(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0103665
(43) 공개일자 2018년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/122 (2013.01)
C08L 23/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0119552
(22) 출원일자 2017년09월18일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020170030178 2017년03월09일 대한민국(KR)
1020170030179 2017년03월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
(주)엘지하우시스
서울특별시 영등포구 국제금융로 10, 원아이에프씨 (여의도동)
(72) 발명자
송재한
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77
강성용
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호, 이시찬, 박형달, 이명구

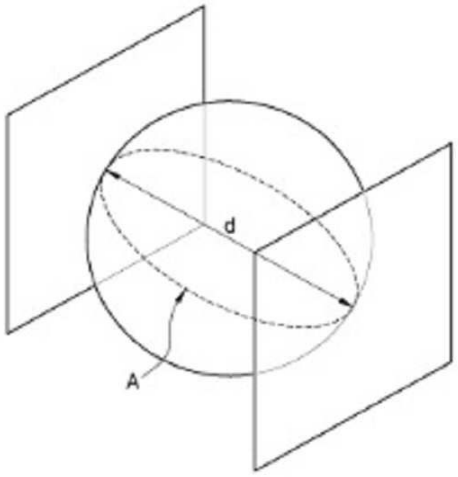
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **열가소성 폴리우레탄 입자 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 열가소성 폴리우레탄 수지로부터 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 1㎛ 이상 200㎛ 미만의 입경을 가지는 열가소성 폴리우레탄 입자를 제공한다. 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry)에 의해 10℃/min의 승온 분석으로 도출된 DSC 곡선에서 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 온도에서 냉결정화 온도(T_{cc})의 피크가 나타난다. 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 종횡비가 1.00 이상 1.05 미만이고, 구형화도가 0.95 내지 1.00이다. 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 압축도가 7 내지 15%이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 23/0853 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)
C08L 67/04 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
(72) 발명자
강경민
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77
이희정
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77
김민경
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77
박창영
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77
임재호
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77
최준호
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77
고유진
경기도 안양시 동안구 흥안대로81번길 77

명 세 서

청구범위

청구항 1

열가소성 폴리우레탄 수지로부터 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고,

1㎛ 이상 200㎛ 미만의 입경을 가지는 열가소성 폴리우레탄 입자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 입자의 불순물 함량은 50ppm 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry)에 의해 10℃/min의 승온 분석으로 도출된 DSC 곡선에서 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 온도에서 냉결정화 온도(T_{cc})의 피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 하기 계산식 1에 의해 계산된 종횡비가 1.00 이상 1.05 미만이고,

하기 계산식 2에 의해 계산된 구형화도가 0.95 내지 1.00인 열가소성 폴리우레탄 입자.

[계산식 1]

종횡비(aspect ratio)=장축(major axis)/단축(minor axis)

[계산식 2]

구형화도(roundness)=4×면적(area)/(π×장축^2)

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 하기 계산식 3에 의해 계산된 압축도가 7 내지 15%인 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자.

[계산식 3]

압축도=(압축벌크밀도-이완벌크밀도)/압축벌크밀도×100

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 0.4 내지 0.45g/cm^3의 압축벌크밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 10 내지 20초의 유하시간을 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자.

청구항 8

청구항 1에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법으로서,

상기 제조방법은,

(1) 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출기에 공급하여 압출하는 단계;

(2) 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기를 노즐에 공급하고, 열가소성 폴리우레탄 수지와 공기를 접촉시켜 열가소성 폴리우레탄 수지를 입자화한 후, 입자화된 열가소성 폴리우레탄 수지를 토출하는 단계; 및

(3) 토출된 열가소성 폴리우레탄 입자를 냉각기에 공급하여 열가소성 폴리우레탄 입자를 냉각한 후, 냉각된 열가소성 폴리우레탄 입자를 수득하는 단계를 포함하는 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 (2) 단계에서 노즐에 공급되는 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지는 0.5 내지 20Pa·s의 용융 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 (2) 단계에서 노즐의 단면을 기준으로 공기는 중심부와 외곽부에 공급되고, 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지는 공기가 공급되는 중심부와 외곽부 사이에 공급되는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 (2) 단계에서 노즐의 토출부에서의 단면을 기준으로, 외곽부에 공급된 공기와 공기가 공급되는 중심부와 외곽부 사이에 공급된 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지의 단면적 비는 4:1 내지 6:1인 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 (2) 단계에서 노즐의 내부는 250 내지 350℃로 유지되는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자의

제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 (2) 단계에서 노즐의 토출부는 하기의 계산식 4에 의해 계산되는 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법.

[계산식 4]

토출부 온도 = 유리전이온도(T_g)+(분해온도(T_d)-유리전이온도(T_g))×A

상기 계산식 4에서 유리전이온도 및 분해온도는 열가소성 폴리우레탄에 대한 값이고, 상기 A는 0.5 내지 1.5이다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열가소성 폴리우레탄 입자 및 이의 제조방법, 보다 구체적으로는 1㎛ 이상 200㎛ 미만의 입경을 가지는 열가소성 폴리우레탄 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열가소성 폴리우레탄 입자는 화장품용, 도료나 코팅제의 필러, 핫멜트 접착제, 가열 성형품 및 중합 토너 등의 다양한 산업분야에 활용된다. 특히, 200㎛ 미만 소구경을 갖는 열가소성 폴리우레탄 입자는 SLS(Selective Laser Sintering) 방식으로 제조하는 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등의 용도로 활용된다. 소구경의 열가소성 폴리우레탄 입자가 상기 용도로 활용되기 위해서는 기본적으로 제조된 입자의 크기 및 형상은 균일하게 제조되어야 하고, 입자의 흐름성 및 분산성이 좋을수록 제조된 제품의 품질이 높아진다.

