

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁸ C08J 9/14 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년01월23일 10-0543850 2006년01월10일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7010751	(65) 공개번호	10-2001-0012788
(22) 출원일자	1999년11월20일	(43) 공개일자	2001년02월26일
번역문 제출일자	1999년11월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/002705	(87) 국제공개번호	WO 1998/52998
국제출원일자	1998년05월08일	국제공개일자	1998년11월26일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 가나, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 감비아, 기니 비사우,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨, 가나, 감비아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	19721220.4	1997년05월21일	독일(DE)
------------	------------	-------------	--------

(73) 특허권자	바이엘 악티엔게젤샤프트 독일 데-51368 레버쿠젠
-----------	---------------------------------

(72) 발명자	아이젠,노르베르트 독일 데-50999켈른울메날레59아
----------	----------------------------------

아바르,게자
독일 데-51373레버쿠젠헤르만-폰-헬름홀츠-스트라세26

하스,페터
독일 데-42781한츠벤젠베르거스트라세43

(74) 대리인	주성민
----------	-----

김영

심사관 : 박함용

(54) 연질 내지 반경질의 일체형 폴리우레탄 발포체의 제조 방법

요약

본 발명은 물리적 발포제로 일련의 C₆ 탄화수소를 사용하여, 소정의 경도를 갖는 두꺼워진 보더 구역 및 주목할 만하게 연질인 코어를 갖는, 일체형 발포체라고 불리는 연질 내지 반경질 폴리우레탄 성형품의 제조 방법에 관한 것이다.

색인어

C6 탄화수소 발포제, 폴리우레탄 발포체, 일체형 발포체, 표면 경도, 압축 강도

명세서

본 발명은 물리적 발포제로 일련의 C₆ 탄화수소를 사용하는, 소정의 경도를 갖는 조밀한 연부 구역 및 훨씬 더 연질인 발포질 코어를 갖는 연질 내지 반경질 폴리우레탄재, 소위 일체형 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

오존-파괴 특성이 있음을 알게되기 까지는, 모노클로로트리플루오로메탄 (R11)을 조밀한 연부 구역과 발포성 내부 구조를 갖는 연질 내지 반경질 폴리우레탄 성형품을 제조하기 위한 발포제로 거의 주로 사용하였다. 이러한 발견에 이어 히드로클로로플루오로카본(HCFC) 및 히드로플루오로카본(HFC)형의 여러가지 신규한 플루오르-함유 발포 기체를 개발하여 시험하였다. 여러 특허 문헌 (독일 특허 출원 공개 제3 430 285, 미국 특허 제3 178 490호, 동 제3 182 104호, 동 제4 065 410호, 독일 특허 출원 공개 제2 622 957호, 미국 특허 제3 931 106호 및 독일 특허 출원 공개 제2 544 560호)에서 찾아볼 수 있는 바와 같이, 초기에는 탄화수소도 시험에 사용하였다.

히드로플루오로카본이 오존-파괴 특성이 있다는 문헌상의 기재로 인해, 발포성 폴리우레탄을 제조하기 위한 다른 형태의 발포제를 사용하는 시도가 계속해서 이루어져 왔다. 예를 들어, 유럽 특허 출원 공개 제364 854호에는, 분자에 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 저비점 지방족 및(또는) 지환족 탄화수소를 사용하는 것을 제외하고는, 공지된 출발 물질을 사용하여 조밀한 연부 구역과 발포질 코어를 갖는 성형품, 바람직하게는 신발 밑창을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 지방족 또는 지환족 탄화수소로 특히 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥탄, 시클로옥탄, 부탄, n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, n-헵탄, i-헵탄, n-옥탄, i-옥탄이 언급되며, 시클로헥산, i-펜탄 및 n-펜탄이 바람직하다.

본 발명의 목적은 HFC 및 HCFC를 사용하여 발포된 제품과 동일하거나 또는 유사하다고 인정될 수 있는 일체형 구조를 갖는 일체형의 연질 발포체를 개발하는 것이었다.

놀랍게도, 발포제로 특정 C₆ 탄화수소 혼합물을 사용하여, R11 및 R141b로 발포된 제품과 유사한 충격 강도 및 표면 경도를 가지며, n-펜탄, 시클로펜탄, R22 또는 R134a로 발포된 제품보다 훨씬 우수한 일체형 발포체를 얻을 수 있다는 것이 본 발명에 와서 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 물, 및 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,3-디메틸부탄 및 2,2-디메틸부탄을 포함하는 55 내지 65 °C의 비점 범위를 갖는 C₆ 탄화수소 혼합물의 존재하에,

