

명세서

발명의 명칭: 폴리우레탄 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 접착제로서 사용되는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 폴리우레탄 수지는 분자 중에 우레탄 결합을 갖는 것으로, 내마모성, 내유성, 내용제성 등이 우수하여 접착제, 사출물 성형, 잉크, 도료, 발포체 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.
- [3] 이러한 폴리우레탄 수지가 접착제로 사용되는 경우로는 자동차 차체의 도장면에 유리 등의 기재를 접합시키는 경우를 들 수 있다. 그런데 종래의 폴리우레탄 수지는 자동차 차체의 도장면과의 접착성이 떨어지기 때문에 도장면 상에 프라이머를 먼저 도포하고, 그 위에 폴리우레탄 수지를 도포한 후 유리 등의 기재를 접착시켜야 했다. 이와 같이 프라이머 도포 공정이 필수적으로 요구됨에 따라 종래의 폴리우레탄 수지를 이용할 경우, 자동차 차체의 도장면 상에 유리 등의 기재를 접착시키는 공정이 복잡해지는 문제점이 있었다.
- [4] 또한, 종래의 폴리우레탄 수지는 가사시간이 짧아 작업성이 떨어지며, 저온에서의 접착성도 떨어져 폴리우레탄 수지의 사용환경에 제약이 많은 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 가사시간을 충분히 확보할 수 있으며, 넓은 온도 범위에서 접착성이 우수한 폴리우레탄 수지 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명은 제1 우레탄 수지;
- [7] 폴리에테르 폴리올, 아미노알콕시 실란계 화합물 및 이소시아네이트가 결합된 뷰렛체를 반응시켜 얻어진 제2 우레탄 수지; 및
- [8] 가소제;를 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물은 넓은 온도 범위(예를 들어, 5 내지 35 °C)에서 접착성이 우수하며, 충분한 가사시간이 확보되어 작업성도 우수하다. 특히, 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물을 자동차 차체의 도장면에 유리 등의 기재를 접착시키기 위한 접착제로 사용할 경우, 자동차 차체의 도장면에 프라이머를 도포하지 않아도 우수한 접착 효과를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [10] 본 명세서에 있어서, NCO%는 수지 총 중량을 기준으로 미반응 이소시아네이트기의 함량을 중량%로 나타낸 것일 수 있다.

- [11] 본 발명은 특정 우레탄 수지를 포함함에 따라 우수한 접착성을 나타내는 것이 특징인 1액형 폴리우레탄 수지 조성물에 관한 것으로, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [12] 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물은 제1 우레탄 수지, 폴리에테르 폴리올, 아미노알콕시 실란계 화합물 및 이소시아네이트가 결합된 뷰렛체를 반응시켜 얻어진 제2 우레탄 수지 및 가소제를 포함한다.
- [13]
- [14] 제1 우레탄 수지
- [15] 제1 우레탄 수지는 분산성, Thixo성, 부착성, 기계적 물성에 중요한 역할을 한다.
- [16] 상기 제1 우레탄 수지는 폴리올 화합물과 이소시아네이트 화합물의 반응에 의해 얻어진 우레탄 프리폴리머(prepolymer)일 수 있다.
- [17] 상기 폴리올 화합물은 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 트리올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이때, 상기 폴리올 화합물은 중량평균분자량(Mw)이 500 내지 10,000 g/mol, 1,000 내지 8,000 g/mol, 1,500 내지 6,000 g/mol, 또는 2,000 내지 5,000 g/mol일 수 있다.
- [18] 상기 이소시아네이트 화합물은 예를 들어, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트(2,4-TDI), 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(2,6-TDI), 4,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트(4,4'-MDI), 2,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트(2,4'-MDI), 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 또는 이소포론 디이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [19] 상기 폴리올 화합물과 상기 이소시아네이트 화합물의 반응에는 가소제(제1 가소제)가 사용될 수 있다. 상기 가소제의 구체적인 예로는 디옥틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 아디페이트, 디이소데실 프탈레이트, 디이소노닐 프탈레이트, 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [20] 상기 제1 우레탄 수지는 중량평균분자량(Mw)이 폴리우레탄 수지 조성물의 점도, 유연성 등을 고려할 때, 2,500 내지 15,000 g/mol, 5,000 내지 15,000 g/mol, 또는 7,000 내지 12,000 g/mol일 수 있다.
- [21] 또한, 상기 제1 우레탄 수지는 수지 총 중량을 기준으로 미반응 이소시아네이트기의 함량(NCO%)이 0.5 내지 3.0, 1.0 내지 2.5, 또는 1.2 내지 2.2일 수 있다.
- [22] 상기 제1 우레탄 수지는 3 내지 14 중량부의 제2 우레탄 수지를 기준으로 35 내지 70 중량부, 40 내지 65 중량부, 또는 50 내지 65 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 제1 우레탄 수지의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의 유연성, 접착성, 내열성 등이 저하될 수 있다.

