

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0055908 (43) 공개일자 2008년06월19일
(51) Int. Cl. C08L 23/08 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01) C08L 75/06 (2006.01)	(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 인크. 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040	
(21) 출원번호 10-2008-7008636	(72) 발명자 위버, 로라, 바우엘 미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 애로우헤드 드 라이브 114 레이하드, 로버트, 피. 미국 43523 오하이오주 톨레도 테존 로드 4231	
(22) 출원일자 2008년04월11일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2008년04월11일	(74) 대리인 김영, 양영준	
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/035384 국제출원일자 2006년09월12일		
(87) 국제공개번호 WO 2007/033115 국제공개일자 2007년03월22일		
(30) 우선권주장 60/716,266 2005년09월12일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 에틸렌/알파-올레핀 조성물로부터 제조된 자동차 부품

(57) 요약

본 발명은, PRR이 -6 내지 75이고 밀도가 0.93 g/cc 이하인 1종 이상의 에틸렌/α-올레핀 랜덤 혼성 중합체, 및 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 함유하는 에틸렌/α-올레핀 조성물로부터 형성된 1종 이상의 성분을 포함하는 자동차 부품에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

PRR이 -6 내지 70이고 밀도가 0.93 g/cc 이하인 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체, 및 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 포함하는 조성물로부터 제조된 하나 이상의 성분을 포함하는 자동차 부품.

청구항 2

제1항에 있어서, 자동차 내장 부품인 자동차 부품.

청구항 3

제1항에 있어서, 계기관 스킨인 자동차 부품.

청구항 4

제1항에 있어서, 도어 패널 스킨인 자동차 부품.

청구항 5

제1항에 있어서, 발포 적층 시트인 자동차 부품.

청구항 6

하나 이상의 층 또는 플라이가 제1항의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막을 포함하는 자동차 내장 부품.

청구항 7

하나 이상의 층 또는 플라이가 제1항의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막을 포함하는 계기관.

청구항 8

하나 이상의 층 또는 플라이가 제1항의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막을 포함하는 도어 패널.

청구항 9

(a) 하나 이상의 층 또는 플라이가 제1항의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막, 및
(b) 폴리우레탄 발포체로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 내장 자동차 부품.

청구항 10

제9항에 있어서, 막이 폴리우레탄 발포체의 표면에 부착된 부품.

청구항 11

제10항의 부품을 포함하는 계기관.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 막과 폴리우레탄 발포체간의 접착성이 상기 발포체와, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 제외하고 상기 막과 동일한 성분을 포함하는 조성물로부터 제조된 다른 막간의 접착성보다 더 강한 부품.

명세서

<1> <종래 출원에 대한 참조>

<2> 본원은 2005년 9월 12일에 출원된 미국 가출원 60/716,266호의 이점을 청구한다.

기술분야

- <3> 본 발명은 에틸렌/ α -올레핀 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 자동차 부품에 관한 것이다. 조성물은 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체 및 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 포함한다.

배경기술

- <4> 북미에서, 약 2천 5백만 파운드의 가요성 폴리비닐 클로라이드(f-PVC)가 자동차 용품, 예컨대 계기판 및 도어 패널용 시트로 가열 성형되고 있다. 이러한 시트는 그레이닝되고, 다른 내부 부품과 색 조화된다. 자동차 용품용 시트는 몇 가지 최종 사용 요건에 부합해야 한다. 주요한 최종 사용 요건으로는 낮은 광택값, 높은 내표면긋힘/손상(mar)성, 높은 내열성 및 양호한 내저온충격성을 들 수 있다. 또한, 시트는 임의의 중간 폴리우레탄(PU) 발포체층, 예를 들어 자동차 패널에 완화 또는 완충 효과를 제공하기 위해 사용된 발포체층에 대해 양호한 접착성을 가져야 한다.
- <5> 중합체 시트 또는 스킨은, 특히 시트가 창 아래에, 예컨대 계기판에서, 자동차의 앞창문 아래에 위치하는 경우, 광택이 적거나 눈부심이 적어야 한다. 또한, 재료의 광택은 차량의 수명 동안 낮게 유지되어야 한다. 재료의 광택은 통상 특정 각도에서 반사광을 측정함으로써 결정되며, 통상적인 시험 측정은 60도에서 행해진다. 반사 측정값은 광택값으로 변환되며, 이 값은 자동차 용품의 경우 통상 2 이하이다. 가요성 또는 가소화 폴리비닐 클로라이드는 통상 높은 광택값을 갖는다. 가요성 폴리비닐 클로라이드의 광택을 자동차 용품에 허용가능한 수준으로 감소시키기 위해, 액상 폴리우레탄 탑-코팅이 통상 도포된다.
- <6> 열가소성 폴리올레핀(TPO) 시트도 자동차 용품에 사용할 수 있다. 열가소성 폴리올레핀 시트 또는 스킨은 일반적으로 가요성 폴리비닐 클로라이드에 비해 낮은 광택값을 갖지만, 일차적으로 표면긋힘/손상 특성을 향상시키고, 이차적으로 광택값을 저하시키기 위해서 폴리우레탄 탑-코팅이 또한 도포된다. 그러나, 광범위한 그레이넨 패턴에 대해 일관된 광택 조절을 허용하는 새로운 표면 그레이닝 기술(예를 들어, 압출시 그레이닝 롤러 표면으로부터 압출 시트에 대해 부여되는 마이크로 그레이닝(micro-graining))이 부각되고 있다. 신기술은 적용 요건에 부합하는 적정 정도의 내긋힘/손상성을 갖는 폴리올레핀의 PU 탑-코팅에 대한 필요성을 감소시킬 것으로 예상할 수 있다. 이러한 신기술의 예는 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제5,902,854호에 기재되어 있다.
- <7> 다른 최종 사용 요건은 시트(f-PVC 또는 TPO)가 자동차 내부, 특히 여름철의 열기하의 자동차 내부에서 느껴지는 서비스 온도의 상한을 견딜 필요가 있다는 것이다. 현재 기준은 시트가 용융, 변형되거나 접착성을 띠거나 다른 물리적 변화를 나타내지 않고 120 °C의 온도를 견디는 것이다. 이 요건과 함께, 시트는 저온, 예컨대 -40 °C에서 양호한 충격성을 제공할 필요가 있다. 이 특성은 이러한 시트가 이음매가 없는 에어백(겨울철 에어백 팽창시 탑승자의 안전은 매우 중요하며, 비산 파편이 없어야 하는 것이 기준이다)을 형성하는 데 사용되는 경우 특히 중요하다. 폴리비닐 클로라이드의 유리 전이 온도(Tg)는 통상 -20 °C 내지 -30 °C이므로, 이 중합체는 그의 Tg보다 낮은 온도에서 저온 충격성이 약화된다. 그러나, 열가소성 폴리올레핀은 통상 폴리비닐 클로라이드에 비해 낮은 유리 전이 온도를 가지므로, 훨씬 양호한 저온 충격성을 갖는다. 열가소성 폴리올레핀은 통상, 특히 저온의 날씨에서 차량이 충격을 받는 경우, 팽창되는 이음매가 없는 에어백 및 다른 안전 장치를 위해 선택되는 재료이다.
- <8> 또한 열가소성 폴리올레핀은 TPO가 120 °C에서의 열 시효시에 레올로지 및/또는 기계적 물성이 거의 변하지 않는 것으로 나타나는 바와 같이, 가요성 폴리비닐 클로라이드에 비해 양호한 장기 내구성성을 갖는다. 120 °C에서, 폴리비닐 클로라이드는 통상 가소제를 잃기 때문에, 신장성(탄성)을 잃고, 취성이 되며 균열하는 경향이 있다.
- <9> 열가소성 올레핀(TPO) 시트는 연질 피복 계기판 및 도어 패널에 사용되는 일이 많아지고 있다. 통상적인 조립 방법은 성형 공정에서 가열 성형된 가요성 열가소성 폴리올레핀 스킨과 경질 표면 기관 사이에 폴리우레탄 발포체를 형성시킴으로써 상기 스킨과 상기 기관을 서로 접합시키는 것을 요구한다. 경질 표면 기관은 통상 열가소성 폴리올레핀, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌/폴리카르보네이트(ABS/PC) 블렌드로 이루어진다. 계기판 용품에서, ABS 및 ABS/PC 기관은 보통 충전제로 강화된 경질 TPO로 대체된다. 폴리우레탄 전구체 혼합물(액상 이소시아네이트, 액상 폴리올 및 촉매)을 TPO 스킨과 경질 표면 사이에 주입하고 나서 반응시켜 발포 중간층을 형성시킨다.
- <10> 열가소성 폴리올레핀은 비극성 성질 때문에 일반적으로 극성 재료, 예컨대 폴리우레탄에 대한 접착성이 부족하다. 따라서, 가요성 열가소성 올레핀 시트는 1종 이상의 극성 화합물을 함유하는 프라이머 용액으로 표면 처리

하여 폴리우레탄 표면에 대한 접착성을 증가시키는 것이 통상적이다. 통상적인 프라이머 용액은 염소화 말레에이트화 폴리올레핀을 함유한다. 이러한 표면 처리는 그라비어 적용을 통한 시트 취급을 위해 장착된 큰 환기 영역; 프라이머 도포 장치, 예컨대 침지 탱크; 및 물 및 다른 용매 캐리어를 제거하기 위한 건조 수단을 요한다. 또한, 가요성 열가소성 올레핀 스킨은 공극 및 다른 가시적 결함 없이 폴리우레탄 발포체에 대해 부착해야 한다. 폴리우레탄 발포체는 계면에서의 판상 분리(또는 접착 불량) 없이 열가소성 폴리올레핀 표면에 부착되어야 한다. 프라이머 용액의 불연속 도포는 프라이머가 부족한 영역에서 열가소성 올레핀 스킨과 폴리우레탄 발포체 사이에서의 공극 형성을 유발할 수 있다. 표면 공극이 있는 부품은 자동차 조립체에 사용될 수 없고 대신 제거되기 때문에, 표면 공극은 자동차 부품 제조업체에게는 큰 비용 문제가 된다.

<11> 광택 또는 굽힘 조절을 위해 폴리우레탄 탑-코팅을 요하지 않는 시트를 형성할 수 있고, 폴리우레탄 발포체에 대해 양호한 접착성을 갖는 적합한 열가소성 폴리올레핀 조성물을 개발할 필요가 있다. 또한, 이러한 조성물로부터 형성된 시트는 접착제 배면층을 가져서, 가열 성형된 시트와 열가소성 기관 사이에 주입되어 반응할 수 있는 반응물 전구체로부터 형성된 중간 폴리우레탄(열경화성) 발포체층에 대해 상기 가열 성형된 시트가 문제 없이 부착될 수 있다. 또한, 가요성 열가소성 올레핀 조성물과 공압출되어 둘 이상의 층을 함유하는 막 또는 시트를 형성할 수 있는 조성물로부터 형성된, 내후성, 낮은 광택 및/또는 양호한 내굽힘/손상성을 갖는 최상층 시트를 개발할 필요가 있다. 이러한 공압출된 시트는 프라이머 용액과 관련된 고비용의 제조 단계 및 환경 문제를 줄일 것이며, 표면 특성이 개선된 열가소성 올레핀 스킨을 제공할 것이다. 이들 필요성 중 적어도 일부 및 기타 필요성은 하기 본 발명에 의해 충족되었다.

<12> <본 발명의 개요>

<13> 본 발명은, PRR이 -6 내지 75이고 밀도가 0.93 g/cc 이하인 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체 및 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 포함하는 조성물로부터 형성된 1종 이상의 성분을 포함하는 자동차 부품을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<19> 본 발명은 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체 및 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 포함하는 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 자동차 부품을 제공한다. 본 발명의 조성물은 특히 자동차 가열 성형 부품, 예컨대 계기관 및 도어 패널의 제조에 적합하다. 본 발명의 조성물은 또한 자동차 용품에 사용하기 위한 적층 시트에도 적합하다.

<20> 특히, 이 조성물은 PRR이 -6 내지 75, 바람직하게는 -6 내지 70이고 밀도가 0.93 g/cc 이하인 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체, 및 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 함유한다. -6 내지 75의 모든 개별적인 PRR값 및 하위 범위는 본원에 포함되며, 본원에 개시된다. 이 조성물은 폴리프로필렌 단독 중합체 및 프로필렌/ α -올레핀 혼성 중합체로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 프로필렌계 중합체를 더 함유할 수 있다.

<21> 한 실시 형태에서, 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄은 비-수소화 폴리디엔 디올로부터 형성된다. 다른 실시 형태에서, 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄은 수소화 폴리디엔 디올로부터 형성된다. 또 다른 실시 형태에서, 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄은 부분적 수소화 폴리디엔 디올로부터 형성된다.

<22> 한 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체는 폴리디엔 디올계 폴리우레탄과 연속상 또는 공연속상으로 존재한다.

<23> 또 다른 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체는 폴리디엔 디올계 폴리우레탄과 분리상으로 존재한다.

<24> 또 다른 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체는 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 연속상 또는 매트릭스 내에서 불연속상 또는 분산된 도메인으로 존재한다. 한 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 18 마이크로미터 초과이다. 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.5 마이크로미터 내지 18 마이크로미터 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 40 마이크로미터이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.5 마이크로미터 내지 20 마이크로미터이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 폭은 0.01 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 0.1 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 0.5 마이크로미터 내지 7 마이크로미터이다.

