(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/08

(45) 공고일자 1999년10월15일
(11) 등록번호 10-0223377
(24) 등록일자 1999년07월09일

(21) 출원번호 10-1996-0069055
(65) 공개번호 특1998-0050260
(22) 출원일자 1996년12월20일
(43) 공개일자 1998년09월15일
(30) 우선권주장 8/577,588 1995년12월22일 미국(US)
8/763,580 1996년12월01일 미국(US)

(73) 특허권자 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드 마쉬 윌리엄 에프
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 불라바아드 7201
(72) 발명자 마이클 앨린 스탠가
미국, 미시건, 미드랜드, 그레이스톤 플레이스 3471
로버트 에드워드 스티븐스
미국, 펜실베니아, 웨스코스빌, 셀리아 드라이브 5400
케빈 데일 위스
미국, 미주리, 볼드윈, 에스테이트 드라이브, 미도우브룩 컨트리 클럽 67
완다 웰즈 라우셔
미국, 텍사스, 앵글턴, 노레다 709
로버트 에이치. 휘트마쉬
미국, 텍사스, 레이크 잭슨 #344, 갈랜드 드라이브 415
비키 슈 코브
미국, 미시건, 엘시, 엔. 빈센트 로드 4725
(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 김지수

(54) 가요성 폴리우레탄 포움의 제조방법

요약

본 발명은 1종 이상의 우레탄 촉매, 실록산-옥시알킬렌 공중합체 계면활성제, 및 임의성분인 또 다른 팽창제(blowing agent)의 존재하에 폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 물을 반응시키므로써 가요성 폴리우레탄 슬랩재(slabstock) 포움을 제조하는 방법에 관한 것인 데, 상기 실록산-옥시알킬렌 공중합체 계면활성제는 평균식 $MD_xD'_yM$으로 표시되며, 여기서, M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 또는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 을 나타내며, D는 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$를 나타내며, D'은 $(CH_3)RSiO_{2/2}$를 나타내며, x+y의 값은 48 내지 220이며, 비 x/y는 5 내지 15이며, M 및 D'에 대한 상기 식에서, R은 (1) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$부 및 (2) $-C_{n'}H_{2n'}O(C_2H_4O)_{a'}(C_3H_6O)_{b'}R'$부로 구성된 군에서 선택되는 폴리에테르-함유 치환체이며, 이 때, 상기 식(1)의 치환체는 중량평균 분자량이 2300 내지 3400이고, n은 3 내지 4이고, 비 a/b는 0.5 내지 1.3이고, R'은 수소, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기 또는 $-C(O)CH_3$를 나타내며, 상기 식(2)의 치환체는 중량평균 분자량이 750 내지 1400이고, n'은 3 내지 4이고, a'은 산화에틸렌 잔기가 폴리에테르의 산화알킬렌 잔기의 30 내지 100 중량%를 구성하도록 하는 수치이며, b'은 산화프로필렌 잔기가 폴리에테르의 산화알킬렌 잔기의 0 내지 70 중량%를 구성하도록 하는 수치이며, R'은 수소, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기 또는 $-C(O)CH_3$를 나타내며, 계면활성제 내 전체 폴리에테르-함유 치환체 R의 혼합 평균 분자량이 1500 내지 2200이고 전체 EO/PO 몰비는 0.65 내지 1.2인 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 1995년 12월 22일자로 출원되어 계류중인 출원 제 08/577,588호의 일부계속출원이다.

본 발명은 가요성 폴리우레탄 포움(foam), 보다 구체적으로 실록산 주쇄 및 옥시알켈렌 측기를 가진 실리콘 폴리에테르 계면활성제를 함유하는 가요성 폴리우레탄 포움의 제조방법에 관한 것이다.

폴리우레탄 포움의 제조에는 중합체-형성 화학 반응이 충분히 완료되어 포움이 자체지지성이 있고(self-supporting) 바람직하지 못한 붕괴(collapse)가 일어나지 않게 될 때까지 포움을 안정화하는 데에 계면활

성제가 필요하다.

