



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2017-0134407

(43) 공개일자

2017년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 65/26 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 65/2663 (2013.01)

C08G 18/485 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2017-7027360

(22) 출원일자(국제)

2016년04월06일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2017년09월27일

(86) 국제출원번호

PCT/EP2016/057470

(87) 국제공개번호

WO 2016/162353

국제공개일자

2016년10월13일

(30) 우선권주장

1854/CHE/2015 2015년04월08일 인도(IN)

(71) 출원인

헬 인터내셔널 리써취 마트샤피지 비.브이.

네덜란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐 반 바일란드틀란 30

(72) 발명자

프라드한, 프라나야 만 싱

인도 560099 벵갈루루 아네칼 탈루카 인더스트리얼 이스테이트, 오프, 호서 로드 씨-4 봄마산드라 넘버143 셀 방갈로 레보라터리

나치아판, 에스와라무티

인도 56099 방갈로 씨4 봄마산드라 인더스트리얼 이스테이트 호서 로드 #143

엘레벨트, 미힐 바렌트

네덜란드 1031체엠 암스테르담 그라스베크 31

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 폴리올 및 폴리우레탄에 관한 개선

**(57) 요약**

복합체 금속 시아나이드 착물 촉매 잔기를 함유하는 폴리에테르 폴리올로서, 상기 폴리에테르 폴리올은 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가, 28 내지 42의 범위인 하이드록실 값을 갖고, 그리고 상기 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 8 내지 60 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는, 폴리에테르 폴리올.

(52) CPC특허분류

*C08G 18/4866* (2013.01)

*C08G 18/7614* (2013.01)

*C08G 65/2609* (2013.01)

*C08G 2101/005* (2013.01)

*C08G 2101/0083* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

복합체 금속 시아나이드 착물 촉매 잔기를 함유하는 폴리에테르 폴리올로서,

상기 폴리에테르 폴리올은, 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가, 28 내지 42의 범위인 하이드록실 값을 갖고, 그리고 상기 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 8 내지 60 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는, 폴리에테르 폴리올.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 작용가는 2.8 내지 3.5의 범위인, 폴리에테르 폴리올.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올은 상기 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 10 내지 40 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는, 폴리에테르 폴리올.

#### 청구항 4

폴리에테르 폴리올의 생산을 위한 방법으로서,

복합체 금속 시아나이드 착물 촉매의 존재 하에서 1종 이상의 하이드록실-함유 개시 화합물을 알킬렌 옥사이드의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 1종 이상의 하이드록실-함유 개시 물질은 2.9 내지 4.5의 범위인 평균 작용가를 갖고, 그리고 상기 알킬렌 옥사이드의 혼합물은 40 내지 92 중량%의 범위로 프로필렌 옥사이드 및 8 내지 60 중량%의 범위로 에틸렌 옥사이드를 포함하는, 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 하이드록실-함유 개시 물질은 모노프로필렌 글리콜 및 글리세롤의 혼합물인, 방법.

#### 청구항 6

적어도 50%의 탄성을 갖는 폴리우레탄 폼으로서,

상기 폴리우레탄 폼은

(i) 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매 잔기를 함유하는 폴리에테르 폴리올로서, 상기 폴리에테르 폴리올은 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가, 28 내지 42의 범위인 하이드록실 값을 갖고, 그리고 상기 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 8 내지 60 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는, 상기 폴리에테르 폴리올; 및

(ii) 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폼-형성 반응물

의 반응 생성물을 포함하는, 폴리우레탄 폼.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 폴리우레탄 폼은 적어도 54%의 탄성을 갖는, 폴리우레탄 폼.

#### 청구항 8

폴리우레탄 폼의 생산을 위한 방법으로서,

(i) 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매 잔기를 함유하는 폴리에테르 폴리올로서, 상기 폴리에테르 폴리올은 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가, 28 내지 42의 범위인 하이드록실 값을 갖고, 그리고 상기 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 8 내지 60 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는, 상기 폴리에테르 폴리올;

및

(ii) 방향족 폴리이소시아네이트

를 겔화 및/또는 발포 활성을 갖는 1종 이상의 촉매의 존재 하에서 반응시키는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올의 작용가는 2.8 내지 3.5의 범위인, 방법.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올은 상기 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 10 내지 40 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는, 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리에테르 폴리올의 제조 및 폴리우레탄 폼에서 그것의 용도에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 폴리우레탄 (PU) 폼은 다수의 산업 및 소비자 적용에서 광범위한 용도가 발견되었다. 이 대중성은 그것의 광범위한 기계적 특성과 쉽게 제조될 수 있는 능력에 기인한다.

[0003] 폴리우레탄은 폴리이소시아네이트 (예를 들면 디이소시아네이트)와 폴리올의 반응에 의해 제조된다. 이들 성분은 발포제, 적합한 촉매 및 선택적으로 보조적인 화합물들과 함께 요망된 폼을 생성하기 위한 반응 조건 하에서 운반된다. 폴리우레탄의 생산에서 상이한 반응, 예컨대 사슬 확장 (성장 또는 겔 반응) 및 '발포' 반응이 동시에 일어난다.

