



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월13일
(11) 등록번호 10-0987902
(24) 등록일자 2010년10월07일

(51) Int. Cl.
C08J 9/04 (2006.01) C08G 18/61 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7017254
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월01일
심사청구일자 2008년03월31일
(85) 번역문제출일자 2004년10월26일
(65) 공개번호 10-2005-0006193
(43) 공개일자 2005년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/011257
(87) 국제공개번호 WO 2003/091320
국제공개일자 2003년11월06일
(30) 우선권주장
10/133,266 2002년04월26일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US19965525640 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 웨벡테디, 원 리버 로우드
(72) 발명자
힐커브라이언엘
미국 웨스트 버지니아주 25213 윈필드 윈드송 아
크레스 2
롤러리에프
미국 웨스트 버지니아주 25302 찰스톤 에지우드
드라이브 822
맥베이수잔비
미국 웨스트 버지니아주 25314 찰스톤 리지웨이
로드 918
(74) 대리인
김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 4 항

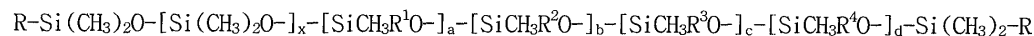
심사관 : 김은정

(54) 불활성 가스 발포 폴리우레탄 발포체에 사용하기 위한난연성 실리콘 계면활성제

(57) 요약

(A) (1) 분자 당 평균 2개보다 많은 하이드록실기를 함유하는 폴리에테르 폴리올, (2) 유기 폴리아이소사이아네이트, (3) 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 하나 이상의 촉매, (4) 물, 및 (5) 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 실리콘/폴리에테르 조성물을 포함하는 계면활성제를 포함하는 혼합물을 제조하고; (B) 폴리우레탄 발포체를 가압 불활성 가스로 발포시킴을 포함하는, 폴리우레탄 발포체의 제조 방법이 개시되어 있다:

화학식 1



화학식 2



상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^3 는 화학식 $-B-C_nH_{2n}O-(C_2H_4O)_e-(C_3H_6O)_f-(C_4H_8O)_g$ Z의 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이고,

R^1 은 약 3000 내지 약 6000 g/몰 범위의 블렌드 평균 분자량을 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 약 20 내지 약 60 중량%이고;

R^2 은 약 800 내지 약 2900 g/몰 범위의 블렌드 평균 분자량을 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 약 20 내지 약 60 중량%이고;

R^3 은 약 130 내지 약 800 g/몰 범위의 블렌드 평균 분자량을 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 0 내지 약 75 중량%이고;

R^4 는 C_1 내지 C_{12} 의 치환되거나 비치환된 알킬, 알크아릴 또는 아릴기이고;

B는 수소화규소첨가될 수 있는 잔기로부터 유도되고;

Z는 수소, C₁-C₈ 알킬 또는 아르알킬 잔기, -C(O)Z¹, -C(O)OZ¹ 및 -C(O)NHZ¹으로 이루어진 군에서 선택되고;

Z¹은 단일작용성 C₁-C₈ 알킬 또는 아릴 잔기를 나타내며;

R은 각각 독립적으로 R¹, R², R³ 및 R⁴로 이루어진 군에서 선택되고;

x는 40 내지 150이고;

y는 5 내지 40이고, a+b+c+d와 같으며, 이때 b 또는 c는 0일 수 있으나 둘 다 0은 아니고, d/(a+b+c)는 0 내지 1이고, a+b는 0보다 크고;

x/y는 10 이하이고;

m은 10 내지 100이고;

n은 4 이하이며;

e, f 및 g는 폴리에테르에 필요한 분자량에 의해 한정되나; 단,

계면활성제 구조의 총 에틸렌 옥사이드 함량은 37 중량% 미만이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) (1) 분자 당 평균 2개보다 많은 하이드록실기를 함유하는 폴리에테르 폴리올, (2) 유기 폴리아이소사이아네이트, (3) 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 하나 이상의 촉매, (4) 물, 및 (5) 하기 화학식 3의 실리콘/폴리에테르 조성물로 이루어진 계면활성제를 포함하는 혼합물을 제조하고;

(B) 폴리우레탄 발포체를 가압 불활성 가스로 발포시킴

을 포함하는, 난연성 폴리우레탄 발포체의 제조 방법:

화학식 3

$MD_xD''_yM$

상기 식에서,

M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}-$ 이고,

D는 $-O_{1/2}Si(CH_3)_2O_{1/2}-$ 이고,

D''는 $-O_{1/2}Si(CH_3)R'O_{1/2}-$ 이고,

x는 40 내지 150이고;

y는 5 내지 40이고,

x/y는 1 내지 10이고;

R'는, 에틸렌 옥사이드 함량이 75 내지 100 중량%인 분지를 0 몰% 함유하며 21,000 달톤 미만의 표적 평균 분자량을 갖는 2개의 상이한 아세톡시 캡핑된 폴리에테르를 포함하되; 단,

계면활성제 구조의 총 에틸렌 옥사이드 함량은 0 초과 37 중량% 미만이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1 항에 있어서,

불활성 가스가 이산화탄소인 제조 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

(A) (1) 분자 당 평균 2개보다 많은 하이드록실기를 함유하는 폴리에테르 폴리올, (2) 유기 폴리아이소사이아네이트, (3) 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 하나 이상의 촉매, (4) 물, 및 (5) 하기 화학식 3의 실리콘/폴리에테르 조성물로 이루어진 계면활성제를 포함하는 혼합물을 제조하고;

(B) 폴리우레탄 발포체를 가압 불활성 가스로 발포시킴

을 포함하는 방법에 의해 제조된 난연성 폴리우레탄 발포체:

