



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0014001  
 (43) 공개일자 2018년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 18/48* (2006.01) *C08G 18/18* (2006.01)  
*C08G 18/76* (2006.01) *C08G 18/79* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*C08G 18/4887* (2013.01)  
*C08G 18/18* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7037113  
 (22) 출원일자(국제) 2016년04월19일  
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년12월22일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/058629  
 (87) 국제공개번호 WO 2016/188675  
 국제공개일자 2016년12월01일

(30) 우선권주장  
 15169712.5 2015년05월28일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**바스프 에스이**  
 독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38

(72) 발명자  
**오테로 마티네즈 이란**  
 독일 32351 슈템베데 슈템베데르베르크슈트라쎄 96  
**자르바크쉬 사이러스**  
 독일 67117 림버거호프 뉴스테터슈트라쎄 25

(74) 대리인  
**김진희, 김태홍**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **알데히드 방출이 감소된 폴리우레탄**

**(57) 요약**

본 발명은 알데히드 방출이 감소된 폴리우레탄의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라, CH-산성 화합물이 반응 혼합물에 첨가되어 폴리우레탄을 제조하며, 상기 화합물은 1 이상의 알킬렌 옥사이드 모이어티를 가진다. 본 발명은 추가로 상기 방법에 의해 제조된 폴리우레탄 및 운송 수단의 내부에서의 상기 폴리우레탄의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 18/4812* (2013.01)

*C08G 18/482* (2013.01)

*C08G 18/7664* (2013.01)

*C08G 18/797* (2013.01)

*C08G 2101/0083* (2013.01)

*C08J 2375/04* (2013.01)

---

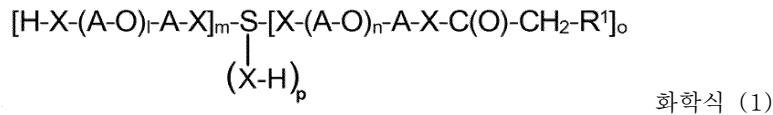
명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 폴리이소시아네이트,
- (b) 2 내지 8의 작용기 및 400 g/mol 내지 15,000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되는, 이소시아네이트에 대하여 반응성인기를 갖는 폴리머 화합물,
- (c) 촉매,
- (d) 하기 화학식 (1)의 CH-산성 화합물, 및 임의로
- (e) 발포제,
- (f) 사슬 연장제 및/또는 가교제, 및
- (g) 보조제 및/또는 첨가제

를 혼합하여 반응 혼합물을 얻고, 반응 혼합물의 반응을 완료시켜 폴리우레탄을 얻는, 폴리우레탄의 제조 방법:



상기 식에서,

H-는 수소이고,

-X-는 상호 독립적으로 산소 또는 -NH- 기, 바람직하게는 -O-이고,

-A-는 상호 독립적으로 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 사슬 지방족 또는 방향족 탄화수소 모이어티이고,

-O-는 산소이고,

S는 치환을 가질 수 있는 지방족, 지환족 또는 방향족, 선형 또는 분지형 사슬 탄화수소 모이어티이고,

-C(O)-는 카보닐 모이어티이고,

-CH<sub>2</sub>-는 메틸렌 모이어티이고,

R<sup>1</sup>은 상호 독립적으로 NO<sub>2</sub> 또는 화학식 -C(O)-R<sup>2</sup>의 전자 끄는 모이어티이고, R<sup>2</sup>는 상호 독립적으로 H, -NH<sub>2</sub>,

-NH-R<sup>3</sup>-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, OR<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>로 이루어진 군으로부터 선택되는 모이어티이고, 여기서 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로, 치환을 가질 수 있는 지방족, 방향지방족 및 방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되고,

l 및 n은 상호 독립적으로 0 내지 200의 정수이고,

m은 0 내지 7의 정수이고,

o는 1 내지 8의 정수이며,

p는 0 내지 7의 정수이고,

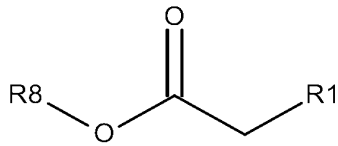
단, m, o 및 p의 합은 8 이하이다.

청구항 2

제1항에 있어서, -A-O-는 각각 상호 독립적으로 개환 에틸렌 옥사이드 또는 개환 프로필렌 1,2-옥사이드인 제조 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, CH-산성 화합물 (d)는 하기 화학식 (2)의 화합물을 이용하는 폴리에테롤의 에스테르화 또는 폴리에테르아민의 아마이드화를 통해 얻을 수 있는 것인 제조 방법:



화학식 (2)

상기 식에서, R1은 제1항에 정의된 바와 같고 R8은 메틸 또는 에틸 모이어티 또는 프로필 모이어티이다.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 폴리에테롤 또는 폴리에테르아민은 화학식  $[H-X-(A-O)_1-A-X]_m-S[X-H]_p-[X-(AO)_n-A-X-H]_o$ 의 폴리에테롤 또는 폴리에테르아민이며, 여기서 H, X, A, O, S, l, m, n, o 및 p의 정의는 상기 기재된 것과 같은 것인 제조 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 화학식  $[H-X-(A-O)_1-A-X]_m-S[X-H]_p-[X-(AO)_n-A-X-H]_o$ 의 폴리에테롤 또는 폴리에테르아민은 글리세롤, 트리메틸올프로판, 소르비톨 및/또는 수크로스의 알콕시화 및 임의로 후속 아민화를 통해 얻어질 수 있는 것인 제조 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 모이어티  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$ 은, 치환을 가질 수 있는 1개 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 각각 서로 독립적으로 선택되는 것인 제조 방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 모이어티  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 상호 독립적으로, 치환기로서 이소시아네이트에 대하여 반응성인 1 이상의 기를 포함하는 모이어티인 제조 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 모이어티  $R^1$ 은 아세틸 기인 제조 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 성분 (d)로 구성된 양은 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%인 제조 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 폴리머 화합물 (b)는 폴리에테롤을 포함하는 것인 제조 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 촉매 (c)는 혼입 가능한 아민 촉매를 포함하는 것인 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 혼입 가능한 촉매로서 사용되는 화합물은, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기(들) 외에도,

1 이상의 3차 지방족 아미노 기를 갖는 것인 제조 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 1 이상의 3차 아미노 기는 메틸 및 에틸 모이어티로부터 상호 독립적으로 선택되는 2개의 모이어티를 보유하고, 또한 또 다른 유기 모이어티를 보유하는 것인 제조 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 하나의 항의 제조 방법에 따라 얻을 수 있는 폴리우레탄.

