



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0084845
(43) 공개일자 2016년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/28 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01) C08J 9/12 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/283 (2013.01)
C08G 18/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7014768
(22) 출원일자(국제) 2014년11월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년06월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/074038
(87) 국제공개번호 WO 2015/067751
국제공개일자 2015년05월14일
(30) 우선권주장
13192109.0 2013년11월08일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
린드너, 스테판
독일 42857 램셰이트 본-보텔쉬빈히-시에드링 80
아
프리데릭스, 볼프강
독일 50933 쾰른 암 악케라인 16
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 15 항

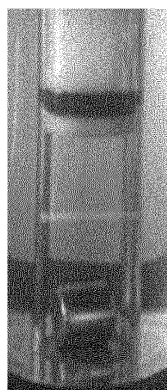
(54) 발명의 명칭 폴리우레탄 발포체 및 그의 제조 방법

(57) 요약

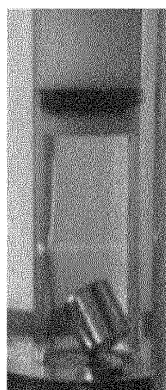
폴리우레탄 발포체, 폴리이소시아누레이트 발포체 또는 폴리우레아 발포체가 A) 이소시아네이트에 대해서 반응성인 화합물 ("NCO-반응성 화합물"); B) 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁ 내지 C₆ 탄화수소, 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁ 내지 C₆ 히드로플루오로카본, N₂, O₂, 아르곤 및/또는 CO₂를 포함하는 균으로부터 선택되고, 초임계 또는 근임계 상태로 존재하는 발포제; C) 친양쪽성 이소시아네이트; 및 E) 임의로는 계면활성제 및 F) 임의로는 다른 보조제 및 첨가제를 포함하는 혼합물의 반응으로부터 수득가능하다. 본 발명은 추가로 발포제를 이소시아네이트 성분을 함유하는 친양쪽성 이소시아네이트 중에 유화시키는, 이러한 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도

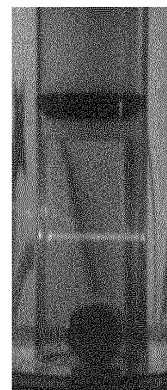
실시예 4



실시예 5



실시예 6



(52) CPC특허분류

C08G 18/38 (2013.01)
C08G 18/8064 (2013.01)
C08G 18/8064 (2013.01)
C08J 9/04 (2013.01)
C08J 9/12 (2013.01)
C08J 9/14 (2013.01)
C08J 9/14 (2013.01)
C08G 2101/00 (2013.01)

(72) 발명자

니에스텐, 마이케

독일 51063 쾰른 뒤셀도르퍼스트라쎄 125

스트라이, 라인하르트

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 9

소트만, 토마스

독일 70597 스투트가르트 레기넨스트라쎄 42

베커, 니엘스

독일 50937 쾰른 니콜라우스스트라쎄 125

할비, 아그네스

독일 51109 쾰른 올페너 스트라쎄 984

엔젤렌, 디아나

독일 51379 레베르쿠젠 훔볼트스트라쎄 97

하인츠, 파울

독일 51063 쾰른 뒤셀도르퍼 스트라쎄 63

명세서

청구범위

청구항 1

- A) 임의로는 이소시아네이트-반응성 화합물 ("NCO-반응성 화합물");
- B) 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁- 내지 C₆-탄화수소, 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁- 내지 C₆-(히드로)플루오로카본, N₂, O₂, 아르곤 및/또는 CO₂를 포함하는 군으로부터 선택되고, 초임계 또는 근임계 상태로 존재하는 발포제;
- C) 임의로는 폴리이소시아네이트;
- D) 친양쪽성 이소시아네이트; 및
- E) 임의로는 계면활성제 및
- F) 임의로는 추가 보조제/첨가 물질
- 을 포함하는 혼합물의 반응으로부터 수득가능한 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 2

제1항 또는 제2항에 있어서, 친양쪽성 이소시아네이트가 1 내지 18의 HLB 값을 갖는 것인 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 친양쪽성 이소시아네이트가 2 내지 17의 HLB 값을 갖는 것인 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 친양쪽성 이소시아네이트가 3 내지 16의 HLB 값을 갖는 것인 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 친양쪽성 이소시아네이트의 비율이 전체 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 70 중량%인 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 친양쪽성 이소시아네이트의 소수성 부분이 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소쇄를 갖는 1가 또는 다가 알콜을 포함하는 군으로부터 선택된 알콜의 라디칼인 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 친양쪽성 이소시아네이트의 친수성 부분이 일관능성 또는 다관능성 폴리알킬렌 옥시드를 포함하는 군으로부터 선택된 알콜의 라디칼인 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A) 내지 F)가 하기 중량 백분율 (중량%):

- A) 0 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%,
- B) 2 내지 40 중량%,

C + D) 20 내지 70 중량% (여기서, C) : D)의 중량 백분율 비는 0:100 내지 75:25, 바람직하게는 1:99 내지 75:25임),

E) 0 내지 20 중량%,

F) 0 내지 10 중량%

로 전체 조성물 중에 존재하며, 여기서 모든 비율의 합은 100 중량% 양인, 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A) 중 일부 또는 전부가, 소수성 부분 및 친수성 부분을 포함하고 1 초과의 평균 히드록실 관능가를 갖는 성분 A2)이며,

여기서 소수성 부분은 적어도 6개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소쇄를 포함하고,

여기서 친수성 부분은 알킬렌 옥시드 단위 및/또는 에스테르 단위를 포함하는 것인 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 성분 C)가 단량체 및/또는 중합체 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트를 포함하는 것인 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, $\geq 20 \text{ kg/m}^3$ 내지 $\leq 160 \text{ kg/m}^3$ 의 겉보기 밀도를 갖는 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체를 제조하는 방법이며,

- 성분 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 임의로는 F)를 포함하는 혼합물을 폐쇄된 몰드에 도입하며, 여기서 폐쇄된 몰드는 그의 내부 부피 및/또는 그의 내부에서 지배적인 압력이 혼합물이 도입된 후 외부 영향에 의해 변화될 수 있도록 설정되는 것인 단계;
- 성분 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 임의로는 F)를 포함하는 혼합물을 폐쇄된 몰드에서 ≥ 0 초의 미리 결정된 기간 동안 정치시키는 단계; 및
- 외부 영향에 의해 폐쇄된 몰드의 내부 부피를 증가시키고/거나 폐쇄된 몰드의 내부에서 지배적인 압력을 감소시키는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체를 제조하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체를 제조하는 방법이며,

- 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기술된 바와 같은 화합물 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 임의로는 F)의 혼합물을 승압 하에 제공하는 단계; 및
- 혼합물을 방출하며, 여기서 방출 동안 혼합물에서 지배적인 압력이 대기압으로 감소되는 것인 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 또는 폴리우레아 발포체를 제조하는 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 성분 B) 중 일부 또는 전부가 친양쪽성 이소시아네이트 D) 또는 이소시아네이트 성분 C)와 D)의 혼합물 중에 제공되는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 성분 B) 중 일부가 성분 A2)를 포함하는 NCO-반응성 화합물 A) 중에 제공되는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 A) 이소시아네이트-반응성 화합물; B) 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁- 내지 C₆-탄화수소, 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁- 내지 C₆-(히드로)플루오로카본, N₂, O₂, 아르곤 및/또는 CO₂를 포함하는 군으로부터 선택되고, 초임계 또는 근임계 상태로 존재하는 발포제; C) 폴리이소시아네이트; D) 친양쪽성 이소시아네이트; 및 임의로는 E) 계면활성제 및 임의로는 F) 추가 보조제/첨가 물질을 포함하는 혼합물의 반응으로부터 수득가능한 폴리우레탄 발포체에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 추가로 이러한 폴리우레탄 발포체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 본 출원의 내용에서, 용어 "폴리우레탄 발포체"는 또한 폴리우레아 및 폴리이소시아누레이트 발포체를 포괄한다.

