(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월15일
(11) 등록번호 10-0982430
(24) 등록일자 2010년09월09일

(51) Int. Cl.
C08J 9/18 (2006.01) *C08J 9/06* (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7014419
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년02월05일
심사청구일자 2008년07월07일
(85) 번역문제출일자 2005년08월05일
(65) 공개번호 10-2005-0121199
(43) 공개일자 2005년12월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/001196
(87) 국제공개번호 WO 2004/069891
국제공개일자 2004년08월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00029407 2003년02월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050038588 A
JP2001247645 A
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
도요 고무 고교 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 17반 18고
(72) 발명자
안라쿠 나츠코
일본국 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1-초메 17반 18고도요 고무 고교 가부시키가이샤 내
진노 마사히로
일본국 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1-초메 17반 18고도요 고무 고교 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이상헌

심사관 : 정태광

(54) 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물 및 경질폴리우레탄폼의 제조 방법

(57) 요 약

발포제로서 HFC-245fa를 사용하고, 그의 증기압을 억제한 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물 및 경질 폴리우레탄폼의 제조방법을 제공한다. 발포제 성분은, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)이고, 초산디에틸렌글리콜모노에틸에테르를 포함하고, 포리올 화합물은, 제3급 아미노기를 함유하는 포리올 화합물을 포함하고, 상기 제3급 아미노기에 기인한 질소가 포리올 화합물 중 0.5~9중량%인 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물로 한다. 발포제 성분으로서 HFC-365mfc 또는 HFE-254pc를 병용하는 것도 바람직하다.

(72) 발명자

시로오 푸미오

일본국 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1-초메 17반 18고도요 고무 고교 가부시키가이샤 내

안자이 히로유키

일본국 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1-초메 17반 18고도요 고무 고교 가부시키가이샤 내

시바누마 타카시

일본국 오사카후 세츠시 니시히토츠야 1반 1고

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 포리올 화합물, 발포제, 정포제, 촉매를 함유하고, 폴리이소시아네이트 화합물을 포함하는 이소시아네이트 성분과 혼합되어, 발포 경화되어 경질 폴리우레탄폼을 형성하는 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물에 있어서,

상기 발포제의 제1 발포제는, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)이고, 제2 발포제로서 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc)을 함유하고, HFC-245fa/HFC-365mfc ≥ 60/40이고, 증기압 저하제로서 초산디에틸렌글리콜모노에틸에테르를 함유하고, (HFC-245fa + HFC-365mfc)/초산디에틸렌글리콜모노에틸에테르 = 93/7 ~ 60/40(중량비)이며,

상기 포리올 화합물은, 제3급 아미노기를 함유하는 포리올 화합물을 포함하고, 상기 제3급 아미노기에 기인한 질소가 포리올 화합물 중 0.5~9중량%인 것을 특징으로 하는 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

적어도 포리올 화합물, 발포제, 정포제, 촉매를 함유하고, 폴리이소시아네이트 화합물을 포함하는 이소시아네이트 성분과 혼합되어, 발포 경화되어 경질 폴리우레탄폼을 형성하는 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물에 있어서,

상기 발포제의 제1 발포제는, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)이고, 제3 발포제로서 4불화메톡시에탄(HFE-254pc)을 함유하고, HFC-245fa/HFE-254pc ≥ 50/50이고, 증기압 저하제로서 초산디에틸렌글리콜모노에틸에테르를 함유하고, (HFC-245fa + HFE-254pc)/초산디에틸렌글리콜모노에틸에테르 = 93/7 ~ 60/40(중량비)이고,

상기 포리올 화합물은, 제3급 아미노기를 함유하는 포리올 화합물을 포함하고, 상기 제3급 아미노기에 기인한 질소가 포리올 화합물 중 0.5~9중량%인 것을 특징으로 하는 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물.

청구항 4

이소시아네이트 성분과 포리올 조성물을 혼합하여 발포, 경화시켜 경질 폴리우레탄폼으로 하는 경질 폴리우레탄폼의 제조방법에 있어서, 포리올 조성물로서 제1항 또는 제3항에 기재된 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 경질 폴리우레탄폼의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 발포제 성분으로서, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판 (HFC-245fa)을 발포제의 필수 주성분으로서 함유하는 경질 폴리우레탄폼 포리올 조성물 및 HFC-245fa를 발포제의 주성분으로서 사용한 경질 폴리우레탄폼의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 우수한 단열재인 경질 폴리우레탄폼의 발포제로서는, 현재, 오존층파괴계수가 작은 1,1-디클로로-1-플루오로에탄(HCFC-141b)이 사용되고 있다. HCFC-141b는, 오존파괴계수는 작으나 영(0)은 아니며, 지구환경보호의 관점으로부터 2003년말에는 전폐되는 것이 결정되어 있다.

