

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C08L 75/08  
C08G 18/32  
B29C 33/60

(45) 공고일자 1986년10월21일  
(11) 공고번호 86-001768

(21) 출원번호	특1984-0000752	(65) 공개번호	특1984-0007734
(22) 출원일자	1984년02월16일	(43) 공개일자	1984년12월20일
(30) 우선권주장	466, 826 1983년02월 16일	미국(US)	
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 리차드 고든 워터맨 미합중국 미시간 48640 미드랜드 아보트 로우드 다우센터 2030		
(72) 발명자	루이스 더블유. 메이어 미합중국 텍사스주 브라조리아군 레이크잭슨 에스터 레인 103 제임스 에이. 벤더하이더 미합중국 텍사스주 브라조리아군 브라조리아 슈가 밀 레인 26 로버트 카스웰 미합중국 텍사스주 브라조리아군 레이크잭슨 나르시스스 306		
(74) 대리인	이병호		

**심사관 : 김학수 (책자공보 제1219호)**

**(54) 활성수소-함유 조성물 및 내부 이형제 조성물**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

활성수소-함유 조성물 및 내부 이형제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 성형품에 이형특성 (mold release property)을 부여하는 활성 수소-함유 조성물, 활성 수소-함유 조성물의 제조를 위한 내부 이형 조성물(internal mold release composition) 및 활성 수소-함유 조성물로부터 성형 중합성 생성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리에테르 폴리우레탄 성형품은 자동차, 가구의 제조 및 가옥건설에 점점 많이 사용되고 있다. 성형폴리에테르 폴리우레탄은 특히 이들이 무게가 가볍고 습기, 기후, 온도 극치 및 속성에 대한 저항성이 있기때문에 매우 유용하다 예를들어, 성형 폴리에테르 폴리우레탄 탄성중합체는 자동차에 있어서의 안전 충격퍼퍼(bumper) 및 자동차용 충격 저항대와 같은 저항-감소 충격 매체의 제조에 특히 유용하다.

이러한 성형 폴리에테르 폴리우레탄 제품에 대한 수요가 크기 때문에 가능한한 이를 최단시간내에 최대량 생산해야 할 필요성이 대두되었다. 폴리우레탄-형성 혼합물은 반응물이 액체이고, 즉 이들은 펌프할 수 있으며 신속히 반응할 수 있기 때문에 대규모 생산에 매우 적합하다. 그러나, 폴리우레탄 시스템의 고유한 성질의 이점을 최대로 하기 위해 가능한한 최단시간내에 적절히 이형시켜야 한다는 점에 문제가 있다.

지금까지, 성형품을 이들이 성형된 주형으로부터 이형시키는 데는 주형 내벽으로부터 성형품의 이형을 촉진시키는 이형제를 주형내부의 표면에 코팅하는 방법을 사용하였다. 이러한 방법은 미합중국 특허제3,694,530호, 3,640,769호, 3,624,190호, 3,607,397호 및 3,413,390호에 기술되어 있다. 그러나 이러한 방법은 몇가지 단점을 가지고 있다. 성형후에 이형제가 성형품의 표면에 부착되기 때문에 이들이 주형 표면으로부터 분리된다. 이형제가 주형 표면으로부터 분리되기 때문에 주형으로부터 계속해서 성형품을 이형시키기 위해서는 이를 대치시켜 주어야 한다. 이형제를 반복 사용하여야 하는 필요성 때문에 주형표면에 추가량의 이형제를 코팅하기 위해 추가의 시간이 들므로 생산성이 낮아져 가격이 비싸진다.

또한 우레탄의 박막이 주형표면의 일부에 남기 때문에 주형 구조에 문제가 발생할 수 있다. 주형내벽 표면상의 이러한 구조는 결국 성형품에 할당되어야 하는 주형내부 표면상의 세부를 덮어 차폐시킨다. 또한, 성형품 표면에 부착된 이형제의 존재는 도장 또는 접착과 같은 성형품에 대한 후속조작을 방해할 수 있다.

또한 각 성형후에 이형제를 재코팅해야 하는 필요성 또는 제한된 수의 성형에 의해 성형 조작이 방

해가되며 생산속도가 감소된다. 폴리우레탄 성형품에 대해 사용하기 위한 내부 이형제의 사용은 보덴(Boden)등의 미합중국 특허 제3,726,952호, 고드류스키(Godlewski)의 미합중국 특허 제4,024,088호, 보닌(Bonin)등의 미합중국 특허 제4,098,731호, 스페로우(Sparrow) 등의 미합중국 특허 제4,130,698호, 고드류스키(Godlewski)의 미합중국 특허 제4,111,861호, 클레이만(kleimann) 등의 미합중국 특허 제4,201,847호 및 고드류스키 (Godlewski)의 미합중국 특허 제4,220,727호에 기술되어 있다.

이러한 내부이형제중의 몇가지는 성형품 표면에 누출되거나 크리이프 된다. 이러한 성형품들은 도장을 위한 적절한 처리단계를 수행한 후에도 도장을 행할 수 없게 된다. 그외의 것은 폴리에테르 폴리올과 화합되지 않는다. 이들중의 대부분은 촉매의 활성을 현저히 감소시킨다. 이들은 거의 모두 감소된 연신율과 같은 물리적 특성의 저하를 나타낸다.

미합중국 특허 제3,726,952호에 기술된 "염"의 사용은 반응 사출성형 (reaction injection molding;RIM)을 위한 효과적인 이형제가 아니다. 그 자체는 이형 특성을 나타내지만, 손으로 혼합한 조성물을 개방주형에서 주조하는 선별 프로그램에서 이를 사용하면 다른 심각한 문제점을 발견할 수 있는데, 즉, (1)조성물중에 사용된 주석 촉매의 분해, (2) 지나치게 긴 겔 및 경화시간 및 (3) 열등한 물리적 특성의 문제가 야기된다. 이러한 문제들은 유리 카복실산의 존재에 의해 야기되는 것으로 믿어진다. 유리 카복실산은 아민과 이소시아네이트의 반응에 의해 염으로부터 유리되며, 이러한 유리 카복실산 또는 다른 산의 존재는 하이드록실-이소시아네이트 반응의 경화속도를 방해하여 문헌 [J. Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 381-388(1981), John Wiley & Son Inc.]에 기술된 바와 같은 우레탄 구조를 형성하는 것으로 믿어진다.

반응성 또는 촉매 불활성화의 문제는 1급 또는 2급 아민 대신에 3급 아민을 사용함으로써 어느정도 해결될 수 있다. 미합중국 특허 제3,726,952호 및 제4,098,731호에는 이러한 방법이 기술되어 있다. 이소시아네이트는 3급 아민과 반응할 수 없기 때문에 염이 분해될 수 없으며, 따라서 중성으로 남아 (카복실산이 유리되지 않는다) 촉매의 불활성화는 일어나지 않는 것으로 보인다. 그러나 3급 아민을 사용하면 누출 또는 삼출과 같은 문제가 발생하므로, 따라서 도료접착이 불량해진다. 또한 물리적 특성의 유지가 거의 불가능한데, 이는 촉매적으로 매우 활성인 아민을 사용한 경우에 야기된 지나친 반응성 또는 지나치게 긴 3급 아민 분자에 의해 야기된 가소제효과 때문이다.

미합중국 특허 제4,111,861호에는 유리 카복실산의 존재에 의해 야기되는 촉매 불활성화 문제를 해결하기 위해 극성 금속 화합물을 사용할 수 있다고 기술되어 있다. 여기에서 금속 이온은 산을 중화 시키기에 충분한 양으로 존재하여야 한다고 기술되어 있다. 상기 특허에서는 참고로 탄산나트륨, 나트륨 올리에이트 및 칼륨 라우레이트와 함께 Bi, Pb, Na, Li 및 K 이온을 사용하는 방법을 예로 하여 설명하였다. 또한 그들은 나트륨 올리에이트 만으로도 효과적인 이형제임을 설명하였다. RIM 폴리올계에서 단일 첨가물로서 평가할 경우, 손으로 혼합한 조성물을 개방 주형에서 주조하는 선별 프로그램에서 적합한 이형특성을 나타내지 못한다.

도민퀴즈(Dominquez) 등은 미합중국 특허 제4,396,729호에서 RIM 기계를 통해 2가지의 흐름을 원하는 형태의 주형에 정확히 사출함으로써 반응 사출성형 탄성중합체를 만드는 방법을 기술하고 있다. 이 2가지의 흐름중 제1흐름은 분자량이 1500 이상인 아민말단성 폴리에테르, 아민 말단성 쇠 연장제 및 내부 이형제로서 유기 산 그룹을 함유하는 디에틸 실록산을 함유한다. 제2흐름은 방향족 폴리이소시아네이트를 함유한다.

아연 스테아레이트는 오래전부터 대부분의 열가소성 물질에 대해 효과적인 이형제로 알려져 왔다. 또한 아연 스테아레이트는 폴리에테르 박판 성형화합물에 사용된다. 활성 수소-함유원으로서 단지 하이드록실 그룹만을 함유하는 RIM 폴리올계에서 평가할 경우, 단일 첨가물로서의 아연스테아레이트는 손으로 혼합한 조성물을 개방주형에서 주조하는 선별프로그램에서 적합한 이형특성을 나타내지 못한다. 아연 스테아레이트는 올레오일사코신과 과량의 400MM 폴리옥시프로필렌디아민과의 혼합물에 용해되며, 생성된 혼합물은 효과적인 이형제로 작용하는 것으로 밝혀졌다.

본 발명은, (1) 다중 이형의 증가, (2) 이형 용이도의 증가, (3) 효과적이고 매우 안정한 촉매반응성 및 (4) 성형된 부분의 물리적 성질의 변화의 최소화중 한가지이상에서 개선점을 제공한다.

