

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년08월21일
C08J 9/04 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0613887
C08J 9/10 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년08월10일

(21) 출원번호	10-2005-0019745	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년03월09일	(43) 공개일자

(73) 특허권자 한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 김동권
 대전 유성구 어은동 105-9

이수복
대전 서구 월평동 무지개아파트 103동 203호

박인준
대전 대덕구 법동 주공아파트 122동 308호

김정훈
대전 유성구 어은동 한빛아파트 123동 204호

이광원
대전 유성구 어은동 한빛아파트 102동 1203호

이지은
대전 중구 문화동 주공아파트 301동 1404호

(74) 대리인 백남훈
 이학수

(56) 선행기술조사문헌	
JP05086660 A	JP09176259 A
JP62000515 A	JP63003014 A
US4530939 A	
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 김수미

(54) 페놀수지 발포체의 제조방법

요약

본 발명은 난연성 페놀수지 발포체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 암모니아 수용액으로 페놀 분자 중 포르말데히드를 제거한 레졸형 페놀수지에 약산성 경화제를 첨가하여 경화시키고, 이소시아네이트계 화합물을 첨가하여 발생된 물과 CO₂를 발포제로 사용하여 발포시킴으로써, 기존의 페놀수지 발포체 제조시 사용되던 CFC(chlorofluorocarbon) 또는 탄화수소류 등의 발포제와, 인계, 할로겐계 등의 난연제 사용에 의하여 야기되는 오존층 파괴, 연소시 독성가스 발생 등의 환경적 문제를 개선하고, 균일한 폐쇄 기포(closed cell)가 형성되며 난연성, 단열성, 저발연성, 내수성 및 기계적 물성이 향상된 양질의 난연성 페놀수지 발포체의 제조방법을 제공한다.

대표도

도 1

색인어

포르말데히드, 페놀수지, 레졸형 페놀수지, 난연성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 각종 단열재의 열적특성을 비교한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 난연성 페놀수지 발포체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 암모니아 수용액으로 페놀 분자 중 포르말데히드를 제거한 레졸형 페놀수지에 약산성 경화제를 첨가하여 경화시키고, 이소시아네이트계 화합물을 첨가하여 발생된 물과 CO₂를 발포제로 사용하여 발포시킴으로써, 기존의 페놀수지 발포체 제조시 사용되던 CFC(chlorofluorocarbon) 또는 탄화수소류 등의 발포제와, 인계, 할로겐계 등의 난연제 사용에 의하여 야기되는 오존층 파괴, 연소시 독성가스 발생 등의 환경적 문제를 개선하고, 균일한 폐쇄 기포(closed cell)가 형성되며 난연성, 단열성, 저발연성, 내수성 및 기계적 물성이 향상된 양질의 난연성 페놀수지 발포체의 제조방법을 제공한다.

발포체를 이용한 단열재로는 스티로폼, 우레탄폼, 유리섬유 및 에폭시 수지 단열재가 대부분이며, 상기한 단열재의 기재는 열에 약한 열가소성 수지로 이루어져 있어 화재에 취약한 특징을 갖고 있다. 이와 같이 건축자재로 사용된 스티로폼과 우레탄폼 단열재와 각종 구조물의 성형재료가 가연성 재료로 이루어짐에 기인하여 국내·외적으로 화재가 빈번하게 발생하면서 이로 인한 인명피해가 매우 크게 발생되고 있는데, 이러한 구조적인 문제를 해결하기 위해서는 난연성을 부여한 특수재료의 사용이 필수적이다. 그러나, 아직까지 친환경적이고 난연성을 확보한 단열재 생산이 거의 전무한 상태이다. 또한 유리섬유, 석면단열재가 개발되어 있지만 발암물질일 뿐만 아니라 생산가격이 고가인 관계로 널리 이용하지 못하고 있다.

상기 단열재 중에서 페놀수지 발포체는 여러 유기수지 발포체 중에서 특히 난연성, 내열성, 저발연성, 치수안정성, 우수한 가공성 및 높은 단열성 등을 가지기 때문에 각종 건축용 내외장재의 건축 재료나 공업용 단열소재 등 산업상 여러 용도로 적용된다.

이러한 종래의 페놀수지 발포체는 일정비율의 페놀수지에 정포제, 가소제, 발포제, 계면활성제, 경화제, 난연제 등을 첨가하여 발포시킴으로써 얻어진다.

