



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0023311
(43) 공개일자 2022년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 18/14 (2013.01)
C08G 18/3203 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0109155
(22) 출원일자 2021년08월19일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
20191881.0 2020년08월20일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
에보닉 오퍼레이션즈 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎬 1-11

(72) 발명자
바그너, 미하엘
독일 45659 레클링하우젠 마이바흐스트라쎬 31
쉴러, 카르스텐
독일 40885 라틴겐 쉘너 스트라쎬 41
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄 발포체의 제조**

(57) 요약

적어도 하나의 이소시아네이트 성분, 폴리올 성분, 임의로는 우레탄 또는 이소시아누레이트 결합의 형성을 촉매하는 촉매를 포함하는, 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하기 위한 조성물이 기재되어 있으며, 여기서 조성물은 발포체로서 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록카본, 히드르플루오로카본, 히드르플루오로올레핀 (HFO), 히드르할로올레핀, 산소-함유 발포제 및/또는 클로로히드록카본을 갖고, 또한 발포체 안정화제로서 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/40 (2013.01)

C08J 9/14 (2013.01)

C08J 9/145 (2013.01)

C08G 2101/00 (2021.01)

C08G 2110/0025 (2021.01)

(72) 발명자

페렌츠, 미하엘

독일 45147 에센 호에 바르테 40

오토, 사라

독일 45138 에센 쉰켈스트라쎄 29아

킴멜트, 사비네

독일 64285 다름슈타트 카를스트라쎄 76

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 이소시아네이트 성분, 폴리올 성분, 임의로는 우레탄 또는 이소시아누레이트 결합의 형성을 촉매하는 촉매를 포함하는, 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하기 위한 조성물이며,

발포체로서 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록카본, 히드록폴루오카본, 히드록폴루오올레핀 (HFO), 히드랄로올레핀, 산소-함유 발포제 및/또는 클로로히드록카본을 가지며, 또한 발포체 안정화제로서 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

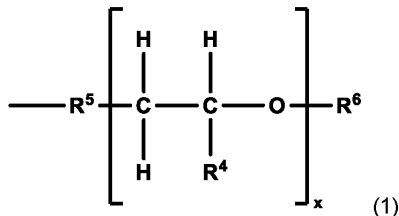
청구항 2

제1항에 있어서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 $H_2C=CR^1-COOR^2$ 유형의 적어도 하나의 공단량체 및 $H_2C=CR^1-COOR^3$ 유형의 적어도 하나의 공단량체를 기재로 하며, 여기서

R^1 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-CH_3$ 일 수 있으며, 여기서 서로 상이한 R^1 치환기를 갖는 상이한 공단량체가 하나의 분자 내에 존재할 수 있고,

R^2 는 각각 독립적으로 1 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형, 시클릭 또는 분지형, 지방족 또는 방향족 히드록카본, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 2-에틸헥실, 이소데실, 시클로헥실, 벤질, 페닐, 이소보르닐 또는 알릴을 포함하는 군으로부터의 라디칼일 수 있으며, 여기서 서로 상이한 R^2 치환기를 갖는 상이한 공단량체가 하나의 분자 내에 존재할 수 있고,

R^3 은 각각 독립적으로 구조 1을 기재로 하는 폴리에테르의 군으로부터의 라디칼일 수 있으며, 여기서 서로 상이한 R^3 치환기를 갖는 상이한 공단량체가 하나의 분자 내에 존재할 수 있고,



여기서

$x = 3$ 내지 500, 바람직하게는 > 5 , 특히 8 내지 100이고,

R^4 는 각각 독립적으로 수소 라디칼 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형, 시클릭 또는 분지형, 지방족 또는 방향족 히드록카본, 특히 바람직하게는 -H, 메틸, 에틸 또는 스티릴을 포함하는 군으로부터의 라디칼일 수 있으며, 여기서 라디칼 R^3 내에서 상이한 R^4 치환기들이 임의의 순서 또는 배열로 존재할 수 있고,

R^5 는 $-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 이며, 여기서 R^5 는 또한 생략될 수 있고,

R^6 은 각각 독립적으로 수소 라디칼, 1 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형, 시클릭 또는 분지형, 지방족 또는 방향족 히드록카본을 포함하는 군으로부터의 라디칼, 아실 라디칼, 구조 $-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$ 의 라디칼 또는 구조 $-CH_2-C(CH_2OH)_2-CH_2-CH_3$ 의 라디칼, 특히 바람직하게는 -H, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필,

n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 또는 t-부틸일 수 있으며, 여기서 서로 상이한 R⁶ 치환기를 갖는 상이한 공단량체가 하나의 분자 내에 존재할 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 발포제가 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 히드로카본, 바람직하게는 시클로-, 이소- 및/또는 n-펜탄, 히드로플루오로카본, 바람직하게는 HFC 245fa, HFC 134a 및 HFC 365mfc, 퍼플루오린화 화합물, 예컨대 퍼플루오로펜탄 및 퍼플루오로헥산 및/또는 퍼플루오로헥센, 히드로플루오로올레핀 또는 히드랄올레핀, 바람직하게는 1234ze, 1234yf, 1224yd, 1233zd(E) 및/또는 1336mzz, 물, 산소-함유 화합물, 예컨대 메틸 포르메이트, 아세톤 및/또는 디메톡시메탄, 및/또는 클로로히드로카본, 바람직하게는 디클로로메탄 및/또는 1,2-디클로로에탄인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 DIN 55672-1:2016-03에 따라 겔 투과 크로마토그래피 (용리액: THF; 표준물: PMMA)에 의해 결정 시, 500 내지 100,000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 내지 20,000 g/mol, 특히 1000 내지 15,000 g/mol 범위의 수-평균 분자량 Mn을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체의 총량의 질량 비율이 폴리올 성분 100 질량부를 기준으로 0.1 내지 10 pphp, 바람직하게는 0.5 내지 5 pphp, 보다 바람직하게는 1 내지 4 pphp인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, Si-함유 발포체 안정화제가, 존재하더라도, 발포체 안정화제의 총량을 기준으로 15 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만의 정도로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, Si-함유 발포체 안정화제가 발포체 안정화제의 총량을 기준으로 10 중량% 초과, 특히 20 중량% 초과, 특히 바람직하게는 50 중량% 초과로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물에 주석-함유 촉매가 본질적으로 없는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 개시제로서 TBPEH (tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트) 및/또는 APO (tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트)를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 개시제로서 디벤조일 퍼옥시드 (BPO)를 사용하지 않고 제조된 것들인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 <1%의 잔류 단량체 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 사용하여 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는, 하나 이상의 폴리올 성분과 하나 이상의 이소시아네이트 성분을 반응시킴으로써 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 따른 방법에 의해 수득가능한 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 14

개선된 절연 특성을 갖는 경질 폴리우레탄 발포체를 제공하기 위한 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 15

바람직하게는 냉각 장치를 위한 절연 보드 및/또는 절연체로서의 제13항에 따른 경질 폴리우레탄 발포체의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리우레탄 발포체의 분야에 속한다. 특히, 이는 특정한 발포제 및 또한 발포체 안정화제로서의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체를 사용하는 경질 폴리우레탄 발포체의 제조에 관한 것이다. 이는 추가로 상응하는 조성물, 및 본 발명에 따라 제조된 발포체의 용도에 관한 것이다. 폴리우레탄 발포체는 특히 경질 폴리우레탄 발포체이다.

[0002] 본 발명의 맥락에서 폴리우레탄 (PU)은 특히 폴리이소시아네이트 및 폴리올 또는 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물의 반응에 의해 수득가능한 생성물을 의미하는 것으로 이해된다. 폴리우레탄 이외에 추가의 관능기가 또한 상기 반응에서 형성될 수 있으며, 예로는 우레트디온, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 우레아 및/또는 우레톤이민이 있다. 따라서, PU는 본 발명의 목적상 폴리우레탄뿐만 아니라, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레아, 및 우레트디온, 카르보디이미드, 알로파네이트, 뷰렛 및 우레톤이민 기를 함유하는 폴리이소시아네이트 반응 생성물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 맥락에서, 폴리우레탄 발포체 (PU 발포체)는 폴리이소시아네이트 및 폴리올 또는 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물을 기재로 하는 반응 생성물로서 수득되는 발포체를 의미하는 것으로 이해된다. 관명의 폴리우레탄 외에도, 추가의 관능기가 또한 형성될 수 있으며, 예로는 알로파네이트, 뷰렛, 우레아, 카르보디이미드, 우레트디온, 이소시아누레이트 또는 우레톤이민이 있다. 본 발명의 맥락에서 가장 바람직한 발포체는 경질 폴리우레탄 발포체이다.

[0003] 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 발포체, 특히 상응하는 경질 발포체는 미세-셀의, 균일하고 저-결함의 발포체 구조를 보장하며 그에 따라 경질 발포체의 성능 특징, 예를 들어 특히 열적 절연 성능에 본질적으로 긍정적인 영향을 발휘하기 위해 셀-안정화 또는 발포체-안정화 첨가제를 사용하여 제조된다. 폴리에테르-개질된 실록산을 기재로 한 계면활성제가 특히 효과적이며 따라서 발포체 안정화제의 바람직한 유형을 대표한다.

