



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0045386
(43) 공개일자 2014년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01) E04B 1/76 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7032875
- (22) 출원일자(국제) 2012년04월10일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년12월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/032827
- (87) 국제공개번호 WO 2012/158280
국제공개일자 2012년11월22일
- (30) 우선권주장
61/487,893 2011년05월19일 미국(US)

- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
오웬스 존 지
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
장 종성
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
담스 루돌프 제이
벨기에 베-1831 다이켄 헤르메스라안 7
- (74) 대리인
김영, 양영준

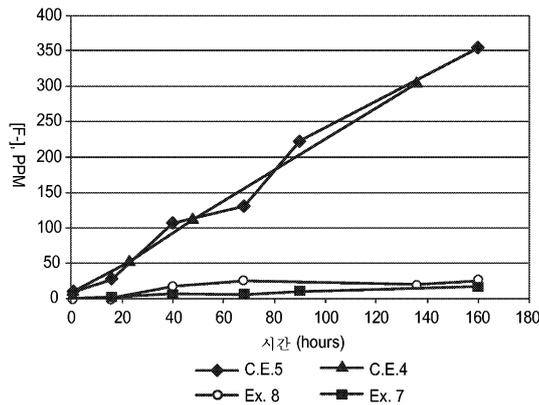
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 플루오르화 옥시란을 포함하는 중합체성 품, 그의 제조 방법, 및 용도

(57) 요약

하나 이상의 발포제, 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물, 및 기핵제를 포함하는 발포성 조성물이 제공된다. 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함하며, 이는 일부 실시 형태에서 최대 3개 이하의 수소 원자를 가질 수 있다. 플루오르화 옥시란은 총 약 2 내지 약 12개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 발포제, 및 플루오르화 옥시란을 포함하는 기핵제를 포함하는 조성물 및 중합체성 품의 제조 방법 또한 제공된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 발포제, 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물, 및 기핵제(nucleating agent)를 포함하며, 여기서 상기 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함하는 발포성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 최대 3개 이하의 수소 원자를 포함하는 발포성 조성물.

청구항 3

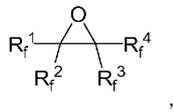
제2항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 실질적으로 함유하지 않는 발포성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 총 약 4 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 발포성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 하기 화학식을 갖는 발포성 조성물:



여기서, R_f^1 , R_f^2 , R_f^3 , 및 R_f^4 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되며, 상기 R_f 기의 탄소 원자의 합은 2 내지 10개이고, 상기 R_f 기 중 임의의 2개가 함께 결합되어 퍼플루오르사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다.

청구항 6

제1항에 있어서, 기핵제 및 발포제가 1:9 미만의 몰 비율로 존재하는 발포성 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 발포제가 약 5 내지 약 7개의 탄소 원자를 갖는 지방족 하이드로카본, 약 5 내지 약 7개의 탄소 원자를 갖는 지환족 하이드로카본, 하이드로카본 에스테르, 및 물로 구성된 군으로부터 선택되는 발포성 조성물.

청구항 8

하나 이상의 액체 또는 기체성 발포제를 기화시키는 단계 또는 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물 및 기핵제의 존재 하에 하나 이상의 기체성 발포제를 발생시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함하는, 중합체성 폼의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 최대 3개 이하의 수소 원자를 포함하는, 중합체성 폼의 제조 방법.

청구항 10

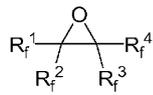
제9항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 실질적으로 함유하지 않는, 중합체성 폼의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 총 약 4 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는, 중합체성 폼의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 하기 화학식을 갖는, 중합체성 폼의 제조 방법:



여기서, R_f^1 , R_f^2 , R_f^3 , 및 R_f^4 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되며, 상기 R_f 기의 탄소 원자의 합은 2 내지 10개이고, 상기 R_f 기 중 임의의 2개가 함께 결합되어 퍼플루오르사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다.

청구항 13

제8항에 있어서, 기핵제 및 발포제가 1:9 미만의 몰 비율로 존재하는, 중합체성 폼의 제조 방법.

청구항 14

발포제 및 기핵제를 포함하며, 여기서 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함하는 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 최대 3개 이하의 수소 원자를 포함하는 조성물.

청구항 16

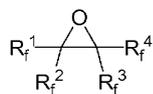
제15항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 실질적으로 함유하지 않는 조성물.

청구항 17

제14항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 총 약 4 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 조성물.

청구항 18

제14항에 있어서, 플루오르화 옥시란이 하기 화학식을 갖는 조성물:



여기서, R_f^1 , R_f^2 , R_f^3 , 및 R_f^4 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되며, 상기 R_f 기의 탄소 원자의 합은 2 내지 10개이고, 상기 R_f 기 중 임의의 2개가 함께 결합되어 퍼플루오르사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다.

청구항 19

제14항에 있어서, 기핵제 및 발포제가 1:9 미만의 몰 비율로 존재하는 조성물.

청구항 20

제1항의 발포성 조성물로 제조한 폼.

청구항 21

제8항의 방법에 따라 제조한 폼.

청구항 22

제14항의 조성물로 제조한 폼.

명세서

기술분야

[0001] 본 개시는, 중합체성 폼의 제조 및 특히 폴리우레탄 폼 및 폐놀계 폼의 제조에 있어서 기핵제(nucleating agent)로서의 퍼플루오르화 옥시란의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 문헌["Cellular Materials", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 3, pages 1-59, (2d ed. John Wiley & Sons, 1985)]에 따르면, 발포 플라스틱은 그의 매스(mass) 전반에 걸쳐 배치된 다수의 셀(cell)의 존재에 의해 겉보기 밀도가 실질적으로 감소하는 플라스틱으로서 정의된다. 발포 플라스틱 내의 기체 상은 일반적으로 셀 내에 분포하며, 이는 양호한 단열을 제공하기 위하여 바람직하게는 매우 미세하다.

[0003] 예를 들어, 발포 단열재(foamed insulation)를 제조하기 위하여, 발포제는 발포성 중합체성 재료 내에 셀을 발생시키기 위해 사용되는 기체를 생성시킨다. 물리적 발포제는 상 변화(예를 들어, 액체가 휘발할 수 있거나 기체가 고압 하에 중합체 내에 용해됨)에 의해 셀을 형성한다. 비등점이 낮은(예를 들어, 전형적으로 80 °C 미만, 더욱 전형적으로는 약 50 °C 미만) 액체, 특히 클로로플루오로카본(CFC) 및 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)이 발포 플라스틱 제조를 위해 전세계에서 대규모로 사용되어 왔다. 그러나, CFC 및 HCFC는 지구의 보호 오존 층의 파괴에 연계되어 있다.

[0004] 상업적으로 중요한 액체 발포제는 지방족 및 지환족 하이드로카본 및 그들의 클로로- 및 플루오로-유도체를 포함한다. 예를 들어, 밀도가 매우 낮은 폴리스티렌 폼의 제조에는 펜탄, 헥산, 및 헵탄의 이성체가 주로 사용된다. 이들 액체는 저가이며 독성이 낮은 경향이 있으나, 이들은 고도로 인화성이다. 셀형 플라스틱 제품, 예를 들어, 셀형(cellular) 폴리우레탄 탄성중합체 및 가요성의 반-경성 또는 경성 폴리우레탄 폼을 촉매, 발포제, 가공 보조제, 또는 첨가제의 존재 하에 제조하는 것은 문헌 중의 다수의 특허 및 간행물에 기재되어 있다.

[0005] 특허 하기 2개 유형의 발포제가 셀형 폴리우레탄의 제조에 사용된다: (1) 발열성 중합화 방법의 영향 하에 증발하는 비등점이 낮은 불활성 액체, 예를 들어, 부탄, n-펜탄, 아이소펜탄, 또는 사이클로펜탄과 같은 알칸, 메틸렌 클로라이드, 다이클로로모노플루오로메탄, 및 트라이클로로플루오로메탄, 또는 그의 혼합물과 같은 할로젠화 하이드로카본 또는 할로젠화 플루오로카본; 및 (2) 물과 반응하여 이산화탄소를 생성하는 아이소시아네이트 기와 같이 화학 반응 또는 열 분해에 의해 기체성 발포제를 형성하는 화학적 화합물.

