

명세서

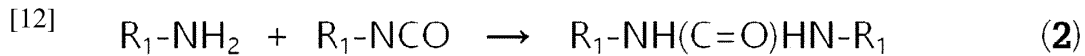
발명의 명칭: 알데히드 화합물 및 알데히드 화합물의 딜스-알더 반응물을 이용한 환경 친화적인 폴리우레탄 폼과 그 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 폴리우레탄 폼의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 우레탄 반응시 발포제의 투입량을 줄이고 우레탄 반응시의 반응열을 조절할 수 있는 폴리우레탄 폼의 제조방법 및 그 제조방법에 의한 폴리우레탄 폼에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 오늘날 대부분의 폴리우레탄 폼은 폴리올과 폴리이소시아네이트를 주 원료들로 하고 발포제와 촉매 및 실리콘계 계면활성제를 배합한 시스템으로 제조되고 있다.
- [3] 주원료 중 하나인 폴리올의 분자량과 작용기 수에 따라 연질의 폼 또는 경질의 폼이 얻어지며, 발포제의 함량에 따라 밀도를 조절할 수 있다.
- [4] 연질의 폴리우레탄 폼은, 비교적 분자량이 크고 (통상적인 수평균분자량 값 범위: 3,000~6,000 g/mol), 작용기가 평균 3정도인 폴리올을 사용하여 제조되어지는데, 주로 가구, 매트리스, 자동차 시트, 신발 등의 제조에 이용된다. 한편, 경질의 폴리우레탄은 각종 단열재로 사용되고 있는데, 비교적 분자량이 작고 (수평균분자량 값 범위가 300~800 g/mol), 작용기가 대개 4~5 정도인 폴리올을 사용하여 제조된다.
- [5] 폴리올과 함께 폴리우레탄 폼 제조에 사용되는 폴리이소시아네이트는, 주로 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate: TDI)와 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-dipheny methane diisocyanate: MDI)와 같은 방향족 이소시아네이트를 주로 사용하여 제조된다.
- [6] 폴리우레탄 폼의 주 발포제로는 물을 사용하고, 외부에서 투입된 물이 폴리이소시아네이트와 반응하여 다량의 에너지를 발생하면서 이산화탄소(CO₂)를 생성하게 되고, 그 이산화탄소가 발포과정에 사용되어진다. 이와 관련된 화학반응식은 아래와 같다.
- [7]
- $$R_1-NCO + H_2O \longrightarrow R_1-NH_2 + CO_2 \quad (1)$$
- [8] 상기 반응식(1)에 있어서, R₁은 폴리이소시아네이트에서 하나의 이소시아네이트 그룹을 제외한 나머지의 방향족 및 지방족 구조의 조성을 나타낸다.
- [9] 또한, 상기 반응식(1)에서 R₁-NCO는 이소시아네이트 그룹(-NCO)을 2개 이상 포함한 폴리이소시아네이트를 나타낸다.
- [10]
- [11] 상기 반응식 (1)에서 이산화탄소와 함께 생성되는 아민(R₁-NH₂)은

이소시아네이트와 반응하여 우레아(-NH(C=O)HN-)를 형성하며, 관련된 화학 반응식(2)은 아래와 같다.



[13] 상기 반응식(2)에 있어서, R_1 은 폴리이소시아네이트에서 하나의 이소시아네이트 그룹을 제외한 나머지의 방향족 및 지방족 구조의 조성을 나타낸다.

[14] 상기 반응식 (2)에서 형성되는 우레아의 함량이 많아지면, 폴리우레탄 폼이 부스러지는 경향이 발생하고, 내부 온도 상승이 높아져서 스코치를 유발하는 열분해가 우려된다. 이를 방지하기 위하여, 폴리우레탄 폼 제조 과정에서 흡열하고 기화하여 발포에 기여할 수 있는 비점이 낮은 보조 발포제들을 함께 사용한다. 그러나, 보조 발포제는 비점이 낮아서 저장 안정성이 제한적이다. 최근 보조 발포제로 자주 사용하는 싸이클로펜탄과 같은 탄화수소 계열 화합물은 인화성 때문에 폭발과 화재 발생 방지를 위한 시설과 관리를 필요로 하고 있다.

[15] 한편, 다양한 폴리우레탄 폼의 사용이 끝난 후 발생하는 폐기물은 화학적으로 처리하여 다시 폴리우레탄 폼 제조에 사용할 수 있는 폴리올을 제조하는 다양한 재활용 기술들이 개발되어 활용단계에 이르렀다. 기존의 폴리우레탄 폼은 재활용을 통한 화학 원료화를 위해서는 고온(180°C ~ 220°C)에서의 해중합을 위한 공정이 필요하고, 폴리우레탄 폼 폐기물이 발생하는 산업 현장에서 운용이 어려운 전문적인 고온 해중합 플랜트를 필요로 하고 있다.

[16] 결론적으로, 종래의 폴리우레탄 폼 제조기술은 주 발포제로서 물을 사용하며, 초기 원부재료와 함께 투입된 물과 이소시아네이트가 순간적으로 반응하여 내부에 고온의 열을 축적함으로써 발생하는 스코치(scorch)의 원인을 그대로 포함하고 있다.

[17] 또한, 종래의 폴리우레탄 폼 제조기술은, 물의 투입으로 발생된 아민(R_1-NH_2)이 필연적으로 다시 이소시아네이트와 반응함으로써, 과량의 우레아(-NH(C=O)HN-)를 형성하게 될 수 있고, 상기 우레아로 인하여 종래의 폴리우레탄 폼은 부스러짐 현상의 유발 요인을 그대로 포함하고 있는 것이다.

[18] 이견 특허출원과 관련하여, 그 선행기술문헌은 다음과 같다:

[19] 대한민국 특허등록 제10-0936319호 (등록일: 2010. 01. 04.);

[20] 대한민국 특허등록 제10-2092424호 (등록일: 2020. 03. 17.);

[21] 대한민국 특허등록 제10-2023224호 (등록일: 2019. 09. 11.);

[22] 대한민국 공개특허공보 제10-2009-0090298호 (공개일: 2009. 08. 25.)

[23] 또한, 이견 특허출원의 선행기술로서 비특허문헌은 다음과 같다:

[24] D. Simon, A.M. Borreguero, A. de Lucas, J.F. Rodriguez, "Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability" *Waste Management*, 76, 147-171(2018).

[25] M. Modesti, "Recycling of polyurethane polymers" *Advances in Urethane Science and Technology*, vol. 13. Technomic Publishing CO (USA), 1996.

[26] R. D. Patil and S. Adimurthy, "Catalytic Methods for Imine Synthesis", *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2, 726-744 (2013)

[27]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[28] 본 발명의 목적은, 위에 언급한 종래기술의 단점을 해결하기 위하여, 폴리우레탄 폼 제조시 원료 물질 중에 사용되는 발포제인 물의 투입량을 줄이고, 우레탄 반응시 발생하는 열량을 조절할 수 있는 폴리우레탄 폼의 제조방법을 제공하는데 있다.

