(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월31일
(11) 등록번호 10-0950707
(24) 등록일자 2010년03월25일

(51) Int. Cl.
C08G 18/28 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7005956
(22) 출원일자 2006년08월11일
심사청구일자 2008년03월11일
(85) 번역문제출일자 2008년03월11일
(65) 공개번호 10-2008-0043348
(43) 공개일자 2008년05월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/315968
(87) 국제공개번호 WO 2007/020905
국제공개일자 2007년02월22일
(30) 우선권주장
60/715,586 2005년09월12일 미국(US)
JP-P-2005-00234529 2005년08월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP1999050086 A
전체 청구항 수 : 총 25 항

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
노자와 가츠히사
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠 폴리우레탄 가부시키가이샤 내
사사키 마사히로
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠 폴리우레탄 가부시키가이샤 내
오쿠보 가즈히코
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠 폴리우레탄 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
김창세

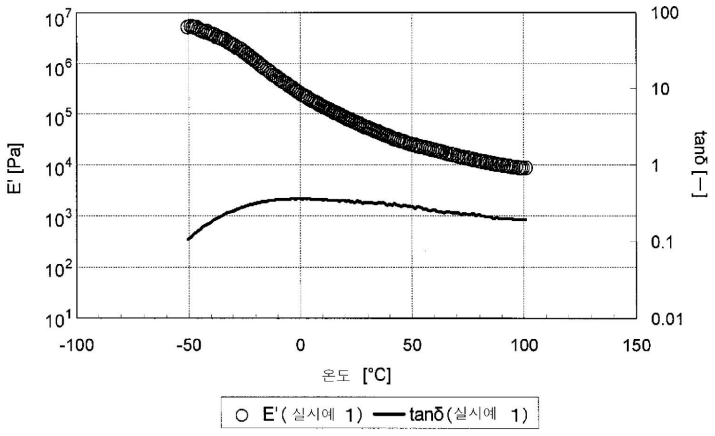
심사관 : 김은정

(54) 폴리우레탄 폼용 조성물, 상기 조성물로부터 얻어지는폴리우레탄 폼 및 그의 용도

(57) 요 약

본 발명에 따른 폴리우레탄 폼용 조성물은 폴리올, 촉매, 정포제, 발포제 및 폴리아이소시아네이트를 함유하는 폴리우레탄 폼용 조성물로서, 상기 폴리올이, (A) 식물유로부터 얻어진 원료를 이용하여 제조되고, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 3개를 초과하여 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 폴리올을 함유한다. 또한, 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼은 이 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포하여 이루어진다. 상기 폴리우레탄 폼은 식물 유래로서, 환경 부하 저감에 기여하고, 뛰어난 저반발성, 특히 저온에서의 경도 상승을 회피하는 특성을 갖는다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

폴리올, 촉매, 정포제, 발포제 및 폴리아이소시아네이트를 함유하는 폴리우레탄 폼용 조성물에 있어서,

상기 폴리올이, 적어도,

(A) 식물유로부터 얻어진 원료를 이용하여 제조되고, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 3개를 초과하여 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 폴리올

을 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리우레탄 폼용 조성물이 저반발성 폴리우레탄 폼용 조성물인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 저반발성 폴리우레탄 폼용 조성물이, 반발 탄성이 17% 이하인 폴리우레탄 폼용 조성물인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올(A)이, 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상 20 이하의 하이드록시카복실산이 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리올인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 폴리올(A)이, 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상 20 이하의 하이드록시카복실산이 3.1~17몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올(A1), 상기 폴리에스터 폴리올(A1)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올(A2), 상기 폴리에스터 폴리올(A1)에 락톤을 더 부가한 폴리올(A3) 및 상기 폴리에스터 폴리올(A1)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올(A4)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 폴리올(A)이, 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 피마자유로부터 얻어지는 리시놀레산을 주성분으로 함유하는 피마자유 지방산 및/또는 상기 피마자유 지방산 중의 탄소-탄소 2중 결합을 포화시켜 이루어지는 12-하이드록시스테아르산을 주성분으로 함유하는 수소 첨가 피마자유 지방산을 포함하는 하이드록시카복실산이 3.1~17몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올(A5), 상기 폴리에스터 폴리올(A5)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올(A6), 상기 폴리에스터 폴리올(A5)에 락톤을 더 부가한 폴리올(A7) 및 상기 폴리에스테르 폴리올(A5)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올(A8)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올(A)이, 적어도,

(B) 식물유로부터 얻어진 원료를 이용하여 제조되고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 20~70mgKOH/g인 폴리올, 및

(C) 식물유로부터 얻어지고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 140~300mgKOH/g인 폴리올

의 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 폴리올(B) 및 (C)의 합계 100질량%에 대하여, 상기 폴리올(B)을 25~55질량%, 상기 폴리올(C)을 45~75질량%의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 폴리올(B)이, 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상 20 이하의 하이드록시카복실산이 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리올인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 폴리올(B)이, 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상 20 이하의 하이드록시카복실산이 3~30몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올(B1), 상기 폴리에스테르 폴리올(B1)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올(B2), 상기 폴리에스터 폴리올(B1)에 락톤을 더 부가한 폴리올(B3) 및 상기 폴리에스터 폴리올(B1)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올(B4)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 폴리올(B)이, 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 피마자유로부터 얻어지는 리시놀레산을 주성분으로 함유하는 피마자유 지방산 및/또는 상기 피마자유 지방산 중의 탄소-탄소 2중 결합을 포화시켜 이루어지는 12-하이드록시스테아르산을 주성분으로 함유하는 수소 첨가 피마자유 지방산을 포함하는 하이드록시카복실산이 3~30몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올(B5), 상기 폴리에스터 폴리올(B5)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올(B6), 상기 폴리에스터 폴리올(B5)에 락톤을 더 부가한 폴리올(B7) 및 상기 폴리에스터 폴리올(B5)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올(B8)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 폴리올(C)이 피마자유 및/또는 그의 유도체인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 폴리올(C)이 대두유 유도체인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼용 조성물.

청구항 14

(A) 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상 20 이하의 하이드록시카복실산을 축합한 구조를 적어도 갖고, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 3개를 초과하여 가지며, 평균 작용기수가

1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 폴리올

을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리올.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 폴리올(A)이, 적어도,

(B) 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상 20 이하의 하이드록시카복실산을 축합한 구조를 적어도 갖고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 20~70mgKOH/g인 폴리올, 및

(C) 식물유로부터 얻어지고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 140~300mgKOH/g인 폴리올

의 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리올.

청구항 16

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포하여 이루어지는 폴리우레탄 폼.

청구항 17

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포시키는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포하여 이루어지는 저반발성 폴리우레탄 폼.

청구항 19

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포시키는 것을 특징으로 하는 저반발성 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

-20℃에서의 폼 경도를 23℃에서의 폼 경도로 나눈 값이 10 이하인 것을 특징으로 하는 저반발성 폴리우레탄 폼.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 평균 3.1개 이상 갖고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 폴리올을 사용하는 것을 특징으로 하는 저반발성 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 22

제 18 항에 있어서,

상기 저반발성 폴리우레탄 폼이, 반발 탄성이 17% 이하인 폴리우레탄 폼인 것을 특징으로 하는 저반발성 폴리우레탄 폼.

청구항 23

제 19 항에 있어서,

상기 저반발성 폴리우레탄 폼의 제조 방법이, 반발 탄성이 17% 이하인 폴리우레탄 폼의 제조 방법인 것을 특징으로 하는 저반발성 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 24

-20℃에서의 폼 경도를 23℃에서의 폼 경도로 나눈 값이 10 이하인 저반발성 폴리우레탄 폼을 제조하는데 사용되고, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 평균 3.1개 이상 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 폴리올.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 저반발성 폴리우레탄 폼이, 반발 탄성이 17% 이하인 폴리우레탄 폼인 것을 특징으로 하는 폴리올.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 식물 유래의 폴리올을 함유하는 폴리우레탄 폼용 조성물, 상기 조성물로부터 얻어지는 폴리우레탄 폼 및 그의 용도에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 뛰어난 저반발성을 가지며, 충격 흡수재, 흡음재, 진동 흡수재로서 적합하고, 또한, 의자의 쿠션재나 매트리스로 사용하였을 때 체압 분포가 보다 균일해져 피로감이나 욕창이 경감되는 폴리우레탄 폼을 제공할 수 있는 식물 유래 조성물, 상기 조성물용으로 적합한 폴리올, 상기 조성물로부터 얻어지는 식물 유래의 폴리우레탄 폼 및 그의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근의 환경 부하 저감의 관점에서, 석유 자원을 원료로 하는 석유 유래 수지 대신 식물 자원으로부터 얻어지는 식물 유래 수지가 요구되고 있다. 즉, 식물 유래 수지는 공기중의 CO_2를 받아들이면서 광합성에 의해 생장하는 식물로부터 얻어진 원료로 이루어지며, 사용후의 연소 처리에 의해 CO_2가 대기중에 배출되어도 결과적으로 대기중의 CO_2량은 증가하지 않는, 소위 카본 뉴트럴에 대응하기 때문에, 환경 부하 저감에 기여하는 재료로서 주목받고 있다.

[0003] 한편, 수지 부품의 하나인 저반발성 폴리우레탄 폼은 그 뛰어난 특성에 의해 충격 흡수재, 흡음재, 진동 흡수재에, 그리고 의자 쿠션재나 매트리스 등에 폭넓게 사용되고 있다. 이 저반발성 폴리우레탄 폼은 그 사용 온도에 있어서 저반발성을 발현하도록 폴리우레탄 폼의 조성, 즉 폴리아이소시아네이트의 종류나 폴리올의 작용기수 및 수산기가 등을 적당히 선택하여 제조된다. 그러나, 실온에 있어서 저반발성이 발현되도록 처방된 폴리우레탄 폼에서는 예컨대, 0℃ 이하의 저온에서는 폴리우레탄 폼의 경도가 실온시에 비하여 현저하게 상승하게 된다는 문제가 있으며, 이 문제를 해소하기 위하여 다양한 검토가 이루어지고 있다(예컨대, 특허 문헌 1 참조).

