



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월10일
 (11) 등록번호 10-0883265
 (24) 등록일자 2009년02월04일

(51) Int. Cl.
C08G 71/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2002-0013787
 (22) 출원일자 2002년03월14일
 심사청구일자 2007년03월14일
 (65) 공개번호 10-2002-0073411
 (43) 공개일자 2002년09월26일
 (30) 우선권주장
 10112366.3 2001년03월15일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP 1028132 A1*
 EP 0320946 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바이엘 악티엔게젤샤프트
 독일 데-51368 레버쿠센
 (72) 발명자
카우프홀트, 볼프강
 독일데-51061 쾰른하페르캄프8
페어링스, 헨리쿠스
 독일데-42699 졸링겐뢰도르퍼스트라췌66
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 주성민

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 채희각

(54) 지방족 열가소성 폴리우레탄 및 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 연질 폴리우레탄을 포함하는 열가소성 성형 조성물을 개시하고 있다. 이 폴리우레탄은 A) 임의로는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)외의 다른 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트를 함유하는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, B) 임의로는 하기 폴리올과 상이한 추가의 폴리올을 함유하는, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 및 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드 기체의 코폴리옥시알킬렌 디올로 이루어진 군으로부터 선택된, 수평균 분자량이 2,500 내지 10,000 g/몰인 폴리올과 (C) 수평균 분자량이 60 내지 500 g/몰인쇄 연장체를 임의로는 (D) 촉매 존재하에 반응시켜 제조한다. 이 폴리우레탄은 당량비가 1.5:1.0 내지 30.0:1.0이고, NCO 지수가 95 내지 105인 것을 특징으로 하며, 감소된 기계적 특성 및 높은 열적 특성을 갖는 성형품을 제조하는데 적합하다.

(72) 발명자

호페, 한스-게오르크

독일데-42799라이히링겐쿠르란트베크31

뢰리크, 볼프강

독일데-51467

베르기쉬글라트바흐이클렌펠데르베크19

특허청구의 범위

청구항 1

A) A1) 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) 100 내지 70 몰%, 및 A2) HDI 외의 다른 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트 0 내지 30 몰%의 혼합물,

B) B1) 수평균 분자량이 2,500 내지 10,000 g/몰이며, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 및 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드 기재의 코폴리옥시알킬렌 디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올 100 내지 70 중량%, 및 B2) 수평균 분자량이 600 내지 10,000 g/몰이며, B1)과는 상이한 폴리올 0 내지 30 중량%의 혼합물과

C) 수평균 분자량이 60 내지 500 g/몰이고 1,6-헥산디올 80 내지 100% 및 1,6-헥산디올과 상이한 1종 이상의쇄 연장제 0 내지 20%로 이루어지는 1종 이상의쇄 연장제를

임의로는 (D) 촉매 존재하에 반응시켜 제조한 연결 폴리우레탄을 포함하고;

상기 폴리우레탄은 폴리올 B1) 및 B2)의 합에 대한 디이소시아네이트 A)의 당량비가 1.5:1.0 내지 30.0:1.0이고, NCO 지수가 95 내지 105인 것을 특징으로 하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 혼합물 B)가 B의 중량에 대하여 B1) 100%로 이루어지는 열가소성 성형 조성물.

청구항 3

제1항의 열가소성 성형 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 성형물의 제조 방법.

청구항 4

제1항의 열가소성 성형 조성물을 압출하는 것을 특징으로 하는 부품의 제조 방법.

청구항 5

제1항의 열가소성 성형 조성물을 사출 성형하는 것을 특징으로 하는 부품의 제조 방법.

청구항 6

제1항의 열가소성 성형 조성물로부터 소결가능한 분말을 제조하고 평판 구조물(flat structure)을 제조하는 것을 특징으로 하는 평판 구조물의 제조 방법.

청구항 7

제1항의 열가소성 성형 조성물로부터 소결가능한 분말을 제조하고 중공체를 제조하는 것을 특징으로 하는 중공체의 제조 방법.

청구항 8

제1항의 열가소성 성형 조성물을 포함하는 성형품.

