



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2009-0059055

(43) 공개일자

2009년06월10일

(51) Int. Cl.

C08L 75/04 (2006.01) C08G 18/72 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2008-0122424

(22) 출원일자

2008년12월04일

심사청구일자

없음

(30) 우선권주장

10 2007 058 435.2 2007년12월05일 독일(DE)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

페어링스, 헨리쿠스

독일 42699 줄링겐 외도르퍼 스트라쎄 66

빙클러, 위르겐

독일 40764 랑겐펠트 폰-취네펠트-스트라쎄 31

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 자기 소화 열가소성 폴리우레탄, 그의 용도 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 자기 소화 열가소성 폴리우레탄, 그의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 유기 및/또는 개질된 유기 디이소시아네이트,
- b) 폴리히드록시 화합물,
- c) 사슬 연장제,
- d) 난연제,
- 및 임의로는
- e) 촉매,
- f) 사슬 종결제, 및
- g) 보조 물질 및/또는 첨가제

를 기재로 하며, 여기서 상기 난연제는 멜라민 시아누레이트 및 멜라민을 포함하고, 임의로는 1종 이상의 추가 난연제를 포함하는 것인 열가소성 폴리우레탄.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리히드록시 화합물이 실질적으로 2관능성인 폴리히드록시 화합물인 열가소성 폴리우레탄.

청구항 3

- A) 유기 및/또는 개질된 유기 디이소시아네이트 (a),
- B) 폴리히드록시 화합물 (b), 및
- C) 사슬 연장제 (c)를
- D) 난연제 (d),
- 및 임의로는
- E) 촉매 (e),
- F) 사슬 종결제 (f), 및
- G) 보조 물질 및/또는 첨가제 (g)

의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하며, 여기서 상기 난연제는 멜라민 시아누레이트 및 멜라민을 포함하고, 임의로는 1종 이상의 추가 난연제를 포함하는, 제1항의 열가소성 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리히드록시 화합물이 실질적으로 2관능성인 폴리히드록시 화합물인 방법.

청구항 5

제1항의 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 사출 성형품.

청구항 6

제1항의 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 압출 성형품.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> <관련 출원>
- <2> 본 출원은 모든 유용한 목적을 위해 그의 전문을 본원에 참고로 인용하는, 2007년 12월 5일자로 출원된 독일 특허 출원 제10 2007 058 435.2호의 이익을 주장한다.
- <3> 본 발명은 자기 소화 열가소성 폴리우레탄, 그의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- <4> 열가소성 폴리우레탄(TPU)는 그의 우수한 엘라스토머 특성 및 열가소성 가공성으로 인해 산업적으로 매우 중요하다. TPU의 제조, 특성 및 용도의 개관은 예를 들어 문헌 [Kunststoff Handbuch [G. Becker, D. Braun], volume 7 "Polyurethane", Munich, Vienna, Carl Hanser Verlag, 1983]에 제공되고 있다.
- <5> TPU는 통상적으로 선형 폴리올(매크로디올), 예를 들어 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리카르보네이트 디올, 유기 디이소시아네이트 및 통상 이관능성의 단쇄 알코올 (사슬 연장제)로부터 제조된다. 이들은 연속적으로 또는 불연속적으로 제조될 수 있다. 가장 널리 공지된 제조 방법은 벨트 방법 (GB-A 1 057 018) 및 압출기 방법 (DE-A 19 64 834)이다.
- <6> 열가소적으로 가공가능한 폴리우레탄 엘라스토머는 단계별로 (예비중합체 계량투입 방법) 또는 한 단계에서 모든 성분의 동시 반응 (원샷(one-shot) 계량투입 방법)에 의해서 제조될 수 있다.
- <7> TPU의 단점은 이들의 용이한 가연성이다. 이들 단점을 줄이기 위해서, 난연제, 예를 들어 할로겐 함유 화합물을 TPU에 혼입시킨다. 그러나, 이들 생성물의 첨가는 종종 수득된 TPU 성형 조성물의 기계적 특성에 악영향을 미친다. 또한, 할로겐 함유 물질의 부식성 작용으로 인해 할로겐 무함유 자기 소화 TPU 성형 조성물을 목표로 할 가치가 있다.
- <8> EP-B 0 617 079는 포스페이트 및/또는 포스포네이트와 멜라민 시아누레이트의 조합의 용도를 기술하고 있다. 특히, 중합체 매트릭스 중에 이러한 고융점 충전물을 분포시키는 것은 쉽지 않다. 또한, 고함량의 충전제에도 불구하고, 연소 특성은 종종 적합하지 않다.
- <9> US-A 5 110 850은 멜라민의 용도를 기술하고 있다. 매우 많은 양의 멜라민을 첨가해야 하지만, 그럼에도 불구하고 연소 특성은 적합하지 않다.
- <10> 특히, TPU를 전기/전자 분야, 특히 케이블에서 사용하는 경우, 연소 특성의 요건은 매우 높다. 또한, 쉽게 연소가 가능한 케이블에서 난연 처리되지 않은 폴리올레핀(예를 들어, 폴리프로필렌)을 종종 피복에 사용하는데, 그 결과 그 자체의 난연성 이외에 마찬가지로 이러한 폴리올레핀을 소화시키는 역할이 TPU에 주어진다. TPU 피복의 박벽 두께 및 우수한 압출성과 동시에 연소 특성에 대한 이러한 높은 요건은 공지된 TPU 재료에 의해 충족되지 않는다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <11> 따라서, 본 발명의 목적은 케이블 피복 재료로서, 할로겐 함유 난연제를 함유하지 않고, 고온의 화염으로 발화 후 수 초 내에 소화되며, 적하되거나 또는 연소 적하물을 형성하지 않는 자기 소화 열가소성 폴리우레탄을 제공하는 것이다.
- <12> TPU가 난연제로서 멜라민과 멜라민 시아누레이트의 혼합물 및 임의로 추가 난연제를 함유하는 점에서 이 목적을 달성하는 것이 가능하다.

