

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 18/00(11) 공개번호 특2000-0049149
(43) 공개일자 2000년07월25일

(21) 출원번호	10-1999-7003240
(22) 출원일자	1999년04월14일
번역문제출일자	1999년04월14일
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/05767
(86) 국제출원출원일자	1997년10월15일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 아탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 칼 스웨덴 핀란드
국내특허 : 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코	
(30) 우선권주장	60/028,598 1996년10월16일 미국(US)
(71) 출원인	셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠사피 비이부이 오노 알버어스 네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자	핸들린데일리쥬니어 미국텍사스77082휴스톤원드체이스불러바드2816 마婶마이클알란 미국텍사스77469리치몬드올드딕시드라이브2411
(74) 대리인	차윤근

심사청구 : 없음**(54) 열가소성 폴리우레탄 제조를 위한 조성물****요약**

본 발명은 초기 성분으로서 (a) 분자당 1.6 내지 2 개의 말단 하이드록실 그룹과 500 내지 20,000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 폴리디엔 디올 1 내지 80 중량%; (b) 분자당 2 개의 이소시아네이트 그룹을 갖는 이소시아네이트와 연쇄 연장제로서 이량체 디올을 포함하는 경질 단편-제공 배합물 20 내지 99 중량%를 포함하는 열가소성 폴리우레탄 제조를 위한 조성물; 열가소성 폴리우레탄 조성물의 제조 방법 및 이로부터 생성된 열가소성 폴리우레탄 조성물을 제공한다.

영세서**기술분야**

본 발명은 열가소성 폴리우레탄 제조를 위한 조성물 및 열가소성 폴리우레탄 조성물의 제조에 관한 것이다.

폴리이소시아네이트와 중합체 디올의 반응을 기초로 하는 캐스트와 열가소성 폴리우레탄 조성물이 엘라스토머, 접착제, 밀봉제, 엘라스토머 표면 코팅 및 금속과 플라스틱을 위한 코팅으로서의 용도로 익히 공지되어 있다.

배경기술

하기에 상세하게 기재되는 바와 같이, 본 발명의 폴리우레탄은 폴리디엔 디올, 이소시아네이트 및 상대적으로 낮은 분자량의 연쇄 연장 디올을 기제로 한다. 이 조성물에, 폴리디엔이 폴리우레탄의 연질의 고무성 부분으로서 제공된다. 디이소시아네이트 및 연쇄 연장 디올이 함께 반응하여 중합체의 강성 단편을 형성한다. 이소시아네이트와 알콜의 반응성으로 인하여, 폴리디엔이 경질 단편의 말단에 화학 결합한다. 이 방법으로 단편화된 블록 공중합체가 형성된다.

강도 및 기타 물리적 성질이 단편화된 블록 공중합체 폴리우레탄의 분자 구조로부터 유도된다. 이의 고분자량 중합 형태에서, 연질 및 경질 단편은 매우 비양립성이고 개별 영역으로 분리된다. 이러한 배열에서 연질 단편은 고무성 중합체로서 작용하고 경질 단편의 분리 및 유리화 또는 결정화를 통하여 물리적으로 가교결합된다. 경질 및 연질 단편간 비양립성이 최종 고분자량 형태에 존재하는 것이 중요하다. 이러한 비양립성 부재시 불리한 저온성과 낮은 상한 서비스 온도로 인하여 유용한 적용을 제한하는 가죽 물질이 생성된다.

고분자량 폴리우레탄이 경질 및 연질 단편간 비양립성을 지닌다는 점이 중요하지만, 이러한 강한 비양립성은 비반응 성분의 경우까지 확장되어서는 안 된다. 반응물간의 근접이 완전한 화학 반응과 고분자량 중합체 형성을 위해 요구된다. 반응물이 비양립성일 경우, 저분자량 폴리우레탄만이 달성가능하고 이를

은 낮은 강도를 갖고 일반적으로 유용하지 않다.

따라서, 가장 유용한 단편화 블록 공중합체 폴리우레탄은 반응 성분이 양립성을 나타내지만 반응 및 분자량 진전시 고무성 연질 단편과 강성 보강 경질 단편으로 분리되는 것들이다. 이것은 우수한 물리적 성질을 수득하는 다성분 중합체로 엔지니어링되어야 하는 이러한 양립성의 균형이다.

통상적인 폴리우레탄은 폴리에스테르 및 폴리에테르 연질 단편을 사용한다. 이들 폴리올과의 적절한 균형의 양립성을 갖는 저분자량 연쇄 연장제가 익히 공지되어 있다. 본 발명은 매우 상이한 양립성 특성을 갖는 포화 폴리디엔 디올을 사용한다. 포화 폴리디엔 디올의 용도는 이의 우수한 열, UV, 가수분해 안정성 및 이의 우수한 저온 기계적 성질에 관한 것이다. 이후 본원에 기재된 신규 조성물은 적절한 균형의 양립성을 나타내고 고 강도 및 경도의 폴리우레탄을 수득하는 특별한 유형의 저분자량 연쇄 연장제를 함유한다.