본 발명의 한가지 양태는 조성물 및 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트 또는 그의 혼합물로부터 제조된 성형품에 이형성을 제공하는 활성 수소-함유 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 조성물이(A) 1개 이상의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 물질 또는 이들물질의 혼합물로부터 유도된 유기물질의 금속 염(여기에서, 금속은 원소 주기율표상 1족 또는 11족 원소, 알루미늄, 크롬, 몰리브덴, 철, 코발트, 니켈, 주석, 납, 안티몬 또는 비스무스로부터 선택됨) 하나이상, (B) 1급 아민 및 2급 아민 그룹중 어느 하나의 그룹 또는 양자 혼합그룹을 다수개 함유하며, 임의로 하이드록실 및/또는 티올 그룹을 함유하는 활성 수소-함유물질 하나이상 [여기에서, 1급 아민 그룹 및/또는 2급 아민그룹을 함유하는 (B) 성분 및 (A) 성분간의 비율은 종량비 2 : 1 이상임], 임의로는, (C) 1개 이상의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 유기물질 하나이상 또는 이들 물질의 혼합물 [여기에서, (A), (B) 및 존재하는 경우에는 (C) 성분중 적어도 하나는 하나 이상의 친유성 그룹을 함유한다]을 함유함을 특징으로 한다.

본 발명의 또 하나의 양태는 활성 수소-함유 조성물에 가할 수 있으며, (A) 1개 이상의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 물질 또는 이들 물질의 혼합물로부터 유도된 유기물질의 금속 염(여기에서, 금속은 주기율표상 1 족 또는 11 족 원소, 알루미늄, 크롬, 몰리브덴, 철, 코발트, 니켈, 주석, 납, 안티몬 또는 비스무스로부터 선택됨) 하나이상, (B) 1급 아민 및 2급 아민 그룹중 어느 하나의 그룹 또는 양자 혼합그룹을 다수개 함유하는 활성 수소-함유 물질 하나 이상 [여기에서, 성분(B) 및 (A)는 종량비 2 : 1 이상으로 존재함], 임의로는, (C) 1개 이상의 카복실산 그룹, 인-함유산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 유기물질 하나이상 또는 이들 물질의 혼합물 [여기에서,(A),(B) 및 존재하는 경우에는 (C) 성분중 적어도 하나는 친유성 그룹을 함유한다]을 함유하는 내부 이형조성물에 관한 것이다.

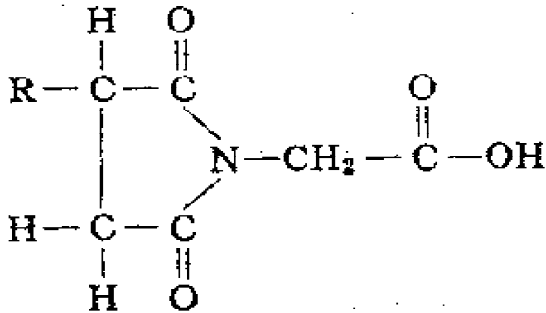
본 발명의 또 하나의 양태는 "A-사이드" 성분으로서 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트 또는 그의 혼합물과 "B-사이드" 성분으로 활성 수소-함유 조성물을 혼합한 다음 적합한 주형에 사출하여 성형된 중합 생성물을 제조하는 방법에 있어서, "B-사이드" 성분으로서 전술한 활성 수소-함유 조성물을 사용함을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

본 명세서에서 사용된 중합체란 용어는 우레탄 및/또는 우레아 그룹을 함유하는 중합체를 의미한다.

본 명세서에서 사용된 "친유성"이란 용어는 물질이 일반식  $R-CH_3$  (여기서, R은 탄소수 6이상의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 그룹이다)의 그룹을 1개이상 함유하는 것을 의미한다.

본 명세서에서 참고로 하는 주기율표는 1968년에 목록번호 S-18806로 Sargent-Welch Scientific Company에서 출판된 것이다.

1개이상의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹으로부터 유도된 적절한 유기 물질 또는 이들 물질의 혼합물 및 이들의 금속염, 성분 (C) 및 (A)는 각각 포화 또는 불포화 지방족 또는 방향족 카복실산 또는 방향족 카복실산(여기서, 카복실산은 바람직하게는 탄소수 2 내지 30, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이다)을 함유하며, 활성-수소 함유 조성물 및 내부 이형조성물에 유용하다. 또한, 적절한 카복실산은 하기 일반식으로 표시된다.

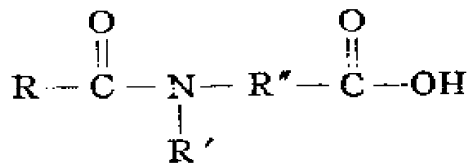


상기식에서, R은 탄소수 1 내지 12의 하이드로카빌 그룹이다.

특히 적합한 카복실산의 예로는 올레산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산 및 그의 혼합물이 포함된다.

적합한 카복실산에는 분자당 탄소수 2 내지 4개, 바람직하게는 2 내지 3개를 갖는 아미노 카복실산과 탄소수 1 내지 30개, 바람직하게는 2 내지 18개, 가장 바람직하게는 5 내지 18개를 갖는 카복실산 할라이드와의 반응 생성물과 같은 아미도함유 카복실산이 포함된다.

특히 적합한 카복실산에는 올레오일사코신, 라우릴사코신, 카프릴사코신, 올레오일글리신, 옥탄올글리신, 올레오일하이드록시에틸글리신 및 이들의 혼합물과 같이 다음 일반식으로 표시되는 아미도함유 카복실산이 포함된다.



상기 일반식에서, R은 탄소수 1 내지 29개, 바람직하게는 2 내지 17개를 갖는 탄화수소 또는 치환된 탄화수소그룹이며, R'는 수소, 탄소수 1 내지 3개를 갖는 알킬 또는 하이드록실 치환된 알킬그룹이고, R''는 탄소수 1 내지 3개, 바람직하게는 1개를 갖는 2가 탄화수소 그룹이다.

이들 아미도 카복실산은 아실할라이드를 아미노산과 반응시키는 쇼텐 바우만 아실화반응에 의해서 제조할 수 있다.

적어도 1개의 카복실산 그룹을 함유하며 실옥산쇄를 함유하는 적합한 물질로는 제이. 더블유. 케일 (J. W. Keil)에 의해 미합중국 특허 제4,076,695호에 기술된 것을 들 수 있다.

적어도 1개의 인-함유 산 그룹을 함유하는 적합한 유기물질에는 예를들어, 모노스테아릴산포스페이트, 세틸디하이드로겐포스페이트, 모노라우릴 포스페이트, 대실디하이드로겐포스페이트, 인산의 모노부틸 모노데실에스테르 및 이들의 혼합물이 포함된다.

적어도 1개의 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 적합한 유기물질의 예로서는, 붕산의 디옥타데실에스테르, 붕산의 모노도데실모노(페닐에틸)에스테르, 붕산의 모노도데실 모노페닐에스테르, 붕산의 모노헵타데실모노(페닐에틸)에스테르, 붕산의 모노데실에스테르 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

(A) 성분 및 (C) 성분은 실옥산 쇄의 골격 또는, 상기 물질이 아미도그룹을 함유할 경우에는 탄소수 8 내지 22개를 가지며 상기물질이 아미도그룹을 함유하지 않을 경우에는 탄소수 10 내지 22개를 갖는 적어도 한개의 말단 또는 펜던트 포화 또는 불포화 탄화수소 그룹을 함유하는 것이 바람직하다.

적어도 한개의 카복실산그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹 또는 이러한 물질의 혼합물로부터 유도된 유기물질의 적합한 금속염에는 금속이 원소주기율표상 1족 또는 11족 원소, 알루미늄, 크롬, 올리브덴, 철, 코발트, 니켈, 주석, 납, 안티몬 또는 비스무스로부터 선택된 금속염이 포함된다.

다. 바람직한 금속에는 리튬, 나트륨, 칼륨, 구리, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 주석, 납, 안티몬 또는 비스무스 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 더욱 바람직한 금속에는 리튬, 구리, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 철, 코발트 또는 니켈 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 카복실산 또는 아마도 카복실산의 특히 바람직한 금속염에는 예를 들어, 아연스테아레이트, 아연올리레이트, 아연팔미테이트, 아연라우레이트, 칼슘스테아레이트, 칼슘올리레이트, 칼슘팔미테이트, 마그네슘스테아레이트, 마그네슘올리레이트, 마그네슘라우레이트, 마그네슘팔미테이트, 니켈스테아레이트, 니켈올리레이트, 니켈팔미테이트, 니켈라우레이트, 구리팔미테이트, 아연스테아로일사코시네이트, 아연올레오일사코시네이트, 아연팔미토일사코시네이트, 아연라우로일사코시네이트, 칼슘스테아로일사코시네이트, 칼슘올레오일사코시네이트, 칼슘팔미토일사코시네이트, 칼슘라우로일사코시네이트, 마그네슘스테아로일사코시네이트, 마그네슘올레오일사코시네이트, 마그네슘팔미토일사코시네이트, 마그네슘라우로일사코시네이트, 니켈스테아로일사코시네이트, 니켈올레오일사코시네이트, 니켈팔미토일사코시네이트, 니켈라우로일사코시네이트, 구리스테아로일사코시네이트, 구리올레오일사코시네이트, 구리팔미토일사코시네이트, 구리라우로일사코시네이트 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

상기에서 기술한 금속과 부분적으로 또는 전체적으로 반응되거나, 착화합되거나, 결합된 산 또는 아마도산은 이러한 산 또는 아마도산을 하이드록사이드와 같은 금속을 함유하는 적당량의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있거나, 금속이 이온화 서열에서 수소보다 높은 경우에는 산 또는 산아미드와 직접 반응시킬 수 있다.

또한, 상업적으로 시판되고 있는 산의 혼합물 및 산의 금속염을 사용하여 부분적으로 반응되거나, 착화합되거나, 결합된 물질을 제조할 수 있다. 마찬가지로, 상업적으로 시판되고 있는 산 또는 아마도산의 금속염을 사용하여 전체적으로 반응되거나, 착화합되거나, 결합된 물질을 제조할 수 있다.

몇몇 경우에 있어서, 카복실산의 금속염 또는 아마도함유 카복실산의 금속염의 양은 내부 이형 조성물의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 이와같은 사실은 우레탄 반응사출 성형계에 아연 스테아레이트를 사용하는 경우에 특히 해당되는 것으로 믿어진다.

