(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 18/16

(11) 공개번호 10-2004-0069274
(43) 공개일자 2004년08월05일

(21) 출원번호 10-2004-0004942
(22) 출원일자 2004년01월27일

(30) 우선권주장 10/352,614 2003년01월28일 미국(US)

(71) 출원인 바이엘안트베르펜엔.파우
벨기에왕국안트베르펜베2040쉘델라안420하벤507

(72) 발명자 하거,스탠리엘.
미국25313웨스트버지니아주크로스레인즈에지브루크로드5310

애드히카리,우트팔씨.
미국25313웨스트버지니아주크로스레인벤닝톤5002

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 고 지지력 연질폼의 파쇄력을 감소시키기 위한 제제

요약

본 발명은 (a) 평균 히드록실 당량이 약 1000 이상이고 평균 1차 히드록실 함량이 약 25% 이상인 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 블렌드 및 (b) 물을 함유하는 효과량의 발포제를 중합된 부타디엔을 50%보다 많이 함유하는 액체 탄화수소가 상기 폴리올 성분 100중량부를 기준으로 약 0.01 내지 약 0.5 중량부로 존재하는 상태에서, 이소시아네이트 지수가 약 70 내지 약 130인 1종 이상의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 촉매작용적으로 반응시켜 제조한 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼을 제공한다. 본 발명의 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼은 감소된 파쇄력(FTC)을 갖는다.

색인어

연질 폴리우레탄 폼, 폴리옥시알킬렌 폴리올, 폴리올 중합체 분산액, 부타디엔-함유 액체 탄화수소, 파쇄력

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로는 우레탄기를 갖는 고 지지력(HS: high support) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질폼에 관한 것이며, 더욱 특히는 파쇄력(FTC: force-to-crush, 파쇄에 요구되는 힘)이 감소된 HS 및 HS-HR 폴리우레탄 폼의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 HS 및 HS-HR 폼은 중합된 부타디엔을 함유하는 액체 탄화수소를 낮은 수준으로 함유한다.

연질 폴리우레탄 폼은 잘 알려진 상품이다. 연질 폴리우레탄 폼의 가장 통상적인 두 가지의 분류법은 ASTM D 3770에 정의된 바와 같이 재래형 폼과 고탄성(HR) 폼으로 분류하는 것이다(현재 중단됨). ASTM D 3453-01은 현재 연질 우레탄 다공질 물질의 완충 등급을 일반 지지력(NS: normal support), 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR)의 3가지로 나누어 설명하고 있다. 후자의 등급법은 전자의 HR 분류법을 포함한다. 연질폼은 그의 제조에 사용된 공정에 따라 성형(molded)폼 또는 자유발포(free-rise)폼으로서 특징지워질 수도 있다. 자유발포폼은 종종 연속 슬래브스톡(slabstock) 공정으로 제조된다. 성형폼은 전형 적으로 원하는 최종 제품의 형태를 갖는 밀폐된 공간에서 제조된다. HS 및 HS-HR 폼은 자유발포법 및 성형법 둘 다에 의해서 제조된다.

HS 및 HS-HR 폼은 가구, 매트리스, 자동차 및 수많은 기타 분야에서 널리 사용되고 있다. HS 및 HS-HR 폼은 지지력 인자(support factor)가 높다는 점에서 재래형 폼과는 구별된다. HS-HR 폼은 탄성이 높다는 특징도 갖는다. ASTM 규격 D3453-01에서 설명된 바와 같이, HS 폼은 2.3의 최소 지지력 인자를 갖는 반면에, HS-HR 폼은 2.4의 최소 지지력 인자를 갖고 55%의 최소 탄성을 갖는다. 지지력 인자란 25% IFD에 대한 65% IFD의 비이며, 탄성은 반발탄성(the Ball Rebound percentage)이다. 25% IFD, 65% IFD 및 반발탄성의 측정방법은 ASTM D 3574-01에 설명되어 있다.

