(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08G 71/02

(45) 공고일자 1991년06월12일
(11) 공고번호 91-003769

(21) 출원번호	특1990-0011686(분할)	(65) 공개번호
(22) 출원일자	1990년07월31일	(43) 공개일자
(62) 원출원	특허 특1986-0008033 원출원일자 : 1986년09월25일	
(30) 우선권주장	780115 1985년09월25일 미국(US)	
---	---
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 리차드 지. 워터맨 미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보토 로우드 다우센터 2030
(72) 발명자	제임스 에이취. 유엔 미합중국 텍사스 77586 시 브루크 탤로우드 드라이브 422 존 오. 구 에레로 미합중국 텍사스 77571 라포트 샤몽스트리트 9911
(74) 대리인	이병호

심사관 : 강석주 (책자공보 제2322호)

(54) 폴리우레아 탄성중합체 및 이의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

폴리우레아 탄성중합체 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리우레아 탄성중합체 및 보다 특히는 반응사출성형된(RIM) 폴리우레아 탄성중합체 및 상기 탄성 중합체의 제조시에 사용되는 방향족 아민 증량제 배합물 및 폴리아민 혼합물에 관한 것이다.

폴리우레탄-폴리우레아 중합체는 당해 분야에 잘 알려져 있다. 미합중국 특허 제 4,218,543 호에는 유리 폴리이소시아네이트, 중합체성 폴리올, 및 특히 디에틸톨루엔 디아민(DETDA)에 의해 예시되는 형태의 다양한 폴리아민 증량제의 RIM 공정에 의한 폴리우레탄-폴리우레아의 제조방법과 관련된 선행기술에 대한 포괄적인 재검토가 기술되어 있다. RIM 법에 의한 탄성 중합체성 폴리우레탄-폴리우레아 중합체의 제조에의 향상에 관하여는 각각 디아민과 글리콜과의 증량제 혼합물의 용도 및 이소시아네이트 말단 예비 중합체의 용도를 기술하는 미합중국 특허 제 4,296,212 호 및 제 4,374,210 호에 보고 되어있다.

상기 인용된 미합중국 특허 제 4,218,543 호에 상응하는 영국 특허 제 1,543,258 호에는 아민 증량제로서 유용한 활성 방향족 디아민 또는 고급 폴리아민이 기술되어 있다. 대응 특허에는 또한 DETDA형 디아민 외에 4,4′-디아미노 디페닐메탄과 같은 디아민류, 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리아민류의 액체 혼합물 및 어떤 폴리아민 형태의 혼합물이 기술되어 있다. DETDA형 디아민이 바람직하며, 특정한 혼합물 또는 혼합물을 설명하는 실시예는 문헌에 기술되어 있지 않다.

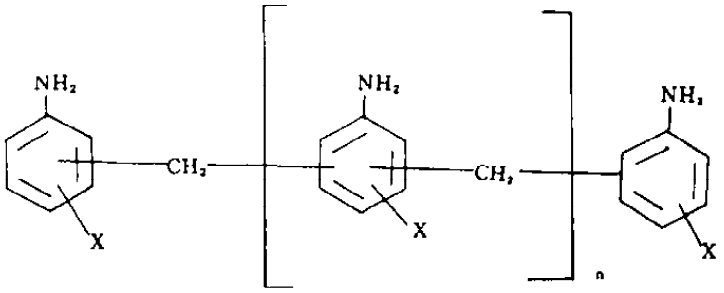
미합중국 특허 제 4,048,105 호에는 폴리올, 메틸렌폴리올(페닐아민), 및 임의의 알킬렌 디올 또는 트리올로부터 유도된 폴리우레탄 RIM 생성물을 제조하는 방법이 기술되어 있다.

최근에, 미합중국 특허 제 4,433,067 호에는 아민의 중합체성 폴리올 성분을 RIM 제조된 증량된 폴리우레탄 폴리올로 대체시키면 내열성이 개선된 폴리우레아 중합체가 생성된다는 사실이 기술되어 있다.

선행기술의 RIM 제조된 모든 폴리우레아 탄성중합체중에서, 바람직한 방향족 디아민 증량제는 입체적으로 방해된 DETDA 형태이었다. 이들 제형은 고품질의 탄성중합체를 제공하는 반면에 다음과 같은 특정의 결점을 지닌다 : 첫째, DETDA형 아민은 값이 비싸고, 둘째, 최적의 물리적 특성을 갖도록 하기 위하여 비교적 고순도의 p,p'-메틸렌비스 (페닐 이소시아네이트)로 제한된다는 점이다. o,p'-이성체 함량이 높은 메틸렌 비스 (페닐 이소시아네이트)의 사용은 모든 폴리우레아 탄성중합체에서 허용됨을 알 수 있지만(참조 : 미합중국 특허 제 4,448,904 호), 최적 특성은 아직도 p,p'-순도가 가장 높은 이소시아네이트에 의해 수득된다.

본 발명의 발명자는 본 발명에 이르러 DETDA형 아민 증량제의 일부가 폴리메틸렌 폴리페닐아민 성분에 의해 치환된 부류의 RIM 폴리우레아 탄성중합체를 발견하였다. 폴리메틸렌 폴리페닐아민을 사용하면 선행 기술의 물질에 비하여 특성이 저하됨이 없이도 본 발명의 중합체의 전반적인 비용이 실질적으로 감소된다. 실제로, 몇몇 경우에 있어서, 중합체 특성은 폴리메틸렌 폴리페닐아민 증량제 성분을 사용하여 개선시킬 수 있다. 또한, o,p'- 이성체 함량이 높은 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 성분은 생성된 중합체 특성을 손실시키지 않고도 사용할 수 있다.

본 발명은 방향족 아민 배합물 및 그를 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 배합물은 폴리우레아 탄성중합체의 반응사출성형시 증량제로서 사용될 경우 특히 적절하며, (a) 각 아민 그룹에 대하여 하나 이상의 오르토 위치가 저급 알킬 그룹에 의해 치환된 방향족 디아민 ; 및 (b) 일반식(I)의 폴리메틸렌 폴리페닐아민으로 이루어짐을 특징으로 한다.



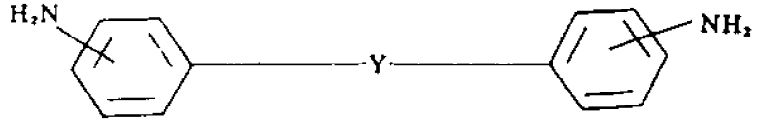
(I)

상기식에서 n 이 0.1 내지 0.7의 평균값을 가지며, X는 수소, 할로겐, 또는 저급-알킬중에서 선택된다.

본 발명은 또한 폴리아민 혼합물 및 그의 제조방법에 관한 것이며, 상기 혼합물은 폴리우레아 탄성중합체의 반응사출성형시에 사용하기에 특히 적절하며 ; (i) 하나 이상의 아민 말단 폴리에테르 및 (ii) 방향족 아민 증량제 배합물(a)와 (b)로 이루어짐을 특징으로 한다.

