



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월24일

(11) 등록번호 10-1476468

(24) 등록일자 2014년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/50 (2006.01) C08G 18/20 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01) C08J 9/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7017952

(22) 출원일자(국제) 2008년01월30일

심사청구일자 2013년01월14일

(85) 번역문제출일자 2009년08월28일

(65) 공개번호 10-2009-0112736

(43) 공개일자 2009년10월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/052396

(87) 국제공개번호 WO 2008/094963

국제공개일자 2008년08월07일

(30) 우선권주장

60/898,334 2007년01월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050020780 A*

US05114988 A*

US5461084 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

모레이, 티모시, 에이.

스위스 8810 호르겐 아이젠호프스트라쎄 2

카사티, 프랑수아, 엠.

스위스 체하-8808 파피콘 에첼스트라쎄 25

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **시스 및 / 또는 트랜스-오르토-시클로헥산디아민-개시된 폴리올 및 그로부터 제조된 경질 폴리우레탄 발포체**

(57) 요약

폴리에테르 폴리올은 1,2-디아미노시클로헥산과 같은 오르토시클로헥산디아민으로 개시된다. 이들이 낮은 k-인자 및 짧은 이형(demold) 시간의 우수한 조합을 제공하는 경우에, 폴리올은 경질 폴리우레탄 발포체, 특히 현장 주입형 용품용 발포체를 제조하는데 유용하다.

(72) 발명자

버취, 아드리안, 제이.

스위스 체하-8808 호르겐 마일리마흐베크 27

밥, 데이비드, 에이.

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 라이브 오크 레
인 202

마틴, 찰스, 에이.

미국 77584 텍사스주 펄랜드 월넛 코브 레인 202

특허청구의 범위

청구항 1

a) 적어도

1) 분자 당 평균 3.5 내지 7 히드록실기를 갖고, 90 내지 175의 평균 히드록실 당량을 갖는 폴리올 혼합물 (여기서, 상기 폴리올 혼합물은 아민-개시된 폴리올을 5 내지 75 중량%로 함유하고, 상기 폴리올은 하나 이상의 C₂-C₄ 알킬렌 옥사이드와 하나 이상의 오르토시클로헥산디아민 개시제 화합물의 반응 생성물이며, 3.3 내지 4.0의 평균 관능가 및 90 내지 175의 히드록실 당량을 갖는 것임);

2) 1종 이상의 발포제; 및

3) 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 포함하는 반응성 혼합물을 형성하는 단계; 및

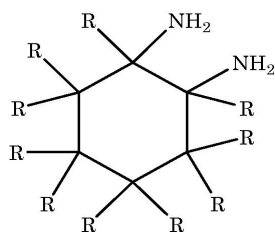
b) 반응성 혼합물이 팽창하고 경화되어 경질 폴리우레탄 발포체를 형성하게 하는 조건으로 반응성 혼합물을 처리하는 단계를 포함하는, 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응성 혼합물이 물을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 오르토시클로헥산디아민 개시제 화합물이 하기 구조로 표시되는 것인 방법:



여기서, 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬임.

청구항 4

제3항에 있어서, 오르토시클로헥산디아민 개시제 화합물이 오르토시클로헥산디아민 개시제 화합물의 중량을 기준으로 90 내지 100%의 트랜스-오르토시클로헥산디아민 이성체 및 0 내지 10%의 시스-오르토시클로헥산디아민 이성체를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 오르토시클로헥산디아민 개시제 화합물이 시클로헥산디아민 화합물의 배합 중량을 기준으로 98 내지 100%의 트랜스-1,2-시클로헥산디아민 및 0 내지 2%의 시스-1,2-시클로헥산디아민을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

명세서

[0001] 본 출원은 2007년 1월 30일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/898,334호의 우선권 이익을 주장한다.

기술분야

[0002] 본 발명은 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는데 유용한 폴리올, 및 이 폴리올로부터 제조되는 경질 발포체에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 경질 폴리우레탄 발포체는 수 십년간 가정용품 및 기타 용품에서 단열 발포체로, 그리고 각종 용도에서 광범위하게 사용되어 왔다. 이러한 발포체는 폴리이소시아네이트와 1종 이상의 폴리올, 폴리아민 또는 아미노알코올 화합물의 반응에 의해 제조된다. 폴리올, 폴리아민 또는 아미노알코올 화합물은 약 300 이하의 이소시아네이트-반응기 당 당량 및 분자 당 평균 3개 이상의 이소시아네이트-반응기를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 반응은 반응이 진행됨에 따라 가스를 생성하는 발포제(blowing agent)의 존재 하에서 수행된다. 가스는 반응 혼합물을 팽창시키고 기포성 구조를 부여한다.

[0004] 원래, 최상의 발포체는 트리클로로플루오로메탄 또는 디클로로디플루오로메탄과 같은 "경질(hard)" 클로로플루오르카본(CFC)이었다. 이러한 CFC는 매우 우수한 열적 단열 특성을 갖는 발포체를 용이하게 가공하고 생산하였다. 그러나 CFC 발포체는 환경적인 문제로 인해 퇴색되고 있다.

[0005] CFC는 히드로플루오로카본, 저-비점 탄화수소, 히드로클로로플루오로카본, 에테르 화합물, 및 물(이소시아네이트와 반응하여 이산화탄소를 생성함)과 같은 다른 발포체로 대체되었다. 대개의 경우, 이들 대체 발포체는 이들의 CFC 선행물질 보다 덜 효과적인 열적 단열체이다. 열적 단열을 제공하는 발포체의 능력은 종종 "k-인자"로 표현되는데, 이는 발포체의 두께 및 발포체 두께에 따라 적용된 온도 차이를 고려하여, 단위 시간 당 단위 면적 당 발포체를 통해 전달되는 열량의 정도이다. 대체 발포체를 이용하여 제조된 발포체는 "경질" CFC 발포체를 이용하여 제조된 것들보다 더 높은 k-인자를 갖는 경향이 있다. 이는 경질 발포체 제조사가 발포체의 변화로부터 야기되는 열적 단열의 손실을 보상하기 위해 다른 방식으로 발포체 제형을 변경시키게 만들었다. 이러한 변경의 대부분은 발포체 내 기포 크기를 감소시키는데 집중된다. 더 작은 크기의 기포는 더 우수한 열적 단열 특성을 제공하는 경향이 있다.

[0006] k-인자를 향상시키는 경질 발포체 제형에 대한 변경이 바람직하지 못한 방식으로 제형의 가공 특성에 영향을 미치기 쉽다는 것이 발견되었다. 제형의 경화 특성은 특히 가정용품 발포체와 같은 현장 주입형(pour-in-place) 용품에서 중요하다. 예를 들어, 냉장고 및 냉동고 캐비닛은 보통 외부 쉘 및 내부 라이너를 부분적으로 조합하고, 이들 사이에 공동이 형성되도록 이들을 제자리에 유지함으로써 단열된다. 이는 종종 지그(jig) 또는 다른 기구를 이용하여 수행된다. 발포체 제형은 공동 내로 도입되고, 여기서 팽창하여 공동을 채운다. 발포체는 조립체에 열적 단열을 제공하고 구조적 강도를 부여한다. 발포체 제형을 경화하는 방식은 2 이상의 측면에서 중요하다. 첫째, 최종 캐비닛이 지그로부터 제거될 수 있도록 발포체 제형은 신속하게 경화되어 치수 안정성 발

포체를 형성하여야 한다. 이러한 특성은 일반적으로 "이형(demold)" 시간으로 언급되며, 캐비닛이 생산될 수 있는 속도에 직접적으로 영향을 미친다.

[0007] 또한, 시스템의 경화 특성은 "유동 지수" 또는 간단하게 "유동성"으로 알려진 특성에 영향을 미친다. 발포체 제형은 최소 제한에 대해 팽창하는 것이 허용된다면 특정 밀도('자유 발포 밀도(free rise density)'로 알려짐)로 팽창할 것이다. 제형이 냉장고 또는 냉동고 캐비닛을 채워야 한다면, 그의 팽창은 여러 방식으로 다소간 제한된다. 발포체는 좁은 공동 내에서 주로 (수평보다는) 수직 방향으로 팽창해야 한다. 그 결과, 제형은 상당한 양의 자체 중량에 대해 팽창해야 한다. 발포체 제형은 또한 벽 공동의 코너 주변 및 모든 부위로 흘러 들어가야 한다. 또한, 공동은 종종 통기가 제한되거나 안되고, 그로 인해 공동 내 대기는 팽창하는 발포체에 추가의 압력을 가하게 된다. 이러한 제한으로 인해, 자유 발포 밀도 단독으로부터 예측될 수 있는 것보다 더 많은 양의 발포체 제형이 공동을 채우는데 요구된다. 공동을 채우는데 최소한으로 요구되는 발포체 제형의 양은 최소 충전 밀도(제형의 중량을 공동 부피로 나눔)로 표현된다. 자유 발포 밀도에 대한 최소 충전 밀도의 비율이 유동 지수이다. 유동 지수는 이상적으로는 1.0이지만, 상업적으로 실용적인 제형에서는 1.5 정도이다. 더 적은 중량의 발포체가 요구될 때 원료 단가가 더 낮아지기 때문에, 모든 다른 요인이 동일하다면, 더 낮은 유동 지수가 바람직하다.

