



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08G 18/78 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월16일 10-0719013 2007년05월10일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-0040743	(65) 공개번호	10-2002-0006437
(22) 출원일자	2001년07월09일	(43) 공개일자	2002년01월19일
심사청구일자	2006년07월07일		

(30) 우선권주장 09/614,612 2000년07월12일 미국(US)

(73) 특허권자 바이엘 코포레이션
미국 15205 펜실바니아주 피츠버그 바이엘 로드 100

(72) 발명자 노텔만, 네일, 에이치.
미국15241펜실바니아주우퍼세인트클레어하로게이트드라이브556

스테판, 데이비드, 디.
미국15044펜실바니아주집소니아드루리코트104

부쉬마이어, 알란, 디.
미국15057펜실바니아주맥도날드배틀러리지4142

슬랙, 윌리엄, 이.
미국26041웨스트버지니아주마운드시빌박스327알알#5

(74) 대리인 주성민
김영

(56) 선행기술조사문헌 EP 650989(1995.05.03.) KR 1999-49407(1999.07.05.)

심사관 : 이상우

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 에너지 흡수용 수 발포된 저밀도 폴리우레탄 발포체

(57) 요약

본 발명은 강도 특성이 우수하고, 특히 자동차 범퍼용으로 적합한, 밀도 약 7pcf 미만의 에너지 흡수 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 이 방법으로 제조한 에너지 흡수 발포체에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 고분자 디페닐메탄다이소시아네이트, 고분자 디페닐메탄다이소시아네이트와 디페닐메탄다이소시아네이트의 혼합물, 및 고분자 디페닐메탄다이소시아네이트와 앨러페네이트 변성 디페닐메탄다이소시아네이트의 혼합물로 구성된 군에서 선택한 하나를 포함하는 폴리이소시아네이트 성분과;

(b) (1) 분자량이 300 미만인 디올(diol) 약 12 내지 45 중량부;

(2) 관능성이 2를 초과하고, 분자량이 약 92 내지 1000인 가교제 성분 (여기서, 상기 디올의 OH 당량과 가교제의 OH 당량의 비는 약 1 내지 10임);

(3) 관능성이 약 1.5 내지 4이고, 분자량이 약 2000 내지 12,000인 폴리에테르 성분 40 내지 75부;

(4) 연속기포형 계면활성제 약 0.1 내지 3.0부;

(5) 성분(1),(2),(3) 및 (4)의 합계량 100부당 물 약 1 내지 3부; 및

(6) 3차아민 촉매 약 0.2 내지 3.0부

를 포함하는 폴리올 성분을 반응시키는 공정을 포함하는 밀도 약 7pcf 미만의 에너지 흡수 발포체의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 디올이 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 2,3-부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-비스-하이드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 디브로모부탄디올, 디에틸렌글리콜, 및 디프로필렌글리콜으로 구성된 군에서 선택한 하나를 포함하는 것인 밀도 약 7pcf 미만의 에너지 흡수 발포체의 제조 방법.

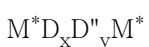
청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 가교제 성분이 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올에탄, 하이드록실 함유 폴리에테르, 하이드록실 함유 폴리에스테르, 하이드록실 함유 폴리아세탈, 하이드록실 함유 폴리카보네이트, 하이드록실 함유 폴리에스테르에테르, 하이드록실 함유 폴리티오에테르, 하이드록실 함유 폴리아미드, 하이드록실 함유 폴리에스테르아미드, 하이드록실 함유 폴리실록산, 하이드록실 함유 폴리부타디엔, 및 하이드록실 함유 폴리아세톤으로 구성된 군에서 선택한 하나를 포함하는 것인 밀도 약 7pcf 미만의 에너지 흡수 발포체의 제조 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 연속기포형 계면활성제가 하기 화학식 1로 표시되는 것인 밀도 약 7pcf 미만의 에너지 흡수 발포체의 제조 방법.

