



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월29일

(11) 등록번호 10-1598642

(24) 등록일자 2016년02월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7017142
- (22) 출원일자(국제) 2008년12월26일
 심사청구일자 2013년12월24일
- (85) 번역문제출일자 2010년07월30일
- (65) 공개번호 10-2010-0115751
- (43) 공개일자 2010년10월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/014069
- (87) 국제공개번호 WO 2009/088456
 국제공개일자 2009년07월16일
- (30) 우선권주장
 11/968,622 2008년01월02일 미국(US)
 11/971,843 2008년01월09일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 US4705814 A
 US4383051 A
 US4476292 A

- (73) 특허권자
 폴리플렉스, 엘엘씨
 미국 25303 웨스트 버지니아주 사우스 찰스턴 유니언 카바이드 드라이브 1740
- (72) 발명자
 저킨, 리차드, 엠.
 미국 웨스트 버지니아주 크로스 레인즈 카나와 턴파이크 3200-3300
 더더리안, 에드몬드, 제이
 미국 웨스트 버지니아주 크로스 레인즈 카나와 턴파이크 3200-3300
- (74) 대리인
 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **내충격성 폴리우레탄**

(57) 요약

본 발명은 우수한 열적 기계적 특성 및 내화화성을 특징으로 하는 신규한 광학적으로 투명한 경질 내충격성 폴리우레탄 중합체를 제조하기 위한 신규한 방법, 및 상기 방법으로 제조된 상기 중합체를 교시한다. 폴리우레탄은 a) 폴리이소시아네이트를 아민 관능가가 약 2이고 분자량이 1,000을 초과하는 1차 아민-종결 폴리에테르와 반응시킴으로써 제조되며, 유리 NCO 함량이 18 중량%를 초과하는 예비중합체를 b) (i) 평균 히드록실 관능가가 2 이상이고 평균 히드록실 당량이 약 300 내지 약 1,000인 폴리올 및 (ii) 이소시아네이트 반응성기가 있으며 관능가가 2 내지 3이고 분자량이 400 미만인 경화제와 반응시킴으로써 제조된다. 보다 바람직하게는, 예비중합체는 지환족 폴리이소시아네이트를 분자량이 2,000 내지 약 2,500인 1차 아민-종결 폴리에테르 디아민과 반응시킴으로써 제조되며, 폴리올은 분자량이 약 540 내지 900인 폴리에스테르 폴리올 트리올, 또는 분자량이 약 650 내지 2,000인 폴리에테르 글리콜, 또는 분자량이 2,000 이하인 폴리에스테르 폴리올 디올이고, 경화제는 디엔히드로핵시톨, 방향족 디아민, 방향족 고리 함유 디올 또는 시클로헥산디메탄올이다.

명세서

청구범위

청구항 1

a) 화학량론 과량의 지방족 폴리이소시아네이트를 다른 폴리에테르를 본질적으로 포함하지 않으며 아민 관능가가 2이고 평균 아미노 당량이 1,000 내지 1,250인 1차 아민-종결 폴리에테르와 반응시킴으로써 제조되며, 유리 NCO 함량이 18 중량%를 초과하는 예비중합체 및

b) 상기 단계 a)에서 형성된 예비중합체와 (i) 평균 공칭 히드록실 관능가가 2 이상이고 (a) 폴리에스테르 폴리올 트리올, (b) 폴리에테르 글리콜 및 (c) 폴리에스테르 폴리올 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리올, 및 (ii) 이소시아네이트 반응성 기가 있으며 관능가가 2 내지 3이고 분자량이 400 미만이며 (a) 디엔히드로헥시톨, (b) 방향족 디아민, (c) 시클로헥산디메탄올 및 (d) 방향족 고리 함유 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화제의 반응 생성물

의 반응 생성물을 포함하는 83% 초과와 광투과율을 갖는 폴리우레탄.

청구항 2

제1항에 있어서, 1차 아민-종결 폴리에테르의 분자량이 2,000 내지 2,500이고 예비중합체의 유리 NCO 함량이 18 내지 23 중량%인 폴리우레탄.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리올이 분자량이 900 미만인 폴리에스테르 폴리올 트리올인 폴리우레탄.

청구항 4

제2항에 있어서, 경화제가 (a) 디엔히드로헥시톨 및 (b) 시클로헥산디메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리우레탄.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리올이 (a) 분자량이 540 내지 900인 폴리에스테르 폴리올 트리올 또는 (b) 분자량이 650 내지 2,000인 폴리에테르 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리우레탄.

청구항 6

제2항에 있어서, 경화제가 디엔히드로헥시톨인 폴리우레탄.

청구항 7

제3항에 있어서, 경화제가 방향족 고리 함유 디올인 폴리우레탄.

청구항 8

제5항에 있어서, 폴리올이 분자량이 2,000 이하인 폴리에스테르 폴리올 디올인 폴리우레탄.

청구항 9

제6항에 있어서, 폴리올이 분자량이 900 미만인 폴리에스테르 폴리올 트리올인 폴리우레탄.

청구항 10

a) 화학량론 과량의 지방족 폴리이소시아네이트를 다른 폴리에테르를 본질적으로 포함하지 않으며 아민 관능가가 2이고 평균 아미노 당량이 1,000 내지 1,250인 1차 아민-종결 폴리에테르와 반응시킴으로써 제조되며, 유리 NCO 함량이 18 중량%를 초과하는 예비중합체를 형성하는 단계, 및

b) 상기 단계 a)에서 형성된 예비중합체를 (i) 평균 공칭 히드록실 관능가가 2 이상이고 (a) 폴리에스테르 폴리올 트리올, (b) 폴리에테르 글리콜 및 (c) 폴리에스테르 폴리올 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리올,

및 (ii) 이소시아네이트 반응성기가 있으며 관능가가 2 내지 3이고 분자량이 400 미만이며 (a) 디엔히드로헥시톨, (b) 방향족 디아민, (c) 시클로헥산디메탄올 및 (d) 방향족 고리 함유 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화제와 반응시키는 단계

