



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2007년11월01일  
 (11) 등록번호 10-0771910  
 (24) 등록일자 2007년10월25일

(51) Int. Cl.

*C08G 18/28*(2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-0060714  
 (22) 출원일자 2001년09월28일  
 심사청구일자 2006년09월28일  
 (65) 공개번호 10-2003-0026771  
 공개일자 2003년04월03일

(56) 선행기술조사문헌  
 KR1019970059195A  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자

주식회사 엘지이아이  
 서울시영등포구여의도동20번지

(72) 발명자

조현근  
 경상남도창원시사파동사파동성아파트113동607호  
 김주현  
 경상남도창원시대방동개나리2차101동708호

(74) 대리인

박장원

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이상우

**(54) 탈형성이 우수한 경질 폴리우레탄 폼 조성물**

**(57) 요약**

폴리올 성분 및 촉매 성분을 특정함으로써 탈형성이 우수한 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제공한다. 폴리올 성분은 소르비톨을 개시제로 하여 유기산화물과 중합반응으로 얻어지는 폴리올 40 내지 60 중량%, 에틸렌디아민을 개시제로 하여 유기산화물과의 중합반응으로 얻어지는 폴리올 5 내지 10 중량%, 톨루엔디아민과 트리에탄올아민을 복합 개시제로 하여 유기산화물과의 중합반응으로 얻어지는 폴리올 20 내지 30 중량%, 및 임의로 에스테르 구조의 다가 알콜 5-20 중량%으로 이루어지고, 촉매 성분은 펜타메틸디에틸렌 트리아민, 디메틸시클로헥실아민, 트라이머화 타입, 블렌딩 타입 및 그의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것이다.

(56) 선행기술조사문헌  
US04866102A1  
JP2001329041 A  
KR10120020010989 A  
WO03027161 A1

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

- a) 소르비톨을 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와 중합반응으로 얻어지는 폴리올 40 내지 60 중량%, 에틸렌디아민을 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와의 중합반응으로 얻어지는 폴리올 5 내지 10 중량%, 톨루엔디아민과 트리에탄올 아민을 복합 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와의 중합반응으로 얻어지는 폴리올 20 내지 30 중량%, 및 에스테르 구조의 다가 폴리올 5-20 중량%를 함유하는 폴리올 혼합물 100 중량부,
- b) 발포제 촉매로 펜타메틸디에틸렌 트리아민, 겔화 촉매로 디메틸시클로헥실아민, 및 트라이머화 촉매로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 촉매 1.6 내지 3.5 중량부,
- c) 발포제 10-50 중량부,
- d) 물 1.5-2.5 중량부, 및
- e) 상기 폴리올에 대하여 유기 폴리이소시아네이트의 150-170 중량부로 구성되어 제조되는 경질 폴리우레탄 폼 제조용 조성물.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 상기 촉매가 펜타메틸디에틸렌 트리아민, 디메틸시클로헥실아민 및 트라이머화 촉매로 이루어진 것인 경질 폴리우레탄 폼 제조용 조성물.

**청구항 5**

제 3 항에 있어서, 상기 발포제는 HCFC-141b(1,1-dichloro-1-fluoroethane)이며, 25 내지 35 중량부인 것인 경질 폴리우레탄 폼 제조용 조성물.

