

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2009-0082156 2009년07월29일
(51) Int. Cl. C08G 18/28 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/72 (2006.01) B29C 47/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0006211 (22) 출원일자 2009년01월23일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 10 2008 006 003.8 2008년01월25일 독일(DE)		(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게 독일 데-51368 레버쿠젠 (72) 발명자 페어링스, 헨리쿠스 독일 42699 줄링엔 뢰도르퍼 스트라쎄 66 샤피크, 파이잘 독일 41564 카르스트 페를레베르거 스트라쎄 26 브로이호, 마르쿠스 독일 41836 휘켈호펜 노흘만스트라쎄 29 (74) 대리인 양영준, 위혜숙	

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 낮은 흐림도 및 양호한 가공성을 가지는 투명한 열가소성 폴리우레탄, 그의 제조 방법, 및 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 (a) 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함하는 디이소시아네이트 성분; (b) (b1) 1,4-디(β -히드록시에틸) 히드로퀴논 및 (b2) 2개의 OH기 사이에 2개 또는 3개의 탄소 원자 사슬 길이를 가지는 디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 사슬 연장제로 이루어지며, 사슬 연장제 (b1)과 사슬 연장제 (b2)의 몰 비가 10:1 내지 1:4인 사슬 연장 성분; 및 (c) 수 평균 분자량이 450 내지 10000 g/몰이고, 제레비티노프-활성 수소 원자의 평균 수가 1.8개 이상 내지 3.0개 이하인 1종 이상의 폴리올 성분을 반응시키는 것을 포함하며, 여기서 성분 (a) 내의 이소시아네이트기와 성분 (b) 및 (c) 내의 이소시아네이트 반응성 기의 비가 0.9:1 내지 1.1:1인 방법에 의해 제조되는, 양호한 가공성을 가지고 ASTM D-1003 흐림도 값이 10% 미만인 광안정성 열가소성 폴리우레탄을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함하는 디이소시아네이트 성분;
- (b) (b1) 1,4-디(β -히드록시에틸) 히드로퀴논 및 (b2) 2개의 OH기 사이에 2개 또는 3개의 탄소 원자 사슬 길이를 가지는 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 사슬 연장제로 이루어지며, 사슬 연장제 (b1)과 사슬 연장제 (b2)의 몰 비가 10:1 내지 1:4인 사슬 연장 성분; 및
- (c) 수 평균 분자량이 450 내지 10000 g/몰이고, 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 수소 원자의 평균 수가 1.8개 이상 내지 3.0개 이하인 1종 이상의 폴리올 성분을 반응시키는 것을 포함하며, 여기서 성분 (a) 내의 이소시아네이트기와 성분 (b) 및 (c) 내의 이소시아네이트 반응성기의 비가 0.9:1 내지 1.1:1인 방법에 의해 제조되는, ASTM D-1003 흐림도 값(haze value)이 10% 미만인 광안정성 열가소성 폴리우레탄.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방법이 (d) 촉매; (e) 폴리우레탄을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양의 광 안정화제; (f) 첨가제 및 보조 물질; 및 (g) 사슬 연장제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가 성분의 존재하에 (a), (b) 및 (c)를 반응시키는 것을 포함하는 것인 광안정성 열가소성 폴리우레탄.

청구항 3

제1항에 있어서, 1종 이상의 폴리올 성분의 수 평균 분자량이 450 내지 6000 g/몰인 광안정성 열가소성 폴리우레탄.

청구항 4

제1항에 있어서, 1종 이상의 폴리올 성분의 수 평균 분자량이 600 내지 4500 g/몰인 광안정성 열가소성 폴리우레탄.

청구항 5

제1항에 있어서, 디이소시아네이트 성분이 30 몰% 이하의 제2 지방족 디이소시아네이트를 더 포함하는 것인 광안정성 열가소성 폴리우레탄.

청구항 6

제1항에 있어서, 1종 이상의 사슬 연장제 (b2)가 1,2-에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 디올을 포함하는 것인 광안정성 열가소성 폴리우레탄.

