



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월23일

(11) 등록번호 10-2243756

(24) 등록일자 2021년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/22* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08J 9/04* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 18/48 (2013.01)
C08G 18/1833 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7006907

(22) 출원일자(국제) 2014년08월12일

심사청구일자 2019년08월09일

(85) 번역문제출일자 2016년03월16일

(65) 공개번호 10-2016-0045771

(43) 공개일자 2016년04월27일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/067266

(87) 국제공개번호 WO 2015/024820

국제공개일자 2015년02월26일

(30) 우선권주장

13180963.4 2013년08월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

WO2013102540 A1*

US4829097 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎈 38

(72) 발명자

칼루슈케 토비아스

독일 49413 덩클라게 플리더슈트라쎈 3

캄프 군나르

독일 32351 슈탐베데-할렘 줌 아벤트베르크 4 베

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 지방산 개질 폴리에테르 폴리올을 주성분으로 하는 개선된 강성 폴리우레탄 및 강성 폴리이소
시아누레이트 폼

(57) 요약

본 발명은 지방산 개질 폴리에테르 폴리올, 및 또한 OH 작용기가 2 또는 3인 1 이상의 화합물을 알킬렌 산화물과 반응시켜 제조된 폴리에테르 폴리올을 사용하는 것에 의한 강성 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법으로서, 산화에틸렌의 중량 양이 알킬렌 산화물의 총 중량의 90 중량% 이상을 구성하는 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이렇게 얻어질 수 있는 강성 폼, 및 강성 또는 가요성 외층을 갖는 샌드위치 부재의 제조를 위한 이들의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 하지 폴리올 성분에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/225 (2013.01)

C08G 18/4816 (2013.01)

C08G 18/4833 (2013.01)

C08G 18/4891 (2013.01)

C08G 18/76 (2013.01)

C08G 18/7664 (2013.01)

C08J 9/04 (2013.01)

C08K 5/0066 (2013.01)

C08L 71/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- A) 1 이상의 폴리이소시아네이트,
 B) 1 이상의 지방산 개질 폴리에테르 폴리올,
 C) 1 이상의 폴리올 스타터를 알킬렌 산화물과 반응시켜 제조된 1 이상의 폴리에테르 폴리올,
 D) 임의로, 성분 B) 및 C)의 폴리올 이외의 1 이상의 폴리올로서, 성분 B) 및 C)의 중량 양의 총합에 대한 성분 D)의 중량 양의 비가 0 내지 1 범위인 1 이상의 폴리올,
 E) 임의로, 1 이상의 난연제,
 F) 1 이상의 발포제,
 G) 1 이상의 촉매, 및
 H) 임의로, 추가의 보조제 및/또는 혼합제
- 의 반응을 포함하는, 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법으로서,
 1 이상의 지방산 개질 폴리에테르 폴리올 B)는 작용가가 2.5~8이고,
 B1) 15~63 중량%의, 평균 작용가가 2.5~8인 1 이상의 폴리올 또는 폴리아민,
 B2) 2~30 중량%의 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 모노에스테르,
 B3) 35~83 중량%의, 2~4개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 알킬렌 산화물
- 의 1 이상의 반응 생성물을 포함하며, 상기 성분 B1) 내지 B3) 모두는 성분 B1) 내지 B3)의 중량 양을 기준으로 한 것이며, 합계 100 중량%가 되고, 상기 반응 생성물은, 성분 B1) 및 B2)의 공존 하에 성분 B3)를 공급하여 알콕시화가 수행되는 방법에 의해 수득되는 것이고,
- 성분 C)의 1 이상의 폴리올은 2 또는 3의 OH 작용가를 갖는 화합물에서 선택되고, 산화에틸렌의 중량 양이 성분 C) 중 알킬렌 산화물의 총 중량의 90 중량% 이상을 구성하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 C) 중 스타터로서 방향족 아민을 사용하지 않는 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 C) 중 알킬렌 산화물로서 산화에틸렌만을 사용하는 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 C)의 1 이상의 스타터는 에틸렌 글리콜 및 글리세롤에서 선택되는 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 D)는 사용하지 않는 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B1)의 폴리올 또는 폴리아민은 당, 펜타에리스리톨, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 톨일렌디아민, 에틸렌디아민, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 B1)은 글리세롤과 수크로오스의 혼합물을 포함하는 제조

방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 B2)는 올레산 또는 올레산 유도체를 포함하는 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B3)의 알킬렌 산화물은 산화프로필렌인 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 B)는 OH가가 200~700 mg KOH/g인 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B)는 아민 알콕시화 촉매를 사용하여 제조되는 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 E)는 트리스(2-클로로프로필) 포스페이트(TCPP)인 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 G)는 아세트산칼륨과 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르의 혼합물인 제조 방법.

청구항 14

각각 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 상기 성분 B), C) 및 또한 임의로 D), E), F), G) 및 H)를 포함하는 폴리올 혼합물.

청구항 15

제14항에 있어서,

20~90 중량%의 지방산 개질 폴리에테르 폴리올 B),

1~60 중량%의 폴리에테르 폴리올 C),

0~35 중량%의 폴리올 D)로서, 성분 B) 및 C)의 중량 양의 총합에 대한 성분 D)의 중량 양의 비가 0~1 범위인 폴리올 D),

1~30 중량%의 난연제 E),

0.001~15 중량%의 촉매 G),

0.01~10 중량%의 보조제 및/또는 혼합제 H),

임의로, 1~35 중량%의 발포제 F)

를 포함하며, 상기 성분 모두는 성분 B) 내지 H)의 총 중량을 기준으로 한 것이며, 합계 100 중량%인 폴리올 혼합물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 지방산 개질 폴리에테르 폴리올, 및 또한 OH 작용가가 2 또는 3인 1 이상의 화합물을 알킬렌 산화물과 반응시켜 제조된 폴리에테르 폴리올을 사용하는 것에 의한 강성 폴리우레탄 및 폴리이소시아네이트 폼의 제조 방법으로서, 산화에틸렌의 중량 양이 알킬렌 산화물의 총 중량의 90 중량% 이상을 구성하는 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이렇게 얻어질 수 있는 강성 폼, 및 강성 또는 가요성 외층을 갖는 샌드위치 부재(sandwich element)의 제조를 위한 이들의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 하지 폴리올 성분에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 강성 폴리우레탄 폼의 제조는 공지되어 있으며, 다수의 특허 및 문헌 공개물에 기재되어 있다. 강성 폴리우레탄 폼은 통상적으로 발포제, 촉매 및 임의로 보조제 및/또는 혼합제(admixture agent)의 존재 하에, 유기 폴리이소시아네이트를 2 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 1 이상의 화합물, 특히 알킬렌 산화물 중합으로부터의 폴리에테르 폴리올 또는 알콜과 디카복실산의 중축합으로부터의 폴리에스테르 폴리올과 반응시켜 제조된다.

[0003] 복합 부재는 강성 폴리우레탄 폼에 대한 중요한 판로이다. 특히 금속 외층 및 이소시아네이트계 폼, 보통 폴리우레탄(PUR) 또는 폴리이소시아네이트(PIR) 폼의 코어로 형성된 복합 부재는 종종 샌드위치 부재로도 공지되어 있으며, 현재 연속 더블 벨트 장비에 대해 대량으로 제조된다. 쿨스토어(coolstore) 절연을 위한 샌드위치 부재 외에, 착색 외층을 갖는 부재가 다양한 건축물의 외장 장식을 위해 더더욱 중요해지고 있다. 여기서 사용되는 외층은 강철, 구리 또는 알루미늄 뿐 아니라 피복 강철의 시트를 포함한다.

[0004] 양호한 열 절연을 보장하는 안전한 구조물을 제조하기 위해 외층에의 결합을 가능한 양호하게 하기 위해서, 강성 폴리우레탄 폼이 공동을 균일하게 그리고 공극 없이 채우는 것이 중요하다. 폼 결합을 방지하기 위해, 발포성 반응 혼합물이 절연하고자 하는 공동에 도입되는 시간이 짧아야 한다. 이러한 물품을 발포시키는 데에는 저압 또는 바람직하게는 고압 기계가 통상적으로 이용된다.

[0005] 발포제, 촉매, 및 임의로 보조제 및/또는 혼합제의 존재 하에, 유기 폴리이소시아네이트를 2 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 1 이상의 화합물과 반응시켜 공지된 방식으로 적절한 강성 폴리우레탄 폼을 얻을 수 있다. 2 이상의 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는, 강성 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 화합물은 보통 폴리에테르 알콜 및/또는 폴리에스테르 알콜이다.

[0006] 강성 폼 폴리올은 이의 높은 반응성으로 인해 반응성 1차 OH기를 갖지 않는다. 종래 기술에서 사용된 강성 폼 폴리올은 산화프로필렌을 주성분으로 하는 꽤 흔한 폴리에테롤이며, 이러한 유형의 폴리올은 강성 폼 시스템의 반응성에 비해 더 양호한 제어를 제공한다. 이는 예컨대 문헌(J.M. Buist and H. Gudgeon in Advances in Polyurethane Technology, Maclaren and Sons Ltd, London, 1968, page 190)에 의해 명확히 지적되어 있다.

