(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/79
C08G 18/48

(45) 공고일자 2000년04월15일
(11) 등록번호 10-0251606
(24) 등록일자 2000년01월13일

(21) 출원번호	10-1994-0703212	(65) 공개번호	특1995-0700952
(22) 출원일자	1994년09월14일	(43) 공개일자	1995년02월20일
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/01794	(87) 국제공개번호	WO 93/19110
(86) 국제출원일자	1993년03월01일	(87) 국제공개일자	1993년09월30일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 핀랜드 OA OAPI특허 : 코트디브와르 국내특허 : 기네 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체크 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나		
(30) 우선권주장	7/852430 1992년03월16일 미국(US)		

(73) 특허권자 아크 케미컬스 인크 폴와인슈타인
미합중국 코네티컷 노르워크 피오 박스4500 매리트7가 501 (우편번호 06856-4500)

(72) 발명자 커티스페이지스미스
미합중국 코넥티컷 06410 체셔 노쓰 롤링 에이커즈 254
모리스씨.리즈
미합중국 코넥티컷 06405 브랜포드 에이븐 로오드 40
존더블류.리쉬
미합중국 코넥티컷 06437 길포드 화이트 버치 드라이브 52
키란비.찬달리아
미합중국 코넥티컷 06410 체셔 노쓰커트 20
제임스엠.오코너
미합중국 코넥티컷 06405 브랜포드 터틀 베이 드라이브 12

(74) 대리인 이병호, 이병호

심사관 : 김홍균

(54) 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 및 폴리우레아 엘라스토머

요약

본 발명은 (a) 분자량이 약 2,000 내지 약 8,000이며 말단 그룹의 불포화도가 폴리올 1g당 0.02meq 이하인 폴리올을 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재하에서 제조하는 단계, (b) 폴리올을 디이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트 종결 초기 중합체를 제조하는 단계 및 (C) 이소시아네이트 종결 초기 중합체를 금형 또는 압출기 속에서 2작용성 이소시아네이토 반응성 쇄연장제와 반응시켜, 쇼어 A 경도가 약 50이고 쇼어 D 경도가 약 65임을 특징으로 하는 엘라스토머를 제조하는 단계를 포함함을 특징으로 하여, 열가소성 엘라스토머를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 원-숏 기술을 사용하여 본 방법에 의해 제조된 엘라스토머가 청구되어 있다.

명세서

[발명의 명칭]

열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 및 폴리우레아 엘라스토머

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 일반적으로 열가소성 폴리우레탄('TPU') 엘라스토머 및 폴리우레아 엘라스토머를 제조하는 방법, 더욱 구체적으로, 이중 금속 시아나이드 착체의 촉매작용에 의해 제조된 저불포화도의 폴리올을 사용하여 열적으로 안정한 엘라스토머를 제조하는 방법에 관한 것이다.

고분자량의 폴리올 제조시 이중 금속 시아나이드 촉매를 사용하는 기술은 당해 기술분야에 널리 알려져 있다. 예를 들면, 제너럴 타이어 앤드 러버 캄파니(Ge neral Tire & Rubber Company)에 양도된 마합중국

특허 제3,829,505호에는 이들 촉매를 사용하는 고분자량의 디올, 트리올 등의 제조방법이 기술되어 있다. 이들 촉매를 사용하여 제조한 폴리올은 통상 사용되는 KOH 촉매를 사용하여 제조한 것보다 고분자량으로 제조될 수 있으며 말단 그룹의 불포화도가 낮을 것이다. 미합중국 특허 제3,829,505호는 고분자량의 폴리올 생성물이 비이온성 계면활성제, 윤활제, 냉각제, 가호제 및 포장 필름의 제조시 뿐만 아니라 폴리이소시아네이트와의 반응에 의한 고체 또는 가요성 폴리우레탄의 제조시 유용한 것으로 기술되어 있다.

DMC 촉매작용에 의해 제조된 트리올을 사용하여 제조된 특정의 열경화성 폴리우레탄 엘라스토머도 공지되어 있다. 더욱 구체적으로, 미합중국 특허 제4,242,490호는 초기 중합체 방법 또는 '원-숏(one-shot)' 방법을 사용하여 분자량이 7,000 내지 14,000인 DMC 촉매 제조 폴리프로필렌 에테르 트리올, 에틸렌 글리콜 및 톨루엔 디이소시아네이트를 특정한 범위의 몰비로 반응시킴으로써 상기 엘라스토머를 제조하는 방법을 기술하고 있다.

TPU 엘라스토머의 제조방법은 당해 기술 분야에 널리 알려져 있다. 예를 들면, 미합중국 특허 제4,202,957호는 폴리프로필렌 옥사이드-폴리에틸렌 옥사이드블럭 공중합체의 선택 그룹을 사용하여 제조한 폴리우레탄 폴리에테르계 엘라스토머에 대해 기술하고 있으며, 이는 열가소성이고, 재순환성이며 고온내열화성이므로 사출 성형에 의해 가공될 수 있다.

지금까지, 열가소성 엘라스토머, 특히 열안정성이 향상됨을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머의 제조시 쇄 연장제와의 배합물을 이중 금속 시아나이드 촉매를 사용하여 제조한 저불포화도의 폴리올을 사용하는 방법은 본 발명자의 지식에 기초하여 공지되어 있지 않다. 이러한 열적으로 안정한 엘라스토머의 개발은 엘라스토머 제조업자에게는 매우 바람직하다.