[0004] 특정 용도에 대해 적합한 특성을 갖는 폴리우레탄 폼을 생산하기 위해, 수많은 인자들이 주의하여 균형이 맞추어져야 한다. 상이한 반응은 양호한 폼 구조를 얻기 위해 서로에 대해 최적의 균형있는 속도로 동시에 진행되어야 한다. 이를 달성하기 위해 적합한 촉매계가 선택되어야 한다. 또한, 폴리우레탄 폼의 특성은 개시제의 구조적 특성 및 폴리에테르 사슬의 구조 및 특성에 의해 차례로 지배되어 지는 폴리올의 포말화 및 중합 효율성에 의해 크게 좌우된다.

[0005] 고-탄성 (HR) 폴리우레탄 폼을 생산하기 위해, 더 긴 탄성 폴리에테르 사슬을 함유하는 폴리올이 사용된다. 그러나, 더 긴 사슬은 발포 반응 대 성장 반응의 불균형을 초래할 수 있는 하이드록실 기의 보다 낮은 농도를 제공한다.

[0006] 치환된 알킬렌 옥사이드, 예컨대 프로필렌 옥사이드 (PO)가 폴리에테르 폴리올의 생산에 사용될 때, 폴리에테르 사슬 상의 말단 OH 기는 2급이다. 따라서, 이러한 폴리에테르 폴리올은 말단 1급 OH기를 함유하는 것보다 본질적으로 덜 반응성이다. 겔 반응은 발포 반응과 비교하여 2급 OH기로 충분히 빠르게 일어나지 않기 때문에, 이러한 2급 OH기-함유 폴리에테르 폴리올을 고탄성 PU 폼의 생산에 직접적으로 사용하는 것은 가능하지 않다. 그와 같은 경우에 PU 네트워크는 발포 반응의 말단에서 충분히 강하지 않으며 그리고 폼은 붕괴되기 쉽다.

[0007] 선행기술에서, 이 문제는 폴리에테르 사슬을 "EO-팁핑(EO-tipping)"함으로써 극복되었다. EO-팁핑은 2급 OH기 종료된 사슬의 말단 상에 다수의 당량의 에틸렌 옥사이드 (EO)의 반응을 필요로 한다. 수득한 폴리에테르 폴리올은 그런 다음 고탄성 PU 폼의 생산에 사용하기에 적합한 1급 OH기를 제공하는 우세하게 EO-종료된 폴리올 사슬을 갖는다.

[0008] 실제로, EO-팁핑은 단지 KOH-촉매화된 폴리에테르 형성 반응을 사용하여서만 달성될 수 있다. 이 공정에서 이중금속 시아나이드 (DMC) 촉매를 사용할 때, 보다 활성인 촉매와 1급 OH기의 고유한 활성의 조합은 모든 폴리에테르 사슬에 걸쳐 고르게 분포되어 진 EO기보다는 단지 적은 폴리에테르 사슬 상에만 EO의 긴 사슬을 초래한다.

[0009] 폴리에테르 폴리올의 DMC-촉매화된 생산은 전통적인 KOH 촉매화된 공정보다 더 빠르고 더 효율적이다. 이 공정은 또한 회분식 공정보다는 연속 시스템에서 실행될 수 있어, 그것의 효율성을 더욱 증가한다.

[0010] HR PU 폼의 생산에서 DMC-촉매화된 공정에서 제작된 폴리에테르 폴리올을 사용하기 위해, 폴리에테르 폴리올은 KOH에 의해 촉매화된 별도의 배치 EO-팁핑 단계를 거쳐야 한다.

[0011] 따라서, 고탄성 PU 폼의 생산에 직접적인 사용에 적합한 DMC 촉매화된 공정에 의해 얻어 질 수있는 폴리에테르 폴리올을 제공하는 것이 유리할 것이다.

### 발명의 내용

[0012] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매 잔기를 함유하는 폴리에테르 폴리올이 제공되고, 상기 폴리에테르 폴리올은 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가, 28 내지 42의 범위인 하이드록실 값을 갖고 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 8 내지 60 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유한다.

[0013] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매의 존재 하에서 1종 이상의 하이드록실-함유 개시 화합물을 알킬렌 옥사이드의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는 폴리에테르 폴리올의 생산을 위한 방법이 제공되고, 여기서 1종 이상의 하이드록실-함유 개시 물질은 2.9 내지 4.5의 범위인 평균 작용가를 갖고, 그리고 알킬렌 옥사이드의 혼합물은 40 내지 92 중량%의 범위로 프로필렌 옥사이드 및 8 내지 60 중량%의 범위로 에틸렌 옥사이드를 포함한다.

[0014] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 적어도 50%의 탄성을 갖는 폴리우레탄 폼이 제공되고, 상기 폴리우레탄 폼은 (i) 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매 잔기를 함유하는 폴리에테르 폴리올로서, 상기 폴리에테르 폴리올은 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가, 28 내지 42의 범위인 하이드록실 값을 갖고 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 8 내지 60 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는, 상기 폴리에테르 폴리올; 및 (ii) 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폼-형성 반응물의 반응 생성물을 포함한다.