본 발명에 따라 활성수소 함유 조성물 또는 내부 이형조성물중의 (B) 성분으로서 사용할 수 있는 적합한 아민으로는 적어도 한개의 1급 또는 2급 아민 그룹을 함유하는 지방족, 지환족 또는 방향족 화합물을 들 수 있으며, 이들중에서 적어도 2개의 1급 및/또는 2급 아민 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

적합한 아민 화합물의 예로서는 올레일아민, 코코아민, 톨오일(talioil)아민, 에탄올아민, 디에틸렌 트리아민, 에틸렌디아민, 프로판올아민, 아닐린 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

활성 수소-함유 조성물에 있어서 (B) 성분으로서 사용될 수 있는 적합한 물질은 예를 들어 평균수소 작용성이 2 내지 8, 바람직하게는 2 내지 4이고, 평균 총수소당량이 500 내지 5000, 바람직하게는 1000내지 3000 인 하이드록실 및/또는 아민물질을 포함하는 비교적 당량이 높은 하이드록실-, 1급 아민-또는 2급 아민-함유 물질이다.

본 발명의 목적을 위하여, 성형품의 제조시에 이 그후-N이 NCO 또는 NCS 그룹과 반응하는지의 여부에 관계없이, 하이드록실, 1급 아민, 2급 아민 및 티올그룹으로부터 유도된 모든 수소원자로 특정물질의 분자량을 나누어 총수소당량을 결정한다.

본 발명에 사용될 수 있는 비교적 당량이 높은 적절한 하이드록실-함유 폴리올에는 예를 들어, 평균 2내지 8개, 바람직하게는 2 내지 4개, 가장 바람직하게는 2 내지 3개의 하이드록실 작용기를 가지며, 평균 하이드록실 당량이 500 내지 5000, 바람직하게는 1000 내지 3000, 가장 바람직하게는 1500 내지 2500인 폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올 및 이들의 혼합물이 포함된다.

본 명세서에서 사용될 수 있는 비교적 당량이 높은 적절한 폴리에테르 폴리올로는 알킬렌옥사이드, 할로겐 치환된 또는 방향족 치환된 알킬렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 활성 수소-함유 개시제 화합물과 반응시킴으로써 제조되는 것들이 있다.

적절한 옥사이드로는 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 1, 2-부틸렌옥사이드, 2, 3-부틸렌옥사이드, 스티렌옥사이드, 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, 또는 이들의 혼합물이 있다.

적절한 개시제 화합물로는 예를 들어, 물, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 헥산트리올, 소르비톨, 슈크로스, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 카테콜, 비스페놀, 노볼락수지, 인산 또는 이들의 혼합물이 있다.

비교적 당량이 높은 폴리올의 개시제로는 예를 들어, 암모니아, 에틸렌디아민, 디아미노프로판, 디아미노부탄, 디아미노펜탄, 디아미노헥산, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸펜타민, 펜타에틸헥사민, 에탄올아민, 아미노에틸에탄올아민, 아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 2,6-톨루엔디아민, 디아미노디페닐옥사이드(옥시디아닐린), 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,3-페닐렌디아민, 1,4-페닐렌디아민, 나프틸렌-1,5-디아민, 트리페닐메탄-4,4',4"-트리아민, 4,4'-디(메틸아미노)-디페닐메탄, 1-메틸-2-메틸아미노-4-아미노벤젠, 1,3-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 2,4-디아미노메시틸렌, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 1-메틸-3,5-디 에틸-2,6-디아미노벤젠, 1,3,5-트리에틸-2,6-디아미노벤젠, 3,5,3'5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄 및 아민알데히드 축합생성물(예, 아닐린 및 포름알데히드로부터 생성된 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리아민) 또는 이들의 혼합물이 적합하다.

본 발명에서 사용될 수 있는 적절한 폴리에스테르폴리올로는 예를 들어, 폴리카복실산 또는 그의 무수물을 다가 알콜과 반응시켜 제조한 것이 있다. 이 폴리카복실산은 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 헤테로사이클일 수 있으며, 치환(예를 들어, 할로겐 원자로)될 수 있고/있거나 불포화될 수 있다. 이러한 종류의 카복실 산으로는 예를 들어, 숙신산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 프탈

산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 디머릭 및 트리머릭 지방산(예, 모노머릭지방산과의 혼합물일 수 있는 올레산), 테레프탈산 디메틸 에스테르, 테레프탈산 비스글리콜 에스테르 등이 있다. 이러한 산 또는 무수물의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.

적절한 다가 알콜로는 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-, 1,2-및 2,3-부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 사이클로헥산디메탄올(1,4-비스-하이드록시메틸 사이클로헥산) 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올 에탄, 펜타에리스리올, 퀴니올, 만니톨, 소르비톨, 메틸글리코시드, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜, 또는 폴리부틸렌글리콜이 있다. 폴리에스테르는 몇개의 말단 카복실그룹을 함유할 수 있다. 또한, 락톤(예, 카프로락톤) 또는 하이드록시 카복실산(예, 하이드록시 카프로산)의 폴리에스테르도 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 비교적 당량이 높은 기타 적절한 폴리올에는 예를들어 다음의 문헌에 기술된 바와같은 중합체-함유 폴리올이 포함된다 :

미합중국 특허 RE 29,118(stamberger), RE 28,715(stamberger), RE 29,014 (Pizzini등) 및 미합중국 특허 제,3,869,413호 (Blankenship등), 미합중국 특허 제4,394,491호 (Hoffman) 및 제4,390,645호 (Hoffman등).

활성 수소-함유 조성물 및 내부 이형제 조성물 모두에서 성분(B)로 사용할 수 있는 적절한 물질은 상술한 폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올을 아미노화시켜 수득한 비교적 당량이 높은 활성 수소-함유 물질이다. 그러나 이들 조성물에 사용할 폴리올을 전부 아미노화시킬 필요는 없다. 바람직하게는, 하이드록시그룹의 적어도 50%를 아민그룹으로 대체 시킨다.

또한, 비교적 당량이 높은 폴리올로는 하이드록실 또는 아민그룹의 전부 또는 일부를 -SH 그룹으로 대체시킨 것과 같은 상기 폴리올의 티올유도체가 적합하다.

활성 수소-함유 조성물중의 (B)성분으로서 사용할 수 있으며, 이들이 아민 그룹을 함유하는 경우에 내부 이형제 조성물중의 (B)성분으로 사용할 수 있는 적절한 물질은 하이드록실그룹, 1급 아민그룹, 2급아민그룹 또는 이러한 그룹들의 혼합물을 함유하는 물질을 하나이상 포함하는 비교적 당량이 낮은 활성수소-함유 물질이며, 이러한 물질들은 평균 2 내지 16개, 바람직하게는 2 내지 8개의 활성 수소작용기를 가지고 있으며, 평균 활성 수소 당량은 15 내지 500, 바람직하게는 32 내지 200이다. 활성 수소 원자가 단지 하이드록실 그룹에서만 유도된다면, 그때의 최대 당량은 200이다.

본 발명에서 사용할 수 있는 비교적 당량이 낮은 적합한 폴리올에는 예를들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 비스페놀, 하이드록시, 카테콜, 레조르시놀, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디사이클로펜타디엔디메탄올, 글리세린, 글리세린의 저분자량 에틸렌 및/또는 프로필렌옥사이드 유도체, 에틸렌디아민 디에틸렌트리아민 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

본 발명에서 사용할 수 있는 비교적 당량이 낮은 적합한 아민-함유 활성 수소를 함유하는 물질에는 예를들어, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 이소포론디아민, 디에틸렌트리아민, 에탄올아민, 아미노에틸에탄올아민, 디아미노사이클로헥산, 헥사메틸렌디아민, 메틸이미노비스프로필아민, 아미노비스프로필아민, 비스(아미노프로필)피페라진, 아미노에틸피페라진, 1,2-디아미노사이클로헥산, 폴리옥시알킬렌아민, 비스-(오-아미노사이클로헥실)메탄, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

또한, 비교적 당량이 낮은 활성 수소-함유 물질로는 평균 아미노수소 당량이 60 내지 110인 아미노화된 폴리옥시알킬렌 글리콜이 적합하다.

비교적 당량이 낮은 활성 수소-함유 물질로는 적어도 1개의 하이드록실 또는 아민 그룹이 -SH그룹으로 대체된 상기 물질의 티올유도체도 또한 적합하다.

본 명세서에서 사용되는 용어 "지방족 아민"에는 지환족 아민 및 헤테로사이클릭 지방족 아민이 적어도 1개의 1급 또는 2급 아민그룹을 갖는 이들도 포함된다.

본 발명에서 비교적 저분자량의 활성수소-함유물질로서 사용할 수 있는 적합한 방향족 아민에는 예를들어, 2,4-비스(오-아미노벤질)아닐린, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 1,3-페닐렌디아민, 1,4-페닐렌디아민, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 나프탈렌-1,5-디아민, 트리페닐메탄-4,4',4"-트리아민, 4,4'-디-(메틸아미노)-디페닐메탄, 1-메틸-2-메틸아미노-4-아미노벤젠, 폴리페닐-폴리에틸렌폴리아민, 1,3-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 2,4-디아미노메시탈렌, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠, 1, 3, 5-트리에틸-2, 6-디아미노벤젠, 3,5,3', 5'-테트라에틸 -4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-메틸렌-비스(2,6-디이소프로필아닐린) 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

1급 아민그룹 및/또는 2급 아민그룹을 함유하는 (B)성분은 평균 분자량이 적어도 60인 알킬렌폴리아민 또는 폴리알킬렌 폴리아민, 6 내지 22개의 탄소원자를 갖는 지방족 1급 또는 2급 아민, 6 내지 22개의 탄소원자를 가지며, 방향족-치환되거나 하이드로카빌-치환되거나 할로겐 환-치환된 아민 또는 폴리아민, 6 내지 22개의 탄소원자를 갖는 지환족 또는 하이드로카빌-치환된 지환족 아민 또는 폴리아민, 4 내지 22개의 탄소원자를 갖는 헤테로사이클릭 아민 또는 폴리아민 또는 하이드로카빌-치환된 헤테로사이클릭아민 또는 폴리아민, 2 내지 22개의 탄소원자를 갖는 알칸올아민 또는 폴리아민, 분자당 적어도 2개의 옥시알킬렌 또는 할로메틸 또는 방향족 치환된 옥시알킬렌 그룹을 갖는 폴리옥시알킬렌 또는 할로메틸 방향족-치환된 폴리옥시알킬렌 아민 또는 폴리아민 또는 이들의 혼합물

이 바람직하다.