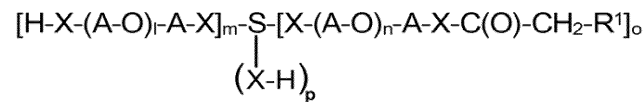
**청구항 15**

차량의 내부에서의 제14항에 따른 폴리우레탄의 용도.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리우레탄의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 제조 방법에서는 (a) 폴리이소시아네이트, (b) 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 폴리머 화합물, (c) 촉매, (d) 하기 화학식 (1)의 CH-산성 화합물, 및 임의로 (e) 발포제, (f) 사슬 연장제 및/또는 가교제, 및 (g) 보조제 및/또는 첨가제를 혼합하여 반응 혼합물을 얻고, 반응 혼합물의 반응을 완료시켜 폴리우레탄을 얻는다:



화학식 (1)

[0002] 상기 식에서, H-는 수소이고, -X-는 상호 독립적으로 산소 또는 -NH- 기이고, -A-는 상호 독립적으로 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 사슬 지방족 또는 방향족 탄화수소 모이어티이고, -O-는 산소이고, S는 치환을 가질 수 있는 지방족, 지환족 또는 방향족, 선형 또는 분지형 사슬 탄화수소 모이어티이고, -C(O)-는 카보닐 모이어티이고, -CH<sub>2</sub>-는 메틸렌 모이어티이고, R<sup>1</sup>은 NO<sub>2</sub> 또는 화학식 -C(O)-R<sup>2</sup>의 전자 끄는 모이어티이고, R<sup>2</sup>는 상호 독립적으로 H, -NH<sub>2</sub>, -NH-R<sup>3</sup>-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, OR<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>로 이루어진 군으로부터 선택되는 모이어티이고, 여기서 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로, 치환을 가질 수 있는 지방족, 방향지방족 및 방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되고, l 및 n은 상호 독립적으로 0 내지 200의 정수이고, m은 0 내지 7의 정수이고, o는 1 내지 8의 정수이며, p는 0 내지 7의 정수이고, 단, m, o 및 p의 합은 8 이하이다. 본 발명은 추가로 상기 방법에 의해 제조된 폴리우레탄 및 운송 수단의 내부에서의 상기 폴리우레탄의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0004] 폴리우레탄은 다용도성이며, 예시로서 가구 산업에서의 좌석 쿠션재로서 및 파티클 보드용 결합제로서, 건설 산업에서의 절연 재료로서, 예시로서 파이프, 온수 탱크 및 냉장고용 절연 재료로서, 및 예를 들어 차량 제작에서의 클래딩 부품으로써 사용된다. 특히, 폴리우레탄은 자동차 제작에서, 예를 들어 스포일러, 루프 부재 및 스포링 부재와 같은 자동차의 외부 클래딩에서, 및 또한 루프 클래딩, 카펫 백킹(carpet-backing) 폼, 도어 클래딩, 스티어링 링(steering ring), 컨트롤 노브(control knob), 및 좌석 쿠션재와 같은 자동차의 내부 클래딩에서 자주 사용된다.

[0005] 이러한 관점에서, 폴리우레탄이 불쾌한 냄새를 야기할 수 있는 유기 물질을 방출하는 경향이 있으며, 높은 농도인 경우, 건강과 연관된 문제를 일으킬 수 있음이 공지되어 있다. 여기서 예를 들어 건물 또는 자동차와 같은 차량의 내부에서의 둘러싸인 공간이 특히 영향을 받는다. 이러한 방출의 한 예는 알데히드의 방출이다. 이러한 알데히드 방출을 감소시키기 위해 다양한 시도들이 이미 이루어졌다: 예시로서, EP 1428847에서는 1차 및/또는 2차 아미노 기를 갖는 폴리머 물질을 첨가함으로써 알데히드 방출이 감소될 수 있음이 기재되어 있다.

[0006] 예시로서 EP 1428847에서는 1차 및/또는 2차 아미노 기를 갖는 폴리머 물질을 후속하여 첨가함으로써 알데히드 방출이 감소될 수 있음이 기재되어 있다. 방출에서의 감소의 원인은 폴리머 중의 아민 기이다. 상기 아민 기가 이소시아네이트 반응성이고 이소시아네이트와의 반응에 의해 매우 크게 불활성화되기 때문에, 폴리머 활성 성분

은 이미 제조된 폼에 제공되어야 한다. 여기서 폼의 사후 처리의 추가 단계를 갖는 복잡한 공정이 단점이다. 여기서는 컴팩트(compact) 시스템 또는 폐쇄형 셀(closed-cell) 폼에서의 사용에 대한 가능성이 없다.

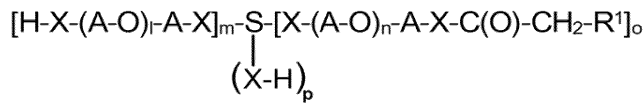
[0007] US 2006/0141236에서는 폴리우레탄에서의 알데히드 스캐빈저로서 히드라진 화합물의 용도가 기재되어 있다. 이 경우 활성 물질은 폴리올 성분 내로 직접 도입된다. 그러나, 히드라진 및 히드라진 유도체는, 촉매 활성을 가지며 폴리우레탄 반응에 영향을 미칠 수 있다. 더 나아가, 단지 약 60%의 낮은 수준의 알데히드 방출의 감소가 얻어진다.

[0008] US 20130203880에서는 폴리우레탄 폼에서 알데히드 방출을 감소하기 위한 물질로서 폴리히드라조디카본아미드의 용도가 기재되어 있다. 알데히드의 현저한 감소가 달성되지만, 첨가되는 폴리히드라조디카본아미드의 양이 폴리올 성분 중 2 중량% 내지 5.5 중량%로 다량인 경우에만 그러하다. 폴리히드라조디카본아미드가 마찬가지로 촉매 특성을 갖기 때문에, 반응 프로파일은 상기 규모의 상기 물질의 첨가를 통해 변화된다.

**발명의 내용**

[0009] 본 발명의 목적은 감소된 알데히드 방출을 나타내는 폴리우레탄, 특히 폴리우레탄 폼을 제공하는 것이다. 구체적인 의도는 감소된 알데히드 방출을 유도하는 물질에 대한 장기 지속적인 활성을 나타내고, 폴리우레탄 층에서의 추가적 방출을 일으키지 않는 것이다. 더 나아가, 저방출 폴리우레탄 폼은 단순한 방법에 의해 제조될 수 있어야 하며, 상기 방법은 알데히드 방출을 감소시키는 물질이 폴리우레탄 제조를 위한 반응 혼합물에 직접적으로 첨가되게 한다. 여기서 특히 저렴하고 취급이 용이하며, 폴리우레탄의 제조를 악화시키지 않는 물질을 이용하는 것이 의도된다.

