

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08G 18/00	(45) 공고일자 2000년02월01일	(11) 등록번호 10-0242456	(24) 등록일자 1999년11월10일
(21) 출원번호 10-1992-0013124	(65) 공개번호 특1993-0002403	(43) 공개일자 1993년02월23일	
(22) 출원일자 1992년07월23일	(30) 우선권주장 07/737,106 1991년07월29일 미국(US)	(73) 특허권자 아르코 케미칼 테크놀로지 엘. 피. 데보라 엘. 캠벨	
(72) 발명자 윌리엄 에이. 길	미합중국 델라웨어 19801 윌밍톤 노오쓰 윌너트 스트리이트 201 스위트 902 크리스티나 센터 3	(74) 대리인 나영환, 신동준, 이상섭, 조용식	
	미합중국 웨스트 버지니아 허리케인 몬타나 애버뉴 2633 시우스 케네쓰 령		
	미합중국 웨스트 버지니아 차알스톤 헤이스 애버뉴 109		

심사관 : 김홍균

(54) 정위치 주입 발포된 가요성 폴리우레탄 포움의 제조방법

요약

외부층으로의 스트라이크 쓰루가 감소된 포어-인-플레이스 유연 우레탄 발포 배합물이 성형, 모듈드내의 외부피복물 안쪽으로 액체 반응 혼합물을 주입시킨 후 상기혼합물을 반응시킴에 의하여 제조되어진다. 상기 혼합물은 폴리에테르 폴리올, 글리세린 또는 (폴리) 사카라이드와 같은, 물에 적어도 부분적으로 용해되는 폴리히드릭 물질의 폴리올, 유기폴리아이소시아네이트, 촉매 및 실리콘 안정제로 구성된다.

명세서

[발명의 명칭]

정위치 주입 발포된 가요성 폴리우레탄 포움의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 정위치 주입 발포된(pour-in-place) 가요성의 폴리우레탄 포움 배합물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 차후의 외층을 통한 침투도가 적어 차단 필름이 필요하지 않은 정위치 주입 발포된 폴리우레탄 포움 배합물에 관한 것이다.

발포 수지 또는 폴리우레탄 산업의 지속적인 목표는, 제조원가의 절감에 있다. 상업적으로 적극 활용되고 있으며 현재 연구 및 개발의 대상이 되고 있는 한 접근방법은 소위 “정위치 주입 발포” 기술이다. 이 방법에서는, 우레탄 발포 혼합물을 레이온, 비닐, 가공처리된 천연성유 등과 같은 장식(upholstery) 재료 또는 외층이 구비된 주형에 주입한다. 이 접근방법의 주요 문제점은, 액체 우레탄 반응 혼합물이 주형의 형태, 즉 원하는 복합 제품의 형태를 지니게 될 장식 재료내로 침투될 수 있다는 점이다.

폴리우레탄 반응 혼합물을 장식재 안쪽으로 부으면 발포 작용에 의해 장식재가 압력하에서 주형벽쪽으로 이동하기 때문에, 상기 “침투(strike-through)” 는 문제가 된다. 이때 장식재에 가해지는 압력으로 인해, 우레탄 혼합물이 장식재에 침투되어 불량제품이 제조되는 것이다. 종종 포움과 장식재의 경계부에 얇은 포움 차단층을 사용하기도 한다. 그러나, 이 포움 차단층은 그 침투상태가 육안으로 보이지는 않으나, 그 침투 지점의 촉감이 거칠어지기 때문에, 이 방법도 바람직한 것은 아니다.

이상적인 정위치 주입 발포(PIP) 포움은 (1) 불량품 제조의 원인이 되는 직물을 통한 침투가 이루어지지 않아야 하고; (2) 포움 이면으로의 침투가 최소 수준(두께의 50% 미만의 바람직함) 또는 거친 감촉을 야기시키지 않을 정도로 이루어져야 하며; (3) 제품크기가 의도한 바대로 얻어지도록 수축이 없어야 한다. 이외에도, PIP 포움에는 여러가지 특성들이 요구되는데, 즉 (4) 저중량, (5) 클로로플루오로카본류(CFCs)의 비사용, (6) 낮은 원가 및 디자인의 융통성(flexibility), 및 (7) 취급과 제조가 용이할 정도의 신속한 경화도 등이 요구된다.

PIP 폴리우레탄 포움 시스템의 침투 단점을 해소시키기 위해 여러 방법들이 개발되어 왔다. 예를 들어, 이소시아네이트로서 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)를 사용함으로써, 높은 초기 반응성(신속한 경화도)을 가지면서 급속히 점성화되는 포움을 제조하는 방법이 제시되기도 했으나, 이러한 시스템에서는 경제적으로 채산성 있는 부분 중량(저밀도) 및 유연성을 이루기 위해 클로로플루오로카본이 필요하다. 촉매 함량이 높으면 경화가 빨리 이루어지고 직물로의 침투가 최소화되는 반면, 수축을 야기시키고 물성을 저하시킨다. 두꺼운 포움 차단층을 사용하면 침투가 중지되고 거친 촉감이 없어지기는 하나, 제조비용이 높아지고 디자인의 융통성이 제한된다. 또다른 기술로는, 피복물의 일부로서 물리적 차단 필름을 사용하

는 기술이 있다. 이 차단 필름은, 외부층 또는 장식층 및 얇은 폴리우레탄 포وم 배킹이 다른 라미네이트 층으로 간주되므로 종종 트리라미네이트라 칭해지기도 한다. 그러나, 이 트리라미네이트 차단 필름도 역시 비용이 많이 들며, 이들이 이용되는 제품은 통기성이 없다는 단점이 있다.

발포제로서 할로카본을 사용할 필요가 없으며, 또한 그러한 발포제의 부재로 인한 물성의 결함이 존재하지 않는 정위치 주입 발포 폴리우레탄 배합물의 발견은 대단히 고무적인 일이다. 이러한 발견은 실제로, 유일한 폴리이소시아네이트로서 MDI를 필요로 하지 않고 또한 차단 필름을 사용할 필요가 없는 PIP 기술을 개발하는데 큰 도움이 되었다.

따라서 본 발명의 제1 목적은, 바이라미네이트 외부 피복층과 가요성 폴리우레탄 중심부를 포함하고, 상기 바이라미네이트 피복층을 통한 반응 폴리우레탄의 침투도가 적으며, 장식재를 포함할 수도 있는 복합 제품의 제조방법을 제공함에 있다.

본 발명의 제2 목적은 저중량 및 저밀도를 가지고, 클로로플루오로카본(CFCs)이 사용되지 않으며, 신속한 이형시간을 갖는 정위치 주입 발포 복합제품의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 제3 목적은 차단 필름을 사용할 필요는 없지만, 필요에 따라 차단 필름을 병용할 수도 있는 정위치 주입 발포된 폴리우레탄 포وم 배합물을 제공하는 것이다.