이러한 폼의 경우, 발포 공정 동안에, 보다 반응성이 높은 폴리올 및 전형적으로는 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 글리세린, 소르비톨 등과 같은 가교제를 사용함으로써, 높은 가교밀도를 달성한다. 가교제 외에도 또는 가교제 대신에 중합체성 MDI와 같은 보다 높은 작용기수의 이소시아네이트를 사용할 수도 있다. 이렇게 가교가 향상됨으로써, 성장하는(rising) 폼이 안정되므로 일반 지지력(NS) 폼의 제조에서 사용되는 것과 같은 강한 안정화 실리콘 계면활성제를 사용할 필요가 없게 된다. 약한 실리콘 또는 무-실리콘 계면활성제를 사용하면 지지력 인자가 보다 높은 폼이 형성된다. 그러나 이러한 유형의 폼의 경우, 제조되는 순간에 대부분의 기포창(cell window)이 완전히 또는 부분적으로 온전한 상태를 유지하므로, 통기성을 향상시키고 최종 용도에 요구되는 완충성 및 성질을 달성하기 위한 파쇄(crushing) 공정을 필요로 한다. 자동차의 성형 시트와 같은 반응성이 매우 높은 시스템의 경우, 폼은 부품의 수축 또는 뒤틀림을 방지하기 위해 즉각적인 고온 파쇄를 필요로 하는 독립기포 구조를 주로 나타낼 수 있다. 연속 슬래브스톡 공정에 의해 제조된 자유발포폼은 일반적으로 완전한 독립기포를 아주 높은 비율로는 함유하지는 않으며, 대부분의 경우에 냉각 후까지는 파쇄를 필요로 하지 않는다. 이중 금속 시아나이드(DMC) 알콕실화 촉매에 의해 중합되는 폴리(옥시알킬렌)폴리올로 제조된. 성형 및 자유발포 연질 HS 및 HS-HR 폼은 기밀성(tightness)이 증가된 것으로 증명되어서(미국특허 제 5,605,939 호), 파쇄에 의해 개방되기가 특히 어려울 수 있다.

공정수행한도(processing latitude)란, 기준에서 벗어남이 허용되고 상업적으로 허용되는 가공 및 폼 성질 요건이 여전히 유지되는 허용한계를 말한다. 이러한 한계는 전형적으로 한편으로는 저조한 폼 경화, 긴 탈형시간, 불안정성 및 공극과 같은 인자에 의해 정해지는 반면, 다른 한편으로는 폼 수축, 비틀림, 및 우수한 완충성이 달성되도록 폼을 파쇄시켜 충분히 개방할 수 없음에 의해 정해진다.

성형폼의 기포의 개방 및 기공률의 향상을 위해 현재 사용하는 기계적 방법은 전형적으로 압축 파쇄법, 진공 파열법 또는 경시적 압력 방출법(time pressure release)을 포함한다. 부품을 금형으로부터 꺼내고 그 즉시 손으로 압축하거나 평판들 사이에서 압축하거나, 보다 통상적으로는 롤러에 통과시켜 압축함으로써, 압축 파쇄법을 수행할 수 있다.

진공 파쇄법은 완성된 폼에 진공을 가함으로써 기포를 파열시킴을 포함한다. 기포의 개방에 있어 상업적으로 인기가 있는 방법은 경시적 압력 방출법(TPR)으로서, 이 방법에서는 내부 압력을 방출시키기 위해서 경화 공정 동안에 금형을 개방하고, 경화 시간 동안에 금형을 다시 닫아야 한다. 내부적으로 생성된 압력을 갑자기 방출하면 기포창이 터지게 되고, 따라서 수축 또는 비틀림을 피할 수 있도록 충분히 개방된 기포 폼이 형성된다(미국특허 제 6,136,876 호 및 제 4,579,700 호). 기포창을 보다 완전히 개방하고 높은 통기성을 달성하기 위해서 나중에 기계적 파쇄 단계를 거침으로써 TPR을 보완할 수 있다.

자유발포 HS 및 HS-HR 폼을 필요하다면 고온 상태에서 파쇄할 수 있지만, 보다 통상적으로는 냉각한 후 파쇄하는데, 왜냐하면 이러한 폼은 일반적으로 독립기포 함량이 그다지 높지 않으므로 냉각 동안에 많이 수축되거나 비틀리지 않기 때문이다. 그러나, 폼은 기계적 파쇄 공정을 거치기 전까지는 통기성이 통상적으로 매우 낮다. 이 방법은 종종 큰 슬래브스톡 번(bun)을, 점점 더 많은 양으로 번을 압축하는 다단계 롤러 파쇄기에 통과시킴을 포함한다. 완전히 파쇄된 통기성에 근접하기 위해서는 일반적으로 압축률이 75% 이상(원래 높이의 25%), 바람직하게는 90%이다. 또다른 방법은 번을 보다 작은 슬래브 또는 최종 부품 크기로 절단한 후 이들을 개별적으로 파쇄하는 것이다. 폼이 쉽게 파쇄되는 몇몇 경우에는, 폼을 제작 공정 동안에 또는 최종 사용 동안에 구부림으로써(flexing) 폼을 충분히 개방한다면, 별도의 파쇄 공정을 거치지 않을 수도 있다.

