(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/16
C08J 9/04

(45) 공고일자 1999년10월01일
(11) 등록번호 10-0215951
(24) 등록일자 1999년05월26일

(21) 출원번호 10-1996-0058335
(22) 출원일자 1996년11월27일
(65) 공개번호 특1997-0027133
(43) 공개일자 1997년06월24일

(30) 우선권주장 8/565,518 1995년11월30일 미국(US)

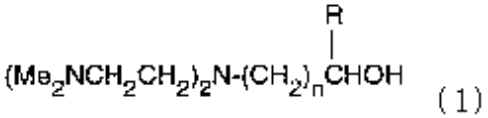
(73) 특허권자 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인코오포레이티드 마쉬 윌리엄 에프
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 불라바아드 7201
(72) 발명자 리처드 밴 쿠르트 카르
미국 펜실베니아 앨린타운 사우스 26 스트리트 416
마크 레오 리스트맨
미국 펜실베니아 화이트홀 조단 드라이브 25 아파트 5
앤 코티즈 레셔 사보카
미국 펜실베니아 번빌 세닉 드라이브 9
(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 김지수

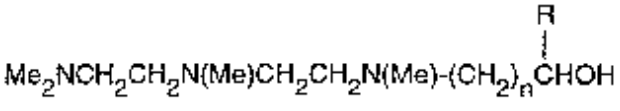
(54) 폴리우레탄 제조용 히드록시-작용성 트리아민 촉매 조성물

요약

본 발명은 발포제, 셀안정화제 및 촉매 조성물의 존재하에 유기 폴리이소시아네이트와 폴리올을 반응시키는 것을 포함하는 폴리우레탄 포옴을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 촉매 조성물은 하기 화학식 1의 화합물 0 내지 50몰%와 하기 화학식 2 의 화합물 50 내지 100몰%를 필수 성분으로 한다 :



(1)



(2)

상기식중, R은 수소, C_1-C_4알킬, C_6-C_8아릴, 또는 C_7-C_9아르알킬기이고; n은 2 내지 8 이다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리우레탄 제조를 위한 히드록시-작용성 트리아민 촉매 조성물

[발명의 상세한 설명]

[발명의 목적]

[발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술]

본 발명은 폴리우레탄 제조를 위한 촉매로서 히드록실-함유 3 차아민을 사용하는 것에 관한 것이다.

폴리우레탄 포옴은 자동차, 주택분야 및 기타 산업에서 광범위하게 공지되어 있으며 사용된다. 이러한 포옴은 각종 첨가제의 존재하에서 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 제조된다. 첨가제의 예로는 발열반응에 의해 증발하여 중합용 물질에 포옴을 형성시키는 클로로플루오로카본(CFC) 발포제가 있다. CFC가 성층권의 오존을 고갈시킨다는 사실의 발견으로 인해 CFC 의 사용을 감소시키고자 하는 요구가 생기게 되었다. 그러므로, 폴리이소시아네이트와 물의 반응에 의해 생성되는 CO_2에 의해 발포를 수행하는 물-발포된 포옴 제법이 더욱 중요해지게 되었다. 3 차아민 촉매는 전형적으로 발포 반응(CO_2를 발생시키는, 물과 이소시아네이트와의 반응)과 겔화 반응(이소시아네이트와 폴리올의 반응)을 촉진하는 데 사용되어 왔다.

발포 반응과 겔화 반응을 선택적으로 촉진시키는 3 차아민 촉매의 성능은 특정한 폴리우레탄 포옴을 제조

하기위한 촉매를 선택하는 데 있어서 크게 고려해야할 사항이라고 생각된다. 만약 촉매가 발포 반응을 너무 높은 정도로 촉진시킨다고 하면, 이소시아네이트와 폴리올의 반응이 일어나기전에 너무 많은 CO_2가 방출되어 조성물 밖으로 CO_2의 기포가 발생하므로써 포옴의 붕괴가 일어날 것이다. 또한, 고밀도, 파괴되거나 또는 불량하게 구획된 셀, 또는 기타 원치않던 특징을 보이는 불량한 품질의 포옴을 제조할 것이다.

3 차아민 촉매는 일반적으로 유독하고 불쾌한 냄새가 나며 많은 경우 낮은 분자량으로 인해 저휘발성을 갖는다. 포옴공정동안 3 차아민 촉매를 방출하는 것으로 인해 큰 안전성의 문제 및 독성의 문제가 존재할 수 있으며 소모품으로부터 잔류 아민의 방출은 일반적으로 바람직하지 않다.

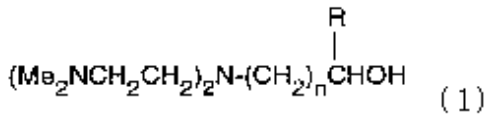
종래, 1 차 및/또는 2 차 히드록실 작용기를 함유하는 아민 촉매는 이러한 작용기가 적은 관련 구조와 비교하여 제한된 휘발성 및 적은 악취를 가진다. 또한, 히드록실 작용기를 함유하는 촉매는 반응하는 동안 우레탄내에 화학적으로 결합하여 완성된 제품으로부터 방출되지 않는다. 이러한 개념을 구체화한 촉매 구조물은 전형적으로 낮은 활성 내지 중간 정도의 활성을 가지므로 발포 반응(물-이소시아네이트) 및 겔화 반응(폴리올-이소시아네이트)을 다양한 범위로 촉진시킨다. 이러한 구조물의 예는 문헌[미국 특허 제 4,957,944 호 ; 제 5,071,809 호 및 제 5,091,583 호]에 개시되어 있다.

이같은 구조물에서는 2 차 알코올이 바람직한 데, 그 이유는 2 차 알코올 촉매는 활성 수소-이소시아네이트 반응을 촉진시키는 것과 이소시아네이트와의 자체 반응성 사이에 바람직한 균형을 보이기 때문이다. 대조적으로, 1차 알코올을 함유하는 촉매는 이소시아네이트와 급속도로 반응하므로 많은 사용량을 요한다. 3차 히드록실기를 함유하는 촉매는 이소시아네이트와 느리게 반응하나, 3차 히드록실기로 형성된 우레탄은 불량한 열안정성을 갖는다. 이러한 우레탄은 분해될 수 있으며 포옴 자체의 분해 온도보다 실질적으로 낮은 온도에서 촉매를 방출한다. 그후 유리 아민은 포옴분해를 촉진시킬 수 있다.

