



등록특허 10-2049107



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월27일

(11) 등록번호 10-2049107

(24) 등록일자 2019년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/34 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01) C08J 9/08 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7026868

(22) 출원일자(국제) 2013년02월27일

심사청구일자 2018년02월26일

(85) 번역문제출일자 2014년09월25일

(65) 공개번호 10-2014-0136957

(43) 공개일자 2014년12월01일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/053861

(87) 국제공개번호 WO 2013/127814

국제공개일자 2013년09월06일

(30) 우선권주장

12157236.6 2012년02월28일

유럽특허청(EPO)(EP)

12161392.1 2012년03월27일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP07503037 A*

JP06199977 A

US03637542 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

巴斯프 에스이

독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38

(72) 발명자

프리소크 프랭크

독일 49448 렘푀르데 보스베그 4

함스 미하엘

독일 49356 디프홀츠 슈타인슈트라쎄 10

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 경질 중합체 발포체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 경질 중합체 발포체의 제조 방법으로서,

하기 성분 A ~ C를 하기 성분 D의 존재 하에 반응시키는 것, 또는

하기 성분 A와 B의 이소시아네이트 작용성 예비중합체를 하기 성분 D의 존재 하에 하기 성분 C와 반응시키는 것을 포함하며,

이 성분들의 총량은 100 중량%이고,

상기 반응은 이산화탄소의 방출과 함께 일어나는 것인 경질 중합체 발포체의 제조 방법을 제공한다:

(A) 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분 A, 35 ~ 65 중량%,

(B) 하나 이상의 폴리올 성분 B, 5 ~ 50 중량%,

(C) 하나 이상의 폴리카르복실산 성분 C, 1 ~ 59 중량%, 및

(D) 하나 이상의 루이스 염기 성분 D, 0.01 ~ 3 중량%.

명세서

청구범위

청구항 1

경질 중합체 발포체의 제조 방법으로서,

하기 성분 A ~ C를 하기 성분 D의 존재 하에 반응시키는 것, 또는

하기 성분 A와 B의 이소시아네이트 작용성 예비중합체를 하기 성분 D의 존재 하에 하기 성분 C와 반응시키는 것을 포함하며,

이 성분들의 총량은 100 중량%이고,

상기 반응은 이산화탄소의 방출과 함께 일어나는 것인 경질 중합체 발포체의 제조 방법:

- (A) 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분 A, 35 ~ 65 중량%,
- (B) 하나 이상의 폴리올 성분 B, 5 ~ 50 중량%,
- (C) 하나 이상의 폴리카르복실산 성분 C, 5 ~ 45 중량%, 및
- (D) 하나 이상의 루이스 염기 성분 D, 0.05 ~ 0.4 중량%

여기서, 상기 루이스 염기 성분은 N-메틸이미다졸이고, 경질 중합체 발포체는 10% 상대 변형에서 80 kPa 이상의 압축 응력을 갖고, 경질 중합체 발포체의 밀도가 15 g/l ~ 50 g/l 범위이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리올 성분 B는 중량 평균 분자량이 200 g/mol ~ 6000 g/mol 범위인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 성분 A는 중량 평균 분자량이 100 g/mol ~ 750 g/mol 범위인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 B는 10 mg KOH/g ~ 1000 mg KOH/g 범위의 OH기를 갖는 것인 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응이, 실록산 공중합체를 포함하는 기포 안정화제의 존재 하에 일어나는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올 성분 B가 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가 반응에서 성분 B 중의 용질로서 사용되는 것인 방법.

청구항 9

폴리이소시아네이트, 폴리올 또는 이들의 이소시아네이트 작용성 예비중합체 및 또한 단량체로서의 폴리카르복실산으로부터 유래하고, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 경질 중합체

발포체로서,

종합체 주쇄에 우레탄 및 아미드 기를 포함하고, 발포체 밀도가 $15 \text{ g/l} \sim 50 \text{ g/l}$ 이고, 10% 상대 변형에서 80 kPa 이상의 압축 응력을 갖는 경질 종합체 발포체.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 성분 B, C 및 D를 포함하는 폴리올 혼합물로서,

성분 C가 성분 B 중의 용질일 수 있고,

성분 A, B, C 및 D의 총량 100 중량%를 기준으로 성분 B, C 및 D의 합계가 35 ~ 65 중량% 범위인 폴리올 혼합물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경질 종합체 발포체의 제조 방법, 그로써 얻을 수 있는 경질 종합체 발포체 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트를 주성분으로 하는 폴리우레탄 및 폴리우레탄-폴리우레아 발포체와 같은 종합체 발포체는 널리 공지되어 있다. 경질 폴리우레탄 상(phase)은, 고온에서 재료를 사용하는 것에 결정적 영향을 미치는 경질 폴리아미드 상과 비교하여 확실히 낮은 용융 온도를 갖는다.

[0003] 또한, 카르복실산을 이소시아네이트와 반응시켜 혼합된 카르밤산 무수물을 형성하고, 부분적인 추가의 반응으로 아미드를 형성하는 것이 공지되어 있다. 반응 및 반응 메카니즘은, 예를 들어 문헌[R. W. Hoffman in Synthesis 2001, No. 2, 243-246] 및 문헌[I. Scott in Tetrahedron Letters, Vol. 27, No. 11, pp 1251-1254, 1986]에 의해 기술되어 있다.

