(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0066210
(43) 공개일자 2014년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08J 9/04* (2006.01) *C08G 18/18* (2006.01)
*C08G 18/16* (2006.01) *C08J 9/10* (2006.01)
*C08G 101/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7008408(분할)
(22) 출원일자(국제) 2005년07월29일
심사청구일자 2014년03월28일
(62) 원출원 특허 10-2013-7006997
원출원일자(국제) 2005년07월29일
심사청구일자 2013년03월19일
(85) 번역문제출일자 2014년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/027244
(87) 국제공개번호 WO 2006/017433
국제공개일자 2006년02월16일
(30) 우선권주장
60/598,693 2004년08월04일 미국(US)

(71) 출원인
**포움 서플라이즈 인코포레이션**
미국 63045 미주리주 어스 시티 노스 리더 트레일 4387
(72) 발명자
**쉴트 마크 에스**
미국 63136 미주리주 몰린 에이커즈 가드너 드라이브 2340
**모드레이 데이비드 엘**
미국 63122 미주리주 커크우드 배리 코트 1047
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄 폼에서의 반응도 변동 및 촉매 분해**

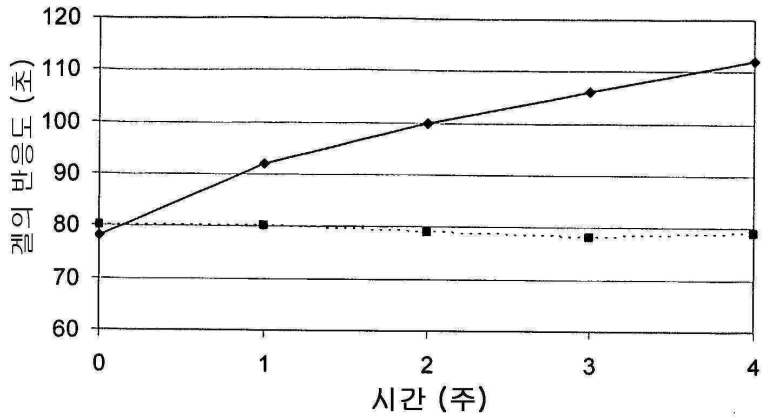
## (57) 요 약

본 발명은 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은, 아민 촉매를 포함하는, 그러나 폼 형성 전에 시간의 경과에 따라 촉매 효능이 감소되지 않도록 제형화된 폴리우레탄 폼 제조에 사용되는 조성물의 제조 방법을 제공한다.

색인어

폴리우레탄 폼, 반응도 변동, 촉매 분해, 발포제

*대 표 도* - 도1a



(72) 발명자
**케스크 데이비드 지**
미국 63038 미주리주 그렌코 볼드 이글 1449

**칼리노프스키 티모시 티**
미국 63304 미주리주 세인트 찰스 키스커 로드 826

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

하기를 포함하는, 경질 폴리우레탄 폼의 제조를 위한 구성물:

하나 이상의 촉매;

하나 이상의 발포제;

하나 이상의 산; 및

하나 이상의 폴리올을 포함하는 폴리올 성분,

{이 때, 상기 하나 이상의 발포제는 알킬 알카노네이트를 포함하고,

상기 하나 이상의 발포제에서 히드로클로로플루오로카본은 실질적으로 부재하며;

상기 하나 이상의 산은 촉매의 몰당량의 1% 내지 500%로 존재하며;

상기 폴리올 성분은 300 내지 500의 평균 히드록실 수를 갖음}.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 산과는 독립적으로 첨가되는 구성물.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 하나 이상의 촉매는 비스무트, 납, 주석, 철, 안티몬, 우라늄, 카드뮴, 코발트, 토륨, 알루미늄, 수은, 아연, 니켈, 세륨, 몰리브덴, 바나듐, 구리, 망간 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 산 염인 구성물.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 하나 이상의 촉매가 아민 촉매를 포함하는 구성물.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산은 유기산을 포함하는 구성물.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 상기 유기산은 포름산을 포함하는 구성물.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 상기 산은 아민 촉매의 몰당량의 10 중량% 내지 400 중량%로 존재하는 구성물.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서, 상기 산은 아민 촉매의 몰당량의 50 중량% 내지 300 중량%로 존재하는 구성물.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올은 폴리옥시화 폴리올인 구성물.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올은 폴리알콕시화 폴리올, 폴리프로폭시화 폴리올, 및 폴리부톡시화 폴리올로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리옥시화 폴리올인 구성물.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올은 폴리옥시화 지방족 아민, 만니히(Mannich) 폴리올, 폴리알콕시화 수크로오스, 글리세린, 테레프탈레이트의 에스테르 교환물, 및 피마자유의 에스테르 교환물로 이루어진 군으로부터 선택되는 구성물.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 발포제는 메틸 포르메이트인 구성물.

**청구항 13**

하기의 조합을 포함하는, 경질 폴리우레탄 폼의 제조를 위한 구성물의 제조 방법:

하나 이상의 촉매;

하나 이상의 발포제;

하나 이상의 산; 및

하나 이상의 폴리올을 포함하는 폴리올 성분,

{이 때, 상기 하나 이상의 발포제는 알킬 알카노네이트를 포함하고,

상기 하나 이상의 발포제에서 히드로클로로플루오로카본은 실질적으로 부재하며;

상기 하나 이상의 산은 촉매의 몰당량의 1% 내지 500%로 존재하며;

상기 폴리올 성분은 300 내지 500의 평균 히드록실 수를 갖음}.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 상기 촉매가 산과는 독립적으로 첨가되는 방법.

**청구항 15**

제 13 항에 있어서, 상기 하나 이상의 촉매는 비스무트, 납, 주석, 철, 안티몬, 우라늄, 카드뮴, 코발트, 토륨, 알루미늄, 수은, 아연, 니켈, 세륨, 몰리브덴, 바나듐, 구리, 망간 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 산 염인 방법.

**청구항 16**

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 상기 하나 이상의 촉매가 아민 촉매를 포함하는 방법.

**청구항 17**

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산은 유기산을 포함하는 방법.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서, 상기 유기산은 포름산을 포함하는 방법.

**청구항 19**

제 13 항에 있어서, 상기 산은 아민 촉매의 몰당량의 10 중량% 내지 400 중량%로 존재하는 방법.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, 상기 산은 아민 촉매의 몰당량의 50 중량% 내지 300 중량%로 존재하는 방법.

**청구항 21**

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올은 폴리옥시화 폴리올인 방법.

**청구항 22**

제 21 항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올은 폴리알콕시화 폴리올, 폴리프로폭시화 폴리올, 및 폴리부톡시화

폴리올로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리옥시화 폴리올인 방법.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리올은 폴리옥시화 지방족 아민, 만니히(Mannich) 폴리올, 폴리알콕시화 수크로오스, 글리세린, 테레프탈레이트의 에스테르 교환물, 및 피마자유의 에스테르 교환물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

**청구항 24**

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 발포제는 메틸 포르메이트인 방법.

# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 가수분해되어 촉매를 공격하는 산을 생성시키는 제제로 제조되는 폴리우레탄 폼 (foam) 의 일관성 있는 제조에 관한 것이다. 예를 들어, 폼은 알킬 알카노에이트로 제조된다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0003] 해당없음.

