(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08G 18/48
C08G 18/10

(45) 공고일자 2004년07월12일
(11) 등록번호 10-0422794
(24) 등록일자 2004년03월02일

(21) 출원번호 10-1996-0021661
(22) 출원일자 1996년06월15일

(65) 공개번호 10-1997-0001400
(43) 공개일자 1997년01월24일

(30) 우선권주장 95-08/490828 1995년06월15일 미국(US)

(73) 특허권자 아코 케미컬 테크놀로지 엘. 피.
미합중국, 델라웨어 19807, 그린빌, 슈트 238, 4001 케네트 파이크, 투 그린빌 크로싱

(72) 발명자 게리 엘. 앨런
미합중국, 웨스트 버지니아 25213, 윈필드, 5 오우크 리지

나이젤 바크스비
미합중국, 웨스트 버지니아 25064, 던바, 100 도그우드 레인

브루스 에치. 아이삭스
미합중국, 펜실베니아 19063, 미디어, 48 스프링하우스 레인

리 제이. 랭스돌프
미합중국, 펜실베니아 19380, 웨스트 체스터, 516 노스 베로니 카 로드 #

스테펀 디. 세네커
미합중국, 웨스트 버지니아 25320, 시슨빌, 박스 99씨, 에치. 씨. 83

(74) 대리인 목영동
이영필
목돈상

심사관 : 이동욱

(54) 미가공강도,이형시간및수분흡수력이향상된폴리우렌탄탄성중합체및이의제조에적합한헤이즈-불포함폴리옥시알킬렌폴리올

요약

본 발명은 20 wt% 이하의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하며 불포화도가 극히 낮은 폴리옥시프로필렌 폴리올로부터 제조된, 이형시간은 짧게 유지하면서 미가공 강도는 향상된 폴리우레탄 탄성중합체에 관한 것이다. 이 탄성중합체는 0℃에서 10 wt% 미만의 물을 흡수한다. 내부 폴리옥시에틸렌 모이어티를 함유하고 있는 폴리옥시프로필렌 폴리올은 헤이즈- 불포함 4,4' - MDI 프리폴리머 제조에 사용할 수 있으며 불포화도가 극히 낮은 헤이즈 - 불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올 제조에 이용될 수 있다. 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하며 불포화도가 극히 낮은 폴리옥시프로필렌 폴리올의 다분산성 블렌드를 사용하면 탄성중합체의 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제 1 도는 내부 옥시에틸렌 모이어티 (internal oxyethylene moieties) 를 0 - 40 wt% 함유하고 있으며, 불포화도가 극히 낮은 (〈0.007 meq/g) 폴리옥시프로필렌 폴리올로 제조한 일련의 탄성중합체들에 대한 0℃, 23℃ 및 50℃에서의 수분 흡수도를 나타낸 막대 그래프이다.
제 2 도는 불포화도가 극히 낮은 2 개의 4000 Da 폴리올 즉, 단분산성 폴리옥시프로필렌 단독 중합체 디올 및 10 wt%의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 단분산성 폴리옥시프로필렌 디올로 제조한 폴리우레탄 탄성중합체의 시간에 따른 탄성 형성과정을 나타낸 그래프이다.
제 3 도는 제 2 도에서의 탄성중합체들의 시간에 따른 경도 형성과정을 플롯팅한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리우레탄 탄성중합체 및 불포화도가 극히 낮은 헤이즈-불포함(haze-free) 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌 폴리올에 관한 것이 다. 특히 본 발명은 수분 흡수도는 낮은 반면에 이형(demold)과 미가공 강도(green strength)가 향상된 폴리우레탄 탄성중합체 및 상기 탄성중합체 제조에 적합한 램덤 내부 옥시에틸렌 모이어티(random internal oxyethylene moieties)을 갖는 폴리옥시프로필렌 폴리올에 관한 것이다. 놀랍게도, 랜덤 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시에틸렌-캡핑된(capped) 폴리옥시프로필렌 폴리올은 저장 중 헤이즈가 생성되지 않을 뿐만 아니라, 이를 이용하여 제조한 4, 4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트계 이소시아네이트 종결된 프리폴리머(isocyanate terminated prepolymer)에도 헤이즈가 생성되지 않는다.
폴리우레탄 탄성중합체의 상업적인 이용가능성을 평가하는데 있어서, 가공 특성이 중요하다. 이러한 가공특성의 예로는 포트-라이프(pot -life), 겔 타임(gel time), 이형시간(demold time) 및 미가공 강도 등이 있다. 상업적으로 유용한 포트-라이프란 폴리우레탄을 제조하는 반응성 성분들을 혼합시키고 필요할 경우 탈기시키는데 필요한 작업 시간을 충분하게 하는데 필요한 것이다. 겔 타임은, 특히 크고 복잡한 주형이 사용되는 경우 겔화(gelation)가 일어나기 전에 주형이 완전히 채워지게 하는데 있어서 중요한 반면, 이형시간은 제조되는 물품을 최적화시키는데 있어서 중요하다. 이형시간이 너무 길면 소정의 물품을 생산하기 위하여 비교적 고가의 주형이 보다 많이 필요하게 된다. 이형시간은, 경화가 느리게 일어나는 글리콜 확장된 탄성중합체에 있어서 특히 중요하다. 이러한 요구조건들은 때때로 경쟁적이다. 예를 들어 촉매의 수준을 감소시키면 포트-라이프가 길어지고 겔 타임은 증가되지만, 종종 이형시간은 종종 불충분하게 된다. 반대의 경우도 마찬가지이다.
미가공 강도 또한 중요한 특성이다. 미가공 강도란 이형되기 직전의 폴리우레탄 물건의 강도를 부분적으로 측정한 측정치이다. 폴리우레탄 성형 반응은 폴리우레탄 물건의 가공후 강도(full strength)가 캐스팅 후 상당한 시간동안 나타나지 않는다는 특징이 있다. 그러나, 부분적으로 경화된, 또는 '미가공된' 물품은 적당한 시간 안에 이형되어야만 한다. 폴리우레탄 물품에는 일반적으로 2 가지 유형의 '불량한' 미가공 강도가 나타낸다. 이 중 한 유형에 의하면, 상기 물품은 겔화되고 경질이 되었지만, 잘 부서지고 찢어진다. 폴리우레탄 탄성중합체와 관련된 업체의 당업자는 이러한 유형의 불량한 미가공 강도를 '치즈와 유사한' 강도라는 의미로 '치즈같다(cheesy)'라고 한다. 불량한 미가공 강도의 다른 유형에 의하면, 물건이 연질 및 연성인 경우 이는 이형과정 중 영구적으로 뒤틀린다. 이와는 대조적으로, 이형된 후에 내구성을 나타내며 영구적인 손상없이 구부러지거나 또는 뒤틀리는 물품은 '우수한' 미가공 강도를 갖는다고 한다. 이형시간은 생산을 제한하는 반면, 불량한 미가공 강도는 스크랩(scrap rate)을 증가시킨다.
미가공 강도를 증대시키고 이형시간을 감소시키는 여러 가지 방법들이 연구되어 왔다. 예를 들어 촉매량 증가는 때때로 상기 특성들에 바람직한 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 앞서 언급한 바와 같이 촉매량을 증가시키면 포트-라이프와 겔 타임이 모두 감소된다. 게다가, 미세다공성(microcellular) 탄성중합체를 생산하고자 하는 경우, 몇몇 촉매는 이소시아네이트/폴리올의 반응보다 이소시아네이트/수분의 반응을 증가시키므로, 가공성(processablility)에 악영향을 미칠 수 있다.
폴리우레아 및 폴리우레탄/우레아 탄성중합체들이 모든 우레탄 탄성중합체들 보다 훨씬 가공하기 쉽다고 업계에 공지되어 있다. 폴리우레아 및 폴리우레탄/우레아 탄성중합체는 아민-종결된 폴리올 및/또는 디아민 사슬 확장제(chain extender)를 이용하여 제조된다. 가장 일반적인 우레탄/우레아 탄성중합체 시스템은 MOCA 또는 MBOCA로 잘 알려져 있는 디아민 확장제인 메틸렌-비스-(2-클로로아닐린)과 반응시킨 톨루엔 디이소시아네이트 프리폴리머를 이용한다. 이 시스템은 미가공 강도가 훌륭하면서도 60분을 넘지 않는 상업적으로 적당한 이형시간을 제공하며 긴 포트-라이프(10 - 20분)를 제공하는 것으로 알려져 있다. 이 외에도, 상기 시스템은 공정 상 조건의 변화에 대한 민감성도 매우 작다. 그러나, 우레아 결합을 포함하는 탄성중합체의 물리적 성질 중 일부(즉, 연성, 파열강도, 탄성 및 가수분해 내

