

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08G 18/10 C08G 18/38		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2000년 12월 15일 10-0275076 2000년 09월 19일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1995-0702276 1995년 06월 05일 1995년 06월 05일 PCT/US 93/11233 1993년 11월 17일 AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EP 유럽특허 : 핀란드 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 노르웨이 루마니아	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자	특 1995-0704384 1995년 11월 20일 WO 94/13722 1994년 06월 23일
(30) 우선권주장	987501 1992년 12월 07일 미국(US)		
(73) 특허권자	유니로알 캐미칼 캄파니 인크 배리 제이. 사인맨		
(72) 발명자	미합중국 코벡티커트 미들버리 월드 헤드쿼터스 로젠버그, 로날드, 오. 미합중국 06484 코벡티커트, 셸튼, 사운드 뷰 어베뉴 307 씽, 아자이브 미합중국 06410 코벡티커트, 셸튼, 오우툼 리즈 로드 58 취스트, 로날드, 더블유. 미합중국 06470 코벡티커트, 뉴타운, 단글브룩 랜드 12		
(74) 대리인	신영무, 최승민		

심사관 : 권오식

(54) 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)으로 경화된 폴리우레탄

요약

톨루엔 디이소시아네이트와 같은 단핵의 방향족 디이소시아네이트 및 H12MDI와 같은 지방족 디이소시아네이트로 제조된 폴리우레탄 초기중합체가 개시된다. 이들 초기중합체는 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)으로 경화되어, 가공중 감소된 균열경향, 연장된 가사시간(경화제 및 초기중합체가 혼합된 후의 점도에 대한 시간이 늦어진다). 저 히스테리시스 및 저항량의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 및/또는 기타 독성 또는 휘발성 물질로 공정중 작업자의 안정성을 증가시키는 등의 장점을 지닌, 경화된 우레탄 엘라스토마를 형성한다.

톨루엔 디이소시아네이트 및 2개의 방향족 디아민 경화제로 제조된 초기중합체가 경화과정 중 동일한 감소된 균열경향을 지니는 우레탄 엘라스토마를 산출한다는 것도 판명되었다.

명세서

[발명의 명칭]

4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)으로 경화된 폴리우레탄

[발명의 상세한 설명]

[발명의 배경]

[발명의 분야]

본 발명은 저 히스테리시스 및 보다 긴 가사시간, 감소된 균열경향과, 독성의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 모노머 또는 기타 단핵 방향족 디이소시아네이트 모노머의 존재가 감소된 특성을 포함하는 개선된 공정특성을 지니는 주형적성 폴리우레탄 및/또는 폴리우레탄/요소 엘라스토마 조성물에 관한 것이다. 이 소시아네이트 부가 초기중합체가 채택된다. 이와 같은 초기중합체 및 엘라스토마의 효율적인 제조방법이 개시된다.

[관련분야의 설명]

방향족 폴리이소시아네이트는 잘 알려져 있는 것으로 폴리우레탄 및 폴리우레탄/요소 엘라스토마의 제조에 널리 이용된다. 이들 방향족 디이소시아네이트는 일반적으로 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌-비스(페닐이소시아네이트)등과 같은 성분을 포함한다. 폴리우레탄 및 폴리우레탄/요소 엘라스토마의 제조에 있어서, 방향족 디이소시아네이트는 긴 사슬(고분자량) 폴리올과 반응하여 유리 이소시아네이트 그룹을 함유하는 초기중합체를 형성한다. 다음에 이 초기 중합체는 짧은 사슬(저 분자량)의 폴리올 또는 방향족 디아민과 사슬늘림 반응이 일어난 폴리우레탄 또는 폴리우레탄/요

소 엘라스토마(일반적으로 폴리우레탄 또는 우레탄으로 알려진)를 형성할 수 있다. 초기중합체 및 경화제의 역상 혼합물이, 최종적으로 고품 엘라스토마가 형성될 때까지 지속적으로 점도를 증가시키면서 중합반응을 한다.

사용되는 사슬 연장제 또는 교차 결합제 중에서는, 1차 및 2차 폴리알코올, 방향족 디아민 및 특히 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린)(MBOCA)이 가장 통상적인 것이다. MBOCA를 사용함으로써, 우레탄 엘라스토마 제조자는 양호한 기계 가공성 및 수락 가능한 가공처리 시간으로 제품을 생산할 수 있게 된다.

주형 적성 폴리우레탄의 제조에 있어서 MBOCA가 가장 널리 사용되는 사슬 연장제이기는 하나, 고온에서 분해되며 매우 독성이 강하고 에임스(Ames) 시험에 대하여 양성반응을 나타낸다는 단점이 있다. 이와 같은 MBOCA의 부정적인 측면 때문에, 폴리우레탄 분야의 종사자들은 사슬 연장제로서의 대체 물질을 연구하게 되었다. 사용되어온 기타 아민에는 3,3',5,5'-테트라이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄 및 3,5-디메틸-3,5'-디이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄이 포함된다. 이들 아민이 교차결합제로서의 기능을 수행하기는 하나, 생성된 폴리마 혼합물의 가사시간이 짧아서 주형 엘라스토마를 위한 타당한 가공 처리시간을 얻을 수 없다.

폴리우레탄 제조에 사용되는 다른 경화제는 메틸렌 디아닐린(MDA)인데, 이것은 오직 지방족 디이소시아네이트만이 존재할 경우에는 양호하나 경화제로서 당분야의 종사자에게 잘 알려져 있다. 이것은 MBOCA보다 가사시간이 훨씬 짧다. 이와같은 짧은 가사시간은 TDI의 존재로 인하여 더욱 심화된다. 또한 MDA를 사용할 경우에는 독성의 문제점이 있다.

이들과는 상이한 폴리우레탄 제조용 사슬 연장제는 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)(MCDEA, 론자(Lonza) 코포레이션의 상표, Lonzacure로서 거래)이다. 이 경화제는 독성은 낮으나 MBOCA보다 신속히 이소시아네이트와 반응하는 것으로 알려져 있다 (Th. Voelker 등의 Journal of Elastomers and Plastics, 20, 1988 및 30회, 폴리우레탄 기술/시장성 년차 회의 (Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference), 1986년 10월을 참조할 것). 이 경화제가 이소시아네이트 말단 초기중합체(TDI 기초 초기중합체를 포함하는)와 반응하여 저 히스테리시스와 같은 바람직한 특성의 엘라스토마를 생성하나, 중합반응 중에 균열을 일으키는 경향이 있다.

유리된, 미반응 TDI 모노마의 존재량은, 우레탄의 가공 처리 및 제조에 있어서 다른 유해한 영향을 미친다. 톨루엔 디이소시아네이트와 같은 단핵 지방족 디이소시아네이트의 주요 문제점은, 그들은 독성이 있으며, 그들의 저 분자량으로 인하여 극히 휘발성을 나타내기 쉽다는 것이다.

싱(Singh) 등의 미국특허 제5,077,371호는 유리 TDI 함량이 낮은 초기 중합체를 개시하고 있다. 잭클(Jackle)의 미국특허 제4,182,825호도 미반응 TDI 가 충분히 감소된, 톨루엔 디이소시아네이트가 부가된 히드록시 말단 폴리메테르로 제조된 폴리메테르 기초 초기중합체를 개시하고 있다. 이들 초기중합체는 종래의 유기 디아민 또는 폴리우레탄과 다시 반응하여 폴리우레탄을 형성할 수 있다. 이 특허의 내용과 MCDEA를 사슬 연장제로서 사용한다는 점을 결합시켜 보면, 생성되는 고품 엘라스토마는 중합반응 소재에 균열을 일으킬 수 있는 저 강도의 겔 상태를 겪게 된다. 유리 TDI의 함량이 보다 높은 종래의 TDI 초기중합체도 동일한 불만족스러운 겔상태를 산출한다.

