비스-(메틸아미노)디페닐메탄 또는 1-메틸-2-메틸아미노-4-아미노벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠, 1,3,5-트리메틸-2,4-디아미노벤젠, 1,3,5-트리에틸-2,4-디아미노벤젠, 3,5,3',5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5,3',5'-테트라이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5-디에틸-3',5'-다이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디에틸-5,5'-다이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1-메틸-2,6-디아미노-3-이소프로필벤젠, 폴리페닐폴리메틸렌폴리아민류의 액체 혼합물, 예를 들면 공지의 방식으로 아닐린과 포름알데히드의 축합에 의해 얻을 수 있는 혼합물, 및 이와 같은 폴리아민의 임의의 바람직한 혼합물이다. 이와 관련하여, 예를 들면 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠과 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠의 중량비 50:50 내지 85:15, 바람직하게는 65:35 내지 80:20의 혼합물을 특히 언급할 수 있다.

[0047] 분자량이 500 미만인 저분자량 아미노 관능성 폴리에테르도 사용할 수 있다. 예를 들면, 이들은 1급 및/또는 2급, 방향족 또는 지방족 결합된 아미노 기를 갖는 것들이며, 그의 아미노 기는 임의로 우레탄 또는 에스테르기구를 통해서 폴리에테르 사슬에 결합되며, 앞에서 고분자량 아미노폴리에테르의 제조에 대하여 설명한 공지의 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0048] 2급 기로서 결합된 2개의 아미노 기를 갖는 입체 장애 지방족 디아민을 임의로 이소시아네이트 기에 대하여 반

응성인 성분 B)로서 사용할 수 있으며, 그 예를 들면 EP-A 0 403 921을 통해서 알려진 지방족 및/또는 시클로지방족 디아민과 말레인산 에스테르 또는 푸마르산 에스테르의 반응 생성물, EP-A 1 767 559의 기술요지에 따라 얻을 수 있는 이소포론디아민 상의 아크릴로니트릴의 비스-부가물, 또는 예컨대 DE-A 19 701 835에 개시된 지방족 및/또는 시클로지방족 디아민과 케톤, 예컨대 디이소프로필 케톤으로부터 얻을 수 있는 쉬프(Schiff) 염기의 수소첨가 생성물이다.

[0049] 폴리이소시아네이트 혼합물 A)에 대한 바람직한 반응 파트너 B)는 전술한 중합체 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및/또는 아미노폴리에테르, 상기 폴리티오 화합물, 저분자량 지방족 및 시클로지방족 다관능성 알콜 및 상기 저분자량 다관능성 아민, 특히 2급 기로서 결합된 2개의 아미노 기를 갖는 입체 장애 지방족 디아민이다.

[0050] 이소시아네이트 기에 대하여 반응성이고 위에서 예시한 성분 B)들의 바람직한 혼합물도 폴리이소시아네이트 혼합물 A)에 대한 반응 파트너로서 적당하다. 순수한 폴리우레탄 조성물은 전적으로 히드록시 관능성 성분 B)를 사용함으로써 얻어지고, 순수한 폴리티오우레탄은 티오 화합물 B)를 전적으로 사용함으로써 얻어지며, 순수한 폴리우레아 조성물은 폴리아민 B)를 전적으로 사용함으로써 얻어지지만, 아미노 알콜, 메르캅토-알콜 또는 히드록시-, 메르캅토 및 아미노-관능성 화합물들의 적당한 혼합물을 성분 B)로서 사용함으로써, 우레탄 대 티오우레탄 및/또는 우레아기의 당량비를 필요에 따라 조정할 수 있는 중부가 화합물을 제조할 수 있다.

[0051] 폴리이소시아네이트 성분 A)는 원칙적으로 내광성 폴리우레탄 조성물 제조에서 유일한 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용된다. 그러나, 이론적으로 폴리이소시아네이트 성분 A)를 임의의 바람직한 추가의 무용매 저-단량체 폴리이소시아네이트, 예컨대 우레트디온, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 공지의 헥사메틸렌-다이소시아네이트(HDI) 기재 래커 폴리이소시아네이트, 예를 들면 문헌 [J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200] 및 EP-A 0 798 299에 개시된 것, EP-A 0 693 512 및 EP-A 1 484 350을 통해 알려진 저점도 HDI 폴리이소시아네이트중의 시클로지방족 폴리이소시아네이트의 용액, EP-A 0 047 452 및 EP-A 0 478 990에 개시된, HDI 및 이소포론 다이소시아네이트(IPDI)로부터 이량체화 및/또는 삼량체화에 의해 얻을 수 있는 무용매 폴리이소시아네이트, 또는 EP-A 0 336 205를 통해 공지된 유형의 폴리에스테르-변형된 HDI 폴리이소시아네이트와의 혼합물로 사용할 수도 있다.