**청구항 6**

제 3 항에 따른 조성물로부터 제조되는 경질 폴리우레탄 폼.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <1> 본 발명은 경질 폴리우레탄 폼 조성물에 관한 것이다. 좀더 구체적으로, 본 발명은 폴리올 및 반응촉매를 특정 함으로써, 여타 물성의 손상없이 우수한 탈형성을 갖는, 즉, 발포후 후팽창율이 적은 경질 폴리우레탄 폼 조성물에 관한 것이다.
- <2> 경질 폴리우레탄 폼은 통상 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분을 반응 촉매, 발포제 및 폼 안정화제의 존재 하에서 반응시켜 얻어진다. 이러한 경질 폴리우레탄 폼은 유,무기 단열재 중 단열성이 가장 우수한 단열물질로서 높은 단열성이 요구되는 냉장고, 냉동 컨테이너, 저온 창고 등에 많이 사용된다. 이는 폴리우레탄 폼이 독립 기포로 구성되어 있어 단열성이 우수하며, 발포제 사용량 및 종류를 조절함으로써 저밀도 폼을 제조할 수 있기 때문에 각종 단열재로서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 밀도가 낮고 열전도율이 좀더 적고, 성형성이 지금까지 사용된 것보다 양호한 폴리우레탄 폼이 강력하게 요구된다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 여러가지 제안되었다.

- <3> 일반적으로, 경질 폴리우레탄 폼은 원액 주입후 발포 지그(금형)내에서 일정온도(40 ℃~55 ℃) 하에서 일정 시간의 체류(경화) 시간이 필요하며 그 시간의 길고 짧음에 따라 지그에서 탈형시 후팽창률의 차이가 발생한다. 폴리우레탄 폼의 발포후 후팽창률은 냉장고 제품의 치수 및 변형량과 직결되며 기본적으로 크기와 두께에 비례하여 발포후 후팽창되는 양이 증가하는 현상이 발생한다.
- <4> 하지만, 갈수록 냉장고 생산량이 늘어나게 되고 제품의 구조 및 크기가 복잡, 장대화에 따른 제품의 품질(치수) 관리가 엄격해지면서 폼의 팽창을 감소 및 경화시간 단축이 요구되어지나 기존의 폼(배합물)으로는 대응이 힘들며 투자비 증가(지그수 증가)를 초래할 수 밖에 없다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <5> 따라서, 본 발명의 목적은 기존 폴리우레탄 폼 대비 지그(Jig: 금형)에서의 탈형시의 후팽창률을 최소화한 폼의 원액 구성 성분 및 특성에 따른 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제공하고자 하는 것이며, 탈형성이 향상시킴과 동시에 기타 단열재의 필요 물성 및 특성(단열성능, 밀도, 치수변화율, 압축 강도 등)은 기존과 동등 수준으로 유지하고자 한다.

**발명의 구성 및 작용**

- <6> 본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위해 촉매, 계면활성제(실리콘), 화학적 발포제(물), 물리적 발포제(HCFC-141b, 1,1-dichloro-1-fluoroethane) 및 가장 중요한 몇 가지의 폴리올로 구성되어진 경질 폴리우레탄 폼 조성물에 있어서, 폴리올 및 반응 촉매의 구성 성분 및 함량을 적절히 조정함으로써 우수한 탈형성을 갖는, 즉, 탈형시의 후팽창률이 최소화된 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제공할 수 있었다.

- <7> 본 발명의 경질 폴리우레탄 폼 조성물은 다음과 같은 구성 성분으로 이루어진다:

- <8> a) 소르비톨을 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와 중합반응으로 얻어지는 폴리올 40 내지 60 중량%, 에틸렌디아민을 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와의 중합반응으로 얻어지는 폴리올 5 내지 10 중량%, 톨루엔디아민과 트리에탄올 아민을 복합 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와의 중합반응으로 얻어지는 폴리올 20 내지 30 중량%, 및 에스테르 구조의 다가 폴리올 5-20 중량%를 함유하는 폴리올 혼합물 100 중량부,
- <9> b) 촉매 1.6 내지 3.5 중량부,
- <10> c) 발포제 10-50 중량부,
- <11> d) 물 1.5-2.5 중량부, 및
- <12> e) 상기 물을 포함한 폴리올에 대하여 유기 폴리이소시아네이트 90-200 중량부.

- <13> 또한, 본 발명은 상기 경질 폴리우레탄 폼 조성물로부터 제조된 경질 폴리우레탄 폼에 관한 것이기도 하다.