<화학식 1>



식 중, M^* 는 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 또는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 이고;

D 는 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 이며;

D"는 $(CH_3)(R)SiO_{2/2}$ 이고;

x는 81 내지 220이며,

y는 8 내지 40이고,

$D/(D'' + M'') \leq 10$ (여기서 M"는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 임)이며;

R은 평균 분자량이 1100 내지 1800이 되도록 두 개의 다른 군에서 선택한 복수의 특정 폴리에테르의 블렌드로부터 유도된 폴리에테르 함유 치환기이다.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 3차아민 성분이 트리에틸아민, 트리부틸아민, N-메틸모르포린, N-에틸모르포린, N-코코-모르포린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 1,4-디아자-비스클로 (2,2,2)옥탄, N-메틸-N'-디메틸아미노에틸피페라진, N,N-디메틸벤질아민, 비스(N,N-디에틸아미노에틸)아디페이트, N,N-디에틸벤질아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, N,N-디메틸-시클로헥실아민, 디메틸에타놀아민, 비스디메틸아미노에틸에테르의 포름산염, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, N,N-디메틸-β-페닐에틸아민, 1,2-디메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 및 지연작용 또는 가열활성 아민 촉매로 구성된 군에서 선택한 하나를 포함하는 밀도 약 7pcf 미만의 에너지 흡수 발포체의 제조 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 폴리올 성분이 유기주석 촉매를 약 0.01 내지 0.5부 더 포함하는 것인 밀도 약 7pcf 미만의 에너지 흡수 발포체의 제조 방법.

청구항 7.

(a) 고분자 디페닐메탄다이소시아네이트, 고분자 디페닐메탄다이소시아네이트와 디페닐메탄다이소시아네이트의 혼합물, 및 고분자 디페닐메탄다이소시아네이트와 엘러페네이트 변성 디페닐메탄다이소시아네이트의 혼합물로 구성된 군에서 선택한 하나를 포함하는 폴리이소시아네이트 성분과;

(b) (1) 분자량이 300 미만인 디올 약 12 내지 45 중량부;

(2) 관능성이 2를 초과하고, 분자량이 약 92 내지 1000인 가교제 성분(여기서, 상기 디올의 OH 당량과 가교제의 OH 당량의 비는 약 1 내지 10임);

(3) 관능성이 약 1.5 내지 3.5이고, 분자량이 약 2000 내지 12,000인 폴리에테르 성분 약 40 내지 75부;

(4) 연속기포형 계면활성제 약 0.1 내지 3.0부;

(5) 성분(1),(2),(3) 및 (4)의 합계량 100부당 물 약 1 내지 3부; 및

(6) 3차아민 촉매 약 0.2 내지 3.0부

를 포함하는 폴리올 성분의 반응 생성물을 포함하는 에너지 흡수 발포체.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 디올이 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 2,3-부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-비스-하이드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 디브로모부탄디올, 디에틸렌글리콜, 및 디프로필렌글리콜으로 구성된 군에서 선택한 하나를 포함하는 에너지 흡수 발포체.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 가교제 성분이 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올에탄, 하이드록실 함유 폴리에테르, 하이드록실 함유 폴리에스테르, 하이드록실 함유 폴리아세탈, 하이드록실 함유 폴리카보네이트, 하이드록실 함유 폴리에스테르에테르, 하이드록실 함유 폴리티오에테르, 하이드록실 함유 폴리아미드, 하이드록실 함유 폴리에스테르아미드, 하이드록실 함유 폴리실록산, 하이드록실 함유 폴리부타디엔, 및 하이드록실 함유 폴리아세톤으로 구성된 군에서 선택한 하나를 포함하는 에너지 흡수 발포체.

청구항 10.

제7항에 있어서, 상기 연속기포형 계면활성제가 하기 화학식 1로 표시되는 것인 에너지 흡수 발포체.

