(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/48
C08G 18/14

(45) 공고일자 1995년05월29일
(11) 공고번호 특1995-0005736

(21) 출원번호	특1989-0005407	(65) 공개번호	특1989-0016099
(22) 출원일자	1989년04월25일	(43) 공개일자	1989년11월28일
(30) 우선권주장	186,418 1988년04월26일 미국(US)		
	270,178 1988년11월14일 미국(US)		
(71) 출원인 더 다우 케미칼 캄파니 리챠드 지. 워터만
미합중국 미시간 48640 미들랜드 아보트 로드 다우 센터 2030

(72) 발명자 제럼 비. 니콜스
미합중국 텍사스 77511 알빈 박스 331 알티. 2
더글라스 엘. 헌터
미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 마리골드 212
로날드 엠. 헤링톤
미합중국 텍사스 77422 브라조리아 박스 5509 알티. 5
존 에프. 세라텔리
미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 라이브 오우크 레인 206
데이비드 지. 카레이
캐나다 온타리오 엔 7에스 5에스 3 사르니아 윌로우글렌 코트 42

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 이하연 (책자공보 제3991호)

(54) 고작용성 기포 개방제를 사용하여 제조된 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고작용성 기포 개방제를 사용하여 제조된 폴리우레탄 발포제 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 가요성 폴리우레탄 발포체의 제조방법, 특히 기포 개방제(cell opener) 또는 유연성 첨가제(softening additive)를 사용하여 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

다양한 형태, 특히 가요성 및 반-가요성 형태의 폴리우레탄 발포체의 제조시, 발포체내의 개개 기포벽이 발포체 생성 동안에 어떤 시점에서 파열될 필요가 있다. 기포가 상기 방법으로 개방되지 않을 경우, 기포내에 포획된 기체는 발포체가 냉각됨에 따라 수축되어, 발포체 내에 진공상태를 형성하고, 발포체를 수축시키거나 붕괴시킨다.

많은 경우에, 기포 벽은 발포체의 제조시 자발적으로 파열되지 않을 것이다. 따라서, 파열과 같은 기계적 수단을 통하거나 특정 형태의 기포 개방 첨가제를 사용하여 기포 벽 파열을 종종 촉진시킬 필요가 있다. 특정 형태의 공중합체 폴리올, 특히 연속 폴리올 상중에서 에틸렌계 불포화 단량체의 동일 반응계 중합에 의해 제조되는 공중합체 폴리올은 효과적인 기포 개방제이다. 다른 형태의 기포 개방제에는 특정한 폴리올레핀, 특히 폴리부텐 및 폴리부타디엔 고무, 및 높은 비율(대개 50% 또는 그 이상)의 옥시에틸렌 단위 또는 부틸렌 옥사이드로부터 유도된 단위를 함유하는 분자량 3500이하의 폴리에테르가 포함된다. 발포체가 폴리(프로필렌 옥사이드) 폴리올을 기본으로 하는 경우 폴리에테르 형태가 가장 통상적으로 사용된다.

이들 기포 개방제 모두는 그들의 용도 또는 효과를 제한하는 특정한 단점을 지닌다. 공중합체 폴리올은 비교적 다량으로 사용되어야만 하며, 따라서 공중합체 폴리올 자체가 발포체의 제조시 사용되는 활성 수소 함유 조성물의 실질적인 주성분이 아닐지라도 중요한 것이 된다. 다른 형태의 폴리올이 바람직할 경우, 공중합체 폴리올을 유효량으로 사용할 수 없다. 폴리올레핀 및 폴리부타디엔중 많은 것이 목적하는 것보다 덜 효과적이며, 발포체를 누출(bleeding out)시키고, 오일성 느낌을 주며, 페인팅하거나 다른 물질에 아교질하는 것을 보다 어렵게 하는 또 다른 단점을 지닌다. 그들은 또한 발포체의 제조시 사용되는 다른 물질과 비혼화성이고, 이것은 그들이 발포체의 제조시 사용되는 폴리올 또는 폴리이소시아네이트 배합물로 제형화되는 것을 방지 한다. 따라서, 이들 기포 개방

제는 발포체 제형에 동시에 또는 발포 반응 개시 바로 전에 분리하여 계량해야만 한다. 폴리에테르도 마찬가지로 목적하는 것보다 덜 효과적이며, 사용되는 활성 수소함유 물질과 종종 비환화성이다.

특정 형태의 출발물질은 기포가 특히 개방되기 어려운 발포체를 제공한다. 이들중 소위 "PIPA" 폴리올이라 불리우는 것이 있으며, 이는 연속 폴리올 상의 폴리우레아 또는 폴리우레탄 입자의 분산물이다. 이들 물질로부터 제조되는 발포체가 많은 바람직한 특성을 지님에도 불구하고, 종종 그들의 기포를 개방시키기가 매우 어렵다. 종종, 특별한 계면활성제 및 기타 원료 화합물이 사용의 문제가 된다.

특히 MDI계 폴리이소시아네이트를 사용하는 경우, 발포체는 목적하는 것보다 뻣뻣하고 단단해진다. 그러한 경우, 발포체를 보다 유연하게 하는 수단을 제공하는 것이 때로는 바람직하다.

따라서, 낮은 농도에서 효과적이며, 발포체 자체 및 발포체의 제조시 사용되는 성분의 적어도 일부와 실질적으로 혼화성이 기포 개방제를 제공하는 것이 바람직하다. 또한 기포를 개방시키기가 특히 어려운 발포제(예 : PIP 폴리올을 기본으로 하는 발포체)의 제조시 효과적인 기포 개방제를 제공하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 유연한 발포체를 제조하는 수단, 특히 MDI계 폴리이소시아네이트로부터 발포체를 제조하는 수단을 제공하는 것이 바람직하다.

한 측면에 있어서, 본 발명은 (a) 옥시프로필렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 하나 이상의 비교적 고당량 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올 : 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체 ; 또는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올 도는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 중합체 폴리올 ; (b) 유효량의 발포제 ; (c) 분자당 4.0개 이상의 활성 수소를 지니는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하는 고작용성의 폴리에테르 폴리올(여기에서, 고작용성 폴리에테르 폴리올은 분자량이 5000이상이고 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위와 충분한 옥시프로필렌 단위를 함유함으로써, 고작용성 폴리에테르 폴리올의 부재하에 제조된 유사한 발포체와 비교하여 발포체중의 개방기포(open cells)으 비율을 측정 가능하게 증가시키기에 충분한 양으로 반응 혼합물 중에 존재하는 이의 상대적인 비율에서 성분(a)와 혼화성이 있다) ; 및 (d) 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 반응 혼합물을 반응시킴을 특징으로 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법에 관한 것이다.

