



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0071513
 (43) 공개일자 2009년07월01일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08G 18/10</i> (2006.01) <i>C08G 18/50</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/75</i> (2006.01) <i>C08G 18/48</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7026907
 (22) 출원일자 2007년09월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2008년11월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/079170
 (87) 국제공개번호 WO 2008/039699
 국제공개일자 2008년04월03일
 (30) 우선권주장
 11/534,980 2006년09월25일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 알베마틀 코포레이션
 미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트</p> <p>(72) 발명자
 위긴스 폴 엘
 미국 70809 루이지애나주 배턴 루지 덴버리 드라이브 10819
 리 존 와이
 미국 70808 루이지애나주 배턴 루지 스톤리 드라이브 1524
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 사슬 연장제

(57) 요약

본 발명은 사슬 연장제 조성물을 제공한다. 이들 조성물은 (i) 지방족 2차 디아민, 및 (ii) 하기 (a) ~ (e)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 성분을 포함한다:

- (a) 고리형지방족 1차 디아민;
- (b) 지방족 2차 디아민;
- (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민;
- (d) 지방족 디이민; 및
- (e) 상기 (a) 내지 (d) 중 임의의 둘 이상의 조합

(단, 상기 (ii) 가 (a) 인 경우, 상기 (i) 는 비-고리형 지방족 2차 디아민임). 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레아-우레탄의 제조 방법이 또한 제공된다.

(72) 발명자

오가드 주디트

미국 70816 루이지애나주 배턴 루지 댁니 드라이브
1898

오웬스 데이비드 더블유

미국 70808 루이지애나주 배턴 루지 웨스트 우드러
프 드라이브 610

특허청구의 범위

청구항 1

하기 (i) 및 (ii) 를 포함하는 사슬 연장제 조성물:

- (i) 지방족 2차 디아민, 및
- (ii) 하기 (a) ~ (e) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 성분:
 - (a) 고리형지방족 1차 디아민;
 - (b) 지방족 2차 디아민;
 - (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민;
 - (d) 지방족 디아민; 및
 - (e) 상기 (a) 내지 (d) 중 임의의 둘 이상의 조합

(단, 상기 (ii) 가 (a) 인 경우, 상기 (i) 는 비-고리형 지방족 2차 디아민임).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 (i) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 조성물:

- 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄임;
- 아미노 하이드로카르빌기가 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임;
- 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 가짐.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 지방족 2차 디아민이 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 (ii) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 고리형지방족 1차 디아민인 조성물:

- 고리형지방족기가 단일 고리를 가짐;
- 아미노기 중 하나 이상이 고리에 직접 결합됨.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 고리형지방족 1차 디아민이 이소포론 디아민인 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 (i) 가 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산이고, 상기 (ii) 가 이소포론 디아민인 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 (ii) 가 지방족 2차 디아민이고, 상기 지방족 2차 디아민 중 하나 이상이 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 조성물:

- 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄임;
- 아미노 하이드로카르빌기가 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임;
- 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 가짐.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 (ii) 가 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민인 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 지방족 2차 디아민 중 하나 이상이 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 조성물:

- 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄임;
- 아미노 하이드로카르빌기가 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임;
- 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 가짐.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 지방족 1차 디아민이 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 비-고리형 지방족 1차 디아민인 조성물:

- 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄임;
- 지방족 1차 디아민이 약 6 개 내지 약 20 개의 탄소 원자를 가짐.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 지방족 1차 디아민이 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 고리형지방족 1차 디아민인 조성물:

- 고리형지방족기가 단일 고리를 가짐;
- 아미노기 중 하나가 고리에 직접 결합됨.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 (ii) 가 지방족 디아민이고, 상기 지방족 디아민의 이미노 하이드로카르빌리덴기가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 조성물:

- 이들은 분지쇄 알킬리덴기임;
- 이들은 3 개 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가짐.

청구항 13

(A) 하나 이상의 지방족 폴리소시아네이트, (B) 하나 이상의 폴리올 및/또는 하나 이상의 폴리에테르아민, 및 (C) 하기 (i) 및 (ii) 를 포함하는 사슬 연장제를 함께 혼합하는 것을 포함하는, 중합체의 제조 방법:

- (i) 지방족 2차 디아민, 및
- (ii) 하기 (a) ~ (e) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 성분:

- (a) 고리형지방족 1차 디아민;
- (b) 지방족 2차 디아민;
- (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민;
- (d) 지방족 디아민; 및
- (e) 상기 (a) 내지 (d) 중 임의의 둘 이상의 조합

(단, 상기 (ii) 가 (a) 인 경우, 상기 (i) 는 비-고리형 지방족 2차 디아민임).

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 폴리소시아네이트가 이소포론 디소시아네이트인 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 상기 (B) 가 하나 이상의 폴리에테르아민인 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 상기 폴리에테르아민이 이소포론 디이소시아네이트이고, 상기 (B) 가 하나 이상의 폴리에테르아민인 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서, 상기 (i) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 방법:

- 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄임;
- 아미노 하이드로카르빌기가 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임;
- 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 가짐.

