

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08G 18/42

(11) 공개번호 특2002 - 0008059
(43) 공개일자 2002년01월29일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0043086
(22) 출원일자 2001년07월18일

(30) 우선권주장 10035400.9 2000년07월19일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
스타르크, 카르크
독일 데 - 67056 루드빅샤펜 칼 - 보쉬 - 스트라쎄 38

(72) 발명자 브루크만,베른트
독일67251프라인하임반호프스트라쎄58
빈더,호스트
독일68623람페르트하임슈빔바트스트라쎄24
루터,하인즈 - 디터
독일49356디폴츠볼렌베크21
히른,미카엘
독일69207잔트하우젠키르히스트라쎄17

(74) 대리인 주성민
김영

심사청구 : 없음

(54) 폴리우레탄 발포체의 제조

요약

a) 폴리이소시아네이트를

b) 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물과 반응시켜 폴리우레탄 발포체를 제조하며, 여기서 상기 폴리이소시아네이트(a)는 지방족 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트이고 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 상기 화합물(b)는 1종 이상의 아크릴레이트 폴리올을 함유한다.

색인어

폴리이소시아네이트, 폴리우레탄 발포체 제법, 발포체, 아크릴레이트 폴리올

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물을 지방족 폴리이소시아네이트와 반응시켜 광안정성인 저밀도 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리우레탄 발포체는 오랫동안 알려져 있었고, 문헌에 널리 기술되어 있다. 상기 폴리우레탄 발포체는 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물을 이소시아네이트와 반응시켜 제조하는 것이 일반적이다. 일반적으로 사용되는 이소시아네이트에는 방향족 디이소시아네이트 및 방향족 폴리이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI)의 이성질체, 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 이성질체 및 산업적으로 매우 중요한 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리메틸렌 - 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트[조(crude) MDI]의 혼합물이 있다.

그러나, 상기 방향족 이소시아네이트 기재의 폴리우레탄 발포체는 빛의 작용에 의해 황색으로 변색되는 경향이 있다. 황색으로 변색되는 상기 경향으로 인해 많은 응용분야에서 문제가 발생한다. 지방족 이소시아네이트를 사용하여 제조된 폴리우레탄은 광안정성이고 실질적으로 전혀 황색으로 변색되지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나, 폴리우레탄 발포체의 제조를 위해 지방족 이소시아네이트를 사용하는 경우에, 한 가지 결점은 제조된 발포체가 방향족 이소시아네이트 기재의 발포체에 비해 여러가지 측면, 특히 기계적 특성면에서 사실상 열등하다는 점이다. 특히, 연질상(soft phase) 및 경질상(hard phase) 세그먼트가 발포체에 충분히 형성되지 않기 때문에 중요한 물성, 예컨대 신장률, 인장 강도 및 가요성이 저하되고 이에 따라 지방족 폴리우레탄 발포체는 현재까지 산업적으로 중요한 의미를 갖지 못하고 있다.

국제특허출원(WO 98/52987)은 지방족 이소시아네이트 및 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물로서 수소화 폴리디엔디올을 사용하여 내광성(lightfast) 폴리우레탄 발포체를 제조하는 것에 관해 기술하고 있다. 그러나, 이와 같은 디올은 통상 사용되는 알코올에 비해 너무 고가이다. 또한, 상기 발포체는 기계적 특성면에서 떨어지고 광작용하에서 점성이 된다.

미국특허(US - A - 3,284,415)에는 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물과 단량체성 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트를 반응시켜 폴리우레탄, 특히 다공성의 발포 폴리우레탄을 제조하는 방법을 기재하고 있으며, 여기에서는 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물로서 에틸렌과 4 내지 35 중량%의 알킬 아크릴레이트 및(또는) 히드록시알킬 아크릴레이트의 공중합체를 사용한다. 상기 에틸렌/아크릴레이트 공중합체는 단독 폴리올 성분으로 사용되며, 특히 방향족 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트, 예컨대 톨릴렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 디페닐메탄 디이소시아네이트 올리고머는 디이소시아네이트로 사용된다. 폴리에틸렌 아크릴레이트를 사용한 결과, 폴리우레탄의 기계적 특성, 특히 저온에서의 충격강도 및 탄성(resilience), 및 방수성이 개선되었다.