[0003] 이러한 소구경의 열가소성 폴리우레탄 입자를 제조하기 위해서, 종래에는 주로 하기 3가지의 방법이 활용되었다. 구체적으로, 상기 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법으로는 동결 분쇄로 대표되는 분쇄법; 고온의 용매에 용해한 후 냉각해서 석출시키거나 용매에 용해한 후 빈용매를 첨가하여 석출시키는 용매 용해 석출법; 및 혼합기 내에 열가소성 수지 및 비상용 수지를 혼합하여 열가소성 수지를 분산상에 열가소성 수지와 비상용 수지를 연속상에 갖는 조성물을 형성시킨 후, 비상용 수지를 제거함으로써 열가소성 수지 입자를 얻을 용융 혼련법 등이 존재한다.

[0004] 상기 분쇄법을 통해 입자를 제조하는 경우 제조된 열가소성 폴리우레탄 입자의 크기 및 형상에 대한 균일성을 확보하기 어렵다. 또한, 분쇄법의 냉각시에 액체 질소를 사용하기 때문에 입자 수득 공정 대비 고비용이 소요되며, 열가소성 폴리우레탄 수지 원료에 대해 안료, 산화방지제 등을 첨가하는 컴파운딩 공정이 추가되는 경우에는 배치식으로 진행되기 때문에 연속적인 입자 수득 공정에 비해 생산성이 낮아진다. 상기 용매 용해 석출법 및 용융 혼련법을 통해 입자를 제조하는 경우 열가소성 수지 입자 외에 용매 등의 다른 성분이 불순물로 검출될 수 있다는 문제점이 발생할 수 있는데, 소구경의 입자가 제조되는 경우 입자당 포함되는 불순물의 양이 더욱 많아질 수 있기 때문에 상기 문제점이 더 심각할 수 있다. 상술한 문제점으로 인해 종래의 방법으로 제조된 소구경의 열가소성 폴리우레탄 입자를 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등에 적용하는 경우에 제품의 품질이 저하되었다.

[0005] 따라서, 해당 기술 분야에서는 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등에 적용하기에 적합하도록 입자적 특성이 개선된 열가소성 폴리우레탄 입자가 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2001-288273호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2000-007789호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 제2004-269865호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출하고, 압출된 수지를 공기와 접촉시켜 미립화한 후, 이를 냉각하여 열가소성 폴리우레탄 입자를 제조함으로써, 입자 내에 수지 성분을 제외한 불순물의 혼입이 효과적으로 방지되고, 기존의 방법에 의해서는 수득할 수 없었던 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등에 적용하기에 적합한 물성을 갖는 200㎛ 미만의 입경을 가지는 열가소성 폴리우레탄 입자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 제1 측면에 따르면,

[0009] 본 발명은 열가소성 폴리우레탄 수지로부터 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 1㎛ 이상 200㎛ 미만의 입경을 가지는 열가소성 폴리우레탄 입자를 제공한다.

[0010] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry)에 의해 10℃/min의 승온 분석으로 도출된 DSC 곡선에서 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 온도에서 냉결정화 온도(T_{cc})의 피크가 나타난다.

[0011] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 종횡비가 1.00 이상 1.05 미만이고, 구형화도가 0.95 내지 1.00이다.

[0012] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 압축도가 7 내지 15%이다.

[0014] 본 발명의 제2 측면에 따르면,

[0015] 본 발명은 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출기에 공급하여 압출하는 단계; 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기를 노즐에 공급하고, 열가소성 폴리우레탄 수지와 공기를 접촉시켜 열가소성 폴리우레탄 수지를 입자화한 후, 입자화된 열가소성 폴리우레탄 수지를 토출하는 단계; 및 토출된 열가소성 폴리우레탄 입자를 냉각기에 공급하여 열가소성 폴리우레탄 입자를 냉각한 후, 냉각된 열가소성 폴리우레탄 입자를 수득하는 단계를 포함하는 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자는 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출 후 공기와 접촉시켜 미립화하여 제조됨으로써, 기본적으로 입자 내에는 용매 등의 불순물이 존재하지 않는다. 또한, 본 발명의 입자는 기존의 제조방법에 의해 제조된 입자와 대비하여 200㎛ 미만의 소구경을 가지면서도 균일한 입자 분포를 나타내고, 7 내지 15%의 높은 압축도를 가진다.

[0017] 상술한 물성을 가지는 열가소성 폴리우레탄 입자를 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등에 활용하는 경우 압착성, 흐름성 및 분산성이 증가하여 제품의 품질을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 열가소성 폴리우레탄 입자의 형상을 개략적으로 나타낸 이미지이다.

도 2은 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정 순서도이다.

도 3는 본 발명의 구체예에 따라 노즐에 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기의 공급 위치를 나타낸 노즐 토출부의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명에 따라 제공되는 구체예는 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아님을 이해해야 한다.

[0021] 이하 명세서에서 수치 범위에 대하여, "내지"의 표현은 범위의 상한과 하한을 모두 포함하는 의미로 사용되며, 상한 또는 하한을 포함하지 않는 경우에는 포함여부를 구체적으로 표시하기 위해 "미만", "초과", "이하" 또는 "이상"의 표현이 사용된다.