[0004] 정부지원 연구 또는 개발에 관한 진술

[0005] 해당없음.

[0006] 콤팩트 디스크로 제출된 자료의 문서합체 (Incorporation-by-Reference)

[0007] 해당없음.

## 배 경 기 술

[0008] I. 서론

[0009] 폴리우레탄 폼은 매우 많은 다른 용도들 중에서, 단열, 부유, 쿠션, 접착, 의복 및 흡음의 기능을 한다. 다수의 우레탄 연결기를 가진 중합체성 물질로서 정의되는 폴리우레탄은 넓은 범위의 특성 및 용도를 가진 거대군의 중합체이다. 폴리우레탄의 종류 및 특성은 이와 같이 다양하여, 폴리우레탄 산업 연합 (Alliance for the Polyurethanes Industry, Arlington, VA) 은 이들을 플라스틱 산업의 "조립 세트 (erector set)"라 불렀다. 폴리우레탄의 종류에는, 경질 및 연질 폼; 열가소성 폴리우레탄; 및 기타 갖가지 종류, 예컨대 코팅제, 접착제, 실란트 및 엘라스토머가 있다. 연질 폼 (예컨대, 대부분의 카 시트 쿠션에서 발견되는 것) 이 일반적으로 개포형 (open-celled) 물질인 반면, 경질 폼 (예컨대, 건물 절연체) 은 보통 폐포 (closed cell) 의 비율이 높다.

[0010] 경질 폴리우레탄 폼이 냉동 장치, 구조적 용도 및 부력 용도, 운송 수단 및 금속제 도어에서 절연체로 발견되는 반면, 연질 폴리우레탄 폼은 자동차 시트, 머리지지대 및 팔걸이; 카펫 충전물, 포장지, 의류, 가죽 제품, 갑피 (shoe upper), 텐트, 구명 보트, 라벨, 핸드백 및 가구 쿠션에 사용된다. 반연질 성형 폼은 자동차 계기판, 에너지 관리 (energy managing) 폼 및 흡음 폼에서 발견된다.

[0011] A. 폴리우레탄 폼 형성: 겔 및 발포 (blow) 반응

[0012] 폴리우레탄 폼은, 디- 또는 폴리이소시아네이트 (이소시아네이트기 (유기 라디칼에 결합된 N=C=O) 함유 화합물) 를, 일반적으로는 촉매, 실리콘-기재 계면활성제 및 기타 보조제의 존재하에서, 2 개 이상의 활성 수소를 가진 화합물과 반응시켜 제조한다. 상기 활성 수소 함유 화합물은 전형적으로 폴리올 (분자당 하나 이상의 히드록실 (-OH) 기를 가진 유기 화합물), 1차 및 2차 폴리아민 및 물이다. 하기 두 주요 반응이 상기 촉매들에 의해 촉진된다: 겔 반응 및 발포 반응. 셀(cell)들이 비교적 균일하며 폼이 예기된 용도 (예를 들어, 경질 폼, 반경질 폼, 및 연질 폼) 에 따라 특이적 특성들을 갖는 폴리우레탄 폼을 제조하기 위해서는, 이소시아네이트와 폴리올의 반응 (겔 반응) 및 이소시아네이트와 물의 반응 (발포 반응) 간의 균형이 필요하다. 폼은, 일단(one-shot)법, 또는 예비-중합체의 형성 및 그 후의 촉매의 존재하에서의 상기 예비-중합체와 물의 반응에 의해 형성시킬 수 있다.

[0013] 겔 반응은 이소시아네이트를 폴리올 또는 폴리아민과 반응시키는 것으로 이루어지며, 고분자량의 중합체가 형성되게 한다. 이 반응은, 오직 저비점 유기 화합물만으로 발포된 폼에서 두드러진다. 발포 반응은 이소시아네이트와 물 사이에 일어난다. 이 반응은 중합체 성장을 촉진시키고, 발달하는 폴리우레탄 덩어리 내로 이산화탄소 기포를 불어넣는다. 발포 반응은 보조 발포제 (blowing agent) 의 사용을 회피 또는 저감시키는 것을 돕는다. 상기 발포 반응에 의한 이산화탄소의 원위치 생성은 일단법에 의한, 물-발포 (water-blown) 폴리우레탄 폼의 제조에 필수적인 역할을 한다.

[0014] 불균형의 겔 및 발포 반응의 예로서는, 이산화탄소가 너무 빨리 방출되어, 붕괴되는 경향이 있는 폼을 형성하는 폼이 있다. 너무 급속히 진행되는 겔 반응은 폼-라이징 (foam-rising) 을 감소시켜, 고밀도 폼을 생성한다. 실제로, 이들 두 반응의 균형은, 일반적으로 아민 및/또는 유기금속 (금속 원자를 가진 유기 분자) 인 촉진제 및 촉매의 성질에 의해 조절된다. 흔히, 겔화 및 발포 (blowing) 의 균형을 맞추기 위해 겔화 촉매 및 발포 촉매를 함께 사용한다.

[0015] B. 발포제 및 촉매

[0016] 발포제로서는 전통적으로 클로로플루오로카본 (CFC) 이 포함된다. 그러나, CFC 는 지구의 오존층에 해로운 영향을 끼친다. CFC 의 위험성을 회피하기 위해서, 일부 공정에서는 대신에 히드로클로로플루오로카본 (HCFC) 이 사용된다. 예를 들어, 일부 공정에서는, 모노클로로디플루오로메탄 ($CHClF_2$) (Keske 및 Schulte, 1991; Keske 및 Schulte, 1993a; Keske 및 Schulte, 1993b) 이 사용된다. 그러나, HCFC 도 CFC 보다는 덜 유해하지만 역시 중요한 환경적 위해성을 지닌다.

[0017] 최근까지, 대안적인 유일한 발포제로서의 메틸 포르메이트를 포함하는 알킬 알카노에이트의 사용은 만족스럽지 못하였다. 이러한 폼은 제조 후 10% 이상 수축된다. 발포제로서의 메틸 포르메이트는 치수 안정 폼을 생성시키는 기타 발포제--예컨대 바람직하지 않은 CFC 또는 HCFC--와 함께 사용될 경우 안정한 폼을 생성시킬 수 있다. 그러나, 알킬 알카노에이트를 단독으로--임의의 유해한 CFC 또는 HCFC 없이-- 사용하는 것이 최근 성취되었다(Kalinowski 등, 2004).

[0018] 촉매는 일반적으로 하기 2 개 범주로 나뉜다: 3차 아민 (모노- 및 폴리-) 및 유기금속 화합물. 유기금속 촉매는 겔 반응을 촉진하는 반면, 아민 촉매는 촉매에 따라 발포 또는 겔 반응을 촉진한다. 연질 폼 제형에 금속 촉매를 사용할 경우에도 역시 폐포의 수가 증가되어, 더욱 치밀한 폼이 생성된다. 3차 아민도 또한 사슬 신장 반응을 위한 촉매로서 효과적이며, 유기금속 촉매와 병용될 수 있다. 예를 들어, 연질 슬래브스톡 (slabstock) 폼의 제조에서, 상기 일단 공정에서는 발포 반응 및 가교 반응을 촉진시키는 트리에틸렌디아민이 사용되는 한편, 유기금속 화합물은 시너지 효과에 의해 사슬 신장 반응을 촉진시킨다.