를 포함하는, 83% 초과와 광투과율을 갖는 폴리우레탄을 수득하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 1차 아민-종결 폴리에테르의 분자량이 2,000 내지 2,500이고 예비중합체의 유리 NCO 함량이 18 내지 23 중량%인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 폴리올이 분자량이 900 미만인 폴리에스테르 폴리올 트리올인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 경화제가 (a) 디엔히드로헥시톨 및 (b) 시클로헥산디메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 폴리올이 분자량이 900 미만인 폴리에스테르 폴리올 트리올인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 경화제가 (a) 디엔히드로헥시톨 및 (b) 시클로헥산디메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 열적 기계적 특성 및 내화학성을 특징으로 하고, 바이오매스 유래 성분을 함유할 수 있는 광학적으로 투명한 경질 내충격성 폴리우레탄에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄은 우수한 물리적 특성으로 인해 상업적 응용이 광범위한 공지된 부류의 물질이다. 이 중합체는 인장 강도, 인성 및 내충격성이 요구되는 성형, 분무 및 코팅 생성물에 적합하다. 확립된 많은 제조 방법에서, 폴리이소시아네이트 및 활성 수소 화합물을 단일 반응 단계로 최종 생성물로 전환시키는 원샷 시스템 (one-shot system)을 사용하는 것이 바람직하다. 다른 공지 방법에서는, 화학량론 과량의 폴리이소시아네이트를 활성 수

소 화합물과 반응시켜 일반적으로 예비중합체라 불리우는 중간 생성물을 먼저 형성하고, 이어서 통상 사슬 연장제 또는 경화제라 불리우는 추가 활성 수소 화합물을 포함하는 제2 반응에서 상기 예비중합체를 최종 중합체로 전환시킨다.

[0003] 폴리우레탄 화학의 일 예가 길리스 (Gillis)의 미국 특허 제4,933,416호에 개시되어 있으며, 상기 특허 문헌에는 이소시아네이트, 평균 공칭 히드록실 관능가가 2를 초과하고 평균 히드록실 당량이 약 500 내지 약 5,000인 폴리올, 및 평균 공칭 1차 및/또는 2차 아미노 관능가가 약 2 내지 약 3이고 평균 아민 당량이 약 500 내지 약 5,000인 중합체 폴리아민을 사용하여 폴리우레탄 중합체를 제조하기 위한 예비중합체의 사용이 교시되어 있다. 그러나, 상기 종래 문헌에는 오직 방향족 이소시아네이트의 사용만 예시되어 있으며, 사용되는 폴리올의 히드록실 [-OH] 당량을 약 500 초과로 한정하고 있다. 더욱이, 길리스의 상기 특허 문헌에는 단지 1종의 활성 수소 화합물을 사용하여 예비중합체를 제조할 경우, 상기 화합물은 3관능성 화합물임을 교시하고 있다.

[0004] 디르likoff (Dirlikoff) 등의 미국 특허 제4,443,563호에는 폴리우레탄의 제조에서 활성 수소 화합물로서 디엔히드로헥시톨을 사용하는 것이 개시되어 있으나, 상기 특허 문헌에는 용액 중합 및 (폴리우레탄에 대한) 유기 비용매로의 후속 침전을 통한 1단계 공정으로 중합체를 제조하는 것이 교시되어 있다. 이러한 공정은 사용한 용매로부터 폴리우레탄을 분리하여야 하기 때문에 바람직하지 못하다.

[0005] 살즈부르크 (Salzburg) 등의 미국 특허 제4,564,645호에는 폴리우레탄의 제조에서의 디엔히드로헥시톨의 사용이 교시되어 있으나, 액체 생성물을 산출하기 위해 필요한 디엔히드로헥시톨의 3중 이성질체의 특정 비가 규정되어 있다. 폴리우레탄은 유기 폴리아민을 2개 이상의 활성 수소 원자를 함유하고 분자량이 400 내지 10,000인 화합물, 사슬 연장제, 및 2개 이상의 활성 수소 원자를 함유하고 분자량이 32 내지 399인 임의적인 다른 단쇄 화합물과 반응시킴으로써 제조한다. 사용된 사슬 연장제는 1,4-3,6-디엔히드로이디톨을 함유하는 이성질체 혼합물 이외에, 1,4-3,6-디엔히드로헥시톨, 바람직하게는 1,4-3,6-디엔히드로-D-소르비톨 및/또는 1,4-3,6-디엔히드로-D-만니톨의 액상 이성질체 혼합물이다. 추가로, 상기 특허 문헌에는 예비중합체 공정을 사용할 경우, 예비중합체의 백분율 NCO 함량은 1 내지 18 중량%, 바람직하게는 3 내지 16 중량%이어야 한다고 언급되어 있다. 이러한 혼합물은 저분자량 화합물, 바람직하게는 분자량이 62 내지 250인 폴리올과 혼합되어 사용될 수 있다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] <발명의 개요>

[0007] 본 발명은 우수한 열적 기계적 특성 및 내화학성을 특징으로 하는 광학적으로 투명한 경질 내충격성 폴리우레탄 중합체를 제조하기 위한 신규한 방법을 교시한다. 본 발명은 공지 우레탄 중간체의 이용을 포함하지만, 이러한 중간체를 어떻게 반응시켜 상기한 중합체를 형성하는지에 신규성이 있으며, 이에 따라 생성된 중합체 및 그의 특성은 놀랍게도 신규하다. 더욱이, 공지 폴리우레탄 중간체의 부류 내인 특정 종만을 사용하여, 상기한 투명한 경질 중합체를 제조하기 위해 이용되는 예비중합체를 형성할 수 있다.