폼의 파쇄는 성형 및 자유발포 HS 및 HS-HR 폼의 제조 공정에서 수많은 문제를 일으킬 수 있다. 파쇄력이 지나치게 높은 경우, 폼이 충분히 개방될 수 없거나 파쇄 공정에 의해 영구히 부품이 변형되거나 폼이 파열되면, 의도된 용도에서의 사용이 불가능한 폼이 형성될 수 있다. TPR 공정에서는, 폼이 금형을 개방하기에 불충분하게 반응하는 시간과 이러한 공정으로 파쇄하기에는 너무 빡빡한 시간 사이의 시간 범위가 너무나 좁을 수가 있다. 파쇄가 잘 되지 않는 폼은 완충특성이 나쁠 수 있고, 과도한 연화 및 증가된 영구경화 경향으로 인해 내구성이 나쁠 수 있다. 따라서, 높은 파쇄력을 회피하고 HS 및 HS-HR 폼의 파쇄성을 개선하는 화학약품이 환영받을 것이다.

미국특허 제 6,136,876 호는 촉매 조성물, 발포제, 임의적으로는 실리콘 계면활성 기포 안정제, 및 기포 개방제로서 사용되는 활성 메틸렌- 또는 메틴(메틸리딘) 기-함유 화합물의 존재하에서, 유기 폴리이소시아네이트와 폴리올을 함유하는 폴리우레탄 연질 폼을 개시한다. 기포 개방제는 약한 브뢴스테드 산임을 특징으로 한다. 상기 '876 특허의 방법의 단점은 약산은 이소시아네이트와 활성 수소 성분의 반응성을 감소시키는 경향이 있다는 것이다. 보완을 위해, 종종 촉매 수준을 증가시킬 필요가 있는데, 그로 인해 비용이 증가하고 잠재적으로 파쇄력이 높아진다. 또한, 이러한 기포 개방제는 성형폼 공정에서 통상적으로 사용되는 다른 'B' 성분들과 블랜딩되면 화학적으로 안정하지 않을 수 있다. 많은 슬래브스톡 및 성형 HS 및 HS-HR 폼들은 매우 높은 FTC(파쇄력)값을 가지며 표준 공정에 의해 파쇄될 때 완전히 개방되지 않는다. 따라서 보다 소량의 겔화 촉매 및 보다 소량의 안정화 실리콘을 사용하는 것과 같은 전형적인 기포 개방법으로는 이러한 문제를 해결하는데에 있어서 제한된 성공만을 거둘 뿐이다. 일반적으로, 이러한 기포 개방 법은 다른 폼 가공성 및 폼 성질의 저하를 동반해서만 FTC를 낮출 것이다.

성형 폴리우레탄 및 폴리우레아 제품의 제조에서 이형제로서 액체 폴리부타디엔을 사용하는 것이 미국특허 제 5,079,270 호에 개시되어 있다. 이 특허는 RIM 공정에 의해 형성되는 표면 결함을 갖지 않는 탄성중합체성 또는 미공질 탄성중합체성 제품을 제조하는 것에 관한 것이다. 이 특허에서는 파쇄성이 개선된 연질폼의 제조에 관해서는 언급이 없고 저밀도 연질 폴리우레탄 폼을 제조하는 예도 수록되어 있지 않다. 이러한 반응의 성분의 총 중량의 0.5 내지 5%의 양의 액체 폴리부타디엔이 개시되어 있다. 상기 특허에 언급된 조성물 및 전형적인 배합물을 기준으로, '270 특허의 0.5%는 폴리올 100부당 액체 폴리부타디엔 0.7부 이상에 해당할 것이다.

미국특허 제 5,614,566 호는 광범위하게 개방된 기포 구조를 갖는 경질폼의 제조에 있어서, 폴리부타디엔 및 폴리옥테닐렌과 같은 액체 고분자량 탄화수소를 사용함을 개시한다. '566 특허의 경질폼은, 폼의 성질과 그의 제조에 사용되는 성분들, 특히 폴리올 성분의 높은 히드록실가('566 특허의 경우 100 내지 800(70 내지 561의 히드록실당량))라는 두 측면에서 본 발명의 연질폼과는 다르다. 연질폼 폴리올의 히드록실가는 전형적으로 100보다 훨씬 더 작다.

일본특허공개 JP 74-57325 및 JP 92-57873에는 경질폼 제조에서 수축 방지제로서 액체 폴리부타디엔을 사용하는 것이 개시되어 있다.

따라서 상기 특허는 경질폼이 영구한 변형없이는 파쇄 공정을 거칠 수가 없기 때문에 액체 폴리부타디엔이 연질폼의 파쇄력에 미치는 영향력을 간파하지 못했 다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질폼에 사용하기 위한, 낮은 사용 수준에서 FTC를 낮추고 폼 가공성, 폼 냄새 및 기타 폼 성질에 최소한의 영향을 미치는 화학약품에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 (a) 평균 히드록실 당량이 약 1000 이상이고 평균 1차 히드록실 함량이 약 25% 이상인 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 블렌드 및 (b) 물을 함유하는 효과량의 발포제를 중합된 부타디엔을 50%보다 많이 포함하는 액체 탄화수소가 상기 폴리올 성분 100중량부를 기준으로 약 0.01 내지 약 0.5 중량부로 존재하는 상태에서, 이소시아네이트 지수가 약 70 내지 약 130인 1종 이상의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 촉매작용적으로 반응시켜 제조한 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼을 제공한다.

