



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08G 18/38 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년12월05일

(11) 등록번호

10-0654485

(24) 등록일자

2006년11월29일

(21) 출원번호	10-2004-7007441	(65) 공개번호	10-2005-0044489
(22) 출원일자	2004년05월14일	(43) 공개일자	2005년05월12일
심사청구일자	2004년06월04일		
번역문 제출일자	2004년05월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2002/036470	(87) 국제공개번호	WO 2003/044070
국제출원일자	2002년11월14일	국제공개일자	2003년05월30일

(30) 우선권주장	60/332,829 10/287,716	2001년11월16일 2002년11월05일	미국(US) 미국(US)
------------	--------------------------	----------------------------	------------------

(73) 특허권자
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트

(72) 발명자
그래햄 마빈 제이
미국 펜실바니아주 15146 몬로에빌 아파트 204 벨몬트 블리 바드 400

오크로아포 마이클 오
미국 조지아주 30075 로즈웰 마운트웰 드라이브 6195

스미쓰 로버트 에이
미국 펜실바니아주 15668 머리스빌 멕엘로이 드라이브 3517

보주코바 니나 브이
미국 펜실바니아주 15146 알제니 카운티 몬로에빌 #805 옥스 포드 드라이브 100

나그팔 비듀 제이
미국 펜실바니아주 15668 웨스트모어랜드 카운티 머리스빌 임팔라 드라이브 5005

(74) 대리인
김창세
장성구

심사관 : 김성수

전체 청구항 수 : 총 47 항

(54) 높은 충격성의 폴리(우레탄우레아) 폴리설파이드

(57) 요약

본 발명은 황-함유 폴리우레아우레탄 및 상기 폴리우레아우레탄의 제조방법에 관한 것이다. 실시양태에서, 본 발명은 적어도 부분적으로 경화되는 경우, 1.57 이상의 굴절지수, 35 이상의 Abbe 값, 및 1.3g/cm³ 미만의 밀도를 갖는 황-함유 폴리우레아우레탄에 관한 것이다. 추가로, 황-함유 폴리우레아우레탄은 폴리시아네이트 및 하나 이상의 수소-함유 물질을 포함하는 폴리우레아우레탄 예비중합체, 1종 이상의 에피설파이드-함유 물질, 및 아민-함유 경화제를 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

(a) 폴리시아네이트; 및 폴리올, 폴리티올, 및 하이드록실기와 티올 작용기를 둘다 갖는 물질중에서 선택된 1종 이상의 수소-함유 물질을 포함하는 폴리우레아우레탄 예비중합체를 반응시키는 단계;

(b) 1종 이상의 에피설파이드-함유 물질과 상기 예비중합체를 반응시키는 단계;

(c) 상기 (b) 단계로부터의 혼합물을 아민 함유 경화제와 반응시키는 단계를 포함하는 황-함유 폴리우레아우레탄의 제조방법으로서,

상기 황-함유 폴리우레아우레탄이 경화되는 경우, 굴절지수가 1.57° 이상이고, Abbe값이 35 이상이고, 밀도가 1.3g/cm^3 미만인 황-함유 폴리우레아우레탄의 제조방법.

청구항 27.

제 26 항에 있어서,

2주울(joule) 이상의 충격 강도를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28.

제 26 항에 있어서,

폴리시아네이트가 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 방법.

청구항 29.

제 28 항에 있어서,

폴리시아네이트가, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 방법.

청구항 30.

제 29 항에 있어서,

폴리시아네이트가 지방족 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트, 이들의 환형 이량체와 환형 삼량체, 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 방법.

청구항 31.

제 29 항에 있어서,

폴리이소시아네이트가 사이클로헥실메탄 및 이들의 이성질체 혼합물중에서 선택되는 방법.

청구항 32.

제 29 항에 있어서

폴리이소시아네이트가 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)의 트랜스, 트랜스 이성질체중에서 선택되는 방법.

청구항 33.

제 29 항에 있어서,

폴리이소시아네이트가 3-이소시아나토-메틸-3,5,5-트리메틸 사이클로헥실-이소옥시네이트; 메타-테트라메틸크릴렌 디이소시아네이트 (1,3-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)-벤젠) 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 방법.

청구항 34.

제 26 항에 있어서,

수소-함유 물질이, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 방법.

청구항 35.

제 26 항에 있어서,

수소-함유 물질의 중량 평균 분자량이 200 내지 32,000인 방법.

청구항 36.

제 35 항에 있어서,

수소-함유 물질의 중량 평균 분자량이 약 2,000 내지 15,000인 방법.

청구항 37.

제 26 항에 있어서,

예비중합체의 NCO/OH 당량비가 2.0 이상 4.5 미만인 방법.

청구항 38.

제 26 항에 있어서,

수소-함유 물질이 폴리에테르 폴리올로부터 유도되는 블록 잔기를 포함하는 방법.

청구항 39.

제 38 항에 있어서,

폴리에테르 폴리올이 하기 화학식을 포함하는 방법:



상기 식에서,

R은 수소 또는 C₁-C₆ 알킬이고;

Y는 CH₂를 나타내고;

n은 0 내지 6의 정수이고;

a, b 및 c는 각각 0 내지 300의 정수이고, 여기서 a, b 및 c는 폴리올의 중량 평균 분자량이 32,000를 초과하지 않도록 선택된다.

청구항 40.

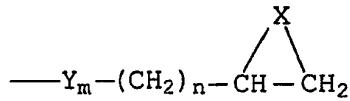
제 26 항에 있어서,

폴리티올이 지방족 폴리티올, 지환족 폴리티올, 방향족 폴리티올, 중합체성 폴리티올, 에테르 연결기를 포함하는 폴리티올, 설파이드 연결기를 포함하는 폴리티올, 및 폴리설파이드 연결기를 포함하는 폴리티올중에서 선택되는 방법.

청구항 41.

제 26 항에 있어서,

1종 이상의 에피설파이드-함유 물질이 하기 잔기를 포함하는 방법:



상기 식에서,

X는 S 또는 0이고,

Y는 C₁-C₁₀ 알킬, 0 또는 S이고,

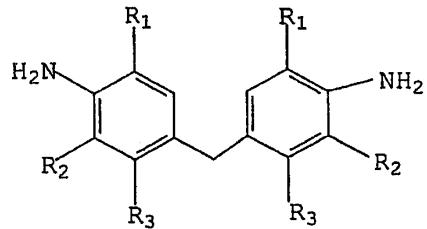
m은 0 내지 2의 정수이고,

n은 0 내지 10의 정수이다.

청구항 42.

제 26 항에 있어서,

아민-함유 경화제가 하기 화학식의 물질 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 방법:



상기 식에서

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필 및 이소프로필기로부터 선택되고,

R₃은 수소 및 염소중에서 선택된다.

청구항 43.

제 26 항에 있어서,

아민-함유 경화제가 4,4'-메틸렌비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)인 방법.

청구항 44.

제 26 항에 있어서,

아민-함유 경화제가 2,4-디아미노-3,5-디에틸-톨루엔; 2,6-디아미노-3,5-디에틸-톨루엔 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 방법.

청구항 45.

제 26 항에 있어서,

아민-함유 경화제의 NCO/NH_2 당량비가 1.0 $\text{NCO}/0.60 \text{ NH}_2$ 내지 1.0 $\text{NCO}/1.20 \text{ NH}_2$ 인 방법.

청구항 46.

제 26 항에 있어서,

Abbe 값이 39 이상인 방법.

청구항 47.

제 26 항에 있어서,

굴절지수가 1.60 이상인 방법.

청구항 48.

제 26 항에 있어서,

밀도가 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 미만인 방법.

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

(a) 폴리시아네이트; 및 폴리올, 폴리티올, 및 하이드록실기와 티올 작용기를 둘다 갖는 물질중에서 선택된 1종 이상의 수소-함유 물질을 포함하는 폴리우레아우레탄 예비중합체;

(b) 1종 이상의 에피설파이드-함유 물질; 및

(c) 아민-함유 경화제의 반응 생성물을 포함하는 황-함유 폴리우레아우레탄으로서,

경화되는 경우, 굴절지수가 1.57 이상이고, Abbe 값이 35 이상이고, 밀도가 1.3g/cm³ 미만인 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 54.

제 53 항에 있어서,

2주울 이상의 충격 강도를 추가로 포함하는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 55.

제 53 항에 있어서,

폴리시아네이트가 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 56.

제 55 항에 있어서,

폴리시아네이트가, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 57.

제 55 항에 있어서,

폴리시아네이트가 지방족 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트, 이들의 환형 이량체와 환형 삼량체, 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 58.

제 55 항에 있어서,

폴리시아네이트가 사이클로헥실메탄 및 이들의 이성질체 혼합물중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 59.

제 55 항에 있어서

폴리시아네이트가 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)의 트랜스, 트랜스 이성질체중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 60.

제 55 항에 있어서,

폴리시아네이트가 3-이소시아나토-메틸-3,5,5-트리메틸 사이클로헥실-이소옥시네이트; 메타-테트라메틸크릴렌 디이소시아네이트(1,3-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)-벤젠) 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 61.

제 53 항에 있어서,

수소-함유 물질이, 폴리올, 폴리티올, 및 하이드록실과 티올 작용기를 둘다 갖는 물질중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 62.

제 61 항에 있어서,

수소-함유 물질이 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 63.

제 53 항에 있어서,

수소-함유 물질의 중량 평균 분자량이 200 내지 32,000인 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 64.

제 63 항에 있어서,

수소-함유 물질의 중량 평균 분자량이 약 2,000 내지 15,000인 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 65.

제 53 항에 있어서,

예비중합체의 NCO/OH 당량비가 2.0 이상 4.5 미만인 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 66.

제 53 항에 있어서,

수소-함유 물질이 폴리에테르 폴리올로부터 유도되는 블록 잔기를 포함하는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 67.

제 66 항에 있어서,

폴리에테르 폴리올이 하기 화학식을 포함하는 황-함유 폴리우레아우레탄:



상기 식에서,

R은 수소 또는 C_1-C_6 알킬이고;

Y는 CH_2 를 나타내고;

n은 0 내지 6의 정수이고;

a, b 및 c는 각각 0 내지 300의 정수이고, 여기서 a, b 및 c는 폴리올의 중량 평균 분자량이 32,000를 초과하지 않도록 선택된다.

청구항 68.

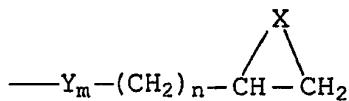
제 61 항에 있어서,

폴리티올이 지방족 폴리티올, 지환족 폴리티올, 방향족 폴리티올, 중합체성 폴리티올, 에테르 연결기를 포함하는 폴리티올, 설파이드 연결기를 포함하는 폴리티올, 및 폴리설파이드 연결기를 포함하는 폴리티올중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 69.

제 53 항에 있어서,

1종 이상의 에피설파이드-함유 물질이 하기 잔기를 포함하는 황-함유 폴리우레아우레탄:



상기 식에서,

X는 S 또는 O이고,

Y는 C₁-C₁₀ 알킬, O 또는 S이고,

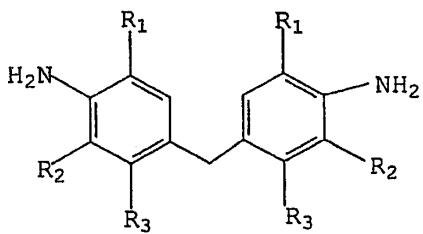
m은 0 내지 2의 정수이고,

n은 0 내지 10의 정수이다.

청구항 70.

제 53 항에 있어서,

아민-함유 경화제가 하기 화학식의 물질 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄:



상기 식에서

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 및 이소프로필기로부터 선택될 수 있고,

R₃은 수소 및 염소중에서 선택된다.

청구항 71.

제 53 항에 있어서,

아민-함유 경화제가 4,4'-메틸렌비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)인 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 72.

제 53 항에 있어서,

아민-함유 경화제가 2,4-디아미노-3,5-디에틸-톨루엔; 2,6-디아미노-3,5-디에틸-톨루엔 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 73.

제 53 항에 있어서,

아민-함유 경화제의 NCO/NH₂ 당량비가 1.0 NCO/0.60 NH₂ 내지 1.0 NCO/1.20 NH₂인 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 74.

제 53 항에 있어서,

Abbe 값이 39 이상인 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 75.

제 53 항에 있어서,

굴절지수가 1.60 이상인 황-함유 폴리우레아우레탄.

청구항 76.

제 53 항에 있어서,

밀도가 1.25g/cm^3 미만인 황-함유 폴리우레아우레탄.

명세서

기술분야

본 발명은 황-함유 폴리우레아우레탄 및 상기 폴리우레아우레탄의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

본원은 2001년 11월 16일자로 출원된 미국 가출원 제 60/332,829 호의 전환물이다.

다수의 유기 중합체 물질, 예를 들어 가소성물질은 광학 렌즈, 광 섬유, 창 및 자동차 산업, 선박 산업 및 항공 산업에서의 투명체와 같은 용도에서 유리의 대체용품 및 대체물로서 개발되었다. 이러한 중합체 물질은 유리에 비해 상당한 이점, 예를 들어 내파쇄성, 설정된 용도를 위한 가벼운 중량, 성형 및 염색의 용이함을 제공할 수 있다. 그러나, 다수의 중합성 물질의 굴절지수는 일반적으로 유리보다 낮다. 안과용 용도에서, 낮은 굴절지수를 갖는 중합체 물질의 사용은 높은 굴절지수를 갖는 물질에 비해 두꺼운 렌즈를 요구할 것이다. 두꺼운 렌즈는 바람직하지 않다.

따라서, 적당한 굴절지수 및 우수한 내충격성/강도를 갖는 중합체 물질을 개발하는 것이 당 분야에서 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 적어도 부분적으로 경화하는 경우 굴절지수가 1.57 이상이고, Abbe 값이 35 이상이고, 밀도가 1.3g/cm^3 미만인 황-함유 폴리우레아우레탄에 관한 것이다.

추가로, 본 발명은

(a) 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트, 및 이들의 조합중에서 선택된 폴리시아네이트, 및 폴리올, 폴리티올, 및 하이드록실기와 티올 작용기를 둘다 갖는 물질중에서 선택된 1종 이상의 수소-함유 물질을 포함하는 폴리우레아우레탄 예비중합체;

(b) 1종 이상의 에피설파이드-함유 물질; 및

(c) 아민-함유 경화제의 반응 생성물을 포함하는 황-함유 폴리우레타우레탄으로서,

적어도 부분적으로 경화되는 경우, 굴절지수가 1.57 이상이고, Abbe값이 35 이상이고, 밀도가 1.3g/cm^3 미만인 황-함유 폴리우레아우레탄에 관한 것이다.