청구항 9

제1항에 있어서, UV 안정화제, 산화방지제, 윤활제, 점착방지제, 억제제, 가수분해 안정화제, 열 안정화제, 탈색 안정화제, 방염제, 염료, 안료, 무기 및 유기 충전제, 및 강화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 더 포함하는 열가소성 성형 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 열가소성 성형 조성물, 더욱 구체적으로 지방족 폴리우레탄을 함유하는 조성물에 관한 것이다.
- <2> 연질 (쇼어(Shore) A 경도 70 내지 90) 지방족 열가소성 폴리우레탄 (TPU)을 개시한다. 본 발명의 TPU는 높은 열 변형 온도 및 높은 용점을 수반하는, 감소된 기계적 강도를 특징으로 한다.
- <3> 방향족 열가소성 폴리우레탄 (방향족 TPU)은 방향족 디이소시아네이트로부터 제조되기 때문에 광에 안정하지 못하다. 특정 색상의 성형물을 제조하는 경우, 광에 노출되면 심각한 황변을 일으키며, 심지어 흑색 성형물에서도 색상 및 광택도의 변화가 발생한다.
- <4> 자동차의 내장재, 예를 들어, 계기판 표면 커버에 지방족 열가소성 폴리우레탄 (TPU)을 사용하는 것은 이미 공지되어 있다 (예를 들어, DE-C 42 03 307). 물론, 표면 커버의 전체에서 균일한 외관이 바람직하며, 따라서 하나의 재료로부터 제조하는 것이 바람직하다. 그러나, 내광성 및 온도 안정성이 높은 통상의 지방족 열가소성 폴리우레탄은 기계적 특성이 우수하기 때문에, 특히 인열 강도가 높기 때문에, 특히 계기판의 드러나지 않는 일체형 요소로 고안된 승객용 에어백의 경우에는 에어백 커버로서 적합하지 않다는 문제가 있다.
- <5> DE-C 42 03 307에는 선형의 지방족 성분으로만 이루어졌으며, 소결가능한 분말 형태로 열가소적으로 가공하여, 나뭇결 모양의 소결된 시트를 제조할 수 있는 폴리우레탄 성형 조성물이 기재되어 있다. 폴리올 성분은 분자량 M_n 이 2000인 지방족 폴리카르보네이트 디올 60 내지 80 중량부 및 분자량이 2000인, 아디프산, 헥산디올 및 네오펜틸 글리콜 기재의 폴리디올 40 내지 20 중량부로 이루어진다. 또한, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트는 폴리올 혼합물을 기준으로 2.8:1.0 내지 4.2:1.0의 당량비로 사용하고, 1,4-부탄디올은 쇠 연장제로서 사용하며, 1,4-부탄디올의 당량비는 폴리올 혼합물 기준으로 1.3:1.0 내지 3.3:1.0이다. 상기 성형 조성물로부터 제조된 시트는 특히 높은 인장 강도, 초기 인열 강도 및 내인열성의 특징이 있다. 기계적 특성이 양호한, 특히 인열 강도가 높은 폴리우레탄 시트도 EP-A 399 272에 기재되어 있다.
- <6> EP-A 555 393에는 (HDI, H12-MDI를 비롯하여) 지방족 디이소시아네이트 및 폴리옥시알킬렌 글리콜을 기재로 하며, 기계적 특성이 매우 양호한 연질의 지방족 TPU가 개시되어 있다.
- <7> EP-A 712 887에는 (HDI, H12-MDI를 비롯하여) 지방족 디이소시아네이트 및 각종 폴리에테르 글리콜을 기재로 하며, 내광성이 양호한 TPU가 개괄적으로 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 본 발명의 목적은 광 및 열 변형 온도에 대한 안정성이 높으면서 공지된 열가소성 폴리우레탄 보다 기계적 강도가 낮은 연질 (쇼어 A 경도 70 내지 90) TPU를 제공하는 것이다.
- <9> 놀랍게도, 이 목적은 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄에 의해 달성되었다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 본 발명은 하기 반응물, 즉,
- <11> A) A1) 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) 100 내지 70 몰%, 및 A2) HDI와의 다른 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트, 예를 들어, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 (수소화 MDI) 또는 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI) 0 내지 30 몰%의 혼합물,
- <12> B) B1) 수평균 분자량이 2,500 내지 10,000 g/몰이며, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 및 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드 기재의 코폴리옥시알킬렌 디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올 100 내지 70 중량%, 바람직하기로는 100 내지 80 중량%, 및 B2) 수평균 분자량이 600 내지 10,000 g/몰이며, B1)과는 상이한 1종 이상의 폴리올 0 내지 30 중량%, 바람직하기로는 0 내지 20 중량%의 혼합물과
- <13> C) 수평균 분자량이 60 내지 500 g/몰인 쇠 연장제를
- <14> 임의로는 촉매 (D)를 사용하고,
- <15> E) 통상의 보조제 및 첨가제를 더 가하여 반응시켜 제조하고;
- <16> 폴리올 B1) 및 B2)의 합에 대한 디이소시아네이트 A)의 당량비 (본 명세서에서 당량비)가 1.5:1.0 내지 30.0:1.0이고, NCO 지수 (B) 및 C)로부터의 히드록실기 합에 대한 A)로부터의 이소시아네이트기의 당량비에 100