성)는 모든 우레탄 탄성중합체의 물리적 성질에 비하여 우수하지 못하다.
수분 흡수력은 많은 폴리우레탄 탄성중합체 제품에 있어서 중요한 것이다. 예컨대, 수중 환경에 노출되는 폴리우레탄 탄성중합체 씰(seal)은 물 또는 탄성중합체의 중합체 극성 그룹 간 수소결합의 붕괴에 의한 가소화 작용으로 인하여 그 물리적 특성이 심각하게 저하된다. 도로 확장에 사용된 탄성중합체는 팽윤되어 포장도로로부터 스며나오게 되므로 자주 교체되어야 한다. 신발 밑창, 특히 보통 운동화에 이용되는 다공성 및 미세다공성 타입의 신발 밑창은, 특히 저온에서 상당량의 수분을 흡수한다. 이때문에 수분에 노출될 것을 고려하여, 단일 폴리옥시프로필렌 폴리올 또는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)계 탄성중합체들이 사용되어 왔다. 이러한 경우, 0℃ 에서의 수분 흡수량은 약 2 wt%이고 이보다 높은 온도에서는 2 wt% 보다 작다.
그러나, PTMEG계 탄성중합체에 사용되는 PTMEG는 고가의 원자재이며, 단일 폴리옥시프로필렌 폴리올계 탄성중합체는 일반적으로 긴 이형시간과 비교적 적은 미가공 강도를 갖는다. 예컨대, 틴옥테이트와 같은 촉매를 다량 첨가하는 경우, 이형시간은 감소되고 미가공 강도는 증대되지만, 앞서 언급한 바와같이 겔 타임과 포트-라이프가 감소되는 것을 감수해야 한다.
미국 특허 제5,106,874호에는 0.02 meq/g 폴리올 내지 0.04 meq/g 폴리올의 불포화도를 갖는 폴리옥시프로필렌 폴리올을 사용하면 이형시간을 줄일 수 있다고 기재되어 있다. 그러나, 본원과 동일자로 출원되어 공동 계류 중인 본 출원인의 미국 특허 출원에 기재되어 있는 바와 같이, 0.010 meq/g 정도의 낮은 불포화도에서조차도 글리콜 확장된 탄성중합체들의 이형시간은 여전히 길었는데, 이는 0.007 meq/g 의 획기적으로 낮은 불포화도를 갖는 폴리옥시프로필렌 폴리올의 사용에 의하여만 향상될 수 있다. 이러한 불포화도가 극히 낮은 폴리올은 바람직하게는, 실질적으로 무정형인 이중 금속 시아나이드 · t - 부틸 알콜(DMC · TBA) 촉매를 이용하여 제조된다. 이러한 폴리올을 사용하면 이형시간은 2 배 이상 향상되지만, 미가공 강도는 여전히 부적합한 상태이다.
10 - 40 wt%의 옥시에틸렌 캡(oxyethylene cap)을 갖는 폴리옥시프로필렌 폴리올은 때때로 포트-라이프와 겔 타임을 희생하면서 폴리우레탄 탄성중합체의 이형시간을 낮출 수 있다고 공지되어 있다. 반응성은 상기 폴리올의 1차 하이드록실 말단기에 의하여 향상된다. 그러나, 이러한 폴리올로 제조된 탄성중합체들은 물과의 반응성이 매우 놓으며, 때때로 낮은 온도에서 200 wt%의 수분을 흡수하기도 한다. 미국 특허 제 5,106,874호에는, 불포화도가 낮은 즉, 0.02 - 0.04 meq/g의 불포화도를 갖는 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 폴리올을 이용하면 필수 1차 하이드록실 함량을 제공하는데 필요한 옥시에틸렌 캡의 양이 감소되어 수분에 대한 반응성이 감소된다고 기재되어있다. 그러나 수분의 흡수량은 측정되지 않았다. 게다가, 예시된 시스템들은 모두 디아민으로 확장된 경질 폴리우레탄/우레아 탄성중합체으로서, 폴리우레탄 탄성중합체가 아니다. 불포화도는 낮지만 옥시에틸렌 캡의 양이 많은 폴리올에 관한 유사한 개시내용은 미국 특허 제5,185,420호에서 찾을 수 있다.
단독중합체이거나 또는 다른 알킬렌옥사이드와의 공중합체인 폴리옥시프로필렌 폴리올은 일반적으로 프로필렌 옥사이드를 적당한 수소성 (hydric) 개시제 분자 상에서 염기 촉매를 이용해 옥시알킬화시켜 제조된다. 중합되는 동안, Block & Graft Polymerization Vol. 2, Ceresa, Ed., John Wiley & Sons, pp. 17 - 21에 기재되어있는 바와같이 프로필렌 옥사이드가 알릴알콜(Allylalcohol) 로 경쟁적으로 재배열됨으로써, 옥시프로필화가 진행됨에 따라 점차 증가되는 속도로 단일관능가 (monofunctional) 종이 도입된다. ASTM D2849-69 에 따라 측정된 불포화도는 일반적으로 존재하는 단일관능가 종 즉, 폴리옥시프로필렌 모노올의 양에 해당하는 것으로 인정된다. 당량(equivalent weights)이 2000 인 경우, 모노올의 몰%는 45 - 50 몰% 또는 그 이상으로 높아질 수 있는데, 이것이 폴리옥시프로필렌 폴리올 분자량의 실질적인 상한선이다.
보다 낮은 온도 및 보다 적은 촉매량을 사용하면, 불포화도를 아주 적은 정 도만큼 감소시킬 수 있다고 알려져 있으나, 이 경우 가공시간이 굉장히 증가하게 된다는 단점을 지닌다. 특별한 촉매, 예컨대 알칼리 토금속 수산화물 및 금속 나프테네이트와 3차 아민의 조합과 같은 촉매의 사용은 불포화도를 낮추는데 이용되어 왔다. 그러나, 이러한 촉매들을 사용하면 염기 촉매를 사용하였을 때의 통상적인 불포화도인 0.06 - 1.0 meq/g보다 기껏해야 0.02 - 0.04 meq/g 정도로 향상될 뿐이다.
이중 금속 시아나이드 · 글라임 착물 촉매, 예를 들면 미국 특허 제5,158,922호에 개시된 비양론적 - 징크 헥사시아노코발테이트 · 글라임 촉매의 이용은 폴리옥시프로필렌 폴리올의 모노올 함량을 현격히 향상시켰다. 이러한 촉매들을 이용하여 이전에 가능하다고만 생각되어 왔던 고분자량의 폴리옥시프로필렌 폴리올, 예를 들면 불포화도가 0.017 meq/g인 10,000 Da의 폴리옥시프로필렌 트리올을 제조하였다. 이와 관련된 자세한 설명은 J. W. Reish et al., 'Polyurethane Sealants and Cast Elastomers With Superior Physical Properties' 33rd Annual Polyurethane Marketing Conference, September 30 - October 3, 1990, pp. 368-374을 참조한다.
폴리우레탄을 제조하기 위하여 고분자량의 폴리올을 사용하는 방법은 많은 특허에 기재되어 있다. 이러한 경우, 결과가 향상되는 것은 오로지 유용한 관능가의 고분자량의 폴리올을 제조하는 능력, 또는 폴리우레탄 부가 중합 반응 동안 '사슬 - 중지제(china-stoppers)'로서 반응한다고 생각되는 모노올의 낮은 함량에 의하여 개선될 수 있다고 한다. 이러한 특허의 예로는 미국 특허 제5,124,425호 (불포화도가 0.07 meq/g 미만인 고분자량 폴리올로 제조한 실온 경화성 실런트(sealant)) ; 미국 특허 제5,100,997호 (불포화도가 0.06 meq/g 미만인 고분자량 폴리올로 제조한, 디아민 확장된 폴리우레탄/우레아 탄성중합체) ; 미국 특허 제5,116,931호(불포화도가 0.04 meq/g 미만인 이중 금속시아나이드로 촉매화된 폴리올로 제조한 열경화성 탄성중합체) ; 및 미국 특허 제4,239,879호(당량이 큰 폴리올을 주성분으로 한 탄성중합체)가 있다. 그러나 이들 특허 중 어느것도 탄성중합체 관련 산업에서 가장 중요한 가공 특성에 관해서는 연구하지 않았다.
C. P. Smith와 그의 동료는 '고분자 Poly - L ™ 폴리올로 제조된 열가소성 폴리우레탄 탄성중합체 ', Polyurethanes World Congress 1991, Sep. 24 - 26, 1991, pp. 313 - 318에는 불포화도가 0.014 - 0.018 meq/g 이고 폴리옥시에틸렌으로 캡핑된 폴리옥시프로필렌 디올로 제조된 열가소성 탄성중합체(TPU)가 기재되어 있다. 사용된 폴리올

들은 이중금속 시아나이드 · 글라임 촉매를 이용하여 제조되며, 상기 탄성중합체는 불포화도가 0.08 meq/g인 종래의 촉매화된 디올로 제조한 탄성중합체에 비하여 향상된 물리적 특성을 나타낸다. 그러나, 가공성에 관해서는 논의되지 않았다.

불포화도가 낮은 폴리올은 때때로 파격적인 특성을 갖는 폴리우레탄을 형성한다고 보고되어있다. 예컨대, 분자량이 6000 Da인 종래의 촉매화된 트리올 대신 분자량이 10,000 Da이고 DMC · 글라임 촉매된 트리올을 사용하면 보다 큰 Shore A 경도를 갖는 탄성중합체가 제조되는 반면에, 보다 연질인 탄성중합체를 제조하고자 하는 경우, 종래의 분자량 6000 Da 트리올 대신 이와 유사한 DMC · 글라임 촉매화된 분자량 6000 Da 트리올을 사용하면 경도가 증가하지 않는 것으로 나타났다. 게다가, DMC · 글라임 촉매화된 폴리올로 제조된 부탄디올 확장된 탄성중합체들은 150 분 이상되는 이형시간을 나타내는데, 이는 탄성중합체 캐스트에 있어 상업적으로 적당하지 못한 시간이다.

본원의 참고문헌으로 통합되어 있으며 본 출원과 공동 계류중인 미국 출원 제08/152,614호에는 촉매 반응물들을 균질하게 혼합하여 제조한 신규 이중 금속 시아나이드 · t - 부탄올(DMC · TBA) 촉매가 기재되어 있다. 이들 촉매는 X - 선 회절 관찰 결과, DMC · 글라임 촉매의 결정 특성이 부족할 뿐만 아니라, 프로필렌 옥사이드 중합 과정에서 3 배에서 10 배 까지의 활성을 나타낸다. 이들 촉매를 사용하면 불포화도가 예상하지 못한 정도까지 극히 낮아진다는 점이 특히 획기적인데, 실험적으로 측정된 불포화도는 0.003 - 0.007 meq/g까지 된다.

측정가능한 불포화도는 의외로 낮지만 유한한 모노올 함량을 포함하며, 폴리올을 겔 투과 크로마토그래피로 분석하면 놀랍게도 저분자량 부분은 전혀 검출되지 않는다. 이 폴리올들은 기본적으로 단분산성(monodisperse)이다. 모든 저분자량 모노올 종이 실질적으로 완전히 비존재하다는 점에서 초저분자량 폴리올은 DMC · 글라임 촉매로 제조된 폴리올과 구분된다.

그러므로, 이중 금속 시아나이드 촉매를 이용하여 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 폴리올의 제조법은 이제까지 성공하지 못했었다. 통상적인 염기 촉매대신 이중 금속 시아나이드 촉매를 사용하지 않고 이중 금속 시아나이드로 촉매화된 폴리옥시프로필렌 폴리올을 중합시키는 경우, 고도로 캡핑된 폴리옥시프로필 렌 폴리올과 캡핑되지 않은 폴리옥시프로필렌 폴리올의 복합 혼합물이 얻어진다. 어떤 특정 이론과 결부시키려는 것은 아니지만, 이러한 경우 옥시에틸화가 촉매/기질 전이보다 훨씬 빠른 속도로 일어나는 것으로 생각된다.

그러나, 이중 금속 시아나이드로 촉매화된 폴리옥시프로필렌 폴리올을 통상적인 염기 촉매를 이용해 옥시알킬화시켜 제조한 폴리옥시알킬렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 폴리올에도 저장시 헤이즈가 생성되는데, 이는 일반적으로 바람직하지 못하다. 더욱이, 이러한 폴리올 및 4, 4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트 (4,4'-MDI)로 제조한 이소시아네이트 종결된 프리폴리머 또한 헤이즈가 생성되는데, 이는 결정성 4,4'-MDI 일 것으로 생각된다. 이러한 폴리올로 제조된 중합체에 폴리올 헤이즈이 미치는 영향은 정량화하기 곤란하고 MDI 프리폴리머 내 MDI 결정은 침전물일 수 있지만, 시간, 온도, 저장 탱크를 교반함에 따라 NCO 함량이 상이한 프리폴리머를 인위적으로 제조할 수 있다.

본 발명의 목적은 이형시간과 미가공 강도가 향상된 폴리우레탄 탄성중합체를 제조하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상업적으로 실시가능한 가공 변수를 가졌으며 수분(물) 흡수도가 낮은 폴리우레탄 탄성중합체를 제공하는 것이다.

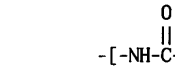
본 발명의 또 다른 목적은 불포화도가 극히 낮은 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 폴리올을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 불포화도가 극히 낮은 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌 폴리올 및 침전물 - 불포함 4,4'-MDI의 프리폴리머를 제공하는 것이다.

약 20 wt%의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 가지며 불포화도가 극히 낮은 폴리옥시프로필렌 폴리올을 사용하면, 이형시간이 짧고 미가공 강도가 향상된 폴리우레탄 탄성중합체들을 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 이렇게 제조된 탄성중합체들은 의외로 낮은 수분 흡수도를 나타낸다. 불포화도가 극히 낮고 다양한 분자량 분포를 갖는 폴리올 블렌드를 이용하면 미가공 강도와 이형시간을 더욱 향상시킬 수 있으며, 이러한 폴리올을 이용하여 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올 및 상기 폴리올을 주성분으로 한 침전물-불포함 4,4'-MDI 프리폴리머를 제조할 수 있다는 것을 예상치 못하게 발견하였다.

본 발명의 폴리우레탄 탄성중합체는 사슬 확장제로서 디올들을 이용하여 프리폴리머 기법, 원 - 샷 (one - shot) 기법 또는 다른 기법으로 디- 또는 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트를 폴리옥시알킬렌 폴리에테르 폴리올 혼합물과 반응시켜 제조된 것이다. 폴리우레탄 탄성중합체를 제조하는 공정 및 종래에 사용되었던 원료는 당업자에게 잘 알려져 있는 것들이지만, 기본적인 참고자료로서 다음과 같은 물질을 기준으로 하였다.

