

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C07C 19/08

(45) 공고일자 2001년01월15일
(11) 등록번호 10-0279319
(24) 등록일자 2000년10월31일

(21) 출원번호	10-1995-0701835	(65) 공개번호	특 1995-0704218
(22) 출원일자	1995년05월09일	(43) 공개일자	1995년11월17일
번역문제출일자	1995년05월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 93/01639	(87) 국제공개번호	WO 94/11329
(86) 국제출원일자	1993년11월10일	(87) 국제공개일자	1994년05월26일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 대한민국 미국 일본		
(30) 우선권주장	92-300097 1992년11월10일 일본(JP) 93-091380 1993년04월19일 일본(JP)		
(73) 특허권자	다이킹 고오교 가부시키가이샤 이노우에 노리유끼 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키니시 2초메 4반 12고 우메다 센타 빌딩		
(72) 발명자	이데, 사또시 일본국오사까566세쓰시니시히또쓰야1-1다이낀고교가부시끼가이샤요도가와세 이사꾸쇼나이 쓰시야, 다쓰미 일본국오사까566세쓰시니시히또쓰야1-1다이낀고교가부시끼가이샤요도가와세 이사꾸쇼나이 마에가와, 나오끼 일본국오사까566세쓰시니시히또쓰야1-1다이낀고교가부시끼가이샤요도가와세 이사꾸쇼나이 이나바, 쓰요시 일본국오사까566세쓰시니시히또쓰야1-1다이낀고교가부시끼가이샤요도가와세 이사꾸쇼나이 아오야마, 히로까주 일본국오사까566세쓰시니시히또쓰야1-1다이낀고교가부시끼가이샤요도가와세 이사꾸쇼나이 김창세, 장성구		
(74) 대리인			

심사관 : 고태록

(54) 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제제 및 이를 사용하여 분해를 억제하는 방법

요약

유기 산-아민 혼합물, 불소 비함유 할로겐화 탄화수소, 카복실산 에스테르, 니트릴 화합물, 카보닐 화합물 및 할로겐화 니트로 화합물로 구성된 군중의 적어도 하나의 구성원을 포함하는 하이드로클로로플루오로카본 및 하이드로플루오로카본(HCFCs/HFCs)의 분해 억제제. 상기 언급한 분해 억제제를 사용함을 포함하는 HCFCs/HFCs의 분해를 억제하는 방법.

발포체로 HCFCs/HFCs를 사용하여 폴리우레탄 발포체를 제조하는 분야에서, HCFCs/HFCs의 분해를 억제하는 효과는 원료 물질의 저장, 발포체 제조 방법 및 발포 제품의 사용을 포함하는 장시간의 기간 동안 유효할 수 있다.

영세서

[발명의 명칭]

수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제제 및 이를 사용하여 분해를 억제하는 방법

[기술분야]

본 발명은 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제제 및 이를 사용하여 분해를 억제하는 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 발포 절연재(폴리우레탄 발포체)에 대한 발포제로 유용한, 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소가 발포 절연재에 대한 원료 물질로 저장시, 발포제(발포 절연재의 제조 방법에서)로 사용시 또는 제품(발포 절연재)에서 기포로 존재할 때 분해되는 것을 방지할 수 있는 분해 억제제에 관한 것이고, 또한 (수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소가 분해되는 것을 방지하기 위해) 이를

사용하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 명세서에서, '%' 및 '부(들)'은 각각 '중량%' 및 ''중량부'를 의미한다.

[배경기술]

중요한 원료 물질로 유기 폴리이소시아네이트 및 폴리올을 사용하여 제조한 폴리우레탄 발포체는 대표적인 발포 절연재로 공지되어 있다.

'모든 수소 원자가 불소 및 염소로 치환된 할로겐화 탄화수소'를 포함하는 다양한 발포제(이하에서는 CFCs로 부름)가 상기 폴리우레탄 발포체의 제조시 사용하기 위해 제안되었으며(비교, 예를 들면 일본국 공개 특허 공보 제77-46005호), 상업적 대량 생산에 널리 사용되었다.

그러나, 상기 발포제에 함유된 CFCs는 오존 총을 파괴하는 것으로 알려져 있으며 그의 제조 및 사용이 제한되었다.

따라서, CFCs와 성능면에서 견줄만 하고 그에 대한 치환체로 작용할 수 있는 신규한 발포제의 개발을 요망하고 있다. 당분간, 오존총을 고갈시킬 위험이 거의 없다는 이유로 '수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소' (이하에서는 HCFCs/HFCs)가 유망할 것으로 여겨진다.

그러나, HCFCs/HFCs는 통상의 CFCs와 비교할때 일반적으로 안정성이 부족하다. 이들은 특히 알콜성 하이드록실 함유 화합물과의 혼합물 형태로 사용할때 불안정한 것으로 알려져 있다. 더우기, 이들은 예를 들면, 물, 알칼리 또는 금속의 존재하에서 또는 광 또는 열의 작용하에서 쉽게 분해될 수 있다. 예를 들면, 니트로 함유 탄화수소를 가하거나(일본국 공개 특허 공보 제89-128944호) 또는 니트로 함유 탄화수소 및 에폭사이드를 가하므로써(일본국 공개 특허 공보 제89-128945호) HCFCs/HFCs의 분해를 방지하는 방법이 제안되었다.

상기에서 인용한 특허 명세서에 개시된 방법은 모두 폴리우레탄 발포체의 제조시 원료 물질로 사용된 폴리올의 존재하에서 상기 언급한 HCFCs/HFCs가 불안정한 상태로 분해되는 것을 방지하는데 관한 것이다.

그러나, 상기 공개 특허 명세서에 개시된 공지된 방법은 HCFCs/HFCs의 분해 억제 효과면에서 충분히 만족할 수 없다. 그 이유는 HCFCs/HFCs가 저장 기간동안 서서히 분해할 뿐 아니라, HCFCs/HFCs를 사용하여 폴리우레탄 발포체를 제조하는 공정에서 및 HCFCs/HFCs를 사용하여 제조한 폴리우레탄 발포 제품의 장기간 사용시 서서히 분해하기 때문이다(상기 HCFCs/HFCs는 그리하여 발포체(기포)가 존재한다). 따라서, HCFCs/HFCs의 분해를 방지하므로써 전술한 조건하에서 HCFCs/HFCs를 안정하게 유지시키는 신규한 방법의 출현을 열망하게 되었다.