을 곱하여 구함)가 95 내지 105인, 쇼어 A 경도가 70 내지 90인 연질의 지방족 열가소성 폴리우레탄을 제공한다.

- <17> 특히 바람직한 지방족 열가소성 폴리우레탄은 혼합물 B)가 B1) 100 중량%로 이루어지고,쇄 연장제 C)가 1,6-헥산디올 C1) 80 내지 100% 중량% 및 C1)과 상이한쇄 연장제 C2) 0 내지 20 중량%로 이루어지며,수평균 분자량이 60 내지 500 g/몰인 것이다.
- <18> 성분 B1)의 수평균 분자량은 3,500 내지 6,000 g/몰인 것이 특히 바람직하다.
- <19> 본 발명에 따른 TPU는 상호 동등하게 양호한 다양한 방법으로 제조할 수 있다.
- <20> 두가지 상이한 지방족 디이소시아네이트 "A1 (HDI)" 및 "A2" (HDI와 상이한 지방족 디이소시아네이트)를 기재로 하는 본 발명에 따른 TPU는 예를 들어, TPU "A1-2"를 생성하는 반응 공정으로 제조할 수 있다. 그러나, 공지된 방법으로 지방족 디이소시아네이트 "A1"을 기재로 하는 TPU "A1"을 먼저 제조하고, 이와 별도로 지방족 디이소시아네이트 "A2"를 기재로 하는 TPU "A2"를 제조할 수도 있다 (여기서, 나머지 성분 B 내지 E는 동일함). 이어서, TPU "A1"과 TPU "A2"를 원하는 비율로 공지된 방법으로 혼합하여, 예를 들어, 압출기 또는 혼련기를 사용하여 TPU "A1-2"를 제조한다.
- <21> 유사하게, 폴리에테르 혼합물을 기재로 하는 본 발명에 따른 TPU는 TPU "B1-2"를 생성하는 반응 공정에 폴리에테르 혼합물 (폴리에테르 B1 및 폴리에테르 B2) (예를 들어, 혼합기 내에서)을 사용하여 제조할 수 있다. 다음으로, 공지된 방법으로 폴리에테르 "B1"을 기재로 하는 TPU "B1"을 먼저 제조하고, 이와 별도로 폴리에테르 "B2"를 기재로 하는 TPU "B2"를 제조할 수 있다 (여기서, 나머지 성분 A 및 C 내지 E는 동일함). 이어서, TPU "B1"과 TPU "B2"는 원하는 비율로 공지된 방법으로 혼합하여, 예를 들어, 압출기 또는 혼련기를 사용하여 TPU "B1-2"를 제조한다.
- <22> 본 발명에 따른 TPU로부터 제조되는 성형물에 요구되는 조건에 따라, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)는 1종 이상의 다른 지방족 디이소시아네이트, 특히 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,6-시클로헥산 디이소시아네이트 및 그의 이성체 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 그의 이성체 혼합물로 일부를 대체시킬 수 있다.
- <23> 내광성에 대한 필요성이 낮은 용도, 예를 들어 진하게 착색된 성형 조성물에서는 지방족 디이소시아네이트의 일부 (0 내지 20 중량%)를 방향족 디이소시아네이트로도 대체시킬 수 있다. 이들은 문헌 [Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pp. 75-136]에 기재되어 있다. 예로는 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트의 혼합물, 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 변성 우레탄, 액상의 2,4- 및(또는) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아나토디페닐에탄-1,2 및 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트가 있다.
- <24> 평균 분자량이 600 내지 10,000 g/몰, 바람직하기로는 700 내지 4,200 g/몰인 선형의 히드록실 말단의 폴리에테르 성분 B2)로서 사용된다. 제조 공정 조건으로 인해, 이들은 흔히 소량의 비선형 화합물을 함유한다. 이러한 이유 때문에, 이들은 흔히 "실질적으로 선형의 폴리에테르"로 지칭된다.
- <25> 적합한 폴리에스테르 디올은 예를 들어, 탄소 원자수가 2 내지 12, 바람직하기로는 탄소 원자수가 4 내지 6인 디카르복실산 및 다가 알콜로부터 제조할 수 있다. 적합한 디카르복실산의 예에는 지방족 디카르복실산, 예를 들어 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산 및 세바신산, 및 방향족 디카르복실산, 예를 들어 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산이 있다. 디카르복실산은 단독으로 또는 혼합물, 예를 들어 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 혼합물 형태로서 사용될 수 있다. 폴리에스테르 디올을 제조하는데 있어서, 디카르복실산 대신에 상응하는 디카르복실산 유도체, 예를 들어 알콜기 내의 탄소 원자수가 1 내지 4인 카르복실산 디에스테르, 카르복실산 무수물 또는 카르복실산 클로라이드를 사용하는 것이 경우에 따라 유리하다. 다가 알콜의 예에는 탄소 원자수가 2 내지 10, 바람직하기로는 탄소 원자수가 2 내지 6인 글리콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,3-프로판디올 및 디프로필렌 글리콜이 있다. 필요한 특성에 따라, 다가 알콜은 단독으로 또는 경우에 따라 혼합물로서 사용할 수 있다. 또한, 상기한 디올, 특히 탄소 원자수가 4 내지 6인 것, 예를 들어 1,4-부탄디올 또는 1,6-헥산디올과 탄산의 에스테르는 히드록시카르복실산, 예를 들어 히드록시카프로산의 축합물 및 락톤, 예를 들어 임의로 치환된 카프로락톤의 중합물이 적합하다. 바람직한 폴리에스테르 디올에는 에탄디올 폴리아디페이트, 1,4-부탄디올 폴리아디페이트, 에탄디올 1,4-부탄디올 폴리아디페이트, 1,6-헥산디올 네오펜틸 글리콜 폴리아디페이트, 1,6-헥산디올 1,4-부탄디올 폴리아디페이트 및 폴리카프로락톤이 있다. 폴리에스테르 디올은 평균

