



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0137815
(43) 공개일자 2010년12월31일

(51) Int. Cl.

C08J 9/30 (2006.01) C08J 9/02 (2006.01)

C08G 18/82 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0056037

(22) 출원일자 2009년06월23일

심사청구일자 2009년06월23일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김우년

서울 강남구 논현동 275 동부센트레빌 101동 202호

강민정

서울특별시 강동구 길2동 LG자이아파트 107-1601

박건표

서울특별시 송파구 풍납2동 현대아파트 101동 402호

(74) 대리인

특허법인충현

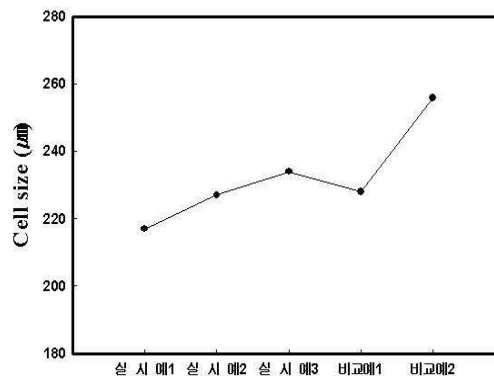
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 액상 핵제를 이용한 폴리이소시아우레이트 폼의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 폴리이소시아우레이트 폼

(57) 요약

본 발명은 폴리이소시아우레이트 폼의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 폴리이소시아우레이트 폼에 관한 것으로서, 폴리이소시아우레이트 폼은 폴리올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물을 중합시켜 제조되고, 이때 폼 형성을 위한 핵제로 액상 실란계 화합물이 이용되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따라 폴리이소시아우레이트 폼을 제조하면 종래기술에 비하여 상대적으로 크기가 작은 발포셀이 형성된 폴리이소시아우레이트 폼을 제조할 수 있으며, 이렇게 제조된 폴리이소시아우레이트 폼은 열적 특성 및 기계적 특성이 우수하다.

대표도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009K000664

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 21C프론티어사업

연구과제명 나노 기술을 이용한 에너지 절약형 난연성 환경친화 건축용 단열재 개발

기여율

주관기관 고려대학교

연구기간 2009년 04월 01일 ~ 2010년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물을 중합시켜 폴리이소시아나우레이트 폼을 제조하는 방법에 있어서, 액상 실란계 화합물이 폼 형성을 위한 핵제로 이용되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 액상 실란계 화합물의 함량은 상기 폴리올계 화합물 100중량부를 기준으로 0.5 내지 10중량부인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 액상 실란계 화합물은 실란기의 수소 중 적어도 하나가 메틸기로 치환된 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 액상 실란계 화합물은 헥사메틸디실라제인, 헥사메틸디실록산 및 디메톡시디메틸실란으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트계 화합물은 폴리머릭 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 모노머릭 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 폴리머릭 톨루엔 디이소시아네이트 및 모노머릭 톨루엔 디이소시아네이트로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리올계 화합물은 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리에스테르 폴리올은 무수프탈산 또는 아디프산을 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물과 반응시켜 중합한 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 폴리에테르 폴리올은 에틸렌글리콜, 1,2-프로판글리콜, 부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,3-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올메탄, 펜타에리트리톨, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 솔비톨, 슈크로스, 하이드로퀴논, 레소시놀, 카테콜 및 비스페놀로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나를 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물과 반응시켜 중합한 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물의 중합에는 촉매가 사용되고, 상기 촉매는 아세트산, 옥탄산, 2,4,6-트리스디메틸아미노메틸페놀, 1,3,5-트리스 3-디메틸아민-프로필 헥사하이드로트라이진 및 포타슘 헥사노에이트로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물의 중합에는 계면활성제가 사용되고, 상기 계면활성제는 폴리이소시아나우레이트 폼에 형성되는 발포셀의 크기 성장을 억제하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물의 중합에는 발포제가 사용되고, 상기 발포제는 사이클로펜탄, 이소펜탄, 노르말펜탄 및 물로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 12

(a) 폴리올계 화합물 및 액상 실란계 화합물을 혼합하고 교반하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 얻어진 혼합액에 중합촉매, 계면활성제 및 발포제를 혼합하고 교반하는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계에서 얻어진 혼합액에 이소시아네이트계 화합물을 혼합하고 교반하여 폴리이소시아나우레이트를 중합하는 단계;를 포함하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 (a) 단계 및 (b) 단계는 20 내지 40℃의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 (a) 단계는 500 내지 2,500rpm의 교반속도 범위에서 점차적으로 교반속도를 높여가며 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 (c) 단계는 2,500 내지 5,000rpm의 교반속도 범위에서 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼.