[발명의 개시]

본 발명의 발명자들은 전술한 바와 같은 현재의 기술 상황에 비추어, 집중 연구한 결과 하기와 같은 본 발명을 밝혀냈다:

[A] (1) 유기 산과 아민의 혼합물, 특히 5 이하의 산 해리 상수(pK_a)를 갖는 카복실산과 10 이하의 산 해리 상수(pK_a)를 갖는 3급 아민의 혼합물;

(2) 불소 비함유 할로겐화 탄화수소, 특히 특정 염화 탄화수소;

(3) 카복실산 에스테르, 특히 5 이하의 산 해리 상수(pK_a)를 갖는 카복실산과 탄소수 1 내지 5의 알콜의 축합물;

(4) 니트릴 화합물, 특히 일반식 R^1-CN (이때, R^1 은 탄소수 1 내지 5를 함유하는 알킬 그룹이거나 또는 탄소수 1 내지 5를 함유하는 할로알킬그룹이다)의 니트릴 화합물;

(5) 카보닐 화합물, 특히 하기 일반식의 카보닐 화합물:

(상기식에서, R^2 및 R^3 은 같거나 다르며, 각각 탄소수 1 내지 3을 함유하는 알킬 그룹 또는 탄소수 1 내지 3을 함유하는 할로알킬 그룹이다); 및 (6) 할로겐화 니트로 화합물, 특히 일반식 R^4-NO_2 (이때, R^4 는 적어도 하나의 할로겐 원자로 치환된 C_{1-5} 알킬 그룹 또는 적어도 하나의 할로겐 원자로 치환된 페닐 그룹이다)의 할로겐화 니트로 화합물이 HCFCs/HFCs에 대한 분해 억제제, 특히 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부탄 및 1,1,1,2-테트라플루오로에탄에 대한 분해 억제제로 탁월한 성능 특성을 갖는다;

[B] 상기 화합물(1) 내지 (6)은 지방족 또는 방향족 니트로 화합물과 병용할때, 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소(HCFCs/HFCs)의 분해 방지 효과를 개선시킨다;

[C] 더욱더, 상기 화합물을 분해 억제제로 사용할때, 폴리올(즉, 알콜성 하이드록실 함유 화합물)의 존재와 무관하게, 임의의 상황에서 즉, 폴리우레탄 발포체를 제조하기위한 원료 물질을 준비하기위해 HCFCs/HFCs와 예비혼합된 폴리올의 존재하에(저장시), 폴리우레탄 발포체를 제조할 때 발포제로 사용시(발포체 제조 단계에서) 또는 폴리우레탄 발포체 제품에서 기포가 존재하는 동안(사용시) HCFCs/HFCs에서 장기간의 분해 억제 효과를 얻을 수 있다.

따라서, 본 발명은 유기-산 아민 혼합물, 불소 비함유 할로겐화 탄화수소, 카복실산 에스테르, 니트릴 화합물, 카보닐 화합물 및 할로겐화 니트로 화합물로 구성된 군중의 적어도 하나의 구성원을 포함하는 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제제를 제공한다.

본 발명은 또한 유기 산-아민 혼합물, 불소 비함유 할로겐화 탄화수소, 카복실산 에스테르, 니트릴 화합물, 카보닐 화합물 및 할로겐화 니트로 화합물로 구성된 군중의 적어도 하나의 구성원을 포함하는 분해

억제제를 사용함을 포함하는 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해를 억제하는 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 HCFCs/HFCs의 분해 억제제로 작용하는 유기 산-아민 혼합물에서, 유기산은 5 이하의 산 해리 상수(pKa)를 갖는 카복실산이 바람직하며, 예를 들면, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산 또는 클로로벤조산, 아미노벤조산, 니트로벤조산, 포름산, 시트르산, 글루탐산, 옥살산등과 같은 할로겐화 카복실산이 있다.

아민은 10 이하의 산 해리 상수(pKa)를 갖는 3급 아민이 바람직하며, 예를 들면 트리에틸렌디아민, 메틸 모르풀린, 디메틸이미다졸, 디메틸아닐린, 메틸파롤, 피리딘, 아미노피리딘, 메틸피리딘, 퀴놀린 등이 있다.

병용할 유기산과 아민 및 이들의 양은 대상 HCFC 또는 HFC, 함께 혼합할 다른 물질, 저장, 사용(제품 제조) 및 발포 제품의 사용시 온도 조건 및 기타 변수에 따라 임의로 선택할 수 있다. 그러나, 일반적으로, 유기산과 아민의 혼합물의 바람직한 예를 들면 모노클로로아세트산과 디메틸이미다졸, 디메틸아닐린 또는 메틸파롤의 혼합물을 포함한다. HCFC/HFC에 용해되는 혼합물이 바람직하다. 상기 유기산-아민 혼합물을 분해 억제제로 단독 사용할때, 상기 혼합물은 발포제에 대해 일반적으로 0.1 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 10%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따라 HCFCs/HFCs에 대한 분해 억제제로 작용하는 불소 비함유 할로겐화 탄소수소는 예를 들면 1,1-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,1,2-테트라클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 1-클로로-2-메틸프로판, 2-클로로-2-메틸프로판, 1-클로로부탄, 2-클로로부탄, 브로모에탄, 이소프로필 브로마이드, n-푸로필 브로마이드, 요오도에탄등이 있다. 이들 중 1,1,1,2-테트라클로로에탄, 2-클로로-2-메틸프로판, 1-클로로프로판 및 2-클로로프로판이 바람직하다.

상기 불소 비함유 할로겐화 탄화수소를 분해 억제제로 단독 사용하는 경우, 이들의 양은 함께 혼합할 다른 물질, 저장, 사용(제품 제조) 및 발포 제품의 사용시 온도 조건 및 기타 변수에 따라 임의로 선택할 수 있다. 일반적으로, 발포제에 대해 1 내지 50%, 바람직하게는 5 내지 30%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따라 HCFCs/HFCs에 대한 분해 억제제로 작용하는 카복실산 에스테르는 5 이하의 산 해리 상수(pKa)를 갖는 카복실산과 탄소수 1 내지 5를 갖는 알콜의 축합물이 바람직하며, 그 예를 들면 메틸 클로로아세테이트, 에틸 클로로아세테이트, 프로필 클로로아세테이트, 이소프로필 클로로아세테이트, 메틸 브로모아세테이트 및 에틸 브로모아세테이트, 프로필 브로모아세테이트, 메틸 플루오로아세테이트, 에틸 플루오로아세테이트, 프로필 플루오로아세테이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 에틸 아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 메틸 아세테이트, 메틸 살리실레이트등이 있다. 상기 중에서 메틸 클로로아세테이트, 에틸 클로로아세테이트, 이소프로필 클로로아세테이트, 메틸 브로모아세테이트, 에틸 브로모아세테이트 등이 바람직하다.