내부 이형 조성물중의 (B)성분으로서 특히 적합한 것은 비교적 당량이 낮은 지방족 아민 및 방향족 아민이다. 이러한 특히 적합한 아민의 예에는 아미노화된 폴리옥시알칸 글리콜, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 및, 예를들어 디에틸톨루엔디아민과 같은 하이드로카빌-치환된 방향족 아민의 화합물이 포함된다.

가장 바람직하게는, 내부 이형 조성물중의 (B)성분은 평균 분자량이 400인 아미노화된 폴리옥시프로필렌 글리콜 및, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아민벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,5-디아미노벤젠, 또는 이들의 혼합물과 같은 디에틸톨루엔디아민을 함유하는 혼합물이다.

본 발명의 활성수소-함유 조성물은 본 발명의 내부 이형 조성물을 적합한 활성 수소-함유 물질에 첨가하거나, 성분 (A),(B) 및 임의로는, (C)를 내부 이형 조성물을 함유하지 않는 적합한 활성 수소-함유 물질에 특정한 결합 또는 순서로 함께 혼합하거나 독립적으로 직접 첨가하여 제조한다. 활성수소-함유 조성물에 있어서, 1급 아민 그룹 및/또는 2급 아민그룹을 함유하는 성분 (B)와 성분(A)의 비율은 적어도 2 : 1, 바람직하게는 적어도 3 : 1의 중량비로 존재한다. 바람직하게는, 성분(A) 및 (B)는 성분(B)에 대한 성분(A)의 중량비가 0.001 : 1 내지 0.15 : 1, 더욱 바람직하게는 0.002 : 1 내지 0.1 : 1, 가장 바람직하게는 0.004 : 1 내지 0.05 : 1이 되도록 사용한다. 성분 (B)에 대한 1급 아민 및/또는 2급 아민그룹을 함유하는 모든 화합물의 중량비는 바람직하게는 0.002 : 1 내지 1 : 1, 더욱 바람직하게는 0.003 : 1 내지 1 : 1, 가장 바람직하게는 0.06 : 1 내지 1 : 1이다. 성분 (C)는, 존재할 경우에, 성분 (B)에 대한 성분(C)의 중량비가 바람직하게는 0.05 : 1이하, 더욱 바람직하게는 0.025 : 1이하가 되도록 사용한다.

본 발명의 활성 수소-함유 조성물을 내부 이형 조성물 및 적합한 활성 수소-함유 물질로부터 제조할 경우, 내부 이형 조성물중의 성분(A), (B) 및 (C)(존재할 경우)의 비율은 내부 이형 조성물을 적합한 활성 수소-함유물질과 혼합할 때에 상기 언급한 비율범위를 제공하는 비율이다.

내부 이형 조성물은 내부 이형 조성물과 혼합하려고 하는 활성 수소-함유 물질이 1급 아민 그룹 및 2급아민그룹중 어느 하나 또는 양자의 혼합 그룹을 다수개 함유하는 적어도 한개의 활성 수소-함유 물질을 충분한 양 [이는 성분(A)에 대한 중량비가 적어도 2 : 1, 바람직하게는 적어도 3 : 1이 되는 양이다] 함유할 경우에 성분(A)로 이루어진다.

적합한 폴리소시아네이트에는 유기 방향족 폴리소시아네이트, 지방족 폴리소시아네이트 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

본 발명에서 사용할 수 있는 적합한 유기 방향족 폴리소시아네이트는 예를들어, 2,4-톨루엔디아민소시아네이트, 2,6-톨루엔디아민소시아네이트, p,p'-디페닐메탄디아민소시아네이트, p-페닐렌디아민소시아네이트, 나프탈렌디아민소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐아민소시아네이트 또는 이들의 혼합물과 같은 분자당 2개 이상의 NCO그룹을 갖는 폴리소시아네이트이다.

또한, 유기방향족 및 1또는 지방족 폴리소시아네이트로서 적합한 것은 이들 폴리소시아네이트 및 둘 이상의 활성 수소원자를 갖는 화합물로부터 제조된 전중합체 뿐만 아니라, 이들 폴리소시아네이트 및/또는 우레탄이민 또는 카보디이미드 결합을 함유하도록 변형된 이의 전중합체이다.

적합한 유기 지방족 폴리소시아네이트에는 상기 언급한 유기 방향족 폴리소시아네이트의 수소화 유도체 외에도, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥실 디이소시아네이트, 1,4-비스-이소시아네이트 메틸사이클로헥산, 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

상응하는 폴리소티오시아네이트도 적합하다.

중합체는 촉매의 존재하에서 또는 부재하에서 제조할 수 있다. 필요에 따라 촉매를 사용할 수 있으나 아민 함유 폴리올로부터 제조되는 중합체는 통상적으로 촉매를 필요로 하지 않는다. 반면에 질소 원자를 함유하지 않는 폴리올로부터 제조되는 중합체는 촉매 존재하에서 제조한다.

본 발명에서 사용할 수 있는 적절한 촉매로는 유기금속 화합물, 3급 아민, 알칼리금속 알콕사이드 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

적절한 유기금속 촉매로는 예를들어, 주석, 아연, 납, 수은, 카드뮴, 비스무스, 안티몬, 철, 망간, 코발트, 구리 또는 바나듐의 유기금속 화합물, 예를들어, 주석옥토에이트, 디메틸주석디라우레이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디아세테이트, 철아세틸아세토네이트, 납옥토에이트, 납올리에이트, 페닐수은 프로피오네이트, 납나프테네이트, 망간나프테네이트, 구리나프테네이트, 바나듐나프테네이트, 코발트옥토에이트, 코발트아세테이트, 구리올리에이트, 바나듐펜톡사이드 또는 이들의 혼합물과 같은 탄소원자 2 내지 20개를 함유하는 카복실산의 금속염이 포함된다.

적절한 아민 촉매로는 예를들어, 트리에틸렌디아민, 트리에틸아민, 테트라메틸부탄디아민, N, N-디메틸에탄올아민, N-에틸모르폴린, 비스-(2-디메틸아미노에틸)에테르, N-에틸모르폴린, N-에틸피페리딘, 1,3-비스-(디메틸아미노)-2-프로판올, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

우레탄 형성을 위한 촉매로서 사용할 수 있는 적절한 알칼리 금속 알콕사이드로는 예를들어, 나트륨 에톡사이드, 칼륨에톡사이드, 나트륨프로폭사이드, 칼륨프로폭사이드, 나트륨부톡사이드, 칼륨부톡사이드, 리튬에톡사이드, 리튬프로폭사이드, 리튬부톡사이드 및 미국 특허 3,728,308에 기술된 폴리올의 알칼리금속염 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

이들 우레탄 촉매는 액체 형태가 바람직하므로, 이들이 사용온도에서 고체인 경우에는 디프로필렌 글리콜과 같은 액체에 용해시키거나 성분들중의 하나에 용해 또는 확산시켜 사용할 수 있다.

촉매는 촉매의 활성에 따라 사용된 전체 폴리올 100부당 0.001 내지 5, 바람직하게는 0.01 내지 1부의 양으로 사용할 수 있다. 대단히 약한 촉매는 폴리올 100부당 5부 이상의 양으로 사용할 수도 있

다.

필요에 따라, 활성수소에 대한 NCO 또는 NCS의 비율을 비교적 높게 (예를들어, 1.5 : 1 이상, 바람직하게는 2 : 1 이상)하고, 삼중합화 촉매를 사용함으로써 폴리우레탄을 이소시아나우레이트 또는 티오이소시아나우레이트 그룹을 함유하는 홀리우레탄으로 개질시킬 수 있다. 여기에 사용할 수 있는 적절한 삼중합화 촉매로는 예를들어, 미국 특허 4,111,914에서 그레스타 및 스텐(kresta and shen)에 의해 언급된 쯔비터이온(zwitterion) 및 미국 특허 4,126,741에 기재된 3급 아민, 저급 알칼리 금속염 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

쯔비터이온은 우레탄 형성, 즉 NCX-OH 반응을 위한 촉매로서도 작용할 수 있다.

필요에 따라, 조성물에 발포제를 혼합시킴으로써 제조된 중합체의 밀도를 저하시킬 수 있다. 이와 같은 적절한 발포제는 미국 특허 4,125,487 및 3,753,933에 상세히 기술되어 있다. 특히 적절한 발포제로는 메틸렌클로라이드 및 트리클로로모노플루오로메탄과 같은 저비점 할로겐화 탄화수소가 포함된다.

밀도저하를 위한 또 하나의 적절한 방법은 우레탄 또는 기타 중합체 형성성분의 혼합물에 불활성기체를 주입시켜 발포시키는 방법이다. 이와 같은 적절한 불활성 기체로는 예를들어, 질소, 산소, 이산화탄소, 크세논, 헬륨 또는 이들의 혼합물(예 : 공기)이 포함된다.

필요에 따라, 셀 조절제를 사용할 수 있는데, 특히 저밀도 미소셀 제품 또는 포말을 제조할 경우와 폴리우레탄의 도장성을 향상시키기 위해 사용할 수 있다. 여기에 사용할 수 있는 적절한 셀 조절제로는 실리콘유(예 : 다우코닝사의 DC-193, DC-195, DC-197 및 DC-198 : 제네랄일렉트릭사의 SF-1034, PFA-1635, PFA-1700 및 PFA-1660 : 유니온 카바이드사의 L-520, L-5320 및 L-5340 : 및 피에이치 골드 슈미트사의 B-1048) 또는 그의 혼합물이 포함된다.

폴리우레탄 및 기타 중합체 생성물은 필요에 따라 착색제, 방화제, 충전제 또는 개질제 등을 추가로 함유할 수 있다.

적절한 액체 및 고체 개질제로는 미국 특허 4,000,105 및 4,154,716에 공개 및 기술된 개질제가 포함된다. 그러나 본 특허권에 기술된 특정한 기타 성분의 정의를 충족시키는 것으로서 상기 문헌에 기술된 개질제의 어떠한 것도 개선제로서 간주되기 보다는 오히려 본 발명의 성분중 하나로서 간주된다.

