



등록특허 10-2338624



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월14일
(11) 등록번호 10-2338624
(24) 등록일자 2021년12월08일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C08G 18/40 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 63/668* (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 18/4018 (2013.01)
C08G 18/4219 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7024871
- (22) 출원일자(국제) 2015년01월27일
심사청구일자 2020년01월22일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월08일
- (65) 공개번호 10-2016-0119838
- (43) 공개일자 2016년10월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/051569
- (87) 국제공개번호 WO 2015/121057
국제공개일자 2015년08월20일
- (30) 우선권주장
14154645.7 2014년02월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020080077176 A*
KR1020130118349 A*
WO2006100756 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 폴리우레탄 강성 폼 및 폴리이소시아누레이트 강성 폼의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 10~70 몰%의, 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 프탈산 무수물(PA), 프탈산 및 이소프탈산으로 이루어지는 군으로부터의 적어도 하나의 화합물, 0.1~30 몰%의, 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 유도체, 10~70 몰%의, 2~18개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 지방족 또는 지환족 디올 또는 이의 알콕실레이트, 5~70 몰%의, 2 이상의 작용가를 갖는 방향족 스타터 분자의 알콕시화에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올, 및 0~70 몰%의, 상기 폴리에테르 폴리올 이외의 트리올 또는 폴리올(상기 모두는 사용된 성분의 총량을 기준으로 하며, 성분의 사용량은 합계 100 몰%가 됨)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이소시아네이트 성분을 본 발명의 폴리에스테르 폴리올 및 추가의 성분을 포함하는 폴리올 성분(PK)과 반응시키는 것을 포함하는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법, 상기 폴리올 성분 자체, 그리고 또한 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼에 관한 것이다. 본 발명은 또한 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에서의, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올(P1)의 사용 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/4288 (2013.01)
C08G 18/4879 (2013.01)
C08G 18/7664 (2013.01)
C08G 63/668 (2013.01)
C08J 9/04 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
C08G 2110/0025 (2021.01)
C08L 2666/84 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1):

(i) 10~70 몰%의, 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 프탈산 무수물(PA), 프탈산 및 이소프탈산으로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나의 화합물,

(ii) 0.1~30 몰%의, 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 유도체,

(iii) 10~70 몰%의, 2~18개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 지방족 또는 지환족 디올 또는 이의 알콕실레이트,

(iv) 5~70 몰%의, 2 이상의 작용가를 갖는 방향족 스타터 분자의 알콕시화에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올,

(v) 0~70 몰%의, 상기 성분 (iv) 이외의 트리올 또는 폴리올

(상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 됨).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분 (i) 내지 (v)는 하기 양으로 사용되며, 하기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 되는 폴리에스테르 폴리올(P1):

25~40 몰%의 양의 성분 (i),

8~14 몰%의 양의 성분 (ii),

25~55 몰%의 양의 성분 (iii),

12~18 몰%의 양의 성분 (iv), 및

0~18 몰%의 양의 성분 (v).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (i)은 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트(DMT)로 이루어진 군에서 선택되는 폴리에스테르 폴리올(P1).

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (ii)는 올레산, 콩기름, 유채씨유 및 탤로(tallow)로 이루어진 군에서 선택되는 폴리에스테르 폴리올(P1).

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (iii)은 디에틸렌 글리콜(DEG) 및 모노에틸렌 글리콜(MEG)로 이루어진 군에서 선택되는 폴리에스테르 폴리올(P1).

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (iv)는 작용자가 2 초과인 방향족 폴리올을 에톡시화하여 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1).

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (iv)는 톨일렌디아민 이성체로 이루어지며 2개의 아미노기가 근접 위치에 있는 톨일렌디아민 이성체를 90 중량% 이상 포함하는 조성물을 에톡시화하여 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1).

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 수 평균 분자량이 450 g/몰 내지 800 g/몰 범위인 폴리에스테르 폴리올(P1).

청구항 9

A) 유기 디이소시아네이트, 개질 유기 디이소시아네이트, 유기 폴리이소시아네이트 및 개질 유기 폴리이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분 (A)와,

- B) (b1.1) 제1항 또는 제2항에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1),
(b2) 적어도 하나의 난연제,
(b3) 적어도 하나의 발포제,
(b4) 적어도 하나의 촉매

를 포함하는 폴리올 성분(PK)

의 반응을 포함하는, 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 폴리올 성분(PK)은 하기 화합물 중 1 이상을 포함하는 제조 방법:

- (b1.2) 상기 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외의 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),
(b1.3) 폴리에테롤(P3), 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물, 사슬 연장제 및 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물,
(b5) 추가의 보조제 및/또는 혼합제.

청구항 11

제10항에 있어서, 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 0.1 이상인 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 폴리올 성분(PK)은 상기 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외에는 추가의 폴리에스테르 폴리올(P2)을 포함하지 않는 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, (b1.3)의 폴리에테르 폴리올 성분은 폴리에틸렌 글리콜만을 포함하고, 추가의 폴리에테르 폴리올을 사용하지 않는 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 난연제 성분(b2)은 트리스(2-클로로프로필)포스페이트(TCPP)만을 포함하고, 추가의 난연제를 사용하지 않는 제조 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 발포제 성분(b3)은 화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하며, 화학적 발포제는 물, 포름산-물 혼합물 및 포름산으로 이루어진 군에서 선택되고, 물리적 발포제는 1 이상의 펜탄 이성체로 이루어지는 제조 방법.

청구항 16

(b1.1) 50~90 중량%의, 제1항에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1),

(b1.2) 0~20 중량%의, 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),

- (b1.3) 2~9 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올(P3),
 - (b2) 5~30 중량%의, 적어도 하나의 난연제,
 - (b3) 1~30 중량%의, 적어도 하나의 발포제,
 - (b4) 0.5~10 중량%의, 적어도 하나의 촉매, 및
 - (b5) 0.5~20 중량%의, 추가의 보조제 및 혼합제
- 를 포함하며,

상기 양은 모두 폴리올 성분(PK)의 총 중량을 기준으로 하며, 상기 중량%는 합계 100 중량%가 되며, 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤(P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 2 이상인 폴리올 성분(PK).

청구항 17

제9항에 따른 제조 방법에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼.

청구항 18

강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에서의, 제1항 또는 제2항에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1) 또는 제16항에 따른 폴리올 성분(PK)의 사용 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 10~70 몰%의, 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 프탈산 무수물(PA), 프탈산 및 이소프탈산으로 이루어지는 군으로부터의 적어도 하나의 화합물, 0.1~30 몰%의, 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 유도체, 10~70 몰%의, 2~18개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 지방족 또는 지환족 디올 또는 이의 알코올레이트, 5~70 몰%의, 2 이상의 작용가를 갖는 방향족 스타터 분자의 알코시화에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올, 및 0~70 몰%의, 상기 폴리에테르 폴리올 이외의 트리올 또는 폴리올(상기 모두는 사용된 성분의 총량을 기준으로 하며, 성분의 사용량은 합계 100 몰%가 됨)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이소시아네이트 성분을 본 발명의 폴리에스테르 폴리올 및 추가의 성분을 포함하는 폴리올 성분(PK)과 반응시키는 것을 포함하는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법, 상기 폴리올 성분 자체, 그리고 또한 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼에 관한 것이다. 본 발명은 또한 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에서의, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올(P1)의 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄 촉매, 가교제 및/또는 사슬 연장제, 발포제 및 추가의 보조제 및 혼합제(admixture agent)의 존재 하에서의, 유기 또는 개질 유기 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 비교적 고분자량의, 2 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 화합물과의, 구체적으로 알콜과 디카르복실산의 중축합으로부터의 폴리에스테르 폴리올 또는 알킬렌 산화물 중합으로부터의 폴리에테르 폴리올과의 반응에 의한 강성 폴리우레탄 폼의 제조는 그 자체로 공지되어 있으며, 다수의 특허 및 문헌 공개물에 기재되어 왔다.

[0003] 본 개시의 문맥에서, 용어 "폴리에스테르 폴리올", "폴리에스테롤", "폴리에스테르 알콜" 및 약어 "PESOL"는 상호 교환적으로 사용된다.

[0004] 강성 폴리우레탄 폼의 제조를 위한 통상의 폴리에스테르 폴리올은 방향족 및/또는 지방족 디카르복실산 및 알칸디올 및/또는 알칸트리올, 또는 에테르 디올의 중축합물이다. 그러나, 폴리에스테르 단편, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및/또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 단편을 가공할 수도 있다. 공정의 전체 시리즈는 공지되어 있고, 이를 목적으로 기재되어 있다. 일부 공정은 폴리에스테르의 테레프탈산의 디에스테르, 예컨대 디메틸 테레프탈레이트로의 전환에 기초한다. 예컨대 DE-A 100 37 14 및 US 5,051,528은 메탄올 및 에스테르 교환 촉매의 사용을 수반하는 이러한 에스테르 교환을 기재한다.

- [0005] 예컨대 WO 2010/043624에 기재된 바와 같이 테레프탈산을 주성분으로 하는 에스테르는 프탈산을 주성분으로 하는 에스테르에 비해 화재 거동 면에서 우수하다. 이 특성은 강성 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 폼이 사용되는 토목 공학에 있어서 특히 중요하다.
- [0006] 그러나, 화재의 경우에는 강성 PU 폼의 거동 문제가 더 최적화될 필요가 있는데, 왜냐하면 재료가 더욱 엄격한 요건을 충족시켜야 하기 때문이다.
- [0007] 난연제의 혼합은 어려운데, 왜냐하면 비교적 대량의 난연제의 혼합이 얻어지는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 특성에 영향을 미치기 때문이다. 따라서, 본 발명에 의해 해결되는 문제는, 동시에 강성 폼의 다른 특성에 대한 부작용이 없으면서, 제조되는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 화재 거동, 즉 화재시의 거동을 개선하는 반응 성분에 적절한 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조를 제공하는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 종래 기술로부터 진행하여, 본 발명은 따라서 토목 공학에 적용하기 위한 양호한 화재 보호 특성 및 양호한 특성 범위를 갖는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼을 제공하는 문제를 해결하였다.
- [0009] 본 발명에 의해 해결되는 문제는 추가로, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 화재 거동, 즉 화재시의 거동을 최적화하고 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에 적절한 폴리에스테르 폴리올을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 문제는 하기 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올 (P1)에 의해 본 발명에 따라 해결된다:
- (i) 10~70 몰%의, 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 프탈산 무수물(PA), 프탈산 및 이소프탈산으로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나의 화합물,
- (ii) 0.1~30 몰%의, 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 유도체,
- (iii) 10~70 몰%의, 2~18개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 지방족 또는 지환족 디올 또는 이의 알콕실레이트,
- (iv) 5~70 몰%의, 2 이상의 작용가를 갖는 방향족 스타터 분자의 알콕시화에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올,
- (v) 0~70 몰%의, 상기 성분 (iv) 이외의 트리올 또는 폴리올
- [0016] (상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 됨).
- [0017] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 본 발명은 또한
- A) 유기 디이소시아네이트, 개질 유기 디이소시아네이트, 유기 폴리이소시아네이트 및 개질 유기 폴리이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분 (A)와,
- B) (b1.1) 상기 기재된 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P1),
- (b2) 적어도 하나의 난연제,
- (b3) 적어도 하나의 발포제,
- (b4) 적어도 하나의 촉매
- [0023] 를 포함하는 폴리올 성분(PK)
- [0024] 의 반응을 포함하는, 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이제 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 바람직한 구체예의 조합은 본 발명의 범위 밖에 있지 않다. 이는 특

히 바람직하다고 특성화되는 본 발명의 개별 성분의 구체예에 관하여 적용된다. 성분과 관련하여 하기에 기재되는 구체예는 본 발명의 방법 및 이에 따라 얻어지는 강성 폼 뿐 아니라, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올 및 폴리올 성분에도 관련된다.