상기 카복실산 에스테르를 분해 억제제로 단독 사용하는 경우, 그의 양은 함께 혼합할 다른 물질, 저장, 사용(제품 제조) 및 발포 제품의 사용시 온도 조건 및 기타 변수에 따라 임의로 선택할 수 있다. 일반적으로 발포제에 대해 0.1 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 10%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따라 분해 억제제로 사용할 수 있는 니트릴 화합물은 일반식 R^1-CN (이때, R^1 은 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹 또는 탄소수 1 내지 5의 할로알킬 그룹이다)으로 나타내는 니트릴 화합물이 바람직하며, 그 중에서, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 헥사노니트릴, 모노클로로아세토니트릴, 디클로로아세토니트릴, 트리클로로아세토니트릴, α -클로로프로피오니트릴, β -클로로프로피오니트릴, 모노브로모아세토니트릴, α -브로모프로피오니트릴 및 β -브로모프로피오니트릴을 포함한다. 더욱 바람직한 것은 HCFCs/HFCs에 가용성인 것, 예를 들면 모노클로로아세토니트릴, 디클로로아세토니트릴, 트리클로로아세토니트릴, α -클로로프로피오니트릴, β -클로로프로피오니트릴, 모노브로모아세토니트릴, α -브로모프로피오니트릴, β -브로모프로피오니트릴 등이 있다.

상기 니트릴 화합물을 분해 억제제로 단독 사용할때는 목적 HCFC 또는 HFC, 함께 혼합할 다른 물질, 저장, 사용 및 발포 제품의 사용 온도 조건 및 기타 변수에 따라 임의로 선택할 수 있는 양, 일반적으로 HCFCs/HFCs에 대해 0.1 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 10%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따라 분해 억제제로 사용할 수 있는 카보닐 화합물 하기 일반식으로 나타내는 화합물이 바람직하다:

상기식에서, R^2 및 R^3 은 같거나 다르며, 각각 탄소수 1 내지 3을 함유하는 알킬 그룹 또는 탄소수 1 내지 3을 함유하는 할로알킬 그룹이다.

그중, 아세톤, 2-부타논, 2-펜타논, 3-펜타논, 1-클로로아세톤, 1,3-디클로로아세톤, 1,1-디클로로아세톤, 1-브로모아세톤, 1,3-디브로모아세톤 및 1,1-디브로모아세톤이 있다. 그중 더욱 바람직한 것은 HCFCs/HFCs에 가용성인 것, 예를 들면 1-클로로아세톤, 1,3-디클로로아세톤, 1,1-디클로로아세톤, 1-브로모아세톤, 1,3-디브로모아세톤, 1,1-디브로모아세톤 등이 있다.

상기 카보닐 화합물을 분해 억제제로 단독 사용할때는, 목적 HCFC 또는 HFC, 함께 혼합할 다른 물질, 저장, 사용 및 발포 제품의 사용 온도 조건 및 기타 변수에 따라 임의로 선택할 수 있는 양, 일반적으로 HCFCs/HFCs에 대해 0.1 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 10%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따라 분해 억제제로 사용할 수 있는 할로겐화 니트로 화합물은 일반식 R^4-NO_2 (이때, R^4 는 적어도 하나의 할로겐 원자로 치환된 C₁₋₅ 알킬 그룹 또는 적어도 하나의 할로겐 원자로 치환된 페닐 그룹이다)로 나타낸 화합물이 바람직하며, 그중에서 모노클로로니트로메탄, α -클로로니트로에탄, β -클로로니트로에탄, o-클로로니트로톨루엔, m-클로로니트로벤젠, p-클로로니트로벤젠, o-클로로니트로벤젠, m-클로로니트로톨루엔, p-클로로니트로톨루엔, 모노브로모니트로메탄, α -브로모니트로에탄, β -브로모니트로에탄, o-브로모니트로벤젠, m-브로모니트로벤젠, p-브로모니트로벤젠, o-브로모니트로톨루엔, m-브로모니트로톨루엔 및 p-브로모니트로톨루엔이 포함된다. 그중에서 더욱 바람직한 것은 모노클로로니트로메

탄, α -클로로니트로에탄, β -클로로니트로에탄, 모노브로모니트로메탄, α -브로모니트로에탄 및 β -브로모니트로에탄이다.

상기 할로겐화 니트로 화합물을 분해 억제제로 단독 사용할 때는, 목적 HCFC 또는 HFC, 함께 혼합할 다른 물질, 저장, 사용 및 발포 제품의 사용 시 온도 조건 및 기타 변수에 따라 임의로 선택할 수 있는 양, 일반적으로 HCFCs/HFCs에 대해 0.1 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 10%의 양으로 사용된다.

본 발명의 분해 억제 방법을 수행할 때, HCFCs/HFCs를 분해에 대해 안정화 시키기 위해 임의의 공지된 통상의 분해 억제제를 본 발명의 특징을 이루는 전술한 특정 분해 억제제와 함께 사용할 수 있다.

상기 공지된 분해 억제제로, 예를 들면 하기 화합물을 언급할 수 있다:

할로겐화 니트로 화합물이외의 니트로 화합물, 예를 들면 니트로메탄, 니트로에탄, 니트로프로판, 니트로벤젠등;

방향족 탄화수소, 예를 들면 스티렌, 메틸스티렌(α -, β -, α -, m -, p -), p -이소프로페닐톨루엔, p -디이소프로페닐벤젠, p -이소프로페닐크릴렌, 디비닐벤젠(m -, p -), 1,1-디페닐에틸렌등;

불포화 지환족 탄화수소, 예를 들면 사이클로헥사디엔, 사이클로펜타디엔, α -피넨, α -리모넨, 푸란등;

불포화 지방족 탄화수소, 예를 들면 이소프렌, 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸부타디엔, 2,3-디메틸-1-부텐, 1,3-펜타디엔, 1-헥센, 미르센등;

에폭시 화합물, 예를 들면 1,2-부틸렌 산화물, 이소부틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 에피클로로히드린, 스티렌 산화물, 글리시돌등;

에테르 화합물, 예를 들면 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 페닐글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 푸란, 2,5-디하이드로푸란, 푸릴, 아세틸아세톤등;

페놀 화합물, 예를 들면 페놀, 크레졸(o -, m -, p -), 메톡시페놀(o -, m -, p -), 티몰, 2,6-디-3급-부틸- p -크레졸, p -3급-부틸페놀, 유게놀, 이소유게놀, 아니솔, 이소사프롤, p -3급-부틸카데콜등;

불포화 알콜, 예를 들면 프로파길 알콜, 3-메틸-1-부텐-3-올, 2-메틸-3-부탄-3-올 등.

폴리우레탄 발포체 제조를 위해 분해 억제제를 화합물에 혼입하는 방법을 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 폴리우레탄 제조용 화합물에서 중요한 성분인, 폴리올 및 유기 이소시아네이트를 혼합하고, 폴리우레탄 발포체 형성 단계에서 서로 반응시킨다면, 발포제와 같은 기타 추가 성분을 미리 폴리올 또는 유기 이소시아네이트와 혼합한다. 따라서, 미리 용해시킨 분해 억제제를 발포제에 용해시키고, 따라서 상기 억제제를 발포제와 함께, 폴리올 또는 유기 이소시아네이트와 예비혼합하거나 또는 분해 억제제를 폴리올 또는 유기 이소시아네이트와 단독으로 예비혼합한다. 각 단계에서 혼합 수단을 임의로 선택할 수 있다.