[29] 또한, 본 발명의 다른 목적은 폴리우레탄 폼 제조시 원료 물질 중에 사용되는 물의 투입량을 줄이고, 우레탄 반응시 발생하는 열량을 조절할 수 있는 폴리우레탄 폼의 제조방법을 실시함으로써, 그 최종적인 우레탄 폼의 성분 중에 우레아(-NH(C=O)HN-)의 성분을 더 적게 포함하고 있는 폴리우레탄 폼을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[30] 본 발명은 폴리올과 이소시아네이트와 발포제로서의 물과 나머지 첨가제들로 구성된 원료 물질들을 이용하여 폴리우레탄을 제조하는 방법에 있어서, 상기 원료물질들 중의 물의 투입량을 줄여주는 대신에, 알데히드 화합물을 투입하는 것을 기술적 특징으로 한다.

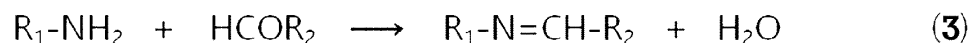
[31] 본 발명에 있어서, 상기 알데히드 화합물은, 폴리우레탄 반응 과정에서, 상기 이소시아네이트와 상기 물의 반응에 의해 생성된 아민 화합물(R_1-NH_2)과 반응하게 된다. 상기 알데히드 화합물은 폴리우레탄 반응을 진행하는 과정에서 아래와 같은 복합적인 기능들을 수행하게 되고, 이러한 기능들은 본 발명의 기술적인 특징들을 이루게 된다.

[32]

[33] 상기 알데히드 화합물은, 먼저, 초기 원료 물질 중에서 공급된 발포제인 물의 부족한 양을 보충해주는 제1 기능을 수행한다.

[34] 폴리우레탄 반응 공정에 있어서, 초기의 원료물질들이 발포를 위해 고압으로 분사되어지면, 이소시아네이트 화합물은 상기 반응식 (1)에 나타난 바와 같이 물과 반응하여 아민으로 전환된다. 이때, 새롭게 형성된 아민 화합물(R_1-NH_2)은 본 발명에서 투입된 상기 알데히드 화합물과 반응하게 되고, 시프-염기(Schiff-base)를 형성하면서 물을 생성하게 된다. 이는 아래와 같은 반응식(3)을 통하여 확인될 수 있다.

[35]



- [36] 상기 반응식(3)에 있어서, R_1 은 폴리아이소시아네이트에서 하나의 이소시아네이트 그룹을 제외한 나머지의 방향족 및/또는 지방족 구조의 조성을 나타내고, R_2 은 알데히드 화합물에서 하나의 알데히드 그룹을 제외한 나머지의 방향족 및/또는 지방족 구조의 조성을 나타낸다. 이때, 상기 반응식(3)에서 생성된 물은, 초기 원료 물질들 중에서 더 적게 투입되었던 발포제로서의 물을 보충해주는 역할을 수행하게 된다.
- [37] 따라서, 본 발명은 초기 원료 물질을 구성할 경우, 투입되는 물을 상대적으로 적게 포함시켜 공급할 수 있는 것이다.
- [38]
- [39] 또한, 상기 알데히드 화합물은, 폴리우레탄 반응시 수반되는 발열 반응을 조절하거나 제어해주는 제2 기능을 수행하고 있다.
- [40] 통상적으로, 우레탄 반응과정에서 이소시아네이트와 물의 급격한 반응은 순간적으로 우레탄 발포 폼의 고온 상승으로 이어지고, 그로 인한 스코치(scorch) 현상을 제어하기 어려운 상황을 맞이하게 된다. 이러한 현상은, 종래의 기술에 의할 경우, 우레탄 반응의 속성에 기인한 것인 이상, 이를 기술적으로 해결하지 못하고 있었던 문제점이었고, 불가피하게 폭발 및 화재 우려가 높은 저비점의 보조 발포제를 사용하고 있다.
- [41] 이에 반하여, 본 발명은 우레탄 반응시에 관여하는 발포제를 한 번에 투입하지 않고, 그 발포제를 시간적인 간격을 두고 투입할 수 있는 반응 시스템을 구축함으로써, 이러한 문제점을 단번에 해결하고 있다. 본 발명은 초기에 투입된 물의 양을 줄여주는 대신에, 상기 반응식(3)에서 확인되는 바와 같이, 우레탄 반응시에 새롭게 생성된 물을 보충하여 사용하고 있다. 이는 초기 원료에 포함된 물을 초기 발포제로 활용하는 반면에, 우레탄 반응이 진행되는 과정에서 새롭게 생성된 상기 반응식(3)의 물을 후기 발포제로 활용하는 것을 의미한다. 결과적으로, 본 발명은 발포제의 총량을 유지하되, 상기 원료 물질 중의 초기 발포제와, 우레탄 반응시에 생성된 상기 후기 발포제로 구분하여, 시간적인 격차를 두고, 사용하는 것이다.
- [42] 따라서, 본 발명은 우레탄 반응시에 순간적으로 상승되는 과열 현상을 방지해주어서, 스코치(scorch)의 원인이 되는 폼의 열분해 가능성을 낮출 수 있고, 우레탄 반응시의 과열현상을 제어할 수 있는 해결책을 제공하고 있는 것이다.
- [43]
- [44] 또한, 상기 알데히드 화합물은, 종래의 폴리우레탄 반응시 필연적으로 포함될 수밖에 없는 우레아 성분에 의한 폴리우레탄 폼의 부스러짐 현상을 감소시켜주는 제3 기능을 수행하고 있다.
- [45] 이는 상기 알데히드 화합물이 우레탄 반응시 필연적으로 발생하는 아민 화합물과 반응하여 아민 화합물을 소진시켜 줌으로써, 상기 우레아 화합물이 발생하는 양을 감소시켜, 최종 폴리우레탄 폼의 부스러짐 현상을 방지하는 것이다.

