



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0100883
 (43) 공개일자 2007년10월12일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08G 18/63</i>(2006.01) <i>C08G 18/67</i>(2006.01)
 <i>C08G 18/82</i>(2006.01) <i>C08J 9/22</i>(2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7013874
 (22) 출원일자 2007년06월19일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2007년06월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/012880
 국제출원일자 2005년11월29일
 (87) 국제공개번호 WO 2006/056485
 국제공개일자 2006년06월01일</p> <p>(30) 우선권주장
 01962/04 2004년11월29일 스위스(CH)
 0513473.9 2005년07월01일 영국(GB)</p> | <p>(71) 출원인
 프리츠나우어악티엔게젤샤프트
 스위스 체하-8633 울프하우젠 오베르울프하우저스
 트라체 9</p> <p>(72) 발명자
 미스프레유베 헨리
 스위스 씨에이치-8855 바겐 알마인트슈트트라체 18
 비
 나에스치 레이놀드
 스위스 씨에이치-8053 취리히 즈웨어커슈트트라체
 65</p> <p>(74) 대리인
 정홍식</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 폴리우레탄 폼

(57) 요약

반응성 이중결합성분, 특히 아크릴레이트의 존재하에서 이소시아네이트와 폴리올 및 발포형성 성분을 반응시켜 폴리우레탄을 제조하고 반응성 이중결합성분과 라디칼 개시된 가교에 적용되어 발포 바디를 생성한다. 일 구현에 있어서, 상기 폼-형성 및 가교는 동시에 수행되며, 유기 과산화물은 가교 개시제로서 포함될 수 있다. 다른 구현에 있어서, 상기 가교 반응은 바람직하게 E-빔 활성화를 사용하여 폼-형성 후에 수행된다. 이러한 경우에, 상이한 배합물, MW가 1500이상인 폴리에테르 폴리올, 비 MDI, 중합체 개질된 폴리올 또는 비 HR 배합물이 사용된다. 또한, 이러한 경우에, 선택된 배합물을 사용하여 그을음 없이 10% 이상의 경도 증가가 얻어지거나 또는 0.1 내지 10 부의 이중결합 성분의 조절된 사용으로, 발포제로서 4부 이상의 물과 함께 그을음이 없는 저밀폼을 얻을 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 다-작용성 이소시아네이트, 분자량이 1500 이상인 폴리에테르 폴리올이 전부이거나 또는 우세한 하나 이상의 폴리올, 및 폼-형성 성분이 하나 이상의 반응성 이중결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 발포 PU 바디를 제조하고, 이때 상기 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트는 실질적으로 MDI로 이루어지거나 또는 이를 포함하지 않으며, 상기 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분과 함께 라디칼-개시된 가교에 적용되는, 폴리우레탄 폼의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 폼은 HR 폼으로 배합되는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 폼은 비-HR 폼으로 배합되는 방법.

청구항 4

하나 이상의 다작용성 이소시아네이트, 분자량이 1500 이상인 폴리에테르 폴리올이 전부이거나 또는 우세한 하나 이상의 폴리올, 및 폼-형성 성분이 하나 이상의 반응성 이중결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 발포된 PU 바디를 제조하며, 이때 상기 폼은 HR 폼이 아니며, 상기 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분과 함께 라디칼 개시된 가교에 적용되는, 폴리우레탄 폼의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올은 하나 이상의 중합체 개질된 폴리올로 이루어지거나 또는 이를 포함하는 방법.

청구항 6

하나 이상의 다-작용성 이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및 폼-형성 성분이 하나 이상의 반응성 이중결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 발포된 PU 바디를 제조하고, 이때, 상기 폴리올은 하나 이상의 중합체 개질된 폴리올로 이루어지거나 이를 포함하며, 상기 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분과 라디칼 개시된 가교에 적용되는, 폴리우레탄 폼의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 폴리올은 폴리에테르 폴리올이 전부이거나 우세한 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 폴리올은 1500 이상의 분자량을 갖는 방법.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 폼은 HR 폼으로 배합되는 방법.

청구항 10

제 6항에 있어서, 상기 폼은 비-HR 폼으로 배합되는 방법.

청구항 11

하나 이상의 다-작용성 이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및 폼-형성 성분을 포함하는 필수 성분이 하나 이상의 반응성 이중결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 안정한 오픈 셀의, 실질적으로 변색이 없는 발포 PU 바디를 제조하며, 상기 오픈-셀의, 실질적으로 변색이 없는 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분의 라디칼-개시된 가교에 작용되어, 상기 이중결합 성분을 첨가하지 않은 비교의 상기 필수성분을 사용하여 형성된 안정한 오픈셀의 실질적으로 변색이 없는 발포 PU 바디의 비교 정도보다 10% 이상의 압축경도가 얻

어지는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법.

청구항 12

하나 이상의 다-작용성 이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및 실질적으로 어떠한 휘발성 폼 형성 성분의 부재 하에서, 물을 포함하는 폼-형성 성분을 포함하고, 물을 포함하는 필수 성분은 하나 이상의 반응성 이중결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐서 안정한 오픈 셀의, 실질적으로 변색이-없는 발포 PU 바디로 제조되며, 상기 오픈-셀의, 실질적으로 변색이 없는 발포 PU 바디를 상기 반응성 이중결합 성분의 라디칼-개시된 가교에 적용시키고, 이때 상기 이중결합 성분은 0.1 내지 10부, 바람직하게는 0.1 내지 5부, 특히 약 3부로 사용되며, 상기 물은 4부 이상으로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법.

청구항 13

제 6항 내지 12항 중 어느 한항에 있어서, 상기 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트는 실질적으로 MDI로 이루어지거나 또는 이를 포함하지 않는 방법.

청구항 14

제 1항 내지 13항 중 어느 한항에 있어서, 상기 필수성분은 라디칼 형성을 위해 충분한 발열을 생성하는 농도 및/또는 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1항 내지 14항 중 어느 한항에 있어서, 상기 반응성 이중결합을 갖는 성분의 농도는 반응의 강도 및/또는 속도 및/또는 라디칼 가교의 범위를 조절하기 위해 변화되거나 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 1항 내지 15항 중 어느 한항에 있어서, 상기 반응성 이중결합을 갖는 성분의 농도는 제조되는 폼의 경도 및/또는 로드 베어링 용량을 조절하기 위하여 변화되거나 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1항 내지 15항 중 어느 한항에 있어서, 상기 반응성 이중결합을 갖는 성분의 농도는 제조되는 폼의 산화성분해를 방지하기 위해 변화되거나 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 1항 내지 10항, 및 14 내지 17항 중 어느 한항에 있어서, 하나 이상의 라디칼-형성제, 바람직하게는 유기 과산화물이 상기 필수성분의 혼합물에 또한 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 반응성 이중결합을 갖는 성분의 농도는 첨가되는 상기 라디칼 형성제 및/또는 하나 이상의 라디칼-트래핑 물질의 농도로 조절되며, 특히 하나 이상의 항산화제를 상기 필수성분의 혼합물에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 1항 내지 19항 중 어느 한항에 있어서, 상기 반응성분은:

- a) 바람직하게 작용성이 2 내지 5인 OH기를 갖는 폴리에테르 및/또는 폴리에스테르 폴리올 최대 99 php (a)+b)에 대하여);
- b) 반응성 이중결합을 갖는 중합체 및/또는 단량체 최대 99 php, 특히 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기준;
- c) NCO-작용성이 바람직하게 2 내지 5이며, 인덱스 50 내지 120, 바람직하게 70 내지 130, 특히 85 내지 120으로 계산된 양의 폴리이소시아네이트;

- d) 발포제로서 물을 0.5 내지 20php, 특히 2 내지 12 php;
 - e) 필요한 경우, 하나 이상의 반응 개시제 또는 라디칼-형성제, 바람직하게는 유기 과산화물 0.05 내지 5 php;
 - f) 어떠한 촉매;
 - g) 어떠한 다른 보조제;
- 를 서로 혼합하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 1항 내지 20항 중 어느 한항에 있어서, 상기 반응성 이중 결합 성분은 수산기 또는 다른 NCO 활성화기, 특히 수산기를 함유하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 1항 내지 21항 중 어느 한항에 있어서, 최소 일부의 상기 폴리올 및/또는 상기 이중결합 성분이 다작용성 이소시아네이트와의 예비반응에 의해 형성되는 예비 중합체로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제 1항 내지 22항 중 어느 한항에 있어서, 상기 최소 일부의 폴리올은 중합체-개질된 폴리올인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 18항, 또는 어떠한 종속항에 있어서, 상기 유기 과산화물은 120 내지 250℃의 온도범위에서 약 15분 내지 5초의 반감기를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제 18항 또는 종속항 중 어느 한항에 있어서, 유기 과산화물은 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 디알실퍼옥사이드, 과산, 케톤퍼옥사이드 및 에피디옥사이드의 그룹으로부터 선택되는 반응 개시제로서 포함되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제 1항 내지 20항 중 어느 한항에 있어서, 상기 발포 PU 바디는 전리 방사선의 작용하에서 라디칼 개시된 가교에 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제 26항에 있어서, 상기 전리 방사선은 e-빔 방사선인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제 1항 내지 27항 중 어느 한항에 있어서, 이산화탄소 가스를 추가의 발포제로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제 1항 내지 28항 중 어느 한항에 있어서, 상기 발포는 대기압 이상 또는 이하의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제 1항 내지 29항 중 어느 한항에 있어서, 상기 필수성분을 독립적으로 공급하고 혼합기 또는 믹싱헤드에서 혼합한 다음 바람직하게는 동시 형성과 함께 발포되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제 1항 내지 30항 중 어느 한항에 있어서, 폴리우레탄 폼의 상업적인 스케일 제조를 위해, 특히 PU 폼 슬라브 스톱 또는 성형부품의 상업적 제조를 위한 방법.

청구항 32

동시에 발생하는 이중결합 성분의 중첩가 및 라디칼 유도된 가교 반응에 의해 제조되는 균질한 매트릭스를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 이중결합 성분으로부터 제조되는 고-로드 베어링 폴리우레탄 폼.

청구항 33

제 32항에 있어서, 주어진 밀도 및 셀수는 통상의 비교 배합물의 폼에 비해 10%이상, 바람직하게는 15% 이상의 경도 및/또는 로드-베어링 용량을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼.

청구항 34

제 32 또는 33항에 있어서, 하기 특징 중 적어도 하나를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼:

- 전체밀도 5 내지 120kg/m³;
- 셀 수 10 내지 120ppi;
- 압축경도 5kPa 이상, 바람직하게는 15kPa 이상, 특히 20kPa 이상 (40%의 변형시 EN ISO 3386-1에 따라 측정);
- 최소 우세한 오픈셀.

청구항 35

제 1항 내지 31항 중 어느 한항에 따른 방법으로 얻어지는 폴리우레탄 폼.

청구항 36

포장 적용, 단열재 및/또는 방음재용, 디스플레이, 필터, 좌석 및 침대의 제조용, 대부분 상이한 상업적용, 및/또는 운송목적, 특히 자동차 바퀴 및 빌딩 및 구조물에 적용하기 위한 복합재료로서, 제 32항 내지 35항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 폼의 용도.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 폴리우레탄 폼(PU)에 관한 것이다. 가요성(flexible) 오픈-셀 PU 폼의 제조방법은 이 기술분야에 알려져 있으며, 예를 들어, Polyurethane Handbook (Dr. Guenter Oertel저, Hanser 출판)의 161~233 페이지에 기술되어 있다.