배경 기술

[0004] 실록산-기재 첨가제의 용도와 관련된 다양한 공개물이 이미 공개되어 있다. 통상적으로, 폴리에테르실록산 발포체 안정화제 (PES)가 여기서 사용된다.

[0005] EP 0 570 174 B1에는 유기 발포제, 특히 클로로플루오로카본, 예컨대 CFC-11을 사용하는 경질 폴리우레탄 발포체의 제조에 적합한 폴리에테르실록산이 기재되어 있다.

[0006] EP 0 533 202 A1에는 SiC-결합된 폴리알킬렌 옥시드 라디칼을 보유하고 히드로클로로플루오로카본, 예를 들어 HCFC-123을 사용하는 경우에 발포제로서 적합한 폴리에테르실록산이 기재되어 있다.

[0007] EP 0 877 045 B1에는 비교적 보다 높은 분자량을 갖고 실록산 사슬 상에 2개의 폴리에테르 치환기의 조합을 갖는다는 점에서 이전의 발포체 안정화제와 상이한 이러한 제조 방법을 위한 유사한 구조가 기재되어 있다.

[0008] EP1544235에는 경질 PU 발포체 적용을 위한 전형적인 폴리에테르-개질된 실록산이 기재되어 있다. 60 내지 130

개의 규소 원자 및 상이한 폴리에테르 치환기 R (이의 혼합 몰 질량은 450 내지 1000 g/mol이고 이의 에틸렌 옥사이드 함량은 70 내지 100 mol%임)을 갖는 실록산이 여기서 사용된다.

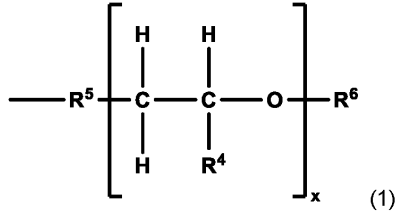
- [0009] CN103055759에는 개선된 셀 개방을 초래하는 폴리에테르-개질된 실록산이 기재되어 있다. 적어도 18개의 규소 단위가 실록산에 존재하며, 다양한 유형의 측쇄가 개질에 사용된다.
- [0010] EP 1873209에는 개선된 내화 특성을 갖는 경질 PU 발포체의 제조를 위한 폴리에테르-개질된 실록산이 기재되어 있다. 여기서 10 내지 45개의 규소 원자가 실록산에 있고, 폴리에테르 측쇄는 적어도 90% 정도로 에틸렌 옥사이드 단위로 이루어진다.
- [0011] EP 2465891 A1에는 폴리에테르 측쇄의 일부가 OH 기를 갖는 폴리에테르-개질된 실록산이 기재되어 있다. 여기서 실록산은 적어도 10개의 규소 원자를 함유한다.
- [0012] EP 2465892 A1에는 폴리에테르 측쇄가 주로 2차 OH 말단기를 갖는 폴리에테르-개질된 실록산이 기재되어 있으며, 여기에서도 실록산은 역시 적어도 10개의 규소 원자를 함유한다.
- [0013] DE 3234462에는 가요성 발포체, 특히 성형된 가요성 발포체에 사용하기 위한 실록산이 기재되어 있다. 여기서는 폴리에테르-개질된 실록산 (PES) 및 폴리디메틸실록산의 조합이 기재되어 있으며, 여기서 PES는 4 내지 15개의 규소 단위를 함유한다.
- [0014] 그럼에도 불구하고, PU 발포체, 바람직하게는 경질 PU 발포체를 위한 추가의 발포체 안정화제, 특히 실록산-무함유 발포체 안정화를 근본적으로 가능하게 하는 상기 발포체 안정화제에 대한 요구가 여전히 존재한다.
- [0015] 따라서, 본 발명의 특정한 목적은 실록산-무함유 발포체 안정화를 달성하는 것이 근본적으로 가능한, 경질 PU 발포체의 제공을 가능하게 하는 것이다.

발명의 내용

- [0016] 놀랍게도, 특정한 발포제 및 발포체 안정화제로서의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체의 조합 사용에 의해, 무결점 품질의 경질 PU 발포체를 제조하는 것이 가능함이 본 발명에 이르러 밝혀졌다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 발포제는 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 히드로카본, 히드روف루오로카본, 히드روف루오로올레핀 (HFO), 히드랄로올레핀, 산소-함유 발포제 및/또는 클로로히드로카본이다.
- [0017] 발포제 및 발포체 안정화제로서의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체의 본 발명에 따른 조합은 실록산-무함유 발포체 안정화를 근본적으로 가능하게 하며, 즉 이는 실록산-기재 첨가제, 예컨대 공지된 폴리에테르 실록산 발포체 안정화제를 완전히 생략하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 이들은 또한 선행 기술로부터 공지된 실록산-함유 안정화제와의 공동 사용을 허용한다. 둘 다 본 발명에 의해 포괄된다.
- [0018] 이러한 배경에 대하여, 본 발명은 적어도 하나의 이소시아네이트 성분, 폴리올 성분, 임의로는 우레탄 또는 이소시아누레이트 결합의 형성을 촉매하는 촉매를 포함하는, 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하기 위한 조성물에 관한 것이며, 여기서 조성물은 발포제로서 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 히드로카본, 히드روف루오로카본, 히드روف루오로올레핀 (HFO), 히드랄로올레핀, 산소-함유 발포제 및/또는 클로로히드로카본을 갖고, 또한 발포체 안정화제로서 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 대상은 공지된 실록산-함유 안정화제를 생략한 경질 PU 발포체의 제공을 가능하게 한다. 그럼에도 불구하고 생성된 PU 발포체는 공지된 요구를 충족한다. 이는 유리하게는 치수적으로 안정하고 가수분해-안정하며 우수한 장기간 특성을 갖는다. 이는 유리하게는 매우 우수한 절연 특성, 매우 높은 절연 능력, 높은 기계적 강도, 높은 강성 및 높은 압축 강도를 갖는다. 본 발명의 대상은 또한 선행 기술로부터 공지된 실록산-함유 안정화제와 공동으로 사용하여 경질 PU 발포체의 제공을 가능하게 한다.
- [0020] 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체는 이미 선행 기술로부터 공지되어 있다.
- [0021] 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체는 $H_2C=CR^1-COOR^2$ 유형의 적어도 하나의 공단량체 및 $H_2C=CR^1-COOR^3$ 유형의 적어도 하나의 공단량체를 기재로 하며, 여기서
- [0022] R^1 은 -H 또는 $-CH_3$ 일 수 있으며, 여기서 서로 상이한 R^1 치환기를 갖는 상이한 공단량체가 하나의 분자 내에 존재할 수 있고,

[0023] R²는 각각 독립적으로 1 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형, 시클릭 또는 분지형, 지방족 또는 방향족 히드رو카본, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 2-에틸헥실, 이소데실, 시클로헥실, 벤질, 페닐, 이소보르닐 또는 알릴을 포함하는 군으로부터의 라디칼일 수 있으며, 여기서 서로 상이한 R² 치환기를 갖는 상이한 공단량체가 하나의 분자 내에 존재할 수 있고,

[0024] R³은 각각 독립적으로 구조 1을 기재로 하는 폴리에테르의 군으로부터의 라디칼일 수 있으며, 여기서 서로 상이한 R³ 치환기를 갖는 상이한 공단량체가 하나의 분자 내에 존재할 수 있고,



[0025]

[0026] 여기서

[0027] x = 3 내지 500, 바람직하게는 > 5, 특히 8 내지 100이고,

[0028] R⁴는 각각 독립적으로 수소 라디칼, 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형, 시클릭 또는 분지형, 지방족 또는 방향족 히드رو카본, 특히 바람직하게는 -H, 메틸, 에틸 또는 스티릴을 포함하는 군으로부터의 라디칼일 수 있으며, 여기서 라디칼 R³ 내에서 상이한 R⁴ 치환기들이 임의의 순서 또는 배열로 존재할 수 있고,

[0029] R⁵는 -CH₂-O-, -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O- 또는 -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-이며, 여기서 R⁵는 또한 생략될 수 있고,

[0030] R⁶은 각각 독립적으로 수소 라디칼, 1 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형, 시클릭 또는 분지형, 지방족 또는 방향족 히드رو카본을 포함하는 군으로부터의 라디칼, 아실 라디칼, 구조 -CH₂-CH(OH)-CH₂OH의 라디칼 또는 구조 -CH₂-C(CH₂OH)₂-CH₂-CH₃의 라디칼, 특히 바람직하게는 -H, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 또는 t-부틸일 수 있으며, 여기서 서로 상이한 R⁶ 치환기를 갖는 상이한 공단량체가 하나의 분자 내에 존재할 수 있는 것인 경우에,

[0031] 이는 본 발명의 특히 바람직한 실시양태이다.