[0006] 클로로플루오로카본("CFC") 제조의 단계적 폐지 후에, HCFC-141b(CCl₂FCH₃)를 발포제로 사용하여 많은 중합체성 폼이 제조된다. 이 발포제의 단계적 폐지가 압박함에 따라 많은 제조업체가 사이클로펜탄과 같은 하이드로카본을 발포제로 사용하는 것을 고려하고 있다. 폼 제조자들은 이들 발포제의 상대적으로 높은 인화성을 그들이 안전하게 다룰 수 있다는 것을 깨닫고 있지만, 생성되는 폼은 상대적으로 더 높은 열 전도성을 나타내며, 이는 이들 발포제의 현저한 단점이다. 사이클로펜탄 또는 CO₂(아이소시아네이트와 물의 반응을 통해 원위치 생성됨)와 같은 비할로젠화 발포제를 이용하여 제조한 폼은 HFC-245fa(CF₃CH₂CHF₂)와 같은 할로젠화 발포제를 이용하여 제조한 것들보다 10 내지 15% 더 높은 열 전도성을 전형적으로 나타낸다.

[0007] 발포제는 완성된 폼 내에 생성되는 셀이 되는 발포성 수지 내의 공극을 형성하기 위한 필수적 부피를 제공하는 반면에, 기핵제는 발포제가 공극을 형성하는 개시 부위를 제공할 수 있다. 기핵제를 선택함으로써, 상대적으로 더 큰 공극이 더 적고 상대적으로 더 작은 공극이 더 많은 폼을 제조할 수 있다.

[0008] 낮은 농도의 퍼플루오르화 화합물, 예를 들어, C₅F₁₂, C₆F₁₄, 및 C₅F₁₁NO를 기핵제로 사용하여 폼 내에 더 작은 셀 크기의 발생을 유발할 수 있다는 것이 보고된 바 있다. 결과적으로, 이러한 폼은 더 낮은 열 전도성을 나타낼 수 있다. 그러나, 퍼플루오르화 화합물의 긴 대기중 수명 및 높은 지구 온난화 지수로 인하여, 기핵제로서의 그들의 용도는 환경적으로 바람직하지 않다. HFP 이량체 [(CF₃)₂CFCF=CF₃]와 같은 불포화 퍼플루오르화 화합물 또한 기핵제로서 유망하였으며, 퍼플루오르화 화합물에 비해 더 양호한 환경적 특성을 제공하였다. 그러나, 불포화 퍼플루오르화 화합물은 폼 제형에 사용되는 3차 아민 촉매 중 일부와 반응하는 것으로 확인되었다. 결과적으로, 그들의 용도는 상용성 촉매를 함유하는 폼 제형 또는 기핵제가 발포 직전에 제형 내로 도입될 수 있

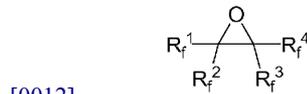
는 방법으로 제한된다.

[0009] 다른 대안은 CFC, HCFC, 및 PFC에 대한 대체물로서 다른 응용에 도입된 부분적 플루오르화 화합물을 사용하는 것이다. 3M 노베크(3M NOVEC) 브랜드 HFE-7100 및 HFE-7200(미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가능함)과 같은 대체 재료는 바람직한 환경적 특성 및 독물학적 특성을 가지고 있으나 폼 내의 기핵제로서 허용가능한 성능을 제공하지 못하였다.

발명의 내용

[0010] 따라서, 바람직한 환경적 특성 및 독물학적 특성을 나타내며 허용가능한 기핵제로서 작용하고 더 높은 성능의 중합체성 폼을 생성시키는 기핵제에 대한 필요성이 존재한다. 중합체성 폼을 제조하기 위한 발포성 조성물, 중합체성 폼을 제조하기 위한 방법, 중합체성 폼을 제조하기 위한 발포제 조성물, 및 그로부터 제조된 폼이 제공된다. 제공되는 발포성 조성물은 본 명세서에 기재된 바와 같이 하나 이상의 발포제, 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물, 및 하나 이상의 기핵제를 포함한다. 제공되는 방법은, 본 명세서에 기재된 바와 같이, 하나 이상의 액체 또는 기체성 발포제를 기화시키는 단계, 또는 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물 및 하나 이상의 기핵제의 존재 하에 하나 이상의 기체성 발포제를 발생시키는 단계를 포함하는, 중합체성 폼의 제조 방법을 포함한다. 제공되는 발포제 조성물은 본 명세서에 기재된 바와 같이 하나 이상의 발포제 및 하나 이상의 기핵제를 포함한다.

[0011] 일 태양에는, 하나 이상의 발포제, 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물, 및 기핵제를 포함하는 발포성 조성물이 제공되며, 여기서 상기 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 플루오르화 옥시란은 최대 3개 이하의 수소 원자를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 플루오르화 옥시란은 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 플루오르화 옥시란은 총 4 내지 약 12개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 일부 실시 형태에서는 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0013] 여기서, R_f¹, R_f², R_f³, 및 R_f⁴ 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되며, 상기 R_f 기의 탄소 원자의 합은 2 내지 10개이고, 상기 R_f 기 중 임의의 2개가 함께 결합되어 퍼플루오르사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다. 기핵제 및 발포제는 1:9 미만의 몰 비율로 존재할 수 있다. 발포제는 약 5 내지 약 7개의 탄소 원자를 갖는 지방족 하이드로카본, 약 5 내지 약 7개의 탄소 원자를 갖는 지환족 하이드로카본, 하이드로카본 에스테르, 및 물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0014] 다른 태양에는, 하나 이상의 액체 또는 기체성 발포제를 기화시키는 단계 또는 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물 및 기핵제의 존재 하에 하나 이상의 기체성 발포제를 발생시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함하는, 중합체성 폼의 제조 방법이 제공된다. 플루오르화 옥시란은 상기 개시된 바와 같은 조성을 가질 수 있다.

[0015] 또 다른 태양에는, 발포제 및 기핵제를 포함하는 조성물이 제공되며, 여기서 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함한다.

[0016] 본 명세서에서:

[0017] "사슬내(in-chain) 헤테로원자"는, 탄소-헤테로원자-탄소 사슬이 형성되도록 탄소 사슬 내의 탄소 원자에 결합된 탄소가 아닌 원자(예를 들어, 산소 및 질소)를 지칭하고;

[0018] "불활성"(inert)은 일반적으로 정상 사용 조건 하에서 화학적으로 반응성이 아닌 화학적 조성물을 지칭하며;

[0019] "플루오르화"는 하나 이상의 C-H 결합이 C-F 결합에 의해 대체된 하이드로카본 화합물을 지칭하고;

[0020] "옥시란"은 하나 이상의 에폭시 기를 함유하는 치환된 하이드로카본을 지칭하며;

[0021] "퍼플루오로-"(예를 들어, "퍼플루오로알킬렌" 또는 "퍼플루오로알킬카르보닐" 또는 "퍼플루오르화"의 경우에서와 같은 기 또는 부분에 관하여)는, 달리 표시될 수 있는 경우를 제외하고는, 불소로 대체가능한 탄소-결합된 수소 원자가 존재하지 않도록 완전히 플루오르화됨을 의미한다.

[0022] 기핵제로서의 유용한 성능을 제공함에 부가하여, 본 명세서에서 유용한 플루오르화 옥시란은 사용 안전성 및 환경적 상용성(예를 들어, 제로 오존 파괴 지수 및 퍼플루오로알칸에 비해 낮은 대기중 수명)에 있어서 부가적인 중요한 이익을 제공할 수 있다. 본 명세서에 기재된 플루오르화 옥시란은 오존을 파괴하지 않으며, 하층 대기 중에서의 그들의 분해의 결과로서 대기중 수명이 짧고, 지구 온난화에 현저하게 기여하지 않을 것으로 예상될 것이다. 추가로, 본 발명에 따라 제조된 중합체성 폼은 우수한 단열 특성을 갖는다.