[0019] C. 발포 공정

[0020] 폼의 제조 공정은 전형적으로 폴리우레탄 폼 제조 기계를 이용하여 출발 물질들을 혼합하고, 반응 혼합물이 믹싱-헤드 (mix-head) 를 빠져나오는 대로 이를 주형에 부어넣는 것을 포함한다. 폼을 제조하기 위해서, 이소시아네이트를 공급하는 제 1 구성물 (구성물 A 또는 "A-측") 을, 폴리올 및 보통은 촉매를 공급하는 제 2 구성물 (구성물 B 또는 "B-측") 과 혼합시킨다. 구성물 A 는 또한 계면활성제 및 발포제를 제공할 수 있다. 구성물 B 도 역시 계면활성제 및 발포제를 제공할 수 있다. 양측의 임의적 구성요소들, 뿐만 아니라 촉매는 대안적으로 제 3 의 스트림에 의해 도입될 수 있다.

[0021] D. 일관된 폴리우레탄 폼 제조의 장애물

[0022] 최근까지, 발포제는 CFC, HCFC 및 히드로플루오로카본 (HFC) 이었다; 그러나, 이들은 특히 환경 문제와 관련하여 많은 바람직하지 않은 특성을 갖고 있다. 알킬 알카노에이트는 유효한 대용품으로, 또는 다른 발포제들과 함께 사용될 수 있다(Kalinowski 등, 2004). 그러나, 알킬 알카노에이트를 물의 존재하에서 단독으로 또는 CFC, HCFC, HFC, 탄화수소 또는 히드로플루오로에테르 (HFE) 와 함께 발포제로서 사용할 경우, 상기 발포제는 가수분해될 수 있다. 기타 폼 성분들 역시 물의 존재하에서 가수분해될 수 있으며, 특히 폴리에스테르 폴리올이 그러하다. 상기 가수분해는 아민 촉매를 공격하는 산의 형성을 초래하고, 이는 촉매의 반응도의 저하를 유발한다. 그 결과는, 상기 폼의 반응성이 느려진다는 것이다. 이러한 변동은 일관되고 효율적이며 재생가능한 폼의 제조를 방해하며, 생성된 폼의 특성 또는 적합성에 유해한 영향을 끼칠 수 있다.

[0023] 전통적으로, 상기 문제에 대항하기 위해서, 산-차단 (acid-blocked) 아민, 예컨대 3차 아민과 카르복실산 (예컨대, 포름산, 아세트산 또는 2-에틸헥산산) 의 단순 아민염인 지연 작용 촉매가 사용되었으나, 이들은 고가이고,

이러한 촉매들에 대한 선택은 제한되어 있다. 제조 공정에서의 결함들, 가장 특히는 단일 산 취약 분자인 아민 촉매를 표적으로 하는 특정 성분들의 가수분해는 폼 산업의 골칫거리이다.

## *발명의 내용*

[0024] 발명의 요약

[0025] 따라서, 본 발명의 목적은 가수분해가능 성분들과 관련된 상기 및 기타 문제들을 극복하는 것이다.

[0026] 제 1 양태로서, 본 발명은, 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 구성물들의 제조 방법으로서, 물이 아닌 하나 이상의 발포제를 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 산과 조합하여, 촉매의 활성이 시간의 경과에 따라 실질적으로 저하되지 않도록 하는 방법을 제공한다. 상기 발포제는 메틸 포르메이트와 같은 알킬 알카노에이트일 수 있고; 상기 촉매는 아민 촉매일 수 있고, 상기 산은 포름산과 같은 유기 산일 수 있다.

[0027] 제 2 양태로서, 본 발명은, 폴리우레탄 폼 제조에 사용되는 촉매의 활성의 안정화/유지 방법으로서, 물이 아닌 하나 이상의 발포제를 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 산과 조합하여, 촉매의 활성이 시간의 경과에 따라 실질적으로 저하되지 않도록 하는 방법을 제공한다. 상기 발포제는 메틸 포르메이트와 같은 알킬 알카노에이트일 수 있고; 상기 촉매는 아민 촉매일 수 있고, 상기 산은 포름산과 같은 유기 산일 수 있다.

[0028] 또한 제 3 의 양태로서, 본 발명은, 조성물 내에서의 촉매의 활성이 시간이 지나도 안정하게 유지되도록 하는 폴리우레탄 폼의 제조에 적합한 조성물을 제공한다. 이러한 조성물에서, 물이 아닌 하나 이상의 발포제는 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 산과 조합되어, 촉매의 활성이 시간의 경과에 따라 실질적으로 저하되지 않도록 한다. 상기 발포제는 메틸 포르메이트와 같은 알킬 알카노에이트일 수 있고; 상기 촉매는 아민 촉매일 수 있고, 상기 산은 포름산과 같은 유기 산일 수 있다.

[0029] 제 4 의 양태로서, 본 발명은 촉매의 활성이 시간이 지나도 안정하게 유지되는 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 폼을 제공한다. 이러한 폼에서, 물이 아닌 하나 이상의 발포제는 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 산과 조합되어, 상기 촉매의 활성이 시간의 경과에 따라 실질적으로 저하되지 않도록 하며, 그 후 폴리올 함유 조성물과 혼합된다. 상기 발포제는 메틸 포르메이트와 같은 알킬-알카노에이트일 수 있고; 상기 촉매는 아민 촉매일 수 있고, 상기 산은 포름산과 같은 유기 산일 수 있다.

[0030] 본 발명의 모든 양태에서, 상기 산은 상기 아민 촉매의 몰당량의 1 중량% 내지 500 중량%로 존재할 수 있다.

[0031] 상기한 및 기타 특징, 양태 및 유리점은 하기 상세한 설명, 실시예 및 첨부된 청구의 범위를 참조하면 더욱 이해될 것이다.

[0032] 발명의 상세한 설명

[0033] 너무 치밀한 폼을 생성시키는 (대부분의 차단 촉매의 사용의 경우) 또는 촉매 활성이 저하되도록 하는 산 공격의 희생이 되는 불완전한 아민 촉매의 문제는 간단한 저렴한 방법을 사용하는 본 발명에 의해 해결된다. 폴리올 블렌드 (구성물 B) 에 산을 첨가하면, 놀랍고도 예기치 않게, 아민 촉매의 분해가 일어나지 않는다. 상기 산은 상기 아민 촉매(들)의 몰당량의 약 1 (중량)% 내지 약 500 (중량)%; 바람직하게는 상기 아민 촉매(들)의 몰당량의 약 10% 내지 약 400%; 더욱 바람직하게는 상기 아민 촉매(들)의 몰당량의 약 50% 내지 약 300% 의 농도로 첨가된다. 가장 바람직한 구현예에서, 구성물 B 에 포름산이 첨가되는데, 이 때 상기 계 내의 발포제는 메틸 포르메이트이다.

