



등록특허 10-2674045



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월12일
(11) 등록번호 10-2674045
(24) 등록일자 2024년06월05일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C08G 18/16 (2006.01) *C07C 211/14* (2006.01)
C07D 295/088 (2006.01) *C08G 18/18* (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01) *C08G 18/22* (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 18/163 (2013.01)
C07C 211/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7030446
- (22) 출원일자 (국제) 2020년02월27일
심사청구일자 2023년02월20일
- (85) 번역문제출일자 2021년09월23일
- (65) 공개번호 10-2021-0134680
- (43) 공개일자 2021년11월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2020/055096
- (87) 국제공개번호 WO 2020/174030
국제공개일자 2020년09월03일

(30) 우선권주장
62/811,954 2019년02월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2018100346 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정태광

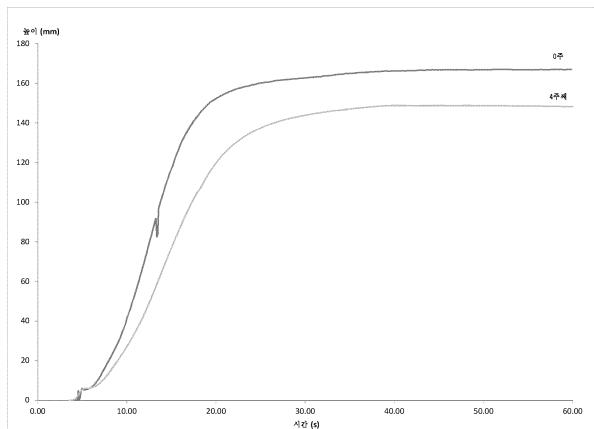
(54) 발명의 명칭 안정한 폴리우레탄 발포체 시스템을 제조하는데 유용한 아민 조성물

(57) 요약

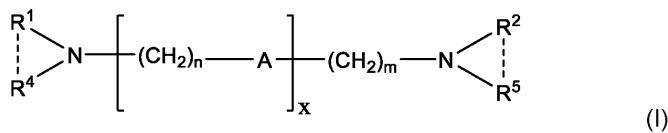
화학식 (I)을 갖는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 촉매 조성물:

(뒷면에 계속)

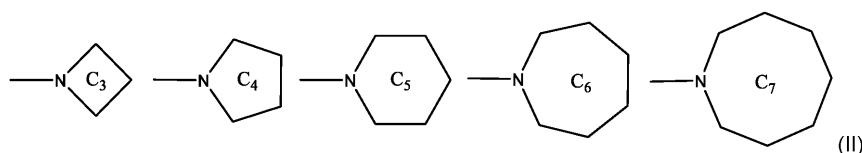
대 표 도 - 도1



0주 및 4주에서의 실시에 10에 따라 제조된 발포체의 상승 속도 프로파일



여기서 A는 $N-R^3$ 이며, R^3 은 C_1-C_8 선형 또는 분지형이고, $x = 0-6$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_8 알킬이고, R^4 및 R^5 는 $-CH_3$ 기이거나; 또는 $A = 0$ 이고, $x = 0-6$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_8 알킬이고, R^4 및 R^5 는 $-CH_3$ 기이거나; 또는 $A = 0$ 또는 $N-R^3$ 이며, R^3 은 C_1-C_8 선형 또는 분지형이고, $N(R^1---R^4)$ 및 $N(R^2---R^5)$ 는 각각 독립적으로 (II)의 유형의 C_3-C_7 고리 아민 모이어티를 나타낸다:



- (52) CPC특허분류
C07D 295/088 (2013.01)
C08G 18/1808 (2013.01)
C08G 18/1825 (2013.01)
C08G 18/1833 (2013.01)
C08G 18/1858 (2013.01)
C08G 18/2081 (2013.01)
C08G 18/225 (2013.01)
C08G 2101/00 (2021.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP54130697 A*
US20170152343 A1*
J.Org.Chem. 2008. vol. 73, pp.
US5438114 A
US6111100 A
US2758114 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(72) 발명자
밀러, 티모시 조셉
미국 18067 펜실베니아주 노샘프턴 그린뷰 드라이
브 509

싱, 마얀크 프라타
미국 19087 펜실베니아주 체스터브룩 캠스텐 코트
303

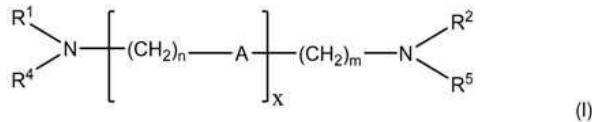
반데르산데, 레이비드
미국 18103 펜실베니아주 앤런타운 더블유 이리 스
트리트 1035

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 폴리우레탄 발포체를 제조하기 위한 촉매 조성물로서,



여기서 A는 $N-R^3$ 이며, R^3 은 C_1-C_3 알킬이고, $x = 1$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 2 또는 3이고, R^1 및 R^2 는 각각 C_3 알킬이고, R^4 및 R^5 는 $-CH_3$ 기이고,

여기서 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물은 N, N'' -디프로필- N, N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N, N'' -디이소프로필- N, N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N, N', N'' -트리이소프로필- N, N'' -디메틸(디에틸렌트리아민); N, N'' -디프로필- N, N' , N'' -트리메틸(디프로필렌트리아민); 및 N, N'' -디이소프로필- N, N' , N'' -트리메틸(디프로필렌트리아민)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 촉매, 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민 촉매, 또는 그의 조합을 추가로 포함하는 촉매 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 3급 아민이 1급 히드록실 기, 2급 히드록실 기, 1급 아민 기, 2급 아민 기, 우레아 기 또는 아미드 기를 포함하는 적어도 1개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 것인 촉매 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 3급 아민이 N, N -비스(3-디메틸아미노프로필)- N -이소프로판올아민; N, N -디메틸아미노에틸- N' -메틸 에탄올아민; N, N, N' -트리메틸아미노프로필에탄올아민; N, N -디메틸에탄올아민; N, N -디에틸에탄올아민; N, N -디메틸- N' , N' -2-히드록시(프로필)-1,3-프로필렌디아민; 디메틸아미노프로필아민; (N, N -디메틸아미노에톡시) 에탄올; 메틸-히드록시-에틸-피페라진; 비스(N, N -디메틸-3-아미노프로필) 아민; N, N -디메틸아미노프로필 우레아; 디에틸아미노프로필 우레아; N, N' -비스(3-디메틸아미노프로필)우레아; N, N' -비스(3-디에틸아미노프로필)우레아; 비스(디메틸아미노)-2-프로판올; 6-디메틸아미노-1-헥산올; N -(3-아미노프로필) 이미다졸; N -(2-히드록시프로필) 이미다졸; N -(2-히드록시에틸) 이미다졸; 2-[N -(디메틸아미노에톡시에틸)- N -메틸아미노] 에탄올; N, N -디메틸아미노에틸- N' -메틸- N' -에탄올; 디메틸아미노에톡시에탄올; N, N, N' -트리메틸- N' -3-아미노프로필-비스(아미노에틸) 에테르; 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 촉매 조성물이 카르복실산 또는 슬론산으로 산 블로킹되어 있는 것인 촉매 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 조성물이 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 네오펜탄산, 헥산산, 2-에틸헥실 카르복실산, 네오헥산산, 옥탄산, 네오옥탄산, 헵탄산, 네오헵탄산, 노난산, 네오노난산, 테칸산, 네오데칸산, 운데칸산, 네오운데칸산, 도데칸산, 네오도데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 벤조산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피넬산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 글리콜산, 락트산, 타르타르산, 시트르산, 말산, 및 살리실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 산으로 산 블로킹되어 있는 것인 촉매 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 촉매성 물질을 추가로 포함하는 촉매 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 촉매성 물질이 칼륨 포르메이트, 칼륨 아세테이트, 칼륨 프로피오네이트, 칼륨 부타노에이트, 칼륨 펜타노에이트, 칼륨 헥사노에이트, 칼륨 헵타노에이트, 칼륨 옥토에이트, 칼륨 2-에틸헥사노에이트, 칼륨 데카노에이트, 칼륨 부티레이트, 칼륨 이소부티레이트, 칼륨 노나노에이트, 칼륨 스테아레이트, 나트륨 옥토에이트, 리튬 스테아레이트, 나트륨 카프리오에이트, 리튬 옥토에이트, 2-히드록시프로필트리메틸암모늄 옥토에이트 용액, 또는 그의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 조성물.

청구항 9

적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물, 적어도 1종의 발포제, 및 제1항의 촉매 조성물의 접촉 생성물을 포함하는 폴리우레탄 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민을 추가로 포함하는 폴리우레탄 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 적어도 1종의 셀 안정화제, 적어도 1종의 난연제, 적어도 1종의 쇄 연장제, 적어도 1종의 에폭시 수지, 적어도 1종의 아크릴 수지, 적어도 1종의 충전제, 적어도 1종의 안료, 또는 그의 임의의 조합으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 추가로 포함하는 폴리우레탄 조성물.

청구항 12

적어도 1종의 발포제 및 제1항에 정의된 촉매 조성물의 존재 하에 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 촉매 조성물이 금속 촉매, 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민, 또는 그의 조합과 조합되어 존재하는 것인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 분야는 할로겐을 함유하는 발포제를 사용하여 제조되는 절연성 폴리우레탄 발포체의 제조에 유용한 촉매의 조성물 및 적용이다.

배경기술

[0002] 폴리우레탄 발포체 조성물은 전형적으로 이소시아네이트-반응성 성분 예컨대 폴리올로 이루어진 프리믹스와 이소시아네이트를 반응시킴으로써 제조된다. 프리믹스는 임의적으로 또한 다른 성분 예컨대 물, 난연제, 발포제, 기포-안정화 계면활성제, 및 우레탄을 생성하는 이소시아네이트의 폴리올과의 반응, CO_2 및 우레아를 생성하는 물과의 반응, 및 이소시아누레이트(삼량체)를 생성하는 과량의 이소시아네이트와의 반응을 촉진하는 촉매를 함유한다.

[0003] 프리믹스 중의 발포제는 통상적으로 중합 반응 동안 발산되는 열에 의해 기화될 정도로 충분히 낮은 비점을 갖는 액체 또는 기체이다. 절연성 폴리우레탄 발포체의 제조에 유용한 발포제의 예는 히드로플루오로카본(HFC), 히드로플루오로올레핀(HFO), 히드로플루오로클로로올레핀(HFCO), 히드로클로로플루오로카본(HCFC), 포르메이트, 케톤 예컨대 아세톤 및 탄화수소를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0004] 단순 탄화수소, 예컨대 펜탄과 달리, 할로겐 함유 분자 예컨대 클로로플루오로카본(CFC), 히드로클로로플루오로카본(HCFC) 및 히드로플루오로카본(HFC)은 훨씬 더 낮은 기연성을 가지며 발포체 제조에 사용하기에 훨씬 더 안전하다. 그러나, 이들은 오존 층을 해치거나 또는 다른 방식으로 지구 온난화에 기여한다. 그에 반해서, HFO는 매우 효율적이면서 훨씬 더 낮은 지구 온난화 지수(GWP)를 갖는 환경 친화적인 발포제이다. 그러나, 아민 촉매를 갖는 폴리올 프리믹스 배합물에서는 HFO의 분해가 발생할 수 있다. 폴리우레탄 발포체 제조에서의 아민 촉매의 광범위한 사용을 고려하면, 이는 HFO의 사용을 제한하였다.

[0005] 폴리올 프리믹스 중의 성분 및 이소시아네이트의 적절한 선택 및 조합은, 스프레이 적용되고, 현장에서 주입되고, 냉장고, 냉동고, 온수기, 절연 패널, 차고문, 출입문과 같은 적용분야 및 절연이 요구되는 다른 다양한 적용분야에서 사용되는 폴리우레탄 발포체의 제조에 유용할 수 있다.

[0006] 이들 적용분야 중 일부의 경우에는, 프리믹스가 폴리우레탄 발포체를 생성하기 위해 이소시아네이트와 반응되기 전에 1일 내지 최대 1년 동안 저장된다. 이는 스프레이 폼 적용분야에서 통상적이며, 여기서 폴리올 프리믹스 및 이소시아네이트의 드럼이 현장 적용을 위해 현지로 운송된다.

[0007] 따라서, 절연성 발포체 배합물의 프리믹스는 화학적으로 뿐만 아니라 물리적으로 안정한 것이 바람직하다. 그러나, 폴리우레탄 반응을 촉진하는데 유용한 촉매가 또한 프리믹스에 존재하는 발포제와도 바람직하지 않은 반응을 일으켜, 감소된 저장 안정성을 초래할 수 있다. 이들 바람직하지 않은 반응은 할로겐을 함유하는 발포제에서 보편적이며, 특히 올레핀계 탄소에 결합된 할로겐을 함유하는 발포제에서 문제가 된다. 폴리우레탄 발포체의 제조에 유용한 통상의 아민 촉매는 3급 아민, 예컨대 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'',\text{N}''$ -펜타메틸디에틸렌트리아민(에보닉(Evonik)으로부터 폴리켓(Polycat)®-5로서 입수가능함) 또는 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(에보닉으로부터 다브코(Dabco)®33LV로서 용액 상태로 입수가능함)을 포함하며, 이들은 우레탄 반응을 가속하여 폴리우레탄 중합체의 형성을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 3급 아민은 또한 할로겐 함유 유기 화합물과 반응하여, 중합 과정의 동역학에서 순감소를 초래하는 3급 아민 촉매의 탈활성화를 유발하는 것으로 알려져 있다. 3급 아민과 할로겐 함유 유기 화합물 사이의 반응은 할로겐 원자가 올레핀계 탄소에 결합되어 있을 때 보다 신속히 발생하는데, 이는 할로겐-치환된 올레핀이 3급 아민에 의한 친핵성 공격을 받기 쉽기 때문이다. 이는 3급 아민 촉매의 급속한 탈활성화를 초래하여, 프리믹스가 이소시아네이트와의 반응에 충분한 활성을 갖지 못하도록 한다. 할로겐 함유 화합물과의 반응에 의한 3급 아민의 탈활성화는 또한 할로겐 함유 지방족 화합물에서도 4급 암모늄 염의 형성 또는 탈할로겐화수소화를 통해 발생할 수 있으며, 이들 경로 둘 다가 3급 아민 탈활성화를 초래한다. 아민 촉매의 탈활성화를 최소화하기 위한 한 가지 방식은 별개 치환기를 갖는 3급 아민을 선택함으로써 아민 중심의 친핵성 특징을 최소화하여 이들 분해 과정의 동역학을 감소시키는 것이다. 그러나, 이러한 접

근법의 한계는 입체 장애 아민이 또한 우레탄 반응에 대해서도 불량한 촉매가 되어, 3급 아민의 높은 사용 수준을 요구한다는 것이고, 많은 경우에 높은 사용 수준의 아민이 목적하는 반응 속도를 달성하기에 충분하지 않다. 이를 과정에 의한 3급 아민의 탈활성화를 완화시키기 위한 또 다른 통상의 방식은 3급 아민 촉매를 유기 카르복실산과 조합함으로써 3급 암모늄 카르복실레이트 염을 생성하는 것이다. 이러한 접근법의 단점은 염이 유리 3급 아민보다 실질적으로 더 낮은 활성을 가져 느린 반응 속도를 초래한다는 것이고, 이는 생산성 및 생성물 품질 둘 다에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 본 발명은 과도한 촉매 탈활성화의 한계 없이 저장 동안 충분히 안정한 프리믹스를 제조할 수 있는 신규 촉매 조성물을 갖는 방법, 조성물, 및 생성물에 관한 것이다. 우레탄 중합을 촉진하기 위해 필요한 물 또는 알콜 관능기와의 상호작용을 회생시키지 않으면서, 히드로플루오로올레핀 발포제와의 상호작용이 최소화되도록 촉매의 화학적 아키텍처가 선택될 때 특정 촉매 조성물이 성공적으로 이용될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0008]

US9000061에는 1종 이상의 공동-발포제와 함께 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 (HFCO-1233zd)을 포함하는 폴리올 프리믹스 뿐만 아니라 현장 주입 폴리우레탄 발포제를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 본 발명의 촉매와 구조적으로 관련된, 상기 명세서에 열거된 일부 유용한 촉매는 N, N, N', N", N"-펜타메틸트리에틸렌디아민 및 N, N, N', N", N"-펜타에틸트리에틸렌디아민을 포함한다. 화합물 N, N, N', N", N"-펜타메틸트리에틸렌디아민은 상업적으로 폴리켓®-5로서 공지되어 있으며, 실시예 11에 제시된 바와 같이, 히드로플루오로올레핀의 과도한 열화가 촉매의 탈활성화를 유도하며, 2주 이상 동안 노화된 분무 시스템에서 폴리우레탄 반응물의 새김을 유발한다. 화합물 N, N, N', N", N"-펜타메틸트리에틸렌디아민은 입체 장애 발포 촉매로서 간주된다. 폴리켓®-5를 사용할 때 관찰되는 촉매 탈활성화의 문제를 해결하기 위해, Me-기의 에틸-기로의 완전한 치환이 제안되어 있다. 그러나, 이러한 접근법은 촉매의 과도한 입체 장애 및 탈활성화를 야기하여, 촉매가 높은 사용 수준에서도 본질적으로 비효과적이도록 한다. 이는, 부분적으로, 디에틸렌 트리아민 백본의 중심 질소 원자에 상대적으로 큰 알킬 기가 도입되었기 때문이다. 따라서, 실시예 14에 제시된 바와 같이, 관련 문제에 대해 N, N"-디이소프로필-N, N', N"-트리메틸디에틸렌트리아민은 본 발명의 효과적인 촉매로서 제시되지만, 에틸 치환된 유사체 N, N"-디이소프로필-N, N', N"-트리에틸디에틸렌트리아민은 완전히 비효과적이었다.

[0009]

US9453115에는 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 발포제 뿐만 아니라, 아민과 유기 산의 부가물인 촉매의 존재 하에 히드로할로올레핀 발포제를 함유하는 폴리올-기재 발포 혼합물의 사용을 포함하는 그의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 발명의 폴리올 프리믹스 조성물은 아민과 유기 산 사이의 부가물인 촉매를 함유한다. 3급 아민의 여러 예가 고려되어 있지만, 특히 중요한 것은 유기 산 예컨대 카르복실산, 디카르복실산, 포스핀산, 포스폰산, 술폰산 등과의 입체 장애 아민 부가물이다. 히드로할로올레핀을 함유하는 폴리올 프리믹스의 안정화가 산으로 프리믹스의 전체 알칼리도를 감소시키는 것에 의해 제공된다. 이러한 접근법의 한계는 3급 아민 촉매의 존재 하에 산의 사용이 중합 과정을 촉진하는 그의 능력을 실질적으로 감소시킨다는 것이다. 또한, 3급 아민 염은 전형적으로 불용성이나 또는 액체 혼합물로부터 침전되는 경향이 있어, 발포제 제조 공정을 더욱 어렵게 한다. 추가로, 이용되는 산 중 다수가 부식성이며, 기계 장치의 손상을 유도할 수 있다.

[0010]

US9051442에는 폴리우레탄 발포제를 제조하는 방법 및 특히 히드로할로올레핀 물리적 발포제, 폴리올, 실리콘 계면활성제, 및 단독으로 또는 아민 촉매와 조합되어 사용된 비-아민 촉매의 조합을 포함하는 폴리올 프리믹스를 사용하여 제조된 폐쇄형 셀 경질 폴리우레탄 발포제가 개시되어 있다. 발포제는 미세하고 균일한 셀 구조 및 기포 봉괴가 거의 또는 전혀 없는 것을 특징으로 한다. 상기 개시내용은 히드로할로올레핀과 함께 상대적으로 안정한 아민이, 필요한 발포제 반응성을 제공하기에 충분한 활성을 일반적으로 갖지 않는다는 것을 교시한다. 상기 개시내용은 또한 허용가능한 발포제 반응성을 발생시키기에 충분한 활성을 갖는 것으로 확인될 수 있는 다수의 아민 촉매가 존재하지만, 이들 촉매는 플루오라이드 이온의 형성 때문에 히드로할로올레핀과 함께 사용하기에 적합하지 않다는 것을 교시한다. 이러한 한계 때문에, 적어도 제1 금속 및 적어도 제2 금속 및 10 이상의 pKa를 갖는 적어도 1종의 아민 촉매를 포함하는 촉매 시스템이 이러한 문제에 대한 타당한 해결책으로서 제안되어 있으며, 여기서 적어도 제1 금속 및 적어도 제2 금속은 전형적으로 비스무트 니트레이트, 납 2-에틸헥사노에이트, 납 벤조에이트, 납 나프타네이트, 제2철 클로라이드, 안티모니 트리클로라이드, 안티모니 글리콜레이트, 카르복실산의 주석 염, 카르복실산의 디알킬 주석 염, 칼륨 아세테이트, 칼륨 옥토에이트, 칼륨 2-에틸헥사노에이트, 카르복실산의 칼륨 염, 카르복실산의 아연 염, 아연 2-에틸헥사노에이트, 글리신 염, 디부틸주석 디라우레이트, 나트륨 N-(2-히드록시-5-노닐페놀)-메틸-N-메틸글리시네이트, 주석(II) 2-에틸헥사노에이트 및 그의 조합이다. 이러한 접근법에서의 한계는, 그의 대다수가 독성이나 또는 가수분해적으로 불안정한 중금속의 도입 또는 카르복실산의 알칼리 금속 염의 경우에는 폴리이소시아누레이트를 형성하는 삼량체화와 같은 다른 반응이 유도되어 가공 측면에서 더욱 어려워지는 것인데, 이는 젤화 및 발포 반응 과정의 균형을 맞추어

그에 의해 폴리우레탄 생성물의 최종 특성을 절충하기 위한 용이한 방식이 존재하지 않기 때문이다.

[0011] US9133306에는 다수의 3급 아민 기를 갖는 종합체성 아민 조성물 및 상기 조성물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 조성물은 아민-에폭시 경화제로서 또는 대안적으로 폴리우레탄 적용분야에서 쇄 연장제 또는 촉매로서 사용된다. 상기 개시내용은 개시내용의 개념 내에서 어떠한 특정한 조합이 히드로할로올레핀-폴리올 프리믹스 및 시스템에 사용될 수 있는지에 대해 교시하지도 않고, 제시하지도 않는다. 게다가, 1급 및 2급 아민 기를 갖는 바람직한 조성물은 히드로할로올레핀과 매우 신속히 반응할 것으로 예상된다.

[0012] US2015/0197614A1에는 할로겐화된 히드로할로올레핀을 갖는 발포체, 폴리올, 촉매 조성물 및 산화방지제를 포함하는 폴리올 프리믹스 조성물이 개시되어 있다. 산화방지제의 역할은 히드로할로올레핀을, 아민 촉매와 함께 시스템에 존재할 때 안정화시키는 것이다. 산화방지제의 존재는, 그렇지 않으면 시스템 탈활성화로 이어졌을 3급 아민 촉매의 사용을 어느 정도까지 가능하게 하는데 도움이 된다. 하지만 이러한 접근법은 폴리우레탄 공정에서 어떠한 다른 기능적 역할도 하지 않는 산화방지제를 상당량 요구한다. 이러한 접근법은 또한 노화 후에 발포체 동역학에 긍정적인 영향을 미치기 위해서는 상당량의 산화방지제를 요구하며, 촉매가 이들 할로올레핀 함유 프리믹스에서 기능하기 위해 충족되어야 하는 구조적 요건과 관련된 문제를 해결하지 못한다.

[0013] US2016/0130416A1에는 히드로할로올레핀 발포체, 폴리올, 계면활성제, 및 N1 질소 원자에 C₂ 이상의 치환을 갖는 치환된 이미다졸을 포함하는 촉매 조성물을 포함하는 안정한 폴리올 프리믹스 조성물이 개시되어 있다.