다른 측면에 있어서, 본 발명은 (a) 옥시프로필렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 하나 이상의 비교적 고당량 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올 ; 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체 ; 또는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올 또는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 중합체 폴리올 ; (b) 유효량의 발포제 ; (c) 성분 (a)의 100부당, 분자당 평균 4.0개 이상의 활성 수소를 함유하는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하는 폴리에테르 폴리올 1 내지 10부(여깃에서, 폴리에테르 폴리올은 분자량이 5000이상이고 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위와 충분한 옥시프로필렌 단위를 함유함으로써, 반응 혼합물중에 존재하는 이의 상대적인 비율에서 성분(a)와 혼화성이 있다) ; 및 (d) MDI를 기본으로 하는 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 반응 혼합물을 반응시킴을 특징을 하는 폴리우레탄 발포체의 제조방법에 관한 것이다.

다른 측면에 있어서, 본 발명은 (a) 옥시프로필렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 하나 이상의 비교적 고당량 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체, 또는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올 또는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 중합체 폴리올 ; (b) 유효향의 발포제 ; 및 (c) 분자당 평균 4.0개 이상의 활성 수소를 지니는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하는 고작용성의 폴리에테프 폴리올(여기에서, 폴리에테르 폴리올은 분자량이 5000이상이고 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위와 충분한 옥시프로필렌 단위를 함유함으로써, 고작용성 폴리에테르 폴리올의 부재하에 제조된 유사한 발포체에 비하여 활성 수소함유 조성물과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 제조한 발포체중의 개방 기포(open cells)의 비용을 측정 가능하게 증가시키기에 충분한 양으로, 반응 혼합물중에 존재하는 이의 상대적인 비율에서 성분(a)와 혼화성이 있다)을 함유하는 활성 수소함유 조성물에 관한 것이다.

놀랍게도, 본 명세서에 기술된 고작용성 폴리에테르 폴리올을 사용하여 상당히 큰 비율의 개방 기포를 포함하는 폴리우레탄 발포체가 제조됨을 발견하였다. 따라서 발포체의 수축 및 뒤틀림이 적어지고, 기포를 기계적으로 개방시킬 필요가 감소되거나 제거되었다. 또한, 고작용성 폴리에테르 폴리올이 매우 낮은 농도에서도 아주 효과적이기에, 발포체의 다른 바람직한 특성에 최소한의 효과를 미치게 됨은 놀라운 것이다. 또 다른 장점은 고작용성 폴리에테르 폴리올이 발포체 제형에 사용되는 폴리올과 혼화성이며, 발포 전에 활성 수소함유 조성물에 혼합될 수 있다는 점이다. 고작용성 폴리에테르 폴리올은 또한 발포체로부터 침출되려는 최소한의 경향을 나타낸다. 이러한 고작용성 폴리에테르 폴리올이 PIPA 폴리올로부터의 발포체의 제조에 특히 효과적임을 발견했다.

MDI계 폴리이소시아네이트를 사용한 발포체의 제조시, 폴리에테르 폴리올 성분c)의 사용으로 발포체의 실질적인 유연화를 제공하며, 또한 개선된 기포 개방을 제공한다.

본 발명에서, 특정 고작용성 폴리에테르 폴리올은 개방-기포 또는 유연성 폴리우레탄 발포체의 형성을 촉진시키는데 사용된다. 본 명세서에 사용된 고작용성 폴리에테르 폴리올은 분자당 평균 4.0개 이상의 활성수소를 포함하는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 한다. 고작용성 폴리에테르 폴리올은 또한 분자량이 5000이상이고 옥시에틸렌 단위를 50중량% 이상 포함한다. 이는 또한 충분한 옥시프로필렌 단위를 함유함으로써 반응 혼합물중에 존재하는 이의 상대적인 비율에서 본 발명의 성분(a)로서 사용된 비교적 고당량의 폴리올과 혼화성이 되도록 한다.

고작용성 폴리에테르 폴리올은 유익하게는 분자당 평균 4.0개 이상, 바람직하게는 4.5개, 보다 바람직하게는 5.0개 이상의 활성 수소를 포함하는 개시제 또는 이의 혼합물을 기본으로 한다. 개시제는 유익하게는 분자당 평균 16개 이하, 바람직하게는 12개 이하, 보다 바람직하게는 8개 이하의 활성 수소를 포함한다. 가장 바람직하게는 개시제는 분자당 5.0 내지 8.0개의 활성 수소를 함유한다. 상기 개시제의 예로는 수크로오즈, 메틸 글루코시드, 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민 및 이의 저분자량의 알킬렌 옥사이드 부가 생성물 및 소르비톨, 또는 혼합물의 평균 작용성이 4.0이상인, 적작용

성 개시제와 이들과의 혼합물이 있다.

고작용성 폴리에테르 폴리올은 또한 유익하게는 분자량이 5000이상, 바람직하게는 7500이상, 보다 바람직하게는 10,000이상이다. 고작용성 폴리에테르 폴리올이 액체이고 발포장치 내에서 가공될 수 있을 정도의 점도를 가지는 한, 특정한 최대 분자량은 없다. 종종 매우 고분자량의 고작용성 폴리에테르 폴리올은 불활성 용매(예 : 물 또는 성분(a))로 희석되어 가공 가능한 정도로 그의 점도를 감소시킬 수 있다. 바람직하게는, 고작용성 폴리에테르 폴리올의 분자량은 100,000이하, 보다 바람직하게는 50,000이하이다.

고작용성 폴리에테르 폴리올은 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위와 충분한 옥시프로필렌($-CH_2-CH(CH_3)-O-$) 단위를 포함함으로써, 발포체의 제조시 사용되는 성분(a)와 혼화성이 되도록 한다. 옥시에틸렌 함량이 50중량% 미만일 경우, 고작용성 폴리에테르 폴리올이 실질적으로 덜 효과적임을 발견하였다. 바람직하게는 고작용성 폴리에테르 폴리올은 50 내지 90중량%, 보다 바람직하게는 60 내지 85중량%, 가장 바람직하게는 65 내지 80중량%의 옥시에틸렌 단위와 잔여량의 옥시프로필렌 단위 및 개시제 물질(들)로부터의 잔류물을 함유한다.

전술한 바와 같이, 고작용성 폴리에테르 폴리올은 단독으로 사용되거나, 경우에 따라서는, 그의 점도를 감소시키는 용매 또는 희석 물질로 희석시킬 수 있다. 용매 또는 희석 물질은 고작용성 폴리에테르 폴리올이 점도를 감소시키지만, 발포체 제형의 반응성 또는 생성된 발포체의 특성에 바람직하지 못한 역효과를 끼치지 않는 물질일 수 있다. 따라서, 바람직한 희석제로는 발포체로서 또한 작용하는 물, 또는 본 발명에서 성분(a)의 일부 또는 전부를 구성하는 폴리올이 포함된다.

