



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월13일  
(11) 등록번호 10-1296458  
(24) 등록일자 2013년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 18/28 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)  
C08G 18/62 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-0086723  
(22) 출원일자 2006년09월08일  
심사청구일자 2011년09월05일  
(65) 공개번호 10-2007-0029586  
(43) 공개일자 2007년03월14일  
(30) 우선권주장  
11/223,167 2005년09월09일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP0439755 A2  
US6172164 B1

(73) 특허권자  
바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨  
미국 펜실베이니아주 피츠버그 바이엘로드 100  
(72) 발명자  
아드킨스, 릭 엘.  
미국 25526 웨스트버지니아주 허리케인 글레이드  
우드 레인 100  
차욱, 스리니와스 에스.  
미국 25314 웨스트버지니아주 찰스톤 다브니 드라  
이브 504  
(74) 대리인  
김영, 주성민

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 히드록실가가 높은 것을 특징으로 하는 저점도 중합체폴리올

(57) 요약

본 발명은 점도가 낮고 히드록실가가 높은 신규한 중합체 폴리올, 및 이들 신규한 중합체 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다. 이들 중합체 폴리올의 히드록실가는 20 이상이고, 고형분은 약 30 내지 약 65 중량%이고 점도는  $be^{[2.7c]}$  과 동일하거나 그 미만이다. 이들은 자유 라디칼 중합 개시제 및 1종 이상의 중합체 제어제의 존재하에서의 기재 폴리올, 예비 형성된 안정화제 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 반응 생성물을 포함한다. 기재 폴리올의 히드록실가는 60 내지 1900이고, 관능가는 1 내지 10이고, 당량은 30 내지 900이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(A) 히드록실가가 60 내지 1900이고, 관능가가 1 내지 10이며, 당량이 30 내지 900인 기재 폴리올,

(B) 예비 형성된 안정화제, 및

(C) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를

(D) 자유 라디칼 중합 개시제, 및

(E) 1종 이상의 중합체 제어제의 존재하에서

반응시킨 생성물을 포함하며,

히드록실가가 20 이상이고 점도가 하기 수학적 식 1의 값과 동일하거나 그 미만이고, 중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로 고형분이 30 중량% 내지 65 중량%인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

<수학적 식 1>

$$be^{[2.7c]}$$

상기 식 중,

b는 기재 폴리올의 점도를 나타내고,

c는 [중합체 폴리올 중의 고상물 중량%/(100 - 중합체 폴리올 중의 고상물 중량%)]를 나타낸다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 히드록실가가 35 이상인 것을 특징으로 하는 안정한 저점도 중합체 폴리올.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기재 폴리올 (A)의 히드록실가가 70 내지 600이고, 관능가가 2 내지 6이며, 당량이 100 내지 600인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기재 폴리올 (A)의 OH가가 90 내지 400이고, 관능가가 2 내지 3이며, 당량이 200 내지 500인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 단량체 (C)가 스티렌 및 아크릴로니트릴의 혼합물을 포함하는 것인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 스티렌 및 아크릴로니트릴이 80:20 내지 40:60의 중량 비율로 존재하는 안정한 저점도 중합체 폴리올.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 자유 라디칼 중합 개시제 (D)가 아조 화합물, 퍼옥시드 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 아조 화합물이 아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조 비스(2-메틸부티로니트릴) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 상기 퍼옥시드 화합물이 아실 퍼옥시드, 알킬 퍼옥시드, 퍼설파이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 중합체 제어제가 탄소 원자를 하나 이상 함유하는 1종 이상의 알코올을 포함하는 것인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 중합체 제어제가 이소프로판올을 포함하는 것인 안정한 저점도 중합체 폴리올.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 히드록실가가 50 이상인 것을 특징으로 하는 안정한 저점도 중합체 폴리올.

#### 청구항 13

(1) (A) 히드록실가가 60 내지 1900이고, 관능가가 1 내지 10이며, 당량이 30 내지 900인 기재 폴리올,

(B) 예비 형성된 안정화제, 및

(C) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를

(D) 자유 라디칼 중합 개시제, 및

(E) 1종 이상의 중합체 제어제의 존재하에서

반응시키는 것을 포함하는,

히드록실가가 20 이상이고, 점도가 하기 수학적 식 1의 값과 동일하거나 그 미만이고, 중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로 고형분이 30 중량% 내지 65 중량%인 안정한 저점도 중합체 폴리올의 제조 방법.

<수학적 식 1>

$$be^{[2.7c]}$$

상기 식 중,

b는 기재 폴리올의 점도를 나타내고,

c는 [중합체 폴리올 중의 고상물 중량%/(100 - 중합체 폴리올 중의 고상물 중량%)]를 나타낸다.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 안정한 저점도 중합체 폴리올이 히드록실가가 35 이상인 것을 특징으로 하는 것인 방법.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 상기 기재 폴리올 (A)의 히드록실가가 70 내지 600이고, 관능가가 2 내지 6이며, 당량이 100 내지 600인 방법.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 상기 기재 폴리올 (A)의 OH가가 90 내지 400이고, 관능가가 2 내지 3이며, 당량이 200 내지 500인 방법.

#### 청구항 17

제13항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 단량체 (C)가 스티렌 및 아크릴로니트릴의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 스티렌 및 아크릴로니트릴이 80:20 내지 40:60의 중량 비율로 존재하는 방법.

**청구항 19**

제13항에 있어서, 상기 자유 라디칼 중합 개시제 (D)가 아조 화합물, 퍼옥시드 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기 아조 화합물이 아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조 비스(2-메틸부티로니트릴) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

**청구항 21**

제19항에 있어서, 상기 퍼옥시드 화합물이 아실 퍼옥시드, 알킬 퍼옥시드, 퍼설페이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

**청구항 22**

제13항에 있어서, 상기 중합체 제어제가 탄소 원자를 하나 이상 함유하는 1종 이상의 알코올을 포함하는 것인 방법.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 상기 중합체 제어제가 이소프로판올을 포함하는 것인 방법.

**청구항 24**

제13항에 있어서, 안정한 저점도 중합체 폴리올이 히드록실가가 50 이상인 것을 특징으로 하는 것인 방법.

**청구항 25**

제13항에 있어서, 반배치식(semi-batch) 방법을 포함하는 방법.

**청구항 26**

제13항에 있어서, 연속 방법을 포함하는 방법.

**명 세 서****발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[0001] 본 발명은 히드록실가가 높고 고형분이 약 30 내지 약 65 중량%인 저점도 중합체 폴리올에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이들 신규한 중합체 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다. 이들 중합체 폴리올의 히드록실가는 20 이상이고, 고형분은 약 30 내지 약 65 중량%이며, 점도는  $be^{[2.7c]}$ 과 동일하거나 그 미만이다. 이들은 자유 라디칼 중합 개시제 및 1종 이상의 중합체 제어제의 존재하에서의 기재 폴리올, 예비 형성된 안정화제 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 반응 생성물을 포함한다.

[0002] 중합체 폴리올 조성물은 주로 폴리우레탄의 제조시 구성 성분으로서 다양한 분야에서의 용도가 발견되는 시판중인 제품이다. 폴리우레탄은 코팅제, 접착제, 봉합제, 엘라스토머 및, 가요성, 반가요성 및 단단한 발포체의 제조에 적합하다. 중합체 폴리올의 주요 작용은 폴리우레탄의 경도 및 강성도를 향상시키는 것이고, 특히 폴리우레탄 발포체의 하중 지지 또는 에너지 흡수 능력을 향상시키는 것이다. 폴리우레탄 발포체의 최종 용도

분야는, 예를 들면 매트리스, 가구, 카펫 패드, 포장 및 에너지 관리, 열적 절연, 및 자동차의 좌석, 트림(trim), 헤드라이너(headliner), 방음, 충돌 패드 등을 포함한다.

[0003] 이러한 중합체 폴리올 조성물에 관련된 기본 특허로는 미국 특허 Re. 제28,715호(미국 특허 제3,383,351호의 재발행 특허) 및 미국 특허 Re. 제29,118호(미국 특허 제3,304,273호의 재발행 특허)(Stamberger)가 있다. 상기 특허에 기술되어 있는 바와 같이, 폴리올 중의 중합체 입자의 안정한 분산은 자유 라디칼 촉매의 존재하에 폴리올에 용해되거나 분산된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

[0004] 처음에는, 상업적으로 허용된 주요 중합체 폴리올 조성물은 그의 제조에 아크릴로니트릴을 사용하였다. 이들 조성물의 대부분이 특정 분야에 대해 바람직하지 않게 높은 점도를 가졌다. 보다 최근에는, 중합체 폴리올의 중합체 성분의 상업적 제조에 아크릴로니트릴-스티렌 단량체 혼합물이 사용되고 있다. 중합체 폴리올에 대한 수요가 점점 확대됨으로써 몇몇 제품에 대한 요구가 강조되고 있으며, 이로써 기술의 발달이 추가로 이루어지고 있다.