독일특허(DE - C - 22 45 710)에는 실온에서 액체이고 경질 폴리우레탄 발포체에서 방염제로 사용될 수 있는 에틸렌계 불포화 비닐 클로라이드 공중합체가 기술되어 있다. 그러나, 발포체의 기계적 특성에 대한 공중합체의 영향은 언급하고 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 우수한 기계적 특성, 특히 우수한 신장률 및 인장 강도를 가지며 또한 폴리우레탄 화학분야에서 통상적인 출발물질을 사용하여 제조될 수 있는 광안정성 폴리우레탄 발포체를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 본 발명에 따라 폴리우레탄 발포체 제조를 위한 지방족 폴리이소시아네이트 및 폴리아크릴레이트 폴리올을 사용함으로써 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명은,

a) 폴리이소시아네이트를

b) 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물과 반응시켜 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 여기에서 상기 폴리이소시아네이트(a)는 지방족 폴리이소시아네이트이고 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 상기 화합물(b)는 1종 이상의 아크릴레이트 폴리올을 함유한다.

나아가, 본 발명은 상기 방법으로 제조가능한 폴리우레탄 발포체에 관한 것이다.

나아가, 본 발명은 1종 이상의 아크릴레이트 폴리올 및 1종 이상의 추가의 알코올, 바람직하게는 1종 이상의 2작용성 폴리에테르 알코올 또는 폴리에스테르 알코올을 함유하는 폴리올 블렌드에 관한 것이다.

사용되는 아크릴레이트 폴리올은 저분자량인 것, 즉 수평균 분자량이 12,000 g/mol 이하, 바람직하게는 8,000 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 6,000 g/mol 이하이고, 400 g/mol 이상인 것이 바람직하다. 이하에서, 아크릴레이트 폴리올 및 폴리아크릴레이트 폴리올이란 용어는 동일한 의미로 사용된다.

본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올은 히드록시 - 작용화 (메트)아크릴레이트를 공중합시켜, 바람직하게는 히드록시 - 작용화 (메트)아크릴레이트를 히드록실 작용기가 없는 (메트)아크릴레이트와 공중합시켜 제조한다. 나아가, 상기 아크릴레이트 폴리올은 상기 아크릴레이트 단량체를 다른 지방족 에틸렌계 불포화단량체, 예를 들면 에텐, 프로펜, 부텐, 이소부텐, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 아크롤레인, 카르복실산 또는 불포화 카르복실산(예, 말레산, 푸마르산 또는 크로톤산 또는 이들의 유도체)의 비닐 에스테르와 공중합시켜 제조할 수 있다.

이와 같은 공중합 반응은 연속식 또는 회분식으로 작동되는 반응기, 예를 들면 솥(kettle), 환형 간극 반응기(annular gap reactor), 테일러 반응기(Taylor reactor), 압출기 또는 관형 반응기에서 수행할 수 있다.

불순물이 적은 중합체를 제조하는 반응 조건을 선택하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올을 제조함에 있어, 중합 조절제를 사용하지 않는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올을 제조함에 있어, 중합 조절제 부재하에 개시제 농도를 매우 낮게 하여 160°C 이상의 온도에서 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 평균 물질량(Mn)이 약 12,000 g/mol 이하인 아크릴레이트 폴리올이 반응 말기에 존재하도록 본 발명의 방법의 절차를 선택하는 것이 바람직하다.

히드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 단일중합체 또는 OH 작용기가 없는 (메트) 아크릴계 단량체와 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 공중합체가 바람직하다. 특히, 할로젠을 함유하지 않는 단량체를 사용하여 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올을 제조하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올은 특히 히드록시 - C₁ - C₈ - 알킬 (메트) 아크릴레이트, 예컨대 히드록시 에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트를 중합시켜 제조한다.