폴리우레탄 포움 제조용 실리콘 폴리에테르 계면활성제는 통상 실록산 주쇄 및 폴리에테르 측기를 가진 재료이다. 이들 재료는 비가수분해성 및 가수분해성의 두가지 유형이 있다. Si-C 결합을 통해 폴리에테르 측기를 실록산 주쇄에 부착시키는 비가수분해성 계면활성제는 일반적으로 고효율을 제공하지만 불량한 처리 범위를 제공하는 것으로 알려져 있다. Si-OC 결합을 통해 폴리에테르 측기를 실록산 주쇄에 부착시키는 가수분해성 계면활성제는 일반적으로 불량한 효율을 제공하지만 넓은 처리 범위를 제공하는 것으로 알려져 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 가요성 폴리우레탄 슬랩재(slabstock) 포움, 특히 고함수량 및 저 이소시아네이트 지수를 가진 슬랩재 포움 제제의 형성시에 탁월한 유화작용, 효율 및 광범위한 처리범위를 제공하는 비가수분해성 실리콘 계면활성제를 제공한다. 또한, 본 발명의 실리콘 계면활성제를 사용하여 제조된 가요성 폴리우레탄 슬랩재 포움은 기타 계면활성제를 사용하여 제조된 포움보다 더 미세한 셀 구조를 유지하면서 보다 양호한 포움 높이를 나타냈다.

발명의 구성 및 작용

계면활성제는 평균식 $MD_xD'_yM$으로 표시되는 물질의 조성물인 데, 여기서, M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 또는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$을 나타내며, D는 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$를 나타내며, D'은 $(CH_3)RSiO_{2/2}$를 나타내며, x+y의 값은 48 내지 220이며, 비 x/y는 5 내지 15이다. M 및 D'에 대한 상기 식에서, R은 (1) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$부 및 (2) $-C_{n'}H_{2n'}O(C_2H_4O)_{a'}(C_3H_6O)_{b'}R'$부로 구성된 군에서 선택되는 폴리에테르-함유 치환체이며, 이 때, 상기 식(1)의 치환체는 중량평균 분자량이 2300 내지 3400이고, n은 3 내지 4이고, 비 a/b는 0.5 내지 1.3이고, R'은 수소, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기 또는 $-C(O)CH_3$를 나타내며, 상기 식(2)의 치환체는 중량평균 분자량이 750 내지 1400이고, n'은 3 내지 4이고, a'은 산화에틸렌 잔기가 폴리에테르의 산화알킬렌 잔기의 30 내지 100 중량%를 구성하도록 하는 수치이며, b'은 산화프로필렌 잔기가 폴리에테르의 산화알킬렌 잔기의 0 내지 70 중량%를 구성하도록 하는 수치이며, R'은 수소, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기 또는 $-C(O)CH_3$를 나타낸다.

또한 본 발명의 계면활성제 조성물 $MD_xD'_yM$은 중량평균 분자량이 2300 내지 3400인 폴리에테르-함유 치환체 R 및 중량평균 분자량이 750 내지 1400인 폴리에테르-함유 치환체 R을 포함하며, 계면활성제 $MD_xD'_yM$중 전체 폴리에테르-함유 치환체 R의 혼합 평균 분자량은 1500 내지 2200이고 두 폴리에테르중 산화에틸렌(EO) 잔기 대 두 폴리에테르중 산화프로필렌(PO) 잔기의 전체비, 즉 전체 EO/PO 몰비는 0.65 내지 1.20이다.

그러므로 본 발명은 폴리우레탄 포움의 제조용의 1종 이상의 촉매, 임의성분인 또다른 팽창제 및 전술한 실록산-옥시알킬렌 공중합체 계면활성제의 존재하에 폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 물을 반응시키므로써 가요성 폴리우레탄 슬랩재 포움을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이 방법을 사용하여 제조된 폴리우레탄 포움에 관한 것이다.

본 발명에 사용된 계면활성제는 평균식 $MD_xD'_yM$을 가진 물질의 조성물인 데, 여기서, M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 또는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$을 나타내며, D는 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$를 나타내며, D'은 $(CH_3)RSiO_{2/2}$를 나타내며, x+y의 값은 48 내지 220이며, 비 x/y는 5 내지 15이다. M 및 D'에 대한 상기 식에서, R은 (1) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$부 및 (2) $-C_{n'}H_{2n'}O(C_2H_4O)_{a'}(C_3H_6O)_{b'}R'$부로 구성된 군에서 선택되는 폴리에테르-함유 치환체이며, 이 때, 상기 식(1)의 치환체는 중량평균 분자량이 2300 내지 3400이고, n은 3 내지 4이고, 비 a/b는 0.5 내지 1.3이고, R'은 수소, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기 또는 $-C(O)CH_3$를 나타내며, 상기 식(2)의 치환체는 중량평균 분자량이 750 내지 1400이고, n'은 3 내지 4이고, a'은 산화에틸렌 잔기가 폴리에테르의 산화알킬렌 잔기의 30 내지 100 중량%를 구성하도록 하는 수치이며, b'은 산화프로필렌 잔기가 폴리에테르의 산화알킬렌 잔기의 0 내지 70 중량%를 구성하도록 하는 수치이며, R'은 수소, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기 또는 $-C(O)CH_3$를 나타낸다. 또한 본 발명의 계면활성제 조성물 $MD_xD'_yM$은 중량평균 분자량이 2300 내지 3400인 폴리에테르-함유 치환체 R 및 중량평균 분자량이 750 내지 1400인 폴리에테르-함유 치환체 R을 포함하며, 계면활성제 $MD_xD'_yM$중 전체 폴리에테르-함유 치환체 R의 혼합 평균 분자량은 1500 내지 2200이고 산화에틸렌 대 산화프로필렌 잔기의 전체비, 즉 전체 EO/PO 몰비는 0.65 내지 1.20이다.