폴리디엔 디올과 특정 디올 연쇄 연장제로 제조된 폴리우레탄 조성물이 1997년 1월 9일에 발행된 WO 9700901에 기재되어 있다. 이에 기재된 조성물은 저분자량 디올인 연쇄 연장제를 함유한다. 이러한 연쇄 연장제의 목적은 폴리우레탄 조성을 중의 경질 단편의 수준 (이소시아네이트의 양 + 연쇄 연장제의 양)을 증가시키는 것이다. 한 예가 명백히 연질이거나 유연해서는 안 되는 스키 부츠이다. WO 9700901에 기재된 극성 및 비극성 연쇄 연장제는 폴리디엔 디올 및 이소시아네이트와 별로 양립성이 아니다. 이러한 연쇄 연장제와 양립성인 조성물을 제조하기 위해서, 경질 단편의 수준, 즉, 이소시아네이트 및 연쇄 연장제의 양이 상대적으로 낮게 유지되어야 한다. 이것은 폴리디엔 기체 폴리우레탄에서 달성 할 수 있는 결과적인 경도 및 강도를 제한한다. WO 9700901의 실시예에는 13.8 중량% 내지 35.4 중량% 범위의 경질 단편의 비를 함유하는 조성물이 기재되어 있다. 이러한 한계에도, 충분히 양립성인 극성 연쇄 연장제, 예를 들면, 2-에틸-1,3-헥산디올과 1,4-부탄디올을 제조하기 위해서 특별한 용매 과정이 요구된다. 이 과정은 대부분의 용매의 제거 및 회수를 수반하는 단점이 있다. 용매 방법을 사용하지 않고 증가된 강도 및 경도의 이들 및 기타 조성물을 생성할 수 있다는 점이 유리하다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 이르러 유리한 경도 및 강도 성질을 갖는 열가소성 폴리우레탄 조성물을 제공함이 가능하다는 것이 밝혀졌다.

본 발명에 따라서, 초기 성분으로서 (a) 분자당 1.6 내지 2 개의 말단 하이드록실 그룹과 500 내지 20,000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 폴리디엔 디올 1 내지 80 중량%; (b) 분자당 2 개의 이소시아네이트 그룹을 갖는 이소시아네이트와 연쇄 연장제로서 이량체 디올을 포함하는 경질 단편-제공 배합물 20 내지 99 중량%를 포함하는 열가소성 폴리우레탄 제조를 위한 조성물이 제공된다.

바람직하게는 폴리엔 디올은 분자당 1.8 내지 2, 좀더 바람직하게는 1.9 내지 2 개의 말단 하이드록실 그룹을 갖는다. 바람직하게는 폴리엔 디올의 수 평균 분자량 (M_n)은 1,000 내지 10,000의 범위이다. 바람직하게는 이소시아네이트(NCO) 대 총 애의 몰 비는 0.9 내지 1.1의 범위이다. 바람직하게는 폴리엔 디올은 수소화 폴리이소프렌 디올이거나 좀더 바람직하게는 수소화 폴리부타디엔 디올이다.

본 발명에 사용된 폴리디엔 디올은 편리하게는 예를 들면, 미국 특허 제5,376,745호, 5,391,663호, 5,393,843호, 5,405,911호 및 5,416,168호에 기재된 바와 같이 음이온성으로 제조될 수 있다. 폴리디엔 디올은 분자당 1.6 내지 2, 좀더 바람직하게는 1.8 내지 2, 가장 바람직하게는 1.9 내지 2 개의 말단 하이드록실 그룹과 500 내지 20,000, 좀더 바람직하게는 1000 내지 10,000 범위의 수 평균 분자량을 갖는다. 수소화 폴리부타디엔 디올이 바람직하고 이들은 바람직하게는 정도를 최소화하기 위해서 30 % 내지 70 %의 1,4-부가물을 갖는다.

종합은 각 리튬 부위에 리빙 중합체 골격을 생성하는 모노리튬 또는 디리튬 개시제로 개시된다. 공액 디엔은 전형적으로 1,3-부타디엔 또는 이소프렌이다. 음이온성 종합은 테트라하이드로퓨란과 같은 극성 용매가 또한 사용될 수 있지만, 유기 용매, 전형적으로 헥산, 사이클로헥산 또는 벤젠과 같은 탄화수소의 용액에서 수행된다. 공액 디엔이 1,3-부타디엔이고 생성된 종합체가 수소화될 경우, 사이클로헥산과 같은 탄화수소 중의 부타디엔의 음이온성 종합은 전형적으로 목적하는 양의 1,4-부가물을 수득하기 위해서 디에틸에테르 또는 글라임 (1,2-디에톡시에탄)과 같은 구조 개질제로 조절된다. 수소화된 폴리부타디엔 종합체의 저 정도 및 고 용해도간 최적 균형은 40 내지 60 % 범위의 1,4-부타디엔 함량에서 일어난다. 이러한 부타디엔 미세구조는 약 6 용적%의 디에틸에테르 또는 약 1000 ppm의 글라임을 함유하는 사이클로헥산에서 50 °C에서 종합 도중 달성된다.

