



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월14일

(11) 등록번호 10-2567396

(24) 등록일자 2023년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 36/22 (2006.01) C08F 236/10 (2006.01)

C08F 236/22 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/65 (2006.01) C08G 18/69 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01) C09D 175/14 (2006.01)

C09J 175/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 36/22 (2013.01)

C08F 236/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7022380

(22) 출원일자(국제) 2016년08월11일

심사청구일자 2021년06월11일

(85) 번역문제출일자 2018년08월02일

(65) 공개번호 10-2018-0100393

(43) 공개일자 2018년09월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/046519

(87) 국제공개번호 WO 2017/065864

국제공개일자 2017년04월20일

(30) 우선권주장

14/989,140 2016년01월06일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20140378570 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 경화가능한 폴리파르네센-기반 조성물

(57) 요약

파르네센의 모노머 및 다른 임의의 모노머, 예컨대, 디엔 및 비닐 방향족으로부터 유도된 소수성 폴리머 사슬을 갖는 폴리머가 본원에 개시된다. 폴리머는 또한 하나 이상의 종결 작용기, 예컨대, 아미노 기, 글리시딜 기, 카복실산 기, (메트)아크릴레이트 기, 실란 기, 이소시아네이트 기, 아세토아세테이트 기, 페놀 기, 및 하이드록실기를 포함한다. 카복실산과 같은 작용기는 또한 소수성 폴리머 사슬을 따라 그래프팅될 수 있다. 폴리머는 유사한 작용기를 갖는 하나 이상의 폴리머 수지를 임의로 포함하는 경화가능한 조성물에 혼입될 수 있다. 경화가능한 폴리머 조성물을 제조하기 위한 방법이 또한 제공된다. 경화가능한 또는 경화된 형태의 폴리머 조성물은 다양한 제품, 예컨대, 밀봉제, 코팅, 코트, 전기 포팅 컴파운드, 멤브레인, 스폰지, 폼, 접착제, 또는 추진제 바인더에서 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 236/22 (2013.01)
C08G 18/12 (2013.01)
C08G 18/3206 (2013.01)
C08G 18/6208 (2013.01)
C08G 18/6588 (2013.01)
C08G 18/698 (2013.01)
C08G 18/7671 (2013.01)
C09D 175/14 (2013.01)
C09J 175/14 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130124153 A
KR1020150048902 A
KR1020150135305 A
US06780957 B1
US20120165474 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 폴리올 및 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물을 포함하는 폴리우레탄을 제조하기 위한 조성물로서,

상기 하나 이상의 폴리올 중 적어도 하나가 파르네센(farnesene) 호모폴리머의 폴리올, 또는 파르네센과 디엔, 비닐 방향족, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 코모노머의 코폴리머의 폴리올인 파르네센-기반 폴리올이고,

상기 파르네센-기반 폴리올은 파르네센을 포함하는 모노머로부터 유도된 백본과 하이드록실 기를 포함하는 적어도 하나의 종결 말단을 갖는 폴리머이고,

상기 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물이 적어도 2개의 이소시아네이트 기 작용기를 지니고,

상기 조성물은 파르네센을 포함하는 모노머로부터 유도된 백본을 갖는 폴리우레탄을 생성하는 것인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올 중 적어도 하나가 파르네센과 부타디엔, 이소프렌, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 디엔의 코폴리머의 폴리올인 파르네센-기반 폴리올인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올 중 적어도 하나가 파르네센과 스티렌 및 알파 메틸 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 비닐 방향족의 코폴리머의 폴리올인 파르네센-기반 폴리올인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 사슬 연장제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 사슬 연장제가 모노머 폴리올 및 폴리아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 하나 이상의 폴리올이 폴리디엔의 호모폴리머 또는 코폴리머의 폴리올을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 조성물이 2:1 내지 1:2의 NCO/OH 당량비를 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 파르네센-기반 폴리올이 100,000 g/mol 또는 그 미만의 수 평균 분자량을 갖는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 파르네센-기반 폴리올이 25,000 g/mol 또는 그 미만의 수 평균 분자량을 갖는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 파르네센-기반 폴리올이 10,000 cP 미만의 25℃에서의 점도를 갖는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 수소화 전 파르네센-기반 폴리올의 불포화도의 50% 또는 그 미만의 불포화도를 갖도록 상기 파

르네센-기반 폴리올이 수소화되는 것인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 수소화 전 파르네센-기반 폴리올의 불포화도의 10% 또는 그 미만의 불포화도를 갖도록 상기 파르네센-기반 폴리올이 수소화되는 것인 조성물.

청구항 13

하나 이상의 폴리올을 적어도 2개의 이소시아네이트 작용기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-함유 화합물과 배합하여 반응 혼합물을 형성시키고,

반응 혼합물을 경화시켜서, 파르네센을 포함하는 모노머로부터 유도된 백본을 갖는 폴리우레탄을 생성함을 포함하는, 폴리우레탄을 제조하는 방법으로서,

상기 하나 이상의 폴리올 중 적어도 하나가 파르네센 호모폴리머의 폴리올, 또는 파르네센과 디엔, 비닐 방향족, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 코모노머의 코폴리머의 폴리올인 파르네센-기반 폴리올이고,

상기 파르네센-기반 폴리올은 파르네센을 포함하는 모노머로부터 유도된 백본과 하이드록실 기를 포함하는 적어도 하나의 종결 말단을 갖는 폴리머인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올 및 하나 이상의 이소시아네이트-함유 화합물을 사슬 연장제와 배합함을 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 사슬 연장제가 모노머 폴리올 및 폴리아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 사슬 연장제가 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 에틸렌 글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올 (EHD), 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 (BEPG), 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 (TMPD), 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올 (PD-9), N,N-디이소프로판올 아닐린, 디메틸올프로피온산, 하이드로퀴논 디하이드록시에틸 에테르 (HQEE), 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 디에틸톨루엔디아민 (DETDA), 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린) (MBCA), 에틸렌디아민 (EDA), 디메틸티오톨루엔-디아민 (DMTTDA), 4,4'-메틸렌디아닐린 (MDA), NaCl과 메틸렌디아민의 착물 (MDA 착물), 트리메틸렌글리콜 디-p-아미노벤조에이트 (TMGDAB), 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) (M-CDEA), N,N'-비스(2차-부틸)메틸렌-디아닐린 (SBMDA), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 파르네센-기반 폴리올이 파르네센과 디엔, 비닐 방향족, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 모노머의 코폴리머의 폴리올인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 디엔이 부타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 비닐 방향족이 스티렌 및 알파 메틸 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 하나 이상의 이소시아네이트-함유 화합물이 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 사이클로헥산디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), p-자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트

트, 1,4-비스(이소시아노메틸)-사이클로헥산, p-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, m-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 21

제13항에 있어서, 수소화 전 파르네센-기반 폴리올의 불포화도의 50% 또는 그 미만의 불포화도를 갖도록 상기 파르네센-기반 폴리올이 수소화되는 것인 방법.

청구항 22

제13항에 있어서, 수소화 전 파르네센-기반 폴리올의 불포화도의 10% 또는 그 미만의 불포화도를 갖도록 상기 파르네센-기반 폴리올이 수소화되는 것인 방법.

청구항 23

제13항에 있어서, 상기 방법은 상기 하나 이상의 폴리올과 하나 이상의 이소시아네이트-함유 화합물을 반응시켜서 프리폴리머를 형성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 하나 이상의 사슬 연장제로 프리폴리머를 사슬 연장하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 방법은 상기 하나 이상의 폴리올, 상기 하나 이상의 이소시아네이트-함유 화합물, 및 선택적으로 하나 이상의 사슬 연장제를 일반적으로 동시에 일반적인 반응 용기 내로 배합하여, 반응 혼합물을 형성시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 26

제13항에 있어서, 상기 경화는 25℃ 내지 200℃에서 24시간 이하 동안 고온 공기 후속-경화를 포함하는 것인 방법.

청구항 27

제13항에 있어서, 경화가 촉매를 사용하여 가속화되는 것인 방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호-참조

[0002] 본 출원은 2016년 1월 6일자 출원된 발명의 명칭이 "POLYOLS DERIVED FROM FARNESENE FOR POLYURETHANES"인 정규 출원인 미국 출원 제14/989,140호에 관한 것이고, 이의 우선권을 주장하며, 상기 출원의 내용은 모든 목적상 이의 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명의 요지는, 예를 들어, 절연 유리 밀봉제(insulating glass sealant), 전기 포팅 컴파운드(electric potting compound), 건설용 코팅/밀봉제, 및 수막(water membrane)으로서 사용될 수 있는 소수성 경화가능한 폴리머 시스템에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 파르네센(farnesene)으로부터 유도된 폴리머를 포함하는 경화가능한 폴리머 시스템, 예컨대, 폴리우레탄 수지 및 이의 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 소수성 폴리머 조성물은 흔히 폴리부타디엔 폴리올 또는 실리콘 폴리머를 기반으로 한다. 이러한 폴리머는, 저 분자량에서도, 비교적 높은 점도를 갖는데, 이는 분무-적용되는 것이 어려울 수 있는 우수한 유동 특징 또는 경화가능한 코팅 포블레이션을 갖는 경화가능한 캡슐화제(encapsulant)를 포블레이팅하게 한다. 포블레이션의 점도를 감소시키는데 이용되는 흔한 방법은 불행히도 다른 단점에 더하여 감소된 소수성을 갖는 조성물을 초래한다. 예를 들어, 낮은 포블레이션 점도를 달성하기 위해서, 가소제, 예컨대, 오일 및 다른 저 분자량의 비-기능성 첨가제가 특정 경화가능한 폴리머 조성물에서 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 포블레이션의 레올로지를 개질시킬 수 있지만, 또한, 다른 것들 중에서, 감소된 경화 시간 및 좋지 않은 인장 특성으로 이어질 수 있다.

[0006] 따라서, 감습성(moisture-sensitive) 적용에 대하여 소수성인 보다 용이한 적용을 위한 비교적 저 점도를 갖는 개선된 경화가능한 폴리머 시스템이 필요하다.

발명의 내용

[0007] 한 가지 구체예에 따르면, 파르네센 및 적어도 하나의 종결 작용기의 모노머로부터 유도된 소수성 폴리머 사슬을 갖는 호모폴리머 또는 코폴리머가 제공된다. 적어도 하나의 종결 작용기는 아미노 기, 글리시딜 기, 카복실산 기, (메트)아크릴레이트 기, 실란 기, 이소시아네이트 기, 아세토아세테이트 기, 페놀 기, 또는 하이드록실기일 수 있다. 코모노머는 디엔 및 비닐 방향족 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 카복실산과 같은 작용기는 또한 소수성 폴리머 사슬을 따라 그래프팅(grafting)될 수 있다(즉, 작용기는 폴리머 사슬의 백본(backbone)에 펜던트(pendant)일 수 있다).

[0008] 또 다른 구체예에 따르면, 파르네센 및 적어도 하나의 종결 작용기의 모노머로부터 유도된 소수성 폴리머 갖는 호모폴리머 또는 코폴리머는 경화가능한 조성물에 도입될 수 있다. 또한, 경화가능한 조성물에 유사한 작용기를 갖는 하나 이상의 폴리머가 포함될 수 있다.