화학식 3

$MD_xD''_yM$

상기 식에서,

M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}-$ 이고,

D는 $-O_{1/2}Si(CH_3)_2O_{1/2}-$ 이고,

D''는 $-O_{1/2}Si(CH_3)R'O_{1/2}-$ 이고,

x는 40 내지 150이고;

y는 5 내지 40이고,

x/y는 1 내지 10이고;

R'는, 에틸렌 옥사이드 함량이 75 내지 100 중량%인 분지를 0 몰% 함유하며 21,000 달톤 미만의 표적 평균 분자량을 갖는 2개의 상이한 아세톡시 캡핑된 폴리에테르를 포함하되; 단,

계면활성제 구조의 총 에틸렌 옥사이드 함량은 0 초과 37 중량% 미만이다.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

제 16 항에 있어서,

불활성 가스가 이산화탄소인 발포체.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 불활성 가스 발포 폴리우레탄 발포체에 사용하기 위한 실리콘 계면활성제에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 바람직하게는 난연성(FR) 발포체 조성물에 사용하기 위해 난연 특성을 갖도록 고안된, 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 펜던트기가 결합된 다이메틸 실록세인 주쇄를 갖는 실리콘 계면활성제에 관한

것이다.

배경 기술

- [0002] 역사적으로, 발포체 밀도를 감소시키고, 발포체 경도를 조절하고, 발포체를 냉각시켜 변색, 분해 및 가능한 발포체 발화 문제를 최소화하기 위해 많은 등급의 폴리우레탄 발포체를 클로로플루오로카본(CFC)계 발포체로 발포시켰다. 특정 CFC와 관련된 오존 고갈에 관한 세계적인 쟁점으로 인해 CFC의 사용을 단계적으로 금지하는 몬트리올 규약(Montreal Protocol)이 제정되었다.
- [0003] 따라서, 폴리우레탄 발포체 산업계에서는 대체 발포제(ABA)를 사용하여 동일한 발포체 등급 및 품질을 달성하기 위해 노력해왔다. HCFC-141b, HFC-134a, HFC-22, 알킬 카보네이트 및 펜테인을 포함하여, 많은 다양한 ABA가 평가되었다. 특히, 연질 슬랩스톡(slabstock) 발포체에서는, ABA로서 아세톤, 메틸렌 클로라이드, 사염화탄소, 트라이클로로에테인 및 펜테인을 사용함을 포함하여, 다른 접근방법들을 택하였다. 상기 접근방법들은, 편리하긴 하지만, 또한 가연성, 휘발성 유기 화합물(VOC) 제한, 및 독성(클로로카본의 경우)을 포함한 문제들을 갖는다.
- [0004] 보다 최근에, 유럽 특허 공개공보 제 0 645 226 A2 호(또한 미국 특허 제 5,620,710; 5,629,027; 및 5,639,483 호; 및 재발행물 제 37,012; 37,075 및 37,115 호 참조); 미국 특허 제 6,005,014 호; 미국 특허 제 6,147,133 호; 및 미국 특허 제 6,326,413 호에 기술된, 연질 폴리우레탄 발포체에 대한 발포제의 일부로서, 보충 첨가된 불활성 가스, 예를 들면, CO₂의 사용을 수반하는 기술이 개발되었다. 상기 기술은 이하에서 "용존 가스 기술"로 지칭한다. 보조 가스는 발포제로서 시스템에 첨가되며, 아이소시아네이트와 물의 반응으로부터 생성된 CO₂와 함께 사용된다. 보다 특히, 상기 특허들은 중합체 발포체의 연속 제조 방법 및 시스템을 개시하고 있다. 저비점 발포제를 포함하는 반응성 화학 성분 및 첨가제들을 가압하에 혼합하고; 이어서, 이동하는 기재위로 기포를 방출하는, 다양한 디자인의, 압력-강하 대역을 갖는 압력 평형화 및 기포발생 장치를 통해 혼합물을 공급함으로써 화학 반응이 일어나기 전에 혼합물을 발포시킨다.
- [0005] 미국 특허 제 4,814,409 및 4,855,329 호는 특정 폴리실록세인-폴리옥시알킬렌 조성물, 및 폴리에테르 폴리우레탄 발포체의 제조에 있어 안정화제로서의 그의 용도를 개시하고 있다. 상기 조성물은 폴리실록세인의 규소 원자로부터의 펜던트로서 적어도 두 가지 유형의 폴리옥시알킬렌 중합체로 치환된 폴리실록세인쇄를 갖는다. 상기 조성물의 구별되는 특징은 폴리옥시알킬렌 중합체의 특정한 선택이다. 바람직하게는, 폴리옥시알킬렌 중합체 펜던트는 3개 이상의 상이한 폴리옥시알킬렌 중합체로서 제공된다. 상기 폴리옥시알킬렌 중합체들 중 하나는 옥시프로필렌 단위로만 이루어진다. 상기 폴리옥시프로필렌은 결합 및 말단캡을 제외하고 약 130 내지 약 1200의 평균 분자량을 갖는다. 다른 폴리옥시알킬렌 중합체는 옥시에틸렌과 옥시프로필렌 단위 둘 다를 이루어진다. 상기 참조문헌들은 보다 낮은 비개질 폴리다이메틸실록세인기 대 분지된 실록세인기 비를 갖는 실리콘 계면활성제가 난연성 발포체 용도에 바람직하다고 교시하고 있다. 상기 교시내용은 문헌 [Weier et al., *Proceedings of the Polyurethane 1994 Conference*, 202, 1994]에 의해 보장된다.
- [0006] 미국 특허 제 5,145,879 호는 실록세인 주쇄 및 높고 낮은 원자질량의 옥시알킬렌 펜던트기의 혼합물을 갖는 실리콘 계면활성제를 개시하고 있는데, 상기 폴리에테르 펜던트는 각각 1500 내지 6000, 및 300 내지 750의 평균 원자 질량을 갖는다. 상기 계면활성제는 폴리우레탄 발포체 조성물에서, 비교적 일정한 투습성을 갖는 발포체 생성물을 제공하면서 계면활성제 농도 범위에서 안정한 발포체를 제공하도록 작용한다. 상기 계면활성제를 포함하는 폴리우레탄 발포체 조성물, 상기 계면활성제를 이용하여 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 폴리우레탄 발포체도 또한 개시되어 있다.
- [0007] 미국 특허 제 5,525,640 호는 연질 폴리우레탄 발포체에 보조 발포제로서 불활성 가스를 사용하면 상기 발포체에 사용된 실리콘 계면활성제의 조성물에 예상치 못한 조건이 야기되고, 폴리옥시알킬렌-폴리실록세인 공중합체에 약 37%보다 많은 에틸렌 옥사이드를 함유하는 전형적인 실리콘 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 빗모양 공중합체 계면활성제는 첨가된 불활성 가스가 발포제로 사용되는 경우 거대 셀을 야기함을 개시하고 있다.
- [0008] 미국 특허 제 5,789,454 호는 실리콘 계면활성제 안정화제 및 제 2의 실리콘 화합물의 블렌드의 존재하에, 연질 폴리우레탄 발포체를 제조하는데 보조 발포제로서 불활성 가스를 사용하는 방법을 개시하고 있다. 상기 개시된 방법은 상기 방법에 의해 제조된 발포체를 보다 더 안정화시킨다. 상기 블렌드를 함유하는 발포체 배합물도 또한 개시되어 있다.