[0014] JP2014105288에는 화학식 R₁R₂N-(CH₂)_m-[X-(CH₂)_n]-Z에 의해 나타내어지며, 여기서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 히드록시알킬 기이고, 여기서 Z는 -OH 또는 -NR₃R₄를 나타내고 X는 -O- 또는 -NR₅-이고, 여기서 R₃ 및 R₄는 2-8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 히드록시알킬 기를 나타내고, 여기서 R₅는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 히드록시알킬을 나타내는 것인 아민 화합물을 포함하는 3급 아민 촉매를 포함하는, 폴리우레탄 발포체 제조를 위한 조성물이 개시되어 있다. 상기 조성물에서의 가장 작은 치환기가 본질적으로 에틸 기이기 때문에, 이들 화합물을 발포체 적용분야에서 유용하게 하는 충분한 촉매 활성을 제공하기에는 질소 원자 주위에서의 입체 장애가 너무 과도하다. 따라서, 이들 화합물은 안정한 히드로할로올레핀-폴리올 시스템을 제공할 수 있지만, 촉매 활성이 실험 섹션의 실시예 14에서 예증된 바와 같이 매우 높은 사용 수준에서도 불충분할 것이다.

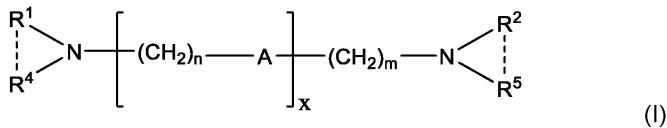
[0015] 따라서, 낮은 GWP의 발포체 예컨대 히드로할로올레핀을, 폴리올 프리믹스 시스템의 노화 후에 충분한 동역학을 제공할 수 있는 촉매와 함께 사용하여 폴리우레탄 발포체를 제조하는 것에 대한 요구가 관련 기술분야에서 존재한다. 본 발명에서 제시된 촉매는 히드로할로올레핀-폴리올 프리믹스 시스템의 보관 수명을 희생시키지 않으면서, 빠른 발포체 상승 속도가 필요한 적용분야 (예를 들어, 스프레이 품)에서도 발포체의 제조에 알맞은 균형을 제공할 수 있다.

발명의 내용

[0016] 본 발명은 본 발명의 촉매의 사용으로, 그에 의해 관련 기술분야에 공지된 다양한 유형의 폴리올, 및 펜탄, 할로겐 함유 분자 예컨대 클로로플루오로카본 (CFC), 히드로클로로플루오로카본 (HCFC) 및 히드로플루오로카본 (HFC), 히드로플루오로올레핀 (HFO), 히드로클로로올레핀 (HCO), 히드로클로로플루오로올레핀 (HCFO), 할로올레핀 및 히드로할로올레핀을 포함한 다양한 발포체를 포함하는 이소시아네이트 반응성 혼합물의 저장 안정성을 개선시키는 것을 가능하게 함으로써 종래의 발포체 전구체와 연관된 문제를 해결할 수 있다. 본 발명은 특히 HFO 및 할로올레핀 발포체를 사용할 때 유용하다.

[0017] 본 발명은 하기 이익을 갖는 폴리우레탄 촉매 및 폴리올 프리믹스 조성물을 제공한다: a) 프리믹스 혼합물 중의 발포체, 난연제 및 폴리에스테르 폴리올 열화를 최소화함; b) 프리믹스의 HFO, 할로올레핀 및 히드로할로올레핀 열화를 최소화하여, 낮은 GWP의 발포체의 사용을 가능하게 함; c) 촉매와 연관된 방출을 최소화하거나 또는 제거함; d) 최적의 촉매 활성 및 발포체 물리적 특성을 제공함.

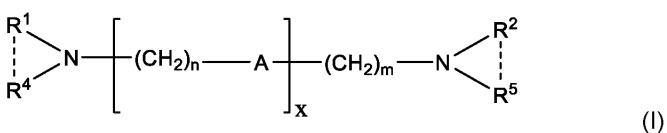
[0018] 한 실시양태에서, 촉매 조성물은 바람직하게는 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물로서 정의된다:



[0019]

[0020] 여기서 A는 $N-R^3$ 이며, 여기서 R^3 은 C_1-C_8 선형 또는 분지형, 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 기이고, $x = 0-6$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_8 알킬, 바람직하게는 C_2-C_3 알킬 기이고, R^4 및 R^5 는 $-CH_3$ 기이다.

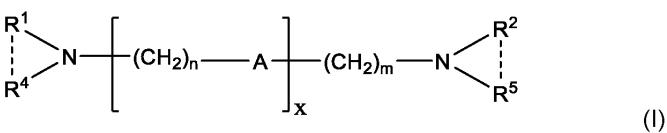
[0021] 또 다른 실시양태에서, 촉매 조성물은 바람직하게는 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물로서 정의된다:



[0022]

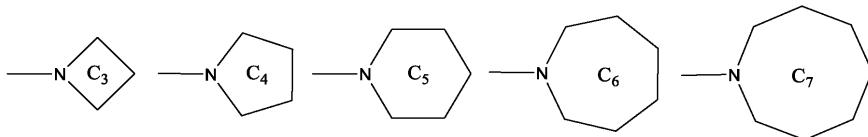
[0023] 여기서 $A = 0$ 이고, $x = 0-6$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_8 알킬, 바람직하게는 C_2-C_3 알킬 기이고, R^4 및 R^5 는 $-CH_3$ 기이다.

[0024] 또 다른 실시양태에서, 촉매 조성물은 바람직하게는 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물로서 정의된다:



[0025]

[0026] 여기서 $A = 0$ 또는 $N-R^3$ 이며, R^3 은 C_1-C_8 선형 또는 분지형이고, 여기서 $N(R^1---R^4)$ 및 $N(R^2---R^5)$ 는 각각 독립적으로 하기 유형의 C_3-C_7 고리 아민 모이어티를 나타낸다:



[0027]

[0028] 예시적 실시양태에서, 방법은 화학식 I의 적어도 1종의 촉매 성분의 신규 조성물을 포함하는 프리믹스를 제공하고, 신규 조성물을 함유하는 프리믹스를 HFO 예컨대 히드로플루오로올레핀, 및 히드로플루오로클로로올레핀을 포함한 적어도 1종의 발포제와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0029]

또 다른 예시적 실시양태에서, 폴리우레탄 조성물은 폴리올 성분, 촉매 조성물, 및 이소시아네이트 성분을 포함한다. 촉매 조성물은 화학식 I의 적어도 1종의 성분의 신규 조성물을 포함한다.

[0030]

또 다른 예시적 실시양태에서, 폴리우레탄 생성물은 화학식 I의 적어도 1종의 촉매 성분의 신규 조성물, 폴리올 성분 및 이소시아네이트 성분을 포함하는 폴리우레탄 조성물로부터 형성된다.

[0031]

또 다른 예시적 실시양태에서, 촉매는 화학식 I의 적어도 1종의 촉매 성분의 신규 조성물 및 금속 촉매 또는 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민 촉매 또는 그의 조합을 포함한다.

[0032]

본 발명의 다른 특색 및 이점은, 본 발명의 원리를 예로서 예시하는 첨부 도면과 함께 제공된 하기의 바람직한 실시양태에 관한 보다 상세한 설명으로부터 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 0주 및 4주 열 노화 시, 실시예 10에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 2는 0주 및 4주 열 노화 시, 실시예 11에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 3은 0주 및 4주 열 노화 시, 실시예 12에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 4는 0주, 1주, 2주 및 4주 열 노화 시, 실시예 9, 11 및 12에 따라 제조된 발포체의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초)을 나타낸 그래프이다.

도 5는 초기 스테이지, 2주 및 4주 열 노화 시, 실시예 13에 따라 폴리캣®5 (펜타메틸트리에틸렌디아민)를 사용하여 제조된 발포체에 대해 발포체 높이 (mm) vs. 시간 (초)의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 6은 초기 스테이지, 2주 및 4주 열 노화 시, 실시예 2의 촉매를 사용하여 제조된 발포체에 대해 발포체 높이 (mm) vs. 시간 (초)의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 7은 초기 스테이지, 2주 및 4주 열 노화 시, 실시예 3의 촉매를 사용하여 제조된 발포체에 대해 발포체 높이 (mm) vs. 시간 (초)의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 8은 HFO-기재 시스템 안정성에 대한 실시예 5의 촉매의 영향을 예시하여 나타낸 그래프이다.

도 9는 HFO-기재 시스템 안정성에 대한 실시예 4의 촉매의 영향을 예시하여 나타낸 그래프이다.

도 10은 HFO-기재 시스템 안정성에 대한 실시예 6의 촉매의 영향을 예시하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 HFO-기재 시스템 안정성에 대한 실시예 7의 촉매의 영향을 예시하여 나타낸 그래프이다.

도 12는 표 8에 열거된 촉매들의 50°C에서의 노화 후의 안정성을 나타내는 막대 다이어그램이다.

도 13은 0일 및 5일에서의 실시예 16에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 14는 0주 및 4주에서의 실시예 17에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 15는 0주 및 4주에서의 실시예 18에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 16은 0주, 1주, 2주 및 4주에서의 다양한 촉매를 사용하여 제조된 발포체의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초)을 나타낸 그래프이다.

도 17은 0주 및 4주에서의 실시예 19에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

도 18은 0주 및 4주에서의 실시예 20에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 정의

관련 기술분야의 통상의 기술자가 본 발명의 상세한 설명을 이해할 수 있도록 돋기 위해 하기 정의가 제공된다.

[0035] PUR - 폴리우레탄.

이소시아네이트 지수 - 실제 사용된 폴리이소시아네이트의 양을, 반응 혼합물 중의 모든 활성 수소와 반응하는데 요구되는 폴리이소시아네이트의 이론적으로 요구되는 화학량론적 양으로 나누고, 100을 곱한 것. 또한 (Eq NCO/활성 수소의 Eq)x100으로서 알려져 있음.

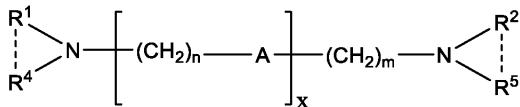
[0036] pphp - 폴리올 100 중량부당 중량부.

폴리캣®-5 - 화학 명칭 펜타메틸디에틸렌트리아민의, 에보닉 코포레이션에 의해 공급되는 상업용 촉매

[0040] HFO - 헤드로플루오로올레핀

[0041] 발명의 상세한 설명

[0042] 본 발명은 촉매 조성물을 갖는 신규 할로올레핀 함유 폴리올 프리믹스에 관한 것이다. 한 실시양태에서, 촉매 조성물은 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물로서 정의된다:

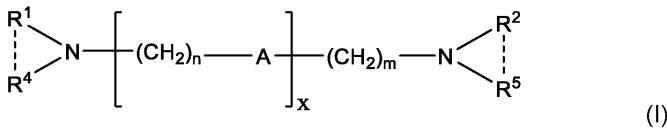


[0043]

여기서 A는 $N-R^3$ 이며, 여기서 R^3 은 C_1-C_8 선형 또는 분지형, 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 기이고, $x = 0-6$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_8 알킬, 바람직하게는 C_2-C_3 알킬 기이고, R^4 및 R^5 는 $-CH_3$ 기이다.

[0045]

또 다른 실시양태에서, 촉매 조성물은 바람직하게는 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물로서 정의된다:

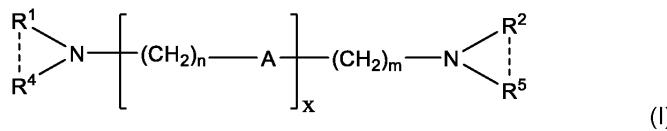


[0046]

여기서 $A = 0$ 이고, $x = 0-6$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_8 알킬, 바람직하게는 C_2-C_3 알킬 기이고, R^4 및 R^5 는 $-CH_3$ 기이다.

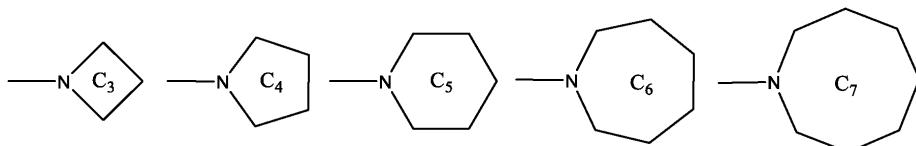
[0048]

또 다른 실시양태에서, 촉매 조성물은 바람직하게는 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물로서 정의된다:



[0049]

여기서 $A = 0$ 또는 상기 정의된 바와 같은 $N-R^3$ 이고, 여기서 $N(R^1---R^4)$ 및 $N(R^2---R^5)$ 는 각각 독립적으로 하기 유형의 C_3-C_7 고리 아민 모이어티를 나타낸다:



[0051]

또 다른 실시양태에서, 촉매는 화학식 I의 적어도 1종의 촉매 성분의 신규 조성물 및 금속 촉매 또는 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민 촉매 또는 그의 조합을 포함한다.

[0053]

본 발명은 하기 이익을 갖는 폴리우레탄 촉매 조성물을 제공한다: a) 프리믹스 혼합물 중의 발포제, 난연제 및 폴리에스테르 폴리올 열화를 최소화함; b) 프리믹스의 HFO, 할로올레핀 및 헤드로할로올레핀 열화를 최소화하여, 낮은 GWP의 발포제의 사용을 가능하게 함; c) 촉매와 연관된 방출을 최소화하거나 또는 제거함; 및 d) 최적의 촉매 활성 및 발포체 물리적 특성을 제공함.

[0054]

또한, 본 발명은 한 실시양태에서 적어도 1종의 발포제 및 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물의 유효량의 존재 하에 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0055]

또 다른 실시양태에서, 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법은 적어도 1종의 발포제, 및 금속 촉매, 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민, 또는 금속 촉매와 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는

갖지 않는 3급 아민의 조합과 조합된 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물의 유효량의 존재 하에 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물과 접촉시키는 것을 포함한다.

추가적으로, 폴리우레탄 발포체는 본 발명의 촉매 시스템 및 조성물을 사용하여 관련 기술분야에 공지된 여러 방법에 의해 제조될 수 있다.

여러 유형의 범위가 본 발명에서 개시된다. 이들은 온도의 범위; 원자 수의 범위; 발포체 밀도의 범위; 이소시아네이트 지수의 범위; 및 발포제, 물, 계면활성제, 난연제, 및 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물의 pphp의 범위를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 이러한 범위가 합리적으로 포괄할 수 있는 각각의 가능한 수, 뿐만 아니라 그 범위 내의 임의의 하위-범위 및 하위-범위의 조합도 본 발명의 대상이 된다. 예를 들어, 특정 수의 탄소 원자를 갖는 화학적 모이어티의 경우에, 본원의 개시내용과 일치하는, 이러한 범위가 포괄할 수 있는 모든 가능한 수가 본 발명의 대상이 된다.

예를 들어, R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 제각기 C_{2-8} 알킬 선형 또는 분지형, 알케닐 선형 또는 분지형이라는 개시내용은 예를 들어 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 또는 대안적인 언어로 본원에 사용된 바와 같은 C_{2-8} 알킬 기가 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8개, 뿐만 아니라 이들 2개의 수 사이의 임의의 범위 (예를 들어, C_2 내지 C_4 알킬 기), 및 또한 이들 2개의 수 사이의 범위의 임의의 조합 (예를 들어, C_2 내지 C_3 및 C_4 내지 C_6 알킬 기)의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로부터 독립적으로 선택될 수 있는 " R^2 " 또는 " R^3 " 기를 지칭한다는 것을 의미한다.

유사하게, 또 다른 대표적인 예가 조성물 또는 발포체 배합물 중의 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물 100 중량부당 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물의 중량부에 대해 이어진다. 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물이 적어도 1종의 폴리올이라면, 폴리올 100 중량부당 중량부가 pphp로서 측정된다. 따라서, 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물이, 예를 들어, 약 0.05 내지 약 10 pphp의 양으로 존재한다는 개시내용에 의해, pphp는 약 0.05, 약 0.06, 약 0.07, 약 0.08, 약 0.09, 약 0.1, 약 0.2, 약 0.3, 약 0.4, 약 0.5, 약 0.6, 약 0.7, 약 0.8, 약 0.9, 약 1, 약 2, 약 3, 약 4, 약 5, 약 6, 약 7, 약 8, 약 9, 또는 약 10으로부터 선택될 수 있다. 마찬가지로, 본원에 개시된 모든 다른 범위도 이들 두 예와 유사한 방식으로 해석되어야 한다.

그 군 내의 임의의 하위-범위 또는 하위-범위의 조합을 포함한, 임의의 군의 임의의 개별 구성원은 배제될 수 있다. 추가로, 임의의 개별 치환기, 유사체, 화합물, 리간드, 구조, 또는 그의 군, 또는 청구된 군의 임의의 구성원은 배제될 수 있다.

본 발명의 또 다른 측면에서, 촉매 조성물은 약 $0.5 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 내지 약 $5 \text{ lb}/\text{ft}^3$, 약 $1 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 내지 약 $4 \text{ lb}/\text{ft}^3$, 또한 일부 경우에는 약 $2 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 내지 약 $3 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 의 밀도를 갖는 경질 발포체 (구부릴 수 없거나 또는 형상이 강제로 변형될 수 없는 발포체)를 제조하는데 사용될 수 있다. 촉매 조성물은 치수 안정성, 접착력, 이ш성, 단열 및 압축 강도를 포함한 바람직한 물리적 특성을 갖는 폐쇄 셀형 스프레이 품을 제조하는데 사용될 수 있다. 추가의 측면에서, 촉매 조성물은 약 $0.5 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 내지 약 $5 \text{ lb}/\text{ft}^3$, 약 $1 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 내지 약 $4 \text{ lb}/\text{ft}^3$, 또한 일부 경우에는 약 $2 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 내지 약 $3 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 의 밀도를 갖는 스프레이 품을 제조하는데 사용될 수 있다. 밀도는 ASTM D3574 시험 A에 따라 측정될 수 있다.

트라아민); N, N"-디sec부틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디tert부틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디펜틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디tert펜틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디이소펜틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디네오펜틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디sec펜틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디(3-펜틸)-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디sec이소펜틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디헥실-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디이소헥실-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디네오헥실-N, N', N", N"-테트라메틸(트리에틸렌테트라아민); N, N"-디에틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디프로필-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디이소프로필-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디부틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디이소부틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디sec부틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디tert부틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디이소펜틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디tert펜틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디네오펜틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디sec펜틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디(3-펜틸)-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디sec이소펜틸-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디헥실-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디이소헥실-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디네오헥실-N, N', N"-트리메틸(디프로필렌트리아민); N, N"-디프로필-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디이소프로필-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디프로필-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디부틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디sec부틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디tert부틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디(3-펜틸)-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디ne오펜틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디(3-펜틸)-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디sec이소펜틸-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디헥실-N, N', N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디이소헥실-N, N', N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); N, N"-디네오헥실-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민); 및 N, N"-디네오헥실-N, N', N", N"-테트라메틸(트리프로필렌테트라아민)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함한다. 이러한 화합물은 개별적으로 또는 그의 임의의 조합으로 이용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물은 바람직하게는 N, N'-디에틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디프로필-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디이소프로필-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디부틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디이소부틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디sec부틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디tert부틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디부틸-N, N'-디이소펜틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디tert펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디네오펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디sec펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디(3-펜틸)-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디sec이소펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디헥실-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디이소헥실-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; 및 N, N'-디네오헥실-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함한다. 이러한 화합물은 개별적으로 또는 그의 임의의 조합으로 이용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물은 바람직하게는 비스(2-아제티디노에틸)에테르; 비스(2-피롤리디노에틸)에테르; 비스(2-피페리디노에틸)에테르; 비스(2-아제파노에틸)에테르; 비스(2-아조카노에틸)에테르 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함한다. 이러한 화합물은 개별적으로 또는 그의 임의의 조합으로 이용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물은 바람직하게는 N, N"-디에틸-N, N', N"-트리메틸(디에틸렌트리아민); N, N"-디프로필-N, N', N"-트리메틸(디에틸렌트리아민); N, N"-디이소프로필-N, N', N"-트리메틸(디에틸렌트리아민); N, N"-디부틸-N, N', N"-트리메틸(디에틸렌트리아민); N, N"-디이소부틸-N, N', N"-트리메틸(디에틸렌트리아민); N, N"-디sec부틸-N, N', N"-트리메틸(디에틸렌트리아민); N, N"-

3급 아민 촉매와 조합되어 사용될 수 있다. 3급 아민 촉매는 적어도 1개의 이소시아네이트 반응성 기를 가질 수 있거나 또는 대안적으로 이는 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않는 통상적인 3급 아민 촉매일 수 있다. 이소시아네이트 반응성 기의 예는 1급 히드록실 기, 2급 히드록실 기, 1급 아민 기, 2급 아민 기, 우레아 기 또는 아미드 기를 포함한다. 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 3급 아민 촉매의 예는 바람직하게는 N, N-비스(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민; N, N-디메틸아미노에틸-N'-메틸 에탄올아민; N, N, N'-트리메틸아미노프로필에탄올아민; N, N-디메틸에탄올아민; N, N-디에틸에탄올아민; N, N-디메틸-N', N'-2-히드록시(프로필)-1,3-프로필렌디아민; 디메틸아미노프로필아민; (N, N-디메틸아미노에톡시) 에탄올; 메틸-히드록시-에틸-피페라진; 비스(N, N-디메틸-3-아미노프로필) 아민; N, N-디메틸아미노프로필 우레아; 디에틸아미노프로필 우레아; N, N'-비스(3-디메틸아미노프로필)우레아; N, N'-비스(3-디에틸아미노프로필)우레아; 비스(디메틸아미노)-2-프로판올; 6-디메틸아미노-1-헥산올; N-(3-아미노프로필) 이미다졸; N-(2-히드록시프로필) 이미다졸; N-(2-히드록시에틸) 이미다졸; 2-[N-(디메틸아미노에톡시에틸)-N-메틸아미노] 에탄올; N, N-디메틸아미노에틸-N'-메틸-N'-에탄올; 디메틸아미노에톡시에탄올; N, N, N'-트리메틸-N'-3-아미노프로필-비스(아미노에틸) 에테르; 또는 그의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 본 발명의 촉매에 대한 적합한 3급 아민의 중량비는 바람직하게는 약 0 내지 약 100, 약 0.1 내지 약 50, 또한 일부 경우에는 약 1 내지 약 10의 범위일 수 있다.

[0067] 또 다른 실시양태에서, 3급 아민 촉매 성분은 고휘발성이며, 이소시아네이트-반응성이 아니다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 3급 아민 촉매 성분은 휘발성 겔화 촉매이고, 바람직하게는 디아조비시클로옥坦 (트리에틸렌디아민), 1,8-디아자비시클로운데스-7-엔, 트리스(디메틸아미노프로필) 아민, 디메틸아미노시클로헥실아민, 비스(디메틸아미노프로필)-N-메틸아민, 2, 2'-디모르폴리노디에틸 에테르, N-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N-세틸모르폴린 또는 그의 조합이거나 또는 그를 포함한다. 추가적으로 또는 대안적으로, 한 실시양태에서, 3급 아민 촉매 성분은 휘발성 발포 촉매이거나 또는 그를 포함하고, 비스-디메틸아미노에틸 에테르, 웬타메틸디에틸렌트리아민, 헥사메틸트리에틸렌테트라민, 헵타메틸테트라에틸렌웬타민 및 관련 조성물, 고급 퍼메틸화된 폴리아민, 2-[N-(디메틸아미노에톡시에틸)-N-메틸아미노]에탄올 및 관련 구조, 알콕실화된 폴리아민, 이미다졸-붕소 조성물, 아미노 프로필-비스(아미노-에틸) 에테르 조성물, 또는 그의 조합이거나 또는 그를 포함한다.

[0068] 또 다른 실시양태에서, 화학식 I에 따른 3급 아민 촉매가 2급 3급 아민 촉매 예컨대 2, 2'-디모르폴리노디에틸 에테르, N-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸 등과 조합되어 사용되는 경우에, 실시예 17 및 실시예 18에 제시된 바와 같이, 히드로할로올레핀 프리믹스의 안정화에서의 추가의 개선이 관찰되며, 이는 각각의 개별 3급 아민 촉매 성분의 안정화에 대한 단순한 기여로는 설명될 수가 없다.