본 발명은 또한 반응사출성형된 폴리우레아 탄성중합체 및 방향족 폴리이소시아네이트, 하나 이상의 아민 말단 폴리에테르, 및 전술한 방향족 아민 배합물(a)와 (b)로 이루어짐을 특징으로 하는 증량제 혼합물을 반응사출성형시키는 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, RIM 탄성중합체는 방향족 폴리이소시아네이트 및 상기 (i)및 (ii)로 이루어진 폴리아민 혼합물로부터 제조할 수 있다.

용어 "방향족 디아민"은 방향족 탄화수소의 2개의 핵 수소원자를 $-NH_2$ 그룹으로 대체시켜 수득한 방향족 디아민을 의미하며, 여기에서 방향족 탄화수소는 6개 내지 12개의 방향족 탄소원자를 함유하며, 페닐렌, 톨릴렌, 나프틸렌 및 일반식(II)의 방향족 디아민을 포함한다.



(II)

상기식에서, Y는 단일 결합, $-SO_2-$, , -O- 및 C_1-C_4 저급-알킬렌중에서 선택된다.

용어 "할로겐"은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 의미한다.

용어 "저급 알킬"은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 이들의 이성체 형태와 같은 탄소수 1 내지 4의 알킬을 의미한다.

용어 "아민 말단 폴리에테르"는 1급 또는 2급 아민 작용가가 2 내지 6이며, 수평균 분자량이 약 1500이상인 1급 또는 2급 아민 말단 폴리에테르를 의미한다.

본 발명의 개선된 RIM 폴리우레아 탄성중합체는 선행기술에서 언급된 RIM 공정, 장치 및 적절한 성분들을 사용하여 제조할 수 있다. 이에 대한 상세한 설명 및 예는 상기에 인용한 문헌[예 : 미합중국 특허 제 4,218,543 호, 제 4,296,212 호, 제 4,374,210 호 및 제 4,433,067 호]에 기재되어 있다.

사용하는 성분은 미합중국 특허 제 4,433,067 호에 기술된 방향족 폴리이소시아네이트, 아민 말단 폴리에테르 및 입체적으로 방해된 방향족 디아민 증량제일 수 있다 :

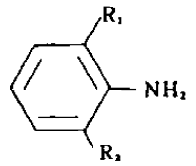
본 발명의 신규성은 선행기술의 방향족 디아민 증량제의 50중량%를 상기 정의된 (a)와 (b)의 특정한 신규 방향족 아민 증량제 배합물을 제공하는 일반식(I)의 폴리메틸렌 폴리페닐아민으로 대체시키는 데 있다. 편리하게는, 증량제 배합물은 (a) 방향족 디아민 99 내지 50중량% 및 (b) 폴리메틸렌 폴리페닐아민 1 내지 50중량%를 포함한다. (a)가 95 내지 70중량%이고 (b)가 5 내지 30중량%인 것이 바람직하다.

성분(a) 및 (b)가 탄성 중합체의 RIM 제조시에 함께 생성할 수 있 다. 이들은 예비혼합된 액체 혼합물로서 본 발명의 실시양태에 임의로 사용할 수 있다. 성분들을 함께 혼합하여 사용전에 수송 또는 무기한 저장을 할 수 있는 액상의 방향족 아민 증량제를 형성시킬 수 있다. 두 성분은 모두 혼합전에 액체일 수 있으며, 따라서 서로 용이하게 가용성일 수 있다. 어느 한 성분이 폴리메틸렌 폴리페닐아민 성분을 보다 쉽게 생성되도록 하는 저융점고체인 경우에, 액체 혼합물은 이들을

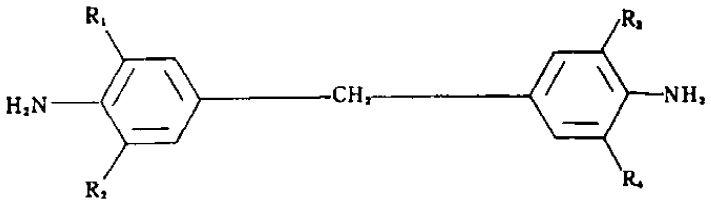
주위온도[즉, 20℃ 또는 약간 상승된 온도(예 : 30 내지 100℃)]에서 함께 혼합시켜 한 성분이 다른 성분중에 용해되도록 촉진시키고, 바람직하게는 공기를 함유하지 않도록 함으로써 용이하게 수득된다.

디아민의 예는 상기 인용된 문헌에 기재되어 있으며, 전술한 정의에 속하고 분자량 범위가 135 내지 450인 디아민이면 어느 것이나 포함된다. 바람직하게는, 각각의 아미노 그룹에 대하여 모든 오르토 위치를 저급-알킬 그룹으로 치환시키는 것이 바람직하다.

방향족 아민의 예로는 1, 3-디메틸-2, 4-디아미노벤젠, 1, 3-디에틸-2, 4-디아미노벤젠, 1, 3-디메틸-2, 6-디아미노벤젠, 1, 4-디에틸-2, 5-디아미노벤젠, 1, 4-디이소프로필-2, 5-디아미노벤젠, 1, 4-디부틸-2, 5-디아미노벤젠, 1, 3, 5-트리에틸-2, 4-디아미노벤젠, 1, 3, 5-트리이소프로필-2, 4-디아미노벤젠, 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 4-디아미노벤젠, 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 6-디아미노벤젠(및 다양한 비율의 후자 두 디아민의 혼합물), 3급-부틸벤젠디아민, 2, 3-디메틸-1, 4-디아미노나프탈렌, 2, 6-디메틸-1, 5-디아미노나프탈렌, 2, 6-디이소프로필-1, 5-디아미노나프탈렌, 2, 6-디부틸-1, 5-디아미노나프탈렌, 3, 3′, 5, 5′-테트라메틸-벤지딘, 3, 3′, 5, 5′-테트라이소프로필-벤지딘, 3, 3′, 5, 5′-테트라메틸-4, 4′-디아미노디페닐메탄, 3, 3′, 5, 5′-테트라에틸-4, 4′-디아미노디페닐메탄, 3, 3′, 5, 5′-테트라이소프로필-4, 4′-디아미노디페닐메탄, 3, 3′, 5, 5′-테트라부틸-4, 4′-디아미노디페닐메탄, 3, 5-디에틸-3′-메틸-2, 2′-디아미노디페닐메탄, 3, 5-디이소프로필-3′-메틸-2′, 4-디아미노디페닐메탄, 3, 3′-디에틸-2, 2′-디아미노디페닐메탄, 3, 3′, 5, 5′-테트라메틸-4, 4′-디아미노벤조페논, 3, 3′, 5, 5′-테트라이소프로필-4, 4′-디아미노벤조페논 ; 3, 3′, 5, 5′-테트라에틸-4, 4′-디아미노디페닐에테르, 3, 3′, 5, 5′-테트라이소프로필-4, 4′-디아미노디페닐에테르 ; 3, 3′, 5, 5′-테트라이소프로필-4, 4′-디아미노디페닐 설폰 ; 및 일반식(III)의 치환된 아닐린 또는 2개 이상의 이러한 치환된 아닐린을 산성 조건하에서 포름 알데히드와 축합반응시켜 일반식(IV)의 치환된 디아미노디페닐메탄을 수득함을 특징으로 하여 수득된 생성물이 있으며, 이로써 제한되지는 않는다.



