

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C08G 18/16		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년10월25일 10-0523419 2005년10월17일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0004961 2004년01월27일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0070006 2004년08월06일
(30) 우선권주장	10/353642	2003년01월29일	미국(US)
(73) 특허권자	에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드 미합중국 펜실베이니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 블라바아드 7201		
(72) 발명자	호츨피터찰스 미국버지니아주23235리치몬드팀버스힐로드2030-피 메칸도리자앤 미국펜실베이니아주18073펜스버그스쿨하우스로드1508 토비아스제임스더글라스 미국펜실베이니아주18034센터밸리리즈코트4828		
(74) 대리인	김성기		

심사관 : 하승규

(54) 연질, 반연질 및 경질 폴리우레탄 폼의 제조용 저함량산 함유 유기금속 촉매

요약

본 발명은 방향족 폴리이소시아네이트, 폴리올 및 발포제의 촉매 반응에 의해 형성되는 개선된 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼, 및 그러한 폴리우레탄 폼의 개선된 제조 방법에 관한 것이다. 상기 개선은 34% 미만의 유리산을 함유한 유효량의 비스무스 카르복실레이트 또는 비스무스 설포네이트를 촉매로서 사용하는 데 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

다양한 발포 첨가제의 존재 하에 폴리이소시아네이트와 폴리올의 촉매 반응에 의해 제조된 폴리우레탄 폼은 널리 공지되어 있으며, 자동차 산업 뿐만 아니라 주택 산업 및 기타 산업에 요구되는 부품 및 장치를 제작하는 데 사용되고 있다. 그러한 발포 첨가제 중 하나가 발열 반응의 결과로서 기화하는 클로로플루오로카본(CFC) 발포제이다. CFC 발포제가 성층

권내 오존을 고갈시킬 수 있다는 발견으로 인하여 그 결과 CFC 사용을 감소시키고자 하는 법안이 만들어지게 되었다. 그러므로, 발포가 물과 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 발생된 CO₂로 수행되는 물-발포된 폼의 제조는 점차적으로 중요해지고 있다.

경질 폴리우레탄 폼의 제조는 잘 알려진 기술이며, 폼은 그 자체로 광범위하게 다양한 공업적 및 상업적 용도를 갖는다. 경질 폴리우레탄 폼은 포장 재료, 부유 재료 및 다양한 구조적 부품으로서 사용되고 있다. 경질 폴리우레탄 폼은 효율적인 열 보유 또는 대안으로 냉장 또는 냉동 환경의 유지를 허용하는 가장 낮은 열 전도도 비율(thermal conductivity ratings)을 갖는 임의의 절연체 중 하나이다. 절연 경질 폴리우레탄 폼은 수많은 유용한 기구(appliance)로 성형될 수 있다. 상기 폼은 다양한 두께의 시이트로 형상화되어 지붕들 사이에 또는 바닥 내에 배치될 수 있다. 또한, 이 폼은 파이프 및 도관을 절연시킬 때 유용한 윤곽 형상(contour shape)으로 형성될 수 있다. 또한, 경질 폴리우레탄 폼은 스프레이 포밍 기법에 의해 다수의 기재 상에 도포될 수 있다. 스프레이 폼 도포는 특히 가열 및 냉각에 원하는 절연 요건을 제공하는 창고, 학교 및 사무실과 같은 영역에서 중요하다.

실제 상업적으로 제조된 모든 폴리우레탄 폼은 1종 이상의 촉매의 도움으로 제조한다. 촉매는 이소시아네이트와 이소시아네이트-반응성 화합물 간의 반응을 촉진하는 데 도움을 주는 화합물이다. 경질 폴리우레탄 폼의 형성에 전형적으로 사용되는 촉매의 종류는 용도에 따라 상이할 수 있다. 발포 반응(CO₂를 발생시키는 물과 이소시아네이트의 반응), 겔화 반응(폴리올과 이소시아네이트의 반응) 또는 삼량체 반응(이소시아네이트를 형성하는 이소시아네이트의 중합 반응)을 선택적으로 촉진시킬 수 있는 성능은 적당한 촉매를 선택할 때 중요한 고려사항이 된다.

촉매가 발포 반응을 고도로 촉진하는 경우, 많은 양의 CO₂는 이소시아네이트와 폴리올의 충분한 반응이 발생하기 전에 생성되며, CO₂는 제제로부터 기포 발생하여 그 결과 불량한 품질 및 물리적 특성을 지닌 폼을 형성하게 된다. 이와 반대로, 촉매가 너무 강력하게 겔화 반응을 촉진하는 경우, 실질적인 분량의 CO₂는 상당한 정도의 중합이 발생한 후에 생성된다. 이러한 폼은 전형적으로 고밀도, 부서지거나 불량하게 한정된 기포(cell), 및/또는 다른 바람직하지 못한 특색을 특징으로 한다. 마지막으로, 이소시아네이트(삼량체)의 제조를 필요로 하는 용도에서, 촉매가 반응에서 초기에 충분한 열(발열 반응)을 발생하지 못한 경우, 생성되는 삼량체의 양은 낮아진다. 마찬가지로, 불량한 품질의 폼, 이러한 경우 취성(friability), 불량한 치수 안정성 및 불량한 인화 특성을 특징으로 하는 폼이 생성된다.

하기 특허 및 논문은 폴리우레탄 산업에 있어 대표적인 기술이다.

미국 제4,200,699호에는 촉매 유효량의 안티몬 카르복실레이트, 칼륨 카르복실레이트 및 아연 카르복실레이트를 3차 아민 또는 주석 화합물과의 조합으로 사용하여 경질 폴리우레탄 폼을 형성시키는 방법이 개시되어 있다.

미국 제5,432,859호에는 난연성 아미드를 형성시킴으로써 폴리우레탄 폼의 인화성 억제제를 개선시키는 데 도움을 주는 과량의 카르복실산, 예를 들면 2-에틸-헥산산의 존재 하에서의 알칼리 금속 촉매의 용도가 개시되어 있다. 또한, 상기 알칼리 금속 촉매는 폴리우레탄의 형성시 수분 함량을 감소시키는 데 도움을 줄 수 있다.