[0009] 상기 문헌들의 개시내용은 본원에 그대로 참고로 인용된다.

[0010] 발명의 요약

[0011] 이전에는, 통상적인 슬랩스톡 발포체의 제조에 일반적으로 사용되는 모든 실리콘 계면활성제는 용존 가스 기술의 발포체를 안정화시키는데 적절하게 작용할 것으로 예상되었다. 따라서, 이로부터 모든 불활성 가스 발포를 통해 제조된 미세 셀 구조의 발포체가 제공될 것이었다. 미국 특허 제 5,525,640 및 5,789,454 호는 특정 부류의 계면활성제 구조가 용존 가스 기술 발포에 보다 더 적절하다고 교지하였다.

[0012] 본 발명에 이르러, 다른 특정 부류의 실리콘 계면활성제가, 특히 보다 낮은 사용량의 계면활성제를 사용할 때, 우수한 내지 탁월한 벌크 발포체 안정성 및 미세 셀 구조를 나타내는 균일한 저밀도 용존 가스 기술의 발포체를 수득하는데 효과적인 것으로 밝혀졌다. 보다 낮은 계면활성제 사용량이 경제적으로 바람직하지만, 상기 낮은 사용량은 임의의 현행 발포체 가공 문제를 확대하거나 압박하는 것으로 알려져 있다.

[0013] 본 발명은 다른 계면활성제 조성물에 비해 개선된 점조도를 갖는 용존 가스 기술의 발포체를 제공하는, 에틸렌 옥사이드("EO") 고함량 분지를 갖지 않는 빗모양 FR 실리콘 공중합체인 낮거나 중간 정도의 분자량(이하에서, "MW")의 특정 계면활성제에 관한 것이다.

[0014] 보다 특히, 본 발명은 (A) (1) 분자 당 평균 2개보다 많은 하이드록실기를 함유하는 폴리에테르 폴리올, (2) 유기 폴리아이소사이아네이트, (3) 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 하나 이상의 촉매, (4) 물, 및 (5) 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 실리콘/폴리에테르 조성물을 포함하는 계면활성제를 포함하는 혼합물을 제조하고; (B) 폴리우레탄 발포체를 가압 불활성 가스로 발포시킴을 포함하는, 폴리우레탄 발포체의 제조 방법에 관한 것이다:

화학식 1

[0015]
$$R-Si(CH_3)_2O-[Si(CH_3)_2O]_x-[SiCH_3R^1O]_a-[SiCH_3R^2O]_b-[SiCH_3R^3O]_c-[SiCH_3R^4O]_d-Si(CH_3)_2-R$$

화학식 2

[0016]
$$R-Si(CH_3)_2O-[SiCH_3RO]_m-(SiCH_3[O-(SiCH_3RO)_m-Si(CH_3)_2R]O)_n-[SiCH_3RO]_m-Si(CH_3)_2-R$$

[0017] 상기 식에서,

[0018] R^1 , R^2 및 R^3 는 화학식 $-B-C_nH_{2n}O-(C_2H_4O)_e-(C_3H_6O)_f(C_4H_8O)_g$ Z의 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이고,

[0019] R^1 은 약 3000 내지 약 6000 g/몰 범위의 블렌드 평균 분자량을 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 약 20 내지 약 60 중량%이고;

[0020] R^2 는 약 800 내지 약 2900 g/몰 범위의 블렌드 평균 분자량을 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 약 20 내지 약 60 중량%이고;

[0021] R^3 는 약 130 내지 약 800 g/몰 범위의 블렌드 평균 분자량을 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 0 내지 약 75 중량%이고;

[0022] R^4 는 C_1 내지 C_{12} 의 치환되거나 비치환된 알킬, 알크아릴 또는 아릴기이고;

[0023] B는 수소화규소첨가될 수 있는 잔기로부터 유도되고;