(III)



(IV)

상기식에서, R_1 및 R_3 는 수소 및 저급 알킬중에서 선택하고, R_2 및 R_4 는 저급 알킬이다. 단일 치환된 아닐린(III)만을 사용하여 (IV)을 제조하는 경우 그룹 R_1 및 R_3 는 동일하며 R_2 및 R_4도 동일하다. 상기 반응에서 2개의 상이하게 치환된 아닐린을 사용하는 경우, 생성물은 일반식(IV)에 상응하는 다수의 상이한 메틸렌디(아닐린)의 혼합물일 것이다.

바람직한 그룹의 다아민은 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 4-디아미노벤젠, 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 6-디아미노벤젠 및 다양한 비율의 이들의 혼합물, 1, 3, 5-트리에틸-2, 4-디아미노벤젠, 3, 3′, 5, 5′-테트라이소프로필-4, 4′-디아미노디페닐메탄, 및 3급-부틸벤젠디아민을 포함한다.

전술한 디아민중에서 가장 바람직한 것은 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 4-디아미노벤젠, 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 6-디아미노벤젠, 및 다양한 비율의 이들의 혼합물이다(일반적으로 DETDA로서 알려져 있다).

일반식(I)로 정의되는 폴리메틸렌 폴리페닐아민 성분(b)은 본 발명에서 사용할 수 있는 각종 아민 작용기의 다양한 혼합물 및 모든 이성체 변형물을 포함한다. 바람직한 폴리아민 X가 수소이고, n 이 0.25 내지 0.35의 평균값을 갖는 폴리아민이다.

n 이 가장 낮은 평균값일 때, 혼합물중의 2작용성 메틸렌디아닐린 성분의 농도가 가장 높은 농도이라는 것과 이와 반대의 경우가 당해 분야의 전문가에 의해 용이하게 이해될 것이다. 메틸렌디아닐린을 본 발명에 따른 성분(b)로서 사용할 수는 있지만, n이 0.1이상, 바람직하게는 0.25 내지 0.35평균값을 갖는, 일반식(I)로 정의되는 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

따라서, 폴리메틸렌 폴리페닐아민은 20 내지 95중량%의 메틸렌디아닐린 및 작용가가 2이상인 폴리메틸렌 폴리페닐아민을 포함하는 잔여물을 포함한다. 바람직하게는, 혼합물중의 메틸렌디아닐린 농도는 25 내지 85중량%이다.

혼합물 중에 존재할 수 있는 이성체에 관하여, 본 발명은 폴리메틸렌 폴리페닐아민이 수득될 수 있는 모든 이성체 변형을 포함한다. 즉 일반식(I)에는 메틸렌디아닐린이 4, 4′-이성체, 2, 4′-이성체 또는 다양한 비율의 이들 두 개 이성체의 혼합물이 포함된다. 또한, 최소 비율의 2, 2′-이성체를 포함할 수도 있다. 상응하는 이성체 변형은 혼합물중에 존재하는 보다 높은 아민 작용과 성분에 적용됨을 알 수 있다.

상기 정의된 아민 말단 폴리에테르 성분은 작용가가 2 내지 4이고, 분자량이 2000 내지 8000인 1급 아민 말단 폴리에틸렌옥시-폴리프로필렌옥시 폴리에테르인 것이 바람직하다. 가장 바람직한 것은 작

용가가 2 내지 3이고, 1급 아민 그룹을 함유하는 것이다. 이들 아민 말단 폴리에테르 및 이들의 제법에 대한 상세한 내용은 상기 인용된 미합중국 특허 제 4,433,067 호에 기술되어 있다.

일반적으로 말해서, 전술한 신규 방향족 아민 증량제 배합물[이후부터 성분(ii)라 한다]의 비율과 관련하여, 사용되는 아민 말단 폴리에테르 성분 [이후부터 성분(i)이라한다]의 비율은 생성된 폴리우레아의 연한 세그먼트 및 단단한 세그먼트 함량을 조정한다. 용어 "연한 세그먼트 및 단단한 세그먼트"는 각각 고분자량 아민 말단 폴리에테르 및 증량제 배합물을 갖는 폴리이소시아네이트 성분으로부터 유도된 가교결합을 의미한다.

(i)과 (ii)의 상대적인 비율은 인장 탄성률, 내열성 등과 같은 중합체 특성을 궁극적으로 조정하는 목적하는 단단한 세그먼트 함량에 따라 변할 수 있다. 일반적으로, 단단한 세그먼트 함량이 높을수록 생성 중합체의 탄성률 특성이 높아진다. 따라서, 본 발명의 생성물에 대하여 바람직한 물리적 특성을 만족시키기 위해서, (i) 및 (ii)의 필요 비율을 결정하는 것은 간단한 문제이다.

편리하게는, 성분(i)은 (i) 및 (ii)의 총 중량을 기준으로 하여 80 내지 55중량% 이내의 양으로 사용할 수 있으며, (ii)는 20 내지 45중량%의 범위로 존재한다. (i) 및 (ii)는 바람직하게는 각각 75 내지 60% 및 25 내지 40% 이내의 양으로, 가장 바람직하게는 70 내지 65% 및 30 내지 35% 이내의 양으로 사용한다.

아민 말단 폴리에테르(i)은 폴리우레아를 제조할 때, 다른 반응물과 함께 RIM 혼합 헤드에 모을 수 있다. 본 발명의 임의의 실시양태에서 이들을 증량제 배합물과 혼합하여 (i) 및 (ii)를 전술한 비율로 포함하는 신규한 액상 폴리아민 혼합물을 형성시킬 수 있다.

편리하게는 액상 폴리아민 혼합물은 유리하게 저장, 운반, 펌프할 수 있으며, 폴리이소시아네이트와의 반응을 위해서 B성분으로서 또는 RIM 반응 동안에 A성분으로서 사용할 수 있다. 본 발명의 폴리우레아의 RIM 제조방법은 2개의 반응물 스트림 A와 B의 사용에만 국한되지 않으며, 모든 활성 수소 함유 성분은 안정한 액상 예비 혼합물로서 용이하게 사용할 수가 있다는 사실로 2가지의 스트림 방법을 특히 바람직하게는 만든다.