청구항 17

제16항에 있어서,

단열제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아우레이트 폼.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 폴리이소시아우레이트 폼에 형성된 발포셀은, 동일한 중합조건에서 액상 실란계 화합물이 핵제로 이용되지 않은 경우에 비하여 50 내지 90%의 부피비를 가지는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아우레이트 폼.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이소시아우레이트 폼의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 폴리이소시아우레이트 폼에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 오존층을 파괴하지 않는 발포제를 사용하면서도 종래기술에 비하여 발포셀의 크기가 작고, 열전도도가 낮으며, 압축강도 등의 기계적 물성이 향상된 폴리이소시아우레이트 폼의 제조방법 및 이를 이용한 폴리이소시아우레이트 폼에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 단열제는 공간 간의 열 교환을 차단하거나 감소시켜 단방이나 냉방효율을 증가시키기 위하여 사용되는 물질이다. 단열제는 건축용 판넬, LNG 선박용 보냉재, 가전제품 포장재 또는 자동차 내장재 등의 다양한 분야에 널리 이용되고 있는데, 일반적으로 열전도도를 낮추기 위하여 기체가 채워진 기공을 포함하는 구조로 이루어진다. 이러한 단열재 중 하나인 폴리우레탄 폼은 다른 합성수지에 비해 뛰어난 단열성능과 가공성을 가져 현재 대중적으로 널리 사용되고 있다. 그러나 최근 단열재에 대한 난연성능 관련 규제가 강화됨에 따라 폴리우레탄 폼보다 난연성능이 뛰어난 폴리이소시아우레이트 폼(polyisocyanurate foam, PIR foam)의 사용이 늘고 있다. 폴리이소시아우레이트 폼은 기존의 폴리우레탄 폼에 이소시아네이트기 세 개가 결합하여 링구조를 형성하는 이소시아우레이트 결합이 포함되어 있는 구조를 가진다. 폴리이소시아우레이트 폼은 링구조를 가지기 때문에 열분해 온도가 300℃이상으로 매우 높고, 다른 단열재에 비해 열안정성이 매우 좋다. 또한 압축강도나 굴곡강도 등의 기계적 강도 측면에서도 매우 우수한 성능을 나타낸다.

[0003] 폴리이소시아우레이트 폼은 폴리우레탄 폼과 마찬가지로 폴리올과 이소시아네이트, 촉매 및 발포제 등을 혼합하여 반응시킴으로써 제조할 수 있으며, 반응 중 생기는 발포기체로 인하여 다공성의 폼이 형성된다. 발포기체는 폴리이소시아우레이트 폼의 셀 구조 내에 포함되어 있으며 시간이 지날수록 외부로 확산되고 셀의 내부가 공기로 치환된다. 공기는 일반적으로 발포기체보다 열전도도가 높기 때문에 폼의 열전도도는 시간이 지날수록 점점 증가하여 단열성능이 저하된다. 현재 사용되고 있는 발포제는 하이드로클로로플루오로카본(hydrochlorofluorocarbon, HCFC)계, 하이드로플루오로카본(hydrofluorocarbon, HFC)계, 펜탄(pentane)계 등이 있으며, 이들을 몰로 대체하려는 연구도 진행 중에 있다. 현재 대부분의 업계에서는 HCFC-141b를 발포제로 사용하고 있으나, 이러한 발포제는 오존층을 파괴시키는 문제가 있기 때문에 2030년부터는 사용이 전면적으로 금지된다. 따라서 최근에는 오존층 파괴의 우려가 없는 청정 발포제의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, 이를 적용한 폴리우레탄 폼 또는 폴리이소시아우레이트 폼의 제조방법에 관한 연구도 함께 진행되고 있다. 그러나 현재까지 대체 발포제로 개발된 물질들은 대부분 펜탄계열 또는 물인데 이들은 기존에 사용되던 HCFC나 HFC 계열에 비하여 열전도도가 높기 때문에 단열성능이 떨어지는 것으로 알려져 있고, 압축강도나 굴곡강도 등의 기계적 물성 저하 등으로 인하여 단열재로 사용되는 데 무리가 있다.

[0004] 발포제를 대체하기 위한 기술 중 하나는 고체 첨가제를 이용하여 단열재의 물성을 확보하는 기술이다. 최근에는 클레이(clay)나 에어로질(aerosil, 초미립자상 무수실리카)과 같은 고체 첨가제를 폴리올이나 이소시아네이트에 분산시켜 첨가제 층 사이에 이들을 삽입시킴으로써 고체 첨가제를 박리시키려는 시도가 있었다. 클레이나 에어로질을 삽입시킨 폴리우레탄 폼의 경우 단열성능이나 기계적 강도가 어느 정도 향상되기는 하지만, 폴리우레탄과 고체 첨가제 표면간의 상호작용이 매우 약하여 고체 첨가제 층들 사이의 결합력을 충분히 극복할 수 없으며, 이로 인해 고체 첨가제들이 서로 응집하는 문제점을 보인다. 또한 고체첨가제가 폴리올이나 이소시아네이트에 분산된 경우에 시간이 경과됨에 따라 저장안정성의 문제가 발생되어 균일한 셀 크기를 갖는 폼을 얻기 어렵다는 문제가 있었다. 따라서, 오존층 파괴의 문제점을 가지고 있지 않으면서, 물성이 향상된 단열재 소재의 개발에