물-이소시아네이트(발포)반응을 강하게 촉진시키는 촉매는 많은 폴리우레탄 포옴의 제조시에 유리하다. 이러한 촉매로는 β-(N,N-디메틸아미노)알킬 에테르, 특히, 비스(디메틸아미노)에틸 에테르를 포함한다. 비스(디메틸아미노)에틸 에테르와 구조적으로 관련된 낮은 악취의, 반응 촉매는 미국 특허 제 4,338,408 호 및 제 4,433,170 호에 개시되어 있다. 특히, 2-[N-(디메틸아미노에톡시에틸)-N-메틸아미노]에탄올인, 텍사코® F-10촉매는 비스(디메틸아미노)에틸 에테르 보다 덜 유효하기는 하나, 유효한 발포제이다.

이들과 공계류중인 1994 년, 2 월 18 일자로 출원된 일련번호 제 08/198,925 호의 출원은 하기 화학식 1 의 화합물로부터 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 필수성분으로 하는 촉매 조성물을 사용하는 것을 개시하고 있다.

화학식 1

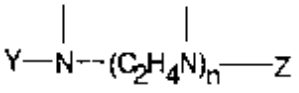


(1)

상기식중, R은 수소, C_1-C_4알킬, C_6-C_8아릴, 또는 C_7-C_{9}아르알킬기이고; n은 1 내지 8 이다.

미국 특허 제 4,026,840 호는 폴리우레탄을 형성하는 폴리올과 이소시아네이트의 반응 및 이소시아네이트를 폴리이소시아누레이트로 중합시키는 중합반응을 하기 화학식 3 에 상응하는 특정한 히드록시알킬 3 차아민 촉매에 의해 촉진시키는 것을 개시하고 있다 :

화학식 2



(3)

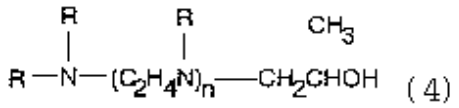
상기식중, Y는 CH_3 또는 Z이고,

Z은 $-CH_2CH_2OH$이고,

n은 1 또는 2 이다.

유럽특허 제 0469 545 A2 호(미국 특허 제 5,229,430 호)는 하기 화학식 4 의 화합물을 포함하는 폴리우레탄을 제조하기위한 아민촉매를 개시하고 있다.

화학식 3



(4)

상기식중, R은 각각 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, n은 0 내지 3 의 정수이다.

상기 아민 촉매는 분자내에 2 차 히드록실 기를 가지며 폴리우레탄 수지내에 배출되지 않는 것임을 권리로 청구하고 있다.

폴리아민의 알킬렌 산화물 부가 반응 생성물 또한 폴리우레탄 제조시 폴리올로서 사용된다.

미국 특허 제 5,064,957 호는 모르폴린-함유 폴리우레탄 촉매에 대한 전구체로서, 트리스(2-아미노에틸)아민의 육(hexakis) 프로필렌 산화물 부가반응 생성물을 개시하고 있으나, 상기 프로필렌 산화물 부가반응 생성물은 자체적으로 촉매 활성을 갖는 것으로 개시되어 있지는 않다.

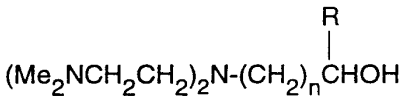
N. Malwitz 등의 J. Cell. Plastics, 1987, 23권, pp 461-502는 $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2OH$ 및 $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2CH_2OH$를 비교하여 상기 히드록시프로필 기의 선택성이 겔화 반응쪽으로 기운다는 것을 발견하였다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

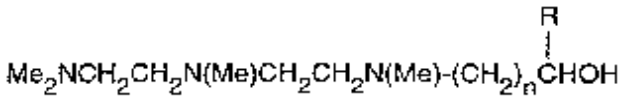
[발명의 구성 및 작용]

본 발명은 이소시아네이트의 삼량체화 반응 및 이소시아네이트와 활성수소를 함유하는 화합물간의 반응(예, 폴리우레탄을 제조하기 위한 발포 반응 및 우레탄 반응)을 촉매화하는 조성물을 제공한다. 상기 촉매 조성물은 하기 화학식 1 과 화학식 2 를 갖는 화합물을 필수 성분으로 한다 :

[화학식 1]



화학식 4



(2)

상기식중, R은 수소, C_1-C_4알킬, C_6-C_8아릴, 또는 C_7-C_9아르알킬기이고; n은 2 내지 8 의 정수이다.

상기 조성물은 0 내지 50몰%의 화학식 1의 화합물 및 50 내지 100몰%의 화학식 2의 화합물을 필수 성분으로 한다.

이러한 촉매의 잇점은 그 활성 및 선택성이 다양하며 시스템 유형이 다양하다는 데에 있다. 발포 선택성은 히드록실기와 질소사이의 탄소원자의 수가 증가함에 따라 증가하여 그 촉매 특성이 구체적인 용도에 대해 더욱 쉽게 적용되도록 한다. 화학식 1 과 2 의 화합물들의 혼합물은 히드록시프로필유도체(n=1;R=Me)를 함유하는 혼합물 보다 현저히 활성이 크다. 알코올 반응성을 감소시키므로써 또는 상기 촉매내의 3 차 질소 원자수를 증가시키므로써 작용성 3차 아민 촉매의 활성 변화를 얻을 수 있다는 것이 당해 기술분야에 제안된 반면, 히드록실기와 3 차 질소의 분리를 기초로 한 촉매성능 변화는 종래에는 인식되지 않았던 것이다.

본 발명에 따른 촉매 조성물은 (1)이소시아네이트 작용기와 활성수소-함유 화합물(예, 알코올, 폴리올, 아민 또는 물)간의 반응, 특히 폴리우레탄을 제조하기위한, 이소시아네이트와 폴리올 히드록실과의 우레탄 반응(겔화 반응) 및 폴리우레탄 포옴을 제조하기위하여 이산화탄소를 방출하기 위한 이소시아네이트와 물과의 발포 반응, 및/또는 (2)폴리이소시아누레이트를 형성하기 위한 이소시아네이트 작용기의 삼량체화 반응을 촉매화할 수 있다.