PIP에 이용될 수 있으며, 상기된 바와 같이 PIP 제품에 요구되는 소정의 효용성을 부여해 주는 특별한 조성물을 발견하였다. 본 발명에서 그 유용성이 확인된 폴리우레탄 배합물은 미국 특허 제4,883,825호에 사용된 것과 유사한 것으로서, 상기 '825호 특허는 반응성이 높고 산화에틸렌 함량이 높은 고작용성의 폴리올, 친수성 다가 화합물, 물 및 폴리이소시아네이트의 촉매반응을 이용하는 저밀도의 가요성 폴리우레탄 포움의 제조방법에 관한 것이다. 그러나, 상기 '825호 특허는 주입 발포된 바이라미네이트 및 트리라미네이트 조성물에 대해서는 교시 또는 제안하지 않고 있다. 미국 특허 제4,883,825호에는 또한, 반응 시간을 지연시킴에 따라 PIP 용도에 사용하면 침투 문제가 야기될 것으로 예상되는 포وم 배합물이 교시되어 있다. 또한, 상업적인 PIP 기술에서는 필요한 침투성능 및 경화 성능을 부여하기 위해 MDI만을 사용하고 있으며, 통상적으로 MDI가 유용한 이소시아네이트인 것으로 믿고 있다. 놀랍게도, 본 발명의 조성물은 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI) 또는 MDI와 병용할 수 있다. TDI를 사용하면 CFCs없이도 저밀도 포움을 제조할 수 있다.

본 발명에서는 이들 목적 및 다른 목적을 수행하기 위해, 장식재인 외부 피복물을 소정 형태의 주형내에 구비시키는 제1 단계; 상기 주형내의 외부 피복물내로 액체 반응 중간물을 주입하는 제2 단계; 및 상기 액체 반응 중간물을 서로 반응시킴으로써, 복합제품을 주형의 형태에 정합되도록 팽창시키는 제3 단계를 포함하는, 외부 피복물 및 가요성의 폴리우레탄 포움 중심부로 구성된 정위치 주입 발포된 복합제품의 제조방법의 한 유형을 제공한다. 상기 액체 반응 중간물은 적어도 하기 6개의 성분으로 구성된다:

- (a) 공칭 작용가가 3 이상이고, 1차 히드록실 함량이 75% 이상이며 산화에틸렌 함량은 폴리에테르 폴리올의 8 내지 30%인 폴리에테르 폴리올;
- (b) 글리세린, 트리메틸올프로판, 솔비톨, 에리트ρί톨, 수크로즈, 단순 탄수화물 및 이들의 혼합물로 구성된 군중에서 선택되며, 25°C의 물에서 40중량% 이상이 용해될 수 있을 정도로 충분한 친수성을 지닌 다가 물질 0.1 내지 10부(pphp)(폴리올 기준);
- (c) 20pphp 이하(폴리올 기준) 함량의 물;
- (d) 유기 폴리이소시아네이트;
- (e) 유기 폴리이소시아네이트와 폴리에테르 폴리올과의 반응을 위한 하나 이상의 촉매; 및
- (f) 실리콘 안정화제.

고반응성 폴리올 및 친수성 물질(예, 글리세린)을 주성분으로 하는 저밀도의 가요성 폴리우레탄 포움 배합물은, 비록 반응의 개시를 지연시키기는 했으나 예측한 바와 같이 정위치 주입 발포(PIP) 포움에 있어 바이라미네이트를 침투하지는 않는 것으로 밝혀졌다. 이러한 배합물은 본 명세서에 참고로 인용된 미국 특허 제4,883,825호에 기재되어 있다. 본 발명의 제조 방법에서는, 상당히 값비싼 층인 제3 라미네이트가 사용되는 트리라미네이트 또는 차단 필름의 피복이 거의 불필요하다. 그러나 이러한 배합물의 사용 시에는, 필요에 따라 사용될 수도 있는 상기 트리라미네이트를 배제시키지 않는다.

즉, 본 발명은 바이라미네이트 외부 피복물 및 가요성 폴리우레탄 중심부를 가진 복합제품의 제조방법을 제공한다. 이들 제품은, 자동차의 머리 받침대(rest), 시이트 등의 용도로서 상업적으로 매우 적합하다. 또한 상기 제조방법은, 주조된 가구 및 침구류에 매우 유용하며 전망이 있다. 상기 제조방법에서의 바이라미네이트 구조는, 고탄성 우레탄 발포물질이 주입된 후 팽창되어 원하는 제품의 형태로 정합되는 소정 형태의 주형내에 수용된 임의의 가요성 우레탄 포움 백킹을 구비한 장식재이다. 이러한 얇은 가요성 우레탄 포움 백킹층은 임의의 적합한 혼합성 폴리우레탄 포움으로 구성될 수 있으며, 예를 들어 약 1 내지 약 25mm 범위의 두께를 가질 수 있다.

본 발명의 고탄성 발포물질은 (a) 반응성이 높고 산화에틸렌 함량이 높은 고-작용성의 폴리올, (b) 친수성 다가 화합물, (c) 폴리올의 약 20 pphp 이하의 물, (d) 유기 폴리이소시아네이트, 및 (e) 상기 성분들의 반응을 위한 촉매를 주성분으로 한다. 포움 중심부의 안정을 위해서는 (f) 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하나, 이는 선택 사항이다.

친수성 다가 화합물을 함유한 본 발명의 배합물을 사용하여 제조한 정위치 주입 발포 복합제품은, 친수성 다가 화합물이 함유되지 않은 배합물로 제조한 제품에 비해 차단체로의 침투율이 낮다. 이는 특히 공정 개질제/포움 개질제가 첨가된 경우에 그러하다. 상기 친수성 다가 화합물은 또한 친수성 다가 화합물이 함유되지 않은 포움을 사용하여 제조한 제품과는 달리 포움을 과다하게 팽창시키지 않으면서 상승된 포움 중심부를 전단 붕괴로부터 안정화시킨다. 이도 역시 공정/포움 개질제를 사용할 경우에 특히 적용

된다.

[폴리올]

본원에 사용된 폴리올 또는 이의 혼합물은 제조하고자 하는 폴리우레탄 포음의 최종 용도에 따라 좌우된다. 폴리올의 분자량 또는 히드록실 수는, 상기 폴리올이 폴리우레탄으로 전환되면서 가요성 포음이 형성되도록 정해진다. 본 발명의 목적을 위한 폴리올은 ASTM D-4273으로 측정했을때, 75% 이상, 바람직하게는 85%의 1차 히드록실기를 가지는 것을 특징으로 한다. 따라서, 사용된 상기 폴리올의 히드록실 수는 광범위하게 조절될 수 있다. 일반적으로, 사용된 폴리올의 히드록실 수는 약 20(또는 그 이하) 내지 70(및 그 이상)의 범위일 수도 있다. 다시 말해서, 구체적 포음 용도에 따라 폴리올이 선택될 것이다. 예를 들어, 본 발명에 따른 성형 포음의 경우에는, 상기 폴리올의 히드록실 수가 약 20 내지 약 70일수 있다.

상기 한정된 히드록실 수의 범위는 제한적인 것이 아니라, 단지 사용되는 폴리올에 대한 많은 가능한 조합의 한 예일 뿐이다.