놀랍게도, TDI 및 지방족 디이소시아네이트로 제조된 소정의 초기중합체가 MCDEA와 함께 사용되어, 균열 경향이 감소되고 매우 낮은 히스테리시스의 엘라스토마를 제공한다는 것이 판명되었다. 초기중합체는 또한 연장된 가사시간 및 독성의 유리 TDI의 존재가 감소된 현상을 나타낸다. 지방족 디이소시아네이트의 하나의 예는, 총괄하여 "H12MDI"로 요약되는 1,1'-메틸렌-비스-(4-이소시아네이트시클로헥산)의 3개의 기하 이성질체의 혼합물이 된다. 이와같은 이성질체 혼합물의 하나는 Desmodur W(마일즈(Miles)코포레이션의 상표)로서 거래되고 있다.

이들 결과는 놀라운 것이다. 이들 조성물의 저 히스테리시스는, H12MDI가 폴리우레탄 성분에 채택될 때 통상적으로 관측되는 불량한(높은)히스테리시스에 비추어 볼 때, 특히 놀라운 것이다.

또한, MCDEA와 소량의 MBOCA의 배합물을 사용하면 겔상태의 취약성이 급격히 감소되어 균열 경향을 바람직하게 감소시킬 수 있다는 것도 관측되었다. MBOCA가 경화제에 첨합되면, 균열 경향을 감소시키기 위하여 지방족 디이소시아네이트가 초기중합체 첨합될 필요는 없게 된다.

이들 결과는 하기 설명 및 예시되는 실시예에서 명백하게 된다.

[발명의 간단한 요약]

본 발명에 따라서, 균열경향이 감소되고, 가사시간이 연장되며, 독성의 유리 TDI 존재량이 감소되는 점을 포함하는, 주형작업 중의 강화된 가공처리 특성 및 히스테리시스가 낮은 주형 적성의 폴리우레탄 엘라스토마가 제조될 수 있다. 본 발명은 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)와, 1,1'-메틸렌-비스-(4-이소시아네이트시클로헥산)의 이성질체 혼합물[예를 들면 Desmodur W의 H12MDI]과 같은 지방족 디이소시아네이트로 제조된 이소시아네이트 말단 초기중합체를 개시하는데, 상기 초기중합체는 유리 TDI 모노마의 함량이 낮으며, 임의로 유리 지방족 디이소시아네이트 모노마의 함량이 낮다. 사용될 수 있는 기타의 지방족 디이소시아네이트의 예에는, 다양한 순수 기하 이성질체의 H12MDI : 이소프로판 디이소시아네이트(IPDI) : 및 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(CHDI) 및 이들의 혼합물이 포함된다.

초기중합체는 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)(MCDEA)과 같은 방향족 디아민 경화제로 경화되어, 저 히스테리시스 및 강화된 가공처리 특성의 바람직한 성능을 지니는 주형적성의 우레탄 제품을 제공할 수 있다. 이들 바람직한 특성의 이와 같은 결합은, 방향족 디아민 경화제를 사용하는 다른 폴리우레탄 조성물에 있어서, H12MDI가 바람직하지 못한 고 히스테리시스를 부여한다고 알려져 있다는 점에서 생각할 때 특히 놀라운 것이다.

본 발명의 다른 실시예들은 2개의 방향족 디아민 경화제, 구체적으로는 MCDEA 및 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린)("MBOCA")의 배합물을 사용하여 의외의 장점을 나타내고 있다. 상기와 같은 경화제 배합물이 TDI 초기 중합체와 반응하면, 중합반응 소재가 균열되는 경향을 감소시키게 된다. 폴리올 및 MBOCA는 모

두 MCDEA 보다 서서히 이소시아네이트 초기중합체와 반응하는 것으로 알려져 있다. 그러나, MCDEA/폴리올 배합물(이들은 당분야에 알려져 있다)은 균열경향을 감소시키지 않는다. 따라서, MCDEA/MBOCA 배합물이 이와같은 개선점을 나타낸다는 것은 놀라운 일이다.

본 발명의 주형 적성 우레탄 엘라스토마는 1) 연장된 가사시간(경화제 및 초기중합체가 혼합된 후 발생하는 저속의 정도), 2) 경화과정 중의 균열 경향의 감소, 3) 저 히스테리시스 및 4) 유리 툴루엔 디이소시아네이트 및/또는 기타 독성 또는 휘발성 물질의 함량이 낮아 공정중 작업자의 안정성을 증가시킨다는 특성을 지닌다.

우레탄 제품은 저 히스테리시스 및 감소된 균열경향과 같은, 최적 엘라스토마에서의 내구성의 물리적 및 기계적 특성이 요구되는 산업분야에서 그 용도를 찾게 된다. 페이퍼 밀 롤과 같은 공업용 롤, 공업용 휠 및 공업용 타이어는 이와 같은 특성이 요구되는 분야이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 실시예에 있어서, 툴루엔 디이소시아네이트와 같은 유기 디이소시아네이트가 고분자량의 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올과 반응하여 0.4 중량% 미만의 유리 TDI 를 함유하는 초기중합체를 생성한다. TDI를 0.4중량% 미만으로 감소시키는 것은, 임의로 추출, 흡착 또는 증류와 같은 분리기술에 의하여 완수될 수 있다. 임의로, 저 분자량의 폴리올(분자량 <250) 및 고분자량의 폴리올(분자량 > 250)의 혼합물로 디이소시아네이트와 반응할 수 있다.

대표적인 툴루엔 디이소시아네이트에는, 2개의 주성분 이성질체, 즉 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트 및 임의로 소량의 올토 이성질체, 2,3- 및 3,4-이성질체가 포함된다. 공업적인 툴루엔 디이소시아네이트는, 중량비로 65:35, 80:20 또는 99:1의 2,4- 및 2,6-이성질체의 이성질체 혼합 및 임의로 0~5 중량%의 올토이성질체로 되어 있다. 이성질체 혼합은, 예를들면 65~100%의 2,4-이성질체 및 잔량, 즉 0~35%는 필수적으로 2,6-이성질체가 되는 범위의 것이 바람직하다. 가장 바람직한 범위는 2,6-이성질체가 15~35%이다. 기타의 유용한 유기 방향족 디이소시아네이트는 통상적으로 MDI, TODI, PPDl, TDI 이합체 등으로 알려진 것들이다.

본 발명의 초기중합체를 제조하기 위하여, 250 이상의 수평균 분자량을 지닌, 소위 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올인, 고분자 폴리올이 사용된다. 분자량이 약 500~3,000인 것이 바람직하며, 가장 바람직한 것은 분자량이 1,000~2,000이다. 그러나, 고분자 폴리올의 분자량은 높은 것은 10,000 낮은 것은 250정도이다.

바람직한 폴리알킬렌에테르 폴리올은 일반식 HO(RO)_nH로 표시될 수 있는데, 여기서 R은 알킬렌 라디칼 및 n은 폴리에테르 폴리올의 수평균 분자량에 250 이상이 되기에 충분한 정도의 정수이다. 이들 폴리알킬렌에테르 폴리올은 폴리우레탄 제품의 잘 알려진 성분이며, 공지의 방법에 의하여 환상 에테르(알킬렌 산화물과 같은) 및 글리콜, 디히도록시에테르 등으로 제조될 수 있다.

폴리에스테르 폴리올은, 이염기산(보통 아디프산인데 글루타르산, 세바스산 또는 프탈산이 존재할 수 있다)과 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,6-헥산 디올 및 기타 선형 중합체 세그먼트가 요구되는 것 등과 같은 디올의 반응에 의하여 제조된다. 사슬분지 또는 최종적인 교차결합이 추구될 경우에는, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 솔비톨 등과 같은 고기능성 단위가 채택될 수 있다.

일부 폴리에스테르 폴리올은, 그 제조에 있어서, 카프로락톤 및 이합체화 불포화 지방산을 채택한다. 다른 형태의 중요한 폴리에스테르는 개시제의 존재하에 ε-카프로락톤의 부가 중합반응에 의하여 얻어진 것이다. 또한 사용될 수 있는 기타의 폴리올은 2개 이상의 히드록실 그룹을 지니며 그 기본 뼈대가 부타디엔 및 이소프렌 모노마와 같은 모노마의 중합반응 또는 공중합반응에 의하여 얻어지는 것들이다.

