



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0117806  
(43) 공개일자 2013년10월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 9/08* (2006.01) *C08J 9/20* (2006.01)  
*C08K 5/01* (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7014335
- (22) 출원일자(국제) 2011년11월04일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년06월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/069382
- (87) 국제공개번호 WO 2012/059567  
국제공개일자 2012년05월10일
- (30) 우선권주장  
10 2010 060 386.4 2010년11월05일 독일(DE)
- (71) 출원인  
바이엘 인텔렉쳐 프로퍼티 게엠베하  
독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10
- (72) 발명자  
린드너, 스테판  
독일 50670 켈른 한자링 93  
프리데릭스, 블프강  
독일 50933 켈른 암 악케라인 16  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
위혜숙, 양영준, 양영환

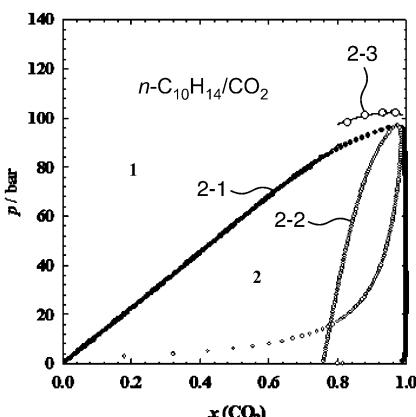
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **발포 물질의 제조 방법, 상기 방법에서 사용되는 유화액 형태의 조성물, 및 상기 방법에 의해 수득될 수 있는 발포 물질**

### (57) 요 약

본 발명은 매트릭스-형성 성분, 계면활성제 성분, 및 근임계 또는 초임계 발포제 성분을 갖는 유화액 형태의 조성물을 감압시키는, 발포 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱이, 발포제 성분은, 150 bar 이상의 압력에서 초임계 CO<sub>2</sub>에 가용성이고 40 bar 이하의 압력에서 아임계 CO<sub>2</sub>에 불용성이고 매트릭스-형성 성분에 불용성이고 더욱이 발포제 성분의 3 중량% 이상 내지 35 중량% 이하의 분율로 존재하는 소수성 공-성분을 포함한다. 본 발명은 또한 이러한 방법에서 사용되는 유화액 형태의 조성물 및 상기 방법에 따라 수득될 수 있는 발포 물질에 관한 것이다.

### 대 표 도 - 도2



(72) 발명자

스트레이, 라인하르트

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 9

카조파, 엘레나

독일 68169 만하임 빌트호프스트라쎄 8

조트만, 토마스

독일 50823 쾤른 구텐베르크스트라쎄 79

엥겔렌, 디아나

독일 51379 레베쿠젠 흄볼트스트라쎄 97

칼비, 아그네스, 도미니카

독일 50354 휘르트 벤델리누스스트라쎄 64

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- A) 실온에서 고체인 매트릭스를 형성하는, 매트릭스-형성 성분,
- B) 계면활성제 성분, 및
- C) 성분 A) 내에 유화된, 초임계 또는 근임계  $\text{CO}_2$ 를 포함하는 발포제 성분

을 포함하는 유화액 형태의 조성물을 제공하는 단계; 및

- 압력을 감소시킴으로써, 발포제 성분 C)의  $\text{CO}_2$ 를 아임계 상태로 만드는 단계

를 포함하며,

상기 발포제 성분 C)는, 150 bar 이상의 압력에서 초임계  $\text{CO}_2$ 에 가용성이고 40 bar 이하의 압력에서 아임계  $\text{CO}_2$ 에 불용성이고 성분 A)에 불용성인 소수성 공-성분 D)를 추가로 포함하고, 공-성분 D)는 발포제 성분의 3 중량% 이상 내지 35 중량% 이하의 비율로 존재하는 것을 특징으로 하는,

발포 물질의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 성분 A)가 폴리이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물 및 폴리이소시아네이트를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물이 폴리올이고, 폴리올은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르에스테르 폴리올 및/또는 폴리아크릴레이트 폴리올을 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 폴리올의 OH가는 100 mg KOH/g 이상 내지 800 mg KOH/g 이하이고, 폴리올의 평균 OH-관능가는 2 이상인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 성분 A)가 아크릴아미드, 에폭시드 및/또는 폐놀, 멜라민 및/또는 우레아-포름알데히드를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 성분 A)가 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 및/또는 스티렌, 부타디엔, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트의 공중합체 및/또는 이러한 중합체들의 블렌드를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 계면활성제 성분 B)가 알콕실화 알칸을, 알콕실화 알킬 폐놀, 알콕실화 지방산, 지방산 에스테르, 폴리알킬렌아민, 알킬 술페이트, 알킬 폴리에테르, 알킬 폴리글루코시드, 포스파티딜 이노시톨, 플루오린화 계면활성제, 폴리실록산 기를 포함하는 계면활성제 및/또는 비스(2-에틸-1-헥실)술포숙시네이트를 포함하는 군으로부터 선택된 것인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 공-성분 D)가 7개 이상 내지 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알칸, 알켄, 방향족, 에스테르, 에테르, 캐톤, 및/또는 3개 이상 내지 20개 이하의 Si 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 폴리실록산을 포함하는 군으로부터 선택된 것인 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 유화액 형태의 조성물을 50 bar 이상 내지 200 bar 이하의 압력 및 20°C 이상 내지 80°C 이하의 온도에서 제조하는 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 발포제 성분 C)의 CO<sub>2</sub>를 아임계 상태로 만드는 단계를 폐쇄된 주형에서 수행하고, 여기서 폐쇄된 주형은 혼합 장치의 혼합 헤드의 일부가 아니며 이는 혼합물의 도입 후 그의 내부 부피 및/또는 그 내부의 우세 압력이 외부 작용에 의해 변경될 수 있도록 배열된 것인 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 유화액 형태의 조성물에서, 성분들이

- A) 250 mg KOH/g 이상의 평균 히드록실기를 갖는 폴리올과 MDI 및/또는 pMDI의 반응성 수지 혼합물 60 중량% 이상 내지 95 중량% 이하,
- B) 폴리실록산 기를 포함하는 계면활성제 4 중량% 이상 내지 30 중량% 이하,
- C) CO<sub>2</sub> 5 중량% 이상 내지 30 중량% 이하, 및
- D) 도데칸 0.3 중량% 이상 내지 10 중량% 이하

의 비율을 가지며, 여기서 중량 비율들의 총합은 100 중량% 이하인 방법.

**청구항 11**

- A) 실온에서 고체인 매트릭스를 형성하는, 매트릭스-형성 성분,
- B) 계면활성제 성분, 및
- C) 성분 A) 내에 유화된, 초임계 또는 근임계 CO<sub>2</sub>를 포함하는 발포제 성분

을 포함하며,

상기 발포제 성분 C)는, 150 bar 이상의 압력에서 초임계 CO<sub>2</sub>에 가용성이고 40 bar 이하의 압력에서 아임계 CO<sub>2</sub>에 불용성이고 성분 A)에 불용성인 소수성 공-성분 D)를 추가로 포함하고, 공-성분 D)는 발포제 성분의 3 중량% 이상 내지 35 중량% 이하의 비율로 존재하는 것을 특징으로 하는,

발포 물질의 제조에 적합한, 유화액 형태의 조성물.

**청구항 12**

고체 매트릭스 및 매트릭스 내에 분포된 기체 버블을 포함하고, 매트릭스와 기체 버블 사이의 계면에서 기체 버블의 내부를 향하는 쪽에, 150 bar 이상의 압력에서 초임계 CO<sub>2</sub>에 가용성이고 40 bar 이하의 압력에서 아임계 CO<sub>2</sub>에 불용성이고 성분 A)에 불용성인 소수성 공-성분 D)가 배열된 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 발포 물질.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 10<sup>7</sup> 개 기공/cm<sup>3</sup> 이상 내지 10<sup>18</sup> 개 기공/cm<sup>3</sup> 이하의 기공 밀도를 갖는 발포 물질.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 고체 매트릭스가 폴리우레탄 중합체를 포함하는 것인 발포 물질.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

- A) 250 mg KOH/g 이상의 평균 히드록실기를 갖는 폴리올과 MDI 및/또는 pMDI의 반응성 수지 혼합물 60 중량% 이상 내지 95 중량% 이하,
- B) 폴리실록산 기를 포함하는 계면활성제 4 중량% 이상 내지 30 중량% 이하,
- C) CO<sub>2</sub> 5 중량% 이상 내지 30 중량% 이하, 및
- D) 도데칸 0.3 중량% 이상 내지 10 중량% 이하

의 비율로 성분들을 갖는 유화액 형태의 조성물로부터 수득가능하며, 여기서 중량 비율들의 총합은 100 중량% 이하인 발포 물질.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 매트릭스-형성 성분, 계면활성제 성분 및 근임계 또는 초임계 발포제 성분을 갖는 유화액 형태의 조성물을 감압시키는, 발포 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 방법에서 사용되는 유화액 형태의 조성물 및 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 발포 물질에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 산업적 연구 개발의 목표 중 하나가 나노셀(nano cellular) 발포체를 제조하는 것이다. 나노셀 발포체의 응용분야 중 하나는 예를 들어 건물, 파이프 및 냉장고의 단열이다. 이를 위해서 크누드센(Knudsen) 효과의 이점을 취할 수 있다. 발포체의 기공 크기가 기체 분자의 평균 자유 경로의 범위 내에 있으면, 열전도도는 현저하게 감소한다. 단열을 위해서는, 바람직하게는 큰 블록의 발포체를 제조할 수 있어야 한다. 통상적인 플라스틱 발포체는 전형적으로 cm<sup>3</sup> 당 10<sup>3</sup> 내지 10<sup>6</sup> 개의 버블을 함유한다. 버블 밀도를 10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup> 초과로 증가시키는 것이 바람직하다.

[0003] 다양한 발포제를 사용하여 중합체 발포체를 제조한다. 발포될 중합체, 중합체 유체 또는 중합성 혼합물을 발포시키는데에 발포제를 사용한다. 발포제는 기체상일 수 있거나 중합 반응열 또는 가열에 의해 증발되는 고휘발성 성분일 수 있다.

[0004] 이어서 시스템은 과포화되고 기체 버블이 형성되는 경향이 있다. 이러한 상태에서, 시스템은, 기체 버블의 핵 생성 단계가 있어야 달성되는 열역학적 평형과는 멀어진다. 균질 핵생성과 불균질 핵생성 둘 다의 경우, 이러한 공정은 각각의 개별적인 버블의 형성을 위해 극복되어야 하는 에너지 장벽과 연관되어 있다. 그 결과의 발포체는 마크로셀(macrocellular) 발포체이다.

[0005] 마이크로유화액(microemulsion)의 제조 방법은 공지되어 있다. 이를 위해서는, 계면활성제를 사용하여, 물 및 오일을 거시적으로 균질하고 열역학적으로 안정한 나노구조화 혼합물로 전환시킨다. 조성, 압력 및 온도를 적절하게 선택함으로써, 가장 다양한 구조를 제조할 수 있다. 따라서, 수중유(O/W) 마이크로유화액에서는, 오일은 계면활성제의 막으로 덮인 작은 오일 액적의 형태이다. 그러나 대체로 축합된 장쇄 탄화수소인 오일은 프로판과 같은 단쇄 탄화수소 또는 CO<sub>2</sub>로써 대체될 수도 있다.

[0006] 나노발포체의 제조에 대한 가능한 접근법 중 하나는 포스메(POSME) 공정이다. 포스메는 "초임계 마이크로유화액 팽창 원리(Principle of Supercritical Microemulsion Expansion)"를 나타낸다. 이러한 공정의 출발점은 정상압에서의 물과 계면활성제의 혼합물, 및 그 위의 발포 기체이다. 친수성 상 내의 계면활성제의 농도는, 마이크로유화액 액적이 형성되게 하는 것으로 선택된다. 압력 및 온도를 기체의 임계점보다 높게 상승시킴으로써 (p > p<sub>c</sub>; T > T<sub>c</sub>), 기체를 초임계 상태로 전환시킨다. 그 동안에 기체가 오일-유사 밀도에 도달하면, 기체는 계면활성제 분자와의 상호작용을 통해, 기체는 수성상의 마이크로유화액 액적 내로 혼입될 수 있다. 이로써 세제곱센티미터 당 10<sup>16</sup> 내지 10<sup>19</sup> 개 액적의 액적 밀도 및 약 5 내지 50 nm의 액적 반경을 갖는 적합한 구조를 갖는, 오일 성분으로서 초임계 유체를 갖는 마이크로유화액이 형성된다. 이어서 이것을 일정 온도에서 정상압으로 팽창시키면, 마이크로유화액 액적은 팽창하여 나노발포체를 형성한다. 이것을, 친수성 상 내에 존재하는 단량체를 동시에 또는 미리 중합시킴으로써, 고정시킬 수 있다.