[0024] Z는 수소, C_1-C_8 알킬 또는 아르알킬 잔기, $-C(O)Z^1$, $-C(O)OZ^1$ 및 $-C(O)NHZ^1$ 으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0025] Z^1 은 단일작용성 C_1-C_8 알킬 또는 아릴 잔기를 나타내며;

[0026] R은 각각 독립적으로 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 로 이루어진 군에서 선택되고;

- [0027] x는 40 내지 150이고;
- [0028] y는 5 내지 40이고, $a+b+c+d$ 와 같으며, 이때 b 또는 c는 0일 수 있으나 둘 다 0은 아니고, $d/(a+b+c)$ 는 0 내지 1이고, $a+b$ 는 0보다 크고;
- [0029] x/y 는 10 이하이고;
- [0030] m은 10 내지 100이고;
- [0031] n은 4 이하이며;
- [0032] e, f 및 g는 폴리에테르에 필요한 분자량에 의해 한정되나; 단,
- [0033] 계면활성제 구조의 총 에틸렌 옥사이드 함량은 37 중량% 미만이다.

발명의 상세한 설명

- [0034] 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명은 다른 계면활성제 조성물에 비해 개선된 점조도를 갖는 용존 가스 기술의 발포체를 제공하는, EO 고함량 분지를 갖지 않는 빗모양 실리콘 공중합체, 바람직하게는 빗모양 FR 실리콘 공중합체인 낮거나 중간 MW의 계면활성제에 관한 것이다.
- [0035] 상기 언급한 계면활성제 조성물은 비교적 낮은 수준의 상기 안정화 FR 계면활성제를 사용하여 발포체를 제조하는 경우 가장 많은 차이를 나타내었다. 특히, 상기 실리콘 조성물로부터 제조된 용존 가스 기술의 발포체는, 보다 낮은 수준의 계면활성제를 사용할 때에도, 우수한 내지 탁월한 벌크 발포체 안정성 및 미세 셀 구조를 동시에 갖는다.
- [0036] 벌크 발포체 안정성은 제조된 발포체 제품의 횡단면 상에서의 바람직한 발포체 제품 점조도 - 밀도, IFD(압입 하중 변형(Indentation Force Deflection), 발포체 경도/유연성 정도의 척도), 밀도 구배, IFD 구배, 기류 등을 확보하기 위해 발포체 가공시에 필요하다. 발포체 구매자들은 전적으로 미세 셀 구조의 발포체를 요구하는데, 이들은 상기 성질을 발포체 품질, 및 따라서 계면활성제 품질/적합성의 척도로 판단한다.
- [0037] 용존 가스 기술에 의해 제조된 발포체에서 본 발명의 실리콘 공중합체의 탁월한 성능에 대한 상기 결과는 특히 예상치 못한 것이었는데, 그 이유는 100 중량% EO로 이루어진 분지를 기재로 하는 것을 포함하여, 보다 높은 EO 함량을 갖는 실리콘 공중합체가, 대부분의 다양한 통상적으로 발포된, 즉, 불활성 가스가 첨가되지 않은 우레탄 발포체에서 대단히 잘 작용하기 때문이다. 상기 발포체는 통상적으로 상업적인 연질 발포체 시장에서 제조되기 때문에, 상기 계면활성제 조성물은 또한 모든 불활성 가스 발포된 발포체에서도 적절히 작용할 것으로 생각되었다.
- [0038] 계면활성제 구조
- [0039] 본 발명의 실리콘 계면활성제는 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 펜던트기가 결합된 다이메틸 실록세인 주쇄를 갖는다, 즉, "빗모양" 공중합체이다. 상기 공중합체의 Si-C 결합은 가수분해적으로 안정하며, 이들 계면활성제들 중 대부분은 수-아민 예비혼합물에 사용될 수 있고 바람직하게는 난연성 발포체 조성물에 사용하기 위해 난연 특성을 갖도록 설계된다.
- [0040] 본 발명의 실시예 사용되는 계면활성제는 하기의 화학식 중 하나를 갖는 실리콘/폴리에테르 조성물이다:
- [0041] 화학식 1
- [0042] $R-Si(CH_3)_2O-[Si(CH_3)_2O]_x-[SiCH_3R^1O]_a-[SiCH_3R^2O]_b-[SiCH_3R^3O]_c-[SiCH_3R^4O]_d-Si(CH_3)_2-R$
- [0043] 화학식 2
- [0044] $R-Si(CH_3)_2O-[SiCH_3RO]_m-(SiCH_3[O-(SiCH_3RO)_m-Si(CH_3)_2R]O)_n-[SiCH_3RO]_m-Si(CH_3)_2-R$
- [0045] 상기 식에서,
- [0046] R^1 , R^2 및 R^3 는 화학식 $-B-C_nH_{2n}O-(C_2H_4O)_e-(C_3H_6O)_f-(C_4H_8O)_g$ Z의 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이고,