상기 히드록실 수는, 폴리올 1g으로 제조된 완전 프탈화 유도체를 완전히 가수분해시키는데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램수로 정의된다. 또한, 히드록실 수는 하기 식으로 정의될 수도 있다:

$$OH = \frac{(56.1 \times 1000 \times f)}{m.w.}$$

상기 식에서,

OH = 폴리올의 히드록실 수이고,

f = 작용가, 즉 폴리올 분자당 히드록실기의 평균 갯수이며,

m.w = 상기 폴리올의 수 평균분자량이다.

폴리우레탄의 제조분야에서 종전에 이용된 폴리올은 모두 본 발명의 폴리올로서 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 폴리우레탄을 제조하는데 유용한 폴리올의 예로는 폴리히드록시알칸, 폴리옥시알킬렌 폴리올 등이 있다. 사용가능한 폴리올은, 폴리우레탄 업계의 당업자에게 공지된 하기 류의 조성물 단독 또는 이들의 혼합물중 1종 이상에서 선택된 것이다.

- (a) 폴리히드록시알칸의 산화알킬렌 부가생성물;
- (b) 비환원 당 및 당 유도체의 산화알킬렌 부가생성물;
- (c) 아인산 및 폴리아인산의 산화알킬렌 부가생성물; 및
- (d) 폴리페놀의 산화알킬렌 부가생성물.

폴리히드록시알칸의 산화알킬렌 부가생성물의 예로는, 글리세린, 1,2,4-트리히드록시부탄; 1,2,6-트리히드록시헥산; 1,1,1-트리메틸올에탄; 1,1,1-트리메틸올프로판; 펜타에리트리톨; 폴리카프롤락톤; 크실리톨; 아리비톨; 솔비톨; 만니톨 등의 산화알킬렌 부가생성물이 있다.

사용가능한 또다른 폴리올류는 비환원 당의 산화알킬렌 부가생성물로서, 이때 산화알킬렌은 2 내지 4개의 탄소원자를 갖는다. 비환원 당 및 당 유도체로는 수크로즈; 알킬 글리코시드, 예를 들면 메틸 글루코시드, 에틸 글리코시드 등; 글리콜 글리코시드, 예를 들면 에틸렌 글리콜 글루코시드, 프로필렌 글리콜 글리코시드; 글리세롤 글루코시드; 1,2,6-헥산트리올 글루코시드 등; 및 본원에 참고 인용된 미국 특허 제3,073,788호에 제시된 알킬 글리코시드의 산화알킬렌 부가생성물을 들 수 있다.

또다른 유용한 폴리올류는 폴리페놀이로, 바람직하게는 산화알킬렌의 탄소수가 2 내지 4개인 폴리페놀의 산화알킬렌 부가생성물이다. 그러한 폴리페놀의 예로는, 페놀과 포름알데히드 및 노볼락 수지의 축합 생성물; 각종 페놀 화합물과 아크롤레인의 축합 생성물 [이 부류의 가장 단순한 형태는 1,2,3-트리스(히드록시페닐) 프로판임]; 각종 페놀 화합물과 글리옥살, 글루타르알데히드 및 기타 디알데히드의 축합 생성물 [이 부류의 가장 단순한 형태는 1,1,2,2-테트라키스(히드록시페닐)에탄임] 등을 들 수 있다.

또다른 유용한 폴리올류는 아인산 및 폴리아인산의 산화알킬렌 부가생성물이다. 산화알킬렌으로는 산화 에틸렌, 1,2-에폭시프로판, 에폭시부탄, 3-클로로-1,2-에폭시프로판 등이 바람직하다. 인산, 아인산, 폴리인산(예, 트리폴리인산, 폴리메타인산) 등이 이 용도에 적합하다.

사실상 제레위티노프(Zerewitinoff) 실험에서 측정된 결과 활성수소를 가진 물질이라면 폴리올(“폴리알스”로도 공지됨)로 사용할 수 있다. 예를 들어, 공지된 아민-말단 폴리에테르 폴리올도 필요에 따라 사용할 수 있다.

본 발명에 사용하기에 가장 바람직한 폴리올로는 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 트리올 및 고작용성 폴리올 등이 있으며, 이들은 구체적 폴리우레탄 용도에 요구되는 반응성에 따라 산화에틸렌으로 캡핑되어 있다. 일반적으로 그러한 폴리올의 공칭 작용가는 약 3 내지 5 또는 그 이상의 범위일 것이다. 폴리(옥시프로필렌 옥시에틸렌) 폴리올도 역시 이러한 폴리올에 포함되나; 옥시에틸렌 함량이 전체 중합체 80% 미만을 구성하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60% 미만을 구성해야 한다. 산화에틸렌은, 사용시 임의의 방식에 의해 중합체 쇄를 따라 혼입될 수 있다. 다시 말하면, 산화에틸렌은 내부 블록내에서 말단 블록으로서 혼입될 수 있거나, 또는 폴리올 쇄를 따라 불규칙하게 분포할 수도 있다. 전체적인 산화에틸렌의 함량은 전체 중합체의 8 내지 30%를 구성해야 한다.

이들 종래의 폴리올 외에도, 중합체 폴리올이 단독으로 사용되거나 다른 폴리올과 혼합하여 사용될 수도 있다. 중합체 폴리올은 당업계에 잘 공지되어 있다.

이 분야의 기본 특허로는, 본원에 참고 인용된 스태버거의 제28,715호(미국 특허 제3,383,351호의 재발

행 번호임), 제29,118호(미국 특허 제3,304,273호의 재발행 번호임)등이 있다. 그러한 조성물은, 자유 라디칼 촉매의 존재하에서 폴리올내에 용해 또는 분산된 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시켜 폴리올중의 중합체 입자의 안정한 분산액을 형성함으로써 제조할 수 있다. 이러한 중합체 폴리올 조성물은, 상응하는 비-개질된 폴리올에 의해 제공되는 것보다 높은 하중-지지 특성을 폴리우레탄 포뮴에 부여해주는 유용한 특성을 갖는다. 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제3,325,421호 및 제4,374,209호에 교시된 종류의 폴리올도 역시 사용 가능하다.

개념적으로는, 본 발명의 중합체 폴리올 조성물의 제조시 광범위한 단량체들을 사용할 수 있다. 다수의 에틸렌계 불포화 단량체들이 상기 선행 특허들에 개시되어 있다. 이들 단량체중 어느 것도 적합할 것이다.

사용되는 단량체(류)의 선택은, 단량체의 상대적 가격 및 의도된 용도에 필요한 폴리우레탄 제품의 특성 등을 고려하여 이루어질 것이다. 포뮴에 소정의 하중-지지특성을 부여하기 위해서는, 폴리올 중합체의 제조시에 사용되는 상기 단량체(류)를, 실온보다 적어도 약간 높은 유리전이 온도를 가진 중합체가 제공되도록 선택해야 한다. 그러한 단량체의 예로는 파라-메틸스티렌과 같은 스티렌 및 그 유도체; 메틸 메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트; 아크릴로니트릴 및 다른 니트릴 유도체(예, 메타크릴로니트릴)등을 들 수 있다. 영화 비닐리덴도 또한 사용할 수 있다.