[0023] 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 도면의 간단한 설명 및 후속하는 상세한 설명은 예시적인 실시 양태를 더욱 특히 예시한다.

도면의 간단한 설명

[0024] <도 1>

도 1은, 2개의 비교예 및 2개의 예시적인 발포성 조성물의 시간의 함수로서의 플루오라이드 이온 농도의 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

하기의 설명에서는, 본 명세서의 일부를 형성하며 몇몇 특정 실시 형태가 예로서 도시되어 있는 첨부 도면을 참조한다. 본 발명의 범주 또는 사상으로 부터 벗어남이 없이 다른 실시 형태가 고려되고 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적인 의미로 취해져서는 안 된다.

달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구의 범위에 사용된 특징부 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 숫자는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 진술한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기재된 수치적 파라미터는 당업자가 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하여 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 종점(end point)에 의한 수치 범위의 사용은 그 범위 내의 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함) 및 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.

하나 이상의 발포제, 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물, 및 기핵제를 포함하는 발포성 조성물이 제공된다. 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함한다. 제공되는 발포성 조성물에는, 중합체를 발포하기 위해 기화되는 액체 또는 기체성 발포제, 또는 중합체를 발포하기 위해 원위치에서 발생하는 기체성 발포제를 포함하는 다양한 발포제가 사용될 수 있다.

발포제의 예시적인 예는 클로로플루오로카본(CFC), 하이드로클로로플루오로카본(HCFC), 하이드로플루오로카본(HFC), 하이드로클로로카본(HCC), 요오도플루오로카본(IFC), 하이드로카본, 및 하이드로플루오로에테르(HFE)를 포함한다. 제공되는 발포성 조성물에 사용하기 위한 발포제는 상압에서 약 -45 °C 내지 약 100 °C의 비등점을 가질 수 있다. 전형적으로, 발포제는 상압에서 약 15 °C 이상, 더욱 전형적으로는 약 20 °C 내지 약 80 °C의 비등점을 갖는다. 발포제는 약 30 °C 내지 약 65 °C의 비등점을 가질 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 발포제의 예시적인 예는 n-펜탄 및 사이클로펜탄과 같은 약 5 내지 약 7개의 탄소 원자를 갖는 지방족 및 지환족 하이드로카본, 메틸 포르메이트와 같은 에스테르, CFC1₃(CFC-11) 및 CC1₂FCC1F₂(CFC-113)와 같은 CFC, CF₃CF₂CHFCHFCF₃, CF₃CH₂CF₂H, CF₃CH₂CF₂CH₃, CF₃CF₂H, CH₃CF₂H(HFC-152a), CF₃CH₂CH₂CF₃, 및 CHF₂CF₂CH₂F와 같은 HFC, CH₃CC1₂F, CF₃CHC1₂, 및 CF₂HCl과 같은 HCFC, 2-클로로프로판과 같은 HCC, 및 CF₃I와 같은 IFC, 및 C₄F₉OCH₃와 같은 HFE를 포함한다. 소정의 제형에는, 아이소시아네이트와 같은 폼 전구체와 물의 반응으로부터 발생하는 CO₂를 발포제로 사용할 수 있다.

제공되는 발포성 조성물은 또한, 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물을 포함한다. 제공되는 발포성 조성물에 사용하기에 적합한 발포성 중합체는 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리스티렌, 폴리(비닐 클로라이드), 및 폴리에틸렌을 포함한다. 관용적인 압출 방법을 사용하여 스티렌 중합체로부터 폼을 제조할 수 있다. 압출기 내에서 발포제 조성물을 열-가소화(heat-plastified) 스티렌 중합체 스트림 내로 주입하고 압출 전에 그것과 혼합하여 폼을 형성할 수 있다. 적합한 스티렌 중합체의 대표적인 예는 스티렌, α-메틸스티렌, 고리-알킬화 스티렌, 및 고리-할로젠화 스티렌의 고체 단일중합체와 더불어, 이들 단량체와 소량의 다른 용이하게 공중합가능한 올레핀계 단량체, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산, N-비닐카르바졸, 부타다이엔, 및 다이비닐벤젠의 공중합체를 포함한다. 적합

한 비닐 클로라이드 중합체는 비닐 클로라이드 단일중합체 및 비닐 클로라이드와 다른 비닐 단량체의 공중합체를 포함한다. 에틸렌 단일중합체 및, 예를 들어, 2-부텐, 아크릴산, 프로필렌, 또는 부타다이엔과 에틸렌의 공중합체 또한 유용하다. 상이한 유형의 중합체의 혼합물을 채용할 수 있다.

제공되는 발포성 조성물에 사용하기에 적합한 발포성 중합체의 전구체는 페놀계 중합체, 실리콘 중합체, 및 아이소시아네이트계 중합체, 예를 들어, 폴리우레탄, 폴리아이소시아누레이트, 폴리우레아, 폴리카르보다이이미드, 및 폴리이미드의 전구체를 포함한다. 전형적으로는, 폴리우레탄 또는 폴리아이소시아누레이트 폼을 제조하기 위한 발포제로서 아이소시아네이트계 중합체의 전구체가 이용된다.

제공되는 발포성 조성물에 사용하기에 적합한 폴리아이소시아네이트는 지방족, 지환족, 아릴지방족, 방향족, 또는 헤테로사이클릭 폴리아이소시아네이트, 또는 그의 조합을 포함한다. 중합체성 폼의 제조에 사용하기에 적합한 임의의 폴리아이소시아네이트를 이용할 수 있다. 순수한 형태, 개질된 형태, 또는 비정제 형태의 톨루엔 및 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트와 같은 방향족 다이아이소시아네이트가 특히 중요하다. MDI 변형체(우레탄, 알로파네이트, 우레아, 뷰렛, 카르보다이이미드, 우레톤이민, 또는 아이소시아누레이트 잔기의 도입에 의해 개질된 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트) 및 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트와 비정제 또는 중합체성 MDI로서 당업계에 공지된 그의 올리고머(폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리아이소시아네이트)의 혼합물이 특히 유용하다.

적합한 폴리아이소시아네이트의 대표적인 예는 에틸렌 다이아이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,12-도데칸 다이아이소시아네이트, 사이클로부탄-1,3-다이아이소시아네이트, 사이클로헥산-1,3- 및 -1,4-다이아이소시아네이트(및 이들 이성체의 혼합물), 다이아이소시아네이트-3,3,5-트라이메틸-5-아이소시아네이트메틸 사이클로헥산, 2,4- 및 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트(및 이들 이성체의 혼합물), 다이페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-다이아이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이아이소시아네이트, 4 당량의 전기의 아이소시아네이트-함유 화합물과 2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 함유하는 화합물의 반응 산물, 트라이페닐 메탄-4,4',4''-트리아이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리아이소시아네이트, m- 및 p-아이소시아네이트페닐 설포닐 아이소시아네이트, 퍼클로르화 아릴 폴리아이소시아네이트, 카르보다이이미드 기를 함유하는 폴리아이소시아네이트, 노르보르난 다이아이소시아네이트, 알로파네이트 기를 함유하는 폴리아이소시아네이트, 아이소시아누레이트 기를 함유하는 폴리아이소시아네이트, 우레탄 기를 함유하는 폴리아이소시아네이트, 아크릴화 우레아 기를 함유하는 폴리아이소시아네이트, 뷰렛 기를 함유하는 폴리아이소시아네이트, 텔로머화 반응에 의해 제조된 폴리아이소시아네이트, 에스테르 기를 함유하는 폴리아이소시아네이트, 상기 다이아이소시아네이트와 아세탈의 반응 산물, 중합체성 지방산 에스테르를 함유하는 폴리아이소시아네이트, 및 그의 혼합물을 포함한다. 아이소시아네이트 기를 갖는 증류 잔류물(아이소시아네이트의 상업적 제조에서 얻어짐) 또한 단독으로, 또는 상기 폴리아이소시아네이트 중 하나 이상의 용액 내에 사용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 발포성 조성물에 사용하기에 적합한 반응성 수소-함유 화합물은, 바람직하게는 하이드록실, 1차 또는 2차 아민, 카르복실산, 또는 티올 기, 또는 그의 조합의 형태로 2개 이상의 아이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 것들이다. 폴리올, 즉, 분자 당 2개 이상의 하이드록실 기를 갖는 화합물은, 그의 폴리아이소시아네이트와의 바람직한 반응성으로 인하여 특히 바람직하다. 이러한 폴리올은, 예를 들어, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리에스테르 아미드, 또는 이들 화합물과 화학양론적 양 미만의 폴리아이소시아네이트의 하이드록실-함유 예비중합체일 수 있다.