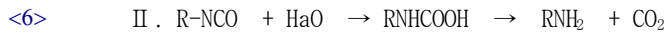
배경기술

<2> 통상적으로, 가요성 PU 폼은 NCO와 OH기의 부가반응에 의해 우레탄 결합을 형성하도록, 폴리올과 다작용성 이소시아네이트를 반응시켜 제조될 수 있으며, 폴리우레탄은 이소시아네이트와 물의 반응에 의하여 동일계에서 생성된 이산화탄소로 발포된다. 이러한 통상적인 방법은 이른바 '원샷(one-shot)'공정으로 수행될 수 있으며, 이에 따라, 상기 폴리올, 이소시아네이트 및 물을 함께 혼합하여 동일 단계에서 폴리우레탄이 생성되고 발포된다.

<3> 이소시아네이트와 폴리올의 반응으로 첨가반응에 의해 우레탄 결합이 형성된다.



<5> 이소시아네이트는 물과 반응하여 아민과 이산화탄소를 생성한다.



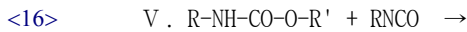
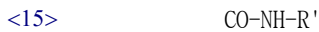
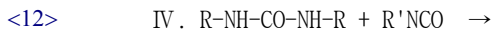
<7> 아민을 이소시아네이트와 반응시켜 우레아 결합이 형성된다.



<9> NCO, OH, H₂O의 상호작용으로 동시에 발생하는 상기 반응 I, II, III의 결과로서 우레아 결합이 도입된 PU 사슬이 얻어진다.

<10> 일반적으로 가요성 PU 폼은 폴리우레탄에 의해 결합된 긴 가요성 폴리올 사슬로 구성된 부분 및 우레아 및 우레탄 결합 중 NH 및 카르보닐기와 같은 극성기 사이의 수소결합을 갖는 폴리우레아 방향족 경질부분으로 구성된 분획구조를 갖는다.

<11> 또한, 치환된 우레아(III에서 형성)는 나머지 이소시아네이트와 반응하여 뷰렛(IV)을 생성할 수 있으며, 우레탄은 나머지 이소시아네이트와 반응하여 알로파네이트(V)를 형성할 수 있다:



<20> 뷰렛과 알로파네이트의 형성으로 중합체 구조 중의 경질 부분 및 중합체 그물의 가교가 증가된다.

<21> 결과되는 폼의 물성은 폴리우레탄 사슬의 구조 및 사슬 사이의 결합에 의존한다.

<22> 보다 높은 수준의 폼 경도, 특히, 경질의 클로즈 셀 폼 제조를 위해, 예를 들어, 보다 짧은 폴리올을 사용하거나 및/또는 고 작용성 이소시아네이트를 포함하여 폴리우레탄의 사슬을 수행한다. 또한 라디칼 가교제로서 불포화 화합물을 도입시키는 것이 알려져 있다.

<23> 대부분의 적용에 있어서, 안정하고 경질인, 즉, 고 로드 베어링 성(load bearing property)을 갖는 오픈-셀 PU 폼이 바람직하다.

<24> 앞서 냉-경화 폼(cold-cure foam)이라 하는 이른바, 고탄성(HR') PU 폼은 연질 PU 폼의 종류에 속하며, '표준' 또는 '통상적인' 폼과 비교하여 높은 지지인자(support factor)와 탄성에 의해 특징화 된다. 이러한 폼의 제조에 사용되는 출발물질과 배합의 선택은 Polyurethane Handbook(Dr. Guenter Oertel저, 예를 들어 182 페이지(제 1판), 198, 202 및 220 페이지(제 2판))에 개시된 바와 같이 폼의 물성을 크게 좌우한다.

<25> HR PU 폼 배합에 사용되는 출발물질 또는 출발물질의 조합은 표준 폼 배합에 사용되는 것과 다를 수 있으며, 이에 따라 HR은 PU 폼 분야와는 전혀 다른 독립적인 기술이 고려된다. 상기 제 2판의 202페이지 표 5.3을 참고 바란다.

<26> 일반적으로 HR 폼은 그 물성 및 화학적 구조 뿐만 아니라 그 구조적인 외형의 조합에 의해 정의된다. HR 폼은 다른 폴리우레탄 폼에 비하여 보다 불규칙적이고 임의적인 셀구조를 갖는다. 예를 들어, HR 폼의 일 정의는 65% 편향 대 25% 편향에서의 '압입하중치'(ILD) 비율(ASTM D-1564-64T)인, "SAG 인자"로 알려진 특징에 의한 것이다. 표준 폼은 약 1.7-2.2의 SAG 인자를 가지며, HR 폼은 약 2.2-3.2의 인자를 갖는다. HR 폼은 다른 물성에서 특징적인 차이를 가질 수 있다. 예를 들어, HR 폼은 표준 폼과 비교하여 보다 친수성일 수 있으며 보다 나은 약화성(fatigue)을 가질 수 있다. 참고문헌으로 언급된 핸드북을 참고 바란다.

<27> HR 폼은 원래 '반응성' 폴리에테르 폴리올과 보다 높은 또는 증가된 작용성의 이소시아네이트로부터 제조되었다. 일반적으로 상기 폴리올은 특정 수준의 1차 수산기 함량(상기 제 1판 Handbook의 182 페이지에 언급된 바와 같이 50% 이상을 의미함)을 갖는 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 폴리에테르 폴리올의 일

반적인 분자량 (4000 내지 6000) 보다 높았으며, 상기 이소시아네이트는 MDI(메틸렌 디페닐디이소시아네이트), 또는 MDI 및 TDI(톨루엔 디이소시아네이트)의 혼합물 또는 예비 중합체 TDI이었으며, 단 TDI 단독은 제외되었다 (상기 제 2판 Handbook 220페이지, Cold Cure Moulding를 참고 바란다). 이어서(221 페이지), 중합체 개질된 폴리올(중합체 폴리올로 알려짐)이라 하는, 새로운 계열의 폴리올은 분자량 약 4000 내지 5000이며 1차 수산화기 함량이 70%를 초과하는 특정한 폴리에테르 폴리올을 기초로 하여 개발되었다. 이들은 상이한 이소시아네이트와 함께, 주로 순수한 TDI의 사용은 제외하고, 선택된 가교제, 촉매 및 새로운 종류의 HR 실리콘과 함께 새로운 세대의 HR 폼 제조에 사용되었다.

- <28> 이러한 새로운 계열의 HR 폼은 원래의 방법을 사용하여 얻어지는 것과 유사한 성질을 가지나, 로드 베어링(load bearing)을 포함하는 그 물성은 광범위하게 변화될 수 있다. 새로운 폼의 공정 안정성은 크게 증가되었으며 이는 혼합된 또는 삼량화된(trimerised) 이소시아네이트를 사용하는 종래와 비교하여 상업적으로 보다 이용가능한 TDI를 사용한 폼의 제조를 가능하게 하였다.
- <29> 중합체 개질된 폴리올은 베이스 폴리올 내에 중합성 여과 물질을 함유한다. 상기 여과 물질은 베이스 폴리올 내에 분산된 비활성 여과 물질 또는 최소 부분적으로 베이스 폴리올과의 공중합체로서 도입될 수 있다. 예시적인 여과물질은 공중합된 아크릴로니트릴 스티렌 중합체 폴리올, 디이소시아네이트와 디아민의 반응 생성물("PHD" 폴리올) 및 디이소시아네이트와 아민알콜의 중첩가 생성물("PIPA" 폴리올)이다.
- <30> 중합체 개질된 폴리올은 또한 보다 높은 로드 베어링 성질을 갖는 폼을 제공하는 표준 폼의 배합에 사용된다.
- <31> 예를 들어, 미국특허 제 4,950,694호에 개시된 바와 같이, 오픈-셀 저밀 폼의 추가적인 발포제로서 작용하는, 상대적으로 과량의 물 반응으로 인해 특히 대량의 제조 환경을 조절하는 것이 어려우며 이로 인해 상대적으로 연질의 폼이 결과됨이 잘 알려져 있다. 이는 공중합된 폴리올 또는 폴리우레아로 채워진 폴리올과 같이 특정한 폴리올을 과량으로 사용하는 경우에 발생할 수 있다. 또한, 발포제를 공급하기 위해 과량의 물을 사용하게 되면, 때때로 반응이 매우 발열성이 되기 때문에 이소시아네이트 인덱스가 독단적으로 올라가고 이것이 폼의 정도에 영향을 미치게 되며, 따라서 폼 물질이 미숙하고, 산화 분해되거나 또는 '그을은' 즉, 변색된 물질이 결과된다.
- <32> 이러한 견지에 있어서, 과량의 비조절된 발열반응은 화재 발생 위험으로 인해 대량 스케일로 제조하는 것을 피해야 하나, '백색'의 PU 폼 (즉, 그 단면이 육안으로 균일하게 같거나 또는 다른 변색을 보이지 않으며, 본 명세서에서 실질적으로 변색이-없는 폼이라 칭함)이 요구되는 경우에는 상대적으로 낮은 수준의 산화분해가 바람직하지 않을 수 있다. 상기 용어 '백색'은 편의상 폼이 황색의 착색을 갖는 경우에도 사용된다.
- <33> 중첩가 폴리우레탄 반응을 위한 반응물 뿐만 아니라, 폴리우레탄 매트릭스의 안정성을 강화하고 증가시키기 위한 추가의 가교 생성을 목적으로, 불포화 화합물을 포함되는 것이 보다 주목할 만하다. 오픈셀 폼의 안정성 및 높은 로드 베어링 성질을 얻는 것이 과제이며, 특히, 일반적으로 가교를 촉진하면서, 연화 및/또는 그을음을 증가시키는 라디칼을 제거하거나 최소화하고자 한다.
- <34> PU 물질의 제조시 가교의 강화와 관련하여, 다음의 반응성 이중결합을 갖는 아크릴산 VI의 유도체를 사용함이 알려져 있다:
- <35> VI. $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOH}$
- <36> EP 262488B호에서는 OH 대 NCO 비율을 약 1:1로 하여 하이드록실(메트)아크릴레이트와 이소시아네이트의 반응에 의해 제조되는 PU 여과 물질을 개시하고 있으며, 이때 상기 물질은 반응성 이중결합을 가지며 용매로 추출되지 않는다. 결과 PU 물질은 고형 파우더의 형태로 사용되며, 이는 SiO_2 와 혼합될 수 있으며, 라디칼 경화되어 치과 의술에서 유용한 경질의 투명한 고체로 얻어질 수 있다.
- <37> EP 1 129121 B호에서는 또한 이소시아네이트와 하이드록실(메트)아크릴레이트를 반응시켜 라디칼 경화가능한, 반응성 PU 물질을 개시하고 있으며, 이는 반응성 이중결합을 가지며 용매에 추출되지 않는다. 여기서, 상기 물질은 파우더가 아닌 성형 바디(moulded body)로 형성되며, 형성된 바디는 연속적으로 가열 및/또는 블루 또는 UV 광선에 노출시켜 라디칼 경화된다.
- <38> 상기 형성된 바디는 공기 투과성 폼으로 생성될 수 있다. 미국특허 제 6,699,916호 및 제 6,803,390호에서는 이소시아네이트와 폴리작용성 (메트)아크릴레이트를 반응시켜 예비 중합체를 형성하는 PU 폼의 제조를 개시하고 있다. 그 다음 상기 예비 중합체는 폴리올 및 폼 형성 성분과 반응될 수 있다. 이에 따라 가교된 클로즈 셀 경

성품이 결과된다.