중합체 폴리올 조성물의 제조시 사용되는 바람직한 단량체 혼합물은 아크릴로니트릴과 스티렌의 혼합물; 또는 아크릴로니트릴, 스티렌과 영화비닐리덴의 혼합물이다.

단량체의 함량은 대개, 고휘분의 함량이 예상한 최종용도에 요구되는 수준으로 제공되도록 선택될 것이다. 일반적으로 원하는 점도 및 안정성을 제공할 정도로 높은 중합체 또는 고휘분 함량을 가진 중합체 폴리올을 형성시키는 것이 바람직할 것이다.

통상의 고탄성(HR) 포뮴 배합물에서는, 고휘분의 함량을 최대 약 45 중량% 또는 그 이상으로 할 수도 있다.

[친수성 다가 물질]

다가 물질은, 주로 발포반응을 지연시키고 포뮴을 안정화시키기 위한 용도로 사용된다. 이들은 25°C의 물에서 약 40중량% 이상, 보다 바람직하게는 완전히 용해될 정도로 강한 친수성을 지녀야 한다. 다가 화합물은 이소시아네이트 라디칼에 반응성을 지녀야 한다. 적합한 물질로는 글리세린, 트리메틸올프로판, 솔비톨, 에리트리톨, 수크로즈, 단순 탄수화물(예, 글루코즈 및 프룩토즈), 및 저분자량의 폴리에틸렌 옥사이드 폴리올이 있다. 이중에서도 글리세린을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 다가 물질의 사용량은 폴리에테르 폴리올에 대해 0.1 내지 10pphp일 수 있고, 0.5 내지 6pphp가 바람직하며, 약 1.5 내지 3.5pphp가 가장 바람직하다. 이들 물질은 이소시아네이트기와 반응성이 있어야 하나, 폴리에테르 폴리올의 1차 히드록실기보다 이소시아네이트기와의 반응성이 더 강해서는 안된다.

글리세린은, 정위치 주입(PIP) 또는 직물내 주입(pour-in-fabric) 공정을 위한 TDI계 폴리우레탄 포뮴의 제조시 독특하고 예기치 못한 효용성을 가지고 있는 것으로 밝혀졌다. 다른 친수성 다가 물질은 유사한 결과를 나타낼 것으로 예상된다. 어드미랄(Admiral) 고압 발포기에서 실시한 연구결과, 글리세린을 첨가하면 가교 결합의 증가로 인해 포뮴의 견뢰도, 압축 영구 변형(compression set) 특성 및 습태 강도(green strength)가 향상되는 것으로 확인되었다. 또한, 글리세린은 차단 포뮴층의 침투가 최소로 이루어지도록 돕는 반응성의 균형을 이루는데 특별한 기여를 하는 한편, 상승된 포말이 전단 붕괴되지 않도록 안정화시키며, 포뮴을 과다하게 팽창시키지 않으면서 이들 모든 기능을 이행하도록 하는 것으로 밝혀졌다.

[촉매]

폴리우레탄의 제조시 유용한 것으로 공지된 촉매라면 모두 사용할 수 있다.

대표적인 촉매로는 다음의 것들이 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다:

(a) t-아민, 예를 들어 비스(2,2'-디메틸아민)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N-메틸 모르폴린, N-에틸 모르폴린, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, N,N-디메틸피페라진, 1,4-디아조비스클로[2.2.2]옥탄, 트리에틸렌디아민, 펜타메틸디프로필렌트리아민, 트리에탄올아민, 산화피리딘 등;

(b) 강염기, 예를 들어 알칼리 및 알칼리 토금속 히드록시드, 알콕시드, 및 페녹시드;

(c) 강산의 산성 금속염, 예를 들어 영화 제2 철, 영화 제1 주석, 영화 제2 주석, 삼염화 안티몬, 비스무스 질산염 및 영화 비스무스 등;

(d) 아세틸아세톤, 벤조일아세톤, 트리플루오로아세틸 아세톤, 에틸 아세토아세테이트, 살릴살알데히드, 시클로펜타논-1-카복실레이트, 아세틸아세토아민, 비스-아세틸아세톤알킬렌디아민, 살릴살알데히드이민 등과, Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co 및 Ni와 같은 각종 금속류 또는 MoO<sub>2</sub><sup>++</sup>, UO<sub>2</sub><sup>++</sup> 등과 같은 이온들로부터 수득될 수 있는 것과 같은 각종 금속의 킬레이트;

(e) t-포스핀, 예를 들어 트리알킬포스핀, 디알킬벤질포스핀 등;

(f) 각종 금속의 알콕레이트 및 페놀레이트, 예를 들면 Ti(OR)<sub>4</sub>, Sn(OR)<sub>4</sub>, Sn(OR)<sub>2</sub>, Al(OR)<sub>3</sub> 등(이때, R은 알킬 또는 아릴임); 및 상기 공정 또는 이와 균등한 공정에 의하여 수득된 잘 공지된 티타늄의 킬레이트와 같은, 알콕레이트와 카복실산, β-디케톤 및 2-(N,N-디알킬아미노) 알콜과의 반응 생성물;

(g) 알칼리 금속, 알칼리 토금속(예, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Bi 및 Cu)과 같은 각종 금속과 유기산의 염, 예를 들면 소듐 아세테이트, 포타슘 라우레이트, 칼슘 핵사노에이트, 제1 주석 아세테이트, 제1 주석 옥

토에이트, 제1 주석 올레이트, 납 옥토에이트, 금속 건조제(예, 망간 및 코발트 나프테네이트)등; 및  
(h) 4가의 주석, 3가 및 5가의 As, Sb 및 Bi의 유기금속 유도체 및 철과 코발트의 금속 카르보닐.

특별히 언급할 만한 유기주석 화합물로는 카르복실산의 디알킬 주석염, 예를 들면 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 말레이트, 디라우릴틴 디아세테이트, 디옥틸틴 디아세테이트, 디부틸틴-비스(4-메틸아미노벤조에이트), 디부틸틴디라우릴머캅티드, 디부틸틴 비스(6-메틸아미노카프로에이트) 등이 있다. 이와 유사하게, 트리알킬틴 히드록시드, 디알킬틴 옥사이드, 디알킬틴 디알콕시드, 또는 디알킬틴 디클로라이드도 사용할 수 있다. 이들 화합물의 예로는 트리메틸틴 히드록시드, 트리부틸틴 히드록시드, 트리옥틸틴 히드록시드, 디부틸틴 옥사이드, 디옥틸틴 옥사이드, 디라우릴틴 옥사이드, 디부틸틴-비스(이소프로폭시드), 디부틸틴-비스(2-디메틸아미노펜틸레이트), 디부틸틴 디클로라이드, 디옥틸틴 디클로라이드 등이 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다.