폴리우레탄 제품들은 당분야에서 잘 알려진 적당한 유기 폴리이소시아네이트, 예를들어 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트(ObTDIOc) 및 4,4Oh-디페닐메탄 디이소시아네이트(ObMDIOc)를 사용해서 제조된다. 특히 적당한 것은 2,4-TDI와 2,6-TDI를 개별적으로 또는 이들의 상업적으로 입수가능한 혼합물로서 함께 사용하는 것이다. 다른 적당한 이소시아네이트는 디이소시아네이트들의 혼합물인데, 이들은 Ob미정제 MDIOc로 상업적으로, 또한 PAPI로 알려져 있으며, 다른 이성질체의 폴리이소시아네이트 및 유사하고 분자량이 더 큰 폴리이소시아네이트와 함께 약 60%의 4,4'-디

페닐메탄 디이소시아네이트를 함유한다. 또한, 폴리이소시아네이트와 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올의 부분적으로 사전 반응이 이루어진 혼합물을 포함하는 이들 폴리이소시아네이트들의 0b전중합체0c(prepolymer) 역시 적당하다.

폴리우레탄 조성물의 한 성분으로서 적당한 폴리올의 예로는 폴리알킬렌 에테르와 폴리에스테르 폴리올이 있다. 폴리알킬렌 에테르 폴리올로는 디올 및 트리올을 포함한, 다가 화합물로부터 유도된 말단 히드록실기를 갖는 폴리(에틸렌 산화물)와 폴리(프로필렌 산화물)중합체 및 공중합체와 같은 폴리(알킬렌 산화물)중합체들이 있으며, 상기의 다가 화합물의 예로는 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 및 유사한 저분자량의 폴리올들이 있다.

본 발명의 실시에서는, 하나의 고분자량 폴리에테르 폴리올이 사용될 수 있다. 또한 2가 작용기 물질과 3가 작용기 물질 및/또는 다른 분자량 또는 다른 화학 조성의 물질과 같은 고분자량의 폴리에테르 폴리올의 혼합물이 사용될 수 있다.

유용한 폴리에스테르 폴리올은 2가 카르복실산과 과량의 디올을 반응시켜 제조된 것을 포함하는데, 예를 들면 아디프산과 에틸렌 글리콜 또는 부탄디올을 반응시키거나 또는 카프로락톤과 프로필렌 글리콜을 반응시키는 것처럼 락톤과 과량의 디올을 반응시켜 생산된 것들이다.

폴리에테르와 폴리에스테르 폴리올외에도, 매스터배치, 즉 선혼합 조성물이 종종 중합체 폴리올을 함유한다. 중합체 폴리올은 폴리우레탄 포옴에서 포옴의 변형에 대한 내성을 증가시키기 위해, 즉 포옴이 하중에 견디는 성질을 증가시키기 위해 사용된다. 최근에 하중에 견디는 성질을 개선시킨 2가지 다른 유형의 중합체 폴리올이 사용되고 있다. 첫번째 유형은 그래프트 폴리올로 기술되는 것으로 비닐 단량체를 내부에서 그래프트 공중합시킨 트리올로 구성된다. 스티렌과 아크릴로니트릴이 보통 선택되는 단량체이다. 두번째 유형은 폴리우레아가 변형된 폴리올인데, 디아민과 TDI의 반응에 의해 형성된 폴리우레아 분산물을 함유하는 폴리올이다. TDI가 과다하게 사용되기 때문에, 얼마의 TDI는 폴리올과 폴리우레아 둘다와 반응할 수도 있다. 이 두번째 유형의 중합체 폴리올은 PIPA 폴리올이라 불리는 변종이며, 폴리올에서 TDI와 알칸올아민의 동일계 중합반응(in-situ polymerization)에 의해 형성된다. 하중-내성의 필요량에 따라, 중합체 폴리올은 매스터배치의 20-80%의 폴리올 부분을 구성할 수도 있다.

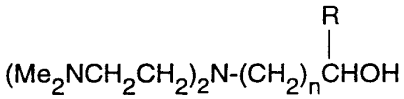
폴리우레탄 포옴제제에서 발견되는 다른 정형제로는 에틸렌글리콜, 부탄디올과 같은 사슬 증량제; 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리에탄올아민 및 트리프로판올아민과 같은 가교제; 물, 메틸렌 클로라이드, 트리클로로플루오로메탄등과 같은 발포제; 및 실리콘과 같은 셀안정화제등이 있다.

본 발명에 따른 촉매 조성물을 함유하는 일반적인 폴리우레탄 가요성 포옴제제는 하기의 성분들을 하기와 같이 중량부(pbw)로 포함한다.

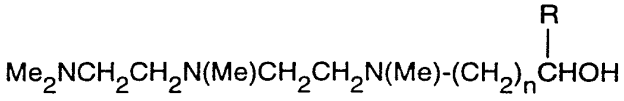
가요성 포옴 제제	중량부
폴리올	20-100
중합체 폴리올	80-0
실리콘 계면활성제	1-2.5
발포제	2-4.5
가교제	0.5-2
촉매	0.5-2
이소시아네이트 지수	70-115

상기 발포용 촉매 조성물은 0-50몰%의 화학식 1의 화합물 및 50-100 몰%의 화학식 2 의 화합물을 필수 성분으로 한다.

[화학식 1]



[화학식 4]



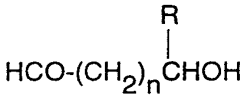
상기식에서, R은 수소, C_1-C_4알킬, C_6-C_8아릴, 또는 C_7-C_9아르알킬기이고; n은 2 내지 8 인 것이 두식 모두에서 바람직하며; R은 수소 또는 알킬기 특히, 메틸인 것이 바람직하며 ; n은 2 또는 3, 특히 3 인 것이 바람직하다.