[0010] 놀랍게도, 본 발명의 목적은, (a) 폴리이소시아네이트, (b) 이소시아네이트에 대하여 반응성인기를 갖는 폴리머 화합물, (c) 촉매, (d) 하기 화학식 (1)의 CH-산성 화합물, 및 임의로 (e) 발포제, (f) 사슬 연장제 및/또는 가교제, 및 (g) 보조제 및/또는 첨가제를 혼합하여 반응 혼합물을 얻고, 반응 혼합물의 반응을 완료시켜 폴리우레탄을 얻는 폴리우레탄의 제조 방법에 의해 달성된다:



화학식 (1)

[0011] 상기 식에서, H-는 수소이고, -X-는 상호 독립적으로 산소 또는 -NH- 기이고, -A-는 상호 독립적으로 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 사슬 지방족 또는 방향족 탄화수소 모이어티이고, -O-는 산소이고, S는 치환을 가질 수 있는 지방족, 지환족 또는 방향족, 선형 또는 분지형 사슬 탄화수소 모이어티이고, -C(O)-는 카보닐 모이어티이고, -CH<sub>2</sub>-는 메틸렌 모이어티이고, R<sup>1</sup>은 NO<sub>2</sub> 또는 화학식 -C(O)-R<sup>2</sup>의 전자 끄는 모이어티이고, R<sup>2</sup>는 상호 독립적으로 H, -NH<sub>2</sub>, -NH-R<sup>3</sup>-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, OR<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>로 이루어진 군으로부터 선택되는 모이어티이고, 여기서 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로, 치환을 가질 수 있는 지방족, 방향지방족 또는 방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되고, l 및 n은 상호 독립적으로 0 내지 200의 정수이고, m은 0 내지 7의 정수이고, o는 1 내지 8의 정수이며, p는 0 내지 7의 정수이고, 단, m, o 및 p의 합은 8 이하이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 본 발명의 목적에 있어서, 용어 폴리우레탄은 모든 공지된 폴리이소시아네이트 다중첨가 생성물을 포함한다. 이는 이소시아네이트 및 알코올의 첨가물을 포함하고, 또한 이소시아네이트 구조, 알로파네이트 구조, 우레아 구조, 카보디이미드 구조, 우레톤이민 구조, 뷰렛 구조, 및 기타 이소시아네이트 첨가물을 포함할 수 있는 변성된 폴리우레탄을 포함한다. 특히, 이러한 본 발명의 폴리우레탄은 컴팩트 폴리이소시아네이트 다중첨가 생성물, 예를 들어 열경화성 수지, 및 폴리이소시아네이트 다중첨가 생성물에 기초한 폼, 예를 들어 연질 폼, 반경질 폼, 경질 폼, 및 인테그랄(integral) 폼, 및 또한 폴리우레탄 코팅 및 결합제를 포함한다. 본 발명의 목적에 있어서, 용어 폴리우레탄은 더 나아가 폴리우레탄 및 기타 폴리머를 포함하는 폴리머 블렌드, 및 또한 상기 폴리머 블렌드로 제조된 폼을 포함한다. 본 발명의 폴리우레탄이 이하 설명한 폴리우레탄 단위 (a) 내지 (g) 이외의 폴리머를 포함하지 않는 폴리우레탄 폼 또는 컴팩트 폴리우레탄인 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 목적에 있어서, 용어 폴리우레탄 폼은 DIN 7726에 따른 폼을 사용한다. 여기서 본 발명의 연질 폴리우레탄 폼의 10% 압축을 위한 압축 응력 값, 또는 DIN 53 421 / DIN EN ISO 604에 따른 압축 강도는 15 kPa 이

하, 바람직하게는 1 kPa 내지 14 kPa, 특히 4 kPa 내지 14 kPa이다. 본 발명의 반경질 폴리우레탄 폼의 DIN 53 421 / DIN EN ISO 604에 따른 10% 압축을 위한 압축 응력 값은 15 kPa 초과 내지 80 kPa 미만이다. DIN ISO 4590에 따른 본 발명의 반경질 폴리우레탄 폼 및 연질 폴리우레탄 폼의 개방형 셀 팩터(open-cell factor)는 바람직하게는 85% 초과, 특히 바람직하게는 90% 초과이다. 본 발명의 연질 폴리우레탄 폼 및 반경질 폴리우레탄 폼에 관한 추가의 상세한 설명은 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 5]에서 찾을 수 있다.

[0015] 본 발명의 경질 폴리우레탄 폼의 10% 압축을 위한 압축 응력 값은 80 kPa 이상, 바람직하게는 120 kPa 이상, 특히 바람직하게는 150 kPa 이상이다. DIN ISO 4590에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 폐쇄형 셀 팩터는 더 나아가 80% 초과, 바람직하게는 90% 초과이다. 본 발명의 경질 폴리우레탄 폼에 관한 추가의 상세한 설명은 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 6]에서 찾을 수 있다.

[0016] 본 발명의 목적에 있어서, 용어 엘라스토머 폴리우레탄 폼은, DIN 53 577에 따라 두께의 50%의 순간 변형(brief deformation) 후, 10 분 후 이의 초기 두께의 2%를 초과하는 잔여 변형(residual deformation)을 나타내지 않는 폴리우레탄 폼을 의미한다. 이는 경질 폴리우레탄 폼, 반경질 폴리우레탄 폼, 또는 연질 폴리우레탄 폼에 적용될 수 있다.

[0017] 인테그랄 폴리우레탄 폼은 성형 공정의 결과로서 코어보다 높은 밀도를 갖는 외곽 구역을 갖는 DIN 7726에 따른 폴리우레탄 폼이다. 여기서 코어와 외곽 구역에 걸쳐 평균한 전체 겉보기 밀도는 바람직하게는 100 g/L 초과이다. 다시, 본 발명의 목적에 있어서 인테그랄 폴리우레탄 폼은 경질 폴리우레탄 폼, 반경질 폴리우레탄 폼, 또는 연질 폴리우레탄 폼일 수 있다. 본 발명의 인테그랄 폴리우레탄 폼에 관한 추가의 상세한 설명은 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 7]에서 찾을 수 있다.

[0018] 본 발명의 폴리우레탄은 여기서 폴리이소시아네이트 (a)를 이소시아네이트에 대하여 반응성인기를 갖는 폴리머 화합물 (b), 임의로 촉매 (c), CH-산성 화합물 (d), 및 임의로 발포제 (e), 사슬 연장제 (f), 및 기타 보조제 및 첨가제 (g)와 혼합하여 반응 혼합물을 얻고, 반응을 완료시켜 얻어진다.