적합한 반응성 수소-함유 화합물의 대표적인 예는, 예를 들어, 문헌[J. H. Saunders and K. C. Frisch, *High Polymers*, Volume XVI, "Polyurethanes," Part I, pages 32-54 and 65-88, Interscience, New York (1962)]에 기재되어 있다. 이러한 화합물의 혼합물 또한 유용하며, 일부 경우에는, 제DE 2,706,297호(바이엘 AG(Bayer AG))에 기재된 바와 같이 저-융점 및 고-융점 폴리하이드록실-함유 화합물을 서로 조합하는 것이 특히 유리하다. 유용한 폴리올은 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4- 및 2,3-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄 다이올, 1,6-헥산 다이올, 1,8-옥탄 다이올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판 다이올, 다이브로모부텐 다이올, 글리세롤, 트라이메틸올프로판, 1,2,6-헥산트라이올, 트라이메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 소르비톨, 다이에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 더 고급의 폴리에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 더 고급의 폴리프로필렌 글리콜, 다이부틸렌 글리콜, 더 고급의 폴리부틸렌 글리콜, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 프로판, 및 다이하이드록시메틸 하이드로퀴논을 포함한다. 다른 적합한 폴리올은 다염기산과 폴리올, 예를 들어, 폴리에틸렌 아디페이트와 폴리카프로락톤계 폴리올의 축합 산물과 더불어, 하이드록시 알데하이드와 하이드록시 케톤의 혼합물("포르모스(formose)"),

및 촉매로서의 금속 화합물 및 조촉매로서의 엔다이올 형성이 가능한 화합물의 존재 하에 포름알데하이드 수화물의 자가축합 중에 형성되는 환원에 의해 그로부터 얻어진 다가 알코올("포르미톨(formitol)")을 포함한다(예를 들어, 미국 특허 제4,341,909호(Schneider et al.), 미국 특허 제4,247,653호(Wagner), 미국 특허 제4,221,876호(Wagner), 미국 특허 제4,326,086호(Mohring et al.), 및 미국 특허 제4,205,138호(Muller et al.)와 더불어, 제CA 1,088,523호(바이엘 AG 참조). 저분자량 다가 알코올 중의 폴리אי소시아네이트 중첩가(polyaddition) 산물의 용액, 특히 이온성기를 함유하는 폴리우레탄 우레아의 용액 및/또는 폴리하이드라조다이카르보아미드의 용액 또한 사용할 수 있다(제DE 2,638,759호 참조).

아이소시아네이트-반응성 수소 원자를 함유하는 많은 다른 화합물들이 본 발명의 바람직한 발포성 조성물에 유용하며, 이는 폴리우레탄 과학 기술 분야의 당업자에게 자명할 것이다.

제공되는 발포성 조성물에 사용하기에 적합한 폐놀계 중합체 전구체는 촉매의 존재 하의 폐놀과 알데하이드의 반응 산물을 포함한다. 본 발명의 폐놀계 폼의 예시적인 용도는, 문헌["Thermal Insulation," *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 14, pages 648-662 (4th ed., John Wiley & Sons, 1995)]에 기재된 바와 같이, 지붕 단열을 위한 용도, 건축 응용에 있어서 외벽 단열을 위한 피복 제품으로서의 용도, 및 산업적 응용에 있어서 파이프 및 블록 단열과 같은 형상화 부품을 위한 용도를 포함한다.

상기와 같은 기핵제, 하나 이상의 유기 폴리אי소시아네이트, 및 2개 이상의 반응성 수소 원자를 함유하는 하나 이상의 화합물의 존재 하에 하나 이상의 발포제를 기화시킴으로써(예를 들어, 전구체 반응열을 이용함으로써), 제공되는 발포성 조성물을 사용하여 전형적인 중합체성 폼을 제조할 수 있다. 폴리אי소시아네이트계 폼의 제조에 있어서, 일반적으로 폴리אי소시아네이트, 반응성 수소-함유 화합물, 및 발포제 조성물을 조합하고, 완전히 혼합하고(예를 들어, 다양한 공지 유형의 혼합 헤드 및 분무 장치 중 임의의 것을 사용함), 팽창하여 셀형 중합체로 경화되도록 할 수 있다. 폴리אי소시아네이트와 반응성 수소-함유 화합물의 반응 전에, 발포성 조성물의 소정의 구성성분을 예비혼합하는 것이 흔히 편리하다(필요한 것은 아님). 예를 들어, 반응성 수소-함유 화합물, 발포제 조성물, 및 폴리אי소시아네이트를 제외한 임의의 다른 구성성분(예를 들어, 계면활성제)을 먼저 혼합한 후, 생성된 혼합물을 폴리אי소시아네이트와 조합하는 것이 흔히 유용하다. 대안적으로, 발포성 조성물의 모든 구성성분을 별도로 도입할 수 있다. 반응성 수소-함유 화합물의 전부 또는 일부를 폴리אי소시아네이트와 예비-반응시켜 예비중합체를 형성하는 것 또한 가능하다.

제공되는 발포성 조성물은 플루오르화 옥시란을 포함하는 기핵제를 포함한다. 문헌[*Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Daniel Klempner and Kurt C. Frisch, ed., (Oxford University Press, 1991)]에는, 기핵제라고도 지칭되는 "뉴클레아자이트(nucleazite)"를 사용함으로써 균일하고 미세한 셀형 구조의 형성을 얻을 수 있다는 것이 개시되어 있다. 그 핸드북은 "뉴클레아자이트"를 그들의 작용 모드에 기초하여 하기의 3개 범주로 분류한다: (1) 발포성 조성물 내에 과포화된 기체를 생성시키며, 발포제에 의한 작용 전에 미세한 기포를 형성하는 기체성 및 액체 화합물(예를 들어, 이산화탄소, 질소, 소듐 바이카르보네이트, 시트르산, 및 소듐 시트레이트), (2) 소위 "활성점(hot spot)"을 형성하는 미세하게 분산된 유기, 무기, 또는 금속 분말, 및 (3) 발포제가 기체상으로 전환되는 기핵 중심(nucleation center)을 제공하는 미세하게 분산된 화합물(예를 들어, 활석, 이산화규소, 이산화티타늄, 규조토, 카울린 등).

제공되는 조성물 및 방법에 유용한 플루오르화 옥시란은 완전히 플루오르화된(피플루오르화) 탄소 골격을 갖는 옥시란(즉, 실질적으로 탄소 골격 내의 모든 수소 원자가 불소로 대체됨), 또는 일부 실시 형태에서 최대 3개 이하의 수소 원자를 갖는 완전히 플루오르화되거나 부분적으로 플루오르화된 탄소 골격을 가질 수 있는 옥시란일 수 있다.

제공되는 플루오르화 옥시란은 에폭시화제(epoxidizing agent)로 산화된 플루오르화 올레핀으로부터 유도될 수 있다. 제공되는 플루오르화 옥시란 조성물에서, 탄소 골격은 최장 하이드로카본 쇠(주쇄), 및 주쇄의 분지되어 나온 임의의 탄소 쇠를 포함하는 전체 탄소 프레임워크를 포함한다. 부가적으로, 산소, 질소, 또는 황 원자와 같은 탄소 골격에 개재된 하나 이상의 카테나화 헤테로원자, 예를 들어 에테르 또는 6가 황 작용기가 존재할 수 있다. 카테나화 헤테로원자는 옥시란 고리에 직접 결합되지 않는다. 이러한 경우에 탄소 골격은 헤테로원자, 및 헤테로원자에 부착된 탄소 프레임워크를 포함한다.