본 발명의 바람직한 폴리올은 폴리알킬렌 에테르이다. 이 그룹 화합물 중 가장 바람직한 것에는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)가 포함된다.

본 발명의 전체적인 폴리올 배합부는 전술한 고분자 폴리올 및 저분자 폴리올이 결합된 것일 수 있다. 지방족 글리세롤은 바람직한 저분자 폴리올이다. 적절한 지방족 폴리올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올 등이다.

가장 바람직한 저분자 폴리올은 디에틸렌 글리콜이다. 일반적으로, 저 분자 폴리올의 중량은, 고분자 폴리올 및 저분자 폴리올의 결합물의 20% 이하가 되어야 한다. 바람직한 범위는 결합물이 0~15%이며, 좀더 바람직한 것은 0~8%이다.

TDI 초기중합체는, 임의로 사용되는 종래의 기타 디이소시아네이트와 함께 사용된 툴루엔 디이소시아네이트를 용해하고, 폴리올 또는 폴리올 배합물을 첨가하고 및 모든 히드록실 그룹을 반응시키는데 필요한 시간동안 온도를 실온에서 150°C까지 유지함으로써 제조된다. 바람직한 반응 온도는 30°C~100°C이고 좀더 바람직한 것은 50°C~85°C이다.

필요한 경우, 초기중합체의 유리 TDI는 증류, 추출, 흡착 또는 기타의 표준 분리방법에 의하여 0.4중량% 미만(좀더 바람직하게는 0.2% 미만, 가장 바람직하게는 0.1%미만)으로 감소된다. 다음에, H12MDI와 같은 지방족 디이소시아네이트 및/또는 지방족 디이소시아네이트로 제조된 초기중합체가 TDI 초기중합체에 첨가된다.

지방족 디이소시아네이트 모노마가 초기중합체가 첨가되는 경우, 바람직한 모노마는, H12MDI 또는 비교적 고분자량, 저 휘발성 및 저 독성의 다른 디이소시아네이트 모노마이다. 보다 휘발성의 지방족 디이소시아네이트(예를 들면 CHDI, IPDI)가 채용될 경우, 그 휘발성을 저하시키기 위하여 그들을 그 초기중합체로서 채택하는 것이 바람직하다. 좀더 바람직하게는, CHDI 및 IPDI와 같은 휘발성 지방족 디이소시아네이트의 초기중합체는 약 0.4중량% 미만의 유리된 미반응 모노마를 함유할 수 있다. 필요한 경우, 유리 모

노마는 추출, 증류 또는 흡착과 같은 종래의 분리방법을 이용하여 제거될 수 있다.

H12MDI(또는 기타의 지방족 디이소시아네이트)로부터 제조된 초기중합체가 TDI 초기중합체에 첨가되는 경우, H12MDI 초기중합체는 TDI 초기중합체의 경우와 유사한 방법으로 제조될 수 있다. 그러나 TDI 에 대한 H12MDI 의 폴리올과의 느린 반응성 때문에, 보다 높은 반응온도가 채택된다. 바람직한 온도는 70°C~140°C; 좀더 바람직한 것은 80°C~130°C이다. 유리 H12MDI는, 상술한 전래의 분리방법에 의하여 초기중합체로부터 임의로 제거될 수 있다.

방향족이나 지방족 디이소시아네이트로 초기중합체를 제조하는데 있어서, 반응물내의 히드록실 그룹에 대한 이소시아네이트 그룹의 이론적 비율은, 다소간 차이가 허용되기는 하나, 바람직하게는 1.5/1~20/10이 되어야 한다. 비율이 훨씬 낮을 경우, 디이소시아네이트 말단 폴리우레탄의 분자량이 너무 커져서, 소재의 점도 때문에 초기중합체에 사슬연장제를 혼합시키는 작업이 상대적으로 보다 어려워진다. 하나의 히드록실 그룹에 대한 2개의 이소시아네이트 그룹의 비율은, 디이소시아네이트로 2관능가의 폴리알킬렌에테르 또는 에스테르 폴리올을 말단 부가하기 위한 비율이다. 20/1의 비율을 초과하면 혼합물내의 유리 디이소시아네이트량이 높아지는데, 이것을 결과적으로 많은 비용을 들여 제거하지 않으면 안된다. 바람직한 범위는 TDI의 초기중합체에 대하여는 1.7/~4/1이고 H12MDI 또는 기타 지방족 디이소시아네이트이 초기중합체에 대하여는 2/1~12/1이다.

대표적인 지방족 디이소시아네이트에는 다음과 같은 예들이 포함된다 : 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) : 1,3-크실릴렌 디이소시아네이트(XDI) : 파라 또는 메타-이성질체 형태의 1,1,4,4-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(p-TMDI, m-TMXDI) : 이소포론 디이소시아네이트(IPDI):1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(CHDI) : 및 1,1'-메틸렌-비스-4-(이소시아네이트시클로헥산)의 기타 이성질체(H12NDI). 바람직한 디이소시아네이트에는 H12MDI CHDI 및 IPDI가 포함된다. 보다 바람직한 디이소시아네이트에는, 혼합되거나 순수한, 다양한 이성질체 형태의 H12MDI 가 포함된다.

최종 초기중합체의 이소시아네이트 함량의 약 30~95%는, TDI 와 같은 방향족 이소시아네이트 모노머 또는 최종 조성물의 초기중합체로부터 유도되는 것이 요망된다. 약 5~70%의 이소시아네이트는, H12MDI 와 같은 지방족 이소시아네이트 모노머 또는 초기중합체로부터 유도되어야 한다.

초기중합체에 대하여 사용되는 경화제는 종래의 잘 알려진 다양한 유기 디아민 또는 폴리올 물질로부터 광범위하게 선택될 수 있다. 바람직한 물질은 저융점의 고형이나 액상인 방향족 디아민이다. 특히 바람직한 것은 융점이 120°C 미만인 디아민, 폴리올 또는 이들의 배합물이다. 이들 디아민 또는 폴리올은 일반적으로 폴리우레탄용 경화제로서 산업분야에서 사용되는 것들이다. 경화제의 선택은 일반적으로 필요한 반응성, 특정 용도에 필요한 성능 및 요구되는 가사시간을 기준으로 한다. 공지의 촉매가 경화제와 함께 사용될 수 있다.

전술한 바와 같이, 가장 바람직한 경화제는 MCDEA인데, 임의로 MBOCA와 배합을 이룬다. MCDEA와 배합될 수 있는 기타 경화제에는 디에틸 톨루엔 디아민(DETDA), 터셔리 부틸 톨루엔 디아민(TBTDA), 에틸 코포레이션사의 디메틸티오-톨루엔 디아민(상표, Ethacure™ 300), 에어 프로덕츠(Air Products) 및 케미칼 인크(Chemical Inc.)의 트리메틸렌 글리콜 디-P-아미노-벤조에이트(상표, Polacure™ 740) 및 아메리칸 시아나미드 컴퍼니(American Cyanamid Company)의 1,2-비스(2-아미노페닐티오) 에탄(상표, Cyanacure)이 포함된다.

이들 초기중합체를 경화하기 위하여, 방향족 디아민 성분내의 -NH₂ 그룹의 수는 초기중합체내의 -NCO 그룹의 수와 대략 동일하여야 한다. 약간의 차이는 허용되나, 일반적으로는 약 80%~110%의 계산 당량이 사용되어야 하며, 바람직하게는 약 85~100%이다.

이소시아네이트 그룹과 아미노 그룹의 반응성은, 그 그룹들이 부착되어 있는 구조에 따라서 변한다. 잘 알려져 있는 바와 같이, 예를들면 미국특허 제2,620,516호에서는 일부 아민은 일부 이소시아네이트와 매우 신속히 반응하는 반면에 다른 것은 보다 서서히 반응한다. 후자의 경우에 있어서, 제품이 30~180초 내의 비접착성이 되기에 충분한 신속한 진행의 반응을 일으키기 위하여 임의로 촉매를 사용한다. 그러나, 좀 더 흔하게는 초기중합체/경화제 배합물이 120초 이상의 유동성(50 포아즈 미만) 및 좀더 바람직하게는 180초 이상의 유동성을 유지하는 것이 바람직하다.