- [46] 통상적인 종래의 우레탄 반응은 상기 반응식(1)에서와 같이 아민 화합물(R_1-NH_2)을 발생시키고, 그 아민 화합물은 상기 반응식(2)에서와 같이 우레아 화합물을 생성하지 않을 수 없다. 상기 우레아 화합물은 그 함량이 많아질 경우, 폴리우레탄 폼의 부스러짐 현상을 일으키게 된다. 따라서, 종래 기술에 의할 경우, 최종 폴리우레탄 폼은 상기 우레아 화합물에 의한 부스러짐 현상을 문제점으로 포함하고 있으며, 이러한 문제점을 경감시키기 위해 불가피하게 폭발 및 화재 우려가 높은 저비점의 보조 발포제를 사용하고 있다.
- [47] 이에 반하여, 본 발명은 상기 알데히드 화합물이, 상기 반응식(3)에서 보는 바와 같이, 아민 화합물과 반응하게 되고, 시프 염기를 형성하면서 물을 생성하게 된다. 본 발명은 이 과정에서 상기 알데히드 화합물이 상기 아민 화합물과 반응하여, 상기 아민 화합물을 시프-염기로 전환시키게 되는 결과를 초래하게 된다.
- [48] 따라서, 본 발명은 폴리우레탄 폼 제조 반응 공정을 진행하는 과정에서, 상기 아민 화합물이 과도하게 우레아를 형성하는 것을 방지하여 폼이 부스러지기 쉬워지는 문제점을 해결할 수 있는 것이다.
- [49]
- [50] 또한, 상기 알데히드 화합물은, 종래의 폴리우레탄 반응시 사용되고 있었던 보조 발포제의 사용량을 없애주거나 감소시켜줌으로써, 폴리우레탄 제조공정의 안정성을 확보하고 보조 발포제로 인한 화재발생의 가능성을 완화시켜주는 제4 기능을 수행하고 있다.
- [51] 이는 상기 알데히드 화합물을 사용함으로써, 종래의 보조 발포제를 사용할 필요성을 감소시켜 주고, 그 결과 보조 발포제의 사용으로 인한 위험성을 자연스럽게 줄여주는 것이다.
- [52] 통상적인 종래의 우레탄 반응은 이미 설명한 바와 같이, 필연적으로 상기 반응식(1)에서와 같이 아민 화합물(R_1-NH_2)을 발생시키고, 상기 반응식(2)에서와 같이 우레아 화합물을 생성하게 되고, 상기 우레아 화합물은 그 함량이 많아질 경우, 폴리우레탄 폼의 부스러짐 현상을 일으키게 된다. 따라서, 종래 기술은 상기 아민 화합물의 발생을 최소화하기 위하여, 발포제로서 물의 사용량을 줄여주는 대신에, 보조 발포제를 사용하지 않을 수 없다. 그런데, 오늘날 보조 발포제로서 사용되는 싸이클로펜탄과 같은 탄화수소 계열의 화합물들은, 인화성이 높고, 고압 보관설비를 필요로 하고 있다. 이와 같이, 종래 기술에 의할 경우, 보조 발포제의 사용을 위하여, 고인화성으로 인한 화재 발생의 위험성을 수반하고 있고, 또한 고압의 보관설비를 갖추어야 하는 문제점을 가지고 있었던 것이다.
- [53] 이에 반하여, 본 발명은 상기 알데히드 화합물이, 상기 반응식(3)에서 보는 바와 같이, 아민 화합물과 반응하게 되고, 시프 염기를 형성하면서 물을 생성하게 된다. 이때, 상기 알데히드 화합물이 상기 아민 화합물과 반응하게 되고, 그 결과 상기 아민 화합물을 시프-염기로 전환시키게 되므로, 자연스럽게 상기 우레아의

함량이 과도하지 않은 적절한 수준으로 조절될 수 있게 된다.

- [54] 따라서, 본 발명은 별도로 보조 발포제를 사용할 필요성이 크게 요구되지 않으며, 굳이 고인화성으로 화재에 취약하고, 고압의 보관 설비를 별도로 갖추면서까지 보조발포제를 사용할 필요성도 없다.

[55]

- [56] 또한, 상기 알데히드 화합물은, 최종 폴리우레탄 폼을 각각의 용도에 맞추어 사용된 이후, 폐 폴리우레탄 폼으로 수거되어 해중합될 경우, 현행의 통상적인 해중합 방식에 비하여, 훨씬 쉽고 저온의 해중합 방식으로 수행될 수 있도록 해주는 제5의 친환경적인 기능을 가지고 있다.

- [57] 이는 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 폴리우레탄 폼 제품을 해중합할 경우, 해중합 온도를 비교적 저온 (100°C 이하)에서 수행함으로써 달성될 수 있다.

- [58] 본 발명에 의한 제조방법으로 얻은 폴리우레탄 폼 제품을 해중합시킬 경우에는, 상기 반응식(3)의 역반응으로 진행될 수 있고, 이는 아래와 반응식(3')으로 나타낼 수 있다.

- [59]
$$R_1-N=CH-R_2 + H_2O \longrightarrow R_1-NH_2 + HCOR_2 \quad (3')$$

- [60] 이때, 상기 반응식(3')에 있어서, R_1 및 R_2 는 상기 반응식(3)의 R_1 및 R_2 와 동일하다. 이 경우, 상기 시프-염기($R_1-N=CH-R_2$)는 100°C 이하의 비교적 온화한 온도 조건에서, 역반응인 가수분해 반응을 통하여 진행될 수 있고, 아민과 알데히드 화합물로 전환되어지게 된다.

- [61] 따라서, 본 발명은 재활용을 위한 화학적 원료화가 기존 방법에 비해 용이하게 얻어질 수 있고, 산업현장에서 발생하는 폐기물을 효율적으로 회수하여, 자연환경의 훼손을 방지할 수 있는 장점도 있는 것이다.

[62]

- [63] 본 발명에 있어서, 알데히드 화합물은 폴리우레탄 폼 제조과정에서 사용되어지고, 하나의 분자 내에 알데히드 그룹을 두 개 또는 그 이상으로 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이는 폴리우레탄 폼의 가교 밀도가 낮아지지 않도록 하기 위한 것이다. 또한, 상기 알데히드 화합물은 VOC 유발 문제도 야기하지 않는 것 중에서 선택하여 사용될 수 있다. 또한 상기 알데히드 화합물은 히드록시 메틸 푸르푸랄, 바닐린 등과 같은 히드록시 알데히드 화합물도 사용될 수 있다. 이러한 알데히드 화합물은 일반적으로 지방족 화합물이 빠른 반응성을 보여 유리하지만, 방향족 알데히드 화합물도 사용할 수 있으며, 필요한 경우 반응성을 높이기 위해 질산구리와 같은 물질을 촉매로 첨가할 수도 있다. 알데히드 화합물의 첨가량은 시프-염기 형성이 수반하는 물의 생성량을 고려하여 제조하고자 하는 폼의 밀도에 따라 결정할 수 있다.

[64]

- [65] 한편, 본 발명은, 폴리올과 이소시아네이트와 발포제로서의 물과 나머지 첨가제들로 구성된 원료 물질들을 이용하여 폴리우레탄을 제조하는 방법에

있어서, 상기 원료물질들 중의 물의 투입량을 줄여주는 대신에, 상기 알데히드 화합물과 함께, 또는 단독으로, 알데히드 화합물의 딜스-알더 반응 생성물(이하, 이를 'DA 반응 생성물'로 약칭한다)을 투입하여 사용하는 것을 기술적 특징으로 한다.

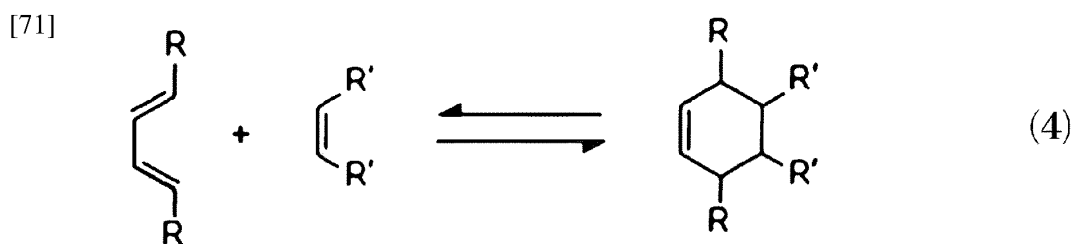
[66] 본 발명은 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물을 폴리우레탄 제조공정에서 상기 알데히드 화합물과 함께, 또는 단독으로 사용할 경우, 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물이 온도 범위에 따라 가역반응을 수행하게 된다는 점을 이용할 수 있는 장점이 있다. 본 발명은 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물에 의한 가역반응을 통하여, 폴리우레탄 제조공정의 내부 온도를 조절할 수 있는 또 다른 장점을 가지고 있다.