과제 해결수단

- <13> 본 발명의 실시양태는
- <14> a) 유기 및/또는 개질된 유기 디이소시아네이트;
- <15> b) 폴리히드록시 화합물;

- <16> c) 사슬 연장제;
- <17> d) 난연제; 및
- <18> 임의로
- <19> e) 촉매;
- <20> f) 사슬 종결제 및
- <21> g) 보조 물질 및/또는 첨가제
- <22> 를 기재로 하며, 여기서 상기 난연제는 멜라민 시아누레이트 및 멜라민을 포함하고 임의로는 1종 이상의 추가 난연제를 포함하는 것인 열가소성 폴리우레탄이다.
- <23> 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 폴리히드록시 화합물이 실질적으로 2관능성인 폴리히드록시 화합물인 열가소성 폴리우레탄이다.
- <24> 본 발명의 또 다른 실시양태는
- <25> A) 유기 및/또는 개질된 유기 디이소시아네이트 (a);
- <26> B) 폴리히드록시 화합물 (b); 및
- <27> C) 사슬 연장제 (c)를
- <28> D) 난연제 (d)
- <29> 및 임의로는
- <30> E) 촉매 (e),
- <31> F) 사슬 종결제 (f), 및
- <32> G) 보조 물질 및/또는 첨가제 (g)
- <33> 의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하고, 여기서 상기 난연제는 멜라민 시아누레이트 및 멜라민을 포함하고 임의로는 1종 이상의 추가 난연제를 포함하는 것인, 상기 열가소성 폴리우레탄의 제조 방법이다.
- <34> 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 폴리히드록시 화합물이 실질적으로 2관능성인 폴리히드록시 화합물인 상기 방법이다.
- <35> 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 사출 성형품이다.
- <36> 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 압출 성형품이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <37> 따라서, 본 발명은
- <38> a) 유기 및/또는 개질 유기 디이소시아네이트와
- <39> b) 폴리히드록시 화합물, 특히 실질적으로 2관능성인 폴리히드록시 화합물, 및
- <40> c) 사슬 연장제로부터
- <41> d) 난연제
- <42> 및 임의로는
- <43> e) 촉매,
- <44> f) 사슬 종결제,
- <45> g) 보조 물질 및/또는 첨가제
- <46> 의 존재하에서 수득가능하며, 여기서 멜라민 시아누레이트 및 멜라민 및 임의로는 추가 기타 난연제가 난연제로서 사용된 자기 소화 열가소성 폴리우레탄을 제공한다.