[0008] <발명의 상세한 설명>

[0009] 본 발명의 신규한 폴리우레탄은 1차 아민-종결 폴리에테르 및 지방족 폴리아민으로부터 예비중합체를 제조하는 방법을 사용하여 제조한다. 이어서 상기 예비중합체를 폴리올 및 사슬 연장제와 반응시킨다. 놀랍게도, 생성된 중합체는 광학적으로 투명할 뿐만 아니라 매우 경질이고, 내충격성이며, 특히 종래 기술의 일반적인 연질 및 탁한 중합체에 비해, 우수한 열적 기계적 특성 및 내화학성을 특징으로 한다.

[0010] 보다 구체적으로, 폴리우레탄은

[0011] 1) 화학량론 과량의 지방족 폴리아민을 아민 관능가가 약 2이고 분자량이 1,000을 초과하는 1차 아민-종결 폴리에테르와 반응시킴으로써 제조되며, 유리 NCO 함량이 18 중량%를 초과하는 예비중합체,

[0012] 2) 평균 공칭 히드록실 관능가가 2 이상이고 평균 히드록실 당량이 약 300 내지 약 1,000인 폴리올 및

[0013] 3) 이소시아네이트 반응성 기가 있으며 관능가가 2 내지 3이고 분자량이 400 미만인 경화제

[0014] 의 반응 생성물이다.

- [0015] 보다 바람직하게는, 폴리우레탄은
- [0016] 1) 18% 초과, 보다 바람직하게는 약 18% 내지 23%의 예비중합체 유리 NCO 함량이 생성되도록, 지환족 폴리이소시아네이트를 분자량이 2,000 내지 약 2,500인 1차 아민-종결 폴리에테르 디아민과 반응시킴으로써 제조되는 예비중합체,
- [0017] 2) (a) 분자량이 약 540 내지 900인 폴리에스테르 폴리올 트리올, 또는 (b) 분자량이 약 650 내지 2,000인 폴리에테르 글리콜, 또는 (c) 분자량이 2,000 이하인 폴리에스테르 폴리올 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리올 및
- [0018] 3) (a) 디엔히드로헥시톨, 또는 (b) 방향족 디아민, 또는 (c) 시클로헥산디메탄올, 또는 (d) 방향족 고리 함유 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화제
- [0019] 의 반응 생성물이다.
- [0020] 예비중합체, 폴리올 및 경화제는 서로 각각 1.0 대 1.1, 0.055 대 0.2 및 0.8 대 0.945의 상대적 화학량론 당량으로 존재하여야 한다.
- [0021] 바람직하게는, 예비중합체를 형성하기 위해 사용되는 아민-종결 폴리에테르는 임의의 다른 폴리에스테르를 본질적으로 포함하지 않으며, 보다 바람직하게는 임의의 다른 폴리에스테르를 포함하지 않고, 폴리이소시아네이트와 반응하는 단독 반응물이다. 더욱이, 예비중합체와 반응시키기 위해 사용되는 폴리올은 히드록실 관능기 이외에 이소시아네이트 반응성 반응기를 갖는 폴리올을 본질적으로 포함하지 않아야 하며, 바람직하게는 위 폴리올을 포함하지 않아야 한다.
- [0022] 반응물의 첨가 순서가 중요하다. 폴리이소시아네이트에 폴리올을 첨가하여 예비중합체를 형성할 경우, 투명하고 선명한 중합체가 산출되지 않을 것이며, 동일하게 양호한 물질적 특성을 갖지 않을 수 있다. 더욱이, 예비중합체의 형성 중 경화제를 첨가할 경우, 최종 중합체의 형성시 동일한 부정적인 결과가 발생할 수 있다. 미량의 경화제 또는 폴리올은 부정적인 결과를 생성하지 않을 수 있으나, 예비중합체의 형성은 경화제 및 폴리올이 본질적으로 없는, 보다 바람직하게는 폴리올 및/또는 경화제가 없는 공정으로 수행하여야 한다.
- [0023] 생성된 중합체는 다음과 같은 특성을 갖고 투명하다. 비켓 연화점 (Vicat softening point) (ASTM D 1525, 버전 A, 부하 = 10 N) 98°C 초과, 경도 (ASTM D 2240-00, D 경도계 (durometer)) 75 초과, 및 "낙하 닥트 (falling dart)" 충격 시험 합격 [중합체 파열 없이 낙하 닥트 충격 (가드너) ASTM D3029, 분동 900 g, 충격 선단 0.31 cm 반경, 낙하 거리 107 cm, 내부 직경 5.08 cm의 지지판 상에 중합체를 놓음]. 중합체는 광투과율이 83%를 초과하여야 한다.
- [0024] 본 발명의 조성물의 제조시 사용되는 1차 아민-종결 폴리에테르를 규정하기 위해 상기에서 사용된 용어 "아민 관능기"는 폴리에테르가 그의 제조시 사용되는 물질과 관련하여 가질 것으로 예상되는 아미노 관능가를 의미한다. 예를 들어, 폴리에테르 디올의 환원적 아민화에 의해 제조된 1차 아민-종결 폴리에테르는 공칭 아미노 관능가가 2일 것이나, 실제 이 디올의 평균 히드록실 관능가는 다소 2 미만일 수 있으며, 아미노기로의 히드록실의 전환은 완전하게 완료되지 않을 수 있다.
- [0025] 아민-종결 폴리에테르의 평균 아미노 당량은 약 1,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 1,250이다. 관능가, 당량 또는 화학적 구성이 상이한 2종 이상의 아민-종결 폴리에테르의 혼합물을 사용할 수 있되, 단 이러한 혼합물은 상기한 평균 관능가 및 평균 당량 기준에 합치하여야 한다. 폴리옥시프로필렌 디아민 및 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 디아민 및 임의의 이들의 혼합물이 바람직하다. 그러나, 아민은 다른 이소시아네이트 반응성 기를 본질적으로 함유하지 않아야 하며, 보다 바람직하게는 다른 이소시아네이트 반응성 기를 함유하지 않아야 한다.
- [0026] 적합하게는, 본 발명의 폴리이소시아네이트 조성물의 제조시 사용되는 유기 폴리이소시아네이트의 과량은 조성물의 유리 NCO 함량이 18 중량% 내지 25 중량%, 특히 18 중량% 내지 23 중량%이도록 하는 정도이다.
- [0027] 사용될 수 있는 유기 폴리이소시아네이트에는 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 및 이들의 조합물이 포함된다. 지환족 디이소시아네이트가 본 발명에서 바람직하다. 이러한 유형의 디이소시아네이트의 대표적인 예는 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 비스(1,4-이소시아나토메틸) 시클로헥산, 이소포론 디이소시아네이트 및 다른 유사한 디이소시아네이트이다.
- [0028] 상기에서 사용한 용어 "히드록실 관능기"는 폴리올이 그의 단량체 성분과 관련하여 가질 것으로 예상되는 히드

