



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0031400
(43) 공개일자 2018년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/50 (2006.01) C08G 18/24 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/224 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01) C08K 5/5353 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 18/5075 (2013.01)
C08G 18/242 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0119964
(22) 출원일자 2016년09월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사두루셀텍
경기도 화성시 비봉면 현대기아로 822

(72) 발명자
김우성
서울특별시 서초구 고무래로 35, 108동 503호(반포동, 반포리체아파트)

주동우
경기도 성남시 수정구 성남대로 1238, 1304호 (태평동, 삼능스페이스향)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인
박영우

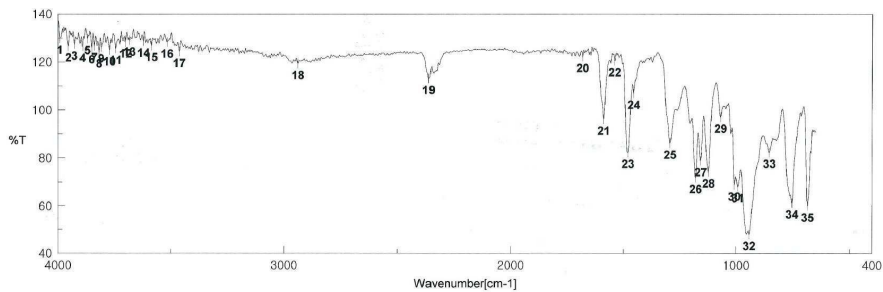
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 복원력이 우수한 박막 형성용 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법

(57) 요약

복원력이 우수한 박막 형성용 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법이 개시된다. 상기 폴리우레탄 발포체는 적어도 두개의 하이드록시기를 포함하는 반응형 인계 화합물을 포함한다. 상기 반응형 인계 화합물의 적어도 하나의 하이드록시기는 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄 결합을 이루고 있다. 할로겐계 난연성 물질을 포함하지 않으므로 환경친화적이고, 내부에 일체형으로 도입된 인계 반응형 난연성 물질을 포함하고 있어서 매우 우수한 난연 효과를 가지며 오랜 시간이 지나더라도 난연성 물질이 소멸되지 않으므로 시간의 경과에 따라 난연 효과가 저감되지 않는다. 또한 박막형 제품에서도 95% 이상의 우수한 복원력이 확인되어 오랜시간 우수한 물성지속 효과를 가져온다.

대표도 - 도2



Accumulation 30 Resolution 4 cm-1
Zero Filling OFF Apodization Cosine
Gain 5 Scanning Speed 2 mm/sec
Date/Time 11-12-07 10:38 오전
Update 11-12-07 2:53 오후
Operator
File Name Rcr-2080
Sample Name
Comment

1: 3991.93, 129.88	2: 3955.29, 126.70	3: 3928.29, 127.46	4: 3891.65, 126.54
5: 3870.43, 129.81	6: 3851.15, 125.92	7: 3839.59, 126.83	8: 3818.56, 124.21
9: 3808.72, 129.33	10: 3772.00, 129.13	11: 3745.08, 125.70	12: 3700.70, 129.39
13: 3683.37, 129.14	14: 3621.66, 129.69	15: 3598.65, 128.89	16: 3517.52, 128.30
17: 3483.53, 124.42	18: 2936.86, 119.32	19: 2362.37, 113.21	20: 1983.55, 122.91
21: 1589.85, 86.19	22: 1550.85, 120.56	23: 1481.00, 82.39	24: 1451.69, 126.66
25: 1295.93, 86.28	26: 1182.15, 71.97	27: 1159.01, 78.68	28: 1124.30, 74.31
29: 1070.30, 97.14	30: 1058.59, 98.84	31: 993.16, 69.19	32: 943.02, 46.02
33: 854.31, 82.44	34: 754.03, 91.39	35: 694.61, 60.03	

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)
C08J 7/04 (2013.01)
C08J 9/00 (2013.01)
C08J 9/224 (2013.01)
C08K 3/32 (2013.01)
C08K 5/0058 (2013.01)
C08K 5/0066 (2013.01)
C08K 5/5333 (2013.01)
C08K 5/5353 (2013.01)

(72) 발명자

김창원

경기도 수원시 장안구 경수대로835번길 30-3, 202호(조원동, 한양홈타운)

이정열

경기도 화성시 비봉면 현대기아로 858-10, 나동 204호 (현대주택)

김태인

경기도 오산시 수청로 165, 911동 102호(금암동, 죽미마을 휴먼시아 휴튼)

명세서

청구범위

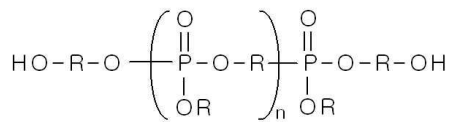
청구항 1

적어도 두개의 하이드록시기를 포함하는 반응형 인계 화합물을 포함하고, 상기 반응형 인계 화합물의 적어도 하나의 하이드록시기가 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄 결합을 이루고 있는 것을 특징으로 복원력이 우수한 박막 형성용 폴리우레탄 발포체.

청구항 2

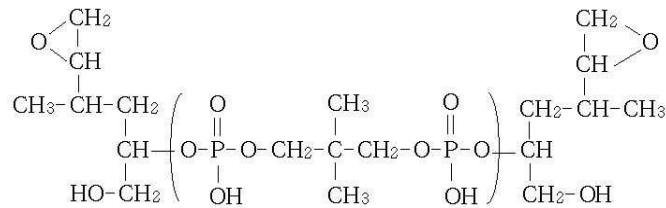
제1항에 있어서, 상기 반응형 인계 화합물이 하기 화합물 A 및 화합물 B중 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체.