<화학식 1>



식 중, M^* 는 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 또는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 이고;

D 는 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 이며;

D'' 는 $(CH_3)(R)SiO_{2/2}$ 이고;

x 는 81 내지 220이고,

y 는 8 내지 40이며,

$D/(D''+M'') \leq 10$ (여기서 M'' 는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 임)이고;

R 은 평균 분자량이 1100 내지 1800이 되도록 두 개의 다른 군에서 선택한 복수의 특정 폴리에테르의 블렌드로부터 유도된 폴리에테르 함유 치환기이다.

청구항 11.

제7항에 있어서, 상기 3차아민 성분이 트리에틸아민, 트리부틸아민, N-메틸모르포린, N-에틸모르포린, N-코코-모르포린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 1,4-디아자-비스클로(2,2,2)옥탄, N-메틸-N'-디메틸아미노에틸피페라진, N,N-디메틸벤질아민, 비스-(N,N-디에틸아미노에틸)아디페이트, N,N-디에틸벤질아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, 디메틸에타놀아민, 비스디메틸아미노에틸에테르의 포름산염, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, N,N-디메틸-β-페닐에틸아민, 1,2-디메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 및 지연작용 또는 가열활성 아민 촉매로 구성된 군에서 선택한 하나를 포함하는 에너지 흡수 발포체.

청구항 12.

제7항에 있어서, 상기 폴리올 성분이 유기주석 촉매를 약 0.01 내지 0.5부 더 함유하는 에너지 흡수 발포체.

청구항 13.

제7항의 에너지 흡수 발포체를 포함하는 자동차 범퍼.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리우레탄 발포체에 관한 것이다.

자동차 범퍼의 주된 역할은 충돌시에 자동차의 다른 기능부를 보호하는 것이다. 자동차 범퍼 및 기타 유효 에너지 흡수 장치는 충격시에 휘어져야 하며, 충격후에는 일부 또는 전부가 회복될 수 있어야 한다. 또한 이런 구조물은 현재의 또는 고시된 정부성능규격 뿐만 아니라 차량 또는 다른 장비 제조업자가 통상적으로 제정한 크기나 중량의 기준을 만족하여야 한다.

통상의 폴리우레탄 발포체보다 상대적으로 저밀도에서 양호한 강도 특성을 나타내는 자동차 범퍼용 에너지 흡수 폴리우레탄 발포체를 개발하려는 요구가 부단히 있었음은 주지된 바와 같다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 저밀도에서도 양호한 강도특성을 갖는 에너지 흡수 발포체의 제조 방법 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 에너지 흡수 발포체를 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상기한 요구를 충족하며, 강도 특성이 우수하고 또한 자동차 범퍼용으로 특히 적합한 밀도 약 7pcf 미만의 에너지 흡수 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 통상 (a) 고분자 디페닐메탄디이소시아네이트, 고분자 디페닐메탄디이소시아네이트(PMDI)와 MDI의 혼합물, 및 고분자 디페닐메탄디이소시아네이트와 엘러페네이트 변성 MDI 및/또는 우레탄 변성 MDI(예비중합체, 상품명: Mondur PF, Bayer Corporation 제품)의 혼합물로 구성된 군에서 선택한 폴리이소시아네이트 성분과, (b) 폴리올 성분을 반응시키는 공정을 포함한다. 상기 폴리올 성분은 (1) 분자량이 300 미만인 디올 약 12 내지 45 중량부; (2) 관능성이 2를 초과하고, 분자량이 약 92 내지 1000인 가교제 성분(여기서, 상기 디올의 OH 당량과 가교제의 OH 당량의 비는 약 1 내지 10임); (3) 관능성이 약 1.5 내지 3.5이고, 분자량이 약 2000 내지 12,000인 폴리에테르 성분 약 40 내지 75부; (4) 연속기포형 계면활성제 약 0.1 내지 3.0부; 및 (5) 상기 폴리올 성분 100부(여기서 성분(1),(2),(3) 및 (4)의 합계량이 100부임)당 물 약 1 내지 3부를 포함한다. 이들과 본 발명의 다른 특징, 관점, 및 장점은 후술할 본 발명의 설명과 첨부한 특허청구범위를 참조하면 용이하게 이해할 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 폴리이소시아네이트는 이 분야의 당업자에게 공지되어 있는 변성 및 미변성 폴리이소시아네이트이다. 통상, 상기 폴리이소시아네이트 성분은 고분자 디페닐메탄디이소시아네이트(고분자 MDI)를 포함한다. 상기 폴리이소시아네이트 성분은 고분자 MDI와 다른 이소시아네이트(예: 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트와 2,4'-디페닐메탄디이소시아네이트의 혼합물, 엘러페네이트 변성 MDI를 포함한 변성 디페닐디이소시아네이트 예비중합체)의 혼합물이 바람직하다. 이들 이소시아네이트의 NCO 관능성은 통상 2 이상이다. 한 예로, 상기 이소시아네이트 성분의 NCO 관능성은 약 2.3 내지 2.7이다. 이들 이소시아네이트는 공지되어 있으며, Bayer Corporation 등의 상업 벤더로부터 입수가능하다. 이 폴리이소시아네이트 성분은 통상 NCO:OH 지수가 적어도 약 0.8이 되는 양으로 존재한다.