[0052] 선택된 출발 물질의 특성에 무관하게, 본 발명에 의한 방법에서, 폴리이소시아네이트 혼합물 A)와 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 성분 B)의 반응은 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기의 당량비를 0.5:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.7:1 내지 1.3:1, 특히 바람직하게는 0.8:1 내지 1.2:1로 유지시키면서 수행한다.

[0053] 전술한 출발 성분 A) 및 B) 이외에도, 추가의 보조 물질 및 첨가제 C)를 임의로 본 발명에서 함께 사용할 수 있으며, 그 예로서는 촉매, 발포제, 표면 활성제, UV 안정화제, 발포제 안정화제, 항산화제, 이형제, 충전제 및 안료를 들 수 있다.

[0054] 예를 들면, 폴리우레탄 화학 분야에 공지된 종래의 촉매를 사용해서 반응을 촉진할 수 있다. 그러한 촉매의 예로서는, 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, 디에틸벤질아민, 피리딘, 메틸피리딘, 디시클로헥실메틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디에틸 에테르, 비스-(디메틸아미노프로필)우레아, N-메틸- 및 N-에틸모르폴린, N-코코모르폴린, N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, N-메틸피페리딘, N-디메틸아미노에틸피페리딘, N,N'-디메틸피페라진, N-메틸-N'-디메틸아미노피페라진, 1,8-디아자바이시클로(5.4.0)운데스-7-엔(DBU), 1,2-디메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, N,N-디메틸이미다졸- β -페닐에틸아민, 1,4-디아자바이시클로-(2,2,2)-옥탄, 비스-(N,N-디메틸아미노에틸)아디페이트; 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트라이소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸-디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(N,N-디메틸아미노에톡시)에탄올, N,N',N"-트리스-(디아킬아미노알킬)헥사히드로트리아진, 예컨대 N,N',N"-트리스-(디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진 및/또는 비스(디메틸아미노에틸) 에테르; 금속 염, 예컨대 철, 납, 비스무트, 아연 및/또는 주석(통상적인 금속의 산화도로 존재)의 무기 및/또는 유기 화합물, 예를 들면 염화철(II), 염화철(III), 비스무트(III)..., 비스무트(III) 2-에틸헥사노에이트, 비스무트(III) 옥토에이트, 비스무트(III) 네오데카노에이트, 염화아연, 아연 2-에틸카프로에이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸카프로에이트, 주석(II) 팔미테이트, 디부틸주석(IV) 디라우레이트(DBTL), 디부틸주석(IV) 디클로라이드 또는 납 옥토에이트; 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘; 테트라알킬암모늄 히드록시드, 예컨대 테트라메틸암모늄 히드록시드; 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨, 및 알칼리 금속 알콜레이트, 예컨대

나트륨 메틸레이트 및 칼륨 이소프로필레이트, 및 10 내지 20개의 C 원자를 가지며 임의로 측쇄 OH 기를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 금속염을 들 수 있다.

[0055] 사용되는 바람직한 촉매 C)는 전술한 유형의 3급 아민 및 비스무트와 주석 화합물이다.

[0056] 위에서 예시한 촉매들을 본 발명에 의한 내광성 폴리우레탄, 폴리티오우레탄 및/또는 폴리우레아 조성물의 제조 시에 단독으로 또는 상호간의 임의의 바람직한 혼합물 형태로 사용할 수 있으며, 여기서는 사용된 출발 화합물들의 총량을 기준으로 하여 사용된 촉매의 총량으로 환산해서 0.01 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 양으로 임의로 사용된다.

[0057] 본 발명에 의한 방법에 의해서 고굴절률을 갖는 투명한 압축 성형 부품이 바람직하게 제조된다. 그러나, 적당한 발포제를 첨가함으로써, 필요한 경우 발포 성형품을 얻을 수도 있다. 이에 적합한 발포제는 예컨대 휘발성이 큰 유기 물질, 예를 들면 아세톤, 에틸 아세테이트, 할로젠-치환 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 에틸리덴 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 모노플루오로트리클로로메탄, 클로로트리플루오로메탄 또는 디클로로디플루오로메탄, 부탄, 헥산, 헵탄 또는 디에틸 에테르 및/또는 용해된 비활성 기체, 예컨대 질소, 공기 또는 이산화탄소이다.