분자량이 600 내지 10,000, 바람직하기로는 700 내지 4,200이고, 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있다.

- <26> 적합한 폴리에테르 디올은 알킬렌기 내에 탄소 원자수가 2 내지 3인 1종 이상의 알킬렌 산화물을 두개의 결합된 활성 수소 원자를 갖는 개시 분자와 반응시켜 제조할 수 있다. 상기한 알킬렌 산화물의 예에는 에틸렌 옥시드, 1,2-프로필렌 옥시드 및 에피클로로하이드린을 들 수 있다. 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 1,2-프로필렌 옥시드와 에틸렌 옥시드의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 알킬렌 옥시드는 블럭 (예를 들어, C3 에테르 블럭과 C2 블럭 및 말단기로서 주로 1차 OH 기가 존재하는 블럭)으로 서로 교대로 개별적으로 사용하거나 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 적합한 개시 분자의 예에는 물, 아미노 알콜, 예를 들어, N-알킬디에탄올아민 (예를 들어, N-메틸디에탄올아민), 및 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올이 있다. 또한, 개시 분자의 혼합물을 경우에 따라 사용할 수 있다.
- <27> 적합한 폴리에테르 디올은 테트라히드로푸란의 히드록실기 함유 중합물이다. 또한, 삼관능성 폴리에테르를 이관능성 폴리에테르를 기준으로 0 내지 30 중량%의 비율로 사용할 수 있으나, 많아야 단지 열가소적으로 가공가능한 생성물이 얻어지는 양을 사용한다. 실질적으로 선형의 폴리에테르 디올은 분자량이 600 내지 5,000, 바람직하기로는 700 내지 4,200이다. 이들은 단독으로 또한 혼합물 형태로 사용할 수 있다.
- <28> 쇠 연장제 C)로서 사용된 화합물은 분자량이 60 내지 500인 지방족 디올 또는 디아민, 바람직하기로는 탄소 원자수가 2 내지 14인 지방족 디올, 예를 들어 에탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 또는 (시클로)지방족 디아민, 예를 들어 이소포론디아민, 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, N-메틸프로필렌-1,3-디아민, N,N'-디메틸에틸렌 디아민이다. 상기 언급된 쇠 연장제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 또한, 비교적 소량의 트리올을 가할 수 있다.
- <29> 특히 바람직한 쇠 연장제는 1,6-헥산디올, 임의로 1,6-헥산디올과 상이한 쇠 연장제를 최고 20 중량%로 혼합한 혼합물이며, 수평균 분자량이 60 내지 500 g/몰이다.
- <30> 전체적인 필요조건에 따라, 지방족 디올 및 디아민의 일부 (쇠 연장제 기준으로 최고 20 중량%)를 방향족 디올 및 디아민으로 대체시킬 수 있다. 적합한 방향족 디올의 예에는 탄소 원자수가 2 내지 4인 글리콜과 테레프탈산의 디에스테르, 예를 들어 비스(에틸렌 글리콜)테레프탈레이트 또는 비스(1,4-부탄디올)테레프탈레이트, 히드로퀴논의 히드록시알킬렌 에테르, 예를 들어, 1,4-디(히드록시에틸)히드로퀴논, 및 에톡실화된 비스페놀이 있다. 적합한 방향족 디아민의 예에는 2,4-톨릴렌디아민 및 2,6-톨릴렌디아민, 3,5-디에틸-2,4-톨릴렌디아민 및 3,5-디에틸-2,6-톨릴렌디아민 및 1차 모노-, 디-, 트리 또는 테트라알킬 치환된 4,4-디아미노디페닐메탄이 있다.