[0009] 추가의 또 다른 구체예에 따르면, 소수성 파르네센-기반 폴리머를 포함하는 경화가능한 폴리머 조성물을 제조하기 위한 방법이 본원에 개시된다. 밀봉제, 코팅, 코크(caulk), 전기 포팅 컴파운드, 멤브레인, 스폰지, 포움, 접착제, 또는 추진제 바인더(propellant binder)의 형태일 수 있는 폴리머 조성물의 경화가능한 또는 경화된 형태를 포함하는 엘라스토머성 제품이 또한 제공된다.

[0010] 실시예의 추가의 목적, 단점 및 신규한 특징은 후술되는 설명에서 일부 기재될 것이고, 일부는 하기 및 첨부된 도면의 분석 시에 당업자에게 명백해질 것이거나, 실시예의 제조 또는 작업에 의해 숙지될 수 있다. 본 주제의 목적 및 이점은 첨부된 청구항에서 특별히 주지되는 방법, 수단 및 조합에 의해 실현되고 달성될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 상세한 설명

[0012] 본원에 개시된 실시예에 따르면, 소수성 겔 조성물을 형성시킬 수 있지만, 미경화된 조성물이 폴리부타디엔, 및 실리콘 폴리머 등을 기반으로 한 소수성 겔 조성물에 비해 훨씬 더 낮은 점도를 갖는 작용성화된 파르네센-기반 폴리머가 제공된다. 파르네센-기반 폴리머는 추가로 반응되어 유도체를 형성시킬 수 있고, 이는 이후 모노머 첨가제의 존재 또는 부재하에 상보적 반응 기와 반응되어 본질적으로 낮은 미경화 점도를 갖는 포플레이션으로부터 안정한 소수성 겔을 형성시킬 수 있다. 대안적으로, 중합 종결 또는 사슬 전달제는 반응성 작용기로 정량적으로 종결된 파르네센-기반 호모폴리머 또는 코폴리머를 수득하도록 선택될 수 있다.

[0013] 본원에 개시된 소수성 겔 조성물의 감소된 고유 폴리머 점도 때문에, 포플레이션은 또한 더 높은 수준의 충전제 또는 연장제를 포함할 수 있고, 예를 들어, 코팅 또는 분무 적용에 의해 계속해서 용이하게 적용될 수 있다. 배합되는 반응성 폴리머 시스템의 점도를 감소시키기 위해서 파르네센-기반 반응성 폴리머가 단독의 반응성 폴리머로서 사용될 수 있거나, 다른 반응성 폴리머 시스템으로 배합될 수 있다. 파르네센-기반 폴리머를 작용성화시키고, 경화가능한 조성물을 제공하기 위해 사용될 수 있는 적합한 유도체 반응성 기의 예는, 하기에서 보다 상세하게 기재되는 바와 같이, 카복실산 기, 아민 기, 에폭시 기, 페놀 기, 시아네이트 에스테르 기, 무수물 기, 및 이소시아네이트 기를 포함한다.

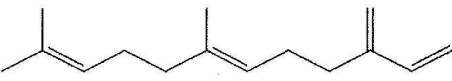
[0014] 후술되는 경화가능한 조성물을 위해 제안된 여러 제조 방법에서, 하이드록시-종결된 폴리파르네센-기반 폴리머가 먼저 얻어진다. 개시된 방법 및 조성물에 따른 하이드록시-종결된 폴리파르네센-기반 폴리머는 유사한 분자량의 폴리디엔-기반 폴리머, 예컨대, 폴리부타디엔-기반 모놀 또는 폴리올에 비해 더 낮은 점도를 나타낸다. 따라서, 하이드록시-종결된 폴리파르네센-기반 폴리머는 다른 성분으로의 상당한 희석 없이 유리하게 취급될 수 있다. 또한, 하이드록시-종결된 폴리파르네센-기반 폴리머는, 예를 들어, 하이드록시-종결된 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌을 기반으로 한 올리고머와 배합되어 모놀 및 폴리올 혼합물을 제공할 수 있고, 이는 배합되어 경화가능한 조성물을 형성시킬 수 있다. 폴리파르네센의 점도는 다른 모노머, 예컨대, 디엔 및 비닐 방향족과의 공중합에 의해 제어될 수 있다. 예로는 부타디엔, 이소프렌, 및 스티렌이 포함된다. 탁월한 소수성을 갖는 하이드록시-종결된 폴리파르네센 폴리머로부터 유도된 생성된 폴리우레탄은 다양한 적용, 예컨대, 절연 유리 밀봉제, 코크, 접착제, 전기 포팅 컴파운드, 건설용 코팅/밀봉제, 방수막, 스폰지, 포움, 접착제, 코팅, 추진제 바인더, 캡슐화 컴파운드뿐만 아니라 다른 고무-제조된 물질에서 탁월하다.

[0015] 하이드록시-종결된 폴리파르네센-기반 폴리머는 주로 파르네센을 포함하는 모노머 공급물의 중합 이어서 폴리머의 종결 말단(들)의 하이드록실-작용성화에 의해 얻어질 수 있다. 본원에서 사용되는 "폴리올"은 하나 초과 하이드록실 기를 갖는 유기 화합물이다. 한 가지 예에서, 폴리올은 1.9개 또는 그 초과 평균 OH-작용기를 갖는다. 또 다른 하나의 예에서, 폴리머의 각각의 말단은 하이드록실 기를 지닌다. 추가의 또 다른 예에서, 하이드록실 기는 폴리머 사슬의 복수의 말단에서만, 그러나 말단들 모두보다는 적은 복수의 말단에서만 존재한다.

파르네센-기반 폴리머는 폴리부타디엔에 비해 더 낮은 점도를 갖지만, 비슷한 소수성을 갖는다. 따라서, 폴리올은 폴리올의 점도를 감소시키려는 목적으로, 예를 들어, 다른 첨가제로의 상당한 희석 없이, 감습성 코팅 적용에서 사용되는 폴리우레탄을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0016] 당업자에 의해 공지된 어떠한 방법이 파르네센 모노머를 중합시키는데 사용될 수 있다. 음이온성 중합이 요망될 수 있는데, 그 이유는 음이온성 중합이 폴리머의 최종 분자량에 대하여 더 우수한 제어를 가능하게 한다. 폴리머의 리빙 종결 말단은 또한 에폭사이드를 사용하여 용이하게 켄칭되고, 이어서, 양성자성 공급원과 접촉되어 폴리올을 제공할 수 있다. 저 점도 파르네센-기반 폴리머는 단독의 파르네센 모노머, 또는, 예를 들어, 부타디엔 또는 이소프렌과 같은 적어도 하나의 다른 모노머와 함께 중합됨으로써 유도될 수 있다. 개시된 방법 및 조성물의 다양한 구체예에 따라 제조된 폴리머는 주로 파르네센으로 구성되는(예를 들어, 적어도 50중량%의 파르네센) 모노머 공급물로부터 유도되는 것이 바람직하다.

[0017] 파르네센은 이성질체 형태, 예컨대, α -파르네센 ((E,E)-3,7,11-트리메틸-1,3,6,10-도데카테트라엔) 및 β -파르네센 (7,11-디메틸-3-메틸렌-1,6,10-도데카트리엔)으로 존재한다. 명세서 및 청구항에서 사용되는 "파르네센"은

다음 구조식  을 갖는 (E)- β -파르네센, 뿐만 아니라 하나 이상의 수소 원자가 또 다른 원자 또는 원자들의 군으로 대체되는(즉, 치환되는) (E)- β -파르네센을 의미한다.

[0018] 개시된 방법 및 조성물에 따른 폴리머의 다양한 구체예를 생성시키는데 사용되는 파르네센 모노머는 진디과 (Aphididae)와 같은 곤충, 또는 식물로부터 추출된 석유 자원으로부터 화학적 합성에 의해 제조될 수 있다. 그러므로, 개시된 발명 및 조성물의 이점은 폴리머가 재생가능한 자원으로 통해 얻어진 모노머로부터 유도될 수 있다는 점이다. 모노머는 사카라이드로부터 유래된 탄소원(carbon source)을 이용하는 미생물을 배양시킴으로써 제조될 수 있다. 개시된 방법 및 조성물에 따른 파르네센-기반 폴리머는 이들 자원을 통해 얻어진 파르네센 모노머로부터 효율적으로 제조될 수 있다.

[0019] 사용되는 사카라이드는 단당류, 이당류, 및 다당류 중 어느 하나일 수 있거나, 이들의 조합물일 수 있다. 단당류의 예는, 제한 없이, 글루코스, 갈락토스, 만노스, 프룩토스 및 리보스를 포함한다. 이당류의 예는, 제한 없이, 수크로스, 락토스, 말토스, 트레할로스 및 셀로비오스를 포함한다. 다당류의 예는, 제한 없이, 전분, 글리코젠, 및 셀룰로스를 포함한다.

[0020] 탄소원을 소비하는 배양된 미생물은 배양을 통해 파르네센을 생성할 수 있는 어떠한 미생물일 수 있다. 이의 예는 진핵 생물, 박테리아 및 고세균을 포함한다. 진핵 생물의 예는 효모 및 식물을 포함한다. 미생물은 숙주 미생물에 외래 유전자를 도입하여 얻은 형질전환체일 수 있다. 외래 유전자는 특별히 제한되지 않으며, 파르네센의 생산 효율을 향상시킬 수 있으므로 파르네센의 생성에 관련된 외래 유전자일 수 있다.

[0021] 배양된 미생물로부터 파르네센을 회수하는 경우, 미생물은 원심분리에 의해 수거되고, 파쇄될 수 있으며, 이후 파르네센이 파쇄된 용액으로부터 용매로 추출될 수 있다. 이러한 용매 추출법은 증류와 같은 어떠한 공지된 정제 공정과 적절하게 조합될 수 있다.

[0022] 본원에 기재된 파르네센-기반 폴리머는 개시제, 모노머 및 적합한 용매가 연속적으로 반응기 용기에 첨가되어 요망되는 호모폴리머 또는 코폴리머를 형성하는, 연속 용액 중합 공정에 의해 제조될 수 있다. 대안적으로, 파르네센-기반 폴리머는 개시제, 모노머 및 용매 모두가 실질적으로 동시에 함께 반응기에서 배합되는 배치 공정(batch process)에 의해 제조될 수 있다. 대안적으로, 파르네센-기반 폴리머는 개시제 및 용매 모두가 반응기에서 함께 배합된 후, 모노머 공급물이 반응기에 연속적으로 계량되는 반배치(semi-batch) 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0023] 폴리머에 리빙 종결 사슬 말단을 제공하기 위한 바람직한 개시제는 알칼리 금속의 유기 염을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 반응기 용기내 혼합물의 중합 반응 온도는 약 -80 내지 80℃의 온도에서 유지될 수 있다.