상기 폴리올 성분은 통상 분자량 300 미만의 디올을 약 12 내지 45 중량부 포함한다. 또한 2개의 하이드록실기를 함유하고 또한 분자량이 약 300 미만인 다른 화합물들의 혼합물을 사용해도 좋다. 이러한 저분자량 화합물의 예로는 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 2,3-부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-비스-하이드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 디브로모부탄디올(미국 특허 3,723,392호), 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜을 들 수 있다. 2-메틸-1,3-프로판디올이 바람직한 디올이다.

상기 폴리올 성분 중의 가교제 성분은, 상기 디올의 OH 당량과 상기 가교제의 OH 당량의 비가 약 1 내지 10이 되도록 통상, 관능성이 2를 초과하고, 분자량이 약 92 내지 1000이다. 적합한 가교제의 예로는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올에탄 등의 공지된 폴리올과, 적절한 하이드록실 함유 폴리에테르, 하이드록실 함유 폴리에스테르, 하이드록실 함유 폴리아세탈, 하이드록실 함유 폴리카보네이트, 하이드록실 함유 폴리에스테르에테르, 하이드록실 함유 폴리티오에테르, 하이드록실 함유 폴리아미드, 하이드록실 함유 폴리에스테르아미드, 하이드록실 함유 폴리실록산, 하이드록실 함유 폴리부타디엔, 및 하이드록실 함유 폴리케톤을 들 수 있다. 바람직한 가교제로는 OH수가 450 내지 850인 프로필렌옥사이드/에틸렌디아민 부가물을 들 수 있다.

상기 폴리에테르 성분은 폴리에테르 또는 복수의 폴리에테르의 혼합물로 되며, 통상 약 40 내지 75부 존재하고, 관능성이 약 1.5 내지 4이고, 분자량이 약 2000 내지 8000이다. 이들 폴리에테르는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 또는 이들 옥사이드의 2개 이상 혼합물 등의 1개 이상의 알킬렌옥사이드와, 관능성이 2 이상인 활성수소 함유 개시제를 반응시켜서 생성할 수 있다. 본 발명에서 제 1 폴리올로 사용할 수 있는 시판용 디올의 예로는 MULTRANOL 9111(Bayer Corporation 제품)을 들 수 있으며, 이것에 한정되는 것은 아니다.

상기 실리콘계 연속기포형 계면활성제는 공지되어 있으며, 약 0.1 내지 3부의 양으로 사용된다. 이 실리콘계 연속기포형 계면활성제로는 폴리에테르실록산이 특히 적합하다. 이들 화합물은 통상 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 공중합체에 폴리디메틸실록산기가 부착되어 있다. 사용가능한 실리콘계 연속기포형 계면활성제의 예로는 시판품 L-3801 및 L-3802(WITCO 제품)을 들 수 있다.