한가지 양태에서 있어서, 본 발명은 이중 금속 사아나이드 착체 촉매를 사용하여 제조하고, 분자량이 약 2,000 내지 약 8,000, 유리하게는 2,000 내지 4,000이며 폴리올 1g당 말단 그룹의 불포화도가 0.02밀리당량 이하, 바람직하게는 0.015밀리당량 이하인 폴리에테르 폴리올, 디이소시아네이트 및 2작용성 이소시아네이토 반응성 쇄 연장제(여기서, 폴리올과 쇄 연장제상의 활성 수소 그룹에 대한 디이소시아네이트상의 NCO 그룹의 당량비는 약 1:0.7 내지 약 1:1.3, 바람직하게는 1:0.9 내지 0.9:1 보다 바람직하게는 1:0.95 내지 0.95:1이고, 폴리올에 대한 쇄 연장제의 몰비는 약 0.15:1 내지 약 75:1이다)를 '원-숏' 방법, 바람직하게는 연속 원-숏 방법으로 반응시켜 제조한 열가소성 폴리우레탄 또는 폴리우레아 엘라스토머에 관한 것이다.

또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 이중 금속 시아나이드 착체 촉매를 사용하여 제조하고 분자량이 약 2,000 내지 약 8,000, 융리하게는 2,000 내지 4,000이며 폴리올 1g당 말단 그룹의 불포화도가 0.02밀리당량 이하, 바람직하게는 0.015밀리당량 이하인 폴리에테르 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 반응 생성물인 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 2작용성 이소시아네이토 반응서 쇄 연장제(여기서, 폴리올과 쇄 연장제상의 활성 수소 그룹에 대한 디이소시아네이트상의 NCO 그룹의 당량비는 약 1:0.7 내지 약 1:1.3, 바람직하게는 1:0.9 내지 0.9:1, 보다 바람직하게는 1:0.95 내지 0.95:1이고, 폴리올에 대한 쇄 연장제의 몰비는 약 0.15:1 내지 약 75:1이다)와 반응시켜 제조한 열가소성 폴리우레탄 또는 폴리우레아 엘라스토머에 관한 것이다.

또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 분자량이 약 2,000 내지 약 8,000, 유리하게는 2,000 내지 4,000이며 말단 그룹의 불포화도가 폴리올 1g당 0.02밀리당량 이하, 바람직하게는 0.015밀리당량 이하인 폴리올을 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재하에서 제조하는 단계(a)(단, 폴리올의 분자량이 4,000 미만인 경우, 폴리올의 에틸렌 옥사이드 함량은 폴리올의 중량을 기준으로 하여 35중량% 미만이다).

폴리올을 디이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 제조하는 단계(b) 및 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 금형 또는 압출기 속에서 2작용성 이소시아네이토 반응성 쇄 연장제와 반응시켜 쇼어 A 경도가 약 50이고 쇼어 D 경도가 약 65임을 특징으로 하는 엘라스토머를 제조하는 단계(c)를 포함함을 특징으로 하여, 열가소성 엘라스토머를 제조하는 방법에 관한 것이다.

이들 양태 및 또 다른 양태는 이후 본 발명의 상세한 설명에 따라 명백해질 것이다.

놀랍게도, 본 발명에 이르러, 쇼어 A 경도가 약 50이고 쇼어 D 경도가 약 65이며 열 안정성이 탁월한 열가소성 엘라스토머가 이중 금속 시아나이드 착체 촉매를 사용하여 제조한 폴리올을 사용하면 제조되는 것으로 밝혀졌다. 엘라스토머는 소위 'PTMEG'(폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜)과 같은 선행 기술 분야의 폴리올에 비해 열적 분해에 대해 보다 물리적으로 안정하며 탁월한 물리적 및 화학적 특성을 나타낸다. 엘라스토머는 폴리에테르계 폴리우레탄에서 통상 나타나는 가수분해 안정성 뿐만 아니라 탁월한 구조 강도 및 안정성을 갖는다. 또한, 엘라스토머는 재순환성이며 재성형될 수 있다.

본 발명의 열가소성 엘라스토머는 초기 중합체 방법 또는 원-숏 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명에 따르는 초기 중합체 방법을 사용하는 경우, 사용되는 폴리우레탄 이소시아네이트 말단 종결 초기 중합체는 표준 공정을 사용하여 유기 폴리이소시아네이트를 폴리알킬렌 에테르 폴리올(들)과 약 15:1 내지 약 1.2:1, 바람직하게는 7:1 내지 3:1의 OH 그룹에 대한 NCO의 당량비로 반응시켜 분자량이 조절된 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 수득함으로써 제조된다. 반응은 촉매를 사용함으로써 촉진될 수 있다. 통상적인 우레탄 촉매는 당해 기술 분야에 널리 공지되어 있으며 다수의 유기 금속성 화합물 뿐만 아니라 아민, 예를 들면, 3급 아민 및 금속 화합물, 예를 들면, 옥토산납, 석신산수은, 옥토산주석 또는 디부틸주석디라우레이트를 사용할 수 있다. 임의의 촉매량을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 당해 촉매량은 사용되는 특정 촉매에 따라 폴리우레탄 초기 중합체의 약 0.01 내지 2중량%내에서 변화된다.

