(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월17일
(11) 등록번호 10-1319112
(24) 등록일자 2013년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01) *C08G 18/16* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7002730
(22) 출원일자(국제) 2006년07월04일
심사청구일자 2011년07월04일
(85) 번역문제출일자 2008년02월01일
(65) 공개번호 10-2008-0034450
(43) 공개일자 2008년04월21일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2006/050187
(87) 국제공개번호 WO 2007/003966
국제공개일자 2007년01월11일
(30) 우선권주장
0513616.3 2005년07월04일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
WO2004044027 A1
전체 청구항 수 : 총 25 항

(73) 특허권자
도르프 케탈 케미칼즈 (인디아) 프라이비트 리미티드
인도 뭄바이 400064 말라드 웨스트 오를렘 드몬테 스트리트 도르프케탈 타워 #1
(72) 발명자
스텡겔, 브뤼노 프레데릭
벨기에 베-1160 1160 브뤼셀 뤼 드 라 비네뜨 102
틀로크, 애란
영국 디엘7 8디제이 노쓰 요크셔 노쓰앨러턴 더 하이 스트리트255
난다, 스와가타
영국 티에스23 3제이지 클리블랜드 빌링햄 로우 그렌지 애비뉴254
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **신규한 지르코늄 화합물 촉매 및 폴리우레탄 제조에서의그의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 $Zr(L)(A^1)(A^2)(A^3)$의 촉매 화합물을 포함하는데, 이 화학식에서 L은 케토아미드 리간드이고, A^1, A^2 및 A^3는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 알콜, 폴리올, 알킬 아세토아세테이트, 디케톤, 케토아미드, 카르복실산 또는 그의 에스테르, 알칸올아민, 인산 에스테르, 및 술폰산 또는 그의 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유도된 리간드이다. 이 화합물은 지르코늄 알콕사이드 또는 할로알콕사이드와 케토아미드의 반응에 의해 제조될 수 있다. 이 화합물은 폴리이소시아네이트와 히드록실-함유 화합물의 반응, 예를 들면 폴리우레탄 또는 섬유판과 같은 복합 셀룰로스 물질의 제조를 위한 촉매로서 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

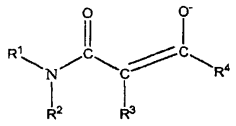
화학식 Zr(L)(A^1)(A^2)(A^3)의 촉매 화합물 또는 Zr(L)(A)(폴리올)의 촉매 화합물의 존재하에서 폴리이소시아네이트 화합물을 활성 수소를 함유하는 화합물과 반응시키는 것을 포함하고,

상기 식에서, L은 케토아미드 리간드이고, A^1, A^2 및 A^3는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 알콜, 폴리올, 알킬아세토아세테이트 또는 케토아미드로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유도된 리간드이고, A는 상기 A^1, A^2 및 A^3 중 하나이되, 단 (a) A^1, A^2 및 A^3 중 어떤 것도 리간드 -OR(여기서 R은 알킬 또는 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기임)이 아니거나, (b) A^1, A^2 및 A^3 중 둘 이상이 리간드 -OR(여기서 R은 알킬 또는 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기임)인,

폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, L이 하기 화학식 1"의 일반 구조를 갖는 케토아미드 리간드인 방법:



화학식 1"

상기 식에서, R^1, R^2 및 R^4는 H, 선형 또는 분지형 알킬 또는 아릴(여기서 상기 아릴기는 치환되지 않거나 알킬, 할로겐 또는 에테르 기로 치환될 수 있음) 중에서 독립적으로 선택되고, R^3는 H 또는 선형 또는 분지형 알킬 중에서 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서, R^1, R^2 및 R^4 중 하나 이상이 1 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이고, R^3는 H인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 케토아미드가 N,N-디에틸아세토아세트아미드를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, A^1, A^2 및 A^3 중 하나 이상이 케토아미드 리간드로부터 유도된 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, A^1, A^2 및 A^3 중 하나 이상이 화학식 R-OH(여기서 R은 1 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기, 또는 아릴, 치환된 아릴 또는 폴리아릴 기임)의 알콜로부터 유도된 것인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 촉매가 화학식 Zr(케토아미드)$_2$(OR)$_2$(여기서 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기, 또는 아릴, 치환된 아릴 또는 폴리아릴 기임)를 갖는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, A^1, A^2 및 A^3 중 하나 이상이 하나 초과의 히드록시기를 갖는 알콜로부터 유도된 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 $Zr(DEAA)_2$(2-에틸헥속사이드)$_2$, Zr(n-부톡사이드)$_2(DEAA)_2$, Zr(n-프로폭사이드)$_2(DEAA)_2$, $Zr(DEAA)_2$(tert-아밀알콕사이드)$_2$, $Zr(DEAA)_4$, Zr(t-부톡사이드)$_2(DEAA)_2$, $Zr(DEAA)_2$(프로판디옥사이드)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(디에틸렌글리콕사이드)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(에틸아세토아세테이토)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(2,4-펜탄디오네이토)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(디에틸말로네이트)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(1,3-프로판디올), $Zr(DEAA)_2$(1,4-부탄디올) 및 $Zr(DEAA)_2$(디에틸렌글리콜)(여기서 DEAA는 N,N-디에틸아세토아세트아미드로부터 유도된 리간드임) 중에서 선택되는 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 용매를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 용매가 알콜, 폴리올, 케토아미드, 에틸아세토아세테이트, 아세틸아세톤, 디에틸말로네이트, 또는 A 리간드 중 하나를 형성하는데 사용되는 과량의 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 활성 수소를 함유하는 화합물이 폴리올을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 활성 수소를 함유하는 화합물이 리그노셀룰로스 물질을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 화합물이 비스무스 화합물을 공촉매로서 포함하지 않는 것인 방법.

청구항 15

(i) 폴리이소시아네이트 또는

(ii) 폴리올 또는

(iii) 폴리이소시아네이트와 폴리올의 혼합물

및 화학식 $Zr(L)(A^1)(A^2)(A^3)$의 촉매 화합물을 포함하고,

상기 식에서, L은 케토아미드 리간드이고, A^1, A^2 및 A^3는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 알콜, 폴리올, 알킬아세토아세테이트, 디케톤, 케토아미드, 카르복실산 또는 그의 에스테르, 알칸올아민, 인산 에스테르, 및 술폰산 또는 그의 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유도된 리간드이되, 단 (a) A^1, A^2 및 A^3 중 어떤 것도 리간드 -OR(여기서 R은 알킬 또는 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기임)이 아니거나, (b) A^1, A^2 및 A^3 중 둘 이상이 리간드 -OR(여기서 R은 알킬 또는 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기임)인,

조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 촉매가 $Zr(DEAA)_2$(2-에틸헥속사이드)$_2$, Zr(이소프로폭사이드)$_2(DEAA)_2$, Zr(n-부톡사이

드)$_2$(DEAA)$_2$, Zr(n-프로폭사이드)$_2$(DEAA)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(tert-아밀알콕사이드)$_2$, Zr(DEAA)$_4$, Zr(t-부톡사이드)$_2$(DEAA)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(프로판디옥사이드)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(디에틸렌글리콕사이드)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(에틸아세토아세테이토)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(2,4-펜탄디오네이토)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(디에틸말로네이트)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(1,3-프로판디올), Zr(DEAA)$_2$(1,4-부탄디올) 및 Zr(DEAA)$_2$(디에틸렌글리콜)(여기서 DEAA는 N,N-디에틸아세토아세트아미드로부터 유도된 리간드임) 중에서 선택되는 화합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 이형제, 충전제, 착색제, 가교제, 쇄연장제, 발포제, 살진균제, 왁스, 충격개질제, 계면활성제, 가소제, 물, 커플링제, 난연제로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 더 포함하는 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 비스무스 화합물을 공촉매로서 포함하지 않는 조성물.