일부 방향족 디아민에 있어서는, 적절한 반응시간을 얻기 위하여 반응온도 또는 폴리우레탄 반응체의 온도만을 조절할 필요가 있는데, 즉 통상적으로 너무 반응성이 강한 디아민에 있어서는 촉매는 불필요하며, 반응온도를 저하시키는 것으로 충분하게 된다. 이소시아네이트 그룹과, 활성 수소원자(잘 알려진 제레위티노프(Zerewitinoff)시험에 의하여 결정된)를 함유하는 화합물의 반응을 촉진하기 위한 용도로, 매우 다양한 촉매가 상거래 되고 있다. 당분야의 숙련된 기술자가 특정 용도에 적합한 촉매를 선택하고 반응조건을 보다 개량하기 위하여 그 사용량을 조절하는 것은 익숙한 것이다. 아디프산 및 트리메틸렌 디아민(Air Products and Chemicals, Inc.의 상표 Dabco™으로 상거래 됨)은 전형적인 적절한 촉매이다.

하기 실시예는 단지 예시하기 위한 목적의 것으로 어떤 방법으로도 본 발명의 범위를 제한하려는 것을 의미하는 것은 아니다.

[비교실시예 A~H]

[시예 1~6]

공정성 검토

이들 실시예에서, 결합 시스템의 공정특성을 평가하기 위하여 다양한 초기중합체가 다양한 경화제 또는 경화제 배합물로 경화되었다. 측정된 특성에는 초기중합체/경화제 혼합물의 유효 작업시간(가사시간), 균열경향, 및 시스템의 최종 경도가 포함된다. 초기중합체/경화제 조성은 표 I에 기재되고, 측정된 특성은 표 II에 기재된다.

표 1에 기재된 바와 같이, 비교실시에 A-H 및 실시예 1~6의 300그램의 각 초기중합체는 500ml 금속 캔에 계량되었다. 일부 경우에 있어서는, 배합물은 초기중합체 및 H12MDI(상표, Desmodur W)로부터 총 300g으로 제조되었다. 재료를 약 100℃로 가열한 후, 진공 챔버에 두어 용해된 가스를 제거하였다. 다음에 캔을 질소 플래쉬로 밀봉하여 압입공기 오븐에서 약 53℃로 냉각 되도록 하고, 초기중합체 소재 전반에 걸쳐 균일한 온도가 형성되도록 하였다. 초기중합체의 평형온도는 초기중합체가 경화제와 혼합되기 직전에 이루어진다.

마찬가지로, 경화제 또는 경화제 배합물의 금속 캔은 약 150℃의 필요한 온도로 가열된다. 경화제를 초기중합체 첨가하기 직전에 온도를 체크한다.

저울 위에서 경화제를 초기중합체의 캔에 넣는다. 별도의 지적이 없는 한, 당량기준으로 아민 및 히드록실 그룹의 합계가, 얻어지는 이소시아네이트 그룹의 약 95% ± 6%(89~101%)가 되도록 경화제를 첨가한다(표 1의 경화제 비율). 소정량이 첨가된 후, 시스템을 약 1분동안 스페틀러로 혼합한다.

다음에 캔을 골판지의 마루턱에 놓아 단열시킨다. 20rpm으로 작동하는 RV #7 스피들이 장치된 브룩필드 점도계를 사용하여 2,000 포아즈까지에 이르는 정도의 시간을 측정하였다. 50, 200, 2,000 포아즈에 도달하는 시간을 대략적인 유효한 가사시간으로 사용하여 표 1에 기재한다. 주입이 가능한 최대 점도는 개벽적인 용도에 좌우되나, 50 포아즈에 해당하는 시간은 가장 폭 넓게 응용되는 것으로 생각된다.

반응소재가 2,000 포아즈에 도달한 후, 브룩필드 점도계 및 스피들을 제거한다. 다음에 반응소재를 새로운 RV #7 스피들로 수초동안 대략 5mm의 깊이로 뚫은 후, 스피들을 빼내었다. 삽입된 스피들로 인한 응력으로부터, 반응소재의 균열현상을 조사하였다.

이 방법은, 대형 중합반응 소재의 수축으로부터 자연적으로 발생하는 내부 응력을 가장한 것이다. 균열 경향은 15분 이상, 또는 반응소재가 더 이상 깊게 침투되지 않게 되어 최후에는 침투 불가능한 상태로 될 때까지 소재를 반복적으로 뚫는 시간으로 조사하였다. 최대 균열경향의 임계시간이 관측되었다. 이 시간은 전형적으로 소재가 2,000 포아즈에 도달한 후이기는 하나, 뚫기가 어렵게 되기 전에 잘 일어났다. 가끔, 반응소재는 겔라틴과 일치하는 상태가 되었다.

완전한 중합반응을 위하여 캔을 100℃ 오븐에서 철야로 방치하였다. Rex A 및/또는 Rex D 경도는 중합반응 중에 일정한 간격으로, 및 완전히 중합반응된 캔이 실온으로 냉각된 후에 손으로 측정된다. 경도측정에는 연필형 Rex 게이지가 사용된다.

[표 1]

가공성에 대한 초기중합체/경화제 시스템의 조성

실시에 또는 비교 실시에	A	B	C	D	E	F	F'	G	H
초기중합체									
ADIPRENE® LF60* (g)	300			300					
ADIPRENE L167* (g)		300							
ADIPRENE LF70* (g)			300					300	300
ADIPRENE LF95* (g)					300				
ADIPRENE LF90* (g)						300	300		
H12MDI									
* NCO 함량 대략	7.2	6.5	8.2	7.2	6.1	3.8	3.8	8.2	8.2
* 유리 TDI 함량 대략	<0.1	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
경화제									
MBOCA* (g)	66								
MCDEA (g)		86	106	93	79	49	52	81	96
PTMEG 1000 (g)									24
경화제 비율 대략**	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	1.01	0.73	0.95

* Adiprene LF60, L167, LF70, LF95 및 LF90은 주성분으로서 TDI 및 PTMEG를 지닌 상거래 가능한 초기중합체이다. (Adiprene은 유니로열 케미칼 컴페니, 인크의 등록상표이다)

** 경화제 비율은 (방향족 아민 그룹들 및 지방족 히드록실 그룹들)/(모든 이소시아네이트그룹)으로서 계산된다.

가공성에 대한 초기중합체/경화제 시스템의 조성

실시에 또는 비교 실시에	1	1'	2	3	4	5	6
초기중합체							
ADIPRENE® LF60* (g)							
ADIPRENE L167* (g)					300		
ADIPRENE LF70* (g)						300	
ADIPRENE LF95* (g)	258	258					300
ADIPRENE LF90* (g)			258	237			
H12MDI							
* NCO 함량 대략	9.7	9.7	7.8	9.7	8.2	6.1	3.8
* 유리 TDI 함량 대략	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
경화제							
MBOCA (g)					20	15	9.0
MCDEA (g)	126	126	102	126	79	58	36
PTMEG 1000 (g)							
경화제 비율 대략**	0.95	0.95	0.97	0.95	0.96	0.95	0.95

* Adiprene LF60, L167, LF70, LF95 및 LF90은 주성분으로서 TDI 및 PTMEG를 지닌 상거래 가능한 초기중합체이다. (Adiprene은 유니로열 케미칼 컴페니, 인크의 등록상표이다)

** 경화제 비율은 (방향족 아민 그룹들 및 지방족 히드록실 그룹들)/(모든 이소시아네이트그룹)으로서 계산된다.

[표 II]

가공성의 검토 (가사시간, 균열경향)

실시에 또는 비교 실시예	A	B	C	D	E	F	F'	G	H
가사시간, 분									
대략									
50 포아즈에 대한 시간	5.4	2.8	1.9	2.8	3.4	6.6	5.9	2.1	1.7
200 포아즈에 대한 시간	7.4	3.8	2.5	3.3	3.9	8.6	7.5	2.7	2.3
2000 포아즈에 대한 시간	8.9	4.6	2.9	3.5	4.5	10.5	9.1	3.2	2.9
균열*									
균열상태의 시간, 혼합후의 분	관측 않됨	12-15* (약간)	5.5* (약간)	6-10* (약간)	1-15* (약간)	20-45* (약간)	18-60* (약간)	5-9* (약간)	4-7* (약간)
실온에서의 최종 경도 Rex D	63	63	75	71	64	46	45	73	72

* 별표는 균열을 가르킨다.

