(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/28

(45) 공고일자 2000년04월15일
(11) 등록번호 10-0251337
(24) 등록일자 2000년01월11일

(21) 출원번호 10-1992-0024446
(22) 출원일자 1992년12월16일
(65) 공개번호 특1993-0012851
(43) 공개일자 1993년07월21일

(30) 우선권주장 9126740.1 1991년12월17일 영국(GB)
(73) 특허권자 임페리알 케미칼 인더스트리즈 피엘씨 앤쥼 쉐이크 바쉬어+마틴 험프리스
영국 런던 에스떠블유 1피 3제이에프 밀뱅크 임페리알 케미칼 하우스
(72) 발명자 기어트 블레이즈
벨기에왕국 3001 헤버리 브렘스트라트 19
(74) 대리인 주성민

심사관 : 김홍균

(54) 가요성 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조 방법

요약

고 관능성 및 에틸렌 옥사이드 함량의 폴리올과 다른 폴리올로 이루어지는 폴리올 조성물 및 이 폴리올로부터 가요성 발포체를 제조하는 방법이 제공된다.

명세서

[발명의 명칭]

가요성 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 가용성 폴리우레탄 발포체의 제조에 유용한 폴리올 조성물 및 발포체의 제조 방법에 대한 것이다.

유기 폴리이소시아네이트 예를 들면 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI) 또는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)와 폴리에테르 폴리올을 발포제 존재하에 반응시켜 가용성 폴리우레탄 발포체를 제조하는 것은 공지되어 있다. 폴리에테르는 대개 프로필렌 옥사이드에서 유도되는 폴리옥시프로필렌 폴리올 또는 프로필렌과 에틸렌 옥사이드의 각종 혼합물로부터 유도되는 폴리(옥시프로필렌-옥시에틸렌)폴리올이다. 옥시에틸렌기가 총 옥시알킬렌 잔기의 일부만을 구성하는 에틸렌 옥사이드 말단 폴리옥시프로필렌 폴리올은 그들의 이소시아네이트에 대한 향상된 반응성으로 인해 특성이 중요하다. 발포체가 연속 기포(open-cell) 구조를 갖도록 하기 위하여 보다 높은 옥시에틸렌 함량, 예를 들면 50 중량% 또는 그 이상의 함량을 가진 폴리올이 소량의 첨가제로서 사용된다. 가요성 발포체 제조에 가장 빈번히 사용되는 폴리올은 다올 및 트리올이다.

우수한 탄성 등의 유용한 특성을 갖는 가요성 발포체는 비교적 높은 옥시에 틸렌 함량을 갖는 보다 높은 관능성 폴리올을 특정 비율로 함유한 폴리올 조성물로부터 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명은 평균 2.5 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능가를 가진 폴리올 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 하기와 같이 조성된다.

(a) 적어도 4의 평균 공칭 히드록실 관능가, 100 내지 1500, 바람직하게는 100 내지 1000의 평균히드록실 당량 및 적어도 50 중량%의 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올 5 내지 30 중량% 및 (b) 다른 폴리올 95 내지 70중량%.

본 명세서에서 '평균 공칭 히드록실 관능가(average nominal hydroxyl functionality)'란 용어는 폴리옥시알킬렌 폴리올의 평균 관능가가 실제로는 약간의 말단 불포화로 인하여 종종 작아질 수 있지만, 그 제조에 사용된 개시제의 평균 관능가(분자당 활성 수소 원자의 수)와 같다는 전체 하에 폴리올 조성물의 평균 관능가(분사당 히드록실기의 수)을 나타낸다.

성분ᴖa)에 의해 요구되는 특성을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올은 당업자에게 공지되어 있으며, 통상의 방법으로 에틸렌 옥사이드 단독으로 또는 에틸렌 및 프로필렌 옥사이드를 동시에 및/또는 어떤 순서이든 순차적으로 적어도 4개의 활성수소원자를 갖는 개시제, 에를 들면 폴리올, 폴리아민 등과 반응시켜서 제조할 수 있다.폴리올 성분(b)는 적합하기로는 2 내지 6, 특히 2 내지 4의 평균 공칭 히드록실 관능가와 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량을 가지며 폴리우레탄 제조에 사용되는 폴리올류, 예를 들면 폴리에스테르, 폴리에스테르-아미드, 폴리티오에테르, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리올레핀 및 폴리실록산 등에서 선택될 수 있다. 그러나, 성분(b)는 관능가 및/또는 옥시에틸렌 함량에서 성분(a)와 다른 폴리옥시알킬렌 폴리올인 것이 바람직하다. 따라서 성분(b)는, 예를 들면 50중량% 이하, 전형적으로 20

중량% 이하의 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리옥시알킬렌 트리올이 좋다.