추가로, 본 발명은

(a) 폴리이소시아네이트, 폴리이소티오시아네이트, 및 이들의 조합중에서 선택된 폴리시아네이트, 및 폴리올, 폴리티올 및 하이드록실기와 티올 작용기를 둘다 갖는 물질중에서 선택된 1종 이상의 수소-함유 물질을 포함하는 폴리우레아우레탄 예비중합체를 반응시키는 단계;

(b) 1종 이상의 에피설파이드-함유 물질과 상기 예비중합체를 반응시키는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계로부터의 혼합물을 아민 함유 경화제와 반응시키는 단계를 포함하는 황-함유 폴리우레아우레탄의 제조 방법으로서,

상기 황-함유 폴리우레아우레탄이 적어도 부분적으로 경화하는 경우, 굴절지수가 1.57 이상이고, Abbe값이 35 이상이고, 밀도가 1.3g/cm^3 미만인 황-함유 폴리우레아우레탄에 관한 것이다.

본 명세서의 목적상, 다른 언급이 없는 한, 본원의 명세서 및 청구의 범위에서 사용되는 성분의 양, 반응 조건 등을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 있어서 용어 "약"에 의해 개질가능한 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 다른 언급이 없는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 기재된 수치 변수는 본 발명에 의해 수득될 수 있는 목적하는 특성에 따라 좌우될 수도 있다. 최소한, 그리고, 청구의 범위의 범주에 대한 동등물 원칙을 적용하는 것을 제한하지 않거나 약간만 제한하는 경우에도, 각각의 수치 변수는 보고된 유효 자리수의 견지 및 통상적인 반올림 기법을 적용하여 해석되어야 한다.

본 발명의 넓은 범주를 설정하는 변수 및 수치 범위가 근사치임에도 불구하고, 구체적인 실시예에 제시한 수치는 가능한 한 정확하게 명시하였다. 그러나, 임의의 수치는 이들의 개개의 시험 측정시에 발견되는 표준 편차로부터 필연적으로 발생하는 특정한 오차를 태생적으로 보유한다.

본 명세서 및 청구의 범위에서, "시아네이트"라는 용어는 비불록화되어 있고 티올, 하이드록실 또는 아민 작용기와 같은 반응성 기와 함께 공유 결합을 형성할 수 있는 이소시아네이트 물질 및 이소티오시아네이트 물질에 관한 것이다. 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명의 폴리시아네이트는 이소시아네이트(NCO), 이소티오시아네이트(NCS) 및 이소시아네이트와 이소티오시아네이트 작용기의 조합으로부터 선택되는 2개 이상의 작용기를 포함할 수 있다.

선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명의 폴리우레아우레탄은, 중합되는 경우, 굴절지수가 1.57 이상, 또는 1.58 이상, 또는 1.60 이상, 또는 1.62 이상인 중합물을 제조할 수 있다. 추가의 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명의 폴리우레아우레탄은, 중합되는 경우, Abbe 값이 35 이상, 또는 38 이상, 또는 39 이상, 또는 40 이상, 또는 41 이상인 중합물을 제조할 수 있다. 굴절지수 및 Abbe 값은 미국 표준 시험법(ASTM) 번호 D 542-00와 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 측정될 수 있다. 추가로, 굴절지수 및 Abbe 값은 다양한 공지된 장치를 사용하여 측정될 수 있다. 본 발명의 비-제한적인 실시양태에서, 굴절지수 및 Abbe 값은 ASTM D 542-00에 따라 측정될 수 있으나, 단 예외적으로 (i) 7.3편에서 명시한 바와 같이 최소한 3개 이상의 시험편을 사용하는 것 대신에 1개 또는 2개의 샘플/시험편을 시험하였고, (ii) 8.1편에서 명시한 바와 같이 시험하기 전에 샘플/시험편을 조건화하는 대신에 미조건화 샘플을 시험하였다. 추가로, 비-제한적인 실시양태에서, 샘플/시험편의 굴절지수 및 Abbe값을 측정하기 위해서, 아타고, 모델 DR-M2 다중파장 디지털 Abbe 굴절계(Atago, model DR-M2 Multi-Wavelength Digital Abbe Refractometer)를 사용할 수 있다.

비-제한적인 실시양태에서, 폴리시아네이트의 양 및 수소-함유 물질의 양은, (NCO+NCS):(SH+OH)의 몰 당량비가 1.0:1.0 초과, 또는 2.0:1.0 이상, 또는 2.5:1 이상, 또는 4.5:1.0 미만이 되도록 선택될 수 있다.

본 발명의 폴리우레아우레탄의 제조에 유용한 폴리이소시아네이트는 다수이고 폭넓게 변한다. 본 발명에서 사용하기 위한 적당한 폴리시아네이트는 중합체성 및 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 선형, 분지형, 환형 및 방향족 폴리시아네이트를 들 수 있지만 이로서 한정하지 않는다. 비-제한적인 실시예는 우레탄 연결기(-NH-C(O)-O-), 티오우레탄 연결기(-NH-C(O)-S-), 티오카바메이트 연결기 (-NH-C(S)-O-), 디티오우레탄 연결기 (-NH-C(S)-S-) 및 이들의 조합중에서 선택된 주체 연결기를 갖는 폴

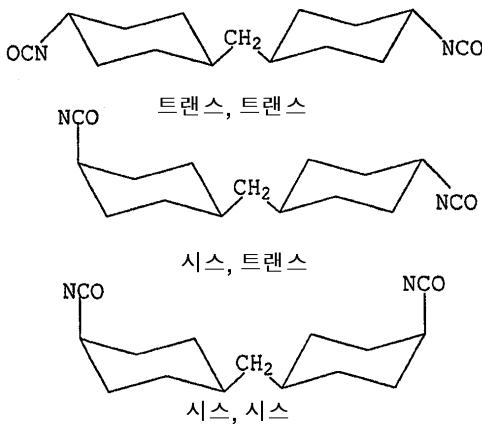
리아소시아네이트 및 폴리아소시아네이트를 들 수 있다. 비-제한적인 예로는 지방족 폴리아소시아네이트, 하나 이상의 이소시아나토기가 지환족 고리에 직접 결합되어 있는 지환족 폴리아소시아네이트, 하나 이상의 이소시아나토기가 지환족 고리에 직접 결합되어 있지 않은 지환족 폴리아소시아네이트, 하나 이상의 이소시아나토기가 방향족 고리에 직접 결합된 방향족 폴리아네이트, 및 하나 이상의 이소시아나토기가 방향족 고리에 직접 결합되어 있지 않은 방향족 폴리아소시아네이트를 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 방향족 폴리아소시아네이트가 사용되는 경우, 폴리우레아우레탄이 발색되도록(예를 들어 황변화되도록) 하지 않는 물질을 선택하도록 주의해야 한다.

폴리아네이트의 수 평균 분자량은 폭넓게 변할 수 있다. 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 수 평균 분자량(Mn)은 100 이상, 또는 150 이상, 또는 15,000 미만, 또는 5000미만일 수 있다. 수 평균 분자량은 공지된 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, Mn은 폴리스티렌 표준물질을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정될 수 있다.

본 발명의 비-제한적인 실시양태에서, 폴리아네이트는 지방족 또는 지환족 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트, 환형 이량체 및 이들의 환형 삼량체, 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 적당한 폴리아소시아네이트의 비-제한적인 예로는 바이엘(Bayer)에서 시판중인 데스모듀어(Desmodur) N 3300 (헥사메틸렌 디이소시아네이트 삼량체); 데스모듀어 N 3400(60% 헥사메틸렌 디이소시아네이트 이량체 및 40% 헥사메틸렌 디이소시아네이트 삼량체)을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

비-제한적인 실시양태에서, 폴리아소시아네이트는 디아이클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 이들의 이성질체 혼합물을 들 수 있다. 본원 및 청구의 범위에서 사용되는 바와 같이, "이성질체 혼합물"이라는 용어는 폴리아소시아네이트의 시스-시스, 트랜스-트랜스, 및 시스-트랜스의 혼합물을 지칭한다. 본 발명에서 사용하기 위한 이성질체 혼합물의 비-제한적인 예로는 하기에서 PICM(파라이소시아나토 사이클로헥실메탄)으로 지칭되는 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)의 트랜스-트랜스 이성질체, PICM의 시스-트랜스 이성질체, PICM의 시스-시스 이성질체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

한가지의 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)의 3종의 적당한 이성질체는 하기와 같다:



한가지의 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용되는 PICM은 본원에서 참고자료로 인용되는 미국특허 제2,644,007 호 및 미국특허 제 2,680,127 호에서 개시된 방법과 같이 당업계에 공지된 방법에 의해 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 아민)(PACM)을 포스겐화함으로써 제조될 수 있다. 포스겐화 이후의 PACM 이성질체 혼합물이 상온에서 액상, 부분적인 액상 또는 고상의 PICM을 제조할 수 있다. PACM 이성질체 혼합물은 메틸렌디아닐린을 수소화하고/하거나 메탄올 및 에탄올과 같은 알콜 및 물의 존재하에서 PACM 이성질체 혼합물을 분별결정화함으로써 수득될 수 있다.

비-제한적인 실시양태에서, 이성질체 혼합물은 10 내지 100%의 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)(PICM)의 트랜스, 트랜스 이성질체를 함유할 수 있다.

본 발명의 선택적인 비-제한적인 실시양태에서 사용될 수 있는 부가적인 지방족 및 지환족 디이소시아네이트는 아르코 케미칼(Arco Chemical)에서 시판중인 3-이소시아나토-메틸-3,5,5-트리메틸 사이클로헥실-이소시아네이트("IPDI"), 및 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries Inc)에서 상품명 TMXDI. RTM(메타) 지방족 이소시아네이트로 시판중인 메타-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 (1, 3-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)-벤젠)을 들 수 있다.

본 명세서 및 청구의 범위에서 사용되는 경우, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트라는 용어는 2개의 디이소시아네이트 반응성 말단기를 갖는 직쇄 또는 환형화 구조로 연결된 6 내지 100개의 탄소원자를 지칭한다. 본 발명의 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 지방족 및 지환족 디이소시아네이트는 TMXDI 및 화학식 R-(NCO)₂(여기서, R은 지방족기 또는 지환족 기를 나타낸다)의 화합물을 들 수 있다.

폴리시아네이트는 2개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트, 2개 이상의 이소티오시아네이트를 갖는 이소티오시아네이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 적당한 폴리시아네이트의 비-제한적인 예로는 지방족 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트; 에틸렌계 불포화 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트; 지환족 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트; 이소시아네이트기가 방향족 고리에 직접 결합되지 않은 방향족 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트, 예를 들어 a, a'-크실렌 디이소시아네이트; 이소시아네이트기가 방향족 고리에 직접 결합된 방향족 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트, 예를 들어, 벤젠 디이소시아네이트; 설파이드 연결기를 함유하는 지방족 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트; 설파이드 또는 디설파이드 연결기를 함유하는 방향족 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트; 설품 연결기를 함유하는 방향족 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트; 설품산 에스테르형 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트, 예를 들어, 4-메틸-3-이소시아나토벤젠설포닐-4'-이소시아나토-페놀 에스테르; 방향족 설품산 아미드형 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트; 황-함유 복소환 폴리이소시아네이트 및 폴리이소티오시아네이트, 예를 들면, 티오펜-2,5-디이소시아네이트; 이들의 폴리시아네이트의 할로겐화, 알킬화, 알콕실화, 니트레이트화, 카보디이미드 개질, 우레아 개질, 및 뷔렛 개질화 유도체; 및 이들의 폴리시아네이트의 이량체화 및 삼량체화 생성물을 들 수 있다.

추가의 비-제한적인 실시양태에서, 하기 화학식 I의 물질을 폴리우레아우레탄 예비중합체의 제조에서 사용할 수 있다.



상기 식에서, R₁₀ 및 R₁₁은 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₃ 알킬이다.

지방족 폴리이소시아네이트의 추가의 비-제한적인 예로는 에틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 노나메틸렌 디이소시아네이트, 2,2'-디메틸펜탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,6, 11-운데칸트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌 트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아나토-4-(이소시아나토메틸)옥탄, 2,5,7-트리메틸-1,8-디이소시아나토-5-(이소시아나토메틸)옥탄, 비스(이소시아나토에틸)-카보네이트, 비스(이소시아나토에틸)에테르, 2-이소시아나토프로필-2,6-디이소시아나토헥사노에이트, 리신디이소시아네이트 메틸 에스테르 및 리신트리이소시아네이트 메틸 에스테르를 들 수 있다.

에틸렌계 불포화 폴리이소시아네이트의 예로는 부텐 디이소시아네이트 및 1,3-부타디엔-1,4-디이소시아네이트를 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 지환족 폴리이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트, 사이클로헥산 디이소시아네이트, 메틸사이클로헥산 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸) 사이클로헥산, 비스(이소시아나토사이클로헥실)메탄, 비스(이소시아나토사이클로헥실)-2,2-프로판, 비스(이소시아나토사이클로헥실)-1,2-에탄, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-5-이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]-헵탄, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]-헵탄, 2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]-헵탄, 2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로[2.2.1]-헵탄, 2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로[2.2.1]-헵탄 및 2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로[2.2.1]-헵탄을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

이소시아네이트기가 방향족 고리에 직접 결합되어 있지 않은 방향족 폴리이소시아네이트의 예로는 비스(이소시아나토에틸)벤젠, a,a,a',a'-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 1,3-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠, 비스(이소시아나토부틸)벤젠, 비스(이소시아나토메틸)나프탈렌, 비스(이소시아나토메틸)디페닐 에테르, 비스(이소시아나토에틸)프탈레이트, 메시틸렌 트리이소시아네이트 및 2,5-디(이소시아나토메틸)푸란을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 방향

족 고리에 직접 결합된 이소시아네이트 기를 갖는 방향족 폴리이소시아네이트로는 페닐렌 디이소시아네이트, 에틸페닐렌 디이소시아네이트, 이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 디에틸페닐렌 디이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 트리메틸벤젠 트리이소시아네이트, 벤젠 트리이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트, 메틸나프탈렌 디이소시아네이트, 비페닐 디이소시아네이트, 오르쏘-톨루이딘 디이소시아네이트, 오르쏘-톨릴리딘 디이소시아네이트, 오르쏘-톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 비스(3-메틸-4-이소시아나토페닐)메탄, 비스(이소시아나토페닐)에틸렌, 3,3'-디메톡시-비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 중합체성 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 나프탈렌 트리이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4,4'-트리이소시아네이트, 4-메틸디페닐메탄-3,5,2',4',6'-펜타이소시아네이트, 디페닐에테르 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토페닐에테르)에틸렌글리콜, 비스(이소시아나토페닐에테르)-1,3-프로필렌글리콜, 벤조페논 디이소시아네이트, 카바졸 디이소시아네이트, 에틸카바졸 디이소시아네이트 및 디클로로카바졸 디이소시아네이트을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

추가로, 본 발명에서 사용될 수 있는 지방족 및 지환족 디이소시아네이트의 비-제한적인 예로는 아르코 케미칼스에서 시판중인 3-이소시아나토-메틸-3,5,5-트리메틸 사이클로헥실-이소시아네이트("IPDI"), 및 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries Inc.)에서 상품명 TMXDI. RTM(메타) 지방족 이소시아네이트로 시판중인 메타-테트라메틸크릴렌 디이소시아네이트(1,3-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)-벤젠)를 들 수 있지만, 이로서 한정되지는 않는다.