[0007] 종래 기술에서는 OH가(OH number)가 400 mg KOH/g을 초과하는 통상적인 고작용가 프로폭시화 강성 폼 폴리올을 임의로 소부분의, 작용가가 3 이하로 낮은 더 긴 사슬의 폴리올과 혼합한다. 그러나, 이들 저작용가 폴리올의 혼합으로 일반적으로 발포 반응 동안 경화도의 불리한 감소가 생긴다.

[0008] 말단 1차 OH기를 갖는 에톡시화 폴리에테르 폴리올을 강성 폼 시스템에서 큰 부분으로 사용시, 시스템의 이 성분의 반응성을 향상시키려면 일반적으로 섬유 시간을 동일하게 유지하기 위해 촉매 비율의 실질적인 감소가 필요하다. 그러나, 감소된 양의 촉매가 폴리우레탄 폼의 경화성을 상당히 악화시킨다. 그러나, 통상적으로 사용되는 강성 폼 촉매는 안전성 위험이 증가하므로, 역시 강성 폴리우레탄 폼 시스템에서 이의 사용 레벨을 감소시키는 것이 요망된다.

[0009] 일반적으로 악화된 폼 경화 외에도, 산화에틸렌을 주성분으로 하는 폴리에테롤과 함께 산화프로필렌을 주성분으로 하는 종래의 강성 폼 폴리올을 함께 대량 사용하는 것은 추가로 종종 2종의 폴리올 사이의 극성차로 인한 시스템 성분의 보관 안정성에 관한 문제를 일으킨다. 따라서, 비교적 대량의 산화에틸렌을 포함하는 폴리에테르 폴리올은 독립 기포(closed-cell) 강성 폼 시스템에서는 보통 회피된다.

- [0010] DE-A 197 23 193은 열 전도성이 감소된 강성 폼을 기재한다. 사용되는 폴리올의 일부는 점도에 관해 유리하다고 하는 내부 산화에틸렌 블록을 갖는다.
- [0011] EP-A 463493은 최종 용도가 플로럴 폼인 물 중공(water-blown) 강성 폼을 기재한다. 사용되는 폴리올은 유사하게 산화에틸렌을 포함하는 내부 블록을 포함한다.
- [0012] DE-A 36 27 236은 산화에틸렌을 포함하는 폴리에테르를 포함하는 친수성 강성 폼을 청구한다. 기재된 폼은 연속 기포형(open cell)이며, 단지 플로럴 폼으로서 유용하다.
- [0013] EP-A 0968240은 계 성분이 소분율의 2 이상의 폴리옥시에틸렌 폴리에테르 모노올을 포함하여 발포제 용해도를 개선시키는, 폴리우레탄 또는 우레탄 개질 폴리이소시아누레이트 폼을 기재한다.
- [0014] DE A-26 07 380은 높은 비율의 CFC를 사용하여 제조된 폴리이소시아누레이트 폼을 기재한다. 사용되는 폴리에테롤은 또한 산화에틸렌을 50%까지 포함할 수 있다.
- [0015] WO 98/21256 및 WO 98/21260은 급힘 조작 후 가요성 폼의 특성을 띠는 낮은 강성도의 강성 폼을 개시한다. 기재된 레시피는 또한 산화에틸렌 모이어티를 갖는 소량의 폴리올을 사용한다.
- [0016] EP-A 1293524는 높은 비율의, 산화에틸렌이 풍부한 폴리에테르 폴리올로 이루어진 반응 지연 강성 폼의 제조를 위한 폴리올 혼합물을 기재한다. 그러나, 이 시스템에 의해 제조된 폼의 경화도는 부적당하다.
- [0017] 이용 가능한 종래 기술은 양호한 경화와 함께, 적은 양의 촉매를 사용하는 고품질의, 특히 비취약성의 강성 폼을 제조하기 위해, 말단 OH기를 갖는 산화에틸렌 풍부 폴리에테롤을 사용하는 방법을 제공하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 따라서, 본 발명의 목적은 반응을 위해 감소된 양의 촉매를 필요로 하지만 역시 양호한 폼 경화를 나타내고 저취약성의 독립 기포 강성 폼을 생성시키는 강성 폴리우레탄 폼 시스템을 개발하는 것이다. 개발된 강성 폴리우레탄 폼 시스템은 추가로 보관 안정성 및 저점도를 가지면서 상 안정성 폴리올 성분을 주성분으로 해야 하고, 충분히 긴 크림 시간(cream time)을 가져야 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은, 이 목적이
- [0020] A) 1 이상의 폴리이소시아네이트,
- [0021] B) 1 이상의 지방산 개질 폴리에테르 폴리올,
- [0022] C) 1 이상의 폴리올 스타터(starter)를 알킬렌 산화물과 반응시켜 제조된 1 이상의 폴리에테르 폴리올,
- [0023] D) 임의로, 성분 B) 및 C)의 폴리올 이외의 1 이상의 폴리올로서, 성분 B) 및 C)의 중량 양의 총합에 대한 성분 D)의 중량 양의 비가 0 내지 1 범위인 1 이상의 폴리올,
- [0024] E) 임의로, 1 이상의 난연제,
- [0025] F) 1 이상의 발포제,
- [0026] G) 1 이상의 촉매, 및
- [0027] H) 임의로, 추가의 보조제 및/또는 혼합제
- [0028] 의 반응을 포함하는, 강성 폴리우레탄 폼 또는 강성 폴리이소시아누레이트 폼의 제조 방법으로서,
- [0029] 성분 C)의 1 이상의 폴리올은 2 또는 3의 OH 작용가를 갖는 화합물에서 선택되고, 산화에틸렌의 중량 양이 성분 C) 중 알킬렌 산화물의 총 중량의 90 중량% 이상을 구성하는 제조 방법에 의해 달성됨을 알아냈다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 성분 A)
- [0031] 본 발명의 목적을 위한 폴리이소시아네이트는 분자당 2개 또는 2개 초과 반응성 이소시아네이트기를

포함하는, 즉 작용가가 2 이상인 유기 화합물이다. 사용되는 폴리이소시아네이트 또는 2 이상의 폴리이소시아네이트의 혼합물이 단일 작용가를 갖지 않을 경우에는, 사용되는 성분 A)의 수 중량 평균(number-weighted average) 작용가는 2 이상일 것이다.

[0032] 유용한 폴리이소시아네이트 A)는 그 자체로 공지된 지방족, 지환족, 방향지방족, 바람직하게는 방향족 다작용성 이소시아네이트를 포함한다. 이러한 유형의 다작용성 이소시아네이트는 그 자체로 공지되어 있거나 또는 그 자체로 공지된 방법에 의해 얻을 수 있다. 다작용성 이소시아네이트는 더욱 구체적으로는 또한 혼합물로서 사용될 수 있으며, 이 경우 성분 A)는 다양한 다작용성 이소시아네이트를 포함한다. 폴리이소시아네이트로서 유용한 다작용성 이소시아네이트 내 분자당 이소시아네이트기의 수는 2(따라서 해당 다작용성 이소시아네이트는 본 명세서에서 하기에 디이소시아네이트로서 지칭됨) 또는 2 초과이다.

[0033] 구체적으로 상세하게는 하기를 언급할 수 있다: 알킬렌 라디칼에 4-12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 디이소시아네이트, 예컨대 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2-에틸테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 2-메틸헥사메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 바람직하게는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트; 지환족 디이소시아네이트, 예컨대 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트 및 또한 이들 이성체의 임의의 소정 혼합물, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(IPDI), 2,4- 및 2,6-헥사히드로 톨일렌 디이소시아네이트 및 또한 상응하는 이성체 혼합물, 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 또한 상응하는 이성체 혼합물, 바람직하게는 방향족 폴리이소시아네이트, 예컨대 2,4- 및 2,6-톨일렌 디이소시아네이트 및 상응하는 이성체 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 상응하는 이성체 혼합물, 4,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(크루드 MDI)의 혼합물 및 크루드 MDI 및 톨일렌 디이소시아네이트의 혼합물.

[0034] 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트(NDI), 2,4- 및/또는 2,6-톨일렌 디이소시아네이트(TDI), 3,3'-디메틸-비페닐 디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄 디이소시아네이트 및/또는 p-페닐렌 디이소시아네이트(PPDI), 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타- 및/또는 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸헥사메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 1,4- 및/또는 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산(HXDI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4- 및/또는 -2,6-시클로헥산 디이소시아네이트 및 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트가 특히 적절하다.

[0035] 개질 폴리이소시아네이트, 즉 유기 폴리이소시아네이트의 화학적 전환에 의해 얻어지고 분자당 2 또는 2 초과 반응성 이소시아네이트기를 갖는 생성물도 자주 이용된다. 에스테르, 우레아, 뷰렛, 알로파네이트, 카보디이미드, 이소시아누레이드, 우레트디온, 카바메이트 및/또는 우레탄 기를 포함하는 폴리이소시아네이트를 특히 언급할 수 있다.