[0015] 본 발명의 제4 양태에 따르면, 폴리우레탄 폼의 생산을 위한 공정이 제공되고, 상기 공정은 (i) 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매 잔기를 함유하는 폴리에테르 폴리올로서, 상기 폴리에테르 폴리올은 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가, 28 내지 42의 범위인 하이드록실 값을 갖고 폴리에테르 사슬 전체를 통해 무작위로 분포된 8 내지 60 중량% 범위의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는, 상기 폴리에테르 폴리올; 및 (ii) 방향족 폴리이소시아네이트를 겔화 및/또는 발포 활성을 갖는 1종 이상의 촉매의 존재 하에서 반응시키는 단계를 포함한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명자들은 HR 폴리우레탄 폼의 생산에 사용하기에 적합한 폴리에테르 폴리올이 통상적인 평균 작용가보다 많은 하이드록실-함유 개시 물질을 사용함에 의해 그리고 알킬렌 옥사이드의 전체 양의 중량 백분율로 에틸렌 옥사이드의 양이 8 내지 60 중량%의 범위로 되도록, 폴리에테르 사슬에 랜덤하게 에틸렌 옥사이드 모이어티로 혼입함에 의해 DMC-촉매화된 공정에서 만들어질 수 있다는 것을 놀랍게도 발견하였다.

[0017] 적합한 하이드록실-함유 개시 화합물은 2 내지 8 하이드록실 기를 함유하는 다작용성 알코올을 포함한다. 본 발명에서, 수득한 폴리에테르 폴리올이 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가를 가지도록 높은 충분한 평균 작용가를 갖는 하이드록실-함유 개시 화합물 또는 이러한 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 필요하다. 적합하다면, 보다 높은 및 보다 낮은 작용가를 갖는 하이드록실-함유 개시 화합물의 혼합물이 요구된 작용가를 얻기 위해 사용될 수 있다. 적합한 다작용성 알코올의 예는 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 트리에탄올아민, 소르비톨 및 만니톨을 포함한다. 유익하게는, 글리세롤 또는 프로필렌 글리콜 (MPG) 및 글리세롤의 혼합물이 개시 화합물로 사용된다.

[0018] 용어 "작용가"는 폴리올의 분자당 반응성 부위의 평균 수를 지칭하기 위해 본 명세서에서 사용된다. 작용가는 폴리올의 당량으로 나눈 폴리올의 수 평균 분자량에 의해 결정된다. 하이드록실-함유 개시 물질의 '작용가'는 각 하이드록실-함유 개시 화합물의 분자당 활성 부위의 수이다. 만일 하이드록실-함유 개시 화합물의 혼합물이 사용되면, 분자 평균 작용가 값이 계산된다.

[0019] 바람직하게는, 이러한 화합물의 하이드록실-함유 개시 화합물 또는 혼합물은 2.9 내지 4.5의 범위인 작용가를 갖는다. 폴리에테르 폴리올이 DMC-촉매화된 반응에서 형성될 때, 하이드록실-함유 개시 화합물과 생성물 폴리에테르 폴리올 사이에 적은 작용가가 손실되거나 또는 손실이 없다.

[0020] 폴리에테르 폴리올은 적어도 2.9, 바람직하게는 적어도 2.7, 더 바람직하게는 적어도 2.8의 작용가를 갖는다. 폴리에테르 폴리올의 작용가는 많아야 4.5, 바람직하게는 많아야 4.0, 더 바람직하게는 많아야 3.5이다.