록실 관능가를 의미한다. 예를 들어, 글리콜에 프로필렌 옥사이드를 첨가하여 제조된 폴리올은 히드록실 관능가가 2일 것이나, 실제 그의 평균 관능가는 다소 2 미만일 것이다. 따라서, 폴리에테르의 경우, 평균 히드록실 관능가는 그의 제조에서 사용된 개시제 또는 개시제들의 평균 관능가 (활성 수소 원자의 수)이다.

[0029] 본 발명의 조성물에 사용되는 폴리올의 평균 히드록실 관능가는 전형적으로 2 내지 6이다. 폴리올의 평균 히드록실 당량은 바람직하게는 300 내지 1,000이다. 당량 또는 화학적 구성이 상이한 2종 이상의 폴리올의 혼합물을 사용할 수 있되, 단 이러한 혼합물은 상기한 평균 관능가 및 평균 당량 기준에 합치하여야 한다.

[0030] 적합한 폴리올의 예로서, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 히드록실-종결 폴리올레핀, 및 특히 폴리에테르를 언급할 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올 또는 폴리올의 혼합물은 프로필렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드와 다관능성 개시제, 예를 들어 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 소르비톨의 반응 생성물로부터 선택될 수 있다. 특히 유용한 폴리에테르에는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리옥시프로필렌 트리올, 및 3관능성 개시제로의 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 동시 또는 순차적 첨가에 의해 수득되는 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 트리올이 포함된다. 일부 경우, 에틸렌 옥사이드가 첨단에 있는 트리올이 강화된 반응성으로 인해 바람직하다. 폴리올 및 촉매의 존재 하의 락톤, 예를 들어 카프로락톤의 개환 중합에 의해 수득되는 폴리에스테르가 바람직한 폴리올이다.

[0031] 바람직하게는, 폴리올은 히드록실 관능기 이외에 이소시아네이트 반응성기가 본질적으로 없어야 하며, 보다 바람직하게는 히드록실 관능기 이외에 이소시아네이트 반응성기가 없어야 한다.

[0032] 본 발명의 경화제는 이소시아네이트 반응성기가 있고 관능가가 2 내지 3이며 분자량이 400 미만인 분자이다. 관능가는 각 분자 상의 평균적인 이소시아네이트 반응성기의 수를 지칭한다. 사용될 수 있는 사슬 연장제에는 활성 수소 원자가 있는 2개 이상의 관능기가 있는 화합물, 예를 들어 히드라진, 1차 및 2차 디아민, 아미노 알코올, 글리콜 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 투명한 중합체를 제조하기 위해 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 사용할 수 있으나, 1,4-부탄디올을 사용하여 제조한 폴리우레탄은 비켓 연화점이 낮은 경향이 있어 (75°C 미만), 적합하지 않다. 따라서, 경화제의 바람직한 군에는 시클로hex산디메탄올, 방향족 고리 함유 디올, 디언히드로헥시톨 또는 방향족 디아민이 포함된다. 바람직한 방향족 디아민에는 메틸렌 비스오르토클로로아닐린(MOCA) 및 디에틸톨루엔디아민이 포함된다.

[0033] 본원에서 사용될 수 있는 디언히드로헥시톨은 만니톨, 소르비톨 및 이디톨의 1:4-3:6 디언히드로 유사체이다. 바이오매스 유래 성분일 수 있는 디언히드로헥시톨을 사용할 경우, 황변되지 않은 폴리우레탄이 형성되게 되며, 이는 추가 이점이다. 위 3종의 디언히드로헥시톨은 통상 그들의 각각의 모(parent) 헥시톨 이후의 이소만니드, 이소소르비드 및 이소이디드로 공지되어 있다. 상기한 헥시톨 중, 이소소르비드가 가장 바람직하다. 이는 2개의 비동등 히드록실기(즉, 엔도-5 및 엑소-2)를 함유하는 고리 함유 디올이다. 소르비톨은 당 폐기물 및 셀룰로오스로부터 생성되기 때문에 특히 바람직한 출발 물질이다. 각각의 특정 디언히드로헥시톨은 모 헥시톨 또는 중간 1:4 또는 3:6 모노언히드로헥시톨의 산 촉매화 탈수 및 고리화에 의해 제조된다.

[0034] 본원에서 사용될 수 있는 시클로hex산디메탄올은 1,4-시클로hex산디메탄올 및 1,3-시클로hex산디메탄올(및 이들의 혼합물)이다. 본원에서 사용될 수 있는 방향족 고리 함유 디올은 비스(히드록시에틸) 히드로퀴논 및 비스페놀 A이다.

[0035] 바람직하게는, 경화제는 각각 상기한 아민기 또는 히드록실기 이외에 이소시아네이트 반응성기가 본질적으로 없어야 하며, 보다 바람직하게는 상기한 아민기 또는 히드록실기 이외에 이소시아네이트 반응성기가 없어야 한다.

[0036] 폴리우레탄 제조시 촉매가 임의로 사용될 수 있다. 가장 바람직한 촉매는 예를 들어 주석 아세테이트, 주석 부티레이트, 주석 라우레이트, 주석 옥토에이트, 주석 올레에이트, 코발트 나프테네이트, 아연 나프테네이트, 카드뮴 나프테네이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석-디-2-에틸헥소에이트 및 디메틸주석 디네오데카노에이트 등을 비롯한 금속-유기 촉매이다.