본 발명의 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 지방족 및 지환족 디이소시아네이트로는 TMXDI 및 화학식 R-(NCO)₂(여기서, R는 지방족기 또는 지환족기임)의 화합물을 들 수 있다.

폴리이소시아네이트의 비-제한적인 예로는 설파이드 연결기를 포함하는 지방족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 티오디에틸 디이소시아네이트, 티오디프로필 디이소시아네이트, 디티오디헥실 디이소시아네이트, 디메틸설휘 디이소시아네이트, 디티오디메틸 디이소시아네이트, 디티오디에틸 디이소시아네이트, 디티오디프로필 디이소시아네이트 및 디사이클로헥실설파이드-4,4'-디이소시아네이트를 들 수 있다. 설파이드 또는 디설파이드 연결기를 포함하는 방향족 폴리이소시아네이트의 비제한적인 예로는 디페닐설파이드-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아나토디벤질 티오에테르, 비스(4-이소시아나토메틸벤젠)-설파이드, 디페닐디설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 2,2'-디메틸디페닐디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐디설파이드-6,6'-디이소시아네이트, 4,4'-디메틸디페닐디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시디페닐디설파이드-4,4'-디이소시아네이트 및 4,4'-디메톡시디페닐디설파이드-3,3'-디이소시아네이트를 들 수 있지만, 이로서 한정되는 것은 아니다.

폴리이소시아네이트의 비-제한적인 예로는 설휘 연결기를 포함하는 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 디페닐설휘-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐설휘-3,3'-디이소시아네이트, 벤지딘설휘-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄설휘-4,4'-디이소시아네이트, 4-메틸디페닐메탄설휘-2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디메톡시디페닐설휘-3,3'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아나토디벤질설휘, 4,4'-디메틸디페닐설휘-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-디-3급-부틸-디페닐설휘-3,3'-디이소시아네이트 및 4,4'-디클로로디페닐설휘-3,3'-디이소시아네이트를 들 수 있다.

본 발명에서 사용하기 위한 방향족 설휘 아미드형 폴리이소시아네이트의 비-제한적인 실시예로는 4-메틸-3-이소시아나토-벤젠-설포닐아닐리드-3'-메틸-4'-이소시아네이트, 디벤젠설포닐-에틸렌디아민-4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-메톡시벤젠설포닐-에틸렌디아민-3,3'-디이소시아네이트 및 4-메틸-3-이소시아나토-벤젠설포닐아닐리드-4-에틸-3'-이소시아네이트를 들 수 있다.

선택적인, 비-제한적인 실시양태에서, 폴리이소티오시아네이트로는 지방족 폴리이소티오시아네이트; 지환족 폴리이소티오시아네이트, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 사이클로헥산 디이소티오시아네이트; 이소티오시아네이트기가 방향족 고리에 직접 결합되어 있지 않는 방향족 폴리이소티오시아네이트, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 a,a'-크릴렌 디이소티오시아네이트; 이소티오시아네이트기가 방향족 고리에 직접 결합되는 방향족 폴리이소티오시아네이트, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 페닐렌 디이소티오시아네이트; 복소환 폴리이소티오시아네이트, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 2,4,6-트리이소티시아나토-1,3,5-트리아진 및 티오펜-2,5-디이소티오시아네이트; 카보닐 폴리이소티오시아네이트; 설파이드 연결기를 포함하는 지방족 폴리이소티오시아네이트, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 티오비스(3-이소티오시아나토프로판); 이소티오시아네이트기에 함유된 황 이외에 황 원자를 함유하는 방향족 폴리이소티오시아네이트; 이러한 폴리이소티오시아네이트의 할로겐화, 알킬화, 알콕실화, 니트레이트화, 카보디이미드화 개질, 우레아 개질 및 뷰렛 개질된 유도체; 및 이러한 폴리이소티오시아네이트의 이량체화 및 삼량체화 생성물을 들 수 있다.

지방족 폴리이소티오시아네이트의 비-제한적인 예로는 1,2-디이소티오시아나토에탄, 1,3-디이소티오시아나토프로판, 1,4-디이소티오시아나토부탄 및 1,6-디이소티오시아나토헥산을 들 수 있다. 방향족 고리에 직접 결합된 이소티오시아네이트기를 갖는 방향족 폴리이소티오시아네이트의 비제한적인 예로는 1,2-디이소티오시아나토벤젠, 1,3-디이소티오시아나토벤젠, 1,4-디이소티오시아나토벤젠, 2,4-디이소티오시아나토톨루엔, 2,5-디이소티오시아나토-m-크실렌, 4,4'-디이소티오시아나토-1,1'-비페닐, 1,1'-메틸렌비스(4-이소티오시아나토벤젠), 1,1'-메틸렌비스(4-이소티오시아나토-2-메틸벤젠), 1,1'-메틸렌비스(4-이소티오시아나토-3-메틸벤젠), 1,1'-(1,2-에탄-디일) 비스(4-이소티오시아나토벤젠), 4,4'-디이소티오시아나토벤조페네논, 4,4'-디이소티오시아나토-3,3'-디메틸벤조페네논, 벤즈아닐리드-3,4'-디이소티오시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소티오시아네이트 및 디페닐아민-4,4'-디이소티오시아네이트를 들 수 있지만 이로서 한정하는 것은 아니다.

적당한 카보닐 폴리이소티오시아네이트는 헥산-디오일 디이소티오시아네이트, 노나에디오일 디이소티오시아네이트, 카본산 디이소티오시아네이트, 1,3-벤젠티카보닐 디이소티오시아네이트, 1,4-벤젠티카보닐 디이소티오시아네이트 및 (2,2'-비피리딘)-4,4'-디카보닐 디이소티오시아네이트를 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 이소티오시아네이트기의 황원소 이외에 황원자를 함유하는 방향족 폴리이소티오시아네이트의 비제한적인 예로는 1-이소티오시아나토-4-[(2-이소티오시아나토) 설포닐] 벤젠, 티오비스(4-이소티오시아나토벤젠), 설포닐비스(4-이소티오시아나토벤젠), 설피닐비스(4-이소티오시아나토벤젠), 디티오비스(4-이소티오시아나토벤젠), 4-이소티오시아나토-1-[(4-이소티오시아나토페닐)-설포닐]-2-메톡시벤젠, 4-메틸-3-이소티오시아나토벤젠-설포닐-4'-이소티오시아네이트 페닐 에스테르 및 4-메틸-3-이소티오시아나토벤zen-설포닐아닐리드-3'-메틸-4'-이소티오시아네이트를 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

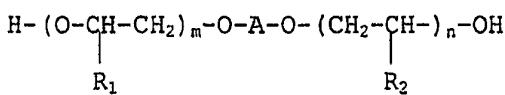
이소시아네이트 및 이소티오시아네이트기를 갖는 폴리시아네이트의 비-제한적인 예로는 지방족, 지환족, 방향족, 복소환화합물을 들 수 있거나 이소티오시아네이트 기의 황원자 이외에 황원자를 함유할 수 있다. 이러한 폴리시아네이트의 비-제한적인 예로는 1-이소시아나토-3-이소티오시아나토프로판, 1-이소시아나토-5-이소티오시아나토펜탄, 1-이소시아나토-6-이소티오시아나토헥산, 이소시아나토카보닐 이소티오시아네이트, 1-이소시아나토-4-이소티오시아나토사이클로헥산, 1-이소시아나토-4-이소티오시아나토벤젠, 4-메틸-3-이소시아나토-1-이소티오시아나토벤젠, 2-이소시아나토-4,6-디이소티오시아나토-1,3,5-트리아진, 4-이소시아나토-4'-이소티오시아나토-디페닐 설피아이드 및 2-이소시아나토-2'-이소티오시아나토디에틸 디설피아이드를 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

비-제한적인 실시양태에서, 폴리시아네이트가 폴리올, 폴리티올, 및 하이드록실 및 티올 작용기를 함유하는 물질중에서 선택된 수소-함유 물질과 반응하여 본 발명의 폴리우레아우레탄 예비중합체를 형성할 수 있다.

본 발명에서 사용하기 위한 적당한 OH-함유 물질로는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

폴리에테르 폴리올 및 이들의 제조 방법은 당업계의 숙련자들에게 공지되어 있다. 다양한 유형 및 분자량의 다수의 폴리에테르 폴리올은 다양한 제조자로부터 시판중이다. 폴리에테르 폴리올의 비-제한적인 예로는 폴리옥시알킬렌 폴리올, 및 폴리알콕실화 폴리올을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 폴리옥시알킬렌 폴리올은 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, 폴리옥시알킬렌 폴리올은 다가 개시제(polyhydric initiator) 또는 다가 개시제의 혼합물, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 소르비톨을 사용한 산- 또는 염기-촉매화 첨가반응을 사용하여, 알킬렌 옥사이드 또는 알킬렌 옥사이드의 혼합물을 축합반응시킴으로써 제조될 수 있다. 알킬렌 옥사이드의 비-제한적인 예로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 아밀렌 옥사이드, 아르알킬렌 옥사이드, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 스티렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 혼합물을 들 수 있다. 추가로, 비-제한적인 실시양태에서, 폴리옥시알킬렌 폴리올은 랜덤 또는 단계별 옥시알킬화를 사용하여 알킬렌 옥사이드의 혼합물에 의해 제조될 수 있다. 이러한 폴리옥시알킬렌 폴리올의 비-제한적인 예로는 폴리옥시에틸렌, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 폴리에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 폴리프로필렌 글리콜을 들 수 있지만 이로서 한정하는 것은 아니다.

비-제한적인 실시양태에서, 폴리알콕실화 폴리올은 하기 화학식으로 표시될 수 있다.



상기 식에서,

m 및 n는 각각 양의 정수이고, m 및 n의 합은 5 내지 70이고,

R₁ 및 R₂는 각각 수소, 메틸 또는 에틸이고;

A는 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌, 페닐렌, 및 C₁ 내지 C₉ 알킬 치환된 페닐렌과 같은 이가 연결기이다.

선택된 2가 연결기와 함께 선택된 m 및 n의 수치는 폴리올의 분자량을 결정한다. 폴리알콕실화 폴리올은 당 분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, 4,4'-이소프로필리덴디페놀과 같은 폴리올은 옥시란 함유 물질, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드와 반응하여 통상적으로 하이드록시 작용기를 갖는 에톡실화, 프로폭실화 또는 부톡실화 폴리올을 형성할 수 있다. 폴리알콕실화 폴리올을 제조하는데 사용하기에 적당한 폴리올의 비-제한적인 예로는 본원에서 참고문헌으로 인용되는 미국특허 제 6,187,444 B1 호의 제 10 컬럼 제 1 내지 제 20 행에 기술되어 있는 폴리올을 들 수 있다.

본원 및 청구의 범위에서 사용되는 경우, "폴리에테르 폴리올"은 일반적으로 루이스 산 촉매, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 봉소 트리플루오라이드, 주석(IV) 클로라이드 및 설포닐 클로라이드의 존재하에서 테트라하이드로푸란의 중합화에 의해 제조되는 공지된 폴리(옥시테트라메틸렌) 디올을 포함할 수 있다. 또한, 이로서 한정하는 것은 아니지만 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 트리메틸렌 옥사이드, 및 테트라하이드로푸란과 같은 환형 에테르와, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 에틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜 및 1,3-프로필렌 글리콜을 공중합화시킴으로서 제조된 폴리에테르를 들 수 있다. 폴리에테르 폴리올의 상용성 혼합물 또한 사용될 수 있다. 본원에서 사용되는 경우, "상용성"이란 폴리올이 서로 가용성이어서 단일상을 형성할 수 있음을 의미한다.

폴리카보네이트 폴리올은 당업계에 공지되어 있고, 라베카브(RavecarbTM) 107 (에니켐(Enichem) S. p. A.)로 시판중이다. 비-제한적인 실시양태에서, 폴리카보네이트 폴리올은 미국특허 제 4,160,853 호에 기술된 바와 같이 유기 글리콜, 예를 들어 전술한 바와 같은 디올 및 폴리우레아우레탄의 글리콜 성분을, 디알킬 카보네이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, 폴리올로는 화학식 H-(O-C(O)-O-(CH₂)₆)_n-OH(여기서, n은 4 내지 24의 정수, 또는 4 내지 10의 정수, 또는 5 내지 7의 정수임)과 같은 폴리헥사메틸 카보네이트를 들 수 있다.

비-제한적인 실시양태에서, 글리콜 물질은 500 미만의 분자량을 갖는 폴리올 및 이들의 상용성 혼합물과 같은 저분자량의 폴리올을 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 경우, "상용성"이란, 각각에 대해 서로 가용성이어서 단일상을 형성할 수 있는 글리콜을 의미한다. 이러한 폴리올의 비-제한적인 예로는 저분자량의 디올 및 트리올을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 추가의 비-제한적인 실시양태에서, 선택된 트리올의 양은 폴리우레탄내 높은 가교결합도를 피할 수 있도록 선택된다. 고도의 가교결합도는 중간정도의 열 및 압력에 의해 형성될 수 없는 열경화성 폴리우레탄을 형성할 수 있다. 유기 글리콜은 전형적으로 탄소수 2 내지 16, 또는 2 내지 6, 또는 2 내지 10을 포함할 수 있다. 이러한 글리콜의 비-제한적인 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 1,3-, 2,4- 및 1,5-펜탄디올, 2,5- 및 1,6-헥산디올, 2,4- 헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2, 2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 1,2-비스(하이드록시에틸)-사이클로헥산, 글리세린, 테트라메틸올메탄, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 웬타에리트리톨, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판; 및 이들의 이성질체를 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

선택적인 비-제한적인 실시양태에서, OH-함유 물질은 200 이상, 또는 1000 이상, 또는 2000 이상의 중량 평균 분자량을 포함할 수 있다. 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, OH-함유 물질은, 10000 미만, 또는 15000 미만, 또는 20000 미만, 또는 32000 미만의 중량 평균 분자량을 포함할 수 있다.

