

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 18/08
C08G 18/42

(45) 공고일자 1996년08월 16일
(11) 공고번호 96-011003

(21) 출원번호	특1992-0010540	(65) 공개번호	특1993-0000559
(22) 출원일자	1992년06월 18일	(43) 공개일자	1993년01월 15일
(30) 우선권주장	91-147305 1991년06월 19일 일본(JP) 미쯔이 도오야쯔 가가쿠 가부시기가이샤 사와무라 하루오 일본국 도쿄도 치요다쿠 가스미가세키 3초메 2반 5고		

(72) 발명자 신 마사아끼
일본국 카나가와켄 후지사와시 시모쓰치다나 1964-5
미사와 아키라
일본국 카나가와켄 카마구라시 오오후나 3-12-9
카와바따 토시히코
일본국 오오사카후 오오사카시 요도가와쿠 미야하라 2-1-37-703
오노후사 미쯔오
일본국 카나가와켄 나가군 니노미야마치 유리가오까 3초메 9-4
히사마쯔 카즈오
일본국 카나가와켄 히라쯔까시 타무라 5214-1
쿠게 소오시찌
일본국 치바켄 모바라시 마치보 138-1
쿠와모또 히데하루
일본국 카나가와켄 카마구라시 야마노우찌 172
이께다 타까야스
일본국 오오사카후 타까이시시 아야조노 2초메 2

(74) 대리인 니영환, 도두형

심사관 : 이재웅 (책자공보 제4598호)

(54) 우레탄화 반응 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

우레탄화 반응 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리소시아네이트 화합물과 고반응성의 폴리올류의 1종 이상과의 반응을 연속적으로 실시하여 고점성(高粘性)의 우레탄 변성 수지를 얻기 위한 반응방법에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 분자 말단에 수산기를 갖는 폴리올류의 1종 이상과, 폴리소시아네이트 화합물을 혼합하여 우레탄화 반응에 의해 전자사진용 토너의 결합제 수지로서 적합한 우레탄 변성 수지를 제조하는 개량된 방법에 관한 것이다.

종래, 폴리올류를 반응시켜 더욱 고분자량의 개질된 수지를 얻는 방법으로서 예들 들어 a) 폴리올류가 고체일 경우, 미분말로서 압출기에 공급하여 용융시킨 다음에 중간 유입구를 통하여 이소시아네이트 화합물을 첨가, 교반 혼합하면서 반응을 진행시켜 압출기 출구를 통해 반응 혼합물 얻는 방법, b) 탱크내에 폴리올류를 넣고, 여기에 이소시아네이트 화합물을 첨가하고, 교반 혼합을 하면서 이들 화합물을 반응시키는 방법 등이 있다.

상기 a)의 압출기를 사용하는 방법에서는 장치 구성상, 원료의 공급은 일반적으로 분체로 제한된다. 또한 원료가 고분자물과 같이 고점도이면, 압출기에 공급할 수 있을 것이지만, 압출기는 이송 방향에 대해 열열화(劣化) 등을 피하기 위해 지나치게 급격한 유체 온도 변경은 할 수 없고, 원료 공급 온도는 반응 온도 부근이 된다. 이때, 원료의 점도는 반응 후 수지의 출구에서의 점도에 비해 극히 낮은 것이 통례이며, 원료를 반응 온도 부근에서 저점도 상태로 공급하면 출구측과의 압력차 때문에 스크류(screw)에 의한 이송이 곤란해지지만, 이를 해결하기 위해서는 장치가 장대해지는 문제점을

갖는다.

또, 우레탄화 반응의 초기에 있어서는 반응 생성물의 균질화를 위해 반응 원료의 고속 혼합이 필요하고, 압출축의 회전 속도는 필연적으로 고속 회전이 요구되며, 한편, 반응의 후기에서는 우레탄 변성에 의해 고정화한 생성물을 고속 교반하게 되고, 압출축의 회전을 위한 전동기, 감속기 등이 거대화되는 문제나 축의 고속 회전에 의한 발열과 수지의 열화 등의 문제점이 있다. 특히, 장시간 후에 반응을 필요로 할 경우에는 압출기의 장대화를 피할 수 없으며, 산업상의 생산 설비로서 많은 문제점을 갖게 된다.

또 상기 b)의 교반 탱크 내에서 반응을 실시하는 방법은 단량체에서 폴리머로의 중합 공정 등에서 널리 이용되고 있지만, 제품의 고정도화를 피하기 위해 물을 매체로 하여 반응을 진행시키는 유화 중합법이나 용제를 첨가하는 용액 중합법 등이 있으며, 복잡한 장치를 필요로 한다. 제품내에 허용되는 첨가 물량은 장치의 교반 혼합 능력, 열전도 능력 등을 성능상 필요로 하는 첨가물량을 반드시 합리적으로 합치하지 않기 때문에, 예를 들어 용제 첨가량이 과대하게 하여 탱크내 반응을 행한 다음, 과잉 첨가분을 제거하는 등의 후처리가 필요해져서 설비 원가, 조업 원가를 증가시킨다.

또한 반응 초기에 저점도라도 반응 후기에는 비약적으로 점도 상승이 일어나는 일반적인 계의 경우, 회분 반응조와 같은 장치는 상기와 같은 양극단의 반응 케이스 각각에 적용할 수 있는 장비를 구비해야 하며, 운전 조작의 번잡화, 제어 정밀도의 저하, 제품 품질의 저하 등 많은 문제점을 내재하고 있다.

본 발명의 목적은 원료 점도나 제품 점도의 차의 여하에 좌우되지 않고 연속적으로 우레탄화 반응을 계속 할 수 있는 운전 조작성, 제어성, 제품 품질, 안정성이 뛰어난 고정성의 우레탄 변성 수지의 제조 방법을 제공하는데 있다.

