(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월01일
(11) 등록번호 10-1914104
(24) 등록일자 2018년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/66 (2006.01) *B29C 35/08* (2006.01)
B29C 71/04 (2006.01) *C08G 18/67* (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
H01B 7/295 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7021992
(22) 출원일자(국제) 2011년01월21일
심사청구일자 2016년01월20일
(85) 번역문제출일자 2012년08월22일
(65) 공개번호 10-2012-0123687
(43) 공개일자 2012년11월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/021960
(87) 국제공개번호 WO 2011/091196
국제공개일자 2011년07월28일
(30) 우선권주장
61/297,434 2010년01월22일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
CN101173033 A*
JP7033490 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)
(72) 발명자
마칼, 유밋 지.
미국 44224 오하이오 스토우 윈덤 릿지 드라이브 3916
브랜드웨이드, 루이스 제이.
미국 44023 오하이오 새그린 폴즈 올드 매도우 드라이브 8980
로에버, 조지 에이치.
미국 44035 오하이오 일리리아 노쓰 아베 로드 617
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

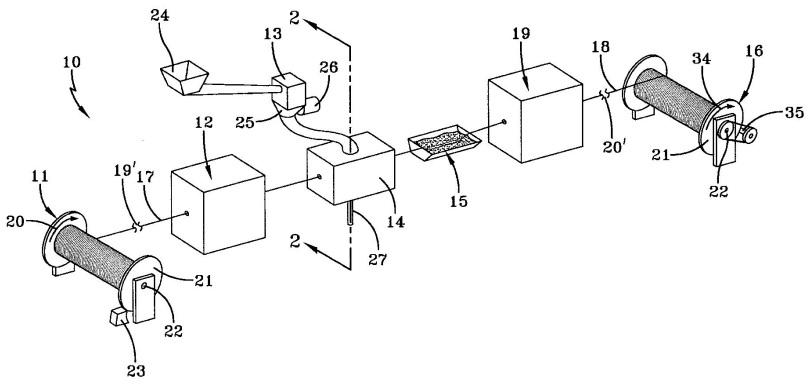
전체 청구항 수 : 총 21 항 심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **가교 가능한 열가소성 폴리우레탄**

(57) 요 약

본 발명의 TPU는 이의 폴리머 골격에 불포화(undaturation)를 함유한다. 불포화는 TPU의 연질 세그먼트 또는 경질 세그먼트, 또는 연질 세그먼트와 경질 세그먼트 둘 모두에 존재할 수 있다. TPU는 열가소성 수지와 같이 몰딩될 수 있고, 이후에 가교될 수 있다. 일 구체예에서, 본 발명의 TPU는 (1) 하이드록실 말단 중간체, (2) 폴리이소시아네이트, (3) 포화된 글리콜 사슬 연장제, 및 (4) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물이다. 본 발명의 다른 구체예에서, e-빔 조사에 의해 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄은 (1) 포화된 하이드록실 말단 중간체, (2) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 불포화된 하이드록실 말단 중간체, (3) 폴리이소시아네이트, 및 (4) 포화된 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물로 이루어진 것이다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

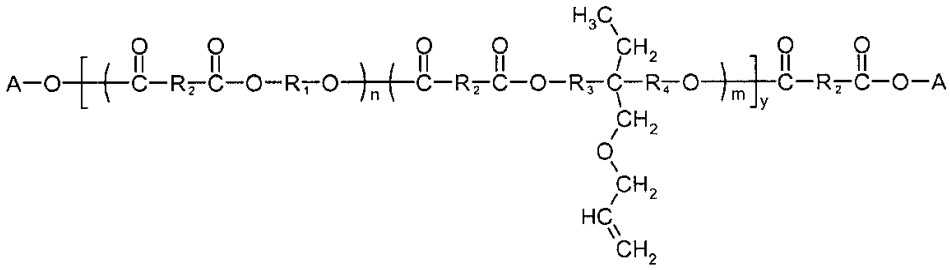
청구항 1

용융 가공에 의한 요망되는 형상의 성형에 사용하기 위한 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄(TPU)으로서,

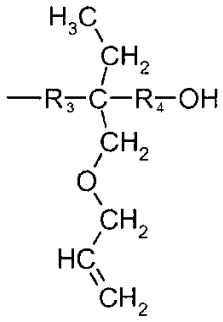
상기 TPU가 (1) 불포화된 하이드록실 말단 화합물, (3) 폴리이소시아네이트, 및 (4) 포화된 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물을 포함하며,

요망되는 형상으로 성형된 이후, 상기 TPU가 전자 빔 방사선, 감마선, 자외선광 또는 자유 라디칼 발생제로의 노출에 의해 가교될 수 있고,

상기 불포화된 하이드록실 말단 화합물이 하기 구조식을 갖는, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄:



상기 식에서, A는 독립적으로 $-R_1OH$ 및 하기 구조로부터 선택된 부분이며,



R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동일하거나 상이할 수 있고 1개 내지 10개의 탄소 원자를 함유한 2가의 선형 및 분지형 알킬렌 부분이며, R_1은 또한 $-R_5-O-R_5-$로 표시된 2가 에테르 기일 수 있으며, R_5는 독립적으로 1개 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 2가 알킬렌 부분으로부터 선택되며, m에 대한 n의 비율(ratio)은 0 내지 35의 범위이며, y는 1 내지 20 범위의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, (1) 불포화된 하이드록실 말단 화합물, (2) 포화된 하이드록실 말단 화합물, (3) 폴리이소시아네이트, 및 (4) 포화된 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물을 포함하는, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, R^1이 4개의 탄소 원자를 함유하며, R^2가 4개의 탄소 원자를 함유하며, R^3이 1개의 탄소 원자를 함유하며, R^4가 1개의 탄소 원자를 함유하는, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

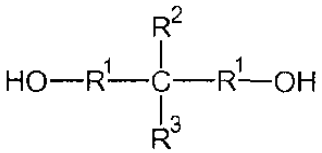
청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, (5) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제를 추가로 포함하는, 가교

가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 5

제 4항에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제가 하기 구조식을 갖는, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄:



상기 식에서, R^1 기는 동일하거나 상이할 수 있고, 1개 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 알킬렌 기이며, R^2는 수소 원자, 또는 1개 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 알킬 기이며, R^3은 2개 내지 10개의 탄소 원자를 함유한 불포화된 하이드로카르빌 기이다.

청구항 6

제 5항에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제의 R^3이 구조식 $-(CH_2)_{n'}-O-CH_2-CH=CH_2$ (상기, n'는 1 내지 7의 정수임)의 모노알릴 에테르 기인, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 7

제 6항에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제가 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르인, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 8

제 4항에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제가 열가소성 폴리우레탄 내에 열가소성 폴리우레탄(TPU) 전체 중량의 1.5 중량% 내지 15 중량% 범위 내인 수준으로 존재하는, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 9

제 2항에 있어서, (2) 포화된 하이드록실 말단 화합물이 하이드록실 말단 폴리에테르, 하이드록실 말단 폴리에스테르, 하이드록실 말단 폴리카보네이트, 하이드록실 말단 폴리카프로락톤, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 10

제 2항에 있어서, (2) 포화된 하이드록실 말단 화합물이 하이드록실 말단 랜덤 코폴리에스테르인, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 11

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 방향족 디이소시아네이트인, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 12

제 11항에 있어서, 방향족 디이소시아네이트가 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트), m-자일렌 디이소시아네이트, p-자일렌 디이소시아네이트, 페닐렌-1,4-디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이트, 및 톨루엔 디이소시아네이트로부터 선택되는, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 13

제 11항에 있어서, 방향족 디이소시아네이트가 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)인, 가교 가능한 열가소성

폴리우레탄.

청구항 14

제 10항에 있어서, 하이드록실 말단 폴리에스테르가 폴리(부틸렌 헥실렌 아디페이트)글리콜인, 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄.

청구항 15

(a) 제 1항 또는 제 2항의 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄 조성물을, 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물의 융점보다 높은 온도로 가열시키는 단계;

(b) 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물을 몰드(mold)에 주입하는 단계;

(c) 상기 몰드에서의 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물을 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물의 융점보다 낮은 온도로 냉각시켜 성형품을 생성시키는 단계;

(d) 상기 성형품을 몰드에서 제거하는 단계; 및

(e) 상기 성형품을 방사선에 노출시켜 열가소성 폴리우레탄 조성물을 열경화성 수지(thermoset)로 가교시키는 단계를 포함하는, 성형품을 제조하는 방법.

청구항 16

(a) 제 1항 또는 제 2항의 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄 조성물을, 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물의 융점보다 높은 온도로 가열시키는 단계;

(b) 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물을 고온 압출된 튜브(hot extruded tube)로 압출시키는 단계;

(c) 상기 고온 압출된 튜브를 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물의 융점보다 낮은 온도로 냉각시켜 미경화된 압출된 튜브를 생성시키는 단계; 및

(d) 상기 미경화된 압출된 튜브를 방사선에 노출시켜 열가소성 폴리우레탄 조성물을 열경화성 수지로 가교시키고 열경화성 수지 튜브를 생성시키는 단계를 포함하는, 열경화성 수지 튜브를 제조하는 방법.

청구항 17

(a) 금속 와이어를 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(tubing type cross-head die)로 통과시키는 단계;

(b) 제 1항 또는 제 2항의 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄 조성물을, 와이어가 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 벗어나는 속도 보다 느린 속도로 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 벗어나는 금속 와이어를 둘러싸는 튜브로 압출시키는 단계;

(c) 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 벗어남에 따라 와이어 상에서 열가소성 폴리우레탄 조성물의 튜브를 붕괴시키기 위해 진공을 다이 공동에 인가하여 그 위에 미경화된 코팅을 지닌 와이어를 형성시키는 단계; 및

(d) 그 위에 미경화된 코팅을 지닌 와이어를 방사선에 노출시켜 열가소성 폴리우레탄 조성물을 열경화성 수지로 가교시키고 코팅된 전기 와이어를 형성시키는 단계를 포함하는, 코팅된 전기 와이어를 제조하는 방법.

청구항 18

(a) 비-전도성 폴리머 재료로 절연된 하나 이상의 금속 전도체; 및

(b) 제 1항 또는 제 2항의 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄 조성물을 포함하는 가교 가능한 열가소성 폴리우레탄 조성물인, 상기 절연된 금속 전도체를 덮는 자켓(jacket)을 포함하는, 와이어 및 케이블 구조물.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 구조물이 2개 내지 8개의 절연된 금속 전도체를 갖는, 와이어 및 케이블 구조물.

청구항 20

제 18항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄이 하나 이상의 난연제를 추가로 포함하는, 와이어 및 케이블 구조

물.

청구항 21

전자빔, 감마, 또는 자외선에 노출시킴으로써 제 1항 또는 제 2항의 가교 가능한 폴리우레탄으로부터 얻어질 수 있는, 가교된 열가소성 폴리우레탄.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 사출 성형, 블로우 성형 또는 압출에 의해 유용한 물품으로 형성될 수 있고 이후에 가교될 수 있는

열가소성 폴리우레탄(TPU) 조성물에 관한 것이다. 일 구체예에서, TPU의 가교는 TPU로 중합되는 가교 가능한 부분을 전자빔 방사선에 노출시킴으로써 달성된다. 우수한 내화학성, 치수 안정성, 세트 성질(set property), 내열성, 내산화성, 및 내크리프성(creep resistance)을 갖는 열경화성 수지 물품은 본 가교된 TPU로부터 형성된다.

배 경 기 술

[0002] TPU(열가소성 폴리우레탄)은 현재 사출 성형 및 압출과 같은 다양한 용융 가공 기술에 의해 여러 적용을 위한 매우 다양한 제품들을 제작하는데 사용되고 있다. 예를 들어, TPU는 통상적으로 시일(seal), 가스켓, 카테터, 와이어 및 케이블을 제조하는데 사용된다. 이러한 TPU는 통상적으로 (1) 하이드록실 말단 폴리에테르 또는 하이드록실 말단 폴리에스테르, (2) 사슬 연장제, 및 (3) 이소시아네이트 화합물을 반응시킴으로써 제조된다. 세 가지 반응물 각각에 대한 다양한 타입의 화합물들은 문헌에 기재되어 있다. 이러한 TPU는 연질 세그먼트 및 경질 세그먼트를 갖는 세그먼트화된 폴리머이다. 이러한 특징은 이들의 우수한 신축성의 이유가 된다. 연질 세그먼트는 하이드록실 말단 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 또는 폴리카프로락톤으로부터 유래되며, 경질 세그먼트는 이소시아네이트 및 사슬 연장제로부터 유래된다. 사슬 연장제는 통상적으로 다양한 글리콜 중 하나, 예를 들어 1,4-부탄디올이다. 예를 들어, 미국특허 제5,959,059호에는 하이드록실 말단 폴리에테르, 글리콜 사슬 연장제 및 디이소시아네이트로부터 제조된 TPU가 기재되어 있다. 이러한 TPU는 섬유, 골프공 코어, 레저차량용 휠(recreational wheel), 및 다른 용품들을 제조하는데 유용한 것으로서 기재되어 있다.