필요하다면 공단량체로 사용가능한, OH기가 없는 아크릴계 단량체로 특히 적합한 것은 올레핀성 이중결합을 함유하고 광범위한 화학 구조를 갖는 것, 예컨대 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알켄(예, 에텐, 프로펜, 부텐 또는 이소부텐), 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 아크롤레인, 카르복실산 또는 불포화 카르복실산(예, 말레산, 푸마르산 또는 크로톤산 또는 이들의 유도체)의 비닐 에스테르 및 특히 바람직하게는 $C_1 - C_{10}$ -알킬기를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 n-헥실 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트 및(또는) 헥산디올 디(메트)아크릴레이트이다. 상기 단량체들은 단독으로 또는 이들의 임의의 원하는 혼합물로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올은 히드록시- $C_1 - C_8$ -알킬 (메트)아크릴레이트를 OH기를 갖는 상기 (메트)아크릴릭 단량체와 공중합시켜 제조하는 것이 바람직하며, 다른 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 가능한 작용기를 함유하지 않는 상기 (메트)아크릴레이트의 바람직한 임의의 조합도 가능하다. 상기 OH-함유 단량체는 바람직하게는 5 내지 95 몰%, 특히 바람직하게는 10 내지 80 몰%의 농도로 사용한다.

본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올의 수평균 몰 질량(Mn)은 6,000 g/mol 이하인 것이 특히 바람직하고, 평균 OH 작용기가 2 내지 20개 이고, OH 가(OH number)는 100 내지 500 mg KOH/g이다. 아크릴레이트 폴리올의 분자량이 높고 작용기가 많으면 점성이 너무 높게 되거나 고체로 되어 폴리우레탄 시스템에서 가공하기 어려워질 뿐이다. 또한, 이렇게 제조된 폴리우레탄은 매우 높은 가교결합으로 인해 부적합한 기계적 특성을 갖는다.

폴리아크릴레이트 알코올은 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물(b)의 100 중량부를 기준으로, 0.1 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 1 내지 30 중량부의 양으로 가하는 것이 바람직하다.

작용기가 2 내지 8개, 특히 2 내지 6개, 바람직하게는 2 내지 4개이고 평균분자량이 400 내지 10,000 g/mol, 바람직하게는 1,000 내지 8,000 g/mol인 폴리에스테르 알코올 또는 바람직하게는 폴리에테르 알코올이 2개 이상의 활성 수소원자를 갖는 화합물(b)로서 특히 바람직하며, 본 발명에 따른 아크릴레이트 폴리올과 함께 사용될 수 있다.

폴리에테르 알코올은 공지 방법, 일반적으로 알킬렌 옥사이드, 특히 에틸렌 옥사이드 및(또는) 프로필렌 옥사이드를 H-작용성 개시제 물질과 촉매 첨가 반응시키거나 또는 테트라히드로푸란을 축합시켜 제조할 수 있다. 사용되는 H-작용성 개시제 물질은 특히 다가 알코올 및(또는) 아민이다. 물, 2가 알코올(예, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 부탄디올), 3가 알코올(예, 글리세롤 또는 트리메틸올프로판) 및 작용기가 더 많은 알코올 예컨대, 펜타에리트리톨, 당알코올(예, 수크로오스, 글루코오스 또는 소르비톨)을 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 아민으로 바람직한 것으로는 10개 이하의 탄소원자를 갖는 지방족 아민(예, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 또는 프로필렌디아민) 및 아미노알코올(예, 에탄올아민 또는 디에탄올아민)이 있다. 알킬렌 옥사이드로는 에틸렌 옥사이드 및(또는) 프로필렌 옥사이드를 사용하는 것이 바람직하며, 연질 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용되는 폴리에테르 알코올의 경우는 사슬 말단에 에틸렌 옥사이드 블록을 종종 가하기도 한다. 알킬렌 옥사이드의 첨가 반응에 사용되는 촉매는 특히 염기성 화합물이며 수산화칼륨이 본 발명에서 산업적으로 가장 중요한 의미를 갖는다. 만약, 폴리에테르 알코올 중의 불포화 성분의 함량을 낮추려면, 다중금속 시안화물 화합물(즉, DMC 촉매)를 또한 촉매로 사용할 수 있다.