[0036] 성분 A)의 폴리이소시아네이트로서 하기 구체예가 특히 바람직하다:

[0037] i) 톨일렌 디이소시아네이트(TDI), 특히 2,4-TDI 또는 2,6-TDI 또는 2,4- 및 2,6-TDI의 혼합물을 주성분으로 하는 다작용성 이소시아네이트;

[0038] ii) 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 특히 2,2'-MDI 또는 2,4'-MDI 또는 4,4'-MDI 또는 폴리페닐폴리메틸렌 이소시아네이트로도 공지된 올리고머 MDI, 또는 상기 언급된 디페닐메탄 디이소시아네이트 중 2 또는 3 종의 혼합물, 또는 MDI의 제조에서 얻어지는 크루드 MDI, 또는 MDI의 올리고머 및 1 이상의 상기 언급된 저분자량 MDI 유도체의 1 이상의 혼합물을 주성분으로 하는 다작용성 이소시아네이트;

[0039] iii) 구체예 i)에 따른 1 이상의 방향족 이소시아네이트 및 구체예 ii)에 따른 1 이상의 방향족 이소시아네이트의 혼합물.

[0040] 고분자 디페닐메탄 디이소시아네이트가 폴리이소시아네이트로서 매우 특히 바람직하다. 고분자 디페닐메탄 디이소시아네이트(본 명세서에서 하기에 고분자 MDI로 지칭됨)는 이핵 MDI 및 올리고머 축합물의 혼합물이고, 따라서 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 유도체이다. 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 또한 단량체 방향족 디이소시아네이트 및 고분자 MDI의 혼합물로부터 구성될 수 있다.

[0041] 고분자 MDI는 이핵 MDI 외에 1 이상의, 작용가가 2 초과, 특히 3 또는 4 또는 5인 MDI의 다핵 축합물을 포함한다. 고분자 MDI는 공지되어 있으며, 종종 폴리페닐폴리메틸렌 이소시아네이트로서 또는 다르게는 올리고머 MDI

로서 지칭된다. 고분자 MDI는 통상적으로 상이한 작용가의 MDI계 이소시아네이트의 혼합물로부터 구성된다. 고분자 MDI는 통상적으로 단량체 MDI와 혼합하여 사용된다.

- [0042] 고분자 MDI를 포함하는 폴리이소시아네이트의 (평균) 작용가는 약 2.2~약 5, 특히 2.3~4, 특히 2.4~3.5 범위로 달라질 수 있다. MDI의 제조에서의 중간체로서 얻어진 크루드 MDI는 더욱 구체적으로는 상이한 작용가를 갖는 MDI계 다작용성 이소시아네이트의 혼합물이다.
- [0043] MDI를 주성분으로 하는 다작용성 이소시아네이트 또는 2 이상의 다작용성 이소시아네이트의 혼합물은 공지되어 있으며, 예컨대 Lupranat®라는 명칭으로 BASF Polyurethanes GmbH로부터 입수 가능하다.
- [0044] 성분 A)의 작용가는 바람직하게는 2 이상, 특히 2.2 이상, 더 바람직하게는 2.4 이상이다. 성분 A)의 작용가는 바람직하게는 2.2~4, 더 바람직하게는 2.4~3이다.
- [0045] 성분 A)의 이소시아네이트기 함량은 바람직하게는 5~10 mmol/g, 특히 6~9 mmol/g, 더 바람직하게는 7~8.5 mmol/g이다. 당업계의 숙련자는 mmol/g 단위의 이소시아네이트기 함량과 g/당량 단위의 소위 당량 사이의 상호 관계를 알고 있다. mmol/g 단위의 이소시아네이트기 함량은 ASTM D-5155-96 A에 따라 중량% 단위의 함량으로부터 얻어진다.
- [0046] 특히 바람직한 구체예에서, 성분 A)는 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-다이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'-다이소시아네이트 및 올리고머 디페닐메탄 다이소시아네이트에서 선택되는 1 이상의 다작용성 이소시아네이트로 이루어진다. 이 바람직한 구체예에서, 성분 A)는 더 바람직하게는 올리고머 디페닐메탄 다이소시아네이트를 포함하며, 작용가가 2.4 이상이다.
- [0047] 사용되는 성분 A)의 점도(25℃에서 DIN 53018에 따름)는 넓은 한도 내에서 달라질 수 있다. 성분 A)의 점도는 바람직하게는 100~3000 mPa·s 범위, 더 바람직하게는 200~2500 mPa·s 범위이다.
- [0048] 성분 B)
- [0049] 본 발명에 따르면, 성분 B)는 1 이상의 지방산 개질 폴리에테르 폴리올로 이루어진다. 본 발명의 목적을 위한 지방산 개질 폴리에테르 폴리올은 1 이상의 스타터 분자와, 알킬렌 산화물 및 1 이상의 지방산 및/또는 1 이상의 지방산 유도체의 반응 생성물이다. 이러한 유형의 폴리올은 그 자체로 당업계의 숙련자에게 공지되어 있다.
- [0050] 하나의 바람직한 구체예에서, 성분 B)는
- [0051] B1) 15~63 중량%, 특히 20~55 중량%의, 평균 작용가가 2.5~8인 1 이상의 폴리올 또는 폴리아민,
- [0052] B2) 2~30 중량%, 특히 5~25 중량%의 1 이상의 지방산 및/또는 지방산 모노에스테르 및/또는 식물성 오일,
- [0053] B3) 35~83 중량%, 특히 40~75 중량%의, 2~4개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 알킬렌 산화물
- [0054] 의 반응 생성물이며, 상기 성분 모두는 성분 B1) 내지 B3)의 중량 양을 기준으로 한 것이며, 합계 100 중량%가 된다.
- [0055] 성분 B1)의 폴리올, 폴리아민 또는 폴리올 및/또는 폴리아민의 혼합물은 바람직하게는 평균 작용가가 3~6, 더 바람직하게는 3.5~5.5이다.
- [0056] 성분 B1)에 바람직한 폴리올 또는 폴리아민은 소르비톨, 글루코오스, 수크로오스, 펜타에리스리톨, 트리메틸올 프로판, 글리세롤, 톨일렌디아민, 에틸렌디아민, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 물로 이루어진 군에서 선택된다. 소르비톨, 글루코오스, 수크로오스, 글리세롤, 물 및 에틸렌 글리콜 및 또한 이의 혼합물이 특히 바람직하고, 수크로오스, 글리세롤, 물 및 디에틸렌 글리콜에서 선택되는 2 이상의 화합물을 포함하는 혼합물이 특별히 바람직하다.
- [0057] 하나의 유리한 구체예에서, 성분 B1)은 글리세롤과 수크로오스의 혼합물을 포함한다.
- [0058] 성분 B1) 내지 B3)의 중량 양에 대해 성분 B1)가 기여하는 비율은 더욱 더 바람직하게는 15~63 중량% 범위, 특히 20~55 중량% 범위, 더더욱 바람직하게는 23~30 중량% 범위이다.
- [0059] 일반적으로, 성분 B2)는 1 이상의 지방산, 1 이상의 지방산 모노에스테르 및 1 이상의 식물성 오일로 이루어진다. 폴리히드록시지방산, 리시놀레산, 히드록실 개질유, 히드록실 개질 지방산 및 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 바센산(vaccenic acid), 페트로셀산(petroselic acid), 가돌레산, 에루크산, 네르본산, 리놀레산, α- 및 γ-리놀렌산, 스테아리돈산, 스테아르산, 아라키돈산, 팀노돈산(timnodonic acid), 클루파노돈산

(clupanodonic acid) 및 세르본산(cervonic acid)을 주성분으로 하는 지방산 에스테르로 이루어진 군에서 선택되는 지방산 또는 지방산 모노에스테르가 바람직하다. 바람직한 지방산 모노에스테르는 메틸 에스테르, 특히 올레산메틸이다.

