



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년01월06일
(11) 등록번호 10-0935517
(24) 등록일자 2009년12월28일

(51) Int. Cl.

C08G 18/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0014424

(22) 출원일자 2003년03월07일

심사청구일자 2008년03월07일

(65) 공개번호 10-2004-0079290

(43) 공개일자 2004년09월14일

(56) 선행기술조사문헌

US19975677359 A1*

US19985844012 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엘지전자 주식회사

서울특별시 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자

유병철

경상남도김해시장유면대동아파트107-1601

김주현

경상남도김해시장유면대청리갑오마을주공아파트205-201

(74) 대리인

박장원

전체 청구항 수 : 총 4 항

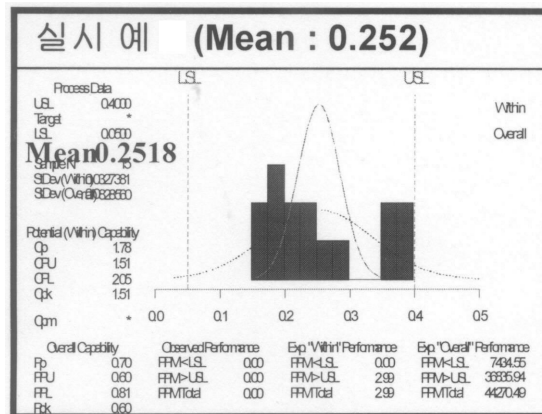
심사관 : 김은정

(54) 접착력과 탈형성이 개선된 폴리우레탄 발포체 제조를 위한원액 조성물, 이로부터 제조된 폴리우레탄 발포체 및 그제조방법

(57) 요약

본 발명은 경질 폴리우레탄 발포체 원액 조성물, 이로부터 제조된 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 고관능기 폴리올을 적절한 조성으로 포함하고, 소정의 촉매 및 발포제를 포함함으로써, 탈형성과 접착력이 향상된 발포체를 제조할 수 있는 폴리우레탄 원액 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기와 같은 원액 조성물로부터 제조되는 폴리우레탄 발포체 및 고관능기 폴리올의 사용으로 인한 원액 조성물 점도 상승에 따른 문제점을 해결하기 위하여, 상기 원액 조성물의 토출 온도를 변경시켜 원액 토출 시 구성 성분의 혼화성을 향상시킴으로써, 보다 우수한 물성을 갖는 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2a



특허청구의 범위

청구항 1

혼합 폴리올 100 중량부, 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 톨루엔 디이소시아네이트로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 이소시아네이트 150 ~ 180 중량부, 물 3.0 ~ 6.0 중량부, 디클로로모노플루오로에탄 10 ~ 50 중량부, 촉매 A 0.1 ~ 2.0 중량부, 촉매 B 0.1 ~ 0.5 중량부, 촉매 C 0.1 ~ 0.5 중량부, 및 계면활성제 1.0 ~ 4.0 중량부를 포함하는 것으로서,

상기 혼합 폴리올은 관능기 6가의 소르비톨을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와의 중합반응으로 만들어진 폴리올 A 50 ~ 60 중량부, 관능기 4가의 톨루엔디아민을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와의 중합반응으로 만들어진 폴리올 B 20 ~ 30 중량부, 관능기 8가의 자당과 관능기 3가의 글리세린을 혼합 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와의 중합반응으로 만들어진 폴리올 C 5 ~ 20 중량부 및 관능기 4가의 에틸렌디아민을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와의 중합반응으로 만들어진 폴리올 D 3 ~ 10 중량부를 포함하는 것이고,

상기 촉매 A는 겔화 촉매인 트리메틸렌헥산디아민과 발포 촉매인 펜타메틸디에틸렌트리아민을 3:1의 비율로 포함하는 혼합 촉매이고, 촉매 B는 겔화 촉매인 트리에틸렌디아민이고, 촉매 C는 삼량화 촉매인 2,4,6-트리스-(디메틸아미노메틸)페놀인,

폴리우레탄 발포체 제조를 위한 폴리우레탄 발포체 원액 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트 (Diphenylmethane Diisocyanate, polymeric MDI)인 폴리우레탄 발포체 원액 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

관능기 6가의 소르비톨(sorbitol)을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와의 중합반응으로 만들어진 폴리올 A 50 ~ 60 중량부, 관능기 4가의 톨루엔디아민(TDA)을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와의 중합반응으로 만들어진 폴리올 B 20 ~ 30 중량부, 관능기 8가의 자당(sucrose)과 관능기 3가의 글리세린을 혼합 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와의 중합반응으로 만들어진 폴리올 C 5 ~ 20 중량부 및 관능기 4가의 에틸렌디아민(EDA)을 개시제로 하여 알킬렌 옥사이드와의 중합반응으로 만들어진 폴리올 D 3 ~ 10 중량부를 혼합하여 혼합 폴리올을 제조하는 단계와,

상기 혼합 폴리올 100 중량부, 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 톨루엔 디이소시아네이트로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 이소시아네이트 150 ~ 180 중량부, 물 3.0 ~ 6.0 중량부, 디클로로모노플루오로에탄 10 ~ 50 중량부, 겔화 촉매 및 발포 촉매의 혼합 촉매 A 0.1 ~ 2.0 중량부, 겔화 촉매 B 0.1 ~ 0.5 중량부, 삼량화 촉매 C 0.1 ~ 0.5 중량부, 및 계면활성제 1.0 ~ 4.0 중량부를 혼합하는 단계를 포함하는 것으로서,

상기 촉매 A는 겔화 촉매인 트리메틸렌헥산디아민과 발포 촉매인 펜타메틸디에틸렌트리아민을 3:1의 비율로 포함하는 혼합 촉매이고, 촉매 B는 겔화 촉매인 트리에틸렌디아민이고, 촉매 C는 삼량화 촉매인 2,4,6-트리스-(디메틸아미노메틸)페놀인,

폴리우레탄 발포체 제조를 위한 폴리우레탄 발포체 원액 조성물의 제조방법.