- 유기 및(또는) 개질된 유기 폴리이소시아네이트 및(또는) 폴리이소시아네이트 초기중합체를
- OH가 20 내지 200 및 관능가 2 내지 6, 바람직하게는 2 내지 3을 갖는 1종 이상의 폴리올 성분과
- 임의로는 OH가 201 내지 899 및 관능가 2 내지 3의 폴리올 성분, 및

d) OH가 또는 아민가 600 내지 1850 및 관능가 2 내지 4를 갖는 1종 이상의쇄길이 연장 성분, 및

e) 임의의 공지된 첨가제, 활성화제 및(또는) 안정화제와 함께,

반응시키는 것을 특징으로 하는, 조밀한 연부 구역 및 연질 발포질 코어를 갖는 연질 내지 반경질 폴리우레탄 성형품의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에서는, C₆ 탄화수소 혼합물의 비점 범위가 언급된 범위, 바람직하게는 58 내지 63 °C의 범위인 것이 중요하다.

혼합물 중에 이 범위를 벗어나는 비점을 갖는 C₆ 탄화수소를 사용하는 것도 물론 가능하다. 유일한 제한 요인은 이들 C₆ 탄화수소의 분율을 혼합물의 비점이 언급된 비점 범위 내에 있도록 선택하는 것이다. 2-메틸펜탄 45 내지 65 중량%, 3-메틸펜탄 15 내지 30 중량%, 2,3-디메틸부탄 10 내지 25 중량% 및 2,2-디메틸부탄 0 내지 10 중량% 범위 내에서 헥산의 양을 총 분율이 100 중량%가 되도록 사용하는, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,3-디메틸부탄 및 2,2-디메틸부탄으로 구성된 C₆ 탄화수소가 본 발명의 공정에서의 C₆ 탄화수소 혼합물로 특히 적합하다.

상기 언급된 대로, 본 발명의 공정에서 발포제로 물을 사용할 수도 있다. 폴리우레탄 배합물에 포함되기도 하는 물의 양은 일반적으로 성분 b) 및 c) (폴리올 성분) 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 0.6 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.4 중량부이다. C₆ 탄화수소 혼합물의 양은 반응 생성물의 조성에 따라, 성분 b), c), d) 및 e), 또는 b) 및 d), 또는 b), c) 및 d), 또는 b), d) 및 e) 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 8 중량부이다.

본 발명의 공정에 따라 제조된 일체형 구조를 갖는 연질 내지 반경질 폴리우레탄 발포체는 연부 구역에서 60 내지 90의 쇼어(Shore) A 경도 및 400 내지 600 kg/m³의 밀도에서 80 내지 300 kPa의 압축 강도를 갖는다.

성형품의 높은 표면 경도 (쇼어 A 경도로 표시됨)와 낮은 압축 강도의 조합이 인정받을 만한 일체형 구조를 의미하는 것이므로 본 발명의 공정에서의 특별한 장점이다.

이러한 특성의 조합은 본 발명의 C₆ 탄화수소 혼합물과, 환경적인 요인으로 인해 더 이상 사용할 수 없는 할로젠화 히드로플루오로카본 R11 또는 R141b에 의해서만 얻어진다.

유기 폴리이소시아네이트 (a)로는 예를 들어 유럽 특허 출원 공개 제364 854호에 언급된 지방족, 지환족, 아르지방족, 바람직하게는 방향족 다관능성 이소시아네이트가 적합하다. 톨루일렌 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소시아네이트, 우레탄, 우레아, 휘젓, 알로파네이트, 카보디이미드 또는 우레트디온기에 의해 개질될 수 있는 그의 개질 생성물 또는 상응하는 초기중합체가 특히 적합하다. 언급될 수 있는 특정 방향족 폴리이소시아네이트로는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 및(또는) 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 혼합물, 또는 MDI 조생성물 및(또는) 2,4-톨루일렌 및(또는) 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 및 그들의 혼합물이 있다.

폴리올 성분 (b)로서 적합한 화합물은 바람직하게는 20 내지 200, 특히 20 내지 50의 OH가 및 바람직하게는 2 내지 3의 관능가를 갖는 화합물이며, 폴리에테르폴리올은 2000 내지 8000의 분자량을 가지며, 폴리에스테르폴리올은 2000 내지 4000의 분자량을 갖는다. 201 내지 899의 OH가 및 2 내지 3의 관능가를 갖는 폴리올을 경우에 따라서 폴리올 성분 (c)로 사용할 수도 있다. 산화 알킬렌 (예를 들면, 산화 에틸렌 및 산화 프로필렌)을 다관능성 출발 물질 (예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 소르비톨 및(또는) 에틸렌디아민)에 첨가하거나, 또는 디카르복실산 (예를 들면, 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 수베르산, 세마크산, 말레산, 프탈산)을 출발물질로서 주로 이관능성 히드록시 성분 (예를 들면, 산화 에틸렌 및 산화 프로필렌로부터 제조된 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜) 뿐만 아니라 글리세린, 트리메틸올프로판, 에틸렌디아민, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 소르비톨 및 그들의 혼합물과 축합시킴으로써 얻어진 폴리에테르폴리올 및 폴리에스테르폴리올의 기 중에서 선택된 화합물이 특히 적합한 폴리올임이 밝혀졌다. 폴리우레아 분산액 또는 PIPA 폴리올로서 스티렌 및(또는) 아크릴로니트릴로 폴리올을 그래프팅시킴으로써 얻어진 개질된 폴리올을 폴리올 성분 (b)로 사용할 수도 있다.