[0007] 초임계 상태의 기체를 사용함으로써, 등온 팽창은 2-상 영역을 관통함과 연관되지 않는다. 임계점 위에서는,

등온 팽창에서, 상 전이가 일어나지 않고서, 밀도는 감소한다. 액체-유사 밀도로부터 기체-유사 밀도로의 전이는 연속 등온선을 따라 연속적으로 일어나기 때문에, 이러한 과정은 포스메 공정에서 특히 중요하다. 이로써 마이크로유화액 액적의 균일한 팽창이 초래되어, 마이크로유화액의 미세구조의 보존을 높은 수준으로 보장한다. 임계 온도 아래에서는, 등온 팽창에서, 반드시 기체의 핵생성이 있을 것이다. 이러한 경우에, 기체와 액체가 공존하는 2-상 영역이 관통된다. 따라서 임계 온도 아래에서의 팽창에서는, 밀도의 급격한 증가가 있을 것이며, 이로써 발포체 구조가 파괴될 수 있다.

[0008] 포스메 공정은 DE 102 60 815 A1에 기술되어 있다. 이러한 특허출원에는 발포 물질 및 발포 물질의 제조 방법이 개시되어 있다. 나노크기의 발포체 버블을 갖는 발포 물질을, 상변환 및 핵생성 공정에서 통상적으로 일어나는 에너지 장벽을 극복할 필요 없이 제조했다고 기술되어 있다. 이와 관련된 목표는  $\text{cm}^3$  당  $10^{12}$  내지  $10^{18}$ 의 발포체 버블 수 밀도(number density) 및  $10 \text{ nm}$  내지  $10 \mu\text{m}$ 의 발포체 버블 평균 직경을 갖는 발포 물질을 제어 가능하게 제조하는 것이다. 이를 위한 기본은 제1 유체의 매트릭스에 제2 유체를 풀(pool) 형태로 분산시키는 것이다. 반응 공간에서, 제1 유체는 매트릭스로서 존재하고 제2 유체는 풀의 형태로 존재한다. 압력 및/또는 온도를 변경시킴으로써, 제2 유체를 액체의 밀도와 유사한 밀도를 갖는 근임계 또는 초임계 상태로 만든다. 따라서 제2 유체는 완전히 또는 거의 완전히, 제1 유체 전체에 걸쳐 균일하게 분포된 풀의 형태로 존재한다. 압력이 제거되면, 제2 유체는 기체-유사 밀도 상태로 되돌아가고, 풀은 팽창하여 나노미터 크기의 발포체 버블을 형성한다. 에너지 장벽을 극복할 필요가 없고, 발포체의 분자는 성장하는 버블로 확산될 필요가 없다.

[0009] 이러한 경우에 중합성 물질이 일반적으로 제1 유체로서 제안된다. 그러나, 중합되어 폴리아크릴아미드를 형성하는 아크릴아미드, 및 중합되어 멜라민 수지를 형성하는 멜라민만이 명백히 언급된다. 제2 유체는 탄화수소 물질, 예컨대 메탄 또는 에탄, 및 더욱이 알кан을, 플루오로클로로탄화수소 또는  $\text{CO}_2$ 의 군으로부터 선택되어야 한다. 더욱이, 제1 유체의 경향을 갖는 하나 이상의 블록 및 제2 유체의 경향을 갖는 하나 이상의 블록을 가져야 하는 양친매성 물질이 사용된다.

[0010] 대체로 기술적 응용분야에서의 핵생성 공정에 대한 상세한 사항은 거의 공지되어 있지 않아서 이를 제어하는 것은 어렵다. 변화를 주면, 발포체의 균질성 및 성질과 관련해서 생성물이 상당히 변할 수 있다. 핵생성을 개시하려는 시도로서 입자를 침가하거나 공기 버블을 혼입시키지만, 이렇게 해서는 매우 높은 버블 수 밀도를 달성할 수 없다. 또한, 불균질 입자가 최종 생성물 내에 잔류한다.

[0011] 기체상 또는 초임계성 발포체를 사용하면, 버블의 급격한 성장이 있을 수 있고, 이로써 큰 기공 직경 및 공극이 초래될 수 있다. 발포체 생성 동안에 노화( ageing ) 과정이 일어날 수 있고, 이로써 발포체 구조의 합체가 초래될 수 있다. 등온 팽창을 통해, 초임계 유체와 함께 팽창된 유화액 액적이 팽창하고, 따라서 유화액 액적의 부피와 표면적 둘 다가 증가한다. 그러나, 마이크로유화액 액적을 습윤시키는 계면활성제 막의 면적은 일정하기 때문에, 팽창 동안에 계면활성제 막은 찢어지고, 초기의 초임계 유체, 그러나 나중에 점점 기체상이 되는 발포체와 물 사이의 에너지적으로 유리하지 않은 접촉이 있는 영역이 형성된다. 이는 계면 장력의 극적인 증가를 초래한다.

[0012] 계면 장력은 서로 접촉하는 두 상들 사이에서 작용하는 힘을 기술한다. 이것은 계면 A를 특정한 양 만큼 변경시키는데 쓰여야 하는 일에 상응한다. 일정한 부피 및 일정한 온도에서, 추가의 계면의 형성을 위해 쓰여야 하는 일은 시스템의 자유에너지 F의 변화와 같도록 설정될 수 있다:  $dF = \sigma dA$ .

[0013] 계면 장력은 항상 양의 값이고, 계면이 감소될 때( $dA < 0$ ) 자유에너지  $dF$ 가 감소하기 때문에( $dF < 0$ ), 이것은 자연적으로 감소하는 경향이 있다. 오일과 물 사이의 계면 장력은  $\sigma = 50 \text{ mN}^{-1}$ 의 범위 내에 있지만, 계면활성제 분자가 계면에 흡착됨으로써, 계면 장력은  $\sigma = 10^{-4} \text{ mN}^{-1}$ 로 감소될 수 있다. 계면활성제 막이 찢어짐으로 인해 계면 장력은 그의 원래의 보다 높은 값으로 되돌아간다. 노화 과정을 통해, 이제 시스템은 그의 계면, 및 따라서 그의 에너지를 최소화시키려고 한다.

[0014] 노화 가능성 중 하나는 응집 및 후속되는 합체이다. 응집 과정은 개별적인 분산된 발포체 버블들이 뭉쳐지는 반면에 이러한 버블들 각각은 그의 일체성을 유지함을 포함한다. 따라서 응집은 추가의 노화 과정을 초래하는 개시 단계이다. 두 개의 발포체 버블들이 이렇게 함께 뭉칠 때, 합체(두 개의 작은 버블들이 한 개의 큰 발포체 버블로 합쳐지는 것)가 일어난다. 발포체 버블의 응집 및 합체의 경우에, 이는 그의 계면 및 따라서 그의 에너지를 최소화시키면서 부피를 일정하게 유지할 수 있다.

[0015] 노화의 또 다른 가능성은, 합체 외에도, 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)이다. 여기서는, 기체 분자는 하나

의 발포체 버블로부터 또 다른 발포체 버블로 확산된다. 이는, 두 버블들이 서로 분자들을 교환하는 동적 과정이다. 그러나, 상이한 반경  $R$ 을 갖는 발포체 버블들의 경우에, 작은 발포체 버블로부터 큰 발포체 버블로의 분자 확산은, 버블 내에서의 보다 높은 라플라스(Laplace) 압력  $\Delta p = |p_{\text{내부}} - p_{\text{외부}}| = 2 \sigma / R$ 로 인해 에너지적으로 유리하다. 따라서 분자 확산을 통해, 보다 작은 발포체 버블의 희생에 의해 보다 큰 발포체 버블의 연속적인 성장이 있게 된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0016] 따라서 본 발명에 의해 해결되어야 할 문제는, 전술된 노화 과정의 문제가 일어나지 않거나 더 이상 유의한 정도로 일어나지 않는, 나노셀 발포체를 제조할 수 있는 기술적으로 실행가능한 방법을 제공하는 것이었다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명에 따르면,

[0018] - A) 실온에서 고체인 매트릭스를 형성하는, 매트릭스-형성 성분,

[0019] B) 계면활성제 성분 및

[0020] C) 성분 A) 내에 유화된, 초임계 또는 근임계  $\text{CO}_2$ 를 포함하는 발포체 성분

[0021] 을 포함하는 유화액 형태의 조성물을 제공하는 단계; 및

[0022] - 압력을 감소시킴으로써, 발포체 성분 C)의  $\text{CO}_2$ 를 아임계 상태로 만드는 단계

[0023] 를 포함하고,

[0024] 발포체 성분 C)는, 150 bar 이상의 압력에서 초임계  $\text{CO}_2$ 에 가용성이고 40 bar 이하의 압력에서 아임계  $\text{CO}_2$ 에 불용성이고 성분 A)에 불용성인 소수성 공-성분 D)를 추가로 포함하고, 공-성분 D)는 발포체 성분의 3 중량% 이상 내지 35 중량% 이하의 비율로 존재하는 것을 특징으로 하는,

[0025] 발포 물질의 제조 방법에 의해 상기 문제가 해결된다.

[0026] 이론에 의해 얹매이려는 것은 아니지만, 유화액 형태의 조성물은 마이크로유화액의 형태일 수 있다고 가정된다. 이러한 마이크로유화액은 소위 임계 조성에서 비극성 성분으로서 발포체와 공-성분("오일"이라고도 불리지만 이에 제한되지는 않음)의 시스템을 포함한다. 오일은 그의 소수성으로 인해 발포체 내에 축적되는 경향이 있다. 그러면 농도는, 이완 동안에 스피노달 분리(spinodal demixing)를 겪고 따라서 하부상(subphase) 내의 계면 장력을 감소시키는 임계 또는 근임계 조성이 상응한다.

[0027] 상기에서 기술된 기체 마이크로유화액에서, 오일은 팽창 동안에 발포체 형성에 있어서 안정화 기능을 수행하고, 따라서 "항노화제"(AAA)이다. 압력이 감소됨에 따라, 마이크로유화액의 마이크로유화액 액적은 팽창하고, 따라서 그의 표면적은 상당히 증가한다. 계면활성제 막은 더 이상 계면을 덮을 수 없고, 따라서 안정화되지 않은 마이크로유화액에서는, 기체와 액체 사이에 새로운 계면이 형성된다.

[0028] 더욱이, 감소되는 기체의 밀도 때문에, 기체와 계면활성제와의 상호작용은 점점 더 약해지고 그 결과 계면 장력은 증가한다. 증가하는 계면 장력으로 인한 자유에너지의 증가를 감소시키기 위해서, 전술된 노화 과정이 일어난다. 그러나, 본 발명에 따르면, 항노화제를 기체 하부상에 용해시키면, 이것은 팽창 동안에 마이크로유화액 액적의 내벽 상에 침전된다. 스피노달 분리에 의해 제어되고 에너지 장벽 없는, 마이크로유화액 액적 내의 발포체에 의한 상 분리가 일어난다.

[0029] 여기서 안정화 효과는 계면 장력의 감소로 이루어지는데, 왜냐하면 초임계 유체 또는 기체와 극성 상 사이의 직접 접촉이 방지되기 때문이다. 항노화제는 기체보다 더 높은 밀도를 갖고, 따라서 계면활성제의 소수성 기와 더 잘 상호작용할 수 있다.

[0030] 이와 관련해서 계면 장력은 마이크로유화액의 계면 장력과 매우 유사하다. 한편으로는, 기체와 항노화제 사이에서 계면이 형성된다. 그러나, 시스템은 근임계 상태이기 때문에, 여기서도 역시 계면 장력은 낮다.

[0031] 간단히 표현하자면, 본 발명은 친수성 매트릭스 내의 임계 조성을 갖는 초임계 유체와 소수성 첨가제의 혼합물

의 예비배합된 작은 액적의 팽창을 포함한다. 액적의 수 밀도는, 마이크로유화액의 충분히 공지된 조절가능한 파라미터에 의해 넓은 범위에 걸쳐 자유롭게 선택될 수 있다.

[0032] 임계 조성의 혼합물이 스피노달 분리를 겪기 때문에, 핵생성 단계는 일어나지 않고 마이크로유화액의 크기는 계속 증가한다. 공간적으로 즉각적으로 연장되는 파라미터인 압력과 마이크로유화액의 균일한 조성은, 조합되어, 베를의 공간적으로 균질한 분포를 갖는 벌크 물질을 생성할 수 있게 한다.

[0033] 낮은 압력 및 작은 압력차를 가할 수 있고 베를은 연속적인 제어가능한 팽창을 통해 발달한다. 특정 목적을 위해 압력을 감소시킬 수 있다. 파라미터인 온도는 넓은 범위에 걸쳐 자유롭게 선택될 수 있되, 단 그 값은 발포제의 임계 온도보다 높아야 한다. 계면활성제의 혼합물, 초임계 유체의 혼합물, 및 항노화제의 선택을 통해, 발포될 마이크로유화액의 배합은 상당한 융통성을 갖게 된다.