바람직한 폴리올 반응물은 폴리에테르 디올과 이의 배합물이다. 적합한 폴리에테르 디올은 폴리올의 중량을 기준으로 하여 에틸렌 옥사이드('EO')를 바람직하게는 약 5 내지 약 40중량%, 보다 바람직하게는 약 15 내지 약 30중량%의 양으로 함유하는 각종 폴리옥시알킬렌디올 및 이의 배합물을 포함한다. 적합한 디올의 1차 하이드록실 함량은 바람직하게는 약 30 내지 약 95%, 보다 바람직하게는 약 50 내지 약 95%이다. 폴리올의 에틸렌계 불포화도는 바람직하게는 폴리올 1g당 0.02밀리당량 이하, 보다 바람직하게는 0.015밀리당량 이하이다. 폴리올에서 임의의 잔여 알칼리 금속 촉매가 25ppm 이하, 보다 바람직하게는 8ppm 이하, 가장 바람직하게는 5ppm 이하인 것이 바람직하다. 폴리올 중에 잔류하는 알칼리 금속 촉매에

의한 잠재적인 악영향은 유효량의 산(예:인산)으로 중화시킴으로써 극복될 수 있다.

폴리올은 널리 공지된 방법에 따라 알킬렌 옥사이드 또는 알킬렌 옥사이드의 혼합물을 다가 개시제 또는 개시제의 혼합물과 랜덤 또는 단계식 첨가 방법을 사용하여 축합시킴으로써 제조할 수 있다. 알킬렌 옥사이드의 예는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 아밀렌 옥사이드, 아르알킬렌 옥사이드(예:스티렌 옥사이드) 및 할로겐화 알킬렌 옥사이드(예:트리클로로부틸렌 옥사이드)등을 포함한다. 가장 바람직한 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드 또는 당해 옥사이드와 랜덤 또는 단계식 옥시알킬화를 사용하는 에틸렌 옥사이드와의 혼합물이다

폴리에테르 디올 반응물의 제조시 사용되는 다가 개시제는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 부탄 디올, 펜탄 디올, 물 및 이들의 배합물 등을 포함한다.

알킬렌 옥사이드 다가 개시제 축합 반응은 바람직하게는 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재하에서 수행하는 것이 바람직하다. 임의의 특정 이론에 얽매이지 않으며, 본 발명자들은 불포화 말단 그룹이 엘라스토머 형성시 쇄 정지제로서 작용하는 1작용성 화합물을 초래한다고 추측하였다. KOH 촉매 분해를 사용하는 폴리올합성시, 형성되는 불포화도는 당량의 직접적인 함수로서 증가한다. 결국, 조건은 추가의 프로필렌 옥사이드 첨가가 분자량을 증가시키지 못하도록 설정된다. 달리 언급하면, 고분자량의 하이드록시 말단 폴리옥시프로필렌 에테르를 제조하기 위해 알칼리 촉매를 사용하면 하이드록시 작용기가 사실상 손실되다. 이중 금속 시아나이드 촉매 작용을 사용하면, 불포화도가 훨씬 낮게 되어 보다 높은 당량의 폴리올이 제조된다.

본 발명의 사용 및 이의 제조에 적합한 이중 금속 시아나이드 착체 부류의 촉매는 쉘 케미칼 캄파니(Shell Chemial Company)의 미합중국 특허 제4,472,560호 및 제4,477,589호 및 더 제너럴 타이어 앤드 러버 캄파니(The General Tire & Rubber Company)의 미합중국 특허 제3,941,849호, 제4,242,490호 및 제4,335,188호에 기술되어 있다.

사용하기에 특히 적합한 이중 금속 시아나이드 착체 촉매는 하기 일반식의 아연 헥사시아노메탈레이트이다.

$$Zn_3[M(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot y\text{글라임} \cdot zH_2O$$

상기식에서, M은 Co(III), Cr(III), Fe(II)또는 Fe(III)일 수 있고, x, y 및 z는 분수, 정수 또는 0일수 있으며 착체의 정확한 제조방법에 따라 변할 수 있다.

임의의 적합한 유기 디이소시아네이트 또는 디이소시아네이트의 혼합물을 본 발명의 엘라스토머 형성 방법에 사용할 수 있다. 이의 예는 톨루엔 디이소시아네이트, 예를 들면 2,4--및 2,6-이성체의 80:20 및 65:35 혼합물, 에틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌 디이소시아네이트, 메틸렌-비스(4-페닐)이소시아네이트(또한, 디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 MDI라 함), 디벤질 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트(XDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 3,3'-비스톨루엔-4,4'-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 수소화 MDI, 수소화 XDI, 사이클로헥산 디이소시아네이트, 파라페닐렌 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물과 유도체 등이다. 본 발명의 또 다른 유리한 양태는 적합하게는 2,6-이성체에 대한 2,4-이성체의 중량비가 약 60:40 내지 약 90:10, 보다 바람직하게는 약 65:35 내지 약 80:20인 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트의 이성체성 혼합물을 사용할 뿐만 아니라 MDI를 사용한다.

본 발명에 유용한 쇄 연장제는 디올 및 디아민, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부타 디올, 펜탄 디올, 3-메틸펜탄-1.5-디올, 헥산 디올, 옥시알킬화 하이드로퀴논, 레조르시놀 및 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 분자량 100 내지 500의 폴리알킬렌 옥사이드 디올, 디에틸톨루엔디아민, 에틸렌 디아민, 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린)('MOCA'), 하이드라진, 치환된 방향족 디아민[예:유니링크(UNILINK)4200, 제조원:유오피, 인코포레이티드(UOP, Inc.)], N,N-비스(2-하이드록시프로필)-아닐린[예:이소놀(ISONOL)100, 제조원:다우 케미칼 코포레이션(Dow chemical crop.)] 및 이들의 배합물 등을 포함한다. 쇄 연장은 초기 중합체 형성동안 동일 반응계내에서 수행되거나 별도의 반응 단계에서 수행될 수 있다.

