(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/00

(45) 공고일자 1999년04월01일
(11) 등록번호 특0173981
(24) 등록일자 1998년11월03일

(21) 출원번호 특1990-015963
(22) 출원일자 1990년10월06일
(65) 공개번호 특1991-007994
(43) 공개일자 1991년05월30일

(30) 우선권주장 P39 33 335.3 1989년10월06일 독일(DE)
(73) 특허권자 바스프악티엔게젤샤프트 방에르트 바르츠
독일연방공화국 데-6700 루드빅샤펜
(72) 발명자 오토 폴케르트
독일연방공화국 6719 바이젠하임 임 아이어르탈 10
(74) 대리인 남상선

심사관 : 김지수

(54) 열전도율이 낮은 경질 폴리우레탄 포움의 제조방법 및 이를 사용하는 방법

요약

본 발명은

a) 유기 및/또는 변성 유기 폴리이소아네이트,

b) 두 개 이상의 반응성 수소원자를 갖는 하나 이상의 고분자량 화합물, 임의의

c) 저분자량 사슬 증량제 및/또는 가교제를

d) 발포제로서

d1) 시클로펜탄 또는

d2) d2i) 시클로펜탄, 및/또는 시클로헥산, 및

d2ii) 알칸, C_4 이하의 시클로알칸, 디알킬에테로, 시클로알킬렌 에테로 및 플루오로알칸으로 이루어진 그룹으로부터 선택되며 바람직하게는 35℃ 이하의 비점을 갖는 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산과 함께 균일하게 혼합되는 하나 이상의 화합물을 임의로 물과 배합하여 이루어진 혼합물,

e) 촉매, 및 임의의

f) 보조제 및/또는 첨가제의 존재하에서 반응시켜 이루어진 낮은 열전도율을 갖는 폴리우레탄 경질 포움의 제조방법에 관한 것이다.

폴리우레탄 경질 포움은 저온 응용산업에 사용되고 가열 및 복합제품에서의 절연재료로 사용된다.

명세서

[발명의 명칭]

열 전도율이 낮은 경질 폴리우레탄 포움의 제조 방법 및 이를 사용하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 발포제로서 시클로펜탄, 또는 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산의 혼합물, 및 알칸, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로알칸, 디알킬에테르, 시클로알킬렌 에테르 및 플루오로알칸으로 이루어진 군으로부터 선택되고 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산과 더불어 균일한 혼합물을 형성하는 35℃미만의 비점을 갖는 하나 이상의 화합물, 및 만일 필요하다면 물의 존재하에서 통상적인 출발 성분들로부터 경질 폴리우레탄(이후에는 PU로 약칭함)포움을 제조하는 방법 및 상기 경질 PU 포움을 냉동장치 또는 가열 장치에서의 포움 충전 캐버티에 사용하고 복합 구성 요소에서의 절연 재료로서 사용하는 방법에 관한 것이다.

경질 PU 포움 및 경질 또는 탄성 재료, 예컨대 종이, 플라스틱 필름, 금속 시이트, 글라스 매팅, 칩 보오드의 하나 이상의 외부층으로 구성된 복합 또는 샌드위치(sandwich)요소의 생산에서 특히 절연 재료로서 경질 PU포움을 사용하여 가전 제품, 예컨대 냉동 장치, 즉 냉장고 또는 냉장고, 또는 온수 저장 탱크에서의 캐버티를 포움 충전하는 것이 알려져 있다. 상기 목적에 있어서, 포움에서의 결함부위를 제거하기 위해, 상기 발포가능한 PU반응 혼합물은 짧은 시간내에 절연하고자 하는 캐버티내로 주입해야만 한다. 일반적으로, 상기 유형의 포움 충전 제품은 저압 장치 또는 바람직하게는 고압 자치를 사용하여 수행한다.

공지된 바와 같이, 상기 목적에 적당한 열 및 저온 절연 경질 PU 포움은 일반적으로 저분자량 사슬 증량제 및/또는 가교제와 발포자, 촉매 및, 만일 필요하다면 보조제 및/또는 첨가제의 존재하에서, 유기 폴리이소시아네이트를 2개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 고분자량 화합물, 바람직하게는

폴리에스테르폴리올 및/또는 폴리에테르폴리올과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 만일 적당한 출발 성분들이 선택되었다면, 낮은 열 전도율 및 우수한 물리적 특성을 갖는 경질 PU 포움이 수득될 수 있다.

경질 PU 포움의 제조 및 이들을 복합 구성 요소에서의 외부 층 또는 바람직하게는 코어 층으로 사용하는 방법 및 냉동 및 가열 장치에서의 절연층으로 사용하는 방법은 예컨대 참고문헌에 공지되어있다 [참고문헌; Polyurethane, Kunststoff-Handbuch, Volume 7, 1st Edition, 1966, edited by Dr, R, Vieweg and Dr. A.Hochtlen, and 2nd Edition, 1983, edited by Dr, Gunter Oertel, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna].

열 및 저온 절연 경질 PU 포움을 제조하는 데에 사용된 발포제로는 다량의 클로로플루오로알칸, 바람직하게는 트리클로로플루오로메탄을 들 수 있다. 상기 발포 기체들은 성층권에서의 오존층 파괴에 관여하는 것으로 예상되므로, 이들의 유일한 단점은 환경을 오염시키는 것이다.

상기 트리클로로플루오로메탄 외에도, 다른 물리적 발포제가 경질 PU 포움을 제조하는데에 사용된다. DE-C-1 045 644 (US 3,391,053)에 제시된 특정 예로는 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 기체상 탄화수소, 예컨대 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판과 프로필렌, 및 할로겐화 탄화수소, 예를 들어 클로로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 디클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 크로로에탄, 디클로로테트라플루오로에탄, 옥타플루오로시클로부탄과 헥사플루오로프로판이고; 벨기에 특허 제 596 608 호의 공개 공보에 기재된 예로는 할로알칸, 예를 들어 1,1-디플루오로-2, 2-디클로로에탄, 1,2-디플루오로-1, 2-디클로로에탄, 1,1-디클로로에탄, 1-플루오로-1, 2-디클로로에탄, 1-플루오로-2, 2-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 트리클로로에탄, 테트라크로로에탄, 1-플루오로-1,2,2-트리클로로에탄, 1-브로모에탄과 1,1,2-트리플루오로-2-클로로에탄이고 PCT출원 째 89/00594 호에 기재된 1,1,1-트리클로로에탄이며, 이는 다른 발포제와 함께 혼합물로서 사용된다.

상기 발포제는 최소한 몇몇의 경우에는 독성이 있고, 이들의 비점으로 인해 트리클로로플루오로메탄에 비해 PU 포움의 전재시 좀더 낮은 기체수득율이 얻어지고, 경질 PU 포움에서의 낮은 절연효과를 제공하고/거나 포움의 수축을 야기시키고, 그리고 심지어는 전개 동안에 사기 포움 코어에서의 캐버티를 형성시키거나 포움을 부분적으로 붕괴시킨다는 단점을 갖는다.