대한 필요성이 크다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0005] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 오존층 파괴에 영향을 미치지 않는 발포제를 사용하고, 첨가제를 도입하여도 첨가제간의 응집 현상이 효과적으로 방지되며, 균일한 셀을 가지고, 종래에 비하여 열적 물성과 기계적 강도가 우수한 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기의 제조방법에 의하여 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0007] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여, 폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물을 중합시켜 제조되고, 이때 액상 실란계 화합물이 폼 형성을 위한 핵제로 이용되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아나우레이트 폼의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 액상 실란계 화합물의 함량은 상기 폴리올계 화합물 100중량부를 기준으로 0.5 내지 10중량부인 것이 바람직하다.
- [0009] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 액상 실란계 화합물은 실란기의 수소 중 적어도 하나가 메틸기로 치환될 수 있다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 액상 실란계 화합물은 헥사메틸디실라제인, 헥사메틸디실록산 및 디메톡시디메틸실란으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 이소시아네이트계 화합물은 폴리머릭 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 모노머릭 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 폴리머릭 톨루엔 디이소시아네이트 및 모노머릭 톨루엔 디이소시아네이트로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리올계 화합물은 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리에스테르 폴리올은 무수프탈산 또는 아디프산을 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물과 반응시켜 중합한 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리에테르 폴리올은 에틸렌글리콜, 1,2-프로판글리콜, 부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,3-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올메탄, 펜타에리트리톨, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 솔비톨, 슈크로스, 하이드로퀴논, 레소시놀, 카테콜 및 비스페놀로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나를 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물과 반응시켜 중합한 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물의 중합에는 촉매가 사용되고, 상기 촉매는 아세트산, 옥탄산, 2,4,6-트리스디메틸아미노메틸페놀, 1,3,5-트리스 3-디메틸아민-프로필 헥사하이드로트라이진 및 포타슘 헥사노에이트로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물의 중합에는 계면활성제가 사용되고, 상기 계면활성제는 폴리이소시아나우레이트 폼에 형성되는 발포셀의 크기 성장을 억제할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물의 중합에는 발포제가 사용되고, 상기 발포제는 사이클로펜탄, 이소펜탄, 노르말펜탄 및 물로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, (a) 폴리올계 화합물 및 액상 실란계 화합물을 혼합하고 교반하는 단계, (b) 상기 (a) 단계에서 얻어진 혼합액에 중합촉매, 계면활성제 및 발포제를 혼합하고 교반하는 단계 및 (c) 상기 (b) 단계에서 얻어진 혼합액에 이소시아네이트계 화합물을 혼합하고 교반하여 폴리이소시아나우레이트를 중합

하는 단계를 포함하는 폴리이소시아우레이트 폼의 제조방법을 제공한다.

- [0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계는 20 내지 40℃의 온도에서 진행되는 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계는 500 내지 2,500rpm의 교반속도 범위에서 점차적으로 교반속도를 높여가며 진행될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계는 2,500 내지 5,000rpm의 교반속도 범위에서 진행되는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명은 상기 두 번째 과정을 달성하기 위하여, 상기의 제조방법에 의하여 제조된 폴리이소시아우레이트 폼을 제공한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 폴리이소시아우레이트 폼은 난연제를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리이소시아우레이트 폼에 형성된 발포 셀은, 동일한 중합조건에서 액상 실란계 화합물이 핵제로 이용되지 않은 경우에 비하여 50 내지 90%의 부피비를 가질 수 있다.

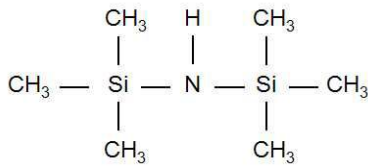
효 과

- [0025] 본 발명에 따른 폴리이소시아우레이트 폼의 제조 방법을 이용하면, 오존층 파괴에 영향을 주지 않는 발포제를 이용하면서도 액상 핵제를 이용하여 발포셀의 크기를 감소시킬 수 있고, 열전도도는 낮으며, 압축강도 및 굴곡강도 등의 기계적 물성이 향상된 폴리이소시아우레이트 폼의 제조가 가능하다. 이렇게 제조된 폴리이소시아우레이트 폼은 종래기술에 따른 폴리이소시아우레이트/클레이 나노복합체나 폴리우레탄/클레이 나노복합체보다 셀크기와 열전도도가 현저히 낮다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

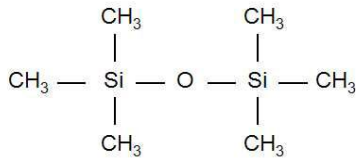
- [0026] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명에 따른 폴리이소시아우레이트 폼은 폴리올계 화합물 및 이소시아네이트계 화합물을 중합시켜 제조되고, 이때 폼 형성을 위한 핵제로 액상 실란계 화합물이 이용되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 폴리이소시아우레이트 폼은 종래에 단연제로 널리 사용되던 폴리우레탄 폼에 이소시아네이트기 세 개가 링구조로 결합한 형태의 이오시아우레이트기를 포함하는 물질이다. 폴리이소시아우레이트 폼은 이러한 링구조로 인하여 열안정성과 기계적 강도 측면에서 매우 우수한 성능을 보인다. 종래 기술은 폴리우레탄 폼의 제조시에 폴리올에 고체 첨가제, 즉 클레이나 에어로겔과 같은 물질을 도입함으로써 발포셀의 크기를 감소시키고 이를 통하여 단열성능이 향상되는 효과를 얻었다. 그러나 고체 첨가제는 폴리올에 도입할 때 분반성이나 저장안정성의 문제를 발생시키므로, 본 발명에서는 액상 핵제를 도입하여, 폴리이소시아우레이트 폼의 발포셀을 조밀하고 균일하게 형성시키는 기술을 제안한다. 단연제에 형성되는 발포셀은 크기가 작을수록 단열 효과가 뛰어나고 기계적 강도 또한 높으므로, 발포제 외에 초기 핵 형성에 도움을 줄 수 있는 물질을 중합물질에 첨가하여 발포셀의 크기를 줄이고 발포셀의 밀도를 증가시킴으로써 단연제의 물성을 향상시킬 수 있다. 액상 핵제는 액체상의 물질로 중합물질에 균일하게 분산되어, 핵 형성에 도움을 주는 물질을 말하며, 본 발명에서는 액상 실란계 화합물을 이용하였다.
- [0029] 본 발명에서 사용되는 핵제는 액상 실란계 화합물로서, 예를 들어 헥사메틸디실라제인(hexamethyldisilazane, HMDS), 헥사메틸디실록산(hexamethyldisiloxane) 및 디메톡시디메틸실란(dimethoxydisilane)과 같은 화합물이 사용될 수 있으나, 본 발명의 범위는 상기 화합물에 한정되지 않으며, 액상을 이루는 한 어떠한 실란계 화합물도 본 발명의 범위에 속한다. 아래의 화학식 1 내지 화학식 3에 상기 액상 실란계 화합물의 구조식을 순서대로 나타내었다.