[67] 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물은 가역성을 가지고 있으며, 90°C 전후 또는 그 이하의 저온 영역에서는 발열을 수반하는 정반응을 진행하게 되는 반면에, 130°C 전후 또는 그 이상의 고온 영역에서는 흡열을 수반하는 역반응을 진행하게 된다. 폴리우레탄 제조공정에서 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물을 포함시킬 경우, 우레탄 반응시 내부의 발열 반응에 의한 온도조절 기능을 수행하게 된다. 따라서, 상기 알데히드 화합물과 함께, 또는 단독으로, 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물을 사용할 경우, 상기 알데히드 화합물에 의한 제반 기능을 수행하는 것 이외에, 우레탄 반응시 내부의 반응의 온도 조절기능을 추가적으로 수행할 수 있는 장점을 가지게 되는 것이다.

[68]

[69] 본 발명에 있어서, 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물이 우레탄 반응시 내부의 반응의 온도 조절기능을 수행할 수 있는 이론적인 토대는 다음과 같이 설명될 수 있다.

[70] 일반적으로 이중결합을 두 개 포함한 혼성 디엔(conjugated diene) 화합물의 경우, 아래의 반응식(4)와 같이 친 디엔성(dienophile)의 불포화 화합물과 DA 반응 생성물을 형성한다.



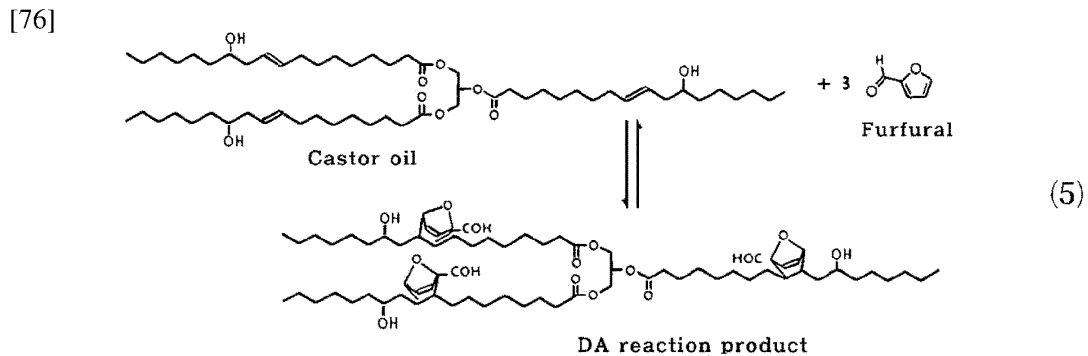
[72] 상기 반응식(4)에 있어서, R은 디엔 그룹을 포함하고 있는 화합물들의 디엔 그룹이 연결된 나머지 지방족 구조이고, R'는 친디엔 그룹을 포함하고 있는 화합물의 친디엔 그룹이 연결된 나머지 지방족 구조를 나타내고 있다.

[73] 이러한 DA 반응은 저온 영역과 고온 영역에서 서로 다른 반응 메커니즘을 형성하게 된다. 이를 좀더 구체적으로 설명하면, DA 반응은 가역성을 보이며,

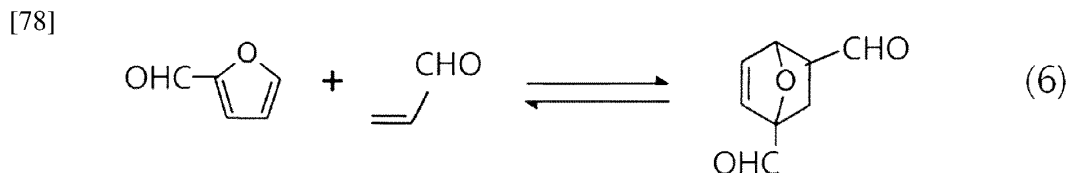
일반적으로 저온 영역 (90°C 전후 또는 그 이하)에서 발열을 수반하는 정반응이 진행되고, 고온 영역 (130°C 전후 또는 그 이상)에서는 흡열을 수반하는 역반응이 일어난다. 그리고 가역 반응이 수반하는 열량은 R 과 R'의 구조에 따라 차이를 보이지만, 약 20 Kcal/mol 정도이다.

[74] 알데히드 화합물이 푸르푸랄(furfural) 과 같이 이중결합을 두 개 포함한 혼성디엔의 경우, 친 디엔성의 불포화기를 가진 화합물(예: 피마자유)과 DA 반응 생성물이 아래 반응식(5)과 같이 얻어진다.

[75] 이러한 DA 반응 생성물은 알데히드 화합물이면서 DA 반응 생성물의 특성을 보인다. 즉, 폴리우레탄 폼 제조 시에 이러한 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물은, 시프-염기를 형성하면서 물을 생성하여 발포제로 이용될 수 있고, 과도한 우레아 형성을 방지함으로써 우레탄 폼이 부스러지기 쉬운 성질(friability)을 해소할 수 있으며, 또한, 우레탄 반응 과정에서 내부 온도가 고온(130°C 전후 또는 그 이상)으로 상승하면 역반응으로 흡열을 통하여 지나친 내부 온도 상승을 보다 효과적으로 방지할 수 있게 되는 것이다.



[77] 이와같이, 폴리우레탄 폼의 제조 공정에서, 발열 반응에 의한 내부 온도 상승과 폼의 물성 변화들을 보다 효과적으로 제어하는 것이 필요한 경우, 푸란과 같은 디엔 그룹을 가진 알데히드들의 DA 반응 생성물들을 사용하여 고온에서 일어나는 흡열을 수반하는 역 DA 반응으로 내부 온도 상승을 낮출 수 있다. 그리고 공정에서 필요한 냉각 정도에 따라 DA 반응 생성 알데히드 화합물들의 첨가량을 결정할 수 있다. DA 반응을 위한 친 디엔성의 불포화 화합물로서 아크롤레인 (acrolein)과 같이 이중결합과 알데히드기를 가진 화합물들은 디엔 그룹을 가진 푸르푸랄의 경우 몰비로 1:1로 반응시키면 DA 반응 생성물 구조를 가진 디알데히드가 아래의 반응식(6)과 같이 얻어질 수 있다.



[79] 그리고 두개 이상의 이중결합이 혼성화되지 않은 것들은 푸르푸랄을

알데히드로 사용하는 경우, 반응식 (5)와 같은 양론으로 DA 반응 생성물 구조를 2개 이상 가진 폴리알데히드가 얻어질 수 있다.

