(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0109428
(43) 공개일자 2014년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/08 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) *A63B 37/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7019009
(22) 출원일자(국제) 2013년01월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년07월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/020013
(87) 국제공개번호 WO 2013/103633
국제공개일자 2013년07월11일
(30) 우선권주장
13/730,215 2012년12월28일 미국(US)
61/582,658 2012년01월03일 미국(US)

(71) 출원인
나이키 이노베이트 씨.브이.
미국 오리건주 97005-6453 비버톤 원 바워맨 드라이브
(72) 발명자
이치카와 야스시
미국 97005-6453 오레곤주 비버튼 원 보워만 드라이브 나이키 인코오포레이티드 내
케네디 토마스 제이 더 써드
미국 97005-6453 오레곤주 비버튼 원 보워만 드라이브 나이키 인코오포레이티드 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성기, 김진희

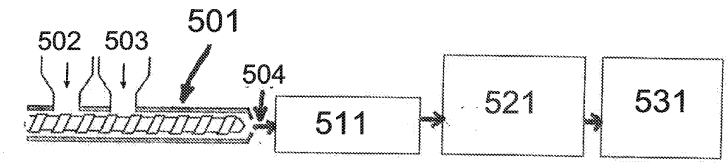
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 제조하는 방법, 및 이러한 전구체로부터 제조된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머**

(57) 요 약

미반응된 이소시아네이트 모이어티들을 갖는 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 제조하는 방법으로서, 반응물들을 합하고 이러한 것들을 반응시켜 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시키고, 냉각시키고, 펠렛화하고, 건조시키고, 이를 내습성 패키징에 패키징하는 것을 포함하는 방법이 제공되어 있다. 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 제조하는 방법 및 이로부터 물품을 제조하는 방법이 또한 제공되어 있다.

대 표 도 - 도5



(72) 발명자

초우 치엔친

미국 97005-6453 오레곤주 비버튼 원 보워만 드라이브 나이키 인코오포레이티드 내

리아오 후이카이

미국 97005-6453 오레곤주 비버튼 원 보워만 드라이브 나이키 인코오포레이티드 내

특허청구의 범위

청구항 1

미반응된 이소시아네이트 모이어티(moiety)들을 갖는 건조된 오버-인덱싱된(over-indexed) 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 제조하는 방법으로서,

반응물들을 합하고 이러한 것들을 반응시켜 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시키는 단계,

오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 물속에서 냉각시켜 냉각된 전구체를 형성시키는 단계,

냉각된 전구체를 펠렛화하여 냉각된 전구체 펠렛들을 형성시키는 단계,

냉각된 전구체 펠렛들을 약 800 ppm 미만의 수분 농도로 건조시켜 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시키는 단계, 및

건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 약 800 ppm에서 또는 그 이하에서 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체의 수분 함량을 필수적으로 유지시키는 조건들 하에서 내습성 패키징(moisture-resistant packaging)에 패키징하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 건조 단계는, 냉각된 전구체 펠렛들을 가열에 의해 약 3,000 ppm 미만의 수분 농도로 일부 건조시켜 일부 건조된 전구체 펠렛들을 형성시키고, 일부 건조된 전구체 펠렛들을 불활성 가스 흐름에서 약 800 ppm 미만의 수분 농도로 추가 건조시켜 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 냉각된 전구체 펠렛들이 약 1,000 ppm 미만의 수분 농도로 일부 건조되는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 냉각된 전구체 펠렛들이 약 1,000 ppm 미만의 수분 농도로 일부 건조되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 500 ppm의 수분 함량을 갖는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 300 ppm의 수분 함량을 갖는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 300 ppm의 수분 함량을 갖는 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 일부 건조된 전구체 펠렛들이 불활성 가스 흐름과 함께 약 70℃ 내지 약 90℃의 온도에서 추가로 건조되는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 일부 건조된 전구체 펠렛들이 불활성 가스 흐름과 함께 약 70℃ 내지 약 90℃의 온도에서 추가

로 건조되는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 가교제를 포함하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 약 1.05 내지 약 1.35의 NCO 인덱스(index)를 갖는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 약 1.06 내지 약 1.18의 NCO 인덱스를 갖는 방법.

청구항 13

오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 제조하는 방법으로서,

반응물들을 합하고 이러한 것들을 반응시켜 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시킴으로써 미반응된 이소시아네이트 모이어티들을 갖는 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 제조하는 단계,

오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 물속에서 냉각시켜 냉각된 전구체를 형성시키는 단계,

냉각된 전구체를 펠렛화하여 냉각된 전구체 펠렛들을 형성시키는 단계,

냉각된 전구체 펠렛들을 약 800 ppm에서 또는 그 미만의 수분 농도로 건조시켜 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시키는 단계,

건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 약 800 ppm 이하에서 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체의 수분 함량을 필수적으로 유지시키는 조건들 하에서 내습성 패키징에 패키징하는 단계; 및

건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 패키지로부터 제거하고 물과 접촉시킴으로써 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 경화시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 건조 단계는, 냉각된 전구체 펠렛들을 가열에 의해 약 3,000 ppm 미만의 수분 농도로 일부 건조시켜 일부 건조된 전구체 펠렛들을 형성시키고 일부 건조된 전구체 펠렛들을 불활성 가스 흐름에서 약 800 ppm 미만의 수분 농도로 추가로 건조시켜 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 냉각된 전구체 펠렛들이 약 1,000 ppm 미만의 수분 농도로 일부 건조되는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 냉각된 전구체 펠렛들이 약 800 ppm 미만의 수분 농도로 일부 건조되는 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 500 ppm의 수분 함량을 갖는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 300 ppm의 수분 함량을 갖는 방법.

청구항 19

제14항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 300 ppm의 수분 함량을 갖는 방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 패키징된 펠렛화된 전구체 물질이 300 ppm의 수분 함량을 갖는 방법.

청구항 21

제15항에 있어서, 일부 건조된 전구체 펠렛들이 불활성 가스 흐름과 함께 약 70℃ 내지 약 90℃의 온도에서 추가로 건조되는 방법.

청구항 22

제14항에 있어서, 일부 건조된 전구체 펠렛들이 불활성 가스 흐름과 함께 약 70℃ 내지 약 90℃의 온도에서 추가로 건조되는 방법.

청구항 23

제13항에 있어서, 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 가교제를 포함하는 방법.

청구항 24

제13항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 약 1.05 내지 약 1.35의 NCO 인덱스를 갖는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 건조된 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 약 1.06 내지 약 1.18의 NCO 인덱스를 갖는 방법.

청구항 26

오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하는 물품을 제조하는 방법으로서,

반응물들을 합하고 이러한 것들을 반응시켜 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시킴으로써 미반응된 이소시아네이트 모이어티들을 갖는 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 제조하는 단계,

전구체를 물속에서 냉각시키고 냉각된 전구체를 펠렛화하여 전구체 펠렛들을 형성시키는 단계,

전구체 펠렛들을 약 800 ppm 미만의 수분 농도로 건조시켜 건조된 전구체 펠렛들을 형성시키는 단계,

건조된 전구체 펠렛들을 가공하여 물품 전구체를 형성시키는 단계, 및

물과의 접촉에 의해 물품 전구체를 경화시켜 물품을 형성시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 냉각된 펠렛화된 전구체가 약 500 ppm 미만의 수분 농도로 건조되는 방법.

청구항 28

제26항에 있어서,

건조된 전구체 펠렛들을, 약 800 ppm에서 또는 그 미만에서 건조된 전구체 펠렛들의 수분 함량을 필수적으로 유지시키는 조건들 하에서 내습성 패키징에 패키징하는 단계, 및

건조된 전구체 펠렛들을 가공하여 물품 전구체를 형성하기 전에, 패키지로부터 건조된 전구체 펠렛들을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제26항에 있어서, 패키징된 펠렛화된 전구체 물질이 500 ppm의 수분 함량을 갖는 방법.

청구항 30

제26항에 있어서, 건조된 전구체 펠렛들이 약 1.05 내지 약 1.35의 NCO 인덱스를 갖는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 건조된 전구체 펠렛들이 약 1.06 내지 약 1.18의 NCO 인덱스를 갖는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C.§119(e)에 따라 2012년 1월 3일에 출원되고 발명의 명칭이 "METHOD FOR MAKING OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER PRECURSOR AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER MADE FROM THE PRECURSOR"인 미국가특허출원번호 제61/582,658호를 우선권으로 주장하며, 이러한 출원은 본원에 참고로 포함된다.

[0002] **발명의 분야**

[0003] 본 발명은 오버-인덱싱된(over-indexed) 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 전구체로부터 제조된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 폴리우레탄은 여러 산업에서 널리 사용되는 폴리머이다. 폴리우레탄의 하나의 특징은 열가소성 형태 또는 열경화성 형태로 제조될 수 있다는 것이다. 열가소성 폴리머 물질들은 가역적으로 용융될 수 있고, 이에 따라 이러한 성질을 이용하는, 압축 성형과 같은 다양한 제작 기술들에서 사용될 수 있다. 다른 한편으로, 열경화성 폴리머 물질들은 일반적으로 다시 용융되거나 다시 처리할 수 없는 경화된 폴리머 물질을 형성시키기 위해 둘 이상의 구성성분들을 혼합함으로써 형성된다. 각 타입의 폴리머 물질은 골프공을 포함하는 다양한 물품들을 제작하는데 사용될 때 장점들 및 단점들을 나타낸다.