[0003] HCFC-141b에 대체하는 발포제로서는, 현재 n-펜탄 또는 시클로펜탄 등의 저비점 탄화수소, 염소를 함유하지 않는 저비점 할로겐화 탄화수소 화합물인 HFC-245fa 또는 HFC-365mfc, 또한 지구온난화계수가 보다 작은 HFE-254pc가 검토되고 있다.

[0004] 그러나, n-펜탄 또는 시클로펜탄 등의 저비점 탄화수소는, 가연성이 높은 화합물이고, 이들의 화합물을 발포제

로서 함유하는 포리올 조성물의 제조공정, 그 포리올 조성물을 사용하는 경질 폴리우레탄폼의 제조공정 및 그 경질 폴리우레탄폼의 폐기물을 분쇄처리하는 폐기물처리공정 등에 있어서, 엄중한 화재방지대책이 필요하고, 종래의 경질 폴리우레탄폼의 제조공정 등에 있어서 설비를 갱신할 필요가 있으며, 게다가 설비 비용이 상당한 고액이 된다고 하는 문제를 가진다. 또한 펜탄류를 발포제로서 사용한 경질 폴리우레탄폼의 난연성은 종래제품인 HCFC-141b를 발포제로서 사용한 것보다 떨어지는 것으로 되어서, 난연성이 요구되는 건축재료로서의 용도에 그대로 사용하는 것은 곤란하다.

[0005] HFC-365mfc는, 인화성은 일본의 소방법의 기준에 의하면 확인되어 있지는 않으나, 독일규격에서는 - 27℃에서 인화점이 확인되어 있어서, 이것을 발포제로서 함유하는 포리올 조성물은, 그 조성에 의해서는 소방법에서 정한 위험물 제4류 제1 석유류에 해당한다고 된 예도 있어서, HCFC-141b를 발포제로서 사용한 포리올 조성물과 위험물로서 동등하게 취급하며, 저장이 가능하지 않은 문제를 가진다. 또한, HFC-365mfc는 포리올 조성물의 주성분인 포리올 화합물과의 상용성이 나쁘다고 하는 문제도 가지고 있다.

[0006] 또한 HFE-254pc는, 개발단계의 발포제이므로, 충분한 검토가 이루어져 있지 않으나, 위험물로서는 HFC-365mfc와 비슷한 것이어서 동일한 양상의 문제를 가진다.

[0007] 이것에 대하여, HFC-245fa는, 인화의 위험성은 없어서 위험물로서 취급할 필요가 없는 발포제이나, 비점이 15℃이고 상온에서의 증기압이 높은 것이다. 이 때문에, HFC-245fa를 발포제로서 사용하면, 포리올 조성물을 수용하는 드럼관 및 석유관 등의 용기가, 특히 여름철에 팽창된다고 하는 문제 및 마개를 열 때 발포제의 기화에 의해 포리올 조성물 원액이 취출되고, 발포제가 휘산하여 그의 함유량이 감소하며, 소정 밀도의 발포체가 얻어지지 않는 등의 문제를 발생한다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명의 목적은, 발포제로서 HFC-245fa를 사용하고, 그의 증기압을 억제한 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물 및 경질 폴리우레탄폼의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물은, 적어도 포리올 화합물, 발포제, 정포제(整泡劑), 촉매를 함유하고, 폴리이소시아네이트 화합물을 포함하는 이소시아네이트 성분과 혼합되어, 발포경화되어 경질 폴리우레탄폼을 형성 가능하게 하고,

[0010] 상기 발포제의 주성분의 제1 발포제는, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)이고, 증기압 저하제로서 초산디에틸렌글리콜모노에틸에테르를 함유하고, 상기 HFC-245fa/초산디에틸렌글리콜모노에틸에테르 = 95/5 ~ 60/40(중량비)이고,

[0011] 상기 포리올 화합물은, 제3급 아미노기를 함유하는 포리올 화합물을 포함하고, 상기 제3급 아미노기에 기인한 질소가 포리올 화합물 중 0.5~9중량%인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 구성의 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물에 의해서 본 발명의 목적을 달성하는 것이 가능하다.