[0024] 당업자들에게 이해되는 바와 같이, 음이온 중합은 모노머가 반응에 공급되는 한 지속될 수 있다. 폴리파르네센-기반 폴리올은 파르네센 및 하나 이상의 코모노머의 중합에 의해 얻어질 수 있다. 코모노머의 예는 디엔, 예컨대, 부타디엔, 이소프렌, 및 미르센(myrcene), 또는 비닐 방향족, 예컨대, 스티렌 및 알파 메틸 스티렌을 포함하지만, 이로 제한되지 않으며, 부타디엔, 이소프렌, 및 스티렌이 바람직하다. 개시된 방법 및 조성물의 한 가지 구체예에서, 폴리파르네센-기반 폴리올을 제조하는 방법은 모노머 공급물을 중합하는 것을 포함할 수 있으며, 모노머 공급물은 파르네센 모노머 및 적어도 하나의 코모노머를 포함하고, 모노머 공급물 중 코모노머

함량은, 모노머 공급물 중 모노머 총 물을 기준으로 하여 $\leq 75 \text{ mol.}\%$, 대안적으로 $\leq 50 \text{ mol.}\%$, 또는 대안적으로 $\leq 25 \text{ mol.}\%$ 이다. 코모노머의 예는 디엔, 비닐 방향족, 및 이들의 조합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 중합 조건 및 모노머 공급물은, 예를 들어, 랜덤, 블록 또는 구배 구조를 갖는 코폴리머를 제공하기 위해 요망될 수 있는 것에 따라 제어될 수 있다.

[0025] 개시된 방법 및 조성물의 구체예에 따른 하이드록시 작용성화된 저 점도 파르네센-기반 호모-폴리머 또는 코-폴리머는, 겔 투과 크로마토그래프를 통해 측정하고, 폴리스티렌 보정을 이용하여 변환시키는 경우, $1,000 \text{ g/mol}$ 또는 그 초과 및 $100,000 \text{ g/mol}$ 또는 그 미만, 대안적으로 $25,000 \text{ g/mol}$ 또는 그 미만의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 폴리올의 중량은 생성된 폴리우레탄의 약 $0.5 \text{ wt.}\%$ 내지 약 $99.5 \text{ wt.}\%$ 일 수 있다. 파르네센-기반 호모폴리머 또는 코폴리머는 25°C 에서 $100,000 \text{ cP}$ 또는 그 미만, 대안적으로 $50,000 \text{ cP}$ 미만, 또는 대안적으로 $25,000 \text{ cP}$ 또는 그 미만의 점도를 가질 수 있다.

[0026] 중합을 종결시키는 켄칭 단계는 리빙 폴리머의 리빙 종결 말단(들)을 알킬렌 옥사이드, 예컨대, 프로필렌 옥사이드, 및 양성자 공급원, 예컨대, 산과 반응시켜 폴리머의 각각의 종결 말단(들) 상에 디올 또는 폴리올을, 즉, 하이드록실 기를 생성시킴으로써 달성된다.

[0027] 중합 후, 하이드록실-종결된 폴리머는 폴리머의 불포화도를 50% 또는 그 미만, 대안적으로 10% 또는 그 미만으로 감소시키도록 수소화된다. 불포화도는 수소화 전 폴리머의 원래의 요오드 값에 대한 수소화 후 요오드 값의 비율과 같다. 하이드록실-종결된 폴리머의 수소화는 폴리머의 유리 전이 온도 (T_g)를 개질시키고, 폴리머의 열 안정성 및 UV-안정성을 개선시킬 것이다. 수소화는, 예를 들어, 레이니 니켈(Raney Nickel), 귀금속(nobel metal), 가용성 전이 금속 촉매, 및 티타늄 촉매와 같은 촉매의 존재에서 수소화를 포함하지만 이로 제한되지 않는 당업자에게 익숙한 다양한 공정에 의해 수행될 수 있다. 불포화도는 요오드 값과 같은 당해 분야에 공지된 분석 방법에 의해 결정된다.

[0028] 파르네센-기반 폴리머, 예컨대, 상술된 폴리올을 포함하는 경화가능한 조성물을 제공하는 다양한 방법은 하기 섹션에서 기술된다.

[0029] I. 아미노-종결

[0030] 한 가지 예에서, 경화가능한 조성물 폴리머는 먼저 하나 이상의 폴리올(여기서, 적어도 하나의 폴리올은 폴리파르네센 기반 폴리올임)을 알칸- 또는 아렌설포닐 클로라이드 또는 플루오라이드와 삼차 아민 촉매의 존재에서 반응시켜 알칸- 또는 아렌설포네이트 종결된 폴리머를 형성시킴으로써 제공될 수 있다. 알칸- 또는 아렌설포네이트 종결된 폴리머는 이후 일차 아민 또는 암모니아와 반응되어 아민-종결된 폴리파르네센을 포함하는 경화가능한 폴리머를 제공할 수 있다.

[0031] 폴리올과 반응될 수 있는 전형적인 알칸- 또는 아렌설포닐 화합물은 메탄설포닐 클로라이드, 메탄 설포닐 플루오라이드, 에탄설포닐 클로라이드, 에탄설포닐 플루오라이드, p-톨루엔설포닐 클로라이드, 및 p-톨루엔설포닐 플루오라이드를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 알칸- 또는 아렌설포네이트 종결된 폴리머와 반응될 수 있는 일차 아민은, 예를 들어, 에틸 아민, 프로필아민, 알릴아민, n-아밀아민, 부틸아민, 사이클로헥실아민, n-테트라데실아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘, 및 나프틸아민 등을 포함한다.

[0032] 대안적인 방법에서, 폴리파르네센-기반 폴리올과 같은 폴리올은 암모니아와 직접 반응될 수 있다. 예를 들어, 상기 설명된 바와 같이, 폴리파르네센-기반 폴리올은 파르네센 모노머의 음이온 중합에 의해 제공될 수 있고, 여기서 폴리머의 리빙 종결 말단은 에폭사이드를 사용하여 켄칭되고, 이어서 양성자 공급원과 접촉되어 폴리올을 제공한다. 사용된 에폭사이드가 알킬렌 옥사이드(여기서, 알킬 기는 C1-C20 알킬 기임)인 경우, 생성된 폴리올은 이차 알코올일 것이다. 이차 하이드록실-기는 이후 수소 및 촉매의 존재에서 압력(예를 들어, $> 2 \text{ MPa}$)하에 직접 암모니아와 반응되어 아민-종결된 폴리머를 제공할 수 있다. 하이드록실 기에 대한 화학량론적 과량의 암모니아가 사용될 수 있다. 아민화를 위한 촉매의 예는 구리, 코발트 및/또는 니켈 및 금속 옥사이드를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 적합한 금속 옥사이드는 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , 및 ZnO 를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0033] 추가의 또 다른 예에서, 아미노-종결된 폴리파르네센 및 올리고머 배합물은 마이클 첨가(Michael addition)를 통해 폴리올의 일차 또는 이차 OH 말단에 아크릴로니트릴을 첨가하고, 이어서 환원시켜 종결 말단에서 일차 아미노 기를 형성시킴으로써 얻어질 수 있다. 예를 들어, 한 가지 방법에서, 폴리파르네센-기반 폴리올 또는 폴리올들의 배합물은 유기 용매에서 용해되고, 염기와 혼합되어 반응을 촉매작용할 수 있다. 염기의 예는 알칼리 금속 하이드록사이드 및 알콕사이드, 예컨대, 소듐 하이드록사이드를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 아크릴

로니트릴은 이후 촉매/폴리올 혼합물에 적가될 수 있다. 폴리올에 대한 아크릴로니트릴의 마이클 첨가(시아노에틸화)는 상응하는 시아노알킬화된 화합물을 형성시킬 것이다. 그 후에, 시아노알킬화된 화합물은 분리되고, 유기 용매에서 용해되고, 무수 암모니아 및 VIII 족 금속 또는 금속 함유 착물, 예컨대, 레이니 니켈 또는 코발트 촉매의 존재에서 온도 및/또는 압력하에 수소화될 수 있다.

[0034] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 반응물은 적합한 유기 용매에서 용해될 수 있고, 열 및/또는 압력이 반응에 가해져서 아민-종결된 폴리파르네센의 형성을 촉진시킬 수 있다. 반응은 배치식 또는 반연속식 또는 연속식 공정으로 수행될 수 있다. 반응 생성물은 반응된 물질, 임의의 경우, 용매 및 부산물로부터 분리를 야기하기 위해 어떠한 통상적인 방법, 예컨대, 증류, 증발 또는 분별에 의해 회수되고 처리될 수 있다. 폴리파르네센 사슬 또는 백본의 부분 또는 완전 수소화가 아민화 전 또는 후에 수행될 수 있다.

[0035] 아미노-종결된 폴리파르네센 또는 폴리파르네센을 함유하는 아미노-종결된 올리고머 배합물은 이후 다양한 메카니즘을 통해 경화될 수 있다. 예를 들어, 아미노-종결된 폴리머는 포스겐, 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트, 또는 우레아와 반응되어 폴리우레아를 형성시킬 수 있다. 이작용성 아미노-종결된 폴리머는 또한 수-분산성 폴리우레탄의 제조 동안 사슬 연장제로서 사용될 수 있다. 다작용성 아미노-종결된 폴리머는 다른 아미노-종결된 폴리머의 아민기와 반응할 수 있는 카복실 또는 무수물 또는 이소시아네이트와 같은 말단- 또는 측기를 지니는 올리고머 또는 폴리머를 개질시키기 위한 사슬 블로킹제로서 또는 그래프팅제로서 사용될 수 있다. 특정 블록 또는 그래프팅된 또는 스타형 제어된 폴리머 구조는 이러한 아미노-종결된 폴리머를 사용함으로써 얻어질 수 있다.

[0036] 다른 경화 메카니즘에 따르면, 아미노-종결된 폴리머는 에폭시, 예컨대, 비스페놀 A 에폭시 수지 또는 지환족 디에폭사이드와 반응하여 에폭시 매트릭스와 공유 결합을 형성시킬 수 있다. 아미노-종결된 폴리머를 이무수물과 반응시키는 것은 탈수 후에 폴리아미산 또는 폴리이미드를 형성시킬 수 있다. 아미노-종결된 폴리머는 만니히(Mannich)-형 반응을 통해 페놀계 화합물과 축합되어 가요성화제로서 작용하고, 생성된 페놀계 수지의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0037] 아미노-종결된 폴리머는 상기 언급된 반응 및 축합에서 단독의 디아민으로서 또는 다른 디- 또는 폴리아민과 함께 사용될 수 있다.

[0038] II. 에폭시-종결

[0039] 경화가능한 폴리파르네센을 제공하는 또 다른 방법은 먼저 폴리파르네센-기반 폴리올을 함유하는 하나 이상의 폴리올을 모노에폭시 화합물과 반응시키고, 이어서 알칼리 금속 하이드록사이드와 반응시켜 글리시딜-종결된 폴리파르네센을 제공함을 포함한다.

[0040] 첫 번째 단계에서, 폴리올 및 모노에폭시는 용매 중에서 배합되고, 압력하에 또는 불활성 가스, 예컨대, 질소 또는 회가스의 존재에서 반응되는 것이 가능할 수 있다. 모노에폭시 화합물의 예는 에피할로하이드린, 예컨대, 에피클로로하이드린, 베타-메틸에피클로로하이드린 및 에피브로모하이드린을 포함한다. 반응물은 임의로 촉매, 예컨대, 금속 염 또는 반금속 염과 혼합될 수 있고, 금속은 붕소; 알루미늄; 아연 및 주석; 및 F^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , IO_4^- , 및 NO_3^- 로부터 선택된 적어도 하나의 음이온으로부터 선택된다.