- [0021] 용어 '하이드록실 값'은 습성 방법 적정에 의해 결정된 1그램의 폴리올 내 하이드록실 함량에 대한 수산화칼륨 당량의 밀리그램을 지칭하기 위해 본 명세서에서 사용된다. 본 발명의 폴리에테르 폴리올은 28 내지 42의 범위인 하이드록실 값을 갖는다. 바람직하게는, 하이드록실 값은 적어도 30, 더 바람직하게는 적어도 32이다. 바람직하게는, 하이드록실 값은 많아야 40이다.
- [0022] 폴리에테르 폴리올은 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매의 존재 하에서 알킬렌 옥사이드의 개환 중합에 의해 제조된다. 본 발명에서, 알킬렌 옥사이드는 적어도 8 중량% 에틸렌 옥사이드, 바람직하게는 적어도 10 중량% 에틸렌 옥사이드 및 많아야 60 중량% 에틸렌 옥사이드, 바람직하게는 많아야 40 중량%, 더 바람직하게는 많아야 30 중량% 에틸렌 옥사이드를 포함한다. 알킬렌 옥사이드의 나머지는 바람직하게는 프로필렌 옥사이드이다. 적합하게, 따라서, 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드를 40 내지 92 중량%의 범위로 포함한다.
- [0023] 그와 같은 반응 공정은 폴리에테르 사슬을 통해 전반적으로 무작위로 분포된 8 내지 60 중량%의 범위인 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는 본 발명의 폴리올을 초래한다.
- [0024] 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매는 또한 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매로 빈번하게 언급된다. 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매는 전형적으로 하기 식 (1)에 의해 나타내어 진다:
- [0025] 
$$(1) \quad M_a^1 [M_b^2 (CN)_c]_d \cdot e (M_f^1 X_g) \cdot h (H_2O) \cdot i (R)$$
- [0026] 여기서 각각의  $M^1$  및  $M^2$ 는 금속이고, X는 할로젠 원자이고, R은 유기 리간드이고, 그리고 각각의 a, b, c, d, e, f, g, h 및 i는 금속의 원자가 균형, 배위된 유기 리간드의 수 등에 의존하여 가변적인 수이다.
- [0027] 상기 식 (1)에서,  $M^1$ 은 바람직하게는 Zn(II) 또는 Fe(II)로부터 선택된 금속이다. 상기 식에서,  $M^2$ 는 바람직하게는 Co(III) 또는 Fe(III)로부터 선택된 금속이다. 그러나, 당해 기술에서 공지되어 있는 바와 같은 다른 금속 및 산화 상태도 또한 사용될 수 있다.
- [0028] 상기 식 (1)에서, R은 유기 리간드이고 그리고 바람직하게는 알코올, 에테르, 케톤, 에스테르, 아민 및 아미드로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물이다. 그와 같은 유기 리간드로, 수용성인 것이 사용될 수 있다. 구체적으로, tert-부틸 알코올, n-부틸 알코올, 이소-부틸 알코올, tert-펜틸 알코올, 이소펜틸 알코올, N, N-디메틸 아세트아미드, 글라임 (에틸렌 글리콜 디메틸 에테르), 디글스테 (디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르), 트리글라임 (트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르), 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸에테르, 이소-프로필 알코올 및 디옥산으로부터 선택된 1종 이상의 화합물은 유기 리간드(들)로서 사용될 수 있다. 디옥산은 1,4-디옥산 또는 1,3-디옥산일 수 있고 바람직하게는 1,4-디옥산이다. 가장 바람직하게는, 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매 내 유기 리간드 또는 유기 리간드 중 하나는 tert-부틸 알코올이다. 또한, 알코올 유기 리간드로는, 폴리올, 바람직하게는 폴리에테르 폴리올이 사용될 수 있다. 보다 바람직하게는, 500 내지 2,500 달톤, 바람직하게는 800 내지 2,200 달톤의 범위인 수 평균 분자량을 갖는 폴리 (프로필렌 글리콜)이 유기 리간드 또는 유기 리간드 중 하나로 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는, 이러한 폴리(프로필렌 글리콜)은 유기 리간드로 tert-부틸 알코올과 조합하여 사용된다. 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매는 공지된 생산 방법에 의해 생산될 수 있다.
- [0029] 폴리에테르 폴리올의 DMC-촉매화된 생산에서, 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매는 생성물로부터 완전하게 제거되지 않는다. 본 발명의 폴리에테르 폴리올은 따라서 복합체 금속 시아나이드 착물 촉매의 잔여물을 함유한다.
- [0030] 폴리에테르 폴리올은 전형적으로 3500 내지 6000 달톤의 범위인 수 평균 분자량을 갖는다.
- [0031] 폴리에테르 폴리올의 생산을 위한 공정은 회분식, 세미-회분식 또는 연속식 공정으로 수행될 수 있다. 회분식 공정에서, 개시 물질은 반응기에 첨가되고, 반응기는 완료시까지 지속되고 그 다음 생성물은 반응기로부터 제거된다. 세미-회분식 공정에서, 반응물은 반응이 진행됨에 따라 경시적으로 반응기에 첨가된다. 일단 모든 반응물이 첨가되면, 반응은 완료될 때까지 진행되고, 그 다음 생성물은 반응기로부터 제거된다. 연속 공정에서, 반응기 안으로 반응물이 연속적으로 흐르고, 그리고 반응이 진행됨에 따라 반응기 밖으로 생성물이 동시에 연속적으로 흐른다. 반응기 안으로 그리고 밖으로 이들 흐름은 반응기 내 반응물이 축적되거나 비워지는 것을 방지하기 위해 유사한 수준으로 유지된다. 바람직하게는, 본 발명의 공정은 세미-배치 또는 연속 공정으로 수행된다. 더 바람직하게는, 본 공정은 연속 공정으로 수행된다.
- [0032] 폴리에테르 폴리올 반응기에 알킬렌 옥사이드, 하이드록실-함유 개시 물질 (개시제) 및 촉매 (바람직하게는 개시제 또는 불활성 성분, 예를 들면 MPG, DPG, 글리세린 또는 탄화수소 내 슬러리의 형태로)가 공급된다. 각각의 이들 공급물은 별개의 스트림으로 반응기에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 공급물 중 하나 이상은 반응기에 공급

되기 전에 함께 혼합될 수 있다. 일 구현예에서, 예를 들면, 프로필렌 옥사이드 내 요구된 양의 에틸렌 옥사이드의 혼합물로서 반응기에 알킬렌 옥사이드를 제공하는 것이 적합하다.