[0008] 낮은 k-인자에 유리한 발포체 제형으로의 변경은 이형 시간, 유동 지수 또는 이 모두에 불리한 효과를 나타내는 경향이 있다. 따라서, k-인자에 있어 통상적인 CFC-계 제형에 근접하게 대응하는 제형이 개발되었다고 하더라도, 이 제형을 이용하는 전체 비용은 (더 긴 이형 시간으로 인한) 더 낮은 생산성, (더 높은 유동 지수로 인한) 더 높은 원가 비용 또는 이들 모두로 인해 종종 더 높다.

발명의 상세한 설명

[0009] 낮은 유동 지수 및 짧은 이형 시간을 갖는 낮은 k-인자 발포체를 제공하는 경질 발포체 제형이 요구된다.

[0010] 본 발명은 일 측면에서 3.0 이상 4.0 이하의 평균 관능가를 갖는 아민-개시된 폴리올로, 폴리올이 1종 이상의 C₂-C₄ 알킬렌 옥사이드와 오르토-시클로헥산디아민 개시제 화합물의 반응 생성물인 아민-개시된 폴리올이다.

[0011] 본 발명은 또한 하기를 포함하는 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법이다:

[0012] a) 적어도

[0013] 1) 75 내지 560의 히드록실 당량을 갖는 본 발명의 제1 측면에 따른 아민-개시된 폴리올, 또는 이의 1종 이상의 다른 폴리올과의 혼합물(단, 혼합물은 5 중량% 이상의 제1 측면의 아민-개시된 폴리올을 포함함);

[0014] 2) 1종 이상의 탄화수소, 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 플루오로카본, 디알킬 에테르 또는 불소-치환된 디알킬 에테르 물리적 발포제; 및

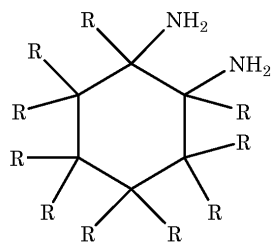
[0015] 3) 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 포함하는 반응성 혼합물을 형성하는 단계; 및

[0016] b) 반응성 혼합물이 팽창하고 경화되어 경질 폴리우레탄 발포체를 형성하게 하는 조건으로 반응성 혼합물을 처리하는 단계.

[0017] 다른 측면에서, 본 발명은 전술한 방법에 따라 제조되는 경질 발포체이다.

[0018] 본 발명의 폴리올을 포함하는 경질 발포체 제형은 종종 목적하는 경화 특성(1.8 이하의 유동 지수 및 짧은 이형 시간으로 나타남)을 나타내고, 경화되어 우수한 열적 단열 특성(즉, 낮은 k-인자)을 갖는 발포체를 형성하는 것이 확인되었다. 이러한 장점은 본 발명의 아민-개시된 폴리올이 4 내지 8의 히드록실 관능가 및 75 내지 200의 히드록실 당량을 갖는 1종 이상의 다른 폴리올을 포함하는 혼합물로 사용될 때 특히 나타난다.

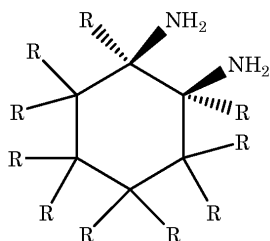
[0019] 아민-개시된 폴리올은 오르토-시클로헥산디아민 개시제 화합물로부터 제조되는 폴리에테르로, 용어 "오르토"는 아미노기가 시클로헥산 고리 상 인접한 탄소 원자에 결합됨을 나타낸다. 이러한 개시제 화합물은 구조 I로 표시될 수 있다:



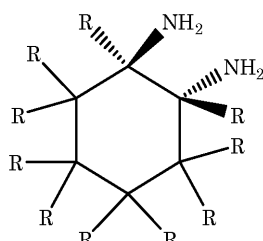
(I)

상기에서 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이다. 각각의 R은 바람직하게는 수소 또는 메틸이다. 각각의 R은 가장 바람직하게는 수소이고, 그 결과 개시제 화합물은 1,2-디아미노시클로hexan이다. 전술한 구조에 상응하는 2종 이상의 개시제 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다.

아미노기는 시스-구성(구조 II에 예시된 바와 같이, 아미노기가 고리의 동일한 면에 존재함) 또는 트랜스-구성(구조 III에 예시된 바와 같이, 아미노기가 고리의 반대 면에 존재함)일 수 있기 때문에, 전술한 구조의 개시제는 2종 이상의 부분입체이성체 형태로 존재한다. 또한, R 기가 모두 동일하지 않은 경우에 다른 부분입체이성체 구조가 가능하다. 이러한 경우에, 임의의 부분입체이성체 형태, 또는 임의의 2종 이상의 부분입체이성체 형태의 혼합물이 사용될 수 있다. 구조 II 및 III은 하기이다:



(II)



(III)

상기 구조 I에 대해 그러한 것과 같이, R은 구조 II 및 III에서 동일한 의미를 갖는다. 오르토-시클로hexan디아민 화합물은 본질적으로 모두 시스-이성체일 수 있는데, 즉, 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상의 오르토-시클로hexan디아민이 시스-이성체의 형태로 존재한다. 다르게는, 오르토-시클로hexan디아민 화합물은 본질적으로 모두 트랜스-이성체일 수 있는데, 즉, 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 더 바람직하게는 98% 이상의 오르토-시클로hexan디아민이 트랜스-이성체의 형태로 존재한다. 본질적으로 모두 트랜스-이성체를 포함하는 혼합물로부터 제조된 폴리올은 시스- 및 트랜스-오르토-시클로hexan디아민의 혼합물을 이용하여 제조된 폴리올을 보다 유의하게 더 높은 점도를 갖는 경향이 있는 것으로 확인되었다. 비용 측면에서, 그리고 낮은 점도 제품이 바람직한 경우에, 시스- 및 트랜스-오르토-시클로hexan디아민의 혼합물을 사용하는 것이 종종 편리하다. 혼합물은 오르토-시클로hexan디아민의 총 중량을 기준으로, 10 내지 90%의 시스-이성체, 바람직하게는 20 내지 80% 및 특히 20 내지 50%의 시스-이성체를 포함할 수 있다.

상업적으로 입수가능한 오르토-시클로hexan디아민 화합물은 주로 다른 아민 또는 디아민 화합물이기 쉬운, 소량(전형적으로 3 중량% 미만)의 불순물을 함유하는 경향이 있다. 이러한 상업적인 물질은 본 발명에서 개시제로 적당하다.

상기 개시제 화합물은 본 발명의 아민-개시된 폴리올을 제조하기 위해 1종 이상의 C₂-C₄ 알킬렌 옥사이드와 반응한다. 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2- 또는 2,3-부틸렌 옥사이드, 테트라메틸렌 옥사이드 또는 이들의 2종 이상의 조합일 수 있다. 2종 이상의 알킬렌 옥사이드가 사용된다면, 이들은 (랜덤 공중합체를 형성하기 위해) 동시에 또는 (블록 공중합체를 형성하기 위해) 연속적으로 개시제 화합물에 첨가될 수 있다. 부틸렌 옥사이드 및 테트라메틸렌 옥사이드는 일반적으로 덜 바람직하다. 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다. 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물은 임의의 비율로 옥사이드를 포함할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물은 10 내지 90 몰%의 에틸렌 옥사이드, 바람직하게는 30 내지 70 몰%의 에틸렌 옥사이드 또는 40 내지 60 몰%의 에틸렌 옥사이드를 포함할 수 있다.

충분한 알킬렌 옥사이드(들)가 3.0 이상, 4.0 이하 만큼의 히드록실기/분자의 평균 관능가를 갖는 폴리올을 제조하기 위해 개시제에 첨가된다. 폴리올의 바람직한 평균 관능가는 3.3 내지 4.0이고, 더욱 바람직한 평균 관

능가는 3.7 내지 4.0이다. 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는데 유용한 본 발명의 폴리올은 적절하게는 75 내지 560의 히드록실 당량을 갖는다. 경질 발포체 제조에 바람직한 히드록실 당량은 90 내지 175이고 경질 발포체 제조에 더욱 바람직한 히드록실 당량은 100 내지 130이다.

[0028] 알콕실화 반응은 알킬렌 옥사이드(들)와 개시제 화합물의 혼합물을 형성하고, 혼합물을 승온 및 초대기압의 조건으로 처리함으로써 편리하게 수행된다. 중합 온도는, 예를 들어, 110 내지 170℃일 수 있고, 압력은, 예를 들어, 2 내지 10 bar(200 내지 1000 kPa)일 수 있다. 특히 개시제 화합물의 아민 수소의 당량 당 1몰 이상의 알킬렌 옥사이드(들)가 첨가되는 경우라면, 촉매가 사용될 수 있다. 적당한 알콕실화 촉매에는 알칼리 금속 수산화물(예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘) 및 4급 아민과 같은 강 염기와, 소위 이중 금속 시안화물 촉매(그 중에서 아연 헥사시아노코발테이트 착체가 가장 유명함)가 포함된다. 반응은 2 이상의 단계로 수행될 수 있는데, 제1 단계에서는 촉매가 사용되지 않고, 아민 수소의 당량 당 0.5 내지 1.0 몰의 알킬렌 옥사이드가 개시제에 첨가되며, 이어서 추가의 알킬렌 옥사이드가 기술된 바와 같은 촉매의 존재 하에서 첨가되는 하나 이상의 후속 단계가 수행된다. 반응이 종결된 후, 촉매는 비활성화되고/되거나 제거될 수 있다. 알칼리 금속 수산화물 촉매는 제거되거나, 생성물 내에 잔존하거나, 산으로 중화되고 잔류물은 생성물 내에 유지된다. 이중 금속 시안화물 촉매의 잔류물은 생성물 내에 잔존할 수 있지만, 목적하는 경우 제거될 수 있다.