[0004] 또한, 저반발 폴리우레탄 폼의 원료로 사용되는 폴리올 성분으로는 지금까지 석유 유래의 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올이 대표적인 것으로 알려져 있으며, 또한, 식물 유래의 피마자유나 피마자유 유도체인 피마자유계 폴리올을 사용하는 것도 알려져 있다. 예컨대, 특허 문헌 2에는 방향족 다이아이소시아네이트와 피마자유를 반응시켜 프리폴리머를 형성하고, 이 프리폴리머와 물을 반응시켜 폴리우레탄 폼을 형성하는 것, 특허 문헌 3에는 수소 첨가 피마자유 등의 피마자유 유도체를 첨가제로서 사용하여 폴리우레탄 폼을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 한편, 특허 문헌 4에는 피마자유 지방산의 주성분인 리시놀레산과 1가 또는 다가 알코올로부터 제조되는 평균 분자량이 900~4500인 에스터기 함유 축합 생성물을 미세 다공질일 수 있는 연질 폴리우레탄 성형체를 제조할 때의 내부 이형제로서 사용하는 것, 특허 문헌 5에는 피마자유 지방산 등의 OH기를 갖는 카복실산끼리가 축합한 2량체 이상의 옥시카복실산 올리고머 단위 (a)를 적어도 일부 포함하는 카복실산 단위 (A)와 다가 알코올 단위 (B)로 구성된 폴리에스터 폴리올을 우레탄계 도료 조성물의 성분으로서 사용하는 것이 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 특허 문헌 2에 기재된 폴리우레탄 폼은 경질 폴리우레탄 폼으로서, 저반발성을 갖는, 특히 의자의 쿠션재나 매트리스 등으로서 적합한 물성을 갖는 폴리우레탄 폼은 얻을 수 없다. 또한, 특허 문헌 3에 기재된 방법에서는 피마자유계 폴리올은 첨가제로서 사용되고 있으며, 그 첨가량은 폴리하이드록시 화합물에 대하여 0.1~15 중량%이다. 특히, 실시예에서는 피마자유계 폴리올은 폴리올 성분 전체의 불과 5%이고, 그 효과도 큐어성, 저압축 영구 왜곡에 대하여 나타내고 있는 것에 불과하며, 수지 골격이 피마자유계 폴리올로 구성되는 폴리우레탄 폼이 저반발성을 발현한다는 효과는 나타내지 않고 있다. 더욱이, 특허 문헌 4, 5에서는, 특허 문헌 2, 3에서 사용되고 있는 피마자유계 폴리올에 비교하여 분자량이 높은 것을 사용하고 있는데, 특허 문헌 4에서는 이것을

내부 이형제로서 사용하고 있는 것에 불과하며, 또한, 특허 문헌 5에서는 도료 조성물을 개시하고 있는 것에 불과하여 어느 특허 문헌에도 수지 골격이 피마자유계 폴리올로 구성되는 폴리우레탄 폼이 저반발성을 갖는다는 효과, 특히 의자의 쿠션재나 매트리스 등으로서 적합한 물성을 발현한다는 효과는 개시되어 있지 않다.

[0006] 이들 특허 문헌에 기재된 방법에서는, 상기와 같이 시장이 요구하는 물성, 특히 저온에서의 경도 상승을 회피하는 특성을 갖는 식물 유래의 저반발성 폴리우레탄 폼을 얻을 수는 없고, 폴리올 성분으로서 식물 유래 폴리올을 사용하여 뛰어난 저반발성을 가지고, 충격 흡수재, 흡음재, 진동 흡수재로서 적합하며, 또한, 의자의 쿠션재나 매트리스에 사용하였을 때 체압 분포가 보다 균일해져 피로감이나 욕창이 저감되는 식물 유래의 폴리우레탄 폼은 알려져 있지 않았다.

[0007] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 평 11-286566호 공보

[0008] 특허 문헌 2: 미국 특허 제2787601호 명세서

[0009] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 평 5-59144호 공보

[0010] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 소 61-91216호 공보

[0011] 특허 문헌 5: 일본 특허 공개 평 11-166155호 공보

[0012] 발명의 개시

[0013] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0014] 본 발명의 목적은, 환경 부하 저감에 기여하고, 뛰어난 저반발성, 특히 저온에서의 경도 상승을 회피하는 특성을 가지며, 충격 흡수재, 흡음재, 진동 흡수재로서 적합하고, 또한, 의자의 쿠션재나 매트리스에 사용하였을 때 체압 분포가 보다 균일해져 피로감이나 욕창이 경감되는 폴리우레탄 폼을 얻기 위한 식물 유래의 조성물, 및 이러한 물성을 갖는 식물 유래의 폴리우레탄 폼을 제공하는 것에 있다.

[0015] 과제를 해결하기 위한 수단

[0016] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 적어도, 측쇄수, 작용기수 및 수산기가가 특정한 범위에 있는 식물 유래 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 폼을 제조함으로써, 환경 부하 저감에 기여하고, 뛰어난 저반발성, 특히 저온에서의 경도 상승을 회피하는 특성을 갖는 식물 유래의 폴리우레탄 폼을 얻을 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0017] 즉, 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼용 조성물은, 폴리올, 촉매, 정포제, 발포제 및 폴리아이소시아네이트를 함유하는 폴리우레탄 폼용 조성물로서,

[0018] 상기 폴리올이, 적어도, (A) 식물유로부터 얻어진 원료를 이용하여 제조되고, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 3개를 초과하여 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 폴리올을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 폴리우레탄 폼용 조성물은 저반발성 폴리우레탄 폼용 조성물인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 폴리올(A)은 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산이 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리올인 것이 바람직하다.

[0021] 상기 폴리올(A)은, 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산이 3.1~17몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올(A1), 상기 폴리에스터 폴리올(A1)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올(A2), 상기 폴리에스터 폴리올(A1)에 락톤을 더 부가한 폴리올(A3) 및 상기 폴리에스터 폴리올(A1)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올(A4)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올인 것이 바람직하며, 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A1)인 것이 보다 바람직하다.

[0022] 또한, 상기 폴리올(A)이, 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 피마자유로부터 얻어지는 리시놀레산을 주성분으로 함유하는 피마자유 지방산 및/또는 상기 피마자유 지방산 중의 탄소-탄소 2중 결합을 포화시켜 이루어지는 12-하이드록시스테아르산을 주성분으로 함유하는 수소 첨가 피마자유 지방산을 포함하는 하이드록시카복실산이 3.1~17몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올(A5), 상기 폴리에스터 폴리올(A5)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올(A6), 상기 폴리에스터 폴리올(A5)에 락톤을 더 부가한 폴리올(A7) 및 상기 폴리에스테르 폴리올(A5)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한

폴리올(A8)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올인 것이 바람직하고, 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A5)인 것이 보다 바람직하다.

[0023] 상기 폴리올(A)은, 적어도, (B) 식물유로부터 얻어진 원료를 이용하여 제조되고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 20~70mgKOH/g인 폴리올 및 (C) 식물유로부터 얻어지고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 140~300mgKOH/g인 폴리올의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0024] 상기 폴리우레탄 폼용 조성물은, 상기 폴리올(B) 및 (C)의 합계 100질량%에 대하여, 상기 폴리올(B)을 25~55질량%, 상기 폴리올(C)을 45~75질량%의 범위로 함유하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 폴리올(B)은, 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산이 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리올인 것이 바람직하다.

[0026] 상기 폴리올(B)은, 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산이 3~30몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올(B1), 상기 폴리에스테르 폴리올(B1)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올(B2), 상기 폴리에스터 폴리올(B1)에 락톤을 더 부가한 폴리올(B3) 및 상기 폴리에스터 폴리올(B1)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올(B4)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올인 것이 바람직하고, 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B1)인 것이 보다 바람직하다.

[0027] 또한, 상기 폴리올(B)이, 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 피마자유로부터 얻어지는 리시놀레산을 주성분으로 함유하는 피마자유 지방산 및/또는 상기 피마자유 지방산 중의 탄소-탄소 2중 결합을 포화시켜 이루어지는 12-하이드록시스테아르산을 주성분으로 함유하는 수소 첨가 피마자유 지방산을 포함하는 하이드록시카복실산이 3~30몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올(B5), 상기 폴리에스터 폴리올(B5)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올(B6), 상기 폴리에스터 폴리올(B5)에 락톤을 더 부가한 폴리올(B7) 및 상기 폴리에스터 폴리올(B5)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올(B8)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올인 것이 바람직하고, 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B5)인 것이 보다 바람직하다.

[0028] 상기 폴리올(C)은 피마자유 및/또는 그의 유도체, 또는 대두유 유도체인 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명에 따른 폴리올은, (A) 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산을 축합한 구조를 적어도 갖고, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 3개를 초과하여 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 폴리올을 적어도 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 폴리올(A)은, 적어도, (B) 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산을 축합한 구조를 적어도 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 20~70mgKOH/g인 폴리올, 및 (C) 식물유로부터 얻어지고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 140~300mgKOH/g인 폴리올의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼은 상기 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼의 제조 방법은 상기 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포시키는 것을 특징으로 한다.

[0032] 본 발명에 따른 저반발성 폴리우레탄 폼은 상기 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 따른 저반발성 폴리우레탄 폼의 제조 방법은 상기 폴리우레탄 폼용 조성물을 발포시키는 것을 특징으로 한다.

[0033] 더욱이, 본 발명에 따른 저반발성 폴리우레탄 폼은 -20℃에서의 폼 경도를 23℃에서의 폼 경도로 나눈 값이 10 이하인 것을 특징으로 한다. 또한, 이 저반발성 폴리우레탄 폼의 제조 방법은, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 평균 3.1개 이상 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 폴리올을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명에 따른 폴리올은 -20℃에서의 폼 경도를 23℃에서의 폼 경도로 나눈 값이 10 이하인 저반발성 폴리우레탄 폼을 제조할 수 있고, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 평균 3.1개 이상 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 것을 특징으로 한다.