[0069] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 촉매는 또한 바람직하게는 카르복실산 (알킬, 치환된 알킬, 알킬렌, 방향족, 치환된 방향족), 술폰산 또는 임의의 다른 유기 또는 무기 산을 포함한 산으로 산 블로킹되어 있을 수 있다. 바람직한 카르복실산의 예는 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 일산, 이산 또는 다중산을 포함한다. 카르복실산의 예는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 네오펜탄산, 헥산산, 2-에틸헥실 카르복실산, 네오헥산산, 옥탄산, 네오옥탄산, 헵탄산, 네오헵탄산, 노난산, 네오노난산, 데칸산, 네오데칸산, 운데칸산, 네오운데칸산, 도데칸산, 네오도데칸산, 미리스트산, 웬타데칸산, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 벤조산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피넬산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 글리콜산, 락트산, 타르타르산, 시트르산, 말산, 살리실산 등을 포함한다. 산 블로킹된 촉매는 통상적인 장치를 사용하여 공지된 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0070] 또 다른 실시양태에서, 3급 아민 촉매 성분은 바람직하게는 금속 촉매와 함께 사용된다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 3급 아민 촉매 성분은 바람직하게는 유기주석 화합물, 주석(II) 카르복실레이트 염, 비스무트(III) 카르복실레이트 염, 또는 그의 조합과 함께 사용된다. 바람직한 전이 금속 촉매 예컨대 유기주석 화합물 또는 비스무트 카르복실레이트의 예는 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디메틸주석 디라우릴메르캅티드, 디부틸주석 디라우릴메르캅티드, 디메틸주석 디이소옥틸말레이트, 디부틸주석 디이소옥틸말레이트, 디메틸주석 비(2-에틸헥실 메르캅트아세테이트), 디부틸주석 비(2-에틸헥실 메르캅트아세테이트), 제1주석 옥테이트, 다른 적합한 유기주석 촉매, 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함할 수 있다. 다른 금속, 예컨대, 예를 들어, 비스무트(Bi)가 또한 포함될 수 있다. 적합한 비스무트 카르복실레이트 염은 바람직하게는 펜탄산, 네오펜탄산, 헥산산, 2-에틸헥실 카르복실산, 네오헥산산, 옥탄산, 네오옥탄산, 헵탄산, 네오헵탄산, 노난산, 네오노난산, 데칸산, 네오데칸산, 운데칸산, 네오운데칸산, 도데칸산, 네오도데칸산, 및 다른 적합한 카르복실산의 염을 포함한다. 납 (Pb), 철 (Fe), 아연 (Zn)의 펜탄산, 네오펜탄산, 헥산산, 2-에틸헥실 카르복실산, 옥탄산, 네오옥

탄산, 네오텁탄산, 네오텐칸산, 네오운데칸산, 네오도데칸산, 및 다른 적합한 카르복실산과의 다른 금속 염이 또한 포함될 수 있다.

[0071] 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물은, 예를 들어, 하기의 이들 단계에 의해 제조될 수 있다; 단계 1: 기계적 교반기, 가열 맨틀 및 냉각 코일이 장착된 스테인레스 스틸 반응기에서, 스테인레스 스틸 반응기로 충전된 5% Pt/C의 존재 하에 폴리알킬렌 폴리아민의 상응하는 케톤과의 혼합물을 반응시킨다. 그 다음에, 스틸 반응기를 밀봉하고, 질소 기체로 3회 동안 펴징하고, 이어서 교반하면서 수소 기체로 3회 동안 펴징한다. 이어서, 반응기를 120°C로 가열하고, 수소 기체의 압력을 수소 흡수가 끝날 때까지 800 psi로 설정하고, 추가로 1시간 동안 유지한다. 반응기를 실온으로 냉각시킨 후에 환기시킨다. 모든 휘발물을 감압 하에 회전 증발기에서 제거하고, 생성물을, 본 발명의 한 측면에서, 디-알킬화 폴리알킬렌 폴리아민을 함유하는 물질의 혼합물로서 수집한다; 단계 2: 디-알킬화 폴리알킬렌 폴리아민을 기계적 교반기, 가열 맨틀 및 냉각 코일이 장착된 스테인레스 스틸 반응기에, 스테인레스 스틸 반응기로 충전된 5% Pd/C의 존재 하에 넣는다. 포름알데히드 37 wt.% 수용액을 고압 시린지 펌프에 충전한다. 포름알데히드 용액을 펌프로부터 반응기로, 메틸화가 완료될 때까지 약 2-3시간 동안 공급한다. 반응기를 실온으로 냉각시킨 후에 환기시킨다. 모든 휘발물을 감압 하에 회전 증발기에서 제거하고, 생성물을, 본 발명의 한 측면에서, 디-알킬화 퍼메틸화 폴리알킬렌 폴리아민을 함유하는 물질의 혼합물로서 수집한다.

[0072] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 촉매 시스템 또는 조성물은 바람직하게는 다른 촉매성 물질 예컨대 카르복실레이트 염을 임의의 양으로 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 다른 촉매성 물질은 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염, 및 4급 암모늄 카르복실레이트 염 예컨대, 비제한적으로, 칼륨 포르메이트, 칼륨 아세테이트, 칼륨 프로피오네이트, 칼륨 부타노에이트, 칼륨 펜타노에이트, 칼륨 헥사노에이트, 칼륨 헵타노에이트, 칼륨 옥토에이트, 칼륨 2-에틸헥사노에이트, 칼륨 테카노에이트, 칼륨 부티레이트, 칼륨 이소부티레이트, 칼륨 노나노에이트, 칼륨 스테아레이트, 나트륨 옥토에이트, 리튬 스테아레이트, 나트륨 카프리오에이트, 리튬 옥토에이트, 2-히드록시프로필트리메틸암모늄 옥토에이트 용액 등, 또는 그의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0073] 바람직하게는, 다른 촉매성 물질 및 염의 양은 약 0 pphp 내지 약 20 pphp, 약 0.1 pphp 내지 약 15 pphp, 또한 일부 경우에는 약 0.5 pphp 내지 약 10 pphp의 범위일 수 있다.

[0074] 화학식 I에 정의된 바와 같은 1종 초과의 촉매 조성물의 혼합물 또는 조합을 포함하는 것이 또한 본 발명의 촉매 조성물의 범주 내에 포함된다. 추가적으로, 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 촉매 시스템 또는 조성물은 바람직하게는 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않는 적어도 1종의 우레탄 촉매를 또한 추가로 포함할 수 있다.

[0075] 본원에서 용어 "접촉 생성물"은 성분들이 임의의 순서로, 임의의 방식으로, 및 임의의 시간의 기간 동안 함께 접촉된 조성물을 기재하기 위해 사용된다. 예를 들어, 성분들은 블렌딩 또는 혼합에 의해 접촉될 수 있다. 추가로, 임의의 성분의 접촉은 본원에 기재된 조성물 또는 발포체 배합물의 임의의 다른 성분의 존재 또는 부재 하에 발생할 수 있다. 추가의 촉매 성분들을 조합하는 것은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 방법에 의해 행해질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 한 측면에서, 촉매 조성물은 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물을 적어도 1개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 적어도 1종의 3급 아민 및 임의적으로 알칼리 금속 카르복실레이트 염과 조합하거나 또는 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 이는 전형적으로 용액 형태로 발생한다.

[0076] 조성물 및 방법이 다양한 성분들 또는 단계들을 "포함하는" 관점으로 기재되어 있지만, 조성물 및 방법은 또한 다양한 성분들 또는 단계들로 "본질적으로 이루어질 수 있거나" 또는 "이루어질 수 있다".

[0077] 폴리이소시아네이트

[0078] PIR/PUR 발포체 형성 공정에 유용한 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 툴루엔 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐 메탄 디이소시아네이트 이성질체 (MDI), 수화된 MDI 및 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어, 2,4-TDI, 2,6-TDI, 및 그의 혼합물이 용이하게 본 발명에서 이용될 수 있다. 디이소시아네이트의 다른 적합한 혼합물은 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 다른 이성질체성 및 유사한 고급 폴리이소시아네이트와 함께 함유하는 조질의 MDI, 또는 PAPI로서 관련 기술분야에 공지된 것들을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 본 발명의 또 다른 측면에서, 폴리이소시아네이트 및 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올의 부분적으로 예비-반응된 혼합물을 포함하는 폴리이소시아네이트의 예비중합체가 적합하다. 또 다른 측면에서, 폴리이소시아네이트는 MDI를 포함하거나, 또는 MDI 또는 MDI의 혼합물로 본질적으로 이루어진다.

- [0079] 본 발명의 측매 시스템, 조성물, 및 PIR/PUR 발포체를 제조하는 방법은 많은 유형의 발포체를 제조하는데 사용될 수 있다. 이러한 측매 시스템은, 예를 들어, 통상적으로 높은 이소시아네이트 지수를 요구하는 경질 및 난연성 적용분야를 위한 발포체 생성물의 형성에 유용하다. 이미 정의된 바와 같이, 이소시아네이트 지수는 실제 사용된 폴리이소시아네이트의 양을, 반응 혼합물 중의 모든 활성 수소와 반응하는데 요구되는 폴리이소시아네이트의 이론적으로 요구되는 화학량론적 양으로 나누고, 100을 곱한 것이다. 본 발명의 목적을 위해, 이소시아네이트 지수는 방정식: 이소시아네이트 지수 = (Eq NCO/활성 수소의 Eq) x 100에 의해 나타내어지며, 여기서 Eq NCO는 폴리이소시아네이트의 NCO 관능기의 수이고, 활성 수소의 Eq는 활성 수소 원자의 당량수이다.
- [0080] 약 10 내지 약 800의 이소시아네이트 지수로 제조된 발포체 생성물이 본 발명의 범주 내에 포함된다. 본 발명의 다른 측면에 따르면, 이소시아네이트 지수는 약 20 내지 약 700, 약 30 내지 약 650, 약 50 내지 약 600, 또는 약 70 내지 약 500의 범위이다.
- [0081] 폴리올
- [0082] 본 발명의 폴리이소시아누레이트/폴리우레탄 발포체를 형성하는데 있어서 상기 폴리이소시아네이트와 함께 사용하기 위한 활성 수소-함유 화합물은 적어도 2개의 히드록실 기를 갖는 임의의 유기 화합물, 예컨대, 예를 들어, 폴리올일 수 있다. PIR/PUR 발포체 형성 공정에 전형적으로 사용되는 폴리올은 폴리알킬렌 에테르 및 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 폴리알킬렌 에테르 폴리올은 디올 및 트리올을 포함한 다가 화합물로부터 유래된 말단 히드록실 기를 갖는 폴리(알킬렌옥시드) 중합체 예컨대 폴리(에틸렌옥시드) 및 폴리(프로필렌옥시드) 중합체 및 공중합체를 포함한다. 이들은 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄 디올, 1,6-헥산 디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 글리세롤, 디글리세롤, 트리메틸올 프로판, 시클로헥산 디올, 및 당류 예컨대 수크로스 및 유사 고분자량 폴리올을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0083] 아민 폴리에테르 폴리올이 본 발명에서 사용될 수 있다. 이들은 아민 예컨대, 예를 들어, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 톨릴렌디아민, 디페닐메탄디아민, 또는 트리에탄올아민이 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드와 반응될 때 제조될 수 있다.
- [0084] 본 발명의 또 다른 측면에서, 단일 고분자량 폴리에테르 폴리올, 또는 고분자량 폴리에테르 폴리올들의 혼합물, 예컨대 상이한 다관능성 물질 및/또는 상이한 분자량 또는 상이한 화학적 조성의 물질의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 또 다른 측면에서, 디카르복실산이 과량의 디올과 반응될 때 제조된 것들을 포함한 폴리에스테르 폴리올이 사용될 수 있다. 비제한적 예는 아디프산 또는 프탈산 또는 프탈산 무수물이 에틸렌 글리콜 또는 부탄 디올과 반응한 것을 포함한다. 본 발명에서 유용한 폴리올은 락톤을 과량의 디올과 반응시킴으로써, 예를 들어, 카프로락톤을 프로필렌 글리콜과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 추가의 측면에서, 활성 수소-함유 화합물 예컨대 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에테르 폴리올, 및 그의 조합이 본 발명에서 유용하다.
- [0086] 폴리올은 약 5 내지 약 600, 약 100 내지 약 600, 또한 일부 경우에는 약 50 내지 약 100의 OH가, 및 약 2 내지 약 8, 약 3 내지 약 6, 또한 일부 경우에는 약 4 내지 약 6의 관능기를 가질 수 있다.
- [0087] 각각의 폴리올 유형의 양은 약 0 pphp 내지 약 100 pphp, 약 10 pphp 내지 약 90 pphp, 또한 일부 경우에는 약 20 pphp 내지 약 80 pphp의 범위일 수 있다.
- [0088] 발포제
- [0089] 본 발명의 범주 내의 조성물, 발포체 배합물, 및 PIR/PUR 발포체를 제조하는 방법에 따라, 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있는 적합한 발포제는 바람직하게는 물, 메틸렌 클로라이드, 아세톤, 히드로플루오로카본 (HFC), 히드로클로로카본 (HCC), 히드로플루오로올레핀 (HFO), 클로로플루오로올레핀 (CFO), 히드로클로로올레핀 (HCO), 히드로플루오로클로로올레핀 (HFCO), 히드로클로로플루오로카본 (HCFC), 클로로올레핀, 포르메이트 및 탄화수소를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. HFC의 예는 HFC-245fa, HFC-134a, 및 HFC-365를 포함하나 이에 제한되지는 않고; HCFC의 예시적인 예는 HCFC-141b, HCFC-22, 및 HCFC-123을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 예시적인 탄화수소는 n-펜탄, 이소-펜탄, 시클로펜탄 등, 또는 그의 임의의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 본 발명의 한 측면에서, 발포제, 또는 발포제들의 혼합물은 적어도 1종의 탄화수소를 포함한다. 또 다른 측면에서, 발포제는 n-펜탄을 포함한다. 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서, 발포제는 n-펜탄, 또는 n-펜탄과 1종 이상의 발포제의 혼합물로 본질적으로 이루어진다. 히드로할로올레핀 발포제의 예는 다른 HFO 중

에서도 특히, HFO-1234ze (트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로파-1-엔), HFO-1234yf (2,3,3,3-테트라플루오로프로펜) 및 HFCO-1233zd (1-프로펜, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로)이다.

[0090]

발포제 성분은, 바람직하게는 트랜스-HFO-1234ze 및 HFCO-1233zd 중 적어도 1종을 포함하는 히드로할로올레핀, 및 임의적으로 탄화수소, 플루오로카본, 클로로카본, 플루오로클로로카본, 할로겐화된 탄화수소, 에테르, 플루오린화된 에테르, 에스테르, 알데히드, 케톤, 이산화탄소 생성 물질, 또는 그의 조합을 포함한다. 히드로할로올레핀은 바람직하게는 적어도 1종의 할로알켄 예컨대 3 내지 4개의 탄소 원자 및 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 플루오로알켄 또는 클로로알켄을 포함한다. 바람직한 히드로할로올레핀은 비제한적으로 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜 예컨대 (HFO-1234), 펜타플루오로프로펜 예컨대 (HFO-1225), 클로로트리플루오로프로펜 예컨대 (HFO-1233), 클로로디플루오로프로펜, 클로로트리플루오로프로펜, 클로로테트라플루오로프로펜, 및 이들의 조합을 포함한다. 다른 바람직한 발포제는 불포화 말단 탄소가 1개 초과의 플루오린 또는 염소 치환기를 갖지 않는 테트라플루오로프로펜, 펜타플루오로프로펜, 및 클로로트리플루오로프로펜 화합물을 포함한다. 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFO-1234ze); 1,1,3,3-테트라플루오로프로펜; 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (HFO-1225ye); 1,1,1-트리플루오로프로펜; 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로펜 (HFO-1225zc); 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로부트-2-엔, 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로펜 (HFO-1225yc); 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로펜 (HFO-1225yez); 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 (HFCO-1233zd); 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔 또는 그의 조합, 및 이들 각각의 임의의 및 모든 구조 이성질체, 기하 이성질체 또는 입체이성질체가 포함된다. 바람직한 임의적인 발포제는 비제한적으로 물, 포름산, 이들이 이소시아네이트와 반응할 때 이산화탄소를 생성하는 유기 산, 탄화수소; 에테르, 할로겐화된 에테르; 펜타플루오로부탄; 펜타플루오로프로판; 헥사플루오로프로판; 헵타플루오로프로판; 트랜스-1,2 디클로로-에틸렌; 메틸 포르메이트; 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄; 1,1-디클로로-1-플루오로에탄; 1,1,1,2-테트라플루오로에탄; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄; 1-클로로-1,1-디플루오로에탄; 1,1,1,3-펜타플루오로부탄; 1,1,1,2,3,3-헵타플루오로프로판; 트리클로로플루오로메탄; 디클로로디플루오로메탄; 1,1,1,3,3-헥사플루오로프로판; 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판; 디플루오로메탄; 디플루오로에탄; 1,1,1,3-펜타플루오로프로판; 1,1-디플루오로에탄; 이소부탄; 노르말 펜탄; 이소펜탄; 시클로펜탄, 또는 그의 조합을 포함한다. 발포제 성분은 통상적으로, 폴리올 프리믹스 조성물의 중량 기준으로, 약 1 wt.% 내지 약 30 wt.%, 바람직하게는 약 3 wt.% 내지 약 25 wt.%, 보다 바람직하게는 약 5 wt.% 내지 약 25 wt.%의 양으로 폴리올 프리믹스 조성물에 존재한다. 히드로할로올레핀 및 임의적인 발포제 둘 다가 존재하는 경우에, 히드로할로올레핀 성분은 통상적으로, 발포제 성분의 중량 기준으로, 약 5 wt.% 내지 약 90 wt.%, 바람직하게는 약 7 wt.% 내지 약 80 wt.%, 보다 바람직하게는 약 10 wt.% 내지 약 70 wt.%의 양으로 발포제 성분에 존재하고; 임의적인 발포제는 통상적으로, 발포제 성분의 중량 기준으로, 약 95 wt.% 내지 약 10 wt.%, 바람직하게는 약 93 wt.% 내지 약 20 wt.%, 보다 바람직하게는 약 90 wt.% 내지 약 30 wt.%의 양으로 발포제 성분에 존재한다.

[0091]

클로로플루오로카본 (CFC)이 성충권의 오존을 고갈시킬 수 있다는 발견으로 인해, 이러한 부류의 발포제는 사용하기에 바람직하지 않다. 클로로플루오로카본 (CFC)은 모든 수소 원자가 염소 및 플루오린 원자로 치환된 알칸이다. CFC의 예는 트리클로로플루오로메탄 및 디클로로디플루오로메탄을 포함한다.

[0092]

사용되는 발포제의 양은, 예를 들어, 발포제 생성물의 의도된 용도 및 적용분야, 및 목적하는 발포제의 강성도 및 밀도에 따라 달라질 수 있다. 본 발명의 조성물, 발포제 배합물 및 폴리이소시아누레이트/폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법에서, 발포제는 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물 100 중량부당 약 5 내지 약 80 중량부의 양으로 존재한다. 또 다른 측면에서, 발포제는 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물 100 중량부당 약 10 내지 약 60, 약 15 내지 약 50, 또는 약 20 내지 약 40 중량부의 양으로 존재한다. 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물이 적어도 1종의 폴리올이라면, 발포제는 폴리올 100 중량부당 약 5 내지 약 80 중량부 (pphp), 약 10 내지 약 60 pphp, 약 15 내지 약 50 pphp, 또는 약 20 내지 약 40 pphp의 양으로 존재한다.

[0093]

물이 발포제로서의 용도로, 또는 다른 용도로 배합물에 존재한다면, 물은 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물 100 중량부당 약 60 중량부 이하의 양으로 존재한다. 또한, 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물이 적어도 1종의 폴리올이라면, 물은 0 내지 약 15 pphp의 범위일 수 있다. 또 다른 측면에서, 물은 0 내지 약 10 pphp, 0 내지 약 8 pphp, 0 내지 약 6 pphp, 또는 0 내지 약 4 pphp의 범위일 수 있다.

[0094]

우레탄 촉매

[0095]

한 실시양태에서, 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않는 통상적인 우레탄 촉매가 바람직하게는 폴리우레탄을 형성하는 반응을 가속하기 위해 이용될 수 있으며, 폴리이소시아누레이트/폴리우레탄 발포체를 제조하기 위한

본 발명의 촉매 시스템 및 조성물의 추가의 성분으로서 사용될 수 있다. 본원에서 사용하기에 적합한 우레탄 촉매는 바람직하게는 금속 염 촉매, 예컨대 유기주석, 및 아민 화합물, 예컨대 트리에틸렌디아민 (TEDA), N-메틸이미다졸, 1,2-디메틸-이미다졸, N-메틸모르폴린 (다브코® NMM 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), N-에틸모르폴린 (다브코® NEM 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), 트리에틸아민 (다브코® TETN 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), N,N'-디메틸피페라진, 1,3,5-트리스(디메틸아미노프로필)헥사히드로트리아진 (폴리캣® 41 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 (다브코 TMR® 30 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), N-메틸디시클로헥실아민 (폴리캣® 12 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), 펜타메틸디프로필렌 트리아민 (폴리캣® 77 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), N-메틸-N'-(2-디메틸아미노)-에틸-피페라진, 트리부틸아민, 펜타메틸-디에틸렌트리아민 (폴리캣® 5 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), 헥사메틸-트리에틸렌테트라민, 헬타메틸테트라에틸렌펜타민, 디메틸아미노시클로헥실-아민 (폴리캣® 8 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), 펜타메틸디프로필렌-트리아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민, 비스(디메틸아미노에틸)에테르 (다브코® BL19 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), 트리스(3-디메틸아미노)-프로필아민 (폴리캣® 9 촉매로서 상업적으로 입수 가능함), 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센 (다브코® DBU 촉매로서 상업적으로 입수 가능함) 또는 그의 산 블로킹된 유도체 등, 뿐만 아니라 그의 임의의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0096] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 3급 아민 촉매와 함께 사용될 수 있다. 바람직하게는, 3급 아민 겔화 조촉매에 존재하는 이소시아네이트 반응성 기는 1급 아민, 2급 아민, 2급-히드록실기, 아미드 및 우레아로 본질적으로 이루어진다. 겔화 촉매의 예는 바람직하게는 N,N-비스(3-디메틸아미노-프로필)-N-(2-히드록시프로필)아민; N,N-디메틸-N',N'-비스(2-히드록시프로필)-1,3-프로필렌디아민; 디메틸아미노프로필아민 (DMAPA); N-메틸-N-2-히드록시프로필-피페라진, 비스(디메틸아미노프로필)아민 (폴리캣® 15), 디메틸아미노프로필우레아 및 N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)우레아 (다브코® NE1060, 다브코® NE1070, 다브코® NE1080 및 다브코® NE1082), 1,3-비스(디메틸아미노)-2-프로판올, 6-디메틸아미노-1-헥산올, N-(3-아미노프로필)이미다졸, N-(2-히드록시프로필)이미다졸, N,N'-비스(2-히드록시프로필) 피페라진, N-(2-히드록시프로필)-모르폴린, N-(2-히드록시에틸이미다졸)을 포함한다. 상기 언급된 겔화 촉매와 함께 사용될 수 있는, 이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 발포 조촉매의 예는 바람직하게는 2-[N-(디메틸아미노에틸)-N-메틸아미노]에탄올 (다브코® NE200), N,N,N'-트리메틸-N'-3-아미노프로필-비스(아미노에틸) 에테르 (다브코® NE300)를 포함한다.