청구항 7

- (a) 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 30 몰% 이하의 제2 지방족 디이소시아네이트를 포함하는 디이소시아네이트 성분;
- (b) (b1) 1,4-디(β -히드록시에틸) 히드로퀴논 및 (b2) 1,2-에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 사슬 연장제로 이루어지며, 사슬 연장제 (b1)과 사슬 연장제 (b2)의 몰 비가 10:1 내지 1:4인 사슬 연장 성분; 및
- (c) 수 평균 분자량이 600 내지 4500 g/몰이고, 제레비티노프-활성 수소 원자의 평균 수가 1.8개 이상 내지 3.0개 이하인 1종 이상의 폴리올 성분을 반응시키는 것을 포함하며, 여기서 성분 (a) 내의 이소시아네이트기와 성분 (b) 및 (c) 내의 이소시아네이트 반응성기의 비가 0.9:1 내지 1.1:1인 방법에 의해 제조되는, ASTM D-1003 흐림도 값이 10% 미만인 광안정성 열가소성 폴리우레탄.

청구항 8

제1항에 따른 폴리우레탄을 포함하는 광안정성 투명 성형품.

청구항 9

제7항에 따른 폴리우레탄을 포함하는 광안정성 투명 성형품.

청구항 10

- (i) 제1항에 따른 폴리우레탄을 제공하고;
 - (ii) 폴리우레탄을 사출 성형하는 것
- 을 포함하는, 광안정성 투명 성형품의 제조 방법.

청구항 11

- (i) 제1항에 따른 폴리우레탄을 제공하고;
 - (ii) 폴리우레탄을 압출하는 것
- 을 포함하는, 광안정성 투명 성형품의 제조 방법.

청구항 12

- (i) 제7항에 따른 폴리우레탄을 제공하고;
 - (ii) 폴리우레탄을 사출 성형하는 것
- 을 포함하는, 광안정성 투명 성형품의 제조 방법.

청구항 13

- (i) 제7항에 따른 폴리우레탄을 제공하고;
 - (ii) 폴리우레탄을 압출하는 것
- 을 포함하는, 광안정성 투명 성형품의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 일반적으로 ASTM D 1003에 따른 흐림도가 10% 미만이고, 양호한 공업적 가공성을 가지는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기재로 하는 광안정성 투명 열가소성 폴리우레탄 성형 조성물, 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 열가소성 폴리우레탄 (TPU)은 그의 양호한 엘라스토머 특성 및 열가소성 가공성으로 인해 공업적으로 매우 중요하다. 문헌 [Kunststoff Handbuch [G. Becker, D. Braun], volume 7, "Polyurethane", Munich, Vienna, Carl Hanser Verlag, 1983]은 예를 들어 TPU의 제조, 특성 및 적용의 개관을 제공한다.
- <3> TPU는 주로 선형 폴리올 (마크로디올), 예컨대 폴리에스테르 디올, 폴리에테르 디올 또는 폴리카르보네이트 디올, 유기 디이소시아네이트 및 주로 2관능성인 단쇄 알콜 (사슬 연장제)로 구성된다. 이는 연속적으로 또는 불연속적으로 제조될 수 있다. 최상의 공지된 제조 공정은 벨트 공정 (예를 들어, 영국 특허 공보 GB1057018호) 및 압출기 공정 (예를 들어, 독일 특허 공보 DE1964834호)이며, 상기 각각의 전문은 본원에 참고로 인용한다.
- <4> 열가소성으로 가공가능한 폴리우레탄 엘라스토머는 단계적으로 (예비중합체 계량 방법) 또는 한 단계에서 모든 성분의 동시 반응 (원-샷(one-shot) 계량 방법)에 의해 제조할 수 있다.
- <5> 지방족 광안정성 투명 물질의 사용에서는, H₁₂-MDI를 기재로 하는 물질이 주로 사용되나, 이것은 셋팅 거동이 떨

어지는 단점을 가진다. 따라서, 예를 들어 HDI (헥사메틸렌 디이소시아네이트)와 같은 다른 물질을 기재로 하는 지방족 광안정성 투명 TPU가 디이소시아네이트로서 바람직하나, 이 TPU는 이러한 적용을 위해서는 너무 흐리다.

<6> 전문을 본원에 참고로 인용하는 국제 특허 공보 WO 02/050151호는 에틸렌 옥사이드 폴리올, 또는 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 폴리올과 혼합 사슬 연장제를 기재로 하는 투명 TPU를 기재하며, 여기서 사슬 연장 성분 중 하나는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 또는 1,3-프로판디올 군으로부터 선택된다. 실시예에서는, 광안정성이 아닌 방향족 이소시아네이트를 기재로 하는 TPU만이 기재되어 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 본 발명은 일반적으로 ASTM D 1003에 따른 흐림도(haze)가 10% 미만이고 양호한 공업적 가공성을 가지는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재 광안정성 투명 열가소성 폴리우레탄 성형 조성물, 및 그의 용도에 관한 것이다.