그러므로, 발포용 촉매 조성물은 화학식 1 의 화합물이 없이 화학식 2 의 화합물을 필수 성분으로 포함할 수 있다. 그러나, 10-25 몰%의 화학식 1 의 화합물과 75-90몰%의 화학식 2 의 화합물의 혼합물이 바람직하며, 특히 15-20몰%의 화학식 1 의 화합물과 80-85몰%의 화학식 2 의 화합물이 바람직하다.

화학식 1 과 2로 표현되는 화합물들의 혼합물은 일반적으로 두단계로 제조된다. 그 1 단계는 디에틸렌트

리아민과 하기 화학식 5 의 히드록시알데히드의 환원성 알킬화 반응이다 :

화학식 5

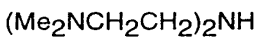


상기식중, R은 수소, C_1-C_4알킬, C_6-C_8아릴, 또는 C_7-C_9아르알킬기이고; n은 1 내지 7 이고 ; 바람직하게는, R은 수소 또는 알킬기, 특히 메틸이고 ; n은 바람직하게 1 또는 2 이다.

2 단계는 포름알데히드와 수소의 환원성 과메틸화 반응이다.

상기 화학식 1 과 2 로 표현된 화합물들의 혼합물은, 또한 디에틸렌트리아민을 환원성 메틸화 반응시켜 하기 화학식 6 및 화학식 7 로 표현되는 테트라메틸디에틸렌트리아민의 혼합물을 얻고, 그후 그것을 상기 화학식 5로 표현되는 화합물을 사용하여 환원성 알킬화 반응시키므로써 제조할 수도 있다 :

화학식 6

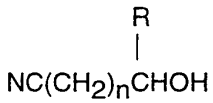


화학식 7



선택적으로, 하기 화학식 8 로 표현되는 화합물을 사용하여 디에틸렌 트리아민을 환원성 알킬화 반응시킨 후, 그것을 과메틸화 반응시키므로써 화학식 1 과 화학식 2 의 화합물들의 혼합물을 제조할 수 있다 :

화학식 8



상기식중, R은 수소, C_1-C_4알킬, C_6-C_8아릴, 또는 C_7-C_9아르알킬기이고; n은 1 내지 7 이고 ; 바람직하게는, R은 수소 또는 알킬기, 특히 메틸이고 ; n은 바람직하게 1 또는 2 이다.

화학식 2 로 표현되는 화합물은 순차적으로, N,N,N'-트리메틸-N'-(2-히드록시에틸)에틸렌디아민의 토실화 반응, 상기 화학식 7 로 표현되는 트리아민을 만드는 모노메틸아민과의 반응, 그리고 상기 화학식 7로 표현되는 화합물을 상기 화학식 5로 표현되는 화합물을 사용하여 환원성 알킬화시키는 반응에 의해 제조될 수 있다.

폴리우레탄의 제조에 상기 촉매 조성물의 촉매 유효량을 사용한다. 더욱 구체적으로, 촉매 조성물 양은 상기 폴리우레탄 조성물내 폴리올 100 부 당 약 0.01 내지 10부(phpp)의 범위가 적당할 수 있다.

상기 촉매 조성물은, 우레탄 기술분야에서 발포반응 및 특히 겔화반응 두반응 모두의 촉매로서 공지된, 기타 3 차아민, 유기주석 및 카르복실레이트 우레탄 촉매와 함께 사용될 수 있다.

뜻밖에 본 발명의 촉매 조성물은 히드록시알킬화 질소와 히드록실 기 사이의 메틸렌기 수가 증가함에 따라 발포 선택성이 증가됨을 보여준다. 이는 구체적 용도에서 요구되는 촉매 특성을 최적화시키는 편리한 수단을 제공한다.

[실시예 1]

[N,N,N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민(TMDETA)]

2L 들이 스테인레스 스틸 오토클레이브에 라니 ® 2800니켈 촉매(28.22g), 물(20.7g) 및 N,N-디메틸에틸렌디아민(DMEDA, 445.9g, 5.058mole)을 넣었다. 반응기를 봉하고 압력을 조사하고 질소와 수소를 사용한 세개의 압력 배기 사이클을 수행하였다. 반응기를 수소로 500psi(3447 kPa)가압하고 그 반응 혼합물을 120℃로 가열하였다. 수소 압력을 750psi(5171kPa)로 증가시키고 증류된 N,N-디메틸아미노아세토니트릴

(DMAAcN)을 분당 1.5 mL의 속도로 반응기내에 415g(4.933mole)이 장입될 때 까지 HPLC펌프에 의해 밀어 넣었다. 총 첨가시간은 5 시간이었다. 니트릴 첨가가 완수된 후 4 시간 동안 수소흡입을 지속하였다. 상기 생성물을 GC에 의해 분석하여 N,N,N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민이 상기 생성물의 20%를 구성한다는 것을 알아내었다. 나머지는 N,N-디메틸에틸렌디아민(66%)이고 그 나머지는 부산물(12%)이다.

상기 반응압력이 1200psi(8274kPa)라는 것을 제외하고는 유사한 방법으로 두 번째로 수행하였다. 수소흡입은 니트릴 첨가가 완수되자마자 중단하였다. GC분석에 의해 상기 반응 생성물은 32%의 N,N,N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민(DMAAcN에 기준한 64%선택성), 63%의 N,N-디메틸에틸렌디아민 및 1%의 기타 부산물을 함유한다는 것을 알아내었다.

두 개의 반응 생성물(1415g)을 3L들이 둥근 바닥 플라스크에 넣고 40'x1'(102x2.54cm)내경 프로팍 ® 컬럼을 통해 증류하였다. DMEDA 및 낮은 온도에서 끓는 불순물(837g)을 20torr(2.67 kPa) 및 49℃에서 제거하였다. 대략 150g가 상기 펌프를 통과하면서 유실되었다. 나머지 물질(409g)을 1L들이 플라스크에 주입하고 100torr(13.3kPa)에서 증류하였다. N,N,N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민을 128℃에서 가열하였다. 총 271g을 수거하였다. 상기 생성물의 실체는 ^{1}H 및 ^{13}C NMR에 의해 확정되었다.