'폴리우레탄'이란 용어는 반복단위들 사이에 다음과 같은 우레탄 결합이 주로 포함되어 있는 구조의 중합체를 의미한다.



이러한 결합은 유기 이소시아네이트 그룹 R-[-NCO] 와 유기 하이드록실 그룹 [HO-]-R 사이의 부가 반응에 의해 제조된다. 중합체를 제조하기 위해서 유기 이소 시아네이트와 하이드록실 그룹 - 함유 화합물들은 최소한 2 관능성(difunctional)이여야 한다. 그러나, 현재 인신되고 있는 '폴리우레탄'이라는 용어는 우레탄 결합만을 함유하는 중합체로만 한정되는 것이 아니라 우레탄 이외에도 소량의 알로파네이트, 비우레트(biuret), 카보디이미드, 옥살졸린일, 이소시아누레이트, 우레티딘디온 및 우레아 결합을 함유하고있는 중합체를 포함한다. 이러한 타입의 결합들을 형성하는 이소시아네이트의 반응들은 폴리우레탄 핸드북, Gunter Oertel, Ed., Hanser Publishers, Munich, ? 1985, chapter 2, p. 7 - 41 ; 및 polyurethane ; Chemistry and Technology, J. H. Saunders and K. C. Frisch, Interscience Publishers, New York, 1963 , chapter III, pp. 63 - 118에 요약되어있다.

우레탄 합성 반응은 일반적으로 촉매 반응에 의한다. 사용가능한 촉매는 당업자에게 공지된 것으로서, 이의 다양한 예는 Polyurethan Handbook, chapter 3, § 3.4.1, p. 90 - 95 ; Polyurethan : Chemistry and Technology, chapter IV, pp. 129 - 217에서 찾아볼 수 있다. 가장 일반적으로 사용되는 촉매는 3 차 아민 및 유기주석 화합물들, 특히 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트이다. 이들 촉매를 조합하여 사용하는 것 또한 유용하다.
폴리우레탄을 제조하는데 있어서, 이소시아네이트는 활성 수소 - 함유 화합물(들)과 반응하는데 이소시아네이트 대 활성수소의 비율은 0.5 : 1 내지 10 : 1 이다. 조성물의 '지수(index)'는 - NCO/활성 수소 비에 100 을 곱한 것으로 정의된다. 상술한 바와같이 극히 큰 범위의 지수를 이용할 수도 있으나, 대부분의 폴리우레탄 공정은 70 - 약 120, 또는 130 의 지수를 가지며, 95 - 약 110 이 보다 바람 직하고 100-105가 가장 바람직하다. 지수가 200 이상, 바람직하게는 300 이상인 다량의 이소시아네이트 그룹을 함유하는 폴리우레탄의 경우, 일반적인 폴리우레탄 촉매 이외에도 삼합체화 (trimerization) 촉매를 함께 사용할 수 있다. 존재하는 활성 수소의 양을 계산하는데 있어, 일반적으로 용해되지 않는 고체 이외의 모든 활성 수소 - 함유 화합물들도 고려한다. 따라서, 총량에는 폴리올, 사슬확장제, 관능성 가소화제(functional plasticizers)등이 포함된다.
폴리우레탄 제조에 사용할 수 있는 하이드록실 그룹 - 함유 화합물들(폴리올)은 Polyurethan Handbook, chapter 3, § 3.1, p. 42 - 61 ; Polyurethane ; Chemistry and Technology, chapter II, § § III & IV, p. 32 - 47 에 기재되어있다. 다양한 하이드록실 그룹 - 함유 화합물들을 사용할 수 있으며, 특히 간단한 지방족 글리콜, 디하이드록시 방향족 화합물, 특히 비스페놀, 및 하이드록실 -종결된 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리아세탈이 포함된다. 적당한 폴리올의 광대한 리스트가 상기한 참고문헌 및 다수의 특허, 예컨대 미국 특허 제3,652,639호의 칼럼 2 - 3 ; 미국 특허 제4,421,872호의 칼럼 2 - 6 ; 미국 특허 제4,310,632호의 칼럼 4 - 6에 기재되어있는데 상기한 세가지 특허의 내용은 본원의 참고문헌으로 통합되어있다.
바람직하게는 하이드록실 - 종결된 폴리옥시알킬렌 및 폴리에스테르 폴리올이 사용된다. 전자는 일반적으로 공지된 방법에 의해 제조할 수 있는데, 예를 들면 평균 2 이상의 활성 수소가 함유된 개시제 분자에서 알킬렌 옥사이드, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드(옥시란, oxirane), 프로필렌 옥사이드(메틸옥시란) 또는 부틸 렌 옥사이드(에틸옥시란)를 염기 촉매 부가 반응시켜 제조할 수 있다. 바람직한 개시제 분자의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,6 - 헥산디올, 하이드로퀴논, 레쏘시놀, 비스페놀, 아닐린, 및 기타 방향족 모노아민, 지방족 모노아민, 글리세린의 모노에스테르같은 2 수소성 개시제 ; 글리세린, 트리메틸올 프로판, 트리메틸올에탄, N - 알킬 페닐렌 디아민, 모노-, 디-, 및 트리알칸올아민 같은 3 수소성 개시제 ; 에틸렌 디아민, 프로필렌 디아민, 2,4'-, 2.2' - 및 4,4'-메틸렌디아닐린, 톨루엔디아민, 펜타에리트리톨 같은 4 수소성 개시제 ; 디에틸렌트리아민, 알파 - 메틸글루코시드 같은 5 수소성 개시제 ; 소비톨 및 수크로즈같은 6 수소성 및 8 수소성 개시제가 있다.
하나 이상의 에틸렌 옥사이드 사용되는 경우, 알킬렌 옥사이드를 개시제 분자에 동시에 또는 순차적으로 부가하면 블록, 랜덤 및 블록 - 랜덤 폴리옥시알킬렌 폴리에테르가 제조된다. 하이드록실 그룹의 수는 일반적으로 개시제 분자내에 있는 활성 수소들의 수와 같을 것이다. 이러한 폴리에테르의 제조 방법들이 폴리우레탄 핸드북 및 Polyurethan ; Chemistry and Technology 뿐만 아니라 수 많은 특허, 예컨대 미국 특허 제1,922,451호 ; 제2,674,619호 ; 제1,922,459호 ; 제3,190,927호 ; 및 제3,346,557호에 기재되어 있다. 하기 기술되는 바와같은 이중 금속 시아나이드 착물 촉매를 이용하여 제조되었으며, 불포화도가 특히 낮은 폴리에테르 폴리올이 바람직하다.
폴리에스테르 폴리올 또한 바람직한 폴리우레탄 - 형성 반응물이다. 이러한 폴리에스테르들은 업계에 공지되어 있으며, 폴리카르복실산 또는 이들의 유도체들, 예컨대 산염화물 또는 무수물들을 폴리올과 중합시킴으로써 간단하게 제조된다. 여러가지 폴리카르복실산이 적당하며, 예를 들면 말론산, 시트르산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜린산, 아젤라인산, 세바신산, 말레인산, 퓨마린산, 테레프탈산 및 프탈산이 있다. 적당한 폴리올에는 여러 가지가 있는데 그 예로는 다양한 지방족 글리콜, 트리메틸올 - 프로판, 트리메틸올에탄, 알파 - 메틸글루코시드 및 소비톨이 있다. 또다른 적당한 것으로는 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜 및 블록- 및 헤테릭 - 폴리옥시에틸렌 - 폴리옥시프로필렌 글리콜 같은 저분자량 폴리옥시알킬렌 글리콜이다. 이러한 목록의 디카르복실산과 폴리올들은 예시에 불과한 것으로서 이에 한정되지 않는다. 카르복시 그룹들은 이소시아네이트와 반응성이 있지만 하이드록실 종결시키기 위해 과량의 폴리올을 사용하여야 한다. 이러한 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법은 폴리우레탄 핸드북 및 Polyurethan ; Chemistry and Technology에 기재되어 있다.
폴리올로서 적당한 것은 또한 비닐 중합체로 변형된 폴리올이다. 이러한 중합체 폴리올은 업계에 공지된 것이며 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올, 특히 소량의 천연 불포화물 또는 유도된 불포화물이 함유된 폴리올이 존재하는 상태에서 하나 이상의 비닐 단량체들, 바람직하게는 아크릴로니트릴 및/또는 스티렌올 인 시츄(in situ) 중합시켜 제조한다. 중합체 폴리올의 제조 방법은 미국 특허 제3,652,639호의 칼럼 1 - 5 ; 제3,823,201호의 칼럼 1 - 6 ; 특히, 제4,690,956호의 칼럼 2 - 8 및 실시예 ; 제4,524,157호 ; 제3,304,273호 ; 제3,383,351호 ; 제3,523,093호 ; 제3,953,393호 ; 제3,655,553호 ; 및 제4,119,586 호에 기재되어 있으며, 이는 본원의 참고 문헌으로 통합되어 있다.
비닐이 아닌 중합체로 변형된 폴리올 또한 바람직한데, 예를들면 미국 특허 제4,293,470호 ; 제4,296,213호 ; 및 제4,374,209호에 교시된 바와 같이 폴리올 존재하에서 폴리이소시아네이트를 알칸올아민과 반응시켜 제조한 폴리올 ; 미국 특허 제4,386,167호에 교시된 바와 같이 펜던트(pendant) 우레아 그룹을 포함하는 폴리이소시아네이트의 분산물 ; 미국 특허 제 4,359,541호에 교시된 바와 같이 비우레트 결합도 포함하는 폴리이소시아누레이트 분산물이다. 중합체로 변형된 중합체는 중합체의 크기를 인 시츄 감소시켜, 입자 크기가 20 마이크로미터 미만, 바람직하게는 10 마이크로미터 미만이 되도록 제조될 수 있다.
우레탄 제조에 유용한 이소시아네이트는 많다. 이러한 이소시아네이트의 예는 미국 특허 제4,690,956호의 칼럼 8 - 9 및 폴리우레탄 핸드북, Chapter 3, § 3.2, p. 62 - 73과 Polyurethan ; Chemistry and Technology, chapter II, § II, p. 17 - 31에 기재되어 있으며, 이는 인용되어 본 명세서에 통합되어 있다. 우레탄, 비우레트, 우레아, 알로파네