본 발명에 의하면, 폴리올류 1종 이상(A)과 폴리이소시아네이트 화합물(B)을 반응시키는 우레탄화 반응에 의해 우레탄 변성 수지를 수득하는데 있어서, 상기 폴리올(A)내의 수산기 1몰당 0.3~1.5몰 당량의 이소시아네이트기를 포함하는 양의 폴리이소시아네이트 화합물(B)을 90℃~200℃로 유지되는 무교반형 혼합기(I)의 입구를 통해 연속적으로 주입하고, 혼합기(I)안에서 우레탄화 반응을 진행시킨 뒤, 연속적으로 배출시키는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법이 제공된다.

본 발명의 바람직한 방법은 상기 폴리이소시아네이트 화합물(B)과는 실질적으로 반응하지 않는 제3 성분(C)을 상기 폴리올(A)또는 이 폴리이소시아네이트 화합물(B)과 혼합한 다음에 상기 무교반형 혼합기(I)의 입구를 통해 연속적으로 주입하고, 이어서 다른 대응하는 반응 성분을 주입하여 우레탄화 반응을 진행시켜 연속적으로 배출시키므로써 이루어진다.

본 발명의 다른 방법은 상기 무교반형 혼합기(I)에서 얻은 반응혼합물을, 다시 이 혼합물의 유동 선속이 상기 혼합기(I)내에서 유동 선속의 1/5~1/100이 되도록 설계한 무교반형 혼합기(II)에 도입하여 후반응을 실시하므로써 것으로 이루어진다.

본 발명의 또 다른 방법은, 상기 무교반형 혼합기(I) 또는 (II)에서 얻은 반응 혼합물을 다시 고정도 유체용 자동세정형 혼련기(self cleaning type kneader), 또는 나선형 날(helical blade)이나 이중 리본 나선형 날(double ribbon helical blade)이 내장된 교반조 내로 도입하여, 1~20시간 동안 후반응을 실시하므로써 이루어진다.

본 발명에 있어서, 폴리올류 1종 이상(A)이란 다음에 상술하는 폴리올류에서 선택한 1종의 폴리올 자체이거나 이 폴리올과 상기 폴리올유중에서 선택한 다른 1종 이상의 폴리올과의 혼합물중 어느 하나를 의미한다.

여기서 상기 폴리올류란 2가 내지 4가의 다가 알콜류, 폴리에테르폴리올류, 아크릴폴리올류, 폴리에스테르폴리올류 및 그 밖의 폴리올류이다.

2가 내지 4가의 다가 알콜로서는 예를 들어 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 데카메틸렌글리콜, 2,4,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 크실렌 디콜리콜등을 들 수 있다.

또, 폴리에테르 폴리올류로서는 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 펜타에리트리톨, 아닐린 등의 저분자량 다가 활성 수소 화합물을 개시제로 하여, 이것에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 스티렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가한 것, 또는 테트라히드로푸란을 고리 열림 중합을 통해 얻을 수 있는 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 등을 들 수 있다.

또한, 아크릴폴리올류로서는 예를 들어 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트 1,4-부탄디올모노(메타)아크릴레이트, 폴리카프로락톤(메타)아크릴레이트 등의 히드록실기를 갖는 단량체(a)와 히드록실기를 갖지 않는 단량체(b)를 공중합 촉매의 존재하에서 반응시키므로써 용이하게 얻을 수 있다,

여기서, 히드록실기를 갖지 않는 단량체(b)로서, 예를 들어 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트 등의 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르류를 들 수 있다.

그리고, 예를 들어 상기에서 메틸(메타)아크릴레이트란 메틸메타크릴레이트, 및 메틸아크릴레이트를 의미한다.

그 밖의 공중합 가능한 히드록실기를 갖지 않는 단량체(b)로서는 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루

엔, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 염화비닐, 프로필렌, 에틸렌, 탄소수 4~20의 α -올레핀 등을 들 수 있다.

공중합 촉매(개시제)로서 대표적인 것은 아조비스이소부틸니트릴 등의 디아조화합물, 벤조일퍼옥사이드, tert-부티피발레이트, tert-부틸퍼벤조에이트, tert-부틸퍼카프레이트 등의 과산화물 등을 들 수 있다.

또한, 폴리에스테르폴리올류로서는 예를 들어 말레산, 푸마르산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산등의 2 내지 3염기산과, 상기 2가 내지 4가이 다가 알콜과의 축합 반응에 의해 얻어지는 것을 들 수 있다.

여기서 2가 내지 4가의 다가 알콜로서는 상기 이외에 히드록시논비스(히드록시에틸에테르), 비스페놀 A에틸렌옥사이드 부가물, 비스페놀 A프로필렌 옥사이드 부가물, 수산화비스페놀, 트리메틸프로판, 글리세린, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 피마자유 등을 들 수 있다.

또한, 예를 들어 야자유지방산, 아마인유지방산, 대두유지방산, 면실유 지방산, 동유(tung oli)지방산, 피마자유지방산 등의 고급 지방산을 상기 2 내지 3염기산과 상기 2가 내지 4가의 다가 알콜 성분 중에 배합해서 수득된 유변성(oil-modified) 폴리에스테르폴리올을 사용할 수도 있다.

본 발명에 있어서의 폴리이소시아네이트 화합물(B)로서는 예를 들어 톨릴렌 디이소시아네이트, 이소포론디아소시아네이트, 헥사메틸렌디아소시아네이트, 크실렌디아소시아네이트, 및 디페닐메탄-4,4'-디아소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물 ; 이들 디이소시아네이트로부터 유도된 이소시아나우레이트 유도체 ; 상기 각종 폴리올로 변성시킨 글리콜 부가물 ; 및 물 부가물 등이 있다.