청구항 19

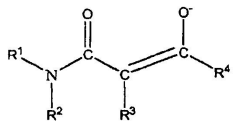
폴리우레탄의 제조를 위한, 화학식 Zr(L)(A^1)(A^2)(A^3)의 촉매 화합물 또는 Zr(L)(A)(폴리올)의 촉매 화합물:

상기 식에서, L은 케토아미드 리간드이고, A^1, A^2 및 A^3는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 알콜, 폴리올, 알킬아세토아세테이트 또는 케토아미드로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유도된 리간드이고, A는 상기 A^1, A^2 및 A^3 중 하나이되, 단 (i) A^1, A^2 및 A^3 중 어떤 것도 리간드 -OR(여기서 R은 알킬 또는 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기임)이 아니거나, (ii) A^1, A^2 및 A^3 중 둘 이상이 리간드 -OR(여기서 R은 알킬 또는 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기임)이고

상기 촉매는 Zr(DEAA)$_2$(이소프로폭사이드)$_2$(여기서 DEAA는 N,N-디에틸아세토아세트아미드로부터 유도된 리간드임)로 이루어지지 않는다.

청구항 20

제19항에 있어서, L이 하기 화학식 1"의 일반 구조를 갖는 케토아미드 리간드인 촉매 화합물:



화학식 1"

상기 식에서, R^1, R^2 및 R^4는 H, 선형 또는 분지형 알킬 또는 아릴(여기서 아릴은 치환되지 않거나 알킬, 할로겐 또는 에테르 기로 치환될 수 있음) 중에서 독립적으로 선택되고, R^3는 H 또는 선형 또는 분지형 알킬 중에서 선택된다.

청구항 21

제20항에 있어서, R^1, R^2 및 R^4 중 하나 이상이 1 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이고, R^3는 H인 촉매 화합물.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, A^1, A^2 및 A^3 중 하나 이상이 케토아미드 리간드로부터 유도된 것인 촉매 화합물.

청구항 23

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 $Zr(케토아미드)_2(OR)_2$(여기서 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기, 또는 아릴, 치환된 아릴 또는 폴리아릴 기임)를 갖는 촉매 화합물.

청구항 24

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, A^1, A^2 및 A^3 중 하나 이상이 하나 초과의 히드록시기를 갖는 알콜로부터 유도된 것인 촉매 화합물.

청구항 25

제19항에 있어서, $Zr(DEAA)_2$(2-에틸헥속사이드)$_2$, Zr(n-부톡사이드)$_2(DEAA)_2$, Zr(n-프로폭사이드)$_2(DEAA)_2$, $Zr(DEAA)_2$(tert-아밀알콕사이드)$_2$, $Zr(DEAA)_4$, Zr(t-부톡사이드)$_2(DEAA)_2$, $Zr(DEAA)_2$(프로판디옥사이드)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(디에틸렌글리콕사이드)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(에틸아세토아세테이토)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(2,4-펜탄디오네이토)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(디에틸말로네이트)$_2$, $Zr(DEAA)_2$(1,3-프로판디올), $Zr(DEAA)_2$(1,4-부탄디올) 및 $Zr(DEAA)_2$(디에틸렌글리콜)(여기서 DEAA는 N,N-디에틸아세토아세트아미드로부터 유도된 리간드임) 중에서 선택되는 화합물을 포함하는 촉매 화합물.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

명 세 서

[0001] 본 발명은 지르코늄 킬레이트를 포함하는 신규한 촉매, 및 이소시아네이트-함유 화합물과 알콜 또는 아민의 반응을 촉진시켜 폴리우레탄 또는 폴리우레아를 형성하는데 있어서의 그의 용도에 관한 것이다.

[0002] 폴리우레탄은 전형적으로 유기금속성 촉매의 존재 하에서 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올의 반응에 의해 제조된다. 폴리우레탄 제조를 위한 촉매는 통상적으로 디부틸 주석 디라우레이트와 같은 주석 화합물 또는 페닐 수은 네오데카노에이트와 같은 수은 조성물을 기재로 한다. 보다 근래에는 티타늄 또는 니켈과 같은 금속을

기재로 하는 화합물이 사용되어 왔다.

[0003] 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 철(III), 코발트(III) 또는 알루미늄의 화합물이 WO2004/044027에 기술되어 있다. 이러한 화합물은 화학식 RO-M(L^1)$_x$(L^2)$_y$(L^3)$_z$을 갖는데, 이 화학식에서, R은 알킬 또는 히드록시-알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기이고, L^1 내지 L^3 중에서 2개 이하는 아세토아세트산의 아미드일 수 있다. 이러한 화합물은 하나의 불안정한 -OR 리간드를 갖고, OR 기의 위치이동 (displacement)에 의해 유기금속성 조성물 상의 불안정한 부위에서의 폴리올 또는 이소시아네이트의 치환 또는 삽입에 의해 경화 촉매로서 작용하는 것으로 생각되었다.

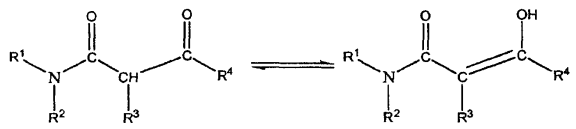
[0004] US-A-5846897에는, 화학식 Me(X1, X2, X3, X4)을 갖는, 이소시아네이트-알콜 반응을 촉진시키는, 디케톤 또는 알킬아세토아세테이트를 갖는 지르코늄 화합물이 기술되어 있는데, 상기 식에서 Me는 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, X1, X2, X3 및 X4는 동일하거나 상이하고 화학식 $R_1COCH_2COR_2$ 및 $R_1OCOCH_2COR_2$(여기서 R_1 및 R_2는 각각 분지되거나 선형인 C1-C20 탄화수소임)를 갖는 디케톤 및 알킬아세토아세테이트로 이루어진 군에서 선택되고, X1, X2, X3 및 X4 중 하나 이상은 R_1의 탄소 원자수와 R_2의 탄소 원자수의 합이 4 이상인 화학식 II를 갖는 디케톤이다. 파틸(Patil) 등은 문헌[J.Mater Chem 2003, 13, 2177 - 2184]에서 이산화지르코늄의 금속-유기화학 증착을 위한 전구체로서 지르코늄 비스(이소프로폭사이드)비스(N,N-디에틸아세토아세트아미드)를 사용한다.

[0005] 본 발명의 목적은 폴리우레탄의 제조를 위한 대안적인 촉매를 제공하는 것이다.