폴리우레탄 및/또는 폴리우레아 엘라스토머 제조에 있어서, 폴리에테르 폴리올(들), 폴리이소시아네이트(들), 쇄 연장제(들) 및 기타 성분을 통상적으로 승은 조건하에서 반응시키다. 목적하는 열가소성 엘라스토머를 형성시키기 위한 바람직한 방법은 미합중국 특허 제3,642,964호에 예시된 바와 같은 압출기를 사용하는 연속 방법이다. 또 다른 방법은 당해 기술 분야에 널리 공지된 바와 같이 배치 방법에 이은 형성된 엘라스토머를 연마하고 압출시키는 것을 수반한다. 초기 중합체 방법 또는 원-숏 방법을 사용할 수 있지만, 원-숏 방법이 바람직하다. 원-숏 방법은 디이소시아네이트가 폴리우레탄 형성 반응을 수행하기 전에 소량(즉, 당량을 기준으로 하여 10% 미만)의 폴리올과의 반응에 의해 준-초기 중합체로 전환되는 방법을 포함한다.

엘라스토머 제조에 있어서, 우레탄 형성 촉매는 통상의 배합 성분(예:산화방지제)뿐만 아니라 기타 열화 방지제로서 사용할 수 있다. 전형적인 산화방지제는 장해된 페놀, 부틸화 하이드록시톨루엔('BHT') 등을 포함한다. 기타 임의의 배합 성분은, 예를 들면, 가소제, 정착제, 충전제 및 안료형 점토, 실리카, 용융 실리카, 카본 블랙, 활석, 프탈로시아닌 블루 또는 그린, TiO_2, UV 흡수제, $MgCO_3$ 및 $CaCO_3$ 등을 포함한다. 충전제와 같은 배합 성분은 적합하게는 엘라스토머의 중량을 기준으로 하여 0 내지 약 75중량%의 양으로 엘라스토머에 사용된다. 중합 반응은 단일 반응(원-숏 방법) 또는 하나 이상의 연속 단계(초기 중합체 방법)로 벌크 중합 또는 용액 중합을 사용하여 수행될 수 있다. 용액 중합이 사용되는 경우, 극성 용매, 예를 들면, 테트라하이드로푸란('THF'), 디메틸 포름아미드('DMF') 및 디메틸아세트아미드('DMAC')를 통상적으로 사용한다. 원-숏 방법에서, 이소시아네이트 반응성 성분 모두를 동시에 폴리이소시아네이트와 반응시킨다. 이러한 방법에 있어서, 폴리이소시아네이트를 제외한 성분 모두를 'B-사이드' 혼합물로 배합시킨 다음 폴리이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄 및/또는 폴리우레아 엘라스토머를 형성시키는 것이 통상적인 방법이다. 그러나, 혼합 순서는 성분들이 모두 존재하기 전에 바람직하지 않은 반응이 일어나지 않는 한 그리 중요하지 않다. 반응 혼합물은 통상적으로 금형 내에 넣거나 압출기를 통해 압출

시키고 적합한 온도에서 경화시킨다. 배합 및 성형에 사용하는 장치는 별로 중요하지 않다. 수동 혼합기, 통상적인 기계적 혼합기 및 소위 반응 사출 성형(RIM) 장비 모두 적합하다. 초기 중합체 방법에 있어서, 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 물질 전부 또는 일부를 화학량론 과량의 폴리이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 형성시킨다. 당해 초기 중합체를 남아 있는 이소시아네이트 반응성 물질과 반응시켜 폴리우레탄 및/또는 폴리우레아 엘라스토머를 제조한다. 초기 중합체는 폴리에테르, 쇄연장제 또는 이들의 혼합물을 사용하여 제조할 수 있다.

반응물은 주위온도(약 25℃ 정도)에서 혼합될 수 있으며 생성된 혼합물을 양약 40 내지 약 130℃, 바람직하게는 약 90 내지 약 120℃의 온도를 가열한다. 또는, 바람직하게는 하나 이상의 반응물을 혼합시키기 전에 위에서 기술한 범위내에 온도로 배열시킨다. 유리하게는, 배치 방법에 있어서, 가열한 반응 성분의 기체를 제거하여 반응을 개시하기 전에 함유된 공기, 물 또는 기타 기체의 기포를 제거한다. 기체의 제거는 기포의 추가 방출이 나타나지 않을 때까지 성분이 유지되는 압력을 감소시킴으로써 편리하게 달성된다. 탈기된 반응 성분을 혼합하고 적합한 금형 또는 압출 장치 등에 옮기고 약 20 내지 약 115℃의 온도에서 경화시킨다. 필요한 경화시간은 경화온도에 따라, 또한 당해 기술분야에 공지된 바와 같은 특정한 조성물의 특성에 따라 변할 것이다.

본원에서 사용된 바와 같은 용어 '분자량'은 수평균 분자량을 의미한다.

본 발명은 이의 구체적인 양태를 참조하여 기술되었지만, 많은 변화, 수정 및 변경은 본원에 기술된 본 발명의 개념을 벗어나지 않은 범위 내에서 변형될 수 있음이 명백하다. 따라서, 본 발명은 특허청구의 범위에서 청구된 요지 및 범주내에서 모든 변화, 수정 및 변경을 포함한다.

[실시예]

Ⅰ. 저불포화도의 고분자량 폴리올의 제조

2 갈론(gallon)들이 오토클래이브에 POLY-G® 20-112, 분자량이 1000인 폴리 옥시프로필렌 디올 550g 및 이중 금속 시아나이드 촉매 2.2g을 충전시킨다. 촉매는 1,2-디메톡시에탄(글라임)과의 아연 코발티헥사시아네이트 착제이다. 반응기를 폐쇄하고 질소로 3회 플러싱시키고 100℃로 가열한다. 이때 프로필렌 옥사이드 총 150g을 가하고 20분 후, 반응기 개시되는데, 이는 압력 강하에 의해 입증된다. 프로필렌 옥사이드 3850g은 4시간 동안 30psi의 프로필렌 옥사이드 분압에서 가한다.