[0005] 이러한 스티렌 함량이 높은 단량체 혼합물로부터 유도된 중합체 폴리올은 폴리우레탄 발포체 중의 엄격한 안정성, 여과성 및 저점도 요건, 및 증가된 하중 지지 특성을 포함하는 갈수록 증가하는 시장의 요구를 충족시킬 수 없는 것으로 보인다. 증가된 하중 지지 특성을 갖는 폴리우레탄 발포체는 중합체 함량 또는 고형분을 증가시키고(증가시키거나) 폴리올의 관능기 및 히드록실기를 증가시킴으로써 얻어질 수 있는 것으로 공지되어 있다. 따라서, 고형분이 높은, 즉 30 내지 60 중량% 또는 이보다 높은 중합체 폴리올이 바람직하다. 그러나, 중합체 폴리올의 고형분이 증가하면 일반적으로 중합체 폴리올의 다른 특성(즉, 여과성, 안정성 및 점도)이 손실된다. 비교적 점도가 낮고 여과성이 양호하면서, 고형분이 높은 중합체 폴리올이 바람직하다.

[0006] 종래 실시에서는, 스티렌 함량이 높은 단량체 혼합물 및 고형분이 높은 중합체 폴리올을 이용함으로써 바람직하지 않게 높은 점도의 중합체 폴리올이 일반적으로 얻어졌다. 이의 제조 동안 취급이 용이하도록 중합체 폴리올의 점도가 충분히 낮아야 한다. 더욱이, 점도는 이용되는 발포체 가공 장치에서 이송, 취급 및 궁극적으로 적절한 가공성을 보장하여야 한다. 충돌 시스템과 같은 정교한 혼합 시스템의 사용이 증가하고 있기 때문에, 중합체 폴리올의 과도한 점도는 중대한 문제가 되고 있다. 당업계에서 증가하고 있는 이들 요구를 충족시키기 위해 보다 낮은 점도의 중합체 폴리올에 대한 필요성은 명백하다.

[0007] 지시한 바와 같이, 중합체 폴리올 안정성은 폴리우레탄의 제조자의 관심사이다. 한 때, 중합체 폴리올의 안정성의 척도인 이물 부착(seediness) 또는 여과성은 상업적 관행상 주요 이슈가 아니었다. 그러나 고압 이산화탄소 주입과 같은 폴리우레탄 제조의 분야의 발달은 중합체 폴리올 안정성 및 여과성의 기준이 개정되게 하였다.

[0008] 폴리우레탄 형성 구성 성분을 취급하고 혼합하며 반응시키기 위한 정교한 고속 및 대용량 장치 및 시스템의 상업적 발전으로 고도로 안정하고 점도가 낮은 중합체 폴리올의 필요성이 전개되고 있다. 중합체 폴리올은 이러한 정교한 발포체 장치에서의 공정을 만족시키기 위한 특정 최소 요건들을 갖는다. 통상적으로, 핵심 요건은 비교적 짧은 시간 동안에 여과기, 펌프 등이 막히거나 봉쇄되지 않도록 중합체 폴리올이 충분히 작은 입자를 갖는 것이다.

[0009] 중합체 폴리올의 점도 감소 및 고상물의 증가에 있어서 발전이 있어 왔으나, 점도의 감소 및 고형분의 증가의 개선이 여전히 요구되고 있다. 시장의 요구를 충족시키기 위해 점도의 보다 큰 감소가 필요하고 고형분의 더욱 효과적인 증가가 또한 시장에 의해 요구된다. 보다 중요하게는, 보다 높은 고형분으로의 실행가능한 메카니즘을 제공하면서도 또한 점도 감소를 최대화하는 중합체 폴리올 기술이 필요하다.

[0010] 미국 특허 제4,522,976호에는 저분자량 폴리올 및 폴리에테르 폴리올의 혼합물 중의 중합체 폴리올 분산액, 및 발포체를 제조하기 위한 이들 분산액의 적합성이 개시되어 있다. 이들 중합체 폴리올은 (1) 2 내지 8개의 히드록실기를 함유하고 당량이 30 내지 200인 25 내지 99 중량%의 폴리올, 및 (2) 1 내지 75 중량 %의 유도된 불포화 함유 거대단량체를 포함하는 폴리올 혼합물 중에서 25 내지 70 중량 %의 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합함으로써 제조한다.

[0011] 또한, 중합체 폴리올 분산액 및 이들의 제조 방법은 미국 특허 제4,690,956호에 개시되어 있다. 이들 중합체 폴리올 분산액은 유도된 불포화를 함유하는 폴리에테르 폴리올 및 거대단량체의 폴리올 혼합물 중에서 반응 조절제의 존재하에 에틸렌계 불포화 단량체 또는 단량체들을 자유 라디칼 중합함으로써 생성된다. 반응 조절제는 불포화 잔기로서 폴리에테르에스테르 폴리올을 함유하는 푸마레이트를 갖고, 50% 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴로니트릴이다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0012] 본 발명의 목적은 히드록실가가 높고 고형분이 높은 안정한 저점도 중합체 폴리올 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

[0013] 놀랍게도, 본 발명자들은 중합체 폴리올의 양호한 안정성 및 여과성이 히드록실가가 높은 기재 폴리올 중의 매우 높은 고형분 수준에서 달성될 수 있다는 것을 드디어 발견하였다. 본 발명에 따라, 중합체 폴리올 중의 높은 히드록실가/낮은 분자량의 기재 폴리올과 예비 형성된 안정화제를 조합하면 상당히 낮은 점도를 갖는 최종 생성물이 생성된다.

[0014] <발명의 개요>

[0015] 본 발명은 히드록실가가 높은 것을 특징으로 하는 저점도 중합체 폴리올 및, 히드록실가가 높은 이들 저점도 중합체 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 본 발명의 저점도 중합체 폴리올의 OH가는 20 이상이고, 점도는 하기 수학적 식 1의 값과 동일하거나 그 미만이고, 고형분은 중합체 폴리올 총 중량을 기준으로 약 30 중량% 내지 약 65 중량%이다.

### 수학적 식 1

[0017]  $be^{[2.7c]}$

[0018] 상기 식 중,

[0019] b는 기재 폴리올의 점도이고,

[0020] c는  $[\% \text{고상물} / (100 - \% \text{고상물})]$ 이다.

[0021] 이들 중합체 폴리올은 (A) 히드록실가가 약 60 내지 약 1900, 바람직하게는 약 70 내지 약 600, 가장 바람직하게는 약 90 내지 약 400이고, 관능가는 약 1 내지 약 10, 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 가장 바람직하게는 약 2 내지 3이고, 당량이 약 30 내지 약 900, 바람직하게는 약 100 내지 약 600, 가장 바람직하게는 약 200 내지 약 500인 기재 폴리올, (B) 예비 형성된 안정화제, 및 (C) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 (D) 자유 라디칼 중합 개시제, 및 (E) 1종 이상의 중합체 제어제의 존재하에서 반응시킨 생성물을 포함한다.

[0022] 본 발명의 저점도 중합체 폴리올의 제조 방법은, (A) 히드록실가가 약 60 내지 약 1900, 바람직하게는 약 70 내지 약 600, 가장 바람직하게는 약 90 내지 약 400이고, 관능가가 약 1 내지 약 10, 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 가장 바람직하게는 약 2 내지 3이고, 당량이 약 30 내지 약 900, 바람직하게는 약 100 내지 약 600, 가장 바람직하게는 약 200 내지 500인 기재 폴리올, (B) 예비 형성된 안정화제, 및 (C) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 (D) 자유 라디칼 중합 개시제, 및 (E) 1종 이상의 중합체 제어제의 존재하에서 반응시키는 것을 포함한다.

[0023] <발명의 상세한 설명>

[0024] 본원에 사용되는 하기 용어는 하기 의미를 가질 것이다.

[0025] 용어 "단량체"는 분자량이 비교적 낮은 화학적 화합물의 중합되지 않은 단일 형태, 예를 들면 아크릴로니트릴, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 등을 의미한다.

[0026] 구절 "자유 라디칼 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체"는 자유 라디칼 유도된 부가 중합 반응이 가능한 에틸렌계 불포화( $>C = C<$ , 즉 이중 결합된 2개의 탄소 원자)를 함유하는 단량체를 의미한다.

[0027] 용어 예비 형성된 안정화제는 반응성 불포화를 함유하는 거대단량체(예를 들면, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이이트 등)를 1종 이상의 단량체(즉, 아크릴로니트릴, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 등)와, 임의로는 중합체 제어제, PCA(즉, 메탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 에틸벤젠 등), 및(또는) 임의로는 폴리올 중에서 반응시켜 공중합체(즉, 예를 들면 고형분이 낮은(예를 들면 20% 미만) 분산액, 또는 가용성 그래프트 등)를 생성함으로써 얻어지는 중간체로 정의된다.

[0028] 용어 "안정성"은 용액 또는 현탁액으로 유지하는 능력과 같은 물질이 안정한 형태를 유지하려는 능력을 의미한다.



다. 양호한 안정성을 갖는 중합체 폴리올은 일반적으로 또한 양호한 여과성을 갖는다.

[0029] 구절 "중합체 폴리올"은 자유 라디칼 축매의 존재하에서 폴리올 중에 용해되거나 분산된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 폴리올 중의 중합체 입자의 안정한 분산액을 형성함으로써 제조될 수 있는 조성물을 지칭한다. 이러한 중합체 폴리올은 예를 들면 그로부터 제조된 폴리우레탄 발포체 및 엘라스토머가 상응하는 비개질 폴리올에 의해 제공되는 것보다 더 높은 하중-지지 특성을 나타내는 유용한 특성을 갖는다.

[0030] 본원에 사용되는 "점도"는 25℃에서 캐논 펜스케 점도계(Cannon Fenske viscometer)로 측정된 센티스토크(cSt) 단위이다.

