

---

|   |  |                           |
|---|--|---------------------------|
|    | (19) 대한민국특허청(KR)   | (11) 공개번호 10-2012-0104224 |
|   | (12) 공개특허공보(A)   | (43) 공개일자 2012년09월20일     |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br><i>C08G 18/42</i> (2006.01) <i>C08G 18/66</i> (2006.01)<br><i>C08J 9/12</i> (2006.01) <i>C08G 101/00</i> (2006.01) | (71) 출원인<br>바이엘 머티리얼사이언스 아게<br>독일 51368 레버쿠젠                 |                           |
| (21) 출원번호 10-2012-7014598   | (72) 발명자<br>린드너, 스테판<br>독일 50670 켈른 한자링 93                   |                           |
| (22) 출원일자(국제) 2010년11월03일<br>심사청구일자 없음  | (73) 발명자<br>프리데리흐스, 불프강<br>독일 50933 켈른 암 악커라인 16<br>(뒷면에 계속) |                           |
| (85) 번역문제출일자 2012년06월05일  | (74) 대리인<br>위혜숙, 양영준   |                           |
| (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/066738   |  |                           |
| (87) 국제공개번호 WO 2011/054868<br>국제공개일자 2011년05월12일  |  |                           |
| (30) 우선권주장<br>102009053224.2 2009년11월06일 독일(DE)   |  |                           |

---

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리우레탄 발포체의 제조 방법 및 이에 의해 수득가능한 폴리우레탄 발포체

### (57) 요 약

본 발명은 A) 이소시아네이트의 존재 하에서 반응성인 성분; B) 계면활성제 성분; C) 선형, 분지형 또는 고리형 C<sub>1</sub>-내지 C<sub>6</sub>-알칸, 선형, 분지형 또는 고리형 C<sub>1</sub>-내지 C<sub>6</sub>-플루오르알칸, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 아르곤 및/또는 CO<sub>2</sub>를 포함하는 군으로부터 선택된, 초임계 또는 근-임계 상태로 존재하는 추진제 성분; 및 D) 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는 혼합물을 혼합 헤드에서 제공하는 단계; 및 혼합 헤드로부터 성분 A), B), C) 및 D)를 포함하는 혼합물을 배출시키고, 혼합물을 배출할 때에, 혼합물 내에 존재하는 압력을 대기압으로 감소시키는 단계를 포함하는, 이봉 셀 크기 분포를 갖는 폴리우레탄 발포체의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**스트라이, 라인하르트**

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 9

**소트만, 토마스**

독일 50823 켈른 구텐베르크스트라쎄 79

**카조바, 엘레나**

독일 68169 만하임 발트호프스트라쎄 8

**크라머, 로렌츠**

독일 50937 켈른 애기디우스스트라쎄 13

**달, 베레나**

독일 51429 베르기쉬 글라트바흐 운데르스타인바흐 6

**할비, 아그네스**

독일 50354 휘르트 벤델리누스스트라쎄 64

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 단계:

- A) 이소시아네이트에 대해 반응성인 성분;
- B) 계면활성제 성분;
- C) 선형, 분지형 또는 고리형 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알칸, 선형, 분지형 또는 고리형 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-플루오로알칸, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 아르곤 및/또는 CO<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된, 초임계 또는 근-임계 상태로 존재하는 밸포제 성분;
- D) 폴리이소시아네이트 성분

을 포함하는 혼합물을 혼합 헤드에서 제공하는 단계; 및

- 혼합 헤드로부터 성분 A), B), C) 및 D)를 포함하는 혼합물을 배출시키고, 혼합물의 배출 동안에, 혼합물 내의 우세한 압력을 대기압으로 감소시키는 단계

를 포함하는 폴리우레탄 밸포체의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 성분 A), B), C) 및 D)의 혼합 후 우세한 압력이 40 bar 이상 내지 150 bar 이하인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 성분 A), B), C) 및 D)를 포함하는 혼합물의 배출 동안에 유동에 대한 저항을 증가시키기 위해서 혼합 헤드 내에 기구들을 배열하는 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 성분 A)가 200 mg KOH/g 이상 내지 600 mg KOH/g 이하의 히드록시가를 갖는 폴리에스테르 폴리올 및 800 mg KOH/g 이상의 히드록시가를 갖는 단쇄 폴리올을 포함하는 것인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 계면활성제 성분 B)가 올리고디메틸실록산 말단기를 갖는 폴리에틸렌 옥시드-폴리에테르이고, 여기서 디메틸실록산 단위의 개수가 5 이하인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 계면활성제 성분의 HLB 값이 10 이상 내지 18 이하인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 계면활성제 성분 B)가 이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물에 또는 폴리이소시아네이트에 공유 결합된 형태로 존재하는 것인 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 D)가 단량체성 및/또는 중합체성 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 성분 A), B) 및 C)를 포함하는 혼합물 내의 계면활성제 성분 B)의 중량 기준의 상대 비율  $\gamma$ 가 전체 조성물을 기준으로 0.05 이상 내지 0.3 이하인 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 성분 A), B), C) 및 D)의 존재량이 하기와 같은 방법:

- A) 25 중량% 이상 내지 35 중량% 이하
- B) 4 중량% 이상 내지 15 중량% 이하
- C) 5 중량% 이상 내지 40 중량% 이하
- D) 30 중량% 이상 내지 60 중량% 이하.

### 청구항 11

제1항에 따른 방법에 의해 수득가능한 폴리우레탄 발포체.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 10 nm 이상 내지 10,000 nm 이하의 평균 기공 직경을 갖는 발포체의 형태로 존재하는 폴리우레탄 발포체.

### 청구항 13

제12항에 있어서, 이봉 셀 크기 분포를 가지며, 여기서 셀 크기 분포의 한 최대값이 10 nm 이상 내지 500 nm 이하의 범위이고, 셀 크기 분포의 추가의 최대값이 1  $\mu$ m 이상 내지 500  $\mu$ m 이하의 범위인 폴리우레탄 발포체.

### 청구항 14

제12항에 있어서,  $10^9$  기공/cm<sup>3</sup> 이상 내지  $10^{18}$  기공/cm<sup>3</sup> 이하의 기공 밀도를 갖는 폴리우레탄 발포체.

### 청구항 15

제12항에 있어서, 6 mW/mK 이상 내지 30 mW/mK 이하의 열전도도를 갖는 폴리우레탄 발포체.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리우레탄 발포체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 폴리우레탄 발포체에 관한 것이다. 이러한 발포체는 특히 이봉 셀 크기 분포를 가질 수 있다.

### 배경 기술

[0002]

이론적 고찰을 통해 나노셀룰라 또는 나노다공성 중합체 발포체는 단열을 위한 특히 우수한 물질이라고 판단된다. 이러한 발포체 구조물의 내부 치수는 기체 분자의 평균 자유 경로 길이의 영역 내에 있다. 따라서 열 전달에 대한 기체의 기여가 감소될 수 있다. 폴리우레탄은 단열에서 종종 사용되는 중합체군이다.

[0003]

폴리우레탄 발포체를 제조할 때는, 발포제를 포함하는 폴리올 성분을 이소시아네이트와 반응시킨다. 이소시아네이트와 물의 반응을 통해, 발포제로서도 작용하는 이산화탄소가 형성된다.

[0004]

발포체의 형성, 및 따라서 경화된 발포체의 후속적인 셀 크기에 있어서 결정적인 단계는, 발포제에 의해 제공되는 핵생성 단계인데, 왜냐하면 발포체 내의 각각의 셀이 기포로부터 형성되었기 때문이다. 여기서 관련된 관찰 결과는 핵생성 후에 새로운 기포가 일반적으로 형성되지 않지만, 그 대신에 발포제가 기존 기포 내로 확산된다는 것이다.

[0005]

안정화제의 첨가는 다양한 성분의 유화를 촉진시키고 핵생성에 영향을 주고 팽창하는 기포들의 합체를 억제한다. 이것은 또한 셀 개방에도 영향을 준다. 개방형 셀 발포체에서, 팽창하는 기공의 멤브레인은 개방되고 기공 벽은 유지된다.

[0006]

가능한 접근방식을 사용하여 반응 혼합물 내의 초임계 발포제를 유화시키고 압력 감소 후에 발포체를 경화시킨다. 여기서 공지된 변형양태는 POSME 방법(초임계 마이크로에멀젼 팽창 원리)이다. 상기 방법에서 발포제는 마이크로에멀젼의 형태를 취한다. 특히 유화제의 농도 및 온도에 따라 달라지는 특정한 조건에서 마이크로에멀젼이 형성된다. 마이크로에멀젼의 특징은, 이것이 안정하며, 비-극성상, 이 경우에는 발포제가, 극성상 내에

매우 작은 액적의 형태로 존재할 수 있다는 것이다. 이러한 액적의 직경은 1 내지 100 나노미터의 범위일 수 있다.