[0035] 발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, 뛰어난 저반발성, 특히 저온에서의 경도 상승을 회피하는 특성을 가지며, 충격 흡수재, 흡음재, 진동 흡수재로서 적합하고, 또한, 의자의 쿠션재나 매트리스에 사용하였을 때 체압 분포가 보다 균일해져 피로감이나 욕창이 저감되는 폴리우레탄 폼을 얻을 수 있는 식물 유래의 조성물 및 이러한 물성을 갖는 식물 유래의 폴리우레탄 폼을 제공할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명에 따른 조성물 및 폴리우레탄 폼은 그의 식물 유래라는 특징에 의해 오늘날의 지구 환경 보전을 위한 사회적 동향에 대응하여 환경 부하 저감에 기여할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0041] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0042] 〔폴리우레탄 폼용 조성물〕

[0043] 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼용 조성물은 폴리올, 촉매, 정포제, 발포제, 폴리아이소시아네이트 및 필요에 따라 기타 조제를 함유한다. 상기 폴리올은 측쇄 수, 작용기수 및 수산기가가 특정 범위에 있는 식물 유래 폴리올을 적어도 함유하고, 필요에 따라 기타 폴리올을 함유할 수도 있다.

[0044] <식물 유래 폴리올>

[0045] 본 발명에 사용되는 식물 유래 폴리올은, 식물유로부터 얻어진 원료를 이용하여 제조되고, 탄소수 4 이상의 탄화수소 쇄로 이루어지는 측쇄를 1분자당 3개를 초과하여 가지며, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 80~140mgKOH/g인 폴리올(A)이다. 상기 평균 작용기수는 2.0~4.0이 바람직하고, 수산기가는 100~135mgKOH/g이 바람직하다.

[0046] 이러한 폴리올(A)은, 측쇄수, 평균 작용기수 및 수산기가가 상기 범위가 되도록 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산을 중축합시킴으로써 조제할 수 있다. 바람직한 폴리올(A)로는 하기의 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A1)~(A8)을 들 수 있다.

[0047] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(A1))

[0048] 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 피마자유, 대두유 등의 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산이 바람직하게는 3.1~17몰, 보다 바람직하게는 3.5~15몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올.

[0049] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(A2))

[0050] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A1)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올.

[0051] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(A3))

[0052] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A1)에 락톤을 더 부가한 폴리올.

[0053] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(A4))

[0054] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A1)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올.

[0055] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(A5))

[0056] 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에 피마자유로부터 얻어지는 리시놀레산을 주성분으로 함유하는 피마자유 지방산 및/또는 상기 피마자유 지방산 중의 탄소-탄소 2중 결합을 포화시켜 이루어지는 12-하이드록시스테아르산을 주성분으로 함유하는 수소 첨가 피마자유 지방산을 포함하는 하이드록시카복실산이 바람직하게는 3.1~17몰, 보다 바람직하게는 3.5~15몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올.

[0057] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(A6))

[0058] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A5)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올.

[0059] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(A7))

[0060] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A5)에 락톤을 더 부가한 폴리올.

[0061] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(A8))

[0062] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A5)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올.

[0063] 이들 식물 유래 폴리에스터 폴리올은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 이들 식물 유래 폴리에스터 폴리올 중, 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A1) 및 (A5)가 보다 바람직하고, 식물 유래 폴리에스터 폴리올(A5)가 특히 바람직하다.

[0064] 다가 알코올에 대하여 상기 비율로 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산을 축합시킴으로써, 측쇄수, 평균 작용기수, 수산기가 등이 상기 범위인 식물 유래 폴리에스터 폴리올을 얻을 수 있고, 이러한 식물 유래 폴리에스터 폴리올을 사용함으로써 양호한 저반발성을 갖는 폴리우레탄 폼을 형성할 수 있다. 또한, "다가 알코올 1몰에 상기 하이드록시카복실산이 예컨대 3.1~17몰 축합된 구조를 갖는 폴리올"이란 다가 알코올(2종 이상의 다가 알코올의 혼합물의 경우에는 그들의 합계) 1몰 당 3.1~17몰의 상기 하이드록시카복실산을 축합시켜 얻어지는 폴리올도 포함한다.

[0065] 또한, 피마자유 등의 하이드록실기를 갖는 유지에 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산을 축합시켜, 다가 알코올 1몰 당 3.1~17몰의 상기 하이드록시카복실산이 축합된 구조를 갖는 폴리올도 사용할 수 있다.

[0066] 상기 다가 알코올로는, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 다이프로필렌글라이콜, 1,3-프로판다이올, 1,3-뷰탄다이올, 1,4-뷰탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이올 등의 탄소수 2~10의 2가 알코올; 트라이메틸올프로판, 글리세린 등의 탄소수 2~10의 3가 알코올; 다이글리세린, 펜타에리스리톨 등의 4가 알코올; 다이펜타에리스리톨 등의 6가 알코올; 글루코오스, 소비톨, 덱스트로오스, 프럭토오스, 수크로오스 등의 당류 및 그의 유도체; 비스페놀 A 등의 2개 이상의 수산기를 갖는 페놀류를 들 수 있다. 또한, 상기 다가 알코올에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등을 부가한 다가 알코올의 알킬렌옥사이드 부가물도 사용할 수 있다. 이들 다가 알코올은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0067] 상기 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산으로는, 식물로부터 얻어지는 하이드록실기를 갖는 포화 또는 불포화 지방산 또는 이 불포화 지방산의 수소 첨가물을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 중에서도 탄소수 15~20의 지방산이 바람직하다. 이들 중 피마자유, Dimorphotheca유, Lesquerella유, Lesquerella densipila 종자유 등의 천연 유지로부터 추출되는 하이드록실기를 갖는 포화 또는 불포화 지방산 및 이 불포화 지방산의 수소 첨가물이 보다 바람직하고, 리시놀레산, 12-하이드록시스테아르산을 주성분으로 함유하는 지방산이 특히 바람직하다. 또한, 대두유, 올리브유, 쌀겨유, 팜유 등으로부터 추출되는, 올레산, 리놀산 등의 하이드록실기를 갖지 않는 불포화 지방산을 하이드록실화한 지방산 및 대두유를 하이드록실화한 후에 추출되는 하이드록실화 대두유 지방산 등의 하이드록실화 식물유 지방산을 사용할 수도 있다.

[0068] 이들 하이드록시카복실산을 상기 다가 알코올과 축합시키는 경우, 하이드록시카복실산을 축합시킨 후, 얻어진 중축합물을 다가 알코올과 축합시킬 수도 있고, 또는 다가 알코올과 하이드록시카복실산을 축합시킨 후, 하이드록시카복실산을 다시 축합시킬 수도 있다. 이들 중 전자의 방법이 바람직하게 사용된다.

[0069] 상기 락톤으로는, β-프로피오락톤 등의 β-락톤, γ-뷰티로락톤 등의 γ-락톤, δ-발레로락톤 등의 δ-락톤, ε-카프로락톤 등의 ε-락톤 등을 들 수 있고, β-프로피오락톤 및 ε-카프로락톤이 바람직하다.

[0070] 상기 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산으로는 3-하이드록시프로피온산 등의 상기 락톤의 개환체 등을 들 수 있다.

[0071] 본 발명에 있어서, 상기 폴리올(A)의 산가는 0.1~10mgKOH/g이 바람직하고, 0.3~8mgKOH/g이 보다 바람직하며, 0.5~5mgKOH/g이 특히 바람직하다.

[0072] 또한, 상기 폴리올(A)은, 저수산기가의 식물 유래 폴리올과 고수산기가의 식물 유래 폴리올을 조합하여 이들의 혼합물로서 조제할 수도 있다.

[0073] (B) 저수산기가의 식물 유래 폴리올

[0074] 본 발명에 사용되는 저수산기가의 식물 유래 폴리올(이하, "폴리올(B)"이라고도 함)로는, 식물유로부터 얻어진 원료를 이용하여 제조되고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 20~70mgKOH/g인 식물 유래 폴리올이 바람직하다. 상기 평균 작용기수는 2.0~4.0이 보다 바람직하고, 수산기가는 40~65mgKOH/g이 보다 바람직하다.

[0075] 상기 폴리올(B)은 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 측쇄를 갖는 것이 바람직하다. 이 측쇄의 수는, 상기 폴리올(A)의 측쇄가 상기 범위가 되면 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 1분자당 3개 이상, 보다 바람

직하게는 3.1개 이상이다.

[0076] 이러한 폴리올(B)은, 평균 작용기수 및 수산기가 등이 상기 범위가 되도록 다가 알코올에 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산을 축합시킴으로써 조제할 수 있다. 바람직한 폴리올(B)로는 하기의 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B1)~(B8)을 들 수 있다.

[0077] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(B1))

[0078] 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에 피마자유, 대두유 등의 식물유로부터 얻어지는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산이 바람직하게는 3~30몰, 보다 바람직하게는 6~28몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올.

[0079] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(B2))

[0080] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B1)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올.

[0081] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(B3))

[0082] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B1)에 락톤을 더 부가한 폴리올.

[0083] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(B4))

[0084] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B1)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올.

[0085] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(B5))

[0086] 1분자당 2~6개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에, 피마자유로부터 얻어지는 리시놀레산을 주성분으로 함유하는 피마자유 지방산 및/또는 상기 피마자유 지방산 중의 탄소-탄소 2중 결합을 포화시켜 이루어지는 12-하이드록시스테아르산을 주성분으로 함유하는 수소 첨가 피마자유 지방산을 포함하는 하이드록시카복실산이 바람직하게는 3~30몰, 보다 바람직하게는 6~28몰 축합된 구조를 적어도 갖는 폴리에스터 폴리올.