<화합물 A>



(상기 화합물 A에서, R은 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타내고, n은 정수값으로서 평균값이 3~6 범위이다)

<화합물 B>



청구항 3

제1항에 있어서, 암모늄 포스페이트, 알루미늄 포스페이트 및 멜라민 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 무기 난연제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응형 인계 화합물은 폴리올 및 폴리이소시아네이트 총량에 대하여 6 내지 25 중량% 범위로 포함된 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리우레탄 발포체로 형성된 박막의 복원력이 95%이상인 것을 특징으로 폴리우레탄 발포체.

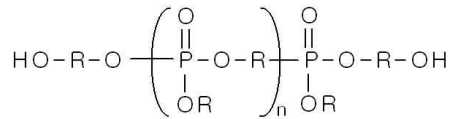
청구항 6

폴리올, 폴리이소시아네이트, 적어도 두개의 하이드록시기를 포함하는 반응형 인계 화합물 및 발포체를 반응시키는 단계를 포함하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법.

청구항 7

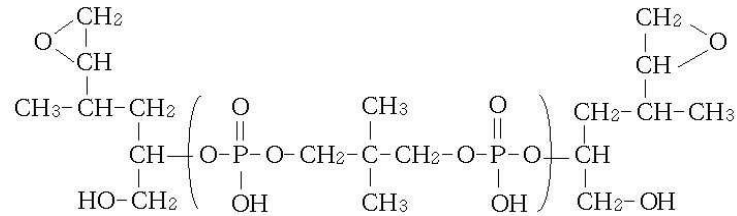
제6항에 있어서, 상기 반응형 인계 화합물이 하기 화합물 A 및 화합물 B중 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법.

<화합물 A>



(상기 화합물 A에서, R은 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타내고, n 은 정수값으로서 평균값이 3~6 범위이다)

<화합물 B>



청구항 8

제6항에 있어서, 상기 반응형 인계 화합물은 상기 폴리올 및 폴리이소시아네이트 총량에 대하여 6 내지 25 중량 % 범위로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 암모늄 포스페이트, 알루미늄 포스페이트 및 멜라민 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 무기 난연제를 상기 폴리올 및 폴리이소시아네이트 총량에 대하여 0.5 내지 49 중량% 범위로 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 반응시키는 단계에 금속 촉매를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 금속 촉매는 디옥틸틴 디라우레이트, 1,8-디아자 비싸이클로(5,4,0)운 데크-7-엔 (DBU) 및 DBU 의 2-에틸 헥사노익 에시드의 염으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 반응시키는 단계를 수행한 후 110 내지 160℃ 의 온도 범위로 가열하는 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 폴리우레탄 발포체의 표면을 자외선 경화수지 및 열경화 수지 중 적어도 하나의 수지로 표면 처리 하는 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 복원력이 우수한 박막 형성용 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 박막에서도 우수한 복원력을 가지며 우수한 난연성을 갖는 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 일반적으로, 폴리우레탄 발포체는 제조가 용이하고 충격 흡수성과 복원력이 우수하며 다양한 제품으로 생산할 수 있기 때문에 컴퓨터, 통신 등의 전자기기용, 스포츠용, 메디칼용, 자동차 쿠션 및 방진재 등으로 널리 사용되고 있다. 특히 폴리우레탄 발포체는 휴대용 전화기와 같은 휴대용 전자통신 장비의 디스플레이에서 액정표시 화면의 가장자리 또는 마이크로폰 등의 가장자리와 케이스 내부면 사이에 배치하는 데 적합한 실링부재로 유용하게 사용된다.

[0003] 폴리우레탄 발포체는 일반적으로 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 정포제, 필러, 경화 촉매, 안료 등을 혼합한 액과 지방족 또는 방향족 이소시아네이트 화합물을 물 또는 가스 성분의 발포제 존재하에서 반응시켜 제조한다.

[0004] 이렇게 제조되는 폴리우레탄 발포체의 난연화는 물질의 용도가 다양해지는 상황에서 매우 중요해지고 있다. 또한 화학 제품의 보급이 빠르게 확산됨에 따라 화재의 발생시 엄청난 유독 가스와 연기가 발생하게 된다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 유독성 가스의 발생이 저감되고 발연성이 낮으며 내열성 기능을 갖도록 폴리우레탄 발포체를 난연화 처리하는 데 대한 연구가 필요하다. 특히 환경 규제가 엄격해 지면서 논할로겐 난연제의 개발이 더욱 요청되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 박막의 폴리우레탄 발포체의 제조시에 반응형 난연성 물질을 도입함으로써 우수한 난연성과 박막의 상태에서 복원력을 장시간 동안 유지할 수 있는 일체형 폴리우레탄 발포체를 제공하는 것이다.

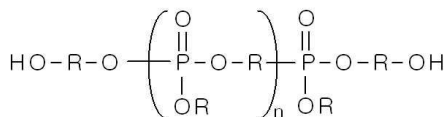
[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기한 난연성 폴리우레탄 발포체를 빠른 시간 내에 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 달성하기 위하여 본 발명에서는 적어도 두개의 하이드록시기를 포함하는 반응형 인계 화합물을 포함하고, 상기 반응형 인계 화합물의 적어도 하나의 하이드록시기가 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄 결합을 이루고 있는 것을 특징으로 복원력이 우수한 박막 형성용 폴리우레탄 발포체를 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 반응형 인계 화합물은 하기 화합물 A 및 화합물 B중 적어도 하나의 화합물로부터 유래된 것이다.

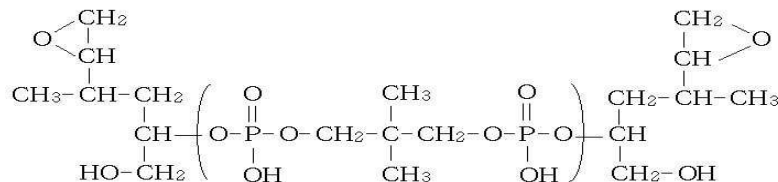
[0009] <화합물 A>



[0010]

[0011] 상기 화합물 A에서, R은 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타내고, n 은 정수값으로서 평균값이 3~6 범위이다. 바람직하게 R은 단부에 있는 경우에는 CH₂CH₃ 를 나타내고, 중간에 있는 경우에는 CH₂CH₂ 를 나타내며 n 은 4 또는 5 이다.