청구항 18

제 13 항에 있어서, 상기 (ii) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 고리형지방족 1차 디아민인 방법:

- 고리형지방족기가 단일 고리를 가짐;
- 아미노기 중 하나가 고리에 직접 결합됨.

청구항 19

제 13 항에 있어서, 상기 (i) 가 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산이고, 상기 (ii) 가 이소포론 디아민인 방법.

청구항 20

제 13 항에 있어서, 상기 (i) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖고:

- 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄임;
- 아미노 하이드로카르빌기가 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임;
- 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 가짐,

상기 (ii) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 고리형지방족 1차 디아민인 방법:

- 고리형지방족기가 단일 고리를 가짐;
- 아미노기 중 하나가 고리에 직접 결합됨.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 폴리에테르아민이 이소포론 디이소시아네이트이고, 상기 (B) 가 하나 이상의 폴리에테르아민인 방법.

청구항 22

제 13 항에 있어서, 상기 방법의 도중에 준예비중합체가 형성되는 방법.

청구항 23

제 13 항에 있어서, 상기 방법의 도중에 예비중합체가 형성되는 방법.

청구항 24

(A) 하나 이상의 지방족 폴리에테르아민, (B) 하나 이상의 폴리올 및/또는 하나 이상의 폴리에테르아민, 및 (C) 하기 (i) 및 (ii) 를 포함하는 사슬 연장제를 포함하는 구성 요소로부터 형성되는 중합체:

- (i) 지방족 2차 디아민, 및

(ii) 하기 (a) ~ (e) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 성분:

- (a) 고리형지방족 1차 디아민;
- (b) 지방족 2차 디아민;
- (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민;
- (d) 지방족 디이민; 및
- (e) 상기 (a) 내지 (d) 중 임의의 둘 이상의 조합

(단, 상기 (ii) 가 (a) 인 경우, 상기 (i) 는 비-고리형 지방족 2차 디아민임).

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 폴리소시아네이트가 이소포론 디소시아네이트인 중합체.

청구항 26

제 24 항에 있어서, 상기 (B) 가 하나 이상의 폴리에테르아민인 중합체.

청구항 27

제 24 항에 있어서, 상기 폴리소시아네이트가 이소포론 디소시아네이트이고, 상기 (B) 가 하나 이상의 폴리에테르아민인 중합체.

청구항 28

제 24 항에 있어서, 상기 (i) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 중합체:

- 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄임;
- 아미노 하이드로카르빌기가 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임;
- 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 가짐.

청구항 29

제 24 항에 있어서, 상기 (ii) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 고리형지방족 1차 디아민인 중합체:

- 고리형지방족기가 단일 고리를 가짐;
- 아미노기 중 하나가 고리에 직접 결합됨.

청구항 30

제 24 항에 있어서, 상기 (i) 가 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산이고, 상기 (ii) 가 이소포론 디아민인 중합체.

청구항 31

제 24 항에 있어서, 상기 (i) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖고:

- 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄임;
- 아미노 하이드로카르빌기가 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임;
- 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 가짐,

상기 (ii) 가 하기의 특징 중 하나 이상을 갖는 고리형지방족 1차 디아민인 중합체:

- 고리형지방족기가 단일 고리를 가짐;
- 아미노기 중 하나가 고리에 직접 결합됨.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레아-우레탄의 제조에서의 지방족 디아민의 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레탄-우레아 중합체의 제조에서 사슬 연장제로서 유용하고/유용하거나 에폭시 수지용 큐어링제로서 유용하다고 알려진 많은 다관능성 화합물 (디올 및 방향족 디아민을 포함함) 이 존재한다.

그러나 이들 화합물 중 어느 것도 보편적으로 이상적인 반응성을 갖지 못하며, 많은 이들이 이를 이용하여 만든 제품을 통해 만족스러운 특성을 제공하는 데 실패했다. 따라서, 사슬 연장제 또는 큐어링제로서 기능할 수 있는 화합물을 찾는 것은 여전히 과제로 남아 있다. U.S. 특허 번호 4,806,616 은 폴리우레탄 및 폴리우레아의 제조에서 특정 N,N'-디알킬페닐렌디아민의 사슬 연장제로서의 용도를 교시한다. 이와 관련하여, 또한, 예를 들어 수지 결합제의 일환으로서 2차 지방족 디아민의 용도를 교시하는 U.S. 4,528,363, 및 폴리우레탄용 경화제로서의 방향족 디아민의 용도를 교시하는 U.S. 6,218,480 B1 을 참조할 수 있다. 2차 방향족 디아민은 또한 고무의 항-변성제로서 사용되어 왔다; U.S. 4,900,868 참조.