[0034] 방법의 첫 번째 단계에서는, 유화액 형태의 조성물을 제조한다. 고체 성분, 예를 들어 충전제의 존재도 배제되지 않는다. 발포제 성분 C)와 공-성분 D)를, 계면활성제 B)를 사용하여, 매트릭스 성분 A) 내에 유화시키는 것이 바람직하다. 예를 들어, 제조를 고압 혼합 장치의 혼합 헤드에서 수행할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 방법의 조건에서, 매트릭스-형성 성분 A)는, 발포제가 이러한 성분 내에 유화될 수 있도록, 초기에는 액체여야 한다. 반응 및/또는 냉각시킴으로써, 실온(20°C로서 정의됨)에서 고체이고 따라서 기술적 응용분야에서 사용될 수 있는 물질을 수득한다. 상기 성분 A)의 예는 용융된 열가소성 중합체 및 하나 이상의 단량체들의 반응 혼합물이고, 이것은 중합되어, 수득된 발포체를 고정시킨다. 이러한 성분 A)는 물론 추가의 보조제 및 첨가제를 함유할 수 있다.

[0036] 계면활성제 성분 B)는 단일 계면활성제 또는 상이한 계면활성제의 혼합물일 수 있다. 이것은 바람직하게는 해당 시스템에서의 마이크로유화액의 형성이 기대되도록 선택되어야 한다. 이것을 예비 시험에서 측정할 수 있다.

[0037] 유화액 형태의 조성물의 또 다른 성분은 발포제 성분 C)이다. 이것은 근임계 또는 초임계 이산화탄소를 포함한다. 바람직하게는 CO<sub>2</sub>는 유일한 발포제이다. CO<sub>2</sub>를 외부로부터 첨가할 수 있다. 그러나, 예를 들어, 이소시아네이트를 물 또는 산과 반응시킴으로써, 폴리우레탄 발포체로의 반응 동안에 이산화탄소를 형성할 수도 있다.

[0038] 본 발명의 문맥상, 근임계 조건은 하기 조건이 충족될 때 존재한다:  $(T_c - T)/T \leq 0.4$ (켈빈 온도) 및/또는  $(p_c - p)/p \leq 0.4$ . 여기서, T는 공정 내에서 우세한 온도이고, T<sub>c</sub>는 CO<sub>2</sub>의 임계 온도(31°C)이고, p는 공정 내에서의 우세 압력이고, p<sub>c</sub>는 CO<sub>2</sub>에 대한 임계 압력(73.7 bar)이다. 바람직하게는, 근임계 조건은  $(T_c - T)/T \leq 0.3$  및/또는  $(p_c - p)/p \leq 0.3$ 이고, 특히 바람직하게는  $(T_c - T)/T \leq 0.2$  및/또는  $(p_c - p)/p \leq 0.2$ 일 때 존재한다.

[0039] 발포제는 예를 들어 1 nm 이상 내지 100 nm 이하인 액적 크기를 가질 수 있다. 액적 크기는 3 nm 이상 내지 30 nm 이하일 수도 있다. 이것을 예를 들어 동적 광 산란 또는 소각 중성자 산란을 사용하여 측정할 수 있고, 이것은 액적 크기의 평균값인 것으로 이해하도록 한다. 이러한 액적 크기는 특히 본 발명에 따른 반응 혼합물이 마이크로유화액의 형태일 때 달성된다. 작은 액적 크기가 유리한데, 왜냐하면 조성물을 추가로 가공하여 중합체 발포체를 만들 때, 수득된 발포체 내에 작은 셀 크기가 형성되기 때문이다.

[0040] 본 발명에 따른 방법에서 또 다른 단계는 압력을 감소시킴으로써 발포제 성분 C)의 CO<sub>2</sub>를 아임계 상태로 만드는 것이다. 압력을 CO<sub>2</sub>의 임계 온도보다 높게 감소시킴으로써 이를 수행하는 것이 매우 바람직하다.

[0041] 본 발명에 따라 발포제 성분 C)가 소수성 공-성분 D)를 추가로 포함하는 것이 구상된다. 공-성분은 화합물 또는 상이한 화합물들의 혼합물일 수 있다. 예는 장쇄 알칸, 방향족, 폴리실록산("실리콘 오일") 및 장쇄 유기 에테르, 에스테르 및 케톤이다.

[0042] "소수성"은 표준 조건에서 n-옥탄올/물 시스템에서 공-성분 D)의 분배계수  $\log K_{OW}$ 가 2 이상, 바람직하게는 4 이상, 특히 바람직하게는 5 이상인 것으로 정의된다.

[0043] 공-성분은 계면활성제 성분과는 상이하다. 비록 소포제로서 가능한 작용도 본 발명에 따라 포함될 수는 있지만, 공-성분은 계면활성제로서 작용하지 않는다. 특히, 이러한 성질은 비-이온성 공-성분 D)의 경우 그의 HLB 값이 1 이하이고 바람직하게는 0인 것으로 정의될 수 있다. HLB 값(친수성-친유성 균형)은 주로 비-이온성 인 계면활성제의 친수성 및 친유성 분율을 기술한다. 비-이온성 계면활성제를 위한 HLB 값은 하기와 같이 계산

될 수 있다:  $HLB = 20 \cdot (1 - M_h/M)$ (여기서,  $M_h$ 는 분자의 소수성 모이어티의 문자량이고,  $M$ 은 전체 분자의 문자량임).

[0044] 공-성분 D)는 150 bar 이상의 압력에서 초임계  $\text{CO}_2$ 에 가용성이고 40 bar 이하의 압력에서 아임계  $\text{CO}_2$ 에 불용성인 것이 추가로 구상된다. 바람직하게는, 이것은 140 bar 이상의 압력에서 초임계  $\text{CO}_2$ 에 가용성이고 60 bar 이하의 압력에서 아임계  $\text{CO}_2$ 에 불용성이다. 특히 바람직하게는, 이것은 120 bar 이상의 압력에서 초임계  $\text{CO}_2$ 에 가용성이고 70 bar 이하의 압력에서 아임계  $\text{CO}_2$ 에 불용성이다. 이러한 경우에 "가용성" 및 "불용성"은, 본 발명에 따라 명시된 발포제 성분 C) 및 따라서 특히  $\text{CO}_2$  내의 공-성분 D)의 중량 비율에서, 단일 상 또는 2-상 시스템이 수득됨을 의미한다.

[0045] 더욱이, 바람직하게는, 공-성분 D)는 성분 A)에 완전히 가용성이거나 불용성이지는 않아서, 분리 후에 이것은 발포제 유화액의 액적의 내부 상에 쌓일 수 있다. 이러한 경우에 "가용성" 및 "불용성"은 본 발명에 따라 명시된 성분 A) 내의 공-성분 D)의 중량 비율에서, 단일 상 또는 2-상 시스템이 수득됨을 의미한다.

[0046] 반응 혼합물의 반응에 의해 매트릭스-형성 성분 A)가 수득되는 경우, 항노화제는 바람직하게는 반응 혼합물에 대한 임의의 반응성 기를 함유하지 않는데, 왜냐하면 이는 반응 혼합물 내에서의 개선된 가용성을 초래할 수 있기 때문이다.

[0047] 바람직하게는 공-성분 D)는 발포제 성분의 4 중량% 이상 내지 20 중량% 이하의 비율, 특히 바람직하게는 발포제 성분의 5 중량% 이상 내지 15 중량% 이하의 비율로 존재하므로, 발포제 성분은 4 중량% 이상 내지 20 중량% 이하의 D) 및 80 중량% 이상 내지 96 중량% 이하의  $\text{CO}_2$ , 특히 바람직하게는 85 중량% 이상 내지 95 중량% 이하의  $\text{CO}_2$ 를 갖고, 여기서 중량 비율들의 총합은 100 중량% 이하이다.

[0048] 예를 들어, 유화액 형태의 조성물에서, 성분 A), B), C) 및 D)는 하기 비율을 가질 수 있고, 여기서 숫자들은 항상 합해서 100 중량% 이하가 된다:

[0049] A) 60 중량% 이상 내지 95 중량% 이하, 바람직하게는 65 중량% 이상 내지 85 중량% 이하, 보다 바람직하게는 70 중량% 이상 내지 80 중량% 이하,

[0050] B) 4 중량% 이상 내지 30 중량% 이하, 바람직하게는 6 중량% 이상 내지 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 8 중량% 이상 내지 16 중량% 이하,

[0051] C) 5 중량% 이상 내지 30 중량% 이하, 바람직하게는 8 중량% 이상 내지 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이상 내지 15 중량% 이하, 및

[0052] D) 0.3 중량% 이상 내지 10 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이상 내지 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.8 중량% 이상 내지 3 중량% 이하.

[0053] 본 발명에 따른 방법의 실시양태들이 하기에 기술되어 있고, 여기서 실시양태들은, 문맥상 명확하게 제한되지 않는 한, 서로 자유롭게 조합될 수 있다.

[0054] 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서, 성분 A)는 폴리이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물 및 폴리이소시아네이트를 포함한다. 적합한, 폴리이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물을 특히 폴리올, 폴리아민, 폴리아미노 알콜, 및 폴리티올이다.

[0055] 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 이성질체의 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 1,3- 및 1,4-크실릴렌디아민, a, a, a', a'-테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실렌디아민 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. 폴리옥시알킬렌아민과 같은 중합체성 폴리아민도 적합하다.

[0056] 아미노 알콜의 예는 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민 및 디에탄올아민이다.

[0057] 폴리티올의 예는 디(2-메르캅토에틸)에테르, 펜타에리트리톨 테트라카스(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨 테

트라키스(3-메르캅토프로파이드) 및 1,2-비스((2-메르캅토에틸)티오)-3-메르캅토프로판이다.

- [0058] 폴리올은 바람직하게는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에테르에스테르 폴리올, 및/또는 폴리아크릴레이트 폴리올을 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 더욱이, 폴리올의 OH가는 100 mg KOH/g 이상 내지 800 mg KOH/g 이하, 특히 바람직하게는 350 mg KOH/g 이상 내지 650 mg KOH/g 이하이고, 폴리올의 평균 OH-관능가는 2 이상이다.
- [0059] 본 발명에 따라 사용가능한 폴리올은 예를 들어 60 g/mol 이상 내지 8000 g/mol 이하, 바람직하게는 90 g/mol 이상 내지 5000 g/mol 이하, 보다 바람직하게는 92 g/mol 이상 내지 1000 g/mol 이하의 수-평균 분자량  $M_n$ 을 가질 수 있다. 단일 폴리올이 첨가되는 경우에, OH가는 그의 OH가를 나타낸다. 혼합물의 경우에, 평균 OH가가 주어진다. 이러한 값은 DIN 53240에 따라 측정될 수 있다. 언급된 폴리올의 평균 OH-관능가는 2 이상, 예를 들어 2 이상 내지 6 이하의 범위, 바람직하게는 2.1 이상 내지 4 이하, 보다 바람직하게는 2.2 이상 내지 3 이하의 범위이다.
- [0060] 본 발명에 따라 사용가능한 폴리에테르 폴리올은 예를 들어, 양이온성 고리 열림에 의한 테트라히드로푸란의 중합에 의해 수득될 수 있는 것과 같은 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르이다.
- [0061] 기타 적합한 폴리에테르 폴리올은 이관능성 또는 다관능성 개시제 분자 상의 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및/또는 에피클로로피드린의 첨가 생성물이다.
- [0062] 적합한 개시제 분자는 예를 들어 물, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부틸 글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 프로필렌 글리콜, 웬타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 에틸렌디아민, 툴루엔디아민, 트리에탄올아민, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 상기 폴리올과 디카르복실산의 저분자량의 히드록실 기-합유에스테르이다.
- [0063] 본 발명에 따라 사용가능한 폴리에스테르 폴리올은 디- 및 더욱이 트리- 및 테트라올 및 디- 및 더욱이 트리- 및 테트라카르복실산 또는 히드록시카르복실산 또는 락톤으로부터의 중축합물을 포함한다. 자유 폴리카르복실산 대신에, 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 보다 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 에스테르도 폴리에스테르의 제조를 위해 사용될 수 있다.
- [0064] 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 더욱이 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 부탄디올(1,3), 부탄디올(1,4), 헥산디올(1,6) 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 또는 히드록시페발산 네오펜틸글리콜 에스테르이다. 또한, 폴리올, 예컨대 트리메틸올 프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 웬타에리트리톨, 트리메틸올 벤젠 또는 트리스히드록시에틸이소시아누레이트도 사용될 수 있다.
- [0065] 사용될 수 있는 폴리카르복실산은 예를 들어 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산 디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 숙신산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸글루타르산, 2,2-디메틸숙신산, 도데칸이산, 엔도메틸렌 테트라히드로프탈산, 이량체 지방산, 삼량체 지방산, 시트르산 또는 트리멜리트산이다. 상응하는 무수물도 산의 공급원으로서 사용될 수 있다.
- [0066] 에스테르화될 폴리올의 평균 관능자가 2 이상인 경우, 추가로 모노카르복실산, 예컨대 벤조산 및 헥산카르복실산도 사용될 수 있다.
- [0067] 말단 히드록실 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 부수적인 반응물로서 사용될 수 있는 히드록시카르복실산은 예를 들어 히드록시헥산산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등이다. 적합한 락تون은 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체를 포함한다.
- [0068] 본 발명에 따라 사용가능한 폴리카르보네이트 폴리올은 히드록실 기를 함유하는 폴리카르보네이트, 예를 들어 폴리카르보네이트 디올이다. 이것들은, 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐과, 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응에 의해 수득될 수 있다.
- [0069] 상기 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-트리메틸웬탄디올-1,3, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A 및 전술된 유형의 락톤-개질된 디올이다.