청구항 7

제 1 항의 조성물 또는 제 6 항의 방법에 의하여 제조되는 조성물을 사용하여 토출온도를 29 ~ 33 ℃로 하여 제

조되는 폴리우레탄 발포체.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <5> 본 발명은 경질 폴리우레탄 발포체 원액 조성물, 이로부터 제조되는 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게, 고관능기 폴리올을 적절한 조성으로 포함하고, 소정의 촉매 및 발포제를 포함함으로써, 탈형성과 접착력이 향상된 폴리우레탄 발포체를 제조할 수 있는 폴리우레탄 원액 조성물, 이로부터 제조된 폴리우레탄 발포체, 및 이를 이용한 폴리우레탄 발포체의 제조방법에 관한 것이다.
- <6> 일반적으로, 경질 폴리우레탄 발포체(Rigid Polyurethane Foam)는 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분을 반응촉매, 발포제 및 발포체 안정화제의 존재하에서 반응시킴으로써 얻어진다. 이러한 폴리우레탄 발포체는 단열성이 우수하여 높은 단열성이 요구되는 냉장고, 냉동 컨테이너, 저온 창고 등에 많이 사용된다. 냉장고 등의 사용에 있어서, 폴리우레탄 발포체는 단열재로서의 역할 외에도 REF'(ABS 수지/폴리우레탄/철판의 3중 접합체)의 강도를 유지하는 역할을 한다. 이와 같이, 경질 폴리우레탄 발포체가 강도를 유지하는 역할을 하기 위해서는 REF'의 형체를 구성하는 여러 소재와의 접착력이 매우 중요하다. 또한, REF' 생산에 있어서, 접착력 외에도 폴리우레탄 발포체의 탈형성이 매우 중요하다. 접착력은 REF'의 형체를 구성하는 소재 및 이러한 형체를 유지시키는 지그(JIG)의 최적 온도를 유지함으로써 폴리우레탄 발포체 물성 효과를 최대화시키는 것이다. 또한, 탈형성은 지그의 고정틀에 일정한 온도 및 시간으로 에이징시키는 것으로, 탈형 시간이 얼마나 단축되느냐에 따라 REF'의 생산성이 좌우된다.
- <7> 이와 같은 접착력과 탈형성을 포함하는 폴리우레탄 발포체의 물성은 폴리우레탄 발포체의 구성 성분 및 조성에 큰 영향을 받는다. 따라서, 폴리우레탄 발포체가 우수한 물성을 갖기 위해서는 폴리우레탄 발포체 원료 조성물의 구성 성분 및 조성이 매우 중요하다. 기존의 폴리우레탄 발포체는 여러 가지 물성을 골고루 갖추거나, 특정 인자(factor)의 효과를 위하여 그 성분 및 조성을 달리하고 있다. 어떠한 물성 향상을 목적으로 하느냐에 따라 폴리우레탄 발포체의 성분 및 조성이 달라지며, 이에 따라 폴리우레탄 발포체의 전반적인 물성도 달라지게 된다.
- <8> 본 발명에서는 탈형성과 접착력을 극대화시키기 위하여 고점도의 폴리올을 사용하며, 이와 같은 고점도의 폴리올 사용에 수반되는 여러 가지 문제점을 해결하기 위하여 적절한 발포제를 선정하고 작업 조건을 변형시킴으로써 원액 조성물의 점도를 낮추는 효과를 발생시킨다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 본 발명은 폴리우레탄 발포체 원액 조성물의 성분 및 조성을 조절하고, 작업 조건을 변형시킴으로써, 기존의 폴리우레탄 발포체보다 우수한 탈형성과 접착력을 갖는 발포체를 제조할 수 있는 폴리우레탄 발포체 원액 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 본 발명은 경질 폴리우레탄 발포체 원액 조성물, 이로부터 제조된 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 고관능기 폴리올을 적절한 조성으로 포함하고, 소정의 촉매 및 발포제를 포함함으로써, 탈형성과 접착력이 향상된 발포체를 제조할 수 있는 폴리우레탄 원액 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기와 같은 원액 조성물로부터 제조되는 폴리우레탄 발포체 및 고관능기 폴리올의 사용으로 인한 원액 조성물 점도 상승에 따른 문제점을 해결하기 위하여, 상기 원액 조성물의 토출 온도를 변경시켜 원액 토출시 구성 성분의 혼화성을 향상시킴으로써, 보다 우수한 물성을 갖는 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <11> 우선, 본 발명은 경질 폴리우레탄 발포체 중에서 생산성에 영향을 미치는 탈형성 및 접착력을 비롯하여 기타 물성 향상을 위한 폴리우레탄 발포체 원액 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명의 폴리우레탄 발포체 원액 조성물은,

<12> 혼합 폴리올 100 중량부, 이소시아네이트 150 ~ 180 중량부, 촉매 A 0.1 ~ 2.0 중량부, 촉매 B 0.1 ~ 0.5 중량부, 촉매 C 0.1 ~ 0.5 중량부, 물 3.0 ~ 6.0 중량부, HCFC-141b 10 ~ 50 중량부 및 계면활성제 1.0 ~ 4.0 중량부를 포함하며;

<13> 상기 혼합 폴리올은 관능기 6가의 소르비톨(sorbitol)을 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합반응으로 만들어진 폴리올 A 50 ~ 60 중량부, 관능기 4가의 톨루엔디아민(TDA)을 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합반응으로 만들어진 폴리올 B 20 ~ 30 중량부, 및 관능기 8가의 자당(sucrose)과 관능기 3가의 글리세린을 혼합 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합반응으로 만들어진 폴리올 C 5 ~ 20 중량부 및 관능기 4가의 에틸렌디아민(EDA)을 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합반응으로 만들어진 폴리올 D 3 ~ 10 중량부로 이루어지고;

<14> 상기 촉매 A는 젤화촉매 및 발포촉매의 혼합물, 촉매 B는 젤화촉매, 촉매 C는 삼량화 촉매이다.