본 발명의 폴리아민 혼합물로부터 발생하는 뜻밖의 추가의 이익들중 한가지는 방향족 아민 증량제중 하나의 농도를 (i) 및 (ii)의 혼합물 이내에서 변화시키면 생성된 탄성중합체 특성이 전반적인 혼합물 당량에 현저한 영향을 미치지 않으면서도 조정할 수 있다는 것이다. 이러한 이점은 (ii)중의 (a)와 (b)부위를 유사한 아민 당량을 갖도록 의도적으로 선택할 수 있기 때문에 발생한다. 따라서, RIM 방법에서 성분에 대한 최적의 A : B중량 또는 용적비를 일단 고정시키면, B성분은 A : B비율에 전체적인 영향을 미치지 않으면서도 변화된 그의 성분을 함유할 수 있다.

본 발명의 중합체중의 1급 증량제가 방향족 아민 성분(a)와 (b)인 경우, 분자량이 60 내지 400인 최소량(120중량% 이하)의 증량제 디올을 포함하는 것이 본 발명의 방법의 범위내에 속한다. 증량제 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 1, 4-부탄디올, 1, 6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜 및 분자량이 200인 폴리에틸렌 글리콜이 있다.

본 발명에 따라 사용되는 방향족 폴리이소시아네이트는 RIM 분야의 전문가에게 알려져 있는 2- 또는 보다 높은 작용성 폴리이소시아네이트중 어느 것일 수 있으며 전술한 특허에 기술되어 있는 폴리이소시아네이트를 포함한다.

상기 방향족 폴리이소시아네이트는 다음과 같이 예시할 수 있으며, 이로써 제한되지는 않는다 : m- 및 p-페닐렌 디이소시아네이트, 2, 4- 및 2, 6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들 두 이성체의 혼합물, 4, 4′ -메틸렌비스 (페닐 이소시아네이트), 2, 4′ -메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 및 이들 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 이성체의 혼합물을 함유하는 메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트), 3, 3′ -디메틸-4, 4′ -디이소시아네이토 디페닐메탄 ; 액화된 형태의 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트), 특히 예를 들면 4, 4′ -메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)를 카보디이미드 촉매와 함께 가열하여 이소시아네이트의 일부를 카보디이미드로 전환시켜 제조한, 130 내지 180의 이소시아네이트 당량을 갖는 카보디이미드-함유 4, 4′ -메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)와 같은 액화된 형태(20% 이하의 2, 4′ -이성체를 함유하는 혼합물 포함)의 4, 4′ -메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) ; 및 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 이들의 혼합물과 같은 저분자량의 글리콜 소량(이소시아네이트 1당량당 0.04 내지 0.2당량)과 반응시킨, 액화된 형태의 4, 4′ -메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) ; 분자량 1.000 내지 10.000의 폴리알킬렌옥시폴리올, 분자량 600 내지 5,000의 폴리테트라메틸렌 글리콜, 및 분자량 500 내지 8,000의 폴리에스테르 폴리올중에서 선택된, 작용가가 2 내지 3인 폴리올과 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)로부터 제조된, 이소시아네이트 함량이 9 내지 20중량%인 이소시아네이트 말단 예비 중합체[여기에서, 폴리올과 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)는 미합중국 특허 제 ;4,374,210호에 따라 이소시아네이트 당량당 폴리올 0.1 내지 0.5당량의 비율로 반응한다] ; 바람직한 그룹의 폴리이소시아네이트내에 속하는 이소시아네이트 함량이 9 내지20 중량%인 이소시아네이트 말단 예비 중합체 ; 액화된 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) ; 및 이러한 형태의 혼합물.

아민 말단 폴리에테르 및 아민 증량제 배합물로 이루어진 전체 활성 수소 당량에 대한 폴리이소시아네이트의 비율은 전체 활성 수소 당량에 대한 이소시아네이트 당량 비율이 0.95 내지 1.15의 범위, 바람직하게는 0.98 내지 1.05의 범위 이내에 속하게 하는 비율이다.

셔투 동안에 RIM 주형의 온도는 중요하지 않으며, 40° 내지 250℃ 의 범위 이내일 수 있다. 주형은 80° 내지 250℃에서 유지시키는 것이 바람직하다.

임의로, 이소시아네이트 그룹과 반응성 수소 함유 화합물과의 반응을 위한 촉매를 사용할 수 있다. 상기 인용된 문헌에 기재된 촉매는 어느 것이거나 본 발명의 공정에 사용할 수 있다 이들 촉매에는 비스무트, 주석, 납 안티온, 코발트의 유기 및 무기산 염 및 비스무트, 주석, 납, 안티몬, 코발트의 유기 금속성 유도체 뿐 아니라 포스핀 및 3급 유기 아민이 포함된다. 이러한 촉매의 바람직한 그룹

은 제1주석 옥토에이트, 제1주석 올리에이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디옥토에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말리에이트, 디부틸주석 머캅토프로피오네이트, 디부틸주석 디도데실 머캅타이드, 디부틸주석비스(이소옥틸티오 글리콜레이트), 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, N, N, N′, N′-테트라메틸에틸렌디아민, N-메틸모르폴린, N, N-디메틸사이클로헥실아민, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

일반적으로, 경우에 따라, 촉매 또는 촉매의 혼합물은 모든 성분의 총 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5중량%의 범위 이내 일 수 있다.

촘촘하고 단단한 표면을 목적하는 경우에는 발포제를 임의로 사용할 수 있다. 물 및 불화 탄화수소 발포제를 포함하여 본 분야에 공지된 발포제는 어느 것이거나 사용할 수 있다. 또한, 불활성 가스(예:질소, 아르곤)를 혼합시켜 미공질에서 거대공질까지의 필요한 발포 정도를 제공할 수 있다.

분산제, 셀 안정화제, 계면활성제, 내부 이형제, 방염제, 착색제, 보강제 및 유리 섬유와 같은 기타 임의의 첨가제를 본 발명 방법에 따른 RIM성분에 가할 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 중합체는 고인장 강도, 경도 내열성, 높은 연성 탄성률 및 우수한 충격 강도와 같은 뛰어난 물리적 특성이 배합된 성질을 갖는다.

일반적으로, 중합체는 ASTM 시험법 D-790에 따라 주위 온도(약20℃)에서 측정할 때, 703 내지 14,060 kg/cm^2의 연성 탄성률을 가짐을 특징으로 한다.