특히 포화 및 불포화 탄화수소, 및 이중에서도 특히 폴리스티렌을 발포시키는 데에 적합한 n-펜탄은 과도하게 높은 열 전도율을 가져서, 경질 PU 포움에 필요한 절연 특성을 제공할 수 없다. 따라서, 예컨대 n-펜탄의 열 전도율은 25℃에서 150.10^{-4}W/m.K이면 n-부탄의 열전도율은 25℃에서 심지어는 163.10^{-4}W/m.K 보다 더 높다.

언급할 수 있는 또다른 발포제로는 이산화탄소를 들 수 있는데, 이는 GB-A-2, 116, 574 호에 따라서, 경질 PU 포움을 제조하기 위해 초대기압하에서 하나 이상의 출발 성분 중에 용해될 수 있고, 카르밤산염 및 탄산염과 같은 염, 예를 들어 탄산 암모늄 또는 중탄산염으로부터 열적으로 제거될 수 있거나 이소시아네트와 물의 반응시 형성되어 우레아기를 형성한다. 고형물 또는 압축 기체상 이산화탄소의 취급과 관련된 공지된 가공 처리 문제점외에도, 상기 방법에 따라 제조된 경질 PU 포움은, 이산화탄소의 높은 확산 속도에 기인하여 상기 이산화탄소가 PU 포움의 매트릭스를 통해 매우 재빨리 확산된다는 심각한 단점을 갖는다. 그외에도, 이산화탄소는 25℃에서 164.10^{-4}W/m.K의 열전도율, 즉 n-부탄과 거의 같은 수준의 열전도율 및 지금까지 사용된 트리클로로플루오로메탄에 비해 약 85% 덜 좋은 수준의 열전도율을 갖는다.

본 발명의 목적은 열전도율이 낮은 경질 폴리우레탄 포움을 제조하기 위한 것이다. 상기 목적을 위해, 상기에서 언급된 단점, 특히 환경적인 문제점 및 경질 PU 포움 중에서의 발포제 또는 그의 제조시에 사용된 발포제의 독성은 가능한한 제거되거나 최소한 실제상 감소되어야만 한다. 경질 PU 포움은 냉동 및 온수 저장 장치에서의 포움 충전 캐버티에 대해 적합해야하며 복합 구성 요소에서의 중간층으로서 적합해야만 한다.

본 발명자들은, 놀랍게도 상기 목적이 필요한 경우 물과 함께 발포제로서 시클로펜탄을 사용하거나, 또는 시클로펜탄 또는 시클로헥산과 이들 시클로알칸과 함께 균일한 혼합물을 형성하는 다른 저비점 화합물의 혼합물을 사용하여 달성된다는 것을 발견하게 되었다.

따라서, 본 발명은

a) 유기 및/또는 개질된 유기 폴리이소시아네이트,

b) 두 개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 고분자량 화합물 및, 만일 필요하다면

c) 저분자량 사슬 중량제 및/도는 가교제를

d) 발포제,

e) 촉매 및, 만일 필요하다면

f) 보조제 및/또는 첨가제의 존재하에서 반응시켜서 열전도율이 낮은 경질 PU 포움을 제조하는 방법에 있어서,

발포제(d)로서,

d1) 시클로펜탄 또는

d2) d2i) 시클로펜탄, 시클로헥산 또는 이들은 혼합물, 및

d2ii) 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산과 함께 균일한 혼합물을 형성하며 바람직하게는 35℃ 미만의 비점을 갖는 하나 이상의 저비점 화합물을 함유하거나 바람직하게는 포함하는 혼합물을 사용하는 것을 포함

하는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 경질 PU 포움을 제조하는 방법의 특정 구체예를 제공하며, 본 발명에 따라 제조된 경질 PU 포움을 복합 구성요소에서의 중간층 및 포움 충전용 캐버티, 바람직하게는 냉동 장치 케이싱 또는 가열 구성 요소에서의 포움 충전 캐버티로서 사용하는 방법을 제공한다.

발포제 혼합물의 비점을 낮추기 위해 시클로펜탄, 또는 시클로펜탄과 시클로헥산의 혼합물 또는 상기 시클로알칸과 다른 저비점 발포제의 혼합물(이는 소량으로 사용됨)의 혼합물을 사용하면 열전도율이 낮은 경질 PU 포움이 얻어진다. 또한, 본 발명에 따라 사용될 수 있는 시클로알칸은 비교가능한 분자량을 갖는 유기화합물에 비해 약 105.10^{-4}W/m.K의 낮은 열전도율을 가지며 PU 매트릭스 중에서 매우 낮은 용해도를 가지므로, 경질 PU 포움으로부터의 침투율이 매우 낮아진다는 잇점이 있다. 또다른 잇점으로는 냉동 장치에서의 외부층으로서 통상적으로 사용된 프라스틱 재료, 특히 고충격 폴리스티렌과 경질 PU 포움의 우수한 적합성을 들 수 있다. 상기 플라스틱은 시클로알칸에 대해 매우 안정하기 때문에, 프라스틱 외부층에서의 환경적인 응력 균일이 실질적 완전히 제거될 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 경질 PU 포움이 추가의 가공 처리 동안 외부층에 제공되거나 제형이 포움 충전 캐버티에 사용되기 때문에, 시클로알칸의 연소성에 의해 야기되는 단점이 본질적으로 제거되어 연소성의 문제는 무시 할 수 있다.

상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 경질 PU 포움의 제조를 위해서는 발포제외에도 하기의 통상적인 출발 성분들이 사용될 수 있다 :

a) 적당한 유기 폴리이소시아네이트로는 통상적인 지방족, 지환족, 아르지방족(araliphatic) 및, 바람직하게는 방향족 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 예로서 하기의 물질을 언급할 수 있다.

알킬렌기가 C_4-C_{12}인 알킬렌 디이소시아네이트, 예컨대 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2-에틸테라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트와 바람직하게는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트; 지환족 디이소시아네이트, 예컨대 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트와 상기 이성질체의 임의의 원하는 혼합물, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔디이소시아네이트와 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트와 상응하는 이성질체 혼합물, 및 바람직하게는 방향족 디이소시아네이트와 폴리이소시아네이트, 예를 들어 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트와 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2-디페닐메탄 디이소시아네이트와 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'- 2,4'- 및 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트, 4,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트 (미정제 MDI), 및 미정제 MDI와 톨릴렌 디이소시아네이트의 혼합물을 들 수 있다. 유기 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트는 단독으로 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.