[0097] 본 발명의 촉매와 조합되어 사용될 수 있는 적합한 우레탄 촉매는 또한 바람직하게는 카르복실산 (알킬, 치환된 알킬, 알킬렌, 방향족, 치환된 방향족), 술폰산 또는 임의의 다른 유기 또는 무기 산을 포함한 산으로 산 블로킹된 3급 아민을 포함한다. 카르복실산의 예는 바람직하게는 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 일산, 이산 또는 다중산을 포함한다. 카르복실산의 예는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 네오펜탄산, 헥산산, 2-에틸헥실 카르복실산, 네오헥산산, 옥탄산, 네오옥탄산, 헵탄산, 네오헵탄산, 노난산, 네오노난산, 데칸산, 네오데칸산, 운데칸산, 네오운데칸산, 도데칸산, 네오도데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 벤조산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멘산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 글리콜산, 락트산, 타르타르산, 시트르산, 말산, 살리실산 등을 포함한다. 산 블로킹된 촉매는 통상적인 장치를 사용하여 공지된 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0098] 또 다른 실시양태에서, 3급 아민 촉매 성분은 또한 금속 촉매와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 3급 아민 촉매 성분은 바람직하게는 유기주석 화합물, 주석(II) 카르복실레이트 염, 비스무트(III) 카르복실레이트 염, 또는 그의 조합과 함께 사용된다. 전이 금속 촉매 예컨대 유기주석 화합물 또는 비스무트 카르복실레이트의 바람직한 예는 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디메틸주석 디라우릴메르캅티드, 디부틸주석 디라우릴메르캅티드, 디메틸주석 디이소옥틸말레이이트, 디부틸주석 디이소옥틸말레이이트, 디메틸주석 비(2-에틸헥실 메르캅트아세테이트), 디부틸주석 비(2-에틸헥실 메르캅트아세테이트), 제1주석 옥테이트, 다른 적합한 유기주석 촉매, 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함할 수 있다. 다른 금속, 예컨대, 예를 들어, 비스무트(Bi)가 또한 포함될 수 있다. 적합한 비스무트 카르복실레이트 염은 바람직하게는 펜탄산, 네오펜탄산, 헥산산, 2-에틸헥실 카르복실산, 네오헥산산, 옥탄산, 네오옥탄산, 헵탄산, 네오헵탄산, 노난산, 네오노난산, 데칸산, 네오데칸산, 운데칸산, 네오운데칸산, 도데칸산, 네오도데칸산, 및 다른 적합한 카르복실산의 염을 포함한다. 납 (Pb), 철 (Fe), 아연 (Zn)의 펜탄산, 네오펜탄산, 헥산산, 2-에틸헥실 카르복실산, 옥탄산, 네오옥탄산, 네오헵탄산, 네오데칸산, 네오운데칸산, 네오도데칸산, 및 다른 적합한 카르복실산과의 다른 전이 금속 염이 또한 포함될 수 있다.

- [0099] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 바람직하게는 다른 촉매성 물질 예컨대 카르복실레이트 염을 임의의 양으로 추가로 포함할 수 있다. 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 및 4급 암모늄 카르복실레이트 염의 바람직한 예는 칼륨 포르메이트, 칼륨 아세테이트, 칼륨 프로피오네이트, 칼륨 부타노에이트, 칼륨 펜타노에이트, 칼륨 헥사노에이트, 칼륨 헵타노에이트, 칼륨 옥토에이트, 칼륨 2-에틸헥사노에이트, 칼륨 데카노에이트, 칼륨 부티레이트, 칼륨 이소부티레이트, 칼륨 노나노에이트, 칼륨 스테아레이트, 나트륨 옥토에이트, 리튬 스테아레이트, 나트륨 카프리오에이트, 리튬 옥토에이트, 2-히드록시프로필트리메틸암모늄 옥토에이트 용액, 테트라메틸암모늄 카르복실레이트, 테트라알킬암모늄 카르복실레이트 예컨대 테트라메틸암모늄 피발레이트 (에보닉 코포레이션에 의해 다브코®TMR7로서 공급됨) 등, 또는 그의 임의의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0100] 본 발명의 폴리이소시아누레이트/폴리우레탄 발포체를 제조하기 위해, 우레탄 촉매는 0 내지 약 10 pphp, 0 내지 약 8 pphp, 0 내지 약 6 pphp, 0 내지 약 4 pphp, 0 내지 약 2 pphp, 또는 0 내지 약 1 pphp로 배합물에 존재할 수 있다. 또 다른 측면에서, 우레탄 촉매는 0 내지 약 0.8 pphp, 0 내지 약 0.6 pphp, 0 내지 약 0.4 pphp, 또는 0 내지 약 0.2 pphp로 존재한다.
- [0101] 기타 첨가제
- [0102] 발포체 제조 동안의 또는 발포체 생성물의 최종-용도 적용분야를 위한 요건에 따라, 특정한 특성을 맞추기 위해 PIR/PUR 발포체 배합물에 바람직하게는 다양한 첨가제가 이용될 수 있다. 이들 첨가제는 바람직하게는 셀 안정화제, 난연제, 쇄 연장제, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 충전제, 안료, 또는 그의 임의의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 관련 기술분야에 공지된 다른 혼합물 또는 물질이 발포체 배합물에 포함될 수 있으며, 본 발명의 범주 내에 포함되는 것으로 이해된다.
- [0103] 셀 안정화제는 계면활성제 예컨대 오르가노폴리실록산을 포함한다. 실리콘 계면활성제는 약 0.5 내지 약 10 pphp, 약 0.6 내지 약 9 pphp, 약 0.7 내지 약 8 pphp, 약 0.8 내지 약 7 pphp, 약 0.9 내지 약 6 pphp, 약 1 내지 약 5 pphp, 또는 약 1.1 내지 약 4 pphp의 양으로 발포체 배합물에 존재할 수 있다. 유용한 난연제는 할로겐화된 유기인 화합물 및 비-할로겐화된 화합물을 포함한다. 할로겐화된 난연제의 비제한적 예는 트리클로로프로필포스페이트 (TCPP)이다. 예를 들어, 트리에틸포스페이트 에스테르 (TEP) 및 DMMP는 비-할로겐화된 난연제이다. 최종-용도의 발포체 적용분야에 따라, 난연제는 0 내지 약 50 pphp, 0 내지 약 40 pphp, 0 내지 약 30 pphp, 또는 0 내지 약 20 pphp의 양으로 발포체 배합물에 존재할 수 있다. 또 다른 측면에서, 난연제는 0 내지 약 15 pphp, 0 내지 약 10 pphp, 0 내지 약 7 pphp, 또는 0 내지 약 5 pphp로 존재한다. 쇄 연장제 예컨대 에틸렌 글리콜 및 부탄 디올이 또한 본 발명에서 이용될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜은 또한 본 발명의 카르복실레이트 염 촉매를 위한 용매 또는 희석제로서 배합물에 존재할 수 있다.
- [0104] 폴리우레탄 발포체 배합물 및 방법
- [0105] 본 발명의 한 측면은 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물, 적어도 1종의 발포제, 및 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 적어도 1종의 촉매 조성물의 접촉 생성물을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0106] 또 다른 측면은 적어도 1종의 폴리이소시아네이트, 적어도 1종의 발포제, 및 적어도 1개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 적어도 1종의 3급 아민과 조합되어 사용되는 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 적어도 1종의 촉매 조성물의 접촉 생성물을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0107] 또 다른 측면은 적어도 1종의 폴리이소시아네이트, 적어도 1종의 발포제, 및 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않는 적어도 1종의 3급 아민과 조합되어 사용되는 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 적어도 1종의 촉매 조성물의 접촉 생성물을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0108] 또 다른 실시양태에서, 조성물은 바람직하게는 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않는 적어도 1종의 우레탄 촉매 및 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 적어도 1종의 우레탄 촉매와 함께 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0109] 또 다른 실시양태에서, 조성물은 바람직하게는 적어도 1종의 셀 안정화제, 적어도 1종의 난연제, 적어도 1종의 쇄 연장제, 적어도 1종의 에폭시 수지, 적어도 1종의 아크릴 수지, 적어도 1종의 충전제, 적어도 1종의 안료, 또는 그의 임의의 조합으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0110] 본 발명은 적어도 1종의 발포제 및 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물의 유효량의 존재 하에 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 폴리우레탄 발포체 뿐만 아니라 폴리이소시아누레이트/폴리우레탄 (PIR/PUR) 발포체를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명

의 방법에 따르면, 약 16 Kg/m^3 내지 약 250 Kg/m^3 (약 0.5 lb/ft^3 내지 약 15.5 lb/ft^3), 또는 약 24 Kg/m^3 내지 약 60 Kg/m^3 (약 1.5 lb/ft^3 내지 약 3.75 lb/ft^3)의 밀도를 갖는 PUR 뿐만 아니라 PIR/PUR 발포체가 제조될 수 있다.

[0111] 본 발명은 임의의 종류의 경질 폐쇄형-셀 발포체 뿐만 아니라 경질 개방형 셀 발포체를 제조하기 위한 광범위한 방법에 사용될 수 있다. 적합한 방법의 예는 다른 경질 발포체 제조 방법 중에서도 특히, 성형, 분무를 포함한다. 한 측면에서, 본 발명의 방법은 라미네이팅 발포체, 기기용 발포체, 상업용 냉장 및 디스크 패널용 경질 폐쇄형-셀 발포체를 제조하기 위한 방법과 관련된다. 본 발명의 발포체는 목재, 스틸, 종이 및 플라스틱을 포함한 광범위한 기판에 라미네이팅될 수 있다.

[0112] PUR 뿐만 아니라 PIR/PUR 발포체를 제조하는 방법이 또한 다른 상업적으로 입수 가능한 촉매 시스템과 비교할 때 보다 연장된 폴리올 프리믹스 보관 수명을 제공할 수 있으므로, PUR 뿐만 아니라 PIR/PUR 발포체는 주요 촉매로서 폴리켓®-5를 사용하는 통상의 산업 표준과의 비교에서 노화 후 개선된 촉매 활성을 갖는다.

[0113] 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물은 촉매 유효량으로 발포체 배합물에 존재하여야 한다. 본 발명의 PUR 뿐만 아니라 PIR/PUR 발포체 배합물에서, 촉매 조성물은, 촉매 시스템 희석제의 중량 기여를 제외하고는, 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물 100 중량부당 약 0.05 내지 약 20 중량부의 양으로 존재한다. 또 다른 측면에서, 촉매 조성물은 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물 100 중량부당 약 0.4 내지 약 10 중량부, 또는 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물 100 중량부당 약 0.8 내지 약 8 중량부의 양으로 존재한다. 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물이 적어도 1종의 폴리올이라면, 촉매 조성물은 폴리올 100 중량부당 약 0.05 내지 약 10 중량부 (pphp)의 양으로 존재한다. 또 다른 측면에서, 촉매 조성물은 약 0.2 내지 약 9.5 pphp, 약 0.4 내지 약 9 pphp, 약 0.6 내지 약 8.5 pphp, 또는 약 0.8 내지 약 8 pphp의 양으로 존재한다.

[0114] 본 발명의 방법의 한 측면에 따르면, 발포체 배합물의 성분들은 실질적으로 동시에 접촉된다. 예를 들어, 적어도 1종의 폴리이소시아네이트, 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물, 적어도 1종의 발포제, 및 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물의 유효량은 함께 접촉된다. PUR 및 PIR/PUR 배합물에 수반되는 성분들의 수를 고려하면, 성분들을 조합하는 많은 상이한 순서가 존재하며, 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 성분들의 첨가 순서를 달리하는 것이 본 발명의 범주 내에 포함된다는 것을 알 것이다. 또한, 발포체 배합물의 상기 언급된 성분들을 조합하는 각각의 상이한 순서에 대해, 본 발명의 발포체 배합물은 적어도 1종의 우레탄 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 추가로, PIR/PUR 발포체를 제조하는 방법은 바람직하게는 적어도 1종의 셀 안정화제, 적어도 1종의 난연제, 적어도 1종의 쇄 연장제, 적어도 1종의 에폭시 수지, 적어도 1종의 아크릴 수지, 적어도 1종의 충전제, 적어도 1종의 안료, 또는 그의 임의의 조합으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제의 존재를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 한 측면에서, 임의적인 성분들을 포함한 모든 성분들이 실질적으로 동시에 접촉된다.

[0115] 본 발명의 또 다른 측면에서, 적어도 1종의 폴리이소시아네이트 이외의 다른 구성요소들의 프리믹스가 먼저 접촉되고, 이어서 적어도 1종의 폴리이소시아네이트가 첨가된다. 예를 들어, 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물, 적어도 1종의 발포제, 및 본 발명의 촉매 조성물이 먼저 접촉되어 프리믹스를 형성한다. 이어서, 프리믹스는 본 발명의 방법에 따라 적어도 1종의 폴리이소시아네이트와 접촉되어 PUR 또는 PIR/PUR 발포체를 제조한다. 본 발명의 추가의 측면에서, 프리믹스가 바람직하게는 적어도 1종의 우레탄 촉매를 추가로 포함하는 것인 동일한 방법이 이용될 수 있다. 또한, 프리믹스는 바람직하게는 적어도 1종의 셀 안정화제, 적어도 1종의 난연제, 적어도 1종의 쇄 연장제, 적어도 1종의 에폭시 수지, 적어도 1종의 아크릴 수지, 적어도 1종의 충전제, 적어도 1종의 안료, 또는 그의 임의의 조합으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0116] 본 발명의 한 측면은 하기 단계를 포함하는, 폴리이소시아누레이트/폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법을 제공한다:

[0117] (a) 하기를 포함하는 프리믹스를 형성하는 단계:

[0118] i) 적어도 1종의 폴리올;

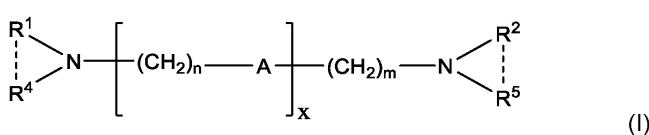
[0119] ii) 폴리올 100 중량부당 약 5 내지 약 80 중량부 (pphp)의 발포제;

[0120] iii) 약 0.5 내지 약 10 pphp의 실리콘 계면활성제;

[0121] iv) 0 내지 약 60 pphp의 물;

[0122] v) 0 내지 약 50 pphp의 난연제;

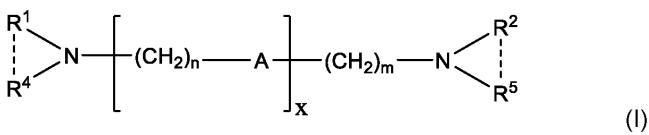
- [0123] vi) 0 내지 약 10 pphp의 우레탄 촉매; 및
- [0124] vii) 약 0.05 내지 약 20 pphp의 상기 화학식 I에 정의된 바와 같은 촉매 조성물; 및
- [0125] (b) 약 10 내지 약 800의 이소시아네이트 지수로 프리믹스를 적어도 1종의 폴리이소시아네이트와 접촉시키는 단계.
- [0126] 본 발명의 바람직한 항목은 하기 항목 1 내지 19이다.
- [0127] 항목 1. 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 촉매 조성물:



- [0128]
- [0129] 여기서 A는 $\text{N}-\text{R}^3$ 이며, R^3 은 C_1-C_8 선형 또는 분지형이고, $x = 0-6$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_8 알킬이고, R^4 및 R^5 는 $-\text{CH}_3$ 기이다.

- [0130] 항목 2. 항목 1에 있어서, R^3 은 C_1-C_3 알킬이고, R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 C_2-C_3 알킬인 촉매 조성물.

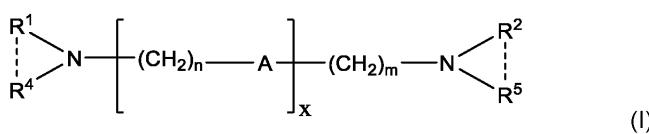
- [0131] 항목 3. 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 촉매 조성물:



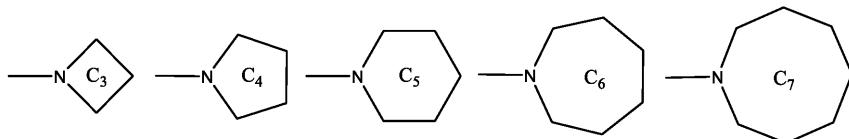
- [0132]
- [0133] 여기서 $A = 0$ 이고, $x = 0-6$ 이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_8 알킬이고, R^4 및 R^5 는 $-\text{CH}_3$ 기이다.

- [0134] 항목 4. 항목 3에 있어서, R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 C_2-C_3 알킬인 촉매 조성물.

- [0135] 항목 5. 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 촉매 조성물:



- [0136]
- [0137] 여기서 $A = 0$ 또는 $\text{N}-\text{R}^3$ 이며, R^3 은 C_1-C_8 선형 또는 분지형이고, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6이고, $x = 0-6$ 이고, $\text{N}(\text{R}^1-\text{R}^4)$ 및 $\text{N}(\text{R}^2-\text{R}^5)$ 는 각각 독립적으로 하기 유형의 C_3-C_7 고리 아민 모이어티를 나타낸다:



- [0138]
- [0139] 항목 6. 상기 언급된 항목 중 적어도 하나에 있어서, 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물이 N , N'' -디에틸- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디프로필- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디이소프로필- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디부틸- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디이소부틸- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디sec부틸- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디tert부틸- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디펜틸- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디이소펜틸- N , N' , N'' -트리메틸(디에틸렌트리아민); N , N'' -디tert펜틸- N , N' ,

항목 7. 상기 언급된 항목 중 적어도 하나에 있어서, 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물이 N, N'-디에틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디프로필-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디이소프로필-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디부틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디이소부틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디sec부틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디tert부틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디부틸-N, N'-디이소펜틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디tert펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디네오펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디sec펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디(3-펜틸)-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디sec이소펜틸-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디헥실-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; N, N'-디이소헥실-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르; 및 N, N'-디네오헥실-N, N'-디메틸-비스(아미노에틸)에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 조성물.

항목 8. 상기 언급된 항목 중 적어도 하나에 있어서, 화학식 I을 갖는 적어도 1종의 화합물이 비스(2-아제티디노에틸)에테르, 비스(2-페롤리디노에틸)에테르, 비스(2-페페리디노에틸)에테르, 비스(2-아제파노에틸)에테르,

및 비스(2-아조카노에틸)에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 조성물.

[0142] 항목 9. 항목 1-8 중 어느 하나에 있어서, 금속 촉매, 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민 촉매, 또는 그의 조합을 추가로 포함하는 촉매 조성물.

[0143] 항목 10. 항목 9에 있어서, 3급 아민이 1급 히드록실 기, 2급 히드록실 기, 1급 아민 기, 2급 아민 기, 우레아 기 또는 아미드 기를 포함하는 적어도 1개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 것인 촉매 조성물.

[0144] 항목 11. 항목 10에 있어서, 3급 아민이 N, N-비스(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민; N, N-디메틸아미노에틸-N'-메틸 에탄올아민; N, N, N'-트리메틸아미노프로필에탄올아민; N, N-디메틸에탄올아민; N, N-디에틸에탄올아민; N, N-디메틸-N', N'-2-히드록시(프로필)-1,3-프로필렌디아민; 디메틸아미노프로필아민; (N, N-디메틸아미노에톡시) 에탄올; 메틸-히드록시-에틸-페페라진; 비스(N, N-디메틸-3-아미노프로필) 아민; N, N-디메틸아미노프로필 우레아; 디에틸아미노프로필 우레아; N, N'-비스(3-디메틸아미노프로필)우레아; N, N'-비스(3-디에틸아미노프로필)우레아; 비스(디메틸아미노)-2-프로판올; 6-디메틸아미노-1-헥산올; N-(3-아미노프로필) 이미다졸; N-(2-히드록시프로필) 이미다졸; N-(2-히드록시에틸) 이미다졸; 2-[N-(디메틸아미노에톡시에틸)-N-메틸아미노] 에탄올; N, N-디메틸아미노에틸-N'-메틸-N'-에탄올; 디메틸아미노에톡시에탄올; N, N, N'-트리메틸-N'-3-아미노프로필-비스(아미노에틸) 에테르; 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 조성물.

[0145] 항목 12. 상기 언급된 항목 중 적어도 하나에 있어서, 촉매 조성물이 카르복실산 또는 술폰산으로 산 블로킹되어 있는 것인 촉매 조성물.

[0146] 항목 13. 항목 12에 있어서, 조성물이 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 네오펜탄산, 헥산산, 2-에틸헥실 카르복실산, 네오헥산산, 옥탄산, 네오옥탄산, 헬탄산, 네오헬탄산, 노난산, 네오노난산, 테칸산, 네오데칸산, 운데칸산, 네오운데칸산, 도데칸산, 네오도데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 헥사데칸산, 헬타데칸산, 옥타데칸산, 벤조산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤리산, 세바스산, 글리콜산, 락트산, 타르타르산, 시트르산, 말산, 및 살리실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 산으로 산 블로킹되어 있는 것인 촉매 조성물.

[0147] 항목 14. 상기 언급된 항목 중 적어도 하나에 있어서, 촉매성 물질을 추가로 포함하는 촉매 조성물.

[0148] 항목 15. 항목 14에 있어서, 촉매성 물질이 칼륨 포르메이트, 칼륨 아세테이트, 칼륨 프로파이네이트, 칼륨 부타노에이트, 칼륨 펜타노에이트, 칼륨 헥사노에이트, 칼륨 헬타노에이트, 칼륨 옥토에이트, 칼륨 2-에틸헥사노에이트, 칼륨 데카노에이트, 칼륨 부티레이트, 칼륨 이소부티레이트, 칼륨 노나노에이트, 칼륨 스테아레이트, 나트륨 옥토에이트, 리튬 스테아레이트, 나트륨 카프리오에이트, 리튬 옥토에이트, 2-히드록시프로필트리메틸암모늄 옥토에이트 용액, 또는 그의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 조성물.

[0149] 항목 16. 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물, 적어도 1종의 발포제, 및 상기 언급된 항목 중 적어도 하나의 촉매 조성물의 접촉 생성물을 포함하는 폴리우레탄 조성물.

[0150] 항목 17. 항목 16에 있어서, 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민을 추가로 포함하는 폴리우레탄 조성물.

[0151] 항목 18. 항목 16 또는 17에 있어서, 적어도 1종의 셀 안정화제, 적어도 1종의 난연제, 적어도 1종의 쇄연장제, 적어도 1종의 에폭시 수지, 적어도 1종의 아크릴 수지, 적어도 1종의 충전제, 적어도 1종의 안료, 또는 그의 임의의 조합으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 추가로 포함하는 폴리우레탄 조성물.

[0152] 항목 19. 적어도 1종의 발포제 및 항목 1-15 중 어느 하나에 정의된 바와 같은 촉매 조성물의 존재 하에 적어도 1종의 폴리이소시아네이트를 적어도 1종의 활성 수소-함유 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법.

[0153] 항목 20. 항목 19에 있어서, 촉매 조성물이 금속 촉매, 이소시아네이트 반응성 기를 갖거나 또는 갖지 않는 3급 아민, 또는 그의 조합과 조합되어 존재하는 것인 방법.

[0154] 실시예

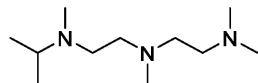
[0155] 이들 실시예는 본 발명의 특정 측면을 입증하기 위해 제공된 것이며, 본원에 첨부된 청구범위의 범주를 제한하지 않아야 한다.

[0156] 실시예 1 내지 9는 본 발명에 따라 형성된 7종의 촉매와 2종의 중간체의 합성 및 조성을 기재한다.

[0157] 실시예 1 (비교예)

본 실시예는 본 발명의 일부 촉매를 제조하기 위한 중간체로서, N-이소프로필디에틸렌트리아민의 합성을 기재한다.