상기 발포제로는 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로 에탄이나 디클로로 디플루오로 메탄 등의 비교적 비등점이 높은 CFC계나 HCFC계의 할로겐화탄화수소계의 발포제가 사용되었으나 대기 중의 오존층을 파괴한다는 심각한 환경적인 문제가 발생하여 사용이 규제되고 있다. 한편, 지구 온난화 파괴 계수가 0으로 거의 오존층의 파괴가 없는 HC류나 HFC류의 1,1,1,2-테트라 플루오로 에탄, 1,1-디플루오로 에탄, 1,1,1,2,2-펜타플루오로 에탄 등이 주목받고 있으나, 이것들은 비

등점이 낮기 때문에 발포 시의 압력이 높아져서 발포체의 기포벽이 파괴되거나 기포 지름이 커져서 단열효과가 저하되는 단점이 있고, 또한 발포제 자체의 열전도도가 높기 때문에 양호한 단열성능을 가지는 폐놀 발포체를 얻기 어려운 문제점이 있다.

발포체에 난연성을 부여하기 위하여 할로젠계, 인계 및 3산화안티몬 등의 난연제를 단독 혹은 조합하여 첨가하는데 연소 시에 할로젠화수소나 할로젠화 안티몬 등의 독성가스가 발생하는 것으로 알려져 있다. 이 때문에 할로젠계 냉매의 발포제와 할로젠계, 인계 및 3산화안티몬 등의 난연제 사용기준이 강화되고 대체물질 개발 노력이 확산되고 있다. 즉, 발포체에 기능을 부여하기 위하여 첨가되는 물질들이 여러 가지 문제들을 발생시키므로 이에 대한 대체물질의 연구나 다양한 실험들을 통하여 문제점을 해소하기 위한 노력이 진행되어 왔으며, 특히 난연제의 첨가 없이 발포체에 난연성을 부여하는 연구가 수행되어야 할 필요가 있다.

상기와 같은 연구 수행에 따라 공지된 기술로는 다음과 같은 것이 있다.

일본특개소 53-13669호에서는 레졸형 폐놀 수지중의 수분량을 극소화하거나 분자량이 높은 고분자의 폐놀수지를 이용하여 발포하며 발포 시 기포 벽의 강도를 향상시키고 독립 기포 발포체를 얻는 기술이 제안되었다. 그러나, 상기한 고점도의 폐놀수지는 취급이 어렵고 발포시 발포정도가 미약하여 경제적인 면에서 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

일본특개평 3-106947호에 따르면 할로젠류나 그 유도체의 발포제 대신 지구 오존층 파괴 계수가 거의 없는 것으로 알려져 있는 탄화수소류 발포제로 액화 탄산가스를 사용하고 있으며, 일본특개평 4-239040호에서는 탄산바륨을 분해시켜서 발생한 탄산가스를 발포제로 사용하는 것을 제안하고 있으며, 일본특개평 3-169621호에서는 CFC-113과 액화탄산가스와 탄산염을 병용하는 기술을 제안하고 있다.

그러나, 상기와 같은 탄화수소류의 발포제는 가스 자체의 열전도도는 높은 반면에 비등점은 극히 낮고, 할로젠 탄화수소류의 발포제로 얻은 발포체에 비해 독립 기포율이 저하되며 기포의 지름이 커지기 때문에 양호한 단열성능을 얻기 힘들고, 또한 취성 등 기계적 강도도 약하게 나타나 다양한 물성을 만족시키는 발포체를 제조하기 힘든 문제점이 있다.

일본특개평 4-503829호에는 탄화수소 발포제인 펜탄에 퍼플루오로카본을 첨가함으로써 양호한 단열성을 지닌 폐놀 발포체를 제조하는 방법을 제안하고 있으나, 상기한 방법으로 제조된 폐놀 발포체는 시간이 지난 후 발포체의 기벽에 미세한 구멍이 생기고, 이 미세한 구멍을 통하여 서서히 발포제가 공기와 치환되면서 열전도도가 떨어지게 되는 문제점을 가지고 있으며, 또한 발포제로 사용한 퍼플루오로 카본은 매우 고가이기 때문에 제조비용이 비싸진다는 문제도 있다.