[0031] 본 발명의 기재 폴리올로 사용되는 적합한 폴리올은, 예를 들면 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 관능가가 약 1 이상(즉, 폴리에테르 모놀), 바람직하게는 약 2 이상인 것들을 포함한다. 또한, 적합한 폴리에테르 폴리올의 관능가는 약 10 또는 그 미만, 바람직하게는 약 6 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 약 3 또는 그 미만이다. 또한, 적합한 폴리에테르 폴리올의 관능가는, 예를 들면 약 1 내지 약 10, 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 3을 비롯하여 상기 상한 값 및 하한 값의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 OH가는 약 60 이상, 바람직하게는 약 70 이상, 보다 바람직하게는 약 90 이상이다. 또한, 폴리에테르 폴리올의 OH가는 통상적으로 약 1900 또는 그 미만, 바람직하게는 약 600 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 약 400 또는 그 미만이다. 또한, 적합한 폴리에테르 폴리올의 OH가는, 예를 들면 약 60 내지 약 1900, 바람직하게는 약 70 내지 약 600, 보다 바람직하게는 약 90 내지 약 400을 비롯하여 상기 상한 값 및 하한 값의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 (수평균) 당량은 통상적으로 약 30 초과, 바람직하게는 약 100 이상, 보다 바람직하게는 약 200 이상이다. 통상적으로 폴리에테르 폴리올의 (수평균) 당량은 900 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 600 넓은 한계 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 500 또는 그 미만이다. 또한, 적합한 폴리에테르 폴리올의 (수평균) 당량은, 예를 들면 약 30 내지 약 900, 바람직하게는 약 100 내지 약 600, 보다 바람직하게는 약 200 내지 약 500을 비롯하여 상기 상한 값 및 하한 값의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다.

[0032] 또한, 이들 폴리에테르 폴리올의 관능가는 약 1 내지 약 10, 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 3의 범위이고, OH가는 약 60 내지 1900, 바람직하게는 약 70 내지 약 600, 보다 바람직하게는 약 90 내지 약 400의 범위이며, (수평균) 당량은 30 초과 내지 약 900, 바람직하게는 약 100 내지 600, 보다 바람직하게는 약 200 내지 500의 범위일 수 있다.

[0033] 본원에 사용되는 히드록실가는 1 g의 폴리올로부터 제조되는 완전히 프탈리레이트화된 유도체를 완전히 가수분해하는데 필요한 수산화칼륨의 mg의 값으로 정의된다. 히드록실가는 또한 아래와 같이 정의될 수 있다.

[0034]  $OH = (56.1 \times 1000 \times f) / \text{분자량}$

[0035] 상기 식 중,

[0036] OH는 폴리올의 히드록실가를 나타내고,

[0037] f는 폴리올의 관능가, 즉 폴리올의 분자 당 히드록실기의 평균 개수를 나타내며,

[0038] 분자량은 폴리올의 분자량을 나타낸다.

[0039] 이러한 화합물의 예는 폴리옥시에틸렌 글리콜, 트리올, 테트롤 및 관능가가 보다 높은 폴리올, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 트리올, 테트롤 및 관능가가 보다 높은 폴리올, 이들의 혼합물 등을 포함한다. 혼합물이 사용되는 경우, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드를 동시에 또는 순차적으로 첨가하여 폴리에테르 폴리올 중의 옥시에틸렌기 및(또는) 옥시프로필렌기의 내부 블록, 종결 블록 또는 무작위 분포를 제공할 수 있다. 이들 화합물의 적합한 출발 물질 또는 개시제는, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 에틸렌디아민, 톨루엔 디아민 등을 포함한다. 출발 물질을 알콕실화시킴으로써, 기재 폴리올 성분용으로 적합한 폴리에테르 폴리올이 형성될 수 있다. 알콕실화 반응은, 예를 들면 수산화칼륨(KOH) 또는 이중 금속 시아니드(DMC) 축매를 비롯하여 임의의 전형적인 축매를 사용하여 축매화할 수 있다.

[0040] 본 발명의 기재 폴리올용으로 적합한 다른 폴리올은 비환원당 및 당 유도체의 알킬렌 옥시드 부가물, 아인산 및 폴리아인산의 알킬렌 옥시드 부가물, 폴리페놀의 알킬렌 옥시드 부가물, 및 예를 들면 파자마유 등과 같은 천연 오일로부터 제조된 폴리올, 및 상기 기술된 것들 이외의 폴리히드록시알칸의 알킬렌 옥시드 부가물을 포함한다.

- [0041] 폴리히드록시알칸의 예시적인 알킬렌 옥시드 부가물은, 예를 들면 1,3-디히드록시프로판, 1,3-디히드록시부탄, 1,4-디히드록시부탄, 1,4-, 1,5- 및 1,6-디히드록시헥산, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6- 및 1,8-디히드록시옥탄, 1,10-디히드록시데칸, 글리세롤, 1,2,4-트리히드록시부탄, 1,2,6-트리히드록시헥산, 1,1,1-트리메틸올에탄, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 카프로락톤, 폴리카프로락톤, 크실리톨, 아라비톨, 소르비톨, 만니톨 등의 알킬렌 옥시드 부가물을 포함한다.
- [0042] 이용할 수 있는 다른 폴리올은 비환원당의 알킬렌 옥시드 부가물을 포함하고, 여기서 알콕시드의 탄소 원자는 2 내지 4개이다. 비환원당 및 당 유도체는 수크로스, 메틸 글리코시드, 에틸 글루코시드 등과 같은 알킬 글리코시드, 에틸렌 글리콜 글리코시드, 프로필렌 글리콜 글루코시드, 글리세롤 글루코시드, 1,2,6-헥산트리올 글루코시드 등과 같은 글리콜 글루코시드뿐만 아니라 본원에 참고 문헌으로 인용된 미국 특허 제3,073,788호에 개시되어 있는 바와 같은 알킬 글리코시드의 알킬렌 옥시드 부가물을 포함한다. 다른 적합한 폴리올은 폴리페놀 및 바람직하게는 이들의 알킬렌 옥시드 부가물을 포함하고, 여기서 알킬렌 옥시드의 탄소 원자는 2 내지 4개이다. 적합한 폴리페놀 중에는, 예를 들면 비스페놀 A, 비스페놀 F, 페놀 및 포름알데히드의 축합 생성물, 노볼락 수지, 1,1,3-트리스(히드록시-페닐)프로판올을 비롯한 각종 페놀 화합물 및 아크롤레인의 축합 생성물, 1,1,2,2-테트라키스(히드록시페놀)에탄올을 비롯한 각종 페놀 화합물 및 글리옥살, 글루타르알데히드, 기타 디알데히드의 축합 생성물 등이 포함된다.
- [0043] 아인산 및 폴리아인산의 알킬렌 옥시드 부가물이 또한 유용한 폴리올이다. 이들은 바람직한 알킬렌 옥시드로서 에틸렌 옥시드, 1,2-에폭시-프로판, 에폭시부탄, 3-클로로-1,2-에폭시프로판 등을 포함한다. 인산, 아인산, 폴리인산, 예를 들면 트리폴리인산, 폴리메타인산 등이 본원에서 사용하기에 바람직하다.
- [0044] 또한, 필요한 경우 각종 유용한 폴리올의 블렌드 또는 혼합물이 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 바람직한 유형 이외의 폴리올에 따라, 유용한 단량체 함량 및 단량체 또는 단량체들이 다소 달라질 수 있다. 마찬가지로, 이러한 다른 폴리올이 사용되는 경우 본 발명의 안정화제를 개질하는 것이 바람직하거나 또는 필수적일 수 있다. 이는 바람직한 폴리올에 사용되는 안정화제와 관련하여 하기 논의된 기준을 따름으로써 달성될 수 있다.
- [0045] 본 발명을 위한 적합한 예비 형성된 안정화제는 당업계에 공지되어 있는 예비 형성된 안정화제로서 본원에 논의된 참고 문헌에 기술된 것들을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직한 예비 형성된 안정화제는, 예를 들면 본원에 참고 문헌으로 인용된 개시물인 미국 특허 제4,148,840호(Shah), 동 제5,196,476호(Simroth), 동 제5,364,906호(Critchfield), 동 제5,990,185호(Fogg), 동 제6,013,731호(Holeschovsky 등), 및 동 제6,455,603호(Fogg)에 논의된 것들을 포함한다.
- [0046] 본원에서 적합한 예비 형성된 안정화제는 거대분자를 1종 이상의 단량체(즉, 아크릴로니트릴, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 등)와 반응시킴으로써 공중합체(고형분이 낮은, 예를 들면 25% 미만인 분산액 또는 가용성 그래프트 등)를 생성함으로써 얻어지는 소위 중간체를 포함한다. 거대분자는 폴리이소시아네이트, 에폭시 수지 등과 같은 물질과의 커플링을 통한 폴리테르 폴리올의 연결에 의해, 또는 고분자량 폴리올을 제조하는 다른 수단에 의해 얻어질 수 있다. 거대분자는 바람직하게는 반응성 불포화를 함유하고, 일반적으로 선택된 반응성 불포화 화합물과 폴리올의 반응에 의해 제조된다. 용어 "반응성 불포화 화합물"은 폴리올과 직접 또는 간접적으로 부가물을 형성할 수 있고, 이용되는 특정 단량체 시스템에 적당히 반응성인 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 임의의 화합물을 지칭한다. 보다 구체적으로는, 알파, 베타 불포화를 함유하는 화합물이 바람직하다. 이러한 기준을 충족시키는 적합한 화합물은 말레이이트, 푸마레이트, 아크릴레이트, 및 메타크릴레이트를 포함한다. 한편 알파, 베타 불포화 화합물은 아니나, 클로로메틸스티렌과 같은 치환된 비닐 벤젠으로부터 형성된 폴리올 부가물이 또한 이용될 수 있다. 안정화제 전구 물질을 형성하는데 사용될 수 있는 적합한 알파, 베타 불포화 화합물의 예시적인 예는 말레산 무수물, 푸마르산, 디알킬 푸마레이트, 디알킬 말레이이트, 글리콜 말레이이트, 글리콜 푸마레이트, 이소시아나토에틸 메타크릴레이트, 1,1-디메틸-*m*-이소프로페닐벤질-이소시아네이트, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산 및 메타크릴산 및 이들의 무수물, 메타크로일 클로라이드 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함한다. 안정화제 전구 물질 중의 에틸렌계 불포화도는 폭넓게 다양할 수 있다. 최소 및 최대 불포화도 모두는 안정화제 전구 물질이 중합체 폴리올 조성물에 부여할 수 있는 분산 안정성에 의해 제한된다. 또한, 이용되는 특정 불포화도는 안정화제 전구 물질을 제조하기 위해 사용되는 폴리올의 분자량 및 관능가에 따라 좌우될 것이다. 임의로는, 희석제, 중합체 제어제 또는 사슬 이동제 분자량 조절제가 존재할 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명을 위한 적합한 예비 형성된 안정화제는 (1) 자유 라디칼 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체 및 (2) 하기 일반식을 갖는 알코올의 부가물의 자유 라디칼 중합 생성물을 포함하는 것들을 포함하며, 여기서 부가