[0003] 여러 적용에서, 물품을 제작하는데 사용되는 TPU가 양호한 내화학성, 치수 안정성, 세트 성질, 내열성, 내산화성 및 내크리프성을 나타내는 것이 요망되거나 중요하다. 이러한 물리적 특성 및 화학적 특성은 화학물질, 용매 및/또는 상승된 온도에 노출되는 물품에서 중요하다. 예를 들어, 대개 산업 분야에서 사용되는 시일, 가스켓, 와이어 및 케이블은 이러한 요망되는 특성들을 갖는 것이 중요하다. 이는 특히 후드 하부(under-the-hood) 자동차 적용에서의 경우로서, 여기서 TPU로 제조된 부품들은 상승된 온도 및 유기 액체, 예를 들어 가솔린 및 자동차 오일에 노출될 수 있다. 예를 들어, 스파크 플러그 와이어 및 자동차 분야에서 사용되는 다른 와이어들은 내오일성 및 내열성 둘 모두를 필요로 한다. 내연 기관, 중장비, 기기(appliance), 및 여러 다른 적용에서 사용되는 시일 및 가스켓은 또한 열 및 용매에 대한 내성을 필요로 한다.

[0004] 열가소성 폴리머를 열경화성 수지 네트워크에 가교시키는 것은 내화학성, 치수 안정성, 세트 성질, 내열성, 내산화성, 및 내크리프성을 개선시키기 위한 하나의 공지된 기술이다. 그러나, 열경화성 수지는 사출 성형, 블로우 성형 및 압출과 같은 표준 용융 가공 기술들을 이용하여 가공될 수 없다. 일반적으로, 열경화성 수지는 더욱 노동집약적이고 시간소비적이고 값비싼 경화 기술을 통해 요망되는 형태로 몰딩되고 몰드의 외형으로 경화된다. 또한, 결함이 있는 열경화성 수지 부품 및 조각(scrap)은 열가소성 수지와 같이 재활용되고 다시 몰딩될 수 없다. 이는 또한 전체 비용을 추가시키고 해로운 환경적 영향을 갖는 폴리머 폐기물을 야기시킨다.

[0005] 사출 성형, 블로우 성형, 압출 등에 의해 요망되는 외형으로 용융 가공된 후에 열경화성 수지 네트워크에 가교될 수 있는 TPU가 요구된다. 물론, 열경화성 수지 네트워크가 양호한 치수 안정성, 세트 성질, 내산화성, 및 내크리프성에 의해 특징되는 양호한 내화학성, 내용매성 및 내열성을 나타내는 것이 중요하다. 이러한 TPU는 개선된 화학적 및 물리적 특성을 갖는 넓은 어레이의 구성 부품 및 제작 물품을 제작하는데 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 이러한 폴리머는 내화학성, 내용매성 및 내열성을 갖는 시일, 가스켓, 와이어, 케이블, 호스, 파이프, 튜브 및 다른 산업적 및 소비재 제품을 제작하는데 유리하게 사용될 수 있다. 이에 따라, 열가소성 수지와 같은 유용한 물품으로 몰딩될 수 있지만 열경화성 수지 TPU의 요망되는 물리적 및 화학적 성질을 갖는 TPU 조성물이 요구된다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 TPU는 이의 폴리머 골격에 소량의 불포화(unsaturation)를 함유하고, 열가소성 수지와 같이 몰딩될 수 있고, 이후에 전자빔 방사선에 대한 노출에 의해 우수한 내화학성, 치수 안정성, 세트 성질, 내열성, 내산화성, 및 내크리프성을 갖는 열경화성 수지 물품에 가교될 수 있다. 본 발명의 TPU는 (1) 하이드록실 말단 중간체, (2) 폴리이소시아네이트, (3) 포화된 글리콜 사슬 연장제, 및 (4) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물이다.

[0007] 본 발명은 또한 (a) (1) 하이드록실 말단 중간체, (2) 폴리이소시아네이트, (3) 포화된 글리콜 사슬 연장제, 및 (4) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물로 이루어진 열가소성 폴리우레탄 조성물을 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물의 융점보다 높은 온도로 가열시키는 단계; (b) 상기 열가소성 폴리우레탄

조성물을 몰드에 주입하는 단계; (c) 몰드에서의 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물을 열가소성 폴리우레탄 조성물의 융점보다 낮은 온도로 냉각시켜 성형품을 형성시키는 단계; (d) 상기 몰드로부터 성형품을 제거하는 단계; 및 (e) 상기 성형품을 전자빔 방사선에 노출시켜 열가소성 폴리우레탄 조성물을 열경화성 수지로 가교시키는 단계를 포함하는 성형품을 제조하는 방법을 기술한다.

[0008] 본 발명은 또한 (a) (1) 하이드록실 말단 중간체, (2) 폴리이소시아네이트, (3) 포화된 글리콜 사슬 연장제, 및 (4) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물로 이루어진 열가소성 폴리우레탄 조성물을 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물의 융점보다 높은 온도로 가열시키는 단계; (b) 상기 열가소성 폴리우레탄 조성물을 고온 압출된 튜브로 압출시키는 단계; (c) 상기 고온 압출된 튜브를 열가소성 폴리우레탄 조성물의 융점 미만으로 냉각시켜 미경화된 압출된 튜브를 형성시키는 단계; 및 (d) 상기 미경화된 압출된 튜브를 전자빔 방사선에 노출시켜 열가소성 폴리우레탄 조성물을 열경화성 수지로 가교시키고 열경화성 수지 튜브를 형성시키는 단계를 포함하는, 열경화성 수지 튜브를 제조하는 방법을 나타낸다.

[0009] 본 발명은 또한 (a) 금속 와이어를 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(tubing type cross-head die)로 통과시키는 단계; (b) (1) 하이드록실 말단 중간체, (2) 폴리이소시아네이트, (3) 포화된 글리콜 사슬 연장제, 및 (4) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물로 이루어진 열가소성 폴리우레탄 조성물을, 와이어가 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 벗어나는 속도 보다 느린 속도로 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 벗어나는 금속 와이어를 둘러싸는 튜브로 압출시키는 단계; (c) 튜브가 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 벗어남에 따라 와이어 상에서 열가소성 폴리우레탄 조성물의 튜브를 붕괴시키기 위해 진공을 다이 공동에 적용하여 그 위에 미경화된 코팅을 지닌 와이어를 형성시키는 단계; 및 (d) 그 위에 미경화된 코팅을 지닌 와이어를 전자빔 방사선에 노출시켜 열가소성 폴리우레탄 조성물을 열경화성 수지로 가교시키고 코팅된 전기 와이어를 형성시키는 단계를 포함하는, 코팅된 전기 와이어를 제조하는 방법을 기술한다.

[0010] 본 발명의 다른 구체예에서, 이중 결합은, 이중 결합을 함유한 하이드록실 말단 중간체를 폴리머의 골격에 중합시킴으로써 열가소성 폴리우레탄 조성물에 도입된다. 이에 따라, 본 발명은 또한 e-빔 방사선으로 가교 가능한, (1) 포화된 하이드록실 말단 중간체, (2) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 불포화된 하이드록실 말단 중간체, (3) 폴리이소시아네이트, 및 (4) 포화된 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물로 이루어진 열가교 가능한 열가소성 폴리우레탄을 나타낸다.

[0011] 본 발명의 다른 구체예에서, 이중 결합은, 이중 결합을 함유한 하이드록실 말단 중간체 및 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제 둘 모두를 소량으로 사용함으로써 열가소성 폴리우레탄에 도입된다. 이러한 구체예에서, e-빔 방사선으로 가교 가능한 TPU는 (1) 포화된 하이드록실 말단 중간체, (2) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 불포화된 하이드록실 말단 중간체, (3) 포화된 글리콜 사슬 연장제, (4) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제, 및 (5) 폴리이소시아네이트의 반응 생성물로 이루어진다. 이러한 구체예는 TPU 폴리머의 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트 둘 모두에서 가교를 일으킬 수 있다.

[0012] 본 발명의 TPU 조성물은 개선된 내화학성, 치수 안정성, 세트 성질, 내열성, 내산화성, 및/또는 내크리프성에서 이점을 나타내는 물품들을 제조하는데 사용될 때 특히 가치가 있다. 이러한 가교 가능한 TPU는 예를 들어, 난연성 물품 및 복합 구조물을 제조하는데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 본 발명의 TPU는 첨부된 도면에 도시된 장치를 이용하여 전기 와이어를 코팅하기 위해 사용될 수 있다.

도 1은 본 발명의 일 구체예에 따라 금속 와이어를 코팅하기 위해 사용될 수 있는 장치의 단편화되고 개략적인 사시도이다.

도 2는 도 1의 라인 2-2에 따라 얻어진 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(tubing type cross-head die)의 단면도이다.

도 3은 코팅된 와이어가 배출되는 다이의 단부를 나타낸 도 3에 도시된 튜빙 타입 크로스-헤드 다이의 측면도(end view)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 열경화성 수지 네트워크를 형성시키기 위해 가교를 형성시키도록 반응할 수 있는 이의 골격에 불포화(unsaturation)를 함유한다. 이러한 불포화는 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜을

사슬 연장제의 일부로서 폴리머에 도입함으로써 도입되거나, 하이드록실 말단 중간체가 탄소-탄소 이중 결합을 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 사슬 연장제(경질 세그먼트 성분) 및 하이드록실 말단 중간체(연질 세그먼트 성분) 둘 모두는 이중 결합을 갖는다. 이는 TPU의 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트 둘 모두에서 가교를 일으킬 수 있다. 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 이러한 글리콜 사슬 연장제는 통상적으로 알릴 부분, 예를 들어 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르에 존재하는 알릴 부분의 형태이다. 어떠한 경우에, e-빔 방사선으로 조사되면, TPU 내의 탄소-탄소 이중 결합은 함께 반응하여 TPU에서의 상이한 폴리머 사슬들 간에 가교를 형성시키고 이에 따라 가교된 열경화성 수지를 형성시킨다. TPU를 경화시키는 경우에 사용되는 가교는 전자 빔 방사선, 감마선, 자외선광(비교적 투명한 폴리머 포뮬레이션의 경우에서)에 대한 노출에 의해, 또는 화학적 자유 라디칼 발생제, 예를 들어 지방족 및 방향족 퍼옥사이드, 아조 화합물, 광개시제 등에 의해 발생될 수 있다.

[0015] 본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 (1) 하이드록실 말단 중간체, (2) 폴리이소시아네이트, 및 (3) 포화된 글리콜 사슬 연장제, 및 (4) 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제의 반응 생성물일 수 있다. 이러한 반응물들을 중합시켜 열가소성 폴리우레탄을 합성하는 기술은 통상적인 장치, 촉매, 및 절차들을 이용하여 수행된다. 그러나, 중합은 요망되는 폴리머 특성 및 필요로 하는 분자량을 야기시키는 방식으로 수행된다. 하이드록실 말단 중간체, 폴리이소시아네이트, 및 포화된 글리콜 사슬 연장제의 타입 및 수준은 합성되는 폴리머에 대한 화학적 및 물리적 특성의 요망되는 세트를 달성하기 위해 조정될 것이다. 이에 따라, 본 발명의 TPU를 제조하는데 사용되는 중합 기술은, 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제가 폴리머를 제조하는데 일반적으로 사용되는 포화된 글리콜 사슬 연장제의 일부에 대해 대체된다는 사실을 제외하고는 일반적인 것이다.

[0016] 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 하이드록실 말단 중간체(연질 세그먼트 성분)는 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체, 하이드록실 말단 폴리에스테르 중간체, 하이드록실 말단 폴리카보네이트 중간체, 하이드록실 말단 폴리카프로락톤 중간체, 및 이들의 혼합물이다. 결정화를 억제시키기 위하여, 하이드록실 말단 중간체는 (1) 분지된 글리콜로부터 유래된 반복 단위들로 이루어지거나 (2) 랜덤 코폴리에테르 또는 랜덤 코폴리에스테르일 수 있다. 예를 들어, 하이드록실 말단 랜덤 코폴리에테르 중간체는 두 개의 상이한 알킬 디올 또는 글리콜들을 알킬렌 옥사이드와 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 대안적으로, 알킬 디올 또는 글리콜은 결정화를 억제시키기 위해 분지될 수 있다.