[0087] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(B6))

[0088] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B5)에 프로필렌옥사이드 및/또는 에틸렌옥사이드를 더 부가한 폴리올.

[0089] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(B7))

[0090] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B5)에 락톤을 더 부가한 폴리올.

[0091] (식물 유래 폴리에스터 폴리올(B8))

[0092] 상기 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B5)에 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 더 부가한 폴리올.

[0093] 이들 식물 유래 폴리에스터 폴리올은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 이들 식물 유래 폴리에스터 폴리올 중, 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B1) 및 (B5)가 보다 바람직하고, 식물 유래 폴리에스터 폴리올(B5)가 특히 바람직하다.

[0094] 다가 알코올에 대한 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산의 축합 비율이 상기 범위인 식물 유래 폴리에스터 폴리올을 사용함으로써, 양호한 저반발성을 갖는 폴리우레탄 폼을 형성할 수 있다. 또한, "다가 알코올 1몰에 상기 하이드록시카복실산이 예컨대 3~30몰 축합된 구조를 갖는 폴리올"이란 다가 알코올(2종 이상의 다가 알코올의 혼합물의 경우에는 그들의 합계) 1몰 당 3~30몰의 상기 하이드록시카복실산을 축합시켜 얻어지는 폴리올도 포함한다.

[0095] 또한, 피마자유 등의 하이드록실기를 갖는 유지에 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산을 축합시키고, 다가 알코올 1몰 당 3~30몰의 상기 하이드록시카복실산이 축합된 구조를 갖는 폴리올도 사용할 수 있다.

[0096] 상기 다가 알코올로는 상기 식물 유래 폴리올(A)에 있어서 예시한 다가 알코올을 사용할 수 있다. 이들 다가 알코올은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0097] 상기 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산으로는, 식물로부터 얻어지는 하이드록실기를 갖는 포화 또는 불포화 지방산 또는 이 불포화 지방산의 수소 첨가물을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 중에서도 탄소수 15~20의 지방산이 바람직하다. 이들 중 피마자유, Dimorphotheca유, Lesquerella유, Lesquerella densipila 종자유 등의 천연 유지로부터 추출되는 하이드록실기를 갖는 포화 또는 불포화 지방산 및 이 불포화 지방산의 수소 첨가물이 보다 바람직하고, 리시놀레산, 12-하이드록시스테아르산을 주성분으로 함유하는 지방산이 특히 바람직하다. 또

한, 대두유, 올리브유, 쌀겨유, 팜유 등으로부터 추출되는, 올레산, 리놀산 등의 하이드록실기를 갖지 않는 불포화 지방산을 하이드록실화한 지방산 및 대두유를 하이드록실화한 후에 추출되는 하이드록실화 대두유 지방산 등의 하이드록실화 식물유 지방산을 사용할 수도 있다.

[0098] 이들 하이드록시카복실산을 상기 다가 알코올과 축합시키는 경우, 하이드록시카복실산을 축합시킨 후, 얻어진 중축합물을 다가 알코올과 축합시킬 수도 있고, 또는 다가 알코올과 하이드록시카복실산을 축합시킨 후, 하이드록시카복실산을 다시 축합시킬 수도 있다. 이들 중 전자의 방법이 바람직하게 사용된다.

[0099] 상기 락톤으로는, 상기 식물 유래 폴리올(A)에 있어서 예시한 락톤을 사용할 수 있으며, β-프로피온락톤 및 ε-카프로락톤이 바람직하다.

[0100] 상기 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산으로는, 상기 식물 유래 폴리올(A)에 있어서 예시한 1차 하이드록실기를 갖는 하이드록시카복실산을 사용할 수 있다.

[0101] 본 발명에 있어서, 상기 폴리올(B)의 산가는 0.1~10mgKOH/g이 바람직하고, 0.3~8mgKOH/g이 보다 바람직하며, 0.5~5mgKOH/g이 특히 바람직하다.

[0102] (C) 고수산기가의 식물 유래 폴리올

[0103] 본 발명에 사용되는 고수산기가의 식물 유래 폴리올(이하, "폴리올(C)"이라고도 함)로는, 식물유로부터 얻어지고, 평균 작용기수가 1.5~4.5이고, 수산기가가 140~300mgKOH/g인 식물 유래 폴리올이 바람직하다. 상기 평균 작용기수는 2.0~4.0이 보다 바람직하고, 수산기가는 150~200mgKOH/g이 보다 바람직하다.

[0104] 상기 폴리올(C)은 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 측쇄를 갖는 것이 바람직하다. 이 측쇄의 수는 상기 폴리올(A)의 측쇄가 상기 범위가 되면 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 1분자당 3개 이상, 보다 바람직하게는 3.1개 이상이다.

[0105] 상기 폴리올(C)로는 피마자유 및 그의 유도체를 들 수 있다. 또한, 대두유 유도체도 들 수 있다.

[0106] 피마자유 및 그의 유도체의 구체적인 예로는, 피마자유, 수소 첨가 피마자유, 피마자유 지방산과 다가 알코올과의 축합물로 이루어지는 폴리에스터 폴리올, 수소 첨가 피마자유 지방산과 다가 알코올과의 축합물로 이루어지는 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다.

[0107] 대두유 유도체의 구체적인 예로는, 하이드록실화 대두유, 하이드록실화 대두유 지방산과 다가 알코올과의 축합물로 이루어지는 폴리에스터 폴리올 등을 들 수 있다.

[0108] 또한, 주로 전분으로부터 얻어지는 글루코오스 및 그의 유도체인 락트산, 3-하이드록시프로피온산, 숙신산, 1,4-뷰탄다이올 및 그들의 혼합물 또는 유도체 등도 들 수 있다. 또한, 목재로부터 얻어지는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 및 그의 유도체, 또는 피마자유 지방산의 유도체인 세박산 및 그의 유도체 등도 들 수 있다.

[0109] 이들 폴리올(C)은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0110] 상기 피마자유나 하이드록실화 대두유 등의 식물유의 지방산과 다가 알코올과의 축합물로 이루어지는 폴리에스터 폴리올은, 수산기가가 상기 범위가 되도록 축합도를 변경하여 축합시키는 것 이외에는 전술한 폴리올(A) 또는 (B)에 기재된 축합 방법과 동일하게 조제할 수 있다.

[0111] 상기 폴리올(A)로서 상기 폴리올(B)과 상기 폴리올(C)을 조합하여 조제하는 경우, 상기 폴리올(B)과 상기 폴리올(C)의 비율은 얻어지는 폴리올(A)의 측쇄수, 평균 작용기수 및 수산기가가 상기 범위가 되도록 적당히 설정할 수 있는데, 바람직하게는, 상기 폴리올(B) 및 (C)의 합계 100질량%에 대하여 상기 폴리올(B)의 함유량은 25~55질량%, 상기 폴리올(C)의 함유량은 45~75질량%이다.

[0112] <기타 폴리올>

[0113] 본 발명의 폴리우레탄 폼용 조성물에는 상기 특정 폴리올 및/또는 상기 특정 폴리머 폴리올에 더하여 필요에 따라 폴리우레탄 폼의 제조용에 일반적으로 사용되는 기타 폴리올을 첨가할 수도 있다. 기타 폴리올로는, 예컨대, 상기 폴리올(A), (B) 및 (C) 이외의 폴리에터 폴리올, 폴리머 폴리올, 폴리에스터 폴리올 등을 들 수 있다.

[0114] (폴리에터 폴리올(D))

[0115] 상기 폴리올(A), (B) 및 (C) 이외의 폴리에터 폴리올(이하, "폴리에터 폴리올(D)"이라고도 함)로는, 예컨대 석유 유래의 활성 수소 화합물에 알킬렌옥사이드를 개환 중합시켜 얻어지는 올리고머 또는 중합물을 들 수 있다. 이러한 폴리에터 폴리올(D)은 통상 촉매 존재 하에서 개시제인 활성 수소 화합물에 알킬렌옥사이드를 개환 중합시킴으로써 얻을 수 있다.

[0116] (활성 수소 화합물)

[0117] 상기 활성 수소 화합물로는, 산소 원자 상에 활성 수소 원자를 갖는 활성 수소 화합물이나 질소 원자 상에 활성 수소 원자를 갖는 활성 수소 화합물을 들 수 있고, 작용기수가 2~8인 활성 수소 화합물이 바람직하다.

[0118] 산소 원자 상에 활성 수소 원자를 갖는 활성 수소 화합물로는, 물, 탄소수 1~20의 카복실산, 1분자 중 2~6개의 카복실기를 갖는 탄소수 2~20의 다가 카복실산류, 카밤산류, 탄소수 1~20의 알코올류, 1분자 중 2~8개의 수산기를 갖는 탄소수 2~20의 다가 알코올류, 당류 또는 그의 유도체, 1분자 중 1~3의 수산기를 갖는 탄소수 6~20의 방향족 화합물류, 1분자 중 2~8개의 말단을 가지며, 그 말단의 적어도 하나에 수산기를 갖는 폴리알킬렌옥사이드류 등을 들 수 있다.

[0119] 질소 원자 상에 활성 수소 원자를 갖는 활성 수소 화합물로는, 탄소수 1~20의 지방족 또는 방향족 1차 아민류, 탄소수 2~20의 지방족 또는 방향족 2차 아민류, 1분자 중 2~3개의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 탄소수 2~20의 다가 아민류, 탄소수 4~20의 포화 환상 2차 아민류, 탄소수 4~20의 불포화 환상 2차 아민류, 1분자 중 2~3의 2차 아미노기를 포함하는 탄소수 4~20의 환상의 다가 아민류, 탄소수 2~20의 무치환 또는 N-일치환의 산 아마이드류, 5~7원환의 환상 아마이드류, 탄소수 4~10의 다이카복실산의 이미드류 등을 들 수 있다.