절차: 2 리터 스테인레스 스틸 반응기에 150 g의 DETA (디에틸렌트리아민) 및 2.4 g의 5% Pt/C 촉매 (물 중 50% 혼탁액)를 충전하고, 반응기를 질소로 페징하였다. 반응기 냉각 시스템을 작동시키고, 반응기를 35°C 미만의 온도로 유지시키기에 충분한 첨가 속도로 107 mL의 아세톤을 반응기에 공급하였다. 공급이 완료되면, 혼합물을 1시간 동안 기계적 혼합 하에 실온에서 유지하였고, 이어서 반응기를 수소로 페징하고, 800 psig 작동 압력을 유지하였다. 반응기 온도를 120°C를 최대 온도로 하여, 수소 소모를 분당 약 1%의 총 예상 소모로 유지하도록 천천히 증가시켰다. 수소 소모가 완료되었을 때 (~ 4.0시간) 반응기를 실온으로 냉각시키고, Pt/C 촉매를 반응기 내용물로부터 여과하였다. 용매의 회전 증발 후에, 187 g의 N-이소프로필디에틸렌트리아민을 수득하였다. 2 리터 스테인레스 스틸 반응기에 93 g의 상기 생성물 및 135 g의 이소프로판올을 2.0 g의 건조 중량의 5% Pt(S)/C와 함께 충전하고, 반응기를 질소로 페징한 다음, 수소로 페징함으로써 환원성 알킬화를 수행하였다. 반응기를 120°C까지 가열하고, 이어서 800 psig까지 수소로 가압하였다. 210.3 mL의 포르말린 용액 (메탄올 및 물 중 37% 포름알데히드)을 수소 소모가 완료될 때까지 ~1.5시간의 기간에 걸쳐 반응기에 공급하였다. 반응기를 실온으로 냉각시키고, 내용물을 여과하여 Pt(S)/C 촉매를 제거하였다. 조질의 여과된 생성물을 회전 증발기로 옮겨 물 및 메탄올을 스트리핑함으로써 115.6 g의 N-이소프로필-N, N', N", N"-테트라메틸디에틸렌트리아민을 수득하였다 (GC 분석에 기반하여 54%).

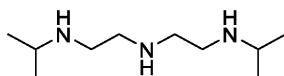


[0160] N-이소프로필-N, N', N", N"-테트라메틸디에틸렌트리아민은

[0161] 실시예 2 (본 발명)

본 실시예는 본 발명의 일부 촉매 뿐만 아니라 비교 촉매를 제조하기 위한 중간체로서, N, N"-디이소프로필디에틸렌트리아민의 합성을 기재한다.

절차: 2 리터 스테인레스 스틸 반응기에 150 g의 DETA (디에틸렌트리아민) 및 3.6 g의 5% Pt/C 촉매 (물 중 50% 혼탁액)를 충전하고, 반응기를 질소로 페징하였다. 반응기 냉각 시스템을 작동시키고, 반응기를 31°C 미만의 온도로 유지시키기에 충분한 첨가 속도로 213.3 g의 아세톤을 반응기에 공급하였다. 공급이 완료되면, 혼합물을 1시간 동안 기계적 혼합 하에 25°C에서 유지하였고, 이어서 반응기를 수소로 페징하고, 800 psig 작동 압력을 유지하였다. 반응기 온도를 처음에 50°C로 증가시키고, 이어서 85°C를 최대 온도로 하여, 수소 소모를 분당 약 1%의 총 예상 소모로 유지하도록 천천히 증가시켰다. 수소 소모가 완료되었을 때 (~ 3.0시간) 반응기를 실온으로 냉각시키고, Pt(S)/C 촉매를 반응기 내용물로부터 여과하였다. 조질의 여과된 생성물을 회전 증발기로 옮겨 메탄올 및 물을 스트리핑함으로써 234.7 g의 N, N"-디이소프로필디에틸렌트리아민 함유 생성물을 수득하였다.

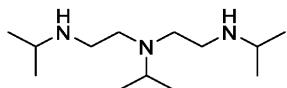


[0164] N, N"-디이소프로필디에틸렌트리아민은

[0165] 실시예 3 (본 발명)

본 실시예는 본 발명의 일부 촉매 뿐만 아니라 비교 촉매를 제조하기 위한 중간체로서, N, N', N"-트리이소프로필디에틸렌트리아민의 합성을 기재한다.

절차: 2 리터 스테인레스 스틸 반응기에 300 g의 DETA (디에틸렌트리아민) 및 20.6 g의 5% Pt(S)/C 촉매 (건조 중량)를 충전하고, 반응기를 질소로 페징하였다. 반응기 냉각 시스템을 작동시키고, 반응기를 40°C 미만의 온도로 유지시키기에 충분한 첨가 속도로 384.5 mL의 아세톤을 반응기에 공급하였다. 공급이 완료되면, 혼합물을 1시간 동안 기계적 혼합 하에 실온에서 유지하였고, 이어서 반응기를 수소로 페징하고, 800 psig 작동 압력을 유지하였다. 반응기 온도를 120°C로 증가시키고, 추가로 684 mL의 아세톤을 3.5시간에 걸쳐 전달하였다. 수소 소모가 완료되었을 때 반응기를 실온으로 냉각시키고, Pt(S)/C 촉매를 반응기 내용물로부터 여과하였다. 용매의 회전 증발 후에, 611 g의 N, N', N"-트리이소프로필디에틸렌트리아민 (GC에 기반하여 71%)을 수득하였다.



[0168] N, N', N''-트리이소프로필디에틸렌트리아민은

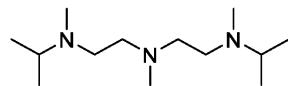
이다.

[0169] 실시예 4 (본 발명)

[0170] 본 실시예는 본 발명의 촉매로서, N,N''-디이소프로필-N,N',N''-트리메틸디에틸렌트리아민의 합성을 기재한다.

[0171] 절차 1: 2 리터 스테인레스 스틸 반응기에 실시예 2로부터의 400 g의 N, N''-디이소프로필디에틸렌트리아민 및 8 g의 5% Pt(S)/C 촉매 (건조 중량)를 충전하고, 반응기를 질소로 페징한 다음, 수소로 페징하였다. 온도를 120 °C로 증가시키고, 이어서 압력을 800 psig H₂로 증가시켰다. 463 mL의 포르말린 용액을 수소 소모가 완료될 때 까지 ~2시간의 기간에 걸쳐 반응기에 공급하였다. 반응기를 추가로 1시간 동안 유지한 다음에, 실온으로 냉각시켰다. 반응기 내용물을 여과하여 Pt(S)/C 촉매를 제거하였다. 조절의 여과된 생성물을 회전 증발기로 옮겨 물 및 메탄올을 스트리핑함으로써 475 g의 N,N''-디이소프로필-N,N',N''-트리메틸디에틸렌트리아민 (GC 분석에 기반하여 59%)을 수득하였다.

[0172] 절차 2: 1 리터 스테인레스 스틸 반응기에 162 g의 DETA (디에틸렌트리아민) 및 4.8 g의 5% Pt/C 촉매 (물 중 50% 혼탁액)를 충전하고, 반응기를 질소로 페징하였다. 반응기 냉각 시스템을 작동시키고, 반응기를 21°C 미만의 온도로 유지시키기에 충분한 첨가 속도로 233.1 mL의 아세톤을 반응기에 공급하였다. 공급이 완료되면, 혼합물을 1시간 동안 기계적 혼합 하에 실온에서 유지하였고, 이어서 반응기를 수소로 페징하고, 800 psig 작동 압력을 유지하였다. 반응기 온도를 85°C를 최대 온도로 하여, 수소 소모를 분당 약 1%의 총 예상 소모로 유지하도록 천천히 증가시켰다. 수소 소모가 완료되었을 때 (~ 2.5시간) 반응기를 실온으로 냉각시키고, Pt/C 촉매를 반응기 내용물로부터 여과하여 332.9 g의 N, N''-디이소프로필디에틸렌트리아민을 수득하였다. 332.9 g의 N, N''-디이소프로필디에틸렌트리아민 및 10.1 g의 5% Pd/C를 2 L 스테인레스 스틸 반응기로 옮겨 환원성 알킬화를 수행하였다. 반응기를 질소로 페징한 다음, 수소 페징이 이어졌다. 반응기를 100°C까지 가열하고, 이어서 800 psig까지 수소로 가압하였다. 이어서, 반응기에 340 mL의 포르말린 용액 (메탄올 및 물 중 37% 포름알데히드)을 수소 소모가 완료될 때 까지 ~4시간의 기간에 걸쳐 공급하였다. 반응기를 실온으로 냉각시키고, 내용물을 여과하여 Pd/C 촉매를 제거하였다. 조절의 여과된 생성물을 회전 증발기로 옮겨 물 및 메탄올을 스트리핑함으로써 N,N''-디이소프로필-N,N',N''-트리메틸디에틸렌트리아민 (GC 분석에 기반하여 93.4%)을 수득하였다.



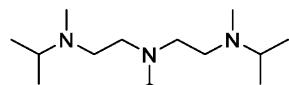
[0173] N,N''-디이소프로필-N,N',N''-트리메틸디에틸렌트리아민은

이다.

[0174] 실시예 5 (본 발명)

[0175] 본 실시예는 본 발명에 따른 본 발명의 촉매로서, N, N', N''-트리이소프로필-N, N''-디메틸디에틸렌트리아민의 합성을 기재한다.

[0176] 절차: 2 리터 스테인레스 스틸 반응기에 실시예 3으로부터의 80 g의 N, N', N''-트리이소프로필디에틸렌트리아민, 134 g의 2-프로판올, 3 g의 5% Pt(S)/C 촉매 (건조 중량)를 충전하고, 반응기를 질소로 페징한 다음, 수소로 페징하였다. 온도를 120°C로 증가시키고, 이어서 압력을 800 psig H₂로 증가시켰다. 50 g의 포르말린 용액을 수소 소모가 완료될 때 까지 ~1시간의 기간에 걸쳐 반응기에 공급하였다. 반응기를 실온으로 냉각시키고, 내용물을 여과하여 Pt(S)/C 촉매를 제거하였다. 조절의 여과된 생성물을 회전 증발기로 옮겨 물 및 메탄올을 스트리핑함으로써 73 g의 N, N', N''-트리이소프로필-N, N''-디메틸디에틸렌트리아민 (GC 분석에 기반하여 74%)을 수득하였다.



[0177] N, N', N''-트리이소프로필-N, N''-디메틸디에틸렌트리아민은

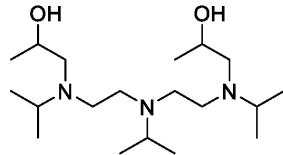
이다.

[0178] 실시예 6 (비교예)

[0179] 본 실시예는 비교 촉매로서, N, N''-비스(2-히드록시프로필)-N, N', N''-트리이소프로필디에틸렌트리아민의 합성을 기재한다.

[0180]

절차: 300 cc 스테인레스 스틸 반응기에 실시예 3으로부터의 80 g의 N,N',N"-트리이소프로필디에틸렌트리아민을 충전하고, 반응기를 질소로 퍼징하였다. 반응기의 온도를 150°C로 증가시키고, 이어서 42 ml의 프로필렌 옥시드를 2시간의 기간에 걸쳐 반응기에 첨가하였다. 공급이 완료되면, 반응기를 10시간 동안 기계적 혼합 하에 온도에서 유지하였다. 그 후에, 반응기를 냉각시키고, 질소로 퍼징하였다. 반응기 내용물을 60°C의 진공 오븐에서 밤새 하우스 진공 하에 두어 임의의 미량의 미반응 프로필렌 옥시드를 제거함으로써 108 g의 N, N"-비스(2-히드록시프로필)-N, N', N"-트리이소프로필디에틸렌트리아민을 수득하였다.



[0181]

N, N"-비스(2-히드록시프로필)-N, N', N"-트리이소프로필디에틸렌트리아민은

이다.

[0182]

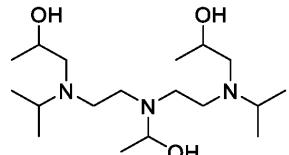
실시예 7 (비교예)

[0183]

본 실시예는 비교 촉매로서, N, N', N"-트리스(2-히드록시프로필)-N, N"-디이소프로필디에틸렌트리아민의 합성을 기재한다.

[0184]

절차: 300 cc 스테인레스 스틸 반응기에 실시예 2로부터의 80 g의 N,N"-디이소프로필디에틸렌트리아민을 충전하고, 반응기를 질소로 퍼징하였다. 반응기의 온도를 150°C로 증가시키고, 이어서 88 ml의 프로필렌 옥시드를 3.5시간에 걸쳐 반회분식으로 공급하였다. 공급이 완료되면, 반응기를 10시간 동안 기계적 혼합 하에 온도에서 유지하였다. 이어서, 반응기를 냉각시키고, 질소로 퍼징하였다. 이어서, 반응기 내용물을 60°C의 진공 오븐에서 밤새 진공 하에 두어 임의의 미량의 미반응 프로필렌 옥시드를 제거함으로써 140 g의 N, N', N"-트리스(2-히드록시프로필)-N, N"-디이소프로필디에틸렌트리아민을 수득하였다.



[0185]

N, N', N"-트리스(2-히드록시프로필)-N, N"-디이소프로필디에틸렌트리아민은

이다.

[0186]

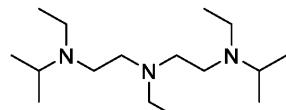
실시예 8 (비교예)

[0187]

본 실시예는 본 발명의 촉매로서, N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리에틸디에틸렌트리아민의 합성을 기재한다.

[0188]

절차: 2 리터 스테인레스 스틸 반응기에 실시예 2로부터의 150 g의 N, N"-디이소프로필아민, 155 g의 2-프로판올 및 5.1 g의 5% Pt(S)/C 촉매 (건조 중량)를 충전하고, 반응기를 질소로 퍼징한 다음, 수소로 퍼징하였다. 온도를 120°C로 증가시키고, 이어서 압력을 800 psig H₂로 증가시켰다. 아세트알데히드를 물 중에 38%로 희석하고, 400 ml의 상기 용액을 수소 소모가 완료될 때까지 ~3시간의 기간에 걸쳐 반응기에 공급하였다. 반응기를 4시간 동안 120°C에서 유지하였고, 이어서 실온으로 냉각시키고, 내용물을 여과하여 Pt(S)/C 촉매를 제거하였다. 조절의 여과된 생성물을 회전 증발기로 옮겨 물 및 메탄올을 스트리핑함으로써 189 g의 N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리에틸디에틸렌트리아민을 수득하였다.



[0189]

N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리에틸디에틸렌트리아민은

이다.

[0190]

실시예 9 (본 발명)

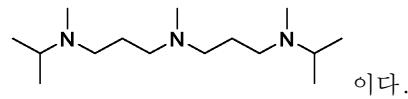
[0191]

본 실시예는 본 발명의 촉매로서, N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민의 합성을 기재한다.

[0192]

절차: 2 리터 스테인레스 스틸 반응기에 208 g의 N,N-비스(3-아미노프로필)-N-메틸아민, 204 g의 테트라히드로푸란 및 7.9 g의 5% Pt/C 촉매 (물 중 50% 혼탁액)를 충전하고, 반응기를 질소로 퍼징하였다. 반응기 온도를 120°C로 증가시키고, 이어서 수소 압력을 800 psig로 증가시켰다. 아세톤 (213 ml)을 3.5시간의 기간에 걸쳐 반응기에 공급하고, 이어서 온도를 약 2시간 동안 120°C로 유지하였다. 이어서, 반응기 온도를 130°C로 증가시킨 다음에, 247 ml의 포르말린 용액을 수소 소모가 완료될 때까지 ~4시간의 기간에 걸쳐 공급하였다. 반응기를

추가로 2시간 동안 온도에서 유지하였고, 이어서 실온으로 냉각시키고, 내용물을 여과하여 Pt/C 촉매를 제거하였다. 조절의 여과된 생성물을 회전 증발기로 옮겨 332.3 g의 N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민을 수득하였으며, 이는 GC 분석에 기반하여 97%의 순도를 가졌다.



[0193] N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민은 이다.

[0194] 실시예 10 (본 발명)

[0195] 본 실시예는 HFO 발포제를 갖는 스프레이 품을 위한 폴리우레탄 시스템에서의 실시예 4에서 제조된 N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민의 성능을 기재한다

[0196] N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민의 성능 및 보관 수명 안정성을 표 1 (하기 참조)의 발포체 배합물을 사용하여 다루었다. 스프레이 폴리우레탄 시스템에서의 촉매 반응성의 평가는 포매트(FOAMAT) 소나 상승-속도 (ROR) 디바이스로 자유-상승 컵 발포체 샘플을 사용하여 수행되었다. 포매트 표준 소프트웨어는 높이 대 시간 플롯 및 속도 대 시간 플롯 둘 다를 생성한다. 이들 플롯은 상이한 촉매 배합물의 상대적 반응성을 비교하는데 유용하다. MDI 폴리우레탄 발포체를 통상적인 핸드 믹스 방식으로 제조하였다. 실험은 4.8부의 N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민을 이용한다. 하기 배합물의 보관 수명 연구를 50°C의 열풍 오븐에서 4주 동안 시험하였다. 상승 속도 특성은 포매트 소나를 사용하여 모니터링되었다. 중량부 단위의 폴리우레탄 배합은 하기와 같았다:

[0197] 표 1: 본 실시예에서 사용된 배합물.

배합물	질량부 (pphp)
폴리올 ^{1,2}	100
난연제 ³	21.5
계면활성제 ⁴	0.7
물	2.5
촉매 ⁵	4.8
HFO ⁶	10
HFO 용해도 증진제 ⁷	3

[0198] [0199] ^{1,2} 폴리올: 헌츠만(Huntsman)으로부터 입수된 폴리에스테르 폴리올 (테롤(Terol)®305) 및 폴리에테르 폴리올 (제풀(Jeffol)®R470X)의 혼합물.

[0200] ³ 난연제: ICL-IP로부터 입수된 TCPP.

[0201] ⁴ 계면활성제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®DC193.

[0202] ⁵ 촉매: N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민

[0203] ⁶ HFO: 허니웰(Honeywell)로부터 입수된 솔스티스(Solstice)® LBA

[0204] ⁷ HFO 용해도 증진제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®PM301.

[0205] 폴리올, 난연제, 계면활성제, 물, 촉매 및 HFO의 균질 용액을 32 oz 종이컵에 넣었다. 여기에 MDI를 첨가하고, 프리미어 밀 코포레이션(Premier Mill Corp.)에 의해 제작된 래보러토리 디스펜서(Laboratory Dispensator)를 사용하여 12,000 RPM으로 3초 동안 혼합하였다. 혼합 직후에, 종이컵을 포매트® 기계 (포르마트 메스테크닉 게엠베하(FORMAT Messtechnik GmbH)) 소나 하에 위치시키고, 소프트웨어 장치를 사용하여 발포체 상승 프로파일을 획득하고, 60초 동안 ROR 프로파일을 측정하였다. 동일한 배합물의 3개의 샘플을 3개의 밀봉된 날진(Nalgene) 병에 넣어 유지하고, 4주 동안 50°C에서 가열하였다. ROR 프로파일을 0주, 1주째, 2주째 및 4주째에 모니터링하였다. 관찰결과의 요약이 표 2에 열거되어 있다.

[0206] 표 2: N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민 촉매와 함께 HFCO-1233zd(E) 발포제를 사용한 핸드 믹스 실험에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초).

열 노화의 주수	시간 (Sec)	% 변화
0	16.5	0
1	16.5	0
2	19.0	15.1
4	24.8	50.3

[0207]

표 2로부터, 촉매가 50°C에서의 4주의 기간에 걸쳐 그의 반응성 프로파일을 상실하게 된다는 것이 명백하다. 그러나, 촉매가 50°C에서의 2주 동안에는 탁월한 안정성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 촉매는 50°C에서의 2주의 기간 후에 그의 반응성을 상실하기 시작한다. 50°C에서의 4주째에는 그의 원래 반응성의 거의 50%를 상실하였다. 물 및 폴리올과 이소시아네이트의 화학 반응은 전형적으로 아민 및 금속 촉매 둘 다에 의해 촉매된다. 시간의 경과에 따라 시스템 반응성에서의 잠재적인 변화로 이어질 수 있는, 완전-배합된 B-사이드에서 발생할 수 있는 다수의 분해 경로가 존재한다. 예를 들어, 아민 촉매는 폴리우레탄 발포체 배합물 중의 HCFC의 분해를 촉매하여, 폴리에스테르 폴리올, 난연제, 실리콘 계면활성제, 아민 또는 금속 촉매를 추가로 분해시킬 수 있는 플루오린화수소산 또는 염산의 생성을 유도하며, 발포체 효율의 상실을 유도할 수 있다는 것이 이미 제시된 바 있다. 헥토플루오로올레핀 예컨대 HFCO-1233zd(E)는, 아민 촉매의 배위를 더 쉽게 하여 다양한 분해 경로가 가능하게 하는 올레핀의 sp^2 탄소의 친전자성 성질 때문에 더욱 까다로울 수 있다.

[0209]

여기서 도 1을 참조하면, 도 1은 0주 및 4주에서의 실시예 10에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

[0210]

실시예 11 (비교예)

[0211]

본 실시예는 경질 스프레이 품을 위한 폴리우레탄 시스템에 사용되는 표준 촉매 N, N, N', N", N"-펜타메틸디에틸렌트리아민의 성능을 기재한다

[0212]

본 실시예에서는, MDI 폴리우레탄 발포체를 실시예 10에 기재된 바와 같이 32 oz 종이컵에서 통상적인 핸드 믹스로 제조하였다. 본 비교 실시예는 경질 발포체 적용분야에서 사용되는 통상적인 발포 촉매인 폴리캣®-5를 2.0 pphp로 이용한다. 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 난연제, 물, 발포제, 촉매, 계면활성제 및 HFO 용해도 증진제를 날진 용기에 혼합하고, 혼합물이 잘 블렌딩될 때까지 손으로 흔들어 와동시켜 폴리올 프리블렌드를 제조하였다. ROR 반응성 측정을 위한 발포체 샘플을 제조하기 위해, 30 g의 폴리올 프리블렌드 및 30 g의 중합체성 MDI를 32 oz 종이컵에 합치고, 4 인치 직경의 교반 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기를 사용하여 6000 RPM으로 3초 동안 혼합하였다. 이어서, 컵을 포매트 센서 하에 위치시켰다. ROR 측정을 위한 시작 시간은 포매트에 대해 자동화되었으며, 혼합이 끝난 직후에 개시되었다. 하기 배합물의 보관 수명 연구를 50°C의 열풍 오븐에서 4주 동안 시험하였다. 상승 속도 특성은 포매트 소나를 사용하여 모니터링되었다. 하기 중량부가 배합물에 사용되었다:

[0213]

표 3. 본 실시예에서 사용된 배합물.

배합물	질량부 (pphp)
폴리올 ^{1,2}	100
난연제 ³	21.5
계면활성제 ⁴	0.7
물	0.3
촉매 ⁵	2.0
HFO ⁶	10
HFO 용해도 증진제 ⁷	3

[0214]

^{1,2} 폴리올: 현츠만으로부터 입수된 폴리에스테르 폴리올 (테콜 305) 및 폴리에테르 폴리올 (R470X)의 혼합물.

[0215]

³ 난연제: ICL-IP로부터 입수된 TCPP.

[0216]

⁴ 계면활성제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®DC193.

[0217]

⁵ 촉매: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 폴리캣®-5.

[0219] ⁶HFO: 허니웰로부터 입수된 솔스티스® LBA

[0220] ⁷HFO 용해도 증진제: 다브코®PM301.

[0221] 표 3에 촉매 조성물이 열거되어 있고, 표 4에 50°C에서의 0주 및 4주 열 노화 후에 획득된 포매트 특성이 열거되어 있다. 폴리올, 난연제, 계면활성제, 물, 촉매 및 HFO의 균질 혼합물을 32 oz 종이컵에 넣었다. 여기에 MDI를 첨가하고, 6000 RPM으로 3초 동안 혼합하였다. 혼합 직후에, 종이컵을 포매트 소나 센서 하에 위치시키고, 60초 동안 ROR 프로파일을 측정하였다.