[0034] *II. 본 발명의 실시*

[0035] A. 구성물 A

[0036] 1. 이소시아네이트

[0037] 구성물 A 및 B 로부터 폼을 제조할 때, 구성물 A 는 이소시아네이트, 또는 별개의 이소시아네이트들의 혼합물 및 조합물, 및 바람직하게는 또한 계면활성제를 함유한다. 상기 이소시아네이트는 폴리우레탄 폼의 제조에 통상적으로 사용되는 유기 또는 무기 이소시아네이트 중 임의의 것일 수 있다. 이러한 폴리이소시아네이트들은 2 개 이상의 활성 수소 함유 기를 가진 화합물과의 반응에 의한 폴리우레탄의 제조에 통상 사용된다. 다관능성 이소시아네이트 중 임의의 것, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 중합체성 메틸렌비스 (페닐 이소시아네이트), 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트), 디아니시딘 디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, m-자일렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소

시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-디-에틸벤젠 디이소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐이소시안, 3,3-디페닐디메틸메탄-4,4-디이소시아네이트, 자일릴렌 디이소시아네이트, 자일릴 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔디이소시아네이트 이량체, m-페닐렌디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4-디이소시아네이트, 등. 2 개 이상의 이소시아네이트의 혼합물, 예컨대 톨루엔 디이소시아네이트의 2,4- 및 2,6-이성질체 또는 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)의 2,4'- 및 4,4'-이성질체의 혼합물이 사용될 수 있다. 4,4'-메틸렌비스 (페닐 이소시아네이트)의 변형 형태 또는 이의 2,4'-이성질체 및 4,4'-이성질체의 혼합물 또한 사용가능하다.

[0038] 2. 발포제

[0039] 또한, 구성물 A 에 발포제를 포함시키는 것은 불필요하지만, 구성물 A 는 상기와 같은 발포제를 함유할 수 있다. 한가지 구현예에서, 상기 발포제는 알킬 알카노에이트이고, 메틸 포르메이트가 바람직하다. 선택된 알킬 알카노에이트의 유도체 및 전구체도 또한 단독으로 또는 메틸 포르메이트와 함께 사용가능하다.

[0040] 알킬 알카노에이트의 "유도체 및/또는 전구체"는 알킬 알카노에이트가 구성물 A 및 B 의 잔존 성분들에 대하여 불활성인 담체에 결합되어 있는 임의의 조성물이다. 알킬 알카노에이트의 유도체 및/또는 전구체는 알킬 알카노에이트의 기능성을 유지한다. 알킬 알카노에이트 유도체 및/또는 전구체가 사용되는 경우, 이는 그의 전체 구조를 복합체의 일부분으로 유지하는 복합체이다. "전구체"는 발포 공정 이전의 또는 도중의 일정 시점에서 알킬 알카노에이트를 생성하는 조성물이다.

[0041] 알킬 알카노에이트 외에 다른 발포제들이 존재할 수 있다. 예를 들어, CFC, HCFC, HFC, 메틸렌 클로라이드, 히드로플루오로카본, 탄화수소 또는 기타 유기 화합물이 또한 사용될 수 있다. 물은 그 자체가 발포제이고, 거의 항상 잔여량 이상으로 존재한다. 폴리올 블렌드 (구성물 B) 에 산 (또는 블렌드) 을 첨가하면, 놀랍고도 예기치 않게, 아민 촉매들의 더 이상의 분해가 감소되거나 일어나지 않는다. 상기 산 (또는 블렌드) 은 상기 아민 촉매(들)의 몰당량의 약 1% 내지 약 500%; 바람직하게는 상기 아민 촉매(들)의 몰당량의 약 10% 내지 약 400%; 더욱 바람직하게는 상기 아민 촉매(들)의 몰당량의 약 50% 내지 약 300%로 첨가된다. 구성물 A 의 물질들은 임의의 표준 방식으로 블렌딩될 수 있다. 블렌딩의 순서는 특별히 중요하지 않다. 그럼에도 불구하고, 통상적인 혼합 순서는, 이소시아네이트에 계면활성제를 첨가하고, 그 후, 산 저해제가 존재할 경우 이를 첨가하고, 마지막으로 발포제(들)가 존재할 경우 이를 첨가하는 것이다.

[0042] 성분들의 상대적인 비율은, 구성물 A 가 하나 이상의 발포제를 함유한다면, 구성물 A 중의 발포제(들)의 농도는 약 0.5 중량% 내지 약 12 중량%, 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 10 중량%가 되도록 하는 것이어야 한다. 알킬 알카노에이트 (및/또는 이의 유도체 및/또는 전구체) 자체는 구성물 A 의 약 12 중량% 정도, 바람직하게는 약 10 중량% 정도, 예컨대 약 2 중량% 내지 약 10 중량%로 구성될 수 있다. 계면활성제는 구성물 A 의 약 2 중량% 미만, 바람직하게는 약 0.75 중량% 으로 구성될 수 있다. 산 저해제가 요구되는 경우, 이는 구성물 A 의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이하의 농도로 포함될 수 있다. 전형적으로, 구성물 A 의 나머지는 이소시아네이트이다.

[0043] 3. 계면활성제 및 기타 제제

[0044] 임의의 통상적인, A-측 계면활성제가 구성물 A 에 혼입될 수 있다. 이러한 계면활성제의 예로서는, 실리콘, 예컨대 B-8407, DC-5160, DC-198, DC-5125, DC-1315 및 B-8021 (Degussa/Goldschmidt Chemical Corp.; Mapleton, IL); L-620 (Union Carbide; Houston, TX); L-6202 및 Y-10390 (Air Products; Allentown, PA), 기타 실리콘 및 실록산옥시알킬렌 블럭 공중합체 (Bailey 및 O'Connor, 1958; Ferrigno, 1963) 가 있다. 계면활성제 선택은, 본 발명에 본질적인 것은 아니나, 제조된 폼의 셀 구조에 영향을 미친다.

[0045] 난연제, 예를 들어, 브롬, 염소 또는 인을 함유한 것들 등의 기타 조성물 역시 구성물 A 에 포함될 수 있다. 난연제 산업이 끊임없는 변화 속에 지속되고 있기 때문에, 이용가능한 화학제품 및 화학제품군 역시 변화 속에 있다. 그러나, 전통적으로 발포 폼에 사용하기에 적절한 임의의 난연제는 본 발명의 폼에 사용하기에도 적절하다.

[0046] B. 구성물 B

[0047] 1. 폴리올

[0048] 구성물 B 는 하나 이상의 폴리올을 함유한다. 구성물 B 는 전형적으로 50 (중량)% 폴리올(들) 내지 약 98 (중량)%, 바람직하게는 70 (중량)% 내지 약 92 (중량)% 의 하나 이상의 폴리올로 이루어진다.

[0049] 구성물 B 중에 메틸 포르메이트를 사용하는 경우, 구성물 B 중의 폴리올(들) 중 하나 이상은 폴리알콕시화 아민, 폴리알콕시화 에테르 또는 폴리에스테르 폴리올이고, 이의 히드록실 수는 약 20 내지 약 1000 이다. 바람직하게는, 히드록실 수는 약 20 내지 약 750 이고, 경질 폼에 있어서 가장 바람직하게는 약 300 내지 약 500 이고, 연질 폼에 있어서 가장 바람직하게는 20 ~ 100 이다. 그러나, 바람직한 히드록실 범위는 오직 요구되는 최종 생성물에 의해서만 결정된다. 숙련된 당업자는 적절한 히드록실 수를 결정할 수 있다. 폴리알콕시화 폴리올은 바람직하게는 폴리에톡시화, 폴리프로폭시화, 또는 폴리부톡시화된 것, 또는 이들의 혼합물이다. 폴리알콕시화 아민은, 예를 들어, 폴리알콕시화 지방족 아민 또는 만니히 (Mannich) 폴리올일 수 있고; 폴리알콕시화 에테르는, 예를 들어, 폴리알콕시화 수크로오스 또는 글리세린일 수 있고; 폴리에스테르 폴리올은 피마자유 또는 테레프탈레이트의 에스테르 교환물일 수 있다. 상기 폴리올들은 개별적으로 또는 공개시제 (coinitiator) 로서 제조될 수 있다.