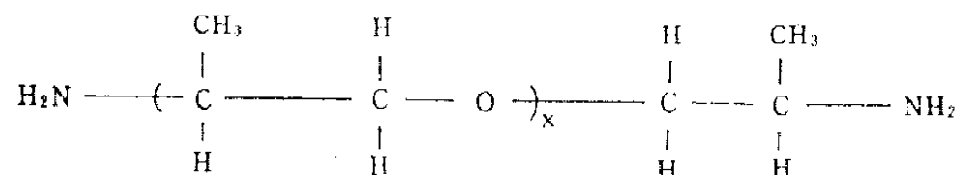
개선제 또는 충전제 물질로서 특히 적합한 것은 섬유 유리 보강섬유, 특히 길이가 약 1/16 inch(1.6mm)내지 약 1/2 inch(12.7mm)인 유리보강 섬유 및, 최대 길이가 1/16 inch(1.6mm), 1/8 inch(3.2mm) 및 1/4 inch(6.4mm)인 분쇄 유리섬유이다. 가타의 특히 적합한 충전제는 운모 및 월라스토나이트이다.

반응하여 중합체 생성물을 형성하는 성분은 반응혼합물을 중합기의 발열에 견딜 수 있으며, 비반응성이고, 액체 반응 혼합물에 접촉하여도 용해되지 않는 주형에 사출함으로써 유용한 제품으로 성형시킬 수 있다. 특히 적합한 주형은 알루미늄, 구리, 놋쇠 또는 강철로 제조된 것이다. 몇몇 경우에 있어서, 예를들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 실리콘 탄성중합체로 제조된 것과 같은 비금속 주형을 사용할 수도 있다.

RIM 적용을 위해 특히 적합한 사출 방법으로는 더블유. 에이, 루드위코와 알 피. 테일러에 의해 1977년 9월 26일에서 30일까지 미시간주 디트로이트에서 개최된 Society of Automotive Engineers Passenger Car Meeting에서 제출된 논문 "The Bayflex110 Series-The new generation of RIM materials"; 알.엠. 지킨과 에프. 이, 그릿치필드에 의해 상기 회의에서 제출된 논문 "The properties of high modulus RIM urethanes"; "Process for the production of elastomeric polyurethane-polyurea moulded products having a compact surface skin" 이란 제목의 영국 특허 1,534,258; 및 1979년 테크노믹스사의 에프. 멜빈 스윈니의 저서 "Introduction to reaction injection molding"이 있다.

비교적 빨리 응결되는 혼합물을 용적이 큰 금속주형에 사출할 경우, 성형품의 표면특성을 양호하게 하기위하여, 주형을 적절한 온도로 미리 가열함으로써 주형이 반응으로부터 생성되는 중합화 열을 추출하거나 주어진 주성물의 예상 고화시간을 불합리하게 지연시키는 것을 방지할 필요가 있다. 한편, 벽이 얇은 금속 주형은 비교적 큰 단면적의 주물에 대하여 최소한의 "열 저하"효과를 나타내므로 이들 주형은 미리 가열할 필요가 없다.

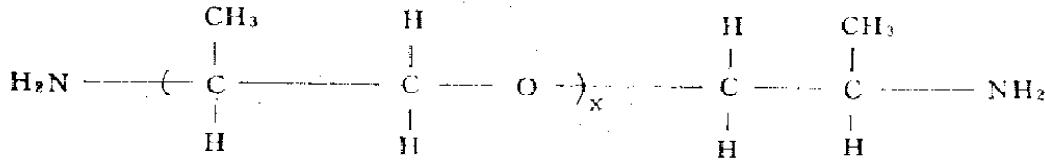
다음은 실시예 및 비교실험에 사용된 물질의 목록이다. 폴리올 A는 글리세린과 프로필렌옥사이드를 1 : 6의 몰비로 반응시킨 반응 생성물이며, 당량은 150이다. 폴리올 B는 폴리올 A를 프로필렌옥사이드와 반응시킨 다음 에틸렌옥사이드로 말단-캐핑시킨 반응 생성물이다. 에틸렌옥사이드의 양은 폴리올 총 중량의 1중량%이며, 하이드록실의 당량은 1635이고, 약 75%의 하이드록실 그룹은 1급 하이드록실 그룹이다. 폴리올 C는 활성수소 당량이 31인 에틸렌 글리콜이다. 폴리에테라민 A는 다음 일반식의 아미노화된 폴리옥시프로필렌글리콜이다.



상기식에서, x는 5.60이다.

이 생성물은 평균아민수소 당량이 100이고, 제파민 디-400(JEFFAMINE D-400)으로서 텍사코케미칼 회사로부터 시판된다.

폴리에테르아민 B는 다음 일반식의 아미노화된 폴리옥시프로필렌 글리콜이다.



상기식에서, x는 33.1이다.

이 생성물은 평균 아민 수소 당량이 500이고, 제파민<sup>®</sup> 디-2000(JEFFAMINE<sup>®</sup> D-2000)으로서 텍사코 케미칼회사로부터 시판된다. 폴리에테르아민 C는 약 80% 정도가 아미노화된 분자량 5000의 폴리옥시프로필렌 트리올로서, 제파민 티-5000(JEFFAMINE T-5000)으로서 텍사코 케미칼 회사로부터 시판된다.

디아민 A는 주로 디에틸 톨루엔 디아민으로 이루어진 방향족 디아민이다. 이 물질은 활성수소 당량이 89이고, 에틸 코포레이션으로부터 시판된다.

촉매 A는 UL-28로서 위트코 케미칼사(Witco Chemical Company)로부터 시판되는 유기금속촉매이다.

촉매 B는 DABCO<sup>®</sup> 33LV로서 에어프로덕트사(Air Products Company)로부터 시판되는 디프로필렌글리콜중의 트리에틸렌디아민 33%용액이다.

폴리아소시아네이트 A는 RUBINATE<sup>®</sup> LF-168로서 루비콘 케미칼사로부터 시판되거나 ISONATE<sup>®</sup> 143L로서 업존 케미칼사로부터 시판되며, 카보다이미드 결합을 함유하는 액체상태의 개질된 디페닐메탄디이소시아네이트이다. 평균 NCO당량은 143이다. 폴리아소시아네이트 B는 RUBINATE<sup>®</sup> LF179로서 루비콘 케미칼사로부터 시판되는 트리프로필렌 글리콜과 과량의 메틸렌디페닐디이소시아네이트의 반응으로부터 제조된 액체 전중합체 (prepolymer)이다. 이 폴리아소시아네이트는 NCO당량이 182이다.

다음 실시예들은 본 발명을 설명하는 것이나, 어떤 방식으로든 본 발명의 영역을 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

#### [실시예 1 내지 4를 위한 일반공정]

반응시간을 증가시키고, 각종 시험시료들간의 반응성 차이를 보다 잘 구별하기 위해서, 각 조성물의 반응혼합물을 0.05부의 촉매 A와 손으로 혼합시킨다. 이어서, 이들 혼합물을 메틸렌 클로라이드로 세척한, 알루미늄 포일로 만들어진 4in. × 12in. × 1/2in. (101.6mm × 304.8mm × 12.7mm)의 용기속에 손으로 부어 넣는다. 주조한 후, 시료를 150° F(65.5°C)의 오븐에서 60초동안 경화시킨다. 오븐에서 제거시킬 때에, 면도날을 사용하여 성형부위의 길이방향으로 3in(76.2mm) 폭의 띠를 벗겨냄으로써 주물로부터 알루미늄막을 떼어낸다. 이어서, 다음의 등급에 따라 이형의 용이도를 평가하고 등급을 정한다.

8 내지 10 우수한 이형 : 떼내는 힘이 0.01 내지 0.33pounds/in(1.8 내지 57.8N/m)

6 내지 7 최저 수준의 이형 : 떼내는 힘이 0.34 내지 1.00pounds/in(59.6 내지 175N/m)

1 내지 5 허용될 수 없는 이형 : 떼내는 힘이 약 >1.00 내지 10.00pounds/in(>175 내지 1751N/m)0  
고착 : 13.00 내지 20.00pounds/in(2277 내지 3503N/m)

몇가지 원래 샘플을 인스트로기로 측정하고 인접한 띠를 손으로 떼낸다. 떼어내기의 용이도에 대한 감각을 정한 다음, 인스트론 비교 떼어내기를 멈추고 그에 따른 등급을 제공한다.

반응성은 두가지 측면에서 측정 및 확인한다 : (1) 크림시간 및 (2) 경화시간. 크림시간은 B사이드(활성수소-함유 조성물)와 A사이드(폴리아소시아네이트)와의 혼합물이 액체에서 크림으로 되는데 걸리는 시간으로서 측정하며, 경화시간은 주물의 정착성이 없어질 때까지 걸리는 시간으로서 측정한다.

#### [실시예 1 내지 38 및 대조실시예 A 내지 N]

일반적인 공정에 따라 각종 폴리우레탄-형성 조성물을 제조 및 성형한다. 표 1에 성분 및 결과를 나타낸다.