[0012] <화합물 B>



[0013]

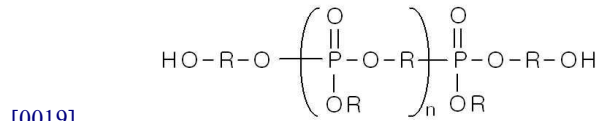
[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리우레탄 발포체는 암모니움 포스페이트, 알루미늄 포스페이트 및 멜라민 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 무기 난연제를 더 포함하여 이루어진다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 반응형 인계 화합물은 폴리올 및 폴리이소시아네이트 총량에 대하여 6 내지 25 중량% 범위로 포함된다.

[0016] 상기한 본 발명의 다른 목적은 폴리올, 폴리이소시아네이트, 적어도 두개의 하이드록시기를 포함하는 반응형 인계 화합물 및 발포체를 반응시키는 단계를 포함하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법에 의해 달성된다.

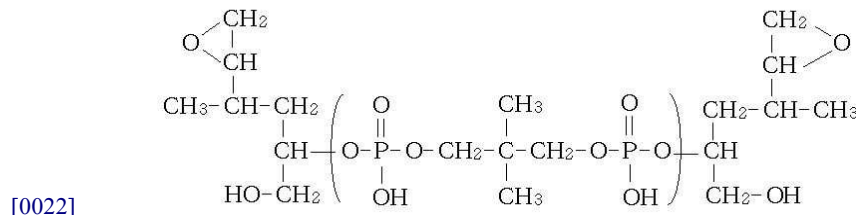
[0017] 일실시예에 있어서, 상기 반응형 인계 화합물은 하기 화합물 A 및 화합물 B중 적어도 하나의 화합물이다.

[0018] <화합물 A>



[0020] 상기 화합물 A에서, R은 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타내고, n 은 정수값으로서 평균값이 3~6 범위이다. 바람직하게 R은 단부에 있는 경우에는 CH₂CH₃ 를 나타내고, 중간에 있는 경우에는 CH₂CH₂ 를 나타내며 n 은 4 또는 5 이다.

[0021] <화합물 B>



[0023] 일실시예에 있어서, 상기 반응형 인계 화합물은 상기 폴리올 및 폴리이소시아네이트 총량에 대하여 6 내지 25 중량% 범위로 사용된다.

[0024] 일실시예에 있어서, 상기 폴리우레탄 발포체의 제조시 암모니움 포스페이트, 알루미늄 포스페이트 및 벨라민 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 무기 난연제를 상기 폴리올 및 폴리이소시아네이트 총량에 대하여 0.5 내지 49 중량% 범위로 더 첨가할 수 있다.

[0025] 일실시예에 있어서, 상기 반응시키는 단계에 금속 촉매를 더 첨가시킬 수 있다. 상기 금속 촉매는 디옥틸틴 디라우레이트, 1,8-디아자 비싸이클로(5,4,0)운 데크-7-엔 (DBU) 및 DBU 의 2-에틸 헥사노의 에시드의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0026] 일실시예에 있어서, 상기 반응시키는 단계를 수행한 후 110~160℃ 의 온도 범위로 가열하는 단계를 더 수행할 수 있다.

[0027] 일실시예에 있어서, 상기 폴리우레탄 발포체의 표면을 자외선 경화수지 및 열경화 수지 중 적어도 하나의 수지로 표면 처리 하는 단계를 더 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 이와 같이 구성되는 본 발명의 실시예에 따른 폴리우레탄 발포체는 할로젠계 난연성 물질을 포함하지 않으므로 환경친화적이고, 내부에 일체형으로 도입된 인계 반응형 난연성 물질을 포함하고 있어서 매우 우수한 난연 효과를 가지며 오랜 시간이 지나더라도 난연성 물질이 소멸되지 않으므로 시간의 경과에 따라 난연 효과가 저감되지 않는다. 또한 상기 폴리우레탄 발포체로 형성되는 박막은 복원력이 95%이상을 구현 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 폴리우레탄 발포체를 제조하기 위하여 적용되는 반응형 인계 난연제 화합물의 제조 방법을 나타내는 화학반응식이다.

도 2는 도 1에 나타난 제조 방법에 따라 제조된 반응형 인계 난연제 화합물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

