(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08J 9/00

(45) 공고일자 2001년09월17일
(11) 등록번호 10-0294568
(24) 등록일자 2001년04월18일

(21) 출원번호 10-1995-0701161
(22) 출원일자 1995년03월27일
번역문 제출일자 1995년03월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US1993/08308
(86) 국제출원출원일자 1993년09월02일
(65) 공개번호 특1995-0703599
(43) 공개일자 1995년09월20일
(87) 국제공개번호 WO 1994/07942
(87) 국제공개일자 1994년04월14일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 일본, 대한민국, 노르웨이,
EP 유럽특허: 핀랜드,

(30) 우선권주장 07/951970 1992년09월28일 미국(US)

(73) 특허권자 더 다우 케미칼 캄파니
그래햄 이. 테일러
미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030

(72) 발명자 귀도에프.스미츠
벨기에왕국베-2110비네겜벨트슈트라아트37
요한.아.토엔
네덜란드왕국엔엘-4535하베테르노이첸돔멜슈트라아트22

(74) 대리인 이병호

심사관 : 백영란

(54) 천공된기포윈도우를포함하는기포중합체및이의제조방법

요약

본 발명은 임계 표면 자유 에너지가 23mJ/㎡ 미만인 물질인 천공제의 존재하에 수득된 천공된 기포 윈도우를 포함하는 기포 중합체에 대해 기술하고 있다. 본 발명에 따라 수득된 기포 중합체는 미세한 기포 구조를 가지며, 향상된 치수 및 열절연 안정도를 나타낸다. 본 발명은 또한 예를 들면, 천공제로서 비점이 130℃ 이상인 입상 폴리(테트라플루오로에틸렌) 또는 액체 폴리플루오로 또는 퍼플루오로카본의 존재하에 제조된 경질의 폴리우레탄 발포체에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

천공된 기포 윈도우를 포함하는 기포 중합체 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 천공된 기포 윈도우(preforated cell window)를 포함하는 기포 중합체(cellular polymer), 특히 폴리우레탄 중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리스티렌 또는 폴리우레탄과 같은 기포 중합체는 특히 단열재를 포함하는 여러 적용분야에 유용하다. 이러한 분야에서는, 이들 발포체가 주목할 정도의 치수 안정성과 비교적 안정한 단열 성능을 나타낸다는 점에서 특히 유리하다. 이러한 특성 둘 다는 발포체의 기포 구조 및 기포 공동 내의 가스 조성에 의해 주로 결정된다. 일반적으로 기포 구조가 미세할수록 발포체의 단열성을 우수해진다. 그러나, 기포가 미세해짐에 따라, 평균 직경이 작아져서, 발포의 압축강도 및 치수 안정성이 종종 저하된다. 기포 공동이 압축되거나 또는 기포 외부로 확산될 수 있는 가스를 함유하는 경우에 치수 안정성이 가장 불량해지기 쉽다. 이와 같은 현상은 기포내의 가스 분압의 손실을 초래하여, 발포페의 치수 안정성을 불량하게 만든다. 가포 공동, 특히 폴리우레탄의 외부로 확산되는 기포 가스의 예로는 이산화탄소가 있따. 기포 중합체, 특히 폴리우레탄을 제조하는데 있어서, 이산화탄소의 사용은 오존층에 유해하다고 간주되지만 통상적으로 사용되고 있는 다수의 물리적 발포체(blowing agent)의 대체물로서 최근 매우 선호되고 있다.

이러한 경향을 지지하여, 주목할 정도의 치수 안정성과 단열성을 나타내는, 기포 중합체의 개선된 제조방법을 개발할 필요가 있다. 특히 폴리우레탄 발포체의 경우에는, 예를 들면, 물로부터 생성되는 이산화탄소를 사용하면서도 시판용으로 허용되는 치수 안정성과 단열성을 갖는 발포체를 제공하는 방법이 필요하다.

발포체의 구조 및 미세 기포 중합체의 형성에 대한 일반적인 지식으로부터, 평균 기포 크기가 감소됨에 따라 발포체의 독립 기포(closed cell) 함량이 상당히 증가됨을 알 수 있다. 기포는 다수의 윈도우 영역을 한정하는 다수의 스트러트(strut)와 코너(corner)로 구성되어 있다. " 독립 기포" 라는 용어는 일반적으론 윈도우 영역이 막으로 완전히 밀봉되어 분리된 기포 공동을 제공하는 것을 의미한다. 독립 기포의 함량이 높으면 종종 발포체의 치수 안정성이 불량하게 된다.

치수 안정성 문제에 대한 가능한 해결책은 연속 기포 구조(open-celled structure)를 갖는 발포체를 제공하는 것이다. 이것은 하나 이상의 기포 윈도우가 완전히 개방되어 있어 막(membrane)에 의해 밀봉되지 않은 구조이다. 이와 같은 연속 기포에 의해, 분압이 손실되지 않고 치수 안정성이 불량해지지 않을 수 있다. 연속 기포 구조를 갖는 발포 중합체(expanded polymer)는 발포 중합체를 제조한 후에 이를 압착하여 기포 윈도우를 파괴함으로써 제조할 수 있다. 경질 기포 중합체를 압착시킬 경우 기포 윈도우가 영구 변형되고 손상되므로, 상기한 방법은 탄성 중합체에만 이용될 수 있다. 경질 중합체에 연속 기포 구조를 제공하기 위해서는, 이의 제조 공정에서 기포 연속제를 사용하여야 한다. 전형적으로, 이러한 기포 연속제(cell opening agent)는, 예를 들면 고분자량의 폴리(옥시알킬렌) 부가물과 같은 고비점 액체이다. 그러나, 이와 같은 기포 연속제의 사용에 따른 단점은, 이들이 일반적으로 조악한 기포 구조를 포함하는 중합체의 형성을 촉진시켜 미미한 정도의 단열성을 나타낸다는 것이다.