미국 제6,107,355호에는 폴리우레탄 폼을 생성시키는 모노카르복실산의 알칼리 및 알칼리 토금속 염의 용도가 개시되어 있다. 3차 아민으로 이루어진 조촉매는 상기 금속 염과 함께 사용할 수 있다.

미국 제4,256,848호에는 솔리드형(solid), 비기포형(noncellular) 및 폼형(foam) 우레탄(경질 및 연질)을 포함하는 폴리우레탄의 제조용 촉매로서 유기산의 2가 모노-수은(II) 염 및 이온 가능성 모노-유기-수은(II) 카르복실레이트로 이루어진 조촉매 조합물의 용도가 개시되어 있다.

미국 제4,256,847호에는 유기 폴리이소시아네이트, 유기 폴리올, 발포제, 및 촉매로 이루어진 경질 폴리우레탄 폼을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 폴리우레탄의 형성을 촉매화시키는 데 적합한 촉매는 카르복실산의 아연 또는 리튬 염으로 이루어져 있다.

미국 제6,242,555호에는 마이크로기포형(micro-cellular) 또는 비기포형(noncellular) 경량 안정한 탄성중합체성 이소포론 디이소시아네이트계 폴리우레탄 성형물의 제조용 촉매 종류로서 유기 비스무스, 유기 주석 및 유기 납 카르복실레이트의 용도가 개시되어 있다. 60% 미만의 유리산, 바람직하게는 25% 미만의 유리산, 가장 바람직하게는 10% 미만의 유리산을 갖는 유기비스무스 카르복실레이트가 개시되어 있다.

문헌[Arenivar, J.D., *Bismuth Carboxylates for Polyurethane Catalysts*, Polyurethanes, 89, Proceedings of the SPI 32nd Annual Technical/Marketing Conference, Oct. 1-4, 1989, pp 623-627]에는 폴리우레탄 탄성중합체에 대한 비스무스 카르복실레이트의 용도 및 첨가된 산의 효과가 개시되어 있다. 1-4 당량의 산 존재 하에 비스무스 옥토에이트 및 비스무스 네오데카노에이트는 촉매 물질로서 개시되어 있다.

유기금속 촉매가 많은 상업적인 코팅, 접착제, 실란트 및 탄성중합체(C.A.S.E.) 용도에서 용인되고 있기 하지만, 우레탄계 연질 및 반연질 폼에서의 그 용도는 제한되어 있다. 3차 아민은 공업적 표준 폴리우레탄 폼 촉매로서 통용되고 있지만, 그것의 뚜렷한 취기 및 휘발성으로 인하여 공업적인 촉매 대체물질을 탐색하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 방향족 폴리이소시아네이트, 유기금속 촉매, 폴리올 및 발포제로 이루어진 반응 혼합물의 촉매 반응에 의해 형성된 연질, 반연질 및 경질 폼의 개선에 관한 것이다. 상기 개선은 유기금속 촉매로서 34% 미만의 유리산을 갖는 비스무스 카르복실레이트 또는 비스무스 설포네이트에 있다.

몇가지 이점은 촉매로서 비스무스 카르복실레이트 또는 비스무스 설포네이트의 사용에 의해 달성될 수 있으며, 그러한 이점으로는

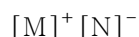
- 매우 우수한 품질의 연질, 반연질 및 경질 폼을 생성시킬 수 있는 성능,
- 매우 우수한 낮은 값의 열 전도율을 갖는 폼을 생성시킬 수 있는 성능,
- 기본적으로 취기를 전혀 갖지 않은 폼을 생성시킬 수 있는 성능, 및
- 기포 크기를 감소시키고, 절연 특성(k-인자 값)을 개선시킬 수 있는 성능

을 들 수 있다.

발명의 구성 및 작용

ft³ 당(pcf) 1-5 파운드의 밀도를 갖는 저밀도 연질, 반연질 및 경질 폼은 독립 기포 구조(closed cell structure)를 지닌 고도로 가교 결합된 중합체이다. 이러한 중합체 매트릭스 내의 각 기포는 이러한 기포 내외로의 기체 확산이 매우 어려울 정도로 부서지지 않은 기포 벽의 높은 백분율을 유지한다. CFC(클로로플루오로카본), HFC(히드로클로로플루오로카본), HFC(히드로플루오로카본), 탄화수소 또는 다른 보조 발포제는 보통 그러한 기포 내부에 함유되어 있다. 이들 발포제가 공기보다 훨씬 더 낮은 열 전도율을 갖는 경향이 있기 때문에, 이러한 경질 독립 기포 폼은 대부분의 다른 비교 절연 물질보다 유의적으로 더 낮은 열 전도율을 갖는다.

이러한 기술을 더욱 더 최적화시키는 시도로, 단독으로 사용하거나 3차 아민 촉매와 함께 사용할 수 있는 비스무스계 촉매의 부류는 종래의 발포제로서 물, CFC, HCFC, HFC 또는 탄화수소로 제제화된 경질 폴리우레탄 폼에서 기포 크기 및 k-인자(열역학적 특성의 측정 - 낮을 수록 더욱 더 우수함)를 실질적으로 감소시킨다. 이러한 부류의 유기금속 화합물은 하기 화학식의 구조를 갖는다.



상기 식 중, $[M]^+$ 는 3가 금속 양이온 비스무스(Bi)에 해당하고, $[N]^-$ 는 임의의 카르복실산 또는 술포산이 음이온에 해당한다. 이들 촉매는 단독으로 사용하거나 3차 아민 또는 다른 유기금속 화합물과의 조합으로 사용하여 방향족 이소시아네이트 작용성 화합물, 즉 MDI, TDI와 활성 수소 함유 화합물, 예를 들면 폴리올 및 아민 또는 물 간의 반응, 특히 폴리올 히드록실과 이소시아네이트의 우레탄 (겔화) 반응 및 물과 이소시아네이트의 발포 반응 및/또는 폴리이소시아나이드를 형성하는 이소시아네이트 작용기의 삼량체화 반응을 촉진시키는 데 사용할 수 있다.

비스무스 카르복실레이트 및 설포네이트의 예로는 C_{5-15} 지방산의 카르복실레이트를 들 수 있다. 특히, 2-에틸헥산산(옥토에이트) 및 네오데칸산의 경우가 있다. 설포네이트의 예로는 방향족 설포네이트, 예컨대 p-톨루엔설포네이트 및 지방족 설포네이트, 예컨대 메탄설포네이트 및 트리플루오로에탄설포네이트를 들 수 있다.