<15> 상기 성분들을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다:

<16> 폴리올

<17> 폴리올은 폴리우레탄 구조의 기본 골격을 형성시키는 원료로서, 용도에 따라 베이스 폴리올을 조합하여 혼합된 원액으로 사용되며, 혼합 폴리올의 성분에 따라 폴리우레탄의 물성이 많은 차이를 나타내게 된다. 현재 우레탄 공업에서 사용되고 있는 거의 대부분의 폴리올은 에테르 구조(C-O-C)를 갖는 다가 알코올(poly-functional alcohol)이며, 이들은 두 개 이상의 활성수소를 개시제로 하여 유기 산화물과 중합반응시킴으로써 얻어진다.

<18> 한편, 본 발명에서는 기본적인 물성 이외의 생산성에 영향을 미치는 탈형성 및 접착력을 향상시키기 위하여, 특정 폴리올 성분(폴리올 A, B, C 및 D)을 일정 조성으로 조합한 혼합 폴리올을 사용하였다.

<19> 본 발명에 있어서, 폴리올 A는 관능기 6가의 소르비톨을 개시제로 사용하여 유기 산화물과 중합반응시킴으로써 얻어지는 폴리올이며, 폴리올 B는 관능기 4가의 TDA를 개시제로 사용하여 유기 산화물과 중합반응시킴으로써 얻어지는 폴리올이며, 폴리올 C는 관능기 8가의 자당과 관능기 3가의 글리세린을 혼합 개시제로 사용하여 유기 산화물과 중합반응시킴으로써 얻어지는 폴리올이고, 폴리올 D는 관능기 4가의 EDA를 개시제로 사용하여 유기 산화물과 중합반응시킴으로써 얻어지는 폴리올이다.

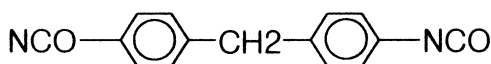
<20> 본 발명에 따른 혼합 폴리올은 폴리올 A 50 ~ 60 중량부, 폴리올 B 20 ~ 30 중량부, 폴리올 C 5 ~ 20 중량부 및 폴리올 D 3 ~ 10 중량부로 이루어져 있으며, 본 발명의 조성물은 상기와 같은 조성을 갖는 혼합 폴리올을 100 중량부의 양으로 포함한다.

<21> 이 외에도, 본 발명과의 비교를 위하여, 비교예에서는 관능기 2가의 에스테르를 개시제로 하여 유기 산화물을 중합반응시킴으로써 얻어지는 폴리올 E 및 관능기 3가의 글리세린을 개시제로 하여 유기 산화물과 중합반응시킴으로써 얻어지는 폴리올 F를 추가적으로 사용하였다.

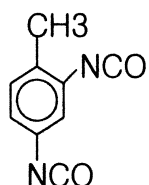
<22> 이소시아네이트

<23> 유기 이소시아네이트는 분자에 이소시아네이트(-NCO)를 함유하는 유기화합물로서 폴리올과 함께 폴리우레탄의 기본 골격을 이루는 폴리우레탄 제조 시의 주성분이다. 본 발명의 이소시아네이트는 일반 폴리우레탄의 경우에 통상적으로 사용되는 유기 이소시아네이트를 그대로 사용할 수 있다. 예컨대, 다음과 같은 구조를 갖는 디페닐 메탄 디이소시아네이트 (Diphenylmethane Diisocyanate, polymeric MDI) 또는 톨루엔 디이소시아네이트 (Toluene Diisocyanate, TDI) 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서 MDI가 보다 바람직하다.

<24> MDI(Diphenylmethane Diisocyanate)



<25> TDI(Toluene Diisocyanate)



<27>

<28> 최적 발포체의 제조를 위하여, 이소시아네이트의 NCO/OH 지수는 약 1.0 ~ 1.2 정도인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 이소시아네이트는 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로 하여 약 150 ~ 180 중량부의 양으로 사용된다. 이소시아네이트를 상기 범위보다 적은 양으로 사용하면 폴리우레탄 발포체의 형성이 어렵고, 상기 범위보다 많은 양으로 사용하면 저온 치수 안정성이 저하되고 발포체의 부스러짐 현상이 발생하게 되어 바람직하지 못하다.

<29> 촉매

<30> 촉매는 폴리우레탄 발포체의 반응성을 조절하여, 발포체의 생성 시 반응시간을 단축시키고, 발포체의 라이징(rising)과 관련하여 발포체의 흐름성을 조절하는 역할을 한다. 본 발명에 사용되는 촉매는 크게 발포 촉매(blowing catalyst), 겔화 촉매(gelling catalyst) 및 삼량화 촉매(trimerization catalyst)로 나눌 수 있다. 냉장고의 형상 및 구조에 따라서 그 사용량을 적절하게 조절하여야 한다.

<31> 겔화 촉매는 발포체의 반응성에 영향을 미치는 것으로, 이소시아네이트(MDI)를 공격하여 폴리올과 반응시켜 폴리우레탄 수지를 만드는 역할을 한다. 대표적인 것으로, DMCHA(N,N-dimethyl cyclohexyl amine), TMHDA(trimethylene hexane diamine), TEDA(tri-ethylene diamine) 등이 있다. 발포 촉매는 이소시아네이트 간의 반응을 용이하게 하여 발포시에 필요한 열을 공급하여 폴리올과 이소시아네이트가 수지화 반응을 일으킬 수 있도록 가속화시키는 역할을 한다. 대표적인 것으로, PMDETA(penta-methyl di-ethylene triamine), BDMEE 등이 있다. 삼량화 촉매는 이소시아네이트 3개를 반응시켜 삼량인 이소시아누레이트(isocyanurate)를 형성하는 삼량화 반응을 촉진시키는 것으로, 일부 3급 아민 또는 일부 유기 금속계 촉매가 사용되며, 4가 암모늄염(Quaternary Ammonium Salt), 2,4,6-트리스-(디메틸아미노메틸)페놀 [2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl) phenol] 등이 사용될 수 있다.