[0004] 나노다공질(Nanocellular) 또는 나노다공성(nanoporous) 중합체 발포체는 이론적인 고려사항을 기초로 특히 양호한 단열 재료이다. 이는 나노발포체의 내부 치수가 대략 기체 분자의 평균 자유 경로 길이를 갖기 때문이다. 열 전달에 대한 기체 기여가 이러한 방식에서 감소될 수 있다. 폴리우레탄은 단열에서 빈번하게 사용되는 중합체의 군이다.

[0005] 폴리우레탄 발포체는 발포제를 또한 함유하는 폴리올 성분과 이소시아네이트의 반응에 의해 제조된다. 이소시아네이트와 물의 반응은 이산화탄소를 형성하며, 이것이 또한 발포제로서 작용한다.

[0006] 발포체 형성 및 그에 따른 경화된 발포체의 후속 셀 크기에 대한 결정적인 단계는 발포제에 의해 제공되는 핵화인데, 그 이유는 발포체 내의 모든 셀이 기체 버블로부터 형성되기 때문이다. 관련하여 여기서는, 핵화 후에, 일반적으로 새로운 기체 버블이 생성되지 않지만, 대신에 발포제가 기존의 기체 버블로 확산하는 것이 관찰된다.

[0007] 안정제의 첨가는 다양한 성분의 유화를 촉진하여, 핵화에 영향을 미쳐서, 성장 기체 버블의 합체를 방해한다. 이것은 또한 셀 개방에 영향을 미친다. 개방-셀 발포체에서는, 성장 세공의 막이 개방되어 있고, 세공의 스트러트(strut)가 계속 존재한다.

[0008] 가능한 한 접근은 초임계 발포제를 반응 혼합물 중에서 유화시키고, 이어서 압력을 감소시킨 후 발포체를 경화시키는 것이다. POSME 방법 (초임계 마이크로 에멀전 팽창의 원리)이 그의 다양한 변형으로서 공지되어 있다. 발포제는 마이크로에멀전 형태로 그 내에 존재한다. 특히 유화제의 농도 및 온도에 좌우되는 특정 조건 하에서 마이크로에멀전이 형성된다. 마이크로에멀전은 그의 안정성, 및 비극성 상, 즉 이 경우에는 발포제가 매우 작은 소적으로 극성 상 내에 존재할 수 있다는 사실이 주목할만하다. 이러한 소적의 직경은 1 내지 100 나노미터 범위일 수 있다.

[0009] DE 102 60 815 A1에는 발포된 재료 및 발포된 재료의 제조 방법이 개시되어 있다. 상 전환 및 핵-형성 공정에 전형적인 에너지 장벽을 극복할 필요 없이, 나노크기의 발포체 버블을 포함하는 발포된 재료가 생성된다고 생각된다. 관련 목적은 cm³당 10¹²개 내지 10¹⁸개의 발포체 버블의 수치 밀도를 갖고, 또한 10 nm 내지 10 μm의 발포체 버블에 대한 평균 직경을 갖는 발포된 재료를 제어된 방식으로 제조하는 것이다. 제1 유체의 매트릭스 중의 풀(pool) 형태의 제2 유체의 분산액을 기재로 한다. 반응 공간은 매트릭스로서의 제1 유체 및 풀로의 제2 유체를 함유한다. 압력 및/또는 온도 변화를 사용하여 제2 유체를 액체의 밀도에 근접한 밀도를 갖는 근임계 또는 초임계 상태로 전환시킨다. 따라서, 제2 유체는 전체 제1 유체 중에서 균일한 분포를 갖는 풀 형태로 완전히 또는 거의 완전히 존재한다. 감압은 제2 유체를 기체 밀도 상태로 복귀시키고, 풀은 나노미터 크기의 발

포체 버블로 부른다. 어떤 에너지 장벽도 극복될 필요가 없고, 발포제 분자가 팽창 버블로 확산할 필요가 없다.

[0010] 임의의 중합성 물질이 일반적으로 제1 유체로서 유용하다고 기재되어 있다. 그러나, 중합하여 폴리아크릴아미드를 제공하는 아크릴아미드, 및 중합하여 멜라민 수지를 제공하는 멜라민 수지만이 명확하게 언급되어 있다. 제2 유체는 탄화수소, 예컨대 메탄 또는 에탄, 알칸올, (히드로)클로로플루오로카본 또는 CO₂를 포함하는 재료의 군으로부터 선택되어야 한다. 사용되는 추가 재료는 제1 유체에 대해서 친화력을 갖는 적어도 1개의 블록 및 제2 유체에 대해서 친화력을 갖는 적어도 1개의 블록을 가져야 하는 친양쪽성 재료이다.

[0011] WO 2012/146568에는 A) 이소시아네이트-반응성 화합물; B) 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁- 내지 C₆-탄화수소, 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁- 내지 C₆-(히드로)플루오로카본, N₂, O₂, 아르곤 및/또는 CO₂를 포함하는 군으로부터 선택되고, 초임계 또는 근임계 상태로 존재하는 발포제; 및 C) 폴리이소시아네이트를 포함하는 혼합물의 반응으로부터 수득가능한 폴리우레탄 발포체가 개시되어 있다.

[0012] 이소시아네이트-반응성 화합물 A)는 소수성 부분을 포함하고, 친수성 부분을 갖고, 1 초과의 평균 히드록실 관능가를 갖는다. 소수성 부분은 적어도 6개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소 쇄를 포함하고, 친수성 부분은 알킬렌 옥시드 단위 및/또는 에스테르 단위를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 상기 목적을 위해 WO 2012/146568에 기술된 방법에 대한 대안을 나타내지만, 또한 발포제가 마이크로에멀전 중에서 안정화된 접근에 의해 제조될 수 있는 나노다공질 폴리우레탄 발포체를 제공한다.

[0014] 이러한 목적은

[0015] A) 이소시아네이트-반응성 화합물 ("NCO-반응성 화합물");

[0016] B) 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁- 내지 C₆-탄화수소, 선형, 분지형 또는 시클릭 C₁- 내지 C₆-(히드로)플루오로카본, N₂, O₂, 아르곤 및/또는 CO₂를 포함하는 군으로부터 선택되고, 초임계 또는 근임계 상태로 존재하는 발포제;

[0017] C) 폴리이소시아네이트;

[0018] D) 친양쪽성 이소시아네이트; 및

[0019] E) 임의로는 계면활성제 및

[0020] F) 임의로는 추가 보조제/첨가 물질

[0021] 을 포함하는 혼합물의 반응으로부터 수득가능한 폴리우레탄 발포체에 의해 본 발명에 따라 성취된다.

[0022] 본 발명에 이르러서, 놀랍게도, 친양쪽성 이소시아네이트 D)의 사용이 또한 폴리우레탄 발포체로 추가로 가공될 수 있는, 발포제, 특히 CO₂의 마이크로에멀전을 생성하는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다. 그 결과, 발포제는 그 자체의 상 중에서 세분된 미세 상태로 존재하며, 이것이 특히 미세 다공질인 발포체를 제조하는 것을 가능하게 한다. 초임계 또는 근임계 상태의 발포제 혼합물의 사용은 핵화 단계에 대한 필요성을 제거한다. 따라서 미세 다공질인 발포체를 제조하는 것이 가능하다.

[0023] 성분 D), 친양쪽성 이소시아네이트는 극성 (친수성) 부분 및 비극성 (소수성/친유성) 부분으로 구성된 화합물이다. 따라서 성분 D)는 계면활성제로서 간주될 수 있지만, 폴리우레탄 제조에서의 공반응물(coreactant)로서도 간주될 수 있다.