[0026] 본 발명에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1)은 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻어질 수 있거나 또는 얻어진다. 놀랍게도, 본 발명의 상기 폴리에스테르 폴리올(P1) 또는 상기 폴리에스테르 폴리올의 제조에서의 성분 (i) 내지 (v)의 특정 조성이 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에서 에테르 폴리올(P1)을 채용시 특히 양호한 화재 보호 특성을 갖는 재료를 생성시킴이 밝혀졌다.

[0027] 그 안의 성분 (i)은 10~70 몰%의 양으로 사용되는, 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 프탈산 무수물(PA), 프탈산 및 이소프탈산으로 이루어지는 군으로부터의 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 성분 (ii)은 0.1~30 몰%의 양으로 사용되는 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 유도체를 포함한다. 성분 (iii)은 10~70 몰%의 양으로 사용되는, 2~18개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 지방족 또는 지환족 디올 또는 이의 알콕실레이트를 포함한다. 성분 (iv)는 본 발명의 목적을 위해, 5~70 몰%의 양으로 사용되는, 2 이상의 작용자를 갖는 방향족 스타터 분자의 알콕시화에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 성분 (v)는 마지막으로 0~70 몰%의 양으로 사용되는, 상기 성분 (iv) 이외의 트리올 또는 폴리올을 포함한다. 상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다.

[0028] 본 발명의 문맥에서, 용어 "폴리에스테르 폴리올" 및 "폴리에스테롤"은, 용어 "폴리에테르 폴리올" 및 "폴리에테롤"처럼 상호 교환적으로 사용된다.

[0029] 본 발명에 따르면, 성분 (i)은 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 10~70 몰%의 양으로 사용되며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다. 성분 (i)의 사용량은 바람직하게는 15~65 몰%, 더욱 바람직하게는 18~60 몰%, 더더욱 바람직하게는 20~50 몰%, 더더더욱 바람직하게는 25~40 몰%이며, 상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다.

[0030] 본 발명에 따르면, 성분 (ii)는 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 0.1~30 몰%의 양으로 사용되며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다. 성분 (ii)의 사용량은 바람직하게는 0.5~30 몰%, 더욱 바람직하게는 1~25 몰%, 더더욱 바람직하게는 2~20 몰%, 더더더욱 바람직하게는 3~14 몰%, 가장 바람직하게는 8~14 몰%이며, 상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다.

[0031] 본 발명에 따르면, 성분 (iii)은 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 10~70 몰%의 양으로 사용되며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다. 성분 (iii)의 사용량은 바람직하게는 20~60 몰%, 더욱 바람직하게는 25~55 몰%이며, 상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다.

[0032] 본 발명에 따르면, 성분 (iv)는 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 5~70 몰%의 양으로 사용되며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다. 성분 (iv)의 사용량은 바람직하게는 5~60 몰%, 더욱 바람직하게는 5~50 몰%, 더더욱 바람직하게는 10~35 몰%, 더더더욱 바람직하게는 12~30 몰%, 가장 바람직하게는 12~18 몰%이며, 상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다.

[0033] 본 발명에 따르면, 성분 (v)는 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 0~70 몰%의 양으로 사용되며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다. 성분 (v)를 사용시, 이의 사용량은 바람직하게는 5~60 몰%, 더욱 바람직하게는 5~50 몰%, 더더욱 바람직하게는 10~35 몰%, 더더더욱 바람직하게는 12~30 몰%, 가장 바람직하게는 12~18 몰%이며, 상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다. 본 발명에 따르면, 성분 (v)를 0 몰%의 양으로 사용할 수도 있다. 대안적인 구체예에서, 성분 (v)는 0~18 몰%의 양으로 사용되며, 상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 된다.

[0034] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 성분 (i) 내지 (v)가 하기 양으로 사용되는, 상기 기재된 바의, 하기 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다:

[0035] 25~40 몰%의 양의 성분 (i),

- [0036] 8~14 몰%의 양의 성분 (ii),
- [0037] 25~55 몰%의 양의 성분 (iii),
- [0038] 12~18 몰%의 양의 성분 (iv), 및
- [0039] 0~18 몰%의 양의 성분 (v)
- [0040] (상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 됨).
- [0041] 또한, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 성분 (i) 내지 (v)가 하기 양으로 사용되는, 상기 기재된 바의, 하기 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다:
- [0042] 25~40 몰%의 양의 성분 (i),
- [0043] 8~14 몰%의 양의 성분 (ii),
- [0044] 25~55 몰%의 양의 성분 (iii),
- [0045] 12~18 몰%의 양의 성분 (iv), 및
- [0046] 0 몰%의 양의 성분 (v)
- [0047] (상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 됨).
- [0048] 대안적인 구체예에서, 본 발명은 또한 성분 (i) 내지 (v)가 하기 양으로 사용되는, 상기 기재된 바의, 하기 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다:
- [0049] 25~40 몰%의 양의 성분 (i),
- [0050] 8~14 몰%의 양의 성분 (ii),
- [0051] 25~55 몰%의 양의 성분 (iii),
- [0052] 12~18 몰%의 양의 성분 (iv), 및
- [0053] 12~18 몰%의 양의 성분 (v)
- [0054] (상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 됨).
- [0055] 본 발명에 따르면, 성분 (i)은 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 프탈산 무수물(PA), 프탈산 및 이소프탈산으로 이루어지는 군으로부터의 적어도 하나의 화합물이다. 바람직하게는, 성분 (i)은 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 프탈산 무수물(PA) 및 프탈산으로 이루어지는, 더욱 바람직하게는 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)로 이루어지는 군으로부터의 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 성분 (i)은 더욱 바람직하게는 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트(DMT)로 이루어지는 군으로부터의 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 가장 바람직하게는, 성분 (i)은 테레프탈산으로 이루어진다.
- [0056] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 성분 (i)이 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트(DMT)로 이루어진 군에서 선택되는, 상기 기재된 바의, 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다.
- [0057] 본 발명에 따르면, 성분 (ii)는 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 유도체이다. 본 발명의 일구체예에서, 성분 (ii)의 지방산 또는 지방산 유도체는 피마자유, 폴리히드록시 지방산, 리시놀레산, 히드록실 개질 오일, 포도씨유, 블랙 쿠민 오일, 호박씨유, 서양치지씨유, 대두유, 밀배아유, 유채씨유, 해바라기씨유, 낙화생유, 행인유, 피스타치오유, 아몬드유, 올리브유, 마카다미아넛유, 아보카도유, 산자나무유, 참기름, 대마유, 헤이즐넛유, 프리풀러유, 야생장미유, 엉겅퀴유, 월넛 오일, 동물 텔로, 예컨대 비프 드리핑(beef dripping), 지방산, 히드록실 개질 지방산, 및 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 바센산, 페트로셀산, 가돌레산, 에루크산, 네르본산, 리놀레산, α -리놀렌산, γ -리놀렌산, 스테아리돈산, 아라키돈산, 팀노돈산(timonidonic acid), 클루파노돈산(clupanodonic acid) 및 세르본산을 주성분으로 하는 지방산 에스테르로 이루어지는 군에서 선택된다.