[0050] 상기 세 부류 중 임의의 것의 폴리올 중 하나 이상, 또는 상기 부류들 중 임의의 2 개 또는 3 개 모두로부터의 폴리올의 임의 조합을 구성물 B 에 사용할 수 있다. 구성물 B 는 또한 다른 폴리올도 함유할 수 있는데; 바람직하게는, 상기 세 부류로부터 유래하는 모든 폴리올의 총량 (즉, 폴리알콕시화 아민, 폴리알콕시화 에테르 및 폴리에스테르 폴리올 중 임의의 것으로부터의 모든 폴리올의 총량) 은 구성물 B 의 모든 폴리올의 약 50 중량% 초과, 및 구성물 B 의 약 50 중량% 이상을 구성한다.

[0051] 기타 유용한 다가 화합물은 알킬 알카노에이트이건 아니건 간에 발포제로서 사용되며, 상기 나열한 것들 외에, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로오스, 메틸 글루코시드, 글루코오스, 등이 있다. 알킬렌 옥시드와 반응하여 아민-기재 폴리올을 제조할 수 있는 폴리아민 화합물로는, 모노-, 디-, 및 트리에탄올 아민, 에틸렌 디아민, 디에틸렌 디아민, 톨루엔 디아민, 등이 있다. 이들 다가 알콜 및 폴리아민 화합물들을 개별적으로 알킬렌 옥시드와 반응시킬 수 있고, 또는 이들을 폴리에테르 폴리올 혼합물 또는 블렌드의 제조에서 사전 혼합시킬 수 있다. 바람직한 폴리에스테르 폴리올은 테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 푸마르산(들), 및 이들의 조합물을 기재로 한 것들이다.

[0052] 2. 산

[0053] 혼합물 중의 촉매가 공격받아 그 결과로서 촉매 활성이 저하되도록, 발포제가 가수분해되거나 그렇지 않으면 저하될 수 있는 조성물에서, 상기 취약한 촉매를 보호하기 위해 상기 혼합물에 산을 첨가한다. 구성물 B 의 발포제 또는 기타 성분의 가수분해에 의해 생성되는 산으로부터 아민 촉매를 보호하는 임의의 유기 산 또는 무기 산이 사용될 수 있다. 보호는, 수행능에 있어 불리한 변화없이 최종 생성물의 지속적인 제조를 가능하게 하는 반응 속도의 일정성을 유지하는 것으로 이루어진다. 산 공격으로부터 아민 촉매를 보호하는 기능을 하는 임의의 산이 사용하기에 적당하다. 일반적으로, 적절한 산은 $pK_a$ 가 0 초과; 더욱 바람직하게는 0 ~ 10; 및 더욱 바람직하게는 0 ~ 5 이다. 바람직하게는 상기 산은 유기 산이다. 표 1 에, 적당한 산의 일부 예를 나열하였다.

표 1

[0054]

적당한 산의 예

| 산 | $pK_a$ | 산 | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| 디에틸말론산 | 7.20 | 트리플루오로메탄술폰산 | 13 |
| 포름산 | 3.75 | 벤젠술폰산 | 2.5 |
| 글리실글리신 | 8.40 | 메탄술폰산 | 2.0 |
| N-2-히드록시에틸피페라진-N'-2-에탄-술폰산 | 7.55 | 트리플루오로아세트산 | 0.0 |
| N-2-히드록시에틸피페라진-N'-3-프로판-술폰산 | 8.00 | 피크르산 | 0.3 |
| 이미다졸 | 7.00 | 스쿠아르산 | 1.5 |
| 2-(N-모르폴리노) 에탄술폰산 | 6.15 | 트리클로로아세트산 | 0.77 |
| 3-(N-모르폴리노) 프로판술폰산 | 7.20 | 옥살산 | 1.2 |
| 피페라진-N-N'-비스 (2-에탄술폰산) | 6.80 | 디클로로아세트산 | 1.25 |
| 페놀 | 9.99 | 플루오로아세트산 | 2.6 |
| o-인산 (1) | 2.12 | 클로로아세트산 | 2.87 |
| o-인산 (2) | 7.21 | 시트르산 | 3.13 |
| 피페라진-1,4-비스(2-히드록시프로판술폰산) | 7.85 | 포름산 | 3.75 |
| 숙신산 (1) | 4.19 | 아스코르브산 | 4.17 |
| 숙신산 (2) | 5.57 | 벤조산 | 4.20 |
| 3-[트리스 (히드록시메틸) 메틸] 아미노 프로판술폰산 | 8.40 | 아세트산 | 4.75 |
| 2-[트리스 (히드록시메틸) 메틸] 아미노 에탄술폰산 | 7.50 | 티오페놀 | 6.6 |
| 트리신 (N-[트리스 (히드록시메틸) 메틸] 글리신) | 8.15 | 트로폴론 | 6.7 |
| TRIS (트리스 (히드록실메틸) 아미노메탄) | 8.30 | p-니트로페놀 | 7.2 |
| 말론알데히드 | 5.0 | 퍼아세트산 | 8.2 |
| Meldrum 산 | 5.1 | 숙신이미드 | 9.6 |
| 2,4-펜탄디온 | 8.9 | 페놀 | 10.0 |
| 히드로시안산 | 9.2 | 클로랄 히드레이트 | 10.0 |
| 니트로메탄 | 10.2 | 벤젠술폰아미드 | 10.1 |
| 5,5-디메틸-1,3-시클로헥사디온 | 4.8 | 디니트로메탄 | 3.6 |

[0055] 예를 들어, 알킬 알카노에이트가 아민 촉매와 함께 발포제로서 사용되는 폼에서, 상기 발포제는 가수분해되어 상기 촉매를 공격하는 산을 생성할 수 있다. 촉매 활성에 있어서 분해를 방지하기 위해서, 포름산과 같은 산을 상기 취약한 촉매의 몰당량의 적어도 약 1% 내지 약 500% 로 첨가한다. 아민 촉매의 예를 표 2 에 나열하였다.