본 발명의 방법에 사용하는 무교반형 혼합기란 화학 공학 협회편 「화학 공학 편람」(개정 4판, 마루젠 가부시기가이샤) 제1349페이지의 18·4절(고체 혼합)에 대표예가 도시되어 있다. 보다 구체적으로, 이 혼합기는 수송관로 및 이 관내에 배치된 유로 분할판, 혼합판등을 구비하여, 유체를 분할시키고 분할된 유체를 합하므로써 혼합을 촉진시키는 구조를 갖고 있다. 이 관의 단면은 통상 원형이며, 유동형태상 가장 적합하지만, 충전되는 혼합판의 형상 가공상 다각형일 수 있다.

무교반형 혼합기는 주로 내부의 혼합판 형상에 의해 제조업체와 타입이 여러 종류 있고, 주요한 거승 예시하면 솔저사(Koch Sulzer Mixers:스위스)의 SMX, SMXL타입 등의 혼합기, 또 상기 편람에 도시된 것처럼 유동체(fluid)가 장방형의 판을 좌우 어느 한 방향으로 180° 회전시키고, 계속해서 역방향으로 180° 회전하도록 비틀린 엘리먼트(element)라고 불리는 장방형의 비틀림판을 내장하는 케닉스 타입의 혼합기(Kenics Mixers)등이 있다. 이들 무교반형 혼합기는 정지형 혼합 교반기나 고정 혼합기(static mixer) 또는 인라인형(in-line type)혼합기라고도 불리우며, 종래, 가스계, 액계, 분체계의 혼합에 이용되며, 목적 성분에 따라 용해, 추출, 가스 흡수 등의 혼합을 필요로 하는 조작에 사용되어 왔지만, 대부분은 저점도물끼리 혼합 교반의 목적에만 사용되어 왔다(예를 들면, 미합중국 특허 제3,950,317호 참조).

근래에는 중점도물의 혼합에도 이용되고 있으며, 형틀내에 반응성 원료를 주입하여 성형하는 우레탄 발포 성형과 같은 특정한 분야에서는 중점도 반응성 화합물의 초기 교반 혼합을 목적으로 이용되었다(특개소 60-105514호, 특공평 1-34539호).

그러나, 이들 분야에서의 혼합기는 아주 초기의 반응이 어느 정도 일어날 수 있더라도, 반응을 목적으로 하여 이용된 것이 아니라, 단지 혼합물을 균질화하기 위해 이용되었다.

본 발명에 있어서의 폴리올(A)내의 수산기 1몰 당에 대한 폴리이소시아네이트 화합물(B)내의 이소시아네이트기의 첨가 비율은 목적으로 하는 우레탄화 반응 수지의 특성에 의해 결정되어야 하는데, 예를 들어 전자 사진용 토너 결합제 수지의 경우, 0.3~1.5몰 당량이 적합하다. 0.3몰 당량 미만에서는 본 발명에 있어서의 반응 조작상의 문제는 일어나지 않지만, 우레탄 변성 수지로서의 고분자화가 불충분해져서 토너의 결합제 수지로서 사용할 때 오프셋(offset) 저항성이 좋지 않게 된다. 또한, 1.5몰당량을 초과했을 경우, 상기 무교반형 혼합기(1)의 출구에서 그대로 냉각시키면 미반응 이소시아네이트가 잔존하여 여러 가지 문제를 일으키며, 상기 출구의 생성물을 다시 가열하면 가교 반응이 진행된 후, 매우 고점도화되어 매우 큰 유동 에너지를 필요로 하며, 또한 배관계의 압력도 고압으로 되어 과대한 설비가 필요하게 된다. 이들 문제점을 해결하기 위해 더욱 고온으로 가열하면 수지가 열화되는 문제가 생긴다.

본 발명에 있어서의 무교반형 혼합기(1)의 유지 온도는 90°C~200°C이다. 종래의 방법에 있어서의 무교반형 혼합 방법에서는 혼합할 성분을 일반적으로 반응 온도 이하에서 고속 혼합한 뒤, 단시간내에 즉시 배출하는 방법이 실시되고 있지만, 본 발명에서는 종래에 비해 극히 고온에서 실시하는 특징이 있다. 유지 온도 90°C미만에서는 반응이 늦어져서, 무교반형 혼합기(1)의 이용 시간이 너무 길어지는 동시에, 저온 때문에 생성물 점도가 고점도로 되어 원료 송입 동력이 비약적으로 증대해 버리는 문제가 발생한다. 한편, 유지 온도가 200°C이상의 고온이면, 수지의 열화가 현저해져서 바람직하지 못하다.

상기에서, 본 발명의 방법(1)은 종래는 다수 성분의 혼합에만 사용되는데 지나지 않았던 무교반형 혼합기(1)를 사용하고, 다시 우레탄화 반응도 충분히 진행시킨 후, 우레탄 변성 수지를 연속적 및 장시간 안정적으로 제조하는 신규의 방법을 제공한다.

본 발명에 있어서의 무교반형 혼합기의 크기의 기준은 먼저 폴리올(A)와 폴리이소시아네이트(B)의 소요량을 충분히 혼합하는데 필요한 혼합소자(엘리먼트)의 수와 더불어 원하는 우레탄화 반응률을 수득하는데 필요한 충분한 반응 시간을 확보할 수 있는 만큼의 반응 용적을 필요로 한다.

본 발명의 방법(2)는 상기(1)에 있어서, 폴리이소시아네이트 화합물(B)와는 실질적으로 반응하지 않는 제 3성분(C)를 폴리올(A) 또는 폴리이소시아네이트 화합물(B)와 혼합한 다음에, 무교반형 혼합기

(1)의 입구를 통해 연속적으로 주입하고, 이어서 다른 대응하는 반응 성분을 주입하여 우레탄화 반응을 진행시킨 후, 연속적으로 배출시키는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법이다.

본 발명의 방법(2)는 상기(1)의 방법에 있어서, 특히, 폴리이소시아네이트 화합물(B) 첨가율이 높고, 분자량이 400미만의 경우이며, 무교반형 혼합기(1)중에서 우레탄화 반응을 통해 변성 수지의 분자량이 현저하게 증대한 제품을 얻기 위해서는 특히 바람직한 방법이다. 그것은 이와 같은 경우에 반응 조건에 의해 상기 무교반형 혼합기(1)내에서 일어나는 수가 있는 압력 변동을 방지하고, 안정 운전의 기간을 보다 장기화하기 때문이다.