[23]

[24] 제2 우레탄 수지

[25] 제2 우레탄 수지는 소지와 의 부착성에 중요한 역할을 한다.

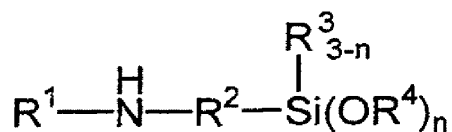
[26] 상기 제2 우레탄 수지는 폴리에테르 폴리올, 아미노알콕시 실란계 화합물 및 이소시아네이트가 결합된 뷰렛체를 반응시켜 얻어진 것이다. 이때, 상기 제2 우레탄 수지는 상기 제1 우레탄 수지와 상이한 우레탄 수지일 수 있다.

[27] 상기 폴리에테르 폴리올은 원료 자체의 흡습성으로 인해 공기 중의 수분을 흡수하여 상기 아미노알콕시 실란계 화합물의 가수분해를 촉진하고, 상기 뷰렛체와 반응하여 우레탄 결합을 형성한다. 이러한 폴리에테르 폴리올은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 폴리에테르 폴리올은 중량평균분자량(Mw)이 200 내지 2,000 g/mol, 200 내지 1,000 g/mol, 또는 200 내지 600 g/mol일 수 있다.

[28] 상기 아미노알콕시 실란계 화합물은 제2 우레탄 수지의 접착성, 저온반응성을 향상시킨다. 구체적으로, 상기 아미노알콕시 실란계 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[29] [화학식 1]

[30]



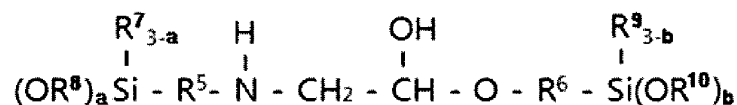
[31] (상기 화학식 1에서,

[32] R¹은 C₁ 내지 C₁₀의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₀의 아릴기이고,[33] R²는 C₁ 내지 C₁₀의 알킬렌기이고,[34] R³ 및 R⁴는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₁₀의 알킬기이며,

[35] n은 1 내지 3의 정수이다.)

[36] [화학식 2]

[37]



[38] 상기 화학식 2에서,

[39] R⁵ 및 R⁶는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₃의 알킬렌기이고,[40] R⁷ 내지 R¹⁰은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₁₀의 알킬기이고,

[41] a 및 b는 각각 1 내지 3의 정수이다.

[42] 이때, 상기 알킬기는 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기,

헥실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등일 수 있고, 구체적으로, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기일 수 있다. 또한, 상기 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

- [43] 상기 아릴기(aryl)는 예를 들어, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 비페닐렌기(biphenylene) 등일 수 있고, 구체적으로, 페닐기일 수 있다.
- [44] 상기 알킬렌은 알킬기의 탄소원자로부터 1개의 수소 원자가 제거되어 유도되는, 분지쇄 또는 직쇄 또는 고리형인 라디칼을 지칭한다. 즉, 상기 알킬렌은 2가 라디칼일 수 있다.
- [45] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 아미노 실란 화합물과 에폭시 실란 화합물이 1: 0.1 내지 2의 몰비로 반응하여 얻어진 화합물일 수 있다. 이때, 상기 아미노 실란 화합물의 구체적인 예로는
 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란(N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane),
 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란(N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane),
 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-Aminopropyltrimethoxysilane),
 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-Aminopropyltriethoxysilane), 또는
 N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란(N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilane) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 에폭시 실란의 구체적인 예로는 3-글리시독시프로필 메틸디메톡시실란(3-Glycidoxypopyl methyldimethoxysilane),
 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane),
 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란(3-Glycidoxypopyl methyldiethoxysilane), 또는 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란(3-Glycidoxypopyl triethoxysilane) 등을 들 수 있다.
- [46] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 아미노알콕시 실란계 화합물은 방향족 고리가 결합된 아미노알콕시 실란계 화합물로
 N-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시
 실란(N-phenyl-gamma-aminopropyltrimethoxy Silane)일 수 있다.
- [47] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 아미노알콕시 실란계 화합물은
 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-Aminopropyltriethoxysilane)과
 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane)이 1: 0.5 내지 1.5의 몰비로 반응하여 얻어진 화합물일 수 있고, 예를 들어 1: 0.7 내지 1.2의 몰비로 반응하여 얻어진 화합물일 수 있다.
- [48]
- [49] 상기 이소시아네이트가 결합된 뷰렛체는 제2 우레탄 수지의 접착성, 가교반응성 등을 향상시킨다.
- [50] 상기 뷰렛체에 결합된 이소시아네이트는 예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate),