본 발명의 계면활성제는 바람직하게 하기 화학식 1로 표시된다. 이러한 계면활성제는 통상 평균 분자량이 약 9,000 이상이며, 2개의 폴리에테르로 구성된 실리콘폴리옥시알킬렌옥사이드 공중합체이다. 이 계면활성제는 공지되어 있고, 본 명세서 전반에 걸쳐서 참고문헌으로서 포함되어 있는 미국특허 5,489,617호에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있다.

화학식 1



식중, M^* 는 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 또는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 이고; D 는 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 이며; D'' 는 $(CH_3)(R)SiO_{2/2}$ 이고; x 는 81 내지 220 이고, y 는 8 내지 40이며 $D/(D''+M'') \leq 10$ (여기서 M'' 는 $(R(CH_3)_2SiO_{1/2})$ 이며; R 은 평균 분자량이 1100 내지 1800이 되도록, 두 개의 다른 군에서 선택한 복수의 특정 폴리에테르의 블렌드로부터 유도된 폴리에테르 함유 치환기이다.

또한 상기 반응 혼합물은 이소시아네이트기와 하이드록실기 사이의 반응을 촉매하기 위하여 적어도 1개의 3차아민 촉매(즉 우레탄 촉매)를 약 0.2 내지 3부 함유한다. 이들 촉매는 통상 공지되어 있으며, 그 예로는 트리에틸아민, 트리부틸아민, N-메틸모르포린, N-에틸모르포린, N-코코-모르포린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 1,4-디아자-비스클로(2,2,2)옥탄, N-메틸-N'-디메틸아미노에틸피페라진, N,N-디메틸벤질아민, 비스(N,N-디에틸아미노에틸)아디페이트, 디메틸에타놀아민, 비스디메틸아미노에틸에테르의 포름산염, N,N-디에틸벤질아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, N,N-디메틸-β-페닐에틸아민, 1,2-디메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸 등의 3차아민을 들 수 있다. 또한 시판되는 3차아민, 예를 들어 Nias A1 및 Nias A107(WITCO 제품); Thancat DD(Texaco 제품) 등도 사용할 수 있다. 지연작용 또는 가열활성 아민 촉매, 예를 들어 포름산과 같은 산으로 봉쇄(blocking)된 아민 촉매도 사용할 수 있다. 물이 상기 폴리올 성분 100부(여기서, 성분(1),(2),(3) 및 (4)의 합계량이 100 부임)당 약 1 내지 3부의 양으로 사용된다.

필요에 따라, 유기금속 촉매를 약 0.01 내지 0.5부의 양으로 사용할 수 있다. 적합한 유기금속 촉매의 예로는 주석의 유기금속 화합물을 들 수 있다. 적합한 유기주석 촉매의 예로는 틴아세테이트, 틴옥토에이트, 틴에틸헥사노에이트, 틴올레이트, 틴라우레이트, 디메틸틴디아우레이트, 디부틸틴옥사이드, 디부틸틴디클로라이드, 디메틸틴디클로라이드, 디부틸틴디아세테이트, 디에틸틴디아세테이트, 디메틸틴디아세테이트, 디부틸틴디아우레이트, 디에틸틴디아우레이트, 디메틸틴디아

우레이트, 디부틸틴말레레이트, 디메틸틴말레레이트, 디옥틸틴디아세테이트, 디옥틸틴디라우레이트, 디(2-에틸헥실)틴옥사이드 등의 화합물을 들 수 있다. 또한 지연작용 또는 가열활성 주석 촉매도 사용할 수 있다. 이러한 촉매는 디부틸틴디머카프티드, 디부틸틴디이소옥틸머카프토아세테이트, 디메틸틴디머카프티드, 디부틸틴디라우릴머카프티드, 디메틸틴디라우릴머카프티드, 디메틸틴디이소옥틸머카프토아세테이트, 디(n-부틸)틴비스(이소옥틸머카프토아세테이트), 및 디(이소옥틸)틴비스(이소옥틸머카프토아세테이트) 등의 촉매로부터 선택할 수 있으며, 이들 모두는 위트코사(Witco Chemical Corporation)로부터 상업적으로 입수 가능하다.