종종, 개질된 포리이소시아네이트, 즉 유기 디이소시아네이트 및/ 또는 폴리이소시아네이트의 부분적인 화학반응에 따라 수득된 생성물 역시 사용된다. 특정예로는 에스테로-, 우레아-,비우레트-,알로판네이트-,카르보디이미드-,이소시아누레이트- 및/또는 우레탄- 함유 디이소시아네이트 및/또는 폴리 디이소시아네이트를 들 수 있다. 각각의 예로는 총 중량을 기준으로하여 33.6 내지 15 중량%, 바람직하게는 31 내지 21 중량%의 NCO를 함유하는 우레탄 함유 유기 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 방향족 폴리이소시아네이트로서 예를 들어, 저분자량 디올, 트리올, 디알킬렌 글리콜, 트리알킬렌글리콜 또는 1500 이하의 분량을 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜에 의해 개질된 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트이며, 단독으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있는 디- 및 폴리옥시알킬렌 글리콜의 특정예로는 디에틸렌 클리콜, 폴리옥시에틸렌-, 폴리옥시프로필렌- 및 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 글리콜 또는 - 트리올을 들 수 있다. 또한 , 총 중량을 기준으로 하여 25 내지 89 중량%, 바람직하게는 21 내지 14 중량%의 NCO를 함유하며 폴리테르-폴리올 및/또는 바람직하게는 하기에 기술된 폴리에스테르-폴리올 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 2,4'-및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 또는 미정제 MDI로부터 제조된 NCO-함유 예비중합체 역시 적합하다. 또한, 총 중량을 기준으로하여 33.6 내지 15 중량%, 바람직하게는 31 내지 21 중량%의 NCO를 함유하며, 예컨대 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및/또는 2,4'- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 기본으로 하는 액체, 카르보디이미드 및/또는 이소시아투레이트 고리 함유 폴리이소시아네이트 역시 적당한 것으로 입증되었다.

상기 개질된 폴리이소시아네이트는 만일 필요하다면 서로 함께 혼합하거나 비개질 유기 폴리이소시아네이트, 예를 들어 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 미정제 MDI, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트와 함께 혼합할 수 있다.

특히, 적당한 유기 폴리이소시아네이트, 즉 경질 PU 포움을 제조하는데 바람직하게 사용된 것들은 톨릴렌 디이소시아네이트와 미정제 MDI의 혼합물 또는 33.6 내지 15 중량%의 NCO를 함유하는 개질된 우레탄 함유 유기 폴리이소시아네이트의 혼합물, 특히 톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체 혼합물 또는 미정제 MDI, 특히 30 내지 80 중량%, 바람직하게는30 내지 55 중량%의 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체 함유 미정제 MDI를 기본으로 하는 것들이다.

b) 두 개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 적당한 고분자량 화합물로는 2 내지 8개, 바람직하게는 3 내지 8개의 작용기 및 150 내지 850, 바람직하게는 350 내지 800의 히드록실가를 갖는 폴리히드록실 화합물이 바람직하다.

특정예로는 폴리티오에테르 폴리올, 폴리에테르아미드, 히드록실 함유 폴리아세탈, 히드록실 함유 지방족 폴리카르보네이트, 및 바람직하게는 폴리에스테르-폴리올 및 폴리에테르-폴리올을 들 수 있다. 상기

폴리히드록실화합물중 두 개 이상의 화합물의 혼합물이 상기 범위의 히드록실가를 갖는다면 이들 역시 사용될 수도 있다.

적당한 폴리에스테르-폴리올은 예컨대, C_2-C_{12}의 유기 디카르복실산, 바람직하게는 C_4-C_6 의 지방족 디카르복실산, 및 C_2-C_{12}, 바람직하게는 C_2-C_6의 다가알코올, 바람직하게는 디올로부터 제조할 수 있다. 적당한 디카르복실산의 예로는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산을 들 수 있다. 상기 디카르복실산들은 단독으로 및 서로 함께 혼합물로서 사용할수 있다. 상기 유리 디카르복실산들은 상응하는 디카르복실산 유도체, 예를 들어 C_1-C_4의 알코올과 카르복실산의 모노에스테르 또는 디에스테르, 또는 디카르복실산 무수물에 의해 대체될 수도 있다. 바람직한 것으로는 예컨대 20 내지 35 : 35 내지 50 : 20 내지 32 중량부의 혼합비로 숙신산, 글루타르산과 아디프산을 포함하는 디카르복실산 혼합물, 및 특히 아디프산을 들 수 있다. 이가 및 다가 알코올, 특히 디올의 예로는 에탄디올, 디에틸렌글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 글리세롤 및 트리메틸올프로판을 들 수 있다. 바람직한 것으로는 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올 또는 상기 디올중 두 개 이상의 화합물의 혼합물, 특히 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물이 제시된다. 또한, 락톤, 예를 들어 ε-카프로락톤, 또는 히드록시카르복실산, 예를 들어 ω-히드록시프로산으로부터 제조한 폴리에스테르-폴리올 역시 사용될 수 있다.

폴리에스테르- 폴리올은 원하는 산가, 유리하게는 10미만, 바람직하게는 2 미만의 산가에 이를 때 가지 대기압 또는 감압하에서 촉매 없이 또는, 바람직하게는 에스테르화 촉매의 존재하에서, 편리하게는 불활성 기체, 즉 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤 분위기하에서, 특히 150 내지 250℃, 바람직하게는 180내지 220℃의 용융물 중에서 유기, 예를 들어 방향족 또는 바람직하게는 지방족, 폴리카르복실산 및/또는 유도체를 다가 알코올과 중축합하여 제조할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 상기 에스테르화 혼합물은 80 내지 30, 바람직하게는 40내지 30의 산가에 이를때가지 상기에서 언급한 온도 및 대기압하에서 그리고 계속해서 500mbar 이하, 바람직하게는 50 내지 150mbar의 압력하에서 중축합된다. 적당한 에스테르화 촉매의 예로는 금속, 금속 산화물 또는 금속염 형태의 철, 카드뮴, 코발트, 납, 아연, 안티몬, 망간, 티탄 및 주석 촉매를 들 수 있다. 그러나, 중축합은 공비증류에 의한 축합 반응의 물을 제거하기 위해 상기 희석제 및/또는 비말 동반제, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤제의 존재하에서 액체상으로 수행될수도 있다.

폴레에스테르-폴리올은 유기 폴리카르복실산 및/또는 이것의 유도체를 다가 알코올과 1:1 내지 1.8, 바람직하게는 1:1.05내지 1.2의 몰비로 중축합하여 제조되는 것이 유리하다.

수득된 폴리에스테르-폴리올은 2 내지 3개의 작용기 및 150 내지 400, 특히 200 내지 300의 히드록실가를 갖는 것이 바람직하다.

그러나, 바람직한 폴리히드록실 화합물은 통상적인 방법에 따라, 예컨대 촉매로서 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 또는 알칼리금속 알콕시화물, 예컨대 메톡시화 나트륨, 에톡시화 나트륨, 에톡시화칼륨 또는 이소프로폭시화 칼륨을 사용하고 결합 형태 중에 2 내지 8개, 바람직하게는 3 내지 8개의 반응성 수소 원자를 함유하는 하나 이상의 개시제 분자를 사용하는 음이온성 중합 또는 촉매로서 루이스산, 예컨대 오염화 안티몬, 보론 플루오라이드 에테레이트, 그중에서도 특히 표백토를 사용하거 알킬렌기가 C_2-C_4 인 하나 이상의 알킬렌 옥사이드를 사용하는 양이온성 중합에 의해 제조된 폴리에테르-폴리올이다.