본 발명에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 화합물과는 실질적으로 반응하지 않는 제3성분(C)란 수지용가소제를 의미하며, 예를 들면, 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 등의 프탈산 에스테르류, 탄소수 6에서 8의 지방산과 에틸글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 알콜류를 반응시켜 수득하는 지방산 에스테르, 인산트리옥틸 등의 인산 에스테르류 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 등의 2가 또는 3가의 알콜과 숙신산, 아디프산등의 산을 반응시켜 수득한 분자량 1,000~10,000정도의 폴리에스테르류를 들 수 있다.

또한, 제3성분(C)로서, 그 밖에 비닐계 중합체를 들 수 있다. 이들은 비닐계 단량체를 중합시켜서 얻을 수 있는 수평균 분자량 1,000~10,000의 중합체가 적합하며, 통상 괴상 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합등의 방법으로 얻을 수 있다.

여기에서 말하는 비닐계 단량체로서 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐화합물 ; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산-2-에틸헥실, 아크릴산스테아릴, 아크릴산라우릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산-2-에틸헥실, 메타크릴산스테아릴, 메타크릴산라우릴, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산-2-히드록시에틸, 메타크릴산-2-히드록시에틸 등의 (메트)아크릴산에스테르 ; 아크릴로니트릴, 염화비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 및 메타크릴아미드 등이 있다.

상기 수평균 분자량이 10,000을 넘는 중합체에서는 정도가 지나치게 높아서 그 반응 온도에서 혼합을 균질하게 충분히 할 수 없으며, 1,000미만에서는 특히 첨가량이 적은 경우 우레탄화 반응을 지연시키는 효과가 낮아진다.

또한, 상기 폴리올루 및/또는 상기 제3성분(C)을 용해 또는 현탁시켜, 우레탄화 반응에 제공하기 위한 크실렌, 톨루엔 등의 용제 자체도 제3성분(C)에 포함된다. 제3성분 중에 일반적으로 수지용 성형 조제라고 하는 폴리염화비닐용 안정제, 황산화제, 자외선 흡수제등을 조제로서 첨가해도 좋다.

상기 폴리올(A)에 대한 제3성분(C)의 첨가량은 5중량% 내지 90중량%가 적절하며, 특히 10중량% 이상이 바람직하다. 크실렌, 톨루엔 등의 용제를 이용하는 경우, 첨가량은 30중량% 이상이 바람직하다.

이상의 각 성분의 혼합은 수평균 분자량 약 10,000을 갖는 고분자량의 제3성분(C) 10중량%와 크실렌 10중량%의 혼합물예, 폴리이소시아네이트 (B)를 혼합하고, 이 후 폴리올(A)과 반응시키는 등의 방법도 있다.

상기 제3성분(C)가 상기 폴리이소시아네이트 화합물(B)와는 실질적으로 반응하지 않는다고 하는 의미는 제3성분(C)를 구성하는 성분이 에스테르류인 경우는 그 원료인 산과 알콜의 배합이나 반응 조건에 따라서는 상기 또는 수산기가 잔존하여 폴리이소시아네이트 화합물과 반응할 수 있기 때문이며, 제3성분(C)으로서 허용할 수 있는 것은 수산기가(예, KOH mg/g-수지)가 10당량 이하인 성분이다. 10당량 보다 큰 것을 제3성분(C)으로서 사용하면, 폴리이소시아네이트 화합물(B)과 폴리올(A)와의 반응을 지연시키는 효과가 저하되고, 무교반형 혼합기(1)내에서 충분한 혼합을 하지 않는 동시에 매우 불균질한 우레탄화 반응이 급격히 진행된 후, 무교반형 혼합기(1)내를 폐쇄시켜 버려 반응을 계속 진행할 수 없다.

상기 폴리올(A)에 대한 제3성분(C)의 적정한 첨가량은 줄량비로서 95:5~10:90이며, 특히 90:10이상으로 (C)가 많은 쪽이 좋다.

다음에 본 발명의 방법은 상기(1)의 방법으로 얻은 반응 혼합물을, 다시 이 혼합물의 유동 속도가 상기 무교반형 혼합기(1)에서의 유동 선속의1/5~1/100이 되도록 설계한 무교반형 혼합기(II)에 도입하고, 5분~3시간동안 후반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법이다. 여기에서 혼합기(II)는 상술한 무교반형 혼합기(1)로서 예시된 것을 사용할 수 있다.

여기에서, 혼합물의 유동 속도란 혼합물의 단위 시간당의 공급 용적을 혼합기의 평균 단면적으로 나눈 값이다. 본 발명자들의 여러 가지 실험 결과는 혼합기(1)에서부터 혼합기(II)로 반응 혼합물이 전달될 때 우레탄화 반응률(반응성 수산기 기준)이 50%이상인 경우이다.

*우레탄화 반응률= $([-OH]_0 - [-OH]) / [-OH]_0$ 또 $([-NCO]_0 - [-NCO])$

$/[-NCO]_0$ (식중 $[-OH]_0$ 및 $[-NCO]_0$ 는 원료 장입시의 반응성 수산기 및 이소시아네이트기의 몰수를 표시하며, $[-OH]$ 는 반응한 수산기의 몰수이고, $[-NCO]$ 는 반응동안 소비된 이소시아네이트기의 몰수를 표시한다.)

상기 이유는 우선, 우레탄화 원료 혼합물의 정도에 비해, 반응 혼합물의 정도가 반응률 50%에 도달했을 때 급격히 상승하여 유동 압력 손실이 높아지기 때문이며, 반응률 50% 미만에서는 무교반형 혼합기(II)에 이 혼합물을 도입하면 입구 부근에서 겔 형성 수지의 퇴적이 일어나는 수가 있으므로 설비의 장기 안정 조업의 저하와 제품 품질의 불균질화의 원인이 되는 수가 있기 때문이다.