[0032] 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 DIN 55672-1:2016-03에 따라 겔 투과 크로마토그래피 (용리액: THF; 표준물: PMMA)에 의해 결정 시, 500 내지 100,000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 내지 20,000 g의 범위에서 수-평균 분자량 Mn을 갖는 경우에, 이는 본 발명의 추가로 특히 바람직한 실시양태이다.

[0033] 본 발명의 맥락에서 사용가능한 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 단량체는 또한 예를 들어 에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하(Evonik Operations GmbH)로부터의 상표명 비스이오머(VISIOMER) 하에 상업적으로 입수가능하다.

[0034] 이들의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 테트라히드포프푸릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 페닐에틸 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 3,4-디히드록시부틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2,5-디메틸-1,6-헥산디올 (메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 (메트)아크릴레이트; 글리콜 디메타크릴레이트, 예컨대 1,4-부탄디올 메타크릴레이트, 2-부

톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시메틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트; 에테르 알콜의 메타크릴레이트, 예컨대 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 비닐옥시에톡시에틸 메타크릴레이트, 메톡시에톡시에틸 메타크릴레이트, 1-부톡시프로필 메타크릴레이트, 1-메틸-(2-비닐옥시)에틸 메타크릴레이트, 시클로헥실옥시메틸 메타크릴레이트, 메톡시메톡시에틸 메타크릴레이트, 벤질옥시메틸 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시메틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시메틸 메타크릴레이트, 1-에톡시부틸 메타크릴레이트, 메톡시메틸 메타크릴레이트, 1-에톡시에틸 메타크릴레이트, 에톡시메틸 메타크릴레이트 및 바람직하게는 1 내지 20개, 특히 2 내지 8개의 에톡시 기 또는 프로폭시 기를 갖는 에톡실화 또는 프로폭실화 (메트)아크릴레이트가 있다.

[0035] 여기서 표기 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 등, 및 아크릴레이트, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 등, 및 이 둘의 혼합물을 모두 의미한다.

[0036] 추가로, 사용가능한 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체를 제조하는 방법은 선행 기술로부터 공지되어 있으며, 예를 들어 EP1070730 또는 US9349500 B2에 기재되어 있다.

[0037] 원칙적으로, 중합 조건 하에서 라디칼로 분해되는 화합물, 예를 들어 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 히드로젠 퍼옥시드, 퍼슬페이트, 아조 화합물 및 소위 산화환원 개시제를 개시제로서 사용하는 것이 가능하다. 일부 경우에, 상이한 개시제의 혼합물, 예를 들어 히드로젠 퍼옥시드 및 나트륨 또는 칼륨 퍼옥소디술페이트의 혼합물을 사용하는 것이 또한 유리할 수 있다. 유기 퍼옥시드는 예를 들어 아세틸아세톤 퍼옥시드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, tert-아밀 퍼피발레이트, tert-부틸 퍼피발레이트, tert-부틸 퍼네오헥사노에이트, tert-부틸 피소부티레이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 피소노나노에이트, tert-부틸 퍼말레에이트, tert-부틸 퍼벤조에이트, 디-(2-에틸헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 디시클로헥실 퍼옥시디카르보네이트, 디-(4-tert-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 디미리스틸 퍼옥시디카르보네이트, 디아세틸 퍼옥시디카르보네이트, 알릴 퍼에스테르, 쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸 퍼-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 아세틸 시클로헥실술폰닐 퍼옥시드, 디라우릴 퍼옥시드 및 tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트이다. 추가의 개시제는 아조 화합물, 예를 들어 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)이다.

[0038] 놀랍게도, 본 발명에 따라 추구된 결과와 관련하여 훨씬 더 나은 결과가 달성될 수 있기 때문에, 본 발명에 따른 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체는 바람직하게는 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (TBPEH) 또는 tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (APO) 또는 TBPEH 및 APO의 조합을 개시제로서 사용하여 제조되어야 한다는 것이 본 발명의 맥락에서 밝혀졌다. 그러나, 특히, 개시제로서 디벤조일 퍼옥시드 (BPO)를 사용하여 제조된 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체는 상당히 유해하고 본 발명의 관심에 상당히 부적합한 것으로 입증되었다. 따라서, 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 개시제로서 BPO를 사용하여 제조되지 않은 것들인 경우에 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 해당한다.

[0039] 게다가, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 <1%의 잔류 단량체 함량을 갖는 경우에 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 해당한다. 잔류 단량체 함량은 통상적인 방법에 의해 결정될 수 있으며; 특히, 고체 함량을 통해 또는 GC 또는 HPLC에 의해 결정될 수 있다. 적절한 조성물은, 또한 방출이 특히 낮은 본 발명에 따른 특히 유리한 발포체를 가능하게 한다.

[0040] 본 발명에 따른 발포체 안정화제로서 사용되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체 이외에, 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 히드로카본, 히드로플루오로카본, 히드로플루오로올레핀 (HFO), 히드로할로올레핀, 산소-함유 발포제 및/또는 클로로히드로카본을 포함하는 특정한 발포제가 본 발명에 따라 사용된다.

[0041] 또한, 본 발명의 추가로 특히 바람직한 실시양태는 사용되는 발포제가 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 히드로카본, 바람직하게는 시클로-, 이소- 및/또는 n-펜탄, 히드로플루오로카본, 바람직하게는 HFC 245fa, HFC 134a 및 HFC 365mfc, 퍼플루오린화 화합물, 예컨대 퍼플루오로펜탄, 퍼플루오로헥산 및/또는 퍼플루오로헥센, 히드로플루오로올레핀 또는 히드로할로올레핀, 바람직하게는 1234ze, 1234yf, 1224yd, 1233zd(E) 및/또는 1336mzz, 산소-함유 화합물, 예컨대 메틸 포르메이트, 아세톤 및/또는 디메톡시메탄, 및/또는 클로로히드로카본, 바람직하게는 디클로로메탄 및/또는 1,2-디클로로에탄인 경우이다.

[0042] 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체의 총량의 질량 비율이 폴리올 성분의 100 질량부를 기준으로

0.1 내지 10 pphp, 바람직하게는 0.5 내지 5 pphp, 특히 바람직하게는 1 내지 4 pphp인 경우에, 이는 다시 본 발명의 바람직한 실시양태이다.

- [0043] 본 발명은 Si-함유 발포체 안정화제를 생략하는 것을 가능하게 한다. 이러한 맥락에서, 함유하더라도, Si-함유 발포체 안정화제를 발포체 안정화제의 총량을 기준으로 15 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 추가로 바람직하게는 5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 3 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 1 중량% 미만, 특히 0.5 중량% 미만의 정도로 함유하는 본 발명에 따른 조성물이 본 발명의 바람직한 실시양태이다.
- [0044] 언급된 바와 같이, 본 발명은 추가로 또한 Si-함유 발포체 안정화제의 병행 사용을 가능하게 한다. 이러한 맥락에서, Si-함유 발포체 안정화제를 발포체 안정화제의 총량을 기준으로 1 중량% 초과, 바람직하게는 10 중량% 초과, 특히 20 중량% 초과,의 정도로 함유하는 본 발명에 따른 조성물이 본 발명의 바람직한 실시양태이다. 이러한 실시양태의 맥락에서, 예를 들어 50 중량%:50 중량% 혼합물이 또한 가능하며; 즉, 조성물은 동등한 부분의 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체 및 또한 Si-함유 발포체 안정화제를 포함할 것이다. 실제로, 놀랍게도, 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체는 Si-함유 발포체 안정화제의 유화 능력을 개선시키는 것으로 밝혀졌다.
- [0045] 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체 이외에, 원칙적으로 선행 기술에 따라 공지된 모든 발포체-안정화 성분이 또한 사용될 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따라 사용되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체는 순수한 형태로 또는 달리 용매에서 사용될 수 있다. 이러한 맥락에서, PU 발포체의 제조에 사용가능한 모든 적합한 물질을 사용하는 것이 가능하다. 사용되는 용매는 바람직하게는 표준 제형으로 이미 사용되는 물질, 예를 들어 OH-관능성 화합물, 폴리올, 난연제 등이다.
- [0047] 본 발명에 따른 바람직한 조성물은 하기 구성성분을 포함한다:
- [0048] a) 상기 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체,
- [0049] b) 적어도 하나의 폴리올 성분,
- [0050] c) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 예비중합체,
- [0051] d) 임의로는 폴리올 b)와 이소시아네이트 c)의 반응을 촉진하거나 또는 제어하는 촉매,
- [0052] e) 임의로는 추가의 발포체 안정화제, 특히 상응하는 규소-함유 화합물,
- [0053] f) 상기 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 발포체,
- [0054] g) 임의로는 추가의 첨가제, 충전제, 난연제 등.
- [0055] 여기서 성분 d)가 필수인 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄 발포체는 본 발명에 따른 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체 및 본 발명에 따른 발포체뿐만 아니라 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 성분, 바람직하게는 폴리올 성분, 촉매 및 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 예비중합체를 사용하여 제조된다. 촉매는 여기서 특히 폴리올 성분을 통해 도입된다. 적합한 폴리올 성분, 촉매 및 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 예비중합체는 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있지만, 이하에서 보다 상세히 기재된다.
- [0057] 본 발명의 목적을 위한 폴리올 성분 b)로서 적합한 폴리올은 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 바람직하게는 OH 기를 갖는 모든 유기 물질, 및 또한 그의 제형이다. 바람직한 폴리올은 모든 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테르 폴리올 및/또는 히드록실-함유 지방족 폴리카르보네이트, 특히 폴리에테르 폴리카르보네이트 폴리올, 및/또는 폴리우레탄 시스템을 제조하는데 통상적으로 사용되는 "천연 오일-기재 폴리올" (NOP)로서 공지된 천연 기원의 폴리올, 특히 폴리우레탄 코팅, 폴리우레탄 엘라스토머 또는 발포체이다. 폴리올은 전형적으로 1.8 내지 8의 관능가 및 500 내지 15,000 범위의 수-평균 분자량을 갖는다. 10 내지 1200 mg KOH/g 범위 내의 OH 가를 갖는 폴리올이 전형적으로 사용된다.
- [0058] 경질 PU 발포체의 제조를 위해, 바람직하게는 폴리올 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 가능하며, 단, 폴리올 성분의 100 중량부를 기준으로 존재하는 폴리올의 적어도 90 중량부는 100 초과, 바람직하게는 150 초과, 특히 200 초과,의 OH 가를 갖는다. 가요성 발포체 및 경질 발포체 사이의 근본적인 차이는 가요성 발포체가 탄성 특징을 나타내며 가역적으로 변형가능하다는 것이다. 가요성 발포체가 힘의 소모에 의해 변형되는 경우에, 힘