- <25> 또 다른 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체는 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 연속상 또는 매트릭스 내에서 비배향된 불연속상 또는 분산된 도메인으로 존재한다. 한 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 10 마이크로미터 초과이다. 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 0.5 마이크로미터 내지 10 마이크로미터이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 폭은 0.01 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 0.05 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 0.1 마이크로미터 내지 7 마이크로미터이다.
- <26> 또 다른 실시 형태에서, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄은 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체의 연속상 또는 매트릭스 내에서 배향된 불연속상 또는 분산된 도메인으로 존재한다. 한 실시 형태에서, 분산된 폴리우레탄 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 29 마이크로미터 초과이다. 다른 실시 형태에서, 분산된 폴리우레탄 도메인의 길이는 0.5 마이크로미터 내지 29 마이크로미터 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 폴리우레탄 도메인의 폭은 0.001 마이크로미터 내지 5 마이크로미터, 바람직하게는 0.01 마이크로미터 내지 2 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 0.05 마이크로미터 내지 1 마이크로미터이다.
- <27> 한 실시 형태에서, 조성물은 비상용성 수지의 접합, 예를 들어 가열 성형된 TPO 시트와 같은 폴리올레핀층과 폴리우레탄층의 접합을 위한 접착제 배면층 또는 타이층(tie layer)으로서 사용된다.
- <28> 또 다른 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은, 말레산 무수물 그래프트 폴리올레핀(엘라스토머 또는 폴리프로필렌); 미국 특허 제6,414,081호에 기재된 바와 같은 다른 관능화된 중합체, 및 이들의 반응 생성물; 및 미국 특허 제5,623,019호에 기재된 바와 같은 모노알킬렌 아렌 및 수소화 또는 비-수소화 공액 디엔의 블록을 함유하는 블록 공중합체를 예로 들 수 있으나 이들로 한정되지는 않는 상용화제에 대한 필요없이 제조되어 상용화제를 함유하지 않는다. 이러한 상용화제는 종래의 폴리올레핀/폴리우레탄 조성물에 통상 요구되는 것이다. 다른 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 오일, 특히 미국 특허 제6,251,982호에 기재된 바와 같은 비극성-중량제 오일에 대한 필요없이 (따라서 함유하지 않음) 제조된다. 또 다른 실시 형태에서, 조성물은 미국 특허 제5,364,908호에 기재된 바와 같은 히드록실기, 아미노기, 카르복실산기 등의 극성 관능기를 함유하는 소분자 및 올리고머 및 기타로 예를 들 수 있지만 이들로 한정되지는 않는 분산제를 함유하지 않는다.
- <29> 다른 실시 형태에서, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄은 수소화되어 조성물의 자외선(UV) 안정성을 높여, 다중 층 시트의 외층 또는 최상층으로 사용할 수 있다.
- <30> 본 발명은 또한 본원에 기재된 바와 같은 다른 실시 형태, 및 둘 이상의 실시 형태의 조합을 제공한다.
- <31> 상기 논의된 바와 같이, 본 발명은 본원에 논의된 본 발명의 조성물로부터 제조된 하나 이상의 성분을 포함하는 자동차 물품을 제공한다. 이러한 물품으로는 자동차 부품, 예컨대 계기판, 도어 패널, 범퍼 페이스(fascia), 몸체측 성형품, 외부 트림 및 내부 트림을 예로 들 수 있지만 이들로 한정되지는 않는다. 이러한 물품은 압출, 가열 성형, 취입 성형, 사출 성형, 발포 및 캘린더링 공정으로 예를 들 수 있지만 이들로 한정되지는 않는 하나 이상의 개별 공정에 의해 제조할 수 있다.
- <32> 본 발명의 다른 실시 형태에서, 본 발명의 막 및 폴리우레탄 발포체를 함유하며, 상기 막이 폴리우레탄 발포체의 표면에 부착되어 있는 자동차 물품이 제공된다. 이러한 물품은 계기판일 수 있다. 추가의 실시 형태에서, 본 발명의 막과 폴리우레탄 발포체간의 접착성은 상기 발포체와, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 제외하고 본 발명의 막과 동일한 성분을 포함하는 조성물로부터 제조된 다른 막간의 접착성보다 더 강하다.
- <33> 또 다른 실시 형태에서, 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물로부터 형성된, 하나 이상의 층을 함유하는 막이 제공된다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 층 또는 플라이(ply)가 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 함유하는 막이 제공된다. 본 발명의 다른 측면에서, 이러한 막은 공압출 또는 적층에 의해 형성된다. 이러한 막은 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 모폴로지 특징부를 함유할 수 있다. 하나 이상의 성분을 함유하는 자동차 물품, 이러한 막을 함유하는 자동차 물품 또는 이러한 막으로부터 형성된 자동차 물품도 제공된다. 이러한 물품으로는 자동차 내장 부품, 패널 스킨, 범퍼 페이스, 몸체측 성형품, 외부 트림 및 내부 트림을 들 수 있지만 이들로 한정되지는 않는다. 이러한 물품은 본원에 논의된 바와 같은 개별 공정에 의해 제조될 수 있다.
- <34> 본 발명의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 층 또는 플라이가 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물로부터 형성된, 셋 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막이 제공된다. 본 발명의 다른 측면에서, 이러한 막은 공압출 또는 적층에 의해 형성된다. 이러한 막은 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 모폴로지 특징부를 함유할

수 있다. 이러한 막을 함유하거나 이러한 막으로부터 형성된 하나 이상의 성분을 함유하는 자동차 물품도 제공된다. 이러한 물품으로는 자동차 내장 부품, 패널 스킨, 범퍼 패이서, 몸체측 성형품, 외부 트림 및 내부 트림을 들 수 있지만 이들로 한정되지는 않는다. 이러한 물품은 본원에 논의된 바와 같은 개별 공정에 의해 제조될 수 있다.

- <35> 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 층은 본 발명의 조성물로부터 형성되고, 하나 이상의 다른 층은 레올로지 변성된, 실질적으로 겔을 함유하지 않는 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 형성되고, 상기 엘라스토머 조성물은 에틸렌/ α -올레핀 중합체, 또는 에틸렌/ α -올레핀 중합체 블렌드, 및 폴리프로필렌 단독 중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체를 포함하고,
- <36> 상기 엘라스토머 조성물은
- <37> 전단 담화 지수(shear thinning index) 20 이상,
- <38> 레올로지 변성이 없는 조성물의 1.5배 이상인 용융 강도,
- <39> 레올로지 변성이 없는 조성물보다 10 °C 이상 높은 고화 온도, 및
- <40> 레올로지 변성이 없는 조성물보다 10 °C 이상 높은 서비스 온도 상한의 4가지 특성 중 3가지 이상의 조합을 갖는, 둘 이상의 층을 함유하는 막이 제공된다. 한 실시 형태에서, 레올로지는 1종 이상의 자유 라디칼 발생 화합물, 조사, 열 또는 이들의 조합에 의해 변성된다. 다른 실시 형태에서, 용매로서 크실렌을 사용하는 경우, 열가소성 엘라스토머 조성물의 불용성 겔 함량은 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 보다 바람직하게는 2% 미만, 보다 더욱 바람직하게는 0.5% 미만, 가장 바람직하게는 측정 한계 미만이다. 본 발명은 이러한 막을 포함하거나 이러한 막으로 형성된 자동차 물품을 더 제공한다.
- <41> 다른 실시 형태에서, 본 발명은 하나 이상의 층이 본 발명의 조성물로부터 형성되고,
- <42> 하나 이상의 다른 층이 용융 강도가 5 cN 이상인 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성되는, 둘 이상의 층을 함유하는 막을 제공한다. 본 발명은 이러한 막을 포함하거나 이러한 막으로부터 형성된 자동차 물품을 더 제공한다.
- <43> 특히, 본 발명은 본 발명의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 자동차 내장 부품을 제공한다. 다른 실시 형태에서, 자동차 부품은 내장 자동차 부품이다. 또 다른 실시 형태에서, 부품은 계기판 또는 도어 패널 스킨이다. 또 다른 실시 형태에서, 부품은 적층 발포 시트이다.
- <44> 다른 실시 형태에서, 본 발명은 하나 이상의 층 또는 플라이가 본 발명의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막을 포함하는 자동차 내장 부품을 제공한다.
- <45> 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 하나 이상의 층 또는 플라이가 본 발명의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막을 포함하는 계기판을 제공한다.
- <46> 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 하나 이상의 층 또는 플라이가 본 발명의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막을 포함하는 도어 패널을 제공한다.
- <47> 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 (a) 하나 이상의 층 또는 플라이가 본 발명의 조성물로부터 형성된, 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막, 및 (b) 폴리우레탄 발포체로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 내장 자동차 부품을 제공한다. 추가의 실시 형태에서, 막은 폴리우레탄 발포체의 표면에 부착된다. 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 폴리우레탄 발포체에 부착된 막을 포함하는 부품을 포함하는 계기판을 제공한다. 또 다른 실시 형태에서, 상기 막과 폴리우레탄 발포체간의 접착성은 상기 발포체와, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 제외하고 본 발명의 막과 동일한 성분을 포함하는 조성물로부터 제조된 다른 막간의 접착성보다 더 강하다.
- <48> 본 발명은 또한 본원에 기재된 조성물 및 물품의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 본원에 기재된 바와 같은 조성물, 물품 및 방법의 각종 실시 형태, 및 둘 이상의 실시 형태의 조합을 제공한다.
- <49> 본 발명의 조성물
- <50> 본 발명의 조성물은 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체 및 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 함유한다. 한 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 50 중량% 이상의 양으로 존재하고, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄은 50 중량% 이하의 양으로 존재하며, 이 비율은 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체와 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 조합 중량을 기준으로 한다. 그 양은 바람직하게는 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성

중합체 50 내지 90 중량%, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄 50 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체 50 내지 85 중량%, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄 50 내지 15 중량%이다. 다른 실시 형태에서, 조성물은 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체 55 내지 80 중량%, 및 폴리디엔 디올계 폴리우레탄 45 내지 20 중량%를 포함한다. 그 양은 전체 100 중량%가 되도록 선택된다. 50 내지 90 중량%의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다. 50 내지 10 중량% 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.

- <51> 본 발명의 바람직한 조성물은 에틸렌/ α -올레핀을 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 50 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하 포함한다. 한 실시 형태에서, 조성물은 에틸렌/ α -올레핀을 50 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 55 중량% 내지 77 중량%, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 20 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 23 내지 45 중량% 포함하며; 이들 비율은 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체와 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 조합 중량을 기준으로 한다.
- <52> 다른 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에서는 조성물의 총 중량을 기준으로 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체와 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 조합 중량이 85 중량% 초과, 바람직하게는 90 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 95 중량% 초과이다.
- <53> 한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 ASTM D-1238(190 °C, 2.16 kg 하중)을 사용하여 측정된 용융 지수(I_2)가 0.01 g/10분 내지 100 g/10분, 바람직하게는 0.1 g/10분 내지 50 g/10분, 더욱 바람직하게는 1 g/10분 내지 40 g/10분이다. 0.01 g/10분 내지 100 g/10분의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다. 다른 실시 형태에서, 조성물의 용융 지수(I_2)는 0.01 g/10분 이상, 바람직하게는 1 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 5 g/10분 이상이다. 또 다른 실시 형태에서, 조성물의 용융 지수(I_2)는 100 g/10분 이하, 바람직하게는 50 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 20 g/10분 이하이다.
- <54> 다른 실시 형태에서, 조성물은 DSC에 의해 측정된 결정도%가 50% 이하, 바람직하게는 30% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하이다. 바람직하게는, 이들 중합체의 결정도%는 2% 내지 50%이며, 2% 내지 50%의 모든 개별 값 및 하위 범위를 포함한다. 이러한 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <55> 또 다른 실시 형태에서, 조성물의 밀도는 0.855 g/cm³ 이상, 바람직하게는 0.86 g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 0.87 g/cm³ 이상이고; 이 밀도는 0.97 g/cm³ 이하, 바람직하게는 0.96 g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.95 g/cm³ 이하이다. 한 실시 형태에서, 밀도는 0.855 g/cm³ 내지 0.97 g/cm³, 바람직하게는 0.86 g/cm³ 내지 0.95 g/cm³, 더욱 바람직하게는 0.865 g/cm³ 내지 0.93 g/cm³이다. 0.855 g/cm³ 내지 0.97 g/cm³의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <56> 또 다른 실시 형태에서, 제조된 형태의 조성물의 인장 강도는 5 내지 40 MPa, 바람직하게는 8 내지 30 MPa, 보다 더욱 바람직하게는 9 내지 20 MPa이다. 5 내지 40 MPa의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <57> 또 다른 실시 형태에서, 제조된 형태의 조성물은 기계 방향 또는 횡 방향의 신장도가 50 내지 600% 또는 50 내지 500%, 더욱 바람직하게는 50 내지 300%, 보다 더욱 바람직하게는 50 내지 200%이다. 50 내지 500%의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <58> 또 다른 실시 형태에서, 조성물의 용융 강도는 0.5 내지 50 cN, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20 cN, 보다 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 cN이다. 0.5 내지 50 cN의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <59> 또 다른 실시 형태에서, 조성물의 표면 장력(실온 또는 23 °C에서)은 10 내지 100 dyne/cm, 더욱 바람직하게는 20 내지 70 dyne/cm, 보다 더욱 바람직하게는 30 내지 50 dyne/cm이다. 10 내지 100 dyne/cm의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <60> 또 다른 실시 형태에서, 조성물의 표면 장력(실온 또는 23 °C에서)은 30 dyne/cm 이상, 더욱 바람직하게는 35 dyne/cm 이상, 보다 더욱 바람직하게는 40 dyne/cm 이상이다. 또 다른 실시 형태에서, 조성물의 표면 장력(실온 또는 23 °C에서)은 30 dyne/cm 이상이다.
- <61> 한 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체는 폴리디엔 디올계 폴리우레탄과 연속상 또는 공연속상으로

존재한다.