바람직한 폴리올 조성물은 적어도 6 중량%, 바람직하게는 적어도 6 내지 20중량% 미만, 또한 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량% 미만의 성분(a)를 함유한다. 더욱이, 성분(a)를 구성하는 폴리옥시알킬렌 폴리올은 하기 특징 중 적어도 하나를 갖는 것이 바람직하다 :

(i) 평균 공칭 히드록실 관능가가 4 이상, 예를 들면 6일 것.

(ii) 옥시에틸렌 함량이 적어도 70 중량%, 예를 들면 90 내지 100 중량% 일것.

필요에 따라, 폴리옥시알킬렌 폴리올(또는 혼합물이 사용되는 경우 1종 또는 그 이상의 폴리옥시알킬렌 폴리올)은 분산된 중합체 입자를 함유할 수 있다. 이러한 중합체-개질 폴리올은 당업계에서 충분히 공지되어 있으며, 폴리옥시알킬렌 폴리올 중에서 1종 또는 그 이상의 비닐 모노머, 예를 들면 아크릴로니트릴 및 스티렌을 현장의 중합시킴으로써 또는, 폴리옥시알킬렌 폴리올 중에서 폴리이소시아네이트와 아미노- 또는 히드록시-관능성 화합물, 예를 들면 트리에탄올아민을 현장 반응시킴으로써 얻어지는 산물을 포함한다.

전술한 폴리올 조성물은 가요성 폴리우레탄 발포체, 특히 ISO 8307 방법에 의해 측정했을 때 적어도 55 %, 바람직하게는 58 %의 탄성 계수를 갖는 발포체의 제조에 특히 가치가 있다.

따라서, 본 발명은 또 다른 면으로서 발포제를 사용하여 폴리이소시아네이트와 2.5 내지 6의 평균 공칭 관능가를 갖는 적어도 2종의 폴리올을 함께 반응시키는 가요성 폴리우레탄 발포체의 제조 방법을 제공한다. 여기서, 상기 2종의 폴리올 중 제1 폴리올은 적어도 4의 평균 공칭 히드록실 관능가 100 내지 1500의 평균 히드록실 당량 및 적어도 50 중량%의 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리옥시 알킬렌 폴리올이고, 상기 2종의 폴리올의 양을 기준으로 5 내지 30중량%의 양으로 사용되며, 제2 폴리올은 2종의 폴리올의 양을 기준으로 95 내지 70 중량%의 양으로 사용되는 다른 폴리올이다.

가요성 발포체의 제조에 사용되는 유기 폴리이소시아네이트는 지방족, 시클로 지방족 및 방향 지방족 폴리이소시아테이트이며, 특히 방향족 폴리이소시아네이트 예를 들면 통상적으로 가요성 발포체 생산에 사용되는 톨릴렌 디이소시아네이트(TID) 및 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 이다.

바람직한 폴리이소시아네이트는 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물이고, 특히 실온에서 액상인 조성물이다. 따라서, 적합한 폴리이소시아네이트는 MDI 이성질체의 액상 혼합물, 특히 4,4'-이성질체와 60 중량% 이하의 2,4'-이성질체 및 5중량% 이하의 2,2'-이성질체(여기에서 각 성분의 중량%는 총 조성물의 중량%로 표시한 것임)을 함유하는 혼합물이다.