본 발명의 방법에서 혼합기(1)만으로 제품을 얻을 경우에는 폴리이소시아네이트기의 첨가 당량은 0.3~1.2몰이 특히 적합하며, 폴리올(A) 중의 수산기의 거의 모든 양을 반응시키고, 폴리이소시아네

이트기의 첨가 당량이 약 0.8몰 이상 1.5몰 이하인 경우에는, 혼합기(Ⅰ)로부터 반응 생성 혼합물중에 존재하는 수산기 기준의 상기 폴리올(A)의 반응률이 50% 이상 80%이하일 때 반응 생성 혼합물을 혼합기(Ⅰ)로부터 혼합기(Ⅱ)에 주입하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 방법의 우레탄화 반응의 후반에서 유체 정도는 초기 정도의 수십배를 초과하고, 반응을 90%이하에서는 수백배 이상에도 도달한다. 폴리이소시아네이트류의 첨가량을 증가시켜서 후반을 계속할 경우에는 다시 고점도가 되지만, 무교반형 혼합기(Ⅱ)에 있어서의 유동선속 1/5~1/100로 조절하므로써 반응을 계속 진행시킬 수가 있다.

무교반형 혼합기(Ⅱ)의 유지 온도는 90℃~200℃사이에서 대응하는 반응 시간과 유동 압력 손실과의 관계에 따라 설비 조건에 맞추어서 선택하면, 어느 온도라도 좋으며, 혼합기(Ⅰ)보다 높거나 또는 낮아도 된다. 또한, 상기 혼합기(Ⅰ)과 (Ⅱ)의 접촉부는 체류를 방지하기 위하여 횡단면적이 점점 증가하는 관형 구조인 것이 좋다. 또한, 접촉부에 흐름의 균일화, 유동체 온도의 변경등을 위한 분산판 또는 중계 무교반형 혼합기 등을 삽입해도 좋지만, 무교반형 혼합기(Ⅱ)의 유동 선속을 혼합기(Ⅰ)의 1/100보다 작게 하면 편류가 발생되기 쉽고, 유체 온도에는 분포가 발생되어 제품 품질의 저하 원인이 되어 바람직하지 않다.

무교반형 혼합기(Ⅱ)에서 반응 혼합물의 체류 시간은 혼합기(Ⅰ)에서의 반응 완결 정도와 출구 정도를 기준으로 제품에 부여할 물성에 따라서 선택할 수가 있지만, 폴리이소시아네이트에 의한 반응이 주로 우레탄화 반응만을 목적으로 하는 경우로서 제3성분(C)의 첨가량이 10~20중량부 이하인 경우에는 약 5분 내지 1시간 정도 이하의 범위가 적당하고, 제3성분(C)의 첨가량이 20중량부 이상이며, 이소시아네이트기의 첨가량이 폴리올(A)내의 수산기에 대하여 1몰 당량 이상이고 고점도 제품이 필요한 경우에는 상한 것으로서 5시간이 적절하다. 목적 수지에 요구되는 특성으로 5시간 이상의 후반에 의한 개질을 필요로 하는 경우가 있지만, 본 발명자들의 광범위한 연구에 의하면, 무교반형 혼합기(Ⅱ)내에서 장시간의 후반을 필요로 하는 것은 반응 혼합물 정도가 적어도 1,000포이즈(poise)를 초과하고 있으므로, 유동 압력 손실의 관점에서 공업적으로 이로운 것은 아니다.

본 발명의 방법은, 상기의 방법(1),(2) 및 (3)중 어느 한 방법으로 얻은 반응 혼합물을 다시 고점도 유체용의 자동세정형 혼련기장치, 또는 나선형 날이나 이중 리본 나선형날을 내장한 교반조내로 도입하여 후반을 실시하는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법이다.

본 발명의 방법에서 이용되는 상기 혼련기 장치란 고점도물을 강력하게 혼련하는 장치이고, 연속식이나 회분식(回分式)에 관계없이 대표적으로는 다축 스크류 압출기, 코니퍼(Ko-kneader), 이중 아암형 혼련기등이다.(예를 들면, 미합중국 특허 제3,642,964호, 제4,245,081호, 제4,261,946호 등을 참조). 상기 자동세정형 혼련기 장치는 혼련기의 내용물이 부착된 용기 동체부벽과 접촉하는 스크류, 아암 또는 날을 포함하여, 벽면에 형성된 부착물이 스크류, 아암, 또는 날 그 자체에 의해 벽면 또는 그것의 돌기물이 긁어져 벽면이 세정되는 장치로서, 고점도물의 혼합, 체류 시간의 균일화가 우수하다.

상기 혼련기 장치에는 각 장치 제조업체에 의하여 여러 가지의 변형이 있을수 있지만 본 발명에 있어서는 90℃~200℃의 가열 또는 냉각이 가능한 장치이면 되고, 특히 다축 스크류 압출기가 적합하다.

또, 나선형 날 또는 이중 리본 나선형 날을 내장한 교반조는 자동세정성은 낮지만, 스크류 압출기 등에 비해서 구조가 간단하고, 교반조내 용적을 크게 할 수 있으므로, 본 발명의 후반과 같은 5분 내지 20시간 범위의 가열 체류 시간을 확보할 수가 있다. 또한, 교반조의 경우 교반조 내 직경이 크면 동력이 극도로 커지게 되는 것을 피하기 위하여 세로로 긴 것이 좋다.

교반조를 사용하는 반응 혼합물의 정도는 후반 온도에서는 40만 포이즈 이하이다. 특히, 바람직하게는 10만 포이즈 이하로, 이것을 초과하면 교반 동력이 커지고, 자동세정성이 저하된다. 또한, 40만 포이즈를 초과하면 균질성이 떨어진다.

