



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08J 9/14 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년12월14일 10-0657452 2006년12월07일
--------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호	10-2002-7007243	(65) 공개번호	10-2002-0070311
(22) 출원일자	2002년06월07일	(43) 공개일자	2002년09월05일
심사청구일자	2005년12월02일		
번역문 제출일자	2002년06월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/012157	(87) 국제공개번호	WO 2001/44352
국제출원일자	2000년12월04일	국제공개일자	2001년06월21일

(81) 지정국

국내특허 : 그라나다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	19960779.6	1999년12월16일	독일(DE)
	10028226.1	2000년06월07일	독일(DE)

(73) 특허권자

바이엘 악티엔게젤샤프트  
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

아이젠,노르베르트  
독일50999쾰른울메날레59아

자이들리츠,다니엘  
독일51503뢰스라트암브룬넨13

(74) 대리인                      장수길  
                                         김영

심사관 : 김수미

전체 청구항 수 : 총 10 항

**(54) 연질 내지 반경질 폴리우레탄 인테그랄 발포재의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 플루오로알칸으로 이루어진 불연소성 혼합물을 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄 (R 365mfc)을 함유하는 물리적 발포제로서 사용하는, 특정한 정도의 치밀한 연부 및 뚜렷하게 보다 부드러운 셀 코어가 있는 연질 내지 반경질 폴리우레탄 성형체, 즉 인테그랄 발포재의 제조 방법에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄 및 1종 이상의 또다른 플루오로알칸을 포함하는 발포제 혼합물 및 물의 존재 하에

- a) 유기 및(또는) 변형 유기 폴리이소시아네이트 및(또는) 폴리이소시아네이트 예비중합체를,
- b) OH가가 20 내지 200이고 관능가가 2 내지 6인 폴리올 성분 1종 이상,
- c) 임의로는 OH가가 201 내지 899이고 관능가가 2 내지 3인 폴리올 성분, 및
- d) OH가 또는 아민가가 600 내지 1,850이고 관능가가 2 내지 4인 사슬 연장 성분 1종 이상, 및
- e) 임의로는 그 자체로 공지된 첨가제, 활성화제 및(또는) 안정제와 반응시키는, 치밀한 연부 대역 및 연질 셀 코어가 있는 연질 내지 반경질 폴리우레탄 성형품의 제조 방법.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 발포제 혼합물이 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 포함하는 것인 방법.

**청구항 3.**

제2항에 있어서, 발포제 혼합물 중의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄의 함량이 5 내지 10 몰%인 방법.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 발포제 혼합물이 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 포함하는 것인 방법.

**청구항 5.**

제4항에 있어서, 발포제 혼합물 중의 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판의 함량이 5 내지 60 몰%인 방법.

#### 청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올 성분 b) 및 c) 양의 합계를 기준으로 하여 3 내지 20 중량%의 성분 d)를 사용하는 방법.

#### 청구항 7.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 글리콜을 성분 d)로서 사용하는 방법.

#### 청구항 8.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 디에틸톨루일렌디아민 이성질체를 성분 d)로서 사용하는 방법.

#### 청구항 9.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 벌크 밀도 150 내지 900 kg/m<sup>3</sup>의 성형품.

#### 청구항 10.

제9항의 성형품을 포함함을 특징으로 하는 자전거 새들, 안전 밸브, 팔걸이, 머리 받침, 핸들 덮개, 오토바이 좌석 또는 치료 의자.

#### 명세서

#### 실시예

<원료에 대한 설명>

#### 폴리올

폴리올 1: 출발 분자인 프로필렌 글리콜에 프로필렌 옥사이드 80 중량% 및 에틸렌 옥사이드 20 중량%를 첨가함으로써 제조된, OH가가 29이고 주로 1차 OH기가 있는 폴리에테르-폴리올.

폴리올 2: 출발 분자인 트리메틸올프로판에 프로필렌 옥사이드 80 중량% 및 에틸렌 옥사이드 20 중량%를 첨가하고, 스티렌/아크릴로니트릴을 20% 정도 그래프팅시킴으로써 제조된, OH가가 28이고 주로 1차 OH기가 있는 폴리에테르-폴리올.

폴리올 3: 출발 분자인 트리메틸올프로판에 프로필렌 옥사이드 87 중량% 및 에틸렌 옥사이드 13 중량%를 첨가함으로써 제조된, OH가가 35이고 주로 1차 OH기가 있는 폴리에테르-폴리올.