[0058] 사용가능한 화학 발포제 C), 즉, 예를 들면 이소시아네이트 기와의 반응에 기인하여 기체상 생성물을 형성하는 발포제는 예컨대 물, 수화형 물을 함유하는 화합물, 카르복실산, 3급 알콜, 예컨대 t-부탄올, 카르바메이트, 예컨대 EP-A 1 000 955에, 구체적으로 제2면, 제5행 내지 제31행 및 제3면 제21행 내지 제42행에 개시된 카르바메이트, 탄산염, 예컨대 탄산암모늄 및/또는 중탄산암모늄 및/또는 구아니딘 카르바메이트이다. 또한, 발포 작용은 실온보다 높은 온도에서 기체, 예컨대 질소의 분열과 함께 분해하는 화합물, 예컨대 아조 화합물, 예를 들면 아조디카르복사미드 또는 아조이소부티르산 니트릴을 첨가함으로써 이루어질 수도 있다. 발포제의 다른 예들 및 발포제 사용의 세부 사항이 문헌 [Kunststoff-Handbuch, volume VII, Vieweg und Hoechtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1996]에, 예를 들면 제108면과 제109면, 제453면 내지 제455면 및 제507면 내지 제510면에 설명되어 있다.

[0059] 또한, 발포 작용은 실온보다 높은 온도에서 기체, 예컨대 질소의 분열과 함께 분해하는 화합물, 예컨대 아조 화합물, 예를 들면 아조디카르복사미드 또는 아조이소부티르산 니트릴을 첨가함으로써 이루어질 수도 있다. 발포제의 다른 예들 및 발포제 사용의 세부 사항이 문헌 [Kunststoff-Handbuch, volume VII, Vieweg und Hoechtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1996]에, 예를 들면 제108면과 제109면, 제453면 내지 제455면 및 제507면 내지 제510면에 설명되어 있다.

[0060] 본 발명에 의하면, 표면 활성 첨가제 C)도 유화제 및 발포제 안정화제로서 함께 사용될 수 있다. 적당한 유화제의 예로는 피마자유 술포네이트 또는 지방산의 나트륨 염, 및 지방산과 아민의 염, 예컨대 디에틸아민 올레에이트 또는 디에탄올아민 스테아레이트가 있다. 알칼리 금속 또는 술포산, 예컨대 도데실벤젠술포산, 지방산, 예컨대 리시놀레인산, 또는 중합체 지방산의 암모늄 염 또는 에톡시화 노닐페놀도 표면 활성 첨가제로서 함께 사용될 수 있다.

[0061] 적당한 발포제 안정화제는 구체적으로 공지의, 바람직하게는 수용성인 폴리에테르 실록산, 예를 들면 US-A 2 834 748, DE-A 1 012 602 및 DE-A 1 719 238에 개시된 것이다. 알로파네이트 기를 통해 분지쇄를 이룬 DE-A 2 558 523에 따라 얻을 수 있는 폴리실록산/폴리옥시알킬렌 공중합체도 적당한 발포제 안정화제이다.

[0062] 임의로 본 발명에 의한 방법에 함께 사용될 수 있는 상기 유화제 및 안정화제는 둘다 단독으로, 그리고 상호간의 임의의 바람직한 혼합물로 사용될 수 있다.

[0063] 본 발명에 따라 제조되고 사용될 수 있는 폴리우레탄 조성물로부터 얻어지는 성형체는 이미 그 자체로서, 즉, 상응하는 안정화제를 첨가하지 않고도, 광에 대한 안정성이 매우 우수하다는 것을 특징으로 한다. 그럼에도 불구하고, 공지된 유형의 UV 보호제(광 안정화제) 또는 항산화제를 제조시에 임의로 추가의 보조 물질 및 첨가제 C)로서 함께 사용할 수 있다.