사이클로펜틸렌-1,3-디이소시아네이트(cyclopentylene-1,3-diisocyanate),
 사이클로헥실렌-1,2-디이소시아네이트(cyclohexylene-1,2-diisocyanate),
 헥사하이드로자일렌 디이소시아네이트(hexahydroxylylene diisocyanate),
 디사이클로헥실-4,4-디이소시아네이트(dicyclohexyl-4,4-diisocyanate),
 1-메틸-2,4-디이소시아나토사이클로헥산(1-methyl-2,4-diisocyanatocyclohexane),
 1-메틸-2,6-디이소시아나토사이클로헥산(1-methyl-2,6-diisocyanatocyclohexane),
 비스(4-이소시아나토사이클로헥실)메탄(bis(4-isocyanatocyclohexyl)methane),
 1,4-디이소시아나토사이클로헥산(1,4-diisocyanatocyclohexane) 및
 1,3-디이소시아나토사이클로헥산(1,3-diisocyanatocyclohexane)으로 이루어진
 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [51] 상기 뷰렛체는 이소시아네이트기가 3개 이상 결합된 뷰렛체일 수 있다.
 구체적으로, 상기 뷰렛체는
 1,3,5-트리스(6-이소시아나토헥실)뷰렛(1,3,5-Tris(6-isocyanatohexyl)biuret) 또는
 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate)의
 트라이머(Trimer)일 수 있다.
- [52] 상기 이소시아네이트가 결합된 뷰렛체는 뷰렛체 총 중량을 기준으로 미반응
 이소시아네이트기의 함량(NCO%)이 15 내지 30, 또는 18 내지 28일 수 있다.
- [53]
- [54] 상기 제2 우레탄 수지는 상기 폴리에테르 폴리올, 상기 아미노알콕시 실란계
 화합물 및 상기 이소시아네이트가 결합된 뷰렛체를 1: 1 내지 4: 3 내지 8의
 몰비로 반응하여 얻어진 것일 수 있다.
- [55] 상기 제2 우레탄 수지는 중량평균분자량(Mw)이 폴리우레탄 수지 조성물의
 점도, 접착성 등을 고려할 때, 500 내지 2,000 g/mol일 수 있다. 또한, 제2 우레탄
 수지는 수지 총 중량을 기준으로 미반응 이소시아네이트기의 함량(NCO%)은 5
 내지 25, 또는 8 내지 17일 수 있다.
- [56] 상기 제2 우레탄 수지는 35 내지 70 중량부의 제1 우레탄 수지를 기준으로 3
 내지 14 중량부, 또는 5 내지 10 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 제2
 우레탄 수지의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의
 접착성(특히, 저온접착성) 등이 저하될 수 있다.
- [57] 상기 조성물은 제1 우레탄 수지와 제2 우레탄 수지를 10: 1 내지 3의 중량비,
 또는 10: 1 내지 2 중량비로 포함할 수 있다. 제1 우레탄 수지와 제2 우레탄
 수지의 혼합 중량비가 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의
 접착성이 저하되거나 경화가 지연되고 도막에 크랙 등이 발생할 수 있다.
- [58]
- [59] 가소제
- [60] 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물에 포함되는 가소제(제2 가소제)는
 폴리우레탄 수지 조성물에 유연성, 탄성 등을 부여하는 역할을 한다.
- [61] 상기 가소제는 예를 들어, 프탈레이트계 가소제 및 포스페이트계 가소제로