- <62> 또 다른 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체는 폴리디엔 디올계 폴리우레탄 내에서 분리상으로 존재한다.
- <63> 또 다른 실시 형태에서, 조성물은 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체가 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 연속상 또는 매트릭스 내에서 불연속상 또는 분산된 도메인으로 존재하는 모폴로지 형태로 존재한다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 18 마이크로미터 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.5 마이크로미터 내지 18 마이크로미터 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 40 마이크로미터이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.5 마이크로미터 내지 20 마이크로미터이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 폭은 0.01 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 0.1 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 0.5 마이크로미터 내지 7 마이크로미터이다. 분산된 도메인의 폭과 관련하여, 0.01 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <64> 또 다른 실시 형태에서, 조성물은 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체가 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 연속상 또는 매트릭스 내부에서 비배향된 불연속상 또는 분산된 도메인으로 존재하는 모폴로지 형태로 존재한다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 10 마이크로미터 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 0.5 마이크로미터 내지 10 마이크로미터이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 에틸렌/ α -올레핀 도메인의 폭은 0.01 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 0.05 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 0.1 마이크로미터 내지 7 마이크로미터이다. 분산된 도메인의 폭과 관련하여, 0.01 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <65> 또 다른 실시 형태에서, 조성물은 폴리디엔 디올계 폴리우레탄이 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체의 연속상 또는 매트릭스 내부에서 배향된 불연속상 또는 분산된 도메인으로 존재하는 모폴로지 형태로 존재한다. 한 실시 형태에서, 분산된 폴리우레탄 도메인의 길이는 0.2 마이크로미터 내지 29 마이크로미터 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 폴리우레탄 도메인의 길이는 0.5 마이크로미터 내지 29 마이크로미터 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 분산된 폴리우레탄 도메인의 폭은 0.005 마이크로미터 내지 5 마이크로미터, 바람직하게는 0.01 마이크로미터 내지 2 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 0.05 마이크로미터 내지 1 마이크로미터이다. 분산된 도메인의 폭과 관련하여, 0.005 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.
- <66> 본 발명의 조성물은 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체와 1종 이상의 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 배합하여 제조할 수 있다. 통상적으로, 본 발명의 조성물은 중합체 성분(랜덤 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체 및 폴리디엔 디올계 폴리우레탄)의 후-반응기 블렌딩에 의해 제조된다. 후-반응기 블렌딩의 예는 2종 이상의 고상 중합체를 압출기로 공급하고, 물리적으로 혼합하여 실질적으로 균질한 조성물로 만드는 압출이다. 본 발명의 조성물은 가교 및/또는 발포될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 용융 공정에서 랜덤 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체와 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 블렌딩하여 제조된다. 추가 실시 형태에서, 용융 공정은 용융 압출 공정이다.
- <67> 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체 및 폴리디엔 디올계 폴리우레탄 이외에, 본 발명의 조성물은, 산화 방지제, 표면 장력 개질제, 취입제, 발포제, 대전 방지제, 이형제, 가교제 및 블로킹 방지제를 예로 들 수 있으나 이들로 한정되지는 않는 1종 이상의 첨가제를 더 함유할 수 있다. 힌더드 페놀계 산화 방지제의 예로는 시바-가이거사(Ciba-Geigy Corp.)가 시판하는 이르가녹스(Irganox; 등록 상표) 1076 산화 방지제가 있다. 조성물은 분지제를 함유하는 1종 이상의 엘라스토머를 함유할 수도 있다.
- <68> 또 다른 실시 형태에서, 조성물은 폴리프로필렌 중합체 성분, 예컨대 프로필렌의 단독 중합체, 프로필렌과 에틸렌 또는 1종 이상의 α -올레핀의 공중합체, 또는 단독 중합체와 공중합체의 블렌드, 핵생성 단독 중합체, 핵생성 공중합체, 또는 단독 중합체와 공중합체의 핵생성 블렌드를 더 함유한다. 프로필렌 공중합체 중 α -올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 또는 4-메틸-1-펜텐일 수 있다. 에틸렌은 바람직한 공단량체이다. 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체와 블록 공중합체의 블렌드일 수 있다. 중합체는 또한 분지될 수 있다. 이와 같이, 이 성분은 폴리프로필렌 단독 중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체, 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 이 성분의 용융 유속(MFR)(230 °C 및

2.16 kg 중량)은 0.1 g/10분 내지 150 g/10분, 바람직하게는 0.3 g/10분 내지 60 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.8 g/10분 내지 40 g/10분, 가장 바람직하게는 0.8 g/10분 내지 25 g/10분일 수 있다. 0.1 내지 150 g/10분의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다. 또한, 이 성분의 밀도는 0.84 g/cc 내지 0.92 g/cc, 더욱 바람직하게는 0.85 g/cc 내지 0.91 g/cc, 가장 바람직하게는 0.86 g/cc 내지 0.90 g/cc일 수 있다. 0.84 g/cc 내지 0.92 g/cc의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다. 이 성분의 용점은 125 °C를 초과할 수 있다.

<69> 본원에 사용된 "핵생성"은 핵생성제(nucleating agent), 예컨대 밀리켄사(Milliken)가 시판하는 디벤질 소르비톨인 밀라드(Millad; 등록 상표)를 첨가하여 변형시킨 중합체를 가리킨다. 다른 종래의 핵생성제도 사용할 수 있다.

<70> 다음의 폴리프로필렌 중합체를 본 발명의 조성물에 사용할 수 있다. 프로팩스(PROFAX) SR-256M, 밀도 0.90 g/cc, MFR 2 g/10분의 정화된 폴리프로필렌 공중합체 수지, 바젤사(Basell; 미국 메릴랜드주 엘크톤 소재) 시판. 프로팩스 8623, 밀도 0.90 g/cc, MFR 1.5 g/10분의 내충격성 폴리프로필렌 공중합체 수지, 바젤사(미국 메릴랜드주 엘크톤 소재) 시판. 더 다우 케미컬 컴퍼니(The Dow Chemical Company)에서 시판하며, 밀도 범위 0.86 g/cc 내지 0.89 g/cc, MFR 범위 2 g/10분 내지 25 g/10분의 프로필렌/에틸렌 공중합체로 구할 수 있는 베르시파이(VERSIFY) 플라스틱머(Plastomer) 및 엘라스토머.

<71> 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 다른 폴리올레핀과 공압출되어 둘 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막을 형성한다. 다른 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 1종 이상의 폴리올레핀과 공압출되어 셋 이상의 층 또는 플라이를 포함하는 막을 형성한다. 공압출에 적합한 폴리올레핀으로는 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제6,506,842호에 기재된 바와 같은 고용율 강도(≥ 5 cN)의 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체, 및 레올로지 변형된, 실질적으로 겔을 함유하지 않는 열가소성 엘라스토머 조성물을 들 수 있다. 이러한 막으로부터 형성된 성분들을 포함하는 물품 또한 본 발명의 범위 내에 포함된다.

<72> 또한 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체 및 폴리디엔 디올계 폴리우레탄을 포함하는 본 발명의 조성물과, 1종 이상의 다른 유형의 열가소성 폴리우레탄, 예컨대 폴리에테르/폴리올계 우레탄 및/또는 폴리에스테르/폴리올계 우레탄을 배합하는 것도 본 발명의 범위 내에 있다. 이러한 조성물에서, 각각의 폴리우레탄은 하나 이상의 불포화기를 함유할 수도 그렇지 않을 수도 있다. 또한, 이러한 조성물은 1종 이상의 추가의 폴리올레핀 및/또는 1종 이상의 폴리올레핀 엘라스토머를 함유할 수도 있다.

<73> 적합한 폴리에테르 폴리올로는 적합한 출발 분자와 알킬렌 옥시드, 예컨대 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 또는 이들의 혼합물을 알콕실화시켜 얻어지는 것을 들 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

<74> 적합한 폴리에스테르/폴리올로는 알칸디산에 비해 과잉 몰량의 지방족 글리콜을 사용하는 종래의 에스테르화 방법을 통해 제조되는 폴리(알킬렌 알칸디오에이트) 글리콜을 들 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 이소시아네이트, 및 필요한 경우,쇄 증량제 및쇄 중지제는 본원에 기재되어 있다.

<75> 본 발명의 조성물은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시 형태의 조합을 함유할 수 있다.

<76> 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체 성분

<77> 본 발명의 조성물은 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀(EAO) 랜덤 혼성 중합체를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "혼성 중합체"는 2종 이상의 단량체가 중합된 중합체를 가리킨다. 이러한 용어에는, 예를 들어 공중합체, 삼원 공중합체 및 사원 공중합체가 포함된다. 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 에틸렌과 1종 이상의 공단량체, 통상 탄소수 3 내지 20(C3-C20)의 알파 올레핀(α -올레핀), 또는 디엔, 예컨대 1,4-부타디엔 또는 1,4-헥사디엔을 중합시켜 제조된 중합체이다. 탄소수 3 내지 20의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.

<78> α -올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 및 스티렌을 들 수 있다. α -올레핀은 바람직하게는 C3-C10 α -올레핀이다. 바람직하게는, α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이다. 혼성 중합체의 예로는 에틸렌/프로필렌(EP) 공중합체, 에틸렌/부텐(EB) 공중합체, 에틸렌/헥센(EH) 공중합체, 에틸렌/옥텐(EO) 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀/디엔 변성(EAODM) 혼성 중합체, 예컨대 에틸렌/프로필렌/디엔 변성(EPDM) 혼성 중합체 및 에틸렌/프로필렌/옥텐 삼원 공중합체를 들 수 있다. 바람직한 공중합체로는 EP, EB, EH 및 EO 중합체를 들 수 있다.

<79> 또 다른 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 중합 가능한 단량체의 총 중량을 기준으로 최종 중합

체 중 공단량체의 혼입량이 5 중량% 초과, 바람직하게는 10 중량% 초과이다. 공단량체의 혼입량은 중합 가능한 단량체의 총 중량을 기준으로 15 중량%를 초과할 수 있고, 또한 20 중량% 또는 25 중량%를 초과할 수 있다.

<80> 본 발명의 EAO 혼성 중합체는 현재 시판되는 선형(단쇄 분지 또는 비분지) EAO 혼성 중합체와 비교하여 장쇄 분지 혼성 중합체이다. 일반적으로, "장쇄 분지" 또는 "LCB"는 알파-올레핀을 EAO 중합체의 골격 내로 혼입시켜 형성된 단쇄보다 긴 쇠 길이를 의미한다. 다른 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체는 혼성 중합체 골격 내에 장쇄 분지를 형성할 수 있는 1종 이상의 측매로부터 제조된다.

<81> 중합체 골격 내로 장쇄 분지(LCB)를 혼입시킬 수 있는 능력은 여러 특허 문헌에서 논의되었다. 예를 들어, 미국 특허 제3,821,143호에서, 1,4-헥사디엔은 분지 단량체로서 사용되어 LCB를 갖는 에틸렌/프로필렌/디엔(EPDM) 중합체를 제조한다. 이러한 분지체는 종종 "H 분지체"라 칭한다. 미국 특허 제6,300,451호 및 동 제6,372,847호 또한 각종 H형 분지체를 사용하여 LCB를 갖는 중합체를 제조한다. 기하 구속형 측매(CGC)가 장쇄 분지, 예를 들어 비닐 종결 매크로단량체를 중합체 골격 내로 혼입시켜 LCB 중합체를 형성하는 능력이 있다는 것이 발견되었다(미국 특허 제5,278,272호(이하 '272 특허) 및 미국 특허 제5,272,236호 참조). 이러한 분지는 "T형 분지"라 한다. 상기 특허 문헌은 모두 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함된다.

<82> '272 특허는 이러한 CGC가 장쇄 분지를 중합체 골격 내로 혼입시키는 능력에 있어 특이성을 갖는다고 교시한다. 이들 CGC가 혼입시킬 수 있는 LCB의 양은 "0.01 LCB/1000개의 탄소 원자" 내지 "3 LCB/1000개의 탄소 원자"이다. 탄소 원자의 수는 골격의 탄소수 및 분지의 탄소수를 포함한다. 분자 중 LCB도를 정의하기 위해 사용 가능한 다른 여러 가지 방법이 있다. 이러한 방법 중 하나가 미국 특허 제6,372,847호에 교시되어 있다. 이 방법은 무니(Mooney) 응력 완화 데이터를 사용하여 MLRA/ML 비율을 계산한다. MLRA는 무니 완화 영역이고 ML은 중합체의 무니 점도이다. 다른 방법은 혼성 중합체 점도를 사용하여 중합체 중 LCB의 수준을 계산하는 PRR이다.

<83> 혼성 중합체 점도는 통상 초당 0.1 내지 100 라디안(rad/sec)의 동적 스위프(dynamic sweep)하에, 동역학적 분광기(예컨대 레오메트릭스사(Rheometrics)로부터의 RMS-800 또는 ARES)를 사용하여 0.1 내지 100 rad/sec 범위의 전단률 및 질소 분위기하 190 °C에서, 푸아즈(dyne-초/제곱센티미터(d-sec/cm²)) 단위로 측정한다. 0.1 rad/sec 및 100 rad/sec에서의 점도는 각각 $V_{0.1}$ 및 V_{100} 으로 나타낼 수 있고, RR로 나타내는 상기 $V_{0.1}$ 과 V_{100} 의 비율은 $V_{0.1}/V_{100}$ 으로 표시한다.

<84> PRR값은 하기 수학적 식 1로 계산한다.

수학적 식 1

<85> $PRR = RR + [3.82 - \text{혼성 중합체 무니 점도}(125\text{ }^{\circ}\text{C에서의 ML}_{1+4}) \times 0.3$

<86> PRR 측정은 전체가 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제6,680,361호에 기재되어 있다.

<87> 한 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 PRR은 1 내지 70, 바람직하게는 8 내지 70, 더욱 바람직하게는 12 내지 60, 보다 더욱 바람직하게는 15 내지 55, 가장 바람직하게는 18 내지 50이다. 통상 수준의 LCB를 갖는 현재 시판되는 EAO 수지는 통상 3 미만의 PRR값을 갖는다. 다른 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 PRR은 3 미만, 바람직하게는 2 미만이다. 또 다른 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 PRR은 -1 내지 3, 바람직하게는 0.5 내지 3, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이다. -1 내지 70의 모든 개별적인 PRR값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다. PRR값 70은 MLRA/MV값 7.6과 등가이다.

<88> T형 분지는 통상 메탈로센 측매의 존재하에, 적절한 반응기 조건, 예컨대 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함되는 WO 00/26268호(및 미국 특허 제6,680,361호)에 기재된 바와 같은 조건하에, 에틸렌, 또는 다른 알파 올레핀과 쇠 말단 불포화 매크로단량체를 공중합시켜 얻어진다. 극히 높은 수준의 LCB를 요망하는 경우, T형 분지는 LCB도에 대해 실용적 상한이 있기 때문에 H형 분지가 바람직한 방법이다. WO 00/26268호에 논의된 바와 같이, T형 분지의 수준이 높아질수록 제조 방법의 효율이나 처리량은 경제적으로 제조가 불가능해질 때까지 현저히 낮아진다. T형 LCB 중합체는 메탈로센 측매에 의해 측정 가능한 겔이 없이 매우 높은 수준의 T형 LCB로 제조할 수 있다. 성장하는 중합체 쇠 내에 혼입되는 매크로단량체가 오직 하나의 반응성 불포화 부위를 갖기 때문에, 이렇게 얻어지는 중합체는 단지 가변적 길이를 갖는 측쇄를 중합체 골격을 따라 다양한 간격으로 함유한다.