[실시에]

이하 실시예에 의하여 본 발명의 방법을 예시하는데, 본 발명은 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예1~4]

표1에 나타낸 배합으로 다가 알콜과 다가 카르보산을 탈수축매로서의 디부틸주석옥사이드 0.05중량%와 함께 탈수 중축합시켜 폴리올(A1~A4)을 얻었다. 한편, 표 2에 나타낸 배합으로 다가 알콜과 다가 카르보산을 상기와 동일하게 탈수 중축합시켜 잔존하는 수산기의 애가 (mg KOH/g-수지)가 10이하인 제3성분(C1~C4)를 얻었다.

표1에 표시한 폴리올(A1~A4)과 표2에 표시한 제3성분(C1~C4)을 표3의 반응 온도 부근에서 유지한 탱크를 통해 기어 펌프로 표3에 표시된 배합량(중량부)으로 수지 혼합용의 무교반형 혼합기에 주입하여 충분히 혼합한 후, 입구측 유로 중심부에 있는 미세관으로 표3에 기재한 폴리이소시아네이트를 주입할 수 있도록 구성된 무교반형 혼합기(Ⅰ)에서 우레탄화 반응을 실시했다. 출구를 통해 방출된 수지를 약 500g씩 채취하여 냉각 고화한 후 분쇄하여 분석 샘플을 수득했다.

제조 조건의 상세한 설명과 그 결과로 얻은 우레탄 변성 수지의 물성을 표3에 표시한다. 반응을 8시간 계속 실시했지만, 기어 펌프 출구의 압력은 일정하고, 변동은 극히 적었다. 실시예 4의 샘플의 적외선분광분석의 결과, 약간의 미반응-NCO기의 존재가 확인되었지만, 실시예1~3에서는 검출되지 않았다.

[표 1]

고분자 폴리올(A)

폴리올의 기호		A1	A2	A3	A4
	KB-300K ^{*)}	454	482	464	566
	디에틸렌글리콜	140	-	143	171
	1,6-헥산디올	-	165	-	-
	트리메탈카프로판	-	-	-	4.4
	이소프탈산	398	423	-	498
	테레프탈산	-	-	407	-
중합결과	탈수량(부)	86	92	88	108
	수산기 가(%)	30	29	30	30
	수평균분자량 ^{*)}	6300	6200	6300	6400

: KB-300K란 비스페놀 A-(2,2')-프로필렌 옥사이드 부가물(미쯔이 도오아쯔 가가쿠(주) 제품)

: 단분산 표준 폴리스티렌을 표준으로 하여 용리액을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 구한 값.

: 단분산 표준 폴리스티렌을 표준으로 하여 용리액을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 구한 값.

[표 2]

제 3 성분(C)

제 3 성분(C)의 기호		C1	C2	C3	C4
배 합	KB-300K(부)	1376	1307	1342	1445
	테레프탈산(부)	930	883	777	802
결 과	탈수량(부)	144	137	140	151
	수평균분자량	1100	2200	3200	3800

[표 3]

	실시예				비교예	
	1	2	3	4	1	2
물리용(A)부	A1	A2	A3	A4	A1	A4
첨가량(부)	70	60	40	30	100	100
제3 성분(C)	C1	C2	C3	C4	C1	C4
첨가량(부)	30	40	60	70	0	0
TDI첨가량 ^{*)}	1.0	2.15	2.2	2.13	1.4	7.1
-NCO/-OH몰비	0.3	0.8	1.2	1.5	0.3	1.5
반응온도(°C)	190	180	170	90	180	90
혼합기(I)의 제조업체명	슬저	슬저	슬저	슬저	슬저	슬저
조건 타입	SMX	SMX	SMX	SMX	SMX	SMX
내경(m/m)	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
길이(cm)	30	30	30	30	30	30
엘리먼트수(개)	15	15	15	15	5 ^{*)}	10 ^{*)}
수지유량(L/hr)	12	8	6	4	6	6
유속(cm/분)	158	105	79	53	79	79
아세트산에틸 불용성분 [wt%] ^{**)}	0	0	3	4	-	-
연속 반응 시간[hr]	8	8	8	8	<1	<0.5
펌프 출구 압력[kg/cm ² G]	2	2	3	5	1~>100	1~>100

^{*)}: 원료(물리용과 제3 성분) 100g당의 첨가량(g), TDI: 톨루엔디이소시아네이트

^{*)}: 5개 또는 10개의 엘리먼트를 길이 30cm의 파이프의 입구쪽에 설치했다.

^{**)}: 아세트산에틸에 불용인 수지 성분의 증량%(25°C에서)

[비교예 1-2]

실시에 1 및 4와 동일한 반응 방법에서 제3성분(C)을 첨가하지 않고 표3에 표시한 비교 실험을 실시했다.

실험 개시 1분 후부터 압력계는 급격히 불규칙한 진동을 반복하고, 평균 내압이 서서히 상승하고, 비교예 1에서 1시간 후, 비교예 2에서는 30분 후에 40kg/cm²G를 초과하고, 압력 진동의 순시값(instantaneous value)이 100kg/cm²G를 초과했기 때문에 실험을 중지했다. 혼합기 엘리먼트부를 용제 세정한 결과 수지 불용분이 고착하고 있고, 부분적으로는 엘리먼트 간격이 폐쇄되었다. 그러나, 실시예 1-4의 모든 경우에는 엘리먼트 표면에 불용성분이 전혀 검출되지 않았다.

[실시에 5-7]

실시에 3 및 4의 설비에 표4에 기재된 내용의 무교반형 혼합기(II)를 연결하여 후반응을 실시했다. 실시예 5는 공칭 직경(nominal diameter)3인치의 슬저사 제품 SMXL형을 사용했다. 혼합기(I)와의 유속비를 1/43로 하므로써 충분한 후반응 시간을 확보하고, 출구의 수지 정도는 약 80만 포이즈를 기록했지만, 펌프 출구 압력은 27kg/cm²G에 불과했다. 또한, 실시예 5의 방법에 의하여 아세트산에틸 불용분을 실시예 3에서의 3%에서 8%로 증대할 수 있었다.