- <31> 또한, 소량의 통상의 일관능성 화합물을 예를 들어 쇠 정지제 또는 이형 제로서 사용할 수 있다. 예로서, 알콜, 예를 들어 옥탄올 및 스테아릴 알콜 또는 아민, 예를 들어 부틸아민 및 스테아릴아민을 들 수 있다.
- <32> 본 발명에 따른 TPU는 또한 벨트 또는 압출기 공정 (GB-A 1,057,018 및 DE-A 2,059,570)을 비롯한 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다. PCT/EP98/07753의 방법이 바람직하다.
- <33> 촉매는 압출기 또는 벨트 공정에 의해 열가소성 폴리우레탄의 연속식 제조에 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 촉매는 선행 기술에 공지된 통상의 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 디아자비시클로[2.2.2]옥탄 등, 특히 유기 금속 화합물, 예를 들어 티탄산 에스테르, 철 화합물, 주석 화합물, 예를 들어 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트, 또는 지방족 카르복실산의 디알킬주석염, 예를 들어 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트 등이다. 바람직한 촉매는 유기 금속 화합물, 특히 티탄산 에스테르, 철 또는 주석 화합물이다. 디부틸주석 디라우레이트가 가장 바람직하다.
- <34> TPU 성분 및 임의의 촉매외에 UV 안정화제, 산화방지제, 보조제 및 첨가제를 또한 사용할 수 있다. 예로서 윤활제, 예를 들어 지방 에스테르, 그의 금속 비누, 지방 아미드 및 실리콘 화합물, 점착방지제, 억제제, 가수분해, 열 및 탈색에 대해 작용하는 안정화제, 방염제, 염료, 안료, 무기 및 유기 충전제, 및 강화제를 들 수 있으며, 이들은 선행 기술로 제조할 수 있으며, 사이징제로 처리할 수도 있다. 상기한 보조제 및 첨가제에 대한 보다 상세한 내용은 전문 서적, 예를 들어 [J.H. Saunders, K.C, Frisch : "High Polymers", Vol. XVI, Polyurethanes, Parts 1 and 2, Interscience Publishers 1962 or 1964, R. Gaechter, H. Mueller (Ed.): Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 3rd Edition, Hanser Verlag, Munich 1989] 또는 DE-A-29 01 774에서 찾아볼 수 있다.
- <35> 첨가제는 배합에 의해 중합 후에 또는 중합중에 가할 수 있다. 산화방지제 및 UV 안정화제는 중합 중에 폴리올

에 용해시킬 수 있다. 윤활제 및 안정화제는 압출 공정에, 예를 들어 스크류의 제2 섹션에 가할 수도 있다.