<89> H형 분지는 통상 중합 공정에서 비-메탈로센형 측매와 반응하는, 2개의 이중 결합을 갖는 디엔과 에틸렌, 또는

다른 알과 올레핀을 공중합시켜 얻어진다. 이름이 암시하는 바와 같이, 디엔은 한 중합체 분자를 디엔 브리지를 통해 다른 중합체 분자에 부착시키기 때문에, 얻어지는 중합체 분자가 "H"형과 닮게 되며, 이는 장쇄 분지보다 더 많은 가교를 갖는 것이라 할 수 있다. H형 분지는 극히 높은 수준의 분지가 요망되는 경우 통상 사용된다. 디엔이 너무 많이 사용된다면, 중합체 분자가 너무 많은 분지 또는 가교를 형성하여, 중합체 분자가 반응 용매(용액 공정에서)에 불용성이 되는 원인이 되고, 이에 따라 중합체 분자가 용액으로부터 빠져 나와 중합체 중에 겔 입자를 형성시킬 수 있다.

<90> 또한, H형 분지체의 사용은 메탈로센 촉매를 비활성화시키고 촉매 효율을 감소시킬 수 있다. 따라서, H형 분지체를 사용하는 경우, 사용된 촉매는 통상 메탈로센 촉매가 아니다. 미국 특허 제6,372,847호에서 H형 분지 중합체를 제조하는데 사용된 촉매는 바나듐형 촉매이다.

<91> T형 LCB 중합체는 미국 특허 제5,272,236호에서, LCB도가 0.01 LCB/1000개의 탄소 원자 내지 3 LCB/1000개의 탄소 원자이며, 촉매가 기하 구속형 촉매(메탈로센 촉매)인 것으로 개시되어 있다. P. Doerpinghaus 및 D. Baird의 문헌 [The Journal of Rheology, 47(3), pp 717-736 May/June 2003, "Separating the Effects of Sparse Long-Chain Branching on Rheology from Those Due to Molecular Weight in Polyethylenes"]에 따르면, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 제조하는데 사용되는 것과 같은 자유 라디칼 공정은 극히 높은 수준의 LCB를 갖는 중합체를 제조한다. 예를 들어, Doerpinghaus 및 Baird의 표 I에서의 수치 NA952는 자유 라디칼 방법에 의해 제조된 LDPE이며, 표 II에 따르면 이는 3.9 LCB/1000개의 탄소 원자를 함유한다. 더 다우 케미컬 컴퍼니(미국 미시간주 미들랜드 소재)가 시판하며 평균 수준의 LCB를 갖는 것으로 여겨지는 에틸렌 알파 올레핀(에틸렌-옥텐 공중합체)으로는 표 I 및 표 II에 따르면 각각 0.018 및 0.057 LCB/1000개의 탄소 원자를 함유하는 어피니티(Affinity) PL1880 및 어피니티 PL1840을 들 수 있다.

<92> 본 발명의 한 실시 형태에서, EAO 성분은 현재 시판되는 EAO보다 훨씬 높은 T형 LCB 수준을 갖지만, LCB 수준은 H형 및 자유 라디칼 분지체를 사용하여 얻어지는 LCB 수준에 미치지 못한다. 표 1은 본 발명에 유용한 각종 유형의 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체의 LCB 수준을 열거한다.

<93> 바람직하게는, 본 발명의 EAO 혼성 중합체의 분자량 분포(MWD)는 1.5 내지 4.5, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 3.8, 가장 바람직하게는 2.0 내지 3.4이다. 1.5 내지 5의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다. EAO 혼성 중합체의 밀도는 0.93 g/cc 이하, 바람직하게는 0.92 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.91 g/cc 이하이다. 다른 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 밀도는 0.86 g/cc 이상, 바람직하게는 0.87 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 0.88 g/cc 이상이다. 또 다른 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 밀도는 0.86 g/cc 내지 0.93 g/cc이고, 0.86 g/cc 내지 0.93 g/cc의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.

<94> 한 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 용융 지수(I_2)는 0.1 g/10분 이상, 바람직하게는 0.5 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 g/10분 이상이다. 다른 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 용융 지수(I_2)는 30 g/10분 이하, 바람직하게는 25 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 20 g/10분 이하이다.

<95> 다른 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 용융 지수(I_2)는 0.1 g/10분 내지 30 g/10분, 바람직하게는 0.1 g/10분 내지 20 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.1 g/10분 내지 15 g/10분이다. 0.1 g/10분 내지 30 g/10분의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고, 본원에 개시된다.

<96> 본 발명에 적합한 EAO 혼성 중합체는 WO 00/26268호에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다. EAO-1, EAO-2-1, EAO-8 및 EAO-9는 미국 특허 제6,369,176호에 기재된 혼합 촉매계를 사용하여 WO 00/26268호에 기재된 절차에 따라 제조되었다. EAO-7-1은 WO 00/26268호에 기재된 절차에 따라 이중 반응기에서 제조되었다. EAO-E-A는 미국 특허 제5,272,236호 및 동 제5,278,272호에 기재된 바와 같이 제조되었다. 미국 특허 제5,272,236호, 동 제5,278,272호 및 동 제6,369,176호는 각각 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함된다.

표 1

에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체

EAO	무니 점도	MLRA/MV	PRR	공단량제	중량% 에틸렌	밀도 g/cc
T-분지(저수준)						
EAO-A	26.2	0.3	-2.9	부텐		
EAO-B	48.6	1.2	-5.5	부텐		
T-분지 (저수준에서 시판 수준까지)						
EAO-C	21.5	0.8	0.6	옥텐		
EAO-D	34.4	1.2	-0.8	옥텐		
EAO-E	34.1	1.2	-0.5	옥텐		
EAO-E-A	32		0	옥텐	58	0.86
EAO-F	18.3	0.6	-0.5	부텐		
T-분지(고수준)						
EAO-1	40.1	3.8	29	부텐	87	0.90
EAO-2	27	2.8	22	부텐		
EAO-2-1	26		19	부텐	87	0.90
EAO-3	36.8	2.4	15	부텐		
EAO-4	17.8	2.3	12	부텐		
EAO-5	15.7	2.0	10	부텐		
EAO-6	37.1	7.6	70	프로필렌		
EAO-7	17.4	3.4	26	69.5중량%에틸렌/ 30중량%프로필렌/ 0.5% ENB	69.5	
EAO-7-1	20		21	프로필렌/디엔	69.5	0.87
EAO-8	26		45	프로필렌	70	0.87
EAO-9	30		17	옥텐	70	0.88
H-분지						
EAO-G	24.5	10.9		76.8중량%에틸렌/ 22.3중량%프로필렌/ / 0.9% ENB		
EAO-H	27	7.1	72	72중량%에틸렌/ 22중량%프로필렌/ 6% 헥사디엔		
EAO-I	50.4	7.1		71중량%에틸렌/ 23중량%프로필렌/ 6% 헥사디엔		
EAO-J	62.6	8.1	55	71중량%에틸렌/ 23중량%프로필렌/ 6% 헥사디엔		

무니 점도: 125℃에서 ML₁₊₄

<97>

<98>

적합한 시판 EAO의 예로는 더 다우 케미컬 컴퍼니가 시판하는 인게이지(Engage; 등록 상표), ENR, ENX, 노르델(Nordel; 등록 상표) 및 노르델(등록 상표) IP 제품, 및 엑손모빌 케미컬 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Company)가 시판하는 비스탈론(Vistalon)을 들 수 있다.

<99>

본 발명의 다른 실시 형태에서, EAO 혼성 중합체의 0.1 rad/sec에서의 전단 점도(본원에서는 저전단 점도로도 칭함)는 100,000 푸아즈 초과, 바람직하게는 200,000 푸아즈 초과, 더욱 바람직하게는 300,000 푸아즈 초과, 가장 바람직하게는 400,000 푸아즈 초과이다. 이 점도는 190 ℃, 질소 분위기하에, 레오메트릭스사로부터의 RMS-800 또는 ARES와 같은 동역학적 분광기를 사용하여 초당 0.1 라디안(rad/sec)의 전단률에서의 중합체 점도를 측정하여 얻어진 것이다.

<100>

저전단 점도는 중합체의 분자량(MW) 및 LCB도에 영향을 받는다. 분자량은 중합체의 용융 강도에 의해 간접적으로 측정된다. 일반적으로, 중합체의 분자량이 커질수록, 용융 강도가 양호해진다. 그러나, 분자량이 너무 커지면, 중합체를 가공할 수 없게 된다. 중합체 골격 내로의 LCB의 혼입은 고MW 중합체의 가공성을 향상시킨다. 따라서, 저전단 점도(0.1 rad/sec)는 어느 정도 중합체 중에서 MW와 LCB의 균형의 척도이다.

<101>

본 발명의 다른 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성 중합체의 용융 강도는 5 cN 이상, 바람직하게는 6 cN 이상, 더욱 바람직하게는 7 cN 이상이다. 본원에 사용된 용융 강도(MS)는 33초의 역수(sec⁻¹)의 일정한 전단률로 모세관 레오미터 다이로부터 압출된 중합체 용융물의 용융 필라멘트를 초당 1 cm(cm/sec)의 초기 속도에서부터 0.24 cm/sec의 비율로 가속시키는 1쌍의 닙 롤러에 의해 신장시키면서 상기 용융 필라멘트에서 측정된 최

고 인장력(단위 센티뉴톤[cN])이다. 용융 필라멘트는 바람직하게는 인스트론(Instron) 모세관 레오미터의 배럴 내에 충전된 중합체 10 그램(g)을 가열하고, 이 중합체를 190 °C에서 5분간 평형을 이루게 한 다음, 이 중합체를 직경 0.21 cm 및 길이 4.19 cm의 모세관 다이를 통해 피스톤 속도 2.54 cm/분으로 압출시켜 생성한다. 인장력은 바람직하게는 필라멘트가 모세관 다이를 빠져 나가는 지점에서 바로 10 cm 아래에 닙 롤러가 위치하도록 한 괴트페르트 레오텐스(Goettfert Rheotens)로 측정한다.

<102> 한 실시 형태에서, 에틸렌/ α -올레핀 중합체 (또는 혼성 중합체)는 α -올레핀 공단량체가 주어진 중합체 분자 내에서 무작위로 분포되고, 실질적으로 모든 중합체 분자가 동일한 에틸렌-대-공단량체 비율을 갖는 실질적으로 선형인, 균질 분지된 것이다. 본 발명에서 사용된 실질적으로 선형인 에틸렌 혼성 중합체는 각각 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제5,272,236호, 동 제5,278,272호, 동 제6,054,544호, 동 제6,335,410호 및 동 제6,723,810호에 기재되어 있다. 실질적으로 선형인 에틸렌 혼성 중합체는 장쇄 분지를 갖는 균질 분지 에틸렌 중합체이다. 장쇄 분지는 중합체 골격과 동일한 공단량체 분포를 가지며, 중합체 골격의 길이와 대략 동일한 길이를 가질 수 있다.

<103> "실질적으로 선형"이란 통상, '272 특허에서 논의한 바와 같이, 평균적으로 총 탄소수(골격 및 분지의 탄소수를 포함함) 1000개당 0.01 내지 3개의 장쇄 분지로 치환된 중합체를 가리킨다. 일부 중합체는 총 탄소수 1000개당 0.01 내지 1개의 장쇄 분지로 치환될 수 있다. 실질적으로 선형인 중합체의 시판제로는 인게이지(상표명) 중합체(듀폰트 다우 엘라스토머즈(유)(DuPont Dow Elastomers L.L.C.) 시판), 및 어피니티(상표명) 중합체(더 다우 케미컬 컴퍼니 시판)를 들 수 있다.

<104> 실질적으로 선형인 에틸렌 혼성 중합체는 특유한 부류의 균질 분지 에틸렌 중합체를 형성한다. 이들은 Elston의 미국 특허 제3,645,992호에 기재된 널리 알려진 부류의 종래의 균질 분지 선형 에틸렌 혼성 중합체와는 실질적으로 상이하며, 또한 이들은 종래의 불균질 지글러-나타 촉매 중합된 선형 에틸렌 중합체(예를 들어, Anderson 외의 미국 특허 제4,076,698호에 개시된 기술을 사용하여 제조된 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 또는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE))와 동일한 부류도 아니고; 고압, 자유 라디칼 개시된 고분지 폴리에틸렌, 예를 들어 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 에틸렌-아크릴산(EAA) 공중합체 및 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 공중합체와 동일한 부류도 아니다.

<105> 본 발명에 유용한 실질적으로 선형인 균질 분지 에틸렌 혼성 중합체는 비교적 좁은 분자량 분포를 가짐에도 불구하고 우수한 가공성을 갖는다. 놀랍게도, 실질적으로 선형인 에틸렌 혼성 중합체의 ASTM D 1238에 따른 용융 유속비(I_{10}/I_2)는 광범위할 수 있고, 분자량 분포(M_w/M_n 또는 MWD)와 본질적으로 무관하다. 이 놀라운 거동은 예를 들어 Elston의 미국 특허 제3,645,992호에 기재된 것과 같은 종래의 균질 분지 선형 에틸렌 혼성 중합체, 및 예를 들어 Anderson 외의 미국 특허 제4,076,698호에 기재된 것과 같은 불균질 분지된 종래의 지글러-나타 중합된 선형 폴리에틸렌 혼성 중합체와 완전히 반대되는 것이다. 실질적으로 선형인 에틸렌 혼성 중합체와 달리, 선형 에틸렌 혼성 중합체(균질 또는 불균질 분지든 관계없이)는 분자량 분포가 증가함에 따라 I_{10}/I_2 값 또한 증가하는 레올로지 특성을 갖는다.

<106> 본 발명의 조성물의 랜덤 에틸렌/ α -올레핀 성분은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시 형태의 조합을 함유할 수 있다.

<107> 폴리우레탄 성분

<108> 본 발명의 폴리우레탄은 불포화 탄화수소 골격, 및 분자의 말단에 부착되거나 분자 내에 펜던트 부착된 1개 이상의 (바람직하게는 약 2개의) 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 것을 특징으로 하는 관능성 폴리디엔으로부터 각각 독립적으로 제조된다. 이 관능기는 이소시아네이트와 반응하여 공유 결합을 형성하는 임의의 기일 수 있다. 이 관능기는 바람직하게는 통상적인 예가 히드록실, 1급 아미노, 2급 아미노, 술폰히드릴 및 이들의 혼합물인 "활성 수소 원자"를 함유한다. 용어 "활성 수소 원자"는 분자 중에서의 위치 때문에, 본원에 참조로 포함되는 Kohler의 문헌 [J. Am. Chemical Soc., 49, 31-81 (1927)]에 기재된 제레비티노프(Zerewitinoff) 시험에 따라 활성을 나타내는 수소 원자를 가리킨다. 폴리우레탄 중 불포화 세그먼트의 함량은 1 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%이다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리우레탄 성분은 폴리디엔 디올로부터 제조된다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 폴리우레탄 성분은 히드록실기 이외에 이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 관능화 폴리디엔으로부터 제조된다. 폴리우레탄은 본원에 기재된 바와 같은 랜덤 에틸렌/ α -올레핀과 추가 블렌딩된다.