- [0060] 본 발명의 하나의 바람직한 구체예에서, 지방산 또는 지방산 모노에스테르 B2)는 지방산 메틸 에스테르, 바이오디젤 또는 순수 지방산의 형태로 사용된다. 바이오디젤 및 순수 지방산이 특히 바람직하고, 순수 지방산, 바람직하게는 올레산 및 스테아르산, 특히 올레산이 특별히 바람직하다.
- [0061] 본 발명의 추가의 바람직한 구체예에서, 지방산 또는 지방산 모노에스테르 B2)는 올레산 또는 스테아르산 또는 이의 유도체이고, 올레산, 올레산메틸, 스테아르산 및 스테아르산메틸이 특히 바람직하다. 지방산 또는 지방산 모노에스테르는 일반적으로 폴리우레탄 폼의 제조에서 발포제 용해도를 개선시키는 역할을 한다.
- [0062] 성분 B1) 내지 B3)의 전체량에 대한 성분 B2)가 기여하는 비율은 특히 바람직하게는 2~25 중량%, 특히 5~20 중량%, 더욱 더 바람직하게는 8~17 중량%, 특별히 10~15 중량% 범위이다.
- [0063] 성분 B2)의 상기 기재된 바람직한 구체예는 결과로 나오는 폴리올 성분 B) 내지 H)에 대해 특히 낮은 점도를 제공한다.
- [0064] 2~4개의 탄소 원자를 갖는 적절한 알킬렌 산화물 B3)의 예는 테트라히드로푸란, 1,3-프로필렌 옥시드, 1,2-부틸렌 옥시드, 2,3-부틸렌 옥시드, 산화스티렌, 바람직하게는 산화에틸렌 및 1,2-프로필렌 옥시드이다. 알킬렌 산화물은 개별적으로, 연속으로 교대하여 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 바람직한 알킬렌 산화물은 산화프로필렌 및 산화에틸렌이며, 35 중량% 이상의 산화프로필렌을 포함하는 산화에틸렌과 산화프로필렌의 혼합물이 특히 바람직하고, 순수 산화프로필렌이 특별히 바람직하다.
- [0065] 성분 B)를 얻기 위한 반응은 바람직하게는 알콕시화 촉매의 존재 하에 실시한다. 하나의 바람직한 구체예에서, 사용되는 알콕시화 촉매는 아민, 특히 N,N-디메틸에탄올아민 또는 이미다졸이다. 이미다졸이 특히 바람직하다.
- [0066] 알킬렌 산화물이 성분 B)의 전체량에 기여하는 비율은 일반적으로 35~83 중량% 범위, 바람직하게는 40~75 중량% 범위, 더 바람직하게는 50~65 중량% 범위이다.
- [0067] 성분 B)의 일부로서 본 발명에 따라 사용되는 지방산 개질 폴리에테르폴리올은 바람직하게는 OH가가 200~700 mg KOH/g, 특히 300~600 mg KOH/g, 더 바람직하게는 350~500 mg KOH/g, 더욱 더 바람직하게는 380~460 mg KOH/g 범위이다.
- [0068] 본 발명에 따라 사용되는 지방산 개질 폴리에테르폴리올의 평균 작용가는 일반적으로 2.5~8 범위, 바람직하게는 3~6 범위, 더 바람직하게는 3.5~5.5 범위, 특히 4~5 범위이다. 본 발명에 따라 사용되는 지방산 개질 폴리에테르폴리올의 점도는 일반적으로 < 10000 mPa*s, 바람직하게는 < 7000 mPa*s, 더 바람직하게는 < 5000 mPa*s, 특히 < 4500 mPa*s이며, 모두 DIN 53018에 따라 25℃에서 측정된 것이다.
- [0069] 본 발명에 따라 사용되는 지방산 개질 폴리에테르폴리올에 기인하는 비율은 성분 B) 내지 H)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 > 20 중량%, 바람직하게는 > 30 중량%, 더 바람직하게는 > 40 중량%, 더욱 더 바람직하게는 > 45 중량%이다.
- [0070] 본 발명의 지방산 개질 폴리에테르폴리올 B)에 기인된 비율은 성분 B) 내지 H)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 < 90 중량%, 바람직하게는 < 80 중량%, 더 바람직하게는 < 70 중량%, 더욱 더 바람직하게는 < 65 중량%이다.
- [0071] 성분 C)
- [0072] 본 발명에 따르면, 성분 C)는 1 이상의 폴리올 스타터를 알킬렌 산화물과 반응시켜 제조된 1 이상의 폴리에테르폴리올로 이루어지며, 여기서 성분 C)의 1 이상의 폴리올은 OH 작용가가 2 또는 3인 화합물에서 선택되며, 산화에틸렌의 중량 양은 성분 C) 내 알킬렌 산화물의 총 중량의 90 중량% 이상을 구성한다.
- [0073] 바람직하게는, 산화에틸렌의 중량 양은 성분 C) 내 알킬렌 산화물의 총 중량의 92 중량% 이상, 특히 94 중량% 이상, 더 바람직하게는 96 중량% 이상, 특히 98 중량% 이상을 구성한다. 이 구체예에서 본 발명에 따라 사용되는 폴리에테르 폴리올 C)를 제조하기 위한 알킬렌 산화물로서 산화에틸렌만을 사용하는 것이, 즉 성분 C) 내 알킬렌 산화물의 총 중량의 비율로서의 산화알킬렌의 중량 양이 100 중량%인 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0074] 폴리에테르 폴리올은 1 이상의 에테르 결합 + 2 이상의 반응성 히드록실기를 갖지만 지방산기를 갖지 않는 화합물이라는 점에서 지방산 개질 폴리에테르 폴리올과는 상이하다.

- [0075] 본 발명에 따라 사용되는 폴리에테르 폴리올 C)는 이하 촉매로 지칭되는 알콕시화 촉매의 존재 하에 공지된 방법에 의해 얻어진다.
- [0076] 적절한 촉매는 특히 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 또는 알칼리 금속 알콕시드, 예컨대 나트륨 에톡시드, 나트륨 프로톡시드, 칼륨 에톡시드 또는 칼륨 이소프로폭시드이다. 적절한 촉매는 또한 아민 알콕시화 촉매, 특히 디메틸에탄올아민(DMEOA), 이미다졸 및 이미다졸 유도체 및 또한 이의 혼합물을 포함한다.
- [0077] 바람직한 알콕시화 촉매는 KOH 및 아민 알콕시화 촉매이다. 아민 알콕시화 촉매의 사용이 특히 바람직한데, 왜냐하면 KOH를 알콕시화 촉매로서 사용시, 폴리에테르가 먼저 중화되어야 하고, 결과로 나오는 칼륨 염이 분리되어야 하기 때문이다. 바람직한 아민 알콕시화 촉매는 디메틸에탄올아민(DMEOA), 이미다졸 및 이미다졸 유도체 및 또한 이의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되며, 더 바람직하게는 이미다졸이다.
- [0078] 바람직하게는, 성분 C)에 대한 스타터로서 방향족 아민을 사용하지 않는다. 성분 C)에 대한 스타터로서 아미노기를 포함시키지 않는 것이 특히 바람직하다. OH 작용기가 2 또는 3인 특히 바람직한 화합물은 에틸렌 글리콜 및 글리세롤, 특히 글리세롤이다.
- [0079] 성분 C)의 폴리에테르 폴리올의 OH가는 바람직하게는 1500~150 mg KOH/g 범위, 더 바람직하게는 1200~200 mg KOH/g 범위, 특히 900~300 mg KOH/g 범위, 특히 700~400 mg KOH/g 범위이다.
- [0080] 성분 C)의 비율은 성분 B) 내지 H)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 1~60 중량%, 바람직하게는 2~45 중량%, 더 바람직하게는 5~35 중량%이다.
- [0081] 성분 D)
- [0082] 본 발명에 따르면, 임의 성분 D)는 성분 B) 및 C)의 폴리올 이외에 1 이상의 폴리올을 포함한다. 특히 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올은 폴리올 D)로서 유용하다. 본 발명에 따르면, 성분 B) 및 C)의 중량 양의 총합에 대한 성분 D)의 중량 양의 비는 0~1 범위이다.
- [0083] 바람직하게는, 성분 B) 및 C)의 중량 양의 총합에 대한 성분 D)의 중량 양의 비는 0~0.8, 특히 0~0.7, 더 바람직하게는 0~0.5, 특히 0~0.4, 더욱 더 바람직하게는 0~0.3, 특별히 0~0.2 범위이며, 0~0.1 범위가 명백히 바람직하다. 특히 바람직한 구체예는 성분 D)를 사용하지 않는다. 상기 기재된 구체예에 부합되면 특히, 폴리우레탄 폼의 경화성을 희생하지 않고 사용되는 촉매의 양을 감소시키는 것이 보장된다. 동시에, 상응하는 폴리올 성분은 보관 안정적이다.
- [0084] 적절한 폴리에스테르 폴리올은 예컨대 2~12개의 탄소 원자를 갖는 유기 디카복실산, 바람직하게는 방향족의 것, 또는 방향족 및 지방족 디카복실산의 혼합물, 및 2~12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2~6개의 탄소 원자를 갖는 다가 알콜, 바람직하게는 디올로부터 얻을 수 있다.
- [0085] 가능한 디카복실산은 특히 하기와 같다: 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 테칸디카복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산. 예컨대 디메틸 테레프탈레이트와 같은 이들 디카복실산의 유도체도 사용할 수 있다. 디카복실산은 개별적으로 또는 서로 혼합하여 사용할 수 있다. 상응하는 디카복실산 유도체, 예컨대 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 디카복실산 에스테르 또는 디카복실산 무수물을 유리 디카복실산 대신에 사용할 수도 있다. 방향족 디카복실산으로서, 프탈산, 프탈산 무수물, 테레프탈산 및/또는 이소프탈산을 혼합물로서 또는 단독으로 사용하는 것이 바람직하다. 지방족 디카복실산으로서, 예컨대 20~35:35~50:20~32 중량부의 중량비로 숙신산, 글루타르산 및 아디프산의 디카복실산 혼합물을 사용하는 것이 바람직하며, 특히 아디프산을 사용하는 것이 바람직하다. 2가 및 다가 알콜, 특히 디올의 예는 하기와 같다: 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리스리톨. 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올 또는 언급된 디올 중 2 이상의 혼합물, 특히 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 락톤, 예컨대 ε-카프로락톤 또는 히드록시카복실산, 예컨대 ω-히드록시카프로산에서 유래된 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 것도 바람직하다.
- [0086] 성분 D)에 대한 추가의 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위해, 바이오계 출발 물질 및/또는 이의 유도체, 예컨대 피마자유, 폴리히드록시 지방산, 리시놀레산, 히드록실 개질유, 포도씨유, 블랙 커민 오일(black cumin oil), 호박씨 오일, 지치씨유(borage seed oil), 대두유, 밀 배아 오일, 평지씨, 해바라기씨유, 낙화생유, 살구씨유, 피스타치오 오일, 아몬드 오일, 올리브 오일, 마카다미아넛 오일, 아보카도 오일, 바다 갈매나무 오일