적당한 신화 알킬렌의 예로는 테트라히드로푸란, 1,3-프로필렌 옥사이드, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥사이드 스티렌 옥사이드, 및 바람직하게는 에틸렌 옥사이드와 1,2-프로필렌 옥사이드를 들 수 있다. 상기 알킬렌 옥사이드는 단독으로, 번갈아 연속적으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 적당한 개시제 분자의 예로는 물, 유기 디카르복실산, 예컨대 숙신산, 아디프산, 프탈산과 테레프탈산, 알킬기가 C_1-C_4 인 지방족 및 방향족 비치환 디아민 또는 N-모노-, N,N-, 또는 N,N'-디알킬로 치환된 디아민, 예컨대 비치환되거나 모노-또는 디알킬-치환된 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 1,3-프로필렌디아민, 1,3- 및 1,4-부틸렌디아민, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- 및 1,6-헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 2,3-, 2,4- 및 2,6-톨릴렌디아민과 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'- 디아미노 디페닐메탄을 들 수 있다.

다른 적당한 개시제 분자로는 알칸올아민, 예컨대 에탄올아민, 디에탄올아민, N-메틸- 및 N-에틸에탄올아민, N-메틸- 및 N-에틸디엔탄올아민 및 트리에탄올아민과 암모니아를 들 수 있다. 바람직한 것으로는 다가 알코올, 특히 3개 이상의 히드록실기를 함유하는 것들, 예컨대 에탄디올, 1,4- 및 1,3-프로판디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세롤, 트리메틴올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨과 수크로오스를 들 수 있다.

상기 폴리에테르-폴리올은 3 내지 8개, 특히 3 내지 6개의 작용기, 및 300 내지 850, 특히 350 내지 800의 히드록실가를 갖는다.

다른 적당한 폴리에테르-폴리올로는 EP-A-23 987(US-A-4,293,657)호에 기술된 바와 같은 멜라민 폴리에테르-폴리올 분산액, DE 29 43 689 (US 4,305,861)에 기술된 바와 같이, 폴리에테르-폴리올의 존재하에서 폴리에폭시화물 및 에폭시 수지 경화제로부터 제조된 중합체-폴리에테르-폴리올 분산액, EP-A-62 204(US-A-4,435,537) 및 DE-A 3,300,474 호에 기술된 바와 같이 폴리히드록실 화합물중에 분산시킨 방향족 폴리에스테르의 분산액, EP-A-11 751 호(US 4,243,755)에 기술된 바와 같이 폴리히드록실 화합물중에 분산시킨 유기 및/또는 무기 충전제의 분산액, DE-A-31 25 402호에 기술된 바와 같은 폴리우레아-폴리에테르-폴리올 분산액, DE-A-136 571 호(US 4,514,526)에 기술된 바와 같은 트리스(히드록시알킬) 이소시아누레이트-폴리에테르-폴리올 분산액, 및 DE-A-33 42 176 및 DE-A-33 42 177(US 4,560,708)호에 기술된 바와 같은 미소 결정 분산액을 들 수 있는데, 상기 특허공보에서 언급된 것들은 본 발명의 설명의 일부로서 간주된다.

폴리에스테르-폴리올과 마찬가지로, 폴리에테르-폴리올은 단독으로 또는 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 또한, 이들은 상기에서 언급한 분산액, 현탁액 또는 폴리에스테르 폴리올 및 히드록실 함유 폴리에스테르 아미드, 폴리아세탈 및/또는 폴리카르보네이트와 함께 혼합할 수 있다.

적당한 히드록실 함유 폴리아세탈의 예로는 글리콜, 예컨대 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 4,4'-디히드록시에톡시 디페닐디메틸메탄, 헥산디올 및 폭름알테이드로부터 제조할 수 있는 화합물을 들 수 있다. 적당한 폴라아세탈 역시 고리형 아세탈을 중합하여 제조할 수 있다.

적당한 히드록실-함유 폴리카르보네이트는 예를 들어, 디올, 에컨대 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및/또는 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜을 디아릴 카르보네이트, 예를 들어 디페닐 카르보네이트 또는 포스겐과 반응시켜 제조할 수 있는 통상적인 유형의 것들이다.

폴리에스테르 아미드로는 예컨대, 다염기의, 포화 및/또는 불포와 카르복실산 또는이것의 무수물과 아미노알코올 또는 다가 알코올과 아미노알코올의 혼합물 및/또는 폴리아민으로부터 수득된 선형 축합물을 포함한다.

특히 유용한 폴리히드록실 화합물, 즉 바람직하게 사용된 것들은 100중량부를 기준으로하여 하기의 bi), bii), biii) 와 biv)를 함유하는 혼합물이다.

bi) 1,2-프로필렌 옥사이드 또는 1,2-프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 혼합물을 기준으로 300 내지 500, 바람직하게는 350 내지 450의 히드록실가를 갖는 수크로오스 개시 폴리에테-폴리올 0 내지 95 중량부, 바람직하게는 20 내지 80 중량부, bii) 1,2-프로필렌 옥사이드 또는 1,2-프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 혼합물을 기준으로 400 내지 600, 바람직하게는 450 내지 550의 히드록실가를 갖는 소르비톨 개시 폴리에테르-폴리올 0 내지 15 중량부, 바람직하게는 5 내지 15 중량부, biii) 1,2-프로필렌 옥사이드를 기준으로 700 내지 850, 바람직하게는 750 내지 800의 히드록실가를 갖는 에틸렌디아민 개시 폴리에테르-폴리올 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 5내지 15 중량부, 및 biv) 개시제 분자로서 1:2 내지 2:1의 중량비로 수크로오스와 트리에탄올아민의 혼합물을 사용하여 제조된, 1,2-프로필렌 옥사이드 또는 1,2-프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드를 기준으로 400 내지 600, 바람직하게는 450 내지 550의 히드록실가를 갖는 폴리에테르-폴리올 0 내지 60 중량부, 바람직하게는 5 내지 40 중량부.

c) 경질 PU 포움은 사슬 중량제 및/또는 가교제의 존재 또는 부재하에서 제조할수 있지만, 이들의 첨가, 또는 이들의 혼합물의 첨가는 기계적 특성을 변형시키는데에 유리한 것으로 입증될 수 있다. 사슬 증량제 및/또는 가교제는 400 미만, 바람직하게는 60 내지 300의 분자량을 갖는 알칸올아민 및 특히 디올 및/또는 트리올인 것이 바람직하다. 예로는 개시제 분자로서 알칸올아민, 예를 들어 에탄올아민 및/또는 이소프로판올아민, 디알칸올아민, 예를 들어 디에탄올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민, 및 디이소프로판올아민, 트리알칸올아민, 예를 들어 트리에탄올아민, 및 트리이소프로판올아민, 및 에틸렌 옥사이드 또는 1,2-프로필렌 옥사이드와 알킬렌기가 C_2-C_6 알킬렌디아민의 부가 생성물, 예를 들어 N,N'-테트라(2-히드록시에틸)에틸렌디아민 및 N,N'-테트라(2-히드록시프로필)에틸렌디아민, C_2-C_{14} 바람직하게는 C_4-C_{10} 의 지방족, 지환족 및/또는 아르지방족 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,10-데칸디올, o-, m- 및 p-디히드록시시클로헥산, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 바람직하게는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 및 비스-(2-히드록시에틸)히드로퀴논, 트리올, 예컨대 1,2,4- 및 1,3,5-트리히드록시시클로헥산, 글리세롤 및 트리메틸올 프로판, 및 에틸렌 옥사이드 및/또는 1,2-프로필렌 옥사이드를 기준으로 하는 저분자량 히드록실 함유 폴리알킬렌 옥사이드, 및 방향족 디아민, 예를 들어 톨릴렌디아민 및/도는 디아미노디페닐메탄, 및 상기에서 언급한 알칸올아민, 디올 및/또는 트리올을 들 수 있다.