[0013] 즉, 발포제로서 HFC-245fa를 사용하는 것과 함께 증기압 저하제로서 초산 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 (이하, CAc(카르비톨아세테이트의 약호)로서 약칭한다 .)를 첨가하는 것에 의해서, 발포특성이나 획득된 경질 폴리우레탄폼의 물리특성, 단열성 등을 유지한 채로, HFC-245fa의 증기압을 억제하는 것이 가능하다.

[0014] HFC-245fa/CAc 중량비가 95/5를 초과하면, 증기압 저하 효과가 충분히 발휘되지 않고, 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물의 증기압이 높게 된다. 또한 HFC-245fa/CAc 중량비가 60/40 미만의 경우에는, CAc의 비율이 지나치게 많아지게 되어서 폼의 물리특성이 저하되는 경우가 생긴다.

[0015] 또한, 제3급 아미노기를 함유하는 포리올 화합물은 HFC-245fa와의 상용성이 다른 포리올 화합물보다도 우수하기 때문에, 제3급 아미노기 함유 포리올 화합물을 병용하는 것에 의해서, 추가로 우수한 HFC-245fa의 증기압 저하 효과가 얻어진다. 제3급 아미노기 함유 포리올 화합물을 병용하는 것에 의하여, 추가로 포리올 조성물의 반응활성이 높아지게 되고, 얻어진 경질 폴리우레탄폼의 기포의 균일성이 높아지게 되며, 대향하여 마주보는 재료(면재(面材))와의 접착강도도 높아지게 되는 효과도 아울러 획득된다. 제3급 아미노기에 기인한 질소가 포리올 화합물 중 0.5 미만의 경우에는 증기압 저하효과, 기포의 균일성, 면재와의 접착강도가 충분히 개선되지 않으며, 9중량%를 초과하면 얻어진 경질 폴리우레탄폼의 치수안정성이 저하한다.

[0016] 제3급 아미노기에 기초한 질소는, 포리올 화합물 중 1.5~8.5중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0017] 상기 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물은, 더욱 제2 발포제로서 1,1,1,3,3-펜타플로오로부탄(HFC-365mfc)을 포함하고, HFC-245fa/HFC-365mfc≥ 60/40이고, (HFC-245fa + HFC-365mfc)/CAc = 95/5 ~ 60/40(중량비)인 것이 바람직하다.

[0018] HFC-365mfc는, HFC-245fa와의 상용성이 좋고, HFC-245fa 보다도 고비점(40.2℃)의 화합물이어서, HFC-365mfc를 병용하는 것에 의해서, 발포특성이나 획득된 경질 폴리우레탄폼의 물리특성, 단열성 등을 유지한 채로, 더욱 HFC-245fa의 증기압을 억제하는 것이 가능하다.

[0019] HFC-245fa/HFC-365mfc 중량비가 60/40 미만인 경우에는, HFC-365mfc의 함유율이 높아지게 되는 결과, 인화점이 낮아지고, 포리올 조성물이 위험물 제4류 중에서도, 인화성이 높은 석유류로 인정되는 경우가 생긴다. 또한 (HFC-245fa + HFC-365mfc)/CAc 중량비가 95/5를 초과하면, CAc의 비율이 지나치게 작아지게 되어서 그의 첨가 효과가 충분히 발휘되지 않게 되며, 그 중량비가 60/40 미만으로 되면 CAc의 비율이 지나치게 커지게 되어서 폼의 물리특성이 저하하는 경우가 생긴다.

[0020] (HFC-245fa + HFC-365mfc)/CAc 중량비는, 93/7 ~ 70/30인 것이 보다 바람직하다.

[0021] 상기 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물은, 더욱 제3 발포제로서 4불화메톡시에탄(HFE-254pc)을 함유하고, HFC-245fa/HFE-254pc≥ 50/50이고, (HFC-245fa + HFE-254pc)/CAc = 95/5 ~ 60/40(중량비)인 것이 바람직하다.

[0022] HFC-245fa와의 상용성이 좋고, HFC-245fa 보다도 고비점인 HFE-254pc를 병용하는 것에 의해서, 발포특성이나 얻어진 경질 폴리우레탄폼의 물리특성, 단열성 등을 유지한 채로, 더욱 HFC-245fa의 증기압을 억제하는 것이 가능하고, 지구온난화방지에도 유효하다.

[0023] HFC-245fa/HFE-254pc 중량비가 50/50 미만의 경우에는 HFE-254pc의 함유율이 높아지는 결과, 인화점이 낮아지고, 포리올 조성물이 위험물 제4류 중에서도, 인화성이 높은 석유류로 인정되는 경우가 생긴다.