상기에 명시한 본 발명의 계면활성제 조성물의 광범위한 범위에는 다수의 바람직한 재료가 포함된다. 바람직한 재료는 일반평균식 $MD_{44-63}D'_{5.5-12.5}M$으로 표시된다. 이 부류중 가장 바람직한 재료는 일반평균식 $MD_{60-62}D'_{7-8}M$으로 표시되는 것들이다. 중량평균 분자량이 2300 내지 3400인 폴리에테르-함유 치환체 R은 a/b가 1.0이고 중량평균 분자량이 약 3100인 $-C_3H_6O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$부가 바람직하다. R'은 $-C(O)CH_3$이 바람직하다.

중량평균 분자량이 750 내지 1400인 폴리에테르-함유 치환체 R은 약 43 중량%의 산화에틸렌 잔기를 함유하고 중량평균 분자량이 약 1250인 $-C_3H_6O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$부가 바람직하다. R'은 $-C(O)CH_3$이 바람직하다.

계면활성제 조성물 $MD_xD'_yM$중 폴리에테르-함유 치환체 R의 혼합 중량평균 분자량은 1650 내지 1900이 바람직하다. 전체 평균 EO/PO 몰비는 약 1.0 이상이 바람직하다.

산화폴리알킬렌 측기를 가진 비가수분해성 계면활성제를 합성하는 절차는 널리 공지되어 있다. 대표적인 개시문헌으로는 본원에 참고로 인용한 미국 특허 제 4,147,847호 및 제 4,855,379호가 있다.

통상, 본 발명의 계면활성제는 일반화한 평균식 $M^*D_xD_yM^*$의 폴리히드리도실록산이 염화백금산과 같은 히드로실화 반응(hydrosilation) 촉매의 존재하에 알릴 옥시알킬렌 폴리에테르의 적절히 선택한 혼합물과 반응을 일으키도록 하므로써 제조한다. 폴리히드리도실록산에 대한 상기식에서, M^*은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 또는 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$이며, D는 상기한 바와 같고, D은 $(CH_3)(H)SiO_{2/2}$이다. 알릴 옥시알킬렌 폴리에테르는 말단 비닐기를 가지고 산화에틸렌, 산화프로필렌 또는 이들 모두에서 유래한 다수 단위를 가진 폴리에테르이다. 시약들은 일반적으로 톨루엔 또는 이소프로판올(2-프로판올)과 같은 용매중에서 혼합하고, 약 70 내지 85℃로 가열한 후, 촉매를 첨가하며, 약 10 내지 15℃의 온도 상승이 관찰되고, 그 혼합물을 최종적으로 샘플링하여 알코올 및 염기를 첨가하고 증발된 수소를 측정하므로써 SiH기에 대해 분석한다. 휘발성 용매를 사용하면, 그것은 진공에 의해 제거한다.

평균식 $M^*D_xD_yM^*$의 폴리히드리도실록산은 당해분야에 공지된 방식으로 제조하였다. M^*이 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$인 경우에는 헥사메틸디실록산과 같은 알킬디실록산, 폴리히드리도실록산 중합체, 및 옥타메틸시클로테트라실록산과 같은 알킬시클로실록산을 황산과 같은 강산의 존재하에 반응시킨다. M^*이 $(H)(CH_3)_2SiO_{1/2}$인 경우에는 디히드리도테트라메틸디실록산과 같은 히드리도알킬디실록산, 폴리히드리도실록산 중합체, 및 옥타메틸시클로테트라실록산과 같은 알킬시클로실록산을 황산과 같은 강산의 존재하에 반응시킨다.

폴리에테르로도 지칭되는 알릴 옥시알킬렌 폴리에테르도 역시 당해분야에 공지된 방법으로 제조한다. 1- 또는 2- 위치에 치환체를 가질 수도 있는 알릴 알코올을 염기 촉매의 존재하에 산화에틸렌, 산화프로필렌 또는 이들 모두와 배합하여 말단 히드록실기를 가진 목적하는 폴리에테르를 수득한다. 이것은 통상 메틸 할라이드 또는 아세트산 무수물과 같은 알킬화제 또는 아실화제와 추가로 반응시켜 캡핑하므로써 알콕시 또는 아세틸 말단기를 수득한다. 물론 수소, 알콕시기 또는 알킬 또는 아릴기와 같은 기타 말단캡을 이용할 수도 있다.