<3> 큐어 속도가 더욱 느린 사슬 연장제에 대한 요구가 커지고 있으므로, 지방족 디아민의 큐어링 속도가 현재 입수 가능한 사슬 연장제의 큐어링 속도보다 더 느린 경우 한층 유리할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<4> 발명의 개요

<5> 본 발명은 한편으로는 지방족 2차 디아민 및 하나 이상의 다른 성분의 혼합물인 사슬 연장제를 제공한다. 이들 혼합물은 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레아-우레탄용 제형에 포함되는 경우, 이러한 중합체를 원하는 큐어 속도로 생성하고, 바람직한 물리적 특성을 갖도록 생성한다.

<6> 본 발명의 한 구현예는 사슬 연장제 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 (i) 지방족 2차 디아민 및 (ii) 또 다른 성분을 포함한다. 상기 (ii) 의 성분은 하기로 이루어지는 군으로부터 선택된다:

<7> (a) 고리형지방족 1차 디아민;

<8> (b) 지방족 2차 디아민;

<9> (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민;

<10> (d) 지방족 디아민; 및

<11> (e) 상기 (a) 내지 (d) 중 임의의 둘 이상의 조합

<12> (단, 상기 (ii) 가 (a) 인 경우, 상기 (i) 는 비-고리형 지방족 2차 디아민임).

<13> 본 발명의 또다른 구현예는 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레아-우레탄 중합체의 제조 방법이다. 상기 방법은 (A) 하나 이상의 지방족 폴리이소시아네이트, (B) 하나 이상의 폴리올 및/또는 하나 이상의 폴리에테르아민, 및 (C) (i) 지방족 2차 디아민 및 (ii) 또다른 성분으로 이루어지는 사슬 연장제를 함께 혼합하는 것을 포함한다. 상기 (ii) 의 성분은 하기로 이루어지는 군으로부터 선택된다:

<14> (a) 고리형지방족 1차 디아민;

<15> (b) 지방족 2차 디아민;

<16> (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민;

<17> (d) 지방족 디아민; 및

<18> (e) 상기 (a) 내지 (d) 중 임의의 둘 이상의 조합

<19> (단, 상기 (ii) 가 (a) 인 경우, 상기 (i) 는 비-고리형 지방족 2차 디아민임).

<20> 본 발명의 또다른 구현예는 (A) 하나 이상의 지방족 폴리이소시아네이트, (B) 하나 이상의 폴리올 및/또는 하나 이상의 폴리에테르아민, 및 (C) (i) 지방족 2차 디아민 및 (ii) 또다른 성분으로 이루어지는 사슬 연장제를 포함하는 구성 요소로부터 형성되는 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레아-우레탄 중합체이다. 상기 (ii)

의 성분은 하기로 이루어지는 군으로부터 선택된다:

- <21> (a) 고리형지방족 1차 디아민;
- <22> (b) 지방족 2차 디아민;
- <23> (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민;
- <24> (d) 지방족 디아민; 및
- <25> (e) 상기 (a) 내지 (d) 중 임의의 둘 이상의 조합
- <26> (단, 상기 (ii) 가 (a) 인 경우, 상기 (i) 는 비-고리형 지방족 2차 디아민임).

<27> 본 발명의 상기 및 기타 구현에는 후술될 상세한 설명 및 첨부된 청구항으로부터 더욱 명백해질 것이다.

<28> **발명의 상세한 설명**

<29> **본 발명의 사슬 연장제 조성물**

<30> 본 발명의 사슬 연장제 조성물은 지방족 2차 디아민과, (a) 하나 이상의 고리형지방족 1차 디아민 (이때 상기 (i) 의 지방족 2차 디아민은 비-고리형 디아민임); (b) 하나 이상의 지방족 2차 디아민; (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민; 및 (d) 지방족 디아민으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 성분으로 이루어진다. 지방족 2차 디아민과 이용하기에 바람직한 성분은 고리형지방족 1차 디아민이다. 상기 성분은 사슬 연장제 조성물 내에서 다양한 비율로 존재할 수 있는데; 바람직한 비율은 상기 (ii) 로부터의 성분의 유형에 따라 가변적이다.

<31> **I. 성분 (i)**

<32> 지방족 2차 디아민은 본 발명의 사슬 연장제 조성물의 성분 (i) 이다. 지방족 2차 디아민은 하이드로카르빌 2차 디아민으로서 상기 디아민의 하이드로카르빌 부분이 지방족이고, 아미노기가 "하이드로카르빌 부분" 에 결합된 것이다. 지방족 디아민의 하이드로카르빌 부분은 고리형, 분지 또는, 바람직하게는 직쇄일 수 있다.