[0064] 적당한 UV 안정화제 C)는 예컨대 피페리딘 유도체, 예를 들면 4-벤질옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤질옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 메틸-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)수베레이트 또는 비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 도데칸디오에이트, 벤조페논 유도체, 예를 들면 2,4-디히드록시-, 2-히드록시-4-메톡시-, 2-히드록시-4-옥톡시-, 2-히드록시-4-도데실옥시- 또는 2,2'-디히드록시-4-도데실옥시-벤조페논, 벤조트리아졸 유도체, 예를 들면 2-(5-메틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5-

tert-부틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5-tert-옥틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5-도데실-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-부틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-아밀-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-부틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3-tert-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸 및 2-(3-tert-부틸-5-프로피온산-2-히드록시페닐)벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300의 에스테르화 생성물, 옥살아닐리드, 예컨대 2-에틸-2'-메톡시- 또는 4-메틸-4'-메톡시옥살아닐리드, 살리실산 에스테르, 예컨대 살리실산 페닐 에스테르, 살리실산 4-tert-부틸페닐 에스테르 및 살리실산 4-tert-옥틸페닐 에스테르, 신남산 에스테르 유도체, 예컨대 α -시아노- β -메틸-4-메톡시신남산 메틸 에스테르, α -시아노- β -메틸-4-메톡시신남산 부틸 에스테르, α -시아노- β -페닐신남산 에틸 에스테르 및 α -시아노- β -페닐신남산 이소옥틸 에스테르, 또는 말론산 에스테르 유도체, 예컨대 4-메톡시벤질리덴말론산 디메틸 에스테르, 4-메톡시벤질리덴말론산 디에틸 에스테르 및 4-부톡시벤질리덴말론산 디메틸 에스테르이다. 이러한 광 안정화제는 단독으로도 상호간의 임의의 바람직한 혼합물로도 사용될 수 있다.

[0065] 적당한 항산화제 C)는 예컨대 공지의 입체 장애 페놀, 예를 들면 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(이오놀(Ionol)), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트), 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트, 트리에틸렌 글리콜 비스(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 2,2'-티오-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-티오디에틸 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]이며, 이들은 단독으로도 상호간의 임의의 바람직한 혼합물로도 사용될 수 있다.

[0066] 임의로 함께 사용될 수 있는 추가의 보조 물질 및 첨가제 C)는 예컨대 그 자체로서 공지된 유형의 셀(cell) 조절제, 예를 들면 파라핀 또는 지방 알콜, 공지의 방염제, 예컨대 트리스-클로로에틸 포스페이트, 암모늄 포스페이트 또는 폴리포스페이트, 충전제, 예컨대 황산바륨, 규조토, 카본 블랙, 세정 백악 또는 강화 유리 섬유이다. 마지막으로, 내부 이형제, 염료, 안료, 가수분해 안정화제 및 그 자체로서 공지된 정진균 및 정박테리아 작용 물질도 임의로 본 발명에 의한 방법에 함께 사용될 수 있다.

[0067] 임의로 함께 사용될 수 있는 상기 보조 물질 및 첨가제 C)는 폴리이소시아네이트 성분 A)와 및/또는 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 성분 B)와 혼합될 수 있다.

[0068] 폴리우레탄 조성물로부터 본 발명에 의한 내광성 성형체를 제조하기 위해서, 저-단량체 폴리이소시아네이트 A)를 적당한 혼합 유닛을 사용하여 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 성분 B)와, 임의로 상기 보조 물질 및 첨가제 C)를 함께 사용해서 무용매 형태로 전술한 바와 같은 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 기의 당량비로 혼합하고, 그 혼합물을 개방 또는 폐쇄된 금형에서 임의의 바람직한 방법에 의해, 예를 들면 간단히 수동 주입함으로써, 그러나 바람직하게는 적당한 기계, 예컨대 폴리우레탄 기술 분야에 통상적인 저압 또는 고압 기계를 사용하여, 또는 RIM 방법에 의해, 40 내지 180℃, 바람직하게는 50 내지 140℃, 특히 바람직하게는 60 내지 120℃ 범위의 온도하에, 임의로 300 bar 이하, 바람직하게는 100 bar 이하, 특히 바람직하게는 40 bar 이하의 고압하에 경화시킨다.

[0069] 이러한 절차에서, 폴리이소시아네이트 A) 및 임의로 출발 성분 B)를 40℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상, 특히 바람직하게는 60℃ 이상의 온도로 예열하여 점도를 감소시키고, 임의로 진공을 가하여 탈기시킨다.

[0070] 원칙적으로, 이런 식으로 본 발명에 의해 제조되고 사용될 수 있는 폴리우레탄 조성물로부터 제조된 성형체는 단시간 후에, 예를 들면 2 내지 60분의 시간후에 금형으로부터 제거될 수 있다. 적절한 경우에는, 50 내지 100℃, 바람직하게는 60 내지 90℃에서 경화후 처리가 이어질 수 있다.