특정 응용분야, 특히 연질 폴리우레탄 발포체의 강성을 증가시키기 위해서, 중합체 개질된 폴리올을 또한 사용할 수 있다. 이와 같은 폴리올은 예를 들면 폴리에테르 알코올 중에서 에틸렌계 불포화 단량체, 특히 스티렌 및(또는) 아크릴로니트릴을 제자리 중합(in situ polymerization)시켜 제조할 수 있다. 또한, 중합체 개질 폴리에테르 알코올은 폴리우레아 분산제를 함유하고 폴리올 중에서 아민과 이소시아네이트를 반응시켜 바람직하게 제조되는 폴리에테르 알코올을 함유한다.

연질 발포체 및 인테그럴(integral) 발포체의 제조를 위해서는 특히 2작용성 및(또는) 3작용성 폴리에테르 알코올을 사용한다. 경질 발포체의 제조를 위해서는 특히 4작용성 개시제 또는 작용기가 더 많은 개시제(예, 당알코올 또는 방향족 아민)로 알킬렌 옥사이드를 첨가 반응시켜 제조되는 폴리에테르 알코올을 사용한다.

1차 히드록실기를 갖는 2작용성 및(또는) 3작용성 폴리에테르 알코올, 특히 사슬 말단에 에틸렌 옥사이드 블록을 갖는 것들 또는 오직 에틸렌 옥사이드만을 기재로 하는 것들이 본 발명의 신규한 방법에 의해 연질 발포체를 제조하는데 적합하게 사용된다.

또한, 2개 이상의 활성 수소원자를 갖는 화합물은 필요하다면 부수적으로 사용가능한 사슬 연장제 및 가교결합제를 포함한다. 사슬연장제 및 가교결합제로 사용하기 바람직한 것은 분자량이 400 g/mol 미만, 특히 60 내지 150 g/mol인 2작용성 및 3작용성 알코올이다. 그 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 글리세롤 및 트리메틸올프로판올 들 수 있다. 가교결합제로서 디아민을 사용할 수도 있다. 사슬 연장제 및 가교결합제를 사용하는 경우, 이들의 양은 2개 이상의 활성 수소원자를 갖는 화합물의 중량을 기준으로 5 중량% 이하인 것이 바람직하다.

폴리이소시아네이트로서 통상적이고 공지된 (시클로)지방족 디이소시아네이트, 트리아이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트를 사용할 수 있다. (시클로)지방족 디이소시아네이트 또는 트리아이소시아네이트의 예로는 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 2-메틸펜타메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 2-부틸-2-에틸펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이토시클로헥산, 3-이소시아네이토메틸-1-메틸-1-이소시아네이토시클로헥산, 이소시아네이토프로필시클로헥실 이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄, 리신 에스테르 이소시아네이트, 1,3- 또는 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 4-이소시아네이토-메틸옥타메틸렌, 1,8-디이소시아네이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄 또는 상기 이소시아네이트들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

특히 HDI 및 IPDI를 기재로 하는 단량체성 이소시아네이트로부터 제조되는 올리고이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트가 상기 단량체성 이소시아네이트와 함께 또는 이를 대신하여 바람직하게 사용된다. 상기 올리고이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트는 우레탄, 알로파네이트, 우레아, 뷰렛, 우레트디온, 아마이드, 이소시아누레이드, 카르보디이미드, 우레톤이민, 옥사디아진트리온 또는 이미노옥사디아진디온 구조체에 의한 결합에 의해 상기 디이소시아네이트 또는 트리아이소시아네이트 또는 그의 혼합물로부터 제조가능하다. HDI 또는 IPDI를 기재로 하는 우레탄, 알로파네이트, 우레트디온, 뷰렛 또는 이소사이네이트 함유 중합체가 본 발명에 사용하기 바람직하고, HDI를 기재로 하는 알로파네이트, 뷰렛 또는 이소사이네이트 함유 중합체가 특히 바람직하다.