- [0058] 본 발명의 하나의 바람직한 구체예에서, 지방산 또는 지방산 유도체(ii)는 올레산, 콩기름, 유채씨유 또는 텔로, 더욱 바람직하게는 올레산, 콩기름, 유채씨유 또는 비프 드리핑으로 이루어지는 군에서 선택되며, 가장 바람직하게는 올레산이다.
- [0059] 지방산 또는 지방산 유도체의 혼합은 특히 폴리우레탄 품의 제조에서 발포제 가용성을 개선한다.
- [0060] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 성분 (ii)가 올레산, 콩기름, 유채씨유 및 텔로로 이루어진 군에서 선택되는, 상기 기재된 바의, 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다.
- [0061] 본 발명에 따르면, 성분 (iii)은 2~18개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 지방족 또는 지환족 디올 또는 이의 알콕시레이트를 포함한다. 지방족 또는 지환족 디올은 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 3-메틸-1,5-펜탄디올 및 상기의 알콕시레이트, 바람직하게는 에톡실레이트로 이루어지는 군에서 선택된다. 지방족 디올은 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 디에틸렌 글리콜(DEG) 및 모노에틸렌 글리콜(MEG)로 이루어지는, 더욱 바람직하게는 디에틸렌 글리콜(DEG) 및 모노에틸렌 글리콜(MEG)로 이루어지는 군에서 선택되며, 구체적으로는 디에틸렌 글리콜(DEG)이다.
- [0062] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 성분 (iii)이 디에틸렌 글리콜(DEG) 및 모노에틸렌 글리콜(MEG)로 이루어진 군에서 선택되는, 상기 기재된 바의, 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다.
- [0063] 본 발명에 따르면, 성분 (iv)는 2 이상의 작용가를 갖는 방향족 스타터 분자의 알콕시화에 의해 제조된 폴리에스테르 폴리올이다. 이들 방향족 스타터 분자의 예는 예컨대, 방향족 디카르복실산 및 폴리카르복실산, 예컨대 테레프탈산, 프탈산 및 이소프탈산, 비스페놀 A, 아닐린 및 이의 유도체, 임의의 디페닐메탄디아민 이성체(MDA), 고분자 MDA(pMDA) 및 임의의 톨일렌디아민 이성체(TDA)를 포함한다. 방향족 카르복실산은 바람직하게는 스타터 분자로서 사용되지 않는다. 스타터 분자는 더욱 바람직하게는 비스페놀 A, 아닐린 및 이의 유도체, MDA, pMDA 및 TDA로 이루어진, 더욱 바람직하게는 비스페놀 A, MDA, pMDA 및 TDA로 이루어진, 더더욱 바람직하게는 MDA, pMDA 및 TDA로 이루어진, 더더더욱 바람직하게는 MDA 및 TDA로 이루어진 군에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 TDA이다.
- [0064] 스타터 분자로서, 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 90 중량% 이상, 더더더욱 바람직하게는 95 중량% 이상의, 서로에 대해 2개의 아미노기가 근접 위치에 있는 이성체를 포함하는 톨일렌디아민(TDA) 이성체 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0065] 작용가가 2를 초과하며 작용가가 3 이상인 방향족 폴리올의 알콕시화에 의해 제조된 폴리에스테르 폴리올(iv)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 일반적으로, 상기 폴리에스테르 폴리올(iv)은 작용가가 2를 초과한다. 이의 작용가는 바람직하게는 2.7 이상, 더욱 바람직하게는 2.9 이상, 더더욱 바람직하게는 3.5 이상이다. 상기 작용가는 일반적으로 6 이하, 바람직하게는 5 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하이다.
- [0067] 특히 바람직한 구체예에서, 상기 폴리에스테르 폴리올(iv)은 산화에틸렌과의 알콕시화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어진다. 이들 화합물은 개선된 화재 보호 특성을 갖는 강성 폴리우레탄 및/또는 폴리이소시아누레이트 품을 생성시킴이 밝혀졌다.
- [0068] 본 발명의 일구체예에서, 상기 폴리에스테르 폴리올(iv)은 작용가가 2 초과인 방향족 폴리올과 산화에틸렌 및/또는 산화프로필렌, 바람직하게는 산화에틸렌을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0069] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 성분 (iv)는 적어도 하나의 방향족 스타터 분자를 사용하여, 알콕시화 촉매, 예컨대 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화칼륨(KOH), 또는 알칼리 금속 알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드 또는 칼륨 이소프로록시드, 또는 아민형 알콕시화 촉매, 예컨대 디메틸에탄올아민(DMEA), 이미다졸 및 이미다졸 유도체 및 또한 이들의 혼합물의 존재 하에, 산화프로필렌 또는 산화에틸렌, 바람직하게는 산화에틸렌의 음이온 중합에 의해 제조한다. 본원에서 바람직한 알콕시화 촉매는 KOH 및 아민형 알콕시화 촉매이다. 알콕시화 촉매로서의 KOH의 사용은, 폴리에스테르를 에스테르화에서의 성분 (iv)로서 사용 가능하기 전에, 폴리에스테르의 우선 중화 및 결과로 나오는 칼륨 염의 분리를 필요로 하므로, 아민형 알콕시화 촉매의 사용이 바람직하다. 바람직한 아민형 알콕시화 촉매는 디메틸에탄올아민

(DMEA), 이미다졸 및 이미다졸 유도체 및 또한 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 이미다졸이다.

[0070] 작용가가 2 이상의 방향족 스타터 분자의 알콕시화에 의해 제조되는 폴리에테르 폴리올(iv)의 OH가는 바람직하게는 100 mg KOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 200 mg KOH/g 이상, 더더욱 바람직하게는 300 mg KOH/g 이상, 더더더욱 바람직하게는 400 mg KOH/g 이상, 훨씬 더더더욱 바람직하게는 500 mg KOH/g 이상이다.

[0071] 작용가가 2 이상인 방향족 스타터 분자의 알콕시화에 의해 제조되는 폴리에테르 폴리올(iv)의 OH가는 더욱 바람직하게는 1800 mg KOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 1200 mg KOH/g 이하, 더더욱 바람직하게는 1000 mg KOH/g 이하, 더더더욱 바람직하게는 800 mg KOH/g 이하, 더더더더욱 바람직하게는 700 mg KOH/g 이하, 가장 바람직하게는 600 mg KOH/g 이하이다.

[0072] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 폴리에테르 폴리올(iv)은 톨일렌디아민(TDA)과 산화에틸렌의 반응 생성물로 이루어지며, 상기 폴리에테르 폴리올(iv)의 OH가는 400~800 mg KOH/g, 바람직하게는 500~600 mg KOH/g 범위이고, 이미다졸을 알콕시화 촉매로서 사용한다.

[0073] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 성분(iv)가 작용가가 2 초과인 방향족 폴리올을 에톡시화하여 얻을 수 있거나 또는 얻어지는, 상기 기재된 바의 성분(i) 내지(v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다.

[0074] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 성분(iv)가 톨일렌디아민 이성체로 이루어지며 2개의 아미노기가 근접 위치에 있는 톨일렌디아민 이성체를 90 중량% 이상 포함하는 조성물을 에톡시화하여 얻을 수 있거나 또는 얻어지는, 상기 기재된 바의, 성분(i) 내지(v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다.

[0075] 본 발명에 따르면, 상기 성분(iv) 이외의 트리올 또는 폴리올을 성분(v)로서 사용한다. 성분(iv)와는 상이한 상기 트리올 또는 폴리올(v)은 바람직하게는 작용가가 3 이상인 폴리올 및/또는 이의 알콕실레이트, 바람직하게는 알콕실레이트로 이루어진 군에서 선택된다. 산화에틸렌의 사용으로 화재시 개선된 특성을 갖는 강성 폼이 생성된다.

[0076] 작용가가 3 이상인 폴리올의 특히 적절한 예는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 소르비톨, 수크로오스, 폴리글리세롤 및 또한 이의 알콕실레이트이다.

[0077] 본 발명에 있어서, 폴리올(v)은 바람직하게는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨 및 또한 이의 알콕실레이트, 더욱 바람직하게는 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 또한 이의 알콕실레이트, 더더욱 바람직하게는 글리세롤 및 또한 이의 알콕실레이트, 더더더욱 바람직하게는 글리세롤 알콕실레이트, 훨씬 더더더욱 바람직하게는 글리세롤 알콕실레이트로 이루어진 군에서 선택된다.

[0078] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 성분(v)는 적어도 하나의 스타터 분자를 사용하여, 알콕시화 촉매, 예컨대 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 또는 알칼리 금속 알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드 또는 칼륨 이소프로포시드, 또는 아민형 알콕시화 촉매, 예컨대 디메틸에탄올아민(DMEA), 이미다졸 및 이미다졸 유도체 및 또한 이들의 혼합물의 존재 하에, 산화프로필렌 또는 산화에틸렌, 바람직하게는 산화에틸렌의 음이온 중합에 의해 제조한다. 본원에서 바람직한 알콕시화 촉매는 KOH 및 아민형 알콕시화 촉매이다. 알콕시화 촉매로서의 KOH의 사용은, 폴리에테르를 에스테르화에서의 성분(iv)로서 사용 가능하기 전에, 폴리에테르의 우선 중화 및 결과로 나오는 칼륨 염의 분리를 필요로 하므로, 아민형 알콕시화 촉매의 사용이 바람직하다. 바람직한 아민형 알콕시화 촉매는 디메틸에탄올아민(DMEA), 이미다졸 및 이미다졸 유도체 및 또한 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 이미다졸이다.

[0079] 트리올 또는 폴리올(v)의 OH가는 바람직하게는 150~1250 mg KOH/g, 더욱 바람직하게는 300~950 mg KOH/g, 더더욱 바람직하게는 500~800 mg KOH/g 범위이다.

[0080] 성분(iv)의 제조에 사용되는 방향족 스타터 분자의 평균 작용가가 3 미만, 바람직하게는 2.8 미만, 더욱 바람직하게는 2.6 미만, 더더욱 바람직하게는 2.4 미만, 더더더욱 바람직하게는 2.2 미만일 경우, 본 발명의 목적을 위해, 폴리에테르(v)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0081] 성분(iv) 및(v)는 바람직하게는, 본 발명에 따라 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1) kg당, 200 mmol 이상, 바람직하게는 400 mmol 이상, 더욱 바람직하게는 600 mmol 이상, 더더욱 바람직하게는 800 mmol 이상, 더더더욱 바람직하게는 1000 mmol 이상의, OH 작용가가 3 이상인 성분(iv) 및(v) 구성 성분이 사용되는 양으로 사용한

다.

[0082] 본 발명은 바람직하게는 성분 (iv)로서 방향족 작용가가 3 이상인 방향족 폴리올의 알콕시화 생성물을 사용하며, 성분 (v)를 사용하지 않는다. 성분 (iv)의 제조에 사용되는 방향족 폴리올은 바람직하게는 MDA 또는 TDA, 바람직하게는 TDA이다.

[0083] 제조되는 폴리우레탄의 더 높은 수준의 가교 밀도를 가져오고 이에 따라 폴리우레탄 폼의 일부에 더 양호한 기계적 특성을 가져오는, 본 발명에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1)의 수-중량 평균 작용가는 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 2 초파, 더더욱 바람직하게는 2.2 초파, 더더더욱 바람직하게는 2.3 초파이다.

[0084] 폴리에스테르 폴리올(P1)은 유리하게는 용융물 중 질소와 같은 불활성 가스의 분위기에서 150~280°C, 바람직하게는 180~260°C의 온도에서 임의로 감압 하에서 촉매의 부재 하에 또는 바람직하게는 에스테르화 촉매의 존재 하에 성분 (i) 내지 (v)를, 유리하게는 10 미만, 바람직하게는 2 미만의 소정 산가로 중축합하여 얻을 수 있다. 하나의 바람직한 구체예에서, 에스테르화 혼합물을 대기압 하에서 그리고 이어서 500 mbar 미만, 바람직하게는 40~400 mbar의 압력 하에서 상기 언급된 온도에서 80~20, 바람직하게는 40~20의 산가로 중축합한다. 유용한 에스테르화 촉매는 예컨대 칠, 카드뮴, 코발트, 납, 아연, 안티몬, 마그네슘, 티탄 및 주석 촉매를, 금속, 금속 산화물 또는 금속 염의 형태로 포함한다. 그러나, 중축합 반응은 또한 공비 증류에 의한 축합수의 제거를 위해, 희석제 및/또는 포획제(entraainer) 재료, 예컨대 벤젠, 툴루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠의 존재 하에서 액상으로 실시될 수 있다.

[0085] 폴리에스테르 폴리올(P1)의 제조를 위해 유기 폴리카르복실산 및/또는 폴리카르복실산 유도체 및 다가 알콜이 중축합되는 몰비는 유리하게는 1:1~2.2 범위, 바람직하게는 1:1.05~2.1 범위, 더욱 바람직하게는 1:1.1~2.0 범위이다.

[0086] 본 발명에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1)의 수 평균 분자량은 일반적으로 300 g/몰 내지 3000 g/몰, 바람직하게는 400 g/몰 내지 1000 g/몰, 더욱 바람직하게는 450 g/몰 내지 800 g/몰 범위이다.