본 발명의 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼은, 반응성 발포제로서의 물, 및 추가로 1종 이상의 촉매, 폼 안정화 계면활성제 및 임의적으로 기타 통상적인 첨가제 및 보조제, 예를 들면 사슬연장제/가교제, 물리적 발포제, 착색제, 충전제, 난연제 등이 존재하는 상태에서, 이소시아네이트 성분과 폴리올 성분의 반응에 의해 제조된다. 적합한 이소시아네이트, 촉매, 첨가제 및 보조제의 예를 본원에서 전문이 참고로 인용된 미국특허 제 5,171,759 호, J.H.사운더스(Saunders) 및 K.C.프리쉬(Frisch)의 문헌[Polyurethanes: Chemistry and Technology, Interscience Publishers, NY, 1963] 및 문헌[the Polyurethane Handbook, Gunter Oertel, Ed., Hanser Publications, Munich, 1985]에서 찾을 수 있다.

본 발명의 이소시아네이트 성분은 지방족, 지환족, 및 방향족 이소시아네이트를 포함하나 여기에만 국한되지는 않는 1종 이상의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트일 수 있다. 바람직한 이소시아네이트는 일반적으로 80/20 또는 63/35 이성질체 블렌드로서 공급되는, 2,4- 및 2,6-톨루엔디이소시아네이트(TDI)의 시판 혼합물을 포함한다. 메틸렌 디페닐렌 디이소시아네이트(MDI)도 본 발명에서 유용하다. 2,2'-, 2,4'- 및 4,4'-메틸렌 디페닐렌 디이소시아네이트의 시판 혼합물이 적합하며, 4,4'-이성질체를 상당량 함유하는 혼합물이 바람직하다. TDI와/또는 MDI와/또는 중합체성 MDI의 혼합물과 같이, 작용기수가 2보다 큰 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트(중합체성 MDI)도 적합하다. 우레아-, 우레탄-, 비우레트 및 카르보디이미드-개질된 이소시아네이트를 포함하나 여기에만 국한되지는 않는 개질된 이소시아네이트도 적합하다. 이소시아네이트는 바람직하게는 이소시아네이트 지수가 약 70 내지 약 130, 더욱 바람직하게는 약 80 내지 약 120, 가장 바람직하게는 약 90 내지 약 115가 되게 하기에 충분한 양으로 존재한다.

물은 바람직하게는 유일한 발포제이다. 그러나, 추가의 반응성 또는 비-반응성 발포제를 물과 함께 사용할 수 있다. 이러한 발포제의 예는 디클로로메탄, 디플루오로디클로로메탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄, 히드로플루오로카본(HFC), 퍼플루오로카본(PFC), 부탄, 이소부 탄, 펜탄, 시클로펜탄과 같은 저급 알칸, 다양한 저분자량 에테르 및 케톤 등을 포함하나 여기에만 국한되지는 않는다. 압축공기 또는 기타 압축 기체 및 압축 액화 CO_2 와 같은 발포제를 사용할 수도 있다. 전술한 바와 같이, 물이 바람직하며, 그의 양은 바람직하게는 폴리올 100부당 약 1 내지 약 7 부, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 5 부이다.

본 발명에서 유용한 액체 탄화수소는 바람직하게는 중합된 부타디엔을 50%보다 많이 함유하며, 임의적으로는 소량의 기타 공단량체들을 함유할 수 있다. 바람직한 액체 탄화수소 중합체는 단독으로 중합된 부타디엔을 함유하며, 존재하는 총 이중결합의 %에 대해 1,2 (비닐) 이중결합을 약 65% 미만으로 함유한다. 1,2 (비닐) 이중결합을 약 50% 미만으로 함유하는 부타디엔 중합체가 가장 바람직하다.

촉매로서 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속의 존재하에서 부타디엔을 단독으로 중합하거나 부타디엔과 기타 단량체들을 중합함으로써 제조한 부타디엔 중합체 및 공중합체가 본 발명에서 바람직하다. 분자량을 조절하여 겔을 함유하지 않는 액체 중합체를 제조하려면, 바람직하게는 테트라히드로푸란 매질에서 리빙 중합을 수행하거나, 디옥산과 같은 에테르 및 이소프로필 알콜과 같은 알콜을 첨가하고 톨루엔 및 크실렌 같은 방향족 탄화수소가 용매 뿐만 아니라 사슬전달제로서 작용하는 사슬전달중합을 수행한다. 당해 분야에 공지된 기타 중합법을 사용할 수도 있다.