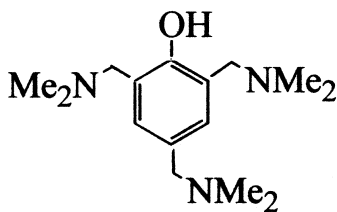
<32> 본 발명의 구체예에서 사용된 촉매는 촉매 A, 촉매 B 및 촉매 C로, 이를 보다 상세히 설명하면 다음과 같다:

<33> 촉매 A는 겔화 촉매와 발포 촉매와의 혼합물이며, 본 발명에서는 겔화 촉매로서 TMHDA와 발포촉매로서 PMDETA이 3:1의 중량비로 혼합된 것을 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로, 0.1 ~ 2.0 중량부의 양으로 사용한다.

<34> 촉매 B는 발포체의 반응성에 영향을 미치는 강 겔화 촉매로서, 본 발명에서는 TEDA를 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로 0.1 ~ 0.5 중량부의 양으로 사용한다.

<35> 촉매 C는 삼량화 촉매로서, 본 발명에서는 다음과 같은 구조의 2,4,6-트리스-(디메틸아미노메틸)페놀 (예컨대, 상품명 TMR-2, TMR-13, TR-52, KAO-14 등)을 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로, 0.1 ~ 0.5 중량부의 양으로 사용한다.

<36> 2,4,6-트리스-(디메틸아미노메틸)페놀



<37>

<38> 본 발명과의 비교를 위하여, 비교예에서는 강 겔화 촉매인 DMCHA와 발포 촉매인 PMDETA가 1:1의 비율로 혼합되어 있는 촉매 D (예컨대, 상품명 KAO 또는 PC-LG 등), 산 억제 유형(acid block type)의 발포 촉매로서 초기 반응성에 관여하여 CO₂ 기체를 많이 발생시키는 촉매인 촉매 E (예컨대, 상품명 TMF 등) 및 DMCHA와 PMDETA가 3:1의 비율로 혼합되어 있는 촉매 F를 추가적으로 사용하였다.

<39> 발포제(blowing agent)

<40> 본 발명에서는 발포제로서 화학적 발포제인 물과 물리적 발포제인 디클로로모노플루오로에탄(HCFC-141b)을 사용한다. 화학적 발포제인 물은 이소시아네이트(MDI)와 반응하여 이산화탄소 기체를 생성시키며, 물리적 발포제인 HCFC-141B는 일정한 비점(32.8℃) 이상에서 기화되는 발포제이다. 본 발명 있어서, 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로, 물은 3.0 ~ 6.0 중량부, HCFC-141b는 10 ~ 50 중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