표 2

[0056]

아민 촉매의 예

| 종류 | 예 |
|---|---|
| N,N-디알킬피페라진 | N,N-디메틸피페라진, N,N-디에틸피페라진 |
| 트리알킬아민 | 트리메틸아민<br>트리에틸아민<br>트리부틸아민<br>1,4-디아자바이시클로(2-2-2)옥탄 (트리에틸렌 디아민)<br>및 이의 저급-알킬 유도체 (예컨대,<br>2-메틸 트리에틸렌 디아민<br>2,3-디메틸 트리에틸렌 디아민<br>2,5-디에틸 트리에틸렌 디아민<br>2,6-디이소프로필 트리에틸렌 디아민) |
| N,N',N"-트리알킬아미노알킬-헥사디히드로트리아진 | N,N'N"-트리스(디메틸아미노메틸)헥사히드로트리아진<br>N,N',N"-트리스(디메틸아미노에틸)헥사히드로트리아진<br>N,N'N"-트리스(디메틸아미노프로필)헥사히드로트리아진<br>N,N',N"-트리스(디에틸아미노에틸)헥사히드로트리아진<br>N,N'N"-트리스(디에틸아미노프로필)헥사히드로-트리아진 |

| | |
|---|---|
| 모노-, 디-, 및 트리-(디알킬아미노알킬) 1가 페놀 또는 티오페놀 (예컨대,) | 2-(디메틸아미노메틸)페놀<br>2-디메틸아미노부틸)페놀<br>2-(디에틸아미노에틸)페놀<br>2-(디에틸아미노부틸)페놀<br>2-(디메틸아미노메틸)티오페놀<br>2-(디에틸아미노에틸)티오페놀<br>2,4-비스-(디메틸아미노에틸)페놀,<br>2,4-비스(디프로필아미노부틸)페놀<br>2,4-비스(디프로필아미노에틸)페놀<br>2,4-비스(디메틸아미노에틸)티오페놀,<br>2,4-비스(디에틸아미노프로필)티오페놀,<br>2,4-비스(디프로필아미노에틸)티오페놀,<br>2,4,6-트리스(디메틸아미노에틸)페놀<br>2,4,6-트리스(디에틸아미노에틸)페놀<br>2,4,6-트리스(디프로필아미노메틸)페놀<br>2,4,6-트리스(디에틸아미노에틸)티오페놀<br>2,4,6-트리스(디메틸아미노에틸)티오페놀 |
| N,N,N'N'-테트라알킬알킬렌디아민 | N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민<br>N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민<br>N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 |
| N,N-디알킬시클로헥실아민 | N,N-디메틸시클로헥실아민,<br>N,N-디에틸시클로헥실아민 |
| N-알킬모르폴린 | N-메틸모르폴린,<br>N-에틸모르폴린 |
| N,N-디알킬알칸올아민 | N,N-디메틸에탄올아민,<br>N,N-디에틸에탄올아민 |
| N,N,N',N'-테트라알킬구아니딘 | N,N,N',N'-테트라메틸구아니딘,<br>N,N,N',N'-테트라에틸구아니딘 |

[0057] 3. 발포제

[0058] HCFC 발포제를 이용하는 유사한 폼에서 보통 발견되는 것보다 더 낮은 수준의 발포제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 표 3 에 바람직한 제형을 나타내었다.

표 3

[0059]

| 바람직한 제형의 예 | | |
|---|---|---|
| 구성요소 | | (중량)% |
| 구성물 A | 이소시아네이트 | 96.7 |
| | 계면활성제 | 1.3 |
| | 메틸 포르메이트 | 2.0 |
| 구성물 B | 폴리알콕시화 에테르 | 4.5 |
| | 폴리알콕시화 에테르 | 71.48 |
| | 폴리알콕시화 아민 | 10.0 |
| | 계면활성제 | 1.5 |
| | 촉매 1 | 0.59 |
| | 촉매 2 | 0.19 |
| | 촉매 3 | 0.12 |
| | 희석제 | 5.00 |
| | 물 | 2.51 |
| | 메틸 포르메이트 | 3.58 |
| | 포름산 | 0.48 |

[0060] 표 3 에 제시된 바와 같은 구성물 B 의 제형은, 용액의 수명 동안 상기 촉매가 일관된 활성을 유지하는 용액을

생성한다. 발포제의 산과 함께 제형화된 상기의 및 다른 구성물 B 용액은 시간이 경과해도 일관된 촉매 활성을 유지한다. 예를 들어, 허용가능한 반응도 변동 (drift) 은 최종 생성물 및 상기 생성물의 특정 용도에 의해 결정된다. 바람직하게는, 반응도 변동은 1 주를 초과하여, 더욱 바람직하게는 6 개월을 초과하여, 가장 바람직하게는 2 년을 초과하여 허용가능한 범위 내에 머무른다. 폴리우레탄 폼의 제조에 대한 당업계의 통상의 지식을 가진 자들은, 완성된 폼의 요구되는 특성들이 성취되도록 각 폴리올의 종류 및 양 및 제형 중에서의 물에 대한 알킬 알카노에이트의 비율을 용이하게 조절할 수 있다.

[0061] 구성물 B 중의 물은 0 (중량)% 내지 약 5%, 바람직하게는 약 0.5% 내지 약 4%, 더욱 바람직하게는 약 1% 내지 약 3% 일 수 있다. 물은 발포제로 기능할 뿐 아니라, 생성된 폼에 강성을 더해준다.

[0062] 구성물 B 중의 알킬 알카노에이트는 바람직하게는 메틸 포르메이트 및/또는 이의 임의의 유도체 및/또는 전구체이다. 알킬 알카노에이트는 구성물 B 의 약 15 (중량)%, 바람직하게는 약 2% 내지 약 15% 정도를 차지한다. 상기 산은 임의의 아민 촉매의 활성을 유지시키기에 충분한 양으로 존재한다.

[0063] 알킬 알카노에이트, 뿐만 아니라 상기 산은, 구성물 A 및 B 중 하나 또는 둘 다에 존재할 수 있는 것에 더하여 또는 그것 대신에 별개의 스트림으로 도입될 수 있다. 구성물 A 및 B 중의 알킬 알카노에이트의 농도 및 별개의 스트림에 의해 반응 혼합물 내로 도입되는 양은, 구성물 A 및 B 및, 존재할 경우, 별개의 스트림을 혼합할 때 취합되는 결과적인 총 알킬 알카노에이트 (또는 이의 유도체 및/또는 전구체) 의 농도가 생성된 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1% 내지 약 12%, 바람직하게는 약 4% 내지 약 8%가 되도록 조절 및 조정된다. 다른 발포제도 사용되거나 또는 적어도 존재할 수 있다. 이들로는, 예를 들어, CFC, HFC, HCFC, HFE, 탄화수소, 기타 알킬 알카노에이트, 및 숙련된 당업자에 공지된 임의의 다른 것들이 있다.

[0064] 더욱 바람직하게는, 각 구성물 및 함께 혼합되어 발포 혼합물을 형성하는 모든 성분들의 총 조합물에 존재하는 발포제의 총량에는, CFC, HCFC, HFC, HFE 및 탄화수소가 실질적으로 부재해야 하며 (1 중량% 미만); CFC, HCFC, HFC, HFE 및 탄화수소가 전혀 존재하지 않는 것이 더욱 바람직하다. 폼을 발포시키는 혼합물에는, 또한 바람직하게는 임의의 다른 치환된 또는 비치환된 탄화수소가 실질적으로 부재하거나, 더욱 바람직하게는, 결여되어 있다. 이상적으로는, 발포 혼합물에는, 발포제로서 작용하는 임의의 다른 유기 화합물이 실질적으로 부재하거나, 더욱 최적으로는, 결여되어 있다.