(sea buckthorn oil), 참기름, 대마유, 헤이즐넛 오일, 앵초 오일, 야생 장미 오일, 홍화유, 호두 오일, 지방산, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 바셀산, 페트로셀산, 가돌레산, 에루크산, 네르본산, 리놀레산, α - 및 γ -리놀렌산, 스테아리돈산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산 및 세르본산을 주성분으로 하는 히드록실 개질 지방산 및 지방산 에스테르도 적절하다.

- [0087] 하나의 특히 바람직한 구체예는 성분 D)의 내용에서 폴리에스테르 폴리올을 사용하지 않는다. 즉, 성분 D)를 사용할 경우, 폴리에테르 폴리올은 성분 D)로서 바람직하다.
- [0088] 따라서 성분 D)는 추가로 또는 바람직하게는 대안적으로 1 이상의 폴리에테르폴리올을 사용할 수 있다. 적절한 폴리에테르 D)는 공지된 방법에 의해, 예컨대 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 또는 알칼리 금속 알콕사이드, 예컨대 나트륨 메톡사이드, 나트륨 에톡사이드 또는 칼륨 에톡사이드 또는 칼륨 이소프로폭사이드 또는 아민 알콕시화 촉매, 예컨대 디메틸에탄올아민(DMEOA), 이미다졸 및/또는 이미다졸 유도체를 사용하면서 2~8개, 바람직하게는 2~6개의 결합된 형태의 반응성 수소 원자를 포함하는 1 이상의 스타터 분자를 사용하는, 2~4개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 알킬렌 산화물의 음이온 중합에 의해 제조할 수 있거나, 또는 루이스산, 예컨대 오염화안티몬, 플루오르화붕소 에테레이트, 또는 표백토(bleaching earth)를 사용하는 음이온 중합에 의해 제조할 수 있다.
- [0089] 적절한 알킬렌 산화물의 예는 테트라히드로푸란, 1,3-프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 2,3-부틸렌 옥사이드, 산화스티렌, 바람직하게는 산화에틸렌 및 1,2-프로필렌 옥사이드이다. 알킬렌 산화물은 개별적으로, 연속하여 교대하여 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 바람직한 알킬렌 산화물은 산화프로필렌 및 산화에틸렌이며, 산화프로필렌이 특히 바람직하다.
- [0090] 가능한 스타터 분자의 예는 하기를 포함한다: 물, 유기 디카복실산, 예컨대 숙신산, 아디프산, 프탈산 및 테레프탈산, 지방족 및 방향족, 임의로 N-모노알킬-, N,N-디알킬 및 N,N'-디알킬 치환된, 알킬 라디칼에 1~4개의 탄소 원자를 갖는 디아민, 예컨대 임의로 모노알킬 및 디알킬 치환된 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 1,3-프로필렌디아민, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- 및 1,6-헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 2,4- 및 2,6-톨일렌디아민 및 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디아미노디페닐메탄. 기재된 디1급(diprimary) 아민, 예컨대 에틸렌디아민이 특히 바람직하다.
- [0091] 추가의 바람직한 스타터 분자는 하기와 같다: 알칸올아민, 예컨대 에탄올아민, N-메틸에탄올아민 및 N-에틸에탄올아민, 디알칸올아민, 예컨대 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민 및 N-에틸디에탄올아민 및 트리알칸올아민, 예컨대 트리에탄올아민 및 암모니아.
- [0092] 2가 또는 다가 알콜, 예컨대 에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디에틸렌 글리콜(DEG), 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 소르비톨 및 수크로오스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 사용되는 경우, 성분 D)의 폴리에테르 폴리올의 OH기는 바람직하게는 1500~100 mg KOH/g 범위, 더 바람직하게는 1200~150 mg KOH/g 범위, 특히 900~200 mg KOH/g 범위, 구체적으로 700~200 mg KOH/g이다.
- [0094] 성분 D)의 비율은 성분 B) 내지 H)의 총합을 기준으로 일반적으로 0~35 중량% 범위, 바람직하게는 0~25 중량% 범위, 더 바람직하게는 0~15 중량% 범위이다. 추가의 폴리올 D)를 전혀 사용하지 않는 것이 매우 특히 바람직하다. 즉, 성분 D)에 기인하는 폴리올 성분의 비율은 가장 바람직하게는 0 중량%이다.
- [0095] 성분 E)
- [0096] 난연제 E)로서, 일반적으로 종래 기술로부터 공지된 난연제를 사용할 수 있다. 적절한 난연제는 예컨대 브롬화 에스테르, 브롬화 에테르(Ixol) 또는 브롬화 알콜, 예컨대 디브로모네오펜틸 알콜, 트리브로모네오펜틸 알콜 및 PHT-4-디올, 및 또한 염소화 포스페이트, 예컨대 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2-클로로프로필) 포스페이트(TCPP), 트리스(1,3-디클로로프로필) 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 테트라키스(2-클로로에틸) 에틸렌디포스페이트, 디메틸 메탄포스포네이트, 디에틸 디에탄올아미노 메틸포스포네이트 및 또한 상업적인 할로겐 포함 난연제 폴리올이다. 추가의 포스페이트 또는 포스포네이트로서, 디에틸 에탄포스포네이트(DEEP), 트리에틸 포스페이트(TEP), 디메틸 프로필포스포네이트(DMPP) 또는 디페닐 크레실 포스페이트(DPK)를 액상 난연제로서 사용할 수 있다.
- [0097] 상기 언급된 난연제와는 별도로, 강성 폴리우레탄 폼을 난연성으로 만들기 위해, 무기 또는 유기 난연제, 예컨대 적린, 적린 포함 제제, 산화알루미늄 수화물, 삼산화안티몬, 산화비소, 암모늄 폴리포스페이트 및 황산칼슘,

팽창성 흑연 또는 시아누르산 유도체, 예컨대 멜라민, 또는 2 이상의 난연제, 예컨대 암모늄 폴리포스페이트 및 멜라민 및 임의로 옥수수 전분 또는 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민, 팽창성 흑연 및 임의로 방향족 폴리에스테르의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0098] 바람직한 난연제는 이소시아네이트 반응기를 갖지 않는다. 난연제는 바람직하게는 실온에서 액체이다. TCP, DEEP, TEP, DMPP 및 DPK, 특히 TCP가 특히 바람직하다.

[0099] 난연제 E)의 비율은 일반적으로 0~30 중량% 범위이다. 성분 E)는 바람직하게는 성분 B) 내지 H)의 총합을 기준으로 모두 1 중량% 이상, 더 바람직하게는 5 중량% 이상의 비율로 사용된다. 한편, 성분 E)는 바람직하게는 성분 B) 내지 H)의 총합을 기준으로 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 15 중량% 이하의 비율로 사용된다.

[0100] 성분 F)

[0101] 강성 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 발포제 F)는 바람직하게는 물, 포름산 및 이의 혼합물을 포함한다. 이들은 이소시아네이트기와 반응하여 이산화탄소를 형성하며, 포름산의 경우에는 이산화탄소 및 일산화탄소를 형성한다. 이들 발포제는 이소시아네이트기와 화학적 반응을 통해 가스를 방출하므로, 이들은 화학적 발포제로 지칭된다. 또한, 저비점 탄화수소와 같은 물리적 발포제를 사용할 수 있다. 폴리이소시아네이트 A)에 대해 불활성이며 대기압에서 100℃ 이하, 바람직하게는 50℃ 이하의 비점을 가져서 발열 중부가 반응의 조건 하에서 기화되는 액체가 특히 적절하다. 바람직하게 사용될 수 있는 이러한 액체의 예는 알칸, 예컨대 헵탄, 헥산, n-펜탄 및 이소펜탄, 바람직하게는 n-펜탄 및 이소펜탄, n-부탄 및 이소부탄 및 프로판의 산업적인 혼합물, 시클로알칸, 예컨대 시클로펜탄 및/또는 시클로헥산, 에테르, 예컨대 푸란, 디메틸 에테르 및 디에틸 에테르, 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸 에틸 케톤, 알킬 카복실레이트, 예컨대 포름산메틸, 옥살산디메틸 및 아세트산에틸 및 할로젠화 탄화수소, 예컨대 염화메틸렌, 디클로로모노플루오로메탄, 디플루오로메탄, 트리플루오로메탄, 디플루오로에탄, 테트라플루오로에탄, 클로로디플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 2,2-디클로로-2-플루오로에탄 및 헵타플루오로프로판이다. 이들 저비점 액체와 하나의 다른 것 및/또는 다른 치환 또는 비치환 탄화수소의 혼합물도 사용될 수 있다 유기 카복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 옥살산, 리시놀레산 및 카복실 포함 화합물도 적절하다.