또한, 사용될 수 있는 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물은 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트로 구성되거나 또는 함유하는 조성물이다. 따라서, 적어도 70 중량%의 순수한 MDI(4,4'-이성질체 또는 이성질체 혼합물) 및 25 내지 65 중량%의 디이소시아네이트를 함유하고 그 나머지는 주로 2 이상의 이소시아네이트 관능가를 갖는 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트로 이루어지는 소위-중합성 MDI 30 중량% 이하를 함유하는 혼합물들이 사용될 수 있다. 또한, 순수한 MDI와 고 관능성의 폴리이소아네이트를 고함량(100 % 이하)으로 함유하는 중합성 MDI 조성물의 혼합물을 사용할 수도 있다.

사용될 수 있는 다른 MDI 조성물로서는 MDI의 개질된 형태, 즉 공지의 방법으로 예를 들면 우레탄, 알로파네이트, 우레아, 뷰렛, 카르보디이미드, 우레톤이민 또는 이소시아누레이트 잔기를 도입함으로써 개질시킨 MDI를 들 수 있다. 사용될 수 있는 다른 개질된 형태의 MDI로서는 예를 들면 EP-A-0 103 996에 기재된 것과 같은 MDI 중의 폴리우레아 분산물을 들 수 있다.

사용될 수 있는 또다른 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물로서는 상기 MDI 이성질체, 이성질체 혼합물, 중합성 MDI, 개질 MDI 등과 20 중량% 이하의 다른 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물과의 혼합물을 들 수 있다. MDI와의 혼합물에 사용될 수 있는 다른 폴리이소시아네이트로서는 지방족, 시클로 지방족 및 방향지방족 폴리이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트 예를 들면 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 m- 및 p-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 및, 특히 방향족 폴리이소시아네이트 예를 들면 톨릴렌 및 페닐렌 디이소시아네이트를 들 수 있다.

본 발명의 제조 방법에 사용되는 바람직한 발포제는 임의로 물리적 발포제, 예를 들면 저비점 유기플루오로 화합물과 혼합되는 물이다. 발포제의 양은 원하는 발포 밀도, 적합한 함수량, 예를 들면 폴리올 조성물을 기준으로 0.25 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 8 중량%, 가장 바람직하게는 0.25 내지 5 중량%을 얻기 위하여 공지의 방법으로 변경될 수 있다. 바람직하기로는 물이 유일한 발포문제이다. 반응계의 이소시아네이트 지수는 폴리올 조성, 물 및 다른 이소시아네이트 반응성 종, 예를 들면 사슬 중량제 또는 가교제 등을 고려하여 10 내지 120일 수 있다.

발포체 형성 반응 혼합물은 1종 또는 그 이상의 통상의 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제로서는 촉매, 예를 들면 3차 아민 및 주석 화합물, 계면 활성제, 및 발포안정제 예를 들면 실록산-옥시알킬렌 공중합체, 사슬중량제 예를 들면 저분자량 디올 또는 디아민, 가교제 예를 들면 트리에탄올아민, 난연제, 유기 및 무기 충전제, 안료, 소위 비등 발포효과 억제제 예를 들면 폴리-디메틸 실록산, 및 내부 이형제 등을 들 수 있다.

따라서, 본 발명은 또다른 면으로서, (i) 폴리이소시아네이트 성분, (ii) (a) 적어도 4의 평균 공칭 히드록실 관능가, 100 내지 1500의 히드록실 당량 및 적어도 50 중량%의 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올 5 내지 30 중량% 및 (b) 다른 폴리올 95 내지 70 중량%로 이루어진 2.5 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능가를 갖는 폴리올 조성물, (iii) 물로 구성되는 발포제, 및 임의로 (iv) 1종 또는 그 이상의 통상의 발포 제조용 첨가제로 이루어진 반응계를 제공한다. 이러한 반응계는 가요성 발포체 생산에 바람직하게 사용된다. '반응계'라는 용어는 폴리이소시아네이트 성분이 이소시아네이트 반응성 성분

과 분리되어 용기 중에 유지되는 성분들의 혼합물을 의미한다.

본 발명의 방법을 시행할 때, 공지의 1회 반-프리폴리머 또는 완전 프리폴리머 기술을 통상의 혼합 장치와 함께 사용할 수 있으며, 발포체는 슬라브재(slabstock), 성형품 등의 형태로 제조된다. 프리폴리머 기술을 사용할 경우, 두 폴리올은 각각 단독으로 또는 혼합물의 형태로 폴리이소시아네이트와 미리 반응시킬 수 있다. 이러한 경우 앞에서 지정한 양은 프리폴리머 중의 폴리올과 폴리올 조성물 중의 폴리올을 기준으로 계산된다.