본 발명의 계면활성제는 당해분야에 공지된 방법으로 가요성 폴리우레탄 포움의 제조에 이용한다. 본 발명의 계면활성제를 사용하여 폴리우레탄 포움을 제조할 때 폴리이소시아네이트와 반응하여 우레탄 연결체를 제공하기 위한 반응에는 1종 이상의 폴리올, 바람직하게는 폴리알킬렌 에테르 폴리올을 이용한다. 이러한 폴리올은 분자당 통상 평균 2.1 내지 3.5개의 히드록실기를 가진다. 폴리우레탄 조성물의 성분으로 적합한 폴리올의 예는 폴리알킬렌 에테르 및 폴리에스테르 폴리올이다. 바람직한 폴리알킬렌 에테르 폴리올의 예로는 디올 및 트리올, 예를들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 글리세롤, 디글리세롤, 트리메틸올 프로판 및 유사 저분자량 폴리올을 포함한 다가수산기 화합물에서 유래한 말단 히드록실기를 가진 폴리(산화에틸렌) 및 폴리(산화프로필렌) 중합체 및 공중합체와 같은 폴리(산화알킬렌) 중합체 및 공중합체를 들 수 있다.

본 발명의 실시에 있어서는 하나의 고분자량 폴리에테르 폴리올을 사용할 수 있다. 또한, 디- 및 트리작용성 재료 및/또는 상이한 분자량 또는 상이한 화학 조성 재료의 혼합물과 같은 고분자량 폴리에테르 폴리올의 혼합물을 사용할 수도 있다.

유용한 폴리에스테르 폴리올로는 디카르복실산을 과량의 디올과, 예를들면, 아디프산을 에틸렌 글리콜 또는 부탄디올과 반응시키거나, 또는 락톤을 과량의 디올과, 예를들면, 카프로락톤을 프로필렌 글리콜과 반응시키므로써 제조되는 것들이다.

폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올 외에도, 매스터배치, 즉 프리믹스(premix) 조성물은 중합체 폴리올을 함유할 경우도 많다. 중합체 폴리올을 폴리우레탄 포움에 사용하면, 포움의 변형내성을 증가, 즉 포움의 하중내성을 증가시킨다. 현재는, 두가지 상이한 유형의 중합체 폴리올을 사용하여 하중내성을 향상시킨다. 그라프트 폴리올로 지칭되는 첫 번째 유형은 비닐 단량체가 그라프트 공중합된 트리올로 구성된다. 스티렌 및 아크릴로니트릴이 선택되는 유용한 단량체이다. 폴리우레아가 변형된 폴리올인 두 번째 유형은 디아민과 TDI의 반응에 의해 형성된 폴리우레아 분산액을 함유하는 폴리올이다. TDI를 과량으로 사용하기 때문에, TDI의 일부는 폴리올 및 폴리우레아와 반응할 수 있다. 이 두 번째 유형의 중합체 폴리올은 폴리올중에 TDI와 알칸올아민의 현장 중합에 의해 형성되는 PIPA 폴리올로 불리는 변형물을 가진다. 하중내성의 요구량에 따라 중합체 폴리올은 매스터배치의 폴리올부의 20 내지 80%를 차지할 수 있다.

폴리우레탄 제품은 당해분야에 널리 공지된 유기 폴리이소시아네이트, 예를들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)등 적합한 것을 사용하여 제조한다. 특히 적합한 것은 2,4- 및 2,6-TDI인 데, 그 시판 혼합물로서 단독으로 또는 함께 사용한다. 기타 적합한 이소시아네이트는 미정제 MDI로서 상업적으로 공지되어 있고, PAPI로도 공지된 디이소시아네이트의 혼합물인 데, 이것은 약 60%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 기타 이성질체형 및 유사 고급 폴리이소시아네이트와 함께 함유한다. 폴리이소시아네이트와 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올의 부분적으로 사전반응된 혼합물을 함유하는 상기 폴리이소시아네이트의 전중합체도 적합하다.

본 발명에 유용한 적합한 우레탄 촉매는 당해분야의 숙련자에게는 널리 공지된 것들로서, 그 예를들면, 트리에틸렌 디아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민 및 비스디메틸아미노디에틸에테르와 같은 3차 아민, 및 옥토산주석, 아세트산주석, 올레산주석, 라우린산주석, 디라우린산디부틸주석 및 기타 그러한 주석염과 같은 유기주석이 있다.