[0024] 계면활성제는 친수성 부분과 친유성 부분의 질량비에 의해 결정되는 HLB 값 (친수성-친유성 밸런스)을 특징으로 할 수 있다. 비이온성 계면활성제에 대한 HLB 값은 $HLB = 20 \times (1-Mh/M)$ 으로서 계산될 수 있고, 여기서 Mh는 분자의 소수성 부분의 몰 질량이고, M은 전체 분자의 몰 질량이다. 친양쪽성 이소시아네이트에 대한 HLB 값은, 예를 들어 1 내지 18, 바람직하게는 2 내지 17, 특히 바람직하게는 3 내지 16일 수 있다.

[0025] 친양쪽성 이소시아네이트 D)는 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 산소 원자 (예를 들어, OH, NH)를 보유하여 이소시아네이트-반응성인 극성 또는 비극성 화합물과 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 제조될 수 있다. 하기에 서, 이러한 부류의 화합물을 단독으로 또는 총괄하여 "OH 성분"이라 칭한다.

- [0026] 폴리이소시아네이트 및 OH 성분의 선택에 따라, OH 성분은 친양쪽성 이소시아네이트에서 소수성 (친유성) 부분 또는 친수성 부분을 구성할 수 있다.
- [0027] 친양쪽성 이소시아네이트에서 모이어티가 "친수성"인지 또는 "친유성"인지의 결정은 해당 분자 부분에 대한 절대 극성 값을 기초로 하지 않고, 모이어티가 더 큰 극성 물질에 대해서 더 큰 친화력을 갖는지를 기초로 한다. 따라서 친양쪽성은 모이어티들 간의 상대적인 극성 차이를 기초로 결정된다.
- [0028] 예를 들어, 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소쇄를 포함하는 1가 및 다가 알콜, 지방 알콜, 아민 및 아미노 알콜을 포함하는 군의 1종 이상의 화합물로부터 선택된 OH 성분이 사용된 경우, 친양쪽성 이소시아네이트에서 OH 성분이 소수성 부분을 형성하고, 폴리이소시아네이트가 친수성 부분을 형성한다.
- [0029] 예를 들어, 높은 비율의 에틸렌 옥시드를 포함하는 일관능성 또는 다관능성 폴리알킬렌 옥시드가 OH 성분으로서 사용된 경우, 친양쪽성 이소시아네이트에서 이것이 친수성 부분을 형성하고, 폴리이소시아네이트가 소수성 부분을 형성한다.
- [0030] 친양쪽성 이소시아네이트 D)는 전형적으로는 OH 성분의 이소시아네이트-반응성 기와 폴리이소시아네이트의 NCO 기의 반응에 의해 제조된다. 이것은 예를 들어 우레탄 기 또는 우레아 기를 통해 폴리이소시아네이트 및 OH 성분을 서로 연결하는 것을 포함한다. 반응 혼합물 중의 과량의 이소시아네이트 기가 NCO-관능성의 우레탄- 및/또는 우레아-함유 친양쪽성 이소시아네이트가 수득되는 것을 보장한다.
- [0031] 친양쪽성 이소시아네이트를 제조하기 위해 사용되는 폴리이소시아네이트는 ≥ 2 의 평균 NCO 관능가를 갖는 이소시아네이트이다.
- [0032] 이러한 유용한 폴리이소시아네이트의 예는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜탄 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이토시클로헥실)메탄 또는 임의의 목적하는 이성질체 함량의 그의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 및/또는 더 고급 동족체 (중합체 MDI), 1-3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이토프로프-2-일)벤젠 (TMXDI), 1,3-비스(이소시아네이토메틸)벤젠 (XDI) 및 또한 C_1 내지 C_6 -알킬 기를 갖는 알킬 2,6-디이소시아네이토헥사노에이트 (라이신 디이소시아네이트)를 포함한다. 이들 중에서 디페닐메탄 디이소시아네이트의 시리즈로부터의 이소시아네이트가 바람직하다.
- [0033] 상기에 언급된 폴리이소시아네이트에 더하여, 우레트디온, 이소시아누레이드, 우레탄, 카르보다이미드, 우레톤 이민, 알로파네이트, 뷰렛, 아미드, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조의 개질된 디이소시아네이트, 및 또한 분자당 2개 초과 NCO 기를 갖는 비개질된 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4-이소시아네이토메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트 중 일부를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0034] OH 성분으로서 사용될 수 있는 화합물은 히드록실 및/또는 아민 관능기를 포함한다.
- [0035] 이러한 화합물의 예는 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소쇄를 포함하는 1가 또는 다가 알콜 또는 지방 알콜, 예를 들어 이성질체 알칸올 화합물, 예를 들어, 부탄올, 헥산올, 옥탄올, 데칸올, 트리데칸올 및 헥사데칸올 및 또한 2-에틸-1-헥산올, 12-히드록시스테아릴 알콜, 올레일 알콜, 에루실 알콜, 리놀레일 알콜, 리놀레닐 알콜, 아라키딜 알콜, 가돌레일 알콜, 에루실 알콜 및 브라시딜 알콜을 포함한다.
- [0036] 부탄올, 특히 1-부탄올, 헥산올, 옥탄올, 특히 2-에틸-1-헥산올, 데칸올, 헥사데칸올, 12-히드록시스테아릴 알콜 및 올레일 알콜이 바람직하다.
- [0037] 다가 알콜의 예는 이성질체 알칸디올 화합물, 예를 들어 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올 및 9 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 더 높은 분자량의 α , ω -알칸디올, 특히 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 및 다가 알콜, 예컨대 1,2,6-헥산트리올, 1,1,1-트리메틸올프로판, 2,2-(비스(히드록시메틸))-1,3-프로판디올, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 비스(트리메틸올프로판), 펜타에리트리톨, 만니톨, 메틸 글리코시드, 이량체 디올 (=이량체 지방산 메틸 에스테르의 수소화 생성물) 및 피마자유를 포함한다. 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올 및 옥탄디올, 특히 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 및 1,2,6-헥산트리올, 1,1,1-트리메틸올프로판, 2,2-(비스(히드록시메틸))-1,3-프로판디올, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 이량체 디올 및 피마자유가 바

람직하다.