비스무스 카르복실레이트 및 설포네이트와 함께 사용할 수 있는 3차 아민의 예로는 현행 경질 폴리우레탄 폼 제제의 실재하는 폼 가공 특성(예를 들면, 반응성 프로필, 라인 속력, 모듈드 온도)에 부정적인 영향을 미치는 일 없이 향상된 폼의 물리적 특성을 지닌 연질 및 경질 폼을 생성시키는 디아자비스클로옥탄(트리에틸렌디아민), 퀴누클리딘 및 치환된 퀴누클리딘; 치환된 피롤리딘 및 치환된 피롤리딘; 비스디메틸아미노에틸 에테르, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 고급 퍼메틸화된 폴리아민, 분지형 폴리아민, 2-[N-(디메틸아미노에톡시에틸)-N-메틸아미노]에탄올, 알콕시화된 폴리아민, 이미다졸-보론 조성물, 및 아미노프로필비스(아미노에틸)에테르 조성물을 들 수 있다.

비스무스 카르복실레이트 및 설포네이트와 함께 사용하기에 적합한 기타 3차 아민으로는 모노-우레아 및 비스-우레아, 예컨대 2-디메틸아미노에틸 우레아; N,N'-비스(2-디메틸아미노에틸) 우레아; N,N'-비스(2-디메틸아미노에틸) 우레아; 3-디메틸아미노프로필 우레아; N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필) 우레아; N,N'-비스(3-디메틸아미노-프로필) 우레아; 1-(N-메틸-3-피롤리디노)메틸 우레아; 1,3-비스(N-메틸-3-피롤리디노)-메틸 우레아; 3-피페리디노프로필 우레아; N,N'-비스(3-피페리디노프로필) 우레아; 3-모르폴리노프로필 우레아; N,N'-비스(3-모르폴리노프로필) 우레아; 2-피페리디노에틸 우레아; N,N'-비스(2-피페리디노에틸) 우레아; 2-모르폴리노에틸 우레아; 및 N,N'-비스(2-모르폴리노에틸) 우레아를 들 수 있다.

폴리우레탄을 형성시키는 사용된 비스무스 촉매의 함량은 폴리올 100 중량부(pphp) 당 0.05 중량부 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.2 pphp 내지 3 pphp 범위이다(중량 기준).

아민의 함량은, 2 가지가 조합으로 사용되는 경우, 0.055 pphp 범위이고, 비스무스 촉매 대 3차 아민의 비율은 약 1:10~10:1 범위이다(중량 기준).

이러한 연질, 반연질 및 경질 폴리우레탄 폼 제제는, 예를 들면 페닐 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 및 % NCO 함량이 전형적으로 20 내지 50인 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)를 비롯한 해당 기술 분야에 잘 알려진 임의의 적합한 방향족 폴리이소시아네이트를 사용하여 제조한다. 적합한 혼합물로는 개별적인 2,4-TDI 및 2,6-TDI 또는 이들의 상업적으로 이용 가능한 혼합물을 들 수 있다. 다른 적합한 이소시아네이트로는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 다른 이성질체 및 유사 고급 폴리이소시아네이트와 함께 함유하는 "미정제 MDI"로서 통상적으로 공지된 디이소시아네이트의 혼합물이 있다. 또한, 적합한 것으로는 폴리이소시아네이트와 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올의 부분적으로 예비 반응된 혼합물을 포함하는 폴리이소시아네이트의 "예비중합체(prepolymer)"가 있다.

폴리우레탄 제제의 성분으로서 적합한 폴리올의 예로는 폴리알킬렌 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올이 있다. 폴리알킬렌 에테르 폴리올으로는, 디올 및 트리올, 예를 들면 그 중에서 특히 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 기타 저급 분자량 폴리올을 비롯한 다가 화합물로부터 유도된 말단 히드록실기를 지닌 폴리(산화알킬렌) 중합체, 예컨대 폴리(산화에틸렌) 및 폴리(산화프로필렌) 중합체 및 공중합체를 들 수 있다. 이러한 폴리에테르 폴리올 유도는 수크로즈, 글리세롤, 글리세린, 지방족 및 방향족 아민, 프로필렌 글리콜, 만니치(Mannich) 염기 및/또는 소르비톨을 개별적으로 또는 조합으로 사용하여 개시한다. 이들 물질에 대한 전형적인 OH가 값은 23~800 범위일 수 있다.

본 발명의 실시에서는, 단일 고분자량 폴리에테르 폴리올을 사용할 수 있다. 또한, 고분자량 폴리에테르 폴리올의 혼합물, 예컨대 2가 및 3가 작용성 물질 및/또는 상이한 분자량 또는 상이한 화학 조성 물질의 혼합물도 사용할 수 있다.

유용한 폴리에스테르 폴리올로는 디카르복실산과 과량의 디올과의 반응, 예를 들면 아디프산과 에틸렌 글리콜 또는 부탄 디올과의 반응에 의해 생성되거나, 또는 무수물과 과량의 디올과의 반응, 예를 들면 프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜과의 반응 또는 락톤과 과량의 디올과의 반응, 예컨대 카프로락톤과 프로필렌 글리콜과의 반응에 의해 생성된 것들을 들 수 있다. 이들 물질에 대한 전형적인 히드록실 수(OH가)는 160~490 범위이다.

폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올 및 이들의 조합물 이외에도, 마스터배치 또는 예비혼합 조성물은 자주 중합체 폴리올을 함유한다. 중합체 폴리올은 폼의 내변형성을 증가시키기 위해서, 즉 폼의 하중 보유 특성을 증가시키기 위해서 폴리우레탄 폼에 사용된다. 통상적으로, 2가지 상이한 유형의 중합체 폴리올은 하중 보유 개선을 달성하는 데 사용

한다. 그래프트 폴리올로서 설명된 제1 유형은 비닐 단량체가 그래프트 공중합되어 있는 트리올로 이루어져 있다. 스티렌과 아크릴로니트릴이 통상적으로 선택되는 단량체이다. 폴리우레아 변형된 폴리올인 제2 유형은 디아민과 TDI의 반응 혼합물에 의해 형성된 폴리우레아 분산액을 함유하는 폴리올이다. TDI가 과량으로 사용되기 때문에, 일부 TDI는 폴리올 및 폴리우레아와 모두 반응할 수 있다. 이러한 제2 유형의 중합체 폴리올은 폴리올 중에서 TDI와 알칸올아민의 계내 중합에 의해 형성되는 일명 PIPA 폴리올이라고 칭하는 변형물을 갖는다. 하중 보유 요건에 따라, 중합체 폴리올은 마스터배치 중 폴리올 부분의 20~80%를 포함할 수 있다.