따라서, 치수 안정성과 관련해서는 " 연속 기포 구조" 를 갖지만, 미세 기포 구조를 유지하는 발포체를 제공하는 것이 필요하다. 이를 위해, 천공된 기포 윈도우를 갖는 발포체의 제조방법에 대해 연구되고 있다. " 천공된" 이라는 용어는, 기포 윈도우가 스트러트 및 코너와 인접하는 막을 갖지만, 이러한 막은 그 내부에 공극, 즉 " 핀홀" 또는 천공을 갖는 것을 의미한다. 따라서, 천공된 기포막을 제공할 수 있으나 특히 연속 기포 구조를 제공하지 않는 물질을 발견하는 것이 필요하다. 이론적으로 고려할 때, 기포막 내에 " 핀홀" 을 형성시키는 국부 동요현상을 촉진시킬 수 있는 물질을 발견하는 것이 필요하다. 또한, 이론적으로 고려할 때, 국부 동요현상을 향상시킬 수 있는 물질의 대부분은 기포 중합체와 물리적 또는 화학적으로 거의 또는 전혀 상호작용을 일으키지 않는 물질이다. 이들의 환경과 거의 또는 전혀 상호작용을 일으키지 않는 것으로 주목되는 물질의 예로는 종종 " PTFE" 로 분류되는 폴리(테트라플루오로에틸렌)이 있다.

EP 제224,945-A호에는, 입자 직경이 25 μ이하인 입상 PTFE를 폴리올 100부당 25 내지 60중량부의 양으로 사용하여 제조된 폴리우레탄 발포체가 기재되어 있다. 미합중국 특허 제3,753,933호에는, 폴리올 100부당 대형 PTFE 입자 9부를 사용하여 제조하는 폴리우레탄 발포공정이 기재되어 있다. 그러나, 폴리우레탄 발포공정에서 대형 입자를 사용하거나 이의 부하량이 높을 경우, 점도 억제로 인해 가공이 용이하지 못하며 바람직하지 않은 연속 기포 구조를 갖는 발포체가 제공된다는 사실에 주목해야 한다.

제1 양태에 있어서, 본 발명은, 임계 표면 자유 에너지가 23mJ/㎡ 미만이고 평균 입자 크기가 20μ이하인 고체 물질 또는 임계 표면 자유 에너지가 실온에서 23mJ/㎡ 미만이고 비점이 중합체의 제조 공정에서 발생하는 최대 온도보다 높은 액체 물질인 천공제를, 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1.0%를 사용하여 제조한, 기포 스트러트와 코너를 연결시키는 기포 중합체의 기포 윈도우 막이 천공되어 있음을 특징으로 하는 기포 중합체에 관한 것이다.

제2 양태에 있어서, 본 발명은 폴리우레탄 선구물질과 천공제의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 2.0%로 존재하고, 임계 표면 자유 에너지가 23mJ/㎡ 미만이고 평균 입자 크기가 20μ이하인 고체 물질, 또는 임계 표면 자유 에너지가 실온에서 23mJ/㎡ 미만이고 비점이 130℃ 이상인 액체 물질로서 존재함을 특징으로 하는 천공제와, 폴리이소시아네이트 또는 이소시아네이트 반응성 수소원자를 함유하는 물질인 폴리우레탄 선구물질을 포함하는 폴리우레탄 선구물질 조성물에 관한 것이다.

제3 양태에 있어서, 본 발명은

a) 발포제가, 밀도가 10 내지 150kg/㎥인 중합체를 제공하는데 필요한 발포량의 50mol% 이상을 제공하는 양의 물을 포함하고,

b) 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 수소원자/분자를 함유하는 물질 및 유기 폴리이소시아네이트의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1.0%로 존재하는 천공제가, 임계 표면 자유 에너지가 23mJ/㎡ 미만이고 평균 입작 크기가 20μ이하인 고체 물질, 또는 임계 표면 자유 에너지가 실온에서 23mJ/㎡ 미만이고 비점이 130℃ 이상인 액체 물질임을 특징으로 하여, 유기 폴리이소시아네이트를 발포제 및 천공제의 존재하에 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 수소원자/분자를 함유하는 물질과 반응시킴으로써 천공된 기포 윈도우를 포함하는 기포 폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라, 천공된 기포 윈도우를 포함하는 기포 중합체는 입상 고체 또는 액체일 수 있는 천공제를 사용하는 공정에 의해 제조된다. 중합체는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 페놀-포름알데히드 수지 또는 폴리우레탄 중합체를 포함하는 열가소성 또는 열경화성 중합체일 수 있다. 폴리우레탄 중합체의 경우, 본 발명은 가요성, 반경질, 바람직하게는 경질 폴리우레탄 발포체일 수 있는 열경화성 기포 폴리우레탄을 제조하는데 특히 중요하다.