이 중단되자마자 그의 출발 형상으로 되돌아간다. 대조적으로, 경질 발포체는 영구적으로 변형된다. 이는 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있다.

[0059] 폴리에테르 폴리올은 공지된 방법에 의해, 예를 들어 촉매로서 알칼리 금속 히드록시드, 알칼리 금속 알콕시드 또는 아민의 존재 하에 및 바람직하게는 결합된 형태로 2 또는 3개의 반응성 수소 원자를 함유하는 적어도 하나의 출발물 분자의 첨가에 의한 알킬렌 옥시드의 음이온 중합에 의해, 또는 루이스 산, 예를 들어 안티모니 펜타클로라이드 또는 붕소 트리플루오라이드 에테레이트의 존재 하에 또는 이중 금속 시아나이드 촉매에 의한 알킬렌 옥시드의 양이온 중합에 의해 수득가능하다. 적합한 알킬렌 옥시드는 알킬렌 라디칼에서 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 예로는 테트라히드로푸란, 1,3-프로필렌 옥시드, 1,2-부틸렌 옥시드 및 2,3-부틸렌 옥시드가 있으며; 에틸렌 옥시드 및 1,2-프로필렌 옥시드가 바람직하게 사용된다. 알킬렌 옥시드는 개별적으로, 점증적으로, 블록형으로, 교대로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 스티렌 옥시드가 또한 적합하다. 사용되는 출발물 분자는 특히 분자 내에 적어도 2개, 바람직하게는 2 내지 8개의 히드록실기를 갖거나 또는 적어도 2개의 1차 아미노기를 갖는 화합물일 수 있다. 사용되는 출발물 분자는 예를 들어 물, 2가, 3가 또는 4가 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2- 및 -1,3-디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 피마자 오일 등, 보다 고급의 다관능성 폴리올, 특히 당 화합물, 예를 들어 글루코스, 소르비톨, 만니톨 및 수크로스, 다가 페놀, 레졸, 예를 들어 페놀 및 포름알데히드의 올리고머 축합 생성물 및 페놀, 포름알데히드 및 디알칸올아민의 만니히 축합물, 및 또한 멜라민, 또는 아민, 예컨대 아닐린, EDA, TDA, MDA 및 PMDA, 보다 바람직하게는 TDA 및 PMDA일 수 있다. 적합한 출발물 분자의 선택은 폴리우레탄 제조에서 생성된 폴리에테르 폴리올의 각각의 적용 분야에 따라 좌우된다.

[0060] 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 2-12개의 탄소 원자를 갖는 다염기성 지방족 또는 방향족 카르복실산의 에스테르를 기재로 한다. 지방족 카르복실산의 예로는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디카르복실산, 말레산 및 푸마르산이 있다. 방향족 카르복실산의 예로는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 및 이성질체 나프탈렌디카르복실산이 있다. 폴리에스테르 폴리올은 이러한 다염기성 카르복실산과 다가 알콜, 바람직하게는 2 내지 12개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 디올 또는 트리올, 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판 및 글리세롤의 축합에 의해 수득된다.

[0061] 폴리에테르 폴리카르보네이트 폴리올은 카르보네이트의 결합된 형태로 이산화탄소를 함유하는 폴리올이다. 이산화탄소는 화학 산업의 많은 공정에서 부산물로서 대용량으로 형성되기 때문에, 알킬렌 옥시드 중합에서의 공단량체로서의 이산화탄소의 사용은 상업적인 관점에서 특히 관심이 있다. 폴리올의 알킬렌 옥시드의 이산화탄소로의 부분적 대체는 폴리올의 제조 비용을 뚜렷하게 낮추는 잠재력을 갖는다. 더욱이, 이 반응이 온실 가스의 중합체로의 전환을 구성하기 때문에, 공단량체로서의 CO₂의 사용은 매우 환경적으로 유리하다. 촉매를 사용하는 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 H-관능성 출발물 물질에의 첨가에 의한 폴리에테르 폴리카르보네이트 폴리올의 제조는 오랫동안 공지되어 왔다. 다양한 촉매 시스템이 여기서 사용될 수 있다: 제1 세대는 예를 들어 US-A 3900424 또는 US-A 3953383에 기재된 바와 같이 불균질 아연 또는 알루미늄 염의 것이었다. 추가로, 단핵 및 이핵 금속 착물이 CO₂ 및 알킬렌 옥시드의 공중합에 성공적으로 사용되어 왔다 (WO 2010/028362, WO 2009/130470, WO 2013/022932 또는 WO 2011/163133). 이산화탄소 및 알킬렌 옥시드의 공중합을 위한 촉매 시스템의 가장 중요한 부류는 또한 DMC 촉매로서 지칭되는 이중 금속 시아나이드 촉매의 것이다 (US-A 4500704, WO 2008/058913). 적합한 알킬렌 옥시드 및 H-관능성 출발물 물질은 또한 상기 기재된 바와 같이, 카르보네이트-무함유 폴리에테르 폴리올을 제조하는데 사용되는 것들이다.

[0062] 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 재생가능한 원료를 기재로 하는 폴리올, 천연 오일-기재 폴리올 (NOP)은 화석 자원, 즉 석유, 석탄, 가스의 입수가능성의 장기적인 한계와 관련하여, 및 원유 가격 상승을 배경으로 관심이 증가하고 있으며, 이러한 출원 (WO 2005/033167; US 2006/0293400, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 및 EP 1678232)에서 이미 여러 번 기재되어 있다. 다수의 이러한 폴리올이 현재 다양한 제조업체로부터 시장에서 입수가능하다 (WO2004/020497, US2006/0229375, WO2009/058367). 베이스 원료 (예를 들어 대두 오일, 팜 오일 또는 피마자 오일) 및 후속적 후처리에 따라 다양한 특성 프로파일을 갖는 폴리올이 수득된다. 본질적으로 2개의 군이 구별될 수 있다: a) 폴리우레탄의 제조에서 100%의 정도로 사용될 수 있도록 개질된 재생가능한 원료를 기재로 하는 폴리올 (WO2004/020497, US2006/0229375); b) 가공 및 특성을 고려하여 단지 특정 비용까지 석유화학-기반 폴리올을 대체할 수 있는 재생가능한 원료를 기재로 하는 폴리올 (WO2009/058367).

[0063] 사용가능한 폴리올의 추가의 부류는 소위 충전된 폴리올 (폴리머 폴리올)의 것이다. 이들의 특색은 이들이 40%

이상의 고체 함량까지 분산된 고체 유기 충전제를 함유한다는 것이다. 사용가능한 폴리올은 SAN, PUD 및 PIPA 폴리올을 포함한다. SAN 폴리올은 스티렌-아크릴로니트릴 (SAN)을 기재로 하는 분산된 공중합체를 함유하는 고도로 반응성인 폴리올이다. PUD 폴리올은 마찬가지로 분산된 형태로 폴리우레아를 함유하는 고도로 반응성인 폴리올이다. PIPA 폴리올은 예를 들어 통상적인 폴리올에서 이소시아네이트와 알칸올아민의 계내 반응에 의해 형성된, 분산된 폴리우레탄을 함유하는 고도로 반응성인 폴리올이다.

