



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0071130
(43) 공개일자 2020년06월18일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 18/76</i> (2006.01) <i>C08G 18/10</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/16</i> (2006.01) <i>C08G 18/40</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/42</i> (2006.01) <i>C08G 18/48</i> (2006.01)
 <i>C09J 175/06</i> (2006.01) <i>C09J 175/08</i> (2006.01)
 <i>C09J 5/08</i> (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 <i>C08G 18/7671</i> (2013.01)
 <i>C08G 18/10</i> (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2020-7015431
 (22) 출원일자(국제) 2018년10월18일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2020년05월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2018/056517
 (87) 국제공개번호 WO 2019/089237
 국제공개일자 2019년05월09일
 (30) 우선권주장
 62/579,405 2017년10월31일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
 라쎄 38
 (72) 발명자
 위시네스키 토드 더블유
 미국 77459 텍사스주 미주리 시티 트리니티 오크
 스 5810
 스진들러 메건 워너
 미국 48192 미시건주 와이언도트 비들 애비뉴
 1609
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김진희, 김태홍</p> |
|---|--|

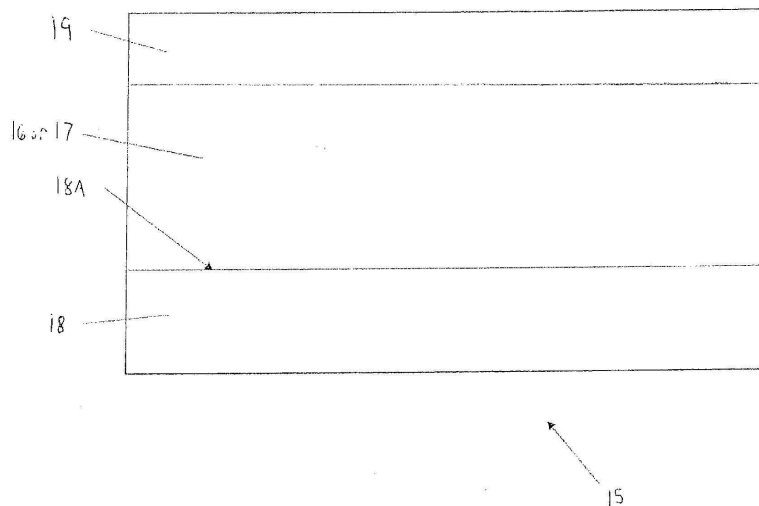
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 분무 도포 동안 유리 단량체성 MDI 이소시아네이트 함량에 노출이 적은 폴리우레탄 조성물

(57) 요약

PEL Method 47에 따라 측정된 바와 같이 분무 도포 영역에서 10억 당 20 부 이하의 단량체성 MDI 함량을 가지며 ASTM D2196에 따라 25°C에서 100 내지 3,000 cP의 점도를 갖는, 임의의 주어진 시간에 분무 도포의 영역에 분무 도포되는 경우, 분무 폴리우레탄 폼 또는 저 상승 접착제(low rise adhesives) 형태의 분무 가능한 폴리우레탄 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/165 (2013.01)

C08G 18/18 (2013.01)

C08G 18/2825 (2013.01)

C08G 18/4018 (2013.01)

C08G 18/4211 (2013.01)

C08G 18/4808 (2013.01)

C08K 5/0066 (2013.01)

C08K 5/02 (2013.01)

C08K 5/03 (2013.01)

(72) 발명자

마워 데이비드 케이

미국 48192 미시건주 와이언도트 비들 애비뉴 1609

헌터 마르쿠스 제이

미국 77054 텍사스주 휴스턴 크로스 포인트 1703

무어 콜린 에이

미국 48173 미시건주 브라운스톤 티더블유퍼 리 로
드 15591

명세서

청구범위

청구항 1

분무 가능한 폼(SPF) 조성물로서:

이소시아네이트 성분으로, 유리 이소시아네이트-작용기를 가지며 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하는 이소시아네이트 성분:

50 내지 100 중량%의, 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI)를 포함하는 이소시아네이트-함유 화합물, 상기 PMDI의 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(단량체성 MDI) 함량은 상기 PMDI의 100 중량부를 기준으로 10 내지 90 중량% 범위이고,

0 내지 50 중량%의, 상기 이소시아네이트 성분의 상기 이소시아네이트기와 반응성인 분자 당 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제1 이소시아네이트-반응성 성분; 및

상기 이소시아네이트 성분의 상기 유리 이소시아네이트-작용기와 반응성인 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제2 이소시아네이트 반응성 성분으로, 상기 이소시아네이트 성분의 유리 이소시아네이트-작용기 대 상기 제2-반응성 이소시아네이트-반응성 성분의 상기 히드록실-작용기의 비율은 0.25:1 내지 3.0:1 범위이고, 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:

20 내지 90 중량%의, 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가(functionality)를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분, 상기 히드록실-작용성 중합체 성분은 상기 히드록실-작용성 중합체 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:

0 내지 40 중량%의 난연제 성분,

1 내지 10 중량%의 실리콘 계면활성제,

0 내지 20 중량%의 디아민,

0.5 내지 15 중량%의 촉매, 및

0 내지 25 중량%의 제1 발포제를 포함하고; 그리고

상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 점도는 ASTM D2196에 따라 25℃에서 100 내지 3,000 cP이며,

상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에서 10억 당 50 부 이하인, 분무 가능한 폼 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물은 제1항에서와 같이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때, 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 10억 당 20 부 이하의 8 시간 기간에 걸친 시간 가중된 평균 중량체성 MDI 함량 수치(TLV-TWA)를 생성하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소시아네이트 성분은 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량의 0 초과 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 점도 감소제를 더 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 성분은 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량의

0 초과 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 제2 발포제를 더 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 제2 발포제는 수소화불화올레핀, 수소화불화탄소, 탄화수소, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군의 적어도 하나를 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 이소시아네이트 성분
에 존재하며 하기로 이루어진 군의 적어도 하나를 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물:

분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르;

분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 방향족 폴리에스테르;

1가 알코올;

분자 당 1 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 제1 반응성 난연제; 및

이들의 임의의 조합.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제1 반응성 난연제는 상기 제1 이소시아네이트-반응성 성분
에 존재하며 하기로 이루어진 군의 적어도 하나를 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물:

방향족 브롬화 화합물;

지방족 브롬화 화합물;

인-함유 난연제; 및

이들의 임의의 조합.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 히드록실-작용성 중합체 성분은, 상기 히드록실-작용성 중합체
성분의 총 중량을 기준으로, 하기를 포함하는 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물:

20 내지 80 중량%의, 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 방향족
폴리에스테르,

0 내지 40 중량%의 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 만니쉬(Mannich) 폴리에테르 폴리올, 및

0 내지 40 중량%의, 상기 만니쉬 폴리에테르 폴리올과 상이하며 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖
는 폴리에테르 폴리올.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 난연제 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분
에 존재하며 상기 난연제 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물:

0 내지 50 중량%의, 분자 당 평균 1 내지 3개의 히드록실기를 갖는 제2 반응성 난연제 성분으로서, 상기 제2 반
응성 난연제 성분은 상기 제1 난연제 성분과 동일하거나 상이하며,

50 내지 100 중량%의 비-반응성 난연제 성분.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 제2 반응성 난연제는 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분
에 존재하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 디아민은 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분에 존재하며 방향족 디아민 또는 지방족 디아민을 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매는 아민 촉매를 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매는 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물:

10 중량% 내지 15 중량% 미만의 아민 촉매, 및

0 초과 내지 5 중량%의 금속 촉매.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 발포제는 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분에 존재하며 수소화불화물레핀, 수소화불화탄소, 탄화수소, 물, 포름산, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군의 적어도 하나를 포함하는, 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물.

청구항 15

분무 가능한 저 상승 접착제(LRA: low rise adhesive) 조성물로서:

이소시아네이트 성분으로, 유리 이소시아네이트-작용기를 가지며 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하는 이소시아네이트 성분:

50 내지 100 중량%의, 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI)를 포함하는 이소시아네이트-함유 화합물, 상기 PMDI의 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(단량체성 MDI) 함량은 상기 PMDI의 100 중량부를 기준으로 10 내지 90 중량% 범위이고,

0 내지 50 중량%의, 상기 이소시아네이트 성분의 상기 이소시아네이트기와 반응성인 분자 당 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제1 이소시아네이트-반응성 성분; 및

상기 이소시아네이트 성분의 상기 유리 이소시아네이트-작용기와 반응성인 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제2 이소시아네이트 반응성 성분으로, 상기 이소시아네이트 성분의 유리 이소시아네이트-작용기 대 상기 제2-반응성 이소시아네이트-반응성 성분의 상기 히드록실-작용기의 비율은 0.75:1 내지 3.0:1 범위이고, 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:

25 내지 90 중량%의, 분자 당 평균 1.5 내지 7개의 히드록실기를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분;

0 내지 5 중량%의, 분자 당 평균 4개의 히드록실기를 갖는 에틸렌 디아민-개시된 폴리에테르 폴리올 가교제;

0 내지 10 중량%의, 분자 당 평균 2 내지 3개의 히드록실기를 가지며 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 글리세린-개시 또는 디프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리올 가교제;

0.5 내지 5 중량%의 실리콘 계면활성제,

25 내지 75 중량%의 1차 아민, 및

0.15 내지 20 중량%의 물을 포함하고,

상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물의 점도는 ASTM D2196에 따라 25℃에서 100 내지 3,000 cP이며,

상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에서 10 억 당 50 부 이하인, 분무 가능한 폼 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물은 제15항에서와 같이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때, 상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 10억 당 20 부 이하의 8 시간 기간에 걸친 시간 가중된 평균 단량체성 MDI 함량 수치(TLV-TWA)를 생성하는, 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 이소시아네이트 조성물은 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량의 0 초과 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 점도 감소제를 더 포함하는, 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 이소시아네이트 성분에 존재하며 하기로 이루어진 군의 적어도 하나를 포함하는, 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물:

분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르;

분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 방향족 폴리에스테르;

1가 알코올;

분자 당 평균 1 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 반응성 난연제; 및

이들의 임의의 조합.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 반응성 난연제는 상기 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 있으며 하기로 이루어진 군의 적어도 하나를 포함하는, 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물:

방향족 브롬화 화합물;

지방족 브롬화 화합물;

인-함유 난연제; 및

이들의 임의의 조합.

청구항 20

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 히드록실-작용성 중합체 성분은 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 에틸렌 옥사이드-중결된 폴리에테르 디올 또는 트리올을 포함하는, 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물.

청구항 21

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 히드록실-작용성 중합체 성분은 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 프로필렌 옥사이드기-함유 폴리에테르 디올 또는 트리올을 포함하는, 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물.

청구항 22

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 히드록실-작용성 중합체 성분은 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 프로필렌 글리콜-개시된 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드기-함유 폴리에테르 디올을 포함하는, 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물.

청구항 23

제15항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1차 아민은 지방족 1차 아민을 포함하는 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물.

청구항 24

제15항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1차 아민은 방향족 1차 아민을 포함하는 분무 가능한 저 상승 점착제 조성물.

청구항 25

건축 응용을 위한 다층 구조물을 형성하는 방법으로서:

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 이소시아네이트 성분 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분을 형성하는 단계;

상기 형성된 이소시아네이트 성분 및 상기 형성된 제2 이소시아네이트-반응성 성분을 폴리우레탄 분무 시스템의 개별 용기로서, 용기의 각각이 도포기 부분에 유체적으로(fluidically) 결합된 용기에 도입하는 단계;

상기 폴리우레탄 분무 시스템의 도포기 부분에서 상기 이소시아네이트 성분 및 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분을 예비혼합하여, 상기 혼합물은 ASTM D2196에 따라 25℃에서 100 내지 3,000 cP의 점도를 갖는 분무 폴리우레탄 폼 조성물을 형성하는 단계;

분무 도포 영역 내에 한정된 제1 기재 물질을 제공하는 단계;

상기 분무 도포 영역 내에 상기 도포기 부분으로부터 상기 제1 기재 물질 상에 상기 분무 폴리우레탄 폼 조성물을 도포하는 단계, 및

상기 제1 기재 물질 반대쪽의 상기 도포된 분무 폴리우레탄 폼 조성물 상에 제2 기재 물질을 도포하여 다중층 구조를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에서 10억 당 50 부 이하인, 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 분무 도포 후 8 시간 기간에 시간 가중된 평균으로 분무 도포의 영역에서 10억 당 20 부 이하인, 방법.

청구항 27

건축 응용을 위한 다층 구조물을 형성하는 방법으로서:

제15항 내지 제24항 중 어느 한 항에 따른 이소시아네이트 성분 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분을 형성하는 단계;

상기 이소시아네이트 성분 및 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분을 폴리우레탄 분무 시스템의 개별 용기로서, 용기의 각각이 도포기 부분에 유체적으로 결합된 용기에 도입하는 단계;

상기 폴리우레탄 분무 시스템의 도포기 부분에서 상기 이소시아네이트 성분 및 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분을 예비혼합하여, 상기 혼합물은 ASTM D2196에 따라 25℃에서 100 내지 3,000 cP의 점도를 갖는 저 상승 점착제 조성물을 형성하는 단계;

분무 도포 영역 내에 한정된 제1 기재 물질을 제공하는 단계;

상기 분무 도포 영역 내에 상기 도포기 부분으로부터 상기 제1 기재 물질 상에 상기 저 상승 점착제 조성물을 도포하는 단계, 및

상기 제1 기재 물질 반대쪽의 상기 도포된 저 상승 점착제 조성물 상에 제2 기재 물질을 도포하여 다중층 구조를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 분무 가능한 저 상승 점착제 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 저 상승 점착제 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에서 10

억 당 50 부 이하인, 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 분무 도포 후 8 시간 기간에 시간 가중된 평균으로 분무 도포의 영역에서 10억 당 20 부 이하인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 일반적으로 분무 폴리우레탄 조성물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 분무 도포 동안 유리 단량체성 MDI 이소시아네이트 함량에 노출이 적은 분무 폴리우레탄 폼 및 저 상승(low rise) 폴리우레탄 접착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄은 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)와 같은 이소시아네이트와 폴리올과 같은 이소시아네이트-반응성 화합물의 반응에 의해 형성된다. 일반적으로, 대략 동일한 부피의 이소시아네이트 및 폴리올의 스트림을 혼합 헤드에서 혼합하여 반응 혼합물을 형성한 다음, 반응 혼합물을 캐비티 또는 몰드 내로 분배하거나 경화를 위해 표면 상에 분배한다. 반응 혼합물에서, 폴리올의 히드록실(OH) 작용기와 이소시아네이트의 이소시아네이트(NCO) 작용기는 반응하여(즉, 경화) 폴리 우레탄을 형성한다. 폴리우레탄 폼, 구체적으로, 수발포(water-blown) 폴리우레탄 폼을 형성하기 위해, 물은 일반적으로 이소시아네이트와의 반응 전에 폴리올에 첨가된다 (또는 반응 동안 제3의 다른 성분으로서 첨가된다). 이소시아네이트, 폴리올 및 물이 혼합되면, 폴리올의 OH 작용기와 이소시아네이트의 NCO 작용기가 반응하여 반응 혼합물을 형성하고, 물은 이소시아네이트의 다른 NCO 작용기(또는 존재하는 다른 이소시아네이트)와 반응하여 반응 혼합물에서 인 시츄(*in situ*)에서 이산화탄소(CO₂) 가스를 발생시키며, 이는 반응 혼합물이 반응하여 폴리우레탄을 형성하는 동안 반응 혼합물이 발포하도록 한다.