[0087] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 상기 폴리에스테르 폴리올(P1)의 수 평균 분자량이 450 g/몰 내지 800 g/몰인, 상기 기재된 바의, 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1)을 제공한다.

[0088] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올(P1)은 폴리우레탄 및/또는 폴리이소시아누레이트, 구체적으로 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에 매우 유용하다. 폴리우레탄의 제조는 종래 기술로부터 기본적으로 공지되어 있다. 이는 통상적으로 촉매 및 발포제의 존재 하의 이소시아네이트 성분 및 폴리올 성분 사이의 반응을 수반한다.

[0089] 본 발명에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1)의 폴리올 성분에의 사용으로 유리한 화재 거동의 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼이 생성된다.

[0090] 본 발명의 방식으로의 강성 폴리우레탄 폼의 제조 방법은 상기 기재된 본 발명의 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외에, 종래의 반응 성분을 이용한다.

[0091] 추가의 측면에서, 본 발명은 또한

[0092] A) 유기 디이소시아네이트, 개질 유기 디이소시아네이트, 유기 폴리이소시아네이트 및 개질 유기 폴리이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분 (A)와,

[0093] B) (b1.1) 상기 기재된 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P1),

[0094] (b2) 적어도 하나의 난연제,

[0095] (b3) 적어도 하나의 발포제,

[0096] (b4) 적어도 하나의 촉매

[0097] 를 포함하는 폴리올 성분(PK)

[0098] 의 반응을 포함하는, 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법을 제공한다.

[0099] 본 발명에 따르면, 상기 폴리올 성분(PK)은 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P1)을 포함하며, 추가의 이소시아네이트 반응성 화합물, 구체적으로 추가의 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올을 포함할 수 있다.

- [0100] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 상기 폴리올 성분(PK)이 하기 화합물 중 1 이상을 포함하는, 상기 기재된 바의, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법을 제공한다:
- [0101] (b1.2) 상기 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외의 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),
- [0102] (b1.3) 폴리에테롤(P3), 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물, 사슬 연장제 및 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물,
- [0103] (b5) 추가의 보조제 및/또는 혼합제.
- [0104] 본 발명에 따르면, 성분 (A)는 유기 디이소시아네이트, 개질 유기 디이소시아네이트, 유기 폴리이소시아네이트 및 개질 유기 폴리이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함한다.
- [0105] 본 발명의 범위 내의 폴리이소시아네이트는 문자당 2개 초과의 반응성 이소시아네이트기를 포함하는, 즉 작용자가 2 초과인 임의의 유기 화합물이다. 본 발명의 범위 내의 디이소시아네이트는 문자당 2개의 반응성 이소시아네이트기를 포함하는, 즉 작용자가 2인 임의의 유기 화합물이다.
- [0106] 성분 (A)의 유기 또는 개질 유기 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트는 그 자체로 공지된 지방족, 지환족 및 방향지방족 이소시아네이트, 바람직하게는 방향족 다작용성 이소시아네이트를 포함한다. 이러한 유형의 다작용성 이소시아네이트는 그 자체로 공지되어 있거나, 또는 그 자체로 공지된 방법에 의해 얻어질 수 있다. 다작용성 이소시아네이트도 특히 또한 혼합물로서 사용 가능하며, 따라서 성분 (A)는 이 경우 다양한 다작용성 이소시아네이트를 포함할 것이다. 성분 (A)에 사용하기에 적절한 다작용성 이소시아네이트는 문자당 2개(디이소시아네이트) 또는 2개 초과(폴리이소시아네이트)의 이소시아네이트기를 갖는다.
- [0107] 구체적으로 하기의 것이 특히 적절하다: 알킬렌 모이어티에 4~12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 디이소시아네이트, 예컨대 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2-에틸테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 바람직하게는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트; 지환족 디이소시아네이트, 예컨대 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트 및 또한 이를 이성체의 임의의 소정 혼합물, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산(IPDI), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨일렌 디이소시아네이트 및 또한 상응하는 이성체 혼합물, 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 또한 상응하는 이성체 혼합물, 바람직하게는 방향족 폴리이소시아네이트, 예컨대 2,4- 및 2,6-톨일렌 디이소시아네이트 및 상응하는 이성체 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 상응하는 이성체 혼합물, 4,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물 및 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(미정제 MDI) 및 미정제 MDI 및 톨일렌 디이소시아네이트의 혼합물.
- [0108] 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트(ndi), 2,4- 및/또는 2,6-톨일렌 디이소시아네이트(TDI), 3,3'-디메틸비페닐 디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄 디이소시아네이트 및/또는 p-페닐렌 디이소시아네이트(PPDI), 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타- 및/또는 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 1,4- 및/또는 1,3-비스(이소시아네이토메틸) 시클로헥산(HXDI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4- 및/또는 2,6-시클로헥산 디이소시아네이트 및 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트가 특히 적절하다.
- [0109] 개질 폴리이소시아네이트, 즉, 문자당 2개 이상의 반응성 이소시아네이트기를 가지며 유기 폴리이소시아네이트의 화학적 반응에 의해 얻어진 생성물도 종종 사용된다. 구체적으로 에스테르, 우레아, 뷰렛, 알로파네이트, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 우레트디온, 카르바메이트 및/또는 우레탄을 포함하는 폴리이소시아네이트를 언급할 수 있다.
- [0110] 하기의 것이 본 발명의 범위 내의 폴리이소시아네이트로서 사용하기에 특히 바람직하다:
- [0111] a) 톨일렌 디이소시아네이트(TDI), 구체적으로 2,4-TDI 또는 2,6-TDI 또는 2,4- 및 2,6-TDI의 혼합물을 주성분으로 하는 다작용성 이소시아네이트;
- [0112] b) 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 구체적으로 2,2'-MDI 또는 2,4'-MDI 또는 4,4'-MDI 또는 폴리페닐폴리메틸렌 이소시아네이트로도 공지된 올리고머 MDI, 또는 2 또는 3 종의 상기 언급된 디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 또는 MDI의 제조에서 생성되는 미정제 MDI, 또는 MDI의 적어도 하나의 올리고머 및 상기 언급된 저

분자량 MDI 유도체 중 적어도 하나의 혼합물을 주성분으로 하는 다작용성 이소시아네이트;

[0113] c) 구체예 a)에서와 같은 적어도 하나의 방향족 이소시아네이트 및 구체예 b)에서와 같은 적어도 하나의 방향족 이소시아네이트의 혼합물.

[0114] 고분자 디페닐메탄 디이소시아네이트가 본 발명의 범위 내의 폴리이소시아네이트로서 사용하기에 매우 특히 바람직하다. 고분자 디페닐메탄 디이소시아네이트(이하, 고분자 MDI로 지칭됨)는 이핵 MDI 및 올리고머 축합 생성물의 혼합물 및 이에 따른 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)를 포함한다. 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 단량체 방향족 디이소시아네이트 및 고분자 MDI의 혼합물로 구성될 수도 있다.

[0115] 이핵 MDI 이외에 고분자 MDI는 작용가가 2 초과, 구체적으로 3 또는 4 또는 5인 MDI의 1 이상의 다핵 축합 생성물을 포함한다. 고분자 MDI는 공지되어 있으며, 종종 폴리페닐폴리메틸렌 이소시아네이트 또는 달리 올리고머 MDI로도 지칭된다. 고분자 MDI는 통상적으로 상이한 작용가를 갖는 MDI계 이소시아네이트의 혼합물로 구성된다. 고분자 MDI는 통상적으로 단량체 MDI와 혼합하여 사용된다.

[0116] 고분자 MDI를 포함하는 폴리이소시아네이트의 (평균) 작용가는 약 2.2 내지 약 5, 구체적으로 2.3~4, 구체적으로 2.4~3.5 범위에서 변동될 수 있다. 이는 특히, 상이한 작용가를 갖는 MDI계 다작용성 이소시아네이트의 이러한 혼합물인, MDI 제조에서 중간체로서 얻어지는 미정제 MDI이다.

[0117] MDI를 주성분으로 하는 다작용성 이소시아네이트 또는 2 이상의 다작용성 이소시아네이트의 혼합물은 공지되어 있으며, 예컨대 BASF Polyurethanes GmbH로부터 Lupranat®이라는 명칭으로 입수 가능하다.

[0118] 성분 (A)의 작용가는 바람직하게는 2 이상, 구체적으로 2.2 이상, 더욱 바람직하게는 2.4 이상이다. 성분 (A)의 작용가는 바람직하게는 2.2~4, 더욱 바람직하게는 2.4~3이다.

[0119] 성분 (A)의 이소시아네이트기 함량은 바람직하게는 5~10 mmol/g, 구체적으로 6~9 mmol/g, 더욱 바람직하게는 7~8.5 mmol/g이다. 당업자는 mmol/g의 이소시아네이트기 함량과 g/당량의 소위 등가 무게 사이의 상호 관계를 알고 있다. mmol/g의 이소시아네이트기 함량은 ASTM D-5155-96 A에 기재된 중량%의 함량으로부터 유도된다.

[0120] 하나의 특히 바람직한 구체예에서, 성분 (A)는 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트 및 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트에서 선택되는 적어도 하나의 다작용성 이소시아네이트로 이루어진다. 이 바람직한 구체예에서, 성분 (A)는 더욱 바람직하게는 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하며, 작용가가 2.4 이상이다.

[0121] 사용되는 성분 (A)의 점도는 넓은 한계 사이에서 변동될 수 있다. 성분 (A)의 점도는 바람직하게는 100~3000 mPa*s, 더욱 바람직하게는 200~2500 mPa*s이다.

[0122] 본 발명의 폴리에스테롤(P1) 이외에, 폴리올 성분(PK)은 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 추가의 화합물, 예컨대 OH 작용성 화합물, 예컨대 폴리에스테를 또는 폴리에테롤을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리올 성분은 성분 (b1.2)로서, 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외의 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2), 및/또는 성분 (b1.3)으로서, 폴리에테롤(P3), 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물, 사슬 연장제 및 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함한다.

[0123] 폴리올 성분(PK)은 성분 (b5)로서 추가의 보조제 및/또는 혼합제를 추가로 포함할 수 있다.

[0124] 적절한 폴리에스테르 폴리올(P2)은 폴리에스테르 폴리올(P1)과 상이하며, 예컨대 2~12개의 탄소 원자를 갖는 유기 디카르복실산, 바람직하게는 방향족의 것, 또는 방향족 및 지방족 디카르복실산 및 2~12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2~6개의 탄소 원자를 갖는 다가 알콜, 바람직하게는 디올의 혼합물로부터 얻을 수 있다.