- [0038] 추가로 바람직한 알콜은 10 내지 600, 바람직하게는 20 내지 112의 OH가를 갖는 일관능성 또는 다관능성 폴리알킬렌 옥시드, 예를 들어 특히, 메톡시(폴리에틸렌 옥시드)이고, 이것은 존재하는 옥시알킬렌 기의 총 양을 기준으로 50 내지 100 mol%, 바람직하게는 60 내지 100 mol%의 에틸렌 옥시드 함량을 가질 수 있다.
- [0039] 친양쪽성 이소시아네이트에 유용한 아민은 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 일관능성 또는 다관능성 아민이다. 예는 1급 모노아민, 예를 들어 1-부틸아민, 1-헥실아민, 2-에틸헥실아민, 1-옥틸아민, 1-데실아민, 1-도데실아민, 1-옥타데실아민; 아미노에틸피리딘 및 폴리에테르아민 (예를 들어, 헌츠만 코퍼레이션(Huntsman Corp.)으로 부터의 제파민(Jeffamine)® M 시리즈, 예를 들어 제파민® M-600 또는 제파민® M-1000 및/또는 1급 및/또는 2급 아미노 기를 포함하는 디아민 (예를 들어 1,4-디아미노부탄, 1,2-비스(메틸아미노)에탄, 1,3-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸, 폴리에테르디아민, 예를 들어 제파민® D 시리즈 폴리에테르디아민, 예를 들어 제파민® D-230, 제파민® D-400, 제파민® D-2000, 제파민® D-4000; 1급 및/또는 2급 아미노 기를 포함하는 지방족 트리아민, 예를 들어 트리아미노노난 (4-아미노메틸-1,8-옥탄디아민); 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® T 시리즈 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® T-403, 제파민® T-3000, 제파민® T-5000을 포함한다.
- [0040] 친양쪽성 이소시아네이트는 또한 아미노 알콜을 사용하여 제조될 수 있다. 아미노-1-부탄올; 4-아미노-1-부탄올 및 비스(2-히드록시프로필)아민이 바람직하다.
- [0041] OH 성분으로서 상기에 언급된 화합물 및 화합물 종류의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0042] 성분 A) 내지 F)를 포함하는 전체 반응 혼합물에서 친양쪽성 이소시아네이트의 비율은 5 내지 70 중량%, 바람직하게는 7 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 8.5 내지 50 중량%일 수 있다.
- [0043] 친양쪽성 이소시아네이트를 제조하기 위한 폴리이소시아네이트 성분 중의 이소시아네이트 기 대 OH 성분 중의 이소시아네이트-반응성 기의 비는 1:0.001 내지 1:0.8, 바람직하게는 1:0.05 내지 1:0.6, 특히 바람직하게는 1:0.08 내지 1:0.5이다.
- [0044] 친양쪽성 이소시아네이트를 얻기 위한 폴리이소시아네이트와 OH 성분의 반응은 우레탄화 촉매, 예컨대 주석 화합물, 아연 화합물, 아민, 구아니딘 또는 아미딘의 존재 하에서, 또는 알로파네이트화(allophanatization) 촉매, 예컨대 아연 화합물의 존재 하에서 수행될 수 있다. 반응은 전형적으로는 25℃ 내지 140℃, 바람직하게는 60℃ 내지 100℃에서 수행된다.
- [0045] 유용한 NCO-반응성 화합물 A)는 특히 폴리올, 폴리아민, 폴리(아미노 알콜) 및 폴리티올을 포함할 수 있다.
- [0046] 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 1,3- 및 1,4-크실릴렌디아민, α, α, α', α'-테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실릴렌디아민 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 디에틸메틸벤젠디아민 (DETDA), 4,4'-디아미노-3,3'-디클로로디페닐메탄 (MOCA), 디메틸에틸렌디아민, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄 및 4,4'-디아미노-3,5-디에틸-3',5'-디이소프로필디시클로헥실메탄을 포함한다. 중합체 폴리아민, 예컨대 폴리옥시알킬렌아민이 또한 유용하다.
- [0047] 아미노 알콜의 예는 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민 및 디에탄올아민을 포함한다.
- [0048] 폴리티올의 예는 디(2-메르캅토에틸)에테르, 펜타에리트리톨테트라키스티오글리콜레이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) 및 1,2-비스((2-메르캅토에틸)티오)-3-메르캅토프로판올을 포함한다.
- [0049] 본 발명에 따른 반응계의 바람직한 실시양태에서, 화합물 A)는 이소시아네이트와 관련하여 1.8 내지 6.0, 특히 ≥ 2.0의 관능가를 갖는다.
- [0050] 폴리올은 예를 들어, ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 8000 g/mol, 바람직하게는 ≥ 90 g/mol 내지 ≤ 5000 g/mol, 보다 바람직하게는 ≥ 92 g/mol 내지 ≤ 1000 g/mol의 수평균 분자량 Mn을 가질 수 있다. 첨가된 폴리올이 1종인 경우, 성분 A)의 OH가는 상기 폴리올의 OH가를 나타낸다. 혼합물의 경우, 평균 OH가가 제시된다. 이러한 값은 DIN 53240에 따라 결정될 수 있다. 언급된 폴리올의 평균 OH 관능가는 예를 들어, ≥ 2, 예를 들어 ≥ 2 내지 ≤ 6, 바람직하게는 ≥ 2.1 내지 ≤ 4, 보다 바람직하게는 ≥ 2.2 내지 ≤ 3의 범위이다.

- [0051] 사용될 수 있는 폴리에테르 폴리올은 예를 들어, 양이온성 개환에 의해 테트라히드로푸란의 중합에 의해 수득가능한 바와 같은 폴리에테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르를 포함한다.
- [0052] 마찬가지로 유용한 폴리에테르 폴리올은 이관능성 또는 다관능성의 출발 분자에 대한 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및/또는 에피클로히드린의 부가 생성물이다.
- [0053] 유용한 출발 분자의 예는 물, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부틸 디글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 프로필렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 에틸렌디아민, 톨루엔디아민, 트리에탄올아민, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 이러한 폴리올과 디카르복실산의 저분자량 히드록실-함유 에스테르를 포함한다.
- [0054] 유용한 폴리에스테르 폴리올은 특히 디올 및 또한 트리올 및 테트라올과 디-및 또한 트리- 및 테트라카르복실산 또는 히드록실카르복실산 또는 락톤의 중축합물을 포함한다. 자유 폴리카르복실산을 사용하는 것 대신에, 폴리에스테르를 제조하기 위해 더 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 폴리카르복실산 에스테르를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0055] 유용한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 또한 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 이성질체, 네오펜틸 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트를 포함한다. 또한, 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트를 사용하는 것이 가능하다.
- [0056] 사용될 수 있는 폴리카르복실산의 예는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베르산, 숙신산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸글루타르산, 2,2-디메틸숙신산, 도데칸디오산, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 이량체 지방산, 삼량체 지방산, 시트르산, 또는 트리멜리트산을 포함한다. 산 공급원으로서 상응하는 무수물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0057] 에스테르화된 폴리올의 평균 관능가가 ≥ 2 인 한, 모노카르복실산, 예컨대 벤조산 및 헥산카르복실산을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0058] 말단 히드록실 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조에서 공반응물로서 사용될 수 있는 히드록시카르복실산의 예는 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산, 히드록시스테아르산 등을 포함한다. 적합한 락톤은 특히 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체를 포함한다.
- [0059] 사용될 수 있는 폴리카르보네이트 폴리올은 히드록실-함유 폴리카르보네이트, 예를 들어 폴리카르보네이트 디올이다. 이것은 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐과 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응에 의해서, 또는 알킬렌 옥시드, 예를 들어 프로필렌 옥시드와 CO₂의 공중합에 의해 수득가능하다.
- [0060] 이러한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 및 상기에 언급된 유형의 락톤-개질된 디올을 포함한다.
- [0061] 순수한 폴리카르보네이트 디올 대신에 또는 그것에 더하여 폴리에테르폴리카르보네이트 디올을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0062] 사용될 수 있는 폴리에테르에스테르 폴리올은 에테르 기, 에스테르 기 및 OH 기 함유 화합물이다. 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 디카르복실산, 바람직하게는 단독으로 또는 혼합물로 사용되는 ≥ 4 개 내지 ≤ 6 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산 또는 방향족 디카르복실산이 폴리에테르에스테르 폴리올을 제조하기에 유용하다. 예는 수베르산, 아젤라산, 데칸디카르복실산, 말레산, 말론산, 프탈산, 피멜산 및 세바스산 및 특히 글루타르산, 푸마르산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 테레프탈산 및 이소테레프탈산을 포함한다. 사용될 수 있는 이러한 산의 유도체는 예를 들어, 그의 무수물 및 또한 ≥ 1 개 내지 ≤ 4 개의 탄소 원자를 갖는 저분자량 일관능성 알콜과의 그의 디에스테르 및 모노에스테르를 포함한다.
- [0063] 출발 분자, 예컨대 다가 알콜의 알콕실화에 의해 수득된 폴리에테르 폴리올은 폴리에테르에스테르 폴리올을 제

조하기 위해 사용되는 추가 성분이다. 출발 분자는 적어도 이관능성이지만, 임의로는 더 높은 관능성, 특히 삼관능성 출발 분자를 또한 일부 함유할 수 있다.