이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [62] 상기 프탈레이트계 가소제는 예를 들어, 디부틸 프탈레이트(Di-butyl phthalate), 디-2-에틸헥실 프탈레이트(Di-2-ethylhexyl phthalate), 디이소노닐 프탈레이트(Di-isononyl phthalate), 디이소데실 프탈레이트(Di-isodecyl phthalate) 및 부틸벤질 프탈레이트(Butylbenzyl phthalate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [63] 상기 포스페이트계 가소제는 예를 들어, 2-에틸헥실디페닐 포스페이트(2-ethylhexyldiphenyl phosphate), 트리크레실 포스페이트(Tri-cresyl phosphate) 및 크레실디페닐 포스페이트(Cresyldiphenyl phosphate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [64] 이때, 상기 폴리우레탄 수지 조성물의 유연성, 가소성과 더불어 열안정성을 보다 높이기 위해, 가소제로는 디이소노닐 프탈레이트와 2-에틸헥실디페닐 포스페이트의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [65] 상기 가소제는 35 내지 70 중량부의 제1 우레탄 수지를 기준으로, 5 내지 30 중량부, 5 내지 20 중량부, 또는 5 내지 15 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 가소제의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의 유연성, 가소성 등이 저하될 수 있다.
- [66]
- [67] 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물은 안료 및 촉매를 더 포함할 수 있다.
- [68] 촉매
- [69] 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물에 포함되는 촉매는 폴리우레탄 수지 조성물의 경화 반응속도를 제어하여, 도장 과정에서 충분한 가사시간을 확보하는 역할을 한다.
- [70] 상기 촉매는 예를 들어, 디메틸틴 디올리에이트, 디부틸틴 디말레에이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 옥타노에이트, 디부틸틴 메르캅티드, 디옥틸틴 디라우레이트, 디옥틸틴 메르캅티드, 디옥틸틴 디말레에이트, 4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린 및 디메틸-4-모르폴린 에탄아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [71] 구체적으로, 상기 촉매는 디옥틸틴 디라우레이트 및 4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린을 포함할 수 있다. 또한, 상기 촉매는 디부틸틴 메르캅티드 및 디메틸-4-모르폴린 에탄아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 추가 촉매를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 디옥틸틴 디라우레이트, 4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린 및 디부틸틴 메르캅티드를 포함하거나, 디옥틸틴 디라우레이트, 4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린 및 디메틸-4-모르폴린 에탄아민을 포함할 수 있다.
- [72] 상기 폴리우레탄 수지 조성물은 상술한 바와 같이 3종의 촉매를 복합 사용할 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의 경화 반응속도를 적절하게 제어하여, 도장

과정에서 충분한 가사시간을 확보할 수 있다.

- [73] 구체적으로, 상기 촉매는 디옥틸틴 디라우레이트, 4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린 및 상기 추가 촉매를 0.01 내지 0.3 : 0.001 내지 0.3 : 0.001 내지 0.1의 중량비, 또는 0.01 내지 0.1 : 0.01 내지 0.1 : 0.005 내지 0.05의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 촉매의 혼합비가 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의 경화 반응속도를 제어하는 것이 어려울 수 있다.
- [74] 상기 촉매는 35 내지 70 중량부의 제1 우레탄 수지를 기준으로, 0.001 내지 0.5 중량부, 0.01 내지 0.3 중량부, 0.08 내지 0.2 중량부, 또는 0.10 내지 0.17 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 촉매의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의 경화 반응성이 저하되거나 가사시간이 짧아져 작업성이 저하될 수 있다.
- [75]
- [76] 안료
- [77] 상기 안료는 폴리우레탄 수지 조성물의 강도를 높이고 색상을 부여하는 역할을 한다.
- [78] 상기 안료는 예를 들어, 카본블랙, 탄산칼슘, 이산화티탄(TiO_2), 산화철황(Iron oxide yellow), 산화철적(Iron oxide red) 등을 들 수 있다.
- [79] 이러한 안료는 35 내지 70 중량부의 제1 우레탄 수지를 기준으로, 20 내지 40 중량부, 또는 20 내지 30 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 안료의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의 강도가 저하되거나, 폴리우레탄 수지 조성물의 점도 제어가 어려울 수 있다.
- [80]
- [81] 또한, 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물은 조성물의 점도를 조절하기 위해 통상적으로 사용되는 증점제를 더 포함할 수 있다.
- [82] 상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물은 특정 화합물을 반응시켜 얻어진 제2 우레탄 수지를 포함하기 때문에 유연성, 내열성, 강도 등과 더불어 접착성이 우수하다. 이와 같이 접착성이 우수함에 따라 본 발명의 폴리우레탄 수지 조성물을 자동차 자체의 도장면에 유리 등의 기재를 접착하는 접착제로 사용할 경우, 도장면에 프라이머의 도포없이 기재를 직접 접착할 수 있다.
- [83]
- 발명의 실시를 위한 형태**
- [84] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [85] **실시예 1. 폴리우레탄 수지 조성물의 제조**