본 발명에 따라 안정화시킬 수 있는 HCFCs/HFCs의 예로, 하기 화합물을 언급할 수 있다:

수소 함유 클로로플루오로탄화수소(HCFCs), 예를 들면 모노클로로디플루오로메탄(HCFC 22; 이하에서는 '22'와 같이 숫자만을 언급한다), 디클로로트리플루오로에탄(123), 모노클로로테트라플루오로에탄(124), 디클로로모노플루오로에탄(141) 및 모노클로로디플루오로에탄(142);

수소 함유 플루오로탄화수소(HFCs), 예를 들면 디플루오로메탄(32), 디플루오로에탄(152), 트리플루오로에탄(143), 테트라플루오로에탄(134), 헬리플루오로프로판(227), 헥사플루오로프로판(236), 펜타플루오로프로판(245), 헥사플루오로부탄(356) 및 옥타플루오로부탄(338).

상기 언급한 HCFCs/HFCs에 이성체가 가능한 경우, 각각의 이성체를 단독 사용하거나 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 모든 경우가 본 발명에 포함됨을 주목한다.

또한, 발포제로 상기 HCFCs/HFCs의 단독 사용뿐 아니라, 다른 발포제 또는 물과의 혼합 사용도 또한 본 발명의 범주안에 포함되는 것임을 주목한다.

본 발명의 분해 억제 방법에서 HCFCs/HFCs와 함께 사용할 수 있는 상기 기타 발포제로는 예를 들면 다음과 같은 화합물을 언급할 수 있다:

저 비등 할로겐화 탄화수소, 예를 들면 트리클로로모노플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 메틸렌클로라이드, 퍼플루오로펜탄등;

저 비등 탄화수소, 예를 들면 n -펜탄, 이소펜탄, 사이클로펜탄, n -부탄, 이소부탄등;

불활성 기체, 예를 들면 공기, 질소, 이산화 탄소 등.

본 발명을 적용하므로써 발포 절연재(폴리우레탄 발포체)를 제조하는데 사용할 수 있는 다른 원료로는 당분야에 잘 알려진 것을 언급할 수 있다. 따라서, 폴리우레탄 발포체 제조에 필요한 유기 이소시아네이트, 폴리올, 촉매, 발포 억제제 및 기타 첨가제는 다음과 같을 수 있다.

유기 이소시아네이트는 일간 공업 신문사에서 발행한 논문[케이지 아이와타(Keiji Iwata)의 '폴리우레탄 수지 핸드북, 페이지 71-98]에 기재된 지방족, 지환족 또는 방향족 이소시아네이트를 포함할 수 있으며, 예를 들면,

2,4-톨릴렌 디이소시아네이트(2,4-TDI), 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트(2,6-TDI) 및 이들의 혼합물(2,4-TDI/2,6-TDI 비=예를 들면 80/20 또는 65/35)이 가장 일반적으로 사용되는 폴리이소시아네이트이다. 또 다른 대표적인 예를 아닐린-포름알데하이드 촉합물을 포스겐과 반응시켜 제조한 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(조 MDI)이다.

상기 폴리올은 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올을 포함한다(일간 공업 신문사에서 발행한 논문

[케이지 아이와따(Keiji Iwata)의 '폴리우레탄 수소 핸드복,' 페이지 99-117]에 기재되었음).

상기 폴리에테르 폴리올은 활성 수소 함유 개시제를 알킬렌 산화물과 반응시켜 제조할 수 있다. 본 발명을 실행할 때, 에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 메틸 글루코사이드, 툴릴렌디아민, 솔비톨 및/또는 슈크로즈와 같은 상기 개시제 화합물을 에틸렌 산화물 및/또는 프로필렌 산화물과 같은 알킬렌 산화물과 반응시켜 제조한 작용기 2 내지 8개 및 하이드록실 가 300 내지 600mg KOH/g을 갖는 폴리에테르 폴리올을 사용할 수 있다.

사용할 수 있는 폴리에스테르 폴리올은 작용기 2 내지 4개를 갖고, 하이드록실 가 250 내지 500mg KOH/g을 갖는 것으로서, 아디프산과 글리콜 또는 트리올을 탈수 축합하여 제조한 축합 폴리에스테르폴리올, 카프로락톤을 개환 중합하여 제조한 락톤 폴리에스테르, 및 폴리카보네이트 디올을 포함한다.

촉매로 삼급 아민, 유기금속성 혼합물 및 이들의 혼합물이 유용하다. 촉매는 일반적으로 발포체 형성 혼합물(유기 이소시아네이트+폴리올+발포제)에 대해 일반적으로 0.01 내지 10%, 바람직하게는 약 0.1 내지 5%의 양으로 사용한다.

3급 아민으로, 여러개의 아민중에서 트리에틸아민 및 디메틸사이클로헥실아민과 같은 모노아민, 테트라메틸에틸렌디아민 및 테트라메틸헥사메틸렌디아민과 같은 디아민, 트리에틸디아민 및 1,2-디메틸이미다졸과 같은 환상 아민 및, 디메틸아미노에탄올과 같은 알콜 아민을 언급할 수 있다.

유기금속성 화합물로, 옥토산 제1주석, 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트 및 납 옥테노에이트를 언급할 수 있다.

상기 발포 억제제는 실리콘 계면활성제 및 불소 함유 계면활성제, 전형적으로 폴리실록산-폴리알킬렌 블럭 공중합체, 메틸폴리실록실산-기제 계면활성제등을 포함한다.

충진제, 착색제, 난연제, 항진균제 및 이형제와 같은 하나 이상의 공지된 첨가제를 적절하게 혼입할 수 있다.

폴리우레탄 발포체를 제조하는 그 자체가 공지된 방법을 임의로 특별히 변형하지 않고 사용하여 본 발명에 적용하므로써 발포 절연재(폴리우레탄 발포체)를 제조할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 촉매 및 발포제의 존재하에서, 유기 폴리이소시아네이트를 적어도 2개의 활성 수소 함유 그룹을 갖는 폴리올과 같은 활성 수소 함유 화합물과 반응시킴을 포함하는 방법은 폴리우레탄 발포체의 제조에 잘 알려져 있으며, 정립되어 공지된 방법은 원-쇼트 공정(one-shot process), 예비중합체 공정등을 포함한다. 본 발명은 이외의 방법 및 공정에서도 효과적이다.