음이온성 종합은 예를 들면, 미국 특허 제5,391,637호, 5,393,843호 및 5,418,296호에 기재된 바와 같이 작용화제의 첨가에 의해서 종결되지만, 바람직하게는 종결 전에 에틸렌 옥사이드를 첨가한다.

바람직한 디-리튬 개시제는 sec-부틸리튬 2 몰과 디이소프로페닐벤젠 1 몰의 반응에 의해서 형성된다. 이러한 디-개시제는 사이클로헥산 90 중량%와 디에틸에테르 10 중량%로 이루어진 용매에서 부타디엔을 종합하기 위해서 사용된다. 디-개시제 대 단량체의 몰 비는 종합체의 몰 중량을 결정한다. 이어서 리빙 중합체가 에틸렌 옥사이드 2 몰로 캡핑되고 메탄올 2 몰로 종결되어 목적하는 폴리디엔 디올을 수득한다.

폴리디엔 디올은 또한 실릴 에테르로서 블로킹된 하이드록실 그룹을 함유하는 모노-리튬 개시제를 사용하여 제조할 수 있다 (예를 들면, 미국 특허 제5,376,745호와 5,416,168호). 적합한 개시제는 하이드록실 그룹이 트리메틸실릴 에테르로서 블로킹되는 하이드록시프로필리튬이다. 이러한 모노-리튬 개시제가 탄화수소 또는 극성 용매에서 부타디엔을 종합하기 위해서 사용될 수 있다. 개시제 대 단량체의 몰 비는 종합체의 분자량을 결정한다. 이어서 리빙 중합체가 에틸렌 옥사이드 1 몰로 캡핑되고 메탄올 1몰로 종결되어 모노-하이드록시 폴리디엔 종합체를 수득한다. 이어서 실릴 에테르가 물의 존재하에 산 촉매 분해에 의해서 제거되어 목적하는 디하이드록시 폴리디엔 디올을 수득한다.

폴리부타디엔 디올이 디올 중의 탄소 대 탄소 이중 결합의 적어도 90 %, 바람직하게는 적어도 95 %가 포화되도록 수소화된다. 이들 중합체 및 공중합체의 수소화는 예를 들면, 미국 특허 제5,039,755호에서와

같이 라니 니켈과 같은 촉매, 백금 등과 같은 귀금속, 가용성 전이 금속 촉매 및 티타늄 촉매의 존재하에 수소화를 포함하여 잘 성립된 다양한 방법에 의해서 수행될 수 있다. 특히 바람직한 촉매는 니켈 2-에틸헥사노에이트와 트리에틸알루미늄의 혼합물이다.

폴리디엔 중합체는 수소화 후 약 40 % 이하의 1,2-부타디엔 부가물을 함유하는 경우 실온에서 왁스성 고체일 것이므로 중합체는 바람직하게는 약 40 %나 되는 1,2-부타디엔 부가물을 지녀야 한다. 디올의 점도를 최소화하기 위해서, 1,2-부타디엔 함량은 약 40 내지 60 %여야 한다. 이소프렌 중합체는 Tg 및 점도를 감소시키기 위해서 80 %나 되는 1,4-이소프렌 부가물을 지녀야 한다. 디엔 미세구조는 전형적으로 클로로포름에서 ^{13}C 핵 자기 공명 (NMR)에 의해서 측정된다.

폴리디엔 디올은 전형적으로 약 250 내지 약 10,000, 바람직하게는 약 500 내지 약 5,000의 하이드록실 중량 당량을 갖는다. 따라서, 디-하이드록시 폴리디엔 중합체를 위해서, 적합한 피크 분자량은 500 내지 20,000, 바람직하게는 1,000 내지 10,000일 것이다.

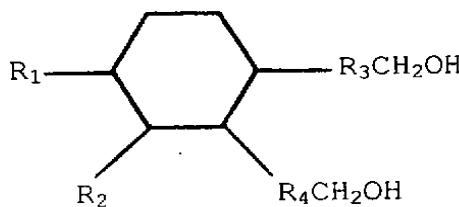
여기에 언급된 피크 분자량은 기지 분자량을 갖는 폴리부타디엔 표준으로 보정된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해서 측정된 피크 분자량이다. 이러한 피크 분자량은 수 평균 분자량에 매우 근접하게 상응한다. GPC 분석을 위한 용매는 테트라하이드로푸란이다.

본 발명에 사용된 이소시아네이트는 진정한 디올과 배합될 경우 열가소성 폴리우레탄 조성물을 생성하므로 분자당 2 개의 이소시아네이트 그룹의 작용성을 갖는 디이소시아네이트이다. 적합한 디이소시아네이트의 예에는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성체의 혼합물, 툴루엔 디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 에틸렌디이소시아네이트 및 파라페닐 디이소시아네이트가 포함된다.