[0037] 사용될 수 있는 다른 적합한 우레탄 촉매에는 예를 들어 트리에틸렌디아민, N-메틸 모르폴린, N-에틸 모르폴린, 디에틸 에탄올아민, 1-메틸-4-디메틸아미노에틸 피페라진, 3-메톡시-N-디메틸프로필 아민, N,N-디메틸-N',N'-메틸 이소프로필 프로필렌디아민, N,N-디메틸-3-디에틸아미노프로필 아민, 디메틸 벤질 아민 및 트리에틸렌 디아민 등과 같은 3차 아민이 포함된다.

[0038] 임의로 사용되는 촉매의 양은 일반적으로 그의 활성 및/또는 반응 물질의 온도에 따라 좌우된다. 일반적으로,

반응물의 총 중량을 기준으로, 약 0.005 내지 약 2.0 중량% 양의 촉매가 사용될 수 있고, 0.02 내지 0.15 중량%의 양이 바람직하다.

- [0039] 다음과 같은 순서가 본 발명의 폴리우레탄의 제조에서 바람직하다. 사용되는 예비중합체를 먼저 제조하고 그의 유리 NCO 함량을 측정한다 (이를 폴리우레탄 계의 "A" 부분이라 지칭한다). 이어서, 폴리올의 히드록실 관능기 및 경화제의 반응성 관능기에 대한 예비중합체의 NCO 함량을 기초한 필요 화학량론에 따라, 예비중합체를 폴리올, 경화제, 촉매 및 임의로는 다른 첨가제 (예를 들면, 안정화제, 염료, 충전제 등)과 배합한다 (이를 "B" 부분이라 지칭한다). 두 A 부분 및 B 부분을 탈기시켜 잔류 기체를 제거한다. A 부분과 B 부분을 (예를 들어 플라크텍사 (FlackTek, Inc.)의 상업용 스피드믹서(SpeedMixer)TM에서) 혼합하고, 혼합물을 적합한 온도로 유지되는 금형에 붓는다. 일반적으로, 반응은 1시간 이내에 완료된다.
- [0040] 본 발명의 폴리우레탄의 제조에 바람직한 반응 조건은 다음과 같다. 예비중합체 형성 온도: 약 40 내지 85°C, 폴리우레탄 형성 [(B 부분, 즉 폴리올 및 경화제) 및 예비중합체 (A 부분)] 온도: 약 40 내지 100°C, 바람직하게는 40 내지 85°C, 촉매 농도: 전체의 0.02 내지 0.15 중량%, 및 금형 온도: 90°C 초과.
- [0041] 폴리우레탄은 반응성 액체 스트립 (A 부분 및 B 부분)이 충돌 혼합되어 금형 캐비티로 급속 주입되는 반응 사출 성형 (RIM)에 의해 제조될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 폴리우레탄은 공지된 폴리우레탄 용도에 따라 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명의 폴리우레탄의 투명성 및 경도를 고려하면, 이의 바람직한 용도는 보임창 (viewport), 렌즈, 고글, 안면 보호 장구 (face shield) 및 다른 유리형 적용의 일반적인 분야이다. 이러한 생성물은 반응 혼합물을 약 0.0625 내지 1 인치 두께의 목적하는 형상으로 캐스팅하여 형성할 수 있다. 성형물은 또한 폴리올의 관능기가 약 2를 초과할 경우 사출 성형에 의해 제조될 수 있다.
- [0043] <실시예>
- [0044] 실시예를 위한 용어:
- [0045] 폴리에스테르 1 = 폴리카프로락톤 트리올, 톤 (Tone)[®] 0310, 도우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Co.), 당량 (eq. wt.) = 296.8
- [0046] 폴리에스테르 2 = 폴리카프로락톤 트리올, CAPA[®] 3050, 솔베이 (Solvay), eq. wt. = 180.04
- [0047] 폴리에테르 1 = 폴리테트라히드로푸란 디올, 테라탄 (Terathane)[®] T-2000, 인비스타 (Invista), eq. wt. = 1000
- [0048] 폴리에테르 2 = 폴리테트라히드로푸란 디올, 테라탄[®] T-650, 인비스타, eq. wt. = 319.48
- [0049] 아민-종결 폴리에테르 1 = 제파민 (Jeffamine)[®] D-2000 (2관능성 아민), 헌즈만 (Huntsman), eq. wt. = 980.4
- [0050] 아민-종결 폴리에테르 2 = 제파민[®] T-5000 (3관능성 아민), 헌즈만, eq. wt. = 1667.67
- [0051] 이소시아네이트 1 = 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 데스모두르 (Desmodur)[®] W, 바이엘 (Bayer), eq. wt. = 131.18
- [0052] 사슬 연장제 1 = 이소소르비드, 99% 초과 순도, mp 62°C
- [0053] 사슬 연장제 2 = 에타큐어 (Ethacure)TM 100LC, 디에틸톨루엔디아민 (DETDA), 알베마를 코퍼레이션 (Albemarle Corp.), eq. wt. = 89.15, 또는 론자큐어 (Lonzacure)[®] DETDA 80 LC, 론자, 리미티드 (Lonza, Ltd), eq. wt = 89.15
- [0054] 사슬 연장제 3 = 우녹솔 (UNOXOL)TM 디올, 시클로헥산디메탄올 혼합 이성질체, 도우 케미칼 컴퍼니, eq.wt. = 72.1
- [0055] 촉매 1 = 폼레즈 (Fomrez)[®] 촉매 UL-28, GE.
- [0056] 실시예 1 - 예비중합체 12-86-1
- [0057] 160.0g (1.219 eq.)의 이소시아네이트 1을 질소 주입구, 교반기, 적하 깔대기, 가열 맨틀 및 열전대가 장착된 반응 플라스크에 첨가하였다. 샘플을 질소 하에 두고 교반하면서 80°C로 가열하였다. 96.24g (0.0982 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1을 적하 깔대기에 넣고 20분에 걸쳐서 이소시아네이트에 첨가하였다. 온도를 86.5°C로

올리고 폴리에테르를 첨가한 후 이 온도에서 30분 동안 반응을 유지시켰다. 예비중합체를 질소 하에 저장 용기에 옮기고 70 내지 80℃의 오븐에 약 16시간 동안 두었다. 상기 예비중합체의 이론적 유리 NCO는 18.38%이고, 실제 유리 NCO는 18.32%이었고, 당량은 229.26이었다.