[0006] 촉매는 화학식 Zr(L)(A^1)(A^2)(A^3)을 갖는데, 이 화학식에서 L은 케토아미드 리간드이고, A^1, A^2 및 A^3는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 알콜, 폴리올, 알킬 아세토아세테이트, 디케톤, 케토아미드, 카르복실산 또는 그의 에스테르, 알칸올아민, 인산 에스테르, 및 술폰산 또는 그의 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유도된 리간드이지만, 단 (i) A^1, A^2 및 A^3 중 어떤 것도 리간드 -OR(여기서 R은 알킬 또는 히드록시-알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기임)이 아니거나, (ii) A^1, A^2 및 A^3 중 둘 이상이 리간드 -OR(여기서 R은 알킬 또는 히드록시-알킬, 히드록시알콕시알킬, 또는 (히드록시)폴리옥시알킬기임)이다.

[0007] 본 명세서에서, 특허청구된 촉매 또는 이것의 전구체를 제공하도록 화합물과 지르코늄 화합물의 반응에 의해 형성된 리간드는 화합물로부터 "유도된 리간드"라고 지칭된다. 따라서, 예를 들면, 알콜 ROH로부터 유도된 리간드는 촉매 내에 알콕사이드 RO-로서 존재하고, 카르복실산 RCOOH로부터 유도된 리간드는 촉매 내에 카르복실레이트 RCOO-로서 존재한다. 따라서 해당 분야의 숙련자라면 리간드 L 또는 A를 형성하는 것으로서 지칭된 화합물은 일반적으로는 화합물의 미반응 형태가 아닌 반응 형태로서 촉매 내에 존재할 것이라는 것을 알 것이다. 본원에서 대부분의 리간드-형성 화합물은 반응성 -OH를 통해 지르코늄 화합물과 반응하여, 촉매 내의 -O-Zr- 결합을 형성한다.

[0008] 케토아미드 리간드 L은, 하기 화학식 1'의 에놀 형태를 통해, 지르코늄 알콕사이드 또는 할로알콕사이드와 반응하여 리간드 $R^1R^2COCR^3CR^4O$-를 형성하는 것으로 생각되는, 화학식 1의 일반 구조를 갖는 케토아미드로부터 유도된다.

[0009] 

화학식 1 화학식 1'

[0010] 화학식 1 및 화학식 1'에서, R^1, R^2 및 R^4는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 알킬 또는 아릴 중에서 독립적으로 선택된다. R^1, R^2 및/또는 R^4가 알킬기일 때, 이것은 바람직하게는 1 내지 22 개, 더욱 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 함유한다. R^1, R^2 및/또는 R^4가 아릴기일 때, 이것은 치환되지 않거나 알킬, 할로겐 또는 에테르 기로 치환될 수 있다. "아릴"은 여러고리형 방향족 기를 포함한다. R^1, R^2 및/또는 R^4가 H가 아니고, 3차 아미드, 즉 R^1 및 R^2가 H가 아닌 것이 바람직하다. R^3는 H, 또는 바람직하게는 1 내지 22 개, 더욱 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 중에서 선택된다.

[0011] L은 바람직하게는 N,N-디알킬 아세토아세트아미드(DAAA)로부터 유도된 리간드이고, 바람직한 디알킬 아세토아세트아미드는 N,N-디에틸아세토아세트아미드(DEAA)를 포함한다. 기타 적합한 케토아미드는 아세토아세트아닐리드, o-아세토아세트아니시드, 2'-벤조일아세트아닐리드, 4'-클로로아세토아세트아닐리드, p-아세토아세트아니시드, N,N-디메틸아세토아세트아미드, N-메틸아세토아세트아미드, N-에틸아세토아세트아미드, N-(2-아세트아미도페네틸)-1-히드록시-2-나프타미드, 2',5'-디클로로아세토아세트아닐리드, 2',4'-디메틸아세토아세트아닐리드 및 2-메틸아세토아세트아닐리드를 포함한다.

[0012] 반응 생성물은, A^1, A^2 및 A^3 중 하나 이상이 케토아미드로부터 유도될 때, 1 몰의 지르코늄 당 1 몰 초과의 케토아미드를 함유할 수 있다. 생성물은, 킬레이트를 형성하도록, 지르코늄 원자에 결합된 케토아미드를 4 몰 이하로 함유할 수 있다. 각각의 케토아미드 리간드는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 2 또는 4 개의 케토아미드 리간드를 함유하는 바람직한 조성물에서, 각각의 케토아미드 리간드는 동일한 케토아미드 화합물로부터 유도된다. 생성물은 자유 케토아미드 화합물을 함유할 수도 있는데, 즉 1 몰의 지르코늄 당 4 몰 초과의 케토아미드가 존재할 수 있다. 한 실시양태에서, 촉매는 지르코늄 1 몰 당 1 내지 10 몰, 더욱 바람직하게는 2 내지 4 몰의 자유 케토아미드를 포함하는 조성물이다. 이러한 바람직한 실시양태는 화학식 $[Zr(DEAA)_4 + 2DEAA]$의 조성물을 포함한다. 편의상, $Zr(DEAA)_x$가 지칭될 때, 이는 지르코늄 화합물이, 반응된 형태로서 촉매 내에 존재하는, DEAA로부터 유도된 x 개의 리간드를 갖는다는 것을 의미한다.

[0013] A^1, A^2 및 A^3는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 알콜, 폴리올, 알킬 아세토아세테이트, 디케톤, 케토아미드, 카르복실산 또는 그의 에스테르, 알칸올아민 또는 인산 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유도된 리간드이다. 알콜은 화학식 R-OH(여기서 R은 알킬기 또는 아릴기(폴리아릴기를 포함)임)로 나타내어진다. R이 아릴일 때, 이것은 페놀, 나프톨 및 이것의 치환된 변태, 예를 들면 도데실페놀과 같은 알킬페놀을 포함한다. 바람직하게는 R은 알킬, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기, 가장 바람직하게는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이다. A^1, A^2 및 A^3 중 하나 초과가 알콜로부터 유도될 때, 각각의 R은 동일하거나 동일하지 않을 수 있다. 바람직한 알콜은 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 3차 부탄올, n-부탄올, 2-에틸헥산올, 아밀 알콜, 3차-아밀 알콜, 헥산올, 시클로헥산올, 페놀, 도데실페놀 및 나프톨을 포함한다. 알콜은 지르코늄 화합물과 반응하여 알콕사이드 또는 아릴옥사이드 RO-리간드를 형성한다. A^1, A^2 및 A^3 중 단 하나만이 알콜로부터 유도될 때, 알콜은 단일-작용화 알킬 알콜 R-OH(여기서 R은 알킬임)이 아니다. A^1, A^2 및 A^3 중 하나 초과가 알콜로부터 유도될 때, 이것들 중 어떤 것도 단일-관능화 알킬 알콜 R-OH(여기서 R은 알킬임)가 아니거나, 이것들 중 둘 이상이 단일-관능화 알킬 알콜 R-OH(여기서 R은 알킬임)이다. 따라서 WO-A-2004/044027에 개시된 화합물은 본 발명의 범주로부터 배제된다. WO-A-2004/044027에 개시된 화합물은 모두, 촉매를 위한 활성 부위를 제공하는 하나의 불안정한 알콕시 리간드를 갖는다. 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 촉매는 화학식 $Zr(케토아미드)_2(OR)_2$(여기서 R은 알킬, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기, 가장 바람직하게는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임)를 갖는다. 이러한 화합물의 예는 $Zr(DEAA)_2(2-에틸헥속사이드)_2$, $Zr(n-부톡사이드)_2(DEAA)_2$, $Zr(n-프로폭사이드)_2(DEAA)_2$, $Zr(DEAA)_2(3차-아밀알콕사이드)_2$, 및 $Zr(이소프로폭사이드)_2(DEAA)_2$를 포함한다.