[0023] 본 발명은 종래의 입자 제조방법에 의해서는 수득할 수 없었던 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등에 활용하기 적합한 물성을 갖는 열가소성 폴리우레탄 입자를 제공한다. 이하에서는 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0025] **열가소성 폴리우레탄 입자**

[0027] 본 발명은 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출 후 공기와 접촉시켜 미립화하여 제조된 열가소성 폴리우레탄 입자를 제공한다. 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법은 기존의 분쇄법, 용매 용해 석출법, 및 용융 혼련법에 비해 개선된 방법으로서, 구체적인 제조방법은 하기의 “열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법” 부분에서 설명한다.

[0029] 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자는 1㎛ 이상 200㎛ 미만의 입경을 가진다. 상기 입자가 1㎛ 미만의 입경을 갖는 경우 열가소성 폴리우레탄 입자가 지나치게 분산되어, 제품 내에서 열가소성 폴리우레탄의 입자적 특성이 구현되기 어렵고, 상기 입자가 200㎛ 이상의 입경을 갖는 경우 입자가 지나치게 커서 예를 들어 화장품 등에 적용되는 경우 발림성 등이 저하되어 적합하지 않다.

[0030] 본 발명에 있어서, 입자의 형상은 하기의 종횡비(aspect ratio) 및 구형화도(roundness)에 평가되며, 종횡비 및 구형화도가 1에 가까울수록 입자의 형상은 구형에 가까운 것으로 해석된다. 상기 종횡비는 하기의 계산식 1에 의해 계산된다.

[0032] [계산식 1]

[0033] 종횡비(aspect ratio)=장축(major axis)/단축(minor axis)

[0035] 또한, 상기 구형화도는 하기의 계산식 2에 의해 계산된다.

[0037] [계산식 2]

[0038] 구형화도(roundness)=4×면적(area)/(π×장축^2)

[0040] 상기 계산식에 대해서 구체적으로 설명하기 위해, 열가소성 폴리우레탄 입자를 개략적으로 도시한 도 1을 제공한다. 도 1에 따르면, 상기 계산식 1 및 2에서 “장축”은 상기 열가소성 폴리우레탄 입자의 2D 이미지(단면)의 평행한 두 접선 사이의 수직 거리(d) 중에서 가장 긴 거리를 의미하며, “단축”은 상기 열가소성 폴리우레탄 입자의 2D 이미지(단면)의 평행한 두 접선 사이의 수직 거리(d) 중에서 가장 짧은 거리를 의미한다. 또한, 상기 계산식 2에서 “면적” 상기 열가소성 폴리우레탄 입자의 장축을 포함하는 단면적을 의미한다. 도 1은 상기 열가소성 폴리우레탄 입자의 평행한 두 접평면 사이의 수직 거리(d)가 장축인 경우의 예시로서, 면적(A)를

도시한 것이다.

[0041] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자는 1.00 이상 1.05 미만, 보다 구체적으로는 1.02 이상 1.05 미만의 종횡비를 가질 수 있고, 0.95 내지 1.00, 보다 구체적으로는 0.98 내지 1.00의 구형화도를 가질 수 있다. 상기 열가소성 폴리우레탄 입자의 형상이 상술한 종횡비 및 구형화도의 범위를 만족하는 경우에, 열가소성 폴리우레탄 입자의 흐름성 및 균일도가 높아져서 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등에 적용함에 있어서 입자의 취급이 용이하고, 상기 입자가 적용된 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등은 입자의 우수한 흐름성 및 분산성에 의해 품질이 향상될 수 있다.

[0042] 상기 계산식 1 및 2에 따른 수치 값은 열가소성 폴리우레탄 입자의 이미지를 ImageJ(National Institutes of Health(NIH))를 사용하여 이미지처리 - Binary 이미지로 변환 후 개별 입자의 구형화 정도를 수치화 - 함으로써 측정이 가능하다.

[0043] 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자는 열가소성 폴리우레탄 수지로부터 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성된 입자이다. 열가소성 폴리우레탄 수지로부터 연속적인 매트릭스 상으로 형성된다는 것은, 열가소성 폴리우레탄 수지를 추가 성분 없이 연속적으로 밀집된 구조를 형성하는 것을 의미한다. 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출하고, 용융한 후 용융물을 공기로 입자화함으로써, 열가소성 폴리우레탄 입자는 밀집된 구조를 가지고 연속적으로 생성된다. 이와 달리, 종래의 제조방법에 의하면, 추가 성분을 투입하여 입자가 형성되거나 냉각·분쇄의 불연속적인 과정을 통해 입자가 형성되기 때문에, 연속적인 매트릭스 상으로 입자가 형성되지 않는다.

[0044] 열가소성 폴리우레탄 수지로부터 연속적인 매트릭스 상으로 형성된 입자는 기본적으로 입자의 제조과정에서 불순물이 혼입되지 않기 때문에, 높은 순도를 가진다. 여기서, “불순물”은 입자 제조시에 혼입될 수 있는 열가소성 폴리우레탄 이외의 성분을 의미한다. 예시적인 불순물로서, 열가소성 폴리우레탄 수지를 분산시키기 위한 용매, 분쇄 또는 그라인딩 과정에서 포함되는 중금속 성분, 및 중합 과정에서 포함되는 미반응 단량체 등이 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명의 열가소성 폴리우레탄 입자의 불순물 함량은 50ppm 이하, 바람직하게는 20ppm 이하, 보다 바람직하게는 5ppm 이하일 수 있다.