화학식 1



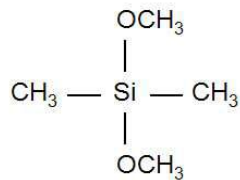
[0030]

화학식 2



[0031]

화학식 3



[0032]

[0033] 본 발명에서 핵제로 사용되는 액상 실란계 화합물은 실란의 규소와 결합한 수소 중 적어도 하나의 수소가 메틸기로 치환된 실란계 화합물인 것이 바람직하다. 이러한 실란계 화합물은 폴리올에 혼입된 후 교반되는 공정에서 높은 안정성을 나타내므로 본 발명에 유리하게 적용될 수 있다. 액상 실란계 화합물은 폴리올계 화합물 100중량부를 기준으로 0.5 내지 10중량부의 범위로 혼입되는 것이 바람직하다. 액상 실란계 화합물의 함량이 0.5중량부 미만이면 형성되는 발포셀의 밀도가 지나치게 낮아 충분한 단열성능과 기계적 물성이 확보될 수 없고, 10중량부를 초과하면 균일한 분산이 어렵다.

[0034] 폴리올계 화합물은 하나의 분자 내에 복수개의 히드록시기를 포함하는 물질로, 이소시아네이트계 화합물과 반응하여 우레탄 결합을 생성하며 중합을 진행시킨다. 본 발명에 사용되는 폴리올계 화합물은 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol) 또는 폴리에테르 폴리올(polyether polyol)일 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 무수프탈산(phthalic anhydride) 또는 아디프산(adipic acid)을 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide) 또는 이들의 혼합물과 반응시켜 중합함으로써 제조된 것일 수 있고, 폴리에테르 폴리올은 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 1,2-프로판글리콜(1,2-propane glycol), 부틸렌글리콜(butylene glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,8-옥탄디올(1,8-octanediol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 2-메틸-1,3-프로판디올(2-methyl-1,3-propanediol), 글리세롤(glycerol), 트리메틸올프로판(trimethylolpropane), 1,2,3-헥산트리올(1,2,3-hexanetriol), 1,2,4-부탄트리올(1,2,4-butanetriol), 트리메틸올메탄(trimethylolmethane), 펜타에리트리톨(pentaerythritol), 디에틸렌글리콜(diethyleneglycol), 트리에틸렌글리콜(triethyleneglycol), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol), 트리프로필렌글리콜(tripropyleneglycol), 폴리프로필렌글리콜(polypropyleneglycol), 디부틸렌글리콜(dibutyleneglycol), 폴리부틸렌글리콜(polybutyleneglycol), 솔비톨(sorbitol), 슈크로스(sucrose), 하이드로퀴논(hydroquinone), 레소시놀(resorcinol), 카테콜(catechol) 및 비스페놀(bisphenol)로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나를 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 반응시켜 중합함으로써 제조된 것일 수 있다.

[0035] 이소시아네이트계 화합물은 분자 내에 이소시아네이트기를 포함하고 있는 물질로서, 이소시아네이트기는 폴리올계 화합물의 히드록시기와 반응하여 우레탄 결합을 생성하고, 또한 3개의 이소시아네이트기가 반응하여 삼량화됨으로써 이소시아우레이트를 형성하게 하는 역할을 한다. 본 발명에서는 이소시아우레이트 형성을 위하여 일반적으로 폴리우레탄의 중합에 사용되는 이소시아네이트계 화합물보다 이소시아네이트기의 개수가 많은 물질을 이용하는 것이 유리하므로, NCO 인덱스가 250정도로 높은 디이소시아네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서는 폴리머릭 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(polymeric methylene diphenyl diisocyanate, polymeric MDI), 모노머릭 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(monomeric methylene diphenyl diisocyanate, monomeric MDI), 폴리머릭 톨루엔 디이소시아네이트(polymeric toluene diisocyanate, polymeric TDI) 및 모노머릭 톨루엔 디이소시아네이트(monomeric toluene diisocyanate, monomeric TDI)로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나가 이소시아네이트계 화합물로 사용될 수 있다.