물은 유기 폴리이소시아네이트와 추가로 부가될 수 있다.

[0048]  $A(OROX)_{\geq 1}$

[0049] 상기 식 중, A는 자유 원자가가 1 이상인 다가 유기 잔기이고, R은 알킬렌 옥시드 잔기를 포함하는 2가 잔여이고, X는 (A)와 공중합가능한 반응성 불포화를 함유하는 하나 이상의 유기 잔기 및 수소이고, 이러한 X 중 대략 하나는 반응성 불포화를 함유하는 유기 잔기이고 나머지 X는 수소이다.

[0050] 다른 적합한 예비 형성된 안정화제는 하기 화학식 중 하나에 해당하는 규소 원자 함유 화합물을 평균 분자량이 400을 초과하고 히드록실가가 20 내지 280인 폴리에테르 폴리올과 반응시킴으로써 얻어진 안정화제 전구 물질로서 사용하여 제조된 것들을 포함한다.

[0051]  $R_nSiX_{4-n}$  또는  $R_nSi((-OSi(R^1)_2)_pX)_{4-n}$

[0052] 상기 식 중,

[0053] 각 R은 포화되거나 또는 포화되지 않은 히드رو카르빌기를 독립적으로 나타내며, R기 중 적어도 하나는 올레핀계 불포화 히드رو카르빌기이고,

[0054]  $R^1$ 은 히드رو카르빌기를 나타내고,

[0055] X는  $C_1$  내지  $C_{10}$  알콕시기를 나타내고

[0056] n은 1 내지 3의 정수를 나타내며,

[0057] p는 0보다 큰 정수이다.

[0058] 이들 중에서, 바람직한 안정화제 전구 물질은 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란 또는 비닐트리프로폭시 실란과 평균 분자량이 400을 초과하고 히드록실가가 20 내지 280인 폴리에테르 폴리올과의 반응 생성물이다. 이러한 안정화제 전구 물질은 본원에 참고 문헌으로 인용된 개시물인 미국 특허 제4,883,832호(Cloetens 등)에 기술되어 있다.

[0059] 바람직한 예비 형성된 안정화제 중에는, 예를 들면 본원에 참고 문헌으로 인용된 개시물인 미국 특허 제 5,990,185호에 기술되어 있는 것들이 있고, 여기서 PFS는 폴리올, 안정화제 전구 물질, 단량체 및 자유 라디칼 중합 개시제를 자유 라디칼 중합이 개시되기에 충분한 온도로 유지되는 반응 대역 내에서 단지 액체 상으로 유지되기에 충분한 압력하에 모든 안정화제 전구 물질이 본질적으로 충분히 반응할 수 있는 시간 동안 반응 대역에서 반응시키고 예비 형성된 안정화제 조성물을 함유하는 불균질 혼합물을 회수함으로써 제조된다.

[0060] 본 발명의 예비 형성된 안정화제는

[0061] (1) 거대분자, 거대단량체 또는 다른 적합한 안정화제 전구 물질,

[0062] (2) 자유 라디칼 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체, 바람직하게는 아크릴로니트릴 및 이들과 공중합가능한 1종 이상의 다른 에틸렌계 불포화 공단량체,

[0063] (3) 자유 라디칼 중합 개시제,

[0064] (4) (1), (2) 및 (3)을 용해시키나, 생성된 예비 형성된 안정화제는 본질적으로 불용해성인 중합체 제어제, 및 (또는)

[0065] (5) 임의로는, 1종 이상의 폴리올

[0066] 을 포함하는 조성물로부터 유도된다.

[0067] 예를 들면 본원에 참고 문헌으로 인용된 개시물인 미국 특허 제5,196,476호에 기술된 바와 같이, 적합한 예비 형성된 안정화제는 상기 기술된 바와 같은 성분 (1), (2), (3) 및 (4), 및 임의로는, (5)의 조합물을 자유 라디칼 반응이 개시되기에 충분한 온도로 유지되는 반응 대역 내에서 단지 액체 상으로 유지되기에 충분한 압력하에 (1), (2) 및 (3)을 반응시키기에 충분한 시간 동안 반응 대역에서 반응시키고 중합체 제어제 중에 분산된 예비 형성된 안정화제를 함유하는 혼합물을 회수함으로써 제조할 수 있다.

[0068] 거대분자, 거대단량체 또는 안정화제 전구 물질(즉, 상기 성분 (1)임)로서 사용되는 적합한 화합물은, 예를 들

면 반응성 불포화를 함유하는 화합물을 일반식 A(OROX)<sub>≥1</sub>을 갖는 알코올과 반응시킴으로써 얻어지는 반응성 불포화를 함유하는 화합물(예를 들면, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레레이트, 푸마레이트, 이소프로페닐페닐, 비닐 실릴 등)을 포함한다. 불포화 함유 화합물의 예는 말레산 무수물, 푸마르산, 디알킬 푸마레이트, 디알킬 말레레이트, 글리콜 말레레이트, 글리콜 푸마레이트, 이소시아나토에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산 및 메타크릴산 및 이들의 무수물, 메타크로일 클로라이드, 및 글리시딜 메타크릴레이트, 비닐메톡시실란 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 또한, 반응성 불포화 화합물은 반응성 불포화 화합물의 목적하는 특성이 있는 구조를 생성하는 하나 이상의 분자의 반응 생성물일 수 있다. 예를 들면, 히드록시에틸 또는 히드록시에틸 메타크릴레이트는 예를 들면 본원에 참고 문헌으로 인용된 개시물인 미국 특허 제4,521,546호에 기술되어 있는 바와 같이 유기 폴리이소시아네이트의 사용을 통한 커플링에 의해, 또는 예를 들면 1,1-디메틸- $\alpha$ -이소프로페닐벤질 이소시아네이트 등과 같은 불포화 모노이소시아네이트와의 반응에 의해 폴리올과 반응시킬 수 있다.

[0070] 상기 성분 (2)로 사용되는 적합한 화합물은 반응성 불포화 화합물, 특히 자유 라디칼 중합가능한 것들을 포함한다. 적합한 화합물의 일부 예는 부타디엔 및 이소프렌과 같은 지방족 공액 디엔, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, (t-부틸)스티렌, 클로로스티렌, 시아노스티렌 및 브로모스티렌과 같은 모노비닐리덴 방향족 단량체, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이타콘산, 말레산 무수물 등과 같은  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌계 불포화 카르복실산 및 이들의 에스테르, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N-(디메틸아미도메틸)아크릴아미드 등과 같은  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌계 불포화 니트릴 및 아미드, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 및 비닐리덴 할라이드뿐만 아니라 상기 언급한 단량체 부가물 또는 반응성 단량체와 공중합가능한 폭 넓게 다양한 다른 에틸렌계 불포화 물질을 포함한다. 상기 언급된 2종 이상의 단량체의 혼합물이 예비 형성된 안정화제의 제조시 이용하기에 또한 적합하다는 것은 당연하다. 상기 단량체 중에서, 모노비닐리덴 방향족 단량체, 특히 스티렌, 및 에틸렌계 불포화 니트릴, 특히 아크릴로니트릴이 바람직하다.

[0071] 성분 (2)가 아크릴로니트릴 및 아크릴로니트릴과 공중합가능한 1종 이상의 다른 에틸렌계 불포화 공단량체인 것이 바람직하다. 아크릴로니트릴과 공중합가능한 에틸렌계 불포화 공단량체의 예는 스티렌 및 그의 유도체, 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트, 비닐리덴 클로라이드 등을 포함한다.