[0004] 디이소시아네이트와 디카르복실산 간의 반응을 이용하는 소중합 화합물은 문헌[K. Onder in Rubber Chemistry and Technology, Vol. 59, pages 615-622] 및 문헌[T. O. Ahn in Polymer Vol. 39, No. 2, pp. 459-456, 1998]에 의해 기술되어 있다.

[0005] EP 0 527 613 A2호에는 아미드 기를 포함하는 발포체의 제조가 기술되어 있다. 이들은 유기 폴리이소시아네이트 및 다작용성 유기산을 이용하여 제조한다. 발포체는 부가 반응을 이용하여, 유기 폴리이소시아네이트를 폴리옥시알킬렌 및 유기 폴리카르복실산 성분의 반응 생성물과 반응시킴으로써 제조한다. 두 이소시아네이트기는 이산화탄소를 발생시키는 화합물과 반응한다. 이 화합물은 폴리옥시알킬렌 폴리아민 또는 폴리올 성분과 유기 폴리카르복실산 성분의 반응 생성물이다. 폴리옥시알킬렌폴리아민 또는 폴리올 성분은 평균 분자량이 200 ~ 5000

g/mol이다. 반응의 개시 온도는 150°C 이상이며, 반응 시간은 30분 ~ 12시간 범위이다.

[0006] DE 42 02 758 A1호에는 8개 ~ 200개 탄소 원자의 쇠 길이를 갖는 폴리히드록시카르복실산을 이용하여 얻을 수 있는, 우레탄 및 아미드 기를 포함하는 발포체가 기술되어 있다. 이들 폴리히드록시카르복실산은 에폭시화 불포화 지방산의, 히드록실 함유 화합물, 예컨대 물, 알코올 또는 히드록시카르복실산으로의 고리 열림에 의해 용이하게 제조된다. 발포체 밀도는 33 ~ 190 kg/m³ 범위이다.

[0007] JP 2006-137870 A호에는 폴리아미드 발포체의 제조 방법 및 이 폴리아미드 발포체의 용도가 기술되어 있다. 폴리이소시아네이트 성분 및 폴리에스테르 폴리카르복실산 성분은 산화포스핀을 촉매로 이용하여 서로 반응시킨다. 반응 혼합물은 170°C 이상으로 가열한다.

[0008] 공지된 폴리우레탄-폴리아미드 발포체는, 출발 물질이 비교적 고온에서만 반응하거나 또는 완전히 반응하지 않으며 이들의 밀도가 표준 폴리우레탄 레시피와 일치하지 않기 때문에 유용하지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 수분의 존재 하에 고온에서 및/또는 고압에서도 형태적으로 안정하여 엔진, 변속기 또는 배기관 환경에서도 사용될 수 있는 경질 중합체 발포체, 및 이들의 제조 방법을 제공하는 것이다. 경질 중합체 발포체는, 일정한 탄성, 내마모성, 인장 강도, 텅 인열 강도(tongue tear strength) 및 압축 응력에 있어서 이로운 특성을 더 가질 것이다. 본 발명의 추가의 목적은, 짧은 시간 내에, 바람직하게는 추가의 발포제를 사용하지 않으면서, 디이소시아네이트 성분과 디카르복실산 성분의 반응에 의해 얻을 수 있는 폴리아미드 기를 포함하는 경질 중합체 발포체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 이들 목적은 본 발명에 따르면, 경질 중합체 발포체의 제조 방법으로서,

[0011] 하기 성분 A ~ C를 하기 성분 D의 존재 하에 반응시키는 것, 또는

[0012] 하기 성분 A와 B의 이소시아네이트 작용성 예비중합체를 하기 성분 D의 존재 하에 하기 성분 C와 반응시키는 것을 포함하며,

[0013] 이 성분들의 총량은 100 중량%이고,

[0014] 상기 반응은 이산화탄소의 방출과 함께 일어나는 것인 경질 중합체 발포체의 제조 방법에 의해 달성된다:

[0015] (A) 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분 A, 35 ~ 65 중량%, 바람직하게는 40 ~ 62 중량% 및 특히 42 ~ 55 중량%,

[0016] (B) 하나 이상의 폴리올 성분 B, 5 ~ 50 중량%, 바람직하게는 10 ~ 40 중량% 및 특히 15 ~ 30 중량%,

[0017] (C) 하나 이상의 폴리카르복실산 성분 C, 1 ~ 59 중량%, 바람직하게는 2 ~ 50 중량% 및 특히 5 ~ 45 중량%, 및

[0018] (D) 하나 이상의 루이스 염기 성분 D, 0.01 ~ 3 중량%, 바람직하게는 0.02 ~ 2 중량% 및 특히 0.05 ~ 1 중량%.