[0014] 폴리올은 하나 초과의 히드록시기를 갖는 단량체성 알콜, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄 디올, 또는 이량체성 또는 중합체성 알콜, 예를 들면 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜일 수 있다. 폴리올은 폴리우레탄의 제조에서 전형적으로 사용되는 유형의, 상업적으로 입수가능한 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 히드록시-관능화 수지는 화학식 1의 하나 이상의 A 리간드를 형성하기에 적합할 수도 있다. 이러한 수지는 (DIN 53 240에 따라 시험시) 바람직하게는 약 100 내지 약 500, 특히 약 200 내지 약 400 mg KOH/g의 히드록실가를 갖는, 인쇄 잉크용으로서 판매되는 히드록실-함유 수지를 포함한다. 적합한 합성 수지의 예는 케톤-알데히드 수지, 특히 케톤-포름알데히드 수지, 예를 들면 수소화 아세토페논 포름알데히드 축합 수지, 시클로헥사논-포름알데히드 축합 수지 및 우레탄-개질된 케톤 알데히드 수지를 포함한다. 이러한 수지는 예를 들면 데구사 AG(Degussa AG)에서 신쎄틱 레진즈(Synthetic Resins) 1201, CA 및 SK로서 입수가능하다.

[0015] 폴리올이 사용될 때, 이것은, A^1, A^2 및 A^3 중 하나 초과가 동일한 분자에 의해 나타내어질 수 있도록, 즉 A^1, A^2 및/또는 A^3가 함께 결합될 수 있도록 여러자리 리간드로서 지르코늄에 결합되는 경향이 있다. 이러한 여러자리

리간드가 사용될 때, 각각의 분자는 동일한 지르코늄 원자에 여러번 결합될 수 있거나, 하나 초과의 지르코늄 원자에 결합됨으로써 지르코늄 원자들 사이에 다리를 형성할 수 있다. 이러한 화합물에서는 가교된 구조와 가교되지 않은 구조를 함유하는 혼합물이 존재하는 경향이 있다. 이러한 여러자리 리간드를 포함하는 촉매의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 화학식 Zr(케토아미드)$_2$(폴리올) 및/또는 Zr_2(케토아미드)$_4$(폴리올)$_2$ 및/또는 보다 고분자량의 올리고머성의 가교된 구조(여기서 (폴리올)은 각각의 경우에서 2개의 히드록시 작용기와 지르코늄의 반응에 의해 2개의 알콕사이드 결합을 형성하도록 폴리올로부터 유도된 리간드임)를 갖는다. 따라서 임의의 Zr(L)(A)(폴리올) 화합물에 대한 언급은 경험식을 언급하는 것이며, 이것은 가교된 이량체성 및 올리고머성 형태를 갖는 화합물을 포함한다. 이것의 바람직한 예는 Zr(DEAA)$_2$(1,3-프로판디옥사이드), Zr(DEAA)$_2$(1,4-부탄디옥사이드) 및 Zr(DEAA)$_2$(디에틸렌글리콕사이드)를 포함한다.

[0016] A^1, A^2 및/또는 A^3는 각각 알킬 아세토아세테이트로부터 유도된 리간드, 즉 알킬 알콜 R^5OH와 아세토아세트산의 에스테르(여기서 R^5는 분지형 또는 선형 C1-C20 탄화수소이고, 더욱 바람직하게는 R^5는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 함유함)일 수 있다. 에틸아세토아세테이트(EAA)가 특히 바람직한 알킬 아세토아세테이트 화합물이다. Zr(EAA)$_n$가 언급될 때, 이것은 에틸아세토아세테이트로부터 유도된 n개의 리간드를 갖는 지르코늄 화합물을 의미한다.

[0017] A^1, A^2 및/또는 A^3는 바람직하게는 화학식 $R^6COCH_2COR^7$(여기서 R^6 및 R^7은 각각 분지형 또는 선형 C1-C20 탄화수소임)의 β-디케톤인 디케톤으로부터 유도된 리간드일 수 있다. 바람직한 디케톤은 아세틸아세톤 (2,4-펜탄디온), 2,4-헵탄디온 및 이것의 알킬-치환된 변태, 3,5-헵탄디온 및 이것의 알킬-치환된 변태를 포함한다.

[0018] A^1, A^2 및/또는 A^3는 각각 카르복실산 또는 그의 에스테르로부터 유도된 리간드일 수 있다. 적합한 카르복실산은 벤조산 및 알킬 카르복실산, 예를 들면 C_2-C_{30} 카르복실산, 특히 C_4-C_{22} 카르복실산, 예를 들면 부티르산, 네오데칸산, 스테아르산, 이소스테아르산, 올레산 또는 2-에틸-헥실카르복실산을 포함한다. 카르복실산 또는 에스테르는 하나 초과의 카르복실산기, 예를 들면 말론산, 타르타르산 및 그의 에스테르, 특히 알킬 에스테르, 예를 들면 디에틸 말로네이트를 함유할 수 있다. 히드록시카르복실산, 예를 들면 락트산, 시트르산, 옥살산은 지르코늄과 함께 적합한 리간드를 형성할 수도 있다.

[0019] A^1, A^2 및/또는 A^3는 각각 알칸올아민으로부터 유도된 리간드, 즉 화학식 $HO(CH_2)_xNR^8_2$(여기서 R^8은 $HO(CH_2)_x$ 또는 알킬기 또는 수소를 포함함)의 화합물일 수 있다. X는 바람직하게는 1 내지 8의 정수이다. 바람직한 알칸올아민은 에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민을 포함하는데, 다른 것도 적합하다.

[0020] A^1, A^2 및/또는 A^3는 각각 P-OH 기를 갖는 유기인 화합물로부터 유도된 리간드, 특히 포스페이트 에스테르, 즉 알킬 또는 아릴 산 포스페이트 또는 그의 염, 예를 들면 디알킬 포스페이트, 디아릴 포스페이트, 모노알킬 포스페이트, 모노아릴 포스페이트 또는 디알킬 포스페이트, 디아릴 포스페이트, 모노알킬 포스페이트 및 모노아릴 포스페이트 중 두 가지 이상의 혼합물, 포스포네이트 에스테르 또는 그의 염, 예를 들면 알킬 또는 아릴 포스포네이트 또는 그의 염, 알킬 또는 아릴 피로포스페이트, 알킬 또는 아릴 포스폰산 또는 그의 알킬 또는 아릴 에스테르 또는 그의 염, 디알킬 또는 아릴 포스핀산 또는 그의 염일 수 있다. 모든 경우에, 유기인 화합물은 P-OH 기, 즉 산성 기 또는 그의 염, 즉 $P\text{-}O^-M^+$ 기(여기서 M은 금속 또는 암모늄임)를 함유한다. 바람직한 유기인 화합물은, 모노- 또는 디-알킬 포스페이트일 수 있거나 통상적으로는 모노알킬 포스페이트와 디알킬 포스페이트의 혼합물, 예를 들면 순수한 모노- 또는 디-알킬 포스페이트보다 더 용이하게 입수가능한 혼합물일 수 있는, 알킬 포스페이트 화합물을 포함한다. 모노알킬 포스페이트는 일반적으로 화학식 $(R^9O)PO(OH)_2$를 갖는다. 디알킬 포스페이트는 일반적으로 화학식 $(R^9O)(R^{10}O)PO(OH)$를 갖는다. R^9 및 R^{10}은 동일하거나 상이할 수 있고, 통상적으로는 8개 이하, 바람직하게는 5개 이하의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬기이다. 통상적으로는, 반드시 그럴 필요는 없지만, R^9와 R^{10}은 동일하다. 바람직하게는 R^9 및 R^{10}은 n-부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 이소-프로필, n-프로필, 에틸, 메틸, 페닐, 아밀 및 에틸-헥실 중에서 선택된다.