비-제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 폴리에테르-함유 폴리올 물질로는 1종 이상의 저분자량의 디카복실산, 예를 들어 아디프산으로부터 제조된 테르에스테르를 들 수 있다.

본 발명에서 사용하기 위한 폴리에테르 글리콜은 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

비-제한적인 실시양태에서, 수소-함유 물질은 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 및/또는 에틸렌 옥사이드-부틸렌 옥사이드의 블록을 포함하는 블록 중합체를 포함할 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, 수소-함유 물질은 하기 화학식의 블록 중합체를 포함할 수 있다:



상기 식에서,

R은 수소 또는 C₁-C₆ 알킬이고;

Y는 CH₂를 나타내고;

n은 0 내지 6의 정수일 수 있고;

a, b 및 c는 각각 0 내지 300의 정수이고, 여기서 a, b 및 c는 폴리올의 중량 평균 분자량이 32,000를 초과하지 않도록 선택된다.

추가의 비-제한적인 실시양태에서, BASF에서 시판중인 플루로닉(Pluronic) R, 플루로닉 L62D, 테트로닉(Tetronic) R 및 테트로닉이 본 발명의 수소-함유 물질로서 사용될 수 있다.

본 발명에서 사용하기에 적당한 폴리올의 비-제한적인 예로는 직쇄 또는 분지쇄의 알칸 폴리올, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 글리세롤, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 디-트리메틸올프로판, 에리트리톨, 웬타에리트리톨 및 디-웬타에리트리톨; 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 고급 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 수 평균 분자량이 200 내지 2,000 g/몰을 갖는 폴리에틸렌 글리콜; 환형 알칸 폴리올, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 사이클로펜坦디올, 사이클로헥산디올, 사이클로헥산트리올, 사이클로헥산디메탄올, 하이드록시프로필사이클로헥산올 및 사이클로헥산디에탄올; 방향족 폴리올, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 디하이드록시벤젠, 벤젠트리올, 하이드록시벤질 알콜 및 디하이드록시톨루엔; 비스페놀, 예를 들어, 4,4'-이소프로필리덴디페놀; 4,4'-옥시비스페놀, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 4,4'-티오비스페놀, 폐놀프탈레인, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 4,4'-(1,2-에텐디일) 비스페놀 및 4,4'-설포닐비스페놀; 할로겐화 비스페놀, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디브로모페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디클로로페놀) 및 4,4'-이소프로필리덴비스(2,3,5,6-테트라클로로페놀); 알콕실화 비스페놀, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 예를 들어 에톡시, 프로록시, α-부록시 및 β-부록시기와 같은 알콕시 기 1 내지 70개를 가질 수 있는 알콕실화 4,4'-이소프로필리덴디페놀; 및 상응하는 비스페놀을 수소화함으로써 제조될 수 있는 비스사이클로헥산올, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 4,4'-이소프로필리덴-비스사이클로헥산올, 4,4'-옥시비스사이클로헥산올, 4,4'-티오비스사이클로헥산올 및 비스(4-하이드록시사이클로헥산올)메탄; 폴리우레탄 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리 비닐 알콜, 하이드록시 작용성 아크릴레이트를 함유하는 중합체, 하이드록시 작용성 메타크릴레이트를 함유하는 중합체, 및 알릴 알콜을 함유하는 중합체를 들 수 있다.

비-제한적인 실시양태에서, 폴리올은 이로서 한정하는 것은 아니지만 트리메틸올프로판, 에톡실화 트리메틸올프로판, 웬타에리트리톨을 들 수 있는 다작용성 폴리올중에서 선택될 수 있다.

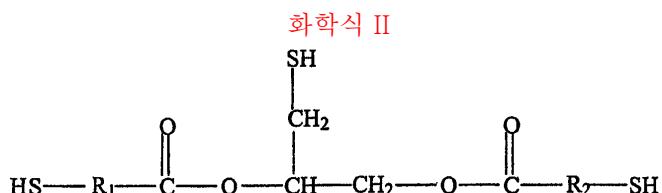
추가의 비제한적인 실시양태에서, 폴리올은 2개 이상의 하이드록시 작용기를 갖는 폴리우레탄 예비중합체일 수 있다. 이러한 폴리우레탄 예비중합체는 전술한 폴리올 및 전술한 폴리이소시아네이트중 임의의 것으로부터 제조될 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, OH:NCO의 몰 당량비는 필수적으로 임의의 유리 NCO기가 폴리우레탄 예비중합체의 제조 과정중에 제조되지 않도록 선택될 수 있다. 본 발명에서, 폴리에테르 함유 폴리우레아우레탄 예비중합체내에 존재하는 NCO(즉, 이소시아네이트) 대 OH의 당량비는 2.0 내지 4.5 NCO/1.0OH미만의 양일 수 있다.

선택적인 비제한적인 실시양태에서, 폴리우레탄 예비중합체는 50,000 g/몰 미만, 또는 20,000 g/몰 미만, 또는 10,000 g/몰 미만의 수평균 분자량을 가질 수 있다. Mn은 다양한 공지된 방법을 사용하여 측정할 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, Mn은 폴리스티렌 표준물질을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정될 수 있다.

비제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 폴리티올은 2개 이상의 티올기를 가질 수 있다. 적당한 폴리티올의 비제한적인 예로는 지방족 폴리티올, 지환족 폴리티올, 방향족 폴리티올, 복소환 폴리티올, 중합체성 폴리티올 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 수소-함유 물질은 에테르 연결기(-O-), 셀파이드 연결기(-S-), 폴리설파이드 연결기(-S_x-, 여기서 x는 2 이상, 또는 2 대지 4임) 및 이러한 연결기의 조합을 비롯한 연결기를 가질 수 있다. 본원 및 청구의 범위에서 사용되는 경우, "티올", "티올 기", "머캡토" 또는 "머캅토 기"라는 용어는 이소시아네이트 기에 의해 티오우레탄 연결기(즉, -NH-C(O)-S-) 또는 이소티오시아테이트 기에 의해 디티오우레탄 연결기(즉, -NH-C(S)-S-)를 형성할 수 있는 -SH 기를 지칭한다.

적당한 폴리티올의 비제한적인 예로는 2,5-디머캅토메틸-1,4-디티안, 2,2'-티오디에탄티올, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로페오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(2-머캅토아세테이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로페오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(2-머캅토아세테이트), 4-머캅토메틸-3,6-디티아-1,8-옥탄디티올, 4-3급-부틸-1,2-벤젠디티올, 4,4'-티오디벤젠티올, 벤젠티올, 에틸렌 글리콜 디(2-머캅토아세테이트), 에틸렌 글리콜 디(3-머캅토프로페오네이트), 폴리(에틸렌 글리콜) 디(2-머캅토아세테이트) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디(3-머캅토프로페오네이트), 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

폴리 티올은 하기 화학식 II의 물질중에서 선택될 수 있다:



상기 식에서,

R_1 및 R_2 는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌, 환형 알킬렌, 폐닐렌 및 C_1-C_9 알킬 치환된 폐닐렌중에서 독립적으로 선택될 수 있다.

직쇄 또는 분지쇄 알킬렌의 비제한적인 예로는 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,2-부틸렌, 웬틸렌, 헥실렌, 햄틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 옥타데실렌, 및 이코실렌을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 환형 알킬렌의 비제한적인 예로는 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 사이클로헵틸렌, 사이클로옥틸렌, 및 이들의 알킬-치환된 유도체를 들 수 있지만, 이로서 한정할 수는 없다. 비제한적인 실시양태에서, 이가 연결기인 R_1 및 R_2 는 폐닐렌 및 알킬-치환된 폐닐렌, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 및 노닐 치환된 폐닐렌중에서 선택될 수 있다. 추가의 비제한적인 실시양태에서, R_1 및 R_2 는 각각 메틸렌 또는 에틸렌이다.

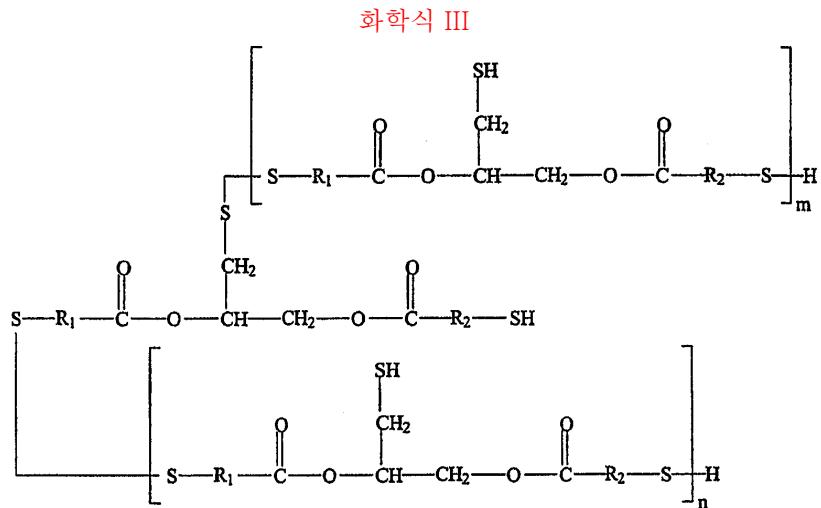
상기 화학식 II로 표시되는 폴리티올은 임의의 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, 화학식 II의 폴리티올은 3-머캅토-1,2-프로판디올(케미칼 애브스트랙트 서비스(Chemical Abstract Service; CAS)의 등록번호 제96-27-5호)과, 티올 작용성 카복실산 또는 카복실산 에스테르를, 강산 촉매, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 메탄 셀폰산의 존재하에서 에스테르화 또는 트랜스에스테르화시키면서, 반응 혼합물로부터 물 또는 알콜을 제거함으로써 제조될 수 있다. 화학식 II의 폴리티올의 비제한적인 예로는 R_1 및 R_2 가 메틸렌인 구조를 들 수 있다.

비제한적인 실시양태에서, 화학식 II로 표시되는 폴리티올로는 티글리세롤 비스(2-머캅토아세테이트)를 들 수 있다. 본원 및 청구의 범위에서 사용되는 바와 같이 "티글리세롤 비스(2-머캅토아세테이트)"라는 용어는 임의의 관련된 공동-부산물인 올리고머 종 및 잔류 출발 물질을 함유하는 폴리티올 단량체 조성물을 지칭한다. 비제한적인 실시양태에서, 티올기의 산화성 커플링은, 3-머캅토-1,2-프로판디올 및 티올 작용성 카복실산, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 2-

머캅토아세트산을 에스테르화 반응시킴으로서 제조되는 반응 혼합물을, 과량의 염기, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 암모니아 수용액으로 세척하는 경우 형성될 수 있다. 이러한 산화성 커플링은 디설파이드 연결기, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 -S-S- 연결기를 갖는 올리고머 폴리티올 종을 형성할 수 있다.

본 발명에서 사용하기에 적당한 폴리티올은 이로서 한정하는 것은 아니지만 염기성 촉매의 존재하에서 2종 이상의 티올기 및 황을 갖는 폴리티올의 반응으로부터 제조될 수 있는 디설파이드 연결기를 갖는 폴리티올 올리고머를 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 비-제한적인 실시양태에서, 폴리티올 단량체 대 황의 몰 당량비는 m 내지 (m-1)(여기서, m은 2 내지 21의 정수일 수 있음) 일 수 있다. 폴리티올은 이로서 한정되는 것은 아니지만 2,5-디머캅토메틸-1,4-디티안과 같은 전술한 예로부터 선택될 수 있다. 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 황은 결정질 형태, 콜로이드성 형태, 분말형 및 승화된 황의 형태일 수 있고, 95% 이상, 또는 98% 이상의 순도를 가질 수 있다.

공동-생성물인 올리고머 종의 비-제한적인 예로는 하기 화학식 III의 물질을 들 수 있다:



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 전술한 바와 같고,

n 및 m 은 독립적으로 0 내지 21의 정수이고,

$(n+m)$ 은 1 이상일 수 있다.

다른 비제한적인 실시양태에서, 폴리티올 올리고머는 디설파이드 연결기를 포함할 수 있고 하기 화학식 IV의 물질을 들 수 있다:



상기 식에서,

n 은 1 내지 21의 정수일 수 있다.

비-제한적인 실시양태에서, 상기 화학식 IV의 폴리티올 올리고머는 전술한 바와 같이 염기성 촉매의 존재하에서 2,5-디머캅토메틸-1,4-디티안을 황과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

하이드록시기 및 티올기를 둘다 갖는 적당한 물질의 비-제한적인 예로는 2-머캅토에탄올, 3-머캅토-1,2-프로판디올, 글리세린 비스(2-머캅토아세테이트), 글리세린 비스(3-머캅토프로파오네이트), 1-하이드록시-4-머캅토사이클로헥산, 2,4-디머캅토페놀, 2-머캅토하이드로퀴논, 4-머캅토페놀, 1,3-디머캅토-2-프로판올, 2,3-디머캅토-1-프로판올, 1,2-

디머캅토-1,3-부탄디올, 트리메틸올프로판 비스(2-머캅토아세테이트), 트리메틸올프로판 비스(3-머캅토프로파오네이트), 펜타에리트리톨 모노(2-머캅토아세테이트), 펜타에리트리톨 비스(2-머캅토아세테이트), 펜타에리트리톨 트리스(2-머캅토아세테이트), 펜타에리트리톨 모노(3-머캅토프로파오네이트), 펜타에리트리톨 비스(3-머캅토프로파오네이트), 펜타에리트리톨 트리스(3-머캅토프로파오네이트), 하이드록시메틸-트리스(머캅토에틸티오메틸)메탄, 1-하이드록시에틸티오-3-머캅토에틸티오벤젠, 4-하이드록시-4'-머캅토디페닐설폰, 디하이드록시에틸 설파이드 모노(3-머캅토프로파오네이트 및 하이드록시에틸티오메틸-트리스(머캅토에틸티오) 메탄을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

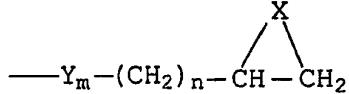
선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 수소-함유 물질은 중량 평균 분자량이 200 이상, 300 이상, 또는 750 이상이거나, 1,500 이하, 2,500 이상, 또는 4,000 이하인 폴리에테르 글리콜 및 폴리에스테르 글리콜중에서 선택될 수 있다.