가요성 폴리우레탄 포움 제제에서 확인될 수 있는 기타 표준제로는 에틸렌 글리콜 및 부탄디올과 같은 쇄증량제(chain extender); 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리에탄올아민 및 트리프로판올아민과 같은 교차결합제; 및 특히 물, 액상 이산화탄소, 아세톤, 펜탄, 트리클로로에탄, 염화메틸렌, 트리클로로플루오로메탄등과 같은 팽창제가 있다.

물론 기타 첨가제를 이용하여 포움에 특이적 성질을 부여할 수도 있다. 그 예는 난연제, 착색제, 충전재

및 경도 변형제와 같은 재료이다.

본 발명의 폴리우레탄 포움은 당해분야에 공지된 처리 기술중 어느 하나, 예를들면, 원샷(one shot) 기술에 따라 형성할 수 있다. 이 방법에 따르면, 발포된 생성물은 폴리이소시아네이트와 폴리올을 발포작업과 동시에 반응시키므로써 제공된다. 계면활성제를 1종 이상의 팽창제, 폴리올, 물 및 촉매 성분과의 사전혼합물로서 반응 혼합물에 첨가하는 것이 편리할 경우도 종종 있다.

포움 제제의 다양한 성분의 상대량이 엄밀하게 중요한 사항은 아니라는 것을 이해하여야 한다. 폴리올 및 폴리이소시아네이트는 포움-생성 제제에 다량성분으로 존재한다. 혼합물내에서 이들 두 성분의 상대량은 당해분야에 널리 공지되어 있다. 팽창제, 촉매 및 계면활성제는 각각 반응 혼합물을 발포시키기에 충분한 소량성분으로 존재한다. 촉매는 촉매작용량, 즉 우레탄 및 우레아를 합리적인 비율로 생성시키는 반응을 촉매하는 데 필요한 양으로 존재하며, 계면활성제는 목적하는 성질을 부여하고 반응 포움을 안정화시키는 양, 예를들면, 0.4 내지 2 pphpp로 존재한다.

표준 제제에는 폴리올, 물, 계면활성제, 아민 촉매 및 임의의 팽창제를 함께 혼합한 후, 교반하면서 주석 촉매를 첨가하고, 최종적으로 톨루엔 디이소시아네이트를 혼합하고 그 조성물이 발포 및 중합반응을 일으키도록 한다.

본 발명에 따라 제조되는 가요성 폴리우레탄 포움은 통상의 폴리우레탄 포움과 동일한 분야에 사용할 수 있다. 예를들면, 본 발명의 포움은 직물간 라이너, 쿠션, 매트리스, 패딩, 카펫 밑깔개, 포장용기, 개스킷, 밀봉제, 열 절연체 등의 제조에 유리하게 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 실리콘 계면활성제를 함유하는 일반적인 폴리우레탄 가요성 슬랩재 포움 제제는 하기 성분들을 하기 중량부로 함유한다:

가요성 슬랩재 포움 제제

폴리올	100
실리콘 계면활성제	0.4-2
물	2-7
보조성 팽창제	0-20
아민 우레탄 촉매	0.05-0.3
주석 우레탄 촉매	0.1 내지 0.35
이소시아네이트 지수	85-120

(바람직하게는 TDI)

바람직한 가요성 슬랩재 포움 제제에서 함수량은 6 내지 7 pphpp이고, 이소시아네이트는 약 80 내지 100 미만의 지수를 가진 TDI이다.

하기 실시예들에서, 하기 제제 및 절차에 따라 포움을 제조하였다:

보라놀 3137 폴리올	100.00 pphpp
물	6.50 pphpp
DABCO CS90 아민	0.10 pphpp
DABCO T-10 주석	0.32 pphpp
실리콘 계면활성제	0.60 pphpp
TDI (95 지수)	67.66 pphpp

pphpp=폴리올 100부당 부(parts per hundred parts polyol)

1) 각각의 포움에 대해 14×14×14 인치(35.6×35.6×35.6 ㎝)의 치수를 가지는 파형 상자를 제조하였다. 한편, 폴리에틸렌 라이너를 제조하여 3.5 갤런(13.3 리터)의 버킷에 넣었다.

2) 각 계열의 포움에 대해 프리믹스를 제조하였다. 프리믹스는 보라놀 3137 폴리올(다우 케미컬 컴퍼니에서 입수), 물 및 DABCO CS90 아민 촉매(에어 프로덕츠 앤드 케미컬스 인코오포레이티드에서 입수)를 함유하였다.