[0007] DE 102 60 815 A1에는 발포된 물질 및 발포된 물질을 위한 제조 방법이 개시되어 있다. 이것의 의도는 상 전이 및 핵생성 과정에서 통상적으로 발생하는 에너지 장벽을 극복할 필요없이 나노-크기의 발포체 기포를 갖는 발포된 물질을 제조하려는 것이다. 이와 관련된 목적은  $\text{cm}^3$  당  $10^{12}$  내지  $10^{18}$ 의 발포체 기포의 수치적 밀도 및 10 nm 내지  $10 \mu\text{m}$ 의 발포체 기포의 평균 직경을 갖는 발포된 물질의 제어가능한 제조이다. 이는 제1 유체의 매트릭스 내의 풀(pool)의 형태의 제2 유체의 분산을 기본으로 한다. 제1 유체는 반응 공간에서 매트릭스의 형태로 존재하고, 제2 유체는 풀의 형태로 존재한다. 제2 유체는, 압력 및/또는 온도의 변화를 통해, 액체의 밀도와 유사한 밀도를 갖는 근-임계(near-critical) 또는 초임계 상태로 전환된다. 따라서, 제2 유체는, 전체 제1 유체 내에서 균일한 분포를 갖는, 완전히 또는 거의 완전히 풀 형태이다. 감압은 제2 유체로 하여금 기체상 밀도를 갖는 상태로 복귀하게 하며, 여기서 풀은 나노미터-크기의 발포체 기포를 제공하도록 팽창한다. 임의의 에너지 장벽을 극복할 필요가 없고, 발포제 분자가 팽창하는 기포로 확산할 것이 요구되지 않는다.

[0008] 중합성 물질은 여기서는 일반적으로 제1 유체로서 제시된다. 그러나, 폴리아크릴아미드를 제공하도록 중합되는 아크릴아미드, 및 멜라민 수지를 제공하도록 중합되는 멜라민 만이 언급될 뿐이다. 제2 유체는 탄화수소 물질, 예컨대 메탄 또는 에탄의 군, 또는 알칸올, 플루오로클로로카본 또는  $\text{CO}_2$ 로부터 선택된 것이어야 한다. 친양쪽 성 물질도 사용되는데, 이것은 제1 유체에 대한 친화력을 갖는 하나 이상의 블록, 및 제2 유체에 대한 친화력을 갖는 하나 이상의 블록을 가져야 한다.

[0009] WO 2007/094780 A1에는, 폴리우레탄 발포체와 관련해서, 폴리올, 단쇄 화합물에 의해 개시되는 에톡실화/프로폭 실화 계면활성제, 및 또한 발포제로서의 탄화수소를 갖는 수지 조성물이 개시되어 있다. 에톡실화/프로폭실화 계면활성제는 탄화수소 발포제의 용해성 및/또는 상용성을 증가시키고, 수지 조성물의 상 안정성을 개선한다. 수지 조성물은 셀룰라 폴리우레탄 발포체 및 셀룰라 폴리이소시아누레이트 발포체를 제공하는 다관능성 유기 이소시아네이트와의 반응에 적합하다.

[0010] 계면활성제는, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드와, 알킬렌-옥시드-활성 수소 원자 및  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_6$  지방족 또는 지환족 탄화수소 기를 갖는 화합물, 알킬렌-옥시드-활성 수소 원자 및  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{10}$  아릴 또는 알킬아릴 탄화수소 기를 갖는 화합물 또는 이것들의 조합의 군으로부터 선택된 개시제의 반응을 통해 수득된다. 개시제는 바람직 하게는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_6$  지방족 또는 지환족 알콜, 폐놀,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬페놀 및 이것들의 조합의 군으로부터 선택된다.

[0011] 부탄올-개시된 프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드 계면활성제가 예로서 언급된다. 대안으로서, 계면활성제는 알콕실화 트리글리세리드 부가물 또는 소르비탄 에스테르의 에톡실화 유도체를 포함할 수도 있다. 발포제는  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_7$  지방족 탄화수소,  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_7$  지환족 탄화수소 또는 이것들의 조합일 수 있다. 펜탄이 예로서 언급된다.

[0012] 그러나, 언급된 예에서는, 계면활성제의 선택에 따라 마이크로에멀젼 형태의 발포제의 존재가 유발되는 임의의 폴리올 조성물은 개시되어 있지 않다.

[0013] 특정한 실록산 계면활성제가 특히 US 2005/0131090 A1에 논의되어 있다. 여기에는, 우레탄화 촉매, 발포제, 임의로 물 및 실리콘 계면활성제의 존재 하에서, 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 반응을 통해 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 사용된 발포제는  $\text{C}_4$ - 또는  $\text{C}_5$ -탄화수소, 또는 이것들의 혼합물이다. 발포제의 평균 몰 질량은 72 g/mol 이하이고, 이것의 비점은 27.8 내지 50 °C의 범위이다. 실리콘 계면활성제는 하기 화학식:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_x-(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R})\text{O})_y-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (여기서, R은  $(\text{CH}_2)_3\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{R}''$ 이고, R''은 H,  $(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$  또는  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 임)에 의해 나타내어지는 폴리에테르-폴리실록산 공중합체를 포함한다. 또한, x+y+2는 60 내지 130이고, x/y는 5 내지 14이고, z는 0 내지 4이다. 상기 화학식을 기본으로 하여, 계면활성제의 총 몰 질량은 7000 내지 30,000 g/mol이다. 계면활성제 내의 실록산의 중량 기준 비율은 32 내지 70 중량%이고, 폴리에테르 분획의 평균 몰 질량(BMW, 블렌드 평균 분자량)은 450 내지 1000 g/mol이고, 몰%로 표현된, 폴리에테르 분획 내의 에틸렌 옥시드의 함량은 70 내지 100 몰%이다. 그러나, 상기 공보는 초임계 상태의 임의의 마이크로에멀젼 또는 발포제에 관한 것이 아니다. 그 대신에, 실록산 계면활성제가 셀 안정화제로서 사용된다.

[0014] GB 2 365 013 A에는 안정한 폴리에스테르 폴리올 조성물을 위한 알킬렌-옥시드-개질된 실리콘 글리콜이 개시되

어 있다. 폴리에스테르 폴리올 조성물은 프탈산 무수물-개시된 폴리에스테르 폴리올, C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-탄화수소 발포제 및 약 5 내지 약 8의 HLB 값을 갖는 알킬렌-개질된 실리콘 글리콜 상용화제를 포함한다. 발포제는 폴리올 조성물에 가용성이고, 따라서 경질 중합체 발포체 생성물의 제조에 있어서 이러한 유형의 발포제와 연관된 위험은 감소된다. 우수한 치수 안정성 및 개선된 절연성을 갖는 경질 발포제가 제공된다. 또한 이소시아네이트-개질된 실리콘 글리콜 상용화제가 개시되어 있다.

[0015] 상기 특허 출원에는, 몇몇 경우에는 특정한 발포제가 폴리올 및 기타 성분과 마이크로에멀젼을 형성한다고 언급되어 있다. 그러나, 여기서 발포제를 위해 초임계 조건이 우세한 지에 대해서는 아무런 개시내용이 없다. 그 대신에, 마이크로에멀젼에 대한 정보는 폴리올 조성물의 저장 안정성을 결정하는 시험에 관한 것이다. 상기 시험에서는, 폴리올 조성물과 발포제를 마개를 갖는 유리 단지 내에서 혼합하고, 뒤흔들어서, 실온에서 5일 동안 저장한다. 상 분리가 일어나지 않으면, 발포제는 폴리올 조성물에 가용성인 것으로 판명되고 조성물은 저장 시 안정한 것으로 판명된다. 그러나, 실온에서 마개를 갖는 유리 단지에서의 저장은 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-탄화수소가 초임계 상태로 존재하는 임의의 조건을 제공하지 않는다.

[0016] 상기 특허 출원에는 또한, 발포체의 제조 동안에, 출발물질을 15 내지 90 °C, 바람직하게는 20 내지 35 °C의 온도에서 개방되거나 폐쇄된 금형에 넣을 수 있음이 언급되어 있다. 우세한 압력은 대기압보다 높을 수 있다. 이소시아네이트와, 용해된 발포제를 포함하는 폴리올 조성물의 혼합을, 교반을 통해 또는 고압에서의 주입을 통해 달성할 수 있다. 금형의 온도는 20 내지 110 °C, 바람직하게는 30 내지 60 °C, 특히 45 내지 50 °C일 수 있다. 여기서도 역시, 발포제를 위해 초임계 조건이 우세하다는 언급은 없다.