본 발명에서 유용한 공중합체의 예는 부타디엔과, 공단량체로서 부타디엔 외의 공액 디올레핀(예를 들면 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔 및 피페릴렌) 또는 비닐 치환된 방향족 화합물(예를 들면 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐톨루엔 및 디비닐벤젠)과 중합된 것을 포함하나 여기에만 국한되지는 않는다. 중합 공정 내내 공단량체를 첨가하거나, 반응의 특정 단계(예를 들면 반응이 끝날 때쯤)에서 집중적으로 첨가하여 캡핑된 생성물을 형성할 수 있다. 상기 공단량체를 50 중량%보다 적게 함유하는 부타디엔 공중합체, 더욱 바람직하게는 상기 공단량체를 30 중량%보다 적게 함유하는 부타디엔 공중합체를 사용할 수 있다.

놀랍게도, 부타디엔 중합체가 부분 산화됨으로써 많이 개질된 부타디엔 중합체 또는 공중합체는 본 발명에서 비효과적인 것으로 밝혀졌다. 또한 이소시아네이트 잔기와 반응할 수 있는 활성 수소를 함유하는 부타디엔 중합체 및 공중합체, 예를 들면 히드록실-종결된 폴리부타디엔도 마찬가지로 비효과적이다. 전형적으로 유화중합공정에 의해 제조되는 고분자량 폴리부타디엔 또는 부타디엔 공중합체도 비효과적이다.

시판되는 액체 부타디엔 중합체는 종종, '고무' 화학약품 냄새를 그 중합체가 첨가된 제품에 부여하는 불순물을 함유한다. 따라서 이러한 냄새가 연질폼에서 나는 것을 방지하기 위해서, 부타디엔 중합체의 양을 약 0.5 php(100부당 부) 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.3php 미만으로 유지할 것이 요구된다.

폴리올 성분은 바람직하게는 임의적으로 기타 이소시아네이트 반응성 중합체(예를 들면 히드록실-작용성 폴리부타디엔, 폴리에스테르 폴리올, 아미노-종 결된 폴리에테르 폴리올 등)과 혼합된 폴리옥시알킬렌 폴리올 성분일 수 있다. 사용가능한 폴리옥시알킬렌 폴리올중 하나가, 다양한 적합한 개시제 분자의 알킬렌 옥사이드 첨가생성물이다. 그 예는 2가 개시제, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 히드로퀴논 비스(2-히드록시-에틸)에테르, 다양한 비스페놀, 특히 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 그의 비스(히드록시알킬)에테르 유도체, 아닐린, 다양한 N-N-비스(히드록시알킬)아닐린, 1차 알킬 아민 및 다양한 N-N-비스(히드록시알킬)아민; 3가 개시제, 예를 들면 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 다양한 알칸올아민, 예를 들면 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 프로판올아민, 디프로판올아민 및 트리프로판올아민; 4가 개시제, 예를 들면 펜타에리쓰리톨, 에틸렌 디아민, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시알킬]에틸렌디아민, 톨루엔 디아민 및 N,N,N',N'-테트라키스[히드록시알킬]톨루엔 디아민; 5가 개시제, 예를 들면 다양한 알킬글루코시드, 특히 α-메틸글루코시드; 6가 개시제, 예를 들면 소르비톨, 만니톨, 히드록시에틸글루코시드 및 히드록시프로필 글루코시드; 8가 개시제, 예를 들면 수크로스; 및 작용기수가 보다 높은 개시제, 예를 들면 다양한 전분 및 부분 가수분해된 전분-기재 물질 및 메틸올기-함유 수지 및 노볼락 수지, 예를 들면 알데히드(바람직하게는 포름알데히드

)와 페놀, 크레솔 또는 기타 방향족 히드록실-함유 화합물의 반응에 의해 제조된 것을 포함하나 여기에만 국한되지는 않는다.

본 발명의 HS 및 HS-HR 폼을 제조하는데 바람직한 폴리옥시알킬렌 폴리올은 수평균당량이 약 1000 이상이고 1차 히드록실 함량이 약 25% 이상인 글리콜, 글리세린, 펜타에리쓰리톨, 트리메틸올프로판, 소르비톨 및 수크로스의 옥시프로필렌-옥시에틸렌 첨가생성물이다.

이러한 폴리올을 중합하는데 가장 통상적인 방법은 옥사이드 단량체를 다가 개시제의 활성 수소기에 첨가한 후 올리고머성 폴리올 잔기에 첨가하는 염기-촉매작용에 의한 첨가반응이다. 수산화칼륨 및 수산화나트륨이 가장 통상적으로 사용되는 염기성 촉매이다. 이러한 공정에 의해 제조된 폴리올은 반응 조건하에서 옥시프로필렌 단량체가 알릴 알콜로 이성질화됨으로 인해 생성된 불포화 모노올을 상당량 함유할 수 있다. 이러한 1작용성 알콜은 추가의 옥사이드 첨가반응에서 활성 수소 부위로서 작용할 수 있다.