[0019] 한 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 폴리우레탄은 여기서 20 g/L 내지 850 g/L의 평균 밀도를 갖는 폴리우레탄 폼, 바람직하게는 반경질 폴리우레탄 폼, 또는 연질 폴리우레탄 폼, 또는 경질 폴리우레탄 폼, 특히 바람직하게는 엘라스토머 연질 폴리우레탄 폼, 반경질 폴리우레탄 폼, 또는 엘라스토머 인테그랄 폴리우레탄 폼이다. 코어와 외곽 구역에 걸쳐 평균한 엘라스토머 인테그랄 폴리우레탄 폼의 밀도가 150 g/L 내지 500 g/L인 것이 바람직하다. 연질 폴리우레탄 폼의 평균 밀도가 10 g/L 내지 100 g/L인 것이 바람직하다. 반경질 폴리우레탄 폼의 평균 밀도가 70 g/L 내지 150 g/L인 것이 바람직하다.

[0020] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄은 밀도가 바람직하게는 850 g/L 초과, 보다 바람직하게는 900 g/L 내지 1400 g/L, 특히 바람직하게는 1000 g/L 내지 1300 g/L인 컴팩트 폴리우레탄이다. 여기서 컴팩트 폴리우레탄은 발포제의 첨가 없이 얻어진다. 제조 방법의 결과로서의 폴리우레탄에 포함된 소량의 발포제, 예를 들어 물은, 여기서 발포제로서 간주되지 않는다. 컴팩트 폴리우레탄의 제조를 위한 반응 혼합물이 0.2 중량% 미만, 특히 0.1 중량% 미만, 보다 특히 0.05 중량% 미만의 물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 폴리우레탄은 여기서 바람직하게는 운송 수단, 예를 들어 선박, 항공기, 트럭, 차 또는 버스, 특히 차 또는 버스, 보다 특히 차의 내부에서 사용된다. 용어 자동차 내부는 이하에서 차 및 버스의 내부에 대해 사용된다. 여기서 시트 쿠션으로서 연질 폴리우레탄 폼을, 도어 사이드 부재 또는 기기 패널의 폼 백킹으로서 반경질 폴리우레탄 폼을, 스티어링 휠, 컨트롤 노브, 또는 헤드레스트로서 인테그랄 폴리우레탄 폼을, 및 예시로서 케이블 피복재로서 컴팩트 폴리우레탄을 이용하는 것이 가능하다.

[0022] 본 발명의 폴리우레탄의 제조를 위해 사용되는 폴리이소시아네이트 성분 (a)는 폴리우레탄의 제조에 대해 공지된 폴리이소시아네이트 중 임의의 것을 포함한다. 이는 종래 기술로부터 공지된 지방족, 지환족, 및 방향족 이가 또는 다가 이소시아네이트, 및 또한 이들의 임의의 소정 혼합물을 포함한다. 그 예로는 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'-, 및 4,4'-다이소시아네이트, 모노머 디페닐메탄 다이소시아네이트와, 보다 큰 갯수의 고리를 갖는 디페닐메탄 다이소시아네이트 동족체(폴리머 MDI)와의 혼합물, 이소포론 다이소시아네이트(IPDI) 및 이의 올리고머, 톨릴렌 2,4- 및 2,6-다이소시아네이트(TDI), 및 이들의 혼합물, 테트라메틸렌 다이소시아네이트 및 이의 올리고

며, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 및 이의 올리고머, 나프틸렌 디이소시아네이트(NDI), 및 이들의 혼합물이 있다.

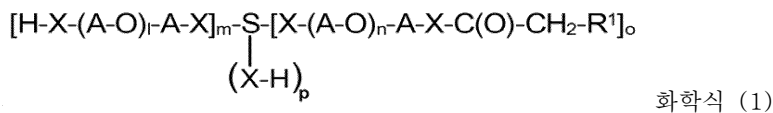
- [0023] 톨릴렌 2,4- 및/또는 2,6-다이소시아네이트(TDI) 또는 이들의 혼합물, 모노머 디페닐메탄 디이소시아네이트, 및 /또는 보다 큰 갯수의 고리를 갖는 디페닐메탄 디이소시아네이트 동족체(폴리머 MDI), 및 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 다른 가능한 이소시아네이트는 예시로서 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 3.2 and 3.3.2]에 언급되어 있다.
- [0024] 사용되는 폴리이소시아네이트 성분 (a)는 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 형태를 취할 수 있다. 이러한 폴리이소시아네이트 프리폴리머는 과량의 상기 기재된 폴리이소시아네이트(구성 성분 (a-1))를, 예를 들어 30℃ 내지 100℃의 온도, 바람직하게는 약 80℃에서, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 폴리머 화합물 (b) (구성 성분 (a-2)) 및/또는 사슬 연장제 (c) (구성 성분 (a-3))와 반응시켜 이소시아네이트 프리폴리머를 제공함으로써 얻을 수 있다.
- [0025] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 폴리머 화합물 (a-2), 및 사슬 연장제 (a3)은, 당업자에게 공지되어 있고 예시로서 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 3.1]에 기재되어 있으며: 예시로서, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 폴리머 화합물 (a-2)로서, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 (b) 아래에 기재된 폴리머 화합물을 이용하는 것이 또한 가능하다.
- [0026] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖고 사용되는 폴리머 화합물 (b)는 2 내지 8의 작용기 및 400 g/mol 내지 15,000 g/mol의 수평균 몰 질량을 갖고, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 화합물이다.
- [0027] 폴리에테롤은 예시로서 에폭사이드, 예를 들어 프로필렌 옥사이드 및/또는 에틸렌 옥사이드로부터, 또는 테트라히드로푸란으로부터, 수소 활성을 나타내는 출발 화합물, 예를 들어 지방족 알코올, 페놀, 아민, 카복실산, 물, 또는 천연 물질에 기초한 화합물, 예를 들어 슈크로스, 소르비톨 또는 만니톨, 및 촉매를 이용하여 제조된다. 여기서, 예시로서 PCT/EP2005/010124, EP 90444, 또는 WO 05/090440에 기재된 바와 같은 염기성 촉매 및 이중 금속 시아나이드 촉매가 언급될 수 있다.
- [0028] 폴리에스테롤은 예시로서, 바람직하게는 에스테르화 촉매의 존재 하에, 지방족 또는 방향족 디카복실산 및 다가 알코올, 폴리티오에테르 폴리올, 폴리에스테르아미드, 히드록시화 폴리아세탈, 및/또는 히드록시화 지방족 폴리카보네이트로부터 제조된다. 다른 가능한 폴리올은 예시로서 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 3.1]에 언급되어 있다.
- [0029] 기재된 폴리에테롤 및 폴리에스테롤과 함께, 사용할 수 있는 기타 재료로는, 또한 폴리머 폴리에테롤 또는 폴리머 폴리에스테롤로 지칭되며 충전제를 포함하는 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤이 있다. 이러한 화합물은 바람직하게는 예를 들어 아크릴로니트릴, 스티렌, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 및/또는 아크릴아미드와 같은 올레핀성 모노머로 구성된 열가소성 수지로 제조된 분산된 입자를 포함한다. 이러한 충전제를 포함하는 폴리올은 공지되어 있고 상업적으로 얻을 수 있다. 이의 제조 방법은 예시로서 DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536, DE 1 152 537 WO 2008/055952, 및 WO 2009/128279에 기재되어 있다.
- [0030] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (b)는 폴리에테롤을 포함하고, 보다 바람직하게는 폴리에스테롤을 포함하지 않는다.
- [0031] 촉매 (c)는, 유기, 임의로 변성된 폴리이소시아네이트 (a)와의, 폴리올 (b) 및 임의로 사슬 연장제 및 가교제 (f), 및 또한 화학적 발포제 (e)의 반응을 크게 촉진시킨다. 여기서 촉매 (c)는 혼입 가능한 아민 촉매를 포함한다. 이는 1개 이상의, 바람직하게는 1개 내지 8개의, 특히 바람직하게는 1개 내지 2개의, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기, 예를 들어 1차 아민 기, 2차 아민 기, 히드록시 기, 아미드, 또는 우레아 기, 바람직하게는 1차 아민 기, 2차 아민 기, 또는 히드록시 기를 가진다. 혼입 가능한 아민 촉매는 대부분 저공해(low-emission) 폴리우레탄의 제조에 사용되며, 이는 특히 자동차 내부 부문에서 사용된다. 이러한 촉매는 공지되어 있고 예시로서 EP1888664에 기재되어 있다. 상기 촉매는 바람직하게는, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기(들) 외에, 1 이상의 3차 아미노 기를 포함하는 화합물을 포함한다. 혼입 가능한 촉매의 1 이상의 3차 아미노