발포제, 예컨대 물, 염화메틸렌, 히드로클로로플루오로카본, 예컨대 트리클로로플루오로메탄 및 펜타플루오로프로판; 탄화수소, 액상 이산화탄소 등은 폼 제제를 제조할 때 사용할 수 있다.

임의로, 기포 안정화제, 예컨대 실리콘; 사슬 연장제, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 부탄 디올; 및 가교제, 예컨대 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리에탄올아민 및 트리프로판올아민이 폼 제제에 사용되고 있다.

본 발명에 따른 유기금속 촉매 조성물을 함유하는 0.5~5.0 lb/ft³(8.0~80.2 kg/m³) 밀도를 갖는 일반적인 폴리우레탄 경질 폼 제제는 하기 성분들을 중량부(pbw)로 포함한다.

경질 폼 제제	중량부(pbp)
폴리올	100
실리콘 계면활성제	1-4
발포제	2-35
촉매	0.01-10
조촉매	0.01-10
물	0-5
이소시아네이트 지수	70-300

본 발명에 따른 비스무스 카르복실레이트 촉매 조성물과 같은 촉매를 함유하는 밀도 1~3 lb/ft³(16~48 kg/m³)(예를 들면, 자동차 시이트)를 갖는 일반적인 폴리우레탄 연질 폼 제제는 하기 성분들을 중량부(pbw)로 포함한다.

연질 폼	중량부(pbp)
종래의 폴리올(~5000 MW 트리올)	20-100
공중합체 폴리올	60-0
실리콘 계면활성제	1-2.5
발포제	2-4.5
가교제	0.5-3
촉매	0.1-10
이소시아네이트 지수	70-115

용어, 종래의 폴리올 및 중합체 폴리올은 연질 성형된 폼의 제제에 대한 베이스 폴리올로서 사용되는 폴리올을 의미하는 것이다. 이것은 스티렌 아크릴로니트릴(SAN)을 사용하여 얻어지는 그래프트를 결여하고 있다. 공중합체는 종래의 폴리올 또는 베이스 폴리올 상에 SAN 그래프트화된 것이다. 이것은 계내의 하중을 형성시키는 데 도움을 준다.

하기 실시예는 본 발명의 다양한 실시양태를 예시하기 위해서 주어진 것이며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 안된다.

실시예 1

경질 폼 형성에서 비스무스 옥토에이트 또는 비스무스 네오데카노에이트 촉매 대 3차 아민 촉매의 비교

종래의 폴리우레탄 폼은 하기 기재한 HCFC 141b 어플라이언스 폼 용도 제제를 사용하여 제조하였다.

성분	중량부(pphp)
폴리올 블렌드	100.0
물	2.0
HCFC 141b	37.0
촉매	- 다양함
DC 5700	3.0
중합체 MDI	140 지수
<p>폴리올 블렌드 - 종래의 특허 재산권 폴리올 블렌드(Dow Chemical 제품)</p> <p>Forane(등록상표) 141b - 종래의 보조 HCFC 발포제(Elf Atochem 제품)</p> <p>촉매 - 표 1 참조</p> <p>DABCO(등록상표) DC 5700 - 종래의 실리콘 계면활성제(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)</p> <p>중합체 MDI - 종래의 중합체 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(Dow Chemical 제품)</p>	

기기 척도 시험(machine scale testing)은 처리율이 25~30 lbs/분인 캐논 타입 A-40/20 고압 기기를 사용하여 상기 언급한 제제에 대하여 완성하였다. 폴리올, 물, HCFC 141b, 계면활성제 및 촉매를 수지 데이 탱크 내에 적재하고 교반하였다. 중합체 MDI를 이소시아네이트 데이 탱크에 적재하였다. 이어서, 양쪽 탱크를 질소로 가압하여 실험 전반에 걸쳐 일정한 헤드부 압력을 유지하였다. 중합체 MDI를 85°F로 유지하고, 한편 수지를 80°F로 일정하게 유지하였다. 이소시아네이트 쪽 주입 압력 및 수지 쪽 주입 압력을 실험 전반에 걸쳐 2000 psi로 유지하였다. 폼을 120°F의 일정한 온도의 란트젠(Lantzen) 패널 몰드(200 cm × 20 cm × 5 cm) 내로 배치하였다. 유동 및 수반하는 전체 최종 폼 밀도를 측정하기 위해서 폼을 란트젠 패널 내로 수직으로 유동시켰다. 최소 충전 중량 이외에도, 다양한 과충전된 폼을 물리적 시험(k-인자 및 평균 기포 크기 계수)을 위해 생성시켰다. 3차 아민 촉매(PC5 + PC41) 대 비스무스 트리스 2-에틸헥산산(비스무스 옥토에이트) 대 비스무스 트리스 네오데칸산(비스무스 NDA)를 다양한 사용 함량에서 비교하였지만, 모두가 유사한 반응 프로파일[크림(cream), 스트링 젤(string gel) 및 점착성 제거(tack fee) 시간]을 유지하였다.

표 1은 촉매 PC5 + PC41, 비스무스 옥토에이트, 비스무스 네오데칸산에이트를 사용하여 얻은 최종 폼의 물리적 특성을 기재한 것이다. 모든 경우에 있어서, 폼 반응성은 크림, 스트링 젤 및 점착성 제거 시간의 용이한 측정을 허용하는 자유 상승 주입을 모니터링함으로써 일치화하였다. 또한, 자유 상승 밀도도 이때 측정하였다. 시험된 폼은 표준 ASTM 설명서, % 독립 기포 - ASTM D 2856, 치수 안정성 - ASTM D 2126, K-인자 - ASTM C 177, 압축 강도 - ASTM D 1621를 충족하였다. 기포 크기는 니콘(Nikon) SMZ -2T 현미경에 부착된 히타치(Hitachi) 고체 상태 칼라 비디오 카메라의 도움으로 측정하였다. 경질 샘플을 0.25 in. 폭으로 절단하였고, 60X 배율로 분석하였다.