- <47> 또한, 본 발명은
- <48> A) 유기 및/또는 유기 디이소시아네이트 (a)를
- <49> B) 폴리히드록시 화합물 (b), 특히 실질적으로 2관능성인 폴리히드록시 화합물, 및
- <50> C) 사슬 연장제 (c)와
- <51> D) 난연제 (d)
- <52> 및 임의로는
- <53> E) 촉매 (e),
- <54> F) 사슬 종결제 (f),
- <55> G) 보조 물질 및/또는 첨가제 (g)
- <56> 의 존재하에서 반응시키고, 여기서 멜라민 및 멜라민 시아누레이트 및 임의로는 추가 기타 난연제를 난연제 (d)로서 사용하는, 본 발명에 따른 자기 소화 열가소성 폴리우레탄의 제조 방법을 제공한다.
- <57> 멜라민 및 멜라민 시아누레이트는 임의로 또한 나중에 컴파운딩을 통해 최종 TPU에 첨가될 수 있다.
- <58> 열가소성 폴리우레탄(또한 짧게 TPU로 불림)은 실질적으로 선형인 열가소적으로 가공가능한 폴리우레탄이다.
- <59> 멜라민 및 멜라민 시아누레이트의 조합을 사용함으로써 자기 소화 TPU 성형 조성물을 얻는 것이 가능하다는 것은 놀랍고도 전혀 예측불가능하였다.
- <60> 그 자체로 공지되고 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있는 모든 TPU는 원리상 본 발명에 따른 "내화성"에 적합하다.
- <61> TPU는 바람직하게는 하기 성분으로부터 제조된다:
- <62> 사용될 수 있는 유기 디이소시아네이트 (a)는 지방족, 지환족, 아르지방족, 방향족 및 헤테로시클릭 디이소시아네이트 또는 이들 디이소시아네이트의 임의의 목적하는 혼합물이다 (문헌 [Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", volume E20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, p. 1587-1593] 또는 문헌 [Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pages 75 to 136] 참조).
- <63> 특히 예로써, 지방족 디이소시아네이트, 예를 들어 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌-디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌-디이소시아네이트 및 1,12-도데칸-디이소시아네이트; 지환족 디이소시아네이트, 예를 들어 이소포론-디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산-디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-시클로헥산-디이소시아네이트 및 1-메틸-2,6-시클로헥산-디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물, 및 4,4'-디시클로헥실메탄-디이소시아네이트, 2,4'-디시클로헥실메탄-디이소시아네이트 및 2,2'-디시클로헥실메탄-디이소시아네이트 및 상응하는 이성질체 혼합물; 및 또한 방향족 디이소시아네이트, 예를 들어 2,4-톨루일렌-디이소시아네이트, 2,4-톨루일렌-디이소시아네이트와 2,6-톨루일렌-디이소시아네이트의 혼합물, 4,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트와 2,2'-디페닐메탄-디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트 및 4,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트의 혼합물, 우레탄-개질 액체 4,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트 또는 2,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트-1,2-디페닐메탄 및 1,5-나프틸렌-디이소시아네이트를 언급할 수 있다. 1,6-헥사메틸렌-디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산-디이소시아네이트, 이소포론-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-디이소시아네이트, 96 중량% 초과 함량의 4,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트를 갖는 디페닐메탄-디이소시아네이트 이성질체 혼합물, 및 특히 4,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트 및 1,5-나프틸렌-디이소시아네이트가 바람직하게 사용된다. 언급된 디이소시아네이트는 개별적으로 또는 서로 혼합된 형태로 사용될 수 있다. 이들은 또한 15 몰% (총 디이소시아네이트로서 계산됨) 이하의 폴리이소시아네이트와 함께 사용될 수 있지만, 폴리이소시아네이트는 최소한 여전히 열가소적으로 가공가능한 생성물이 형성되도록 하는 양으로 첨가되어야 한다. 폴리이소시아네이트의 예는 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트 및 폴리페닐-폴리메틸렌-폴리이소시아네이트이다.
- <64> 폴리히드록시 화합물 또는 폴리올 (b)는 1.8 이상 내지 3.0 미만의 제레비티노프-활성(zerewitinoff-active) 수 소 원자 및 450 내지 10,000, 바람직하게는 450 내지 6,000의 수평균 분자량 $\overline{M}_n$ 을 갖는 것들이다. 이들의 생성으로 인해, 이들은 종종 소량의 비선형 화합물을 함유한다. 따라서, "실질적으로 선형인 폴리올"이 또한