[0041] 첫 번째 단계 후, 과량의 모노에폭시 화합물은, 예를 들어, 증류에 의해 제거될 수 있고, 그 후에 적어도 하나의 알칼리 금속 하이드록사이드가 반응 혼합물에 첨가되어 알칼리 금속 할라이드 및 글리시딜-종결된 폴리머를 형성시킬 수 있다.

[0042] 글리시딜-종결된 폴리파르네센, 및 다른 유사하게 작용성화된 올리고머와의 이들의 혼합물은 이후 염기, 및 임의로 둘 이상의 에폭시기를 갖는 적어도 하나의 에폭시 프리폴리머와의 배합을 통해 경화될 수 있다. 에폭시 프리폴리머의 예는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르 또는 지환족 유형, 예컨대, 3,4-에폭시사이클로헥실에폭시에탄 또는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트를 기반으로 한 폴리에폭사이드를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 에폭사이드를 경화시키기 위한 당업자에게 공지된 어떠한 염기는 상술된 글리시딜-종결된 폴리파르네센과 사용될 수 있다. 염기의 예는 적어도 둘 이상의 일차 및/또는 이차 아미노기를 갖는 아민-함유 화합물, 예를 들어, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 메틸렌디아민, 비스(아미노사이클로헥실)메탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄, 트리사이클로도데칸디아민, 노르보르난디아민, N-아미노에틸피페라진, 이소포론디아민, m-페닐렌비스(메틸아민), 1,3- 및/또는 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥산, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 폴리옥시알킬렌아민, 폴리아미노아미드, 및 아

크릴로니트릴 및 만니히 염기와 아민의 반응 생성물, 및 또한 이소포론디아민, 디에틸렌트리아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, m-페닐렌비스(메틸아민), 1,3-비스(아미노메틸)-사이클로헥산, 메틸렌비스(4-아미노사이클로헥산), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄, N-아미노에틸피페라진, 폴리옥시알킬렌아민, 폴리아미노아미드를 포함하는 군으로부터 선택된 폴리아민, 아크릴로니트릴 및 만니히 염기와 아민의 반응 생성물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

III. 카복실산-중결

본원에 개시된 경화가능한 폴리파르네센은 또한 다양한 방법에 의해 얻어질 수 있는 카복실산-중결된 폴리파르네센의 형태로 제공될 수 있다.

첫 번째 방법에서, 카복실산-중결된 폴리파르네센은 폴리파르네센-기반 폴리올을 얻기 위해 상술된 중합 과정을 변형시킴으로써 얻어질 수 있다. 파르네센 모노머의 음이온 중합은 리빙 종결 말단을 갖는 폴리파르네센 사슬을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 에폭사이드로 폴리머의 리빙 종결 말단을 켄칭시키는 대신에, 리빙 종결 말단은 이산화탄소 가스와 접촉되어 카복실기를 종결 말단에 제공하고, 이어서 산, 예컨대, 염산, 인산, 또는 황산으로 리빙 종결 말단을 켄칭시켜 카복실기를 카복실산으로 변환시킬 수 있다. 카복실산-중결된 폴리파르네센은 다른 올리고머, 예컨대, 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌과 배합될 수 있고, 이는 상술된 방법과 유사한 방법에 따라 카복실산 중결되어 경화가능한 조성물을 제공할 수 있다.

또 다른 방법에서, 카복실산-중결된 폴리파르네센은 사이클릭 무수물과 폴리파르네센-기반 폴리올을 반응시킴으로써 얻어질 수 있다. 사이클릭 무수물의 예는 프탈산 무수물, 석신산 무수물, 말레산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 염소화된 무수물, 예컨대, 클로렌산 무수물 및 테트라클로로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 이타콘산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논테트라카복실산 이무수물, 및 사이클로펜탄테트라카복실산 이무수물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

추가로 또 다른 방법에서, 카복실산-작용기는 티오글리콜산 또는 이의 에스테르에 의해 폴리머의 이중 결합을 부분적으로 포화시킴으로써 폴리파르네센 사슬 또는 백본, 예컨대, 상술된 폴리올을 따라 그래프팅될 수 있다. 폴리머 이중 결합과 티오글리콜산의 축합은 공기 또는 퍼옥사이드 촉매의 존재에서 톨루엔과 같은 유기 용매에 폴리머와 무수 티오글리콜산을 접촉시킴으로써 수행될 수 있거나, 폴리머는 산화제의 존재에서 티오글리콜산의 에스테르와 반응되어 에스테르 유형 부가물을 수득할 수 있고, 이는 가수분해에 의해 요망되는 산 유도체로 변환될 수 있다.

그 후에, 카복실산-중결된 폴리파르네센은 임의로 유사한 작용기를 갖는 다른 올리고머와 배합되고, 실온에서 폴리카보디이미드와의 반응에 의해 가교될 수 있다.

IV. (메트)아크릴레이트-중결

(메트)아크릴레이트-중결된 폴리파르네센은 다양한 방법에 의해 얻어질 수 있다. 예를 들어, 직접 아실화는 폴리파르네센-기반 폴리올의 하이드록실-중결 말단을 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스테르, 또는 (메트)아크릴산 클로라이드와 반응시켜 (메트)아크릴레이트-중결된 폴리파르네센을 형성시킴으로써 달성될 수 있다. 대안적으로, 폴리파르네센-기반 폴리올은 둘 이상의 이소시아네이트 작용기를 갖는 이소시아네이트-함유 화합물 및 하이드록시-알킬아크릴레이트, 예컨대, 하이드록시에틸아크릴레이트와 함께, 또는 순차적으로 반응될 수 있다. 추가로 또 다른 예에서, 상술된 카복실산-중결된 폴리파르네센은 글리시딜 (메트)아크릴레이트의 에폭시 기와의 반응에 의해 에스테르화되어 (메트)아크릴레이트 중결 말단을 생성시킬 수 있다.

(메트)아크릴레이트-중결된 폴리파르네센은 자체로 UV 경화가능한 조성물에서 혼입되거나, 다른 (메트)아크릴레이트화된 올리고머와 배합될 수 있다.

V. 실릴화

경화가능한 파르네센-기반 폴리머는 또한 실릴화를 통해 제공될 수 있다. 실릴화된 폴리파르네센은 다양한 방법에 의해 얻어질 수 있다.

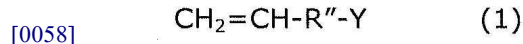
한 가지 방법에서, 폴리파르네센-기반 폴리올의 하이드록실-중결 말단은 이소시아네이트토프로필 트리에톡실실란과 반응되어 카바메이트를 형성시킬 수 있다. 결과는 실릴화된 종결 말단을 갖는 폴리파르네센이다.

또 다른 방법에서, 폴리파르네센-기반 폴리올은 세 가지 단계를 포함하는 공정에 따라 실릴화될 수 있다.

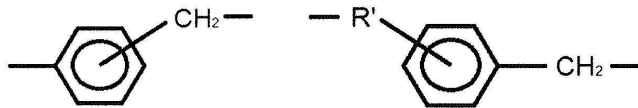
첫 번째로, 폴리파르네센-기반 폴리올의 하이드록실 말단 기는 알칼리 금속, 예컨대, Na 또는 K, 또는 알칼리

금속 함유 화합물을 사용하여 금속성 알콕사이드 기로 변환된다. 알칼리 금속 함유 화합물의 예는 금속성 하이드라이드, 예컨대, NaH, 금속성 알콕사이드, 예컨대, NaOCH₃, 및 가성 알칼리, 예컨대, NaOH 또는 KOH를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 결과는 종결 금속성 알콕사이드 기를 갖는 폴리파르네센이다.

[0057] 금속성 알콕사이드 기는 이후 두 번째 단계에서 하기 화학식 (1)에 따른 오가노-할로젠 화합물과 종결 금속성 알콕사이드 기를 갖는 폴리파르네센을 반응시킴으로써 올레핀성 에테르 기로 변환될 수 있다:



[0059] 상기 식에서, Y는 염소, 브롬, 및 요오드로부터 선택된 할로젠 원자이고; R''는 -CH₂-,



, 및 -R'-OCH₂-(여기서, R'는 알킬렌 기, 사이클로알킬렌 기, 아릴렌 기 및 아르알킬렌 기로부터 선택된 이가 탄화수소 기임)로부터 선택된 이가 기이다. 오가노-할로젠 화합물의 예는 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 비닐-(클로로메틸)-벤젠, 알릴-(클로로메틸)-벤젠, 알릴-(브로모메틸)-벤젠, 알릴-(클로로메틸)-에테르, 알릴-(클로로메톡시)-벤젠, 1-부테닐(클로로메틸)-에테르, 1-헥세닐(클로로메톡시)-벤젠을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0060] 마지막 단계에서, 화학식 (2)에 따른 실리콘 하이드라이드와 올레핀성 에테르 기의 첨가 반응은 종결 실릴 에테르 기를 갖는 폴리파르네센-기반 폴리머를 제공할 것이다:



[0062] 상기 식에서, X는 할로젠 기, 알콕시 기, 아실옥시 기, 케톡시메이트 기, 아미노 기, 아마이드 기, 아미녹시 기, 및 머캡타이드 기로부터 선택된 기이고, R은 일가 탄화수소 기이고; a는 0, 1, 또는 2이다.

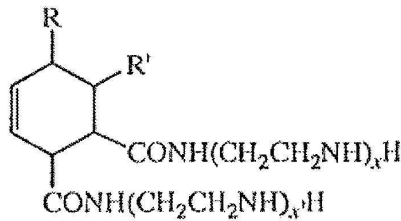
[0063] 추가의 또 다른 방법에 따르면, 폴리파르네센-기반 폴리올은 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)와 같이 적어도 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물과 반응되어 디이소시아네이트 프리폴리머를 형성 시키고, 진공에서 증류에 의해 어떠한 과량의 이소시아네이트-기 함유 화합물을 제거하고, 마지막으로 디이소시아네이트 프리폴리머를 아미노프로필 트리에톡시실란과 반응시킬 수 있다.

[0064] 실릴화된 폴리파르네센은 다른 실릴화된 올리고머와 배합되고, 수분에 노출 시에, 그리고 임의로 희토류 금속 촉매의 존재에서 경화될 수 있다.

[0065] VI. 아세토아세틸화

[0066] 경화가능한 파르네센-기반 폴리머는 또한 폴리파르네센 기반 폴리올 및 이들의 배합물로부터 아세토아세틸 작용성화된 폴리머를 다른 폴리올로 유도함으로써 제공될 수 있다. 폴리올의 종결 하이드록실-기는 화학량론적 양의 디케텐 또는 디케텐-아세톤 부가물, 예컨대, 2,2,6-트리메틸-4H-1,3-디옥신-4-온과 반응될 수 있다. 하이드록실-기와 디케텐 또는 디케텐-아세톤 부가물 간의 반응은 경화를 위해 사용되는 아미노 작용기를 갖는 가교 시약의 첨가 전에 일어날 수 있다.