이트, 우레톤이민, 카보디이미드 또는 이소시아누레이트 결합이 함유된 것과 같은 변형된 이소시아네이트를 사용할 수도 있다.
폴리우레탄 제조에 사슬 확장제 또한 사용될 수 있다. 이 사슬 확장제는 일반적으로 이소시아네이트 그룹과 반응성이 있는 저분자량 다관능성(polyfunctional) 화합물들 또는 올리고머일 것으로 생각되어진다. 일반적으로 사용되는 지방족 글리콜 사슬 확장제에는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4 - 부탄디올 및 1,6 - 헥산디올 등이 포함된다.
기타 첨가제 및 보조제들이 폴리우레탄에 일반적으로 사용된다. 이러한 첨가제에는 가소제, 유동성 제어제, 충전재, 산화방지제, 난연제, 안료, 염료, 이형제(mold release agent)등이 포함된다. 상기 다양한 첨가제 및 보조 물질은 폴리우레탄 핸드북 chapter 3, § 3.4, p. 90 - 109 및 Polyurethan ; Chemistry and Technology, Part Ⅱ, Technology에 기재되어 있다.
폴리우레탄 미세다공성 탄성중합체는 원하는 폼 밀도에 반비례하는 양 만큼의 발포제(blowing agent)를 함유한다. 발포제는 물리적(불활성) 또는 반응성(화학적인)발포제일 수 있다. 물리적 발포제들은 당업자들에게 공지되어 있으며, 여기에는 비교적 분자량이 작고 비점이 낮은 여러 가지 포화 및 불포화 탄화수소들이 포함된다. 이의 예에는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 이소펜탄, 헥산 및 헵탄이 있다. 일반적으로 비점은 폴리우레탄의 성형 반응열이 증발을 촉진시키도록 비점을 선택한다.
그러나, 지금까지 가장 일반적으로 사용되어온 물리적 발포제들은 할로카본, 특히 클로로플루오로카본으로서, 예를 들면 염화메틸, 염화메틸렌, 트리클로로플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 클로로트리플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 염소화된 에탄 및 불소화된 에탄 등이 있다. 브롬화 탄화수소를 사용할 수도 있다. 발포제는 Polyurethane Handbook 101쪽에 수록되어 있다. 최근에는 클로로플루오로카본의 사용을 줄이거나 사용하지 않는 것에 관한 연구가 진행되고 있는데, 몬트리얼 의정서에 따라 오존 파괴 가능성(ODP)과 지구 온난화 가능성 (GWP)이 큰 클로로플루오로카본(CFC)의 사용을 줄이거나 완전히 사용하지 않는 작업에 큰 진전이 있었다. 그 결과 수 많은 신규 할로겐화 발포제들이 상업적으로 이용가능하게 되었다. 바람직한 그룹으로는 예를 들면, 고도로 불소화된 알칸 및 싸이클로알칸 (HFCs) 및 과불소화된 알칸 및 싸이클로알칸(PFCs)이 있다.
화학적 발포제는 일반적으로 이소시아네이트와 반응하여 이산화탄소를 발생시키는 저분자량 종이다. 물은 실제로 화학적 발포제로서, 폼 조제물에 첨가한 것을 기준으로 하여 1 : 1의 몰비로 이산화탄소를 생성한다. 불행하게도 완전히 물로 발포시킨 발포물들은 경질 절연제로 사용되는 몇몇 경우에는 성공적이지 못한 것으로 입증되었는 바, 물리적 발포제와 함께 물을 사용하는 것이 일반적이게 되었다. 대표적으로 탄성이 우수한 폴리우레탄 미세다공성 탄성중합체가 물로만 발포시킨 발포물이다.
높은 온도에서 분해되어 기체 상태의 부산물을 형성하는 고체 또는 액체 발포제를 이론적으로는 사용할 수 있으나, 상업적으로는 성공하지는 못하였다. 이론적으로는 공기, 질소, 아르곤, 및 이산화탄소를 또한 사용할 수도 있으나 상업적으로 실시가능한 것으로 입증되지는 못했다. 이러한 분야에 대한 연구, 특히 클로로플루오로카본을 사용하지 않는 방향으로의 연구가 계속되고 있다.
일반적으로 폴리우레탄 미세다공성 탄성중합체에는 공극(cell)의 크기를 일정하게 하고 발포물이 붕괴되는 것을 막기 위해 계면활성제가 필요하다. 이러한 계면활성제들은 업계에 공지되어 있으며 일반적으로 폴리실옥산 또는 폴리옥시알킬렌 폴리실옥산이 사용된다. 이러한 계면활성제들이 예컨대 Polyurethane Handbook p. 98 - 101에 수록되어있다. 이러한 목적에 사용하기 위한 상업적인 계면활성제들은 예를 들면 Wacker Chemie, the Union Carbide Co. 및 Dow - Corning Co. 같은 여러 업체로부터 입수가능하다.
폴리우레탄 미세다공성 탄성중합체의 제조 방법 및 이에 사용되는 장비들은 당업자에게 공지되어 있으며, 이는 폴리우레탄 핸드북, chapter 4, p. 117 - 160, Polyurethan ; Chemistry and Technology, Part Ⅱ, Technology, chapter Ⅷ, § § Ⅲ & Ⅳ, p. 7 - 116, chapter Ⅷ, § § Ⅲ & Ⅳ, P. 201 - 238 에 기술되어 있다.
일반적인 폴리우레탄 원료 물질에 대하여 기술함에 있어서, 램덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 갖는 본 발명의 폴리옥시프로필렌 폴리올의 불포화도는 0.015 meq/g 미만, 바람직하게는 0.010 meq/g 미만, 가장 바람직하게는 0.001 - 0.007 meq/g 이다. 이 폴리올들은 바람직하게는 이중 금속 시아나이드 착물 촉매를 이용하여 제조된다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물 또는 알콕사이드를 이용한 전형적인 염기 촉매화를 시키면 상기와 같은 불포화도가 낮은 폴리올들을 제조할 수 없을 것이다. 적당한 이중 금속 시아나이드 · 글라임 촉매들은 미국 특허 제5,158,922호에 기재되어 있으며, 이는 인용되어 본 명세서에 통합되어 있다.
그러나, 공동 계류중인 미국 특허 출원 제08/156,534호에 기재된 바와 같은 DMC · TBA 촉매들을 이용하는 것이 바람직하다. 적당한 촉매의 예를 이하 기술하겠다. 이러한 바람직한 촉매를 사용하면 DMC · 글라임 및 기타 촉매들을 사용한 경우보다 현격히 향상되는 것으로 나타났다. 불포화도가 현격하게 낮아졌을 뿐만 아니라 겔 크로마토그래피 분석 결과 보다 분자량이 작은 검출가능한 관찰되지 않았다. 불포화도가 극히 낮은 폴리올들은 실제로 단분산물이며 5 - 10 몰%의 분자량이 작 은 성분들으로서 모노올로 추정되는 성분들을 함유하는 동일한 DMC · 글라임 촉매화된 폴리올과 구분되는 것이다.
중합 반응은 대부분 분자량이 비교적 작은, 즉 200 - 700 Da인 폴리옥시프로필렌폴리올인 '스타터(Stater)' 분자에서 시작된다. 이들 스타터 폴리올들은 전형적인 염기로 촉매화된 프로필렌 옥사이드를 중합시켜 제조된 것일 수 있으며, 분자량이 비교적 작을 때 제조된 이들의 불포화도는 비교적 낮으며, 중합이 진행됨에 따라 이들은 희석될 것이다. 분자량이 작은 스타터 폴리올이 바람직하다.
스타터 폴리올에 이중 금속 시아나이드 촉매를 첨가한 후, 프로필렌 옥사이드를 약 4 psig (0.27 bar)의 압력이 될 때까지 첨가한다. 이중 금속 시아나이드 촉매의 소위 '유도 기간' 특성을 나타내는 급속한 압력 강하가 끝나면 다른 알킬렌 옥사이드를 높은 압력, 예컨대 약 40 psig (2.72 bar)에서 안전하게 부가할 수 있다. 부가된 알킬렌 옥사이드는 처음에는 완전히 프로필렌 옥사이드이거나 또는 바람직한 비율의 프로필렌옥사이드 : 에틸렌 옥사이드 혼합물일 수

있다. 이러한 조건하에서, 프로필렌 옥사이드와 함께 부가될 수 있는 에틸렌 옥사이드는 통상적인 염기로 촉매화되었을 때와 동일한 정도로 랜덤 공중합될 것이라는 것이 중요하다. 제조된 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌 폴리올은 공중합되는 동안에 제조된 중합체의 일부분에 랜덤한 옥시에틸렌 분포를 갖게 될 것이다. 랜덤하게 공중합된 에틸렌 옥사이드의 양은 폴리올 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20 wt% 정도일 것이다. 만일 에틸렌 옥사이드의 함량이 약 20 wt% 보다 크면 탄성중합체의 수분 흡수도는 커지게 될 것이다. 1 내지 약 15%, 보다 바람직하게는 5 내부 약 12%의 내부 옥시에틸렌 모이어티가 본 발명의 폴리옥시프로필렌 플리올에 함유되는 것이 좋다.

필요한 경우, 본 발명의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올은 상당량의 1차 하이드록실 그룹의 양을 제공하기 위하여 에틸렌 옥사이드로 캡핑될 수 있다. 이중 금속 시아나이드 촉매로 제조된 폴리옥시프로필렌 단독중합체가 에틸렌 옥사이드로 캡핑되어 제조된 캡핑된 폴리올은 3 - 14 일동안 저장하면 빠르게 헤이즈가 생성된다. 놀랍게도 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 공중합체는 장시간 보관한 다음에도 헤이즈가 생성되지 않는다는 것을 발견하였다. 내부 옥시에틸렌 성분의 양은 헤이즈-불포함 특성을 효과적으로 제공하는 양이어야한다. 이러한 양은 최종 폴리올에서의 옥시에틸렌 캡(oxyethylene cap)의 wt%에 따라 달라지는데, 14% 옥시에틸렌 캡핑된 폴리올의 경우에는 내부 옥시에틸렌 모이어티가 2.5 wt%이면 충분한 반면, 옥시에틸렌 캡이 18%인 폴리올의 경우에는 더 많은 양, 약 6 - 8% 이상이 필요하다. 헤이즈-불포함 폴리올 제조에 효과적인 내부 옥시에틸렌 모이어티의 양은, 내부 옥시에틸렌 함량을 달리하여 일련의 랜덤 내부 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌 공중합체를 제조한 다음 원하는 양의 에틸렌 옥사이드로 캡핑시켜 쉽게 측정할 수 있다. 이렇게 제조된 생성물을 실온에서 약 20일 동안 보관한다. 내부 옥시에틸렌의 최소 유효량은 투명한 상태로 남아있는 폴리올의 내부 옥시에틸렌의 양이 될 것이다.

폴리우레탄 탄성중합체 제조에 있어서, 약 20 wt%의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올을 사용하면 동일한 분자량을 갖는 폴리옥 시프로필렌 단독중합체에 비해 미가공 강도가 향상됨을 발견하였다. 일반적으로 경도 및 탄성의 형성도 보다 쉽게 증가하였다. 이러한 효과는 내부 옥시에틸렌 모이어티가 옥시에틸렌 캡핑된 폴리올에서 예상되는 상당량의 1차 하이드록실 말단기를 제공하지 못한다는 점에서 놀라운 것이다. 후자는 더 빠르게 반응할 것으로 예상된다.

평균 분자량이 다른 폴리올들의 다중형태 (multimodal) 혼합물을 사용하면 이형 시간과 미가공 강도를 더 향상시킬 수 있다. 이중 금속 시아나이드 촉매작용, 특히 DMC · TBA 촉매 작용으로 제조된 폴리올은 좁은 분자량 분포를 갖는다. 중합체 또는 중합체 블렌드의 다분산성은 Mw/Mn의 비로 정의될 수 있는데 Mw는 무게 평균 분자량이며 Mn은 수 평균 분자량이다. 무게 평균 분자량이란 $Mw=\Sigma_i \omega_i M_i$ 로서 정의되는데 M_i 는 i 번째 분자량이며 ω_i 는 i 번째 분자량 성분의 전체에서의 무게 분율이다. 수 평균 분자량 Mn은 $\Sigma_i n_i M_i$ 로서 정의되는데 여기서 M_i 는 상기한 바와 같고 N_i 는 i 번째 분자량 성분의 전체의 수 분율이다. 이론적으로 완전한 단분산 중합체란 모든 중합체 요소들이 하나의 분자량을 갖고 $M_w=M_n$, 다분산도 $M_w/M_n = 1$ 인 경우를 말한다. 실제로 단분산이란 절대 달성될 수 없으며 본 출원에서 단분산이라고 기술된 중합체들은 2 미만의 다분산성, 때때로 1.20 이하의 다분산성을 갖는다. 본문에 수록된 분자량은 수 평균 분자량이다.