- [80] 이러한 알데히드 화합물들은 모두 폴리우레탄 폼 제조시에 시프-염기를 형성하여 물을 생성하고, 생성된 물에 의한 발포를 통하여 안전하고 효과적으로 폼을 제조할 수 있으며, 사용이 끝난 후의 폴리우레탄 폐기물은 산업 현장에서 높지 않은 온도 조건에서의 가수 분해 반응을 통한 화학적 재활용으로 원료화가 용이하게 이루어질 수 있다.

[81]

발명의 효과

- [82] 본 발명은 폴리우레탄 폼 제조 원료 배합에서 알데히드 화합물을 사용함으로써, 폼을 제조하는 반응 공정이 수반하는 발열을 적절히 제어할 수 있으며, 폼이 부스러지기 쉬운 문제를 극복할 수 있다. 따라서, 본 발명에 의한 기술을 활용할 경우, 기존의 폴리우레탄 폼 제조 공정이 가지고 있는 발열 문제 및 부스러짐 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다.
- [83] 또한, 본 발명에 의해 알데히드의 DA 반응물들을 보조발포제를 대신하여 사용할 경우, 원료 배합물들의 저장 안정성이 우수하고, 최종 제품의 품질을 보장할 수 있는 장점도 있다.
- [84] 또한, 본 발명에 의해 알데히드 화합물을 사용하여 폴리우레탄 폼을 제조하여 사용한 이후, 폐 폴리우레탄 폼을 재활용하고자 할 경우, 대기압 하에서 가수분해 반응을 진행할 수 있으므로, 환경친화적인 방식으로 해중합을 진행할 수 있는 장점도 있다.

[85]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [86] 이하, 본 발명을 더욱 구체적이고 상세하게 설명한다. 본 발명에서 제공되는 구체적인 수치 또는 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 실시 양태로서, 본 발명의 기술사상을 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명이 이에 한정되는 것이 아님은 명백하다. 또한, 본 발명의 명세서에 있어서, 이 기술분야에서 공지된 것으로서 통상의 기술을 가진 자에 의해 용이하게 창작될 수 있는 부분에 대해서는 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [87]
- [88] 본 발명은 폴리올과 이소시아네이트와 발포제로서의 물과 나머지 첨가제들로 구성된 원료 물질들을 이용하여 폴리우레탄을 제조하는 방법에 있어서, 상기 원료물질들 중의 물의 투입량을 줄여주는 대신에, 알데히드 화합물을 투입하는 것을 기술적 특징으로 한다.
- [89] 또한, 본 발명은 폴리올과 이소시아네이트와 발포제로서의 물과 나머지 첨가제들로 구성된 원료 물질들을 이용하여 폴리우레탄을 제조하는 방법에 있어서, 상기 원료물질들 중의 물의 투입량을 줄여주는 대신에, 알데히드

화합물과 함께, 또는 단독으로 알데히드의 DA 반응 생성물을 투입하는 것을 기술적 특징으로 한다.

[90] 본 발명에 있어서, 상기 알데히드 화합물은, 폴리우레탄 반응 과정에서, 상기 이소시아네이트와 상기 물의 반응에 의해 생성된 아민 화합물(R_1-NH_2)과 반응하게 된다. 상기 알데히드 화합물은 폴리우레탄 반응을 진행하는 과정에서 이미 설명한 바와 같은 복합적인 기능들을 수행하고 있으며, 이러한 기능들은 본 발명의 기술적인 특징들을 이루게 된다.

[91]

[92] 본 발명에서 사용되는 알데히드 화합물은 분자 내에 하나 또는 두개 이상의 알데히드 그룹을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 특히, 우레탄 반응공정에서 폴리우레탄 폼의 가교 밀도가 낮아지지 않도록 하기 위해, 글루타르알데히드, 글리옥살, 테레프탈알데히드, 2,5-퓨란디알데히드(2,5-Furandicarboxaldehyde) 등과 같이 분자내에 알데히드 그룹이 두개 또는 그 이상인 것들이 바람직하다. 그리고 이들 알데히드 화합물 가운데 폴리우레탄 원료들과 상용성이 낮은 경우 상용성(compatibility)을 높이는 데 도움이 될 수 있도록 하기 위해, 분자 말단이 아민으로 이루어진 디아민 올리고머 화합물을 디알데히드 화합물로 캡핑(capping)하여 얻어진 시프-염기 생성물들을 이용할 수 있다. 디알데히드 화합물의 상용성을 높이기 위한 시프-염기 생성에 사용할 수 있는 디아민의 예로, 말단이 아민으로 이루어진 폴리옥시알킬렌을 예시할 수 있다. 디알데히드 화합물 가운데 글루타르알데히드와 같이 수용액 상태로 유통되는 것은 이들을 일정량의 폴리올과 혼합한 다음, 탈수 공정을 통하여 일정한 농도의 디알데히드 농도를 가진 폴리올을 미리 제조하여 폴리우레탄 폼 제조 원료 배합에 사용할 수 있다. 디알데히드 화합물의 아민과의 반응성은 치환기의 종류에 따라 차이가 있지만, 일반적으로 매우 우수하다. 만일 공정에서 시프-염기 형성 반응을 촉진시키는 것이 요구되는 경우, 시프-염기 형성 반응을 촉진시킬 수 있는 선행기술의 문헌에 소개된 바와 같은 다양한 촉매를 사용할 수 있다.

[93]

[94] 본 발명은 알데히드 화합물을 이용한 폴리우레탄 폼 제조에서 과도한 반응열을 제어하기 위하여, 알데히드 화합물과 함께, 또는 단독으로, 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물을 투입하여 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, DA 반응 과정에서 생성되는 물에 의한 2차 발포 공정으로 순차적인 발열이 도움이 되고, 또한 알데히드 화합물의 DA 반응을 통한 흡열 메커니즘의 도입이 가능하게 된다.

[95]

본 발명은 우레탄 반응 과정에서 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물을 이용하는 것이 또 다른 기술적인 특징이다. 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물은 고온(130°C 전후 또는 그 이상의 온도)에서는 역반응을 일으키면서 흡열을 보이기 때문이다. 이러한 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물의 제조는 푸르푸랄과 같이 디엔 구조를 가진 알데히드 화합물과 친디엔성 불포화 결합을

가진 화합물을 이용할 수 있다. 바람직한 것으로는 친디엔성 불포화 결합을 가진 알데히드 화합물인 아크롤레인을 들 수 있다. 위에 소개된 반응식 (6)을 통하여 DA 반응 생성물 구조를 가진 디알데히드를 형성할 수 있기 때문이다.

- [96] 또한, 본 발명은, 상기 DA 반응 생성물 구조를 가진 알데히드를 얻기 위하여, 아크롤레인과 같은 알데히드 그룹을 가지지 않은 경우라도 분자내에 두개 이상의 혼성화되지 않은 이중 결합을 가진 화합물을 사용할 수 있다. 그 대표적인 화합물로서는 반응식 (5)에 나타난 바와 같은 피마자 기름을 예시할 수 있다. 또한, 상기 DA 반응 생성물 구조를 가진 알데히드를 얻기 위하여, 다양한 혼성화되지 않은 불포화 결합을 두개 이상 가진 것으로 자주 사용하는 말레이미드 화합물을 사용할 수 있다.