[86] 1) 제1 우레탄 수지 제조

[87] 교반기, 콘덴서, 온도계가 장착된 유리 플라스크에 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol), 디이소노닐 프탈레이트(di-isononyl phthalate), 폴리프로필렌 트리올(polypropylene triol)을 투입하고, 140 °C로 서서히 승온시키면서 2 시간 동안 진공 감압을 실시하였다. 다음, 60 °C 이하로 냉각한 후, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(methylene diphenyl di-isocyanate, MDI)를 투입하여 발열을 확인한 후, 80 내지 90 °C로 온도를 유지하면서 NCO%가 1.72가 될 때까지 반응시켰다. 반응 완료 후 40 °C로 냉각하여 점도가 8,400 cps이고 중량평균분자량(Mw)이 9,000g/mol인 제1 우레탄 수지를 제조하였다.

[88] 2) 제2 우레탄 수지 제조

[89] 교반기, 콘덴서, 온도계가 장착된 유리 플라스크에 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol)을 투입하고, 140 °C로 승온시켜 2 시간 동안 진공 감압을 실시하였다. 다음, 60 °C 이하로 냉각하고, 1,3,5-트리스(6-이소아나토헥실)뷰렛(1,3,5-Tris(6-isocyanatohexyl)biuret)을 투입하여 발열을 확인한 후, 100 °C로 온도를 유지하면서 NCO%가 14.0 내지 15.0가 될 때까지 반응시켰다. 그 다음, 40 °C로 냉각한 후, N-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시 실란(N-phenyl-gamma-aminopropyltrimethoxy silane)을 투입하고 40 내지 45 °C로 온도를 유지하면서 NCO%가 11.3가 될 때까지 반응시켰다. 반응 완료 후 40 °C로 냉각하여 점도가 9,800 cps인 제2 우레탄 수지를 제조하였다.

[90] 3) 폴리우레탄 수지 조성물 제조

[91] 진공 펌프 및 가열이 가능한 자켓이 연결되어 있고, 고점도 회전 교반 및 기벽 스크러빙(scrubbing)이 가능한 SUS 재질의 믹서 장치에 상기에서 제조한 제1 우레탄 수지 및 가소제를 투입하고, 60 °C로 승온시키면서 교반을 실시하였다. 다음, 안료를 투입하고 20 분 동안 교반한 후, 20 Torr 미만의 진공으로 10 분 동안 감압을 실시하여 수분을 제거하였다. 그 다음, 촉매 및 상기에서 제조된 제2 우레탄 수지를 투입하고, 30 분 동안 교반하여 점도가 14,000 Ps이고, NCO%가 1.52인 폴리우레탄 수지 조성물을 제조하였다.

[92] 상기 수지 및 조성물 제조시, 각 성분의 조성은 하기 표 1과 같이 조절하였다.

[93]

[94] 실시예 2 내지 8.

[95] 하기 표 1 및 2의 조성을 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 수지 조성물을 제조하였다. 이때, 실시예 4는 증점제를 사용하여 점도를 조절하였다.

[96] [표1]

조성		실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8
제1 우 레 탄 수 지	폴리프로필렌 글리콜(Mw: 2,000g/mol, 점도: 150-175cps)	13	13	13	13	13	13	13	13
	다이소노닐 프탈레이트	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
	폴리프로필렌 트리올(Mw: 4,800g/mol, 점도: 850cps)	25	25	25	25	25	25	25	25
	메틸렌 디페닐 다이소시아네이 트(Mw: 250g/mol, NCO%: 33.6)	7	7	7	7	7	7	7	7

제2 우 레 탄 수 지	폴리프로필렌 글리콜(Mw: 400g/mol, 점도: 100cps 이하)	1	1	1	1	1	1	1	1
	N-페닐-감마-아미 노프로필 트리메톡시 실란	1	1	1	1	1	-	-	-
	3-아미노프로필 트리에톡시 실란과 3-글리시독시프 로필 트리메톡시 실란의 반응물(반응비=1: 1의 몰비)	-	-	-	-	-	1	1	1
	1,3,5-트리스(6-이 소시아나토 헥실)뷰렛(Mw: 478g/mol, 점도: 2,000cps, NCO%: 23.5)	6	5	5	5	6	6	5	5
가 소 제	디이소노닐프탈 레이트	10.68	11.68	11.67	8.38	10.68	10.68	11.68	11.68
	2-에틸헥실디페 닐 포스페이트	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
안 료	카본블랙	23.29	23.29	23.29	11.79	23.29	23.29	23.29	23.29
	탄산칼슘	-	-	-	13	-	-	-	-
증 점 제	폴리에스터 폴리올	-	-	-	1.4	-	-	-	-
	1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이 트	-	-	-	0.2	-	-	-	-
	디에틸 말로네이트	-	-	-	0.2	-	-	-	-