[0017] WO 2001/98389 A1에는 CO<sub>2</sub>-함유 반응 혼합물의 빠른 감압이 기재되어 있다. 이러한 특허 출원은, 이산화탄소를 포함하는 반응성 폴리우레탄 혼합물을 이산화탄소의 평형 용액 압력보다 높은 압력으로부터 대기압으로 갑자기 감압시키는, 폴리우레탄 블록 발포체의 제조 방법에 관한 것이다. 용해된 이산화탄소가 방출되면서 반응성 액체 폴리우레탄 혼합물이 발포되고, 발포된 혼합물을 기재에 도포하고, 이어서 경화시킴으로써 블록 발포체를 제공한다. 이산화탄소를 초기에는, 평형 용액 압력보다 실질적으로 높은 압력에서, 반응성 혼합물, 또는 성분들, 폴리올과 이소시아네이트 중 적어도 하나에 완전히 용해시킨다. 이어서 압력을 평형 용액 압력과 유사한 압력으로 감소시키고, 따라서 어떤 시점에서는 압력은 평형 용액 압력보다 낮고, 기포의 미세분산액의 형성과 함께 소량의 이산화탄소가 방출되며, 성분들을 경우에 따라 혼합하고, 방출된 이산화탄소가 완전히 재용해되기 전에, 압력을 대기압으로 갑자기 감소시킨다. 그러나, 이러한 문현에는 나노셀룰라 발포체 및 발포제를 위한 초임계 조건에 대해서 어떤 언급도 없다.

[0018] 다봉 셀 크기 분포를 갖는 발포체(다봉 발포체)는, 동일한 중합체 구성을 갖지만 일반적으로 균일한 셀 크기 분포를 갖는 통상적인 발포체에 비해, 성능상의 이점, 예를 들어 보다 큰 인성 및 개선된 절연력을 제공한다. 이봉 셀 크기 분포를 갖는 발포체(이봉 발포체)는 다봉 발포체의 유형이다.

[0019] 이전에 기재된 다봉 발포체의 제조 방법에서는 물을 포함하는 발포성 중합체 조성물을 팽창시킨다. 물은 할로겐화된 난연제와 반응할 때 부식성 산을 형성하는 경향이 있다. 부식성 산은 방법 장치를 부식시킬 수 있기 때문에 바람직하지 못하다. WO 2002/034823 A1에는, 물을 필요로 하지 않고 바람직하게는 환경친화적인 상용성 발포제를 사용하는, 다봉 발포체를 제조할 수 있는 방법이 기재되어 있다.

[0020] 이러한 특허 출원은 하기 순차적인 단계를 포함하는 다봉 열가소성 중합체 발포체의 제조 방법에 관한 것이다: (a) 발포제 안정화제 및 발포제를 초기 압력에서 열-가소화된 열가소성 중합체 수지에 분산시킴으로써 발포성 조성물을 형성하는 단계; 및 (b) 실질적으로 물의 부재 하에서 및 상기 초기 압력보다 낮은 압력에서 상기 발포성 중합체 조성물을 팽창시켜 다봉 열가소성 발포체를 제조하는 단계.

[0021] 그러나, 여기서는 열-가소화가능한 열가소성 물질만을 가공할 수 있다는 단점이 있다. 상기 방법은 예를 들어 열경화성 폴리우레탄 중합체를 배제한다. 그러나, 특히 작은 셀 크기를 달성하도록 초임계 발포제를 사용하여 이봉 셀 크기 분포를 갖는 폴리우레탄 발포체를 제조할 수 있는 방법이 바람직하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명에 따라서, 하기 단계:

[0023] - A) 이소시아네이트에 대해 반응성인 성분;

[0024] B) 계면활성제 성분;

- [0025] C) 선형, 분지형 또는 고리형  $C_1$ -내지  $C_6$ -알칸, 선형, 분지형 또는 고리형  $C_1$ -내지  $C_6$ -플루오로알칸,  $N_2$ ,  $O_2$ , 아르곤 및/또는  $CO_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된, 초임계 또는 근-임계 상태로 존재하는 발포제 성분;
- [0026] D) 폴리이소시아네이트 성분
- [0027] 을 포함하는 혼합물을 혼합 헤드에서 제공하는 단계; 및
- [0028] - 혼합 헤드로부터 성분 A), B), C) 및 D)를 포함하는 혼합물을 배출시키고, 혼합물의 배출 동안에, 혼합물 내의 우세한 압력을 대기압으로 감소시키는 단계
- [0029] 를 포함하는 폴리우레탄 발포체의 제조 방법이 제시된다.
- [0030] 본 발명의 방법은 매우 작은 기공 크기를 갖는 폴리우레탄 발포체, 및 이봉 셀 크기 분포를 갖는 발포체를 제공할 수 있다. 예를 들어, 셀 크기 분포의 한 최대값은 10 nm 이상 내지 500 nm 이하의 범위일 수 있고, 셀 크기 분포의 추가의 최대값은 1  $\mu m$  이상 내지 500  $\mu m$  이하의 범위일 수 있다.
- [0031] 방법에서는 초임계 또는 근-임계 발포제가 사용된다. 본 발명의 목적상, 근-임계 조건은 하기 조건이 충족될 때 존재한다:  $(T_c - T)/T \leq 0.4$  및/또는  $(p_c - p)/p \leq 0.4$ .  $T$ 는 여기서 방법에서 우세한 온도를 의미하고,  $T_c$ 는 여기서 발포제 또는 발포제 혼합물의 임계 온도를 의미하고,  $p$ 는 여기서 방법에서 우세한 압력을 의미하고,  $p_c$ 는 여기서 발포제 또는 발포제 혼합물을 위한 임계 압력을 의미한다. 존재하는 근-임계 조건은 하기 조건:  $(T_c - T)/T \leq 0.3$  및/또는  $(p_c - p)/p \leq 0.3$ 을 충족시키는 것이 바람직하고, 존재하는 근-임계 조건은 하기 조건:  $(T_c - T)/T \leq 0.2$  및/또는  $(p_c - p)/p \leq 0.2$ 를 충족시키는 것이 특히 바람직하다. 임의의 이론에도 없애이지 않고서, 적합한 계면활성제 성분을 선택하면, 이소시아네이트에 대해 반응성인 성분을 갖는 상 내에서 초임계 또는 근-임계 발포제의 에멀젼 또는 마이크로에멀젼이 형성된다고 가정된다.
- [0032] 성분 A), B), C) 및 D)를 포함하는 혼합물을, 예를 들어 고압 혼합 헤드에서, 발포체를 위한 초임계 또는 근-임계인 조건에서, 초기 충전물로서, 폴리이소시아네이트 성분을 제외한 모든 성분을 사용하고, 이어서 이것들과 폴리이소시아네이트 D)를 혼합함으로써 수득할 수 있다.
- [0033] 혼합 헤드로부터 혼합물을 배출시키는 동안, 혼합물 내의 우세한 압력을 대기압으로 감소시킨다. 대기압은 여기서 특히 0.9 bar 이상 내지 1.1 bar 이하의 압력을 의미한다. 발포제를 아임계 상태 및 바람직하게는 기체 상태로 전환시킨다. 예를 들어, 반응 혼합물을 혼합 헤드로부터 단순히 개방된 금형에 도입시키거나, 예를 들어, 자유-발포 시스템 또는 트윈-컨베이어(twin-conveyor) 시스템을 통해, 시트를 제조하도록 연속적으로 사용할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 목적상 이봉 셀 크기 분포를 갖는 발포체는, 셀 크기에 대해 도시된 대표적인 횡단면적의 그래프가 두 개의 최대값을 가질 때, 존재한다. "대표적인 횡단면적"이란 주어진 크기의 셀의 개수와 셀의 횡단면적의 곱이다. 대표적인 횡단면적은 주사 전자 현미경사진에서 주어진 크기의 셀에 의해 점유된 면적에 상응한다. 셀 크기는 셀 직경을 기준으로 하며, 이러한 두 가지의 표현들은 여기서는 상호교환가능하다.
- [0035] 발포체에 대한 셀 직경 및 대표적인 횡단면적에 대한 데이터를 수집하기 위해, 발포체의 횡단면의 주사 전자 현미경사진(SEM)을 사용한다. SEM의 확대 배율은 발포체 내의 셀 크기의 대표적인 분포를 제공하기에 적당해야 한다. 직경을 SEM 내의 각각의 셀에 대해 측정한다. 결함, 예를 들어 "발포하는 공동"은 셀로서 간주되지 않는다. 발포하는 공동은, 다수의 셀 벽 및 셀간 구조에 침투하는 발포체 내에, 다수의 잔여 셀-벽 파편 및 잔여 셀간-구조 파편을 갖는 발포체 내에 한정된 공간이다. 셀 벽은 두 개의 셀들 사이의 중합체 막이다. 셀간 구조는 세 개 이상의 셀들이 만나는 중합체 도메인이다.
- [0036] 횡단면적을 각각의 셀에 대해 원형 횡단면을 가정함으로써 계산한다. 따라서 대략적인 직경을 비-원형 셀 횡단면에 대해 추정하고, 이로써 대략적인 횡단면적을 생성할 것이다. (예를 들어, 타원형 셀의 경우, 가장 큰 직경과 가장 작은 직경 사이의 평균 직경을 사용한다.) 각각의 셀이 원형 횡단면을 갖는다고 가정함으로써, 셀 직경을 사용하여 각각의 셀에 대한 횡단면적을 계산한다(횡단면적 =  $1/2 \cdot \pi \cdot (\text{직경}/2)^2$ ).
- [0037] 디지털적으로 주사된 이미지로부터 셀 직경을 측정하고 횡단면적을 계산하기에 편리한 프로그램은 유나이티드 스테이츠 네셔널 인스티튜츠 오브 헬쓰(United States National Institutes of Health: NIH)로부터의 퍼블릭 도메인 NIH 이미지 소프트웨어(Public Domain NIH Image Software)이다(인터넷에서 <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>에서 입수가능함). 주어진 크기의 각각의 셀에 대해 횡단면적을 취하고

이것과 SEM 내의 상기 크기의 셀의 개수를 곱함으로써, 대표적인 획단면적을 계산한다. 셀 크기를 nm 또는  $\mu$ m로 측정하고 두 개의 유효숫자로 어림한다.