[0003] 폴리우레탄 폼 제조 시 증기성 이소시아네이트의 양을 감소시키기 위해 이소시아네이트 대신 예비중합체가 사용되어 왔다. 이는 이소시아네이트가 일반적으로 디올 (또는 트리올)의 OH 작용기에 비해 디이소시아네이트의 NCO 작용기를 과량으로 디이소시아네이트, 예를 들어, 중합체성 MDI(PMDI)와 디올 (또는 트리올)을 반응시킴으로써 용이하게 제조되기 때문이다. 과량의 NCO 작용기는 예비중합체가 다른 폴리올과 예비중합체의 후속 반응 동안과 같이 예비중합체로부터 형성된 폼을 생성하기에 충분한 NCO 작용기를 제공할 수 있도록 하기 위해 사용된다.

[0004] 불행하게도, 이소시아네이트 성분과 이소시아네이트-반응성 성분의 반응이 반응 혼합물의 분무 도포 전, 동안 및 후에 진행되기 때문에, 사용되는 이소시아네이트가 이소시아네이트 예비중합체의 형태로 사용되는 경우에도, 상당량의 유리 NCO 작용기, 및 특히 단량체성 이소시아네이트, 특히 단량체성 MDI에서 유리 NCO 작용기가 반응 혼합물이 도포되는 영역에 존재한다. 이와 같이, 이러한 단량체성 이소시아네이트가 존재할 때 산업 위생 문제가 발생할 수 있다. 일반적으로, 단량체성 이소시아네이트는 중합체성 이소시아네이트에 비해 증가된 휘발성으로 인해 증기성이다. 상술한 바와 같이, 이소시아네이트는 일반적으로 접촉시 및 반복 노출 시 눈, 피부 및 호흡계의 흡입 및 감작시 자극성인 것으로 알려져 있다. 그 결과, 미국 직업안전 위생관리국(OSHA: Occupational Safety and Health Administration)은 이소시아네이트 성분에 대한 허용 가능한 노출 한계(PEL: Permissible Exposure Limit)를 설정했다. 이 한계는 작업 공간에서 어느 때라도 초과해서는 안된다. 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트에 대한 PEL(즉, 단량체성 MDI 함량의 허용 노출 한계)은 주어진 시간에 0.2 mg/m³(약 20 ppm)이다. 또한, 미국 산업 위생 전문가 협회(ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists)는 건강에 악영향을 미치지 않으면서 작업자가 8 시간 기간 동안 일관되게 노출될 수 있는 이소시아네이트 성분의 공기 중 농도(즉, TLV-TWA)에 대한 역치 한계값(TLV: Threshold Limit Value)을 설정하였다. 단량체성 MDI 함량에 대한 ACGIH TLV-TWA(역치 한계 값-시간 가중 평균)는 8 시간 동안 계산되거나 달리 측정될 때 0.051 mg/m³(약 5 ppb)이다. MDI 배출량을 측정하는 데 사용되는 많은 방법은 산업 위생 관행 및 산업 무역 협회의 실무 경험의 결과(예를 들어, IIII, CPI 및 ACC의 이소시아네이트 패널)이다. 통상적으로, 13 mm 필터로 백업된 임핀저(impinger)를 사용한 OSHA Method 47(1984 년 7 월 OSHA Method ORG-47; 1989 년 3 월 개정, 이하 설명의 편의를 위해 "PEL Method 47"이라고 함)의 수정판(modification)을 사용할 수 있으며 후속 분석을 위해 임핀저와 필터 모두에서 에어로졸의 감도와 포집을 향상시킬 수 있다. 최근에, 공기 중의 MDI를 측정하는 새로운 방법은

ISO 17734-1:2013 방법에 따라, 디-n-부틸아민과 함께 건조한 무용매(solvent-free) 샘플러(sampler)를 사용한다. 이 샘플러는 Asset EZ4-NC0 샘플러라고도 한다.

[0005] 통상적으로, 분무 가능한 SPF 조성물 및 LRA 조성물은 확립된 PEL 및 TLV (또는 TLV-TWA) 양쪽 모두를 초과하는 양의 공기 중 이소시아네이트 성분, 구체적으로는 단량체성 MDI 함량을 생성하므로 호흡기, 고가의 엔지니어링 제어 및 기타 보호 장비의 사용이 필요하다.

[0006] 전술한 관점에서, 폴리우레탄 조성물의 분무 도포 시 단량체성 MDI, 구체적으로 건축 산업에서 사용되는 것과 같이 분무 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물 및 저 상승 폴리우레탄 접착제(LRA)에 (PEL 및 TLV-TWA 측면에서) 노출을 감소시켜, 작업장 노출 및 생산 속도 감소를 제공할 기회가 존재한다.

발명의 내용

[0007] 본 개시내용은 PEL Method 47에 따라 분무 도포의 영역에서 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에 분무 도포되는 경우 10억 당 50 부, 10억 당 40 부, 10억 당 30 부, 또는 10억 당 20 부 이하의 중합체성 MDI 함량을 갖는, 분무 폴리우레탄 폼 조성물 또는 저 상승 접착제 조성물 형태의 분무 가능한 폴리우레탄 조성물을 개시한다. 또한, 특정 실시형태에서, 이 분무 가능한 폴리우레탄 조성물은 또한 분무 도포의 동일 영역에서 PEL Method 47에 따라 측정된 바와 같이 8시간의 기간에 걸쳐 시간 가중 평균(TLV-TWA)에서 10억 당 20 부, 10억 당 15 부, 10억 당 10 부, 또는 10억 당 5 부 이하의 중합체성 MDI 함량을 갖는다.

[0008] 일 실시형태에서, 상기 폴리우레탄 조성물은 하기를 포함하는 분무 가능한 폴리우레탄 폼이다:

[0009] 이소시아네이트 성분으로, 유리 이소시아네이트-작용기를 가지며 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하는 이소시아네이트 성분:

[0010] 50 내지 100 중량%의, 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI)를 포함하는 이소시아네이트-함유 화합물, 상기 PMDI의 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(단량체성 MDI) 함량은 상기 PMDI의 100 중량부를 기준으로 10 내지 90 중량% 범위이고,

[0011] 0 내지 50 중량%의, 상기 이소시아네이트 성분의 상기 이소시아네이트기와 반응성인 분자 당 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제1 이소시아네이트-반응성 성분; 및

[0012] 상기 이소시아네이트 성분의 상기 유리 이소시아네이트-작용기와 반응성인 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제2 이소시아네이트 반응성 성분으로, 상기 이소시아네이트 성분의 유리 이소시아네이트-작용기 대 상기 제2-반응성 이소시아네이트-반응성 성분의 상기 히드록실-작용기의 비율은 0.20:1 내지 3.0:1 범위이고, 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:

[0013] 20 내지 90 중량%의, 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가(functionality)를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분, 상기 히드록실-작용성 중합체 성분은 상기 히드록실-작용성 중합체 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:

[0014] 0 내지 40 중량%의 난연제 성분,

[0015] 1 내지 10 중량%의 실리콘 계면활성제,

[0016] 0 내지 20 중량%의 디아민;

[0017] 0.5 내지 15 중량%의 촉매, 및

[0018] 0 내지 25 중량%의 제1 발포제; 및

[0019] 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 점도는 ASTM D2196에 따라 25℃에서 100 내지 3,000 cP이며,

[0020] 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에서 10억 당 50 부 이하이다.

[0021] 다른 실시형태에서, 상기 폴리우레탄 조성물은 하기를 포함하는 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물이다:

[0022] 이소시아네이트 성분으로, 유리 이소시아네이트-작용기를 가지며 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으로

로 하기를 포함하는 이소시아네이트 성분:

- [0023] 50 내지 100 중량%의, 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI)를 포함하는 이소시아네이트-함유 화합물, 상기 PMDI의 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(단량체성 MDI) 함량은 상기 PMDI의 100 중량부를 기준으로 10 내지 90 중량% 범위이고,
- [0024] 0 내지 50 중량%의, 상기 이소시아네이트 성분의 상기 이소시아네이트기와 반응성인 분자 당 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제1 이소시아네이트-반응성 성분; 및
- [0025] 상기 이소시아네이트 성분의 상기 유리 이소시아네이트-작용기와 반응성인 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제2 이소시아네이트 반응성 성분으로, 상기 이소시아네이트 성분의 유리 이소시아네이트-작용기 대 상기 제2-반응성 이소시아네이트-반응성 성분의 상기 히드록실-작용기의 비율은 0.75:1 내지 3.0:1 범위이고, 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:
- [0026] 25 내지 90 중량%의, 분자 당 평균 1.5 내지 7개의 히드록실기를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분,
- [0027] 0 내지 5 중량%의, 분자 당 평균 4개의 히드록실기를 갖는 에틸렌 디아민-개시된 폴리에테르 폴리올 가교제;
- [0028] 0 내지 10 중량%의, 분자 당 평균 2 내지 3개의 히드록실기를 가지며 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 글리세린-개시 또는 디프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리올 가교제;
- [0029] 0.5 내지 5 중량%의 실리콘 계면활성제,
- [0030] 25 내지 75 중량%의 1차 아민, 및
- [0031] 0.15 내지 20 중량%의 물,
- [0032] 상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물의 점도는 ASTM D2196에 따라 25℃에서 100 내지 3,000 cP이며,
- [0033] 상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에서 10억 당 50 부 이하이다.
- [0034] 다른 실시형태에서, PEL Method 47에 따라 측정된 임의의 주어진 시간에서 20 ppb 이하의 OSHA의 PEL 표준을 충족시킬 뿐만 아니라 분무 가능한 단량체성 MDI 함량의 상기 분무 가능한 폼 폴리우레탄 조성물 또는 상기 분무 가능한 저 상승 접착제는 또한 동일한 조건 하에서 분무 도포되고 측정될 때 ACGIH TLV-TWA에 의해 확립된 바와 같이, PEL Method 47에 따라 또한 측정된 바와 같이 공기 10억 부 당 중량체성 MDI 5이하 및 대안적으로 4, 3, 2, 또는 1 부(ppb)의 8 시간 기간에 걸친 시간 가중된 평균 중량체성 MDI 함량 수치(TLV-TWA)를 생성한다.
- [0035] 또 다른 실시형태에서, 분무 폴리우레탄 폼 조성물 또는 저 상승 접착제 조성물을 사용한 건축 분무를 위한 다중층 구조 형성의 상응하는 방법이 제공되며, 각각의 조성물이 분무 도포 영역 내에 도포될 때 각각의 조성물의 단량체성 MDI 함량은 임의의 기간에 분무 도포의 영역에서 10억 당 50 부, 10억 당 40 부, 10억 당 30 부, 또는 10억 당 20 부 이하이며 분무 도포 후 8 시간의 기간에 시간 가중 평균으로서 분무 도포의 영역에서 10억 당 20 부, 10억 당 15 부, 10억 당 10 부, 또는 10억 당 5 부 이하이다.
- [0036] 본 개시내용은 또한 기재 물질 상에 각각 분무 폴리우레탄 폼 조성물 및 저 상승 접착제 조성물을 분무하면서 PEL Method 47에 따라 분무 도포의 영역에서 측정된 바와 같이, 이소시아네이트 성분의 단량체성 MDI 함량의 분무 도포의 영역에의 배출량을 10억 당 50 부, 10억 당 40 부, 10억 당 30 부, 또는 10억 당 20 부로 최소화하기 위해 분무 폴리우레탄 폼 조성물 또는 저 상승 접착제 조성물의 제형화와 연계해 사용된 폴리우레탄 분무 시스템을 제공한다.
- [0037] 따라서, 본 개시내용은 다양한 주 환경 기관뿐만 아니라 OSHA 및 ACGIH (미국 산업 위생 전문가 협회)의 통제에 따라 분무 도포 시 단량체성 MDI에 노출을 둘러싼 환경 문제를 해결한다. 단량체성 MDI에 노출될 위험이 크게 줄어들어 따라 작업장 생산성(더 신속한 재입주(reoccupancy) 시간의 측면에서) 및 건축 속도가 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 개시내용의 대안적인 실시형태에 따른 다층 구조의 투시도이고;

도 2는 본 개시내용의 폴리우레탄 분무 시스템의 일 실시형태의 개략도이고;

도 3은 단량체성 MDI 함량을 10 ACH(공기 변화/시간) 내지 20 ACH 범위의 제어된 기류를 갖는 본 개시내용에 따라 형성되고 Asset EZ-4 NCO 모니터로 모니터링된 표 2의 개인 모니터 및 영역 모니터 분무 폴리우레탄 폼 조성물과 비교하는 그래프이며; 그리고

도 4는 단량체성 MDI 함량을 수동 공기 유량으로 분무되고 임핀저를 사용하여 모니터링된 본 개시내용에 따라 형성된 표 4의 개인 모니터 및 영역 모니터 분무 폴리우레탄 폼 조성물과 비교하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 개시내용은 분무 가능한 폴리우레탄 조성물, 특히, 표면 상에 이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트 반응성 성분의 혼합물(때로는 달리 본원에서 수지 성분 또는 수지 조성물로 지칭됨)을 분무하면서 단량체성 디페닐 메탄 디이소시아네이트(단량체성 MDI)의 분무 도포의 영역에의 배출량을 최소화하기 위해 제형화되는 분무 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물 및 저 상승 접착제(LRA) 조성물 형태의 분무 가능한 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다. 본 개시내용은 또한 이 조성물을 분무하면서 그러한 배출량을 최소화하는 관련 방법 및 그러한 조성물의 분무를 위한 분무 도포 시스템에 관한 것이다. 용어 "배출량"은 혼합물을 분무함으로써 생성된 분무 도포의 영역 내에 공기 중에 존재하는 단량체성 MDI의 양 또는 농도를 지칭한다. 통상적으로, 배출량은 혼합물의 연속 분무의 대략 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 분 이후 분무 도포의 영역 내에서 측정된다. 그러나, 배출량의 측정은 이 시간으로 제한될 필요는 없으며 분무 후 임의의 시간에 발생할 수 있다. 또한, 배출량의 측정은 비계(scaffold) 또는 사다리 상에 있을 때와 같이 분무 도포의 영역 내에 지면에서, 등급 이하, 또는 높은 위치에서 발생할 수 있음을 이해해야 한다. 대안적으로, 배출량은 지상에서 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 20 피트에서 분무 도포의 영역 내에서 측정된다.
- [0040] (본 개시내용의 SPA 조성물 또는 LRA 조성물을 포함하는) 본 개시내용의 분무 가능한 폴리우레탄 조성물의 혼합물을 표면 상에 분무하면 OSHA의 PEL Method 47에 기재된 절차에 따라 측정된 바와 같이, 임의의 시간에 20 ppb 이하의 허용 가능한 노출 한계(PEL: Permissible Exposure Limit)에 대한 OSHA 표준을 충족시키기 위하여, 표면에서 나오는 분무 도포의 영역(통상적으로 반원) 내에서 측정된 바와 같이, 공기 10억 부 당 20 이하 및 대안적으로 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 부의 단량체성 MDI(ppb)를 생성한다.
- [0041] PEL Method 47 (OSHA Method ORG-47, 1984 년 7 월, 1989 년 3 월 개정)에서, 샘플은 분무 도포의 영역 내에 샘플러를 배치하고 개방형 카세트 내에 함유된 1.0 mg의 1-(2-피리딜)피페라진(1-2-PP)으로 코팅된 유리 필터를 통해 알려진 부피의 공기를 뽑아냄으로써 수집된다. 시료는 90/10(v/v)의 아세토니트릴/디메틸 설펝사이드(ACN/DMSO)로 추출되고 자외선(UV) 또는 형광 검출기를 사용하여 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석된다. 대안적인 방법에서, 샘플은 Asset EZ4-NCO 샘플러를 사용하여 ISO 17734-1:2013에 기재된 방법에 따라, 또는 단량체성 MDI 함량을 측정하는 담당자에게 인식된 임의의 다른 방법에 의해 단량체성 MDI 함량에 대해 수집 및 분석될 수 있다. 종합적으로, 이하에서 지칭되는 바와 같이, PEL 방법 47으로 기재된 방법은 일반적으로 상기 기재된 특정 방법에 따라 단량체성 MDI 함량을 측정하기 위해 업계에서 허용되는 방법을 포함하는 것을 의미한다.
- [0042] 다른 실시형태에서, 상기 기재된 바와 같이, 20 ppb 이하의 OSHA의 PEL 표준을 충족시킬뿐만 아니라, 8 시간 기간에 걸쳐 상기 기재된 동일한 절차에 따라 동일한 표면 상에 혼합물을 분무하면 공기 10억 부 당 단량체성 MDI 5 이하 및 대안적으로 4, 3, 2, 또는 1 부(ppb)의 역치 한계값 - 시간 가중 평균(즉, TLV-TWA)을 생성한다. 따라서, 특정 실시형태에서, 상기 기재된 바와 같이, 20 ppb 이하의 OSHA's PEL 표준을 충족시킬 뿐만 아니라, 본 개시내용의 분무 가능한 폴리우레탄 조성물은 또한 ACGIH에 의해 확립된 바와 같이 TLV-TWA에 대한 표준을 충족한다.
- [0043] PEL Method 47에 따라 배출량을 측정하기 위해 샘플러가 배치된 반원 (즉, 본원에 정의된 바와 같이 분무 도포 영역)은 임의의 반경, 예를 들어, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 피트(1 피트는 약 0.3048 미터)를 가질 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 샘플러는 표면으로부터 측정된 10 피트의 반경을 갖는 반원 내에 배치된다. 다른 실시형태에서, 샘플러로부터의 배출량 측정은 표면으로부터 나오고 표면으로부터 측정된 2 피트의 반경을 갖는 반원 내에서 발생한다.
- [0044] 본원에 기재된 실시형태에서, PEL Method 47에 따라 단량체성 MDI 함량을 측정하는 대안으로서, 단량체성 MDI 함량 측정은 담당자에게 공지된 바와 같이 측정된 단량체성 MDI 함량에 거의 변동이 없는 다른 산업 허용 가능