- <39> US 2004/0102538A (EP 1370597A)호에서는 (메트)아크릴레이트 폴리올의 존재하에서 폴리이소시아네이트와 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올의 반응에 의한 가요성 PU 폼의 제조를 개시하고 있다.
- <40> 미국특허 제 4,250,005호에서는, 아크릴레이트 가교 촉진제의 존재하에서, 폴리에스테르 폴리올 또는 저분자량의 폴리에테르 폴리올(1500 이하)과 유기 이소시아네이트 및 폼 형성 성분의 반응에 의한 PU 폼의 제조를 개시하고 있다. 결과된 폼을 전리 방사선에 적용하여 폼의 성질을 개질시킨다.
- <41> 특히, DE 3127945 A-1호에서는 그 주어진 실시예에서 소량의 하이드록시메타아크릴레이트 화합물의 존재하에서 고반응성 폴리올과 TDI 및 MDI 이소시아네이트의 혼합물의 반응으로 폼을 제조하고, 후속적으로 에너지 빔으로 처리하여 그 성질을 개질시킴을 기술하고 있다. 상기 성분은 비-중합체 개질된 폴리올 시스템으로 매우 연질의 HR 폼을 제조하는데 사용되는 것이다.
- <42> 본 발명에 따라서, 폴리올, 이소시아네이트 및 아크릴레이트와 같은 반응성 이중 결합 성분의 혼합물로부터 조절된 라디칼-개시 가교에 의해, 이로온 물성을 갖는 오픈-셀 PU 폼이 제조될 수 있음을 발견하였다.
- <43> 특히, 안정하고, 높은 로드 베어링 성질을 가지며, 실질적으로 변색이 없는 오픈셀 폼의 제조가 가능함을 발견하였다.
- <44> 이러한 폼은 예를 들어, 가구 의자 쿠션에 사용되는, 탄력적인 가요성 폼, 또는 가요성 오픈-셀 구조를 가지나, 예를 들어, 대시보드 등과 같이 승용차 탑승부 내에 장식용 구조부품으로 사용되는 형태가 얻어지기에 충분한 경성을 갖는 반-경성 폼일 수 있다.
- <45> 또한 본 발명은 오픈-셀 경성폼의 제조가 가능하며, 또한 클로즈 셀(closed cell) 경성 폼의 제조에 이롭게 적용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <46> 본 발명의 일 견지에 따라서, 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트, 분자량이 1500 이상인 폴리에테르 폴리올이 전부이거나 또는 우세한 최소 하나의 폴리올, 및 폼-형성 성분이 최소 하나의 반응성 이중 결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 발포 PU 바디를 제조하며, 상기 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트는 실질적으로 MDI로 구성되거나 또는 이를 포함하지 않고, 상기 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분과 함께 라디칼 개시된 가교에 적용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법이 제공된다.
- <47> 따라서, 상기 반응은 실질적으로 또는 전체적으로 MDI의 부재하에서 수행될 수 있다. 단일 폴리에테르 폴리올이 사용되거나 또는 폴리에테르 폴리올이 사용될 수 있다. 바람직하게, 사용되는 전체 폴리올, 즉, 상기 이중결합 성분이 아닌 이소시아네이트와 반응되는 폴리올은 분자량 또는 평균 분자량이 1500 이상인 폴리에테르 폴리올이 전부이거나 또는 우세한 것이다.
- <48> 상기 개시된 바와 같이, 상기 폼은 HR 종류이거나 아닐 수 있다.
- <49> 본 발명의 제 2견지에 따라서, 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트, 분자량이 1500 이상인 폴리에테르 폴리올이 전부이거나 우세한 하나 이상의 폴리올, 및 폼-형성 성분이 하나 이상의 반응성 이중 결합성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 발포 PU 바디를 제조하고, 상기 폼은 HR 폼이 아니며, 상기 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분과 라디칼-개시된 가교에 적용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법이 제공된다.
- <50> 본 발명의 방법에 사용되는 폴리올은, 본 명세서에 개시된 바와 같이, 상기 폼이 HR폼으로 제조되는지에 상관없이 하나 이상의 중합체 개질된 폴리올로 구성되거나 또는 이를 포함할 수 있다.
- <51> 본 발명의 제 3견지에 따라서, 하나 이상의 다-작용성 이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및 폼-형성 성분이 하나 이상의 반응성 이중결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 발포 PU 폼으로 제조되며, 이때, 상기 폴리올은 하나 이상의 중합체 개질된 폴리올로 이루어지거나 또는 이를 포함하며, 상기 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분과 라디칼-개시된 가교에 적용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법이 제공된다.
- <52> 본 발명의 제 2 및 제 3견지에 따라서, 본 발명의 제1 견지에서와 같이, 바람직하게 상기 이소시아네이트는 실질적으로 MDI로 이루어지거나 또는 이를 포함하지 않는다.

- <53> 놀랍게도, 본 발명의 방법으로, 필연적으로 발생하는 변색으로 인한 문제없이 매우 우수한 물성을 갖는 안정한 PU 폼이 결과될 수 있다. 이는 특정한 세개의 성분(폴리올, 이소시아네이트, 반응성 이중 결합 성분) PU 폼 시스템에 적용되는 라디칼-개시된 가교 단계의 적용 결과이다.
- <54> 어떠한 특정한 메카니즘에 한정하는 것은 아니나, 라디칼-개시된 환경에서의 반응성 이중 결합 성분의 존재는 극성가교와는 반대로 탄소와 탄소의 이중결합을 이용하여 가교될 수 있고, 바람직한 압축경도가 얻어지며, 자유 라디칼 이용가능성을 완화시키면서 이에 따라 발열반응에 의한 그을음 또는 변색을 감소시키는 것으로 여겨진다. 상기 이중결합 성분은, 개시를 목적으로 특별히 첨가되는 물질이거나 또는 자연적으로 소량 존재하는 물질 예를 들어, 원료물질 폴리올에 존재하는 물질일 수 있는, 과산화물과 같은 라디칼 개시물질과 반응되어 유리 라디칼 활성을 완화시킬 수 있다. 개시제와의 보호반응을 위한 이중결합 성분의 요구량은 상응하여 변화될 것이다.
- <55> 즉, 특정한 '필수(basic)' PU 폼-형성 성분(즉, 상기 이소시아네이트, 폴리올 및 폼-발포 성분)의 사용, 상기 이중결합성분 첨가 및 라디칼 개시 단계의 적용으로 만족스러운 '백색' PU 폼을 대량 스케일의 제조환경에서도 제조 가능하며, 이는 본질적으로 동일한 필수 성분을 단독으로 사용하는 경우(즉, 이중결합 성분 및 라디칼 개시 단계없이)에 비하여 보다 어려운 것이다.
- <56> 경도는 이하 기술되는 바와 같이, 대략 10% 이상 정도도 증가될 수 있다. 실제 경도는 조건에 따라 좌우되며 사용되는 필수 성분 및 다른 매개변수에 따라 결정될 것이다.
- <57> 상기 언급된 바와 같이, 통상적인 PU 폼 시스템에서 이소시아네이트 인덱스(index)를 증가시켜(폴리올에 따라 요구되는 것에 비해 과량의 화학량론) 경도를 증가시킬 수 있으나, 이는 그을음이 증가되는 위험이 있다. 본 발명에 따라서, 경도는 이소시아네이트 인덱스와 유사하게 증가되지 않으면서 증가될 수 있으며, 이에 따라 그을음이 보다 쉽게 완화되거나 회피될 수 있다.
- <58> 단지 예로서, 5kPa이상의 압축경도를 갖는 안정한, 오픈-셀 PU 폼이 20 내지 25kg/m³ 이하의 저밀도로 쉽게 얻어질 수 있다.
- <59> 본 발명의 제 4건지에 따라서, 하나 이상의 다-작용성 이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및 폼-형성 성분을 포함하는 필수 성분이 하나 이상의 반응성 이중결합 성분의 존재하에서 중첨가 및 폼-형성 반응을 거쳐, 안정한 오픈셀의, 실질적으로 변색이 없는 발포 PU 바디가 제조되며, 이때, 상기 오픈-셀의, 실질적으로 변색이 없는 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분과 함께 라디칼-개시된 가교에 적용되며, 상기 이중결합 성분을 첨가하지 않은 비교 필수성분을 사용하여 발포된 안정한, 오픈 셀의 실질적으로 변색이 없는, 비교 PU폼의 경도와 비교하여 10% 이상의 압축경도가 얻어지는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법이 제공된다. 상기 비교 필수성분이란, 본질적으로 동일한 필수성분, 즉, 동일한 폴리올, 이소시아네이트 및 주요 폼-형성성분을 의미하나, 상기 이중결합 성분의 부재하에서 적합하도록 어떠한 촉매 또는 다른 첨가제가 변화 가능하다.
- <60> 일반적으로 상기 이중결합 성분을 낮은 수준으로 사용하는 경우에, 저밀폼의 제조를 위해 상대적으로 높은 수준의 물을 사용하는 경우 그을음을 방지할 수 있다는 점에서, 예상치 못한 이로온 효과가 얻어질 수 있다. 실질적으로 휘발성 폼 성분(이소시아네이트와의 반응에 비해 증발성이며, 냉각효과를 가짐)없이 높은 수준의 물이 사용되는 경우에 그을음이 심각한 문제이다.
- <61> 상기된 본 발명의 다양한 건지에 따라서, 25kg/m³, 특히 22 또는 20kg/m³ 이하의 저밀 폼의 제조에 있어서, 4부 이상의 물 성분 함량과 함께, 실질적으로 휘발성 폼 성분 없이, 상기 이중결합 성분 0.1~10부, 바람직하게는 0.1~5부, 특히 약 3부를 사용하여 실질적으로 그을음이 없는 우수한 물성을 갖는 저밀폼을 제조할 수 있다. 모든 부(part)는 폴리올 100중량부에 대한 것이다.
- <62> 본 발명의 제 5건지에 있어서, 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및 물을 포함하는 폼 형성 성분(실질적으로 어떠한 휘발성 폼 형성 성분의 부재하에서)을 포함하는 필수성분이 하나 이상의 반응성 이중 결합 성분의 존재하에서 중첨가 및 폼-형성 반응을 거쳐, 안정한 오픈-셀의 실질적으로 변색이 없는 발포 PU 바디가 제조되며, 상기 오픈-셀의 실질적으로 변색이 없는 발포 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분의 라디칼-개시된 가교에 적용되며, 이때, 상기 이중결합 성분은 0.1 내지 10부, 바람직하게는 0.1 내지 5부, 특히 약 3부가 사용되며, 상기 물은 4 부 이상으로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법이 제공된다.
- <63> 본 발명의 제 4 및 제 5건지는 본 발명의 상기된 건지의 어떠한 또는 모든 특징과 결합될 수 있으며, 따라서

MDI, 1500 이상의 MW를 갖는 폴리에테르 폴리올, 중합체 개질된 폴리올을 사용하거나 또는 사용하지 않을 수 있으며, 적합하게는 HR 폼이거나 또는 아닐 수 있다. 바람직하게는 MDI는 사용되지 않는다.