[97]

- [98] 본 발명에 있어서, 폴리우레탄 폼 제조에 사용하는 알데히드 화합물의 첨가량은 폴리올 100 그램에 대하여 알데히드 그룹 농도는 10 밀리당량 이상 300 밀리당량 이하인 것이 바람직하다. 폴리올 100 그램 중의 알데히드 그룹의 농도가 10 밀리당량 미만인 경우 폴리우레탄 폼 제조 시의 반응열 제어 효과가 실질적으로 의미있는 수준에 미치지 못하며, 폴리올 100 그램 중 알데히드 그룹의 농도가 300 밀리당량 이상인 경우 생성되는 시프-염기에 의해 폴리우레탄 고유의 강인성을 부여하는 우레탄 및 우레아 그룹의 분자간 상호 작용이 크게 저해되어 폴리우레탄 폼의 물리적 성질들의 저하가 나타나기 때문이다.

- [99] 본 발명에 있어서, 폴리우레탄 폼 제조에 사용하는 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물의 첨가량도 폴리올 100 그램에 대하여 DA 반응 생성물의 농도는 10 밀리당량 이상 300 밀리당량 이하인 것이 바람직하다. 폴리올 100 그램 중의 DA 반응 생성물의 농도가 10 밀리당량 미만인 경우 폴리우레탄 폼 제조 시의 반응열 제어 효과가 실질적으로 의미있는 수준에 미치지 못하며, 폴리올 100 그램 중 DA 반응 생성물의 농도가 300 밀리당량 이상인 경우 폴리우레탄 고유의 강인성을 부여하는 우레탄 및 우레아 그룹의 분자간 상호 작용이 크게 저해되어 폴리우레탄 폼의 물리적 성질들의 저하가 크기 때문이다.

- [100] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리우레탄 폼 제조에 사용하는 알데히드 화합물과 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물의 첨가량의 경우에도, 폴리올 100 그램에 대하여 상기 알데히드 화합물과 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물의 농도는 10 밀리당량 이상 300 밀리당량 이하인 것이 바람직하다. 폴리올 100 그램 중의 상기 알데히드 화합물과 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물의 농도가 10 밀리당량 미만인 경우 폴리우레탄 폼 제조 시의 반응열 제어 효과가 실질적으로 의미있는 수준에 미치지 못하므로 바람직스럽지 못하다. 한편, 폴리올 100 그램 중의 상기 알데히드 화합물과 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물의 농도가 300 밀리당량 이상인 경우 역시 우레탄 및 우레아 그룹의 분자간 상호 작용이 크게 저해되어 폴리우레탄 폼의 물리적 성질들이 저하되므로 바람직스럽지 못하다.

[101]

[102] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 실시예에서 주어진 숫자는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시된 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 의하여 한정되는 것이 아니다.

[103]

[104] << 제조 실시예 1: Control >>

[105] 통상적으로 수행되는 폴리우레탄 폼을 이 기술분야에서 통상적으로 실시하는 표준 실험 방식으로 진행하였다. 이러한 표준 실험 방식을 실시하는데 있어서, 표 1의 폼 제조용 원료의 배합 처방에서는 Control 항목으로 표기하였다.

[106] 연질 폴리우레탄 폼의 제조를 위해, 상온에서 500 mL 폴리프로필렌 컵에 폴리올(PPG) 100그램을 투입한 다음, 실리콘 정포제(L580, Momenitive 사) 1.0 그램, 아민 촉매 (A-1, Momenitive 사) 0.1 그램, 아민 촉매(DABCO 33LV, EVONIK 사) 0.4 그램, 주석 촉매 (T9, EVONIK 사) 0.38 그램, 물 4.2 그램을 표 1의 배합 처방에 따라 첨가하고, 교반기를 이용하여 1000 rpm으로 2분간 교반하였다. 혼합이 이루어진 원료 배합물에 TDI를 표 1의 배합 처방에 따라 첨가하고 교반기를 이용하여 2000 rpm으로 10초간 교반한 다음, 미리 준비된 2 리터 종이 컵에 나누어 부었다.

[107]

[108] << 제조 실시예 A-1 >>

[109] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 알데히드 화합물의 추가시 나타나는 결과를 확인하기 위하여, 본 발명자들은 상기 제조 실시예 1에 의한 표준 실험 방식으로 진행하기로 결정하였다.

[110] 금번 제조 실시예 A-1에서는 상기 제조 실시예 1에 의한 초기 원료의 배합 처방을 따르고, 그 이후 제반 공정을 상기 제조 실시예 1과 동일하게 진행하기로 하되, 다만 초기 원료 배합에서 투입되는 물의 양을 3.7 그램으로 줄여서 공급하는 대신, 글루타알데히드 1.39 그램을 새롭게 추가하여 진행하였다.

[111] 그 이외의 방식은 상기 제조 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하였다. 금번 제조 실시예 A-1에 의한 초기 원료의 배합 처방은 표 1에 의해 확인될 수 있다.

[112]

[113] << 제조 실시예 A-2 >>

[114] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 알데히드 화합물의 추가시 나타나는 결과를 확인하기 위하여, 본 발명자들은 상기 제조 실시예 1에 의한 표준 실험 방식으로 진행하기로 결정하였다.

[115] 금번 제조 실시예 A-2에서는 상기 실시예 1에 의한 초기 원료의 배합 처방을 따르고, 그 이후 제반 공정을 상기 제조 실시예 1과 동일하게 진행하기로 하되, 다만 초기 원료 배합에서 투입되는 물의 양을 3.2 그램으로 줄여서 공급하는 대신, 글루타알데히드 2.78 그램을 새롭게 추가하여 진행하였다.

[116] 그 이외의 방식은 상기 제조 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하였다. 금번

실시에 A-2에 의한 초기 원료의 배합 처방은 표 1에 의해 확인될 수 있다.

[117]

[118] << 제조 실시예 A-3 >>

[119] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 알데히드 화합물의 추가시 나타나는 결과를 확인하기 위하여, 본 발명자들은 상기 제조 실시예 1에 의한 표준 실험 방식으로 진행하기로 결정하였다.

[120] 금번 제조 실시예 A-3에서는 상기 실시예 1에 의한 초기 원료의 배합 처방을 따르고, 그 이후 제반 공정을 상기 제조 실시예 1과 동일하게 진행하기로 하되, 다만 초기 원료 배합에서 투입되는 물의 양을 2.7 그램으로 줄여서 공급하는 대신, 글루타알데히드 4.17 그램을 새롭게 추가하여 진행하였다.

[121] 그 이외의 방식은 상기 제조 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하였다. 금번 실시예 A-3에 의한 초기 원료의 배합 처방은 표 1에 의해 확인될 수 있다.