한 표준에 따라 결정될 수 있다. 예로서, 단량체성 MDI 함량은 ISO 17734-1:2013 Method(제4 판, 8/15/94; PEL Method 47에 해당)에 따라 Asset EZ4-NC0 샘플러를 사용하여 측정될 수 있다. 따라서, 본원에 언급되고 본 개시 내용에 청구된 주제에 상응하는 바와 같이, "PEL Method 47"은 비록 본 발명의 목적상 OHS Method ORG-47(PEL Method 47)은 본 출원의 목적 상 사용되는 방법이라고 하더라도, 상기 언급된 바와 같이 OHS Method ORG-47에 기재된 특정 방법만이 아니라, 일반적으로 당업자에게 공지된 각각의 산업 허용 가능한 표준 각각을 총괄적으로 지칭한다.

[0045] 혼합물이 분무되는 표면(도 2에서 제1 기재 물질(18)의 표면(18A)으로 지칭됨)은 임의의 표면일 수 있지만, 통상적으로 적어도 3개의 벽, 하나의 바닥, 및 하나의 지붕을 갖는, 통상적으로 단일 또는 다중 패밀리 주택, 모듈식 주택, 또는 기업과 같은 주거용 또는 상업용 구조물 또는 건물의 표면이다. 가장 통상적으로, 표면은 건물의 벽, 바닥 또는 천장이다. 일 실시형태에서, 표면은 건물의 지붕이고, 혼합물은 현장, 즉 건축 위치에서 건물의 지붕의 표면에 분무된다. 이와 함께, 루핑(roofing) 막 또는 다른 열가소성 물질과 같은 피복 물질(이하, 제2 기재 물질(19)로 지칭됨)은 혼합물이 피복 물질을 지붕의 표면에 결합하도록 분무된 혼합물에 도포된다. 다른 실시형태에서, 보드 대 보드 결합이 있을 수 있다. 다른 실시형태에서, 표면(S)은 건물의 벽이고, 혼합물은 벽이 건물에 설치되기 전 또는 후에 벽에 분무된다. 혼합물이 분무되는 표면은 벽돌, 콘크리트, 벽돌(masonry), 건식 벽체, 시트락(sheet rock), 석고, 금속, 석재, 목재, 플라스틱, 중합체 복합재, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 혼합물이 분무되는 표면은 차량 또는 기계 구성 요소의 표면일 수 있는 것으로 고찰된다.

[0046] 본 개시내용은 이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트 반응성 성분 및 이들 각각의 조성물을 형성하는 데 사용되는 다양한 다른 성분을 제공하는 단계를 포함하여, 분무 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물 및 저 상승 접착제(LRA) 조성물을 제형화하는 단계를 포함한다. 다시 말해서, 이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트-반응성 성분 및 다양한 다른 성분이 제형을 제조하는 데 사용하기 위해 공급된다. 통상적으로, 이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트-반응성 성분 및 다양한 다른 성분은 오프 사이트(off-site)로 제형화된 다음 이들이 사용되는 영역(즉, 분무 도포 영역)으로 전달된다. 본 개시내용은 또한 적절한 분무 도포 장비를 사용하여 SPF 조성물 및 LRA 조성물을 기재의 표면에 도포하는 단계를 포함한다. 적절한 분무 도포 장비를 사용하여 제제를 제형화하고 분무하는 방법은 하기에 제공된다.

[0047] 본 발명의 일 실시형태에서, 폴리우레탄 조성물은 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물의 형태이다. 본 출원의 다른 실시형태에서, 폴리우레탄 조성물은 분무 가능한 저 상승 접착제(LRA) 조성물의 형태이다. 본 출원에 따른 SPF 조성물 및 LRA 조성물의 각각은 하기에 상세하게 논의된다.

[0048] 1. 분무 가능한 SPF 조성물

[0049] 상기 언급된 바와 같이, 본 출원의 일 실시형태에서, 폴리우레탄 조성물은 분무 가능한 폴리우레탄 폼(SPF) 조성물의 형태이다. 보다 구체적으로, 예시적인 일 실시형태에서 SPF 조성물은 하기를 포함한다:

[0050] 이소시아네이트 성분으로, 유리 이소시아네이트-작용기를 가지며 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하는 이소시아네이트 성분:

[0051] 50 내지 100 중량%의, 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI)를 포함하는 이소시아네이트-함유 화합물, 상기 PMDI의 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(단량체성 MDI) 함량은 상기 PMDI의 100 중량부를 기준으로 10 내지 90 중량% 범위이고,

[0052] 0 내지 50 중량%의, 상기 이소시아네이트 성분의 상기 이소시아네이트기와 반응성인 분자 당 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제1 이소시아네이트-반응성 성분; 및

[0053] 상기 이소시아네이트 성분의 상기 유리 이소시아네이트-작용기와 반응성인 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제2 이소시아네이트 반응성 성분으로, 상기 이소시아네이트 성분의 유리 이소시아네이트-작용기 대 상기 제2-반응성 이소시아네이트-반응성 성분의 상기 히드록실-작용기의 비율은 0.20:1 내지 3.0:1 범위이고, 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:

[0054] 20 내지 90 중량%의, 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분, 상기 히드록실-작용성 중합체 성분은 상기 히드록실-작용성 중합체 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:

[0055] 0 내지 40 중량%의 난연제 성분,

- [0056] 1 내지 10 중량%의 실리콘 계면활성제,
- [0057] 0 내지 20 중량%의 디아민;
- [0058] 0.5 내지 15 중량%의 촉매, 및
- [0059] 0 내지 25 중량%의 제1 발포제; 및
- [0060] 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 점도는 ASTM D2196에 따라 25℃에서 100 내지 3,000 cP이며,
- [0061] 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에서 10억 당 50 부 이하이다.
- [0062] 다른 실시형태에서, PEL Method 47에 따라 측정된 임의의 주어진 시간에서 20 ppb 이하의 OSHA의 PEL 표준을 충족시킬 뿐만 아니라 분무 가능한 단량체성 MDI 함량의 상기 분무 가능한 폼 폴리우레탄 조성물은 또한 동일한 조건 하에서 분무 도포되고 측정될 때 ACGIH TLV-TWA에 의해 확립된 바와 같이, PEL Method 47에 따라 또한 측정된 바와 같이 공기 10억 부 당 단량체성 MDI 5이하 및 대안적으로 4, 3, 2, 또는 1 부(ppb)의 8 시간 기간에 걸친 시간 가중된 평균 단량체성 MDI 함량 수치(TLV-TWA)를 생성한다.
- [0063] 다른 실시형태에서, 상기 분무 가능한 폴리우레탄 폼 조성물은 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 200 내지 2,500 cP, 200에서 2,500 cP, 200 내지 2,000 cp와 같이 100 내지 3,000 cP의 점도를 갖는다.
- [0064] 본 개시내용에 대하여 정의된 점도와 관련하여 용어 "분무 도포의 영역에 분무 도포될 때"라는 용어는 본 개시내용에 따라 분무 폴리우레탄 조성물이 특정 기재에 분무 도포되기 직전에 각각의 분무 폴리우레탄 조성물(이전에 기재된 SPF 조성물 또는 하기에 추가로 기재된 LRA 조성물), 또는 이들 각각의 조성물에 기재된 성분의 점도를 지칭한다.
- [0065] 본원에 제공된 바와 같이, 본 발명의 (SPF 조성물 또는 LRA 조성물을 포함하는) 분무 가능한 폴리우레탄 조성물의 형성을 위해 사용되는 특정 성분의, 또는 본 발명의 성분의 혼합물의 점도에 대한 언급은 이러한 측정이 센티포아즈(centipoise, cP, 1 cP는 1 밀리파스칼-초(mPa.s)와 동일)와 같은 단위로 표시되는, 브룩필드(Brookfield)-타입 회전 점도계에서 ASTM 표준 D2196-15의 방법에 따라 25℃에서 측정된 점도를 지칭한다. 설명의 편의를 위해, 측정은 본 명세서에서 ASTM 표준 D2196으로 본원에서 더 간단하게 설명될 수 있다.
- [0066] 또한, 특정 실시형태에서I, 상기 SPF 조성물의 이소시아네이트 성분 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 각각 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 200 내지 2,500 cP, 200에서 2,500 cP, 200 내지 2,000 cp와 같이 100 내지 3,000 cP의 각각의 점도를 갖는다.
- [0067] 또한, 특정 실시형태에서, 상기 SPF 조성물은 또한 상기 SPF 조성물의 총 중량을 기준으로 0 초과 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 점도 감소제를 포함한다.
- [0068] 또한, 특정 실시형태에서, 상기 SPF 조성물은 또한 상기 SPF 조성물을 기준으로 0 초과 내지 30 중량% 또는 0 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 제2 발포제를 포함한다.
- [0069] 상기 SPF 조성물의 대표적인 성분의 각각은 이들 각각의 상대적 양으로 각각 바로 아래에 더 상세히 기재되어 있다.
- [0070] a. 이소시아네이트 성분
- [0071] 상기 언급된 바와 같이, SPF 조성물에 대한 각각의 제형의 각각에, 이소시아네이트-함유 화합물을 포함하고 제1 이소시아네이트-반응성 성분, 발포제(제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 제1 발포제와 구별되도록 본원에서 제2 발포제로 지칭됨), 및 점도 감소제를 선택적으로 포함하는 이소시아네이트 성분이 포함된다.
- [0072] 이소시아네이트 성분은 제1 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분으로부터 유리 히드록실-작용기(유리 OH-작용기)와 반응하여 카바메이트(즉, 우레탄) 연결을 형성하고, 따라서 폴리우레탄 조성물, 즉, 우레탄 연결(때로는 우레탄 결합으로 지칭됨)을 갖는 중합체 조성물을 형성하는 유리 이소시아네이트-작용기(유리 NCO-작용기)를 포함한다.

- [0073] 특정 실시 형태에서, 이소시아네이트 성분은 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 100 내지 3,000 cP, 2,500 cP 이하, 200 내지 2,500 cP, 200 내지 2,000 cP와 같이 100 내지 8,000 cP (센티포아즈)의 점도를 갖는다. 이러한 방식으로, 제1 이소시아네이트 성분은 SPF 조성물의 분무와 관련된 분무 도포 장비를 통해 분무되기에 충분히 액체이다.
- [0074] i) 이소시아네이트-함유 화합물
- [0075] 상기 언급된 바와 같이, 상기 이소시아네이트 성분은 이소시아네이트-함유 화합물(즉, NCO 기 함유 화합물)을 포함한다.
- [0076] 특정 실시형태에서, 상기 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트-함유 화합물(즉, NCO-기 함유 화합물)은 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI)를 포함한다.
- [0077] 이들 중 특정 실시형태에서, PMDI는 아래에 더 상세히 설명되는 바와 같이, 폴리우레탄 형성 반응 동안 반응성 이소시아네이트-작용기, 즉, NCO 기를 제공하는 이소시아네이트-함유 화합물로서 존재한다. PMDI는 통상적으로 올리고머성 디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 즉 단량체성 MDI와 이의 이량체 및/또는 삼량체의 혼합물이다(이 혼합물은 달리 지시되지 않는 한 이하 PMDI로 총칭된다). PMDI는 또한 NCO 기를 포함하여 3개 이상의 벤젠 고리를 갖는 미정제 MDI를 포함한다. PMDI는 통상적으로 산 촉매의 존재 하에 아닐린 및 포름알데히드의 축합을 통해 얻어진 다음 생성된 중합체성 아민 혼합물의 포스겐화 및 증류에 의해 얻어진다.
- [0078] 특정 실시형태에서, PMDI는 이소시아네이트 성분에서 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량 100 중량부를 기준으로 더 통상적으로는 약 50 내지 약 100 중량부의 양으로 이소시아네이트-함유 화합물로서 존재한다. 달리 말하면, PMDI가 존재하고 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으로 50 내지 100 중량%를 포함한다.
- [0079] 상기 언급된 바와 같이, PMDI는 통상적으로 혼합물의 일부로서 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(단량체성 MDI) 성분을 포함한다. 당 업계에서 이해되는 바와 같이, 용어 "단량체성 MDI"는 2,4'-MDI, 4,4'-MDI, 및/또는 2,2'-MDI와 같은 가능한 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 이성질체 중 하나 이상을 포함하는 성분을 나타낸다. 본 개시내용의 PMDI의 단량체성 MDI 성분은 통상적으로 2,4'-MDI 및 4,4'-MDI를 포함한다. 4,4'-MDI와 비교하여, 2,4'-MDI는 비대칭 분자이며 다른 반응성을 갖는 2개의 NCO 기를 제공한다.
- [0080] 단량체성 MDI 성분은 통상적으로 PMDI의 100 중량부를 기준으로 약 5 내지 약 60 중량부, 바람직하게는 약 5 내지 약 43 중량부의 양으로 PMDI에 존재한다. PMDI 혼합물의 성분의 분해의 측면에서, 특정 실시형태에서, 4,4'-MDI는 PMDI 혼합물에 PMDI의 100 중량부를 기준으로 약 10 내지 약 50, 보다 통상적으로는 약 30 내지 약 48, 더욱 더 통상적으로 약 39 내지 약 45 중량부의 양으로 존재한다. 일반적으로, 단량체성 MDI 성분의 나머지는 2,4'-MDI를 포함한다.
- [0081] 특정 실시형태에서, PMDI의 중합체성 및 단량체성 이소시아네이트 성분에 추가되거나 이를 부분적으로 치환하는 다른 이소시아네이트는 예를 들어, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트(NDI), 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 3,3'-디메틸비페닐 디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄 디이소시아네이트 및/또는 페닐렌 디이소시아네이트, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타- 및/또는 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥스(이소포론 디이소시아네이트 i, IPDI), 1,4- 및/또는 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산(HXDI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4- 및/또는 -2,6-시클로헥산 디이소시아네이트 및/또는 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(H₁₂MDI)와 같은 공지된 방향족, 지방족, 지환족 및/또는 아랄지방족 이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트-함유 화합물의 일부로서 이용될 수 있다. 또한, 당 업계에 공지된 바와 같이 상기 언급된 다른 이소시아네이트로부터 형성된 것들을 포함하는 이소시아네이트 예비중합체가 고찰된다. 이러한 추가의 이소시아네이트는 상기 기재된 바와 같이 PMDI에 추가하여 존재하는 경우 이소시아네이트 성분의 총 중량의 20 내지 80 중량%와 같은 0 내지 100을 포함한다.
- [0082] 특정 실시형태에서, PMDI의 단량체성 MDI 성분은 카르보다이미드 화학을 이용하여 변형 및 안정화되며, 상기 단량체성 MDI 성분의 일부는 반응하여 29.2% 내지 29.5%의 유리-NCO 중량을 갖는 카르보다이미드-개질된 이소시아네이트를 생성한다. 카르보다이미드-개질은 나머지 이작용성 단량체성 MDI 성분 내에 3-작용성 우레토니민 종의 형성을 초래한다.
- [0083] PMDI의 적합한 상업적으로 입수 가능한 버전은 미국 뉴저지주 플로럼 파크 소재의 BASF Corporation으로부터 각