[0065] 상기 조합물 중의 폴리올은 별개의 조성물을 형성할 필요가 없는데; 혼합물들의 구성요소들을 함께 혼합하여 예비혼합물 (premix) 을 형성시키고, 그 후, 상기 예비혼합물을 구성물 B 의 나머지 성분들과 혼합함으로써 구성물 B 를 형성하는 것이 불필요하다. 구성물 B 의 성분들은 임의 순서로 혼합될 수 있고, 폴리올들은 독립적인 성분들로서 서로 개별적으로 첨가되어 구성물 B 를 형성할 수 있다.

[0066] 5. 촉매

[0067] 표 2 에 나열된 아민 촉매 외에, 이소시아네이트기 및 활성 수소 함유 기 사이의 반응의 촉매인 것으로 알려진 임의의 유기금속 화합물을 촉매로 사용할 수 있다. 이러한 촉매로는, 이에 제한되지는 않으나, 비스무트, 납, 주석, 철, 안티몬, 우라늄, 카드뮴, 코발트, 토륨, 알루미늄, 수은, 아연, 니켈, 세륨, 몰리브덴, 바나듐, 구리, 망간 및 지르코늄의 유기 산 염 및 유기금속 유도체가 포함된다.

[0068] 6. 기타 제제

[0069] 구성물 B 는 또한 요구되는 대로 기타 성분을 함유할 수 있다. 분산제, 셀 안정화제, 계면활성제, 난연제 등과 같은 중합체 폼의 제조에 통상 사용되는 임의적 첨가제가 본 발명의 방법에서 사용가능하다. 예를 들어, 난연성이 요구되는 경우 인-기재 난연제 첨가제를 사용할 수 있다. 반응 믹스 (mix) 에서 계면활성제로서 유기-실리콘 중합체를 사용할 경우, 보다 미세한 셀 구조를 수득할 수 있다.

[0070] 무기 및 유기 필러와 같은 기타 임의적 첨가제 또한 사용가능하다. 무기 필러의 예로서는, 탄산칼슘, 황산바륨, 실리카, 유리, 산화안티몬 등이 포함되며; 유기 필러의 예로서는, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 멜라민, 부분 옥시알킬화 멜라민, 등의 각종 중합체 및 공중합체가 포함된다. 유기 에스테르 역시 사용가능하다. 특히 바람직한 에스테르는 디카르복실산 유래의 것들, 예컨대 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 말레산, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산이다.

[0071] 예를 들어, 내화성을 부여하기 위하여, 혼합물에 브롬, 염소 또는 인을 함유한 것들과 같은 난연제를 혼입시킬 수 있다. 기타 통상 사용되는 첨가제는 히드록실 함유 조성물, 예컨대 피마자유, 방향족 폴리에스테르, 글

리콜 및/또는 알콕시화 소르비톨, 산 스캐빈저 (acid scavenger) (예를 들어, α-메틸 스티렌), 산 형성 저해제 또는 희석제이다.

[0072] C. 폼 형성

[0073] 구성물 A 및 구성물 B 를, 예컨대 정적 (static) 믹스, 고압 믹스 또는 충돌 (impingement) 믹스 챔버 또는 당업계에서 통상 공지된 기타 임의 장치를 이용하여, 표준 절차에 의해 혼합하여 균일한 블렌드를 제조할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 폼 제조의 일단법이 사용되며, 이에 의해 이소시아네이트 함유 스트림 (구성물 A) 및 폴리올 함유 및 촉매 함유 스트림 (구성물 B) 이 혼합된다. 이들 스트림 각각은 바람직하게는, 각종 첨가제 모두가 바람직하게는 용해될 수 있는 액체이나, 요구되는 바에 따라 고체 성분을 이용하는 분산제가 사용될 수도 있다.

[0074] 바람직하게는 구성물 A 및 구성물 B 를, 당량의 폴리이소시아네이트당 약 0.3 내지 약 1.2 폴리올 당량이 존재하도록 혼합한다. "폴리올 당량"은 폼에 사용된 구성물 B 의 중량을 구성물 B 의 당량으로 나눈 것을 의미한다. "폴리이소시아네이트 당량"은 폼에 사용된 구성물 A 의 중량을 구성물 A 의 당량으로 나눈 것을 의미한다.

## *도면의 간단한 설명*

[0075] **도 1a** 는 본 발명의 방법이 폴리우레탄 폼 형성에서의 촉매 활성 유지에 미치는 보호 효과를 나타낸다. 제형화 후의 겔의 반응도를 도표로 나타내었다.

**도 1b** 는 도 1a 의 실험에서 관찰된 반응도 변화를, 반응도에 있어서의 백분율 변화로 표현한 것을 나타낸다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0076] 실시예

[0077] 추가의 상술없이도, 당업계의 숙련된 자는 상기 상세한 설명을 사용하여 본 발명을 최대한도로 사용할 수 있을 것으로 여겨진다. 하기 실시예는 예시로서 제공되며, 나머지 개시 내용을 제한하기 위함이 아니다.

[0078] *실시예 1*

[0079] 반응도를 측정한 후, 각 화학 시스템에 대한 화학 제품 안내서의 개요와 비교할 수 있다. 반응도는 스트링-겔 (String-Gel) 시간 및 택-프리 (Tack-Free) 시간을 사용하여 결정할 수 있다.

[0080] 스트링-겔

[0081] 스트링-겔은, 샷 (shot) 시작으로부터 폼이 가느다란 와이어 (직경: 대략 1/16") 에 부착하여 버블 검 (bubble gum) 같은 "섬유질의(stringy)"-무언가가 될 때까지의 시간의 측정값이다.

[0082] 스트링-겔 측정은 하기와 같이 이루어진다:

[0083] 1. 30-갤런 플라스틱 백에 10 초 샷을 취하고, 동시에 스톱워치를 시작한다.

[0084] 2. 약 60 초에, 상기 증대하는 화학 제품에 와이어를 12 인치 이상의 깊이로 찔러넣고, 이를 다시 꺼낸다. 상기 폼이 상기 와이어에 달라붙어 버블 검 같은 실 (string) 을 형성할 때까지 5 초 간격으로 상기 증대하는 화학 제품에 와이어를 찔러넣고 꺼내기를 반복한다. 동일한 곳에 2 회 찌르지 않는다.

[0085] 3. 스트링-겔이 일어난 시간을 기록한다.

[0086] 설압자 (Tongue depressor) 또는 팝시클 (Popsicle) 막대는, 상기 증대하는 폼 내로 충분히 깊이 들어가지 않기 때문에 스트링-겔에 사용하지 않는다. 코트 걸이와 유사한 와이어가 적당하다.

[0087] 택-프리

[0088] 택-프리는, 샷의 시작으로부터 폼이 "무점착성(tack-free)"이 되어 강한 접촉시에도 손가락 끝에 들러붙지 않을 때까지의 시간의 측정값이다.

[0089] 택-프리 측정은 하기와 같이 이루어질 수 있다:

[0090] 1. 스트링-겔에서의 단계 1 ~ 3 을 따른다.

[0091] 2. 샷의 시작으로부터 폼이 "무점착성"이 되거나 또는 가벼운 접촉시 더 이상 손가락 끝에 들러붙지 않을 때까지를 측정한다.