[0071] 이러한 방식으로 용매 및 화학약품에 대한 높은 내성 및 탁월한 기계적 특성, 특히 예를 들어 90℃의 고온에서의 탁월한 열 변형점을 특징으로 하는 압축 또는 발포된 내광성 및 내후성 폴리우레탄 바디를 얻을 수 있다.

[0072] 바람직하게는, 저-단량체 아르지방족 폴리이소시아네이트 A)를 투명한 압축 성형체를 제조하는데 사용한다. 이러한 투명 폴리우레탄 바디는 여러 가지 다양한 용도, 예를 들면 유리 대체 글레이징의 제조에 또는 유리 대체 글레이징으로서, 예컨대 선루프, 차량 또는 항공기 구조물의 전면, 후면 또는 측면 스크린, 및 안전 유리로서 적당하다.

[0073] 또한, 본 발명에 의한 폴리우레탄 조성물은 광학, 전자 또는 광전자 부품의, 예컨대 태양 모듈, 발광 다이오드 또는 렌즈 또는 시준기, 예를 들면 LED 램프 또는 자동차 헤드램프 보조 렌즈로서 사용되는 것의 투명한 매립재로서 특히 적당하다.

[0074] 그러나, 본 발명에 의해서 저-단량체 아르지방족 폴리이소시아네이트 A)로부터 얻을 수 있는 폴리우레탄 조성물에 대한 특히 바람직한 사용 분야는 고굴절률 및 높은 아베 수를 갖는 플라스틱 경량 안경 렌즈 제조이다. 본

발명에 의해 제조된 안경 렌즈는 탁월한 기계적 특성, 특히 경도 및 충격 강도뿐만 아니라 우수한 내스크래치성을 특징으로 하며, 작업이 용이하고 필요에 따라서 착색할 수 있다.

- [0075] 실시예
- [0076] 특별한 언급이 없는 한, 이하에서 모든 백분을 데이터는 중량을 기준으로 한다.
- [0077] NCO 함량은 DIN EN ISO 11909에 따라 적정에 의해 측정하였다.
- [0078] OH가는 DIN 53240 파트 2의 방법에 따라 적정에 의해 측정하였고, 산가는 DIN 3682에 따라 측정하였다.
- [0079] 잔류 단량체 함량은 DIN EN ISO 10283에 따라 내부 표준 물질을 사용하여 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였다.
- [0080] 모든 점도 측정은 안톤 파르 저머니 게엠베하 (독일)(Anton Paar Germany GmbH (DE)) 제품인 피지카 MCR 51 레오미터(Physica MCR 51 Rheometer)를 사용해서 DIN EN ISO 3219에 따라서 수행하였다.
- [0081] 유리 전이 온도 T_g 는 20℃/분의 가열 속도로 메틀러(Mettler) DSC 12E (메틀러 톨레도 게엠베하(Mettler Toledo GmbH), 독일 지센)을 사용하여 DSC (시차 주사 열량 분석)에 의해 측정하였다.
- [0082] 쇼어 경도는 즈윅(Zwick) 3100 쇼어 경도 시험 장치 (즈윅, 독일)를 사용해서 DIN 53505에 따라 측정하였다.
- [0083] 굴절률 및 아베 수는 자이스(Zeiss)에서 시판하는 아베 굴절계, 모델 B 상에서 측정하였다.
- [0084] 출발 화합물
- [0085] 폴리이소시아네이트 A1)
- [0086] EP-A 0 157 088, 실시예 6에 설명된 방법에 의해서, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠(m-XDI) 2,256 g(12 몰)을 무수 피발산 46.5 g(0.25 몰) 및 트리에틸 포스페이트 200 g의 존재 하에 물 18 g(1 몰)과 반응시켜서 뷰렛 폴리이소시아네이트를 수득하였다. 이어서, 과량의 m-XDI를 0.1 mabr의 압력 하에 150℃의 온도에서 박막 증류에 의해 제거하였다. 고점성의 담황색 수지를 수득하였다.
- [0087] NCO 함량: 21.1%
- [0088] NCO 관능가: 3.3
- [0089] 단량체 m-XDI: 0.3%
- [0090] 점도(23℃): 182,000 mPas
- [0091] 점도(60℃): 1,500 mPas
- [0092] 폴리이소시아네이트 A2)
- [0093] 촉매인 트리부틸포스핀 1.4 g(7 mmol)을 실온에서 질소하에 교반시키면서 m-XDI 940 g(5.0 몰)에 첨가하고, 이어서 그 혼합물을 60℃로 가열하였다. 대략 1 시간 경과후에, 혼합물의 NCO 함량은 26.4%로 저하되었고, 메틸 톨루엔술포네이트 1.3 g(7 mmol)을 첨가하고 1 시간 동안 80℃에서 가열함으로써 반응을 중단하였다. 미반응된 과량의 m-XDI를 0.1 mbar의 압력 하에 150℃의 온도에서 박막 증류에 의해 제거한 후에, 이소시아누레이트 기 및 우레트디온 기를 포함하는 폴리이소시아네이트를 유리질의 거의 무색인 수지 형태로 수득하였다.
- [0094] NCO 함량: 17.4%
- [0095] NCO 관능가: 2.4
- [0096] 단량체 m-XDI: 0.2%
- [0097] 점도(60℃): 6,800 mPas
- [0098] 폴리이소시아네이트 A3)
- [0099] EP-A 0 962 455의 실시예 4에 설명된 방법에 의해, 촉매로서 이소프로판올/메탄올(2:1)중의 테트라부틸포스포늄 히드로젠 디플루오라이드 50% 농도 용액을 사용해서 m-XDI를 삼량체화하고 디부틸 포스페이트를 첨가하여 미정제 혼합물의 NCO 함량 36%에서 반응을 중단함으로써 제조된 이소시아네이트 기 및 이미노옥사디아진디온 기를 포함하는 m-XDI 폴리이소시아네이트. 미반응 m-XDI를 0.1 mbar의 압력 하에 150℃의 온도에서 박막 증류에 의