만일 사슬증량제 및/또는 가교제가 경질 PU 제조하는 데에 사용된다면, 이들은 폴리히드록실 화합물의 중량을 기준으로 하여, 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 2 내지 5 중량%의 양으로 사용하는 것이 유리하다.

d) 경질 PU 포움을 제조하는데 바람직한 발포제는 본 발명에 따라 시클로펜탄(d1)이다. 그러나, d2i) 시클로펜탄, 시클로헥산 또는 상기 시클로알칸의 혼합물, 및

d2ii) 바람직하게 35℃ 미만의 비점을 가지며 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산과함께 균일한 혼합물을 형성하는 하나 이상의 저비점 화합물을 함유하는 혼합물(d2)역시 매우 유용한 것으로 입증되었다.

발포제로서 적당한 상기 유형의 화합물들은 알칸, C_4 이하의 시클로알칸, 디알킬 에테르, 시클로알킬렌 에테르 및 플루오로알칸으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 군의 화합물중 두 개 이상의 화합물의 혼합물을 사용하는 것 역시 가능하다. 특정예로는 알칸, 예를 들어 프로판, n-부탄 및 이소부탄, 시클로알칸, 예를 들어 시클로부탄, 디알킬 에테르, 예를 들어 디메틸 에테르, 메틸 에틸 에테르 및 디에틸 에테르, 시클로알킬렌 에테르, 예를 들어 푸란 및 플루오로 알칸을 들 수 있는데, 이는 대류권중에서 분해되므로 오존층, 예를 들어 트리플루오로메탄, 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 테트라플루오로에탄 및 헵타플루오로프로판에 대해 유해하지 않게 된다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 발포제는 단독으로 또는 바람직하게는 물과 함께 사용하는데, 하기의 배합이 매우 적합하여 바람직한 것으로 입증되었다: 물과 시클로펜탄, 물, 시클로펜탄, 시클로헥산 또는 이들의 혼합물과 n-부탄, 이소부탄, 시클로부탄, 디메틸 에테르, 디에틸에테르, 푸란, 트리플루오로메탄, 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 테트라플루오로에탄 및 헵타 플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물과의 배합, 시클로펜탄 및/도는 시클로헥산과 함께 균일한 혼합물을 형성하며 시클로펜탄 및 특히 시클로헥산과 함께 사용된 저비점 화합물의 양은, 수득된 혼합물이 50℃ 미만, 바람직하게는 30℃ 내지 0℃의 비점을 갖도록 조정된다. 상기 목적에 필요한 양은 혼합물의 비점 곡선에 따라 달라지면 공지된 방법에 따라 실험적으로 결정할 수 있다. 열전도율이 낮은 경질 PU 포움은,

특히 사용된 발포제(d)가 출발성분(b)의 100중량부를 기준으로 하여 하기의 양의 d1) 또는 d2i) 및 d2ii)을 포함하는 경우에 수득된다. :

d1) 시클로펜탄 3 내지 22중량부, 바람직하게는 5 내지 18중량부, 특히 8 내지 14중량부와 물 0 내지 7 중량부, 바람직하게는 2.0내지 5.0중량부, 특히 2.2내지 4.5중량, 또는

d2i) 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산 2 내지 22중량부, 바람직하게는 5 내지 19중량부, 특히 9 내지 19 중량부, 및

d2ii) 알칸, C_4 이하의 시클로알칸, 디알킬 에테르, 시클로알킬렌 에테르 및 바람직하게는 플루오로알칸으로 이루어진 군으로부터 선택된, 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산과 함께 균일한 혼합물을 형성하는 35 ℃미만의 비점을 갖는 하나 이상의 화합물 0.1 내지 18 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 특히 0.1 내지 6.0 중량부, 및 물 0 내지 7 중량부, 바람직하게는 2.0내지 5.0 중량부, 특히 2.2 내지 4.5 중량부.

경질 PU 포움을 제조하기 위해, 시클로펜탄(d1) 또는 발포제 혼합물(d2)은, 만일 필요하다면 물과 함께 통상적인 방법에 따라 만일 필요하다면 초대기압하에서 출발 성분들 (a) 내지 (c) 중 하나 이상의 성분에 부가하거나, 편리하게는 적당한 혼합기를 사용하여 반응 혼합물에 직접 공급한다.

a) 사용된 촉매(e)는 성분 b) 및 만일 사용된다면 c)의 히드록실 함유 화합물과 폴리이소시아네이트의 반응을 상당히 촉진시키는 화합물이다. 적당한 화합물로는 유기금속 화합물, 바람직하게는 오르가노틴(organotin) 화합물, 예컨대 유기 카르복실산의 주석(II)염, 예를 들어 아세트산 주석(II), 옥타노산 주석(II), 에틸헥사노산 주석(II) 및 라우르산 주석(II), 및 유기 카르복실 산의 디알킬 주석(IV)염, 예를 들어 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴디아우레이트, 디부틸틴 말레이트 및 디옥틸틴 디아세테이트를 들 수 있다. 유기금속 화합물은 단독으로 또는 매우 염기성인 아민, 예를 들어 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, N-메틸, N-에틸 및 N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민 및 -헥산디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸디아미노에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, 디메틸피페라진, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자비시클로[3.3.0]옥탄 및, 바람직하게는 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민, N-메티- 및 N-에틸디에탄올아민 및 디메틸에탄올 아민과 함께 사용할 수 있다.

또한, 적당한 촉매로는 트리스(디알킬아미노알킬)-S-헥사히드로트리아진, 특히 트리스(N,N-디메틸아미노프로필)-S-헥사드로트리아진, 테트라알킬암모늄 수산화물, 예컨대 테트라메틸 암모늄 수산화물, 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화 나트륨, 및 알칼리 금속 알콕시화물, 예컨대 메톡시화 나트륨 및 이소프로폭시화 칼륨, 및 C_{10}-C_{20}-및 가능하다면 측쇄 OH 그룹을 함유하는 긴사슬 지방산의 알칼리 금속염을 들 수 있다. 0.001 내지 5중량%, 특히 0.05 내지 2중량%의 촉매 또는 촉매 배합이 성분(b)의 중량을 기준으로 하여 바람직하게 사용된다.

f) 또한, 만일 필요하다면 보조제 및/또는 첨가제(f)를 경질 PU 포움을 제조한기 위한 반응 혼합물에 첨가할 수도 있다. 특정 예로는 계면 활성제, 포움 안정화제, 셀(cell) 조절제, 충전제, 염료, 안료, 방염제, 가수분해 보호제, 및 항진균물질과 항박테리아 물질을 들 수 있다

적합한 계면 활성제는 출발물질의 균일화를 유지하기 위해 제공되며 셀 구조를 조절하는데에 적합한 적합한 화합물이다. 특정 예로는 유화제, 예컨대 피마자유 술페이트 또는 지방산의 나트륨염, 및 지방산과 아민의 염, 예를 들어 디에틸아민 올레이트, 디에탄올아민 스테아레이트 및 디에타올아민 리시놀레이트, 술폰산의 염, 예를 들어 도데실벤젠- 또는 디나프틸메탄디술폰산과 리시놀레산의 알칼리 금속염 또는 암모늄염 ; 포움 안정화제, 예컨대 실록산-옥시알킬렌 공중합체 및 다른 오르가노폴리실록산, 옥시에틸화 알킬페놀, 옥시에틸화 지방 알코올, 파라핀유, 피마자유 에스테르, 리시놀레산 에스테르, 터키 레드유 및 땅콩유; 및 셀 조절제 예컨대 파라핀, 지방 알코올과 디메틸폴리실록산을 들수 있다. 또한, 유화 작용, 셀 구조를 개선시키고 및/또는 포움을 안정화시키는데 적당한 화합물은 곁 기로서 폴리옥시알킬렌과 플루오로알칸기를 함유하는 올리고머형 폴리아크릴레이트이다. 통상적으로, 상기 계면 활성제는 성분(b)의 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 5중량%의 양으로 사용한다.