본 발명은 하기 실시예로써 예시되지만 이들 실시예로 제한되지는 않는다. 실시예에서 모든 백분율 및 비율로 중량 기준이다.

하기 물질들의 용어 풀이는 실시예에서 달리 밝히지 않은 반응 성분들을 나타내기 위한 것이다.

[용어 풀이]

F2805는 달토셀(Daltocel) F2805로서, 임페리얼 케미칼 인더스트리이즈사(Imperial Chemical Industries)에서 시판하는 옥시에틸렌 함량이 15 %이고 분자량이 6000인 에틸렌 옥사이드 말단 폴리옥시프로필렌 트리올이다. 달토셀은 ICI의 상표이다.

G2005는 아틀라스(Atlas) G2005로서, 임페리얼 케미칼인더스트리이즈사에서 시판하는 분자량 1800의 폴리옥시에틸렌 헥솔이다.

A2580은 아르콜(Arcol) 2580으로서 아르코사에서 시판하는, 77 %의 옥시에틸렌 함량 및 분자량 4000의 랜덤 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 잔기를 함유하는 폴리에테르 트리올이다.

폴리올X는 EO함량이 15 중량%이고, OHv=160인 6 관능성 폴리올이다.

폴리올Y는 EO함량이 15 중량%이고, OHv=91인 6 관능성 폴리올이다.

폴리올Z는 EO함량이 75 중량%이고, OHv=41인 6 관능성 폴리올이다.

PBA 2185는 임페리얼 케미칼인더스트리이즈사에서 시판하는 NCO 함량 30.7%의 중합성 MDI이다.

프리폴리머 A는 OH값=36(13 % EO-말단)의 트리올 75 pbw와 MDI(10 % 2.2'+2.4') 25 pbw의 반응에 의하여 제조되며, 6 %의 NCO 함량을 갖는다.

니악스(Niax) A1 : 유니온 카바이드사로부터 구입 가능한 촉매

다브코(Dabco) 33LV : 에어 프로덕츠사로부터 구입가능한 촉매

다브코 EG : 에어 프로덕츠사로부터 구입 가능한 촉매

다브코 80/20 : 에어 프로덕츠사로부터 구입 가능한 촉매

B4113은 테코스타브(Tegostab) B4113로서, 골드슈미트사(Goldschmidt AG)로 부터 구입 가능한 실리콘 계면활성제이다. 테고스타브는 골드슈미트사의 상표이다.

탄성은 ISO 8307에 따라 측정하였고, CLD 40 % 및 자기이력 손실은 ISO 3386-I에 따라 측정하였다.

[실시예 1]

표 1의 배합물을 벤치 혼합함으로써 가요성 발포제를 제조하였다. 표시된 양은 중량부로 나타낸 것이다. 표 1은 또한 제조된 발포체의 특성을 나타낸다.

[표 1b]

비교예 : A2580(트리올)

실험	1	2	3	4	5
프리폴리머	90	90	90	90	90
PBA 2185	10	10	10	10	10
33LV	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
니악스 A1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
A2580	0	2	4	6	10
물	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
지수	100	99	98	98	96
밀도 (kg/m^3)	51	56	57	55	58
CLD 40 % KPa	3.4	4.1	3.5	4.8	3.7
자기 이력 손실(%)	29	22	18	19	16
탄성(%)	49	54	54	52	45

[표 1b]

실시예 : G2005 : 6 관능성 폴리올

실험	6	7	8	9	10
프리폴리머 A	90	90	90	90	90
PBA 2185	10	10	10	10	10
33LV	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
니악스 A1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
G2005	0	2	4	6	10
물	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
지수	96	94	91	88	83
밀도 (kg/m^3)	51	56	60	61	62
CLD 40 % KPa	3.4	4.5	4.6	4.4	3.5
자기 이력 손실(%)	29	23	19	18	15
탄성(%)	49	52	54	59	60

[실시예 2]