[0072] 아크릴로니트릴을 공단량체와 사용하고 시스템에서 아크릴로니트릴을 최소 약 5 내지 15 중량% 유지하는 것이 특히 바람직하다. 일반적으로 스티렌이 공단량체로서 바람직할 것이나, 메틸 메타크릴레이트 또는 다른 단량체가 스티렌의 일부 또는 전부를 대신하여 사용될 수 있다. 예비 형성된 안정화제 조성물 (B)를 제조하기 위해 사용되는 바람직한 단량체 혼합물 (2)는 아크릴로니트릴 및 스티렌의 혼합물을 포함한다. 아크릴로니트릴의 중량 비율은 공단량체 혼합물의 약 20 내지 80 중량%, 보다 통상적으로는 약 30 내지 약 50 중량%일 수 있고, 이에 따라 스티렌은 혼합물의 약 80 내지 약 20 중량%, 보다 바람직하게는 혼합물의 70 내지 50 중량%의 범위로 다양할 수 있다. 단량체 혼합물 중의 아크릴로니트릴 대 스티렌의 비율은 특히 바람직하게는 약 20:80 내지 80:20이고, 특히 약 30:70 내지 50:50이다.

[0073] 본 발명의 예비 형성된 안정화제 중의 성분 (3)으로서 사용하기에 적합한 자유 라디칼 중합 개시제는 폴리올에 에틸렌계 불포화 중합체를 그래프팅하기에 적합한 모든 자유 라디칼 촉매를 포함한다. 본 발명에 적합한 자유 라디칼 중합 개시제의 예는, 예를 들면 알킬 및 아릴 히드로퍼옥시드를 비롯한 퍼옥시드, 퍼설파이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 아조 화합물 등과 같은 개시제를 포함한다. 일부 특정 예는 과산화수소, 디(t-부틸)-퍼옥시드, t-부틸퍼옥시 디에틸 아세테이트, t-부틸 퍼옥토에이트, t-부틸 퍼옥시 이소부티레이트, t-부틸 퍼옥시 3,5,5-트리메틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시 피발레이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 라우로일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, 아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조 비스-(2-메틸부티로니트릴) 등과 같은 촉매를 포함한다.

[0074] 또한, 유용한 촉매는, 예를 들면 예비 형성된 안정화제를 형성하는데 사용되는 온도 범위 내에서 만족스러운 반감기를 갖는 촉매를 포함한다. 즉, 반감기는 소정의 온도에서 반응기 내의 체류 시간의 약 25% 또는 그 미만이어야 한다. 유용한 촉매 중의 대표적인 예는 t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트, t-부틸퍼피발레이트, t-아밀 퍼옥토에이트, 2,5-디메틸-헥산-2,5-디-퍼-2-에틸 헥소에이트, t-부틸퍼네오데카노에이트, 및 t-부틸퍼벤조에이트를 포함한다. 아조비스-이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴), 및 이들의 혼합물과 같은 아조 촉매가 또한 유용하다. 바람직한 자유 라디칼 촉매는 3차 부틸 퍼옥토에이트와 같은 퍼옥시드이다.

[0075] 적합한 촉매 농도는 성분의 총 중량(즉, 거대단량체, 에틸렌계 불포화 단량체, 자유 라디칼 중합 개시제 및, 임

의로는 액체 희석제 및(또는) 중합체 제어제를 합한 중량 100 중량%)을 기준으로 약 0.01 내지 약 2 중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.3 중량%의 범위이다. 어느 시점까지는, 촉매 농도의 증가가 단량체 전환율 및 그래프팅의 증가를 유도하나, 촉매 농도의 추가의 증가는 실질적으로 전환율을 증가시키지 않는다. 촉매 농도가 너무 높으면 예비 형성된 안정화제 (B)에서 가교가 유발될 수 있다. 선택되는 특정 촉매 농도는 보통 비용을 비롯한 모든 요인을 고려한 최적의 값일 것이다.

[0076] 본 발명에 따르면, 예비 형성된 안정화제의 성분 (1), (2), 및 (3)은 중합체 제어제 (4)에 용해된다. 그러나, 생성된 예비 형성된 안정화제 (B)는 중합체 제어제 (4)에 본질적으로 불용성이다. 상기 성분은 중합체 제어제 하나 또는 중합체 제어제의 혼합물일 수 있다. 본 발명에 따른 중합체 제어제로서 사용되는 적합한 화합물은 각종 모노-올(즉, 모노히드록시 알코올), 방향족 탄화수소, 에테르, 및 다른 액체를 포함한다. 중합체 제어제로서 사용되는 화합물은 예비 형성된 안정화제 (B)의 성능에 불리하게 영향을 미치지 않는 한, 본 발명의 실시예에 사용하는 것은 적합하다. 최종 중합체/폴리올 조성물로부터 그들을 스트립핑하기 용이하기 때문에 모노-올이 바람직하다. 1종 이상의 모노-올의 혼합물이 중합체 제어제로 사용될 수 있다. 모노-올의 선택은 엄밀하게 중요하지 않다. 그러나, 이는 반응 조건 하에서 2개의 상을 형성하지 않아야 하고 이는 최종 중합체/폴리올로부터 용이하게 스트립핑되어야 한다.

[0077] 통상적으로, 선택되는 모노-올은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올 등과 같은, 탄소 원자를 하나 이상 함유하는 알코올 및 이의 혼합물이다. 바람직한 모노-올은 이소프로판올이다. (사용되는 경우) 중합체 제어제 (4) 중의 폴리올의 농도는 예비 형성된 안정화제 (B)에서 겔화가 발생하는 양 미만으로 제한된다.

[0078] 본 발명의 성분 (5)로서 적합한 폴리올 성분은 상기 기술된 A(OH)<sub>3</sub>의 알킬렌 옥시드 부가물을 통상적으로 포함한다. 성분 (5)로서 사용되는 폴리올은 본원에 참고 문헌으로 인용된 개시물인 미국 특허 제4,242,249호 7단락 39줄 내지 9단락 10줄에 기술된 광범위한 부류의 폴리올을 비롯한, 상기 기술된 각종 폴리올을 포함할 수 있다. 폴리올 성분 (5)는 예비 형성된 안정화제(PFS)를 제조하는데 사용되는 전구 물질의 형성에 사용되는 폴리올과 동일하거나 동등한 것이 바람직하다. 통상적으로, 폴리올은 스트립핑될 필요가 없다.

[0079] 성분의 수, 그들의 공급 농도의 다양성, 및 온도, 압력 및 체류 또는 반응 시간의 작업 조건의 다양성 때문에, 본 발명의 이점을 달성하면서 이들의 실질적인 선택도 가능하다. 따라서, 특정 최종 중합체 폴리올 생성물을 제조하기 위한 가장 적합한 작업 방식을 확인하기 위해 특정 조합물을 시험하는 것이 현명하다.

[0080] 일반적으로, 예비 형성된 안정화제 (B)를 형성하기 위한 총 제형물의 중량%을 기준으로 제형물 중의 성분의 양은 하기와 같다.

| 제형물의 성분 | 양, 중량%      |
|---------|-------------|
| 1       | 약 10 내지 40  |
| 2       | 약 10 내지 30  |
| 3       | 약 0.01 내지 2 |
| 4       | 약 30 내지 80  |
| 5       | 약 0 내지 40   |

[0082] 예비 형성된 안정화제 (B)를 형성하기 위한 바람직한 제형물은 하기와 같다.

| 제형물의 성분 | 양, 중량%                       |
|---------|------------------------------|
| 1       | 10 내지 40, 보다 바람직하게는 15 내지 35 |
| 2       | 10 내지 30, 보다 바람직하게는 15 내지 25 |
| 3       | 0.1 내지 2, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 |
| 4       | 30 내지 80, 보다 바람직하게는 40 내지 70 |
| 5       | 0 내지 20, 보다 바람직하게는 0 내지 10   |

[0084] 예비 형성된 안정화제 (B)를 위한 상기 제안된 제형물에서, 성분 1, 2, 3 및 4, 및 임의로는 5의 총 중량%는 성분 (B), 예비 형성된 안정화제의 100 중량%이다.

[0085] 예비 형성된 안정화제 (B)를 제조하기 위한 방법은 중합체 폴리올의 제조 방법과 유사하다. 온도 범위는 중요하지 않으며 약 80℃ 내지 약 150℃ 또는 그보다 높을 수 있고, 바람직하게는 115℃ 내지 125℃로 다양할 수 있다. 촉매 및 온도는 연속 흐름 반응기에 대해 반응기 내 유지 시간 또는 반배치식(semi-batch) 반응기에 대해

공급 시간과 관련하여 촉매가 적당한 분해 속도를 갖도록 선택되어야 한다.