본문에서 사용된 '다분산(multidisperse)'이란 용어는 각각의 개별적인 분포 는 실질적으로 단분산인 둘 또는 세가지 등의 형태의 분자량 분포(bi- or trimodal, etc distribution of molecular weihit) 를 의미하는 것이다. 이러한 다분산성 블렌드는 거의 단분산인 폴리올 둘 이상을 혼합하거나 또는 불포화도가 극히 낮은 폴리올의 제조에 적당한 촉매 존재 하에서 동일하거나 또는 상이한 개시제 분자를 중합반응 후반부에 도입시킴으로써 편리하게 제조할 수 있다. 불포화도가 극히 낮은 폴리올들은 단일형태의 비교적 좁은 분자량 분포를 가지고 있기 때문에, 실질적으로 단분산물이라고 말할 수 있다. 다분산도인 Mw/Mn은 종종 1.10 미만이 되기도 한다. 상이한 분자량을 갖는 2 이상의 폴리옥시프로필렌폴리올로서, 각각의 폴리올이 1 내지 약 20 wt%의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하고 불포화도가 0.010 meq/g 폴리올 미만인 것을 특징으로 하는 실질적으로는 단분산성인 폴리올을 혼합하거나 또는 1 - 20%의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 상기 폴리옥시프로필렌 폴리올 중 하나와 불포화도가 0.010 meq/g 미만인 폴리옥시프로필렌 단독중합체 폴리올을 혼합함으로써, 이형시간과 미가공 강도가 향상된 폴리우레탄 탄성중합체를 제조할 수 있다. 폴리올 블렌드의 다분산도는 바람직하게 1.4 이상이다. 다분산도가 2.0 보다 큰 것이 또한 적당하다. 두 개의 폴리올을 혼합한 경우, 다분산도는 다음과 같은 방정식에 따라 계산할 수 있다.

$$Mw_{blend} = Mw_1\alpha_1 + Mw_2\alpha_2$$

$$Mn_{blend} = Mn_1Mn_1 / (Mn_1\alpha_2 + Mn_2\alpha_1)$$

$$\text{다분산도}_{blend} = Mw_{blend}/Mn_{blend}$$

상기 식 중, Mw_1 및 Mw_2 는 중량 평균 분자량이고, Mn_1 및 Mw_2 는 수평균 분자 량이고, α_1 및 α_2 는 폴리올 1 및 2 일부의 중량이다.

본 발명의 탄성중합체 제조에 사용할 수 있는 이소시아네이트는 일반적으로 유기 디 - 또는 폴리이소시아네이트일 수 있는데 지방족이거나 또는 방향족일 수 있다. 그러나, 바람직한 이소시아네이트는 상업적으로 이용가능한 이소시아네이트들인 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)와 메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트(MDI)이다. 톨루엔 디이소시아네이트의 경우, 시판되고 있는 2,4 - 와 2,6 - TDI 의 65 : 35 혼합물을 사용하거나 순수한 이성질체(ISOMER)를 사용할 수도 있으나 일반적으로는 2,4- 와 2,6- TDI 의 80 : 20 혼합물을 사용한다. 메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트는 또한 2,4'-, 2,2'- 및 4,4'- MDI 이성질체의 혼합물로서 사용될 수 있다. 여러 가지 다양한 이성질체 혼합물이 시판중이다. 그러나, 4,4'- MDI 또는 이의 소량의 2,4' - 및 2,2' - 이성질체를 함유하고 있는 이성질체가 가장 바람직한데 후자의 경우는 때때로 어느정도 물리적인 성질에 좋지못한 영향을 미치기 때문에 특정 제품의 경우에는 바람직하지

못할 수도 있다.
TDI 와 MDI 를 주성분으로 하는 변형된 이소시아네이트를 사용할 수도 있으며, 이는 다양하게 시판되고 있다. MDI 의 저장 안정성을 증대시키기 위하여 일반적으로 1몰 미만의 지방족 글리콜 또는 적당한 분자량의 폴리옥시알킬렌 글리콜 또는 트리올을 2몰의 디이소시아네이트와 반응시켜 우레탄 변형된 이소시아네이트를 제조할 수 있다.
또다른 적당한 것들로는 공지된 카보디이미드, 알로파네이트, 우레톤이민, 비우레트, 및 MDI 또는 TDI를 주성분으로 하는 우레아 변형된 이소시아네이트가 있다. 디이소시아네이트와 변형된 디이소시아네이트의 혼합물을 사용할 수도 있다. 1,6 - 헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 2,4 - 및 2,6 - 메틸싸이클로헥실 디이소시아네이트, 및 4,4'-디싸이클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 이것의 이성질체들, 1,4-비스(2 -(2 -이소시아네이토)프로필)벤젠같은 지방족 및 지환식 이소시아네이트, 및 이들과 다른 이소시아네이트들의 혼합물도 또한 적당하다.
일반적으로 전체(총) 조제물의 이소시아네이트 지수를 70 내지 130, 바람직하게는 90 내지 110, 가장 바람직하게는 약 100으로 조정한다. 100 내지 105가 특히 적당하다. 지수가 이보다 낮으면 인장 강도와 기타 물리적 성질이 낮아진 보다 부드러운 생성물이 제조되는 반면, 이보다 지수가 높으면 최종적인 물리적 성질을 완성하기 위하여 주변 온도에서 오랫동안 경화시켜야 하거나 또는 오븐에서 경화시킬 필요가 있는 보다 경질인 탄성중합체가 제조된다. 예를 들어 지수가 200 - 300 정도로 130보다 훨씬 높은 이소시아네이트를 사용할 경우, 3합체화(Trimerization) 촉매를 부가해야하며 결과적으로 폴리이소시아누레이트 결합을 다량 포함하며 신장성이 보다 낮은 가교결합된 탄성중합체가 제조된다.
본 발명에 사용할 수 있는 사슬 확장제는 분자량이 약 500 Da 이하, 바람직하게는 300 Da인 폴리옥시알킬렌 글리콜 또는 지방족 글리콜인 것이 바람직하다. 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 비스(2 - 하이드록시에틸)에테르 (HQEE), 비스페놀, 및 4,4' - 디하이드록시바이페닐같은 방향족 디하이드록시 화합물도 마찬가지로 사 용할 수 있다. 사슬 확장제는 단독으로 사용하거나 또는 혼합물 상태로 사용할 수 있다. 바람직한 것은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3 - 프로판디올, 2 - 메틸 - 1,3 - 프로판디올, 부틸렌 글리콜, 1,4 - 부탄디올, 1,6 - 헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4 - 디하이드록시 싸이클로헥산, 1,4 - 싸이클로헥산 디메탄올 등이다. 가장 바람직한 것은 에틸렌 글리콜, 특히 1,4 - 부탄디올 및 1,6 - 헥산디올이다.
아민 사슬 확장제를 바람직하게 소량 사용할 수도 있다. 그 결과물로서 얻은 탄성중합체들은 폴리우레탄/우레아 탄성중합체보다는 업계에 다른 상태로 분류되는 폴리우레탄 탄성중합체로 분류되어야 한다. 상기 확장제의 예에는 지방족 아민 사슬 확장제 중에서는 에틸렌 디아민과 1,6 - 헥산디아민, 및 디에틸렌 트리아민이 있다. 적당한 방향족 디아민 사슬 확장제는 여러 가지 톨루엔디아민 이성질체 및 이들의 혼합물, 여러 가지 메틸렌디페닐렌 디아민 및 이들의 혼합물이며, 바람직하게는 4,4' - 메틸렌 비스(2 - 클로로아닐린) (MOCA)와 입체구조적 장애가 존재하는(sterically hindered) 알킬 치환된 톨루엔디아민 및 메틸렌디페닐렌 디아민 같은 보다 느리게 반응하는 방향족 디아민이다.
본 발명의 탄성중합체에서 중요한 것은 폴리에테르 폴리올 성분이다. 불포화도는 현격히 낮으며 내부 옥시에틸렌 모이어티를 1 내지 20 wt% 미만으로 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올이 함유된 폴리옥시알킬렌 폴리에테르 블렌드를 사용해야만 한다. 상기 폴리올 블렌드의 경우, 측정된 불포화도(ASTM 시험법 D - 2849 - 69)가 0.010 meq/g 미만이어야 한다. 게다가, 전체 블렌드의 불포화도와는 상관없 이 각각의 폴리올의 불포화도 또한 0.015 meq/g 미만이여야 한다. 바람직한 것은 전체 불포화도가 0.007 meq/g 미만이고, 불포화도가 0.010 meq/g 보다 큰 폴리올은 존재하지 않는 폴리올 블렌드이다. 가장 바람직한 것은 블렌드의 개별적인 폴리올의 측정된 불포화도가 약 0.007 meq/g 미만인 블렌드를 사용하는 것이다.
그러므로, 전체 불포화도가 0.010 meq/g 미만이 되도록 하기위해서 폴리올 블렌드의 대부분은 기본적으로 1 - 20 wt% 미만의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 단분산성 폴리옥시프로필렌 폴리올이여야 하는데, 이것은 불포화도를 낮출 수 있는 촉매, 예를 들면 미국 출원 제08/156,534호에 기재된 바와 같이 제조된 촉매와 같이 실질적으로 무정형인 이중 금속 시아나이드 · TBA 촉매가 존재 하에서 적당한 관능도(functionality)를 갖는 개시제 분자에서 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물을 중합시킴으로써 제조된다. 상기 특허의 내용은 인용되어 본 명세서에 통합되어 있다. 촉매 제조법의 예는 실시예 1 에, 폴리올 제조법의 예는 실시예 2 에 기재되어 있다. 불포화도가 극히 낮은 폴리올이 일반적으로 단분산물, 즉 분자량이 작은 성분이 전혀 검출되지 않았다는 것이 주목할만 하다.
내부 옥시에틸렌 모이어티를 갖는 폴리옥시프로필렌 폴리올은 또한 옥세탄(oxetane), 1,2 - 부틸렌 옥사이드 및 2,3 - 부틸렌 옥사이드와 같은 C_{3-4} 알킬렌 옥사이드로부터 유도된 다른 옥시알킬렌 모이어티를 함유할 수 있을 뿐만 아니라 소량의 고급 알킬렌 옥사이드도 함유할 수 있다. 그러나, C_{3-4} 알킬렌 옥사이드는 주로 프로필렌 옥사이드인 것이 바람직하고, 모두 프로필렌 옥사이드인 것 이 가장 바람직하다. 본문에서 사용된 '폴리옥시프로필렌'이란 용어는 옥시에틸렌이 아닌 부분이 주로 프로필렌 옥사이드에서 유도된 중합체를 뜻한다.
랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티는 불포화도가 극히 낮은 폴리옥시알킬렌 폴리올을 제조하는데 적당한 촉매, 바람직하게는 이중 금속 시아나이드 촉매, 가장 바람직하게는 공동 계류중인 미국 출원 제08/156,534호에 기재된 바와 같은 DMC · TBA 촉매의 존재 하에서 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드(선택적으로 다른 알킬렌 옥사이드와 결합됨)를 공중합시킴으로써 도입된다. 내부 옥시에틸렌 모이어티의 양은 1 내지 20 wt% 미만, 바람직하게는 3 내지 15 wt%, 가장 바람직하게는 5 내지 10 wt% 이여야 한다.
상술한 미국 출원 제08/156,534호에 기재된 바와 같은 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직한데 전례없이 낮은 불포화도, 즉 0.003 - 0.005 meq/g 정도가 가능하다. 더욱이, 측정가능한 불포화도에도 불구하고, 이러한 촉매로 제조된 폴리올의 겔 투과크로마토그래피 결과 검출될 만한 저 분자량 성분들은 전혀 나타나지 않았는데 이는 폴리올의 다분산도가 1.20 미만, 보통은 약 1.06인 단분산물 이라는 것을 의미한다.
20 wt% 미만의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 폴리올은 일반적으로 프로필렌 옥사이드의 첨가를 종결한 다음에도 에틸렌 옥사이드를 계속 부가하면 제조될 수

없는데, 이는 이러한 조건 하에서는 명백하게 이해되지 않으나, 에틸렌 옥사이드가 균일하게 중합되지 못하기 때문이다. 이러한 중합 반응으로 제조된 폴리올은 내부 옥시에틸렌 모이어티를 갖는 캡핑되지 않은 대량의 폴리옥시프로필렌 글리콜과 고도로 옥시에틸렌 캡핑된 폴리올의 혼합물이 될 것이다. 따라서, 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올은 다른 촉매, 예를 들면 전형적인 알칼리금속 수산화물 또는 알콕사이드 촉매의 존재 하에서 옥시에틸렌에서 유도된 캡을 중합시킴으로써 제조하여야 한다. 예를 들어 약 0.1 - 약 2.0 wt%, 바람직하게는 0.1 - 0.5 wt% 의 소듐 또는 포타슘 메톡사이드를 주쇄 중합체 제조 후 반응 혼합물에 부가할 수 있다. 염기성 촉매를 부가하기 전에 DMC 촉매를 제거할 필요는 없다. 이후, 혼합물을 감압 하에서 탈거하여 물 및/또는 메탄올 또는 기타 알칸올을 제거하고 난 다음 통상적인 조건 하에서 옥시에틸렌을 부가할 수 있다. 불포화도를 낮게 하며 다른 필요한 성질을 제공하는 다른 폴리올 제조 방법들 또한 적당하다.