- [0070] 폴리에테르-폴리카르보네이트 디올도 순수 폴리카르보네이트 디올 대신에 또는 그 외에도 추가로 사용될 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따라 사용가능한 폴리에테르에스테르 폴리올은 에테르기, 에스테르기 및 OH 기를 함유하는 상기 화합물이다. 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 디카르복실산, 바람직하게는, 개별적으로 또는 혼합물로서 사용되는, 4개 이상 내지 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산이 폴리에테르에스테르 폴리올의 제조에 적합하다. 예로서 수베르산, 아젤라산, 테칸디카르복실산, 말레산, 말론산, 프탈산, 피멘산 및 세박산 및 특히 글루타르산, 푸마르산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 테레프탈산 및 이소테레프탈산이 언급될 수 있다. 사용될 수 있는 이러한 산의 유도체는 예를 들어 그의 무수물, 및 1개 이상 내지 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 저분자량의 일관능성 알콜과의 에스테르 및 세미-에스테르이다.
- [0072] 폴리에테르에스테르 폴리올의 제조를 위한 추가의 성분으로서, 다가 알콜과 같은 개시제 분자의 알콕시화에 의해 수득되는 폴리에테르 폴리올이 사용된다. 개시제 분자는 적어도 이관능성이지만, 임의로 특정 비율의 보다 고-관능성인, 특히 삼관능성인 개시제 분자도 함유할 수 있다. 폴리에테르에스테르 폴리올은, 폴리카르복실산 무수물과 디올의 반응, 및 후속적으로, 수득된 화합물의 알콕시화에 의해 수득될 수 있다.
- [0073] 개시제 분자는 예를 들어 1급 OH 기, 및 바람직하게는 18 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하 또는 62 g/mol 이상 내지 200 g/mol 이하의 수-평균 분자량  $M_n$ 을 갖는 디올, 예컨대 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜텐디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 옥탄디올-1,8, 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-부틴-1,4-디올, 에테르디올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜, 테트라부틸렌 글리콜, 디헥실렌 글리콜, 트리헥실렌 글리콜, 테트라헥실렌 글리콜, 및 디에틸렌 글리콜과 같은 알킬렌 글리콜의 올리고머성 혼합물이다.
- [0074] 디올 외에도, 2 초과 내지 8 이하, 또는 3 이상 내지 4 이하의 수-평균 관능가를 갖는 폴리올, 예를 들어 바람직하게는 18 g/mol 이상 내지 400 g/mol 이하 또는 62 g/mol 이상 내지 200 g/mol 이하의 평균분자량을 갖는 1,1,1-트리메틸올 프로판, 트리에탄올아민, 글리세롤, 소르비탄 및 웬타에리트리톨, 및 트리올 또는 테트라올에 의해 개시된 폴리에틸렌 옥시드 폴리올도 사용할 수 있다. 글리세롤이 바람직하다.
- [0075] 폴리아크릴레이트 폴리올은, 히드록실 기-함유 올레핀계 불포화 단량체의 라디칼 중합 또는 히드록실 기-함유 올레핀계 불포화 단량체와 임의로 기타 올레핀계 불포화 단량체의 라디칼 공중합에 의해 수득될 수 있다. 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. 적합한 히드록실 기-함유 올레핀계 불포화 단량체는 특히 2-히드록시에틸-아크릴레이트, 2-히드록시에틸-메타크릴레이트, 아크릴산 상에의 프로필렌 옥시드의 첨가에 의해 수득될 수 있는 히드록시프로필-아크릴레이트 이성질체들의 혼합물 및 메타크릴산 상에의 프로필렌 옥시드의 첨가에 의해 수득될 수 있는 히드록시프로필-메타크릴레이트 이성질체들의 혼합물이다. 말단 히드록실 기는 보호된 형태로 존재할 수도 있다. 적합한 라디칼 개시제는 아조 화합물의 군으로부터 선택된 것, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 또는 과산화물의 군으로부터 선택된 것, 예를 들어 디-tert.-부틸 퍼옥시드이다.
- [0076] 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜坦 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질 비스(4,4'-이소시아네이토시클로헥실)메탄 또는 임의의 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트(TDI), 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄이소시아네이트(MDI) 또는 보다 고급의 동족체(중합체성 MDI, pMDI), 1,3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이토-프로프-2-일)-벤젠(TMMDI), 1,3-비스(이소시아네이토메틸)벤젠(XDI), 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 기를 갖는 알킬-2,6-디이소시아네이토헥사노에이트(리신 디이소시아네이트)이다. MDI와 pMDI의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0077] 전술된 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라, 우레트디온, 이소시아누레이트, 우레тан, 카르보디이미드, 우레톤이민, 알로파네이트, 뷰렛, 아미드, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 개질된 디이소시아네이트, 및 분자당 2개 초과의 NCO 기를 갖는 개질되지 않은 폴리이소시아네이트, 예컨대, 예를 들어, 4-이소시아네이토메틸-1,8-옥탄디이소시아네이트(노난트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이

트도 적합한 비율로 사용될 수 있다.

- [0078] 반응 혼합물에서, 이소시아네이트 내의 NCO 기의 개수 및 이소시아네이트에 대해 반응성인 기의 개수는 서로  $\geq 70:100$  내지  $\leq 500:100$ 의 수치적 비일 수 있다. 이러한 특징적 비는  $\geq 180:100$  내지  $\leq 330:100$ 의 범위 또는  $\geq 90:100$  내지  $\leq 140:100$ 의 범위일 수도 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 성분 A)는 아크릴아미드, 에폭시드 및/또는 폐놀, 멜라민 및/또는 우레아-포름알데히드를 포함한다. 이러한 경우, 폴리아크릴아미드, 에폭시 발포체, 폐놀 수지 발포체, 멜라민 수지 발포체 또는 우레아 발포체가 수득된다.
- [0080] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 성분 A)는 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄(TPU), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 및/또는 스티렌, 부타디엔, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및/또는 비닐 아세테이트의 공중합체, 예컨대, 예를 들어, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 스티렌-아크릴로니트릴(SAN), 스티렌-부타디엔-메타크릴레이트(SBM), 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 및/또는 이러한 중합체들의 블렌드를 포함한다.
- [0081] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 계면활성제 성분 B)는 알콕실화 알칸올, 알콕실화 알킬페놀, 알콕실화 지방산, 지방산 에스테르, 폴리알킬렌 아민, 알킬 술페이트, 알킬 폴리에테르, 알킬 폴리글루코시드, 포스파티딜 이노시톨, 플루오린화 계면활성제, 폴리실록산 기를 포함하는 계면활성제 및/또는 비스(2-에틸-1-헥실)술포숙시네이트를 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0082] 본 발명에 따라 계면활성제 성분으로서 사용가능한 알콕실화 알칸올은 예를 들어 10개 이상 내지 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알칸올과 2개 이상 내지 100개 이하의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 폴리알킬렌 글리콜의 에테르이다. 예를 들어, 이것은 15개 이상 내지 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 알칸올과 5개 이상 내지 30개 이하의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 폴리알킬렌 글리콜의 에테르일 수 있다.
- [0083] 플루오린화 계면활성제는 파플루오린화 또는 부분 폴리오르화된 것일 수 있다. 예는 부분 플루오린화 에톡실화 알칸올 또는 카르복실산, 예컨대 퍼플루오로-옥탄산이다.
- [0084] 폴리실록산 기를 포함하는 계면활성제는 예를 들어 실록산-종결된 폴리알킬렌 옥시드-폴리에테르일 수 있다. 이러한 계면활성제는 선형 또는 분지형 구조를 가질 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 이러한 계면활성제는 예를 들어 Si-H 기를 갖는 폴리실록산에 의한 불포화 화합물의 히드로실릴화에 의해 수득될 수 있다. 불포화 화합물은, 특히, 알릴 알콜과 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 반응 생성물일 수 있다.
- [0085] 예를 들어, 계면활성제는, 폴리에테르 알콜과, Si-C1 기를 갖는 폴리실록산의 반응에 의해 수득될 수도 있다. 폴리에테르에서, 모든 말단 기는 실록산-종결될 수 있다. 혼합된 말단 기가 존재할 수도 있고, 따라서 실록산 말단 기 및 OH 말단 기 또는 반응-관능화된 OH 말단 기, 예컨대 메톡시 기가 존재할 수도 있다. 실록산 말단은 모노실록산 기  $R_3Si-O-$  또는 올리고- 또는 폴리실록산 기  $R_3Si-O-[R_2Si-O]_n-[AO]$  (예를 들어, n은 1 이상 내지 100 이하임)일 수 있다. 분지형 계면활성제의 경우, 실록산 말단은  $R_3Si-O-RSi[AO]-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$  (예를 들어, m은 0 이상 내지 10 이하임) 또는 빗형 중합체로서  $R_3Si-O-[RSi[AO]]_n-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$  (여기서, m+n은 0 이상 내지 250 이하임)에 따라 구성될 수도 있다. 이러한 경우, 잔기 R은 바람직하게는 알킬 기, 특히 메틸 기이다. 기 [AO]는 폴리알킬렌 옥시드 잔기, 바람직하게는 폴리에틸렌 옥시드 및/또는 폴리프로필렌 옥시드를 나타낸다. 기 [AO]는 연결 기, 예를 들어  $C_3H_6$ 을 통해 실록산에 결합될 수도 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 공-성분 D)는 7개 이상 내지 20개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 이상 내지 18개 이하의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 10개 이상 내지 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 알칸, 알켄, 방향족, 에스테르, 에테르, 캐톤, 및/또는 3개 이상 내지 20개 이하의 Si 원자, 바람직하게는 4개 이상 내지 12개 이하의 Si 원자, 특히 바람직하게는 5개 이상 내지 8개 이하의 Si 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 폴리실록산을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0087] 에스테르의 예는 모노-, 디-, 트리- 및 테트라카르복실산과 모노올, 디올 및 트리올의 축합 생성물이다. 모노올 및 모노카르복실산이 바람직하다. 모노올은 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올 또는 옥타데칸올일 수 있다.
- [0088] 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네

오펜틸 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸펜탄디올-1,3, 디프로필렌 글리콜일 수 있다.