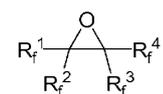
전형적으로, 탄소 골격에 부착된 할로겐 원자의 대부분은 불소이고; 가장 전형적으로는, 옥시란이 피플루오르화 옥시란이도록 실질적으로 모든 할로겐 원자가 불소이다. 제공되는 플루오르화 옥시란은 총 4 내지 9개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 제공되는 방법 및 조성물에 사용하기에 적합한 플루오르화 옥시란 화합물의 대표적인 예는 2,3-다이플루오로-2,3-비스-트라이플루오로메틸-옥시란, 2,2,3-트라이플루오로-3-펜타플루오로에틸-옥시란,

2,3-다이플루오로-2-(1,2,2,2-테트라플루오로-1-트라이플루오로메틸-에틸)-3-트라이플루오로메틸-옥시란, 2-플루오로-2-펜타플루오로에틸-3,3-비스-트라이플루오로메틸-옥시란, 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-데카플루오로-7-옥사-바이사이클로[4.1.0]헵탄, 2,3-다이플루오로-2-트라이플루오로메틸-3-펜타플루오로에틸-옥시란, 2,3-다이플루오로-2-노나플루오로부틸-3-트라이플루오로메틸-옥시란, 2,3-다이플루오로-2-헵타플루오로프로필-3-펜타플루오로에틸-옥시란, 2-플루오로-3-펜타플루오로에틸-2,3-비스-트라이플루오로메틸-옥시란, 2,3-비스-펜타플루오로에틸-2,3-비스트라이플루오로메틸-옥시란, 2,3-비스-트라이플루오로메틸-옥시란, 2-펜타플루오로에틸-3-트라이플루오로메틸-옥시란, 2-(1,2,2,2-테트라플루오로-1-트라이플루오로메틸-에틸)-3-트라이플루오로메틸-옥시란, 2-노나플루오로부틸-3-펜타플루오로에틸-옥시란, 2,2-비스-트라이플루오로메틸-옥시란, 2-헵타플루오로아이소프로필옥시란, 2-헵타플루오로프로필옥시란, 2-노나플루오로부틸옥시란, 2-트라이데카플루오로헥실옥시란, 및 2-펜타플루오로에틸-2-(1,2,2,2-테트라플루오로-1-트라이플루오로메틸-에틸)-3,3-비스-트라이플루오로메틸-옥시란, 2-플루오로-3,3-비스-(1,2,2,2-테트라플루오로-1-트라이플루오로메틸-에틸)-2-트라이플루오로메틸-옥시란, 2-플루오로-3-헵타플루오로프로필-2-(1,2,2,2-테트라플루오로-1-트라이플루오로메틸-에틸)-3-트라이플루오로메틸-옥시란, 및 2-(1,2,2,3,3,3-헥사플루오로-1-트라이플루오로메틸-프로필)-2,3,3-트리스-트라이플루오로메틸-옥시란을 포함하는 HFP 삼량체의 옥시란을 포함한다.

산화제, 예를 들어, 소듐 하이포클로라이트, 과산화수소, 또는 다른 주지의 에폭시화제, 예를 들어, 퍼옥시카르복실산, 예를 들어, 메타-클로로퍼옥시벤조산 또는 퍼옥시아세트산을 사용하여 상응하는 플루오르화 올레핀을 에폭시화 함으로써, 제공되는 플루오르화 옥시란 화합물을 제조할 수 있다. 플루오르화 올레핀계 전구체는, 예를 들어, 1,1,1,2,3,4,4,4-옥타플루오로-부트-2-엔(2,3-다이플루오로-2,3-비스-트라이플루오로메틸 옥시란을 제조하기 위함), 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-데카플루오로-펜트-2-엔(2,3-다이플루오로-2-트라이플루오로메틸-3-펜타플루오로에틸 옥시란을 제조하기 위함), 또는 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6 데카플루오로-사이클로헥센(1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-데카플루오로-7-옥사-바이사이클로[4.1.0]헵탄을 제조하기 위함)의 경우와 같이 직접 입수가능할 수 있다. 다른 유용한 플루오르화 올레핀계 전구체는 헥사플루오로프로펜(HFP) 및 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 올리고머, 예를 들어, 이량체 및 삼량체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 아세토니트릴과 같은 극성, 비양성자성 용매의 존재 하에 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-1-프로펜(헥사플루오로프로펜)을 알칼리 금속의 시아나이드, 시아네이트, 및 티오시아네이트 염, 4차 암모늄, 및 4차 포스포늄으로 구성된 군으로부터 선택된 촉매 또는 촉매 혼합물과 접촉시킴으로써 HFP 올리고머를 제조할 수 있다. 이들 HFP 올리고머의 제조는, 예를 들어, 미국 특허 제5,254,774호(Prokop)에 개시되어 있다. 유용한 올리고머는 HFP 삼량체 또는 HFP 이량체를 포함한다. 하기 실시예 섹션의 표 1에 제시된 바와 같이, HFP 이량체는 퍼플루오로-4-메틸-2-펜텐의 시스- 및 트랜스- 이성체 혼합물을 포함한다. HFP 삼량체는 C₉F₁₈의 이성체 혼합물을 포함한다. 이 혼합물은 6개의 주성분을 가지며, 이 또한 실시예 섹션의 표 1에 열거되어 있다.

제공되는 플루오르화 옥시란 화합물은 약 0 °C 내지 약 170 °C 범위의 비등점을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플루오르화 옥시란 화합물은 약 0 °C 내지 약 130 °C 범위의 비등점을 가질 수 있다. 다른 실시 형태에서, 플루오르화 옥시란 화합물은 약 20 °C 내지 약 55 °C 의 비등점 범위를 가질 수 있다. 일부 예시적인 재료 및 그들의 비등점 범위는 하기 실시예 섹션에 개시되어 있다.

본 발명에 유용한 플루오로옥시란은 주로 탄소 골격에 부착된 불소를 갖는 옥시란을 포함한다. 더욱 구체적으로, 본 플루오르화 옥시란은 하기 화학식을 갖는다:

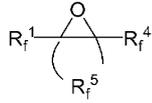


여기서, R_f¹, R_f², R_f³, 및 R_f⁴ 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기, 바람직하게는 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬 기로부터 선택되며, 상기 퍼플루오로옥시란의 탄소 원자의 합은 2 내지 10개이다. 일부 실시 형태에서는, 상기 R_f 기 중임의 2개가 함께 결합되어 플루오로사이클로알킬 고리, 바람직하게는 퍼플루오로사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다. C₄ 내지 C₁₂ 플루오로옥시란은 3개 이하의 수소 원자를 가지며, 전형적으로는 실질적으로 탄소-수소 결합을 갖지 않는다.

본 발명에 유용한 플루오로옥시란은 탄소 골격에 부착된 1 내지 3개의 수소 원자를 갖는 옥시란 또한 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로는, 유용한 플루오르화 옥시란은 화학식 (I)을 가지며, 여기서 R_f¹, R_f², R_f³, 및 R_f⁴ 각각

은 불소 원자, 수소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되고; 여기서, 수소 원자의 합은 1 내지 3개이며; 여기서 플루오르화 옥시란의 탄소 원자의 합은 4 내지 12개이다.

일부 실시 형태에서는 상기 R_f 기 중임의의 2개가 함께 결합되어 하기 화학식의 플루오로사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다:



여기서, R_f¹ 및 R_f⁴ 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되고, R_f⁵는 탄소 원자가 2 내지 5개인 플루오로알킬렌 기이며, 탄소 원자의 합은 4 내지 12개이다. 바람직하게는, R_f¹ 및 R_f⁴ 각각은 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬 기로부터 선택된다.

화학식 (I) 및 (II)에 관하여, R_f¹ 내지 R_f⁴ 각각은 F, 또는 1 내지 5 플루오르화 또는 퍼플루오르화 탄소 원자를 가지며, 임의로, 탄소 원자에만 결합된 2가 산소, 6가 황, 또는 3가 질소와 같은 하나 이상의 카테나형(사슬내) 헤테로원자(이러한 헤테로원자는 플루오로지방족 기의 플루오로카본 부분 사이의 화학적으로 안정한 연결이며 플루오로지방족 기의 불활성 특성을 방해하지 않음)를 함유하는 1가 플루오로알킬 기이다. 전형적인 실시 형태에서, R_f¹ 내지 R_f⁴는 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬 기이다. R_f¹ 내지 R_f⁴의 골격쇄는 직쇄, 분지쇄, 그리고 충분히 큰 경우에는, 플루오로지방족 기, 예를 들어 화학식 (II)에 나타난 R_f⁵와 같은 환형일 수 있다. 일부 실시 형태에서는, R_f¹ 내지 R_f⁴ 중 하나 이상이 분지형 퍼플루오로지방족 기이다.