[0005] 폴리우레탄이 통상적으로 이소시아네이트 모이어티 및 하이드록실 모이어티의 반응 생성물이기 때문에, 폴리우레탄의 성질들 및 특징들은 특정 반응물들을 선택함으로써 어느 정도까지 조정될 수 있다. 예를 들어, 장쇄 폴리올 및 단쇄 폴리올 둘 모두는 종종 동일한 폴리우레탄 분자에서 사용된다. 장쇄 폴리올은 폴리우레탄에서 연질 구역 또는 세그먼트를 제공하며, 단쇄 폴리올은 이소시아네이트와 함께, 폴리우레탄에서 경질 구역 또는 세그먼트를 형성한다. 그러나, 폴리우레탄의 열경화성 형태와 열가소성 형태 간의 차이로부터 알 수 있는 바와 같이, 반응물들의 실체(identity) 및 분자량만이 폴리우레탄 생성물의 성질들 및 특징들의 결정요인들은 아니다.

[0006] 골프공 기술에서, 예를 들어, 외부 커버층을 제조하기 위한 초기(early)(발라타) 및 최근(late)(이오노머) 조성물에 대한 대체물로서 열경화성 폴리우레탄 엘라스토머들을 사용하기 위한 여러 시도가 이루어졌다. 이오노머는 종종 감촉(feel) 및 조절(control)을 개선시키기 위해 연화된다. 열경화성 폴리우레탄 엘라스토머는 비교적 저렴하고 양호한 타격 감촉 및 양호한 스커프 내성(scuff resistance)을 제공한다. 특히, 열경화성 폴리우레탄 엘라스토머는 연화된 이오노머 수지 블랜드들과 비교하여 스커프 내성의 개선을 나타낼 수 있다. 그러나, 열경화성 물질들은 원료 물질을 도입하기 위해 복잡한 제작 공정들을 필요로 하고, 이후에 경화 반응을 초래하는데, 이는 제작 공정을 보다 덜 효율적이게 한다.

[0007] 열경화성 폴리우레탄이 튼튼한(tough), 내손상성 물품들로 제조될 수 있지만, 이러한 물품들은 쉽게 재활용되지 못한다. 열가소성 폴리우레탄은 열에 의해 연화되고, 이에 따라 재활용될 수 있다. 열가소성 폴리우레탄은 종종 전구체를 제조함으로써 제조되고, 통상적으로 다양한 가공 단계들 동안에 단계별로 경화된다. 그러나, 열가소성 폴리우레탄은 통상적으로 열경화성 폴리우레탄에 비해 더욱 낮은 내구성을 나타내고 더욱 낮은 스커프-내성을 나타낸다.

[0008] 연속적인 가공 단계들에서 반응물들(예를 들어, 이소시아네이트 및 하이드록실)에서 최종 산물로 가공하는 것이 가능하지만, 이러한 가공은 통상적으로, 성공적이고 효율적으로 수행하기 어렵다. 이러한 연속적인 가공은 통상

적으로, 여러 상이한 공정들의 조정(coordination)을 필요로 하고, 종종 폴리우레탄에 의해 덮혀지는 제품과 같은 다른 제품의 제작 가공으로의 통합(integration)을 필요로 한다. 이러한 조정은 어렵다. 이에 따라, 통상적인 작업 기술(operating technique)은 열가소성 폴리우레탄을 별도로 제작하고, 이후에 이러한 사전 제작된 제품을 사용하여 물품을 형성시키는 것이다. 이러한 방식으로, 가공은 세그먼트화되고, 각 세그먼트의 보다 용이한 관리를 제공한다.

[0009] 열가소성 폴리우레탄이 오버-인덱싱될 때, 추가적인 과제들이 도입된다. 오버-인덱싱된 폴리우레탄의 제작 및 저장은 일반적이지만, 생성물에서의 자유 이소시아네이트 모이어티들은 흡습성이고 물의 존재 하에 반응하는 것으로 알려져 있다. 이에 따라, 이러한 저장된 열가소성 폴리우레탄을 위한 현 가공 기술은 사용 전에 건조를 필요로 한다. 그렇기는 하지만, 이러한 공정이 부족한 것으로 확인되었으며, 얻어진 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머가 열등 품질을 가질 수 있다.

[0010] 골프공 기술이 열가소성 폴리우레탄의 주요 사용처이지만, 스커프-내성의 내구성이 있는 물질들이 또한 다른 기술들에서 중요하다. 예를 들어, 가축 식별 태그, 구두 밑창, 수화물 태그, 및 여러 타입들의 스포츠 공과 같은 물품들은 내구성이 있는 튼튼한 제품, 양호한 쇼어 D 경도, 및 굴곡 탄성율을 필요로 한다. 스커프-내성 표면이 또한 유용할 수 있다.

[0011] 이에 따라, 상기 이유들로 인하여, 당해 분야에서는 상기에서 논의되는 종래 기술의 단점들을 다루는 시스템 및 방법이 요구되고 있다. 특히, 내구성이 있고 사용시 스커핑(scuffing)에 대한 내성이 있는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머가 요구되고 있다.

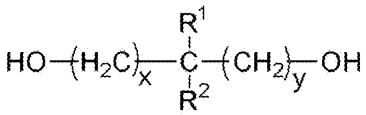
발명의 내용

[0012] 일 양태에서, 본 발명은 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 전구체는 오버-인덱싱되며, 즉 하이드록실 또는 이시소시아네이트를 갖는 다른 반응물들에 비해 몰 과량의 이소시아네이트 모이어티들을 갖는다. 이러한 이소시아네이트 모이어티들은 2-단계 경화 공정 중 두번째 공정에서 물과의 반응을 위해 이용 가능하다. 얻어진 폴리우레탄/우레아 하이브리드는 내구성이 있고 튼튼한 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머이고, 스커핑에 대한 내성을 나타낼 수 있다.

[0013] 다른 양태에서, 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 또한 가교된다. 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 경질 세그먼트들 및 연질 세그먼트들을 가지며, 경질 세그먼트들에는 선택적 가교결합(crosslink)을 갖는다. 이러한 가교결합이 자유-라디칼 개시제에 의해 촉진됨에 따른, 경질 세그먼트들로부터 펜던트된 불포화 결합들의 반응 산물이다. 얻어진 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는 튼튼하고, 내구성이 있고, 스커핑에 대한 내성을 나타낼 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 양태는 (a) 화학양론적 과량의, 반응 생성물에서 다른 반응물들의 하이드록실(또는 옥시하이드로겐) 모이어티들에 대한 적어도 약 1 mol%의 유기 이소시아네이트 모이어티들을 하기 반응물 (b) 내지 (e)의 혼합물과 반응시킴으로써 형성된 반응 생성물인 오버-인덱싱된, 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체에 관한 것이다:

[0015] (b) 하기 화학식의, 두 개의 1차 하이드록실 기 및 적어도 하나의 알릴 에테르 측면 기를 갖는 불포화된 디올,

[0016] 

[0017] [상기 식에서, R^1은 임의의 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 아릴, 치환되거나 비치환된 알킬-아릴 기, 치환되거나 비치환된 에테르 기, 치환되거나 비치환된 에스테르 기, 상기 기들의 임의의 조합, 또는 H일 수 있고, 선택적으로 임의의 기의 임의의 주쇄 또는 측쇄에 불포화 결합을 포함할 수 있으며; R^2는 임의의 적합한 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 아릴, 치환되거나 비치환된 알킬-아릴 기, 치환되거나 비치환된 에테르 기, 치환되거나 비치환된 에스테르 기, 상기 기들의 임의의 조합일 수 있으며; R^2는 알릴 기를 포함하며; x 및 y는 1 내지 10의 임의의 값을 독립적으로 갖는 정수이다]

[0018] (c) 이소시아네이트와의 적어도 두 개의 반응 사이트를 가지고 약 450 미만의 분자량을 갖는 사슬 연장제;

[0019] (d) 약 500 내지 약 4,000의 분자량을 갖는 장쇄 폴리올; 및

[0020] (e) 자유 라디칼 개시에 의해 경질 세그먼트에서 가교 구조물들을 유도하는 자유 라디칼들을 발생시키기 위한, 충분한 양의 자유 라디칼 개시제.

[0021] 전구체 조성물은 이중 경화 현상을 나타낸다. 전구체 조성물의 제작은 일부 경화를 제공하고, 이후에 조성물은 수분-경화되어 폴리우레탄/우레아 하이브리드 조성물을 형성하고, 이는 본원에 기술된 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머이다.

[0022] 본 발명의 다른 양태는 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 TPU 엘라스토머 전구체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 성분들이 혼합 장치, 통상적으로 압출기에서 합쳐지고, 반응할 수 있다. (가교를 위한) 자유 라디칼 개시제는 압출기에서 또는 임의의 후속 가공 단계에서 포함될 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 압출되고, 이후에 냉각되고, 건조되고, 화학양론적 과량의 이소시아네이트 모이어티들을 함유한 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 생성물을 수득하는 방식으로 추가로 가공된다.

[0023] 본 발명의 다른 양태는 양호한 쇼어 D 경도 및 굴곡 탄성율을 가지고 스커프-내성 표면을 가질 수 있는 튼튼한, 내구성이 있는 생성물을 필요로 하는 물품들에 관한 것이다. 이러한 물품들(골프공, 수화물 태그, 구두 밑창), 또는 이들의 표면들은 본원에 기술된 골프공을 제조하는 방법과 같이, 본 발명의 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체로부터 제조될 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 시스템들, 방법들, 특징들, 및 장점들은 하기 도면 및 상세한 설명의 검토 시에 당업자에게 명확할 것이거나 명확하게 될 것이다. 이러한 모든 추가 시스템들, 방법들, 특징들 및 장점들은 이러한 설명 및 이러한 개요 내에 포함되고, 본 발명의 범위 내에 있고, 하기 특허청구범위에 의해 보호되는 것으로 의도된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 본 발명은 하기 도면 및 설명을 참조로 하여 보다 잘 이해될 수 있다. 도면에서 구성요소들은 반드시 일정한 비율로 도시된 것은 아니고, 대신에 본 발명의 원리들을 예시함에 있어 강조하여 나타낸다. 또한, 도면에서, 유사한 참조 번호들은 상이한 도면 전반에 걸쳐 대응하는 부분들을 지명한다.