<8> 본 발명의 다양한 실시양태에 따른 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재 열가소성 광안정성 폴리우레탄 (TPU)은 ASTM D-1003에 따른 10% 미만의 흐림도 값을 나타내는 동시에 양호한 공업적 가공성을 나타낸다.

<9> 따라서, 본 발명은

<10> a) 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (1,6-HDI) 및 임의로는 1,6-HDI와 상이한 다른 지방족 디이소시아네이트,

<11> b) b1) 1,4-디(β-히드록시에틸) 히드로퀴논 및

<12> b2) 2개의 OH기 사이의 사슬 내에 2개 또는 3개의 탄소 원자를 가지는 디올로 이루어진 1종 이상의 사슬 연장제

<13> 로 이루어지며, 사슬 연장제 b1)과 사슬 연장제 b2)의 몰 비가 10:1 내지 1:4인 사슬 연장 성분,

<14> c) 수 평균 분자량이 450 내지 10000 g/몰이고 평균적으로 1.8개 이상 내지 3.0개 이하의 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 수소 원자를 가지는 1종 이상의 폴리올 성분으로부터, 임의로는

<15> d) 촉매의 존재하에

<16> e) 열가소성 폴리우레탄을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 광 안정화제,

<17> f) 임의로는 첨가제 및/또는 보조 물질,

<18> g) 임의로는 사슬 종결제를 첨가하여 얻을 수 있으며, 여기서 성분 a) 내의 이소시아네이트기의 수와 성분 b), c) 및 임의로는 g) 내의 이소시아네이트에 대해 반응성인 기의 수의 비는 0.9:1 내지 1.1:1인, ASTM D-1003에 따른 흐림도가 10% 미만인 광안정성 열가소성 폴리우레탄을 포함한다.

<19> 본 발명의 한 실시양태는

<20> (a) 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함하는 디이소시아네이트 성분;

<21> (b) (b1) 1,4-디(β-히드록시에틸) 히드로퀴논 및 (b2) 2개의 OH기 사이에 2개 또는 3개의 탄소 원자 사슬 길이를 가지는 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 사슬 연장제로 이루어지며, 사슬 연장제 (b1)과 사슬 연장제 (b2)의 몰 비가 10:1 내지 1:4인 사슬 연장 성분; 및

<22> (c) 수 평균 분자량이 450 내지 10000 g/몰이고 제레비티노프-활성 수소 원자의 평균 수가 1.8개 이상 내지 3.0개 이하인 1종 이상의 폴리올 성분을 반응시키는 것을 포함하며, 여기서 성분 (a) 내의 이소시아네이트기와 성분 (b) 및 (c) 내의 이소시아네이트-반응성기의 비가 0.9:1 내지 1.1:1인 방법에 의해 제조되는, ASTM D-1003 흐림도 값이 10% 미만인 광안정성 열가소성 폴리우레탄을 포함한다.

<23> 본 발명의 또 다른 실시양태는 본 발명에 따른 폴리우레탄을 포함하는 광안정성 투명 성형품을 포함한다.

<24> 본 발명의 다른 실시양태는 (i) 제1항에 따른 폴리우레탄을 제공하고; (ii) 폴리우레탄을 사출 성형 및/또는 압출하는 것을 포함하는, 광안정성 투명 성형품의 제조 방법을 포함한다.