표 1.

촉매	PC5:PC41 아민	비스무스 옥토에이트	비스무스 NDA
폴리올 100 중량부 당 사용 함량(pphp)	1.2:1.0	1.5	1.65
가공 조건			
이소시아네이트 온도(°F)	85	85	85
수지 온도(°F)	80	80	80
주입 압력(이소시아네이트 = 수지, psi)	2000	2000	2000
몰드 온도(°F)	120	120	120
이형 시간(분)	3.0	3.0	3.0

반응성			
크림	3.0	8.0	7.0
스트링 겔	27.0	32.0	35.0
점착성 제거	44.0	45.0	44.0
최소 충전 밀도(pcf)	1.87	1.85	1.88
24 시간 k-인자(BTU · in/ft ² · h · °F)			
밀도 = 2.0	0.132	0.123	0.123
밀도 = 2.1	0.131	0.121	0.125
평균 기포 크기(마이크론)	330	250	220
% 독립 기포	82	87	86
DABCO(등록상표) Polycat 41 - 종래의 3차 아민, 즉 트리스(디메틸아미노프로필)트리아진 촉매(Air Products and Chemicals, Inc. 제품) DABCO Polycat 5 - 종래의 3차 아민, 즉 (펜타메틸디에틸렌트리아민) 촉매(Air Products and Chemicals, Inc. 제품) 비스무스 옥토에이트 - Shepherd Chemical Company 제품 비스무스 네오데카노에이트 - Shepherd Chemical Company 제품			

표 1의 데이터는 표준 3차 아민 촉매(예를 들면, PC5 및 PC 41) 대신에 비스무스 옥토에이트 또는 비스무스 네오데카노에이트를 사용함으로써 실재하는 가공 조건에 부정적인 영향을 미치는 일 없이 형성된 폼의 기포 크기 및 k-인자에 모두 긍정적인 영향을 미칠 수있다는 것을 보여준다. 0.003 이상의 k 인자 차이는 통계학적으로 유의적인 것으로 간주되므로, 비스무스 결과는 PC5/PC41 아민 대조 실시예에 비하여 실질적으로 개선된다. 추가로, 데이터는 금속 카르복실레이트의 사용이 점착 제거 시간에 영향을 미치는 일 없이 크림 시간을 연장시킬 수 있다는 것을 입증해 보여 준다. 이는 효과적으로 개선된 유동 특성 및 보다 우수한 몰드 충전으로 해석된다. 비스무스 옥토에이트 또는 비스무스 네오데카노에이트의 사용은 유의적으로 감소된 기포 크기의 부가된 이점과 함께 3차 아민의 것과 유사한 최소 충전 밀도에서 비교할만한 반응성을 생성한다.

실시예 2

촉매(PC 5/PC 41 대 비스무스 네오데카노에이트)의 효과

종래의 (경질) 스프레이 폴리우레탄 폼은 단 유사한 반응 프로파일(크림, 스트링 겔 및 점착성 제거 시간)을 유지하면서 다양한 사용 함량에서 촉매(PC5 + PC 41 대 비스무스 NDA)의 효과를 측정할 목적으로 하기 기재한 제제를 사용하여 제조하였다.

성분	중량부(pphp)
폴리올 블렌드	100.0
물	0.40
HCFC 141b	21.0
촉매	0.1~1.0
DC 193	2.0
중합체 MDI	190 지수
폴리올 블렌드 - 종래의 폴리올 블렌드(Dow Chemical Corporation 제품) Forane(등록상표) 141b - 종래의 보조 HCFC 발포제(Elf Atochem 제품)	

촉매 - 표 2 참조
DABCO(등록상표) DC 193 - 종래의 실리콘 계면활성제(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)
중합체 MDI - 종래의 중합체 MDI(Dow Chemical Corporation 제품)

기기 척도 시험은 처리율이 10 ~ 20 lbs/분인 구스머(Gusmer) VH3000 고압 가변 속도 스프레이 기기를 사용하여 상기 언급한 제제에 대하여 완성하였다. 폴리올, 물, HCHC 141b, 계면활성제 및 촉매를 수지 데이 탱크 내에 적재하고 교반하였다. 중합체 MDI를 이소시아네이트 데이 탱크 내에 적재하였다. 이어서, 양쪽 탱크를 질소로 가압하여 헤드부 압력을 실험 전반에 걸쳐 일정하게 유지하였다. 이소시아네이트 쪽 주입 압력과 수지 쪽 주입 압력을 모두 1000 psi로 유지하고, #1 모듈(직경 = 0.125 in.) 및 70 팁 원형 스프레이 패턴(패턴 직경 = 24 in의 상기 기재 위로 12 in)로 설정한 구스머 모델 GX-7 스프레이 건을 통해 스프레이 처리하였다. 이소시아네이트 호스 가열기 및 수지 호스 가열기를 모두 80°F로 유지하였다. 스프레이 환경 및 기재에 대한 대기 조건은 온도 및 습도 제어된 스프레이 부스의 내부를 스프레이 처리함으로써 75°F 및 50% 상대습도로 유지하였다. 형성된 폴리우레탄 포움을 스프레이 부스 내부가 조건화되어 있는 표준 카보트지 상에 스프레이 처리하였다.

표 2는 촉매 PC5 + PC41와 촉매 비스무스 NDA를 사용하여 얻은 최종 포움의 물리적 특성들을 기재한 것이다. 모든 경우, 포움 반응성은 크림, 스트링 겔 및 점착성 제거 시간의 용이한 측정을 허용하는 수작업 혼합 자유 상승 주입을 모니터링함으로써 일치화하였다. 또한, 이 시점에서 자유 상승 밀도도 측정하였다. 시험한 포움은 표준 ASTM 설명서, % 독립 기포 - ASTM D 2856, 치수 안정성 - ASTM D 2126, K-인자 - ASTM C 177, 압축 강도 - ASTM D 1621를 만족하였다. 기포 크기는 니콘 SMZ -2T 현미경에 부착된 히타치 고체 상태 칼라 비디오 카메라의 도움으로 측정하였다. 경질 샘플을 폭 0.25 in.로 절단하고, 60X 배율로 분석하였다.