실시에 6 및 7은 실시예 4에서 얻은 변성 수지에 후반응을 실시한 예로서 무교반형 혼합기(II)로서 공칭 직경 21/2인치 및 11/2인치의 노리타게사 제품을 사용했다. 혼합기(I)내의 유속에 대한 혼합기(II)내의 유속의 비를 각각 1/27 및 1/11로 조절하여 후반응 시간을 확보하므로써 고점도 제품을 얻을 수 있었다. 아세트산 에틸 불용성분은 실시예 4와 비교해 볼 때 2배 이상이었다.

[비교예 3]

실시예 3의 설비에서 이용된 혼합기(Ⅰ)의 출구에, 동일한 직경이며 길이 60cm인 혼합기(Ⅱ)를 접속하여 표4에 나타낸 조건으로 후반응을 실시했다. 상기 혼합기(Ⅰ)로의 이소시아네이트 첨가 직후부터 서서히 펌프 출구 압력이 상승한 후, 급격히 200kg/cm²G를 초과했기 때문에 반응을 정지시켰다. 혼합기(Ⅰ)과 동일한 직경의 혼합기(Ⅱ)에서는 후반응을 계속해서 1분이상 실시할 수 없음이 명백해졌다.

[비교예 4]

실시예 4의 설비로 혼합기(Ⅰ)의 출구에 표 4에 기재한 조건으로 공칭 직경 1인치의 혼합기(Ⅱ)를 접속하고, 후반응을 실시했다. 유속비는 1/4.6이고, 반응 시간은 3내지 4분 정도로 예정되었지만, 펌프 출구 압력이 압력계의 최대치인 200kg/cm²G를 초과했으므로 반응을 정지시켰다. 후일의 조사에서 플랜지(flange) 접속부의 일부를 통해 수지가 누설된 것이 발견되었다. 설비가 파괴될지도 모르는 상황이었다.

[표 4]

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 3	비교예 4
우레탄화 반응예	실시예 3	실시예 4	실시예 4	실시예 3	실시예 4
후반응온도(°C)	150°C	140°C	140°C	150°C	140°C

혼합기(Ⅱ)의 조건

제조업체명	술저	(주)노리타계	(주)노리타계	술저	(주)노리타계
타입	SMXL	NIO형	NIO형	SMX	NIO형
내경(m/m)	33	66	41.2	12.7	27.2
길이(cm)	190	320	160	60	39
엘러먼트수	6	30	24	30	9
수지유량(L/hr)	6	4	4	6	4
유속(cm/분)	18.5	1.95	5	79	11.5
유속비(Ⅱ)/(Ⅰ)	1/43	1/27	1/11	1/1	1/4.6
후반응시간(분)	103	164	32	0.8	3.4
펌프출구압력(kg/cm ² G)	27	21	53	>200	>200
아세트산에틸 불용성분[wt%] ^{*)}	8	13	9	-	-

*) : 아세트산에틸에 불용성인 수지 성분의 중량%(25°C에서)

[실시예 8]

실시예 1에 있어서 얻은 우레탄화 수지를 혼합기(Ⅰ)의 출구에서 약 150°C까지 공기-냉각한 후, 직접 2축 압출기((주)일본제강소 제품 ; TEX-30)의 분체 공급구에 용융 상태로 공급했다. 수지는 고정도 수지화가 되고 있으므로 스크류는 공급 수지의 충분한 수지-저작(resin-biting)특성을 나타내고, 수지 유량이 12L/hr이어도 공급구가 넘치는 일이 없었다. 혼합기(Ⅰ)를 사용하지 않고 용융한 수지와 이소시아네이트를 직접 동일한 조건의 2축 압출기에 공급하여 반응 온도에서 반응시켰을 경우에는 원료 수지 점도가 제품 수지 점도에 비해서 극히 낮아지므로 수지 유량 12L/hr으로 계속적으로 수지를 공급할 수 없었고 공급구에서 넘치고 말았다. 이것은 입구측과 출구측에서의 수지 점도차가 과대하여, 압출기 출구측 내압 상승에 대하여 공급구측의 압력이 충분히 유지될 수가 없었기 때문이며, 한편으로, 본 실시예에서의 공급 수지는 충분한 고정도를 이루고 있으므로 정량적인 수지 공급이 가능했던 것으로 생각된다.

상기의 2축 압출기에 공급한 용융 수지에 3.2wt%의 TDI를 플러저(piunger) 펌프를 이용하여 추가로 첨가했다. 이 첨가는 압출기 전체 8배럴중 상류의 두 번째 배럴의 피드 스크류 위치에서 실시하고 전 배럴 온도를 135°C로 유지했다. 압출기내 체류 시간은 반드시 명확하지는 않지만 평균 6~7분간의 후반응이 실시되었다. 출구의 수지 반응물은 약 3kg의 집괴로, 이를 미분쇄하여 분석했다. 아세트산에틸 불용성분이 19wt%인 제품을 안정적으로 얻을 수 있었다.

[실시예 9]

공칭 직경 8인치, 길이 120cm의 스테인레스로 만든 파이프의 외측에 재킷(jacket)을 부착하고, 상부 플랜지부에 설치한 0.75kw의 감속기가 부착된 전동기를 장착하여, 이중 나선형 교반 날이 부착된 반

응기를 제조했다. 즉, 날은 외경 190mm, 코일 피치(coil pitch) 120mm, 틀 20mm의 8단 나선형이고, 직경 50mm의 구동축은 액면보다 위에서 십자형으로 분할되고, 각 리본이 원주방향으로 4분할된 위치에서 각 나선형 리본을 통해 관통하여 일체형의 날 구조를 형성하고 있다. 즉, 액체 중심에는 축이 없고, 따라서 고정도 수지가 부착 체류되지 않는 구조의 반응기이다.