기가, 바람직하게는 모이어티당 1개 내지 10개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 모이어티당 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 2 이상의 지방족 탄화수소 모이어티를 보유하는 것이 바람직하다. 3차 아미노 기가 메틸 및 에틸 모이어티로부터 상호 독립적으로 선택되는 2개의 모이어티를 보유하고, 추가로 또 다른 유기 모이어티를 보유하는 것이 특히 바람직하다. 사용될 수 있는 혼입 가능한 촉매의 예로는 비스디메틸아미노프로필우레아, 비스(N,N-디메틸아미노에톡시에틸) 카바메이트, 디메틸아미노프로필우레아, N,N,N-트리메틸-N-히드록시에틸비스(아미노프로필 에테르), N,N,N-트리메틸-N-히드록시에틸비스(아미노에틸 에테르), 디에틸에탄올아민, 비스(N,N-디메틸-3-아미노프로필)아민, 디메틸아미노프로필아민, 3-디메틸아미노프로필-N,N-디메틸프로판-1,3-디아민, 디메틸-2-(2-아미노에톡시에탄올), 및 (1,3-비스(디메틸아미노)프로판-2-올), N,N-비스(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민, 비스(디메틸아미노프로필)-2-히드록시에틸아민, N,N,N-트리메틸-N-(3-아미노프로필)비스(아미노에틸 에테르), 3-디메틸아미노이소프로필디이소프로판올아민, 및 이들의 혼합물이 있다.

[0032] 혼입 가능한 아민 촉매 외에, 종래 촉매를 이용하여 폴리우레탄을 제조하는 것이 또한 가능하다. 예시로서 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, N-메틸, N-에틸, 및 N-시클로헥실모폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸디아미노에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, 디메틸피페라진, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자비시클로[3.3.0]옥탄, 및 바람직하게는 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민, 및 디메틸에탄올아민을 언급할 수 있다. 유기금속 화합물, 바람직하게는 유기주석 화합물, 예컨대 유기 카복실산의 주석(II) 염, 예를 들어 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트, 및 주석(II) 라우레이트, 및 유기 카복실산의 디알킬주석(IV) 염, 예를 들어 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트, 및 디옥틸주석 디아세테이트, 및 또한 비스무트 카복실레이트, 예컨대 비스무트(III) 네오데카노에이트, 비스무트 2-에틸헥사노에이트, 및 비스무트 옥타노에이트, 또는 이들의 혼합물을 이용하는 것이 또한 가능하다. 유기 금속 화합물은 단독으로 또는 바람직하게는 강염기성 아민과의 조합으로 사용될 수 있다. 성분 (b)가 에스테르를 수반하는 경우, 배타적으로 아민 촉매를 이용하는 것이 바람직하다. 한 특히 바람직한 실시양태에서, 사용되는 촉매 (c)는 배타적으로 혼입 가능한 촉매를 포함한다.

[0033] 촉매 (c)가 이용되는 경우, 이는 예시로서 성분 (b)의 중량을 기준으로, 촉매로서 또는, 각각, 촉매 조합으로서, 0.001 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.05 중량% 내지 2 중량%의 농도로 사용될 수 있다.

[0034] 성분 (d)로서 하기 화학식 (1)의 1 이상의 CH-산성 화합물이 사용된다:



[0035] 여기서 CH<sub>2</sub> 기의 산도는 2개의 전자 꺾는 모이어티 R<sup>1</sup> 및 카보닐 기 -C(O)-를 통해 생성된다. 화학식 (1)에서, H-는 수소이고, -X-는 상호 독립적으로 산소 또는 -NH- 기, 바람직하게는 산소이고, -A-는 상호 독립적으로 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 사슬 지방족 또는 방향족, 바람직하게는 지방족 탄화수소 모이어티이고, -O-는 산소이고, S는 치환을 가질 수 있는 지방족, 지환족 또는 방향족, 선형 또는 분지형 사슬 탄화수소 모이어티이고, -C(O)-는 카보닐 모이어티이고, -CH<sub>2</sub>-는 메틸렌 모이어티이고, R<sup>1</sup>은 NO<sub>2</sub> 또는 화학식 -C(O)-R<sup>2</sup>의 전자 꺾는 모이어티이고, R<sup>2</sup>는 상호 독립적으로 H, -NH<sub>2</sub>, -NH-R<sup>3</sup>-NR<sup>4,5</sup>, OR<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>로 이루어진 군으로부터 선택되는 모이어티이고, 여기서 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로, 치환을 가질 수 있는 지방족, 방향지방족 또는 방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되고, 1 및 n은 상호 독립적으로 0 내지 200의 정수이고, m은 0 내지 7, 바람직하게는 0 내지 3, 특히 0, 1 또는 2의 정수이고, o는 1 내지 8, 바람직하게는 2 내지 8, 특히 3 내지 8의 정수이며, p는 0 내지 7, 바람직하게는 0 내지 6, 특히 0 내지 4의 정수이고, 단, m, o 및 p의 합은 8 이하, 특히 바람직하게는 2 내지 8, 특히 3 또는 8이다. 1 및 n이 상호 독립적으로 최대 50, 특히 바람직하게는 최대 10, 특히 최대 5 및 바람직하게는 1 이상, 특히 바람직하게는 2 이상의 정수인 것이 바람직하다. 여기서 1 및 n의 합은 바람직하게는 최대 50, 특히 바람직하게는 최대 20, 특히 최대 15 및 바람직하게는 1 이상, 특히 바람직하게는 2 이상이다. 모이어티가 상기 정의된 것과 같을 경우 화학식 (1)의 화합물은 CH-산성 화합물이다. 수중 25°C에서 본 발명의 화합물 (d)의 pKa는 바람직하게는 0.5 내지 16, 바람직하게는 8 내지 14.0, 보다 구체

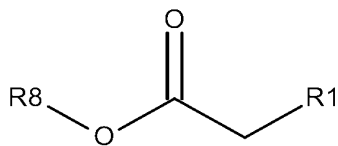
적으로 8 내지 13.5이다.