각 상업적으로 입수 가능한 M10, M20, Iso 277, 및 M70L을 포함한다.

- [0084] 특정 실시형태에서, 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트-함유 화합물은 PMDI 및 단량체성 MDI 성분(개질되지 않고/않거나 카르보다이미드 개질된)으로 필수적으로 구성된다.
- [0085] 특정 실시 형태에서, 이소시아네이트-함유 화합물은 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 2,500 cP 이하, 200 내지 2,500 cP, 200 내지 2,000 cP와 같이 100 내지 3,000 cP (센티포아즈)의 점도를 갖는다. ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 2,500 cP 이하와 같이, 000 cP.
- [0086] ii) 제1 이소시아네이트 반응성 성분
- [0087] 특정 실시형태에서, SPF 조성물을 위한 이소시아네이트 성분은 또한 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으로 0 초과 및 50 중량% 이하의 양으로 존재하는 제1 이소시아네이트-반응성 성분을 포함한다.
- [0088] 이들 실시형태에서, PMDI 또는 이소시아네이트-함유 화합물의 단량체성 MDI로부터의 이소시아네이트-작용(NCO-작용)기의 일부는 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 존재하는 히드록실-작용기와 반응하여 카바메이트 연결(즉, 우레탄기)을 형성하며, 따라서 이소시아네이트 성분은 또한 이소시아네이트 예비중합체의 형태로 적어도 부분적으로 분류될 수 있다. 이소시아네이트-함유 화합물로부터의 NCO-작용기의 수는 제1 이소시아네이트-반응성 성분으로부터의 히드록실-작용기의 수를 초과하기 때문에, 이소시아네이트 예비중합체는 PMDI 또는 단량체성 MDI 형태의 유리 NCO-작용기를 여전히 포함하며, 이는 하기에서 더 설명되는 바와 같이 제2 이소시아네이트-반응성 성분과 후속적으로 반응할 수 있다.
- [0089] 상기 언급된 바와 같이, 제1 이소시아네이트 반응성 성분은 분자 당 하나 이상의 히드록실 작용기("OH-작용기")를 갖는 중합체 성분(즉, 중합체성 물질)이다. 통상적으로, 제1 이소시아네이트-반응성 성분은 적어도 25 mg KOH/g의 히드록실 함량을 갖는다. 일 실시형태에서, 제1 이소시아네이트-반응성 성분은 400 내지 550 mg KOH/g의 히드록실 함량을 갖는다.
- [0090] 제1 이소시아네이트-반응성 성분은 또한 통상적으로 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 2,500 cP 이하, 200 내지 2,500 cP, 200 내지 2,000 cP와 같이 100 내지 3,000 cP (센티포아즈)의 점도를 갖는다. , 브룩필드(Brookfield) 점도계를 사용하여 25℃에서 측정됨.
- [0091] 상기 언급된 바와 같이, 제1 이소시아네이트-반응성 성분은 하나 이상의 히드록실-작용기, 통상적으로 적어도 2 개의 OH-작용기를 포함하는 중합체이다. 따라서, 한 개의 OH-작용기(즉, 모놀), 두 개의 OH-작용기(즉, 디올), 세 개의 OH-작용기(즉, 트리올), 네 개의 OH-작용기(즉, 테트롤)를 갖는 히드록실-작용성 중합체, 또는 네 개 초과와 0h-작용기를 갖는 중합체, 및 이의 조합. 이들 히드록실-작용성 중합체의 히드록실 작용성은 통상적으로 집합적인 히드록실-작용성 폴리에테르 블렌드에 존재하는 모든 각각의 중합체 사슬의 평균 작용성 측면에서 표현되며, 본 개시내용을 위해 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 이러한 히드록실-작용성 중합체의 평균 히드록실 작용성은 1 초과이다(즉, 중합체의 일부는 적어도 디올, 트리올, 테트롤, 또는 고급 히드록실-작용성 중합체임).
- [0092] 특정 실시형태에서, 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 히드록실-작용성 중합체는 히드록실-작용성 폴리에테르(즉, 히드록실-작용성 폴리에테르-기 함유 중합체)인 반면, 다른 실시형태에서 히드록실-작용성 중합체는 히드록실-작용성 폴리에스테르(즉, 히드록실-작용성 폴리에스테르-기 함유 중합체)이다. 또 다른 실시형태에서, 제1 이소시아네이트-반응성 성분 히드록실-작용성 중합체는 히드록실-작용성 폴리에테르와 히드록실-작용성 폴리에스테르의 혼합물일 수 있다.
- [0093] 분자 당 평균 두 개 이상의 OH-작용기를 갖는 히드록실-작용성 폴리에테르는 때로는 대안적으로 폴리에테르 폴리올로 지칭되며, 이는 통상적으로 유기 산화물과 두 개 이상의 활성 수소 원자를 함유하는 개시제 화합물의 중합체성 반응 생성물로서 형성된다. 염기 촉매의 존재 하에 활성 수소 화합물은 원하는 분자량이 얻어질 때까지 계속되는 개환 및 산화물 첨가를 개시한다. 개시제가 두 개의 활성 수소를 갖는 경우, 디올이 생성된다. 글리세린과 같은 3 작용성 개시제가 사용되는 경우, 산화물 첨가는 3 방향으로 사슬 성장을 일으키고, 트리올이 생성된다.
- [0094] 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 히드록실 작용성 폴리에테르는 당 업계에 공지된 임의의 유형의 히드록실-작용성 폴리에테르일 수 있다. 히드록실-작용성 폴리에테르는 비에톡실화 또는 에톡실화될 수 있다. 또한, 히드록실-작용성 폴리에테르는 하나 이상의 OH-작용기를 갖는 단쇄, 저 분자량 히드록실-작용성 폴리에테르일 수 있다. 폴리우레탄에 사용하기에 특히 적합한 히드록실-작용성 폴리에테르 또는 폴리에테르들은 하나 이상의 활

성 수소 원자를 갖는 개시제 화합물의 존재 하에 사이클릭 옥사이드, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드(EO), 프로필렌 옥사이드(PO), 부틸렌 옥사이드(BO), 또는 테트라히드로퓨란의 중합에 의해 얻어진 생성물을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 히드록실-작용성 폴리에테르를 얻는데 사용하기 위한 복수의 활성 수소 원자를 포함하는 적합한 개시제 화합물은 물, 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜(PG), 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 톨루엔 디아민, 디에틸 톨루엔 디아민, 페닐 디아민, 디페닐메탄 디아민, 에틸렌 디아민, 시클로헥산 디아민, 시클로헥산 디메탄올, 레조르시놀, 비스페놀 A, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리트리톨, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0095] 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 다른 적합한 히드록실-작용성 폴리에테르 또는 폴리에테르들은 2- 또는 3-작용성 개시제에 에틸렌 및 프로필렌 옥사이드를 동시 또는 순차적으로 첨가하여 얻어진 폴리옥시프로필렌 디올 및 트리올 및 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌)디올 및 트리올과 같은 폴리에테르 디올 및 트리올을 포함한다. 폴리에테르 폴리올이 블록 공중합체, 랜덤/블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있는 폴리에테르 폴리올 성분의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 90 중량%의 옥시에틸렌 함량을 갖는 공중합체가 또한 사용될 수 있다. 또 다른 적합한 히드록실-작용성 폴리에테르는 테트라히드로퓨란의 중합에 의해 얻어진 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜을 포함한다.

[0096] 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 특히 적합한 히드록실-폴리에테르 또는 폴리에테르들은 완전 히스테릭 (또는 랜덤) EO, PO 구조를 기반으로 하는 것, 또는 이종(heteric)이지만 EO 및 PO의 균일한 블록을 갖는 것, 예를 들어, EO를 포함하는 블록 및 PO를 포함하는 블록을 포함한다. 또 다른 적합한 예로서, 히드록실-작용성 폴리에테르는 EO 및 PO의 이종 블록 및 균일 블록, 예를 들어, 모든 EO 또는 PO를 포함하는 블록 및 랜덤 EO, PO를 포함하는 블록을 가질 수 있다. 또한, 특정 실시예에서, 히드록실-작용성 폴리에테르는 EO 또는 PO로 말단 차단된 EO 및 PO의 이종 또는 랜덤 공중합체일 수 있다. 하나의 특히 적합한 히드록실-작용성 폴리에테르는 에틸렌-옥사이드 말단기를 갖는 폴리에테르-트리올을 포함한다.

[0097] 제1 이소시아네이트-반응성 성분의, 때로는 폴리에테르 디올로 지칭되는, 분자 당 평균 2개의 OH-작용기를 갖는 적합한 비-한정적인 상업적 히드록실-작용성 폴리에테르 또는 폴리에테르들은 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 또는 프로필렌 글리콜의 프로폭실화 및/또는 에톡실화에 기반하며, 미국 뉴저지주 플로림 파크 소재의 BASF Corporation으로부터 각각 상업적으로 입수 가능한 Pluracol[®] P410R, 1010, 2010, 1062, 및 1044을 포함한다. 특히, Pluracol[®] P410R, 1010, 2010, 및 1044는 PO-함유 히드록실-작용성 폴리에테르 디올인 반면, Pluracol[®] 1062는 EO로 말단 캡핑된 PO-함유 히드록실-작용성 폴리에테르 디올이다.

[0098] 제1 이소시아네이트-반응성 성분의, 때로는 폴리에테르 트리올로 지칭되는, 분자 당 평균 3개의 OH-작용기를 갖는 적합한 비-한정적인 상업적 히드록실-작용성 폴리에테르 또는 폴리에테르들은 글리세린 또는 트리메틸올프로판의 프로폭실화 및/또는 에톡실화에 기반하며, 미국 뉴저지주 플로림 파크 소재의 BASF Corporation으로부터 각각 상업적으로 입수 가능한 Pluracol[®] GP430, GP730, 4156, 2090, 및 816을 포함한다. 특히, Pluracol[®] GP430 및 GP730은 PO-함유 히드록실-작용성 폴리에테르 트리올이고, 또한, Pluracol[®] 2090 및 816은 EO로 말단 캡핑된 PO-함유 히드록실-작용성 폴리에테르 트리올인 반면, Pluracol[®] 4156은 순수한 이종 히드록실-작용성 폴리에테르 트리올이다.

[0099] 때로는 폴리에테르 테트라올로 지칭되는, 분자 당 평균 4개의 OH-작용기를 갖는 적합한 비-한정적인 상업적 히드록실-작용성 폴리에테르 또는 폴리에테르들은 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 톨루엔 디아민, 에틸렌 디아민, 및 펜타에리트리톨의 프로폭실화 및/또는 에톡실화에 기반하며, 미국 뉴저지주 플로림 파크 소재의 BASF Corporation으로부터 각각 상업적으로 입수 가능한 Pluracol[®] 735, 736 및 PEP 500 및 Quadrol을 포함한다. 특히, Pluracol[®] 735 및 736은 PO에 기반한 톨루엔 디아민 개시된 히드록실-작용성 폴리에테르 폴리올이고, Pluracol[®] PEP 500은 펜타에리트리톨-개시된 이종이며, Quadrol은 PO에 기반한 에틸렌 디아민 개시된 히드록실-작용성 폴리에테르 폴리올이다.

[0100] 수크로오스, 소르비톨 또는 이들의 조합을 단독으로 또는 다른 개시제와 조합하여 기반한 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 하나의 적합한 비-한정적 상업용 고급 히드록실-작용성 폴리에테르는 미국 뉴저지주 플로림 파크 소재의 BASF Corporation으로부터 각각 상업적으로 입수 가능한 Pluracol[®] SG360 (수크로오스 및 글리세린에 기반함)이다.