- [0033] 본 발명의 폴리우레탄 폼은 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 54%의 탄성을 가진다. 탄성은 폼의 표면 탄력성의 측정을 제공하고 편안함 또는 '느낌'과 관련될 수 있다. 탄성은 전형적으로 ~16g 강철 볼을 폼 위에 떨어뜨리고 볼의 반발 높이를 측정함에 의하여 측정되고, 이 시험은 전형적으로 "볼 반동 시험"으로 언급된다. 전형적으로, 폴리우레탄 폼에 대해, 탄성은 약 30%에서 최대 70%의 범위이다. 폼의 안락 특성을 측정하는 추가의 방법, 예를 들면 25% 높이 편향에서의 폼 경도 대비 65% 높이 편향시의 폼 경도의 비가 있고, 이러한 비는 "SAG 인자" 또는 "안락 인자"로 언급되고 그리고 비가 높을수록 안락 특성이 더 양호하다. 가구 쿠션에 대해 이것은 사람이 폼에 앉을 때 처음에는 폼 표면이 부드럽지만 사람이 쿠션 상에 모든 그의 체중을 올려놓을 때 폼은 그 하중을 지탱할 수 있다는 것을 의미한다. 전형적으로 볼 반동 값은 SAG 인자에 직접적으로 비례하며 "볼 반동 시험"은 수행하기 쉽기 때문에 이것이 폼의 안락 특성을 측정하는 방법으로 통상적으로 사용된다. 폼 내에서 더 높은 탄성은 그래서 종종, 예를 들면 쿠션에 사용될 때, 폼이 더 나은 안락 특성을 제공한다는 것을 의미한다.
- [0034] 폴리우레탄 폼은 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폼-형성 반응물과 폴리에테르 폴리올을 반응시킴에 의해 생산된다. 당해 기술에서 공지된 바와 같이, 폼-형성 반응물은 전형적으로 방향족 폴리이소시아네이트 및 적어도 발포제를 포함할 것이다.
- [0035] 방향족 폴리이소시아네이트는 예를 들면 톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 또는 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트를 포함할 수 있다.
- [0036] 1종 이상의 지방족 폴리이소시아네이트, 예컨대 예를 들면 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 라이신 디이소시아네이트 또는 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 또는 이들의 변형된 생성물이 또한 존재할 수 있다.
- [0037] 일 구현예에서, 방향족 폴리이소시아네이트는 80w/w %의 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트 및 20 w/w %의 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트의 혼합물을 포함하거나 이들로 구성되고 이 혼합물은 "TDI-80"으로 공지된다.
- [0038] 본 발명의 양태에서, 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트 (NCO) 기 대 폴리에테르 폴리올 및 임의의 물 내 하이드록실 (OH) 기의 몰비는 적합하게는 많아야 1/1일 수 있어, 100의 TDI 지수에 상응한다. 일 구현예에서, TDI 지수는 많아야 90이다. 선택적으로, TDI 지수는 많아야 85일 수 있다.
- [0039] TDI 지수는 적어도 70, 특히 적어도 75인 것이 적합할 수 있다.
- [0040] 폼-형성 반응물은 TDI 지수를 제공하기 위한 양의 방향족 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다. 일 구현예에서 방향족 폴리이소시아네이트는 폼-형성 반응물에서 단독 이소시아네이트이다.
- [0041] 본 발명의 폴리우레탄 폼을 제조하기 위해 사용된 발포제는 유익하게는 물을 포함할 수 있다. (화학) 발포제로서 물의 사용은 잘 알려져 있다. 물은 공지된 NCO/H<sub>2</sub>O 반응에 따라 이소시아네이트 기와 반응하고, 이로써 발포가 일어나도록 하는 이산화탄소를 방출한다.
- [0042] 그러나, 다른 적합한 발포제, 예컨대 예를 들면, 아세톤, 가스성 또는 액체 이산화탄소, 할로젠화된 탄화수소, 지방족 알칸 및 지환족 알칸이 추가로 또는 대안적으로 이용될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 범위 내에서 이들을 사용하는 것이 가능하지만, 완전히 염소화된, 불소화된 알칸 (CFC's)의 오존 파괴 효과에 기인하여 이러한 유형의 발포제의 사용은 일반적으로 바람직하지 않다. 적어도 1종의 수소 원자가 할로젠 원자 (소위 HCFC's)에 의해 치환되지 않은 할로젠화된 알칸은 임의의 오존 파괴 효과를 갖지 않거나 거의 갖지 않고 따라서 물리적으로 투입된 폼에 사용되는 바람직한 할로젠화된 탄화수소이다. 하나의 적합한 HCFC 유형 발포제는 1-클로로-1,1-디플루오로에탄이다.
- [0044] 상기 발포제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 발포제가 사용되어지는 양은 통상적으로 적용되는 것, 즉: 물의 경우에 폴리올 성분의 100 중량부당 (pphp) 0.1 내지 10의 범위, 특히 0.1 내지 5 pphp의 범위, 더욱 특히 0.5 내지 3 pphp의 범위; 그리고 할로젠화된 탄화수소, 지방족 알칸 및 지환족 알칸의 경우에는 특히 0.1 내지 20 pphp의 범위, 더욱 특히 0.5 내지 10 pphp의 범위인 약 0.1 내지 50 pphp 사이이다.