[0037] 여기서 “상호 독립적으로”의 의미는 화학식 (1)의 구조에서 일반적인 모이어티 중 각각이 언급된 군으로부터 자유롭게 선택될 수 있다는 것이며: 따라서 예시로서 분자 내 모든 위치에서 각 모이어티 A를 독립적으로 선택하고, 따라서 각각의 모이어티 A가 상이한 것이 가능하다. 이는 예시로서 또한 구조 단위  $-(AO)_n$  중의 모이어티 A가 각각의 n 단위에서 상이할 수 있는 것이 가능하고 예시로서 또한 m 모이어티  $[H-X-(A-O)_l-A-X]_m$  또는 o 모이어티  $-[X-(AO)_n-A-X-C(O)-CH_2-R^1]_o$ 가 1 초과인 m 및 o에 대해 동일할 필요가 없음을 의미한다.

[0038] -A-O-가 상호 독립적으로 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 1,2-옥사이드, 부틸렌 1,2-옥사이드 또는 부틸렌 2,3-옥사이드인 것이 바람직하다. A-O-가 상호 독립적으로 개환 에틸렌 옥사이드 또는 개환 프로필렌 1,2-옥사이드인 것이 특히 바람직하다.

[0039] 모이어티 S는 예시로서 3개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 모이어티일 수 있다.

[0040] CH-산성 화합물 (d)는 바람직하게는 하기 화학식 (2)의 화합물을 이용하는 폴리에테롤의 에스테르화 또는 폴리에테르아민의 아미드화를 통해 얻을 수 있다:



[0041] 화학식 (2),

[0042] 여기서 R1은 상기 정의된 바와 같고 R8은 알킬 모이어티, 바람직하게는 메틸 또는 에틸 모이어티 또는 프로필 모이어티이다.

[0043] 각 경우 서로 독립적으로, 모이어티 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은, 치환을 가질 수 있는, 바람직하게는 1개 내지 15개, 바람직하게는 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 각각 선택된다. 이 경우 치환기는 바람직하게는 1 이상의 이소시아네이트 반응성 기이며, 이는 바람직하게는 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 포함한다. 이소시아네이트 반응성인 이러한 종류의 기는, 예를 들어, -OH, -NH- 또는 -NH<sub>2</sub> 기이며, 특히 바람직하게는 1 이상의 OH 기, 보다 구체적으로 OH 기이다. 한 특히 바람직한 실시양태에서, 화학식 (1)의 화합물은 정확히 1 개의 이소시아네이트 반응성 기, 보다 구체적으로 -OH 기를 포함한다. R<sup>2</sup>이 -NH<sub>2</sub> 또는 -NHR<sup>3</sup>인 경우, 모이어티 R<sup>3</sup>이 -OH, -NH- 또는 -NH<sub>2</sub> 기를 보유하는 모이어티가 아니라면 NH<sub>2</sub> 또는 -NHR<sup>3</sup> 기는 이소시아네이트 반응성 기인 것으로 간주되지 않는다.

[0044] 한 추가로 바람직한 실시양태에서, R<sup>2</sup>는 -NH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 프로필, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NH-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-OH 또는 CH<sub>2</sub>C(O)-O-CH<sub>3</sub>, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 -OCH<sub>3</sub> 또는 -CH<sub>2</sub>-C(O)-O-CH<sub>3</sub>, 특히 바람직하게는 -CH<sub>3</sub>이다.

[0045] 여기서 화학식 (2)의 화합물과 반응하여 CH-산성 화합물 (d)를 제공하는 폴리에테롤 또는 폴리아민은 바람직하게는 화합물  $[H-X-(A-O)_l-A-X]_m-S[X-H]_p-[X-(A-O)_n-A-X-H]_o$ 이며, 여기서 H, X, A, O, S, l, m, n, o 및 p는 상기 정의된 바와 같다. 화합물  $[H-X-(A-O)_l-A-X]_m-S[X-H]_p-[X-(A-O)_n-A-X-H]_o$ 은 폴리에테르의 제조에 또한 사용되는 종류의 종래 출발 분자의 알콕시화에 의해 보통 얻어진다. 이러한 출발 분자의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 당 유도체, 예를 들어 수크로스, 헥시톨 유도체, 예를 들어 소르비톨, 메틸아민, 에틸아민, 이소로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘, 톨루엔디아민, 나프틸아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 1,3,-프로판디아민, 1,6-헥산디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 또한 기타 이가 또는 다가 알코올 또는 일가 또는 다가 아민 또는 이들의 혼합물이 있다. 출발 분자는 바람직하게는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 소르비톨 및/또는 수크로스이다. -X-가 -NH-인 경우, 아민이 출발 분자로서 사용되거나 알콕시화 생성물이 이후 아민화된다. 이러한 아민화 반응은 공지되어 있고 예시로서 폴리우레탄 화학에서 사용될 수 있는 폴리에테르아민의 제조에서 예시로서 보통 수행된다.