[발명의 효과]

본 발명의 분해 억제제는 HCFCs/HFCs의 분해를 억제하는 효과가 우수하며, 이에 따라 발포제로 HCFCs/HFCs를 사용하여 발포 절연재(폴리우레탄 발포체)를 제조할 때, 상기 억제제는 임의의 단계 및 임의의 상태에서 즉 발포체 제조보다 앞선 원료 물질 저장 시기 뿐 아니라 발포 절연재의 제조(발포제로 HCFCs/HFCs의 사용중) 및 발포 절연재(폴리우레탄 발포 제품)의 사용시에 HCFCs/HFCs의 분해를 크게 억제 할 수 있다. 본 발명의 분해 억제 방법은 특히 HCFCs/HFCs를 발포 절연재의 제조시 발포제로 사용할 때 HCFCs/HFCs의 분해 억제 방법으로 실용적인 면에서 매우 유용하다.

[실시예]

하기 실시예 및 비교 실시예는 본 발명을 더욱더 상세히 예시한다.

[실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1]

실시예 및 비교 실시예에 사용된 물질은 다음과 같다:

폴리올: 하이드록실 가 400mg KOH/g을 갖는 o-툴릴렌디아민 기제 폴리에테르 폴리올;

발포 억제제: 토레이 실리콘(Toray Sillicone)의 실리콘형 발포억제제(등록상표: 'SH-193');

촉매: 테트라메틸헥사메틸렌디아민;

발포제: 1,1-디클로-1-플루오로에탄(HCFC141b);

분해 억제제:

A: 니트로벤젠;

B: 모노클로로아세트산(1.9g)+N-메틸피롤(1.6g);

C: 모노클로로아세트산(1.9g)+N,N-디메틸아닐린(2.4g);

D: 모노클로로아세트산(1.9g)+1,2-디메틸이미다졸(1.9g);

E: 1,1,1,2-테트라클로로에탄;

F: 2-클로로-2-메틸프로판;

G: 1-클로로프로판;

H: 메틸클로로아세테이트;

I: 에틸 클로로아세테이트;

J: 메틸 브로모아세테이트;

K: 에틸 브로모아세테이트;

L:클로로아세토니트릴;

M:브로모아세토니트릴.

유기 이소시아네이트:

폴리페닐폴리메틸렌폴리이소시아네이트(조 MDI).

폴리올(100부), 발포 억제제(1.5부), 측매(3.4부) 및 발포제(30부)를 하기 표 1에 열거한 분해 억제제(양과 함께 나타냄)와 함께 혼합하여 경질의 폴리우레탄 발포체 제조용 혼합물을 제조했다.

[표 1]

표 1

비교 실시예	안정제			
	조성물	양(부)	조성물	양(부)
1	A	0. 3		
실시예 1	A	0. 3	B	3. 5
실시예 2	A	0. 3	C	4. 3
실시예 3	A	0. 3	D	3. 8
실시예 4	A	0. 3	E	7. 5
실시예 5	A	0. 3	F	7. 5
실시예 6	A	0. 3	G	7. 5
실시예 7	A	0. 3	H	1. 5
실시예 8	A	0. 3	I	1. 5
실시예 9	A	0. 3	J	1. 5
실시예 10	A	0. 3	K	1. 5
실시예 11	A	0. 3	L	1. 5
실시예 12	A	0. 3	M	1. 3
실시예 13			B	3. 5
실시예 14			C	4. 3
실시예 15			D	3. 8
실시예 16			E	7. 5
실시예 17			F	7. 5
실시예 18			G	7. 5
실시예 19			H	1. 5
실시예 20			I	1. 5
실시예 21			J	1. 5
실시예 22			K	1. 5
실시예 23			L	1. 5
실시예 24			M	1. 5

유기 이소시아네이트(71부)를 상기 혼합물(100부)에 가했다. 전제 혼합물을 손 혼합 기법에 의해 폴리우레탄 발포체로 제조하고, 1일간 숙성시킨 후, 폴리우레탄 발포체를 모서리 크기가 10cm의 입방체로 절단했다. 입방체 조각을 적층된 알루미늄 팩으로 진공 포장한 후 압착기를 사용하여 분쇄했다. 발열 반응에 의해 형성된 분해 가스(1-클로로-1-플루오로에틸렌(생성물 A) 및 1-클로로-1-플루오로에탄(생성물 B))의 농도를 발포체 제조 단계에서(반응시) HCFC의 분해 억제 능력으로서의 분해 억제제의 성능을 계측하기 위

해 가스 크로마토그리파로 측정했다. 수득한 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

더욱더, 상기 언급한 바와 동일하게 진공 포장된 폴리우레탄 발포체 조각을 90°C에서 2주간 항온 용기안에 유지시키고, 이어서, 가스 크로마토그라피에 의해 분해 가스 농도를 측정하므로써 노화시 HCFC의 분해 억제 능력으로서의 분해 억제제의 성능을 계측했다. 수득한 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

표 2

비교 실시예	분해 가스 농도(ppm)			
	반응 시		저장 시	
	생성물 A	생성물 B	생성물 A	생성물 B
1	100	20	10000	250
실시예 1	0	0	10	0
실시예 2	0	0	10	0
실시예 3	0	0	10	0
실시예 4	5	0	170	0
실시예 5	10	0	290	0
실시예 6	5	0	580	0
실시예 7	0	0	10	0
실시예 8	0	0	20	0
실시예 9	0	0	10	0
실시예 10	0	0	20	0
실시예 11	0	0	0	0
실시예 12	0	0	0	0
실시예 13	0	0	10	5
실시예 14	0	0	10	5
실시예 15	0	0	10	5
실시예 16	5	0	170	10
실시예 17	10	0	290	10
실시예 18	5	0	580	15
실시예 19	0	0	10	5
실시예 20	0	0	20	5
실시예 21	0	0	10	5
실시예 22	0	0	20	5
실시예 23	0	0	10	10
실시예 24	0	0	10	15

[실시예 25 내지 48 및 비교 실시예 2]

발포제로 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄(HCFC123)을 사용함을 제외하곤, 실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 폴리우레탄 발포체를 제조했다. 실시예 및 비교 실시예에 사용된 안정제 및 안정제의 양을 하기 표 3에 나타낸다.

실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 10에 개시된 바와 같은 방식으로 평가하고, 반응시 및 노화시 HCFC의 분해 억제 능력으로 표시한 각각의 안정제의 성능 특징을 하기 표 4에 나타낸다. 1,1-디클로로-2,2-디플루오로에틸렌(생성물 C) 및 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄(생성물 D)의 농도를 분해 가스 농도로 측정했다.