축 매	디옥틸틴디라우 레이트	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03
	4,4'-(옥시디-2,1- 에탄다일) 비스모르폴린(아 민 당량: 8.1-8.5g/eq)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	디부틸틴 메르캡티드	0.01	-	0.01	0.01		0.01	-	-
	디메틸-4-모르폴 린에탄아민	-	0.01	0.01	-	-	-	0.01	-
합계(중량부)		100	100	100	100	100	100	100	100

[97]

[98] 비교예 1 내지 9.

[99] 하기 표 2의 조성을 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로
폴리우레탄 수지 조성물을 제조하였다.

[丑2]

[illegible]

제2 우 레 탄 수 지	폴리프로필렌 글리콜(Mw: 400g/mol, 점도: 100cps 이하)	-	-	1	1	1	1	-	-	1
	N-페닐-감마- 아미노 프로필트리메 톡시 실란	1	1	-	-	-	1	1	1	1
	1,3,5-트리스(6 -이소시아나 토헥실)뷰렛(Mw: 478g/mol, 점도: 2,000cps, NCO%: 23.5)	5	5	5	5	5	-	5	5	5
	비닐 트리메톡시 실란	1	1	1	-	-	-	1	1	1
	3-메르캅토프 로필 트리메톡시실 란	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	헥사메틸렌 다이소시아네 이트	-	-	-	-	-	6	-	-	-
가 소 제	다이소노닐 프탈레이트	11.68	11.68	12.38	12.38	9.38	10.68	11.68	11.79	10.68
	2-에틸헥실디 페닐 포스페이트	0.7	0.7	-	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
안 료	카본블랙	23.29	23.29	23.29	23.29	11.79	23.29	23.42	23.29	22.899
	탄산칼슘	-	-	-	-	13	-	-	-	-

증점제	폴리에스터 폴리올	-	-	-	-	1.4	-	-	-	-
	1,6-헥사메틸렌 다이소시아네이트	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-
	디에틸 말로네이트	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-
촉매	디옥틸틴 디라우레이트	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	0.02	0.02
	4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.5
	디부틸틴 메르캅티드	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01	-		0.001
	디메틸-4-모르폴린 에탄아민	-	0.01	-	-	-	-	-	-	
합계(중량부)		100	100	100	100	100	100	100	100	100

[101]

[102] 실험예.

[103] 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리우레탄 수지 조성물에 대한 물성을 다음과 같이 평가하였으며, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[104] 1. 점도: 40°C에서의 점도를 Brookfield viscometer(모델명: DV2T, 고점도 측정용)로 측정하였다.

[105] 2. 비중: 20°C에서의 비중을 수중 침적법을 이용하여 측정하였다.

[106] 3. 고형분: 직경이 5cm인 알루미늄캔에 1g의 샘플을 고루 퍼서 무게를 측정하고, 150°C의 팬 오븐에서 15분 동안 처리한 후 오븐에서 처리 전을 기준으로 처리 후의 무게를 비율로 기록하였다.

[107] 4. 경도: 폴리우레탄 수지 조성물로 이루어진 샘플을 5mm 두께로 20°C 및 상대습도 65%의 조건에서 3일 동안 경화시킨 뒤, Shore A 경도계로 경도를 측정하였다.

[108] 5. TFT: 폴리우레탄 수지 조성물로 이루어진 샘플(두께: 10mm)을 20°C 및 상대습도 65%의 조건에서 도장면에 도포하고, 비점착 테이프로 묻어나지 않는 시간을 분 단위로 측정하였다.