3) 프리믹스를 48 온스(1.42 리터)의 종이컵에 계량해넣고 실리콘 계면활성제를 첨가하였다.

4) 분리된 250 ㎖의 플라스틱 비이커에 TDI(톨루엔 디이소시아네이트)를 계량해넣었다.

5) DABCO T-10 촉매(에어 프로덕츠 앤드 케미컬스 인코오포레이티드에서 입수)를 그 프리믹스 컵에 첨가하고, 10초 동안 2000 rpm의 전자 믹서로 혼합하였다. DABCO T-10 촉매는 옥토산주석의 50% 희석액이다.

6) TDI 비이커의 내용물을 프리믹스 컵에 주입하고 2000 rpm의 전자 믹서로 7초 동안 즉시 혼합하였다.

7) 전자 믹서가 프리믹스와 TDI를 함유하는 컵의 내용물을 혼합하기 시작할 때까지 스탑워치를 작동시켰다.

8) 튀김을 방지할 수 있도록 컵의 뚜껑을 용기 바닥에 가까이 유지하면서 혼합물을 용기속으로 주입하였다.

9) 컵내에 잔존하는 재료를 계량하였다.

10) 각각의 포움에 대해 전체 상승 시간, 전체 상승 높이, 및 16 시간후의 전체 경화 높이와 같은 데이터를 얻었다.

11) 16 시간후에 포움에 구획을 만들었다. 2×2×1 인치(5.08×5.08×2.54 ㎝)의 치수를 가진 샘플을 포움의 상부 및 저부에서 취하여 기류 및 밀도를 측정하였다. 저부 구획은 포움의 저부로부터 1.5 인치(3.81 ㎝)를 취했다. 상부 구획은 포움의 저부로부터 7.5 인치(19.05 ㎝)를 취했다.

실시예 1

하기 계면활성제를 사용하여 전술한 절차에 따라 폴리우레탄 포움을 제조하였다. 이들 포움은 상자를 사용하여 제조하였다.

계면활성제 A 및 B는 OSi 스페셜티즈 인코오포레이티드에서 독점 시판하는 실리콘 계면활성제이다. 이들은 비교 목적으로 사용하였다.

계면활성제 C 및 D는 Th 골드슈미트 AG에서 독점 시판하는 실리콘 계면활성제이다. 이들은 비교 목적으로 사용하였다.

계면활성제 E는 에어 프로덕츠 앤드 케미컬스 인코오포레이티드에서 독점 시판하는 실리콘 계면활성제이다. 이것은 비교 목적으로 사용하였다.

계면활성제 F는 x+y=68이고 목표 x/y비가 8인 실리콘 주쇄를 가진 본 발명의 실리콘 계면활성제이다. $-C(O)CH_3$ 말단기를 가진 두 개의 폴리에테르-함유 치환체는 측기이다. 총 35 중량%로 존재하는 첫 번째 측기는 대략적인 분자량이 3100이고 a/b비가 1.0이다. 총 65 중량%로 존재하는 두 번째 측기는 대략적인 분자량이 1250이고 a'/b'비가 1.0이다.

각각의 상기 계면활성제를 사용하여 제조한 포움의 성능은 표 1에 기재하였다. 표 1의 용어들은 다음과 같은 의미를 가진다.

전체 상승 높이(Full Rise Height)는 포움의 상승중에 얻어지는 최대 높이(㎜)이다.

전체 경화 높이(Full Cure Height)는 실온에서 16 내지 24 시간 동안 경화중에 얻어지는 최대 높이(㎜)이다.

$$\text{사이백(Sighback) \%} = 100 \times \frac{(\text{전체 상승 높이} - \text{전체 경화 높이})}{\text{전체 상승 높이}}$$

상부 기류량(Top Airflow) = 포움의 상부 분획에서 취한 2×2×1 인치(5.08×5.08×2.54 ㎝)의 치수를 가진 포움 샘플을 통해 흐르는 물의 0.5 인치(12.7 ㎜)의 역압에서의 기류량(ft^3/분).

저부 기류(Bottom Airflow) = 포움의 저부 분획에서 취한 2×2×1 인치(5.08×5.08×2.54 ㎝)의 치수를 가진 포움 샘플을 통해 흐르는 물의 0.5 인치(12.7 ㎜)의 역압에서의 기류량(ft^3/분).

셀수(Cell Count) = 포움 샘플의 직선 인치(2.54 ㎝)당 셀의 평균수.