- <36> 본 발명에 따른 TPU는 성형품의 제조, 특히 압출물 (예를 들어, 시트) 및 사출 성형품 제조에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 TPU는 평판 구조물(flat structure) 및 중공체의 제조를 위한 소결가능한 분말로서 사용할 수 있다.
- <37> 하기 실시예는 본 발명을 더 상세히 예시하기 위한 것이다.
- <38> <실시예>
- <39> TPU 및 분무관의 제조
- <40> TPU는 하기와 같이 연속하여 제조하였다.
- <41> 성분 B), 산화방지제, 쇠 연장제 (C) 및 디부틸 디라우레이트를 보일러 내에서 교반하면서 약 110 °C까지 가열하고, 열교환기에 의해 약 110°C 까지 가열된 성분 A)와 함께 정적 혼합기 (Sulzer사 제품, 혼합 소자가 10 개 이고 전단 속도가 500 s⁻¹인 DN6)로 격렬하게 혼합한 후 스크류 (ZSK 32)의 공급부로 운반하였다. 전체 혼합물을 압출기 내에서 반응시켜 반응을 완결시킨 후 과립화하였다.
- <42> 생성된 과립형 물질을 건조시킨 후 수 개의 분무관상에 분무시켰다.
- <43> 시험 조건
- <44> 동적 기계적 분석 (Dynamic mechanical analysis, DMS)
- <45> 분무관으로부터 직사각형 (30 mm X 10 mm X 2 mm)으로 구멍을 뚫어 떼어내었다. 이 시험관을 (임의로는 메모리 모듈에 따라) 일정한 예비부하하에서 매우 작은 변형을 주어 주기적으로 자극시키고, 클램핑 장치에 작용하는 힘을 온도 및 자극 주파수의 함수로 측정하였다.
- <46> 예비부하를 음 변형 진폭 시기에 추가로 가하여 샘플을 적절히 긴장시켰다.
- <47> Seiko DMS 모델 210 (Seiko사 제품)을 이용하여 가열 속도 2°C/분으로 150 내지 200 °C 범위의 온도에서 1 Hz 로 DMS 측정을 하였다.
- <48> 인장 시험
- <49> 인열 신도 및 인열 강도를 DIN 5345에 따라 실온에서 200 mm/분의 연신 속도로 실온에서 S1 로드 (분무관에서 구멍뚫어 얻어낸 것으로 EN ISO 527에 따른 5 개의 시험 견본에 해당함) 상에서 수행하였다.
- <50> DSC 측정
- <51> DSC (Differential Scanning Calorimetry, 시차 주사 열량법)은 유리 온도 및 융점뿐만 아니라 관련된 열 용량 또는 엔탈피의 전환을 검출 및 정량하는데 효과적인 방법이다.
- <52> DSC 열 분석도는 5 내지 30 g의 샘플 (이 실험에서는, 과립형 물질)이 있는 알루미늄 팬 및 대조용인 빈 알루미늄 팬을 일정하고 동일한 속도로 가열하여 기록하고, 예를 들어 샘플 내에 흡열적 전환이 일어난다면 대조용과 온도 차이가 있는 것이고, 샘플 팬에 단시간 동안 열을 더 공급해주어야 한다. 이러한 열류 차이는 분석가능한 신호이다.
- <53> DSC는 예를 들어, 문헌 ["Textbook of Polymer Science" by Fred W. Billmeyer, Jr., 3rd Edition, a Wiley-Interscience Publication]에 더 상세히 기재되어 있다.
- <54> 본 명세서에 기록된 DSC 측정법은 Perkin Elmer사의 DSC 7을 이용하여 수행하였다. 이를 위해, 과립형 물질 5 내지 30 g을 샘플 팬에 넣고, 샘플을 -70 °C까지 냉각하고, 이 온도에서 1 분 동안 유지시켰다. 이어서, 샘플을 20 °C/분의 가열 속도로 260 °C까지 가열하였다. 융점은 얻은 융점 피크의 최대값이다.
- <55> DBTL: 디부틸틴 디라우레이트,
- <56> 테라탄 (Therathane) 2000 (등록상표): M_n이 2,000 g/몰인 폴리테트라히드로푸란디올 (Du Pont),
- <57> 테라탄 1000 (등록상표): M_n이 1,000 g/몰인 폴리테트라히드로푸란디올 (Du Pont),
- <58> 아클라임 (Acclaim, 등록상표) 2220: 폴리옥시프로필렌 폴리옥시에틸렌 단위를 갖는 폴리에테르 폴리올 (1차 히