[0029] 바람직한 아민-개시된 폴리올은 (a) 1,2-디아미노시클로헥산과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물, (b) 1,2-디아미노시클로헥산과 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물, 및 (c) 1,2-디아미노시클로헥산과 30 내지 70 몰%의 에틸렌 옥사이드와 70 내지 30 몰%의 프로필렌 옥사이드의 혼합물과의 반응 생성물로, 각각의 경우에 폴리올은 3.3 내지 4.0, 특히 3.7 내지 4.0의 관능가 및 90 내지 175, 특히 100 내지 130의 히드록실 당량을 갖는다. 각각의 전술한 경우에서, 1,2-디아미노시클로헥산은 가장 바람직하게는 25 내지 75%의 시스- 및 75 내지 25%의 트랜스-부분입체이성체, 또는 90 내지 100%의 시스- 또는 트랜스-이성체를 갖는 시스- 및 트랜스-부분입체이성체의 혼합물이다.

[0030] 본 발명의 아민-개시된 폴리올은 특히 그의 히드록실 당량이 75 내지 560인 경우에, 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는데 유용하다. 경질 폴리우레탄 발포체는 적어도 (1) 임의로 1종 이상의 다른 폴리올과 조합으로, 아민-개시된 폴리올, (2) 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트, 및 (3) 하기에 더욱 상세히 기술되는 바와 같은 1종 이상의 물리적 발포제를 포함하는 폴리우레탄-형성 조성물로부터 제조된다.

[0031] 본 발명의 아민-개시된 폴리올은 폴리우레탄-형성 조성물에 존재하는 모든 폴리올의 5 중량% 이상을 구성한다. 이 수준 이하에서는, 폴리올을 사용하는 이익이 미미하다. 본 발명의 아민-개시된 폴리올은 폴리우레탄-형성 조성물 내 유일한 폴리올일 수 있다. 그러나, 대부분의 경우에, 이는 1종 이상의 다른 폴리올을 함유하는 혼합물로 사용될 것이고, 본 발명의 아민-개시된 폴리올이 폴리올 혼합물의 약 5 내지 약 75 중량%를 구성할 것임이 예상된다. 예를 들어, 본 발명의 아민-개시된 폴리올은 폴리올 혼합물의 10 내지 약 60 중량%, 또는 폴리올 혼합물의 약 10 내지 약 50 중량%를 구성할 수 있다.

[0032] 폴리올의 혼합물이 사용되는 경우에, 폴리올 혼합물은 바람직하게는 평균 3.5 내지 약 7 히드록실기/분자 및 약 90 내지 약 175의 평균 히드록실 당량을 갖는다. 혼합물이 이러한 매개변수를 만족한다면, 혼합물 내 임의의 개별적인 폴리올은 그러한 범위를 벗어나는 관능가 및/또는 당량을 가질 수 있다. 물론 폴리올 혼합물의 관능가 또는 당량을 결정하는데 고려되지 않는다.

[0033] 더욱 바람직한 폴리올 혼합물의 평균 히드록실 관능가는 약 3.8 내지 약 6 히드록실기/분자이다. 더욱 더 바람직한 폴리올 혼합물의 평균 히드록실 관능가는 약 3.8 내지 약 5 히드록실기/분자이다. 폴리올 혼합물에 더욱 바람직한 평균 히드록실 당량은 약 110 내지 약 130이다.

[0034] 본 발명의 아민-개시된 폴리올과 함께 사용될 수 있는 적당한 폴리올에는, 다중 활성 수소 원자를 갖는 개시제 화합물 (또는 개시제 화합물의 혼합물) 상에서 알킬렌 옥사이드를 중합하여 편리하게 제조되는 폴리테트라 폴리올이 포함된다. 개시제 화합물(들)에는 알킬렌 글리콜(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 등), 글리콜 에테르(예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 등), 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 글루코스, 프럭토스 또는 기타 당 등이 포함될 수 있다. 개시제 화합물의 일부는 일차 및/또는 이차 아미노기를 포함하는 것, 예컨대 에틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 디이소프로판올아민, 모노이소프로판올아민, 메탄올아민, 디메탄올아민, 톨루엔 디아민(모든 이성체) 등일 수 있다. 이러한 유형의 아민-개시된 폴리올은 어느 정도 자가촉매적인 경향이 있다. 추가의 폴리올(들)을 제조하는데 사용되는 알킬렌 옥사이드는 본 발명의 아민-개시된 폴리올에 대해 앞서 기술된 바와

같다. 최상의 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드, 또는 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 혼합물이다.

[0035] 폴리에스테르 폴리올이 또한 추가의 폴리올로서 사용될 수 있지만, 이들은 더 낮은 관능가를 갖는 경향이 있기 때문에 일반적으로는 덜 바람직하다. 폴리에스테르 폴리올에는 폴리올, 바람직하게는 디올과, 폴리카르복실산 또는 이들의 무수물, 바람직하게는 디카르복실산 또는 디카르복실산 무수물의 반응 생성물이 포함된다. 폴리카르복실산 또는 무수물은 지방족, 시클로지방족, 방향족 및/또는 헤테로환형일 수 있고, 예컨대 할로겐 원자로 치환될 수 있다. 폴리카르복실산은 불포화된 것일 수 있다. 이러한 폴리카르복실산의 예로는 숙신산, 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 삼중금속 무수물, 프탈산 무수물, 말레산, 말레산 무수물 및 푸마르산이 포함된다. 폴리에스테르 폴리올을 제조하는데 사용되는 폴리올에는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4- 및 2,3-부탄 디올, 1,6-헥산 디올, 1,8-옥탄 디올, 네오펜틸 글리콜, 시클로헥산 디메탄올, 2-메틸-1,3-프로판 디올, 글리세린, 트리메틸올 프로판, 1,2,6-헥산 트리올, 1,2,4-부탄 트리올, 트리메틸올 에탄, 펜타에리스리톨, 퀴니톨, 만니톨, 소르비톨, 메틸 글리코시드, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 등이 포함된다.

[0036] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 아민-개시된 폴리올은 분자 당 4.5 내지 7 히드록실기의 평균 관능가 및 100 내지 175의 히드록실 당량을 갖는 1종 이상의 다른 폴리에테르 폴리올과의 혼합물로 사용된다. 다른 폴리에테르 폴리올은, 예를 들어, 소르비톨- 또는 수크로스/글리세린-개시된 폴리에테르일 수 있다. 이 경우에 본 발명의 아민-개시된 폴리올은 혼합물 중량의 10 내지 70%를 구성할 수 있다. 사용될 수 있는 적당한 소르비톨- 또는 수크로스/글리세린-개시된 폴리에테르의 예시에는, 모두 다우 케미칼로부터 입수가 가능한, 보라놀(Voranol, 등록상표) 360, 보라놀(등록상표) RN411, 보라놀(등록상표) RN490, 보라놀(등록상표) 370, 보라놀(등록상표) 446, 보라놀(등록상표) 520, 보라놀(등록상표) 550 및 보라놀(등록상표) 482 폴리올이 포함된다.

[0037] 다른 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 아민-개시된 폴리올은 또한 분자 당 4.5 내지 7 히드록실기의 평균 관능가 및 100 내지 175의 히드록실 당량을 갖고 비-아민-개시된(non-amine-initiated) 1종 이상의 다른 폴리에테르 폴리올과, 2.0 내지 4.0(바람직하게는 3.0 내지 4.0)의 평균 관능가 및 100 내지 225의 히드록실 당량을 갖는 1종 이상의 다른 아민-개시된 폴리올을 포함하는 폴리올 혼합물로 사용된다. 다른 아민-개시된 폴리올은, 예를 들어, 암모니아, 에틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 디이소프로판올아민, 모노이소프로판올아민, 메탄올아민, 디메탄올아민, 톨루엔 디아민(모든 이성체) 등을 이용하여 개시될 수 있다. 이 경우에 에틸렌 디아민- 및 톨루엔 디아민-개시된 폴리올이 바람직하다. 폴리올 혼합물은 5 내지 50 중량%의 본 발명의 아민-개시된 폴리올; 20 내지 70 중량%의 비-아민-개시된 폴리올 및 2 내지 20 중량%의 다른 아민-개시된 폴리올을 포함할 수 있다. 폴리올 혼합물은 비-아민-개시된 2.0 내지 3.0의 히드록실 관능가 및 90 내지 500, 바람직하게는 200 내지 500의 히드록실 당량을 갖는 15 중량% 이하의 또 다른 폴리올을 포함할 수 있다. 앞서 기술된 바와 같은 폴리올 혼합물의 특정한 예시에는 5 내지 50 중량%의 본 발명의 아민-개시된 폴리올, 분자 당 4.5 내지 7 히드록실기의 평균 관능가 및 100 내지 175의 히드록실 당량을 갖는 20 내지 70%의 소르비톨 또는 수크로스/글리세린 개시된 폴리에테르 폴리올, 100 내지 225의 당량을 갖는 2 내지 20 중량%의 에틸렌디아민-개시된 폴리올, 및 2.0 내지 3.0의 관능가 및 200 내지 500의 히드록실 당량을 갖는 0 내지 15 중량%의 비-아민-개시된 폴리올의 혼합물이 포함된다.