고작용성 폴리에테르 폴리올을 발포전에 성분(a)와 혼합하는 경우, 심지어는 고점도의 고작용성 폴리에테르 폴리올이 사용되는 경우라도 대개는 희석제의 사용이 불필요하다.

고작용성 폴리에테르 폴리올은 고작용성 폴리에테르 폴리올의 부재하에 제조된 유사한 발포체와 비교하여 발포체중의 개방 기포의 비율을 측정 가능하게 증가시키거나, 또는 발포체를 측정 가능하게 유연화시키기에 충분한 양(예 : 그의 65% IFD를 감소)으로 사용된다. 개방 기포 비율의 감소는 그의 제조시 방출된 발열로부터 냉각될 때 발포체 샘플에 의해 나타나는 수축량을 측정함으로써 간접적으로 결정할 수 있는 수축은 고작용성 폴리에테르 폴리올의 부재하에 제조된 발포체에 의해 나타나는 수축과 비교하여, 유익하게는 3% 포인트(point) 이상, 바람직하게는 5% 포인트 이상, 보다 바람직하게는 10% 포인트 이상, 가장 바람직하게는 20% 포인트 또는 그 이상까지 감소된다. 감소된 수축 이외에, 발포체는 대개 보다 파열되기가 쉬워지는데, 즉 잔류하는 기포(Closed cell)를 개방시키기 위해 힘이 덜 필요하게 된다. 유익하게는 성분(a) 100중량부당 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.2 내지 5중량부, 보다 바람직하게는 0.2 내지 3중량부의 고작용성 폴리에테르 폴리올이 사용된다.

유연효과는, 특히 발포체를 MDI계 폴리이소시아네이트를 사용하여 제조하는 경우, 성분(a) 100부당 1 내지 20중량부, 바람직하게는 2 내지 10중량부, 보다 바람직하게는 3 내지 8중량부의 고작용성 폴리에테르 폴리올이 사용되는 경우에 전형적으로 나타난다.

본 발명에 따른 폴리우레탄 발포체의 제조시, 반응 혼합물은 옥시에틸렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 하나 이상의 비교적 고당량 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올, 이들 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체, 또는 이들 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올을 기본으로 하는 중합체 폴리올(때때로 본 명세서에서 "성분(a)"로서 언급됨)을 함유하는 것이 사용된다. 폴리올은 일반적으로 우수한 특성을 지니는 폴리우레탄 발포체를 제공하도록 제조된다. 또한, 본 발명의 고작용성 폴리에테르 폴리올은 폴리올 형태로 사용될 경우 특히 효과적이다. 물론 폴리에테르 폴리올 자체, 이의 아민-말단 유도체 및 폴리에테르 폴리올을 기본으로 하는 중합체 폴리올은 고작용성 폴리에테르 폴리올이 폴리에테르와 함께 사용되는 경우 특히 효과적이기 때문에 바람직하다.

성분(a) 물질은 가요성 폴리우레탄 발포체의 제조에 적합한 당량을 지닌다. 유익하게는 500 내지 5000, 바람직하게는 800 내지 3000, 보다 바람직하게는 1000 내지 2500의 당량을 갖는다. 일반적으로, 이 물질은 또한 유익하게 1.5 내지 4, 보다 바람직하게는 1.8 내지 3.0의 평균 작용성을 지닌다. 폴리이소시아네이트가 MDI 또는 MDI를 기본으로 하는 경우, 성분(a) 물질은 유익하게 1.5 내지 2.2, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.1의 평균 작용성을 지닌다. 본 발명에 사용된 성분(a), 가교결합제 및 쇄연장제에 있어서, 용어 "작용성(functionality)" 은 분자당 하나 이상의 활성 수소원자를 함유하는 평균 그룹의 수를 말한다.

본 발명의 성분(a)로서 사용되는 가장 바람직한 물질은 평균 작용성이 1.8 내지 3.0이고, 30중량% 이하, 바람직하게는 20중량% 이하의 에틸렌 옥사이드로 임의로 말단-차단된 당량이 1000 내지 2000인 프로필렌 옥사이드의 중합체, 이의 아민-말단 유도체, 이로부터 제조된 중합체 폴리올 및 이들의 혼합물이다.

폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체는 암모니아 또는 1급 아민을 사용하여 폴리에테르 폴리올의 환원적 아민화에 의해 제조할 수 있다. 또 다른 방법으로, 아민-말단 유도체는 암모니아로 폴리올을 환원적으로 아민화시킨 다음, 생성된 1급 아민을 에틸렌계 불포화 화합물(예 : 아크릴로니트릴)과 반응시켜 상응하는 2급 아민을 형성함으로써 제조할 수 있다[참조 : 미합중국 특허 제3,236,895호]. 방향족의 아민-말단 폴리에테르 폴리올을 디이소시아네이트와 반응시킨 다음, 유리 이소시아네이트 그룹을 아민 그룹으로 가수분해시켜 제조할 수 있다[참조 : 미합중국 특허 제4,578,500호]. 또 다른 방법으로, 폴리올은 o- 또는 p-클로로니트로벤젠과 같은 물질과 반응시켜 에테르를 형성한 다음, 니트로 그룹을 상응하는 아민 그룹으로 환원시킴으로써 제조할 수 있다[참조 : 1987년 4월 6일 출원된 계류중인 특허원 제035,121호].

폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올을 기본으로 하는 몇가지 형태의 중합체 폴리올은 본 발명에 있어서 성분(a)로서 유용하다. 본 발명에 있어서, 중합체 폴리올은 연속 폴리올 상중의 중합

체의 분산물을 말한다. 분산 중합체는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체, 에폭시 수지, 폴리우레탄 또는 폴리우레아일 수 있다. 이들 중에서 스티렌 및/또는 아크릴로 니트릴 중합체 및 공중합체의 분산물, 폴리우레아 분산물("PHD 폴리올"이라 불리움) 및 폴리우레아-폴리우레탄 분산물(PIPA 폴리올이라 불리움)이 바람직하다. 분산물은 예를들어, 미합중국 특허 제4,374,209호, 제4,092,275호 및 제4,042,537호에 기술되어 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명은 성분(a)가 미합중국 특허 제4,374,209호에 기술된 바와 같은 PIPA 폴리올을 함유하는 경우 특히 효과적이다. 이들 폴리올은 개방시키기가 매우 어려운 독립 기포 발포체를 형성한다. 본 발명은 PIPA 폴리올이 성분(a)로서 사용된 경우조차도 매우 효과적임이 발견되었다.