- <64> 바람직하게, 상기 중합체 개질된 폴리올은 폴리에테르 폴리올이 전부이거나 또는 우세한 베이스 폴리올을 갖는다. 또한 바람직하게, 상기 이소시아네이트는 실질적으로 MDI로 구성되거나 또는 이를 포함하지 않는다.
- <65> 일 구현에 있어서, 상기 라디칼-개시된 가교는 상기 중첩가 및 폼-형성 반응에 이어 후속적으로 적용되며, 이는 발포 PU 바디의 형성 이후에 어떠한 편리한 시간 또는 어떠한 편리한 때에 가능하다.
- <66> 다른 구현에 있어서, 상기 라디칼-개시된 가교는 상기 중첩가 및 폼-형성 반응과 동시에 일어난다.
- <67> 본 발명의 제 6견지에 따라서, 하나 이상의 다-작용성 폴리이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및 폼-형성 성분이 반응성 이중결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 발포 PU 바디로 제조되며, 상기 PU 바디는 상기 반응성 이중결합 성분과 라디칼-개시된 가교에 적용되며, 이는 상기 중첩가 및 폼-형성 반응과 동시에 일어나는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법이 제공된다. 이러한 본 발명의 견지는 본 발명의 상기된 견지의 특징과 적합하게 조합될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 상기 폴리올은 폴리에테르 폴리올을 포함할 수 있으며, 중합체 개질된 폴리올 비 MDI 고탄력 시스템에서 사용될 수 있다. 그러나, 예를 들어, 비 HR 폴리에스테르 폴리올 시스템을 포함하는 다른 성분, 배합 및 시스템이 또한 사용될 수 있다.
- <68> 상기된 본 발명의 어떠한 견지에 있어서, 상기 라디칼 개시된 가교는 라디칼 개시제의 존재하에서 적용될 수 있으며, 이는 과산화물일 수 있다. 이는 특히, 상기된 바와 같이 라디칼 개시된 가교가 동시에 일어나는 경우에 유용하다. 그러나, 가교반응이 후속적으로 개시되는 경우에는, 중첩가 및 폼-형성 공정 도중에 개시제가 존재하여도 안정성이 얻어지고 라디칼-개시 가교반응이 연기될 수 있는 한, 라디칼 개시제의 첨가가 가능하다.
- <69> 본 발명의 제 7견지에 따라서, 하나 이상의 다-작용성 폴리이소시아네이트, 하나 이상의 폴리올 및 폼-형성 성분이 반응성 이중 결합 성분의 존재하에서 중첩가 및 폼-형성 반응을 거쳐 발포 PU 바디로 제조되며, 상기 PU 바디를 라디칼 개시제의 존재하에서 상기 반응성 이중결합 성분과 함께 라디칼-개시된 가교에 적용시키는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 이러한 견지는 상기된 본 발명의 견지와 적합하게 조합될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 상기 폴리올은 폴리에테르 폴리올을 포함할 수 있으며, 중합체 개질된 폴리올 비 MDI 고탄력 시스템에 사용될 수 있다. 그러나, 다른 성분, 배합 및 시스템 예를 들어, 비 HR 폴리에스테르 폴리올 시스템이 사용될 수 있다.
- <70> 본 발명의 상기된 견지 중 라디칼 개시 단계와 관련하여, 이는 발포 PU 바디의 가교에 영향을 미치는 이중결합의 반응성을 증가시키거나 또는 반응하도록, 상기 이중결합성분을 개질하여 수행된다. 이는 라디칼 개시제 및/또는 파괴 또는 개질 에너지에 의한 이중 결합에 작용한 결과로서 수행될 수 있다.
- <71> 이러한 에너지는: 열, 가시 또는 근-가시 스펙트럼(예를 들어, UV) 범위에서의 전리 방사선, 고에너지 전리 방사선 중 어떠한 하나 이상으로 구성될 수 있다.
- <72> 특히 바람직한 구현에 있어서 고 에너지 전리 방사선이 단독으로 또는 열 및/또는 라디칼 개시제의 존재하에서 조합되어 사용된다. 이러한 방사선은 이 분야에 공지된 것이며, 전리 방사선의 어떠한 적합한 미립자 또는 파동으로 구성될 수 있다. 참고문헌인 미국 특허 제 4,250,005호에서는 이러한 방사선, 예를 들어, 감마 방사선을 기술하고 있다. 특히 바람직한 방사선은 전자빔(E-빔) 방사선이다. E-빔 방사선은 강력한 빔 촉진기에 의해 발생하는 고 에너지 전자로 구성된다. 상기 전자는 분자에 충격을 가하고, 가교를 개시하고 유지하는 고-에너지 분자 상태로 이동되어, 얻기 어려운 수준의 기계적 성질이 결과될 수 있다.
- <73> 바람직하게 상기 필수 PU 성분(상기 정의된 바와 같음)은, 라디칼 형성을 위해 충분한 발열을 생성함과 동시에 이중결합 성분의 조절된 항산화성, 반그을음 효과를 나타내는 농도 및/또는 양으로 사용된다. 반응의 정도 및/또는 속도 및/또는 라디칼 가교의 범위를 조절하기 위해, 이는 반응성 이중결합을 갖는 성분의 농도가 조절될 수 있고, 의도하는 조절 작용을 목적으로 특별히 조절하거나 고정됨을 의미한다.
- <74> 상기 제조된 폼의 정도 및/또는 로드-베어링 용량을 조절하기 위해, 반응성 이중결합을 갖는 성분의 농도를 변화시킬 수 있으며, 이는 곧 의도하는 조절 작용을 목적으로 특별히 조절되거나 고정됨을 의미한다.
- <75> 제조되는 폼의 산화 분해를 방지하기 위하여, 상기 반응성 이중결합을 갖는 성분의 농도를 의도하는 보호 작용의 목적으로 특별히 조절하거나 고정됨을 의미한다.
- <76> 상기 언급된 바와 같이, 유기 과산화물일 수 있는 하나 이상의 라디칼-형성제를 필수성분의 혼합물에 첨가하는

경우, 반응성 이중 결합을 갖는 성분의 농도는 첨가되는 라디칼-형성제 및/또는 하나 이상의 라디칼-트래핑 물질의 농도로 조절될 수 있으며, 특히 하나 이상의 항산화제가 필수 성분의 혼합물에 첨가될 수 있다.

- <77> 상기된 견지의 본 발명은 다음 성분을, 전체 중합체 함량(즉, a) + b))에 대한 php 비율 (100 중량부 당 부)로 사용하여 수행될 수 있다:
- <78> a) 2이상, 바람직하게는 2 내지 5의 작용성을 갖는 OH기 함유 폴리에테르 및/또는 폴리에스테르 폴리올을 최대 99php, 특히 최대 95 또는 97php;
- <79> b) 반응성 이중결합, 특히 이하 개시되는 바와 같이 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트-기초 중합체를 갖는 하나 이상의 중합체를 최대 99 (특히 0.1 또는 1, 바람직하게는 3) php;
- <80> c) 2이상, 바람직하게는 2 내지 5의 NCO 작용성을 갖는 이소시아네이트;
- <81> d) 발포제로서 물을 0.5 내지 20, 특히 2 내지 12php;
- <82> e) 필요에 따라, 하나 이상의 라디칼 개시제 또는 라디칼-형성제, 바람직하게는 유기 과산화물을 0.05 내지 5php;
- <83> f) 어떠한 촉매; 및
- <84> g) 어떠한 다른 보조제.
- <85> 이소시아네이트와 물의 양을 서로 조절하고, 계산된 OH:NCO 인덱스가 50~130, 바람직하게 70~120, 특히 85~120 이 결과되도록 일반적으로 선택되며, 인덱스 100은 OH 및 NCO기의 화학량론적 비율을 나타내며, 인덱스 90은 OH기에 대한 NCO기의 부족분, 그리고 인덱스 110은 그 초과분을 나타낸다 (인덱스 = NCO기에 의한 OH기의 포화율).
- <86> 바람직하게, 상기 성분의 혼합물은 수산기를 함유하는 반응성 이중결합을 갖는 중합체, 특히 수산기를 함유하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체를 포함하며, 아민기와 같은 이소시아네이트에 반응성인 다른 기가 수산기에 대해 추가적으로 또는 선택적으로 존재할 수 있다. 따라서, 이러한 성분은, 이중결합과의 반응으로 폴리우레탄 사슬과 탄소 대 탄소 결합을 형성하는 라디칼 가교제로서 작용할 뿐만 아니라, 또한 우레탄 및/또는 다른 결합을 통해 중합성 사슬을 형성하는 이소시아네이트기와 반응한다.
- <87> 이소시아네이트와 반응할 수 있는 이중결합 성분을 사용함으로써, 이러한 성분은 폼 PU 바디가 형성됨에 따라 폴리우레탄 매트릭스 내에 도입될 수 있다. 이에 따라 상기 이중 결합 성분은 활성 비-휘발성(fugative) 그을음 방지 첨가제로서 함유된다.
- <88> 본 발명의 방법은, 예비 중합체 즉, 폴리올 및/또는 반응성 이중결합 성분과 다-작용성 이소시아네이트(폼-형성 반응에 사용되는 이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있음)의 반응으로 제 1단계에서 제조되는 중합성 물질을 사용하여 수산기 또는 이소시아네이트 종결된(terminated) 예비중합체를 얻고, 이를 제 2단계에서 폴리올 및/또는 반응성 이중결합 성분 및/또는 다작용성 이소시아네이트와 추가로 반응시켜 수행될 수 있다. 상기 단계들은 두 단계 동안 동일하거나 상이한 폴리올, 반응성 이중결합 성분 및 다작용성 이소시아네이트가 사용될 수 있다. 특히, 상기된 성분 a) 및 b)의 어떠한 조합으로 이소시아네이트 c)와 예비 반응될 수 있다. 예비 중합체의 사용은 폴리우레탄 폼 제조를 촉진하고 및/또는 폼의 물성을 개질하는 것으로, 폴리우레탄 분야에 잘 알려진 것이다.
- <89> 또한, 사용되는 폴리올은 HR 폼(상기된 바와 같이, 이른바 '고탄성' 또는 '고강화(high comfort)' 폼)의 제조에 잘 알려져 있는 것과 같이 중합체 개질된 폴리올을 포함할 수 있다. 이러한 폴리올은 추가의 중합성 물질을 화학적 또는 물리적으로 포함하여 개질된다. 본 발명은 증가된 경도를 갖는 HR 폼의 배합물을 허용한다.
- <90> 추가의 구현에 있어서, 상기 유기 과산화물은 120 내지 250°C의 온도 범위에서 약 15분 내지 5초의 반감기를 갖는다.
- <91> 상기 유기 과산화물은 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드, 과산, 케톤퍼옥사이드 및 에피디옥사이드로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. Trigonox 101(상표명 AKZO Nobel) 또는 Peroxan HX(상표명 Pergan)과 같은 디알킬 퍼옥사이드, 즉, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산 또는 디큐밀퍼옥사이드(Peroxan DC)가 상대적으로 고온 안정성으로 인해 특히 적합하다.
- <92> 이산화탄소 액체 또는 가스(또는 다른 물질)이 추가의 발포제로서 사용될 수 있다.