[0017] 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체를 제조하는데 사용되는 알킬 디올 또는 글리콜은 통상적으로 2개 내지 12개의 탄소 원자를 함유할 것이며, 알킬렌 옥사이드는 통상적으로 2개 내지 6개의 탄소 원자를 함유할 것이다. 하이드록실 말단 폴리에스테르 중간체를 제조하는데 사용될 수 있는 글리콜은 지방족, 방향족, 또는 이들의 조합물일 수 있고, 일반적으로 총 2개 내지 8개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 글리콜의 몇몇 대표적인 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 데카메틸렌 글리콜, 도데카메틸렌 글리콜, 등을 포함한다. 몇몇 적합한 글리콜은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올 및 1,4-부탄디올을 포함한다. 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드는 하이드록실 작용성 폴리에테르 중간체를 합성하는데 사용될 수 있는 알킬렌 옥사이드의 대표적인 예이다.

[0018] 본 발명의 실행에서 유용한 하이드록실 작용성 랜덤 코폴리에테르 중간체는 먼저 프로필렌 글리콜을 프로필렌 옥사이드와 반응시킨 후에 에틸렌 옥사이드와 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 이는 폴리(프로필렌-에틸렌)글리콜의 형성을 초래한다. 추가의 유용한 하이드록실 작용성 폴리에테르 폴리올의 몇몇 대표적인 예는 폴리(에틸렌)글리콜, 폴리(프로필렌)글리콜, 및 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜, 등을 포함한다. 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜은 본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용하기 위한 적합한 하이드록실 작용성 폴리에테르 폴리올이다.

[0019] 하이드록실 말단 랜덤 코폴리에스테르 중간체는 (1) 두 개의 상이한 알킬 디올 또는 글리콜과 하나 이상의 디카복실산 또는 무수물의 에스테르화 반응을 통해, 또는 (2) 두 개의 상이한 알킬 디올 또는 글리콜과 하나 이상의 디카복실산의 에스테르의 에스테르교환 반응을 통해 합성될 수 있다. 대안적으로, 알킬 디올 또는 글리콜은 하이드록실 말단 코폴리에스테르 중간체의 결정화를 억제하기 위해 분지될 수 있다.

[0020] 하이드록실 말단 폴리에스테르 중간체를 제조하는데 사용되는 디올 또는 글리콜은 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체를 합성하는데 사용될 수 있는 디올 또는 글리콜과 동일하다. 하이드록실 말단 코폴리에스테르 중간체를 제조하는데 사용되는 디카복실산은 지방족, 지환족, 방향족, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있는 적합한 디카복실산은 일반적으로 총 4개 내지 15개의 탄소 원자를 가지고, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 도데칸이산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 2,6-나

프탈렌 디카복실산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 등을 포함한다. 아디프산이 사용하기 위해 적합한 산이다. 상기 디카복실산의 무수물, 예를 들어 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물 등은 또한 상기에서 설명된 바와 같은 에스테르교환 반응에 의해 중간체를 합성하기 위해 사용될 수 있다. 유용한 하이드록실 작용성 랜덤 코폴리에스테르 폴리올의 몇몇 대표적인 예는 폴리(부틸렌 헥실렌 아디페이트)글리콜, 폴리(에틸렌 헥실렌 아디페이트)글리콜, 폴리(프로필렌 헥실렌 아디페이트)글리콜, 폴리(에틸렌 부틸렌 아디페이트)글리콜, 폴리(부틸렌 헥실렌 숙시네이트)글리콜, 폴리(부틸렌 헥실렌 글루타레이트)글리콜, 폴리(부틸렌 헥실렌 피멜레이트)글리콜, 폴리(부틸렌 헥실렌 아젤레이트)글리콜, 폴리(부틸렌 헥실렌 테레프탈레이트)글리콜, 폴리(부틸렌 헥실렌 이소프탈레이트)글리콜, 등을 포함한다. 폴리(부틸렌 헥실렌 아디페이트)글리콜은 본 발명의 실행에 따라 여러 TPU를 합성하는데 사용하기 위한 적합한 하이드록실 작용성 코폴리에스테르 폴리올이다.

[0021] 본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체 또는 하이드록실 말단 폴리에스테르 중간체는 통상적으로 말단 작용기의 검정에 의해 결정되는 수평균분자량(M_n)을 가질 것인데, 이는 일 양태에서 약 350 내지 약 10,000, 다른 양태에서 약 500 내지 약 5,000, 또다른 양태에서 약 700 내지 약 4,000, 및 또다른 양태에서 약 1,000 내지 약 3,000 범위 내이다. 둘 이상의 하이드록실 말단 중간체의 배합물(blend)이 본 발명의 TPU를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0022] 하이드록실 말단 폴리카보네이트 중간체는 Stahl USA(Peabody, MA)로부터 상업적으로 입수 가능하다. 적합한 하이드록실 말단 폴리카보네이트는 글리콜을 카보네이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 본원에 참고로 포함되는 미국특허번호 제4,131,731호에는 하이드록실 말단 폴리카보네이트, 이의 제조방법 및 이러한 것들이 어떻게 사용될 수 있는 지가 기재되어 있다. 이러한 폴리카보네이트는 통상적으로 선형이다. 하이드록실 말단 폴리카보네이트의 수평균분자량은 일반적으로 적어도 약 500 내지 통상적으로 3,000 이하이다.

[0023] 하이드록실 말단 폴리카프로락톤 중간체는 Perstorp Polyols, Inc.(Toledo, OH)와 같은 회사로부터 상업적으로 입수 가능하다. 하이드록실 말단 폴리카프로락톤은 카프로락톤을 글리콜과 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 적합한 카프로락톤은 ε-카프로락톤 및 메틸 ε-카프로락톤을 포함한다. 적합한 글리콜은 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 데카메틸렌 글리콜, 도데카메틸렌 글리콜, 등을 포함한다. 하이드록실 말단 폴리카프로락톤의 제조 방법은 일반적으로 당업자에게 알려져 있다.

[0024] 열가소성 폴리우레탄을 합성하는데 사용되는 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이트로부터 선택될 수 있다. 지방족 디이소시아네이트가 사용될 수 있지만, 방향족 디이소시아네이트가 대부분의 적용을 위한 폴리머를 제조하는데 통상적으로 사용된다. 또한, 원치않는 조기 가교를 야기시키는, 다작용성 이소시아네이트 화합물, 즉, 트리이소시아네이트 등의 사용은 일반적으로 피하며, 이에 따라 임의의 경우에 사용되는 양은 일반적으로 사용되는 모든 다양한 이소시아네이트의 전체 몰(mole)을 기준으로 하여, 일 양태에서 4 mole% 미만, 및 다른 양태에서 2 mol% 미만이다. 적합한 디이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트, 예를 들어 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트) (MDI); m-자일렌 디이소시아네이트 (XDI), p-자일렌 디이소시아네이트, 페닐렌-1,4-디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이트, 및 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI); 뿐만 아니라 지방족 디이소시아네이트, 예를 들어 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,4-사이클로헥실 디이소시아네이트 (CHDI), 데칸-1,10-디이소시아네이트, 및 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트를 포함한다. 상기 디이소시아네이트의 다이머(dimer) 및 트라이머(trimer)가 또한 사용될 수 있을 뿐만 아니라 둘 이상의 디이소시아네이트의 배합물이 사용될 수 있다.

[0025] 본 발명에서 사용되는 폴리이소시아네이트는 이소시아네이트로 단부 캡핑된 저분자량 폴리머 또는 올리고머의 형태일 수 있다. 예를 들어, 상술된 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체는 이소시아네이트로 단부 캡핑된 저분자량 폴리머를 생성시키기 위해 이소시아네이트-함유 화합물과 반응될 수 있다. TPU 기술에서, 이러한 물질들은 대개 예비폴리머로서 칭하여진다. 이러한 예비폴리머는 대개 약 500 내지 약 10,000 내인 수평균분자량(M_n)을 갖는다.

[0026] 하나 이상의 디이소시아네이트의 몰비율(mole ratio)은 일반적으로 하나 이상의 하이드록실 말단 중간체 및 하나 이상의 사슬 연장제 전체 몰 중, 1 몰(mole) 당 일 양태에서 약 0.95 내지 약 1.05 몰, 및 다른 양태에서 약 0.98 내지 약 1.03 몰이다.

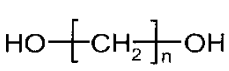
[0027] 본 발명의 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 글리콜 사슬 연장제는 포화된 글리콜 사슬 연장제 및 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제(불포화된 글리콜 사슬 연장제)의 조합일 것이다. 불포화된 글

리콜 사슬 연장제는 통상적으로 본 발명의 TPU를 합성하는데 사용되는 사슬 연장제 총량의 약 2 중량% 내지 약 100 중량%를 차지할 것이다. 물론, 사슬 연장제의 총량은 TPU를 제조하는데 사용되는 포화된 글리콜 및 불포화된 글리콜의 총량의 합이다. 이에 따라, 이러한 시나리오(scenario)에서, 불포화된 글리콜 사슬 연장제는 폴리머를 합성하는데 사용되는 전체 사슬 연장제의 약 2 중량% 내지 약 100 중량%를 차지할 것이며, 포화된 글리콜 사슬 연장제는 폴리머를 합성하는데 사용되는 전체 사슬 연장제의 약 0 중량% 내지 약 98 중량%를 차지할 것이다. 불포화된 글리콜 사슬 연장제는 더욱 통상적으로 TPU를 합성하는데 사용되는 사슬 연장제의 총량의 약 5 중량% 내지 약 50 중량%를 차지할 것이다. 불포화된 글리콜 사슬 연장제는 가장 통상적으로 TPU를 합성하는데 사용되는 사슬 연장제의 총량의 약 8 중량% 내지 약 50 중량%를 차지할 것이다. 불포화된 글리콜은 대개 TPU의 총 중량(하이드록실 말단 중간체, 폴리이소시아네이트, 포화된 글리콜 사슬 연장제, 및 불포화된 글리콜 사슬 연장제의 총 중량)의 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%를 차지할 것이다. 불포화된 글리콜은 더욱 통상적으로 TPU의 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 10 중량%를 차지할 것이다. 다른 양태에서, 불포화된 글리콜은 TPU의 총 중량의 약 1.5 중량% 내지 약 5 중량%를 차지할 것이다.

[0028] 본 발명의 TPU를 합성하는데 사용될 수 있는 포화된 사슬 연장제는 2개 내지 약 20개의 탄소 원자를 지닌 유기 디올 또는 글리콜, 예를 들어 알칸 디올(직쇄 및 분지쇄), 지환족 디올, 알킬아릴 디올 등을 포함한다. 총 약 2개 내지 약 12개의 탄소 원자를 지닌 알칸 디올이 흔히 사용된다. 사용될 수 있는 알칸 디올의 몇몇 대표적인 예는 에탄디올, 프로판 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,3-부탄디올 (1,3-BDO), 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜 (NPG), 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 및 1,4-부탄디올을 포함한다. 디알킬렌 에테르 글리콜, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜이 또한 사슬 연장제로서 사용될 수 있다. 적합한 지환족 디올의 예는 1,2-사이클로펜탄디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올 (CHDM) 등을 포함한다. 적합한 알킬아릴 디올의 예는 하이드로퀴논 비스(β-하이드록시에틸)에테르 (HQEE), 1,4-벤젠디메탄올, 비스에톡시 비스페놀, 비스페놀 A 에톡실레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 등을 포함한다. 또다른 적합한 사슬 연장제에는 1,3-비스(2-하이드록시에틸)벤젠, 및 1,2-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠이 있다. 상술된 사슬 연장제들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

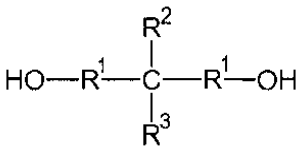
[0029] 2개 초과의 작용성(functionality)을 지닌 포화된 사슬 연장제가 또한 사용될 수 있지만, 단 얻어진 폴리머는 요망되는 열가소성 특성 및 다른 요망되는 화학적 및 물리적 특성을 보유한다. 이러한 다작용성 사슬 연장제의 예는 트리메틸올프로판, 글리세린 및 펜타에리스리톨(pentraerythritol)을 포함한다. 대개, 다작용성 사슬 연장제는 제한된 양의 사슬 분기(chain branching)를 도입하기 위해 이작용성 사슬 연장제와 함께 사용된다. 이에 따라, 다작용성 사슬 연장제의 수준은 통상적으로 열가소성 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 사슬 연장제의 총량의 10 몰%를 초과하지 않는다. 더욱 통상적으로, 다작용성 포화된 사슬 연장제의 수준은 TPU를 제조하는데 사용되는 사슬 연장제의 총량을 기준으로 하여 0.5 몰% 내지 5 몰% 범위 내로 제한된다. 여러 경우에서, TPU는 2 초과의 작용성을 지닌 사슬 연장제가 없을 것이다. 어떠한 경우에, 포화된 이작용성 사슬 연장제는 통상적으로 TPU를 합성하는데 사용되는 포화된 사슬 연장제의 총량의 적어도 약 90 몰%를 차지할 것이다.