가공성의 검토 (가사시간, 균열경향)

실시에 또는 비교 실시예	1	1'	2	3	4	5	6
가사시간, 분							
대략							
50 포아즈에 대한 시간	3.1	3.2	4.0	4.1	2.0	4.2	7.7
200 포아즈에 대한 시간	3.4	3.6	5.2	4.7	2.7	4.8	10.2
2000 포아즈에 대한 시간	3.9	4.1	6.0	5.3	3.2	5.7	12.9
균열*							
균열상태의 시간, 혼합후의 분	거의 내지 전혀 관측 않됨	거의 내지 전혀 관측 않됨	거의 내지 전혀 관측 않됨	전혀 관측 않됨	전혀 관측 않됨	14-15* (약간)	25-60* (약간)
실온에서의 최종 경도 Rex D	75	75	65	72	74	61	43

* 별표는 균열을 가르킨다.

비교실시예 A는 산업용 롤의 제조에 공업적으로 사용되는 초기중합체/경화제 시스템을 제공한다. 주성분으로 TDI 와 PTMEG 및 0.1% 미만의 유리 TDI로 구성되는 초기중합체, Adiprene LF 600이 MBOCA로 경화되었다. 가사 시간은 5.4 분이였다(50 포아즈에 대한 시간). 균열은 없었다. 이 시스템은 소망스러운 가공 특성을 나타낸다. 전형적인 경도는 약 60~65 Rex D이다.

비교실시예 B는 MCDEA로 경화된 종래의 높은 유리 TDI 초기 중합체의 일부 결함을 나타낸다. 주성분으로 TDI 및 PTMEG로 구성되며 약 2%의 유리 TDI 를 함유하는 공업용 초기중합체 Adiprene L 1670이 MCDEA로 경화되었다. 가사시간은 단지 2.8분이였다. 11.5분 및 15분 사이에 균열이 발생하였다. 최종 경도는 63 Rex D이였다.

비교실시예 C,D,E,F 및 F'는 MCDEA로 경화된 종래의 저함량 유리 TDI 초기중합체의 결함을 나타낸다. 주로 TDI 및 PTMEG로 구성되어 있으며, 각각 0.1% 미만의 유리 TDI 를 함유하는 일련의 공업용 초기중합체가 MCDEA로 경화되었다. 이들 초기중합체 중에서 중요한 차이점은, % NCO 함량(3.8%~8.2% 범위) 및 초기 중합체의 경화에 요구되는 MCDEA량에 있었다. 이것이 최종 경화 엘라스토마의 경도범위(45~75 Rex D)로 유도하였다.

이들 각각의 주형 시스템은 균열경향을 나타내었다. 균열은 저급 경도 시스템에서 가장 용이하게 유도되었는데, 이것은 또한 최장 가사시간 및 불가입 상태에 이르는데 최장시간을 나타내었다. 최저 경도를 지닌 비교실시예 F 및 F'는 초기중합체 및 MCDEA의 혼합 후 60초까지 침투가 가능하였다. 이와는 대조적으로 최고 경도 조성물의 비교실시예 C는 가사시간이 단지 1.9분이였고, 이 시험 조건하에서 짧은 기간의 비교적 미약한 균열경향을 나타내었다.

MCDEA 경화제량의 변화에 따른 제한된 효과는 비교실시예 F 및 F'와 비교실시예 C 및 G에 예시된다. 0.74~1.01범위의 경화제 비율의 변화는 가사시간 및 균열경향에 대하여 단지 미소한 영향을 미친다. 양 특성의 개선은 바람직한 상태를 유지한다.

비교실시예 C 및 H는 MCDEA 및 폴리올(PMEG 1,000)의 프리블랜딩(preblending)의 부적절한 효과를 보여

준다. 이와같은 경화제 배합물은 공지되어 있다. 실시예 H에 있어서, 경화제 비율을 일정하게 0.95로 고정하면서, 순수한 MCDEA 대신에 80/20 중량비의 MCDEA 및 PTMEG 1000 배합물을 사용하였다. 초기중합체 형태는 일정하게 유지되었다. 이 경화제 배합물의 사용에 의하여, 가사시간은 약간 저하하였으며 균열경향은 현저하게 증가되었다.

실시예 1, 1', 2 및 3은 TDI 및 H12MDI와 소량이 유리 TDI 모노마로 제조된 초기중합체의 장점을 나타낸다. 이들 실시예에서 H12MDI(Desmodur W)가 유리 TDI 초기중합체를 감소시키기 위하여 다양한 양으로 첨가되고, 얻어진 초기중합체는 MCDEA로 경화되었다. 얻어진 엘라스토마의 경도범위는 65~75 Rex D 이었다. 각각경우에 있어서, 실시예 B-H의 유사한 Rex D 경도의 시스템과 비교하여 균열경향이 현저히 감소되고 가사시간은 현저히 연장되었다.

실시예 4, 5 및 6은 MCDEA/MBOCA 배합물의 장점을 나타낸다. 이들 실시예에서, 3개의 상이한 저함량 유리 TDI 초기중합체를 경화하기 위하여 80/20 중량비의 배합물이 사용되었다. 얻어진 경도는 43~74 Rex D 범위이다. 실시예 B-H의 유사한 경도의 시스템과 비교하여 저하된 균열경향을 알 수 있다.

이들 결과의 놀라운 특성은, 72~74 Rex D 경도의 실시예 4(80/20 MCDEA/MBCA배합) 및 비교실시예 H(80/20 MCDEA/PTMEG 1000 배합)를 비교함으로써 구체적으로 설명된다. MBCA 및 PTMEG 1000은 모두 MCDEA 보다 초기중합체와 서서히 반응하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이들 첨가된 경화제는 균열경향에 상반되는 효과를 나타내는 것이다.

[표 III]

동적 특성에 대한 초기중합체/경화제 시스템의 조성

실시에 또는 비교실시에 표 I 및 II의 조성	I	J	K	L	M	N
	A					
초기중합체						
ADIPRENE® LF 90 (중량부)						
ADIPRENE LF 95 (중량부)	300				279	258
ADIPRENE LF 60 (중량부)		300				
ADIPRENE LF 70 (중량부)						
ADIPRENE LF 75 (중량부)			300			
ADIPRENE L 275 (중량부)				300		
ADIPRENE LW 570(중량부)						
비교실시에의 초기중합체 (중량부)						
H12MDI (중량부)				(a)	21	42
* NCO 함량, 대략	6.1	7.2	8.8	9.4	8.2	9.7
* 유리 TDI 함량, 대략	<0.1	<0.1	<0.1	1.5	<0.1	<0.1
경화제						
MBOCA (중량부)	55	65	80	80	75	88
MCDEA (중량부)						
경화제 비율, 대략(c)	0.95	0.95	0.95	0.90	0.95	0.95

(* 모든 조성은 비교하기 위하여 300 중량부의 총 초기중합체 단위로 비교 되었다.

(a) ADIPRENE® L 275 초기중합체, 300 중량부는 약 23중량부의 유리 H12MDI를 함유한다(비교실시에 L).

(b) 비교실시에 R 및 S의 초기중합체는 단독 디이소시아네이트로서 H12MDI를 함유한다.

(c) 경화제 비율은 (방향족 아민 그룹들 및 지방족 히드록실 그룹들)/(모든 이소시아네이트그룹)으로서 계산된다.