- <93> 추가적인 구현에 있어서, 발포는 대기압 이하 또는 이상의 압력에서 수행될 수 있다.
- <94> 추가의 구현에 있어서, 상기 성분은 독립적으로 공급되고, 혼합기 또는 믹싱헤드에서 혼합된 다음, 발포되며, 바람직하게는 혼합과 동시에 발포된다.
- <95> 특히, 본 발명은 상업적인 스케일로 PU 폼을 제조하기에 적합한 방법에 관한 것이며, 특히, PU 폼 슬라브 스톡 (slab stocks)의 상업적 제조에 적합하다.
- <96> 본 발명에 따라서, 주어진 밀도 및 셀수의 경우에, 이하 개시되는 동일한 또는 비교 배합물의 통상적인 폼에 비해 10%이상, 바람직하게는 15% 이상의 경도 및/또는 로드-베어링 용량을 갖는, 단일-말단의 안정화된, 가교 폴리우레탄 폼의 제조가 가능하다.
- <97> 예로서, 본 발명은 다음 특성 중 적어도 하나를 갖는, PU 폼을 제공할 수 있다:
- <98> 전체밀도 5 내지 120kg/m³;
- <99> 셀수 10 내지 120ppi;
- <100> 5kPa 이상, 바람직하게는 15kPa 이상, 특히 20kPa 이상의 압축경도 (40%의 변형시 EN ISO 3386-1에 따라 측정);
- <101> 본 발명에 따르지 않은, 동등(equivalent) 배합물에 비해 가능한 10% 이상의 경도 증가.
- <102> 높은 물함량으로 제조되며, 그을리지 않는, 대체 또는 추가의 저밀폼.
- <103> 전체적으로 또는 우세한 오픈셀.
- <104> 또한, 본 발명의 방법으로 클로즈-셀(closed-cell) 폼의 제조가 가능하다.
- <105> 본 발명에 따른 PU 폼은 예를 들어, 포장적용, 단열재 및/또는 방음재, 디스플레이, 필터, 의자 및 침대 제조용, 다른 상이한 상업적용 및/또는 운송 목적용, 특히 자동차 바퀴, 빌딩 및 구조물에 적용하기 위한 복합 재료로서 사용될 수 있다.
- <106> 본 발명에 따라 제조되는 PU 폼은 일반적으로 가요성 폼이나; 또한 경성폼의 제조가 가능하다.
- <107> 본 발명의 일견지에 따라서 독립적으로 수행되거나 동시에 수행되는 두개의 가교반응으로부터 새로운 종류의 PU 폼이 결과된다. 일 반응, 중점가 반응(폴리우레탄 반응)은 통상적인 폴리우레탄 화학반응을 기초로 하며, 제 2 반응은 이중 결합의 라디칼-유도된 가교를 기초로 한 것이다. 이러한 두개의 반응은 폼의 팽창 도중에 일 조차으로 수행되며, 동일하거나 또는 최소 하나의 비교 배합물에 따라, 통상적인 폴리우레탄 및 라디칼 가교의 연속적인 시퀀스로 제조되는 폼과 비교하여 경도 및 로드-베어링 용량이 상당히 증가된, 특징적 프로파일이 결과된다.
- <108> 동시에 발생하는 두 개의 화학반응은 폼이 미숙하고(immature), 산화성 분해가 예상되기 때문에 통상적인 이론과는 반대되는 것이다. 불안정한 색상, 기계적 특성의 손상 및 높은 발열 반응으로 인한 자연 발화와 같은 현상이 예상된다(예를 들어, Polyurethane Handbook(Dr. Guenter Oertel 저, Hanser 출판)의 단락 3,4,8, 104 페이지 및 단락 5,1,1, 169 페이지를 참고 바란다).
- <109> 그러나, 본 발명에 따라서, 이러한 현상을 조절하고 완화하는 것이 가능한 것으로 증명되었으며, 단지 질량작용의 법칙 및 열전달 현상이 실험실 스케일 이상의 범위, 즉, 상당히 대량 스케일, 특히 상업적 스케일, 보다 특별하게는, 폼 슬라브 스톡(foam slab stock)에 중요한 역할을 하기 때문이다. 반응 도중에 화학 결합을 제공하거나 또는 라디칼을 중성화 또는 무해하게 하는, 동일하거나 다른 이중결합 성분 및 어떠한 추가의 또는 선택적인 항산화제의 추가 부분 촉진에 있어서, 그 분해작용이 시작되기 전에, 필요에 따라 필수 성분: 폴리올, 이소시아네이트 및 이중결합 성분과 함께 첨가제로서 포함될 수 있다.
- <110> 이러한 방법은 라디칼 가교를 목적으로 발열 폴리우레탄 반응의 과정에서 자발적으로 생성될 수 있는 어떠한 라디칼의 계획적이고 조절된 사용이 가능할 뿐만 아니라, 공정에서 전체 발포 형성 시스템을 위험하게 하지 않으면서, 반응의 속도를 증가시키기 위해 또는 보다 집중적인 라디칼 가교를 위한 목적으로 유기 과산화물과 같은 추가의 라디칼 형성제가 허용된다. 반응성분 특히, 이소시아네이트 및 폴리올에 대한 이중결합 성분의 농도 및 어떠한 추가의 라디칼-형성제 및/또는 라디칼-트래핑 물질 또는 항산화제를 서로 조절함으로써, 상이된 종래기술의 단점 및 불리함을 성공적으로 극복할 수 있을 뿐 아니라, 특히, 새로운 세대의 이른바 "고-로드 베어링"

폼을 제조할 수 있다. 새로운 세대의 폼은 순차적인 가교와 비교하여 상이한 3차원 구조이며 동일물 또는 비교 배합물(상기된)의 통상적인 폼 보다 10% 이상, 바람직하게는 15% 이상, 때때로 20% 이상의 경도 및/또는 로드 베어링 용량을 갖는 것으로 구별된다.

- <111> 또한, 본 발명에 따른 방법은 통상적인 방법의 수단에 비해 보다 쉽고, 빠르며 보다 저비용으로 저-밀 PU 폼을 제조하는데 적합할 뿐 아니라, 보다 효과적으로 반-경성 내지 경성 등급으로 폼을 제조하기에 적합하다. 언급된 바와 같이, 주어진 밀도에서, 기술적 문헌에 개시된 것보다 상당히 경성이거나, 고 로드 베어링 폼을 생성하는 것이 또한 가능하다.
- <112> 이러한 새로운 세대의 PU 폼의 중요한 요인은 특히:
 - <113> - 선택된 원료 물질의 사용, 적합한 작용성 및 PU 폼의 제조를 위한 반응성,
 - <114> - 원료 물질, 반응성 이중결합을 갖는 분자의 사용,
 - <115> - 어떠한 라디칼-발생 및/또는 라디칼-트래핑 첨가제, 특히 항산화 첨가제.
- <116> 충분히 고발열성인 폴리우레탄 반응 및/또는 추가로 첨가되거나 활성화되는 원위치(in-situ) 라디칼-형성 물질의 활성을 통해, 라디칼의 생성이 증가되고 따라서 폴리우레탄 반응과 동시에 수행되는 라디칼 유도되는 이중결합 반응을 통해 가교가 증가된다.
- <117> 필연적인 또는 이로움에 있어서, 본 발명에 따른 방법은 속도가 증가될 수 있거나, 필수 성분의 혼합물에 라디칼-발생 물질("라디칼-형성제")을 첨가하여, 특히 과산화물을 첨가하여 라디칼 가교를 증대할 수 있다. 적합한 과산화물은, 예를 들어, PU 폼의 제조에 적합한 분해 온도 및 반응성을 갖는 것이다. 그러나, 다른 적합한 과산화물은, 단독으로 또는 열적 수단이나 다른 에너지 적용에 의하지 않고, 또한, 화학물질, 예를 들어 촉매 촉진제, 아민, 금속이온, 강산 및 염기, 강 환원 또는 산화 물질의 영향 또는 특정 금속과의 접촉에 의해 분해가 유도될 수 없는 것을 포함한다. 약 130 내지 180°C의 반응온도에서, 약 2 내지 5분의 발포시간 동안 충분하고 빠르게 분해되는 유기 과산화물이 특히 바람직하다. 이에 따라, 적합한 유기 과산화물의 전형적인 반감기는 수초, 예를 들어, 180°C에서 5초, 최대 수분, 예를 들어 130°C에서 10 내지 15분의 범위이다. 이러한 과산화물은 이 기술분야의 당업자에게 알려진 것이며 상업적으로 이용가능하다. 과산화물 뿐만 아니라, 이른바 과산화물-보조시약이 사용가능하며, Saret®-보조시약(Sartomer Company사)으로서 상업적으로 이용가능하다.
- <118> 본 발명에서 사용되는 이중결합 성분은 상기 기술된 바와 같이, 가교를 통해 경도를 증가시키면서 허용되지 않는 변색 방지를 위해 라디칼 형성을 완화하는 역할을 한다.
- <119> 설명된 바와 같이, 이중결합 성분과의 가교는 본질적으로 폼 형성과 동시에 또는 후속적으로 개시될 수 있으며 이는 단독으로 또는 과산화물과 같은 활성 라디칼 개시제의 존재하에서 열 또는 전리 방사선의 적용에 의해 일어날 수 있다.
- <120> 라디칼 개시제가 사용되는 경우, 이는 바로 유효하거나 또는 휴지상태일 수 있으며, 폼 폴리우레탄-형성 성분의 발열반응으로부터 유도될 수 있는 활성화 열에 적용되는 경우에만 활성이 될 수 있다.
- <121> 일반적으로, 고에너지 전리 방사선이 가열-활성화되는 라디칼 개시제의 대체로서 사용되나, 가열 활성화되거나 또는 될 수 없는, 라디칼 개시제에 추가의 전리 방사선 사용 가능성이 배제되지 않는다.
- <122> 어떠한 방법이 적용되더라도, 상기 이중결합성분의 가교 및 완화 작용의 결과로 이로움 폼 물질이 제조되며, 상기 라디칼 개시제 및 전리 방사선은 조절된 방식으로 가교를 개시하는 선택적인 수단을 제공한다.
- <123> 상기 언급된 바와 같이, 상기 전리 방사선은, 사용된다면, e-빔 방사선일 수 있으며, 통상적인 실행에 따라서, 고정적인, 예비 결정된 에너지 선량으로 바람직하게 적용될 것이다.
- <124> 본 발명은 폴리올 메타크릴레이트 및 폴리올 메타크릴레이트와 폴리에테르 및/또는 폴리에스테르 폴리올의 혼합물과 같은 필수 물질을 사용한 PU 폼의 제조방법 뿐만 아니라, 또한 이에 따라 제조된 PU 폼에 관한 것이다. 이들은 이로써 한정하는 것은 아니나, 예를 들어, 반-경성 내지 경성의 PU 폼에 관한 것이며, 또한, 경도 및/또는 로드-베어링 용량의 증가는 다음 특징에 의해 추가적으로 구별된다:
 - <125> - 전체밀도 5 내지 120kg/m³,
 - <126> - 40% 압축시 압축경도 5kPa 이상, 바람직하게는 15kPa 이상, 특히 20kPa 이상,