압력이 10psi로 강하되는 경우, KOH 16g을 반응기에 도입하고 5시간 동안 70psi에서 에틸렌 옥사이드 680g을 반응시킨다. 반응하지 않은 에틸렌 옥사이드를 배출시키고 반응기를 냉각하고 개방한다. 반응기에 규산마그네슘 100g 및 슈퍼셀(Supercell) 필터 보조제 100g을 가한다. 오토클래이브의 내용물을 2시간 동안 100℃로 가열하고 25'의 물 진공을 1시간 동안 적용시킨다. 폴리올을 5μ의 페이퍼 필터를 함유하는 소형 예열된 필터 프레스를 통해 40psi 및 100℃에서 푸싱한 다. 분석치는 폴리올이 9%의 에틸렌 옥사이드를 함유하고 KOH 16㎎/g의 OH가와 70% 1차 OH를 갖음을 나타낸다. 불포화도는 0.0175meq/g이고 Zn, Co 및 K 함량은 2ppm 이하이다.

II. 저불포화 함유 고분자량 폴리올(OH가 28.3, MW 3965)로부터 열가소성 폴리우레탄의 제조

상기 방법 I과 유사한 방법으로 폴리올을 제조하여 분석한 결과 물질이 20%의 메틸렌 옥사이드를 함유하고 KOH 28.3㎎/g의 OH가를 갖음을 알아냈다. 불포화도는 0.005meq/g이고 잔여의 KOH는 0.0ppm이다.ㅣ

2000㎖들이 수지 플라스크에 폴리올 122g(0.303㏖)을 충전시킨다. 또한, 1-4-부탄디올 84.43g(0.937㏖) 및 페놀계 산화방지제, 에스테르 이형제 및 기타가공 보조제의 혼합물 1중량% 미만을 가한다. 혼합물을 진공, 1 내지 2㎜Hg하에 85℃에서 2시간 동안 탈수시킨 후 증분 300g을 계량하여 분리하고 적절한 이소시아네이트와 혼합하기 전에 90℃의 오븐에 넣는다.

[디페닐메탄 디이소시아네이트와의 반응]

디페틸메탄 디이소시아네이트(MDI) 73.88g(0.29㏖)을 계량하고 혼합하기 전에 90℃에서 유지시킨다. 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위하여, 옥토산주석 0.05 내지 0.10g을 폴리올에 가하고 혼합한다. MDI를 가하고 혼합물이 농축될 때까지 빠르게 교반하고(15 내지 20초), 테플론(Teflon)® 피복팬에 붓어 경화시킨다. 경화 후, 엘라스토머를 과립화하고, 100℃ 및 0.3㎜Hg하에서 14 내지 18시간 동안 건조한다. 건조 중합체를 테이프로 압출시키고 안장, 다이 C 및 스플릿 인열용 견본을 압출 테이프로부터 다이 커트하고 주위 온도에서 5일 방치한 후 시험한다.

쇼어 A 경도가 69이고 파단점 인장 강도가 4145psi인 엘라스토머가 수득된다.

[저불포화 함유 폴리올(OH가 50.1, MW 2240)로부터 열가소성 폴리우레탄의 제조]

상기 방법 I에서와 유사한 제조 방법으로, 폴리올을 제조하여 분석한 결과 물질이 24.6%의 에틸렌 옥사이드와 75.6%의 1차 OH를 함유하고 OH가가 KOH 50.1㎎/g임을 알아냈다. 불포화도는 0.007meq/g이고 KOH 잔사는 0.20ppm이다.

[30%의 경질 세그먼트-1,4-부탄디올]

200㎖들이 수지 플라스크에 폴리올 1100g(0.491㏖)을 충전시킨다. 또한, 1,4-부탄디올 138.8g(1.54㏖) 및 페놀계 산화방지제, 에스테르 이형제 및 기타 가공 보조제의 혼합물 1중량% 미만을 가한다. 혼합물을 85℃에서 진공, 1 내지 2㎜Hg하에 2시간 동안 탈수시키고 증분 300g을 계량하여 분리하고 이소시아네이트와 혼합하기전 90℃의 오븐에 넣는다.

[디페닐메탄 디이소시아네이트와의 반응]

디페닐메탄 디이소시아네이트 MDI 125.5g(0.502㏖)의 증분을 계량하여 분리하고 혼합하기 전에 90℃에서 유지시킨다. 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위하여, 옥토산주석 0.14 내지 0.18g을 폴리올 샘플에 가하

고 혼합한다. MDI를 가하고 혼합물이 농후해질 때까지 빠르게 교반하고(10 내지 15초) Teflon® 피복 팬에 붓고 경화시킨다. 경화시킨 후, 엘라스토머를 과립화하고 100℃에서 0.3㎜Hg하에 14 내지 18시간 동안 건조한다. 건조 중합체를 420°F에서 압출성형시킨다. 주위온도에서 5일 동안 정치시킨 후 성형된 플라크로부터 인장, 다이 C 및 분해 인열용 견본을 다이 커트한다.

쇼어 A 경도가 79이고 파단점 인장 강도가 5512psi인 엘라스토머가 수득된다.