[0125] 유용한 디카르복실산은 구체적으로 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 데칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산을 포함한다. 이를 카르복실산의 유도체, 예컨대 디메틸 테레프탈레이트를 사용하는 것이 유사하게 가능하다. 디카르복실산은 단독 사용 뿐 아니라 혼합 사용할 수 있다. 유리 디카르복실산 대신에, 상용하는 디카르복실산 유도체, 예컨대 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 디카르복실산 에스테르 또는 디카르복실산 무수물도 사용할 수 있다. 사용되는 방향족 디카르복실산은 바람직하게는 혼합 또는 단독의 프탈산, 프탈산 무수물, 테레프탈산 및/또는 이소프탈산이다. 사용되는 지방족 디카르복실산은 바람직하게는 예컨대 20~35:35~50:20~32 중량부 비의 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 디카르복실산 혼합물, 특히 아디프산이다. 이가 알콜 및 다가 알콜, 구체적으로 디올의 예는 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디

올, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리스리톨이다. 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올 또는 이들의 2 이상의 혼합물, 구체적으로 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 락톤, 예컨대 ϵ -카프로락톤 또는 히드록시 카르복실산, 예컨대 ω -히드록시카프로산으로부터 형성된 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 것이 추가로 가능하다.

[0126] 바이오계 출발 물질 및/또는 이의 유도체도 추가의 폴리에스테르 폴리올(P2)의 제조에 고려되며, 이의 예는 피마자유, 폴리히드록시 지방산, 리시놀레산, 히드록실 개질 오일, 포도씨유, 블랙 쿠민 오일, 호박씨유, 서양치지씨유, 대두유, 밀배아유, 유채씨유, 해바라기씨유, 낙화생유, 행인유, 피스타치오유, 아몬드유, 올리브유, 마카다미아넛유, 아보카도유, 산자나무유, 참기름, 대마유, 헤이즐넛유, 프리뮬러유, 야생장미유, 영경퀴유, 월넛오일, 지방산, 히드록실 개질 지방산, 및 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 바센산, 페트로셀산, 가돌레산, 에루크산, 네르본산, 리놀레산, α -리놀렌산, γ -리놀렌산, 스테아리돈산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산 및 세르본산을 주성분으로 하는 지방산 에스테르이다.

[0127] 폴리에스테르 폴리올(P1) 대 폴리에스테르 폴리올(P2)의 질량비는 일반적으로 0.1 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 1 이상, 더더욱 바람직하게는 2 이상이다.

[0128] 하나의 특히 바람직한 구체예는 추가의 폴리에스테르 폴리올(P2)을 이용하지 않는다.

[0129] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 상기 폴리올 성분(PK)이 상기 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외에 추가의 폴리에스테르 폴리올(P2)을 포함하지 않는, 상기 기재된 바의, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법을 제공한다.

[0130] 폴리올 성분(PK)은 성분 (b1.3)으로서, 폴리에테롤(P3), 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물, 사슬 연장제 및 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0131] 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에 유용한 폴리에테롤, 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 다른 화합물, 사슬 연장제 및 가교제는 그 자체로 당업자에게 공지되어 있다.

[0132] 성분 (b1.3)으로서 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올(P3)을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에테롤(P3)은 공지된 방법에 의해, 예컨대 2~4개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 알킬렌 산화물의, 부착된 형태로 2~8개, 바람직하게는 2~6개의 반응성 수소 원자를 포함하는 적어도 하나의 스타터 분자의 사용에 의한, 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 알칼리 금속 알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드 또는 칼륨 이소프로포시드, 또는 아민형 알콕시화 촉매, 예컨대 디메틸에탄올아민(DMEA), 이미 다졸 및/또는 이미다졸 유도체와의 음이온 중합에 의해, 또는 오염화안티몬, 플루오르화붕소 에테레이트 또는 백토와 같은 루이스산과의 양이온 중합에 의해 얻을 수 있다.

[0133] 적절한 알킬렌 산화물은 예컨대, 테트라히드로푸란, 1,3-산화프로필렌, 1,2-산화부틸렌, 2,3-산화부틸렌, 산화스티렌, 바람직하게는 산화에틸렌 및 1,2-산화프로필렌을 포함한다. 알킬렌 산화물은 단독으로, 대안적으로는 연속으로 또는 혼합물로서 사용 가능하다. 바람직한 알킬렌 산화물은 산화프로필렌 및 산화에틸렌이며, 산화에틸렌이 특히 바람직하다.

[0134] 유용한 스타터 분자는 예컨대, 물, 유기 디카르복실산, 예컨대 숙신산, 아디프산, 프탈산 및 테레프탈산, 지방족 및 방향족, 임의로 알킬 모이어티에 1~4개의 탄소 원자를 갖는 N-모노-, N,N- 및 N,N'-디알킬 치환 디아민, 예컨대 임의로 모노- 및 디알킬 치환 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌트라민, 1,3-프로필렌디아민, 1,3-부틸렌디아민, 1,4-부틸렌디아민, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- 및 1,6-헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 2,3-, 2,4- 및 2,6-톨일렌디아민 및 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디아미노디페닐메탄을 포함한다. 언급된 디일급 아민이 특히 바람직하고, 에틸렌디아민이 예이다.

[0135] 유용한 스타터 분자는 알칸올아민, 예컨대 에탄올아민, N-메틸에탄올아민, 디알칸올아민, 예컨대 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민 및 N-에틸디에탄올아민 및 트리알칸올아민, 예컨대 트리에탄올아민 및 암모니아를 더 포함한다.

[0136] 이가 또는 다가 알콜, 예컨대 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디에틸렌 글리콜(DEG), 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1-6-헥산디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 소르비톨 및 수크로오스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0137] 폴리에테르 폴리올(P3)은 바람직하게는 폴리옥시프로필렌 폴리올 및 폴리옥시에틸렌 폴리올, 더욱 바람직하게는 폴리옥시에틸렌 폴리올이며, 작용가가 바람직하게는 2~6, 더욱 바람직하게는 2~4, 더더욱 바람직하게는 2~3,

구체적으로 2이고, 수 평균 분자량이 150 g/몰 내지 3000 g/몰, 바람직하게는 200 g/몰 내지 2000 g/몰, 더욱 바람직하게는 250 g/몰 내지 1000 g/몰이다.

[0138] 2 이상의 폴리에테르 폴리올(P3)도 본 발명의 목적을 위해 사용할 수 있다.

[0139] 본 발명의 하나의 바람직한 구체예는 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜을 포함하는 폴리에테르 폴리올(P3)로서 알콕시화 디올, 바람직하게는 에톡시화 디올, 예컨대 에톡시화 에틸렌 글리콜을 사용한다.

[0140] 본 발명의 하나의 특정 구체예에서, 성분 (b1.3)은 폴리에테르 폴리올(P3)만으로, 바람직하게는, 바람직하게는 수 평균 분자량이 250 g/몰 내지 1000 g/몰인 폴리에테르 글리콜만으로 이루어진다.

[0141] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 (b1.3)의 폴리에테르 폴리올 성분이 폴리에틸렌 글리콜만을 포함하고, 추가의 폴리에테르 폴리올을 사용하지 않는, 상기 기재된 바의, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법을 제공한다.

[0142] 폴리에테르 폴리올(P3)의 비율은 폴리올 성분(PK)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 0~11 중량%, 바람직하게는 2~9 중량%, 더욱 바람직하게는 4~8 중량% 범위이다.

[0143] 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 일반적으로 0.1 이상, 예컨대 1 초과, 바람직하게는 2 초과, 더욱 바람직하게는 5 초과, 더더욱 바람직하게는 10 초과, 더더더욱 바람직하게는 12 초과이다.

[0144] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 총 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2) 대 폴리에테롤(P3)의 사용 총합의 질량비가 0.1 이상인, 상기 기재된 바의, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법을 제공한다.

[0145] 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 추가로 일반적으로 80 미만, 바람직하게는 40 미만, 더욱 바람직하게는 30 미만, 더더욱 바람직하게는 20 미만, 더더더욱 바람직하게는 16 미만, 훨씬 더더더욱 바람직하게는 13 미만이다.

[0146] 본 발명에 따르면, 폴리올 성분(PK)은 적어도 하나의 난연제(b2)를 포함한다. 종래 기술의 난연제를 일반적으로 난연제(b2)로서 사용 가능하다. 적절한 난연제는 예컨대 브롬화 에스테르, 브롬화 에테르(Ixol) 또는 브롬화 알콜, 예컨대 디브로모네오펜틸 알콜, 트리브로모네오펜틸 알콜 및 PHT-4-디올, 및 또한 염소화 포스페이트, 예컨대 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2-클로로프로필)포스페이트(TCPP), 트리스(1,3-디클로로프로필)포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 테트라키스(2-클로로에틸) 에틸렌디포스페이트, 디메틸 메탄포스포네이트, 디에틸 디에탄올아미노메틸포스포네이트 및 또한 시판되는 할로겐화 난연제 폴리올을 포함한다. 추가의 포스페이트 또는 포스포네이트에 의해, 액체 난연제로서 디에틸 에탄포스포네이트(DEEP), 트리에틸 포스페이트(TEP), 디메틸 프로필포스포네이트(DMPP) 또는 디페닐 크레실 포스페이트(DPK)를 사용할 수 있다.

[0147] 상기 언급된 난연제 이외에도, 본 발명은 또한 강성 폴리우레탄 폼에 대한 난연성을 부여하기 위해 사용되는, 유기 또는 무기 난연제, 예컨대 적린, 적린 포함 제제, 산화알루미늄 수화물, 삼산화안티몬, 산화비소, 폴리인산암모늄 및 황산칼슘, 팽창성 흑연 또는 시아누르산 유도체, 예컨대 멜라민, 또는 2 이상의 난연제의 혼합물, 예컨대 폴리인산암모늄 및 멜라민 및 임의로 또한 옥수수 전분 또는 폴리인산암모늄, 멜라민, 팽창성 흑연 및 임의로 방향족 폴리에스테르를 제공한다.

[0148] 바람직한 난연제는 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않는다. 난연제는 바람직하게는 실온에서 액체이다. TCPP, DEEP, TEP, DMPP 및 DPK가 특히 바람직하다.

[0149] 난연제(b2)의 비율은 폴리올 성분(PK)을 기준으로 일반적으로 2~50 중량%, 바람직하게는 5~30 중량%, 더욱 바람직하게는 8~25 중량% 범위이다.

[0150] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 난연제 성분(b2)이 트리스(2-클로로프로필) 포스페이트(TCPP)만을 포함하고, 추가의 난연제를 사용하지 않는, 상기 기재된 바의, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법을 제공한다.