드록실기는 약 85%이며, 평균 분자량 M_n 은 약 2,000 g/몰임(Bayer),

<59> 아클라임 (등록상표) 4220: 폴리옥시프로필렌 폴리옥시에틸렌 단위를 갖는 폴리에테르 폴리올 (1차 히드록실기는 약 85%이며, 평균 분자량 M_n 은 약 4,000 g/몰임(Bayer),

<60> Des W: =H12-MDI: 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트의 이성체 혼합물,

<61> HDI: 헥사메틸렌 디이소시아네이트,

<62> 이르가녹스 (Irganox, 등록상표) 1010: 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로-신나메이트)]메탄 (Ciba Speciality Chemicals Corp.),

<63> HDO: 1,6-헥산디올,

<64> BDO: 1,4-부탄디올,

<65> TPU의 조성

TPU	HDI/Des W		폴리올		HDO/BDO
	몰		몰		몰
비교예 1	1.56	HDI	1.0	테라탄 1000	0.58 HDO
비교예 2	2.14	HDI	1.0	테라탄 2000	1.16 HDO
비교예 3	3.37	HDI	1.0	아클라임 2220	2.4 HDO
비교예 4 ¹⁾	8.7	Des W	1.0	아클라임 4220	7.7 BDO
실시예 1	6.36	HDI	1.0	아클라임 4220	5.42 HDO
실시예 2	9.65	HDI	1.0	아클라임 4220	8.75 HDO

<67> 모든 TPU는 폴리올에 용해된 이르가녹스 1010 0.5 중량% (TPU 기준)를 함유한다.

<68> 모든 TPU는 사용된 폴리올을 기준으로 DBTL 40 ppm을 가하여 제조하였다.

<69> 1) 하기 TPU는 사용된 폴리올을 기준으로 DBTL 200 ppm을 가하여 제조하였다.

<70> 결과

TPU	인열 강도 Mpa	인열 신도	경도	DSC로부터의 융점	T soft (E'= 2Mpa)
비교예 1	23	890	85	98 °C	108 °C
비교예 2	30	845	80	133 °C	128 °C
비교예 3	18	760	83	140 °C	130 °C
비교예 4	9	530	80	피크 없음	125 °C
실시예 1	9	400	80	163 °C	147 °C
실시예 2	12	350	87	165 °C	155 °C

<72> T soft는 연화 온도이다.

<73> 결과

<74> 상기 표로부터 본 발명에 따른 TPU는 높은 내열성 (높은 융점 및 높은 연화 온도를 의미하는)과 함께 낮은 인열 강도를 갖는 것을 알 수 있다.

<75> 그러나, 비교예의 TPU는 내인열성이 높아, 예를 들어 에어백 커버, 특히 계기판의 드러나지 않는 일체형 요소의 에어백 커버로서 사용할 수 없으며, 열적으로 안정하지 못하다 (비교예 4).

<76> 본 발명은 예시의 목적으로 상기에 상세히 기재하였지만, 그러한 상세한 설명은 단지 예시를 위한 것이며, 특허 청구범위에 의해 제한될 수 있다는 것을 제외하고는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어남 없이 당업자에 의해 변형될 수 있는 것으로 이해된다.

발명의 효과

<77> 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄은 높은 내열성과 함께 낮은 인열 강도를 갖으며, 평판 구조물 및 중공체의 제조를 위한 소결가능한 분말로서 적합하다.