- [0101] 이들 중 특정 실시형태에서, 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 히드록실-작용성 폴리에테르 또는 폴리에테르들은 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 또는 단-분산 폴리스티렌 표준에 기반한 보정 곡선을 사용하여 이전에 보정된 핵 자기 공명(NMR)에 의해 측정되는 바와 같이 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다.
- [0102] 특정 실시형태에서, 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 둘 이상의 히드록실-작용성 폴리에테르의 조합이 사용될 수 있으며, 둘 이상의 히드록실-작용성 폴리에테르 중 각각의 하나는 상기 기재된 180 내지 6,500의 범위 내에서 동일하거나 상이한 중량 평균 분자량을 갖는다. 따라서, 예를 들어, 사용된 히드록실-작용성 폴리에테르는 180 내지 6,500 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 히드록실-작용성 폴리에테르 및 또한 180 내지 6,500 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 히드록실-작용성 폴리에테르와 상이한 제2 히드록실-작용성 폴리에테르를 포함할 수 있다. 둘 이상의 히드록실-작용성 폴리에테르의 대표적인 예는 상기 단락에 기재된 것을 포함한다.
- [0103] 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 적합한 히드록실-작용성 폴리에스테르는 예를 들어, 방향족 폴리에스테르 폴리올과 같은 폴리에스테르 폴리올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 시클로헥산 디메탄올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 폴리에테르 폴리올과 같은 다가 알코올의 히드록실-중결된 반응 생성물 또는 그러한 다가 알코올의 혼합물, 및 폴리카르복실산, 특히 디카르복실산 또는 이들의 에스테르-형성 유도체, 예를 들어, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산 또는 이들의 디메틸 에스테르 세바스산, 프탈산 무수화물, 테트라클로로프탈산 무수화물 또는 디메틸 테레프탈레이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리올과 연계하여 락톤, 예를 들어, 카프로락톤의 히드록시 카르복실산, 예를 들어, 히드록시 카프로산의 중합에 의해 얻어진 폴리에스테르 폴리올이 또한 사용될 수 있다.
- [0104] 적합한 폴리에스테르아미드 폴리올은 폴리에스테르화 혼합물에 에탄올아민과 같은 아미노알코올을 포함시킴으로써 얻어질 수 있다. 적합한 폴리티오에테르 폴리올은 티오디글리콜을 단독으로 또는 다른 글리콜, 알킬렌 옥사이드, 디카르복실산, 포름알데히드, 아미노알콜 또는 아미노카르복실산과 축합시켜 얻어진 생성물을 포함한다. 적합한 폴리카보네이트 폴리올은 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜을 카보네이트, 예를 들어 디페닐 카보네이트, 또는 포스겐과 반응시켜 얻어진 생성물을 포함한다. 적합한 폴리아세탈 폴리올은 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 헥산디올과 같은 글리콜을 포름알데히드와 반응시켜 제조된 것들을 포함한다. 시클릭 아세탈을 중합시킴으로써 다른 적합한 폴리아세탈 폴리올이 또한 제조될 수 있다. 적합한 폴리올레핀 폴리올은 히드록시-중결된 부타디엔 호모중합체 및 공중합체를 포함하고, 적합한 폴리실록산 폴리올은 폴리디메틸실록산 디올 및 트리올을 포함한다.
- [0105] 또한, 저 분자량 히드록실-작용성 화합물은 또한 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부탄 디올, 글리세롤, 트리메틸프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 및 이들의 조합과 같은 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 사용될 수 있다.
- [0106] 특정 실시형태에서, 분자 당 하나 이상의 히드록실-작용기("OH-작용기")를 갖는 제1 이소시아네이트-반응성 성분은 하기 성분 중 하나 이상을 포함할 수 있다: (1) 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르; (2) 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 방향족 폴리에스테르; (3) 1가 알코올; (4) 분자 당 1 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 난연제; 및 (5) 이들의 임의의 조합.
- [0107] SPF 조성물을 위한 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 적합한 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르(1)는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 유기 디카르복실산, 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 또는 2 내지 12개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 디올과 같은 다가 알코올로부터 형성된 것들을 포함한다. 디카르복실산의 적합한 비-한정적 예는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 및 이들의 조합을 포함한다. 대안적으로, 디카르복실산 유도체가 또한 사용될 수 있으며, 예를 들어 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 디카르복실산 모노-에스테르 또는 디-에스테르, 또는 디카르복실산 무수물을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 2가 및 다가 알코올의 통상적인 예는 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산 디올, 1,10-데칸디올, 글리세린 및 트리메틸올프로판, 트리프로필렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 1,4-시클로헥산-디메탄올, 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0108] SPF 조성물을 위한 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 추가적인 적합한 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르(1)는 또한 촉매로서 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨과 같은 알칼리 수산화물 또는 메틸산 나트륨,

에틸산 나트륨, 또는 에틸산 칼륨 또는 이소프로필산 칼륨과 같은 알칼리 알콜레이트를 바람직하게는 2 내지 8 개, 더 바람직하게는 3 내지 8개의 반응성 수소 원자를 포함하는 적어도 하나의 개시제 분자를 첨가하여 음이온 성 중합에 의해 형성될 수 있다. 대안적으로, 안티몬 펜타클로라이드 및 삼불화 붕소 에테르레이트와 같은 루이스 산과의 양이온 중합이 사용될 수 있다. 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 히드로퀴논, 레조르시놀 글리세롤, 글리세린, 1,1,1-트리메틸올-프로판, 1,1,1-트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 1,2,6-헥산트리올, α-메틸글루코시드, 수크로오스, 소르비톨, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판, 테트라히드로퓨란 및 알킬렌 옥사이드-테트라히드로퓨란 혼합물, 에피클로로히드린과 같은 에피할로히드린 및 이들의 조합을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는, 당 업계에 공지된 임의의 개시제로부터 제조될 수 있다. 이들 개시제는 1,3-프로필렌 옥사이드, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥사이드, 아밀렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드 및 이들의 조합과 같은 임의의 적합한 알킬렌 옥사이드와 반응할 수 있다.

[0109] SPF 조성물을 위한 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르(1)의 다른 적합한 비-한정적 예는 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리옥시부틸렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 블록 공중합체, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리-1,2-옥시부틸렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리-1,4-테트라메틸렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 둘 이상의 알킬렌 옥사이드의 블렌드 또는 순차적인 첨가로부터 제조된 공중합체 글리콜 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르는 대략 370의 히드록실 수를 가지며 Dow Chemical로부터 상업적으로 입수 가능한 수크로오스계 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르인 Voranol[®] 370, 및 대략 270의 히드록실 수를 가지며 Covestro로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르 트리올인 LHT-240을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 분자 당 2 내지 3의 범위의 평균 작용가를 갖는 특히 적합한 히드록실-작용성 지방족 폴리에테르(1)는 미국 뉴저지주 플로러팜 파크 소재의 BASF Corporation으로부터 각각 상업적으로 입수 가능한 Pluracol[®] 410, Pluracol[®] GP730, 및 Pluracol[®] TP 440을 포함한다.

[0110] SPF 조성물을 위한 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 적합한 히드록실-작용성 방향족 폴리에스테르(2)는 질소, 이산화탄소, 또는 회가스와 같은 비활성 분위기에서 촉매의 부재 하에 유기 폴리카르복실산, 예컨대, 방향족 폴리카르복실산 및/또는 이의 유도체, 및 다가 알코올의 중축합/에스테르화에 의해 형성될 수 있다. 대안적으로, SPF 조성물을 위한 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 히드록실-작용성 방향족 폴리에스테르(2)는 디메틸 테레프탈레이트의 제조 에스테르 부산물, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 프탈산 무수물, 프탈산 또는 프탈산 무수물의 제조 잔류물, 테레프탈산, 테레프탈산의 제조 잔류물, 이소프탈산, 트리멜리트산 무수물, 및 이들의 조합을 사용하여 형성될 수 있다.

[0111] 분자 당 2 내지 3 범위의 평균 히드록실 작용가를 갖는 특히 적합한 방향족 폴리에스테르는 Huntsmen으로부터 모두 상업적으로 입수 가능한 Terol 250, Terol 258, Terol 1325, 및 Stepan으로부터 상업적으로 입수 가능한 PS-4002를 포함한다.

[0112] SPF 조성물을 위한 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 적합한 1가 알코올(3)은 단 하나의 히드록실(OH) 작용기를 갖는 다양한 화합물로부터 선택될 수 있다. 특정 실시형태에서, 1가 이소시아네이트-반응성 성분은 당 업계에서 일반적으로 모노-알코올, 모노알코올, 모노-올, 모노올, 몬-올 또는 모놀로 지칭될 수 있다.

[0113] 1가 알코올은 분지형 및 비분지형 지방족, 지환족, 및 방향족 알코올과 같은 종래 1가 알코올의 군으로부터 선택될 수 있다. 이들 실시형태에서, 1가 알코올은 통상적으로 1 내지 20개, 보다 통상적으로는 1 내지 16개, 더 옥 더 통상적으로는 1 내지 12개, 가장 통상적으로는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다.

[0114] 본 개시내용의 목적 상 적합한 지방족 1가 알코올(3)의 예는 자연적으로 발생하거나 자연적으로 발생하는 카르복실산의 수소화에 의해 얻을 수 있는 지방족 알코올 및 왁스 알코올뿐만 아니라 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, sec-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 및 펜틸 알코올의 다양한 이성질체, 헥실 알코올의 다양한 이성질체, 옥틸 알코올의 다양한 이성질체(예를 들어, 2-에틸헥산올), 노닐 알코올의 다양한 이성질체, 데실 알코올의 다양한 이성질체(예컨대, 2-프로필헵탄올), 라우릴 알코올의 다양한 이성질체, 미리스틸 알코올의 다양한 이성질체, 세틸 알코올의 다양한 이성질체 및 스테아릴 알코올의 다양한 이성질체를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 시클로헥산올 및 이의 동족체는 본 개시내용의 목적 상 적합한 지환족 알코올의 예이다. 특히 적합한 1가 알코올은 2 에틸-헥산올 및 임의의 C₄-C₁₆ 1가 알코올을 포함한다.

- [0115] 특정 실시형태에서, 상기 1가 알코올(3)은 폴리알킬렌 모노올이다. 본 개시내용의 목적 상 적합한 폴리옥시알킬렌 모노올의 예는 폴리옥시프로필렌 모노올, 폴리옥시에틸렌 모노올, 폴리옥시프로필렌 폴리옥시프로필렌 모노올, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 상기 언급된 폴리옥시알킬렌 모노올은 1가 알코올, 예컨대 상기 기재되고 예시된 1가 알코올 중 하나 이상과 같이, 1가 알코올의 알콕실화에 의해 제조될 수 있다. 알콕을 알콕실화하는 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0116] 특정 실시형태에서, 1가 알코올(3)은 OH 작용기 이외에 다른 작용기(또는 작용기들)를 포함할 수 있다. 이러한 작용기는 존재한다면 우레탄 연결을 형성하기 위해 사용된 반응 조건 하에서 필수적으로 이소시아네이트 성분과 반응하지 못한다. 존재하는 경우, 이들 추가 작용기는 원하는 경우 후속 반응 또는 부반응에 유용할 수 있다. 1가 알코올은 상기 언급된 알코올 및/또는 폴리옥시알킬렌 모노올 중 둘 이상의 임의의 조합을 포함할 수 있음을 이해해야 한다.
- [0117] 특정 실시형태에서, 1가 알코올(3)은 통상적으로 제1 이소시아네이트-반응성 성분의 100 중량부를 기준으로 약 0 초과 내지 약 30 중량%, 더 통상적으로는 약 0 초과 내지 15 중량%와 같이 약 0 내지 약 30 중량%의 양으로 존재한다.
- [0118] SPF 조성물을 위한 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 분자 당 1 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 적합한 반응성 난연제(4)는 (a) 방향족 브롬화 화합물, (b) 지방족 브롬화 화합물, (c) 인-함유 난연제, 및 이들의 임의의 조합을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.
- [0119] 적합한 방향족 브롬화 화합물은 Saytex PURshield(Albemarle), PHT-4 디올(Albemarle, LanXess), 및 트리브로모페놀(ICL)을 포함한다.
- [0120] 적합한 지방족 브롬화 화합물은 트리브로모네오펜일 알코올(ICL), 디브로모네오펜틸 글리콜(ICL), 및 Ixol M125(Solvay)을 포함한다.
- [0121] SPF 조성물을 위한 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함될 수 있는 분자 당 1 내지 3 범위의 평균 히드록실 작용가를 갖는 적합한 인-함유 난연제는 E06-16, Veriquel R100(ICL), 및 Fyrol 6(ICL)을 포함한다.
- [0122] iii) 제2 발포제
- [0123] 상기 언급된 바와 같이, 특정 실시형태에서, 이소시아네이트 성분은 또한 발포제 (및 보다 정확하게는 본원에 기재된 바와 같은 제2 발포제)를 포함한다.
- [0124] 그러한 실시형태에서, 존재하는 경우, 제2 발포제는 이소시아네이트 성분의 총 중량의 0 초과 내지 30 중량% 또는 0 내지 20 중량%의 양으로 존재한다.
- [0125] 제2 발포제로서 사용하기 위한 예시적인 발포제는 대기압보다 높은 압력 하에서 액체인 것들을 포함한다. 일 실시형태에서, 발포제는 휘발성 비할로젠화 C₂ 내지 C₇ 탄화수소, 수소화불화탄소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 실시형태에서, 발포제는 26℃ 이하의 비등점을 갖는 C₁-C₄ 수소화불화탄소와 같은 물리적 활성 발포제이다. 당 업계에 공지된 바와 같이, 물리적 활성 발포제는 통상적으로는 발열 발포 온도 이하, 가장 통상적으로는 50℃ 이하에서 비등한다. 특히 적합한 물리적 활성 발포제의 예는 알칸, 알켄, 최대 6개의 탄소 원자를 갖는 시클로알칸, 디알킬 에테르, 시클로알킬렌 에테르 및 케톤, 및 수소화불화탄소(HFC)와 같은 2 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 휘발성 비할로젠화 탄화수소를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.
- [0126] 발포제는 제로 오존 파괴 지수를 가질 수 있다. 다른 실시형태에서, 발포제는 1.1 미만, 1 미만, 0.8 미만, 0.6 미만, 0.1 미만, 또는 0.01 내지 0.1의 오존 파괴 지수를 갖는다. 당 업계에 알려진 바와 같이, 용어 "오존 파괴 지수"는 유사한 질량의 트리클로로플루오로메탄(R-11/CFC-11)의 오존에 대한 영향과 비교하여 제1 화학 물질의 오존에 대한 영향의 비율로 정의된다. 다시 말해서, 오존 파괴 지수는 주어진 화학 물질로 인한 오존의 총 손실량 대 동일한 질량의 CFC-11로 인한 오존의 총 손실량의 비율이다.
- [0127] 또 다른 실시형태에서, 발포제는 부탄, 이소부탄, 2,3-디메틸부탄, n- 및 이소펜탄, n- 및 이소헥산, n- 및 이소헵탄, n- 및 이소옥탄, n- 및 이소노난, n- 및 이소데칸, n- 및 이소운데칸, 및 n- 및 이소도데칸과 같은 선형 또는 분지형 알칸, 1-펜텐, 2-메틸부텐, 3-메틸부텐, 및 1-헥센과 같은 알켄, 시클로부탄, 시클로펜탄, 및 시클로헥산과 같은 시클로알칸, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 에틸 에테르, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 디비닐 에테르, 테트라히드로퓨란 및 퓨란과 같은 선형 및/또는 환형 에테르, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 시클로펜타논과 같은 케톤, 이들의 이성질체, 및 이들의 조합과 같은 휘발성 비할로젠화 탄화수소이지만,

여기에 한정되지 않는 것으로 추가로 정의된다.