천공제는 기포 중합체를 제조하는 조건하에서 화학적으로 불활성이고, 임계 표면 자유 에너지가 2mJ/㎡ 미만, 바람직하게는 20mJ/㎡ 미만, 보다 바람직하게는 18.5mJ/㎡ 미만인 물질이다. 임계 표면 자유 에너지가 이보다 큰 물질을 사용하는 경우에는, 일반적으로 천공된 기포 윈도우를 제공하지 않을 것이다. 임계 표면 자유 에너지에 관해서는 문헌[참조: page 425 following pages of the 1983 publication. " CRC Handbook of Solubility Parameters and other

Cohesion Parameters" by A.F.M. Barton pulished by CRC Press Inc.; ISBN 0-8493-3295-8]에 설명되어 있다. 천공제가 액체인 경우에는, 온도가 증가함에 따라 일반적으로 임계 표면 자유 에너지가 감소되기 때문에 임계 표면 자유 에너지는 온도에 의존함을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에서 사용하기에 적합한 액체 천공제는 승온의 공정에 노출할 경우 임계 표면 자유 에너지가 승온에서 23mJ/㎡ 미만, 바람직하게는 실온에서 23mJ/㎡ 미만인 것이다.

고체인 경우, 천공제는 기포의 윈도우 영역을 차지하는 막의 두께와 상응하는 입자 크기를 갖는다. 평균 입자 크기는 20μ미만, 바람직하게는 15μ미만, 보다 바람직하게는 10μ미만, 가장 바람직하게는 3μ미만이다. 평균 입자 크기가 10μ인 경우에는 10μ인 입자가 90% 이상 분포하고, 평균 입자 크기가 3μ이하인 경우에는 6μ미만인 입자가 90% 이상이고 1μ미만인 입자가 10% 이상으로 분포하는 것이 유리하다. 이러한 입자 크기와 분포는 말번 레이저 디프렉션 애널라이저(Malvern Laser Diffraction Analyzer)와 같은 장치를 사용하여 통상적인 레이저, 비전단 비술로 측정할 수 있다. 또한, 크립톤 흡수량(krypton absorption)으로 측정한 입자의 비표면적이 3㎡/g 이상, 바람직하게는 4.5㎡/g 이상이고, 보다 바람직하게는 6.5㎡/g 이상인 것이 유리하다. 적합한 고체 상태의 입상 천공제의 예로는 임계 표면 자유 에너지가 22mJ/㎡인 폴리(트리플루오로에틸렌), 임계 표면 자유 에너지가 16mJ/㎡인 폴리(헥사플루오로프로필렌), 임계 표면 자유 에너지가 10.6mJ/㎡인 폴리(1,1-디하이드로-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트), 특히 임계 표면 자유 에너지가 18.5mJ/㎡인 폴리(테트라플루오로에틸렌)을 포함하는 불소화 중합체가 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 입상 PTFE는 시판용으로서, FL 1710 및 FL 1200과 같은 상표명 " 플루오로글라이드(FLUOROGULIDE; ICI제)" 인 제품 및 테플론(TEFLON) MP 1100 테플론 MP 1200, MP 1300 및 MP 1500을 포함하여 " 테플론" 이라는 상품명으로 듀퐁(Dupont)에서 시판하는 제품이 포함된다.

액체인 경우, 천공제는 유리하게는 대기압하에서 기포 중합체의 제조시의 최대 공정 온도보다 높은 비점을 갖는다. 액체 천공제의 비점이 최대 공정 온도보다 상당히 낮은 경우에는, 천공제인 동시에 발포제의 역할은 할 것이다. " 상당히 낮다" 는 것은 비점이 최대 공정 온도보다 10℃ 이상 낮다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 비점은 최대 공정 온도보다 20℃ 이상 낮다. 전형적인 공정 온도는 열가소성 중합체의 압출 공정의 경우 100℃ 이상일 수 있다. 또한, 이러한 공정은 열경화성 중합체, 특히 폴리우레탄의 제조시에 사용되는 것과 같은 반응성 성형 공정일 수 있다. 따라서, 적합한 액체 천공제는 유리하게는 대기압하에서 비점이 100℃ 이상, 바람직하게는 130℃ 이상, 보다 바람직하게는 150℃ 이상, 가장 바람직하게는 175℃ 이상이고, 중합체 액체 천공제는 이의 선구물질에 대해 불용성이거나 난용성인 물질을 포함한다. 적절한 액체 천공제는 유리하게는 유기 폴리퍼루오로카본 화합물, 특히 평균 분자량이 350 이상, 바람직하게는 400 이상인 퍼플루오로카본 화합물을 포함한다. 적합한 액체 천공제의 예로는 FC-104, FC-75, FC-40, FC-43, FC-70, FC-5312 및 FC-71로 분류되는 물질을 포함하여 " 플루오리너트(FLUORINERT)" 라는 상품명으로 3M에서 시판하는 불소화 유기 화합물 및 PP3, PP6, PP7, PP10, PP11, PP24 및 PP25로 분류되는 물질을 포함하여 " 플루테크(FLUTEC)" 라는 상품명으로 롱-프랑(Rhone-Poulenc)사에서 시판하는 물질이 있다. 이러한 액체 천공제는 전형적으로 실온에서 임계 표면 자유 에너지가 9 내지 16mJ/㎡이다.