[0045] 또한, 상기 입자는 순도뿐만 아니라 다른 특성을 추가적으로 가질 수 있다. 이러한 특성 중 하나로 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry)에 의해 10℃/min의 승온 분석으로 도출된 DSC 곡선에서 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 온도에서 냉결정화 온도(T_{cc})의 피크가 나타난다. 열가소성 폴리우레탄 입자는 상온에서 구형의 고체 입자이다. 이러한 입자를 시차주사열량계를 이용하여 승온 분석할 경우, 온도가 올라감에 따라 유동성이 점점 증가하게 된다. 이때, 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 온도에서 냉결정화 온도(T_{cc})의 피크가 나타나게 되며, 이는 곧 상기 열가소성 폴리우레탄 입자가 용융되기 전에 발열하는 특성을 갖는 것을 의미한다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 냉결정화 온도(T_{cc})는 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 30% 내지 70% 구간에서 나타난다. 상기 구간에서 0%는 유리전이온도(T_g)이고, 100%는 녹는점(T_m)이다. 또한, 상기 DSC 곡선에 따르면, 상기 열가소성 고분자 입자는 흡열량(△H1)과 발열량(△H2)의 차이(△H1-△H2) 값이 3 내지 100J/g일 수 있다. 이러한 특징에 의해 상기 열가소성 폴리우레탄 입자가 가열 공정에 활용되는 경우 동종의 열가소성 폴리우레탄 입자의 가공 온도에 비해 저온에서 가공이 가능한 이점을 얻을 수 있다.

[0046] 본 발명의 열가소성 폴리우레탄 입자는 종래의 열가소성 폴리우레탄 입자에 비해 높은 압축도를 갖는다. 상기 압축도는 하기의 계산식 3에 의해 계산될 수 있는데, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 7 내지 15%의 압축도를 가진다.

[0048] [계산식 3]

[0049] 압축도 = (P-A)/P×100

[0051] 상기 계산식 3에서 P는 압축벌크밀도를 의미하고, A는 이완벌크밀도를 의미한다.

[0052] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자는 흐름성이 좋기 때문에 입자들 사이의 공극을 잘 메울 수 있고, 이에 따라 다른 제조 방법에 의해 제조된 열가소성 폴리우레탄 입자보다 압축도가 높은 수치로

유지된다. 열가소성 폴리우레탄 입자의 압축도는 입자를 통한 제품의 제조 시 제품의 품질에 영향을 미칠 수 있다. 본 발명과 같이 일정 이상의 압축도를 갖는 열가소성 폴리우레탄 입자를 사용하는 경우, 성형품의 경우에는 제품 내에 발생할 수 있는 공극을 최소화하는 효과를 가질 수 있고, 화장품과 같은 제품의 경우에는 피부와 제품 사이의 압착성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 열가소성 폴리우레탄 입자는 0.4 내지 0.45g/cm^3의 압축벌크밀도를 가진다. 상기 압축벌크밀도는 다른 제조방법에 의해 제조된 열가소성 폴리우레탄 입자보다 낮은 수치 값을 갖는데, 이는 높은 구형도와 균일한 입자 크기 분포를 갖는 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자가 압축 후에도 입자들 사이에 일정크기의 공극을 가질 수 있기 때문이다.

[0053] 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자는 10 내지 20초의 유하시간을 가진다. 상기 유하시간은 분체의 유동성을 나타내는 수치의 값이다. 상기 유하시간이 짧다는 것은 입자 간의 마찰저항이 적다는 것을 의미하고, 입자 간의 마찰저항이 적으면 상기 입자를 취급하기 용이하다. 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자는 유하시간 측면에서도 적정한 수준을 유지할 수 있어, 입자를 적용함에 있어 입자의 취급이 용이하다.

[0055] 상술한 특징을 갖는 열가소성 폴리우레탄 입자는 하기의 제조방법에 의해 제조된다. 이하에서는 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0057] **열가소성 폴리우레탄 입자의 제조방법**

[0059] 도 2는 상기 제조방법에 대한 공정 순서도를 개략적으로 나타낸다. 상기 제조방법은 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출기에 공급하여 압출하는 단계(S100); 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기를 노즐에 공급하고, 열가소성 폴리우레탄 수지와 공기를 접촉시켜 열가소성 폴리우레탄 수지를 입자화한 후, 입자화된 열가소성 폴리우레탄 수지를 토출하는 단계(S200); 및 토출된 열가소성 폴리우레탄 입자를 냉각기에 공급하여 열가소성 폴리우레탄 입자를 냉각한 후, 냉각된 열가소성 폴리우레탄 입자를 수득하는 단계(S300)를 포함한다. 이하에서는 상기 제조방법의 각 단계에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0061] 본 발명에 따라 열가소성 폴리우레탄 입자를 제조하기 위해, 먼저 원료인 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출기에 공급하여 압출한다. 열가소성 폴리우레탄 수지를 압출함으로써, 열가소성 폴리우레탄 수지는 노즐에서의 입자 가공에 적합한 물성을 갖는다. 원료로 사용되는 열가소성 폴리우레탄 수지는 제조된 입자의 적정한 물성을 고려하여 10,000 내지 200,000g/mol의 중량평균분자량(Mw)을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0062] 상기 열가소성 폴리우레탄 수지가 공급되는 압출기는 열가소성 폴리우레탄 수지를 가열 및 가압하여 열가소성 폴리우레탄 수지의 점도 등의 물성을 조절한다. 노즐에서 입자화하기에 적합한 물성으로 조절이 가능하다면, 상기 압출기의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 압출기는 효율적인 압출을 위해 이축 스크류 압출기가 사용될 수 있다. 상기 압출기의 내부는 150 내지 300℃, 바람직하게는 170 내지 270℃, 보다 바람직하게는 200 내지 250℃로 유지되는 것이 바람직할 수 있다. 상기 압출기의 내부 온도가 150℃ 미만이면 열가소성 폴리우레탄 수지의 점도가 높아서 노즐에서의 입자화에 적합하지 않을 뿐만 아니라 압출기 내에서 열가소성 폴리우레탄 수지의 흐름성이 낮아서 압출에 효율적이지 않다. 또한, 상기 압출기의 내부 온도가 300℃ 초과이면 열가소성 폴리우레탄 수지의 흐름성이 높아서 효율적인 압출이 가능하지만, 노즐에서 열가소성 폴리우레탄 수지가 입자화될 때 미세한 물성 조절이 어렵다.