동적 특성에 대한 초기중합체/경화제 시스템의 구성

실시에 또는 비교실시에 표 I 및 II의 조성	0 F, F'	P E	Q C	R	S	7	8 1.1	9 2	10 3
초기중합체									
ADIPRENE® LF 90 (중량부)	300							258	237
ADIPRENE LF 95 (중량부)		300					279	258	
ADIPRENE LF 60 (중량부)									
ADIPRENE LF 70 (중량부)			300						
ADIPRENE LF 75 (중량부)									
ADIPRENE L 275 (중량부)									
ADIPRENE LW 570(중량부)				300					
비교실시에의 초기중합체 (중량부)							300		
H12MDI (중량부)					(b)	(b)	21	42	42
* NCO 함량, 대략	3.8	6.1	8.2	7.4	6.7	8.2	9.7	7.8	9.7
* 유리 TDI 함량, 대략	<0.1	<0.1	<0.1	(b)	(b)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
경화제									
MBOCA (중량부)	52	80	104	96	86	106	126	100	126
MCDEA (중량부)									
경화제 비율, 대략(c)	1.01	0.97	0.94	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95

(* 모든 조성은 비교하기 위하여 300 중량부의 총 초기중합체 단위로 비교 되었다.

(a) ADIPRENE® L 275 초기중합체, 300 중량부는 약 23중량부의 유리 H12MDI를 함유한다(비교실시에 L).

(b) 비교실시에 R 및 S의 초기중합체는 단독 디이소시아네이트로서 H12MDI를 함유한다.

(c) 경화제 비율은 (방향족 아민 그룹들 및 지방족 히드록실 그룹들)/(모든 이소시아네이트그룹)으로서 계산된다.

[표 IV]

경화된 엘라스토마의 동적특성						
실시에 또는 비교실시에	I	J	K	L	M	N
표 I 및 표 II의 조성	A					
G': 저장탄성율, DYNES/CM ²						
30°C (x10 ⁹)	0.66	1.0	2.8	3.7	1.8	3.0
100°C (x10 ⁹)	0.56	0.59	1.0	1.1	0.74	1.1
200°C	7.9x	3.0x	5.0x	1.3x	1.6x	9.5x
	10 ⁶	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁷
230°C	3.0x	*	6.0x	*	*	*
	10 ⁶		10 ⁷			
탄젠트 델타						
30°C	0.082	0.13	0.11	0.080	0.094	0.069
100°C	0.014	0.032	0.074	0.17	0.087	0.12
150°C	0.010	0.025	0.031	0.070	0.037	0.073
200°C	0.024	0.031	0.045	0.035	-	0.056
230°C	0.12	*	0.093	*	*	-
국부최대, 30-150°C (온도, °C)	0.082 (30°C)	0.13 (30°C)	0.14 (60°C)	0.17 (110°C)	0.11 (70°C)	0.12 (100°C)
동력손실						
30°C	44	39	13	6.7	16	7.3
100°C	7.6	17	23	48	37	33
150°C	5.6	14	13	57	20	42
200°C	26	33	28	81	-	186
230°C	>4000	>2000	480	*	*	*
국부최대, 30-150°C (온도, °C)	45 (40°C)	50 (50°C)	29 (70°C)	81 (130°C)	37 (120°C)	50 (130°C)

* 연화된 샘플

경화된 엘라스토마의 동적특성									
실시에 또는 비교실시에	O	P	Q	R	S	7	8	9	10
표 I 및 표 II의 조성	F, F'	E	C				1.1'	2	3
G': 저장탄성율, DYNES/CM ²									
30°C (x10 ⁹)	0.45	1.2	3.7	4.1	3.1	2.4	3.5	1.9	2.9
100°C (x10 ⁹)	0.41	0.88	2.2	0.68	0.26	1.6	2.2	1.4	2.1
200°C	2.2x	5.1x	1.0x	9.3x	-	7.0x	9.4x	7.3x	1.0x
	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁹	10 ⁷		10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁹
230°C	1.1x	2.6x	6.3x	-	-	4.4x	6.1x	5.1x	7.8x
	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸			10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸
탄젠트 델타									
30°C	0.036	0.066	0.072	0.089	0.12	0.067	0.059	0.051	0.044
100°C	0.014	0.026	0.041	0.17	0.18	0.041	0.045	0.043	0.039
150°C	0.017	0.027	0.041	0.19	0.028	0.037	0.045	0.049	0.044
200°C	0.032	0.034	0.051	0.14	-	0.025	0.046	0.076	0.064
230°C	0.031	0.042	0.041	-	-	0.036	0.042	0.060	0.056
국부최대, 30-150°C (온도, °C)	0.036 (30°C)	0.066 (30°C)	0.072 (30°C)	0.19 (150°C)	0.25 (80°C)	0.067 (30°C)	0.059 (30°C)	0.051 (30°C)	0.044 (30°C)
동력손실									
30°C	25	17	6.1	6.7	12	8.8	5.3	8.4	4.8
100°C	11	9.1	6.0	77	210	7.9	6.3	9.8	5.9
150°C	14	12	8.2	342	170	9.8	8.8	16	8.6
200°C	45	21	16	477	-	11	16	33	20
230°C	9	52	20	-	-	26	22	37	22
국부최대, 30-150°C (온도, °C)	25 (30°C)	18 (40°C)	8.2 (150°C)	342 (150°C)	251 (120°C)	10.4 (90°C)	8.8 (150°C)	16 (150°C)	8.6 (150°C)

* 연화된 샘플

[교실시에 I~S]

[시예 7~10]

엘라스토마의 동적특성

하기 실시에 및 비교실시에에는 MCDEA 및 TDI 와 H12MDI 로 제조된 초기중합체로 얻어진 엘라스토마의 우수한 동적 특성을 설명한다. 이 결과는, 종래 기술에 있어서는 H12MDI 기초 초기중합체는 전형적으로 동적 성능이 열등한 엘라스토마를 제공하고 있다는 점에서 볼 때 놀라운 것이다.

이들 실시에의 조성은 표 III에 기재된다. 경화된 엘라스토마에 대하여 측정된 동적 특성은 표 IV 에 요약한다.

[형적 방법]

상기 실시에 1~6 및 비교실시에 A~H에 있어서, 초기중합체 및 경화제의 혼합물은, 그들이 혼합되어 있는 금속 캔에서 완전히 경화되도록 방지되었다. 하기 실시에 및 비교실시에에 있어서는, 최종 경화된 엘라스토마의 물리적/기계적 특성을 시험하기 위하여 일부 이들 조성물이 슬라브로 주조 되었다. 별도의 지적이 없는 한 다음과 같은 방법이 사용되었다.

초기중합체 및 경화제의 혼합물은 0.95 ± 0.06 의 경화제 비율로 제조되었다.

다음에 혼합물은 $100^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 알루미늄 주형에 부어 약 0.075인치 두께의 시트를 제조하였다. 시트는 $100 \sim 115^{\circ}\text{C}$ 에서 약 16시간 경화되었다. 충분한 강도가 얻어지면 다시 주조되어 물리적 시험전에 7일 이상 실온에서 방치되었다.

동적 물리적 특성은, 1% 응력 및 10Hz 주파수의 조건하에서 레오메트릭 동적 기계적 스펙트로메타로 측정된다. 측정된 특성은 저장탄성율, 손실 탄성율 및 탄젠트 델타가 포함된다. 이들 특성으로부터, 비교적 인 동력 손실도 계산될 수 있다.

표 IV의 저장탄성율, G'는 dyne/cm^2 단위로 표시된다. 페이퍼 밀물 및 기타 동적 용도와 같은 실제적인 응용면에서는, G'가 $30^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$, 특히 $30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 일정한 값을 유지하는 것이 요망된다. G'가 이 범위를 넘어 너무 감소되면, 동적 기능의 제품은 발열성 때문에 불합격품이 될 수 있다.

탄젠트 델타는 히스테리시스를 가리키는 무차원 수자이다. 낮은 값은 온도범위 $30^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$, 특히 $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 에서 통상적으로 요구된다.

