



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0116736
 (43) 공개일자 2009년11월11일

(51) Int. Cl.
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *H01M 10/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7016447
 (22) 출원일자 2008년01월26일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년08월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/000623
 (87) 국제공개번호 WO 2008/095621
 국제공개일자 2008년08월14일
 (30) 우선권주장
 10 2007 005 960.6 2007년02월07일 독일(DE)

(71) 출원인
바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 데-51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
예닝거, 베르너
 독일 50674 쾰른 쾰피헤르 스트라쎬 34
켈러, 부르카르트
 독일 34289 지렌베르크 카스타닌베크 5베
바그너, 요아힘
 독일 51061 쾰른 쟈멜바이스스트라쎬 135
 (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 높은 유전 상수 및 절연 강도를 갖는 카본 블랙-충전된 폴리우레탄

(57) 요약

본 발명은 높은 유전 상수 및 절연 강도로 주목할 만하고, DMC 촉매작용에 의해 제조된 폴리알킬렌 옥시드로부터 형성되는, 카본 블랙-충전된 폴리우레탄에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

A) 폴리올 성분이 혼입되어 있고,

a) DMC 촉매작용에 의해 제조된 폴리알킬렌 옥시드, 특히 폴리프로필렌 옥시드 50 내지 100 중량%, 및

b) 촉매 잔사가 없는 폴리올, 특히 증류에 의해 또는 재결정화에 의해 정제되었거나, 또는 산소-함유 헤테로시클릭의 개환 중합에 의해 제조되지 않은 폴리올 0 내지 50 중량%

로 이루어진 폴리에테르 우레탄 99.1 내지 70 중량%, 및

B) 카본 블랙 0.1 내지 30 중량%

로 적어도 이루어진, 카본 블랙으로 충전된 폴리우레탄 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리올 성분 a)가 100 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 알로파네이트 예비중합체가 이소시아네이트로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄.

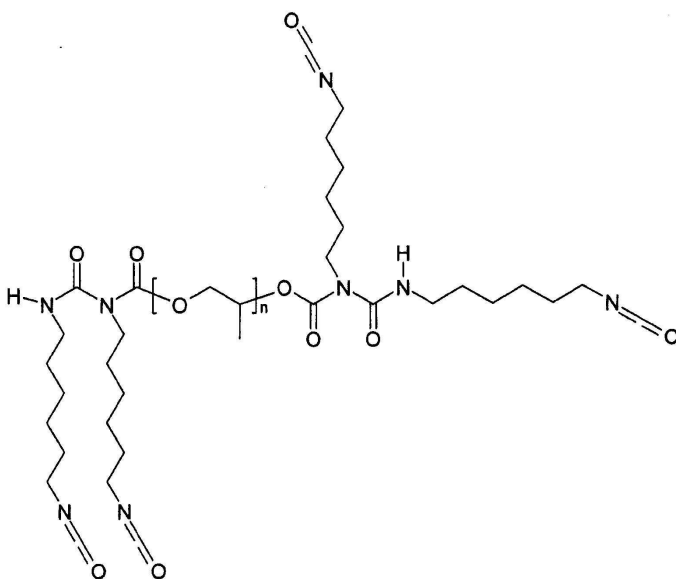
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올 성분으로서 DMC 촉매작용에 의해 제조된 폴리알킬렌 옥시드를 함유하는 알로파네이트 예비중합체가 이소시아네이트로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 I의 알로파네이트 예비중합체가 이소시아네이트로서 사용되고/되거나 예비중합체의 기재가 되는 폴리프로필렌 옥시드가 DMC 촉매작용에 의해 제조된 것인 예비중합체를 기재로 하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄.

<화학식 I>



식 중, n은 30 내지 38이다.

청구항 6

역학적 에너지를 전기 에너지로, 또한 전기 에너지를 역학적 에너지로 전환시키기 위한 에너지 전환장치에서의 유전체로서의 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄의 용도.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 조성물을 함유하는 필름 또는 코팅.

청구항 8

유전체로서 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 조성물을 함유하는 에너지 전환장치.

청구항 9

유전체로서 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 조성물을 함유하는 전기 축전기.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 바람직하게는, 높은 유전 상수 및 파괴 강도를 특징으로 하며 폴리알킬렌 옥시드로부터 합성되는, 카본 블랙으로 충전된 연질 폴리우레탄에 관한 것이다.
- <2> 예를 들어 축전기에서의 유전체로서 유용한, 높은 유전 상수 및 높은 절연 파괴 강도를 갖는 폴리우레탄 배합물을 제공하는 것이 목적이다.