일본특개평 3-179401호에는 폐놀수지 발포시 경화제로 매우 강산을 사용하고 있다. 즉, 인산, 염산, 황산 등의 무기산과 페놀설폰산, 벤젠설폰산 등의 유기산을 필수 성분으로 사용하고 있는데, 이러한 강산은 발포체 중에 잔존하여 건축용, 공업용 단열재나 소재에 이용 시 강한 부식성의 문제가 있으며 적용 분야가 한정된다는 단점이 있다.

미국특허 제443,312호에 따르면 폐놀 발포체의 제조시 발포 경화의 조건을 50℃ 이상의 고온에서 수행하는 방법을 제안하고 있는데, 상기한 경우 발포를 상온에서는 수행할 경우 경화가 늦고, 강도가 저하되며, 또한 이렇게 제조된 발포체를 건축용이나 공업용 등에 제공할 경우 현장에서 고온의 경화온도 조건을 유지하는데 어려움이 있다.

상기한 바와 같이, 폐놀수지의 발포체의 제조 시 종래의 방법으로는 환경문제가 발생하며 사용 규제 물질인 CFC류, HCFC류, HFC류 등을 이용한 발포방법, 발포제의 경화 시 강산첨가에 의한 경화방법, 발포체의 기계적 강도의 유지 등의 여러 가지 문제점들이 나타나고 있다.

이에 상기의 문제점들을 개선할 수 있는 폐놀수지의 발포체 제조 연구가 진행되어야 하는 필요성이 부각되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 필요성에 부응하기 위하여 연구 노력한 결과, 레졸형 폐놀수지에 약산성 경화제를 첨가하여 고속교반하고, 여기에 이소시아네이트 화합물을 첨가하여 발생된 물과 CO₂를 발포제로서 적용함으로써, 별도의 발포제 또는 난연제의 사용을 배제할 수 있으며, 또한 발포체 제조 전 과정이 상온에서 이루어지도록 함으로써, 고온에서의 경화상태가 유지될 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 페놀수지 발포체 제조 시 지구 오존층의 파괴문제가 발생하는 발포체를 사용하는 대신, 이소시아네이트 화합물의 첨가로 인하여 발포체 제조중 발생된 물과 CO₂를 발포제로 적용시키며, 레졸형 페놀수지를 사용함으로써 별도의 난연제를 첨가하지 않아 친환경적이고 청정공정의 페놀수지 발포체 및 그의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

또한, 본 발명은 페놀수지 발포체 제조 전 과정이 상온에서 이루어짐으로 인하여 제조된 페놀수지 발포품을 고온서 사용할 때 열안정성이 우수하고, 경제적이며 폐기물의 열분해 시 유해한 물질이 발생하지 않는 페놀수지 발포체 및 그의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 레졸형 페놀수지 100 중량부; 이소시아네이트계 화합물 10 ~ 80 중량부; 약산성 경화제 5 ~ 15 중량부; 및, 실록산계 정포제, 비이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물 40 ~ 80 중량부를 포함하여 이루어지는 난연성 페놀수지 발포체용 조성물을 특징으로 한다.

또한 본 발명은 (a) 레졸형 페놀수지 100 중량부에 암모니아 수용액 2 ~ 10 중량부를 가하여 교합시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계에 실록산계 정포제, 비이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물 40 ~ 80 중량부를 첨가하여 교반시키는 단계; (c) 상기 (b) 단계에 약산성 경화제 5 ~ 15 중량부를 첨가하여 상온에서 경화시키는 단계; 및, (d) 상기 (c) 단계에 이소시아네이트계 화합물 40 ~ 80 중량부를 첨가하여 교반한 후 발포시키는 단계를 포함하여 이루어지는 난연성 페놀수지 발포체 제조방법을 포함한다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 암모니아 수용액으로 페놀 분자 중 포름알데히드를 제거한 레졸형 페놀수지에 약산성 경화제를 첨가하여 경화시키고, 이소시아네이트계 화합물을 첨가하여 발생된 물과 CO₂를 발포제로 사용하여 발포시킴으로써, 별도의 발포제와 난연제 사용을 배제한 발명으로, 본 발명에 의하면 기존의 페놀수지 발포체 제조시 사용되던 CFC(chlorofluorocarbon) 또는 탄화수소류 등의 발포제와, 인계, 할로겐계 등의 난연제 사용에 의하여 야기되는 오존층 파괴, 연소시 독성가스 발생 등의 환경적 문제를 개선하고, 균일한 폐쇄 기포(closed cell)가 형성되며 난연성, 단열성, 저발연성, 내수성 및 기계적 물성이 향상된 양질의 난연성 페놀수지 발포체를 제조할 수 있다.