동력손실은, 소정의 적용된 응력 및 응력이 적용된 소정비율(예를 들면 10Hz율로 주기적으로 적용된 $100,000 \text{ dyne}/\text{cm}^2$ 응력)을 택하여, 저장 탄성율 및 탄젠트 델타 값으로부터 계산될 수 있다. 동력손실은 $\text{erg}/\text{cm}^2/\text{초}$ 의 CGS 단위로 표시될 수 있다. 이것은 이들 조절된 조건하에서의 히스테리시스에 대한 절대 값이다. $30 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 의 범위 및 특히 $30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 에서의 낮은 값이, 대부분의 동적 용도에 요망된다.

폴리우레탄 엘라스토마는 흔히, 약 30°C 에서의 탄성율 또는 경도에 따라 용도별로 선택된다. 따라서, 유사한 저장 탄성율에 의하여 하기 실시예 및 비교실시예의 엘라스토마를 비교하는 것이 타당하다.

[교실시예 I~N]

MBOCA 경화 엘라스토마

이들 비교실시예에서, MBOCA 및 다양한 초기중합체로 제조된 엘라스토마의 제한된 동적 성능이 설명된다.

비교실시예 J, K 및 L에서, 주성분 TDI 및 PTMEG 로 구성되고 0.1% 미만의 유리 TDI 를 함유하는 3개의 초기중합체가 MBOCA로 경화된다. 이들 초기 중합체는 엘라스토마에 30°C 에서 광범위한 저장탄성율을 제공한다($0.06 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ dyne}/\text{cm}^2$). 이들 조성물은 산업용 롤을 포함하는 공업용 동적용도에 채택된다.

이들 물질의 동적 특성은 많은 동적분야에 적용 가능한 것으로 생각되나, 보다 더 개선이 요망된다. $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 의 정상적인 작동범위에서, 동력 손실은 $29 \sim 50 \text{ erg}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 정도의 국소극대치에 도달한다. 이 범위의 값은, 소정의 작동 조건하에서 산업용 롤과 같은 제품이 높은 내부 온도를 일으키게 하는데 충분한 정도의 높은 값이다. 내부 온도가 $200^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면, 롤리 돌발적으로 열화되는 결과가 발생할 수 있다. 엘라스토마의 저장탄성율은 급격히 저하하며(즉, 물질서 급격히 연화되며), 동력손실은 격렬하게 증가한다. 이 시점에서 엘라스토마는 온도가 더욱 상승되고 다음에는 인열 또는 용융과 같은 메카니즘에 의하여 파괴는 것으로 보인다.

비교실시예 L은 TDI 및 H12MDI로 제조된 종래 기술의 초기중합체의 동적 성능을 나타낸다. 본 발명의 초기중합체와는 대조적으로, 이 종래기술의 초기중합체는 고 함량의 유리 TDI(약 1.5%)를 함유한다. 이 공업적 초기중합체, Adiprene L 257는 MBOCA 경화제와 함께 널리 사용되어 동적 기능의 조건이 필요한 공업용 롤을 제조한다. 그러나, 이 TDI:H12MDI 초기중합체의 동적특성은, Adiprene LF 75(비교실시예 K)와 같이, 유사한 실온저장탄성율 또는 경도를 지닌 순수한 TDI 기초 초기중합체의 동적 특성보다 열등한 것으로 인식되어 있다. $30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서의 동력손실은, 비교실시예 L의 경우 $8 \text{ erg}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 에 대하여 비교실시예 K의 경우는 단지 $29 \text{ erg}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 에서 피크를 이룬다. 온도범위 $200^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 에서, 비교실시예 L은 저장 탄성율을 상실(연화)하며, 비교실시예 K보다 과격하게 동력손실이 증가한다. 이 TDI/H12MDI 조성물 L의 열등한 동적특성은 H12MDI의 존재에 기인한다.

비교실시예 M 및 N 은 MBOCA 및 첨가된 H12MDI 를 함유하는 저항량 유리 TDI 초기중합체로 제조된 엘라스토마의 동적 특성을 나타낸다. 이들 엘라스토마는 비교실시예 K의 순수 TDI 엘라스토마에 대하여는 결함이 있는 것을 알 수 있다(엘라스토마 K 및 N은, 30°C 에서 저장탄성율이 유사하기 때문에, 적절한 비교가 된다). 엘라스토마 K(모두 TDI)에 대한 엘라스토마 N(TDI/H12MDI)의 열등한 동적특성은 엘라스토마 N에 존재하는 H12MDI 때문이라는 것을 다시 한번 언급한다.

비교실시예 O~S : MCDEA 경화 엘라스토마

이들 실시예에서 MCDEA 및 종래 기술의 초기중합체로 제조된 엘라스토마의 동적 성능이 제시된다.

비교실시예 O, P 및 Q는, MCDEA 및 3개의 저항량 유리 TDI 초기중합체로 제조된 3개의 엘라스토마의 동적 성능을 나타낸다. 이들 초기중합체는 주로 PTMEG 및 TDI로 구성되며, 0.1% 미만의 유리 TDI 모노머를 함유한다. 이들 3개의 엘라스토마에 의하여, 30°C 셀시우스(Celsius)에서 광범위한 저장 탄성율이 카바된다($0.45 \sim 3.7 \times 10^9 \text{ dyne}/\text{cm}^2$). 모든 경우에 있어서, 동적 특성은 우수한 것으로 생각된다. 온도범위, $30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 에서, 동력손실은 $25 \text{ erg}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 이거나 그 이하를 유지한다. 온도범위 $200^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 에서 동력손실은 낮고, 저장탄성율은 높게 유지된다.

(그러나, O, P 및 Q의 조성물도 비교실시예 F, F', E 및 C에서의 가공성에 대하여 검토되었다는 점을 유의할 것, 각각의 경우에 짧은 가사시간 및 균열경향이 관측되었다.)

비교실시예 R 및 S는 MCDEA 및 종래 기술의 H12MDI 초기중합체로 제조된 엘라스토마의 열등한 동적 특성을 나타낸다. MBOCA 경화 엘라스토마(비교 실시예 L, M, N)에 대하여 이미 설명한 동적 특성에 있어서의 TDI에 대한 H12MDI 의 공지의 열등성이 이번에는 종래 기술의 초기중합체인 H12MDI 의 MCDEA 경화 엘라스토마에 대하여 설명된다.

비교실시에 R에서, 주로 PTMEG 및 H12MDI로 구성되어 있는 공업적 초기 중합체(Adipreco LW 57)가 MCDEA로 경화되었다. 온도범위 30°C~150°C에서, 동력손실은 불만족스러운 수준인 342 erg/cm²/sec에 도달하고, 고온에서 계속 상승되었다.

비교실시에 S는 H12MDI 초기중합체가 폴리올과 과량의 H12MDI의 반응에 의하여 제조되고, 초기중합체가 MCDEA로 경화되기 전에 과잉의 미반응 H12MDI 모노머가 제거될 때 얻어지는 제한된 동적특성의 개선을 나타낸다. 동적특성은 개선되기는 하나 여전히 불량하다.

1갤론의 금속 캔에서 650그램(1몰)의 PTMEG 650을 2,620 그램(10몰)의 H12MDI(Miles Inc.의 Desmodur W)에 섞는다. 내용물을 건조 질소 플러시하에 밀봉하고 약 48시간 동안 70°C 오븐에서 반응하도록 한 후, 약 4시간 동안 115°C 오븐에서 이전하였다. 다음에 혼합물을 진공 챔버에서 탈가스하고 실온으로 냉각하였다. 각 반응체의 75%를 사용하여 제2의 물질을 제조하였다. 이들 두 물질의 이소시아네이트(NCO) 함량은 각각 22.93% 및 23.13%이었다.

다음에 결합된 초기중합체는 박막 증발기구 상에서 처리되어 미반응 H12MDI 모노머가 제거되었다. 결합된 처리 생성물의 NCO 함량은 6.7%이다. 그 정도는 Adipreco LW 70보다 상당히 낮았다. 이 초기중합체를 70°C로 가열함으로써 940 센티포아즈의 점도가 얻어졌는데, Adipreco LW 70의 경우에는 이와 같은 점도에 약 100°C가 필요하다.