[0030] 본 발명의 TPU를 제조하는데 사용될 수 있는 포화된 선형 사슬 연장제는 하기 구조식으로 표시될 수 있다:

[0031] 

[0032] 상기 식에서, n은 2 내지 20의 정수이며, n은 통상적으로 2 내지 12의 정수이다. 이에 따라, 선형 사슬 연장제는 통상적으로 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 및 1,12-도데칸디올로 이루어진 군으로부터 선택될 것이다. 그러나, 디올들의 다양한 혼합물이 본 발명의 실행에서 사슬 연장제로서 사용될 수 있다는 것으로 인식되어야 한다.

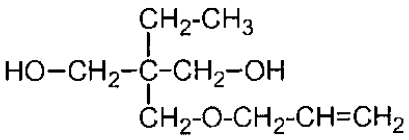
[0033] 본 발명의 TPU를 제조하는데 사용되는 불포화된 글리콜 사슬 연장제는 통상적으로 하기 구조식을 갖는다:

[0034] 

[0035] 상기 식에서, R^1 기는 동일하거나 상이할 수 있고 1개 내지 약 5개의 탄소 원자를 함유한 알킬렌 기이며, R^2는

수소 원자, 또는 1개 내지 약 5개의 탄소 원자를 함유한 알킬 기이며, R^3은 2개 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유한 불포화된 하이드로카르빌 기이다. R^1은 통상적으로 본 발명의 일 양태에서 1개 내지 7개의 탄소 원자, 및 다른 양태에서 1개 내지 3개의 탄소 원자를 함유한 2가 알킬렌 기일 것이다. 또다른 양태에서, R^1은 화학식 $-(CH_2)_{n'}-$로 표시될 수 있다. 여러 경우에서, R^1은 메틸렌 기일 수 있다. R^2는 통상적으로, 메틸, 에틸, 이소프로필 기, 또는 노말-프로필 기일 것이다. R^3은 통상적으로 모노알릴 에테르 기, 예를 들어 구조식 $-(CH_2)_{n'}-O-CH_2-CH=CH_2$ (여기서, n'는 일 양태에서 1 내지 약 7의 정수, 및 다른 양태에서 1 내지 3의 정수임)의 모노알릴 에테르 기이다. n'가 1 내지 3의 정수인 것이 통상적이다.

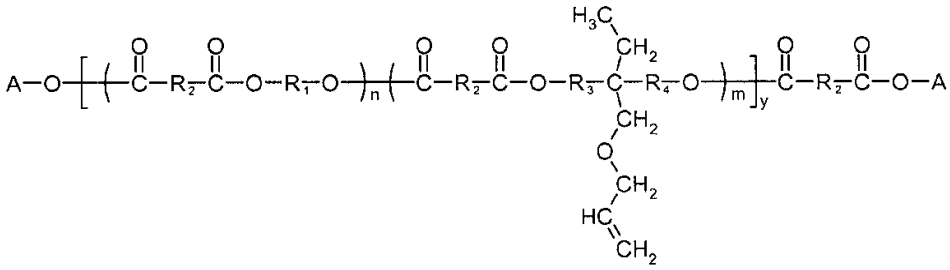
[0036] 일 양태에서, 본 발명의 실행에서 사용하기 위한 불포화된 글리콜 사슬 연장제는 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르이다. 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르는 하기 구조식을 가지고, 다양한 공급처로부터 상업적으로 입수 가능하다:



[0037]

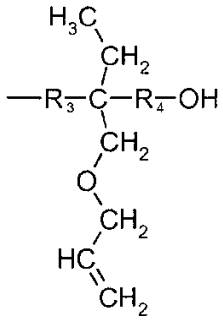
[0038] 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 하이드록실 말단 중간체가 TPU에 이중 결합을 도입하기 위해 사용되는 본 발명의 구체예에서, 이는 TPU를 합성하는데 있어 포화된 하이드록실 말단 중간체와 함께 사용될 것이다. 다시 말해서, TPU를 제조하는데 사용되는 하이드록실 말단 중간체는 포화된 하이드록실 말단 중간체와 불포화된 하이드록실 말단 중간체의 혼합물일 것이다. 불포화된 하이드록실 말단 중간체는 대개 전체 하이드록실 말단 중간체의 1 내지 100 중량%를 차지할 것이며, 포화된 하이드록실 말단 중간체는 전체 하이드록실 말단 중간체의 0 중량% 내지 99 중량%를 차지할 것이다. 대부분의 경우에, 불포화된 하이드록실 말단 중간체는 전체 하이드록실 말단 중간체의 20 내지 40 중량%를 차지할 것이며, 포화된 하이드록실 말단 중간체는 전체 하이드록실 말단 중간체의 60 중량% 내지 80 중량%를 차지할 것이다. 일 양태에서, 불포화된 하이드록실 말단 중간체는 전체 하이드록실 말단 중간체의 5 내지 30 중량%를 차지하며, 포화된 하이드록실 말단 중간체는 전체 하이드록실 말단 중간체의 70 중량% 내지 95 중량%를 차지한다.

[0039] 본 발명의 일 양태에서, 이러한 TPU를 제조하는데 사용되는 불포화된 하이드록실 말단 중간체는 통상적으로 하기 구조식을 갖는다:



[0040]

[0041] 상기 식에서, A는 독립적으로 $-R_1OH$ 및 하기 구조로부터 선택된 부분이다:

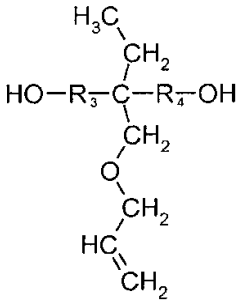


[0042]

[0043] 여기서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동일하거나 상이할 수 있고 1개 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유한 2가의 선형 및 분지형 알킬렌 부분이다. 일 양태에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 독립적으로 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 및 헥실렌 부분으로부터 선택된다. 다른 양태에서, R_1 및 R_2는 4개의 탄소 원자(예를 들어, 부틸렌)를 함유할 수 있으며, R_3 및 R_4는 1개의 탄소 원자(예를 들어, 메틸렌)를 함유한다. 또다른 양태에서, R_1은 $-R_5-O-R_5-$(여기서, R_5는 독립적으로 1개 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 2가의 알킬렌 부분으로부터 선택됨)로 표시되는 2가 에테르 기이며, R_2, R_3 및 R_4는 상기에서 정의된 바와 같다. 본 발명의 일 양태에서, n:m의 비율은 약 0 내지 약 35, 다른 양태에서 약 1 내지 약 30, 또다른 양태에서 약 5 내지 약 25, 및 또다른 양태에서 약 10 내지 약 20의 범위이며, y는 약 1 내지 약 20 범위의 정수이다.

[0044] 본 발명의 다른 양태에서, 불포화된 하이드록실 말단 중간체는 하기 성분들의 반응 생성물이다:

[0045] a) 약 1.5 mole% 내지 약 55 mole%의, 하기 화학식으로 표시된 화합물로부터 선택된 불포화된 사슬 연장제:

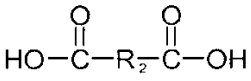


[0046]

[0047] b) 약 0 mole% 내지 약 50 mole%의, 하기 화학식으로 표시된 화합물로부터 선택된 디올: 및

[0048] $HO-R_1-OH$

[0049] c) 약 45 mole% 내지 약 49 mole%의 하기 화학식으로 표시되는 이산(diacid):



[0050]

[0051] 상기 식에서, R_1, R_2, R_3, 및 R_4는 상기에서 정의된 바와 같다. 당업자에게 불포화된 하이드록실 말단 중간체를 형성시키는 성분들 각각의 총량이 100 mole%를 초과하지 않는 것으로 인지될 것이다.

[0052] 적합한 불포화된 사슬 연장제는 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르 (TMPME)이다.

[0053] 적합한 디올은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 제한되지 않는다.

[0054] 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있는 적합한 디카복실산은 일반적으로 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜

산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-사이클로헥산디카복실산 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 상기 디카복실산의 무수물, 예를 들어 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물 등이 또한 상기에서 논의된 바와 같은 에스테르교환반응에 의해 중간체를 합성시키는데 사용될 수 있다.

[0055] 일 양태에서, 불포화된 하이드록실 말단 중간체는 교반 하에서 반응기에 불포화된 사슬 연장제, 디올 및 이산을 배치시키고 상기 반응 매질을 주변 압력, 약 120℃ 내지 약 200℃에서 약 3 내지 8 시간 동안 가열시키고 발생되는 임의의 물을 제거함으로써 제조될 수 있다. 에스테르교환 촉매, 예를 들어 테트라-(2-에틸헥실)티타네이트가 첨가되며 진공(0-15 mmHg)은 반응을 촉진시키기 위해 반응 매질에 임의적으로 적용된다. 반응 매질은 약 180℃ 내지 약 210℃로 가열되며 발생된 물은, 약 0.5 미만의 산가가 얻어질 때까지 연속적으로 제거된다.

[0056] 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제(불포화된 글리콜 사슬 연장제) 및/또는 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 불포화된 하이드록실 말단 중간체는 또한 매우 강성의 TPU(very rigid TPU)를 제조하기 위해 사용될 수 있으며, 이는 흔히 엔지니어링 수지(engineering resin)로서 칭하여진다. 매우 강성의 TPU는 폴리이소시아네이트를 글리콜 사슬 연장제, 및 임의적으로 15 중량% 이하의 폴리올 (하이드록실 말단 중간체)과 반응시킴으로써 제조된다. 일 양태에서, 매우 강성의 TPU는 5 중량% 미만의 폴리올을 함유하며, 다른 양태에서 매우 강성의 TPU 폴리머에 0 중량%의 폴리올이 존재한다. 매우 강성의 TPU 폴리머는 일 양태에서 60 쇼어(Shore) D 초과, 다른 양태에서 80 쇼어 D 초과, 및 또다른 양태에서 약 85 쇼어 D의 경도계 경도(durometer hardness)를 갖는다. 사용되는 글리콜 사슬 연장제, 하이드록실 말단 중간체, 및 폴리이소시아네이트는 상술된 것과 동일한 것이다. 매우 강성의 TPU 폴리머는 일 양태에서 주로 경질 블록 세그먼트로 이루어지고, 다른 양태에서 하이드록실 말단 중간체가 사용되지 않는 경우에 모두 경질 블록이다. 탄소-탄소 이중 결합이 없고 이에 따라 가교되지 않는 이러한 타입의 TPU 폴리머는 Lubrizol Advanced Materials, Inc.에서 Isoplast® 및 HS-85 브랜드의 명칭으로 상업적으로 입수 가능하다.

[0057] 소정 비율의 포화된 글리콜 사슬 연장제를 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 글리콜 사슬 연장제로 대체하고/거나 소정 비율의 포화된 하이드록실 말단 중간체(사용되는 경우에)를 불포화된 하이드록실 말단 중간체로 대체함으로써, 강성의 TPU는 e-빔 방사선에 대한 노출에 의해 가교될 수 있다. 가교된 강성의 TPU는 향상된 성질, 예를 들어 감소된 세트(reduced set), 감소된 크리프, 및 향상된 내화학성을 가질 것이다. 이러한 강성 제품들은 여러 분야, 예를 들어 의료 분야 및 산업 분야에서 유용하다. 치아 교정 장치 몰딩(Dental retainer molding)은 강성 TPU 적용의 하나의 사용예이다.