도 1은 본 발명에 따른 양태들을 갖는 골프공을 도시한 것으로서, 골프공은 2-피스 구조이다.

도 2는 본 발명에 따른 양태들을 갖는 제2 골프공을 도시한 것으로서, 제2 골프공은 내부 커버층 및 외부 커버층을 갖는다.

도 3은 본 발명에 따른 양태들을 갖는 제3 골프공을 도시한 것으로서, 제3 골프공은 내부 코어층 및 외부 코어층을 갖는다.

도 4는 본 발명에 따른 양태들을 갖는 제4 골프공을 도시한 것으로서, 제4 골프공은 내부 코어층, 외부 코어층, 내부 커버층, 및 외부 커버층을 갖는다.

도 5는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체의 제작을 위한 통상적인 개략적 흐름 다이아그램을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 달리 기술하지 않는 한, 본원에서 사용되는 압축 변형, 경도, COR, 굴곡 탄성율, 및 Vicat 연화 온도는 하기와 같이 측정된다:

[0027] A. 압축 변형: 본원에서 압축 변형은 힘(force) 하에서 공, 또는 이의 임의의 부분의 변형량(deformation amount)을 나타내는 것으로서, 구체적으로 말하면, 힘이 10 kg에서 130 kg이 되도록 증가될 때, 10 kg의 힘 하에서 공 또는 이의 부분의 변형량에 의해 감소되는 130 kg의 힘 하에서 공 또는 이의 부분의 변형량은 공 또는 이의 부분의 압축 변형값이다.

[0028] B. 경도: 골프공 층의 경도는 일반적으로 ASTM D-2240에 따라 측정되지만, 성형된 공(molded ball)의 구부러진 표면의 랜드 구역(land area) 상에서 측정된다.

[0029] C. COR을 측정하는 방법: 시험을 위한 골프공을 에어 캐논(air cannon)을 이용하여 40 m/sec의 초기 속도로 발포하고, 속도 모니터링 장치를 캐논에서 0.6 내지 0.9 미터의 거리에 걸쳐 위치된다. 골프공은 에어 캐논으로부

터 약 1.2 미터 떨어져 위치된 강철판을 타격하고, 속도-모니터링 장치를 통해 튕겨나온다. 초기 속도에 의해 나누어진 리턴 속도(return velocity)가 COR이다.

[0030] D. 굴곡 탄성율: ASTM D-790에 따라 측정된다.

[0031] E. Vicat 연화 온도: ASTM D-1525에 따라 측정된다.

[0032] F. 100% 모듈러스(modulus): 또한 M100으로서 알려진 것으로서, ASTM D-412에 따라 측정된다.

[0033] 일반적으로, 본 발명은 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체, 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 전구체를 제조하는 방법, 및 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 제조하는 방법을 제공한다.

[0034] 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 조성물은 이중 경화 현상을 나타낸다. 본 발명은 또한, 전구체로부터 물품, 특히 골프공을 제조하는 방법을 제공한다. 특히, 골프공 및 튼튼하거나, 내구성이 있거나, 또는 스커프-내성 표면을 필요로 하는 다른 물품들과 관련된 구현예들에서, 외부 커버층은 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄으로부터 제조된다. 이중 경화 현상의 결과로서, 골프공의 외부 커버, 또는 임의의 물품의 외부 표면의 강인성(toughness), 내구성(durability), 또는 스커프 내성은 크게 개선될 수 있다. 존재하는 경우에, 가교결합은 경질 세그먼트들에서 형성된다. 이러한 가교결합들을 갖는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는 우수한 스커프 내성을 제공한다.

[0035] 골프공에서의 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄의 용도에 관한 본 발명의 양태들은 임의의 수의 층들 또는 피스들을 갖는 임의의 골프공 전구체에 적용될 수 있다. 본 방법에 따라 제조된 골프공의 구조는 본원에서 특이성을 갖는 언급된 구현예들로 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 발명에 따른 골프공은 일반적으로 임의의 구조, 예를 들어 정규(regulation) 또는 비-정규 구조를 가질 수 있다. 정규 골프공은 미국골프협회(USGA)에 의해 승인된 바와 같은 규칙[Rules of Golf]을 충족하는 골프공이다. 공동 계류중인 미국특허출원 일련번호 제13/342,551호(2012년 1월 3일에 출원, 및 발명의 명칭 "Over-Indexed Thermoplastic Polyurethane Elastomer, Method Of Making, And Articles Comprising The Elastomer")(PLG Docket Number 72-1327) 및 공동 계류 중인 미국특허출원 일련번호 제13/342,564호(2012년 1월 3일에 출원, 및 발명의 명칭 "Golf Ball Having An Over-Indexed Thermoplastic Polyurethane Elastomer Cover and Having A Soft Feeling When Hit")(PLG Docket Number 72-1441)는 그 전문이 본원에 참고로 포함되는 것으로서, 이러한 문헌들에는 본 발명의 양태들이 유용한 골프공이 기재되어 있다.

[0036] 이에 따라, 본원의 설명은 도 1 내지 도 4에 도시된 임의의 공들에 적용될 수 있다. 예를 들어, 도 1은 코어(120) 및 커버층(110)을 포함하는 2-피스 구조를 갖는 골프공(100)을 도시한 것이다. 도 2는 코어(230), 내부 커버층(220), 및 외부 커버층(210)을 포함하는 3-피스 구조를 갖는 제2 골프공(200)을 도시한 것이다. 도 3은 내부 코어층(330), 외부 코어층(320), 및 외부 커버층(310)을 포함하는 3-피스 구조를 갖는 제3 골프공(300)을 도시한 것이다. 도 4는 내부 코어층(440), 외부 코어층(430), 내부 커버층(420), 및 외부 커버층(410)을 갖는 제4 골프공(400)을 도시한 것이다. 통상적으로, 각 층은 반드시 인테리어 층(interior layer)들을 포함한다.

[0037] 이에 따라, 본 발명은 이러한 골프공 뿐만 아니라, 5개 이상의 층들 또는 피스들을 갖는 골프공에 적용될 수 있다. 그러나, 본원에서 편의를 위하여, 본 발명은 단지 4-피스, 또는 4-층의 공에 관련될 것이다.

[0038] 도 4는 본 발명의 방법에 따라 제조된 골프공(400)을 도시한 것이다. 골프공(400)은 내부 코어층(440), 내부 코어층(440)을 실질적으로 둘러싸는 외부 코어층(430), 외부 코어층(430)을 실질적으로 둘러싸는 내부 커버층(420), 및 내부 커버층(420)을 실질적으로 둘러싸는 외부 커버층(410)을 포함하며, 여기서 외부 커버(410)는 본원에 기술된 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함한다.

[0039] 본 발명의 일부 구현예들에서, 외부 커버층(410)은 30 내지 45의 물질 쇼어 D 경도(평판(slab) 상에서 측정됨), 및 약 45 내지 약 65, 통상적으로 약 50 내지 약 60의 공 표면 쇼어 D 경도를 가질 수 있다. 통상적으로, 공 표면 쇼어 D 경도는 약 55 내지 약 60이다. 외부 커버층(410)은 약 1,000 psi 미만, 통상적으로 약 800 psi 미만의 굴곡 탄성율을 가질 수 있다. 이러한 성질들 및 특징들은 또한 본원에 기술된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체로부터 제조된 임의의 물품에 도움이 된다.

[0040] 오버-인덱싱된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 및 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 둘 모두는, 열가소성 폴리우레탄들이 포함하는 것으로 알려진 바와 같이, 경질 세그먼트들 및 연질 세그먼트들을 포함할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄은 일반적으로 (1) 장쇄 폴리올, (2) 비교적 짧은 사슬 연장

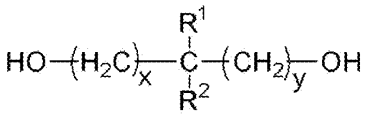
제, 및 (3) 디이소시아네이트로 구성된다. 반응된 직후에, 사슬 연장제 및 디이소시아네이트로 구성된 폴리머 사슬의 부분들은 일반적으로 그 자체를 약한(즉, 비-공유) 회합(association)을 통해, 예를 들어 반 데르 발스 력(Van der Waals force), 쌍극자-쌍극자 상호작용, 또는 수소 결합을 통해 반-결정상 구조로 정렬시킨다. 이러한 부분들은 통상적으로 경질 세그먼트로서 지칭되는데, 왜냐하면 반-결정상 구조가 장쇄 폴리올로 구성된 비정질 부분 보다 더욱 경질이기 때문이다.

[0041] 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 경질 세그먼트에서 특이적으로 위치된 가교결합을 포함할 수 있다. 이러한 가교결합은 자유 라디칼 개시제에 의해 촉진되는, 경질 세그먼트들에 위치된 불포화 결합의 반응 산물일 수 있다. 이러한 불포화 결합은 사슬 연장제로서 불포화된 디올을 사용함으로써 경질 세그먼트에 도입될 수 있다. 특정 구현예들에서, 가교결합은 경질 세그먼트들에 존재하는 알릴 에테르 측면 기들로부터 형성될 수 있다.