- [0036] 본 발명에 따르면 폴리이소시아우레이트 폼의 중합물질에 중합촉매, 계면활성제, 발포제 또는 난연제 등이 혼합될 수 있다.
- [0037] 중합촉매는 이소시아네이트끼리의 삼량화 반응(trimerization)을 촉진시키며, 반응속도를 개선하여 이소시아우레이트기를 형성하는 것을 돕는 역할을 한다. 본 발명에서 중합촉매는 아세트산(acetic acid), 옥탄산(octanoic acid), 2,4,6-트리스디메틸아미노메틸페놀(2,4,6-tris[(dimethylamino)methyl]phenol), 1,3,5-트리스 3-디메틸아민-프로필 헥사하이드로트라이진(1,3,5-tris 3-dimethylamine-propyl hexahydrotriazine) 및 포타슘 헥사노에이트(potassium hexanoate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0038] 발포제는 중합과정에서 기체를 발생시킴으로써 단열재 내부에 발포셀을 형성하는 역할을 한다. 발포제는 폴리이소시아우레이트 폼 형성 후 셀 안에 존재하므로 열전도도가 낮으며 안정성이 높은 물질이 사용되는 것이 유리하다. 본 발명에 사용되는 발포제는 사이클로펜탄(cyclopentane), 클로로플루오로카본(chlorofluorocarbon), 이소펜탄(isopentane), 노르말펜탄(n-pentane), 히드로클로로플루오로카본(hydrochlorofluorocarbon), 히드로플루오로카본(hydrofluorocarbon) 및 물로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있고, 특히 염소를 포함하지 않는 발포제인 사이클로펜탄, 물 또는 이들의 혼합물은 환경적인 측면에서 유리하다. 또한 발포제의 함량을 조절하여 폴리이소시아우레이트 폼의 밀도를 조절할 수 있는데, 본 발명에서는 폴리이소시아우레이트 폼의 밀도를 50kg/m³으로 조절하였으나, 본 발명의 범위는 상기 밀도 수치에 의하여 한정되지는 않는다.
- [0039] 계면활성제는 발포셀의 형성시에 표면장력을 조절하여 발포셀의 크기가 지나치게 커지는 것을 억제하고, 발포셀의 형성을 안정화시키는 역할을 한다. 본 발명에서는 이 분야에서 공지된 다양한 종류의 계면활성제를 사용하는 것이 가능하다.
- [0040] 난연제는 단열재인 폴리이소시아우레이트 폼의 난연성능을 향상시키기 위한 첨가제로서 트리스클로로프로필포스페이트 등이 사용될 수 있으며, 기타 이 분야에 공지된 다양한 종류의 난연제가 사용될 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 폴리이소시아우레이트 폼의 중합에는 교반속도나 반응온도와 같은 조건이 중요하다. 바람직한 조건의 교반속도와 반응속도를 설명하기 위하여 제조과정을 단계 별로 나타내면 다음과 같다. 먼저 폴리올계 화합물 및 액상 실란계 화합물을 혼합하고 교반하고((a) 단계), 상기 (a) 단계에서 얻어진 혼합액에 중합촉매, 계면활성제 및 발포제를 혼합하고 교반하며((b) 단계), 상기 (b) 단계에서 얻어진 혼합액에 이소시아네이트계 화합물을 혼합하고 교반하여 폴리이소시아우레이트를 중합한다((c) 단계).
- [0042] 상기 (a) 단계에서 폴리올계 화합물과 액상 실란계 화합물을 교반하는 속도는 500 내지 2,500rpm인 것이 바람직 한데, 폴리올계 화합물과 액상 실란계 화합물의 균일한 분산을 위하여 교반 초기에는 500rpm 정도의 저속으로 15초 정도 교반하고, 점점 속도를 증가시켜 교반 후기에는 2,500rpm까지 교반속도를 증가시키는 것이 바람직하다. 초기 교반시에 지나치게 저속으로 교반하면 폴리올계 화합물의 점도는 높고 액상 실란계 화합물의 점도는 낮기 때문에 액상 실란계 화합물이 충분히 분산되지 않는 문제가 발생할 수 있다. 또한 후기 교반 속도를 지나치게 고속으로 교반하게 되는 경우 폴리올계 화합물과 액상 실란계 화합물 간의 균일한 분산을 일으킬 수 있는 충분한 접촉 시간을 얻기 어렵다. 또한 (a) 단계는 20 내지 40℃의 온도에서 진행되는 것이 바람직하다. 진행 온도가 20℃ 미만인 경우 폴리올계 화합물과 액상 실란계 화합물 사이의 분산이 충분히 일어나지 못하게 되며, 반대로 40℃를 초과하는 경우 액상 실란계 화합물의 휘발점이 낮으므로 액상 실란계 화합물이 증발될 수 있다.
- [0043] 상기 (b) 단계의 교반 속도는 500 내지 2,500rpm인 것이 바람직 한데, 이는 중합촉매, 계면활성제 및 발포제가 균일하게 혼합될 수 있도록 설정된 속도이며, 이 범위를 벗어날 경우 각 물질이 불균일하게 분포되어 폴리이소시아우레이트 폼의 물성이 저하될 수 있다. 또한 (b)단계의 온도 범위는 20 내지 40℃가 바람직 한데, 이 온도범위를 초과할 경우 첨가된 물질의 특성을 변화시킬 수 있으며, 특히 발포제인 사이클로펜탄의 경우 휘발성을 가지므로 폴리이소시아우레이트 폼의 밀도를 변화시켜 물성 변화를 일으킬 수 있다.
- [0044] 상기 (c)단계의 교반 속도는 2,500 내지 5,000rpm인 것이 바람직 한데, 이는 폴리올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물의 반응과 이소시아네이트끼리의 삼량화 반응이 충분히 빠른 시간 내에 이루어질 수 있도록 설정된 속도이다. 2,500rpm보다 낮은 속도로 교반하면 반응이 원활하게 이루어질 정도로 충분히 섞이지 않는 문제가 발생

하고, 반대로 5,000rpm을 초과하면 폴리올과 이소시아네이트가 접촉하는 시간이 짧아 반응이 불완전하게 일어날 수 있다. 또한 (c)단계의 반응 온도는 20 내지 80℃가 바람직한데, 만약 상기 온도 범위 미만인 경우 폴리올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물간의 축합반응 및 이소시아네이트기 끼리의 삼량화 반응이 잘 일어나지 않게 되고, 반대로 상기 온도 범위를 초과하는 경우 지나치게 빠른 반응이 유도되어 셀의 안정화가 방해받을거나 반응 물질이 휘발되는 문제가 발생한다.

