



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월07일

(11) 등록번호 10-2540982

(24) 등록일자 2023년06월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/04 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08J 9/10 (2006.01) *C08J 9/12* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 9/04 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7033484(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2017년12월05일
 심사청구일자 2022년09월26일
- (85) 번역문제출일자 2022년09월26일
- (65) 공개번호 10-2022-0137156
- (43) 공개일자 2022년10월11일
- (62) 원출원 특허 10-2020-7012331
 원출원일자(국제) 2017년12월05일
 심사청구일자 2020년04월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2017/114589
- (87) 국제공개번호 WO 2019/075875
 국제공개일자 2019년04월25일
- (30) 우선권주장
 201710980334.3 2017년10월19일 중국(CN)
- (56) 선행기술조사문헌
 US04906672 A*
 US04284728 A*
 US05665287 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 산둥 유니버시티 오브 테크놀로지
 중국 산둥 장톈 디스트릭트 쑤보 신춘 웨스트 로드 넘버 266
- (72) 발명자
 게후아 비
 중국 산둥 255000 장톈 디스트릭트 쑤보 신춘 웨스트 로드 넘버 266
 유수이 비
 중국 산둥 255000 장톈 디스트릭트 쑤보 신춘 웨스트 로드 넘버 266
- (74) 대리인
 유명옥

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 임도경

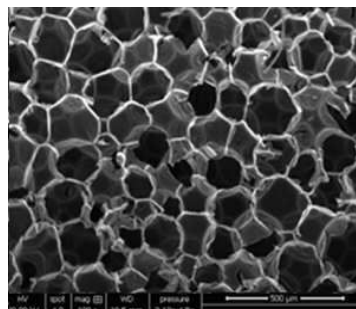
(54) 발명의 명칭 유기 아민염 발포제

(57) 요약

본 발명에서는 유기 아민염 발포제, 즉 복합 폴리 우레탄 발포제를 제공하는 바, 이에 1) 헥사 플루오르 부텐; 및 2) 알카놀아민염 혼합물(MAA)이 포함되며, 해당 알카놀아민염 혼합물(MAA)은 아래의 일반식(I)을 갖는 유기 아민염 화합물을 구비하며, $A^{n-} [B^{m+}]_p$ (I); 그 중에서, A^{n-} 는 아래의 음이온으로부터 선택되는 한 가지 또는

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



두 가지 또는 세 가지이며, (b) 탄산 이온: CO_3^{2-} ; (c) 포름산 이온: HCOO^- ; (d) 탄산수소 이온: HO-COO^- 이다. 또한 이산화탄소와 유기 아민을 결합 사용하는 폴리 우레탄 발포 방법을 제공하는 바, 그 중에서 이산화탄소를 폴리 우레탄 발포용의 조성물에 첨가한다. 또한 탄산 암모늄과 에폭시드로부터 낮은 물 함유량의 탄산 알카놀아민 염을 제조하는 방법을 제공하는 바, 그 중에서 액상 알카놀아민염 혼합물을 반응 원료의 분산 매체로 하거나 또는 용제로 한다.

(52) CPC특허분류

C08J 9/10 (2013.01)

C08J 9/104 (2013.01)

C08J 9/122 (2013.01)

C08J 9/125 (2013.01)

C08J 2203/04 (2013.01)

C08J 2203/06 (2013.01)

C08J 2203/184 (2013.01)

C08J 2203/204 (2013.01)

C08J 2375/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

이산화탄소와 유기 아민을 사용하는 폴리 우레탄 발포 방법에 있어서,

상기 폴리우레탄 발포 조성물 및 폴리이소시아네이트 단량체 및/또는 이소시아네이트-말단 프리폴리머를 2개의 개별 스트림으로서 혼합을 위해 혼합기로 개별적으로 수송하는 단계; 그리고

상기 생성된 혼합물을 발포시키는 단계를 포함하며,

상기 2개의 개별 스트림이 혼합되기 전에, 상기 이산화탄소는 상기 폴리우레탄 발포 조성물에 첨가되거나, 상기 이산화탄소는 상기 폴리우레탄 발포 조성물 및 상기 폴리이소시아네이트 단량체 및/또는 이소시아네이트-말단 프리폴리머에 첨가되며;

상기 이산화탄소는 액체 이산화탄소, 아임계 이산화탄소 및/또는 초임계 이산화탄소이며;

상기 폴리 우레탄 발포 조성물에는,

70~85 중량%의 폴리머 폴리올,

5~20 중량%의 유기 아민(OA),

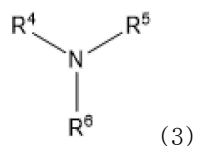
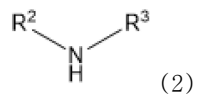
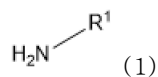
0~30 중량%의 이산화탄소를 제외한 물리 발포제,

0.7~8 중량%의 물; 및

0.5~6 중량%의 암모늄 및/또는 히드라진이 포함되며,

상기 중량%는 상기 폴리 우레탄 발포 조성물의 총 중량에 대한 것이며;

상기 유기 아민(OA)은 제1급아민 화합물(I), 제2급아민 화합물(II), 제3급아민 화합물(III)로 이루어진 군으로부터 선택되는 한 가지 이상이며,



상기 식에서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 C_1 - C_4 히드록시카빌, C_1 - C_4 히드록시히드록시카빌, C_1 - C_3 히드록시히드록시카빌옥시, C_1 - C_3 히드록시카빌 또는 C_1 - C_3 아미노히드록시카빌인 것을 특징으로 하는 폴리 우레탄 발포 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리 우레탄 발포 조성물에는,

80~85 중량%의 폴리머 폴리올,
 7~15 중량%의 유기 아민(OA),
 0~30 중량%의 이산화탄소를 제외한 물리 발포제,
 0.7~6 중량%의 물; 및
 1~5 중량%의 암모늄 및/또는 히드라진이 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리 우레탄 발포 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 암모늄 및/또는 히드라진은 암모니아수 또는 히드라진 수화물의 형식으로 폴리 우레탄 발포 조성물에 첨가되고, 또한 형성된 폴리 우레탄 발포 조성물이 모두 0.4~8wt%의 물을 포함하도록 하는 바, 중량 백분율은 폴리 우레탄 발포 조성물의 총 중량에 대한 것이며; 또는 폴리 우레탄 발포 조성물의 pH는 7.2~10인 것을 특징으로 하는 폴리 우레탄 발포 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 폴리 우레탄 발포 조성물에는 또한 0.5~5 중량%의 탄산 유기 아민(OA)염이 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리 우레탄 발포 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 유기 아민(OA)은 모노에탄올아민, 모노프로판올아민, 모노이소프로판올아민, 메틸아민, 에틸아민 또는 프로필아민인 것을 특징으로 하는 폴리 우레탄 발포 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
 상기 탄산 유기 아민(OA)염은 탄산 (암모늄)(모노에탄올아민)염, 탄산 디(에탄올아민)염, 탄산 (에탄올아민)(프로판올아민)염, 탄산 디(프로판올아민)염, 탄산 디(이소프로판올아민)염, 탄산 디(메틸아민)염, 탄산 디(에틸아민)염, 탄산 디(프로필아민)염, 탄산 (메틸아민)(에틸아민)염, 탄산 (메틸아민)(프로필아민)염, 탄산 (에틸아민)(프로필아민)염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 한 가지 이상인 것을 특징으로 하는 폴리 우레탄 발포 방법.

청구항 7

제3항에 있어서,
 암모니아 및/또는 히드라진은 암모니아수 또는 히드라진 수화물의 형태로 상기 폴리우레탄 발포 조성물에 첨가되고, 상기 생성된 폴리우레탄 발포 조성물은 총 0.7~6 중량%의 물을 함유하며, 상기 중량%는 상기 폴리우레탄 발포 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 폴리 우레탄 발포 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 헥사 플루오르 부텐과 유기 알카놀아민염 혼합물을 포함하는 복합 발포제, 및 이가 발포 재료 예를 들면 폴리 우레탄 발포 또는 PVC 발포 재료 또는 폴리 스티렌 발포 등 재료 중에서의 응용에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이산화탄소와 유기 아민을 결합 사용하는 폴리 우레탄 발포 방법에 관한 것으로서, 해당 방법은 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소 및/또는 초임계 이산화탄소를 발포제로 하며, 폴리 우레탄 발포 재료 분야에 속한다. 본 발명은 또한 낮은 물 함유량의 탄산 알카놀아민염을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로 순환으로 낮은 물 함유량의 탄산 알카놀아민염을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리 우레탄 경질 포말은 새로운 고분자 재료로서, 무게가 가볍고 강도가 강하고 극히 낮은 열전도율을 갖기에, 고품질의 단열 보온 재료이고, 냉장 보온에 널리 응용되고, 특히 화학 무기의 냉장 보온, 건축의 에너지 절약, 태양 에너지, 자동차, 냉장고 냉동고 등 가전 등의 산업에 응용된다. 폴리 우레탄 경질 포말 생산에서 가장 중요한 성분은 발포제이다. 현재 이러한 발포제는 시클로펜탄 이외에는 전부 클로로 플루오로 카본 함유 물질이며, 대기의 오존층을 파괴하기에 각국 정부는 이미 '몬트리올 의정서'의 국제 협약에 서명하여 이러한 제품의 생산과 사용에 대한 제한, 도태 및 금지를 실시하고 있다. 중국도 이 협정의 서명국이다.

[0003] 현재 중국은 아직 제2세대 클로로 플루오로 카본 함유 발포제 HCFC-141b(플루오로 에탄)과 시클로펜탄을 사용하지만, 유럽 등의 선진국에서는 이미 HCFC-141b의 사용이 금지되어 있다. 중국 정부는 2009년과 2010년의 소비 수준으로 2013년에 HCFC-141b 소비를 동결하고, 2015년에는 소비량의 20%를 절감하고 2025년 이전에 생산과 사용을 완전히 금지할 것을 약속했다. 현재 유럽 미국 등의 선진국에서 사용되는 것은 제3세대 발포제인 펜타 플루오로 프로판(HFC-245fa)과 펜타 플루오로 부탄(HFC-365)이며, 제2, 제3세대 발포제의 GWP(지구 온난화 지수)는 모두 높고, 대기 오존층에 대한 파괴가 심각하기 때문에 유럽과 미국은 2017년 이전에 제3세대 발포제의 사용을 금지하도록 하고 있다. 따라서 미국의 하니웰사 또한 제4세대의 물리적 발포제 클로로 트리 플루오로 프로필렌(LBA)을 개발하였으나, 당해 제품은 가격이 비싸고, ODP(오존층을 파괴 계수)가 0이긴 하지만, GWP가 여전히 비교적 높고 제3 세대에 비하여 상대적으로 친환경적이다. 총적으로 시클로펜탄 이외의 이러한 물리적 발포제는 모두 대기 오존층을 파괴하는 장본인이고, 인 바, 모두 염소 불소 원소를 포함하기 때문에 도태될 것이다.

[0004] 종래 기술은 CO₂를 직접 폴리 우레탄 발포제로 하는 것이 개시되어 있지만, CO₂ 가스의 탈출과, 이것이 원료 MDI와 폴리 에스테르 폴리올 및/또는 폴리 에테르 폴리올 중의 용해도가 양호하지 않기에, CO₂ 가스가 발포 조성물 중에 균일하게 분산되지 못하고 발포 과정을 제어하기 어렵다.

[0005] 또한, 종래 기술에 소량의 물을 직접 폴리 우레탄 발포제로 하는 것이 개시되어 있지만, 물 분자의 수소 결합과 폴리 에스테르 폴리올 및/또는 폴리 에테르 폴리올의 물 용해도가 양호하지 않기에 물 분자가 물방울의 형태로 발포 조성물(예를 들면, 폴리 에테르 폴리올 성분)에 존재하고 발포 재료 중에서 국부적인 과잉 반응 및 발포가 일어난다. 물을 발포제로 하면 폴리 우레탄 포말 재료 중에 비교적 많은 우레아 결합을 가지므로 포말 재료의 강도와 단열 특성에 크게 영향을 준다. 또한, 발포제로 사용되는 물의 양이 약간 증가하면 폴리 우레탄 발포체의 특성 및 치수 안정성이 크게 영향을 받는다. 물이 유일한 발포제로 사용되는 경우 폴리 우레탄 발포체는 수축, 그을림 및 단열 불량 문제(shrinkage, scorching, inadequate heat insulation)가 있다.

[0006] 다시 말해서, 종래 기술의 발포제는 분자 수준에서 발포 조성물 중에 분산할 수 없기에 셀의 불균일한 분포 및 셀 치수의 불균일성이 생겨 결국 발포 재료의 강도 및 단열 특성에 영향을 미친다.

[0007] 그리고, 종래 기술에서 헥사 플루오르 부텐(비등점이 약 33℃, 상품명 FEA-1100)을 폴리 우레탄 발포제로 하지만, 이의 생원 원가와 판매 가격 및 이를 발포제로 하여 제조된 폴리 우레탄 발포 재료가 성능 상에서 여전히 결함이 존재하는 바, 특히 저온 또는 초저온 조건 하의 절연 성능이 현저하게 낮아지고 저온 또는 초저온 하의 변형(발포제가 액체로 변하기 때문에 셀 내의 증기압이 낮아지고, 콜랩스 현상이 아주 두드러짐)이 아주 심하다.

[0008] 그리고, 종래 기술에서 액상 CO₂를 사용하여 발포시키거나 또는 초임계 이산화탄소를 사용하여 폴리 우레탄 발포를 제조하는 방법을 개시하였는지만, 그 중에서는 직접 CO₂ 또는 초임계 이산화탄소를 폴리 우레탄 발포제로 한다. CO₂기체가 대기 중에 자연적으로 존재하는 기체이고, 연소하지 않고 독성이 없고 또한 친환경적인 것을 감안하여, 이는 아주 친환경적이고 안전한 발포 기술이다. 하지만, CO₂ 가스의 탈출과, 이것이 원료 MDI와 폴리 에

스테르 폴리올 및/또는 폴리 에테르 폴리올 중의 용해도가 낮은 용해도를 감안하여, CO₂의 상기 원료 중의 용해량이 발포 수요에 도달하도록 하기 위하여, 종래 기술에서는 반드시 초고압의 액상 CO₂ 조작 압력을 사용하여야 하고, 일반적인 상황 하에서 재료 압력이 25MPa 이상으로서, 장치에 대한 요구가 아주 높아 실제 산업 생산에 적용하기 부적절하며, 또한 발포 과정을 제어하기 쉽지 않다. 그리고, CO₂ 기체가 발포 조성물에서의 용해도가 좋지 않아, 대부분 CO₂ 기체가 발포 조성물 중에서 균일하게 분산될 수 없기에 셀의 불균일한 분포 및 셀 치수의 불균일성이 생겨 결국 발포 재료의 강도 및 단열 특성에 영향을 미친다.

[0009] 중국 특허 출원 201610393108.0에서는 알카놀아민 카보네이트 및 그 제조 방법을 개시하고 있지만, 취득한 알카놀아민 생성물에는 여전히 비교적 높은 물 함유량이 존재하고, 또한 증류 방법 또는 진공 증발 방법을 통하여 수분을 제거할 수 없는 바, 이는 이의 분해 온도가 약 60℃이고, 또한 수분 제거 과정에 아울러 분자 중에서 CO₂를 제거한다. 하지만 어떻게 낮은 물 함유량의 알카놀아민 카보네이트를 제조할 것인가 하는 것은 당업계의 어려움이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 헥사 플루오르 부텐과 유기 알카놀아민염 혼합물을 포함하는 복합 발포제, 및 이가 발포 재료 예를 들면 폴리 우레탄 발포 또는 PVC 발포 재료 또는 폴리 스티렌 발포 등 재료 중에서의 응용에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이산화탄소와 유기 아민을 결합 사용하는 폴리 우레탄 발포 방법에 관한 것으로서, 해당 방법은 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소 및/또는 초임계 이산화탄소를 발포제로 하며, 폴리 우레탄 발포 재료 분야에 속한다. 본 발명은 또한 낮은 물 함유량의 탄산 알카놀아민염을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로 순환으로 낮은 물 함유량의 탄산 알카놀아민염을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 종래 기술에 존재하는 단점을 극복하기 위해, 본 발명의 발명 목적은 폴리 우레탄 발포 재료에 사용되는 복합 발포제를 제공하는 것이다.

[0012] 본 출원의 발명자는 의외로 헥사 플루오르 부텐과 유기 알코올 아민염 혼합물(MAA)을 결합시켜 폴리 우레탄 발포제로 할 때, 취득한 폴리 우레탄 발포 재료는 더욱 훌륭한 상온 하의 단열 성능을 가질 뿐 아니라, 또한 양호한 저온 또는 초저온 하의 변형 저항 성능과 단열 성능을 가지는 것을 발견하였다. 이는 폴리 우레탄 재료의 극저온 분야의 응용에 아주 중대한 의미를 갖는다.