천공제가 고체인 경우에는, 이는 기포 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.05 내지 0.75%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.5%의 양으로 존재한다. 천공제가 액체인 경우에는, 이는 바람직하게는 0.01 내지 0.06%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.5%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.2%의 양으로 존재한다. 본 발명에 있어서, 액체 천공제가 기포 중합체 제조시에 공정에 도입하기가 용이하기 때문에, 고체 천공제보다는 액체 천공제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 액체 천공제는 고체 천공제보다 소량 사용하더라도 동일한 기술 효과를 수득할 수 있다. 고체 천공제와 액체 천공제를 혼합하여 사용할 수도 있다.

바람직한 양태에 있어서, 본 발명은 기포 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다. 기포 폴리우레탄 중합체는 일반적으로 상기 천공제와 유리하게는 발포제의 존재하의 반응 조건하에 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리우레탄 선구물질 및 하

나 이상의 이소시아네이트 반응성 수소원자를 함유하는 물질을 접촉시킴으로써 수득할 수 있다. 이소시아네이트 반응성 수소원자를 함유하는 물질은 알콜, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및 1급 또는 이급 아민 말단화 폴리에테르, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 천공제를 반응 혼합물에 별도로 첨가하거나 폴리우레탄 선구물질과 예비혼합시킬 수 있다. 폴리우레탄 선구물질과 예비혼합시킬 경우에는, 존재하는 천공제의 양은 기타 반응물질에 의해 희석된 후에도 상술한 양의 천공제를 함유하는 기포 중합체를 제공하는 양이다. 전형적으로, 폴리우레탄 선구물질과 함께 존재하는 천공제의 양은 폴리우레탄 선구물질과 천공제의 총 중량을 기준으로하여, 0.01 내지 2%, 바람직하게는 0.01 내지 1.5%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1.0%이다.

적합한 폴리이소시아네이트는 방향족, 지방족, 지환족 폴리이소시아네이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 톨루엔 디아민 혼합물의 포스겐화에 의해 수득된 조악한 톨루엔 디이소시아네이트 또는 조악함 메틸렌 디페닐아민의 포스겐화에 의해 수득된 조악한 디페닐메탄 디이소시아네이트와 같은 조악한 폴리이소시아네이트가 본 발명을 실시하는데 사용될 수도 있다. 바람직한 폴리이소시아네이트는 미합중국 특허 제3,215,652호에 기재되어 있다. 폴리우레탄을 가교결합시킬 수 있는 성능으로 인해, 메틸렌 브릿지된 폴리페닐 폴리이소시아네이트 및 이들과 조악한 디페닐메탄 디이소시아네이트와의 혼합물이 특히 바람직하다. 폴리우레탄 발포체를 제조하는 경우에 존재하는 폴리이소시아네이트의 양은, 존재할 수 있는 물 및 폴리올(들)에 존재하는 이소시아네이트 반응성 원자당 0.6 내지 3.0개의 이소시아네이트 그룹을 형성하도록 하는 양이다. 이소시아네이트의 양은 바람직하게는 이소시아네이트 반응성 원자당 0.7 내지 2개, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.6개의 이소시아네이트 그룹을 제공하는 양이다.

적합한 폴리올은, 경질 폴리우레탄 발포체의 제조시에 통상적으로 사용되는 것으로서, 전형적으로 평균 하이드록실 당량이 50 내지 700, 바람직하게는 70 내지 500, 보다 바람직하게는 70 내지 300인 폴리올을 포함한다. 또한, 이러한 폴리올은 일반적으로 1분자당 2 내지 8개, 바람직하게는 3 내지 8개, 보다 바람직하게는 3내지 6개의 하이드록실 그룹을 함유할 것이다. 적합한 폴리올의 예로는 미합중국 특허 제4,394,491호에 더욱 상세히 기재된 폴리에테르 폴리올이 있다. 이러한 폴리에테르 폴리올의 예로는 " 보라놀(VORANOL)" 이라는 상품명으로 다우 케미컬 캄파니사에서 시판하는 보라놀 202, 보라놀 360, 보라놀 370, 보라놀 446, 보라놀 490, 보라놀 575, 보라놀 640, 보라놀 800을 포함한다. 기타 바람직한 폴리올은 예를 들면, 미합중국 특허 제3,297,597호, 제4,137,265호 및 제4,382,102호에 기재된 마니치(Mannich) 축합물의 알킬렌옥사이드 유도체와 미합중국 특허 제4,704,410호 및 제4,704,411호에 기재된 아미노-알킬피페라진 유도된 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 틱소트로프성(thoxotropic property)을 나타내는 발포공정이 필요한 경우, 본 발명에서 사용하기에 적합한 폴리에스테르 폴리올의 그룹은 필수적으로 실온에서 고체인 것이 포함된다. 유리하게는, 폴리에스테르 폴리올의 융점은 50 내지 115℃, 바람직하게는 55 내지 100℃의 범위이다. 전형적으로, 이러한 폴리에스테르 폴리올의 평균 분자량은 2000 내지 6000, 바람직하게는 2500 내지 5000, 보다 바람직하게는 3000 내지 4500이다. 이러한 폴리에스테르 폴리올의 예로는 " 다이나콜(Dynacoll)" 이라는 상품명으로 휠스 아게(Huls AG)사에서 시판하는, 분자량이 3500이고 융점이 60℃인 폴리-헥사메틸렌-아다페이트 폴리올이 있다.