지방족 2차 디아민의 아미노 하이드로카르빌기는 고리형, 분지형 또는 직쇄일 수 있다. 바람직하게는, 아미노 하이드로카르빌기가 직쇄 또는, 더욱 바람직하게는, 3 개 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지쇄 알킬기이다. 적절한 아미노 하이드로카르빌기의 예에는 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 시클로펜틸, 헥실, 메틸시클로헥실, 헵틸, 옥틸, 시클로옥틸, 노닐, 데실 및 도데실 등이 포함된다. 바람직하게는, 지방족 2차 디아민이 약 8 내지 약 40 개의 탄소 원자를 가지며; 더욱 바람직하게는, 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 갖는다. 특히 바람직한 지방족 2차 디아민은 고리형 또는 직쇄 하이드로카르빌 부분을 가지며, 약 12 내지 약 25 개의 탄소 원자를 갖는다.

<33> 본 발명에 사용될 수 있는 지방족 2차 디아민에는 비제한적으로 N,N'-디이소프로필에틸렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-1,2-디아미노프로판, N,N'-디(2-부테닐)-1,3-디아미노프로판, N,N'-디(1-시클로프로필에틸)-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디(3,3-디메틸-2-부틸)-1,5-디아미노-2-메틸펜탄, N,N'-디-sec-부틸-1,6-디아미노헥산, N,N'-디(3-펜틸)-2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, N,N'-디(4-헥실)-1,2-디아미노시클로헥산, N,N'-디시클로헥실-1,3-디아미노시클로헥산, N,N'-디(1-시클로부틸에틸)-1,4-디아미노시클로헥산, N,N'-디(2,4-디메틸-3-펜틸)-1,3-시클로헥산비스(메틸아민), N,N'-디(1-펜텐-3-일)-1,4-시클로헥산비스(메틸아민), N,N'-디이소프로필-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-sec-부틸-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디(2-펜틸)-1,10-디아미노데칸, N,N'-디(3-헥실)-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디(3-메틸-2-시클로헥세닐)-1,2-디아미노프로판, N,N'-디(2,5-디메틸시클로펜틸)-1,4-디아미노부탄, N,N'-디(이소포틸)-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디(멘틸)-2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, N,N'-디(운데실)-1,2-디아미노시클로헥산, N,N'-디-2-(4-메틸펜틸)-이소포론디아민 및 N,N'-디(5-노닐)-이소포론디아민이 포함된다. 바람직한 지방족 2차 디아민은 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산이다.

<34> **II. 성분 (ii)**

<35> 성분 (ii) 는 (a) 고리형지방족 1차 디아민; (b) 지방족 2차 디아민; (c) 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민; (d) 지방족 디아민; 및 (e) 상기 (a) 내지 (d) 중 임의의 둘 이상의 조합 (단, 상기 (ii) 가 (a) 인 경우, 상기 (i) 는 비-고리형 지방족 2차 디아민임) 으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 따라서, 하위 성분 (a) ~ (d) 의 다양한 조합의 혼합물이 본 발명의 범주에 포함된다.

<36> 하위 성분 (a)