[0102] 물, 포름산-물 혼합물 또는 포름산을 화학적 발포제로서 사용하는 것이 바람직하고, 포름산-물 혼합물 또는 물이 특히 바람직한 화학적 발포제이다. 발포제로서 임의의 할로젠화 탄화수소를 사용하는 것은 바람직하지 않다. 펜탄 이성체, 특히 n-펜탄 및/또는 시클로펜탄, 또는 펜탄 이성체의 혼합물이 바람직하게는 물리적 발포제로서 사용된다.

[0103] 성분 F)의 발포제는 물, 포름산 및 펜탄으로 이루어진 군, 특히 물 및 펜탄으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 매우 특히 바람직하다. 물 및 펜탄의 혼합물이 성분 F)로서 사용하기에 명백히 바람직하다.

[0104] 발포제는 폴리올 성분(즉, B+C+D+E+F+G+H)에 완전 또는 부분 용해되거나 또는 폴리올 성분의 발포 직전에 정적믹서를 통해 도입된다. 보통 물, 포름산-물 혼합물 또는 포름산은 폴리올 성분에 완전 또는 부분 용해된다. 물리적 발포제(예컨대 펜탄) 및 화학적 발포제의 나머지를 온라인으로, 즉 강성 폼 제조 직전에 도입한다.

[0105] 폴리올 성분을 인시츄로 펜탄과, 가능하게는 화학적 발포제의 일부와 그리고 또한 촉매 전부 또는 일부와 혼합한다. 보조제 및 혼합제 뿐 아니라 난연제는 이미 폴리올 블렌드에 포함되어 있다.

[0106] 물, 포름산 또는 포름산-물 혼합물을 발포제로서 사용시, 폴리올 성분(B+C+D+E+F+G+H)은 성분 B)를 기준으로 0.2~10 중량%의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다. 물, 포름산 또는 포름산-물 혼합물의 첨가는 기재된 다른 발포제의 사용과 함께 조합할 수 있다. 물 또는 포름산-물 혼합물을 펜탄과 병용하는 것이 바람직하다.

[0107] 발포제 또는 발포제 혼합물의 사용량은 성분 B) 내지 H)의 총합을 기준으로 모두 1~35 중량% 범위, 바람직하게는 1~25 중량% 범위, 더 바람직하게는 1.5~20 중량% 범위이다.

[0108] 성분 G)

[0109] 강성 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 촉매 G)는 구체적으로 폴리이소시아네이트 A)와의 반응성 수소 원자, 특히 히드록실기를 포함하고, 성분 B) 내지 H)의 반응을 실질적으로 촉진하는 화합물이다.

[0110] 염기성 폴리우레탄 촉매, 예컨대 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, 디시클로헥실메틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, N-메틸모르폴린 또는 N-에틸모르폴린, N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N,N'-

테트라메틸부탄디아민, N,N,N,N-테트라메틸헥산-1,6-디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르, 디메틸피페라진, N-디메틸아미노에틸피페리딘, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자비시클로[2.2.0]옥탄, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(Dabco) 및 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트라이소프로판올아민, N-메틸디에탄올아민 및 N-에틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(N,N-디메틸아미노에톡시)에탄올, N,N',N"-트리스(디알킬아미노알킬)헥사히드로트리아진, 예컨대 N,N',N"-트리스(디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진 및 트리에틸렌디아민을 사용하는 것이 유리하다.

- [0111] 그러나, 금속 염, 예컨대 염화철(II), 염화아연, 옥토산납, 바람직하게는 주석 염, 예컨대 디옥토산주석, 주석 디에틸헥소에이트 및 디부틸주석 디라우레이트 및 또한 특히 3급 아민 및 유기 주석 염의 혼합물도 적절하다.
- [0112] 추가의 가능한 촉매는 하기와 같다: 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 수산화테트라알킬암모늄, 예컨대 수산화테트라메틸암모늄, 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 및 알칼리 금속 알콕사이드, 예컨대 나트륨 메톡사이드 및 칼륨 이소프로폭사이드, 알칼리 금속 카복실레이트 및 또한 10~20개의 탄소 원자 및 임의로 측 OH기를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 금속 염. 100 중량부의 성분 B)를 기준으로(즉, 계산하여) 0.001~10 중량부의 촉매 또는 촉매 조합을 사용하는 것이 바람직하다. 촉매화 없이 반응을 진행시킬 수도 있다. 이 경우, 아민 출발 폴리올의 촉매 활성이 이용된다.
- [0113] 발포 동안, 비교적 대과량의 폴리이소시아네이트를 사용하는 경우, 과잉의 NCO기와 다른 하나의 삼량체화 반응을 위한 추가의 적절한 촉매는 하기와 같다: 이소시아누레이트기를 형성하는 촉매, 예컨대 암모늄 이온 염 또는 알칼리 금속 염, 구체적으로 단독으로 또는 3급 아민과 조합된 암모늄 또는 알칼리 금속 카복실레이트. 이소시아누레이트 형성은 바람직하게는 예컨대 절연 보드 또는 샌드위치 부재로서 건축물 또는 건조물에서 산업적인 강성 폼에 사용되는 난연성 PIR 폼을 생성시킨다.
- [0114] 1 이상의 염기성 폴리우레탄 촉매, 바람직하게는 3급 아민 기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0115] 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 2-(N,N-디메틸아미노에톡시)에탄올, 또는 N,N,N-(트리메틸-N-히드록시에틸비스아미노에틸 에테르)와 같은 발포 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0116] 삼량체화 촉매, 바람직하게는 암모늄 이온 또는 알칼리 금속 염, 더 바람직하게는 암모늄 또는 알칼리 금속 카복실레이트의 군으로부터의 1 이상의 촉매를 추가 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 아세트산칼륨은 단독 삼량체화 촉매로서 사용한다.
- [0117] 본 발명의 하나의 특정 구체예는 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르 및 아세트산칼륨으로 이루어진 촉매 혼합물을 사용한다.
- [0118] 촉매는 유리하게는 최소 유효량으로 사용한다. 성분 G)에 기인하는 성분 B) 내지 H)의 전체량의 비율은 전부 성분 B) 내지 H)의 총합을 기준으로 모두 바람직하게는 0.001~15 중량%, 특히 0.01~10 중량% 범위이다.
- [0119] 상기 언급된 그리고 추가의 출발 물질에 대한 추가의 정보는 기술적 문헌, 예컨대(Kunststoffhandbuch, Volume VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 1st, 2nd 및 3rd Editions 1966, 1983 및 1993)에서 찾을 수 있다.
- [0120] 성분 H)
- [0121] 또 추가의 보조제 및/또는 혼합제 H)를 임의로 강성 폴리우레탄 폼의 제조를 위한 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 예컨대 표면 활성 물질, 폼 안정화제, 셀 제어제, 충전제, 염료, 안료, 가수분해 억제제, 정진균 및 정균 물질을 언급할 수 있다.
- [0122] 가능한 표면 활성 물질은 예컨대 출발 물질의 균질화를 돕는 역할을 하고 중합체의 셀 구조의 제어에 적절할 수 있는 화합물이다. 예컨대 유화제, 예컨대 피마자유 황산염 또는 지방산의 나트륨 염 및 또한 지방산과 아민의 염, 예컨대 올레산디에틸아민, 스테아르산디에탄올아민, 리시놀레산디에탄올아민, 설폰산의 염, 예컨대 도데실 벤젠디설포산 또는 디나프틸메탄디설포산의 알칼리 금속 또는 암모늄 염 및 리시놀레산; 폼 안정화제, 예컨대 실록산-옥시알킬렌 공중합체 및 다른 오르가노폴리실록산, 에톡시화 알킬페놀, 에톡시화 지방 알콜, 파라핀 오일, 피마자유 에스테르 또는 리시놀레산 에스테르, 터키 레드 오일(Turkey red oil) 및 낙화생유, 및 셀 제어제, 예컨대 파라핀, 지방 알콜 및 디메틸폴리실록산을 언급할 수 있다. 측쇄 기로서 폴리옥시알킬렌 및 플루오로알칸 라디칼을 갖는 상기 기재된 올리고머 아크릴레이트도 유화 작용, 셀 구조의 개선 및/또는 폼 안정화에 적절하다. 표면 활성 물질은 보통 성분 B) 내지 H)의 총합을 기준으로 0.01~10 중량%, 바람직하게는 0.01~5

중량%의 양으로 사용된다.