[0019] 성분 A ~ D 이외의 추가 성분이 반응 혼합물에 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 방법은, 카르복실산기와 이소시아네이트기를 반응시켜 혼합된 카르밤산 무수물을 형성하고, 이것을 더 반응시켜 아미드를 형성하는 것을 포함한다. 루이스 염기를 촉매로 사용하여 카르밤산 무수물로부터 CO₂를 제거하면, 예를 들어 폴리우레탄을 주성분으로 하는 중합체 발포체와 유사한 속도로 중합체 발포체가 제공된다. 이 반응은 성분들 자체로부터 발포 가스를 방출시키기 때문에, 물 및 발포제의 부재 하에 실시될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 경질 중합체 발포체는 본 발명의 맥락에서는, 경질 중합체 발포체의 제조 과정에서, 반응이 완전히 종료될 때까지, 심지어 주요 반응이 종료된 후에도 반응 혼합물이 부피 변화를 겪는다는 것을 의미하는 것으로 이해될 수 있는데, 발포체 기질이 여전히 점질이고, 기체가 발포체 내에서 계속 팽창할 수 있기 때문이다. 중합체 발포체는, 중합체 발포체 내에 및 또한 중합체 발포체의 표면에 셀/공동을 포함하는 것이 유리하게 가능하다.
- [0022] 본 발명의 경질 중합체 발포체는, 10% 상대 변형에서 80 kPa 이상, 바람직하게는 150 kPa 이상, 더 바람직하게는 180 kPa 이상의 압축 응력을 갖는다. 또한 경질 중합체 발포체는 70% 이상, 바람직하게는 85% 이상의, DIN ISO 4590에 따른 독립 기포 함유율을 갖는다. 본 발명의 경질 중합체 발포체에 관한 추가의 상세 사항은 문헌 ["Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 6]에 기재되어 있다. DIN 7726을 또한 폴리우레탄 발포체에 대해 참고할 수 있다.
- [0023] 본 발명은 반응 중의 촉진제 또는 촉매로서 루이스 염기 성분을 이용함으로써, 중첨가 및 중축합이 균일하게 및 고속으로 실시될 수 있게 하여, 분자량 증가 및 그 결과로 생성된 중합체의 겔화뿐만 아니라, 특히 방출되는 이산화탄소로 인한 팽창 발포도 동시에 일어나는 것을 보장함으로써 안정적인 균일 발포체를 형성시켜 고화한다. 본 발명자들은 양쪽 기본 반응 모두에 하나의 루이스 염기 성분을 사용하는 것이 충분하다는 것, 및 상기 반응들이 서로 조화됨으로써 기체 발생 및 발포체 형성이, 균일한 발포체 생성의 원인이 되는 점도 증가에 의해 동시에 이루어진다는 것을 발견하였다. 점도가 과하게 증가했을 경우, 발포체 형성이 둔화될 수 있다. 발포체 형성시, 점도 증가가 불충분하고/하거나 겔화가 전혀 이어지지 않을 경우, 생성된 기체가 액체 중합체를 통해 상승하고 그로부터 배출되고/되거나 표면에 축적되어, 균일한 발포체 구조의 형성을 방해할 수 있다. 이 문제들은 본 발명의 방법에서 극복되어, 경질 중합체 발포체의 모든 단면 전반에 균일한 셀 분포를 갖는 경질 중합체 발포체가 생성될 수 있다.
- [0024] 본 발명자들은 성분이 본 발명의 양으로 사용될 경우, 이산화탄소 형성은 적합한 경질 중합체 발포체를 제조하기에 충분하여, 외부 발포제를 추가할 필요가 없음을 추가로 발견하였다. 그러나, 보다 낮은 밀도의 발포체가 필요할 경우, 외부 발포제도 추가적으로 사용될 수 있다. 외부 발포제를 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 본 발명에 따르면, 반응 혼합물에 물을 임의로 첨가하거나 반응 혼합물에 물이 존재하는 것이 방지된다. 반응은 수분 없이, 즉, 물의 부재 하에 실시되는 것이 바람직하다. 반응 혼합물에는 물이 없는 것이 바람직하다.
- [0025] 이하, 본 발명에 따라 사용되는 각 성분들을 보다 구체적으로 설명할 것이다.
- [0026] 본 발명의 목적으로, 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분(본원에서 성분 A로도 일컬어짐)은 다작용성 방향족 및/또는 지방족 이소시아네이트, 예를 들어 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0027] 폴리이소시아네이트 성분은 이소시아네이트기 작용도가 1.8 ~ 5.0 범위, 더 바람직하게는 1.9 ~ 3.5 범위, 및 가장 바람직하게는 2.0 ~ 3.0 범위인 것이 유리할 수 있다.
- [0028] 적합한 다작용성 이소시아네이트는 평균 2 이상 4 이하의 NCO기를 포함하는 것이 바람직하다. 적합한 이소시아네이트의 예는 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트(XDI), 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMXDI), 디페닐디메틸메탄 디이소시아네이트 유도체, 디- 및 테트라알킬디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4-디벤질 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 경우에 따라 혼합물인, 툴릴렌 디이소시아네이트(TDI)의 이성질체, 1-메틸-2,4-디이소시아네이토시클로헥산, 1,6-디이소시아네이토-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아네이토-2,4,4-트리메틸헥산, 1-이소시아네이토메틸-3-이소시아네이토-1,5,5-트리메틸시클로헥산(IPDI), 염소화 및 브롬화 디이소시아네이트, 인 함유 디이소시아네이트, 4,4-디이소시아네이토페닐-퍼플루오르에탄, 테트라메톡시부탄 1,4-디이소시아네이트, 부탄 1,4-디이소시아네이트, 헥산 1,6-디이소시아네이트(HDI), 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 비스이소시아네이토에틸 프탈레이트, 또한 반응성 할로겐 원자를 갖는 폴리이소시아네이트, 예컨대 1-클로로메틸페닐 2,4-디이소시아네이트, 1-브로모메틸페닐 2,6-디이소시아네이트, 3,3-비스클로로메틸 에테르 4,4-디페닐 디이소시아네이트이다.
- [0029] 추가의 중요한 디이소시아네이트는 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-디이소시아네이토데칸 및 2량체 지방산 디이소시아네이트이다.
- [0030] 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 수소화 MDI(H_2MDI) 및 중합체 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트가 특히 적합하며, 중합체 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트는 2.2 이상의 작용도를 갖는 것이 유리하다.