중종 인용된다. 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카르보네이트 디올 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

<65> 적합한 폴리에테르 디올은 알킬렌 라디칼 중 탄소 원자가 2개 내지 4개인 1종 이상의 알킬렌 옥시드를 2개의 결합된 활성 수소 원자를 함유하는 출발 분자와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 언급될 수 있는 알킬렌 옥시드는 예를 들어, 에틸렌 옥시드, 1,2-프로필렌 옥시드, 에피클로로하이드린 및 1,2-부틸렌 옥시드 및 2,3-부틸렌 옥시드이다. 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 1,2-프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드의 혼합물이 바람직하게 사용된다. 알킬렌 옥시드는 개별적으로, 차례대로 번갈아 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 가능한 출발 분자는 예를 들어 물, 아미노 알코올, 예를 들어 N-알킬-디에탄올아민, 예를 들어 N-메틸-디에탄올아민, 및 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올이다. 임의로는 출발 분자 혼합물이 사용될 수 있다. 적합한 폴리에테롤은 또한 히드록실기를 함유하는 테트라히드로푸란의 중합 생성물이다. 3관능성 폴리에테르는 또한 2관능성 폴리에테르를 기준으로 0 내지 30 중량%의 비율로, 그러나 어디까지나 여전히 열가소적으로 가공가능한 생성물이 형성되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 실질적으로 선형인 폴리에테르 디올은 바람직하게는 450 내지 6,000의 수평균 분자량 $\overline{M}_n$ 을 갖는다. 이들은 개별적으로 또는 서로 혼합된 형태로 사용될 수 있다.

<66> 적합한 폴리에스테르 디올은 예를 들어 탄소 원자가 2개 내지 12개, 바람직하게는 4개 내지 6개인 디카르복실산, 및 다가 알코올로부터 제조될 수 있다. 가능한 디카르복실산은 예를 들어, 지방족 디카르복실산, 예를 들어 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산 및 세바크산, 또는 방향족 디카르복실산, 예를 들어 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산이다. 디카르복실산은 개별적으로 또는 혼합물로서, 예를 들어 숙신산, 글루타르산 및 아디프산 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 폴리에스테르 디올의 제조를 위해, 적절한 경우, 디카르복실산 대신에 상응하는 디카르복실산 유도체, 예를 들어 알코올 라디칼 중 탄소 원자가 1개 내지 4개인 카르복실산 디에스테르, 카르복실산 무수물 또는 카르복실산 클로라이드를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 다가 알코올의 예는 탄소 원자가 2개 내지 10개, 바람직하게는 2개 내지 6개인 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. 다가 알코올은 목적하는 특성에 따라 단독으로 또는 서로 혼합하여 사용될 수 있다. 카르본산과 언급된 디올, 특히 탄소 원자가 4개 내지 6개인 것들, 예컨대 1,4-부탄디올 또는 1,6-헥산디올의 에스테르, ω -히드록시카르복실산, 예컨대 ω -히드록시카프록산의 축합 생성물, 또는 락톤의 중합 생성물, 예를 들어 임의로 치환된 ω -카프로락톤이 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 디올로서 바람직하게 사용된다. 폴리에스테르 디올은 450 내지 10,000의 수평균 분자량 $\overline{M}_n$ 을 갖고, 개별적으로 또는 서로 혼합된 형태로 사용될 수 있다.

<67> 사슬 연장제 (c)는 평균적으로 1.8 내지 3.0 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖고, 60 내지 400의 분자량을 갖는다. 아미노기, 티올기 또는 카르복실기를 함유하는 화합물 이외에, 이들은 2개 내지 3개, 바람직하게는 2개의 히드록실기를 갖는 것들을 의미하는 것으로 이해된다.