일반적으로 페놀수지 발포체는 페놀수지에 강산성인 경화제, 계면활성제, 정포제, 발포제, 난연제 등을 첨가하여 고속 교반 혼합법, 고압 충돌 혼합법 등에 의해 얻어진 발포물을 몰드에 직접 붓거나 압력으로 몰드에 유입시켜 90 ~ 120℃의 고온의 조건으로 발포하면서 경화시켜 제조한다.

상기한 기존의 페놀수지 발포품의 제조방법과는 별도의 발포제 및 난연제의 사용을 배제시켰으며, 약산성의 경화제를 사용하여 상온에서 경화 및 발포시키는 구성으로 이루어져 있다.

이러한 본 발명의 난연성 페놀수지 발포품 조성물과 그의 제조방법을 각 제조단계별로 구체적으로 설명한다.

첫 번째로, 레졸형 페놀수지에 암모니아 수용액을 가하여 교합시키는 (a) 단계이다.

본 발명에서 사용하는 레졸형 페놀수지는 미반응 포름알데히드가 소량 함유되어 있어도 전처리 공정을 도입함으로써 사용할 수 있다. 페놀수지 발포체를 제조함에 앞서 레졸형 페놀수지에 남아있는 미 반응 포름알데히드를 중화시키기 위해 암모니아 수용액을 가하여 교반한다. 이러한 암모니아 수용액(1~10% 농도) 사용량은 레졸형 페놀수지 100 중량부에 대하여 2 ~ 10 중량부, 바람직하기로는 4 ~ 6 중량부를 사용하며, 이러한 암모니아 수용액 첨가에 의하여 발포가 끝난 후 포름알데히드의 냄새가 없기 때문에 발포체의 취급이 용이하고 작업상 여건 개선에 유리하다.

두 번째로, 상기 (a) 단계에 암모니아가 처리된 레졸형 페놀수지에 실록산계 정포제, 비이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 교반시키는 (b) 단계이다.

페놀수지 발포시 발포체의 기포 크기, 우수한 단열성, 기포의 안정화와 균일한 분포를 일정하게 조절하기 위한 목적으로 실록산계 정포제를 사용하고, 기포 조정과 발포체의 유연성을 부여하기 위한 목적으로 비이온성 계면활성제를 사용한다. 상기 실록산계 정포제와 비이온성 계면활성제는 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 실록산계 정포제는 실리콘계 고

분자 형태의 실리콘기 또는 수산기를 다량 함유한 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 실록산, 실리콘오일 및 실리콘수지 등 중에서 선택 사용할 수 있다. 또는 비이온성 계면활성제로는 에틸렌아디페이트, 에틸렌그리콜, 아디피산 및 프탈산 등을 주요성분으로 하는 것을 사용할 수 있으며, 시판되는 것으로는 MX-8651(강남화성), B-8469, B-8462, L-5420 (Witco, Goldschmidt 등의 제품) 등을 사용할 수 있다.

이러한 실록산계 정포제, 비이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물은 페놀수지 100 중량부에 대하여 40 ~ 80 중량부이며, 사용량이 상기 범위 미만이면 폼의 물성이 제하되고, 상기 범위를 초과하면 난연성과 물성에 영향을 준다. 특히 상기 실록산계 정포제와 비이온성 계면활성제를 혼합하여 사용할 경우 그 혼합비를 1 : 1 ~ 10 중량비로 사용하는 것이 바람직하다.

세 번째로는, 상기 (b) 단계에 약산성 경화제를 첨가하여 상온에서 경화시키는 (c) 단계이다.

본 발명에서는 일반적으로 발포제 제조시 사용하던 강산성 경화제와는 달리 약산성 경화제를 사용하여 고속교반시킴으로써 경화반응이 일어나도록 한다.