표 2.

촉매	PC5:/ DMEA	비스무스 네오데카노에이트
사용 함량(pphp)	0.8:/3.0	1.2
반응성		
크림	4.0	6.0
스트링 겔	11.0	13.0
점착성 제거	17.0	16.0
24 시간 k-인자(BTU · in/ft ² · h · °F)	0.133	0.125
밀도(pcf)	2.47	2.42
평균 기포 크기(마이크론)	235	217
DABCO(등록상표) DMEA - 종래의 3차 아민, 즉 디메틸에탄올아민 촉매(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)		
DABCO Polycat 5 - 종래의 3차 아민 촉매(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)		
비스무스 NDA - Shepherd Chemical Company 제품		

상기 표 2의 데이터는 표준 아민 촉매(예를 들면, PC5 및 디메틸에탄올 아민(DMEA)) 대신 비스무스 네오데카노에이트를 사용하여 얻은 효과를 입증한 것이다. 반응성 프로필을 다소 변화되지 않는 상태로 유지하긴 하지만, 비스무스 촉매는 형성된 포움의 평균 기포 크기 및 k-인자에게 모두 양성적인 효과를 미친다. 0.003 이상의 k 인자 차이는 통계상 유의적인 것으로 간주되며, 비스무스 결과는 3차 아민 대조예에 비하여 실질적으로 개선된다.

실시예 3

유기금속 비스무스 촉매화된 폴리우레탄 연질 포움 내에서 산의 효과

본 실시예에서는 다양한 촉매 패키지를 교체하여 종래의 방식으로 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 본 실험은 촉매화하여 우수한 품질의 연질 폴리우레탄 폼을 생성시킬 수 있는 비스무스 트리스 2-에틸헥산산(비스무스 옥토에이트)의 성능에 영향을 미치는 과량의 2-에틸헥산산(2 EHA)의 효과를 평가하였다. 조건, 출발 물질 및 촉매 부위(비스무스 mol)를 이 실험 전반에 걸쳐 일정하게 유지하였다.

종래의 수작업-혼합 기법을 이용하여 원하는 1.9~2.0 pcf 밀도의 성형된 연질 폼을 제조하였다. 표 3은 다양한 유형의 촉매를 사용하여 얻은 물리적 특성을 기재한 것이다. 대조 촉매 패키지는 공업용 표준 아민 패키지, DABCO 33LV 및 DABCO BL 11로 구성되었다. 상업적 촉매(Bicat H, 18 중량% Bi, 45 중량% 유리산)에 영향을 미치는 과량의 유리산의 효과를 저함량 산 함유 비스무스 촉매와 비교하였다.

모든 촉매는 촉매 1(28.2 중량% Bi, 9 중량% 유리산)을 주성분으로 하였으며, 2-EHA의 농도를 증가하면서 희석시켰다. 폼을 160°F의 가열된 시험 블록 몰드에서 제조하였다. DABCO 33LV 및 BL 11의 촉매 패키지를 사용하여 원하는 반응성 및 폼 성능 기준선을 얻었다. 이어서, 촉매 1, 가장 낮은 함량의 유리산 함유 비스무스 옥토에이트 및 Polycat 77를 폼 반응성이 일치할 때까지 다양한 농도에서 시험하였다. 이는 반응을 측정하고 경화의 정도의 일부 지시를 제공하는 압출 시간을 모니터링함으로써 측정하였다. 일단 DABCO 33LV 및 BL 11과 동일한 속도로 반응을 촉매화시키는 데 필요한 비스무스의 몰 농도(+ 일정한 양의 Pplycat 77)를 측정 후, 모든 비스무스 촉매를 Polycat 77과 함께 동등한 비스무스 농도 및 다양한 유리산 농도에서 시험하였다. 시험한 폼은 ASTM D 3453-91에 기재된 표준 설명서를 만족하였으며, 시험은 ASTM 지침 D 3574-95를 이용하여 수행하였다.

폴리우레탄 제제(중량부 기준)를 다음과 같이 제조하였다.

성분	중량부(pphp)
Pluracol E-1509	75
E 851	25
DC 5164	0.2
DC 5169	0.6
DEOA-LF	1.4
DABCO BL 11	표 1 참조
DABCO 33LV	표 1 참조
촉매	표 1 참조
PC 77	표 1 참조
물	4.07
TDI 80	100 지수
Pluracol (등록상표) E1509 - 히드록실가가 약 35인 종래 기준 트리올(BASF 제품)	
E-851 - 히드록실가가 28인 그래프트 공중합체 폴리올(Bayer 제품)	
DABCO(등록상표) DC-5164 - 실리콘 계면활성제(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)	
DABCO(등록상표) DC-5169 - 실리콘 계면활성제(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)	
DABCO(등록상표) Polycat 77 - 종래의 3차 아민, 즉 펜타메틸디프로필렌트리아민 촉매(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)	
DABCO(등록상표) BL 11 - 종래의 3차 아민, 즉 디프로필렌 글리콜 중의 70% 비스(디메틸아미노에틸)에테르 촉매(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)	
DABCO(등록상표) 33 LV - 종래의 트리에틸렌디아민 촉매(Air Products and Chemicals, Inc. 제품)	
BICAT H - 상업적인 비스무스계 촉매(비스무스 옥토에이트, 18 중량% Bi)	
TDI 80 - 80 중량% 2,4-TDI와 20 중량% 2,6-TDI의 혼합물	

표 3.