일부 실시 형태에서는, R_f¹ 내지 R_f⁵ 기 중 하나 이상의 불소 원자가 1개, 2개, 또는 심지어 3개의 수소 원자로 대체될 수 있으며; 예를 들어, 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알킬렌 기는 모노-, 다이-, 또는 트라이-하이드라이도퍼플루오로알킬 또는 모노-, 다이-, 또는

트라이-하이드라이도퍼플루오로알킬렌일 수 있다. 이러한 치환에서는, 모노- 또는 다이하이드라이도퍼플루오로 옥시란을 제공하기 위하여 1개 또는 2개의 불소 원자만 대체되는 것이 전형적이다.

예를 들어, 아세토니트릴과 같은 극성, 비양성자성 용매의 존재 하에 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-1-프로펜(헥사플루오로프로펜)을 시아나이드, 시아네이트, 및 티오시아네이트의 알칼리 금속, 4차 암모늄, 및 4차 포스포늄 염으로 구성된 군으로부터 선택된 촉매 또는 촉매 혼합물과 접촉시킴으로써 HFP 올리고머를 제조할 수 있다. 이들 HFP 올리고머의 제조는, 예를 들어, 미국 특허 제5,254,774호(Prokop)에 개시되어 있다. 유용한 올리고머는 HFP 삼량체 또는 HFP 이량체를 포함한다. HFP 이량체는 C₆F₁₂의 이성체 혼합물을 포함한다. HFP 삼량체는 C₉F₁₈의 이성체 혼합물을 포함한다.

상기와 같은 하나 이상의 기핵제 및 상기 논의된 바와 같은 하나 이상의 발포제를 포함하는 조성물 또한 제공된다. 기핵제 대 발포제의 몰 비율은 전형적으로 약 1:9이다. 일부 실시 형태에서는 더 높은 비율의 기핵제가 사용될 수 있으나(예를 들어, 약 1:7의 몰 비율), 전형적으로 더 고가일 것이다. 일부 실시 형태에서는, 더 적은 비율의 기핵제가 사용될 수 있다(예를 들어, 1:25 또는 심지어 1:50).

임의로, 폼 제형의 다른 관용적인 구성성분이 본 발명의 발포성 조성물 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 가교제 또는 사슬 연장제, 폼 안정화제 또는 계면활성제, 촉매, 및 난연제를 이용할 수 있다. 다른 가능한 구성성분은 충전제(예를 들어, 카본 블랙), 착색제, 살진균제, 살세균제, 항산화제, 보강제, 정전기 방지제, 및 당업자에게 공지된 다른 첨가제 또는 가공 보조제를 포함한다.

전형적으로, 본 발명의 발포성 조성물은 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 적합한 계면활성제는 플루오로케미칼 계면활성제, 유기실리콘 계면활성제, 장쇄 알코올의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 지방산 알콕실레이트, 알킬 아릴설포산, 알킬 설포네이트 에스테르, 장쇄 알킬산 설페이트 에스테르의 3차 아민 또는 알칸올아민 염, 및 그의 혼합물을 포함한다. 일반적으로 계면활성제는 붕괴 및 크고 불균일한 셀의 형성에 대해 발포 반응 혼합물을 안정화시키기 위해 충분한 양으로 채용된다. 전형적으로, 이 목적을 위해서는 약 0.1 내지 약 5 중량%의

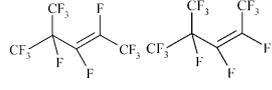
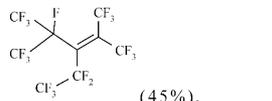
계면활성제가 충분하다. 유기실리콘 계면활성제 및 플루오로케미칼 계면활성제가 바람직하다. 또한, 계면활성제는 발포성 조성물 내에 기핵제를 분산시키거나 유화시키는 것을 보조할 수 있다.

발포성 조성물은 또한 전형적으로 촉매를 함유한다. 제공되는 발포성 조성물에 사용하기에 적합한 촉매는 반응성 수소-함유 화합물(또는 가교제 또는 사슬 연장제)과 폴리아이소시아네이트의 반응을 크게 가속시키는 화합물을 포함한다. 사용되는 경우에, 촉매는 일반적으로 촉매적으로 유효하기에 충분한 양으로 존재한다. 적합한 촉매는 유기 금속 화합물(바람직하게는, 유기 주석 화합물)을 포함하며, 이는 단독으로, 또는 바람직하게는 아민과의 조합으로 사용될 수 있다. 이들 유형 및 다른 유형의 적합한 촉매의 대표적인 예는 미국 특허 제 4,972,002호(Volkert)에 기재되어 있다.

제공되는 발포성 조성물로부터 제조된 폼의 조직(texture)은, 업홀스터리(upholstery) 응용에 유용한 매우 연성인 유형으로부터 구조재 또는 단열재로서 유용한 경성 폼까지 변동될 수 있다. 폼은, 예를 들어, 자동차, 조선, 항공기, 가구, 및 운동 장비 산업에 사용할 수 있으며, 건설 및 냉장 산업에서 단열재로서 특히 유용하다.

본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 언급된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항도 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

<표 1>

재료	설명	공급원
케미칼 데스모두르(DESMODUR) 44V-20	31.5 중량%의 아이소시아네이트 함량 및 25 °C 에서 200 ± 40 cps 의 점도를 갖는 중합체성 다이아이소시아네이트.	바이엘 AG
베이썸(BAYTHERM) VP-PU 1751 A/2	425 mg KOH/g 의 하이드록실 당량, 4.6 중량부의 불 함량, 및 3.7 중량부 N,N-다이메틸사이클로헥실아민의 촉매 함량을 갖는 폴리에테르 폴리올.	바이엘 AG
베이썸 VP-PU 1832 A/2	520 mg KOH/g 의 하이드록실 당량, 1.9 부의 불 함량, 및 3.7 부 N,N-다이메틸사이클로헥실아민의 촉매 함량을 갖는 폴리에테르 폴리올.	바이엘 AG
폴리올 KP-990	폴리에테르 폴리올	대한민국 서울 소재의 코리아 폴리올(Korea Polyol)
실리콘 계면활성제 B-8423		독일 베를린 소재의 T. H. 골드슈미트(T. H. Goldschmidt)
FC-4430	노베크(NOVEC) 플루오로계면활성제 FC-4430	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니
폴리카트(POLYCAT) 5	펜타메틸다이에틸렌트라이아민 촉매	펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠(Air Products)
폴리카트 41	N, N', N"-트리스(다이메틸아미노프로필)-sym-헥사하이드로트라이아진	펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠
TISAB II 완충제	총 이온 강도 조정 완충제(Total ionic strength adjustment buffer)	메사추세츠주 보스턴 소재의 써모 사이언티픽(Thermo Scientific)
1,1,1,2,3,4,5,5,5-노나플루오로-4-트라이플루오로메틸-펜트-2-엔	HFP 이량체 - 2 개 이성체; 	3M 폼 에디티브(3M Foam Additive) FA-188, 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M
HFP 삼량체	HFP 삼량체 - 6 개 이성체;  (45%),	미국 특허 제 5,254,774 호