- [0045] 추가로, 계면활성제 및/또는 가교결합제와 같은 다른 성분이 또한 본 발명의 폴리우레탄 제조 공정 동안에 존재할 수 있다.
- [0046] 포움 안정제 (계면활성제)의 사용이 잘 알려져 있다. 유기규소 계면활성제가 폴리우레탄 생산에서 포움 안정제로서 가장 통상적으로 적용되고 있다. 아주 다양한 이러한 유기규소 계면활성제가 상업적으로 입수가 가능하다. 보통, 이러한 포움 안정제는 폴리올 성분의 100 중량부당 (pphp) 0.01 내지 5.0 중량부의 양으로 사용된다. 안정제의 바람직한 양은 0.25 내지 1.0 pphp이다.
- [0047] 폴리우레탄 포움의 생산에서 가교결합제의 사용이 또한 잘 알려져 있다. 다작용성 글리콜 아민이 이러한 목적을 위해 유용한 것으로 공지되어 있다. 본 개요성 폴리우레탄 포움의 제조에 가장 빈번하게 사용되고 또한 유용한 다작용성 글리콜 아민은 디에탄올 아민으로, 종종 DEOA로 약칭된다. 조금 사용되는 경우, 가교결합제는 폴리올 성분의 100 중량부당 (pphp) 최대 2 중량부의 양으로 적용되지만, 0.01 내지 0.5 pphp의 범위인 양이 가장 적합하게 적용된다.
- [0048] 또한, 다른 공지된 보조물, 예컨대 충전제 및 난연제가 또한 포움-형성 반응물의 일부를 형성할 수 있다.
- [0049] 적합하게, 난연제는 "난연제 유효한 양"으로, 즉 화염 저항 표준, 예를 들면 BS 5852, 파트 2, Crib 5 또는 Cal 117 부문 A - 파트 1을 통과하기에 충분한 폴리우레탄 포움에 화염 저항을 부여하기에 충분한 총 난연제의 양으로 존재할 수 있다.
- [0050] 난연제의 총량은 적합하게 폴리올 성분의 100 중량부당 (pphp) 10 내지 100 중량부의 범위, 특히 약 20 내지 약 80 pphp 사이로 될 수 있다.
- [0051] 일 구현예에서, 멜라민 또는 멜라민 유도체가 주요한 난연제로 사용된다. 적합하게, 멜라민이 보충의 난연제, 예를 들면 할로겐화된 포스페이트와 함께 이용될 수 있다.
- [0052] 본 발명에서 유용한 멜라민은 적합하게 폴리올 성분의 100 중량부당 (pphp) 약 5 내지 약 50 중량부 사이, 바람직하게는 우레탄-형성 반응 혼합물 내 약 20 내지 약 50 사이의 양으로 이용된다.
- [0053] 멜라민 및/또는 그것의 유도체는 임의의 특정한 적용에 대해 요망될 수 있는 바와 같이, 마쇄 (예를 들면, 볼-밀링된) 또는 미마쇄된, 고체 또는 액체 형태를 포함하여, 요망될 수 있는 바와 같이, 임의의 형태로 사용될 수 있다.
- [0054] 보충의 난연제, 예컨대 할로겐화된 포스페이트가 약 10 내지 약 30 pphp 사이, 바람직하게는 약 15 내지 약 25 pphp 사이의 양으로 적합하게 이용될 수 있다. 적합한 할로겐화된 포스페이트 난연제의 예는 예를 들면, 상표명 Antiblaze (RTM)로 상업적으로 입수가 가능한 트리스-모노-클로로-프로필-포스페이트 (TMCP)이다.
- [0055] 폴리우레탄 포움을 생산하기 위한 반응은 겔화 및/또는 발포 활성을 갖는 1종 이상의 촉매의 존재 하에서 수행된다.
- [0056] 폴리우레탄 촉매가 당해 기술에 공지되어 있고 그리고 많은 상이한 화합물 및 이들의 혼합물을 포함한다. 아민 및 유기금속이 일반적으로 가장 유용한 것으로 고려된다. 적합한 유기금속 촉매는 주석-, 납- 또는 티타늄-기반 촉매, 바람직하게는 주석-기반 촉매, 예컨대 카복실산의 주석 염 및 디알킬 주석 염을 포함한다. 구체적인 예는 제1 주석 옥토에이트, 제1 주석 올레이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 아세테이트 및 디부틸주석 디아세테이트이다. 적합한 아민 촉매는 3차 아민, 예컨대, 예를 들면, 비스 (2,2'-디메틸아미노) 에틸 에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 및 디메틸에탄올-아민 (DMEA)이다. 상업적으로 입수가 가능한 3차 아민 촉매의 예는 상표명 NIAx, TEGOAMIN 및 DABCO (모두 상표명)로 시판되는 것이다. 촉매는 전형적으로 폴리올에테르 폴리올의 100 중량부당 (pphp) 0.01 내지 2.0 중량부의 양으로 사용된다. 촉매의 바람직한 양은 0.05 내지 1.0 pphp이다.
- [0057] 일반적으로, 본 발명의 공정 또는 용도는 폴리우레탄 포움을 얻기 위해 임의의 적합한 방식으로 폴리올 성분, 포움-형성 반응물 및 1종 이상의 촉매를 배합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0058] 일 구현예에서, 본 공정은 폴리올 성분, 포움-형성 반응물 (폴리이소시아네이트 제외) 및 1종 이상의 촉매를 함께 적어도 1분의 기간 동안 교반하는 단계; 및 교반 하에서 폴리이소시아네이트를 부가하는 단계를 포함한다.
- [0059] 일 구현예에서, 전체 상승 시간 (FRT, 방향족 이소시아네이트 첨가/혼합의 시작으로부터 포움 상승의 말단까지의 시간으로 측정됨)은 360초 이하, 특히 250초 이하, 예컨대 240초 이하이다.