촉매/사용 함량(pphp)	33LV/0.32 BL11/0.08	BICAT H/1.56 PC 77/0.32	CAT1/1.0 PC77/0.32	CAT3/1.15 PC77/0.32	CAT5/1.25 PC77/0.32	CAT6/1.3 PC77/0.32
첨가된 Bi 물 (10^{-3})	0.0	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
유리산 중량%	0.0	45.0	9.0	24.0	34.0	39.0
모울드 반응성						
압출 시간(초)	46	49	48	48	48	49
스트링 겔(초)	63	143	65	66	77	139
밀도(pcf)	1.88	포움 붕괴	1.94	1.89	2.01	포움 붕괴
기류(SCFM)	2.1		1.7	1.7	1.8	
압축 세트						
JWS (% ht 손실)	27		34	34	38	
50% HACS (% ht 손실)	32		30	30	32	
포움 인열 피크 하중 (N/m)	10		19	20	16	
25%에서 IFD (lbf)	32		34	35	35	
65%에서 IFD (lbf)	84		90	90	91	
25%로 복귀 (lbf)	26		27	27	27	
볼 리바운드 (%)	53		53	55	52	

표 3의 데이터는 과량 유리산의 존재가 이러한 비스무스 촉매의 경우 촉매화하여 허용 가능한 연질 폴리우레탄 포움을 생성시킬 수 있는 금속 카르복실레이트의 성능에 어떻게 부정적인 영향을 미칠 수 있는지를 분명하게 입증한 것이다. 이러한 데이터에 의해 입증된 바와 같이, 34 중량% 이상의 과량인 유리산 2-EHA는 상업적인 비스무스 촉매 Bicat H, 및 허용 가능하며 포움의 물리적 특성을 측정할 수 있는 포움을 생성하는 실험 촉매 6의 장애를 직접적인 원인이 된다. 또한, 상기 데이터는 물리적 특성이 유지될 수 있으며, 일부 경우, 전형적인 3차 아민계 촉매 시스템보다 약간 더 개선될 수 있다는 것도 입증해 보여준다.

논문[Proc. SPI Annu. Tech/Mark. Conf.(1989), 32nd(Polyurethanes 89), 623-7, *Bismuth Carboxylates for Polyurethane Catalysts*]에 설명된 바와 같이 폴리우레탄 탄성중합체에 관한 연질 또는 경질 포움의 제조에서, 비스무스 카르복실레이트와 조합한 저함량의 산이 우수한 포움을 생성시키고, 한편 고함량, 예를 들면 47 중량% 내지 73 중량% 유리산(비스무스 피발레이트(비스무스 트리스-트리메틸 아세트산)의 샘플 성능이 1 당량 내지 3 당량의 과량 유리산의 존재 하에 증가한다는 상기 문헌상의 주장에 근거한 계산치)의 사용이 탄성중합체 물리적 특성 뿐만 아니라 반응 속도를 유의적으로 개선시킨다는 점은 놀라운 사실이다.

실시예 4

폴리우레탄 포움 제조에서 비스무스 트리스 네오데칸산에 영향을 미치는 네오데칸산(NDA)의 효과

본 실시예에서는 다양한 촉매 패키지를 교체하여 종래의 방식으로 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 본 실험에서는 촉매화하여 우수한 품질의 연질 폴리우레탄 폼을 생성시킬 수 있는 비스무스 트리스 네오데칸산(비스무스 NDA)의 성능에 영향을 미치는 과량의 네오데칸산(NDA)의 효과를 평가하였다. 폴리우레탄 제제(중량부 기준)를 다음과 같이 제조하였다.

성분	중량부 (pphp)
Pluracol E-1509	75
E 851	25
DC 5164	0.2
DC 5169	0.6
DEOA-LF	1.4
DABCO BL 11	0.08
촉매	표 2 참조
물	4.07
TDI	100 지수

종래의 수작업-혼합 기법을 이용하여 원하는 자유 상승 폼을 제조하였다. 표 4는 다양한 종류의 촉매를 사용하여 얻은 반응성 프로필을 기재한 것이다. 대조 촉매 패키지는 아민 패키지 DABCO 33LV 및 BL 11로 구성되었다. 과량의 유리산을 함유한 유기금속 촉매의 효과를 비교하기 위해서, 다음과 같은 실험 촉매들을 셰퍼드 케미칼 컴파니로부터 구입하였는데, LB2174-2, -3, -4, -5, -7 및 LB2304-2, -3을 선택하였다. 폼을 표준 수작업-혼합 자유 상승 방법으로 제조하였다. DABCO 33LV 및 BL 11D의 촉매 패키지를 사용하여 원하는 반응성 및 폼 성능 기준선을 얻었다. 이어서, 촉매 LB2174-2, 가장 낮은 함량의 유리산 함유 비스무스 NDA를 폼 반응성이 일치할 때까지 다양한 농도에서 시험하였다. DABCO BL 11를 이 실험 전반에 걸쳐 일정하게 유지하였다. 일단 DABCO 33LV 및 BL 11과 동일한 속도로 반응을 촉매화시키는 데 필요한 비스무스의 물 농도를 측정한 후, 모든 비스무스 촉매를 동등한 비스무스 농도 및 다양한 유리산 농도에서 시험하였다.

표 4.

촉매	DABCO 33LV 0.32 부	2174-2 2.0 부	2174-7 2.0 부	2174-5 2.0 부	2174-4 2.0 부	2174-3 2.0 부	2304-3 2.2 부	2304-2 2.5 부
Bi 물 (10 ⁻³)	0.00	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
유리산 중량%	0.0	3.1	13.8	22.7	28.9	31.9	34.7	44.3
반응성								
컵 1 (초)	16	18	19	19	21	22	24	28
컵 2 (초)	46	46	47	47	49	52	57	63
스트링 겔(초)	60	71	71	71	73	74	포움 붕괴	포움 붕괴
최대 상승(초)	152	97	96	97	99	98		
최대 상승 (mm)	413	395	399	396	397	392		
DABCO(등록상표) 33 LV - 종래의 3차 아민 촉매(Air Products and Chemicals, Inc 제품)								
2174-2 - 촉매(비스무스 NDA, 20.2 중량% Bi)(Shepherd Chemical Company 제품)								

2174-7 - 촉매(비스무스 NDA, 20.0 중량% Bi)(Shepherd Chemical Company 제품)
2174-5 - 촉매(비스무스 NDA, 20.0 중량% Bi)(Shepherd Chemical Company 제품)
2174-4 - 촉매(비스무스 NDA, 19.9 중량% Bi)(Shepherd Chemical Company 제품)
2174-3 - 촉매(비스무스 NDA, 20.0 중량% Bi)(Shepherd Chemical Company 제품)
2304-3 - 촉매(비스무스 NDA, 18.4 중량% Bi)(Shepherd Chemical Company 제품)
2304-2 - 촉매(비스무스 NDA, 16.1 중량% Bi)(Shepherd Chemical Company 제품)

표 4의 데이터는 과량 유리산의 존재가 이러한 비스무스 네오테카노에이트의 경우 촉매화하여 허용 가능한 연질 폴리우레탄 포움을 생성시킬 수 있는 금속 카르복실레이트의 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다는 점을 분명하게 입증해 보여 준다. 조건, 출발 물질 및 촉매 부위(비스무스 mol)를 이 실험 전반에 걸쳐 일정하게 유지하였다. 이러한 데이터에 의해 입증된 바와 같이, 34.7 중량% 이상의 과량인 유리산 NDA는 허용 가능한(붕괴되지 않은) 포움을 생성시키는 비스무스 촉매, 실험 샘플 2304-3 및 2304-2의 장애의 직접적인 원인이 된다.