<68> 사슬 연장제로서 탄소 원자가 2개 내지 14개인 지방족 디올, 예를 들어 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜이 바람직하게 사용된다. 그러나, 테레프탈산과 탄소 원자가 2개 내지 4개인 글리콜의 디에스테르, 예를 들어 테레프탈산 비스-에틸렌 글리콜 또는 테레프탈산 비스-1,4-부탄디올, 히드로퀴논의 히드록시알킬렌 에테르, 예를 들어 1,4-디(β -히드록시에틸)-히드로퀴논, 에톡실화 비스페놀, 예를 들어 1,4-디(β -히드록시에틸)-비스페놀 A, (시클로)지방족 디아민, 예를 들어 이소포론디아민, 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, N-메틸-프로필렌-1,3-디아민 및 N,N'-디메틸에틸렌디아민, 및 방향족 디아민, 예를 들어 2,4-톨루일렌디아민, 2,6-톨루일렌디아민, 3,5-디에틸-2,4-톨루일렌디아민 또는 3,5-디에틸-2,6-톨루일렌디아민 또는 1차 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라알킬-치환 4,4'-디아미노디페닐메탄이 또한 적합하다. 에탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-디(β -히드록시에틸)-히드로퀴논 또는 1,4-디(β -히드록시에틸)-비스페놀 A가 사슬연장제로서 특히 바람직하게 사용된다. 상기 언급된 사슬 연장제의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 추가로, 비교적 소량의 트리올도 또한 첨가될 수 있다.

<69> 본 발명에 따르면, 멜라민과 멜라민 시아누레이드의 혼합물이 난연제 (d)로서 사용된다. 멜라민 및 멜라민 시아누레이드는 상업적으로 시판가능한 형태로 사용될 수 있다.