[0063] 열가소성 폴리우레탄 수지의 압출량은 압출기의 사이즈를 고려하여 열가소성 폴리우레탄 수지의 물성 조절이 용이하게 설정될 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 열가소성 폴리우레탄 수지는 1 내지 10kg/hr의 속도로 압출된다. 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지의 점도는 0.5 내지 20Pa·s, 바람직하게는 1 내지 15Pa·s, 더욱 바람직하게는 2 내지 10Pa·s일 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 수지의 점도가 0.5Pa·s 미만이면 노즐에서 입자를 가공하기 어렵고, 열가소성 폴리우레탄 수지의 점도가 20Pa·s 초과이면 노즐에서 열가소성 폴리우레탄 수지의 흐름성이 낮아서 가공 효율이 떨어진다. 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지의 온도는 150 내지 250℃일 수 있다.

[0065] 압출기에서 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지는 노즐에 공급된다. 상기 열가소성 폴리우레탄 수지와 함께, 공기도 노즐에 공급된다. 상기 공기는 노즐 내에서 열가소성 폴리우레탄 수지와 접촉하여 열가소성 폴리우레탄 수지를 입자화한다. 열가소성 폴리우레탄 수지의 물성을 적절하게 유지할 수 있도록 노즐에는 고온의 공기가 공급된다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 공기의 온도는 250 내지 450℃, 바람직하게는 260 내지 400℃, 더욱 바람직하게는 270 내지 350℃일 수 있다. 상기 공기의 온도가 250℃ 미만이거나 450℃ 초과이면 열가소성 폴리우레탄 수지에서 열가소성 폴리우레탄 입자가 제조될 때 공기와 접촉된 표면의 물성을 바람직하지 못한 방향으로 변화시킬 수 있어 문제가 된다. 특히, 공기의 온도가 450℃를 초과하면 공기와의 접촉면에 과도한 열이 공급되어 입자의 표면에서 열가소성 폴리우레탄의 분해 현상이 발생할 수 있다.

[0066] 노즐에 공급되는 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기는 열가소성 폴리우레탄 입자가 적절한 크기 및 형상을 가질 수 있고, 형성된 입자가 고르게 분산될 수 있도록 공급 위치가 설정된다. 도 3는 노즐 토출부의 단면도를 나타내고, 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기의 공급 위치는 도 3를 통해 구체적으로 설명된다. 본 명세서에서 구체적인 설명을 위해, 노즐의 위치를 “주입부”, “토출부”, 및 “말단부” 등으로 표현한다. 노즐의 “주입부”는 노즐이 시작되는 위치를 의미하고, 노즐의 “토출부”는 노즐이 끝나는 위치를 의미한다. 또한, 노즐의 “말단부”는 노즐의 3분의 2 지점으로부터 토출부까지의 위치를 의미한다. 여기서, 노즐의 0 지점은 노즐의 주입부이고, 노즐의 1 지점은 노즐의 토출부이다.

[0067] 도 3에서 도시된 바와 같이, 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기의 흐름 방향과 수직인 단면은 원형이다. 상기 공기는 상기 원형의 중심으로 공급되는 제1 공기 흐름(40)과 상기 원형의 외곽부로 공급되는 제2 공기 흐름(20)을 통해 공급되고, 상기 열가소성 폴리우레탄 수지는 제1 공기 흐름(40)과 제2 공기 흐름(20)의 사이에 공급된다. 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기가 노즐의 주입부에 공급될 때부터 노즐의 토출부 직전까지 각 공급 흐름(열가소성 폴리우레탄 수지 흐름(30), 제1 공기 흐름(40) 및 제2 공기 흐름(20))은 노즐 내부의 구조에 의해 분리된다. 노즐의 토출부 직전에서 열가소성 폴리우레탄 수지 흐름과 제2 공기 흐름이 합쳐져 열가소성 폴리우레탄 수지와 공기가 접촉하고, 이에 의해 열가소성 폴리우레탄 수지는 입자화된다. 이와 달리, 제1 공기 흐름은 열가소성 폴리우레탄 수지 및 공기가 노즐로부터 토출될 때까지 열가소성 폴리우레탄 수지 흐름 및 제2 공기 흐름과는 노즐 내부 구조에 의해 분리된다. 제1 공기 흐름은 제2 공기 흐름에 의해 입자화된 열가소성 폴리우레탄 수지의 입자가 노즐의 토출부에서 점착되는 것을 방지하고, 노즐에서 토출 후 냉각기에 공급되기 전에 토출된 입자를 고르게 분산시키는 역할을 한다.