[0038] 셀 크기 분포를 결정하기 위해서, x-축 상에 셀 크기를 갖고 y-축 상에 대표적인 면적을 갖는 그래프를 만든다. 가장 작은 셀 크기(들)에 상응하는 피크("작은 피크")를 나타내는 셀은 "작은 셀"이다. 가장 큰 셀 크기(들)에 상응하는 피크("큰 피크")를 나타내는 셀은 "큰 셀"이다. "중간-범위 셀"은 작은 피크와 큰 피크 사이의 "중간-범위 피크"를 나타낸다. 마찬가지로, 작은 피크 및 큰 피크가 어느 정도 중첩되면, 중첩 범위를 나타내는 셀은 중간-범위 셀이다. 중간-범위 셀은 큰 셀 또는 작은 셀의 성질과 유사한 성질을 가질 수 있거나, 큰 셀과 작은 셀의 임의의 조합의 성질을 가질 수 있다.

[0039] "피크"는, 보다 큰 x-축 값을 갖는 점이 존재하기 전에, 그의 전과 이것의 후에 보다 작은 y-축 값을 갖는, 그레프의 x-축을 따라 진행하는, 하나 이상의 점을 갖는 그레프 상의 한 점이다. 피크는 동일한 y-축 값을 갖는 하나 초과의 점(평탄역)을 포함할 수 있되, 단 (그레프의 x-축을 따라 진행하는) 평탄역의 양쪽의 점은 평탄역을 구성하는 점보다 더 작은 y-축 값을 나타낸다.

[0040] 본 발명의 방법을 수행하기에 적합한 압력은 예를 들어 40 bar 이상 내지 300 bar 이하의 범위일 수 있다. 적합한 온도의 예는 10 °C 이상 내지 80 °C 이하이고, 바람직하게는 25 °C 이상 내지 60 °C 이하이다. CO<sub>2</sub>의 임계점보다 높은 압력 및 온도, 즉 73.7 bar 이상 및 31 °C 이상이 특히 바람직하다.

[0041] 이소시아네이트에 대해 반응성인 적합한 성분 A)는 특히 폴리올, 폴리아민, 폴리아미노알콜 및 폴리티올이다.

[0042] 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 1,3- 및 1,4-자일릴렌디아민, a, a, a', a'-테트라메틸-1,3- 및 -1,4-자일릴렌디아민 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 디에틸메틸벤젠디아민(DETDA), 4,4'-디아미노-3,3'-디클로로디페닐메탄(MOCA), 디메틸에틸렌디아민, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄 및 4,4'-디아미노-3,5-디에틸-3',5'-디이소프로필디시클로헥실메탄이다. 더욱이 중합체성 폴리아민, 예컨대 폴리옥시알킬렌아민이 적합하다.

[0043] 아미노알콜의 예는 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민 및 디에탄올아민이다.

[0044] 폴리티올의 예는 디(2-메르캅토에틸) 에테르, 펜타에리트리톨 테트라카스트리오글리콜레이트, 펜타에리트리톨 테트라카스(3-메르캅토프로피오네이트) 및 1,2-비스((2-메르캅토에틸)티오)-3-메르캅토프로판이다.

[0045] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폴리올의 수-평균 몰 질량  $M_n$ 은 예를 들어 62 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하, 바람직하게는 90 g/mol 이상 내지 5000 g/mol 이하, 더욱 바람직하게는 92 g/mol 이상 내지 1000 g/mol 이하일 수 있다. 단일 폴리올을 첨가하는 경우, 성분 A)의 OH기는 상기 폴리올의 OH기이다. 혼합물의 경우에, 평균 OH기가 언급된다. 이러한 값을, DIN 53240을 참고하여 결정할 수 있다. 언급된 폴리올의 평균 OH 관능기는 예를 들어 2 이상, 예를 들어 2 이상 내지 6 이하, 바람직하게는 2.1 이상 내지 4 이하, 더욱 바람직하게는 2.2 이상 내지 3 이하의 범위이다.

[0046] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폴리에테르 폴리올의 예는, 양이온성 개환에 의한 테트라히드로푸란의 중합을 통해 수득가능한 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르이다.

[0047] 마찬가지로 적합한 폴리에테르 폴리올은 2관능성 또는 다관능성 출발물질 분자 상에의 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및/또는 에피클로로히드린의 부가물이다.

[0048] 적합한 출발물질 분자의 예는 물, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부틸디글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 프로필렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 에틸렌디아민, 톨루엔디아민, 트리에탄올아민, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 및 또한 이러한 유형의 폴리올과 디카르복실산의 저분자량 히드록실화 에스테르이다.

[0049] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폴리에스테르 폴리올은 특히 디- 및 또한 트리- 및 테트라올과 디- 및 또한 트리- 및 테트라카르복실산의, 또는 히드록시카르복실산의 또는 락тон의 중축합물이다. 자유 폴리카르복실산 대신에, 상응하는 폴리카르복실산 무수물, 또는 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 에스테르를 사용하여 폴리에스테르를 제조할 수도 있다.

- [0050] 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 및 또한 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트이다. 사용될 수 있는 기타 폴리올은, 이것들과 함께, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트와 같은 것들이다.
- [0051] 사용될 수 있는 폴리카르복실산의 예는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 숙신산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸글루타르산, 2,2-디메틸숙신산, 도데칸디오산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 이량체 지방산, 삼량체 지방산, 시트르산, 또는 트리멜리트산이다. 상용하는 무수물을 산 공급원으로서 사용할 수도 있다.
- [0052] 에스테르화되는 폴리올의 평균 관능자가 2 이상이도록, 모노카르복실산, 예컨대 벤조산 및 헥산카르복실산을 추가로 동시에 사용할 수도 있다.
- [0053] 말단 히드록실기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조 동안에 반응물로서 동시에 사용될 수 있는 히드록시카르복실산의 예는 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등이다. 적합한 락톤은 특히 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체이다.
- [0054] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폴리카르보네이트 폴리올은 히드록실화 폴리카르보네이트, 예를 들어 폴리카르보네이트디올이다. 이것들은 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스펜파, 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응을 통해, 또는 알킬렌 옥시드, 예를 들어 프로필렌 옥시드와  $\text{CO}_2$ 의 공중합을 통해 수득될 수 있다.
- [0055] 이러한 유형의 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A 및 전술된 유형의 락톤-개질된 디올이다.
- [0056] 순수 폴리카르보네이트디올 대신에 또는 이것 이외에, 폴리에테르 폴리카르보네이트디올을 사용할 수도 있다.
- [0057] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폴리에테르에스테르 폴리올은 에테르기, 에스테르기 및 OH기를 포함하는 화합물이다. 폴리에테르에스테르 폴리올을 제조하기에 적합한 화합물은 12 개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 디카르복실산, 바람직하게는 4 개 이상 내지 6 개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산이고, 여기서 이것들은 개별적으로 또는 혼합물로 사용된다. 언급될 수 있는 예는 수베르산, 아젤라산, 데칸디카르복실산, 말레산, 말론산, 프탈산, 페넬산 및 세바스산, 및 또한 특히 글루타르산, 푸마르산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 테레프탈산 및 이소테레프탈산이다. 사용될 수 있는 상기 산의 유도체의 예는 그의 무수물, 및 또한 1 개 이상 내지 4 개 이하의 탄소 원자를 갖는 저분자량 1가 알콜과의 그의 에스테르 및 헤미에스테르이다.
- [0058] 폴리에테르에스테르 폴리올의 제조에 사용되는 또 다른 성분은 폴리에테르 폴리올이고, 여기서 이것들은 출발물질 분자, 예컨대 다가 알콜의 알콕실화를 통해 수득된다. 출발물질 분자는 적어도 2관능성이지만, 임의로 보다 높은 관능가를 갖는, 특히는 3관능성이 출발물질 분자를 포함할 수도 있다.
- [0059] 출발물질 분자의 예는 바람직하게는 18 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하, 또는 62 g/mol 이상 내지 200 g/mol 이하의 수-평균 몰 질량  $M_n$  및 1차 OH기를 갖는 디올, 예를 들어 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜텐디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-부텐-1,4-디올 및 2-부탄-1,4-디올, 에테르디올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜, 테트라부틸렌 글리콜, 디헥실렌 글리콜, 트리헥실렌 글리콜, 테트라헥실렌 글리콜, 및 알킬렌 글리콜, 예컨대 디에틸렌 글리콜의 올리고머 혼합물이다.
- [0060] 2 초과 내지 8 이하, 또는 3 이상 내지 4 이하의 수-평균 관능가를 갖는 폴리올을 디올과 함께 동시에 사용할 수도 있고, 예를 들어 1,1,1-트리메틸올프로판, 트리에탄올아민, 글리세롤, 소르비탄 및 펜타에리트리톨, 및 또한 바람직하게는 62 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하 또는 92 g/mol 이상 내지 200 g/mol 이하의 평균 몰 질량을 갖는 폴리에틸렌 옥시드 폴리올이고, 여기서 이것들은 출발물질로서 트리올 또는 테트라올을 사용한다.