과제 해결수단

- <25> 본원에 사용되는, 단수형 용어들은 본원에서 표현 및/또는 문맥이 명백히 다르게 지시되어 있지 않다면 "하나 이상" 및 "적어도 하나"와 상호교환적으로 사용된다. 따라서, 예를 들어, 본원 또는 첨부된 청구범위에서 "사슬 연장 성분"에 대한 언급은 단일 사슬 연장 성분 또는 1종 초과와 사슬 연장 성분을 지칭할 수 있다. 또한, 모든 숫자값은 달리 구체적으로 언급되어 있지 않다면 "약"이라는 단어에 의해 수식되는 것으로 이해된다.
- <26> 주성분으로서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 이외에, 이차 성분 (30 몰% 이하)으로서 하기 지방족 디이소시아네이트를 유기 디이소시아네이트 a)로 사용할 수 있다: 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트; 시클로지방족 디이소시아네이트, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-시클로헥산 디이소시아네이트 및 1-메틸-2,6-시클로헥산 디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물. 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트가 바람직하게 사용된다. 상기 디이소시아네이트는 단독으로 또는 서로와의 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 이들은 또한 15 몰% 이하 (총 이소시아네이트 성분 기준)의 폴리이소시아네이트와 함께 사용할 수 있으나, 폴리이소시아네이트는 여전히 열가소성 가공성 생성물을 생성하는 양으로만 첨가할 수 있다.
- <27> 바람직하게는 1,2-에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 2개의 OH기 사이에 2개 또는 3개의 탄소 원자가 있는 디올 [$\text{HO}-(\text{C}(\text{R}')(\text{R}))_n-\text{OH}$ 또는 $\text{HO}-(\text{C}(\text{R}')(\text{R}))_n-\text{OH}$ (식 중, R' 및 R"은 서로 독립적으로 1 내지 6 C 원자가 있는 알킬기임)]을 사슬 연장제 b2)로 사용하며, 여기서 사슬 연장제 b1)과 사슬 연장제 b2)의 몰 비는 10:1 내지 1:4이다.
- <28> 평균적으로 1.8개 이상 내지 3.0개 이하의 제비티노프-활성 수소 원자 및 450 내지 10000의 수 평균 분자량 M_n 을 가지는 성분을 성분 c)로서 사용한다.
- <29> 특히, 2개 내지 3개, 바람직하게는 2개의 히드록실기를 가지는 화합물이 바람직하며, 특히 수 평균 분자량 M_n 이 450 내지 6000인 것, 특히 바람직하게는 수 평균 분자량 M_n 이 600 내지 4500인 것, 히드록실기를 가지는 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리카르보네이트가 특히 바람직하다. 제조 결과, 폴리올은 종종 소량의 비선형 화합물을 함유한다. 따라서, "실질적으로 선형인 폴리올"이라는 표현이 종종 사용된다. 폴리에스테르 디올, 폴리에테르 디올, 폴리카르보네이트 디올 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.
- <30> 적합한 폴리에테르 디올은 알킬렌 라디칼 내에 2개 내지 4개의 탄소 원자가 있는 1종 이상의 알킬렌 옥사이드를 결합된 2개의 활성 수소 원자를 함유하는 출발물질 분자와 반응시켜 제조할 수 있다. 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 에피클로로히드린 및 1,2-부틸렌 옥사이드 및 2,3-부틸렌 옥사이드를 알킬렌 옥사이드로 들 수 있다. 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 1,2-프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 혼합물이 바람직하게 사용된다. 알킬렌 옥사이드는 단독으로, 교대하여 차례로 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 물, 아미노 알콜, 예를 들어 N-메틸 디에탄올아민과 같은 N-알킬-디에탄올아민, 및 에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올과 같은 디올을 출발물질 분자로 고려한다. 출발물질 분자의 혼합물을 또한 임의로 사용할 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 테트라히드로푸란의 히드록실기 함유 중합 생성물이다. 2관능성 폴리에테르를 기준으로 0 내지 30 중량%의 양의 3관능성 폴리에테르를 또한 사용할 수 있으나, 여전히 열가소성으로 가공가능한 생성물을 생성하도록 하는 양으로만 사용한다. 실질적으로 선형인 폴리에테르 디올의 수 평균 분자량 M_n 은 바람직하게는 450 내지 6000이다. 이들은 단독으로 및 서로와의 혼합물의 형태로 모두 사용할 수 있다.
- <31> 적합한 폴리에스테르 디올은 예를 들어 2개 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 디카르복실산, 및 다가 알콜로부터 제조할 수 있다. 예를 들어, 지방족 디카르복실산, 예컨대 석신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산 및 세바스산, 또는 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산을 디카르복실산으로 고려한다. 디카르복실산은 단독으로 또는 혼합물로, 예를 들어 석신산, 글루타르산과 아디프산 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 폴리에스테르 디올의 제조를 위해 디카르복실산 대신에 상응하는 디카르복실산 유도체, 예컨대 알콜 라디칼 내에 1개 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 카르복실산 디에스테르, 카르복실산 무수물 또는 카르복실산 클로라이드를 사용하는 것이 임의로는 유리할 수 있다. 다가 알