[0120] 이들 활성 수소 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 활성 수소 화합물 중, 탄소 원자수가 2~20이고 1분자 중 2~8개의 수산기를 갖는 다가 알코올류가 바람직하고, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 다이프로필렌글라이콜, 글리세린, 다이글리세린, 펜타에리스리톨이 보다 바람직하다.

[0121] (알킬렌옥사이드)

[0122] 상기 알킬렌옥사이드로는 탄소수 2~12의 알킬렌옥사이드가 바람직하다. 구체적으로는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 1,2-뷰틸렌옥사이드, 2,3-뷰틸렌옥사이드, 스타이렌옥사이드, 사이클로헥센옥사이드, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린, 메틸글리시딜에터, 알릴글리시딜에터, 페닐글리시딜에터 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 1,2-뷰틸렌옥사이드, 스타이렌옥사이드이며, 특히 바람직하게는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드이다.

[0123] 이들 알킬렌옥사이드는 1종 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 알킬렌옥사이드를 병용하는 경우에는, 복수의 알킬렌옥사이드를 동시에 부가 중합시키는 방법, 순차적으로 부가 중합시키는 방법, 또는 순차 부가 중합시키는 방법을 반복하여 행하는 방법 등을 채용할 수 있다.

[0124] 상기 폴리에터 폴리올(D)은 오쓰 다카유키 저 "개정 고분자 합성의 화학" 제2판 제1쇄 화학 동인(1989) 172~180페이지, 마쓰다이라 노부타카, 마에다 데쓰로 공동 편집 "폴리우레탄" 제8쇄 마키 서점(1964) 41~45페이지 등에 기재된 촉매, 반응 조건, 제조 방법 등에 의해 제조할 수 있다.

[0125] (폴리머 폴리올)

[0126] 기타 폴리올로서 사용되는 폴리머 폴리올로는 폴리에터 폴리올로부터 얻어지는 폴리머 폴리올을 들 수 있다.

[0127] 이 폴리머 폴리올은, 아조비스아이소뷰티로나이트릴 등의 라디칼 개시제를 사용하여 폴리에터 폴리올 중에서 불포화 결합을 갖는 화합물을 분산 중합시킴으로써, 폴리에터 폴리올 중에 바이닐 폴리머 입자가 분산된 분산체로서 얻을 수 있다. 이 바이닐 폴리머 입자는, 불포화 결합을 갖는 화합물의 중합체로 이루어지는 바이닐 폴리머 입자일 수도 있으나, 분산 중합시에 불포화 결합을 갖는 화합물의 적어도 일부가 분산매인 폴리에터 폴리올에 그래프트화된 폴리머 입자가 바람직하다.

[0128] 불포화 결합을 갖는 화합물로는, 분자 중에 불포화 결합을 갖는 화합물로서, 예컨대, 아크릴로나이트릴, 스타이렌, 아크릴아마이드 등을 들 수 있다. 이들 불포화 결합을 갖는 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 폴리머 폴리올을 제조할 때, 불포화 결합을 갖는 화합물에 더하여 분산 안정화제나 연쇄 이동제 등을 병용할 수도 있다.

[0129] (폴리에스터 폴리올)

[0130] 상기 폴리에스터 폴리올로는, 예컨대 저분자 폴리올과 카복실산과의 축합물; ε-카프로락톤 개환 중합물, β-메틸-δ-발레로락톤 개환 중합물 등의 락톤계 폴리올 등을 들 수 있다.

[0131] 상기 저분자 폴리올로는, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜 등의 탄소수 2~10의 2가 알코올, 글리세린, 트라이메틸올프로판, 트라이메틸올에탄 등의 탄소수 2~10의 3가 알코올, 펜타에리스리톨, 다이글리세린 등의 4가 알코올, 소비톨, 자당 등의 당류 등을 들 수 있다.

[0132] 상기 카복실산으로는, 숙신산, 아디프산, 말레산, 푸말산, 프탈산, 아이소프탈산 등의 탄소수 2~10의 다이카복실산, 무수 숙신산, 무수 말레산, 무수 프탈산 등의 탄소수 2~10의 산무수물 등을 들 수 있다.

[0133] <폴리올 성분>

[0134] 본 발명에 사용되는 폴리올 성분은, 적어도 상기 폴리올(A) 및 필요에 따라 기타 폴리올을 함유하고 있을 수도 있다. 상기 폴리올(A)의 함유량은 전체 폴리올 성분 100질량%에 대하여 25~100질량%가 바람직하고, 50~100질량%가 보다 바람직하며, 80~100질량%가 보다 바람직하다. 상기 폴리올(A)의 함유량이 상기 범위에 있으면, 얻어지는 폴리우레탄 폼은 저반발성이 뛰어나고, 특히 저온에서의 경도 상승을 회피하는 특성을 갖는다.

[0135] 또한, 폴리올 성분이 기타 폴리올을 포함하는 경우, 그 함유량은 폴리올 전체 성분 100질량%에 대하여 바람직하게는 75질량% 미만, 보다 바람직하게는 50질량% 미만, 특히 바람직하게는 20질량% 미만이다.

[0136] <촉매>

[0137] 본 발명에서 사용되는 촉매는 폴리올과 폴리아이소시아네이트와의 반응에 사용되며, 특별히 제한 없이 종래 공지의 촉매를 사용할 수 있다. 예컨대, 트라이에틸아민, 트라이에틸렌다이아민, 비스-(2-다이메틸아미노에틸)에터, N-메틸모포린 등의 3차 아민류; 테트라에틸하이드록실암모늄 등의 4차 암모늄염; 이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류 등의 아민계 촉매, 아세트산 주석, 옥틸산 주석, 다이뷰틸주석 다이라우레이트, 다이뷰틸주석 클로라이드 등의 유기 주석 화합물; 옥틸산 납, 나프텐산 납 등의 유기 납 화합물; 나프텐산 니켈 등의 유기 니켈 화합물 등의 유기 금속계 촉매 등을 들 수 있다. 이들 촉매는 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 촉매 중 아민계 촉매와 유기 금속계 촉매를 병용하는 것이 바람직하고, 3차 아민류와 유기 주석 화합물을 병용하는 것이 특히 바람직하다. 촉매의 사용량은 폴리올 성분의 총량 100질량부에 대하여 0.01~5질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~3질량부이다.

[0138] <정포제>

[0139] 본 발명에서 사용되는 정포제로는 종래 공지의 정포제를 사용할 수 있고, 특별히 제한은 없으나, 통상은 유기 규소계 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 예컨대, 도오레·다우코닝·실리콘(주) 제조의 SRX-294A나 신에쓰 가가쿠 고교(주) 제조의 F-242T 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 정포제의 사용량은 폴리올 성분의 총량 100질량부에 대하여 0.1~4질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4~3질량부이다.

[0140] <발포제>

[0141] 본 발명에서 사용되는 발포제로는 폴리우레탄 폼의 제조에 통상 사용되는 공지의 발포제를 사용할 수 있다. 이러한 발포제로는 예컨대 물 및 물리 발포제를 들 수 있다. 물 및 물리 발포제는 1종 단독으로 사용할 수도 있고 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0142] 물리 발포제로는, 지구 환경 보호의 목적으로 개발된 하이드록시플루오로카본류(HFC-245fa 등), 탄화수소류(사이클로펜탄 등), 탄산 가스, 액화 탄산 가스, 기타 발포제를 들 수 있다. 이들 물리 발포제는 물과 병용하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 발포제로서 물을 단독으로 사용하는 것이 바람직하다. 발포제의 사용량은 폴리올 성분의 총량 100질량부에 대하여, 0.5~5질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8~4질량부이다.

[0143] <폴리아이소시아네이트>

[0144] 본 발명에서 사용되는 폴리아이소시아네이트는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 이와다 게이지 편 "폴리우레탄 수지 핸드북" 제1쇄 닛칸 고교 심분사(1987) 71~98페이지 등에 개시되어 있는 종래 공지의 폴리아이소시아네이트를 들 수 있다. 예컨대, 2,4- 또는 2,6-트릴렌다이아이소시아네이트(TDI), 다이페닐메탄다이아이소시아네이트(MDI), 페닐렌다이아이소시아네이트(PDI), 나프탈렌다이아이소시아네이트(NDI) 등의 방향족 폴리아이소시아네이트; 1,3- 또는 1,4-자일릴렌다이아이소시아네이트(XDI) 등의 방향 지방족 폴리아이소시아네이트; 헥사메틸렌

다이아이소시아네이트(HDI) 등의 지방족 폴리아이소시아네이트; 3-아이소시아네이트메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소시아네이트(IPDI), 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실아이소시아네이트)($H_{12}MDI$), 1,3- 또는 1,4-비스(아이소시아네이트메틸)사이클로헥산(H_6XDI) 등의 지환족 폴리아이소시아네이트 및 이들 폴리아이소시아네이트의 카보다이이미드 변성체, 뷰렛 변성체, 알로파네이트 변성체, 2량체, 3량체 또는 폴리메틸렌폴리페닐폴리아이소시아네이트(폴리메릭 MDI) 등을 들 수 있다. 이들 폴리아이소시아네이트는 단독 또는 2종 이상 병용할 수도 있다. 이들 중 방향족 폴리아이소시아네이트가 바람직하고, TDI가 더욱 바람직하다.

[0145] 본 발명에서는 NCO 인덱스가 바람직하게는 0.70~1.20, 보다 바람직하게는 0.75~1.15가 되도록 각 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 NCO 인덱스란 폴리아이소시아네이트 중의 아이소시아네이트기의 총수를 폴리올의 수산기나 가교제 등의 아미노기, 물 등의 아이소시아네이트기와 반응하는 활성 수소의 총수로 나눈 값을 의미한다. 즉, 아이소시아네이트기와 반응하는 활성 수소수와 폴리아이소시아네이트 중의 아이소시아네이트기가 화학 양론적으로 같은 경우, 그 NCO 인덱스는 1.0이 된다.