[0042] 특정 구현예들에서, 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체의 조성물은

[0043] (a) 화학양론적 과량의, 반응 생성물에서 다른 반응물들의 하이드록실(또는 옥시하이드로겐) 모이어티들에 대한 적어도 약 1 mol%의 유기 이소시아네이트 모이어티들을 하기 반응물 (b) 내지 (e)의 혼합물과 반응시킴으로써 유도될 수 있다:

[0044] (b) 하기 화학식의, 두 개의 1차 하이드록실 기 및 적어도 하나의 알릴 에테르 측면 기를 갖는 불포화된 디올,

[0045] 

[0046] [상기 식에서, R^1은 임의의 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 아릴, 치환되거나 비치환된 알킬-아릴 기, 치환되거나 비치환된 에테르 기, 치환되거나 비치환된 에스테르 기, 상기 기들의 임의의 조합, 또는 H일 수 있고, 선택적으로 임의의 기의 임의의 주쇄 또는 측쇄에 불포화 결합을 포함할 수 있으며; R^2는 임의의 적합한 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 아릴, 치환되거나 비치환된 알킬-아릴 기, 치환되거나 비치환된 에테르 기, 치환되거나 비치환된 에스테르 기, 상기 기들의 임의의 조합일 수 있으며; R^2는 알릴 기를 포함하며; x 및 y는 1 내지 10의 임의의 값을 독립적으로 갖는 정수이다]

[0047] (c) 이소시아네이트와의 적어도 두 개의 반응 사이트를 가지고 약 450 미만의 분자량을 갖는 사슬 연장제;

[0048] (d) 약 500 내지 약 4,000의 분자량을 갖는 장쇄 폴리올; 및

[0049] (e) 자유 라디칼 개시에 의해 경질 세그먼트에서 가교 구조물들을 유도하는 자유 라디칼들을 발생시키기 위한, 충분한 양의 자유 라디칼 개시제.

[0050] 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 형성시키기 위하여, 본원에 기술된 전구체는 이후에 수분으로 처리되어 전구체를 경화시키고, 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 형성시킨다. 이에 따라, 물품은 이러한 방식으로 완전히 경화될 수 있다.

[0051] 상술된 화학적 기들은 화학 분야에서 일반적으로 알려진 바와 같이 이들의 일반적인 정의를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 비치환된 알킬 기는 단일 결합에 의해 연결된 오로지 탄소 및 수소를 포함하는 임의의 화학적 기를 포함한다. 치환된 알킬 기는 측쇄 부분에 탄소와 수소 이외의 다른 원자들, 예를 들어 할로겐 기, 무기 기, 또는 다른 널리 공지된 작용기들을 포함할 수 있다. 일부 구현예들에서, 치환되거나 비치환된 알킬 기는 알킬 사슬에 1개 내지 약 100개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 다른 구현예들에서, 치환되거나 비치환된 알킬 기는 알킬 사슬에서 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 알킬 기, 또는 이의 임의의 부분, 또는 알킬 치환체는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

[0052] 화학 분야에서 추가로 알려진 바와 같이, 아릴 기는 방향족 벤젠 고리를 포함하는 임의의 기로서 정의된다. 또한, 알킬-아릴 기는 적어도 하나의 알킬 탄소 이외에 적어도 하나의 방향족 벤젠 고리를 포함한다. 에테르 기는 두 개의 탄소 원자에 결합된 적어도 하나의 산소 원자를 포함한다. 에스테르 기는 제1 산소 원자에 이중 결합되고 제2 산소 원자에 단일 결합된 적어도 하나의 탄소 원자를 포함한다.

[0053] 일부 구현예들에서, 치환된 기들, 예를 들어 치환된 알킬 기 또는 치환된 아릴 기는 다른 동일한 기로 치환될

수 있다. 예를 들어, 알킬은 분지된 알킬 기를 생성시키기 위해 다른 알킬로 치환될 수 있다. 다른 구현예들에서, 치환된 기들은 상이한 기로 치환될 수 있으며, 예를 들어 알킬은 에테르 기로 치환될 수 있거나, 에테르 기는 알킬 기로 치환될 수 있다. 화학 분야의 당업자는 또한, 요망될 수 있는 바와 같이, 이러한 기들의 적합한 조합들을 합성할 수 있다.

[0054] 본 발명의 방법, 및 이로부터 제작된 생성물들은 다른 반응물들 중의 유기 이소시아네이트 모이어티들 대 하이드록실(또는 옥시하이드로겐) 모이어티들의 몰비가 적어도 약 1.01:1.00, 통상적으로 적어도 약 1.06:1.00, 보다 통상적으로 약 1.06:1.00 내지 약 1.18:1.00, 또는 약 1.10:1.00 내지 약 1.15:1.00인 것을 포함한다. 본 발명은 또한, 몰비가 약 1.01:1.00 내지 약 1.35:1.00, 통상적으로 약 1.06:1.00 내지 약 1.35:1.00, 보다 통상적으로 약 1.06:1.00 및 약 1.25:1.00, 및 보다 더 통상적으로 약 1.12:1.00 내지 약 1.18:1.00인 구현예들을 고려한다.

[0055] 숙련된 기술자는, 이소시아네이트 모이어티들 대 하이드록실 모이어티들의 이러한 몰비가 "NCO 인덱스" 또는 간단히 인덱스(Index)로서 알려져 있다는 것을 인지한다. 이에 따라, 1.06:1.00의 몰비는 1.06의 인덱스로서 표현될 것이다. 용어 '인덱스' 및 '몰비'는 본원에서 교호적으로 사용된다.

[0056] 추가 가교제들은 또한 본원에 기술된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체에 도입될 수 있다. 이러한 제제들은 적어도 2개의 작용기를 갖는다. 이러한 각 불포화된 작용기는 분자를 가교시키기 위해 자유-라디칼 또는 다른 중합에 의해 다른 폴리우레탄 분자들의 불포화된 디올에서의 불포화된 모이어티들과 반응한다.

[0057] 상기 나열된 반응물들 각각은, 특정 반응물의 임의의 특정 구현예가 상기 일반 포뮬레이션에 따라 다른 반응물의 임의의 다른 특정 구현예와 혼합되고 매칭될 수 있다는 이해와 함께, 더욱 상세히 논의될 것이다. 또한, 임의의 반응물은 일반적으로 동일한 타입의 다른 반응물들과 함께 사용될 수 있으며, 이에 따라, 본원의 임의의 나열이 달리 특정하지 않는 한, 이의 혼합물들을 포함하는 것으로 추정될 수 있다.

[0058] 유기 이소시아네이트는 임의의 공지된 방향족, 지방족, 및 지환족 디- 또는 폴리-이소시아네이트를 포함할 수 있다. 적합한 이소시아네이트의 예는 2,2'-, 2,4'- (및 특히) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 및 이들의 이성체 혼합물들; 폴리페닐렌 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(폴리-MDI, PMDI); 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 이들의 이성체 혼합물들, 예를 들어 2,4- 및 2,6-이성질체(TDI)의 80:20 혼합물; 포화된, 이소포론 디이소시아네이트; 1,4-디이소시아네이토부탄; 1,5-디이소시아네이토펜탄; 1,6-디이소시아네이토헥산; 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트; 및 PMDI의 지환족 유사체들, 등을 포함한다.

[0059] 적합한 사슬 연장제들은 일반적인 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 네오펜틸 글리콜, 디하이드록시에톡시 하이드로퀴논, 1,4-시클로-헥산디메탄올, 1,4-디하이드록시시클로헥산, 등을 포함할 수 있다. 소량의 가교제들, 예를 들어 글리세린, 트리메틸올프로판, 디에탄올아민, 및 트리에탄올아민은 디올 사슬 연장제들과 함께 사용될 수 있다.

[0060] 숙련된 기술자는, 이소시아네이트 및 하이드록실 모이어티들의 반응 생성물이 우레탄인 것을 인식한다. 그러나, 이소시아네이트는 또한 아민과 반응성이며, 반응 생성물은 우레아를 형성한다. 이에 따라, 일반적인 디올 사슬 연장제들 이외에, 디아민 및 아미노 알코올은 또한 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 적합한 디아민의 예는 지방족, 지환족, 또는 방향족 디아민을 포함한다. 특히, 디아민 사슬 연장제는 에틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 1,4-시클로헥실렌 디아민, 벤지딘, 톨루엔 디아민, 디아미노디페닐 메탄, 페닐렌 디아민 또는 하이드라진의 이성질체들일 수 있다. 방향족 아민, 예를 들어 MOCA (4,4'-메틸렌-비스-o-클로로아닐린), M-CDEA (4,4'-메틸렌비스(3-클로로-2,6-디에틸-아닐린))이 또한 사용될 수 있다. 우레아 및 우레탄 구조 둘 모두를 야기시킬 수 있는 적합한 아미노 알코올의 예는 에탄올 아민, N-메틸에탄올아민, N-부틸에탄올아민, N-올레일에탄올아민, 및 N-시클로헥실이소프로판올아민, 등을 포함한다. 다양한 타입의 사슬 연장제들의 혼합물이 또한 가교된 열가소성 폴리우레탄을 형성시키기 위해 사용될 수 있다.

[0061] 장쇄 폴리올("폴리올")은 일반적으로 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올일 수 있다. 이에 따라, 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄은 일반 타입의 폴리우레탄: 폴리에테르-기반 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 또는 폴리에스테르-기반 폴리우레탄 엘라스토머 전구체, 또는 이들의 혼합물들일 수 있다.

[0062] 장쇄 폴리올은 500 내지 4,000의 분자량을 갖는 폴리하이드록시 화합물일 수 있다. 적합한 장쇄 폴리올은 일반적으로 선형 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리락톤(예를 들어, ε-카프로락톤), 및 이들의 혼합

물들을 포함할 수 있다. 하이드록실 말단 기들을 갖는 폴리올 이외에, 폴리올은 카복실, 아미노 또는 메르캅토 말단 기들을 포함할 수 있다.

[0063] 폴리에스테르 폴리올은 디카복실산 및 디올 또는 이들의 에스테르화 가능한 유도체의 반응에 의해 생성된다. 적합한 디카복실산의 예는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 데칸디카복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 및 테레프탈산을 포함한다. 적합한 디올의 예는 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 글리세린 및 트리메틸올프로판, 트리프로필렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 및 1,4-시클로헥산-디메탄올, 등을 포함한다. 디카복실산과 디올 둘 모두는 실용 적용에서 특정 폴리에스테르를 제조하기 위해 개별적으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0064] 폴리에테르 폴리올은 다가 알코올의 개시제와 함께 알킬렌 옥사이드의 개환 첨가 중합에 의해 제조된다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 예에는 폴리프로필렌 글리콜(PPG), 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)이 있다. 블록 코폴리머, 예를 들어 폴리옥시프로필렌 및 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리-1,2-옥시부틸렌 및 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리-1,4-테트라메틸렌 및 폴리옥시에틸렌 글리콜의 조합이 또한 본 발명에서 바람직하다.