본 발명에서 더욱 바람직한 폴리옥시알킬렌 폴리올의 군은 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매에 의해 제조된 저 불포화도(저 모노올) 폴리(옥시프로필렌/옥시에틸렌) 폴리올이다. 본원에서 사용되는 이러한 폴리(옥시프로필렌/옥시에틸렌) 저 불포화도 폴리올은, 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재하에서 적합한 수소-함유 개시제 화합물을 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드로 옥시알킬화시킴으로써 제조한 것이다. 바람직하게는, 본원에서 전문이 참고로 인용된 미국특허 제 5,158,922 호 및 제 5,470,813 호에 개시된 것과 같은 이중 금속 시아나이드 착물 촉매를, 바람직하게는 약 1000 Da보다 큰 당량, 더욱 바람직하게는 약 1500 Da 이상의 당량에 대해 사용한다. 여기서 달톤(Da)으로 표현된 당량 및 분자량은 달리 언급이 없는 한 수평균 당량 및 분자량이다. 미국특허 제 5,605,939 호에 기술된 것과 같은 저 불포화도 랜덤 폴리(옥시프로필렌/옥시에틸렌) 폴리올이 특히 바람직하다. 바람직하게는, 폴리올의 1차 히드록실 함량을 증가시키기 위해, 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 혼합물중 에틸렌 옥사이드의 양을 중합 공정의 보다 나중 단계 동안에 증가시킨다. 한편, 저 불포화도 폴리올을, 비-DMC 촉매를 사용하여 에틸렌 옥사이드로 캡핑시킬 수 있다.

이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 존재하에서 옥시알킬화를 수행할 경우, 1차 및 2차 아민 같은 강염기성 기를 함유하는 개시제 분자를 피하는 것이 바람직하다. 또한, 이중 금속 시아나이드 착물 촉매를 사용하는 경우, 미리 옥시알킬화된 '단량체성' 개시제 분자를 함유하는 올리고머를 옥시알킬화시키는 것이 일반적으로 바람직하다. 특히 인접한 히드록실기의 경우, DMC 옥시알킬화가 초기에는 느리고, 이보다 앞서 사실상 옥시알킬화가 일어나지 않는 오랜 '유도기(induction period)'가 존재할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 당량이 약 90 내지 약 1000 Da, 바람직하게는 약 90 내지 약 500 Da인 폴리옥시알킬렌 올리고머를 사용하는 것이 이러한 효과를 진정시키는 것으로 밝혀졌다. 전형적인 염기성 촉매, 예를 들면 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 또는 기타 비-DMC 촉매의 존재하에서 '단량체성' 개시제를 옥시알킬화시킴으로써, 폴리옥시알킬렌 올리고머성 개시제를 제조할 수 있다. 전형적으로는, 이러한 염기성 촉매를 DMC 촉매의 첨가 및 개시 전에 중화 및/또는 제거할 필요가 있다.

폴리올 중합체 분산액은 HS 및 HS-HR 폼의 제조를 위한 폴리옥시알킬렌 폴리 올 조성물의 특별히 바람직한 군이다. 폴리올 중합체 분산액은 중합체 고체가 폴리올에 분산된 분산액이다. 본 발명에서 유용한 폴리올 중합체 분산액은 PHD 및 PIPA 중합체-개질된 폴리올 뿐만 아니라 스티렌-아크릴로니트릴(SAN) 중합체 폴리올을 포함하나, 여기에만 국한되지는 않는다. PHD 폴리올은 디아민과 이소시아네이트의 중합과 동일반응계에서 생성된, 폴리우레아가 폴리에테르 폴리올에 분산된 분산액을 함유하는 반면, PIPA(폴리이소시아네이트 다중첨가)폴리올은 알칸올아민과 이소시아네이트의 반응에 의해 생성된 중합체 분산액을 함유한다. 이론상으로는, 당해 분야에 공지된 어떠한 기본 폴리올도 중합체 폴리올 분산액의 제조에 적합할 수 있지만, 본 발명에서는 전술된 폴리(옥시알킬렌)폴리올이 바람직하다.

전형적으로는 1종 이상의 비닐 단량체, 바람직하게는 아크릴로니트릴과 스티렌을, 원래의 또는 유도된 불포화결합을 소량으로 갖는 폴리올, 바람직하게는 폴리(옥시알킬렌)폴리올에서 동일반응계 중합(in-situ polymerization)함으로써, SAN 중합체 폴리올을 제조한다. SAN 중합체 폴리올의 제조방법은 예를 들면 미국특허 제 3,304,273 호; 제 3,383,351 호; 제 3,523,093 호; 제 3,652,639 호; 제 3,823,201 호; 제 4,104,236 호, 제 4,111,865 호; 제 4,119,586 호; 제 4,125,505 호; 제 4,148,840 호 및 제 4,172,825 호; 제 4,524,157 호; 제 4,690,956 호; Re-28715; 및 Re-29118에 기술되어 있다.