바람직하게는 이소시아네이트는 그룹 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트 및 파라페닐 디이소시아네이트 중에서 선택된다.

본 발명에 따른 조성물은 연쇄 연장제로서 이량체 디올을 함유한다. 이량체 디올이 미국 특히 제 5,101,009호에 기재되어 있고 '이량체 디올'이라는 용어는 15 내지 21 개의 탄소 원자를 갖는 불포화 지방산을 이량체화한 다음 이로 인해 수득된 이량체 용액을 환원시킴으로써 수득되어 주요 구성물로서 이량체 용액의 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 화학식 1의 디올 화합물을 언급하는 것으로서 정의된다.

화학식 1



상기식에서,

R_1 내지 R_4 는 탄소 원자의 총 수가 22 내지 34인 각각 불포화 선형 유기 그룹이고, 좀더 상세하게는 R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있고 각각 알킬 그룹을 나타내며, R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이할 수 있고 각각 알킬렌 그룹을 나타낸다.

화학식 1의 정의 내의 이량체 디올의 전형적인 예는 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 의 탄소 원자의 총 수가 28인 것들, 즉, 36 개의 탄소 원자를 함유하는 이량체 디올이다.

바람직하게는, 이량체 디올은 36 개의 탄소 원자를 함유한다. 중간-분자에서 불포화 C_{18} 지방산의 이량체화에 의해서 생성된 이량체 산으로부터 유도된 매우 적합한 이들 이량체 산이 미국의 Henkel Corp.에 의해서 시판된다.

이량체 디올 연쇄 연장제는 본 발명의 폴리디엔 폴리우레탄 조성물의 폴리디엔 및 폴리우레탄 성분과 적절하게 양립성이므로 본 발명의 중요한 양태이다. 이것은 양립성이어서 하기의 더욱 상세하게 기재되는 보통 사용되는 저분자량 극성 디올 연쇄 연장제에 요구되는 특정 용매-기제 가공 기술을 요하지 않으면서 약 90 % 이하의 경질 단편을 이소시아네이트와 배합하여 제공하는 수준으로 폴리우레탄 조성물에 흔입될 수 있다. 말단 하이드록실 그룹의 분자 극성에의 전반적인 기여는 이것이 상대적으로 큰 지방족 골격 (예를 들면, C_{36})에 의해서 운반되므로 낮기 때문에 이량체 디올이 더욱 양립성임이 이론화되었다.

폴리우레탄 조성물 중의 경질 단편의 퍼센티지는 이것이 최종 우레탄 강도, 경도 및 강성을 결정하므로 중요하다. 이것은 더욱 큰 비율의 디이소시아네이트와 연쇄 연장제를 혼입함으로써 증가된다. 보통, 이들 경질 단편 성분은 극성이고 기타 지방족 성분과 단지 임계 양립성이다. 이량체 디올의 사용자는 이러한 연쇄 연장제의 감소된 극성 및 포화 폴리디엔 폴리올과의 결과적인 양립성으로 인하여 고 강도 및 극성의 포화 폴리우레탄의 구성을 허용한다.

이량체 디올의 장점은 폴리우레탄 조성물의 경질 단편 함량이 30 % 이상인 경우 좀더 현격하게 명백해지기 시작한다. 이량체 디올은 본원에 기재된 다른 연쇄 연장제보다 이러한 농도에서 폴리디엔 디올과 훨

씬 더 양립성이다. 또한, 이량체 디올이 조성물의 경질 단편 함량을 90 % 이상으로 증가시키기 위해서 사용될 수 있다.

이량체 디올 연쇄 연장제는 단독으로 또는 이전에 사용된 기타 연쇄 연장제의 양립성을 증가시키는 것으로 밝혀졌으므로 이들 폴리우레탄 조성물과 기본적으로 비양립성이고 이들이 기타 성분과 완전히 반응하도록 특별한 가공을 요하는 기타 연쇄 연장제와 배합하여 사용될 수 있다. 이러한 비양립성인 극성 연쇄 연장제의 예에는 탄소 측쇄가 없는 선형 연쇄 연장제, 예를 들면, 1,4-부탄 디올, 1,3-프로판 디올, 에틸렌 디아민 및 1,6-헥산 디올이 포함된다. 기타 연쇄 연장제가 또한 포함될 수 있지만, 이들은 선형 연쇄 연장제와 같이 폴리우레탄 조성물의 결정성 증가를 돋지 않을 것이다. 이들은 이량체 디올과 유사한 방식으로 경도 및 강도를 증가시키도록 돋는다. 이러한 연쇄 연장제에는 이들 디올이 덜 극성으로 되게 하여 따라서 비극성 수소화 폴리디엔과 본질적으로 더욱 양립성으로 되게 하는 메틸, 에틸 또는 그 이상의 탄소 측쇄를 갖는 저분자량 디올이 포함된다. 이러한 연쇄 연장제의 예에는 2-에틸-1,3-헥산디올 (PEP 디올), 1,2-프로판 디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판 디올 (BEP 디올) 및 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄 디올 (TMP 디올)이 포함된다.