- <127> - 셀 수 10 내지 120 ppi(ppi=인치 당 공극).
- <128> 이러한 특징은 폴리올 메타크릴레이트 또는 폴리올 메타크릴레이트와 폴리올의 혼합물(에테르 및/또는 에스테르)의 발포에 의해 쉽게 얻어질 수 있다.
- <129> 새로운 세대의 PU 폼의 상기 언급된 물성, 예를 들어, 높은 경도, 고 로드-베어링 용량 및/또는 고압축 경도/밀도 비율은:
- <130> a) 폴리올, 바람직하게는 에테르 및/또는 에스테르-기초(중합체 개질된 폴리올 포함);
- <131> b) 반응성 이중결합 함유 화합물, 특히 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트 중합체;
- <132> c) 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트;
- <133> d) 발포제로서 물;
- <134> e) 어떠한 라디칼-방출 물질, 예를 들어 유기 과산화물;
- <135> f) 촉매; 및
- <136> g) 어떠한 추가의 첨가제
- <137> 의 조합을 기초로 하는 새로운 배합물에 의해 이루어진다.
- <138> 가능하며, 바람직한 중량비율을 이하 설명하고자 한다.
- <139> 폴리올은 바람직하게 그룹 (b) 성분으로서 사용되나, (a)와 반대로 반응성 이중결합을 포함하여야 한다. 성분 (a) 내지 (e) 뿐만 아니라, 새로운 배합물은 첨가제 (f), (g)를 라디칼 트래핑제의 형태로 포함할 수 있으며, 예를 들어, 항산화제, 과산화물-보조시약 및/또는 PU 폼의 제조용 첨가제, 예를 들어, 팽창제, 촉매, 안정화제, 안료 등이다.
- <140> 수산기 작용성이 2 이상, 바람직하게는 2 내지 5이며, 분자량이 400 내지 9000인 수산기 함유 폴리에테르 및/또는 폴리에스테르 폴리올이 그룹 (a) 필수 성분으로 사용될 수 있으며, 상기된 바와 같이, 바람직하게 또는 일부 경우에 반드시 분자량이 1500이상인 폴리에테르 폴리올이 독점적으로 또는 우세하게 사용된다.
- <141> 바람직하게, PU 폼의 제조에 일반적으로 알려진 폴리올로 제조된 것을 사용한다. 중합체 개질된 폴리올을 포함하는 적합한 폴리에테르 폴리올이 예를 들어, Polyurethane Handbook(Dr. Guenter Oertel저, Hanser 출판) 44~53 페이지 및 74~76 페이지(채워진 폴리올)에 개시되어 있다.
- <142> 추가적으로 고유의 촉매를 함유하는 폴리에테르 폴리올이 사용될 수 있다. 상기된 폴리에테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리올의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 적합한 폴리에스테르 폴리올이, 예를 들어, Polyurethane Handbook(Dr. Guenter Oertel저, Hanser 출판) 54~60 페이지에 개시된 것이다. 상기 폴리올 성분의 예비 중합체가 동일하게 사용될 수 있다.
- <143> 둘 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 그룹 (c)의 성분으로 사용된다.
- <144> 표준의 상업용 디- 및/또는 트라이소시아네이트가 일반적으로 사용된다. 적합한 예로는 지방족, 시클로 지방족, 아릴 지방족 및/또는 방향족 이소시아네이트, 예를 들어, 디이소시아네이트톨루엔(=톨릴렌디이소시아네이트 TDI)의 2,4- 및 2,6-이성질체의 혼합물(상표명 Caradate®T80(She11사) 또는 Voronate®T80 및 T65(Dow Chemical사))가 상업적으로 이용가능하다. 본 발명에서 허용되는 경우, 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄(=4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트)(MDI); 및 TDI 및 MDI의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 또한, TDI 또는 MDI를 기초로 하는 이소시아네이트 예비 중합체 및 폴리올을 사용하는 것이 가능하다. 개질된 이소시아네이트(예를 들어, Desmodur®MT58(Bayer사))가 사용될 수 있다. 지방족 이소시아네이트의 예는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 트라이소시아네이트, 예를 들어, Desmodur®N100 또는 N3300(Bayer사)이다.
- <145> 이중결합 함량이 2 내지 4 DB/mol이며, 분자량이 400 내지 10000이며 바람직하게 수산기 작용성이 2 내지 5인 이중결합 (DB) 함유 중합체가 그룹 (b) 성분으로 사용된다. 이러한 중합체 대신 또는 이와 함께 반응성 이중결합을 갖는 작용성 단량체가 독립적으로 또는 둘 이상의 단량체 혼합물로 사용되며, 예를 들어, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 단량체, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 스티렌, 디비닐벤젠, 비닐피리딘, 비닐실란, 비닐에스테르, 비닐에테르, 부타디엔, 디메틸부타디엔 등으로 명시되나, 이는 단지 예시에 불과하다.

- <146> 2 이상의 OH 작용성 및 5 내지 350의 OH 수를 갖는 모든 하이드록시(메트)아크릴레이트 올리고머가 사용될 수 있다. 물질의 종류로는: 지방족 또는 방향족 에폭시 디아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 올리고 에테르 아크릴레이트를 포함한다. PU에 처리가능하고, 반응성이 되도록 하는 중요한 매개변수는 점도이다. 메타크릴레이트가 바람직하나 아크릴레이트가 또한 효과를 보인다.
- <147> 하이드록시-작용성(메트)아크릴레이트의 추가 예로는: 비스(메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)세바케이트, 비스(메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)아디페이트, 비스(메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)숙시네이트, 비스-GMA(비스페놀 A-글리시딜 메타크릴레이트), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 2-하이드록시 및 2,3-디하이드록시프로필 메타크릴레이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트이다.
- <148> 적합한 일물질은 Laromer LR8800이며, 이는 분자량이 약 900, 이중결합 작용성이 약 3.5, OH 수가 80mg KOH/g이며 23℃에서 점도가 6000mPa.s인 폴리에스테르 아크릴레이트이다.
- <149> 다른 물질은 Laromer LR9007이며, 분자량이 약 600, 이중결합 작용성이 약 4.0이며, OH 수가 130mg KOH/g이고 23℃에서 점도가 1000mPa.s인 폴리에테르 아크릴레이트이다.
- <150> 폴리에테르 및/또는 폴리에스테르 폴리올 특히, 아크릴레이트를 기초로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 폴리에테르 및 폴리에스테르 아크릴레이트가 상업적으로 이용가능하며, 예를 들어, Photomer®(Cognis Corp사) 및 Laromer®(BASF사)이다. 다른 사용 가능한 중합체는 예를 들어, Sartomer®(Total Fina사)로 알려져 있다.
- <151> 필요에 따라서 바람직하다면, 상업적으로 이용가능한 예를 들어, 유기 과산화물이 그룹 (e) 반응성분으로 사용된다. 폴리우레탄 반응의 발열로부터 결과되는 온도 이하에서 안정하고 천천히 반응하는, 즉, 가장 긴 반감기를 가지며, PU 중첨가 반응의 발열 온도 범위에서 그 온도를 초과하는 경우에만 라디칼-형성 반응을 빠르게 불균일하게 하고 실행하는, 과산화물이 바람직하다. 이러한 동시성으로 최종 생성물의 반응성 이중결합의 가능한 완전한 초기 가교(중첨가 반응)와 빠르게 발생하는 라디칼 개시 및 촉매화된 가교를 허용하며 가능하게 한다. 발열 반응의 범위는 약 120 내지 180℃이며, 적합한 과산화물은 수초 내지 수분의 반감기를 가지며, 예를 들어, 180℃에서 5초 내지 120℃에서 15분이다.
- <152> 그룹 (g) 성분으로서, 과산화물 보조시약(예를 들어, Saret® 제품), 라디칼-트래핑 물질, 예를 들어, 불포화된, 특히 방향족이며, 유기 화합물 및/또는 항산화제, 예를 들어, Fe(II)염 하이드로겐 설페이트 용액, 나트륨 금속, 트리페닐포스핀 등이 라디칼 가교 조절을 목적으로 필수 성분의 혼합물에 첨가될 수 있다.
- <153> 필요에 따라서 이롭게는, 이소시아네이트 첨가 반응을 위한 촉매, 특히 제 1주석 디옥토에이트(stannous dioctoate) 또는 디부틸틴 디라우레이트와 같은 주석 화합물과, 또한 1,4-디아조(2,2,2)비스클로옥탄과 같은 3차 아민이 그룹 (f) 첨가제로 사용될 수 있다. 동시에 다양한 촉매를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- <154> 사용될 수 있는 그룹 (g) 첨가제의 추가 예로는 사슬 확장제, 가교제, 사슬 종결제, 필터 및/또는 안료와 같이 보조제이다.
- <155> 적합한 사슬 확장제의 예로는, 저-분자량의, 이소시아네이트-반응성, 이작용성 물질, 예를 들어, 디에탄올아민 및 물이다.
- <156> 저 분자량의, 이소시아네이트-반응성 트리 또는 고작용성 물질, 예를 들어, 트리에탄올아민, 글리세린 및 소르비톨이 가교제로서 사용될 수 있다.
- <157> 적합한 사슬 종결제로는 이소시아네이트-반응성인, 단일 작용성 물질, 예를 들어, 모노하이드릭알콜, 1차 및 2차 아민이다.
- <158> 칼슘 카보네이트, 멜라민 또는 나노필러와 같은 유기 또는 무기 고형분이 필러로서 사용될 수 있다. 첨가될 수 있는 보조제 추가 예는 방염제 및/또는 안료이다.
- <159> 발포는 통상적인 플라스틱 기술 시설을 사용하여 예를 들어, Polyurethane Handbook(Dr.Guenter Oertel저, Hanser 출판) 162~171 페이지에 개시된 바와 같이, 폼 슬라브 스톱 유니트를 사용하여 수행될 수 있다.
- <160> 상기 기술된 예시적인 배합 및 성분은 상기된 본 발명의 모든 또는 어떠한 견지에 따라서 적합하게 사용될 수 있다.
- <161> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

실시예

실시예 1: 종래기술에 따른 배합물을 이용한 통상의 방법과 비교한 본 발명의 발포

표 1의 배합물에 따른 폼의 제조는 500g의 폴리올을 기준으로 실험실에서 핸드믹스로 수행되었다. 반응에서 수행되는 성분의 배합은, 표시된 바와 같이, 라디칼 형성제의 첨가를 제외하고 모든 경우에 동일하였다.

표 1:

본 발명의 배합물		종래기술에 따른 폴리에테르 폴리올 함유 대조 배합물	
25 php	Laromer LR 8800 (수산기 수. 80, 3.5 DB/mol, 에스테르 아크릴레이트)	25 php	Laromer LR 8800 (수산기 수. 80, 3.5 DB/mol, 에스테르 아크릴레이트)
75 php	Desmophen 3223 (수산기 수. 35, 폴리에테르 폴리올)	75 php	Desmophen 3223 (수산기 수. 35 폴리에테르 폴리올)
54.3 php	TDI 80 (다이소시아네이토톨루엔, 2,4- 및 2,6 이성질체의 혼합물 비율 80:20)	55	TDI 80 (다이소시아네이토톨루엔, 2,4- 및 2,6 이성질체의 혼합물 비율 80:20)
5.0 php	물	5.0 php	물
1.0 php	1,1-디(tert-부틸퍼옥시)- 3,3,5-트리메틸시클로hex산 128 ℃에서 t1/2 13분	/	/
0.1 php	Niax A-1	0.2 php	Niax A-1
0.27 php	제 1주석 옥토에이트	0.23 php	제 1주석 옥토에이트
0.8 php	안정화제	0.8 php	안정화제
폼 결과			
전체밀도 (kg/m ³)	17	전체밀도 (kg/m ³)	23
압축경도 (kPA)	20	압축경도 (kPA)	5.9
셀수 (ppi)	51	셀수 (ppi)	53

시험 방법:

- 40% 변형시 EN ISO 3386-1에 따른 압축경도 측정.

- 셀 구조는 직선 상에 위치한 셀의 수를 세어 결정한다. 데이터는 ppi(인치당 공극)로 표시된다.