[0068] 압출기에서 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지는 모두 노즐의 상술한 위치에 공급되고, 노즐에 공급되는 공기의 유량은 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지의 유량에 따라 조절될 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 공기는 1 내지 300m^3/hr, 바람직하게는 30 내지 240m^3/hr, 더욱 바람직하게는 60 내지 180m^3/hr의 유량으로 노즐에 공급된다. 상기 공기의 유량 범위 내에서 공기는 제1 공기 흐름과 제2 공기 흐름으로 분리되어 공급된다. 상술한 바와 같이, 열가소성 폴리우레탄 수지는 제2 공기 흐름에 의해 입자화 되는데, 제2 공기 흐름의 온도뿐만 아니라 열가소성 폴리우레탄 수지와 제2 공기 흐름의 비율이 입자의 물성을 결정할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 노즐의 토출부 단면을 기준으로 열가소성 폴리우레탄 수지와 제2 공기 흐름의 단면적 비는 4:1 내지 6:1, 바람직하게는 4.3:1 내지 5:1일 수 있다. 상기 범위 내로 열가소성 폴리우레탄 수지와 제2 공기 흐름의 비율이 조절되는 경우에 3D 프린팅 제품 및 색조 화장품 등에 활용성이 높은 적정 크기 및 형태의 열가소성 폴리우레탄 입자를 제조할 수 있다.

[0069] 노즐에서 열가소성 폴리우레탄 수지는 입자화가 되기 때문에, 노즐의 내부는 열가소성 폴리우레탄 수지가 입자화되기에 적합한 온도로 조절된다. 급격한 온도의 상승은 열가소성 폴리우레탄의 구조를 변화시킬 수 있기 때문에, 압출기에서 노즐의 토출부까지의 온도는 단계적으로 상승될 수 있다. 따라서, 노즐의 내부 온도는 평균적으로 압출기의 내부 온도보다 높은 범위에서 설정된다. 노즐의 말단부에 대한 온도는 이하에서 별도로 정의하고 있기 때문에, 본 명세서에서 노즐의 내부 온도는 특별한 언급이 없다면, 노즐의 말단부를 제외한 노즐의 나머지 부분의 평균 온도를 의미한다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 노즐의 내부는 250 내지 350℃로 유지될 수 있다. 노즐의 내부 온도가 250℃ 미만이면 열가소성 폴리우레탄 수지에 입자화 시 물성을 만족시키기 위한 충분한 열이 전달되지 못하고, 노즐의 내부 온도가 350℃ 초과이면 열가소성 폴리우레탄 수지에 과도한 열이 공급되어 열가소성 폴리우레탄의 구조를 변화시킬 수 있다.

[0070] 노즐의 말단부는 생성된 입자의 외적 및 내적 물성을 향상시키기 위해 노즐 내부의 평균 온도보다 높은 온도로 유지될 수 있다. 노즐의 말단부의 온도는 열가소성 폴리우레탄의 유리전이온도(T_g)와 열분해온도(T_d) 사이에서 결정될 수 있는데, 구체적으로는 하기 계산식 4에 따라 결정될 수 있다.

[0072] [계산식 4]

[0073] 말단부 온도 = 유리전이온도(T_g)+(열분해온도(T_d)-유리전이온도(T_g))×A

[0075] 여기서, 상기 A는 0.5 내지 1.5, 바람직하게는 0.65 내지 1.35, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.2일 수 있다. 상기 A가 0.5 미만이면 노즐의 말단부의 온도 상승에 따른 입자의 외적 및 내적 물성의 향상을 기대하기 어렵고, 상기 A가 1.5 초과이면 노즐의 말단부에서 열가소성 폴리우레탄에 실질적으로 전달되는 열이 과도하게 증가하여 열가소성 폴리우레탄의 구조가 변형될 수 있다. 상기 유리전이온도 및 열분해온도는 고분자의 종류, 중합도, 구조 등에 의해서 달라질 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 -40 내지 -20℃의 유리전이온도를 갖고, 250 내지 350℃의 열분해온도를 갖는 열가소성 폴리우레탄이 사용될 수 있다. 노즐의 말단부는 노즐의 평균 온도보다 높게 유지되기 때문에, 경우에 따라 노즐의 말단부에는 추가적인 가열 수단이 구비될 수 있다.

[0077] 노즐에서 토출된 열가소성 폴리우레탄 입자는 냉각기에 공급된다. 노즐과 냉각기는 이격하여 위치시킬 수 있고, 이 경우 토출된 열가소성 폴리우레탄 입자가 냉각기에 공급되기 전에 주변 공기에 의해 1차적으로 냉각된다. 노즐에서는 열가소성 폴리우레탄 입자뿐만 아니라 고온의 공기도 함께 배출되는데, 노즐과 냉각기를 이격시킴으로써, 고온의 공기를 냉각기가 아닌 외부로 배출할 수 있기 때문에, 냉각기에서 냉각 효율을 높일 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 냉각기는 노즐과 100 내지 500mm, 바람직하게는 150 내지 400mm, 더욱 바람직하게는 200 내지 300mm 이격하여 위치한다. 상기 거리보다 이격 거리가 짧은 경우에는 냉각 챔버 내에 다량의 고온의 공기가 주입되어 냉각 효율이 낮으며, 상기 거리보다 이격 거리가 긴 경우에는 주변 공기에 의해 냉각되는 양이 커져서 냉각 챔버에 의한 급속 냉각이 이루어지지 못한다. 또한, 노즐에서 열가소성 폴리우레탄 입자를 토출할 때 분사각은 10 내지 60° 일 수 있는데, 해당 각도로 열가소성 폴리우레탄 입자를 토출하는 경우 노즐과 냉각기의 이격에 따른 효과를 배가할 수 있다.