- [0123] 충전제, 특히 보강 충전제는 통상적인 유기 및 무기 충전제, 보강 물질, 증량제, 페인트, 코팅 조성물 등에서 마모 거동을 향상시키기 위한 제제이며, 그 자체로 공지되어 있다. 구체에는 하기와 같다: 무기 충전제, 예컨대 규산 광물, 예컨대 시트 실리케이트, 예컨대 안티고라이트(antigorite), 세르펜틴(serpentine), 호른블렌드(hornblende), 암피볼(amphibole), 크리소타일(chrysotile) 및 탈크, 금속 산화물, 예컨대 카올린, 산화알루미늄, 산화티탄 및 산화철, 금속 염, 예컨대 초크, 바라이트 및 무기 안료, 예컨대 황화카드뮴 및 황화아연 및 또한 유리 등. 카올린(고령토), 규산알루미늄 및 황산바륨 및 규산알루미늄의 공침전(coprecipitate) 및 또한 천연 및 합성 섬유 광물, 예컨대 규회석, 금속 섬유, 특히 크게 코팅될 수 있는 다양한 길이의 유리 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 가능한 유기 충전제는 예컨대 하기와 같다: 카본, 멜라민, 로진, 시클로펜타디에닐 수지 및 그래프트 중합체 및 또한 셀룰로오스 섬유, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 에스테르를 주성분으로 하는 폴리에스테르 섬유, 특히 탄소 섬유.
- [0124] 무기 및 유기 충전제는 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있으며, 유리하게는 성분 B) 및 H)의 총합을 기준으로 0.5~50 중량%, 바람직하게는 1~40 중량%의 양으로 반응 혼합물에 첨가하지만, 천연 및 합성 섬유의 매트(mat), 부직포 및 직물은 성분 B) 및 H)의 총합을 기준으로 80 중량%까지의 값에 도달할 수 있다.
- [0125] 상기 언급된 다른 통상의 보조제 및 혼합제에 관한 추가의 정보는 기술적 문헌, 예컨대 J.H. Saunders 및 K.C. Frisch에 의한 모노그래프("High Polymers" Volume XVI, Polyurethanes, Parts 1 및 2, Interscience Publishers 1962 및 1964, 또는 Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Volume VII, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1st 및 2nd Editions, 1966 및 1983)에서 찾을 수 있다.
- [0126] 본 발명은 추가로 상기 정의된 성분 B) 및 C) 및 또한 임의로 상기 기재된 성분 D), E), F), G) 및 H)를 포함하는 폴리올 혼합물을 제공한다.
- [0127] 본 발명의 폴리올 성분은 하기 성분으로 이루어진다:
- [0128] 20~90 중량%의 성분 B),
- [0129] 1~60 중량%의 성분 C),
- [0130] 0~35 중량%의 성분 D)(여기서 성분 B) 및 C)의 중량 양의 총합에 대한 성분 D)의 중량 양의 비가 0 내지 1 범위임),
- [0131] 0~30 중량%의 성분 E),
- [0132] 임의로 1~35 중량%의 성분 F),
- [0133] 0.001~15 중량%의 성분 G), 및
- [0134] 0.01~10 중량%의 성분 H)
- [0135] (상기 정의된 성분 모두는 성분 B) 내지 H)의 총 중량을 기준으로 한 것이며, 합계 100 중량%가 됨).
- [0136] 본 발명에 따른 폴리올 성분은
- [0137] 30~80 중량%의 성분 B),
- [0138] 2~45 중량%의 추가의 성분 C),
- [0139] 0~25 중량%의 성분 D)(여기서 성분 B) 및 C)의 중량 양의 총합에 대한 성분 D)의 중량 양의 비가 0 내지 1 범위임),
- [0140] 1~20 중량%의 성분 E),
- [0141] 임의로 1~25 중량%의 성분 F),
- [0142] 0.01~10 중량%의 성분 G), 및
- [0143] 0.01~5 중량%의 성분 H)
- [0144] (상기 정의된 성분 모두는 성분 B) 내지 H)의 총 중량을 기준으로 한 것이며, 합계 100 중량%가 됨)
- [0145] 로 구성되는 것이 특히 바람직하다.

- [0146] 성분 D)의 비율은 0 중량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0147] 본 발명의 강성 폴리우레탄 폼을 제조하기 위해, 본 발명에 따라 사용되는 유기 폴리이소시아네이트 A), 지방산 개질 폴리에테르 폴리올 B), 폴리에스테르 폴리올 C), 임의로 폴리에테롤 D) 및 추가의 성분 E) 내지 H)를, 성분 B), 임의로 C) 및 또한 D) 내지 H)의 반응성 수소 원자의 합에 대한 폴리이소시아네이트 A)의 NCO기의 당량비가 1~6:1, 바람직하게는 1.05~2.5:1, 특히 1.1~1.8:1이 되는 양으로 혼합한다.
- [0148] 강성 폴리우레탄 폼은 유리하게는 개방 또는 폐쇄 주형, 예컨대 금속 주형에서 고압 또는 저압 기술을 이용하는 원샷 공정(one-shot process)에 의해 제조한다. 반응 혼합물을 적절한 벨트 라인에 연속 방식으로 적용하여 패널을 제조하는 것도 통상적이다.
- [0149] 출발 성분은 15~90℃, 바람직하게는 20~60℃, 특히 20~35℃의 온도에서 혼합하여 개방 주형에 도입하거나, 또는 필요할 경우 초대기압 하에서 폐쇄 주형에 도입하거나, 또는 반응성 물질을 수용하기 위한 벨트로 가는 연속 위크스테이션에 적용한다. 이미 기재된 바와 같이 혼합은 교반기 또는 교반 스크류를 이용하여 기계적으로 실시할 수 있다. 주형 온도는 유리하게는 20~110℃ 범위, 바람직하게는 30~70℃ 범위, 특히 40~60℃ 범위이다.
- [0150] 본 발명의 방법에 따라 제조된 강성 폴리우레탄 폼은 바람직하게는 DIN ISO 4590에 따른 독립 기포 함량이 85 부피% 초과, 바람직하게는 90 부피% 초과인 독립 기포형이며, 밀도는 15~300 g/l, 바람직하게는 20~100 g/l, 특히 25~60 g/l이다.
- [0151] 본 발명의 방법에 의해 제조된 강성 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼은 강성 또는 가요성 외층을 갖는 샌드위치 부재의 제조에 특히 유용하다.
- [0152] 실시예
- [0153] 본 발명을 예시하기 위해 몇 개 실시예를 하기에 제공한다. 이들 실시예는 단지 예시적인 목적이므로, 어떠한 식으로든 청구 범위를 제한하려는 것이 아니다.
- [0154] 지방산 개질 폴리에테르 폴리올 1
- [0155] 42.5 kg의 글리세롤, 0.2 kg의 이미다졸, 68.7 g의 수크로오스 및 또한 54.0 kg의 바이오디젤을 우선 25℃에서 반응기에 충전하였다. 반응기를 이어서 질소로 불활성화시켰다. 탱크를 130℃로 가열하고, 234.5 kg의 산화프로필렌을 계량하여 넣었다. 2 시간의 반응 시간 후, 완전 진공 하에서 60 분 동안 100℃에서 반응기를 배기한 후, 25℃로 냉각시켰다. 382 g의 생성물을 얻었다.
- [0156] 얻어진 지방산 개질 폴리에테르 폴리올 1은 하기 특성치를 가졌다:
- [0157] OH가: 419.0 mg KOH/g;
- [0158] 점도, DIN 53018(25℃): 3720 mPa.s;
- [0159] 산가: 0.001 mg KOH/g 이하;
- [0160] 함수량: 0.007%.
- [0161] 폴리에테르 폴리올 1
- [0162] 스타터로서의 글리세롤 및 산화에틸렌을 주성분으로 하는, 히드록실가 535 mg KOH/g의 폴리에테르 폴리올.
- [0163] 폴리에테르 폴리올 2
- [0164] 스타터로서의 글리세롤 및 수크로오스의 혼합물 및 산화프로필렌을 주성분으로 하는, 히드록실가 490 mg KOH/g의 강성 폼 폴리에테르 폴리올.
- [0165] 폴리에테르 폴리올 3
- [0166] 스타터로서의 글리세롤 및 산화프로필렌을 주성분으로 하는, 히드록실가 805 mg KOH/g의 가교 강성 폼 폴리에테르 폴리올.
- [0167] 폴리에테르 폴리올 4
- [0168] 스타터로서의 글리세롤 및 산화프로필렌을 주성분으로 하는, 히드록실가 400 mg KOH/g의 폴리에테르 폴리올.
- [0169] 촉매 혼합물 1