촉매는 소량, 예를 들어 반응 혼합물의 중량을 기준으로 약 0.001 내지 약 5%의 양으로 사용된다.

[발포제]

반응 혼합물에는 물이외에 소량의 발포제를 사용할 수도 있으나, 생략해도 된다. 물은 폴리올 100부에 대하여 약 0.5 내지 20, 바람직하게는 1.5 내지 5, 가장 바람직하게는 2.5 내지 3.5부의 양으로 사용해야 한다. 물과 다른 발포제의 조합물로는 할로겐화된 탄화수소, 예를 들면 트리클로로모노플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 디클로로모노플루오로메탄, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄, 핵사플루오로시클로부탄, 옥타플루오로시클로부탄 등을 들 수 있다. 그러나 지적된 바와 같이, 대부분의 구체에에서는 할로카본 발포제의 사용을 완전히 배제하는 것이 바람직하다. 다른 유의 발포제로는 가열시 가스를 방출하는 열적으로 불안정한 화합물, 예를 들면, N,N'-디메틸-N,N'-디니트로소테레프탈아미드, 아민 포르메이트, 포름산등이 있다. 발포제의 사용량은 발포제품에 요구되는 밀도와 같은 인자에 따라 달라질 것이다.

[안정제]

본 발명에서는 포음 안정제를 사용할 경우, 소량, 예를 들면 전체 반응혼합물의 중량을 기준으로 약 0.001 내지 5.0중량%의 양으로 사용한다. 적합한 포음 안정제 또는 계면활성제는 공지되어 있으나, 폴리우레탄의 구체적 용도에 따라서 달라질 수 있다. 적합한 공중합체로는, 폴리실록산 부가 탄소-산소-실리콘 결합이 아닌 탄소-실리콘의 직접적인 결합에 의해 폴리옥시-알킬렌 부에 결합된 것들을 들 수 있다. 이들 각종 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 블록 공중합체는 5 내지 50중량%의 폴리실록산 중합체를 포함하며, 그 나머지는 폴리옥시알킬렌 중합체로 구성되는 것이 바람직하다. 또다른 유용한 포음 안정제류는 고탄성(HR) 포음 안정제로서 유용한 미국 특허 제3,905,924호에 기재된 시아노알킬-폴리실록산류로 구성된다. 일반적으로 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 안정제는 실리콘 안정제로서 칭할 것이다.

[폴리이소시아네이트]

본 발명에 따라 폴리우레탄 포음을 제조하는데 유용한 유기 폴리이소시아네이트는 두개 이상의 이소시아나토기를 포함하는 유기 화합물이다. 그런 화합물들은 당업계에 잘 공지되어 있다. 적합한 유기 폴리이소시아네이트로는 탄화수소 디이소시아네이트(예를 들면, 알킬렌 디이소시아네이트 및 아릴렌 디이소시아네이트)와; 공지된 트리이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리(페닐렌 이소시아네이트)가 적당하다. 적당한 폴리이소시아네이트의 비제한적 예로는, 2,4-디이소시아나토톨루엔, 2,6-디이소시아나토톨루엔, 메틸렌 비스(4-시클로헥실 이소시아네이트), 1,8-디이소시아나토옥탄, 1,5-디이소시아나토-2,2,4-트리메틸펜탄, 1,9-디이소시아나토노난, 1,4-부틸렌 글리콜의 1,10-디이소시아나토프로필에테르, 1,11-디이소시아나토운데칸, 1,12-디이소시아나토도데칸 비스(이소시아나토헥실) 실파이드, 1,4-디이소시아나토벤젠, 3,5-디이소시아나토-p-크실렌, 4,6-디이소시아나토-m-크실렌, 2,6-디이소시아나토-p-크실렌, 2,4-디이소시아나토-1-클로로벤젠, 2,4-디이소시아나토-1-니트로벤젠, 2,5-디이소시아나토-1-니트로벤젠, 4,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리(페닐렌이소시아네이트) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 폴리이소시아네이트로는 TDI(80%의 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트와 20%의 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트의 혼합물), MDI(디페닐메탄 디이소시아네이트 단독 또는 이의 중합체 형태와의 혼합물), 및 TDI 와 MDI의 혼합물이 있다.

본 발명의 PIP 포음의 이소시아네이트 지수는 약 50 내지 약 140일 수 있다.

[가교 결합제/쇄 연장제]

가교 결합제/쇄 연장제는 본 발명에서 선택적이지만 매우 유용하다. 그 함량은, 폴리올의 0.1 내지 10 pphp, 바람직하게는 폴리올의 0.5 내지 6.0 pphp, 가장 바람직하게는 폴리에테르 폴리올의 1.5 내지 3.5 pphp이다.

적합한 가교 결합제/쇄 연장제는 이소시아네이트기와 반응성이 있는 물질, 특히 히드록실 및/또는 1차 또는 2차 아민기를 가진 화합물로서, 예를 들면(1) 약 200 미만의 당량을 가진 가교결합 화합물 및/또는 (2) 2차 히드록실기만을 가진 것 이외에, 200 미만의 당량을 가진 2 작용성 연장제 화합물이 있다. 바람직한 가교결합제/쇄연장제의 공칭 작용가는 2 내지 약 8이다.

저분자량의 다작용성 글리콜아민 가교결합제/쇄연장제는 본 발명의 조건하에서 포음을 형성하는데 바람직하다. 이것으로는 디에탄올아민(DEOA)이 적당하다. DEOA를 다른 가교결합제 및/또는 연장제와 혼합하여 사용해도 역시 유사한 잇점이 제공될 수 있다.

DEOA가 바람직하긴 하나, 다른 가교결합제/쇄연장제, 예를 들면 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 에틸렌 글리콜, 부탄디올, 테트라에틸렌펜타민, 폴리에틸렌이민, 페닐렌 디아민의 이성체, 솔비톨, 에리트리톨, 수크로즈, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 2,4,6-트리아미노톨루엔, 이소포론 디아민, 디에틸 톨릴렌디아민, 에탄올아민, 히드라진, 4,4-메틸렌-비스(o-클로로아닐린), 저분자량의 산화알킬렌(

예, 산화에틸렌 및 산화프로필렌), 다작용성 아민 또는 알콜(예, 다작용성 글리콜)의 부가생성물, 다작용성 아미노알콜 및 다작용성 알콜아민의 산화알킬렌 부가생성물, 아민-말단의 산화 폴리알킬렌 및 많은 다른 저분자량의 다작용성 히드록실 및/또는 아민 화합물을 필요에 따라 DEOA 대신 사용할 수도 있다.

#### [공정/포움 개질제]

공정/포움 개질제는 본 발명에 있어 유용하긴 하나, 선택적이다. 이들은 산화에틸렌의 유도체들이며, 그 사용량은 폴리올의 약 0.1 내지 10 pphp, 바람직하게는 폴리올의 약 0.2 내지 5 pphp, 가장 바람직하게는 폴리올의 약 0.5 내지 2 pphp이다.