- [0061] 폴리에테르에스테르 폴리올을 유기 디카르복실산과 디올의 반응을 통해 수득된 반응 생성물의 알콕실화를 통해 제조할 수도 있다. 사용될 수 있는 상기 산의 유도체의 예는 그의 무수물, 예를 들어 프탈산 무수물이다.
- [0062] 폴리아크릴레이트 폴리올을 히드록실화 올레핀계 불포화 단량체의 자유-라디칼 중합을 통해 또는 히드록실화 올레핀계 불포화 단량체와 임의로 기타 올레핀계 불포화 단량체의 자유-라디칼 공중합을 통해 수득할 수 있다. 여기서 그 예는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴산, 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴이다. 특히 적합한 히드록실화 올레핀계 불포화 단량체는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 프로필렌 옥시드와 아크릴산의 첨가 반응을 통해 수득가능한 히드록시프로필 아크릴레이트 이성질체 혼합물, 및 또한 프로필렌 옥시드와 메타크릴산의 첨가 반응을 통해 수득가능한 히드록시프로필 메타크릴레이트 이성질체 혼합물이다. 말단 히드록시기는 보호된 형태로 존재할 수도 있다. 적합한 자유-라디칼 개시제는, 아조 화합물, 예를 들어 아조이소부티로니트릴(AIBN)의 군으로부터, 또는 과산화물, 예를 들어 디-tert-부틸 페옥시드의 군으로부터 선택된 것들이다.
- [0063] 본 발명의 방법에 적합한 계면활성제는 그의 선택과 관련해서 어떠한 즉각적인 제한에 적용되지 않는다. 계면활성제는 유리하게는 발포제로 하여금 이소시아네이트에 대해 반응성인 상에 에멀젼 또는 마이크로에멀젼을 형성하는 것을 허용한다. 계면활성제의 예는 알콕실화 알칸올, 예를 들어 6개 이상 내지 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알칸올과 5개 이상 내지 100개 이하의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 폴리알킬렌 글리콜의 에테르, 알콕실화 알킬페놀, 알콕실화 지방산, 지방산 에스테르, 폴리알킬렌아민, 알킬 술페이트, 포스파티딜이노시톨, 플루오린화 계면활성제, 폴리실록산기를 포함하는 계면활성제 및/또는 비스(2-에틸-1-헥실)술포숙시네이트이다. 플루오린화 계면활성제는 퍼플루오린화 또는 부분 플루오린화 계면활성제일 수 있다. 여기서 예는 부분 플루오린화 에톡실화 알칸올 또는 카르복실산이다.
- [0064] 계면활성제 성분 B)는 바람직하게는 실록산-종결된 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르를 포함한다. 이러한 계면활성제의 구조는 선형 또는 분지형일 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 이러한 유형의 계면활성제는 예를 들어 불포화 화합물의 Si-H 기를 갖는 폴리실록산으로의 히드로실릴화를 통해 수득될 수 있다. 불포화 화합물은 특히 알릴 알콜과 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 반응 생성물일 수 있다.
- [0065] 계면활성제는 예를 들어 폴리에테르 알콜과 Si-Cl 기를 갖는 폴리실록산의 반응을 통해 수득될 수도 있다. 폴리에테르 내의 모든 말단기는 실록산-종결된 기일 수 있다. 혼합된 말단기가 존재할 수도 있고, 즉 실록산 말단기 및 OH 말단기 또는 반응-관능화된 OH 말단기, 예컨대 메톡시기가 존재할 수도 있다. 실록산 말단은 모노실록산기  $R_3Si-0-$  또는 올리고- 또는 폴리실록산기  $R_3Si-0-[R_2Si-0]_n-[AO]$ ( 여기서 예를 들어 n은 1 이상 내지 100 이하임)일 수 있다. 분지형 계면활성제의 경우에, 실록산 말단은 구조  $R_3Si-0-RSi[AO]-0-[R_2Si-0]_m-0-SiR_3$ (여기서 예를 들어 m은 0 이상 내지 10 이하임)를 가질 수도 있거나, 또는 빗형 중합체 구조  $R_3Si-0-[RSi[AO]]_n-0-[R_2Si-0]_m-0-SiR_3$ (여기서 m+n은 0 이상 내지 250 이하임)를 가질 수 있다. 언급된 경우에서, 잔기 R이 알킬기, 특히 메틸기인 것이 바람직하다. 기 [AO]는 폴리알킬렌 옥시드 잔기, 바람직하게는 폴리에틸렌 옥시드 및/또는 폴리프로필렌 옥시드이다. 기 [AO]는 연결기, 예컨대  $C_3H_6$ 에 의해 실록산에 결합될 수도 있다.
- [0066] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 발포제 C)는 초임계 또는 근-임계 상태, 즉 임계 온도보다 높은 온도 및 임계 압력보다 높은 압력에서 존재한다. 발포제는 반응 혼합물 내에서 개별적인 상을 형성할 수 있다. 예를 들어, 초임계 이산화탄소가 사용될 수 있다. 폴리우레탄 발포체를 제공하는 반응 동안에, 예를 들어 이소시아네이트와 물 또는 산의 반응을 통해 이산화탄소가 형성될 수 있다. 기타 발포제의 예는 선형  $C_1-C_6$ -알칸, 분지형  $C_4-C_6$ -알칸 및 고리형  $C_3-C_6$ -알칸이다. 발포제의 특정한 예는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 시클로펜탄, 이소헥산 및/또는 시클로헥산이다. 기타 예는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 이소헥산, 2,3-디메틸부탄 및/또는 시클로헥산의 부분 플루오린화 또는 퍼플루오린화 유도체이다.
- [0067] 성분 A), B) 및 C)를 포함하지만 성분 D)를 포함하지 않는 반응 혼합물 내의 발포제의 비율은 예를 들어 5 중량% 이상 내지 60 중량% 이하일 수 있다. 성분 A), B), C) 및 D)를 포함하는 반응 혼합물 내의 발포제의 비율은 예를 들어 3 중량% 이상 내지 60 중량% 이하, 바람직하게는 4 중량% 이상 내지 40 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이상 내지 30 중량% 이하일 수 있다.