[0021] 적합한 포스포네이트 에스테르, 포스폰산, 포스핀산 또는 그의 염은 알킬 또는 아릴 포스포네이트, 포스폰산 또는 그의 염을 포함하고, 일반적으로는 화학식 $(R^{11})_nPO(OR^{12})_{2-n}(OH)$(여기서 R^{11} 및 R^{12}는 각각 수소 원자, 또는 8

개 이하, 바람직하게는 5개 이하의 탄소 원자를 함유하는 아릴기 또는 알킬기이고 n은 1 또는 2임)를 갖는다.

[0022] A^1, A^2 및/또는 A^3는 각각 술폰산 또는 그의 에스테르, 즉 화학식 $R^{13}SO_3H$의 화합물 또는 그의 염(여기서 R은 아릴 또는 알킬임)으로부터 유도된 리간드일 수 있다. 적합한 술폰산의 예는 메탄 술폰산 및 치환된 벤젠 술폰산, 예를 들면 도데실벤젠 술폰산을 포함한다. 이러한 술폰산의 염, 예를 들면 알칼리금속염, 예를 들면 나트륨염 및 4차 암모늄염도 적합하다.

[0023] 본 발명의 촉매는 바람직하게는 지르코늄 알콕사이드 또는 할로알콕사이드와 케토아미드 화합물과 임의적으로 하나 이상의 기타 리간드-형성 화합물의 반응 생성물을 포함한다. 본 발명의 화합물을, 알콕사이드, 할로겐화물 또는 할로알콕사이드와 같은 지르코늄 화합물과 케토아미드를 반응시킨 후 이것을 필요하다면 A 리간드를 형성하는 기타 화합물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. A-리간드가 알콕사이드일 때, 이것은 출발 지르코늄 화합물의 일부를 형성할 수 있다. 혼합된 알콕사이드 리간드가 요구될 때, 보다 안정한 알콕사이드를 형성하는 알콜과 제 1 알콜의 알콕사이드를 반응시켜, 제 1 알콜의 일부가 원래의 화합물로부터 위치이동하여 혼합된 알콕사이드를 형성하게 함으로써, 이를 달성할 수 있다. n 몰의 케토아미드 또는 A 리간드-형성 화합물과 지르코늄 알콕사이드 또는 할로알콕사이드의 반응을 통해, n 몰의 알콜, 또는 지르코늄 알콕사이드 또는 할로알콕사이드로부터 유도된 할로겐화수소를 형성한다. 알콜이 이러한 반응에서 생성될 때, 이것은 통상적으로는 증류에 의해 생성물로부터 제거되거나, 필요하다면 자유 알콜로서 생성물 내에 존재할 수 있다.

[0024] 지르코늄 할로알콕사이드는 화학식 $Zr(OR)_xB_{(4-x)}$(여기서 R은 전술된 바와 같은 알킬기이고 B는 할로겐화물이고 x는 0 내지 4 미만의 수임)로 나타내어질 수 있다. 할로알콕사이드는 혼합된 배합물일 수 있으므로, x는 정수일 필요가 없다. 바람직한 할로겐화물은 염화물 및 브롬화물이고, 특히 염화물이다.

[0025] 바람직하게는 지르코늄 알콕사이드 또는 할로알콕사이드는 화학식 $Zr(OR)_4$(여기서 R은 전술된 의미를 가짐)의 지르코늄 알콕사이드이다. 각각의 R은 서로 동일하거나 동일하지 않을 수 있다. 한 실시양태에서, 지르코늄 알콕사이드는 모든 알콕사이드기가 동일한 테트라-알킬 알콕사이드이다. 바람직한 지르코늄 알콕사이드는 테트라-i-프로폭시 지르코늄, 테트라-에틸 지르코늄, 테트라-n-프로폭시 지르코늄 및 테트라-n-부톡시 지르코늄을 포함하는데, 왜냐하면 이것들은 용이하게 입수가능한 상업적인 물질이기 때문이다. 대안적인 실시양태에서, 지르코늄 알콕사이드는 혼합된 알콕사이드이다. 하나 이상의 OR기가 덜 용이하게 입수가능한 알콕사이드로부터 유도된 것인 실시양태가 특히 유용하다. 이러한 경우에, 테트라 알콕시 지르코늄 화합물 $Zr(OR)_4$을 알콜 R'OH와 반응시켜 혼합된 알콕사이드 $Zr(OR)_y(OR')_z$(여기서 y 및 z는 1 내지 3이고 y와 z의 합은 4임)를 형성할 수 있다. ROH 및 R'OH의, 보다 용이하게 위치이동하는 알콜은 4 몰 미만의 케토아미드와 반응하면, 1차적으로 위치이동하여, ROH가 R'OH보다 더 용이하게 위치이동하는 경우, $Zr(L)_x(OR')_{(4-x)}$의 생성물을 제공한다. 따라서 적합한 지르코늄 알콕사이드는 Zr(이소프로폭사이드)$_2$(2-에틸헥속사이드)$_2$, Zr(n-부톡사이드)$_2$(2-에틸헥속사이드)$_2$, Zr(n-부톡사이드)$_2$(tert-아밀알콕사이드)$_2$, Zr(이소프로폭사이드)$_2$(tert-아밀알콕사이드)$_2$를 포함할 수 있다.

[0026] 촉매 조성물은 추가로 용매 또는 희석제를 포함할 수 있다. 용매 또는 희석제는 지르코늄 촉매와 배위하는 화합물 또는 배위하지 않는 화합물일 수 있다. 용매는 (지르코늄 알콕사이드와 케토아미드의 반응에서 유리된 알콜일 수 있는) 알콜을 포함할 수 있다. 적합한 용매는 폴리올(예를 들면 이러한 화합물이 촉매로서 사용되는 폴리우레탄 반응에서 사용되는 것과 유사한 폴리올), 예를 들면 1,4-부탄 디올, 1,3-프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에스테르 폴리올, 케토아미드, 특히 촉매를 형성하는데 사용되는 케토아미드, 에틸아세토아세테이트, 아세틸아세톤, 디에틸말로네이트 또는 하나의 A 리간드를 형성하는데 사용되는 과량의 화합물을 포함한다.