성분(a) 물질이 하나 이상의 옥사이드의 염기-촉매화 중합에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올 또는 상기 폴리올의 유도체인 경우, 염기 촉매는 발포체의 제조 전에 중화시키고/시키거나 폴리올로부터 제거시킨다. 본 발명에 사용된 고작용성 폴리에테르 폴리올은 촉매를 중화시키고/시키거나 제거시킨 경우 더욱 더 효과적이다.

본 발명에 따른 발포체에 제조시 사용되는 다른 중요한 성분은 발포제이다. 활성 수소함유 성분 및 폴리이소시아네이트의 반응조건하에서 기체를 생성하는 어떠한 물질도 사용될 수 있는 것이 본 명세서의 발포제이다. 적절한 발포제에는, 예를 들어, 저비점의 유기 화합물, 물, 소위 "아조" 발포제 및 미세하게 세분된 고체가 포함된다. 공기, 질소 및 이산화탄소와 같은 기체가 또한 사용될 수 있다. 바람직한 것은 물 및 저비점의 할로겐화 알칸(예 : 냉매(refrigerant) 11, 냉매 12, 냉매 22, 냉매 123, 냉매 112 및 메틸렌 클로라이드)이다.

발포제는 원하는 밀도의 발포체를 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 전형적으로, 밀도는 0.5(8) 내지 30(480), 바람직하게는 1(16) 내지 6(96) 1b/ft^3 (㎏/㎥) 보다 바람직하게는 1(16) 내지 3(48) 1b/ft^3 (㎏/㎥)이다. 물이 유일한 발포제인 경우, 성분(a) 100중량부당 0.1 내지 8qn, 바람직하게는 2 내지 6부가 사용되는 경우, 상기 밀도가 얻어진다. 그러나, 아민화 폴리에테르가 성분(a)로서 사용되는 경우, 10부 이하의 물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 밀도는 성분(a) 100중량부당 할로겐화 알칸 발포제 2 내지 40중량부, 바람직하게는 5 내지 20중량부가 사용될 경우 얻어질 수 있다.

지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트가 발포체의 제조시 본 발명에 사용될 수 있다. 적절한 지방족 폴리이소시아네이트에는, 예를들어, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이드, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 사이클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 사이클로헥산-1,3-및 -1,4-디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 2,4- 및/또는 2.6-헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트, 퍼하이드로-2,4' - 및/또는 -4.4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(H_{12}MDI) 및 이소포론 디이소시아네이트가 포함된다.

적절한 발포체 폴리이소시아네이트에는, 예를 들어, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 2,4'-디페닐메탄 이디소시아네이트, 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(소량의 2.4'-이성체 및/또는 2,2'-이성체를 포함하는 이의 혼합물을 포함함), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 트리페닐메탄-4,4', 4"-트리이소시아네이트 및 폴리페닐폴리메틸렌 폴리이소시아네이트가 포함된다. 폴리이소시아네이트가 MDI 또는 MDI 의 유도체(즉, MDI를 기본으로 하는 폴리이소시아네이트), 특히 중합체성 MDI를 포함하는 혼합물인 경우, 아민-말단 화합물은 실질적으로 이작용성인 것이 바람직한데, 즉 평균 작용성이 1.5 내지 2.2, 바람직하게는 1.8 내지 2.1, 보다 바람직하게는 1.9 내지 2.05인 것이다. 가요성 발포체의 제조시 통상적으로 사용되는 고작용성 폴리올과는 반대로, 실질적으로 이작용성 폴리올의 사용으로 반응 혼합물의 겔화를 지연시킴으로써, 우수한 품질의 발포체 형성을 또한 촉진시킴이 발견되었다. 실제 작용성이 1.5 내지 1.95인 비교적 고당량의 화합물 및 실제 작용성이 2.2 이상인 비교적 고당량의 다른 화합물의 혼합물(여기서, 혼합물의 평균 작용성은 1.5 내지 2.2이다)이 사용될 수 있다.

또한, 우레탄, 카보디이미드, 알로파네이트, 이소시아누레이트, 아실화 우레아, 뷰렛, 에스테르 및 유사한 그룹을 함유하는 화합물과 같은 전술한 폴리이소시아네이트의 유도체 및 예비중합체가 본 발명에 유용하다. 이들중에서, TDI 및 MDI의 예비중합체, 및 카보디이미드 그룹을 포함하고 당량이 130 내지 150인 소위 "액체 MDI" 생성물이 특히 중요하다.

전술한 폴리이소시아네이트 중에서, TDI, MDI, 이소포론 디이소시아네이트, H_{12} MDI, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 사이클로헥산 디이소시아네이트 및 이들의 유도체가 그들의 가격, 상업적 유용성 및 기능면에서 바람직하다. TDI, MDI 및 MDI의 유도체가 보다 바람직하다. TDI, 특히 2,4- 및 2,6-이성체의 혼합물이 특히 바람직하다.

폴리이소시아네이트는 이중(dual) 경도의 발포체의 제조시와 같이 보다 높은 지수가 때때로 사용될 수 있음에도 불구하고, 60 내지 200, 바람직하게는 90 내지 125, 보다 바람직하게는 95 내지 110의 이소시아네이트 지수를 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 보다 높은 지수에서는, 폴리이소시아네이트의 삼량체화가 일어나서 발포체의 가요성이 감소한다. 더 낮은 지수에서는 불충분한 경화가 일어나서 발포체 특성이 불량해진다. MDI 또는 이의 유도체가 폴리이소시아네이트로서 사용될 경우, 바람직한 이소시아네이트 지수는 60 내지 110이며, 보다 바람직하게는 70 내지 103이고, MDI는 110보다 큰 지수에서느 보오드(board)형 발포체를 제공하지만, 60미만의 지수에서는 매우 탄성인 발포체를 제공하는 경향이 있다. "이소시아네이트 지수"는 발포체를 형성하기 위해 반응하는 혼합물중에 포함된 활성 수소 함유 그룹에 대한 이소시아네이트 그룹의 비의 100배이다.

가요성 폴리우레탄 발포체는 성분들이 기포성 중합체를 형성하기 위해 반응하는 조건하에서 다양한 성분들을 접촉시켜 본 발명에 따라 제조한다. 일반적으로, 반응 혼합물은 추가의 성분들, 예를 들어 가교결합제, 촉매, 계면활성제, 착색제, 고작용성 폴리에테르 폴리올, 방염제, 산화방지제 및 이형제를 포함할 수 있으며, 이는 원하는 발포체의 특성에 따라, 그리고 발포체가 성형 발포체 또는 슬

랩재(slabstock) 발포체중의 어느 것인가에 따라 변할 수 있다. 상기 추가 성분들의 사용에 대해서는 해당 분야에 잘 인지되어 있다.