[0058]

실시예 2 - 중합체, 60% 경질 분절 12-87-1

[0059]

52.55g의 실시예 1로부터의 예비중합체 (A-부분)를 작은 용기에 첨가하였다. 별도의 용기에, 13.07g의 폴리에테르 2 (T-650)와 16.39g의 사슬 연장제 2 (DETA) 및 0.028g의 촉매 1을 혼합함으로써 B-부분을 제조하였다. 이어서 이들 구성성분을 약 100℃로 가열하고 완전한 진공 하의 진공 데시케이터에 20분 동안 두어 계를 탈기시켰다. 반응물을 40℃로 냉각시켰다. 이어서 A 부분 및 B 부분을 화학량론 당량비로 함께 주입하고 나무 주걱을 사용하여 0.75분 동안 수동으로 혼합하였다. 혼합물을 상부 및 하부 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 시트 및 0.125 인치 알루미늄 스페이스 (spacer)로 이루어진 금형에 주입하였다. 금형을 150℃로 유지시키고 중합체를 가열된 판 프레스 (heated platen press)에서 약 1800 psi의 압력으로 1.0시간 동안 성형하였다. 탈형 및 냉각후, 중합체는 경도계 경도가 76 D이었으며, 탈형시 파손되지 않았고 투명하였다.

[0060]

실시예 3 - 예비중합체 28-8-1

[0061]

실시예 1에 기재된 방법에 따라, 169.99g (1.296 eq.)의 이소시아네이트 1 및 84.23g (0.0859 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1을 배합하여, 유리 NCO 함량이 19.89% (이론치 = 19.99%)이고 당량이 211.16인 예비중합체를 제조하였다.

[0062]

실시예 4 - 중합체, 65% 경질 분절 28-8-2

[0063]

실시예 2에 기재된 방법에 따라, 51.74g의 실시예 3으로부터의 예비중합체, 11.72g의 폴리에테르 2 및 18.12g의 사슬 연장제 2 및 0.028g의 촉매 1을 혼합하고 성형하여 투명하고 탈형시에 강인한 중합체를 제조하였다.

[0064]

실시예 5 - 예비중합체 32-58-1

[0065]

실시예 1에 기재된 방법에 따라, 169.42g (1.29 eq.)의 이소시아네이트 1 및 96.16g (0.098 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1을 배합하여, 유리 NCO 함량이 17.9% (이론치 = 18.87%)이고 당량이 234.9인 예비중합체를 제조하였다.

[0066]

실시예 6 - 중합체 32-59-2

[0067]

본 제조방법에서, 성분들의 혼합을 플라크텍사로부터의 모델 D-400 스피드 믹서™를 사용하여 수행하였다. 혼합 조건은 800 rpm에서 15초, 0 rpm에서 5초 그리고 200 rpm에서 20초이었다. 또한, 금형은 0.125 인치 스페이스의 양 면에 0.25 인치 두께의 2개의 강화 유리 시트 (tempered glass sheet)로 이루어졌다. 유리 시트는 라이넥스 (Rainex)™ 유리 처리로 사전에 처리되어 중합체의 탈형을 가능하게 하였다.

[0068]

실시예 5로부터의 예비중합체 (55.29g)를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (12.78g의 폴리에테르 2, 13.93g의 사슬 연장제 1 (용융된 물질로서 취급됨) 및 0.084g의 촉매 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 73.5℃로, B 부분을 71.5℃로 가열하였다. B 부분의 화학량론 당량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 93℃로 예열된 금형에 주입하고 41분 동안 경화시켰다. 중합체는 투명하고 경도계 경도가 75D이었으며 비켓 A 연화 온도가 98.3℃이었다.

[0069]

실시예 7 - 중합체, 64.2% 경질 분절 32-60-1

[0070]

실시예 5로부터의 예비중합체의 유리 NCO 함량은 더 많은 이소시아네이트 1을 존재하는 예비중합체에 첨가함으로써 증가되었다. 본 실시예에서, 5.53g의 이소시아네이트 1을 49.48g의 실시예 5의 예비중합체에 첨가하여 유리 NCO가 19.3%가 되었다. 이어서 상기 예비중합체를 실시예 6에 기재된 바와 같이 11.44g의 폴리에테르 2, 8.61g의 사슬 연장제 1 및 0.084g의 촉매 1과 반응시켰다. 반응 조건은 A 부분 온도가 74℃, B 부분 온도가 73.5℃이고 금형 온도가 93℃이었다. 중합체는 경도계 경도가 79D이고 완전히 투명하고 비켓 A 연화 온도가 102℃이었다.

[0071]

실시예 8 - 중합체, 67.4% 경질 분절 32-61-1

[0072]

실시예 5로부터의 예비중합체의 유리 NCO 함량은 더 많은 이소시아네이트 1을 존재하는 예비중합체에 첨가함으

로써 증가되었다. 본 실시예에서, 9.8g의 이소시아네이트 1을 45g의 실시예 5의 예비중합체에 첨가하여 유리 NCO가 20.4%로 증가하였다. 이어서 상기 예비중합체를 실시예 6에 기재된 바와 같이 10.4g의 폴리에테르 2, 16.8.2g의 사슬 연장제 1 및 0.084g의 촉매 1과 반응시켰다. 반응 조건은 A 부분 온도가 74℃, B 부분 온도가 73.8℃이고 금형 온도가 93℃이었다. 중합체는 경도계 경도가 81D이고 완전히 투명하였고 비켓 A 연화 온도가 106℃이었다.