- [0031] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0032] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0034] 이하, 본 발명에 따른 복원력이 우수한 박막 형성용 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0035] 휴대폰이나 텔레비전 등과 같은 전자기기를 제조할 때 딱딱한 플라스틱과 액정, 또는 딱딱한 플라스틱의 양쪽 면을 접합시킬 때 중간에 끼워 넣는 패킹 재료로서 폴리우레탄 발포체가 많이 사용된다. 폴리우레탄 발포체는 먼지, 빛 등의 유입을 방지하면서도 탄성을 가지고 있어서 충격을 흡수하는 효과가 있어 전자기기의 충격을 완화시켜주는 효과를 얻을 수 있다.
- [0036] 저밀도 폴리우레탄 발포체는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폼을 안정시키기 위한 정포제, 적당한 탄성을 유지시켜 주기 위한 필러, 중합 반응을 잘 일으키기 위한 경화 촉매, 색상의 표현을 위한 안료 등을 혼합한 액과 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 물, 질소와 같은 가스 등을 포함하는 발포 촉매 존재하에서 반응시켜서 제조한다. 제조하는 방법으로는 먼저, 상기 원료를 혼합하여 균일한 저밀도의 폴리우레탄 폼을 형성시키고 이를 폴리에스테르 필름과 같은 기재상에 일정한 두께로 코팅한다. 이후 경화시켜 예컨대 시트상으로 저밀도 폴리우레탄 발포체를 제조하는 것이다.
- [0037] 폴리우레탄 수지는 대개 밀도가 1 정도 인데 공기 또는 가스를 주입하여 발포체 상태로 제조하면 밀도가 1을 초과할 수 없으므로 저밀도라고 표현하고 있다.
- [0038] 본 발명의 실시예에 따른 복원력이 우수한 박막 형성용 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용되는 폴리올 성분으로는 폴리에스테르계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올 등을 예로 들 수 있다. 구체적으로, 폴리에스테르계 폴리올은 디카르복실산과 디올을 반응시켜 얻어진다. 디카르복실산으로는 숙신산, 글루타르산, 아디핀산, 피멜린산, 수베린산, 아젤라인산, 세바신산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 말레인산, 푸말산, 이타콘산, 테트라브로모프탈산, 트리메틸린산, 이들의 에스테르 유도체, 이들의 산무수물 등을 포함한다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 폴리에스테르계 폴리올을 구성하는 디올로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디글리세린, 텍스트로즈, 솔비톨 등을 예로 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0039] 폴리에테르계 폴리올로서 알콜류, 아민류 등의 블록 또는 랜덤 알킬렌옥시드 부가물을 예로 들 수 있다. 즉, 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌의 디올, 트리올 및 폴리올, 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물 등을 예로 들 수 있다.
- [0040] 상기 폴리에테르계 폴리올의 제조에 사용되는 화합물 중 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 사이클로헥산디메탄올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 1,2,6-헥산트리올,

1,2,4-부탄트리올, 트리에틸올에틴, 디글리세린, 텍스트로즈, 슈크로즈, 비스페놀 A, 에틸렌디아민, 이들의 변성물 등을 예로 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 알킬렌옥시드로는 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 1,2-부틸렌옥시드, 2,3-부틸렌옥시드, 스틸렌옥시드 등을 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명에서 사용가능한 폴리올 성분은 적당한 점도를 유지하고 작업성을 향상시키며, 폴리우레탄 폼의 강도를 유지하는 관점에서 평균 분자량이 200~8,000, 바람직하게는 1,000~5,000 범위가 바람직하다.

[0042] 또한 상기 폴리올 성분 중에서 관능기수가 2 이고, 평균 분자량이 1,000~5,000 인 폴리에스테르계 폴리올 40~80 중량% 및 관능기수가 3 이고 평균 분자량이 1,000~5,000 범위인 폴리에스테르계 폴리올 20~60 중량%를 포함하는 폴리올 성분을 혼합하여 사용하는 것이 작업시 점도 조절과 목적하는 폼 성형체가 양호한 물성을 갖도록 하는 면에서 바람직하다.

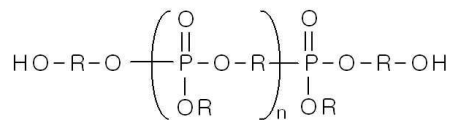
[0043] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용되는 이소시아네이트 화합물로는 통상 이소시아네이트기(NCO)를 2개 이상 갖는 방향족계, 지환족계, 지방족계 폴리이소시아네이트, 이들의 혼합물, 이를 변성하여 얻어지는 변성 폴리이소시아네이트 등을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 에틸렌다이소시아네이트, 톨루엔다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 메틸렌디페닐다이소시아네이트, 테트라메틸크실렌다이소시아네이트, 나프탈렌다이소시아네이트, 크실렌다이소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐이소시아네이트, 수소화 메틸렌디페닐다이소시아네이트, 수소화 톨릴렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 리진다이소시아네이트 및 이들의 혼합물 및 이들의 변성체 등을 예로 들 수 있다.

[0044] 변성체로는 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응 생성물인 프리폴리머형 변성체, 누레이트 변성체, 우레아 변성체, 카르보디이미드 변성체, 아로파네이트 변성체, 뷰렛 변성체 등을 예로 들 수 있다.

[0045] 상기 이소시아네이트 성분은 분자량 300~500 범위이고, 이소시아네이트 함량이 25~50%인 폴리머릭 메틸렌디페닐다이소시아네이트를 30~70 중량% 및 이소시아네이트 함량이 25~50%인 변성 메틸렌디페닐다이소시아네이트를 70~30 중량%를 함유하는 이소시아네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

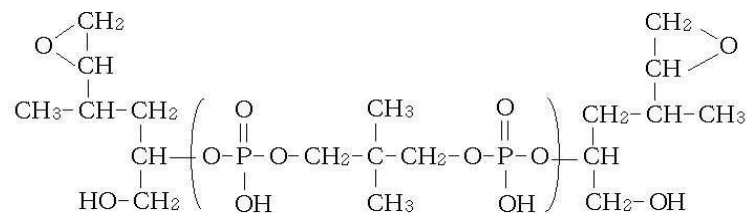
[0046] 본 발명에서는 저밀도 폴리우레탄 발포체를 제조할 때 인계 난연성 물질로서 다음 화합물 A 및/또는 화합물 B를 첨가하여 발포체 내에 난연성을 갖는 물질을 도입하고 있다.

[0047] <화합물 A>



[0048] 상기 화합물 A에서, R은 탄소수가 1~6 범위의 알킬기를 나타내며, n은 정수값으로서 평균값이 3~6 범위이다. 바람직하게 R은 단부에 있는 경우에는 CH₂CH₃를 나타내고, 중간에 있는 경우에는 CH₂CH₂를 나타내며 n은 4 또는 5이다.