#### [표 1]



## 실시에 및 대조 실시에

성분 및 결과		A	B	C	D	E	F	G	1	2	3
폴리올 B,	pbw <sup>1</sup>	100	100	100	100	100	100	92.5	92.5	92.5	92.5
	ahc <sup>2</sup>	0.061	0.061	0.061	0.061	0.061	0.061	0.057	0.057	0.057	0.057
폴리에테르아민 A,	pbw <sup>1</sup>	—	—	—	—	—	—	7.5	7.5	7.5	7.5
	ahc <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	—	0.075	0.075	0.075	0.075
폴리올 C,	pbw <sup>1</sup>	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	ahc <sup>2</sup>	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
올레오일사르코신,	pbw <sup>1</sup>	4	3	2	1	—	—	4	3	2	1
	equiv <sup>3</sup>	0.011	0.008	0.0057	0.0028	—	—	0.011	0.008	0.0057	0.0028
디크스테아레이트,	pbw <sup>1</sup>	—	1	2	3	4	—	—	1	2	3
폴리이소시아네이트 A,	pbw <sup>1</sup>	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	96.4	96.4	96.4	96.4
	equiv <sup>3</sup>	0.641	0.641	0.641	0.641	0.641	0.641	0.674	0.674	0.674	0.674
반응시간	크립, 초	70	65	42	28	15	17	55	20	12	9
	경화, 초	120	75	50	32	20	25	60	25	20	13
기형치		5	6	7	6	0	0	8	9	9	9

성분 및 결과		II	1	4	5	6	7	8	9
플리올 B,	pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057
플리에베르마인 A,	pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
플리올 C,	pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58
올레산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	— —	4 0.014	8 0.011	2 0.007	— —	— —	— —	— —
라우로일사르코실,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	— —	— —	— —	— —	3 0.011	2 0.007	— —	— —
라우르산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	— —	— —	— —	— —	— —	— —	3 0.015	2 0.01
진크스테아레이트,	pbw <sup>1</sup>	—	—	1	2	1	2	1	2
플리아소사아네이브 A,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674
반응성	크립, 후 경화, 초	12 15	57 63	25 40	20 30	21 25	12 20	21 45	19 33
이형치		0	8	8	8	9	9	8	8

성분 및 결과		J	K	L	M
플리올 B,	pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	100 0.061	100 0.061	100 0.061	100 0.061
플리올 C,	pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58
올레산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	4 0.014	8 0.011	2 0.007	1 0.004
진크스테아레이트,	pbw <sup>1</sup>	—	1	2	8
플리아소사아네이브 A,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	91.7 0.641	91.7 0.641	91.7 0.641	91.7 0.641
반응성	크립, 후 경화, 초	60 ∞	40 80	30 60	17 31
이형치		0	5	5	5

표 III  
식시에 및 건조된 식제

성분 및 결과		10	11	12	13	14	15
플리올 B,	pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.38	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057
플리에베르마인 A,	pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	7.5 0.075	7.5 0.075	— —	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
플리에베르마인 B,	pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	—	—	97.5	—	—	—

플리온 C,	pbw <sup>1</sup> ahz <sup>2</sup>	18 0.58	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967
진크스테아레이트,	pbw <sup>1</sup>		2	2	2	2	2
진크아세테이트,	pbw <sup>1</sup>	0.69					
2-에오린시브코신,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	--	--	--
스테아르일사르코신,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	0.0057	--	--
라우로일사르코신,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	--	2 0.007	--
옥틸사르코신,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	--	--	2 0.01
헥소일사르코신,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	--	--	--
플리이소사아비이노 A,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>4</sup>	152 0.674	152 1.063	149 1.042	152 1.063	152 1.063	152 1.063
비용시간	크림, 주 경화, 주	9 12	7 12	7 11	9 14	8 15	12 17
이정저		8	9	8	9	8	9

성분 및 결과		16	17	18	19	20	21	22
플리온 B,	pbw <sup>1</sup> ahz <sup>2</sup>	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057
올리에테르사민 A,	pbw <sup>1</sup> ahz <sup>2</sup>	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
플리온 C,	pbw <sup>1</sup> ahz <sup>2</sup>	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967
진크스테아레이트,	pbw <sup>1</sup>	2	2	2	2	2	2	2
헥소일사르코신,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	2 0.011	--	--	--	--	--	--
캐질산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	2 0.0059	--	--	--	--	--
스테아르산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	2 0.008	--	--	--	--
올레산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	2 0.008	--	--	--
이소스테아르산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	--	2 0.008	--	--
벤조산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	--	--	2 0.016	--
이세프산,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	--	--	--	0.33 0.0055
플리이소사아비이노 A,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>4</sup>	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063
비용시간	크림, 주 경화, 주	15 20	25 35	27 40	13 21	19 24	12 22	11 15
이정저		7	6	6	8	6	6	6

표 Ⅱ  
실시예, 및 제조실서에

성분 및 결과		N	24	24	25
폴리온 B,	pbw <sup>1</sup> ane <sup>2</sup>	100 0.061	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057
폴리에테르아민 A,	pbw <sup>1</sup> ane <sup>2</sup>	-- --	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
폴리온 C,	pbw <sup>1</sup> ane <sup>2</sup>	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967
테트라메틸에이탄	pbw <sup>1</sup>	2	2	2	2
올레오일사르코신	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	2 0.0057	--	--	--
남프린사르코신,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	2 미시	--	--
이소올레오일사르코신,	pbw <sup>1</sup>	--	--	2 0.0057	--
코코일 글리신,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	--	--	--	2 미시
폴리아소시아메이트 A,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>2</sup>	147 1.028	152 1.063	152 1.063	152 1.063
반응시간	크립, 초 경화, 초	20 25	9 15	7 14	16 22
이형치		4	9	9	8

표 Ⅲ  
실시예

성분 및 결과		26	27	28	29	30	31
폴리온 B,	pbw <sup>1</sup> ane <sup>2</sup>	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057
폴리에테르아민 A,	pbw <sup>1</sup> ane <sup>2</sup>	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
폴리온 C,	pbw <sup>1</sup> ane <sup>2</sup>	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967
올레오일사르코신	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057
가부실화 글록, 풍균,	pbw <sup>1</sup>	MgSt <sup>6</sup> 2	CaSt <sup>6</sup> 2	AlMS <sup>6</sup> 2	AIDSt <sup>6</sup> 2	AITSt <sup>6</sup> 2	LiSt <sup>6</sup> 2
폴리아소시아메이트 A,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>2</sup>	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063
반응시간	크립, 초 경화, 초	19 24	20 24	30 36	30 34	35 45	29 34
이형치		9	8	5	3	9	9

32	33	34	35	36	37	38
92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057
7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967	30 0.967
2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057
NaSt <sup>11</sup> 2	KSt <sup>12</sup> 2	CdSt <sup>15</sup> 2	HiSt <sup>20</sup> 2	FeSt <sup>21</sup> 2	BaSt <sup>22</sup> 2	CuSt <sup>23</sup> 2
152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063	152 1.063
15 18	16 20	15 18	15 25	30 45	16 30	12 18
9	7	5	9	9	9	9

[실시에 39,40 및 대조실시에 D 내지 T]

각종 성분을 사용하여 일반적인 공정을 수행한다. 이소시아네이트를 제외한 성분들을 함께 혼합한 다음, 23°C에서 여러 보관시간 동안 보관하고, 이어서 혼합한 다음, 성형한다. 조성물 및 결과는 하 기 표 IV에 나타나 있다.

[표 IV]

실시에 및 대조 실시에

성분 및 결과		O	P	Q	39	40	R	S	T
폴리올 B,	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057
폴리에테르아민 A,	pbw ahc <sup>2</sup>	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
폴리올 C,	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58
유해오염사르보신	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	-- --	2 0.0057	-- --	2 0.0057	-- --	4 0.011	-- --	-- --
올레산	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	-- --	-- --	2 0.008	-- --	2 0.008	-- --	4 0.014	-- --
신크스테아레이트	pbw <sup>1</sup>	--	--	--	2	2	--	--	4
폴리아리스시아네이트 A,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674	96.4 0.674
0시간 방치									
반응시간	크립, 초 경화, 초	10 15	22 30	25 35	10 15	15 25	33 47	37 49	15 17
이형치		0	2	4	9	9	5	7	0
24시간 방치									
반응시간	크립, 초 경화, 초	22 30	65 90	55 90	10 15	25 45	90 120	90 120	15 20
이형치		0	0	2	9	9	0	5	0
72시간 방치									
반응시간	크립, 초 경화, 초	30 30	55 90	45 90	10 15	18 45	90 ∞	90 120	18 20
이형치		0	2	2	9	9	0	0	0
312시간 방치									
반응시간	크립, 초 경화, 초	25 30	60 90	50 90	17 25	18 45	90 ∞	90 ∞	17 25
이형치		0	0	2	9	9	0	0	0

실시에 1 내지 40 및 대조실시에 A 내지 T에 따른 일반적인 공정은 대략적인 스크리닝 시험이다. 손으로 혼합한 조성물로부터 관찰한 결과는 기계로 혼합한 조성물과 항상 중복되지는 않는다. 기계 혼합에 의해서 제조된 조성물은 전형적으로 저압 기계 혼합방법이나 또는 고압 충격 혼합법을 이용한다. 혼합의 차이가 실시에 51 및 대조실시에 T에서 관찰된 주형으로부터의 이형의 차이로 나타난다 고 믿어진다.

## [실시에 41 내지 43 및 대조실시에 U 내지 Z]

참조의 제조모델(참조 : Krauss Maffei PU 40) 반응사출 성형기를 사용하여 이들 실시에 및 대조실시에를 행한다. 주형은 22"×26"×1/8"의 강철판 주형기(Steel laque Tool, 558.8mm×660.4mm×3.175mm)이다. 주형 표면을 깨끗이 하고 왁스칠을 하여 3번 완충시킨다. 사용된 조건은 다음과 같다.

## B-사이드

온 도 : 115° 내지 120° F(46.1° 내지 48.8°C)

사출압력 : 150bars(150kpa)

## A-사이드

온 도 : 120° F(48.8°C)

사출압력 : 150bars(150kpa)

사출속도 : ~150lbs/mim(1134g/s)

쇼트시간 : 1.5 내지 2초

성형온도 : 150° 내지 170° F(65.5° 내지 76.6°C)

이형시간 : 60초

후경화, 시간/온도 30분/250° F(180초/121.1°C)

성분 및 결과는 다음 표 V에 나타나 있다.

## [표 V]

## 실시에 및 대조 실시에

성분 및 결과		U	V	W	X	Y	Z	41	42	48
폴리올 B,	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	9.25 0.057	9.25 0.057	9.25 0.057	9.25 0.057	9.25 0.057	9.25 0.057	9.25 0.057	9.25 0.057	9.25 0.057
폴리에테르이민 A,	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	7.5 0.075	7.5 0.075	0 0	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
폴리올 C,	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58	18 0.58
은계산	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>2</sup>	---	4 0.014	8 0.011	---	3 0.011	3.3 0.012	---	3 0.011	---
동레오일시크루진	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>2</sup>	---	---	---	---	---	---	2 0.008	---	2 0.057
DETA14	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	---	---	2 0.097	---	---	---	---	---	---
EDA15	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	---	---	---	---	---	0.7 0.047	---	---	---
DEA16	pbw <sup>1</sup> ahc <sup>2</sup>	---	---	---	---	1.8 0.051	---	---	---	---
나프톨 올레이트	pbw <sup>1</sup>	---	---	---	1	---	---	---	---	---
아연 스테아레이트	pbw <sup>1</sup>	---	---	---	---	---	---	1	1	2
족매 A,	pbw <sup>1</sup>	0.2	0.7	0.8	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2
폴리이소시아네이트 A,	pbw <sup>1</sup> equiv <sup>2</sup>	99.3 0.694	99.3 0.694	99.3 0.694	99.3 0.694	99.3 0.694	99.3 0.694	99.3 0.694	99.3 0.694	99.3 0.694
인장 강도	Psi Mpa	3700 25.5	3800 26.2	3300 22.7	2600 17.9	3300 22.7	3900 26.9	3300 22.7	3200 22.1	3400 23.4
신장률, % 이형제 18		240 2	155 18	165 22	105 22	180 18	195 2	220 25	260 23	240 30

## [실시에 44 내지 46 및 대조실시에 AA]

이들 실시에 및 대조실시에에서는 서로 다른 RIM제조기(Cincinnati Milicron RIM-90) 및 실제원형부위를 사용한다. 사용된 조건은 다음과 같다.