초기중합체는 MCDEA로 경화되어 얻어진 엘라스토마의 동적 특성이 나타났다. 동력손실은 120°C에서 높은 값인 251 erg/cm²/sec에 달하였다. 비교실시에 R의 동력손실보다는 낮으나, 이 값은 많은 동적 용도면에서는 역시 불만족스러운 것으로 생각된다.

따라서 비교실시에 R 및 S는, H12MDI 기초 초기중합체가 비록 MCCDEA 경화제와 함께라 하더라도, TDI 기초 초기중합체 대신에 사용될 경우에는 동적특성이 매우 열등하여 진다는 것을 나타내고 있다.

실시에 7~10 : MCDEA 기초 엘라스토마

[본 발명]

이들 실시예는 MCDEA 경화제 및 유리 TDI 모노머의 함량이 낮은 TDI/H12MDI 초기중합체를 기초로 한 엘라스토마로 얻어진 우수한 동적특성을 나타낸다.

이들 실시예의 TDI/H12MDI 초기중합체는, 저함량 유리 TDI 초기중합체(Adipreco® 급 LF 95 또는 LF 90)를, 7%~21% H12MDI 범위의 다양한 중량 비로 H12MDI와 배합함으로써 얻어진다.

놀랍게도, 현저한 양의 H12MDI의 첨함에도 불구하고, 동력손실은 이들 조성물에서 일관되게 낮았다. 온도범위 30°C~150°C에서, 어떤 조성물도 동력 손실이 16 erg/cm²/sec를 넘지 않았다. 200°C~230°C의 온도범위에서, 동력손실은 낮은 상태를 유지하고(모든 경우에 40 erg/cm²/초 미만) 저장탄성을 및 경도는 높게 유지되었다.

실시에 8,9 및 10의 조성물의 가공 특성은 실시예 1,1', 2 및 3에서 이미 검토되었다. 즉, 기술된 조성물(MCDEA로 경화하기에 적합한, 유리 TDI 모노머의 함량이 낮은 H12MDI/TDI 초기중합체)은 다음과 같은 중요한 장점을 제공한다는 점에서 특이한 것이다 :

- (1) 경화 단계중의 균열에 대한 저항성
- (2) 긴 가사시간
- (3) 초기중합체내의 저함량의 독성, 휘발성 유리 TDI 모노머
- (4) 엘라스토마의 뛰어난 동적 특성

당분야의 숙련자에게는 여기에 기술된 구체예에 대하여 많은 수식 및 변경된 형태가 만들어 질수 있다는 것은 너무나도 자명한 것이다. 이와 같은 수식 및 변경이 본 명세서 첨부된 특허청구의 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 해당될 경우에는, 그들은 본 발명의 일부가 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 (a) 및 (b)를 포함하는 유기 디이소시아네이트 초기중합체 : (a) 톨루엔 디이소시아네이트 부가 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 폴리올을 포함하는 제1초기중합체 성분, 여기서 초기중합체는 0.4중량% 미만의 유기 톨루엔 디이소시아네이트 모노머를 함유한다 : 및 (b) 하기 (i) 또는 (ii)로부터 선택된 제2 성분 :

(i) 1,1'-메틸렌-비스-(4-이소시아네이트시클로헥산)의 다양한 기하 이성질체 순수물 또는 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 지방족 디이소시아네이트 :

(ii) 지방족 디이소시아네이트를 디올 또는 폴리올 화합물과 미리 반응시켜서 제조된 지방족 디이소시아네이트 말단 초기중합체.

여기서 상기 제1성분은 상기 제2성분과 배합되어 상기 유기 디이소시아네이트 초기중합체가 형성된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1성분의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 모노머 함량이 0.2중량% 미만인 유기 디이소시아네이트 초기중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2성분의 지방족 디이소시아네이트가

1,1'-메틸렌-비스-(4-이소시아네이토시클로hex산)의 이성질체,
1,4-시클로hex산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트,
1,3-크실릴렌 디이소시아네이트, 또는

파라 - 또는 메타-이성질체 형태의 1,1,4,4-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 유기 디이소시아네이트 초기중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 제2성분의 지방족 디이소시아네이트가 1,1'-메틸렌-비스-(4-이소시아네이토시클로hex산)의 순수한 또는 혼합된 기하 이성질체로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 유기 디이소시아네이트 초기중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리올이 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜인 초기 중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리올이 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜이고, 지방족 디이소시아네이트가 1,1'-메틸렌-비스-(4-이소시아네이토시클로hex산)의 순수한 또는 혼합된 이성질체로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 초기중합체.

청구항 7

하기(a) 및 (b)의 반응에 의하여 형성된 유기 디이소시아네이트부가 초기중합체 :

(a) 톨루엔 디이소시아네이트, 및 1,1'-메틸렌-비스-(4-이소시아네이토시클로hex산)의 다양한 이성질체, 1,4-시클로hex산 디이소시아네이트, 또는 이소포론 디이소시아네이트로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 지방족 디이소시아네이트 ; 및

(b) 폴리알킬렌 에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올,

여기서 상기 유기 디이소시아네이트 초기중합체의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 함량은 0.4중량% 미만이다.

청구항 8

제1항의 유기 디이소시아네이트 초기중합체와, 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)을 함유하는, 경화에 유효한 양의 경화제의 반응에 의하여 형성된 폴리우레탄 엘라스토마.

청구항 9

제6항의 유기 디이소시아네이트 초기중합체와, 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)을 함유하는, 경화에 유효한 양의 경화제의 반응에 의하여 형성된 폴리우레탄 엘라스토마.

청구항 10

하기 (a)~(c) 단계를 포함하는, 저항량의 유리 톨루엔 디이소시아네이트를 지닌 방향족/지방족 배합 이소시아네이트 초기중합체의 제조방법.

(a) 몰 과잉의 하나 이상의 톨루엔 디이소시아네이트와, 폴리알킬렌 에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 고분자 폴리올을 30°C~150°C에서 충분한 시간동안 반응시켜서 고함량의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 초기중합체를 형성 ;

(b) 상기 고함량의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 초기중합체의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 양을 0.4% 미만으로 감소시켜서 저항량의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 초기중합체를 형성 ; 및

(c) 상기 저항량의 유리 톨루엔 디이소시아네이트에 지방족 디이소시아네이트 또는 지방족 디이소시아네이트 부가 초기중합체를 첨가하여 방향족/지방족 배합 디이소시아네이트 초기중합체를 형성.

청구항 11

하기 (a) 및 (b)의 반응에 의하여 형성된 폴리우레탄 엘라스토마 ;

(a) 분자량이 650~3,000인 이소시아네이트 부가 폴리알킬렌 에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올 초기중합체 ; 및

(b) 필수적으로 95~5 중량%의 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 및 5~95중량%의 제2방향족디아민 경화제로 구성되는 경화제 배합물.

청구항 12

제11항에 있어서, 제2 방향족 디아민 경화제가,

4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린),

디메틸티오-톨루엔디아민,

트리메틸렌 글리콜 디- p-아미노벤조에이트, 및
1,2-비스-(2-아미노페닐티오)에탄
으로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 폴리우레탄 엘라스토마.

청구항 13

하기 (a) 및 (b)의 반응에 의하여 형성된 폴리우레탄 엘라스토마 ;
(a) 이소시아네이트 부가 폴리알킬렌 에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올 초기중합체 ; 및
(b) 70~90중량%의 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)
및 30~10중량%의 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로아닐린)을 포함하는 경화제 배합물.

청구항 14

제11항에 있어서, 초기중합체 내의 이소시아네이트가 2,4-톨루엔-디이소시아네이트가 65~100% 존재하며
2,6-톨루엔-디이소시아네이트가 0~35% 존재하는, 톨루엔 디이소시아네이트 이성질체 배합물인 폴리우레탄
엘라스토마.

청구항 15

제11항에 있어서, 초기중합체의 이소시아네이트 함량이 2~10%인 폴리우레탄 엘라스토마.

청구항 16

제11항에 있어서, 초기중합체의 유리 톨루엔 디이소시아네이트 모노머 함량이 0.4% 미만인 폴리우레탄 엘
라스토마.