- [0047] R^1 은 약 3000 내지 약 6000 g/몰 범위의 블렌드 평균 분자량("BAMW", 하나 이상의 명백히 상이한 조성물들의 혼합물의 수치상 물 평균 분자량)을 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 약 20 내지 약 60 중량%를 차지하고;
- [0048] R^2 는 약 800 내지 약 2900 g/몰 범위의 BAMW를 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 약 20 내지 약 60 중량%를 차지하고;
- [0049] R^3 는 약 130 내지 약 800 g/몰 범위의 BAMW를 가지며, 에틸렌 옥사이드는 폴리에테르의 알킬렌 옥사이드 함량의 0 내지 약 75 중량%를 차지하고;
- [0050] R^4 는 C_1 내지 C_{12} 의 치환되거나 비치환된 알킬기, 알크아릴기 또는 아릴기이고;
- [0051] B는 수소화규소첨가될 수 있는 잔기로부터 유도되고;
- [0052] Z는 수소, C_1 - C_8 알킬 또는 아르알킬 잔기, $-C(O)Z^1$, $-C(O)OZ^1$ 및 $-C(O)NHZ^1$ 으로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0053] Z^1 은 단일작용성 C_1 - C_8 알킬 또는 아릴 잔기를 나타내며;
- [0054] R은 각각 독립적으로 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0055] x는 40 내지 150이고;
- [0056] y는 5 내지 40이고, $a+b+c+d$ 와 같으며, 이때 b 또는 c는 0일 수 있으나 둘 다 0은 아니고, $d/(a+b+c)$ 는 0 내지 1이고, $a+b$ 는 0보다 크고;
- [0057] x/y 는 10 이하이고;
- [0058] m은 10 내지 100이고;
- [0059] n은 4 이하이며;
- [0060] e, f 및 g는 폴리에테르에 필요한 분자량에 의해 한정되나; 단,
- [0061] 계면활성제 구조의 총 에틸렌 옥사이드 함량은 37 중량% 미만이다.
- [0062] R^1 잔기는 바람직하게는 EO의 약 35 내지 약 55 중량% 범위이고, 보다 바람직하게는 EO의 약 40 중량%이다. 상기 잔기는 3500 달톤보다 크고, 보다 바람직하게는 4000 달톤보다 큰 BAMW를 갖는 것이 바람직하다. R^2 잔기는 또한 바람직하게는 EO의 약 35 내지 약 55 중량% 범위, 보다 바람직하게는 EO의 약 40 중량%이다. 바람직하게는, 상기 잔기는 약 1100 내지 약 2300 달톤, 보다 바람직하게는 약 1400 내지 약 1600 달톤 범위의 BAMW를 갖는다. R^3 잔기는 EO의 0 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 EO의 0 내지 40 중량% 범위이다. 상기 잔기는 존재하는 경우 약 300 내지 약 750 달톤 범위의 BAMW를 갖는 것이 바람직하다.
- [0063] 또한 각각의 군으로부터 하나보다 많은 상이한 폴리에테르가 존재할 수 있다. 예를 들면, 공중합체는 (a) 분자량 및/또는 EO-함량이 상이한 2개의 R^1 -형 폴리에테르, 예를 들면, 4000 MW의 55% EO 및 5500 MW의 44% EO, 및 (b) R^2 -형 폴리에테르를 포함할 수 있다. 또한, 폴리에테르 주쇄의 프로필렌 옥사이드는 뷰틸렌 옥사이드로 대체될 수 있다. 폴리에테르 잔기는 선형이거나 분지될 수 있으며, 많은 탄소원자를 함유할 수 있다.
- [0064] 알킬 펜던트기 R^4 는 C_1 - C_{12} 의 치환되거나 비치환된 알킬기, 아릴기 또는 알크아릴기일 수 있다. Z는 바람직하게는 $-C(O)CH_3$ 또는 CH_3 이다. B는 바람직하게는 알릴 또는 메탈릴 유도체이다.
- [0065] 상기 공중합체 조성물은 최적 FR 성능을 위해 약 10 이하의 x/y 비를 갖는다(미국 특허 제 4,814,409 호 참조).
- [0066] 낮거나 중간 값, 예를 들면, 약 21,000 달톤 미만의 평균 표적 MW를 갖는 공중합체 조성물이 바람직하다. 평균 표적 MW는 실리콘 폴리에테르 블록 공중합체 구조를 포함하는 구성 블록들의 단순한 합으로 계산한다. 구체적으로, 상기 값은 평균 실리콘 주쇄 MW와, 평균 쇠 당 평균수의 분지점을 갖는 펜던트기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 BAMW

를 합한 값의 합계이다. 상기 공중합체의 상업적 합성에 필요한 몰 과량의 펜던트기, 또는 실리콘 주쇄에 특정 펜던트 조성물의 상이한 첨가 비율은 평균 표적 MW의 단순한 계산에서는 무시된다.

[0067] 한 예로, 펜던트 BAMW를 합한 값이 2,000 달톤인, 쇠 당 평균 8개의 펜던트를 갖는 평균 6,000 달톤의 MW를 갖는 실리콘 주쇄로 이루어진 실리콘 계면활성제의 평균 표적 MW는 22,000 달톤, 즉 $6,000 + (8 \times 2,000)$ 이 될 것이다.

[0068] 상기 유형의 공중합체의 제조는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,814,409 및 5,145,879 호에 개시되어 있다.

[0069] 폴리우레탄 발포체

[0070] 본 발명의 실시예에 사용되는 계면활성제는 용존 가스 기술을 이용하여 발포되는 발포체의 제조에 사용된다. 해당 발포체는 통상적으로, 최소한, (a) 분자당 평균 2개보다 많은 하이드록실기를 함유하는 폴리에테르 폴리올; (b) 무기 폴리아이소시아나이드; (c) 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 하나 이상의 촉매; (d) 물; (e) 상기 정의한 바와 같은 계면활성제; 및 (f) 불활성 가스로 이루어진다. 이들 물질은 모두 당해 분야에 공지되어 있으며, 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,814,409 및 4,855,329 호를 참조할 수 있다.