HFPDO	HFP 이량체의 옥시란	제조 실시예 1
HFPTO	HFP 삼량체의 옥시란	제조 실시예 2
과산화수소(50%)	H ₂ O ₂	오하이오주 포웰 소재의 지에프에스 케미칼스 인코포레이티드(GFS Chemicals, Inc.)
포타슘 하이드록사이드	KOH	위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치
아세토니트릴	CH ₃ CN	뉴저지주 모리스타운 소재의 허니웰 버딕 앤드 잭슨(Honeywell Burdick & Jackson)
1 N 황산	H ₂ SO ₄	위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치
아이소프로판올	(CH ₃) ₂ CHOH	위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치
1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-테카플루오로-3-메톡시-4-(트라이플루오로메틸)-펜탄	CF ₃ CF ₂ CF(OCH ₃)CF(CF ₃)CF ₃	노베크 7300 엔지니어드 플루이드(Novec 7300 Engineered Fluid), 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M

제조 실시예 1 - 2,3-다이플루오로-2-(1,2,2,2-테트라플루오로-1-트라이플루오로메틸-에틸)-3-트라이플루오로메틸-옥시란의 합성. (C₆F₁₂O, HFPDO)

혼합기 및 냉각 자켓이 설치된 1.5 리터 유리 반응기에, 400 그램의 아세토니트릴, 200 그램의 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-노나플루오로-4-트라이플루오로메틸-펜탄-2-엔, 및 150 그램의 50% 포타슘 하이드록사이드를 첨가하였다. 반응기 냉각 자켓을 사용하여 반응기 온도를 0 °C로 제어하였다. 이어서, 반응기 온도를 0 °C로 제어하면서 강력한 혼합 하에 100 그램의 50% 과산화수소를 반응기에 천천히 첨가하였다. 약 2 시간 이내에 과산화수소를 전부 첨가한 후에, 혼합기를 꺼서 용매 및 수성 상으로부터 조 산물이 상 분할(phase split)되도록 하였다. 하부 산물 상으로부터 155 그램의 조 산물이 수집되었다. 이어서, 조 산물을 200 그램의 물로 세척하여 용매 아세토니트릴을 제거한 후, 응축기가 15 °C로 냉각되는 40-단 올더쇼(Oldershaw) 분류탑 내에서 정제하였다. 환류비(분류탑으로 되돌아가는 증류액 유속 대 산물 수집 실린더로 가는 증류액 유속)가 10:1이도록 하는 방식으로 분류탑을 작동시켰다. 분류탑 내의 헤드 온도가 52 °C 내지 53 °C였을 때의 응축물로서 최종 산물을 수집하였다.

상기 방법으로부터 수집된 90 그램의 최종 산물을 376.3 MHz ¹⁹F-NMR 스펙트럼에 의해 분석하였으며, 2,3-다이플루오로-2-(1,2,2,2-테트라플루오로-1-트라이플루오로-메틸-에틸)-3-트라이플루오로메틸-옥시란, 95.8% 및 2.2%의 2-플루오로-2-펜타플루오로에틸-3,3-비스-트라이플루오로메틸-옥시란의 혼합물로서 확인되었다.

제조 실시예 2 - C₉ 옥시란 합성 및 HFP 삼량체-옥시란(C₉F₁₈O, HFPTO)의 정제.

혼합기 및 냉각 자켓이 설치된 1.5 리터 유리 반응기에, 400 그램의 아세토니트릴, 200 그램의 HFP 삼량체(C₉F₁₈), 및 150 그램의 50% 포타슘 하이드록사이드를 첨가하였다. 반응기 냉각 자켓을 사용하여 반응기 온도를 0 °C로 제어하였다. 이어서, 반응기 온도를 0 °C 내지 20 °C로 제어하면서 강력한 혼합 하에 100 그램의 50% 과

산화수소를 반응기에 천천히 첨가하였다. 약 2 시간 이내에 과산화수소를 전부 첨가한 후에, 혼합기를 꺼서 용매 및 수성 상으로부터 조 산물이 상 분할(phase split)되도록 하였다. 하부 산물 상으로부터 180 그램의 조 산물이 수집되었다. 이어서, 조 산물을 200 그램의 물로 세척하여 용매 아세트니트릴을 제거한 후, 응축기가 15 ℃로 냉각되는 40-단 울더쇼 분류탑 내에서 정제하였다. 환류비(분류탑으로 되돌아가는 증류액 유속 대 산물 수집 실린더로 가는 증류액 유속)가 10:1이도록 하는 방식으로 분류탑을 작동시켰다. 분류탑 내의 헤드 온도가 120 ℃ 내지 122 ℃였을 때의 응축물로서 최종 산물을 수집하였다.

상기 방법으로부터 수집된 150 그램의 최종 산물을 376.3 MHz ¹⁹F-NMR 스펙트럼에 의해 분석하였으며, 5개 이성체 형태를 동반하는 HFP 삼량체(C₉F₁₈O)의 옥시란으로 확인되었다. 5개 이성체 전부의 합은 99.4%의 순도를 가지고 있었다.

실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3

실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에 사용된 조성물을 표 2 및 3에 나타낸다. 고전단 혼합기를 사용하여 6000 rpm에서 플루오르화 기핵제(3.5 그램)를 베이썸 VP-PU 1751 A/2(118 g) 및 실리콘 계면활성제 B-8423(3.5 g) 내에 유화시켰다. 이어서, 15 초 동안 6000 rpm으로 혼합하는 중에 테스모두르 44V-20(225 g)을 이 유탁액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 50 ℃로 예열된 350 cm x 350 cm x 60 cm 알루미늄 주형 내에 부었다. 약 30 분 동안 주형 내에서 반응이 계속되도록 하였다. 폴리우레탄 샘플을 탈형하고 절단하였다. 200 cm x 200 cm x 25 cm 시험 샘플 상에서, 폼 상승 방향에 직각으로 폼의 열 전도성(람다) 값을 측정하였다. 초기에 23 ℃의 온도에서, 그리고 50 ℃에서 2 주 동안의 열 노화 후에, 헤스토 람다 콘트롤 A-50(Hesto Lambda Control A-50) 열 전도성 분석기를 사용하여

± 0.1 밀리وات/미터*켈빈의 재현성으로 열 전도성을 측정하였다. 실시예 및 비교예에 기재된 셀 크기 직경의 범위를 하기와 같이 표시하였다:

매우 미세함	70 내지 100 마이크로미터
미세함	100 내지 150 마이크로미터
중	150 내지 200 마이크로미터
대	200 내지 300 마이크로미터
매우 큼	> 300 마이크로미터

<표 2>

수발포 폼(Water-blown Foam)

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
폴리올 1751 A/2	118 g	118 g	118 g
실리콘 계면활성제 B-8423	3.5 g	3.5 g	3.5 g
HFPDO	3.5 g	-	-
HFPTO	-	3.5 g	-
아이소시아네이트 44 V-20	225 g	225 g	225 g
폼 밀도(kg/m ³)	38.8	39.3	39.1
열 전도성 초기(mW/m*K)	23.8	22.4	26.2
노화(mW/m*K)	31.4	30.2	36.5
평균 셀 크기	대	중	매우 큼

<표 3>

하이드로카본-발포 폼 (Hydrocarbon-blown foam)

	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	비교예 2	비교예 3
폴리올 1832 A/2	122 g					
아이소시아네이트 44 V-20	199 g					
사이클로펜탄	15 g	15 g	15 g	-	15 g	15 g
실리콘 계면활성제 B-8423	3.5 g	3.5 g	-	3.5 g	3.5 g	3.5 g
펜탄	-	-	-	15 g	-	-
HFP-이량체	-	-	-	-	3.5 g	-
HFPDO	3.5 g	-	-	3.5 g	-	-
HFPTO	-	3.5 g	3.5 g	-	-	-
FC-4430	-	-	3.5 g	-	-	-
폼 밀도(kg/m ³)	25.5	26.1	25.9	24.9	25.4	25.8
열 전도성	20.5	20.1	20.6	22.5	20.3	22.3
초기(mW/m*K)						
노화(mW/m*K)	22	21.7	22.2	25.9	22	25.6
평균 셀 크기	미세함	미세함	미세함	미세함	미세함	중

전기의 실시에는, HFP 이량체(HFPDO) 및 HFP 삼량체(HFPTO)의 옥시란이 물 또는 하이드로카본 발포제로 발포시킨 경성의 폴리우레탄 폼 단열재의 셀 크기 및 열 전도성을 감소시킨다는 것을 입증한다.