배경기술

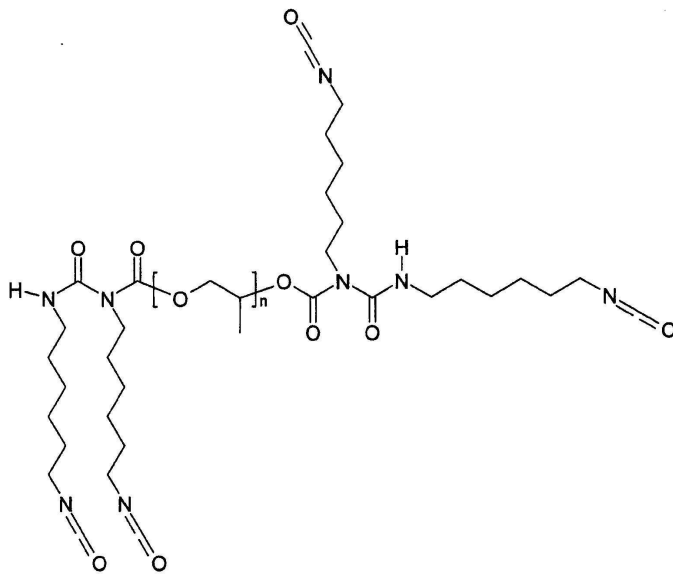
- <3> 높은 탄성률을 갖는 카본 블랙으로 충전된 전기 전도성 폴리우레탄이 문헌 [Novak in European Polymer Journal (2004) 40 (7), 1417-1422]에 개시되어 있다. 그러나 전기 전도성 화합물은 유전체로서의 사용에 있어서 제외된다.
- <4> 카본 블랙 및 수성 폴리우레탄 분산액으로부터 제조된 배합물이 여러 참고 문헌에 개시되어 있다: 문헌 [Material Letters (2004) 58 (27-28), 3606-3609]; 문헌 [Chinese Chemical Letters (2004) 15 (8), 1001-1004]; 문헌 [Sensors and Actuators, B:Chemical (2005) B105 (2), 187-193].
- <5> 이미 공지된 폴리우레탄 혼합물은 0.7%의 적은 카본 블랙 함량으로 퍼콜레이션(percolation) 효과를 나타내며, 여기서 10% 이하의 광범위한 범위에 걸쳐 전도율이 상승하고 카본 블랙이 보다 많이 상승하며, 가스 및 용매 증기의 작용에 의해 크게 영향을 받는다. 이러한 거동은 상기 공지된 폴리우레탄 혼합물이 가스 센서로서 사용되기에는 적합하지만, 유전체로서는 덜 적합함을 의미한다.
- <6> 알타피움(Altafim)은 문헌 [Materials Research (2003) 6 (2), 187-191]에서 폴리올 성분으로서 피마자유를 함유하는, 카본 블랙으로 충전된 폴리우레탄을 개시하였다. 그러나 이러한 배합물은, 피마자유의 OH 당량이 350 g/당량이기 때문에 너무 높은 탄성률을 갖는다.
- <7> US 2006096694-A에 함유된 폴리에스테르 폴리올에 의해 야기된, 높은 유전 상수를 갖지만 높은 탄성률도 갖는 비-전도성 결합제가 개시되어 있다. 그러나, 낮은 탄성률을 갖는 화합물이 몇몇 특정 적용분야에 있어서 바람직하다.

발명의 상세한 설명

- <8> 구조 단위로서 DMC (이중 금속 시아나이드) 촉매작용에 의해 제조된 폴리에테르를 함유하는, 카본 블랙으로 충전된 폴리우레탄이 높은 유전 상수 및 절연 파괴 강도를 특징으로 함이 밝혀졌다. 폴리우레탄이 알칼리 금속 히드록시드 촉매작용에 의해 제조된 폴리알킬렌 옥시드를 함유하거나 또는 폴리-THF를 함유하는 비교되는 배합물은 주어진 유전 상수에 대해 신규 배합물의 파괴 강도를 달성하지 못한다.
- <9> 본 발명은
- <10> A) 폴리올 성분이 혼입되어 있고,