[실시예 2]

[N,N,N',N'-테트라메틸-N'-2-히드록시프로필디에틸렌트리아민(TMHPDETA)]

N,N,N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민(TMDETA, 24.96g, 157.2mmole) 및 프로필렌 산화물(PO, 9.1g, 157.0 mmole)을 50mL오토클레이브에 넣었다. 그 반응기를 봉하고 내포된 공기를 질소로 대치시키고 질소를 사용하여 반응기를 100psi(698kPa)로 가압하고 그 내용물을 120℃로 가열하였다. 6시간 및 22 시간후에 취한 샘플을 분석한 결과, 처음 6 시간 후에는 조성에 있어 거의 변화가 없었다는 것을 알았다. 22 시간 후, 그 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각하고 그 생성물을 제거하였다. 상기 미정제 생성물의 분석에 의해 그것은 미반응한 TMDETA 4.8% 및 82.3%의 TMHPDETA를 함유하는 것을 알아내었다.

TMDETA 14.88g(93.7mmole) 및 PO 8.28g(142.9mmole)를 사용하여 두 번째 실행을 하였다. 23 시간후 GC분석하여 상기 반응 혼합물은 미반응한 TMDETA 10.4% 및 82.2%의 TMHPDETA를 함유하는 것을 알아내었다. 결합된 미정제 생성물을 비그렉스(Vigreux) 컬럼을 사용하여 진공 증류에 의해 정제하였다. 미반응한 출발 아민은 82℃(0.24torr; 0.032kPa)에서 끓었으며; N,N,N',N'-테트라메틸-N'-(2-히드록시프로필)디에틸렌트리아민은 110℃(0.125torr; 0.0167kPa)에서 끓었다. TMHPDETA는 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 및 질량분석법에 의해 확인되었다.

[실시예 3]

[N,N,N',N'-테트라메틸-N'-3-히드록시부틸디에틸렌트리아민(TMHBDETA)]

β-부티로락톤(5.28g, 61.4mmole)을 1.2mL/시의 속도에서 100℃로 가열한 TMDETA(10.0g, 65.5mmole)을 함유하는 플라스크에 가하였다. GC분석을 위해 샘플을 주기적으로 취하였다. 5 시간후, N,N,N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민-N'-3-히드록시부티르아미드의 농도가 70%에 도달하였다. 그 반응을 중단하고 그 생성물을 단거리 진공 증류에 의해 분리하였다(bp 145℃, 0.2torr; 0.0267kPa). 상기 아미드를 GCMS에 의해 확인하였다.

리튬 알루미늄 수화물(26mL, THF중의 1M용액, 26mmole)을 질소-퍼즈되고, 어번-건조된 플라스크에 넣었다. THF(25mL)중의 부티르아미드(6.38g, 25.9mmole)용액을 63℃로 가열한 $LiAlH_4$ 용액에 0.37mL/시의 속도로 가하였다. 참가를 완수한 후, 그 용액을 추가로 15 분 동안 교반하고 상기 $LiAlH_4$을 연속하여 물(1.12g), 15%NaOH(1.14g) 및 물(3.42g)을 첨가하여 탈활성화시켰다. 수득한 고체를 진공 여과에 의해 제거하고 아민(1.83g)을 94℃ 및 85mtorr(0.0113kPa)에서 쿠겔로르(Kugelrohr) 증류에 의해 여과액으로부터 분리하였다. TMHBDETA를 핵자기 공명 및 질량 분석에 의해 확인하였다.

[실시예 4]

[N,N,N',N'-테트라메틸-N'-4-히드록시아밀디에틸렌트리아민(TMHADETA)]

TMEDTA(10.0g, 63.0mmole), γ-발레로락톤(63.4mmole) 및 티타늄(IV)이소프로폭사이드(2.13g, 7.5mmole)을 100 mL플라스크내에서 무게를 달았다. 그 플라스크는 질소 유입구, 환류 콘덴서 및 온도계를 장착하고 있으며 내용물을 100℃로 가열하였다. GC분석을 위해 주기적으로 취한 샘플은 상기 반응이 24시간후에 완료되었다는 것을 나타내었다. 그반응 혼합물을 냉각하고 그 반응 용기에 물(5mL) 및 디에틸에테르(10mL)를 첨가하므로써 촉매를 탈활성화하였다. 에테르를 제거하고 아미드(3.2g)을 쿠겔로르 증류(bp 162℃, 0.4torr;0.053kPa)에 의해 수득한 고체로부터 분리하였다. 생성물을 GCMS에 의해 확인하였다.

또한 아미드를 하기 다른 과정에 따라 제조할 수 있다 :

물(6.46g, 359mmole) 및 γ-발레로락톤(35.9g, 359mmole)을 함유하는 플라스크에 TMDETA(37.2g, 234mmole)을 적가하였다. 그 반응 혼합물을 100℃에서 18 시간 동안 가열하였다. GC 분석에 의해 아미드 농도는 더 이상 현저하게 변화하지 않는다는 것을 알았다. 미반응 TMDETA 및 락톤을 단거리 증류에 의해 분리했다. 쿠겔로르 증류(bp 140℃, 0.3torr;0.040kPa)에 의해 수득한 79%의 순도를 갖는 아미드 9.7g 을 수득하였다.

THF(15mL)중의 아미드(2.79g, 10.8mmole) 용액을 약 1 시간 동안 주사기를 사용하여, 어번 건조되고 질소-퍼즈된 플라스크에서 63℃로 가열한 $LiAlH_4$(11mL, THF중의 1M용액, 11mmole)용액에 첨가하였다. 첨가완료후, 상기 $LiAlH_4$를, 물(0.47g), 15%NaOH(0.47g) 및 물(1.28g)을 조심스럽게 첨가하여 탈활성화시켰다. 그 수득한 고체를 진공 여과 및 여과액의 증류에 의해 제거하여 TMHADETA(bp120℃, 0.33torr; 0.044kPa)를 수득하였다. 그 생성물을 핵자기 공명 및 질량 분석법에 의해 분석하였다.