- <70> 멜라민 및 멜라민 시아누레이트의 총량은 TPU 총량을 기준으로 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 50 중량%이다. 멜라민과 멜라민 시아누레이트 사이의 중량비는 30:1 내지 1:30, 바람직하게는 10:1 내지 1:10이다.
- <71> 또한, 추가 난연제 (멜라민 및 멜라민 시아누레이트 제외), 예를 들어 포스페이트 및/또는 포스포네이트가 임의로 사용될 수 있다. 개관을 위해서는, 예를 들어 문헌 [H. Zweifel, *Plastics Additives Handbook*, 5th Ed., Hanser Verlag Munich, 2001, Chapter 12; J. Green, *J. of Fire Sciences*, 1997, 15, p. 52-67] 또는 문헌 [Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol. 10, John Wiley & Sons, New York, p. 930-998]을 참조한다. 제품에 들어가 있을 수 있는(built-in) 난연제도 마찬가지로 예를 들어 US-B 7 160 974에 기술된 바와 같이 추가 난연제로서 사용될 수 있다.
- <72> 적합한 촉매 (e)는 종래 기술로부터 공지된 통상적인 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸페페라진, 2-(디메틸아미노-에톡시)에탄올, 디아자비스클로[2,2,2]옥탄 등이고, 특히 유기금속 화합물, 예컨대 티탄산 에스테르, 철 화합물, 비스무트 화합물 또는 주석 화합물, 예를 들어 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트 또는 지방족 카르복실산의 주석 디알킬염, 예컨대 디부틸주석 디아세테이트 또는 디부틸주석 디라우레이트 등이다. 바람직한 촉매는 유기금속 화합물, 특히 티탄산 에스테르 및 철, 비스무트 및 주석 화합물이다. 본 발명에 따른 TPU 중의 촉매의 총량은 TPU 총량을 기준으로 일반적으로 약 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%이다.
- <73> 이소시아네이트에 대해 1관능성인 화합물 (f)는 소위 사슬 종결제로서 TPU를 기준으로 2 중량% 이하의 비율로 사용될 수 있다. 적합한 화합물은 예를 들어, 모노아민, 예컨대 부틸아민 및 디부틸아민, 옥틸아민, 스테아릴아민, N-메틸스테아릴아민, 피롤리딘, 피페리딘 또는 시클로헥실아민, 및 모노알코올, 예를 들어 부탄올, 2-에틸헥산을, 옥탄올, 도데칸올, 스테아릴 알코올, 다양한 아밀 알코올, 시클로헥산을 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르이다.
- <74> 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머는 TPU 전체량을 기준으로 최대 20 중량% 이하의 양으로 보조 물질 및 첨가제 (g)를 함유할 수 있다. 통상적인 보조 물질 및 첨가제는 윤활제 및 이형제, 예를 들어 지방산 에스테르, 그의 금속 비누(metal soap), 지방산 아마이드, 지방산 에스테르-아마이드 및 실리콘 화합물, 블록킹 방지제, 억제제, 가수분해, 빛, 열 및 탈색에 대한 안정화제, 염료, 안료, 무기 및/또는 유기 충전제, 가소제, 예를 들어 포스페이트, 프탈레이트, 아디페이트, 세바케이트 및 알킬술폰산 에스테르, 정진균 및 정균 활성 물질 및 충전제 및 이들의 혼합물 및 보강제이다. 보강제는 특히 섬유 보강 물질, 예를 들어 종래 기술에 따라 제조된 무기 섬유이고, 또한 사이즈(size)가 부여될 수 있다. 언급되는 보조 물질 및 첨가제의 보다 상세한 정보는 기술 문헌, 예를 들어 문헌 [the monograph by J. H. Saunders and K. C. Frisch "High Polymers", volume XVI, Polyurethane, part 1 and 2, Verlag Interscience Publishers 1962 and 1964], 문헌 [the Taschenbuch fuer Kunststoff-Additive by R. Gaechter and H. Mueller (Hanser Verlag Munich 1990)] 또는 DE-A 29 01 774에서 찾을 수 있을 것이다.
- <75> 본 발명에 따른 TPU의 제조를 위해, 구성 성분 (a), (b), (c) 및 임의로 (f)를 본 발명에 따른 난연제 (d) 및 임의로는 촉매 (e) 및 보조 물질 및/또는 첨가제 (g)의 존재 하에서 디이소시아네이트 (a)의 NCO기의 당량 대 제레비티노프 활성 수소 원자를 함유하는 성분 (b), (c), (d) 및 (f)의 합의 비율이 0.9:1 내지 1.1이 되도록 하는 양으로 반응시킨다. 제품에 들어가 있을 수 있는 난연제를 (d)로서 사용하는 경우, 이는 모든 경우 구성 성분 (a), (b) 및 (c)의 반응 동안 존재하며, 멜라민 및 멜라민 시아누레이트를 또한 나중에 TPU에 첨가할 수 있다.
- <76> 본 발명에 따른 TPU 성형 조성물은 자기 소화성이고, 적하되지 않고, 연소 적하를 형성하지 않는다.
- <77> 본 발명에 따른 TPU는 임의로는 시트 또는 블록의 생성을 위한 TPU의 컨디셔닝에 의해서, 분쇄기 또는 밀(mill)에서의 분쇄 또는 과립화에 의해서, 용융시키면서 탈기 및 과립화시킴으로써 추가로 가공될 수 있다. TPU는 바람직하게는 연속적인 탈기 및 압출물 형성을 위한 장치를 통해 지나간다. 이 장치는 예를 들어 다중-스크류 압출기 (TSE)일 수 있다.
- <78> 본 발명에 따른 TPU는 바람직하게는 사출 성형품 및 압출 성형품, 특히 케이블 피복의 생성을 위해 사용된다.
- <79> 본 발명은 하기 실시예를 사용하여 보다 상세하게 설명될 것이다.
- <80> 상기 기술된 모든 참고 문헌은 모든 유용한 목적을 위해 그의 전문을 참고로 인용한다.