공정/포움 개질제로는 산화 폴리에틸렌 모노올 및/또는 폴리올이 바람직하다. 산화 폴리에틸렌 모노올 또는 폴리올로서는, 약 50중량% 이상, 바람직하게는 약 60중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 75% 이상의 산화에틸렌을 함유하고, 당량이 약 150 내지 약 5000, 바람직하게는 약 150 내지 약 1000, 가장 바람직하게는 약 150 내지 약 700 인 산화에틸렌 부가생성물이 적당하다. 산화 폴리에틸렌은 2 이상의 히드록실 작용기를 갖는 것이 바람직하다.

공정/포움 개질제용으로 적당한 개시제로는 본 명세서의 전반부에서 폴리에테르 폴리올로 적합한 물질로서 거론된 것들을 사용할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

개질제는 기포-개방제로도 작용하며 압축 영구 변형성과 같은 포움 반응성의 물성을 개질시킨다.

#### [기타 첨가제]

당업자에게 공지된 각종 첨가제들은, 당업계에 공지된 기술에 따라서 본 발명의 공정의 포움 배합물중에 혼입시킬 수도 있다. 이들 첨가제로는 화염 지연제, 착색제, 무기 충전제 및 기타 물질이 있다.

이렇게 제조된 폴리우레탄은, 종래의 다른 종류의 가요성 폴리우레탄이 존재하거나 또는 사용될 수 있는 PIP 가요성 포움 용도에 이용할 수도 있다. 이 폴리우레탄은, 팔 받침대, 차량 시트등의 용도에 적합한 정위치 주입 발포된 고탄성 포움에서 특별한 효용성을 갖는다.

본 발명의 정확한 범주는 첨부된 특허청구의 범위에 의해 설정되긴 하나, 하기 구체예에서는 본 발명의 특정 실시형태를 설명하고 있으며, 보다 구체적으로는 본 발명의 평가 방법들을 지적하고 있다. 그러나 이 실시예들은 단지 설명을 위해 기술된 것일뿐, 첨부된 특허청구의 범위에 기술된 것을 제외하고는 본 발명을 제한하지는 않는다. 모든 부 및 퍼센트는 특별한 언급이 없는 한 모두 중량을 기준으로 한다.

#### [용어 정의]

실시예에 사용된 하기 명칭, 기호, 용어 및 약어들은 다음의 의미를 갖는다:

- A-1 유니온 카바이드 케미칼스 앤드 플라스틱스 코오포레이션에서 시판하는 70 중량% 의 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르와 30 중량% 의 디프로필렌 글리콜로 구성된 촉매 용액.
- A-33 유니온 카바이드 케미칼스 앤드 플라스틱스 코오포레이션에서 시판하는 33 중량%의 트리에틸렌디아민과 67중량% 의 디프로필렌 글리콜로 구성된 촉매 용액.
- C.F.D ASTM-3574로 측정된 압축력 변형도
- DEOA 디에탄올아민
- 신장율 ASTM D-3574를 이용하여 시험.
- 50% C.S.(CD) 포움을 50%로 압축시켜 압축 영구 변형도를 ASTM-3574로 측정된 시험. CD는 일정한 변형 측정기술을 일컫는 것이다.
- H.A.C.S. 습식 노화시의 압축 영구 변형도.
- 폴리올 A AC 웨스트 버지니아 폴리올사로부터 "E-660"이라는 상표명으로 시판되는 중합체 폴리올(히드록실 수 약 20).
- 폴리올 B AC 웨스트 버지니아 폴리올사로부터 "E-644"라는 상표명으로 시판되는 폴리올(히드록실 수 약 28).
- 내-인열성(인열 강도) ASTM D-3574로 시험
- 인장강도 ASTM D-3574로 시험한 인장강도
- 포움 개질제 A 분자량이 약 990 인 글리세린의 산화에틸렌 부가생성물.
- Y-10,515 유니온 카바이드 케미칼스 앤드 플라스틱스 코오포레이션에서 제조한 실리콘 계면활성제.

[방법]

모든 포움은 표 1의 A부에 기재된 바와같이 어드미랄 고압 혼합기내에서 제조하였다. 1분당 전체 배출량이 약 25파운드 정도가 되기에 충분한 속도로 2개의 스트림을 고압 혼합 헤드부에 투입하였다. 상기 수지 스트림은 폴리올, 물, 가교결합제, 촉매 및 기타 모든 첨가제들을 함유하고 있는 반면, 이소시아네이트 스트림은 폴리이소시아네이트로만 구성되었다. 혼합 압력은 두개의 스트림 각각에 대해 1500파운드/인치<sup>2</sup> 이었다. 실시예 A, 1 및 2에서의 스트림 온도는 75°F 이었고, 실시예 B, 3, 4 및 5에서의 스트림 온도는 85°F 이었다.

각 실시예에서는, 자유 상승 포움 및 정위치 주입식 발포 성형된 포움을 제조하였다.

[자유 상승 포움(릴리 튜브)]

표 1의 B부에 기재된 바와 같이 액체 포움을 개방된 5-쿼트(quart)의 플라스틱 릴리 튜브내로 주입함으로써 자유 상승 포움의 수축경향 및 포움 경화 속도를 평가하였다. 포움 경화도는 점착도 소멸 시간(Tack Free Time)을 통해 알 수 있는데, 이때 점착도 소멸 시간은, 포움이 미처리 니트릴 고무 장갑[에드몬트사의 제품인 SOL-VEX 장갑]에 들러붙지 않게 되는 주입후 경과시간을 말하는 것이다.

수축 경향은 자유 상승 포움에 주름이 지거나 또는 플라스틱 용기에서 떨어지려는 경향으로 평가한다. 실시예 A, 1 및 2의 경우, 주위 조건에서 최소 5일 경과한 후 릴리 튜브중의 자유 상승 포움에 대해 일부 선택된 물성을 ASTM D-3574법으로 측정하였다.

[자유 상승적 발포(카드보드 상자)]

실시에 B,3,4 및 5에서의 포움의 물성은, 표 1의 C부 기재된 바와 같이 카드보드 상자내에서 제조된 자유 상승 포움에 대해 측정하였다. 크기가 14인치×14인치×6인치로서 비교적 큰 카드보드 상자내에, 인장 강도 및 인열 강도 특성뿐 아니라 압축력 변형에 의한 견뢰성 및 압축 영구 변형도를 측정하기에 충분한 양의 포움을 주입하였다. 이들 특성들은 주위 조건에서 최소한 5일동안 노화시킨 후에 ASTM D-3574 방법으로 측정하였다.