[0065] 폴리카보네이트 폴리올은 디올과 포스겐, 클로로포름산 에스테르, 디알킬 카보네이트, 또는 디알릴 카보네이트의 축합 반응을 통해 제조된다. 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머의 적합한 폴리카보네이트 폴리올에서 디올의 예에는 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 및 1,5-펜탄디올이 있다.

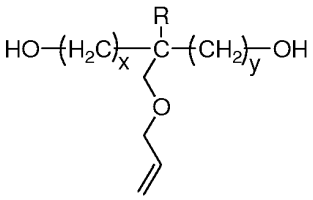
[0066] 추가의 디- 또는 다중-작용성 가교제들이 또한 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머에 포함될 수 있다. 한 부류의 적합한 화합물들에는 디아크릴레이트, 특히 말단 불포화를 갖는 디아크릴레이트가 있다. 이러한 하나의 화합물은 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 상업적으로 입수 가능한 제품이다. 다른 유사한 디아크릴레이트가 또한 적합하다.

[0067] 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 불포화된 모이어티에서의 자유 라디칼 개시에 의해 경질 세그먼트들에서 가교 구조를 유도하기 위하여 충분한 양의 자유 라디칼 개시제를 포함할 수 있다. 자유 라디칼 개시제는 열 분해 또는 UV 방사선을 통해 자유 라디칼들을 생성시킬 수 있다. 자유 라디칼 개시제의 반감기 또는 이의 작동 온도가 제작 공정에서 고려될 때, 개시제 대 불포화된 디올의 중량비는 100:0.1 내지 100:100일 수 있다. 특정 구현예들에서, 자유 라디칼 개시제 대 불포화된 디올의 중량비는 약 5:100일 수 있다.

[0068] 임의의 다양한 공지된 자유 라디칼 개시제는 가교된 구조를 갖는 오버-인덱싱된 가교된 폴리우레탄 엘라스토머를 제조하기 위하여 라디칼 소스로서 사용될 수 있다. 적합한 라디칼 개시제들은 퍼옥사이드, 황, 및 설파이드를 포함할 수 있으며, 퍼옥사이드는 일부 구현예들에서 특히 적합할 수 있다. 퍼옥사이드는 지방족 퍼옥사이드 또는 및 방향족 퍼옥사이드, 또는 이들의 혼합물들일 수 있다. 방향족 퍼옥사이드, 예를 들어 디아세틸퍼옥사이드, 디-3차-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(부틸퍼옥시)-3-헥신, 2,5-비스-(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸 헥산, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥실)발레레이트, 1,4-비스-(t-부틸퍼옥시이소프로필)-벤젠, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 1,1-비스-(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리-메틸시클로헥산, 및 디(2,4-디클로로-벤조일)이 일부 구현예들에서 자유 라디칼 개시제로서 사용될 수 있다. 숙련된 기술자들은, 자유 라디칼 개시제가 상이한 온도에서 작용하기 시작한는 것을 인지한다. 예를 들어, 디쿠밀 퍼옥사이드는 벤조일 퍼옥사이드에 비해 더욱 높은 온도에서 개시하기 시작한다. 본원에 제공된 안내에 따르면, 숙련된 기술자는 적합한 개시제를 선택할 수 있을 것이다.

[0069] 가교결합들은 가교를 위한 불포화된 디올, 즉 일반적으로 적어도 하나의 불포화된 결합을 갖는 임의의 디올에 의해 도입된다. 일반적으로 알려진 바와 같이, 불포화된 결합은 두 개의 탄소 원자들 사이의 이중 결합(알켄에서와 같이), 또는 삼중 결합(알킨에서와 같이)일 수 있다. 특정 구현예들에서, 불포화된 디올은 두 개의 1차 알코올 기를 가질 수 있다. 두 개의 1차 알코올 기들의 존재는 바람직한 반응 동력학을 야기시킬 수 있으며, 이에 따라 가교된 열가소성 폴리우레탄은 용이하게 조절되는 "1 단계" 연속 공정에서 형성될 수 있다.

[0070] 특정 구현예들에서, 불포화된 디올은 하기 화학식을 수득하기 위해, 두 개의 1차 하이드록실 기 및 적어도 하나의 알릴 에테르 측면 기를 가질 수 있다:



(1)

[0071]

[0072] 상기 식에서, R은 개질된 작용기를 지니거나 지니지 않은 알킬 기이며, x 및 y는 1 내지 4의 정수이다. 특정 구현예들에서, x 및 y 둘 모두는 1, 2, 3 또는 4의 값을 가질 수 있다. 다른 구현예들에서, x 및 y 각각은 1 내지 4의 다른 값들을 가질 수 있다.

[0073] 하나의 특정 구현예에서, 불포화된 디올은 트리메틸올프로판 모노알릴에테르("TMPME")일 수 있다. TMPME는 또한 "트리메틸올 프로판 모노알릴 에테르," "트리메틸올 프로판 모노알릴에테르," 또는 "트리메틸올프로판 모노알릴에테르"로 명명될 수 있다. TMPME는 CAS 번호 682-11-1을 갖는다. TMPME는 또한, 1,3-프로판디올, 2-에틸-2-[(2-프로펜-1-일옥시)메틸] 또는 2-알릴옥시메틸-2-에틸-1,3-프로판디올로서 지칭될 수 있다. TMPME는 Perstorp Specialty Chemicals AB로부터 상업적으로 입수 가능하다.

[0074] 화학식 (1)의 불포화된 디올로서 사용될 수 있는 다른 적합한 화합물들은 1,3-프로판디올, 2-(2-프로펜-1-일)-2-[(2-프로펜-1-일옥시)메틸]; 1,3-프로판디올, 2-메틸-2-[(2-프로펜-1-일옥시)메틸]; 1,3-프로판디올, 2,2-비스[(2-프로펜-1 -일옥시)메틸; 및 1,3-프로판디올, 2-[(2,3-디브로모프로폭시)메틸]-2-[(2-프로펜-1-일옥시)메틸]을 포함할 수 있다. 화학식 (1)의 범위 내의 다른 화합물들은 당업자에게 알려질 수 있고, 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0075] 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 대 불포화된 디올의 중량비는 일반적으로 약 100:0.1 내지 약 100:25일 수 있다. 특정 구현예들에서, 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 대 불포화된 디올의 중량비는 약 100:10일 수 있다.

[0076] 본 발명자들은 화학양론적 과량의 적어도 약 6 mol%의 이소시아네이트 모이어티들이 전단 파괴(shear failure)에 저항하지만 이의 전구체와 같이, TPU 엘라스토머가 남아있는 생성물을 생산한다는 것을 발견하였다. 이에 따라, 본원에 기술된 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 TPU 엘라스토머 전구체는 열형성, 예를 들어 물품 상에 커버를 형성시키거나 골프공에 외부 커버층을 형성시키기 위해 특히 적합하다. 이에 따라, 외부 커버층은, 특히 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체가 가교되는 경우에, 통상적으로 골프공의 표면 상에 주름(corrugation) 또는 '헤어(hair)'로서 나타나는 응력 파괴(stress failure)에 저항할 것이다. 이에 따라, 가죽 태그, 구두 바인딩, 및 가구와 같은, 응력 내성, 강인성 또는 경도를 필요로 하는 골프공 커버 및 다른 표면들은 또한 이러한 물질로 적합하게 제조된다.

[0077] 본원에서 일 구현예에서 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 TPU 엘라스토머 전구체의 인덱스는 적어도 약 1.01이고, 통상적으로 적어도 약 1.06이고, 통상적으로 약 1.06 내지 약 1.18이고, 더욱 더 통상적으로 약 1.10 내지 약 1.15이다. 다른 구현예에서, 인덱스는 약 1.01 내지 약 1.35, 통상적으로 약 1.60 내지 약 1.35, 더욱 통상적으로 약 1.06 내지 약 1.25, 및 더욱 더 통상적으로 약 1.12 내지 약 1.18이다. 상당한 과량의 이소시아네이트, 예를 들어 약 1.35 초과의 인덱스는 통상적으로 반응물의 폐기물이고, 미반응된 이소시아네이트를 남기며, 이는 심지어 제2 경화 단계 후에, 부식성 물질들을 형성시킬 수 있는 의도되지 않은 반응들의 소스이다.

[0078] 숙련된 기술자는, 다량의 과도한 이소시아네이트, 예를 들어 약 5% 초과의 과량의 이소시아네이트가 통상적으로 여러 이유로 방지된다는 것을 인지한다. 미반응된 이소시아네이트가 부식성 물질들을 형성시킬 수 있다는 사실 이외에, 이소시아네이트 화합물 자체와의 접촉은 몇몇 사람에게 악영향을 미친다. 또한, 이소시아네이트 화합물들은 고가이고, 조밀하고, 이에 따라 제품에 중량을 부가하고, 공정에 대한 이익 없이 비용을 증가시킨다.

[0079] 선택적으로, 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 추가 구성성분들, 예를 들어 충전제들 및/또는 첨가제들을 포함할 수 있다. 이러한 추가 화합물들은 이후에 전구체로부터 제조된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머에 나타난다. 충전제들 및 첨가제들은 임의의 다양한 요망되는 특징들, 예를 들어 물리적 성질, UV 광 내성, 및 다른 성질들의 향상을 기초로 하여 사용될 수 있다. 예를 들어, UV 광 내성을 개선시키기 위해, 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는 적어도 하나의 광안정화제를 포함할 수 있다. 광안정화제들은 방해된 아민, UV 안정화제, 또는 이들의 혼합물들을 포함할 수 있다.