[0024] 또한, (HFC-245fa + HFE-254pc)/CAc의 중량비가 95/5를 초과하면 CAc의 비율이 지나치게 작아지게 되어서 그의 첨가 효과가 충분히 발휘되지 않게 되고, 그 중량비가 60/40 미만으로 되면, CAc의 비율이 지나치게 크게 되어서 폼의 물리특성이 저하하는 경우가 발생한다.

[0025] (HFC-245fa + HFE-254pc)/CAc 중량비는, 93/7 ~ 70/30인 것이 더욱 바람직하다.

[0026] CAc는, HFC-245fa, 및 HFC-365mfc 또는 HFE-254pc와 미리 혼합해서 발포제 조성물로서 포리올 화합물과 혼합하여도 좋고, 각각의 성분을 별도로 첨가혼합하여도 좋고, 결과적으로 포리올 조성물 중에서 공존하면, 그 첨가순서, 형태는 문제가 되지 않는다.

[0027] CAc를 포리올 조성물의 1성분으로서 사용하는 것에 의해서, 경질 폴리우레탄폼과 면재 등의 접착강도도 향상되는 것이 밝혀졌다. 이 이유는 명확하지는 않으나, HFC-245fa 만, 또는 HFC-245fa와 HFC-365mfc 또는 HFE-254pc를 발포제로 하는 경우는, 발포제와 포리올 성분과의 상용성이 양호하지 않기 때문에, 이소시아네이트 성분과 포리올 조성물을 혼합한 발포원액 조성물이 면재 등과 접촉한 때에, 접촉면에서의 온도가 저하하고, 경화반응이 시작하기까지 HFC-245fa가 블루밍하고, 이후에 발포반응이 일어나서, 계면 부근의 폼의 셀이 거칠어지는 결과, 면재와의 접착성이 저하하는 것으로 추정된다. CAc는 HFC-245fa와 포리올 화합물과의 상용성을 개선하는 작용이 있기 때문에 경질 폴리우레탄폼과 면재 등의 접착강도가 향상되는 것으로 고려된다.

[0028] 또 다른 본 발명은, 이소시아네이트 성분과 포리올 조성물을 혼합해서 발포, 경화시켜서 경질 폴리우레탄폼으로 하는 경질 폴리우레탄폼의 제조방법이며, 포리올 조성물로서 청구항 1-3의 어느 것에 기재된 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 관련 제조방법에 의해, HCFC-141b를 발포제로서 사용한 경우와 동일한 제조장치를, 방화대책을 위해서 대폭적인 개선을 하는 것이 없이 사용해서 경질 폴리우레탄폼을 제조할 수 있다.

[0030] [발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

[0031] 본 발명의 경질 폴리우레탄용 포리올 조성물은, 발포제 이외에 적어도 폴리올 화합물, 정포제, 촉매를 함유한다. 포리올 화합물은 제3급 아미노기 함유 포리올 화합물을 함유한다.

[0032] 포리올 화합물로서는, 공지의 경질 폴리우레탄폼용 포리올 화합물을 제한없이 사용할 수 있다. 관련 포리올 화합물로서는, 제3급 아미노기 함유 포리올 화합물, 지방족 포리올, 방향족 포리올 등이 예시된다.

[0033] 제3급 아미노기 함유 포리올 화합물은, 제1급 또는 제2급 아민을 개시제로서 알킬렌옥사이드, 구체적으로는 프로필렌옥사이드(PO), 에틸렌옥사이드(EO), 스틸렌옥사이드(SO), 테트라히드로퓨란 등의 1종 이상을 개환부가중합시켜 얻어진 다관능성의 포리올 화합물이다.

[0034] 제3급 아미노기 함유 포리올 화합물의 개시제인 제1급 또는 제2급 아민 개시제로서는, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민 등의 지방족 제1급 또는 제2급 모노아민류, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, N, N'-디메틸에틸렌디아민 등의 지방족 제1 급 또는 제2급 폴리아민류, 아닐린, 디페닐아민, 톨루엔디아민, 디페닐메탄디아민, N-메틸아닐린 등의 방향족 제1급 또는 제2급 모노 또는 폴리아민류, 모노에탄올아민, 디에탄올아민 등의 알칸올아민 류가 예시된다.

[0035] 지방족 포리올은, 포리올 개시제로서 지방족 또는 지환족 다관능성 활성수소화합물에 알킬렌옥사이드, 구체적으로는 프로필렌옥사이드(PO), 에틸렌옥사이드(EO), 스틸렌옥사이드(SO), 테트라히드로퓨란 등의 환상 에테르의 1종 이상을 개환부가중합시켜 얻어진 다관능성의 올리고머이다.