[0058] 본 발명의 TPU 폴리머를 제조하는 방법은 통상적인 TPU 제작 장치를 사용할 수 있다. 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체, 디이소시아네이트, 포화된 사슬 연장제 및 불포화된 사슬 연장제는 일반적으로 함께 첨가되고 표준 폴리우레탄 합성 방법에 따라 반응된다. 통상적으로, 본 발명의 TPU 형성 성분들은 적합한 믹서, 예를 들어 밴버리(Banbury) 믹서로서 공지된 내부 믹서, 또는 압출기에서 용융 중합된다. 일 공정에서, 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체는 글리콜 사슬 연장제와 배합되고 압출기에 배합물로서 첨가된다. 디이소시아네이트는 압출기에 별도로 첨가된다. 디이소시아네이트의 적합한 가공 또는 중합 개시 온도는 일 양태에서 약 100℃ 내지 약 200℃, 및 다른 양태에서 약 100℃ 내지 약 150℃이다. 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체 및 사슬 연장제의 배합물의 적합한 가공 또는 중합 개시 온도는 일 양태에서 약 100℃ 내지 약 200℃, 및 다른 양태에서 약 150℃ 내지 200℃이다. 다양한 성분들을 반응시키고 본 발명의 TPU 폴리머를 형성시키기 위한 적합한 혼합 시간은 일반적으로 일 양태에서 약 2 내지 약 10분, 및 다른 양태에서 약 3 내지 약 5분이다.

[0059] 본 발명의 TPU를 제조하는 방법은 원-샷(one-shot) 중합 공정으로서 칭하여지는 공정이다. 일반적으로 인시튜(in situ)로 일어나는 원-샷 중합 공정에서, 동시 반응은, 하나 이상의 하이드록실 말단 폴리에테르 중간체, 글리콜, 및 디이소시아네이트인 세 개의 성분들 간에 일어난다. 반응은 일반적으로 약 90℃ 내지 약 120℃의 온도에서 개시된다. 반응이 발열 반응인 점을 고려하여, 반응 온도는 일반적으로 약 220℃ 내지 250℃로 증가한다. 에틸렌 글리콜이 사슬 연장제로서 사용되는 경우에, 요망되는 않는 수준의 폼(foam) 발생을 방지하기 위하여 이러한 발열 반응의 온도를 최대 235℃로 제한하는 것이 중요하다. TPU 폴리머는 반응 압출기에서 배출되고 펠렛화될 것이다. TPU의 펠렛은 대개 반응을 지속시키고 TPU 펠렛을 건조시키기 위해 가열된 용기에 저장된다.

[0060] 종종 촉매, 예를 들어 주석 및 다른 금속 카복실레이트 뿐만 아니라 3차 아민을 사용하는 것이 요망된다. 금속 카복실레이트 촉매의 예는 주석 옥토에이트(stannous octoate), 디부틸주석 디라우레이트(dibutyltin dilaurate), 페닐수은 프로피오네이트(phenyl mercuric propionate), 납 옥토에이트(lead octoate), 철 아세틸아세토네이트(iron acetylacetonate), 마그네슘 아세틸아세토네이트 등을 포함한다. 3차 아민 촉매의 예는 트리에틸렌아민 등을 포함한다. 하나 이상의 촉매의 양은 적으며, 일반적으로 형성된 최종 TPU 폴리머 백만부 당

약 50 내지 약 100 부이다.

[0061] 가교되기 전에, 본 발명의 TPU 폴리머의 중량평균분자량(M_w)은 일 양태에서 약 90,000 내지 약 600,000 달톤, 다른 양태에서 약 100,000 내지 약 300,000 달톤, 및 또다른 양태에서 약 120,000 내지 약 250,000 달톤의 범위이다. TPU 폴리머의 M_w는 폴리스티렌 표준물에 대한 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 따라 측정된다.

[0062] 보다 높은 분자량의 TPU 폴리머가 요망되는 경우에, 이는 가교를 유발시키기 위해 2.0 초과의 평균 작용성을 갖는 소량의 가교제를 사용함으로써 달성될 수 있다. 사용되는 가교제의 양은 일 양태에서 사슬 연장제의 전체 mole의 2 mole% 미만, 및 다른 양태에서 1 mole% 미만이다. TPU 폴리머에서 분자량을 증가시키기 위한 하나의 방법은 1 mol% 미만의 사슬 연장제를 트리메틸올프로판(TMP)으로 대체하는 것이다.

[0063] 가교는 TPU 폴리머를 제조하기 위해 반응 혼합물에 하이드록실 말단 중간체, 이소시아네이트 화합물 및 사슬 연장제와 함께 2.0을 초과한 평균 작용성을 갖는 가교제를 첨가함으로써 달성된다. TPU 폴리머를 제조하기 위해 반응 혼합물에 사용되는 가교제의 양은 요망되는 분자량 및 사용되는 특정 가교제의 효능에 의존적일 것이다. 대개, TPU 폴리머를 제조하는데 사용되는 사슬 연장제의 전체 mole을 기준으로 하여 일 양태에서 2.0 mole% 미만, 및 다른 양태에서 1.0 mole% 미만이 사용된다. 사슬 연장제의 전체 mole을 기준으로 하여 2.0 mole% 초과의 가교제 수준은 용융 공정을 어렵게 할 것이다. 이에 따라, 사용되는 가교제의 수준은 사슬 연장제의 전체 mole을 기준으로 하여 약 0.05 mole% 내지 약 2.0 mole%이다.

[0064] 가교제는 2.0 초과의 평균 작용성을 가지고 TPU 폴리머를 가교시키는 능력을 갖는 임의의 모노머 또는 올리고머 물질일 수 있다. 이러한 물질들은 열경화성 폴리우레탄의 분야에서 널리 알려져 있다. 일 양태에서, 가교제는 트리메틸올프로판(TMP) 및 펜타에리스리톨을 포함한다. 트리메틸올프로판은 특히 요망되는 가교제인 것으로 확인되었다.

[0065] 본 발명의 TPU 폴리머는 다양한 통상적인 첨가제 또는 배합제(compounding agent), 예를 들어 가소제, 충전제, 증량제(extender), 안료, 윤활제, UV 흡수제, 난연제 등과 혼합될 수 있다. 사용될 수 있는 충전제는 탈크, 실리케이트, 클레이(clay), 칼슘 카보네이트 등을 포함한다. 통상적인 첨가제의 수준은 TPU를 배합하는 분야의 당업자에게 널리 알려진 바와 같이 요망되는 최종 용도 적용의 최종 성질 및 비용에 의존적일 것이다. 첨가제는 TPU를 형성시키기 위해 반응 동안에 첨가될 수 있지만, 대개 제 2 배합 단계에 첨가된다.

[0066] 본 발명의 TPU는 개선된 수준의 내열성, 내화학성 및 내용매성을 갖는 광범위한 소비재 및 산업 제품을 제조하는데 사용될 수 있다. 이는 TPU를 요망되는 구조로 용융 가공시키고 이후에 이를 전자빔 방서선에 노출시켜 그러한 디자인의 열경화성 수지로 가교시킴으로써 달성된다. 실제로, 임의의 용융 가공 방법은 TPU를 요망되는 비경화된 구조로 가공시키기 위해 사용될 수 있다. TPU는 압출, 사출 성형, 압출 성형, 캐스팅, 용융 스피닝, 필름 블로잉, 열성형, 블로우 성형 등에 의해 용융 가공될 수 있다. 예를 들어, TPU는 실제로 임의의 직경의 튜브 또는 호스로 압출될 수 있다. 이는 또한 시일(seal) 또는 가스켓의 형태로 몰딩될 수 있다. 요망되는 형태로 형성된 후에, 미경화된 TPU는 이후에 이를 영구 경화된 구조로 가교시키기 위해 전자빔 방사선에 노출된다.

[0067] 본 발명의 TPU는 상승된 온도 및 유기 용매에 노출되는 전기 와이어를 코팅하기 위해 유리하게 사용될 수 있다. 이는 본 발명의 TPU를 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 이용하여 코팅되는 베어 금속 와이어에 적용함으로써 수행될 수 있다. 금속은 통상적으로 알루미늄 또는 구리일 것이다. 적용된 TPU와 베어 와이어 간의 접착력을 개선시키기 위하여, 베어 와이어는 일반적으로 튜빙 타입 크로스-헤드 다이에 들어가기 전에 예열된다.

[0068] 진공은 일반적으로 튜빙 타입 크로스-헤드 다이에서 배출됨에 따라 다이로부터 압출된 열가소성 조성물의 튜브를 베어 와이어 상에 균질하게 접촉시키기 위해 튜빙 타입 크로스-헤드 다이의 다이 공동에 적용된다. 압출된 열가소성 조성물의 새로이 형성된 튜브를 금속 와이어와의 적절한 접촉의 시행을 촉진시키기 위해 다이 공동에 적용될 필요가 있는 진공 또는 부분 진공의 정도는 다수의 인자, 예를 들어 베어 금속 와이어가 튜빙 타입 크로스-헤드 다이에서 배출되는 속도, 적용되는 코팅의 두께, 금속 와이어의 직경, 및 튜빙 타입 크로스-헤드 다이의 치수에 의해 결정될 것이다. 당업자는 이들의 특정 공정에서 최적으로 요구되는 진공의 정도를 확인할 수 있을 것이다.

[0069] 본 발명의 공정을 이용함으로써, 베어 금속 와이어는 비교적 고속으로 코팅될 수 있다. 일반적으로 경제적 고려사항으로 인하여 비교적 고속으로 와이어를 코팅하는 것이 요망될 것이다. 일반적으로, 와이어는 분당 약 20 미터 내지 분당 약 500 미터 이하의 속도로 처리될 것이다. 대개, 코팅된 와이어는 분당 약 100 미터 내지 분

당 약 400 미터의 속도로 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 통해 이동할 것이다. 와이어가 최적으로 코팅될 수 있는 정확한 속도는 표준 엔지니어링 실무(standard engineering practice)을 이용하여 당업자에 의해 결정될 수 있고 사용되는 장치의 특성 및 디자인, 코팅될 와이어의 두께 및 타입, 및 적용된 코팅의 두께에 따를 것이다. 튜빙 타입 크로스-헤드 다이로부터 압출된 TPU의 튜브는, 베어 금속 와이어가 튜빙 타입 크로스-헤드 다이에서 벗어나는 속도 미만의 속도로 압출될 것이라는 것이 주지되어야 한다.

[0070] 튜빙 타입 크로스-헤드 다이는 와이어를 TPU 조성물로 임의의 요망되는 두께로 코팅하도록 디자인될 수 있다. 대개, 자석 와이어(magnet wire)로 제조되는 와이어는 약 10 마이크론 내지 약 100 마이크론의 두께로 코팅될 것이다. 대개, 약 1 밀리미터의 직경을 갖는 표준 자석 와이어는 15 마이크론 내지 35 마이크론 범위의 두께로 코팅된다. 보강된 절연을 갖는 자석 와이어는 일반적으로 30 마이크론 내지 50 마이크론의 코팅 두께를 갖는다. 대개는, 자석 와이어 상의 코팅 두께는 자석 와이어에서 베어 금속 필라멘트의 직경의 약 5% 미만일 것이다.

[0071] 코팅된 전기 와이어를 제조하기 위해 본 발명의 TPU로 금속 와이어를 코팅하기 위해 사용될 수 있는 장치는 도 1에 도시되어 있다. 장치(10)는 일반적으로 필라멘트 불출 장치(filament payout device)(11), 필라멘트 예열기(12), 및 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(14), 켄치 배쓰(quench bath)(15), 전자빔 공급원(19) 및 필라멘트 감김 장치(16)가 장착된 압출기(13)로 구성된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 베어 와이어 필라멘트(17) 및 코팅된 와이어(18)는 포인트(19 및 20)에서 끊어진다. 베어 와이어 필라멘트 브레이크(bare wire filament break)(19')에, 이러한 장치가 자석 와이어를 제조하기 위해 사용될 때, 통상적인 와이어 드로잉 장비(wire drawing equipment)가 설치될 수 있다. 이에 따라, 너무 큰 베어 와이어 필라멘트(17)는 베어 와이어 필라멘트를 코팅하기 전에 드로잉 장비를 이용하여 요망되는 크기로 줄일 수 있다. 필라멘트 예열기(12)는 본 발명의 방법의 특정 구체예에서, 어닐링기(annealer)를 포함할 수 있는데, 이에 의해 베어 와이어 필라멘트를 드로잉하거나 이를 신장시키는 영향이 없어질 수 있다. 장치(10)가 코팅된 와이어(18)를 제조하기 위해 사용되는 다른 특정 구체예에서, 추가 코팅 장치 및 경화기(hardener)는 파열점(20')에 삽입될 수 있어, 다양한 코팅 물질들의 연속적인 코트가 연속적인 방식으로 이전에 코팅된 와이어에 적용될 수 있도록 한다.