- <14> 본 발명은 발포제로서 특정한 혼합 조성의 폴리올과 반응 촉매를 사용하고, 특정량의 물과 HCFC-141b 등의 발포제를 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 상기 조성물로부터 얻어진 경질 폴리우레탄 폼은 단열성능 등의 여타의 물성을 그대로 유지하며 탈형시 후팽창률이 적어 매우 우수한 성형성을 갖으므로, 이러한 폼을 냉장고 등에 응용시에 매우 유효하다는 것을 알 수 있다.

- <15> 일반적인 경질 폴리우레탄에 사용되고 있는 거의 대부분의 폴리올은 에테르 구조(C-O-C)를 갖는 다가(poly-functional) 알콜이며, 이들은 둘 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합에 의해 얻어진다.

- <16> 유기 산화물로서는 통상적인 알킬렌 옥사이드가 사용되면, 특히, 에틸렌 옥사이드(EO) 및 프로필렌 옥사이드(PO)가 일반적으로 사용되며, 본 발명에서도 이를 그대로 사용할 수 있다.

- <17> 본 발명에 사용되는 폴리올 성분들로는 작용기 6가의 소르비톨을 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와의 중합 반응으로 얻어지는 폴리올, 작용기 4가의 에틸렌디아민(EDA)를 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와의 중합 반응으로 만들어진 폴리올, 작용기가 4가인 톨루엔디아민(TDA)과 작용기 3가인 트리에탄올 아민(TEOA)을 복합 개시제로 하여 알킬렌옥사이드와의 중합 반응으로 만들어진 폴리올, 및 에스테르 구조(C-O-O)를 갖는 다가 폴리올을 들 수 있다.

- <18> 본 발명의 폴리올 성분들은 특정 성분비로 배합되는데, 소르비톨을 개시제로 한 폴리올은 약 40 내지 60 중량%, EDA를 개시제로 한 폴리올은 5 내지 10 중량%, TDA와 TEOA을 복합 개시제로 한 폴리올은 20 내지 30 중량% 및

에스테르 구조를 갖는 폴리올을 5-20 중량%가 바람직하다.

<19> 본 발명에서 사용되는 반응 촉매는 크게 3 가지로 나뉘어지는데, 폴리우레탄 주반응을 조절하여 주는 발포제 촉매, 겔화 촉매 및 트라이머화 촉매로 구분되고 본 발명에서는 이들 발포제 촉매와 겔화 촉매를 주로 적절하게 조절하였다. 폼의 반응성에 영향을 미치는 발포제 촉매로는 통상의 펜타메틸디에틸렌 트리아민(PMDETA)을 사용할 수 있고, 겔화 촉매로서는 디메틸시클로헥실아민(DMCHA)을 사용할 수 있다. 상기 두 촉매의 연관성 및 반응성은 실 사용조건에 적절하게 맞추어져야만 폼의 흐름성(flow)과 경화성에 적절한 효과를 발휘할 수 있는 것이며, 특히, 본 발명에서와 같이 폴리올로서 흐름성을 조절하는 경우에는 발포제 촉매를 감소시킬 필요가 있다. 또한, 트라이머화 촉매를 추가로 사용할 수 있으며, 상기 발포제 촉매와 겔화 촉매가 적절한 배합비로 조절된 혼합 타입으로 사용할 수도 있다.

<20> 발포제 촉매는 폴리올을 기준으로 하여 약 0.3 내지 0.7 중량부, 겔화 촉매는 폴리올을 기준으로 하여 약 1.0 내지 1.5 중량부로 사용하고, 트라이머화 촉매를 추가하는 경우에는, 폴리올을 기준으로 하여 약 0.3 내지 0.5 중량부로 사용한다. 또한, 발포제 촉매와 겔화 촉매의 혼합 타입을 사용할 경우에는 폴리올을 기준으로 하여 약 2.0 내지 3.0 중량부로 사용한다. 경제적인 측면에서, 상대적으로 고비용의 발포제 타입 촉매의 비율을 감소시키는 것이 바람직하다.