상기한 약산성 경화제로는 물에서 해리되어 대략 pH 3 ~ 6 정도의 약한 산성을 나타내는 특성을 가지는 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 과탈루엔설포산, 페놀설포산 및 벤조산 등 중에서 선택한 것을 사용할 수 있으며, 고체 상태로 첨가하여 고속 교반할 경우 더욱 바람직하다. 이러한 산성경화제는 페놀수지 발포체가 바람직한 발포속도를 유지하며 경화되는 것을 돕고 제품의 외관을 양호하게 하며 기계적인 강도를 유지시키는 역할을 수행하는데, 이때 상기 약산성 경화제는 페놀수지 100 중량부에 대해서 5 ~ 15 중량부 사용하며, 사용량이 5 중량부 미만일 경우 발포체의 경화 및 발포가 충분히 이루어지지 않으며, 사용량이 15 중량부를 초과할 경우에는 발포속도가 너무 빨라져서 발포체의 제조상 제어가 어렵고 외관상 좋은 발포체를 얻을 수 없다.

상기 경화는 상온에서 수행되며, 이러한 상온은 반응이 수행되는 계절 및 장소에 따라 변동되어 질 수 있으나, 대략 15 ~ 30 °C 범위에서 수행된다.

네 번째로, 상기 (c) 단계에 이소시아네이트계 화합물을 첨가하여 교반한 후 발포시키는 (d) 단계이다.

일반적으로 페놀수지의 발포를 원활하게 하기 위하여 발포제를 사용하는데, 본 발명에서는 별도의 발포제를 사용하지 않음에 특징이 있다. 발포제를 사용하지 않고도 충분한 발포 효과를 얻을 수 있기 위하여 본 발명에서는 이소시아네이트 화합물을 첨가한다.

즉, 발포제 제조시 이소시아네이트 화합물을 상기 (c) 단계에 첨가한 후 교반시키면 열이 발생하며, 이때 생성되는 물과 CO₂에 의하여 발포시키고자 한 것이다. 본 발명의 모든 반응은 상온의 범위에서 수행되며, 각 단계마다 1500 rpm 이상, 바람직하게는 500 ~ 3000 rpm의 고속으로 2 ~ 80분, 바람직하게는 30 ~ 50 분 동안 교반한다. 모든 혼합과정이 완료되면 몰드에 발포혼합물을 넣고 발포시킨다.

상기 이소시아네이트 화합물로는 지방족 이소시아네이트, 방향족 이소시아네이트 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로 디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI), 톨루엔 디이소시아네이트(2,4-toluene diisocyanate, TDI) 및 헥사메틸렌디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate, HDI) 등 중에서 선택하여 단독 또는 혼합 사용할 수 있다. 이러한 이소시아네이트 화합물의 사용량은 페놀수지 100 중량부에 대하여 40 ~ 80 중량부이며, 사용량이 40 중량부 미만이면 발포시 기포가 잘 일어나지 않고 균일하게 경화가 되지 않기 때문에 기포의 구조가 일정하지 않으며, 사용량이 80 중량부를 초과하면 기포가 급격하게 일어나 기포 내의 발포압력과 기포의 균일한 분포 간의 균형이 어렵고 기포의 기벽을 깰 수 있기 때문에 발포체의 열전도도가 상승하여 단열성의 효과가 저하되는 문제점이 있다.

한편, 발포체가 단열성, 저발연성의 기능을 가지기 위해서 난연제를 첨가하여 사용하여 왔는데, 근래 방화기준의 개정에 의하여 방화성능의 향상이 요구되기 때문에 난연제의 첨가량이 증가하고 있다. 상기한 난연제는 유기계 난연제 또는 무기계 난연제 사용의 제한이 없으나 연소할 때 독성가스가 발생하는 문제가 있으므로 유기계보다는 무기계 난연제 사용이 바람직하게 사용되어 왔다. 이러한 무기계 난연제로는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 석고, 활석, 클레이(clay) 등이 있는데 이것들은 고체이고 분말 상으로 사용된다. 상기한 무기계 난연제를 페놀수지에 첨가한 후 시간이 경과할수록 침강 응집을 일으키기도 한다.

그러나, 본 발명에서는 이미 난연성을 가진 레졸형 페놀수지를 사용하여 발포시키기 때문에 별도의 난연제를 첨가하지 않아도 발포체의 난연성이 발현되므로 환경적으로나 생산 공정, 생산 단가 면에서 우수하다고 할 수 있다.