[0038] 기술된 바와 같은 폴리올 혼합물은 개별적으로 구성성분 폴리올을 제조하고, 이어서 이들을 함께 혼합함으로써 제조될 수 있다. 별법으로, 폴리올 혼합물은 개별적인 개시제 화합물의 혼합물을 형성하고, 이어서 개시제 혼합물을 알콕실화시켜 폴리올 혼합물을 직접적으로 형성함으로써 제조될 수 있다. 이러한 "코(co)-개시된" 폴리올은 아민-개시된 폴리올의 혼합물을 형성하기 위해 개시제로서 아미노시클로헥산알킬아민과 다른 아민을 이용하여 제조될 수 있다. 이러한 방법들의 조합이 또한 사용될 수 있다.

[0039] 폴리우레탄-형성 조성물은 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트를 포함한다. 유기 폴리이소시아네이트 또는 그의 혼합물은 유리하게는 분자 당 평균 2.5 이상의 이소시아네이트기를 포함한다. 바람직한 이소시아네이트 관능가는 약 2.5 내지 약 3.6 또는 약 2.6 내지 약 3.3 이소시아네이트기/분자이다. 폴리이소시아네이트 또는 그의 혼합물은 유리하게는 약 130 내지 200의 이소시아네이트 당량을 갖는다. 이는 바람직하게는 130 내지 185이고 더욱 바람직하게는 130 내지 170이다. 이러한 관능가 및 당량 값들은, 혼합물이 전체로서 이러한 값들을 만족한다면, 혼합물 내에 임의의 단일 폴리이소시아네이트에 대해서 적용될 필요는 없다.

[0040] 적당한 폴리이소시아네이트에는 방향족, 지방족 및 시클로지방족 폴리이소시아네이트가 포함된다. 방향족 폴리이소시아네이트가 일반적으로 바람직하다. 예시적인 폴리이소시아네이트에는, 예를 들어, m-페닐렌 디이소시아

네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)의 다양한 이성체, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 테트라메틸렌-1,4-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트, 수소화 MDI(H_{12} MDI), 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 메톡시페닐-2,4-디이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 4,4',4"-트리페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트, 수소화 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트, 톨루엔-2,4,6-트리이소시아네이트 및 4,4'-디메틸디페닐메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트가 포함된다. 바람직한 폴리이소시아네이트는 소위 중합체성 MDI 제품으로, 이는 단량체성 MDI 내 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트의 혼합물이다. 특히 적당한 중합체성 MDI 제품은 5 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 자유 MDI 함량을 갖는다. 이러한 중합체성 MDI 제품은 상품명 PAPI(등록상표) 및 보라네이트(Voranate, 등록상표)로 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능하다.

[0041] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 2.6 내지 3.3 이소시아네이트기/분자의 평균 이소시아네이트 관능가 및 130 내지 170의 이소시아네이트 당량을 갖는 중합체성 MDI 제품이다. 이러한 유형의 적당한 상업적으로 입수가 가능한 제품에는 모두 다우 케미칼로부터 입수가 가능한, PAPI(상품명) 27, 보라네이트(상품명) M229, 보라네이트(상품명) 220, 보라네이트(상품명) 290, 보라네이트(상품명) M595 및 보라네이트(상품명) M600이 포함된다.

[0042] 이소시아네이트-종결된 예비중합체 및 준(quasi)-예비중합체(예비중합체와 미반응 폴리이소시아네이트 화합물의 혼합물)가 또한 사용될 수 있다. 이들은 화학양론적 과량의 유기 폴리이소시아네이트와 폴리올, 예컨대 상기에 기술된 바와 같은 폴리올을 반응시켜 제조된다. 이러한 예비중합체를 제조하는데 적당한 방법은 잘 알려져 있다. 이러한 예비중합체 또는 준-예비중합체는 바람직하게는 2.5 내지 3.6의 이소시아네이트 관능가 및 130 내지 200의 이소시아네이트 당량을 갖는다.

[0043] 폴리이소시아네이트는 80 내지 600의 이소시아네이트 지수를 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 이소시아네이트 지수는 폴리이소시아네이트 성분에 의해 제공되는 반응성 이소시아네이트기의 개수를 폴리우레탄-형성 조성물 내 이소시아네이트-반응기(물과 같은 이소시아네이트-반응성 발포제에 의해 포함되는 것들을 포함함)의 개수로 나누고 100을 곱하여 계산된다. 물은 이소시아네이트 지수를 계산하기 위해 분자 당 2개의 이소시아네이트-반응기를 갖는 것으로 간주된다. 바람직한 이소시아네이트 지수는 90 내지 400이고 더욱 바람직한 이소시아네이트 지수는 100 내지 150이다.

[0044] 폴리우레탄-형성 조성물에 사용되는 발포제는 탄화수소, 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 플루오로카본, 디알킬 에테르 또는 불소-치환된 디알킬 에테르, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물인 1종 이상의 물리적 발포제가 포함된다. 이러한 유형의 발포제에는, 예를 들어, 프로판, 이소펜탄, n-펜탄, n-부탄, 이소부텐, 시클로펜탄, 디메틸 에테르, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄(HCFC-141b), 클로로디플루오로메탄(HCFC-22), 1-클로로-1,1-디플루오로에탄(HCFC-142b), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea) 및 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)이 포함된다. 탄화수소 및 히드로플루오로카본 발포제가 바람직하다. 물리적 발포제에 더하여, 제형 내에 물을 추가로 포함하는 것이 일반적으로 바람직하다. 발포제(들)는 바람직하게는 제형이 16 내지 160 kg/m³, 바람직하게는 16 내지 64 kg/m³ 및 특히 20 내지 48 kg/m³의 성형 밀도를 갖는 발포체를 형성하도록 경화되게 하는 양으로 사용된다. 이러한 밀도를 달성하기 위해, 탄화수소 또는 히드로플루오로카본 발포제는 폴리올(들) 100 중량부 당 약 10 내지 약 40, 바람직하게는 약 12 내지 약 35 중량부 범위의 양으로 편리하게 사용된다. 물은 이소시아네이트기와 반응하여 팽창 가스로 작용하는 이산화탄소를 생성한다. 물은 폴리올(들) 100 중량부 당 0.5 내지 3.5, 바람직하게는 1.5 내지 3.0 중량부 범위 이내의 양으로 적절히 사용된다.

[0045] 폴리우레탄-형성 조성물은 전형적으로 폴리올(들) 및/또는 물과 폴리이소시아네이트의 반응을 위한 1종 이상의 촉매를 포함할 것이다. 적당한 우레탄-형성 촉매에는, 모두 참고로서 본원에 포함되는, 미국 특허 제4,390,645호 및 국제특허공개 제W002/079340호에 기술된 것들이 포함된다. 대표적인 촉매에는 4급 아민 및 포스핀 화합물, 다양한 금속의 킬레이트, 강산의 산성 금속염; 강염기, 다양한 금속의 알코올레이트 및 페놀레이트, 유기산과 다양한 금속의 염, 4가 주석, 3가 및 5가 As, Sb 및 Bi의 유기금속 유도체 및 철 및 코발트의 금속 카보닐이 포함된다.

[0046] 4급 아민 촉매가 일반적으로 바람직하다. 4급 아민 촉매 중에는 디메틸벤질아민(예컨대 라인 케미(Rhine Chemie)의 데스모라피드(Desmorapid, 등록상표) DB), 1,8-디아자(5,4,0)운데칸-7(예컨대 에어 프로덕츠(Air

Products)의 폴리캣(Polycat, 등록상표) SA-1), 펜타메틸디에틸렌트리아민(예컨대 에어 프로덕츠의 폴리캣(등록상표) 5), 디메틸시클로헥실아민(예컨대 에어 프로덕츠의 폴리캣(등록상표) 8), 트리에틸렌 디아민(예컨대 에어 프로덕츠의 다브코(Dabco, 등록상표) 33LV), 디메틸 에틸 아민, n-에틸 몰포린, N-에틸 N,N-디메틸 아민 및 N-세틸 N,N-디메틸아민과 같은 N-알킬 디메틸아민 화합물, N-에틸 몰포린 및 N-코코 몰포린과 같은 N-알킬 모르폴린 화합물 등이 있다. 유용한 기타 4급 아민 촉매에는 상품명 다브코(등록상표) NE1060, 다브코(등록상표) NE1070, 다브코(등록상표) NE500, 다브코(등록상표) TMR-2, 다브코(등록상표) TMR 30, 폴리캣(등록상표) 1058, 폴리캣(등록상표) 11, 폴리캣 15, 폴리캣(등록상표) 33, 폴리캣(등록상표) 41 및 다브코(등록상표) MD45로 에어 프로덕츠에 의해 판매되는 것들, 및 상품명 ZR 50 및 ZR 70으로 헌츠맨(Huntsman)에 의해 판매되는 것들이 포함된다. 또한, 국제특허공개 제W001/58976호에 기술된 것들을 포함하는, 특정 아민-개시된 폴리올이 본원에서 촉매 물질로 사용될 수 있다. 전술한 것들의 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0047] 촉매는 촉매적으로 충분한 양으로 사용된다. 바람직한 4급 아민 촉매의 경우, 촉매의 적당한 양은 폴리올(들) 100 중량부 당 약 1 내지 약 4 부, 특히 약 1.5 내지 약 3 부의 4급 아민 촉매(들)이다.