[0078] 냉각기는 냉각기 내부에 저온의 공기를 공급하여 상기 공기와 열가소성 폴리우레탄 입자를 접촉시킴으로써, 열가소성 폴리우레탄 입자를 냉각할 수 있다. 상기 저온의 공기는 냉각기 내에서 회전 기류를 형성하는데, 상기 회전 기류에 의해 냉각기 내에서 열가소성 폴리우레탄 입자의 체류시간을 충분하게 확보할 수 있다. 냉각기에 공급되는 공기의 유량은 열가소성 폴리우레탄 입자의 공급량에 따라 조절될 수 있고, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 공기는 1 내지 10m^3/min의 유량으로 냉각기에 공급될 수 있다. 상기 공기는 -30 내지 -20℃의 온도를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 냉각기에 공급되는 열가소성 폴리우레탄 입자와 대비하여 극저온의 공기를 냉각기 내에 공급함으로써, 열가소성 폴리우레탄 입자가 급속 냉각되어 토출시 고온의 열가소성 폴리우레탄 입자의 내부 구조를 적당하게 유지할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 입자는 제품의 제조를 위해 실제로 적용할 때, 다시 재가열되는데 이 때 재가열된 열가소성 폴리우레탄은 가공에 유리한 물성을 갖는다. 저온의 공기에 의해 냉각된 열가소성 폴리우레탄 입자는 40℃ 이하로 냉각되어 배출되며, 배출된 입자는 싸이클론 또는 백필터를 통해서 포집한다.

[0080] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] **실시예**

[0084] **실시예 1: 본 발명의 제조방법에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조**

[0086] 열가소성 폴리우레탄 수지(Lubrizol, Pearlthane™ D91M80, Mw: 약 160,000g/mol, 유리전이온도(T_g): 약 -37℃,

열분해온도(T_d): 약 290℃) 100 중량%를 이축 스크류 압출기(직경(D)=32mm, 길이/직경(L/D)=40)에 공급하였다. 상기 이축 스크류 압출기는 약 220℃의 온도 조건 및 약 5kg/hr의 압출량 조건으로 설정하여 압출을 진행하였다. 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지는 약 5Pa·s의 점도를 가지며, 상기 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지를 약 300℃의 내부 온도 및 약 350℃의 말단부 온도(계산식 4에 따른 A값은 약 1.18임)로 설정된 노즐에 공급하였다. 또한, 약 350℃의 공기를 약 1m^3/min의 유량으로 노즐에 공급하였다. 상기 공기는 노즐 단면의 중심부와 외곽부에 공급되고, 상기 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지는 공기가 공급되는 노즐의 중심부와 외곽부 사이에 공급되었다. 외곽부에 공급된 공기와 공기가 공급된 중심부와 외곽부 사이에 공급된 압출된 열가소성 폴리우레탄의 단면적 비는 약 4.5:1이었다. 노즐에 공급된 열가소성 폴리우레탄 수지는 고온의 공기와 접촉하여 미립화되었고, 미립화된 입자가 노즐로부터 분사되었다. 노즐로부터의 분사각은 약 45° 이고, 분사된 입자는 노즐로부터 약 200mm 이격된 냉각 챔버(직경(D)=1,100mm, 길이(L)=3,500mm)에 공급되었다. 또한, 상기 냉각 챔버는 분사된 입자가 공급되기 전부터 -25℃의 공기를 약 6m^3/min의 유량으로 주입하여 회전 기류를 형성하도록 조절하였다. 냉각 챔버 내에서 40℃ 이하로 충분히 냉각된 입자는 싸이클론 또는 백필터를 통해 포집되었다.

[0088] **비교예 1: 냉동 분쇄 방식에 따른 열가소성 폴리우레탄 입자의 제조**

[0090] 실시예 1과 동일한 열가소성 폴리우레탄 수지를 호퍼를 통해 스크류 공급기로 공급하였다. 스크류를 통해 원료를 이동시키면서 수분을 제거한 다음 -130℃의 액체 질소가 공급되는 분쇄기로 원료를 투입하였다. 상기 분쇄기는 핀 크러셔(Pin Crusher) 타입의 분쇄기가 사용되었다. 입자 크기는 분쇄 사이즈 결정핀을 통해 조절되었다. 분쇄기를 통해 미립화된 입자는 싸이클론을 통하여 포집되었다.

[0092] **실험예 1: 입자의 물성 평가**

[0094] 상기 실시예 1 와 비교예 1에 따라 제조된 입자의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0096]

	평균 입경(㎛)[1]	종횡비[2]	구형화도[3]	이완벌크밀도[4] (g/cm^3)	압축벌크밀도[5] (g/cm^3)	압축도[6] (%)	유하시간[7] (s)
실시예 1	102.6	1.01±0.01	0.99±0.01	0.375	0.412	9.0	15
비교예 1	250.2	1.44±0.34	0.71±0.21	0.491	0.526	6.7	14

[0097] 1) 상온에서 ImageJ(National Institutes of Health(NIH))를 사용하여 입자의 집합체인 분말의 평균 입경을 도출함. 입자 각각의 장축을 입경으로 하였으며, 입자의 집합체에 대하여, 각각의 입경의 수평균 값을 평균 입경으로 함.