본 발명에서 사용하기 위한 적당한 폴리에스테르는 이로서 한정하는 것은 아니지만 탄소수 4 내지 10의 디카복실산의 에스테르화에 기초한 폴리카프로락톤 및 폴리에스테르를 들 수 있다. 이러한 디카복실산의 비-제한적인 예로는 아디프산, 산신산, 및 세박산을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 디카복실산은, 탄소수 2 내지 10의 저분자량의 글리콜, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 1,10-데칸디올의 존재하에서 에스테르화될 수 있다.

비-제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 폴리에스테르는 물 또는 전술한 저분자량의 글리콜과 같은 이작용성 활성 수소 화합물의 존재하에서 카프로락톤을 축합반응시킴으로서 제조된 폴리카프로락톤을 들 수 있다.

폴리우레아우레탄 예비중합체는 1종 이상의 에피설파이드-함유 물질과 반응한다. 적당한 에피설파이드 함유 물질로는 하나 이상, 또는 2개, 또는 그 이상의 에피설파이드 작용기를 가질 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, 에피설파이드-함유 물질은 하기 화학식 V로 표시되는 바와 같이 2개 이상의 잔기를 가질 수 있다:

화학식 V



상기 식에서,

X는 S 또는 O이고;

Y는 C_1-C_{10} 알킬, O, 또는 S이고;

m은 0 내지 2의 정수이고;

n은 0 내지 10의 정수이다.

비-제한적인 실시양태에서, S의 수치 비는 3원 고리를 구성하는 전체 S 및 O에 대해 평균적으로 50% 이상이다.

상기 화학식 V로 표시되는 2개 이상의 잔기를 갖는 에피설파이드-함유 물질은 비환형(acyclic) 주쇄 및/또는 환형 주쇄에 결합될 수 있다. 비환형 주쇄는 분지형 또는 비-분지형일 수 있고, 이는 설파이드 및/또는 에테르 연결기를 포함할 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, 에피설파이드-함유 물질은, 황, 티오우레아, 티오시아네이트, 트리페닐포스핀 설파이드 또는 기타 당업계에 공지된 이러한 시약을 사용하여 에폭시 고리-함유 비환형 물질에서 산소를 치환함으로써 수득될 수 있다. 추가의 비-제한적인 실시양태에서, 알킬설파이드형 에피설파이드-함유 물질은, 알칼리의 존재하에서 다양한 공지된 비환형 폴리티올을 에피클로로하이드린과 반응시켜 알킬설파이드형 에폭시 물질을 수득하고, 그다음 전술한 바와 같이 에폭시 고리에서 산소를 치환함으로써 수득될 수 있다.

선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 환형 주쇄는

(a) 환형 주쇄가 지환족인 주쇄일 수 있는 에피설파이드-함유 물질,

(b) 환형 주쇄가 방향족인 주쇄일 수 있는 에피설파이드-함유 물질, 및

(c) 환형 주쇄가 헤테로 원자로서 황 원자를 비롯한 복소환 주쇄일 수 있는 에피설파이드-함유 물질을 들 수 있다.

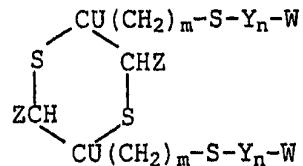
추가의 비-제한적인 실시양태에서, 전술한 물질의 각각은 설파이드, 에테르, 설폰, 케톤 및/또는 에스테르의 연결기를 포함할 수 있다.

지환족 주쇄를 갖는 적당한 에피설파이드-함유 물질의 비-제한적인 예로는 1,3- 및 1,4-비스(β-에피티오프로필티오)사이클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(α-에피티오프로필티오메틸)사이클로헥산, 비스[4-(β-에피티오프로필티오)사이클로헥실]메탄, 2,2-비스[4-(β-에피티오프로필티오)사이클로헥실]프로판, 비스[4-(β-에피티오프로필티오)사이클로헥실]설파이드, 4-비닐-1-사이클로헥산 디에피설파이드, 4-에피티오에틸-1-사이클로헥센 설파이드, 4-에폭시-1,2-사이클로헥센 설파이드, 2,5-비스(β-에피티오프로필티오)-1,4-디티안, 및 2,5-비스(β-에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

방향족 주쇄를 갖는 적당한 에피설파이드-함유 물질의 비-제한적인 예로는 1,3- 및 1,4-비스(β-에피티오프로필티오)벤젠, 1,3- 및 1,4-비스(β-에피티오프로필티오메틸)벤젠, 비스[4-(β-에피티오프로필티오)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(β-에피티오프로필티오)페닐]프로판, 비스[4-(β-에피티오프로필티오)페닐]설파이드, 비스[4-(β-에피티오프로필티오)페닐]설폰, 및 4,4-비스(β-에피티오프로필티오)비페닐을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다.

헤테로 원자로서 황 원자를 포함하는 복소환 주쇄를 갖는 적당한 에피설파이드-함유 물질의 비-제한적인 예로는 하기 화학식 VI 및 화학식 VII의 물질을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다:

화학식 VI



상기 식에서,

m은 1 내지 5의 정수이고;

n은 0 내지 4의 정수이고;

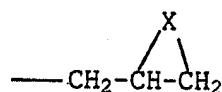
U은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있고;

Y는 화학식 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})-$ 일 수 있고;

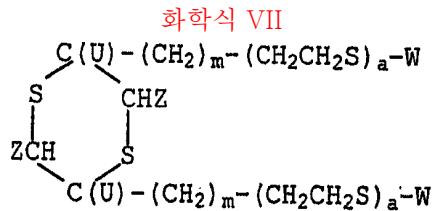
Z는 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 또는 화학식 $-(\text{CH}_2)_m\text{SY}_n\text{W}$ 일 수 있고;

W는 하기 화학식 VIII의 에피티오프로필기일 수 있다:

화학식 VIII



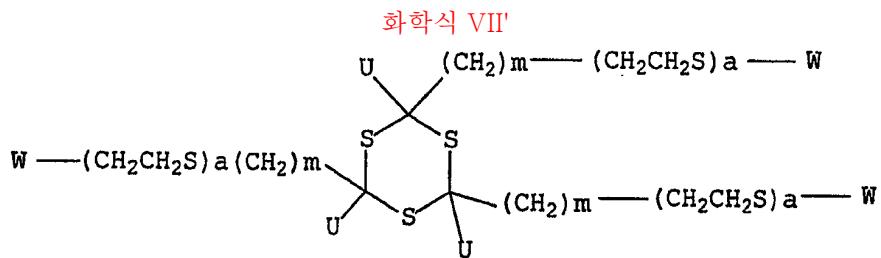
[여기서, X는 O 또는 S일 수 있다.]



상기 식에서,

m , U , W 및 Z 는 앞서 정의한 바와 같고,

a 는 0 내지 5의 정수이다.

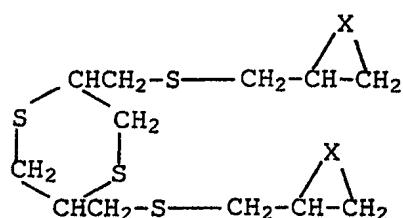


상기 식에서,

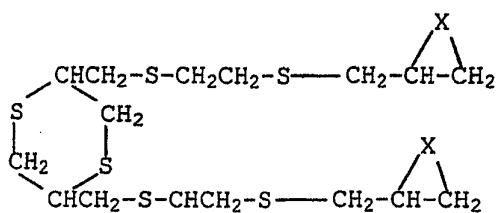
m , U , W 및 Z 는 앞서 정의한 바와 같다.

적당한 에피솔파이드 함유 물질의 부가적인 비-제한적인 예로는 2,5-비스(β -에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안; 2,5-비스(β -에피티오프로필티오에틸티오메틸)-1,4-디티안; 2,5-비스(β -에피티오프로필티오에틸)-1,4-디티안; 2,3,5-트리(β -에피티오프로필티오에틸)-1,4-디티안; 2,4,6-트리스(β -에피티오프로필메틸)-1,3,5-트리티안; 2,4,6-트리스(β -에피티오프로필티오에틸)-1,3,5-트리티안; 2,4,6-트리스(β -에피티오프로필티오에틸티오에틸)-1,3,5-트리티안; 하기 화학식 IX의 화합물; 하기 화학식 X의 화합물; 하기 화학식 XI의 화합물; 및 하기 화학식 XII의 화합물을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다:

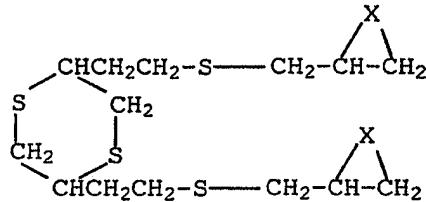
화학식 IX



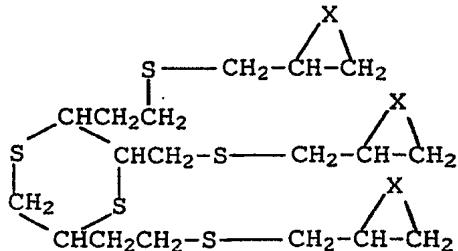
화학식 X



화학식 XI



화학식 XII



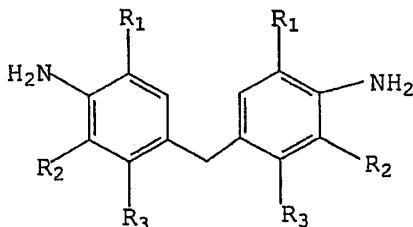
상기 식에서, X는 전술한 바와 같다.

추가로, 본 발명에서 사용될 수 있는 적당한 에피설파이드-함유 물질의 비-제한적인 예로는 미국특허 제5,807,975 호 및 미국특허 제 5,945,6504 호에 기술되어 있다.

본 발명의 비-제한적인 실시양태에서, 폴리우레아우레탄 예비중합체 및 에피설파이드-함유 물질의 반응 혼합물이 아민-함유 경화제와 조합될 수도 있다. 적당한 아민-함유 경화제의 비-제한적인 예로는 지방족 폴리아민, 지환족 폴리아민, 방향족 폴리아민 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 1급 아민(-NH₂), 2급 아민(-NH-) 및 이들의 조합중에서 선택된 2개 이상의 작용기를 가질 수 있다. 추가의 비-제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 2개 이상의 1급 아민 기를 가질 수 있다.

본 발명에서 사용하기에 적당한 아민-함유 경화제는 다양하고 폭넓게 변한다. 비-제한적인 예로는 이로서 한정하지는 않지만 분자당 1개 초과의 아미노기를 갖고 각각의 아미노기가 1급 아미노(-NH₂) 및 2급 아민(-NH-)기중에서 독립적으로 선택되는 폴리아민을 들 수 있다. 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 지방족 폴리아민, 지환족 폴리아민, 방향족 폴리아민, 및 이들의 혼합물중에서 선택될 수 있다. 추가의 비-제한적인 실시양태에서, 아미노기는 모두 1급 아민이다. 낮은 색상을 갖는 폴리우레아우레탄을 제조하는 것이 바람직한 실시양태에서, 아민 경화제는 비교적 낮은 색상을 갖고/갖거나 아민이 발색하는(황변화하는) 것을 억제하도록 아민 경화제를 제조 및/또는 저장하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용하기 위한 적당한 아민-함유 경화제로는 하기 화학식의 물질을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다:



상기 식에서

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 및 이소프로필기로부터 선택될 수 있고,

R₃은 수소 및 염소중에서 선택될 수 있다.

본 발명에서 사용하기 위한 아민-함유 경화제의 비-제한적인 예로는 론자 리미티드(Lonza Ltd.: 스위스 바젤 소재)에서 제조된 하기 화합물을 들 수 있다.

론자큐어(LONZACURE). RTM. M-DIPA: R₁ = C₃H₇; R₂ = C₃H₇; R₃=H

론자큐어. RTM. M-DMA: R₁ = CH₃; R₂ = CH₃; R₃ = H

론자큐어. RTM. M-MEA: R₁ = CH₃; R₂ = C₂H₅; R₃ = H

론자큐어. RTM. M-DEA: R₁ = C₂H₅; R₂ = C₂H₅; R₃ = H

론자큐어. RTM. M-MIPA: R₁ = CH₃; R₂ = C₃H₇; R₃ = H

론자큐어. RTM. M-CDEA: R₁ = C₂H₅; R₂ = C₂H₅; R₃ = C₁

상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 전술한 화학식에 상응한다.

비-제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는, 디아민 경화제, 예를 들어 4,4'-메틸렌비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린), (미국 팬실바니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼 인코포레이티드(Air Products and Chemical, Inc.)에 의해 미국에서 시판중인 론자큐어 RTM. M-CDEA)를 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 아민-함유 경화제로는 2,4-디아미노-3,5-디에틸-톨루엔, 2,6-디아미노-3,5-디에틸-톨루엔 및 이들의 혼합물(총체적으로 "디에틸톨루엔디아민" 또는 "DETDa"로 지칭됨)(상품명 에타큐어(Ethacure) 100으로 알버말 코포레이션(Albemarle Corporation)에서 시판중임); 상품명 에타큐어 300으로 알버말 코포레이션에서 시판중인 디메틸티오톨루엔디아민(PMTPA); 및 상품명 MOCA로 킹요커 케미칼스(Kingyorker Chemicals)로 시판중인 4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린)을 들 수 있다. DETDA는 25°C에서 156cPs의 점도를 갖은 채 상온에서 액체일 수 있다. DETDA는, 2,4-이성질체가 75 내지 81%인 반면, 2,6-이성질체가 18 내지 24%일 수 있는 이성질체를 포함할 수 있다.

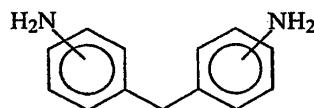
비-제한적인 실시양태에서, 에타큐어 100S라는 명칭으로 시판중인 에타큐어100의 색상 안정화 버전(즉, 황색 색상을 감소시키는 첨가제를 포함하는 제형임)이 본 발명에서 사용될 수도 있다.

비-제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 중합 반응에서 촉매로서 작용하여 생성된 중합화물에 도입될 수도 있다.