- [0089] 모노카르복실산의 예는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 테칸산, 운데칸산, 도데칸산, 트리데칸산, 테트라데칸산, 펜타데칸산, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산일 수 있다.
- [0090] 사용되는 폴리카르복실산은 예를 들어 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산 디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 숙신산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸글루타르산, 2,2-디메틸숙신산일 수 있다. 지방산이 바람직하다.
- [0091] 적합한 방향족의 예는 알킬화 벤젠 유도체이다.
- [0092] 적합한 알켄의 예는 일반 구조식  $[R-CH=CH-R']$ (여기서 R 및 R'은 유기 잔기, 바람직하게는 알킬 또는 페닐 기임)을 갖는 것이다.
- [0093] 적합한 에테르의 예는 일반 구조식  $[R-O-R']$ (여기서 R 및 R'은 유기 잔기, 바람직하게는 알킬 또는 페닐 기임)을 갖는 것이다. 에테르는 디올, 트리올 또는 테트라올과 모노올의 반응 생성물일 수도 있다.
- [0094] 적합한 케톤의 예는 일반 구조식  $[R-(C=O)-R']$ (여기서 R 및 R'은 유기 잔기, 바람직하게는 알킬 또는 페닐 기임)을 갖는 것이다.
- [0095] 적합한 폴리실록산의 예는 일반 구조식  $[RR'Si-O]_n$ (여기서 R 및 R'은 유기 잔기, 바람직하게는 알킬 또는 페닐 기임)을 갖는 것이다.
- [0096] 바람직한 것은 n-데칸, n-도데칸, n-테트라데칸, n-헥사데칸, 지방산의 메틸 에스테르, 예컨대 메틸데카노에이트, 메틸도데카노에이트, 메틸테트라데카노에이트, 메틸헥사데카노에이트 및 고리형 실록산, 예컨대 헥사메틸시클로트리실록산("D3"), 옥타메틸시클로테트라실록산("D4"), 데카메틸시클로펜타실록산("D5") 및 도데카메틸시클로헥사실록산("D6"), 또는 선형 실록산, 예컨대 옥타메틸트리실록산("MDM"), 데카메틸테트라실록산("MD2M"), 도데카메틸펜타실록산("MD3M"), 테트라데카메틸헥사실록산("MD4M") 및 헥사데카메틸헵타실록산("MD5M") 및 분지형 실록산, 예컨대 페닐-트리스(트리메틸실록시)실란이다.
- [0097] 바람직하게는 이러한 공-성분 D)는 이소시아네이트에 대해 반응성인 임의의 기를 함유하지 않는다.
- [0098] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 유화액 형태의 조성물을 50 bar 이상 내지 200 bar 이하, 바람직하게는 70 bar 이상 내지 120 bar 이하, 특히 바람직하게는 80 bar 이상 내지 100 bar 이하의 압력, 및 20°C 이상 내지 80°C 이하, 바람직하게는 30°C 이상 내지 70°C 이하의 온도에서 제조한다.
- [0099] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 발포제 성분 C)의  $CO_2$ 를 아임계 상태로 만드는 작업을 폐쇄된 주형에서 수행하고, 여기서 폐쇄된 주형은 혼합 장치의 혼합 헤드의 일부가 아니며 이는 혼합물의 도입 후 그의 내부 부피 및/또는 그 내부의 우세 압력이 외부 작용에 의해 변경될 수 있도록 배열된다.
- [0100] 폐쇄된 주형이 혼합 장치의 혼합 헤드가 아니라는 것은, 특히, 이것이 혼합 챔버 또는 한 쪽 말단에서 밀봉 가능한 혼합 헤드의 출구를 의미하는 것은 아니라는 것을 의미한다.
- [0101] 바람직하게는, 발포제에 대한 초임계 또는 근임계 조건을 유지하면서, 유화액 형태의 조성물을 폐쇄된 주형 내에 주입한다. 발포제 성분 C)는 주입 동안 또는 주입 후에 초임계 또는 근임계 상태이다. 폐쇄된 주형은 특히 대기압에 비해 과도한 압력을 발달시킬 수 있는 주형인 것으로 이해하도록 한다. 가장 간단한 경우, 반응 혼합물을 기밀 충전구를 통해 주형에 주입한다. 폐쇄된 주형은 발포제에 대한 아임계 조건이 다시 너무 일찍 우세해지는 것을 방지한다.
- [0102] 주형은 유화액 형태의 혼합물의 주입 후 주형의 내부 부피 및/또는 주형 내 우세 압력이 외부 작용에 의해 변경될 수 있도록 배열된다. 이는 조성물의 주입 및 발포체를 형성하는 후속되는 반응만이 주형의 내부 부피 및 압력을 변경시키는 것은 아니라는 것을 의미한다. 오히려, 주형은 이를 외부적으로 및 그에 따라 또한 제어 가능한 방식으로 수행하는 기타 가능한 방법을 갖는다.
- [0103] 조성물이 주입될 때 역압이 주형 내에서 발달할 수 있고, 이러한 역압은, 혼합물이 주형 내에 예정된 시간 동안 잔류한다면, 유지될 수 있다. 역압을 사용하여, 발포제의 팽창 및 따라서 셀 크기에 영향력을 발휘할 수 있다. 역압은 사용되는 발포제에 대한 임계 압력보다 높을 수 있다. 따라서, 역압은 예를 들어 40 bar 이상 내지 150

bar 이하, 또는 70 bar 이상 내지 120 bar 이하일 수 있다. 주형 내의 온도도 발포제의 임계 온도보다 높을 수 있다. 이를 외부 가열을 사용하여 달성할 수 있다. 그러나, 이러한 온도는 추가의 지원 없이도 폴리우레탄 형성의 반응열에 의해서도 도달될 수 있다. 성분을 폴리우레탄 고압 장치를 통해 공급할 수 있다.

[0104] 조성물을 주형 내에 주입한 후에, 이것은 여기서 0초 이상의 예정된 시간 동안 체류한다. 조성물이 주형 내에 체류하는 시간 동안에도, 바람직하게는 증가된 압력이 유지된다. 역압이 발포제에 대한 임계 압력보다 높을 수 있거나, 근임계 조건이 우세할 수 있다. 따라서, 역압은 예를 들어 40 bar 이상 내지 150 bar 이하, 또는 70 bar 이상 내지 120 bar 이하일 수 있다. 주형 내에서의 체류 시간 동안에, 각각의 발포제의 임계 온도보다 높은 온도가 우세하거나 조건은 근임계 조건일 수도 있다. 바람직한 체류 시간은 1초 이상 내지 20분 이하이다. 체류 시간은 1분 이상 내지 12분 이하일 수도 있다. 체류 시간 동안에, 의도되지 않은 셀 크기의 증가를 초래하는 발포체 내 기체 버블의 팽창 없이, 수득된 발포체는 가교를 겪는다.

[0105] 이어서 외부 작용을 통해, 폐쇄된 주형 내에서 압력을 감소시키거나 부피를 증가시킬 수 있다. 가장 단순한 경우에는, 이는 주형을 개방하는 것을 포함한다. 체류 시간 및 반응의 추이에 따라, 압력을 천천히 제어 감소시킴으로써, 발포체 내 셀 형성을 제어할 수도 있다.

[0106] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 유화액 형태의 조성물에서, 성분들은 하기 비율을 갖고, 여기서 중량 비율들의 총합은 100 중량% 이하이다:

[0107] A) 60 중량% 이상 내지 95 중량% 이하, 바람직하게는 65 중량% 이상 내지 85 중량% 이하, 보다 바람직하게는 70 중량% 이상 내지 80 중량% 이하의, 250 mg KOH/g 이상의 평균 히드록실기를 갖는 폴리올과 MDI 및/또는 pMDI의 반응성 수지 혼합물,

[0108] B) 4 중량% 이상 내지 30 중량% 이하, 바람직하게는 6 중량% 이상 내지 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 8 중량% 이상 내지 16 중량% 이하의, 폴리실록산 기를 포함하는 계면활성제,

[0109] C) 5 중량% 이상 내지 30 중량% 이하, 바람직하게는 8 중량% 이상 내지 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이상 내지 15 중량% 이하의 CO<sub>2</sub>, 및

[0110] D) 0.3 중량% 이상 내지 10 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이상 내지 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.8 중량% 이상 내지 3 중량% 이하의 도데칸.

[0111] 폴리올의 히드록실기는 DIN 53240에 따라 측정된다.

[0112] 본 발명의 또 다른 목적은

[0113] A) 실온에서 고체인 매트릭스를 형성하는, 매트릭스-형성 성분,

[0114] B) 계면활성제 성분 및

[0115] C) 성분 A) 내에 유화된, 초임계 또는 근임계 CO<sub>2</sub>를 포함하는 발포제 성분

[0116] 을 포함하고,

[0117] 발포제 성분 C)가 추가로, 150 bar 이상의 압력에서 초임계 CO<sub>2</sub>에 가용성이고 40 bar 이하의 압력에서 아임계 CO<sub>2</sub>에 불용성이고 성분 A) 내에 불용성인 소수성 공-성분 D)를 포함하고, 더욱이 공-성분 D)가 발포제 성분의 3 중량% 이상 내지 35 중량% 이하의 비율로 존재하는 것을 특징으로 하는,

[0118] 발포 물질의 제조에 적합한, 유화액 형태의 조성물이다.

[0119] 개별적인 성분에 관한 상세한 사항을 이미 본 발명에 따른 방법과 관련하여 기술하였으므로 반복해서 언급하지 않아도 되겠다.

[0120] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있고, 고체 매트릭스 및 매트릭스 내에 분포된 기체 버블을 포함하고, 매트릭스와 기체 버블 사이의 계면에서 기체 버블의 내부를 향하는 쪽에, 150 bar 이상의 압력에서 초임계 CO<sub>2</sub>에 가용성이고 40 bar 이하의 압력에서 아임계 CO<sub>2</sub>에 불용성이고 성분 A)에 불용성인 소수성 공-성분 D)가 배열되는 것을 특징으로 하는 발포 물질에 관한 것이다.

[0121] 특히 성분 D)에 관한 상세한 사항을 이미 본 발명에 따른 방법과 관련하여 기술하였으므로 반복해서 언급하지 않아도 되겠다.

- [0122] 바람직하게는, 발포체는 10 nm 이상 내지 10000 nm 이하의 평균 기공 직경을 갖는다. 기공 직경은 20 nm 이상 내지 1000 nm 이하, 및 40 nm 이상 내지 800 nm 이하일 수도 있다. 기공 직경은 바람직하게는 전자현미경 및 기공 측정에 의해 측정된다. 대안적인 방법은 수은 압입법(DIN 66133) 및 질소 수착법(DIN 66134)에 의해 측정된다.
- [0123] 더욱이, 발포체는 바람직하게는  $10^7$  개 기공/cm<sup>3</sup> 이상 내지  $10^{18}$  개 기공/cm<sup>3</sup> 이하의 기공 밀도를 갖는다. 기공 밀도를 전자현미경을 사용하여 측정한다. 여기서, 발포체의 대표적인 획단면 표면에서, 단위 면적 당 기공의 개수를 측정하고 부피에 대해 외삽한다. 기공 밀도는  $10^9$  개 기공/cm<sup>3</sup> 이상 내지  $10^{16}$  개 기공/cm<sup>3</sup> 이하, 바람직하게는  $10^{12}$  개 기공/cm<sup>3</sup> 이상 내지  $10^{14}$  개 기공/cm<sup>3</sup> 이하의 범위일 수도 있다.
- [0124] 더욱이, 발포체는 바람직하게는 10 kg/m<sup>3</sup> 이상 내지 300 kg/m<sup>3</sup> 이하의 겉보기 밀도를 갖는다. 겉보기 밀도는 20 kg/m<sup>3</sup> 이상 내지 200 kg/m<sup>3</sup> 이하, 바람직하게는 25 kg/m<sup>3</sup> 이상 내지 120 kg/m<sup>3</sup> 이하의 범위일 수도 있다.
- [0125] 더욱이, 발포체는 바람직하게는 6 MW/mK 이상 내지 30 MW/mK 이하의 열전도도를 갖는다. 이는 DIN 52616에 따라 측정될 수 있고 또한 8 MW/mK 이상 내지 25 MW/mK 이하, 바람직하게는 10 MW/mK 이상 내지 20 MW/mK 이하의 범위일 수도 있다.
- [0126] 본 발명에 따른 발포 물질의 한 실시양태에서, 고체 매트릭스는 폴리우레탄 중합체를 포함한다. 이러한 용어에는 PIR 및 PUR/PIR 중합체도 포함된다. 다시 한 번, 본 발명에 따른 방법에 대한 설명을 참고하도록 한다.
- [0127] 본 발명에 따른 발포 물질의 또 다른 실시양태에서, 물질은 하기 비율의 성분을 갖는 유화액 형태의 조성물로부터 수득될 수 있고, 여기서 중량 비율들의 총합은 100 중량% 이하이다:
- A) 60 중량% 이상 내지 95 중량% 이하, 바람직하게는 65 중량% 이상 내지 85 중량% 이하, 보다 바람직하게는 70 중량% 이상 내지 80 중량% 이하의, 250 mg KOH/g 이상의 평균 히드록실기를 갖는 폴리올과 MDI 및/또는 pMDI의 반응성 수지 혼합물,
- B) 4 중량% 이상 내지 30 중량% 이하, 바람직하게는 6 중량% 이상 내지 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 8 중량% 이상 내지 16 중량% 이하의, 폴리실록산 기를 포함하는 계면활성제,
- C) 5 중량% 이상 내지 30 중량% 이하, 바람직하게는 8 중량% 이상 내지 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이상 내지 15 중량% 이하의 CO<sub>2</sub>, 및
- D) 0.3 중량% 이상 내지 10 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이상 내지 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.8 중량% 이상 내지 3 중량% 이하의 도데칸.
- [0132] 본 발명에 따른 발포 물질의 또 다른 실시양태에서, 기공 밀도는  $10^7$  개 기공/cm<sup>3</sup> 이상의 범위이다.
- [0133] 본 발명은 하기 도면 및 실시예에서 보다 상세하게 설명되지만, 본 발명은 이에 제한되지는 않는다.
- [0134] 도 1은 2성분 시스템의 압력-의존 상 다이어그램을 보여준다.
- [0135] 도 2는 n-데칸/CO<sub>2</sub> 시스템의 압력-의존 상 다이어그램을 보여준다.
- [0136] 도 3는 옥타메틸시클로테트라실록산/CO<sub>2</sub> 시스템의 압력-의존 상 다이어그램을 보여준다.
- [0137] 도 4는 n-도데칸-함유 시스템의 상 거동을 보여준다.
- [0138] 도 5는 추가의 n-도데칸-함유 시스템의 상 거동을 보여준다.
- [0139] 도 6는 추가의 n-도데칸-함유 시스템의 상 거동을 보여준다.
- [0140] 도 7는 옥타메틸시클로테트라실록산-함유 시스템의 상 거동을 보여준다.
- [0141] 도 8 내지 10은 본 발명에 따라 사용가능한 폐쇄된 주형을 보여준다.
- [0142] 도 11 내지 15는 수득된 발포체의 현미경 사진을 보여준다.
- [0143] 사용된 물질의 명칭은 하기 의미를 갖는다:
- D4: 옥타메틸시클로테트라실록산