<41> 계면활성제

- <42> 본 발명의 경질 폴리우레탄 발포체 조성물에 있어서 계면활성제를 사용할 수 있는데, 경질 폴리우레탄 발포체에 통상적으로 사용되는 실리콘 계면활성제를 사용할 수 있다. 계면활성제는 셀(cell)을 형성하며, 폴리올과 발포체의 상용성을 증가시키는 역할을 한다. 본 발명에 있어서, 계면활성제는 계의 표면장력을 감소시킴으로써 혼화성(miscibility)을 향상시키고, 생성된 기포(pore)의 크기를 균일하게 하며, 발포체의 기포 구조를 조절함으로써 생성된 발포체에 안정성을 부여하는 등의 역할을 한다. 본 발명에서 실리콘 계면활성제를 사용하는 경우, 그 사용량은 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로 하여 약 1.0 ~ 4.0 중량부가 바람직하다.
- <43> 본 발명은 고관능기의 폴리올을 사용하여 폴리올 간의 가교도를 높임으로써, 폴리우레탄 발포체의 셀 구조를 강화시켜 폴리우레탄 발포체의 탈형성을 향상시킬 뿐 아니라, 보다 고 관능기의 폴리올의 투입량을 높임으로써 폴리우레탄 발포체의 접착력을 증가시킨다.
- <44> 또한, 본 발명은 관능기 6가의 소르비톨(sorbitol)을 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합반응로 만들어진 폴리올 A 50 ~ 60 중량부, 관능기 4가의 툴루엔디아민(TDA)을 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합반응으로 만들어진 폴리올 B 20 ~ 30 중량부, 관능기 8가의 자당(sucrose)과 관능기 3가의 글리세린을 혼합 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합반응으로 만들어진 폴리올 C 5 ~ 20 중량부 및 관능기 4가의 에틸렌디아민(EDA)을 개시제로 하여 유기 산화물과의 중합반응으로 만들어진 폴리올 D 3 ~ 10 중량부를 충분히 혼합하여 혼합 폴리올을 제조하는 단계 및 상기 혼합 폴리올 100 중량부, 이소시아네이트 150 ~ 180 중량부, 물 3.0 ~ 6.0 중량부, HCFC-141b 10 ~ 50 중량부, 겔화 촉매 및 발포 촉매의 혼합 촉매 A 0.1 ~ 2.0 중량부, 겔화 촉매 B 0.1 ~ 0.5 중량부, 삼량화 촉매 C 0.1 ~ 0.5 중량부, 및 계면활성제 1.0 ~ 4.0 중량부를 충분히 혼합하는 단계를 포함하는 탈형성 및 접착력이 개선된 폴리우레탄 발포체 제조를 위한 폴리우레탄 발포체 원액 조성물의 제조방법을 제공한다.
- <45> 상기와 같은 제조방법에 있어서 사용되는 성분들은 앞서 설명한 바와 같다.
- <46> 또한, 본 발명은 상기한 탈형성 및 접착력이 개선된 폴리우레탄 발포체 제조를 위한 폴리우레탄 발포체 원액 조성물 또는 상기한 제조방법에 의하여 제조된 탈형성 및 접착력이 개선된 폴리우레탄 발포체 제조를 위한 폴리우레탄 발포체 원액 조성물을 사용하여 토출온도를 29 ~ 33 °C로 하여 제조되는 폴리우레탄 발포체를 제공한다.
- <47> 이 때, 본 발명과 같은 조성의 경우, 폴리우레탄 발포체의 열전도율(k값)과 점도가 높아지는 경향이 있는데, 본 발명에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여, R 액 (Resin; 폴리올, 물, 촉매, 계면활성제 및 발포체의 혼합물) 및 P 액 (Pure; 이소시아네이트 단일물질은 의미함)에 대하여 26°C인 기존의 토출 온도와 달리, R 액 토출 온도를 31±2°C, 즉, 29°C ~ 33°C로 하여 고점도 R 액의 점도를 낮춤으로써, 구성성분의 혼화성을 향상시켜서 발포체를 제조한다. 또한, 이로 인한 원액 시스템의 반응성을 기존과 동일하게 하기 위하여 촉매 투입량을 상기와 같이 조절하였으며, 고관능기 폴리올의 사용으로 인한 K 값의 미세한 수치상승을 동일하게 맞추기 위하여, 겔화 촉매의 투입량을 약간 증가시킴으로써 물성의 평형을 맞추었다.
- <48> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- <49> 실시예
- <50> 폴리올 A 50 ~ 60 중량부, 폴리올 B 20 ~ 30 중량부, 폴리올 C 5 ~ 20 중량부 및 폴리올 D 3 ~ 10 중량부를 혼합하여 혼합 폴리올을 만든 후, 이와 같이 만들어진 상기 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로 발포제로서 물 3.0 ~ 6.0 중량부와 HCFC-141b 10 ~ 50 중량부, 촉매로서 TMHA와 PMDETA가 3:1로 혼합된 촉매 A 0.1 ~ 2.0 중량부, 촉매 B(TEDA) 0.1 ~ 0.5 및 촉매 C 0.1 ~ 0.5, 실리콘 계면 활성제 1.0 ~ 4.0 중량부, 및 MDI 150 ~ 180 중량부를 혼합하여 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 발포와 경화를 수행하여 경질 폴리우레탄 폼 샘플을 제조하였다. 이 때, 각 성분들의 물성이 그대로 나타날 수 있도록 충분히 혼합하여야 한다.
- <51> 비교예 1
- <52> 폴리올 A 50 ~ 60 중량부, 폴리올 B 20 ~ 30 중량부, 폴리올 E 0 ~ 10 중량부 및 폴리올 F 10 ~ 20 중량부를 혼합하여 혼합 폴리올 100 중량부를 만든 후, 여기에, 상기 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로, 발포제로서 물 3.0 ~ 6.0 중량부와 HCFC-141b 10 ~ 50 중량부, 촉매로서 촉매 C 0.1 ~ 0.5 중량부와 촉매 D 0.1 ~ 2.0 중량부, 실리콘 계면 활성제 1.0 ~ 4.0 중량부, 및 MDI 150 ~ 180 중량부를 혼합하여 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 발포와 경화를 수행하여 경질 폴리우레탄 폼 샘플을 제조하였다.
- <53> 비교예 2
- <54> 폴리올 A 40 ~ 60 중량부, 폴리올 B 30 ~ 50 중량부, 폴리올 D 0 ~ 20 중량부 및 폴리올 E 0 ~ 10 중량부를 혼

합하여 혼합 폴리올 100 중량부를 만든 후, 여기에, 상기 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로, 발포제로서 물 3.0 ~ 6.0 중량부와 HCFC-141b 10 ~ 50 중량부, 촉매로서 촉매 C 0.1 ~ 0.5 중량부와 촉매 D 0.1 ~ 2.0 중량부, 실리콘 계면 활성제 1.0 ~ 4.0 중량부, 및 MDI 150 ~ 180 중량부를 혼합하여 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 발포와 경화를 수행하여 경질 폴리우레탄 폼 샘플을 제조하였다.

<55> 비교예 3

<56> 폴리올 A 40 ~ 50 중량부, 폴리올 B 30 ~ 40 중량부, 폴리올 E 0 ~ 20 중량부 및 폴리올 F 20 ~ 30 중량부를 혼합하여 혼합 폴리올 100 중량부를 만든 후, 여기에, 상기 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로, 발포제로서 물 3.0 ~ 6.0 중량부와 시클로펜탄(C/Pentane) 10 ~ 20 중량부, 촉매로서 촉매 C 1.0 ~ 3.0 중량부, 촉매 E 0.1 ~ 1.0 중량부 및 촉매 F 0.1 ~ 0.5 중량부, 실리콘 계면 활성제 1.0 ~ 4.0 중량부, 및 MDI 140 ~ 170 중량부를 혼합하여 경질 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 발포와 경화를 수행하여 경질 폴리우레탄 폼 샘플을 제조하였다.

<57> 다음의 표 1에 본 발명의 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리우레탄 발포체 조성물의 각 성분 및 조성의 대표적인 경우를 몇 가지 나타내었다. 여기서 가장 중요한 것은 혼합 폴리올의 구성성분 및 조성이며, 폴리올 이외의 다른 구성 물질의 투입량은 모두 혼합 폴리올 100 중량부를 기준으로 한 것이다.

<58> 또한, 상기의 실시예 및 비교예에서 얻어진 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 발포체의 물성을 다음의 표 2에 나타내었다. 이들의 물성은 측정시마다 다소의 오차가 발생하므로 범위로서 한정하여 나타내었다.