[0048] 폴리우레탄-형성 조성물은 또한 바람직하게는 1종 이상의 계면활성제를 포함하는데, 이는 가스가 발생하여 기포를 형성하고 발포체를 팽창시킬 때 조성물의 기포를 안정화시키는데 도움이 된다. 적당한 계면활성제의 예시에는 알칼리 금속 및 지방산의 아민 염, 예컨대 소듐 올레이트, 소듐 스테아레이트, 소듐 리시놀레이트, 디에탄올아민 올레이트, 디에탄올아민 스테아레이트, 디에탄올아민 리시놀레이트 등; 알칼리 금속 및 설폰산의 아민 염, 예컨대 도데실벤젠설폰산 및 디나프틸메탄디설폰산; 리시놀레산; 실록산-옥스알킬렌 중합체 또는 공중합체 및 기타 유기실록산; 옥스에틸화 알킬페놀(예컨대 다우 케미칼 컴퍼니의 테르지톨(Tergitol) NP9 및 트리톤 X100); 다우 케미칼 컴퍼니의 테르지톨 15-S-9와 같은 옥스에틸화 지방 알코올; 파라핀유; 피마자유; 리시놀레산 에스테르; 터키레드유(turkey red oil); 땅콩유; 파라핀; 지방 알코올; 디메틸 폴리실록산 및 폴리옥시알킬렌 및 플루오로알칸 측기를 갖는 올리고머성 아크릴레이트가 포함된다. 이러한 계면활성제는 일반적으로 폴리올 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 6 중량부의 양으로 사용된다.

[0049] 유기실리콘 계면활성제가 일반적으로 바람직한 유형이다. 매우 다양한 이들 유기실리콘 계면활성제가 상업적으로 입수가능한데, 이에는 테고스탭(Tegostab, 등록상표)(예컨대 테고스탭 B-8462, B8427, B8433 및 B-8404 계면활성제)으로 골드슈미트(Goldschmidt)에 의해 판매되는 것들, 니악스(Niax, 등록상표)(예컨대 니악스(등록상표) L6900 및 L6988 계면활성제)으로 OSi 스페셜티즈(OSi Specialties)에 의해 판매되는 것들과, 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈로부터 상업적으로 입수가능한 다양한 계면활성제, 예컨대 LK-221E, LK-443E, DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 및 DC-5098 계면활성제가 포함된다.

[0050] 전술한 성분들에 더하여, 폴리우레탄-형성 조성물은 다양한 보조 성분, 예컨대 충전제, 착색제, 냄새 차폐제, 내연제, 살생제, 향산화제, UV 안정화제, 대전방지제, 점도 개질제 등을 포함할 수 있다.

[0051] 적당한 내연제의 예시에는 인 화합물, 할로젠-함유 화합물 및 멜라민이 포함된다.

[0052] 충전제 및 안료의 예시에는 탄산칼슘, 이산화티타늄, 산화철, 산화크롬, 아조/디아조 염료, 프탈로시아닌, 디옥사진, 재생 경질 폴리우레탄 발포체 및 카본 블랙이 포함된다.

[0053] UV 안정화제의 예시에는 히드록시벤조트리아졸, 아연 디부틸 티오카바메이트, 2,6-디터셔리부틸 카테콜, 히드록시벤조페논, 입체장애(hindered) 아민 및 포스파이트가 포함된다.

[0054] 충전제를 제외하고, 전술한 첨가제는 일반적으로 소량, 예컨대 폴리우레탄 제형의 중량을 기준으로 각각 0.01% 내지 3%의 양으로 사용된다. 충전제는 폴리우레탄 제형의 50 중량% 만큼 많은 양으로 사용될 수 있다.

[0055] 폴리우레탄-형성 조성물은 폴리올(들) 및 이소시아네이트(들)가 반응하고, 발포제가 가스를 생성하고, 조성물이 팽창하고 경화하게 하는 조건 하에 다양한 성분들을 함께 처리함으로써 제조된다. 폴리이소시아네이트를 제외한 모든 성분 (또는 이들의 임의의 부분-조합)은 목적하는 경우 제형화된 폴리올 조성물 내로 사전-혼합될 수 있고, 이는 이어서 발포체를 제조하려고 할 때 폴리이소시아네이트와 혼합된다. 성분들은 목적하는 경우 예열될 수 있지만, 이는 통상 필요하지 않으며, 성분들은 반응을 수행하기 위해 약 실온(~22°C)에 함께 놓여질 수 있다. 경화를 유도하기 위해 조성물에 열을 가하는 것이 보통은 필요하지 않지만, 이 역시 목적하는 경우 수행될 수 있다.

[0056] 본 발명은 소위 "현장 주입형" 용품에서 특히 유용한데, 여기서 폴리우레탄-형성 조성물이 공동 내로 분배되고 공동 내에서 발포되어 공동을 채우고 구조적 및/또는 열적 단열 특성을 조립체에 제공한다. 용어 "현장 주입형"은 한 단계로 형성되기 보다는 필요한 지점에서 발포체가 형성되고 이어서 별도의 제조 단계에서 제자리

에 조립되는 것을 의미한다. 현장 주입형 방법은 냉장고, 냉동고, 및 냉각기와 같은 가정용 제품 및 열적 단열 발포체를 포함하는 벽을 갖는 유사한 제품을 제조하기 위해 일반적으로 사용된다. 폴리우레탄-형성 조성물 내 아민-개시된 폴리올의 존재는 우수한 유동성 및 짧은 이형 시간을 가지면서, 동시에 낮은 k-인자 발포체를 제조하는 제형을 제공하기 쉽다.

[0057]

냉장고, 냉동고, 및 냉각기와 같은 가정용품의 벽은 먼저 외부 셸과 내부 라이너를 셸과 라이너 사이에 공동이 형성되도록 함께 조립함으로써 본 발명에 따라 가장 편리하게 단열된다. 공동은 단열되는 공간과, 제조되는 발포체의 치수 및 모양을 정의한다. 전형적으로, 셸 및 라이너는 발포체 제형의 도입 전에 몇몇 방식으로, 예컨대 용접, 용융-결합에 의해 또는 일부 접착제의 사용을 통해 (또는 이들의 몇몇 조합) 결합된다. 셸 및 라이너는 지지되거나 지그 또는 다른 장치를 이용하여 정확한 상대적 위치에 유지될 수 있다. 발포체 제형을 도입할 수 있는 하나 이상의 유입구가 공동에 제공된다. 일반적으로, 하나 이상의 배출구가 공동이 발포체 제형으로 채워지고 발포체 제형이 팽창함에 따라 공동 내 공기가 탈출하도록 제공된다.

[0058]

셸 및 라이너의 구성 물질은 이들이 발포체 제형의 경화 및 팽창 조건을 견뎌낼 수 있다면, 특별히 중요하지는 않다. 대부분의 경우에, 구성 물질은 최종 제품에서 요구되는 특정 성능 특성을 고려하여 선택될 것이다. 특히 냉동고 또는 냉장고와 같은 대형 가정용품에서는, 강철과 같은 금속이 일반적으로 셸로 사용된다. 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 스티렌-아크릴로니트릴 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 또는 고충격성 폴리스티렌과 같은 플라스틱은 소형 가정용품(예컨대, 냉각기) 또는 가벼운 중량이 중요한 용품용 셸을 제조하는데 더 자주 사용된다. 라이너는 금속일 수 있지만, 앞서 기술된 바와 같은 플라스틱이 더 전형적이다.

[0059]

발포체 제형은 이어서 공동 내로 도입된다. 발포체 제형의 다양한 성분들은 서로 혼합되고 이 혼합물은 성분들이 반응하고 팽창하는 공동 내로 신속하게 도입된다. 제형화된 폴리올을 제조하기 위해 폴리올(들)을 물 및 발포제 (및 종종 촉매 및/또는 계면활성제)와 함께 사전-혼합하는 것이 일반적이다. 제형화된 폴리올은 발포체를 제조하는 시점까지 보관될 수 있고, 그 시점에서 이는 폴리이소시아네이트와 혼합되어 공동 내로 도입된다. 성분들을 공동 내로 도입하기 전에 이들을 가열하는 것도, 공동 내에서 경화를 유도하기 위해 제형을 가열하는 것도 모두 일반적으로 요구되지는 않지만, 목적하는 경우 이들 단계의 어느 하나 또는 모두가 수행될 수 있다. 셸 및 라이너는 일부 경우에 열 흡수원으로 작용할 수 있고, 반응하는 발포체 제형으로부터 열을 제거할 수 있다. 필요하다면, 셸 및/또는 라이너는 이러한 열 흡수원 효과를 감소시키거나 경화를 유도하기 위해 어느 정도 가열될 수 있다(예컨대 50℃ 이하 및 더욱 전형적으로는 35-40℃).

[0060]

팽창된 후에, 생성된 발포체가 발포체가 요구되는 공동 부위를 채우도록 충분한 발포체 제형이 도입된다. 가장 전형적으로는, 본질적으로 전체 공동이 발포체로 채워진다. 공동을 채우는데 최소한으로 요구되는 것보다 많은 발포체 제형을 도입함으로써, 공동을 약간 "과충진(overpack)"하고 그로써 발포체 밀도를 약간 증가시키는 것이 일반적으로 바람직하다. 과충진은 특히 이형 이후 기간에 발포체에 더 우수한 치수 안정성과 같은 이익을 제공한다. 일반적으로, 공동은 4 내지 20 중량% 정도 과충진된다. 대부분의 가정용품에서 최종 발포체 밀도는 바람직하게는 28 내지 40 kg/m³의 범위 내이다.