본 발명의 신규한 방법을 실행함에 있어, 추가적인 출발물질, 특히 촉매, 발포제 및 보조제 및(또는) 첨가제를 부수적으로 사용할 수 있으며, 이에 관해서는 아래에서 구체적으로 기술하기로 한다.

신규한 폴리우레탄 발포체를 제조하는데 사용되는 촉매는 통상적이고 공지된 폴리우레탄 형성용 촉매, 예를 들면 유기 주석 화합물(예, 주석 디아세테이트, 주석 디옥타노에이트 또는 디알킬틴 디라우레이드) 및(또는) 강염기성 아민(예, 트리에틸아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸디아미노에틸 에테르, 이미다졸 또는 바람직하게는 트리에틸렌디아민)이다. 촉매는 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%로 사용하는 것이 바람직하다.

폴리우레탄 발포체를 제조하는데 사용되는 발포제로 바람직한 것은 물이며, 이는 이산화탄소를 방출하면서 이소시아네이트기와 반응한다. 또한, 물리적으로 작용하는 발포제, 예컨대 이산화탄소, 탄화수소(예, n-펜탄, 이소펜탄, 시클로펜탄 또는 시클로헥산) 또는 할로겐화 탄화수소(예, 테트라플루오로에탄, 펜타플루오로프로판, 헵타플루오로프로판, 펜타플루오로부탄, 헥사플루오로부탄 또는 디클로로모노플루오로에탄)를 물과 함께 또는 그 대신 사용할 수 있다. 물리적 발포제의 양은 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 1 내지 10 중량%이고 물의 양은 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 특히 1 내지 5 중량%이다.

사용되는 보조제 및(또는) 첨가제로는 계면활성제, 거품 안정제, 셀 조절제, 내부활제 및 외부활제, 충전제, 방염제, 안료, 가수분해 안정제 및 정진균성 물질 및 항생 물질을 들 수 있다.

폴리우레탄 발포체를 산업적으로 제조함에 있어, 2개 이상의 활성 수소원자를 갖는 화합물(b) 및 추가의 출발물질 및 보조제 및(또는) 첨가제를 합한 다음 반응시켜 폴리올 성분을 제조하는 것이 통상적이다.

사용되는 출발물질에 대한 추가적인 정보는 예컨대 문헌(Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane, edited by Gunter Oertel, Carl - Hanser - Verlag, Munich, 3rd edition 1993)에서 찾아 볼 수 있다.

신규한 폴리우레탄을 제조하기 위해, 유기 폴리이소시아네이트(a)를 활성 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물(b) 및 상기 발포제, 촉매 및 보조제 및(또는) 첨가제(폴리올 성분)을 반응시키며, 이 때 본 발명에 따라 사용되는 상기 아크릴레이트 폴리올을 상기 폴리올 성분에 가하는 것이 바람직하다.

신규한 폴리우레탄을 제조함에 있어, 이소시아네이트 및 폴리올 성분은 이소시아네이트기의 수 대 활성 수소원자의 합 의 당량수 비가 0.6:1 내지 1:1.4, 바람직하게는 0.7:1 내지 1:1.20이 되도록 하는 양으로 합한다.

폴리우레탄 발포체의 제조는 예를 들어, 고압 또는 저압 기술의 도움을 받아 1회 발포법(one - shot process)으로 수행하는 것이 바람직하다. 발포체의 제조는 개방식 또는 밀폐식 금속 주형에서 수행하거나 또는 반응 혼합물을 발포체 슬라브(slab) 제조용 벨트 라인에 연속 적용하여 수행할 수 있다.

전술한 바와 같이, 폴리올 성분 및 이소시아네이트 성분을 제조하고 발포시키는 2성분법을 사용하는 것이 특히 유리하다. 성분들은 15 내지 120°C, 바람직하게는 20 내지 80°C에서 혼합하고 주형 또는 벨트 라인에 도입하는 것이 바람직하다. 주형내 온도는 일반적으로 15 내지 120°C, 바람직하게는 30 내지 80°C이다. 23°C에서 측정된 점도가 10,000 mPas 이상인 아크릴레이트 폴리올을 사용하는 경우, 상기 아크릴레이트를 약 50°C에서 폴리올 혼합물의 저점도 OH 성분으로 미리 희석한 다음, 폴리올 혼합물에 가하는 것이 유리하다.