[0146] <기타 조제>

[0147] 본 발명의 폴리우레탄 폼용 조성물에는 상기 성분에 더하여, 쇄 연장제, 가교제, 연통화제, 또한, 기타 조제로서 난연제, 안료, 가소제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등의 폴리우레탄 폼을 제조할 때 일반적으로 사용되는 첨가제를 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 사용할 수 있다.

[0148] 난연제로는 폴리우레탄 폼의 제조에 통상 사용되는 공지의 난연제를 사용할 수 있으며, 예컨대, 축합 인산 에스터(예컨대, 다이하치 가가쿠 고교(주) 제조 CR-504), 트리스클로로아이소프로필포스페이트(예컨대, 아크조노벨사 제조의 파이롤 PCF) 등을 들 수 있다. 난연제의 사용량은 폴리올 성분의 총량 100질량부에 대하여 20질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15질량부 이하이다.

[0149] [폴리우레탄 폼]

[0150] 본 발명에 있어서 폴리우레탄 폼의 제조 방법으로는 특별히 한정되지 않으며, 종래 공지의 제조 방법을 적당히 채용할 수 있다. 구체적으로는, 슬래브 폼법, 몰드 폼법, 스프레이법 등의 공지의 발포 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0151] 예컨대, 상기 식물 유래 폴리올, 촉매, 정포제, 발포제 및 필요에 따라 기타 폴리올 및 기타 조제를 미리 혼합하여 레진 프리믹스를 조제한 후, 이 레진 프리믹스와 폴리아이소시아네이트를 통상 고압 발포기 또는 저압 발포기를 이용하여 소정의 NCO 인덱스가 되도록 혼합한 후, 반응 및 발포, 경화시켜 폴리우레탄 폼을 얻을 수 있다.

[0152] 이와 같이 하여, 환경 부하 저감에 기여하고, 뛰어난 저반발성, 특히 저온에서의 경도 상승을 회피하는 특성을 가지며, 충격 흡수재, 흡음재, 진동 흡수재로서 적합하고, 또한, 의자의 쿠션재나 매트리스에 사용하였을 때 체압 분포가 보다 균일해져 피로감이나 욕창이 경감되는 폴리우레탄 폼을 얻을 수 있다.

[0153] 보다 구체적으로는, 본 발명에 따른 저반발성 폴리우레탄 폼은 -20℃에서의 폼 경도를 23℃에서의 폼 경도로 나눈 값이 10 이하, 바람직하게는 8 이하, 보다 바람직하게는 5 이하인 것이 바람직하다. -20℃에서의 폼 경도를 23℃에서의 폼 경도로 나눈 값이 상기 범위에 있는 저반발성 폴리우레탄 폼은 23℃에서의 폼 경도에 대하여 -20℃에서의 폼 경도의 상승 정도가 적고, 이러한 저반발성 폴리우레탄 폼은 -20℃라는 저온 조건하에서도 뛰어난 저반발성을 발현하고, 한냉지이자 옥외에서 저반발성 폼이 사용되는 용도(예컨대, 등산용 침낭, 옥외 경기장의 관객석용 의자, 의료용/스포츠용 보호 패드 등)에 있어서도 뛰어난 기능을 나타낼 수 있다. 이에 대하여, 실온 부근에서 저반발성을 발현하도록 처방된 종래의 폴리우레탄 폼은, 예컨대 0℃ 이하의 저온에서는 폴리우레탄 폼의 경도가 실온시에 비하여 현저하게 상승한다는 문제가 있고, 상기와 같은 저온 조건하에서 저발현성이 떨어진다는 문제가 있었다.

[0154] 상기와 같은 저온 조건하에서도 뛰어난 저반발성을 발현하는 저반발성 폴리우레탄 폼은 상기 폴리올(A)을 이용하여 제조할 수 있다.

실 시 예

[0155] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다. 실시예 중의 "부" 및 "%"는 각각 "질량부" 및 "질량%"를 나타낸다. 실시예 및 비교예에서의 분석, 측정은 하기의 방법을 따라 행하였다.

[0156] (1) 코어 밀도(실시예의 표 중 코어 밀도를 "Dco"라고 약기함)

[0157] JIS K-6400 기재의 겉보기 밀도의 측정 방법에 준거하여 측정을 실시하였다. 본 발명에서는 폼 샘플로부터 표피를 제거하고, 직방체 폼 샘플을 조제하여 코어 밀도를 측정하였다.

[0158] (2) 폼의 경도(실시예의 표 중 "25% CLD"라고 약기함)

[0159] JIS K-6400 기재의 A법에 준거하여 측정을 실시하였다. 단, 두께 50mm의 폼에 대하여 측정하였다. 경도 측정에서는 예비 압축하지 않고, 또한, 25% 압축후 20초 경과한 값을 측정값으로 하여 판독하였다.

[0160] (3) 반발 탄성(실시예의 표 중 "BR"이라고 약기함)

[0161] JIS K-6400 기재의 방법에 의해 측정을 실시하였다.

[0162] (4) 통기성(실시예의 표 중 "Air Flow"라고 약기함)

[0163] JIS K-6400 기재의 방법에 의해 측정을 실시하였다.

[0164] (5) 산가

[0165] JIS K-1557 기재의 방법에 의해 측정을 실시하였다.

[0166] (6) 수산기가

[0167] JIS K-1557 기재의 방법에 의해 측정을 실시하였다.

[0168] (7) 동적 점탄성 시험

[0169] 길이 2cm, 단면이 2cm×2cm인 입방체 샘플편을 이용하여, 레오메트릭·사이언티픽사 제조 Solid Analyzer RSA Ⅲ으로 승온 속도 5℃/분, 진동수 1헤르츠, 진폭 ±0.02mm로 측정하였다. 얻어진 데이터로부터 tanδ 및 저장 탄성률(E')을 구하였다.

[0170] <식물 유래 폴리올의 합성>

[0171] (합성예 1)

[0172] 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 환류 콘덴서를 구비한 반응기에 OH기를 갖는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산으로서 산가 188mgKOH/g의 피마자유 지방산 1192g(4몰)과 산가 187mgKOH/g의 수소 첨가 피마자유 지방산 1200g(4몰)을 주입하고, 질소 분위기하 180~230℃의 범위의 온도에서 2시간 축합 반응시켰다. 이 축합 반응 동안에 생성된 물은 계외로 증류 제거시켰다. 이에 따라, 산가 70mgKOH/g의 옥시카복실산 올리고머를 얻었다. 이 옥시카복실산 올리고머는 피마자유 지방산과 수소 첨가 피마자유 지방산과의 등몰 혼합물의 2.7량체에 해당하는 것이었다.

[0173] 계속하여, 상기 반응기에 다가 알코올로서 글리세린 92g(1몰) 및 촉매로서 티탄 락테이트 $[(HO)_2Ti(C_3H_5O_3)_2]$ 2.6g(0.01몰)을 가하여 180~230℃의 범위의 온도에서 8시간 축합 반응시켰다. 이 축합 반응 동안에 생성된 물은 계외로 증류 제거시켰다. 반응 종료 후, 촉매를 제거하여, 상온에서 액체이고, C_6H_{13}(헥실기)으로 표시되는 측쇄를 8개 가지며, 산가가 1.2mgKOH/g이고, 수산기가가 60mgKOH/g이며, 평균 작용기수가 2.5인 식물 유래 폴리올(B5-1)을 얻었다.

[0174] (합성예 2)

[0175] 합성예 1에서 얻어진 수산기가 60mgKOH/g의 식물 유래 폴리올(B5-1) 1몰(2340g)에 테트라키스[트리스(다이메틸아미노)포스포라닐리덴아미노]포스포늄하이드록사이드 0.01몰(7.6g)을 가하고, 100℃에서 6시간 감압 탈수하였다. 그 후, 프로필렌옥사이드를 반응 온도 80℃, 최대 반응 압력 3.8kg/cm^2로 부가 중합시켰다. 이어서, 에틸렌옥사이드를 반응 온도 100℃, 최대 반응 압력 3.8kg/cm^2로 부가 중합시켜 식물 유래 폴리올(B6-1)을 얻었다. 이 폴리올(B6-1)은 C_6H_{13}(헥실기)으로 표시되는 측쇄를 8개 가지며, 수산기가는 49mgKOH/g이고, 평균 작용기수는 2.5이며, 말단 옥시에틸렌기 함유율은 15질량%이었다.

[0176] (합성예 3)

[0177] 합성예 1에서 얻어진 수산기가 60mgKOH/g의 식물 유래 폴리올(B5-1) 1몰(2340g)에 ε-카프로락톤 4.6몰(525g)

및 옥틸산 주석 0.02몰(8.1g)을 가하고 140℃에서 개환 중합시켜 식물 유래 폴리올(B7-1)을 얻었다. 이 폴리올(B7-1)은 C_6H_{13}(헥실기)으로 표시되는 측쇄를 8개 가지며, 수산기가는 49mgKOH/g이고, 평균 작용기수는 2.5이었다.

[0178] (합성예 4)

[0179] 합성예 1에서 얻어진 수산기가 60mgKOH/g의 식물 유래 폴리올(B5-1) 1몰(2340g)에 3-하이드록시프로피온산 7.3몰(657g) 및 티탄 락테이트 0.01몰(2,6g)을 가하고, 180~230℃의 범위의 온도에서 8시간 축합 반응시켰다. 이 축합 반응 동안에 생성된 물은 계외에 증류 제거시켰다. 반응 종료 후 촉매를 제거하고, 상온에서 액체이며, C_6H_{13}(헥실기)로 표시되는 측쇄를 8개 가지며, 수산기가는 49mgKOH/g이고, 평균 작용기수는 2.5인 식물 유래 폴리올(B8-1)을 얻었다.