[0064] 출발 분자는 예를 들어, 바람직하게는 ≥ 18 g/mol 내지 ≤ 400 g/mol 또는 ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 200 g/mol의 수평균 분자량 Mn을 갖는 디올, 예컨대 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-부텐-1,4-디올 및 2-부틴-1,4-디올, 에테르 디올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜, 테트라부틸렌 글리콜, 디헥실렌 글리콜, 트리헥실렌 글리콜, 테트라헥실렌 글리콜 및 알킬렌 글리콜, 예컨대 디에틸렌 글리콜의 올리고머 혼합물을 포함한다.

[0065] 디올에 더하여, > 2 내지 ≤ 8 , 또는 ≥ 3 내지 ≤ 4 의 수평균 관능가를 갖는 폴리올이 또한 사용될 수 있으며, 예는 1,1,1-트리메틸올프로판, 트리에탄올아민, 글리세롤, 소르비탄 및 펜타에리트리톨 및 또한 바람직하게는 ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 400 g/mol 또는 ≥ 92 g/mol 내지 ≤ 200 g/mol의 평균 분자량을 갖는 트리올- 또는 테트라올-출발 폴리에틸렌 옥사이드 폴리올이다.

[0066] 폴리에테르에스테르 폴리올은 또한 유기 디카르복실산과 디올의 반응에 의해 수득된 반응 생성물의 알콕실화에 의해 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 이들 산의 유도체는 예를 들어, 그의 무수물, 예를 들어 프탈산 무수물을 포함한다.

[0067] 폴리아크릴레이트 폴리올은 히드록실을 함유하는 올레핀계 불포화 단량체의 자유-라디칼 중합에 의해 또는 히드록실을 함유하는 올레핀계 불포화 단량체와 임의로는 다른 올레핀계 불포화 단량체의 자유-라디칼 공중합에 의해 수득가능하다. 그의 예는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴산, 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴을 포함한다. 유용한 히드록실을 함유하는 올레핀계 불포화 단량체는 특히 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산에 프로필렌 옥사이드를 부가함으로써 수득가능한 히드록시프로필 아크릴레이트 이성질체 혼합물, 및 메타크릴산에 프로필렌 옥사이드를 부가함으로써 수득가능한 히드록시프로필 메타크릴레이트 이성질체 혼합물이다. 말단 히드록실 기는 또한 보호된 형태로 존재할 수 있다. 유용한 자유-라디칼 개시제는 아조 화합물의 군, 예를 들어 아조이소부티로니트릴 (AIBN), 또는 퍼옥시드의 군, 예를 들어 디-tert-부틸 퍼옥시드로부터 선택된다.

[0068] 추가 실시양태에서, 이소시아네이트-반응성 성분 A)는 ≥ 200 mg KOH/g 내지 ≤ 600 mg KOH/g의 히드록실가를 갖는 폴리에테르에스테르 폴리올, 및 ≥ 800 mg KOH/g의 히드록실가를 갖는 단쇄 폴리올을 포함한다. 적합한 폴리에테르에스테르 폴리올은 특히 프탈산 무수물, 디에틸렌 글리콜 및 에틸렌디아민의 혼합물에 알킬렌 옥사이드, 특히 에틸렌 옥사이드를 부가함으로써 수득되고, ≥ 275 mg KOH/g 내지 ≤ 325 mg KOH/g의 OH가를 갖는 이관능성 폴리에테르에스테르 폴리올이다. 이러한 제품은 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)로부터 상표명 데스모펜(Desmophen)® VP.PU 1431 하에 입수가 가능하다. 폴리에스테르 폴리올은 또한 ≥ 290 mg KOH/g 내지 ≤ 320 mg KOH/g의 OH가를 가질 수 있다. 단쇄 폴리올은 특히 ≥ 2 개 내지 ≤ 6 개의 탄소 원자를 갖는 폴리올이다. 글리세롤이 바람직하다. 이러한 화합물은 OH가가 1827 mg KOH/g이다. 단쇄 폴리올의 부가는 폴리올 상의 극성을 편리하게 증가시킨다.

[0069] 한 실시양태에서, 성분 A)는 마찬가지로 소수성 부분 및 친수성 부분을 포함하고 1 초과의 평균 히드록실 관능가를 갖는 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)로 전부 또는 부분적으로 구성된다. 이러한 화합물 A2)는 마찬가지로 계면활성제 활성을 제공할 수 있다. 화합물 A2)의 소수성 부분은 적어도 6개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소쇄를 포함하고, 여기서 친수성 부분은 알킬렌 옥사이드 단위 및/또는 에스테르 단위를 포함한다. 화합물 A2)의 예는 WO 2012/146568에 기술되어 있다.

[0070] 화합물 A2)의 예는 알콕실화된 알칸올, 알콕실화된 알킬페놀, 알콕실화된 지방산, 디올 또는 트리올로 에스테르화된 지방산 에스테르를 포함한다.

[0071] 화합물 A2)는 4 내지 18, 바람직하게는 8 내지 16, 특히 바람직하게는 10 내지 15의 HLB 값을 갖는다. 소수성 부분은 적어도 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 적어도 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 적어도 12개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 적어도 14개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소쇄를 포함한다.

[0072] 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)에서 포화 탄화수소쇄는 예를 들어, 폴리올과 포화 지방산의 에스테르화에

의해 수득가능하다. 유용한 포화 지방산의 한 예는 2-에틸헥산산이다. 불포화 탄화수소쇄는 또한 포화 단위 -CH₂-뿐만 아니라 형태 -(H)C=C(H)-의 단위를 함유할 수 있다는 것이 인지될 것이다. 이것은 불포화 지방산의 에스테르화에 의해 성취될 수 있다. 유용한 불포화 지방산의 한 예는 올레산 ((Z)-9-옥타데센산)이다. 예를 들어, 천연유, 예컨대 대두유 또는 유채유로부터 수득된 지방산의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0073] 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)는 바람직하게는 20℃에서 액체이고, 바람직하게는 15,000 mPas 미만, 특히 바람직하게는 5000 mPas 미만의 점도를 갖는 화합물이다. 점도는 예를 들어 DIN 53019에 따라 측정될 수 있다.

[0074] 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)의 친수성 구역은 바람직하게는 에틸렌 옥시드 단위 -[CH₂-CH₂-O]- 및/또는 카르복실산 에스테르 단위를 포함한다. 화합물 A2)는 예를 들어, 폴리올의 OH 기가 지방산과의 에스테르화를 위해 사용될 수 있도록 적어도 삼관능성의 폴리올의 부분적인 알콕실화에 의해 수득가능하다. 화합물 A2)는 추가로 예를 들어, 올레산과 아디프산, 트리메틸올프로판 및/또는 디에틸렌 글리콜의 에스테르화에 의해 수득가능하다. 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)는 분자당 OH 기의 평균수가 바람직하게는 1.5 내지 5, 특히 바람직하게는 1.8 내지 3.5, 2.5 내지 3.5이다.

[0075] 추가 실시양태에서, 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)는 ≥ 50 mg KOH/g 내지 ≤ 500 mg KOH/g의 히드록실가를 갖는다. 이러한 값은 DIN 53240에 따라 측정될 수 있다. OH가에 대한 바람직한 범위는 ≥ 70 mg KOH/g 내지 ≤ 400 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 50 mg KOH/g 내지 ≤ 100 mg KOH/g 및 ≥ 100 mg KOH/g 내지 ≤ 300 mg KOH/g이다. 혼합물의 경우, 이것은 평균 OH가를 말한다.

[0076] 이러한 실시양태는 바람직한 경우 서로 조합될 수 있다. ≥ 50 mg KOH/g 내지 ≤ 100 mg KOH/g의 히드록실가 및 1.8 내지 3.5의 분자당 OH 기의 평균 수를 갖는 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)가 특히 바람직하다.

[0077] 추가 실시양태에서, 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)는 혼합물의 총 중량을 기준으로 ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 40 중량%의 비율로 존재한다. 그 비율은 바람직하게는 ≥ 2 중량% 내지 ≤ 30 중량%, 보다 바람직하게는 ≥ 5 중량% 내지 ≤ 20 중량%이다.