<21> 본 발명에서 유기 이소시아네이트는 일반 폴리우레탄의 경우에 사용되는 것을 그대로 사용한다. 가장 최적의 폼을 위한 지수(Index: NCO/OH)는 약 1.1 내지 1.2 정도이고, 여기에서의 사용량은 폴리올을 기준으로 하여 약 150 내지 170 중량부로 사용되어진다.

<22> 본 발명에 사용한 발포제는 화학적 발포제로 물을 사용하며, 투입량은 폴리올을 기준으로 하여 약 1.5 내지 2.5 중량부이고, 물리적인 발포제로 HCFC-141b를 사용할 수 있고, 그의 투입량은 폴리올을 기준으로 하여 약 25 내지 35 중량부가 된다.

<23> 이와 더불어 본 발명의 경질 폴리우레탄 폼 조성물에서는 계면활성제를 사용할 수 있는데, 통상의 경질 폴리우레탄에 사용되는 실리콘 계면활성제를 사용할 수 있다. 본 발명에서 계면활성제의 주요 역할로는 계의 표면장력을 낮추어 혼화성을 향상시키고 생성된 기포(cell)의 크기를 균일하게 하며 폼의 기포 구조를 조절함으로써 생성된 폼의 안정성을 부여하는 것 등을 들 수 있다. 본 발명에서 실리콘 계면활성제를 사용하는 경우, 그의 사용량은 폴리올을 기준으로 하여 약 1.0 내지 3.0 중량부가 된다.

<24> 또한, 본 발명의 경질 폴리우레탄 폼 조성물은 통상의 발화지연제, 충전제, 강화섬유, 착색제 등과 같은 첨가제 중 한 가지 이상을 추가로 포함할 수도 있다.

<25> 이하 본 발명을 비교예 및 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 이하, 상술된 실시예 및 비교예에 있어서, 모든 "부" 및 "%"는 특정하게 명시되어 있지 않는 한 "중량부" 및 "중량%"를 나타내는 것이다.

<26> **비교예 1**

<27> 표 1에 나타낸 바와 같이, 작용기 6가의 소르비톨을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드(PO: 프로필렌 옥사이드, EO: 에틸렌 옥사이드)와 중합 반응으로 얻어진 폴리올 A, 작용기 4가의 톨루엔디아민(TDA)을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와 중합 반응으로 얻어진 폴리올 B, 작용기 4가의 에틸렌디아민(EDA)을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와 중합반응으로 얻어진 폴리올 C, 에스테르 구조를 갖는 다가 알콜의 폴리올 D로 이루어진 폴리올 혼합물 100 중량부, 발포제로서 물 2.0 내지 2.5 중량부와 HCFC-141b 33 내지 35 중량부, 촉매로서 트라이머화 타입 0.3 내지 0.5 중량부 및 펜타메틸디에틸렌 트리아민(PMDETA)과 디메틸시클로헥실아민(DMCHA)의 혼합 타입 1.0 내지 1.4 중량부, 실리콘 계면 활성제 1.5 내지 2.5 중량부, 및 폴리이소시아네이트 140 내지 150 중량부로 이루어진 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 발포와 경화를 수행하여 경질 폴리우레탄 폼 샘플을 제조하였다.

<28> **실시예 1**

<29> 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 폴리올 A, 폴리올 C, 폴리올 D, 및 작용기 4가의 에틸렌디아민(EDA)을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와 중합반응으로 얻어진 폴리올 E의 4 가지 폴리올들로 이루어진 폴리올 혼합물 100 중량부, 발포제로서 물 1.5 내지 2.5 중량부와 HCFC-141b 25 내지 35 중량부, 촉매로서 PMDETA 0.3 내지 0.7 중량부, DMCHA 1.2 내지 1.5 중량부 및 트라이머화 타입 0.3 내지 0.5 중량부, 실리콘 계면 활성제 1.0 내지 3.0 중량부, 및 폴리이소시아네이트 150 내지 170 중량부로 이루어진 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 발포와 경화를 수행하여 경질 폴리우레탄 폼 샘플을 제조하였다.