활성 수소함유 성분 및 폴리이소시아네이트의 반응을 위한 촉매는 또한 본 발명에 따른 발포체의 제조시 유용하게 사용된다. 상기 목적을 위해 다양한 물질이 유용하다고 공지되어 있음에도 불구하고, 가장 광범위하게 사용되고 바람직한 촉매는 3급 아민 촉매 및 유기 금속 촉매이다.

3급 아민 촉매의 예로는 트리에틸렌디아민, N-메틸 모르폴린, N-에틸 모르폴린, 디에틸 에탄올아민, N-코코 모르폴린, 1-메틸-4-N, N-디메틸아미노에틸 피페라진, 3-메톡시-N-디메틸 프로필아민, N,N-디메틸-3-디에틸아미노프로필아민, 디메틸벤질 아민 및 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르가 포함된다. 3급 아민 촉매는 성분(a) 100중량부당 0.01 내지 5중량부, 바람직하게는 0.05 내지 2중량부의 양으로 유용하게 사용된다.

유기 금속 촉매의 예로는 주석, 비스무트, 철, 수은, 아연 및 납과 같은 금속의 유기염을 포함하며, 유기주석 화합물이 바람직하다. 적절한 유기 주석 촉매에는 예를 들어, 디메틸틴디라우레이트, 디부틸틴디라우레이트, 스태노우스 옥토에이트 및 머캅토 알킬틴 화합물이 포함된다. 기타 적절한 촉매가 미합중국 특허 제2,846,408호에 기술되어 있다. 유용하게는 성분(a) 100중량부당 0.001 내지 0.5중량부의 유기 금속 촉매가 사용된다.

가교결합체는 내력(load-bearing) 및 가공성을 개선시키기 위해 특히 성형 발포체 또는 고탄성 슬랩재 발포체의 제조시 사용할 수 있다. 적절한 가교결합제에는 알칸올아민 및 분자당 3 내지 8개, 바람직하게는 3 내지 4개의 활성 수소함유 그룹을 지니는 200 또는 그 이하의 당량을 갖는 기타 화합물이 포함된다, 상기 화합물의 예로는 글리세린 및 트리메틸올프로판, 및 기타 알킬렌 트리올이 있다. 그러나, 바람직한 것은 알칸올 아민(예 : 디에탄올 아민, 트리이소프로판올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올 아민), 4 내지 8mole으 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 에틸렌디아민과의 부가물, 및 암노니아이다. 그의 최적 반응성에 근거하여 가장 바람직한 것은 디에탄올아민이다. 사용시, 성분(a) 100부당 0.1 내지 4부의 가교결합제가 유용하게 사용된다.

쇄연장제는 발포체의 내력을 개선기키기 위해 또한 사용될 수 있다. 본 발명의 목적을 위한 "쇄 연장제(chain extenders)"에는 분자당 2개의 활성 수소함유 그룹을 지니고, 당량이 31 내지 300, 바람직하게는 31 내지 150인 화합물이 포함된다. 하이드록실-함유 쇄연장제에는 알킬렌 글리콜 및 글리콜 에테르, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,6-헥사메틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 1,4-사이클로헥산디메탄올이 포함된다. 아민 쇄연장제에는 디에틸톨루엔 디아민, 페닐렌 디아민, 메틸렌 비스(o-클로로아닐린), NaCl-차단된 메틸렌 비스(아닐린), 톨루엔 디아민 및 아민 그룹에 인정한 하나 이상의 탄소원자가 저급 알킬 그룹으로 치환된 방향족 디아민이 포함된다. 상기의 쇄연장제는 사용시, 성분(a) 100중량부당 소량, 즉, 2 내지 30중량부로 유용하게 사용된다. 그러나, 대개는 쇄연장제의 실질적인 부재하에 발포체를 제조하는 것이 바람직하다.

안정한 발포체, 즉 붕괴되지 않거나 상당한 양의 커다란 구멍을 포함하지 않는 화합물을 제조하기 위해, 혼합물이 그의 기포성 배열을 유지하기 위해 충분히 경화될 때까지, 붕괴에 대해 발포성 반응 혼합물을 안정화시키는 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 적절한 계면활성제에는 실옥산/폴리(알킬렌 옥사이드) 공중합체가 포함된다[참조 : 미합중국 특허 제3,887,500호 및 제3,957,842호]. 발포체 제조시 계면활성제의 선택 및 사용에 대해 잘 알려져 있다.

본 발명에 따라, 발포체는 모든 반응성 성분, 촉매 및 임의의 성분들을 혼합시킨 다음, 그들을 반응시켜 제조한다.

상기 반응은 예비중합체의 형성을 통해 수행할 수 있는데, 이때 성분(a)의 대부분 또는 모두가 첫단계에서 과량의 폴리이소시아네이트와 반응한 다음, 두번째 단계에서 예비중합체와 나머지 성분이 반응하여 수행된다. 그러나, 성분(a)의 대부분 또는 모두가 다른 성분들과 동시에 폴리이소시아네이트와 반응하는 원-샷 공정(one-shot process)으로 발포체를 형성하는 것이 바람직하다. 성형 발포체의 제조시, 폴리이소시아네이트를 제외한 모든 성분을 함께 혼합하여, 단일 스트림으로서 혼합 헤드에 주입시키는 것이 바람직하다. 그러나, 촉매 또는 할로겐화 메탄 발포제와 같은 특정 성분들은 때때로 폴리이소시아네이트와 함께 혼합한다. 또한, 사용시, 경우에 따라서 물 및 계면활성제를 분리된 스트림으로서 도입시킬 수 있다. 폴리이소시아네이트는 분리된 스트림으로서 다른 성분들과 혼합되어 금형으로 주입되는 혼합 헤드에 가한다. 혼합 및 금형 충전단계를 수행함에 있어서, 통상적인 저압 기구가 사용되거나, 고압 충돌 혼합공정(예 : 반응 사출 성형 공정)이 사용될 수 있다. 일반적으로, 실온에서 고체인 순수한 MDI와 같은 성분들을 그들의 융점 이상으로 가열할지라도, 성분들은 대략 실온에서 혼합된다.

첫번째 성형기술(열성형법(hot molding process))에 있어서, 반응물을 주위온도인 금형에 옮긴다. 충전 시킨후, 경화시키기 위해 금형을 150℃ 내지 275℃의 오븐으로 옮긴다. 두번째 성형기술(내성형(cold molding process))에 있어서, 반응물을 30℃ 내지 75℃로 예열시킨 금형에 옮긴다. 금형을 충전시킨후, 경화시키기 위해 70℃ 내지 150℃의 오븐으로 옮긴다. 세번째 기술에 있어서, 충전된 금형을 경화공정 동안에 주위온도에서 유지시킨다. 이 세번째 기술에서, 금형을 예열시키거나 시키지 않을 수 있다.