유리하게는, 본 발명에 따라 기포 중합체를 제조하는 경우, 발포제가 필요하다. 발포제는 총 밀도가 전형적으로 10 내지 150kg/㎥, 바람직하게는 10 내지 100kg/㎥, 보다 바람직하게는 15 내지 80kg/㎥인 기포 중합체를 제공하는 양으로 존재한다. 적합한 발포제로는 (사이클로)펜탄과 같은 알칸 또는 (퍼)플루오로카본과 같은 할로겐함유 물질 및 예를 들면, 레프리저런트(Refrigerant) 21, 레프리저런트 22, 레프리저런트 123, 레프리저런트 123a, 레프리저런트 124, 레프리저런트 124a, 레프리저런트 133(모든 이성체), 레프리저런트 134, 레프리저런트 141b, 레프리저런트 142 및 레프리저런트 151을 포함하는 수소함유 클로로플루오로카본 화합물이 포함된다. 이들 중, 레프리저런트 123(모든 이성체), 레프리저런트 141b 및 레프리저런트 142(모든 이성체)가 오존 고갈 가능성이 낮고 시판용으로 이용가능하기 때문에 가장 바람직하다. 기타 적절한 발포제로는 또한 미합중국 특허 제4,735,970호 및 제4,500,656호에 기재된 아민/이산화탄소착물이 포함된다.

폴리우레탄 발포체를 제조할 경우, 유리하게는 발포제는 물을 포함한다. 물은 폴리이소시아네이트와 반응하여 동일 반응계 내에서 발생기 이산화탄소를 생성시키므로, 이로 인해 반응물을 팽창시켜 밀도가 감소하게 된다. 상기 밀도를 갖는 폴리우레탄 발포체를 수득하기 위해, 물은 통상적으로 발포 필요량의 500mol% 이상, 바람직하게는 75 내지 100mol%를 제공하는 양으로 존재한다. 본 발명의 매우 바람직한 양태에 있어서, 폴리우레탄 발포제는 필수적으로 물로 구성되어 있다. 이를 위해, 존재하는 물의 양은 통상적으로, 폴리올 100중량부당 0.5 내지 15중량부, 바람직하게는 2.0 내지 10중량부, 보다 바람직하게는 3.0 내지 8중량부이다.

폴리우레탄 발포체의 제조시에 임의로 기타 성분이 존재할 수 있다. 이러한 기타 성분으로는 촉매, 계면활성제, 착색제, 산화방지제, 강화제, 충전제, 대전방지제 및 난연제가 있다. 적절한 난연제로는 트리스(클로로알킬)포스페이트 및 트리알킬포스페이트(예: 트리에틸포스페이트)와 같은 인 함유 물질 및 멜라민과 같은 질소 함유 물질이 포함된다.

활성 수소 함유 화합물과 폴리이소시아네이트와의 반응을 위해서는 하나 이상의 촉매가 존재하는 것이 유리하다. 적절한 촉매는 3급 아민 화합물 및 유기 금속 화합물을 포함한다. 전형적인 3급 아민 촉매는 트리에틸렌디아민, N-메틸모르폴린, 펜타메틸디에틸트리아민, 테트라메틸에텔렌디아민, 1-메틸-4-디메틸아미노에틸피페라진, 3-메톡시-N-디메틸프로필아민, N-에틸모프폴린, 디에틸에탄올아민, N-코코모르폴린, N,N-디메틸-N'N'-디메틸 이소프로필렌디아민, N,N-디에틸-3-디에틸 아미노프로필아민 및 디메틸벤질아민을 포함한다. 전형적인 유기 금속 촉매는 유기 수은, 유기 납, 유기 철(III) 및 유기 주석 촉매를 포함하며, 이들 중에서 유기 주석 촉매가 바람직하다. 적절한 주석 촉매는 염화주석(II), 디부틸주석 디-2-에틸헥사노에이틔와 같은 카복실산의 주석염 및 미합중국 특허 제2,846,408호에 기재된 바와 같은 기타 유기 금속 화합물을 포함한다. 알칼리 금속 알콕사이드, 알칼리 금속 카볼실레이트 또는 4급 아민 화합물과 같은 폴리이소시아네이트의 삼량체화 및 폴리이소시아누레이트 중합체의 형성을 위한 촉매가 임의로 본 발명에 사용될 수 있다. 사용시, 촉매량의 사용량은 중합 반응 속도를 증가시키기에 충분한 양이다. 정확한 양은 실험적으로 측정해야 하지만, 일반적으로 촉매의 종류 및 활성에 따라 폴리올 100중량부당 0.01 내지 3.0중량부의 범위일 것이다.

경화할 때까지 발포 반응 혼합물을 안정화시키기 위해 소량의 계면활성제를 사용하는 것이 일반적으로 매우 바람직하다. 이러한 계면활성제는 유리하게는 액체 또는 고체 유기 실리콘 계면활성제를 포함한다. 그외의 덜 바람직한 계면활성제는 장쇄 알콜의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 장쇄 알킬산 설페이트 에스테르, 알킬설포네이트 에스테르 및 알킬 아릴설폰산의 3급 아민 또는 알칼올아민 염이 포함된다. 이러한 계면활성제는 기포 파괴 및 크고 불균일한 기포 형성으로부터 발포 반응 혼합물을 안정화시키기에 충분한 양으로 사용된다. 전형적으로, 이를 위해 폴리올 100중량부당 0.1 내지 5중량부의 계면활성제가 충분하다. 계면활성제의 최적 필요량은 실험적 평가에 의해 결정되어야 한다. 그러나, 계면활성제의 양이 증가됨에 따라 천공제의 작용효율은 감소된다는 것을 주목해야 한다.