전술한 본 발명의 폴리우레아중에 증량제 아민 혼합물의 사용에 관한 이점외에도 예상밖의 기타 이점이 있다. 이들 이점에는 폴리우레아의 증가된 반응성이 선행기술의 폴리우레아 제형보다 더욱 급속한 겔화를 일으키기전에 비교적 고농도의 폴리메틸렌 폴리페닐아민 성분을 사용하는 것도 포함된다. 본 발명의 성형품은 선행기술의 성형품보다 더 적게 수축된다. 개선된 인장 탄성률이 관찰된다. 그러나, 가장 중요한 것은 본 발명의 방향족 증량제 혼합물을 사용한 결과, 가공의 유연성과 함께 폴리우레아 탄성 중합체에서 수득할 수 있는 여러 가지의 특성들이다. 이러한 이점들 외에도 본 발명의 증량제 패키지의 가격 및, 이러한 폴리우레아 자체의 원가가 선행기술의 것에 비하여 상당히 감소된다는 이점이 있다.

따라서, 본 발명의 중합체는 고체 RIM 탄성중합체, 고체 및 미공질의 RIM 탄성중합체 및 탄성 플라스틱, 즉 약 30 내지 약 80의 shore D경도 범위내에 모든 탄성 플라스틱의 제조에 유용하다. 성형품은 특히 자동차 범퍼, 차체 부품, 판낼, 문, 엔진 후드, 스커츠, 공기 스쿠프 등과 같은 자동차 부품으로서 특히 유용하다. 성형 부위의 높은 내열성은 그들을 자동차 조립시에 온-라인(on-line)식으로 메인팅할 수 있게 한다.

다음의 실시예들은 본 발명의 방법 및 사용하는 방법을 기술하여 본 발명을 실시하는, 본 발명자들에 의해 고안된 가장 좋은 방법을 설명하는 것으로서, 이로서 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[실시예 1]

다음 실험은 일련의 폴리우레아 탄성중합체의 RIM 제법 ; 본 발명에 따른 샘플 1a 내지 1c 및 선행기술에 따른 대조 실험 1a 내지 1c 에 대하여 기술한다. 어드미럴(Admiral) 2000-2HP RIM 장치[더 다우 케미칼 캄파니(The Dow chemical company)의 자회사, 어드미럴 이큅먼트 캄파니(Admiral Equipment Co.)의 제품]를 표1에 언급된 중량부 비율의 성분과 함께 사용한다. RIM 기계의 하나의 탱크를 A성분 또는 폴리이소시아네이트로 충전시킨다(약38℃에서).

본 발명에 따른 폴리아민 혼합물[(1a) 내지 (1c)]은 성분들을 드럼롤러(5 내지 10rpm)를 사용하여 깨끗하고 건조한 55갤론 드럼 중에서 성분 B 로서 표1에 열거되어 있는 중량부의 비율로 혼합시켜 제조한다. RIM 장치의 B 탱크는 액체 폴리아민 혼합물로 충전한다(약38℃에서).

각 탱크로부터의 계량형 펌프를 사용하여 성분들을 충격 혼합 헤드내에 운반한다. 혼합 시킨후, 반응 혼합물을 90℃의 주형온도를 사용하여 주형(58cm×96cm×3mm)중에 주입한다. 생성된 폴리우레아 탄성중합체 시트를 121℃에서 1시간 동안 후경화시킨 후 표 1에 열거되어 있는 물리적 특성들을 측정한다.

대조용 샘플(1a) 내지 (1c)의 물리적 특성과 본 발명의 샘플 (1a)내지 (1c)의 물리적 특성을 비교하면, 본 발명의 3개 샘플에서 물리적 특성의 보유를 알 수 있으며, 실제로 보다 높은 NCO/NH 지수(즉, 1c)에서 탄성율 특성으 동일한 열 처짐 값을 유지하면서 탄성률 특성은 대조 시험에서의 값을 초과한다. 또한, (1a) 내지 (1c)을 실시한 결과 인장 탄성률 값은 대조용보다 개선된다. 또한, 모든 주형은 보다 반응성인 폴리페닐아민 성분의 존재에도 불구하고 겔화전에 샘플 (1a) 내지 (1c) 중에 완전하게 충전시키는 것이 가장 중요하다. 주어진 반응 조건하에서, 겔화 발생전에 RIM 주형의 충전도는 RIM 기계의 주형 용적 및 산출량에 의한 간접적인 겔화 척도이다. 이러한 관점에서 (1a) 내지 (1c) 제형은 고반응성 폴리페닐아민을 함유하지 않는 대조용과 비교하여 반응속도 또는 겔화 시간에의 차이가 없다.

[표 1]

샘 플	대조용 1a	대조용 1b	대조용 1c	1a	1b	1c
성 분 (중량부)						
성 분 A :						
이소시아네이트 I[1]	68.1	73.2	76.9	72.7	76.4	80.0
성 분 B :						
T-5000[2]	69.64	→		67.71	→	
DETDA[3]	29.21	→		28.40	→	
C-116[4]	--	--	--	0.43	→	
Q27119[5]	1.15	→		2.43	→	
L-5304[6]	1.00	→		0.97	→	
NCO/NH₂ 지수	0.93	1.00	1.05	1.00	1.05	1.10
% 단단한 세그먼트	49.45	49.45	49.45	49.80	49.80	49.80
특 성						
밀도, g/cc	1.07	1.07	1.07	1.06	1.06	1.07
경도, 쇼어 D	68	68	68	66	68	68
인장강도(kg/cm²)	352	366	373	345	387	352
인장탄성률(kg/cm²)						
100%	225	239	267	246	285	274
200%	288	316	352	302	366	--
신장률(%)	280	250	220	240	220	175
다이"C"인열강도(kN/m)[7]	--	--	--	161	161	159
열 처짐(mm)[8]	5	2.5	2.5	10.	5	2.5
연성탄성률(kg/cm²)						
-29℃	10397	10414	10557	10178	11318	11269
RT(20℃)	4810	5146	5355	5197	5286	5219
70℃	3663	3788	3810	3585	3986	3867
% 수축률	--	1.87	--	--	--	--

표 1에 대한 각주

[1] 이소시아네이트I:(1)이소시아네이트 그룹의 일부가 카보디이미드 (I.E.=143)로 전환된 액화된 형태의 4,4′ -메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 9.88부 ; 및 (2) o,p′ 15% 및 p,p′ -이성체 85%를 포함하는, 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 약 67.77부와 분자량이 5000인 폴리프로필렌옥시-폴리에틸렌 옥시트리올 13.95부 및 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜의 50/50(중량부) 혼합물 8.40부와의 반응으로부터 제조된 이소시아네이트 말단 예비 중합체의 혼합물 ; 이소시아네이트의 I.E.=201 ; 유리 NCO=20중량%.

[2] T-5000 : 50%이상의 작용가가 1급 아민 그룹인 분자량 약 5000의 삼작용성 폴리프로필렌옥시 폴리아민[텍사코 케미칼(Texaco chemical) 제품].

[3] DETDA : 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 4-디아미노벤젠 및 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 6-디아미노벤젠 80/20의 혼합물.