충분한 반응 혼합물을 금형에 옮기고, 팽창시킨 후, 혼합물로 완전히 금형을 충전시킨다. 유익하게는, 금형을 충전시키는데 최소한으로 필요한 것보다 조금 과량인 물질을 가한다. 금형을 충진시킨후, 적어도 원치않는 영구적인 뒤틀림 없이 발포체가 제거되는 상태에서 반응 혼합물이 금형내에서 경화되도록 한다. 대표적인 통상의 방법에 있어서, 상기 목적을 위해 2 내지 30분의 금형내 경화시간이 적합하다. 필요한 경우, 발포체는 10분 내지 24시간, 바람직하게는 20분 내지 2시간 동안 50℃ 내지 120℃로 가열시킴으로써 후경화시킬 수 있다.

슬랩재 발포체의 제조시, 반응 혼합물을 또한 전술한 바와 같은 계면활성제 및 촉매를 유리하게 포

함한다. 그들이 사용될 수 있음에도 불구하고, 가교결합제는 종종 슬랩재 제형으로부터 제외된다. 슬랩재 발포체의 산업적 제조시, 성분들은 그들이 철저히 혼합되어 발포가 일어나는 베드(bed)상에 계량되는 혼합 헤드에 개별적으로 도입시킬 수 있다. 그러나, 폴리이소시아네이트를 제외한 성분들은 경우에 따라서 예비혼합시킬 수 있다. 성분들은 어떤 경우 실온에서 고체인 성분들을 용융시키기 위해 예열이 필요함에도 불구하고, 혼합 헤드에서 혼합시 실온 또는 약간 승온이 유용하다.

경화 도중 또는 경화후에 발포체의 기포를 기계적으로 개방시키는 것이 필수적이거나 바람직할 수 있다.

이는 발포체를 파열시키거나, 발포체를 파괴(puncturing)시키거나, 발포체를 진공파열(vacuum crushing)시키거나, 미합중국 특허 제4,579,700호에 나타난 바와 같이 경화의 적합한 단계에서 금형내의 압력을 완화시켜줌으로써 수행할 수 있다. 그러나, 본 발명에 사용되는 고작용성 폴리에테르 폴리올이 존재하기 때문에, 불충분한 기포 개방과 관련된 경화후 수축이 통상적으로 실질적으로 감소되거나 제거되므로, 기포를 기계적으로 개방시켜야 할 필요 뿐만 아니라 기포를 기계적으로 개방시키는데 필요한 힘 및 에너지가 감소되거나 제거된다.

본 발명의 발포체는 예를 들면, 침구, 가구용 완충 재료, 패딩(padding), 카페트용 바닥깔개, 부착된 완충용 카페트 지지체, 자동차용 안전대, 안전패드, 도어 핸들 천정 및 시이팅(searing)용으로 유용하다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위하여 제공되지만 이의 범주는 제한하지는 않는다. 모든 부 및 %는 달리 언급이 없는 한 중량에 의한 것이다.

[실시예 1]

본 실시예에서는 표 1에 나타낸 제제를 사용하여 성형 폴리우레탄 발포체를 제조한다.

[표 1]

성 분	중량부
폴리올 A①	50
공중합체 폴리올 A②	50
디에탄올아민	1.7
물	3.8
트리에틸렌 디아민 용액③	0.12
비스(N,N-디메틸아미노에틸)에테르④	0.075
실리콘 계면활성제 B⑤	1.65
디부틸틴-디알킬머캅타이드	0.0042
비스(N,N-디메틸아미노에틸)아민	0.24
80/20 톨루엔 디이소시아네이트⑥	105지수
기포 개방제	변량

① 1650의 당량 및 14중량%의 에틸렌 옥사이드 말단-차단을 갖는 공칭 삼작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)

② 기본 폴리올로서 폴리올 A 및 25% 분산된 70/30 스티렌/아크릴로니트닐 공중합체 입자를 함유하는 공중합체 폴리올

③ 디프로필렌 글리콜중의 33% 용액

④ 폴리올 A중의 10% 용액으로서

⑤ 유니온 카바이드 코포레이션에 의해 시판되는 니악스(Niax) ® Y-10184 계면활성제 2,4-이성체 80% 및 2,6-이성체 20%의 혼합물

폴리이소시아네이트를 제외한 모든 성분을 혼합하여 폴리우레탄 발포체 비고 샘플 A 및 샘플번호 1 내지 12를 제조한다. 그 다음, 상기 "B-사이드" 혼합물을 폴리이소시아네이트와 혼합하고 140°F(60℃로 예열시킨 15"×15"×4.5"(381×381×114.3㎜) 알루미늄 금형으로 사출시킨다. 공칭 150lb/min(68㎏/min) 저압 발포 분산 기계를 사용하여 혼합한다. 상기 제제를 금형내에서 주위온도에서는 120초간, 250°F(121℃) 오븐에서는 240초간 반응시킨 다음, 상기 부분을 즉시 금형으로부터 탈형시킨다.

비교 샘플 A는 고작용성 폴리에테르 폴리올 없이 제조한다. 샘플번호 1 내지 2는 기포 개방제 A, 대략적인 분자량이 35,000인, 에틸렌 옥사이드(EO) 75% 및 프로필렌 옥사이드(PO) 25%의 공칭 6.9 작용성 랜덤 공중합체를 사용하여 제조한다. 기포 개방제 A는 물과의 70/30 혼합물로서 가한다. 제제중 다른 물을 감소시켜 물의 총합량이 표 1에 나타낸 바와 같도록 한다. 사용하는 기포 개방제 A의 양은 표 2에 나타나 있다.

샘플번호 3 내지 8 및 비교 샘플 B는 기포 개방제 B,C 또는 D를 표 2에 나타낸 양으로 사용하여 제조한다. 이들은 기포제 A와 유사하지만, 이들은 순수하게 사용하는 것이 다르며, 이들의 대표적인 분자량은 10,000, 12,500 및 15,000이다.

각 발포체를 금형으로부터 제거한후 24시간 동안 파열시키지 않고 방치시켜 수축량을 측정한다. 그 다음, 각 발포체를 최대 수축영역에 대해 조사한다. 최대 수축점의 발포체의 두께를 측정한다. 이어

서, 다음 식으로 수축 %를 측정한다.

100×(T-P)/T

상기식에서 T는 금형의 두께이고, P는 최대 수축점에서의 발포체의 두께이다.