본 발명의 목적을 위해, 충전제, 특히 강화 충전제로는 통상적인 유기 및 무기 충전제, 강화제, 증량제, 페인트에 있어서 부식성을 개선시키기 위한 시약 및 피복제를 들 수 있다. 특정 예로는 무기 충전제, 예컨대 규산염 광물, 예를들면 필로실리케이트, 예컨대 안티고라이트, 세르펜틴, 각섬석, 온석면 및 활석 ; 금속 산화물 예컨대 카올린, 알루미늄 옥사이드, 규산 알루미늄, 티탄 옥사이드 및 철 옥사이드, 금속염, 에컨대 초오크, 중정석 및 무기안료, 예컨대 카드뮴 술파이드과 아연 슬파이드, 및 유리 입자를 들 수 있다. 적당한 유기 충전제의 예로는 카본 블랙, 멜레민, 콜로포니, 시클로펜타디에닐 수지 및 그라프트 중합제를 들수 있다.

무기 및 유기 충전제는 단독으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있으며, 성분 (a) 내지 (c)의 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 50중량%, 바람직하게는 1 내지 40중량%의 양으로 반응 혼합물에 도입하는 것이 유리하다.

적당한 방염제의 예로는 트리크레실 포스페이트, 트리스(2-클로로에틸)포스페이트, 트리스(2-클로로프로필)포스페이트, 트리스(1,3-디클로로프로필)포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트 및 테트라키스(2-클로로에틸)에틸렌 디포스페이트를 들수 있다.

상기에서 언급한 할로겐 치환 인산염 외에도, 본 발명에 따라 제조된 경질 PU 포움을 방염 처리하기 위해서는 무기 방염제, 예컨대 붉은 인, 알루미늄 옥사이드 히드레이트, 삼산화 안티몬, 아르센 옥사이드, 암모늄 폴리포스페이트 및 황상 칼슘 또는 시아누르산 유도체, 즉 멜라민 또는 두 개 이상의 방염제 혼합물, 즉 암모늄 폴리포스페이트와 멜라민 혼합물 및 또한 만일 필요하다면 전분을 사용할 수도 있다.

통상적으로, 성분 (a) 내지 (c)의 100 중량부당 5 내지 50 중량부, 바람직하게는 5 내지 25 중량부의 방염제 또는 혼합물을 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.

상기에서 언급한 다른 보조제 및 첨가제에 대한 또다른 설명은 전공문헌, 예컨대 참고 문헌에 기재되어 있다. [참고 문헌 : the monograph by J.H Saunders and K.C Frisch, High Polymers, Volume XVI, Polyurethanes, Parts 1 and 2, Interscience Publishers, 1962 and 1964 respectively, or Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1st 2nd edition, 10W966 and 1983].

경질 PU 포움을 제조하기 위해, 유기, 개질 또는 비개질 폴리이소시아네이트 (a), 두 개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 고분자량 화합물(b) 및, 만일 필요하다면 사슬 중량제 및/도는 가교제(c)는, 폴리이소시아네이트(a)의 NCO 그룹들과 성분(b) 및 만일 필요하다면 (c)의 반응성 수소 원자의 총수사이의 당량비가 0.85 내지 1.25:1, 바람직하게는 0.95 내지 1.15:1, 특히 약 1.0내지 1.10:1의 양이 되도록 반응시킨다. 만일 우레탄 함유 포움이 이소시아네이트 그룹의 형성에 의해 개질된다면, 예컨대 방염성을 증가시키기 위해 , 폴리이소시아네이트의 NCO 그룹들과 성분(b) 및 만일 필요하다면 (c)의 반응성 수소 원자의 총수 사이의 비는 일반적으로 1.5 내지 10:1, 바람직하게는 1.5 내지 6:1 이다.

경질 PU 포움은 사전 중합체 방법에 따라 또는 바람직하게는 통상적인 혼합기는 사용하는 원 샷공정에 따라 회분식 또는 연속식으로 제조될수 있다. 2성분 공정을 사용하고 성분(A)중에 출발 성분들(b),(d),(e) 및 만일 필요하다면 (c)와 (f)를 배합하고 성분(B)로서 유기 폴리이소시아네이트, 개질 폴리이소시아네이트 (a) 또는 상기 폴리이소시아네이트 및 만일 필요하다면 발포제(d)의 혼합물을 사용하는 것이 유리하다는 것이 입증되었다.

출발성분들은 15℃ 내지 90℃, 바람직하게는 20℃ 내지 35℃에서 혼합되고 온도조절과 함께 또는 온도조절을 하거나 하지 않으면서 개방 모울드내에 도입되어 이곳에서 반응 혼합물은 본질적으로 대기압하에서 전개되어 치밀한 주변 영역을 피한다. 복합 구성 요소들을 형성하기 위하여, 외부층의 배후면은 예를들어 발포성 반응 혼합물을 주입하거나 또는 분무하여 코팅되는데, 이후 이것을 발포 및 경화시켜서 경질 PU 포움을 형성한다.

바람직하게, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 경질 PU 포움은 20내지 50g/l의 밀도 및 0.020 내지 0.024W/m.K의 열전도율을 갖는다.

바람직하게, 경질 PU 포움은 복합제품에서의 열절연 중간층으로 사용되고, 그리고 냉동장치 케이싱에서의 포움 충전 캐버티, 특히 냉장고 및 캐스트 프리저(chest freezer)에 사용되고, 그리고 온수 저장탱크의 외부 자켓으로 사용된다. 또한, 이러한 제품들은 엔진 커버 및 파이프 셸(pipe shell)로서 가온 재료를 절연시키는데 적당한다.

[실시예 1]

경질 PU 포움의 제조

성분 A

시카로오스에 대한 1,2-프로필렌 옥사이드의 음이온성 중부가에 의해 제조한, 400의 히드록실가를 갖는 폴리에테르-폴리올 82.4 중량부,

물 3.6 중량부,

N,N-디메틸시클로헥실아민 2,3중량부,

실리콘을 기본으로 하는 포움 안정화제(Tegostab® B 8409 ; 에센(Essen)에 소재한 골드슈미트 악티엔게젤샤프트(Goldschmitt AG) 제조) 0.8 중량부, 및

시클로펜탄 10.9 중량부의 혼합물

성분B

디페닐메탄 디이소시아네이트와 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트의 혼합물(미정제 MDI, NCO 함량 31중량%)

성분 A 100 중량부와 성분 B 148 중량부를 고속 교반기 (2000rpm)를 사용하여 23℃에서 강하게 혼합하고 그 반응 혼합물로 20x20x20 cm 내부 치수의 개방된 카드보드 박스로 옮겨서 전개시켰다.