표 1

<59>

구성 성분 (단위: 중량부)		HCFC-141b계						C/Pentane 계
		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
폴리올	폴리올 A	60	59	58	57	60	50	45
	폴리올 B	20	21	22	23	25	30	30
	폴리올 C	13	13	13	13	-	-	-
	폴리올 D	7	7	7	7	-	10	-
	폴리올 E	-	-	-	-	5	10	
	폴리올 F	-	-	-	-	10	-	25
이소시아네이트(MDI)		169.6	169.3	169.5	169.6	161.0	162.0	152.6
촉매	촉매 A	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-
	촉매 B	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-
	촉매 C	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	촉매 D	-				1.35	1.2	-
	촉매 E	-				-	-	2.2
	촉매 F	-				-	-	0.5
발포제	물	2.2	2.2	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1
	HCFC-141b	34	34	33	33	33	33	-
	C/Pentane	-				-	-	14
실리콘 계면활성제		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

표 2

<60>

물성	실시예1-4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
코어밀도(kg/m ²)	27.0-30.0	27.0-30.0	27.0-30.0	29.0-32.0
주입량 (Just Pack, g)	450-500	450-500	450-500	480-520
압축강도 (kg/cm ² , 25℃)	1.3-2.5	1.3-2.5	1.3-2.5	1.3-2.5
k-인자 (kcal/m.hr.℃)	0.0140-0.0160	0.0140-0.0160	0.0140-0.0160	0.0150-0.0170
탈형성 (%)	1.0-2.0	1.8-3.0	1.8-3.0	1.0-2.0
접착력 (kg/cm ²)	0.20-0.30	0.08-0.15	0.10-0.20	0.15-0.25

- <61> 표 2의 물성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다.
- <62> · 주입량(Just Pack): 일정한 몰드에 원액을 주입하였을 때 정해진 체적에 폴리우레탄 폼이 정확히 차는 양으로서, 전자저울로 측정하였다.
- <63> · k-인자(k-factor): 통상적으로 λ 로 표시하기도 하며, 폼의 열전도율을 나타내는 것으로, Auto- λ 를 이용하여 측정하였다.
- <64> · 코어 밀도: 일정한 몰드에서의 발포된 폼의 외곽 표피부를 제거한 부분의 밀도를 말하며, 전자저울과 치수 측정용 장치를 이용하여 측정하였다.
- <65> · 압축 강도: 폼의 압축 강도를 말하며, UTM(만능시험기)를 이용하여 측정하였다.
- <66> · 접착력: 폴리우레탄 발포체의 접착력 측정 방법을 도 1a에 나타내었다. $\Phi 4.5$ 크기의 홀을 갖는 100 mm x 40 mm 크기의 소재(소재로는 냉장고 소재 중 가장 약한 Galva 재질을 사용함) 시편을 접착력 시험에 사용하였다. 폴리우레탄 발포체의 밀도는 실시예와 비교예 1 및 2의 HCFC-141b계 발포체의 경우에는 30 ~ 32 kg/m²이었고, 비교예의 C/Pentane계 발포체의 경우에는 32 ~ 34 kg/m²이었다. 시편 수는 각각 15 개로 하였다. 이 때, Brett 몰드(Brett mold)에 소재를 부착하고 폴리우레탄 발포체 코어 밀도를 맞추어 발포하였다. 부착 위치는, 총 길이 1100 mm 중에서 하단 기준으로, 150 mm, 500 mm 및 850 mm 였다. 그리고 나서, 5 분 후 탈형하고, 1 시간 동안 상온에서 방치한 후, 푸쉬-풀 게이지(Push-Pull Gauge)를 이용하여 소재를 떼어낼 때 소요되는 힘을 측정함으로써 접착력을 측정한다. 이와 같이 측정한 결과를 상기의 표 2 및 도 1b에 나타내었다. 표 2 및 도 1b에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 평균값(0.252)이 비교예(각각, 0.107, 0.134 및 0.161)에 있어서보다 우수하게 나타났다.
- <67> · 탈형성: 폴리우레탄 발포체의 탈형성 측정 방법을 도 2a에 나타내었다. 이 때, 주입량(Just Packing) 대비 20% 오버 패킹(Over Packing)하여 4 분 후 치수를 측정하는데, 수직 몰드의 경우에는 50 mm 간격으로 21 개소를 측정하여 100 mm 기준으로 평가하며, 수평 몰드의 경우에는 최소 40 mm에서 100 mm까지 6 개소 부위를 측정하여 100 mm 기준으로 환산하여 탈형성을 측정하였다. 이와 같은 측정 결과를 표 2 및 도 2b에 나타내었다. 표 2 및 도 2b에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 배부름 값이 가장 낮고, 가장 우수한 탈형성을 보이는 것으로 나타났다.
- <68> 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 폴리우레탄 발포체의 물성은 그 조성에 따라 여러 가지 특성을 나타내며, 발포체에 따라서 계의 구성이 달라지므로, 단열특성 및 주입량의 차이가 나타난다. 본 발명의 실시예와 비교예 1 및 2는 물리적 발포제로서 HCFC-141b를 사용한 것이고, 비교예 3은 C/Pentane을 사용한 것이다.
- <69> 이상과 같이, 본 발명의 실시예에 의한 폴리우레탄 발포체는 다른 물성에서는 비교예와 큰 차이를 보이지 않지만, 생산성에 영향을 미치는 탈형성 및 접착력에서는 우수한 결과를 보였다. 이러한 결과는 발포체 원액 조성물의 조성에 기인하는 것으로 추측된다. 즉, 다른 HCFC-141b 계의 경우와 비교하여 고관능기의 폴리올을 사용하여 폴리올 간의 가교도를 높임으로써, 폴리우레탄 발포체의 셀 구조를 강화시켜 탈형성이 향상되었을 뿐 아니라, 보다 고 관능기 폴리올의 투입량을 높게 하여 접착력이 증가되었다. 또한, 고관능기 폴리올의 투입에 따른 열전도율 및 점도의 상승으로 인한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 R 액의 토출 온도와 촉매 함량을 적절하게 조절하였다.