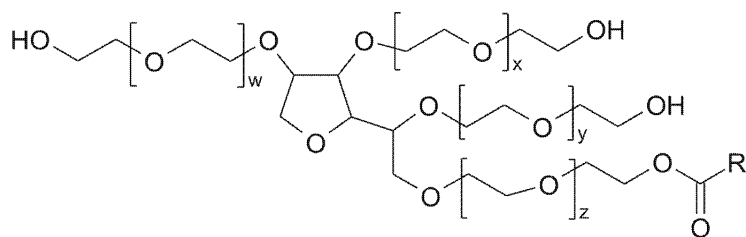
[0078] 추가 실시양태에서, 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)의 친수성 부분은 인트로(intro)-에스테르화된 지방산을 포함하고, 인트로-에스테르화된 지방산의 비율은 혼합물의 총 중량을 기준으로 ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 25 중량%이다. 바람직한 비율은 ≥ 2 중량% 내지 ≤ 15 중량%이고, ≥ 4 중량% 내지 ≤ 10 중량%가 특히 바람직하다.

[0079] 추가 실시양태에서, 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)는 부분적으로 알콕실화된 폴리올과 지방산의 반응으로부터 수득가능하다.

[0080] 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)가 알콕실화된 소르비탄의 카르복실산 에스테르를 포함하는 것이 바람직하다.

[0081] 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)가 하기 일반 화학식 I의 에스테르인 것이 추가로 바람직하다.

[0082] <화학식 I>

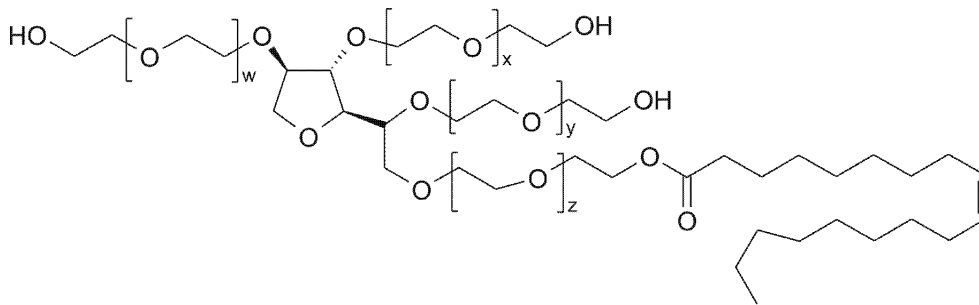


[0083]

[0084] 여기서, $w+x+y+z \geq 16$ 내지 ≤ 22 이고, R은 ≥ 12 개 내지 ≤ 18 개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소 라디칼이다.

[0085] 특히 바람직한 예는 하기 화학식 II로 기술된 폴리소르베이트 80이다.

[0086] <화학식 II>



[0087]

[0088] 여기서, $w+x+y+z = 20$ 이다.

[0089]

한 실시양태에서, 혼합물은 추가 계면활성제 성분 E)를 추가로 포함한다.

[0090]

유용한 계면활성제 E)는 먼저 그의 선택과 관련하여 어떤 제약도 적용되지 않는다. 편리하게는, 계면활성제는 발포제가 이소시아네이트-반응성 상에서 에멀전 또는 마이크로에멀전을 형성하게 한다. 특히 유용한 계면활성제는 예를 들어 알콕실화된 알칸올, 예컨대 ≥ 6 개 내지 ≤ 30 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알칸올과 ≥ 5 개 내지 ≤ 100 개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 폴리알킬렌 글리콜의 에테르, 알콕실화된 알킬페놀, 알콕실화된 지방산, 알콕실화된 소르비탄의 카르복실산 에스테르 (특히 폴리소르베이트 80), 지방산 에스테르, 폴리알킬렌아민, 알킬 술페이트, 포스파티딜이노시톨, 플루오르화된 계면활성제, 폴리실록산 기를 포함하는 계면활성제, 예컨대 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체 및/또는 비스(2-에틸-1-헥실) 술포숙시네이트를 포함한다. 이러한 계면활성제의 예는 알킬 술페이트 또는 비스(2-에틸-1-헥실) 술포숙시네이트를 포함한다. 계면활성제 성분 E)는 바람직하게는 20℃에서 액체이고, 바람직하게는 15,000 mPas 미만, 특히 바람직하게는 5000 mPas 미만의 점도를 갖는 화합물이다. 점도는 예를 들어 DIN 53019에 따라 측정될 수 있다.

[0091]

계면활성제 성분 E)는 예를 들어 ≥ 100 g/mol 내지 ≤ 8000 g/mol, 바람직하게는 ≥ 200 g/mol 내지 ≤ 5000 g/mol, 보다 바람직하게는 ≥ 500 g/mol 내지 ≤ 2500 g/mol의 수평균 분자량 Mn을 가질 수 있다.

[0092]

한 실시양태에서, 계면활성제 성분 E)의 소수성 부분은 적어도 4개의 탄소 원자, 바람직하게는 적어도 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 적어도 12개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 적어도 14개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 탄화수소쇄를 포함한다. 계면활성제 성분 B)의 포화 또는 불포화 탄화수소쇄는 예를 들어, 지방산 알콜 또는 지방산과 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 알콕실화에 의해 제조될 수 있다.

[0093]

폴리우레탄 발포체는 초임계 또는 근임계 발포제 B)를 사용하여 제조된다. 다음 조건, 즉 $(T_c - T)/T \leq 0.4$ 이고/거나 $(p_c - p)/p \leq 0.4$ 가 충족되는 경우 본 발명의 내용에서 조건은 근임계이다. 여기에서, T는 공정에서 지배적인 온도이고, T_c 는 발포제 또는 발포제 혼합물의 임계 온도이고, p는 공정에서 지배적인 압력이고, p_c 는 발포제 또는 발포제 혼합물에 대한 임계 압력이다. $(T_c - T)/T \leq 0.3$ 이고/거나 $(p_c - p)/p \leq 0.3$, 특히 바람직하게는 $(T_c - T)/T \leq 0.2$ 이고/거나 $(p_c - p)/p \leq 0.2$ 인 경우 조건은 바람직하게는 근임계이다. 임의의 한 이론에 얽매이고자 함은 아니지만, 적합한 계면활성제 성분의 선택이, 이소시아네이트-반응성 성분을 포함하는 상에서 초임계 또는 근임계 발포제의 에멀전 또는 마이크로에멀전이 형성하는 것을 보장한다고 생각된다.

[0094]

발포제는 바람직하게는 반응 혼합물에서 그 자체의 상을 형성할 수 있다. 예를 들어, 초임계 이산화탄소가 사용될 수 있다. 예를 들어, 이소시아네이트와 물 또는 산과의 반응 결과로 반응 동안 이산화탄소가 형성되어 폴리우레탄 발포체를 형성할 수 있다. 추가 발포제의 예는 선형 C_1 - C_6 -탄화수소, 분지형 C_4 - C_6 -탄화수소 및 시클릭 C_3 - C_6 -탄화수소이다. 발포제의 구체적인 예는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 시클로펜탄, 이소헥산 및/또는 시클로헥산이다. 추가 예는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 이소헥산, 2,3-디메틸부탄 및/또는 시클로헥산의 부분적으로 플루오르화되거나 또는 과플루오르화된 유도체이다. 이산화탄소, 또는 30 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 초과, 보다 바람직하게는 70 중량% 초과, 이산화탄소 함량을 갖는 발포제 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0095]

모든 이소시아네이트-반응성 성분을 포함하는 반응 혼합물 중의 발포제의 비율은 이소시아네이트-반응성 성분을 기준으로 예를 들어, ≥ 5 중량% 내지 ≤ 60 중량%일 수 있다. 성분 A), B), C), D), E) 및 F)를 포함하는

반응 혼합물 중의 발포제의 비율은 예를 들어, ≥ 3 중량% 내지 ≤ 60 중량%, 바람직하게는 ≥ 4 중량% 내지 ≤ 40 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 5 중량% 내지 ≤ 30 중량%일 수 있다.