[0027] 바람직한 촉매의 예는 Zr(DEAA)$_2$(2-에틸헥속사이드)$_2$, Zr(n-부톡사이드)$_2$(DEAA)$_2$, Zr(n-프로폭사이드)$_2$(DEAA)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(tert-아밀알콕사이드)$_2$, Zr(이소프로폭사이드)$_2$(DEAA)$_2$, Zr(DEAA)$_4$, Zr(t-부톡사이드)$_2$(DEAA)$_2$, Zr(DEAA)$_4$, Zr(DEAA)$_2$(프로판디옥사이드)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(디에틸렌글리콕사이드)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(에틸아세토아세테이트)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(2,4-펜탄디오네이토)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(디에틸말로네이트)$_2$, Zr(DEAA)$_2$(1,3-프로판디올)Zr(DEAA)$_2$(1,4-부탄디올) 및 Zr(DEAA)$_2$(디에틸렌글리콜)의 화합물을 포함한다. 이러한 촉매는 비-착화 상태로 존재하는 것으로 추정되는 추가량의 하나 이상의 리간드-형성 화합물을 포함할 수도

있다. 특히, 자유 DEAA, 에틸아세토아세테이트, 아세틸아세톤 또는 폴리올, 특히 디에틸렌 글리콜이 유리한 것으로 밝혀졌다.

[0028] 바람직한 실시양태에서, 촉매는 공촉매로서 비스무스 화합물을 포함하지 않는다.

[0029] 촉매 조성물은, 폴리우레탄의 제조에서, 즉 폴리이소시아네이트와 활성 수소, 특히 히드록실기, 특히 폴리올을 함유하는 화합물 또는 아미노 화합물의 반응을 위한 경화 촉매로서 유용하다. 이러한 폴리우레탄의 용도는 매우 다양하고, 성형품, 발포체, 접착제, 코팅, 캐스트 또는 스프레이 탄성중합체, 캐스팅 수지 등을 포함한다. 촉매 조성물은, 폴리이소시아네이트 결합제와 함수 물질, 예를 들면 건축 산업에서 복합판넬의 제조에 사용되는 것과 같은, 목재 또는 식물 섬유로부터 유도된 것과의 반응을 촉진하는데에도 사용될 수 있다.

[0030] 임의의 유기 폴리이소시아네이트 화합물 또는 유기 폴리이소시아네이트 화합물들의 혼합물은, 이러한 화합물이 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유한다면, 적합할 수 있다. 유기 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이트, 특히 방향족 디이소시아네이트, 및 보다 높은 작용성의 이소시아네이트를 포함한다. 유기 폴리이소시아네이트의 예는 지방족 이소시아네이트, 예를 들면 헥사메틸렌 디이소시아네이트; 및 방향족 이소시아네이트, 예를 들면 m- 및 p-페닐렌 디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4- 및 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 클로로페닐렌-2,4-디이소시아네이트, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 디페닐렌-4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트-3,3'-디메틸-디페닐, 3-메틸디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 및 디페닐 에테르 디이소시아네이트; 및 지환족 디이소시아네이트, 예를 들면 시클로헥산-2,4- 및 -2,3-디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥실-2,4- 및 -2,6-디이소시아네이트 및 그들의 혼합물 및 비스-(이소시아네이토시클로헥실)메탄 및 트리이소시아네이트, 예를 들면 2,4,6-트리이소시아네이토톨루엔 및 2,4,4-트리-이소시아네이토디페닐에테르를 포함한다. 이소시아누레이트, 카르보디이미드 또는 우레톤이민 기를 함유하는 개질된 폴리이소시아네이트가, 특정 물성이 요구되는 경우에, 사용될 수 있고 일반적으로 선택된다. 페놀 또는 옥심과 폴리이소시아네이트의 반응 생성물과 같은, 사용 온도보다 낮은 블로킹해제 온도를 갖는, 블로킹된 폴리이소시아네이트가 사용될 수 있다. 유기 폴리이소시아네이트는, 과량의 디이소시아네이트 또는 보다 높은 작용성의 폴리이소시아네이트와, 폴리올, 예를 들면 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올을 반응시킴으로써 제조된 이소시아네이트-종결된 예비중합체일 수도 있다. 영국특허 제 1 444 933 호, 유럽특허공개 제 516 361 호 및 PCT 특허공개 제 91/03082 호에 기술된 것과 같은, 수-유화성 유기 폴리이소시아네이트가 사용될 수도 있다.

[0031] 이소시아네이트의 혼합물, 예를 들면 톨릴렌 디이소시아네이트 이성질체의 혼합물, 예를 들면 2,4- 및 2,6-이성질체의 상업적으로 입수가능한 혼합물, 및 디- 또는 보다 고분자량의 폴리이소시아네이트의 혼합물이 사용될 수 있다. 상업적으로 "조질 MDI"로서 공지된 디이소시아네이트의 혼합물은 기타 이성질성 및 유사한 보다 고분자량의 폴리이소시아네이트와 함께 약 60 %의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 함유한다. 폴리이소시아네이트 혼합물은 임의적으로 p-에틸 페닐이소시아네이트와 같은 일작용성 이소시아네이트를 함유할 수 있다. 이러한 혼합물은 해당 분야에 잘 공지되어 있고, 임의의 포스겐화 부산물과 함께, 디이소시아네이트, 트리이소시아네이트 및 보다 고분자량의 폴리이소시아네이트를 포함하는 메틸렌 가교된 폴리페닐 폴리이소시아네이트를 함유하는 조질 포스겐화 생성물을 포함한다.

[0032] 바람직한 이소시아네이트는, 방향족 디이소시아네이트 또는 보다 높은 작용성의 폴리이소시아네이트, 예를 들면 순수한 디페닐메탄 디이소시아네이트, 또는 디이소시아네이트, 트리이소시아네이트 및 보다 높은 작용성의 폴리이소시아네이트를 함유하는 메틸렌 가교된 폴리페닐 폴리이소시아네이트의 혼합물이다. 메틸렌 가교된 폴리페닐 폴리이소시아네이트는 해당 분야에 잘 공지되어 있다. 폴리아민의 상응하는 혼합물을 포스겐화시킴으로써 이것을 제조한다. 편의상, 디이소시아네이트, 트리이소시아네이트 및 보다 높은 작용성의 폴리이소시아네이트를 함유하는 메틸렌 가교된 폴리페닐 폴리이소시아네이트의 중합체성 혼합물은 이제부터는 중합체성 MDI로서 지칭된다. 본 발명의 유기금속성 착물과 함께 사용되기에 적합한 폴리이소시아네이트는, 헌츠만 폴리우레탄즈(Huntsman Polyurethanes)에서 입수가능한, 수프라섹(SUPRASEC, 등록상표) DNR, 수프라섹 2185, 루비네이트(RUBINATE, 등록상표) M 및 루비네이트 1840을 포함한다.

[0033] 바람직하게는 폴리이소시아네이트는 실온에서 액체이다. 적합한 폴리이소시아네이트는 해당 분야에 잘 공지되어 있다.

[0034] 폴리올 성분은 폴리우레탄의 제조에 적합한 임의의 것일 수 있고, 폴리에스테르-폴리올, 폴리에스테르-아미드 폴리올, 폴리에테르-폴리올, 폴리티오에테르폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리아세탈 폴리올, 폴리올레핀 폴리올 폴리실록산 폴리올, "중합체" 폴리올이라고 종종 지칭되는, 전술된 유형의 폴리올 중의 첨가 또는 축합 중합체의 분산액 또는 용액을 포함한다. 매우 다양한 폴리올이 종래 기술에 기술되어 있고 폴리우레탄 물질의

배합에서 잘 공지되어 있다.