[0067] 가교 시약은 바람직하게는 2개 또는 그 초과 평균 작용기를 갖는다. 아미노 작용기를 갖는 적합한 가교 시약은 폴리에테르아민, 폴리아민, 및 폴리아미드, 및 이들의 둘 이상의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 본 발명에 사용될 수 있는 특정 폴리에테르아민은 Huntsman Petrochemical Corporation에 의해 제조되는 Jeffamine® T-3000 및 T-403을 포함한다. 특정 폴리아민은 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사메틸렌디아민, 메틸펜타메틸렌디아민, 트리메틸헥사디아민, 메타실렌디아민, 스피로-아세탈 디아민, 1,3-[비스아미노메틸]-사이클로헥산, 트리사이클로데칸디아민, 노르보르난디아민, 3,3'-디메틸메틸렌-디(사이클로헥실아민), 메틸렌-디사이클로헥실아민, 1,2-사이클로헥산디아민, 이소포론디아민, 메타-페닐렌디아민 및 비스(헥사메틸렌)트리아민을 포함할 수 있다. 하기 화학식을 갖는 폴리아미드는 또한 적합한 가교 시약으로서 사용될 수 있다:



[0068]

[0069]

상기 식에서, R 및 R'는 독립적으로 지방산의 잔기 및 식물성 또는 동물성 공급원으로부터 유도된 지방산의 에스테르로부터 선택되고, X 및 X'는 독립적으로 약 2 내지 50의 값이다.

[0070]

VII. 페놀-중결

[0071]

본원에 개시된 경화가능한 폴리파르네센은 또한 페놀-중결된 폴리파르네센의 형태로 제공될 수 있다. 한 가지 예에서, 경화가능한 폴리파르네센은 산 활성화가능한 클레이 촉매, 예를 들어, 활성화 클레이와 황산의 혼합물의 존재에서 페놀과 폴리파르네센 기반 폴리올 및 이들의 배합물을 반응시킴으로써 얻어질 수 있다. 페놀은 비스페놀 A (2,2-디페놀 프로판) 및 p,p'-디하이드록시 디페닐, 나프톨, 안트룰 및 레조르시놀을 포함하여 페놀, 디페놀과 같이 비치환될 수 있거나, 페놀은 할로페놀, 예를 들어, 클로로페놀, 알킬 페놀, 예를 들어, 1-하이드록시-3,5-디메틸 벤젠, 크레졸, 및 자일렌을, 및 아릴 페놀, 예컨대, p-페닐 페놀과 같이 치환될 수 있다.

[0072]

반응은 클레이 및 산을 함유하는 유기 용매에서 그리고 불활성 분위기 하에서 폴리올 및 페놀을 포함하는 가열된 슬러리에서 수행될 수 있다. 화학량론적 과량의 페놀이 사용될 수 있고, 반응의 완료 후에, 클레이는, 예를 들어, 여과에 의해 슬러리로부터 제거될 수 있고, 과량의 페놀이, 예를 들어, 증류에 의해 여과물로부터 제거된다.

[0073]

생성된 페놀-중결된 폴리머는 에폭시 또는 노블락 수지와 배합되어 경화가능한 조성물을 제공할 수 있다.

[0074]

VIII. 이소시아네이트 프리폴리머

[0075]

본원에서 사용되는 "폴리우레탄"은 하나 이상의 우레탄 결합을 함유하는 폴리머를 지칭하고, 또한 하나 이상의 우레아 결합을 포함할 수 있다. 특정 예에 따르면, 하나 이상의 폴리올(여기서, 적어도 하나의 폴리올은 폴리파르네센-기반 폴리올임), 적어도 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물, 및 임의로, 모노머 폴리올, 폴리아민, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 사슬 연장제를 포함하는 경화가능한 폴리우레탄 수지를 제조하기 위한 조성물이 제공된다.

[0076]

조성물에서 적어도 하나의 폴리올 및 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물의 양은 -NCO 기 대 -OH 기의 비가 약 2:1 내지 1:2가 되게 하는 양일 수 있다. 1보다 낮은 NCO/OH 비의 사용으로 보다 연결된 더 낮은 모듈러스의 물질이 생성된다. 1.0 초과 NCO/OH 비의 수준에서, 더 낮은 모듈러스 물질이 또한 제조될 수 있다. 그러나, 자유 NCO 기가 수분과 추가로 반응을 일으켜 우레아 구조를 제공할 수 있거나, 알로파네이트 가교를 형성시킬 수 있기 때문에(특히, 상승된 온도에서) 이러한 물질은 점차적으로 시간에 따라 경도를 증가시킬 것이다.

[0077]

한 가지 특정 예에서, 경화가능한 폴리우레탄 수지는 750 내지 10000의 하이드록실 당량을 갖는 폴리파르네센-기반 폴리올, 30 내지 200의 당량을 갖는 사슬 연장제, 및 적어도 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물을 포함한다. 수지는 다양한 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0078]

방법의 첫 번째 예에서, 상술된 특정 경화가능한 폴리우레탄 수지는 먼저 하나 이상의 폴리올(여기서, 적어도 하나의 폴리올은 폴리파르네센-기반 폴리올임), 및 적어도 하나의 사슬 연장제를 적어도 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물을 0.4 내지 0.7의 NCO/OH 비로 반응시켜 안정한 폴리우레탄 수지를 형성시킴으로써 제조될 수 있다. 두 번째 단계에서, 추가량의 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물, 하나 이상의 폴리올, 및/또는 적어도 하나의 사슬 연장제는 안정한 폴리우레탄 수지에 첨가되어 0.9 대 1.1의 NCO/OH 비를 갖는 최종 혼합물을 형성시키고, 최종 혼합물 조성물에서 폴리올 함량은 35 내지 80% wt.(고형물 기준으로)이고, 사슬 연장제 함량은 2 내지 17% wt.(고형물 기준으로)이다. 최종 혼합물은 경화되어 가교된 폴리우레탄 생성물을 형성시킬 수 있다.

[0079]

방법의 두 번째 예에서, 경화가능한 폴리우레탄 수지는 먼저 하나 이상의 폴리올(여기서, 적어도 하나의 폴리올은 폴리파르네센-기반 폴리올임), 및 적어도 하나의 사슬 연장제를 적어도 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물을 0.25 내지 0.55의 NCO/OH 비로 반응시켜 안정한 폴리우레탄 수지를 형성시킴으로써 제조될 수 있다. 두 번째 단계에서, 추가량의 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물, 하나 이상의

폴리올, 및/또는 적어도 하나의 사슬 연장제는 안정한 폴리우레탄 수지에 첨가되어 0.9 대 1.1의 NCO/OH 비를 갖는 최종 혼합물을 형성시키고, 여기서 최종 혼합물 조성물은 35 내지 80% wt.(고형물 기준으로)의 폴리올 함량, 및 2 내지 17% wt.(고형물 기준으로)의 사슬 연장제 함량을 갖는다. 최종 혼합물은 경화되어 가교된 폴리우레탄 생성물을 형성시킬 수 있다.

[0080] 방법의 세 번째 예에서, 경화가능한 폴리우레탄 수지는 먼저 하나 이상의 폴리올(여기서, 적어도 하나의 폴리올은 폴리파르네센-기반 폴리올임), 적어도 하나의 사슬 연장제, 및 적어도 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 블로킹된 이소시아네이트-기 함유 화합물을 0.9 내지 1.1의 NCO/OH 비로 배합함으로써 혼합물을 형성시킴으로써 제조될 수 있고, 여기서 폴리올 함량은 35 내지 80% wt.(고형물 기준으로)이고, 사슬 연장제 함량은 2 내지 17% wt.(고형물 기준으로)이다. 두 번째 단계에서, 혼합물의 성분은 안정한 부분 반응된 폴리우레탄 수지가 형성되도록, 이소시아네이트-기 함유 화합물의 일부를 부분적으로 디블로킹(deblocking)하기에 충분하게, 예를 들어, 약 0.5 시간 내지 약 5 시간의 기간 동안, 예를 들어, 80℃ 내지 약 150℃의 온도에서 혼합물을 가열함으로써 반응된다. 수지는 남아 있는 모든 이소시아네이트-기 함유 화합물이 디블로킹될 때까지 소정 기간 동안 충분한 열을 다시 가함으로써 경화되어 가교된 폴리우레탄 생성물을 형성시킬 수 있다.

[0081] 점도와 같은 폴리우레탄의 물리적 특성은 폴리올의 분자량, 뿐만 아니라 본원에 기재된 조성물에서 비-파르네센-기반 폴리올에 대한 폴리파르네센-기반 폴리올의 비율의 선택에 의해서 폴리우레탄에 대한 요망되는 적용에 좌우하여 조정될 수 있다. 폴리파르네센-기반 폴리올과 조성물에 또한 포함될 수 있는 추가의 폴리올은 폴리(옥시프로필렌)글리콜, 폴리(옥시에틸렌)글리콜, 폴리(옥시프로필렌-옥시에틸렌)글리콜, 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜, 폴리(옥시부틸렌)글리콜, 폴리(카프로락톤)글리콜, 폴리(에틸렌아디페이트)글리콜, 폴리(부틸렌아디페이트)글리콜, 방향족 폴리에스테르 글리콜, 폴리부타디엔 폴리올, 수소화된 폴리부타디엔 폴리올, 폴리이소프렌 폴리올, 수소화된 폴리이소프렌 폴리올, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0082] 적어도 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물은 다음 특징들 중 여러 개 또는 이들 모두를 나타낼 수 있다: 벌크, 이소시아네이트 작용기 주위에서의 대칭, 강성, 방향족, 결정질 및 고순도. 적어도 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물은 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 사이클로헥산디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), p-자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 1,4-비스(이소시아노메틸)-사이클로헥산, p-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, m-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0083] 블로킹된 이소시아네이트-기 함유 화합물은 상기 열거된 이소시아네이트-기 함유 화합물 중 하나 이상과 블로킹제의 반응 생성물일 수 있다. 블로킹제는 이소시아네이트-기 함유 화합물이 요망되는 온도, 예를 들어, 적어도 80℃에서 디블로킹되도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 블로킹제는 카프로락탐, 페놀, 옥심, 피라졸, 말로네이트, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0084] 조성물에 포함되는 하나 이상의 사슬 연장제는, 예를 들어, 모노머 폴리올 및 폴리아민을 포함할 수 있다. 각각의 하나 이상의 사슬 연장제의 분자량은 약 50 내지 700일 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 사슬 연장제의 유형 및 양은 폴리우레탄의 엘라스토머 특성, 예컨대, 인장 강도, 신율, 및 인열 저항 값에 영향을 미칠 것이다. 본원에 기재된 바와 같은 조성물이 반응하여 폴리우레탄을 형성시키는 경우, 사슬 연장제는 비정형 연질 세그먼트 도메인들 간에 물리적 가교제로서 작용하는 폴리우레탄의 경질 세그먼트에 기여한다. 사슬 연장제의 하이드록실 또는 아민 기와 이소시아네이트 기 사이의 반응에 의해 형성되는 경질 세그먼트는 장쇄 폴리올에 의해 제공되는 폴리우레탄의 보다 연질인 세그먼트의 소성 흐름을 억제한다. 사슬 연장제의 선택 및 양은 또한 폴리우레탄의 가요성, 열, 및 화학적 저항성 특성에 영향을 미칠 수 있다. 사슬 연장제는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 에틸렌 글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올 (EHD), 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 (BEPG), 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 (TMPD), 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올 (PD-9), N,N-디이소프로판올 아닐린, 디메틸올프로피온산, 하이드록시 디하이드록시에틸 에테르 (HQEE), 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 디에틸톨루엔디아민 (DETDA), 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린) (MBCA), 에틸렌디아민 (EDA), 디메틸티오톨루엔-디아민 (DMTTDA), 4,4'-메틸렌디아닐린 (MDA), NaCl과 메틸렌디아민의 착물 (MDA 착물), 트리메틸렌글리콜 디-p-아미노벤조이트 (TMGDAB), 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) (M-CDEA), N,N'-비스(2차-부틸)메틸렌-디아닐린 (SBMDA), 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지 않는다.