[40%의 경질 세그먼트-1,4-부탄디올]

200㎖들이 수지 플라스크에 폴리올 1050g(0.469㏖)을 충전시킨다. 또한, 1,4-부탄디올 206.1g(2.29㏖) 및 페놀계 산화방지제, 에스테르 이형제 및 기타 가공 보조제의 혼합물 1중량% 미만을 가한다. 혼합물을 85℃에서 진공, 1 내지 2㎜Hg하에 2시간 동안 탈수시키고 증분 300g을 계량하여 분리하고 이소시아네이트와 혼합하기 전 90℃의 오븐에 넣는다.

[디페닐메탄 디이소시아네이트와의 반응]

디페닐메탄 디이소시아네이트 MDI 167.9g(0.671㏖)의 증분을 계량하여 분리하고 혼합하기 전에 90℃에서 유지시킨다. 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위하여, 옥토산주석 0.05 내지 0.10g을 폴리올 샘플에 가하고 혼합한다. MDI를 가하고 혼합물이 농후해질 때까지 빠르게 교반하고(10 내지 18초) Teflon® 피복 팬에 붓고 경화시킨다. 경화시킨 후, 엘라스토머를 과립화하고 100℃에서 0.3㎜Hg하에 14 내지 18시간 동안 건조한다. 건조 중합체를 420 °F에서 압출성형시킨다. 주위온도에서 5일 동안 정치시킨 후 성형된 플라크로부터 인장, 다이 C 및 분해 인열용 견본을 다이 커트한다.

쇼어 A 경도가 88이고 파단점 인장 강도가 4574psi인 엘라스토머가 수득된다.

[50%의 경질 세그먼트-1,4-부탄디올]

2000㎖들이 수지 플라스크에 폴리올 950g(0.424㏖)을 충전시킨다. 또한, 1,4-부탄디올 279.6g(3.10㏖) 및 페놀계 산화방지제, 에스테르 이형제 및 기타 가공 보조제의 혼합물 1중량% 미만을 가한다. 혼합물을 85℃에서 진공, 1 내지 2㎜Hg하에 2시간 동안 탈수시키고 증분 300g을 계량하여 분리하고 이소시아네이트와 혼합하기 전 90℃의 오븐에 넣는다.

[디페닐메탄 디이소시아네이트와의 반응]

디페닐메탄 디이소시아네이트 MDI 219.6g(0.877㏖)의 증분을 계량하여 분리하고 혼합하기 전에 90℃에서 유지시킨다. 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위하여, 옥토산주석 0.02 내지 0.10g을 폴리올 샘플에 가하고 혼합한다. MDI를 가하고 혼합물이 농후해질 때까지 빠르게 교반하고(15 내지 20초) Teflon® 피복 팬에 붓고 경화시킨다. 경화시킨 후 캐스트 중합체의 쇼어 A 경도는 93 내지 95를 나타낸다. 경화 엘라스토머를 과립화하고 100℃에서 0.3㎜Hg하에 14 내지 18시간 동안 건조한다. 건조 중합체를 테이프로 압출시키고 압출 테이프로부터 인장, 다이 C 및 스플릿 인열용 견본을 다이 커트하고, 주위온도에서 5일 동안 정치시킨 후 시험한다.

쇼어 A 경도가 95이고 파단점 인장 강도가 5358psi인 엘라스토머가 수득된다.

[30%의 경질 세그먼트-1,6-헥산디올]

2000㎖들이 수지 플라스크에 폴리올 1050g(0.469㏖)을 충전시킨다. 또한, 1,6-헥산디올 160.5g(1.36㏖) 및 페놀계 산화방지제, 에스테르 이형제 및 기타 가공 보조제의 혼합물 1중량% 미만을 가한다. 혼합물을 85℃에서 진공, 1 내지 2㎜Hg하에 2시간 동안 탈수시키고 증분 300g을 계량하여 분리하고 이소시아네이트와 혼합하기 전 90℃의 오븐에 넣는다.

[디페닐메탄 디이소시아네이트와의 반응]

디페닐메탄 디이소시아네이트 MDI 115.5g(0.462㏖)의 증분을 계량하여 분리하고 혼합하기 전에 90℃에서 유지시킨다. 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위하여, 옥토산주석 0.08 내지 0.12g을 폴리올 샘플에 가하고 혼합한다. MDI를 가하고 혼합물이 농후해질 때까지 빠르게 교반하고(10 내지 20초) Teflon® 피복 팬에 붓고 경화시킨다. 경화시킨 후 엘라스토머를 과립화하고 100℃에서 0.3㎜Hg하에 14 내지 18시간 동안 건조한다. 건조 중합체를 420°F에서 압출성형시킨다. 주위온도에서 5일 동안 정치시킨 후 성형된 플라크로부터 인장, 다이 C 및 스플릿 인열용 견본을 다이 커트한다.

쇼어 A 경도가 78이고 파단점 인장 강도가 4734psi인 엘라스토머가 수득된다.

유사한 방법으로 40%, 50% 및 60%의 경질 세그먼트 수준을 함유하는 엘라스토머를 제조한다.