- [0031] 본 발명의 방법은 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분 35 ~ 65 중량%, 바람직하게는 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분 40 ~ 60 중량%, 및 더 바람직하게는 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분 42 ~ 55 중량%의 반응을 포함한다. 더 구체적으로는, 성분 A는 특정 성분 B, C 및 D와 함께, 연속적으로 또는 각각 하나와 먼저 접촉될 수 있다. 예를 들어, 성분 A와 B를 반응시켜 이소시아네이트 작용성 예비중합체를 제조할 수 있다. 이 예비중합체는 결국, 바람직하게는 2.5 ~ 3의 이소시아네이트 작용도를 갖는다.
- [0032] 본 발명에 따른 방법의 추가의 실시양태에서, 성분 A는 평균 분자량이 100 g/mol ~ 750 g/mol 범위, 유리하게는 130 g/mol ~ 500 g/mol 범위 및 특히 250 g/mol ~ 450 g/mol 범위이다. 이 폴리이소시아네이트 성분은 이상적으로는 본 발명의 방법에서 제조되는 중합체 단위마다 고밀도의 아미드 결합을 제공할 수 있다. 이는 이로운 특성을 갖는 경질상을 생성할 수 있게 한다. 아미드는 우레탄보다 용점이 높고 분해 온도가 높다. 따라서, 아미드 결합의 비율이 높은 경질 중합체 발포체는 마찬가지로 용점이 높고 분해 온도가 높아 고온 용도에, 예를 들어 자동차의 엔진실에서 단열재로서 특히 적합하다.
- [0033] 본 발명의 목적으로, 하나 이상의 폴리올 성분 B(본원에서 성분 B로도 일컬어짐)는 둘 이상의 유리 히드록실기를 갖는 유기 화합물을 포함한다. 이들 화합물은 바람직하게는 다른 작용기 또는 반응성 기, 예컨대 산기를 함유하지 않는다. 바람직하게는, 폴리올 성분 B는 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올이다. 그 예로는 폴리옥시알킬렌, 폴리옥시알케닐, 폴리에스테르 디올, 폴리에스테롤, 폴리에테르 글리콜, 특히 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 에틸렌 글리콜, 또는 이의 혼합물이 있다. 혼합물은, 예를 들어 공중합체나, 중합물의 혼합물을 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 폴리글리콜 성분은 바람직하게는 평균 분자량이 200 g/mol ~ 6000 g/mol 범위, 특히 250 g/mol ~ 3000 g/mol 범위, 및 더 바람직하게는 300 g/mol ~ 800 g/mol 범위이다.
- [0034] 본 발명에 따른 방법의 추가의 실시양태에서, 성분 B는 10 mg KOH/g ~ 1000 mg KOH/g의 OH기를 갖는다. 보다 특히, 성분 B는 30 mg KOH/g ~ 500 mg KOH/g의 OH기를 가질 수 있다.
- [0035] 성분 A 및 (B + C)는, 성분 A 상의 이소시아네이트기 대, 성분 B 및 C 상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 히드록실기 또는 카르복실산기의 몰비가, 바람직하게는 10:1 ~ 1:2, 더 바람직하게는 5:1 ~ 1:1.5 및 특히 3:1 ~ 1:1 범위로 사용될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 목적으로, 하나 이상의 폴리카르복실산 화합물, 바람직하게는 디카르복실산 성분(본원에서 성분 C로도 일컬어짐)은 2개 이상 또는 정확히 2개의 카르복실기, -COOH, 또는 이의 산 무수물을 갖는 유기 화합물을 포함한다. 카르복실기는 알킬 또는 시클로알킬 부분에, 또는 방향족 부분에 결합될 수 있다. 헤테로 원자, 특히 질소 원자 및 다른 작용기들, 예컨대 히드록실기 또는 케토기도 함유할 수 있는 지방족, 방향족, 방향지방족 또는 알킬 방향족 폴리카르복실산이 고려될 수 있다. 폴리카르복실산 또는 디카르복실산 성분은, 본 발명의 방법에서 반응 중에 1 ~ 59 중량%, 유리하게는 2 ~ 50 중량%, 및 더 바람직하게는 5 ~ 45 중량%로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 성분 C는 카르복실기 이외에 어떠한 히드록실기도 함유하지 않는다. 따라서, 폴리히드록시카르복실산은 바람직하게는 고려되지 않는다. 작용기로서 오직 카르복실기 및/또는 이의 무수물만을 갖는 폴리카르복실산 또는 디카르복실산을 사용하는 것이 특히 이로울 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어, 추가의 변형예에서, 성분 C의 염 또는 에스테르, 예를 들어 알칼리 토금속의 이온 및 카르복실산염에 의해 형성되는 염을 사용하는 것도 가능할 수 있다. 바람직하게는, 유리 산기는 반응에 존재한다. 적합한 폴리카르복실산의 예는 C₃₋₁₂알칸폴리카르복실산 또는 -디카르복실산, 예를 들어 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 또는 C₁₋₃알킬 치환될 수 있는 고급 디카르복실산이 있다. 적합한 방향족 폴리카르복실산 또는 디카르복실산의 예는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산이다. 추가로 가능한 것들은 지방족 불포화 폴리카르복실산 또는 디카르복실산, 예컨대 푸마르산 또는 말레산 및 케토 함유 디카르복실산, 예컨대 옥살로아세트산을 포함한다.
- [0037] 성분 C는, 반응시 성분 B 중의 적어도 부분적인, 바람직하게는 완전한 용질로서 사용되는 것이 바람직하다. 이로써, 반응 온도에서 고체인 폴리카르복실산도 반응, 또는 보다 정확히는 반응 혼합물에 도입하기에 용이하다.
- [0038] 본 발명의 목적으로, 하나 이상의 루이스 염기 성분(본원에서 성분 D로도 일컬어짐)은, 예를 들어 화학에서 용어 "루이스 염기"의 의미를 따라, 전자쌍을 제공할 수 있는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 바람직하게는, 자유 전자쌍은 화합물 중에 있으나, 금속 또는 유기 금속 화합물에 결합될 수도 있다.
- [0039] 루이스 염기는 바람직하게는 0.02 ~ 2 중량%, 및 더 바람직하게는 0.05 ~ 1 중량%의 양으로 사용된다.
- [0040] 성분 A ~ D의 총량의 합계는 100 중량%이다. 이는, 반응 혼합물이 A ~ D 이외의 추가의 성분을 함유할 수는