[0151] 본 발명에 따르면, 폴리올 성분(PK)은 적어도 하나의 발포제(b3)를 포함한다. 강성 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 발포제(b3)는 바람직하게는 물, 포름산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들이 이소시아네이트기와 반응하여 이산화탄소를, 그리고 포름산의 경우에는 이산화탄소 및 일산화탄소를 형성시킨다. 이를 발포제는 이소시

아네이트기와의 화학적 반응을 통해 가스를 방출하므로, 이를 화학적 발포제라고 명명한다. 또한, 저비점 탄화수소와 같은 물리적 발포제를 사용할 수 있다. 구체적으로, 사용되는 이소시아네이트에 대해 불활성이고 비점이 대기압에서 100°C 미만, 바람직하게는 50°C 미만이서 발열성 중부가 반응의 영향 하에서 기화되는 액체가 적절하다. 바람직하게 사용될 수 있는 이러한 액체의 예는 알칸, 예컨대 헵탄, 헥산, n-펜탄 및 이소펜탄, 바람직하게는 n-펜탄 및 이소펜탄, n-부탄 및 이소부탄 및 프로판의 산업적 혼합물, 시클로알칸, 예컨대 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산, 에테르, 예컨대 푸란, 디메틸 에테르 및 디에틸 에테르, 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸 케톤, 알킬 카르복실레이트, 예컨대 메틸 포르메이트, 디메틸 옥살레이트 및 에틸 아세테이트 및 할로겐화 탄화수소, 예컨대 염화메틸렌, 디클로로모노플루오로메탄, 디플루오로메탄, 트리플루오로메탄, 디플루오로에탄, 테트라플루오로에탄, 클로로디플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 2,2-디클로로-2-플루오로에탄 및 헵타플루오로프로판이다. 이들 저비점 액체와 또 다른 것 및/또는 다른 치환 또는 비치환 탄화수소의 혼합물도 사용할 수 있다. 유기 카르복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 옥살산, 리시놀레산 및 카르복실 험유 화합물도 적절하다.

[0152] 발포제로서 할로겐화 탄화수소를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 화학적 발포제로서 물, 포름산-물 혼합물 또는 포름산을 사용하는 것이 바람직하고, 포름산-물 혼합물 또는 포름산이 특히 바람직한 화학적 발포제이다. 물리적 발포제로서 펜탄 이성체 또는 펜탄 이성체의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0153] 화학적 발포제는 단독으로, 즉 물리적 발포제의 첨가 없이, 또는 물리적 발포제와 함께 사용할 수 있다. 바람직하게는, 화학적 발포제는 물리적 발포제와 함께 사용하며, 이 경우, 포름산-물 혼합물 또는 순수한 포름산과 펜탄 이성체 또는 펜탄 이성체의 혼합물의 사용이 바람직하다.

[0154] 발포제는 폴리올 성분(PK)에 완전히 또는 부분적으로 용해시키거나, 또는 폴리올 성분의 발포 직전에 정적 박서를 통해 도입한다. 물, 포름산-물 혼합물 또는 포름산을 폴리올 성분에 완전히 또는 부분적으로 용해시키고, 물리적 발포제(예컨대 펜탄) 및 화학적 발포제의 나머지를 "온라인"으로 도입하는 것이 일반적이다.

[0155] 폴리올 성분을 동일계에서 펜탄, 가능한 경우 화학적 발포제의 일부와, 그리고 또한 촉매 전부 또는 일부와 혼합한다. 난연제 뿐 아니라 보조제 및 혼합제도 보통 폴리올 블렌드에 이미 포함된다.

[0156] 발포제 또는 발포제 혼합물의 사용량은 모두 총 폴리올 성분(PK)을 기준으로 일반적으로 1~45 중량%, 바람직하게는 1~30 중량%, 더욱 바람직하게는 1.5~20 중량% 범위이다.

[0157] 물, 포름산 또는 포름산-물 혼합물을 발포제로서 사용시, 폴리올 성분(PK)에 혼합되는 이의 양은 성분 (b1.1)을 기준으로 하여 바람직하게는 0.2~20 중량%이다. 물, 포름산 또는 포름산-물 혼합물을 기재된 다른 발포제와 병용할 수 있다. 펜탄과 함께 포름산 또는 포름산-물 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0158] 따라서, 추가의 구체예에서, 본 발명은 또한 발포제 성분(b5)이 화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하고, 화학적 발포제가 물, 포름산-물 혼합물 및 포름산으로 이루어진 군에서 선택되며, 물리적 발포제가 1 이상의 펜탄 이성체로 이루어지는, 상기 기재된 바의, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법을 제공한다.

[0159] 본 발명에 따르면, 폴리올 성분(PK)은 적어도 하나의 촉매(b4)를 포함한다. 본 발명에 따르면, 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼을 얻을 수 있다. 각각의 폼의 제조에 적절한 촉매는 기본적으로 종래 기술로부터 공지되어 있다.

[0160] 강성 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 촉매(b4)는 특히 반응성 수소 원자, 구체적으로 히드록실기를 포함하는 폴리올 성분(PK) 화합물과 성분 (A)의 반응의 실질적인 촉진을 보장하는 화합물이다.

[0161] 염기성 폴리우레탄 촉매, 예컨대 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디시클로헥실 메틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필) 우레아, N-메틸모르폴린 또는 N-에틸모르폴린, N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N,N-테트라메틸부탄디아민, N,N,N,N-테트라메틸헥산-1,6-디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르, 디메틸피페라진, N-디메틸아미노에틸피페리딘, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자비시클로[2.2.0]옥탄, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(Dabco) 및 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민, N-메틸디에탄올아민 및 N-에틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(N,N-디메틸아미노에톡시) 에탄올, N,N',N"-트리스(디알킬아미노알킬) 헥사히드로트리아진, 예컨대 N,N',N"-트리스(디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진 및 트리에틸렌디아민을 사용하는 것이 유리하다. 그러나, 금속 염, 예컨대 염화철(II), 염화아연, 납 옥토에이트, 바람직하게는 주석 염, 예컨대 주석 디옥토에이트, 주석 디에틸헥소에이트 및 디부틸주석 디라

우레이트 및 또한 구체적으로 3급 아민 및 유기 주석 염의 혼합물도 적절하다.

[0162] 추가의 가능한 촉매는 하기와 같다: 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 수산화테트라알킬암모늄, 예컨대 수산화테트라메틸암모늄, 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 및 알칼리 금속 알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드 및 칼륨 이소프로록시드, 알칼리 금속 카르복실레이트 및 또한 10~20개의 탄소 원자 및 임의로 측면 OH기를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 금속 염. 100 중량부의 성분 B)를 기준으로(즉, 합산) 0.001~10 중량부의 촉매 또는 촉매 조합을 사용하는 것이 바람직하다. 반응을 촉매 작용 없이 진행시키는 것도 가능하다. 이 경우, 아민 출발 폴리올의 촉매 활성이 이용된다.

[0163] 발포 동안, 비교적 대과량의 폴리이소시아네이트를 사용할 경우, 과잉의 NCO기와 다른 것의 삼량체화 반응에 적절한 촉매는 하기와 같다: 이소시아누레이트기를 형성하는 촉매, 예컨대 암모늄 이온 염 또는 알칼리 금속 염, 구체적으로 3급 아민과의 조합으로의 또는 단독으로의 암모늄 또는 알칼리 금속 카르복실레이트. 이소시아누레이트 형성으로 바람직하게는 산업적 강성 폼에, 예컨대 절연판 또는 샌드위치 부재와 같이 빌딩 및 건축에 사용되는 난연성 PIR 폼이 생성된다.

[0164] 상기 언급된 것과 추가의 출발 재료에 관한 추가의 정보는 기술적 문헌, 예컨대(Kunststoffhandbuch, Volume VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 1st, 2nd and 3rd Editions 1966, 1983 and 1993)에서 찾을 수 있다.

[0165] 강성 폴리우레탄 폼의 제조를 위한 반응 혼합물은 임의로 성분 (b5)로서의 더 추가의 보조제 및/또는 혼합제와 혼합할 수 있다. 예는 표면 활성 물질, 폼 안정화제, 셀 조절제(cell regulator), 충전제, 염료, 안료, 가수분해 제어제, 정진균 및 정균 물질을 포함한다.

[0166] 가능한 표면 활성 물질은 예컨대 출발 물질의 균질화를 돋는 역할을 하고 또한 중합체의 셀 구조의 조절에 적절할 수 있는 화합물이다. 예컨대, 유화제, 예컨대 피마자유 설페이트 또는 지방산의 나트륨 염, 및 또한 지방산과 아민의 염, 예컨대 디에틸아민 올레아이트, 디에탄올아민 스테아레이트, 디에탄올아민 리시놀레이트, 설폰산의 염, 예컨대 도데실벤젠디설폰산 또는 디나프틸메탄 디설폰산 및 리시놀레산의 알칼리 금속 또는 암모늄 염; 폼 안정화제, 예컨대 실록산-옥시알킬렌 공중합체 및 다른 오르가노폴리실록산, 에톡시화 알킬페놀, 에톡시화 지방 알콜, 파라핀 오일, 피마자유 에스테르 또는 리시놀레산 에스테르, 로오드유(Turkey red oil) 및 낙화생유 및 셀 조절제, 예컨대 파라핀, 지방 알콜 및 디메틸폴리실록산을 언급할 수 있다. 측쇄 기로서 폴리옥시알킬렌 및 플루오로알칸 라디칼을 갖는 상기 기재된 올리고머 아크릴레이트도 유화 작용, 셀 구조의 개선 및/또는 폼 안정화에 적절하다. 표면 활성 물질은 보통 100 중량부의 폴리올 성분(PK)을 기준으로(즉, 합산) 0.01~10 중량부의 양으로 사용된다.

[0167] 본 발명의 목적을 위해, 충전제, 구체적으로 강화 충전제는 당업계에 그 자체로 공지된 통상의 유기 및 무기 충전제, 강화 재료, 중량제, 페이트의 마모 거동을 개선시키기 위한 제제, 코팅 조성물 등이다. 특정예는 하기와 같다: 무기 충전제, 예컨대 규토질 재료, 예컨대 시트 실리케이트, 예컨대 안티고라이트, 사문석, 각섬석(hornblende, amphiboles), 온석면 및 탈크, 금속 산화물, 예컨대 카올린, 산화알루미늄, 산화티탄 및 산화철, 금속 염, 예컨대 백악, 바라이트 및 무기 안료, 예컨대 황화카드뮴 및 황화아연 및 또한 유리 등. 카올린(고령토), 규산알루미늄 및 황산마륨과 규산알루미늄의 공침전물 및 또한 천연 및 합성 섬유 광물, 예컨대 규화석, 금속 섬유, 구체적으로 임의로 특정 크기로 코팅될 수 있는 다양한 길이의 유리 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 가능한 유기 충전제는 예컨대 하기와 같다: 탄소, 멜라민, 로진, 시클로펜타디에닐 수지 및 그래프트 중합체 및 또한 셀룰로오스 섬유, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 방향족 및/또는 지방족 디카르복실산 에스테르를 주성분으로 하는 폴리에스테르 섬유, 구체적으로 카본 섬유.