[0045] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0046]

[0047] 실시예 1

[0048] 실시예 1-1(폴리올계 화합물과 액상 실란계 화합물의 혼합)

[0049] 중량 100g의 폴리올에 액상 실란계 화합물인 헥사메틸디실라제인(Hexamethyldisilazane; HMDS) 3.0g을 첨가하였다. 폴리올은 폴리에스터 폴리올(polyether polyol, KFT-200, Korea Polyol Co. 제조)과 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol, POL-1001, Aekyung Petrochemical Co. 제조)을 4:6의 중량비로 혼합한 혼합물을 사용하였다. 사용된 폴리올의 점도는 높고 헥사메틸디실라제인의 점도는 낮기 때문에 헥사메틸디실라제인이 폴리올 화합물 사이에 잘 삽입될 수 있게 하기 위하여 기계적 교반장치(mechanical stirrer)를 이용하여 반응 초기에는 500rpm의 저속으로 2분간 교반하여 주었으며(1단계 교반), 이후 각각 1,000rpm으로 2분, 2,500rpm의 고속으로 30초 동안 교반시켜 주었다(2단계 교반).

[0050] 실시예 1-2

[0051] 실시예 1-1에 따라 얻어진 혼합물에 촉매, 증류수 및 발포제를 혼합하고 중합하여 폴리이소시아나우레이트 폼을 제조하였다. 이때 사용된 촉매는 포타슘 헥사노에이트(potassium hexanoate, H 977)이고, 발포제는 사이클로펜탄과 물을 5:1 중량비율로 중합한 것을 사용하였다. 사용된 발포제의 양은 폴리이소시아나우레이트 폼의 밀도를 약 50kg/m³으로 조절하기 위한 양이었다. 폴리올 화합물과 디이소시아네이트의 반응을 위하여 기계적 교반 장치를 이용하여 5,000rpm으로 15초 동안 교반한 후, 오픈 몰드에서 제조하였다.

[0052] 실시예 2

[0053] 헥사메틸디실라제인(Hexamethyldisilazane; HMDS) 대신에 헥사메틸디실록산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이소시아나우레이트 폼을 제조하였다.

[0054] 실시예 3

[0055] 헥사메틸디실라제인(Hexamethyldisilazane; HMDS) 대신에 디메톡시디메틸실란을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이소시아나우레이트 폼을 제조하였다.

[0056] 비교예 1

[0057] 비교예 1-1(유기 clay 함유 폴리머릭 MDI의 제조)

[0058] 수산기를 포함하는 유기클레이(30B clay, 싸우던 클레이 컴퍼니(Southern Clay Co. 제조)의 내부에 포함된 수분을 제거하기 위해 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 다음으로 실시예 1에서 사용한 폴리올 100중량부에, 160중량부의 폴리머릭 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트(M50, 바스프사 제조) 및 4.8중량부의 고상 핵제 30B clay를 첨가하고, 반응온도를 60℃로 유지시킨 오일 항온조 내에서 중탕시키며 반응시켰다. 상기 폴리머릭 MDI와 clay가 균일하게 혼합되고 원활한 반응을 진행하도록 하기 위하여 기계적 교반장치(mechanical stirrer)를 이용하여 3,000rpm의 속도로 2시간 동안 교반시켜 주었다.

- [0059] 비교예 1-2(30B clay-폴리이소시아나우레이트 나노 복합체의 제조)
- [0060] 비교예 1-1에서 얻어진 유기 clay 함유 폴리머릭 MDI 160g, 폴리올 100g, 촉매 및 계면활성제를 넣어 상온에서 반응시킴으로써 클레이-폴리이소시아나우레이트 나노 복합체를 제조하였다. 상기 유기 clay가 포함된 폴리머릭 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트는 양론비보다 5중량% 과량으로 첨가하였으며, 반응을 위하여 기계적 교반 장치를 이용하여 5,000rpm으로 5초 동안 교반하였다.
- [0061] 비교예 2
- [0062] 헥사메틸디실라제인과 같은 액상 핵제나 고상 핵제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이소시아나우레이트 폼을 제조하였다.
- [0063] 실험예 1(핵제 첨가에 따른 발포셀의 모폴로지 비교)
- [0064] 발포셀의 모폴로지를 관찰하기 위하여 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼 나노 복합체 및 폴리스이소시아나우레이트 폼 시편 각각을 30mm(가로)×30mm(세로)×80mm(높이)로 잘라내고, 상기 시편들을 액체질소에 넣어 절단한 후 셀의 단면을 전자 주사현미경(SEM)으로 측정하였다. 도 1 내지 도 5는 각각 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 시편의 단면 SEM 사진이고, 도 6은 발포셀의 평균 크기를 비교하여 도시한 것이다. 도 1 내지 도 6을 참조하면, 액상 핵제가 적용된 시편인 실시예의 시편들이 액상 핵제가 적용되지 않은 시편보다 발포셀의 크기가 작고, 특히 액상 핵제로 헥사메틸디실라제인을 사용한 실시예 1의 셀 크기가 가장 작은 것을 알 수 있다. 이는 헥사메틸디실라제인은 실란의 비율이 매우 높고, 메틸기의 비율이 높은 분자이고, 실란 화합물에 메틸기가 많이 치환되어 있을수록 반데르발스 힘이 약하여 표면장력이 낮아지므로, 버블이 서로 유착되어 뭉치는 현상을 방지하여 더 작은 발포셀들이 조밀하게 형성된 것으로 사료된다.
- [0065] 실험예 2(핵제 첨가에 따른 열전도도 테스트)
- [0066] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼 나노 복합체 및 폴리스이소시아나우레이트 폼에 대하여 단열성능을 비교하기 위하여 ASTM C518에 의거하여 열전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7을 참조하면, 액상 핵제가 적용된 실시예들의 열전도도가 액상 핵제가 적용되지 않은 비교예 2보다 낮은 것을 알 수 있다. 또한 실시예 1에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼은 가장 낮은 열전도도를 나타낸다. 폴리이소시아나우레이트 폼은 폴리우레탄 폼과 같이 셀 크기가 작아질수록 열전도도가 작아지므로, 메틸기의 비율이 높은 분자를 첨가할수록 낮은 열전도도의 경향성이 더욱 뚜렷해지는 것을 알 수 있다.
- [0067]
- [0068] 실험예 3(핵제 첨가에 따른 압축강도 테스트)
- [0069] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼 나노 복합체 및 폴리스이소시아나우레이트 폼에 대하여 압축강도를 ASTM D 1621에 의거하여 측정하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 실시예 3에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼이 가장 높은 압축강도를 나타내고 있다. 이는 폴리이소시아나우레이트 폼의 셀 크기가 더 감소하고 조밀하게 형성되어 가해지는 힘을 더 잘 견디기 때문이라고 사료된다.
- [0070] 상기의 실시예와 비교예의 비교실험으로부터 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 폴리스이소시아나우레이트 폼이 비교예 2의 폴리스이소시아나우레이트 폼보다 열전도도가 낮음을 확인할 수 있었다. 이는 폴리이소시아나우레이트 폼이 단열재로 사용될 경우 가장 중요한 물성인 단열성능과 관련된 물성으로, 본 발명에 따라 액상 실란계 화합물이 핵제로 사용된 경우 단열재의 단열성능이 향상됨을 알 수 있다. 비교예 1의 경우 열전도도 측면에서 일부 실시예와 유사한 정도의 물성을 나타내지만, 고체 첨가제가 혼합된 경우 저장안정성 등의 면에서 불리한 결과를 나타내므로 바람직하지 못하다. 압축강도 측정결과를 보면, 일부 실시예는 비교예들보다 불리한 결과로 측정되었지만, 압축강도는 단열재의 근본적인 기능인 단열기능에 부수하는 기능으로 실시예와 비교예 모두 단열재로 사용되기