[표 3]

표 3:

	안정제			
	조성물	량(부)	조성물	량(부)
비교				
실시예 2	A	0. 8		
실시예 25	A	0. 3	B	3. 5
실시예 26	A	0. 3	C	4. 3
실시예 27	A	0. 3	D	3. 8
실시예 28	A	0. 3	E	7. 5
실시예 29	A	0. 3	F	7. 5
실시예 30	A	0. 3	G	7. 5
실시예 31	A	0. 3	H	1. 5
실시예 32	A	0. 3	I	1. 5
실시예 33	A	0. 3	J	1. 5
실시예 34	A	0. 3	K	1. 5
실시예 35	A	0. 3	L	1. 5
실시예 36	A	0. 8	M	1. 3
실시예 37			B	3. 5
실시예 38			C	4. 3
실시예 39			D	3. 8
실시예 40			E	7. 5
실시예 41			F	7. 5
실시예 42			G	7. 5
실시예 43			H	1. 5
실시예 44			I	1. 5
실시예 45			J	1. 5
실시예 46			K	1. 5
실시예 47			L	1. 5
실시예 48			M	1. 5

[표 4]

표 4

	분해 가스 농도 (ppm)			
	반응 시		노화 시	
	생성물 C	생성물 D	생성물 C	생성물 D
비교				
실시예 2	50	960	100	4800
실시예 25	0	0	0	30
실시예 26	0	0	0	20
실시예 27	0	0	0	30
실시예 28	0	0	5	30
실시예 29	0	0	10	40
실시예 30	0	0	5	20
실시예 31	0	0	0	50
실시예 32	0	0	0	70
실시예 33	0	0	0	60
실시예 34	0	0	10	80
실시예 35	0	20	0	130
실시예 36	0	30	0	150
실시예 37	0	10	0	50
실시예 38	0	5	0	35
실시예 39	0	10	0	50
실시예 40	0	10	5	50
실시예 41	0	15	10	65
실시예 42	0	10	5	40
실시예 43	0	10	0	70
실시예 44	0	5	0	85
실시예 45	0	10	0	80
실시예 46	0	10	10	100
실시예 47	0	20	0	130
실시예 48	0	30	0	150

[실시예 49 내지 62, 77 및 78]

안정제로 하기 표 5에 구체적으로 나타낸 분해 억제제(억제제의 양과 함께 기재)를 사용함을 제외하곤, 실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 폴리우레탄 발포체를 제조했다. 분해 억제제를 확인하기 위해 하기 표 5에 사용한 기호(N, O, P, Q, R, S, T 및 U)는 하기 화합물에 상응한다:

N: β -클로로프로피오니트릴;

O: 1-클로로아세톤;

P: 1-브로모아세톤;

Q: 1,1-디클로로아세톤;

R: 클로로니트로메탄;

S: 브로모니트로메탄;

T: β -클로로니트로에탄;

U: 이소프로필 클로로아세테이트.

실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 평가하고, 반응시 및 노화시 HCFC의 분해 억제 능력으로 표시한 각각의 안정제의 성능 특징을 상기에서 언급한 비교 실시예 1에 대한 데이터와 함께 하기 표 6에 나타낸다.

[표 5]

표 5

비교 실시예 1	안정제			
	조성물	양(부)	조성물	양(부)
실시예 49	A	0. 3		
실시예 50	A	0. 3	O	1. 5
실시예 51	A	0. 3	P	1. 5
실시예 52	A	0. 3	Q	1. 5
실시예 53	A	0. 3	R	1. 5
실시예 54	A	0. 3	S	1. 5
실시예 55	A	0. 3	T	1. 5
실시예 56			N	1. 5
실시예 57			O	1. 5
실시예 58			P	1. 5
실시예 59			Q	1. 5
실시예 60			R	1. 5
실시예 61			S	1. 5
실시예 62			T	1. 5
실시예 77	A	0. 3	U	1. 5
실시예 78			U	1. 5

[표 6]

표 6

	분해 가스 농도 (ppm)			
	반응 시		노화 시	
	생성물 A	생성물 B	생성물 A	생성물 B
비교 실시예 1	100	20	10000	250
실시예 49	0	0	10	0
실시예 50	0	0	30	0
실시예 51	0	0	30	0
실시예 52	0	0	25	0
실시예 53	0	0	20	0
실시예 54	0	0	20	0
실시예 55	0	0	15	0
실시예 56	0	0	10	5
실시예 57	0	0	30	10
실시예 58	0	0	30	15
실시예 59	0	0	25	5
실시예 60	0	0	20	10
실시예 61	0	0	20	10
실시예 62	0	0	15	5
실시예 77	0	0	15	0
실시예 78	0	0	20	15

[실시예 63 내지 76, 79 및 80]

발포제로 HCFC 123을 사용하고, 안정제로 하기 표 7에 구체적으로 나타낸 분해 억제제(억제제의 양과 함께 기재)를 사용함을 제외하곤, 실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 폴리우레탄 발포체를 제조했다.

실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 평가하고, 반응시 및 노화시 HCFC의 분해 억제 능력으로 표시한 각각의 안정제의 성능 특징을 상기에서 언급한 비교 실시예 2에 대한 데이터와 함께 하기 표 8에 나타낸다. 1,1-디클로로-2,2-디플루오로에틸렌(생성물 C) 및 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄(생성물 D)의 농도를 분해 가스 농도로 측정했다.

[표 7]

표 7

	안정제			
	조성률 :	양(부) :	조성률 :	양(부) :
비교				
실시예 2	A	0. 3		
실시예 6 3	A	0. 3	N	1. 5
실시예 6 4	A	0. 3	O	1. 5
실시예 6 5	A	0. 3	P	1. 5
실시예 6 6	A	0. 3	Q	1. 5
실시예 6 7	A	0. 3	R	1. 5
실시예 6 8	A	0. 3	S	1. 5
실시예 6 9	A	0. 3	T	1. 5
실시예 7 0			N	1. 5
실시예 7 1			O	1. 5
실시예 7 2			P	1. 5
실시예 7 3			Q	1. 5
실시예 7 4			R	1. 5
실시예 7 5			S	1. 5
실시예 7 6			T	1. 5
실시예 7 9	A	0. 3	U	1. 5
실시예 8 0			U	1. 5

[표 8]

표 8

	분해 가스 농도 (ppm)			
	반응 시:		노화 시	
	생성물 C	생성물 D	생성물 C	생성물 D
비교 실시예 2	50	960	100	4800
실시예 63	0	10	0	100
실시예 64	0	20	0	120
실시예 65	0	15	5	150
실시예 66	0	15	0	170
실시예 67	0	20	0	130
실시예 68	0	20	5	120
실시예 69	0	15	0	100
실시예 70	0	15	0	105
실시예 71	0	20	0	120
실시예 72	0	20	5	160
실시예 73	0	15	0	175
실시예 74	0	20	0	140
실시예 75	0	20	5	130
실시예 76	0	15	0	120
실시예 79	0	10	0	100
실시예 80	0	10	0	150

[실시예 81 내지 120]

발포제로 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판(HFC 245fa)를 사용함을 제외하곤, 실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 폴리우레탄 발포체를 제조했다. 각각의 실시예 및 비교 실시예에 사용된 안정제 및 이들의 양을 하기 표 9에 나타낸다.