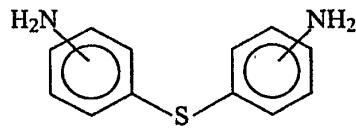
아민-함유 경화제의 비-제한적인 예로는 에틸렌아민을 들 수 있다. 적당한 에틸렌아민으로는 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜트라아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA), 피페라진, 모르폴린, 치환된 모르풀린, 피페리딘, 치환된 피페리딘, 디에틸렌디아민(DEDA), 및 2-아미노-1-에틸피페라진을 들 수 있지만, 이로서 한정하는 것은 아니다. 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 아민 함유 경화제는 C₁-C₃ 디알킬 톨루엔디아민, 예를 들어 이로서 한정하는 것은 아니지만 3,5-디메틸-2,4-톨루엔디아민, 3,5-디메틸-2,6-톨루엔디아민, 3,5-디에틸-2,4-톨루엔디아민, 3,5-디에틸-2,6-톨루엔디아민, 3,5-디이소프로필-2,4-톨루엔디아민, 3,5-디이소프로필-2,6-톨루엔디아민, 및 이들의 혼합물의 하나 이상의 이성질체중에서 선택될 수 있다. 비-제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 메틸렌 디아닐린 또는 트리메틸렌글리콜 디(파라-아미노벤조에이트)일 수 있다.

본 발명의 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 하기 화학식 XIII 내지 화학식 XV중 하나의 화합물을 포함할 수 있다:

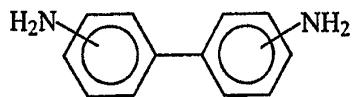
화학식 XIII



화학식 XIV

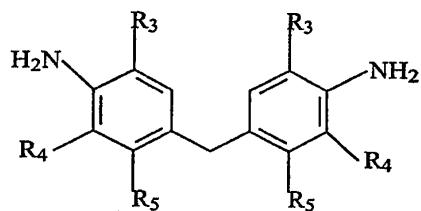


화학식 XV

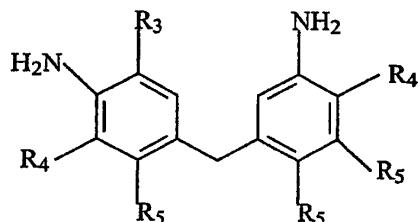


추가의 선택적인 비-제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 하기 화학식 XVI 내지 XX로 표시될 수 있는 1종 이상의 메틸렌 비스 아닐린, 화학식 XXI 내지 화학식 XXV로 표시될 수 있는 하나 이상의 아닐린 설파이드, 및/또는 하기 화학식 XXVI 내지 화학식 XXIX로 표시될 수 있는 하나 이상의 비아닐린을 들 수 있다:

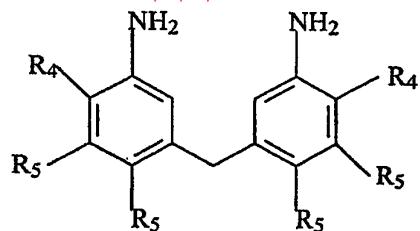
화학식 XVI



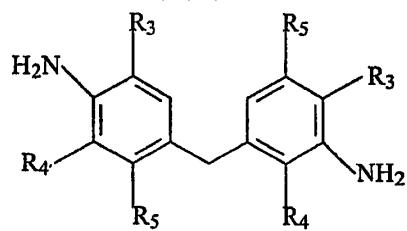
화학식 XVII



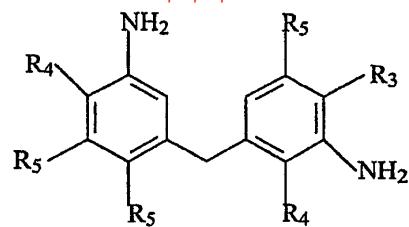
화학식 XVIII



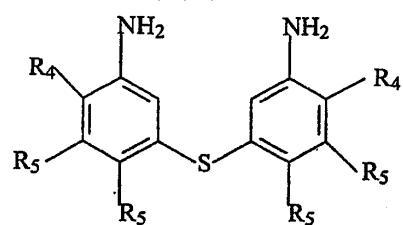
화학식 XIX



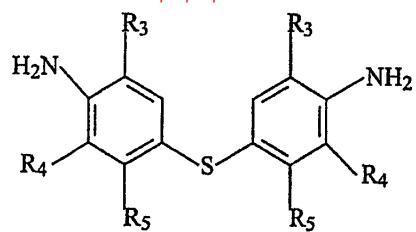
화학식 XX



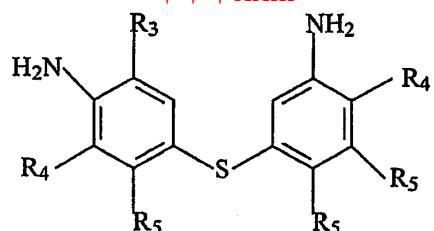
화학식 XXI



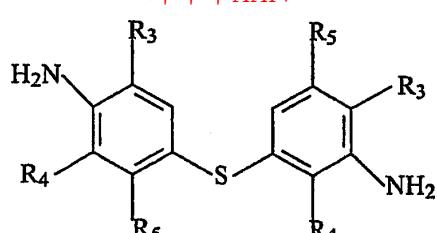
화학식 XXII



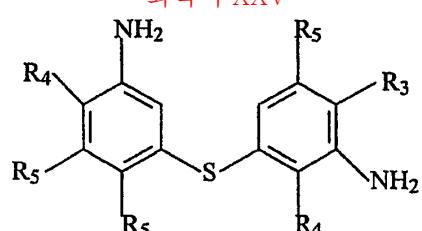
화학식 XXIII



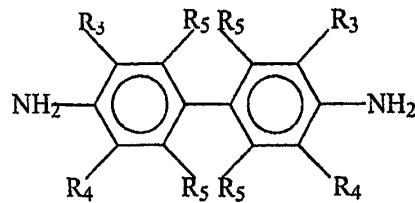
화학식 XXIV



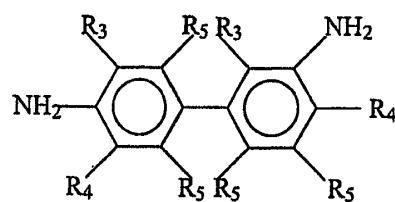
화학식 XXV



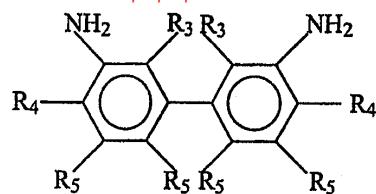
화학식 XXVI



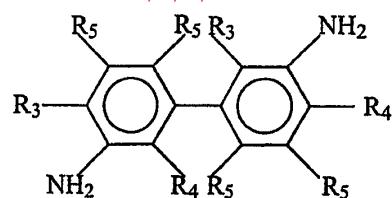
화학식 XXVII



화학식 XXVIII



화학식 XXIX



상기 식에서,

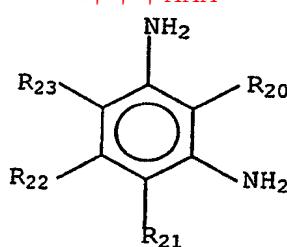
R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 C_1-C_3 알킬을 나타내고,

R_5 는 수소 및 할로겐(예를 들어, 염소 및 브롬이나 이에 한정되지 않음)으로부터 선택될 수 있다.

화학식 XV의 디아민은 일반적으로 4,4'-메틸렌-비스(디알킬아닐린)으로 설명될 수 있다. 화학식 XV로 나타낼 수 있는 디아민의 적당한 비제한적인 실시양태는 4,4'-메틸렌-비스(2,6-디메틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-디에틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2-에틸-6-메틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-디이소프로필아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2-이소프로필-6-메틸아닐린) 및 4,4'-메틸렌-비스(2,6-디에틸-3-클로로로아닐린)을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

추가의 비제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 하기의 화학식 XXX로 나타낼 수 있는 물질을 포함할 수 있다:

화학식 XXX



상기 식에서,

R_{20} , R_{21} , R_{22} , 및 R_{23} 은 독립적으로 H, C_1-C_3 알킬, CH_3-S- 및 할로겐(예를 들어, 염소 또는 브롬이나 이에 한정되지 않음)으로부터 선택될 수 있다.

본 발명의 비제한적인 실시양태에서, 화학식 XXX로 나타낼 수 있는 아민-함유 경화제는 R_{23} 이 메틸이고, R_{20} 및 R_{21} 이 각각 에틸이고, R_{22} 가 수소인 디에틸 톨루엔 디아민(DETDA)을 포함할 수 있다. 추가의 비제한적인 실시양태에서, 아민-함유 경화제는 4, 4'-메틸렌디아닐린을 포함할 수 있다.

비제한적인 실시양태에서, 본 발명의 황-함유 폴리우레아우레탄은 폴리티올 물질을 포함할 수 있다. 추가의 비제한적인 실시양태에서, 폴리티올 물질은 둘 이상의 티올기를 가질 수 있다. 적당한 폴리티올 물질은 상기 기술된 것들을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

비제한적인 실시양태에서, 황-함유 폴리우레아우레탄은 진공 하에서 예비중합체를 탈기하고, 진공하에서 아민-함유 경화제 및 선택적인 폴리티올을 탈기함으로써 중합될 수 있다. 이어서, 아민-함유 경화제 및 선택적인 폴리티올은, 예를 들어 압축기 또는 압출성형기를 이용하여 예비중합체와 혼합될 수 있다. 결과적인 반응 혼합물을 주형에 가하고, 그다음 주형을 가열할 수 있다. 열 경화 사이클은, 예를 들어 반응물의 반응성 및 몰 비율 및 촉매의 존재에 따라 변할 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, 열 경화 사이클은 예비중합체, 경화제 및 선택적인 폴리티올 혼합물을 실온 내지 200°C에서 0.5 시간 내지 72 시간 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다.

본 발명에서, 적당한 우레탄-형성 촉매가 폴리우레탄-형성 물질의 반응을 강화하기 위해 사용될 수 있다. 적당한 우레탄-형성 촉매는 NCO 및 OH-함유 물질의 반응에 의한 우레탄 형성에 선택적이고, 알로포네이트 및 이소시아네이트 형성을 유발할 수 있는 부반응을 촉진시킬 염려가 없는 촉매일 수 있다. 적당한 촉매의 비제한적 예는 울만(Ullmann)의 문헌

["Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Edition, 1992, Volume A21, pp.673 내지 674]에 기술된 루이스 염기, 루이스 산 및 혼입 촉매(insertion catalyst)로부터 선택될 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, 촉매는 제 1 주석 옥토에이트, 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 디아세테이트, 디부틸 주석 머캅티드, 디부틸 주석 디말리에이트, 디메틸 주석 디아세테이트, 디메틸 주석 디라우레이트, 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄, 및 그의 혼합물과 같은 유기산의 주석염일 수 있지만 이에 한정되지는 않는다. 다른 비제한적인 실시양태에서, 촉매는 아연 옥토에이트, 비스무스 또는 제 2 철의 아세틸아세토네이트일 수 있다.

추가로, 적당한 촉매의 비제한적인 실시양태는 트리에틸아민, 트리이소프로필아민 및 N, N-디메틸베질아민과 같은 3급 아민을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이러한 적당한 3급 아민은 본원에 참고로서 인용되는 미국 특허 제 5,693,738 호의 제10컬럼, 제 6 내지 38 행에 개시되어 있다.

비제한적인 실시양태에서, 촉매는 아민-함유 경화제에 도입될 수 있다. 촉매의 양은 선택된 특정 촉매에 따라 넓게 변할 수 있다. 다른 비제한적인 실시양태에서, 촉매의 양은 반응 혼합물의 총 중량에 기초하여 5 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만일 수 있다. 예를 들어, 디부틸주석 디라우레이트는 폴리우레탄-형성 물질 100부 당 0.0005 내지 0.02부로 사용될 수 있다. 사용된 촉매의 양은 적용된 경화 온도에 좌우될 수 있다.

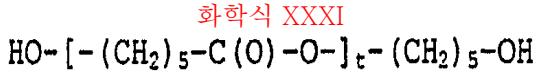
본 발명의 비제한적인 실시양태에서, 촉매가 사용될 수 있다. 적당한 촉매의 비제한적 예로는 포스핀, 3급 암모늄 염 및 3급 아민(예를 들어, 트리에틸아민, 트리이소프로필아민 또는 N,N-디메틸벤질아민을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않음)을 포함할 수 있다. 부가적인 적당한 3급 아민의 비제한적인 예는 본원에 참고로서 인용되는 미국 특허 제 5,693,738 호의 제10 컬럼, 제 6 내지 38 행에 개시되어 있다.

비제한적인 실시양태에서, 촉매는 예비중합체와 혼합되기 전에 아민-함유 경화제 또는 아민-함유 경화제와 폴리티올 혼합물에 도입될 수 있다. 촉매의 양은 선택된 특정 촉매에 따라 폭넓게 변할 수 있다. 선택적인 비제한적인 실시양태에서, 촉매의 양은 반응 혼합물의 총 중량에 기초하여 5 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만일 수 있다.

선택적인 비제한적인 실시양태에서, 본 발명의 황-함유 폴리우레아우레탄은 0.4:1 이상, 또는 0.8:1 이상, 또는 1.0:1 이상, 또는 2.0:1.0 이하의 (-NH₂ + -NH- + -OH + SH) : (NCO + NCS)의 몰 당량비를 가질 수 있다.

다른 비제한적인 실시양태에서, 에피설파이드-함유 물질의 에피설파이드 : (NCO + OH + SH)의 비는 0.75:1 이상, 또는 1:1 이상, 또는 1.3:1.0 이상, 또는 4.0:1.0 이하, 또는 6.0:1.0 이하가 되도록 존재할 수 있다.

비제한적인 실시양태에서, 폴리우레아우레탄 예비중합체는 DEDTA 및 하기 화학식 XXXI을 갖는 폴리(카프로락톤) 디올; 및 4, 4'-디이소시아나토사이클로헥실 메탄, 또는 화학식 XXXII의 폴리올의 반응 생성물일 수 있다:



상기 식에서, t는 0 내지 10의 정수이다.

비제한적인 실시양태에서, 폴리에테르-함유 폴리올은 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 및/또는 에틸렌 옥사이드-부틸렌 옥사이드 블록을 포함한 블록 중합체를 포함할 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, 폴리에테르-함유 폴리올은 하기 화학식의 블록 중합체를 포함할 수 있다:



상기 식에서,

R은 수소 또는 C₁-C₆알킬이고;

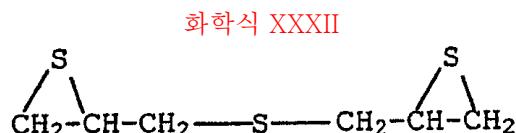
Y는 CH₂를 나타낼 수 있고;

n은 0 내지 6의 정수일 수 있고;

a, b 및 c는 각각 0 내지 300의 정수일 수 있고,

이 때 a, b 및 c는 폴리올의 중량 평균 분자량이 32,000을 초과하지 않도록 선택된다.