실시에 7 내지 8 및 비교예 4 내지 5

하기의 실시예에서는, 폴리올 제형 내의 기핵제의 유탕액을 형성하고 시간에 따라 발생하는 플루오라이드 이온의 농도를 측정함으로써 아민 촉매와의 반응성에 대해 플루오르화 기핵제를 평가하였다. 물, 계면활성제, 및 촉매를 함유하는 폴리올의 마스터 배치를 제조하였다. 이 마스터 배치로부터, 발포제와 플루오르화 기핵제의 혼합물을 표 4에 나타난 바와 같이 그들 각각의 농도로 폴리올 내에 유탕시킴으로써 샘플을 제조하였다. 이어서, 샘플 제조 직후에 초기 측정을 실행하고 샘플이 노화됨에 따라 시간에 따라 추가의 측정을 실행하여, 플루오라이드 이온의 발생에 대해 샘플을 시험하였다.

<표 4>

폴리올 유탕액 제형

폴리올(KP-990)	100 g
물	2.0 g
실리콘 계면활성제 B-8423	2.0 g
촉매(PC-5)	0.3 g
촉매(PC-41)	0.8 g
사이클로펜탄	16.5 g
기핵제	2.0 g

1 g의 폴리올 유탕액을 1 g의 아이소프로판올로 희석하고 0.5 ml의 1N H₂SO₄를 첨가함으로써 플루오라이드 이온 농도를 결정하였다. 이를 혼합한 후에 1 g의 물로 추가로 희석하였다. 플루오라이드 특이적 전극을 사용하는 플루오라이드 측정을 위해, 이 수성 혼합물 1 ml를 1 ml의 TISAB II 완충제(총 이온 강도 조정 완충제)와 조합하였다. 상대 mV 판독값을 기록하고, 그 전극에 대한 보정식으로부터 F⁻ 농도(ppm 단위)로 전환하였다. 폴리올 유탕액 내의 플루오라이드 이온의 농도가 증가하는 것은 이 제형 내에서 플루오르화 기핵제가 불안정하며 촉매의 존재 하에 반응을 겪고 있다는 것을 나타낸다. 이 결과를 표 5 및 도 1에 나타낸다.

<표 5>

기핵제 안정성

시간 (시간)	실시에 7 HFPDO [F-], ppm	실시에 8 HFPTO [F-], ppm	비교예 4 HFE7300 [F-], ppm	비교예 5 HFPD [F-], ppm
1	0.3		6.9	7.7
16	2.0	16.5		26
23			52.4	
40	4.8	25.3		105
48			111	
68	4.6	19		129
90	9.3	25.4		221
136			305	
160	16.2	30.4		354

전기의 실시예는, HFP 이량체(HFPDO) 및 HFP 삼량체(HFPTO)의 옥시란이 아민 촉매와의 감소된 반응성을 나타내며 폼 제형과 더 상용성이라는 것을 입증한다.

본 발명의 태양에 따른 플루오르화 옥시란을 포함하는 중합체성 폼, 그의 제조 방법, 및 용도의 예시적인 실시 형태가 하기에 이어진다.

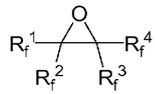
실시 형태 1은, 하나 이상의 발포제, 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물, 및 기핵제를 포함하며, 여기서 상기 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함하는 발포성 조성물이다.

실시 형태 2는, 실시 형태 1에 있어서, 플루오르화 옥시란이 최대 3개 이하의 수소 원자를 포함하는 발포성 조성물이다.

실시 형태 3은, 실시 형태 2에 있어서, 플루오르화 옥시란이 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 실질적으로 함유하지 않는 발포성 조성물이다.

실시 형태 4는, 실시 형태 1에 있어서, 플루오르화 옥시란이 총 약 4 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 발포성 조성물이다.

실시 형태 5는, 실시 형태 1에 있어서, 플루오르화 옥시란이 하기 화학식을 갖는 발포성 조성물이다:



여기서, R_f^1 , R_f^2 , R_f^3 , 및 R_f^4 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되며, 상기 R_f 기의 탄소 원자의 합은 2 내지 10개이고, 상기 R_f 기 중 임의의 2개가 함께 결합되어 퍼플루오르사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다.

실시 형태 6은, 실시 형태 1에 있어서, 기핵제 및 발포제가 1:9 미만의 몰 비율로 존재하는 발포성 조성물이다.

실시 형태 7은, 실시 형태 1에 있어서, 발포제가 약 5 내지 약 7개의 탄소 원자를 갖는 지방족 하이드로카본, 약 5 내지 약 7개의 탄소 원자를 갖는 지환족 하이드로카본, 하이드로카본 에스테르, 및 물로 구성된 군으로부터 선택되는 발포성 조성물이다.

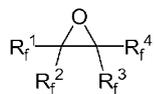
실시 형태 8은, 하나 이상의 액체 또는 기체성 발포제를 기화시키는 단계 또는 하나 이상의 발포성 중합체 또는 그의 전구체 조성물 및 기핵제의 존재 하에 하나 이상의 기체성 발포제를 발생시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함하는, 중합체성 폼의 제조 방법이다.

실시 형태 9는, 실시 형태 8에 있어서, 플루오르화 옥시란이 최대 3개 이하의 수소 원자를 포함하는, 중합체성 폼의 제조 방법이다.

실시 형태 10은, 실시 형태 9에 있어서, 플루오르화 옥시란이 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 실질적으로 함유하지 않는, 중합체성 폼의 제조 방법이다.

실시 형태 11은, 실시 형태 8에 있어서, 플루오르화 옥시란이 총 약 4 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는, 중합체성 폼의 제조 방법이다.

실시 형태 12는, 실시 형태 8에 있어서, 플루오르화 옥시란이 하기 화학식을 갖는, 중합체성 폼의 제조 방법이다:



여기서, R_f^1 , R_f^2 , R_f^3 , 및 R_f^4 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되며, 상기 R_f 기의 탄소 원자의 합은 2 내지 10개이고, 상기 R_f 기 중 임의의 2개가 함께 결합되어 퍼플루오르사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다.

실시 형태 13은, 실시 형태 8에 있어서, 기핵제 및 발포제가 1:9 미만의 몰 비율로 존재하는, 중합체성 폼의 제조 방법이다.

조 방법이다.

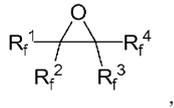
실시 형태 14는, 발포제 및 기핵제를 포함하며, 여기서 기핵제는 플루오르화 옥시란을 포함하는 조성물이다.

실시 형태 15는, 실시 형태 14에 있어서, 플루오르화 옥시란이 최대 3개 이하의 수소 원자를 포함하는 조성물이다.

실시 형태 16은, 실시 형태 15에 있어서, 플루오르화 옥시란이 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 실질적으로 함유하지 않는 조성물이다.

실시 형태 17은, 실시 형태 14에 있어서, 플루오르화 옥시란이 총 약 4 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 조성물이다.

실시 형태 18은, 실시 형태 14에 있어서, 플루오르화 옥시란이 하기 화학식을 갖는 조성물이다:



여기서, R_f^1 , R_f^2 , R_f^3 , 및 R_f^4 각각은 수소 원자, 불소 원자, 또는 플루오로알킬 기로부터 선택되며, 상기 R_f 기의 탄소 원자의 합은 2 내지 10개이고, 상기 R_f 기 중 임의의 2개가 함께 결합되어 퍼플루오르사이클로알킬 고리를 형성할 수 있다.

실시 형태 19는, 실시 형태 14에 있어서, 기핵제 및 발포제가 1:9 미만의 몰 비율로 존재하는 조성물이다.

실시 형태 20은 실시 형태 1의 발포성 조성물로 제조한 폼이다.

실시 형태 21은 실시 형태 8의 방법에 따라 제조한 폼이다.

실시 형태 22는 실시 형태 14의 조성물로 제조한 폼이다.

본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 개시된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하고자 하는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 단지 예시의 목적으로 제시되고, 본 발명의 범주는 이하의 본 명세서에 개시된 특허청구범위로만 제한하고자 함을 이해하여야 한다. 본 개시 내용에 인용된 모든 참고 문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

도면

도면1