상기 발포체의 에너지 흡수 특성은 발포체의 압축 강도와 동적 충격 특성을 측정함으로써 평가할 수 있다. 발포체의 압축 강도는 적당한 임의 방법, 예를 들어 공지된 ASTM 시험법에 준거하여 인스트롱 인장 장치(Instron tension device)를 사용하여 측정할 수 있다. 발포체의 동적 충격 특성을 측정하기 위하여, 예를 들어 특별히 설계된 동적 충격 슬레드(dynamic impact sled)를 미국특허 5,847,014호와, 본원 명세서 전반에 걸쳐 참조문헌으로서 포함되어 있는 문헌[D.F. Sounik, D.W.McCullough, J.L.Clemons, and J.L.Liddle, *Dynamic Impact Testing of Polyurethane Energy-Absorbing(EA) Foams*, SAE Technical Paper No. 940879, (1994)]에 기재된 방법에 준거하여 사용할 수 있다. 동적 충격 특성은 발포 시료에 의해 전달된 최대 충격력과, 최대 휘어짐(deflection)과, 슬레드의 충격선단(impacting tip)이 발포 시료를 관통하는 전체 거리를 포함한다. 통상적으로, 휘어짐이 클수록, 발포체는 약하다(또는 유연하다). 슬레드와 피압축 발포체가 통제 벽에 세게 부딪칠 때, 상기 슬레드의 잔류 에너지 그 자체가 최대 충격력과 최대 휘어짐으로 나타난다. 통상적으로 유연한 발포체는 에너지 흡수 특성이 양호한 발포체만큼 충격슬레드의 에너지를 흡수하지 않기 때문에 높은 최대 충격력을 나타낸다.

본 발명은 이전에는 없었던 장점을 제공한다. 본 발명의 폴리우레탄 발포체는 시판되는 폴리우레탄 발포체와 비교하여, 저 밀도에서 높은 에너지 흡수 특성을 나타낸다. 현재에는, 폴리우레탄의 밀도를 충격 특성의 손실없이 예를 들어 약 20%까지 감소시킬 수 있다.

본 발명의 발포체는 우수한 특성을 나타내므로, 정부성능규격 뿐만 아니라 차량 또는 다른 장비 제조업자가 통상적으로 제정한 크기나 중량의 기준을 만족할 수 있다. 본 발명의 발포체로 제조한 자동차 범퍼는 우수한 에너지 흡수 특성을 제공하여, 충격시에는 휘어지고, 충격후에는 일부 또는 전부가 회복될 수 있다. 본 발명은 자동차 범퍼에 사용하는 발포체(및 이 발포체의 제조 방법)에 관한 것이지만, 상기 발포체는 다른 용도로 사용할 수 있다.

본 발명을 하기의 실시예를 들어 더욱 구체적으로 설명한다. 본 실시예에서의 부(part)와 %는 다른 언급이 없으면, 모두 중량부, 중량%이다.

실시예

원료

본 실시예에 사용되는 원료는 하기와 같다:

A) OH수가 35인, 글리세린, 프로필렌옥사이드 및 에틸렌옥사이드(17중량%)계 비충전 폴리에테르폴리올(상품명: Multranol 9143, Bayer Corporation 제품);

B) 25℃에서 점도가 720 내지 920cps이며, 분자량이 4000인, 프로필렌글리콜, 프로필렌옥사이드 및 에틸렌옥사이드(20중량%)계 폴리에테르(상품명: Multranol 9111, Bayer Corporation 제품);

C) OH수가 630인 프로필렌옥사이드/에틸렌디아민 부가물(상품명: Multranol 4050, Bayer Corporation 제품);

D) MP-diol : 2-메틸-1,3-프로판디올;

E) DETDA : 디에틸톨루엔디아민;

F) TEOA : 트리에탄올아민(암모니아와 에틸렌옥사이드 3몰의 부가물);

G) DEOA : 디에탄올아민(암모니아와 에틸렌옥사이드 2몰의 부가물);

H) 물;