- [0086] 이용되는 혼합 조건은 역혼합 반응기(예를 들면, 교반 플라스크 또는 교반 오토클레이브)를 사용하여 얻어지는 것들이다. 이러한 유형의 반응기는 반응 혼합물을 비교적 균일하게 유지시켜 모든 단량체가 반응기의 출발 지점에서 첨가되는 튜브형 반응기에서 발생하는 것과 같이 단량체 대 거대단량체 비율이 국소적으로 높아지는 것을 방지한다.
- [0087] 본 발명의 예비 형성된 안정화제 (B)는 예비 형성된 안정화제 (B)가 아마도 개별 분자로서 또는 "미셀"의 분자 군으로서 존재하거나, 또는 작은 중합체 입자의 표면 상에 존재하는 희석제 및 임의의 미반응 단량체 중의 분산액을 포함한다.
- [0088] 본 발명의 에틸렌계 불포화 단량체로 사용되는 적합한 화합물, 즉 성분 (C)는, 예를 들면 예비 형성된 안정화제와 관련하여 상기 기술된 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 적합한 단량체는, 예를 들면 부타디엔 및 이소프렌과 같은 지방족 공액 디엔, 스티렌,  $\alpha$ -메틸-스티렌, (t-부틸)스티렌, 클로로스티렌, 시아노스티렌 및 브로모스티렌과 같은 모노비닐리덴 방향족 단량체, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이타콘산, 말레산 무수물 등과 같은  $\alpha, \beta$ -에틸렌계 불포화 카르복실산 및 이들의 에스테르, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N-(디메틸아미노메틸)아크릴아미드 등과 같은  $\alpha, \beta$ -에틸렌계 불포화 니트릴 및 아미드, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 및 비닐리덴 할라이드뿐만 아니라 상기 언급된 단량체 부가물 또는 반응성 단량체와 공중합가능한 각종 다른 에틸렌계 불포화 물질을 포함한다. 2종 이상의 상기 언급된 단량체의 혼합물이 예비 형성된 안정화제를 제조하는데 이용하기에 또한 적합한 것은 당연하다. 상기 단량체 중, 모노비닐리덴 방향족 단량체, 특히 스티렌, 및 에틸렌계 불포화 니트릴, 특히 아크릴로니트릴이 바람직하다. 본 발명의 이러한 면에 따라, 이들 에틸렌계 불포화 단량체는 스티렌 및 그의 유도체, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 비닐리덴 클로라이드가 바람직하고, 스티렌 및 아크릴로니트릴이 특히 바람직한 단량체이다.
- [0089] 스티렌 및 아크릴로니트릴은 스티렌 대 아크릴로니트릴(S:AN)의 중량비가 약 80:20 내지 40:60, 보다 바람직하게는 약 75:25 내지 45:55가 되도록 충분한 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 이들 비율은 이들이 본 발명의 에틸렌계 불포화 거대단량체 또는 예비 형성된 안정화제를 포함하든지 간에 중합체 폴리올 및 이들의 제조 방법에 적합하다.
- [0090] 전반적으로, 예비 형성된 안정화제를 포함하는 중합체 폴리올 중에 존재하는 에틸렌계 불포화 단량체(들)의 양은 중합체 폴리올 100 중량 %를 기준으로 바람직하게는 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 40 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 45 중량% 이상이다. 중합체 폴리올 중에 존재하는 에틸렌계 불포화 단량체(들)의 양은 바람직하게는 약 65 중량% 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 적어도 약 60 중량% 또는 그 미만이다. 본 발명의 중합체 폴리올의 고형분은, 통상적으로 중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로 예를 들면 30 중량% 내지 65 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 60 중량%를 비롯하여 상기 상한 값 또는 하한 값의 임의의 조합 사이의 범위이다. 고형분이 60 중량% 미만이 보다 바람직하고, 고형분이 약 59 중량% 또는 그 미만인 것이 특히 보다 바람직하고, 고형분이 약 58 중량% 또는 그 미만인 것이 가장 바람직하고, 고형분이 약 55 중량% 또는 그 미만인 것이 특히 가장 바람직하다.
- [0091] 본 발명의 성분 (D)로 사용되는 적합한 자유 라디칼 개시제는, 예를 들면 예비 형성된 안정화제의 형성을 위한 이전에 기술된 바와 같은 것들을 포함한다. 본 발명의 적합한 자유 라디칼 중합 개시제의 예는, 예를 들면 알킬 및 아릴 히드로퍼옥시드를 비롯한 퍼옥시드, 퍼설파이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 아조 화합물 등과 같은 개시제를 포함한다. 일부 특정 예는 과산화수소, 디(t-부틸)-퍼옥시드, t-부틸퍼옥시 디에틸 아세테이트, t-부틸 퍼옥토에이트, t-부틸 퍼옥시 이소부티레이트, t-부틸 퍼옥시 3,5,5-트리메틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시 피발레이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 라우로일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, 아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조 비스-(2-메틸부티로니트릴) 등과 같은 촉매를 포함한다.
- [0092] 또한, 유용한 개시제는, 예를 들면 중합체 폴리올의 형성시 사용되는 온도 범위 내에서 만족스러운 반감기를 갖는 이들 촉매를 포함한다. 통상적으로, 촉매의 반감기는 임의의 소정의 시간에서 반응기 내 체류 시간의 약 25 % 또는 그 미만이어야 한다. 본 발명의 이러한 부분에 바람직한 개시제는 디테카노일 퍼옥시드 및 디라우로일 퍼옥시드와 같은 아실 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼피발레이트, t-아밀 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥토에이트, 2,5-디메틸-헥산-2,5-디-퍼-2-에틸 헥소에이트, t-부틸 퍼네오테카노에이트, t-



부틸퍼-벤조에이트 및 1,1-디메틸-3-히드록시부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트와 같은 알킬 퍼옥시드, 아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조 비스-(2-메톡시-부티로니트릴)과 같은 아조 촉매, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 언급된 아실 퍼옥시드 및 아조 촉매가 가장 바람직하다. 특히 바람직한 개시제는 아조비스(이소부티로니트릴)을 포함한다.

[0093] 아조 촉매 및 상기 화학식의 상기 언급된 아실 퍼옥시드를 사용하는 것이 본 발명의 실시예 특히 바람직하다. 바람직한 아실 퍼옥시드는 본질적으로 아조 촉매로 얻어지는 점도를 초과하게 중합체 폴리올의 점도를 상승시키지 않으면서 목적하는 중합도에 특히 유리하게 영향을 미치는 것들을 포함한다. 이는 생성물의 점도를 상승시키지 않으면서 양호한 생성물 안정성을 갖는 보다 높은 고형분의 중합체 폴리올을 달성할 수 있는 능력을 향상시킨다. 이러한 아실 퍼옥시드는 중합체 폴리올의 형성시 다른 자유 라디칼 촉매를 사용하는 경우 필요한 몰량보다 실질적으로 더 적은 몰량으로 사용할 수 있다.

[0094] 본원에 사용되는 자유 라디칼 개시제의 양은 중요하지 않고 폭넓은 한계 내에서 다양할 수 있다. 일반적으로, 개시제의 양은 최종 중합체 폴리올의 100 중량%를 기준으로 약 0.01 내지 2 중량%의 범위이다. 촉매 농도의 증가는 어느 지점까지는 단량체 전환율의 증가를 유도하나, 이를 지나 촉매 농도가 추가로 증가하면 실질적으로 전환율이 증가하지 않는다. 보통, 선택되는 특정 촉매 농도는 비용을 비롯한 모든 요인을 고려하여 취한 최적 값일 것이다.

[0095] 본 발명의 성분 (E)로서 사용하기에 적합한 중합체 제어제는, 예를 들면 중합체 폴리올 및 예를 들면 본원에 참고 문헌으로 인용되어 있는 개시물인 미국 특허 제3,953,393호, 동 제4,119,586호, 동 제4,463,107호, 동 제5,324,774호, 동 제5,814,699호 및 동 제6,624,209호에 기술되어 있는 것과 같은 폴리올의 제조 방법에 유용하다고 공지된 것들을 포함한다. 중합체 제어제로서 사용되는 적합한 화합물의 일부 예는 각종 모노-올(즉, 모노히드록시 알코올), 방향족 탄화수소, 에테르, 및 다른 액체를 포함한다.

[0096] 중합체 제어제는 반응 조절제로 또한 통상적으로 지칭된다. 이들은 중합체 폴리올의 분자량을 제어하는 것으로 공지되어 있다. 중합체 제어제로 사용되는 화합물은 중합체 폴리올의 성능에 불리한 영향을 미치지 않는 한, 본 발명의 실시예에 사용하는 것은 적합하다. 최종 중합체/폴리올 조성물로부터 그들의 스트립핑이 용이하기 때문에 모노-올이 바람직하다. 1종 이상의 모노-올의 혼합물을 중합체 제어제로서 사용할 수 있다. 모노-올의 선택은 엄밀하게 중요하지 않다. 이는 반응 조건에서 2개의 상을 형성하지 않아야 하고 최종 중합체/폴리올로부터 용이하게 스트립핑되어야 한다.

[0097] 적합한 중합체 제어제는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 알릴 알코올 등과 같은, 통상적으로 탄소 원자를 1개 이상 함유하는 알코올, 및 이들의 혼합물인 1종 이상의 모노-올을 포함한다. 바람직한 모노-올은 이소프로판올이다. 다른 공지된 중합체 제어제는, 예를 들면 에틸벤젠 및 톨루엔과 같은 화합물을 포함한다. 본 발명에 따르면, 가장 바람직한 중합체 제어제는 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠 등을 포함한다.

[0098] 본 발명에 사용되는 중합체 제어제의 총량은 생성물을 스트립핑하기 이전에, 중합체 폴리올을 포함하는 모든 성분(즉, 성분 (A), (B), (C), (D) 및 (E))의 100 중량%를 기준으로 약 5.0 중량% 초과, 바람직하게는 5.2 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 5.5 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 6.0 중량% 이상이다. 또한, 중합체 제어제의 총량은 반응기에 충전된 모든 성분의 총 중량을 기준으로 20 중량% 또는 그 미만, 바람직하게는 약 18 중량% 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 16 중량% 또는 그 미만, 가장 바람직하게는 약 15 중량% 또는 그 미만의 양으로 또한 사용된다. 중합체 제어제의 총량은, 총 중합체 제어제의 100 중량%를 기준으로 예를 들면 약 5.0 중량% 초과 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 5.2 중량% 내지 약 18 중량%, 보다 바람직하게는 약 5.5 중량% 내지 약 16 중량%, 가장 바람직하게는 약 6.0 중량% 내지 약 15 중량%를 비롯하여 상기 하한 값 및 상한 값의 임의의 조합 사이의 범위의 임의의 양으로 사용될 수 있다.