<30> **실시예 2**

<31> 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 폴리올 A, 폴리올 C, 폴리올 E 및 에스테르 구조를 갖는 폴리올 F의 4 가지 폴리올들로 이루어진 폴리올 혼합물 100 중량부, 발포제로서 물 1.5 내지 2.5 중량부와 HCFC-141b 25 내지 35 중량부, 촉매로서 촉매로서 트라이머화 타입 0.3 내지 0.5 중량부 및 PMDETA/DMCHA의 혼합 타입 2.0 내지 3.0 중량부, 실리콘 계면 활성제 1.0 내지 3.0 중량부, 및 폴리이소시아네이트 150 내지 170 중량부로 이루어진 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 발포와 경화를 수행하여 경질 폴리우레탄 폼 샘플을 제조하였다.

<32> **실시예 3**

<33> 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 폴리올 A, C, E 및 F의 4 가지 폴리올들로 이루어진 폴리올 혼합물 100 중량부, 발포제로서 물 1.5 내지 2.5 중량부와 HCFC-141b 25 내지 35 중량부, 촉매로서 PMDETA 0.3 내지 0.7 중량부, DMCHA 1.0 내지 1.3 중량부 및 트라이머화 타입 0.3 내지 0.5 중량부, 실리콘 계면 활성제 1.0 내지 3.0 중량부, 및 폴리이소시아네이트 150 내지 170 중량부로 이루어진 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 발포와 경화를 수행하여 경질 폴리우레탄 폼 샘플을 제조하였다.

<34> 상기 샘플들에 대한 물성 측정 결과를 다음 표 1에 나타내었으며, 표 1에서의 물성은 다음과 같이 측정되었다.

<35> · Just Pack: 일정한 몰드에 원액을 주입하였을 때 정해진 체적에 폴리우레탄 폼이 정확히 차는 양으로서 전자저울로 측정하였다.

<36> · 반응성: 폼의 주반응시간(반응시 폼에 막대, 본을 이용하여 찢었을시 섬유질이 딸려오기 시작하는 시점)을 스톱워치로 측정하였다.

<37> · 자유 발포 밀도(free rise density): 몰드에 구속시키지 않고 개방된 용기에 발포된 폼의 밀도를 저울과 치수 측정용 장치를 이용하여 측정하였다.

<38> · k-인자: 통상적으로  $\lambda$ 로 표시하기도 하며 폼의 열전도율을 나타내는 것으로 Auto- $\lambda$ 를 이용하여 측정하였다.

<39> · 코어 밀도: 일정한 몰드에서의 발포된 폼의 외곽 표피부를제거한 부분의 밀도를 말하며 전자저울과 치수 측정용 장치를 이용하여 측정하였다.

<40> · 압축 강도: 폼의 압축 강도를 말하며 UTM(만능시험기)를 이용하여 측정하였다.

<41> · 치수변화율: 폼의 환경변화(저온, 고온, 고온고습)에 따른 치수변화를 말하며 항온항습기(국산, 외산)를 이용하여 폼의 환경 변화를 일으키고 치수 측정용 장치를 이용하여 전/후 치수를 측정하여 변화율을 산출하였다.

<42> · 발포후 후팽창률(post expansion): 폼이 일정한 몰드에서 완전히 경화되기 전에(탈형시간을 빨리함) 몰드에서 빼내었을 때(탈형시)의 폼의 팽창 정도를 측정한 것으로, 다음과 같이 측정하였다:

<43> ① 기준 사이즈의 몰드(지그)에 원액의 해당 패킹분(Just Pack)을 측정하였다.