- [109] 6. 저온 접착성: 조성물을 가로X세로X두께= 10mm X 100mm X 5mm로 소지에 붙여 5°C 및 상대습도 50%의 조건에서 7일 동안 양생하였다.
- [110] 이후 샘플의 한쪽 끝을 잡고 칼로 잘라내면서 떼어내어 도장면과의 접착성을 확인하였으며, 도장면에 붙어있는 샘플의 면적을 %로 표시하였다(도장면에 하나도 붙어있지 않으면 0%, 도장면에 전부 붙어 있으면 100%로 표시하였음).
- [111] 7. Knirf Cut: 폴리우레탄 수지 조성물로 이루어진 샘플(가로X세로X두께= 10mm X 100mm X 5mm)을 도장면에 붙이고 20°C 및 상대습도 65%의 조건에서 7일 동안 양생하여 샘플을 제조하였다. 이후 샘플의 한쪽 끝을 잡고 칼로 잘라내면서 도장면과의 접착성을 확인하였으며, 도장면에 붙어있는 샘플의 면적을 %로 표시하였다(도장면에 하나도 붙어있지 않으면 0%, 도장면에 전부 붙어 있으면 100%로 표시).
- [112] 8. 전단강도: 샘플을 5mm 두께의 도그본 모양의 경화된 시편으로 만든 후 UTM(Universal Testing Machine)으로 전단강도를 측정하였다.
- [113] 9. 가사시간: 조성물을 도장면에 도포한 후 정해진 조건의 온도 및 습도에서 5분 동안 방치하여 도장면에 붙이고 20°C 및 상대습도 65%의 조건, 또는 35°C 및 상대습도 90%의 조건에서 7일 동안 양생하여 샘플을 제조하였다. 이후 샘플의 한쪽 끝을 잡고 칼로 잘라내면서 도장면과의 접착성을 확인하였으며, 도장면에 붙어있는 샘플의 면적을 %로 표시하였다(도장면에 하나도 붙어있지 않으면 0%, 도장면에 전부 붙어 있으면 100%로 표시).
- [114]

[115] [표3]

		실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8
점도(cps)	10000-22000cps (@60°C)	14000	13600	14100	12800	15500	15700	16100	16000
비중	1.22-1.42 (@20°C)	1.27	1.27	1.27	1.29	1.22	1.27	1.27	1.23
고형분(%)	95% 이상 (150°C에서 15분)	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%
경도(Hs)	45-70 (Shore A)	60	58	55	53	55	58	57	57
TFT(분)	60분 이하 (20°C, 65%, 3시간)	40	48	43	51	45	38	36	48
저온접착성	90% 이상 (5°C, 50%, 7일)	100%	90%	90%	90%	90%	100%	90%	90%
Knirf Cut	90% 이상 (20°C, 65%, 7일)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
전단강도(MPa)	3.0 이상 (20°C, 65%, 7일)	4.5	4.1	4.7	3.1	3.9	3.8	3.7	3.7
5분가사시간	90% 이상(20°C, 65%)	100%	100%	100%	100%	95%	100%	100%	95%
	90% 이상(35°C, 90%)	100%	90%	90%	95%	88%	100%	90%	88%

[116]

[117] [표4]

		비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6	비교 예 7	비교 예 8	비교 예 9
점도 (cps)	10000-22000cps	1390	1380	1430	1390	1320	1400	1450	1600	1550
	(@60°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비중	1.22-1.42	1.27	1.27	1.27	1.27	1.29	1.25	1.27	1.22	1.26
	(@20°C)									
고형 분(%)	95% 이상	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%
	(150°C에서 15분)									
경도 (Hs)	45-70	57	55	58	59	51	55	54	50	52
	(Shore A)									
TFT(분)	60분 이하	41	38	40	45	49	38	46	48	51
	(20°C, 65%, 3시 간)									
저온 접착 성	90% 이상	10%	0%	0%	0%	35%	90%	0%	0%	90%
	(5°C, 50%, 7일)									
Knirf Cut	90% 이상	85%	70%	80%	70%	60%	70%	70%	65%	70%
	(20 °C, 65%, 7일)									
전단 강도 (MPa)	3.0 이상	3.9	3.8	3.9	3.7	2.9	3.5	2.9	2.7	2.5
	(20°C, 65%, 7일)									
5분 가사 시간	90% 이상(20°C, 65%)	30%	40%	50%	10%	60%	70%	40%	70%	70%
	90% 이상(35°C, 90%)	0%	0%	0%	0%	0%	30%	0%	0%	30%

[118]

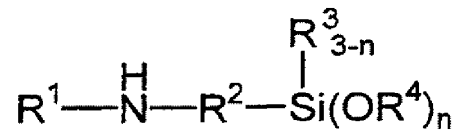
[119] 표 3 및 4를 참조하면, 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지 조성물은 가사시간이 충분히 확보되어 작업성이 우수하고, 저온접착성도 우수한 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 제1 우레탄 수지;
폴리에테르 폴리올, 아미노알콕시 실란계 화합물 및 이소시아네이트가
결합된 뷰렛체를 반응시켜 얻어진 제2 우레탄 수지; 및
가소제;를 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리에테르 폴리올이 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜,
폴리부틸렌 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 글리콜로 이루어진 군에서
선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 아미노알콕시 실란계 화합물이 하기 화학식 1 또는 화학식 2로
표시되는 화합물인, 폴리우레탄 수지 조성물.