[0036] 지방족 포리올의 포리올 개시제로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 등의 글리콜 류, 트리메틸올프로판, 글리세린 등의 트리올 류, 펜타에리쓰리톨 등의 4관능 알코올류, 솔비톨, 수크로스 등의 다가 알코올류, 물 등이 예시된다.

[0037] 방향족 포리올은 분자 내에 방향환을 가지는 다관능성의 활성수소 화합물에 상술한 알킬렌옥사이드를 부가하는 방법에 의해 얻어진 포리올 화합물, 방향족 폴리카르본산과 다가 알콜의 에스테르인 포리올 화합물 등이 예시된다.

[0038] 다관능성의 활성수소 화합물에 상술의 알킬렌옥사이드를 부가하여 얻어진 포리올 화합물로서는, 히드로퀴논, 비스페놀A 등에 PO, EO, SO의 적어도 1종을 개환부가한 화합물이 구체적으로 예시된다.

[0039] 방향족 폴리카르본산과 다가 알코올의 에스테르로서는, 테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산 등과 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 등과의 수산기말단의 에스테르포리올이 구체적으로 예시된다.

[0040] 상기 포리올 화합물은, 수산기값이 200~600mgKOH/g인 것이 바람직하다. 이들 포리올 화합물 중에도, 제3급 아민기 함유 포리올 화합물, 지방족 포리올을 사용하면, 포리올 조성물의 점도를 저하시키는 효과가 얻어진다.

[0041] 본 발명의 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물에 사용하는 촉매로서는, 경질 폴리우레탄폼용의 공지의 촉매가 제한 없이 사용가능하다. 구체적으로는, 트리에틸렌디아민, N-메틸모르포린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, DBU 등의 제3급 아민류, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디아세테이트, 옥틸산주석 등의 금속계 촉매가 우레탄화 반응 촉매로서 예시된다.

[0042] 경질 폴리우레탄폼은, 중합체를 형성하는 이소시아네이트기가 우레탄 결합만인 것이어도 좋고, 우레아 결합 또는 이소시아누레이트 결합이 존재하여도 좋다.

[0043] 발포제로서, 소량의 물을 사용해서 얻어진 경질 폴리우레탄폼의 특성을 개선하는 것이, 바람직한 양태이다.

[0044] 폴리우레탄분자의 구조에 있어서 난연성 향상에 기여하는 이소시아누레이트 결합을 형성하는 촉매의 사용도 바람직하고, 예를 들면 초산칼륨, 옥틸산칼륨이 예시될 수 있다. 상술의 제3급 아민 촉매 중에도 이소시아누레이트 환형성 반응도 촉진하는 것이 있다. 이소시아누레이트 결합 생성을 촉진하는 촉매와 우레탄 결합 생성을 촉진하는 촉매를 병용하여도 상관없다.

[0045] 정포제로서는 경질 폴리우레탄폼용의 공지의 정포제가 제한 없이 사용가능하다. 정포제로서는, 통상 폴리디메틸실록산 및 폴리디메틸실록산과 폴리알킬렌옥사이드의 그라프트공중합체 또는 블록공중합체가 사용된다. 폴리알킬렌옥사이드로서는, 평균분자량이 5000~8000의 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 랜덤공중합체 또는 블록공중합체가 사용된다.

[0046] 본 발명의 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물에는, 당업자에게 주지의 난연제, 착색제, 산화방지제, 스코치(scorch)방지제 등이 사용가능하다.

[0047] 난연제로서는, 할로겐함유 화합물, 유기인산에스테르류, 삼산화안티몬, 수산화알루미늄 등의 금속 화합물이 예시된다.

[0048] 이들 난연제는, 예를 들면 유기인산에스테르는 과잉으로 첨가하면 얻어진 경질 폴리우레탄폼의 물리적 특성이 저하하는 것이 있기도 하고, 또한 3산화안티몬 등의 금속 화합물 분말을 과잉으로 첨가하면 폼의 발포거동에 영향이 나타나는 등의 문제를 발생할 경우가 있기도 하여서, 이것의 첨가량은 관련 문제를 발생시키지 않는 범위로 제한된다.