- [0068] 성분 D)는 폴리이소시아네이트, 즉 2 이상의 NCO 관능가를 갖는 이소시아네이트이다. 따라서 존재하는 반응 혼합물은 폴리우레탄 발포체 또는 폴리이소시아누레이트 발포체를 제공하도록 반응할 수 있다. 상기 반응 혼합물을 혼합 헤드에서 직접 제조할 수 있다.
- [0069] 이러한 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜탄 1,5-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체성 비스(4,4'-이소시아네이토시클로헥실)메탄 또는 바람직한 이성질체 함량을 갖는 이것들의 혼합물, 시클로헥실렌 1,4-디이소시아네이트, 페닐렌 1,4-디이소시아네이트, 툴릴렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트(MDI) 및/또는 보다 고분자량의 동족체(중합체성 MDI), 1,3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이토프로프-2-일)벤젠(TMMDI), 1,3-비스(이소시아네이토메틸)벤젠(XDI), 및 또한 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>-알킬기를 갖는 알킬 2,6-디이소시아네이토헥사노에이트(리신 디이소시아네이트)이다. 여기서 디페닐메탄 디이소시아네이트 군으로부터의 이소시아네이트가 바람직하다.
- [0070] 전술된 폴리이소시아네이트와 함께, 하기 물질을 동시에 사용할 수도 있다: 우레트디온 구조, 이소시아누레이트 구조, 우레탄 구조, 카르보디이미드 구조, 우레토이민 구조, 알로파네이트 구조, 비우렛 구조, 아미드 구조, 이미노옥사디아진디온 구조 및/또는 옥사디아진트리온 구조로 개질된 디이소시아네이트, 또는 분자 당 2 개 초파의 NCO 기를 갖는 개질되지 않은 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4-이소시아네이토메틸옥탄 1,8-디이소시아네이트(노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄 4,4',4'''-트리이소시아네이트.
- [0071] 이소시아네이트는 2 이상의 NCO 관능가를 갖는 이소시아네이트와 62 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하의 몰 질량 및 1.5 이상 내지 6 이하의 OH 관능가를 갖는 폴리올의 반응을 통해 수득가능한 예비중합체일 수 있다.
- [0072] 물론, 폴리우레탄 발포체의 제조에 있어서, 기타 통상적인 보조제 및 첨가제, 예를 들어 촉매, 난연제, 이형제, 충전제 등을 사용할 수도 있다.
- [0073] 폴리이소시아네이트 성분 D) 내의 NCO 기의 개수와 이소시아네이트에 대해 반응성인 성분 A) 내의 기의 개수의 비는 예를 들어 50:100 이상 내지 500:100 이하일 수 있다. 상기 지수는 160:100 이상 내지 330:100 이하, 또는 80:100 이상 내지 140:100 이하의 범위일 수도 있다.
- [0074] 본 발명의 방법의 한 실시양태에서, 성분 A), B), C) 및 D)의 혼합 후의 우세한 압력은 40 bar 이상 내지 150 bar 이하이다. 이러한 상태는 특히 혼합 헤드에서 및 혼합 헤드 후에 우세할 수 있다. 압력은 80 bar 이상 내지 120 bar 이하일 수도 있다. 이러한 유형의 압력에서는, 사용되는 발포체를 위한 초임계 또는 근-임계 조건을 유지할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 성분 A), B), C) 및 D)를 포함하는 혼합물의 배출 동안에 유동에 대한 저항을 증가시키기 위해서 혼합 헤드 내에 기구들을 배열할 수 있다. 이러한 기구들은 예를 들어, 유동 방향에서 볼 때, 혼합 헤드의 혼합 챔버 후에 배열된, 체일 수 있고, 기다란 홈이 있는 플레이트일 수 있고/있거나 격자일 수 있다. 유동에 대한 저항의 증가는 혼합 헤드로부터의 배출 전에 반응 혼합물의 압력에 대해 특정한 효과를 가질 수 있다. 이렇게 조절된 압력은 반응 혼합물의 성분들의 혼합 동안의 압력보다 낮을 수 있다. 따라서 발포제 액적 또는 발포제의 작은 기포의 형성 및 팽창에 영향을 줄 수 있다. 이러한 유형의 기구들은 예를 들어 WO 2001/98389 A1에 기재되어 있다.
- [0076] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 성분 A)는 200 mg KOH/g 이상 내지 600 mg KOH/g 이하의 히드록시기를 갖는 폴리에스테르 폴리올 및 800 mg KOH/g 이상의 히드록시기를 갖는 단쇄 폴리올을 포함한다. 적합한 폴리에스테르 폴리올은 특히 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)로부터의 데스모펜(Desmophen)® VP.PU 1431이라는 상표를 갖는 제품이다. 폴리에스테르 폴리올의 OH가는 290 mg KOH/g 이상 내지 320 mg KOH/g 이하일 수도 있다. 단쇄 폴리올은 특히 2 개 이상 내지 6 개 이하의 탄소 원자를 갖는 폴리올이다. 글리세롤이 바람직하다. 이것의 OH가는 1827 mg KOH/g이다. 단쇄 폴리올을 첨가하면 유리하게는 폴리올상의 극성을 증가시킬 수 있다.
- [0077] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 계면활성제 성분 B)는 올리고디메틸실록산 말단기를 갖는 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르를 포함하고, 여기서 디메틸실록산 단위의 개수는 5 이하이다. 이러한 유형의 폴리에테르는 예를 들어 이상화된 화학식 R'0-[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-X-SiR(O-SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R(여기서 R은 CH<sub>3</sub>이고 R'은 H, CH<sub>3</sub> 또는 COCH<sub>3</sub>임)에 의해 나타내어질 수 있다. 여기서 X는 임의적 연결기, 예컨대 알킬- $\alpha$  또는  $\omega$ -디일일 수 있고, o

는 1 이상 내지 100 이하, 바람직하게는 5 이상 내지 30 이하, 더욱 바람직하게는 10 이상 내지 20 이하이고,  $p$ 는 2 이하이다. 기 X는 예를 들어  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 일 수 있다. 바람직한 계면활성제는 3-(폴리옥시에틸렌)프로필헵타메틸트리실록산이다. 이것은 다우 코닝(Dow Corning)으로부터 Q2-5211<sup>®</sup>이라는 상표로서 상업적으로 입수 가능하다.

[0078] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 계면활성제 성분 B)의 HLB 값은 10 이상 내지 18 이하이다. 이러한 지수는 11 이상 내지 16 이하의 범위 또는 12 이상 내지 14 이하의 범위일 수도 있다. HLB 값(친수성-친유성-평형값)은 주로 비-이온성인 계면활성제의 친수성 함량 및 친유성 함량을 나타낸다. 비-이온성 계면활성제에 대한 HLB 값은 하기와 같이 계산될 수 있다:  $\text{HLB} = 20 \cdot (1 - M_h/M)$ (여기서  $M_h$ 는 분자의 소수성 분획의 몰 질량이고  $M$ 은 전체 분자의 몰 질량임).

[0079] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 계면활성제 성분 B)는 이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물에 또는 폴리이소시아네이트에 공유 결합된 형태로 존재한다. 결합은 바람직하게는 계면활성제의 유리 OH기에 의해 이루어진다. 폴리에스테르 폴리올의 경우에, 폴리올에 대한 공유 결합은 예를 들어 폴리올의 산 말단기와의 에스테르화 반응을 통해 이루어질 수 있다. 폴리이소시아네이트에 대한 결합은 NCO 기와 계면활성제의 유리 OH기의 반응을 통해 이루어진다. 폴리우레탄 매트릭스의 성분에 대한 계면활성제의 공유 결합은 계면활성제를 고정화 시켜 결과물인 폴리우레탄 발포체로부터의 이동을 억제한다.

[0080] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 폴리이소시아네이트 성분 D)는 단량체성 및/또는 중합체성 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트를 포함한다. 이러한 유형의 폴리이소시아네이트는, 바이엘 머티리얼 사이언스로부터, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI)와 이성질체 및 보다 고-관능성의 동족체의 혼합물의 형태로서 데스모두르(Desmodur)<sup>®</sup> 44V70L이라는 상표로서 입수가능하다.

[0081] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 성분 A), B) 및 C)를 포함하는 혼합물 내의 계면활성제 성분 B)의 중량 기준의 상대 비율  $\gamma$ 은 전체 조성물을 기준으로 0.05 이상 내지 0.3 이하이다. 상기 혼합물은 기타 통상적인 보조제 및 기타 통상적인 첨가제를 포함할 수도 있다. "A), B) 및 C)를 포함하는 혼합물"이라는 표현은 폴리이소시아네이트의 첨가 전에 즉시 사용가능한(ready-to-use) 배합물을 의미한다. 더욱이 혼합물의 온도는 20 °C 이상 내지 80 °C 이하인 것이 바람직하다. 이러한 조건에서, 폴리올상 내의 발포제의 마이크로에멀젼을 최소의 계면활성제를 사용하여 수득하기 쉽다.  $\gamma$  값은 0.10 이상 내지 0.26 이하, 또는 0.15 이상 내지 0.20 이하일 수도 있다. 온도는 20 °C 이상 내지 80 °C 이하일 수 있다.

[0082] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 성분 A), B), C) 및 D)의 존재량은 하기와 같다:

[0083] A) 25 중량% 이상 내지 35 중량% 이하

[0084] B) 4 중량% 이상 내지 15 중량% 이하

[0085] C) 5 중량% 이상 내지 40 중량% 이하

[0086] D) 30 중량% 이상 내지 60 중량% 이하.

[0087] 여기서 중량% 데이터는 100 중량% 이하의 총합을 제공한다. 성분의 바람직한 양은 하기와 같다:

[0088] A) 29 중량% 이상 내지 31 중량% 이하

[0089] B) 8 중량% 이상 내지 12 중량% 이하

[0090] C) 8 중량% 이상 내지 20 중량% 이하

[0091] D) 40 중량% 이상 내지 50 중량% 이하.

[0092] 본 발명은 또한 본 발명의 방법을 통해 수득가능한 폴리우레탄 발포체를 제공한다. 방법의 세부사항에 대해서는, 상기 내용을 참고하도록 한다. DIN EN 1602에 따른 본 발명의 발포체의 겉보기 밀도는 예를 들어 10 kg/m<sup>3</sup> 이상 내지 300 kg/m<sup>3</sup> 이하, 바람직하게는 20 kg/m<sup>3</sup> 이상 내지 100 kg/m<sup>3</sup> 이하일 수 있다. 본 발명의 발포체에 대한 바람직한 용도는 단열이다.

[0093] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 한 실시양태에서, 이것은 10 nm 이상 내지 10,000 nm 이하의 평균 기공 직경을 갖는 발포체의 형태를 취한다. 기공 직경은 20 nm 이상 내지 1000 nm 이하 및 40 nm 이상 내지 800 nm 이하일 수도 있다. 기공 직경은 바람직하게는 전자 현미경 및 기공의 측정에 의해 결정된다. 대안적인 방법은 수은

압입(DIN 66133) 및 질소 수착(DIN 66134)에 의한 결정이다.