[0085] 본원에 개시된 방법에 따라 제조된 폴리우레탄은 배치식 절차 또는 연속식 절차에 의해 제조될 수 있다. 반응물들의 혼합은 당해 기술 분야에 통상적인 어떠한 절차 및 장치에 의해 달성될 수 있다. 개개 성분들은 우레탄 등

급이고, 그에 따라서, 낮은 수분 함량을 갖거나, 예를 들어, 공비 증류에 의해, 또는 사용되는 압력에서 물의 비점 초과 온도에서 감압하에 가열함으로써 통상적인 절차를 이용함으로써 물의 존재가 실질적으로 없게 된다. 후자의 절차는 성분들의 탈기를 달성하는 것이 요망된다.

[0086] 본원에 개시된 다양한 구체예에 따른 폴리우레탄의 제조는 폴리우레탄의 합성에 대한 기술 분야에서 통상적인 절차에 의해 달성될 수 있다. 그러한 절차는 프리폴리머 기술로도 공지된 원-샷 경로 또는 2-단계 경로에 의해 반응물들(하나 이상의 폴리올, 하나 이상의 이소시아네이트, 및 하나 이상의 임의의 사슬 연장제)이 액체 상태로 혼합되고, 그 후에 반응이 사슬 연장 및/또는 가교를 계속하면서 반응 혼합물이 적절한 기술, 예컨대, 캐스팅 또는 몰딩에 의해 이의 최종 형태로 제작되는 캐스팅 절차를 포함한다. 최종 경화는 전형적으로 25℃ 내지 약 200℃에서 24시간 이하 동안 고온 공기 후속-경화에 의해 달성된다. 일반적으로, 성분들의 반응은 몇 분으로의 후속적인 포트 수명(pot life), 및 그 직후의 후속적인 캐스팅 또는 몰딩을 제한한다. 진공 탈기는 또한 기포가 없는 캐스팅을 제조하는데 사용될 수 있다. 원-샷 경로에서, 폴리우레탄은 본원에 기재된 바와 같은 폴리우레탄을 동시에 일반적인 반응 용기로 제조하기 위한 조성물의 모든 성분들을 배합함으로써 제조된다. 원-샷 시스템은 광범위한 물리적 특성을 갖는 우레탄을 제조하는데 있어서 다양성, 간단성, 및 저비용 제작 기술의 이점을 제공한다. 코크, 밀봉제, 엘라스토머 및 폼으로서 그러한 적용은 이러한 시스템을 통해 가능하다.

[0087] 투-샷 시스템은 추가로 추가의 폴리올 및 폴리아민으로 사슬-연장되어 최종 폴리우레탄을 형성시킬 수 있는 프리폴리머의 중간체 포물레이션 시에 기초가 된다. 이러한 시스템은 더 높은 성능의 우레탄을 제공할 수 있고, 시스템의 총 독성을 저하시키는 이점을 갖는다.

[0088] 프리폴리머 절차에서, 하나 이상의 이소시아네이트-기 함유 화합물이 먼저 하나 이상의 폴리올과 반응되어 프리폴리머를 형성시킨다. 하나 이상의 폴리올은 적어도 하나의 폴리파르네센-기반 폴리올을 포함한다. 따라서, 생성된 프리폴리머는 하나 이상의 이소시아네이트 기로 작용성화된 종결 말단 및 파르네센 모노머로부터 유도된 사슬을 갖는 폴리머이다. 추가의 이소시아네이트-기 함유 화합물, 폴리올, 및 사슬 연장제는 이후 프리폴리머에 첨가되어 폴리우레탄의 형성을 완료할 수 있다.

[0089] 폴리우레탄을 제조하기 위한 본원에 기재된 방법은 무용매이거나 용매를 포함할 수 있다. 무용매 구체예에서, 하나 이상의 폴리올은, 예를 들어, 70℃ 내지 100℃로 가열된 후, 질소 흐름하에 적어도 2시간 동안 요망되는 양의 사슬 연장제와 철저히 혼합되어 수분을 제거한다. 이소시아네이트 함유 화합물은 이후 요망되게는 몰드 이형 화합물(mold release compound)로 처리된 가열된 몰드로 혼합물을 붓기 직전에 혼합물에 첨가된다. 폴리우레탄 조성물은 몰드로 몇 시간 동안 경화한 후, 110℃ 초과에서 적어도 2시간 동안 후속경화함으로써 형성된다. 용매 방법에서, 하나 이상의 폴리올은 용매, 예컨대, 건성 톨루엔에서 용해되고, 예를 들어, 약 70℃ 내지 100℃로 가열된 후, 요망되는 유형 및 양의 하나 이상의 이소시아네이트-함유 화합물 및 사슬 연장제와 질소 흐름하에 적어도 2시간 동안 혼합된다. 그 후에, 용매는, 예를 들어, 증발에 의해 제거된 후, 조성물은 그 동안 진공 하에서 110℃에서 적어도 2시간 동안 후속경화된다. 열가소성 폴리우레탄 조성물은 이후 엘라스토머 용점보다 높게 열 프레싱되어 엘라스토머성 폴리우레탄 물품을 형성시킬 수 있다.

[0090] 하나 이상의 폴리올, 이소시아네이트-함유 화합물, 및 사슬 연장제를 포함하는 것 이외에 폴리우레탄을 제조하기 위한 조성물은 또한 폴리우레탄 조성물의 물리적 특징을 변경시키고/거나 비용을 감소시키기 위해 보강 첨가제, 아스팔트, 및 공정 오일을 포함할 수 있다.

[0091] 가소제는 개시된 방법 및 조성물의 다양한 구체예에서 경화된 물질의 연성 및 가요성을 또한 증가시키는 연장제로서 포함될 수 있다. 하나 이상의 가소제는 식물성 오일, 미네랄 오일, 대두유, 테르펜 수지, 방향족 에스테르(예를 들어, 디옥틸 프탈레이트, 디운데실 프탈레이트, 트리카레실 포스페이트, 및 트리아소노닐 펠리테이트), 선형 에스테르(예를 들어, 디-트리데실 아디페이트), 염소화 파라핀, 방향족 및 나프텐계 공정 오일, 알킬 나프탈렌, 및 저분자량 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 또는 폴리부틸렌 수지로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 조성물에 사용되는 가소제의 양은 0 내지 약 500 phr (폴리우레탄 백부당), 약 0 내지 약 100 phr, 또는 약 0 내지 약 60 phr로 다양할 수 있다.

[0092] 탄화수소 백분 때문에, 본원에 기재된 방법 및 조성물에 따라 제조된 폴리우레탄은 통상적인 탄화수소 오일, 염소화된 오일, 아스팔트 및 다른 관련된 저비용 연장 물질과 상용성이다. 혼입될 수 있는 아스팔트 또는 공정 오일의 양은 오일의 유형, 존재하는 이소시아네이트 기의 양, 존재 시, 충전제의 유형에 좌우된다. 100부의 폴리우레탄 당 100부 초과 연장 물질을 혼입하고, 최종 제품으로부터 오일을 "유출(bleed)"시키지 않는 경화된 폴리우레탄이 포물레이션될 수 있다. 경화된 폴리우레탄은 또한 연장 물질의 첨가로 인장 강도 및 모듈러스의 적당한 감소 및 신율의 개선을 나타낼 수 있다. 오일 연장은 또한 가수분해 안정성, 예비혼합물 점도의 제어, 포

트 수명, 겔 시간, 경화 시간, 및 더 높은 충전제 투입을 달성하는 능력을 개선시킬 수 있다. 염소화 왁스 및 오일과 같은 물질의 사용은 또한 최종 제품에 방염제 특성을 제공한다.

[0093] 적합한 충전제는 카본 블랙, 칼슘 카보네이트, 클레이, 탈크, 아연 옥사이드, 티타늄 디옥사이드, 및 실리카 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 칼슘 카보네이트는 비교적 연질이고, 본원에 기재된 폴리우레탄 조성물의 압출 특성을 향상시키기 위해 오히려 높은 수준으로 사용될 수 있다. 칼슘 카보네이트를 사용하여 제조된 엘라스토머는 높은 신율 및 적당한 인장 특성이 필요한 다수의 코크 및 밀봉제 적용에 적합하다. 클레이는 적당한 정도의 보강, 적절한 내마모성이되, 비교적 높은 강성 효과를 제공할 수 있다. 클레이는 경도 및 높은 모듈러스를 필요로 하는 스톱, 예를 들어, 신발 밑창 및 힐, 매트, 및 바닥 타일에서 충전제로서 사용된다. 아연 옥사이드는 또한 탄력 및 열 전도성을 제공할 수 있지만, 보강 충전제로서의 이의 사용은 높은 밀도 및 비용으로 인해 제한될 수 있다. 아연 옥사이드는 인장, 모듈러스, 인열, 및 경도, 및 내마모성을 증가시키기 위해 카본 블랙과 함께 보강 충전제로서 효과적으로 사용될 수 있다. 일정한 카본 블랙 수준으로 아연 옥사이드의 농도를 증가시키는 것은 이소시아네이트 성분이 첨가된 후에 본원에 기재된 조성물의 유효한 포트 수명을 감소시킬 수 있고; 즉, 겔화가 더욱 신속하게 일어난다는 것을 주지하는 것이 중요하다. 실리카는 다른 비-카본 블랙 충전제보다 큰 인장 강도 증가에 기여한다. 실리카는 또한 본원에 기재된 조성물에 대하여 상당한 강성 효과를 갖는다. 충전의 양은 일반적으로 사용되는 충전제의 유형 및 포물레이션이 의도된 적용에 좌우하여 0 내지 약 800 phr의 범위이다. 바람직한 충전제는 실리카 및 티타늄 디옥사이드이다. 충전제는 흡착된 수분이 이소시아네이트-함유 화합물과 하나 이상의 폴리올 간의 반응을 방해하지 않도록 철저히 건조되어야 한다.

[0094] 당해 기술 분야에 공지된 안정화제는 또한 조성물로 혼입될 수 있다. 예를 들어, 개시된 방법 및 조성물의 폴리우레탄을 사용하는 접착제 포물레이션은 밀봉제 또는 접착제의 수명 동안, 예를 들어, 산소, 오존 및 자외선에 대한 보호를 위해 안정화제를 포함할 수 있다. 안정화제는 또한 상승된 온도 가공 동안 열-산화 저하를 방지할 수 있다. 우레탄 경화 반응을 방해하는 항산화제 및 UV 억제제는 회피되어야 한다. 바람직한 항산화제는 부틸화된 하이드록시 톨루엔과 같은 입체 장애된 페놀계 화합물이다. 바람직한 UV 억제제는 UV 흡수제, 예컨대, 벤조트리아졸 화합물이다. 포물레이션 중의 안정화제의 양은 제품의 의도된 적용에 크게 좌우될 것이다. 가공 및 내구성 요건이 보통인 경우, 포물레이션 중의 안정화제의 양은 약 1 phr 미만일 것이다. 그러나, 폴리우레탄의 의도된 용도에 좌우하여, 안정화제 농도는 약 10 phr 만큼 클 수 있다.