실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 평가하고, 반응시 및 노화시 HFC의 분해 억제 능력으로 표시한 각각의 안정제의 성능 특징을 하기 표 10에 나타낸다. 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(생성물 E)의 농도를 분해 가스 농도로 측정했다.

[표 9]

표 9

비교 실시예 3	안정제			
	조성률	양(부)	조성률	양(부)
실시예 8 1	A	0. 3	B	3. 5
실시예 8 2	A	0. 3	C	4. 3
실시예 8 3	A	0. 3	D	3. 8
실시예 8 4	A	0. 3	E	7. 5
실시예 8 5	A	0. 3	F	7. 5
실시예 8 6	A	0. 3	G	7. 5
실시예 8 7	A	0. 3	H	1. 5
실시예 8 8	A	0. 3	I	1. 5
실시예 8 9	A	0. 3	J	1. 5
실시예 9 0	A	0. 3	K	1. 5
실시예 9 1	A	0. 3	L	1. 5
실시예 9 2	A	0. 3	M	1. 3
실시예 9 3	A	0. 3	N	1. 5
실시예 9 4	A	0. 3	O	1. 5
실시예 9 5	A	0. 3	P	1. 5
실시예 9 6	A	0. 3	Q	1. 5
실시예 9 7	A	0. 3	R	1. 5
실시예 9 8	A	0. 3	S	1. 5
실시예 9 9	A	0. 3	T	1. 5
실시예 10 0	A	0. 3	U	1. 5

[표 9]계속

[표 10]

[표 10]계속

[실시예 121 내지 160]

발포제로 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판(HFC 245ca)를 사용함을 제외하곤, 실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 폴리우레탄 발포체를 제조했다. 각각의 실시예 및 비교 실시예에 사용된 안정제 및 이들의 양을 하기 표 11에 나타낸다.

실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 평가하고, 반응시 및 노화시 HFC의 분해 억제 능력으로 표시한 각각의 안정제의 성능 특징을 하기 표 12에 나타낸다. 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(생성률 F)의 농도를 분해 가스 농도로 측정했다.

[표 11]

표 11

비교 실시예 4	안정제			
	조성물	양(부)	조성물	양(부)
실시예 121	A	0. 3	B	3. 5
실시예 122	A	0. 3	C	4. 3
실시예 123	A	0. 3	D	3. 8
실시예 124	A	0. 3	E	7. 5
실시예 125	A	0. 3	F	7. 5
실시예 126	A	0. 3	G	7. 5
실시예 127	A	0. 3	H	1. 5
실시예 128	A	0. 3	I	1. 5
실시예 129	A	0. 3	J	1. 5
실시예 130	A	0. 3	K	1. 5
실시예 131	A	0. 3	L	1. 5
실시예 132	A	0. 3	M	1. 3
실시예 133	A	0. 3	N	1. 5
실시예 134	A	0. 3	O	1. 5
실시예 135	A	0. 3	P	1. 5
실시예 136	A	0. 3	Q	1. 5
실시예 137	A	0. 3	R	1. 5
실시예 138	A	0. 3	S	1. 5
실시예 139	A	0. 3	T	1. 5
실시예 140	A	0. 3	U	1. 5

[표 11] 계속

[표 12]

표 12

	분해 가스 농도 (ppm)	
	반응시 생성물 F	노화시 생성물 F
비교 실시예 4	30	200
실시예 121	0	0
실시예 122	0	0
실시예 123	0	0
실시예 124	0	10
실시예 125	0	15
실시예 126	0	15
실시예 127	0	0
실시예 128	0	5
실시예 129	0	0
실시예 130	0	5
실시예 131	0	0
실시예 132	0	0
실시예 133	0	5
실시예 134	0	0
실시예 135	0	5
실시예 136	0	0
실시예 137	0	0
실시예 138	0	0
실시예 139	0	0
실시예 140	0	0

[표 12] 계속

[실시예 161 내지 200]

발포제로 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(HFC 365nff)를 사용함을 제외하곤, 실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 폴리우레탄 발포체를 제조했다. 각각의 실시예 및 비교 실시예에 사용된 안정제 및 이들의 양을 하기 표 13에 나타낸다.

실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 평가하고, 반응시 및 노화시 HFC의 분해 억제 능력으로 표시한 각각의 안정제의 성능 특징으로 하기 표 14에 나타낸다. 1,1,4,4,4-펜타플루오로부텐(생성물 G)의 농도를 분해 가스 농도로 측정했다.

[표 13]

표 13

비교 실시예 5	안정제			
	조성물	양(부)	조성물	양(부)
실시예 161	A	0. 3	B	3. 5
실시예 162	A	0. 3	C	4. 3
실시예 163	A	0. 3	D	3. 8
실시예 164	A	0. 3	E	7. 5
실시예 165	A	0. 3	F	7. 5
실시예 166	A	0. 3	G	7. 5
실시예 167	A	0. 3	H	1. 5
실시예 168	A	0. 3	I	1. 5
실시예 169	A	0. 3	J	1. 5
실시예 170	A	0. 3	K	1. 5
실시예 171	A	0. 3	L	1. 5
실시예 172	A	0. 3	M	1. 5
실시예 173	A	0. 3	N	1. 5
실시예 174	A	0. 3	O	1. 5
실시예 175	A	0. 3	P	1. 5
실시예 176	A	0. 3	Q	1. 5
실시예 177	A	0. 3	R	1. 5
실시예 178	A	0. 3	S	1. 5
실시예 179	A	0. 3	T	1. 5
실시예 180	A	0. 3	U	1. 5

[표 13] 계속

[표 14]

표 14

	분해 가스 농도 (ppm)	
	반응 시 생성물 G	노화 시 생성물 G
비교 실시예 5	150	900
실시예 161	0	5
실시예 162	0	5
실시예 163	0	5
실시예 164	5	20
실시예 165	10	25
실시예 166	5	25
실시예 167	0	5
실시예 168	5	15
실시예 169	0	5
실시예 170	0	10
실시예 171	0	5
실시예 172	0	5
실시예 173	5	15
실시예 174	0	5
실시예 175	0	10
실시예 176	0	5
실시예 177	0	5
실시예 178	0	5
실시예 179	0	5
실시예 180	0	5

[표 14] 계속

[실시예 201 내지 240]

발포제로 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부탄(HFC 338pcc)를 사용함을 제외하곤, 실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 폴리우레탄 발포체를 제조했다. 각각의 실시예 및 비교 실시예에 사용된 안정제 및 이들의 양을 하기 표 15에 나타낸다.

실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 평가하고, 반응시 및 노화시 HFC의 분해 억제 능력으로 표시한 각각의 안정제의 성능 특징을 하기 표 16에 나타낸다. 1,1,2,3,3,4,4-헵타플루오로-1-부텐(생성물 H)의 농도를 분해 가스 농도로 측정했다.