- <37> 고리형지방족 1차 디아민은 성분 (ii) 의 하위 성분 (a) 이다. 성분 (ii) 가 고리형지방족 1차 디아민인 경우, 성분 (i) 의 지방족 2차 디아민은 비-고리형 지방족 2차 디아민이다. 비-고리형 지방족 2차 디아민은, 두 아미노기가 고리형지방족기의 치환기를 통하거나 또는 고리형지방족기에 결합되지 않은 앞서 기술한 바와 같은 지방족 2차 디아민이다. 바람직한 비-고리형 지방족 2차 디아민은 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산이다.
- <38> 본 발명에 사용되는 고리형지방족 1차 디아민은 두 아미노기가 고리형지방족기에 결합된 하이드로카르빌 1차 디아민이다. 고리형지방족기는 단일 고리, 융합 고리, 이중고리형 고리 또는 삼중고리형계 (삼중고리형계는 융합 고리 및/또는 이중고리형 고리를 포함할 수 있음) 일 수 있다. 단일 고리가 바람직하다. 아미노기가 고리에 직접 결합될 수 있고, 또는 하나 또는 두 아미노기가 고리의 치환기에 결합될 수 있다. 아미노기 중 하나 이상이 고리에 결합되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 고리형지방족 2차 디아민이 약 6 개 내지 약 40 개의 탄소 원자를 가지고; 더욱 바람직하게는, 지방족 2차 디아민이 약 10 개 내지 약 25 개의 탄소 원자를 갖는다. 사슬 연장제 조성물 내에서 지방족 2차 디아민 대 고리형지방족 1차 디아민의 상대적 비율은 바람직하게는 중량 기준으로 약 10:1 내지 약 1:1 이고; 더욱 바람직하게는, 중량 기준의 상대적 비율이 약 5:1 내지 약 1:1 이다. 더욱 바람직하게는 중량 기준의 상대적 비율이 약 3:1 내지 약 1:1 이다.
- <39> 본 발명의 실행에 적절한 고리형지방족 1차 디아민에는 비제한적으로 1,2-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-시클로헥산디아민, 4,6-디에틸-2-메틸-1,3-시클로헥산디아민, 1,3-시클로헥산비스(메틸아민), 1,4-시클로헥산비스(메틸아민), 이소포론 디아민, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 1,8-디아미노-p-멘탄 및 3(4),8(9)-비스-(아미노메틸)-트리시클로[5.2.1.0(2,6)]데칸 (TCD 디아민; 또한 옥타히드로-4,7-메타노인텐-1(2),5(6)-디메탄아민 또는 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인텐디메틸-아민이라 칭함) 이 포함된다. 바람직한 고리형지방족 1차 디아민에는 이소포론 디아민이 포함된다.
- <40> 성분 (ii) 가 고리형지방족 1차 디아민이고 이때 고리형지방족기가 단일 고리를 갖고/갖거나 아미노기의 하나 이상이 고리형지방족 1차 디아민의 고리에 직접 결합되는 경우, 바람직한 사슬 연장제 조성물에서 (i) 대 (ii) 의 상대적 비율은 중량 기준으로 약 5:1 내지 약 1:1 이다.
- <41> 하위 성분 (b)
- <42> 지방족 2차 디아민은 성분 (ii) 의 하위 성분 (b) 이면서, 하위 성분 (c) 에 대하여 적절한 지방족 2차 디아민이고, 바람직하게는 상기 성분 (i) 에서 기술된 바와 같다. 지방족 2차 디아민은 서로에 대하여 임의의 적절한 비율로 있을 수 있다.
- <43> 상기 (ii) 가 지방족 2차 디아민인 경우, 본 발명에서 바람직한 사슬 연장제 조성물은 지방족 2차 디아민 중 하나가 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산인 것이다.
- <44> 하위 성분 (c)
- <45> 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민은 (ii) 의 하위 성분 (c) 이다. 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민은 서로에 대해 임의의 적절한 비율로 있을 수 있고, 이들의 배합 총량은 (i) 의 방향족 1차 디아민에 대하여 임의의 상대적 비율일 수 있다. 바람직하게는, (i) 의 방향족 1차 디아민에 대한 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민의 배합 총량의 비율이 약 0.5:1 내지 약 1:0.5 의 범위이다.
- <46> 하위 성분 (c) 에 대해 적절한 지방족 2차 디아민은 성분 (i) 에서 상기한 바와 같은 것이다. 하위 성분 (c) 의 지방족 1차 디아민이 고리형지방족 1차 디아민인 경우, 적절한 화합물 및 바람직한 것은 하위 성분 (a) 에 대하여 상기한 바와 같다. 하위 성분 (c) 의 지방족 1차 디아민이 비-고리형 지방족 1차 디아민인 경우, 이는 분지쇄 또는 바람직하게는 직쇄일 수 있다. 바람직하게는, 지방족 1차 디아민이 약 4 내지 약 30 개의 탄소 원자를 가지며; 더욱 바람직하게는, 지방족 1차 디아민이 약 6 개 내지 약 20 개의 탄소 원자를 갖는다.
- <47> 하위 성분 (c) 의 일환으로 사용될 수 있는 비-고리형 지방족 1차 디아민의 예에는 비제한적으로 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 1,6-디아미노헥산, 2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸 및 1,12-디아미노도데칸이 포함된다.
- <48> 상기 (ii) 가 지방족 2차 디아민 및 지방족 1차 디아민인 경우, 본 발명에서 바람직한 사슬 연장제 조성물은 지방족 2차 디아민 중 하나가 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산인 것이다.