[4] C-116 : X가 수소이고, n 이 0.3의 평균값을 가지며, 메틸렌디아닐린 함량이 70중량%인, 상기 정의한 일반식(I)에 따른 폴리메틸렌 폴리페닐아민[다우 케미칼 캄파니(Dow chemical Company) 제품].

[5] Q277119 : 디메틸 실옥산 함유 유기산이며 내부 이형제[다우 케미칼 코포레이션(Dow chemical Corp.) 제품].

[6] L-5304 : 실리콘 오일 계면활성제[유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corp.) 제품]

[7] 다이 "C" 인 열강도 : ASTM 시험법 C273에 따라 수행함.

[8] 열 처짐 : 15cm의 비지지된 돌출부를 갖는 2.5cm 나비의 샘플(두께 약 3mm)를 수평 위치의 한쪽 끝에 121℃의 온도에서 60분 동안 유지시킬 때, 그 자신의 무게로 인해 늘어지는 양(mm)을 측정함.

[실시예 2]

하기 표 2에 기재하는 중량부 비율의 성분을 사용하는 것외에는 실시예 I에서 기술한 것과 동일한 장치 및 공정을 사용하여, 본 발명에 따르는6개의 폴리우레아 탄성중합체[샘플 (2a) 내지 (2c) 및 (3a) 내지 (3c)]를 제조한다.

이들 폴리우레아 샘플은 샘플(1a) 내지 (1c)에 비하여, 폴리메틸렌 폴리페닐아민에 의해 한층 더 높은 비율의 방향족 디아민 증량제 성분(DETDA)으로 대체되지만, 탄성 중합체의 물리적 특성은 실시예 I의 대조용 샘플에 필적하는 값을 유지한다.

샘플(2b) 및 (3b)에서 측정한 성형 부위의 수축율은 실시예 I의 대조용 샘플(1b)에서 보다 작은 것으로 관찰된다. 이들 관측된 수축률 값 사이의 차이를 의미있게 주의해야 한다. 모든 샘플은 실시예 I에 비하여 폴리페닐아민의 농도가 더 높음에도 불구하고, 겔화 발생전에 주형을 완전히 충전시킨다.

[표 2]

샘 플	2a	2b	2c	3a	3b	3c
성 분						
(중량부)						
성 분 A :						
이소시아네이트 I	73.4	77.1	80.7	74.6	78.3	82.1
성 분 B :						
T-5000	67.38	→	→	66.74	→	→
DETDA	28.26	→	→	27.99	→	→
C-116	0.97	→	→	1.92	→	→
Q27119	2.42	→	→	2.39	→	→
L-5304	0.97	→	→	0.96	→	→
NCO/NH, 지수	1.00	1.05	1.10	1.00	1.05	1.10
% 단단한 세그먼트	49.75	49.75	49.75	50.41	50.41	50.41
특 성						
밀도, g/cc	1.07	1.04	1.06	1.01	1.02	1.01
경도, 쇼어 D	66	67	68	66	68	67
인장강도(kg/cm²)	295	352	352	337	337	350
인장탄성률(kg/cm²)						
100%	253	260	267	236	253	274
200%	--	328	323	--	316	348
신장률(%)	190	230	220	197	210	210
다이"C"인열강도(kN/m)	151	149	156	145	146	149
열 처짐(mm.)	8	5	5	8	8	2.5
연성탄성률(kg/cm²)						
-29℃	10767	10545	11107	10334	10194	10713
RT(20℃)	5360	5430	5733	4710	4957	4955
70℃	3889	3886	4007	3515	4007	3304
% 수축률	--	1.56	--	--	1.56	--

[실시예 3]

하기 표 3에 기재하는 중량부 비율의 성분외에는, 실시예 I에 기술된 것과 동일한 장치 및 공정을 사용하여, 본 발명에 따른 6개의 폴리우레아 탄성중합체[샘플(4a) 내지 (4c) 및 (5a) 내지 (5c)]를 제조한다.

이들 폴리우레아 샘플은 실시예 2에 비하여 한층 높은 비율의 방향족 디아민 증량제가 폴리메틸렌 폴리페닐아민에 의해 치환되어 있다. 실시예 2의 샘플과 유사하게, 이들 샘플은 실시예 1에서 언급한 대조용 샘플보다 현저하게 낮은 수축률을 나타낸다. 또한, 연성 탄성률 특성은 대조용 물질보다 탁월하고, 열처짐 값은 NCO/NH_2 지수와 무관하게 우수하다. 모든 샘플은 실시예 2에 비하여 폴리페닐아민이 증가된 수준임에도 불구하고 겔화발생전에 주형을 완전히 충전시킨다.

[표 3]

샘 플	4a	4b	4c	5a	5b	5c
성 분						
(중량부)						
성 분 A :						
이소시아네이트 I	78.1	82.0	85.9	83.0	87.2	91.3
성 분 B :						
T-5000	66.23	→	→	63.47	→	→
DETDA	27.73	→	→	26.57	→	→
C-116	4.00	→	→	8.00	→	→
Q27119	1.09	→	→	1.04	→	→
L-5304	0.95	→	→	0.91	→	→
NCO/NH$_2$ 지수	1.00	1.05	1.10	1.00	1.05	1.10
% 단단한 세그먼트	52.11	52.11	52.11	54.17	54.17	54.17
특 성						
밀도, g/cc	1.07	1.07	1.07	1.04	1.04	1.03
경도, 쇼어 D	68	68	68	68	68	68
인장력(kg/cm^2)	309	309	288	323	309	323
신장률(%)	180	150	100	160	150	100
다이"C"인열강도(kN/m)	172	168	159	170	166	158
열처짐(mm.)	2.5	2.5	2.5	2.5.	2.5	2.5
연성탄성률(kg/cm^2)						
-29℃	11419	11536	12085	13638	13572	13779
RT(20℃)	5530	5700	5903	6178	6153	6971
70℃	--	--	--	4885	5031	5192
% 수축률	--	1.56	--	--	1.56	--

[실시예 4]

하기 표 4에 기재하는 중량부 비율의 성분을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 기술된 것과 동일한 장치 및 공정을 사용하여, 본 발명에 따른 5개의 폴리우레아 탄성중합체[샘플(6)내지 (10)]를 제조한다.

이들 폴리우레아 샘플은 증량제/아민 폴리에틸렌 배합을 광범위하게 변화시키면서 1.04의 NCO/NH$_2$ 지수로 제조한다. 아연 스테아레이트는 샘플(9) 및 (10)에서 내부 이형체로서 사용된다. 이들 샘플중에 사용되는 폴리이소시아네이트는 상기 사용된 이소시아네이트 I 보다 낮은 유리 이소시아네이트를 함유한다. 단단한 세그먼트가 증가하면[샘플(8)], 즉 증량제 배합량이 샘플(6) 및 (7)에 기재한 정도 이상으로 증가하면, 주형이 완전히 충전되기 전에 겔화가 시작된다. 이러한 간접적인 겔화의 측정법은 실시예 1에서 언급하였다. 폴리페닐아민의 양이 증량제 배합물의 50%정도까지 증가하면[샘플(9) 및 (10)], 겔화가 상당히 가속화되기 시작한다. 그러나, 급속한 겔화에도 불구하고, 중합체 특성은 우수하며, DETDA의 정도가 감소됨에 따라 제형의 원가가 상당히 감소된다.