상기와 같이 본 발명에서 제조한 페놀수지 발포체의 밀도는 0.030 ~ 0.035 g/cm³이고, 열전도도는 0.020 ~ 0.025 Kcal/m.h.℃이다. 발포체의 외관 상태는 진한 노란색을 띠며 각 셀은 폐쇄 기포(closed cell) 상태로 기벽에 구멍 없이 발포된다.

발포체는 발포시 기포 크기와 분포가 일정할수록 단열성과 저발연성이 우수함을 의미하고, 발포체의 각 기포가 기공 없이 독립적으로 존재하는 비율(독립 기포율)이 70 % 이상일 경우 양질의 발포체라고 할 수 있다.

발포체의 기포의 크기는 보통 50.0 ~ 160.0 μm가 적합한데, 본 발명에서 제조한 페놀수지 발포체의 기포는 50.0 ~ 100.0 μm의 크기 범위에 속한다.

이하 본 발명을 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

난연성 레졸형 페놀수지 50 g에 1 % 농도의 암모니아 수용액 1.0 ~ 3.0 g을 넣고 포름알데히드를 완전히 중화시키고, 중화된 페놀수지에 정포제 MX-8651 10 g과 계면활성제 B-8462 20 g을 넣고 2500 rpm으로 10 분간 고속 교반하였다.

여기에 파라톨루엔설포산을 고체 상태로 3.0 g넣고 혼합한 후 MDI 30.0 g을 넣고 2500 rpm에서 10 분간 고속 교반하여 서서히 발포가 시작되면 몰드에 넣고 상온(25 ℃)에서 발포체를 제조하였다. 상기 전 반응은 상온에서 수행하였다.

실시예 2 ~ 6

다음 표 1에 나타낸 조성과 상기 실시예 1과 동일한 순서로 각 성분들을 혼합하여 발포체를 제조하였다.

[표 1]

구분		조성성분(단위:g)					
		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
페놀수지 ¹⁾		50	50	50	50	50	20
정포제 ²⁾		10	10	10	10	10	10
계면활성제	B-8462 ³⁾	20	-	20	-	20	-
	B-8469 ⁴⁾	-	20	-	20	-	20
경화제 ⁵⁾		3	3	3	3	3	3
이소시아네이트	MDI ⁶⁾	30	30	15	15	-	-
	TDI ⁷⁾	-	-	15	15	30	30

1)레졸형 페놀수지에 암모니아수 처리하여 얻음.

2)MX-8651, 주성분 폴리올, 제조사 강남화성.

3), 4) 주성분-실리콘, 제조사 Goldschmidt.

5)고체상의 파라톨루엔설포산

6)4,4'-diphenylmethane diisocyanate

7)2,4-toluene diisocyanate

실험예 1 : 열적 특성 비교 (취발도, 연소온도)

상기 실시예 1~2의 발포 전 페놀수지 조성물과, 실시예 1~2 에서 제조한 페놀수지 발포체, 기존의 상품화된 발포체인 스티로폼, 우레탄폼을 100 ℃ 에서 700 ℃까지의 각 온도에서 한 시간 동안 소성시킨 후 각각의 휘발도를 분석하여 한 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

온도 (1시간, ℃)	발포체의 휘발도(중량%)			
	스티로폼	우레탄폼	발포전 수지 조성물	실시예 1~2
100	1.8	1.4	14.8	13.6
150	2.6	7.9	29.6	22.5
200	7.9	16.4	32.0	25.4
250	55.2	29.6	35.8	33.2
300	97.4	71.8	38.6	34.9
400	100.0	96.6	46.9	59.6
500	-	100.0	62.6	71.7
600	-	-	66.6	78.1
700	-	-	69.8	80.6
700(3시간)	-	-	70.9	88.9

상기 표 2에 나타난 바와 같이 스티로폼과 우레탄폼은 400 ℃와 500 ℃에서 100 % 휘발되었다. 그러나, 본 발명의 실시예 1~2 에서 제조한 페놀수지 발포체는 700 ℃에서도 80 %의 휘발도를 보였다.