- [0073] 실시예 9 - 예비중합체 32-63-1
- [0074] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 169.83g (1.294 eq.)의 이소시아네이트 1 및 98.95g (0.101 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1을 배합하여, 유리 NCO 함량이 18.94% (이론치 = 18.65%)이고 당량이 221.75인 예비중합체를 제조하였다.
- [0075] 실시예 10 - 중합체, 60% 경질 분절 32-64-4
- [0076] 실시예 10으로부터의 예비중합체 (54.45g)를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (12.75g의 폴리에테르 1, 14.8g의 사슬 연장제 1 (용융된 물질로서 취급됨) 및 0.084g의 촉매 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 74.2℃로, B 부분을 67.6℃로 가열하였다. B 부분의 화학량론 당량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 93℃로 예열된 금형에 주입하고 30분 동안 경화시켰다. 중합체는 투명하고 경도계 경도가 80D이었으며 가드너 충격 시험에 합격하였다.
- [0077] 실시예 11 - 예비중합체 32-95-1
- [0078] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 412.11g (3.14 eq.)의 이소시아네이트 1 및 185.56g (0.189 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1을 배합하여, 유리 NCO 함량이 20.4% (이론치 = 20.75%)이고 당량이 205.68인 예비중합체를 제조하였다.
- [0079] 실시예 12 - 중합체, 70% 경질 분절 42-1-2
- [0080] 실시예 11로부터의 예비중합체 (57.57g)를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (6.7g의 폴리에테르 2, 17.73g의 사슬 연장제 1 (용융된 물질로서 취급됨) 및 0.084g의 촉매 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 94.8℃로, B 부분을 58.1℃로 가열하였다. B 부분의 정량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 104℃로 예열된 금형에 주입하고 30분 동안 경화시켰다. 중합체는 투명하였으며 가드너 충격 시험에 합격하였고 경도계 경도가 84D이고 비켓 A 연화 온도가 120℃이었다.
- [0081] 실시예 13 - 예비중합체 42-21-1
- [0082] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 255.89g (1.95 eq.)의 이소시아네이트 1 및 90.99g (0.093 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1을 배합하여, 유리 NCO 함량이 22.51% (이론치 = 22.49%)이고 당량이 186.34인 예비중합체를 제조하였다.
- [0083] 실시예 14 - 중합체, 75% 경질 분절 42-26-1
- [0084] 실시예 13으로부터의 예비중합체 (56.88g)를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (5.77g의 폴리에테르 2, 19.33g의 사슬 연장제 1 (용융된 물질로서 취급됨) 및 0.112g의 촉매 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 95.7℃로, B 부분을 65.2℃로 가열하였다. B 부분의 화학량론 당량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 104℃로 예열된 금형에 주입하고 30분 동안 경화시켰다. 중합체는 투명하고 경도계 경도가 87D이었다.
- [0085] 실시예 15 - 예비중합체 42-23-1
- [0086] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 484.83g (3.69 eq.)의 이소시아네이트 1 및 218.31g (0.222 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1을 배합하여, 유리 NCO 함량이 20.78% (이론치 = 20.75%)이고 당량이 202.12인 예비중합체를 제조하였다.
- [0087] 실시예 16 - 중합체, 70% 경질 분절 42-28-3

- [0088] 실시예 15로부터의 예비중합체 (57.27)를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (6.78g의 폴리에테르 2, 17.7g의 사슬 연장제 3 및 0.056g의 촉매 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 50.5℃로, B 부분을 50.3℃로 가열하였다. B 부분의 화학량론 당량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 104℃로 예열된 금형에 주입하고 30분 동안 경화시켰다. 중합체는 투명하고 경도계 경도가 80D이고 가드너 충격 시험에 합격하였다.
- [0089] 비교 실시예
- [0090] 실시예 17 - 예비중합체 42-10-1
- [0091] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 217.94g (1.66 eq.)의 이소시아네이트 1 및 98.81g (0.0988 eq.)의 폴리에테르 1을 배합하여, 유리 NCO 함량이 20.7% (이론치 = 20.72%)이고 당량이 202.9인 예비중합체를 제조하였다. 상기 폴리에테르를 적하 깔대기에 첨가하기 전에 78℃로 가열하여 용융시켰다.
- [0092] 실시예 18 - 중합체, 70% 경질 분절 42-12-1
- [0093] 57.38g의 실시예 17로부터의 예비중합체를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (6.67g의 폴리에테르 2, 17.96g의 사슬 연장제 1 (용융된 물질로서 취급됨) 및 0.084g의 촉매 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 91.5℃로, B 부분을 55.6℃로 가열하였다. B 부분의 화학량론 당량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 104℃로 예열된 금형에 주입하고 30분 동안 경화시켰다. 중합체는 매우 불투명하였다.
- [0094] 실시예 19 - 예비중합체 42-16-1
- [0095] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 254.54g (1.94 eq.)의 이소시아네이트 1 및 42.74g (0.237 eq.)의 폴리에테르 2를 배합하여, 유리 NCO 함량이 23.16% (이론치 = 24.09%)이고 당량이 181.35인 예비중합체를 제조하였다.
- [0096] 실시예 20 - 중합체, 70% 경질 분절 42-12-1
- [0097] 46.77g의 실시예 19로부터의 예비중합체를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (17.7g의 아민-중결 폴리에테르 1, 17.53g의 사슬 연장제 1 (용융된 물질로서 취급됨) 및 0.084g의 촉매 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 90.6℃로, B 부분을 54.8℃로 가열하였다. B 부분의 화학량론 당량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 104℃로 예열된 금형에 주입하고 30분 동안 경화시켰다. 중합체는 매우 불투명하였고 탈형시 파손되었다.
- [0098] 실시예 21 - 예비중합체 12-88-1
- [0099] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 160g (1.22 eq.)의 이소시아네이트 1 및 63.67g (0.199 eq.)의 폴리에테르 2를 배합하여, 유리 NCO 함량이 18.85% (이론치 = 18.38%)이고 당량이 222.81인 예비중합체를 제조하였다.
- [0100] 실시예 22 - 중합체, 60% 경질 분절 12-87-2
- [0101] 46.16g의 실시예 21 (A-부분)로부터의 예비중합체를 작은 용기에 첨가하였다. 별도의 용기에, 19.51g의 아민-중결 폴리에테르 1과 16.33g의 사슬 연장제 2 (DETD) 및 0.028g의 촉매 1을 혼합함으로써 B-부분을 제조하였다. 이어서 이들 구성성분을 약 100℃로 가열하고 완전한 진공 하의 진공 데시케이터에 20분 동안 두어 계를 탈기시켰다. 반응물을 40℃로 냉각시켰다. 이어서 A 부분 및 B 부분을 화학량론 당량비로 함께 주입하고 나무 주걱을 사용하여 0.75분 동안 수동으로 혼합하였다. 혼합물을 상부 및 하부 PTFE 시트 및 0.125 인치 알루미늄 스페이서로 이루어진 금형에 주입하였다. 금형을 150℃로 유지시키고 중합체를 가열된 판 프레스에서 약 1800 psi의 압력으로 1.0시간 동안 성형하였다. 탈형 및 냉각후, 중합체는 경도계 경도가 79D이었고, 매우 탁하였으며, 충격 시험에 합격하였다.
- [0102] 실시예 23 - 예비중합체 28-37-1
- [0103] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 165.1g (1.26 eq.)의 이소시아네이트 1 및 59.62g (0.187 eq.)의 폴리에테르 2를 배합하여, 유리 NCO 함량이 19.74% (이론치 = 20.0%)이고 당량이 212.7인 예비중합체를 제조하였다.
- [0104] 실시예 24 - 중합체, 62.5% 경질 분절 28-39-1