[0061]

발포체 제형이 치수 안정성하도록 충분히 팽창되고 경화된 후에, 그 결과로 얻은 조립체는 정확한 상대적 위치로 셸과 라이너를 유지하는데 사용되는 지그 또는 다른 지지체로부터 이를 제거함으로써 "이형"될 수 있다. 이형 시간이 짧을수록 제조 설비의 주어진 부분에서 단위 시간 당 더 많은 부품을 제조하는 것이 가능하기 때문에, 짧은 이형 시간은 가정용품 산업에 중요하다.

[0062]

이형 시간은 다음과 같이 평가될 수 있다: 이형제로 코팅된 28-리터 "점보" 브렛 주형을 45℃의 온도로 조절한다. 32 kg/m³ 밀도 발포체를 수득하기 위해 896 g±4 g의 발포체 제형을 주형에 주입한다. 6분 경과 후, 발포체를 주형으로부터 제거하고 발포체의 두께를 측정한다. 추가의 24시간 후, 발포체 두께를 다시 측정한다. 24시간 후의 두께와 초기 두께 사이의 차이는 발포체의 후-이형 팽창의 표시이다. 시험에서 후-이형 팽창이 4 mm 미만이라면, 이형 시간은 충분히 긴 것으로 간주된다.

[0063]

언급된 바와 같이, 유동성은 발포체 제형의 다른 중요한 특성이다. 본 발명의 목적상, 유동성은 200 cm×20 cm×5 cm(≈6'6"×8"×2")의 치수를 갖는, 사각형 "브렛" 주형을 이용하여 평가된다. 폴리우레탄-형성 조성물을 제조하고, 이를 수직으로 배향되고(즉, 수직 방향으로 200 cm 위치) 45±5℃로 예열되는, 브렛 주형 내로 즉시 주입한다. 조성물을 그 자체의 중량에 대해 팽창하게 하고 주형 내부에서 경화되게 한다. 폴리우레탄-형성 조성물의 양은 그 결과로 얻은 발포체가 주형을 정확히 채우도록 선택된다. 이어서 그 결과로 얻은 발포체의 밀도를 측정하고 (대기압에 대해 자유롭게 수직으로 또는 수평으로 팽창할 수 있는 플라스틱 백 또는 개방 마분지

박스 내로 제형을 주입함으로써) 동일한 제형으로 제조된 자유-발포 발포체의 밀도와 비교한다. 자유 발포 밀도에 대한 브렛 주형 발포체 밀도의 비율이 제형의 "유동 지수"를 나타내는 것으로 간주된다. 본 발명에서, 유동 지수 값은 전형적으로 1.8 이하이고 바람직하게는 1.2 내지 1.5이다.

[0064]

폴리우레탄 발포체는 유리하게 낮은 k-인자를 나타낸다. 발포체의 k-인자는 다양한 변수에 좌우될 수 있는데, 그 중 밀도가 중요한 변수이다. 많은 용품에서, 28.8 내지 40 kg/m³(1.8 내지 2.5 파운드/입방 피트)의 밀도를 갖는 경질 폴리우레탄 발포체는 물성, 치수 안정성, 및 비용의 우수한 조합을 나타낸다. 범위 이내의 밀도를 갖는 본 발명에 따른 발포체는 바람직하게는 22 이하, 바람직하게는 20 이하, 및 더욱 바람직하게는 19.5 mW/m²·°K 이하의 10°C k-인자를 나타낸다. 발포체의 밀도가 높을수록 다소 더 높은 k-인자를 나타낼 수 있다.

[0065]

상기에 기술된 가정용품 및 열적 단열 발포체에 추가로, 본 발명은 또한 자동차 소음 완화 발포체, 적층판의 하나 이상의 층, 파이프 단열재 및 기타 발포체 제품을 생산하는데 유용하다. 본 발명은 발포체의 신속한 경화가 요구되고/되거나 열적 단열 특성이 요구될 때 특히 중요하다.

[0066]

목적하는 경우, 본 발명의 방법은 예를 들어, 국제특허공개 제W007/058793호에 기술된, 반응 혼합물이 감압 하에 있는 폐쇄 주형 공동 내로 주입되는, 진공 보조 주입(vacuum assisted injection, VAI) 방법과 함께 실행될 수 있다. VAI 방법에서, 주형 압력은, 발포체 형성 조성물이 주형에 채워지기 전에 또는 채워진 직후에, 300 내지 950 mbar, 바람직하게는 400 내지 900 mbar 및 더욱 더 바람직하게는 500 내지 850 mbar로 감소된다. 또한, 충전(packing) 인자(성형된 발포체의 밀도를 그의 자유 발포 밀도로 나눈 비율)는 1.03 내지 1.9이어야 한다.

[0067]

더 높은 밀도가 발포체 제형이 경화될 때까지 기포가 파괴되고 붕괴되는 것을 방지하는데 유리하기 때문에, 더 높은 제형 밀도는 종종 VAI 방법에서 유익하다. 따라서, 50°C에서 10,000 cps 이상의 점도를 갖는 본 발명에 따른 오르토시클로헥산디아민-개시된 폴리올이 바람직하다. 오르토시클로헥산디아민-개시된 폴리올은 더욱 바람직하게는 50°C에서 25,000 cps 이상 또는 40,000 cps 이상의 점도를 갖는다. 오르토시클로헥산디아민-개시된 폴리올의 점도는 50°C에서 100,000 cps 만큼 높을 수 있다. 이들의 높은 점도로 인해, VAI 방법에 사용하기에 특히 바람직한 오르토시클로헥산디아민 폴리올은 본질적으로 모두 트랜스-이성체의 형태로 개시된다(즉, 트랜스-이성체가 모든 오르토시클로헥산디아민 화합물의 중량을 기준으로 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상 및 더욱 바람직하게는 98% 이상을 구성함). VAI 방법에 가장 바람직한 폴리올은 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상 및 더욱 더 바람직하게는 98% 이상의 트랜스-1,2-시클로헥산디아민, 및 0 내지 10%, 바람직하게는 0 내지 5% 및 더욱 바람직하게는 0 내지 2%의 시스-시클로헥산디아민으로 개시된 것이다.

[0068]

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되지만, 그의 범위를 제한하는 것으로 의도되지는 않는다. 모든 부 및 %는 달리 지시되지 않는 한 중량을 기준으로 한다.

실시예

[0069]

실시예 1

[0070]

1,2-디아미노시클로헥산의 시스- 및 트랜스-부분입체이성체 혼합물(~30% 시스-이성체, 디텍(Dytek, 등록상표) DCH-99, 영국 레드카 소재 인비스타 텍스타일(Invista Textiles) 제품)(50 kg, 438 몰)을 질소 퍼징된 반응기에 첨가하고, 125°C로 가열한다. 반응기를 프로필렌 옥사이드를 이용하여 가압하고, 총 96.5 kg(1662 몰)의 프로필렌 옥사이드가 그 안에 주입될 때까지 압력을 유지한다. 이어서 반응을 125°C에서 2시간 동안 지속하고(digest), 그 후에 0.545 kg의 45% 수산화칼륨 수용액을 첨가한다. 물을 115°C에서 진공 하에 제거하고, 반응기를 다시 125°C로 가열한다. 추가의 55.9 kg(963 몰)의 프로필렌 옥사이드가 첨가될 때까지 반응기 내로 프로필렌 옥사이드를 더 주입한다. 이어서 반응을 4시간 동안 다시 지속하고, 그 후에 아세트산 70% 수용액을 첨가한다. 그 결과로 얻은 폴리올은 485 mg KOH/g의 히드록실 값(약 116의 히드록실 당량, 또는 개시제의 아민 수소의 당량 당 약 1.5 몰의 프로필렌 옥사이드의 첨가에 상응함) 및 약 4.0의 히드록실 관능가를 갖는다. 폴리올은 50°C에서 10,140 MPa·s의 점도를 갖는다.

[0071]

실시예 2

[0072]

개시제의 아민 수소의 당량 당 총 약 2.0 몰의 프로필렌 옥사이드가 주입될 때까지 프로필렌 옥사이드가 제2 첨

가 단계 동안에 더 첨가되는 것을 제외하고는, 실시예 1의 과정을 반복한다. 생성물은 392의 히드록실 값을 갖는데, 이는 약 143의 당량에 상응한다. 생성물은 약 4.0의 히드록실 관능가를 갖는다.

[0073]

실시예 3

[0074]

1,2-디아미노시클로헥산의 시스- 및 트랜스-부분입체이성체 혼합물(~30% 시스-이성체, 디텍(등록상표) DCH-99, 영국 레드카 소재 인비스타 텍스타일 제품)(65 kg, 596 몰)을 질소 퍼징된 반응기에 첨가하고, 125℃로 가열한다. 반응기를 동일한 몰량의 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 혼합물을 이용하여 가압하고, 총 62.7 kg(1081 몰)의 프로필렌 옥사이드 및 47.6 kg(1081 몰)의 에틸렌 옥사이드가 그 안에 주입될 때까지 압력을 유지한다. 이어서 반응 혼합물을 125℃에서 2시간 동안 유지하고, 그 후에 0.78 kg의 45% 수산화칼륨 수용액을 첨가한다. 물을 115℃에서 진공 하에 제거하고, 반응기를 다시 125℃로 가열한다. 추가의 73.8 kg(1071 몰)의 프로필렌 옥사이드 및 55.9 kg(1071 몰)의 에틸렌 옥사이드가 첨가될 때까지 반응기 내로 동일한 몰량의 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드 혼합물을 더 주입한다. 이어서 반응을 4시간 동안 다시 지속하고, 그 후에 아세트산 70% 수용액을 첨가한다. 그 결과로 얻은 폴리올은 502 mg KOH/g의 히드록실 값(약 112의 히드록실 당량에 상응함) 및 약 4.0의 히드록실 관능가를 갖는다. 폴리올은 50℃에서 1591 MPa·s의 점도를 갖는다.