본 발명에서 유용한 SAN 중합체 폴리올은 바람직하게는 중합체 고체 함량이 SAN 중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로 약 3 내지 약 60 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 50 중량%이다. 위에서 언급한 바와 같이, 통상적으로는 폴리 올에서 아크릴로니트릴과 스티렌의 혼합물을 동일반응계 중합함으로써, SAN 중합체 폴리올을 제조한다. 폴리올에서 동일반응계 중합되는 스티렌 대 아크릴로니트릴의 비는 전형적으로 스티렌/아크릴로니트릴 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 100:0 내지 약 0:100 중량부이며, 바람직하게는 약 80:20 내지 약 0:100 중량부이다.

통상적으로는, 폴리올, 바람직하게는 폴리에테르 폴리올에서 이소시아네이트 혼합물과 디아민 및/또는 히드라진을 동일반응계 중합함으로써, PHD 중합체-개질된 폴리올을 제조한다. PHD 중합체 폴리올의 제조방법은 예를 들면 미

국특허 제 4,089,835 호 및 제 4,260,530 호에 기술되어 있다. 통상적으로는 폴리올에서 이소시아네이트 혼합물과 글리콜 및/또는 글리콜 아민을 동일반응계 중합함으로써, PIPA 중합체-개질된 폴리올을 제조한다.

본 발명에서 유용한 PHD 및 PIPA 중합체-개질된 폴리올은 바람직하게는 중합체 고체 함량이 PHD 또는 PIPA 중합체-개질된 폴리올의 총 중량을 기준으로 약 3 내지 약 30 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 25 중량%이다. 위에서 언급한 바와 같이, 폴리올, 바람직하게는 폴리(옥시알킬렌) 폴리올에서, 이소시아네이트 혼합물, 예를 들면 이소시아네이트 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 80 중량부의 2,4-톨루엔 디이소시아네이트와 이소시아네이트 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량부의 2,6-톨루엔 디이소시아네이트로 이루어진 혼합물을 동일반응계 중합함으로써, 본 발명의 PHD 및 PIPA 중합체-개질된 폴리올을 제조할 수 있다.

본 발명에서 유용한 PHD 및 PIPA 중합체-개질된 폴리올은 바람직하게는 히드록실가가 약 15 내지 약 50, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 40이다. 본 발명의 PHD 및 PIPA 중합체 폴리올을 제조하는데 사용되는 폴리올은 바람직하게는 프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 기재로 하는 트리올이다.

본원에서 사용된 '폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 블렌드'라는 말은, 중합체 분산액을 함유하지 않는 폴리옥시알킬렌 폴리에테르 폴리올인지 1종 이상의 중합체 분산액을 함유하는 기본 폴리올인지에 상관없이, 모든 폴리옥시알킬렌 폴리에테르 폴리올의 합을 말한다. 예를 들면 폴리옥시알킬렌 폴리에테르 기본 폴리올에 분산된 30 중량%의 비닐 중합체 고체를 함유하는 중합체 폴리올 40 중량부 및 폴리옥시알킬렌 비-중합체-함유 폴리올 60중량부를 함유하는 이소시아네이트-반응성 폴리올에서, 폴리옥시알킬렌 폴리올 성분의 중량은 88중량부, 즉 [60부 + 40부의 (100-30)%] = 88부이다.

1종 이상의 이소시아네이트를, 폴리올, 중합체 폴리올 분산액, 물, 촉매, 계면활성제, 중합된 부타디엔 및 임의적으로 다양한 기타 성분(예를 들면 글리콜 또는 글리콜 아민 개질제)을 함유하는 액체 탄화수소, 난연제, 물리적 발포제, 착색제, 충전제 및 당해 분야에 공지된 기타 첨가제와 혼합함으로써, 본 발명의 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질폼을 제조한다. 혼합 후, 발포 혼합물을 개방 용기 또는 움직이는 컨베이어 상에 연속 침착시킨 후 자유발포되게 한다(자유발포법). 개방 용기 또는 컨베이어를 어떤 공간에 밀폐함으로써, 진공중에서 또는 승압하에서 폼을 발포시킬 수 있다(압력가변식 발포법). 한편, 발포 혼합물을 금형에 침착시키고, 이어서 이것을 닫아서, 폼이 금형의 모양을 취하게 한다(성형법).