[0168] 천연 및 합성 섬유의 매트, 부직포 및 직포의 함량은 성분 (A) 및 (PK)의 총 중량을 기준으로 80 중량%까지의 값에 이를 수 있지만, 무기 및 유기 충전제는 개별로 또는 혼합물로서 사용할 수 있으며, 유리하게는 성분 (A) 및 (PK)의 총 중량을 기준으로 0.5~50 중량%, 바람직하게는 1~40 중량%의 양으로 반응 혼합물에 첨가한다.

[0169] 상기 언급된 다른 통상의 보조제 및 혼합제에 관한 추가의 정보는 기술적 문헌(J.H. Saunders and K.C. Frisch에 의한 논문 "High Polymers" Volume XVI, Polyurethanes, Parts 1 and 2, Interscience Publishers 1962 and 1964, 또는 Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Volume VII, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1st and 2nd Editions, 1966 and 1983)에서 찾을 수 있다.

[0170] 본 발명은 또한 폴리에스테를 (P1) 및 임의로 (P2)의 총합 대 사용되는 폴리에테를(P3)의 질량비가 0.1 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 1 이상, 더더욱 바람직하게는 2 이상, 더더더욱 바람직하게는 5 이

상인, 상기 언급된 성분을 포함하는 폴리올 성분(PK)을 제공한다.

[0171] 추가의 측면에서, 본 발명은 또한

[0172] (b1.1) 50~90 중량%의, 구체예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1),

[0173] (b1.2) 0~20 중량%의, 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),

[0174] (b1.3) 2~9 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올(P3),

[0175] (b2) 5~30 중량%의, 적어도 하나의 난연제,

[0176] (b3) 1~30 중량%의, 적어도 하나의 발포제,

[0177] (b4) 0.5~10 중량%의, 적어도 하나의 촉매, 및

[0178] (b5) 0.5~20 중량%의, 추가의 보조제 및 혼합제

[0179] 를 포함하며, 상기 양은 모두 폴리올 성분(PK)의 총 중량을 기준으로 하며, 상기 중량%는 합계 100 중량%가 되며, 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 2 이상인 폴리올 성분(PK)을 제공한다.

[0180] 대안적인 측면에서, 본 발명은 또한

[0181] (b1.1) 10~90 중량%의, 구체예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1),

[0182] (b1.2) 0~60 중량%의, 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),

[0183] (b1.3) 0.1~11 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올(P3),

[0184] (b2) 2~50 중량%의, 적어도 하나의 난연제,

[0185] (b3) 1~45 중량%의, 적어도 하나의 발포제,

[0186] (b4) 0.5~10 중량%의, 적어도 하나의 촉매, 및

[0187] (b5) 0.5~20 중량%의, 추가의 보조제 및 혼합제

[0188] 를 포함하며, 상기 정의된 양은 모두 폴리올 성분(PK^{*})의 총 중량을 기준으로 하며, 상기 중량%는 합계 100 중량%가 되며, 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 1 이상인 폴리올 성분(PK^{*})을 제공한다.

[0189] 추가의 측면에서, 본 발명은 또한

[0190] (b1.1) 50~90 중량%의, 구체예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1),

[0191] (b1.2) 0~20 중량%의, 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),

[0192] (b1.3) 2~9 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올(P3),

[0193] (b2) 5~30 중량%의, 적어도 하나의 난연제,

[0194] (b3) 1~30 중량%의, 적어도 하나의 발포제,

[0195] (b4) 0.5~10 중량%의, 적어도 하나의 촉매, 및

[0196] (b5) 0.5~20 중량%의, 추가의 보조제 및 혼합제

[0197]로 이루어지며, 상기 양은 모두 폴리올 성분(PK^{**})의 총 중량을 기준으로 하며, 상기 중량%는 합계 100 중량%가 되며, 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 2 이상인 폴리올 성분(PK^{**})을 제공한다.

[0198] 본 발명은 추가로 또한

[0199] (b1.1) 10~90 중량%의, 구체예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1),

- [0200] (b1.2) 0~60 중량%의, 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),
- [0201] (b1.3) 0.1~11 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올(P3),
- [0202] (b2) 2~50 중량%의, 적어도 하나의 난연제,
- [0203] (b3) 1~45 중량%의, 적어도 하나의 발포제,
- [0204] (b4) 0.5~10 중량%의, 적어도 하나의 촉매, 및
- [0205] (b5) 0.5~20 중량%의, 추가의 보조제 및 혼합제
- [0206] 로 이루어지며, 상기 정의된 양은 모두 폴리올 성분(PK^{***})의 총 중량을 기준으로 하며, 상기 중량%는 합계 100 중량%가 되며, 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 1 이상인 폴리올 성분(PK^{***})을 제공한다.
- [0207] 본 발명은 본 발명의 폴리올 성분 중 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비가 바람직하게는 80 미만, 더욱 바람직하게는 40 미만, 더더욱 바람직하게는 30 미만, 더더더욱 바람직하게는 20 미만, 더더더더욱 바람직하게는 16 미만, 가장 바람직하게는 13 미만인 것을 추가로 제공한다.
- [0208] 본 발명의 강성 폴리우레탄 품을 제조하기 위해, 성분 (A) 및 폴리올 성분(PK)을, 성분 (PK) 중 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 NCO 기 대 반응성 수소 원자의 총합의 당량비가 1 초과, 바람직하게는 1.2 초과, 더욱 바람직하게는 1.5 초과, 더더욱 바람직하게는 1.8 초과, 더더더욱 바람직하게는 2 초과, 더더더더욱 바람직하게는 2.2 초과, 훨씬 더더더더욱 바람직하게는 2.5 초과, 가장 바람직하게는 3 초과가 되는 양으로 혼합한다. NCO 기 대 반응성 수소 원자의 총합의 당량비가 10 미만, 바람직하게는 8 미만, 더욱 바람직하게는 7 미만, 더더욱 바람직하게는 6 미만, 더더더욱 바람직하게는 5 미만, 더더더더욱 바람직하게는 4.5 미만, 훨씬 더더더더욱 바람직하게는 4 미만, 가장 바람직하게는 3.5 미만인 것이 추가로 바람직하다.
- [0209] 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 강성 폴리우레탄 품 및 강성 폴리이소시아누레이트 품, 및 또한 강성 또는 가요성 외층을 갖는 샌드위치 부재의 제조에서의 이들의 용도를 추가로 제공한다.
- [0210] 본 발명은 추가의 측면에서 상기 기재된 방법에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 강성 폴리우레탄 품 또는 강성 폴리이소시아누레이트 품을 제공한다. 따라서, 본 발명은
- [0211] A) 유기 디이소시아네이트, 개질 유기 디이소시아네이트, 유기 폴리이소시아네이트 및 개질 유기 폴리이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분 (A)와,
- [0212] B) (b1.1) 상기 기재된 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P1),
- [0213] (b2) 적어도 하나의 난연제,
- [0214] (b3) 적어도 하나의 발포제,
- [0215] (b4) 적어도 하나의 촉매
- [0216] 를 포함하는 폴리올 성분(PK)
- [0217] 의 반응을 포함하는, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 품의 제조 방법에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 품을 제공한다.
- [0218] 더욱 구체적으로, 본 발명은
- [0219] A) 유기 디이소시아네이트, 개질 유기 디이소시아네이트, 유기 폴리이소시아네이트 및 개질 유기 폴리이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분 (A)와,
- [0220] B) (b1.1) 상기 기재된 바의 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P1),
- [0221] (b2) 적어도 하나의 난연제,
- [0222] (b3) 적어도 하나의 발포제,
- [0223] (b4) 적어도 하나의 촉매
- [0224] 를 포함하는 폴리올 성분(PK)

- [0225] 의 반응을 포함하는, 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지며,
- [0226] 상기 폴리올 성분(PK)은 하기 화합물 중 1 이상을 포함하는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼을 제공한다:
- [0227] (b1.2) 상기 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외의 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),
- [0228] (b1.3) 폴리에테롤(P3), 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물, 사슬 연장제 및 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물,
- [0229] (b5) 추가의 보조제 및/또는 혼합제.
- [0230] 본 발명은 추가로 또한 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에서의 상기 기재된 바의 폴리에스테르 폴리올(P1) 또는 상기 기재된 바의 폴리올 성분(PK)의 사용 방법을 제공한다.
- [0231] 본 발명의 추가의 구체예는 청구범위 및 실시예로부터 도출 가능하다. 상기 언급된 그리고 하기의 본 발명에 따른 물품/공정/사용의 설명된 특징은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한, 기재된 특정 조합 뿐 아니라 다른 조합으로 이용 가능하다. 예컨대, 바람직한 특징과 특히 바람직한 특징의 조합 또는 추가로 특징화되지 않은 특징과 특히 바람직한 특징의 조합 등도, 이 조합이 명시적으로 언급되어 있지 않더라도, 함축적으로 포함된다.
- [0232] 본 발명은 한정하는 것이 아닌 본 발명의 예시적인 구체예를 하기에 기재한다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 또한 하기 기재된 종속 참조 및 이에 따른 조합으로부터 나오는 이들 구체예를 포함한다.
- [0233] 1. 하기 성분 (i) 내지 (v)의 에스테르화에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(P1):
- [0234] (i) 10~70 몰%의, 테레프탈산(TPA), 디메틸 테레프탈레이트(DMT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 프탈산 무수물(PA), 프탈산 및 이소프탈산으로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나의 화합물,
- [0235] (ii) 0.1~30 몰%의, 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 유도체,
- [0236] (iii) 10~70 몰%의, 2~18개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 지방족 또는 지환족 디올 또는 이의 알콕실레이트,
- [0237] (iv) 5~70 몰%의, 2 이상의 작용가를 갖는 방향족 스타터 분자의 알콕시화에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올,
- [0238] (v) 0~70 몰%의, 상기 성분 (iv) 이외의 트리올 또는 폴리올
- [0239] (상기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 됨).
- [0240] 2. 상기 성분 (i) 내지 (v)는 하기 양으로 사용되며, 하기 양은 모두 성분 (i) 내지 (v)의 총량을 기준으로 하며, 성분 (i) 내지 (v)의 사용량은 합계 100 몰%가 되는 구체예 1에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1):
- [0241] 25~40 몰%의 양의 성분 (i),
- [0242] 8~14 몰%의 양의 성분 (ii),
- [0243] 25~55 몰%의 양의 성분 (iii),
- [0244] 12~18 몰%의 양의 성분 (iv), 및
- [0245] 0~18 몰%의 양의 성분 (v).
- [0246] 3. 상기 성분 (i)은 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트(DMT)로 이루어진 군에서 선택되는 구체예 1 또는 2에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1).
- [0247] 4. 상기 성분 (ii)는 올레산, 콩기름, 유채씨유 및 텔로로 이루어진 군에서 선택되는 구체예 1 내지 3 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1).
- [0248] 5. 상기 성분 (iii)은 디에틸렌 글리콜(DEG) 및 모노에틸렌 글리콜(MEG)로 이루어진 군에서 선택되는 구체예 1 내지 4 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1).
- [0249] 6. 상기 성분 (iv)는 작용가가 2 초파인 방향족 폴리올을 에톡시화하여 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 구체예 1 내지 5 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1).