[실시예 5]

[N-(4-히드록시부틸)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민(Me_4DETA-HBA)]

2L들이 스테인레스 스틸 오토클레이브내로 탄소(50%물 습윤)상의 5%팔라듐 20g 및 디에틸렌트리아민(DETA) 206.0g(2.0mole)을 넣었다. 반응 용기를 봉하고 질소와, 그후 수소로 퍼즈하였다. 그후 그 반응 용기의 내용물을 90℃로 가열하고 수소를 사용하여 압력을 55bar로 조절하였다. 그후, 황산 0.6g을 함유한 물 100g중의 2-에톡시테트라히드로푸란 46.1g(0.4mole)로부터 동일계에서 생성된 4-히드록시부탄알을 2.5시간 동안 상기 반응 용기내로 펌핑하였다. 그 반응을 추가로 36시간을 진행하였다. 돔형 조절기로부터 요구되는 3.79L 밸러스트로부터 수소를 받아들이므로써 수소 압력은 상기 반응을 통해 55bar에서 유지되었다. 상기 반응기로부터 샘플을 GC/FID분석하여 4-히드록시부탄알과의 상기 환원성 알킬화 반응이 완수되었다는 것을 입증하였다.

그후 포름알데히드의 37% 수용액을 총 758g(9.34mole)의 포름알데히드가 첨가될 때 까지 상기 반응용기내에 4g/분의 속도로 펌핑하였다. 그 포름알데히드를 첨가하고 난 후, 수소흡입을 즉시 중단하였다. 그 생성된 혼합물을 그후 냉각하고 반응기로부터 제거한 후 여과하여 촉매를 제거하였다. 여과된 미정제 생성물(1077g)을 부분적으로 65mbar에서 증발하여 물을 제거한 후 36 개의 이론단을 갖는 패킹된 증류 컬럼을 통해 증류하였다. 99.7% 의 순도를 갖는 N,N,N'.N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민 224g을 6.6mbar의 압력, 68-72℃에서 회수하였다. 그후 N-포르밀테트라메틸디에틸렌트리아민의 부산물 이성질체를 주로 함유하는 전이적인 분급물 15.3g을 59-91℃ 및 3 mbar에서 취하였다. 상기 이성질체 아미드외에 추가로 65%의 Me_4DETA-HBA를 함유하는 두 번째 전이적인 분급물 13.5g을 91-117℃ 및 3 mbar에서 취하였다. 마지막으로, 118℃ 및 13 mbar에서 취한 분급물 37.2g은 GC/FID에 의해 분석하여 95.1%순도의 Me_4DETA-HBA를 함유한다는 것을 알아내었다. 히드록시부틸기가 말단질소상에 있는 Me_4DETA-HBA이성질체 대 내부질소상에 있는 Me_4DETA-HBA이성질체의 비는 10.2:1이었다.

[실시예 6]

N-(4-히드록시부틸)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민 및 N-(3-히드록시-2-메틸프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민(Me_4DETA-HBA 및 Me_4DETA-HMPA)

1L들이 스테인레스 스틸 오토클레이브내로 탄소(50%물 습윤)상의 5%팔라듐 50g 및 DETA 300.6g을 넣었다. 그 반응용기를 봉하고 질소 및 그후 수소로 퍼즈하였다. 반응 용기의 내용물을 100℃로 가열하고 수소를 사용하여 압력을 103bar로 조절하였다. 그후, 14.5중량%의 4-히드록시부탄알 및 2.9중량%의 3-히드록시-2-메틸프로판알을 함유하는 수용액 200g(알릴 알코올의 히드로포르밀화로부터 수득한 혼합물) 을 13 시간 동안 반응 용기내로 펌핑하였다. 상기 반응을 추가로 48 시간 동안 진행시켰다. 돔형 조절기로부터 요구되는 3.79L 밸러스트로부터 수소를 받아들이므로써 그 수소 압력은 상기 반응을 통해 103bar에서 유지되었다. 그후 반응용기를 냉각하고 배기하고 내용물을 0.45㎛프릿화된 스테인레스 스틸 여과기를 통해 여과하고 물을 진공중에서 제거하여 하기 환원성 메틸화 반응에 사용하는 히드록시알킬화된 DETA 302g을 수득하였다.

2L들이 스테인레스 스틸 오토클레이브내로 탄소(50%물 습윤)상의 5%팔라듐 20g 및 히드록시알킬화된 DETA 혼합물을 넣었다. 그 반응 용기를 봉하고 질소 및 그후 수소로 퍼즈하였다. 용기의 내용물을 100℃로 가열하고 수소를 사용하여 압력을 78bar로 조절하였다. 그후, 37중량%의 수성 포름알데히드 714g을 연속하여 반응용기에 대해 6.5 시간동안 펌핑하였다. 수소흡입을 즉시 중단하고 반응 용기를 냉각하고 배기시키고 여과하였다. 그 여과액을 진공중에서 농축하고 마지막으로 증류하여 먼저 9mbar의 압력, 73-80℃에서 N,N,N'.N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민 328g을 분리하고, 그후 3mbar의 압력, 75-88℃에서 히드록시알킬화된 테트라메틸디에틸렌트리아민 24g을 분리하였다. 이 물질을 GC/FID에 의해 분석하여 73.8%의 N-(4-히드록시부틸)-N,N'.N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, 17.0%의 N'-(4-히드록시부틸)-N,N,N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민, 9.1%의 N-(3-히드록시-2-메틸프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민 및 미량의 N'-(3-히드록시-2-메틸프로필)-N,N,N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민으로 이루어진다는 것을 알아내었다.

[비교예 1]

[N-(2-히드록시프로필)-N,N',N',N'-테트라메틸디에틸렌트리아민(Me_4DETA-PO)]

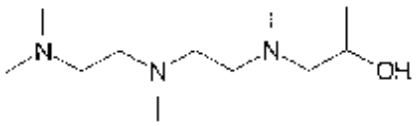
1L들이 둥근 바닥 플라스크에서 디에틸렌트리아민(1000g, 9.695 mole)를 60℃로 가열하였다. 그 플라스크에는 온도계 및 환류 콘덴서가 장착되어 있다. 프로필렌 산화물(510mL, 7.288 mole)을 펌프를 사용하여 25몰%의 증분으로 첨가하였다. 그 반응을 모노프로폭실레이트의 수율을 최대화하기 위해 GC에의해 모니터하였다. 그 미반응한 출발물질을 85℃의 헤드 온도 및 2torr(0.267kPa)압력에서 증류하여 제거하였다. 그 모노프로폭실화된 생성물은 말단 모노프로폭실화된 디에틸렌트리아민과 내부 모노프로폭실화된 디에틸렌 트리아민의 분리되지 않는 4:1 비의 혼합물이었다.