[0180] (합성예 5)

[0181] 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 환류 콘덴서를 구비한 반응기에, OH기를 갖는 탄소수 15 이상의 하이드록시카복실산으로서, 산가 188mgKOH/g의 피마자유 지방산 1192g(4몰), 다가 알코올로서 글리세린 92g(1몰) 및 촉매로서 티탄 락테이트 〔$(HO)_2Ti(C_3H_5O_3)_2$〕 2.6g(0.01몰)을 주입하고, 180~230℃의 범위의 온도에서 7시간 축합 반응시켰다. 이 축합 반응 동안에 생성된 물은 계외로 증류 제거시켰다. 반응 종료 후, 촉매를 제거하여, 상온에서 액체이고, C_6H_{13}(헥실기)으로 표시되는 측쇄를 4개 가지며, 산가가 0.4mgKOH/g이고, 수산기가가 120mgKOH/g이며, 평균 작용기수가 2.6인 식물 유래 폴리올(A5-1)을 얻었다.

[0182] <기타 원료>

[0183] 상기 식물 유래 폴리올 이외에 실시예 및 비교예에서 사용한 원료를 이하에 나타내었다.

[0184] 식물 유래 폴리올(C-1): Uric H-30(이토 세이유(주) 제조, 피마자유 정제

[0185] 품, 평균 작용기수 2.7, 수산기가 163mgKOH/g,

[0186] 측쇄: C_6H_{13}(헥실기)으로 표시되는 탄화수소 쇄가 3개)

[0187] 폴리에터 폴리올(D-1): 평균 작용기수 약 3, 수산기가 34mgKOH/g, 전체 옥

[0188] 시알킬렌기 중의 옥시프로필렌기 함량 100질량%

[0189] 폴리에터 폴리올(D-2): 평균 작용기수 약 3, 수산기가 210mgKOH/g, 전체

[0190] 옥시알킬렌기 중의 옥시프로필렌기 함량 70질량%, 옥시에

[0191] 틸렌기 함량 30질량%

[0192] 폴리아이소시아네이트 1: 코스모네이트 T-80(미쓰이 가가구 폴리우레탄(주)

[0193] 제조, 2,4-TDI와 2,6-TDI의 질량비 80:20의 혼합물)

[0194] 쇄 연장제 1: 다이프로필렌글라이콜

[0195] 정포제 1: 실리콘 정포제 SRX-294A(도오레·다우코닝·실리콘(주) 제조)

[0196] 촉매 1: 아민 촉매 Minico L-1020(가쓰자이 케미칼(주) 제조, 트라이에틸렌

[0197] 다이아민의 33% 다이프로필렌글라이콜 용액

[0198] 촉매 2: 유기 주석 화합물 DABCO T-9(에어프로덕츠 앤드 케미칼즈(주) 제조,

[0199] 옥틸산 주석)

[0200] <폴리올(A)의 조제>

[0201] 상기 폴리올(B5-1)~(B8-1)과 폴리올(C-1)을 혼합하여, 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸 폴리올(A-1)~(A-6)을 조제하였다. 또한, 폴리올(A-7)로서 상기 폴리올(A5-1) 자체를 사용하였다. 이들의 물성을 표 1-1 및 표 1-2에 나타내었다.

표 1

표 1－1

폴리올	A－1		A－2		A－3	
사용 폴리올 (중량부)	(B5-1) 40	(C-1) 60	(B5-1) 30	(C-1) 70	(B5-1) 50	(C-1) 50
측쇄: 탄소수	6		6		6	
1분자 당 수	4.0		3.7		4.4	
평균 작용기 수	2.7		2.7		2.6	
수산기가 [mgKOH/g]	122		132		112	

표 1－2

폴리올	A－4		A－5		A－6		A－7
사용 폴리올 (중량부)	(B6-1) 40	(C-1) 60	(B7-1) 40	(C-1) 60	(B8-1) 40	(C-1) 60	(A5-1) 100
측쇄: 탄소수	6		6		6		6
1분자 당 수	3.9		3.9		3.9		4.0
평균 작용기 수	2.7		2.7		2.7		2.6
수산기가 [mgKOH/g]	117		117		117		120

[0202]

[0203] [실시예 1~11 및 비교예 1~7]

[0204] 상기 원료를 이용하여 슬라브 폼법에 의해 연질 폴리우레탄 폼을 제작하였다.

[0205] (처방 및 발포 평가 결과)

[0206] 표 2 및 표 3에 나타낸 성분 중, 촉매 2와 폴리아이소시아네이트 1 이외의 각 성분을 핸드 믹서로 교반하였다. 이어서, 촉매 2를 첨가하여 10초간 교반한 후, 즉시 표 2 및 표 3의 아이소시아네이트 인덱스가 되도록 폴리아이소시아네이트 1을 첨가 혼합하고, 혼합물을 20cm×20cm×20cm의 발포 상자에 투입하여 발포 경화시켜, 슬라브 폼법에 의한 연질 폴리우레탄 폼을 얻었다. 얻어진 연질 폴리우레탄 폼을 실온에서 1일 정치후, 물성 측정에 제공하였다. 결과를 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[0207] 또한, 도 1에는 실시예 1에서 얻어진 연질 폴리우레탄 폼의 점탄성 측정 결과를, 도 2에는 비교예 1에서 얻어진 연질 폴리우레탄 폼의 점탄성 특성 결과를 나타내었다. 또한, 도 3에는 실시예 1 및 비교예 1에서의 각 측정 온도(-20℃, 0℃, 23℃)에서의 25% CLD 측정 결과를 나타내었다.

표 2

		실시예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
식물 유래 폴리올 (A)	종류	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
	사용량	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
쇄 연장제 1		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
물		2	2	2	1.5	2.5	2	2	2	2	2	2
정포제 1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
촉매 1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
촉매 2		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
폴리아이소시아네이트 1		34.7	39.1	43.4	30.8	38.6	36.0	33.4	34.2	34.2	34.2	34.5
NCO Index		0.80	0.90	1.00	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
조성물 중의 식물 유래 폴리올 함유율 [질량 %]		70	68	66	72	68	69	71	70	70	70	70
크림 타임 [초]		15	15	16	15	15	16	15	11	12	11	14
라이즈 타임 [초]		145	122	118	180	123	132	129	110	116	117	135
Dco [kg/cm^3]		49.5	44.9	44.1	61.1	36.8	48.8	42.4	46.2	45.3	45.5	48.6
BR [%]		3	6	17	4	7	7	2	7	6	6	5
25%CLD [N/100cm^2]		9.3	21.5	46.4	8.5	9.8	13.6	8.9	8.3	9.0	8.6	11.0
Air Flow [cc/sec·cm^2]		19.0	11.3	1.1	20.8	28.7	30.7	15.0	9.6	13.4	11.9	3.5

성분량의 단위: 질량부

[0208]

표 3

	비교예						
	1	2	3	4	5	6	7
폴리에터 폴리올 (D-1)	40	40	40	40	40	30	50
폴리에터 폴리올 (D-2)	60	60	60	60	60	70	50
쇄 연장제 1	4	4	4	4	4	4	4
물	2	2	2	1.5	2.5	2	2
정포제 1	1	1	1	1	1	1	1
촉매 1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
촉매 2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
폴리아이소시아네이트 1	36.9	41.5	46.2	33.1	40.8	39.1	34.7
NCO Index	0.80	0.90	1.00	0.80	0.80	0.80	0.80
조성물 중의 식물 유래 폴리올 함유율 [질량%]	0	0	0	0	0	0	0
크림 타임 [초]	14	13	12	13	14	15	15
라이즈 타임 [초]	130	111	90	158	111	121	117
Dco [kg/cm^3]	50.4	46.1	43.2	60.5	37.2	51.1	49.5
BR [%]	4	8	11	3	10	3	6
25%CLD [N/100cm^2]	15.8	29.5	60.2	14.9	17.5	38.5	9.9
Air Flow [cc/sec·cm^2]	22.8	8.5	2.1	4.3	42.8	19.5	16.9

[0209] 성분량의 단위: 질량부

[0210] 표 2 및 표 3으로부터, 조성물 중의 식물 유래 폴리올 함유량이 약 70질량%인 실시예 1~11에서 얻어진 연질 폴리우레탄 폼은, 식물 유래 성분이 폼의 대부분을 차지함에도 불구하고 식물 유래 성분을 포함하지 않는 비교예 1~7의 폼과 비교하여 손색이 없는 저반발성을 나타내며, 환경 부하 저감에 기여할 수 있는 식물 유래의 저반발성 폴리우레탄 폼으로서 적합한 물성을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 도 3에 도시한 바와 같이, 실시예 1의 저반발성 폴리우레탄 폼은 비교예 1의 폼과 비교하여 23℃ 이하에서의 경도 상승의 정도가 작다. 즉, 식물 유래의 폴리우레탄 폼은 종래의 석유 유래의 폴리우레탄 폼과 비교하여 저반발성 폼에 요구되는 저온 환경하에서의 경도 상승을 회피할 수 있다는 뛰어난 특성도 가짐을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

[0211] 본 발명의 폴리우레탄 폼용 조성물은 환경 부하 저감에 기여하고, 뛰어난 저반발성, 특히 저온에서의 경도 상승을 회피하는 특성을 갖는 식물 유래의 폴리우레탄 폼을 제공할 수 있다. 특히, 충격 흡수재, 흡음재, 진동 흡수재로서 적합하며, 또한, 의자의 쿠션재나 매트리스에 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