본 발명에 사용할 수 있는 다분산성 폴리올 블렌드는 개별적으로는 낮은 다분산도를 가지고 있으나 분자량은 다른, 두 개 이상의 불포화도가 극히 낮은 폴리올을 혼합하여 다분산도가 1.4 보다 큰 다분산성 폴리올 블렌드를 제조함으로써 용이하게 제조된다. 이러한 블렌드의 겔 투과 크로마토그래피는 둘 또는 세가지 이상 형태의 분자량 분포를 나타내는데 각각의 오리지날 폴리올들은 비교적 좁은 피크를 나타낸다. 폴리올 블렌드는 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하고 있는 두 개 이상의 폴리옥시프로필렌 폴리올로 구성되는데 ; 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 하나 이상의 폴리옥시프로필렌 폴리올과 기본적으로 단독중합체 폴리옥시프로필렌 폴리올 ; 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하고 있는 하나 이상의 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 폴리올과 기본적으로 단독중합체 폴리옥 시프로필렌 폴리올 ; 또는 기타 적당한 배합물로 구성된다. 바람직하게 이 탄성중합체는 프리폴리머 공정 (prepolymer process) 으로 제조할 수 있으나 원 - 샷 (one - shot) 공정을 이용할 수도 있다. 프리폴리머 공정에서 폴리옥시알킬렌 폴리올 혼합물은 과량의 디- 또는 폴리이소시아네이트와 반응하여 NCO 기를 약 1 - 약 25 wt%, 바람직하게는 약 3 - 약 12%, 보다 바람직하게는 약 4 - 약 10%, 가장 바람직하게는 약 6% 를 함유하는 이소시아네이트 - 종결된 프리폴리머를 제조한다. 프리폴리머의 제조 방법은 0.001 - 약 5 wt%, 보다 바람직하게는 0.001 - 약 1 wt% 정도되는 양의 디부틸틴 디아세테이트 및 디부틸틴 디라우레이트같은 주석 촉매로 촉매화될 수 있다. 프리폴리머를 제조하는 것은 당업자의 수준에서 이루어진다. 만일 필요하다면 프리폴리머 폴리올 성분은 폴리옥시알킬렌 폴리올이 아닌 다른 하이드록실 - 작용기 함유 폴리올, 예컨대 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜등으로 증대시킬 수 있다.

프리폴리머를 제조한 다음 후에, 이소시아네이트 지수가 원하는 범위내에 있도록 프리폴리머를 일정 비율의 하나 이상의 사슬 확장제와 혼합한다. 프리폴리머와 사슬 확장제를 잘 섞고 필요하다면 가스를 배출시키고난 뒤 적당한 주형에 주입하거나 또는 만일 열가소성 폴리우레탄이 필요하다면 반응 압출시킨다음 과립으로 제조하거나 또는 이동 벨트위서 얹은 뒤 곧바로 과립화시킨다.

바람직한 사슬 확장제는 지방족 또는 지환식 글리콜 및 올리고머형 폴리옥시알킬렌 디올이다. 적당한 지방족 글리콜 사슬 확장제의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3 - 프로판디올, 2 - 메틸 - 1,3 - 프로판디올, 1,2 - 및 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6 - 헥산디올, 1,4 - 싸이클로헥산디올, 1,4 - 싸이클로헥산디메탄올, 하이드로퀴논 비스(2 - 하이드록시에틸)에테르, 및 폴리옥시에틸렌 디올, 폴리옥시프로필렌 디올, 헤테릭 및 블록 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 디올, 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜등과 같은 분자량이 약 300 Da 까지인 폴리옥시알킬렌 디올이 있다. 바람직한 것은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,6 - 헥산디올과 1,4 - 부탄디올인데 후자가 특히 바람직하다.

본 발명의 탄성중합체는 미세다공성 탄성중합체에 매우 적당한데 예컨대 신발 밑창에 적당한 것들이다. 이러한 탄성중합체 조제물에는 소량의 반응성 또는 휘발성 발포제가 함유되어 있는데 반응성 발포제가 더 바람직하다. 예를들어 일반적인 조제물은 약 0.1 - 약 1.0 wt%, 바람직하게는 약 0.2 - 0.4 wt%의 물을 함유할 것이며 0.8 g/㎤ 미만, 바람직하게는 0.15 - 0.5, 가장 바람직하게는 약 0.2 - 약 0.4 g/㎤의 밀도를 가질것이다. 이소시아네이트 종결된 프리폴리머들은 보통 이러한 조제물에 사용되며 NCO 함량이 더 커지면 프리폴리머는 다공질이 아닌 탄성중합체를 제조하는데 사용된다. 이소시아네이트 그룹의 함량이 8 - 25 wt%, 보다 바람직하게는 10 - 22 wt%, 가장 바람직하게는 13 - 15 wt% 인 것이 적당하다. 이 조제물들은 보통 가교결합 및 디올로 확장되는데 가교결합은 글리콜 사슬확장제 이외에도 B - 측에 있는 3 또는 2 이상의 관능의 불포화도가 낮은 폴리올을 사용함으로써, 임의에 따라 디에탄올아민(DEOA) 같은 분자량이 작은 가교결합제를 사용하여 이루어진다. 다른 한편으로, 이소시아네이트 - 종결된 프리폴리머는 관능도가 3 이상인 불포화도가 낮은 폴리올 또는 관능도가 2 이상인 불포화도가 낮은 폴리올의 혼합물로 제조할 수 있다. 프리폴리머에 포함되거나 또는 B - 측에 포함되거나 간에 조제물에 상당량 사용되는 모든 폴리올은 0.015 미만, 바람직하게는 0.010 meq/g 미만의 불포화도를 가져야만 하며, 몰을 기준으로 모든 폴리올 성분들의 전체 평균 불포화도 또한 0.010 meq/g 미만 이어야 한다.

하기 실시예에 의하여 본원 발명은 보다 상세히 설명되며, 이는 다른 언급이 없는 한 본 발명의 일면을 예시하는 것일 뿐 본원 발명은 이에 국한되지 않는다.

실시예 1 : 촉매 제조방법

착화제로서 4차 - 부틸알콜로 균질화시켜

징크 헥사시아노 코발테이트 촉매를 제조하는 방법

공동 계류중인 미국 출원 제 08/156,534호에 기재된 방법으로 이중 금속 시아나이드 · TBA 촉매를 제조하였다. 비이커안에 들어있는 소이온수(150ml)에 포타슘 헥사시아노코발테이트 (8.0g)을 넣고 고체가 용해될 때까지 혼합물을 호모지나이저(homogenizer)로 혼합하였다. 두 번째 비이커에서 염화아연(20g)을 소이온수(30ml)에 용해시켰다. 염화아연 수용액을 코발트 염 용액과 합한 뒤 호모지나이저로 용액을 잘 혼합하였다. 용액을 합하고 난 직후에 4차 - 부틸알콜(100ml)의 혼합물을 징크 헥사시아노코발테이트 현탁액에 천천히 부가한 뒤 이 혼합물을 10분간

균질화시켰다. 원심분리하여 고체를 분리해낸 뒤 4차 - 부틸알콜과 소이온수의 70 : 30 혼합물 250 ml로 10 분간 균질화시켰다. 원심분리하여 다시 고체를 분리해내고 마지막으로 250 ml의 4차 - 부틸알콜로 다시 균질화시켰다. 원심분리하여 촉매를 분리해 낸 뒤 50 ℃, 30 in(Hg)감압 오븐안에서 일정 중량까지 건조시켰다.

실시예 2 :

랜덤 내부 에틸렌 옥사이드를 갖는 폴리옥시프로필렌 트리올의 제조

고압의 스테인레스 스틸 오토클레이브에 LHT - 240 7.6 파운드(3.45 kg), 글리세린으로 개시된 분자량이 700 Da 인 폴리옥시프로필화된 트리올 및 폴리올 생성물 내에서의 촉매의 양이 100 ppm 이 되도록 충분한 양만큼의 실시예 1 에서 제조한 촉매를 채웠다. 이 혼합물을 교반하고 감압하에서 105℃ 까지 가열하여 트리올 출발물질에서 부터 미량의 물을 제거한뒤 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드 (90 : 10)의 혼합물인 초기 충진물을 부가한 다음 반응기의 압력을 주의깊게 관찰하였다. 압력이 급속하게 떨어지면 이것은 촉매가 활성화되기 시작한다는 것을 가르키는 것이다. 총량이 대략 57.5 파운드 (26.1 kg)이 될때까지 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드를 대략 6.5 시간동안에 걸쳐 더 부가하였다. 그런 뒤 반응기를 117℃, 감압하에서 질소로 탈거하고 생성물을 카트릿지 필터를 통과시켜 잔류 촉매를 제거하였다. 결과의 폴리올은 10 wt% 미만의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하며 불포화도가 약 0.004 meq/g 인 약 6000 Da 트리올이다.

비교 실시예 3 :

내부 옥시에틸렌 모이어티를 불포함하며, 14 %의 폴리옥시에틸렌 캡을 갖는 6000 Da 트리올의 제조방법

실시예 2 의 스테인레스 스틸 오토클레이브에 7.6 파운드 (3.45 kg)의 LHT - 240과 폴리올 생성물 내에서의 촉매의 양이 100 ppm 이 되도록 하기에 충분한 양 의 실시예 1 의 촉매를 넣었다. 반응기를 앞서와같이 105℃, 감압하에서 교반하고, 프로필렌 옥사이드의 처음 일정량을 부가한 뒤 압력을 기록하였다. 촉매가 활성화되기 시작한 후에 전체 48.3 파운드(21.9 kg)의 프로필렌 옥사이드를 5.5 시간동안에 걸쳐 부가하였다. 이로서 형성된 폴리옥시프로필렌 단독중합체 트리올에 메탄올내의 25 wt% 소듐 메톡사이드 332 g과 2.8 파운드의 헥산을 부가하였다. 117℃, 4 psia (0.27 bar)에서 1시간 동안, 그다음에 완전한 감압상태에서 3시간 동안 더 탈거하여 헥산, 메탄올 및 존재하는 모든 물을 제거하였다. 탈거한 후에 117℃에서 1.5시간 동안 9.1파운드(4.1 kg)의 에틸렌 옥사이드를 부가하였다. 그런 뒤 잔류 촉매들을 마그네솔로 처리하고 여과시켜 제거하였다. 제조된 생성물은 14 wt% 폴리옥시에틸렌 캡을 갖고 내부 옥시에틸렌 모이어티가 비존재하며 불포화도가 약 0.006 meq/g 인 약 6000 Da 폴리옥시프로필렌 트리올이었다. 이 폴리올 생성물은 실온에서 짧은 기간동안 저장한 후에 헤이즈가 생성되었다.