[0013] 본 발명의 제1 실시 방안에 의하면, 복합 발포제(즉 헥사 플루오르 부텐과 유기 알카놀아민염 혼합물을 포함하는 복합 발포제)를 제공하는 바, 여기에는

[0014] 1) 헥사 플루오르 부텐; 및

[0015] 2) 알카놀아민염 혼합물(MAA, alkanolamine)이 포함되며,

[0016] 해당 알카놀아민염 혼합물(MAA)에는 유기 알카놀아민염 화합물이 포함되고, 해당 유기 알카놀아민염 화합물은 하기 일반식(I)의 유기 아민염 화합물을 구비하며,

[0017] $A^{n-} [B^{m+}]_p$ (I)

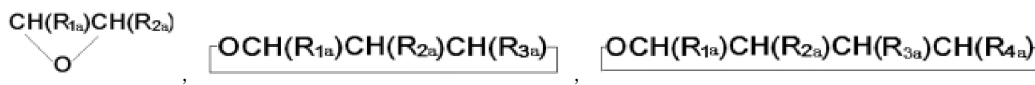
[0018] 식에서 Aⁿ⁻는 CO₂ 도너로서의 -n가 음이온이며, n=1 또는 2이며;

[0019] B^{m+}는 +1가 암모늄 이온, +1가 히드라진 이온(H₃N⁺-NH₂), +2가 히드라진 이온(H₃N⁺-NH₃⁺) 및/또는 m개의 -⁺NR³R⁴H 기 및/또는 -⁺NR³H-기를 갖는 한 종류 또는 여러 종류의 유기 아민(B)의 양이온을 포함하거나 또는 각 B^{m+}는 독립적으로 위의 물질들이며;

[0020] 그 중에서 m=1-5이며; $0 < p \leq \frac{n}{m}$; 및

- [0021] A^{n-} 는 아래의 음이온으로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지 또는 세 가지이며,
- [0022] (b) 탄산 이온: CO_3^{2-} ;
- [0023] (c) 포름산 이온: $HCOO^-$;
- [0024] (d) 탄산수소 이온: $HO-COO^-$;
- [0025] 그 중에서, R^3 또는 R^4 는 H, R, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_1-C_7 지방족 탄화수소기, 수산기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_3-C_7 지환식 탄화수소기 또는, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_6-C_{10} 방향족 탄화수소기에서 독립적으로 선택되며;
- [0026] 전제 조건으로는, 상기 일반식(I)의 화합물이 적어도 하나의(예를 들면 하나 또는 두 개) N과 결합되는 R기(즉 -N-R기)를 구비하고, 또한 알카놀아민염 혼합물(MAA)은 알카놀아민염 혼합물(MAA)의 총 중량에 대해 50-99wt%(나머지는 물과 임의의 불순물)의 모노알카놀아민(예를 들면 모노에탄올아민 및/또는 모노이소프로판올아민)의 염과 디알카놀아민(예를 들면 디에탄올아민, 에탄올이소프로판올아민 및/또는 디이소프로판올아민)의 염을 함유하는 것이며;
- [0027] 그 중에서 해당 R기는 아래의 기로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이며,
- [0028] (1a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})]_q-$;
- [0029] (2a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})CH(R_{3a})]_q-$; 또는,
- [0030] (3a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})CH(R_{3a})CH(R_{4a})]_q-$;
- [0031] 그 중에서 q의 값 또는 평균값은 $q=1-3$ (예를 들면 2)이며; R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} 또는 R_{4a} 는 각각 H, R, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_1-C_7 지방족 탄화수소기, 수산기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_3-C_7 지환식 탄화수소기 또는, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_6-C_{10} 방향족 탄화수소기에서 독립적으로 선택되며;
- [0032] 그 중에서, 알카놀아민염 혼합물(MAA) 중의 물의 함유량은 >0wt% 내지 40wt%이며, 또한 상기 유기 아민 화합물(B)은 2-50개의 탄소 원자를 가진 유기 아민 화합물이며;
- [0033] 그 중에서, 복합 발포제 중의 헥사 플루오르 부텐과 알카놀아민염 혼합물(MAA)의 중량비는 0.1-10:1이다.
- [0034] 바람직하게는, A^{n-} 는(b) 탄산 이온: CO_3^{2-} 이며; 또는 A^{n-} 는(b) 탄산 이온: CO_3^{2-} 과(c) 포름산 이온: $HCOO^-$ 및/또는 (d) 탄산수소 이온: $HO-COO^-$ 간의 결합물 또는 혼합물이다.
- [0035] 그 중에서, 상기 복합 발포제에서, (1a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})]_q-$ 는 $H(OCH_2CH_2)_q-$, $H(OCH_2CH(CH_3))_q-$, $H(OCH(CH_3)CH_2)_q-$, $H(OCH_2CH(C_6H_5))_q-$, $H(OCH(C_6H_5)CH_2)_q-$, $H(OCH_2CH(CH_2Cl))_q-$, $H(OCH(CH_2Cl)CH_2)_q-$ 또는 $H(OCH_2CH(CBr_3))_q-$ 이다.
- [0036] 그 중에서, 복합 발포제 중의 헥사 플루오르 부텐과 알카놀아민염 혼합물(MAA)의 중량비는 0.2-5:1이고, 더욱 바람직하게는 0.3-4:1이며, 더욱 바람직하게는 0.4-3:1이고, 더욱 바람직하게는 0.5-2:1이며, 더욱 바람직하게는 0.7-1.3:1이다.
- [0037] 바람직하게는, 알코올 아민염 혼합물(MAA) 중의 물의 함유량은 5-35wt%이고, 10-30wt%가 바람직하며, 15-25wt%가 더욱 바람직하다.
- [0038] 바람직하게는, 해당 알카놀아민염 혼합물(MAA)은 60-98wt%, 바람직하게는 70-97wt%, 더욱 바람직하게는 80-96wt%의 모노알카놀아민(예를 들면 모노에탄올아민 및/또는 모노이소프로판올아민)의 염과 디알카놀아민(예를 들면 디에탄올아민, 에탄올이소프로판올아민 및/또는 디이소프로판올아민)의 염을 함유한다.
- [0039] 본 출원에서, 해당 모노알카놀아민염은 예를 들면 암모늄 에탄올아민 카보네이트, 비스(에탄올아민) 카보네이트

이다. 본 출원에서, 해당 디알카놀아민염은 예를 들면 암모늄(디에탄올아민) 카보네이트, (에탄올아민)(디에탄올아민) 카보네이트 또는 비스(디에탄올아민) 카보네이트이다.

- [0040] 바람직하게는, 알카놀아민염 혼합물(MAA)의 pH는 7.5-10이고, 바람직하게는 7.8-9.5이며, 더욱 바람직하게는 8-9.0이다.
- [0041] 바람직하게는, 알카놀아민염 혼합물(MAA)에서, 일반식(I) 화합물(즉 해당 유기 알카놀아민염 화합물)과 물의 총 함유량은 알카놀아민염 혼합물(MAA) 총 중량에 대해 70-100%이고, 바람직하게는 80-99.5%이며, 더욱 바람직하게는 85-99.0%이다.
- [0042] 바람직하게는, 상기 유기 알카놀아민염 화합물은 모노알카놀아민(예를 들면 모노에탄올아민 및/또는 모노이소프로판올아민) 및/또는 디알카놀아민(예를 들면 디에탄올아민, 에탄올이소프로판올아민 및/또는 디이소프로판올아민)과 음이온이 형성한 염이고, 그 중에서 해당 음이온은 하기 음이온로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지 또는 세 가지이며,
- [0043] (b) 탄산 이온: CO_3^{2-} ;
- [0044] (c) 포름산 이온: HCOO^- ;
- [0045] (d) 탄산수소 이온: HO-COO^- 이다.
- [0046] 여기에서, 모노알카놀아민 및/또는 디알카놀아민은 모노알카놀아민, 디알카놀아민, 또는 모노알카놀아민과 디알카놀아민의 혼합물이다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 알카놀아민염 혼합물(MAA)은 제1 원료와 제2 원료를 통하여 물이 존재하는 조건 하에서(바람직하게는, 물의 사용량은 제1 원료의 중량을 기반으로 계산한 70-250wt%이고, 바람직하게는 85-200wt%이며, 더욱 바람직하게는 100-170wt%이고, 더욱 바람직하게는 110-160wt%이며), 임의의 촉매제가 존재하는 조건 하에서, 반응을 진행하여 취득한 것으로서, 그 중에서 제1 원료는 하기 화합물로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지(예를 들면 두 가지 또는 세 가지)이며,
- [0048] $\text{H}_2\text{N-COONH}_4$,
- [0049] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 탄산 히드라진, 탄산 암모늄 히드라진, 또는 탄산 유기 아민류 화합물(M) 염,
- [0050] HCOONH_4 , 포름산 히드라진, 또는 포름산 유기 아민류 화합물(M) 염,
- [0051] HO-COONH_4 , 탄산수소 히드라진, 또는 유기 아민류 화합물(M)의 탄산수 소염;
- [0052] 제2 원료는 하기 에폭시드로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지(예를 들면 두 가지 또는 세 가지)이며,
- [0053]  또는 스티렌 산화물이며; 그 중에서 R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} 또는 R_{4a} 는 각각 H, R, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 $\text{C}_1\text{-C}_7$ 지방족 탄화수소기, 수산기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 $\text{C}_3\text{-C}_7$ 지환식 탄화수소기 또는, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 방향족 탄화수소기에서 독립적으로 선택되며;
- [0054] 그 중에서 상기 유기 아민류 화합물(M)은 하기 유기 아민류 화합물로부터 선택된 것이며,
- [0055] $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 히드로 카르빌 아민류;
- [0056] 디($\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 히드로카르빌) 아민류;
- [0057] $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ 알킬렌디아민류;
- [0058] $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ 폴리알킬렌 폴리 아민류;

- [0059] 세 개의 제1급아민기를 갖는 C_3-C_{18} 유기 트리 아민류 또는 네 개의 제1급아민기를 갖는 C_5-C_{18} 유기 테트라민류; 또는
- [0060] C_2-C_{10} 알코올 아민류이다.
- [0061] 본 출원에서, 바람직하게는, 유기 아민 화합물(B)는 N-R기를 갖는 유기 아민류 화합물이고, 또한 유기 아민 화합물(B)는 N-R기를 갖는 유기 아민류 화합물은 암모니아 또는 상기 유기 아민 화합물(M)의 적어도 하나의 N 원상에서 상기 하나 또는 다수의 R기로 치환되어 형성된 것으로서, 그 중에서 R의 정의는 위에서의 정의와 같다.
- [0062] 바람직하게는, $q=1-2.5$ 이고, 더욱 바람직하게는 $q=1-2.0$ 이며, q의 평균값에 따라 계산한다.
- [0063] 일반적으로, 유기 아민(B)는 m 내지 m+3 개의 제1급아민, 제2급아민 및/또는 제3급아민이기를 가지고, 임의의 제4급아민기를 갖는다.
- [0064] 바람직하게는, 상기 유기 아민 화합물(B)은 2-20개의 탄소 원자를 가진 유기 아민 화합물이다.
- [0065] 바람직하게는, B^{m+} 는 두 가지 이상의 상기 유기 아민 양이온의 결합 또는 혼합물이다.
- [0066] 바람직하게는, 상기 유기 아민 화합물(B)은 3-12개의 탄소 원자를 가진 유기 아민 화합물이다.
- [0067] 바람직하게는, R^3 또는 R^4 는 독립적으로 H, R, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_1-C_4 지방족 탄화수소기, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 시클로 부틸기 또는 시클로 헥실기, 또는 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 페닐기 또는 메틸 페닐기로부터 선택되며; 또한 R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} 또는 R_{4a} 는 H, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 에틸기, 또는 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 프로필기 또는 이소 프로필기, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 시클로 헥실기, 또는 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 페닐기 또는 메틸 페닐기로부터 각각 독립적으로 선택된다.
- [0068] 바람직하게는, R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} 또는 R_{4a} 는 H, 메틸, 클로로 메틸기, 브로모 메틸기, 에틸기, 시클로 헥실기, 또는 페닐기에서 각각 독립적으로 선택된다.
- [0069] 바람직하게는, 복합 발포제에서, 이의 알칼리금속과 알칼리 토금속의 질량 함유량은 0-200ppm이다.
- [0070] 바람직하게는, 일반식(I)의 화합물은 평균적으로 각 분자가 1.3-5 개의 R기를 함유하는 바, 예를 들면 1.4-4개 (예를 들면 3개) R기, 바람직하게는 1.5-2개 R기이다.
- [0071] 바람직하게는, 상기 에폭시드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 에피 클로로 히드린, 에피 브로모 히드린, 부틸렌 옥사이드, 또는 에폭시 클로로 부탄 또는 스티렌옥사이드 또는 그들 중의 임의의 두 종류 또는 여러 종류의 혼합물이다.
- [0072] 상기 촉매제는 암모니아수다.
- [0073] 본 발명의 제2 실시 방법에 의하면, 또한 폴리 우레탄 발포 조성물을 제공하는 바, 여기에는
- [0074] 0.1-100 중량%, 바람직하게는 1-80중량%, 더욱 바람직하게는 3-60wt%(예를 들면, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 30wt%, 40wt%, 50wt%)의 상기 복합 발포제;
- [0075] 0-50 중량%, 바람직하게는 0-40 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2-30 중량%(예를 들면, 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%, 2.0wt%, 5wt%, 10wt% 또는 20wt%)의 헥사 플루오르 부텐을 제외한 물리 발포제;
- [0076] 0-6 중량%, 바람직하게는 0.5-5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.7-4 중량%의 물; 및
- [0077] 0.0-99.9 중량%, 바람직하게는 20.0-99 중량%, 더욱 바람직하게는 40-97wt%(예를 들면, 90wt%, 85wt%, 80wt%, 70wt%, 60wt%, 50wt%)의 폴리머 폴리올이 포함되며; 그 중에서, 상기 중량 백분율은 폴리 우레탄 발포제 조성물의 총 중량에 대한 것이다.
- [0078] 그리고, 본 발명의 제3 실시 방법에 의하면, 또한 폴리 우레탄 발포 조성물을 제공하는 바, 여기에는
- [0079] 0.1-10 중량%, 바람직하게는 0.3-8 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5-6wt%의 헥사 플루오르 부텐;

- [0080] 0.2-90 중량%, 바람직하게는 1-80 중량%, 더욱 바람직하게는 3-70wt%의 유기 알카놀아민염 화합물;
- [0081] 0-50 중량%, 바람직하게는 0.2-40 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5-30 중량%의 헥사 플루오르 부텐을 제외한 물리 발포제;
- [0082] 0.1-10 중량%, 바람직하게는 0.3-9 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5-8 중량%의 물; 및
- [0083] 0.0-99.6 중량%, 바람직하게는 20.0-98.2 중량%, 더욱 바람직하게는 40-96.5wt%의 폴리머 폴리올이 포함되며; 그 중에서, 상기 중량 백분율은 폴리 우레탄 발포제 조성물의 총 중량에 대한 것이며;
- [0084] 그 중에서, 상기 유기 알카놀아민염은 아래의 일반식(I)을 갖는 유기 아민염 화합물을 구비하며,
- [0085]
$$A^{n-} [B^{m+}]_p \quad (I)$$
- [0086] 식에서 A^{n-} 는 CO_2 도너로서의 $-n$ 가 음이온이며, $n=1$ 또는 2이며;
- [0087] B^{m+} 는 +1가 암모늄 이온, +1가 히드라진 이온($H_3^+N-NH_2$), +2가 히드라진 이온($H_3^+N-NH_3^+$) 및/또는 m 개의 $-^+NR^3R^4H$ 기 및/또는 $-^+NR^3H$ -기를 갖는 한 종류 또는 여러 종류의 유기 아민(B)의 양이온을 포함하거나 또는 각 B^{m+} 는 독립적으로 위의 물질들이며;
- [0088] 그 중에서 $m=1-5$ 이며; $0 < p \leq \frac{n}{m}$; 및
- [0089] A^{n-} 는 아래의 음이온으로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지 또는 세 가지이며,
- [0090] (b) 탄산 이온: CO_3^{2-} ;
- [0091] (c) 포름산 이온: $HCOO^-$;
- [0092] (d) 탄산수소 이온: $HO-COO^-$;
- [0093] 그 중에서, R^3 또는 R^4 는 H, R, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_1-C_7 지방족 탄화수소기, 수산기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_3-C_7 지환식 탄화수소기 또는, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_6-C_{10} 방향족 탄화수소기에서 독립적으로 선택되며;
- [0094] 전체 조건으로는, 상기 일반식(I)의 화합물이 적어도 하나의(예를 들면 하나 또는 두 개) N과 결합되는 R기(즉 $-N-R$ 기)를 구비하는 것이며;
- [0095] 그 중에서 해당 R기는 아래의 기로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이며,
- [0096] (1a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})]_q-$;
- [0097] (2a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})CH(R_{3a})]_q-$; 또는,
- [0098] (3a) $H[OCH(R_{1a})CH(R_{2a})CH(R_{3a})CH(R_{4a})]_q-$;
- [0099] 그 중에서 q 의 값 또는 평균값은 $q=1-3$ (예를 들면 2)이며; R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} 또는 R_{4a} 는 각각 H, R, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_1-C_7 지방족 탄화수소기, 수산기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_3-C_7 지환식 탄화수소기 또는, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 C_6-C_{10} 방향족 탄화수소기에서 독립적으로 선택되며;
- [0100] 그 중에서 상기 유기 아민 화합물(B)은 2-50개의 탄소 원자를 가진 유기 아민 화합물이며;
- [0101] 바람직하게는, 유기 알카놀아민염 화합물은 모노알카놀아민(예를 들면 모노에탄올아민 및/또는 모노이소프로판올아민) 및/또는 디알카놀아민(예를 들면 디에탄올아민, 에탄올이소프로판올아민 및/또는 디이소프로판올아민)과 음이온이 형성한 염이고, 그 중에서 해당 음이온은 하기 음이온으로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지 또는

세 가지이며,

(b) 탄산 이온: CO_3^{2-} ;

(c) 포름산 이온: HCOO^- ;

(d) 탄산수소 이온: HO-COO^- 이다.

바람직하게는, 상기 유기 알카놀아민염 화합물은 상기 유기 알카놀아민염 화합물의 총 중량에 대하여 50-100wt%(60-98wt%, 바람직하게는 70-97wt%, 더욱 바람직하게는 80-94wt%)의 모노알카놀아민(예를 들면 모노에탄올아민 및/또는 모노이소프로판올아민)의 염과 디알카놀아민(예를 들면 디에탄올아민, 에탄올이소프로판올아민 및/또는 디이소프로판올아민)의 염을 함유한다.