- <49> 하위 성분 (d)
- <50> 지방족 디이민 (디이민은 또한 디케티민이라 칭함) 이 성분 (ii) 의 하위 성분 (d) 이다. 1차 디아민으로부터 디이민을 형성하는 방법은 공동 소유 동시 계속 출원인 U.S. 특허 출원 번호 11/390,777 (2006 년 3 월 27 일 출원) 및 PCT 출원 번호 PCT/US2005/47696 (2005 년 12 월 30 일 출원) 에 제공되어 있다. 이민 제조 방법의 또다른 개시가 WO 97/01529 및 U.S. 특허 번호 4,855,500 및 U.S. 특허 번호 4,536,518 에 제공되어 있다.
- <51> 지방족 디이민의 하이드로카르빌 부분은 고리형, 분지형 또는 직쇄의 하이드로카르빌기일 수 있고, 이때 "하이드로카르빌 부분" 은 이미노기가 결합된 부분을 지칭한다. 바람직하게는, 지방족 디이민이 약 6 개 내지 약 40 개의 탄소 원자를 가지며; 더욱 바람직하게는, 지방족 디이민이 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 갖는다. 지방족 디이민의 이미노기의 하이드로카르빌리덴기는 일반적으로 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 가지며; 하이드로카르빌리덴기는 직쇄, 분지형 또는 고리형일 수 있다. 바람직하게는, 이미노 하이드로카르빌리덴기가 3 개 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬리덴기이다. 적절한 이미노 하이드로카르빌리덴기의 예에는 에틸리덴, 프로필리덴, 이소프로필리덴, 1-시클로프로필에틸리덴, n-부틸리덴, sec-부틸리덴, 시클로부틸리덴, 2-에틸부틸리덴, 3,3-디메틸-2-부틸리덴, 3-펜틸리덴, 3-펜텐-2-일리덴, 시클로펜틸리덴, 2,5-디메틸시클로펜틸리덴, 2-시클로펜테닐리덴, 헥실리덴, 메틸시클로헥실리덴, 멘틸리덴, 이오닐리덴, 포틸리덴, 이소포틸리덴, 헵틸리덴, 2,6,-디메틸-3-헵틸리덴, 시클로옥틸리덴, 5-노닐리덴, 데실리덴 및 10-운데세닐리덴 등이 포함된다.
- <52> 본 발명에서 사용될 수 있는 지방족 디이민에는 비제한적으로 N,N'-디이소프로필리덴-에틸렌디아민, N,N'-디-sec-부틸리덴-1,2-디아미노프로판, N,N'-디(2-부테닐리덴)-1,3-디아미노프로판, N,N'-디(1-시클로프로필에틸리덴)-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디(3,3-디메틸-2-부틸리덴)-1,5-디아미노-2-메틸펜탄, N,N'-디-sec-부틸리덴-1,6-디아미노헥산, N,N'-디(3-펜틸리덴)-2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, N,N'-디(4-헥실리덴)-1,2-디아미노시클로헥산, N,N'-디시클로헥실리덴-1,3-디아미노시클로헥산, N,N'-디(1-시클로부틸에틸리덴)-1,4-디아미노시클로헥산, N,N'-디(2,4-디메틸-3-펜틸리덴)-1,3-시클로헥산비스(메틸아민), N,N'-디(1-펜텐-3-일리덴)-1,4-시클로헥산비스(메틸아민), N,N'-디이소프로필리덴-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-sec-부틸리덴-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디(2-펜틸리덴)-1,10-디아미노데칸, N,N'-디(3-헥실리덴)-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디(3-메틸-2-시클로헥세닐리덴)-1,2-디아미노프로판, N,N'-디(2,5-디메틸시클로펜틸리덴)-1,4-디아미노부탄, N,N'-디(이소포틸리덴)-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디(멘틸리덴)-2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, N,N'-디(운데실리덴)-1,2-디아미노시클로헥산, N,N'-디-2-(4-메틸펜틸리덴)-이소포론디아민 및 N,N'-디(5-노닐리덴)-이소포론디아민이 포함된다.
- <53> **본 발명의 방법**
- <54> 본 발명의 방법에서는 하나 이상의 지방족 폴리이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및/또는 하나 이상의 폴리에테르아민, 및 본 발명의 사슬 연장제 조성물을 함께 혼합함으로써 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레아-우레탄 중합체를 제조한다. 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레탄-우레아의 제조시, 당업계에 잘 알려진 바와 같이, 다른 성분, 예컨대 하나 이상의 난연제, 열 안정화제 및/또는 계면활성제가 또한 포함될 수 있다. 본 발명의 몇몇 방법에서, 폴리올 또는 폴리에테르아민, 사슬 연장제 조성물, 및 임의의 구성 요소 (사용시) 를 함께 배합하여 제 1 혼합물을 형성한 후, 이러한 제 1 혼합물을 이소시아네이트와 배합하여 제 2 혼합물을 형성하고; 이 제 2 혼합물을 큐어한다. 본 발명의 또다른 방법에서는, 이소시아네이트 및 폴리올 또는 폴리에테르아민을 함께 배합하여 예비중합체를 형성한 후, 이 예비중합체를 사슬 연장제 조성물과 함께 혼합하여 원하는 중합체를 형성한다. 본 발명의 또다른 방법에서는, 이소시아네이트를 폴리올 또는 폴리에테르아민과 혼합하여 준예비중합체 (quasiprepolymer) 를 형성하고; 폴리올 또는 폴리에테르아민을 사슬 연장제 조성물과 혼합하여 혼합물을 형성하고; 이후, 혼합물을 준예비중합체와 혼합하여 원하는 중합체를 형성한다. 즉, 사슬 연장제 조성물을 지방족 폴리이소시아네이트 및 하나 이상의 폴리올 및/또는 하나 이상의 폴리에테르아민과 반응시키거나, 또는 이소시아네이트 및 폴리올 또는 폴리에테르아민의 예비중합체 또는 준예비중합체와 반응시킨다. 본 발명의 수행에서, 준예비중합체를 이용하는 것은 폴리우레아 제조의 바람직한 방식이다.
- <55> 지방족 폴리이소시아네이트는 둘 이상의 이소시아네이트를 갖는 유기 폴리이소시아네이트이다. 일반적으로, 이소시아네이트는 약 0.1 중량% 이상의 유리 -NCO 함량을 갖는다. 본 발명에 사용될 수 있는 지방족 폴리이소시아네이트에는 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 시클로헥실렌 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트 (H12MDI); 테트라메틸자일릴 디이소시아네이트를 포함하는 혼합된 아르알킬 디이소시아네이트; 및 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트