- [0145] 테스모펜(Desmophen)® VP.PU 1431: 310 mg KOH/g의 OH가를 갖는, 바이엘 머터리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)의 이관능성 폴리에스테르 폴리올
- [0146] 테스모펜® VP.PU 20AP95: 450 mg KOH/g의 OH가를 갖는, 바이엘 머터리얼사이언스 아게의, 수크로스를 기재로 하는 폴리에테르 폴리올
- [0147] 테스모두르(Desmodur)® 44V20L: 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI)와 이성질체 및 보다 고-관능성의 동족체의 혼합물
- [0148] TCPP: 트리스(2-클로로이소프로필)포스페이트
- [0149] Q2-5211®: 다우 코닝(Dow Corning)의 실록실화 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르, 3-(폴리옥시에틸렌)프로필헵타메틸트리실록산, 말단 기: OH 및 헵타메틸트리실록산, 32 % 실록산 기, 68 % 에틸렌 옥시드 단위; EO 모이어티의 HLB 가:11.5
- [0150] 에뮬닥(Emuldac)® AS-11: C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> 알콜-폴리에틸렌 글리콜 에테르(11 EO)
- [0151] 에뮬닥® AS-25: C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> 알콜-폴리에틸렌 글리콜 에테르(25 EO)
- [0152] 조닐(Zonyl)® FSN-100: 에톡실화 비-이온성 플루오로 계면활성제, CAS No. 65545-80-4
- [0153] DABCO: 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄
- [0154] DBTL: 디부틸틴 디라우레이트
- [0155] 실웨트(Silwet)® L-7607: 모멘티브(Momentive)의 실록산 폴리알킬렌 옥시드 공중합체
- [0156] 도 1은 2성분 시스템의 압력-의존 상 다이어그램을 도시하며, 여기서 CO<sub>2</sub>는 시스템의 두 성분들 중 하나이다. x-축은 시스템 내의 CO<sub>2</sub>의 상대 비율을 나타낸다. 높은 압력에서, 두 성분들은 서로 완전히 혼화될 수 있고, 따라서 여기서 단일 상 영역이 존재한다. 이는 "1"이라고 표시된다.
- [0157] 압력이 감소됨으로써, 상 분리가 유도된다. 2-상 영역인 "2"는, 실선으로 그려진, 소위 바이노달(binodal)에 의해 둘러싸인다. 그러나, 이러한 영역 내에는, 점선으로 그려진, 스피노달에 의해 둘러싸인 또 다른 영역이 존재한다.
- [0158] 이러한 두 영역은 그의 안정성이 상이하다. 일정한 조성에서의 팽창의 결과로, 단일 상으로부터 바이노달 아래의 2-상 영역으로 변화할 때, 핵생성에 의해 상 분리가 일어난다. 이러한 영역은, 핵생성이 일어나면 에너지 장벽이 극복되어야 하므로, 준안정성이라고도 한다.
- [0159] 그러나, 샘플이, 팽창의 결과로, 단일 상 영역으로부터 바로 불안정한 스피노달 아래의 영역으로 변화하면, 혼합물은 임계 (또는 거의 임계) 조성을 가져야 한다. 이러한 경우 임계점은 바이노달 곡선의 최대값이다. 여기서는, 에너지 장벽을 넘지 않고서, 및 따라서 핵생성 단계가 일어나지 않고서, 자발적 분리가 일어난다. 분리는 농도의 국소적 사인모양 변동에 의해 유도된다. 소위 스피노달 분리는 특징적인 상 형태를 갖는다.
- [0160] 도 2는 공-성분 D)로서의 장쇄 알칸의 한 예로서 n-데칸/CO<sub>2</sub> 시스템에 대한 압력의 함수로서의 2성분 상 거동을 보여준다. 단일 상 영역과 2-상 영역은 "1" 및 "2"로 표시되어 있다. 데이터포인트 2-1은 시스템의 계산된 바이노달을 나타낸다. 따라서, 데이터포인트 2-2는 계산된 스피노달을 나타낸다. 데이터포인트 2-3은 실험적으로 측정된 바이노달을 나타낸다. 시스템의 임계점은 x(CO<sub>2</sub>) = 0.94 및 p = 102 bar로서 측정되었다.
- [0161] 유사한 실험을 보다 고급의 동족체 n-도데칸, n-테트라데칸 및 n-헥사데칸을 사용하여 수행하였다. 이러한 경우, 알칸의 쇄 길이가 증가함에 따라 바이노달의 최대값의 증가가 관찰되었다.
- [0162] 도 3은 공-성분 D)로서의 실록산의 한 예로서 옥타메틸시클로테트라실록산(D4)/CO<sub>2</sub> 시스템에 대한 압력의 함수로서의 2성분 상 거동을 보여준다. 단일 상 영역과 2-상 영역은 "1" 및 "2"로 표시되어 있다. 데이터포인트 3-1은 실험적으로 측정된 바이노달을 나타낸다. 시스템의 임계점은 x(CO<sub>2</sub>) = 0.96 및 p = 101 bar로서 측정되었다.
- [0163] 하기 실시예 및 이와 관련된 도면에서,  $\alpha$  값은 폴리올/발포제 혼합물 내의 발포제, 즉 비극성 상의 중량 기준 상대 비율을 보여준다.  $\psi$  값은 극성 상 내의 개별적인 성분들의 질량 분율을 나타낸다.  $\beta$  값은 비극성 상,

즉 발포제 성분 내의 조성을 기술한다.  $\psi$  값은 총 조성을 내의 계면활성제 성분의 중량 기준 상대 비율을 나타낸다.

[0164] 마찬가지로,  $\delta$  값은 계면활성제 성분의 조성을 나타낸다. 이러한 도면에서, 도면부호 1은 마이크로유화액이 형성되는 단일 상 영역을 나타내고, 2는 계면활성제가 극성 상에 용해되는 2-상 영역을 나타내고,  $\bar{2}$ 는 계면활성제가 비극성 상에 용해되는 2-상 영역을 나타낸다.

[0165] 개별적인 실시예는 각각의 경우에 특정한 폴리올/발포제/계면활성제 시스템에 관한 것이다. 각각의 경우에 비율  $a$ 가 일정할 때, 공-성분 D)를 첨가함으로써 비극성 상의 조성을 변경시켰다. 단일 상 영역과 2-상 영역과 3-상 영역 사이의 경계선을 측정하기 위해, 시스템의 온도를 기록하고, 연결선을 측정점들 사이에 내삽하였다. 이렇게 해서, 칼바이트-피쉬(Kahlweit-Fisch) 도표 (문헌 [M. Kahlweit, R. Strey, Angewandte Chemie("applied chemistry") International Edition, Vol. 28(8), p. 654(1985)])에 필적 할만한 도표를 수득하였다. 연결선들의 교차점을 시스템을 특징짓는데에 특히 중요하다.  $\psi$ 와 T의 좌표계에서 교차점의 위치가 공지되어 있을 때, 약간 더 큰 계면활성제 비율  $\psi$ 에서, 마이크로유화액이 기대될 수 있다.

[0166] 도 4는 데스모펜® VP.PU 1431, 글리세롤, TCPP, Q2-5211®, n-도데칸 및 초임계 CO<sub>2</sub>를 갖는 시스템의 상 거동을 보여준다. 극성 상은 하기 조성을 가졌다:  $\psi(1431) = 0.814$ ;  $\psi(\text{글리세롤}) = 0.136$ ;  $\psi(\text{TCPP}) = 0.050$ . 초임계 CO<sub>2</sub>를 한 번은 추가의 공-성분 없이 사용하였고(삼각형), 공-성분으로서의 (발포제 성분에 대해) 5 중량%의 n-도데칸과 함께 사용하였다(사각형).

[0167] 도 5는 데스모펜® VP.PU 1431, 글리세롤, TCPP, Q2-5211®, n-도데칸 및 초임계 CO<sub>2</sub>를 갖는 추가의 시스템의 상 거동을 보여준다. 극성 상은 하기 조성을 가졌다:  $\psi(1431) = 0.728$ ;  $\psi(\text{글리세롤}) = 0.136$ ;  $\psi(\text{TCPP}) = 0.136$ . 초임계 CO<sub>2</sub>를 추가의 공-성분 없이 사용하였고(원), 공-성분으로서의 (발포제 성분에 대해) 16 중량%의 n-도데칸과 함께 사용하였고(검은색 원), 및 공-성분으로서의 (발포제 성분에 대해) 32 중량%의 n-도데칸과 함께 사용하였다(삼각형).

[0168] 도 6는 데스모펜® VP.PU 1431, 글리세롤, TCPP, Q2-5211®, 에몰락® AS-11, n-도데칸 및 초임계 CO<sub>2</sub>를 갖는 추가의 시스템의 상 거동을 보여준다. 극성 상은 하기 조성을 가졌다:  $\psi(1431) = 0.728$ ;  $\psi(\text{글리세롤}) = 0.136$ ;  $\psi(\text{TCPP}) = 0.136$ . 이러한 시험에서는 에몰락® AS-11을 첨가함으로써 계면활성제 성분을 변경시켰다. 하기 계면활성제 혼합물을 사용하였다(중량%는 계면활성제 성분에 대한 것임); Q2-5211®:에몰락® AS-11 = 100:0(삼각형), 90:10(직사각형), 80:20(원) 및 88:12(육각형).

[0169] 도 7은 데스모펜® VP.PU 1431, 글리세롤, TCPP, Q2-5211®, 옥타메틸시클로테트라실록산(D4) 및 초임계 CO<sub>2</sub>를 갖는 시스템의 상 거동을 보여준다. 극성 상은 하기 조성을 가졌다:  $\psi(\text{VP.PU } 1431) = 0.814$ ;  $\psi(\text{글리세롤}) = 0.136$ ;  $\psi(\text{TCPP}) = 0.050$ . 초임계 CO<sub>2</sub>를 추가의 공-성분 없이 사용하였고(삼각형), 공-성분으로서의 (발포제 성분에 대해) 10 중량%의 D4와 함께 사용하였고(직사각형), 및 공-성분으로서의 (발포제 성분에 대해) 20 중량%의 D4와 함께 사용하였다(마름모).

[0170] 도 8은 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폐쇄된 주형을 보여준다. 주형은, 잠금 장치(20)(도시됨)에 의해 폐쇄될 수 있는, 충전구(30)를 갖는 외부 하우징(10)을 갖는다. 필요한 반응 성분을 포함하는 혼합물을 주형에 주입한다. 피스톤 같은 형상을 갖는 실(seal)(40)을 하우징(10) 내에서 움직일 수 있다. 이렇게 해서, 반응 혼합물을 수용하기 위한, 실(40)에 의해 경계지어진 부피가 주형 내에서 형성된다. 하우징(10)으로부터 돌출된, 실(40)의 막대-형상의 연장부를 사용하여 변위시키고, 따라서 기계적 압력을 사용하여, 하우징 내의 실(40)의 위치에 도달할 수 있다.

[0171] 도 9는 본 발명에 따라 사용될 수 있는 또 다른 폐쇄된 주형을 보여준다. 이러한 주형은 역시, 잠금 장치(20)(도시됨)에 의해 폐쇄될 수 있는, 충전구(30)를 갖는 외부 하우징(10)을 갖는다. 필요한 반응 성분을 포함하는 혼합물을 주형에 주입한다. 또 다른 밸브 장치(60)를 통해 기체 압력을 가함으로써 주형 내의 압력에 외부 영향력을 발휘한다. 이것은 도시되어 있고, 필요하다면 잠금 장치(50)를 사용하여 이것을 폐쇄할 수 있다. 본 발명의 문맥상 충전구(30)와 밸브 장치(60)를 서로 조합하는 것을 구상할 수도 있다. 그러면, 예를 들어, 충전구(30) 상에 놓인 혼합 헤드가 동시에 기체 압력을 주형에 가할 수도 있다.

[0172] 도 10은 본 발명에 따라 사용될 수 있는 또 다른 폐쇄된 주형을 보여준다. 주형은 역시, 잠금 장치(20)(도시됨)에 의해 폐쇄될 수 있는, 충전구(30)를 갖는 외부 하우징(10)을 갖는다. 필요한 반응 성분을

포함하는 혼합물을 주형에 주입한다. 하우징(10) 내에서는, 자유롭게 움직여질 수 있거나 또한 자유롭게 떠다닐 수 있는 실(70)이 존재한다. 이렇게 해서, 반응 혼합물을 수용하기 위한, 실(40)에 의해 경계지어진 부피(반응 부피)가 주형 내에서 형성된다. 실(70)의 다른 쪽에서는, 여기서는 작동 부피라고 표현되는, 또 다른 부피(10)가 주형 내에서 수득된다.