마지막으로, (겔화 및/또는 발포) 조촉매가 이러한 낮은 함량의 산을 함유한 유기금속 촉매와 함께 전형적으로 사용되긴 하지만, 이러한 유기금속 촉매는 원하는 특성/반응 속도에 따라 단독 촉매로서 사용될 수 있다는 점에 유의해야 한다.

발명의 효과

본 발명은 34% 미만의 유리산을 함유한 유효량의 비스무스 카르복실레이트 또는 비스무스 설포네이트를 촉매로서 사용함으로써 방향족 폴리이소시아네이트, 유기금속 촉매, 폴리올 및 발포제의 촉매 반응에 의한 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움의 개선된 제조 방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

방향족 폴리이소시아네이트, 유기금속 촉매, 폴리올 및 발포제로 이루어진 반응 혼합물의 촉매 반응에 의해 형성된 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움으로서,

상기 유기금속 촉매는 34% 미만의 유리산을 갖는 비스무스 카르복실레이트 또는 비스무스 설포네이트인 것을 특징으로 하는 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 2.

제1항에 있어서, 유기금속 촉매가 비스무스 카르복실레이트인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 3.

제2항에 있어서, 방향족 폴리이소시아네이트는 디페닐메탄다이소시아네이트 및 톨루엔다이소시아네이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 4.

제1항에 있어서, 반응 혼합물에 사용된 비스무스 카르복실레이트는 폴리올 100 중량부 당 0.05 중량부 내지 5 중량부의 양으로 존재하는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 5.

제1항에 있어서, 카르복실레이트는 C_{5-15} 지방족 카르복실산으로부터 유도되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 6.

제5항에 있어서, 카르복실산은 2-에틸헥산산 및 네오데칸산으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 7.

제6항에 있어서, 반응 혼합물은 3차 아민 촉매를 포함하는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 8.

제7항에 있어서, 비스무스 카르복실레이트 대 3차 아민 촉매의 비율이 중량 기준으로 1:10 내지 10:1인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 9.

제8항에 있어서, 3차 아민은 트리에틸렌디아민, 펜타메틸디프로필렌트리아민 및 비스(디메틸아미노에틸)에테르로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 10.

제8항에 있어서, 3차 아민은 2-디메틸아미노에틸 우레아; N,N'-비스(2-디메틸아미노에틸) 우레아; N,N-비스(2-디메틸아미노에틸) 우레아; 3-디메틸아미노프로필 우레아; N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필) 우레아; 1-(N-메틸-3-피롤리디노)메틸 우레아; 1,3-비스(N-메틸-3-피롤리디노)-메틸 우레아; 3-피페리디노프로필 우레아; N,N'-비스(3-피페리디노프로필) 우레아; 3-모르폴리노프로필 우레아; N,N'-비스(3-모르폴리노프로필) 우레아; 2-피페리디노에틸 우레아; N,N'-비스(2-피페리디노에틸) 우레아; 2-모르폴리노에틸 우레아; 및 N,N'-비스(2-모르폴리노에틸) 우레아로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 11.

제8항에 있어서, 3차 아민은 3-디메틸아미노프로필 우레아; N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필) 우레아; 및 1-(N-메틸-3-피롤리디노)메틸 우레아로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움.

청구항 12.

방향족 폴리이소시아네이트, 유기금속 촉매, 폴리올 및 발포제로 이루어진 반응 혼합물의 촉매 반응에 의한 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 포움의 제조 방법으로서,

상기 유기금속 촉매는 34% 미만의 유리산을 갖는 비스무스 카르복실레이트 또는 비스무스 설펜네이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 사용된 유기금속 촉매가 비스무스 카르복실레이트인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 방향족 폴리이소시아네이트는 디페닐메탄다이소시아네이트 및 톨루엔다이소시아네이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 비스무스 카르복실레이트는 폴리올 100 중량부 당 0.05 중량부 내지 5 중량부의 양으로 사용하는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 비스무스 카르복실레이트는 C_{5-15} 지방족 카르복실산으로부터 유도되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 카르복실산은 2-에틸헥산산 및 네오데칸산으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 반응 혼합물은 3차 아민 촉매를 포함하는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 비스무스 카르복실레이트 대 3차 아민 촉매의 비율이 중량 기준으로 1:10 내지 10:1인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 3차 아민은 트리에틸렌디아민, 펜타메틸디프로필렌트리아민 및 비스(디메틸아미노에틸)에테르로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 21.

제18항에 있어서, 3차 아민은 2-디메틸아미노에틸 우레아; N,N'-비스(2-디메틸아미노에틸) 우레아; N,N-비스(2-디메틸아미노에틸) 우레아; 3-디메틸아미노프로필 우레아; N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필) 우레아; 1-(N-메틸-3-피롤리디노)메틸 우레아; 1,3-비스(N-메틸-3-피롤리디노)-메틸 우레아; 3-피페리디노프로필 우레아; N,N'-비스(3-피페리디노프로필) 우레아; 3-모르폴리노프로필 우레아; N,N'-비스(3-모르폴리노프로필) 우레아; 2-피페리디노에틸 우레아; N,N'-비스(2-피페리디노에틸) 우레아; 2-모르폴리노에틸 우레아; 및 N,N'-비스(2-모르폴리노에틸) 우레아로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 3차 아민은 3-디메틸아미노프로필 우레아; N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필) 우레아; 및 1-(N-메틸-3-피롤리디노)메틸 우레아로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연질, 반연질 또는 경질 폴리우레탄 폼의 제조 방법.