- [0046] 본 발명의 목적을 위해 사용되는 성분 (d)의 양은 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.01 중량% 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.05 중량% 내지 2 중량%, 특히 0.1 중량% 내지 1 중량%이다. 성분 (d)는 보통 화학식 (1)의 화합물의 혼합물이며, 여기서 특히 l, m, n, o 및 p, 및 또한 기 A 및 S는, 기재된 제한 내에서 달라질 수 있다.
- [0047] 본 발명의 폴리우레탄이 폴리우레탄 폼의 형태를 취하는 것을 의도하는 경우, 본 발명의 반응 혼합물은 또한 발포제 (e)를 포함한다. 여기서 폴리우레탄의 제조에 대해 공지된 발포제 중 임의의 것을 사용하는 것이 가능하다. 이는 화학적 및/또는 물리적 발포제를 포함할 수 있다. 이러한 발포제는 예시로서 문헌 ["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 3.4.5]에 기재되어 있다. 여기서 용어 화학적 발포제는 이소시아네이트과의 반응을 통해 기체 생성물을 형성하는 화합물을 의미한다. 이러한 발포제의 예로는 물 및 카복실산이 있다. 용어 물리적 발포제는 폴리우레탄 제조 반응용 출발 재료에 용해 또는 유화되어 있고 폴리우레탄 생성 조건 하에 증발하는 화합물을 의미한다. 이는 예시로서 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 및 기타 화합물이며, 예로는 퍼플루오르화 알칸, 예컨대 퍼플루오로헥산, 클로로플루오로카본, 및 에테르, 에스테르, 케톤, 아세탈, 및/또는 액체 이산화탄소가 있다. 여기서 임의 소정의 양의 발포제를 사용할 수 있다. 발포제의 사용되는 양은 바람직하게는 결과로 생성되는 폴리우레탄 폼의 밀도가 10 g/L 내지 850 g/L, 특히 20 g/L 내지 800 g/L, 보다 특히 25 g/L 내지 500 g/L가 되도록 하는 양이다. 물을 포함하는 발포제를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0048] 여기서 사용되는 사슬 연장제 및 가교제 (f)는 이소시아네이트에 대하여 반응성인 2 이상의 기를 갖는 몰 질량이 400 g/mol 미만인 화합물일 수 있고, 용어 사슬 연장제는 여기서 이소시아네이트에 대하여 반응성인 2개의 수소 원자를 갖는 분자에 대해 사용되며 용어 가교제는 여기서 이소시아네이트에 대하여 반응성인 2개 초과기의 수소 원자를 갖는 분자에 대해 사용된다. 그러나, 여기서 사슬 연장제 또는 가교제를 생략하는 것이 또한 가능하다. 그러나, 사슬 연장제, 가교제, 또는 이와 달리 임의로 이들의 혼합물의 첨가는, 기계적 특성, 예를 들어 경도의 개질에 유리한 것으로 입증될 수 있다.
- [0049] 사슬 연장제 및/또는 가교제 (f)가 사용되는 경우, 폴리우레탄의 제조에 공지된 사슬 연장제 및/또는 가교제로 이루어진 것이 사용될 수 있다. 이는 바람직하게는 이소시아네이트에 대하여 반응성인 작용기를 갖는 저분자량 화합물, 예를 들어 글리세롤, 트리메틸올프로판, 글리콜, 및 디아민이다. 다른 가능한 저분자량 사슬 연장제 및/또는 가교제는 예시로서 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 3.2 and 3.3.2]에 언급되어 있다.
- [0050] 더 나아가, 보조제 및/또는 첨가제 (g)를 사용하는 것이 가능하다. 여기서 폴리우레탄의 제조에 대해 공지된 보조제 및 첨가제 중 임의의 것을 사용하는 것이 가능하다. 예시로서 표면 활성 물질, 폼 안정화제, 셀 조절제, 이형제, 충전제, 염료, 안료, 난연제, 가수분해 안정화제, 정진균 물질, 및 정균 물질을 언급할 수 있다. 이러한 물질은 공지되어 있고 예시로서 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 3.4.4 and 3.4.6 to 3.4.11]에 기재되어 있다.
- [0051] 본 발명의 폴리우레탄의 제조에서 사용되는 폴리이소시아네이트 (a), 폴리올 (b), CH-산성 화합물 (d) 및 사용되는 경우, 발포제 (e) 및 사슬 연장제, 및/또는 가교제 (f)의 양은 일반적으로, 폴리이소시아네이트 (a)의 NCO 기 대 성분 (b), (c), (d) 및 임의로 (e) 및 (f)의 반응성 수소 원자의 총 수의 당량비(equivalence ratio)가 0.75 내지 1.5:1, 바람직하게는 0.80 내지 1.25:1이 되도록 하는 양이다. 발포 플라스틱이 적어도 일부 이소시아네이트 기를 포함하는 경우, 폴리이소시아네이트 (a)의 NCO 기 대 성분 (b), (c), (d), 및 임의로 (e) 및 (f)의 반응성 수소 원자의 총 수의 비는 보통 1.5 내지 20:1, 바람직하게는 1.5 내지 8:1이다. 여기서 1:1의 비는 이소시아네이트 지수 100에 상응한다.
- [0052] 열가소성 폴리우레탄, 연질 폼, 반경질 폼, 경질 폼 또는 인테그랄 폼의 형태인 본 발명의 폴리우레탄의 제조를 위한 각 출발 재료 (a) 내지 (g)간의 양적 및 질적 차이는 적을 뿐이며: 예시로서, 컴팩트 폴리우레탄의 제조는 발포제를 사용하지 않고, 열가소성 폴리우레탄은 바람직하게는 엄격하게 이가 출발 재료를 사용한다. 더 나아가 예시로서 2 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 비교적 고분자량의 화합물의 사슬 길이 및 작용기를 통해 본 발명의 폴리우레탄의 탄력성 및 경도를 달라지게 하는 것이 가능하다. 이러한 변성은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0053] 컴팩트 폴리우레탄의 제조를 위한 출발 재료는 EP 0989146 또는 EP 1460094에 예시로서 기재되어 있고, 연질 폼의 제조를 위한 출발 재료는 예시로서 PCT/EP2005/010124 및 EP 1529792에 기재되어 있고, 반경질 폼의 제조를

위한 출발 재료는 예시로서 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3<sup>rd</sup> edition 1993, chapter 5.4]에 기재되어 있고, 경질 폼의 제조를 위한 출발 재료는 PCT/EP2005/010955에 기재되어 있고, 인테그랄 폼의 제조를 위한 출발 재료는 EP 364854, US 5506275, 또는 EP 897402에 기재되어 있다. 이후 CH-산성 화합물 (d)이 각 경우 또한 상기 문헌에서 기재된 출발 재료에 첨가된다.