[0050] <화합물 B>



[0051] 상기 화합물 A는 포스포폴리올(phosphorpolyol)로서 분자 내에 포함된 포스페이트의 P=O 작용기가 난연 효과를 제공해 주는 것으로 이해된다. 화합물 B 또한 분자내에 포함된 포스페이트의 P=O 작용기가 난연 효과를 제공해 준다. 화합물 A 및 화합물 B 모두 분자의 말단 부분에 하이드록실기를 포함하고 있는데 이들 하이드록실기(-OH)가 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기(-NCO)와 반응하여 우레탄 결합을 형성하게 된다. 즉, 난연성 인계 화합물이 제조되는 폴리우레탄 발포체내에 화학적 결합을 통하여 포함된다. 이에 따라 상기 화합물 A 및 화합물 B를 반응형 화합물이라고 칭하는 것이다.

[0053] 이러한 인계 난연성 화합물은 미량이라도 포함된다면 난연성을 나타낼 수 있다. 바람직하게는 폴리올과 폴리이

소시아네이트 총량에 대하여 약 6 내지 25 중량% 범위로 첨가하도록 한다. 만약 난연성 화합물이 6 중량% 보다 적은 양으로 첨가되면 난연 효과가 미미하며 25 중량%를 초과하도록 첨가되면 경화 시간이 길어지므로 바람직하지는 않다.

- [0054] 특히 상기 화합물 A 및 B는 원료의 점도가 낮고 반응성이 좋아서 반응 시간이 빠르면서 가사 시간 (pot-life)을 길게 유도하기가 용이하다는 장점을 갖고 있다. 그리고 화합물 B는 CAS NO. 227089-98-7 로서 2,2-디메틸 프로판-1,3-디(포스포릴-2-디(에폭시-1-펜타놀))(2,2-dimethyl propane-1,3-diphosphoryl-2-di (2- epoxy-1-pentanol)) 이며, 분자내에 에폭시기를 포함하고 있다. 상기 에폭시기는 폴리우레탄 폼 자체가 사용되는 경우에는 별다른 장점이 없으나 제조된 폴리우레탄 폼 시트를 섬유 등에 함포하는 경우 2차 반응 작용기로서의 기능을 수행하여 피착물과 결합시 접착력을 상승시키는 효과를 제공해 줄 수 있다.
- [0055] 화합물 B는 다양한 방법으로 합성이 가능하겠으나 본 발명자 등은 도 1에 나타난 화학반응식에 따라 제조하여 사용하였다. 얻어진 화합물 B는 외관은 황갈색 액체로서 물에 대하여 난용성이며 상온에서 착화하지 않는 성질을 가지고 있음을 확인하였다. 인화점은 217℃ 이고, 비중은 1.29(20℃) 로 얻어졌다. 화합물 B에서, P 함유량은 약 12.2% 였다.
- [0056] 도 2는 도 1에 나타난 제조 방법에 따라 제조된 반응형 인계 난연제 화합물의 IR 스펙트럼을 나타낸다. IR 스펙트럼에서 600~1500 cm⁻¹ 범위의 23~35번 피크는 알칸의 C-C 밴드를 나타내고, 1000~1300cm⁻¹ 범위의 26~28번 피크는 에폭시기를 나타내고, 2850~2960cm⁻¹ 범위의 18번 피크는 알칸류의 C-H 밴드를 나타내고, 3590~3650cm⁻¹ 범위의 14~15번 피크는 알콜의 OH 결합을 나타낸다.
- [0057] 상기한 화합물 A 및 B의 경우 모두 폴리우레탄 발포체의 생산시, 약 1분 이내에 반응을 하며 가사 시간이 약 9분 이상으로서 생산 조건이 매우 만족스럽다. 이에 비하여 하이드록실기가 포함되지 않은 인계 난연제 또는 분자량이 너무 큰 인계 난연제 등은 경화 반응이 느려서 현장에서 생산하는 데 어려움이 있다.
- [0058] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용되는 발포제로서는 물, 질소를 포함하는 가스 등을 예로 들 수 있다.
- [0059] 한편, 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용되는 촉매로는 디옥틸틴 디라우레이트, 1,8-디아자 비싸이클로(5,4,0)운 테크-7-엔 (DBU) 및 DBU 의 2-에틸 헥사노의 에시드의 염으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 금속염 촉매가 바람직하게 사용된다. 특히 인계 화합물의 함유량이 높은 경우에 폴리우레탄 반응이 지연될 수 있는데 상기 금속염 촉매를 사용하는 것에 의해 경화 지연 현상을 방지할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 제조시 사용되는 정포제로서 계면활성제가 사용될 수 있다. 이는 우레탄 발포체의 성형 상태를 잘 유지해 주는 역할을 한다. 계면활성제로는 폴리디메틸실록산 및 폴리옥시알킬렌 사슬을 갖는 실리콘계 계면활성제, 지방산염, 황산 에스테르염, 인산 에스테르염, 술폰산염 등의 음이온계 계면활성제 등을 포함한다. 상기 계면활성제는 폴리올 성분 100 중량부에 대하여 0.1~10 중량부 사용한다.
- [0061] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 제조시 사용되는 필러는 입상 충전제, 층상 충전제, 섬유상 충전제 등을 포함한다. 구체적으로, 탄산칼슘, 황산바륨, 실리카, 클레이, 탈크, 알루미늄하이드록사이드, 멜라민 등의 입상 충전제; 마이카, 윌라스토나이트, 알루미늄 플레이크 등의 층상 충전제; 각종 유리섬유, 탄소섬유, 알루미늄나섬유, 포타슘티타네이트 등의 섬유상 충전제 등을 예로 들 수 있다. 필러는 발포체의 경도를 상승시켜 주고 열안정성을 향상시키며 탄성 모듈러스를 향상시켜 주며 에너지 흡수에도 효과적이다.
- [0062] 본 발명의 일실시예에 의하면 암모니움 포스페이트, 알루미늄 포스페이트 및 멜라민 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 무기 난연제를 상기 폴리올 및 폴리소시아네이트 총량에 대하여 0.5 내지 49 중량% 범위로 더 첨가할 수 있다. 이러한 무기 난연제는 분말 상태로서 사용되며 난연 효과를 제공해 주면서도 필러로서의 역할을 할 수 있다. 이에 따라 무기 난연제를 첨가하면 반응형 인계 화합물의 첨가로 인하여 얻어지는 난연 효과와 별도로 더욱 향상된 난연 효과를 얻을 수 있다. 이에 더하여, 무기 난연제는 필러의 역할도 하므로 이를 첨가하면 탄산 칼슘과 같은 상기한 필러의 사용량을 감소시키거나 사용하지 않아도 된다. 무기 난연제의 첨가량은 폴리우레탄 폼의 밀도, 경도, 인장강도, 신율 등에 따라 조절가능하다. 이의 바람직한 첨가량은 폴리올 및 폴리소시아네이트 총량에 대하여 0.1 내지 50 중량% 범위이다. 만약 무기 난연제를 0.5 중량% 미만으로 첨가하면 난연 효과 및 필러로서의 역할이 미미하며 만약 49 중량%를 초과하면 폴리우레탄 주성분의 양이 적어져서 발포체로서의 기능을 제대로 수행할 수 없으므로 이의 첨가량은 상기한 범위가 되도록 한다.
- [0063] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 제조시 색상을 부여하기 위해서 이산화티타늄, 산화철, 카본블랙 등의 유색 안