[표 4]

샘 플	6	7	8	9	10
성 분					
(중량부)					
성 분 A :					
이소시아네이트 II[1]	84.2	113	143	84.6	143.3
성 분 B :					
T-5000	78.41	69.40	60.51	77.24	58.32
DETDA	19.56	28.12	36.56	10.88	20.34
C-116	1.03	1.48	1.93	10.88	20.34
L-5304	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
아연 스테아레이트	--	--	--	1.55	1.55
% 단단한 세그먼트	26.4	32.7	37.4	27.1	38 3
특 성					
경도, 쇼어 D	52	54	60	44	61
인장률(kg/cm²)	174	250	289	223	275
신장률(%)	170	190	200	235	110
다이"C"인열강도(kN/m)	63	89	143	85	109
연성탄성률(kg/cm²)					
-29℃	2152	4788	7438	1877	8612
RT(20℃)	905	1727	3432	633	3144
70℃	766	1373	2839	421	2491
주형충전(cm.)[2]	96	96	81	61	53

표 4에 대한 각주

[1] 이소시아네이트 II : 표 I의 각주 1에서 정의한, 카보디이미드 그룹을 함유하는 액화된 형태의 4, 4′-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 약 50부와 분자량이 5000인 폴리프로필렌옥시-폴리에틸렌옥시 트리올 50부와의 반응으로부터 제조된 이소시아네이트 말단 예비 중합체 ; 이소시아네이트 II의 I.E.=314 ; 유리 NCO=13.3중량%.

[2] 주형 충전 : 주형 충전 값(inch)은 특정한 배합의 제형 및 RIM장치 산출량에 관한 것이므로 제형의 겔화 시간에 대한 간접적인 척도이다. 충전된 주형은 길이가 96cm이며 기록된 값은 겔화가 일어나기 전에 충전된 주형의 길이(inch)이다.

[실시예 5]

하기 표 5 에 기재하는 중량부 비율의 성분을 사용하는 것 외에는 실시예 1에 기술된 것과 동일한 장치 및 공정을 사용하여, 본 발명에 따른 4개의 폴리우레아 탄성중합체[샘플(11) 내지 (14)]를 제조한다.

이들 탄성중합체는 실시예 1 내지 3에 기재한 것과 동일한 폴리이소시아네이트를 사용하여 제조하며 모두 1.04의 NCO/NH_2로 제조된다. 실시예 4와 유사하게, 단단한 세그먼트 및 폴리페닐아민의 비율이 모두 높은 정도로 증가하면, 겔화 시간은 현저하게 가속되지만 중합체 특성은 그대로 유지된다.

[표 5]

샘 플	11	12	13	14
성 분				
(중량부)				
성 분 A :				
이소시아네이트 I'	54.7	56.1	71.5	92.7
성 분 B :				
T-5000	78.41	77.91	67.78	60.51
DETDA	19.56	15.82	15.61	36.56
C-116	1.03	6.00	15.61	1.93
L-5304	1.00	1.00	1.00	1.00
아연 스테아레이트	--	1.55	1.55	--
% 단단한 세그먼트	39.4	40.8	50.9	58.1
특 성				
경도, Shore D	54.5	51	57.5	71
인장력(kg/cm^2)	247	239	247	336
신장률(%)	215	300	320	100
다이"C"인열강도(kN/m)	101	97	121	101
연성탄성률(kg/cm^2)				
-29℃	5582	3904	9470	13710
RT(20℃)	1852	1550	2879	7244
70℃	1455	1222	2241	5778
주형충전(cm)	74	58	39	60

표 5 에 대한 각주

[1]이소시아네이트 I : 표 I의 각주 I에 기술한 것과 동일한 이소시아네이트.

[실시예 6]

하기 표 6에 기재하는 중량부 비율의 성분을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 기술된 것과 동일한 장치 및 공정을 사용하여, 본 발명에 따른 5개의 폴리우레아 탄성중합체[샘플(15) 내지 (19)]를 제조한다.

모든 탄성 증합체를 전술한 샘플에 비하여 보다 낮은 이소시아네이트 당량을 갖는 폴리이소시아네이트를 사용하여 1.04의 NCO/NH_2로 제조한다. 이 배합물 내의 방향족 아민 증량제 배합 및 성분의 총량을 변화 시킴으로써 수득할 수 있는 광범위한 경도 및 연성 탄성률 특성은 표 VI에 기재라는 자료에서 알 수 있다.

실시예 4 및 5와 유사하게, 겔화는 단단한 세그먼트의 증가 및 폴리페닐 아민의 농도가 고농도로 증가됨에 따라 증가되면서 중합체 특성이 그대로 유지된다.

[표 6]

제 품	15	16	17	18	19
성 분					
(중량부)					
성 분 A :					
이소시아네이트 III[1]	49.8	49.1	66.3	84.4	83.2
성 분 B :					
T-5000	78.41	77.24	68.74	60.51	58.32
DETDA	19.56	10.88	22.70	36.56	20.34
C-116	1.03	10.88	7.56	1.93	20.34
L-5304	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
아연 스테아레이트	--	1.55	1.55	--	1.55
% 단단한 세그먼트	32.9	33.8	42.8	50.0	51.3
특 성					
경도, shore D	53	50	62	69	70
인장력(kg/cm²)	278	267	300	313	344
신장률(%)	240	235	190	100	65
다이"C"인열강도(kN/m)	79	102	124	171	147
연성탄성률(kg/cm²)					
-29℃	3867	2951	6984	10915	11042
RT(20℃)	1576	1021	3548	6264	5166
70℃	1353	828	2826	5037	4417
주형충전(cm.)	81	51	53	53	39