10℃에서 측정한 것으로 0.021W/m.K의 열전도율, 300㎛의 평균 격자 직영 및 22g/l의 밀도를 갖는 균일한 경질 PU 포움을 얻었다.

[실시예 2]

성분 A

사카린에 대한 1,2-프로필렌 옥사이드의 음이온성 중부가에 의해 제조한, 400의 히드록실가를 갖는 폴리에테르-폴리올 80.8 중량부,

물 2 중량부, N,N-디메틸시클로헥실아민 2,3중량부,

실리콘을 기본으로 하는 근거한 포움 안정화제(Tegostab® B 8409) 0.8 중량부, 및

시클로헥산 13.5 중량부 및 헵타플루오로프로판 0.6 중량부로 이루어지며 약 25℃의 비점을 갖는 발포제 혼합물 14.1중량부의 혼합물의 혼합물

성분B : 실시예 1에서와 동일함.

성분 A 100 중량부와 성분 B 119 중량부를 실시예 1의 과정과 유사한 방식으로 반응시켰다.

10℃에서 측정한 것으로 0.023W/m.K의 열전도률 및 21g/l의 밀도를 갖는 경질 PU 포움을 얻었다.

[실시예 3]

성분 A

사카린에 대하여 1,2-프로필렌 옥사이드의 음이온성 중부가에 의해 제조한, 400의 히드록실가를 갖는 폴리에테르-폴리올 81.4 중량부,

물 3.5 중량부,

N,N-디메틸시클로헥실아민 2,3중량부,

실리콘을 기본으로 하는 근거한 포움 안정화제(Tegostab® B 8409) 0.8 중량부, 및

시클로펜탄 8 중량부 및 디에틸에테르 4 중량부로 이루어진 발포제 혼합물 12.0중량부의 혼합물.

성분B : 실시예 1에서와 동일함.

성분 A 100 중량부와 성분 B 145 중량부를 실시예 1의 과정과 유사한 방식으로 반응시켰다.

10℃에서 측정한 것으로 0.022W/m.K의 열전도율 및 23g/l의 밀도를 갖는 경질 PU 포움을 얻었다.

[실시예 4]

성분 A :

사카린에 대하여 1,2-프로필렌 옥사이드의 음이온성 중부가 반응에 의해 제조한, 400의 히드록실가를 갖는 폴리에테르-폴리올 82.9 중량부,

물 3.0 중량부,

N,N-디메틸시클로헥실아민 2,3중량부,

실리콘을 기본으로 하는 포움 안정화제(Tegostab® B 8409) 0.8 중량부, 및

시클로펜탄 8 중량부와 이소부탄 3중량부로 이루어진 발포제 혼합물 11.0중량부의 혼합물,

성분B : 실시예 1에서와 동일함.

성분 A 100 중량부와 성분 B 138 중량부를 실시예 1과 유사한 방식으로 반응시켰다. 24g/l의 밀도 및 0.024W/m.K의 열전도율을 갖는 경질 PU 포움을 얻었다.

[실시예 5]

성분 A

사카린에 대하여 1,2-프로필렌 옥사이드의 음이온성 중부가 반응으로 제조한, 400의 히드록실가를 갖는 폴리에테르-폴리올 79.1 중량부,

물 1.8 중량부,

N,N-디메틸시클로헥실아민 2,3중량부,

실리콘을 기본으로 하는 근거한 포움 안정화제(Tegostab® B 8409) 0.8 중량부, 및

시클로헥산 15 중량부 및 테트라플루오로에탄 1 중량부로 이루어진 발포제 혼합물 16.0중량부의 혼합물,

성분B : 실시예 1에서와 동일함.

성분 A 100 중량부와 성분 B 114 중량부를 실시예 1과 유사한 방식으로 반응시켰다. 10℃에서 측정한 것으로 0.022W/m.K의 열전도률 및 25g/l의 밀도를 갖는 경질 PU 포움을 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 유기 폴리이소시아네이트, 개질된 유기 폴리이소시아네이트, 또는 이들 둘 모두를, b) 두 개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 고분자량 화합물과 c) 발포제, 및 d) 촉매의 존재하에서 반응시켜, 열전도율이 낮은 경질 폴리우레탄 포움을 제조하는 방법에 있어서, 발포제 c)가 시클로펜탄 c1)과 물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 사용된 발포제 c)가 출발 성분(b) 100중량부를 기준으로 3내지 22중량부의 시클로펜탄 c1) 및 7 중량부 이하의 물로 이루어지는 방법.

청구항 3

a) 유기 폴리이소시아네이트, 개질된 유기 폴리이소시아네이트, 또는 이들 둘 모두를, b) 두 개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 고분자량 화합물과, c) 발포제, 및 d) 촉매의 존재하에서 반응시켜, 열전도율이 낮은 경질 폴리우레탄 포움을 제조하는 방법에 있어서, 물과 함께 사용된 발포제 c)가 시클로펜탄 또는 시클로펜탄과 시클로헥산의 혼합물 c2i), 시클로펜탄, 시클로헥산, 또는 이들 둘 모두의 균일한 혼합물을 형성하는 , 35℃ 미만의 비점을 갖는 하나 이상의 화합물 c2ii), 및 출발 성분(b) 100 중량부당 7 중량부 이하의 물을 포함하는 50℃미만의 비점을 갖는 혼합물 c2)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

a) 유기 폴리이소시아네이트, 개질된 유기 폴리이소시아네이트, 또는 이들 둘 모두를, b) 두 개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 고분자량 화합물과, c) 발포제, 및 d) 촉매의 존재하에서 반응시켜, 열전도율이 낮은 경질 폴리우레탄 포움을 제조하는 방법에 있어서, 물과 함께 사용된 발포제 c)가 2 내지 22 중량부의 시클로펜탄, 시클로헥산 또는 이들 시클로알칸의 혼합물 c2i)과, 시클로펜탄 또는 시클로헥산, 또는 이들 둘 모두의 균일한 혼합물을 형성하는 , 35℃ 미만의 비점을 갖는 0.1 내지 18 중량부의 하나 이상의 저비점 화합물 c2ii), 및 출발 성분(b) 100 중량부당 7 중량부 이하의 물을 포함하는 50℃미만의 비점을 갖는 혼합물 c2)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