있으나 함유할 필요가 없음을 의미한다. 성분 A ~ D의 정량적인 기재는 이들의 총 합계에 대하여 표준화한다.

[0041] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 루이스 염기 성분은 N-메틸이미다졸, 멜라민, 구아니딘, 시아누르산, 디시안디아미드 또는 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이상적으로는, 루이스 염기는 카르복실산으로부터 카르복실산염의 형성을 일으킬 수 있어, 이 카르복실산염이 디이소시아네이트 성분과 신속히 반응할 수 있다. 루이스 염기는 또한, 디이소시아네이트 성분과 디카르복실산 성분의 반응에서 CO_2 의 분리를 위한 촉매로서 작용한다. 시너지 효과는 특히 유리하게는 루이스 염기를 이용한, 카르복실산염의 형성 및 CO_2 의 분리에 기인하는 것일 수 있으며, 따라서 오직 하나의 촉매 또는 촉진제가 필요하다.

[0042] 경질 중합체 발포체의 제조 방법은 15°C 이상 ~ 100°C 이하, 더 바람직하게는 15°C 이상 ~ 80°C 이하 범위의 개시 온도, 특히 25°C 이상 ~ 75°C 이하의 개시 온도, 및 더 바람직하게는 30°C 이상 ~ 70°C 이하의 개시 온도에서 실시될 수 있다. 전술한 성분의 반응은 대기압에서 일어날 수 있다. 이는, 예를 들어 경질 중합체 발포체 제조의 에너지 요구량을 감소시킨다. 이것은, 마찬가지로 소성된 코어의 형성에 대한 고온의 불리한 효과를 방지할 수 있으며, 기체 생성/발포체 형성 및 점도 증가가, 전술한 바와 같이 서로 잘 부합된다.

[0043] 반응기 및 반응 혼합물을 반응이 개시되는 온도로 조절된다. 온도는 반응 도중에 상승할 수 있다. 일반적으로, 반응이 일어나는 용기는 개별적으로 가열되거나 냉각되지 않으며, 따라서 반응열은 용기 벽 또는 공기를 통해 주변 환경으로 제거된다. 루이스 염기가 촉매로서 작용하는 본 발명의 방법에서 사용되는 루이스 염기 성분에 의해 반응이 촉진되기 때문에, 본 발명의 방법은 디이소시아네이트 성분과 디카르복실산 성분 간의 완전하고 신속한 추가 반응을 제공하여 아미드 성분을 형성한다. 그러나 유리하게는 반응은, 예를 들어 EP 0 527 613 A2에 기술된 바와 같이, 고온의 조건 하에서 실시될 필요는 없다.

[0044] 본 발명에 따른 방법의 추가 실시양태에서, 반응은 단체 디카르복실산 및 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 실시될 수 있다. 이는, 예를 들어 블록 공중합체를 생성하는 것을 가능케 할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 열가소성 중합체 발포체를 형성하는 반응은 적어도 3초 ~ 90초 후, 특히 5초 ~ 70초 후, 및 가장 바람직하게는 5 ~ 40초 후에 개시된다. 반응 개시는, 성분 A, B, C 및 D가 서로 접촉되어진 후에 반응하여 해당 생성물을 형성하는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 유리하게는, 외부적으로 가열된 성분 또는 반응기가 필요하지 않다.