바람직하게는, 폴리 우레탄 조성물 중의 헥사 플루오르 부텐와 상기 유기 알카놀아민염 화합물의 중량비는 0.2-5:1이고, 더욱 바람직하게는 0.3-4:1이며, 더욱 바람직하게는 0.4-3:1이고, 더욱 바람직하게는 0.5-2:1이며, 더욱 바람직하게는 0.7-1.3:1이다.

바람직하게는, 상기 폴리 우레탄 발포제 조성물에는 총 0.2-8wt%, 0.4-6wt%, 0.5-5wt%, 바람직하게는 0.7-4wt%, 더욱 바람직하게는 1-3wt%의 물이 포함된다.

바람직하게는, 상기 발포 조성물은 또한, 포말 안정제, 촉매 및 난연제 등을 포함한다. 이러한 보조제는 폴리 우레탄 분야에 자주 사용되는 것이다.

본 출원에서, 프로판올아민에는 3-히드록시프로필아민, 2-히드록시프로필아민(즉 이소프로판올아민) 및/또는 2-아미노프로판올이 포함된다.

바람직하게는 폴리머 폴리올은 폴리 에테르 폴리올, 폴리 에스테르 폴리올, 폴리 에테르-폴리 에스테르 폴리올, 폴리 카보네이트디올, 폴리 카보네이트-폴리 에스테르 폴리올, 폴리 카보네이트-폴리 에테르 폴리올, 폴리 부타디엔 폴리올 또는 폴리실록산 폴리올에서 선택된다. 폴리머 폴리올의 평균 기능적 가치는 일반적으로 2-16이며, 2.5-10 이 바람직하고, 3-8 이 더욱 바람직하다. 바람직하게는, 폴리머 폴리올은 조합 폴리에테르(폴리올)이다.

바람직하게는 상기 물리 발포제는 하기에서 선택되는 한 가지로서, 즉 N- 펜탄, 이소 펜탄, 시클로 펜탄, 비등점이 0-100℃ 인 기타 알칸, HCFC-141b, HFC-245fa, HFC-365mfc, LBA, FEA-1100, 비등점이 0-100℃ 인 기타 클로로 플루오로 카본, 포름산 메틸이다.

본 발명의 제4 실시 방안에 의하면, 또한 폴리 우레탄 포말 재료를 제공하는 바, 위의 폴리 우레탄 조성물 및 폴리 이소시아네이트 단체, 이소시아네이트 말단의 프리폴리머, 또는 폴리 이소시아네이트 단체와 이소시아네이트 말단의 프리폴리머 양자의 혼합물을 혼합한 후 반응시킨 후 형성된다.

본 발명의 일반식(I)의 화합물의 분해 온도는 일반적으로 45-120℃이며, 50-70℃가 바람직하고, 또는 이소시아네이트와 접촉할 때 그 분해 온도는 45-70℃이다.

본 출원에서, 알카놀아민염 혼합물(MAA)과 일반식(I)의 화합물 또는 화합물 혼합물은 호환하여 사용할 수 있다.

그리고, 본 발명의 제5 실시 방안에 의하면, 이산화탄소와 유기 아민을 결합하여 사용하는 폴리 우레탄 발포 방법을 제공하는 바,

종래 기술에 존재하는 결함을 극복하기 위하여, 본 발명은 신형 폴리 우레탄 발포 기술을 제공하는 것을 목적으로 하는 바, 전통적인 액상 CO_2 발포 기술을 개선하고, 또한 전통적인 액상 CO_2 발포 중의 장치 압력이 지나치게 크고, 셀의 분포가 불균일하며 또한 셀의 크기가 불균일한 등 문제를 개선하였다. 왜냐하면, 일 방면으로, CO_2 와 폴리머 폴리올 또는 이소시아네이트 사이의 혼화성이 좋지 않아, CO_2 가 발포용의 개시 원료 중에서 균일하게 분산되기 어렵다. 특히 다른 일 방면으로, CO_2 를 사용하여 발포를 진행하면, 일반적으로 고압 혼합기를 사용하는 바, 혼합 시 압력이 예를 들면 4-7MPa에 달하고, 고압 하에 교반을 통하여 균일한 혼합을 구현할 수 없다.

본 발명은 CO_2 가용화제로서의 또한 촉매제, 가교제 또는 사슬연장제로 가능한 유기 아민류 화합물 또는 그 혼합물, 폴리 우레탄 액상 CO_2 발포 과정 중의 응용 및 이의 발포 재료 예를 들면 폴리 우레탄 냉장고 냉동고 발포체 재료, 폴리 우레탄 간혈판 포말 재료, 폴리 우레탄 연속판 포말체 재료, 폴리 우레탄 스프레이 코팅 포말 재

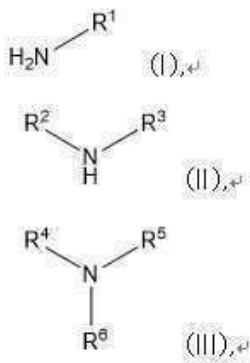
료, 폴리 우레탄 태양 에너지 포말 재료 중의 용도에서의 응용에 관한 것이다.

- [0118] 본 발명에 관련된 발포 기술에서, 폴리 우레탄 조성물 중에 유기 아민(OA, organic amines)을 첨가하여 가용화제로 하기 때문에, 현저하게 CO₂의 발포 조성 원료에서의 용해성을 향상시키고, 기체 CO₂ 발포 기술, 특히 액상 CO₂ 발포 기술을 사용하여 발포를 진행할 때, 비교적 낮은 조작 압력 조건만 사용하여도 발포 조성 원료와 CO₂의 균일한 혼합을 구현할 수 있어, 발포 요구에 도달할 수 있다. 본 출원의 발명자는 의외로 조성 원료 중의 유기 아민이 액상 CO₂ 조건 하에서, 조성 원료에 용해된 대부분 CO₂와 반응하여 유기 아민-CO₂ 부가물을 생성하는 바, 상기 부가물은 승온된 온도에서 분해되어 CO₂ 가스를 생성하기 쉽고, 심지어 비교적 낮은 온도 하에서 발포를 진행할 때, 상기 부가물이 예를 들면 MDI와 TDI에 포함된 NCO기와 같은 이소시아네이트 단체에 의해 활성화되어, CO₂ 가스를 신속하게 방출한다는 것을 발견했다. 그리고, 상기 부가물의 형성으로 인하여, 대부분 CO₂가 충분히 발포 조성 재료(예를 들면, 폴리 에테르 폴리올 또는 폴리 에스테르 폴리올) 중에 용해 시키거나 또는 발포 조성 재료 사이에 양호한 상호 용해도를 갖도록 하기에, 본 발명의 발포 기술 중의 CO₂가 발포 조성물 중에 균일하게 분산될 수 있게 하고, 특히 화이트 재료와 블랙 재료가 혼합 및 발포되기 전 유기 아민이 사전에 균일하게 화이트 재료에 혼합될 때, 고압 하에서 교반할 필요가 없이 CO₂의 화이트 재료 중의 균일한 혼합과 분산을 구현할 수 있기 때문에, 제조된 폴리 우레탄 발포체 중의 셀의 분포도 비교적 균일하며, 셀의 치수는 비교적 균일하다. 그리고, 본 발명의 유기 아민-CO₂ 부가물이 분해되어 CO₂를 방출한 후 생성되는 분해 생성물은 유기 아민 화합물인 바, 이들은 폴리 우레탄 가교제, 사슬연장제와 촉매제로 재료에 사용되기 적합하여, 포말 강도와 치수 안정성 등을 향상시킬 뿐 아니라, 또한 기타 촉매제를 사용을 감소시킨다. 특히 알카놀아민을 유기 아민으로 사용할 때, 제조된 폴리 우레탄 포말 재료는 우수한 초저온 조건 하의 변형 저항 성능과 우수한 단열 성능을 가진다. 따라서, 상기의 몇 방면을 바탕으로 본 발명을 완성했다.
- [0119] 본 출원에서, “CO₂ 가용화제로서의 유기 아민”은 액상 CO₂ 조건 하에서 CO₂와 부가물을 형성하여 CO₂의 조성 재료 중의 용해성을 향상시킬 수 있는 유기 아민을 가리킨다.
- [0120] 본 발명에 의하면, 이산화탄소와 유기 아민을 결합 사용하는 폴리 우레탄 발포 방법을 제공하는 바, 해당 방법에는, 폴리 우레탄 발포 조성물(“화이트 재료”라 칭함)과 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머(“블랙 재료”라 칭함) 두 가지를 단독의 재료 스트림으로 하여 혼합기(바람직하게는 압력 혼합기)로 각각 운송(바람직하게는 연속 운송되)되어 혼합된 후 형성된 혼합물이 발포하게 하고, 그 중에서 두 재료(즉 화이트 재료와 블랙 재료)가 혼합기로 진입하여 혼합을 진행하기 전(또는 두 재료가 운송되어 혼합기로 진입하기 전) 이산화탄소를(예를 들면 압력 하에서(바람직하게는 연속적으로) 폴리 우레탄 발포 조성물(즉 “화이트 재료”)로 첨가하거나 또는 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머(즉 “블랙 재료”)로 첨가하거나 또는 동시에 폴리 우레탄 발포 조성물과 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머에 첨가하며, 그 중에서 이산화탄소는 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소, 아임계(subcritical) 이산화탄소 및/또는 초임계(supercritical) 이산화탄소[즉 여기의 상기 이산화 탄소는 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소, 아임계(subcritical) 이산화탄소 및/또는 초임계(supercritical) 이산화탄소로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지임]인 것이 포함되며;
- [0121] 상기 폴리 우레탄 발포 조성물에는,
- [0122] 60.0-99.0 중량%, 바람직하게는 70.0-96 중량%, 더욱 바람직하게는 80-95wt%(예를 들면 85wt%)의 폴리머 폴리올,
- [0123] 1-40 중량%, 바람직하게는 2-35 중량%, 바람직하게는 3-30 중량%, 더욱 바람직하게는 5-95wt%(예를 들면 7wt%, 12wt% 또는 15wt%)의 유기 아민(OA, organic amines),
- [0124] 0-50 중량%, 바람직하게는 0-40 중량%, 더욱 바람직하게는 0-30 중량%의 이산화탄소를 제외한 물리 발포제,
- [0125] 0-8 중량%, 바람직하게는 0.3-6 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5-5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.7-4 중량%의 물; 및
- [0126] 0-8 중량%, 바람직하게는 0.5-6 중량%, 더욱 바람직하게는 1-5wt%의 암모늄 및/또는 히드라진이 포함되며,
- [0127] 그 중에서, 상기 중량%는 폴리 우레탄 발포 조성물의 총 중량에 대한 것이다.

[0128] 본원에 있어서, "임의의"는 행해지거나 또는 행해지지 않는 것을 나타낸다.

[0129] 여기에서, “두 재료(즉 화이트 재료와 블랙 재료)가 혼합기로 진입하여 혼합을 진행하기 전(또는 두 재료가 운송되어 혼합기로 진입하기 전) 이산화탄소를(예를 들면 압력 하에서(바람직하게는 연속적으로) 폴리 우레탄 발포 조성물(즉 “화이트 재료”)로 첨가하거나 또는 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머(즉 “블랙 재료”)로 첨가하거나 또는 동시에 폴리 우레탄 발포 조성물과 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머에 첨가하며”는, 두 재료(즉 화이트 재료와 블랙 재료)가 혼합기로 진입하여 혼합을 진행하기 전(또는 두 재료가 운송되어 혼합기로 진입하기 전)의 어느 한 위치(예를 들면 두 가지 재료 각자의 수송 파이프라인 중 또는 두 가지 재료 각자의 저장 용기 중)에서, 이산화탄소를(예를 들면 압력 하에서(비연속적으로 또는 연속적으로) 폴리 우레탄 발포 조성물(즉 “화이트 재료”)로 첨가하거나 또는 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머(즉 “블랙 재료”)로 첨가하거나 또는 동시에 폴리 우레탄 발포 조성물과 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머에 첨가하는 것을 가리킨다.

[0130] 그 중에서, 상기 유기 아민(OA)은 제1급아민 화합물(I), 제2급아민 화합물(II), 제3급아민 화합물(III), 히드록실 아민, 폴리알킬렌 폴리아민, 또는 히드록실기로 치환되거나 또는 C₁-C₃ 알킬기로 치환되는 폴리알킬렌 폴리아민으로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이며,



[0131]

[0132] 식에서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 C₁-C₈ 히드록카빌기, C₁-C₈ 히드록시히드록카빌기, C₁-C₄ 히드록시히드록카빌옥시기 C₁-C₄ 히드록카빌기, C₁-C₆ 아미노히드록카빌기 또는 C₁-C₃ 히드록카빌아미노기 C₁-C₄ 히드록카빌기이며; 바람직하게는, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 C₁-C₄ 히드록카빌기, C₁-C₄ 히드록시히드록카빌기, C₁-C₃ 히드록시히드록카빌옥시기 C₁-C₃ 히드록카빌기, C₁-C₄ 아미노히드록카빌기 또는 C₁-C₂ 히드록카빌아미노기 C₁-C₃ 히드록카빌기이며; 더욱 바람직하게는, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 C₁-C₂ 히드록카빌기, C₁-C₃ 히드록시히드록카빌기, C₁-C₃ 히드록시히드록카빌옥시기 C₁-C₃ 히드록카빌기, C₁-C₃ 아미노히드록카빌기 또는 C₁-C₂ 히드록카빌아미노기 C₁-C₂ 히드록카빌기이다.

[0133] 본 출원에서, 히드록카빌기는 바람직하게는 알킬기이다. 히드록카빌옥시기는 바람직하게는 알킬옥시기이다.

[0134] 바람직하게는, 상기 폴리머 폴리올은 폴리 에테르 폴리올, 폴리 에스테르 폴리올, 폴리 에테르-폴리 에스테르 폴리올, 폴리 카보네이트디올, 폴리 카보네이트-폴리 에스테르 폴리올, 폴리 카보네이트-폴리 에테르 폴리올, 폴리 부타디엔 폴리올 또는 폴리실록산 폴리올에서 선택된 것이며; 더욱 바람직하게는, 폴리머 폴리올은 조합 폴리올이다. 폴리머 폴리올(예를 들면 폴리올)의 평균 기능적 값은 일반적으로 2-16이며, 바람직하게는 2.5-10이며, 더욱 바람직하게는 3-8이다.

[0135] 바람직하게는, 상기 폴리알킬렌 폴리아민은 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 디프로필렌트리아민, 트리프로필렌테트라아민 또는 테트라프로필렌펜타아민으로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이다.

[0136] 바람직하게는, 상기의 발포 방법은 초임계 이산화탄소 또는 아임계 이산화탄소를 사용하는 초임계 이산화탄소 발포 방법 또는 아임계 이산화탄소 발포 방법이다.

- [0137] 일반적으로, 상기 물리 발포제는 하기에서 선택되는 한 가지로서, 즉 N-펜탄, 이소펜탄, 시클로펜탄, 비등점이 0-100℃ 인 기타 알칸, HCFC-141b, HFC-245fa, HFC-365mfc, LBA, 헥사플루오르부텐, 비등점이 0-100℃ 인 기타 클로로플루오로카본 또는 포름산 메틸이다.
- [0138] 일반적으로, 압모늄 및/또는 히드라진은 암모니아수 또는 히드라진 수화물의 형식으로 폴리우레탄 발포 조성물에 첨가되고, 또한 형성된 폴리우레탄 발포 조성물이 모두 0.4-8wt%, 0.5-7wt%, 바람직하게는 0.6-6wt%, 더욱 바람직하게는 0.7-5wt%의 물을 포함하도록 하는 바, 중량 백분율은 폴리우레탄 발포 조성물의 총 중량에 대한 것이다.
- [0139] 바람직하게는, 폴리우레탄 발포 조성물은 또한, 포말안정제, 폴리우레탄 촉매제와 난연제를 포함한다.
- [0140] 바람직하게는, 유기 1급아민(I)은 하기로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지로서, 즉
- [0141] 그 중에서 R^1 은 C_1-C_{24} 알킬의 1급아민류인 바, 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 에이코실아민, 테트라데실아민, 미치환 또는 치환(예를 들면, 할로젠 치환)의 아닐린, 미치환 또는 치환(예를 들면, 할로젠 치환) 벤질아민, 시클로헥실아민, 메틸시클로헥실아민, 시클로헥실메틸아민, N-메틸시클로헥실아민 또는 N-메틸 N-메틸벤질아민 등이다.
- [0142] 그 중에서 R^1 은 C_1-C_8 히드록시히드로카빌기의 1급아민류인 바, 예를 들면 에탄올아민, 프로판올아민, 부탄올아민, 클로로에탄올아민, 옥소디에틸아민 등이다.
- [0143] 그 중에서 R^1 은 C_1-C_6 아미노히드로카빌기 1급아민류인 바, 예를 들면 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부틸렌디아민 또는 펜타메틸렌디아민 또는 헥사메틸렌디아민 등이다.
- [0144] 더욱 바람직하게는, 유기 1급아민(I)은 하기로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지로서, 즉
- [0145] 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 에탄올아민, 프로판올아민, 옥소디헥실아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 등이다.
- [0146] 바람직하게는, 유기 2급아민(II)은 하기로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지로서, 즉
- [0147] 그 중에서 R^2, R^3 은 히드로카빌기의 2급아민류로서, 즉 하나의 2급아민기를 갖는 모노아민류인 바, 예를 들어, 디메틸아민, 디에틸아민, 메틸에틸아민, 디프로필아민, 메틸프로필아민, 에틸프로필아민, 디부틸아민, 에틸부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디(데실)아민, 디(테트라데실)아민, 디(헥사데실)아민, 디(옥타데실)아민, 디(에이코시루)아민 또는 디(테트라코시루)아민 등이다.
- [0148] 그 중에서 R^2, R^3 은 C_1-C_8 히드록시히드로카빌기의 아민류인 바, 예를 들면 디에탄올아민, 에탄올프로판올아민, 디프로판올아민, 히드록시에틸히드록시이소프로필아민, 디히드록시이소프로필아민 또는 디히드록시클로로프로필아민 등이다.
- [0149] 그 중에서 R^2 은 C_1-C_8 히드록시카빌기, R^3 은 C_1-C_8 은 히드록시히드로카빌기의 아민류인 바, 예를 들면 N-메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민, N-이소프로필히드록시이소프로필아민 또는 N-에틸히드록시이소프로필아민 등이다.
- [0150] 더욱 바람직하게는, 유기 2급아민(II)은 디에탄올아민, 에탄올프로판올아민, 디프로판올아민 또는 N-메틸에탄올아민이다.
- [0151] 바람직하게는, 3급아민 화합물(III)은 하기로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지로서, 즉
- [0152] 그 중에서 R^4, R^5, R^6 은 각각 독립적으로 C_1-C_8 히드로카빌기(지방족기, 환지방족기, 방향족기) 또는 C_1-C_8 히드록시히드로카빌기 또는 C_1-C_6 아미노히드로카빌기의 아민류(3급아민류)인 바, 예를 들면 트리에틸아민, N,N-디메틸클로로헥실아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디메틸벤질아민, 트리에틸렌디아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민 또는 트리(아미노에틸)아민 등이다.