- <81> 본 발명을 구현하는 특정한 구체적인 구조를 나타내고 기술하였지만, 근본적인 발명적 개념의 취지 및 범위에서 벗어남 없이 일부의 다양한 변형 및 재배치가 이루어질 수 있으며, 그것은 본원에서 나타내고 기술된 특정 형태에 제한되지 않는다는 것이 당업자에게 명백할 것이다.
- <82> <실시예>
- <83> 사용된 약어는 하기와 같다:
- <84> 테라탄(Terathane)[®] 1000: 분자량이 $M_n = 1,000$ g/몰인 폴리에테르; 듀퐁 디 네모아스사(Du Pont de Nemours)로부터의 제품
- <85> MDI: 메틸렌-4,4'-(페닐-디이소시아네이트), 바이엘 머티리얼사이언스 아게사로부터의 데스모더(Desmodur)[®] 44 M
- <86> BDO: 1,4-부탄디올
- <87> 이르가녹스(Irganox)[®] 1010: 테트라키스(메틸렌-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시신나메이트))메탄, 시바 스페 샤틀리 케미칼스사(Ciba Specialty Chemicals Inc.)로부터의 제품
- <88> 리코왁스(Licowax)[®] C: 클라리안트 뷔르츠 게엠베하사(Clariant Wuerztz GmbH)로부터의 이형제
- <89> MC: 멜라민 시아누레이트, 난연제
- <90> M: 멜라민, 난연제
- <91> BDP: 비스페놀 A 디페닐 포스페이트, 올리고머 혼합물, 난연제
- <92> IHPO: 이소부틸-비스(히드록시프로필)-포스핀 옥시드, 난연제
- <93> **TPU-A의 제조 (IHPO 및 BDP 사용)**
- <94> BDP (TPU 총량을 기준으로 10 중량%), 이르가녹스[®] 1010 (TPU 총량을 기준으로 0.4 중량%) 및 주석 디옥토에이트 (테라탄[®] 1000의 양을 기준으로 100 ppm)를 함유한 테라탄[®] 1000 (650 g/분)을 180℃로 가열하고, 기어 펌프를 사용하여 ZSK 53 (베르너 운트 프라이데러사(Werner & Pfleiderer)로부터의 이중-스크류 압출기)의 제1 하우징에 연속적으로 계량투입하였다.
- <95> 부탄디올 (98 g/분) 및 IHPO (51 g/분; 60℃, TPU 총량을 기준으로 4 중량%)를 리코왁스[®] C (5 g/분; TPU 총량을 기준으로 0.4 중량%)와 함께 동일한 하우징에 연속적으로 계량투입하였다.
- <96> 이어서, 데스모더[®] 44 M (461 g/분)를 하우징 3에 연속적으로 계량투입하였다.
- <97> 압출기의 하우징 1 내지 3을 80℃로 가열하고, 하우징 4 내지 8을 220 내지 230℃로 가열하면서, 뒤의 3개의 하우징을 냉각시켰다. 스크류 속도는 290 rpm이었다.
- <98> 스크류의 말단에서, 고온의 용융물을 스트랜드로서 뽑아내고, 수조에 냉각시키고 과립화시켰다.
- <99> TPU-A를 75 중량%의 양으로 실시예 1 내지 4를 위한 주성분으로서 사용하였다.
- <100> **TPU-B의 제조**
- <101> 쇼어 A 경도가 92인 TPU를 제조하였다. 이를 위해, 테라탄[®] 1000 1,000 g, BDO 180 g, 이르가녹스[®] 1010 7 g 및 리코왁스[®] C 4 g의 혼합물을 주석 디옥토에이트 50 ppm (테라탄[®] 1000의 양 기준)와 함께 분당 500 회전 (rpm)의 속도로 블레이드 교반기로 교반하면서 180℃로 가열하였다. 이어서, MDI 745 g을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 110초 동안 교반하고 TPU를 부었다. 최종적으로, 물질을 80℃에서 30분 동안 후처리하였다. 최종 TPU를 절단하고 과립화하고 추가 처리하였다.
- <102> TPU-B는 64.5 중량%의 양으로 실시예 5 내지 7를 위한 주성분으로서 사용하였다.
- <103> **압출**
- <104> 단일-스크류 압출기:

- <105> TPU 과립을 단일-스크류 압출기 30/25 D (3 kg/시간을 계량투입; 온도 230 내지 195℃)에서 멜라민 시아누레이트 및/또는 멜라민을 첨가(양에 대해 표 1 참조)하면서 용융시키고, 스트랜드 과립기를 사용하여 과립으로 가공하였다(실시에 1 및 2).
- <106> 이중-스크류 압출기 (TSE):
- <107> 멜라민 및/또는 멜라민 시아누레이트 (양에 대해 표 1 참조)를 제조된 TPU 과립에 첨가하였다. 하기 구성을 갖는 유형 DSE 25, 4 Z, 360 Nm의 압출기에서 220 rpm의 속도에서 10 kg/시간의 전달 속도로 압출을 수행한 후, 압출물을 스트랜드 과립기를 사용하여 과립으로 후처리하였다.
- <108> 1. 운송 장치를 갖는 냉각 흡입 대역
- <109> 2. 제1 혼련 대역을 갖는 제1 가열 대역 (175℃)
- <110> 3. 운송 장치 및 제2 혼련 대역을 갖는 제2 가열 대역 (185℃)
- <111> 4. 혼련 대역, 운송 장치 및 진공 탈기를 갖는 제3 가열 대역 (190℃)
- <112> 5. 크로스헤드(crosshead) (195℃) 및 다이 (190℃)
- <113> **내화 특성의 측정**
- <114> 내화 특성은 실험 시편의 두께 3 mm에서 UL 94V에 따라 측정하였다 (문헌 [Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", p. 14 et seq., Northbrook 1998 and J. Trietzsch, "International Plastics Flammability Handbook", p. 346 et seq., Hanser Verlag, Munich 1990]에 기술되어 있음).
- <115> 상기 실험에서, V-0 등급은 10초 미만의 후연소 시간과 함께 연소 적하가 없음을 나타낸다. 따라서, 이 등급을 갖는 제품은 내화성이라고 기술된다. V-2 등급은 30초 미만의 후연소 시간 및 안숨(wadding)의 발화를 나타내고, 부적합한 내화성을 나타낸다. "실패"는 샘플이 보다 긴 후연소 시간을 갖는 것을 의미한다.

표 1

실시예	제형물				MC/M의 혼입		UL 94
	MC [중량%]	M [중량%]	BDP [중량%]	IHPO [중량%]	단일 스크류 압출기	TSE	
1 (비교)	25	0	7.5	3	가능하지 않음		
2	18	7	7.5	3	X		V-0
3 (비교)	25	0	7.5	3		X	V-2
4	18	7	7.5	3		X	V-0
5 (비교)	35.5	0	0	0		X	V-2
6	25.5	10	0	0		X	V-0
7 (비교)	0	35.5	0	0		X	실패

- <116>
- <117> 모든 실시예는 35.5 중량%의 총량으로 난연제를 함유한다.
- <118> 비교 실시예 1에서, TPU-A를 취하고 단일 스크류 압출기를 사용하여 25 중량%의 MC와 함께 압출하였다. MC의 혼입은 가능하지 않았고, 따라서 내화 특성을 측정할 수 없었다.
- <119> 본 발명에 따르는 실시예 2에서, TPU-A를 단일 스크류 압출기를 통해 MC 18 중량% 및 7 중량%의 M과 함께 압출하였다. 비교 실시예 1과는 달리, 혼입이 가능하였다. 연소 실험은 V-0을 제공하였다.
- <120> 비교 실시예 3은 TSE를 이용하여 25 중량%의 MC와 함께 TPU-A를 압출한 것이며, 혼입은 가능하지만 연소 실험은 단지 V-2의 등급을 제공하였다.
- <121> 본 발명에 따르는 실시예 4는 18 중량%의 MC 및 7 중량%의 M과 함께 TPU-A를 압출한 것이다. 혼입이 가능하

였다. 연소 실험은 V-0의 등급을 제공하였다.

<122> 비교 실시예 5 및 7에서, 추가 난연제를 함유하지 않는 TPU-B를 각각 35.5 중량%의 MC (실시예 5) 및 35.5 중량%의 M (실시예 7)과 함께 압출하였다. 혼입은 가능하였다. 그러나, 연소 특성은 부적합하였다.

<123> 25.5 중량%의 MC 및 10 중량%의 M을 갖는 TPU-B는 매우 우수한 연소 특성을 가졌고 쉽게 가공가능하였다.