[0071] 상기 폴리올은 적어도 2 보다 약간 큰, 전형적으로 약 2.1 내지 약 3.5의 분자당 하이드록실기의 평균수를 갖는다. 유기 폴리아이소시아나이드는 2개 이상의 아이소시아나이드기, 예를 들면, 톨루엔 다이아이소시아나이드(TDI)를 함유하며, 발포체의 지수는 전형적으로 60 내지 130이다. 촉매는 통상적으로 아민, 예를 들면, 트라이에틸렌 다이아민, 비스(2-다이메틸아미노에틸)에테르 또는 그의 혼합물, 및 주석의 유기 유도체, 특히 옥타노산 또는 라우르산의 주석 화합물을 포함한 특정 금속 촉매이다. 착색제, 난연제 및 제올라이트(GEOLITE, 등록상표) 개질제 발포체 첨가제(미국 코넥티컷주 그린위치 소재의 오시 스페셜티즈 인코포레이티드(OSi Specialties, Inc.)에서 시판함)를 포함하여(이로 한정되지는 않는다), 다른 첨가제를 폴리우레탄 발포체에 첨가하여 발포체에 특정 성질을 부여할 수 있다.

[0072] 불활성 가스는 승압에서는 발포체 배합물에 용해되지만, 대기압에서는 용액으로부터 방출되는, 즉, 발포되는 가스이다. 상기 가스의 예는 CO₂이나, 메테인 및 에테인과 같은 탄화수소 가스를 포함하여 질소, 공기 또는 기타 일반 가스도 또한 사용할 수 있다.

[0073] 계면활성제는 전술한 유형의 것이어야 하며, 전체 반응 혼합물의 약 0.05 내지 약 5.0 중량%, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 2.0 중량%로 존재해야 한다. 상기 중량%는 블록 공중합체 종만을 포함하는 것이며, 계면활성제의 과량의 폴리에테르 및/또는 희석제 또는 담체는 포함하지 않은 것이다. 희석제 또는 담체는 정확한 계량 목적 및/또는 계면활성제 점도 감소를 위해 사용할 수 있다.

[0074] 발포체는 성분들을 함께 혼합하고, 불활성 가스가 발포 혼합물에 용해되도록 혼합물을 고압, 즉, 적어도 대기압보다 높은 압력하에 적용함으로써 제조한다. 이어서, 혼합물을 제어하여 압력을 감소시켜 발포 시스템의 핵형성 부위에서 가스가 기포를 형성하여 발포체로 작용하게 한다. 상기 공정에 의해 감소된 밀도의 발포체가 제공된다. 상기에 필요한 공정 및 장치의 보다 완전한 설명에 대해서는, 모두 본원에 참고로 인용된 유럽 특허 공개공보 제 0 645 226 A2 호 또는 그의 대응특허, 예를 들면, 미국 특허 제 5,665,287 호; 및, 미국 특허 제 6,005,014 호; 미국 특허 제 6,147,133 호; 및 미국 특허 제 6,326,413 호를 참조할 수 있다.

[0075] 언급한 계면활성제 조성물을 사용하여 용존 가스 기술의 발포체를 제조한 경우 발포체 셀 구조는 전형적으로 균일하고 미세하며, 벌크 발포체 안정성은 우수함 내지 탁월함인 반면, 비교적 높은 평균 표적 MW의 계면활성제 조성물 및/또는 E0 고함량 분지를 갖는 계면활성제 조성물은 보다 거친 셀 구조 및/또는 감소된 벌크 발포체 안정성을 갖는 발포체를 생성한다. 미세 셀 구조는 매우 바람직하며, 상기 발포체에서 보다 작은 셀, 즉, cm당 보다 많은 셀이 가장 바람직하다. 구체적으로, cm 당 7 보다 많은 셀이 통상적으로 요구되며, cm 당 14 내지 16개보다 많은 셀이 바람직하다.

[0076] 본 발명에 따라 생성된 폴리우레탄 발포체는 그 분야에서 통상적인 폴리에테르 폴리우레탄 발포체로 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 발포체는 섬유 인터라이너, 쿠션, 매트리스, 패딩, 카펫 깔개, 포장재, 개스킷, 밀봉재, 단열재 등의 제조에 유리하게 사용될 수 있다.

[0077] 본 발명의 이점 및 중요한 특징들은 하기 실시예로부터 보다 명백해질 것이다.

실시예

실시예 1 내지 6

모든 CO₂ 발포 폴리우레탄 발포체에 허용되는 지를 결정하기 위해 여러 계면활성제 조성물을 시험하였다. 이들 실험은 보조 발포제로 CO₂를 사용할 수 있는 시스템이 설치된 실험실 발포 라인(비메치 파일럿 스케일 연속 CO₂ 장치(Beamech Pilot Scale Continuous CO₂ Equipment)) 상에서 실행하였다. 사용된 시스템은 미국 특허 제 6,005,014 호 및 미국 특허 제 6,326,413 호에 기술된 것과 유사하였다. 연구한 발포체는 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 통상적인 배합물을 사용하였다.

표 1

배합물	
성분	양(중량부)
폴리올 1	100
물	4.8
CO ₂	3.0
촉매 1	약 0.18
촉매 2	약 0.25
실리콘 계면활성제	변화됨
톨루엔 다이아이소사이아네이트	115 지수

상기 배합물에 이용된 화학물질은 다음과 같았다:

폴리올 1은 3000 달톤의 MW를 갖는, 공칭 삼작용성 슬랩스톡 폴리올로, 약 56의 OH가를 갖는다;

촉매 1은 옥토산 주석이다;

촉매 2는 오시 스페셜티즈에서 나이악스(NIAX) 촉매 A-133으로 시판되는 아민 촉매이다.

전형적인 기계 조건은 약 36 인치 폭, 약 15 피트 길이 및 약 25 인치 높이의 전형적인 번(bun)을 생성하기 위해 고압 혼합, 150 내지 250 psi의 혼합-헤드 압력, 및 100 내지 200 psi의 기포 레이다운(lay-down) 압력을 포함하였다.