- [0153] 더욱 바람직하게는, 3급아민 화합물(III)은 트리에탄올아민이다.
- [0154] 발포 과정에서, 이산화탄소와 유기 아민(OA)이 포함된 폴리 우레탄 발포 조성물을 혼합할 때, 이산화탄소와 유기 아민(OA)이 형성하는 탄산아민염의 분해 온도는 일반적으로 50-70℃ 사이이고, 바람직하게는 55-65℃ 사이이다.
- [0155] 바람직하게는, 폴리 우레탄 발포 조성물의 pH는 7.2-10이고, 바람직하게는 7.4-9.5이며, 바람직하게는 7.5-9이고, 더욱 바람직하게는 7.8-8.5이다.
- [0156] 상기 폴리 우레탄 발포 조성물에는 또한 0.1-5 중량%, 바람직하게는 0.3-4.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5-4wt%, 더욱 바람직하게는 0.8-3wt%(예를 들면 1.2wt% 또는 1.8wt% 또는 2.5wt%)의 탄산 유기아민(OA)염, 즉 상기 유기 아민(OA)의 탄산염이 포함된다. 다시 말하면, 상기 폴리 우레탄 발포 조성물에는 사전에 소량의 탄산 유기아민(OA)이 혼입된다. 바람직하게는, 탄산 유기아민(OA)은 탄산 유기알카놀아민염이다.
- [0157] 바람직하게는, 폴리 우레탄 발포 방법에서, 폴리 우레탄 발포 조성물의 한 재료 스트림(즉 발포 조성물 또는 화이트 재료)와 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머의 한 재료 스트림(즉 이소시아네이트 또는 블랙 재료)를 압력 혼합기에서 혼합한다. 바람직하게는, 해당 압력 혼합기는 압력 혼합 구역이 구비되거나 또는 혼합기가 구비된 발포 장치로서, 상기 발포 장치는 예를 들면 폴리 우레탄 고압 발포기 또는 폴리 우레탄 고압 스프레이 코팅기이다.
- [0158] 바람직하게는, 상기 유기 아민(OA)은 알카노아민류로서, 바람직하게는 모노에탄올아민, 모노프로판올아민, 모노이소프로판올아민, 메틸아민, 에틸아민 또는 프로필아민으로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이다.
- [0159] 바람직하게는, 탄산 유기 아민(OA)염은 탄산 (암모늄)(모노에탄올아민)염, 탄산 디(에탄올아민)염, 탄산 (에탄올아민)(프로판올아민)염, 탄산 디(프로판올아민)염, 탄산 디(이소프로판올아민)염, 탄산 디(메틸아민)염, 탄산 디(에틸아민)염, 탄산 디(프로필아민)염, 탄산 (메틸아민)(에틸아민)염, 탄산 (메틸아민)(프로필아민)염, 탄산 (에틸아민)(프로필아민)염으로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이다.
- [0160] 폴리 우레탄 발포 방법에서, 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소, 아임계 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소는 각각 압력 용기에 저장된다. 혼합과 발포 전, 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소, 아임계 이산화탄소 및/또는 초임계 이산화탄소를 일 재료 스트림으로서 폴리 우레탄 발포 조성물(즉 발포 조성물 또는 화이트 재료)로 입력되거나, 또는 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머(즉 이소시아네이트 재료 또는 블랙 재료)로 입력되거나, 또는 동시에 화이트 재료와 블랙 재료로 입력되고, 그 후 이 두 스트림의 재료가 압력 혼합기로 진입하여 혼합을 진행한다. 화이트 재료와 블랙 재료의 재료 스트림은(바람직하게는 압력 하에서) 혼합된 후 입력되어 발포를 진행하여, 폴리 우레탄 발포 재료를 제조한다. 본 발명의 폴리 우레탄 발포 방법은 특히 스프레이 발포와 캐스트 발포에 특히 적합하다.
- [0161] 일반적으로, 압력 혼합기로 운송되기 전, 폴리 우레탄 발포 조성물(화이트 재료)와 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머(블랙 재료)는 각각 단독으로 용기(바람직하게는 압력 용기)에 저장되며; 또한 압력 혼합기로 운송되기 전, 폴리 우레탄 조성물이 이미 균일하게 혼합되어 유기 아민(OA)(바람직하게는 알카놀아민)이 균일하게 폴리 우레탄 발포 조성물에 혼합되도록 한다.
- [0162] 본 출원에서, 폴리이소시아네이트 단체 및/또는 이소시아네이트 말단의 프리폴리머는 폴리이소시아네이트 단체, 이소시아네이트 말단의 프리폴리머, 또는 폴리이소시아네이트 단체와 이소시아네이트 말단의 프리폴리머 양자의 혼합물 또는 결합물을 가리킨다.
- [0163] 바람직하게는, 상기 유기 아민(OA)은 알카노아민류로서, 바람직하게는 모노에탄올아민, 모노프로판올아민, 모노이소프로판올아민, 메틸아민, 에틸아민 또는 프로필아민으로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이다.
- [0164] 바람직하게는, 탄산 유기 아민(OA)염은 탄산 (암모늄)(모노에탄올아민)염, 탄산 디(에탄올아민)염, 탄산 (에탄올아민)(프로판올아민)염, 탄산 디(프로판올아민)염, 탄산 디(이소프로판올아민)염, 탄산 디(메틸아민)염, 탄산 디(에틸아민)염, 탄산 디(프로필아민)염, 탄산 (메틸아민)(에틸아민)염, 탄산 (메틸아민)(프로필아민)염, 탄산 (에틸아민)(프로필아민)염으로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이다.
- [0165] 본 출원에서, 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소, 아임계 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소를 이산화탄소로 약칭하고, 발포제 또는 주 발포제(예를 들면 기타 물리 발포제를 포함할 때)라 불리고, 유기 아민은 보조 발포제라 불린다.

- [0166] 본 출원에서, 아임계(상태) 이산화탄소와 초임계(상태) 이산화탄소에 관한 정의는 JP2011213854A, JP2009256484A, JP2002047325A, JP2002327439A, JP2016188329A와 JP2016188330A를 참조할 수 있다. “아임계(상태) 이산화탄소”(subcritical state carbon dioxide)는 압력이 이산화탄소의 임계 압력과 낮지 않고(즉 같거나 높음) 또한 온도가 임계 온도보다 낮을 때의 액체 이산화탄소를 가리킨다(refers to carbon dioxide in a liquid state in which the pressure is equal to or higher than the critical pressure of carbon dioxide and the temperature is lower than the critical temperature). “초임계(상태) 이산화탄소”는 압력이 이산화탄소의 임계 압력과 낮지 않고 또한 온도가 임계 온도보다 낮지 않을 때의 액체 이산화탄소를 가리킨다(refers to carbon dioxide in which the pressure is not lower than the critical pressure of carbon dioxide and the temperature is not lower than the critical temperature). 이러한 일본 특허는 전문 본 출원에 도입되어 참조로 제공한다.
- [0167] 그리고, 본 발명의 제6 실시 방법에 의하면, 탄산 알카놀아민염을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0168] 본 출원의 발명자는 의외로 탄산 암모늄염 또는 탄산 히드라진염과 에폭시드가 용제 또는 분산 매체로서의 물의 존재 하에 반응하여 취득한 액체 상태의 물을 함유한 알카놀아민염의 일부 또는 전부가 자체로 용제 또는 분산 매체로서 나아가 탄산 암모늄염 또는 탄산 리드라진염과 에폭시드의 반응에 사용되어 액체 상태의 물 함량이 더욱 낮은 알카놀아민염 혼합물을 제조할 수 있음을 발견하였다. 이렇게 유추하여, 최종적으로 물 함유량이 비교적 낮은(예를 들면 5-10wt%)의 알카놀아민염 혼합물을 제조할 수 있다.
- [0169] 본 발명에 의하면, 탄산 알카놀아민염을 제조하는 방법을 제공하는 바, 해당 방법에는,
- [0170] (1) 제1 원료와 제2 원료를 물이 존재하는 조건 하에서, 임의로 촉매제가 존재하는 조건 하에서 반응을 진행하여, 액체 상태의 물의 함유량(W1)이 60wt% 이하(예를 들면 20-60wt%, 예를 들면 25-40wt%)인 알카놀아민염 혼합물(MAA1)을 취득하며; 및
- [0171] (2) (1) 단계에서 취득한 액상 알카놀아민염 혼합물(MAA1)의 일부 또는 전부를 분산 매체 또는 용제로 하여, 그 중에 제1 원료와 제2 원료를 첨가하여 혼합을 진행하고, 임의로 촉매제가 존재하는 조건 하에서, 형성된 반응 혼합물이 반응을 진행하도록 하는 것을 통하여, 액체 상태이고 또한 그 물 함유량(W2)이(1) 단계에서 취득한 생성물의 물 함유량(W1)보다 더욱 낮아진(예를 들면 그 물 함유량 W2가 50wt% 이하, 예를 들면, 그 물 함유량 W2가 10-50wt%, 예를 들면 15-30wt%인) 알카놀아민염 혼합물(MAA2)을 취득하는 것이 포함되며;
- [0172] 그 중에서 제1 원료는 하기 화합물로부터 선택되는 한 종류 또는 여러 종류이며,
- [0173] $\text{H}_2\text{N}-\text{COONH}_4$,
- [0174] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 탄산 히드라진, 탄산 암모늄 히드라진, 또는 탄산 유기 아민류 화합물(M) 염,
- [0175] HCOONH_4 , 포름산 히드라진, 또는 포름산 유기 아민류 화합물(M) 염,
- [0176] $\text{HO}-\text{COONH}_4$, 탄산수소 히드라진, 또는 유기 아민류 화합물(M)의 탄산수 소염;
- [0177] 제2 원료는 하기 화합물로부터 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이며,
- [0178] $\text{CH}(\text{R}_{1a})\text{CH}(\text{R}_{2a})$, $\text{OCH}(\text{R}_{1a})\text{CH}(\text{R}_{2a})\text{CH}(\text{R}_{3a})$, $\text{OCH}(\text{R}_{1a})\text{CH}(\text{R}_{2a})\text{CH}(\text{R}_{3a})\text{CH}(\text{R}_{4a})$ 또는 스티렌 산화물이며; 그 중에서 R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} 또는 R_{4a} 는 각각 H, R, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로겐으로 치환된 임의의 C_1-C_7 지방족 탄화수소기, 수산기 또는 아미노기 또는 할로겐으로 치환된 임의의 C_3-C_7 지환식 탄화수소기 또는, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로겐으로 치환된 임의의 C_6-C_{10} 방향족 탄화수소에서 독립적으로 선택되며;
- [0179] 그 중에서 상기 유기 아민류 화합물(M)은 하기 아민류 화합물로부터 선택된 것이며,
- [0180] C_1-C_{24} 히드로 카르빌 아민류;
- [0181] 디(C_1-C_{16} 히드로카르빌) 아민류;

- [0182] C_2 - C_{14} 알킬렌디아민류;
- [0183] C_4 - C_{16} 폴리알킬렌 폴리 아민류;
- [0185] *세 개의 제1급아민기를 갖는 C_3 - C_{18} 유기 트리 아민류 또는 네 개의 제1급아민기를 갖는 C_5 - C_{18} 유기 테트라민류; 또는
- [0186] C_2 - C_{10} 알코올 아민류이다.
- [0187] 바람직하게는, (1) 단계에서 물의 사용량은 제1 원료의 중량을 기반으로 계산한 60-250wt%, 바람직하게는 80-200wt%, 더욱 바람직하게는 100-170wt%, 더욱 바람직하게는 110-160wt%이다.
- [0188] 바람직하게는, 상기 방법에는 나아가,
- [0189] (3) (2) 단계에서 취득한 액상 알카놀아민염 혼합물(MAA2)의 일부 또는 전부를 분산 매체 또는 용제로 하여, 그 중에 상기 제1 원료와 상기 제2 원료를 첨가하여 혼합을 진행하고, 임의로 촉매제가 존재하는 조건 하에서, 형성된 반응 혼합물이 반응을 진행하도록 하는 것을 통하여, 액체 상태이고 또한 그 물 함유량(W3)이(2) 단계에서 취득한 생성물(MMA2)의 물 함유량(W2)보다 더욱 낮아진(예를 들면 그 물 함유량 W3이 40wt% 이하, 예를 들면, 6-40wt%, 예를 들면 7-20wt%인) 알카놀아민염 혼합물(MAA3)을 취득하는 것이 포함된다.
- [0190] 바람직하게는, 상기 방법에는 나아가,
- [0191] (4) (3) 단계에서 취득한 액상 알카놀아민염 혼합물(MAA3)의 일부 또는 전부를 분산 매체 또는 용제로 하여, 그 중에 상기 제1 원료와 상기 제2 원료를 첨가하여 혼합을 진행하고, 임의로 촉매제가 존재하는 조건 하에서, 형성된 반응 혼합물이 반응을 진행하도록 하는 것을 통하여, 액체 상태이고 또한 그 물 함유량(W4)이(3) 단계에서 취득한 생성물(MMA3)의 물 함유량(W3)보다 더욱 낮아진(예를 들면 그 물 함유량 W4가 30wt% 이하, 예를 들면, 2-30wt%, 더욱 바람직하게는 3-25wt%, 더욱 바람직하게는 3.5-20wt%, 예를 들면 7wt% 또는 12wt%인) 알카놀아민염 혼합물(MAA4)을 취득하는 것이 포함된다.
- [0192] 상기 방법에서, 바람직하게는,
- [0193] R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} 또는 R_{4a} 는 각각 독립적으로 H, 메틸기 또는 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 에틸, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 프로필기 또는 이소프로필기, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 시클로 헥실기, 또는, 히드록실기 또는 아미노기 또는 할로젠으로 치환된 임의의 페닐기 또는 메틸 페닐기에서 선택되며; R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} 또는 R_{4a} 는 각각 독립적으로 H, 메틸, 클로로 메틸기, 브로모 메틸기, 에틸기, 시클로 헥실기, 또는 페닐기에서 선택된다.
- [0194] 상기 방법에서, 바람직하게는,
- [0195] (2) 단계에서 취득한 알카놀아민염 혼합물(MAA2)의 물 함유량(W2)은 (1) 단계에서 취득한 알카놀아민염 혼합물(MAA1)의 물 함유량(W1)의 30-85%(바람직하게는 35-80%, 더욱 바람직하게는 40-75%, 예를 들면 50% 또는 60%)이다.
- [0196] 나아가, (3) 단계에서 취득한 알카놀아민염 혼합물(MAA3)의 물 함유량(W3)은 (2) 단계에서 취득한 알카놀아민염 혼합물(MAA2)의 물 함유량(W2)의 30-85%(바람직하게는 35-80%, 더욱 바람직하게는 40-75%, 예를 들면 50% 또는 60%)이다.
- [0197] 나아가, (4) 단계에서 취득한 알카놀아민염 혼합물(MAA4)의 물 함유량(W4)은 (3) 단계에서 취득한 알카놀아민염 혼합물(MAA3)의 물 함유량(W3)의 30-80%(바람직하게는 35-75%, 더욱 바람직하게는 40-70%, 예를 들면 50% 또는 60%)이다.
- [0198] 상기 방법에서, 바람직하게는, 해당 에폭시드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 에피 클로로 히드린, 에피 브로모 히드린, 부틸렌 옥사이드, 또는 에폭시 클로로 부탄 또는 스티렌옥사이드 또는 그들 중의 임의의 두 종류 또는 여러 종류의 혼합물이다.
- [0199] 상기 방법에서, 바람직하게는, 촉매제는 암모니아수이다.
- [0200] 상기 방법에서, (1) 단계와 (2) 단계에 있어서, 또는(1) 단계, (2) 단계와 (3) 단계에 있어서, 또는(1) 단계, (2) 단계, (3) 단계와 (4) 단계에 있어서, 이러한 단계는 독립적으로 동일하거나 다른 곳 또는 동일하거나 다른

작업장에서 진행될 수 있다. 예를 들면, (1) 단계가 한 도시에서 진행되고, (2) 단계가 다른 한 도시에서 진행될 수 있다.