[0054] 본 발명은 본 발명의 방법뿐만 아니라 또한 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄을 제공한다. 본 발명의 폴리우레탄은 바람직하게는 둘러싸인 공간에서, 예를 들어 주거용 건물에서의 열절연 재료로서, 예를 들어 냉장고 및 파이프의 절연, 가구 제작에서, 예를 들어 장식 부재로서 또는 좌석 쿠션재로서, 및 또한 자동차 내부에서, 예를 들어 스티어링 휠, 대쉬보드, 도어 클래딩, 카페트 백킹 폼, 어쿠스틱 폼, 예를 들어 루프 라이닝 (roof lining), 및 또한 헤드레스트, 또는 컨트롤 버튼으로서 사용된다. 여기서 이소시아네이트에 대하여 반응성인 1 이상의 기를 갖는 CH-산성 화합물이 특히 바람직하다. 이는 CH-산성 화합물 (d)의 폴리우레탄 골격으로의 연결을 가능하게 하고, 첫째로 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기가 없는 경우보다, 부담이 큰 조건, 예를 들어 높은 온도 또는 일사 하에, 보다 긴 기간의 유효성, 특히 보다 긴 기간의 알데히드 감소를 제공한다. 둘째로, 혼입 가능한 기를 갖거나 300 g/mol 초과, 바람직하게는 350 g/mol 초과, 그보다 더 바람직하게는 450 g/mol 초과, 특히 700 g/mol 초과 분자량을 갖는 CH-산성 화합물 (d)는 알데히드의 적은 방출뿐만 아니라 또한 대체로 휘발성 유기 화합물의 보다 적은 방출을 나타내는 폴리우레탄을 제공한다. 알킬렌 옥사이드 단위의 함량은 마찬가지로 화합물 (d)의 양립성(compatibility)을 증가시키고, 이는 연장된 유효성 및 또한 폴리우레탄에서의 보다 우수한 분산성과 이에 따른 향상된 유효성을 유도한다.

[0055] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 아래 설명될 것이다.

[0056] 출발 재료:

[0057] 폴리올 A: OH가 28 mg KOH/g 및 작용가 2.7인, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드에 기초하며, 프로필렌 옥사이드 함량 84 중량% 및 에틸렌 옥사이드 함량 14 중량%인 폴리에테롤

[0058] 폴리올 B: OH가 250 mg KOH/g 및 작용가 2.0인, 폴리올 A(35%), 프로필렌 옥사이드(45%), 및 디메틸아미노프로필아민(20%)에 기초한 폴리에테롤

[0059] 폴리올 C: OH가 250 mg KOH/g 및 작용가 3.0인, 트리메틸올프로판 및 에틸렌 옥사이드에 기초하며, 에틸렌 옥사이드 함량 80 중량%인 폴리에테롤

[0060] 폴리올 D: OH가 490 mg KOH/g 및 작용가 4.3인, 수크로스, 글리세롤 및 프로필렌 옥사이드에 기초하며, 수크로스 함량 20 중량%, 글리세롤 함량 13% 및 프로필렌 옥사이드 함량 67 중량%인 폴리에테롤

[0061] TEOA: 트리에탄올아민

[0062] Isopur® SU-12021: ISL-Chemie사제 블랙 페이스트

[0063] Jeffcat® ZF10: Huntsman사제 촉매

[0064] Jeffcat® DPA: Huntsman사제 촉매

[0065] 첨가제

[0066] A1: 1 몰의 폴리올 C(Mw 약 670)의 2.5 mol의 메틸 아세토아세테이트와의 에스테르화 생성물

[0067] A2: 1 몰의 폴리올 C(Mw 약 670)의 3.0 mol의 메틸 아세토아세테이트와의 에스테르화 생성물

[0068] A3: 1 몰의 폴리올 D(Mw 약 500)의 3.0 mol의 메틸 아세토아세테이트와의 에스테르화 생성물

[0069] A4: 1 몰의 폴리올 D(Mw 약 500)의 4.0 mol의 메틸 아세토아세테이트와의 에스테르화 생성물

[0070] 여기서 첨가제 A1 내지 A4는 아래와 같이 제조된다:

[0071] A3:

[0072] 664.7 g의 폴리올 D, 463.1 g의 메틸 아세토아세테이트(CAS 105-45-3) 및 40 ppm의 티타늄 테트라부탄올레이트를, 온도계, 질소 주입구, 블레이드 교반기 및 증류 브릿지를 갖는 2 l 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 혼합물을 교반하면서 30분의 기간 내에 130°C로 가열하였다. 2 h의 기간 내에, 온도를 170°C로 증가시키고, 이후 3

시간 동안 이 온도에서 유지시켰다. 여기서 결과로 생성된 메탄올을 증류에 의해 제거하였다. 이는 무색의 액체 생성물(A3)을 제공하였다.

- [0073] 폴리올에, 및 또한 메틸 아세토아세테이트의 양에 적절히 변화를 가하여 다른 첨가제를 제조하였다.
- [0074] 이소시아네이트 A: NCO 함량 27.1인, 85 부의 카보디이미드 변성된 4,4'-MDI 및 15 부의 폴리머 디페닐메탄 디이소시아네이트 PMDI의 혼합물
- [0075] 혼합물 A를 하기 성분들을 혼합하여 제조하였다:
- [0076] 93.6 중량부의 폴리올 A
- [0077] 3.0 중량부의 폴리올 B
- [0078] 1.5 중량부의 TEOA
- [0079] 0.5 중량부의 Isopur SA-21050
- [0080] 2.3 중량부의 물
- [0081] 0.4 중량부의 Jeffcat DPA
- [0082] 0.2 중량부의 Jeffcat ZF10
- [0083] 0.5 중량부의 표 1의 화합물 A1 내지 A4
- [0084] 혼합물 A 및 이소시아네이트 성분 A, 및 또한 표 1의 첨가제를, 이소시아네이트 지수 100으로 서로 혼합하고, 폐쇄형 몰드에 충전하여 160 g/L의 평균 밀도를 갖는 몰딩을 얻었다.
- [0085] 포름알데히드를 ASTM D5116-06에 기초한 절차에 의해 측정하였다. 챔버의 크기는 4.7 리터였다. 사용한 폴리우레탄 샘플은 110 mm × 100 mm × 25 mm 치수의 조각이었다. 몰딩한 폼을 시험할 때, 폼의 내부로 제조된 부분을 사용하였다. 시험 중 시험 챔버의 온도는 65°C였고, 상대 습도는 50%였다. 공기 회전 속도(air replacement rate)은 시간당 3.0 리터였다. 폴리우레탄 유래 휘발성 알데히드를 갖는 배기 스트림을 120분 동안 2,4-디니트로페닐히드라진 코팅된 실리카를 갖는 카트리지로 통과시켰다. DNPH 카트리지를 이후 아세토니트릴과 물의 혼합물로 용리시켰다. 용리액 중 포름알데히드의 농도를 HPLC를 사용하여 측정하였다. 이 설정에서 포름알데히드 방출에 대한 검출 한계는  $\leq 11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다.
- [0086] 표 1: 첨가제가 첨가되지 않은(참조물질), 및 또한 혼합물 A의, 총 중량을 기준으로, 중량부로 표기된 각 농도로서의 각 첨가제 A1 내지 A4가 첨가된 반경질 폼에 대한 챔버에서 측정된 포름알데히드 값.

**표 1**

[0087]

	A에서의 농도	포름알데히드 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
참조물질	-	936
A1	0.50%	337
A2	0.50%	330
A3	0.50%	129
A4	0.50%	124