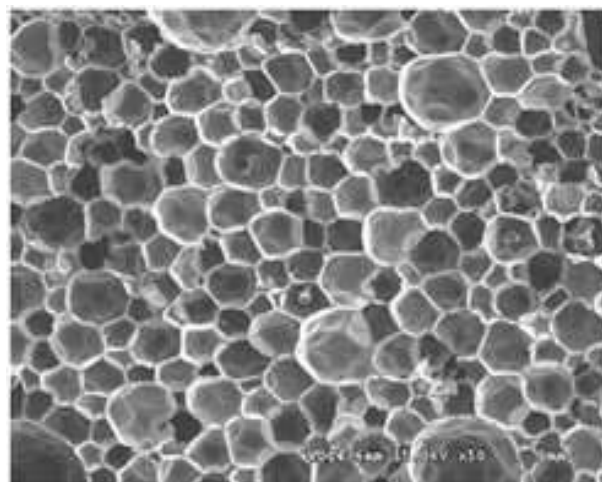
에 충분한 물성을 나타내고 있는 결과를 보였다.

도면의 간단한 설명

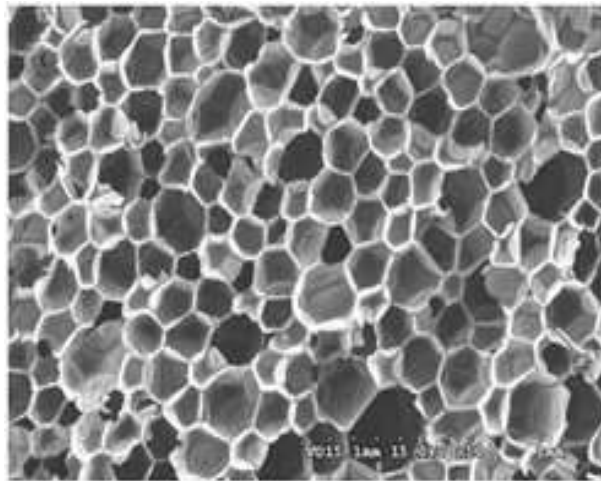
- [0071] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼의 전자주사현미경사진이다.
- [0072] 도 2는 실시예 2에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼의 전자주사현미경사진이다.
- [0073] 도 3은 실시예 3에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼의 전자주사현미경사진이다.
- [0074] 도 4는 비교예 1에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 나노복합체의 전자주사현미경사진이다.
- [0075] 도 5은 비교예 2에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼의 전자주사현미경사진이다.
- [0076] 도 6은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼과 폴리이소시아나우레이트 폼 나노 복합체의 셀 크기를 비교하여 도시한 것이다.
- [0077] 도 7은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼과 폴리이소시아나우레이트 폼 나노 복합체의 열전도도 그래프이다.
- [0078] 도 8는 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 폴리이소시아나우레이트 폼과 폴리이소시아나우레이트 폼 나노 복합체의 압축강도 그래프이다.