상기 실험에 사용된 계면활성제는 하기 화학식 3으로 표시된다:

화학식 3

$MD_xD''_yM$

상기 식에서,

M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}-$ 이고,

D는 $-O_{1/2}Si(CH_3)_2O_{1/2}-$ 이고,

D''는 $-O_{1/2}Si(CH_3)R'O_{1/2}-$ 이며,

R'는 R¹, R² 또는 R³이다.

계면활성제 1 = $MD_xD''_yM$

상기에서, R'는 EO 함량이 75 중량% 이상인 분지를 0 몰% 가지며 평균 표적 MW가 약 17,500 달톤인 2개의 상이한 메틸 캡핑된 폴리에테르로 이루어진다. 계면활성제 1은 상기 정의에 따라 FR 계면활성제가 아니다.

계면활성제 2 = $MD_xD''_yM$

상기에서, R'는 EO 함량이 75 중량% 이상인 분지를 약 80 몰% 가지며 평균 표적 MW가 약 14,500 달톤인 2개의

상이한 아세톡시 캡핑된 폴리에테르로 이루어진다. 계면활성제 2는 상기 정의에 따라 FR 계면활성제이다.

[0097] 계면활성제 3 = $MD_xD''_yM$

[0098] 상기에서, R'는 EO 함량이 75 중량% 이상인 분지를 약 40 몰% 가지며 평균 표적 MW가 약 16,700 달톤인 3개의 상이한 아세톡시 캡핑된 폴리에테르로 이루어진다. 폴리에테르 a 및 폴리에테르 b를 함께 블렌딩한 다음, 1.6의 (폴리에테르 a + 폴리에테르 b)/폴리에테르 c의 비로 폴리에테르 c와 혼합한다. 계면활성제 3은 상기 정의에 따라 FR 계면활성제이다.

[0099] 계면활성제 4 = $MD_xD''_yM$

[0100] 상기에서, R'는 EO 함량이 75 중량% 이상인 분지를 약 60 몰% 가지며 평균 표적 MW가 약 14,600 달톤인 3개의 상이한 메틸 캡핑된 폴리에테르로 이루어진다. 폴리에테르 a 및 폴리에테르 b를 함께 블렌딩한 다음, 1.05의 (폴리에테르 a + 폴리에테르 b)/폴리에테르 c의 비로 폴리에테르 c와 혼합한다. 계면활성제 4는 상기 정의에 따라 FR 계면활성제이다.

[0101] 계면활성제 5 = $MD_xD''_yM$

[0102] 상기에서, R'는 EO 함량이 75 중량% 이상인 분지를 0 몰% 가지며 평균 표적 MW가 약 21,200 달톤인 2개의 상이한 아세톡시 캡핑된 폴리에테르로 이루어진다. 계면활성제 5는 상기 정의에 따라 FR 계면활성제이다.

[0103] 계면활성제 6 = $MD_xD''_yM$

[0104] 상기에서, R'는 EO 함량이 75 중량% 이상인 분지를 0 몰% 가지며 평균 표적 MW가 약 17,400 달톤인 2개의 상이한 아세톡시 캡핑된 폴리에테르로 이루어진다. 계면활성제 6은 상기 정의에 따라 FR 계면활성제이다.

[0105] 상기 실험들은 대략적으로 동등한 기류 성질을 갖는 발포체의 중요한 가공 특성들을 직접 비교하도록 계획되었다. 구체적으로, 발포체는 모두 NOPCO 투습성 장치(배압을 0.5 인치의 물로 조정하고 기류를 표준 $\text{ft}^3/\text{분}$ 으로 판독함)를 이용하여, 폴리우레탄 발포체 산업계에서의 표준 척도인 기류가 약 3 내지 5 NOPCO 단위이었다. 상기 발포체들은 실질적으로 동일한 화학적 배합물(표 1) 및 기계적 발포 조건을 이용하여 실험실 발포 라인을 통해 제조하였는데, 이때 실험들간의 주된 차이는 계면활성제 조성물을 다른 것으로 대체하는 것이다. 일부 계면활성제의 경우, 유효한 발포체 특성 비교를 위해 동등한 기류의 발포체를 제조하기 위해 상기 배합물에 약간의 촉매 조절(중량 기준으로 상대량의 변화)이 필요하였다. 수득된 발포체는 하기에 나타낸 정의에 따라 상대 벌크 발포체 안정성 및 상대 셀 구조 성질에 대해 평가하였다. 이들 결과는 표 2에 나타내었다. 상기 발포체들은 과량의 폴리에테르 또는 희석제는 포함하지 않고, 중간 수준(0.55 내지 0.80 pphp, 즉, 폴리올 100 중량부당 중량부)의 실리콘 계면활성제를 사용하여 제조하였다.

표 2

벌크 발포체 안정성 및 셀 구조 성질에 대한 계면활성제의 평균 표적 분자량 및 계면활성제중 에틸렌 옥사이드 고함량 분지의 영향							
실시예	계면활성제	평균 표적 MW 계산치	75% 이상 EO 분지의 대략적 몰%	벌크 발포체 안정성*	셀 구조 평가**	FR 계면활성제***	비고
1	1	17,500	0	우수	미세함	N	비-FR
2	2	14,500	80	탁월	매우 거침	Y	EO 고함량 분지, >37% EO
3	3	16,700	40	우수	거침	Y	EO 고함량 분지
4	4	14,600	60	불량	거침/중간	Y	EO 고함량 분지
5	5	21,200	0	우수	중간	Y	높은 MW
6	6	17,400	0	우수	미세/매우 미세	Y	가장 바람직함
*"탁월"의 상대 발포체 안정성 평가는 평균 약 5% 미만의 벌크 발포체 침강(발포체 주입 몇분후에 측정된 최종 번 높이까지 가공중 최대 번 높이로부터 손실된 높이%)과 동등한 반면, "불량"의 평가는 평균 약 15%보다 큰 침강과 같다. 다른 평가는 이 두 한계치 사이에 속한다. **상대 셀 구조 등급은 평균 약 7개 셀/cm 미만의 "매우 거침"으로부터 평균 약 16 내지 18개 셀/cm보다 큰 구조를 나타내는 "매우 미세"까지 이른다. 다른 평가는 이 두 한계치 사이에 속한다. ***FR 표시는 약 10 이하의 표적 조성물 x/y 비에 관한 것이다.							