[표 1]

계면활성제	전체상승높이	전체경화높이	사이백%	상부 기류량	저부 기류량	셀수
A	276.7	268.2	3.07	1.6	1.6	9
B	271.9	264.2	2.83	8.4	4.3	25
C	260.7	251.0	3.72	7.5	3.4	25
D	287.9	280.2	2.67	3.6	2.1	16
E	271.6	262.7	3.28	2.1	2.0	6
F	287.3	278.2	3.17	7.1	4.3	26

표 1은 계면활성제 A, D 및 E가 낮은 기류량 및 다수의 셀을 가진 포움을 제공함을 나타내고 있다. 계면활성제 B 및 C는 양호한 기류량 및 셀 구조를 제공하나, 낮은 높이의 포움을 제공한다. 본 발명의 계면활성제 F만이 양호한 가요성 포움의 필수적 속성인 미세 셀 구조, 높은 기류량 및 높은 높이를 가진 포움을 제공한다.

실시예 2

표 2에 기재한 계면활성제를 사용하여 전술한 절차에 따라 폴리우레탄 포움을 제조하였다(이들 포움은 버켓내에 제조하였다). 계면활성제는 일반식 $MD_xD'_yM$을 가진 화합물인 데, 여기서, M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$을 나타내고, D는 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$를 나타내며, D'은 $(CH_3)RSiO_{2/2}$를 나타내며, R은 (1) 중량평균 분자량이 약 3100인 $-C_3H_6O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bC(O)CH_3$ 및 (2) 중량평균 분자량이 약 1250인 $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{a'}(C_3H_6O)_{b'}C(O)CH_3$로 구성된 군에서 선택되는 폴리에테르-함유 치환체이다. 계면활성제에서 x, y, a, b, a', b'값, 폴리에테르-함유 치환체 R의 혼합 평균 분자량, 및 각각의 계면활성제에 대한 전체 EO/PO 몰비는 하기 표 2에 기재한다.

[표 2]

계면활성제	x	y	a	b	a'	b'	폴리에테르 평균 MW	전체 EO/PO 몰비
F	60.4	7.6	30	30	12	12	1664	1
G	60.4	7.6	30	30	12	12	1500	1
H	60.4	7.6	30	30	12	12	1727	1
I	56.7	11.3	30	30	12	12	1500	1
J	56.7	11.3	30	30	12	12	1727	1
K	42.7	5.3	30	30	12	12	1500	1
L	42.7	5.3	30	30	12	12	1727	1
M	40.0	8.0	30	30	12	12	1500	1
N	40.0	8.0	30	30	12	12	1727	1
O	51.6	6.4	30	30	12	12	1664	1
P	51.6	6.4	30	30	12	12	1795	1
Q	60.4	7.6	30	30	12	12	1795	1
R	56.0	7.0	30	30	12	12	1727	1
S	54.6	8.4	30	30	12	12	1605	1
T	54.0	9.0	30	30	12	12	1605	1
U	54.0	9.0	25	25	12	12	1560	1
V	54.0	9.0	30	30	15	15	1909	1
W	54.0	9.0	30	30	18	18	2193	1
X	169.0	23.0	18	18	12	0	1477	1.4

포움 제제에 계면활성제 F-W를 사용한 결과, 이들 모든 계면활성제는 양호한 포움을 제공하였다. 전체 EO/PO 몰비가 1.4인 계면활성제 X는 성긴 셀 및 낮은 기류량을 가진 포움을 제공하였다.

실시예 3

표 3에 기재한 계면활성제를 사용하여 전술한 절차에 따라 폴리우레탄 포움을 제조하였다. 계면활성제는 실시예 2에 이용된 것과 동일한 일반식을 가진 것이었다. 계면활성제에서 x, y, a, b, a', b'값, 폴리에테르-함유 치환체 R의 혼합 평균 분자량, 및 각각의 계면활성제에 대한 전체 EO/PO 몰비는 하기 표 3에 기재한다.

[표 3]

계면활성제	x	y	a	b	a'	b'	폴리에테르 평균 MW	전체 EO/PO 몰비
Y	60.4	7.6	30	30	8	15	1866	0.74
Z	60.4	7.6	30	30	8	15	1662	0.68
A'	60.4	7.6	30	30	8	15	1498	0.61
B'	60.4	7.6	30	30	10	4	1242	1.53
C'	60.4	7.6	30	30	10	4	910	2.03
D'	60.4	7.6	30	30	10	4	1050	1.76
E'	60.4	7.6	30	30	12	12	1333	1.00
F'	60.4	7.6	30	30	12	12	1434	1.00
G'	60.4	7.6	30	30	12	12	1640	1.00
H'	60.4	7.6	30	30	12	12	1916	1.00

그 후, 전술한 절차에 따라 포움의 전체 상승 높이, 전체 경화 높이, 사이백%, 상부 기류량, 및 저부 기류량을 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 4에 보고한다.