[0035] 전형적으로, 폴리올의 혼합물이, 특정 물성을 갖는 폴리우레탄의 제조에 사용된다. 폴리올은 배합기의 요구사항에 맞는 분자량, 주쇄 유형 및 히드록시 작용기를 갖는 것으로서 선택된다. 전형적으로, 폴리올은 종종 비교적 짧은 쇄의 디올, 예를 들면 1,4-부탄 디올 또는 디에틸렌 글리콜 또는 저분자량 폴리에틸렌 글리콜인 쇄연장제를 포함한다. 상업적으로 사용되는 대안적인 쇄연장제, 예를 들면 디아민, 예를 들면 MOCA(4,4-메틸렌 비스(2-클로로아닐린))가 사용될 수도 있다.

[0036] 적합한 폴리올은 폴리알킬렌 에테르- 및 폴리에스테르-폴리올을 포함한다. 폴리알킬렌 에테르 폴리올은, 예를 들면 특히 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄 디올, 1,6-헥산 디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 펜타에리쓰리톨, 글리세롤, 디글리세롤, 트리메틸올 프로판 및 유사한 저분자량 폴리올과 같은 디올 및 트리올을 포함하는 다가 화합물로부터 유도된 말단 히드록실기를 갖는, 폴리(알킬렌 옥사이드) 중합체, 예를 들면 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드) 중합체 및 공중합체를 포함한다. 고분자량 폴리에테르 폴리올이 사용될 수 있다. 또한 고분자량 폴리에테르 폴리올의 혼합물, 예를 들면 임의적으로 보다 작은 분자량의 또는 상이한 화학 조성의 물질과 이작용성 및 삼작용성 물질의 혼합물이 사용될 수 있다. 유용한 폴리에스테르 폴리올은 폴리락톤, 예를 들면 폴리카프로락톤, 및 (지방족 또는 방향족 디카르복실산 또는 무수물일 수 있는) 디카르복실산과 과량의 디올, 예를 들면 아디프산과 에틸렌 글리콜 또는 부탄디올, 테레프탈산 또는 무수물과 에틸렌 글리콜 또는 부탄 디올의 반응에 의해 제조된 것, 또는 락톤과 과량의 디올, 예를 들면 카프로락톤과 프로필렌 글리콜의 반응에 의해 제조된 것을 포함한다.

[0037] 폴리이소시아네이트, 폴리올 및 촉매 외의 화합물이 폴리우레탄 반응 혼합물 내에 존재할 수 있다. 이러한 화합물은 이형제, 충전제, 착색제, 가교제, 쇄연장제, 발포제, 살진균제, 왁스, 충격개질제, 계면활성제, 가소제, 물, 커플링제 및 난연제를 포함한다. 이러한 목록은 한정적인 것은 아니다.

[0038] 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 기술될 것이다.

[0039] 실시예 1

[0040] n-프로판올 용액 중 테트라-n-프로폭시 지르코늄(140 g, 0.316 몰)을 회전 증발기에 넣고, 2-에틸-1-헥산올(2-EHA)(82 g, 0.63 몰)을 첨가한 후, N,N-디에틸아세토아세트아미드(DEAA)(99.4 g, 0.63 몰)를 첨가하였다. 이 혼합물을 70 ℃에서 15 내지 20 분 동안 교반한 후, 진공 중에서 증류시켜 모든 자유 n-프로판올(111 g)을 제거하였다. NMR 분석을 하여, $Zr(O\text{-}CH_2CH_2(C_2H_5)C_4H_9)_2(OC(CH_3)CHCON(C_2H_5)_2)_2$의 100% 생성물임을 알았다.

[0041] 실시예 2

[0042] 상온에서 1-프로판올(2 몰, 120 g) 중 지르코늄(IV) 프로폭사이드(1 몰, 323 g)의 용액에 N,N-디에틸아세토아세트아미드(4 몰, 629 g)를 천천히 첨가하였다. 이어서 이 혼합물을 45 ℃에서 추가로 15분 동안 교반한 후, 60 내지 70 ℃의 온도에서 감압에서 과량의 1-프로판올(5 몰, 300 g)을 증류 제거하였다. 그 결과의 생성물은 $Zr(OC(CH_3)CHCON(C_2H_5)_2)_4$(1 몰) 및 약 1 몰의 1-프로판올을 함유하였다. 헵탄을 사용하여 톨루엔 용액으로부터 고체 $Zr(DEAA)_4$를 재결정화시킴으로써, 프로판올을 완전히 제거할 수 있다.

[0043] 실시예 3

[0044] 상온에서 1-프로판올(20 몰, 1.2 kg) 중 지르코늄(IV) 프로폭사이드(10 몰, 3.2 kg)의 용액에 N,N-디에틸아세토아세트아미드(60 몰, 9.4 kg)를 천천히 첨가하였다. 이어서 이 혼합물을 45 ℃에서 추가로 15분 동안 교반한 후, 60 내지 70 ℃의 온도에서 감압에서 모든 1-프로판올(48.6 몰, 2.9 kg)을 증류 제거하였다. 그 결과의 생성물은 $Zr(OC(CH_3)CHCON(C_2H_5)_2)_4$ 및 자유 N,N-디에틸아세토아세트아미드를 1 몰: 2 몰의 비로 함유하였다.

[0045] 실시예 4

[0046] n-프로판올 용액 중 테트라-n-프로폭시 지르코늄(90.8 g, 0.205 몰)을 회전 증발기에 넣고, 3차-부탄올(30.3 g, 0.41 몰)을 첨가한 후, DEAA(64.5 g, 0.41 몰)를 첨가하였다. 이 혼합물을 70 ℃에서 15 내지 20 분 동안 교반한 후, 진공 중에서 증류시켜 모든 자유 n-프로판올(73 g)을 제거하였다. 그 결과의 생성물은 $Zr(O\text{-}C(CH_3)_3)_2(OC(CH_3)CHCON(C_2H_5)_2)_2$을 함유하였다.

[0047] 실시예 5

[0048] 실시예 1 및 4의 촉매를 폴리우레탄 캐스팅 배합물에서 사용하였다. 폴리올(1차 폴리올과 2차 폴리올의 상업적

인 혼합물) 70 g을 고속 혼합기 컵에 넣고, 촉매(폴리올을 기준으로 3% 또는 5%)와 혼합한 후, 폴리이소시아네이트 예비중합체(데스모두르(Desmodur, 등록상표) W, 지방족 이소시아네이트(메틸렌 비스(4-시클로헥실 이소시아네이트)) 72.16 g과 10 초 동안 혼합하였다. 이어서 혼합물의 일부를 실온에서 표면 상에 붓고, 역시 실온(약 20 내지 25 ℃)에서 나머지량(약 135 g)을 비이커에 넣었다. 겔화 시간(스트링(string)이 없게 될 때까지의 시간) 및 무점착(tack free) 시간을 측정하였다. 그 결과가 표 1에 명시되어 있다.