- <11> a) DMC 촉매작용에 의해 제조된 폴리알킬렌 옥시드, 특히 프로필렌 옥시드 50 내지 100 중량%, 및
- <12> b) 촉매 잔사가 없는 폴리올, 특히 증류에 의해 또는 재결정화에 의해 정제되었거나, 또는 산소-함유 헤테로시클릭의 개환 중합에 의해 제조되지 않은 폴리올 0 내지 50 중량%
- <13> 로 이루어진 폴리에테르 우레탄 99.9 내지 70 중량%, 및
- <14> B) 카본 블랙 0.1 내지 30 중량%
- <15> 로 적어도 이루어진, 카본 블랙으로 충전된 폴리우레탄 조성물을 제공한다.
- <16> 신규 폴리우레탄에 사용되는 폴리올 성분 a)의 예로는 WO 97/29146, EP-A 700 949 및 EP-A-761 708에 개시된 폴리올이 있다. 이들은 에폭시드의 개환 중합에 의해 수득될 수 있는 폴리알킬렌 옥시드이며, 여기서 85 내지 100%, 바람직하게는 100%의 프로필렌 옥시드가 이용되고 나머지는 부틸렌 옥시드, 헥센 옥시드, 비닐 옥시란, 알릴 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 에틸헥실 글리시딜 에테르, 에피클로로히드린, 에틸렌 옥시드, 페닐 글리시딜 에테르 또는 크레실글리시딜 에테르로 이루어질 수 있다. 이 중 금속 시아나이드 (DMC) 착물, 예를 들면 아연 헥사시아노코발테이트가 촉매로서 사용된다. 폴리우레탄에 이러한 폴리알킬렌 옥시드의 유익한 사용은 US 6825376 및 US 2004067315에 이미 개시되었으나, 목적하는 적용분야를 위한 이소시아네이트와의 반응에서의 이러한 폴리올의 높은 선택성은 주목할 만하였다.
- <17> 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄 혼합물에 혼입된 폴리올 성분 a)의 분자량 (수평균 분자량 Mn)은 바람직하게는 1000 내지 14000 g/몰, 특히 바람직하게는 1500 내지 8500 g/몰이다. 관능가는 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2이다.
- <18> 폴리올 성분 b)로서 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, TMP, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨, 시클로헥산디메탄올, 부틸렌 글리콜, 피마자유, 탈수된 피마자유, 수소화된 피마자유, 이량체 디올, 헥산디올, 데칸디올, 도데칸디올, 히드록시관능성 올리고부타디엔, 수소화된 히드록시관능성 올리고부타디엔, 글리세롤 또는 TMP 모노알릴 에테르가 사용된다.
- <19> 폴리우레탄 A)는 바람직하게는, 폴리올 성분 a) 및 임의적으로 b)를 1.0 내지 1.1 당량의 폴리이소시아네이트와 15 내지 120°C, 바람직하게는 18 내지 80°C의 온도에서, NCO-OH 반응을 위한 촉매, 예컨대 주석 화합물 또는 아민의 존재하에 또는 그의 부재하에 반응시킴으로써 제조된다. 성분 a), 임의적으로 b), 폴리이소시아네이트 및 B)의 혼합은 특히 고 전단 에너지를 부여할 수 있는 적합한 혼합 장치, 예를 들면 스피드믹서(Speedmixer)에서, 필요에 따라 초음파의 부가적인 작용에 의해 수행된다.
- <20> 폴리이소시아네이트로서 바람직하게는 HDI, 트리메틸-HDI, IPDI, 도데카히드로-MDI, 노르보르난 디이소시아네이트, 비스이소시아나토메틸시클로헥산, 비스이소시아나토메틸벤젠, TMXDI, 2,4-TDI 또는 2,6-TDI 또는 이들의 혼합물, 2,2-MDI, 2,4-MDI 또는 4,4-MDI 또는 이들의 혼합물, 3-핵-함유 또는 올리고-MDI-함유 MDI 화학종 (여기서, 지방족 이소시아네이트가 바람직함), 카르보다이미드 또는 상기 언급한 디이소시아네이트 함유 4-고리 또는 6-고리 헤테로사이클의 이량체 또는 삼량체, 이들의 저분자량 폴리올, 예컨대 TMP, 디에틸렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜과의 부가물, 및 이들의 상기한 성분 a)에 상응하는 폴리올과의 우레탄 또는 알로파네이트 예비중합체로부터 선택된 것들이 사용된다. 예컨대 US 2005222365에 개시된 것과 같은 알로파네이트 예비중합체가 특히 바람직하며, 여기서 바람직한 실시양태에서 상기 기재한 성분 a)에 상응하는 폴리알킬렌 옥시드가 폴리올로서 사용된다. 특히 Mn = 2000의 범위의 분자량의 DMC 촉매작용에 의해 제조된 폴리프로필렌 옥시드 및 HDI의 알로파네이트 예비중합체 (여기서, 알로파네이트 반응은 바람직하게는 아연 옥토에이트로 촉매화됨)가 바람직하게 사용될 수 있고, 하기 화학식 I에 상응한다.

화학식 I



<21>

<22>

식 중, n은 30 내지 38의 수이다.