I) 실리콘계 계면활성제(상품명: L-3801, WITCO 제품);

J) 실리콘계 계면활성제(상품명: L-3802, WITCO 제품);

K) 70% 비스(디메틸아미노에틸)에테르(상품명: Nix A-1, WITCO 제품);

L) 고분자 디페닐메탄디이소시아네이트(고분자 MDI)(상품명: Mondur MR)와 변성 디페닐메탄디이소시아네이트 예비중합체(상품명: Mondur PF, Bayer Corporation 제품)의 70/30 혼합물;

M) 고분자 디페닐메탄디이소시아네이트(고분자 MDI)(상품명: Mondur MR, Bayer Corporation 제품);

N) 고분자 디페닐메탄디이소시아네이트(고분자 MDI)(상품명: Mondur MR)와 변성 디페닐메탄디이소시아네이트 예비중합체(상품명: Mondur PF, Bayer Corporation 제품)의 90/10 혼합물;

O) 고분자 MDI(상품명: Mondur MR, Bayer Corporation 제품)와 이소부탄올계 엘러페네이트 변성 MDI(NCO 함량: 27%)의 74/26 혼합물.

폴리이소시아네이트 성분과 이소시아네이트 반응성 성분 각각을 간단히 혼합하여 조성물을 얻었다.

10"×10"×2.5" 발포 블록을 제조하기 위하여, 고압 발포기에 2개의 REXROTH 12 축피스톤 펌프와 1개의 HENNECKE mQ-8 믹싱헤드를 장착하였다. 이 발포 블록을 개방유동 공정(open-pour process)에 의해서 알루미늄 금형내에 제조하였다. 사출압력은 폴리올 측이 135bar, 이소시아네이트 측이 145bar이었다. 상기 믹싱헤드에서의 생산량은 136g/sec로 유지했다. 폴리올 블렌드를 지시된 비율로 제조한 후, 상기 이소시아네이트와 함께 30℃까지 가열하였다. 블록 모두를 3분 후에 탈형하였다. 외부 이형제로는 Chemtrend RCTW A-6040을 사용하였다.

하기 표 1에 실시예에 사용한 조성물을 나타낸다. 대조구에 사용한 조성물은 에너지 흡수 발포체에 사용되는 표준 조성물이다. 표 2에 NCO:OH 지수와 제조된 발포체의 성형 밀도를 나타낸다.

[표 1]

원료	대조구	실시예 1	실시예 2	실시예 3
A	70.8			
B		62.1	62.5	62.2
C	20.0	12.0	12.0	12.0
D		21.2	21.0	21.5
E	2.5			
F	2.3			
G	2.5	0.5	0.5	0.5
H	1.8	1.5	1.8	1.6
I		1	1	1
J		0.2	0.2	0.2
K	0.2	1.0	1.0	1.0
L	91.4			
M		112.0		
N			119.0	
O				118.6

[표 2]

NC0:0H 지수	102	102	102	102
성형 밀도, pcf	7	5.5	5.5	5.5

상기 발포체의 압축 강도를 측정하기 위하여, 압축셀 1000lb을 갖는 인스트롱 4200계열 인장 장치를 사용하여, ASTM D 1621-94에 준거하여 준정적압축 강도(소위 전체블록(full-block)의 50%(psi))를 측정하고, 전체블록 측정으로 환산하였다. 통상, 수치가 높을수록, 발포체는 높은 압축 강도를 갖는다.

발포체의 동적 충격 특성을 측정하기 위하여, 특별히 설계된 동적충격슬레드 (dynamic impact sled)를 문헌[D.F.Sounik, D.W.McCullough, J.L.Clemons,and J.L. Liddle, *Dynamic Impact Testing of Polyurethane Energy-Absorbing(EA) Foams*, SAE Technical Paper No. 940879, (1994)]에 기재된 방법에 준거하여 사용하였다. 이 동적충격슬레드는 헨네케 머시너리 그룹(Hennecke Machinery Group)에서 설계하였으며, 최고 33mph 속도로 발포 시료에 충격을 가하도록 설계된 수평식 고속 동적충격슬레드이다. 본 실시예에서, 동적 슬레드(tup)는 원통형이고, 중량은 132 lbs(59.4kg)이다. 표 3에 상기 발포체의 물리적 특성을 나타낸다. 표 4에 상기 발포체의 슬레드 충격 특성을 나타낸다.