[0096] 성분 C)는 폴리이소시아네이트, 즉 ≥ 2 의 NCO 관능가를 갖는 이소시아네이트이다. 따라서 반응 혼합물을 이어서 반응시켜서 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 다른 폴리이소시아나이드 발포체를 제공할 수 있다.

[0097] 이러한 반응 혼합물은 예를 들어, 혼합 헤드(mixing head)에서 직접 제조될 수 있다.

[0098] 이러한 유형의 유용한 폴리이소시아네이트의 예는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜탄 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트로시클로헥실)메탄 또는 임의의 목적하는 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 및/또는 더 고급 동족체 (중합체 MDI), 1,3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이트로프로프-2-일)벤젠 (TMXDI), 1,3-비스(이소시아네이트로메틸)벤젠 (XDI), 및 또한 C_1 내지 C_6 -알킬 기를 갖는 알킬 2,6-디이소시아네이트로헥사노에이트 (라이신 디이소시아네이트)를 포함한다. 디페닐메탄 디이소시아네이트 시리즈로부터의 이소시아네이트가 이 경우에 바람직하다.

[0099] 상기에 언급된 폴리이소시아네이트에 더하여, 우레트디온, 이소시아나이드, 우레탄, 카르보다이미드, 우레톤 이민, 알로파네이트, 뷰렛, 아미드, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조의 개질된 디이소시아네이트 및 또한 분자당 2개 초과 NCO 기를 갖는 비개질된 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4-이소시아네이트로메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트 중 일부를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0100] 이소시아네이트는 ≥ 2 의 NCO 관능가를 갖는 이소시아네이트를 ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 8000 g/mol의 분자량 및 ≥ 1.5 내지 ≤ 6 의 OH 관능가를 갖는 폴리올과 반응시킴으로써 수득가능한 예비중합체일 수 있다.

[0101] 더 추가의 종래의 보조제 및 첨가 물질 F), 예컨대 촉매, 난연제, 이형제, 충전제 등이 폴리우레탄 발포체를 제조하는 데 사용될 수 있다는 것이 인지될 것이다.

[0102] 성분 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 또한 임의로는 F)는 바람직하게는 하기의 양으로 존재한다.

[0103] A) 0 내지 60 중량%, 특히 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%,

[0104] B) 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 4 내지 15 중량%,

[0105] C + D)의 비율의 합 20 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 60 중량%, C)의 중량 백분율 : D)의 중량 백분율의 비 0:100 내지 90:10, 바람직하게는 1:99 내지 75:25,

[0106] E) 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 15 중량%,

[0107] F) 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 10 중량%.

[0108] 중량 백분율 ("중량%")은 달리 언급되지 않는 한, 각각의 경우에 전체 반응 혼합물의 조성물에 관한 것이다. 전체 조성물 중의 모든 중량 백분율의 합은 100 중량% 양이다.

[0109] 성분 A의 비율이 0이 아닌 경우, 폴리이소시아네이트 성분 C) 및 친양쪽성 이소시아네이트 D) 중의 NCO 기의 수 및 성분 A)의 이소시아네이트-반응성 기의 수는 예를 들어, 서로에 대해서 $\geq 50:100$ 내지 $\leq 500:100$ 의 수치비일 수 있다. 이러한 수치는 또한 $\geq 160:100$ 내지 $\leq 330:100$ 또는 달리는 $\geq 80:100$ 내지 $\leq 140:100$ 범위일 수 있다.

[0110] 본 발명에 따라, 발포제 B)를 친양쪽성 이소시아네이트 D)와 혼합하고, 발포제를 초임계 또는 근임계 상태로 전환시킨다. 성분 B)는 또한 성분 C)와 D)의 혼합물 중에 제공될 수 있다.

[0111] 성분 B)를 친양쪽성 이소시아네이트 D) 중에서, 또는 이소시아네이트 성분 C)과 D)의 혼합물 중에서 완전히 또는 부분적으로 유화시킨다. 성분 B)의 일부를 또한 성분 A2)를 포함하는 NCO-반응성 화합물 A) 중에서 유화시킬 수 있다.

[0112] 이어서, 성분 A), 및 이소시아네이트 성분 C)와 D)를 제외한, 임의의 추가 성분을 예를 들어 고압 혼합 헤드에서 친양쪽성 이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트와 혼합함으로써 성분 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및

임의로는 F)를 포함하는 폴리우레탄계를 수득할 수 있고, 여기서 적어도 친양쪽성 이소시아네이트 D)/친양쪽성 이소시아네이트 D)와 폴리이소시아네이트 C)의 혼합물은 발포체에 대해서 초임계 또는 근임계인 상태의 발포체를 함유하고, 혼합 헤드의 조건은 발포체에 대해서 초임계 또는 근임계이다.

- [0113] 한 실시양태에서, 임의로는 추가 성분을 함유하는 성분 A)가 마찬가지로 초임계 또는 근임계 상태의 발포체를 함유한다. 이것은 성분 A)가 계면활성제 활성을 제공할 수 있는 NCO-반응성 화합물 A2)를 함유하는 경우 또는 성분 E)가 추가로 존재하는 경우 가능하다.
- [0114] 폴리우레탄 발포체를 제조하기에 적합한 압력은 예를 들어 ≥ 40 bar 내지 ≤ 300 bar 범위일 수 있다. 적합한 온도는 예를 들어, $\geq 10^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 110^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $\geq 25^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 80^\circ\text{C}$ 이다. CO_2 의 임계점을 초과하는 압력 및 온도, 즉 ≥ 73.7 bar 및 $\geq 31^\circ\text{C}$ 가 특히 바람직하다.
- [0115] 추가 실시양태에서, 폴리이소시아네이트 성분 C)는 단량체 및/또는 중합체 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트를 포함한다. 이러한 유형의 폴리이소시아네이트는 예를 들어, 바이엘 머티리얼사이언스로부터 상표명 데스모두르 (Desmodur) ® 44V70L 하에 이성질체를 갖는 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트 (MDI)와 더 고관능성의 동족체의 혼합물로서 입수가 가능하다.
- [0116] 추가 실시양태에서, 폴리우레탄 발포체는 $\geq 20 \text{ kg/m}^3$ 내지 $\leq 160 \text{ kg/m}^3$ 의 겉보기 밀도를 갖는다. 겉보기 밀도는 DIN EN 1602에 따라 측정될 수 있으며, 바람직하게는 $\geq 30 \text{ kg/m}^3$ 내지 $\leq 120 \text{ kg/m}^3$, 보다 바람직하게는 $\geq 30 \text{ kg/m}^3$ 내지 $\leq 80 \text{ kg/m}^3$ 이다. 본 발명에 따른 발포체에 대한 바람직한 응용은 단열, 예를 들어 단열 패널, 금속 복합 패널 또는 냉동고 단열재의 제조용이다.
- [0117] 본 발명은
- [0118] - 성분 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 임의로는 F)를 포함하는 혼합물을 폐쇄된 몰드에 도입하며, 여기서 폐쇄된 몰드는 그의 내부 부피 및/또는 그의 내부에서 지배적인 압력이 혼합물이 도입된 후 외부 영향에 의해 변화될 수 있도록 설정되는 것인 단계;
- [0119] - 성분 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 임의로는 F)를 포함하는 혼합물을 폐쇄된 몰드에서 ≥ 0 초의 미리 결정된 기간 동안 정치시키는 단계; 및
- [0120] - 외부 영향에 의해 폐쇄된 몰드의 내부 부피를 증가시키고/거나 폐쇄된 몰드의 내부에서 지배적인 압력을 감소시키는 단계
- [0121] 를 포함하는 폴리우레탄 발포체의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0122] 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태는
- [0123] - 화합물 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 임의로는 F)의 혼합물을 예를 들어, 혼합 헤드에서 승압 하에 제공하는 단계; 및
- [0124] - 예를 들어, 혼합 헤드로부터 혼합물을 방출하며, 여기서 방출 동안 혼합물에서 지배적인 압력이 대기압으로 감소되는 것인 단계
- [0125] 를 포함한다.
- [0126] 혼합 헤드로부터 혼합물을 방출하는 단계 동안 혼합물에서 지배적인 압력은 대기압으로 감소된다. 대기압은 본원에서 특히 ≥ 0.9 bar 내지 ≤ 1.1 bar의 압력을 의미하는 것으로서 이해되어야 한다. 이것은 발포체를 임계치 미만 상태로, 바람직하게는 기체 상태로 전환시킨다. 예를 들어, 반응 혼합물은 혼합 헤드로부터 개방 몰드로 단순히 도입될 수 있거나 또는 예를 들어 자유-발포 시스템 또는 트윈-컨베이어 시스템을 통해서와 같이 시트의 제조를 위한 연속적인 방식으로 사용될 수 있다. 본 발명은 또한 혼합 헤드로부터 반응 혼합물의 탈출과 대기압으로의 감압 사이에서 지배적인 압력이 혼합 헤드 내의 압력과 대기압 사이에 존재하는 중간 스테이션이 또한 존재할 수 있다는 가능성을 또한 명확하게 이해한다.
- [0127] 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서, 화합물 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 임의로는 F)의 혼합물을 제공하는 단계 후에 ≥ 40 bar 내지 ≤ 200 bar의 압력, 바람직하게는 ≥ 60 bar 내지 ≤ 150 bar의 압력, 특히 바람직하게는 ≥ 70 bar 내지 ≤ 120 bar의 압력이 지배적이다. 이러한 상태는 특히 혼합 헤드에서 그리고 혼합 헤드의 하류에서 지배적일 수 있다. 압력은 또한 ≥ 80 bar 내지 ≤ 120 bar일 수 있다. 이러한 압력은 사