a) 유기 폴리이소시아네이트, 개질된 유기 폴리이소시아네이트, 또는 이들 둘 모두를, b) 두 개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 고분자량 화합물과, c) 발포제, 및 d) 촉매의 존재하에서 반응시켜, 열전도율이 낮은 경질 폴리우레탄 포움을 제조하는 방법에 있어서, 물과 함께 사용된 발포제 c)가 시클로펜탄 또는 시클로헥산, 또는 이들의 혼합물 c2i)과, 알칸, 4개이하의 탄소 원자를 갖는 시클로알칸, 디알킬에테르, 시클로알킬렌 에테르 및 플루오로알카으로 이루어진 군으로부터 선택되는 시클로펜탄, 시클로헥산, 또는 이들 둘 모두의 균일한 혼합물을 형성하는 화합물, 또는 상기 군의 둘 이상의 화합물의 혼합물 c2ii)을 포함하는 50℃ 미만의 비점을 갖는 혼합물 c2)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 발포제 혼합물(c2)의 비점이 30℃ 미만인 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 물과 함께 사용된 발포제(c)가 시클로펜탄, 시클로헥산 또는 이들의 혼합물 c2i), 및, n-부탄, 이소부탄, 시클로부탄, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 푸란, 트리플루오로메탄, 디플루오로메탄, 디프루오로에탄, 테트라플루오로에탄 및 헵타플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물 c2ii)로 이루어진 혼합물 c2) 인 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 사용된 발포제 c)가 출발 성분(b) 100중량부를 기준으로, 2내지 22중량부의 시클로펜탄, 시클로헥산, 또는 이들 둘 모두 c2i), 및 알칸, 4이하의 탄소 원자를 갖는 시클로알칸, 디알킬에테르, 시클로알킬렌 에테르 및 플루오로알칸으로 아루어진 군으로부터 선택되며 시클로 펜탄, 스킬로헥산, 또는 이들 둘 모두의 균일한 혼합물을 형성하는 0.1내지 18중량부의 하나 이상의 화합물 c2ii)과 함께 7 중량부 이하의 물을 포함하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, c2i)가 시클로펜탄 또는 시클로펜탄과 시클로헥산의 혼합물로 이루어지는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, c2i)가 시클로펜탄으로 이루어지는 방법.

청구항 11

제1또는 2항에 있어서, 사용된 유기 폴리이소시아네이트(a)가 30 내지 80 중량%의 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리이소시아네이트의 혼합물인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제 2항에 있어서, 사용된 고분자량 화합물(b)가 2내지 8개의 작용기 및 150 내지 850의 히드록실가를 갖는 하나 이상의 폴리히드록실 화합물인 방법.

청구항 13

제1항 도는 제2항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 충전 첨가제 없이 제조되는 방법.

청구항 14

복합 구성 요소에서의 중간층으로서 및 냉각 장치 케이싱 또는 가열 구성 요소의 포움 충전 캐버티에, 제 1항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄을 사용하는 방법.

청구항 15

제1항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 16

발포제로서 시클로펜탄을 포함하고, 충전 첨가제를 함유하지 않는, 제1항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 17

제 1항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 저분자량 사슬 중량제, 가교제 도는 이들 둘 모두의 존재하에서 제조되는 방법.

청구항 18

제 1항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 보조제, 첨가제 또는 이들 모두의 존재하에서 제조되는 방법.

청구항 19

제4항에 있어서, 발포제 혼합물(c2)의 비점이 30℃ 미만인 방법.

청구항 20

제5항에 있어서, 발포제 혼합물(c2)의 비점이 30℃ 미만인 방법.

청구항 21

제4항에 있어서, 물과 함께 사용된 발포제(c)가 시클로펜탄, 시클로헥산 또는 이들의 혼합물 c2i), 및, n-부탄, 이소부탄, 시클로부탄, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 푸란, 트리플루오로메탄, 디플루오로메탄, 디프루오로에탄, 테트라플루오로에탄 및 헵타플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물 c2ii)로 이루어진 혼합물 c2) 인 방법.

청구항 22

제5항에 있어서, 물과 함께 사용된 발포제(c)가 시클로펜탄, 시클로헥산 또는 이들의 혼합물 c2i), 및, n-부탄, 이소부탄, 시클로부탄, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 푸란, 트리플루오로메탄, 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 테트라플루오로에탄 및 헵타플루오로프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물 c2ii)로 이루어진 혼합물 c2) 인 방법.

청구항 23

제 3항에 있어서, 사용된 유기 폴리이소시아네이트(a)가 30 내지 80 중량%의 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리이소시아네이트의 혼합물인 방법.

청구항 24

제 4항에 있어서, 사용된 유기 폴리이소시아네이트(a)가 30 내지 80 중량%의 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리이소시아네이트의 혼합물인 방법.

청구항 25

제 5항에 있어서, 사용된 유기 폴리이소시아네이트(a)가 30 내지 80 중량%의 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체를 함유하는 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리이소시아네이트의 혼합물인 방법.

청구항 26

제3항에 있어서, 사용된 고분자량 화합물(b)가 2내지 8개의 작용기 및 150 내지 850의 히드록실가를 갖는 하나 이상의 폴리히드록실 화합물인 방법.

청구항 27

제4항에 있어서, 사용된 고분자량 화합물(b)가 2내지 8개의 작용기 및 150 내지 850의 히드록실가를 갖는 하나 이상의 폴리히드록실 화합물인 방법.

청구항 28

제5항에 있어서, 사용된 고분자량 화합물(b)가 2내지 8개의 작용기 및 150 내지 850의 히드록실가를 갖는 하나 이상의 폴리히드록실 화합물인 방법.

청구항 29

제3항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 충전 첨가제없이 제조되는 방법.

청구항 30

제4항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 충전 첨가제없이 제조되는 방법.

청구항 31

제5항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 충전 첨가제없이 제조되는 방법.

청구항 32

복합 구성 요소에서의 중간층으로서 및 냉각 장치 케이싱 또는 가열 구성 요소의 포움 충전 캐버티에, 제 3항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄을 사용하는 방법.

청구항 33

복합 구성 요소에서의 중간층으로서 및 냉각 장치 케이싱 또는 가열 구성 요소의 포움 충전 캐버티에, 제4항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄을 사용하는 방법.

청구항 34

복합 구성 요소에서의 중간층으로서 및 냉각 장치 케이싱 또는 가열 구성 요소의 포움 충전 캐버티에, 제5항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄을 사용하는 방법.

청구항 35

제3항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 36

제4항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 37

제5항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 38

발포제로서 시클로펜탄을 포함하고, 충전 첨가제를 함유하지 않는, 제3항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 39

발포제로서 시클로펜탄을 포함하고, 충전 첨가제를 함유하지 않는, 제4항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 40

발포제로서 시클로펜탄을 포함하고, 충전 첨가제를 함유하지 않는, 제5항의 방법에 의해 제조된 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 41

제3항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 저분자량 사슬 증량제, 가교제 또는 이들 둘 모두의 존재하에서 제조되는 방법.

청구항 42

제4항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 저분자량 사슬 증량제, 가교제 또는 이들 둘 모두의 존재하에서 제조되는 방법.

청구항 43

제5항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 저분자량 사슬 증량제, 가교제 또는 이들 둘 모두의 존재하에서 제조되는 방법.

청구항 44

제3항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 보조제, 첨가제 또는 이들 둘 모두의 존재하에서 제조되는 방법.

청구항 45

제4항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 보조제, 첨가제 또는 이들 둘 모두의 존재하에서 제조되는 방법.

청구항 46

제5항에 있어서, 경질 폴리우레탄 포움이 보조제, 첨가제 또는 이들 둘 모두의 존재하에서 제조되는 방법.