- [0060] 일 구현예에서, 본 공정은 이것이 완전히 셋팅되기 전에 형상화된 물품으로 포움을 형성하는 단계를 포함한다. 적합하게, 포움을 형성하는 단계는 겔화가 완료되기 전에 거꾸집 안에 폴리올 성분, 포움-형성 반응물 및 1종 이상의 촉매를 붓는 단계를 포함할 수 있다.
- [0061] 본 명세서의 상세한 설명 및 청구범위 전반을 통하여 단어 "포함하는" 및 "함유하는"과 그 단어의 변형, 예를 들면 "포함한" 및 "포함한다"는 "비제한적으로 포함하는"을 의미하고, 다른 부분, 첨가제, 성분, 정수 또는 단계를 배제하지 않는다. 또한 문맥상 달리 요구되지 않는 한 단수는 복수를 포함한다: 특히, 부정사가 사용되는 곳에서는, 문맥상 달리 요구되지 않는 한, 명세서는 복수뿐만 아니라 단수를 고려하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0062] 본 발명의 각 양태의 바람직한 특징은 임의의 다른 양태와 관련하여 기술될 수 있다. 본 발명의 다른 특징은 하기 실시예로부터 명백해질 것이다. 일반적으로, 본 발명은 본 명세서 (임의의 수반하는 청구범위 및 도면을 포함함)에 개시된 특징 중 임의의 신규한 것 또는 임의의 신규한 조합으로 확장된다고 언급된다. 따라서 본 발명의 특정한 양태, 구현예 또는 실시예와 관련하여 기재된 특징, 정수, 특징, 화합물, 화학 모이어티 또는 기는 그것과 양립할 수 없다면 본 명세서에서 기재된 임의의 다른 양태, 구현예 또는 실시예에 적용가능하다는 것으로 이해해야 한다. 또한, 달리 언급되지 않는 한, 본 명세서에서 개시된 임의의 특징은 동일하거나 유사한 목적을 제공하는 대안적인 특징으로 대체될 수 있다.
- [0063] 특성에 대해 상한과 하한이 인용되는 경우 임의의 상한과 임의의 하한의 조합으로 정의된 값의 범위가 또한 암시될 수 있다.
- [0064] 본 명세서에서, 성분 특성에 대한 언급은 - 다르게 언급되지 않는 한 - 주위 조건, 즉 대기압에서 약 23℃의 온도에서 측정된 특성이다.
- [0065] 본 발명은 이제 하기 비-제한적인 실시예와 관련하여 추가로 기술될 것이다.
- [0066] 실시예
- [0067] 폴리올
- [0068] 하기 물질이 폴리올의 생산에서 개시 물질로 사용되었다:
- [0069] 중간체 디올: 400의 분자량 및 260의 OH-값을 갖는 물/PO 부가물
- [0070] 중간체 트리올: 670의 분자량 및 250의 OH-값을 갖는 글리세린/PO 부가물
- [0071] DMC 촉매: 베이어 머테리얼 사이언스로부터 ARCOL-3 촉매
- [0072] 촉매 현탁액: 중간체 디올 내 3%의 DMC 촉매
- [0073] 폴리올 실시예 1 (10.3% EO; 하이드록실 값 = 37
- [0074] 중간체 트리올 (600.89 g) 및 촉매 현탁액 (3.333 gr)의 혼합물을 130℃에서 질소 퍼지로 1시간 동안 박리하였다. 그런 다음 압력 강하가 관찰될 때까지 일부 PO (92 gr)를 첨가하여 촉매의 활성화를 나타냈다. 그 뒤에, PO (2907.1 g)와 EO (400 g)의 혼합물을 3시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 130℃에서 반시간 동안 더 방치하고, 그런 다음 130℃에서 질소 퍼지로 60분 동안 박리하고 100℃로 냉각시켰다. 그 뒤에, 이르가녹스 1135 (4.00 g) 및 이르가녹스 5057 (8.40 g)을 첨가하고, 혼합물을 100℃에서 1시간 동안 교반하였다. 총 대략 4.0 kg으로 하기 특성을 갖는 생성물이 수득되었다.
- [0075] (측정된) 작용가: 2.992
- [0076] 점도: 391 cSt (40 C)
- [0077] OH-값: 37.3
- [0078] EO-함량: 10.3%
- [0079] pHc: 11.8%
- [0080] 폴리올 실시예 2 (16.8% EO; 하이드록실 값 = 36)
- [0081] 중간체 트리올 (600.89 g) 및 촉매 현탁액 (3.333 g)의 혼합물을 130℃에서 질소 퍼지로 1시간 동안 박리하였다. 압력 강하가 관찰될 때까지 일부 PO (92 g)를 첨가하여 촉매의 활성화를 나타냈다. 그 뒤에, PO (2507.1 g) 및 EO (800 g)의 혼합물을 3시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 130℃에서 반시간 동안 더 방치하고,

그런 다음 100℃로 냉각시키기 전에 130℃에서 질소 퍼지로 60분 동안 박리하였다. 그 뒤에, 이르가녹스 1135 (4.00 g) 및 이르가녹스 5057 (8.40 g)을 첨가하고, 혼합물을 100℃에서 1시간 동안 교반하였다. 총 대략 4.0 kg으로 하기 특성을 갖는 생성물이 수득되었다.