온도에 따른(100 ~ 700 ℃) 휘발도 경향을 보면 스티로폼은 250 ℃에서 급격히 증가하였고 우레탄폼은 300 ℃에서 급격히 휘발도가 증가한 반면, 본 발명의 실시예 1~2에서 제조한 페놀수지 발포체는 100 ~ 700 ℃까지 온도가 올라감에 따라서 서서히 휘발도가 증가하였다. 이것은 본 발명에서 제조한 페놀수지 발포체가 열에 대한 안정성 크고 내열성이 우수한 것을 증명한다.

발포하기 전의 레졸형 페놀수지와 실시예 1의 페놀수지 발포체를 700 ℃에서 3시간동안 각각 소성시킨 후의 휘발도는 70.9 %와 88.95 %를 나타냈다. 페놀수지 발포체에서의 레졸형 페놀수지의 양은 전체 조성물 중에서 50 중량% 미만으로 발포체에서 휘발성이 높은 첨가제들이 모두 휘발되었다고 해도 제조한 페놀품의 내열성은 매우 우수하다고 할 수 있다.

한편, 기존의 발포 스티로폼은 100 ℃ 이하에서 폼의 수축이 발생되고 우레탄폼은 140 ~ 200℃에서 발포체(form)가 수축되어 경화가 일어난다. 이렇게 발포체가 수축되어 경화되면 발포체의 특성인 단열성을 잃게 되는 것이므로 내열성이 떨어져 단열재로 사용할 때 효과가 저하된다.

반면, 본 발명의 페놀수지 발포체는 200 ℃ 이상에서 변색이 시작되고, 발포체의 경화는 더 높은 온도에서 시작되므로 다른 발포체와 비교해 볼 때 가장 높은 온도까지 열에 의하여 경화되지 않고 형태를 유지하는 것을 알 수 있다.

그러므로 본 발명의 페놀수지 발포체는 고온에서 극저온까지 그 사용범위의 온도가 매우 넓기 때문에 고내열성을 가지며 단열재로서 이용이 적합하다.

상기 표 2에서 나타난 바와 같이 본 발명에서 제조한 레졸형 페놀수지 발포체의 내열성 및 열적특성을 분석한 결과 모두 적합한 조건을 만족하는 물성을 나타낸다.

실험예 2 : 발포 정도 및 물성 분석

상기 실시예 1 ~ 6과 같이, 각각 페놀수지에 대한 발포 첨가제를 변화시키면 제조된 발포체의 발포 정도와 발포체의 물성을 다음과 같은 방법으로 분석하였다.

1) 발포 정도: 조성물 원액 무게대비 부피 측정(㎤/g)

2) 열중량 감소 : 당 연구소의 분석실에서 보유한 TGA 분석기 사용

3) 열전도율 : 당 연구소의 분석실에서 보유한 열전도율 측정기로 분석

[표 3]

구분	실시에						스티로폼	우레탄폼	글래스울	암면
	1	2	3	4	5	6				
발포정도 (cm ³ /g)	32	32	29	28	26	24	32	25	0.2	0.3
열중량 감소 (600℃, wt.%)	35	35	40	40	45	45	100	100	35	30
열전도율 (Kcal/m.h.℃)	0.028	0.027	0.025	0.025	0.023	0.021	0.032	0.020	0.033	0.053

먼저 발포첨가제 중에서 발포제 역할을 하는 CO₂와 물을 생성하고 가교제 역할을 하는 MDI와 TDI의 양과 조성을 변화시키면서 비교하였다.

실시에 1과 2는 MDI 를 단독으로 30 g, 실시에 3과 4는 MDI 15 g과 TDI 15 g을 혼합, 실시에 5와 6은 TDI만 30 g 넣어 발포시켰다.

발포체의 열중량 감소 측정을 위하여 0 ~ 600 ℃까지 TGA분석을 한 결과 발포첨가제로 MDI를 넣은 발포체가 열중량 감소량이 가장 적었으며 TDI만 넣어서 발포시킨 것보다 MDI의 혼합 비율이 높을수록 열중량 감소가 적었다. 발포체의 내열성에 있어서는 MDI를 첨가한 발포혼합물의 발포체가 가장 내열성이 우수하다고 할 수 있다.

또한 발포체의 발포첨가제 중에서 계면활성제의 영향을 알아보기 위하여 실시에 1과 2에서는 계면활성제 B-8462와 B-8469를 각각 변화시키면서 MDI 30 g을 동일하게 넣고 발포시켰다. 실시에 3과 4에서는 MDI 15 g과 TDI 15 g을 혼합하여 넣고 각각 B-8462와 B-8469의 영향을 비교하였고, 실시에 5와 6에서는 TDI 30 g을 넣고 B-8462와 B-8469로 발포시켰다.