표 1

[0049]

촉매	촉매의 양 (폴리올을 기준으로 한 중량%)	겔화 시간 (분)	무점착 시간 (분)	겔화 시간 (분)	무점착 시간 (분)
		표면 상에서		비이커 내에서	
실시예 1	3	30	330	11	35
실시예 1	5	13	120	8	25
실시예 4	3	45	> 240	10	N/A
실시예 4	5	15	105	8	15

[0050] 비이커에서의 보다 빠른 겔화 시간 및 무점착 시간은 이소시아네이트와 폴리올 사이의 발열 반응으로부터 방출된 열의 보유로 인한 것이다. 혼합물이 표면 상에서 코팅으로서 경화될 때, 열은 보다 쉽게 소산될 수 있는데, 왜냐하면 코팅은 비이커 내의 덩어리에 비해 상대적으로 얇기 때문이다.

[0051] 실시예 6

[0052] 실시예 2에서 제조된 촉매를, 상업적인 폴리올/폴리이소시아네이트 시스템을 사용하여 경질 발포체의 제조에 사용하였다. 폴리올(45 g)을 발포 촉매(비스(디메틸아미노에틸)에테르(DMEA))(0.27 g) 및 본 발명의 촉매를 함유하는 혼합기 컵에 넣고, 10 초 동안 혼합한 후, 이소시아네이트(45 g)를 첨가하였다. 이 혼합물을 비이커에 넣고, 크림 시간, 스트링 시간, 발포체가 부풀어오르는 것을 끝낼 때까지의 시간(부풀음 시간) 및 무점착 시간을 관찰하였다. 그 결과가, 본 발명의 촉매가 상업적인 겔화 촉매(다브코(DABCO, 등록상표) 33LV)에 의해 대체된 비교예와 함께, 표 2에 명시되어 있다.

표 2

[0053]

촉매	촉매의 양 (폴리올을 기준으로 한 중량%)	크림 시간 (s)	스트링 시간 (s)	부풀음 시간 (s)	무점착 시간 (s)
실시예 2	0.6	20	70	60	70
실시예 2	0.8	30	60	60	60
비교예	0.6	55	180	165	220
비교예	0.9	50	140	130	160

[0054] 실시예 7

[0055] 상업적인 폴리올(6000 MW)을 실시예 1의 촉매와 혼합한 후, 가소제/폴리이소시아네이트 혼합물과 혼합하였다. 혼합물을 고속으로 10 초 동안 혼합하고 실온에서 경화되도록 두었다. 상업적인 수은-기재의 겔화 촉매(토르캣(Thorcat, 등록상표) 535)를 사용하여 비교를 수행하였다. 그 결과가 표 3에 명시되어 있다.

표 3

[0056]

촉매	촉매의 양 (폴리올을 기준으로 한 중량%)	겔화 시간 (s)
실시예 1	0.5	35
실시예 1	0.4	55
실시예 1	0.2	150
비교예	0.5	720

비교예	0.4	900
비교예	0.2	1200

[0057] 실시예 8

[0058] 베르텍(VERTEC, 등록상표) NPZ(n-프로판올 중 테트라-n-프로폭시 지르코늄)(443 g, 1 몰 금속)를, 질소로써 퍼징되고 교반기, 온도계 및 응축기가 장착되고 수조 내에 넣어진 반응 플라스크에 넣었다. N,N-디에틸아세토아세트아미드(314.42 g, 2 몰)를 교반과 동시에 적하 깔때기를 통해 반응기에 첨가하였더니, 발열 반응을 관찰할 수 있었다. N-프로판올(NPA)(225.65 g, 3.76 몰)을, 감압에서(70 ℃/30" Hg), 생성물인 $Zr(DEAA)_2(NPA)_2$로부터 제거하였다.

[0059] 실시예 9

[0060] 베르텍 NPZ(443 g, 1 몰)를 질소로써 퍼징되고 교반기, 온도계 및 응축기가 장착되고 수조 내에 넣어진 반응 플라스크에 넣었다. N,N-디에틸아세토아세트아미드(628.84 g, 4 몰)를 교반과 동시에 적하 깔때기를 통해 반응기에 첨가하였더니, 발열 반응을 관찰할 수 있었다. 디에틸렌 글리콜(DEG)(106.12 g, 1 몰)을 교반과 동시에 적하 깔때기를 통해 반응기에 첨가하였지만, 발열 반응을 관찰할 수 없었다. N-프로판올(354 g, 5.9 몰)을, 감압에서(70 ℃/30" Hg), 생성물인 $Zr(DEAA)_4$ 및 DEG로부터 제거하였다.

[0061] 실시예 10

[0062] 베르텍 NPZ(100.00 g, 0.2272 몰)를 응축기가 장착되고 온도-조절된 수조에 넣어진 반응 플라스크에 넣었다. 플라스크를 회전시키는 동안에, N,N-디에틸아세토아세트아미드(71.46 g, 0.4544 몰)를 적하 깔때기를 통해 반응기에 첨가하고, 이것을 10 분 동안 블렌딩되도록 두었고, 이 때 약간의 발열을 관찰할 수 있었다. 이어서 1,3-프로판디올(17.30 g, 0.2272 몰)을 반응기에 적가하고 추가로 10분 동안 블렌딩하였다. N-프로판올(68.29 g, 1.14 몰)을, 감압에서(87 ℃/29" Hg), 생성물인 $Zr(DEAA)_2$(1,3-프로판디올)로부터 제거하였다.

[0063] 실시예 11: 저장 수명 시험

[0064] 0.1 % 촉매를 상업적인 폴리에스테르 폴리올에 첨가하고, 혼합하고, 40 ℃에서 0, 4 및 7 일 동안 노화되도록 둔 후, 촉매를 함유하는 폴리올을 상업적인 개질된 MDI 폴리이소시아네이트와 반응시켰다. 이어서 배합물을 예열된 알루미늄 접시에 붓고 80 ℃에서 경화시키고 그 동안 경도를 1시간 이하의 간격으로 측정하였다. 그 결과가 표 4에 명시되어 있다.

표 4

[0065]

촉매	폴리올 + 촉매 노화 시간(일)	80 ℃에서 경화된 폴리우레탄 탄성중합체 샘플의 쇼어 A 경도		
		20 분	40 분	60 분
실시예 1	0	66	73	75
실시예 1	4	62	72	74
실시예 1	7	61	67	70
실시예 8	0	73	77	77
실시예 8	4	70	71	75
실시예 8	7	68	70	79
비교예 $Zr(EAA)_4$	0	14	32	49
비교예 $Zr(EAA)_4$	4	0	0	7
비교예 $Zr(EAA)_4$	7	0	0	0

[0066] 이 결과는 본 발명의 촉매는 적어도 수일 동안 폴리올과 혼합된 후에는 폴리우레탄 반응의 경화에 활성적이라는 것을 보여준다. 4 몰의 에틸아세토아세테이트를 베르텍 NPZ와 반응시키고 그 결과의 n-프로판올을 반응 혼합물로부터 제거함으로써, US5965686에 기술된 종래 기술의 촉매인 $Zr(EAA)_4$를 제조하였다. 이러한 촉매는 우선 폴리올과 혼합될 때에는 활성적이지만 폴리올과 접촉하여 노화될 때에는 활성을 잃어버리는 것 같았다. 본 발명의 촉매의 개선된 저장 수명은 폴리우레탄 제조사에게 보다 우수한 공정 유연성을 허용한다.