[0173] 도 8에 도시된 주형과 대조적으로, 실의 위치를 기계적 압력을 사용하여 변경시키는 것이 아니라 기체 압력을 사용하여 변경시킨다. 압력을, 필요하다면 잠금 장치(50)에 의해 폐쇄되는 밸브 장치(60)를 통해 작동 부피에 가한다. 이렇게 해서, 작동 부피를 반응 부피에 비해 증가 또는 감소시킬 수 있다. 이는 반응 부피에서의 압력의 감소 또는 증가를 수반한다. 물론, 밸브 장치(60)를 통해 기체를 작동 부피에 주입할 수 있을 뿐만 아니라, 기타 유체, 예를 들어 유압 유체를 주입할 수도 있다.

[0174] <발포 시험 1>

[0175] 극성 상으로서의 물 및 NaCl과, 비극성 상으로서의 CO<sub>2</sub>, n-데칸, 조닐® FSN-100 및 에몰닥® AS-25의 시스템을 90 bar 내지 60 bar의 초기 압력으로부터 이완시켰다. 이러한 시스템의 기타 파라미터는 T = 50°C, γ(a) = 0.25, w(b) = 0.205, β(n-데칸) = 0.15, ε = 0.01 및 δ(FSN-100) = 0.60이었다.

[0176] 약 20 ms 내에, 시스템은 혼탁해지기 시작했다. 이러한 관찰 결과는 오일 성분의 스피노달 분리와 일치한다. n-데칸과 물의 이론적으로 계산된 스피노달 분리 속도는 30 ms이다. 단일 상 마이크로유화액의 구조는 팽창 동안 매우 오랜 시간 동안 유지되었다는 것도 관찰되었다. 이는 한편으로는 빠른 혼탁 개시와 동시에 투명도의 유지에 의해 암시되고, 다른 한편으로는 마이크로유화액의 부피의 증가에 의해 암시된다.

[0177] <발포 시험 2>

[0178] 극성 상으로서의 테스모펜® VP.PU 1431, 테스모펜® VP.PU 20AP95 및 글리세롤과, 비극성 상으로서의 CO<sub>2</sub>, n-데칸 및 Q2-5211®의 시스템을 110 bar 내지 91 bar의 초기 압력으로부터 이완시켰다. 이러한 시스템의 기타 파라미터는 ψ(VP.PU 1431) = 0.742; ψ(글리세롤) = 0.158; ψ(VP.PU 20AP95) = 0.100, T = 50°C, γ(a) = 0.30, w(b) = 0.15, β(n-데칸) = 0.15였다.

[0179] 다시 한 번, 시스템의 초기 혼탁이 관찰되었고, 더욱이 총 ΔV(마이크로유화액) = + 14 %의, 측정 셀 내에서의 마이크로유화액의 부피 증가분이 측정되었다. 부피가 압력에 강하게 의존하는 유일한 성분은 CO<sub>2</sub>이다. 발포 시험을 위해 선택된 샘플의 구조는, 수 중의, 기체-충전된 마이크로유화액 액적을 갖는 마이크로유화액의 구조에 상응한다. 팽창으로 인해, 초임계 CO<sub>2</sub>는 액체-유사 밀도로부터 기체-유사 밀도로 변하고 부피가 증가한다. 이론적인 계산을 통해, 순수한 CO<sub>2</sub>에 대한 부피 증가분은 ΔV(CO<sub>2</sub>) = + 16%임을 알게 되었고, 이는 오차한계 내에서 관찰된 부피 증가분과 일치한다.

[0180] <폴리우레탄 발포체>

[0181] 본 발명에 따른 교시에 따라 수득 가능한 마이크로유화액을 폴리우레탄 발포체로 전환시켰다. 이러한 경우, 34 °C 및 170 bar의 압력에서, CO<sub>2</sub>를, 폴리올과 촉매(DBTDL 및 DABCO)과 계면활성제의 혼합물에 첨가하였다. 이론에 의해 얹매이려는 것은 아니지만, 이러한 경우 scCO<sub>2</sub> 액적의 마이크로유화액이 폴리올상 내에 형성된다고 가정된다. 폴리이소시아네이트를 고압 혼합 헤드를 사용하여 이러한 유화액에 첨가하였다. 이어서 반응 혼합물을, 하기 표에 명시된 특정한 역압을 사용하여 (도 10에 따른) 주형에 주입하였다. 따라서, 본 발명에 따른 실시예에서, CO<sub>2</sub>에 대한 초임계 조건은 주형 내에서 여전히 우세하였다. 35°C로 예열된 주형에 주입하고 특정한 체류 시간이 흐르고나서야 비로소 압력이 정상압까지 감소되었다. 이러한 실시예에서 명시된 중량은 중량부이다. 총 셋(shot) 중량은 각각의 경우에 120 g이었다.

성분	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	비교 실시 예 7
데스모펜® VP.PU 1431	95.00	95.00	95.00	95.00	95.00
글리세린	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
실웨트L-7607	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00
DABCO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.28
DBTDL	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
페닐- 트리스(트리 메틸실록시)실란	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
CO <sub>2</sub>	28.90	35.00	40.50	28.90	40.50
데스모두르® 44V20L	108.45	108.44	108.45	108.45	108.45
특정적인 수	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00
이소시아네이트 온도[°C]	35	35	33	34	34
풀리울 온도[°C]	33	34	35	35	35
혼합 시간[s]	2	2	2	2	2
역압 [bar]	100	100	100	80	30
체류 시간	90 분	90 분	90 분	36 초	90 분
이행 시간[min]	90	90	90	30	90

[0182]

[0183] 비교 실시예 7에서는, 30 bar의 역압에서 주입하였다. 따라서 조건은 CO<sub>2</sub>에 대한 초임계 조건이 아니었다. 본 발명에 따른 실시예와 대조적으로, 견본은 불균질하였고, 줄무늬를 가졌다.

[0184] 도 11은 본 발명에 따른 실시예 5의 발포 물질의 현미경 사진을 보여준다. 평균 기공 크기는 80 μm보다 훨씬 더 작다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 12에서 실시예 5로부터 수득된 발포 물질의 전자현미경 사진(SEM)은, 대부분의 기공은, 수치적으로, 500 nm보다 더 작고, 따라서 현미경 사진에서 관찰되지 않음을 보여준다.

[0185] 도 13은 비교 실시예 7의 발포 물질의 현미경 사진을 보여준다. 평균 기공 크기는 100 μm보다 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 14에서 실시예 7로부터 수득된 발포 물질의 전자현미경 사진(SEM)은, 500 nm보다 더 작은 임의의 기공이 거의 형성되지 않았음을 보여준다.

[0186] 도 15는 본 발명에 따른 실시예 6의 발포 물질의 현미경 사진을 보여준다. 평균 기공 크기는 80 μm보다 훨씬 더 작다는 것을 알 수 있다.

[0187] 따라서 결과는 하기와 같이 요약될 수 있다:

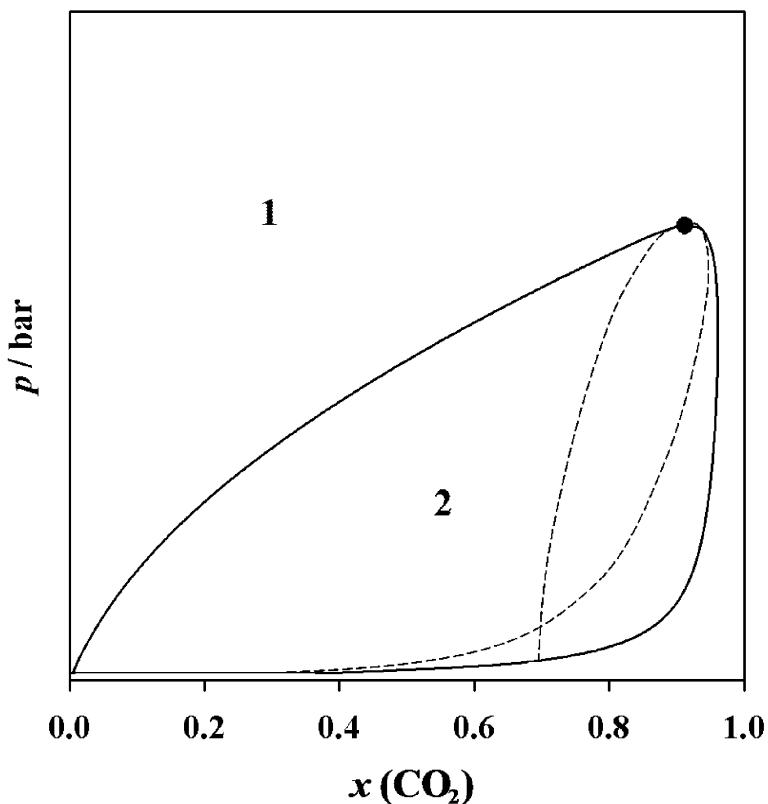
[0188] 도 11 및 도 12는, 실시예 5에서, 평균 기공 크기가 1 μm보다 훨씬 더 작다는 것을 보여준다. 20 내지 100 μm의 범위의 버블은 거의 형성되지 않는다. 단연코 대부분의 기공은 500 nm보다 작다.

[0189] 도 13 및 도 14는, 실시예 5와는 대조적으로, 비교 실시예 7에서, 기공 크기가 100 μm보다 훨씬 더 크다는 것을 보여준다.

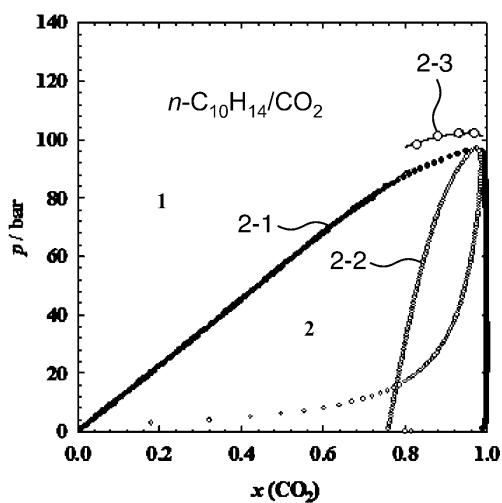
[0190] 도 15는, 실시예 6에서는, 38 s의 체류 시간 동안, 80 μm보다 작은 기공 크기가 수득된다는 것을 보여준다.