<109> 이러한 관능성 폴리디엔을 제조하는 한 방법은 공액 디엔이 2관능성 개시제의 양 말단으로부터 음이온 중합에

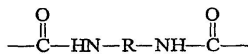
의해 성장하는 2단계 공정이다. 폴리디엔의 분자량은 개시제에 대한 공액 디엔의 몰비율로 조절한다. 제2 단계에서, 말단은 알킬렌 옥시드(예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드)로 캡핑되어 불포화 디올을 제조한다. 이 특정한 공정은 Kamienski에 의해 기재되었다 (본원에 참조로서 포함된 미국 특허 제4,039,593호). 이러한 공정들에서는, 과량의 알킬렌 옥시드를 첨가하여 폴리디엔의 말단에 단쇄 폴리(알킬렌 옥시드)를 형성할 수 있다. 이러한 재료는 본 발명의 범위 내에 있다.

<110> 관능성 폴리디엔을 제조하는데 사용되는 공액 디엔은 통상 4 내지 24개의 탄소, 바람직하게는 4 내지 8개의 탄소를 함유한다. 통상적인 디엔으로는 부타디엔 및 이소프렌을 들 수 있고, 통상적인 관능성 폴리디엔으로는 각 말단이 에틸렌 옥시드로 캡핑된 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌이 있다. 이들 폴리디엔은 분자당 1개 이상의 관능기를 갖고, 통상 수 평균 분자량이 500 내지 10,000 g/몰이다. 관능기는 바람직하게는 히드록실기이다.

<111> 본 발명의 폴리우레탄은 관능성 폴리디엔과 이소시아네이트 및 임의로쇄 증량제를 반응시켜 제조한다. "예비 중합체" 방법에서, 통상 1종 이상의 관능성 폴리디엔은 1종 이상의 이소시아네이트와 반응하여 예비 중합체를 형성한다. 예비 중합체는 1종 이상의쇄 증량제와 추가로 반응한다. 별법으로, 폴리우레탄은 모든 반응물의 원샷(one-shot) 반응에 의해 제조할 수 있다. 통상적인 폴리우레탄의 수 평균 분자량은 5,000 내지 1,000,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 100,000 g/몰이다.

<112> 본 발명에 따른 폴리우레탄의 경질 세그먼트를 제조하는데 사용하기 적합한 디이소시아네이트로는 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 디이소시아네이트(OCN-R-NCO)로부터 유도되는 구조 유닛의 예는 하기 화학식 I로 표시된다.

화학식 I



<113>

<114> 상기 식 중, R은 알킬렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기이다. 이들 디이소시아네이트의 대표예는 그 교시가 전부 본원에 참조로서 포함된 미국 특허 제4,385,133호, 동 제4,522,975호 및 동 제5,167,899호에서 찾아 볼 수 있다. 바람직한 디이소시아네이트로는 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄, p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-시클로hexan, 1,4-디이소시아네이트-시클로hexan, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트-디시클로hexyl메탄 및 2,4-톨루엔 디이소시아네이트를 들 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 더욱 바람직한 것은 4,4'-디이소시아네이트-디시클로hexyl메탄 및 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄이다. 가장 바람직한 것은 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄이다.

<115> 폴리디엔 디올 및 상응하는 폴리우레탄의 일부 예가 각각 본원에 참조로서 포함된 Pytela 외의 문헌 [Novel Polybutadiene Diols for Thermoplastic Polyurethanes, International Polyurethane Conference, PU Lat. Am. 2001] 및 Pytela 외의 문헌 [Novel Thermoplastic Polyurethanes for Adhesives and Sealants, Adhesives & Sealant Industry, June 2003, pp. 45-51]에 기재되어 있다. 일부 수소화 폴리디엔 디올 및 상응하는 폴리우레탄의 일부 예가 각각 본원에 참조로서 포함된 국제 특허 출원 WO 99/02603호 및 상응하는 EP 0 994 919 B1호에 기재되어 있다. 바로 위의 두 참고 문헌에서 논의된 바와 같이, 수소화는 본원에 참조로서 포함된 미국 특허 제5,039,755호에서와 같이 촉매로서 라니(Raney) 니켈, 귀금속, 예컨대 백금, 가용성 전이 금속 촉매 및 티타늄 촉매의 존재하의 수소화를 비롯하여 각종 수렴 방법들에 의해 행해질 수 있다. 또한, 중합체는 상이한 디엔 블록을 가질 수 있고, 이들 디엔 블록은 본원에 참조로서 포함된 미국 특허 제5,229,464호에 기재된 바와 같이 선택적으로 수소화될 수 있다.

<116> 디이소시아네이트로는 또한 지방족 및 지환족 이소시아네이트 화합물, 예컨대 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트; 에틸렌 디이소시아네이트; 1-이소시아네이트-3,5,5-트리메틸-1,3-이소시아네이트메틸시클로hexan; 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔디이소시아네이트뿐만 아니라 상응하는 이성질체 혼합물; 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디시클로hexyl메탄디이소시아네이트뿐만 아니라 상응하는 이성질체 혼합물을 들 수 있다. 또한, 1,3-테트라메틸렌 크실렌 디이소시아네이트를 본 발명에 사용할 수 있다. 이소시아네이트는 유기 이소시아네이트, 변성 이소시아네이트, 이소시아네이트계 예비 중합체, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

<117> 상기 논의한 바와 같이, 폴리우레탄은 "원샷" 공정에서는 본질적으로 동일한 시간에 모든 구성 요소를 혼합하여 제조하거나, "예비 중합체" 공정에서는 구성 요소를 단계적으로 첨가하여 제조할 수 있고, 이들 공정은 임의의 첨가제의 존재하에 또는 이를 첨가하지 않고 수행할 수 있다. 폴리우레탄 형성 반응은 이소시아네이트와 히드

록실기 또는 다른 관능기와의 반응을 촉진하는 적합한 촉매를 첨가하거나 첨가하지 않고, 벌크, 또는 용액 내에서 일어날 수 있다. 이들 폴리우레탄의 통상적인 제조에는 Masse에 의해 기재되었다 (그 전부가 본원에 포함된 미국 특허 제5,864,001호 참조).

- <118> 본 발명의 폴리우레탄의 경질 세그먼트의 다른 주성분은 본 기술 분야에 널리 알려져 있는 1종 이상의쇄 증량제이다. 알려진 바와 같이,쇄 증량제가 디올인 경우, 얻어지는 생성물은 TPU이다.쇄 증량제가 디아민 또는 아미노 알코올인 경우, 얻어지는 생성물은 기술적으로 TPUU이다.
- <119> 본 발명에 사용 가능한쇄 증량제는 2개 이상, 바람직하게는 2개의 관능기가 각각 "활성 수소 원자"를 함유하는 것을 특징으로 한다. 이들 관능기는 바람직하게는 히드록실, 1급 아미노, 2급 아미노, 및 이들의 혼합물의 형태이다. 용어 "활성 수소 원자"는 분자 중에서의 위치 때문에, Kohler의 문헌 [J. Am. Chemical Soc., 49, 31-81 (1927)]에 기재된 바와 같은 체레비티노프 시험에 따라 활성을 나타내는 수소 원자를 가리킨다.
- <120>쇄 증량제는 지방족, 지환족 또는 방향족일 수 있고, 예를 들어 디올, 디아민 및 아미노알코올을 들 수 있다. 2관능성쇄 증량제의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 다른 펜탄 디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 다른 2-에틸-헥산디올, 1,6-헥산디올 및 다른 헥산디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 테칸디올, 도데칸디올, 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 1,4-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)-시클로헥산, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 에스테르디올 204, N-메틸에탄올아민, N-메틸이소프로필아민, 4-아미노시클로헥산올, 1,2-디아미노에탄, 1,3-디아미노프로판, 디에틸렌트리아민, 톨루엔-2,4-디아민 및 톨루엔-1,6-디아민이 있다. 탄소수 2 내지 8의 지방족 화합물이 바람직하다. 열가소성 또는 가용성 폴리우레탄을 제조하고자 하는 경우,쇄 증량제는 사실상 2관능성일 것이다. 아민쇄 증량제로는 에틸렌디아민, 모노메탄올아민 및 프로필렌디아민을 들 수 있지만 이들로 한정되지는 않는다.
- <121> 통상 사용되는 선형쇄 증량제는 일반적으로 분자량이 400 달톤(또는 g/몰) 이하인 것을 특징으로 하는 디올, 디아민 또는 아미노 알코올 화합물이다. 본원에서, "선형"이란 3차 탄소로부터 분지된 것이 없음을 의미한다. 적합한쇄 증량제의 예는 화학식 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 및 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (여기서 "n"은 통상 1 내지 50의 수임)로 표시된다.
- <122> 제1의 통상적인쇄 증량제는 1,4-부탄 디올("부탄 디올" 또는 "BDO")이고, 화학식 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 로 표시된다.
- <123> 다른 적합한쇄 증량제로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 1,5-헵탄 디올, 트리에틸렌글리콜, 또는 이들의 조합물을 들 수 있다.
- <124> 일반적으로 분자량이 400 달톤(또는 g/몰) 이하인 것을 특징으로 하는 디올, 디아민 또는 아미노 알코올 화합물인 시클릭쇄 증량제도 적합하다. 본원에서, "시클릭"이란 고리 구조를 의미하며, 통상적인 고리 구조로는 히드록실-알킬 분지를 갖는 5원 내지 8원 고리 구조를 들 수 있지만 이들로 한정되지는 않는다. 시클릭쇄 증량제의 예는 화학식 $\text{HO}-\text{R}-(\text{고리})-\text{R}'-\text{OH}$ 및 $\text{HO}-\text{R}-\text{O}-(\text{고리})-\text{O}-\text{R}'-\text{OH}$ (여기서, R 및 R'는 탄소수 1 내지 5의 알킬쇄이며, 각각의 고리는 5원 내지 8원, 바람직하게는 모두 탄소임)로 표시된다. 이들 예에서는, 한 말단 또는 양 말단의 -OH가 -NH₂로 치환될 수 있다. 적합한 시클릭쇄 증량제로는 시클로헥산 디메탄올("CHDM"), 히드로퀴논 비스-2-히드록시에틸 에테르(HQEE)를 들 수 있다.
- <125> 시클로헥산디메탄올(CHDM)인 바람직한 시클릭쇄 증량제의 구조 유닛은 다음 화학식 $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{시클로헥산 고리})-\text{CH}_2-\text{OH}$ 로 표시된다.
- <126>쇄 증량제는, 특정한 반응물 성분, 경질 및 연질 세그먼트의 요량량 및 양호한 기계적 특성, 예컨대 탄성 및 인열 강도를 제공하기에 충분한 지수의 선택에 따라 양이 결정되어 폴리우레탄 내에 혼입된다.
- <127> 본 발명의 폴리우레탄 조성물은쇄 증량제 성분을 2 내지 25 중량%, 바람직하게는 3 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 4 내지 18 중량% 함유할 수 있다.
- <128> 필요에 따라, 임의로, 종종 "쇄 중지제"로 칭해지는 소량의 모노히드록실 관능성 또는 모노아미노 관능성 화합물을 사용하여 분자량을 조절할 수 있다. 이러한쇄 중지제의 예로는 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올이 있다. 사용되는 경우,쇄 중지제는 통상 폴리우레탄 조성물이 되는 전체 반응 혼합물의 0.1 중량% 내지 2 중

량%라는 소량으로 존재한다.