[0072] 필라멘트 불출 장치(11)는 베어 와이어 필라멘트(17)가 저장되는 스풀(spool)(21)을 포함한다. 스풀(21)은 화살표 방향(20)으로 자유롭게 회전시키기 위하여 불출 장치(11)의 스핀들(22) 상에 탑재된다. 베어 금속 와이어 필라멘트(17)가 뒤엉킴을 방지하기 위해 필라멘트 감김 장치(16)에 의해 이로부터 잡아 당겨짐에 따라 스풀(21)의 회전을 저지하는 브레이크(23)는 스풀(21)과 함께 작동 가능하게 결합된다. 본 발명의 방법에 따르면, 베어 와이어 필라멘트가 롤링되거나 드로잉되거나 그밖에 크기를 감소시키는 전기 와이어의 상업적 제작을 위해 사용되는 장치에서, 베어 와이어 필라멘트가 이러한 롤링 및 드로잉 장치로부터 공급됨에 따라 나머지 장치가 베어 와이어 필라멘트(17)를 연속적으로 코팅하기 위해 사용될 수 있기 때문에, 필라멘트 불출 장치(11)가 완전히 제거되는 것이 상당히 가능하다. 이러한 경우에 스풀(21)은 베어 와이어 필라멘트가 롤링 및 드로잉 작업에서 필라멘트 예열기(12)로 이송될 때에 하나 이상의 릴(reel)로 대체될 수 있다. 필라멘트 불출 장치(11)가 제거되며 롤링 및 드로잉 장치가 대체되는 경우에, 어닐링기(annealer)는 롤링 및 드로잉 작업 동안에 베어 와이어 필라멘트를 작업하는 효과를 제거하기 위하여 포인트(19)에 포함되는 것이 중요하다. 이러한 작업에서 베어 와이어 필라멘트(17)가 어닐링기에 잔류 시의 온도에 따라, 필라멘트 예열기(12)에 대한 필요성을 없애는 것이 가능하다. 필라멘트 예열기(12)는 단지, 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(14)에 의한 코팅 물질(TPU)의 적용 전에 베어 와이어 필라멘트(17)의 온도를 상승시키기 위해서만 사용된다. 도 1에 도시된 본 발명의 특정 구체예에서, 베어 와이어 필라멘트를 예열시키기 위해 사용되는 장치는 필라멘트 예열기(12)이다. 그러나, 본 발명의 방법의 다른 구체예에서, 어닐링기는 베어 와이어 필라멘트를 예열시키기 위해 사용될 수 있다. 필라멘트 예열기(12)는 고온 롤러 위를 통과시킴으로써 베어 와이어 필라멘트를 예열시키도록 설계될 수 있다. 다른 구체예에서, 필라멘트 예열기(12)는 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(14)로 진행하기 전에 이를 통해 베어 와이어 필라멘트를 이동시키는 바람직하게 튜브 형태의 전기 저항 코일을 단순히 함유함으로써 베어 와이어 필라멘트를 가열시키도록 디자인될 수 있다.

[0073] 압출기(13)에는 대개 베어 금속 와이어 필라멘트를 코팅하기 위해 사용되는 TPU 조성물을 저장하기 위한 물질 저장소(24)가 장착될 것이다. 여기에는 또한 일반적으로 TPU 조성물을 물질 저장소(24)에서 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(14)로 이송시키기 위한 펌프(25)가 장착될 것이다. 펌프(25)는 대개 펌프 모터(26)에 의해 구동될 것이다. 진공은 진공 라인(27)을 통해 다이 공동에 적용될 수 있다. 이러한 것이 요망되는 경우에, 진공 펌프는 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(14)에 직접적으로 연결될 수 있다.

[0074] 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(14)는 도 2 및 도 3에서 더욱 명확하게 도시되어 있다. 이를 통해 베어 와이어 필

라멘트(17)가 진행하는 다이 공동(28)은 튜빙 타입 크로스-헤드 다이의 전체 길이 내내 연장한다. 베어 와이어 필라멘트(17)를 코팅시키기 위해 사용되는 TPU 조성물(30)은 튜브 압출 공동(29)으로 펌핑된다. 베어 와이어 필라멘트는 다이 공동의 진입 개구(entrance opening)(31)에서 다이 공동(28)으로 진입하고 배출 개구(32)에서 다이를 벗어난다. TPU 조성물(30)은 튜빙 배출 개구(33)에서 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 벗어난다. TPU 조성물이 튜빙 배출 개구(33)를 통해 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 벗어난 후에, 이는 베어 금속 와이어 코팅 시에 및 그 즈음에 균질하게 붕괴시킨다. TPU 조성물의 튜브는, 튜빙 타입 크로스-헤드 다이를 배출시키는 베어 금속 와이어를 둘러싸고 진공 라인(27)을 통해 다이 공동(28)에 가해지는 진공으로 인해 붕괴되는 방식으로 압출된다. 와이어 필라멘트(17) 상에서 TPU의 압출된 튜브의 이러한 붕괴(collapsing)는 또한 압출되는 베어 금속 와이어에 TPU 조성물의 접착에 의해 야기된다. 베어 와이어가 열가소성 조성물이 베어 금속 와이어를 둘러싸는 튜브로서 다이를 벗어나는 속도 보다 고속으로 다이를 벗어난다는 사실로 인하여, 와이어에 적용됨에 따라 열가소성 조성물의 튜브는 신장되고 지향된다.

[0075] 도 1에 도시된 본 발명의 구체예에서, 튜빙 타입 크로스-헤드 다이(14)에 존재하는 고온의 코팅된 와이어(18)는 켄칭 배쓰(quench bath)(15)에서 빠르게 냉각된다. 이러한 켄칭 배쓰는 장치의 필수 구성요소가 아니다. 예를 들어, 새로이 코팅된 와이어(18)는 이를 충분한 시간 동안에 공냉시킴으로써 냉각시킬 수 있다. 그러나, 일반적으로 고속이 바람직한 바, 켄칭 배쓰가 일반적으로 사용될 것이다. 켄칭 배쓰는 일반적으로 물과 같은 냉각 유체를 사용할 것이다. 켄칭 배쓰는 임의적으로 요망되는 경우에 다양한 컨디셔너 또는 염료를 함유할 수 있다.

[0076] 켄칭되기 전 또는 후에, 코팅된 와이어는 전자빔 공급원(19)에 의해 제공된 전자빔 방사선에 노출된다. 전자빔 처리는 TPU 코팅을 적절한 정도로 경화시키기 위해 요구되는 요망되는 가교 수준을 달성하기에 충분한 세기 및 시간 동안에 제공된다.

[0077] 감김 장치(16)는 많은 점에서, 불출 장치(11)와 유사하다. 감김 장치(16)는 그 위에 코팅된 와이어(18)가 이송을 위해 감겨지는 릴(21)을 포함한다. 릴(21)은 그 위에 코팅된 와이어가 이송되는 통상적인 스풀(spool)일 수 있다. 스풀(21)은 화살표 방향(34)으로 구동되도록 하기 위해 스핀들(22) 상에서 회전하도록 탑재된다. 스풀(21)에는 스풀(21)을 구동시키는 모터(35)가 작동되게 연결되며, 이에 의해 베어 와이어 필라먼트(17) 및 코팅된 와이어(18)를 불출 장치(11)의 스풀 또는 릴(21)에서 최종적으로 필라멘트 감김 장치(16)로 끌어당긴다.

[0078] 본 발명의 TPU 조성물은, 이들의 난연성, 내마모성 및 양호한 인장 강도로 인하여, 와이어 및 케이블 구조 적용을 위한 자켓팅(jacketing), 예를 들어 외장 케이블, 산업 로봇 장치, 비-금속성 피복 케이블, 심정 펌프 케이블 및 다른 다수의 전도성 어셈블리를 위한 자켓팅으로서 사용하게 특히 적합하다. 통상적인 와이어 및 케이블 구조물은 적어도 하나의 전기 전도체를 가지고 통상적으로 복수의 전기 전도체, 대개 2개 내지 8개의 전도체, 예를 들어 구리 와이어를 가질 것이다. 각 전도체는 통상적으로 TPU, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에틸렌, 가교된 폴리에틸렌, 플루오로카본 폴리머 등일 수 있는 폴리머 절연 화합물의 박막으로, 일반적으로 압출에 의해 코팅될 것이다. 복수의 절연된 전도체는 금속, 유리섬유, 다른 비-가연성 직물로 랩핑될 수 있다. 복수의 전도체는 이후에 전기 전도체를 보호하기 위해 자켓 재료(즉, 본 발명의 TPU 조성물)로 둘러싸여진다. 대부분의 와이어 및 케이블 최종-용도 적용에서, 이러한 자켓 재료는 화재를 일으키는 경우에 난연제라는 것이 필수적이다.

[0079] TPU 와이어 및 케이블 적용에서 사용되는 난연제는 문헌 및 당해 분야에서 널리 공지된 것이다. 난연제의 예는 비-할로겐 난연제, 예를 들어 멜라민, 멜라민 유도체, 예를 들어 멜라민 시아누레이트, 유기 포스페이트, 유기 포스포네이트, 및 인 함유 화합물을 포함한다. 할로겐화된 난연제, 예를 들어 염소화된 및 브롬화된 화합물이 또한 사용될 수 있다. 무기 화합물, 예를 들어 알루미늄 삼수화물, 안티모니 옥사이드, 암모늄 포스페이트, 알루미늄 폴리포스페이트, 칼슘 카보네이트, 클레이(clay), 및 탈크가 또한 난연제로서 사용될 수 있다. 흔히 하나 초과의 난연제가 사용되며, 종종 3개 또는 그 초과의 난연제가 TPU 포뮬레이션에 조합된다.

[0080] 와이어 및 케이블 자켓으로서 사용될 때, 본 발명의 TPU는 와이어 번들(wire bundle) 상으로 압출되고 이후에 e-빔 방사선에 노출시킴으로써 가교되어 가교된 자켓을 형성시킬 것이다.

[0081] 본 발명은 단지 예시를 위한 것으로서 본 발명의 범위 및 실행될 수 있는 방식을 제한하는 것으로 여겨지지 않는 하기 실시예들에 의해 예시된다. 달리 상세하게 명시되지 않는 한, 부 및 백분율은 중량부 및 중량%로 제공된다.

[0082] 실시예 1 내지 6은 탄소-탄소 이중 결합을 함유한 하이드록실 말단 중간체의 합성을 예시한 것이다. 이러한 실시예에서, 불포화된 폴리에스테르 디올 중간체가 합성된다.

[0083] 실시예 1

[0084] 오버-해드 기계 교반기, 온도계, 컬럼 콘덴서, 및 수용기가 장착된 삼구 유리 반응기에 232.23g (1.59 mole)의 아디프산 (AA), 160.38g (1.78 mole)의 1,4-부탄디올 (BDO) 및 8.07g (0.046 mole)의 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르 (TMPME)를 첨가하였다. 상기 반응 매질을 주변 압력에서 150℃ 내지 190℃로 가열시키고(5 내지 6 시간), 발생된 물을 수집하였다. 이후에, 100 ppm의 에스테르교환 촉매 테트라-(2-에틸헥실)티타네이트를 첨가하고, 반응 매질을 190℃ 내지 200℃로 가열시키는 동안 진공 (0-15mmHg)을 가하였다. 산가가 0.5 미만이 될 때까지(3 내지 5 시간), 발생된 물을 제거하였다. 최종 폴리올은 62.21의 하이드록실 가를 갖는다(~Mn 1803.6 g/mole).

[0085] 실시예 2

[0086] 오버-해드 기계 교반기, 온도계, 컬럼 콘덴서, 및 수용기가 장착된 삼구 유리 반응기에 212.66g (1.46 mole)의 아디프산 (AA), 141.98g (1.58 mole)의 1,4-부탄디올 (BDO) 및 16.69g (0.096 mole)의 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르 (TMPME)를 첨가하였다. 상기 반응 매질을 주변 압력에서 150℃ 내지 190℃로 가열시키고(5 내지 6 시간), 발생된 물을 수집하였다. 이후에, 100 ppm의 에스테르교환 촉매 테트라-(2-에틸헥실)티타네이트를 첨가하고, 반응 매질을 190℃ 내지 200℃로 가열시키는 동안 진공 (0-15mmHg)을 가하였다. 산가가 0.5 미만이 될 때까지(3 내지 5 시간), 발생된 물을 제거하였다. 최종 폴리올은 47.50의 하이드록실 가를 갖는다(~Mn 2361.9 g/mole).