- [0128] 다른 실시형태에서, 발포제는 디플루오로메탄(HFC-32), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a), 1,2-디플루오로에탄(HFC-142), 트리플루오로메탄, 헵타플루오로프로판(R-227a), 헥사플루오로프로판(R-136), 1,1,1-트리플루오로에탄, 1,1,2-트리플루오로에탄, 플루오로에탄(R-161), 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판, 펜타플루오로프로필렌(R-2125a), 1,1,1,3-테트라플루오로프로판, 테트라플루오로프로필렌(R-2134a), 디플루오로프로필렌(R-2152b), 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,3,3-펜타플루오로-n-부탄, 및 1,1,1,3,3-펜타플루오로펜탄(245fa), 이들의 이성질체, 및 이들의 조합과 같은 수소화불화탄소로 추가로 정의된다. 대안적인 일 실시형태에서, 제1 발포제는 R-134a로도 알려진 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)으로 추가로 정의된다. HFC-134a는 247 K(760 mm/Hg에서 -26℃)의 비등점을 가지며 대기압에서 용이하게 증발한다. 대안적으로, 제1 발포제는 발포제에 대하여 본원에 명백히 인용된 미국 특허 제6,534,556호에 기재된 바와 같을 수 있다.
- [0129] 바람직한 실시형태에서, 제2 발포제는 상기 목록으로부터 제공된 바와 같은 수소화불화올레핀("HFO"), 수소화불화탄소("HFC"), 탄화수소("HC"), 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 특히 적합한 수소화불화올레핀은 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜; 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부탄; 트랜스 1,3,3,3-테트라플루오로프로프-1-엔; 및 Opteon 1150과 같은 다른 기체 발포제를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 특히 적합한 수소화불화탄소는 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로펜 및 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판을 포함한다. 특히 적합한 탄화수소는 시클로펜탄, 이소펜탄, n-펜탄, 1,1-디플루오로에탄, 및 1,2-디클로로에틸렌을 포함한다.
- [0130] 상기 언급된 바와 같이, 제2 발포제는 존재하는 경우 통상적으로 이소시아네이트 성분 100 중량부 당 0 초과 15 중량부와 같이 0 초과 내지 30 중량부 또는 0 내지 20 중량부의 양으로 존재한다. 그러나, 사용되는 발포제의 양은 통상적으로 폴리우레탄 폼의 원하는 밀도 및 이소시아네이트 성분에서 발포제의 용해도에 의존한다. 비용을 감소시키기 위해 사용되는 발포제의 양을 최소화하는 것이 바람직하다.
- [0131] iv) 점도 감소제
- [0132] 상기 언급된 바와 같이, 특정 실시형태에서, 이소시아네이트 성분은 또한 점도 감소제를 포함한다.
- [0133] 점도 감소제는 존재하는 경우 통상적으로 이소시아네이트 성분 100 중량부 당 0 초과 내지 10 중량부와 같이 0 초과 내지 30 중량부의 양으로 존재한다.
- [0134] 적합한 점도 감소제는 트리에틸포스페이트("TEP"), 트리스(1-클로로-2-프로필 포스페이트) ("TCPP"), Plastomoll DNA(BASF로부터 입수한 디이소노닐 아디페이트), 팔라티놀 시리즈(Palatinol Series) 프탈레이트 가소제(BASF), 및 트리메틸 펜타닐 디이소부티레이트("TXIB", Eastman Chemical Company)를 포함하지만 여기에 한정되지 않는다.
- [0135] b. 제2 이소시아네이트-반응성 성분
- [0136] 상기 언급된 바와 같이, SPF 조성물은 또한 제2 이소시아네이트-반응성 성분을 포함한다.
- [0137] 특정 실시형태에서, 이소시아네이트 성분에 첨가된 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 양은 이소시아네이트 성분의 유리 이소시아네이트-작용기 대 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 히드록실-작용기의 비율(즉, NCO:OH 비율)이 0.20:1 내지 3.0:1 범위에 있도록 설정된다.
- [0138] 특정 실시형태에서, 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 브룩필드 점도계를 사용하여 25℃에서 측정된 100 내지 2,000 미만 cP, 보다 통상적으로는 200 내지 1,500 cP와 같이 100 내지 3,000 cP의 점도를 갖는다.
- [0139] 특정 실시형태에서, 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성의 총 중량을 기준으로 하기를 포함한다:
- [0140] 20 내지 90 중량%의, 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실 작용성 중합체 성분;
- [0141] 0 내지 40 중량%의 난연제 성분,
- [0142] 1 내지 10 중량%의 실리콘 계면활성제,
- [0143] 0 내지 20 중량%의 디아민;
- [0144] 0.5 내지 15 중량%의 촉매, 및

- [0145] 0 내지 25 중량%의 제1 발포제.
- [0146] 상기 언급된 바와 같이, 특정 실시형태에서, 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 20 내지 90 중량%의 양으로 존재하는 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분을 포함한다.
- [0147] 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 적합한 히드록실-작용성 중합체는 상기 기재되고 본원에 인용되어 포함되어 있는 바와 같이, 히드록실-작용성 폴리에테르 및 폴리에스테르, 및 이들의 조합을 포함하지만, 여기에 한정되지 않은 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 대하여 상기 기재된 많은 히드록실-작용성 중합체들을 포함한다.
- [0148] 특정 실시형태에서, 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분은 상기 히드록실-작용성 중합체 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함한다:
- [0149] 20 내지 80 중량%의, 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 방향족 폴리에스테르,
- [0150] 0 내지 40 중량%의, 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 만니쉬(Mannich) 폴리에테르 폴리올, 및
- [0151] 0 내지 40 중량%의, 상기 만니쉬 폴리에테르 폴리올과 상이하며 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 폴리에테르 폴리올.
- [0152] 특정 실시형태에서, 히드록실-작용성 중합체 성분은 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 만니쉬 폴리에테르 폴리올의 0 초과 내지 40 중량%를 갖는다. 특정 실시형태에서, 히드록실-작용성 중합체 성분은 상기 만니쉬 폴리에테르 폴리올과 상이하며 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 폴리에테르 폴리올의 0 초과 내지 40 중량%를 갖는다.
- [0153] 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 적합한 히드록실-작용성 방향족 폴리에스테르는 각각 Huntsmen Chemical로부터 상업적으로 입수 가능한 Terol 250, Terol 258, Terol 305, Terol 649, 및 Terol 925를 포함한다.
- [0154] 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 적합한 만니쉬 폴리에테르 폴리올은 (Carpenter로부터 각각 상업적으로 입수 가능한) Carpol MX425 및 Carpol MX470을 포함한다.
- [0155] 상기 만니쉬 폴리에테르 폴리올과 상이하며 분자 당 2 내지 3의 평균 히드록실 작용가를 갖는 적합한 폴리에테르 폴리올은 GSP 280 (Carpenter), SPA357 (Carpenter), Pluracol SG-370 (BASF), Pluracol SG-360 (BASF), 및 임의의 글리세린-개시된 폴리에테르 폴리올, 수크로오스-개시된 폴리에테르 폴리올, 또는 수크로오스-아민 개시된 폴리에테르 폴리올을 포함한다.
- [0156] 특정 실시형태에서, 난연제 성분은 상기 난연제 성분의 총 중량을 기준으로 0 초과 내지 50 중량%와 같은 0 내지 50 중량%의, 평균 1 내지 3개의 히드록실기를 갖는 제2 반응성 난연제 성분; 및 50 내지 100 중량%의 비-반응성 난연제 성분을 포함한다.
- [0157] 이 실시형태에서, 제2 반응성 난연제 성분은 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함된 제1 반응성 난연제 성분과 동일할 수 있으며, 이의 목록은 본원에 인용되어 포함된다. 대안적으로, 제2 반응성 난연제 성분은 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 포함된 제1 반응성 난연제 성분과 상이할 수 있지만, 상기 기재된 제1 반응성 난연제 성분과 동일한 가능한 종으로부터 선택될 수 있으며, 이의 목록은 또한 본원에 인용되어 포함된다.
- [0158] 적합한 비-반응성 난연제 조성물은 트리에틸포스페이트("TEP"), 트리스(1-클로로-2-프로필 포스페이트)("TCP P")를 포함한다.
- [0159] 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 (상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로), 0.5 내지 3 중량%와 같은 0.5 내지 10 중량%의 실리콘 계면활성제를 포함한다.
- [0160] 적합한 실리콘 계면활성제는 Tegostab B8453 및 B84202(Evonik), Silstab 2580(Siltech), Dabco DC193(Evonik), 및 Silstab L6900(Siltech)를 포함한다.
- [0161] 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 또한 (상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로) 0 초과 내지 20 중량%, 0 초과 내지 5 중량%와 같이 0 내지 20 중량%의 디아민을 포함한다.

- [0162] 적합한 디아민은 방향족 및 지방족 디아민을 포함한다. 하나의 적합한 방향족 디아민은 Ethacure 100(디에틸톨루엔디아민; Albemarle)이다.
- [0163] 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 또한 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 2 내지 8 중량%와 같이 (상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로) 0.5 내지 15 중량%의 촉매를 포함한다.
- [0164] 적합한 촉매는 하나 이상의 촉매를 포함하며, 통상적으로 촉매의 조합을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 촉매는 폴리우레탄 경화 촉매를 포함한다. 통상적으로, 상기 폴리우레탄 경화 촉매는 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 이소시아네이트 성분 히드록실 작용기의 반응을 촉진시킨다. 상기 폴리우레탄 경화 촉매는 또한 점착 시간을 단축시키고, 녹색 강도를 증진시키며, 발포 수축을 최소화할 수 있다. 적합한 폴리우레탄 경화 촉매는 유기-납 촉매, 주석, 티타늄, 구리, 수은, 코발트, 니켈, 철, 바나듐, 안티몬 및 망간 촉매, 및 이들의 조합과 같은 유기금속 촉매를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 다른 일 실시형태에서, 촉매는 이들 촉매에 대하여 본원에 명백히 인용된 미국 특허 제6,534,556호에 기재된 바와 같다.
- [0165] 적합한 폴리우레탄 경화 촉매는 트리에틸아민, 3-메톡시프로필디메틸아민, 트리에틸렌디아민, 트리부틸아민, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸벤질아민, N-메틸-, N-에틸- 및 N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민 또는 -헥산디아민, N,N,N'-트리메틸 이소프로필 프로필렌디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸다미노에틸에테르, 비스(-디메틸아미노프로필)우레아, 디메틸피페라진, 1-메틸-4-디메틸아미노에틸피페라진, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자비시클로[3.3.0]옥탄 및 바람직하게는 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄과 같은 3차 아민, 및 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민 디메틸에탄올아민과 같은 알칸올아민, 및 이들의 조합을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.
- [0166] 특히 적합한 반응성 아민 촉매는 Dabco T, 디메틸에탄올아민, 및 Polycat 203 및 204(Evonik)을 포함한다. 특히 적합한 비-반응성 아민 촉매는 Evonik 또는 다른 공급자로부터 상업적으로 입수 가능한 Dabco 33LV, Dabco 2040, Dabco 2039, Polycat 12, DMDEE(2,2'-디모르폴리노 디에틸 에스테르), 및 DMCHA(N, N-디메틸시클로헥실아민)을 포함한다.
- [0167] 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량의 0 초과 내지 5 중량%와 같은 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량의 0 내지 5 중량% 범위의 양으로 존재하는 특히 적합한 금속 촉매는 Dabco T120(Evonik) 및 Fomrez UL-28(Momentive)과 같은 주석계 촉매 및/또는 Duroct 28%(Dura), BorchKat 320(Borchers), 및 Bicat 8842(Sheppard)와 같은 비스무트계 촉매를 포함한다. 특정 실시형태에서, 촉매는 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 각각 이전 단락에 기재된 10 내지 15 중량% 미만의 반응성 아민 촉매 및 0 초과 내지 5 중량%의 금속 촉매를 포함한다.
- [0168] 특정 실시형태에서, 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 제1 발포제를 포함할 수 있다.
- [0169] 예시적인 제1 발포제는 제2 발포제에 대하여 상기 기재되고 간결성을 위해 본원에 반복되지 않은 것들 각각을 포함한다. 가장 통상적으로, 비록 다른 실시형태에서 제2 조성물은 존재하지 않는 경우에 제1 조성물은 존재하고 그 반대도 마찬가지라고 하더라도, 제1 발포제 및 제2 발포제는 SPF 조성물에 존재한다. 또한, 제1 발포제는 물 및 폼산을 포함할 수도 있다.
- [0170] 따라서, 특정 실시형태에서, 제1 발포제는 수소화불화올레핀, 수소화불화탄소, 탄화수소, 물, 폼산, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군의 적어도 하나를 포함한다.
- [0171] 통상적으로, 제1 발포제는 이소시아네이트-반응성 성분 100 중량부 당 2 내지 20 중량부와 같은 0 내지 25 중량부, 가장 통상적으로는 5 내지 15 중량부, 및 가장 통상적으로는 7 내지 10 중량부의 양으로 존재한다. 그러나, 사용된 제1 발포제의 양은 통상적으로 원하는 밀도의 폴리 우레탄 폼 및 이소시아네이트 반응성 성분에서의 제1 발포제의 용해도에 의존한다. 비용을 감소시키기 위해 사용되는 제1 발포제의 양을 최소화하는 것이 바람직하다.
- [0172] 2.분무 가능한 LRA 조성물
- [0173] 본 개시내용의 다른 실시형태에서, 상기 폴리우레탄 조성물은 하기를 포함하는 분무 가능한 저 상승 점착제(LRA) 조성물이다:
- [0174] 이소시아네이트 성분으로, 유리 이소시아네이트-작용기를 가지며 상기 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으

로 하기를 포함하는 이소시아네이트 성분:

- [0175] 50 내지 100 중량%의, 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI)를 포함하는 이소시아네이트-함유 화합물, 상기 PMDI의 단량체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(단량체성 MDI) 함량은 상기 PMDI의 100 중량부를 기준으로 10 내지 90 중량% 범위이고,
- [0176] 0 내지 50 중량%의, 상기 이소시아네이트 성분의 상기 이소시아네이트기와 반응성인 분자 당 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제1 이소시아네이트-반응성 성분; 및
- [0177] 상기 이소시아네이트 성분의 상기 유리 이소시아네이트-작용기와 반응성인 하나 이상의 히드록실-작용기를 갖는 제2 이소시아네이트 반응성 성분으로, 상기 이소시아네이트 성분의 유리 이소시아네이트-작용기 대 상기 제2-반응성 이소시아네이트-반응성 성분의 상기 히드록실-작용기의 비율은 0.75:1 내지 3.0:1 범위이고, 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 하기를 포함하며:
- [0178] 25 내지 90 중량%의, 분자 당 평균 1.5 내지 7개의 히드록실기를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분,
- [0179] 0 내지 5 중량%의, 분자 당 평균 4개의 히드록실기를 갖는 에틸렌 디아민-개시된 폴리에테르 폴리올 가교제;
- [0180] 0 내지 10 중량%의, 분자 당 평균 2 내지 3개의 히드록실기를 가지며 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 글리세린-개시 또는 디프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리올 가교제;
- [0181] 0.5 내지 5 중량%의 실리콘 계면활성제,
- [0182] 25 내지 75 중량%의 1차 아민, 및
- [0183] 0.15 내지 20 중량%의 물,
- [0184] 상기 분무 가능성 저 상승 접착제 조성물은 ASTM D2196에 따라 25℃에서 100 내지 3,000 cP를 가지며,
- [0185] 상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물이 분무 도포의 영역에 분무 도포될 때 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물의 단량체성 MDI 함량은 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 임의의 시간에 분무 도포의 영역에서 10 억 당 50 부 이하이다.
- [0186] 다른 실시형태에서, PEL Method 47에 따라 측정된 임의의 주어진 시간에서 20 ppb 이하의 OSHA의 PEL 표준을 충족시킬 뿐만 아니라 분무 가능한 단량체성 MDI 함량의 상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물은 또한 동일한 조건 하에서 분무 도포되고 측정될 때 ACGIH TLV-TWA에 의해 확립된 바와 같이, PEL Method 47에 따라 또한 측정된 바와 같이 공기 10억 부 당 중량체성 MDI 5이하 및 대안적으로 4, 3, 2, 또는 1 부(ppb)의 8 시간 기간에 걸친 시간 가중된 평균 중량체성 MDI 함량 수치(TLV-TWA)를 생성한다.
- [0187] 다른 실시형태에서, 상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물은 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 200 내지 2,500 cP, 200에서 2,500 cP, 200 내지 2,000 cP와 같이 100 내지 3,000 cP의 점도를 갖는다.
- [0188] 또한, 특정 실시형태에서, 상기 SPF 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물의 이소시아네이트 성분 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 각각 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 200 내지 2,500 cP, 200에서 2,500 cP, 200 내지 2,000 cP와 같이 100 내지 3,000 cP의 각각의 점도를 갖는다.
- [0189] 또한, 특정 실시형태에서, 상기 분무 가능한 저 상승 접착제 조성물의 이소시아네이트 성분은 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 100 내지 8,000 cP, 200 내지 2,500 cP 이하, 200에서 2,500 cP, 200 내지 2,000 cP와 같이 100 내지 8,000 cP의 점도를 갖는다.
- [0190] 또한, 특정 실시형태에서, 상기 LRA 조성물은 또한 상기 SPF 조성물의 총 중량을 기준으로 0 초과 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 점도 감소제를 포함한다.
- [0191] 또한, 특정 실시형태에서, 상기 LRA 조성물은 또한 상기 SPF 조성물의 총 중량을 기준으로 0 초과 내지 30 중량% 또는 0 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 제2 발포제를 포함한다.
- [0192] 상기 LRA 조성물의 대표적인 성분의 각각은 이들 각각의 상대적 양으로 각각 바로 아래에 더 상세히 기재되어 있다.
- [0193] a. 이소시아네이트 성분
- [0194] 상기 언급된 바와 같이, LRA 조성물을 위한 각각의 제형 각각에, 이소시아네이트-함유 화합물을 포함하고 선택

적으로 제1 이소시아네이트-반응성 성분 및 점도 감소제를 포함하는 이소시아네이트 성분이 포함된다.