- <129> 당업자에게 널리 알려져 있는 바와 같이, 전체 관능기에 대한 이소시아네이트의 비율은 중합체의 수 평균 분자량(Mn)을 결정한다. 일부 경우, 이소시아네이트를 아주 약간 과량으로 사용하는 것이 바람직하다.
- <130> 선형 고분자량(Mn) 중합체의 경우 쇄당 2개의 관능기를 갖는 출발 재료가 바람직하다. 그러나, 이 출발 재료는 다양한 관능가를 가질 수 있다. 예를 들어, 1개의 관능성 말단을 갖는 폴리디엔을 사용하여, 반복 이소시아네이트-쇄 증량제 잔기로 이루어지는 중간 부분을 갖는 폴리우레탄의 양 말단을 캡핑한다. 2개를 초과하는 관능기를 갖는 폴리디엔은 분지 중합체를 형성할 것이다. 가고 및 겔이 문제가 될 수 있지만, 관능가가 너무 높은 경우 이는 보통 공정 조건에 의해 조절할 수 있다. 이러한 분지 중합체는 일부 경우에 바람직한 레올로지 특성, 예컨대 높은 용융 강도를 발현할 것이다.
- <131> 임의로, 우레탄기의 형성을 촉진 또는 조성할 촉매를 제형에 사용할 수 있다. 유용한 촉매의 예로는 제1주석 옥타노에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 제1주석 올레에이트, 테트라부틸주석 티타네이트, 트리부틸주석 클로라이드, 코발트 나프테네이트, 디부틸주석 옥시드, 칼륨 옥시드, 제2주석 클로라이드, N,N,N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, 비스[2-(N,N-디메틸아미노)에틸]에테르, 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄; 지르코늄 킬레이트, 알루미늄 킬레이트 및 비스무트 카르보네이트가 있다. 사용되는 경우, 촉매는 폴리우레탄을 형성하는 구성 요소의 총량을 기준으로 0.001 중량% 이하 내지 2 중량% 이상의 범위일 수 있는 촉매량으로 사용한다.
- <132> 또한, 첨가제를 사용하여 본 발명의 폴리우레탄의 물성을 개질할 수 있다. 첨가제는 종래 기술 및 문헌에 이미 알려져 있는 통상적인 양으로 포함시킬 수 있다. 보통 첨가제는 폴리우레탄의 요망되는 특정한 물성을 제공하기 위해 사용되며, 예를 들어 각종 산화 방지제, 자외선 차단제, 왁스, 증점제 및 충전제가 있다. 충전제를 사용하는 경우, 이들은 유기이거나 무기일 수 있지만, 일반적으로 무기, 예컨대 점토, 활석, 칼슘 카르보네이트, 실리카이다. 또한, 섬유상 첨가제, 예컨대 유리 또는 탄소 섬유를 첨가하여 특정한 물성을 부여할 수 있다.
- <133> 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 폴리우레탄은 폴리디엔 디올, 이소시아네이트 및 쇄 증량제, 바람직하게는 지방족 쇄 증량제로부터 형성된다. 다른 실시 형태에서, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄은 수소화된다.
- <134> 추가의 실시 형태에서, 폴리디엔 디올은 탄소수 4 내지 24, 바람직하게는 4 내지 8의 공액 디엔으로부터 형성된다. 상기 논의한 바와 같이, 통상적인 디엔으로는 부타디엔 및 이소프렌을 들 수 있고, 통상적인 폴리디엔으로는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 수소화 폴리부타디엔 및 수소화 폴리이소프렌을 들 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 이들 폴리디엔은 분자 중 1개 이상, 더욱 바람직하게는 2개 이상의 히드록실기를 가지며, 통상 수 평균 분자량은 500 내지 10,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 5,000 g/몰, 보다 더욱 바람직하게는 1,500 내지 3,000 g/몰이다. 바람직하게는, 폴리디엔 디올은 폴리부타디엔 디올 또는 폴리이소프렌 디올, 더욱 바람직하게는 폴리부타디엔 디올이다.
- <135> 다른 실시 형태에서, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄은 디이소시아네이트 15 내지 40 중량%, 폴리디엔 디올 50 내지 75 중량% 및 쇄 증량제 5 내지 15 중량%를 포함하는 조성물로부터 형성된다. 추가의 실시 형태에서, 폴리디엔 디올은 폴리부타디엔 디올 또는 폴리이소프렌 디올, 바람직하게는 폴리부타디엔 디올이다. 추가의 실시 형태에서, 디이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트, 더욱 바람직하게는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트이다. 또한 추가의 실시 형태에서, 쇄 증량제는 지방족 디올이다. 다른 실시 형태에서, 폴리디엔 디올의 수 평균 분자량은 500 내지 10,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 5,000 g/몰, 보다 더욱 바람직하게는 1,500 내지 3,000 g/몰이다. 또 다른 실시 형태에서, 폴리디엔 디올은 비수소화된다. 또 다른 실시 형태에서, 폴리디엔 디올은 수소화된다. 다른 실시 형태에서, 폴리디엔 디올은 부분적으로 수소화된다.
- <136> 본 발명의 조성물의 폴리우레탄 성분은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시 형태의 조합을 함유할 수 있다.
- <137> 적용
- <138> 본 발명의 조성물은 임의의 압출, 가열 성형, 캘린더링, 취입 성형, 발포 또는 사출 성형 공정을 사용하여 부품, 시트 또는 다른 제조품으로 제조될 수 있다. 조성물의 성분은 미리 혼합되어 공정에 공급되거나, 또는 바람직한 실시 형태에서 성분들은 공정 장치, 예컨대 전환 압출기로 직접 공급되어, 조성물이 압출, 가열 성형, 캘린더링, 취입 성형, 발포 또는 사출 성형 공정으로 형성될 수 있도록 할 수 있다. 조성물은 또한 물품 제조 전에 다른 중합체와 블렌딩될 수도 있다. 이러한 블렌딩은 임의의 다양한 종래 기술을 사용하여 행할 수 있고, 이러한 기술 중 하나는 열가소성 폴리올레핀 조성물의 펠릿과 다른 중합체의 펠릿을 건조 블렌딩하는 것이다.

- <139> 본 발명의 조성물로부터 제조 가능한 물품의 부분적인(배타적이지 않음) 리스트에는 자동차 몸체 부품, 예컨대 계기판, 계기판 스킨, 계기판 발포체, 범퍼 페이스, 몸체측 성형품, 내부 기둥, 외부 트림, 내부 트림, 웨더 스트립(weather strip), 공기 댐, 공기 덕트 및 핸들 덮개, 및 비-자동차 용품, 예컨대 중합체 막, 중합체 시트, 발포체, 배관, 섬유, 코팅, 쓰레기통, 보관 또는 패키징 용기, 잔디용 비품 스트립 또는 웨빙(webbing), 잔디깎는 기계, 정원용 호스 및 다른 정원용 기구 부품, 냉장고 개스킷, 레크리에이션용 차량 부품, 골프 카트 부품, 공공설비 카트 부품, 장난감 및 선박 부품을 들 수 있다. 조성물은 또한 지붕 용품, 예컨대 지붕막에 사용할 수도 있다. 조성물을 신발 부품, 예컨대 부츠, 특히 산업용 부츠용 샤프트, 내부 및 외부 깔창 부품의 제조에 사용할 수 있다. 당업자는 과도한 실험없이도 이 리스트를 쉽게 늘릴 수 있다.
- <140> 시트 압출 적용의 경우, 본 발명의 조성물의 용융 지수(I₂)는 2 g/10분(190 °C/2.16 kg) 이하, 밀도는 1.0 g/cc 미만일 수 있고, 조성물의 총 중량을 기준으로 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체를 25 내지 75 중량% 함유할 수 있다. 또한, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 NCO/OH 비율은 0.90 내지 1.10, 바람직하게는 0.95 내지 1.05, 더욱 바람직하게는 0.98 내지 1.03인 것이 바람직하다.
- <141> 사출 성형 적용의 경우, 본 발명의 조성물의 용융 지수(I₂)는 2 내지 30 g/10분(190 °C/2.16 kg), 밀도 0.91 g/cc 미만일 수 있고, 조성물의 총 중량을 기준으로 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체를 25 내지 75 중량% 함유할 수 있다. 또한, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 NCO/OH 비율은 0.90 내지 1.10, 바람직하게는 0.95 내지 1.05, 더욱 바람직하게는 0.98 내지 1.03인 것이 바람직하다.
- <142> 취입 성형 적용의 경우, 본 발명의 조성물의 용융 지수(I₂)는 2 g/10분(190 °C/2.16 kg) 이하, 밀도 1.0 g/cc 미만일 수 있고, 조성물의 총 중량을 기준으로 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체를 25 내지 75 중량% 함유할 수 있다. 또한, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 NCO/OH 비율은 0.90 내지 1.10, 바람직하게는 0.95 내지 1.05, 더욱 바람직하게는 0.98 내지 1.03인 것이 바람직하다.
- <143> 가교 발포체 적용의 경우, 본 발명의 조성물의 용융 지수(I₂)는 1 내지 5 g/10분(190 °C/2.16 kg), 밀도 0.89 g/cc 미만일 수 있고, 조성물의 총 중량을 기준으로 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체를 25 내지 75 중량% 함유할 수 있다. 또한, 폴리디엔 디올계 폴리우레탄의 NCO/OH 비율은 0.90 내지 1.10, 바람직하게는 0.95 내지 1.05, 더욱 바람직하게는 0.98 내지 1.03인 것이 바람직하다.
- <144> 자동차 물품은 다양한 공정으로 제조할 수 있다. 이들은 사출 성형, 취입 성형, 압축 성형, 저압 사출 성형, 압출된 다음, 수 또는 압 진공 가열 성형에 의해 가열 성형되거나, 또는 여전히 용융된 조성물의 블랭킷을 스킨 발포체 복합물의 배면에 위치시키고 저압하에 가압하여 스킨을 형성하고 이를 경질 TPO 기판에 결합시키는 저압 성형 등의 하이브리드 공정으로 제조될 수 있다. 본 발명의 조성물로부터 형성된 압출 시트를 상용 자동차 형태, 예컨대 대시보드 형태, 계기판 및 도어 패널로 가열 성형할 수 있다.
- <145> 가열 성형은 일반적으로 최종 형상품을 형성하기 위해 주형을 통해 가요성 플라스틱을 시트 형태로 가압하거나 압착하는 것을 다룬다. 시트는 압력 및 열을 사용하여 주형을 통해 형성된다. 가열 성형성 시트는 본 발명의 조성물의 수지 펠릿 또는 분말로부터 캐스팅, 캘린더링, 롤링, 압출, 압축 성형 또는 다른 기술에 의해 제조할 수 있다. 가열 성형 공정에서, 본 발명의 조성물로부터 형성된 시트는 통상 가열된 후 금형(주형)을 통해 신장된다. 이어서, 신장된 시트를 금형 표면 상에서 냉각시키고, 얻어지는 부품을 금형에 포함되지 않은 과량의 시트로부터 트리밍한다. 본 발명의 조성물은 가열 성형 용도에 특히 적합하고, 적합한 가열 성형 온도 및 사이클 시간에서 양호한 윤곽을 갖는 자동차 부품을 제공한다. 적합한 가열 성형 온도는 120 °C 내지 220 °C일 수 있다. 당업자는 관심있는 금형(주형)에 따라 적절한 가열 성형 조건을 수립할 수 있다.
- <146> 본 발명의 조성물은 또한 양호한 성형성을 가지며, 양호한 기계적 특성을 갖는 사출 성형된 자동차 부품을 형성하는데 사용할 수 있다. 적합한 사출 성형 온도는 120 °C 내지 220 °C일 수 있다. 당업자는 관심있는 금형(주형)에 따라 적절한 사출 성형 조건을 수립할 수 있다. 본 발명의 자동차 부품은 사출 성형 도구를 사용하여 제조할 수 있고, 종래의 PC 및 ABS 수지에 적합한 기구를 사용하여 사출 성형된 부품을 형성하는 것은 본 발명의 범위 내에 있다.
- <147> 이들 공정에 의해 제조 가능한 추가의 자동차 물품으로는 계기판 리테이너, 토퍼(topper), 밸런스 패널(valence panel)(방풍 유리 완료 패널), 계기 클러스터 베젤, 중앙 콘솔 베젤, 글러브 박스의 내부 및 외부, 칼럼 및 포스트, A, B 및 C 기둥, 모든 갖가지 보관 영역 및 덮개, 및 후드 부품, 예컨대 팬 하우징을 들 수 있지만 이들로 한정되지는 않는다.

- <148> 정의
- <149> 본원에 언급된 어떠한 수치 범위도 한 단위의 증분으로 하한부터 상한까지의 모든 값을 포함하되, 단 임의의 보다 낮은 값 및 임의의 보다 높은 값 사이에서 둘 이상의 단위로 나뉘어져 있다. 그 예로서, 조성, 물리적 또는 다른 물성, 예를 들어 분자량, 점도, 용융 지수가 100 내지 1,000이라고 한다면, 모든 개별적인 값, 예컨대 100, 101, 102 등 및 그 하위 범위, 예컨대 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등은 본원에 명시적으로 열거된 것으로 의도된다. 1 미만인 값을 함유하거나 1을 초과하는 분수값(예를 들어, 1.1, 1.5 등)을 함유하는 범위의 경우, 한 단위는 적절하게 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 여겨진다. 10 미만의 한 자리 숫자를 함유하는 범위(예를 들어, 1 내지 5)인 경우, 한 단위는 통상 0.1인 것으로 여겨진다. 이들은 명시적으로 의도된 것의 일례일 뿐이며, 열거된 최저값과 최고값 사이의 수치의 모든 가능한 조합이 본원에 명시적으로 기재된 것으로 여겨져야 한다. 용융 지수, 분자량 분포 (Mw/Mn), 결정도%, 공단량체%, 공단량체 중 탄소수, 및 다른 물성과 관련한 수치 범위는 본원에 개시된 바와 같다.
- <150> 본원에 사용된 용어 "랜덤 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체"는 중합체와 관련한 기술 분야에서 사용되는 바와 동일하게 정의되며, 공단량체가 중합체쇄를 따라 무작위 분포된 에틸렌계 혼성 중합체를 가리킨다. 본원에 사용된 용어 "에틸렌 혼성 중합체" 또는 "에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체"는 에틸렌 단량체 유닛이 지배적(50 몰% 초과)인 것으로부터 형성된 중합체를 가리킨다. 몰%는 중합 가능한 단량체의 총 물량을 기준으로 한다.
- <151> 본원에 기재된 용어 "폴리디엔 디올계 폴리우레탄"은 폴리디엔 디올로부터 부분적으로 형성된 폴리우레탄 중합체를 가리킨다.
- <152> 용어 "수소화"는 당업계에 알려져 있고, 본원에 사용된 바와 같이 폴리디엔 디올 내에서의 이중 결합의 수소화(수소와 알켄기의 반응)에 관한 것이며, 최종(수소화) 생성물에 관한 것이다. 본원에 사용된 용어 "수소화"는 폴리디엔 디올 내에서의 모든 이중 결합의 완전한 수소화, 또는 이중 결합의 거의 완전한 수소화(약 95 몰% 초과)를 가리킨다. 본원에 사용된 용어 "부분 수소화"는 폴리디엔 디올 내에서의 이중 결합의 상당량(약 5 몰% 초과)이 수소화되지 않은 수소화 반응 및 최종 생성물을 가리킨다.
- <153> 본원에 사용된 용어 "조성물"에는 조성물뿐만 아니라 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함하는 재료의 혼합물이 포함된다.
- <154> 본원에 사용된 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형에 관계없이 단량체를 중합시켜 제조된 중합체 화합물을 가리킨다. 이렇게 포괄적인 용어 중합체는 보통 한가지 유형만의 단량체로부터 제조된 중합체를 가리키는 데 사용되는 용어 단독 중합체, 및 이하 정의되는 바와 같은 용어 혼성 중합체를 아우른다.
- <155> 본원에 사용된 용어 "혼성 중합체"는 2종 이상의 다양한 유형의 단량체를 중합시켜 제조된 중합체를 가리킨다. 이렇게 포괄적인 용어 혼성 중합체는 보통 2종의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 가리키는데 사용되는 공중합체, 및 2종을 초과하는 다양한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 아우른다.
- <156> 본원에 사용된 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 2종 이상의 중합체의 블렌드를 의미한다. 이러한 블렌드는 혼화성이거나 그렇지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는 상분리되거나 그렇지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 현미경 분석, 광산란, x선 산란 및 당업계에 공지된 다른 방법으로부터 측정되는 하나 이상의 도메인 형상을 함유하거나 그렇지 않을 수 있다.
- <157> 시험 방법
- <158> 밀도는 ASTM D792-00, 방법 B에 따라 측정하였다.
- <159> 광택은 ASTM D 2457-03에 따라 측정하였다. 다중 각 268 반사율 측정기를 사용하여 60도 광택을 측정한다. 광은 압출 시트의 그레이닝 표면을 60도 각도로 향하고, 반사광은 광 전기적으로 측정된다.
- <160> g/10분 단위의 용융 지수(I₂)는 ASTM D-1238-04(C판), 조건 190 °C/2.16 kg을 사용하여 측정하였다. 표기 "I₁₀"은 ASTM D-1238-04, 조건 190 °C/10.0 kg을 사용하여 측정한 g/10분 단위의 용융 지수를 가리킨다. 표기 "I₂₁"은 ASTM D-1238-04, 조건 190 °C/21.6 kg을 사용하여 측정한 g/10분 단위의 용융 지수를 가리킨다.
- <161> 시차 주사 열량계(DSC) - TA 인스트루먼트(TA Instruments) 2920 조정된 DSC 장치를 상대 결정도%를 한정하고, 각 중합체 또는 화합물의 T_c, T_g 및 T_m 특성을 모니터링하기 위해 비조정 모드로 사용되었다. 질소 퍼지를 사용하는 가열-냉각-가열 방법을 9-10 mg의 샘플에 대해 행하였다.