[0080] 무기 또는 유기 충전제는 또한 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체에 첨가될 수 있다. 적합한 무기 충전제들은 실리케이트 미네랄, 금속 옥사이드, 금속 염, 클레이, 금속 실리케이트, 유리 섬유, 천연 섬유 미네랄, 합성 섬유 미네랄, 또는 이들의 혼합물들을 포함할 수 있다. 적합한 유기 충전제들은 카본 블랙, 풀러렌 및/또는 카본 나노튜브, 멜라민 콜로포니, 셀룰로즈 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유, 폴리우레탄 섬유, 방향족 및/지방족 디카복실산 에스테르를 기반으로 한 폴리에스테르 섬유, 카본 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 무기 및 유기 충전제들은 개별적으로 또는 이의 혼합물로서 사용될 수 있다. 충전제의 총량은 폴리우레탄 구성성분들의 약 0.5 내지 약 30 중량%일 수 있다.

[0081] 난연제들은 또한 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머의 내연성을 개선시키기 위해 사용될 수 있다. 적합한 난연제들은 유기 포스페이트, 금속 포스페이트, 금속 폴리포스페이트, 금속 옥사이드(예를 들어, 알루미늄 옥사이드 수화물, 안티몬 트리옥사이드, 비소 옥사이드), 금속 염(예를 들어, 칼슘 설페이트, 팽창 가능한 흑연), 및 시아누르산 유도체(예를 들어, 멜라민 시아누레이트)를 포함할 수 있다. 이러한 난연제들은 개별적으로 또는 이들의 혼합물로서 사용될 수 있으며, 난연제의 총량은 폴리우레탄 구성성분들의 약 10 내지 약 35 중량%일 수 있다.

[0082] 강인성 및 압축 리바운드를 개선시키기 위해, 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는 적어도 하나의 분산제, 예를 들어 불포화된 결합을 포함하는 모노머 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 적합한 모노머의 예는 스티렌, 아크릴산 에스테르를 포함하며, 적합한 올리고머는 디- 및 트리-아크릴레이트/메타크릴레이트, 에스테르 아크릴레이트/메타크릴레이트, 및 우레탄 또는 우레아 아크릴레이트/메타크릴레이트를 포함한다. 디아크릴레이트-함유 화합물이 분산제로서 사용될 때, 이는 또한 가교 반응에 관여할 수 있다.

[0083] 물품의 보이는 부분을 형성하기 위해 사용되는 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 보다 양호한 가시성을 돕기 위하여 적어도 하나의 백색 안료를 포함할 수 있다. 백색 안료는 티탄 디옥사이드, 아연 옥사이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 다른 칼라의 안료가 특히 가시성을 증가시키거나 인쇄된 텍스트의 명료성(legibility)을 증가시키기 위하여 물품을 칼라-코딩하기 위해 다른 물품, 예를 들어 스포츠 공 또는 가축 태그에 동일하게 제공될 수 있다. 본원에 제공된 안내에 따르면, 숙련 기술자는 적합한 첨가제들을 확인할 수 있다.

[0084] 본 발명의 구현예들에서, 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는 일반적으로, 상술된 모든 성분들을 혼합하고 반응시키기 위해 단일-스크류, 트윈-스크류, 또는 배치법에 의해 형성될 수 있다. 반응 공정의 생성물들은 펠렛 또는 분쇄된 칩 형태일 수 있다.

[0085] 도 5는 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체의 제작을 도시한 것이다. 이러한 원-샷 공정(one-shot process)은 예비-폴리머, 통상적으로 이소시아네이트 및 장쇄 디올의 반응 생성물의 형성을 필요로 하고 이후 예비폴리머를 나머지 반응물들, 통상적으로 사슬 연장제들과 반응시키는 공정들을 덜 복잡하게 한다. 더 정확히 말하면, 도 5에 도시된 바와 같이, 모든 반응물들(502, 503)은 단일 공정 단계에서 스크류 압출기(501)에서 합쳐질 수 있다. 전구체 또는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머가 가교되는 경우에, 자유-라디칼 개시제는 제작 및 경화 공정에서의 임의의 단계에서 포함될 수 있다. 적절한 혼합 시기 후에, 미반응된 이소시아네이트 모이어티들을 갖는 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체(504)는 압출기로부터 압출된다.

[0086] 단일-스크류 또는 트윈-스크류 공정이 사용되는 경우에, 스크류 압출기에서의 용융된 반응 혼합물의 체류 시간(dwell time)은 약 0.3 내지 약 10분 범위일 수 있고, 일부 구현예들에서 약 0.4 내지 약 4분일 수 있다. 스크류 하우징의 온도는 약 70℃ 내지 280℃ 범위일 수 있다. 본원에 제공된 안내에 따르면, 숙련된 기술자는 적합한 반응 조건들을 확립시킬 수 있을 것이다.

[0087] 이러한 반응 공정의 생성물은 미반응된 이소시아네이트 모이어티들을 갖는 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체이다. 본 발명의 구현예들에서, 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 가교제 및 자유-라디칼 개시제가 압출기에 포함된 경우에, 가교될 것이다. 본 발명의 다른 구현예들에서, 가교제 및 자유-라디칼 개시제는 최종 반응 이전에, 즉 전구체가 물품을 형성시키기 위해 형상화될 때, 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 형성의 일부로서 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체에 도입될 것이다.

[0088] 전구체 조성물은 수분에 대해 민감한데, 이러한 수분은 이소시아네이트 모이어티들과 반응시킴으로써 반응 사슬(reaction chain)을 개시할 것이다. 본 발명자들이 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 수분이 자유 이소시아네이트 모이어티들과 반응하여 카밤산을 형성시키며, 이는 비교적 불안정하고, 이에 따라 분해하여 아민 및

이산화탄소를 형성시키는 것으로 여겨진다. 아민은 이후에 이소시아네이트 모이어티와 반응하여 우레아 모이어티들을 형성하고, 이에 따라 폴리우레탄/폴리우레아 하이브리드 조성물의 얇은 쉘을 형성한다. 우레탄 및 우레아 연결의 비율은 반응 농도에 따라 변할 것이다. 이러한 얇은 쉘은 추가 이소시아네이트의 반응을 감소시킬 수 있지만, 이러한 쉘은 반응을 완전히 배제하지 못한다.

[0089] 본 발명의 구현예들에서, 압출기(501)로부터의 압출물(504)은 통상적으로 수욕(511)과 함께, 냉각되고, 펠렛화되거나, 분쇄된다. 이러한 냉각 단계에서 사용되는 물은 통상적으로 약간 과량의 이소시아네이트와 반응한다. 본 발명자들은, 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 제조해서 사용될 때까지 오버-인덱싱된 물질의 건조 및 물로부터의 이의 보호가 이소시아네이트 모이어티들의 소비를 중지시키고 요망되는 제품, 예를 들어 외부 커버층으로서 조성물을 갖는 구두 밑창 또는 골프공이 형성된 후에 2차 경화를 위해 과량의 이소시아네이트를 잔류시킨다는 것을 발견하였다.

[0090] 본 발명의 구현예들에서, 물에 대한 전구체 조성물의 노출은 수냉각 후에 전구체를 건조시킴으로써 제한된다. 이에 따라, 본 발명의 구현예들에서, 전구체 중의 수분 수준은 수냉각 후에 약 800 ppm 미만의 물로 감소된다.

[0091] 이에 따라, 본원에 기술된 방법의 일부 구현예들에서, 본원의 전구체의 수분 농도는 수냉각 직후에 약 3,000 ppm 미만, 통상적으로 약 2,000 ppm 미만, 보다 통상적으로 약 1,000 ppm, 및 보다 더 통상적으로 약 800 ppm 미만의 물로 감소된다. 이러한 수분 감소는 임의의 적합한 방식으로 수행될 수 있다. 본 발명의 일부 구현예들에서, 수분은 가열에 의해 제거된다.

[0092] 본 발명의 일부 구현예들에서, 전구체 물질은 오븐에서 건조되고 경화될 수 있다. 본 발명의 일부 구현예들에서, 이러한 오븐 건조는 제1 수분 감소 이후에 수행된다. 본 발명의 일부 구현예들에서, 오븐 건조는 유일한 건조 단계이다. 수분 함량은 오븐을 질소 또는 임의의 불활성 가스로 퍼징시킴으로써 약 800 ppm 미만, 및 보다 통상적으로 약 300 ppm 내지 약 500 ppm으로 감소된다. 본 발명의 일부 구현예들에서, 오븐에서의 온도는 약 70℃ 내지 약 90℃, 및 통상적으로 약 80℃이다. 본 발명의 일부 구현예들에서, 가열 시간은 약 3시간 내지 12시간, 및 통상적으로 약 6시간이다.

[0093] 본 발명자들은, 알루미늄-라이닝된 백/패키지와 같은 내습성 용기에서 약 800 ppm 미만의 수분을 갖는 물질을 패키징하는 것이 수분 함량을 약 800 ppm 미만, 통상적으로 약 500 ppm 미만, 및 보다 통상적으로 약 300 ppm 미만으로 유지하게 보장한다는 것을 발견하였다. 특히, 낮은 물 농도의 유지는 충분한 과량의 이소시아네이트가 생성물의 제2 경화를 위해 이용 가능하게 보장한다.

[0094] 배치법이 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시키기 위해 사용되는 경우에, 모든 구성성분들은 약 70℃ 내지 120℃ 범위의 온도에서 약 1 내지 약 3분 동안 고속 교반식 교반기에서 용융되고 함께 혼합된다. 이후에, 혼합물은 수분함량을 가능한 한 낮게 유지하는 방식으로, 경화되고 펠렛화되거나, 분쇄되고, 약 800 ppm 미만의 수분 함량을 유지하는 용기에 저장된다. 본 발명의 구현예들에서, 패키징된 전구체의 수분 함량은 약 800 ppm 미만이다. 본 발명의 다른 구현예들에서, 패키징된 전구체의 수분 함량은 약 300 ppm 내지 약 500 ppm이다.