<23>

성분 B)의 카본 블랙은 특히 미세하게 분산된 형태의 카본 블랙이며, 예컨대 데구사 아게(Degussa AG)로부터 상업적으로 입수할 수 있다. 평균 입자 크기가 1 μm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하, 특히 바람직하게는 50 nm 이하인 카본 블랙 형태가 통상 사용된다. 카본 블랙은 바람직하게는 이와 동시에 큰 BET 표면적을 가져야 하고, BET 표면적은 특히 250 m²/g 초과, 바람직하게는 500 m²/g 초과, 특히 바람직하게는 900 m²/g 초과이다.

<24>

본 발명에 따른 카본 블랙-충전된 폴리우레탄은 역학적 에너지를 전기 에너지로, 또한 전기 에너지를 역학적 에너지로 전환시키기 위한 장치에서 유전체로서 사용될 수 있다. 이러한 에너지 전환장치는 예를 들어 US-A-6343129에 개시되어 있다.

실시예

<25>

실시예 1 (비교예)

<26>

모든 액체 원료를 주의하여 아르곤하에 3-단계 공정으로 탈기시키고, 카본 블랙을 125 μm 스크린을 통해 스크리닝하였다. 테라탄(terathane) 650 (독일 테-65795 하테르하임 소재의 인비스타 게엠베하(INVISTA GmbH), 분자량 Mn = 650의 폴리-THF) 10 g을 60 ml 용량의 일회용 혼합 용기 (APM-테크니카 아게(APM-Technika AG), 주문번호 1033152)에서 카본 블랙 (약조 노벨 아게(Akzo Nobel AG) 제조의 케천블랙(Ketjenblack) EC 300 J) 0.596 g과 함께 칭량하고 스피드믹서 (스위스 체하-9435 헤아부르크 소재의 APM-테크니카 아게 제조; 세일즈/마켓팅 D: 식별 플레이트; DAC 150 FVZ 타입)에서 3분 동안 3000 rpm으로 혼합하여 균질 페이스트를 형성하였다. 디부틸주석 디라우레이트 (메타큐어(Metacure)® T-12, 에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)) 0.005 g 및 이소시아네이트 N3300 (바이엘 머티리얼사이언스 아게(BayerMaterialScience AG) 제조 제품) 6.06 g을 이어서 페이스트로 칭량하고 스피드믹서에서 1분 동안 3000 rpm으로 혼합하였다. 반응 페이스트를 유리 플레이트에 붓고 닥터 나이프(doctor knife)로 500 μm의 습윤 층 두께로 스프레딩하여 고체 함량 2%의 균질 필름을 형성하였다. 이어서 필름을 16시간 동안 80°C에서 가열하였다.

<27>

열-처리된 필름의 성질을 하기 표 1에 나타냈다.

<28>

실시예 2 (본 발명에 따른 실시예)

<29>

모든 액체 원료를 주의하여 아르곤하에 3-단계 공정으로 탈기시키고, 카본 블랙을 125 μm 스크린을 통해 스크리닝하였다. 아르콜(Arcol) PPG 2000 (BMS AG 제조 제품, 평균 분자량 Mn = 2000의 DMC-촉매화된 폴리프로필렌 옥시드) 10 g을 60 ml 용량의 일회용 혼합 용기에서 카본 블랙 (케천블랙 EC 300 타입) 0.636 g과 함께 칭량하고 스피드믹서에서 3분 동안 3000 rpm으로 혼합하였다. 디부틸주석 디라우레이트 0.005 g 및 이소시아네이트 데스모두르(Desmodur) XP 2599 (바이엘 머티리얼사이언스 아게 제조 제품, 화학식 I의 알로파네이트

예비중합체, 여기서 아르콜 PPG 2000이 폴리알킬렌 옥시드로서 사용됨) 7.13 g을 이어서 페이스트로 칭량하고 스피드믹서에서 1분 동안 3000 rpm으로 혼합하였다. 반응 페이스트를 유리 플레이트에 붓고 독터 나이프로 500 μm 의 습윤 층 두께로 스프레딩하여 고체 함량 2%의 균질 필름을 형성하였다. 이어서 필름을 16시간 동안 80°C에서 가열하였다.

<30> 열-처리된 필름의 성질을 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

<31>

측정 데이터				
실시예	고체 함량 %	DC 유전 상수	DC 부피 전도율 S/cm	파괴 전계 강도 MV/m
1	2	<4	5E-6	5
2	2	700	6E-11	30

<32> 본 발명에 따른 폴리우레탄 조성물의 장점은 상당히 높은 파괴 전계 강도와 함께 상당히 높은 유전 상수 및 상당히 낮은 부피 전도율로 입증된다.