[0087] 실시예 3

[0088] 오버-해드 기계 교반기, 온도계, 컬럼 콘덴서, 및 수용기가 장착된 삼구 유리 반응기에 240.18g (1.65 mole)의 아디프산 (AA), 149.34g (1.66 mole)의 1,4-부탄디올 (BDO) 및 38.93g (0.22 mole)의 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르 (TMPME)를 첨가하였다. 상기 반응 매질을 주변 압력에서 150℃ 내지 190℃로 가열시키고(5 내지 6 시간), 발생된 물을 수집하였다. 이후에, 100 ppm의 에스테르교환 촉매 테트라-(2-에틸헥실)티타네이트를 첨가하고, 반응 매질을 190℃ 내지 200℃로 가열시키는 동안 진공 (0-15mmHg)을 가하였다. 산가가 0.5 미만이 될 때까지(3 내지 5 시간), 발생된 물을 제거하였다. 최종 폴리올은 83.45의 하이드록실 가를 갖는다(~Mn 1344.58 g/mole).

[0089] 실시예 4

[0090] 오버-해드 기계 교반기, 온도계, 컬럼 콘덴서, 및 수용기가 장착된 삼구 유리 반응기에 220.89g (1.51 mole)의 아디프산 (AA), 116.08g (1.29 mole)의 1,4-부탄디올 (BDO) 및 81.07g (0.47 mole)의 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르 (TMPME)를 첨가하였다. 상기 반응 매질을 주변 압력에서 150℃ 내지 190℃로 가열시키고(5 내지 6 시간), 발생된 물을 수집하였다. 이후에, 100 ppm의 에스테르교환 촉매 테트라-(2-에틸헥실)티타네이트를 첨가하고, 반응 매질을 190℃ 내지 200℃로 가열시키는 동안 진공 (0-15mmHg)을 가하였다. 산가가 0.5 미만이 될 때까지(3 내지 5 시간), 발생된 물을 제거하였다. 최종 폴리올은 68.12의 하이드록실 가를 갖는다(~Mn 1647.1 g/mole).

[0091] 실시예 5

[0092] 오버-해드 기계 교반기, 온도계, 컬럼 콘덴서, 및 수용기가 장착된 삼구 유리 반응기에 204.14g (1.40 mole)의 아디프산 (AA) 및 295.86g (1.70 mole)의 트리메틸올프로판 모노 알릴 에테르 (TMPME)를 첨가하였다. 상기 반응 매질을 주변 압력에서 150℃ 내지 190℃로 가열시키고(5 내지 6 시간), 발생된 물을 수집하였다. 이후에, 100 ppm의 에스테르교환 촉매 테트라-(2-에틸헥실)티타네이트를 첨가하고, 반응 매질을 190℃ 내지 200℃로 가열시키는 동안 진공 (0-15mmHg)을 가하였다. 상기 반응이 하기 산가에 의해 모니터링될 때까지(7 시간) 발생된 물을 제거하였다. 최종 폴리올은 67.42의 하이드록실 가를 갖는다(~Mn 1664.2 g/mole). 산가를 0.5 범위 미만으로 감소시키기 위한 추가 반응은 겔화(gelation)를 초래하였다.

[0093] 실시예 6

[0094] 오버-해드 기계 교반기, 온도계, 컬럼 콘덴서, 및 수용기가 장착된 삼구 유리 반응기에 417.32g (2.86 mole)의 아디프산 (AA), 325.04g (3.063 mole)의 디에틸렌 글리콜 (DEG) 및 38.47g (0.22 mole)의 트리메틸올프로판 모노 알릴 에테르 (TMPME)를 첨가하였다. 상기 반응 매질을 주변 압력에서 150℃ 내지 190℃로 가열시키고(5 내지 6 시간), 발생된 물을 수집하였다. 이후에, 100 ppm의 에스테르교환 촉매 테트라-(2-에틸헥실)티타네이트를 첨가하고, 반응 매질을 190℃ 내지 200℃로 가열시키는 동안 진공 (0-15mmHg)을 가하였다. 산가가 0.5 미만이

될 때까지(3 내지 5 시간), 발생된 물을 제거하였다. 최종 폴리올은 68.00의 하이드록실 가를 갖는다(~Mn 1650.0 g/mole).

[0095] 실시예 7 내지 14

[0096] 실시예 7 내지 14는 단지 사슬 연장제(경질 세그먼트)에만 존재하는 불포화를 지닌 합성된 가교 가능한 TPU를 예시한 것이다. 이러한 실시예에서, 통상적인 고온 용융 중합을 이용하여 하기 표 1에 기술된 성분들로부터 합성된 TPU를 제조하였다. 폴리올 글리콜(들)을 120℃에서 용융시키고 사슬 연장제(들)와 배합하였다. 상기 배합물을 용융된 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI)와 혼합하고 190℃의 초기 온도에서 반응시켰다. TPU 중합은 3 내지 4분에 완결되었다. 압축 몰딩된 플라크(plaque)를 TPU로부터 몰딩하고 1 내지 2 그램의 보다 작은 조각들로 절단하고 THF(테트라하이드로푸란) 중에서의 Soxhlet 추출 및 NMP (N-메틸피롤리돈) 중에서의 용매 용해(solvent dissolution)를 수행하여, 이러한 용매들 중에서 TPU가 가용성인 지의 여부를 결정하였다.

[0097] THF Soxhlet 추출 절차에서, TPU 샘플을 용매 중에 함침시키고, 추출을 환류 하에서 6 시간 동안 수행하였다. 추출 후에, 먼저 샘플을 물에 첨가하여 잔류 용매를 제거하고, 이후에 모든 용매가 제거됨을 나타내는 일정한 중량이 얻어질 때까지 105℃에서 대류식 오븐에 배치시켰다. 샘플이 용해되거나 60% 미만의 가교 밀도(CD)를 갖는 경우에, THF 용해도는 가용성으로서 평가되며, 이는 가교되지 않거나 불충분한 가교가 존재함을 나타내는 것이다. CD 값이 60% 초과인 경우에, 샘플은 불용성으로서 평가되며, 이는 가교가 존재하는 것으로 나타내는 것이다. CD 값을 하기 방정식을 이용하여 계산하였다:

[0098] $CD = 100 \times (1 - [(W_i - W_f)/W_i])$

[0099] 상기 식에서, W_i 및 W_f는 각각 Soxhlet 추출 전 및 후에 샘플의 초기 및 최종 건조 중량이다. 샘플이 조사되지 않기 때문에, 가교는 0 (nil)으로서 내용매성을 나타내지 않는다. 이러한 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0100] NMP에서의 용해도를 측정하기 위하여, 1 내지 2 그램의 TPU 샘플을 NMP에서 7일 동안 함침시켰다. 7일 후에, 샘플이 완전히 용해되는 경우에, 이는 가용성으로서 평가된다. 샘플이 용해되지 않는 경우에, 이는 용액으로부터 제거되고 물에 배치되어 과량의 용매를 제거하고 이후에 140℃에서 4 시간 동안 대류식 오븐에 배치시켜 임의의 잔류 용매를 제거하였다. 취성(brittle property)을 나타내는 것으로 관찰된 샘플은 불용성으로서 평가된다.

[0101] 표 1

성분 (g)	실시예 번호							
	7	8	9	10	11	12	13	14
MDI[1]	68.49	68.49	73.60	62.42	76.84	69.94	169.09	78.03
PTMEG 1000[2]	116.90	115.00						
PTMAG[3]			109.22					
P(TMA/HMA)G[4]				219.20				
폴리(카프로락톤)[5]					96.11			123.05
PCARB[6]						108.72		
1,4-부탄디올	13.64	12.58	13.06	12.90	20.67	18.16		
1,6-헥산디올							77.40	
HQEE[7]								43.36
TMPME[8]	0.96	3.92	4.12	3.23	5.17	4.10	3.55	5.47
THF 중에서의 용해도[9]	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성
NMP 중에서의 용해도[10]	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성

[1] MDI 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (분자량 250.4 g/mole)
[2] PTMEG 1000 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 (분자량 1000 g/mole)
[3] PTMAG 폴리(테트라메틸렌 아디페이트) 글리콜 (분자량 870 g/mole)
[4] P(TMA/HMA)G 폴리(테트라메틸렌-코-헥사메틸렌 아디페이트) 글리콜 (분자량 2500 g/mole)
[5] 폴리(카프로락톤) 폴리올 (분자량 2000 g/mole)
[6] PCARB 폴리(헥사메틸렌 카보네이트) 글리콜 (분자량 2000 g/mole)
[7] HQEE 하이드로퀴논 비스(2-하이드록시에틸) 에테르 (분자량 198.2 g/mole)
[8] TMPME 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르 (분자량 175 g/mole)
[9] THF 테트라히드로푸란 용매
[10] NMP N-메틸피롤리돈 용매

[0102]

[0103] 실시예 15 내지 20

[0104] 실시예 15 내지 20은 단지 하이드록실 말단 폴리에스테르 폴리올 중간체(연질 세그먼트)에만 존재하는 불포화를 지닌 합성된 가교 가능한 TPU를 예시한 것이다. 이러한 실시예에서, 통상적인 고온 용융 중합을 이용하여 하기 표 2에 기술된 성분들로부터 합성된 TPU를 제조하였다. 폴리올 글리콜(들)을 120℃에서 용융시키고 사슬 연장제(들)와 배합하였다. 상기 배합물을 용융된 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI)와 혼합하고 190℃의 초기 온도에서 반응시켰다. TPU 중합은 3 내지 4분에 완결되었다. 압축 몰딩된 플라크를 TPU로부터 몰딩하고 실시예 7 내지 14에 기술된 THF 및 NMP에서의 용해도 시험을 위해 보다 작은 조각들로 절단하였다. 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0105] 표 2

성분 (g)	실시예 번호					
	15	16	17	18	19	20
MDI[1]	55.60	55.62	73.07	62.42	69.04	76.84
PTMEG 1000[2]			104.86			
실시예 3의 폴리올	133.30					
실시예 4의 폴리올		131.56	5.52	11.05	5.54	4.94
P(TMA/HMA)G[3]				209.98		
폴리(카프로락톤)[4]						93.87
PCARB[5]					105.44	
1,4-부탄디올	11.08	12.82	16.56	14.29	19.97	23.16
THF 중에서의 용해도[6]	겔	겔	가용성	가용성	가용성	가용성
NMP 중에서의 용해도[7]	겔	겔	가용성	가용성	가용성	가용성

[1] MDI 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (분자량 250.4 g/mole)
[2] PTMEG 1000 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 (분자량 1000 g/mole)
[3] P(TMA/HMA)G 폴리(테트라메틸렌-코-헥사메틸렌 아디페이트) 글리콜 (분자량 2500 g/mole)
[4] 폴리(카프로락톤) 폴리올 (분자량 2000 g/mole)
[5] PCARB 폴리(헥사메틸렌 카보네이트) 글리콜 (분자량 2000 g/mole)
[6] THF 테트라히드로푸란 용매
[7] NMP N-메틸피롤리돈 용매

[0106]

[0107] 실시예 21 내지 34

[0108] 실시예 21 내지 34는 단지 사슬 연장제(경질 세그먼트)에만 존재하는 불포화를 지닌 합성된 가교 가능한 TPU를 예시한 것이다. 이러한 실시예에서, 통상적인 고온 용융 중합을 이용하여 하기 표 3 및 4에 기술된 성분들로부터 합성된 TPU를 제조하였다. 폴리올 글리콜(들)을 120℃에서 용융시키고 사슬 연장제(들)와 배합하였다. 상기 배합물을 용융된 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI)와 혼합하고 190℃의 초기 온도에서 반응시켰다. TPU 중합은 3 내지 4분에 완결되었다. 압축 몰딩된 플라크를 TPU로부터 몰딩하고 실시예 7 내지 14에 기술된 THF 및 NMP에서의 용해도 시험을 위해 보다 작은 조각들로 절단하였다. 결과는 하기 표 3 및 4에 나타내었다.