- [0094] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 또 다른 실시양태에서, 이것은 이봉 셀 크기 분포를 가지며, 셀 크기 분포의 한 최대값은 10 nm 이상 내지 500 nm 이하의 범위이고, 셀 크기 분포의 또 다른 최대값은 1  $\mu\text{m}$  이상 내지 500  $\mu\text{m}$  이하의 범위이다. 최대값이 각각 20 nm 이상 내지 200 nm 이하, 및 10  $\mu\text{m}$  이상 내지 200  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 각각 30 nm 이상 내지 100 nm 이하, 및 20  $\mu\text{m}$  이상 내지 100  $\mu\text{m}$  이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0095] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 또 다른 실시양태에서, 이것은  $10^9$  기공/cm<sup>3</sup> 이상 내지  $10^{18}$  기공/cm<sup>3</sup> 이하의 기공 밀도를 갖는다. 이전에 기재된 바와 같이, 기공 밀도는 전자 현미경에 의해 결정되고, 단위 면적 당 기공의 개수는 부피-관련된 계산에서 기본으로서 사용된다. 기공 밀도는  $10^{12}$  기공/cm<sup>3</sup> 이상 내지  $10^{17}$  기공/cm<sup>3</sup> 이하, 바람직하게는  $10^{14}$  기공/cm<sup>3</sup> 이상 내지  $10^{16}$  기공/cm<sup>3</sup> 이하의 범위일 수도 있다.
- [0096] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 또 다른 실시양태에서, 발포체의 열전도도는 6 mW/mK 이상 내지 30 mW/mK 이하이다. 이러한 전도도는 DIN 52616에 의해 결정될 수 있고, 8 mW/mK 이상 내지 25 mW/mK 이하, 바람직하게는 10 mW/mK 이상 내지 20 mW/mK 이하의 범위일 수도 있다. 상기 발포체는 오로지 CO<sub>2</sub>에 의해 발포된 발포체인 것이 바람직하다. 다른 말로 하자면, 상기 발포체를 제조하는데 사용된 발포제 성분은 오로지 CO<sub>2</sub> 뿐이다.
- [0097] 하기 실시예는, 도면과 관련하여, 본 발명을 추가로 설명한다.
- [0098] 도 1은 실시예 1에서 특성화된 시스템에 대한 계면활성제 함량  $\gamma$ 에 대해 도시된 온도 T의 그래프를 보여준다.
- [0099] 도 2는 실시예 2에서 특성화된 시스템에 대한 계면활성제 함량  $\gamma$ 에 대해 도시된 온도 T의 그래프를 보여준다.
- [0100] 도 3 및 4는 실시예 3에서 수득된 발포체의 주사 전자 현미경사진을 보여준다.
- [0101] 실시예 및 도면에서 값  $\alpha$ 는 폴리올/발포제 혼합물에서 발포제, 즉 비-극성상의 중량 기준의 상대 비율을 나타낸다. 값  $\psi$ 는 극성상 내의 개별적인 성분들의 질량 분율을 나타낸다. 값  $\gamma$ 는 전체 조성물을 기준으로 하는, 계면활성제 성분의 중량 기준의 상대 비율을 나타낸다. 도면에서 도면 부호 1은 마이크로에멀젼이 형성되는 단일상 부분을 나타내고, 2는 계면활성제가 극성상에 용해된 2상 부분을 나타내고, 2는 계면활성제가 비-극성상에 용해된 2상 부분을 나타낸다.
- [0102] 개별적인 실시예는 각각 특정한 폴리올/발포제/계면활성제 시스템에 관한 것이다. 실시예에서, 다양한 배합물을 발포제의 상이한 비율  $\alpha$ 를 사용하여 보다 상세하게 특성화하였다. 각각의 일정한 비율  $\alpha$ 에 대해, 계면활성제 성분의 비율  $\gamma$ 를 변경하였다. 계면활성제 성분 그 자체의 구성은 모든 실시예에서 일정하게 유지되었다. 시스템의 온도를 기록하였고, 단일상 부분과 2상 부분과 3상 부분 사이의 경계를 결정하기 위해서, 연결선을 측정점들 사이에 내삽하였다. 이러한 방법은 칼웨이트-피시(Kahlweit-Fisch) 다이아그램(문헌[M. Kahlweit, R. Strey, Angewandte Chemie International Edition, Volume 28(8), page 654(1985)])과 필적 할만한 다이아그램을 제공하였다. 연결선들의 교점은 특히 시스템의 특성화에 있어서 중요하다. 일단  $\gamma$ 와 T의 좌표계 내의 교점의 위치를 알면, 마이크로에멀젼은 계면활성제의 약간 더 큰 비율  $\gamma$ 에서 생성될 것으로 예측할 수 있다.
- [0103] 실시예에서 사용되는 물질의 명칭은 하기 의미를 갖는다:
- [0104] 데스모펜® VP.PU 1431: 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 2관능성 폴리에스테르 폴리올, OH가 310 mg KOH/g
- [0105] TCPP: 트리스(2-클로로이소프로필)포스페이트
- [0106] Q2-5211®: 다우 코닝으로부터의 실록실화 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르, 3-(폴리옥시에틸렌)프로필헵타메틸트리실록산, 말단기: OH 및 헵타메틸트리실록산, 32 %의 실록산기, 68 %의 에틸렌 옥시드 단위: EO 함량의 HLB 값: 11.5
- [0107] 데스모라피드(Desmopanid)® 726b: 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 촉매
- [0108] 데스모두르® 44V70L: 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI)와 이성질체 및 보다 고-관능성의 동족체의 혼합물

[0109] 데스모두르® 85/25: 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI)와 이성질체 및 보다 고-관능성의 동족체의 혼합물

[0110] <실시예 1>

[0111] 이러한 실시예에서는, Q2-5211®을 계면활성제 성분으로서 사용하였다. 초임계  $\text{CO}_2$ (scCO<sub>2</sub>)를 발포제로서 사용하였다. 폴리올 성분은 80 중량부의 데스모펜® VP.PU 1431과 15 중량부의 글리세롤과 15 중량부의 TCPP의 혼합물이었다. 이는 질량 분율  $\Psi_{\text{VP.PU 1431}} = 0.728$ ,  $\Psi_{\text{글리세롤}} = 0.136$ ,  $\Psi_{\text{TCPP}} = 0.136$ 에 상응한다. 배합률을  $\alpha = 0.15$  및  $\alpha = 0.30$ 이도록 혼합하였다. 이러한 실시예에서 압력은 220 bar였다. 도 1은 결과를 보여준다. 상 다이아그램의 연결선의 교점에서 결정된 매개변수들은 하기와 같았다.

| $\alpha$ 값 | $\gamma$ 값 | 교점에서의 온도 |
|------------|------------|----------|
|------------|------------|----------|

|      |      |      |
|------|------|------|
| 0.15 | 0.22 | 48°C |
| 0.30 | 0.29 | 58°C |

[0112] <실시예 2>

[0114] 여기서 사용된 시스템은 실시예 1에서와 동일하였고, 즉 Q2-5211®, 초임계  $\text{CO}_2$ , 및 폴리올 성분으로서의 80 중량부의 데스모펜® VP.PU 1431과 15 중량부의 글리세롤과 15 중량부의 TCPP의 혼합물이었다. 이는 역시 질량 분율  $\Psi_{\text{VP.PU 1431}} = 0.728$ ,  $\Psi_{\text{글리세롤}} = 0.136$ ,  $\Psi_{\text{TCPP}} = 0.136$ 에 상응한다. 압력은 다양하였고,  $\alpha$  값은 0.15였다. 도 2는 결과를 보여준다. 이러한 실시예로부터, 압력을 변경함으로써 마이크로에멀젼 영역의 위치를 적당하게 조절할 수 있다고 결론지을 수 있다. 상 다이아그램의 연결선의 교점에서 결정된 매개변수들은 하기와 같았다.

| 압력 | $\gamma$ 값 | 교점에서의 온도 |
|----|------------|----------|
|----|------------|----------|

|         |      |      |
|---------|------|------|
| 260 bar | 0.22 | 48°C |
| 220 bar | 0.23 | 48°C |
| 180 bar | 0.23 | 48°C |
| 140 bar | 0.25 | 48°C |
| 100 bar | 0.25 | 48°C |
| 80 bar  | 0.26 | 48°C |

[0115]

[0116] <실시예 3>

[0117] 마이크로에멀젼을 폴리우레탄 발포체를 제공하도록 반응시켰다. 여기서 58 °C 및 170 bar의 압력에서  $\text{CO}_2$ 를 폴리올, TCPP 및 계면활성제의 혼합물과 혼합하였다. 임의의 이론에도 얹매이지 않고서, 폴리올상 내에 scCO<sub>2</sub> 액적의 마이크로에멀젼이 형성된다고 가정한다. 폴리이소시아네이트를 상기 에멀젼과 고압 혼합 헤드에서 혼합하였다. 이어서 반응 혼합물을 개방된 비이커에 넣었다. 자유 발포체를 수득하였다.