모노프로폭실화된 디에틸렌트리아민(150g), 탄소상의 팔라듐(8.02g) 및 물(100g)을 1L들이 스테인레스 스틸 오토클레이브 반응기내에 넣었다. 그 반응기를 봉하고 질소로 세 번, 수소로 세 번 퍼즈하였다. 그 반응기를 50psi(344.7kPa)의 수소하에서 가열하였다. 온도를 80℃로 올리고 그 수소 공급물을 개방하여 압력을 800psi(556kPa)으로 하였다. HPLC펌프를 프라임하여 반응기에 부착시켰다. 그 펌프를 사용하여 3mL/분의 속도로 반응기에 포르말린 시약(270g, 물중의 37%의 포르말린)을 가했다. 포름알데히드의 동량을 가했을 때, 수소흡입이 중단되었는 데 이는 반응이 완결되었음을 나타낸다. 반응후, 물을 반응기내로 펌핑하여 공급 라인으로부터 포름알데히드를 헹군다. 수소 공급을 중단하고 반응기를 냉각하였다. 그후 그것을 배기시키고 질소로 퍼즈하였다. 셀라이트®필터를 통해 여과에 의해 촉매를 제거하였다.

물을 대기압에서 여과기로부터 제거하였다. 1 ft(30.5cm)의 충전된 컬럼을 통해 85℃의 헤드 온도 및 2torr(0.267kPa)의 압력에서 증류하여 생성물을 수득하였다. 그 생성물은 과메틸화된 말단 모노프로폭실

레이트 및 내부 모노프로폭실레이트의 분리되지 않는 78:22비의 혼합물(Me_4DETA-PO)이다.

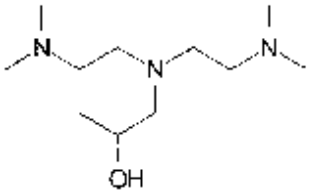
화학식 9



78부

Me_4DETA-PO (10)

화학식 10



22부

TMHPDETA (11)

[실시예 7]

종래 기술의 Me_4DETA-PO촉매(비교예 1) 및 Me_4DETA-HBA(실시예 5)를 하기 순서에 따라 그것의 상대적 활성 및 발포/겔화 선택성을 비교하였다 :

촉매 활성 및 선택성을 측정하는 일반적이고 양적인 기술을 본 실시예에서 사용하였다. 시간의 함수로서 이소아네이트 소모율은 일가작용성 반응물을 함유하는 조성물을 사용하여 측정하였다. 반응샘플을 지정된 시간에서 취하여 디부틸아민으로 반응을 정지시키고 액체 크로마토그래피로 분석하였다.

NCO전환율% 데이터를 비교하여 반응 촉매 활성을 측정할 수 있다. 촉매 선택성은 발포반응(우레아 형성)의 표준화된 양 대 겔화 반응(우레탄 형성)의 표준화된 양의 비로 정의하였다. 1.0 의 선택성이란 상기 발포반응과 겔화반응의 표준화된 양이 그 반응 지점에서 동일하다는 것을 의미한다. 실질적으로 1.0 이하의 선택성, 예를 들면, 약 0.3 의 선택성은 강한 겔화 촉매를 나타낸다. 1.0 이상의 선택성은 강한 발포 촉매를 나타낸다. 실질적으로, 발포 촉매의 기능은 강한 겔화 촉매(예, 트리에틸렌디아민(TEDA))의 활성을 상쇄시키는 것이다. 그러므로 실제적으로 0.3 보다 훨씬 큰 선택성을 보이는 임의의 촉매는 TEDA와 같은 강한 겔화 촉매를 상쇄시키는 발포 촉매로 사용할 수 있다.

하기 표 1 에 수록된 Me_4DETA-PO와 Me_4DETA-HBA의 비교는 촉매 활성 및 발포/겔화 선택성이 히드록실기와 3차 질소사이의 탄소원자 수가 증가함에 따라 개선된다는 것을 보여준다. 구조적인 선택성의 이러한 타입은 종래의 기술에서는 전혀 언급되지 않았으며 예기치 않았던 것이다.

[표 1]

	시간(분)							
촉매	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0
Me_4DETA-PO								
(n=1)전환율	9.0	19.8	27.1	34.1	47.5	56.5	66.4	72.1
선택성	0.72	0.77	0.79	0.79	0.79	0.77	0.76	0.78
Me_4DETA-HBA								
(n=3)전환율	10.9	22.9	31.5	39.3	51.8	59.5	74.1	87.6
선택성	0.86	0.91	0.91	0.90	0.88	0.86	0.83	0.74

[실시예 8]

본 실시예에서는, 통상의 방법에 따라 폴리우레탄 포옴을 제조하였다. 중량부로 나타낸 폴리우레탄 조성은 다음과 같다 :

성분	중량부
E-648	60
E-519	40
DC-5043	1.5
디에탄올아민	1.49
물	3.5
TDI 80	105 지수

E-648--종래의, 에틸렌산화물로 말단화된 폴리에테르 폴리올(아르코에서 시판)

E-519--스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 충전된 폴리에테르 폴리올(아르코에서 시판)

DABCO DC-5043--실리콘 계면활성제(에어프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드에서 시판)

TDI 80--80중량%의 2,4-TDI 및 20중량%의 2,6-TDI의 혼합물

촉매로서 DABCO 33-LV® 촉매(디프로필렌 글리콜중의 33중량%의 트리에틸렌디아민)0.5g 및 Me_4DETA-PO(비교예1;1.9 mmole) 0.42g 또는 Me_4DETA-HBA(실시예5;1.9mmole)0.44g중 하나를 사용하여 포옴반응성을 측정하였다. 각각의 포옴에 대해 직경 5'(12.7cm) x 길이 10'(25.4cm)의 종이캔 속의 상기 예비 혼합물 106.5g에 상기 촉매(표 2에 명시)를 가하고 그 조성물을 20 초 동안 잘 혼합하였다. 충분한 TDI 80을 가하여 105 지수[지수=(NCOmole/활성 수소mole)x100]를 만들고 4 초간 잘 혼합하였다. 그 포옴을 자유롭게 상승시키고 시간에 따른 포옴높이 및 이산화탄소의 방출을 모니터하였다. 하기 표 2 에는 상태 및 결과를 수록하였다.