- [0064] 유용한 폴리올의 추가의 부류는 바람직하게는 100:1 내지 5:1, 보다 바람직하게는 50:1 내지 10:1의 몰비로 폴리올과 이소시아네이트의 반응을 통해 예비중합체로서 수득되는 것들이다. 이러한 예비중합체는 바람직하게는 폴리올 중의 용액 형태로 구성되며, 여기서 폴리올은 바람직하게는 예비중합체를 제조하기 위해 사용되는 폴리올에 해당한다.
- [0065] 본 발명의 맥락에서, 제형의 지수로서, 즉 이소시아네이트-반응성 기 (예를 들어 OH 기, NH 기)에 대한 이소시아네이트 기의 화학량론적 비에 100을 곱하여 표현되는, 이소시아네이트 및 폴리올의 바람직한 비는 10 내지 1000, 바람직하게는 40 내지 500의 범위이다. 이는 본 발명의 바람직한 실시양태에 해당한다. 100의 지수는 1:1의 반응성 기의 몰비를 나타낸다.
- [0066] 사용되는 이소시아네이트 성분 c)는 바람직하게는 2개 이상의 이소시아네이트 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트이다. 사용되는 폴리올 성분은 바람직하게는 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 바람직하게는 OH 기를 갖는 하나 이상의 폴리올이다.
- [0067] 본 발명의 목적을 위한 이소시아네이트 성분으로서 적합한 이소시아네이트는 적어도 2개의 이소시아네이트 기를 함유하는 모든 이소시아네이트이다. 일반적으로 그 자체로 공지된 모든 지방족, 시클로지방족, 아릴지방족 및 바람직하게는 방향족 다관능성 이소시아네이트를 사용하는 것이 가능하다. 이소시아네이트는 보다 바람직하게는 이소시아네이트-소모 성분의 총 합계에 대하여 60 내지 200 mol%의 범위 내에서 사용된다.
- [0068] 구체적인 예로는 다음과 같다: 알킬렌 모이어티에 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 디이소시아네이트, 예를 들어 도데칸 1,12-디이소시아네이트, 2-에틸테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트 및 바람직하게는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트 (HMDI), 시클로지방족 디이소시아네이트, 예컨대 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트 및 또한 이들 이성질체의 임의의 혼합물, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트 또는 줄여서 IPDI), 헥사히드로톨릴렌 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트 및 또한 상응하는 이성질체 혼합물, 및 바람직하게는 방향족 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트, 예컨대 톨릴렌 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트 (TDI) 및 상응하는 이성질체 혼합물, 나프탈렌 디이소시아네이트, 디에틸톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'- 및 2,2'-디이소시아네이트 (MDI) 및 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트 (조 MDI)의 혼합물 및 조 MDI 및 톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI)의 혼합물. 유기 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트는 개별적으로 또는 이들의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 마찬가지로 디이소시아네이트의 상응하는 "올리고머" (이소시아누레이드, 뷰렛, 우레트디온을 기재로 하는 IPDI 삼량체)를 사용하는 것이 가능하다. 추가로, 상기 언급된 이소시아네이트를 기재로 하는 예비중합체의 사용이 가능하다.
- [0069] 개질된 이소시아네이트라 지칭되는, 우레탄, 우레트디온, 이소시아누레이드, 알로파네이트 및 다른 기의 혼입에 의해 개질된 이소시아네이트를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0070] 따라서 특히 바람직하게 사용되는 특히 적합한 유기 폴리이소시아네이트는 톨릴렌 디이소시아네이트의 다양한 이성질체 (순수한 형태로 또는 다양한 조성의 이성질체 혼합물로서의 톨릴렌 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트 (TDI)), 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 (MDI), "조 MDI" 또는 "중합체 MDI" (MDI의 4,4' 이성질체 및 또한 2,4' 및 2,2' 이성질체 및 2개 초과와 고리를 갖는 생성물을 함유함) 및 또한 "순수 MDI"로서 지칭되고 주로 2,4' 및 4,4' 이성질체 혼합물로 구성된 2-고리 생성물, 및 이로부터 유도된 예비중합체이다. 특히 적합한 이소시아네이트의 예는 예를 들어 EP 1712578, EP 1161474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1678232 및 WO 2005/085310에 상술되어 있으며, 이들은 본원에 참조로 완전히 포함된다.
- [0071] 본 발명의 맥락에서 적합한, 임의로는 사용가능한 촉매 d)는 OH 관능기, NH 관능기 또는 다른 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 이소시아네이트의 반응을 촉진할 수 있는 모든 화합물이다. 예를 들어, 아민 (시클릭, 비-시클릭; 모노아민, 디아민, 1개 이상의 아미노 기를 갖는 올리고머), 유기금속 화합물 및 금속 염, 바람직하게는 철, 비스무트 및 아연의 것들을 포함하는, 선행 기술로부터 공지된 통상적인 촉매를 여기서 사용하는 것이 가능하다. 특히, 촉매로서 복수의 성분의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

- [0072] 주석-함유 촉매를 포함하지 않는 본 발명에 따른 조성물은 본 발명에 따라 추구되는 결과를 달성하는데 특히 유리하다는 것을 입증한 것으로 밝혀졌다. 따라서 주석-함유 촉매가 본질적으로 없는 본 발명에 따른 조성물이 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 해당한다. 이는 또한 하기 기재된 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법에 적용된다. 또한 주석-함유 촉매가 본질적으로 사용되지 않는 경우에 본 발명의 바람직한 실시양태이다.
- [0073] 성분 e)는 본 발명에 따른 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체가 아닌 추가의 발포체 안정화제를 임의로 사용가능하다. 이들은 바람직하게는 원하는 셀 구조 및 발포 공정을 추가로 최적화하기 위해 작용하는 표면-활성 규소 화합물일 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 발포체 제조 (안정화, 셀 조절, 셀 개방 등)을 촉진하는 임의의 Si-함유 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 이들 화합물은 선행 기술로부터 충분히 널리 공지되어 있다. 표면-활성 Si-함유 화합물은 PU 발포체의 제조에 적합한 임의의 공지된 화합물일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 맥락에서 사용가능한 이러한 유형의 실록산 구조는 예를 들어 하기 특허 문헌에 기재되어 있지만, 이들은 단지 성형 발포체, 매트리스, 절연 재료, 건축 발포체 등으로서의 통상적인 폴리우레탄 발포체에서의 용도를 기재하고 있다: CN 103665385, CN 103657518, CN 103055759, CN 103044687, US 2008/0125503, US 2015/0057384, EP 1520870 A1, EP 1211279, EP 0867464, EP 0867465, EP 0275563. 이들 문서는 본원에 참조로 포함되며, 본 발명의 개시-내용의 일부를 구성하는 것으로 간주된다.
- [0075] 발포체 f)의 사용은 상기에 이미 설명된 바와 같이 필수적이다. 본 발명에 따른 적어도 하나의 발포체를 사용하는 것이 의무적이다. 필요한 경우에, 추가의 발포체가 또한 추가로 사용될 수 있다. 화학적 및 물리적 발포제로 작업하는 것이 가능하다.
- [0076] 사용되는 발포체의 총량에 따라, 높거나 낮은 밀도를 갖는 발포체가 제조된다. 예를 들어, 밀도가 5 kg/m^3 내지 900 kg/m^3 인 발포체가 제조될 수 있다. 바람직한 밀도는 8 내지 800, 보다 바람직하게는 10 내지 600 kg/m^3 , 특히 30 내지 150 kg/m^3 이다.
- [0077] 사용되는 물리적 발포제는 원칙적으로 적합한 비점을 갖는 적절한 화합물일 수 있다. 마찬가지로 원칙적으로 NCO 기와 반응하고 가스, 예를 들어 물 또는 포름산을 방출하는 화학적 발포제를 사용하는 것이 가능하다. 통상적인 발포제의 예로는 액화 CO_2 , 질소, 공기, 고 휘발성 액체가 있다.
- [0078] 사용될 수 있는 임의적인 첨가제 g)는, 선행 기술로부터 공지되어 있으며 폴리우레탄, 바람직하게는 PU 발포체, 특히 경질 폴리우레탄 발포체의 제조에서의 사용이 밝혀진 모든 물질, 예를 들어 가교제 및 사슬 연장제, 산화성 분해에 대한 안정화제 (산화방지제로서 공지됨), 난연제, 계면활성제, 살생물제, 셀-개방 첨가제, 셀 개방제, 고체 충전제, 대전방지성 첨가제, 핵형성제, 증점제, 염료, 안료, 착색 페이스트, 향료, 유화제 등을 포함한다.
- [0079] 본 발명에 따른 조성물에 포함되는 난연제는 폴리우레탄 발포체의 제조에 적합한 임의의 공지된 난연제일 수 있다. 본 발명의 목적에 적합한 난연제는 바람직하게는 액체 유기인 화합물, 예컨대 할로젠-무함유 유기포스페이트, 예를 들어 트리에틸 포스페이트 (TEP), 할로겐화 포스페이트, 예를 들어 트리스(1-클로로-2-프로필) 포스페이트 (TCPP) 및 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트 (TCEP), 및 유기 포스포네이트, 예를 들어 디메틸 메탄포스포네이트 (DMMP), 디메틸 프로판포스포네이트 (DMPP) 또는 고체, 예컨대 암모늄 폴리포스페이트 (APP) 및 적린이다. 게다가, 할로겐화 화합물, 예를 들어 할로겐화 폴리올, 및 고체, 예컨대 팽창성 흑연, 산화알루미늄, 안티모니 화합물 및 멜라민이 난연제로서 적합하다. 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체의 본 발명의 사용은 매우 많은 양의 난연제, 특히 또한 액체 난연제, 예를 들어 TEP, TCPP, TCEP, DMMP의 사용을 가능하게 하고, 이는 보통은 비교적 불안정한 제형을 초래한다.
- [0080] 본 발명은 추가로 하나 이상의 폴리올 성분과 하나 이상의 이소시아네이트 성분을 반응시킴으로써 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법을 제공하며, 여기서 상기 반응은, 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 히드로카본, 히드로플루오로카본, 히드로플루오로올레핀 (HFO), 히드로할로올레핀, 산소-함유 발포체 및/또는 클로로히드로카본을 포함하는 발포체, 및 발포체 안정화제로서의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체의 존재 하에, 특히 상기 기재된 바와 같은 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 일어난다. 반복을 피하기 위해, 전술한 본문과 관련하여 참조한다. 특히 본 발명의 바람직한 실시양태와 관련하여, 전술한 본문을 참조한다. 본 발명에 따른 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체는 발포체 안정화제로서 작용한다.
- [0081] 본 발명에 따라 제조되는 경질 PU 발포체는 바람직하게는 5 kg/m^3 내지 900 kg/m^3 , 보다 바람직하게는 8 내지