- [0105] 46.22g의 실시예 23으로부터의 예비중합체 (A-부분)를 작은 용기에 첨가하였다. 별도의 용기에, 18.42g의 아민-종결 폴리에테르 1과 17.36g의 사슬 연장제 2 (DETA) 및 0.028g의 촉매 1을 혼합함으로써 B-부분을 제조하였다. 이어서 이들 구성성분을 약 100℃로 가열하고 완전한 진공 하의 진공 데시케이터에 20분 동안 두어 계를 탈기시켰다. A 부분을 49.1℃로, B 부분을 43.6℃로 반응물을 냉각시켰다. 이어서 A 부분 및 B 부분을 화학량론 당량비로 함께 주입하고 나무 주걱을 사용하여 0.75분 동안 수동으로 혼합하였다. 혼합물을 상부 및 하부 PTFE 시트 및 0.125 인치 알루미늄 스페이서로 이루어진 금형에 주입하였다. 금형을 150℃로 유지시키고 중합체를 가열된 판 프레스에서 약 1800 psi의 압력으로 1.0시간 동안 성형하였다. 탈형 및 냉각후, 중합체는 매우 탁하였다.
- [0106] 실시예 25 - 예비중합체 32-56-1
- [0107] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 169.42g (1.29 eq.)의 이소시아네이트 1, 96.16g (0.098 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1 및 63.62g (0.199 eq.)의 폴리에테르 2 (주: 아민-종결 폴리에테르 1 및 폴리에테르 2는 이소시아네이트에 첨가하기 전에 예비혼합됨)를 배합하여, 유리 NCO 함량이 13.5% (이론치 = 12.7%)이고 당량이 301.08인 예비중합체를 제조하였다.
- [0108] 실시예 26 - 중합체, 60.8% 경질 분절 32-57-2
- [0109] 실시예 25로부터의 예비중합체 (66.24g)를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (17.53g의 사슬 연장제 2 (용융된 물질로서 취급됨) 및 0.084g의 촉매 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 64.9℃로, B 부분을 62.8℃로 가열하였다. B 부분의 화학량론 당량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 120℃로 예열된 금형에 주입하고 30분 동안 경화시켰다. 중합체는 잘 부러졌고, 탈형시 파손되었다.
- [0110] 실시예 27 - 예비중합체 32-85-1
- [0111] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 180.3g (1.37 eq.)의 이소시아네이트 1, 72.29g (0.074 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 1 및 16.96g (0.01 eq.)의 아민-종결 폴리에테르 2 (주: 아민-종결 폴리에테르 1 및 2는 이소시아네이트에 첨가하기 전에 예비혼합됨)를 배합하여, 유리 NCO 함량이 20.1% (이론치 = 20.11%)이고 당량이 208.96인 예비중합체를 제조하였다.
- [0112] 실시예 28 - 중합체, 65% 경질 분절 35-90-2
- [0113] 실시예 27로부터의 예비중합체 (54.88g)를 스피드믹서™용 혼합 컵에 넣었다. B 부분 (16.6g의 사슬 연장제 1 (용융된 물질로서 취급됨) 및 0.084g의 촉매 1 및 10.52g의 폴리에스테르 1)을 별도의 용기에 넣고 두 부분을 20분 동안 완전한 진공 하에 탈기시켰다. 이어서 각각의 부분을 오븐에 두고 A 부분을 81.4℃로, B 부분을 76.2℃로 가열하였다. B 부분의 화학량론 당량을 A 부분에 주입하고 상기 언급된 프로토콜에 따라 혼합하였다. 이어서 혼합된 성분을 127℃로 예열된 금형에 주입하고 30분 동안 경화시켰다. 중합체는 완전히 불투명하였다. A 부분 온도가 79.7℃이고 B 부분 온도가 77.6℃이고 금형 온도가 93℃인 상기 시험을 반복하여 완전히 불투명한 중합체를 또한 수득하였다.