[122]

[123] << 제조 실시예 DA-1 >>

[124] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 알데히드 화합물 및 알데히드 화합물의 DA반응 생성물의 추가시 나타나는 결과를 확인하기 위하여, 본 발명자들은 상기 제조 실시예 1에 의한 표준 실험 방식으로 진행하기로 결정하였다.

[125] 금번 제조 실시예 DA-1에서는 상기 실시예 1에 의한 초기 원료의 배합 처방을 따르고, 그 이후 제반 공정을 상기 실시예 1과 동일하게 진행하기로 하되, 다만 초기 원료 배합에서 투입되는 물의 양을 2.5 그램으로 줄여서 공급하는 대신, 글루타알데히드 4.17 그램 및 DA adduct 5 그램을 새롭게 추가하여 진행하였다.

[126] 그 이외의 방식은 상기 제조 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하였다. 금번 실시예 DA-1에 의한 초기 원료의 배합 처방은 표 1에 의해 확인될 수 있다.

[127]

[128] << 제조 실시예 DA-2 >>

[129] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 알데히드 화합물 및 알데히드 화합물의 DA반응 생성물의 추가시 나타나는 결과를 확인하기 위하여, 본 발명자들은 상기 제조 실시예 1에 의한 표준 실험 방식으로 진행하기로 결정하였다.

[130] 금번 제조 실시예 DA-2에서는 상기 실시예 1에 의한 초기 원료의 배합 처방을 따르고, 그 이후 제반 공정을 상기 제조 실시예 1과 동일하게 진행하기로 하되, 다만 초기 원료 배합에서 투입되는 물의 양을 2.3 그램으로 줄여서 공급하는 대신, 글루타알데히드 4.17 그램 및 DA adduct 10 그램을 새롭게 추가하여 진행하였다.

[131] 그 이외의 방식은 상기 제조 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하였다. 금번 실시예 DA-1에 의한 초기 원료의 배합 처방은 표 1에 의해 확인될 수 있다.

[132]

- [133] << 제조 실시예 DA-3 >>
- [134] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 알데히드 화합물 및 알데히드 화합물의 DA반응 생성물의 추가시 나타나는 결과를 확인하기 위하여, 본 발명자들은 상기 제조 실시예 1에 의한 표준 실험 방식으로 진행하기로 결정하였다.
- [135] 금번 실시예 DA-3에서는 상기 실시예 1에 의한 초기 원료의 배합 처방을 따르고, 그 이후 제반 공정을 상기 실시예 1과 동일하게 진행하기로 하되, 다만 초기 원료 배합에서 투입되는 물의 양을 2.1 그램으로 줄여서 공급하는 대신, 글루타알데히드 4.17 그램 및 DA adduct 15 그램을 새롭게 추가하여 진행하였다.
- [136] 그 이외의 방식은 상기 제조 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하였다. 금번 실시예 DA-1에 의한 초기 원료의 배합 처방은 표 1에 의해 확인될 수 있다.
- [137]
- [138] 본 발명자들은, 위에서 언급한 각 실시예에 의하여 얻게 된 폴리우레탄 폼의 성능을 확인하기 위하여, 아래와 같은 방식으로 그 성질들을 측정하였다.
- [139]
- [140] << 폴리우레탄 반응시, 최대 상승 온도의 측정 결과 >>
- [141] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 진행하였을 경우, 우레탄 반응시 수반되는 발열에 의해 발포 폼의 내부 온도 상승을 확인하기 위해, 본 발명자들은 온도계를 상기 제조 실시예 1에 소개된 종이 컵의 중심에 위치시키고, 발포 폼의 내부 최대 상승 온도를 측정하였다.
- [142] 이러한 발포 폼의 내부 온도 측정방식은 상기 제조 실시예 A-1 내지 상기 제조 실시예 DA-3의 경우에도 모두 동일하게 진행하였다.
- [143] 이러한 방식으로 진행된 발포 폼의 내부 최대 상승 온도는 아래의 표 1에 제시된 바와 같다.
- [144]
- [145] << 최종 폴리우레탄 폼의 밀도 측정 결과 >>
- [146] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 진행하여 얻게 된 폴리우레탄 폼의 밀도를 확인하기 위하여, 본 발명자들은 수득된 폴리우레탄 폼을 2일간 상온에서 보관한 다음, 얻어진 폼의 중심부에서 샘플을 채취한 밀도를 측정하였다. 샘플의 크기는 50 X 50 X 50 mm 로 채취하고 정밀 저울을 이용하여, 무게(w)를 측정한 다음, 부피로 나누어 밀도를 산정하였다.
- [147] 이러한 발포 폼의 밀도 측정방식은 상기 제조 실시예 A-1 내지 상기 제조 실시예 DA-3의 경우에도 모두 위와 동일하게 진행하였다.
- [148] 이러한 방식으로 진행된 발포 폼의 밀도는 역시 아래의 표 1에 제시된 바와 같다.
- [149]
- [150] << 최종 폴리우레탄 폼의 부스러짐 현상의 관찰(측정) 결과 >>
- [151] 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법을 진행하여 얻게 된 폴리우레탄

폼의 부스러짐 현상을 확인하기 위하여, 본 발명자들은 폴리우레탄 폼의 시편을 손으로 접촉하여 관능시험 방식으로 측정하였다. 이러한 방식은 시편의 표면을 손으로 만졌을 때, 발포 폼의 표면에서 분말이 묻어나는 지를 관능적으로 조사하였다.

[152] 이러한 발포 폼의 부스러짐 현상의 측정방식은 상기 제조 실시예 A-1 내지 상기 제조 실시예 DA-3의 경우에도 모두 위와 동일하게 진행하였다.

[153] 이러한 방식으로 진행된 발포 폼의 부스러짐 정도는 역시 아래의 표 1에 제시된 바와 같다.

[154]

[155] [표1]

연질 폴리우레탄 폼 제조 원료 배합 처방

Raw Materials	Control	A-1	A-2	A-3	DA-1	DA-2	DA-3
PPG ¹	100	100	100	100	95	90	85
Glutaraldehyde	0	1.39	2.78	4.17	4.17	4.17	4.17
DA adduct ²	0	0	0	0	5	10	15
Silicone surfactant (L580 [®]) ³	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Amine catalyst (A1 [®]) ⁴	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Amine catalyst (DABCO 33LV [®]) ⁵	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Tin catalyst (T9 [®]) ⁶	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
Water	4.2	3.7	3.2	2.7	2.5	2.3	2.1
TDI ⁷ Index	105	105	105	108	105	105	105
Maximum temperature (°C)	150	145	141	136	132	129	125
Free Rise Density (Kg/m ³)	29	30	30	30	31	31	31
Friability	Poor	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.