이러한 비제한적인 실시양태에서, 폴리우레아우레탄 예비중합체는 하기 화학식 XXXII의 에피설파이드-함유 물질과 반응 할 수 있다:



다른 비제한적인 실시양태에서, 다양한 공지된 첨가제가 본 발명의 황-함유 폴리우레아우레탄에 도입될 수 있다. 이러한 첨가제는 광 안정화제, 열 안정화제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 이형제, 무변화성(static; 비-광변색성) 염료, 색소 및 유연화 첨가제(예를 들어, 알콕실화 폐놀 벤조에이트 및 폴리(알킬렌 글리콜)디벤조에이트를 들 수 있으나 이에 한정되지 않음)를 포함할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다. 황변화방지용 첨가제의 비제한적인 실시양태는 3-메틸-2-부텐올, 오가노 피로카보네이트 및 트리페닐 포스파이트(CAS 등록번호 제 101-02-0 호)를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 첨가제 구성물이 예비중합체의 총 중량에 기초하여 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만이 되도록 존재할 수 있다. 선택적인 비제한적인 실시양태에서, 상기 언급된 선택적인 첨가제는 폴리시아네이트와 혼합될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 선택적인 첨가제는 수소-함유 물질과 혼합될 수 있다.

비제한적인 실시양태에서, 본 발명의 결과적인 황-함유 폴리우레아우레탄은 고체일 수 있고, 광학 용도 또는 안과용 용도에 적합하도록 필수적으로 투명할 수 있다. 다른 비제한적인 실시양태에서, 황-함유 폴리우레아우레탄은 1.57 이상, 또는 1.58 이상, 또는 1.60 이상, 또는 1.62 이상의 굴절지수를 가질 수 있다. 추가의 다른 비제한적인 실시양태에서, 황-함유 폴리우레아우레탄은 35 이상, 또는 38 이상, 또는 39 이상, 또는 40 이상, 또는 41 이상의 Abbe값을 가질 수 있다.

본 발명의 황-함유 폴리우레아우레탄은, 중합화물을 제조하는데 사용되는 경우, 우수한 내충격성/강도를 가질 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, 충격 강도는 충격 에너지 시험법(Impact Energy Test)로 측정되는 경우 2.0 주울 이상, 또는 4.95 주울 이상일 수 있다. 충격 에너지 시험법은 50인치(1.25 미터) 거리로부터 3mm의 두께를 갖는 중합화물의 편평한 시트의 중앙에 공의 중량을 증가시키면서 다양한 공을 떨어뜨림으로써, 상기 시트를 시험하는 것으로 구성된다. 시트가 파쇄(fracture)되었을 때 시험은 실패한 것으로 결정된다. 본원에 사용된 용어 "파쇄(fracture)"는 시트가 두께 전체에 걸쳐 갈라져 둘 이상의 조각으로 나누어지거나, 육안으로 보일 정도로 시트 물질이 내면으로부터 분리되는 것을 말한다.

또한, 본 발명의 황-함유 폴리우레아우레탄은 저밀도를 가질 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, 밀도는 1.0 내지 1.25g/cm³ 미만, 또는 1.0 내지 1.3g/cm³ 미만일 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, 밀도는 테크 프로 인코포레이티드(Tech Pro, Incorporated)에 의해 제조된 덴시테크(DensiTECH) 기기를 이용하여 측정된다. 추가의 비제한적인 실시양태에서, 밀도는 ASTM D297에 따라 측정된다.

본 발명의 황-함유 폴리우레아우레탄을 이용하여 제조될 수 있는 고체 제품은 광학 렌즈(예; 플라노 및 안과용 렌즈), 태양 광 렌즈, 창, 자동차의 투명체(예를 들어, 윈드쉴드(wind shield), 사이드라이트 및 백라이트) 및 비행기의 투명체를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

렌즈와 같은 광변색성 제품을 제조하는데 이용되는 경우, 중합화물은 매트릭스에 도입된 광변색성 물질을 활성화시키는 전자기 스펙트럼의 부분, 즉, 착색되거나 개방된 형태의 광변색성 물질을 형성하는 자외선(UV) 파장, 및 UV 활성화 형태(즉, 개방 형태)의 광변색성 물질의 최대 흡수 파장을 포함하는 가시광선 범위의 부분에 대해 투명해야 한다. 본 발명의 중합화물과 함께 사용될 수 있는 광변색성 물질은, 중합화물에 도입될 수 있는(예를 들어 용해되거나, 분산되거나, 확산될 수 있는) 화합물을 함유하는 유기 광변색성 화합물 또는 물질이다.

본 발명의 광변색성 제품의 형성에 이용하기 위해 고려되는 유기 광변색성 물질의 제 1 그룹은 590 나노미터 초과(예를 들어, 590 내지 700 나노미터 초과)의 가시 범위의 활성화된 최대 흡수 파장을 갖는 것이다. 이러한 물질은 통상적으로 적당한 용매 또는 매트릭스 내에서 자외선에 노출될 경우 청색, 청록색, 또는 청자색을 나타낸다. 본 발명에 유용한 이러한 물질의 예로는 스피로(인돌린)나프토옥사진 및 스피로(인돌린)벤즈옥사진을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 이러한 광변색성 물질 및 그 외의 광변색성 물질의 예는 공개 문헌에 기술되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 3,562,172 호; 제 3,578,602 호; 제 4,215,010 호; 제 4,342,668 호; 제 5,405,958 호; 제 4,637,698 호; 제 4,931,219 호; 제 4,816,584 호; 제 4,880,667 호; 제 4,818,096 호를 참조한다.

본 발명의 광변색성 제품을 형성하기 위해 사용하기 위해 고려되는 유기 광변색성 물질의 제 2 그룹은 400 내지 500 나노미터 미만의 가시 범위에서 하나 이상, 바람직하게 두 개의 최대 흡수 파장을 갖는 것이다. 이러한 물질은 통상적으로 적당한 용매 또는 매트릭스 내에서 자외선에 노출된 경우 주황색을 나타낸다. 이러한 화합물은 특정한 크로멘, 즉, 벤조피란 및 나프토피란을 포함한다. 많은 이러한 크로멘이 공개 문헌, 예를 들어 미국 특허 제 3,567,605 호; 제 4,826,977 호; 제 5,066,818 호; 제 4,826,977 호; 제 5,066,818 호; 제 5,466,398 호; 제 5,384,077 호; 제 5,238,931 호; 및 제 5,274,132 호에 기술되어 있다.

본 발명의 광변색성 제품의 형성에 이용하기 위해 고려되는 유기 광변색성 물질의 제 3 그룹은, 400 내지 500 나노미터의 가시광선 범위에서 하나의 최대 흡수 파장 및 500 내지 700 나노미터의 가시광선 범위에서 다른 최대 흡수 파장을 갖는 것이다. 이러한 물질은 통상적으로 적합한 용매 또는 매트릭스 내에서 자외선 광에 노출된 경우 황갈색 내지 자회색을 나타낸다. 이러한 화합물의 예로는 피란 고리의 2-위치에서의 치환기 및 치환되거나 비치환된 헤테로사이클 고리를 갖는 특정 벤조 피란 화합물, 예를 들어, 벤조 피란의 벤젠 부분에서 접합된 벤조티에노 또는 벤조퓨라노환을 포함한다. 이러한 물질은 미국 특허 제 5,429,774 호에 개시되어 있다.

다른 광변색성 물질은 광변색성 오가노-금속 디티조네이트, 즉, (아릴아조)-티오포믹 아릴히드라지 데이트, 예를 들어, 미국 특허 제 3,361,706 호에 기술된 수은 디티조네이트를 들 수 있다. 풀자이드 및 풀지마이드(예를 들어, 미국 특허 제 4,391,220 호의 제 20 컬럼, 제 5 행 내지 제 21 컬럼, 제 38 행에 기술되어 있는 3-푸릴 및 3-티에닐 풀자이드 및 풀지마이드를 들 수 있다.

전술된 광변색성 물질과 관련된 특허의 개시는 전체로서 본원에서 참고자료로서 삽입되어 있다. 본 발명의 광변색성 제품은 필요에 따라 하나의 광변색성 물질 또는 광변색성 물질의 혼합물을 포함할 수 있다. 광변색성 물질의 혼합물은 중성 회색 또는 갈색에 가까운 활성화된 색을 얻는데 이용될 수 있다.

본원에 기술된 각각의 광변색성 물질은 물질 혼합물이 적용되거나 도입되는 중합화물이 바람직한 결과적인 색상, 예를 들어 여과되지 않은 태양광에 의해 활성화될 경우 회색 또는 갈색 색조와 같은 실질적으로 중성 색상(즉, 활성화된 광변색성 물질의 색의 경우 가능한 중성 색채)을 가질 수 있는 양 및 비율(혼합물로 사용된 경우)로 사용될 수 있다. 전술된 광변색성 물질의 상대적인 양은 이러한 화합물의 활성화된 종의 색상의 상대적인 강도, 및 바람직한 최종 색상에 따라 변할 것이다.

본원에 기술된 광변색성 화합물 또는 물질은 당해 분야의 다양한 방법에 의해 중합화물에 도포되거나 또는 도입될 수 있다. 이러한 방법은 물질을 중합화물 내에 물질을 용해시키거나 분산시키는 것, 예를 들어 광변색성 물질의 고온 용액 내부로 중합화물을 침지시키거나 열 전이에 의해 광변색성 물질을 중합화물로 침윤시키는 것; 광변색성 물질을 중합화물의 인접 층 사이에 개별적인 층으로서, 예를 들어 중합제 필름의 일부로서 제공하는 것; 및 중합화물 표면 상의 코팅 또는 코팅의 일부로서 광변색성 물질을 도포하는 것을 포함한다. 용어 "침윤(imbibition)" 또는 "침윤하다(imbibe)"는 중합화물에 광변색성 물질을 단독으로 침투시키는 것, 다공성 중합체에 광변색성 물질을 용해-보조 흡수시키는 것, 증기상 이전, 및 기타 이러한 이전 메카니즘을 포함하는 것을 의미한다. 침윤 방법의 한 예는 광변색성 제품을 광변색성 물질로 코팅하는 단계; 광변색성 제품의 표면을 가열하는 단계; 및 이어서 광변색성 제품의 표면으로부터 잔여 코팅 부분을 제거하는 단계를 포함한다.

중합화물에 도포되거나 도입되는 광변색성 물질 또는 이를 함유하는 조성물의 양은, 활성시 나안으로 식별가능한 광변색성 효과를 나타내기에 충분한 양으로 이용된다면, 중요하지 않다. 일반적으로, 이러한 양은 광변색량으로서 기술될 수 있다. 사용된 특정량은 조사되는 경우 요구되는 색상의 강도 및 광변색성 물질을 도입 또는 도포하는데 사용된 방법에 따라 좌우된다. 전형적으로, 도포 또는 도입된 광변색성 물질이 증가할수록, 색상의 강도가 커진다. 일반적으로, 광변색성 광학 중합화물에 도입 또는 도포된 광변색성 물질의 총량은 광변색성 물질이 도입 또는 도포되는 표면의 면적(cm^2)당 0.15 내지 0.35 mg일 수 있다.

또한, 광변색성 물질은 조성물의 중합화, 예를 들어, 캐스트 경화(cast curing) 이전에 다성분 유기 조성물에 첨가되는 것도 고려될 수 있다. 그러나, 이러한 경우, 광변색성 물질은 예를 들어 존재가능한 개시제 및/또는 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 및 제 1 및 제 2 성분의 아민기와의 잠재적인 부정적인 상호작용에 내성인 것이 바람직하다. 이러한 부정적인 상호작용은, 예를 들어 광변색성 물질을 개방 또는 폐쇄형으로 트랩화함으로써 탈활성화를 유발할 수 있다. 또한, 광변색성 물질은 금속 산화물 내에 캡슐화된 광변색성 안료 및 유기 광변색성 물질을 포함할 수 있고, 후자의 경우 미국 특허 제 4,166,043 호 및 제 4,367,170 호에 기술되어 있다. 또한, 미국 특허 제 4,931,220 호에 기술된, 유기 중합화물의 매트릭스 내에 충분히 캡슐화된 유기 광변색성 물질은 경화 이전에 본 발명의 다성분 조성물에 도입될 수 있다. 광변색성 물질은 경화 이전에 본 발명의 다성분 유기 조성물에 가해지는 경우, 일반적으로 첫 번째 및 두 번째 성분을 함께 혼합하기 이전에 두 번째 성분에 도입된다.

실시예

실시예 1 – 반응성 폴리시아네이트 예비중합체 1(RP1)의 제조

페들 블레이드형 교반기, 온도측정계, 가스 주입구 및 첨가용 깔대기가 구비된 반응 용기 내에, 바이엘 코포레이션(Bayer Corporation)의 데스모듀어 W 11721g (NCO 89.30 당량), 400MW의 폴리카프로락톤 디올(솔베이(Solvay)의 CAPA 2047A) 5000g(OH 24.82 당량), 750MW의 폴리카프로락톤 디올(솔베이의 CAPA 2077A) 1195g(OH 3.22 당량), 및 알드리흐(Aldrich)의 트리메틸올 프로판(TMP) 217.4g(OH 4.78 당량)을 가했다. 데스모듀어 W는 바이엘 코포레이션으로부터 구하고 20%의 트랜스, 트랜스 이성질체 및 80%의 시스, 시스 및 시스, 트랜스 이성질체를 포함하는 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)를 나타낸다. 반응기의 내용물은 150rpm의 속도로 교반시키고, 반응기 내용물을 상기 반응 혼합물이 발열하기 시작하는 120°C의 온도까지 가열하면서 질소 블랭킷(blanket)을 적용하였다. 가열을 중단하고 온도가 140°C의 최고점까지 30분간 상승하도록 한 후 냉각하기 시작했다. 온도가 120°C가 될 때 반응기를 가열하고, 4시간 동안 그 온도를 유지하였다. 반응 혼합물을 샘플화하고 하기 실시 양태에 기술된 방법에 따라 NCO(%)에 대해 분석하였다. 분석 결과는 약 13.1%의 유리 NCO기를 나타내었다. 반응기의 내용물을 따라내기 전에, 일가녹스(Irganox) 1010(시바스 페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)) 45.3g, 열 안정화제 및 시아코브(Cyacorb) 5411(사이텍(Cytek)에서 입수함) 362.7g에, UV 안정화제를 예비중합체와 혼합하였다.