결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

샘플번호	기포 개방제	중량부	수축%
A*	없음	0	39
1	A	0.25	27
2	A	0.5	28
B*	B	0.25	42
3	B	0.5	0
4	C	0.25	35
5	C	0.5	0
6	D	0.1	37
7	D	0.25	9
8	D	0.5	0

* - 본 발명의 실시예가 아님

표 2의 데이터는 본 발명에 사용되는 고작용성 폴리에테르 폴리올의 효과를 나타낸다. 매우 낮은 농도로 사용할 때에도 모두 매우 효과적이다. 비교 샘플 D는 기포개방제 B가 0.25부 농도에서 효과가 없기 때문에 단지 비교하기 위한 것이다. 그러나, 기포 개방제 B는 약간 높은 농도로 사용할 때 매우 효과적이다. 유사하게, 기포 개방제 C가 0.25부 농도에서 단지 약간 효과적이지만, 0.5부 농도에서는 매우 효과적이다. 기포 개방제 D는 0.1부 정도로 낮은 농도에서는 약간의 효과를 나타내며, 0.25부 이상의 농도에서는 매우 효과적이다. 고작용성 폴리에테르 폴리올이 저분자량인 경우, 양호한 결과를 수득하기 위해서는 고농도를 사용해야할 필요가 있다. 예를 들면, 분자량이 실질적으로 5000 이하인 점을 제외하고는 기포 개방제 B와 유사한 고작용성 폴리에테르 폴리올은 실질적으로 1부 이상의 과량으로 사용할 경우에만 양호한 기포 개방을 제공한다. 고작용성 폴리에테르 폴리올의 분자량이 5,000 미만으로 떨어지면 더 많은 양을 사용해야 한다.

유사하게, 폴리에테르 폴리올의 작용성이 4.0 이하일 경우, 기포 개방을 개선시키기 위해서는 더 많은 양이 필요하며, 보통 등량일 경우 기포 개방에 있어서의 개선은 전혀 수득될 수 없다.

[실시예 2]

실시예 1에 기술된 방법과 유사한 방법으로, 미합중국 특허 제4,374,207호에 따라서 제조된 10% 고체 PIPA 폴리올 100중량부, 물 4부, 디에탄올아민, 아민 촉매 혼합물, 실리콘 계면활성제 및 가변량의 기포개방제를 함유하는 제제로부터 폴리우레탄 발포체를 제조한다. 폴리이소시아네이트는 TDI의 2,4- 및 2,6- 이성체의 80/20 혼합물이며, 이소시아네이트 지수는 100이다. 비교 샘플 C에서는 고작용성 폴리에테르 폴리올을 사용하지 않는다. 실시예 9 내지 11의 고작용성 폴리에테르 폴리올의 양은 다음 표 3에 기술된 바와 같다.

[표 3]

샘플번호	기포 개방제	중량부	수축%
C*	없음	0	57.3
9	C	0.5	56.1
10	C	1.0	49.4
11	C	2.25	17.3

* - 본 발명의 실시예가 아님

상기 PIPA-기본 제제는 기포를 개방시키기 특히 어려운 것으로 공지된 것중의 하나이다. 그러나, 고작용성 폴리에테르 폴리올은 대조군과 비교하여 수축에서 현저한 감소를 제공한다.

[실시예 3]

실시예 1에 기술된 방법과 유사한 방법으로, 표 4에 기술된 제제로부터 폴리우레탄 발포체를 제조한다.

[표 4]

성 분	중량부
폴리올 C①	100
물	4.5
트리에틸렌디아민 용액②	0.45
비스(N,N-디메틸 아미노에틸)에테르	0.15
실리콘 계면활성제③	0.5
실리콘 계면활성제④	0.5
중합성 MDI⑤	지수 100
기포 개방제	변량

① 16% 에틸렌 옥사이드 말단-차단을 함유하는, 공칭 삼작용성 분자량 5000의 폴리(프로필렌 옥사이드)

② 디프로필렌 글리콜중의 33% 용액

③ 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corporation)에 의해 시판되는 DC-5241

④ 다우 코닝 코포레이션에 의해 시판되는 DC-5043

⑤ MDI의 85%가 4,4'-이성체인, MDI 및 중합성 MDI 의 2.3 작용성의, 131당량 혼합물

발포체 샘플번호 12 내지 13 및 비교 샘플 B를 표 5에 기술된 제제로부터 제조한다. 비교 샘플 D가 고작용성 폴리에테르 폴리올을 함유하지 않는 반면, 샘플번호 12 및 13은 각각 기포 개방제 A를 3.0부 및 5.0부 함유한다. 발포체의 수축 및 물리적 특성을 측정하면, 하기 표 5에 기술된 바와 같음을 알 수 있다.

[표 5]

특 성		샘플번호	
	D*	12	13
기포 개방제(부)	0	3	5
밀도, Pcf(kg/m³)	2.2 (35.2)	2.3 (36.8)	2.3 (36.8)
인장강도, psi①(kPa)	26.6 (183.4)	26.0 (179.3)	26.0 (179.3)
신장율, %①	101	95	92
인열강도, pli②(N/m)	1.4 (245)	1.4 (245)	1.2 (120)
25% ILD, 파운드③(kg)	71 (32)	68 (31)	68 (31)
65% ILD, 파운드③(kg)	185 (84)	176 (80)	170 (77)

* - 본 발명의 실시예가 아님

① ASTM D-3571-81 시험 E.

② ASTM D-3574-81 시험 F.

③ ASTM D-3574-81 시험 B. IFD는 압입하중치(indentaticen foad deflection)이다.

ILD값을 감소시켜 나타낸 바와 같이, 발포체를 목적하는 정도로 유연화시킴에 따라 기포 개방이 우수하게 개선된다. 목적하는 바와 같이, 다른 특성을 거의 변하지 않는다.

[실시예 4]

본 실시예에서는, 실시예 1에 기술된 제제 및 조건을 사용하여 폴리우레탄 발포체 샘플번호 14 내지 23을 제조하여 2가지 시험을 수행한다. 샘플번호 14,16,18,20 및 22에서는, 폴리올 A 성분을 중화시키지 않고, 수산화칼륨 1000ppm을 함유한다. 샘플번호 15,17,19,21 및 23에서는, 폴리올 A 성분을 산처리하고 수산화칼륨 300ppm을 함유한다.