(상기 화학식 1에서,

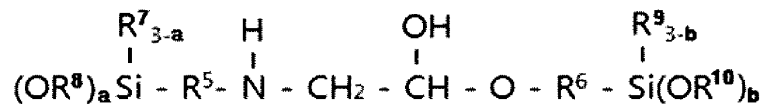
R^1 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C_6 내지 C_{10} 의
아릴기이고,

R^2 는 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌기이고,

R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 의
알킬기이며,

n 은 1 내지 3의 정수이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

R^5 및 R^6 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_1 내지 C_3 의
알킬렌기이고,

R^7 내지 R^{10} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 의
알킬기이고,

a 및 b 는 각각 1 내지 3의 정수이다.)

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,

상기 뷰렛체는

1,3,5-트리스(6-이소시아나토헥실)뷰렛(1,3,5-Tris(6-isocyanatohexyl)biuret)
또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate)의

- 트라이머(Trimer)인, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 뷰렛체에 결합된 이소시아네이트는 헥사메틸렌
 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate),
 사이클로펜틸렌-1,3-디이소시아네이트(cyclopentylene-1,3-diisocyanate),
 사이클로헥실렌-1,2-디이소시아네이트(cyclohexylene-1,2-diisocyanate),
 헥사하이드로자일렌 디이소시아네이트(hexahydroxylylene diisocyanate),
 디사이클로헥실-4,4-디이소시아네이트(dicyclohexyl-4,4-diisocyanate),
 1-메틸-2,4-디이소시아나토사이클로헥산(1-methyl-2,4-diisocyanatocyclohexane),
 1-메틸-2,6-디이소시아나토사이클로헥산(1-methyl-2,6-diisocyanatocyclohexane),
 비스(4-이소시아나토사이클로헥실)메탄(bis(4-isocyanatocyclohexyl)methane), 1,4-디이소시아나토사이클로헥산(1,4-diisocyanatocyclohexane) 및
 1,3-디이소시아나토사이클로헥산(1,3-diisocyanatocyclohexane)으로
 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 폴리에테르 폴리올, 상기 아미노알콕시 실란계 화합물 및 상기
 이소시아네이트가 결합된 뷰렛체는 1: 1 내지 4: 3 내지 8의 몰비로
 반응하는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 우레탄 수지와 상기 제2 우레탄 수지는 10: 1 내지 3의 중량비로
 포함되는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
 상기 가소제가 프탈레이트계 가소제 및 포스페이트계 가소제로 이루어진
 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
 상기 프탈레이트계 가소제가 디부틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실
 프탈레이트, 디이소노닐 프탈레이트, 디이소데실 프탈레이트 및
 부틸벤질 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,
 상기 포스페이트계 가소제가 2-에틸헥실디페닐 포스페이트, 트리크레실
 포스페이트 및 크레실디페닐 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종
 이상을 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
 안료 및 촉매를 더 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,

상기 촉매가 디메틸틴 디올리에이트, 디부틸틴 디말레에이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 옥타노에이트, 디부틸틴 페르캅티드, 디옥틸틴 디라우레이트, 디옥틸틴 페르캅티드, 디옥틸틴 디말레에이트, 4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린 및 디메틸-4-모르폴린 에탄아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.

- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,
상기 촉매가 디옥틸틴 디라우레이트 및 4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린을 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 촉매가 디부틸틴 페르캅티드 및 디메틸-4-모르폴린 에탄아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 추가 촉매를 더 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 디옥틸틴 디라우레이트, 4,4'-(옥시디-2,1-에탄다일)비스모르폴린 및 추가 촉매는 0.01 내지 0.3 : 0.001 내지 0.3 : 0.001 내지 0.1의 중량비로 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.
- [청구항 16] 청구항 1에 있어서,
상기 조성물은 35 내지 70 중량부의 제1 우레탄 수지, 3 내지 14 중량부의 제2 우레탄 수지 및 5 내지 30 중량부의 가소제를 포함하는, 폴리우레탄 수지 조성물.