[0049] 본 발명의 경질 폴리우레탄폼에는, 필요에 부응하여 가소제를 사용하는 것이 적합하다. 관련 가소제도 난연성에 기여하는 것인 것이 바람직하고, 인산의 할로겐화알킬에스테르, 알킬인산에스테르 또는 아릴인산에스테르, 포스폰산에스테르 등이 사용가능하고, 구체적으로는 트리스(2-클로로에틸)포스페이트 (CLP, 大八化學製), 트리스(β-클로로프로필)포스페이트(TMCPP, 大八化學製), 트리부톡시에틸포스페이트(TBXP, 大八化學製), 트리부틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 크레질페닐포스페이트, 디메틸메틸포스포네이트 등이 예시될 수 있으며, 이것들 중의 1종 이상이 사용가능하다. 가소제의 첨가량은 포리올 성분 100중량부에 대하여 5~30중량부인 것이 바람직하다. 이 범위를 초과하면 가소화 효과가 충분하게 얻어지지 않게 되고, 폼의 물리 특성이 저하하는 등의 문제가 생기는 경우가 발생한다.

[0050] 포리올 조성물과 혼합, 반응하여 경질 폴리우레탄폼을 형성하는 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 취급의 용이성, 반응의 속도, 얻어진 경질 폴리우레탄폼의 물리특성이 우수한 점, 저 코스트인 것 등 때문에, 액상 MDI를 사용한다. 액상 MDI로서는, 크루드(粗製) MDI(c-MDI)(44V-10, 44V-20 등 (住友바이엘우레탄社製)), 우레톤이민함유MDI(밀리오네이트MTL; 日本폴리우레탄工業製) 등이 사용된다. 이들의 폴리이소시아네이트 화합물 중에서도, 형성된 경질 폴리우레탄폼의 기계적 강도 등의 물리적 특성이 우수하고, 게다가 낮은 가격이라는 점에서 크루드(粗製) MDI의 사용이 특히 바람직하다.

[0051] 액상MDI에 부가하여, 다른 폴리이소시아네이트 화합물을 병용하여도 좋다. 관련 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 폴리우레탄의 기술분야에 있어서 주지의 디 또는 폴리이소시아네이트 화합물이 제한 없이 사용가능하다.

[0052] 본 발명의 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물은, 슬래브 스톡폼, 샌드위치패널 등의 연속생산된 경질 폴리우레탄폼, 사출성형된 경질 폴리우레탄폼 샌드위치패널, 스프레이폼 등의 제조에 사용가능하다.

실 시 예

[0053] 이하, 본 발명의 구성과 효과를 구체적으로 보여주는 실시예 등에 대하여 설명한다.

[0054] 포리올 조성물의 구성재료는 표 1에 나타냈다.

표 1

성분		공급처	내용
포리올	A	東邦理化	프탈산계 폴리에스테르포리올 (OH가=250)
	B	三井武田케미칼	에틸렌디아민계 폴리에테르포리올 (OH가=760)
	C	旭硝子	에틸렌디아민계 폴리에테르포리올 (OH가=450)
	D	旭硝子	비스페놀A계 폴리에테르포리올 (OH가=280)
정포제	SH-193	도레이다우·코닝·실리콘	실리콘계 계면활성제
난연제	TMCPP	大八化學工業	인산에스테르계 난연제
촉매	펠켓트9540	펠론 社	옥틴산칼륨
	Dabco-33LV	에어프로덕트재팬	아민계 촉매 (트리에틸렌디아민33% DPG용액)
이소시아네이트	44V-20	住化바이엘우레탄	粗製 MDI(NCO=31.0wt%)

[0055]

[0056] 포리올 조성물의 조성 및 발포제 조성물의 첨가량(중량비)는, 표 2~4에 기재하였다. 발포제 조성물의 첨가량은, 프리 발포시의 경질 폴리우레탄폼의 밀도가 25kg/m³로 되도록 조정한다. 발포제 조성물은, 발포제인 HFC-245fa, HFC-365mfc, HFE-254pc에 발포제의 증기압을 저하시키는 첨가제인 카르비톨아세테이트(CAc)를 미리

첨가한 것이다.

[0057] 경질 폴리우레탄폼은, 통상의 방법에 의해 제조하였다. 즉 표 1에 기재한 조성에 있어서, 이소시아네이트 성분을 제외한 성분과 발포제 조성물을 혼합 교반하여 포리올 조성물을 조정하고, 20℃로 온도조정하고, 다음에 20℃로 온도 조정한 포리올 성분과 이소시아네이트 성분을 소정비율로 혼합 교반하고, 발포 경화시켜 경질 폴리우레탄폼을 얻었다.

[0058] 〈평가〉

[0059] (증기압평가)

[0060] 소정배합비율로 조정한 포리올 조성물 원액을 100ml용량의 SUS제 용기에 50g 주입하고, 용기를 완전히 밀폐상태로 하여 액체 질소에 의해서 동결 탈기한 후, 40℃의 항온조에서 정치하고, 절대증기압P을 측정하였다. 감압율은 이하의 식에 의해 계산하였다. PO는, 발포제가 245fa만(비교예 2)의 증기압이다.