발명의 효과

- <70> 본 발명은 폴리우레탄 발포체 원액 조성물의 성분과 조성 및 반응 조건을 적절하게 조절함으로써, 기존의 폴리우레탄 발포체와 동일한 정도의 유동성, 치수안정성 및 강도 등의 여타 물성을 유지하면서, 발포체의 생산성에 영향을 미치는 탈형성 및 접착성이 크게 향상된 폴리우레탄 발포체를 제공할 수 있다.

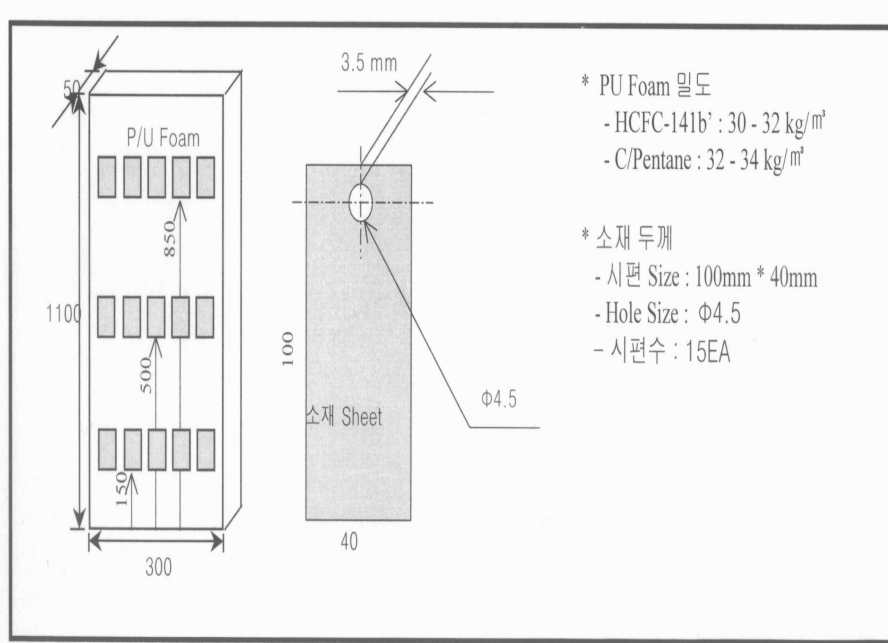
도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 폴리우레탄 발포체의 접착력 측정 방법을 나타낸 것이다.
- <2> 도 2a 내지 2d는 본발명의 실시예 및 비교예 1 내지 3에 있어서 상기 도 1과 같은 방법으로 측정하여 얻어진 접착력의 결과를 나타낸 것이다 (소재: Galva / 온도: 40℃).
- <3> 도 3은 폴리우레탄 발포체의 탈형성 측정 방법을 나타낸 것이다

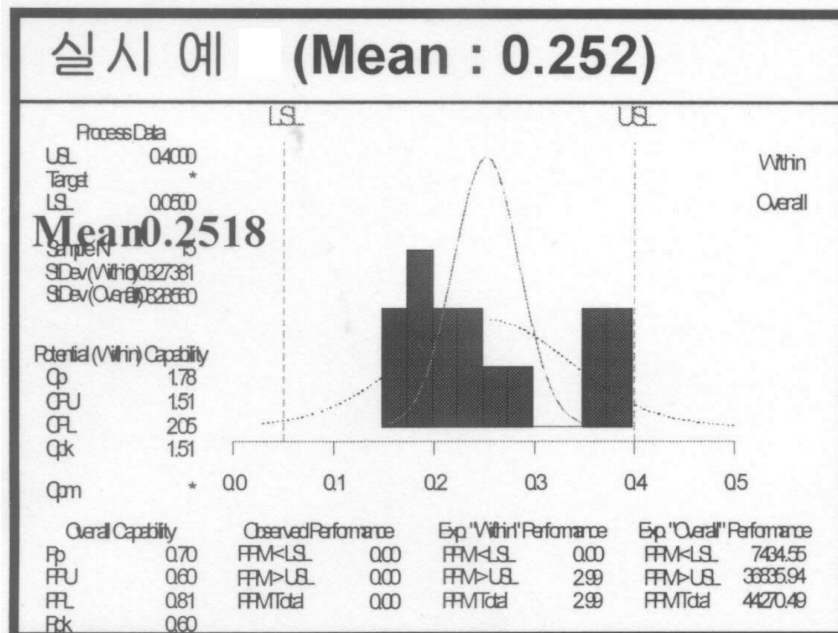
<4> 도 4는 상기 도 3과 같은 방법으로 측정된 탈형성 결과를 나타낸 것이다.