본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올은 저밀도 및 우수한 기계적 특성, 예컨대 매우 우수한 가요성, 신장률 및 인장 강도 및 우수한 내노화성[오토클레이브 노화과정 후의 영구수축 압축률(compression set)]을 갖는 탄성이고 점탄성인 연질 발포체의 제조를 가능하게 한다.

본 발명에 따르면, 매우 우수한 기계적 특성외에 특히 습기 및 열의 존재하에서의 우수한 내노화성 및 발포체의 광안정성면에서 선행 기술과 구별되는 인테그럴 발포체 및 경질 발포체의 제조를 또한 가능하게 한다.

하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

사용한 폴리아크릴레이트 폴리올을 표 1에 나타냈다.

[표 1]

폴리아크릴레이트 번호	단량체 조성(몰%)	수평균 물질량 (M_n , g/mol)	다분산도(M_w/M_n)	OH 가 (mg KOH/g)
1	HEMA/BA75:25	1719	1.63	299
2	HEA/BA25:75	1889	4.79	121
3	HEA/BA50:50	1751	2.15	241
4	HEA/BA50:50	2160	2.22	241
5	HEA/BA/HDDA50:47:3	1476	4.46	241
6	HEA/EHA/HDDA50:47:3	1289	2.52	241
HEMA: 2 - 히드록시에틸 메타크릴레이트 BA: n - 부틸 아크릴레이트 HEA: 2 - 히드록시에틸 아크릴레이트 HDDA: 헥산디올 디아크릴레이트 HA: 2 - 에틸헥실 아크릴레이트				

실시에 1 내지 7(연질 발포체)

먼저, 폴리오 성분을 하기 표 2의 화합물로부터 제조하였다. 폴리오 성분 100 중량부 및 이소시아네이트 성분(마찬가지로 표 2에 기술된 중량부 단위의 양)을 각각 60°C로 가열시키고, 이 온도에서 합한 다음 교반기로 균질화시키고 60°C로 가열된 주형(윗부분이 열려 있고 치수는 40 x 40 x 40 cm임)에 도입하였다. 이어서, 형성된 발포체를 실온(23°C)에서 24 시간 동안 경화시켰다.

발포체의 특성 데이터를 하기 표 3에 나타낸다.

신규한 발포체 제조에 사용되는 성분(중량부)

실시에	1	2	3	4	5	6	7
폴리오 성분							
루프라놀(Lupranol: 등록상표) 2043	32.0	28.5	25.5	31.0	23.2	27.7	17.2
루프라놀 2090	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
플루리올(Pluriol: 등록상표) E 400	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0
글리세롤	1.0	3.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
1,4 - 부탄디올	-	-	-	-	0.5	2.0	0.5
에탄올아민	-	-	-	-	-	1.0	-
표 1로부터의 폴리아크릴레이트(번호) 중량부	(1)5.0	(2)5.0	(2)10.0	(3)5.0	(5)10.0	(6)5.0	(3)10.0
DBTL	0.5	1.0	1.0	0.5	0.3	0.3	0.3
물	1.5	2.5	1.5	2.5	4.0	3.0	5.0
폴리이소시아네이트 성분							
바소넷(Basonat: 등록상표) P LR 8926	77.4	46.0	68.7	87.3	135.3	53.6	164.0
등록상표 바소넷 HI 100	-	46.0	-	-	-	53.6	-
발포체 유형	연질발포체, 탄성	연질발포체, 탄성	연질 발포체, 탄성	연질발포체, 탄성	연질발포체, 점탄성	연질발포체, 점탄성	연질발포체, 점탄성