[0201] 본 발명에 의하면, 또한 발포제 혼합물을 제공하는 바, 여기에는 상기 알카놀아민염 혼합물과 물리 발포제가 포함된다. 그 중에서, 해당 알카놀아민염 혼합물은 알카놀아민염 혼합물(MAA1), (MAA2), (MAA3) 또는(MAA4)에서 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이고, 바람직하게는, 해당 알카놀아민염 혼합물은 알카놀아민염 혼합물(MAA2), (MAA3) 또는(MAA4)에서 선택되는 한 가지 또는 여러 가지이다. 상기 물리 발포제는 하기에서 선택되는 한 가지로서, 즉 N-펜탄, 이소 펜탄, 시클로 펜탄, 비등점이 0-100℃ 인 기타 알칸, HCFC-141b, HFC-245fa, HFC-365mfc, LBA, FEA-1100(헥사 플루오르 부텐) 또는 비등점이 0-100℃ 인 기타 클로로 플루오로 카본 또는 포름산 메틸이다.

[0202] 본 출원에서 상세하게 설명되지 않은 내용은 CN107089927A 또는 CN107089910A를 참조할 수 있으며, 이들의 명세서의 내용은 본 출원에 참조로 참조로 도입되었다.

발명의 효과

[0203] A) 본 발명의 제1 내지 제4 실시 방안에서,

[0204] 1. 알카놀아민염 혼합물(MAA)과 헥사 플루오르 부텐을 결합시켜 폴리 우레탄 발포제로 사용하는 것을 통하여, 상기 폴리 우레탄 발포 재료는 상온 하에서 더욱 훌륭한 단열 성능을 가질 뿐 아니라, 또한 양호한 저온 또는 초저온 하의 변형 저항 성능과 단열 성능을 가진다. 극저온 분야의 응용에서 아주 중대한 장점을 갖는다.

[0205] 2. 알카놀아민염 혼합물(MAA)과 헥사 플루오르 부텐을 결합시켜 폴리 우레탄 발포제로 사용하는 것을 통하여, 발포 과정에서, 앞 단계에서 헥사 플루오르 부텐이 발포하고, 뒤 단계에서 암물 중의 일반식(I) 화합물이 분해되어 이산화탄소를 방출하여 2차 발포를 진행하여, 발포 과정에 “이중 피크” 형 과정이 나타나고, 두 가지 기체가 효과적으로 발포를 지원하고, 콜랩스를 피하여, 발포 재료 중의 셀 치수가 상대적으로 균일하도록 하고, 또한 일반식(I) 화합물 분해 생성물(알카놀아민)의 가교와 사슬연장을 통하여, 포말 내의 미세구조가 보강되고, 변형 저항 성능이 아주 우수하다.

[0206] 3. 본 발명의 복합 발포제를 발포제로 하여 제조된 폴리 우레탄 포말 재료의 치수 변화율 또는 수축 비율 $\leq 0.3\%$ 내지 $\leq 0.2\%$ 이다(중국 국가 표준 GB/T 8811-2008에 따라 방치 시간을 해당 표준에서 요구 사항을 충족 시간으로 할 수 있음). 또한 예를 들어, $34-42\text{Kg/m}^3$ 발포체의 밀도 하에서 열전도율 $\text{w/m} \cdot \text{k}(10^\circ\text{C})$ 또는 $\text{w/m} \cdot \text{k}(22.5^\circ\text{C})$ 는 0.01830-0.01895 이며, 0.01850-0.01885 인 것이 바람직하다. 하지만 종래 기술의 폴리 우레탄 발포체의 이 밀도 하의 열전도율은 일반적으로 0.01900 이상이고, 더욱이 통상적으로 0.02200 이상이다. 그리고, 이 밀도 범위 내에서, 본 발명의 발포체의 압축 강도는 110-220 Kpa이고, 바람직하게는 150-200 Kpa이다.

[0207] B) 본 발명의 제5 실시 방안에서,

[0208] 1. 사전에 발포 조성물(화이트 재료) 중에 균일하게 유기 아민(OA)을 혼합하는 것을 통하여, 이산화탄소를 사용하여 발포를 진행할 때, 고압 하에서 교반 장치를 사용하여 비교적 긴 시간의 균일한 혼합을 진행할 필요가 없고, 화이트 재료와 블랙 재료를 비교적 높은 압력 하에서 압력 혼합기에 입력되어 혼합할 때 이산화탄소의 화이트 재료 중의 빠르고 균일한 혼합과 분산을 구현할 수 있으며(예를 들면 스프레이 발포 시 혼합 시간이 0.1-10초, 예를 들면 0.2-2초), 또한 화이트 재료 중에서 더욱 많은 이산화탄소를 흡수할 수 있어, 취득한 폴리 우레탄 포말 재료가 균일하게 분포된 셀을 갖도록 하고, 또한 셀의 크기가 아주 균일하며, 또한 셀의 평균 치수가 일반 초임계 발포 기술을 사용하여 취득한 발포 재료의 셀 크기보다 더욱 큰 바, 거의 1.5-4배에 달한다. 특히 화이트 재료 중에 사전에 소량의 탄산 유기 아민염, 특히 탄산 알카놀아민염을 첨가하는 것을 통하여, 상기 장점이 더욱 두드러지고 선명하다. 특히 화이트 재료 중에 사전에 알카놀아민을 혼합할 때 또는 사전에 발포 조성물(화이트 재료)에 균일하게 소량의 탄산 유기 알카놀아민(OA)염을 혼합할 때, 취득한 포말 재료는 극저온 조건 하(예를 들면 160°C)에서 우수한 변형 저항 성능과 우수한 단열 성능을 갖는다. 이산화탄소가 화이트 재료에 충분히 흡수되기 때문에, 발포 조작 중의 압력을 크게 낮춘다.

[0209] 2. 본 발명의 유기 아민(OA)(예를 들면 일반식(I), (II) 또는(III)의 유기 아민 화합물)을 포함하는 발포 조성물은, 일 방면으로 실온 하의 저장이 안정적이고, 다른 일 방면으로 폴리 우레탄 발포 과정에서 발포 반응 시스템이 승온될 때 합리적인 속도로 이산화탄소 가스를 방출하여 발포 재료가 셀의 분포 밀도, 셀의 치수 균일성 같은 이상적인 성능을 가지게 한다.

- [0210] 3. 이산화탄소와 유기 아민이 형성하는 탄산 아민염은 분자 수준에서 균일하게 용해할 수 있거나 또는 폴리 에테르 폴리올 및/또는 폴리 에스테르 폴리올과 같은 폴리머 폴리올에 균일하게 분포되어 발포의 균일 성을 확보하고 국부가 과도하게 발포하는 것을 피할 수 있다.
- [0211] 4. 이산화탄소와 유기 아민이 형성한 탄산 아민염에 있어서, 액상 CO₂ 발포 과정에 CO₂를 방출한 후 생성된 일부 분해 생성물, 즉 1급아민 및/또는 2급아민의 화합물은 여전히 하나의 활성 수소를 함유하고, 이들은 사슬연장제 및/또는 가교제로서 적절하며, 본 발명의 일반식(I), (II), (III) 화합물은 “발포 점”으로도 좋고 또는 “사슬연장 점” 및/또는 “가교 점”으로도 좋고, 셀의 역학 강도 및 기계 강도를 대폭 강화하고, 획득된 폴리 우레탄 발포체는 뛰어난 치수 안정성을 가지며, 폴리 우레탄 발포체 완제품을 몇 달 방치한 후, 1년 후에도 육안으로 수축 현상, 포말의 붕괴 또는 포말 냄새 현상이 거의 관찰되지 않았다. 특히 비교적 높은 온도(예를 들면, 40-70℃, 더욱 40-70℃)에서 비교적 긴 시간, 예를 들어(10 일) 방치한 후 좋은 치수 안정성을 가진다.
- [0212] 5. 본 발명의 유기 아민(예를 들면 일반식(I), (II) 또는(III)의 유기 아민 화합물), 특히 일부 3급아민 화합물을 포함할 때, 이산화탄소와 유기 아민(특히 3급아민 화합물)이 형성하는 탄산 아민염(특히 탄산 3급아민염)이 CO₂를 방출한 후 생성되는 분해 생성물은 촉매제로 사용하여 폴리 우레탄 발포 과정을 촉진시키기에 적합하다.
- [0213] 6. 본 발명의 유기 아민 화합물은 휘발하기 어렵고, 금속 이온(금속 이온은 금속 기반에 대해 부식성을 가짐)을 갖지 않고, 클로로 플루오로 카본발포제의 전부 또는 대부분을 대체하기에, 환경 보호에 중요한 의의가 있으며, 발포 효과도 분명히 종래 기술 중의 기타 발포제를 이용할 때보다 뛰어난 발포 효과가 있다.
- [0214] 7. 유기 아민(OA)(예를 들면 일반식(I), (II) 또는(III)의 유기 아민 화합물)이 HCFC-141b 또는 HFC-365mfc와 같은 클로로 플루오로 카본과 혼합되어 발포제로 사용될 때, 클로로 플루오로 카본 발포제를 단독으로 사용할 때보다 포말 재료의 단열 성능을 현저하게 높일 수 있다. 현재 일반적 발포제 또는 특정 클로로 플루오로 카본 발포제를 바탕으로, 관련된 발포제와의 상호 용해도 또는 혼화성이 비교적 좋은 특정 폴리 에테르 폴리올을 선택하지만, 본 발명의 발포제를 이용하면, 특정 폴리 에테르 폴리올 또는 폴리 에스테르 폴리올을 선택할 필요가 없고, 응용 범위가 넓고, 발포 조성물 중에서 각 종류의 폴리 에스테르 폴리올 및/또는 폴리 에테르 폴리올을 사용할 수 있다. 다른 일 방면으로, 만일 본 발명이 제조하는 폴리 우레탄에 적합한 폴리에테르 등 보조제를 선택하면 더욱 훌륭한 성능을 취득할 수 있다.
- [0215] 8. 유기 아민(예를 들면 일반식(I), (II) 또는(III)의 유기 아민 화합물)을 CO₂ 가용화제로 하여 제조된 폴리 우레탄 포말 재료(이 발포 재료는 수동 교반을 이용하여 실험실 자체 스퀘어 몰드 내에서 제작됨)의 치수 변화율 또는 수축 비율 ≤5%, 바람직하게는 ≤3%, 더욱 바람직하게는 ≤1%, 더욱 바람직하게는 ≤0.5%이다(중국 국가 표준 GB/T 8811-2008에 따르지만, 방치 시간을 5 개월로 함).
- [0216] C) 본 발명의 제6 실시 방안에서,
- [0217] 본 발명은 물 함유량이 비교적 낮은 알카놀아민염 화합물을 제조할 수 있고, 이가 폴리 우레탄 발포 재료의 제조에 사용될 때, 물의 발포 반응에 대한 불리한 영향을 방지한다. 또한 물리 발포제와 결합하여 발포제로 사용하기 적합하다. 상기 물리 발포제는 하기에서 선택되는 한 가지로서, 즉 N- 펜탄, 이소 펜탄, 시클로 펜탄, 비등점이 0-100℃ 인 기타 알칸, HCFC-141b, HFC-245fa, HFC-365mfc, LBA, FEA-1100(헥사 플루오르 부텐) 또는 비등점이 0-100℃ 인 기타 클로로 플루오로 카본 또는 포름산 메틸이다.

도면의 간단한 설명

- [0218] 도1은 실시예2 중의 발포체의 주사 전자 현미경 사진(SEM).
 도2는 실시예1A 중의 발포체의 주사 전자 현미경 사진(SEM).
 도3은 비교예1A 중의 발포체의 주사 전자 현미경 사진(SEM).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0219] 이하, 실시예와 결합하여 본 발명을 진일보 설명한다.
- [0220] 본원에 있어서, 폴리 우레탄 발포체의 제조 또는 발포 조성물에 사용되는 통상적인 폴리 에테르 폴리올 및 폴리 에스테르 폴리올은 폴리 에테르 4110, 450, 400A, MN500, SU380, SA380, 403, SA460, G350; 폴리 에스테르 CF6320, DM2003, YD6004, AKS7004, CF6255에서 선택된다. 통상적인 촉매는 33LV(A-33): 33% 트리 에틸렌디아민

디프로필렌 글리콜 용액, N, N-디메틸 에탄올 아민, N, N-디메틸 벤질 아민, 70% 비스(디메틸 아미노 에틸) 에테르의디프로필렌 글리콜 용액, 70%의 옥탄산 칼륨의디에틸렌 글리콜 용액, 디부틸주석디라우레이트, PT303, PT304, 초산 칼륨, PC-8(N, N-디메틸 시클로 헥실 아민), PC-5, PC-41, 트리 에탄올 아민, JXP-508, JXP-509, TMR-2, TMR-3, TMR-4에서 선택된다. 통상적인 난연제는, TCPP, TCEP, DMMP, 염화 암모늄, 수산화 알루미늄 분말, DM1201, DM1301, 테트라 브로모 프탈산 무수디알콜이다. 통상적인 실란 계면 활성제는, DC8545, AK-158 AK-8805, AK-8812, AK-8809, AK-8818, AK-8860, DC1990, DC5188, DC6070, DC3042, DC3201이다. 비 실란 계면 활성제는, LK-221, LK-443이다.

[0221] 안전 설명: 본 발명에 있어서, 에폭시 화합물의 사용에 따른 모든 경우, 안전을 고려하여, 반응물을 반응기에 추가하기 전과 추가한 후, 불활성 가스(예를 들어, 질소 가스 또는 아르곤 가스) 처리와 보호 하에서 반응시켜 폭발을 방지해야 한다. 또한 에틸렌 옥사이드를 투입하는 경우, 안전을 고려하여, 반응물을 조금씩 반응기에 투입하는 것이 바람직하지만, 프로필렌 옥사이드는 반응기에 한번에 모두 투입되어도 되고, 조금씩 투입되어도 된다. 특별한 설명이 없는 한, 반응기는 일반적으로 냉각 설비가 장착된 압력 반응기이다. 에폭시 화합물은 조금씩 천천히 반응기에 투입되고, 비교적 안전한 에폭시 화합물도 조금씩 천천히 반응기에 투입되어, 반응 속도 등의 반응 조건을 제어하여 안전을 확보해야 된다. 히드라진 수화물도 가연성 폭발성 독성 화합물이기에 관련 요구 사항 및 규정에 따라 사용할 필요가 있다.

[0222] 실시예에 있어서, 중국 국가 표준 GB/T 26689-2011(냉장고, 냉동고 용 경질 폴리 우레탄 발포 플라스틱)에 따라, 발포체의 각 성능을 측정한다. 시료의 치수는 일반적으로 10*10*2.5cm이다.

[0223] 열전도율은 GB/T 10294-2008 또는 GB/T 10295-2008에 따라 이루어진다. 평균 온도는 10℃이며, 핫 플레이트(Hot Plate)와 콜드 플레이트(Cold Plate)의 온도 차이는 15-20℃이다. 겔보기(코어) 밀도는 GB/T 6343-2009에 따라 측정된다. 저온 치수 안정성은 GB/T 8811-2008에 따라 -30℃±2℃에서 측정된다. 압축 강도는 GB/T 8813-2008에 따라 측정된다. 폐쇄 셀 비율(즉, 폐쇄 셀의 부피 백분율)은 GB/T 10799-2008에 따라 측정된다.

[0224] 일반식(I)의 화합물 또는 화합물의 혼합물에서 각종 알코올 아민(예를 들어, 모노 에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리 에탄올 아민, 모노프로판올 아민, 디프로판올 아민 또는 트리 프로판올 아민)의 함유량의 측정 방법에는 가스 크로마토 그래피가 채용될 수 있다. 여기서, 가스 크로마토 그래프는 수소 불꽃 이온화 검출기(FID)를 구비하고, 일반식(I)의 화합물의 중량 농도는 약 10mg/mL로서, 표준 용액이다. 가스 크로마토 그래피 조건: HP-5 모세관 컬럼(30m×0.32mm i.d.×0.25 μm, 5% 페닐 메틸-실록산)이다. 컬럼 온도는 승온 프로그램에 의한 온도이며, 초기 온도는 80℃이고, 3min 유지한 후 25℃/min의 속도로 250℃까지 승온시켜 5min 유지시킨다. 시료의 입구 온도는 250℃이다. 검출기의 온도는 260℃이다. 캐리어 가스는 고 순도의 질소 가스이며, 유속은 1.5mL/min이다. 연소 가스는 수소이고, 유속은 30mL/min이다. 연소 지원 가스는 공기이고, 유속은 300mL/min이다. 보조 가스는 질소 가스이며, 유속은 25mL/min이다. 시료 공급 모드는 분할 공급이며, 분할 비율은3:1이다. 공급량은 1 μL이다.