표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 PU 폼 생성물은, 비교 셀수가 약 25%로 저밀도를 가지며, 압축 경도는 통상의 방법에 의한 비교 배합물에 따라 제조된 PU 폼에 비해 3배 이상이었다.

실시예 2: 이중 결합 성분의 항산화 효과

표 2:

본 발명의 배합물		종래기술	
3 php	Laromer LR 8800 (아크릴 에스테르 수산기 수 80, 3.5 DB/mol)	/	/

97 php	Desmophen 3223 (폴리에테르 폴리올 수산기 수 35)	100 php	Desmophen 3223 (폴리에테르 폴리올 수산기 수 35)
65.6 php	TDI 80 (디이소시아네이토톨루엔, 2,4- 및 2,6- 이성질체의 혼합물 비율 80:20)	65 php	TDI 80 (디이소시아네이토톨루엔, 2,4- 및 2,6- 이성질체의 혼합물 비율 80:20)
6.0 php	물	6.0 php	물
0.1 php	Niax A-1	0.12 php	Niax A-1
0.23 php	제1주석 옥토에이트	0.23 php	제1주석 옥토에이트
0.8 php	안정화제	0.8 php	안정화제
1 php	메틸렌클로라이드	1 php	메틸렌클로라이드

<173>

마이크로파 적용없이			
전체밀도 (kg/m ³)	21	전체밀도 (kg/m ³)	21.3
L*/a*/b*	84.72/-0.25/-0.54	L*/a*/b*	86.73/-0.39/-0.78
특징적인 폼색상	백색	특징적인 폼색상	백색
마이크로파 적용시 (1분의 폼 혼합 후에 800W에서 40초)			
전체밀도 (kg/m ³)	16.5	전체밀도 (kg/m ³)	19
L*/a*/b*	84.35/-1.89/8.91	L*/a*/b*	64.01/9.28/31.55
특징적인 폼색상	엷은 황색, 안정한 폼	특징적인 폼색상	어두운 갈색, 파편된 폼
델타 E	9.6	델타 E	40.68

<174>

시험 조건:

<175>

· 폴리올 50g을 기준으로 배합;

<176>

· 제 1주석 옥토에이트 및 TDI를 제외하고, 30초 동안 모든 성분을 혼합;

<177>

· 제1주석 옥토에이트를 첨가하고, 5초 동안 혼합;

<178>

· TDI 첨가하고 5초 동안 혼합;

<179>

· 혼합물을 반응시키고 1분 동안 폴리프로필렌 박스에서 팽창;

<180>

· 혼합물을 800W에서 40초 동안 마이크로파 오븐(Panasonic NN-E222M, 20리터)에서 가열;

<181>

· 2시간이상 동안 반응;

<182>

· 폼 슬라브를 2개로 자르고 중심 면적을 시험(특히, 수동의 기계적 품질), 및

<183>

· Microflash 색상 분석기(Datacolor International)를 사용하여 델타 E, L*, a*, b*를 측정.

<184>

마이크로파 수단에 의한 가열로 상업적 스케일에서 발생하는 발열의 발포 반응을 실험실 스케일로 모의실험한다. 결과는 본 발명에 따른 이중결합성분의 보호 효과는, 이 실시예에서 Laromer®LR8800가 상당한 것으로 확인된다.

<185>

표 3A-G:

<186>

표의 말단부에 사용되는 물질의 설명을 기재하였다.

<187> 명시된 바와 같이, 발포 PU 바디의 형성 후에 조절된 e-빔 선량(dose)으로 e-빔 활성화시킨다.

<188> 폼에 적용되는 에너지(방사선)의 양은 흡수된 선량에 따라 표시된다. 생성물의 유니트 중량에 의해 흡수되는 에너지는 그레이(Gy)로 측정된다. 실시예에서의 일반적인 선량은 50kGy(50kJ/kg과 동일)이다. 그러나, 흡수된 광범위의 에너지(2 내지 80 + r πGy)에서 경도에 대한 효과가 나타난다. E-빔 경화는 10MeV(메가 전자 볼트)LC 에너지 공급원(IBA SA(벨기에) 제조)과 함께 설치하여 이루어진다.

<189>

표 3A	A	B
(표 1에 상응)		
Laromer LR 8800(oh=80)	25	25
Desmophen 3223 (oh=35)	75	75
TDI(80/20)	55	54.3
Iso 인텍스	95	95
물	5	5
Peroxan PK295V-90	0	1
Niax A1	0.2	0.2
DMEA		
제1주석 옥토에이트	0.23	0.23
실리콘 계면활성제	0.7	0.8
밀도 Kg/m3	23	17
압축경도 Kpa	5.9	20
(프리사이클 없음)		
압축경도 Kpa	ND	ND
(ENISO 3386-1)		
셀수	53	51
	ND: 결정되지 않음	

<190>

표 2B	C	D	E	F
	php	php	php	php
Laromer LR 8800 (oh=80)		25	25	25
Desmophen 3223 (oh=35)	100	75	75	75
TDI (80/20)	53	54.8	54.8	54.8
Iso 인텍스	105	105	105	105
물	4.5	4.5	4.5	4.5
Peroxan PK295V-90	무	무	무	1
Niax A1	0.2	0.2	0.2	0.2
제 1주석 옥토에이트	0.21	0.21	0.21	0.21
실리콘 계면활성제	0.6	0.6	0.6	0.6
물성				
밀도 kg/m3	22.1	22.8	22.8	23

압축경도 Kpa	8.2	10.3	12	26.8
(프리사이클 없음)				
압축경도 Kpa	4.5	4.72	6	10.8
(ENISO 3386-1)				
비고	표준	표준	표준	과산화물
	W/O	함께	함께	활성화됨
	아크릴레이트	아크릴레이트	아크릴레이트	동시
		활성화 없음	E-빔 활성화	활성화

<191>

표 3C	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
	php	php	php	php	php	php	php	php	php	php
Laromer LR8800 (oh=80)	0			25	25	25	25	25	25	25
Desmophen 3223 (oh=35)		25	25							
Lupranol 4700 (oh=28)	100	75	75	75	75	75	75	75	75	75
TDI (65/35)	20	20	20	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1
TDI (80/20)										
Iso 인덱스	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
물	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
Peroxan DC								3	3	3
Peroxan BHP70						1				
DMEA	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
제1주석 옥토에이트	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
우레아	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
실리콘 계면활성제	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
밀도 Kg/m3	58.9	59.7	59.7	53.1	53.1	60.7	53.1	55.2	55.3	55.3
압축경도 (Kpa)	33	22.1	21.74	22.6	24.58	63.3	35	22.4	50	40
(프리사이클 없음)							18.9			24.5
			20분 180℃		20분 180℃			활성화 없음		
비고	표준	표준	표준	없음		과산화물	빔		과산화물	E-빔
				활성화		활성화 됨	활성화 됨		활성화 됨	활성 화됨
				단계		동시	50mGy		(가열 활성화)	50mGy

<192>

Peroxane HX (2,5-디메틸-2,5-디tert부틸퍼옥시)핵산

<193>

표 3D	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
	php	php	php	php	php	php	php	php	php	php
Laromer LR9007 (OH=130)					37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5

Desmophen 3223 (oh=35)			37.5	37.5						
Lupranol 4700 (oh=28)	100	100	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5
TDI(65/35)	35	35	35	35	35	35	35	35		
TDI(80/20)									35	35
Iso 인텍스	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
물	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14
Peroxan DC									0.6	1
Peroxan BHP							1			
과산화물	0	0	0	0	0	0		0		
Niax A1	0.06	0.06	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
DMEA	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
제1주석 옥토에이트	0.11	0.11	0.06	0.06	0.06	0.06	0.2	0.2	0.2	0.2
우레아	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
실리콘	0.8	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4	0.4
Mersolat H-40	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
밀도 kg/m ³	44.1	44.1	44.8	44.8	43.5	43.5	45.8	43.5	41.3	41.3
압축경도 Kpa	36.6	32.88	20.46	22.51	22	23.72	56.6	53.1	19.63	109.4
(프리사이클 없음)										
활성화	없음	20분 180℃	없음	20분 180℃	없음	20분 180℃	과산화 물	E-빔	없음	과산 화물
비고	표준	표준						활성화		활성 화됨
								50mGy		제 2 단계
										20분 180℃

<194>

표 3E	AA	BB
1,6 DEXA	100	100
PIPA 97/10	10	10
Desmodur N 100	100	100
물	4.4	4.4
Niax A1	0.6	0.6
NIAX A 30	0.6	0.6
Peroxan BHP	0	0.5
실리콘 계면활성제	0.6	0.6
EM	1	1
밀도 Kg/m ³	66.8	74.1
압축경도 Kpa	1.92	관련없음
(ENISO 3386-1)		
활성화	E-빔 (50+32mGy)	동시에 과산화물

압축경도 Kpa		
(프리사이클 없음)	104	227.4

<195>

표 3F	A1	B1
Desmophen 3223 (oh=35)	100	97
Laromer LR 8800 (oh=80)		3
TDI (80/20)	65	65.6
물	6	6
NiAx A1	0.12	0.1
제 1주석 옥토에이트	0.23	0.23
실리콘	0.8	0.8
메틸렌클로라이드	1	1
마이크로과 적용없음		
밀도 Kg/m3	21.3	21
40% CLD kPa	3.76	3.56
폼 색상	백색	백색
L*/a*/b*	86.73/-0.39/-0.78	84.72/-0.25/-0.54
마이크로과 적용 40초	800와트	800와트
밀도 Kg/m3	19	16.5
40% CLD (kPa)	측정불가	3.7
폼 보전성	파손	손상 없음
폼 색상	어두운 갈색	엷은 황색
L*/a*/b*	64.01/9.28/31.55	84.35/-1.89/8.91
델타 E	40.68	9.6

<196>

표 3G	A2	B2	C2	D2
	php	php	php	php
Laromer LR 8986	0	40	40	40
Voranol CP 1421	50	50	50	50
Lupranol 4700	10	10	10	10
Voranol CP 755	40	0	0	0
Voranate M 220	35	35	35	35
물	2.5	2.5	2.5	2.5
Dabco 33 LV	0.2	0.2	0.2	0.2
NiAx A1	0.1	0.1	0.1	0.1
Peroxan DC	0	0	0	2
제 1주석 옥토에이트	0.05	0.05	0.05	0.05
실리콘 계면활성제	0.5	0.5	0.5	0.1
물성				
밀도 Kg/m3	54	60	60	52
압축경도 Kpa	1.5	2.8	61.1	31.6
(프리사이클 없음)				
비고	표준	표준	표준	과산화물
	W/O	함께	함께	활성화됨

	아크릴레이트	아크릴레이트	아크릴레이트	20분, 180℃
		활성화 없음	E-빔 활성화됨	활성화

<197>

표 3H	A3	B3
Laromer LR 9007	0	20
예비중합체 30	100	80
TDI(80/20)	32.3	33.9
Iso 인텍스	105	100
물	2.6	2.6
Peroxan PK295V-90	0	0.9
우레아	0.4	0.35
DMEA	0.06	0.06
제 1주석 옥토에이트	0.13	0.08
실리콘 계면활성제	0.6	0.4
밀도 KG/m3	37.7	37.5
압축경도 Kpa	5.41	8.68
(ENISO 3386-1)		