료나 염료를 사용할 수도 있다.

- [0064] 이들 외에도 산화방지제, 오존방지제, UV 안정제, 도전성 중합체 등과 같은 첨가제도 사용할 수 있다.
- [0065] 이하, 본 발명의 일실시예에 따른 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법을 설명하기로 한다.
- [0066] 먼저, 폴리올 성분, 반응형 인계 화합물, 촉매, 발포제, 필터, 첨가제 등을 혼합, 교반하여 폴리올 혼합 용액을 제조하도록 한다. 여기에 이소시아네이트 화합물을 혼합, 교반하고 발포시키도록 한다. 보다 구체적으로 폴리올 용액을 탱크 등을 사용하여 혼합, 교반하고 약 20~45℃로 온도를 조절한다. 이후 자동 혼합주입형 발포기, 자동 혼합형 사출발포기 등의 발포기를 사용하여 이소시아네이트 화합물과 공기 및 불활성 가스를 강제 주입하여 프로스(froth) 공법으로 발포시키도록 한다.
- [0067] 다음, 얻어진 성형체를 60~200℃ 온도에서 열처리 하여 성형체의 인장강도 및 인열강도를 향상시키고 압축 특성도 더욱 향상시키도록 한다. 그리고 중부가 반응을 효과적으로 촉진시키고, 폴리우레탄 발포체의 고분자량화를 촉진시킨다. 열처리 온도는 성형체가 열변형하지 않도록 하는 관점에서 60~200℃, 바람직하게는 80~180℃, 더욱 바람직하게는 110~160℃ 범위로 한다.
- [0068] 본 발명의 일실시예에 따라 폴리우레탄 발포체를 제조하고 완전히 경화시킨 후에 표면을 부드럽게 하는등 표면 특성을 제어하기 위하여 폼시트의 상부에 우레탄계 수지, 아크릴계 수지, 자외선 경화 수지 등을 사용하여 표면을 코팅할 수 있다.
- [0069] 특히 폴리올과 이소시아네이트의 결합으로 이루어진 폴리우레탄 폼의 연질화를 위하여 비교적 분자량이 큰 폴리올을 사용하거나, 폴리올과 이소시아네이트의 몰비를 조절하여 탄성 회복 속도를 느리게 하기 위하여 폴리올의 몰비를 이소시아네이트 보다 약간 높게 설계하는 경우가 있다. 이 때 폼의 특성은 우수하게 발현되지만 표면이 끈적이는 현상이 나타날 수 있다. 이를 개선하기 위하여 폴리우레탄 발포체층의 상부를 표면 처리할 수 있다.
- [0070] 수지를 코팅하는 것은 경화 방식에 따라 UV 경화 방식, 열경화 방식 등이 있다. UV 경화 방식에는 페닐글리시딜 에테르 아크릴레이트와 같은 우레탄계 아크릴 수지를 사용하는 방식이 있고, 열경화 방식에는 수성 또는 유성의 일반적인 우레탄 또는 아크릴 수지를 사용한다.
- [0071] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0072] <실시예 1>
- [0073] 2000 rpm 까지 고속 교반이 가능한 교반 장치 (디졸바)를 장착한 스테인레스 스틸 재질의 1000L 용량의 배합조에 폴리올을 투입하여 상온에서 균일하게 교반하였다. 여기에 반응형 인계 화합물 및 무기 난연제를 첨가하여 잘 분산시킨 다음, 정포제, 안료, 촉매, 필터 등을 투입하고 약 1 시간 이상 고속으로 교반하였다. 균일한 혼합액 A를 제조하였다. 이 때, 수분의 유입은 우레탄 반응을 저해하므로 최대한 억제하였다.
- [0074] 다음에 폴리이소시아네이트액을 별도로 준비하여 반응액 B로 하였다. 세 가지 성분을 고속으로 균일하게 혼합할 수 있는 장치인 고속 믹싱 헤드에 혼합액 A 및 반응액 B를 정량 펌프를 사용하여 일정한 비율로 공급하면서 동시에 질소 가스를 공급하였다. 질소 가스는 밀도와 경도를 맞추면서 공급하였다. 세 가지 성분을 균일하게 믹싱하고 폴리에스테르 필름 상에 일정한 두께로 코팅하였다. 이후 반응 경화기에서 약 120~150℃ 범위의 고온에서 경화시켜 난연성 폴리우레탄 폼 시트를 제조하였다. 난연성 측정을 수행하였다.
- [0075] <실시예 2~3>
- [0076] 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하되 혼합액 A 의 조성 및 함량을 표 1에 나타난 바와 같이 변경하여 폴리우레탄 폼 시트를 제조하고, 이에 대한 난연성 측정을 수행하였다.
- [0077] <비교예 1~4>
- [0078] 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하되 혼합액 A 의 조성 및 함량을 표 1에 나타난 바와 같이 변경하여 폴리우레탄 폼 시트를 제조하고, 이에 대한 난연성 측정을 수행하였다.
- [0079] 상기 각 실시예 및 비교예에서 사용된 원료를 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