[직물내 주입 성형(Pour-in-fabric Molding)]

현재 사용되는 많은 정위치 주입 발포(PIP) 용도에 결정적인 포움 특성은, 주문 제작된 텍스트 블록 주형(포움이 이면에 지지된 직물이 고정되어 있는 상태)에서 평가하였다. 실험 조건은 표 1의 D부에 기재되어 있다. 시험용 주형은, 외부 크기가 9×9×5(인치)이고 내부 크기는 8×8×4(인치)인 0.5인치의 알루미늄판으로 구성된 정방형 상자였다. 1.25(인치) 직경의 구멍이 있는 3×6×0.5(인치) 크기의 둘째귀 문을 비교적 좁은 측면중 한쪽에 뚜껍으로서 배치하였다. 이어서, 포움이 이면에 지지된 상기 직물을 상기 주형에 맞추어 폭 4인치×길이 약 30인치의 조각으로 절단하여 상기 주형의 모든 내부벽에 부착시키되, 액체를 주입하기 위해 1.25인치의 구멍으로 틈을 형성시킨 후, 9×9(인치) 이상의 조각으로 절단하여 제거가능한 측 덮개판에 고정시켰다. 후자의 직물 조각은 0.5인치 길이의 가이드 판으로 고정시키되, 9×9(인치) 판의 4측면이 주형 내부와 접하도록 고정시켰고, 측면 덮개판이 주형 몸체에 고정된 원형의 밀봉체를 형성하였다. 이어서 액체 포움을, 둘째귀 뚜껍내의 1.25" 구멍을 통해 직물 피복물내로 주입하였다. 각 주입시에는 최소 수준으로 충전이 이루어지도록, 그리고 충전 수준이 10 퍼센트 및 15퍼센트가 되도록 주입하였다. 최소 충전 수준은, 팽창 포움이 미피복된 구멍을 통해 거의 통과하지 않도록 하는데 요구되는 양에서 구멍 부피 자체내의 양을 뺀 양이다. 차단체 계면에서 차단체 침투 및 포움 안정서의 중요한 특징은 각 충전 수준에서 평가하였다. 전체 포움의 안정성 등급은, 각 실시예마다 주어졌다. 일부 포움 물성은, 주위 조건에서 최소 5일이 경과한 후 직물내 포움 샘플에서 취한 포움 표본에 대해 ASTM D-3574 방법을 사용하여 측정하였다.

[표 1]

정위치 주입 발포된 가요성 포움의 제조 공정 조건

<b>A. 발포기</b>	
종류	어드미랄 고압혼합기
	모델 # 500-3HP-L
배출량(lbs./분)	25
스트립 수	2
스트립 온도(*F(수지/이소시아네이트))	75/75(실시에 A, 1 & 2) 85/85(실시에 B, 3, 4 & 5)
혼합 압력(psi(수지/이소시아네이트))	1500/1500
<b>B. 자유 상승적 발포(릴리 튜브)</b>	
용기의 종류	플라스틱 릴리 튜브, 고밀도의 폴리에틸렌
용기의 크기	312 인치 <sup>3</sup> 의 용적(~5 쿼트) 7.75인치의 높이
<b>C. 자유 상승적 발포(카드보드 상자)</b>	
용기의 종류	카드보드로 된 사각 박스
용기의 크기	14×14×6(인치) 알루미늄 지지물 장착 14.25×14.25×6(인치)
<b>D. 직물내 주입식 성형</b>	
시험용 주형의 구조	0.5"(인치) 두께의 알루미늄; 착탈가능한 측면판; 1.25" 직경의 구멍이 있는 둘째귀 문;
시험용 주형의 크기	8×8×4 (인치)의 내부크기
주형 온도	상온
직물 장식	4.5mm의 적층된 포움 백킹을 구비한 자동차 장식용 직물 (포말 다공도 > 115 cFm/ft <sup>2</sup> )

[정위치 주입 발포된 가요성 폼 제품]

[실시예 A, 1 및 2]

이들 실시예는, 55부의 폴리올 및 45부의 폴리올 B와 0.5 내지 1.0pbw의 폼 개질제 A를 함유한 조성물에 글리세린을 첨가한데 따른 효과를 설명한 것이다. 결과는, 글리세린과 폼 개질제 A를 조합할 경우 폼의 경화도가 향상되고, 물성(특히 압축 영구 변형도)이 개선되고, 폼의 수축 경향이 감소되며, 직물 피복물중의 폼 차단체에 대한 폼의 안정성이 향상되는 한편, 폼 차단체를 침투하려는 경향은 최소로 유지될 수 있음을 보여준다. 실시예 A는 글리세린 또는 다른 다가 물질을 사용하지 않고 수행한 비교예이다.

[표 2]

**글리세린을 사용하지 않은 정위치 주입 발포된 폼의 제조**

실시예	A	1	2
폴리올 A	55	55	55
폴리올 B	45	45	45
물	3.0	3.0	3.0
DEOA	2.0	2.0	2.0
글리세린	-	0.5	1.0
폼 개질제 A	0.5	0.5	1.0
A-1	0.15	0.15	0.15
A-33	0.70	0.75	0.75
Y-10515	0.8	0.8	0.8
TDI	37.8	39.2	40.7
지수	100	100	100
<b>폼의 경화도(자유 상승 폼)</b>			
점착도 소멸시간(분)	>5	5:00	4:00
수축경향(자유 상승)	있음	약간	없음
<b>직물 덮개내 주입시</b>			
차단체 침투율(%) : 최소 충전시	10	10	10
10% 충전시	35	20	20
15% 충전시	40	35	25
폼 안정도(차단체 계면)	대단히 불량	불량	양호

[표 2a]

<u>포움의 물성(ASTM D-3574)</u>			
<u>자유 상승 : (릴리튜브의 반응성)</u>			
중심부 밀도(1b/ft <sup>3</sup> )	2.75	2.61	2.56
CFD(psi)	0.89	0.80	0.65
50% 압축 영구 변형도(CD)	22.7	21.4	16.5
50% HACS(CD)	34.78	39.5	31.9
<u>PIP 물성 (최소 충전시, 10% 및 15% 충전시의 평균)</u>			
중심부 밀도(1b/ft <sup>3</sup> )	2.20	2.52	2.46
CFD(psi)	-	0.73	0.62
50% 압축 영구 변형도(CD)	18.4	14.0	13.4
50% HACS(CD)	40.7	37.6	33.6

주) 발포안정성

우수 = 붕괴 없음

양호 = 소수의 붕괴영역 존재

불량 = 다수의 붕괴영역 존재

[실시에 B, 3, 4 및 5]

이들 실시예는, 50부의 폴리올 A와 50부의 폴리올 B를 주성분으로 하는 조성물에 글리세린 및 선택적으로 포움 개질제 A를 첨가함에 따른 효과를 설명한 것이다. 결과는, 글리세린만을 첨가한 경우(실시에 4) 포움 경화도, 포움 안정성 및 포움의 물성이 향상되면서 포움 차단체에 대한 침투 경향은 최소로 유지되고, 포움 수축에는 거의 영향을 미치지 않음을 보여준다. 실시예 B는 친수성 다가 물질을 사용하지 않았기 때문에 본 발명이 아닌 비교예이다. 글리세린과 포움 개질제를 조합하면(실시에 3 및 5), 포움 경화도 및 포움의 물성이 더욱 개선될 뿐 아니라 포움의 수축경향도 더욱 감소될 수 있는 한편, 포움 차단체에 대한 침투 경향은 여전히 최소로 유지되었다. 모든 실시예에 사용된 이소시아네이트는, 기존의 조성물에 사용된 MDI가 아닌 TDI였다.