[표 15]

표 15

	안정재			
	조성률	양(부)	조성률	양(부)
비교 실시예 6	A	0. 3		
실시예 201	A	0. 3	B	3. 5
실시예 202	A	0. 3	C	4. 3
실시예 203	A	0. 3	D	3. 8
실시예 204	A	0. 3	E	7. 5
실시예 205	A	0. 3	F	7. 5
실시예 206	A	0. 3	G	7. 5
실시예 207	A	0. 3	H	1. 5
실시예 208	A	0. 3	I	1. 5
실시예 209	A	0. 3	J	1. 5
실시예 210	A	0. 3	K	1. 5
실시예 211	A	0. 3	L	1. 5
실시예 212	A	0. 3	M	1. 5
실시예 213	A	0. 3	N	1. 5
실시예 214	A	0. 3	O	1. 5
실시예 215	A	0. 3	P	1. 5
실시예 216	A	0. 3	Q	1. 5
실시예 217	A	0. 3	R	1. 5
실시예 218	A	0. 3	S	1. 5
실시예 219	A	0. 3	T	1. 5
실시예 220	A	0. 3	U	1. 5

[표 15] 계속

[표 16]

표 16 :

	분해 가스 농도 (ppm)	
	반응시 생성물 H	노화시 생성물 H
비교 실시예 6	40	200
실시예 201	0	0
실시예 202	0	0
실시예 203	0	0
실시예 204	0	10
실시예 205	0	15
실시예 206	0	10
실시예 207	0	0
실시예 208	0	5
실시예 209	0	0
실시예 210	0	5
실시예 211	0	0
실시예 212	0	0
실시예 213	0	5
실시예 214	0	0
실시예 215	0	5
실시예 216	0	0
실시예 217	0	0
실시예 218	0	0
실시예 219	0	0
실시예 220	0	0

[표 16] 계속

[실시예 241 내지 280]

발포제로 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC 134a)를 사용함을 제외하곤, 실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 폴리우레탄 발포체를 제조했다. 각각의 실시예 및 비교 실시예에 사용된 안정제 및 이들의 양을 하기 표 17에 나타낸다.

실시예 1 내지 24 및 비교 실시예 1에 개시된 바와 같은 방식으로 평가하고, 반응시 및 노화시 HFC의 분해 억제 능력으로 표시한 각각의 안정제의 성능 특징을 하기 표 18에 나타낸다. 1,1,2-트리플루오로-에틸렌(생성물 1)의 농도를 분해 가스 농도로 측정했다.

[표 17]

표 17

	안정제			
	조성률	양(부)	조성률	양(부)
비교 실시예 7	A	0. 3		
실시예 241	A	0. 3	B	3. 5
실시예 242	A	0. 3	C	4. 3
실시예 243	A	0. 3	D	3. 8
실시예 244	A	0. 3	E	7. 5
실시예 245	A	0. 3	F	7. 5
실시예 246	A	0. 3	G	7. 5
실시예 247	A	0. 3	H	1. 5
실시예 248	A	0. 3	I	1. 5
실시예 249	A	0. 3	J	1. 5
실시예 250	A	0. 3	K	1. 5
실시예 251	A	0. 3	L	1. 5
실시예 252	A	0. 3	M	1. 5
실시예 253	A	0. 3	N	1. 5
실시예 254	A	0. 3	O	1. 5
실시예 255	A	0. 3	P	1. 5
실시예 256	A	0. 3	Q	1. 5
실시예 257	A	0. 3	R	1. 5
실시예 258	A	0. 3	S	1. 5
실시예 259	A	0. 3	T	1. 5
실시예 260	A	0. 3	U	1. 5

[표 17] 계속

[표 18]

표 18.

	분해 가스 농도 (ppm)	
	반응 시 생성물 I	노화 시 생성물 I
비교 실시예 7	40	250
실시예 241	0	0
실시예 242	0	0
실시예 243	0	0
실시예 244	0	10
실시예 245	0	15
실시예 246	0	15
실시예 247	0	0
실시예 248	0	5
실시예 249	0	0
실시예 250	0	5
실시예 251	0	0
실시예 252	0	0
실시예 253	0	5
실시예 254	0	0
실시예 255	0	5
실시예 256	0	0
실시예 257	0	0
실시예 258	0	0
실시예 259	0	0
실시예 260	0	0

[표 18] 계속

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 클로로벤조산, 아미노벤조산, 니트로벤조산, 포름산, 시트르산, 글루탐산 및 옥살산으로 구성된 군 중에서 선택된 적어도 하나의 유기 산과 트리에틸렌디아민, 메틸모르풀린, 디메틸이미다졸, 디메틸아닐린, 메틸피리딘, 아미노피리딘, 메틸피리딘 및 퀴놀린으로 구성된 군 중에서 선택된 적어도 하나의 아민의 혼합물,

(b) 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 2-클로로-2-메틸프로판 및 1,1,1,2-테트라클로로에탄으로 구성된 군 중에서 선택된 클로로탄화수소,

(c) 메틸 클로로아세테이트, 에틸 클로로아세테이트, 이소프로필 클로로아세테이트, 메틸 브로모아세테이트 및 에틸 브로모아세테이트로 구성된 군 중에서 선택된 카복실산 에스테르,

(d) 모노클로로아세토니트릴, 디클로로아세토니트릴, 트리클로로아세토니트릴, α -클로로프로피오니트릴,

β -클로로프로피오니트릴, 모노브로모아세토니트릴, α -브로모프로피오니트릴 및 β -브로모프로피오니트릴로 구성된 군 중에서 선택된 니트릴 화합물,

(e) 1-클로로아세톤, 1,3-디클로로아세톤, 1,1-디클로로아세톤, 1-브로모아세톤, 1,3-디브로모아세톤 및 1,1-디브로모아세톤으로 구성된 군 중에서 선택된 카보닐 화합물, 및

(f) 모노클로로니트로메탄, α -클로로니트로에탄, β -클로로니트로에탄, 모노브로모니트로메탄, α -브로모니트로에탄 및 β -브로모니트로에탄중에서 선택된 할로겐화 니트로 화합물로 구성된 군 중에서 선택된 적어도 하나의 구성원을 포함하는 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제제.

청구항 2

제1항에 있어서,

지방족 또는 방향족 니트로 화합물을 또한 포함하는
수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제제.

청구항 3

제2항에 있어서,

니트로메탄, 니트로에탄, 니트로프로판 및 니트로벤젠으로 구성된 군 중에서 선택된 적어도 하나의 지방족 또는 방향족 니트로 화합물을 포함하는
수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제제.

청구항 4

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소가 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부탄 또는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄인

수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제제.

청구항 5

제1항, 제2항 또는 제3항에 정의된 분해 억제제를 사용함을 포함하는 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해를 억제하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소가 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부탄 또는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄인

수소 및 불소 함유 할로겐화 탄화수소의 분해 억제 방법.