[0099] 추가로, 중합체 폴리올 및 중합체 폴리올의 제조 방법은 사슬 이동제를 임의로는 포함할 수 있다. 사슬 이동제의 용도 및 그들의 특성은 당업계에 공지되어 있다. 적합한 물질의 예는, 예를 들면 도데칸 티올, 에탄 티올, 옥탄 티올, 톨루엔 티올 등과 같은 메르캅탄, 예를 들면 사염화탄소, 사브롬화탄소, 클로로포름 등과 같은 할로젠화 탄화수소, 디에틸아민, 에놀-에테르 등과 같은 아민을 포함한다. 본 발명에 사용되는 경우, 사슬 이동제는 (스트립핑 이전의) 중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 1 중량%의 양으로 사용된다.

[0100] 본 발명으로부터의 중합체 폴리올은 임의의 공정(연속 및 반배치식 포함) 및 예를 들면 임펠러(들) 및 배플이

장착된 연속적으로 교반되는 탱크 반응기(CSTR)(제1 단계) 및 플러그 흐름 반응기(제2 단계)를 포함하는 2단계 반응 시스템과 같은 중합체 폴리올을 제조하는데 적합하다고 공지된 반응기 형상을 사용하여 제조할 수 있다. 통상적인 반응 시스템은 반응열을 제거하기 위해 자켓/반코일, 내부 코일/튜브 또는 외부 루프(loop)/냉각기의 임의의 조합이 장착될 수 있다. 또한, 반응 시스템은 폭넓은 범위의 혼합 조건을 사용할 수 있다. 반응 시스템은 각 반응기의 벌크상 부피에 대해 평균 1000 갤론 당 0.5 내지 350 마력의 에너지 투입, 보다 바람직하게는 혼합 힘 투입에 특히 유용한 1000 갤론 당 2 내지 50 마력의 혼합 에너지를 특징으로 할 수 있다. 혼합은 임펠러(들) 및 펌프 주위 루프/제트 혼합의 임의의 조합에 의해 제공될 수 있다. 최적의 에너지 투입은 분산액 안정성 및 기재 폴리에테르 폴리올의 분자량에 따라 심중팔구 달라질 것이며, 예를 들면 보다 높은 점도를 갖는 생성물에 대해 보다 많은 에너지의 양이 바람직할 것이라는 것은 통상의 당업자가 이해할 것이다. 추가로, 본 발명의 중합체 폴리올은 4-피치 블레이드(4-pitched-blade), 6-피치 블레이드, 4-플랫 블레이드(4-flat-blade), 6-플랫 블레이드, 피치 블레이드 터빈(turbine), 플랫 블레이드 터빈, 루쉬톤(Rushton), 맥스플로우(Maxflow), 프로펠러 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아닌 축방향 및(또는) 반경 방향 및(또는) 접선 방향으로 작동하는 임펠러의 조합 및 각종 종류로부터 제조될 수 있다. 본 발명에 기술된 것들을 포함하는 중합체 폴리올을 제조하기 위한 연속 제조 방법에서, 체류 시간은 약 30 내지 약 180분의 범위인 것이 특히 유용할 수 있다.

[0101] 반응물을 공급 탱크로부터 인-라인 정적 혼합기를 통해, 이어서 공급 튜브를 통해 반응기로 펌프한다. 개시제를 폴리올 스트림의 일부뿐만 아니라, 폴리올 및 안정화제와의 예비 혼합물을 제조하는 것이 특히 유용할 수 있다. 유용할 수 있는 다른 공정 조건은 반응기 내의 공급 튜브의 냉각을 포함한다. 또한, 일반적으로 중합체 폴리올뿐만 아니라 본 발명 혼합물의 특정 생성물에 적합한 반응 조건은 100 내지 150℃의 반응 온도 및 30 내지 60 psig의 압력을 특징으로 한다. 통상적으로, 이후 생성물은 단일 또는 복합 단계 스트립핑 단계에서 처리되어, 본질적으로 여과 및(또는) 생성물 냉각의 임의의 조합일 수 있는 단계에 들어가기 전에 휘발성 물질을 제거한다. 이와 같은 경우, 생성물 중의 총 중합체의 중량%는 스트립핑하기 전의 조(crude) 중합체 폴리올 중에서 측정된 단량체의 농도로부터 계산하였다.

[0102] 본 발명에 따르면, 중합체 폴리올은 바람직하게는 과정 동안 반응 혼합물 전반에 유지되는 단량체 대 폴리올의 낮은 비율을 사용하여 제조된다. 이는 단량체에서 중합체로의 빠른 전환을 제공하는 조건을 사용함으로써 달성된다. 실질적으로, 단량체 대 폴리올의 낮은 비율은, 반배치식 및 연속 작업의 경우 온도 및 혼합 조건을 제어함으로써, 또한 반배치식 작업의 경우, 단량체를 폴리올에 천천히 첨가함으로써 유지된다.

[0103] 온도 범위는 중요하지 않고 약 100℃ 내지 약 150℃ 또는 아마도 그 초과, 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 140℃, 보다 바람직하게는 115℃ 내지 125℃로 다양할 수 있다. 본원에 언급한 바와 같이, 촉매 및 온도는 촉매가 연속 흐름 반응기의 경우 반응기 내 유지 시간 또는 반배치식 반응기의 경우 주입 시간과 관련하여 적당한 분해 속도를 갖도록 선택되어야 한다.

[0104] 중합체 폴리올을 제조하기 위한 적합한 연속 방법은 (1) 폴리올, 자유 라디칼 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체, 및 자유 라디칼 중합 개시제가 배합된, 예비 형성된 안정화제 및 임의로는 액체 희석제의 불균일 혼합물을 제공하고, (2) 자유 라디칼 반응을 개시하기에 충분한 온도로 유지되는 반응 대역에서, 및 반응 대역에서 단지 액체 상만이 유지되기에 충분한 압력하에서, 에틸렌계 불포화 단량체의 적어도 대부분이 반응하기에 충분한 시간 동안 증진된 중합체 폴리올, 미반응 단량체 및 희석제를 함유하는 불균일 혼합물을 형성하고, 증진된 중합체 폴리올로부터 미반응 단량체 및 희석제를 스트립핑하여 미반응 단량체 및 희석제를 회수하는 것을 포함한다. 이러한 연속 과정은 점도가 낮고 안정성이 양호한 높은 고형분의 백색 중합체 폴리올의 제조를 가능하게 한다. 이러한 생성물은 우수한 생성물 안정성을 갖고 제조 과정에서 자유 라디칼 촉매를 보다 덜 필요로 한다. 중합체 폴리올을 제조하는 연속 방법에 대한 다른 적절한 세부 사항은, 예를 들면 본원에 참고 문헌으로 인용된 개시물인 미국 특허 제5,196,476호에서 찾을 수 있다.

[0105] 이용되는 혼합 조건은 역혼합식 반응기(예를 들면, 교반 플라스크 또는 교반 오토클레이브)를 사용하여 얻어진 것들이다. 이러한 유형의 반응기는 반응 혼합물을 비교적 균일하게 유지시켜 모든 단량체가 반응기의 출발 지점에서 첨가되어 반응기가 작업될 때 튜브형 반응기에서 발생하는 것과 같이 단량체 대 중합체 비율이 국소적으로 높아지는 것을 방지한다.

[0106] 본 발명의 중합체 폴리올의 25℃에서의 점도는 하기 수학적 1의 값과 동일하거나 그 미만이다.