본원 기술된 공정에 따라 수득된 발포제는 주목할 정도의 치수 안정성과 단열 안정성을 나타낸다. 발포에의 치수 안정성은 수축 경향을 최소화하거나 해소하기에 충분한 양의 천공된 기포 윈도우에 의한 것이다. 본 발명에서, 본 출원인은 광학 현미경 기술을 이용하여 관찰하는 것 이외에는 천공된 기포 윈도우 함량을 정량적으로 측정하는 편리한 수단을 알지 못한다. 발포체의 연속 기포 함량을 측정하는데 사용되는 통상적인 공기유동법, 예를 들면, 시험방법 ASTM D2856은 신뢰 할만한 측정수단을 제공하지 못한다. 주목할 정도의 단열성은 이의 미세한 기포구조에 의해 발포체에 부여된다. 유리하게는 발포체는 평균 기포 크기가 400㎛미만, 바람직하게는 350㎛미만, 보다 바람직하게는 300㎛미만이다.

본 발명의 폴리우레탄 발포체는 주목할 정도의 치수 안정성과 단열성을 갖는 연질 단열판 원료가 고도로 요구되는 건설업계에서 유용한다. 본 발명은 또한 밀봉용 발포체 용도와 같은 반경질 용도의 폴리우레탄 발포체를 제공하는데 이용할 수 있다.

본 발명은 하기에 주어진 실시예에 의해 예시되며, 이는 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 이해해서는 안된다. 주어진 모든 양은 달리 지시되지 않는 한 중량부이다.

[실시예1]

표 1에 기재되어 있는 제형에 따라 발포체 1 내지 4와 비교용 발포체(A)를 제조한다. 발포체의 물리적 특성은 언급한 시험방법에 따라 측정한다: 압축강도 - DIN 53421: 치수 안정성 - DIN 53431; 및 열전도도 - ASTMC 518.

폴리올(A)은 다음 성분들을 함유한다(중량부). 니악스(NIAX) APP 315(폴리 에스테르 폴리올; Union Carbide Corporation 제품) 41.3부; 익솔(IXOL) B 251(할로겐 함유 폴리에테르 폴리올; Solvay Cie 제품) 25.8부; 보라놀 RN 482(소르비톨 유도된 폴리에테르 폴리올; The Dow Chemical Company 제품) 6.2부; 보라놀 RN 640(에틸렌디아민 유도된 폴리에테르 폴리올; The Dow Chemical company 제품) 5.2부: 글리세린 2.1부; 트리에틸포스페이트(TEP) 15.4부; 멜라민(평균 입자 크기 10㎛; DSN 제품) 5.0부; 계면활성제 DC 193(Dow Corning 제품)과 계면활성제 테고스탭(Tegostab) B-8418(Th. Goldschmidt AC 제품)의 1:3 중량비의 실리콘계 계면활성제 블렌드 4.0부; 중량비가 17:5.5:1인 전매 아민 화합물 보라놀 C-52(The Dow Chemical Company 제품), 디메틸아미노사이클로헥산(DMCHA) 및 전매 아민 화합물 니악스 Al(Union Carbide Corporation 제품)을 함유하는 촉매 혼합물 4.7부; 물 2.1부; 플루테크 PP1(퍼플루오로헥산; Rhone-Poulenc 제품) 3.0부 및 이소펜탄 11.8부.

< 천공제>

테플론* MP 1100(평균 입자 크기가 3㎛이고, 입자중 90% 이상의 평균 직경이 6㎛미만이며, 입자중 10% 이상의 평균 직경이 1㎛이하이고, 평균 표면적이 8㎡/g인 입상 PTFE),

테플론* MP 1200(평균 입자 크기가 3㎛이고, 평균 표면적이 3㎡/g인 입상 PTFE),

테플론* MP 1300(평균 입자 크기가 15㎛이고, 평균 표면적이 3㎡/g인 입상 PTFE) 및

테플론* MP 1500(평균 입자 크기가 20㎛이고, 평균 표면적이 3㎡/g인 입상 PTFE),

폴리올(A)는 조악한 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트 보라네이트(VORANATE) M220(The Dow Chemical Company 제품)과 반응시킨다. 폴리이소시아네이트는 1.6의 이소시아네이트 반응 수지를 제공하는 양으로 존재한다. 시스템의 반응도는 이의 크림화 시간(C.T.). 및 부점착 시간(T.F.T.)을 측정함으로써 관찰된다.

발포체(1 내지 4)는 천공제를 함유하지 않는 비교용 발포체(A)에 비히야 저온 치수 안정성이 향상되었다. 발포체(1 내지 4)는 또한 평균 입자 크기가 보다 작은 천공제의 존재하에 발포체를 제조하는 것이 바람직함을 나타낸다.

[실시예2< 발포체(5)>]

평균 입자 크기가 20㎛인 고체를 60중량% 함유하는 입상 폴리(테트라플루오로에틸렌)의 수성 분산액인 테플론 30-N을 천공제로서 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 반복한다. 폴리올(A)를 폴리올(B)(폴리에스테르 폴리올 니악스-APP315) 및 폴리올(C)(하이드록실 당량이 300인 페놀-포름알데히드 유도된 폴리알킬 폴리올)로 대체한다. 정상 환경하에서 특히 수축하기 쉬운 발포체를 제공하도록 폴리올(B)와 (C)를 선택한다. 발포체의 물리적 특성을 표 2에 나타내었다.