연질 발포체의 특성 데이터

실시예	1	2	3	4	5	6	7
밀도(kg/m ³)(DIN EN ISO 845에 따름)	135.9	75.1	131.1	68.2	51.0	70.0	40.0
인장 강도(kPa)(DIN 53571에 따름)	44.7	72.5	35.6	33.1	62.9	69.2	55.0
신장률(%) (DIN 53571에 따름)	90	82	76	112	118	88	126
40%에서의 압축 강도(kPa)(DIN EN ISO 3386에 따름)	7.66	5.69	6.37	2.24	n.d.	5.13	n.d.
영구수축압축률, 70°C, 50% 압축률, 22 h 하중(loading) (%) (DIN 53572에 따름)	0	0.1	0	0.5	0.2	0	0.7

실시예 8(비교 실험): 폴리아크릴레이트를 가하지 않는 지방족 연질 발포체의 제조

[표 4]

비교 실시예	8
폴리올 성분	
루프라놀(등록상표) 2043	31.0
루프라놀(등록상표) 2090	55.0
플루리올(등록상표) E 400	5.0
글리세롤	1.0
1,4 - 부탄디올	-
에탄올아민	-
표1로부터의 폴리아크릴레이트 중량부(번호)	-
DBTL	2.0
물	2.5
폴리이소시아네이트 성분	
바소넷(등록상표) P LR 8926	81.6
바소넷(등록상표) HI 100	-

비교 실시예 8의 조성물은 신규한 실시예 4에 대응하나, 아크릴레이트를 사용하지 않았다. 아크릴레이트가 없기 때문에 반응이 상당히 지연되었고, 따라서 DBTL 촉매 작용을 적합화하여야 했다. 생성되는 발포체는 매우 가요성이 크고 오랫동안 점성 상태로 남아 있었다. 12 시간 동안의 저장 후, 발포체는 극도의 수축을 나타냈고 이에 따라 기계적 조사를 수행할 수 없었다.

실시예 9 내지 11(인테그럴 발포체)

실시예 12(경질 발포체)

먼저, 폴리올 성분을 하기 표 4의 화합물로부터 제조하였다. 이 폴리올 성분 100 중량부 및 이소시아네이트 성분(마찬가지로 표 4에 기술된 중량부 단위의 양)을 각각 60°C로 가열시키고, 상기 온도에서 합하고 교반기로 균질화시켰다. 60°C로 가열되고 치수가 20 x 20 x 4 cm인 밀폐식 주형에 인테그럴 발포체 배합물을 도입하였다. 이어서, 생성되는 인테그럴 발포체를 실온(23°C)에서 경화시켰다.

경질 발포체 배합물을 윗부분이 열려 있고 치수가 40 x 40 x 40 cm인 비가열된 주형에 도입하였다. 이어서, 생성되는 경질 발포체를 실온(23°C)에서 경화시켰다.

신규한 인테그럴 발포체 제조를 위한 성분(중량부)

발포체(번호)	9	10	11	12
폴리올 성분				
루프라놀 2043	28.2	28.0	30.4	-
루프라놀 2090	55.0	55.0	55.0	-
루프라놀 2042	-	-	-	72.2
플루리올 E 400	5.0	5.0	5.0	5.0
글리세롤	1.0	1.0	-	-
1,4-부탄디올	-	-	2.0	-
TMP	-	-	2.0	-
에틸렌 글리콜	-	-	-	10.0
표 1로부터의 폴리아크릴레이트(중량부), 괄호는 실시예 번호임	(3)10.0	(3)10.0	(4)5.0	(3)10.0
DBTL	0.3	0.5	0.3	0.3
물	0.5	0.5	0.3	2.5
폴리이소시아네이트 성분				
바소넷 P LR 8926	19.5	19.5	21.5	-
바소넷 HI 100	-	-	21.5	135.4
발포체 종류	인테그럴 발포체	인테그럴 발포체	인테그럴 발포체	경질발포체
밀도(kg/m ³)	530	353	504	122

출발물질의 정의는 다음과 같다.