<44> ② 산정된 해당 패킹분 기준으로 초과-패킹(20% 이상: Over Packing)하여 원액을 주입하였다.

<45> ③ 기준 경화시간(몰드내 체류시간)보다 경화시간이 짧기 때문에 폼의 중앙 부위의 배부름이 발생하며 기준 두께(몰드 두께) 대비하여 탈형시 팽창된 양을 치수 측정 장치를 이용, 측정하여 팽창율을 산출하였다.

**표 1**

		비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
폴리올	폴리올 A (%)	30-50	40-60	40-60	40-60
	폴리올 B (%)	30-40	없음	없음	없음
	폴리올 C (%)	10-20	5-10	10-20	5-10
	폴리올 D (%)	10-20	5-10	없음	없음
	폴리올 E (%)	없음	20-30	25-35	20-30
	폴리올 F (%)	없음	없음	10-20	10-20

촉매	PMDETA (부)	없음	0.3-0.7	없음	0.3-0.7
	DMCHA (부)	없음	1.2-1.5	없음	1.0-1.3
	트라이머화 타입 (부)	0.3-0.5	0.3-0.5	0.3-0.5	0.3-0.5
	PMDETA/DMCHA (부)	1.0-1.4	없음	2.0-3.0	없음
발포제	물 (부)	2.0-2.5	1.5-2.5	1.5-2.5	1.5-2.5
	HCFC-141b (부)	33-35	25-35	25-35	25-35
실리콘 계면활성제 (부)		1.5-2.5	1.0-3.0	1.0-3.0	1.0-3.0
폴리이소시아네이트 (이소시아네이트 지수) (부)		140-150 (1.14-1.20)	150-170 (1.1-1.2)	150-170 (1.1-1.2)	150-170 (1.1-1.2)
물성	Just Pack (g)	482	483	477	486
	k-계수 (kcal/mhr °C)	0.0154	0.0154	0.0154	0.0154
	코어 밀도 (kg/m <sup>2</sup> )	29.04	28.99	28.51	29.66
	압축 강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.47	1.34	1.39	1.41
	발포후 후팽창률 (%)	2.78	1.26	1.43	1.30
	저온 치수변화율 (%)	0.68	0.75	0.72	0.75
	고온 치수변화율 (%)	0.15	0.19	0.22	0.33

<47> 이상에서와 같은 본 발명의 조성물로부터 제조된 경질 폴리우레탄 폼은 단열재로서의 요구 물성(단열 성능, 강도, 치수변화율 등)을 동등한 수준으로 유지하며 발포후 후팽창율을 감소시킴으로써 탈형후 외관 치수 변형량의 감소 및 탈형시간 단축으로 생산성 향상에 기여할 수 있게 된다. 특히, 상기 실시예 1, 3에서처럼 흐름성에 유리한 폴리올 처방과 상대적으로 비용이 높은 발포제 타입의 촉매의 비율을 줄여서 조절한 조성은 종래의 조성 대비하여 단열재의 비용 절감 효과까지 볼 수 있다. 따라서, 가장 바람직한 원액 조성은 상기 실시예 1과 실시예 3이다.

### 발명의 효과

<48> 전술한 바와 같이, 본 발명의 경질 폴리우레탄 폼 조성물은 종래기술과 비교하여 여타의 필요 물성을 동등 수준으로 유지하며 발포후 후팽창율을 최소화한 경질 폴리우레탄 폼을 제조할 수 있고, 이같이 후팽창율을 최소화함으로써 원액주입후 발포 지그에서의 경화시간 단축이 가능하여 냉장고 등에 적용시 생산성 향상에 기여할 수 있다. 또한, 이같이 제품으로의 적용시 폼의 변형률을 줄일 수 있어 제품 치수를 보다 정밀하게 관리할 수 있으므로, 그의 산업상 이용 가능성이 매우 크다.