[0109] 표 3

성분 (g)	실시예 번호					
	21	22	23	24	25	26
MDI[1]	69.00	69.04	73.07	71.57	71.55	73.95
PTMEG 1000[2]	108.61	111.05	102.86	86.26	75.09	
실시예 2의 폴리올	5.72					101.01
실시예 3의 폴리올		3.43				
실시예 4의 폴리올			5.42	21.56	32.18	
1,4-부탄디올	12.78	12.62	14.74	12.41	12.73	20.70
TMPME[3]	3.86	3.86	3.94	8.27	8.49	4.15
THF 중에서의 용해도[4]	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	겔
NMP 중에서의 용해도[5]	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	겔

[1] MDI 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (분자량 250.4 g/mole)
[2] PTMEG 1000 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 (분자량 1000 g/mole)
[3] TMPME 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르 (분자량 175 g/mole)
[4] THF 테트라히드로푸란 용매
[5] NMP N-메틸피롤리돈 용매

[0110]

[0111] 표 4

성분 (g)	실시예 번호							
	27	28	29	30	31	32	33	34
MDI[1]	68.94	68.91	55.54	41.62	76.84	42.95	43.02	69.79
실시예 3의 폴리올	17.31		132.01					
실시예 4의 폴리올		17.28		7.31	4.81	28.88	43.42	5.44
PTMAG[2]	98.10	97.90						
P(TMA/HMA)G[3]				138.98		115.54	101.32	
폴리(카프로락톤)[4]					91.36			
PCARB[5]								103.38
1,4-부탄디올	11.67	11.93	9.90	8.48	20.62	7.23	7.04	18.05
TMPME[6]	3.86	3.86	2.47	2.12	5.16	4.82	4.69	4.10
THF 중에서의 용해도[7]	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성
NMP 중에서의 용해도[8]	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성	가용성

[1] MDI 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (분자량 250.4 g/mole)
[2] PTMAG 폴리(테트라메틸렌 아디페이트) 글리콜 (분자량 870 g/mole)
[3] P(TMA/HMA)G 폴리(테트라메틸렌-코-헥사메틸렌 아디페이트) 글리콜 (분자량 2500 g/mole)
[4] 폴리(카프로락톤) 폴리올 (분자량 2000 g/mole)
[5] PCARB 폴리(헥사메틸렌 카보네이트) 글리콜 (분자량 2000 g/mole)
[6] TMPME 트리메틸올프로판 모노알릴 에테르 (분자량 175 g/mole)
[7] THF 테트라히드로푸란 용매
[8] NMP N-메틸피롤리돈 용매

[0112]

[0113] 실시예 35 내지 46

[0114] 여러 경우에서, 폴리머의 내용매성은 이의 가교 밀도와 관련이 있다. 일반적으로, 비-가교된 폴리머는 용매 침투되기 쉽다(예를 들어, 특정 용매 시스템에서 가용성이거나 일부 가요성이다). 가교된 폴리머는 통상적으로 용매 침투에 대해 내성을 갖는다. 이러한 실시예에서, 압축 몰딩된 플라크를 실시예 7 내지 34에서 합성된 선택된 TPU로부터 몰딩하고, 이후에 10 내지 60 MRad (MR) 선량의 e-빔 방사선으로 조사하였다. 대조군으로서, 가교 가능한 불포화된 부분을 함유하지 않는 상업적으로 입수 가능한 TPU를 유사하게 몰딩하고 조사하였다. 상기 조사된 플라크를 1 내지 2 그램 샘플로 절단하고, 실시예 7 내지 14에 기술된 바와 같이 THF 및 NMP 중에서의 용매 시험을 수행하였다. 일반적으로, CD 값은 10 MR로 조사된 샘플에 대해 55% 내지 66% 범위이며, 20 MR 및 보다 높은 e-빔 선량으로 조사된 샘플에 대해 85% 내지 97%이다. 비-조사된 샘플 뿐만 아니라 조사된 대조군 폴리머 모두는 THF 및 NMP에서 가용성인데, 이는 가교가 일어나지 않음을 나타내는 것이다. 결과는 하기 표 5에 나타내었다.

[0115] 표 5

실시예 번호	폴리머 실시예 번호	방사선 선량 (MR)	THF 용해도	NMP 용해도
대조군 1	Estane® 58315 TPU[1]	0	Y	Y
		10	Y	Y
		20	Y	Y
대조군 2	Estane® 58271 TPU[2]	0	Y	Y
		10	Y	Y
		20	Y	Y
35	7	0	Y	Y
		10	Y	Y
		20	N	N
36	8	0	Y	Y
		10	N	N
		20	N	N
37	9	0	Y	Y
		10	N	N
		20	N	N
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
38	10	0	Y	Y
		10	N	N
		20	N	N
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
39	11	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
40	12	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
41	17	30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
42	19	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N

[0116]

실시예 번호	폴리머 실시예 번호	방사선 선량 (MR)	THF 용해도	NMP 용해도
43	20	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
44	23	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
45	30	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N
46	34	0	Y	Y
		30	N	N
		40	N	N
		50	N	N
		60	N	N

[1] Estane® 58315 TPU MDI, 폴리에테르 폴리올, 부탄디올로부터 제조된, Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르 기반 TPU

[2] Estane® 58271 TPUMDI, 폴리에스테르 폴리올, 부탄디올로부터 제조된, Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리에스테르 기반 TPU.

[0117]

[0118] 실시예 47 및 48

[0119] 본 실시예에서 압축 몰딩된 플라크를 실시예 7 및 8에서 합성된 TPU로부터 몰딩하고 이후에 10 및 20 MRad(MR) 선량의 e-빔 방사선으로 조사하였다. ASTM D5279-08에 따라 조사된 TPU 상에서 동적 기계적 분석(Dynamic mechanical analysis; DMA)을 수행하였다. 대조군으로서, 가교 가능한 불포화된 부분을 함유하지 않는 상업적으로 입수 가능한 TPU를 유사하게 시험하였다. 온도 스위프 진행(temperature sweep run)을 3℃/분의 비틀림 모드(torsion mode) 및 0.1% 변형률 및 1Hz 진동수에서 동적 기계적 분석기를 이용하여 수행하였다.

[0120] 또한, 크리프-회복 측정을 90℃에서 ASTM D2990에 기술된 방법을 이용하여 조사된 샘플에 대해 수행하였다. 25,000 Pa의 일정한 하중을 샘플에 가하고 샘플을 회복시킬 수 있는 60초 후에 제거하였다. 하중의 제거한 후에 회복되지 않은 변형을 %크리프로서 보고하였다. DMA 및 크리프 회복 분석으로부터의 데이타를 표 6에 나타내었다.

[0121] 표 6

실시예 번호	폴리머 실시예 번호	방사선 선량 (MR)	Tan δ 피크 (° C)	크로스오버 온도 (° C)	크리프 (%)
대조군 1	Estane® 58315 TPU[1]	0	-24	168	55
47	7	0	-20	169	N/T
		10	-22	197	N/T
		20	-22	220	N/T
48	8	0	-18	162	40
		10	-18	225	6
		20	-18	None	5

[1] Estane® 58315 TPU MDI, 폴리에테르 폴리올, 부탄디올로부터 제조된, Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르 기반 TPU

[0122]

[0123] 실시예 49 및 50

[0124] 실시예 12 및 34의 TPU로부터 몰딩된 E-빔 조사된 압축 몰딩된 플라크(6 in. x 6 in. x 30mil)를 대류식 오븐에서 200℃에서 6 시간 동안 배치시켰다. 6 시간 후에, 샘플의 외관 및 물리적 상태를 시각적 관찰로 결정하였다. 가교 가능한 불포화된 부분을 함유하지 않는 상업적으로 입수 가능한 TPU를 유사하게 시험하였다. 결과는 하기 표 7에 나타내었다.

[0125] 표 7

실시예 번호	폴리머 실시예 번호	방사선 선량 (MR)	외관
대조군 1	Estane® 58315 TPU[1]	0	용융됨
49	12	0	용융됨
		30	매우 연질
		40	탄성 고체
		60	탄성 고체
50	34	0	용융됨
		30	매우 연질
		40	탄성 고체
		60	탄성 고체

[1] Estane® 58315 TPU MDI, 폴리에테르 폴리올, 부탄디올로부터 제조된, Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르 기반 TPU

[0126]

[0127] 실시예 51 및 52

[0128] 실시예 23 및 34에서 합성된 TPU의 조사된 시편들을 연료 C에 배치시키고 연료 중에서 1주일의 함침 후에 중량 증가/손실을 측정함으로써, 팽창율(percent swell)(ASTM D471에 따름)을 측정하였다. 가교 가능한 불포화된 부분을 함유하지 않는 상업적으로 입수 가능한 TPU를 유사하게 시험하였다. 결과는 하기 표 8에 나타내었다.

[0129] 표 8

실시예 번호	폴리머 실시예 번호	방사선 선량 (MR)	연료 C 에서의 팽창율 (1주일 후)
대조군 1	Estane® 58887 TPU[1]	0	37
대조군 2	Estane® 58219 TPU[2]	0	30
51	23	10	29
		20	26
		30	21
		60	19
52	34	10	23
		20	22
		30	20
		60	20

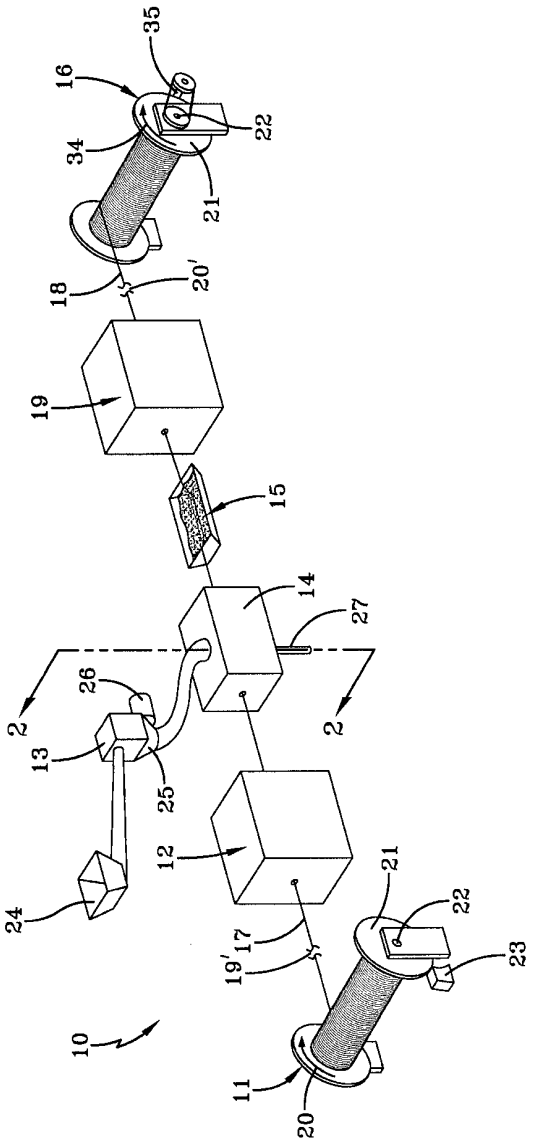
[1] Estane® 58887 TPU MDI, 폴리에테르 폴리올, 부탄디올로부터 제조된, Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르 기반 TPU

[2] Estane® 58219 TPU MDI, 폴리에테르 폴리올, 부탄디올로부터 제조된, Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르 기반 TPU

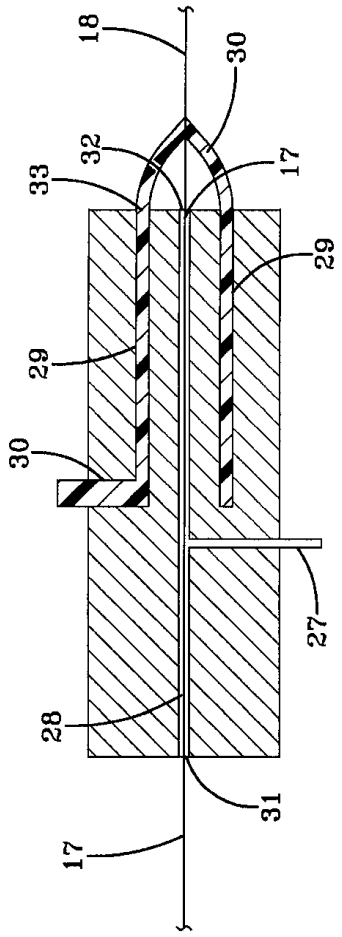
[0130]

도면

도면1


35
16
22
34
21
18
20'
19
15
14
27
26
2
2
13
25
12
24
21
22
19'
17
23
10
11
20

도면2



도면3