반응기 저부에 기어 펌프를 접속하여 반응 생성 수지를 배출시켰다. 실시예 3의 반응 종료 후, 무교반형 혼합기(Ⅰ)로부터 방출된 수지를 상기 교반용 날이 부착된 반응기에 주입하고, 재킷 온도 150℃에서 후 반응을 실시했다. 내용적은 항상 30L를 유지하도록 하고, 날의 회전수는 1rpm으로 했다. 평균 체류 시간은 5시간이었다.

본 실시예에 의하여 얻은 수지를 상기 기어 펌프 출구에 설치한 냉각롤로 거의 실온까지 냉각 고화한 후, 분쇄한 샘플에 대하여 아세트산에틸 불용성분을 분석한 결과 12wt%까지 상승되고 있었다. 실시예 3에 비해서도 후반응이 실질적으로 진행하고 있음이 명백하다.

응용예

실시예 5에서 얻은 우레탄화 수지 100중량부당 카본 블랙 MA-100(미쓰비시 카세이(주) 제품) 6중량부, 대전 조정제(antistatic agent)로서 스피론(Spiron) 블랙 TRH(호도가야 카가쿠(주) 제품) 2중량부, 폴리프로필렌계 왁스 비스콜(Biscol) 550P(산요 카세이 코교(주)제품) 2중량부를 헨셀(Henschel) 혼합기로 분산 혼합한 후, 2축 혼련기 PCM 80(이케가이 닷코(주) 제품)으로 160℃에서 용융 혼련하여 괴상의 토너 조성물을 얻었다. 이것을 해머 밀(hammer mill)로 조분쇄한 후 제트 분쇄기(닛본 뉴머틱사 제품 ; IDS 2형)로 미분쇄하고, 계속해서 기류 분급하여 평균 입경 10 μ (5 μ 이하:3중량% ; 20 μ 이상:2중량%)의 토너입자를 얻었다. 이 토너 100중량부에 소수성 실리카 에어로실 R972(닛본 에어로실사 제품) 1중량부와 혼합하여 단일 성분의 현상제를 수득했다.

시판하는 비자기성 단일 성분 방식의 레이저 비임 프린터(세이코 에프손사 제품 ; LP3000)를 사용하여 실온 25℃, 상대습도 50%환경하에서 복사 시험을 실시했다. 인쇄시의 현상 슬리브 오염성 및 화상 농도 안정성에 대한 내성 평가를 실시했다. 그 결과, 본 발명에 의하여 얻은 수지를 사용하므로써 내구 화상 농도 안정성이 뛰어난 양호한 화상이 얻어지고 일반적인 시판 토너와 손색이 없는 토너를 얻을 수 있음을 발견했다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리올류의 1종류이상(A)과 폴리이소시아네이트 화합물(B)을 우레탄화 반응을 시켜 우레탄 변성 수지를 수득하는 우레탄화 반응 방법에 있어서, 상기 폴리올(A) 및 이 폴리올(A)내의 수산기 1몰당 0.3~1.5몰당량의 이소시아네이트기를 포함하는 양의 폴리이소시아네이트 화합물(B)을 실질적으로 반응이 진행할 수 있는 90℃~200℃로 유지되는 무교반형 혼합기(Ⅰ)의 입구로 연속적으로 주입하고, 그 혼합기(Ⅰ)속에서 반응 혼합물에 대해 우레탄화 반응을 진행시키고, 연속적으로 우레탄 변성 수지를 배출시키는 것으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리올(A)의 수산기 1몰당 폴리이소시아네이트 화합물(B)의 이소시아네이트기가 0.3~1.2몰 당량의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 화합물(B)와는 실질적으로 반응하지 않는 제3성분(C)을 상기 폴리올(A) 또는 폴리이소시아네이트 화합물(B)와 혼합하고, 상기 무교반형 혼합기(Ⅰ)내로 그 입구를 통해 연속적으로 주입한 뒤, 이어서 그 장치내로 다른 대응하는 반응 성분을 주입해서 반응 혼합물에 대하여 우레탄화 반응을 진행시킨 후, 연속적으로 우레탄 변성 수지를 배출시키는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제3성분(C)이 지방산 에스테르류, 인산 에스테르류, 분자량 약 1,000~약 10,000의 폴리에스테르류 및 분자량 약 1,000~약 10,000의 비닐계 중합체류로 구성된 군중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 제3성분(C) : 폴리올(A)의 중량비가 95 : 5~10 : 90의 범위인 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 제3성분(C)의 수산기(價)가 10당량 KOH mg/g-수지 이하인 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 혼합기(Ⅰ)에서 얻은 반응 혼합물을, 그 혼합물의 유동 선속이 상기 혼합기(Ⅰ)내에서의 유동 선속의 1/5~1/100이 되도록 설계한 무교반형 혼합기(Ⅱ)로 다시 도입시켜 후반응을 실시하는 것을 포함하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리올(A)의 수산기 1몰당 폴링소시아네이트기의 첨가량이 약 0.8몰당량 내지 1.5몰당량이고, 또한 상기 혼합기(Ⅰ)로부터의 반응 생성 혼합물 중의 우레탄화 반응률이 50%~80%의 범위에 있을 때 상기 반응 생성 혼합물을 상기 혼합기(Ⅱ)에 주입하는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서, 혼합기(Ⅰ)에서 얻은 반응 혼합물을 다시 고점도 유체용의 자동-세정형 혼련기, 또는 나선형 날 또는 이중 리본 나선형 날이 내장된 교반조내에 도입시켜 후반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 혼합기(Ⅰ)또는 혼합기(Ⅱ)에서 얻은 반응 혼합물을 다시 고점도 유체용의 자동-세정형 혼련기, 또는 나선형 날 또는 이중 리본 나선형 날이 내장된 교반조내에 도입시켜 후반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응 방법.