이트 (HMDI), 1,7-헵타메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,10-데카메틸렌 디이소시아네이트, 및 2-메틸-1,5-헵타메틸렌 디이소시아네이트를 포함하는 폴리메틸렌 이소시아네이트가 포함된다. 바람직한 지방족 폴리이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI) 이다. 사용될 수 있는 이소시아네이트의 예는 또한, 예를 들어, U.S. 4,595,742 에 교시되어 있다.

<56> 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레아-우레탄의 제조에 통상 사용되는 이소시아네이트-반응성 폴리올 및 폴리에테르아민 (때때로 아민-말단 폴리올이라 칭함) 는 분자량이 약 60 내지 6,000 이상의 범위이다. 폴리올은 2가, 3가 또는 다가 폴리올일 수 있지만, 통상 2가이다. 적절한 폴리올의 예에는 폴리(에틸렌옥시) 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리(프로필렌옥시) 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리(부틸렌옥시) 글리콜, 및 카프로락톤으로부터의 중합체성 글리콜 (통상 폴리카프로락톤이라 알려짐) 이 포함된다. 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레아-우레탄의 제조에 사용되는 폴리에테르아민은 알킬렌 옥사이드와 폴리올 및 이후 아민과의 반응 생성물인 아민-캡핑된 폴리올뿐 아니라 아민-캡핑된 히드록실-함유 폴리에스테르이다. 폴리에테르아민은 전형적으로 분자량이 약 200 내지 약 6000 이다. Jeffamines[®] (Huntsman Chemical Company 사제) 으로서 공지된 시중에서 구입가능한 몇몇 폴리에테르아민에는 Jeffamine[®] T-5000 (폴리프로필렌 옥사이드 트리아민, 분자량: 약 5000), XTJ-509 (폴리프로필렌 옥사이드 트리아민, 분자량: 약 3000), XTJ-510 (폴리프로필렌 옥사이드 디아민, 분자량: 약 4000) 및 Jeffamine[®] D-2000 (폴리프로필렌 옥사이드 디아민, 분자량: 약 2000) 이 포함된다. 이 중, Jeffamine[®] T-5000 및 Jeffamine[®] D-2000 이 본 발명의 수행에서 바람직한 폴리에테르아민이다.

<57> 본 발명의 바람직한 방법에서는, 사슬 연장제 조성물의 성분 (i) 이 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산이다. 본 발명의 또다른 바람직한 방법에서는, 사슬 연장제 조성물의 성분 (i) 이 이소포론 디아민이다.

<58> **본 발명에 의해 형성되는 중합체**

<59> 본 발명에 의해 형성되는 중합체는 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레아-우레탄 (때때로 폴리우레아-폴리우레탄이라 칭함) 이다. 이들의 상이한 겔화 시간 (큐어 속도) 으로 인해, 이들 중합체는 상이한 응용 분야에 사용될 수 있다. 본 발명의 사슬 연장제 조성물을 이용해 만든 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레아-우레탄은 더욱 바람직한 겔화 시간을 가지며, 적어도, 본 발명의 사슬 연장제 조성물을 이용하는 것에 의해 중합체의 물리적 특성에 악영향이 주어지지 않는다. 사실상, 개별 사슬 연장제로 만든 중합체와 비교할 때 본 발명의 사슬 연장제 조성물을 이용해 제조한 경우 더 강한 중합체가 수득된다.

<60> 본 발명에 의해 형성되는 바람직한 중합체는, 성분 (i) 이 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산인 지방족 2차 디아민인 본 발명의 사슬 연장제 조성물로부터 형성되거나, 또는 성분 (ii) 가 이소포론 디아민인 사슬 연장제 조성물로부터 형성된다.

<61> 본 발명에 의해 형성되는 또다른 바람직한 중합체는 이소포론 디이소시아네이트, 하나 이상의 폴리에테르아민, 및 하기와 같은 사슬 연장제 조성물로부터 형성된다: 성분 (i) 은 지방족 2차 디아민으로서, 디아민의 하이드로카르빌 부분이 직쇄이고/이거나, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기인 아미노 하이드로카르빌기를 갖고/갖거나, 약 10 개 내지 약 30 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 2차 디아민이고, 성분 (ii) 는 고리형지방족 1차 디아민으로서, 고리형지방족기가 단일 고리를 갖고/갖거나 아미노기 중 하나가 고리에 직접 결합되는 고리형지방족 1차 디아민이다.

<62> 하기 실시예는 예증을 목적으로 하는 것으로서, 본 발명의 범주를 한정하는 의도를 갖지 않는다.