800, 특히 바람직하게는 10 내지 600 kg/m³, 보다 특히 20 내지 150 kg/m³의 밀도를 갖는다.

[0082] 보다 특히, 폐쇄-셀 함량이 유리하게는 > 80%, 바람직하게는 > 90%인 폐쇄-셀 경질 PU 발포체를 획득하는 것이 가능하다. 이는 본 발명의 매우 특히 바람직한 실시양태이다. 본 발명의 맥락에서, 폐쇄-셀 함량은 바람직하게는 DIN ISO 4590: 2016-4590에 따라 피크노미터에 의해 결정된다.

[0083] 경질 PU 발포체를 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법은 공지된 방법에 의해, 예를 들어 수동 혼합에 의해 또는 바람직하게는 발포 기계에 의해 수행될 수 있다. 상기 방법이 발포 기계를 사용함으로써 수행되는 경우에, 고압 또는 저압 기계를 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 방법은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다.

[0084] 본 발명에 따른 바람직한 경질 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 발포체 제형은 5 내지 900 kg/m³의 발포체 밀도를 제공하고 표 1에 제시된 조성을 갖는다.

[0085] <표 1>

[0086] 바람직한 경질 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 발포체 제형의 조성

성분	중량 비율
본 발명의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체	>0.5 내지 5
폴리올	>0 내지 99.9
아민 촉매	0 내지 5
금속 촉매	0 내지 10
폴리에테르 실록산	0 내지 5
물	0.01 내지 20
본 발명의 발포제	>0 내지 40
추가 첨가제 (난연제, 등)	0 내지 300
이소시아네이트 지수: 10 내지 1000	

[0087]

[0088] 본 발명에 따른 방법의 추가로 바람직한 실시양태 및 구성에 대해, 본 발명에 따른 조성물과 관련하여 이미 상기에 제공된 세부사항, 특히 거기에 명시된 바람직한 실시양태를 또한 참조한다.

[0089] 본 발명은 언급된 방법에 의해 획득가능한 경질 PU 발포체를 추가로 제공한다.

[0090] 본 발명의 추가로 바람직한 실시양태에 따르면, 경질 PU 발포체는 5 내지 900 kg/m³, 바람직하게는 8 내지 750 kg/m³, 특히 바람직하게는 10 내지 350 kg/m³, 특히 20 내지 150 kg/m³의 발포체 밀도를 가지며, 폐쇄-셀 함량은 유리하게는 > 80%, 바람직하게는 > 90%이다.

[0091] 유리하게는 본 발명에 따른 경질 폴리우레탄 발포체의 특색은 상기 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 적어도 하나의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체를 포함하며, 본 발명에 따른 발포제를 사용하여, 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에 의해 획득가능하다는 것이다.

[0092] 본 발명에 따른 PU 발포체 (폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 발포체)는 경질 PU 발포체이며, 절연 재료, 바람직하게는 절연 패널, 냉장고, 절연 발포체, 차량 시트, 특히 자동차 시트, 루프 라이너, 매트리스, 필터 발포체, 포장 발포체 또는 스프레이 발포체로서 또는 이의 제조를 위해 사용될 수 있다.

[0093] 본 발명에 따른 PU 발포체, 특히 경질 PU 발포체는 유리하게는 특히 냉장 창고, 냉장 기기 및 가정용 기기 산업에서, 예를 들어 루프 및 벽을 위한 절연 패널의 제조를 위해, 냉동 제품용 컨테이너 및 창고에서의 절연 재료로서, 냉장 및 냉동 기기를 위해 사용될 수 있다.

[0094] 추가로 바람직한 사용 분야는 차량 구조에서, 특히 차량 내부 루프 라이너, 차체 부품, 인테리어 트림, 냉각 차량, 대형 컨테이너, 수송 팻릿, 포장 라미네이트의 제조를 위해, 가구 산업에서, 예를 들어 가구 부품, 문, 라이닝을 위해, 전자기기 적용에서이다.

- [0095] 본 발명에 따른 냉각 장치는 절연 재료로서 본 발명에 따른 경질 PU 발포체 (폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 발포체)를 갖는다.
- [0096] 본 발명은 냉장 기술에서, 냉장 장비에서, 건설 부문, 자동차 부문, 조선 부문 및/또는 전자기기 부문에서 절연 재료로서의, 절연 패널로서의, 스프레이 발포체로서의, 1-성분 발포체로서의 경질 PU 발포체의 용도를 위해 추가로 제공한다.
- [0097] 본 발명은 추가로, 개선된 절연 특성을 갖는 경질 폴리우레탄 발포체를 제공하기 위한, 상기 기재된 바와 같은, 발포체 안정화제로서 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 공중합체를 포함하고, 상기 기재된 바와 같은, 본 발명에 따른 발포체를 포함하는 본 발명에 따른 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0098] 본 발명의 대상은 예시적으로 상기 또는 하기에 기재되나, 본 발명이 이러한 예시적인 실시양태로 제한된다는 어떠한 의도도 없다. 범위, 일반 화학식 또는 화합물 부류가 상기 또는 하기에 명시되는 경우에, 이들은 명백하게 언급된 상응하는 범위 또는 화합물의 군뿐만 아니라, 개별 값 (범위) 또는 화합물을 제거함으로써 얻을 수 있는 모든 하위범위 및 화합물의 하위군을 포함하도록 의도된다. 문헌이 본 발명의 상세한 설명의 맥락에서 인용되는 경우에, 그의 전체 내용은, 특히 문헌이 인용된 맥락을 구성하는 대상과 관련하여, 본 발명의 개시 내용의 일부를 구성하는 것으로 의도된다. 달리 명시되지 않는 한, 백분율은 중량 퍼센트이다. 평균이 상기 또는 하기에 보고되는 경우에, 달리 언급되지 않는 한 이는 중량 평균이다. 측정에 의해 결정된 파라미터가 상기 또는 하기에 제공되는 경우에, 달리 언급되지 않는 한 측정은 25°C의 온도 및 101,325 Pa의 압력에서 수행된다.
- [0099] 하기 실시예는 본 발명을 예시적으로 기재하지만, 그 적용 범위가 상세한 설명 및 특허청구범위의 전체로부터 명백한 본 발명이 실시예에 명시된 실시양태로 제한된다는 어떠한 의도도 없다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0100] 실시예:
- [0101] 실시예 1: 공중합체 A 내지 F의 합성
- [0102] 공중합체 A:
- [0103] 환류 응축기 및 N₂ 라인, 사브르 교반기 (200 rpm) 및 Pt100 디지털 내부 온도계가 장착된 500 mL 4-구 플라스크에서, 30.01 g의 n-부틸 아세테이트를 초기에 충전하고, 오일 베스를 145°C로 가열하였다. 9.2 g의 TBPEH (tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트), 56.18 g의 이소부틸 메타크릴레이트 (i-BMA), 67.29 g의 MPEG500 메타크릴레이트 (MPEG500MA) 및 2.21 g의 2-메르캅토에탄올의 혼합물을 연동 펌프를 사용하여 4시간 기간에 걸쳐 계량투입하였다. 혼합물을 이 온도에서 추가로 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 80°C로 냉각하고, 10 g의 n-부틸 아세테이트 중에 용해된 0.13 g의 TBPEH를 후반응을 위해 계량투입하고, 혼합물을 80°C에서 2시간 동안 추가로 교반하였다. 추가의 5 g의 n-부틸 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 가열 없이 30분 동안 추가로 교반하였다.
- [0104] DIN 55672-1:2016-03에 따른 GPC (용리액: THF; 표준물: PMMA): Mw = 5630 g/mol; Mn = 2560 g/mol; PDI = 2.2.
- [0105] 공중합체 B:
- [0106] 환류 응축기 및 N₂ 라인, 사브르 교반기 (200 rpm) 및 Pt100 디지털 내부 온도계가 장착된 500 mL 4-구 플라스크에서, 30.01 g의 n-부틸 아세테이트를 초기에 충전하고, 오일 베스를 145°C로 가열하였다. 9.2 g의 TBPEH, 54.69 g의 이소데실 메타크릴레이트 (IDMA), 68.77 g의 MPEG500MA 및 2.21 g의 2-메르캅토에탄올의 혼합물을 연동 펌프를 사용하여 4시간 기간에 걸쳐 계량투입하였다. 혼합물을 이 온도에서 추가로 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 80°C로 냉각하고, 10 g의 n-부틸 아세테이트 중에 용해된 0.13 g의 TBPEH를 후반응을 위해 계량투입하고, 혼합물을 80°C에서 2시간 동안 추가로 교반하였다. 추가의 5 g의 n-부틸 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 가열 없이 30분 동안 추가로 교반하였다.
- [0107] DIN 55672-1:2016-03에 따른 GPC (용리액: THF; 표준물: PMMA): Mw = 5250 g/mol; Mn = 2410 g/mol; PDI = 2.2.
- [0108] 공중합체 C:

- [0109] 환류 응축기 및 N₂ 라인, 사브르 교반기 (200 rpm) 및 Pt100 디지털 내부 온도계가 장착된 500 mL 4-구 플라스크에서, 30.01 g의 n-부틸 아세테이트를 초기에 충전하고, 오일 베스를 145℃로 가열하였다. 20.75 g의 BP-50-FT (BPO), 50.92 g의 iBMA, 60.99 g의 MPEG500MA 및 2.21 g의 2-메르캅토에탄올의 혼합물을 연동 펌프를 사용하여 4시간 기간에 걸쳐 계량투입하였다. 혼합물을 이 온도에서 추가로 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 80℃로 냉각하고, 10 g의 n-부틸 아세테이트 중에 용해된 0.13 g의 BP-50-FT를 후반응을 위해 계량투입하고, 혼합물을 80℃에서 2시간 동안 추가로 교반하였다. 추가의 5 g의 n-부틸 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 가열 없이 30분 동안 추가로 교반하였다.
- [0110] DIN 55672-1:2016-03에 따른 GPC (용리액: THF; 표준물: PMMA): Mw = 6350 g/mol; Mn = 4080 g/mol; PDI = 1.6.
- [0111] 공중합체 D:
- [0112] 환류 응축기 및 N₂ 라인, 사브르 교반기 (100 rpm) 및 Pt100 디지털 내부 온도계가 장착된 1000 mL 4-구 플라스크에서, 265.05 g의 석유 벤진 (bp 100-120℃) 및 265.05 g의 톨루엔의 혼합물을 초기에 충전하고, 오일 베스를 135℃로 가열하였다. 4.43 g의 BP-50-FT, 90.59 g의 C17,4MA (스테아릴 메타크릴레이트), 55.02 g의 MPEG350MA (MPEG350 메타크릴레이트) 및 19.06 g의 i-BMA의 혼합물을 연동 펌프를 사용하여 5시간 기간에 걸쳐 계량투입하였다. 계량 첨가의 완료시, 0.40 g의 BP-50-FT를 후반응을 위해 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 추가로 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 교반 없이 플라스크에서 밤새 두었다. 오일 베스를 다시 130℃로 가열하고, 0.40 g의 BP-50-FT를 한 번 더 첨가하고, 혼합물을 3시간 동안 교반하였다.
- [0113] 혼합물을 회전 증발기에서 농축시키고, 용매 혼합물을 완전히 제거하였다. 150 g의 용매-무함유 중합체를 150 g의 n-부틸 아세테이트 중에 용해시켰다.
- [0114] DIN 55672-1:2016-03에 따른 GPC (용리액: THF; 표준물: PMMA): Mw = 14,900 g/mol; Mn = 8610 g/mol; PDI = 1.7.
- [0115] 공중합체 E:
- [0116] 환류 응축기 및 N₂ 라인, 적하 깔대기, KPG 교반기 (200 rpm) 및 Pt100 디지털 내부 온도계가 장착된 500 mL 4-구 플라스크에서, 29.9 g의 n-부틸 아세테이트를 초기에 충전하고, 오일 베스를 145℃로 가열하였다. 9.8 g의 APO, 56.0 g의 i-BMA, 67.1 g의 MPEG500MA 및 2.2 g의 2-메르캅토에탄올의 혼합물을 4시간 기간에 걸쳐 적가하였다. 이 경우에, 혼합물을 초기에 1.5시간 동안 4초당 1방울의 적가 속도로 적가한 다음 추가로 2.5시간 동안 2초당 1방울의 적가 속도로 적가하고, 혼합물을 이 온도에서 30분 동안 추가로 교반하였다. 혼합물을 80℃로 냉각하고, 10 g의 n-부틸 아세테이트 중에 용해된 0.14 g의 APO를 후반응을 위해 계량투입하였다. 추가의 15 g의 이소부틸 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 가열 없이 30분 동안 추가로 교반하였다.
- [0117] DIN 55672-1:2016-03에 따른 GPC (용리액: THF; 표준물: PMMA): Mw = 8474 g/mol; Mn = 2426 g/mol; PDI = 3.5.
- [0118] 공중합체 F:
- [0119] 환류 응축기 및 N₂ 라인, 적하 깔대기, KPG 교반기 (200 rpm) 및 Pt100 디지털 내부 온도계가 장착된 550 mL 4-구 플라스크에서, 29.9 g의 n-부틸 아세테이트를 초기에 충전하고, 오일 베스를 145℃로 가열하였다. 9.8 g의 APO, 56.0 g의 i-BMA, 67.1 g의 MPEG500MA 및 2.2 g의 2-메르캅토에탄올의 혼합물을 4시간 기간에 걸쳐 2초당 1방울의 적가 속도로 연속적으로 적가하고, 혼합물을 이 온도에서 30분 동안 추가로 교반하였다. 혼합물을 80℃로 냉각하고, 10 g의 n-부틸 아세테이트 중에 용해된 0.14 g의 APO를 후반응을 위해 계량투입하였다. 추가의 15 g의 이소부틸 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 가열 없이 30분 동안 추가로 교반하였다.
- [0120] DIN 55672-1:2016-03에 따른 GPC (용리액: THF; 표준물: PMMA): Mw = 6181 g/mol; Mn = 2276 g/mol; PDI = 2.7.
- [0121] 실시예 2: 경질 PUR 발포체

[0122] 성능 비교를 위해 하기 발포체 제형을 사용하였다:

성분	중량 비율
폴리에테르 폴리올*	100
촉매**	2
계면활성제***	2
물	1
시클로헥탄	14
MDI****	193

[0123]

[0124] *헌츠만(Huntsman)으로부터의 달톨락(Daltolac)® R 471, OH 가 470 mg KOH/g

[0125] **에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 폴리카트(POLYCAT)® 8

[0126] ***계면활성제: ****실시에 1에 기재된 바와 같은 공중합체 또는 에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 테고스탭(TEGOSTAB)® B 8491

[0127] ****중합체 MDI, 200 mPa*s, 31.5% NCO, 관능가 2.7.

[0128] 비교 발포를 수동 혼합에 의해 수행하였다. 이 목적을 위해, 폴리올, 촉매, 물, 발포체 안정화제 및 발포제를 비커 내로 칭량하고, 디스크 교반기 (직경 6 cm)에 의해 1000 rpm에서 30초 동안 혼합하였다. 재칭량함으로써, 혼합 작업에서 증발된 발포제의 양을 결정하고 다시 첨가하였다. MDI를 이제 첨가하고, 반응 혼합물을 기재된 교반기로 2500 rpm에서 7초 동안 교반하고, 27.5 x 14 x 14 cm (W x H x D)의 크기를 갖는 개방형 몰드로 즉시 옮겼다.

[0129] 10분 후, 발포체를 탈형시켰다. 발포 1일 후, 발포체를 분석하였다. 세공 구조를 1 내지 10의 척도로 주관적으로 평가하였으며, 여기서 10은 (이상적인) 무결점의 매우 미세한 발포체를 나타내고 1은 매우 심각한 결함이 있는 거친 발포체를 나타낸다.

[0130] 결과는 하기 표에 정리되어 있다:

계면활성제	등급
테고스탭 B 8491	7.0
공중합체 A	6.5
공중합체 B	7.5
공중합체 C	1.5
공중합체 D	발포체 붕괴
공중합체 E	7.0
공중합체 F	7.0

[0131]

[0132] 결과는 공중합체 A, B 및 또한 E 및 F를 사용하여 특히 실록산-기재 셀 안정화제와 동일한 수준의 또는 이보다 약간 더 나은 세공 구조 및 발포체 품질을 달성하는 것이 가능함을 나타내었다.

[0133] 다른 모든 적용-관련 발포체 특성은 본 발명에 따른 공중합체에 의해 영향을 받더라도 단지 미미하게 영향을 받는다.