[0046] 본 발명에 따른 방법의 추가 실시양태에서, 경질 중합체 발포체의 밀도는 바람직하게는 10 g/ℓ ~ 200 g/ℓ 범위, 더 바람직하게는 12 g/ℓ ~ 80 g/ℓ 범위, 및 특히 15 g/ℓ ~ 50 g/ℓ 범위이다. 이는, 폴리우레탄으로는 매우 얻기 어려운 발포체 밀도를 유리하게 얻을 수 있게 한다. 그러나, 이상적으로는 제조에서 디이소시아네이트 성분 및 이와 마찬가지로 유사한 조건이 사용될 수 있다.

[0047] 본 발명에 따른 방법의 추가 실시양태에서, 반응은 기포 안정화제와 함께 일어나며, 이 안정화제는 바람직하게는 실록산 공중합체를 포함한다. 이 폴리실록산 공중합체는 바람직하게는 폴리에테르-폴리실록산 공중합체, 예컨대 폴리에테르-폴리디메틸실록산 공중합체를 포함하는 기로부터 선택된다.

[0048] 본 발명은 중합체 주체에 우레탄 및 아미드 기를 포함하고 발포체 밀도가 10 g/ℓ ~ 200 g/ℓ 인, 폴리이소시아네이트, 폴리올 또는 이의 이소시아네이트 작용성 예비중합체와 또한 단량체로서의 폴리카르복실산으로부터 유래하는 경질 중합체 발포체를 더 제공하며, 또한 단열을 위한, 또는 코어 발포체로서의 상기 경질 중합체 발포체의 용도를 제공한다.

[0049] 본 발명은 상기 정의한 바와 같은 성분 B, C 및 D를 포함하는 폴리올 혼합물을 더 제공하며, 여기서 성분 C는 성분 B 중의 용질일 수 있고, 성분 B, C 및 D(이들의 합계는 35 ~ 65 중량%, 바람직하게는 38 ~ 60 중량% 및 특히 45 ~ 58 중량% 범위임)에 대한 상기 정량적 기재는, 단지 성분 B, C 및 D 간의 정량비를 명시한다.

[0050] 본 발명의 목적으로, 중첩가 생성물을 화학 반응 생성물이며, 여기서 반응 물질은, 저분자량 부산물, 예를 들면 우레탄 형성시의 물 또는 CO_2 의 형성 없이, 각각 또는 서로 반응한다. 본 발명의 목적으로, 중축합 생성물은, 두 반응 물질의 반응에서 하나 이상의 저분자 부산물, 예를 들어 아미드 형성시의 이산화탄소를 제공하는 생성물을 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 따라서, 중축합 반응에서, 폴리글리콜 성분은 디이소시아네이트 성분과 화합하여 중첩가 생성물을 형성할 수 있고, 디카르복실산 성분은 디이소시아네이트 성분과 함께 카르밤산 무수물을 형성하고, 추가의 반응으로 CO_2 형성에 의해 아미드 화합물을 형성한다.

[0051] 본 발명은 단열을 위한, 또는 공학 재료로서의 본 발명의 경질 중합체 발포체의 용도를 더 제공한다.

- [0052] 단열을 위해, 상기 용도는 바람직하게는 냉장 또는 냉동 기기, 온수 공급 또는 저장을 위한 기기 또는 이의 부품의 제조를 위한 것, 또는 건물, 운송 수단 또는 가전 기기의 단열을 위한 것인 형태를 취한다.
- [0053] 상기 용도에서는 특히, 장치 또는 기기, 건물 또는 운송 수단에서 단열층을 형성하기 위해 본 발명의 경질 중합체 발포체가 사용된다. 본 발명의 경질 중합체 발포체는 기기, 건물 또는 운송 수단의 전체 하우징 또는 외피를 형성하기 위해 사용될 수도 있다.
- [0054] 공학 재료로서는, 본 발명의 경질 중합체 발포체는 바람직하게는 샌드위치 복합재(sandwich composite)를 제조하기 위한 코어 발포체로서 사용된다. 이 유형의 샌드위치 복합재는 일반적으로 경질 중합체 발포체의 코어를 가지며, 유리 섬유 강화 플라스틱으로 패널링되거나 피복된다. 이 피복 또는 패널링 플라스틱은 자유롭게 선택 가능하다. 에폭시 또는 폴리에스테르 수지가 흔히 고려된다.
- [0055] 이 유형의 샌드위치 복합재는 자동차, 조선, 건축 또는 풍력 산업에서 우선적으로 사용된다.
- [0056] 본 발명의 목적으로, 운송 수단은 공중, 지상 또는 수중 운송 수단, 특히 비행기, 자동차 또는 선박이다.
- [0057] 당업자는 본 발명의 경질 중합체 발포체의 추가 용도를 인지하게 될 것이다.
- [0058] 이하의 실시예는 본 발명을 더 설명한다:
- [0059] **실시예:**
- [0060] 이하의 실시예들은 경질 중합체 발포체의 제조 및 특성을 보여준다. 본 발명의 물질들은 블렌더를 사용하여 실험실에서 제조하였다. 달리 명시하지 않은 한, 반응은 개시 온도로서 상온(22°C)에서 실시하였으며, 즉, 성분들을 온도 조절하지 않는 반응기 또는 용기 중에서 상온으로 반응시켰고, 반응열은 주변 환경으로 이동시켰다.
- [0061] 그 다음의 경질 중합체 발포체는 표 1에 따라 실험실에서 제조하였다. 실온 고체 디카르복실산 성분을 먼저 용융시켜 폴리올 성분에 용해시켰다. 이어서 디올-디카르복실산 혼합물을 폴리이소시아네이트와 반응시켰다. 부피가 20 ℥인 발포체 큐브를 제조한 후, 기계적 시험을 실시하였다. 출발 물질의 조성 및 또한 시험 결과를 표 1에 기재한다.
- [0062] 실시예 1, 2 및 3의 본 발명의 경질 중합체 발포체 이외에, 비교예 1 및 2로서, 2가지 종래에 통상적인 경질 중합체 발포체를 공지의 조성물로부터 제조하였다. 이는, 사용 가능한 경질 중합체 발포체를 성취하기 위해서, 복수의 폴리올의 혼합물 및 복수의 촉매의 혼합물의 사용을 필요로 하였다.
- [0063] 이러한 다수의 폴리올 및 촉매 성분은 본 발명의 방법에서는 더 이상 필요치 않다. 이하의 표들로부터 명백한 바와 같이, 단지 단일의 폴리올 성분 및 단지 단일의 촉매로, 우수한 특성을 갖는 경질 중합체 발포체들을 얻었다.