[0095] 본 발명의 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 사출 성형 또는 압축 성형에 의해 구두 밑창, 수화물 태그, 또는 골프공과 같은 물품을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 다른 물품들은 동일한 방식으로 제조될 수 있다. 사출 성형은 증가된 생산성을 달성하기 위해 특정 구현예들에서 사용될 수 있다. 일반적으로, 자유 라디칼 개시제는 제작 동안 임의의 여러 스테이지들에서 폴리머 혼합물에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 자유 라디칼 개시제는 폴리머 전구체의 압출 동안에, 또는 압축 성형 동안에 첨가될 수 있다. 유사하게, 자유 라디칼 개시제는 제작의 임의의 여러 스테이지들 동안에 가교결합들을 형성시키기 위해 활성화될 수 있다. 예를 들어, 자유 라디칼 개시제는 압출 공정 동안에 가열에 의해 활성화될 수 있다.

[0096] 통상적으로, 본 발명의 구현예들에서, 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 수욕(511)과 함께, 분쇄되거나 펠렛화되어 펠렛들 또는 과립들을 형성한다. 이러한 펠렛들은 펠렛 형상을 보유하고, 즉 거의 실린더형이다. 본 발명자들은, 약 1.15 보다 큰 NCO 인덱스를 갖는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 포함하는 펠렛들이 냉각될 때 이러한 실린더 형상을 보유하지 못할 수 있다는 것을 발견하였다. 더 정확히 말하면, 약 1.15 보다 큰 NCO 인덱스를 갖는 펠렛들은 필로우(pillow) 또는 다른 납작한 보다 덜 정형화된 형상(less-defined shape)을 형성할 수 있는데, 왜냐하면, 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체는 약 1.15 미만의 NCO 인덱스를 갖는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 정도로 단단하지 않기 때문이다. 이에 따라, 단단한 펠렛이 필수적인 것으로 여겨지는 경우에, 추가 조치들 또는 가공 단계들이 이를 형성시키기 위해 요구될 수 있다. 예를 들어,

얻어진 전구체 펠렛들이 연질인 경우에, 이러한 것들은 불분명한 형상들을 형성시킬 수 있거나 서로 부착될 수 있다. 이에 따라, 예를 들어 표면 상에 백 또는 용기를 부딪치게 하거나 피스들을 분리기로 떨어지게 찌름으로써 부착된 전구체 펠렛들을 기계적으로 분리시키는 것이 필수적일 수 있다. 대안적으로, 보다 경질의 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 형성시키는 것이 적절할 수 있다. 본원에 제공된 안내에 따르면, 숙련된 기술자는 보다 연질의 펠렛들을 적절하게 가공할 수 있을 것이다.

[0097] 본 발명의 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 조성물은 이중-경화 공정으로 처리된다. 이러한 조성물은 디올 사슬 연장제와 반응될 때 화학적으로 경화된다. 이후에, 얻어진 조성물은 하기에 기술되는 단계들에 따라 수분-경화된다.

[0098] 상술된 화학적 경화 메카니즘은 오버-인덱싱된, 선택적으로 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 제공하고, 이는 이후에 조성물을 수분과 접촉시킴으로써 완전히 경화된다. 얻어진 완전히 경화된 조성물은 개선된 스커프 내성 성능을 갖는다. 수분-경화 단계에서 조성물에 수분을 적용하기 위해 상이한 방법들이 사용될 수 있다. 예를 들어, 화학적-경화 단계에 의해 형성된 일부-경화된 조성물은 물질을 완전히 경화시시키기 위해 주변 수분에 단순하게 충분한 시간 동안 노출될 수 있다. 대안적으로, 수분의 살포는, 조성물이 완전히 경화될 수 있도록 조성물에 적용될 수 있다. 다른 구현예에서, 조성물은 온수에서 1 내지 2시간 동안 액침된다. 또 다른 구현예에서, 조성물은 비교적 높은 습도(특히, 상대 습도는 적어도 50%임)의 항온항습 챔버(humidity chamber)에 배치된다. 본 발명의 일부 구현예들에서, 항온항습 챔버는 70℃의 온도, 90%의 상대 습도(RH)를 가지며, 조성물은 비교적 짧은 시간에 조성물의 양호한 경화를 달성하기 위해 1 내지 2시간 동안 챔버에 배치된다.

[0099] **실시예**

[0100] 5개의 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 하기와 같이 제조하였다:

표 1 - 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체

	F	G	H	I	J
PTMEG (pbw)	100	100	100	100	100
BG (pbw)	15	15	15	15	15
TMPME (전체 구성 성분들에 대한 중량%)	10%	10%	0	10%	10%
DCP (전체 구성 성분들에 대한 중량%)	0.5%	0.5%	0	0	0
MDI (pbw)	92.1	102.6	55.0	92.1	102.6
유기 이소시아네이트 대 옥시하이드로젠(하이드록실)의 몰비	1.06:1.00	1.18:1.00	1.01:1.00	1.06:1.00	1.18:1.00

[0101]

[0102] "PTMEG"는 2,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜로서, Invista로부터 Terathane® 2000의 상표명으로 상업적으로 입수 가능하다. "BG"는 1,4-부탄디올로서, BASF 및 다른 공급업체들로부터 상업적으로 입수 가능하다. "TMPME"는 트리메틸올프로판 모노알릴에테르로서, Perstorp Specialty Chemicals AB로부터 상업적으로 입수 가능하다. "DCP"는 디쿠밀 퍼옥사이드로서, LaPorte Chemicals Ltd.로부터 상업적으로 입수 가능하다. "MDI"는 디페닐메탄 디이소시아네이트로서, Huntsman으로부터 Suprasec® 1100의 상표명으로 상업적으로 입수 가능하다.

[0103] PTMEG, BG, TMPME, DCP, 및 MDI를 기술된 비율로 혼합하여 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 물질 F, G, H, I 및 J를 형성시켰다. 더욱 구체적으로, 구성성분들을 고속 교반식 교반기에서 1분 동안 혼합하고, 약 70℃의 온도에서 출발하고, 이후에 약 100℃의 온도에서 10시간 후경화 공정을 수행함으로써 이러한 물질들을 제조하였다. 각 후경화된 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 작은 칩으로 분쇄하였다. 제작 공정은 냉각 및 펠렛화, 또는 펠렛을 형성시키기 위한 분쇄 후에 약 800 ppm 미만, 및 제2 건조 후에 약 300 ppm 미만을 포함하는 낮은 수분 수준을 유지하였다.

[0104] 표 1의 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체 물질을 하기 표 2, 3, 및 4에 기술된 물질들과 함께 사용하여 표 5에 기술된 바와 같은 5 종류의 골프공을 제작하였다.

[0105] 각 골프공에 대하여, 표 2로부터 선택된 물질로부터 내부 코어층을 제조하였으며, 표 3으로부터 선택된 물질로부터 외부 코어층을 제조하였으며, 표 4로부터 선택된 물질로부터 내부 커버층을 제조하였으며, 표 1로부터 선택된 물질로부터 커버층을 제조하였다. 표 2, 3, 및 4에 나열된 물질들의 양은 중량부(pbw) 또는 중량%로 나타

낸 것이다.

표 2 - 내부 코어 물질		
수지:	A	B
HPF 2000*	78	0
HPF AD 1035*	22	100

* HPF 2000 및 HPF AD 1035는 E. I. DuPont de Nemours and Company에 의한 이오노머 수지의 상표명이다.

표 3 - 외부 코어 물질		
고무 화합물:	C	D
TAIPOL™ BR0150*	100	100
아연 디아크릴레이트	29	29
아연 옥사이드	9	9
바륨 설페이트	11	9
퍼옥사이드	1	1

* TAIPOL™ BR0150는 Taiwan Synthetic Rubber Corp.에 의해 생산된 고무의 상표명이다.

표 4 - 내부 커버 물질	
수지:	E
Neothane 6303D*	100

* Neothane 6303D는 Dongsung Highchem Co. LTD.에 의해 생산된 열가소성 폴리우레탄의 상표명이다.

[0106]

[0107] 일반적으로, 골프공 제작 분야에서 공지된 통상적인 압축 성형 및 사출 성형 공정을 이용하여 골프공을 제작하였다. 모든 골프공을 제조한 후에, 모든 골프공을 30℃의 온도 및 50%의 상대 습도를 갖는 환경에서 4시간 동안 유지시켰다.

표 5 - 골프공 시험 데이타

공 번호	1	2	3	4	5
내부 코어층					
물질	A	B	A	B	A
직경(mm)	24	21	24	21	24
쇼어 D 경도	53	46	53	46	53
압축 변형(mm)	3.2	4.2	3.2	4.2	3.2
COR	0.83	0.81	0.83	0.81	0.83
외부 코어층					
물질	C	D	C	D	C
두께(mm)	7.25	8.75	7.25	8.75	7.25
쇼어 D 경도	59	58	59	58	59
내부 커버층					
물질	E	E	E	E	E
두께(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
쇼어 D 경도	69	68	69	68	69
굴곡 탄성률(psi)	77,000	77,000	77,000	77,000	77,000
외부 커버층					
수지	F	G	H	I	J
두께(mm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
쇼어 D 경도	53	52	53	52	53
굴곡 탄성률(psi)	550	530	480	490	490
공					
COR	0.785	0.775	0.785	0.775	0.785
스커프 내성					
등급	2.5	1.5	4	3.5	3

[0108]

[0109] 스커프 내성 시험을 하기 방식으로 수행하였다: 나이키 빅토리 레드 단조된 표준 샌드 웨지(Nike Victory Red forged standard sand wedge)(로프트(loft): 54° ; 바운스(bounce): 12° ; 샤프트(shaft): True Temper Dynamic Gold 샤프트t; 플렉스(flex): S)를 Miyamae Co., Ltd.에 의해 제작된 스윙 로보트에 고정시키고, 이후에 약 32 m/s의 헤드 속도로 스윙하였다. 클럽면을 스퀘어 히트(square hit)에 대해 지향시켰다. 티(tee)가 클럽이 수직인 다운스윙에서의 포인트에서 4인치 뒤에 있도록 포워드/백워드 티 위치를 조정하였다. 충격 마크(impact mark)의 중심이 바닥 위로 약 3/4 인치 위에 있게 하기 위해 티의 높이 및 티에 대한 클럽의 토(toe)-힐(heel) 위치를 조정하고, 면을 가로질러 토에서 힐의 중앙에 위치시켰다. 각 공의 세 개의 샘플을 시험하였다. 각 공을 3회 타격하였다.