표 2에 나타낸 결과는 고체 천공제를 수성 분산액으로서 발포 공정에 용이하게 도입할 수 있음을 입증한다.

[실시예3< 발포체(6내지9) 및 비교용 발포체(B)>]

천공제가 (1) 테플론 MP 1500 및 (2) 테플론 MP 1100인 경우에만 실시예 2의 방법을 반복실시한다. 비교용 발포체(B)는 입자 크기가 10μ이고 임계 표면 자유 에너지가 39mJ/㎡인 입상 전분의 존재하에 제조한다. 발포체의 물리적 특성은 표 3에 나타내었다.

표 3에 나타낸 결과는 상이한 천공제를 다양한 양으로 사용하여 수득한 치수 안정성의 차이를 입증한다. 비교용 발포체(B)로부터, 입상 전분을 다량으로 사용해서는 발포체에 천공제 사용시와 동일한 치수 안정성을 부여할 수 없음을 알 수 있다.

[실시예4]

천공제가 플루오리너트 L-9901(3M 제품)로서 비점이 215℃인 C_{15} -C_{18} 과불소화 화합물의 혼합물인 경우에만 실시예 2의 방법을 반복한다. 비교용 발포체(C 및 D)는 플루오리너트 FC 104(3M 제품)의 존재하에 제조된 것으로서, 비점이 101℃이고 임계 표면 자유 에너지가 10mJ/㎡인 퍼플루오로카본 화합물이다. 플루오리너트 FC 104의 비점은 관측된 최대 공정 온도인 160℃ 이하이다. 발포체(10 및 11)와 비교용 발포체(C 및 D)의 물리적 특성을 표 4에 나타내었다.

표 4의 결과로부터, 임계 표면 자유 에너지가 23mJ/㎡ 미만이고 비점이 실질적으로 최대 공정 온도보다 낮은 물질은 본 발명에 따르는 천공제의 존재하에 제조한 발포체와 유사한 치수 안정성을 제공할 수 없음이 입증된다.

[표 1]

중량부	발포체(1)	발포체(2)	발포체(3)	발포체(4)	발포체(A*)
폴리올(A)	126.6	126.6	126.6	126.6	126.6
폴리이소시아네이트	169	169	169	169	169
테플론™MP1100	1.0	/	/	/	/
테플론™MP1200	/	1.0	/	/	/
테플론™MP1300	/	/	1.0	/	/
테플론™MP1500	/	/	/	1.0	/
입자크기(μ) 표면적(m^2/g)	3 8	3 3	15 1	20 1	/
CT./G.T./T.F.T.(초)	11/40/57	11/41/55	10/39/51	11/40/58	11/38/51
밀도(kg/m^3)	29.4	29.1	29.0	28.6	29.8
기포 직경(μ)	393	256	387	360	348
압축강도 (i) 상승방향에 평행(kPa) (ii)상승방향에 수직	 160 51	 147 43.5	 154 50	 147 44	 154 46
열전도도 (i)초기(mW/M.K) (ii)4일간 에이징한 후	 23.4 28.2	 22.6 25.4	 23.3 25.5	 23.0 25.0	 22.5 25.0
중합체에 존재하는 천공제의 중량%	0.34	0.34	0.34	0.34	0
치수 안정성(%용적 변화) (i) -30℃ (ii) +110℃	 -0.6 -0.6	 -1.8 -0.6	 -1.8 -1.8	 -2.8 -3.6	 -12.7 +0.2

* 본 발명의 실시예가 아님

[표 2]

중량부	발포체(5)
폴리올(B)	50
폴리올(C)	50
DMCHA	0.5
니악스 A1	0.2
계면활성제 DC-193	2.0
물	4.3
천공제	0.83
보라네이트 M220	150
CT./G.T./T.F.T.(초)	15/52/66
밀도(kg/m³)	27.9
압축강도 (i)상승방향에 평행(kPa) (ii)상승방향에 수직	 172 115
열전도도 초기(mW/M.K)	 29.3
중합체에 존재하는 천공제의 중량%	0.2
치수 안정성(%용적 변화) (i) -30℃ (ii) +110℃	 -0.6 -1.2

[표 3]

중량부	발포체(6)	발포체(7)	발포체(8)	발포체(9)	발포체(B')
폴리올(B)	50	50	50	50	50
폴리올(C)	50	50	50	50	50
DMCHA	0.6	0.6	0.6	0.6	1
니악스 A1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
계면활성제 DC-193	2	2	2	2	2
물	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
천공제(1)	0.5	/	0.1	/	/
천공제(2)	/	0.5	/	0.1	/
전분	/	/	/	/	1
보라네이트 M220	150	150	150	150	150
CT./G.T./T.F.T.(초)	15/49/60	16/50/66	16/47/58	17/50/63	14/38/48
밀도(kg/m³)	26.2	26.1	26.1	26.0	27.1
압축강도 (i) 상승방향에 평행(kPa) (ii)상승방향에 수직	 144 72	 173 69	 128 49	 147 54	 149 94
열전도도 초기(mW/M.K)	24.7	26.1	24.5	24.1	23.8
중합체에 존재하는 천공제의 중량%	0.2	0.2	0.04	0.04	0.4
치수 안정성(%용적 변화) (i) -30℃ (ii) +110℃	 -0.6 -43.6	 -0.6 -9.4	 -1.0 -57.6	 -1.0 -57.9	 -1.2 -74.2