- [0170] 18.8 중량%의 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르, 8.7 중량%의 아세트산칼륨, 62.7 중량%의 디프로필렌 글리콜, 9.3 중량%의 모노에틸렌 글리콜 및 0.5 중량%의 물이 안정한 촉매 혼합물을 제공하였다.
- [0171] 실시예 1
- [0172] 49.15 중량부의 "지방산 개질 폴리에테르 폴리올 1", 33.0 중량부의 "폴리에테르 폴리올 1", 15.0 중량부의 트리스-2-클로로이소프로필 포스페이트(TCPP), 2.0 중량부의 실리콘 함유 폼 안정화제(Goldschmidt로부터의 Tegostab® B 8496) 및 0.85 중량부의 물로부터 시작하여, 혼합에 의해 폴리올 성분을 얻었다.
- [0173] 폴리올 성분은 20℃에서 상 안정적이었다. 이를 135의 이소시아네이트 지수에서 n-펜탄(7.5 중량부), "촉매 혼합물 1" 및 물의 존재 하에 NCO 함량이 31.5 중량%인 고분자 MDI(BASF SE로부터의 Lupranat® M50)와 반응시켰다. 섬유 시간이 45 ± 1 초이고 결과로 나온 폼의 밀도가 35 ± 1 kg/m³이 되도록, "촉매 혼합물 1" 및 물의 양을 선택하였다.
- [0174] 비교예 1
- [0175] 82.15 중량부의 "지방산 개질 폴리에테르 폴리올 1", 15.0 중량부의 트리스-2-클로로이소프로필 포스페이트(TCPP), 2.0 중량부의 실리콘 함유 폼 안정화제(Goldschmidt로부터의 Tegostab® B 8496) 및 0.85 중량부의 물로부터 시작하여, 혼합에 의해 폴리올 성분을 얻었다.
- [0176] 폴리올 성분은 20℃에서 상 안정적이었다. 이를 131의 이소시아네이트 지수에서 n-펜탄(7.5 중량부), "촉매 혼합물 1" 및 물의 존재 하에 NCO 함량이 31.5 중량%인 고분자 MDI(BASF SE로부터의 Lupranat® M50)와 반응시켰다. 섬유 시간이 45 ± 1 초이고 결과로 나온 폼의 밀도가 35 ± 1 kg/m³이 되도록, "촉매 혼합물 1" 및 물의 양을 선택하였다.
- [0177] 비교예 2
- [0178] 49.15 중량부의 "지방산 개질 폴리에테르 폴리올 1", 12 중량부의 "폴리에테르 폴리올 3", 21 부의 "폴리에테르 폴리올 4", 15.0 중량부의 트리스-2-클로로이소프로필 포스페이트(TCPP), 2.0 중량부의 실리콘 함유 폼 안정화제(Goldschmidt로부터의 Tegostab® B 8496) 및 0.85 중량부의 물로부터 시작하여, 혼합에 의해 폴리올 성분을 얻었다.
- [0179] 폴리올 성분은 20℃에서 상 안정적이었다. 이를 137의 이소시아네이트 지수에서 n-펜탄(7.5 중량부), "촉매 혼합물 1" 및 물의 존재 하에 NCO 함량이 31.5 중량%인 고분자 MDI(BASF SE로부터의 Lupranat® M50)와 반응시켰다. 섬유 시간이 45 ± 1 초이고 결과로 나온 폼의 밀도가 35 ± 1 kg/m³이 되도록, "촉매 혼합물 1" 및 물의 양을 선택하였다.
- [0180] 비교예 3
- [0181] 42.55 중량부의 "폴리에테르 폴리올 2", 6.6 중량부의 피마자유, 33.0 중량부의 "폴리에테르 폴리올 1", 15.0 중량부의 트리스-2-클로로이소프로필 포스페이트(TCPP), 2.0 중량부의 실리콘 함유 폼 안정화제(Goldschmidt로부터의 Tegostab® B 8496) 및 0.85 중량부의 물로부터 시작하여, 혼합에 의해 폴리올 성분을 얻었다. 폴리올 성분은 20℃에서 상 불안정적이었다.
- [0182] 비교예 4
- [0183] 49.15 중량부의 "폴리에테르 폴리올 2", 33 중량부의 "폴리에테르 폴리올 1", 15.0 중량부의 트리스-2-클로로이소프로필 포스페이트(TCPP), 2.0 중량부의 실리콘 함유 폼 안정화제(Goldschmidt로부터의 Tegostab® B 8496) 및 0.85 중량부의 물로부터 시작하여, 혼합에 의해 폴리올 성분을 얻었다. 폴리올 성분은 20℃에서 상 불안정적이었다.
- [0184] 폼 취약성의 측정
- [0185] 볼트 시험을 이용하여 취약성을 측정하였다. 용량이 1.15 l인 폴리프로필렌 비이커에 성분 A 내지 H의 반응 혼합물 80 g을 혼합하여 출발하고 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 및 7.0 분 후 측정을 실시하였다.

- [0186] 직경이 10 mm인, 구형 마개를 갖는 스틸 볼트를 100 mm/분의 시험 속도로 결과로 나온 폼 머쉬룸에 10 mm 깊이로 압착하였다. 폼 표면 중심으로부터 등거리의 상이한 위치에서 각각의 측정을 수행하였다.
- [0187] 측정 도중의 폼 표면의 인열을 관찰하였다. 7 분 후, 엄지 손가락으로 폼 표면을 눌러서 폼의 취약성을 감각에 의해 추가 측정하였다.
- [0188] 초기 폼 경화도의 측정: 볼트 시험을 이용하여 폼 경화도도 측정하였다. 용량이 1.15 l인 폴리프로필렌 비이커에 성분 A 내지 H의 반응 혼합물 80 g을 혼합하여 출발하고 2.5 및 3.0 분 후 측정을 실시하였다.
- [0189] 직경이 10 mm인, 구형 마개를 갖는 스틸 볼트를 100 mm/분의 시험 속도로 결과로 나온 폼 머쉬룸에 10 mm 깊이로 압착하였다. 폼 표면 중심으로부터 등거리의 상이한 위치에서 각각의 측정을 수행하였다. 볼트가 폼에 침투하면서, 볼트에 작용하는 최대 힘을 N으로 측정하였다. 보고된 값은 2.5 및 3.0 분 후의 경화값의 총합이다.

표 1

	실시에 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
지방산 개질 폴리에테르 1	49.15	82.15	49.15		
폴리에테르 폴리올 1	33			33	33
폴리에테르 폴리올 2				42.55	49.15
폴리에테르 폴리올 3			12		
폴리에테르 폴리올 4			21		
피마자유				6.6	
트리스-2-클로로이소프로필 포스페이트	15	15	15	15	15
Tegostab B 8496	2	2	2	2	2
물	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
A 성분	투명	투명	투명	혼탁	혼탁
상 안정성	있음	있음	있음	없음	없음
촉매 혼합물 1	3.3	6	6.5		
크림 시간 [s]	10	6	6		
폼 겔보기 밀도	34.5	35.5	35.4		
총 경화도 2.5 분 [N]	135.7	136.4	130.5		
폼 표면의 인열 [분]	-	6.0 및 7.0	6.0 및 7.0		
주관적인 폼 취약성	낮음	높음	높음		

- [0190]
- [0191] 비교예 1 및 비교예 2에 대한 섬유 시간 목표를 달성하기 위해, 실시예 1에서는 분명히 적은 촉매 혼합물 1이 필요하였다. 그러나, 놀랍게도, 실시예 1은 비교예 1 및 비교예 2에 대해 동등한 경화성을 나타냈다. 처음 3 분 이내의 양호한 초기 경화는 성형 물품, 예컨대 샌드위치 부재로의 폴리우레탄 시스템의 신속한 연속 및 회분 가공에 결정적이다.
- [0192] 실시예 1에서의 촉매의 감소된 사용도 더 낮은 유해 전위로 인해 더 안전한 가공에 유리하다.
- [0193] 놀랍게도, 실시예 1의 크림 타입은 동일한 섬유 시간에도 불구하고 비교예 1 및 비교예 2보다 분명히 더 길었다. 더 긴 크림 시간은 가공에 유리하며, 폼 품질에 긍정적인 효과를 갖는 반응 성분의 양호한 혼합을 가능하게 한다.
- [0194] 비교예 1 및 비교예 2와 직접 비교하여 실시예 1로부터의 폼의 취약성이 분명히 더 낮았다는 것도 놀랍다. 더 낮은 취약성은 손가락으로 눌렀을 때 폼 표면에서 감각에 의해 약간 감지될 수 있으며, 또한 6.0 및 7.0 분 후 비교예 1 및 비교예 2에서 폼 표면의 더 빠른 인열로서 기술적으로 입증될 수 있다.
- [0195] 비교예 3의 폴리올 성분은 실시예 1의 폴리올 성분과 동일한 지방산 비율을 갖는다. 비교예 3의 폴리올 성분은 개별 성분 혼합 직후에는 혼탁하였고, 혼합 수 시간 후에는 상 분리를 관찰할 수 있었다. 이는 재현 가능하고

무결점의 대규모 산업 가공을 불가능하게 한다.

[0196]

비교예 4의 폴리올 성분은 지방산 함량이 없고 개별 성분 혼합 직후 혼탁하였다. 혼합 수일 후 상 분리가 유사하게 관찰되었다. 이는 재현 가능하고 무결점의 대규모 산업 가공을 불가능하게 한다.