[0098] 2), 3) 동일 장치를 사용하여 이미지처리 - Binary 이미지로 변환 후 개별 입자의 구형화 정도를 수치화 -함으로써 입자의 형성을 분석하였고, 계산식 1 및 2에 의해 종횡비 및 구형화도를 도출함.

[0099] 4) 이완벌크밀도: 100ml의 실린더에 입자를 조용히 충전시켰을 때 질량을 측정하여 단위부피당 질량을 계산함(5회 반복 측정한 평균값)

[0100] 5) 압축벌크밀도: 상기 1)에 의해 입자가 충전된 실린더를 일정한 힘으로 10번 두드려 임의로 압축시킨 후 질량을 측정하여 단위부피당 질량을 계산함(5회 반복 측정한 평균값)

[0101] 6) 압축도(%)=(P-A)/P×100, P: 입자 압축벌크밀도, A: 입자 이완벌크밀도

[0102] 7) 유하시간: 100ml의 실린더에 입자를 충전시킨 후 KS M 3002의 겉보기 비중 측정 장치 깔때기에 부은 후 출구를 열어 시료가 완전히 빠져 나오는데 걸리는 시간을 측정함(5회 반복 측정한 평균값)

[0104] 상기 표 1에 따르면, 실시예 1의 입자는 비교예 1의 입자와 대비하여 소구경이면서 균일한 입자 분포를 갖는다. 또한, 실시예 1의 입자는 비교예 1의 입자와 대비하여 높은 구형화도를 가지며, 이에 의해 압축시 일정한 공간을 확보할 수 있어 낮은 압축벌크밀도를 갖는다. 실시예 1의 입자는 낮은 압축벌크밀도를 가지면서도 압축도가 높아 성형품에 사용하는 경우 제품 내에 발생할 수 있는 공극을 최소화하는 효과를 가질 수 있고, 화장품과 같은 제품에 사용하는 경우 피부와 제품 사이의 압착성을 향상시킬 수 있다.

[0106] **실험예 2: DSC 분석**

[0108] 상기 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조된 입자를 DSC 분석하여 하기 표 2에 나타내었다. 구체적으로, 시차주사열량계(DSC, Perkin-Elmer, DSC8000)를 이용하여 10℃/min의 승온 속도 하에서 0℃에서 200℃까지 승온하여 DSC 곡선을 얻었다. 각각의 DSC 곡선으로부터 유리전이온도(T_g), 녹는점(T_m), 냉결정화 온도 (T_{cc}) 및 흡열량(△H1)과 발열량(△H2)의 차이를 도출하였다.

표 2

[0110]

	T_g(℃)	T_m(℃)	T_{cc}(℃)	△H1-△H2(J/g)
실시예 1	-37	136	34	6
비교예 1	-34	140	-	-

[0112] 상기 실시예 1의 열가소성 폴리우레탄 입자는 34℃에서 냉결정화 온도 피크가 나타나는 반면에, 상기 비교예 1의 열가소성 폴리우레탄 입자는 이러한 냉결정화 온도 피크가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 나아가, 실시예 1의 경우에는 흡열량(△H1)과 발열량(△H2)의 차이가 약 6J/g로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0113] 실시예 1과 같이 열가소성 폴리우레탄 입자가 냉결정화 온도 피크를 갖는 경우, 이러한 입자를 이용하여 가열가공하는 경우 비교예 1의 열가소성 폴리우레탄 입자의 가공 온도에 비해 저온에서 가공이 가능한 이점을 가질 수 있다.

[0115] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것이며, 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

[0117] d: 평행한 두 접평면의 수직 거리

A: 면적

10: 노즐

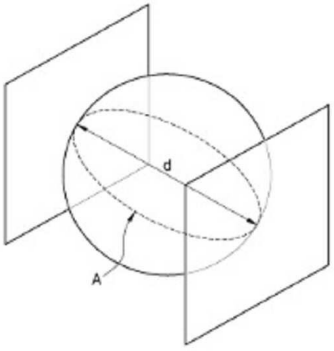
20: 제2 공기 흐름

30: 열가소성 폴리우레탄 수지 흐름

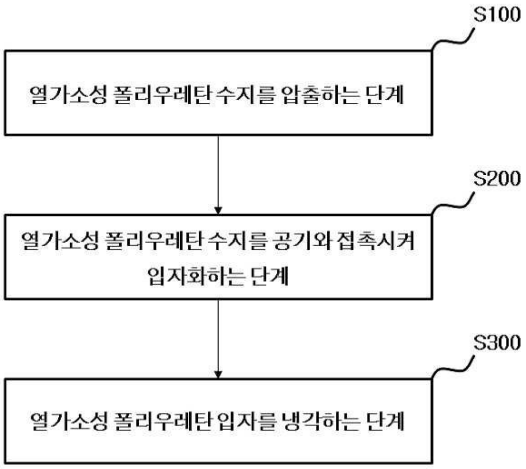
40: 제1 공기 흐름

도면

도면1



도면2



도면3