[0106]

[0107]

표 2의 데이터에서 알 수 있듯이, 높은 중량%의 EO 분지를 갖지 않는 보다 낮은 표적 평균 분자량의 FR 계면활성제의 계면활성제 성능 대 높은 표적 평균 분자량을 가지고/가지거나 높은 중량%의 EO 분지를 포함하는 계면활성제 성능 사이에 현저한 대비가 있다. 실시예 6과 같이 바람직한 계면활성제 조성물은 우수한 벌크 발포체 안정성 및 미세 내지 매우 미세한 균일한 셀 구조를 둘 다 갖는 용존 가스 기술에 의한 발포체를 제공한다. 실시예 5와 같이 보다 높은 표적 평균 분자량의 계면활성제 조성물은 셀 구조의 미세함에 있어 측정가능한 정도의 감소를 나타낸다. 유사하게, 실시예 2, 3 및 4와 같이 보다 높은 중량%의 EO 분지-함유 계면활성제 조성물은 벌크 발포체 안정성 및/또는 셀 구조의 미세함 둘 다에서 훨씬 더 큰 상대적 감소를 나타낸다. 비교예인 실시예 1은 상기 중요한 두가지 가공 특성에 적합한 발포체 성능을 나타내지만, 상기 정의에 따라 비-FR 계면활성제 조성물이다.

[0108]

실시예 7 내지 15

[0109]

계면활성제 유형 및 함량 발포 결과

[0110]

하기 실시예들은 또한 용존 가스 기술에 의해 제조된 실험실 발포 라인 생성 발포체의 발포체 가공성에 초점을 맞추고 있다. 이들 실시예는 3가지의 상이한 계면활성제 함량을 갖는 3개의 별도의 계면활성제 조성물로부터 제조된 발포체들의 성질을 비교한다. 구체적으로, 상기 함량은 발포체 성능 차이를 강조하기 위해 중간 내지 낮은 사용량으로 선택하였다. 모든 발포체들은 동등한 기류 성질을 갖는 발포체를 확보하기 위해 경우에 따라 촉매 수준을 약간 변형시켜 표 1의 배합물을 사용하여 제조하였다. 이들 발포체 가공 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

최종 발포체 높이 및 셀 구조 성질에 대한 계면활성제 유형 및 함량의 영향			
계면활성제 5	실시에 7	실시에 8	실시에 9
사용량(pphp)	0.46	0.55	0.69
대략적 최종 발포체 높이(인치)	16.5	24.5	25.0
셀 구조 평가*	-	-	6.0
계면활성제 6	실시에 10	실시에 11	실시에 12
사용량(pphp)	0.43	0.55	0.69
대략적 최종 발포체 높이(인치)	25.0	28.5	30.0
셀 구조 평가*	3.5	3.5	5.0
계면활성제 1	실시에 13	실시에 14	실시에 15
사용량(pphp)	0.40	0.53	0.66
대략적 최종 발포체 높이(인치)	25.0	28.0	28.0
셀 구조 평가*	4.5	3.5	5.5
*상기 상대 셀 구조 등급은 평균 약 16 내지 18개 셀/cm보다 큰 구조를 나타내는 “3”으로부터 평균 약 10 내지 12개 셀/cm보다 큰 구조를 나타내는 “6”까지이다. 다른 평가는 이 두 한계치 사이에 속한다.			

[0111]

[0112]

표 3의 데이터는 계면활성제 5가, 특히 낮은 계면활성제 함량으로 배합되는 경우, 계면활성제 6보다 낮은 벌크 안정성, 예를 들면, 높은 최종 발포체 높이를 갖는 용존 가스 기술의 발포체 번을 제공함을 보여준다(실시에 7 내지 9 대 10 내지 12 참조). 상기 실험들에서 최종 발포체 높이에 있어, 상당한 벌크 발포체 침강으로부터 보다 낮은 최종 발포체 높이, 예를 들면, 약 25 인치 미만의 높이가 야기된다. 더 큰 수준의 벌크 침강이 있는 샘플은 셀 구조에 대해 시험하지 않았다.

[0113]

계면활성제 6 및 계면활성제 1 둘 다에 대한 발포체 가공 데이터는 비교적 낮은 계면활성제 하중에서도 유리한 수준의 벌크 발포체 안정성 및 셀 구조 미세함을 나타낸다(실시에 10 내지 12 및 실시에 13 내지 15 참조). 직접적인 비교시, 계면활성제 6으로부터 제조된 발포체의 수득된 성질들(벌크 발포체 안정성 및 셀 구조 미세함)의 조합은 계면활성제 1로부터 제조된 발포체의 성질들과 동등하거나 약간 더 바람직하였다. 계면활성제 1은 상기 정의에 따르면 비-FR인 반면, 계면활성제 6의 조성물은 FR이다.

[0114]

본 발명의 기초가 되는 원리로부터 벗어나지 않고 많은 변화 및 수정이 이루어질 수 있다는 견지에서, 본 발명에 제공될 보호 범위에 대한 이해를 위해 첨부된 청구의 범위를 참고해야 한다.