## B-사이드

온 도 : 95° F(35°C)

사출압력 1900 : 내지 2100psi(12.4 내지 14.5Mpa)

## A-사이드

온 도 : 80° F(26.7°C)

사출압력 : 1600 내지 1900psi(11 내지 13.1Mpa)  
 사출속도 : 6.0 내지 3.5lbs/초(2.7 내지 1.6kg/s)  
 쇼트시간 : 1.8 내지 3.1초  
 성형온도 : 130° 내지 155° F(54.4° 내지 68.3°C)  
 이형시간 : 30 내지 60초  
 후경화, 시간/온도 : 60분/250° F(3600s/121.1°C)

플라크 주형은 P-20 공구강으로 제작한다. 주형 표면은 “슬라이드 주형 세척제” (Percy Harms Corp 제품)로 세척한다. 성형하기 전에 후속처리를 하지 않는다.

성분 및 결과는 다음 표 VI에 나타내었다. 이들 실시예 및 대조실시에 있어서, 각 계는 B사이드의 촉매 A 0.15중량% 및 촉매 B 0.1중량%를 가하여 촉매화한다.

[표 VI]

실시에 및 대조 실시예

성분 및 결과	44	45	46	AA
폴리올 B, pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057	92.5 0.057
폴리에테르아민 A, pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
DETDA17 pbw <sup>1</sup> ahe <sup>2</sup>	18 0.404	20 0.449	22 0.494	22 0.494
올레오일 사르코신 pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	2 0.0057	2 0.0057	2 0.0057	— —
아연 스테아레이트 pbw <sup>1</sup>	2	2	2	—
폴리이소시아네이트 pbw <sup>1</sup> equiv <sup>3</sup>	51.7 0.303	58.9 0.326	63.1 0.350	63.1 0.350
이형제 18(나 금속)	35+	35+	35+	0
연속이형제 19(나 금속)	35+	70+	105+	--
인장 강도 Psi Mpa	2800 19.3	2800 19.3	3100 21.4	-- —
신장율, %	230	240	240	--
DIE C 인열강도 Pli kn/in	500 87.6	500 87.6	500 87.5	-- --
압축 계수 Psi Mpa	26000 179.1	30000 206.7	38000 261.8	-- —

주 : (표 1-VI)

1pbw=중량부

2ahe=활성 수소당량(pbwt(분자량+산소원자 또는 질소원자에 부착된 산소원자의 수))

3equiv = 당량

11NaSt = 나트륨 스테아레이트

4ZnSt = 아연 스테아레이트

12KSt = 칼륨 스테아레이트

5MgSt = 마그네슘 스테아레이트

13CdSt = 카드뮴 스테아레이트

6CaSt = 칼슘 스테아레이트

14DETA = 디에틸렌트리아민

7AlMSt = 알루미늄 모노스테아레이트

15EDA = 에틸렌디아민

8AlDSt = 알루미늄 디스테아레이트

16DEA = 디에탄올아민

9AlTSt = 알루미늄 트리스테아레이트

17DETD = 디에틸톨루엔디아민

10LiSt = 리튬 스테아레이트

18NO. CF RELEASES = 연속이형제번호, 실시예에서 주형에서의 정착이 나타나지않는 파트 번호를 기록한 후 작동을 중지한다.

19CONSECUTIVE = 앞의 실험을 포함하는 연속이형제로 시험. 주형에서 정착이 관찰되지 않음.

20NiSt = 니켈 스테아레이트

22BaSt = 바륨 스테아레이트

21FeSt = 제1철 스테아레이트

23CuSt = 제2구리 스테아레이트

[대조 실시예 A B]

B-사이드 조성물

93중량부의 폴리올 B 7중량부의 폴리에테르아민 A 18중량부의 디아민 A

제 조

애드미랄(Admiral) 400-2HP 반응 사출 성형(RIM)기의 폴리올 탱크에 931b(42.2kg)의 폴리올 B를 가한 다음, 71b(3.2kg)의 폴리에테르 아민 A 및 181b(8.2kg)의 디아민 A를 가한다. 탱크를 닫은 다음, 무수질소로 가압(9Psi, 62KPa)한다. 탱크속의 교반기를 작동시킨 다음, 저압 펌프, 이어서 고압 펌프를 작동시킨다. 균일한 용액이 얻어질때까지, 액체를 약 40분(2400s) 동안 순환시킨다. 다음의 촉매, 촉매 A 및 촉매 B 각각의 B-사이드 0.1중량%를 가하여 계를 촉매화 시킨다.

기계는 폴리이소시아네이트 B를 A-사이드 성분으로서 사용하여 B-사이드/A-사이드의 중량비 가1.87이고 지수가 105가 되게 눈금을 굽는다.

샘플 플래그(plaque)를 다음 조건하에서 제조한다. 쇼트 시간은 2초이고, 이형시간은 60초이다.

폴리올(B-사이드) (이소시아네이트(A-사이드))

사출압력, Psi	2000	2000
Pka	13790	13790
성분온도 ° F/° C	100/37.8	100/37.8
주형온도 ° F/° C	150/65.6	150/65.6

14" × 12" × 1/8" (356mm × 305mm × 3.18mm)의 플래그를 만드는 크롬 강철 플래그 주형에 일부를 넣은 다음, 약 470g의 중량이 되게 한다.

주형 제조

일부를 주형에 넣기 전에 특허물 주형 크리너(Cleaner)로 주의깊게 세척하여 앞의 중합체의 흔적을 완전히 제거한다. 이어서, 주형을 건조시킨 다음, 연마시킨다. 더이상 주형을 제조하지 않는다.

결 과

부분 1. 살짝 당기면 플래그가 주형에서 이형된다.

부분 2. 플래그를 주형에서 분리시키기 위해 세게 당겨야 한다.

부분 3. 플래그가 주형에 고착되어 있으므로 제거하기가 매우 어렵다. 플래그를 벗겨 내어도 일부는 주형에 고착된 상태로 남는다. 이것은 매우 좋지 않다.

[실시예 47]

"B-사이드" 조성물

93 중량부의 폴리올 B

18 중량부의 디아민 A

7 중량부의 폴리에테르아민 A

2.5 중량부의 스테아린산 아연

제 조

631b(28.6kg)의 폴리올 B를 평량하여 가열기 및 교반기가 장치되어 있는 25ga11on(0.095m<sup>3</sup>)들이 스테인레스 스틸 용기에 가한다. 상기 용기에 71b(3.2kg)의 폴리에테르아민 A 및 2.51b(1.13g)의 아연 스테아레이트를 첨가한다. 이 혼합물을 교반하면서 약 45분(2700s)간 약 85°C로 가열하면, 약간 혼탁한 용액이 수득된다. 이 액체를 애드미랄 400-2HP(RIM) 기계의 폴리올 탱크에 넣은 후, 폴리올 B잔류물301b(13.6kg)를 181b(8.2kg)의 디아민 A와 함께 첨가한다. 이 탱크를 밀폐시키고 가압시킨 후, 대조실시예 A B에서 기술한 바와 같이 재순환시킨다. 기계 조건 및 B-사이드/A-사이드의 비율, 지수 및 이소시아네이트는 주형 제조시의 대조실시예 AB에서와 동일하다.

결 과

부분 1에서 16까지를 제조한 다음, 주형에 고착되거나 접촉된 흔적없이 성형으로 부터 제거한다. 가공된 플래그(plaque)의 표면은 우수하다. 이 시험은 부분 16에서 임의로 종결한다.

[실시예 48]

2.51b(1.13kg)의 아연스테아레이트 대신에 2.51b(1.13kg)의 아연 라우레이트를 사용하여 실시예 47의 조성물을 변화시킨다. 제조방법 및 기타 모든 조건은 실시예 47에서와 동일하다.

결 과

부분 1에서 19까지를 제조한 다음, 주형에 고착되거나 접촉된 흔적없이 주형으로 부터 제거한다. 이 시험은 부분 19에서 임의로 종결한다.

[실시예 49]



실시에 47에서와 같은 제조방법 및 기계 조건을 사용하되, 0.51b(0.23kg)의 아연스테아레이트를 사용한다.

#### 결 과

부분 1에서 15까지를 고착되거나 접촉된 흔적없이 수득한다. 이 시험은 부분 15에서 임의로 종결한다.

#### [실시에 50]

실시에 47에서와 같은 제조방법 및 기타 모든 조건을 사용하되, 2.51b(1.13kg)의 아연 스테아레이트 대신에 61b(2.7kg)의 아연 스테아레이트를 첨가한다.

#### 결 과

부분 1에서 16까지를 주형에 고착되거나 접촉됨이 없이 제조하여 부분 16에서 임의로 종결한다.

#### 대조실시에 AC

#### B-사이드조성물

93중량부의 폴리올 B, 7중량부의 폴리에테르아민 A, 18중량부의 폴리올 C

#### 제 조

디아민 A 대신에 폴리올 C를 사용하는 것을 제외하고는 대조실시에 AB에서와 같은 방법으로 계를 제조한다.

A-사이드 성분으로서 폴리이소시아네이트A를 지수 103에서 사용한다. 대조실시에 AB에서 기술한 바와 같이 결정체를 사용한다. 대조실시에 AB에서와 같은 기계조건을 사용한다. 또한, 대조실시에 AB에서와 같은 주형 제조방법을 사용한다.