[0222] 표 4. 폴리캣 5와 함께 HFCO-1233zd(E) 발포제를 사용한 핸드믹스 실험에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초).

열 노화의 주수	시간 (Sec)	% 변화
0	18.6	0
1	28.1	51
2	36.4	95.7
4	56.2	202.1

[0223]

[0224] 표 4로부터, 배합물이 열 노화 4주 이내에 상승 시간에서의 202%의 증가에 의해 제시된 바와 같이 그의 활성을 상실한다는 것이 명백하다. 상업적으로 입수 가능한 이 촉매는 HFO 발포제와 함께 사용하기에 너무 불안정하다.

[0225]

여기서 도 2를 참조하면, 도 2는 0주 및 4주에서의 실시예 11에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

[0226]

실시예 12 (비교예)

[0227]

본 실시예는 경질 스프레이 품을 위한 폴리우레탄 시스템에 사용되는 반응성 촉매의 성능을 기재한다

[0228]

본 실시예에서는, 폴리우레탄을 제조하기 위해 하기 정의된 바와 같은 촉매 3.4부가 사용되었다. 통상적인 핸드 믹스 발포체를 제조하였고, 포매트 자유 상승 속도 소프트웨어를 사용하여 모니터링하였다.

[0229]

표 5. 본 실시예에서 사용된 배합물.

배합물	질량부 (pphp)
폴리올 ^{1,2}	100
난연제 ³	21.5
계면활성제 ⁴	0.7
물	2.5
촉매 ⁵	3.4
HFO ⁶	10
⁷ HFO 용해도 증진제	3

[0230]

[0231] ^{1,2} 폴리올: 현초만으로부터 입수된 폴리에스테르 폴리올 (테롤®305) 및 폴리에테르 폴리올 (제풀®R470X)의 혼합물.

[0232]

³ 난연제: ICL-IP로부터 입수된 TCPP.

[0233]

⁴ 계면활성제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®DC193.

[0234]

⁵ 촉매: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 테트라메틸구아이딘 (15%) 및 N, N, N, N'-트리메틸-N'-(2-헵드록시에틸)-비스(아미노에틸) 에테르 (85%)를 기재로 하는 반응성 촉매의 혼합물.

[0235]

⁶HFO: 허니웰로부터 입수된 솔스티스®LBA

[0236]

⁷HFO 용해도 증진제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®PM301.

[0237] **표 6:** 반응성 촉매의 혼합물과 함께 HFCO-1233zd(E) 발포체를 사용한 핸드믹스 실험에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초).

열 노화의 주수	시간 (Sec)	% 변화
0	18.5	0
1	22	18.9
2	27.9	50.8
4	37.8	104.3

[0238]

[0239] 표 6에 제시된 바와 같이, 촉매는 50°C에서의 4주의 기간에 걸쳐 상당한 반응성을 상시한다. 4주의 노화 후에, 상승 시간이 그의 원래 값으로부터 104% 증가하였다.

[0240]

여기서 도 3을 참조하면, 도 3은 0주 및 4주에서의 실시예 12에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

[0241]

여기서 도 4를 참조하면, 도 4는 (i) 폴리켓 5, (ii) 다브코 NE310 + 테트라메틸 구아니딘, 및 (iii) N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민 각각에 대해 0주, 1주, 2주 및 4주에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초)을 나타낸 그래프이다.

[0242]

실시예 13 (비교예)

[0243]

본 실시예는 이전 실시예에서 제조된 다양한 촉매와 비교하여 N, N, N', N", N"-펜타메틸디에틸렌트리아민의 성능을 기재한다

[0244]

본 실시예에서는, MDI 폴리우레탄 발포체를 실시예 10에 기재된 바와 같이 32 oz 종이컵에서 통상적인 핸드 믹스로 제조하였다. 대조군 실험은 2.0부의 펜타메틸디에틸렌트리아민을 이용한다. 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 난연제, 물, 발포체, 촉매, 계면활성제 및 HFO 용해도 증진제를 날진 용기에 혼합하고, 혼합물이 잘 블렌딩될 때까지 손으로 흔들어 와동시켜 폴리올 프리블렌드를 제조하였다. ROR 반응성 측정을 위한 발포체 샘플을 제조하기 위해, 30 g의 폴리올 프리블렌드 및 30 g의 중합체성 MDI를 32 oz 종이컵에 합치고, 4 인치 직경의 교반 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기를 사용하여 6000 RPM으로 3초 동안 혼합하였다. 이어서, 컵을 포매트 센서 하에 위치시켰다. ROR 측정을 위한 시작 시간은 포매트에 대해 자동화되었으며, 혼합이 끝난 직후에 개시되었다. 실시예 10의 배합물의 보관 수명 연구를 50°C의 열풍 오븐에서 4주 동안 시험하였다. 상승 속도 특성은 포매트 소나를 사용하여 모니터링되었다. 하기 중량부가 다양한 촉매를 위한 배합물에 사용되었다:

[0245]

표 7. 다양한 실험 촉매에 대한 촉매 사용 수준

촉매 유형	명칭	질량부 (pphp)
폴리켓®5	펜타메틸트리에틸렌디아민	2.00
실시예-3 촉매	N, N', N"-트리이소프로필디에틸렌트리아민	2.65
실시예-2 촉매	N, N"-디이소프로필디에틸렌트리아민	2.16
실시예-5 촉매	N, N', N"-트리이소프로필-N, N"-디메틸디에틸렌트리아민	2.97
실시예-4 촉매	N, N"-디이소프로필-N, N', N"-트리메틸디에틸렌트리아민	2.65
실시예-6 촉매	N, N"-비스(2-히드록시프로필)-N, N', N"-트리이소프로필디에틸렌트리아민	3.99
실시예-7 촉매	N, N', N"-트리(2-히드록시프로필)-N, N"-디이소프로필디에틸렌트리아민	4.17

[0246]

[0247] 표 7에 50°C에서의 4주 열 노화 연구를 위해 이용된 촉매 조성물 및 사용 수준이 열거되어 있다. 본 실시예에서는, 폴리켓®-5가 히드로플루오로 올레핀 (HFO) 기재 배합물을 위한 표준 발포 촉매를 대표하는 것으로 선택되었다. 폴리올, 난연제, 계면활성제, 물, 촉매 및 HFO의 균질 혼합물을 32 oz 종이컵에 넣었다. 여기에 MDI를 첨가하고, 6000 RPM으로 3초 동안 혼합하였다. 혼합 직후에, 종이컵을 포매트 소나 센서 하에 위치시키고, 60초 동안 ROR 프로파일을 측정하였다.

[0248]

여기서 도 5를 참조하면, 도 5는 폴리켓®5 (펜타메틸트리에틸렌디아민)를 사용하여 제조된 발포체에 대해 초기

스테이지에서 뿐만 아니라 2주 및 4주 열 노화로부터 기인한 상승 프로파일을 발포체 높이 (mm) vs. 시간 (초)의 측면에서 나타낸 그래프이다. 2주 및 4주 동안의 노화 후에는 촉매 활성화로 인해 발포체 높이 및 상승 속도에서의 실질적인 손실이 관찰된다.

[0249] 4주의 노화 후에, 폴리켓®5를 기재로 하는 시스템은 셀 구조가 실질적으로 열화되어, 발포체 높이에서의 큰 손실이 초래되었다. 또한 2주의 노화 후에 13초 지연을 초래하고 4주의 노화 후에 21초 지연을 초래하는 반응성 드리프트가 노화와 함께 관찰되었다.

[0250] 여기서 도 6 및 7을 참조하면, 도 6 및 7은 각각 실시예 2 및 실시예 3의 촉매를 사용하여 제조된 발포체에 대해 초기 스테이지에서 뿐만 아니라 2주 및 4주 열 노화로부터 기인한 상승 프로파일을 발포체 높이 (mm) vs. 시간 (초)의 측면에서 나타낸 그래프이다. 이러한 경우에 각각의 문자 상에 반응성 자리가 존재하는 것으로 인해, 이들 아민의 촉매 활성은 폴리켓® 5와 비교하여 실질적으로 감소되는데, 실시예 3의 촉매의 경우에는 약 100초 지연이 제시되고 실시예 2의 촉매의 경우에는 약 75초 지연이 제시된다. 노화에 따른 반응성 드리프트는, 아마도 이들 아민이 HFO와 신속히 반응하여 계면활성제 열화를 유도할 수도 있다는 사실 때문에 최소화될 것이다. 이들의 불량한 촉매 활성의 징후는 발포체 높이의 상당한 감소 및 불량하고 조대한 셀 구조에 의해 예증된다.

[0251] 여기서 도 8 및 9를 참조하면, 도 8 및 9는 각각 HFO-기재 시스템 안정성에 대한 실시예 5 및 실시예 4의 촉매의 영향을 예시하여 나타낸 그래프이다. N, N', N"-트리이소프로필-N, N"-디메틸디에틸렌트리아민 (실시예 5)의 촉매 효율 (4.17 pphp)은 디에틸렌트리아민 백본의 중심 질소에 이소프로필 기가 존재하는 것으로 인해 N, N"-디이소프로필-N, N', N"-디메틸디에틸렌트리아민 (실시예 4)의 촉매 효율 (여기서 사용 수준은 3.72 pphp임)보다 실질적으로 더 낮다. 따라서, 디에틸렌트리아민 백본의 중심 질소를 메틸 기 대신에 이소프로필 기로 치환하는 것은 3.72 pphp에서 4.17 pphp로의 사용 수준 증가를 초래한다. 사용 수준에서의 이러한 큰 증가는, 그럼에도 불구하고, 도 8 및 9에서 알 수 있는 것처럼 시스템 안정성에서의 약간의 개선을 초래한다.

[0252] 실시예 6 및 7의 촉매의 경우에는, 각각의 문자 상의 이소시아네이트 반응성 OH-기 및 각각의 질소 원자 주위에서의 입체 장애로 인해, 촉매 활성이 표준 폴리켓®-5와 비교하여 상당히 감소되는데, N, N"-비스(2-히드록시프로필)-N, N', N"-트리이소프로필디에틸렌디아민의 경우에는 5.60 pphp의 사용 수준 (폴리켓®-5의 2x 사용 수준)에서도 약 100초 지연을 유발하고 N, N', N"-트리(2-히드록시프로필)-N, N"-디이소프로필디에틸렌디아민의 경우에는 5.86 pphp의 사용 수준 (폴리켓®-5의 2.1x 사용 수준)에서도 약 75초 지연을 유발한다. 이들 촉매를 갖는 프리믹스의 노화 동안, 발포체 상승 동역학 데이터는 2주의 노화 후에 1초 드리프트를 제시하였고, 추가로 4주의 노화 후에 HFO-시스템 열화가 발생하였다. 표준 발포체 동역학을 총족시키기 위해 추가의 사용 수준 증가가 필요하기 때문에, 이들 후보는 발포체 배합물의 조성을 실질적으로 변경시켜, 불량한 품질의 발포체 생성물을 초래할 것으로 예상된다. 합리적인 아민-촉매 사용 수준에서는 실질적인 반응 속도가 달성될 수 없기 때문에, 이들 화합물은 실용적인 사용을 위해 적합하지 않았다. 여기서 도 10 및 11을 참조하면, 도 10 및 11은 각각 HFO-기재 시스템 안정성에 대한 실시예 6 및 실시예 7의 촉매의 영향을 예시하여 나타낸 그래프이다.

[0253] 실시예 14

[0254] 본 실시예는 이전 실시예에서 제조된 다양한 촉매와 비교하여 N, N, N', N", N"-펜타메틸디에틸렌트리아민의 성능을 기재한다

[0255] 보관 수명 연구를 다양한 촉매를 사용하여 실시예 13과 동일한 방식으로 수행하였다:

[0256] 표 8. 다양한 실험 촉매에 대한 촉매 사용 수준

촉매 유형	명칭	Wt. %
폴리켓®5	펜타메틸트리에틸렌트리아민	2.00
실시예-5 촉매	N, N', N"-트리이소프로필-N, N"-디메틸디에틸렌트리아민	4.40
실시예-4 촉매	N, N"-디이소프로필-N, N', N"-트리메틸디에틸렌트리아민	3.50
실시예-1 촉매	N-이소프로필-N, N', N", N"-테트라메틸디에틸렌트리아민	3.25
실시예-8 촉매	N, N"-디이소프로필-N, N', N"-트리에틸디에틸렌트리아민	10.73

[0257]

[0258]

표 8에 50°C에서의 4주 열 노화 비교 연구를 위해 이용된 촉매 명칭 및 실시예 참조번호 뿐만 아니라 사용 수준이 열거되어 있다. 폴리켓 5가 헤드로플루오로 올레핀 (HFO) 기재 배합물을 위한 대표적인 발포 촉매로서 사용되었다. 발포체 샘플을 이전 실시예에 기재된 바와 같이 혼합 컵에서 제조하였다. 여기서도 12를 참조하면, 도 12는 표 8에 열거된 촉매들의 50°C에서의 노화 후의 안정성을 나타내는 막대 다이어그램이다. 막대 다이어그램의 높이는 80% 전체 발포체 높이에서 측정된 상승 시간 (초)의 높이를 나타낸다. 각각의 막대 세트가 단일 촉매에 대한 측정치를 나타내며, 여기서 좌측 막대는 초기 상승 시간을 나타내고, 중간 막대는 2주의 노화 후의 상승 시간을 나타내고, 우측 막대는 4주의 노화 후의 상승 시간을 나타낸다. 각각의 촉매의 사용 수준은 배합물 중의 wt.% 단위로 표현되고, 각각의 막대 세트 위에 제시되어 있다. 데이터로부터 폴리켓®-5의 상승 시간이 노화될수록 실질적으로 증가함을 알 수 있으며, 이는 발포 과정의 둔화를 암시한다. 다이어그램은 또한 촉매의 입체 장애가 증가할수록 사용 수준도 증가한다는 것을 제시한다. 예를 들어, 질소 원자에서의 치환기가 C₂-탄화수소 (에틸) 및 C₃-탄화수소 (이소프로필)인 실시예 8의 촉매는 매우 높은 사용 수준을 요구한다. 심지어 사용 수준이 배합물의 10%를 초과할 때에도, 촉매는 여전히 폴리켓®-5와 비슷한 상승 시간을 제공할 수 없다. 이는 이 조성물이 본질적으로 탈활성화되었으며, 따라서 실질적인 HFO 열화가 발생하지 않는다는 것을 의미한다. 동시에, 발포체는 유용한 동역학을 제공할 수 없다. 실시예-1, 실시예-4 및 실시예-5의 촉매는 이소프로필 기의 수가 증가할수록 (각각 1개 → 2개 → 3개), 사용 수준이 증가한다는 것 (3.25 wt.% → 3.5 wt.% → 4.4 wt.%)을 제시한다. 실시예-1의 촉매가 허용가능한 동역학을 제공할 수 있을지라도, 시간의 경과에 따른 그의 열화가 꽤 상당하여, 노화 후에 불량한 품질의 발포체를 생성한다. 실시예 5의 촉매는 우수한 노화 안정성을 제공하지만, 사용 수준이 여전히 높다. 본 실시예에서 확인된 가장 우수한 후보는, 사용 수준이 4.0 wt.% 미만이지만 그의 노화 안정성이 실시예-5의 촉매에 의해 제공된 안정성과 상당히 비슷한 실시예-4의 촉매이다.

[0259]

실시예 15

[0260]

본 실시예는 N-메틸-N,N-디시클로헥실아민에서의 과도한 입체 장애가 표준물과 비슷한 발포체 상승 동역학을 달성하는데 있어서 매우 높은 사용 수준을 초래한다는 것을 제시한다

[0261]

사용 수준은 물리적 발포제 HFC-245fa를 사용한 통상적인 경질 발포체 배합물에서 측정되었다.

[0262]

표 9. 경질 발포체 배합물

성분	배합물 1 Wt. %	배합물 2 Wt. %
폴리올 ¹	87.5	87.5
폴리켓®-8 ²	1.50	-----
폴리켓®-12 ³	-----	8.00
HFC-245fa ⁴	11.30	11.30
실리콘 계면활성제 ⁵	2.00	2.00
루비네이트®M ⁶ : 수지 비	100:92	100:92

[0263]

¹ 폴리올: 통상적인 폴리올

² 폴리켓®-8: 에보닉 코포레이션에 의해 공급된 상업용 촉매; N-시클로헥실-N,N-디메틸아민

³ 폴리켓®-12: N,N-디시클로헥실-N-메틸아민

⁴ 에노베이트(Enovate)®HFC-245fa: 허니웰로부터 상업적으로 입수가능한 물리적 발포제; 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판

⁵ 실리콘 계면활성제

⁶ 루비네이트(Rubinate)®M: 현초만에 의해 공급된, 31.2%의 NCO 함량을 갖는 중합체성 MDI (메틸렌 디페닐 디이소시아네이트)

[0270]

하기 표 10은 폴리켓®-8 (N-시클로헥실-N,N-디에틸아민)이 표준 배합물에 사용될 때, 상대적으로 소량의 촉매 (1.5 pphp)로 발포체 가공에 적절한 동역학을 보장하기에 충분하다는 것을 예증한다. 그러나, 폴리켓®-8의 메틸-기가 또 다른 시클로헥실 기로 대체된 폴리켓®-12의 경우에는, 유사한 스트링 갤화 시간을 달성하기 위해

사용 수준이 8.00 pphp로 증가하거나 또는 폴리켓®-8의 사용 수준의 5x 초과에 상응한다.

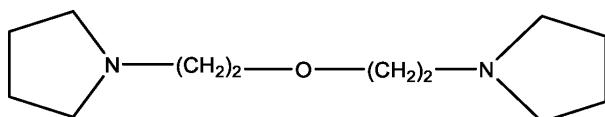
[0271] 표 10. 폴리켓®-8 및 폴리켓®-12에 대한 촉매 사용 수준

배합물	촉매	촉매 pphp	크림 시간 ¹ (초)	스트링 젤화 시간 (초)
1	폴리켓-8	1.50	12	76
1	폴리켓-8	1.50	12	74
2	폴리켓-12	8.00	11	76
2	폴리켓-12	8.00	11	74

[0272] [0273] ¹크림 시간: 액체 외관에서의 변화에 의해 확인되는 반응의 개시를 나타내는 시간 (초)

[0274] 실시예 16

[0275] 본 실시예는 촉매 비스(2-페롤리디노에틸)에테르 (BDPE)가 프리믹스 배합물에 사용된 경우의 HFO 보관 수명에서의 개선을 제시한다 (비스(2-페롤리디노에틸)에테르에 대한 대체 명칭은 1,1'-(옥시비스(에탄-2-1-디일) 디페롤리딘임)



[0276] [0277] 본 실시예에서는, 폴리우레탄을 제조하기 위해 발포-촉매로서 2.5부의 BDPE가 사용되었다. 통상적인 핸드 믹스 발포체를 제조하였고, 포매트 자유 상승 속도 소프트웨어를 사용하여 모니터링하였다.

[0278] 표 11. 본 실시예에서 사용된 배합물.

배합물	질량부 (pphp)
폴리올 ^{1,2}	100
난연제 ³	21.5
계면활성제 ⁴	0.7
물	2.5
촉매 ⁵	2.5
HFO ⁶	10
HFO 용해도 증진제 ⁷	3

[0279] [0280] ^{1,2} 폴리올: 현초만으로부터 입수된 폴리에스테르 폴리올 (테콜®305) 및 폴리에테르 폴리올 (제풀®R470X)의 혼합물.

[0281] ³ 난연제: ICL-IP로부터 입수된 TCPP.

[0282] ⁴ 계면활성제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®DC193.

[0283] ⁵ 촉매: 1,1'-(옥시비스(에탄-2-1-디일) 디페롤리딘

[0284] ⁶ HFO: 허니웰로부터 입수된 솔스터스®LBA

[0285] ⁷ HFO 용해도 증진제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®PM301.

[0286] 표 12: BDPE와 함께 HFCO-1233zd(E) 발포체를 사용한 핸드믹스 실험에서의 60°C에서의 5일 후 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초).

일수	시간 (Sec)	% 변화
0	15	0
5	19.3	28.6

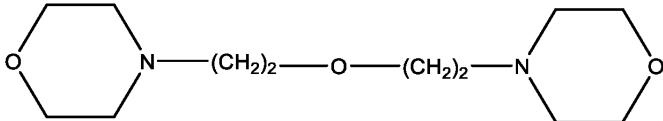
[0287]

[0288] 표 12로부터, 촉매 BDPE가 HFO에 대해 안정성을 제공한다는 것이 명백하다. 60°C에서의 5일째에, 촉매는 그의 원래 반응성의 ~28.6%를 상실하였다.

[0289] 여기서 도 13을 참조하면, 도 13은 0일 및 5일에서의 실시예 16에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

[0290] 실시예 17

[0291] 본 실시예는 촉매 N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민이 2,2'-디모르폴리노디에틸 에테르와 조합되어 사용될 경우의 HFO 보관 수명에서의 개선을 제시한다



[0292]

[0293] 본 실시예에서는, 4.8부의 N,N"-디이소프로필-N,N,N"-트리메틸디에틸렌트리아민 및 2.0부의 다브코®DMDEE의 조합이 촉매로서 사용되었다. 통상적인 핸드 믹스 발포체를 제조하였고, 포매트 자유 상승 속도 소프트웨어를 사용하여 모니터링하였다.

[0294]

표 13. 본 실시예에서 사용된 배합물.

배합물	질량부 (pphp)
폴리올 ^{1,2}	100
난연제 ³	21.5
계면활성제 ⁴	0.7
물	2.5
촉매 ⁵	4.8
촉매 ⁶	2.0
HFO ⁷	10
HFO 용해도 증진제 ⁸	3

[0295]

[0296]^{1,2} 폴리올: 현초만으로부터 입수된 폴리에스테르 폴리올 (테릴®305) 및 폴리에테르 폴리올 (제풀®R470X)의 혼합물.

[0297]³ 난연제: ICL-IP로부터 입수된 TCPP.

[0298]⁴ 계면활성제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®DC193.

[0299]⁵ 촉매: N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민.

[0300]⁶ 촉매: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®DMDEE (2,2'-디모르폴리노디에틸 에테르).

[0301]⁷ HFO: 허니웰로부터 입수된 솔스티스®LBA

[0302]⁸ HFO 용해도 증진제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 다브코®PM301.

[0303] 표 14: HFCO-1233zd(E) 발포체 및 N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민과 다브코®DMDEE의 조합을 사용한 핸드믹스 실험에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초).

열 노화의 주수	시간 (Sec)	% 변화
0	15.2	0
1	13.4	-11.0
2	15.4	1.32
4	20.0	31.5

[0304]

[0305] 표 14에 제시된 바와 같이, 촉매 N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민은 다브코®DMDEE와 조합

되어 사용될 때, 히드로플루오로올레핀에 대해 추가적인 안정성을 제공한다. 50°C에서의 4주째에, 촉매는 그의 원래 반응성의 단지 31%를 상실하였다.

[0306] 여기서 도 14를 참조하면, 도 14는 0주 및 4주에서의 실시예 17에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

[0307] 실시예 18

[0308] 본 실시예는 촉매 *N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민이 1,2-디메틸이미다졸과 조합되어 사용된 경우의 HFO 보관 수명에서의 개선을 제시한다*

[0309] 본 실시예에서는, HFO-시스템 프리믹스의 보관 수명을 개선시키기 위해 2.0부의 *N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민* 및 2.0부의 *다브코®2040* (디에틸렌 글리콜 중 1,2-디메틸 이미다졸)의 조합이 사용되었다. 통상적인 핸드 믹스 발포체를 제조하였고, 포매트 자유 상승 속도 소프트웨어를 사용하여 모니터링하였다.

[0310] 표 15. 본 실시예에서 사용된 배합물.