[0110] 미국특허출원 일련번호 제12/691,282호(2010년 1월 21일 출원, 출원인: Brad Tutmark, 발명의 명칭 "Golf Ball Wear Indicator")에 기술된 방법과 같은 다른 방법들은 또한 스커프 내성을 측정하기 위해 사용될 수 있다.

[0111] 상술된 스커프 내성 시험 후에, 각 골프공 커버를 시각적으로 관찰하고, 하기 스케일에 따라 등급을 매겼다: 손상이 거의 없거나 전혀 보이지 않고 단지 그루브 마킹(groove marking) 또는 덴트(dent)를 나타낼 때 골프공 커버는 "1" 등급이다; 커버에서 작은 절단부 및/또는 리플(ripple)이 보일 때 골프공 커버는 "2" 등급이다. 중간 정도 양의 커버 물질이 공의 표면으로부터 들어올려졌지만 커버 물질이 공에 여전히 부착되었을 때 골프공 커버는 "3" 등급이다; 마지막으로, 커버 물질이 골프공에서 제거되거나 겨우 부착되었을 때 골프공 커버는 "4" 등급이다.

[0112] 코어 및 커버 층의 쇼어 D 경도 값을 쇼어 D 경도 시험기를 이용하여 측정할 층의 구형 표면 상에서 측정하였다.

[0113] 표 5에 나타낸 바와 같이, 경질 세그먼트들에 위치된 가교결합을 갖는 오버-인덱싱된, 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하는 조성물로부터 제조된 골프공(1 및 2)로서, 가교결합이 자유 라디칼 개시제 및 유기 이소시아네트 대 장쇄 폴리올의 적절한 비율에 의해 촉진됨에 따라 경질 세그먼트들에 위치된 불포화 결합의 반

응 산물인 골프공(1 및 2)은 우수한 스커프 내성을 제공한다. 다른 세 개의 공은, 스커프-내성적인 것으로서 나타내지 않지만, NCO 인덱스의 증가가 스커프 내성을 증가시킨다는 것을 명확하게 나타나낸다. 골프공(3 내지 5)이 골프공(1 및 2)의 스커프 내성을 나타내지 않지만, 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는 예를 들어 양호한 쇼어 D 경도 및 굴곡 탄성율을 필요로 하는 다른 물품들의 제작을 위한 요망되는 성질 및 특징들을 갖는다.

[0114] 동일한 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 전구체를 내부 코어 물질과는 다른 동일한 외부 코어 물질 및 내부 커버 물질로 사용하였으며, 골프공을 예시된 방법에 따라 제조하였으며, 내부 코어 물질은 표 6으로부터 선택되며, 외부 코어 물질은 표 3으로부터 선택되며, 내부 커버 물질은 표 4로부터 선택되며, 외부 커버 물질은 표 1로부터 선택된다.

표 6 - 내부 코어 물질

수지:	M
HPF 2000*	45
HPF AD 1035*	35
마스터배치**	20

* HPF 2000 및 HPF AD 1035는 E. I. DuPont de Nemours and Company에 의한 이오노머 수지의 상표이다.
** 마스터배치는 40 중량부의 Surlyn® 8940 및 60 중량부의 바륨 설페이트를 포함한다.

[0115]

표 7 - 골프공 시험 데이타

골프공 번호	6	7	8	9	10
내부 코어층					
물질	M	M	M	M	M
직경(mm)	24	21	24	21	24
쇼어 D 경도	53	53	53	53	53
압축 변형(mm)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
COR	0.799	0.799	0.799	0.799	0.799
외부 코어층					
물질	C	C	C	C	C
두께(mm)	7.25	8.75	7.25	8.75	7.25
쇼어 D 경도	59	59	59	59	59
내부 커버층					
물질	E	E	E	E	E
두께(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
쇼어 D 경도	69	68	69	68	69
굴곡 탄성률(psi)	77,000	77,000	77,000	77,000	77,000
외부 커버층					
수지	F	G	H	I	J
두께(mm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
쇼어 D 경도	54	54	53	53	53
굴곡 탄성률(psi)	520	540	480	490	490
100% 모듈러스 (kg/cm^2)	120	125	105	110	110
공					
COR	0.785	0.785	0.784	0.785	0.785
스커프 내성					
등급	2.0	1.5	4	3.5	3

[0116]

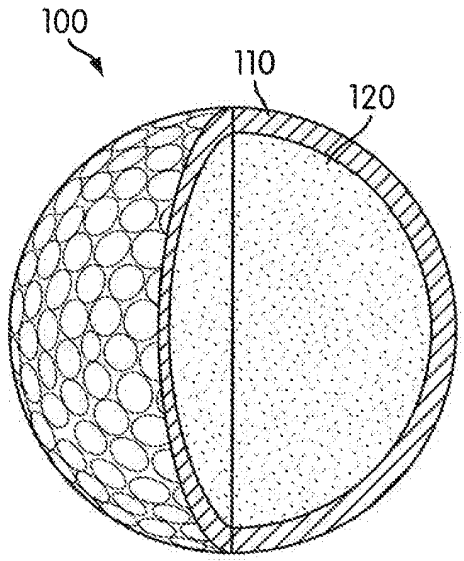
[0117] 표 7에 기술된 바와 같이, 경질 세그먼트들에 위치된 가교결합을 갖는 오버-인덱싱된 가교된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하는 조성물로부터 제조된 골브공으로서, 가교결합이 자유 라디칼 개시제 및 유기 이소시아네이트 대 장쇄 폴리올의 적절한 비율에 의해 촉진됨에 따라 경질 세그먼트들에 위치된 불포화 결합의 반응 산물인 골프공은 우수한 스커프 내성을 제공한다. 골프공(1 및 2)은 골프공(6 및 7)과 동일한 스커프-내성을 나

타낸다. 유사하게, 골프공(3 내지 5, 및 8 내지 10)은 NCO 인덱스가 증가함에 따라 물질의 스커프 내성의 증가를 예시한다.

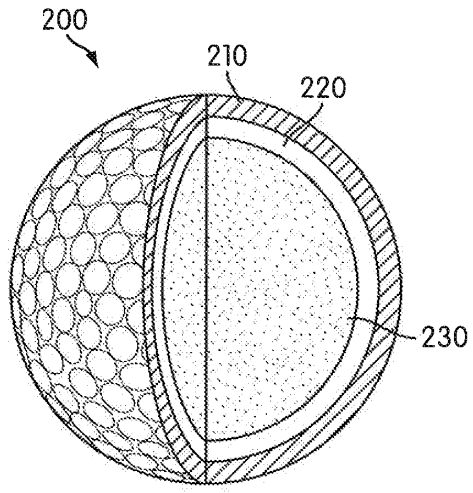
[0118] 본 발명의 다양한 구현예들이 기술되어 있지만, 상세한 설명은 한정적이기 보다는 예시적인 것으로 의도되고, 더욱 많은 구현예들 및 실행예들이 본 발명의 범위 내에서 가능하다는 것은 당업자에게 자명할 것이다. 이에 따라, 본 발명은 첨부된 청구범위 및 이들의 균등물을 고려하는 것을 제외하고는 제한적이지 않을 것이다. 또한, 다양한 변형 및 변화는 첨부된 청구범위 내에서 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상이한 전구체 조성물, 아마도 다른 이소시아네이트 또는 폴리올을 갖는 조성물이 또한 특허청구범위 내에 속한다.

도면

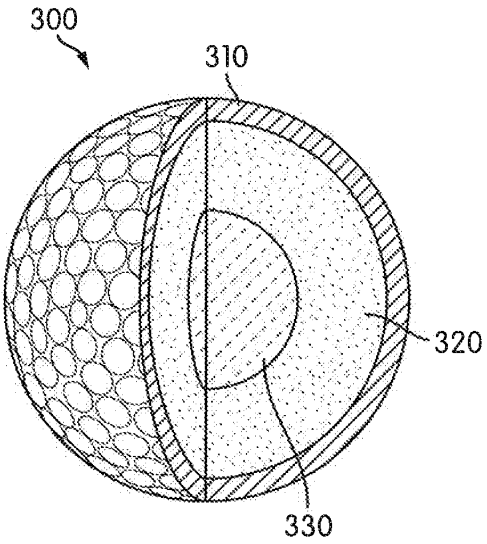
도면1



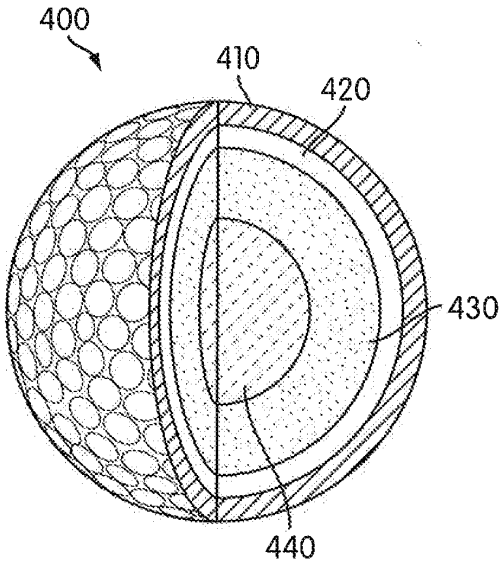
도면2



도면3



도면4



도면5