콜의 예는 2개 내지 10개, 바람직하게는 2개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 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 또는 디프로필렌 글리콜이다. 목적하는 특성에 따라, 다가 알콜은 단독으로 또는 서로와의 혼합물로 사용할 수 있다. 카르본산과 상기 디올, 특히 4개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 것, 예컨대 1,4-부탄디올 또는 1,6-헥산디올의 에스테르, ω -히드록시카르복실산, 예컨대 ω -히드록시 카프로산의 축합 생성물 또는 락톤, 예를 들어 임의로는 치환된 ω -카프로락톤의 중합 생성물이 또한 적합하다. 에탄디올 폴리아디페이트, 1,4-부탄디올 폴리아디페이트, 에탄디올-1,4-부탄디올 폴리아디페이트, 1,6-헥산디올 네오펜틸글리콜 폴리아디페이트, 1,6-헥산디올-1,4-부탄디올 폴리아디페이트 및 폴리카프로락톤이 폴리에스테르 디올로 바람직하게 사용된다. 폴리에스테르 디올은 수 평균 분자량 M_n 이 450 내지 10000이며, 단독으로 또는 서로와의 혼합물의 형태로 사용할 수 있다.

- <32> 이소시아네이트와 반응하는 1관능성 화합물을 소위 사슬 종결제 g)로서, TPU를 기준으로 2 중량% 이하의 양으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 모노아민, 예컨대 부틸아민 및 디부틸아민, 옥틸아민, 스테아릴아민, N-메틸스테아릴아민, 피롤리딘, 피페리딘 또는 시클로헥실아민, 모노알콜, 예컨대 부탄올, 2-에틸헥산올, 옥탄올, 도데칸올, 스테아릴 알콜, 다양한 아밀 알콜, 시클로헥산올 및 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르가 적합하다.
- <33> 제레비티노프-활성 화합물의 상대량은 바람직하게는 이소시아네이트기의 합과 제레비티노프-활성 수소 원자의 합의 비가 0.9:1 내지 1.1:1이도록 선택된다.
- <34> 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄은, 보조 물질 및 첨가제 f)로서, TPU의 총량을 기준으로 바람직하게는 10 중량% 이하의 통상적인 보조 물질 및 첨가제를 함유할 수 있다. 전형적인 보조 물질 및 첨가제는 윤활제 및 이형제, 예컨대 지방산 에스테르, 이들의 금속 비누, 지방산 아미드, 지방산 에스테르 아미드 및 실리콘 화합물, 차단방지제, 억제제, 가수분해, 열 및 변색에 대한 안정화제, 염료, 안료, 무기 및/또는 유기 충전제, 가소제, 제균성(fungistatically) 및 제박테리아성(bacteriostatically) 활성 물질 및 이들의 혼합물이다.
- <35> 상기 보조 물질 및 첨가제에 대한 추가 정보는 전문 문헌, 예를 들어 문헌 [J. H. Saunders and K. C. Frisch, "High Polymers", volume XVI, Polyurethane, parts 1 and 2, Verlag Interscience Publishers 1962 and 1964], 문헌 [Taschenbuch fuer Kunststoff-Additive by R. Gaechter and H. Mueller (Hanser Verlag Munich 1990)] 또는 DE-A 29 01 774호에서 찾을 수 있다.
- <36> TPU에 혼입할 수 있는 다른 첨가제는 열가소성 물질, 예를 들어 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 스티렌/부타디엔 공중합체 및 다른 TPU이다.
- <37> UV 안정화제, 산화방지제 및/또는 HALS 화합물은 광 안정화제 e)로 바람직하게 사용된다. 추가 정보는 전문 문헌에서 찾을 수 있고 예를 들어 문헌 [Plastics Additives Handbook, 2001 5th. ed., Carl Hanser Verlag, Munich]에 기재되어 있다.
- <38> 적합한 촉매 d)는 종래 기술로부터 공지된 보통의 삼차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸 모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 디아자비스클로[2,2,2]옥탄 및 유사물, 특히 유기 금속 화합물, 예컨대 티탄산 에스테르, 비스무트 화합물, 철 화합물 또는 주석 화합물, 예컨대 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트 또는 지방족 카르복실산의 주석 디알킬 염, 예컨대 디부틸 주석 디아세테이트 또는 디부틸 주석 디라우레이트 또는 유사물이다. 바람직한 촉매는 유기 금속 화합물, 특히 티탄산 에스테르, 철 화합물, 주석 화합물, 지르콘 화합물 및 비스무트 화합물이다. 본 발명에 따른 TPU 내의 촉매의 총량은 TPU의 총량을 기준으로 대개 바람직하게는 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%이다.
- <39> 보조 물질 및 첨가제의 첨가는 제조 공정 동안 및/또는 TPU에 대한 추가 배합(compounding) 동안 수행할 수 있다.
- <40> 본 발명에 따른 TPU는 바람직하게는 사출 성형 또는 압출 공정, 예를 들어 필름 압출에 사용된다.
- <41> 본 발명에 따른 TPU는 광안정성 투명 성형품을 제조하기 위해 바람직하게 사용된다.
- <42> 이제 하기 비제한적 실시예를 참고하여 본 발명을 추가로 상세히 기술할 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<43> 하기 약어들이 사용된다:

PE 225B	분자량 $M_n = 2250$ g/몰인 폴리에스테르 디올; 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)의 제품.
A 2220 N	엑클레임(Acclaim) [®] 2220N; 분자량 $M_n = 2250$ g/몰인 폴리에테르디올 (C_3 및 C_2 알킬렌 단위의 혼합 에테르); 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품.
T2000	테라탄(Terathane) [®] 2000; 분자량 M_n 이 2000 g/몰인 폴리테트라히드로푸란; 인비스타 인코포레이티드(Invista Inc.)의 제품.
T1000	테라탄 [®] 1000; 분자량 M_n 이 1000 g/몰인 폴리테트라히드로푸란; 인비스타 인코포레이티드의 제품.
De C2201	데스모펜(Desmophen) [®] C2201; 분자량 M_n 이 2000 g/몰인 1,6-헥산디올 기재 폴리카르보네이트 디올; 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품.
AD 2055	베이콜(Baycoll) [®] AD 2055; 분자량 M_n 이 2000 g/몰인 폴리(네오펜틸글리콜-1,6-헥산디올)아디페이트; 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품.
HDI	1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트
HDO	1,6-헥산디올
BDO	1,4-부탄디올
PDO	1,3-프로판디올
1,2-PDO	1,2-프로판디올
HQEE	1,4-디(β -히드록시에틸) 히드로퀴논
EG	에틸렌 글리콜
NPG	네오펜틸 글리콜
이르가녹스(Irganox) [®] 1010	시바 스페셜티 케미칼스 게엠베하(Ciba Specialty Chemicals GmbH)의 산화방지제.
티누빈(Tinuvin) [®] 234	시바 스페셜티 케미칼스 게엠베하의 벤조트리아졸 기재 광 안정화제.
DBTL	디부틸 주석 디라우레이트

<45> 실시예 (본 발명 및 참고/비교예):

<46> TPU 제조의 일반적인 설명:

<47> 1 몰의 폴리올 (c)과 x 몰의 사슬 연장제 (b1) 및 y 몰의 사슬 연장제 (b2)의 혼합물, 및 0.5 중량%의 이르가녹스[®] 1010 (총 TPU 기준) 및 60 ppm의 DBTL (폴리올의 양 기준)을 분당 500 회전 (rpm)의 속도로 블레이드 교반기를 사용하여 교반하면서 130℃로 가열하고; 이어서 (1+x+y) 몰의 HDI를 첨가하였다. 이어서, 이를 가능한 최대 점도 증가까지 교반한 후, TPU를 부었다. 상기 물질을 80℃에서 30분 동안 열적으로 재처리한 후 과립화하였다. 정확한 제조법 ((b1), x, (b2) 및 y에 대한 정보)은 표 1에 주어져 있다.

<48> 연마한 금형으로 제조한 2 mm 두께의 사출 성형된 시트에 대해 ASTM D 1003에 따라 흐림도를 측정하였다. 이 값들도 또한 표 1에 주어져 있다.

<49> 가공성은 사출 성형 기계로 제조한 사출 성형된 시트에 대해 정성적으로 평가하였다. 사출 성형된 시트의 이형성 및 표면 품질을 이에 따라 나타내었다.