- [0195] 이소시아네이트 성분은 제1 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분으로부터 유리 히드록실-작용기(유리 OH-작용기)와 반응하여 카바메이트(즉, 우레탄) 연결을 형성하고, 따라서 폴리우레탄 조성물, 즉, 우레탄 연결(때로는 우레탄 결합으로 지칭됨)을 갖는 중합체 조성물을 형성하는 유리 이소시아네이트-작용기(유리 NCO-작용기)를 포함한다.
- [0196] 특정 실시형태에서, 상기 언급된 바와 같이, 이소시아네이트 성분은 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 100 내지 3,000 cP, 200 내지 2,500 cP, 200에서 2,500 cP, 200 내지 2,000 cP와 같이 100 내지 8,000 cP의 점도를 갖는다. 이러한 방식으로, 제1 이소시아네이트 성분은 SPF 조성물의 분무와 관련된 분무 도포 장비를 통해 분무되기에 충분히 액체이다.
- [0197] 특정 실시형태에서, 이소시아네이트 성분의 조성물은 SPF 조성물에 대해 상기 기재된 이소시아네이트 성분의 조성물과 동일하다. 따라서, LRA 조성물의 이소시아네이트 성분의 조성물은 SPF 조성물에 대해 상기 기재되고 본원에 반복되지 않은 가능한 이소시아네이트-함유 화합물, 제1 이소시아네이트 반응성 성분 및 점도 감소제의 각 각을 포함한다.
- [0198] b. 제2 이소시아네이트-반응성 성분
- [0199] 상기 언급된 바와 같이, LRA 조성물은 또한 제2 이소시아네이트-반응성 성분을 포함한다.
- [0200] 특정 실시형태에서, 이소시아네이트 성분에 첨가된 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 양은 이소시아네이트 성분의 유리 이소시아네이트-작용기 대 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 히드록실-작용기의 비율(즉, NCO:OH 비율)이 0.20:1 내지 3.0:1 범위에 있도록 설정된다.
- [0201] 특정 실시형태에서, 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 브룩필드 점도계를 사용하여 ASTM D2196에 따라 측정된 바와 같이 25℃에서 200 내지 2,500 cP, 200에서 2,500 cP, 200 내지 2,000 cP, 및 더 통상적으로는 200 내지 1500 cP와 같이 100 내지 3,000 cP를 갖는다.
- [0202] 특정 실시형태에서, 상기 LRA 조성물의 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 상기 제2 이소시아네이트-반응성의 총 중량을 기준으로 하기를 포함한다:
- [0203] 25 내지 90 중량%의, 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실 작용성 중합체 성분;
- [0204] 0 내지 5 중량%의, 분자 당 평균 4개의 히드록실기를 갖는 에틸렌 디아민-개시된 폴리에테르 폴리를 가교제;
- [0205] 0 내지 10 중량%의, 분자 당 평균 2 내지 3개의 히드록실기를 가지며 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 글리세린-개시 또는 디프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리를 가교제;
- [0206] 0.5 내지 5 중량%의 실리콘 계면활성제,
- [0207] 25 내지 75 중량%의 1차 아민, 및
- [0208] 0.15 내지 20 중량%의 물.
- [0209] 상기 언급된 바와 같이, 특정 실시형태에서, 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로 25 내지 90 중량%의 양으로 존재하는 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 히드록실-작용성 중합체 성분을 포함한다.
- [0210] 분자 당 1.5 내지 7의 평균 히드록실 작용가를 갖는 적합한 히드록실-작용성 중합체는 상기 기재되고 본원에 인용되어 포함되어 있는 바와 같이, 히드록실-작용성 폴리에테르 및 폴리에스테르, 및 이들의 조합을 포함하지만, 여기에 한정되지 않은 상기 SPF 조성물의 제1 이소시아네이트-반응성 성분에 대하여 상기 기재된 많은 히드록실-작용성 중합체들을 포함한다.
- [0211] 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 또한 (상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로) 1 내지 3 중량%와 같이 0 내지 5 중량%의, 분자 당 평균 4개의 히드록실기를 갖는 에틸렌 디아민-개시된 폴리에테르 폴리를 가교제를 포함한다.
- [0212] 적합한 에틸렌 디아민-개시된 폴리에테르 폴리를 가교제는 미국 뉴저지주 플로럼 파크 소재의 BASF Corporation으로부터 입수 가능한 Quadro이다.
- [0213] 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 또한 (상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로) 2 내지

5 중량%와 같이 0 내지 10 중량%의, 분자 당 평균 2 내지 3개의 히드록실기를 가지며 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 글리세린-개시 또는 디프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리올 가교제를 포함할 수 있다.

[0214] 분자 당 평균 2 내지 3개의 히드록실기를 가지며 25 내지 6,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 적합한 글리세린-개시 또는 디프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리올 가교제는 Cartenter로부터의 Carpol GP 5015 및 GP 700뿐만 아니라 BASF Corporation으로부터의 Pluracol 1062, Pluracol 2010, 및 Pluracol 726을 포함한다.

[0215] 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 또한 (상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로) 0.5 내지 3 중량, 0.5 내지 1.5 중량%와 같이 0.5 내지 5 중량%의 실리콘 계면활성제를 포함한다.

[0216] 적합한 실리콘 계면활성제는 Tegostab B8408(Evonik), Silstab 2100(Siltech), Silstab L6900(Siltech), Silstab L580(Siltech), 및 Dabco DC193(Evonik)을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0217] 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 또한 (상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로), 30 내지 50 중량%와 같은 25 내지 75 중량%의 1차 아민을 포함한다.

[0218] 적합한 1차 아민은 Jeffamine D2000과 같은 1차 지방족 아민, 및 Ethacure 100과 같은 1차 방향족 아민을 포함한다.

[0219] 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 또한 (상기 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 총 중량을 기준으로), 0.2 내지 3.0 중량%와 같은 0.15 내지 20 중량%의 물을 포함한다.

[0220] 3. 폴리우레탄 분무 시스템 및 SPF 및 LRA 조성물의 도포 방법

[0221] 다른 실시형태에서, 스프레이 폴리우레탄 폼 조성물 또는 저 상승 접착제 조성물을 사용하여 건축 응용을 위한 다층 구조물을 형성하는 상응하는 방법이 제공된다. 도 2에서 15로 도시된 다층 구조는 제1 기재 물질(18)과 제2 기재 물질(19) 사이에 배치된 폴리우레탄 폼 층 형태의 경화된 SPF 조성물(16) 또는 폴리우레탄 층 형태의 경화된 LRA 조성물(17)을 포함한다. 제1 기재 물질(18)은 건물의 벽, 바닥 또는 지붕과 같이, 상기 기재된 바와 같은 주거용 또는 상업용 구조물 또는 건물의 임의의 구조물에 해당한다. 그러한 구조물은 벽돌, 콘크리트, 벽돌(masonry), 건식 벽체, 시트락(sheetrock), 석고, 금속, 석재, 목재, 플라스틱, 중합체 복합재, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 혼합물이 분무되는 표면은 차량 또는 기계 구성 요소의 표면일 수 있는 것으로 고찰된다. 유사하게는, 제2 기재 물질(19)은 제1 기재 물질(18)에 대하여 상기 기재된 동일하거나 상이한 물질로 형성될 수 있다.

[0222] 일반적으로, 폴리우레탄 분무 시스템(이하 대안적으로 "시스템"으로 지칭됨)은 제공되고, 각각의 용기에 우선 도입된 분무 폴리우레탄 폼 조성물 또는 저 상승 접착제의 형성된 이소시아네이트 성분 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분이 있는 도포기 부분에 유체적으로(fluidically) 결합된 개별 용기를 갖는다. 다음으로, 이소시아네이트 성분 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분은 폴리우레탄 분무 시스템의 도포기 부분에서 예비혼합되어 ASTM D2196에 따라 25°C에서 100 내지 3,000 cP(상기 기재된 바와 같이 측정된 범위 중 임의의 것)의 점도를 갖는 혼합물을 형성한다(즉, SPF 조성물 또는 LRA 조성물을 형성한다). 이후, 혼합물을 분무 도포 영역 내에 한정된 제공된 제1 기재 물질(18)의 표면(18A) 상에 도포한 후, 제1 기재 물질(18) 반대쪽의 도포된 혼합물 상에 제2 기재 물질(19)을 도포한다. 이 공정 동안, 도포된 혼합물은 경화되어 제1 및 제2 기재 물질(18, 19) 사이에 배치된, 폴리우레탄 폼 층 형태의 경화된 SPF 조성물(16)을 형성하거나, 폴리우레탄 층 형태의 경화된 LRA 조성물(17)을 형성한다. 특정 실시형태에서, 경화된 SPF 조성물(16) 또는 경화된 LRA 조성물(17)은 제1 및 제2 기재 물질(18, 19) 중 하나 또는 양쪽 모두에 결합된다.

[0223] 시스템은 이소시아네이트 성분 및 제2 이소시아네이트-반응성 성분의 조성물과 연계하여 분무 도포 영역 내에서 기재 상에 도포되는 단량체성 MDI 함량을 PEL Method 47에 따라 측정되는 바와 같이 10억 당 50 부 이하로 제한하도록 집합적으로 구성된다. 또한, 특정 실시형태에서, 시스템은 분무 도포 영역 내에서 기재 상에 도포되는 단량체성 MDI 함량을 8 시간 시간에 걸쳐 가중 평균 (TLV-TWA)으로 20 ppb 이하로 제한한다.

[0224] 본 방법에 따라 SPF 폼 조성물을 도포하기 위해 사용되는 폴리우레탄 분무 시스템의 일 실시형태의 비-한정적 개략도는 도 2에 제시되며, (A)는 프로포셔너(proportioner) 또는 믹서의 일 실시형태이고, (B)는 가열된 호스이고, (C)는 가열된 휘프(whip) 호스이고, (D)는 퓨전 분무 건이고, (E)는 공기 라인이고, (F)는 공급 펌프이고, (G)는 유체 공급 라인이며, (H)는 유체 입구이다. 시스템은 이소시아네이트 성분과 제2 이소시아네이트 반응성

성분의 혼합물을 표면 상에 분무하면서 본 개시내용의 제형과 연계하여 단량체성 MDI의 배출량을 최소화하는 데 사용된다. 시스템은 제2 이소시아네이트 반응성 성분을 포함하는 제1 반응물 공급 탱크 및 이소시아네이트 성분을 포함하는 제2 반응물 공급 탱크를 포함한다. 제1 및 제2 반응물 공급 탱크는 토트(tote), 드럼 및 탱크와 같은 당 업계에 공지된 임의의 것일 수 있으며, 임의의 크기 및 형상일 수 있다. 통상적으로, 제1 및 제2 반응물 공급 탱크는 150 파운드 내지 40,000 파운드의 용량을 갖는다. 제1 반응물 공급 탱크 및 제2 반응물 공급 탱크는 다양한 응용에 용이하게 사용될 수 있도록 통상적으로 운송 가능하며 경량이다. 대안적으로, 제1 및 제2 반응물 공급 탱크는 영구적일 수 있고 이동 가능하지 않을 수 있다. 또한, 시스템은 둘 초과의 반응물 공급 탱크를 포함할 수 있는 것으로 고찰된다. 예를 들어, 제3 및 제4 (또는 그 이상의) 반응물 공급 탱크가 사용될 수 있으며, 상기 기재된 것 이외에 추가의 이소시아네이트, 히드록실-작용성 중합체, 또는 첨가제를 포함할 수 있다. 통상적으로, 제1 반응물 공급 탱크 및 제2 반응물 공급 탱크 양쪽 모두의 내용물은 상기 언급된 바와 같이 25°C에서 측정될 때 약 2000 cps 이하의 점도를 갖는다.

[0225] 시스템은 또한 비-기체 펌프, 즉 가스를 이용하여 제1 및 제2 반응물 공급 탱크의 내용물을 펌핑, 푸시, 또는 이동시키지 않는 펌프를 포함한다. 비-기체 펌프는 특별히 한정되지 않으며 피스톤 펌프, 대향 피스톤 계량 펌프, 이중 작용 피스톤 펌프, 공압 펌프, 다이렉트 리프트 펌프, 중력 펌프, 유압 펌프, 기어 펌프와 같은 용적식 펌프, 전진형 캐비티 펌프, 루즈식 펌프, 연동 펌프, 왕복동식 펌프, 임펄스 펌프, 수격 펌프, 벨로시티 펌프, 원심 펌프, 반경류 펌프, 축류 펌프, 혼합 플로우 펌프, 이터터-제트 펌프, 스팀 펌프, 벨브리스 펌프, 로터리 펌프, 스크류 펌프, 로터리 기어 펌프, 다이어프램 펌프, 베인 펌프 등으로 추가로 정의될 수 있다.

[0226] 통상적으로, 비-기체 펌프는 제1 및 제2 반응물 공급 탱크와 유체 연통하고 100 내지 500 psi, 약 200 내지 250 psi, 약 250 내지 500 psi, 또는 약 235 psi의 압력을 공급할 수 있다. 일 실시형태에서, 시스템은 약 200 내지 250 psi의 압력에서 작동될 수 있는 펌핑 계량 유닛을 포함한다. 다른 실시형태에서, 상기 압력은 3,500 psi에 도달할 수 있다.

[0227] 시스템은 또한 혼합 장치 (또는 둘 이상의 혼합 장치), 예를 들어, 제1 및 제2 반응물 공급 탱크와 결합되고 분무 전에 제2 이소시아네이트-반응성 성분과 이소시아네이트 성분을 혼합하기 위해 비-기체 펌프와 결합되는 프로포서너를 포함한다. 혼합 장치는 통상적으로 호스, 밸브 및/또는 유체 라인과 같은 연결 수단을 통해 제1 및 제2 반응물 공급 탱크와 결합되고 유체 연통된다. 일 실시형태에서, 연결 수단은 20°C 내지 55°C의 온도로 가열된다. 혼합 장치는 또한 통상적으로 상기 기재된 연결 수단과 동일하거나 상이할 수 있는 연결 수단을 통해 비-기체 펌프와 결합된다.