[0075]

실시예 4

[0076]

1,2-디아미노시클로헥산의 시스- 및 트랜스-부분입체이성체 혼합물(~30% 시스-이성체, 디텍(등록상표) DCH-99, 영국 레드카 소재 인비스타 텍스타일 제품)(243 몰)을 질소 퍼징된 반응기에 첨가하고, 125℃로 가열한다. 반응기를 동일한 몰량의 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 혼합물을 이용하여 가압하고, 총 515 몰의 프로필렌 옥사이드 및 515 몰의 에틸렌 옥사이드가 그 안에 주입될 때까지 압력을 유지한다. 이어서 반응 혼합물을 125℃에서 2시간 동안 유지하고, 그 후에 0.545 kg의 45% 수산화칼륨 수용액을 첨가한다. 물을 115℃에서 진공 하에 제거하고, 반응기를 다시 125℃로 가열한다. 추가의 708 몰의 프로필렌 옥사이드 및 708 몰의 에틸렌 옥사이드가 첨가될 때까지 반응기 내로 동일한 몰량의 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드 혼합물을 더 주입한다. 이어서 반응을 4시간 동안 다시 지속하고, 그 후에 아세트산 70% 수용액을 첨가한다. 그 결과로 얻은 폴리올은 406 mg KOH/g의 히드록실 값(약 156의 히드록실 당량, 또는 개시제의 아민 수소의 당량 당 약 2.5 몰의 프로필렌 옥사이드의 첨가에 상응함) 및 약 4.0의 히드록실 관능가를 갖는다. 폴리올은 50℃에서 312 MPa·s의 점도를 갖는다.

[0077]

실시예 5

[0078]

1,2-디아미노시클로헥산의 시스- 및 트랜스-부분입체이성체 혼합물(~30% 시스-이성체, 디텍(등록상표) DCH-99, 영국 레드카 소재 인비스타 텍스타일 제품)(50 kg, 438 몰)을 질소 퍼징된 반응기에 첨가하고, 125℃로 가열한다. 반응기를 3:1 몰비의 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 혼합물을 이용하여 가압하고, 총 72.4 kg(1248 몰)의 프로필렌 옥사이드 및 18.3 kg(416 몰)의 에틸렌 옥사이드가 그 안에 주입될 때까지 압력을 유지한다. 이어서 반응을 125℃에서 2시간 동안 유지하고, 그 후에 0.545 kg의 45% 수산화칼륨 수용액을 첨가한다. 물을 115℃에서 진공 하에 제거하고, 반응기를 다시 125℃로 가열한다. 추가의 74.9 kg(1291 몰)의 프로필렌 옥사이드 및 19.0 kg(430 몰)의 에틸렌 옥사이드가 첨가될 때까지 반응기 내로 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드 혼합물을 더 주입한다. 이어서 반응을 4시간 동안 다시 지속하고, 그 후에 아세트산 70% 수용액을 첨가한다. 그 결과로 얻은 폴리올은 409 mg KOH/g의 히드록실 값(약 137의 히드록실 당량, 또는 개시제의 아민 수소의 당량 당 약 2.0 몰의 프로필렌 옥사이드의 첨가에 상응함) 및 약 4.0의 히드록실 관능가를 갖는다. 폴리올은 50℃에서 1084 MPa·s의 점도를 갖는다.

[0079]

실시예 6

[0080]

경질 폴리우레탄 발포체를 표 1에 기술된 성분들로부터 제조한다. 발포체 가공은 캐논(Cannon) HE-60 고압 장치를 이용하여 수행된다. 발포체 제형을 (자유 발포 밀도를 측정하기 위해) 백 내 및 45℃로 예열된 수직 브렛 주형 내로 주입한다. 혼합하기 전의 성분 온도는 ~21℃이다.

표 1

성분	중량부
소르비톨-개시된 폴리올 ¹	50.0
실시예1의 폴리올	50.0
물	1.92
아민 촉매	2.0
계면활성제	2.5
HFC-245fa	33.2
중합체성 MDI ² (지수)	134.3 (110 지수)

[0081]

[0082]

¹다우 케미칼로부터 베라놀(등록상표) RN 482로 상업적으로 입수가 가능한, 482의 히드록실 값을 갖는 6.0 관능가 폴리(프로필렌 옥사이드). ²다우 케미칼로부터 입수가 가능한 PAPI(등록상표) 27 중합체성 MDI.

[0083]

조성물은 39초의 겔 시간 및 42초의 탭크-프리 타임(tack-free time)을 갖는다. 자유 발포 밀도는 21.3 kg/m³ 이고, 최소 충전 밀도는 28.3 kg/m³이다. 따라서 유동 지수는 1.33이다.

[0084]

발포체는 브렛 주형 내에서 35.4 kg/m³의 밀도(약 2.2 파운드/입방 피트, 14% 과충진)로 제조된다. 발포체는 17.6 psi(~120 kPa)의 최소 압축 강도 및 21.15 psi(~145 kPa)의 최대 압축 강도를 갖는다.

[0085]

k-인자를 10℃의 상부 냉각 판 온도 및 38℃의 하부 보온 판 온도를 갖는, 레이저 콤팩트 폭스(Laser Comp Fox) 200 장치를 이용하여 14% 과충진된 발포체의 8"×1"×1"(20×2.5×2.5 cm) 시료에 대해 측정하고, 0.134-0.135 btu-in/ft²-hr-°F(19.3-19.5 mW/m²-°K)인 것을 확인한다.

[0086]

실시예 7

[0087]

경질 폴리우레탄 발포체를 표 2에 기술된 성분들로부터 제조한다. 발포체 가공은 175-225 g/s의 작업 처리량으로 작동되는 하이-테크(Hi-Tech) CS-50 고압 장치를 이용하여 수행된다. 발포체 제형을 (자유 발포 밀도를 측정하기 위해) 백 내 및 45℃로 예열된 수직 브렛 주형 내로 주입한다. 혼합하기 전의 성분 온도는 ~21℃이다.

표 2

성분	중량부
소르비톨-개시된 폴리올 ¹	57.0
실시예1의 폴리올	15.6
에틸렌 디아민-개시된 폴리올 ²	11.0
폴리(프로필렌옥사이드)디올 ³	10.0
물	2.4
계면활성제	2.0
아민 촉매	2.0
시클로펜탄	14.0
중합체성 MDI ⁴ (지수)	155 (115 지수)

[0088]

[0089]

¹표 1, 주석 1 참조. ²500의 히드록실 값을 갖는 EDA 개시된 폴리(프로필렌 옥사이드). ³약 400의 분자량을 갖는 디올. ⁴다우 케미칼로부터 입수가 가능한 보라네이트 M229 중합체성 MDI.

[0090] 조성물은 3초의 크림 시간, 30초의 겔 시간 및 39초의 텍크-프리 타임을 갖는다. 자유 발포 밀도는 23.35 kg/m^3 이고, 최소 충전 밀도는 32.56 kg/m^3 이다. 따라서 유동 지수는 1.457이다.

[0091] 발포체는 브렛 주형 내에서 36.4 kg/m^3 의 밀도(약 2.3 파운드/입방 피트, 15% 과충진)로 제조된다. 발포체는 147 kPa 의 평균 압축 강도를 갖는다.

[0092] k-인자를 10°C 의 상부 냉각 판 온도 및 38°C 의 하부 보온 판 온도를 갖는, 레이저 콤프 폭스 200 장치를 이용하여 15% 과충진된 발포체의 $8" \times 1" \times 1"$ ($20 \times 2.5 \times 2.5 \text{ cm}$) 시료에 대해 측정하고, $18.9 \text{ mW/m}^\circ\text{K}$ 인 것을 확인한다.

[0093] 실시예 8

[0094] 경질 폴리우레탄 발포체를 표 3에 기술된 성분들로부터 제조한다. 발포체 가공은 캐논 HE-60 고압 장치를 이용하여 수행된다. 발포체 제형을 (자유 발포 밀도를 측정하기 위해) 백 내 및 45°C 로 예열된 수직 브렛 주형 내로 주입한다. 혼합하기 전의 성분 온도는 $\sim 21^\circ\text{C}$ 이다.

표 3

성분	중량부
소르비톨-개시된 폴리올 ¹	50.0
실시예2의 폴리올	50.0
물	1.92
아민 촉매	2.0
계면활성제	2.5
HFC-245fa	33.2
중합체성 MDI ² (지수)	130.56 (110 지수)

[0095]

[0096] ¹⁻²표 1의 주석 1-2 참조.

[0097] 조성물은 43초의 겔 시간 및 46초의 텍크-프리 타임을 갖는다. 자유 발포 밀도는 21.0 kg/m^3 이고, 최소 충전 밀도는 29.1 kg/m^3 이다. 따라서 유동 지수는 ~ 1.39 이다.

[0098] 발포체는 브렛 주형 내에서 33.1 kg/m^3 의 밀도(약 2.1 파운드/입방 피트, 13.5% 과충진)로 제조된다. 발포체는 16.6 psi ($\sim 115 \text{ kPa}$)의 최소 압축 강도 및 18.7 psi ($\sim 129 \text{ kPa}$)의 최대 압축 강도를 갖는다.