실시예 4

프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드 혼합물 (93 : 7) 48.3 파운드 (21.9 kg)을 가지고 105℃ 에서 6.5 시간동안 초기 옥시알킬화시키는 것을 제외하고는 실시예 3 의 과정을 반복하였다. 랜덤 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시프로필렌 트리올 주쇄를 제조한 다음 메탄올내의 25 wt% 소듐 메톡사이드 332 g을 부가하고 실시예 3에서와 같이 오토클레이브를 탈거하였다. 그런뒤, 117℃ 에서 1.5 시간동안 9.1 파운드 (4.1 kg)의 에틸렌 옥사이드를 부가하였다. 앞서와같이 마그네솔로 처리하고 여과하여 촉매를 제거하였다. 생성물은 랜덤 내부 옥시에틸렌 모 이어티를 5% 함유하고있고 14 wt%의 폴리옥시에틸렌 캡을 가지며 불포화도가 약 0.003 meq/g인 폴리옥시프로필렌 트리올이었다. 이 생성물은 60일 이상 저장하고 난후에도 헤이즈가 생성되지 않았다.

실시예 5 - 8

실시예 3 과 4 에 주어진것과 유사한 방식으로 내부 옥시에틸렌 모이어티가 있거나 또는 없는 일련의 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시에틸렌 캡핑된 디올 및 트리올을 제조하였다. 이 폴리올들을 실온에서 장기간 저장한 뒤 주기적으로 헤이즈가 생성되었는지를 시험하였다. 그 결과를 표 1 에 나타내었다. 실시예 5, 3 및 8 은 비교용 실시예이다.

표 1

실 시 예	분자량 D.a.	관능기	EO캡 wt%	랜덤EO wt%	겉 보 기	제조후 일수
5	4000	디 올	14	0	헤이즈 생성	--
3	6000	트리올	14	0	헤이즈 생성	--
6	6000	트리올	14	2.5	투명	23
4	6000	트리올	14	5	투명	60+
7	6000	트리올	6	8	투명	60+
8	6000	트리올	18	5	헤이즈 생성	--

[1] 실시예 5, 3 및 8은 제조한 지 3 - 14일이 지난후에 헤이즈가 생성되기 시작했다.

표 1 은 내부 옥시에틸렌 모이어티가 비존재하는 유사한 폴리올에는 빠르게 헤이즈가 생성되기 시작한 반면, 내부 옥시에틸렌 모이어티가 2.5 % 정도로 작아도 14% 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 폴리올에 헤이즈가 생성되지 않도록 제조하기에 충분하다는 것으로 나타났다. 표 1 은 또한 폴리올이 혼탁되지 않게 하 기 위해서는 폴리옥시에틸렌 캡핑 정도가 높을수록 더 많은 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 필요로 하게 될 것이라고 나타났다. 폴리옥시에틸렌 캡이 18 %인 실시예 8은 5 wt%의 내부 옥시에틸렌 모이어티에 의해서 헤이즈가 생성되지 않았다. 이 경우, 헤이즈가 생성되지 않은 폴리올을 제조하기 위해서는 더 많은 양의 내부 옥시에틸렌이 필요하게 될 것이다.

실시예 9 - 14

0, 5, 10, 20, 30 및 40 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 갖는 분자량이 4000 Da 인 일련의 폴리옥시프로필렌 디올들을 실시예 2 에서와 같이하여 제조하였다. 이 디올들을 4,4' - 메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트와 반응시켜 6 %의 NCO 를 함유하는 이소시아네이트 - 종결된 프리폴리머를 제조하고, 1,4 - 부탄디올로 확장시켜 폴리우레탄 탄성중합체들을 제조하였다. 폴리우레탄 촉매로서 디부틸틴 디라우레이트를 사용하였는데 : 촉매의 양을 조정하여 이형시간과 미가공 강도를 적당히 비교할 수 있을 정도로 유사한 pot - life를 만들었다. 본 출원과 동일한 일자에 출원된 우리의 공동 계류중인 출원에 기재된 바와 같은 불포화도가 극히 낮고 이형시간과 미가공 강도에 좋은 효과를 낸다고 밝혀진 폴리옥시프로필렌 단독중합체 디올들의 혼합물들을 비교하기 위해 포함시켰다. 그 결과를 표 2 에 수득하였다. 표 2 의 첫번째 칼럼과 마지막 두 칼럼에 주어진 실시예들은 비교용 실시예이다.

표 2

폴리올 타입	4000 Da 0% 내부 EO	4000 Da 5% 내부 EO	4000 Da 10% 내부 EO	8000Da 2000Da 0% 내부 EO	8000Da 1000Da 0% 내부EO
분 산 성	단분산성	단분산성	단분산성	다분산성	다분산성
폴리올 불포화도 (meq/g)	0.005	0.005	0.0038	0.005	0.005
가 공 특 성					
pot - life (초)	124	119	129	131	116
이형시간 (분)	22	25	25	29	25
이형할 당시의 미가공강도	불 량	평 균	양 호	양 호	양 호
물 리 적 성 질					
경 도 (Shore A)	71	68	70	71	68
탄 성 율 (%)	68	67	68	66	64
신 장 율 (%)	903	842	948	890	867
인장강도 (psi)	2960	3233	3553	2764	2625
100% 모듈러스 (psi)	472	444	448	486	466
300% 모듈러스 (psi)	896	892	847	873	880

표에서부터 알 수 있듯이, 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 5 wt% 와 10 wt% 함유하는 폴리옥시프로필렌 디올들의 경우 이형시간은 유사하며 어떤 경우에는 단분산성 폴리옥시프로필렌 단독중합체 디올 및 단분산성 폴리옥시프로필렌 단독중합체 블렌드들로 제조된 탄성중합체보다 우수하다. 그러나, 이형할 때의 미가공 강도는 불포화도가 낮은 단분산성 폴리옥시프로필렌 단독중합체보다 향상되었으며, 랜덤 옥시에틸렌 - 함유 탄성중합체의 인장강도 (tensile strength) 는 단분산성 또는 다분산성 폴리옥시프로필렌 단독중합체 디올로 제조된 것들보다 현격히 높았다. 더욱이, 5 및 10 wt%의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올로 제조된 탄성중합체의 경우 60 분 후의 미가공 강도가 훌륭한 반면에, 4000 Da 단분산성 호모폴리옥시프로필렌 폴리올로 제조된 탄성중합체의 경우는 평균치였다.

불포화도가 극히 낮으며 20 wt% 까지의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 갖는 본 발명의 폴리옥시프로필렌 폴리올은 물리적 특성이 우수한 탄성중합체를 제공할 뿐만아니라 상업적으로 이용가능한 이형시간과 훌륭한 미가공 강도를 나타낸다는 점에서 가공하기 좋은 것으로 예시되어 왔다. 그러나, 상술한 바와같이 많은 탄성중합체들은 물기가 있는 환경에서 그들의 물리적 성질들을 유지할 필요가 있다. 우리는 20 wt%까지의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 갖고 불포화도가 낮은 폴리옥시프로필렌 폴리올로 제조된 폴리우레탄 탄성중합체들은 실온에서 최소 수분 흡수도를 나타냈으며, 20 wt% 미만, 바람직하게는 5 - 15 wt% 의 랜덤 내부 옥시에틸렌 성분을 함유하는 폴리올로 제조된 탄성중합체들은 10 wt% 미만, 일반적으로는 0°C에서도 5 wt% 미만의 수분흡수도를 나타내는 반면에 20 wt% 이상의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리올뿐아니라 옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 폴리올로 제조된 탄성중합체들은 이러한 조건하에서 100 wt% 이상의 흡수도를 나타낸다. 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티의 양을 달리하여 함유된 폴리올로 제조된 탄성중합체들의 0 °C, 23°C, 및 50°C 에서의 수분 흡수도를 제 1 도에 나타냈다.

제 1 도에서 부터 볼 수 있는 바와같이, 수분 흡수도에 관련하여 예상되는 문제점들이 높은 온도 즉, 실온 또는 이보다 높은 온도에 국한되는 탄성중합체들의 경우 탄성중합체들을 제조하는데 사용되는 폴리올에 내부 옥시에틸렌 모이어티가 20 wt%까지 존재하는 것이 바람직하다. 그러나, 저온에서의 수분 흡수도를 최소화하는 것이 필요할 때, 예컨대 0°C에서 흡수도가 낮아야하는 경우 내부 옥시에틸렌 모이어티의 양이 바람직하게는 15 wt% 미만, 보다 바람직하게는 5 - 10 wt% 사이인 것이 좋다.

이러한 조건하에서 0°C에서의 수분 흡수도는 폴리옥시프로필렌 단독중합체 폴리올 및 PTMEG 폴리올로 얻을 수 있는 것과 거의 동일한 5 wt% 미만이지만 전자는 가공문제가 없고 후자는 비용이 더 많이든다.

탄성중합체의 실제 수분 흡수 % 를 표 3 에 수록하였는데 여기에는 불포화도가 0.009 meq/g 인 4000 Da 의 20 wt % 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리옥시프로필렌 디올 (실시예A)로 제조된 비교용 탄성중합체도 함께 수록되어 있다.

표 3

온도의 함수로서 수분 흡수 wt%

(6% MDI 프리폴리머/ BDO 경화됨)

		침 수 온 도		
실 시 예	옥시에틸렌 (%)	50 ℃	23 ℃	0 ℃
9	0	2.1	2.1	2.2
10	5	2.0	2.1	2.5
11	10	2.3	2.5	4.7
12	20	2.3	3.9	110.4
13	30	3.5	23.1	129.5
14	40	10.4	116.0	189.0
C	20% 캡핑된	5.1	14.2	76.4

내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 본 발명의 폴리올은 폴리옥시프로필렌 단독중합체 폴리올과 비교해 보았을 때 시간에 따른 경도 및 탄성의 진전 (development)이 현격히 향상되었다. 제 2 도는 분자량이 4000 Da 인 폴리옥시프로필렌 단독중합체 디올 (내부 옥시에틸렌이 없음)(플롯 A), 및 10 wt% 의 랜덤 옥시에틸렌 모이어티를 10 wt% 함유하는 4000 Da 단분산성 폴리옥시프로필렌 디올 (플롯 B)로 제조된 탄성중합체들의 탄성 형성을 보여준다. 탄성의 형성정도를 측정하기 위해, 상술한 폴리올들로 일련의 동일한 탄성중합체들을 제조하고 100°C 오븐에서 경화시켰다. 간격을 달리하여 탄성중합체들을 꺼낸 뒤 탄성을 측정하였다. 볼 수 있는 바와같이 비록 10 wt%의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시프로필렌 디올이 단분산성이라해도 불포화도가 낮은 단분산성 폴리옥시프로필렌 디올로 제조했을 때, 탄성의 형성이 현격히 크다는 것을 알 수 있다. 더욱이, 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 디올로 만든 탄성중합체의 물리적 성질은 다른 두 실시예의 것보다 훨씬 우수했다. 동일한 탄성중합체의 경도 형성을 제 3 도에 나타냈다.