실시예

<63> 하기 실시예에서, 이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI) 였다. Jeffamine[®] D-2000 (폴리에테르아민, Huntsman Chemical 사제) 를 이용하여 폴리우레아를 제조했다. 지방족 2차 디아민은 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산였다. 공압식 분배 총 (DP-400-85-1, Mixpac Systems AG, Switzerland 사제) 을 고정식 혼합기와 함께 사용했다. 고정식 혼합기는 엘리먼트 수 30 및 내경 0.37 인치의 플라스틱 나선형 벨 혼합기 (EA 370-30, Ellsworth Adhesives) 또는 엘리먼트 수 49 및 내경 0.25 인치의 플라스틱 벨 혼합기 (Statomix[®] MS 06-48) 였다.

<64> **실시예 1**

<65> 이소시아네이트, Jeffamine[®] D-2000 지방족 2차 디아민 및 고리형지방족 1차 디아민을 포함하고 있는 폴리우레아 제형을 제조했다. 이소시아네이트를 분량의 Jeffamine[®] D-2000 과 함께 혼합하여 준예비중합체를 형성했다. Jeffamine[®] D-2000 의 나머지를 사슬 연장제(들) 과 배합하여 혼합물을 형성했다. 이 혼합물을 이후 공압식 혼합 총의 한 구획에 담고; 준예비중합체를 다른 구획에 넣었다. 고정식 혼합기를 통해 혼합물 및 준예비중합체를 강철 플레이트에 밀어넣음으로써 혼합하고 (반응함), 실온에서 큐어시켰다. 비교를 위해, 고리형지방족 1차 디아민을 사용하지 않고서 한 가지 폴리우레아를 제조했다. 각각에 대한 사슬 연장제의 양 (중량 기준) 을 표 1 에 나타냈다. 큐어된 중합체를 시험했다. 폴리우레아의 특성을 표 1 에 요약했다.

<66> [표 1]

	비교예	시행 1	시행 2
N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산	47.1	34.9	28.3
이소포론 디아민	---	6.2	9.3
겔화 시간 (큐어 속도)	305 초	162 초	86 초
쇼어 D 경도, 0 초	49	48	48
쇼어 D 경도, 10 초	45	44	43
인장 강도	2480 psi [17099 kPa]	2270 psi [15652 kPa]	2340 psi [16134 kPa]
연신률	510 %	380 %	390 %
모듈러스 (100 %)	1100 psi [7584 kPa]	1230 psi [8481 kPa]	1310 psi [9032 kPa]
모듈러스 (300 %)	1540 psi [10618 kPa]	1890 psi [13031 kPa]	2110 psi [14548 kPa]
인열 강도	520 pli [91 kN/m]	550 pli [96 kN/m]	550 pli [96 kN/m]

<68> 단수형 또는 복수형으로 지칭되는, 본 문헌의 임의의 곳에서 화학명 또는 화학식으로 지칭되는 반응물 및 성분은, 이들이 화학명 또는 화학 유형 (예를 들면, 또다른 반응물, 용매 등) 으로 지칭되는 또다른 물질과 접촉되기 전에 이들이 존재했던 바과 동일시됨을 이해하여야 한다. 예비적인 화학 변화, 전환 및/또는 반응이 (존재하는 경우) 생성 혼합물 또는 용액에서 발생하는 것이 문제되지 않는데, 상기 변화, 전환 및/또는 반응은 본원에 요청되는 조건 하에서 특정 성분을 접촉시킴으로써 일어나는 자연스러운 결과이기 때문이다. 따라서, 반응물 및 성분은 목적된 작업 또는 반응의 수행 또는 목적된 화학적 작업 또는 반응과 관련하여 접촉되는 성분과 동일시된다. 또한, 구현예가 물질, 성분 및/또는 구성 요소를 현재형 ("~로 이루어지다", "포함하다", "이다" 등) 으로 칭할 수 있다 하더라도, 이는 본원에 따라 하나 이상의 다른 물질, 성분 및/또는 구성요소와 최초로 접촉, 배합 또는 혼합되기 직전에 존재했던 물질, 성분 또는 구성요소를 지칭하는 것이다.

<69> 또한, 물질을 현재형 ("포함하다", "이다" 등) 으로 칭할 수 있다 하더라도, 이는 본원에 따라 하나 이상의 다른 물질과 최초로 접촉, 배합 또는 혼합되기 직전에 존재했던 물질을 지칭하는 것이다.

<70> 명시적인 별도 표기가 없는 한, 본원에 사용된 단수의 표현은 그로 제한하고자 하는 것이 아니며, 단수로 표시된 단일 요소나 또한 설명을 한정적으로 파악해서는 안 된다. 오히려 본원에 사용된 단수의 표현은, 달리 명시적인 별도 표기가 없는 한, 하나 이상의 그러한 요소를 포함하는 것으로 의도된다.

<71> 본 발명은 그 수행에 있어서 상당한 변형을 허용한다.