[0095] 개시된 방법 및 조성물의 구체예에 따른 폴리우레탄은 이소시아네이트 종결된 폴리머의 경화에 대한 당업자에게 공지된 절차에 의해 경화될 수 있다. 경화 메카니즘은 수분, 차단된 아민, 옥사졸리딘, 에폭사이드의 사용, 트리이소시아누레이트 고리 형성, 알로포네이트 및 및 뷰렛 가교 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 비충진된 우레탄 시스템은 주위 온도에서 경화될 수 있지만, 경화 속도는 전형적인 우레탄 촉매 및/또는 상승된 온도를 이용함으로써 가속화될 수 있다. 촉매는 디부틸틴 디라우레이트 및 1,4-디아조[2.2.2]바이사이클로옥탄을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 본원에 기재된 조성물에 포함될 수 있는 촉매의 양 및 유형은 요망되는 경화 속도를 기초로 하여 선택될 수 있다. 이용되는 경화 기술에 좌우하여, 생성된 폴리우레탄은 경화가 달성된 후에 열경화성 폴리우레탄이거나 더 높은 용융 온도 열가소성 폴리우레탄일 수 있다.

[0096] 개시된 방법 및 조성물의 다양한 구체예에 따라 얻어진 폴리우레탄은 탁월한 화학적 및 물리적 특성을 나타낸다.

[0097] 실시예

[0098] 개시된 방법 및 조성물의 일부는 추가로 하기 비-제한적 실시예를 이용하여 추가로 기술된다.

[0099] 폴리파르네센 디올 합성

[0100] 중합을 위하여, 디리티오부탄 개시제/MTBE 용액을 반응기로 옮기고, 표적 분자량에 대한 요망되는 양의 파르네센 모노머를 반응기에 첨가하였다. 중합 반응을 분자량에 좌우하여 다양한 시간 동안 25-40℃에서 수행하고, 과량의 프로필렌 옥사이드 (PO/Li=5)로 종결시키고, 가수분해 동안 DEMI 수를 탈기시키고, 이어서 항산화제로서 BHT를 첨가하였다. 알칼리성에 이르지 않을 때까지 최종 용액을 물로 세척하였다. 유기 상을 수 상으로부터 분리한 후, 용매를 질소 분위기하에 스팀 스트립핑에 의해 제거하였다.

[0101] 표 1은 하기 실시예 및 비교예의 포물레이션을 제조하는데 사용되는 물질의 목록을 제공한다.

[0102] 표 1

재료	성상	당량
Krasol® LBH 2000 LO (폴리부타디엔 디올)	0.812 meq/g OH 값 (27-74)	1232
Krasol® HLBH P-2000 (수소화된 폴리부타디엔 디올)	0.83 meq/g OH 값	
Poly bd® R45-HTLO (폴리부타디엔 디올)	0.84 meq/g OH 값	
폴리파르네센 디올 (Mw = 2000)	1.019 meq/g OH 값 (27-74)	981
2-에틸-1,3-헥산디올	EHD,	73.12
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트 (Lupranate® MI)	33.5% NCO 함량	125.4
디부틸틴 디라우레이트	T-12	
디부틸 프탈레이트	DBP	

[0103]

[0104] 폴리올 배합물 및 이소시아네이트 함량의 영향에 대한 평가

[0105] 폴리파르네센 디올 및 폴리부타디엔 디올을 배합하고, 다양한 배합물을 증가량의 디이소시아네이트와 반응시키는 것에 대한 영향을 평가하였다. 비교예 1-3에서, 오로지 폴리부타디엔 디올만을 사용하였다. 실시예 1-6에서, 폴리부타디엔 디올과 폴리파르네센 디올의 배합물을 사용하였다. 폴리우레탄 프리폴리머의 점도를 25℃에서 측정하고, 60℃에서 3시간 동안 프리폴리머 제조 중에 IR로 2265cm⁻¹에서의 NCO 기 흡광도 피크의 세기를 확인함으로써 NCO 기 함량을 모니터링하였다. 결과는 표 2, 3, 및 4에 제공되어 있다.

표 2	비교예 1	실시예 1	실시예 2
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50
폴리파르네센 디올	0	25	50
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	19.95	20.09	20.24
wt % 기준 최종 프리폴리머 중의 자유 NCO%	2.72	2.58	2.43
25℃에서 프리폴리머의 점도, cps			
전중합의 개시 시간	3437	2230	1398
중합 3 시간 반응	오프 스케일	241000	131000
FTIR 로 2265/cm 에서 세기로부터의 NCO 함량			
전중합의 개시 시간	0.1978	0.2074	0.2137
중합 3 시간 반응	0.0950	0.0927	0.0911

표 3	비교예 2	실시예 3	실시예 4
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50
폴리파르네센 디올	0	25	50
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	31.49	31.63	31.79
wt % 기준 최종 프리폴리머 중의 자유 NCO%	5.42	5.28	5.15
25℃에서 프리폴리머의 점도, cps			
전중합의 개시 시간	2007	1299	870
중합 3 시간 반응	69360	39492	22620
FTIR 로 2265/cm 에서 세기로부터의 NCO 함량			
전중합의 개시 시간	0.2976	0.2962	0.2982
중합 3 시간 반응	0.2001	0.1985	0.1969

[0107]

표 4	비교예 3	실시예 5	실시예 6
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50
폴리파르네센 디올	0	25	50
2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트	46.19	46.33	46.48
wt % 기준 최종 프리폴리머 중의 자유 NCO%	8.24	8.12	7.99
25°C 에서 프리폴리머의 점도, cps			
전중합의 개시 시간	1119	721	545
중합 3 시간 반응	19371	10685	7264
FTIR 로 2265/cm 에서 세기로부터의 NCO 함량			
전중합의 개시 시간	0.3821	0.3827	0.3852
중합 3 시간 반응	0.3048	0.3057	0.3063

[0108]

[0109] 표 2-4에서의 결과를 기초로 할 때, 폴리올 배합물 중의 증가된 폴리파르네센 디올은 생성된 폴리우레탄 프리폴리머의 점도의 감소를 야기하였다.

[0110] 폴리부타디엔 디올과 폴리파르네센 디올의 다양한 배합물에 의해서는 표 5, 6, 및 7에 제공된 유사한 점도 결과가 나타났다. 배합물의 점도는 배합물 중의 증가량의 폴리파르네센 디올로 감소된다.

[0111]

표 5

폴리파르네센 디올		100	75	50	25	0
Polybd R45HTLO		0	25	50	75	100
브룩필드 점도, cps	25°C	1289	1828	2757	4187	6467
	40°C	427	666	1060	1687	2663
	60°C	142	236	398	652	1045
			혼화성	혼화성	혼화성	

[0112]

[0113]

표 6

폴리파르네센 디올		100	75	50	25	0
Krasol LBH 2000		0	25	50	75	100
브룩필드 점도, cps	25°C	1289	2128	3609	6186	10623
	40°C	427	668	1035	1629	2605
	60°C	142	205	299	434	631
			혼화성	혼화성	혼화성	

[0114]

[0115]

표 7

폴리파르네센 디올		100	75	50	25	0
Krasol HLBH 2000		0	25	50	75	100
브룩필드 점도, cps	25°C	1289	2820	6452	15216	36492
	40°C	427	863	1804	3819	8748
	60°C	142	254	473	892	1831
			혼화성	혼화성	혼화성	

[0116]

[0117]

물리적 특성의 평가

[0118] 평가를 위한 다양한 경화된 폴리우레탄 플라크 샘플을 제조하기 위해 폴리파르네센 디올 (Mw = 2000)만을 또는 이를 폴리부타디엔 폴리올과 배합하여 사용하였다. 폴리우레탄을 또한 다양한 농도의 사슬 연장제, 에틸 헥산디올 (EHD), 및 디이소시아네이트 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (Lupranate® MI)가 사용된 배합물로부터 제조하였다.

[0119] 폴리우레탄을 원 샷 절차에 의해 제조하였다. 폴리올 및 사슬 연장제를 플라스크에서 합하고, 주위 온도에서 질소하에 혼합하고, 이어서 이소시아네이트를 첨가하고, 가열된 몰드로 혼합물을 즉시 부었다. 최종 경화를 오븐

에서 수행하고, 85℃에서 5시간 동안 그리고 60℃에서 밤새 정치시켰다. 각각의 샘플 시트를 실온에서 1주 동안 후속 경화시킨 후, 이의 물리적 특성을 시험하였다. 상대적 파라미터를 ASTM D412, ASTM D624 Die C를 참조하고, DSC, 쇼어 유형 듀로미터, 브룩필드 점도계, 및 EJA Vantage-10 인장 시험기를 사용함으로써 시험하였고, 그 결과는 표 8, 9, 및 10에 제공되어 있다.

표 8	비교예 A1	A2	A3	A4
Krasol LBH 2000 LO	100	75	50	0
폴리파르네센 디올	0	25	50	100
2-에틸-1,3-헥산디올	5.34	5.05	4.75	4.10
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	19.95	20.09	20.24	20.42
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	4	4	4	4
경질 세그먼트 함량, wt%	20.19	20.09	19.99	19.69
PU의 경도, 쇼어 A	54	47	38	55*
인장 강도, psi	337	267	데이터 없음**	데이터 없음***
파단 신율, %	885	680	>1250	데이터 없음***
모듈러스, psi	109	95	41	데이터 없음***
인열 강도, lbf/in	98	74	33	데이터 없음***
폴리우레탄 생성물의 Tg, °C	-28.3	-33.4	-39.8	-51.2

55* 경도는 유형 쇼어 00 듀로미터에 의해 시험됨

데이터 없음** 변형율이 1200% 이상인 후에 시편이 파단되지 않아서 데이터는 얻어질 수 없었음

데이터 없음*** 샘플 A4의 경우, 시험하기에 너무 연질이고 점착성임

[0120]

표 9	비교예 B1	B2	B3	B4
Krasol LBH 2000 LO	100	75	50	0
폴리파르네센 디올	0	25	50	100
2-에틸-1,3-헥산디올	11.87	11.58	11.28	10.81
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	31.49	31.63	31.79	32.28
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	4	5	5	4
경질 세그먼트 함량, wt%	30.24	30.17	30.10	30.11
PU의 경도, 쇼어 A	72	66	60	55
인장 강도, psi	1920	1029	742	572
파단 신율, %	584	468	479	412
모듈러스, psi	494	332	228	164
인열 강도, lbf/in	269	214	172	109
폴리우레탄 생성물의 Tg, °C	-28.0	-31.0	-36.6	-47.5

[0121]

표 10	비교예 C1	C2	C3	C4
Krasol LBH 2000 LO	100	75	50	0
폴리파르네센 디올	0	25	50	100
2-에틸-1,3-헥산디올	20.19	19.89	19.59	19.01
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	46.19	46.33	46.48	46.77
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	4	5	5	4
경질 세그먼트 함량, wt%	39.90	39.84	39.78	39.68
PU 의 경도, 쇼어 A	83	75	73	71
인장 강도, psi	2188	1350	1125	982
파단 신율, %	491	291	328	347
모듈러스, psi	860	681	527	378
인열 강도, lbf/in	392	332	280	174
폴리우레탄 생성물의 Tg, °C	-26.6	-29.9	-33.0	-45.9

[0122]

[0123]

폴리올 배합물 중의 증가된 농도의 폴리파르네센 디올은 경화된 샘플에서 더 낮은 경도 및 인장 강도를 야기하였지만, 더 높은 농도의 사슬 연장제는 모든 샘플의 물리적 특성을 유의하게 개선시켰다. 따라서, 사슬 연장제의 유형 및 유형의 적절한 선택으로 상당량의 폴리파르네센 디올로부터 유도된 폴리우레탄 프리폴리머에 경화 전 개선된 점도와 경화 시 충분한 물리적 특성 둘 모두를 제공해야 한다.