폴리이소시아네이트를 고 옥시에틸렌 함량이 폴리에테르 헥솔을 함유하는 반응 혼합물과 반응시켜 가요성 발포체를 제조하였다. 배합물(중량부)과 발포체 특성은 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실험	1	2	3	4
F2805	100	95	90	85
G2005	0	5	10	15
니악스 A1	0.1	0.1	0.1	0.1
다브코 33LV	0.5	0.5	0.5	0.5
B4113	0.5	0.5	0.5	0.5
물	3	3	3	3
PBA 2185	46	47	49	50
지수	90	89	90	90
밀도 kg/m^3	46	56	57	61
탄성 (%)	54	61	65	70
CLD 40 %, kpa	3.5	6.1	4.7	3.8
자기이력 손실(%)	27	22	17	15

[실시예 3]

표 3의 조성물(중량부)로부터 수개의 다른 가요성 발포체를 제조하였다. *표는 비교 실험을 나타낸다.

[표 3]

실험	1*	2*	3*	4*	5*	6	7	8	9*	10*	11*
F 2805	50	95	90	95	90	95	90	85	100	95	85
G 2005	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
폴리올 X	-	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-
폴리올 Y	-	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-
폴리올 Z	-	-	-	-	-	5	10	15	0	5	15
니악스 A1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-
다브코 33LV	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	2.5
다브코 EG	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
다브코 80/20	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
물	3	3	3	3	3	3	3	3	10	10	10
PBA 2185	72.2	48.5	50.5	47.9	48.6	47.3	47.5	47.7	47.5	47.5	47.5
지수	100	90	90	90	90	90	90	90	30	30	30
자유 상승 밀도, kg/m^3	-	39.5	38.7	42.5	40.1	43.5	41.7	40.8	31.5	34.9	49.9
탄성 (%)	-	49	40	52	48	64	58	69	35	37	50
CLD, 40%, kpa	-	3.7	4.7	3.9	3.8	3.2	2.6	2.5	2.5	2.5	3.2

실험 1의 특기 사항 : 발포체가 붕괴됨.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리이소시아네이트와 2.5 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능가를 갖는 2종 이상의 폴리올을 상기 2종 이상의 폴리올 기준으로 0.25 내지 8 중량%의 물을 포함하는 발포제를 사용하여 반응시키는 것으로 이루어지고, 상기 2종 이상의 폴리올 중 제1폴리올은 4 이상의 평균 공칭 히드록실 관능가, 100 내지 1500의 평균 히드록실 당량 및 50 중량% 초과의 옥시에틸렌 함량을 갖는 것으로서, 두 폴리올의 양을 기준으로 5 내지 30 중량%의 양으로 사용되고, 제2폴리올은 다른 폴리올로서, 두 폴리올의 양을 기준으로 95 내지 70 중량%의 양으로 사용되는 것인 가요성 폴리우레탄 발포체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 성분이 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2폴리올이 2 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능가, 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량 및 50 중량% 미만의 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리옥시알킬렌 폴리올이 2 내지 4의 평균 공칭 히드록실 관능가 및 20 중량% 미만의 옥시에틸렌 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 6 중량% 이상 20 중량% 미만의 제1폴리올을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1폴리올이 4 초과의 평균 공칭 히드록실 관능가를 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1폴리올이 70 중량% 이상의 옥시에틸렌 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1폴리올이 90 내지 100 중량%의 옥시에틸렌 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 물의 양이 2종 이상의 폴리올의 중량을 기준으로 0.25 중량% 이상 5 중량% 미만인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하고, 상기 제2폴리올은 2 내지 4의 평균 공칭 히드록실 관능가, 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량 및 20 중량% 미만의 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올로 이루어지고, 상기 제1폴리올은 4 초과의 평균 공칭 히드록실 관능가 및 90 내지 100 중량%의 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올로 이루어지고, 상기 제1폴리올의 양은 6 내지 20 중량%인 방법.

청구항 11

ISO 8307법으로 측정시 55% 이상의 탄성을 갖는 제8항, 제9항, 제11항 내지 제16항, 제18항 및 제22항 중 어느 한 항에 따라 제조된, 가요성 폴리우레탄 발포체.