예비중합체의 NCO 농도는 ASTM-D-2572-91에 따른 하기의 적정 과정을 이용하여 측정하였다. 적정법은 성분 A 샘플 2g을 삼각 플라스크에 첨가하는 것으로 구성된다. 이 샘플을 질소로 퍼징하고 여러 유리 비드(5mm)를 첨가했다. 이 혼합물에 1N의 디부틸아민(톨루엔내) 20ml를 피펫으로 첨가했다. 혼합물을 교반하고 캡핑하였다. 이어서, 플라스크를 열원에 놓고, 약하게 환류할 때까지 가열하고 15분간 이 온도를 유지한 후 실온으로 냉각하였다. 가열 중에 압력 빌드업을 예방하

기 위해서 스토퍼(stopper) 및 조인트(joint) 사이에 텤플론(Teflon) 조각을 배치하였다. 가열 사이클 동안 완전한 용해 및 반응을 위해 내용물을 종종 교반하였다. 피펫으로 옮긴 1N 디부틸아민(DBA) 20ml + 메탄올 50ml를 티트리노(Titrino) 751 동적 자동적정기를 이용하여 1N 염화수소산(HCl)으로 직접 적정함으로써 바탕값을 얻었다. HCl 노르말 농도 및 DBA 블랭크에 대한 평균 값이 계산된 후, 값을 자동적정기에 프로그램화하였다. 샘플을 냉각시킨 후, 내용물을 메탄올 약 50 내지 60ml와 함께 비이커에 옮겼다. 자성 교반 막대를 부가하고 샘플을 미리 프로그램된 티트리노 751 자동적정기를 사용하여 1N HCl로 적정하였다. NCO(%) 및 IEW(이소시아네이트 당량)를 하기의 수학식 1 및 수학식 2에 따라 자동적으로 계산하였다:

수학식 1

$$\text{NCO}(\%) = \frac{(\text{블랭크}(mL) - \text{샘플}(mL))(\text{HCl 노르말 농도})(4.2018)}{\text{샘플 중량}(g)}$$

수학식 2

$$\text{IEW} = \frac{(\text{샘플 중량}(g))1000}{(\text{블랭크 } (mL) - \text{샘플}(mL))(\text{HCl 노르말 농도})}$$

"HCl 노르말 농도"값은 하기에 따라 측정하였다. 미리 측량된 비이커에 1차 표준 물질 Na_2CO_3 0.4g을 첨가하고 중량을 기록했다. 여기에 탈이온수 50ml를 첨가하고 Na_2CO_3 를 자석 교반기를 사용하여 용해시켰다. pH 전극 조합(즉, 메트롬(Metrohm) 조합 유리 전극 No. 6.0222.100)이 구비된 자동적정기(즉, 50ml 뷰렛이 장착된 메트롬 GPD 티트리노 751 동적 자동적정기)를 사용하여 1N HCl로 1차 표준 물질을 적정하는데 이용하고, 부피를 기록하였다. 이 과정을 총 3회가 되도록 2회 더 반복하여 평균값을 하기의 수학식 3에 따른 노르말 농도로서 사용하였다:

수학식 3

$$\text{HCl 노르말 농도} = \frac{\text{표준 중량}(g)}{(\text{HCl}(mL))(0.053)}$$

실시예 2 – 반응성 폴리시아네이트 예비증합체 2(RP2)의 제조

질소 블랭킷을 포함한 반응 용기에서, 400MW의 폴리카프로락톤 450g, 750MW의 폴리카프로락톤 109g, 트리메틸올 프로판 114.4g, 플루로닉(Pluronic) L62D 3000g, 및 데스모듀어 W 2698g을 실온에서 혼합하여, 2.86의 NCO/OH 당량비를 수득하였다. 데스모듀어 W는 바이엘 코포레이션에서 입수하고, 20%의 트랜스, 트랜스 이성질체 및 80%의 시스, 시스 및 시스, 트랜스 이성질체를 포함하는 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)를 나타낸다. 플루로닉 L62D는 폴리에틸렌 옥사이드-폴리프로필렌 옥사이드 블록 폴리에테르 디올이고, BASF로부터 입수하였다. 반응 혼합물을 65°C로 가열하고 이 시점에서 디부틸주석디라우레이트 촉매(알드리흐) 30ppm을 첨가한 후, 가열을 중단했다. 결과적으로 발열 반응이 유발되어 혼합물의 온도는 112°C가 되었다. 이어서, 반응을 약 100°C로 냉각시키고, UV 흡수제 시아솔브(Cyasorb) 5411(아메리칸 시아나미드(American Cyanamid)/사이텍(Cytec)) 131g 및 일가녹스 1010(시바 게이지(Ciba Geigy)에서 입수함) 32.66g을 1중량%의 엑살라이트 블루(Exalite Blue) 78-13(엑시톤(Exciton)에서 입수함) 0.98g과 함께 첨가했다. 혼합물을 100°C에서 추가로 2시간동안 교반하고 실온까지 냉각했다. 전술한 과정(실시예 1 참조)을 이용하여 측정된 예비증합체의 이소시아네이트(NCO) 농도는 8.7%이었다.

실시예 3 – 반응성 폴리시아네이트 예비증합체 3(RP3)의 제조

질소 블랭킷을 포함한 반응 용기에서, 400MW의 폴리카프로락톤 450g, 750MW의 폴리카프로락톤 109g, 트리메틸올 프로판 114.4g, 플루로닉 L62D 3000g, 및 데스모듀어 W 3500g을 실온에서 혼합하여 3.50의 NCO/OH 당량비를 수득하였다. 데스모듀어 W는 바이엘 코포레이션으로부터 입수하고, 20%의 트랜스, 트랜스 이성질체 및 80%의 시스, 시스 및 시스, 트랜스 이성질체를 포함하는 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)를 나타낸다. 플루로닉 L62D는 폴리에틸렌 옥사이드-폴리프로필렌 옥사이드 블록 폴리에테르 디올이고, BASF로부터 얻는다. 반응 혼합물을 65°C로 가열하고 디부틸주석디라우레이트 촉매(알드리흐에서 입수함) 30ppm을 첨가한 후 가열을 중단했다. 결과로서 발열 반응이 유발되어 혼합물의 온도가 112°C까지 올라갔다. 이어서, 반응을 약 100°C까지 냉각시키고, UV 흡수제 시아솔브 5411(아메리칸 시아나미드/사이텍d) 131g 및 일가녹스 1010(시바 게이지에서 입수함) 32.66g을 1 중량% 엑살라이트 블루 78-13(엑시톤에서 입수함) 0.98g과 함께 첨가했다. 혼합물을 100°C에서 추가로 2 시간동안 교반하고 실온으로 냉각했다. 전술한 과정(실시예 1 참조)을 이용하여 측정된 예비증합체의 이소시아네이트(NCO) 농도는 10.8%이었다.

실시예 4 – 반응성 폴리시아네이트 예비증합체 4(RP4)의 제조

질소 블랭킷을 포함한 반응 용기에서, 400MW 폴리카프로락톤 508g, 트리메틸올 프로판 114.4g, 플루로낙 L62D 3000g, 및 데스모듀어 W 4140g을 실온에서 혼합하여 4.10의 NCO/OH 당량비를 수득하였다. 데스모듀어 W는 바이엘 코포레이션으로부터 입수하고, 20%의 트랜스, 트랜스 이성질체 및 80%의 시스, 시스 및 시스, 트랜스 이성질체를 포함하는 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)를 나타낸다. 플루로낙 L62D는 폴리에틸렌 옥사이드-폴리프로필렌 옥사이드 블록 폴리에테르 디올이고, BASF로부터 입수하였다. 반응 혼합물을 65°C까지 가열하고 여기서 디부틸주석디라우레이트 촉매(알드리흐) 30ppm을 첨가한 후 가열을 중단했다. 결과적으로 발열 반응이 발생하여 혼합물의 온도가 112°C가 되었다. 이어서, 반응물을 약 100°C까지 냉각시키고, UV 흡수제 시아솔브 5411(아메리칸 시아나미드/사이텍에서 입수함) 150g 및 일가녹스 1010(시바 게이지에서 입수함) 37.5g을 1 중량% 엑살라이트 블루 78-13(액시톤에서 입수함) 1.13g과 함께 첨가했다. 혼합물을 100°C에서 추가로 2 시간 더 교반하고 냉각했다. 전술한 과정(실시예 1 참조)을 이용하여 측정된 예비중합체의 이소시아네이트(NCO) 농도는 12.2%이었다.

실시예 5

RP1 30.0g 및 비스-에피티오프로필 설파이드(화학식 XXXI) 10.0g을 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. PTMA 4.00g, DETDA 2.67g 및 MDA 5.94g을, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지, 50°C에서 교반하여 혼합하였다. 이어서, 두 혼합물을 50°C의 진공 하에서 탈기하였다. 이들을 이 온도에서 혼합하고 1 내지 2분간 약하게 교반하여 균일화하였다. 결과적으로 생성된 투명한 혼합물을 즉시 두 개의 평편한 유리 주형 사이에 채웠다. 주형을 130°C에서 5시간 동안 가열하고, 표 1에 나타낸 굴절지수(e-라인), Abbe값, 밀도 및 내충격성을 갖는 투명한 가소성 시트를 수득하였다.

실시예 6

RP1 24.0g 및 비스-에피티오프로필 설파이드(화학식 XXXI) 20.0g을 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. DMDS 2.00g, DETDA 2.14g, MDA 4.75g 및 일가녹스 1010 0.12g(시바 스페셜티 케미칼즈에서 입수함) 을, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. 이어서, 두 혼합물을 50°C의 진공 하에서 탈기하였다. 혼합물을 이 온도에서 혼합하고 1-2분간 교반하여 균일화하였다. 결과적으로 생성된 투명한 혼합물을 즉시 두 개의 평편한 유리 주형 사이에 채웠다. 주형을 130°C까지 5시간 동안 가열하고, 표 1에 나타낸 굴절지수(e-라인), Abbe값, 밀도 및 내충격성을 갖는 투명한 가소성 시트를 수득하였다.

실시예 7

RP1 30.0g 및 비스-에피티오프로필 설파이드(화학식 XXXI) 20.0g을, 균일한 혼합물이 수득될 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. PTMA 2.40g, DETDA 5.34g 및 MDA 3.96g을, 균일한 혼합물이 수득될 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. 이어서, 두 혼합물을 50°C의 진공 하에서 탈기하였다. 혼합물을 이 온도에서 혼합하고 1-2분간 교반하여 균일화하였다. 투명한 혼합물을 즉시 두 개의 평편한 유리 주형 사이에 채웠다. 주형을 130°C에서 5시간 동안 가열하고, 표 1에 나타낸 굴절지수(e-라인), Abbe값, 밀도 및 내충격성을 갖는 투명한 가소성 시트를 수득하였다.

실시예 8

RP1 24.0g 및 비스-에피티오프로필 설파이드(화학식 XXXI) 20.0g을, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지, 50°C에서 교반하면서 혼합하였다. DETDA 2.85g 및 MDA 3.96g을, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지, 50°C에서 교반하여 혼합하였다. 이어서, 두 혼합물을 50°C의 진공 하에서 탈기하였다. 혼합물을 이 온도에서 혼합하고 1-2분간 약하게 교반하면서 균일화하였다. 결과적으로 생성된 투명한 혼합물을 즉시 두 개의 평편한 유리 주형 사이에 채웠다. 주형을 130°C에서 5시간 동안 가열하고, 표 1에 나타낸 굴절지수(e-라인), Abbe값, 밀도 및 충격력을 가지는 투명한 가소성 시트를 수득하였다.

실시예 9

RP3 30.0g 및 비스-에피티오프로필 설파이드(화학식 XXXI) 25.0g을, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지, 50°C에서 교반하여 혼합하였다. DMDS 3.75g, DETDA 2.45g 및 MDA 4.66g을 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. 이어서, 두 혼합물을 50°C의 진공 하에서 탈기하였다. 혼합물을 이 온도에서 혼합하고 1 내지 2분간 약하게 교반하여 균일화하였다. 결과로서 생성된 투명한 혼합물을 즉시 두 개의 평편한 유리 주형 사이에 채웠다. 주형을 130°C에서 5시간 동안 가열하고, 표 1에 나타낸 굴절지수(e-라인), Abbe값, 밀도 및 내충격성을 갖는 투명한 가소성 시트를 수득하였다.

실시예 10

RP4 30.0g 및 비스-에피티오프로필 설파이드(화학식 XXXI) 25.0g을 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. DMDS 3.75g, DETDA 2.71g 및 MDA 5.17g을, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지, 50°C에서 교반하여 혼합하였다. 이어서, 두 혼합물을 50°C의 진공 하에서 탈기하였다. 혼합물을 이 온도에서 혼합하고 1 내지 2분간 교반하여 균일화하였다. 결과로서 생성된 투명한 혼합물을 즉시 두 개의 평편한 유리 주형 사이에 채웠다. 주형을 130°C에서 5시간 동안 가열하고, 표 1에 나타낸 굴절지수(e-라인), Abbe값, 밀도 및 내충격성을 갖는 투명한 가소성 시트를 수득하였다.

실시예 11

RP2 30.0g 및 비스-에피티오프로필 설파이드(화학식 XXXI) 21.4g을, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. DMDS 3.21g, DETDA 1.92g 및 MDA 3.67g을 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 50°C에서 교반하여 혼합하였다. 이어서, 두 혼합물을 50°C의 진공 하에서 탈기하였다. 혼합물을 이 온도에서 혼합하고 1 내지 2분간 약하게 교반하여 균일화하였다. 결과로서 생성된 투명한 혼합물을 즉시 두 개의 평편한 유리 주형 사이에 채웠다. 주형을 130°C에서 5시간 동안 가열하고, 표 1에 나타낸 굴절지수(e-라인), Abbe값, 밀도 및 내충격성을 갖는 투명한 가소성 시트를 수득하였다.

[표 1]

실시예 #	굴절지수 (e-라인)	Abbe 값	밀도 (g/cm ³)	충격 에너지 (J)
5	1.58	38	1.195	3.99
6	1.61	36	1.231	2.13
7	1.59	38	1.217	2.47
8	1.60	37	1.222	2.77
9	1.60	38	1.227	>4.95
10	1.59	37	1.211	3.56
11	1.59	38	1.218	>4.95

본 발명은 비제한적인 실시양태를 참고로 하여 기술되었다. 발명의 상세한 설명을 읽고 이해한다면 다르게 명백히 개선 및 변형할 수 있을 것이다. 본 발명은 첨부된 청구의 범위 또는 그 균등 범위 내에서 도출된다면 이러한 모든 개선 및 변형을 포함하는 것으로 한다.