[표 4]

계면활성제	전체상승높이	전체경화높이	사이백%	상부 기류량	저부 기류량
Y	351.10	324.43	7.60	7.56	6.17
Z	327.46	268.28	18.07	6.21	5.54
A'	미세 셀 구조, 전체 붕괴				
B'	336.15	282.84	15.86	2.64	3.14
C'	성긴 셀 구조, 전체 붕괴				

D'	성긴 셀 구조, 전체 붕괴				
E'	313.80	90.00	71.32	----	----
F'	337.03	228.56	32.19	5.15	4.49
G'	342.68	320.28	6.54	6.63	5.40
H'	346.23	322.57	6.83	7.07	6.30

포움 제제에 본 발명의 계면활성제를 사용한 결과, 붕괴되거나 또는 불량한 포움 특성을 가진 계면활성제 A'-F'와 대조적으로 양호한 포움을 산출하였다.

발명의 효과

본 발명의 비가수분해성 실리콘 계면활성제에 의해 가요성 폴리우레탄 슬랩재(slabstock) 포움, 특히 고함수량 및 저 이소시아네이트 지수를 가진 슬랩재 포움 제제의 형성시에 탁월한 유화작용, 효율 및 광범위한 처리범위가 제공된다. 또한, 본 발명의 실리콘 계면활성제를 사용하여 제조된 가요성 폴리우레탄 슬랩재 포움은 기타 계면활성제를 사용하여 제조된 포움보다 더 미세한 셀 구조를 유지하면서 보다 양호한 포움 높이를 나타냈다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1종 이상의 우레탄 촉매, 실록산-옥시알킬렌 공중합체 계면활성제, 및 임의성분인 또 다른 팽창제(blowing agent)의 존재하에 폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 물을 반응시키므로써 가요성 폴리우레탄 슬랩재(slabstock) 포움을 제조하는 방법에 있어서, 상기 실록산-옥시알킬렌 공중합체 계면활성제는 평균식 $MD_xD'_yM$으로 표시되는 데, 여기서, M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 또는 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$을 나타내며, D는 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$를 나타내며, D'은 $(CH_3)RSiO_{2/2}$를 나타내며, x+y의 값은 48 내지 220이며, 비 x/y는 5 내지 15이며, M 및 D'에 대한 상기 식에서, R은 (1) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$부 및 (2) $-C_{n'}H_{2n'}O(C_2H_4O)_{a'}(C_3H_6O)_{b'}R'$부로 구성된 군에서 선택되는 폴리에테르-함유 치환체이며, 이 때, 상기 식(1)의 치환체는 중량평균 분자량이 2300 내지 3400이고, n은 3 내지 4이고, 비 a/b는 0.5 내지 1.3이고, R'은 수소, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기 또는 $-C(O)CH_3$를 나타내며, 상기 식(2)의 치환체는 중량평균 분자량이 750 내지 1400이고, n'은 3 내지 4이고, a'은 산화에틸렌 잔기가 폴리에테르의 산화알킬렌 잔기의 30 내지 100 중량%를 구성하도록 하는 수치이며, b'은 산화프로필렌 잔기가 폴리에테르의 산화알킬렌 잔기의 0 내지 70 중량%를 구성하도록 하는 수치이며, R'은 수소, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기 또는 $-C(O)CH_3$를 나타내며, 계면활성제내 전체 폴리에테르-함유 치환체 R의 혼합 평균 분자량이 1500 내지 2200이고 전체 EO/PO 몰비는 0.65 내지 1.2인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, x+y 값은 약 68이고, 비 x/y는 약 8이고, R은 중량평균 분자량이 약 3100이고 a/b 비가 1.0인 35 중량%의 제 1 폴리에테르-함유 치환체, 및 중량평균 분자량이 약 1250이고 a'/b' 비가 1.0인 65 중량%의 제 2 폴리에테르-함유 치환체를 함유하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, x가 44 내지 63의 값을 가지며 y가 5.5 내지 12.5의 값을 가지는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, x가 60 내지 62의 값을 가지며 y가 7 내지 8의 값을 가지는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, R'이 $-C(O)CH_3$인 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서, R'이 $-C(O)CH_3$인 방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서, R'이 $-C(O)CH_3$인 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서, R'이 $-C(O)CH_3$인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 (2)부가 약 43 중량%의 산화에틸렌 잔기를 함유하고 약 1250의 중량평균 분자량을 가진 $-C_3H_6O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$부인 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, R'이 $-C(O)CH_3$인 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 계면활성제내 폴리에테르-함유 치환체 R의 혼합 중량평균 분자량이 1650 내지 1900인 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 전체 EO/PO 몰비가 1.0인 방법.