- <162> 샘플의 열적 거동을 다음의 온도 프로파일로써 조사하였다. 이전의 임의의 열 이력을 제거하기 위해, 샘플을 180 °C로 재빨리 가열하고 3분간 등온으로 유지하였다. 이후에 샘플을 10 °C/분의 냉각률로 -40 °C까지 냉각시키고, 3분간 -40 °C를 유지시켰다. 이어서 샘플을 10 °C/분의 가열률로 150 °C까지 가열하였다. 냉각 및 2차 가열 곡선을 기록하였다.
- <163> 최고 인장 강도 및 파단 신장도를 ASTM D-638-03에 따라 측정하였다. 두 측정은 다이-컷 D638형 IV 시료상에서 23 °C에서 수행되었다.
- <164> 표면 장력은 DIN 53364 (1986)에 따라 측정하였다. 28 내지 56 mN/m의 범위로 시판되는 한정된 표면 장력의 유체인 아르코테크(Arcotec) 시험 잉크를 사용하였다.
- <165> 시트 경도 특성은 ASTM D2240-05에 따라 측정하였다. 인장력 특성은 표준 시험법 ASTM D638-03에 따라 측정하였다.
- <166> 용융 장력은 온도 190 °C에서 피트페르트 레오텐스 상의 선택된 중합체 샘플에 대해 측정하였다. 레오텐스는 일정한 속력으로 모세관 다이로부터 용융 압출 스트랜드를 밀어내는 2개의 맞물림 회전 휠로 구성된다. 휠에는 휠이 가속됨에 따라 용융물의 응력 응답을 측정하기 위한 분동이 장착되어 있다. 휠은 스트랜드가 파열될 때까지 가속시킨다. 스트랜드를 파단시키는 힘은 센티뉴턴(cN) 단위의 용융 장력으로 얻어진다.
- <167> $RR(V_{0.1}/V_{100})$ 은 레오메트릭 사이언티픽 인크.(Rheometric Scientific, Inc.)의 ARES(Advanced Rheometric Expansion System) 동역학적 분광기(DMS)로 용융 레올로지 기술을 사용하여 샘플을 시험하여 측정하였다. 샘플을 2 밀리미터(mm) 간격을 둔 25 mm 직경의 평행 판 고정물 및 동적 주파수 모드를 사용하여 190 °C에서 시험하였다. 변형률 8%, 및 0.1 rad/sec부터 100 rad/sec까지 증분적으로 늘어나는 진동수를 사용하여, 주파수의 각 10 단위마다 5개의 데이터 지점을 취하여 분석하였다. 각 샘플(펠릿 또는 베일(bale))은 180 °C에서 1분간 20,000 psi(137.9 메가파스칼(MPa))의 압력하에 1/8 인치(0.049 cm) 두께의 3 인치(1.18 센티미터(cm)) 플라크로 압축 성형된 것이다. 플라크는 실온으로 켄칭 및 냉각(1분에 걸쳐)된다. 25 mm 플라크를 더 큰 플라크의 중심 부분에서 잘라낸다. 이어서 이들 25 mm 직경의 분취분을 190 °C에서 ARES 내로 삽입하고, 검사 개시 전에 5분간 평형화시킨다. 샘플을 분석하는 동안 질소 환경에 두어 산화 분해를 최소화시킨다. 데이터 환산 및 취급은 ARES2/A5:RSI 오케스트레이터(Orchestrator) 윈도우 95 기반 소프트웨어 패키지에 의해 수행된다. RR은 점도 대 전단률 곡선의 비율을 측정한다.
- <168> 혼성 중합체 무니 점도(MV)(125 °C에서의 ML_{1+4})는 검사 및 재료 시험에 관한 미협회 D1646-94(ASTM D1646-94)에 따라 측정하였다. PRR은 상기 제공된 식에 따른 MV 및 RR로부터 계산된다. ML은 무니 대형 로터를 가리킨다. 이 무니 점도는 또한 현재의 시험 방법인 ASTM D1646-04에 따라 측정할 수 있다. 이 점도계는 몬산토(Monsanto) MV2000 장치이다.
- <169> 상기 논의한 바와 같이 레올로지 변성된, 실질적으로 겔을 함유하지 않는 열가소성 엘라스토머 조성물과 관련하여, 다음의 정의 및 시험 방법을 적용한다.
- <170> 본원에 사용된 전단 담화 지수(STI)는 소정의 저전단률에서의 중합체 점도를 소정의 고전단률에서의 중합체 점도로 나눈 비율이다. 에틸렌/알파 올레핀(EAO) 중합체의 경우, 통상적인 STI 시험 온도는 190 °C이다. 중합체 점도는 통상 초당 0.1 내지 100 라디안(rad/sec)의 동적 스위프하에, 동역학적 분광기(예컨대 레오메트릭스사로 부터의 RMS-800 또는 ARES)를 사용하여 0.1 내지 100 rad/sec 범위의 전단률 및 질소 분위기하 190 °C에서, 푸아즈(dyne-초/제곱센티미터(d-sec/cm²)) 단위로 측정한다. 전단 담화 지수는 "100 rad/sec에서의 중합체 점도"에 대한 "0.1 rad/sec에서의 중합체 점도"의 비율이다.
- <171> 본원에 사용된 용융 강도(MS)는 33초의 역수(sec⁻¹)의 일정한 전단률로 모세관 레오미터 다이로부터 압출된 중합체 용융물의 용융 필라멘트를 초당 1 cm(cm/sec)의 초기 속도에서부터 0.24 cm/sec의 비율로 가속시키는 1쌍의 닙 롤러에 의해 신장시키면서 상기 용융 필라멘트에서 측정된 최고 인장력(단위 센티뉴턴[cN])이다. 용융 필라멘트는 바람직하게는 인스트론 모세관 레오미터의 배럴 내에 충전된 중합체 10 그램(g)을 가열하고, 이 중합체를 190 °C에서 5분간 평형을 이루게 한 다음, 이 중합체를 직경 0.21 cm 및 길이 4.19 cm의 모세관 다이를 통해 피스톤 속도 2.54 cm/분으로 압출시켜 생성한다. 인장력은 바람직하게는 필라멘트가 모세관 다이를 빠져 나가는 지점에서 바로 10 cm 아래에 닙 롤러가 위치하도록 한 피트페르트 레오텐스로 측정한다.
- <172> 본원에 사용된 고화 온도 (ST)는 중합체를 먼저 10 °C/분의 속도로 상온에서 온도 200 °C까지 가열하고 나서 10

℃/분의 속도로 온도 -30 ℃가 냉각시킨 후, 통상 10 ℃/분의 속도로 온도 200 ℃까지 재가열하는, 예컨대TA 인스트루먼트즈 인크.가 시판하는 시차 주사 열량계(DSC)로 냉각 도중 측정된 최고 온도 피크 흡열의 온도(단위 ℃)이다.

<173> 본원에 사용된 서비스 온도 상한(UST)은 열기계적 분석기(TMA)의 침투 탐침이 두께 2 내지 3 밀리미터(mm)의 시료를 깊이 900 마이크로미터(μm)까지 관통했을 때의 온도이다. 적합한 TMA는 TA 인스트루먼트즈 인크.에서 제조한 것이다. 1 뉴턴(N)의 힘을 침투 탐침에 가하여, 온도가 5 ℃/분의 속도로 경사지는 챔버 내의 시료 표면에 탐침이 위치하도록 한다.

<174> 하기 실시예는 본 발명을 예시하지만, 명시적으로든 암시적으로든 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

실시예

<175> 실험 실시예

<176> 조성물

<177> 실험 조성물을 표 2에 열거한다.

<178> ENR86(또는 EAO-2)는 랜덤 에틸렌/부텐-1 공중합체이고, 표 1(EAO-2 참조)에 기재되어 있다.

<179> TPU35는 밀도 1.0 g/cc 미만, Tg -35 ℃ 및 연화점 90 ℃의 폴리부타디엔 디올계 폴리우레탄이다. TPU35는 35 중량%의 경질 세그먼트를 갖고, 용융 지수(I₂)가 17 g/10분(ASTM D-1238, 190 ℃/2.16 kg)이다.

<180> 조성물 1 및 2는 조성물 3(TPU 75 중량%) 및 조성물 4(ENR86 100%)에 비해 우수한 광택값을 나타내며, 이는 양 성분들의 임계 수준이 광택을 감소시키는데 필요함을 나타낸다. 조성물은 상용화제를 함유하지 않았다.

표 2

조성 및 물성 (양은 중량%)

조성물	1	2	3	4
ENR86	75%	50%	25%	100%
TPU35 (17 MI)	25%	50%	75%	0
인장력, MPa, 기계 방향	17	13	17	34.9
인장력, MPa 횡방향	14.9	11.2	11	32.3
신장도, % 기계 방향	125	100	145	750
신장도, % 횡방향	130	105	130	760
다이 C 인열, ibf/인치	80	67.3	58	77.8
%광택, 60도	3.1	6.4	61.4	104
표면 장력, dynes/cm	44	46	41	28
DSC, Tc	79.85	79.75	79.26	78.3
DSC, Tm	92.73	93.15	92.73	93
DSC, % 결정도	14.09	11.87	7.551	29
밀도, g/cc	0.9185	0.9415	0.9649	0.901
I ₂ (190°C / 2.16 hg)	0.89	4.481	11.509	<0.5
I ₁₀ (190°C / 10.0 kg)	11.01	33.65	78.68	3.9

<181>

<182> 대표적인 블렌딩 및 시트 압출

<183> TPU35(17 MI)를 밤새 80 ℃에서 건조시킨 다음 ENR86과 텀블(tumble) 블렌딩하였다. 이어서 텀블 블렌딩된 혼합물을 하기 표 3의 조건을 사용하여 WP-ZSK-25 압출기상에서 배합(용융 균질화)시켰다. 압출기 조건은 다음과 같았다: 대역 1 = 90, 대역 2 = 120, 대역 3 = 130, 대역 4 = 130, 대역 5 = 130, 대역 6 = 130, 대역 7 = 130, 다이(대역 8) = 140 (모든 단위는 ℃).

표 3

배합 조건

	#1 (75/25 ENR86/TPU35)	#2 (50/50 ENR86/TPU35)	#3 (25/75 ENR86/TPU35)
압출기, RPM	400	550	250
% 토크	67	73	85
다이 압력, psi	224	500	900
용융 온도, °C	213	194	166

<184>

<185>

시트로의 압출은 배합 단계 이후 몇 주간 일어났다. 따라서, 압출 전에, 배합된 블렌드를 80 °C에서 밤새 건조시켜 수분(이러한 수분은 시트 제조 도중 블리스터링을 유발함)을 제거한 후에 블렌드를 0.010-0.015 인치 두께의 시트로 압출하였다. 시트 압출 조건은 다음과 같았다: 3롤 적층, 킬리온(Killion) 압출기, 대역 1 = 140, 대역 2 = 166, 대역 3 = 177, 대역 4 = 182, 다이 = 175 (모든 단위는 °C); 20 mm 두께 시트 제조.

<186>

압출된 시트는 종래의 TPO 시트보다 광택이 낮은 것으로 관찰되었고 (광택이 낮은 것이 바람직한 일부 경우에 유리), 시트는 종래의 TPO 시트보다 내긁힘/손상성이 양호했다. 또한, 50/50 조성물은 후술하는 바와 같이 폴리우레탄 발포체에 대해 우수한 접착성을 가졌다.

<187>

추가 조성물

<188>

추가 조성물을 하기 표 4에 제공한다. 이들 조성물은 하기 표 5에 나타난 조건하에 성분을 2축 압출기로 공급하여 시트를 형성함으로써 제조되었다.

표 4

추가 조성물

조성물	5	6	7
ENR86 (중량%)	75%	63%	50%
TPU35 (1 MI) (중량%)	25%	37%	50%
인장력, MPa, 기계 방향	15.8	11.0	7.9
인장력, MPa 횡방향	14.7	7.9	5.4
신장도, % 기계 방향	390	500	240
신장도, % 횡방향	602	500	300
다이 C인열, MD, N/mm	68.4	57	52
다이 C인열, CD, N/mm	27.5	30.5	15.1
쇼어 A 경도	77	78	54
표면 장력 dynes/cm	44	46	41
DIN 마모, mm ³ 손실	78	218	441
%60 광택(그레이닝 면)	4.3	4.6	4.6
%60 g 광택(매끈한 면)	4.7	5.0	5.7
표면 장력-매끈한 면	42	48	38

<189>

표 5

가공 조건

샘플	5-7
압출기	W-P ZSK 25
대역 1 °C	140
대역 2°C	170
대역 3°C	175
대역 4°C	180
대역 5°C	180
대역 6°C	180
대역 7°C	180
대역 8°C	
다이 °C	190
RPM	500
% 토크	65
amps	
다이 압력 (psi)	435
용융점°C	214
Lbs./hr.	50

<190>

<191>

표 4의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 조성물은 높은 신장도 값 및 우수한 인장 강도를 비롯하여 우수한 기계적 특성을 갖고 있었다. 조성물(시트)은 또한 광택값이 낮았다. "50 중량%" ENR86을 함유하는 조성물에 비해, 각각 "63 중량%" 및 "75 중량%" ENR86을 함유하는 조성물이 더 양호한 인장력 및 신장도 특성을 나타냈다.

<192>

접착성 시험

<193>

대표적 절차

<194>

상기 표 2에 기재된 바와 같은 50/50 [ENR86/TPU35(17MI)] 조성물의 압출 시트(20 cm x 20 cm)를 개별적인 자동차 계기판 커버 스킨의 배면에 고정시켰다. 스킨을 단단한 사출 성형 기판을 갖는 발포체 금형에 삽입하였다. 폴리우레탄 발포체를 스킨과 기판 사이에 사출하였다. 샘플을 약 24시간 동안 경화시킨 후 시험하였다. 이어서, 샘플에 발포체 박리 시험을 행하였다.