[0118] 배합률은 하기와 같았다.

| 성분                              | OH가           | 중량부   | 중량%    |
|---------------------------------|---------------|-------|--------|
| 데스모펜® VPPU 1431                 | 310 mg KOH/g  | 80    | 29.93% |
| 글리세롤                            | 1827 mg KOH/g | 15    | 4.86%  |
| TCPP                            | 0             | 15    | 4.86%  |
| Q2-5211®                        | 결정되지 않음       | 45    | 14.59% |
| 데스모라퍼드® 726b                    | 0             | 0.30  | 0.10%  |
| $\text{CO}_2$                   | 0             | 19.4  | 6.29%  |
| 데스모두르® 44V70L (NCO 함량 30.9 중량%) |               | 133.7 | 43.37% |

[0119]

[0120] 반응 매개변수:

[0121] 이소시아네이트 온도: 58 °C

[0122] 폴리올 온도: 59 °C

[0123]

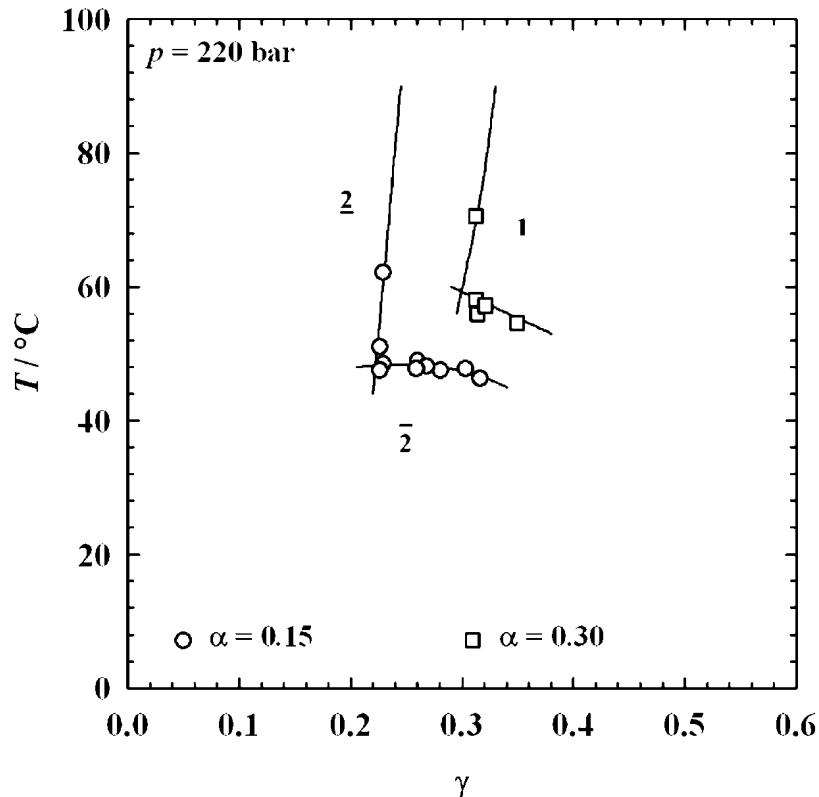
혼합 시간: 2 초

[0124]

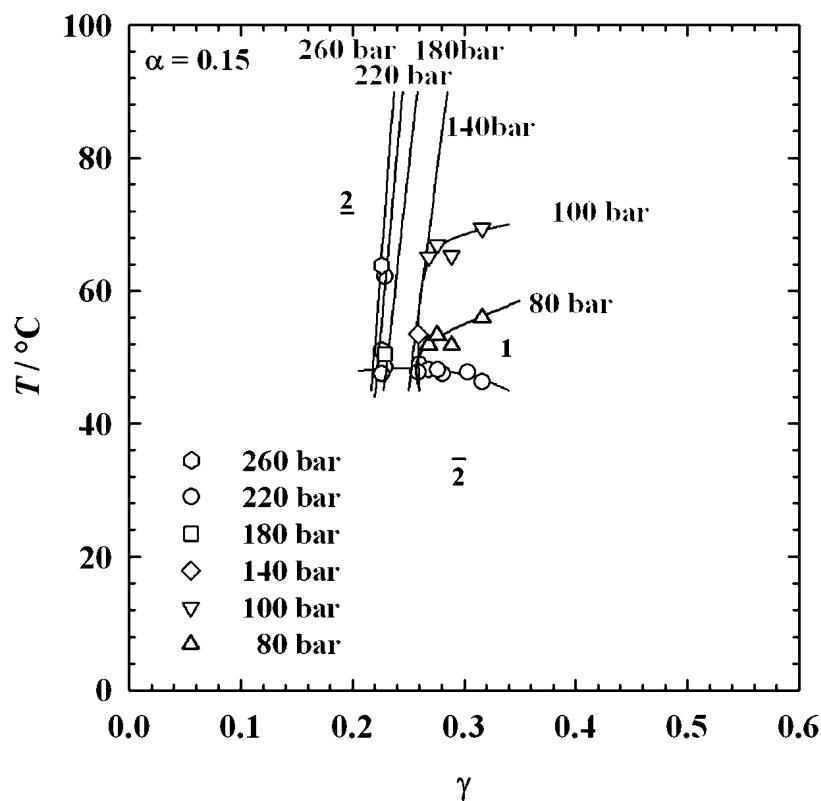
이소시아네이트를 포함하여  $\alpha$  및  $\gamma$  값을 계산하였다. 총 샷(shot) 중량은 120 그램이었다. 결과물인 발포체를 주사 전자 현미경을 사용하여 연구하였다. 도 3 및 4는 상이한 배율의 주사 전자 현미경사진을 보여준다. 100 nm보다 현저하게 더 작은 직경의 기공이, 결과물인 발포체의 틈새(이것은 구형 기하구조에서 두 개의 큰 원에 의해 경계지어진 점의 셋트를 지칭하는 용어임)에서 형성된 것으로 보인다. 평균 기공 반경은  $15 \pm 6.8$  nm이다. 기공의 평균 수치적 밀도는  $4.7 \cdot 10^{14}$  였다.

## 도면

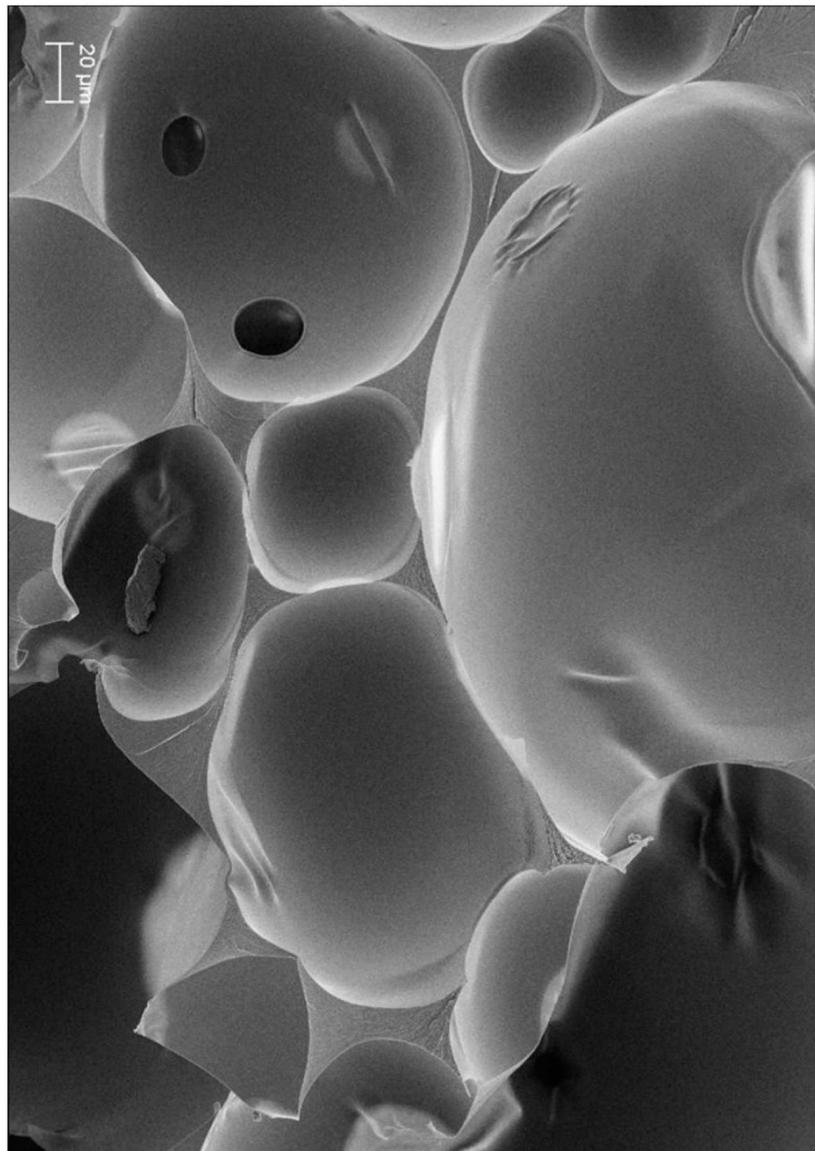
### 도면1



## 도면2



도면3



도면4