[표 3]

정위치 주입 발포된 가요성 포움 제품

<u>성분(pbw)</u>	<u>실시에 B</u>		<u>실시에 3</u>		<u>실시에 4</u>		<u>실시에 5</u>	
폴리올 A	50	50	50	50	50	50	50	50
폴리올 B	50	50	50	50	50	50	50	50
물	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
디에탄올아민	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
글리세린	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
포움 개질제 A	-	-	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0
촉매 A-1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
촉매 A-33	0.75	0.75	0.75	0.75	0.65	0.65	0.65	0.65
계면활성제 Y-10,515	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
TDI	33.9	37.7	36.7	40.8	36.5	40.5	38.0	42.2
지수	90	100	90	100	90	100	90	100
<u>포움 경화도(자유 상승 포움)</u>								
점착도 소멸시간(분)	>5	>5	3:10	4:00	4:00	4:45	3:00	4:30
수축경향(자유 상승)	매우조금	매우조금	매우조금	매우조금	조금	조금	없음	없음
<u>직물 피복물내 주입시</u>								
차단체 침투율(%)								
최소 충전시	20	35	20	20	20	35	30	35
10% 충전시	35	45	35	40	35	45	40	45
15% 충전시	50	55	50	50	50	55	50	55
포움 안정성(차단체 계면)	양호	불량	우수	양호	우수	우수-양호	우수	우수

[표 3a]

포움의 물성(ASTM D-3574)								
자유 삼승(케이크 박스내 주입시)								
중심부 밀도(pcg)	2.30	2.10	2.27	2.42	2.16	2.08	2.32	2.23
CFD(psi)	0.42	0.45	0.44	0.48	0.47	0.52	0.48	0.57
인장강도(psi)	16.6	15.5	14.8	14.0	16.3	16.0	16.9	15.7
신장율(%)	116	95	110	91	104	91	100	85
인열강도(pli)	0.82	0.87	0.82	1.00	0.79	0.81	0.75	0.75
50% 압축 영구 변형도(%) (C.D.)	13.8	12.8	7.7	9.1	11.8	10.9	10.6	13.0
50% H.A.C.S.(%)(C.D.)	29.3	32.1	16.9	25.0	30.0	34.9	21.9	28.9
PIP (최소 충전시, 10% 및 15% 충전시의 평균)								
중심부 밀도(pcf)	2.39	2.27	2.50	2.42	2.25	2.29	2.29	2.28
CFD(psi)	0.44	0.49	0.58	0.62	0.54	0.69	0.57	0.65
50% 압축 영구 변형도(%) (C.D.)	14.5	16.1	10.8	12.2	11.2	11.5	11.2	12.0
50% H.A.C.S.(%)(C.D.)	23.5	28.9	18.9	24.3	23.0	29.7	18.6	24.0

[실시에 6]

[비닐의 얼룩(staining) 실시예]

실시에 4의 포움 조성물을 자동차 장식용도에 대표적으로 사용되는 백색 비닐-코팅 직물에 주입하였다. 완전 캡슐화된 포움을 강제 공기 순환 오븐에서 80℃로 7일 동안 처리하였다. 대조용으로서 처리된 피복물 재료 조각과 비교시 변색 또는 얼룩이 전혀 나타나지 않았다.

첨부된 특허 청구의 범위에 의해서만 한정되는 본 발명의 기술사상 및 영역으로부터 이탈되지 않는한, 본 발명의 정위치 주입 발포된 폴리우레탄 포움은 다양하게 조절할 수 있다. 예를 들어 포움 배합물의 성분들의 정확한 비율 및 함량들은 특정 용도 또는 외부 피복물의 재료에 적합하게 조절할 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

소정형태의 주형내에 장식재료인 외부 피복물을 구비시키는 단계; 상기 주형내의 피복물 안쪽으로 액체 반응 중간물을 주입하는 단계; 및 상기 액체 반응 중간물을 서로 반응시킴으로써, 복합제품을 상기 주형의 형태에 정합되도록 팽창시키는 단계를 포함하고; 상기 액체 반응 중간물은, (a) 공칭 작용가가 30이상이고, 1차 히드록실 함량이 75% 이상이며 산화에틸렌 함량은 폴리에테르 폴리올의 8 내지 30%인 폴리에테르 폴리올, (b) 글리세린, 트리에틸올프로판, 솔비톨, 에리트리톨, 수크로즈, 단순 탄수화물 및 이들의 혼합물로 구성된 군중에서 선택되며, 25℃의 물에 40중량% 이상이 용해될 정도의 충분한 친수성을 지닌 다가 물질 0.1 내지 10pphp(폴리올 기준), (c) 20pphp 이하의 물(폴리올 기준), (d) 유기 폴리이소시아네이트, (e) 상기 유기 폴리이소시아네이트와 폴리에테르 폴리올과의 반응을 위한 하나 이상의 촉매, 및 (f) 실리콘 안정제를 포함하는, 외부 피복물 및 가요성 폴리우레탄 포움의 중심부를 가진 정위치 주입 발포된(poured-in-place) 복합제품의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 액체 반응 중간물이, 분자당 평균 2개 이상의 이소시아네이트 반응기를 가지고 당량이 약 200미만인 가교 결합제/쇄 연장제를 부가로 포함하고 상기 가교 결합제/쇄 연장제의 상기 액체 중간물중의 함량은 폴리에테르 폴리올의 약 0.1 내지 10pphp인 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 액체 반응 중간물이 산화 에틸렌 함량이 높은 공정/포움 개질제를 부가로 포함하고 이 공정/포움 개질제의 액체 반응 중간물내 함량은 폴리에테르 폴리올의 약 0.1 내지 10pphp인 제조방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 공정/포움 개질제가, 산화에틸렌 함량이 약 50% 이상이고 당량이 약 150 내지 약 500인 산화에틸렌 부가생성물인 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 유기 폴리이소시아네이트가 TDI, MDI 또는 이들의 혼합물로 구성되는 폴리이소시아네이트 군중에서 선택되는 제조방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 다가 물질이 글리세린인 제조방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 다가 물질의 사용량이 폴리올의 0.5 내지 5pphp인 제조방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 물의 사용량이 폴리올의 1.5 내지 5pphp인 제조방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 외부 피복물 뒤에 차단 필름을 배치시킨 후에 주형내의 차단 필름 뒤쪽으로 상기 혼합물을 주입하는 단계를 추가로 포함하는 제조방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 할로카본 발포제를 첨가하는 단계를 수행하지 않는 제조방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 글리세린이 폴리올에 대해 0.5 내지 5pphp이고, 물은 폴리올의 약 1.5 내지 5pphp의 양으로 사용되며, 상기 촉매는 액체 반응 중간물의 총중량을 기준으로 하여 0.001 내지 5%의 양으로 존재하는 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 공정/포움 개질제가 글리세린의 산화에틸렌 부가생성물로서, 그 존재량은 폴리에테르 폴리올의 0.1 내지 10pphp인 제조방법.