폴리에테르폴리올 및 폴리에스테르폴리올은 개별적으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

성분 (d)로 사용하기에 적합한 화합물은 특히 OH가 또는 아민가 600 내지 1850 및 관능가 2 내지 4, 특히 2 내지 3을 갖는 화합물이다.

예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 글리세린과 같은 글리콜류, 트리메틸올프로판 및 그의 단쇄 알콕실화-생성물 뿐만 아니라 디에틸톨루일렌 디아민 이성질체를 언급할 수 있다. 가교 성분 (쇄길이 연장 성분 d)는 (존재한다면) 폴리올 성분 b) 및 c)를 기준으로 3 내지 20 중량%의 양을 사용하며, 에틸렌 글리콜 및 1,4-부탄디올과 디아민으로서는 디에틸톨루일렌 디아민 이성질체가 바람직하다.

성분 e)로는 1,4-디아조-(2.2.2)-비시클로옥탄 및 비스-(2-디메틸-아미노에틸)-에테르와 같은 3급 아미노기, 및 디메틸주석 디라우레이트 또는 디부틸주석 디라우레이트와 같은 유기금속 화합물, 또한 유럽 특허 제0 364 854호에 공지되어 있는 착색 페이스트, 청미제, 충전제, 난연제, 내부 이형제 및 안정화제를 함유하는 화합물이 언급될 수 있다.

그 양은 사용되는 특정 용도에 따라 좌우되며, 예비 시험에 의해 결정할 수 있다.

본 발명의 성형품의 제법은 당업계의 숙련자에게 이미 공지되어 있으므로 보다 상세하게는 설명하지 않을 것이다. 이와 관련하여 유럽 특허 출원 공개 제364 854호를 참조하라.

본 발명의 성형품에 대한 사용 용도로는 예를 들어, 자전거 안장, 자동차 내부 설비 중 안전 제품 (팔걸이, 머리 지지대, 핸들 커버), 오토바이 좌석, 사무용 가구의 팔걸이 및 의료 분야에서의 치료대가 있다.

놀랍게도, 본 발명의 공정을 사용할 때 55 내지 65 °C의 비점 범위를 갖는 특정 C₆ 탄화수소 혼합물을 사용하는 것은 유럽 특허 제364 854호에서 바람직한 것으로 언급된 시클로헥산을 사용하는 것에 비해 발포제 수율, 표면 경도 및 압축 강도와 관련된 잇점이 있다는 것이 밝혀졌다.

실시예

<원료의 설명>

폴리올 1: 산화 프로필렌 80 중량% 및 에틸렌 20 중량%를 주로 1차 OH기를 갖는 프로필렌 글리콜 출발 물질에 첨가함으로써 제조된 OH가 29를 갖는 폴리에테르폴리올.

폴리올 2: 산화 프로필렌 80 중량% 및 산화 에틸렌 20 중량%를 주로 1차 OH기를 갖는 트리메틸올프로판 출발 물질에 첨가함으로써 제조되고, 스티렌/아크릴로니트릴로 20%까지 그래프팅된, OH가 28을 갖는 폴리에테르폴리올.

폴리올 3: 산화 프로필렌 87 중량% 및 산화 에틸렌 13 중량%를 주로 1차 OH를 갖는 트리메틸올프로판 출발 물질에 첨가함으로써 제조된 OH가 35를 갖는 폴리에테르폴리올.

<폴리이소시아네이트 A>

28%의 이소시아네이트 함량을 갖는 폴리이소시아네이트 초기중합체는, 아닐린/포름알데히드 축합물과 80 중량%는 디이소시아나토디페닐메탄이고 20 중량%는 더 많은 방향족 고리를 갖는 동족체인 30%의 이소시아네이트 함량을 갖는 화합물과 포스겐화시킴으로써 얻어진 디페닐메탄 시리즈로부터의 폴리이소시아네이트 혼합물을 출발 물질인 프로필렌 글리콜 및 산화 프로필렌을 기준으로 OH가 500의 폴리에테르와 반응시킴으로써 제조되었다.

<시험 건본의 제조>

하기에서 설명된 원료 혼합물을 폴리우레탄의 기계적 공정에 통상적으로 사용되는 방법으로 40 °C로 가열된

190×155×20 mm 크기의 시트 주형에 도입하고, 600 kg/m³으로 가압하고, 10분 후에 주형에서 꺼냈다. 원료 온도는 25 °C이다.