도면

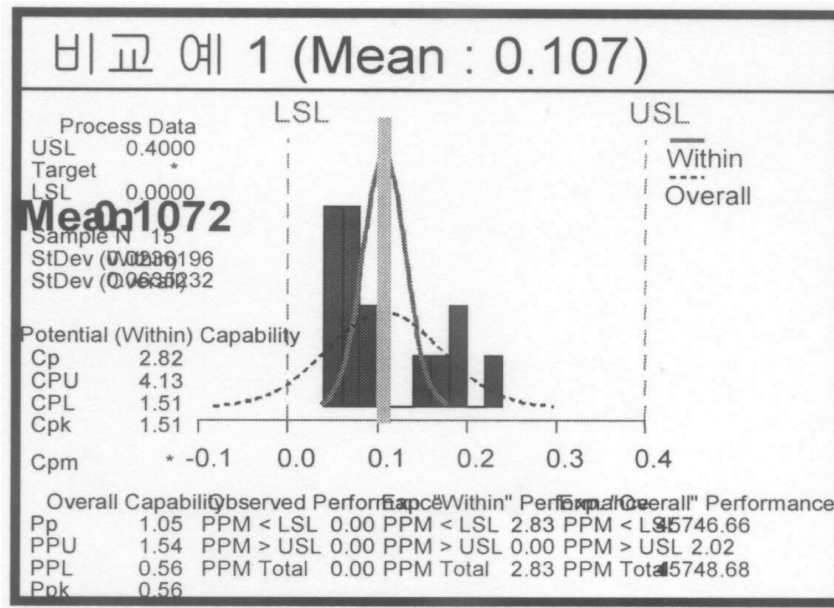
도면1



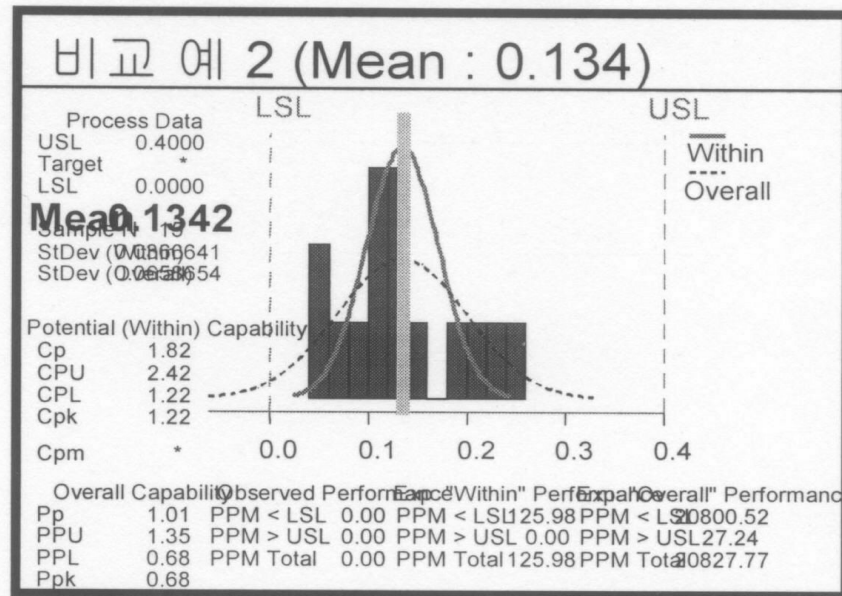
도면2a



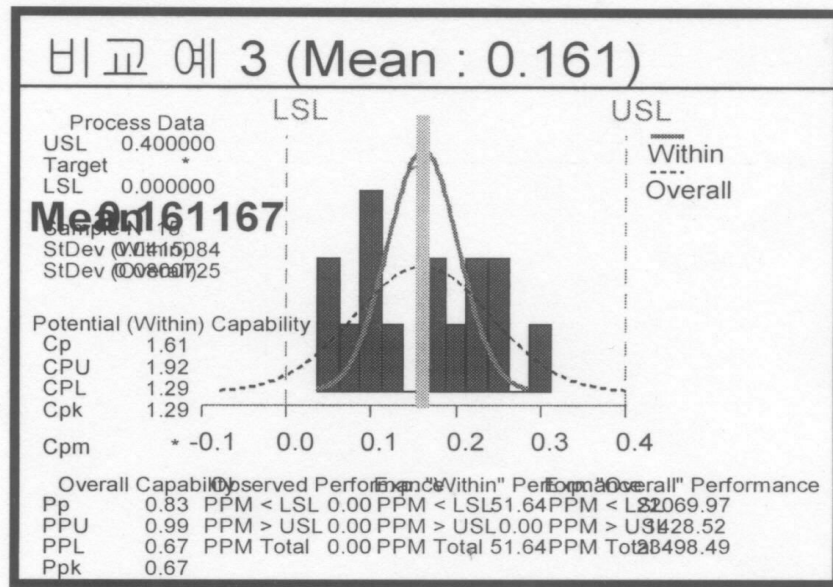
도면2b



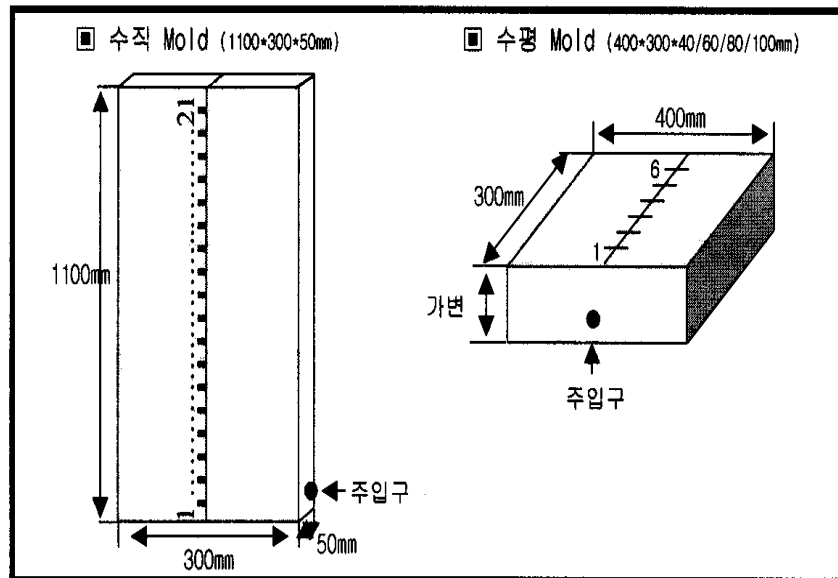
도면2c



도면2d



도면3



도면4

(cf. 수직 Mold 기준)