[0092] 3. 상기 시간을 기록한다.

[0093] 스트링-겔 및 택-프리 시간은 스트링-겔이 먼저 관찰되고, 택-프리가 이후에 관찰될 경우 동일 샷으로부터 기록될 수 있다. 플라스틱 백을 차가운 바닥으로부터 떨어지게 유지하는 것이 중요한데, 그 이유는 그것이 상기 반응도 시간들에 영향을 미칠 것이기 때문이다.

[0094] 포름산을 첨가한 상태 및 첨가하지 않은 상태에서 메틸 포르메이트를 발포제로 사용하여 아민 촉매의 반응도를 측정하였다. 산과 함께 및 산을 포함하지 않고 구성물 B 를 제형화한 후 0, 1, 2, 3 및 4 주 후에 폼을 발포시켰다. 겔 반응도의 시간을 상기 기술한 바와 같이 측정하고, 데이터를 도표화하였다. 상기 데이터를 겔 반응도의 시간 (표 3-1 및 도 1a) 및 0 주의 기저선과 비교한 반응도의 변화율 (%) (표 4 및 도 1b) 로 나타내었다.

[0095] [표 3-1]

산을 포함시켜 및 산을 포함시키지 않고 형성된 폼에서 시간에 따른 겔 반응도 결과

| 시간 (주) | 산 부재 AA*-발포 폼 (초) | 산 포함 AA*-발포 폼 (초) |
|---|---|---|
| 0 | 78 | 80 |
| 1 | 92 | 80 |
| 2 | 100 | 79 |
| 3 | 106 | 78 |
| 4 | 112 | 79 |

*AA, 알킬 알카노에이트

[0096]

[0097] 도 1a 및 표 3-1 에 나타난 바와 같이, 산이 존재하지 않는 경우, 겔 반응도는 시간이 지남에 따라 쇠퇴하여, 구성물 B 의 제형화 4 주 후에 겔 반응도는 기저선보다 20 초 이상을 필요로한다(도 1a, 다이아몬드형). 그러나, 포름산이 존재하는 경우, 반응도는 쇠퇴하지 않아서, 78 ~ 80 초로 유지된다(도 1a, 사각형). 도 1b 및 표 4 는 이들 결과를 기저선으로부터의 변화율 (%) 로 보고하는데, 이들은 산이 반응도 변동 및 분해로부터 아민 촉매를 보호하는데 갖는 극적인 효과를 강조한다. 산이 존재하지 않는 경우, 반응도 변화율은 4 주째에 45% 에 달하는 반면(도 1b, 다이아몬드형), 산을 함유한 구성물에 있어서의 변화율은 -2.5% 내지 0% 의 범위에서 가장자리에서 변동한다(도 1b, 사각형).

*표 4*

[0098]

산을 포함시켜 및 산을 포함시키지 않고 형성된 폼에서 시간에 따른 겔 반응도 변화율(%)

| 시간 (주) | 산 부재 AA*-발포 폼 (%) | 산 포함 AA*-발포 폼 (%) |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 1 | 17.9 | 0 |
| 2 | 28.2 | -1.25 |
| 3 | 35.9 | -2.5 |
| 4 | 43.6 | -1.25 |

*AA, 알킬 알카노에이트

[0099] **기타 구현예**

[0100] 상기 개시된 상세한 설명은 본 발명을 실행함에 있어서 당업자들에게 도움을 주기 위해 제공된 것이다. 그러나, 본원에 기술되고 청구된 본 발명은 본원에 개시된 특정 구현예들에 의해 그 영역이 제한되는 것이 아닌데, 그 이유는 이들 구현예들은 본 발명의 여러 양태들에 대한 예시로서 의도된 것들이기 때문이다. 임

의의 등가의 구현예들은 본 발명의 영역에 속하는 것으로 의도된 것이다. 실제로, 본원에 나타내고 기술한 것들 외의, 본 발명의 발견의 정신 또는 영역을 이탈하지 않는 본 발명에 대한 다양한 변형이, 전술의 기재로부터 당업자들에게 명백할 것이다. 이러한 변형들 또한 첨부된 청구의 범위의 영역 내에 속하는 것으로 의도하였다.

[0101] **참조문헌**

[0102] 본원에 인용된 모든 출판물, 특허, 특허 출원 및 기타 참조문헌들은, 각 개별 출판물, 특허, 특허 출원 또는 기타 참조문헌이 모든 목적을 위해 그의 전문이 참조로서 통합됨이 특이적으로 및 개별적으로 표시되는 것과 동일한 정도로 그 전문이 참조로서 본원에 포함된다. 참조문헌의 인용은 본원에서 그러한 것이 본 발명에 대한 선행기술임을 인정하는 것으로 해석되어서는 안된다.

Bailey, D.L., 및 F.M. O'Connor. 1958. US 2,834,748. Siloxane-oxyalkylene block copolymers.

Ferrigno, T.H. 1963. Rigid plastic foams. Reinnoid Pub. Corp., New York,. x, 276 p. pp.

Kalinowski, T.T., D.G. Keske, V. Matimba, 등. 2004. US 6,753,357. Rigid foam compositions and method employing methyl formate as a blowing agent.

Keske, D.G., 및 M.S. Schulte. 1991. US 5,032,623. Rigid foams using CHCLF2 as a blowing agent.

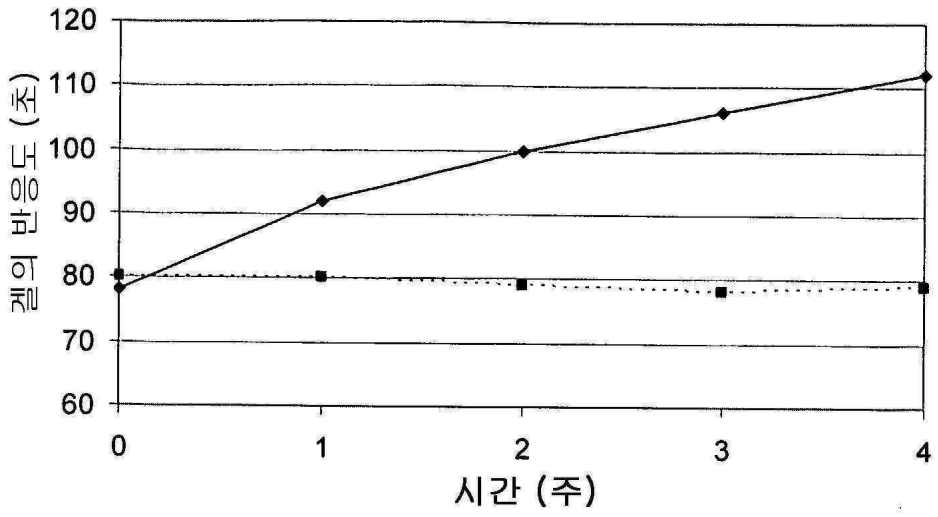
Keske, D.G., 및 M.S. Schulte. 1993a. US 5,274,007. Rigid foams using $CHCLF_2$ as a blowing agent.

Keske, D.G., 및 M.S. Schulte. 1993b. US 5,194,175. Rigid foams, methods of preparation thereof and compositions useful in methods and preparations thereof.

[0103]

## 도면

### 도면1a



도면1b