도면

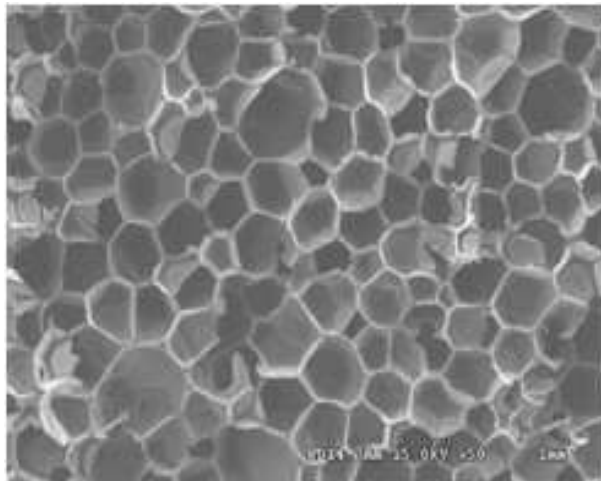
도면1



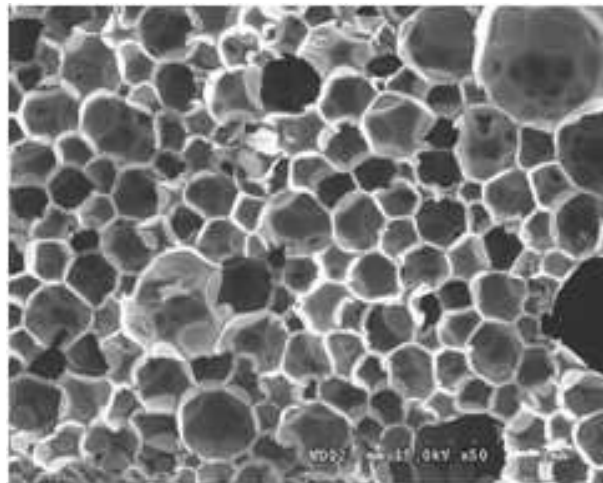
도면2



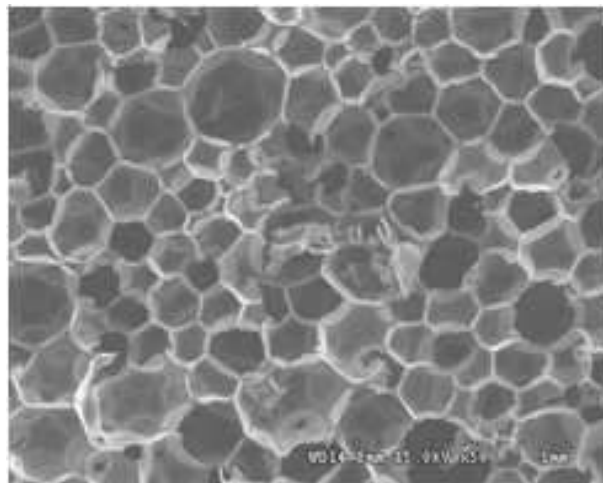
도면3



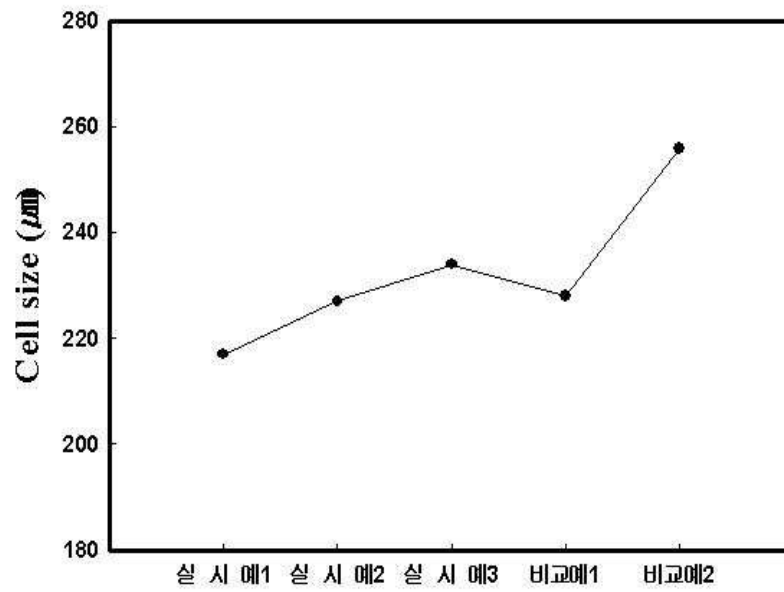
도면4



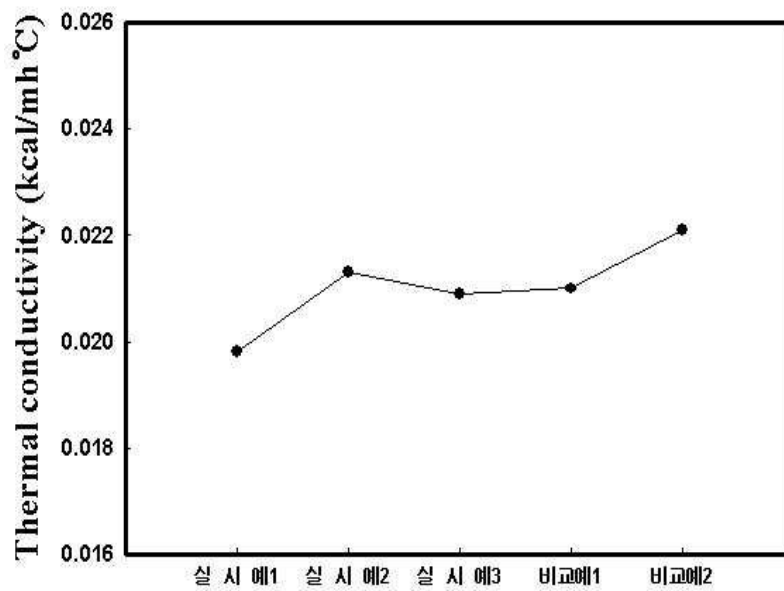
도면5



도면6



도면7



도면8