배합물	질량부 (pphp)
폴리올 ^{1,2}	100
난연제 ³	21.5
계면활성제 ⁴	0.7
물	2.5
촉매 ⁵	2.0
촉매 ⁶	2.0
HFO⁷	10
HFO 용해도 증진제⁸	3

[0311] [0312] ^{1,2} 폴리올: 현초만으로부터 입수된 폴리에스테르 폴리올 (*테롤®305*) 및 폴리에테르 폴리올 (*제풀®R470X*)의 혼합물.

[0313] ³ 난연제: *ICL-IP*로부터 입수된 *TCPP*.

[0314] ⁴ 계면활성제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 *다브코®DC193*.

[0315] ⁵ 촉매: *N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민*.

[0316] ⁶ 촉매: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 *다브코®2040* (1,2-디메틸이미다졸).

[0317] ⁷ HFO: 허니웰로부터 입수된 솔스티스®LBA

[0318] ⁸ HFO 용해도 증진제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 *다브코®PM301*.

[0319] 표 16: *HFCO-1233zd(E)* 발포체 및 *N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민*과 1,2-디메틸이미다졸의 조합을 사용한 핸드믹스 실험에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초).

열 노화의 주수	시간 (Sec)	% 변화
0	19.3	0
1	18.4	-4.6
2	22	14
4	28.3	46.6

[0320] [0321] 표 16에 제시된 바와 같이, *다브코®2040* (디에틸렌 글리콜 중 디메틸 이미다졸)과 조합되어 사용된 *N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디에틸렌트리아민*은 히드로클로로플루오로올레핀 프리믹스 시스템의 추가적인 안정성을 제공하였다. 50°C에서의 4주 동안의 노화 후에, 80% 최대 높이에 이르는 시간에서의 단지 46%의 증가가 관찰되었다.

[0322] 여기서 도 15를 참조하면, 도 15는 0주 및 4주에서의 실시예 18에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm

의 측면에서 나타낸 그래프이다.

[0323] 여기서 도 16을 참조하면, 도 16은 (i) 폴리캐 5, (ii) 다브코 NE310 및 테트라메틸 구아니딘의 혼합물, (iii) N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민, (iv) N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민 및 DMDEE의 혼합물, 및 (v) N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민 및 DEG 중 디메틸 이미다졸의 혼합물 각각에 대해 0주, 1주, 2주 및 4주에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초)을 나타낸 그래프이다.

[0324] 실시예 19

[0325] 본 실시예에서는, 폴리우레탄을 제조하기 위해 발포-촉매로서 2.5부의 BDPE가 사용되었다. 통상적인 핸드 믹스 발포체를 제조하였고, 포매트 자유 상승 속도 소프트웨어를 사용하여 모니터링하였다.

[0326] 표 17. 본 실시예에서 사용된 배합물.

배합물	질량부 (pphp)
폴리올 ^{1,2}	100
난연제 ³	21.5
계면활성제 ⁴	0.7
물	2.5
촉매 ⁵	2.5
HFO ⁶	10
HFO 용해도 증진제 ⁷	3

[0327] [0328] ^{1,2} 폴리올: 현츠만으로부터 입수된 폴리에스테르 폴리올 (테를®305) 및 폴리에테르 폴리올 (R470X)의 혼합물.

[0329] ³ 난연제: ICL-IP로부터 입수된 TCPP.

[0330] ⁴ 계면활성제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 DC193.

[0331] ⁵ 촉매: BDPE.

[0332] ⁶ HFO: 솔스터스 LBA

[0333] ⁷ HFO 용해도 증진제: PM301.

[0334] 표 18: BDPE와 함께 HFCO-1233zd(E) 발포제를 사용한 핸드믹스 실험에서의 50°C에서의 4주 후 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초).

열 노화의 주수	시간 (Sec)	% 변화
0	15	0
1	16	6.6
2	22	46.6
4	28	86.6

[0335] [0336] 표 18로부터, 촉매 BDPE가 HFO에 대해 보통 정도의 안정성을 제공한다는 것이 명백하다. 50°C에서의 4주 후에, 촉매는 그의 원래 반응성의 ~86.6%를 상실하였다.

[0337] 여기서 도 17을 참조하면, 도 17은 0주 및 4주에서의 실시예 19에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

[0338] 실시예 20

[0339] 본 실시예에서는, 폴리우레탄을 제조하기 위해 발포-촉매로서 2.5부의 BDPE 및 1.0부의 DMDEE가 사용되었다. 통상적인 핸드 믹스 발포체를 제조하였고, 포매트 자유 상승 속도 소프트웨어를 사용하여 모니터링하였다.

[0340]

표 19. 본 실시예에서 사용된 배합물.

배합물	질량부 (pphp)
폴리올 ^{1,2}	100
난연제 ³	21.5
계면활성제 ⁴	0.7
물	2.5
촉매 ⁵	2.5
촉매 ⁶	1.0
HFO⁷	10
HFO 용해도 증진제⁸	3

[0341]

^{1,2} 폴리올: 현초만으로부터 입수된 폴리에스테르 폴리올 (테를 305) 및 폴리에테르 폴리올 (R470X)의 혼합물.

[0342]

³ 난연제: ICL-IP로부터 입수된 TCPP.

[0343]

⁴ 계면활성제: 에보닉 인더스트리즈로부터 입수된 DC193.

[0344]

⁵ 촉매: BDPE.

[0345]

⁶ 촉매: 다브코 DMDEE

[0346]

⁷ HFO: 솔스터스 LBA

[0347]

⁸ HFO 용해도 증진제: PM301.

[0348]

표 20: BDPE와 함께 HFCO-1233zd(E) 발포제를 사용한 핸드믹스 실험에서의 50°C에서의 4주 후 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초).

열 노화의 주수	시간 (Sec)	% 변화
0	15	0
1	18	20
2	21	40
4	29	93.3

[0349]

표 20으로부터, BDPE 및 DMDEE의 촉매 조합이 HFO에 대해 임의의 추가적인 안정성을 제공하지 않는다는 것이 명백하다. 50°C에서의 4주 후에, 촉매는 그의 원래 반응성의 ~93.3%를 상실하였다.

[0350]

여기서 도 18을 참조하면, 도 18은 0주 및 4주에서의 실시예 20에 따라 제조된 발포체의 상승 속도를 초 v. mm의 측면에서 나타낸 그래프이다.

[0351]

실시예 21

[0352]

N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민 및 BDPE의 방출 프로파일

[0353]

핸드믹스 스프레이 폴리우레탄 발포체 샘플에 대해 ASTM D8142-17 마이크로챔버 방출 시험을 수행하였다. 마이크로챔버 파라미터에 관한 세부사항은 표 21에 열거되어 있다. 샘플링의 완료 후에, 테낙스(Tenax) TD 튜브를 추가로 탈착시키고, 내용물을 열 탈착 GC/MS를 사용하여 분석하였다. 시험으로부터, N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민 및 BDPE가 비-방출성 아민 촉매라는 것이 명백하다.

[0356]

표 21. 촉매 방출 결과

단위 면적당 방출량 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$)		
N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민		BDPE
2 hrs.		
Prep 1	ND	ND
Prep 2	ND	ND
24 hrs.		
Prep 1	ND	ND
Prep 2	ND	ND
48 hrs.		
Prep 1	ND	ND
Prep 2	ND	ND

[0357]

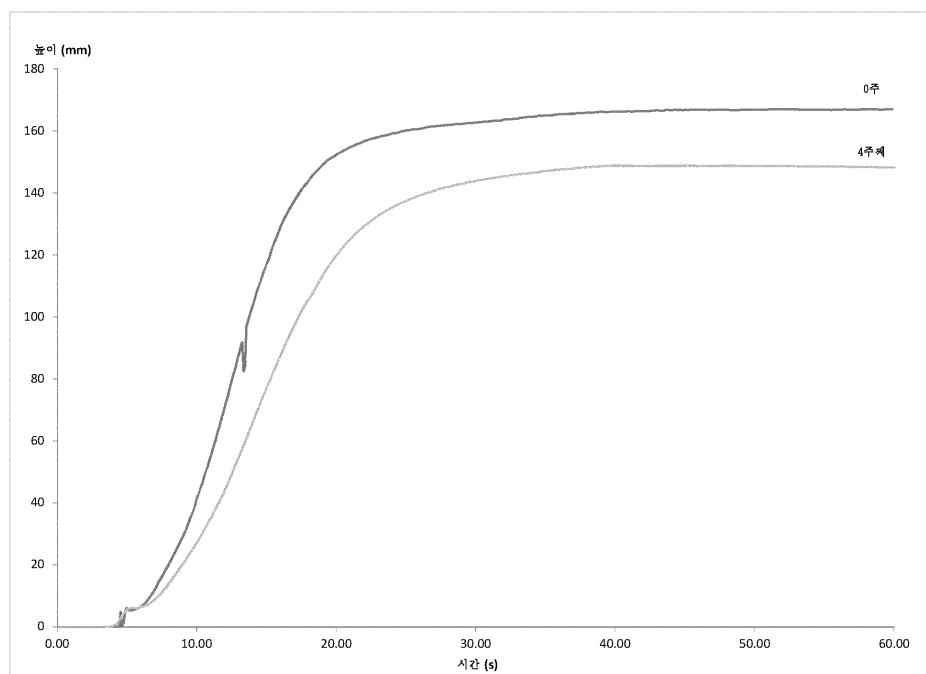
[0358]

표 22. 추정 검출 한계

화합물	TD 투브 상에서의 방법 검출 한계, ng
N,N"-디이소프로필-N,N',N"-트리메틸디프로필렌트리아민	15.3
BDPE	10.7

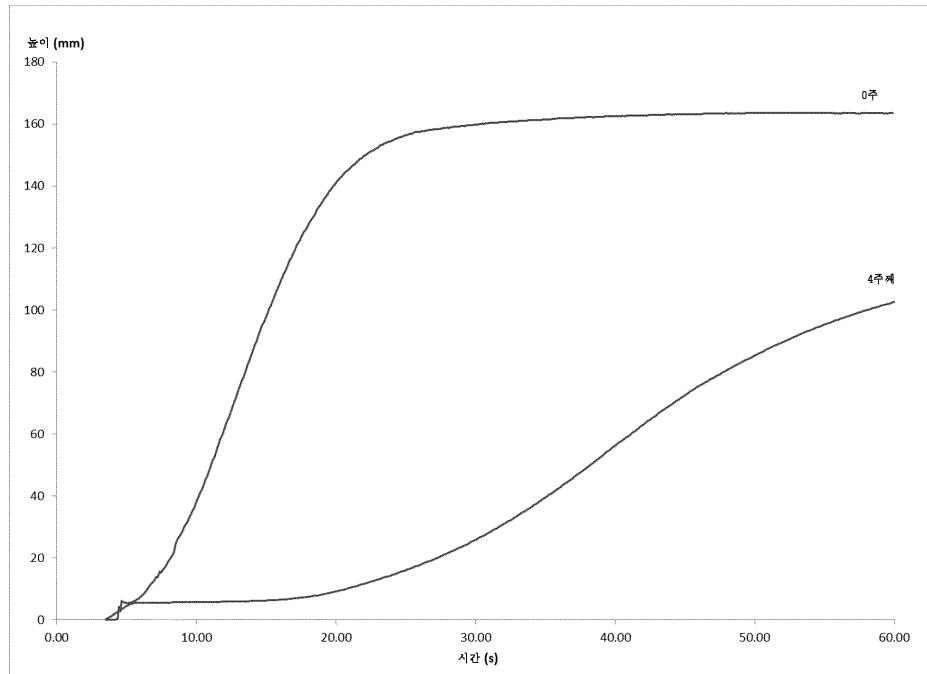
도면

도면1



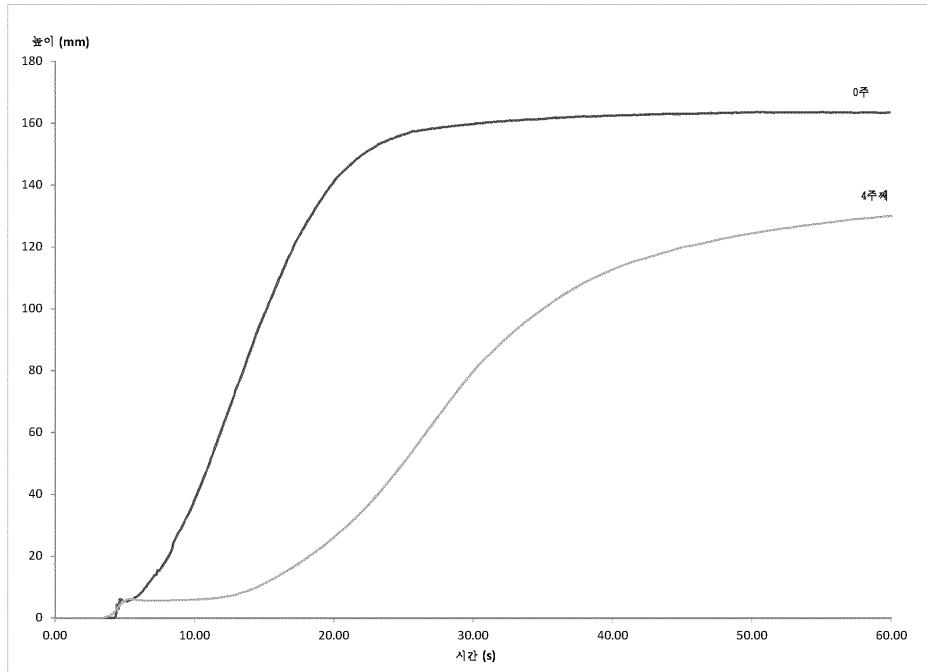
0주 및 4주에서의 실시에 10에 따라 제조된 발포체의 상승 속도 프로파일

도면2



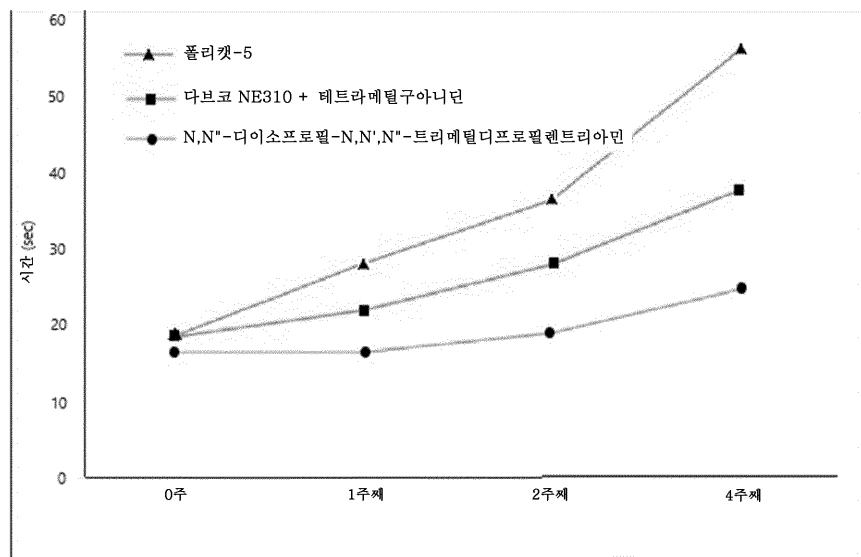
0주 및 4주에서의 실시 예 11에 따라 제조된 밸포체의 상승 속도 프로파일

도면3



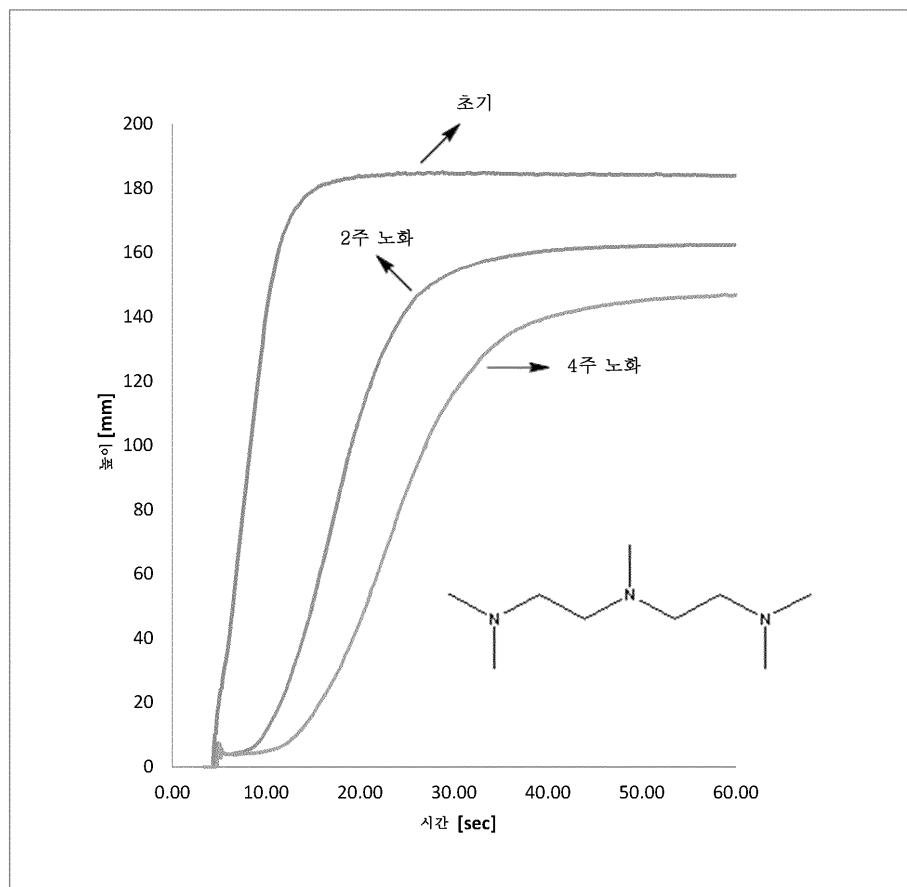
0주 및 4주에서의 실시 예 12에 따라 제조된 밸포체의 상승 속도 프로파일

도면4



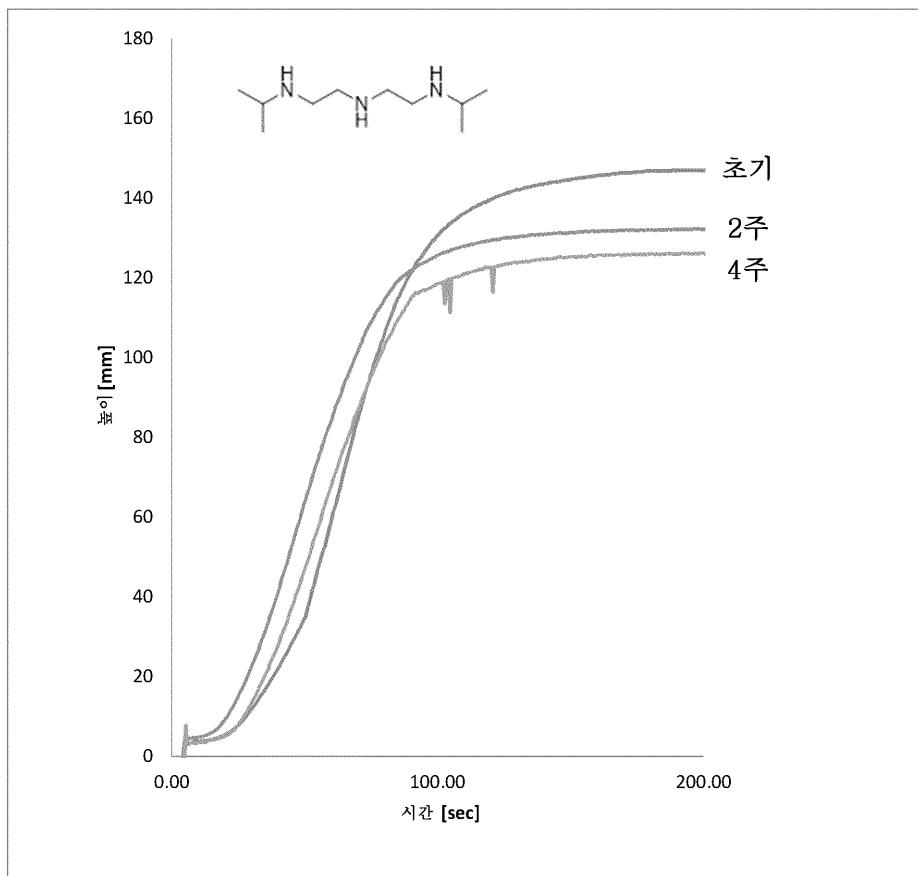
0주, 1주, 2주 및 4주에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초)

도면5



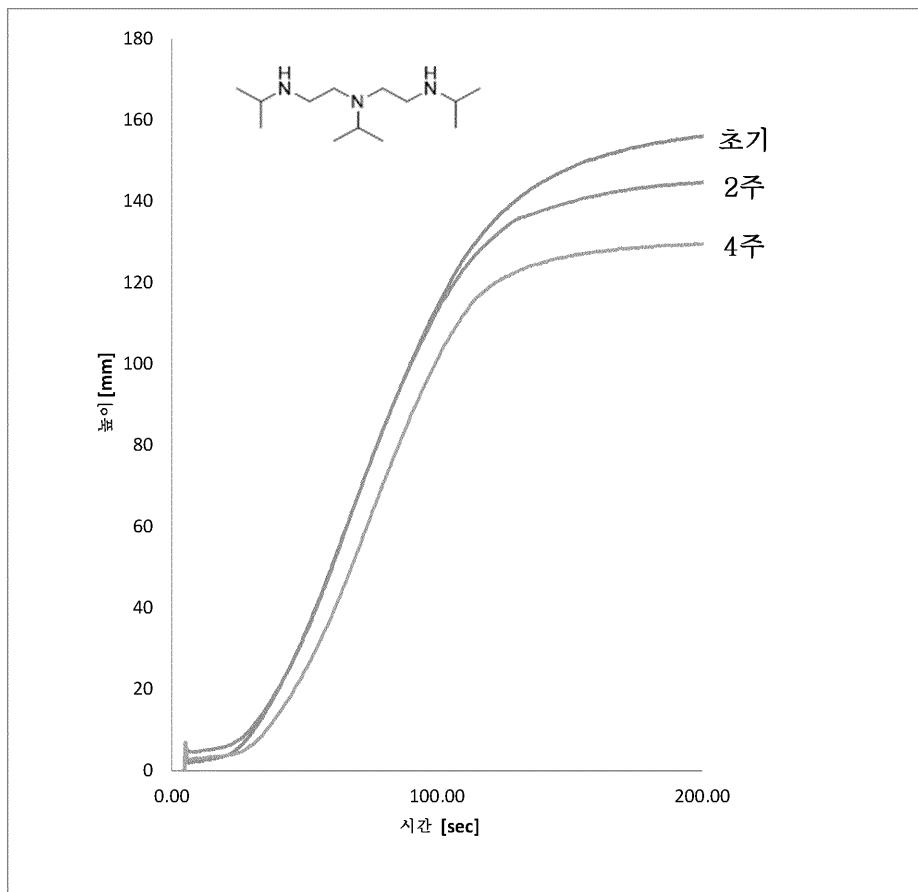
0주, 2주 및 4주에서의 실시에 13에 따라 제조된 발포체의 상승 속도 프로파일