[0225] 제1 부분: 본 발명에 의한 제1 내지 제4 실시 방안

[0226] A) 아미노산 암모늄염으로부터 일반식(I)의 화합물을 제조

[0227] 실시예A-1

[0228] 1.4 톤의 카르바산 암모늄(분자량 78.07), 1.2 톤의 물을 냉각 재킷이 달린 스테인레스 스틸 고압 반응기(아래의 다른 실시예에서는 반응기로 약칭) 중에 투입 한 후 교반기를 작동시켜 카르바산 암모늄이 용해되도록 하고, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 반응기를 밀폐하고 교반을 시작하여 총 1.90 톤의 프로필렌 옥사이드(분자량이 58.08이고, 비등점이 34℃임)을 투입하며, 프로필렌 옥사이드의 공급 속도를 제어하여 반응기 내의 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 하고, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도를 70℃ 이하로 제어하고, 15시간 반응시켜 반응이 완료된 후, 온도를 천천히 50℃까지 낮추고 진공도를 600 밀리미터 수은주 이하(500mmHg 미만)이 바람직함)로 제어하여 불필요한 물(예를 들면, 20wt% 미만의 물 함유량에 도달)과 미반응의 프로필렌 옥사이드를 서서히 제거한 후 진공을 해제하고 온도가 40℃ 이하까지 내려간 후 반응물을 방출하면 화합물 A-1(즉 알카놀아민염 혼합물(MAA))이 획득된다. 점도는 200 센티푸아즈이며, pH=9이고, 화합물 A-1의 분해 온도는 45-70℃(45℃에서 아주 천천히 분해되기 시작, 피크 분해 온도는 57-62℃)이다. 원자 흡광 분광 광도계(Seiko Instruments, Inc; SAS/727)에서 측정된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 이온의 함유량은 검출 한계보다 낮다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 몰비는 1:0.18이다. 화합물 A-1은 약 74wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 또한, 일부의 물을 함유한다. 또

한 화합물 A-1은 약 55wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민을 함유하는 바(화합물 A-1이 가열되어 이산화탄소를 방출한 후 잔류물에 대하여 분석을 진행함), 가열 분해 전의 화합물 A-1의 총 중량을 기반으로 한다.

[0229] 화합물 A-1은 실온 또는 비교적 안정적인 환경 조건에서 투명 또는 맑은 액체로서 폴리 우레탄 발포제로 적합하고, 그 것과 HFC-245fa, LBA, 펜타 플루오로 부탄의 기본 특성을 비교하면 아래의 표와 같다.

표 1

	화합물A-1	HFC245fa	펜타 플루오로 부탄	LBA
ODP	0	0	0	0
GWP	1	1030.01	793.98	5.00
비등점(℃)	45℃에서 천천히 분해되기 시작	15.3	40.2	19.3

[0231] 위의 표에서 알다시피, 화합물 A-1의 GWP(지구 온난화 지수)는 1이며, 분해 온도가 비교적 높고, HFC-245fa, LBA, 펜타 플루오로 부탄 등과 같은 저 비등점(20℃ 미만)의 물리적 발포제의 GWP가 1을 훨씬 초과하고 비등점이 비교적 낮으며 휘발하기 쉬운 많은 단점을 극복하고, ODP(오존층을 파괴하는 계수)가 0이며, 대기 오존 층을 파괴하지 않고 휘발하기 어렵고, 수송 및 저장이 용이하다. 실시예A-21kg의 카르바산 암모늄, 1.1kg의 물을 반응기에 투입하고 교반 하에서 용해시키며, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 2.1kg 프로필렌 옥사이드를 투명한 석영 유리 반응기에 투입하여 교반하기 시작하며, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도가 50-60℃, 압력이 0.6MPa를 초과하지 않은 조건 하에서 반응 시키며, 반응이 대략 2시간 진행된 후 갑자기 탁한 혼합물, 불투명한 혼합물이 순간적으로 투명 또는 맑은 용액이 되는 이상한 현상이 나타나고, 계속하여 8시간 반응시킨 후 온도를 50℃까지 낮추고 진공도가 600 밀리미터 수은주 이하인 조건에서 불필요한 물 및 미 반응의 프로필렌 옥사이드를 제거하고, 40℃ 이하까지 온도를 낮춘 후 생성물을 방출한다. 반응 시간은 반응이 몰비에 의해 완성될 수 있도록 보장하는 시간이다. 화합물 A-2가 획득된다. 점도는 200 센티푸아즈이며, pH=9.1이고, 분해 온도는 45-70℃의 범위이다. 액체 크로마토 그래피 분석 및 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 A-2는 여러 종류의 알코올 아민을 함유하는 혼합물이다. 물 함유량은 20.5wt%이다.

[0232] 실시예A-3

[0233] 7kg의 탄산 암모늄과 7kg의 카르바산 암모늄, 15kg의 물을 반응기에 투입하고, 교반 하에서 용해시키며, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 다시 조금씩 32kg의 프로필렌 옥사이드를 투입하여 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도가 45-70℃이 되도록 제어하고, 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 제어하며, 10시간 반응시킨 후 50℃까지 온도를 낮추고, 온도가 50℃ 이하, 진공도가 600 밀리미터 수은주 이하가 되도록 제어하여 불필요한 물과 미반응 프로필렌 옥사이드를 제거한 후, 40℃ 이하까지 온도를 낮추고 진공을 해제하여 생성물을 방출하면 화합물 A-3이 획득된다. 점도는 대략 250 센티푸아즈이며, pH=9이고, 분해 온도는 45-70℃의 범위이다.

[0234] 실시예A-4

[0235] 16kg의 카바메이트 모노 에탄올 아민염, 18kg의 물을 반응기에 투입하고 교반 용해시키며 조금씩 13kg의 프로필렌 옥사이드를 반응기에 투입하고, 교반하기 시작하여, 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 제어하고, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도가 70℃까지 승온되면 온도를 제어하여 5 시간 반응시킨 후 온도를 50℃ 이하까지 낮추고 진공도를 600 밀리미터 수은주 이하로 제어하여 불필요한 물과 미반응 프로필렌 옥사이드를 제거하고, 온도를 40℃ 이하까지 낮춘 후 진공을 해제하여 생성물을 방출하면 화합물 A-4가 획득된다. 점도는 280 센티푸아즈이다. pH=9이다. 분해 온도는 45-70℃ 범위이다.

[0236] 실시예A-5

[0237] 21kg의 카바메이트디에틸렌 트리아민염, 15kg의 물을 반응기에 투입하여, 교반하여 용해시키며, 반응기에 질소 가스를 주입하고 교반 하에서 압력이 0.6MPa를 초과하지 않고, 온도가 45-70℃이 되도록 제어하며, 16kg의 프로필렌 옥사이드를 조금씩 반응기에 투입하며, 프로필렌 옥사이드가 모두 투입된 후 온도를 제어하여 5시간 반응시키고, 그 후 50℃까지 온도를 낮추고 진공도가 600 밀리미터 수은주 이하인 감압 하에서 불필요한 미 반응의 프로필렌 옥사이드를 제거하고, 40℃ 이하까지 온도를 낮춘 후 진공을 해제하여 생성물을 방출하면 화합물 A-5가 획득된다. 점도는 대략 350 센티푸아즈이다. pH=9이고, 분해 온도는 45-70℃ 범위이다.

[0238] 실시예A-6

[0239] 1.2kg의 탄산 암모늄과 1.2kg의 카르복산 암모늄, 2.7kg의 물을 반응기에 투입하고, 교반 하에서 용해시키며, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 다시 7.1kg의 스티렌 옥사이드(styrene oxide, 분자량이 120.15)를 투입하여 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도가 45-70℃이 되도록 제어하고, 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 제어하며, 10시간 반응시킨 후 50℃까지 온도를 낮추고, 온도가 50℃ 이하, 진공도가 600 밀리미터 수은주 이하가 되도록 제어하여 불필요한 물을 제거한 후, 40℃ 이하까지 온도를 낮추고 진공을 해제하여 생성물을 방출하면 화합물 A-6이 획득된다. 점도는 대략 460 센티푸아즈이며, pH=9이고, 분해 온도는 45-70℃의 범위이다.

[0240] **B) 탄산 암모늄 또는 탄산 히드라진염으로부터 일반식(I)의 화합물 제조**

[0241] **실시예B-1**

[0242] 16kg의 탄산 암모늄(분자량 96)과 15.5kg의 물을 반응기에 투입하여, 교반하기 시작하며, 탄산 암모늄을 용해시키며, 반응기에 질소 가스를 주입하고 20kg의 프로필렌 옥사이드를 투입하여 교반하기 시작하며, 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 제어하여 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도가 70℃ 이하가 되도록 제어하여 12 시간 반응시키며, 반응이 완료된 후 천천히 50℃까지 온도를 낮추고, 진공도가 600 밀리미터 수은주 이하가 되도록 제어된 조건에서 불필요한 물 및 미 반응의 프로필렌 옥사이드를 제거한 후, 진공을 해제하여 40℃ 이하까지 온도를 낮추고 반응물을 방출하면 화합물 B-1이 획득된다. 점도는 대략 300 센티푸아즈이며, pH=8.9이고, 화합물 B-1의 분해 온도는 45-70℃이다. 액체 크로마토 그래피 분석 및 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 B-1은 여러 종류의 알코올 아민을 함유하는 혼합물이다. 원자 흡광 분광 광도계(Seiko Instruments, Inc; SAS/727)에서 측정된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 이온의 함유량은 검출 한계보다 낮다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 몰비는 1:0.28이다. 화합물 B-1은 약 79wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 화합물 B-1은 약 59wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민을 함유하는 바(화합물 A-1이 가열되어 이산화탄소를 방출한 후 잔류물에 대하여 분석을 진행함), 가열 분해 전의 화합물 B-1의 총 중량을 기반으로 한다.

[0243] **실시예B-2**

[0244] 0.95kg의 탄산 히드라진(50wt% 농도의 탄산 히드라진 수용액 형식으로 사용하고, 해당 수용액의 체적은 1.8L), 0.8kg의 물을 반응기에 투입하여, 교반 하에서 30분 동안 용해시키며, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 1.8kg의 프로필렌 옥사이드를 조금씩 투명한 석영 유리 반응기에 투입하고, 교반하기 시작하며, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도가 50-70℃, 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 제어된 조건 하에서 반응시키며, 반응이 대략 2시간 진행 되었을 때 갑자기 탁한 혼합물, 불투명의 혼합물이 순간적으로 투명 또는 맑은 용액이 되는 이상한 현상이 나타나고, 계속하여 5시간 반응시킨 후 온도를 50℃까지 낮추고, 진공도가 600 밀리미터 수은주 이하인 조건에서 일부의 물 및 미 반응의 프로필렌 옥사이드를 제거하고, 40℃ 이하까지 온도를 낮추고 생성물을 방출한다. 반응 시간은 반응이 몰비에 의해 완성될 수 있도록 보장하는 시간이다. 화합물 B-2가 획득된다. pH=9.1이고, 분해 온도는 45-70℃ 범위이다.

[0245] **실시예B-3**

[0246] 10kg의 탄산 암모늄, 11kg의 물을 투명한 석영 유리 반응기에 투입하고 교반하여 용해시키며, 반응기에 질소 가스를 주입하고 지속적인 교반 하에서 온도가 45-70℃이 되도록 제어하고 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 제어하여, 22kg의 프로필렌 옥사이드를 반응기에 투입하고, 투입된 후에 온도를 제어하여 반응시키며, 반응이 대략 2시간 진행되었을 때 갑자기 탁한 혼합물, 불투명의 혼합물이 순간적으로 투명 또는 맑은 용액이 되는 이상한 현상이 나타나고, 계속하여 8시간 반응시킨 후 온도를 50℃까지 낮추고, 진공도가 600mHg 이하가 되도록 제어하고 감압 하에서 불필요한 물 및 미 반응의 프로필렌 옥사이드를 제거하며, 40℃ 이하까지 온도를 낮추고 진공을 해제하여 생성물을 방출하면 된다. 화합물 B-3가 획득된다. 점도는 대략 340 센티푸아즈이다. pH=9.1이다. 분해 온도는 45-70℃이다.

[0247] **C) 포름산 이온(HCOO-)를 갖는 일반식(I)의 화합물의 제조**

[0248] **실시예C-1**

[0249] 15kg의 포름산 암모늄, 1kg의 메틸 아민 촉매, 10kg의 물, 5kg의 에틸렌 글리콜을 반응기에 투입하여 교반하기 시작하며, 반응기에 질소 가스를 주입하고 압력이 0.5MPa를 초과하지 않도록 제어하고 온도가 120℃ 이하가 되도록 제어하여, 12kg의 에틸렌 옥사이드를 조금씩 반응기에 투입하고 5시간 반응시킨다. 반응이 완료된 후 온도를 낮추고, 그 후 진공도가 600 밀리미터 수은주 이하, 온도가 100℃ 이하가 되도록 제어하고, 감압 하에서 불

필요한 물과 프로필렌 옥사이드를 제거하고, 진공을 해제하고 500℃ 이하까지 온도를 낮춘 후 제품을 방출하면 된다. 화합물 C-1이 획득된다. 점도는 대략 200 센티푸아즈이며, pH=8.5이고, 분해 온도는 100℃를 초과한다.

[0250] 실시예C-2

[0251] 실시예C-1의 중복이며, 12kg의 에틸렌 옥사이드 대신에 15kg의 프로필렌 옥사이드가 사용되고, 프로필렌 옥사이드는 반응기에 조금씩 투입되는 것이 아니라 한꺼번에 투입된다. 화합물 C-2가 획득된다. 점도는 대략 350 센티푸아즈이며, pH=8.6이고, 분해 온도는 100℃를 초과한다.

[0252] D) 탄산수소 이온(HO-COO-)을 갖는 일반식(I)의 화합물의 제조

[0253] 실시예D-1

[0254] 10kg의 중탄산 암모늄(분자량 79.06), 9.0kg의 물과 1kg의 에틸렌을 투명한 석영 유리 반응기에 투입하고, 교반하여 용해시키며(불용해의 중탄산 암모늄의 존재를 허용), 반응기에 질소 가스를 주입하고 반응기를 밀폐시킨 후 지속적인 교반 하에서 온도가 45-65℃가 되도록 제어하고 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 제어하며, 20kg의 프로필렌 옥사이드를 조금씩 반응기에 투입하고, 추가된 후에 온도를 제어하고 10시간 반응시킨 후 50℃까지 온도를 낮추고 진공도가 600mHg 이하가 되도록 제어하고, 감압 하에서 불필요한 물과 프로필렌 옥사이드를 제거하고, 40℃ 이하까지 온도를 낮춘 후 진공을 해제하여 생성물을 방출하면 된다. 화합물 D-1이 획득된다. 점도는 대략 250 센티푸아즈이다. pH=8이고, 분해 온도는 36-42℃이다.

[0255] 발명자는 의외로 이하와 같은 것을 발견했다. 화합물 D-1 및 폴리 에테르 폴리올 및/또는 폴리 에스테르 폴리올을 혼합하면, 예를 들어 발포 조성물("백색 재료")를 조제하면 백색 재료에 용해되는 화합물 D-1의 분해 온도는 45- 65℃까지 상승된다는 것을 발견하였다. 이는 화합물 D-1이 적절한 분해 온도를 갖도록 하기에, 폴리 우레탄 포말에 적합하다.

[0256] 응용 실시예

[0257] 실시예1

[0258] 5중량부의 발포제로 사용되는 상기 실시예A-1에서 제조된 화합물 A-1, 4중량부의 헥사 플루오르 부텐(튜폰트사, 상품명 FEA-1100), 50중량부의 폴리 에테르 폴리올 4110(산동성 빈주시 빈화 그룹(山東省濱州市濱化集團) 제조), 1중량부의 포말 안정제 DC3201(미국 APCI社(Air Products and Chemicals, Inc.) 제조), 12.5중량부의 난연제 TCP(강소 아극 화학공업 유한회사(江蘇雅克化工有限公司) 제조) 및 2중량부의 촉매 A33(33LV, 미국 APCI社 제조)를 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되고, 그 후 95.5부의 이소시아네이트 MDI(PM200, 연태 만화 화학 그룹 주식회사(煙台萬華化學集團株式會社) 제조)를 추가하고, 균일하게 교반한 후 발포시키면 폴리 우레탄 포말 재료가 획득된다.

[0259] 실시예2

[0260] 3중량부의 발포제로 사용되는 상기 실시예B-1에서 제조된 화합물 B-1과 6중량부의 헥사 플루오르 부텐(튜폰트사, 상품명 FEA-1100), 30중량부의 폴리 에테르 폴리올 4110, 20중량부의 폴리 에스테르 폴리올 CF6320(강소 부성 신재료 유한회사(江蘇富盛新材料有限會社) 제조)와 1중량부의 포말 안정제 DC3201, 12.5중량부의 난연제 TCP와 2중량부의 촉매 A33을 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되고, 그 후 95.5부의 이소시아네이트 MDI(PM200)을 추가하고, 균일하게 교반한 후 발포시키면 폴리 우레탄 포말이 획득된다.

[0261] 시료를 취하고, 블레이드로 자른 후 SEM에서 100배 확대하여 셀을 관찰한다. 도1에 도시된 바와 같이, 셀의 직경은 207마이크론이다.

[0262] 실시예3

[0263] 3중량부의 발포제로 사용되는 상기 실시예B-1에서 제조된 화합물 B-1과 2중량부의 발포제로서의 상기 실시예B-2에서 제조된 화합물 B-2와 4중량부의 발포제로서의 헥사 플루오르 부텐(튜폰트사, 상품명 FEA-1100), 30중량부의 폴리 에테르 폴리올 4110, 20중량부의 폴리 에스테르 폴리올 CF6320(강소 부성 신재료 유한회사(江蘇富盛新材料有限會社) 제조)와 1중량부의 포말 안정제 DC3201, 12.5중량부의 난연제 TCP와 2중량부의 촉매 A33을 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되고, 그 후 95.5부의 이소시아네이트 MDI(PM200)을 추가하고, 균일하게 교반한 후 발포시키면 폴리 우레탄 포말이 획득된다.

[0264] 시료를 취하고, 블레이드로 자른 후 SEM에서 100배 확대하여 셀을 관찰한다. 셀의 직경은 209마이크론이다.