<198>

표 3I	A4	B4	C4	D4	E4
Laromer LR 9007	0	30	0	15	30
Desmophen 3223	50	20	15	0	0
PIPA 97/10	50	50	85	85	70
TDI (80/20)	50.2	51.0	51.1	49.7	51.5
Iso 인텍스	105	95	102	95	95
물	3.86	3.86	3.0	3.0	3.0
Peroxan PK295V-90	0	1.0	0	0	0
소르비톨	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8
제 1주석 옥토에이트	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
저활성 실리콘 계면활성제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
실리콘계면활성제	0	0.5	0	0	0
디에탄올아민	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
우레아	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
밀도 kg/m3	26.9	25.1	24.5	27.6	27.8
압축경도 Kpa (ENISO 3386-1)	3.88	34.82	3.47	4.78	5.44
압축경도 Kpa (ENISO 3386-1) E-빔 활성화 32mGy	-	-	-	6.71	10.91

<199>

물질 설명

<200>

아크릴레이트

<201>

Laromer 9007: 올리고에테르 아크릴레이트, 약 600 몰wt, 아크릴레이트 작용성 약 4db/mole, BASF AG 제조

<202>

Laromer 8800: 폴리하이드록시아크릴레이트, 약 900 몰wt, 아크릴레이트 작용성 약 3.5db/mole, BASF AG 제조

- <203> 1,6 dexta: 1,6-비스(3아크릴로일-2-하이드록시프로폭시)헥산 2db/mole, Mitsuya Boeki, Osaka, Japan 제조
- <204> Laromer 8986: 방향족 에폭시 디아크릴레이트 650 몰wt, 아크릴레이트 작용성 약 2.5db/mole, BASF AG 제조
- <205> **폴리올/담체(carrier)**
- <206> PIPA 97/10: 에틸렌 옥사이드 팁된(tipped) 4800 몰wt의 폴리에테르 폴리올 에 폴리소시아네이트 중첨가 (PIPA) 첨가물의 10% 분산물, Shell Chemicals - 중합체 개질된 폴리올
- <207> Dispersant EM: 비 이온성 에멀전화제, Rheinchemie AG 제조
- <208> Desmophen 3223: 에틸렌 옥사이드 팁을 갖는 반응성 폴리에테르 폴리올 약 5000 mol wt, Bayer AG 제조
- <209> Lupranol 4700: 필수적으로 비 EO 캡트된 폴리에테르 폴리올을 기준으로 40% 고휘분 스티렌/아크릴로니틸 공중 합체 폴리올, BASF사 제조 - 중합체 개질된 폴리올
- <210> Voranol CP 755: 비 반응성 폴리에테르 폴리올 700 몰wt, Dow Chemical Corp사 제조
- <211> Voranol CP 1421: 반응성의 고에틸렌 옥사이드 함유 폴리에테르 폴리올 약 5000 몰wt, Dow Chemical Corp사 제조
- <212> **예비중합체 30**
- <213> 배치공정에 의한 예비 중합체의 제조
- <214> 96.24%의 폴리에테르 폴리올 [DESMOPHEN 20WB56(Bayer)], 수산기수: 56, 점도: 20℃에서 약 700mPa.s]
- <215> 3.75%의 디소시아네이토톨루엔 80/20(TDI 80/20)
- <216> 0.00385%의 디부틸틴 디라우레이트(DBTL)
- <217> 폴리에테르 폴리올을 상온에서 혼합 용기에 넣고 디부틸틴 디라우레이트를 첨가하면서 교반한다. 상기 디소시아네이토톨루엔을 이 혼합물내에서 천천히 교반시킨다.
- <218> 약 24시간 후에, 결과 예비중합체는 25℃에서 점도가 약 30,000mPa.s이며, 수산기수가 30이다.
- <219> **이소시아네이트**
- <220> TDI(80/20): 이성질체 2,4 대 2,6의 비율을 80%/20% 갖는 톨릴렌 디소시아네이트
- <221> TDI(65/35): 이성질체 2,4 대 2,6의 비율을 65%/35% 갖는 톨릴렌 디소시아네이트
- <222> Desmodur 100: 지방족 이소시아네이트(NCO 함량 22%), Bayer AG사 제조
- <223> Voranate M 220: 중합성 MDI, Dow Chemical Corp사 제조
- <224> **과산화물**
- <225> PEROXAN PK295V-90: 1,1(디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, OMS(무취 미네랄 스피리트) 또는 이소도데칸에 90% 용액, 128℃에서 13분의 반감기를 가짐. Pergan사(독일)
- <226> Perozane HX: (2,5-디메틸-2,5-디tert부틸퍼옥시)헥산
- <227> Perozan BHP70: 물에 70% t-부틸 퍼옥사이드, 222℃에서 1분의 반감기를 가짐
- <228> Peroxan DC: 디큐밀 퍼옥사이드, 172℃에서 1분의 반감기를 가짐. Pergan사(독일)
- <229> **아민 촉매**
- <230> Niaux A1: Air Products Inc (USA)
- <231> DMEA: 디메틸에탄올아민
- <232> Dabco 33LV: 트리에틸렌디아민, Air Products사 제조
- <233> **실리콘 계면활성제**
- <234> 실리콘 계면활성제(표준 폼 배합물용으로)의 예는 Silbyk 9001 또는 9025 (Byk Chemie 사) 또는 Tegostab BF

2370 또는 B 8002 (Goldschmidt사)이다.

- <235> 저활성 실리콘 계면활성제의 예는 Silbyk 9705 또는 9710 (Byk Chemie 사), Tegostab B 8681 (Goldschmidt사) 또는 L-2100 (GE사)이다. 이러한 제품은 고탄력 폼에 사용된다. 이들은 저분자량의 폴리실록산 및 폴리옥시알킬렌 사슬로 인해 활성이라는 덜하다는 점에서 상기 개시된 계면활성제와 상이하다.
- <236> Mersolat H-40
- <237> 소듐 알칸 설펜네이트, Lanxess사 (독일)
- <238> 표의 설명
- <239> 표 3A (상기 표 1에 대응)
- <240> 실시예 A 및 B는 모두 아크릴레이트를 함유하는 동등한 배합물을 나타낸다. 그러나, 실시예 B는 존재하는 과산화물에 의해 동시에 활성화되며 폼 경도가 크게 증가한다.
- <241> 표 3B
- <242> 일련의 동등 배합물을 포함
- <243> 실시예 C는 아크릴레이트가 없는 배합물이며, 아크릴레이트를 첨가하나(실시예 D), 아크릴레이트의 활성화를 위한 에너지(E-빔) 또는 라디칼(과산화물)은 없으며, C와 D사이의 폼 정도 차이는 극미하다. 실시예 E에서, 상기 아크릴레이트는 E-빔에 의해 활성화되며, 경도가 다소 증가되며, 실시예 F에서 아크릴레이트는 과산화물에 의해 활성화되고, 폼 정도는 크게 증가된다.
- <244> 표 3C
- <245> 일련의 동등한 배합물
- <246> 실시예 G, H 및 I은 본 발명의 실시예는 아니나 표에서 사용되는 상이한 폴리올 배합물에 대한 폼 정도 효과를 가려낸 것이다.
- <247> 실시예 J 및 K는 아크릴레이트가 존재하나, J에서 아크릴레이트는 활성화되지 않고(E-빔 또는 과산화물에 의해) 폼 정도에 매우 적은 변화를 보인다. 실시예 K는 최종 폼에 열을 적용하여 활성화되며, 경도가 매우 조금 증가된다.
- <248> 실시예 M은 J와 동등한 것이나, E-빔 활성화되며, 실시예 L(또한, J와 유사)은 과산화물과 함께 동시에 활성화된다.
- <249> 실시예 N, O 및 P는 상이한 활성화 온도에서 상이한 과산화물로 활성화된다. 실시예 N에서는 발포 반응 도중에 아크릴레이트의 활성도가 없도록 과산화물이 선택된다. 실시예 O는 과산화물을 사용하고 이후 열에 의해 활성화되어 폼 정도가 증가된다. 실시예 P에서는 과산화물이 사용되며 폼은 E-빔에 의해 활성화되어 정도가 극적으로 증가된다.
- <250> 표 3D
- <251> 상이한 아크릴레이트가 사용되는 것을 제외하고 표 3C의 것과 유사하다.
- <252> 실시예 Y 및 Z는 폼 형성 반응의 발열이 불충분한 경우, 발열이 빠르게 방산되고, 과산화물은 반응에 실패할 것이다(Y). 그러나, 최종 폼은 가열될 수 있다. 활성화될 수 있으며 폼 정도가 증가된 것으로 보여진다.
- <253> 표 3E
- <254> 본 실시예는 지방족 이소시아네이트를 사용하는 배합물에 대한 E-빔 및 과산화물의 활성화 효과를 보여주는 것이다.
- <255> 표 3F (상기 표 2에 대응)
- <256> 대부분의 폴리올은 소량의 과산화물을 함유하며 폼 형성 반응 도중에 추가로 매우 소량의 과산화물이 생성된다. 매우 높은 발열성을 갖는 배합물에서, 이러한 미량의 과산화물은 폼의 변색(그을음)을 발생시킨다. 극적인 환경에서, 제조 후에 폼은 곧 자동 연소될 수 있다. 고온 다습한 때에 상대적으로 높은 수준의 불순물을 함유하는 원료물질로 제조된 고 발열 배합물의 조건은 이를 자동 연소시킬 수 있다. 표 3F의 폼은 매우 높은 발열을 생성하기 위해 매우 높은 수준의 물(6php)과 함께 제조되며, 폼을 바로 마이크로파에 넣어 변색을 두드러지게 하고

발열 방산을 방지한다.

- <257> 표 3G
- <258> 본 발명의 실시예를 B2, C2, 및 D2에 나타낸다. A2는 표준 가요성 폼 배합물로서 본 발명의 실시예는 아니다. B2는 배합물 A2에 첨가된 폴리하이드록시 아크릴레이트 화합물의 효과를 나타내는 것이다. 상대적으로 저분자량의 고 작용성 폴리올이 배합물 A1에 첨가되는 경우에 경도가 다소 증가된다.
- <259> C2는 아크릴레이트의 일 활성화 방법(E-빔)을 보여준다. 여기서 경도는 약 40의 인자(factor)로 증가된다.
- <260> D2는 제 2단계로(발포도중이 아님) 아크릴레이트의 과산화물 활성화를 보여준다. 이는 실험실 크기의 샘플에서 매우 빠르게 방산되는 발열로 인한 것이며, 제 2단계 활성화(오븐가열에 의한)는 상업적 스케일로 얻어지는 효과에 근접하도록 수행되었다.
- <261> 표 3H는 계류중인 특허출원(PCT/EP2005/005314)에 개시된 예비중합체로 실험한 것에 대한 것이다. 실시예 A3는 본 발명의 실시예는 아니다. B3에서는 배합물에 일부 Laromer를 사용하여 과산화물 활성화에 의한 폼의 로드 베어링이 증가함을 보여준다.
- <262> 표 3I는 본 발명이 일 이소시아네이트 및 중합체 개질된 폴리올을 포함하는 원료물질을 이용하여 고탄력 기술로 실험되는 것을 보여준다. 저활성 실리콘 계면활성제는 고탄력 계면활성제로 알려져 있다. 배합물 A4는 본 발명의 실시예는 아니며 저밀도의 연질 폼을 제조하는 것이다. 하이드록시아크릴레이트 및 과산화물 활성화와 함께 경도가 약 10의 인자로 증가된다. 배합물 C4는 본 발명의 실시예가 아니다. 배합물 D4 및 E4는 이중결합의 E-빔 활성화를 통해 상당한 정도의 증가가 얻어질 수 있음을 보여준다.