이상, 본 발명을 실시하기 위한 최상의 형태를 자세히 설명하였으나, 본 발명과 관련된 당업자들이라면 하기 청구범위에 의해 정의되는 바에 따라, 본 발명을 실시하기 위한 또 다른 다양한 디자인 및 구체예가 가능하다는 것을 인식할 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 1 내지 20 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티(random internal oxyethylene moieties)를 포함하는 2 내지 8 관능 (di- to octafunctional) 폴리옥시프로필렌 주쇄 폴리올;

b) 상기 주쇄 폴리올 상에 캡 (cap) 으로서 존재하는 5 내지 25 wt%의 폴리옥시에틸렌 모이어티

를 포함하고 0.015 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 헤이즈-불포함(haze-free) 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올로서, 상기 주쇄 폴리올은 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재 하에서 2 내지 8 관능 개시제 분자로 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 혼합물을 중합시킴으로써 제조되고, 상기 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올은 500 내지 1,500 Da의 당량 (equivalent weight) 을 가지며, 상기 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티의 함량은 상기 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올을 23°C에서 20일 동안 보관하는 경우 상기 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올 내에 헤이즈를 형성하지 않게 하는 양이고, 상기 모든 wt%는 상기 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올의 중량을 기준으로 한, 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 불포화도가 0.010 meq/g 이하인 것을 특징으로 하는 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 불포화도가 0.007 meq/g 이하인 것을 특징으로 하는 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리올이 디올 또는 트리올인 것을 특징으로 하는 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리옥시에틸렌 캡은 상기 폴리올의 5 내지 15 wt%를 이루고, 상기 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티는 상기 폴리올의 2 내지 10 wt%를 이루는 것을 특징으로 하는 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올.

청구항 6.

2 이상의 개별 폴리옥시프로필렌 폴리올을 포함하며 0.010 meq/g 미만의 평균 불포화도와 1.4 보다 큰 다분산성 (polydispersity) 을 갖는 다분선성 폴리올 블렌드로서, 상기 개별 폴리옥시프로필렌 폴리올 각각은 0.015 meq/g 미만의 불포화도 및 1000 내지 20,000 Da의 평균 분자량을 갖고 실질적으로 단분산성인 폴리올이고, 상기 2 이상의 개별

폴리옥시프로필렌 폴리올 중 하나 이상의 폴리올은 1 내지 20 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올을 포함하는, 다분산성 폴리올 블렌드.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 개별 폴리옥시프로필렌 폴리올 각각의 불포화도가 0.010 meq/g 이하인 것을 특징으로 하는 다분산성 폴리올 블렌드.

청구항 8.

제 6 항에 있어서, 상기 개별 폴리옥시프로필렌 폴리올 각각의 불포화도가 0.007 meq/g 이하인 것을 특징으로 하는 다분산성 폴리올 블렌드.

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 상기 개별 폴리옥시프로필렌 폴리올 각각이 1 내지 20 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올을 포함하는 것을 특징으로 하는 다분산성 폴리올 블렌드.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 상기 개별 폴리옥시프로필렌 폴리올 각각이 0.007 meq/g 미만의 불포화도 및 5 내지 15 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 다분산성 폴리올 블렌드.

청구항 11.

a) 지수(index)가 70 내지 130인 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트;
b) 1000 내지 8000 Da의 평균 당량 및 0.010meq/g 미만의 평균 불포화도를 갖고, 1 내지 20 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티와 2 또는 3의 공칭 관능가(nominal functionality) 를 함유하는 하나 이상의 폴리옥시프로필렌 폴리올을 포함하는 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분; 및
c) 300 Da 미만의 분자량을 갖는 지방족 글리콜 또는 폴리옥시알킬렌 디올 올리고머 사슬 확장제
의 반응물이며, 23℃에서의 수분 흡수도가 10 wt% 미만으로 나타나는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 상기 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분이 0.007 meq/g 미만의 불포화도 및 1 내지 15 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 함량을 갖는 단일 폴리옥시프로필렌 디올을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 상기 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분은 1.4 이상의 다분산성을 갖고, 불포화도가 0.010 meq/g 미만이며 실질적으로 단분산성인 2 이상의 개별 폴리옥시프로필렌 폴리올을 함유하며, 상기 2 이상의 개별 폴리옥시프로필렌 폴리올 중 하나 이상의 폴리올은 1 내지 20 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 14.

제 11 항에 있어서, 상기 폴리옥시프로필렌 폴리올은 1000 내지 8000 Da 의 당량, 0.007 meq/g 이하의 불포화도 및 내부 옥시에틸렌을 갖는 폴리옥시프로필렌 디올 또는 트리올을 포함하며, 상기 내부 옥시에틸렌의 함량은 상기 폴리옥시프로필렌 디올 또는 트리올의 중량을 기준으로 5 내지 12wt%인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 15.

a) 3 내지 25 wt%의 NCO 기를 함유하는 이소시아네이트 종결된 프리폴리머로서, 최대 성분으로서 4,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트를 포함하는 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트를 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분과 반응시킴으로써 제조된 이소시아네이트 종결된 프리폴리머와
b) 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 1,4-사이클로헥산디메탄올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 지방족 디올 사슬 확장제의 반응물로 이루어지며, 이소시아네이트 지수는 70 내지 130이고, 0℃의 물에 함침시킨 다음 측정한 수분 흡수도가 10 wt% 미만으로 나타나는 폴리우레탄 탄성중합체로서, 상기 폴리옥시프로필렌 폴리올 성분은,
ⅰ) 0.010 meq/g 미만의 불포화도 및 1 내지 12 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 함량을 갖는 하나 이상의 폴리옥시프로필렌 디올 또는 트리올 및 선택적으로
ⅱ) 0.010 meq/g 미만의 불포화도 및 1 wt% 미만의 랜덤 내부 옥시에틸렌 함량을 갖는 하나 이상의 폴리옥시프로필렌 디올 또는 트리올을 포함하고,
상기 ⅰ) 및 ⅱ)의 평균 당량은 1000 내지 8000 Da인, 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 상기 폴리올 성분 ⅰ) 및 ⅱ) 가 1.4 이상의 다분산성을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 상기 폴리옥시프로필렌 폴리올 ⅰ) 및 ⅱ) 각각의 다분 산성이 1.20 미만으로 실질적으로 단분산성인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 18.

제 15 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 탄성중합체가 0.8 g/㎤ 미만의 밀도를 갖는 미세다공성 (microcellular) 탄성중합체가 되도록, 전체 반응성 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 1 wt%의 반응성 발포제 (reactive blowing agent)로서의 물의 반응 생성물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, 상기 미세다공성 탄성중합체의 밀도가 0.2 내지 0.4 g/㎤인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 상기 미세다공성 탄성중합체로 이루어진 폴리우레탄 중합체가 0℃에서 5 wt% 미만의 수분 흡수도를 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 21.

최대 성분으로서 4, 4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트를 포함하는 과량의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 성분을 1 내지 20 wt%의 내부 옥시에틸렌 모이어티를 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올과 반응시킴으로써 제조되고, 0.015 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 침전물-불포함 이소시아네이트 종결된 프리폴리머.

청구항 22.

최대 성분으로서 4, 4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트를 포함하는 과량의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 성분을 제1항의 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올과 반응시켜 제조된 침전물-불포함 이소시아네이트 종결된 프리폴리머.

청구항 23.

최대 성분으로서 4, 4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트를 포함하는 과량의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 성분을 제2항의 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올과 반응시켜 제조된 침전물-불포함 이소시아네이트 종결된 프리폴리머.

청구항 24.

최대 성분으로서 4, 4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트를 포함하는 과량의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 성분을 제6항의 헤이즈-불포함 폴리옥시에틸렌 캡핑된 폴리올과 반응시켜 제조된 침전물-불포함 이소시아네이트 종결된 프리폴리머.

청구항 25.

a) 3 내지 25 wt%의 NCO 함량을 갖고, 최대 성분으로서 4, 4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트를 포함하는 디이소시아네이트 성분을 500 내지 20,000 Da의 분자량 0.007 meq/g 미만의 불포화도 및 3 내지 12 wt%의 랜덤 내부 옥시에틸렌 함량을 갖는 하나 이상의 폴리옥시프로필렌 디올과 반응시킴으로써 제조된 이소시아 네이트 종결된 프리폴리머 및

b) 지수가 70 내지 130인 1, 4-부탄디올을,

c) 유효 촉매량의 우레탄 촉진용 촉매의 존재 하에서

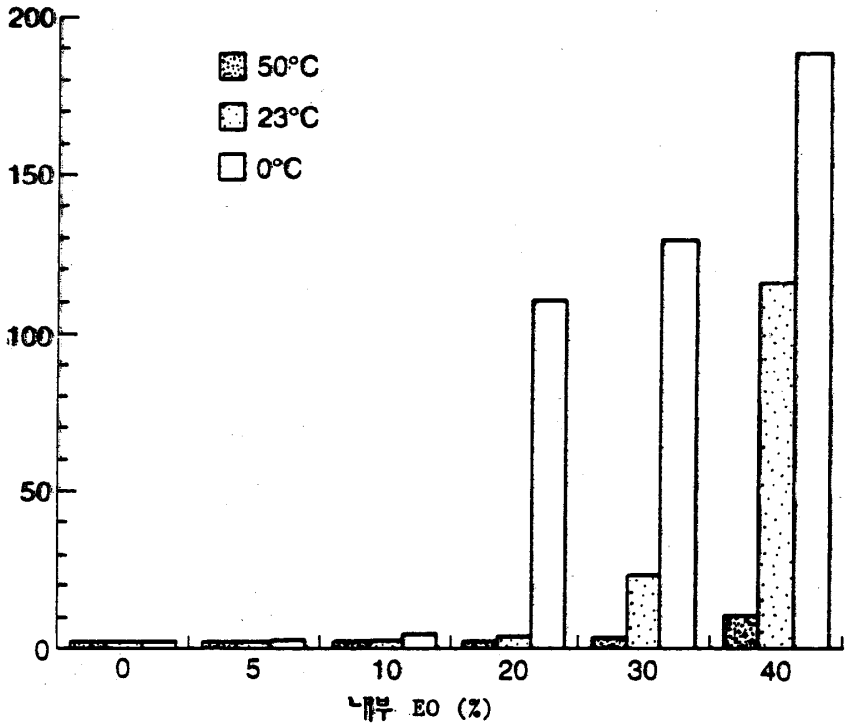
반응시킨 반응물을 포함하고, 0℃에서의 수분 흡수량이 5wt% 미만으로 나타나는 폴리우레탄 탄성중합체.

청구항 26.

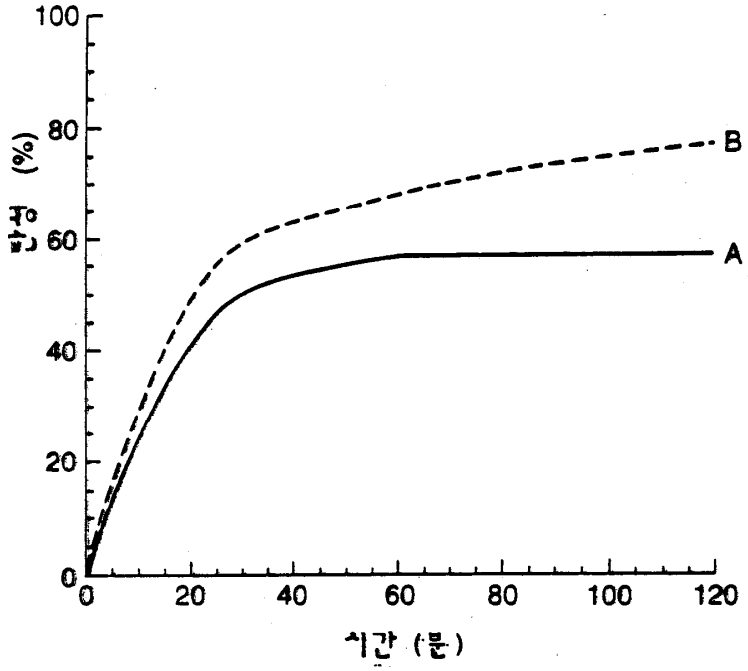
제 25 항에 있어서, 상기 반응물이 상기 a) 및 b)의 양에 대한 0.1 내지 1.0 wt%의 물의 반응물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성중합체.

도면

도면1


200
150
100
50
0
50°C
23°C
0°C
0
5
10
20
30
40
내부 EO (%)

도면2


100
80
60
40
20
0
(%)
B
A
0
20
40
60
80
100
120
시간 (분)

도면3