바소넷(등록상표) HI 100: 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)로부터 얻어진 폴리이 소시아네이트, NCO 함량 = 22.0 중량%

바소넷(등록상표) P LR 8926: HDI로부터 얻어진 폴리이소시아네이트, NCO 함량 = 19.0 중량%

루프라놀(등록상표) 2090: 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌트리올, 히드록실 수 = 28 mg KOH/g

루프라놀(등록상표) 2043: 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌디올, 히드록실 수 = 29 mg KOH/g

루프라놀(등록상표) 2042: 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌트리올, 히드록실 수 = 27 mg KOH/g

플루리올(등록상표) E 400: 폴리옥시에틸렌디올, 히드록실 수 = 280 mg KOH/g

TMP: 트리메틸올프로판

DBTL: 디부틸틴 디라우레이트

등록상표: 바스프 악티엔게젤샤프트의 등록상표.

발명의 효과

본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 폴리올은 저밀도 및 우수한 기계적 특성, 예컨대 매우 우수한 가요성, 신장률 및 인장 강도 및 우수한 내노화성을 갖는 탄성이고 점탄성인 연질 발포체의 제조를 가능하게 한다.

본 발명에 따르면, 매우 우수한 기계적 특성외에 특히 습기 및 열의 존재하에서의 우수한 내노화성 및 발포체의 광안정성면에서 선행 기술과 구별되는 인테그럴 발포체 및 경질 발포체의 제조가 또한 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 폴리이소시아네이트를

b) 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물과 반응시켜 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법으로서, 상기 폴리이소시아네이트(a)는 지방족 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트이고, 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 상기 화합물(b)는 1종 이상의 아크릴레이트 폴리올을 함유하는 것인 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 폴리올의 분자량(Mn)이 12,000 g/mol 이하인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 폴리올이 히드록시 작용화 (메트)아크릴레이트를 중합시켜 제조되는 것인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 폴리올이 히드록실 작용기를 갖지 않고 올레핀계 이중결합을 함유하는 지방족 단량체와 히드록시 작용화 (메트)아크릴레이트를 공중합시켜 제조되는 것인 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 폴리올이 히드록시 작용화 (메트)아크릴레이트를 에텐, 프로펜, 부텐, 이소부텐, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 아크롤레인, 카르복실산 또는 불포화 카르복실산 예컨대, 말레산, 푸마르산 또는 크로톤산 또는 이들의 유도체의 비닐 에스테르와 공중합시켜 제조되는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 폴리올이 히드록실 작용기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트와 히드록시 작용화 (메트)아크릴레이트를 공중합시켜 제조되는 것인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 폴리올이 히드록시 - C₁ - C₈ - 알킬 (메트)아크릴레이트를 중합시켜 제조되는 것인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 폴리올이 C₁ - C₁₀ - 알킬기를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트와 히드록시 - C₁ - C₈ - 알킬 (메트)아크릴레이트를 공중합시켜 제조되는 것인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물(b)가 1종 이상의 아크릴레이트 폴리올 및 1종 이상의 폴리에테르 알코올 또는 폴리에스테르 알코올을 함유하는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 사용되는 아크릴레이트 폴리올의 양이 이소시아네이트기와 반응성인 수소원자를 2개 이상 갖는 화합물(b) 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 50 중량부인 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 사용되는 상기 폴리이소시아네이트(a)가 헥사메틸렌 1,6 - 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 비스(4 - 이소시아네이토시클로헥실)메탄 또는 상기 이소시아네이트들의 혼합물인 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트(a)가 우레탄, 알로파네이트, 우레아, 뷰렛, 우레트디온, 아마이드, 이소시아누레이트, 카르보디이미드, 우레톤이민, 옥사디아진트리온 또는 이미노옥사디아진디온 구조체를 도입하여 개질된 것인 방법.

청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조될 수 있는 폴리우레탄 발포체.

청구항 14.

1종 이상의 아크릴레이트 폴리올 및 1종 이상의 폴리에테르 알코올 및(또는) 폴리에스테르 알코올을 함유하는, 폴리우레탄 발포체 제조용 폴리올 혼합물.