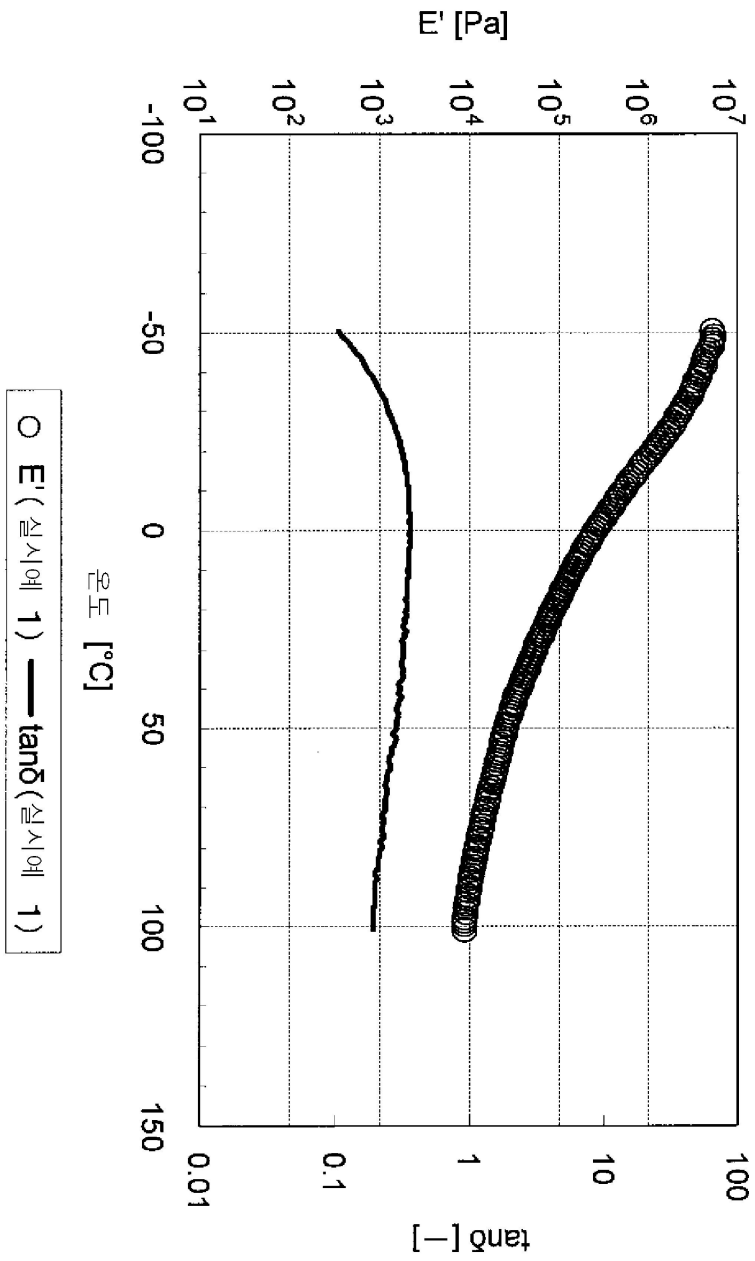
[0038] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 연질 폴리우레탄 폼의 점탄성 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

[0039] 도 2는 비교예 1에서 얻어진 연질 폴리우레탄 폼의 점탄성 특성 결과를 나타내는 그래프이다.

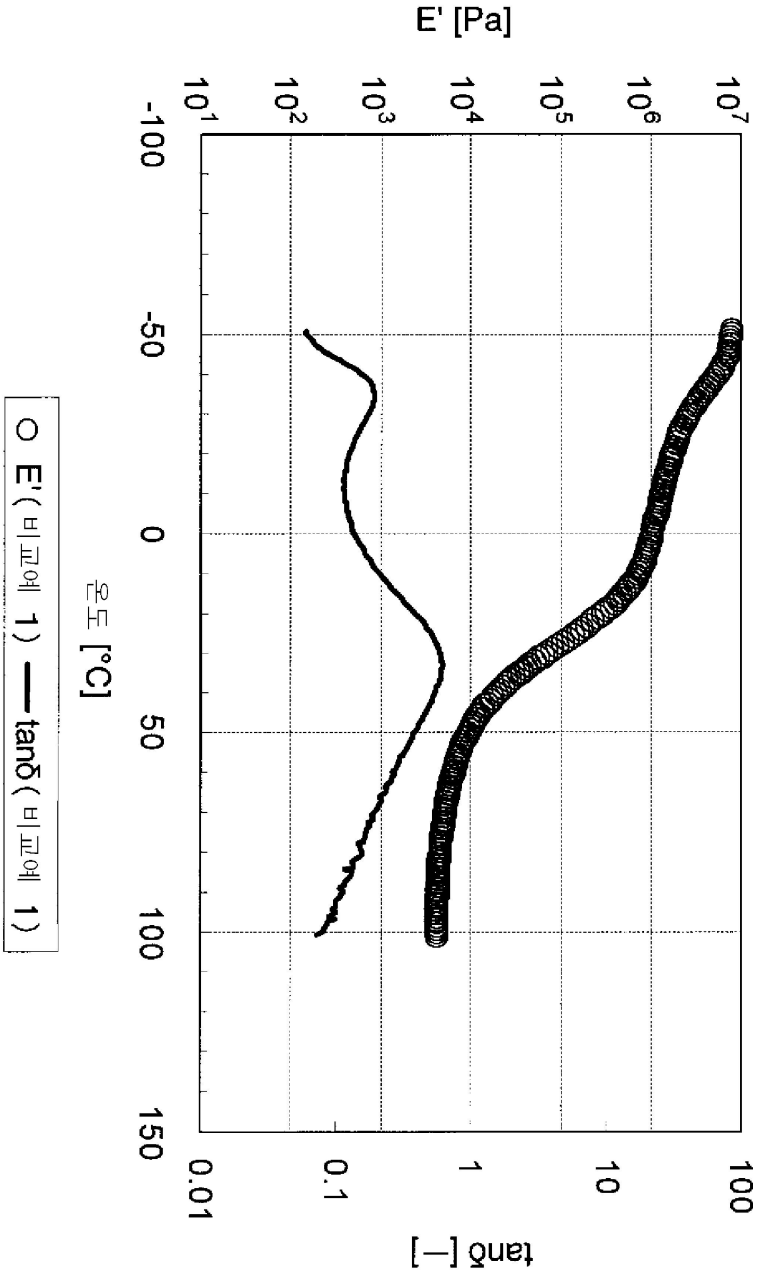
[0040] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서의 각 측정 온도(-20℃, 0℃, 23℃)에서의 25% CLD 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

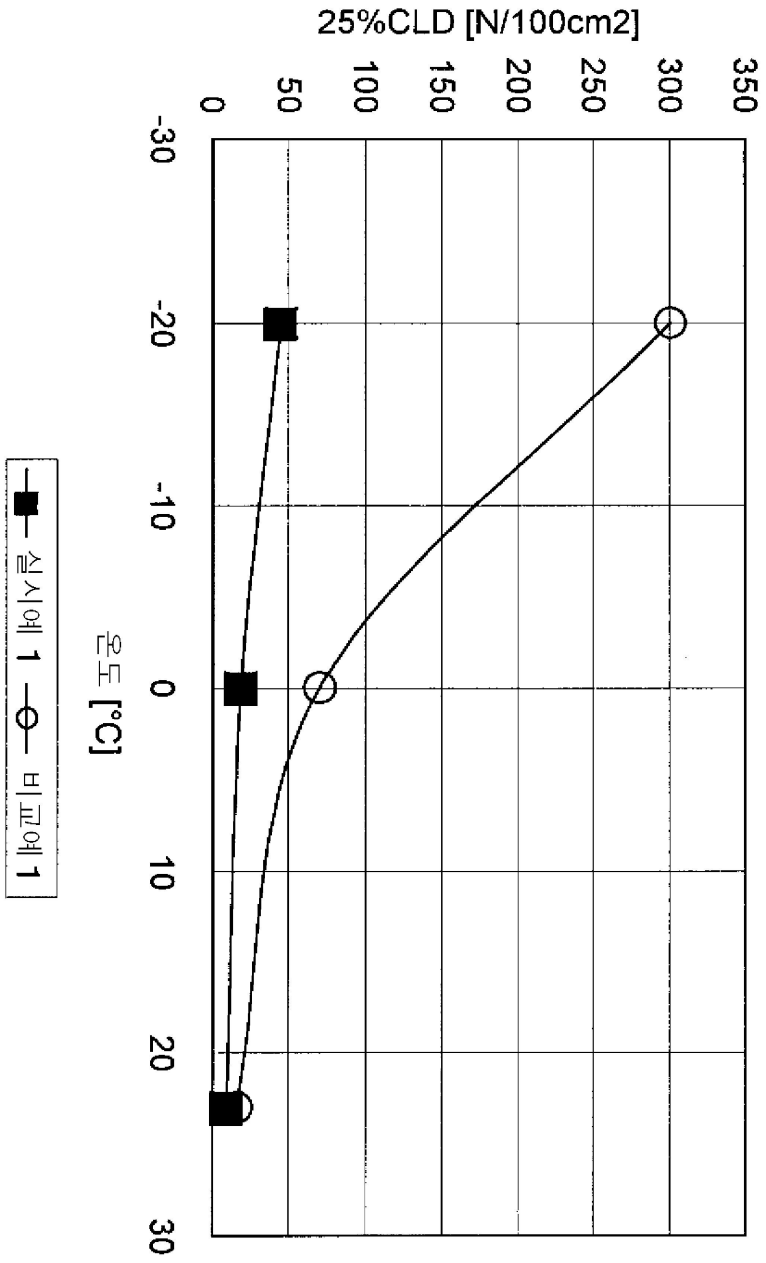
도면1


E' [Pa]
10^1
10^2
10^3
10^4
10^5
10^6
10^7
-100
-50
0
50
100
150
온도 [°C]
tanδ [—]
0.01
0.1
1
10
100
○ E'(실시예 1) — tanδ(실시예 1)

도면2


E' [Pa]
10^1
10^2
10^3
10^4
10^5
10^6
10^7
-100
-50
0
50
100
150
온도 [°C]
tanδ [—]
0.01
0.1
1
10
100
○ E'(비교예 1) — tanδ(비교예 1)

도면3


25%CLD [N/100cm2]
0
50
100
150
200
250
300
350
-30
-20
-10
0
10
20
30
온도 [℃]
실시예 1
비교예 1