[0080] <표 1>

원료명	성분	상품명(제조회사)	
혼합액(A)	P-A	폴리에테르폴리올	SR-240(한국폴리올)
	P-B	폴리에테르폴리올	PPG-2050D(금호석유화학)
	P-C	아크릴계폴리올	FA-733(한국폴리올)
	P-D	알킬렌옥사이드계폴리올	FA-103(한국폴리올)
	P-E	디프로필렌글리콜	일반상품
	RCR-2080	인계 반응성 난연제	자가합성(OH Value 300-500)
	OP-560	인계 반응성 난연제	클라이언트사
	APP	암모늄 폴리포스페이트	일반상품
	STC	알루미늄 폴리포스페이트	일반상품
	MPP	멜라민 폴리포스페이트	일반상품
	탄산칼슘	탄산칼슘 분말	OMYA-2(한국필라)
	경포제	실리콘계 계면활성제	
	안료	카본블랙계 안료	KOL BLACK 2216(우석캠)
	촉매A	DBN 염	U-CAT1105(에어퓨로덕트)
	촉매B	아민계 촉매	U-CAT1000(에어퓨로덕트)
반응액(B)	이소시아네이트(1)	변성 MDI계	NC-181K(유니캠)
	이소시아네이트(2)	폴리 MDI계	143L(다우플라스틱)

[0081]

[0082] 상기 표 1에서 RCR-2080은 화합물 B를 나타내고, OP-550은 화합물 A로서, 단부의 R은 CH_2CH_3 이고, 중간에 있는 R은 CH_2CH_2 이며 n 은 평균값이 4.5 인 화합물을 나타낸다. 하기 표 2에는 각 실시예 및 비교예에서 사용된 원료의 종류 및 사용량을 나타내었다.

[0083] <표 2>

원료명	구성비						
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
P-A	40	40	40	40	40	40	40
P-B	25	25	25	25	25	25	25
P-C	10	10	10	10	10	10	10
P-D	-	-	-	10	10	10	10
P-E	1	1	1	1	1	1	1
RCR-2080	10	-	10	-	-	-	-
OP-550	-	10	-	-	-	-	-
APP	10	10	-	10	-	-	-
STC	-	-	-	-	10	20	-
MPP	10	10	20	10	10	-	-
탄산칼슘	-	-	-	-	-	-	20
경포제	1.5	1.5	1.5	15	1.5	1.5	1.5
안료	1	1	1	1	1	1	1
촉매A	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
촉매B	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
이소시아네이트(1)	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	-
이소시아네이트(2)	-	-	-	-	-	-	25.5

[0084]

[0085] 표 3에는 각 실시예 및 비교예에 따른 폴리우레탄 발포체의 난연 효과에 대한 데이터를 나타내었다.

[0086] 폴리우레탄 발포체의 코팅을 위해 사용하는 폴리에스테르 필름은 박리형으로 할 때는 50~100 μm 의 일반 폴리에스테르 필름으로 하고, 필름 일체형 폴리우레탄 폼 시트를 제조할 때는 난연성 방염 폴리에스테르 필름을 사용하면 좋다. 본 실시예에서는 폴리우레탄 폼 시트의 특징을 구현하고 그 효과를 확인하기 위하여 박리형 일반 필

름을 사용하였으며, 필름을 박리한 후 폴리우레탄 폼 시트의 난연 특성을 측정하였다.

[0087] 난연 효과 측정에 사용된 시편의 두께는 1.0mm, 밀도는 0.40 g/cm³, 경도는 60 인 것으로 하였으며 UL 94의 발포재질수평연소 시험법에 따라 난연성을 측정하였다.

[0088] 먼저, 밀도를 얻기 위하여 두께와 무게를 측정하였다. 두께는 최소측정단위가 0.01mm 인 Mitutoyo (일본) 측정기를 사용하여 측정하였으며 무게는 최소측정단위가 0.01g 인 shimadzu (일본) 미량 정밀 저울을 사용하여 측정하였다.

[0089] 100mm (가로) x 100mm (세로) 사이즈의 샘플을 준비하고 두께측정기를 이용하여 샘플 각 네 면의 좌, 중, 우 및 정 중앙까지 총 9개 포인트에서 두께(cm)를 측정하고 평균값을 취하였다. 그 후 미량 정밀 저울을 사용하여 무게(g)를 측정하였다. 샘플의 무게를 샘플의 부피로 나누어 밀도값을 얻었다. 이 때 폴리에스테르 필름을 제외한 순수한 폴리우레탄 발포체에 대한 밀도를 얻었다.

[0090] 경도는 Teclock (일본) 측정 기기를 사용하여 100mm (가로) x 100mm (세로) 사이즈의 샘플 각 네 면의 좌, 중, 우 및 정 중앙까지 총 9개 포인트에서 경도를 측정하고 평균값을 취하였다.

[0091] 복원력은 50mm (가로) x 50mm (세로) 사이즈의 샘플을 3~4mm의 두께로 적층하여 총 두께의 50%압축, 70℃의 온도에서 22시간 동안 보관 후 압축을 해제 하였을 때 TEST전과 TEST후의 두께변화를 통하여 복원력을 산출한다.