#### 결 과

부분 1. 부분적 이형

부분 2. 대량 접촉, 부분적인 표면의 파손

#### [실시에 51]

2.51b(1.13kg)의 아연 스테아레이트가 첨가된 대조실시에 AC에서와 같은 조성물.

디아민 A 대신에 폴리올 C를 사용하는 것을 제외하고는 실시에 47에서와 같은 제법.

대조실시에 AC에서 사용된 것과 같은 기계조건 및 이소시아네이트. 주형의 제조방법은 전술된 바와 동일하다.

#### 결 과

부분 1 내지 12를 주형에 고착 또는 접촉시키지 않고 제조한다. 시험은 부분 12 이후에 임의로 종결한다.

#### [실시에 52 및 대조실시에 AD]

본 시험은 애드미랄 400-2HP RIM 기계와 스텐레스스틸 플래그 주형[12" × 14" × 1/8"(305mm × 356mm × 3.18mm)]을 사용하여 수행한다. 주형은 사용하기 전에 처리하지 않는다. 조성 및 조건은 하기와 같다.

폴리이소시아네이트(A-사이드)

폴리이소시아네이트 100을 NCO 지수 103을 제공하는 양으로 사용한다.

폴리올(B-사이드 제형)

50pbw 폴리에테르아민 C

50pbw 혼합물(93중량%의 폴리올 B 및 7중량%의 폴리에테르아민), 18pbw 디아민 A, 0내지 2pbw 스테아르산아연, 0.05중량% 촉매 B, 0.05중량% 디부틸 틴디라우레이트(T-12 : M&T Chemiac로 부터)

#### 조 건

A/B 중량비...0.465/1 115° F(46.7°C)...반응온도 2400psig(16548kpa계기)...사출압력 145° F(62.8°C)...성형온도 60초...이형시간

#### 결 과

아연 스테아레이트를 폴리올(B-사이드)에 첨가시키기 전에 몇개의 플래그를 제조한다. 이들 플래그는 주형으로부터 플래그를 분리시키는데에 상당한 힘이 필요하다. 아연 스테아레이트를 폴리올(B-사이드)조성물에 첨가한 후, 시험을 종결시키는 물질상에 폴리올(B-사이드)이 위치되기 전에 17개의 부분을 중합체 구성 또는 고착없이 제조한다. 이들 부분중의 얼마간은 사실상 주형의 개구시에 주형으로부터 이탈된다.

#### [실시에 53]

본 시험은 애드미랄 400-2HP RIM 기계 및 스텐레스스틸 플래그주형[12" × 14" × 1/8"(305mm × 365mm

×3.18mm)]을 사용하여 실시한다. 주형의 한면을 외부 이형제로 처리한다. 7번째의 샘플을 이형한 후, 주형 전체가 분리된 금형이 되도록 외부 이형제로 처리한 면으로부터 이형제를 박리시킨다.

조성 및 조건은 다음과 같다.

폴리이소시아네이트(A-사이드)

폴리이소시아네이트 B를 NCO 지수 103을 제공하는 양으로 사용한다.

폴리올(B-사이드 제형)

100pbw 폴리올 P, 25pbw 디아민 A, 2pbw 아연스테아레이트, 2pbw 올레오일 사코신, 0.1% 촉매 A, 0.1% 촉매 B

조 건

A/B 중량비 0.5/1, 반응온도 100° F(37.8°C), 성형온도 140° F(60°C), 사출 압력 2000psig(13790킬로파스칼 게이지), 이형시간 60초

조성물은 금형의 한면으로 부터 17개의 샘플을 이형시키며, 금형의 양면으로부터 10개의 샘플을 이형시킨다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

(A) 적어도 하나의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 물질 또는 이들 물질의 혼합물로부터 유도된 유기물질의 금속염(여기에서, 금속은 원소의 주기율표상 I 족 또는 II 족의 금속원소, 알루미늄, 크롬, 몰리브덴, 철, 코발트, 니켈, 주석, 납, 안티몬 또는 비스무스중에서 선택된다) 적어도 하나 이상 ; (B) 1급 아민 및 2급 아민 그룹 중 어느 하나의 그룹 또는 양자의 혼합그룹을 다수개 함유하며, 임의로는 하이드록실 및/또는 티올 그룹을 함유하는 적어도 하나 이상의 활성 수소-함유 물질(여기에서, 1급 아민그룹 및/또는 2급 아민 그룹을 함유하는 성분(B)와 성분(A)는 적어도 2:1의 중량비로 존재한다) ; 및 임의로는 (C) 적어도 하나의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 유기물질 또는 이들 물질의 혼합물 적어도 하나 이상(여기에서, 성분(A),(B), 및 존재하는 경우, (C) 중의 적어도 하나는 적어도 하나의 친유성 그룹을 함유한다)로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물 및 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트 또는 이들의 혼합물로부터 제조된 성형품에 이형성을 제공하는 활성수소-함유 조성물.

### 청구항 2

(A) 적어도 하나의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 물질 또는 이들 물질의 혼합물로부터 유도된 유기물질의 금속염(여기에서, 금속은 원소의 주기율표상 I 족 또는 II 족의 금속원소, 알루미늄, 크롬, 몰리브덴, 철, 코발트, 니켈, 주석, 납, 안티몬 또는 비스무스 중에서 선택된다) 적어도 하나 이상 ; (B) 1급 아민 및 2급 아민 그룹중 어느 하나의 그룹 또는 양자의 혼합그룹을 다수개 함유하는 적어도 하나 이상의 활성수소-함유물질(여기에서, 성분(A)와 (B)는 적어도 1 : 2의 중량비로 존재한다); 및 임의로는 (C) 적어도 하나의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유산 그룹을 함유하는 유기물질 또는 이들 물질의 혼합물 적어도 하나 이상(여기에서, 성분(A),(B) 및 존재하는 경우, (C)중의 적어도 하나는 적어도 하나의 친유성 그룹을 함유한다)로 이루어짐을 특징으로 하며, 활성수소-함유 조성물에 첨가할 수 있는 내부 이형 조성물.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 내부 이형 조성물과 혼합하고자 하는 활성수소-함유 조성물이 1급 아민 또는 2급 아민 그룹중 어느 하나의 그룹 또는 양자의 혼합그룹을 다수개 함유하는 적어도 하나 이상의 활성수소-함유 물질을 성분(A)에 대한 중량비가 적어도 2 : 10이 되도록 충분한 양을 함유하는 경우에 성분(A)로 이루어짐을 특징으로 하는 내부 이형 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 성분(A) 중의 금속이 리튬, 나트륨, 칼륨, 구리, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 주석, 납, 안티몬, 비스무스 또는 이들의 혼합물인 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 성분(A) 및, 존재하는 경우, 성분(C)가 실옥산쇄 골격 또는 적어도 하나의 말단 또는 펜던트 포화 또는 불포화 탄화수소쇄(여기에서, 탄화수소는 성분(A) 또는 (C)가 아미도 그룹을 함유하는 경우에는 8개 내지 22개의 탄소원자를 함유하며, 아미도 그룹을 함유하지 않을 경우에는 10 내지 22개의 탄소원자를 함유한다)를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 1급 아민그룹 및/또는 2급 아민 그룹을 함유하는 성분(B)의 부분이 평균 분자량이 적어도 60인 알킬렌 폴리아민 또는 폴리알킬렌 폴리아민; 탄소수 6 내지 22의 지방족 1급 또는 2급 아민; 방향족 치환되거나 하이드로카빌 치환되거나 또는 할로겐환 치환된 탄소수 6 내지 22의 아민 또는 폴리아민; 탄소수 6 내지 22의 지환족 또는 하이드로카빌 치환된 지환족 아민 또는 폴리아민; 탄소수 4 내지 22의 헤테로사이클릭아민 또는 폴리아민, 또는 하이드로카빌 치환된 헤테로 사이클릭

아민 또는 폴리아민; 탄소수 2 내지 22의 알칸올 아민 또는 폴리아민; 분자당 적어도 2개 이상의 옥시알킬렌 또는 할로메틸 또는 방향족 치환된 옥시알킬렌 그룹을 함유하는 폴리옥시알킬렌 또는 할로메틸 방향족 치환된 폴리옥시알킬렌아민 또는 폴리아민; 또는 이들의 혼합물인 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 성분(B)에 대한 성분(A)의 중량비가 0.001:1 내지 0.15: 1인 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 성분(B)에 대한 1급 및/또는 2급 아민 그룹을 함유하는 모든 화합물의 중량비가 0.002 : 1 내지 1 : 1인 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 성분(C)가 존재할 경우, 성분(B)에 대한 성분(C)의 중량비가 0.05 : 1 이하가 되는 양으로 존재하는 조성물.

#### 청구항 10

폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트 또는 이들의 혼합물을 "A-사이드" 성분으로서 사용하고, 적어도 하나의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 물질 또는 이들 물질의 혼합물로부터 유도된 유기물질의 금속염(여기에서, 금속은 원소의 주기율표상 1 족 또는 11족의 금속원소, 알루미늄, 크롬, 몰리브덴, 철, 코발트, 니켈, 주석, 납, 안티몬 또는 비스무스 중에서 선택된다) 적어도 하나 이상; 1급 아민 및 2급 아민 그룹중 어느 하나의 그룹 또는 양자의 혼합그룹을 다수개 함유하며, 임의로는 하이드록실 및/또는 티올 그룹을 함유하는 적어도 하나 이상의 활성 수소-함유물질(여기에서, 1급 아민 그룹 및/또는 2급 아민 그룹을 함유하는 성분(B)와 성분(A)는 적어도 2 : 1의 중량비로 존재한다); 및 임의로는 적어도 하나의 카복실산 그룹, 인-함유 산 그룹 또는 붕소-함유 산 그룹을 함유하는 유기물질 또는 이들 물질의 혼합물 적어도 하나 이상(여기에서, 성분(A), (B), 및 존재하는 경우, (C)중의 적어도 하나는 적어도 하나의 친유성 그룹을 함유한다)로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물 및 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트 또는 이들의 혼합물로부터 제조된 성형품에 이형성을 제공하는 활성 수소-함유 조성물을 "B-사이드" 성분으로서 사용하여 이들을 혼합한 다음, 적절한 주형에 사출시킴을 특징으로 하는 성형 중합체 생성물을 제조하는 방법.