[0061] 감압률(%)=100(PO-P)/PO

[0062] (압축강도)

[0063] 용기중에서 자유발포된 폼으로부터 50mm × 50mm × 50mm의 입방체를 잘라 내고, JIS A 9511 (발포플라스틱 보온재)에 준거하여 측정하였다.

[0064] (치수안정성)

[0065] 용기 중에서 자유발포된 폼으로부터 100mm × 100mm × 100mm의 입방체를 잘라 내고, -30℃의 분위기하에 24시간 방치해서 치수변화량을 측정하였다. 평가결과는 치수변화율(Δ%)로서 표시하였다.

[0066] (접착성)

[0067] 그라프트지(紙) 면재(面材)의 상부에 자유발포된 폼을 작성하고, 폼과 접착되어 있는 면재를 이면으로부터 폭 5cm의 절개 홈을 낸 끝을 잡아떼되, 바네저울을 사용하여 잡아당겨서 접착강도(gf/5cm)를 측정하였다.

[0068] (기포 안정성)

[0069] 용기 중에서 자유발포된 폼을 눈으로 보아 관찰하였다. 평가결과를 이하의 기준에 의해 표시한다.

[0070] ○: 셀이 균일하게 촘촘하고, HCFC-141b 발포제품과 동등하다.

[0071] △: 셀의 거침이 있고, HCFC-141b 발포제품 보다 약간 떨어진다.

[0072] ×: 셀의 거침이 심하고, 발포불량이다.

[0073] 〈평가결과〉

[0074] 평가결과는, 표 2~4의 하단에 표시하였다. 표 2에 나타낸 발포제 조성물은, HFC-245fa와 증기압 저하제인 CAc를 미리 혼합한 조성물이고, 표 3에 도시한 발포제 조성물은, HFC-245fa, HFC-356mfa 및 CAc의 3성분, 표 4에 나타낸 발포제 조성물은, HFC-245fa, HFE-254pc 및 CAc를 미리 혼합한 3성분으로 된 조성물이다. 이들 표의 결과로부터, 본 발명의 발포제 조성물로 하는 것에 의해서, 발포제의 증기압이 크게 저하하고, 종래의 HCFC-141b를 사용한 포리올 조성물과 동등하게 취급하는 것이 가능하게 됨과 함께, 면재와의 접착성, 기포 안정성도 개선된 것으로 되었다. 다만, 비교예에 있어서는, 이하의 지식이 습득되었다. 치수 안정성에 있어서는, HCFC-141b를 발포제로서 사용한 폼이 -17.0%이고, 이것을 기준으로 하여 판단하였다.

[0075] a) HFC-245fa/CAc가 55/45인 경우에는, CAc가 지나치게 많아지는 결과, 치수 안정성이 HCFC-141b를 발포제로서 사용한 폼 보다 저하하고 있다(비교예 3).

[0076] b) HFC-245fa/HFC-365mfc가 50/50의 경우(비교예 4), HFC-245fa/HFE-254pc가 40/60의 경우(비교예 7)는, HFC-365mfc 또는 HFE-254pc의 첨가량이 지나치게 많아진 결과, 치수 안정성이 HCFC-1451b를 발포제로서 사용한 폼 보다 저하하고 있다.

[0077] c) 발포제 조성물이 본 발명의 범위 내에 있어도, 포리올 화합물 전량 중의 제3급 아미노기에 기인한 질소농도가 0.5wt% 미만의 경우는, 기포 안정성이 저하하고, 면재와의 접착강도도 저하한다(비교예 5,8). 제3급 아미노기에 기인한 질소농도가 9wt%를 초과하면, 얻어진 경질 폴리우레탄폼의 치수 안정성이 저하한다(비교예 6,9).