[0092] 전기 기기 및 전자 제품에 사용되는 고분자 물질의 난연성을 평가하기 위하여 UL94에 제시된 시험 방법 및 절차 중에서 발포제품의 수평 연소 시험 (HBF 시험; Horizontal Burning Foamed Material Test)을 통하여 난연성을 검증하였다. HBF 시험 방법은 수평 방향으로의 연소 특성을 측정하는 방식으로서 기준에 따라 시편(150± 5mm (길이) x 50± 1mm(폭))을 준비하고 전처리 한 후, 난연 시험을 수행하는데, 5개의 시편에 대하여 동일한 시험을 수행하였다. 표 3에서 yes 는 5개 시편 모두의 연소 전과 속도가 시편의 길이 방향 25mm~125mm 구간에서 40mm/분을 초과하지 않거나 연소 부위가 125mm 지점에서 멈추는 것을 의미하고, no 는 이를 만족시키지 못하는 것을 의미한다.

[0093] <표 3>

특징	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 1
난연성 (HBF)	yes	yes	yes	no	no	no	no
밀도 (g/cm ³)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
경도	60	60	60	60	60	60	60

[0094] 상기 표 3에 나타난 결과를 통하여 반응형 인계 화합물이 포함된 실시에 1~3에 따른 폴리우레탄 발포체가 우수한 난연성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다.

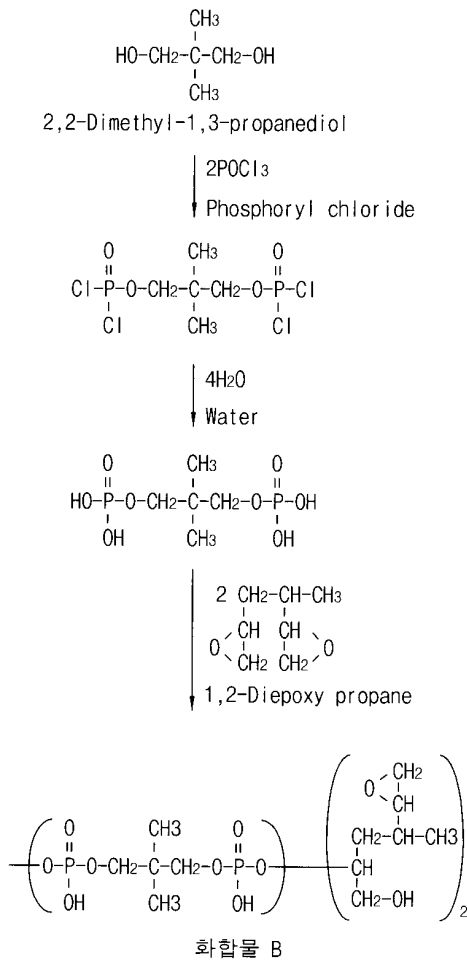
[0096] 이상과 같은 폴리머 수지의 난연성 검증 결과 본 발명의 실시에에 따른 인계 난연제 화합물을 포함하는 폴리우레탄 발포체는 우수한 난연성을 나타냄을 확인할 수 있다. 본 발명에서 제공하는 인계 난연제 화합물은 논할로겐계 난연성 기능 부여제이면서 반응형 하이드록시 작용기를 두 개 이상 포함하고 있어서 폴리머와 일체화 되기 때문에 우수한 성능을 나타낸다.

[0097] 본 발명의 실시에에 따른 폴리우레탄 발포체는 컴퓨터, 통신등의 전자기기용, 스포츠용, 메디칼용, 자동차 쿠션용 등에 사용할 수 있으며 특히 전자기기의 충격 흡수용 실링 부재로 유용하게 사용될 수 있다.

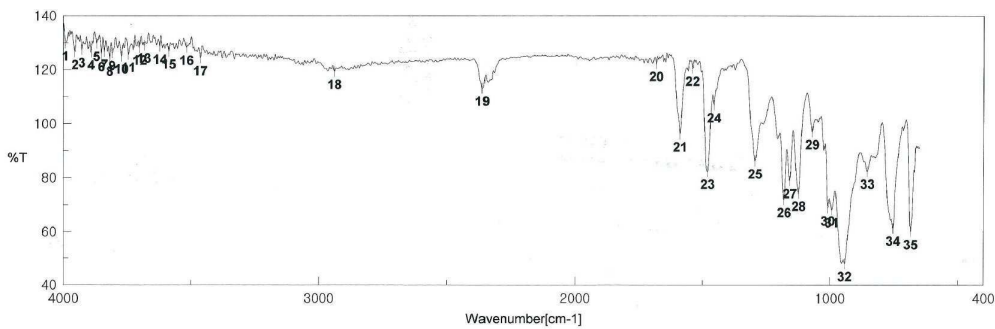
[0098] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2



Accumulation 30 Resolution 4 cm-1
 Zero Filling OFF Apodization Cosine
 Gain 8 Scanning Speed 2 mm/sec
 Date/Time 11-12-07 10:38오전
 Update 11-12-07 2:53오후
 Operator
 File Name Rcr-2080
 Sample Name
 Comment

1: 3991.03, 129.88	2: 3865.20, 126.70	3: 3928.29, 127.46	4: 3891.65, 126.54
5: 3870.43, 129.81	6: 3851.15, 129.92	7: 3839.58, 126.83	8: 3818.95, 124.21
9: 3808.72, 129.33	10: 3772.08, 125.13	11: 3745.08, 125.70	12: 3700.73, 128.39
13: 3683.37, 129.14	14: 3621.99, 128.99	15: 3596.95, 128.89	16: 3517.52, 128.30
17: 3463.53, 124.42	18: 2938.98, 119.32	19: 2922.57, 113.21	20: 1883.55, 122.31
21: 1589.06, 96.19	22: 1540.85, 120.96	23: 1481.06, 82.39	24: 1455.99, 106.98
25: 1295.93, 86.28	26: 1182.15, 71.97	27: 1159.01, 78.99	28: 1124.33, 74.51
29: 1070.30, 97.14	30: 1008.99, 96.84	31: 993.16, 68.19	32: 843.02, 46.02
33: 854.31, 82.44	34: 754.03, 61.39	35: 684.61, 60.03	