용된 발포제에 대해서 초임계 또는 근임계 조건을 유지할 수 있다.

[0128] 본 발명에 따른 방법의 추가 실시양태에서, 성분 A), B), C), D), 및 임의로는 E) 및 임의로는 F)를 포함하는 혼합물을 방출하는 단계에서 유동 저항을 상승시키기 위해 혼합 헤드 또는 혼합 헤드의 하류에 수단을 배치한다. 이러한 수단의 예는 혼합 헤드의 혼합 챔버의 하류에 배열된 천공된 플레이트, 격자(grid), 슬롯 분산기 및/또는 체(sieve)를 포함한다. 유동 저항의 증가는 혼합 헤드로부터의 방출 이전에 반응 혼합물의 압력에 고의로 영향을 미치는 것을 가능하게 한다. 따라서 설정된 압력은 반응 혼합물의 성분의 혼합 동안의 압력보다 더 낮을 수 있다. 이것은 발포제 소적 또는 발포제의 작은 버블의 형성 및 팽창에 영향을 미치는 것을 가능하게 한다. 이러한 수단은 예를 들어 WO 2001/98389 A1에 기술되어 있다.

[0129] 상기에 기재된 실시양태는 본 발명을 그에 제한시키지 않으면서 본 발명을 기술하려는 의도이다. 실시양태는 상반되는 것이 내용으로부터 명백하지 않는 한 바람직한 경우 조합될 수 있다.

[0130] 용어 설명:

[0131] 데스모두르® PU1806: 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트와 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 (MDI)의 혼합물.

[0132] 이소프탈로일 클로라이드, CAS No. 99-63-8, 플루카(Fluka)로부터 입수가능함.

[0133] 메톡시폴리에틸렌 글리콜 350, CAS No. 9004-74-4, 플루카로부터 입수가능함.

[0134] 에틸헥산올, CAS No. 104-76-7, 플루카로부터 입수가능함.

[0135] 친양쪽성 폴리이소시아네이트의 제조

[0136] 실시예 1

[0137] 데스모두르® PU1806 412.5 g 및 이소프탈로일 클로라이드 1.1 g을 먼저 충전하고, 40℃로 가열하였다. 메톡시폴리에틸렌 글리콜 350 137.5 g을 교반하면서 20분에 걸쳐서 적가하였다. 이어서, 온도를 80℃로 상승시키고, 혼합물을 추가로 2시간 동안 교반하였다. 친양쪽성 폴리이소시아네이트 551.2 g을 수득하였다 (NCO 함량 22.05 %).

[0138] 실시예 2

[0139] 데스모두르® PU1806 355.6 g 및 이소프탈로일 클로라이드 1.1 g을 먼저 충전하고, 40℃로 가열하였다. 메톡시폴리에틸렌 글리콜 350 192.5 g을 교반하면서 20분에 걸쳐서 적가하였다. 이어서, 온도를 80℃로 상승시키고, 혼합물을 추가로 2시간 동안 교반하였다. 친양쪽성 폴리이소시아네이트 552.10 g을 수득하였다 (NCO 함량 17.18 %).

[0140] 실시예 3

[0141] 데스모두르® PU1806 223.95 g 및 이소프탈로일 클로라이드 1.19 g을 먼저 충전하고, 40℃로 가열하였다. 에틸헥산올 74.85 g을 교반하면서 20분에 걸쳐서 적가하였다. 이어서, 온도를 80℃로 상승시키고, 혼합물을 추가로 2시간 동안 교반하였다. 친양쪽성 폴리이소시아네이트 300 g을 수득하였다 (NCO 함량 16.74%).

[0142] 실시예 4:

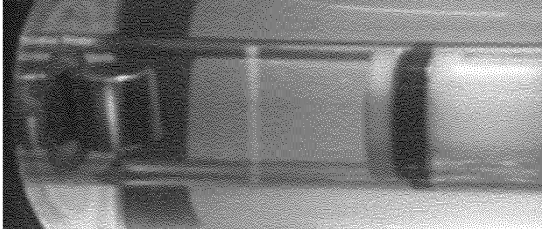
[0143] 실시예 1로부터의 친양쪽성 이소시아네이트를 50℃ 및 p=130 bar에서 CO₂ 10 중량% (친양쪽성 이소시아네이트 기준)와 혼합하였다. 이것은 육안으로는 단일상으로 보이지만 레이저 빔으로부터의 광 산란을 사용하면 마이크로에멀전인 것으로 밝혀질 수 있는 혼합물을 산출한다 (혼합물의 구조는 광 산란을 유발하여, 레이저 빔이 상에서 보임, 도 1 참조).

[0144] 실시예 5 및 6:

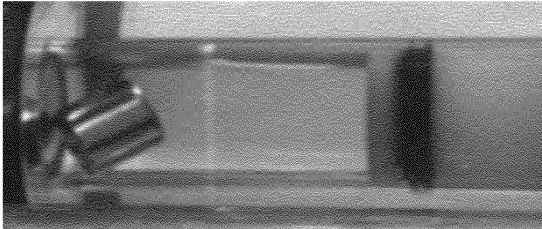
[0145] 실시예 2 및 3으로부터의 친양쪽성 이소시아네이트를 사용하여 실시예 4를 반복하고, 각각의 경우에 동일한 결과를 제공한다 (도 1 참조).

도면

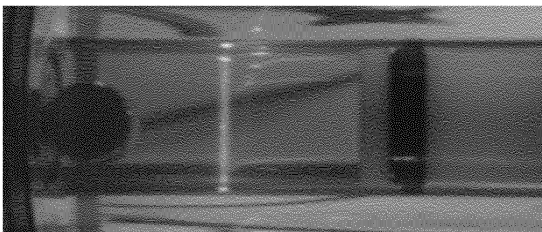
도면1



실시예 4



실시예 5



실시예 6