기포 개방제 A를 샘플번호 14 내지 18에 사용한다. 샘플번호 20 내지 23에서는, 기포 개방제 A와 유사하지만, 이의 분자량이 단지 5000인 고작용성 폴리에테르 폴리올 (기포 개방제 E로 나나낸다)을 사용한다. 고작용성 폴리에테르 폴리올의 양 및 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[표 6]

[기포 개방제]

샘플번호	종류	양①	폴리올 A 중화여부	수축율
15	E	1.0	없음	29%
16	E	1.0	있음	39%
17	E	1.5	없음	31%
18	E	1.5	있음	7%
19	E	3.0	없음	0%
20	E	3.0	있음	0%
21	A	0.5	없음	32%
22	A	0.5	있음	0%
23	A	1.0	없음	0%
24	A	1.0	있음	0%

① 폴리올 A 및 공중합체 폴리올 A 100중량부당 중량부

표 6의 데이터로부터 알 수 있듯이, 폴리올 A를 중화시키면 수축을 감소시키기 위해 필요한 고작용성 폴리에테르 폴리올의 농도를 무시해도 좋은 농도로 감소시키는 경향이 있다. 또한, 기포 개방제 E도 매우 효과적이지만, 고분자량 고작용성 폴리에테르 폴리올은 분자량 5000인 기포 개방제 E보다 더욱 효과적으로 수축을 감소시키는 것으로 나타나 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

ⓐ 옥시프로필렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 하나 이상의 비교적 고당량 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체, 또는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올 또는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 중합체 폴리올; ⓑ 유효량의 발포체; ⓒ 성분ⓐ 100중량부당, 분자당 4.0개 이상의 활성 수소를 지니는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하는 고작용성 폴리에테르 폴리올 0.1 내지 10.0중량부(여기에서, 고작용성 폴리에테르 폴리올은 분자량이 5000 이상이고, 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위와 충분한 옥시프로필렌 단위를 함유함으로써, 반응 혼합물중에 존재하는 이의 상대적인 비율에서 성분ⓐ와 혼화성이 있다); 및 ⓓ 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 반응 혼합물을 반응시킴을 특징으로 하여, 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 고작용성 폴리에테르 폴리올은 작용성이 4.0 내지 8.0인 개시제를 기본으로 하며, 분자량이 10,000 내지 50,000이고; 성분ⓐ는 50중량% 이상의 옥시프로필렌 단위를 함유하는 폴리에테르 폴리올 또는 이의 아민-말단 유도체 또는 이를 기본으로 하는 중합체 폴리올이며, 여기에서 폴리에테르 폴리올은 평균 작용성이 1.8 내지 4이고, 당량은 800 내지 3000이며; 폴리이소시아네이트는 톨루엔 디이소시아네이트 또는 이의 예비중합체, 또는 디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 이의 유도체 또는 이의 예비중합체를 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 반응 혼합물이 추가로 유효량의 계면활성제 및 촉매를 포함하며; 고작용성 폴리에테르 폴리올은 성분ⓐ 100부당 0.2 내지 5부의 양으로 사용되고; 성분ⓐ는 PIPA 폴리올, 또는 폴리올중의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체의 분산액을 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 성분ⓐ의 평균 작용성이 1.8 내지 2.1인 방법.

청구항 5

ⓐ 옥시프로필렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 하나 이상의 비교적 고당량 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체, 또는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올 또는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 중합체 폴리올; 및 ⓑ 성분ⓐ 100중량부당, 분자당 4.0개 이상의 활성 수소를 지니는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하는 고작용성 폴리에테르 폴리올 0.1 내지 10중량부(여기에서, 고작용성 폴리에테르 폴리올은 분자량이 5000 이상이고, 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위와 충분한 옥시프로필렌 단위를 함유함으로써, 반응 혼합물중에 존재하는 이의 상대적인 비율에서 성분ⓐ와 혼화성이 있다.)를 함유하는 활성 수소 함유 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 고작용성을 폴리에테르 폴리올은 작용성이 4.0 내지 8.0인 개시제를 기본으로 하며, 분자량이 10,000 내지 50,000이고; 성분ⓐ는 옥시프로필렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 폴리에테르 폴리올 또는 아민-말단 유도체 또는 이를 기본으로 하는 중합체 폴리올이며, 여기에서 폴리에테르 폴리올은 평균 작용성이 1.8 내지 4이고, 당량은 800 내지 3000인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 반응 혼합물이 추가로 유효량의 계면활성제 및 촉매를 포함하며; 고작용성 폴리에테르 폴리올은 성분(a) 100부당 0.2 내지 5부의 양으로 존재하고; 및 성분(a)는 PIPA 폴리올 또는 폴리올중의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체의 분산액을 포함하는 조성물.

청구항 8

분자당 평균 4.0개 이상의 수소를 함유하는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하며, 폴리에테르 폴리올의 분자량이 5000 이상이고 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위 및 소비율의 옥시프로필렌 단위를 함유하는, 고작용성 폴리에테르 폴리올을 기포 개방량으로 함유하는 폴리우레탄 발포체.

청구항 9

(a) 옥시프로필렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 하나 이상의 비교적 고당량 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체, 또는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올 또는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 중합체 폴리올; (b) 유효량의 발포제; (c) 성분(a) 100부당, 분자당 평균 4.0개 이상의 활성 수소를 함유하는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하는 폴리에테르 폴리올 1 내지 10부(여기에서, 폴리에테르 폴리올은 분자량이 5000 이상이고, 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위와 충분한 옥시프로필렌 단위를 함유함으로써, 반응 혼합물중에 존재하는 이의 상대적인 비율에서 성분(a)와 혼화성이 있다); 및 (d) MDI를 기본으로 하는 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 반응 혼합물을 폴리우레탄 발포체가 수득되는 조건하에서 반응시킴을 특징으로 하여, 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법.

청구항 10

(a) 옥시프로필렌 단위를 50중량% 이상 함유하는 하나 이상의 비교적 고당량 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올의 아민-말단 유도체, 또는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 폴리올 또는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 중합체 폴리올; (b) 유효량의 발포체; 및(c) 성분(a) 100부당, 분자당 4.0개 이상의 활성 수소를 함유하는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하는 고작용성 폴리에테르 폴리올 1 내지 10부(여기에서, 고작용성 폴리에테르 폴리올은 분자량이 5000 이상이고, 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위와 충분한 옥시프로필렌 단위를 함유함으로써, 반응 혼합물중에 존재하는 이의 상대적인 비율에서 성분(a)와 혼화성이 있다)를 함유하는 활성 수소 함유 조성물.

청구항 11

기포 개방제로서 사용되는, 분자량이 5000 이상이고 50중량% 이상의 옥시에틸렌 단위를 함유하는, 분자당 4.0개 이상의 활성 수소를 함유하는 개시제 또는 개시제 혼합물을 기본으로 하는 고작용성 폴리에테르 폴리올의 용도.

청구항 12

제11항에 있어서, 분자량이 10,000이상인 고작용성 폴리에테르 폴리올의 용도.

청구항 13

제12항에 있어서, 분자량이 10,000 내지 50,000이고, 60 내지 85중량%의 옥시에틸렌 단위와 잔여량의 옥시프로필렌 단위 및 개시제 또는 개시제 혼합물(이는 분자량 평균 4.5개 이상의 활성 수소를 함유한다)로부터의 잔류물을 함유하는 고작용성 폴리에테르 폴리올의 용도.