[0228] 대안적인 일 실시형태에서, 하나 이상의 혼합 장치는 비율 제어 장치를 통해 제1 및 제2 반응물 공급 탱크와 결합되고 유체 연결된다. 비율 제어 장치는 제1 및 제2 반응물 공급 탱크의 내용물의 비율을 모니터링하고 제어하는 데 사용되는 기어 박스로서 추가로 정의될 수 있다. 하나 이상의 혼합 장치는 유량 제어기를 통해 제1 및 제2 반응물 공급 탱크와 결합되고 유체 연결될 수 있다. 유량 제어기 및 비율 제어 장치는 서로 결합되고 유체 연결될 수 있다. 통상적으로, 유량 제어기는 제1 및 제2 반응물 공급 탱크의 내용물의 유량을 제어한다. NitroSYS를 포함한 상용 저압 시스템 및 ICP 접착제 (Handifoam)와 같은 저압 키트도 사용될 수 있다.

[0229] 혼합 장치는 당 업계에 공지된 바와 같이 복수 성분 프로포서너로서 추가로 정의될 수 있다. 혼합 장치의 적합하지만 비-한정적인 예는 미국 미네소타 주 미네아폴리스 소재의 Graco Inc.로부터 Reactor E-XP1 및 E-XP2, Reactor E-10, Reactor H-XP2 및 H-XP3, Reactor H-VR, Guardian A-6, Reactor E-20 및 E-30, Reactor E-10, Reactor H-25, H-40 및 H-50, Reactor A-20, Guardian A-5, Gusmer H-20/35, Gusmer-Decker Proportioners의 상표명으로 상업적으로 입수 가능하다. 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태를 이용할 수 있는 혼합 장치 및 보다 일반적인 분무-폼 시스템의 추가적인 비-한정적 예는 당 업계에 제시된 바와 같이 SPRAYTITE 178 및 ENERTITE NM을 포함한다. 실제로, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태를 이용할 수 있는 혼합 장치 및 일반적인 스프레이-폼 시스템은 특별히 한정되지 않는다. 본 개시내용의 비-기체 펌프는 이들 장치 중 하나 이상의 펌프로써 추가로 정의될 수 있다. 상기 언급된 혼합 장치 및 그에 포함된 비-기체 펌프의 각각의 구성 요소, 설계, 배향, 작동, 및 사양은 본 개시내용에서 사용하기에 적합하고 본 개시내용에서 선택적인 구성 요소로서 명백하게 고찰된다. 이들 구성 요소 각각의 개별적인 설명은 간결성을 위해 본원에 포함되지 않지만 그럼에도 불구하고 본 개시내용에서 사용하기 위한 고찰되는 비-한정적 옵션으로 남아있다.

[0230] 또한, 시스템은 상기 및/또는 하기에서 설명될 수 있는 도포기 부분의 일부로서 분무 노즐(20)을 포함한다. 분무 노즐(20)은 혼합 장치와 결합되고 혼합물을 표면 상에 분무하면서 단량체성 MDI의 배출량을 최소화한다. 스프레이 노즐(20)은 통상적으로 콘 노즐 또는 팬 노즐로 추가로 정의된다. 특히 적합한 콘 노즐은 풀 콘 노즐,

중공 콘 노즐, 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 특히 적합한 팬 노즐은 플랫 팬 노즐, 플러딩 팬 노즐, 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 물론, 상기 기재된 바와 같이 혼합물이 분무되고 분무 노즐이 분무시 단량체성 MDI의 배출량을 최소화하는 한, 당 업계에 공지된 임의의 분무 노즐이 시스템과 함께 사용될 수 있다. 분무 노즐(20)은 또한 통상적으로 노즐 몸체에 의해 정의되고 혼합물을 분무하기 위해 중축을 가로 질러 노즐 몸체의 하류 단부에 배치된 분무 오리피스를 갖는다. 분무 오리피스는 임의의 크기 및 형상일 수 있지만, 통상적으로 원형이며 약 0.01 내지 약 0.25 인치의 반경을 갖는다.

[0231] 또한, 시스템은 또한 에어-블리드 밸브, 워터-플러시, 에어 블로우 오프, 필터 등과 같은 다른 통상적인 구성 요소를 포함할 수 있다. 이들 구성 요소는 당업자에 의해 선택되고 시스템에서 임의의 적절한 시점에서 사용될 수 있다. 일 실시형태에서, 시스템은 일련의 조절기 및 밸브를 포함한다. 분무 시스템의 요소는 당업자에 의해 선택된 바와 같이, 공급 라인과 함께 배관, 튜빙 등을 포함하여 당 업계에 공지된 임의의 수단에 의해 서로 "결합"될 수 있다.

[0232] 도 2의 폴리우레탄 분무 시스템은 SPF 조성물에 사용하기 위한 것이지만, 동일하거나 유사한 폴리우레탄 분무 시스템이 또한 LRA 조성물을 적용하는 데 사용될 수 있는 것으로 고찰된다. 어느 시스템에서, 폴리우레탄 분무 시스템과 각각의 SPF 조성물, 또는 LRA 조성물의 조합은 분무 도포 동안 분무 도포 영역에서 단량체성 MDI 함량이 PEL Method 47에 따라 측정된 바와 같이 10억 당 50 부 이하이고, 특정 실시형태에서 8 시간 기간에 걸쳐 시간 가중 평균 TLV-TWA에서 10억 당 20 부가 되도록 구성된다.

[0233] 따라서, 본 개시내용은 다양한 주 환경 기관뿐만 아니라 OSHA 및 ACGIH (미국 산업 위생 전문가 협회)의 통제에 따라 분무 도포 시 단량체성 MDI에 노출을 둘러싼 환경 문제를 해결한다. 단량체성 MDI에 노출될 위험이 크게 줄어들어 따라 작업장 생산성(더 신속한 재입주 시간의 측면에서) 및 건축 속도가 향상될 수 있다.

[0234] 실시예

[0235] 분무 폴리우레탄 폼

[0236] 예비 중합체 반응의 제조

[0237] 본 발명의 평가에 사용하기 위한 예비중합체를 제조하기 위해, 이소시아네이트(표 1에 나타난 바와 같은 PMDI)를 반응기에 충전하고 60℃로 가열하였다. 이어서, 폴리올 또는 모노-알코올(표 1에 나타난 바와 같은 2 에틸헥산올(2EH))을 이소시아네이트에 천천히 첨가하여 발열을 제어하였다. 플라스크에 알코올을 완전히 첨가 시, 반응물을 80℃로 가열하고 1 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 용액을 냉각시키고, 반응기로부터 배출하고, 사용할 때까지 저장하였다(표 1에 나타난 바와 같은 생성된 이소시아네이트 예비중합체의 특성). 필요한 경우, 분무 도포에 사용하기 전에 발포제를 예비중합체에 첨가하였다.

[0238] 시스템 1. SPF 조성물(1)은 제어된 공기 유량으로 분무되고 ASSET EZ4-NCO 모니터를 사용하여 모니터링된다.

[0239] Graco H-VR을 1000 내지 1200 psi의 유압, 130°F(약 55℃)의 온도에서 사용하였다. 시스템(표 1 및 2의 SPF 시스템)을 10 ACH(공기 변화/시간) 내지 20 ACH 범위의 제어된 공기 유량을 갖는 부스에서 15 분 동안 연속적으로 분무하였다. ASSET EZ4-NCO 모니터를 도포기와 도포기 뒤에 약 3 피트(약 1 미터) 정도 위치하여 영역 측정을 캡처하는 데 사용하였다. 모니터를 분석을 위해 발송하였다.

표 1

이소시아네이트 제조	%	
PMDI	85	M70L
반응성, 폴리올 또는 모놀	15	2-에틸헥산올
총계	100	
특성		
%fNCO	21.1	
점도, cP, 25°C	8,500	
%mMDI (4,4 +2,4)	13.9	

[0240]

표 2

시스템 1		
이소시아네이트		
제조된 이소시아네이트 예비중합체	94	M70L +15%2EH
발포제	6	Solstice LBA
총계	100	
수지		
폴리올 1	51.6	방향족 폴리에스테르, Terol 258
폴리올 2	20.0	SPA357
난연제, 반응성	7.5	PHT4Diol
계면활성제	1.5	Dabco DC193
촉매 1, 발포	2.0	Dabco T
촉매 2, 겔화	1.0	금속, BorchKat 320
디아민	5.0	Ethacure 100
발포제	11.0	Solstice LBA
물	0.4	
총계	100.0	

[0241]

표 3

결과	20 ACH	10 ACH
단량체성 MDI, ppb, 도포기	15	14
	13	10
단량체성 MDI, ppb, 영역	4.3	2.5
	3.9	4.1

[0242]

[0243] 도포기에서 및 도포기 뒤 약 3 피트 영역에서 10 ACH 및 20 ACH에 대한 단량체성 MDI 함량을 비교 한 결과가 도 3에 그래프로 표시되어 있으며 시스템이 OSHA 표준에 따라 10억 당 20 부 미만의 단량체성 MDI 함량 요구사항을 충족하는지 확인한다.

[0244] 시스템 2. SPF 조성물(2)은 수동 공기 유량으로 분무되고 임핀저를 사용하여 모니터링된다.

[0245] Gusmer H20/35을 1000 내지 1200 psi의 유압, 130°F(약 55℃)의 온도에서 사용하였다. 수동 공기 유량이 있는 부스에서 시스템(시스템 2의 SPF 조성물)을 15 분 동안 연속적으로 분무하였다. 임핀저를 도포기에서 10 피트 떨어진 곳에 설치할 뿐만 아니라 도포기를 모니터링하는 데 사용하였다.

표 4

시스템 2		
이소시아네이트		
제조된 이소시아네이트 예비중합체	92	M70L +15%2EH
발포제	8	Opteon 1100
총계	100	
수지		
폴리올 1	45.11	방향족 폴리에스테르, Terol 258
폴리올 2	23.74	GSP-280
난연제, 반응성	5.0	PHT4Diol
난연제, 비반응성	5.0	TEP
계면활성제	1.5	Tegostab B8453
촉매 1, 아민	2.5	Dabco 33LV
촉매 2, 아민	0.5	Dabco T
촉매 3, 아민	2.5	DMEA
촉매 4, 금속	1.0	Dabco T120
디아민	5.0	Ethacure 100
발포제	8.0	Opteon 1100
물	0.15	
총계	100.0	

[0246]

[0247]

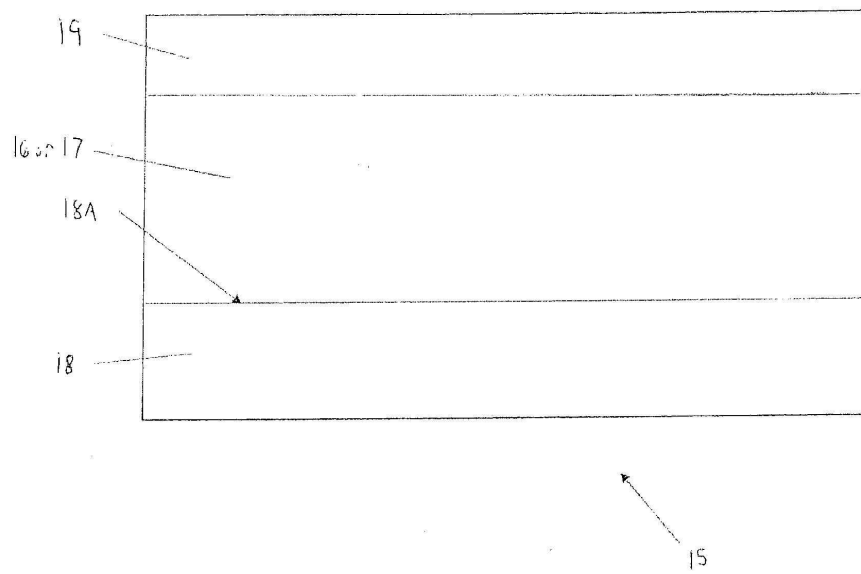
재현성을 모색하기 위해 실험을 11 회 반복하였다. 실험 수행 15 분마다, 개인 모니터와 두 개의 영역 모니터를 더 많은 데이터를 생성하는데 사용하였다. 그림 4에 표시된 결과는 개인의 경우 10억 당 5.7 내지 16.4 부 및 영역의 경우 10억 당 3.3 내지 15.2 부의 단량체성 MDI 함량의 범위를 보여주며, 양쪽 시스템 모두는 OSHA 표준에 따라 10억 당 20 부 미만의 단량체성 MDI 함량 요구 사항을 충족한다.

[0248]

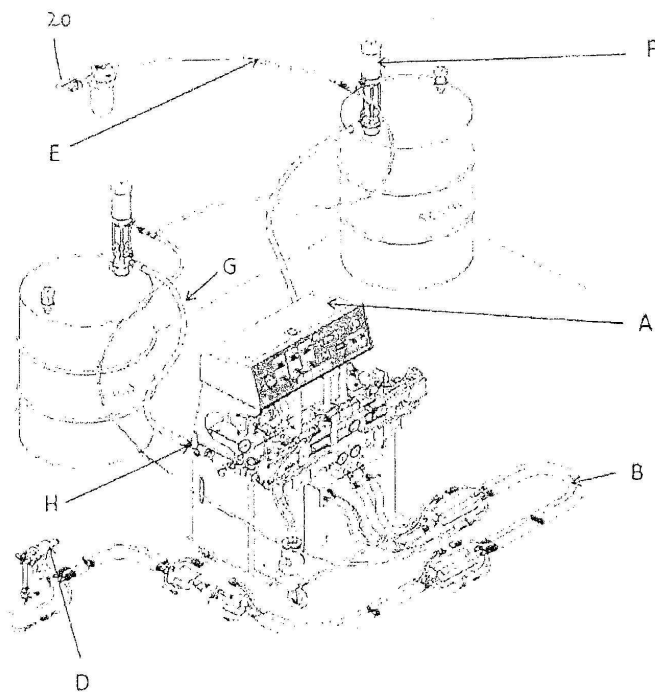
본 개시 내용은 예시적인 방식으로 본원에서 설명되었으며, 사용된 용어는 제한이 아니라 설명의 단어의 성격을 갖는 것으로 이해되어야 한다. 명백히, 본 개시내용의 많은 수정 및 변형이 상기 교시에 비추어 가능하다. 본 발명은 첨부된 청구 범위의 범주 내에서 구체적으로 설명된 것과 다르게 실시될 수 있다.

도면

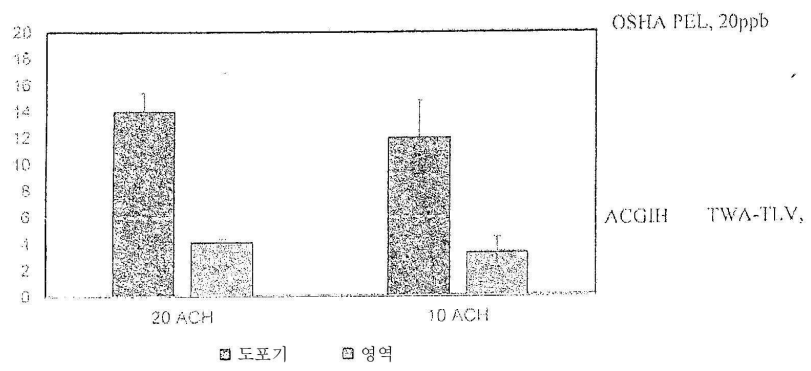
도면1



도면2



도면3



도면4