도면6



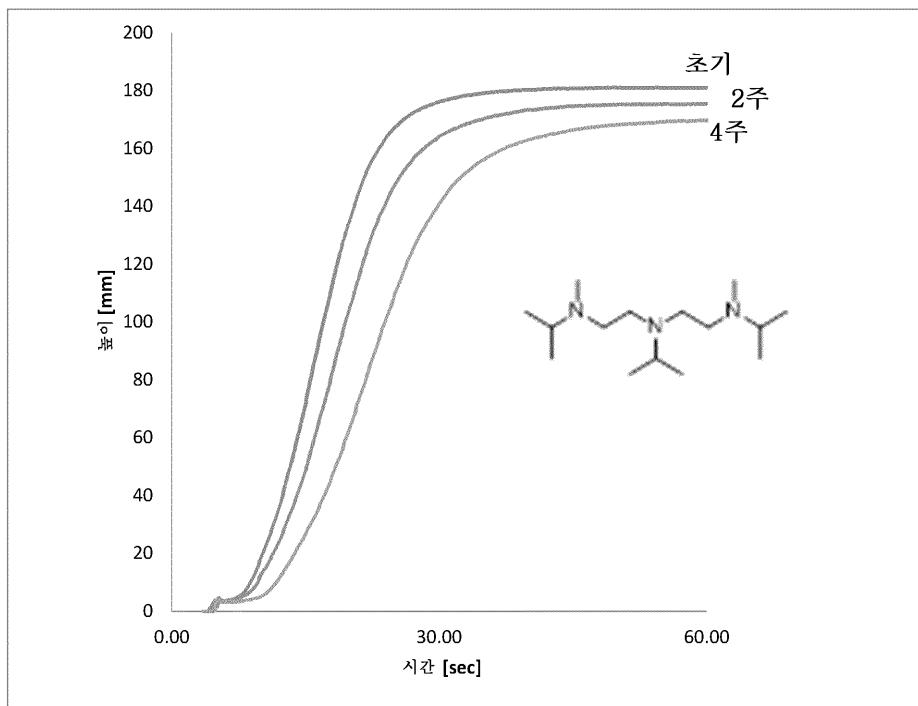
0주, 2주 및 4주에서의 실시에 2에 따라 제조된 발포체의 상승 속도 프로파일

도면7



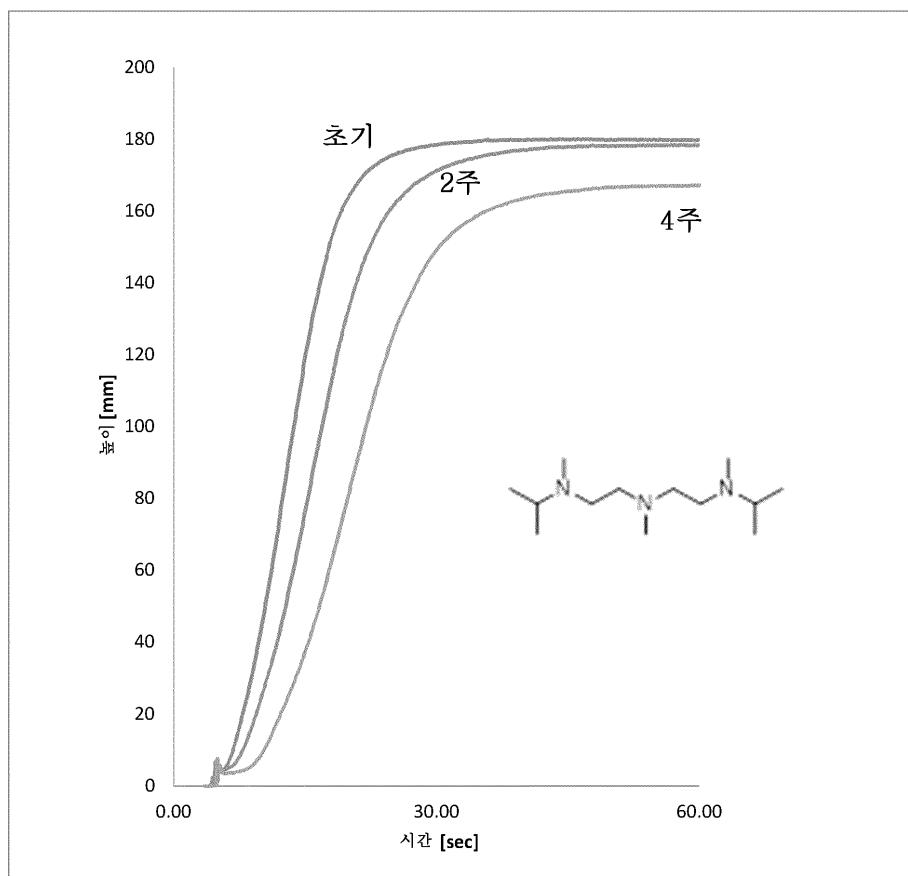
0주, 2주 및 4주에서의 실시예 3에 따라 제조된 벌포체의 상승 속도 프로파일

도면8



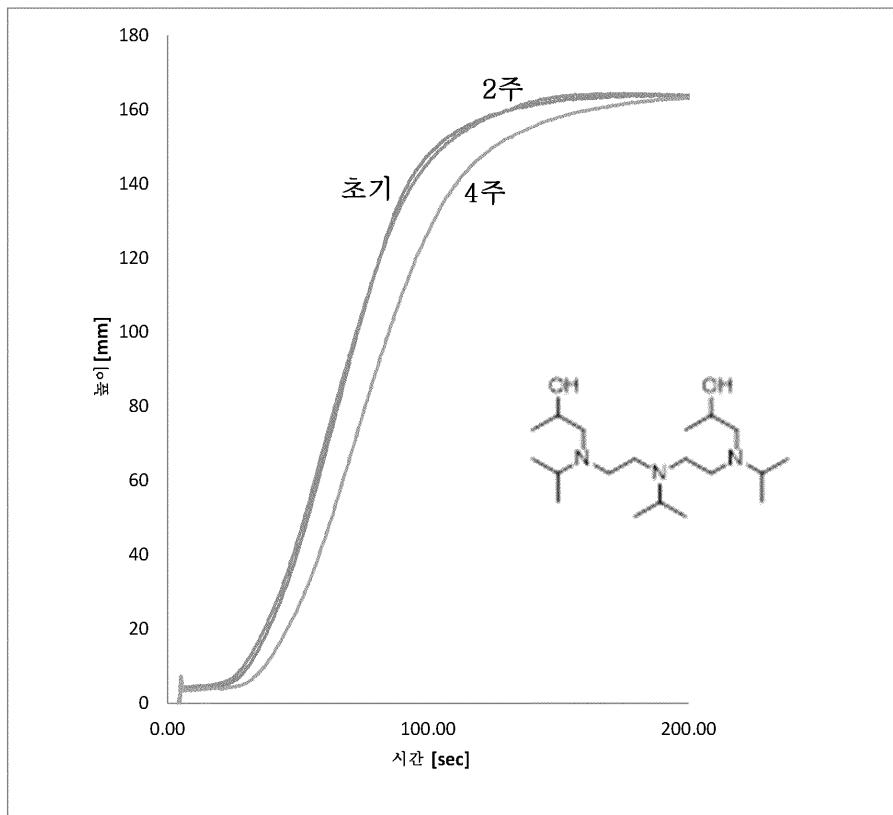
0주, 2주 및 4주에서의 실시에 5에 따라 제조된 발포체의 상승 속도 프로파일

도면9

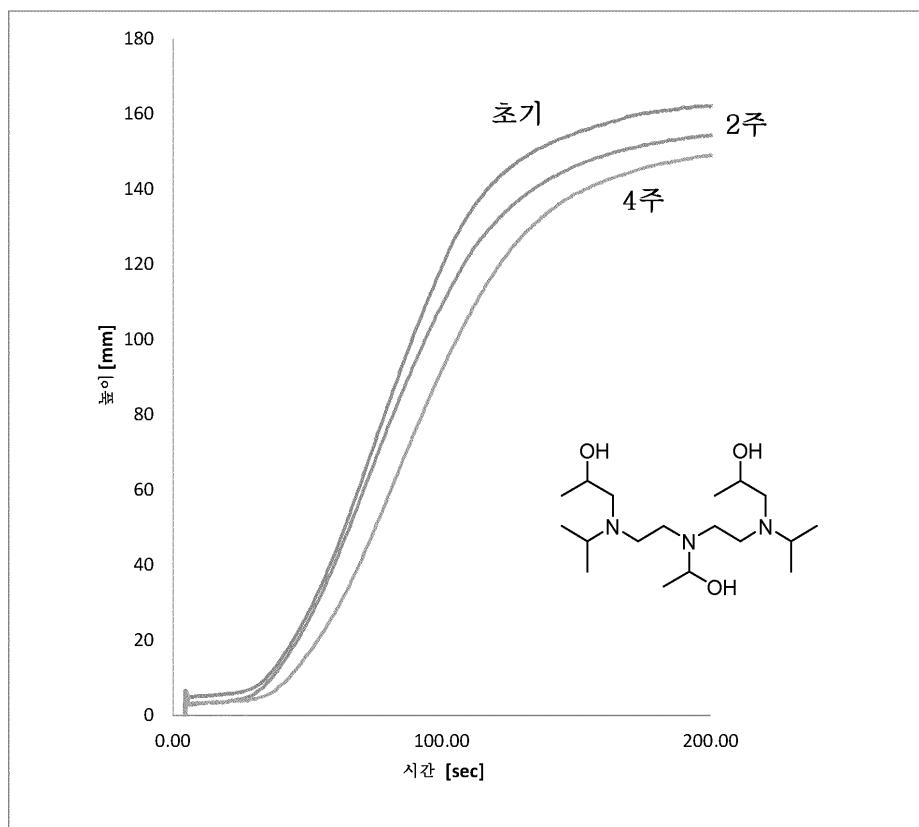


0주, 2주 및 4주에서의 실시예 4에 따라 제조된 볼포체의 상승 속도 프로파일

도면10



도면11



0주, 2주 및 4주에서의 실시예 7에 따라 제조된 밸포체의 상승 속도 프로파일

도면12

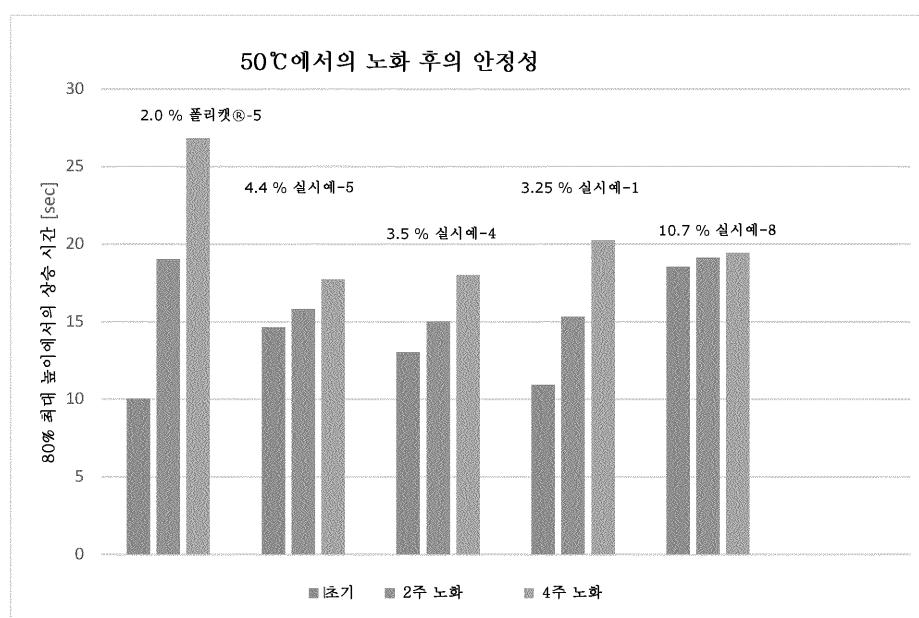
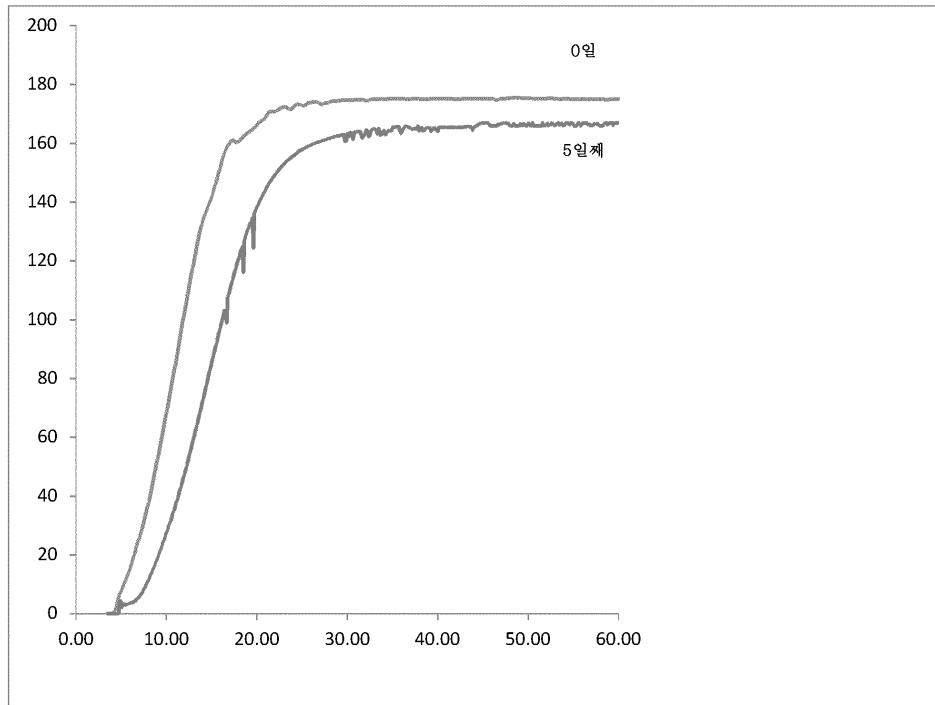


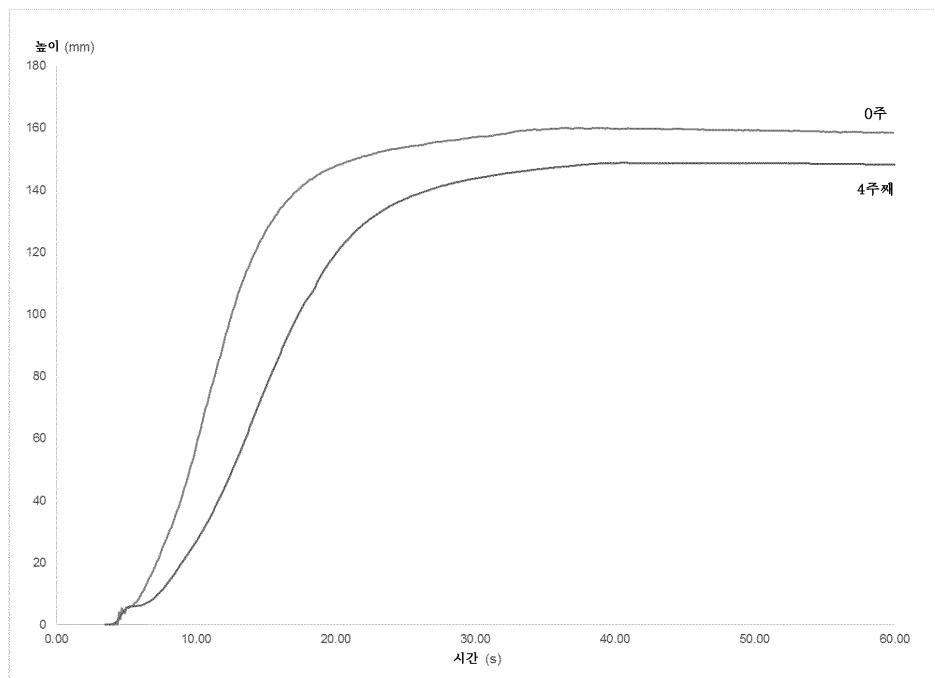
표 8에 열거된 촉매들의 50°C에서의 노화 후의 안정성

도면13

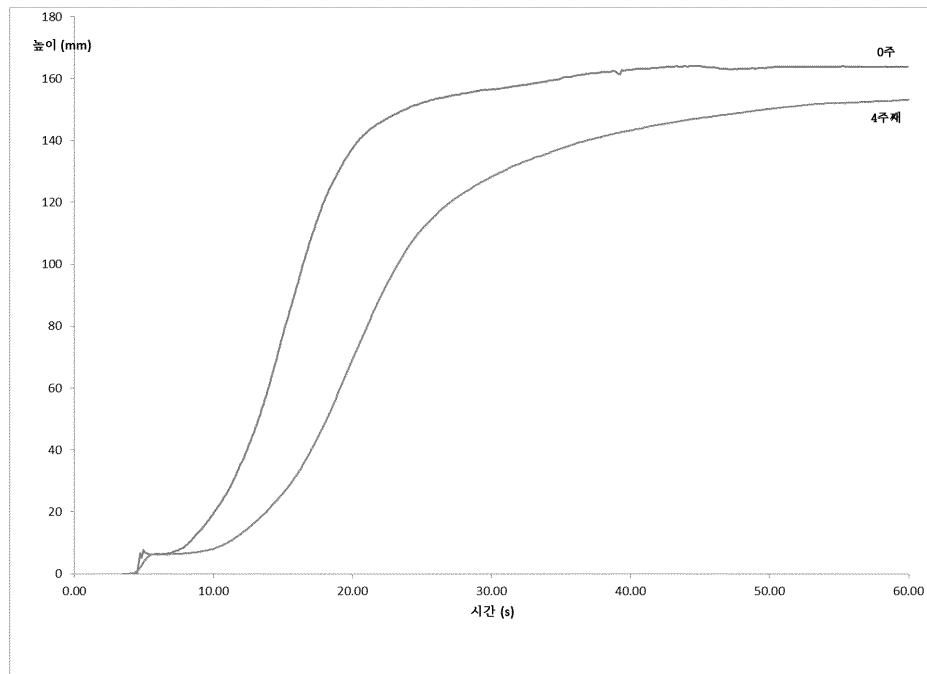


0일 및 5일에서의 실시예 16에 따라 제조된 밸포체의 상승 속도 프로파일

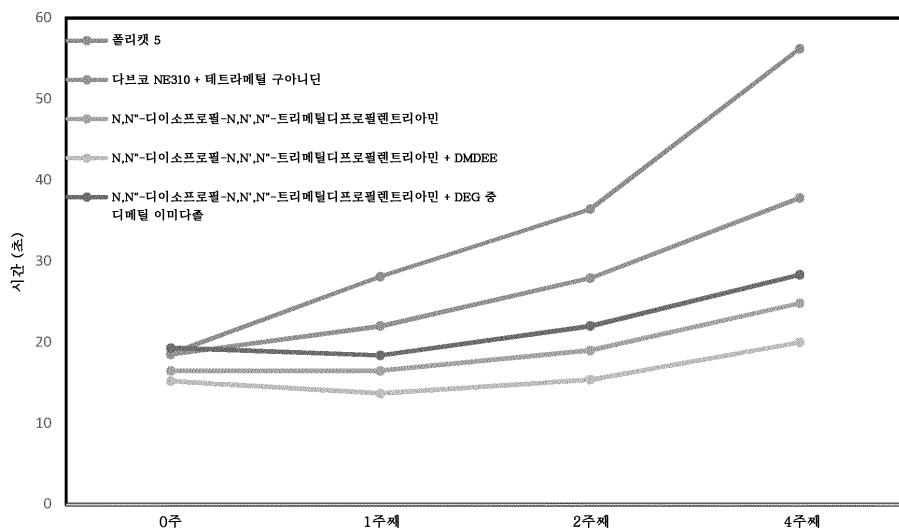
도면14



0주 및 4주에서의 실시예 17에 따라 제조된 밸포체의 상승 속도 프로파일

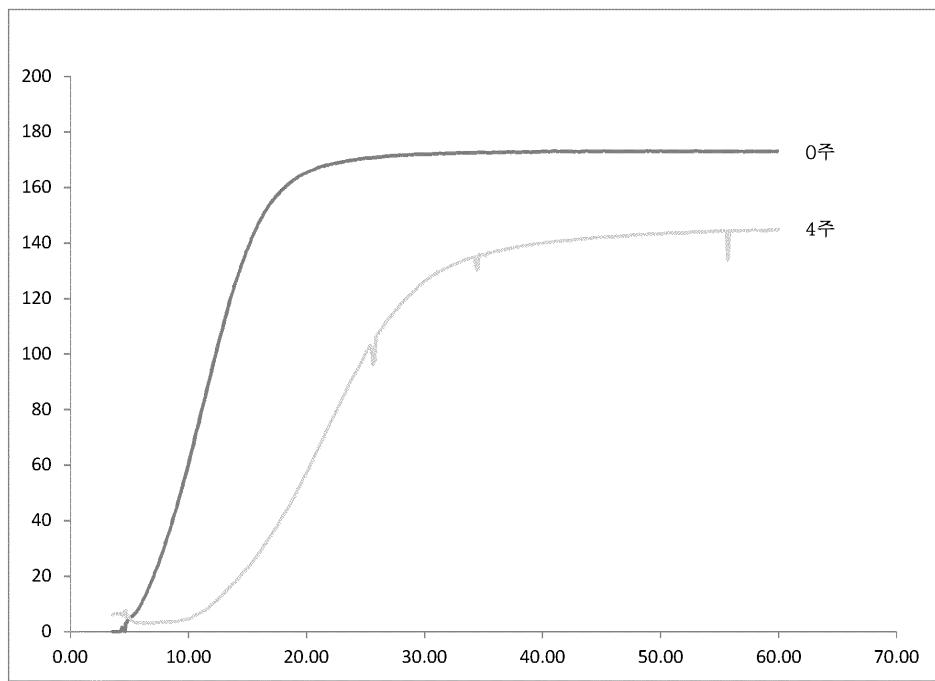
도면15

0주 및 4주에서의 실시에 18에 따라 제조된 밸포체의 상승 속도 프로파일

도면16

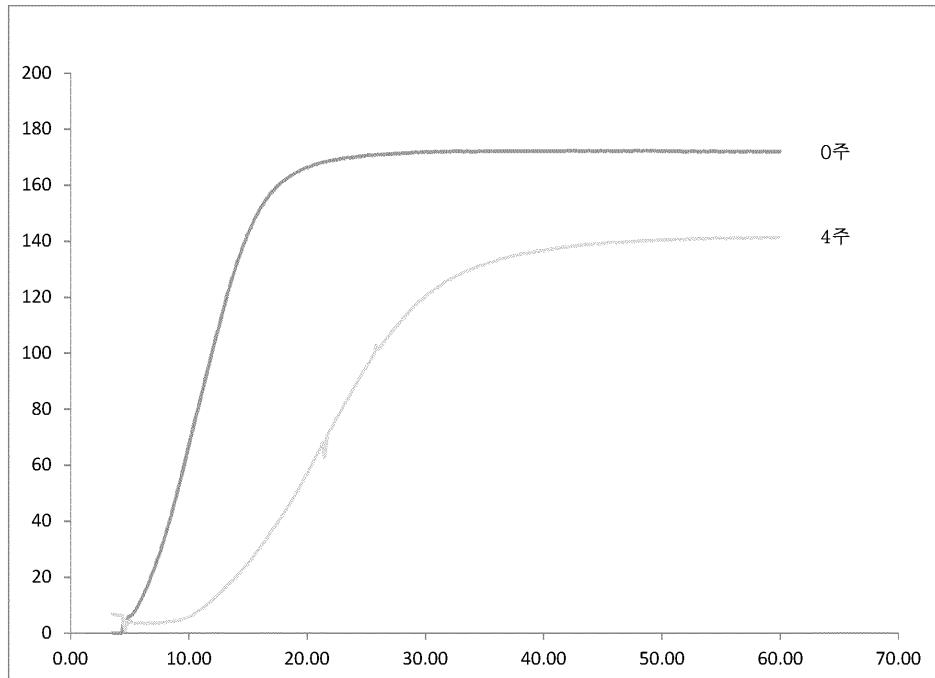
0주, 1주, 2주 및 4주에서의 80% 최대 높이에 이르는 시간 (초)

도면17



0주 및 4주에서의 실시예 19에 따라 제조된 발포체의 상승 속도 프로파일

도면18



0주 및 4주에서의 실시예 19에 따라 제조된 발포체의 상승 속도 프로파일