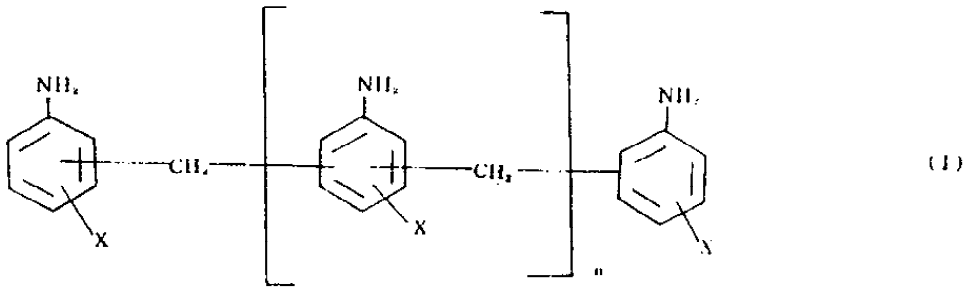
표 6에 대한 각주

[1] 이소시아네이트 III : (1) 표 I의 각주 I에 기술한 액화된 형태의 4,4′-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 52.8중량부 ; 및 (2) o,p′ 11중량%를 함유하는 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 25부를, E.O. 18중량% 및 1급 하이드록실 그룹 85%를 함유하는 분자량 5000의, 폴리프로필렌옥시-폴리에틸렌옥시 트리올(OH EW=1626) 22부와 반응시켜 제조한 이소시아네이트 말단 예비 중합체의 혼합물 ; 이소시아네이트 III의 I.E.=180 ; 유리 NCO 함량= 혼합물의 23중량%.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 각각의 아민 그룹에 대하여 하나 이상의 오르토 위치가 저급 알킬 그룹으로 치환된 방향족 디아민, 및 (b) 다음 일반식(I)의 폴리메틸렌 폴리페닐아민을 포함하는 방향족 아민 배합물을 혼합시킴을 증량체로서 사용함을 특징으로 하여, 방향족 폴리이소시아네이트, 아민 말단 폴리에테르, 및 각각의 아민 그룹에 대하여 하나 이상의 오르토 위치가 저급 알킬 그룹에 의해 치환된 방향족 디아민 증량제를 반응사출성형시켜 폴리우레아 탄성중합체를 제조하는 방법.



(I)

상기식에서, n은 0.1내지 0.7의 평균값을 가지며, X는 수소, 할로겐 또는 저급-알킬중에서 선택된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 방향족 아민 배합물이 (a) 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 4-디아미노벤젠, 1-메틸-3, 5-

디에틸-2, 6-디아미노벤젠 및 다양한 비율의 이의 혼합물, 1, 3, 5-트리에틸-2, 4-디아미노벤젠, 3, 3′ , 5, 5′ -테트라이소프로필-4, 4′ -디아미노디페닐메탄, 또는 3급 부틸벤젠디아민 중에서 선택된, 99 내지 50중량%의 방향족 디아민 ; 및 (b) X가 수소이고, n 이 0.25 내지 0.35의 평균값을 갖는, 1 내지 50중량%의 일반식(I)의 폴리메틸렌 폴리페닐아민을 포함하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 방향족 아민 증량제 배합물이 아민 말단 폴리에테르 및 방향족 아민 증량제 배합물의 총 중량을 기준으로 하여 20 내지 45중량%의 양으로 존재하고, 증량제 배합물 및 아민 말단 폴리에테르의 총 활성 수소 당량에 대한 이소시아네이트 당량의 비가 0.95 내지 1.15인 방법.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 방향족 폴리이소시아네이트 (a) 9 내지 20중량%의 이소시아네이트를 함유하며 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)로부터 제조된 이소시아네이트 말단 예비중합체, (b) 액화된 형태의 4, 4′ -메틸렌비스(페닐 이소시아네이트), 또는 (a) 및 (b)의 혼합물 중에서 선택하는 방법.

청구항 5

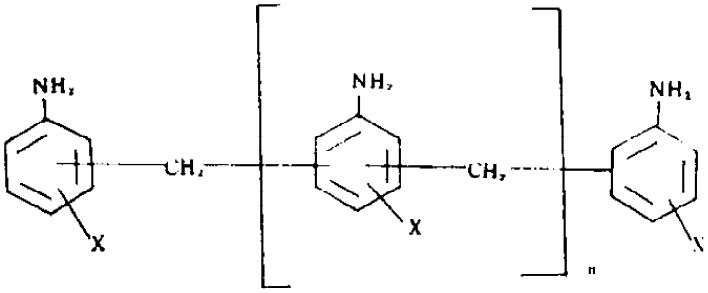
제 4 항에 있어서, 반응 성분을 주형내에 사출시키고 80℃ 내지 250℃의 온도로 유지시키는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 아민 말단 폴리에테르가 2 내지 4의 아민 작용가를 가지며 수평균 분자량이 1500 이상인 1급 아민 말단 폴리에테르인 방법.

청구항 7

(a) 각각의 아민 그룹에 대하여 하나 이상의 오르토 위치가 저급 알킬 그룹으로 치환된 방향족 디아민, 및 (b) 다음 일반식(I)의 폴리메틸렌 폴리페닐아민을 포함하는 방향족 아민 배합물을 증량제로서 사용함을 특징으로 하여 방향족 폴리이소시아네이트, 아민 말단 폴리에테르, 및 각각의 아민 그룹에 대하여 하나 이상의 오르토 위치가 저급 알킬 그룹에 의해 치환된 방향족 디아민 증량제를 반응사출성형시킴으로써 제조된 폴리우레아 탄성중합체.



(I)

상기식에서, n은 0.1 내지 0.7의 평균값을 가지며, X는 수소, 할로겐 또는 저급-알킬중에서 선택된다.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 방향족 아민 배합물이 (a) 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 4-디아미노벤젠, 1-메틸-3, 5-디에틸-2, 6-디아미노벤젠 및 다양한 비율의 이의 혼합물, 1, 3, 5-트리에틸-2, 4-디아미노벤젠, 3, 3′ , 5, 5′ -테트라이소프로필-4, 4′ -디아미노디페닐메탄, 또는 3급 부틸벤젠디아민중에서 선택된, 99 내지 50중량%의 방향족 디아민, 및 b) X가 수소이고 n 이 0.25 내지 0.35의 평균값을 갖는, 1 내지 50중량%의 일반식(I)의 폴리메틸렌 폴리페닐아민을 함유하는 폴리우레아 탄성중합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 방향족 아민 증량제 배합물이 아민 말단 폴리에테르 및 방향족 아민 증량제 배합물의 총 중량을 기준으로 하여 20 내지 45중량%의 양으로 존재하고, 증량제 배합물 및 아민 말단 폴리에테르의 총 활성 수소당량에 대한 이소시아네이트 당량의 비가 0.95 내지 1.15인 폴리우레아 탄성중합체.

청구항 10

제 7 항, 제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 방향족 폴리이소시아네이트를 (a) 9내지 20중량%의 이소시아네이트를 함유하며 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)로부터 제조된 이소시아네이트 말단 예비중합체, (b) 액화된 형태의 4, 4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트), 또는 (a) 및 (b)의 혼합물 중에서 선택하는 폴리우레아 탄성중합체.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 반응 성분을 주형내에 사출시키고 80℃ 내지 250℃의 온도로 유지시킨 폴리우레아 탄성중합체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 아민 말단 폴리에테르가 2 내지 4의 아민 작용기를 가지며 수평균 분자량이 1500이상인 1급 아민 말단 폴리에테르인 폴리우레아 탄성중합체.