표 1

실시예		폴리올 (c) [1 몰]	사슬 연장제 1	몰 x	사슬 연장제 2	몰 y	흐림도 [%]	HQEE/CE2 비	가공성
1	참고	T2000	HDO	1.74	없음	0	21	-	양호함
2	참고	PE 225B	BDO	1.13	없음	0	30	-	양호함
3	참고	AD 2055	BDO	0.28	HDO	1.12	38	-	양호함
4	참고	0.7 PE225B/0.3 A 2220N	HDO	2.47	없음	0	15	-	양호함
5	참고	T1000	PDO	1.4	없음	0	3	-	불량함
6	참고	T1000	EG	1.4	없음	0	2.3	-	불량함
7	참고	T1000	EG	1	PDO	1	NM	-	불가능함
8	참고	T1000	HQEE	0.7	없음	0	11	∞	양호함
9	참고	T1000	HQEE	0.1	PDO	1.2	NM	1:12	불량함
10	참고	T1000	HQEE	0.2	PDO	1	NM	1:5	불량함
11	본 발명	T1000	HQEE	0.35	PDO	0.7	2.5	1:2	양호함
12	본 발명	T1000	HQEE	0.5	PDO	0.4	4.2	5:4	양호함
13	본 발명	T1000	HQEE	0.6	PDO	0.2	9	3:1	양호함
14	본 발명	T1000	HQEE	0.5	EG	0.4	8	5:4	양호함
15	본 발명	T1000	HQEE	0.5	NPG	0.4	8	5:4	양호함
16	본 발명	T1000	HQEE	0.5	1,2-PDO	0.4	8	5:4	양호함
17	참고	T1000	HQEE	0.5	BDO	0.4	15	5:4	양호함
18	본 발명	C2201	HQEE	2	PDO	1.5	3.6	4:3	양호함
19	본 발명	A 2220N	HQEE	1.5	PDO	1.5	5.8	1:1	양호함
20	참고	실시예 11 WO20/50151	HQEE	1.5	EG	1.5	67	1:1	양호함

NM = 표면이 너무 불량하여 측정하지 않음

CE = 사슬 연장제

<50>

<51>

1,6-헥산디올, 1,4-부탄디올 또는 이들의 혼합물을 참고예 1 내지 4에 사용하였다. 양호한 가공성은 사실상 달성되었으나, 흐림도 값은 명백히 10%를 초과하였다.

<52>

1,3-프로판디올, 1,2-에틸렌 글리콜 또는 이들의 혼합물을 참고예 5 내지 7에 사용하였고, 여기서 낮은 흐림도 값은 사실상 달성되었으나, 가공성은 매우 불량하거나 또는 심지어 가공이 불가능했다.

<53>

HQEE 단독으로 또는 소량의 HQEE와 PDO를 참고예 8 내지 10에 사용하였다. 실시예 8에서, 가공성은 사실상 양호하였으나, 흐림도는 11%였다. 실시예 9 및 10에서, 상대적으로 많은 양의 PDO는 가공성이 매우 불량한 물질을 야기하였고, 그 결과 흐림도는 측정할 수 없었다.

<54>

HQEE와 PDO, EG, NPG 또는 1,2-PDO의 조합을 본 발명에 따른 실시예 11 내지 16에 사용하였다. 흐림도는 10% 미만이었으며 양호한 가공성이 달성되었다.

<55>

참고예 17은 사슬 연장제로서 HQEE를 BDO와 조합으로 사용하는 것을 기재한다. 양호한 가공성은 달성되었으나, 15%의 흐림도 값은 명백히 너무 높았다.

<56>

본 발명에 따른 실시예 18 및 19는 HQEE와 PDO와 폴리올로서 폴리카르보네이트 디올 또는 C-3/C-2 에테르의 조합의 사용을 기재한다. 양호한 가공성뿐 아니라 목적하는 낮은 흐림도 값도 모두 달성되었다.

<57>

참고예 20은 출원 WO 02/050151호로부터의 실시예 11에 상응하고 HQEE와 EG 및 폴리올로서 C-3/C-2 에테르 및 디이소시아네이트로서 MDI의 사용을 기재한다. 가공성은 사실상 양호하였으나, 67%의 흐림도 값은 명백히 너무 높았다.

<58>

넓은 본 발명의 개념으로부터 벗어나지 않고 당업자에 의해 상기 기재된 실시양태에 대한 변화가 이루어질 수 있음이 이해될 것이다. 따라서, 본 발명은 개시된 특정 실시양태로 제한되지 않고, 첨부된 청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 정신 및 범위 내의 변형을 포함하고자 함은 물론이다.