- [156] 1) Triol of polypropylene glycol (OH value: 56 mgKOH/g) 2) DA adduct prepared from castor oil and furfural at 90 °C by the reaction (6)
- [157] 3) Silicone surfactant from Momentive
- [158] 4) *tert*-amine catalyst from Momentive
- [159] 5) *tert*-amine catalyst from EVONIK
- [160] 6) Stannous octate from EVONIK
- [161] 7) TDI-80 from OCI (South Korea)
- [162]
- [163] 본 발명은, 위의 실시예들에 의해 확인되고 있는 바와 같이, 연질 폴리우레탄 폼의 제조시에 글루타르알데히드를 첨가하는 경우(A-1 ~ A-3), 글루타르알데히드 첨가량에 따라 폼 제조 반응이 수반하는 반응열에 의한 내부 온도 상승이 효과적으로 낮아져, 순차적인 물의 생성과 생성된 물에 의한 발열 반응으로 폼 내부 온도를 조절하는 것이 가능해짐을 확인할 수 있었다.
- [164] 또한, 본 발명은, 알데히드 화합물과 알데히드 화합물의 DA-반응 생성물을 함께 사용하는 경우(DA-1 ~ DA-3)에도, 초기에 첨가하는 물의 양을 낮추었음에도 불구하고, 여전히 폼의 형성이 안정적이고 폼의 밀도가 유사한 수준으로 얻어지며, 폼 제조 반응이 수반하는 반응열에 의한 내부 온도 상승을 더욱 효과적으로 낮출 수 있음이 확인되었다.
- [165] 또한, 본 발명은, 연질 폴리우레탄 폼의 제조시에 글루타르알데히드를 첨가하는 경우(A-1 ~ A-3), 초기에 첨가하는 물의 양을 낮추었음에도 불구하고, 폴리우레탄 폼의 형성이 안정적이고 폼의 밀도가 동등한 수준으로 얻어졌다. 이러한 결과는 알데히드 화합물에 의한 시프-염기 형성에서 생성된 물이 발포제로 사용될 수 있음을 확인해주는 것이다.
- [166] 또한, 본 발명은, 최종적으로 얻어진 폴리우레탄 발포 폼의 부스러짐 현상이 크게 개선되었음을 명확하게 보여주고 있다. 이것은 시편의 표면을 손으로 만져서 확인하는 관능테스트에 의한 것이지만, 이론상으로도 충분히 뒷받침되고 있다. 이는 상기 알데히드 화합물이 우레탄 반응시 발생하는 아민 화합물과 반응하여 시프-염기(Schiff-base)와 물을 생성하게 되고, 그로 인하여, 우레탄 발포 폼의 내부에서 아민 화합물의 함유량을 소진시키게 되는 것이며, 그 결과, 우레탄 발포 폼의 내부에 우레아 화합물의 생성량을 감소시키게 된다.
- [167] 이와 같이, 본 발명에 의하여 얻게 되는 폴리우레탄 폼은 최종 우레탄 발포성분 중에 우레아 화합물을 통상적인 종래의 폴리우레탄 폼에 비하여 훨씬 적게 함유할 수밖에 없는 것이고, 이러한 점은 실험실적으로, 그리고 이론상으로, 확인되는 것이다.
- [168]
- [169] 이상에서 본 발명에 의한 폴리우레탄 폼의 제조방법 및 그 제조방법에 의한 폴리우레탄 폼을 구체적으로 제시하였으나, 이는 본 발명의 실시예를 설명하는 과정에서 구체화된 것일 뿐, 본 발명의 모든 특징이 위에서 언급한 항목에만

적용되는 것이라고 한정하여 해석되어서는 아니될 것이다.

- [170] 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 본 발명의 명세서의 기재내용에 의하여 다양한 변형 및 모방을 행할 수 있을 것이나, 이 역시 본 발명의 범위를 벗어난 것이 아님은 명백하다고 할 것이다.

[171]

산업상 이용가능성

- [172] 본 발명은 폴리우레탄 폼에 관련된 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리올과 이소시아네이트와 발포제로서의 물과 나머지 첨가제들로 구성된 원료 물질들을 이용하여 폴리우레탄을 제조하는 방법에 있어서, 상기 원료물질들 중의 물의 투입량을 줄여주는 대신에, 알데히드 화합물을 새롭게 투입하는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 원료물질들 중의 물의 투입량을 줄여주는 대신에, 알데히드 화합물과 함께, 또는 단독으로, 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물을 새롭게 투입하는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 알데히드 화합물은, 중량 기준으로, 폴리올 100 그램에 대하여 알데히드 그룹의 농도가 10 밀리당량 ~ 300 밀리당량을 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼의 제조방법.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서, 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물은, 중량 기준으로, 폴리올 100 그램에 대하여 DA 반응 생성물 그룹의 농도가 10 밀리당량 ~ 300 밀리당량을 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼의 제조방법.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서, 상기 알데히드 화합물과 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물은, 중량 기준으로, 폴리올 100 그램에 대하여 상기 알데히드 화합물과 상기 알데히드 화합물의 DA 반응 생성물의 농도가 10 밀리당량 ~ 300 밀리당량 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알데히드 화합물은, 알데히드 그룹을 가지지 않은 경우라도, 분자내에 2개 이상의 혼성화되지 않은 이중 결합을 가진 화합물로 대체하여 사용되는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알데히드 화합물은, 혼성화되지 않은 불포화 결합을 2개 이상 가진 것으로 자주 사용하는 말레이미드 화합물로 대체하여 사용되는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼의 제조방법.
- [청구항 8] 초기 원료 물질이 폴리올과 이소시아네이트와 발포제로서의 물과 나머지 첨가제들로 구성되어 있고, 상기 초기 원료 물질 중에서 물의 사용량을 줄여주는 대신에 상기 초기 원료 물질에 알데히드 화합물을 새롭게 추가하여 투입하고, 상기 알데히드 화합물이 우레탄 반응과정에서 생성된 아민 화합물과

- 반응하여 시프-염기(Schiff-base)와 물을 형성하고, 상기 시프-염기(Schiff-base)와 함께 생성된 물이 추가적인 후기 발포제로 사용되어짐으로써, 얻어지는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
 상기 초기 원료 물질에, 알데히드 화합물 이외에 알데히드 화합물의 딜스-알더 반응생성물을 새롭게 추가하여 투입하고,
 상기 알데히드 화합물은 우레탄 반응과정에서 생성된 아민 화합물과 반응하여 시프-염기(Schiff-base)와 물을 형성하고, 상기 시프-염기(Schiff-base)와 함께 생성된 물이 추가적인 후기 발포제로 사용되어지며,
 상기 알데히드 화합물의 딜스-알더 반응생성물은, 가역반응을 진행하여 우레탄 반응과정에서 발생하는 반응열을 제어하는데 사용되어짐으로써, 얻어지는 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼.
- [청구항 10] 제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,
 상기 알데히드 화합물이 우레탄 반응시 발생하는 아민 화합물과 반응하여 시프-염기(Schiff-base)와 물을 생성하게 됨으로써, 우레탄 발포 폼의 내부에서 아민 화합물을 시프-염기(Schiff-base)로 전환시키게 되고, 그 결과, 우레탄 발포 폼의 내부에 과도한 우레아 화합물의 생성을 감소시켜서 최종 우레탄 발포성분 중에 우레아 화합물의 함량을 감소시킨 것을 특징으로 한, 폴리우레탄 폼.