해 제거한 후에, 다음과 같은 특성 데이터를 가진 유리질의 고체 수지를 수득하였다.

- [0100] NCO 함량: 20.4%
- [0101] NCO 관능가: 3.2
- [0102] 단량체 m-XDI: 0.1%
- [0103] 점도(60℃): 8,500 mPas
- [0104] 히드록시 관능성 반응 파트너 B1)
- [0105] 히드록시 관능성 반응 파트너 B1)인 출발 화합물로서, WO 2010/083958에 개시된 바와 같이 제조된 무용매 폴리 에스테르 폴리올.
- [0106] 점도(23℃): 19,900 mPas
- [0107] OH가: 628 mg KOH/g
- [0108] 산가: 2.2 mg KOH/g
- [0109] OH 관능가: 2.6
- [0110] 평균 분자량: 243 g/몰(OH가로부터 계산함)
- [0111] 메르캅토 관능성 반응 파트너 B2)
- [0112] 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)(= 티오큐어(THIOCURE[®] PETMP, 브루노 보크, 독일)
- [0113] 당량: 122.2 g/SH 당량
- [0114] 실시예 1 내지 8 (폴리우레탄 매립 조성물의 제조)
- [0115] 매립 조성물을 제조하기 위해서, 저-단량체 폴리이소시아네이트 A) 및 폴리올 성분 B)를 함께 하기 표 1에 제시 된 함량비 (중량부)로 60℃까지 예열하고(각 경우에 함량비는 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 기의 당량비 1:1에 대응함), 그 혼합물을 스피드믹서(SpeedMixer) DAC 150 FV(하우스칠드, 독일)를 사용해서 3,500 rpm하에 1 분 동안 균질화시킨 다음에 개방되고 가열되지 않은 폴리프로필렌 금형내에 수동으로 주입하였다. 건조 캐비넷에서 70℃하에 24 시간 동안 경화시킨 후에, 시험 표본(직경 50 mm, 높이 5 mm)를 금 형으로부터 제거하였다.
- [0116] 실온에서 추가로 24 시간의 경화후 시간이 경과한 다음, 시험 표본을 그 기계적 특성 및 광학적 특성에 대하여 시험하였다. 시험 결과도 하기 표에 나타내었다.

표 1

실시예	1	2	3	4	5	6
폴리이소시아네이트 A1)	69.0	-	-	62.0	-	-
폴리이소시아네이트 A2)	-	73.0	-	-	66.4	-
폴리이소시아네이트 A3)	-	-	69.8	-	-	62.8
반응 파트너 B1)	31.0	27.0	30.2	-	-	-
반응 파트너 B2)	-	-	-	38.0	33.6	37.2
외관	투명	투명	투명	투명	투명	투명
Tg [°C]	116	102	133	123	117	123
쇼어 D 경도	84	89	91	90	88	89
굴절율 n_D^{20}	1.5769	1.5801	1.5782	1.6080	1.6113	1.5995
아메 수	39	38	40	37	38	36

[0117]