발포체의 TGA 열분석을 한 결과 계면활성제 B-8462를 넣은 발포체가 B-8469를 넣어 발포시킨 것보다 열중량 감소량이 적었다. 이것은 B-8462를 넣고 발포한 발포체가 B-8469를 넣고 발포한 발포체에 비해 열적으로 더 안정하다.

열적특성의 하나인 단열성은 발포체의 밀도에 따른 열전도도(K-factor)에 의해서 알 수 있는데 본 발명에서 제조한 페놀수지 발포체의 열적특성을 알기 위하여 기존 발포체과 비교하여 첨부도면 도 1에 도시하였다.

열전도도가 낮을수록 단열성이 우수하다고 할 수 있는데, 도 1에 나타난 바와 같이 본 발명의 실시에 5 ~ 6에 의하여 제조된 페놀수지 발포체의 열전도도는 0.021 ~ 0.026Kcal/m.h.℃로 나타나서, 스티로폼(0.032 Kcal/m.h.℃)이나 암면(Rock wool)(0.053 Kcal/m.h.℃), 글래스 울(0.033 Kcal/m.h.℃)과 비교하여 보면 유사하거나 낮은 열전도도를 나타낸다. 우레탄폼(0.015 ~ 0.020 Kcal/m.h.℃)의 경우는 페놀수지 발포체보다 낮은 열전도도를 가지는 것으로 나타나지만 도 1에서와 같이 온도에 대하여 불안정한 열전도도 분포를 보인다. 반면에 페놀수지 발포체의 열전도도는 안정된 분포로 거의 열전도도 기울기가 일정하다.

그러므로 안정되고 낮은 열전도도를 가지는 페놀수지 발포체는 우수한 단열성으로 인해 단열재나 보온재로의 이용이 용이하다고 할 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 의하여 제조된 페놀수지 발포체는 별도의 발포제를 사용하지 않고 반응 중에 생성된 물과 CO_2 를 이용하여 발포시키므로써, 기존의 할로젠계 탄화수소류 등의 발포제를 사용하여 야기되는 오존층 파괴 등의 환경문제 발생을 없앨 수 있는 친환경적이며 청정공정의 효과가 있다.

또한 강도, 접착성, 내열성, 내수성 등 성형재료로서의 특성이 우수하여 전자부품, 항공기부품 및 건재용, 구조재로서 활용되고 있는 페놀수지 중에서도 난연성이 우수한 레졸형 페놀수지를 사용함으로써, 우수한 난연성을 발현하면서도 별도의 난연제 사용을 배제할 수 있어 기존의 발포체 제조시 난연성을 부여하기 위하여 첨가하는 난연제가 연소시 독성가스가 발생하여 제조공정 중이나 제품으로 사용시에 발생되던 문제점을 해결한 친환경적 생산 공정으로, 경제적이고 단열성과 내열성, 보온성 등의 물성이 뛰어난 페놀수지 발포체를 제조할 수 있도록 한다.

이러한 본 발명에 의하면 기존 단열재로 널리 활용되고 있는 스티로폼 및 우레탄 폼 단열재 등의 문제점을 해결할 수 있는 대체소재로의 활용이 기대되며, 고기능성 페놀수지 발포체의 산업용 및 건축자재로의 다양한 응용이 기대된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

(a) 레졸형 페놀수지 100 중량부에 암모니아 수용액 2 ~ 10 중량부를 가하여 교합시키는 단계;

(b) 상기(a) 단계에 실록산계 정포제, 비이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물 40 ~ 80 중량부를 첨가하여 교반시키는 단계;

(c) 상기 (b) 단계에 약산성 경화제 5 ~ 15 중량부를 첨가하여 상온에서 경화시키는 단계; 및,

(d) 상기 (c) 단계에 이소시아네이트계 화합물 40 ~ 80 중량부를 첨가하여 교반한 후 발포시키는 단계

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 페놀수지 발포체 제조방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 약산성 경화제는 고체 상태로 첨가하는 것을 특징으로 하는 난연성 페놀수지 발포체 제조방법.

도면

도면1