표 1

| | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 산 1 | 9.8 | | | | |
| 산 2 | | 13.5 | | | |
| 산 3 | | | 34.9 | | |
| 산 4 | | | | 0.6 | |
| 폴리올 1 | 28.7 | 31.5 | 17.1 | | 7.5 |
| 폴리올 2 | | | | 18.3 | |
| 폴리올 3 | | | | 5.7 | |
| 폴리올 4 | | | | 3 | |
| 폴리올 5 | | | | | 22.9 |
| 폴리올 6 | | | | | 2.2 |
| 폴리올 7 | | | | | 6.7 |
| 이성질체 1 | 61 | 54 | 46 .8 | | 58.3 |
| 이성질체 2 | | | | 57.6 | |
| 안정화제 1 | 0.4 | 0.8 | 0.8 | | |
| 안정화제 2 | | | | 0.8 | |
| 안정화제 3 | | | | | 0.2 |
| 안정화제 4 | | | | | 0.5 |
| 촉매 1 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | | 0.1 |

| | | | | | |
|-------|--|--|--|-----|--|
| 촉매 2 | | | | 0.9 | |
| 촉매 3 | | | | 0.5 | |
| 촉매 4 | | | | 0.2 | |
| 발포제 1 | | | | 3.0 | |
| 발포제 2 | | | | 1.5 | |
| 첨가제 | | | | 9.5 | |

[0065] 의미들은 다음과 같다:

[0066] 산 1: 펜탄2산 M=132 g/mol

[0067] 산 2: 메틸렌숙신산 M=130 g/mol

[0068] 산 3: 디카르복실산 혼합물(평균 분자량 800 g/mol)

[0069] 산 4: 15부의 물 중의 85부의 메탄산

[0070] 폴리올 1: 폴리프로필렌 글리콜[평균 분자량(MW) 420 g/mol]

[0071] 폴리올 2: 폴리에스테르 디올(프탈산-올레산 폴리에스테르 디올)[평균 몰 질량 600 g/ℓ]

[0072] 폴리올 3: 폴리에스테르롤(프탈산-올레산 폴리에스테르 디올)[평균 몰 질량 510 g/ℓ 및 평균 작용도 2.2]

[0073] 폴리올 4: 폴리에틸렌 글리콜[평균 분자량(MW) 600 g/mol]

[0074] 폴리올 5: 폴리프로필렌 글리콜[평균 분자량(MW) 500 g/mol]

[0075] 폴리올 6: 폴리프로필렌 글리콜[평균 분자량(MW) 1040 g/mol]

[0076] 폴리올 7: 폴리프로필렌 글리콜[평균 분자량(MW) 1070 g/mol]

[0077] 첨가제: 트리-2-클로로이소프로필 포스페이트

[0078] 발포제 1: n-펜탄

[0079] 발포제 2: 물

[0080] 이성질체 1: 중합체 메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트(평균 몰 질량 337 g/mol 및 작용도 2.7)

[0081] 이성질체 2: 중합체 메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트(평균 몰 질량 362 g/mol 및 작용도 2.8)

[0082] 안정화제 1: 폴리에테르-폴리실록산 공중합체

[0083] 안정화제 2: 폴리에테르-폴리디메틸실록산

[0084] 안정화제 3: 실리콘-글리콜 공중합체

[0085] 안정화제 4: 폴리에테르-폴리디메틸실록산 공중합체

[0086] 촉매 1: 1-메틸이미다졸

[0087] 촉매 2: 디프로필렌 글리콜 중의 30부의 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르

[0088] 촉매 3: 40부의 포름산칼륨, 6부의 물, 54부의 모노에틸렌 글리콜

[0089] 촉매 4: N,N-디메틸시클로헥실아민

[0090] 실시예 1(본 발명의 것)

[0091] 펜탄2산 53부 및 분자량이 420 g/mol인 폴리프로필렌 글리콜 159부를, 모든 펜탄2산이 용융될 때까지 가열 캐비넷(heating cabinet)에서 100°C 이상으로 함께 가열하였다. 이어서, 이 산-폴리올 혼합물을 균질화하고, 실온으로 냉각시킨 후, 폴리에테르-폴리실록산 공중합체 2.1부 및 1-메틸이미다졸 0.7부와 혼합하였다. 중합체 메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트 337부를 첨가한 다음, 실험실 교반기(lab stirrer)로 10초간 격렬히 혼합하였다. 그

직후, 이 시스템을 큐브 주형에 부었으며, 여기서 이것이 팽창 발포되었다. 이렇게 제조된 폴리아미드-폴리우레탄 발포체로부터 시험 검편을 채취하여 기계/열 시험을 하였다.