<폴리올 배합물 A>

폴리올 1: 40.0 중량부

폴리올 2: 35.0 중량부

폴리올 3: 30.0 중량부

에틸렌 글리콜: 9.0 중량부

물: 0.1 중량부

안정화제 SH 203 (오시(OSi)사 제품): 0.3 중량부

활성화제 DABCO 33 LV (에어 프러덕츠(Air Products)사 제품): 0.35 중량부

<시험 건본의 배합>

폴리올 배합물 A: 100 중량부

발포제: X 중량부 (X 데이터에 대해서는 표 1 참조)

이소시아네이트 A: 48 중량부

[표 1]

실시에 번호	발포제	중량부	압축 강도 [kPa]	쇼어 A	압축 강도/쇼어 A의 상관 계수
1 (비교예)	R11	15	255	82	3.11
2 (비교예)	R141b	15	275	81	3.39
3 (비교예)	R22	3	430	84	5.12
4 (비교예)	R134a	3	462	82	5.63
5 (비교예)	n-펜탄	5	483	87	5.55
6 (비교예)	시클로펜탄	6	437	81	5.39
7 (비교예)	2,2-디메틸부탄	6	441	81	5.44
8 (비교예)	3-메틸펜탄	9	283	81	3.45
9 (비교예)	시클로hex산	15	499	76	6.56
10 (본 발명)	hex산 이성질체*	7	270	82	3.29

* 2-메틸펜탄 56 중량%, 3-메틸펜탄 21 중량%, 2,3-디메틸부탄 17 중량% 및 2,2-디메틸부탄 6 중량%의 혼합물 (약 61 °C의 비점)

일체형 발포체의 특성은 표면 경도 (쇼어 A 경도로 측정됨) 및 압축 강도에 의해 특정 수치로 결정된다.

총 밀도와 비교하여 낮은 압축 강도와 관련된 최대 가능 표면 경도 (연부 구역에서의 고밀도)가 이롭다.

비교 실험에서 밝혀진 바와 같이, 이런 특성의 조합은 발포제의 선택에 크게 좌우된다.

압축 강도 및 표면 경도의 상관 계수는 일체형 구조체 평가를 위한 척도로 사용된다.

이 상관 계수의 값이 작아질수록, 일체형 구조체는 더 양호해진다.

비교 실험 1 내지 10에서 밝혀진 바와 같이, 발포제로서 헥산 이성질체의 특정 혼합물을 갖는 샘플만이 R11 및 R141b로 발포된 계에 필적하는 상관 계수가 달성되었다.

55 내지 65 °C의 비점 범위를 갖는 혼합물이 바람직한데, 즉, 2,2-디메틸부탄의 분율 (비점 49.7 °C)이 가능한 작아야 한다 (최대 약 10 중량%).

n-펜탄 및 시클로펜탄으로 발포된 계는 헥산 혼합물로 구성된 계에 의해 얻어진 값을 달성할 수는 없다.

본 발명에 따른 헥산의 혼합물은 또한 이들을 발포제로만 사용할 때, 2,2-디메틸부탄 및 3-메틸펜탄에 비해 이롭다는 것도 증명되었다. 시클로헥산으로 얻어진 불량한 발포제 수율이 특히 이롭지 못하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

물, 및 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,3-디메틸부탄 및 임의로 2,2-디메틸부탄을 포함하는 55 내지 65 °C의 비점 범위를 갖는 C₆ 탄화수소 혼합물의 존재하에,

- a) 유기 및(또는) 개질된 유기 폴리이소시아네이트 및(또는) 폴리이소시아네이트 초기중합체를
- b) OH가 20 내지 200 및 관능가 2 내지 6을 갖는 1종 이상의 폴리올 성분과
- c) 임의로는 OH가 201 내지 899 및 관능가 2 내지 3의 폴리올 성분, 및
- d) OH가 또는 아민가 600 내지 1850 및 관능가 2 내지 4를 갖는 1종 이상의쇄길이 연장 성분, 및
- e) 임의의 공지된 첨가제, 활성화제 및(또는) 안정화제와 함께,

반응시키는 것을 특징으로 하는, 조밀한 연부 구역 및 연질 발포질 코어를 갖는 연질 내지 반경질 폴리우레탄 제품의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리올 성분 (b) 및 (c)를 기준으로 3 내지 20 중량%의쇄길이 연장 성분 (d)를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,쇄길이 연장제 d)로 글리콜을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서,쇄길이 연장제 d)로 디에틸톨루일렌 디아민의 이성질체를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 250 내지 900 kg/m³의 밀도를 갖는 성형품을 얻는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, b)가 OH가 20 내지 200 및 관능기 2 내지 3을 갖는 1종 이상의 폴리올 성분인 방법.