본 발명의 바람직한 양태에 따라서, 경질 단편-제공 배합물은 또한 부탄 디올, 프로판 디올, 부틸 에틸-프로판 디올, 트리메틸 펜탄 디올 및 헥산 디올 중에서 선택된 추가의 연쇄 연장제를 함유한다.

열가소성 폴리우레탄의 바람직한 제조방법은 이소시아네이트 성분이 먼저 폴리디엔 디올과 반응하여 이어서 추가로 이량체 디올 및 선택된 기타 연쇄 연장제와 반응할 수 있는 이소시아네이트 종결 예비 종합체를 형성하는 예비 종합체 방법에 의한 것이다. 폴리우레탄 조성물은 무용매 예비 종합체 방법을 사용하여 엘라스토머를 제조하기 위해서 제형될 수 있다.

무용매 예비 종합체 방법에서, 폴리디엔 디올을 70 °C 이상 100 °C 이하로 가열한 다음 원하는 양의 이소시아네이트와 적어도 30 분 동안 질소 유동 하에서 혼합한다. 원하는 양의 이량체 디올과 기타 연쇄 연장제를 첨가하고 완전히 혼합한다. 이어서 혼합물을 몰딩 박리 화합물로 처리된 가열된 몰드에 따른다. 폴리우레탄 조성물이 몰드에서 여러 시간 동안 90 내지 110 °C에서 경화시킴으로써 형성된다.

열가소성 폴리우레탄의 제 2의 바람직한 제조방법은 원-샷 방법에 의한 것이다. 이 방법에서 폴리디엔 디올과 연쇄 연장 디올을 혼합하고 90 °C 내지 100 °C로 가열한다. 디이소시아네이트를 단독으로 70 °C 내지 80 °C로 가열한다. 디이소시아네이트를 폴리디엔 디올과 연쇄 연장 디올 혼합물로 도입하고 이러한 다성분 혼합물을 1 분 동안 격렬하게 교반한다. 반응 혼합물을 105 °C로 예열되고 138×10^6 Pa (20,000 psi) 압력인 테플론 코팅 몰드에 따르고 이러한 조건을 1 시간 동안 유지시킨다. 이어서 생성된 폴리우레탄을 주위 압력 및 105 °C에서 16 시간 동안 후-경화시킨다.

종합 방법이 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. NCO/OH 반응의 가속화에 유용한 촉매는 3급 아민, 예를 들면, 테트라메틸 부탄 디아민 및 트리에틸아민, 피리딘, 1,4-디아자(2,2,2)바이사이클로-옥탄 및 유기금속 화합물, 예를 들면, 주석 디옥토에이트와 디부틸 주석 딜로레이트이다. 이들 촉매는 0.001 중량% 내지 1.0 중량% 범위의 수준으로 사용된다.

본 발명은 또한 상기에 정의된 본 발명의 조성물의 성분, 이량체 디올 및 사용시 폴리엔 디올과 이소시아네이트간 반응 도중 또는 후에 반응하는 추가의 연쇄 연장제를 함께 반응시킴을 포함하는 열가소성 폴리우레탄 조성물의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명에 따라서, 상기 방법에 따라 제조시마다 임의로 충진제와 안정제 중에서 선택된 적어도 하나의 추가의 성분을 함유하는 열가소성 폴리우레탄 조성물이 제공된다.

매우 다양한 충진제가 본 발명의 제형에 사용될 수 있다. 적합한 충진제에는 칼슘 카보네이트, 점토, 활석, 아연 옥사이드, 티타늄 디옥사이드, 실리카 등이 포함된다. 충진제의 양은 보통 사용되는 충진제의 유형과 제형이 의도되는 적용에 따라서 0 내지 약 800 phr (수지, 즉 (a) + (b)의 100 중량부당)의 범위이다. 바람직한 충진제는 실리카와 티타늄 옥사이드이다. 충진제는 흡수된 수분이 폴리이소시아네이트와 포화된 폴리하이드록실화 폴리디엔 중합체간의 반응을 방해하지 않도록 하기 위해서 완전히 건조되어야 한다.

당해분야에 공지된 안정제가 또한 조성물에 혼입될 수 있다. 이들은 예를 들면, 산소, 오존 및 자외선 방사에 대한 산물의 수명 동안의 보호를 위한 것일 수 있다. 이들은 또한 승온 가공 도중의 열-산화 분해에 대한 안정화를 위한 것일 수 있다. 우레탄 경화 반응을 방해하는 산화방지제 및 UV 억제제는 피해야 한다. 바람직한 산화방지제는 부틸화 하이드록시 톤루엔과 같은 입체적으로 저해된 페놀 화합물이다. 바람직한 UV 억제제는 벤조트리아졸 화합물과 같은 UV 흡수제이다. 제형내 안정제의 양은 산물의 의도된 적용에 매우 의존할 것이다. 가공 및 내구성 요구가 적당한 경우, 제형내 안정제의 양은 약 1 phr 이하일 것이다. 폴리우레탄이 고온에서 혼합될 경우 또는 산물이 사용되어 수년간 잔존해야 할 경우, 안정제 농도는 약 10 phr 정도여야 한다.