[0107] <수학적 1>



- [0108] be<sup>[2.7c]</sup>
- [0109] 상기 식 중, b는 센티스토크(cSt) 단위의 기재 폴리올의 점도이고
- [0110] c는 중합체 폴리올 중의 고상물 중량%/(100 - 중합체 폴리올 중의 고상물 중량%)이다.
- [0111] 본 발명의 중합체 폴리올은 통상적으로 OH가가 20 이상, 바람직하게는 35 이상, 보다 바람직하게는 50 이상임을 특징으로 한다.
- [0112] 본 발명의 중합체 폴리올은 중합체 입자(개별 입자 또는 개별 입자의 응집물임)의 크기가 비교적 작고, 바람직한 실시양태에서는 중량 평균 크기가 약 10 마이크로 미만이 분산액을 포함한다. 그러나, 사용된 스티렌의 함량이 높은 경우, 입자는 보다 커지는 경향이 있으나, 생성되는 중합체 폴리올은 특히 스코치(scotch)가 가능한 거의 없는 것이 요구되는 최종 용도 분야에서 매우 유용하다.
- [0113] 중합 후, 휘발성 성분, 특히 PCA로부터의 것들 및 단량체의 잔류물은 일반적으로 통상의 진공 증류 방법에 의해, 임의로는 낙하(falling) 필름 증발기의 막에서 생성물로부터 스트립핑한다. 단량체 무함유 생성물은 그대로 사용될 수 있거나, 또는 생성될 수 있는 임의의 큰 입자를 제거하기 위해 여과될 수 있다.
- [0114] 바람직한 실시양태에서, 모든 생성물(즉, 100%)은 실시예와 관련하여 기술된 150 메시 여과 장애(즉, 여과성) 시험에 사용되는 여과기를 통과할 것이다. 이는 임의의 유의량의 비교적 큰 입자가 허용될 수 없는 여과기의 사용을 필요로 하는 충돌식 혼합을 사용하는 것들을 비롯한, 폴리우레탄 생성물의 대용량 제조용으로 현재 사용되는 모든 유형의 비교적 정교한 기계 시스템에서 상기 중합체 폴리올 생성물이 성공적으로 처리될 수 있음을 입증한다. 또한, 다른 과정을 사용하여 생성된 PMPO보다 점도가 보다 낮고 히드록실가가 보다 높은 PMPO를 생성하는 것이 본 바람직한 실시양태의 의도이다.
- [0115] 하기 실시예는 본 발명의 조성물의 제조 및 용도에 대한 세부 사항을 예시한다. 하기 개시에 나타내진 본 발명은 이들 실시예에 의해 취지 또는 범위가 제한되는 것은 아니다. 당업자는 하기 제조 절차의 조건 및 방법의 공지된 변형이 이들 조성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다는 것을 쉽게 이해할 것이다. 달리 명시되어 있지 않은 경우, 모든 온도는 섭씨 온도이고 모든 부 및 백분율은 각각 중량부 및 중량 백분율이다.
- [0116] **실시예**
- [0117] 하기 성분을 본 발명의 작업 실시예에서 사용하였다.
- [0118] 폴리올 A: 히드록실가가 28인 8% 에틸렌 옥시드를 함유하는 소르비톨의 프로필렌 옥시드 부가물,
- [0119] 기재 폴리올 A: 히드록실가가 약 380이고 25℃에서의 점도가 660 센티스토크(cSt)인 트리메틸올프로판의 프로필렌 옥시드 부가물.
- [0120] 기재 폴리올 B: 히드록실가가 약 238이고, 25℃에서의 점도가 265 cSt인 글리세린의 프로필렌 옥시드 부가물.
- [0121] 기재 폴리올 C: 히드록실가가 약 147이고, 25℃에서의 점도가 120 cSt인 에틸렌 글리콜의 프로필렌 옥시드 부가물.
- [0122] 기재 폴리올 D: 히드록실가가 약 168이고, 25℃에서의 점도가 240 cSt인 글리세린의 프로필렌 옥시드 부가물.
- [0123] 기재 폴리올 E: 히드록실가가 약 111이고, 25℃에서의 점도가 163 cSt인 에틸렌 글리콜의 프로필렌 옥시드 부가물.
- [0124] PCA: 이소프로판올, 중합체 제어제
- [0125] SAN: 스티렌:아크릴로니트릴
- [0126] TMI: 이소프로페닐 디메틸 벤질 이소시아네이트(불포화 지방족 이소시아네이트)(TMI<sup>®</sup>(사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)))
- [0127] TBPO: tert-부틸 퍼옥시드
- [0128] AIBN: 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 자유 라디칼 중합 개시제(바조(VAZO) 64(이.아이. 듀폰 드 네모아 앤드 컴파니(E.I. Du Pont de Nemours and Co.)))
- [0129] 점도: 캐논-펜스케 점도계(Cannon-Fenske viscometer)로 점도를 측정하였다(25℃에서의 cSt).

[0130] 여과 장애 (즉, 여과성): 중합체 폴리올의 1 중량부 샘플(예를 들면, 200 g)을 무수 이소프로판올 2 중량부(예를 들면, 400 g)로 희석시켜 임의의 점도-부과 제한을 제거하고, 스크린의 고정 단면적(예를 들면, 직경 1 1/8 인치)에 고정량의 물질을 사용하여, 중합체 폴리올 및 이소프로판올 용액 전부가 중력에 의해 150-메시 스크린을 통과하도록 하여 여과성을 결정하였다. 150-메시 스크린은 평균 메시 개구가 105 마이크로인 정사각형 메시를 가지며, "표준 타일저(Tyler)" 150 정사각형-메시 스크린이다.

[0131] 거대단량체에 대한 일반적인 절차:

[0132] 거대단량체 A: 폴리올 A(100 부), TMI(2 부), 및 100 ppm의 스테너스 옥토에이트 촉매를 2시간 동안 75℃에서 가열하여 제조하였다.

[0133] 예비 형성된 안정화제(PFS) 제조:

[0134] 임펠러 및 4개의 배플이 장착된 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)(제1 단계) 및 플러그-흐름 반응기(제2 단계)를 포함하는 2단계 반응 시스템에서 예비 형성된 안정화제를 제조하였다. 각 반응기에서의 체류 시간은 약 60분이었다. 공급 탱크로부터 인-라인(in-line) 정적 혼합기를 통해, 이어서 공급 튜브를 통해 반응기로 반응물을 연속적으로 펌프하고, 이를 잘 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도는  $120 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 제어하였다. 각 단계에서 압력을 65 psig로 제어하도록 고안된 압력 조절기를 통해 제2 단계 반응기로부터의 생성물이 연속적으로 흘러들었다. 이후에, 생성물, 즉 예비 형성된 안정화제는 냉각기를 통해 수집 용기로 들어갔다. 예비 형성된 안정화제 제형물이 하기 표 1에 개시되어 있다.

### 표 1

[0135] 예비 형성된 안정화제 조성물

|                         | PFS A   |
|-------------------------|---------|
| PCA 종류                  | 이소프로판올  |
| 공급시 PCA 농도, 중량%         | 60.0%   |
| 거대단량체                   | 거대단량체 A |
| 공급시 거대단량체 농도, 중량%       | 24.0%   |
| 공급시 단량체 농도, 중량%         | 15.9%   |
| 공급시 스티렌/아크릴로니트릴 비율, 중량% | 50/50   |
| TBPO 농도, 중량%            | 0.1%    |

[0136] 상기 표에서, 농도 중량%는 총 공급량을 기준으로 하였다.

[0137] 중합체 폴리올 제조:

[0138] 본 일련의 실시예는 중합체 폴리올의 제조에 관한 것이다. 임펠러 및 4 배플이 장착된 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)(제1 단계) 및 플러그 흐름 반응기(제2 단계)를 포함하는 2 단계 반응 시스템에서 중합체 폴리올을 제조하였다. 각 반응기에서의 체류 시간은 약 60분이었다. 공급 탱크로부터 인-라인 정적 혼합기를 통해, 이어서 공급 튜브를 통해 반응기로 생성물을 연속적으로 펌프하고, 이를 잘 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를  $115 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 제어하였다. 각 단계에서 압력을 45 psig로 제어하도록 고안된 압력 조절기를 통해 제2 단계 반응기로부터의 연속적으로 생성물이 흘러들었다. 이후에, 생성물, 즉 중합체 폴리올은 냉각기를 통해 수집 용기로 들어갔다. 조 생성물을 진공 스트립핑하여 휘발성 물질을 제거하였다. 스트립핑하기 전에 조 중합체 폴리올에서 측정된 단량체의 농도로부터 생성물 중의 총 중합체 중량%를 계산하였다. 상기 기술된 예비 형성된 안정화제, 즉 PFS A는 중합체 폴리올 A, B, C, D, E, F 및 G를 제조하는데 사용되었다.

### 표 2

[0139] 중합체 폴리올 제형물 및 특성

| 중합체 폴리올      | PMPO A    | PMPO B    | PMPO C | PMPO D | PMPO E | PMPO F | PMPO G |
|--------------|-----------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 기재 폴리올 (중량%) | A (55)    | B (50)    | C (45) | D (45) | E (45) | C (50) | E (35) |
| 고상물 중량%      | 45        | 50        | 55     | 55     | 55     | 50     | 65     |
| S:AN 중량 비율   | 64.5:35.5 | 64.5:35.5 | 62:38  | 62:38  | 62:38  | 62:38  | 62:38  |

|                  |          |          |       |       |       |           |           |
|------------------|----------|----------|-------|-------|-------|-----------|-----------|
| PFS A 중량%        | 6.67     | 8.33     | 12.5  | 12.5  | 12.5  | 8.33      | 14.58     |
| 총 PCA (중량%)      | 5.0      | 5.0      | 7.5   | 7.5   | 7.5   | 5.0       | 8.75      |
| AIBN 개시제         | 0.25%    | 0.25%    | 0.32% | 0.32% | 0.32% | 0.25      | 0.35      |
| 점도<br>(cSt, 25℃) | 5335     | 3567     | 2630  | 4613  | 2941  | 1220      | 11,294    |
| OH가              | 213 (대략) | 119 (대략) | 72.7  | 74.5  | 51.5  | 75.0 (대략) | 38.9 (대략) |
| 150-메시 여과        | 100%     | 100%     | 100%  | 100%  | 100%  | 100%      | 100%      |

[0140] 비록 예시하기 위해 발명을 상기에서 상세하게 기술하였지만, 상기 상세한 설명은 단지 예시를 위한 것이며, 특허청구범위에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 당업자는 변형할 수 있음을 이해하여야 한다

### 발명의 효과

[0141] 본 발명에 따를 경우, 히드록실가가 높고 고형분이 높은 안정한 저점도 중합체 폴리올을 얻을 수 있다.