[0082] (측정된) 작용가: 2.992

[0083] 점도: 391 cSt (40℃)

[0084] OH-값: 36.9

[0085] EO-함량: 19.6%

[0086] pHc: 16.8%

[0087] 폴리우레탄 폼

[0088] 참조 폴리올로서, Caradol SC48-08 (OH-값 = 48; EO-함량 = 10.5%; 작용가: 2.8)을 사용하였다. 참조 폴리올 및 실시예 1 및 2에서 제조된 폴리올이 표 1 내지 표 3에 제시된 바와 같이 표준 공정에 따라 폴리우레탄 폼을 제조하기 위해 사용되었다.

표 1: 32-26 kg/m<sup>3</sup> 밀도를 갖는 PU-폼이 제조되었다.

|             |                   | 참조 폴리올 | 폴리올<br>실시예 1 | 폴리올<br>실시예 2 |
|-------------|-------------------|--------|--------------|--------------|
| 폴리올         | pbw               | 100    | 100          | 100          |
| 물           | php               | 2.7    | 2.7          | 2.7          |
| 33LV/A1 2:1 | php               | 0.17   | 0.16         | 0.16         |
| B4900       | php               | 0.6    | 0.6          | 0.4          |
| T-9         | php               | 0.19   | 0.19         | 0.16         |
| TDI 지수      |                   | 107    | 107          | 107          |
| TDI         | php               | 35.9   | 34.1         | 34.1         |
| 상승의 시작      | sec               | 17     | 18           | 18           |
| FRT/불어날림    | sec               | 118    | 127          | 124          |
| 겔화 시간       | sec               | 173    | 190          | 206          |
| 밀도          | kg/m <sup>3</sup> | 31.6   | 34.3         | 35.6         |
| 탄성          | %                 | 43     | 49           | 52           |
| CLD 5%      | kPa               | 2.2    | 2.3          | 2.2          |
| CLD 40%     | kPa               | 3.3    | 3.6          | 3.8          |

[0089]

표 2: 48-52 kg/m<sup>3</sup> 밀도 및 지수 107 을 갖는 PU-폼

|             |                   | 참조 폴리올 | 폴리올<br>실시에 1 | 폴리올<br>실시에 2 |
|-------------|-------------------|--------|--------------|--------------|
| 폴리올         | pbw               | 100    | 100          | 100          |
| 물           | php               | 1.6    | 1.6          | 1.6          |
| 33LV/A1 2:1 | php               | 0.2    | 0.18         | 0.26         |
| B4900       | php               | 0.6    | 0.6          | 0.5          |
| T-9         | php               | 0.14   | 0.14         | 0.12         |
| TDI 지수      |                   | 107    | 107          | 107          |
| TDI         | php               | 24.5   | 22.7         | 22.7         |
| 상승의 시작      | sec               | 22     |              | 20           |
| FRT/ 불어날림   | sec               | 296    |              | 295          |
| 겔화 시간       | sec               | 345    |              | 411          |
| 밀도          | kg/m <sup>3</sup> | 47.4   | 50.2         | 51.3         |
| 탄성          | %                 | 36     | 51           | 45           |
| CLD 5%      | kPa               | 1.9    | 2.1          | 2            |
| CLD 40%     | kPa               | 3.3    | 3.9          | 3.8          |

[0090]

표 3: 48-52 kg/m<sup>3</sup> 밀도 및 지수 110 을 갖는 PU-포움

|             |                   | 참조 폴리올 | 참조 폴리올 | 폴리올 샘플<br>1 |
|-------------|-------------------|--------|--------|-------------|
| 폴리올         | pbw               | 100    | 100    | 100         |
| 물           | php               | 1.6    | 1.6    | 1.6         |
| 33LV/A1 2:1 | php               | 0.25   | 0.3    | 0.2         |
| B4900       | php               | 0.6    | 0.6    | 0.6         |
| T-9         | php               | 0.11   | 0.11   | 0.12        |
| TDI 지수      |                   | 110    | 110    | 110         |
| TDI         | php               | 25.2   | 25.2   | 23.3        |
| 상승의 시작      | sec               | 20     | 19     | 20          |
| FRT/ 불어날림   | sec               | 318    | 229    | 337         |
| 겔화 시간       | sec               | 382    | 288    | 485         |
| 밀도          | kg/m <sup>3</sup> | 48.4   | 45.2   | 49.9        |
| 탄성          | %                 | 50     | 46     | 57          |
| CLD 5%      | kPa               | 1.9    | 2.2    | 2.2         |
| CLD 40%     | kPa               | 3.3    | 3.5    | 3.8         |

[0091]

[0092] 본 실시예는 참조 폴리올이 본 발명에 따른 폴리올에 의해 대체될 때 개선된 탄성을 명확히 입증한다.