표 3의 결과로부터, 본 발명(실시예 1 내지 3)에 의하여 제조한 발포체는 대조 실험으로 제조한 발포체에 비하여, 밀도가 더 낮음에도 불구하고 압축 강도가 더 높음을 알 수 있다.

표 4의 결과로부터, 본 발명에 의하여 제조한 발포체는 대조 실험으로 제조한 발포체에 비하여 최대 휘어짐이 더 낮음을 알 수 있다. 발포체는 휘어짐이 높을수록 더 유연하기 때문에, 본 발명에 의하여 제조한 발포체는 저밀도임에도 불구하고 탁월한 에너지 흡수 특성을 나타냈다. 또한 본 발명에 의하여 제조한 발포체의 탄성은 대조 실험으로 제조한 발포체의 탄성과 비슷함을 이 결과로부터 알 수 있다.

본 발명에 의하여 제조한 발포체의 효율은 82.9% 82.5%, 및 83.2%으로, 대조구로 제조한 발포체의 효율 85%과 비슷함이 관찰되었다. 이러한 상대적으로 낮은 효율(효율 약 100%에 비하여)은 상기 발포체가 탄력적임을 나타내는데, 이는 자동차 범퍼용으로서의 요구특성이다. 또한, 본 발명에 의하여 제조한 발포체의 최종 두께는 대조구에서 제조한 발포체의 두께와 비슷함이 관찰되었다. 이러한 비슷한 두께는 본 발명에 의하여 제조한 발포체가 충격후에 회복이 잘 됨을 나타낸다.

[표 3]

물리적 특성	대조구	실시예 1	실시예 2	실시예 3
코어 밀도,pcf ASTM D 3574A	6.28	5.08	4.96	5.09
연속기포, %	7.3	18.6	12.1	14.9
압축 강도, psi				
10%	45.91	51.04	54.03	51.63
50%	65.11	60.49	62.49	61.58
70%	108.81	106.83	107.31	108.55
인장강도, psi ASTM D 3574E	73.0	80.9	77.7	76.0
신율, %	12.8	12.4	11.1	11.4
다이" C" 인열, pli ASTM D 624	8.5	9.3	10.8	10.9

[표 4]

슬래드충격 원통헤드(6") 132 lbs tup, 13mph				
	대조구	실시예 1	실시예 2	실시예 3
최대 충격력, lbs	8358	7733	7844	7965
최대 휘어짐, in	1.98	1.96	1.93	1.90
효율, %	85.3	82.9	82.5	83.2
충격후 균열	5개중 3개	5개중 5개	5개중 3개	5개중 0개
충격후 블록두께, in	2.30	측정불가	2.30	2.25

본 발명을 상기에서 상세하게 설명하였으나, 본 발명의 기술적 사상과 범위를 벗어나지 않는 범위내에서 당업자가 본 발명을 변화시킬 수 있음을 알려둔다.

발명의 효과

본 발명의 폴리우레탄 발포체는 시판되는 폴리우레탄 발포체와 비교하여, 저밀도에서 높은 에너지 흡수 특성을 나타낸다. 현재에는, 폴리우레탄의 밀도를 충격 특성의 손실없이 약 20%까지 감소시킬 수 있다.

본 발명의 발포체는 우수한 특성을 나타내므로, 정부성능규격 뿐만 아니라 차량 또는 다른 장비 제조업자가 통상적으로 제정한 크기나 중량의 기준을 만족할 수 있다. 본 발명의 발포체로 제조한 자동차 범퍼는 우수한 에너지 흡수 특성을 발휘하므로, 충격시에는 휘어지고, 충격후에는 일부 또는 전부가 회복될 수 있다.