[0099] k-인자를 10°C 의 상부 냉각 판 온도 및 38°C 의 하부 보온 판 온도를 갖는, 레이저 콤프 폭스 200 장치를 이용하여 13.5% 과충진된 발포체의 $8" \times 1" \times 1"$ ($20 \times 2.5 \times 2.5 \text{ cm}$) 시료에 대해 측정하고, $0.137\text{--}0.138 \text{ btu-in/ft}^2\text{-hr-}^\circ\text{F}$ ($19.8\text{--}19.8 \text{ mW/m}^\circ\text{K}$)인 것을 확인한다.

[0100] 실시예 9

[0101] 경질 폴리우레탄 발포체를 표 4에 기술된 성분들로부터 제조한다. 발포체 가공은 캐논 HE-60 고압 장치를 이용하여 수행된다. 발포체 제형을 (자유 발포 밀도를 측정하기 위해) 백 내 및 45°C 로 예열된 수직 브렛 주형 내로 주입한다. 혼합하기 전의 성분 온도는 $\sim 21^\circ\text{C}$ 이다.

표 4

성분	중량부
소르비톨-개시된 폴리올 ¹	50.0
실시예3의 폴리올	50.0
물	1.92
아민 촉매	2.0
계면활성제	2.5
HFC-245fa	33.2
중합체성 MDI ² (지수)	130.56 (110 지수)

¹⁻² 표 1의 주석 1-2 참조.

조성물은 24초의 겔 시간 및 27초의 텍크-프리 타임을 갖는다. 자유 발포 밀도는 20.0 kg/m³이고, 최소 충전 밀도는 30.6 kg/m³이다. 따라서 유동 지수는 ~1.53이다.

발포체는 브렛 주형 내에서 34.4 kg/m³의 밀도(약 2.15 파운드/입방 피트, 12.5% 과충진)로 제조된다. 발포체는 16.5 psi(~114 kPa)의 최소 압축 강도 및 19.0 psi(~131 kPa)의 최대 압축 강도를 갖는다.

k-인자를 10℃의 상부 냉각 판 온도 및 38℃의 하부 보온 판 온도를 갖는, 레이저 콤프 폭스 200 장치를 이용하여 12.5% 과충진된 발포체의 8"×1"×1"(20×2.5×2.5 cm) 시료에 대해 측정하고, 0.132-0.134 btu-in/ft²-hr-°F(19.0-19.3 mW/m²-°K)인 것을 확인한다.

실시예 10

경질 폴리우레탄 발포체를 표 5에 기술된 성분들로부터 제조한다. 발포체 가공은 캐논 HE-60 고압 장치를 이용하여 수행된다. 발포체 제형을 (자유 발포 밀도를 측정하기 위해) 백 내 및 45℃로 예열된 수직 브렛 주형 내로 주입한다. 혼합하기 전의 성분 온도는 ~21℃이다.

표 5

성분	중량부
소르비톨-개시된 폴리올 ¹	50.0
실시예4의 폴리올	50.0
물	1.92
아민 촉매	2.0
계면활성제	2.5
HFC-245fa	33.2
중합체성 MDI ² (지수)	130.56 (110 지수)

¹⁻² 표 1의 주석 1-2 참조.

조성물은 36초의 겔 시간 및 43초의 텍크-프리 타임을 갖는다. 자유 발포 밀도는 20.5 kg/m³이고, 최소 충전 밀도는 29.0 kg/m³이다. 따라서 유동 지수는 ~1.41이다.

발포체는 브렛 주형 내에서 32.8 kg/m³의 밀도(약 2.05 파운드/입방 피트, 12.7% 과충진)로 제조된다. 발포체

는 15.8 psi(~109 kPa)의 최소 압축 강도 및 17.6 psi(~121 kPa)의 최대 압축 강도를 갖는다.

[0113] k-인자는 10℃의 상부 냉각 판 온도 및 38℃의 하부 보온 판 온도를 갖는, 레이저 콤프 폭스 200 장치를 이용하여 12.7% 과충진된 발포체의 8"×1"×1"(20×2.5×2.5 cm) 시료에 대해 측정하고, 0.139-0.141 btu-in/ft²-hr-°F(20.0-20.3 mW/m²-K)인 것을 확인한다.

[0114] 실시예 11

[0115] 경질 폴리우레탄 발포체를 표 6에 기술된 성분들로부터 제조한다. 발포체 가공은 캐논 HE-60 고압 장치를 이용하여 수행된다. 발포체 제형을 (자유 발포 밀도를 측정하기 위해) 백 내 및 45℃로 예열된 수직 브렛 주형 내로 주입한다. 혼합하기 전의 성분 온도는 ~21℃이다.

표 6

성분	중량부
소르비톨-개시된 폴리올 ¹	50.0
실시예5의 폴리올	50.0
물	1.92
아민 촉매	2.0
계면활성제	2.5
HFC-245fa	33.2
중합제성 MDI ² (지수)	130.56 (110 지수)

[0116]

[0117] ¹⁻² 표 1의 주석 1-2 참조.

[0118] 조성물은 38초의 겔 시간 및 42초의 텍크-프리 타임을 갖는다. 자유 발포 밀도는 20.6 kg/m³이고, 최소 충전 밀도는 ~28.2 kg/m³이다. 따라서 유동 지수는 ~1.36이다.

[0119] 발포체는 브렛 주형 내에서 31.5 kg/m³의 밀도(약 1.97 파운드/입방 피트, 12.2% 과충진)로 제조된다. 발포체는 14.1 psi(~97 kPa)의 최소 압축 강도 및 16.3 psi(~112 kPa)의 최대 압축 강도를 갖는다.

[0120] k-인자를 10℃의 상부 냉각 판 온도 및 38℃의 하부 보온 판 온도를 갖는, 레이저 콤프 폭스 200 장치를 이용하여 12.2% 과충진된 발포체의 8"×1"×1"(20×2.5×2.5 cm) 시료에 대해 측정하고, 0.140-0.142 btu-in/ft²-hr-°F(20.2-20.5 mW/m²-K)인 것을 확인한다.

[0121] 실시예 12

[0122] 99%의 트랜스-이성체를 함유하는 1,2-디아미노시클로헥산(4000 g, 35 몰)을 질소 퍼징된 반응기에 첨가하고, 125℃로 가열한다. 반응기를 프로필렌 옥사이드를 이용하여 가압하고, 총 6105 g(105 몰)의 프로필렌 옥사이드가 그 안에 주입될 때까지 압력을 유지한다. 이어서 반응을 125℃에서 2시간 동안 유지하고, 그 후에 82 kg의 45% 수산화칼륨 수용액을 첨가한다. 물을 115℃에서 진공 하에 제거하고, 반응기를 다시 125℃로 가열한다. 추가의 5065 g(87 몰)의 프로필렌 옥사이드가 첨가될 때까지 반응기 내로 프로필렌 옥사이드를 더 주입한다. 이어서 반응을 4시간 동안 다시 지속하고, 그 후에 아세트산 70% 수용액을 첨가한다. 그 결과로 얻은 폴리올은 502 mg KOH/g의 히드록실 값(약 112의 히드록실 당량, 또는 개시제의 아민 수소의 당량 당 약 1.5 몰의 프로필렌 옥사이드의 첨가에 상응함) 및 약 4.0의 히드록실 관능가를 갖는다. 폴리올은 50℃에서 37,600 MPa·s의 점도를 갖는다.

[0123] 실시예 13

[0124] 경질 폴리우레탄 발포체를 표 7에 기술된 성분들로부터 제조한다. 발포체 가공은 175-225 g/s의 작업 처리량으로 작동되는 하이-테크 CS-50 고압 장치를 이용하여 수행된다. 발포체 제형을 (자유 발포 밀도를 측정하기 위해) 백 내 및 45℃로 예열된 수직 브렛 주형 내로 주입한다. 혼합하기 전의 성분 온도는 ~21℃이다.

표 7

성분	중량부
소르비톨-개시된 폴리올 ¹	57.0
실시예12의 폴리올	15.6
에틸렌 디아민-개시된 폴리올 ²	11.0
폴리(프로필렌옥사이드)디올 ³	10.0
물	2.4
계면활성제	2.0
아민 촉매	2.0
시클로헥탄	14.0
중합체성 MDI ⁴ (지수)	155 (115 지수)

[0125]

[0126] ¹표 1, 주석 1 참조. ²500의 히드록실 값을 갖는 EDA 개시된 폴리(프로필렌 옥사이드). ³약 400의 분자량을 갖는 디올. ⁴다우 케미칼로부터 입수가 가능한 보라네이트 M229 중합체성 MDI.

[0127] 조성물은 3초의 크립 시간, 30초의 겔 시간 및 49초의 텍크-프리 타임을 갖는다. 자유 발포 밀도는 22.89 kg/m³이고, 최소 충전 밀도는 32.70 kg/m³이다. 따라서 유동 지수는 1.432이다.

[0128] 발포체는 브렛 주형 내에서 36.5 kg/m³의 밀도(약 2.3 파운드/입방 피트, 15% 과충진)로 제조된다. 발포체는 145 kPa의 평균 압축 강도를 갖는다.

[0129] k-인자를 10℃의 상부 냉각 판 온도 및 38℃의 하부 보온 판 온도를 갖는, 레이저 콤프 폭스 200 장치를 이용하여 15% 과충진된 발포체의 8"×1"×1"(20×2.5×2.5 cm) 시료에 대해 측정하고, 19.1 mW/m²·K인 것을 확인한다.