[0124]

하기 표 11 내지 16은 투-샷 방법을 이용하여 제조된 폴리우레탄 샘플의 물리적 특성과 관련된 데이터를 제공한다. 폴리올 및 이소시아네이트를 최종 폴리우레탄이 약 1.0의 NCO/OH 비를 갖도록 약 80°C에서 약 3시간 동안 함께 반응시켜 프리폴리머를 형성시키고, 이어서 사슬 연장제를 첨가하였다. 최종 경화를 오븐에서 수행하고, 85°C에서 5시간 동안 그리고 60°C에서 밤새 정치시켰다.

[0125]

실시에 D3-8, E3-8, 및 F3-8의 샘플의 경우, 실시에 G3-8, H3-8, 및 I3-8의 폴리파르네센 디올 (Mw = 2000)보다 높은 분자량을 갖는 폴리파르네센 디올 (Mw = 5000)을 평가하였다. 각각의 샘플 시트를 실온에서 1주 동안 후속 경화시킨 후, 이의 물리적 특성을 시험하였다. 상대적 파라미터를 ASTM D412, ASTM D624 Die C를 참조하고, DSC, 쇼어 유형 듀로미터, 브룩필드 점도계, 및 EJA Vantage-10 인장 시험기를 사용함으로써 시험하였고, 그 결과는 표 11 내지 16에 제공되어 있다.

표 11	비교예		실시에		실시에		실시에	
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
폴리파르네센 디올	0	0	25	25	50	50	100	100
2-에틸-1,3-헥산디올	11.80		12.30		12.80		13.80	
2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올		11.80		12.30		12.80		13.80
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	31.09	31.09	30.57	30.57	30.06	30.06	29.03	29.03
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	3	3	3	3	3	3	3	3
쇼어 A/D 경도	73 / 28	76 / 31	72 / 30	74 / 30	71 / 27	71 / 27	55 / 16	49 / 12
Tg, °C	-29.0	-28.5	-37.0	-38.6	-48.9	-47.3	-60.6	-62.4
모듈러스, psi	339	372	474	387	442	452	171	121
인장 강도, psi	1136	675	1508	641	1507	816	657	447
파단 신율, %	862	779	730	634	665	526	473	744
인열 저항, lbf/in	238	205	275	213	248	212	121	104

[0126]

표 12	비교예		실시예		실시예		실시예	
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
폴리파르네센 디올	0	0	25	25	50	50	100	100
2-에틸-1,3-헥산디올	20.40		21.00		21.63		22.50	
2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올		20.40		21.00		21.63		22.50
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	46.17	46.17	45.82	45.82	45.54	45.54	44.28	44.28
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	3	3	3	3	3	3	3	3
쇼어 A/D 경도	91 / 48	91 / 44	87 / 42	86 / 40	82 / 38	83 / 35	66 / 21	63 / 18
Tg, °C	-26.8	-30.0	-36.6	-40.8	-45.5	-46.1	-62.1	-61.5
모듈러스, psi	1163	1146	1118	1068	1043	977	387	323
인장 강도, psi	2106	1347	1976	1345	1671	1191	602	520
파단 신율, %	452	383	453	399	343	272	200	314
인열 저항, lbf/in	464	378	404	369	351	283	116	110

[0127]

표 13	비교예		실시예		실시예		실시예	
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
폴리파르네센 디올	0	0	25	25	50	50	100	100
2-에틸-1,3-헥산디올	32.60		33.10		33.60		34.60	
2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올		32.60		33.10		33.60		34.60
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	67.55	67.55	67.03	67.03	66.52	66.52	65.49	65.49
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	3	3	3	3	3	3	3	3
쇼어 A/D 경도	95 / 58	96 / 57	92 / 52	94 / 48	82 / 39	89 / 42	72 / 19	68 / 18
Tg, °C	-31.3	-29.2	-41.5	-38.6	-50.3	-49.2	-62.9	-62.2
모듈러스, psi	2160	2099	1841	1784	1581	1400	258	데이터 없음
인장 강도, psi	3093	2207	2305	1851	1834	1449	262	242
파단 신율, %	429	290	338	232	231	186	133	88
인열 저항, lbf/in	627	561	498	463	362	283	80	64

[0128]

표 14	비교예		실시예		실시예		실시예	
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
폴리파르네센 디올	0	0	25	25	50	50	100	100
2-에틸-1,3-헥산디올	11.80		11.60		11.40		11.00	
2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올		11.80		11.60		11.40		11.00
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	31.09	31.09	31.29	31.29	31.51	31.51	31.91	31.91
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	3	3	3	3	3	3	3	3
쇼어 A/D 경도	73 / 28	76 / 31	69 / 26	68 / 23	66 / 19	62 / 20	58 / 15	57 / 15
Tg, °C	-29.0	-28.5	-32.6	-33.5	-38.8	-37.3	-55.5	-49.7
모듈러스, psi	339	372	320	274	219	212	98	68
인장 강도, psi	1136	675	1267	635	1048	560	577	314
파단 신율, %	862	779	833	728	939	760	903	866
인열 저항, lbf/in	238	205	211	202	157	142	77	64

[0129]

표 15	비교예		실시예		실시예		실시예	
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
폴리파르네센 디올	0	0	25	25	50	50	100	100
2-에틸-1,3-헥산디올	20.40		20.20		20.00		19.60	
2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올		20.40		20.20		20.00		19.60
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	46.17	46.17	46.37	46.37	46.58	46.58	46.98	46.98
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	3	3	3	3	3	3	3	3
쇼어 A/D 경도	91 / 48	91 / 44	88 / 41	88 / 40	82 / 36	88 / 39	84 / 35	84 / 37
Tg, °C	-26.8	-30.0	-33.9	-34.3	-39.0	-40.2	-48.11	-50.46
모듈러스, psi	1163	1146	1059	1026	801	830	687	714
인장 강도, psi	2106	1347	1869	1586	1659	1291	1477	1027
파단 신율, %	452	383	460	490	548	483	514	396
인열 저항, lbf/in	464	378	395	385	346	326	260	240

[0130]

표 16	비교예		실시예		실시예		실시예	
	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
폴리파르네센 디올	0	0	25	25	50	50	100	100
2-에틸-1,3-헥산디올	32.50		32.30		32.10		31.70	
2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올		32.50		32.30		32.10		31.70
2,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트	67.38	67.38	67.58	67.58	67.79	67.79	68.19	68.19
DBP 중의 20% T-12 용액, 방울	3	3	3	3	3	3	3	3
쇼어 A/D 경도	95 / 58	96 / 57	92 / 49	95/53	95 / 48	85 / 48	96 / 55	95/52
Tg, °C	-31.3	-29.2	-35.9	-34.5	-36.7	-41.3	-62.1	-63.6
모듈러스, psi	2160	2099	1955	1915	1824	1710	1623	1557
인장 강도, psi	3093	2207	2415	2133	3230	1761	2355	1669
파단 신율, %	429	290	314	280	425	235	329	203
인열 저항, lbf/in	627	561	564	542	527	471	427	420

[0131]

[0132]

원-샷 절차에 의해 얻어지는 샘플과 유사하게, 폴리올 배합물 중의 증가된 농도의 폴리파르네센 디올은 경화된 샘플에서 더 낮은 경도 및 인장 강도를 야기하였다. 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 대신 2-에틸-1,3-헥산디올의 사용은 모든 샘플의 개선된 물리적 특성을 제공하였는데, 이는 사슬 연장제의 유형 및 양의 적절한 선택이 폴리우레탄에서 파르네센-기반 연결 세그먼트의 농도를 증가시키는 영향에 대응할 수 있음을 시사하는 것이다.

[0133]

B1, B2, B3, 및 B4를 원 샷 절차에 의해 제조하고, 약 30 wt%의 조성물의 총 중량을 기준으로 경질 세그먼트 함량(사슬 연장제와 디이소시아네이트의 합)을 가졌다. G1, G3, G5, 및 G7은 또한 약 30 wt%의 경질 세그먼트 함량을 가졌지만, 투-샷 방법에 의해 생성시켰다. G1, G3, G5, 및 G7은 약간 개선된 인장 강도를 나타냈다. 경질 세그먼트 함량을 증가시키는 것은 일반적으로 전반적인 물리적 성능을 약간 개선시켰다. 예를 들어, C1, C2, C3, 및 C4를 모두 약 40 wt.%의 경질 세그먼트 함량을 갖는 H1, H3, H5, 및 H7과 비교하였다.

[0134]

본원에서 사용되는 용어 및 표현은 특정 의미가 달리 본원에 기술되지 않는 것을 제외하고 이들의 상응하는 각각의 조사 및 연구 분야와 관련된 그러한 용어 및 표현에 부합되므로 원래의 의미를 갖는 것으로 이해될 것이다. 상대 용어, 예컨대, 첫 번째 및 두 번째 등은 단지 그러한 개체 또는 동작 사이에 어떠한 실제 그러한 관계 또는 순서를 반드시 필요로 하거나 암시하지 않으면서 하나의 개체 또는 동작을 또 다른 것들과 구별하기 위해 사용될 수 있다. 용어 "~을 포함하다", "~을 포함하는", 또는 이들의 어떠한 다른 변형에는 열거된 요소를 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장치가 단지 그러한 요소를 포함하지 않고, 분명히 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 내재하지 않는 다른 요소를 포함할 수 있도록 비-배타적 포함을 포괄하는 것으로 의도된다. 단수형으로 진행되는 요소는, 추가의 제한 없이, 상기 요소를 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장치에서 추가의 동일한 요소의 존재를 배제하지 않는다. 용어 "및" 및 "또는"은 둘 모두 결합적인 의미와 분리적인 의미 둘 모두를 가질 수 있다.

[0135]

달리 명시되지 않는 한, 임의의 및 모든 측정, 값, 등급, 위치, 규모, 크기, 및 후술되는 청구범위를 포함하여

본 명세서에 기재되는 다른 사양은 근사적인 것이지 정확한 것은 아니다. 이들은 이들이 관련된 기능 및 이들이 속하는 기술 분야에 통상적인 것과 일관된 타당한 범위를 갖는 것으로 의도된다.

[0136] 상술된 내용들은 가장 우수한 방식 및/또는 다른 실시예인 것으로 간주되어 기술되었지만, 이 중에서 다양한 변형이 이루어질 수 있으며, 본원에 개시된 주제는 다양한 형태 및 실시예로 구현될 수 있으며, 이들은 본원에 기재된 것들 중 일부만이 아닌 다수의 적용에 적용될 수 있음이 이해된다. 하기 청구범위는 본 개념의 실제 범위 내에 속하는 임의의 및 모든 변형 및 변화를 청구하는 것으로 의도된다.