[위에서 제조된 엘라스토머의 물리적 특성의 요약]

쇄 연장제	% 경질 세그먼트	경도	인장 100%	모듈러스 300%	최종 인장	최종 연신율
1,4-BD	30	79A	900	1667	5512	655%
1,4-BD	40	88A	1532	2382	4574	600%
1,4-BD	50	95A	1833	2902	5358	485%
1,6-HD	30	78A	588	1097	4734	665%

III. 비교실시예-폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)로부터 열가소성 폴리우레탄의 제조

[PTMEG 화합물을 사용하는 비교]

2000㎖들이 수지 플라스크에 테라탄(TERATHANE)® 2000 PTMEG 폴리올[제조원:이.아이. 듀 퐁 캄파니(E.I. Du pont Co.)] 1200g(0.583㏖)을 충전시킨다. 또한, 1,4-부탄디올 48.58g(0.539㏖) 및 페놀계 산화방지제, 에스테르 이형제 및 트리페닐 포스파이트의 혼합물 1중량% 미만을 가한다. 혼합물을 90℃에서 진공, 1 내지 2㎜Hg 하에 2시간 동안 탈수시키고 증분 300g을 계량하여 분리하고 이소시아네이트와 혼합하기 전 90℃의 오븐에 넣는다.

[디페닐메탄 디이소시아네이트와의 반응]

디페닐메탄 디이소시아네이트 MDI 68.79g(0.275㏖)의 증분을 계량하여 분리하고 혼합하기 전에 90℃에서 유지시킨다. 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위하여, 옥토산주석 0.05 내지 0.10g을 폴리올 샘플에 가하고 혼합한다. MDI를 가하고 혼합물이 농후해질 때까지 빠르게 교반하고(20 내지 25초) Teflon® 피복 팬에 붓고 경화시킨다. 경화시킨 후 엘라스토머를 과립하고 100℃에서 0.3㎜Hg하에 14 내지 18시간 동안 건조한다. 건조 중합체를 테이프로 압출한다. 압출 테이프로부터 인장, 다이 C 및 스플릿 인열용 견본을 다이 커트하고, 주위온도에서 5일 동안 정치시킨 후 시험한다.

쇼어 A 경도가 68이고 인장 강도가 5990psi인 엘라스토머가 수득된다.

[또 다른 PTMEG 화합물을 사용하는 비교]

2000㎖들이 수지 플라스크에 또 다른 테라탄(TERATHANE)® 1000 PTMEG 폴리올[제조원:듀 퐁(Du Pont)] 1200g(1.211㏖)을 충전시킨다. 또한, 1,4-부탄디올 37.20g(0.413㏖) 및 페놀계 산화방지제, 에스테르 이형제 및 트리페닐 포스파이트의 혼합물 1중량% 미만을 가한다. 혼합물을 90℃에서 진공, 1 내지 2㎜Hg하에 2시간 동안 탈수시키고 증분 300g을 계량하여 분리하고 이소시아네이트와 혼합하기 전 90℃의 오븐에 넣는다.

[디페닐메탄 디이소시아네이트와의 반응]

디페닐메탄 디이소시아네이트 MDI 100.45g(0.402㏖)의 증분을 계량하여 분리하고 혼합하기 전에 90℃에서 유지시킨다. 열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위하여, 옥토산주석 0.05 내지 0.10g을 폴리올 샘플에 가하고 혼합한다. MDI를 가하고 혼합물이 농후해질 때까지 빠르게 교반하고(10 내지 15초) Teflon® 피복 팬에 붓고 경화시킨다. 경화시킨 후, 엘라스토머를 과립화하고, 100℃에서 0.3㎜Hg하에 14 내지 18시간 동안 건조한다. 건조 중합체를 테이프로 압출하고 압출 테이프로부터 인장, 다이 C 및 스플릿 인열용 견본을 다이 커트하고, 주위온도에서 5일 동안 정지시킨 후 시험한다.

쇼어 A 경도가 65이고 인장 강도가 2839psi인 엘라스토머가 수득된다.

IV. PTMEG 함유 엘라스토머의 열안정성과 저불포화 함유 POLY-L 엘라스토머의 열안정성과의 비교

비교용 경도의 물질의 인장 견본을 130℃에서 7일동안 순환 공기 오븐에서 열노화시킨다. 표에 나타낸 데이타는 본원에서 저불포화 함유 폴리올의 잇점을 보여준다. 2개의 PTMEG 물질의 견본은 시험을 견디지 못하는데, 이들은 시험할 수 없는 갈색의 블러브(blob)로 전환된다. 대조적으로, Poly-L-계 열가소성 폴리우레탄은 이들의 본래의 상태를 유지하며 열 노화된 엘라스토머를 인스트로(Instron)에 대하여 시험한다. 열 노화 전후의 인장 및 연신율 데이타는 다음에 나타내었다. PTMEG 화합물을 사용하여 제조된 엘라스토머는 열 노화 시험에서 분해되는 반면, 본 발명의 방법을 사용하고 약간의 특성이 상실된 DMC 촉매를 사용하여 제조된 폴리올(PL-255-28)을 사용하여 제조된 엘라스토머는 분해되지 않음을 주시한다.

폴리올	경도	시험	모듈러스		최종 인장	최종 연신율
			100%	300%		
PTMEG-1000	65	열	---	(샘플 분해)		---
		대조	248	336	2839	707
		% 변화	---	(샘플 분해)		---
PTMEG-2000	68	열	---	(샘플 분해)		---
		대조	414	687	5990	642
		% 변화	---	(샘플 분해)		---
PL 255-28	69	열	233	572	850	670
		대조	530	865	2001	993
		% 변화	-56	-34	-57	-32

(57) 청구의 범위

청구항 1

이중 금속 시아나이드 착체 촉매를 사용하여 제조하며 분자량이 약 2,000 내지 약 8,000이고 폴리올 1g당 말단 그룹의 불포화도가 0.02밀리당량 이하인 폴리에테르 폴리올, 디이소시아네이트 및 2작용성 이소시아네이토 반응성 쇄 연장제(여기서, 폴리올과 쇄 연장제상의 활성 수소 그룹에 대한 디이소시아네이트상의 NCO 그룹의 당량비는 약 1:0.7 내지 약 1:1.3이고, 폴리올에 대한 쇄 연장제의 몰 비는 약 0.15:1 내지 약 75:1이다)를 '원-숏(one-shot)' 방법으로 반응시켜 제조한 엘라스토머임을 특징으로 하는, 열가소성 폴리우레탄 또는 폴리우레아 엘라스토머.