본 발명의 특히 바람직한 양태는 초기 성분으로서 분자당 1.9 내지 2.0 개의 말단 하이드록실 그룹, 40 % 내지 60 % 범위의 1,4-부가물 및 1,000 내지 10,000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 수소화 폴리부타디엔 디올 1 내지 80 중량%와 0.9 대 1.1의 전체 NCO/OH 몰 비가 존재하도록 분자당 2 개의 이소시아네이트 그룹을 갖는 이소시아네이트와 이량체 디올을 포함하는 경질-단편 제공 배합 20 내지 99 중량%를 포함하는 열가소성 폴리우레탄 제조를 위한 조성물을 제공한다.

본 발명의 제 2의 특히 바람직한 양태는 분자당 1.9 내지 2.0 개의 말단 하이드록실 그룹, 40 % 내지 60 % 범위의 1,4-부가물 및 1,000 내지 10,000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 수소화 폴리부타디엔 디올 1 내지 80 중량%와 0.9 대 1.1의 전체 NCO/OH 몰 비가 존재하도록 분자당 2 개의 이소시아네이트 그룹을 갖는 이소시아네이트와 이량체 디올에다가 2-에틸-1,3-헥산 디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄 디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판 디올, 1,4-부탄 디올 및 1,6-헥산 디올로 이루어진 그룹으로부터의 하나 이상의 디올을 포함하는 혼합된 연쇄 연장제를 포함하는 경질-단편 제공 배합 20 내지 99 중량%를 포함하는 열가소성 폴리우레탄 제조를 위한 조성물을 제공한다.

실시예

본 발명은 또한 하기의 실시예로부터 추가로 이해될 것이다.

분자당 1.93 개의 말단 하이드록실 그룹, 3400의 수 평균 분자량 (Mn) 및 50 %의 부탄 디엔의 1,2-부가물을 갖는 선형 수소화 부타디엔 디올이 KLP-L2203으로 표시되어 미국 쉘 케미컬 컴파니로부터 수득된다. 이 중합체는 25 °C에서 점성 액체이지만 약간 승온에서 쉽게 유동한다 (60 °C에서 2.5 Pa.s (2500 센티포이즈) 점도). 이러한 장쇄 디올을 반응시키기 전에 여려 시간 동안 질소 유동 하에서 90 °C에서 이것을 가열함으로써 건조한다. 이것을 500 밀리리터 유리 반응 케틀에서 수행한다.

사용된 이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI)이다. 이것은 얇게 벗겨진 형태로 Aldrich Chemical Co.로부터 수득된다. 디이소시아네이트는 이것을 분배할 때 질소 충진된 건조 박스에서 취급한다. 이량체 디올은 Henkel Corp.로부터 수득되고 분자 사이브를 사용하여 건조된다. 연쇄 연장 단쇄 디올을 사용 전에 진공에서 50 내지 60 °C에서 2 내지 3 시간 동안 건조한다.

열가소성 폴리우레탄은 예비 중합체 방법을 사용하여 합성된다. 요구되는 모든 디이소시아네이트를 건조된 고온 중합체에 첨가한다. 장쇄 디올과 디이소시아네이트간의 반응이 90 °C에서 90 분 동안 수행된다. 반응 도중, 점성 혼합물을 고 토크 에어 유도된 기계적 교반기를 사용하여 연속적으로 교반한다. 예비 중합체 합성 말기에, 예비 중합체의 물질을 예열된 유리 자(jar)에 첨가한다. 이어서 고온 연쇄 연장 디올의 요구량 (이량체 디올 단독으로 또는 다른 디올과 배합하여)을 첨가하고 고속 '카프카모 (Cafcamo)' 혼합기를 사용하여 교반한다. 이것을 2 내지 3 분 동안 수행한 다음 혼합물을 박리제-코팅 알루미늄 팬에 따른다. 폴리우레탄 경화가 진공에서 90 °C에서 16 시간 동안 완료된다. 전체 NCO/OH의 몰 비는 모든 경우에 1.00이다.

열가소성 폴리우레탄을 150 내지 170 °C에서 카버(Carver) 프레스에서 용융 가압함으로써 제조한다. 0.03 cm (12 mil) 두께의 샘플을 동력 기계 시험 (DMA) 및 연신 시험을 위해서 제조한다. 연신 강도 및 연장 결과는 0.32 cm (1/8 인치) 두께 샘플 측정시와 현저하게 상이하지 않다. 경도 측정은 0.64 cm (1/4 인치) 두께로 적층된 0.32 cm (1/8 인치)에서 수행된다. 결과가 하기의 표에 예시되어 있다.