[표 2]

	Me_4DETA-PO	Me_4DETA-HBA	Me_4DETA-PO	Me_4DETA-HBA
시간(초)	방출된 CO_2(g)		포옴높이(mm)	
13	36.0	48.5	4.2	6.0
19	52.2	63.4	7.0	8.7
31	70.5	76.7	10.2	11.1
43	77.8	82.0	11.5	12.0
49	80.1	83.8	11.9	12.2
67	84.8	86.7	12.4	12.4
85	86.8	88.7	12.4	12.4
103	88.3	90.1	12.4	12.3
121	89.3	90.7	12.3	12.3
139	90.1	91.4	12.2	12.2
157	90.5	91.6	12.1	12.1
175	90.6	92.0	12.1	12.1

이 자료들에서 지적된 바와 같이, MeDETA-HBA포옴은 MeDETA-PO보다 더 많은 CO를 방출하며 더 큰 부피(포옴높이에 의해)를 보여준다. 이는 표 1 에 기술된 결과와 일치하는 것으로, MeDETA-HBA가 MeDETA-PO 보다 발포에 대한 선택성이 더크다는 것을 나타낸다.

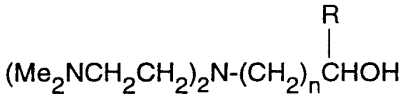
산업상의 용도에 대한 기술

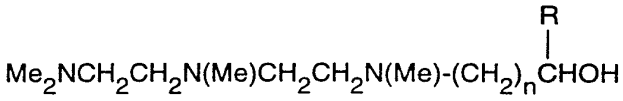
본 발명은 폴리우레탄 포옴의 제조에 발포촉매로서 사용되는 조성물을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

발포제인 물, 셀안정화제 및 촉매 조성물의 존재하에 유기 폴리이소시아네이트와 폴리올을 반응시키는 것을 포함하는 폴리우레탄 포옴을 제조하는 방법에 있어서, 하기 화학식 1 의 화합물 0 내지 50몰%와 하기 화학식 2 의 화합물 50 내지 100몰%를 필수 성분으로 하는 촉매조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법 :





상기식중, R은 수소, C_1-C_4알킬, C_6-C_8아릴, 또는 C_7-C_9아르알킬기이고; n은 2 내지 8 의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R은 수소 또는 알킬기인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, R은 메틸인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, n은 2 또는 3인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, n은 3인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 화학식 1 의 화합물 10-25몰%와 화학식 2 의 화합물 75-90몰%를 필수성분으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 화학식 1 의 화합물 15-20몰%와 화학식 2 의 화합물 80-85몰%를 필수성분으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, R은 메틸이고 n은 3 인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 화학식 1 의 화합물 10-25몰%와 화학식 2 의 화합물 75-90몰%를 필수성분으로 하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 화학식 1 의 화합물 15-20몰%와 화학식 2 의 화합물 80-85몰%를 필수성분으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 3 차 아민, 유기 주석 또는 카르복실레이트 우레탄 촉매와의 결합물인 방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 3 차 아민, 유기 주석 또는 카르복실레이트 우레탄 촉매와의 결합물인 방법.

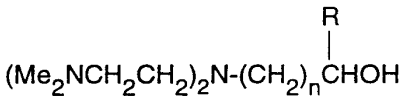
청구항 13

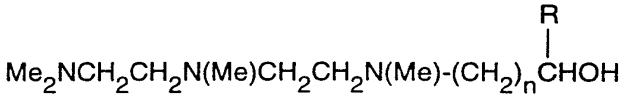
제8항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 3 차 아민, 유기 주석 또는 카르복실레이트 우레탄 촉매와의 결합물인 방법.

청구항 14

발포제인 물, 셀안정화제 및 촉매 조성물의 존재하에 유기 폴리이소시아네이트와 폴리올을 반응시키는 것

을 포함하는 폴리우레탄 포옴을 제조하는 방법에 있어서, 하기 화학식 1 의 화합물 0 내지 50몰%와 하기 화학식 2 의 화합물 50 내지 100몰%를 필수 성분으로 하는 촉매조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법 :





상기식중, 두 화학식 모두에서의 R은 수소 또는 C_1-C_4알킬기이고; n은 2 또는 3의 정수이다.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 화학식 1 의 화합물 10-25몰%와 화학식 2 의 화합물 75-90몰%를 필수성분으로 하는 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 3 차 아민, 유기 주석 또는 카르복실레이트 우레탄 촉매와의 결합물인 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 3 차 아민, 유기 주석 또는 카르복실레이트 우레탄 촉매와의 결합물인 방법.

청구항 18

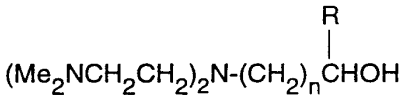
제 14 항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 화학식 1 의 화합물 15-20몰%와 화학식 2 의 화합물 80-85몰%를 필수성분으로 하고 R은 메틸인 방법.

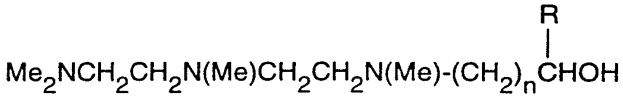
청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 3 차 아민, 유기 주석 또는 카르복실레이트 우레탄 촉매와의 결합물인 방법.

청구항 20

하기 화학식 1 의 화합물 0 내지 50몰%와 하기 화학식 2 의 화합물 50 내지 100몰%를 필수 성분으로 하는, 유기 폴리이소시아네이트와 물의 발포 반응을 촉매화하기위한 촉매 조성물 :





상기식중, R은 수소, C_1-C_4알킬, C_6-C_8아릴, 또는 C_7-C_9아르알킬기이고; n은 2 내지 8 의 정수이다.