청구항 2

제1항에 있어서, 쇄 연장제가 디올, 디아민 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 엘라스

토머.

청구항 3

제1항에 있어서, 쇄 연장제가 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부탄 디올, 펜탄 디올, 3-메틸펜탄-1.5-디올, 헥산 디올, 옥사알킬화 하이드로퀴논, 레조르시놀 및 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 분자량 100 내지 500의 폴리알킬렌 옥사이드 디올, 디에틸톨루엔 디아민, 에틸렌 디아민, 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린)('MOCA'), 하이드라진, 치환된 방향족 디아민, N,N-비스(2-하이드록시프로필)-아닐린 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 엘라스토머.

청구항 4

제1항에 있어서, 산화방지제, 가소제, UV 안정화제, 정착제, 충전제 및 안료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 배합 성분을, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 약 75중량%의 양으로 추가로 함유하는 엘라스토머.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리올의 분자량이 2,000 내지 4,000인 엘라스토머.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리올의 분자량이 4,000 미만인 경우, 폴리올의 에틸렌 옥사이드 함량이 35중량% 미만인 엘라스토머.

청구항 7

폴리이소시아네이트와 이중 금속 시아나이드 착체 촉매를 사용하여 제조하며, 분자량이 약 2,000 내지 약 8,000이며 폴리올 1g당 말단 그룹의 불포화도가 0.02밀리당량 이하인 폴리에테르 폴리올과의 반응 생성물인 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 2작용성 이소시아네이토 반응성 쇄 연장제(여기서, 폴리올과 쇄 연장제상의 활성 수소 그룹에 대한 디이소시아네이트상의 NCO 그룹의 당량비는 약 1:0.7 내지 약 1:1.3이고, 폴리올에 대한 쇄 연장제의 몰 비는 약 0.15:1 내지 약 75:1이다)와 반응시켜 제조한 엘라스토머임을 특징으로 하는, 열가소성 폴리우레탄 또는 폴리우레아 엘라스토머.

청구항 8

제7항에 있어서, 쇄 연장제가 디올, 디아민 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로 선택되는 엘라스토머.

청구항 9

제7항에 있어서, 쇄 연장제가 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부탄 디올, 펜탄 디올, 3-메틸펜탄-1.5-디올, 헥산 디올, 옥시알킬화 하이드로퀴논, 레조르시놀 및 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 분자량 100 내지 500의 폴리알킬렌 옥사이드 디올, 디에틸톨루엔 디아민, 에틸렌 디아민, 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린)('MOCA'), 하이드라진, 치환된 방향족 디아민, N,N-비스(2-하이드록시프로필)-아닐린 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 엘라스토머.

청구항 10

제7항에 있어서, 산화방지제, 가소제, UV 안정화제, 정착제, 충전제 및 안료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 배합 성분을, 조성물의 충 중량을 기준으로 하여, 0 내지 약 75중량%의 양으로 추가로 함유하는 엘라스토머.

청구항 11

제7항에 있어서, 폴리올의 분자량이 2,000 내지 4,000인 엘라스토머.

청구항 12

제7항에 있어서, 폴리올의 분자량이 4,000 미만인 경우, 폴리올의 에틸렌 옥사이드 함량이 35중량% 미만인 엘라스토머.

청구항 13

분자량이 약 2,000 내지 약 8,000이며 말단 그룹의 불포화도가 폴리올 1g당 0.02밀리당량 이하인 폴리올을 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재하에서 제조하는 단계(a)(단, 폴리올의 분자량이 4,000 미만인 경우, 폴리올의 에틸렌 옥사이드 함량은, 폴리올의 중량을 기준으로 하여, 35중량% 미만이다), 폴리올을 디이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 제조하는 단계(b) 및 이소시아네이트 말단 초기 중합체를 금형 또는 압출기 속에서 2작용성 이소시아네이트 반응성 쇄 연장제와 반응시켜 쇼어 A 경도가 약 50이고 쇼어 D 경도가 약 65임을 특징으로 하는 엘라스토머를 제조하는 단계(c)를 포함함을 특징으로 하여, 열가소성 엘라스토머를 제조하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 쇄 연장제가 디올, 디아민 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 쇄 연장제가 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜,

부탄 디올, 펜탄 디올, 3-메틸펜탄-1,5-디올, 헥산 디올, 옥시알킬화 하이드로퀴논, 레조르시놀 및 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 분자량 100 내지 500의 폴리알킬렌옥사이드 디올, 디에틸톨루엔 디아민, 에틸렌 디아민, 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린)('MOCA'), 하이드라진, 치환된 방향족 디아민, N,N-비스(2-클로로아닐린)('MOCA'), 하이드라진, 치환된 방향족 디아민, N,N-비스(2-하이드록시프로필)-아닐린 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 폴리올의 분자량이 2,000 내지 4,000인 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 엘라스토머가 산화방지제, 가소제, UV 안정화제, 정착제, 충전제 및 안료로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 배합 성분을 추가로 함유하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 배합 성분이, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 약 75중량%의 양으로 사용되는 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 단계(b)와 단계(c)가 동시에 수행되는 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 폴리올 말단 그룹의 불포화도가 폴리올 1g당 0.015밀리당량 이하인 방법.