[0092] 실시예 2(본 발명의 것)

메틸렌숙신산 75부 및 분자량이 420 g/mol인 폴리프로필렌 글리콜 175부를 모든 메틸렌숙신산이 용융될 때까지 가열 캐비넷에서 170°C로 함께 가열하였다. 이어서, 이 산-폴리올 혼합물을 균질화하고, 35°C까지 냉각시킨 후, 폴리에테르-폴리실록산 공중합체 4부 및 1-메틸이미다졸 1.2부와 혼합하였다. 실험실 교반기로 중합체 메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트 300부와 10초간 격렬히 혼합하였다. 실시예 1에 기술한 바와 같이 시험 검편을 제조하고 시험하였다.

[0094] 실시예 3 (본 발명의 것)

평균 몰 질량이 850 g/ℓ인 디카르복실산 혼합물 234.5부 및 분자량이 420 g/mol인 폴리프로필렌 글리콜 115부를 가열 캐비넷에서 40°C까지 함께 가열하였다. 이 산-폴리올 혼합물을 폴리에테르-폴리실록산 공중합체 5.4부 및 1-메틸이미다졸 2.7부와 혼합하였다. 이어서, 중합체 메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트 315부를 칭량 첨가한 다음, 실험실 교반기로 혼합하였다. 실시예 1에 기술한 바와 같이 시험 검편을 제조하고 시험하였다.

[0096] 실시예 1에 대한 비교예

이성질체 2를 제외하고는 표 1의 비교예 1 칸에 따른 성분을 350부의 전체 뱃치 크기에 비례하여 함께 칭량 첨가한 다음, 균질화하였다. 이 혼합물을 실험실 교반기를 이용하여 490부의 이성질체 2와 격렬히 혼합한 다음, 큐브 주형에 부었다. 경질 발포체가 주형에서 부풀었으며, 완전히 경화될 때까지 그 곳에 방치하였다.

[0098] 실시예 2에 대한 비교예

이성질체 1을 제외하고는 표 1의 비교예 2 칸에 따른 성분을 400부의 전체 뱃치 크기에 비례하여 함께 칭량 첨가한 다음, 균질화하였다. 이 혼합물을 실험실 교반기를 이용하여 680부의 이성질체 1과 격렬히 혼합한 다음, 큐브 주형에 부었다. 경질 발포체가 주형에서 부풀었으며, 완전히 경화될 때까지 그 곳에 방치하였다.

[0100] 수득한 생성물의 특성

표 2

| | 실시예 1 | 실시예 2 | 비교예 1 |
|-------|-------|-------|-------|
| 밀도 | 44 | 34 | 48 |
| 압축 강도 | 0.25 | 0.25 | 0.12 |
| 상대 변형 | 5.1 | 8.7 | 10 |

[0102] 밀도: 코어 밀도 [kg/m³]

[0103] 압축 강도: DIN 53421/DIN EN ISO 604에 따름, N/mm²로 나타냄

[0104] 상대 변형 [%]: DIN 53421/DIN EN ISO 604에 따름

[0105] 표 2는, 경질 발포체를 특징으로 하는 본 발명의 실시예가 동일한 밀도 범위에서 더 높은 압축 강도를 가짐을 보여준다. 상대 변형 값 또한, 본 발명의 발포체가 더 양호하다.

표 3

| | 실시예 1 | 실시예 2 | 비교예 2 |
|------|-------|-------|-------|
| 밀도 | 44 | 34 | 39 |
| 열전도도 | 23.7 | 23.2 | 32 |
| CCC | 91 | 86 | 92 |

[0107] 밀도: 코어 밀도 [kg/m³]

- [0108] 열전도도: 열전도도[mW/m*K] Hesto A50(평균 온도 23°C)
- [0109] CCC: DIN ISO 4590에 따른 독립 기포 함유율(closed-cell content)[%]
- [0110] 표 3은, 본 발명의 경질 발포체가 동일한 밀도 범위 및 유사한 독립 기포 함유율을 갖는 경질 발포체보다 열전도도가 낮음을 보여준다.

표 4

| | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 비교예 1 |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| 밀도 | 44 | 34 | 46 | 48 |
| CCC | 91 | 86 | 80 | 92 |
| TGA | 265 | 285 | 270 | 214 |

- [0112] 밀도: 코어 밀도[kg/m³]
- [0113] CCC: DIN ISO 4590에 따른 독립 기포 함유율[%]
- [0114] TGA: DIN EN ISO 11358에 따른 열중량 분석치(thermogravimetric analysis)[°C], 출발 샘플 질량의 95%에서 절대값 기준으로 평가함
- [0115] 본 발명의 발포체는 유사한 밀도 및 독립 기포 함유율의 경질 발포체보다 열중량 분석에 있어서 열적으로 보다 안정함을 보인다.