[0265] 실시예4

[0266] 3중량부의 발포제로 사용되는 상기 실시예B-2에서 제조된 화합물 B-2과 2중량부의 발포제로서의 상기 실시예C-2에서 제조된 화합물 C-2, 2중량부의 발포제로서의 상기 실시예D-1에서 제조된 화합물 D-1과 2중량부의 발포제로서의 헥사 플루오르 부텐(튜폰트사, 상품명 FEA-1100), 50중량부의 폴리 에테르 폴리올 4110(산둥 빈주시 빈 화그룹(山東濱州市濱化集團) 제조), 1중량부의 포말 안정제 DC3201(미국 APCI社), 12.5중량부의 난연제 TCP(강소 야극 화공 유한회사(江蘇雅克化工有限公司))와 2중량부의 촉매 A33(33LV, 미국 APCI社)을 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되고, 그 후 95.5부의 이소시아네이트 MDI(PM200)을 추가하고, 균일하게 교반한 후 발포시키면 폴리 우레탄 포말 재료가 획득된다.

[0267] 비교예1

[0269] *실시예1을 중복한 것으로서, 단지 9중량부의 헥사 플루오르 부텐만을 발포제로 한다.

[0270] 비교예2

[0271] 실시예2를 중복한 것으로서, 단지 9중량부의 상기 실시예B-1에서 제조된 화합물 B-1을 발포제로 한다.

표 2

[0272] 폴리 우레탄 포말의 성능

실시예 No	발포제	발포체 밀도 Kg/m ³	상온 하의 열전도율 w/m · k (10℃)	압축 강도 Kpa	수축률 %	극저온 하의 열전도율 w/m · k (-160℃)
1	A-1과 헥사 플루오르 부텐	35.23	0.01835	184.2Kpa	<0.2%	0.010
2	B-1과 헥사 플루오르 부텐	35.01	0.01837	175.1 Kpa	<0.2%	0.010
3	B-1, B-2와 헥사 플루오르 부텐	36.77	0.01860	175.1 Kpa	<0.2%	0.0101
4	B-2, C-2, D1와 헥사 플루오르 부텐	36.06	0.01890	175.1 Kpa	<0.3%	0.0102
비교예1	헥사 플루오르 부텐	35.47	0.02010	175.1 Kpa	2.5%	0.012
비교예2	B-1	35.62	0.01950	175.1 Kpa	0.8%	0.011

[0273] 설명: 위의 표 중의 검출 데이터는, 기존의 발포 박스 및 자체(自製) 발포 모델을 이용하여 제조된 포말 시료에 대한 검출 데이터이고, 수제의 프리 발포 시료이다. 여기서, 수축률(치수 변화율)은 중국 국가 표준 GB/T 8811-2008에 따라 측정된 것이다. 표1 중의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 알카놀아민염 혼합물(MAA)과 헥사 플루오르 부텐을 결합시키면, 상온 하의 열전도율을 낮출 수 있는 바, 비교예1과 비교된다. 그리고 포말 재료의 치수 안정성이 현저하게 향상된다.

[0274] 극저온(-160℃) 하의 열전도율에 있어서, 본 발명의 제품의 효과가 특히 두드러지다. 극저온 하의 열전도율 w/m · k(-160℃)에 있어서, TA사의 열전도율 측정기 FOX200 LT(EKO)를 사용하였다. 테스트 표준: ASTM-C518(또는 ISO-8301). 샘플 규격 및 두께: 200mm×200mm, 0~50mm.

[0275] 그리고, 극저온(-160℃) 하에서, 육안 관찰에 의하면, 본 발명의 실시예1 제품의 수축률이 비교적 낮다. GB/T29046에 의하면, 실시예1의 제품의 극저온(-160℃) 하의 치수 안정성은 0.98%이고, 100℃ 하의 치수 안정성은 0.72%이다. 하지만 비교예1의 제품은 변형이 아주 심각한 바, 수축률이 거의 40%에 달했다.

[0276] 제2 부분: 본 발명에 의한 제5 실시 방안

[0277] 실시예에 사용된 폴리 우레탄 고압 발포기에 있어서, 예를 들면 온주시 특정 기전장치 유한회사(溫州市澤程機電設備有限公司)에서 제조한 폴리 우레탄 고압 발포기 또는 하남 금용 폴리우레탄 보온 방부장치 유한회사(河南金龍聚叁焦保溫防腐設備有限公司)에서 제조한 GZ(Y) 시리즈의 폴리 우레탄 고압 발포기를 사용할 수 있다. 실시예에 사용된 폴리 우레탄 고압 스프레이 코팅기에 있어서, 예를 들면 제남 국진기계장치 유한회사(濟南國臻機械設備有限公司)에서 제조한 QD120형, QD220형 또는 QD320형의 폴리 우레탄 고압 스프레이 코팅기 또는 미국 GRACO사에서 제조한 REACTOR H-VR형 폴리 우레탄 고압 스프레이 코팅기를 사용할 수 있다.

[0278] 실시예1A

[0279] 40중량부의 폴리에테르 폴리올 SA460(산동성 빈주시 빈화 그룹(山東省濱州市濱化集團) 제조), 10중량부의 톨루엔디아민 폴리에테르(산동 남성동대 화공유한책임회사(山東藍星東大化工有限責任公司) 제조), 5중량부의 에틸아민(즉 유기 아민), 1중량부의 물, 1중량부의 포말 안정제 DC3201(미국 APCI社 제조), 1중량부의 암모니아수(27% 농도), 12.5중량부의 난연제 TCPP(강소 아극 화학공업 유한회사(江蘇雅克化工有限公司) 제조) 및 2중량부의 촉매 A33(33LV, 미국 APCI社 제조)를 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되는 바, 즉 “화이트 재료” 또는 조합 폴리에테르 폴리올이라 칭한다. 그 “화이트 재료”를 압력 용기에 운송하여 저장한다.

[0280] 80부의 이소시아네이트 MDI(PM200, 연대 만화화학 그룹주식유한회사(煙臺萬華化學集團股肱有限公司))를 폴리이소시아네이트 원료(즉 “블랙 재료”)로 하여 압력 용기에 운송하여 저장한다.

[0281] 화이트 재료가 담긴 압력 용기로 초임계 CO₂를 통과시키고, 3.5 MPa 압력, 온도 30℃, 200 회전 속도 조건 하에서 10분 동안 유지하여, 초임계 유체로 하여금 폴리머 재료 중에서 충분히 침투 및 확산되도록 하여, 폴리머-초임계 유체 균질계를 형성하며, 압력이 지속적으로 낮아지는 것이 관찰되면, 화이트 재료가 이산화탄소에 대하여 양호한 흡수 작용이 있다는 것을 설명한다. 그 후 각각 화이트 재료가 저장된 압력 용기와 블랙 재료가 저장된 압력 용기로부터 화이트 재료와 블랙 재료를 초임계 CO₂ 출력시켜 혼합을 진행하고, 취득한 혼합물을 감압 밸브로 감압시킨 후 출력하여, 캐스팅 및 발포를 진행한다. 폴리 우레탄 포말 재료를 취득한다.

[0282] 실시예2A

[0283] 40중량부의 폴리에테르 폴리올 2010(산동성 빈주시 빈화 그룹(山東省濱州市濱化集團) 제조), 10중량부의 톨루엔디아민 폴리에테르(산동 남성동대 화공유한책임회사(山東藍星東大化工有限責任公司) 제조), 6.5중량부의 모노프로판올아민(즉 유기 아민), 1중량부의 물, 1중량부의 포말 안정제 DC3201(미국 APCI社 제조), 1중량부의 암모니아수(27% 농도), 12.5중량부의 난연제 TCPP(강소 아극 화학공업 유한회사(江蘇雅克化工有限公司) 제조) 및 2중량부의 촉매 A33(33LV, 미국 APCI社 제조)를 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되는 바, 즉 “화이트 재료” 또는 조합 폴리에테르 폴리올이라 칭한다. 그 “화이트 재료”를 압력 용기에 운송하여 저장한다.

[0284] 80부의 이소시아네이트 MDI(PM200, 연대 만화화학 그룹주식유한회사(煙臺萬華化學集團股肱有限公司))를 폴리이소시아네이트 원료(즉 “블랙 재료”)로 하여 압력 용기에 운송하여 저장한다.

[0285] 화이트 재료가 담긴 압력 용기로 초임계 CO₂를 통과시키고, 3.5 MPa 압력, 온도 30℃, 200 회전 속도 조건 하에서 10분 동안 유지하여, 초임계 유체로 하여금 폴리머 재료 중에서 충분히 침투 및 확산되도록 하여, 폴리머-초임계 유체 균질계를 형성하며, 압력이 지속적으로 낮아지는 것이 관찰되면, 화이트 재료가 이산화탄소에 대하여 양호한 흡수 작용이 있다는 것을 설명한다. 그 후 각각 화이트 재료가 저장된 압력 용기와 블랙 재료가 저장된 압력 용기로부터 화이트 재료와 블랙 재료를 초임계 CO₂ 출력시켜 혼합을 진행하고, 취득한 혼합물을 감압 밸브로 감압시킨 후 출력하여, 캐스팅 및 발포를 진행한다. 폴리 우레탄 포말 재료를 취득한다.

[0286] 실시예3A

[0287] 화이트 재료와 블랙 재료로 동시에 초임계 CO₂를 통과시킨다.

[0288] 40중량부의 폴리에테르 폴리올 SA460(산동성 빈주시 빈화 그룹(山東省濱州市濱化集團) 제조), 10중량부의 톨루엔디아민 폴리에테르(산동 남성동대 화공유한책임회사(山東藍星東大化工有限責任公司) 제조), 6중량부의 모노에탄올아민(즉 유기 아민), 1중량부의 물, 1중량부의 포말 안정제 DC3201(미국 APCI社 제조), 0.3중량부의 N,N-디메틸 시클로헥실아민(미국 APCI社), 1.5중량부의 옥탄산 칼륨, 1중량부의 암모니아수(27% 농도), 12중량부의 난연제 TCEP(트리클로로에틸 포스페이트) 및 2중량부의 난연제 DMMP(디메틸 메틸포스포네이트)를 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되는 바, 즉 “화이트 재료” 또는 조합 폴리에테르 폴리올이라 칭한다.

[0289] 80부의 이소시아네이트 MDI(PM200, 연대 만화화학 그룹주식유한회사(煙臺萬華化學集團股肱有限公司))를 폴리이소시아네이트 원료(즉 “블랙 재료”)로 한다.

[0290] 폴리 우레탄 고압 발포기를 발포 장치로 한다.

[0291] 상기 화이트 재료(즉 조합 폴리에테르 폴리올)와 상기 블랙 재료(즉 폴리이소시아네이트)를 각각 가압하여 폴리 우레탄 고압 발포기의 대응되는 저장 용기로 주입하고, 압력을 3.5MPa로 조절한다.

- [0292] 폴리 우레탄 고압 발포기의 히터 스위치를 열고, 가열 온도 30℃ 및 보온 모드를 설정한다.
- [0293] 화이트 재료가 담긴 압력 용기로 초임계 CO₂를 통과시키고, 3.5 MPa 압력, 온도 30℃, 200 회전 속도 조건 하에서 10분 동안 유지하여, 초임계 유체로 하여금 폴리머 재료 중에서 충분히 침투 및 확산되도록 하여, 폴리머-초임계 유체 균질계를 형성하며, 압력이 지속적으로 낮아지는 것이 관찰되면, 화이트 재료가 이산화탄소에 대하여 양호한 흡수 작용이 있다는 것을 설명한다. 아울러, 블랙 재료가 저장된 압력 용기로 초임계 CO₂를 통과시키고, 3.5 MPa 압력, 온도 30℃, 200 회전속도 조건 하에서 10분 동안 유지시킨다. 그 후 두 개의 기어 펌프를 사용하여 각각 화이트 재료(폴리에테르 폴리올)가 저장된 압력 용기와 블랙 재료(이소시아네이트)가 저장된 압력 용기로부터 화이트 재료와 블랙 재료를 스프레이 건 혼합실로 출력시켜 빠른 혼합을 진행하고, 스프레이 건을 열어 스프레이 발포를 진행한다. 폴리 우레탄 포말 재료를 취득한다.
- [0294] **실시예4A**
- [0295] 40중량부의 폴리에테르 폴리올 SU380(산동성 빈주시 빈화 그룹(山東省濱州市濱化集團) 제조), 10중량부의 톨루엔디아민 폴리에테르(산동 남성동대 화공유한책임회사(山東藍星東大化工有限責任公司) 제조), 5중량부의 모노에탄올아민(즉 유기 아민), 2중량부의 탄산 디(에탄올아민)염(즉 유기 아민), 1중량부의 물, 1중량부의 포말 안정제 DC3201(미국 APCI社 제조), 0.3중량부의 N,N-디메틸 시클로헥실아민(미국 APCI社), 1.5중량부의 옥탄산 칼륨, 1중량부의 암모니아수(27% 농도), 12중량부의 난연제 TCEP(트리클로로에틸 포스페이트) 및 2중량부의 난연제 DMMP(디메틸 메틸포스포네이트)를 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되는 바, 즉 “화이트 재료” 또는 조합 폴리에테르 폴리올이라 칭한다.
- [0296] 80부의 이소시아네이트 MDI(PM200, 연대 만화화학 그룹주식유한회사(煙臺萬華化學集團股肱有限公司))를 폴리이소시아네이트 원료(즉 “블랙 재료”)로 한다.
- [0297] 폴리 우레탄 고압 스프레이 코팅기를 발포 장치로 한다.
- [0298] 상기 화이트 재료(즉 조합 폴리에테르 폴리올)와 상기 블랙 재료(즉 폴리이소시아네이트)를 각각 가압하여 폴리 우레탄 고압 발포기의 대응되는 저장 용기로 주입하고, 압력을 3.2MPa로 조절한다.
- [0299] 폴리 우레탄 고압 발포기의 히터 스위치를 열고, 가열 온도 20℃ 및 보온 모드를 설정한다.
- [0300] 화이트 재료가 담긴 압력 용기로 초임계 CO₂를 통과시키고, 3.5 MPa 압력, 온도 30℃, 200 회전 속도 조건 하에서 10분 동안 유지하여, 초임계 유체로 하여금 폴리머 재료 중에서 충분히 침투 및 확산되도록 하여, 폴리머-초임계 유체 균질계를 형성하며, 압력이 지속적으로 낮아지는 것이 관찰되면, 화이트 재료가 이산화탄소에 대하여 양호한 흡수 작용이 있다는 것을 설명한다. 그 후 두 개의 기어 펌프를 사용하여 각각 화이트 재료(폴리에테르 폴리올)가 저장된 압력 용기와 블랙 재료(이소시아네이트)가 저장된 압력 용기로부터 화이트 재료와 블랙 재료를 스프레이 건 혼합실로 출력시켜 빠른 혼합을 진행하고, 스프레이 건을 열어 캐스팅 발포를 진행한다. 폴리 우레탄 포말 재료를 취득한다.
- [0301] **실시예5A**
- [0302] 반복하여 실시예4A를 실시하지만, 단지 2중량부의 탄산 디(에탄올아민)염 대신 1중량부의 탄산 디(에탄올아민)염을 사용하고, 또한 화이트 재료에 진일보로 2중량부의 헥사 플루오르 부텐을 첨가한다.
- [0303] **실시예6A**
- [0304] 반복하여 실시예2A를 실시하는 바, 단지 화이트 재료로 CO₂를 통과시키지 않고, 단지 블랙 재료가 저장된 압력 용기로 초임계 CO₂를 통과시키고, 3.5 MPa 압력, 온도 30℃, 200 회전속도 조건 하에서 10분 동안 유지시킨다. 폴리 우레탄 포말 재료를 취득한다.
- [0305] **비교예 1A**
- [0306] 실시예1A를 중복한 것으로서, 단지 화이트 재료에 에틸아민을 첨가하지 않는다.
- [0307] **비교예 2A**
- [0308] 실시예4A를 중복한 것으로서, 단지 화이트 재료에 유기 아민(즉 모노에탄올아민과 탄산 디(에탄올아민)염)을 첨가하지 않는다.

표 3

	실시예1A	실시예2A	실시예3A	실시예4A	실시예5A	비교예 1A	비교예 2A
발포체 밀도Kg/m ³	37.78	36.54	36.34	36.21	35.62	43.10	41.02
평균 셀 치수(미크론)	202	208	207	208	210	153	155
열전도율w/m·k (10℃)	0.01891	0.01883	0.01875	0.01856	0.01836	0.02011	0.02005
수축률%(25℃, 5개월)	0.78%	<0.2%	<0.2%	<0.2%	<0.2%	2.8%	3.2%
극저온 하의 열전도율w/m·k (-160℃)	0.0110	0.0103	0.0102	0.0102	0.0100	0.0122	0.0121
극저온(-160℃) 하의 수축율%	6%	4%	2.5%	1.2%	1%	40%	38%

여기서, 수축률(치수 변화율)은 중국 국가 표준 GB/T 8811-2008에 따라 측정된 것으로서, 방치 시간은 5 개월이다. 극저온 하의 열전도율 w/m·k(-160℃)에 있어서, TA사의 열전도율 측정기 FOX200 LT(EKO)를 사용하였다. 테스트 표준: ASTM-C518(또는 ISO-8301). 샘플 규격 및 두께: 200mm×200mm, 0~50mm. 도2와 도3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 비교예 1A(도3)에 비하여, 본 발명의 실시예1의 포말(도2)의 셀 크기가 더욱 균일하고, 또한 셀 크기가 더욱 크다. 이는 본 발명에서 이산화탄소의 흡수량이 더욱 크고, 또한 이산화탄소가 화이트 재료 중에서 더욱 균일하게 분포된다는 것을 설명한다.