<195>

샘플을 ISO2411, 포드 실험실 시험 방법(FLTM) BN-151-06에 따라, 하기 시험 조건을 사용하여 시험하였다.

<196>

a) 실온 23 °C

<197>

b) 손으로 들고 하는 시험 방법

<198>

c) 샘플 폭 - 25 mm

<199>

d) 재료당 샘플 3개

<200>

e) 측정 단위: 미터당 뉴턴

<201>

f) 최소 성능: 175N

<202>

g) 재료 #1: 50/50 ENR86/TPU35

<203>

h) 재료 #2: 레노솔(Renosol) 폴리우레탄 발포체, 10 파운드 밀도

<204>

i) 시험 장치: 차틸론(Chatillon) 디지털 소형 힘 게이지, 모델 DFIS-50, s/n 25546 (교정 마감일 2005년 3월 15일)

<205>

접착성 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

발포체 접착성 결과

재료 블렌드	접착 결과
75% ENR86 / 25% TPU35 (17MI)	360N 통과
50% ENR86 / 50% TPU35 (17MI)	334N 통과 100% 접착 발포체 불량
25% ENR86 / 75% TPU35 (17MI)	340N 통과 100% 접착 발포체 불량

<206>

<207>

상기 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 시험된 모든 샘플은 발포체에 대해 강한 접착성을 나타냈다. 도 1은 대표 샘플(50/50 ENR86/TPU35(17MI))의 표면 영역을 나타낸다. 도 1에 나타난 바와 같이, 불량은 폴리우레탄 발포체 내에서 사실상 100% 접착이었다. 이 결과는 본 발명의 조성물로부터 형성된 시트와, 발포체간의 강한 접착성의 증거이다.

<208>

이 시험 절차를, 압출 시트 대신 50/50 조성물의 압축 성형 시트를 사용한 것 이외에는 동일하게 반복하였다. 이 경우, 폴리우레탄 발포체 내에서 75% 접착 불량이 관찰되었고, 시트/발포체 계면에서 25% 접착 불량이 관찰되었다. 이 결과 또한 본 발명의 조성물로부터 형성된 시트와, 폴리우레탄 발포체간의 강한 접착성의 증거이다.

<209>

모폴로지

<210>

표 2에 기재된 바와 같이 50/50, 75/25 및 25/75 [ENR86/TPU35(17MI)] 조성물로부터 제조된 압출 시트의 모폴로지를 투과 전자 현미경법(TEM)으로 시험하였다. 현미경 사진을 도 3 내지 8로 나타낸다.

<211>

샘플 제조, 분석 및 결과

<212>

샘플을 시트 중심 근처에서 잘라 내고, 코어에서 흐름 방향에 평행하게 트리밍하였다. 트리밍한 블록을 떼어내고, FCS 동결절단(cryosectioning) 챔버가 장착된 라이카(Leica) UCT 마이크로톰상에서 다이아몬드 나이프로 구획하였다. 이 구획은 -70 °C에서 약 100 nm 두께로 잘라졌다. 구획을 400 메쉬 순동 그리드상에 놓고, 0.5% 루테늄 테트라옥시드 수용액의 증기상에 약 10분간 후착색하였다.

<213>

TEM - 명시야 TEM 이미징을 100 kV 가속 전압으로 구동되는 JEOL JEM-1230 투과 전자 현미경상에서 행하였다. 이미지는 가탄(Gatan) 791 및 794 디지털 카메라를 사용하여 캡처하였고, 어도비 포토샵(Adobe Photoshop) 7.0 소프트웨어를 사용하여 처리하였다. 결과는 다음과 같다.

<214>

도 3 및 4는 50/50 [ENR86/TPU35(17MI)] 조성물에 해당한다. 이미지는 모폴로지가 TPU 매트릭스 내에 분산된, 길이 범위 0.5 마이크로미터 내지 18 마이크로미터 초과의 분리된 ENR 도메인을 갖는 연속 TPU 매트릭스로 이루어짐을 나타냈다. EO 도메인 내의 음영 부분은 TPU 폐색이고, 구획 중 가장 밝은 영역은 두 수지의 부분 탈결합으로 인한 구멍이다.

<215>

도 5 및 6은 75/25 [ENR86/TPU35(17MI)] 조성물에 해당한다. 이미지는 모폴로지가 ENR 매트릭스 내에 분산된, 길이 범위 0.5 마이크로미터 내지 29 마이크로미터 초과의 배향된 TPU 도메인을 갖는 연속 ENR 매트릭스로 이루어짐을 나타냈다. 가장 밝은 영역(화살표로 지시)은 두 수지의 일부 탈결합으로 인한 구멍이다.

<216>

도 7 및 8은 25/75 [ENR86/TPU35(17MI)] 조성물에 해당한다. 이미지는 모폴로지가 TPU 매트릭스 내에 분산된, 길이 범위 0.5 마이크로미터 내지 8.7 마이크로미터의 비배향된 ENR 도메인을 갖는 연속 TPU 매트릭스로 이루어짐을 나타냈다. 가장 밝은 영역(화살표로 지시)은 두 수지의 일부 탈결합으로 인한 구멍이다.

<217>

이들 샘플에서는, 두 상 사이에서 계면 탈결합 또는 인출이 거의 없는 것으로 관찰되었다. 통상적으로 많은 정도의 계면 탈결합 또는 인출이 비상용화된 폴리올레핀/폴리우레탄 블렌드에서 관찰되기 때문에, 이러한 결과는 예측할 수 없었던 발견이다.

<218>

용융 강도

<219>

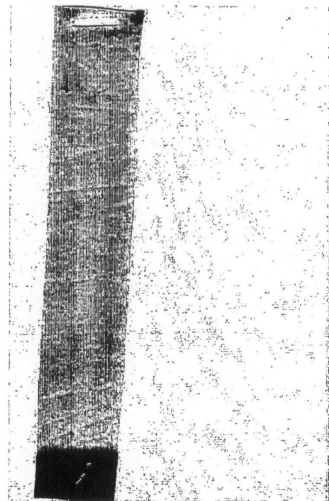
50/50 [ENR86/TPU35(17MI)]의 용융 강도는 0에 가까운 것부터 약 2 cN까지 다양하다. 이 조성물은 고용융 강도 열가소성 폴리올레핀 상에 접착제 이재(backing)로 적합하다. 이러한 접착제 이재는 열가소성 폴리올레핀과 공압출될 수 있고, 두께가 0.001 내지 0.005 인치일 수 있다.

도면의 간단한 설명

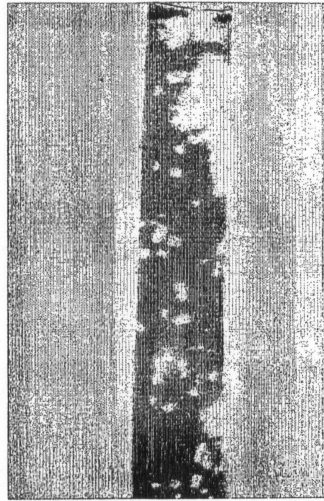
- <14> 도 1은 에틸렌/부텐-1 랜덤 공중합체 및 폴리부타디엔 디올계 폴리우레탄을 함유하는 조성물로부터 제조된 압출 시트를 함유하고, 폴리우레탄 발포체에 부착된 발포체 샘플에 대한 발포체 박리 시험으로부터의 표면 결과를 나타낸다.
- <15> 도 2는 에틸렌/부텐-1 랜덤 공중합체 및 폴리부타디엔 디올계 폴리우레탄을 함유하는 조성물로부터 제조된 압축 성형 시트를 함유하고, 폴리우레탄 발포체에 부착된 발포체 샘플에 대한 발포체 박리 시험으로부터의 표면 결과를 나타낸다.
- <16> 도 3 및 4는 50/50 에틸렌/부텐-1 랜덤 공중합체/폴리부타디엔 디올계 폴리우레탄 조성물의 압출 블렌드의 투과 전자 현미경 사진을 나타낸다.
- <17> 도 5 및 6은 75/25 에틸렌/부텐-1 랜덤 공중합체/폴리부타디엔 디올계 폴리우레탄 조성물의 압출 블렌드의 투과 전자 현미경 사진을 나타낸다.
- <18> 도 7 및 8은 25/75 에틸렌/부텐-1 랜덤 공중합체/폴리부타디엔 디올계 폴리우레탄 조성물의 압출 블렌드의 투과 전자 현미경 사진을 나타낸다.

도면

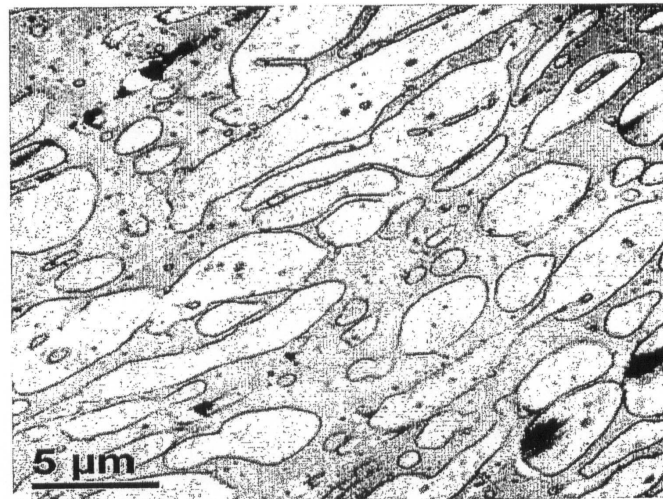
도면1



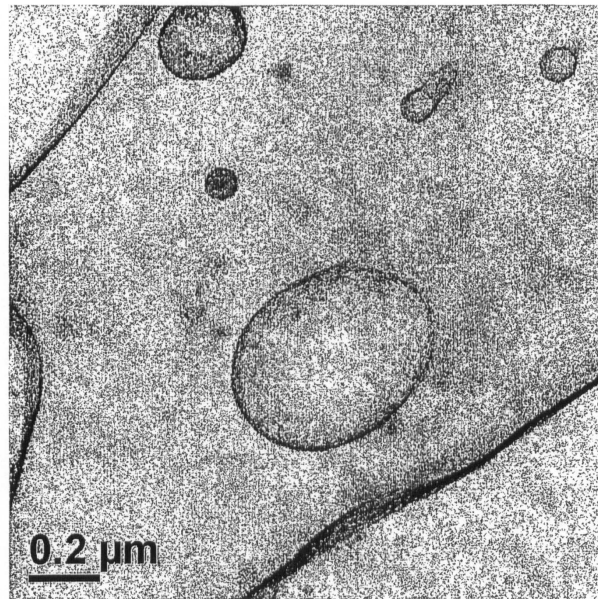
도면2



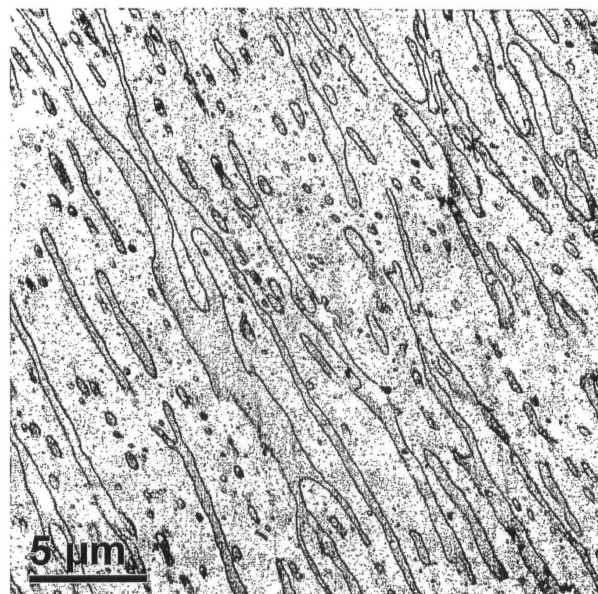
도면3



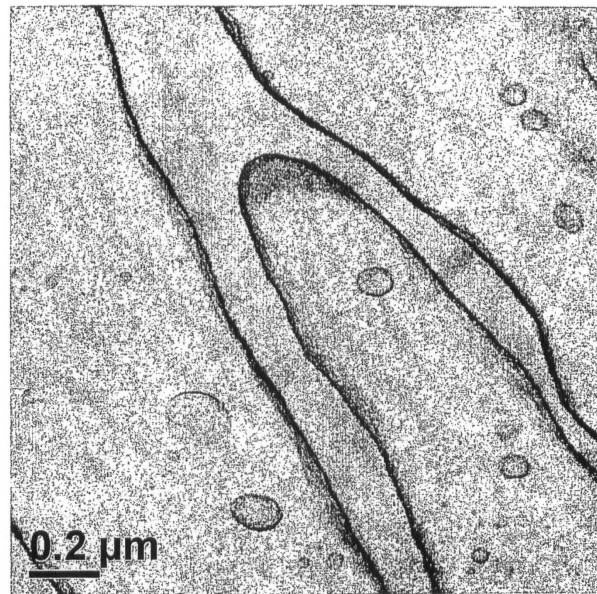
도면4



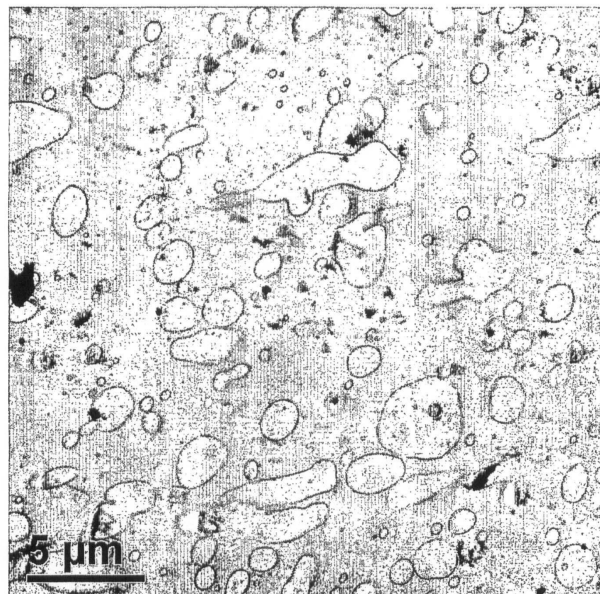
도면5



도면6



도면7



도면8