동력 기계 시험을 11 Hz에서 작동되는 Imass 'Rheovibron' 장치를 사용하여 실행한다. 물질의 역동 반응을 100 °C 내지 200 °C에서 측정한다. 저온 연질 단편 Tg은 완전히 유리화된 상태로부터 가온된 물질로서 텐 데타에서 최대로 표시된다. 유동 온도는 탄성 모듈러스가 경질 단편의 연화를 수반하면서 침강을 시작하는 온도로서 정의된다.

연신성을 'Instron' 연신 시험기를 사용하여 측정한다. 10 인치/분의 연장을 사용된다.

경도는 쇼어 A 프로브로 설치된 경도계를 사용하여 측정한다. 값을 프로브-샘플 접촉시 즉시 및 10 초 이완시 기록한다.

실시예 1

열가소성 폴리우레탄을 연쇄 연장제로서 순수 이량체 디올을 사용하여 일반적으로 기재된 바와 같은 무용매 예비 중합체 방법에 의해서 제조한다. 22, 30, 37.5, 45, 80 및 90 중량%의 경질 단편을 함유하는 폴리우레탄을 제조한다. 생성된 중합체의 물리적 성질이 표 1의 서두 PU1 내지 PU6 하에 수록되어 있다. 이 시스템에서 달성되는 양립성의 적합한 균형은 경질 단편 함량의 혼입이 90 중량% 만큼 높도록 한다. 생성된 강도는 22 % 경질 단편에서 552×10^3 Pa (80 psi) 내지 80% 경질 단편에서 27×10^6 Pa (3911 psi)의 범위이다. 순간 쇼어 A 경도는 22 % 경도 단편에서 48 내지 90 % 경도 단편에서 87의 범위이다.

비교 실시예 1

열가소성 폴리우레탄을 연쇄 연장제로서 순수한 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판 디올을 사용하여 일반적으로 기재된 바와 같은 예비 중합체 방법에 의해서 제조한다. 22, 30, 45 및 80 중량%의 경질 단편을 함유하는 폴리우레탄을 제조한다. 생성된 중합체의 물리적 성질이 표 1의 서두 PU1 내지 PU6 하에 수록되어 있다. 저 경질 단편 함량은 양호한 물리적 성질을 나타내지만, 45 % 이상의 경질 단편 함량은 불리한 양립성과 불리한 성질을 나타낸다. 23×10^6 Pa (3350 psi)의 최대 관찰 강도는 30 % 경질 단편에서 발생한다. 45 % 경질 단편에서 강도는 11.7×10^6 Pa (1700 psi)로 감소하고 80 % 경질 단편에서 2.62×10^6 Pa (1700 psi)로 감소한다.

비교 실시예 2

열가소성 폴리우레탄을 연쇄 연장제로서 순수한 부탄 디올을 사용하여 일반적으로 기재된 바와 같은 예비 중합체 방법에 의해서 제조한다. 20, 25 및 30 중량%의 경질 단편을 함유하는 폴리우레탄을 제조한다. 생성된 중합체의 물리적 성질이 표 1의 서두 PUE 내지 PUG 하에 수록되어 있다. 소량의 경질 단편만이 불리한 양립성이 반응의 정도와 생성된 물리적 성질을 제한하기 전에 이 시스템에 혼입될 수 있다. 최고 강도 (8.14×10^6 Pa (1180 psi))가 20 % 경질 단편에서 달성된다. 경질 단편 함량이 25 % 및 30 %로 증가함에 따라 강도는 각각 6.76×10^6 Pa (980 psi) 및 1.17×10^6 Pa (170 psi)로 감소한다.

[표 1]

단일 연쇄 연장 디올을 갖는 폴리우레탄 엘라스토머의 물리적 성질

중합체	경질단편 함량(%)	이랑체 디올함량 (%)	저 Tg (°C)	유동온도 (°C)	연신 강도 ($\times 10^6 \text{ Pa}$) (psi)	연신 연장 (%)	순간 경도 쇼어 A	10초 경도 쇼어 A
PU1	22.0	100	-36	50	0.552 (80)	870	48	37
PU2	30.0	100	-37	60	1.03 (150)	880	54	46
PU3	37.5	100	-36	80	5.03 (730)	1040	72	66
PU4	45.0	100	-40	84	5.17 (750)	850	67	60
PU5	80.0	100	37	125	27 (3911)	440	87	86
PU6	90.0	100	44	60	10.7 (1550)	250	87	87
PUA	22.0	0*	-37	118	13.4 (1940)	820	56	51
PUB	30.0	0*	-36	141	23 (3350)	540	69	66
PUC	45.0	0*	-35	110	11.7 (1700)	300	61	61
PUD	80.0	0*	-36	30	2.62 (380)	16	76	73
PUE	20.0	0+	-37	160	8.14 (1180)	490	57	55
PUF	25.0	0+	-38	165	6.76 (980)	360	67	66
PUG	30.0	0+	-37	97	1.17 (170)	150	63	57

* 순수한 부틸-에틸-프로판 디올로 신장된 쇄 (BEPD)