제3 부분: 본 발명에 의한 제6 실시 방안

알카놀아민염 화합물에서 각종 알코올 아민(예를 들어, 모노 에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리 에탄올 아민, 모노프로판올 아민, 디프로판올 아민 또는 트리 프로판올 아민)의 함유량의 측정 방법에는 가스 크로마토 그래피가 채용될 수 있다. 여기서, 가스 크로마토 그래프는 수소 불꽃 이온화 검출기(FID)를 구비하고, 일반식(I)의 화합물의 중량 농도는 약 10mg/mL로서, 표준 용액이다. 가스 크로마토 그래피 조건: HP-5 모세관 컬럼(30m×0.32mm i.d.×0.25μm, 5% 페닐 메틸-실록산)이다. 컬럼 온도는 승온 프로그램에 의한 온도이며, 초기 온도는 80℃이고, 3min 유지한 후 25℃/min의 속도로 250℃까지 승온시켜 5min 유지시킨다. 시료의 입구 온도는 250℃이다. 검출기의 온도는 260℃이다. 캐리어 가스는 고 순도의 질소 가스이며, 유속은 1.5mL/min이다. 연소 가스는 수소이고, 유속은 30mL/min이다. 연소 지원 가스는 공기이고, 유속은 300mL/min이다. 보조 가스는 질소 가스이며, 유속은 25mL/min이다. 시료 공급 모드는 분할 공급이며, 분할 비율은3:1이다. 공급량은 1μL이다.

제조예 1B

제1 단계:

14kg의 카르바산 암모늄(분자량 78.07), 17kg의 물을 냉각 재킷이 달린 스테인레스 스틸 고압 반응기(아래의 다른 실시예에서는 반응기로 약칭) 중에 투입 한 후 교반기를 작동시켜 카르바산 암모늄이 용해되도록 하고, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 반응기를 밀폐하고 교반을 시작하여 총 19kg의 프로필렌 옥사이드(분자량이 58.08이고, 비등점이 34℃임)을 투입하며, 프로필렌 옥사이드의 공급 속도를 제어하여 반응기 내의 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 하고, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도를 65℃ 이하로 제어하고, 13시간 반응시켜 반응이 완료된 후, 온도를 천천히 45℃까지 낮추고, 그 후 진공을 해제하고 온도가 40℃ 이하까지 내려간 후 반응물을 방출하면 화합물 A1-MAA1(즉 알카놀아민염 혼합물(MAA))이 획득된다. 점도는 320 센티푸아즈이며, pH=9이고, 화합물 A1-MAA1의 분해 온도는 59-61℃이다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 A1-MAA1에서, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 몰비는 1:0.17이다. 화합물 A1-MAA1은 약 67wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 5kg의 화합물 A1-MAA1의 샘플을 66℃ 하에서 5분 동안 가열하여, 이산화탄소를 분해 방출하여 잔류물을 취득한다. 그 후 잔류물에 대하여 소형 실험실 증류탑을 사용하여 정밀 증류를 진행하여 1.65kg의 물을 분리하고, 화합물 A1-MAA1의 물 함유량이 33wt%인 것을 측정한다.

제2 단계:

11kg의 카르바산 암모늄(분자량 78.07), 25kg의 상기 제1 단계의 화합물 A1-MAA1을 냉각 재킷이 달린 스테인레스 스틸 고압 반응기 중에 투입 한 후 교반기를 작동시켜 카르바산 암모늄이 분산 매체로서의 화합물 A1-MAA1에 분산 및 용해되도록 하고, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 반응기를 밀폐하고 교반을 시작하여 총 14kg의 프로필렌 옥사이드(분자량이 58.08이고, 비등점이 34℃임)을 투입하며, 프로필렌 옥사이드의 공급 속도를 제어하여

반응기 내의 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 하고, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도를 65 ℃ 이하로 제어하고, 15시간 반응시켜 반응이 완료된 후, 온도를 천천히 45℃까지 낮추고, 그 후 진공을 해제하고 온도가 40℃ 이하까지 내려간 후 반응물을 방출하면 화합물 A1-MAA2(즉 알카놀아민염 혼합물(MAA))가 획득된다. 점도는 430 센티푸아즈이며, pH=9이고, 화합물 A1-MAA2의 분해 온도는 59-61℃이다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 A1-MAA2에서, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 몰비는 1:0.35이다. 화합물 A1-MAA2는 약 83wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 5kg의 화합물 A1-MAA2의 샘플을 66℃ 하에서 5분 동안 가열하여, 이산화탄소를 분해 방출하여 잔류물을 취득한다. 그 후 잔류물에 대하여 소형 실험실 증류탑을 사용하여 정밀 증류를 진행하여 0.85kg의 물을 분리하고, 화합물 A1-MAA2의 물 함유량이 17wt%인 것을 측정한다.

[0318] 제3 단계:

[0319] 11kg의 카르바산 암모늄(분자량 78.07), 25kg의 상기 제2 단계의 화합물 A1-MAA2를 냉각 재킷이 달린 스테인레스 스틸 고압 반응기 중에 투입 한 후 교반기를 작동시켜 카르바산 암모늄이 분산 매체로서의 화합물 A1-MAA2에 분산 및 용해되도록 하고, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 반응기를 밀폐하고 교반을 시작하여 총 14kg의 프로필렌 옥사이드(분자량이 58.08이고, 비등점이 34℃임)를 투입하며, 프로필렌 옥사이드의 공급 속도를 제어하여 반응기 내의 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 하고, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도를 65 ℃ 이하로 제어하고, 15시간 반응시켜 반응이 완료된 후, 온도를 천천히 45℃까지 낮추고, 그 후 진공을 해제하고 온도가 40℃ 이하까지 내려간 후 반응물을 방출하면 화합물 A1-MAA3(즉 알카놀아민염 혼합물(MAA))이 획득된다. 점도는 730 센티푸아즈이며, pH=9이고, 화합물 A1-MAA3의 분해 온도는 59-61℃이다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 A1-MAA3에서, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 몰비는 1:0.58이다. 화합물 A1-MAA3은 약 91wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 5kg의 화합물 A1-MAA3의 샘플을 66℃ 하에서 5분 동안 가열하여, 이산화탄소를 분해 방출하여 잔류물을 취득한다. 그 후 잔류물에 대하여 소형 실험실 증류탑을 사용하여 정밀 증류를 진행하여 0.425kg의 물을 분리하고, 화합물 A1-MAA3의 물 함유량이 8.5wt%인 것을 측정한다.

[0320] 제4 단계:

[0321] 11kg의 카르바산 암모늄(분자량 78.07), 25kg의 상기 제3 단계의 화합물 A1-MAA3을 냉각 재킷이 달린 스테인레스 스틸 고압 반응기 중에 투입 한 후 교반기를 작동시켜 카르바산 암모늄이 분산 매체로서의 화합물 A1-MAA3에 분산 및 용해되도록 하고, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 반응기를 밀폐하고 교반을 시작하여 총 14kg의 프로필렌 옥사이드(분자량이 58.08이고, 비등점이 34℃임)를 투입하며, 프로필렌 옥사이드의 공급 속도를 제어하여 반응기 내의 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 하고, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도를 65 ℃ 이하로 제어하고, 15시간 반응시켜 반응이 완료된 후, 온도를 천천히 45℃까지 낮추고, 그 후 진공을 해제하고 온도가 40℃ 이하까지 내려간 후 반응물을 방출하면 화합물 A1-MAA4(즉 알카놀아민염 혼합물(MAA))가 획득된다. 점도는 810 센티푸아즈이며, pH=9이고, 화합물 A1-MAA4의 분해 온도는 59-61℃이다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 A1-MAA4에서, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 몰비는 1:0.82이다. 화합물 A1-MAA4는 약 95.7wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 5kg의 화합물 A1-MAA4의 샘플을 66℃ 하에서 5분 동안 가열하여, 이산화탄소를 분해 방출하여 잔류물을 취득한다. 그 후 잔류물에 대하여 소형 실험실 증류탑을 사용하여 정밀 증류를 진행하여 0.215kg의 물을 분리하고, 화합물 A1-MAA4의 물 함유량이 4.3wt%인 것을 측정한다.

[0322] **제조예 2B**

[0323] 제1 단계:

[0324] 16kg의 탄산 암모늄(분자량 96)과 16kg의 물을 반응기에 투입하여, 교반하기 시작하며, 탄산 암모늄을 용해시키며, 반응기에 질소 가스를 주입하고 20kg의 프로필렌 옥사이드를 투입하여 교반하기 시작하며, 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 제어하여 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도가 60℃ 이하가 되도록 제어하여 15시간 반응시키며, 반응이 완료된 후 천천히 40℃까지 온도를 낮춘 후, 진공을 해제하여 반응물을 방출하면 화합물 A2-MAA1(즉 알카놀아민염 혼합물(MAA))이 획득된다. 점도는 290 센티푸아즈이며, pH=9이고, 화합물 A2-MAA1의 분해 온도는 59-61℃이다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 A2-MAA1에서, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 몰비는 1:0.28이다. 화합물 A2-MAA1은 약 73.3wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 5kg의 화합물 A2-MAA1의 샘플을 66℃ 하에서 5분 동안 가열하여, 이산화탄소를 분해 방출하여 잔류물을 취득한다. 그 후 잔류물에 대하여 소형 실험실 증류탑을 사용하여 정밀 증류를 진행하여

1.33kg의 물을 분리하고, 화합물 A1-MAA1의 물 함유량이 26.6wt%인 것을 측정한다.

[0325] 제2 단계:

[0326] 9kg의 탄산 암모늄(분자량 96), 25kg의 상기 제1 단계의 화합물 A2-MAA1을 반응기 중에 투입 한 후 교반기를 작동시켜 탄산 암모늄이 분산 매체로서의 화합물 A2-MAA1에 분산 및 용해되도록 하고, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 반응기를 밀폐하고 교반을 시작하여 총 16kg의 프로필렌 옥사이드(분자량이 58.08이고, 비등점이 34℃ 임)를 투입하며, 프로필렌 옥사이드의 공급 속도를 제어하여 반응기 내의 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 하고, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도를 65℃ 이하로 제어하고, 15시간 반응시켜 반응이 완료된 후, 온도를 천천히 45℃까지 낮추고, 그 후 진공을 해제하고 온도가 40℃ 이하까지 내려간 후 반응물을 방출하면 화합물 A2-MAA2(즉 알카놀아민염 혼합물(MAA))가 획득된다. 점도는 430 센티푸아즈이며, pH=9이고, 화합물 A2-MAA2의 분해 온도는 59-61℃이다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 A2-MAA2에서, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 물비는 1:0.41이다. 화합물 A2-MAA2는 약 83wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 5kg의 화합물 A2-MAA2의 샘플을 66℃ 하에서 5분 동안 가열하여, 이산화탄소를 분해 방출하여 잔류물을 취득한다. 그 후 잔류물에 대하여 소형 실험실 증류탑을 사용하여 정밀 증류를 진행하여 0.666kg의 물을 분리하고, 화합물 A2-MAA2의 물 함유량이 13.3wt%인 것을 측정한다.

[0327] 제3 단계:

[0328] 9kg의 탄산 암모늄(분자량 96), 25kg의 상기 제1 단계의 화합물 A2-MAA2를 반응기 중에 투입 한 후 교반기를 작동시켜 탄산 암모늄이 분산 매체로서의 화합물 A2-MAA2에 분산 및 용해되도록 하고, 반응기에 질소 가스를 주입한 후 반응기를 밀폐하고 교반을 시작하여 총 16kg의 프로필렌 옥사이드(분자량이 58.08이고, 비등점이 34℃ 임)를 투입하며, 프로필렌 옥사이드의 공급 속도를 제어하여 반응기 내의 압력이 0.6MPa를 초과하지 않도록 하고, 지속적인 교반 하에서 천천히 승온시키며, 온도를 65℃ 이하로 제어하고, 15시간 반응시켜 반응이 완료된 후, 온도를 천천히 45℃까지 낮추고, 그 후 진공을 해제하고 온도가 40℃ 이하까지 내려간 후 반응물을 방출하면 화합물 A2-MAA3(즉 알카놀아민염 혼합물(MAA))이 획득된다. 점도는 540 센티푸아즈이며, pH=9이고, 화합물 A2-MAA3의 분해 온도는 59-61℃이다. 가스 크로마토 그래피 분석에 따르면, 화합물 A2-MAA3에서, 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민의 물비는 1:0.52이다. 화합물 A2-MAA3은 약 93.3wt%의 모노프로판올 아민 및 디프로판올 아민 양자의 염을 함유한다. 5kg의 화합물 A2-MAA3의 샘플을 66℃ 하에서 5분 동안 가열하여, 이산화탄소를 분해 방출하여 잔류물을 취득한다. 그 후 잔류물에 대하여 소형 실험실 증류탑을 사용하여 정밀 증류를 진행하여 0.333kg의 물을 분리하고, 화합물 A2-MAA3의 물 함유량이 6.66wt%인 것을 측정한다.

[0329] **응용 실시예**

[0330] **실시예1B**

[0331] 5중량부의 발포제로 사용되는 상기 제조예 1B에서 제조된 화합물 A1-MAA4(물 함유량이 4.3wt%), 4중량부의 헥사플루오르 부텐(튜폰트사, 상품명 FEA-1100), 50중량부의 폴리 에테르 폴리올 4110(산동성 빈주시 빈화 그룹(山東省濱州市濱化集團) 제조), 1중량부의 포말 안정제 DC3201(미국 APCI社(Air Products and Chemicals, Inc.) 제조), 12.5중량부의 난연제 TCP(강소 아극 화학공업 유한회사(江蘇雅克化工有限公司) 제조) 및 2중량부의 촉매 A33(33LV, 미국 APCI社 제조)를 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되고, 그 후 95.5부의 이소시아네이트 MDI(PM200, 연태 만화 화학 그룹 주식회사(煙台萬華化學集團株式會社) 제조)를 추가하고, 균일하게 교반한 후 발포시키면 폴리 우레탄 포말 재료가 획득된다.

[0332] **실시예2B**

[0333] 3중량부의 발포제로 사용되는 상기 제조예 B2에서 제조된 화합물 A2-MAA3(물 함유량이 6.66wt%), 6중량부의 헥사플루오르 부텐(튜폰트사, 상품명 FEA-1100), 30중량부의 폴리 에테르 폴리올 4110, 20중량부의 폴리 에스테르 폴리올 CF6320(강소 부성 신재료 유한회사(江蘇富盛新材料有限會社) 제조)와 1중량부의 포말 안정제 DC3201, 12.5중량부의 난연제 TCP와 2중량부의 촉매 A33을 균일하게 혼합하면 투명한 발포 조성물이 획득되고, 그 후 95.5부의 이소시아네이트 MDI(PM200)을 추가하고, 균일하게 교반한 후 발포시키면 폴리 우레탄 포말이 획득된다.

[0334] **비교예 1B**

[0335] 실시예1B를 중복한 것으로서, 단지 9중량부의 헥사플루오르 부텐만을 발포제로 한다.

표 4

폴리 우레탄 포말의 성능

실시예No	발포제	발포체 밀도 Kg/m ³	상온 하의 열전도율 w/m · k (10℃)	압축 강도 Kpa	수축률 %	극저온 하의 열전도율 w/m · k (-160℃)
1B	A1-MAA4와 헥사 플루오르 부텐	35.67	0.01842	189.7Kpa	<0.2%	0.010
2B	A2-MAA3과 헥사 플루오르 부텐	35.44	0.01835	187.2 Kpa	<0.2%	0.010
비교예 1B	헥사 플루오르 부텐	35.45	0.02010	171.2 Kpa	2.7%	0.012

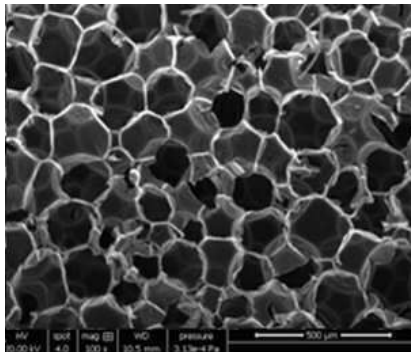
[0337] 설명: 위의 표 중의 검출 데이터는, 기존의 발포 박스 및 자체(自製) 발포 모델을 이용하여 제조된 포말 시료에 대한 검출 데이터이고, 수제의 프리 발포 시료이다. 여기서, 수축률(치수 변화율)은 중국 국가 표준 GB/T 8811-2008에 따라 측정된 것이다. 표1 중의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 낮은 물 함유량의 알카놀아민염 혼합물(MAA)과 헥사 플루오르 부텐을 결합시키면, 압축 강도를 향상시킬 수 있고, 또한 상온 하의 열전도율을 낮출 수 있는 바, 비교예1과 비교된다. 그리고 포말 재료의 치수 안정성이 현저하게 향상된다.

[0338] 극저온(-160℃) 하의 열전도율에 있어서, 본 발명의 제품의 효과가 특히 두드러진다. 극저온 하의 열전도율 w/m · k(-160℃)에 있어서, TA사의 열전도율 측정기 FOX200 LT(EKO)를 사용하였다. 테스트 표준: ASTM-C518(또는 ISO-8301). 샘플 규격 및 두께: 200mm×200mm, 0~50mm.

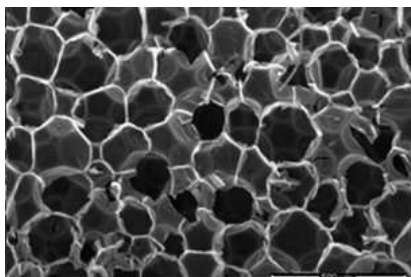
[0339] 그리고, 극저온(-160℃) 하에서, 육안 관찰에 의하면, 본 발명의 실시예1B 제품의 수축률이 비교적 낮다. GB/T29046에 의하면, 실시예1B의 제품의 극저온(-160℃) 하의 치수 안정성은 0.97%이고, 100℃ 하의 치수 안정성은 0.75%이다. 하지만 비교예 1B의 제품은 변형이 아주 심각한 바, 수축률이 거의 45%에 달했다.

도면

도면1



도면2



도면3