[0134] 실시예 3: 경질 PIR 발포체

[0135] 성능 비교를 위해 하기 발포체 제형을 사용하였다:

성분	중량 비율
폴리에스테르 폴리올*	100
아민 촉매**	0.6
칼륨 삼량채화 촉매***	4
계면활성제****	2
물	1
시클로헥탄	16
MDI*****	199

[0136]

[0137] *스테판(Stepan)으로부터의 스테판폴(Stepanpol)® PS 2352, OH 가 250 mg KOH/g

[0138] **에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 폴리카트® 5

[0139] ***에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 코스모스(KOSMOS)® 75

[0140] ****계면활성제: **** 실시예 1에 기재된 바와 같은 공중합체 또는 에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 테고스텝® B 8871

[0141] ****중합체 MDI, 200 mPa*s, 31.5% NCO, 관능가 2.7.

[0142] 비교 발포를 수동 혼합에 의해 수행하였다. 이 목적을 위해, 폴리올, 촉매, 물, 발포체 안정화제 및 발포제를 비커 내로 칭량하고, 디스크 교반기 (직경 6 cm)에 의해 1000 rpm에서 30초 동안 혼합하였다. 재칭량함으로써, 혼합 작업에서 증발된 발포제의 양을 결정하고 다시 첨가하였다. MDI를 이제 첨가하고, 반응 혼합물을 기재된 교반기로 3000 rpm에서 5초 동안 교반하고, 27.5 x 14 x 14 cm (W x H x D)의 크기를 갖는 개방형 몰드로 즉시 옮겼다.

[0143] 10분 후, 발포체를 탈형시켰다. 발포 1일 후, 발포체를 분석하였다. 세공 구조를 1 내지 10의 척도로 주관적으로 평가하였으며, 여기서 10은 (이상적인) 무결점의 매우 미세한 발포체를 나타내고 1은 매우 심각한 결함이 있는 거친 발포체를 나타낸다.

[0144] 결과는 하기 표에 정리되어 있다:

계면활성제	등급
테고스텝 B 8871	8.0
공중합체 A	7.5
공중합체 B	8.0
공중합체 C	4.5
공중합체 D	2.0
공중합체 E	8.0
공중합체 F	7.5

[0145]

[0146] 결과는 공중합체 A, B 및 또한 E 및 F를 사용하여 특히 실록산-기재 셀 안정화제와 동일한 수준의 또는 이보다 약간 더 나은 세공 구조 및 발포체 품질을 달성하는 것이 가능함을 나타내었다.

[0147] 다른 모든 적용-관련 발포체 특성은 본 발명에 따른 공중합체에 의해 영향을 받더라도 단지 미미하게 영향을 받는다.

[0148] 실시예 4: 경질 PIR 발포체

[0149] 성능 비교를 위해 하기 발포체 제형을 사용하였다:

성분	중량 비율
폴리에스테르 폴리올*	100
아민 촉매**	0.4
칼륨 삼량체화 촉매***	5
계면활성제****	2
물	0.8
시클로헥탄/이소헥탄 70:30	19.5
TCPP	10
MDI*****	220

[0150]

[0151] *스테판으로부터의 스테판폴® PS 2412, OH 가 240 mg KOH/g

[0152] **에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 폴리카트® 5

[0153] ***에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 코스모스® 70 L0

[0154] ****계면활성제: **** 실시예 1에 기재된 바와 같은 공중합체 또는 에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 테고스텝® B 8871

[0155] ****중합체 MDI, 200 mPa*s, 31.5% NCO, 관능가 2.7.

[0156] 비교 발포를 수동 혼합에 의해 수행하였다. 이 목적을 위해, 폴리올, 촉매, 물, 발포체 안정화제, 난연제 및 발포제를 비커 내로 칭량하고, 디스크 교반기 (직경 6 cm)에 의해 1000 rpm에서 30초 동안 혼합하였다. 재칭량함으로써, 혼합 작업에서 증발된 발포제의 양을 결정하고 다시 첨가하였다. MDI를 이제 첨가하고, 반응 혼합물을 기재된 교반기로 3000 rpm에서 5초 동안 교반하고, 폴리에틸렌 필름으로 라이닝된 25 cm x 50 cm x 7 cm 알루미늄 몰드로 즉시 오프하고, 60°C로 온도조절하였다.

[0157] 10분 후, 발포체를 탈형시켰다. 발포 1일 후, 발포체를 분석하였다. 표면 및 내부 결함을 1 내지 10의 척도로 주관적으로 평가하였으며, 여기서 10은 (이상적인) 무결점의 발포체를 나타내고 1은 매우 심각한 결함이 있는 발포체를 나타낸다. 열 전도도 계수 (λ 값 (mW/m·K))를 헤스토 람다 컨트롤(Hesto Lambda Control) 유형, 모델 HLC X206의 장치를 사용하여 표준 EN12667:2001의 사양에 따라 10°C의 평균 온도에서 2.5 cm-두께의 디스크 상에서 측정하였다.

[0158] 결과는 하기 표에 정리되어 있다:

계면활성제	밀도 (kg/m³)	열 전도도 (mW/mK)	전면 표면	후면 표면	내부 결함	세공 구조
테고스텝 B 8871	37.5	22.3	6.5	7.0	7.0	7.0
공중합체 A	36.7	22.6	6.5	6.5	6.0	5.5
공중합체 B	37.4	22.2	7.0	7.5	7.0	6.5
공중합체 D	33.4	38.7	3.0	4.0	3.5	3.0
공중합체 F	38.1	23.5	6.0	6.0	7.0	7.0

[0159]

[0160] 결과는 공중합체 A 및 B를 사용하여 특히 실록산-기재 셀 안정화제와 동일한 수준의 또는 이보다 약간 더 나은 발포체 품질 및 열 전도도를 달성하는 것이 가능함을 나타내었다.

[0161] 다른 모든 적용-관련 발포체 특성은 본 발명에 따른 공중합체에 의해 영향을 받더라도 단지 미미하게 영향을 받는다.

[0162] 실시예 5: 경질 PIR 발포체

[0163] 성능 비교를 위해 하기 발포체 제형을 사용하였다:

성분	중량 비율
폴리에스테르 폴리올*	100
아민 촉매**	0.4
칼륨 산양산화 촉매***	5
계면활성제****	2
물	0.8
시클로펜탄/이소펜탄 70:30	19.5
TCPP	10
MDI*****	199

[0164]

[0165] *코임(COIM)으로부터의 이소엑스터(Isoexter) 4973, OH 가 210 mg KOH/g

[0166] **에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 폴리카트® 5

[0167] ***에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 코스모스® 70 L0

[0168] ****계면활성제: **** 실시예 1에 기재된 바와 같은 공중합체 또는 에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 테고스텝®B 8871

[0169] ****중합체 MDI, 200 mPa*s, 31.5% NCO, 관능가 2.7.

[0170] 비교 발포를 수동 혼합에 의해 수행하였다. 이 목적을 위해, 폴리올, 촉매, 물, 발포체 안정화제, 난연제 및 발포제를 비커 내로 칭량하고, 디스크 교반기 (직경 6 cm)에 의해 1000 rpm에서 30초 동안 혼합하였다. 재칭량함으로써, 혼합 작업에서 증발된 발포체의 양을 결정하고 다시 첨가하였다. MDI를 이제 첨가하고, 반응 혼합물을 기재된 교반기로 3000 rpm에서 5초 동안 교반하고, 폴리에틸렌 필름으로 라이닝된 25 cm x 50 cm x 7 cm 알루미늄 몰드로 즉시 옮기고, 60°C로 온도조절하였다.

[0171] 10분 후, 발포체를 탈형시켰다. 발포 1일 후, 발포체를 분석하였다. 표면 및 내부 결함을 1 내지 10의 척도로 주관적으로 평가하였으며, 여기서 10은 (이상적인) 무결점의 발포체를 나타내고 1은 매우 심각한 결함이 있는 발포체를 나타낸다. 열 전도도 계수 (λ 값 (mW/m·K))를 헤스토 램다 컨트롤 유형, 모델 HLC X206의 장치를 사용하여 표준 EN12667:2001의 사양에 따라 10°C의 평균 온도에서 2.5 cm-두께의 디스크 상에서 측정하였다.

[0172] 결과는 하기 표에 정리되어 있다:

계면활성제	밀도 (kg/m³)	열 전도도 (mW/mK)	전면 표면	후면 표면	내부 결함	세공 구조
테고스텝 B 8871	34.0	21.4	6.0	7.5	8.0	8.0
공중합체 A	34.1	22.3	6.0	6.5	7.0	7.5
공중합체 B	33.9	22.2	6.0	7.0	8.0	7.0
공중합체 D	31.3	42.1	3.0	3.5	2.5	2.0
공중합체 F	33.8	22.8	7.0	8.0	8.0	6.5

[0173]

[0174] 결과는 공중합체 A 및 B를 사용하여 특히 실록산-기재 셀 안정화제와 동일한 수준의 발포체 품질 및 열 전도도를 달성하는 것이 가능함을 나타내었다.

[0175] 다른 모든 적용-관련 발포체 특성은 본 발명에 따른 공중합체에 의해 영향을 받더라도 단지 미미하게 영향을 받는다.