표 2

		실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	3
폴리올 화합물	A	45	45	45	50	50	50
	B	45	45	45	40	40	40
	C						
	D	10	10	10	10	10	10
발포제	HFC-245fa	50.0	55.0	59.0		50.0	62.0
	HFC-365mfc						
	HCFC-141b				46.0		
증기압 저하제	CAc	5.6	14.3	25.3	-	-	50.7
촉매	펠론9540	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Dabco-33LV	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
난연제	TMCPP	15	15	15	15	15	15
정포제	SH-193	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
폴리올화합물중의 N(wt%)		4.3	4.3	4.3	3.8	3.8	3.8
[HFC전량]/[CAc]		90/10	80/20	70/30	-	100/0	55/45
증기압 평가결과	절대증기압(40℃에서의 kPa)	186	177	165		203	158
	감압률(%)	8	13	19		0	21
폼평가 결과	치수 안정성 (Δ%)	-1.1	-3.4	-7.4	-17.0	-2.0	-21.3
	압축강도(kPa)	162	157	156	145	186	139
	접착강도 (gf/5cm)	1600	1500	1550	1800	400	1500
	기포안정성	○~△	○	○	○	×	○

[0078]

표 3

		실시예					비교예		
		4	5	6	7	8	4	5	6
폴리올 화합물	A	60	60	50	45	15	45	73	
	B	20	20	40	45	85	45		100
	C							7	
	D	20	20	10	10		10	20	
발포제	HFC-245fa	40.0	49.9	38.0	32.4	43.2	27.5	43.0	43.0
	HFC-365mfc	10.0	12.5	16.2	21.6	10.8	27.5	10.8	10.8
	HCFC-141b								
증기압저하제	CAc	5.6	41.6	6.0	6.0	13.5	6.1	13.5	13.5
촉매	펠론9540	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Dabco-33LV	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
난연제	TMCPP	15	15	15	15	15	15	15	15
정포제	SH-193	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
폴리올화합물중의 N(wt%)		1.9	1.9	3.8	4.3	8.2	4.3	0.4	10.0
[HFC-245fa]/[HFC-365mfc]		80/20	80/20	70/30	60/40	80/20	50/50	80/20	80/20
[HFC전량]/[CAc]		90/10	60/40	90/10	90/10	80/20	90/10	80/20	80/20
증기압 평가결과	절대증기압(40℃에서의 kPa)	165	134	155	156	158	148	168	159
	감압률(%)	18	34	24	24	21	27	17	21
폼평가 결과	치수안정성 (Δ%)	-1.9	-10.9	-7.2	-10.6	-16.3	-20.6	-11.0	-25.6
	압축강도(kPa)	161	146	179	171	151	137	174	132
	접착강도 (gf/5cm)	1200	1350	1200	1000	1700	800	500	1750
	기포안정성	○	○	○	○	○	△	×	○

[0079]

표 4

		실시예							비교예		
		9	10	11	12	13	14	15	7	8	9
폴리올 화합물	A	45	45	45	60	60	50	50	50	73	
	B	45	45	45	20	20	40	40	40		100
	C									7	
	D	10	10	10	20	20	10	10	10	20	
발포제	HFC-245fa	48.6	50.0	40.0	35.0	38.0	30.0	25.0	20.0	40.0	40.0
	HFC-254pc	5.4	5.6	10.0	15.0	16.0	20.0	25.0	30.0	10.0	10.0
	HCFC-141b										
증기압 저하제 CAc		6.0	23.8	12.0	5.6	23.0	5.6	5.6	5.6	12.0	12.0
촉매	펠론9540	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Dabco-33LV	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
난연제 TMCPP		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
정포제 SH-193		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
포리올화합물중의 N(wt%)		4.3	4.3	4.3	1.9	1.9	3.8	3.8	3.8	0.4	10.0
[HFC-245fa]/[HFC-254pc]		90/10	90/10	80/20	70/30	70/30	60/40	50/50	40/60	80/20	80/20
[HFC-245fa+HFC-254pc]/[CAc]		90/10	70/30	80/20	90/10	70/30	90/10	90/10	90/10	80/20	80/20
증기압 평가 결과	절대증기압(40℃에서의kPa)	178	162	159	167	148	153	147	139	160	158
	감압률(%)	13	20	22	18	27	25	28	32	21	22
폼 평가 결과	치수안정성(Δ%)	-1.5	-2.2	-3.2	-5.4	-10.4	-17.0	-17.0	-22.8	-11.0	-26.3
	압축강도(kPa)	183	181	180	194	152	178	162	135	170	146
	접착강도(gf/5cm)	1200	1500	1300	1100	1300	1000	1000	1200	600	1750
	기포 안정성	○~△	○	○~△	○~△	○~△	△	△	△	×	○

[0080]

산업상 이용 가능성

[0081] 이상에 설명한 바와 같이, 본 발명의 구성에 의하면, 발포제로서 HFC-245fa를 사용하고, 그의 증기압을 억제한 경질 폴리우레탄폼용 포리올 조성물 및 경질 폴리우레탄폼의 제조방법을 제공하는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명의 산업상의 의의는 크다.