+ 순수한 부탄 디올 신장된 쇄

실시예 2

열가소성 폴리우레탄을 이랑체 디올과 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판 디올을 사용하여 일반적으로 기재된 바와 같은 예비 중합체 방법에 의해서 제조한다. 경질 단편 함량은 30 내지 45 중량%이 범위이다. 이랑체 디올은 연쇄 연장제의 요구량 50 내지 75 중량%로 이루어진다. 이를 폴리우레탄의 조성을 및 결과적인 성질이 표 2의 서두 PU7 내지 PU11 하에 수록되어 있다. 이랑체 디올의 양립 효과는 이랑체 디올/BEP 디올의 75/25 혼합물로의 45 % 경질 단편을 갖는 PU11과 100 % BEP 디올로의 45 % 경질 단편을 갖는 표 1의 PUC의 비교에 의해서 예시된다. 이러한 연쇄 연장제의 블렌드의 개선된 양립성이 개선된 강도 및 연장을 유발한다.

실시예 3

열가소성 폴리우레탄을 이랑체 디올과 부탄 디올의 혼합물을 사용하여 일반적으로 기재된 바와 같은 예비 중합체 방법에 의해서 제조한다. 경질 단편 함량은 30 중량%이다. 이랑체 디올은 연쇄 연장제의 요구량 50 중량%로 이루어진다. 생성된 물리적 성질이 표 2의 서두 PU12 하에 수록되어 있다. 이랑체 디올의 양립성 효과는 PU12와 100 % 부탄 디올로의 30 % 경질 단편을 갖는 표 1의 PUC의 비교에 의해서 예시된다. 이랑체 디올의 존재는 추가의 반응을 허용하고 이것은 현저하게 증가된 유동 온도, 강도 및 연장을 유발한다.

실시예 4

열가소성 폴리우레탄을 이전에 기재된 부타디엔 디올 중합체를 대신하여 개시제 시스템으로서 3525 (1H NMR에 의해서)의 Mn을 갖는 부타디엔 디올 중합체, sec-부틸 리튬을 사용하여 합성된 당량 2060 g/몰 OH 및 개시제로서 디이소프로필 벤젠을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 PU7과 같이 제조한다. 생성된 물리적 성질이 표 2의 서두 PU13 하에 수록되어 있고, 이들은 PU7의 것과 광범위하게 유사한 것으로 예시된다.

[표 2]

혼합된 연쇄 연장 디올을 갖는 폴리우레탄 엘라스토머의 물리적 성질

중합체	경질단편 함량(%)	이량체 디올함량 (%)	저 Tg (°C)	유동온도 (°C)	연신강도 $\times 10^6$ Pa(psi)	연신연장 (%)	순간경도 쇼어 A	10초 경도 쇼어 A
PU7	30.0	50*	-36	110	13.7 (1980)	700	65	58
PU8	30.0	75*	-37	107	15.2 (2210)	750	69	59
PU9	37.5	50*	-33	123	14.5 (2110)	520	74	68
PU10	37.5	75*	-35	91	6.9 (1000)	780	64	54
PU11	45.0	75*	-37	96	15.4 (2230)	590	77	68
PU12	30.0	50+	-36	173	21 (3043)	710	58	51
PU13	30.0	50*			18 (2610)	790	64	57

* 나머지 BEP 디올

+ 나머지 부탄 디올

(57) 청구의 범위

청구항 1

초기 성분으로서 (a) 분자당 1.6 내지 2 개의 말단 하이드록실 그룹과 500 내지 20,000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 폴리디엔 디올 1 내지 80 중량%; (b) 분자당 2 개의 이소시아네이트 그룹을 갖는 이소시아네이트와 연쇄 연장제로서 이량체 디올을 포함하는 경질 단편-제공 배합물 20 내지 99 중량%를 포함하는 열가소성 폴리우레탄 제조를 위한 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리디엔 디올이 분자당 1.9 내지 2 개의 하이드록실 그룹을 갖는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 폴리디엔 디올이 1,000 내지 10,000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리디엔 디올이 수소화 폴리부타디엔 디올 또는 수소화 폴리이소프렌 디올인 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 경질 단편-제공 배합물이 또한 부탄 디올, 프로판 디올, 부틸-에틸-프로판 디올, 트리메틸 펜탄 디올 및 헥сан 디올로 이루어진 그룹 중에서 선택된 추가의 연쇄 연장제를 함유하는 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 NCO 대 OH 몰 비가 0.9 내지 1.1의 범위인 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 이소시아네이트가 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 툴루엔 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트 및 파라페닐 디이소시아네이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 이량체 디올이 36 개의 탄소 원자를 함유하는 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 8 항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 성분을 이량체 디올, 및 사용시 폴리엔 디올과 이소시아네이트간의 반응 도중 또는 반응 후에 반응되는 추가의 연쇄 연장제와 함께 반응시킴을 포함하는 열가

소성 폴리우레탄 조성물의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 따라 제조시 임의로 충진제와 안정제 중에서 선택된 적어도 하나의 추가 성분을 함유하는 열가 소성 폴리우레탄 조성물.