[표 4]

중량부	발포체(10)	발포체(11)	발포체(C*)	발포체(D*)
폴리올(B)	50	50	50	50
폴리올(C)	50	50	50	50
DMCHA	0.6	0.6	0.6	0.6
니악스 A1	0.2	0.2	0.2	0.2
계면활성제 DC-193	2	2	2	2
물	4.6	4.6	4.6	4.6
천공제	0.5	0.1	/	/
FC 104	/	/	0.5	0.1
보라네이트 M220	150	150	150	150
CT./G.T./T.F.T.(초)	15/43/56	15/47/67	16/45/58	16/49/62
밀도(kg/m³)	26.9	26.3	25.7	26.0
압축강도				
(i) 상승방향에 평행(kPa)	181	212	164	180
(ii)상승방향에 수직	114	101	64	60
열전도도	27.1	26.5	24.0	24.3
초기(mW/M.K)				
중합체에 존재하는	0.2	0.04	0.2	0.04
천공제의 중량%				
치수 안정성(%용적 변화)				
(i) -30℃	-0.4	-0.2	-1.0	-0.6
(ii) +110℃	-1.2	-0.4	-75.9	-77.9

* 본 발명의 실시예가 아님

(57) 청구의 범위

청구항 1.

임계 표면 자유 에너지가 23mJ/㎡ 미만이고 평균 입자 크기가 20㎛ 이하인 고체 천공제 또는 임계 표면 자유 에너지가 실온에서 23mJ/㎡ 미만이고 비점이 중합체의 제조 공정에서 발생하는 최대 온도보다 높은 액체 천공제를, 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1.0%로 사용하여 제조되고 기포 윈도우막이 천공되어 있음을 특징으로 하는 다수의 스트러트(strut)와 코너(corner)가 기포 윈도우 막에 의해 연결되어 있는 기포를 포함하는 기포 중합체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 페놀-포름알데히드, 폴리에테르, 폴리아미드 또는 폴리우레탄 중합체인 기포 중합체.

청구항 3.

제2항에 있어서, 유기 폴리이소시아네이트를 천공제의 존재하에 그리고 10 내지 150kg/㎥의 밀도를 달성하는 데 필요한 발포량의 50mol% 이상을 제공하는 양의 물을 포함하는 발포제의 존재하에 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 수소원자/분자를 함유하는 물질과 접촉시킴으로써 수득되는, 밀도가 10 내지 150kg/㎥인 폴리우레탄인 기포 중합체.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 고체 천공제가 폴리(트리플루오로에틸렌), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(헥사플루오로프로필렌) 또는 폴리(1,1-디하이드로-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트) 중합체인 기포 중합체.

청구항 5.

제4항에 있어서, 천공제가, 평균 입자 크기가 10㎛ 이하이고, 기포 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.05 내지 0.75%의 양으로 존재하는 폴리(테트라플루오로에틸렌)인 기포 중합체.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 액체 천공제가 대기압하에서의 비점이 130℃ 이상이고, 중합체 또는 중합체 선구물질에 대해 불용성인 유기 플루오로카본 화합물 또는 유기 퍼플루오로카본 화합물인 기포 중합체.

청구항 7.

천공제와 선구물질의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 2.0%의 양으로 존재하고, 임계 표면 자유 에너지가 23mJ/㎡ 미만이고 평균 입자 크기가 20μ이하인 고체 천공제 또는 임계 표면 자유 에너지가 실온에서 23mJ/㎡ 미만이고 비점이 130℃ 이상인 액체 천공제로서 존재함을 특징으로 하는 천공제와, 폴리이소시아네이트 또는 이소시아네이트 반응성 수소원자를 함유하는 물질인 폴리우레탄 선구물질을 포함하는 폴리우레탄 선구물질 중합체.

청구항 8.

제7항에 있어서, 고체 천공제가 입상 폴리(테트라플루오로에틸렌)이고, 액체 천공제가 선구물질에 대해 불용성인 유기 폴리플루오로카본 화합물 또는 유기 퍼플루오로카본 화합물인 폴리우레탄 선구물질 조성물.

청구항 9.

제7항에 있어서, 이소시아네이트 반응성 수소원자를 함유하는 선구물질이 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 아민 말단형 폴리에테르 또는 이들의 혼합물인 폴리우레탄 선구물질 조성물.

청구항 10.

a) 발포제가, 밀도가 10 내지 150kg/㎥인 중합체를 제공하는 데 필요한 발포량의 50mol% 이상을 제공하는 양의 물을 포함하고,

b) 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 수소원자/분자를 함유하는 물질 및 유기 폴리이소시아네이트의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1.0%로 존재하는 천공제가, 임계 표면 자유 에너지가 23mJ/㎡ 미만이고 평균 입자 크기가 20μ이하인 고체 물질, 또는 임계 표면 자유 에너지가 실온에서 23mJ/㎡ 미만이고 비점이 130℃ 이상인 액체 물질임을 특징으로 하여, 유기 폴리이소시아네이트를 발포제 및 천공제의 존재하에 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 수소원자/분자를 함유하는 물질과 반응시킴으로써 천공된 기포 윈도우를 포함하는 기포 폴리우레탄 중합체를 제조하는 방법.