- [0250] 7. 상기 성분 (iv)는 톨일렌디아민 이성체로 이루어지며 2개의 아미노기가 근접 위치에 있는 톨일렌디아민 이성체를 90 중량% 이상 포함하는 조성물을 에톡시화하여 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 구체예 1 내지 6 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1).
- [0251] 8. 수 평균 분자량이 450 g/몰 내지 800 g/몰 범위인 구체예 1 내지 7 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1).
- [0252] 9. A) 유기 디이소시아네이트, 개질 유기 디이소시아네이트, 유기 폴리이소시아네이트 및 개질 유기 폴리이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분 (A)와,
- [0253] B) (b1.1) 구체예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P1),
- [0254] (b2) 적어도 하나의 난연제,
- [0255] (b3) 적어도 하나의 발포제,
- [0256] (b4) 적어도 하나의 촉매
- [0257] 를 포함하는 폴리올 성분(PK)
- [0258] 의 반응을 포함하는, 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법.
- [0259] 10. 상기 폴리올 성분(PK)은 하기 화합물 중 1 이상을 포함하는 구체예 9에 따른 제조 방법:
- [0260] (b1.2) 상기 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외의 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),
- [0261] (b1.3) 폴리에테롤(P3), 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물, 사슬 연장제 및 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물,
- [0262] (b5) 추가의 보조제 및/또는 혼합제.
- [0263] 11. 폴리에테롤(P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 0.1 이상인 구체예 10에 따른 제조 방법.
- [0264] 12. 상기 폴리올 성분(PK)은 상기 폴리에스테르 폴리올(P1) 이외에는 추가의 폴리에스테르 폴리올(P2)을 포함하지 않는 구체예 10 또는 11에 따른 제조 방법.
- [0265] 13. (b1.3)의 폴리에테르 폴리올 성분은 폴리에틸렌 글리콜만을 포함하고, 추가의 폴리에테르 폴리올을 사용하지 않는 구체예 10 내지 12 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0266] 14. 난연제 성분(b2)은 트리스(2-클로로프로필)포스페이트(TCPP)만을 포함하고, 추가의 난연제를 사용하지 않는 구체예 9 내지 13 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0267] 15. 발포제 성분(b5)은 화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하며, 화학적 발포제는 물, 포름산-물 혼합물 및 포름산으로 이루어진 군에서 선택되고, 물리적 발포제는 1 이상의 펜탄 이성체로 이루어지는 구체예 9 내지 14 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0268] 16. (b1.1) 50~90 중량%의, 구체예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1),
- [0269] (b1.2) 0~20 중량%의, 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올(P2),
- [0270] (b1.3) 2~9 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올(P3),
- [0271] (b2) 5~30 중량%의, 적어도 하나의 난연제,
- [0272] (b3) 1~30 중량%의, 적어도 하나의 발포제,
- [0273] (b4) 0.5~10 중량%의, 적어도 하나의 촉매, 및
- [0274] (b5) 0.5~20 중량%의, 추가의 보조제 및 혼합제
- [0275] 를 포함하며,
- [0276] 상기 양은 모두 폴리올 성분(PK)의 총 중량을 기준으로 하며, 상기 중량%는 합계 100 중량%가 되며, 폴리에테롤 (P3)의 사용 총합에 대한, 폴리에스테롤 (P1) 및 (P2)의 총합의 질량비는 2 이상인 폴리올 성분(PK).

[0277] 17. 구체예 9 내지 15 중 어느 하나에 따른 제조 방법에 의해 얻을 수 있거나 또는 얻어지는 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼.

[0278] 18. 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조에서의, 구체예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 폴리에스테르 폴리올(P1) 또는 구체예 16에 따른 폴리올 성분(PK)의 사용 방법.

[0279] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 역할을 하지만, 어떠한 방식으로든 본 발명의 주제에 관해 한정하는 것은 아닙니다.

실시예

[0281] 1. 하기 폴리올 및 촉매 혼합물을 사용하였다:

1.1 폴리에스테를 1(비교 샘플):

[0283] 테레프탈산(32.5 몰%), 올레산(9.0 몰%), 디에틸렌 글리콜(26.0 몰%) 및 글리세롤을 주성분으로 하는 폴리에테르(32.5 몰%), 및 OH 작용가가 3이고 히드록실가가 705 mg KOH/g인 산화에틸렌의 에스테르화 생성물. 폴리에스테롤은 히드록실 작용가가 2.9이고, 히드록실가가 250 mg KOH/g이었다.

1.2 폴리에스테를 2(본 발명에 따른):

[0285] 테레프탈산(30.3 몰%), 올레산(10.6 몰%), 디에틸렌 글리콜(40.9 몰%) 및 98 중량%의, 서로에 대해 2개의 아미노기가 근접 위치에 있는 이성체를 포함하는, 툴일렌디아민(TDA)을 주성분으로 하는 폴리에테르(18.2 몰%), 및 OH 작용가가 4이고 히드록실가가 452 mg KOH/g인 산화에틸렌의 에스테르화 생성물. 폴리에스테롤은 히드록실 작용가가 2.9이고, 히드록실가가 241 mg KOH/g이었다.

1.3 폴리에테르 폴리올 1:

[0287] 히드록실 작용가가 2이고 히드록실가가 190 mg KOH/g인 에톡시화 에틸렌 글리콜로부터 형성된 폴리에테롤.

1.4 촉매 혼합물 1:

[0289] 47 중량%의 아세트산칼륨, 50.15 중량%의 모노에틸렌 글리콜 및 2.85 중량%의 물.

1.5 촉매 혼합물 2:

[0291] 70 중량%의 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르 및 30 중량%의 디프로필렌 글리콜.

2. 비교예 1

[0293] 80.0 중량부의 "폴리에스테롤 1", 8.0 중량부의 "폴리에테르 폴리올 1", 10.0 중량부의 트리스-2-클로로이소프로필 포스페이트(TCPP) 및 2.0 중량부의 실리콘 함유 폼 안정화제(Goldschmidt로부터의 Tegostab® B 8443)를 혼합하여 폴리올 성분을 제조하였다.

[0294] 상기 폴리올 성분은 20°C에서 상 안정적이었다. 섬유 시간이 42±1 초이고 결과로 나온 폼의 밀도가 39.0±1 kg/m³이 되도록, "촉매 혼합물 2" 및 물을 변동시켜, 폴리올 성분을 8 중량부의 n-펜탄(8.0 중량부), 2 중량부의 "촉매 혼합물 1"의 존재 하에 NCO 함량이 31.5 중량%인 200 중량부의 중합체 MDI(BASF SE로부터의 Lupranat® M50)와 반응시켰다.

3. 실시예 1

[0296] 80.0 중량부의 "폴리에스테롤 2", 8.0 중량부의 "폴리에테르 폴리올 1", 10.0 중량부의 트리스-2-클로로이소프로필 포스페이트(TCPP) 및 2.0 중량부의 실리콘 함유 폼 안정화제(Goldschmidt로부터의 Tegostab® B 8443)를 혼합하여 폴리올 성분을 제조하였다.

[0297] 상기 폴리올 성분은 20°C에서 상 안정적이었다. 섬유 시간이 42±1 초이고 결과로 나온 폼의 밀도가 39.0±1 kg/m³이 되도록, "촉매 혼합물 2" 및 물을 변동시켜, 폴리올 성분을 8 중량부의 n-펜탄(8.0 중량부), 2 중량부의 "촉매 혼합물 1"의 존재 하에 NCO 함량이 31.5 중량%인 200 중량부의 중합체 MDI(BASF SE로부터의 Lupranat® M50)와 반응시켰다.

4. 콘(cone) 열량 측정법에 의한 열 방출의 평균 및 피크 속도의 측정

[0299] 콘 열량 측정법에 사용되는 시편은 동일한 위치에서 슬래브 폼으로부터 절단하였다. 슬래브 폼의 제조에 사용되

는 반응 혼합물을 상기 언급된 42 ± 1 초의 섬유 시간 및 $39.0 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ 의 비이커 품 밀도가 되도록 비이커 품에 도입하고, 길이 25 cm, 폭 15 cm 및 높이 21 cm의 슬래브 몰드 내에서 동일량 [$\pm 5 \text{ g}$]으로 반응시켰다.

[0300] 콘 열량 측정법을 이용하여 ISO 5660-1 Part 1과 유사하게 열 방출 및 질량 손실을 측정하였다. 이를 위해, 50 kW/m^2 의 조사 강도를 이용하여 수평 정렬로 시편을 시험하였다. 결과를 하기 표 1에 정리한다.

표 1

		비교예 1	실시예 1	
폴리에스테르	중량부	80		
폴리올 1				
폴리에스테르	중량부		80	
폴리올 2				
트리스-2-클로르이소프로필 포스페이트	중량부	10	10	
폴리에테르 폴리올 1	중량부	8	8	
Tegostab® B 8443	중량부	2	2	
Lupranat® M50	중량부	200	200	
촉매 혼합물 1	중량부	2	2	
촉매 혼합물 2	중량부	2	1.8	
물	중량부	2	1.8	
n-펜tan	중량부	8	8	
비이커 밀도	kg/m^3	38.9	38.8	
섬유 시간	s	42	41	
점화	s	3	3	
평균 열 방출	점화 60 초 후	kW/m^2	75.2	67.9
	점화 180 초 후	kW/m^2	59.5	46.8
	점화 300 초 후	kW/m^2	47.7	39.1
	점화 360 초 후	kW/m^2	44.2	35.6
PRHR	점화 후	MJ/m^2	74.6	71.7

[0301]

[0302] 양쪽 품은 시험 시작 3 초 후 점화하였다. 놀랍게도, 실시예 1의 품은 각각 1, 3, 5 및 6 분 후 비교예 1의 품보다 일정하게 상당히 낮은 평균 열 방출 속도를 가졌다.

[0303]

유사하게, 실시예 1에서의 열 방출의 피크 속도[PRHR]는 비교예 1보다 낮았다.

[0304]

열 방출의 평균 속도가 더 낮을 뿐 아니라 PRHR도 더 낮음은, 실시예 1의 품이 화재시에 비교예 1의 품보다 명백히 우수함을 증명한다.