도면

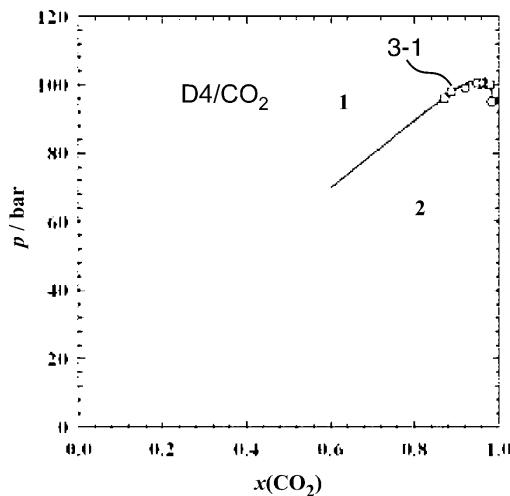
도면1



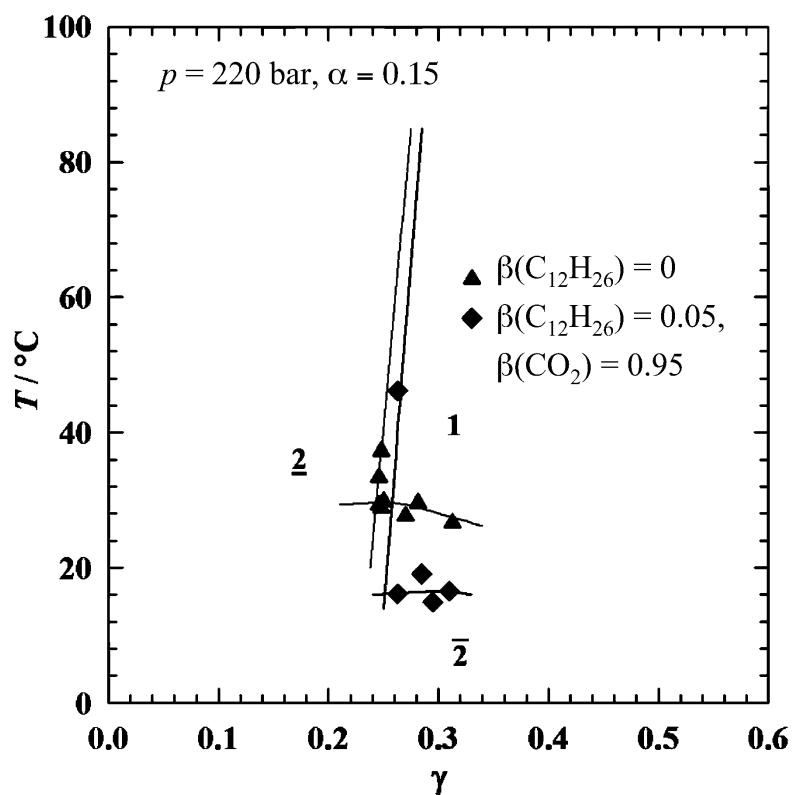
도면2



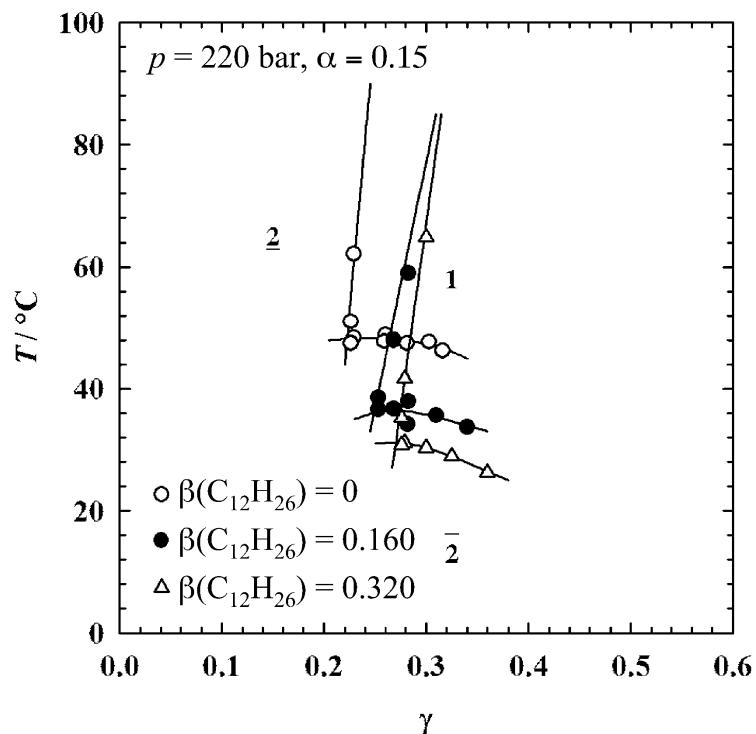
## 도면3



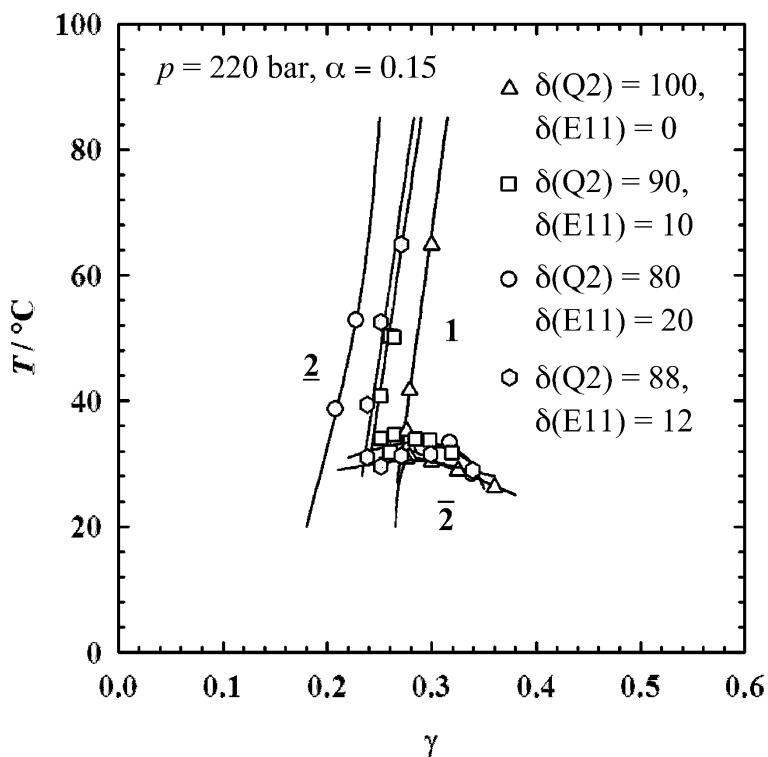
## 도면4



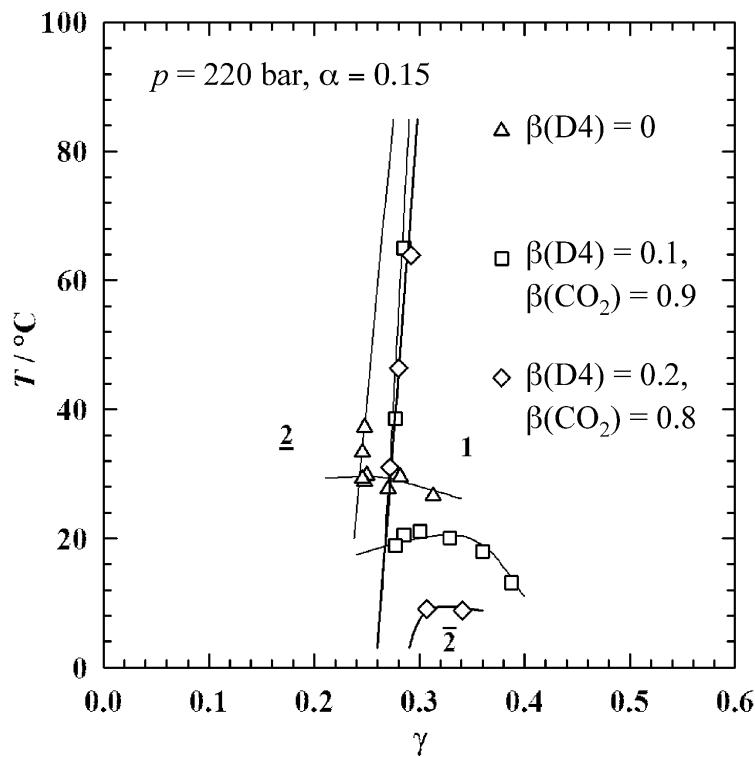
## 도면5



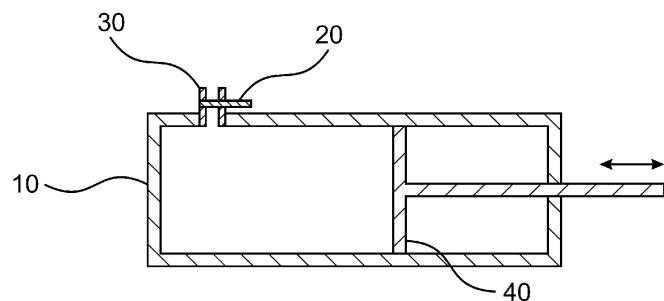
## 도면6



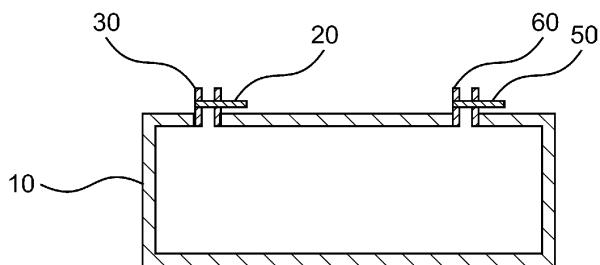
도면7



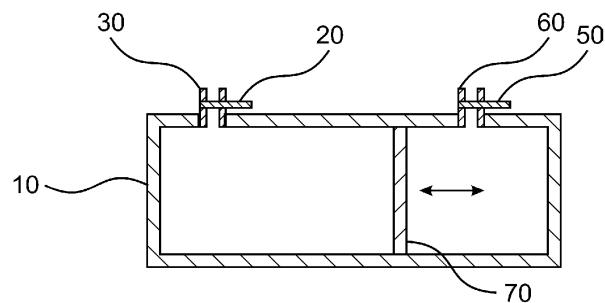
도면8



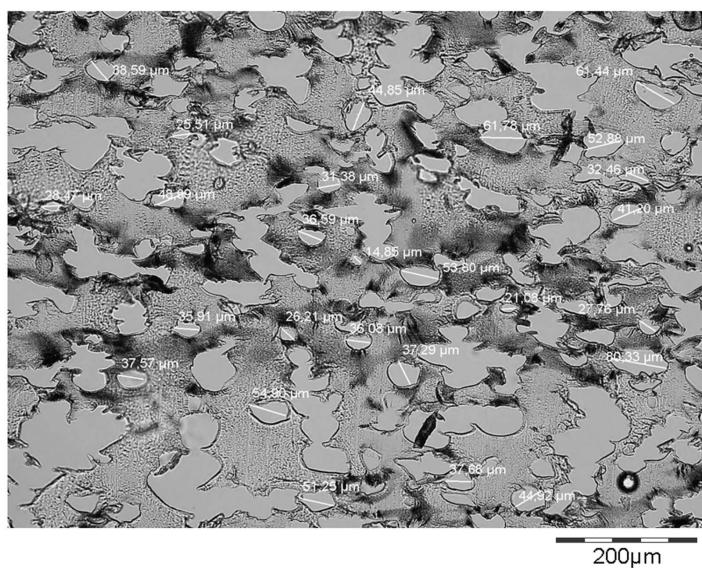
도면9



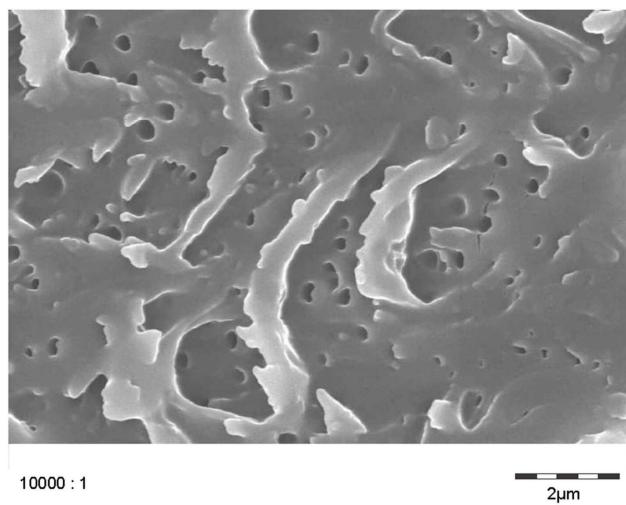
도면10



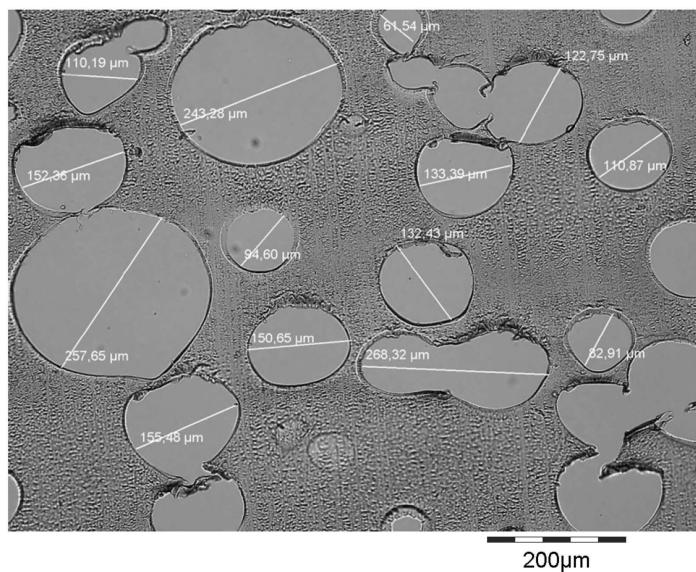
도면11



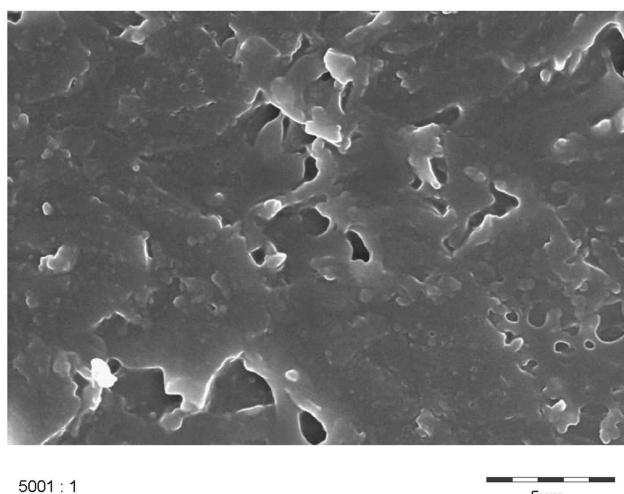
도면12



도면13



도면14



5001 : 1

5μm

도면15