#### 폴리이소시아네이트

아닐린/포름알데히드 축합물의 포스젠화에 의해 수득되고 이소시아네이트 함량이 30 중량%인 디페닐메탄 계열의 폴리이소시아네이트 혼합물, 즉 디이소시아네이토디페닐메탄 80 중량%와 고리수가 보다 많은 동족체 20 중량%를 출발 분자인 프로필렌 글리콜에 프로필렌 옥사이드를 첨가함으로써 제조된 OH가가 500인 폴리에테르와 반응시킴으로써 제조된 이소시아네이트 함량 28 중량%의 폴리이소시아네이트 예비중합체.

발포제

약어	화학명	분자량	비점 (°C)
R134a <sup>1</sup>	1, 1, 1, 2-테트라플루오로에탄	102	-26.5
R245fa <sup>1</sup>	1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로판	134	15
R356mf fm <sup>1</sup>	1, 1, 1, 4, 4, 4-헥사플루오로부탄	166	24.6
R365mfc	1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로부탄	148	40
R365mfc/R134a (93:7) <sup>1</sup>	1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로부탄/1, 1, 1, 2-테트라플루오로에탄	145**	20
R365mfc/R245fa (50:50) <sup>1</sup>	1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로부탄/1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로판	141**	24
R365mfc/R245fa (95:5) <sup>1</sup>	1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로부탄/1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로판	147.3**	37
n-펜탄		72	36
i-헥산		86	61

\*\* 평균 분자량  
<sup>1</sup> DIN 51755 part 2에 따른 인화점이 없음

시험 시편의 제조

하기의 원료 혼합물을 폴리우레탄의 기계적 가공에서의 통상적인 방식으로 40°C로 가열된 190 x 155 x 20 mm 크기의 시트 금형에 도입하고, 250 kg/m<sup>3</sup>으로 압축하고 10분 후 금형으로부터 제거한다. 원료의 온도는 25°C이다.

폴리올 조성

폴리올 1: 40.0 중량부

폴리올 2: 35.0 중량부

폴리올 3: 30.0 중량부

에틸렌 글리콜: 9.0 중량부

물: 0.1 중량부

실리콘 안정제(SH 205, 위트코 서팩턴츠 게엠베하(Witco Surfactants GmbH, 독일 테-36396 스타인아우 소재)): 0.3 중량부

활성제(다브코(DABCO 등록상표) 33LV, 에어 프로덕츠 게엠베하(Air Products GmbH, 독일 테-45527 하틴겐 소재)) 0.35 중량부

시험 시편의 배합

폴리올 조성물 A: 100 중량부

이소시아네이트 A: 48 중량부

발포제: 표 1 참조

**[표 1]**  
실시에 1 내지 8

실시에	발포제	중량부	압축 강도 [KPa]	경도 [쇼어 A]	인테그랄 구조 지수
1	R 134a	3.5 <sup>#</sup>	80	42	1.90
2	R 356mffm	13.5	70	41	1.71
3	R 245fa	11	63	50	1.26
<b>4(본 발명)</b>	<b>R 365mfc/R 134a (93:7)</b>	<b>12</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>0.75</b>
<b>5(본 발명)</b>	<b>R 365mfc/R 245fa (50:50)</b>	<b>12</b>	<b>43</b>	<b>60</b>	<b>0.71</b>
<b>6(본 발명)</b>	<b>R 365mfc/R 245fa (95:5)</b>	<b>12</b>	<b>42</b>	<b>60</b>	<b>0.70</b>
7*	R 365mfc	12	41	60	0.68
8*	n-펜탄	6	51	60	0.85
9*	i-헥산	7	42	59	0.71

\* 연소성  
(본 발명) 본 발명에 따른 실시예  
# 폴리올 성분 중에 발포제가 용해될 수 있는 최대 양

인테그랄 발포제의 특성 프로파일은 특히 표면 경도 (쇼어 A로 측정) 및 압축 강도로 결정한다. 전반적인 벌크 밀도와 비교하여 낮은 압축 강도와 견비할 수 있는 표면 경도 (연부 영역에서의 높은 벌크 밀도)가 높을수록 유리하다. 따라서, 압축 강도 및 표면 경도의 상관 인자인 인테그랄 구조 지수는 인테그랄 구조를 평가하는 척도로서 사용될 수 있다. 이 상관 인자의 수치가 낮을수록, 인테그랄 구조는 보다 양호하다.

상기 지수는 실시예에서 나타난 바와 같이 발포제의 선택에 크게 좌우된다. 본 발명에 따른 발포제 혼합물로 수득되는 상관 인자 (실시예 4 내지 6)는 R 134a, R 245fa 또는 R 356mffm을 사용하였을 경우보다 상당히 낮으며, 알칸으로 발포시킨 계의 상관 인자와 유사하다. 또한, 발포제 혼합물은 알칸 또는 순수한 R 365mfc와 대조적으로 연소성이 아니다.