따라서, 본 발명의 하나의 가능한 HS-HR 폼 배합물은 다음의 성분들을 함유할 수 있다:

(a) 배합물중 이소시아네이트 반응성 성분에 대해 화학양론적 지수가 103이 되게 하는 수준으로 존재하는, 이성질체비가 80/20인 2,4/2,6 톨루엔디이소시아네이트;

(b) (1) 총 옥시에틸렌 함량이 21%인 공칭 트리올이 얻어지도록, 글리세린 상에 중합된 옥시프로필렌-옥시에틸렌을 함유하는, 히드록실가가 28인 저 불포화도 폴리올 67%(70/30의 EO/PO를 공급함으로써, 1/3의 옥시에틸렌을 폴리올의 내부로 랜덤하게 혼입하고, 2/3의 옥시에틸렌을 중합 공정의 최종 단계에서 첨가함) 및

(2) 글리세린과 옥시프로필렌의 KOH-촉매작용적 알콕실화에 의해 제조되고 17% 옥시에틸렌으로 캡핑된 반응성 폴리올 75%(이 반응성 폴리올은 히드록실가가 32이고, 공칭 작용기수가 2.9이고, 1차 히드록실가가 약 85%임)에 분산된 25% SAN 공중합체를 함유하는 중합체 폴리올 33%

를 함유하는 폴리올-중합체 폴리올 블렌드 100 중량부;

(c) 물, 100 부의 (b)에 대해 3.3부(php);

(d) 중합된 부타디엔을 함유하는 액체 탄화수소 0.01 내지 0.5php;

(e) 디에탄올아민 2.5php;

(f) 적합한 수준의 블렌딩된 3차 아민 촉매(예를 들면 니악스(NIAX, 등록상표) C-183)와 임의적으로 '겔화' 촉매(예를 들면 디부틸틴디라우레이트);

(g) HS 또는 HS-HR 폼 계면활성제(예를 들면 니악스 L-5309 폴리에테르 실리 콘 공중합체) 1.0php; 및

(h) 필요에 따라 기타 표준 첨가제.

성분(b) 내지 (h)를 A 또는 B 성형 공정에서 하듯이 예비혼합하여 혼합된 스트림으로서 첨가할 수 있으며, 개별적으로 첨가하거나, 종종 연속 자유발포 공정에서 하듯이 다양한 조합으로 첨가할 수도 있다. 기핵제를 1종 이상의 성분들에 주입 또는 용해시켜 기포 크기 조절을 돕고 기포 개방을 촉진할 수 있다. 메틸렌 클로라이드, 아세톤 또는 펜탄 같은 물리적 발포제를 첨가하여 폼 밀도를 낮추고 폼을 연화시킬 수 있다. 바람직한 물리적 발포제는, 그러한 공정용 설비의 제조사[노아브플렉스(NOAVFLEX)(헤네케 머시너리(Hennecke Machinery), 카르디오(CarDio)(캐논 바이킹 리미티드(Cannon Viking Limited), 및 CO-2(베아메크(Beamech)]에 의해 설명되는 바와 같이 압축액으로서 첨가될 수 있는 이산화탄소이다.

하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서에서 설명된 본 발명은 이러한 실시예에 의해서는 그 개념 및 범위가 제한되지 않는다. 당해 분야의 숙련자라면 하기 공정의 조건을 공지된 대로 다양하게 변형할 수 있다는 것을 쉽게 알 것이다. 달리 언급이 없는 한, 모든 온도는 섭씨이며, 모든 부 및 퍼센트는 중량 기준이다.

실시예

본 발명의 실시예에서는 하기 성분들을 사용하였다.

폴리올:

폴리올 A: 히드록실가가 약 28이고, 공칭 작용기수가 3이고, 총 공중합된 EO 함량이 21%이고(70/30의 EO/PO 중량비로, 7%의 에틸렌 옥사이드를 반응 초기에 공급하고, 나머지 14%를 최종 팁핑(tipping) 단계 동안에 공급함), 1차 히드록실 함량이 약 44%인, DMC-제조된 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올.

폴리올 B: 히드록실가가 약 28이고, 공칭 작용기수가 3이고, 총 공중합된 EO 함량이 20%이고(50/50의 EO/PO 중량비로, 10%의 에틸렌 옥사이드를 반응 초기에 공급하고, 나머지 10%를 최종 팁핑 단계 동안에 공급함), 1차 히드록실 함량이 약 25%인, DMC-제조된 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올.

폴리올 C: 히드록실가가 약 24이고, 공칭 작용기수가 3이고, 총 공중합된 EO 함량이 18%이고(50/50의 EO/PO 중량비로 모든 에틸렌 옥사이드를 중합 공정의 최종 팁핑 단계 동안에 공급함), 1차 히드록실 함량이 약 30%인, DMC-제조된 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올.

폴리올 D: 히드록실가가 약 25이고, 공칭 작용기수가 2.6이고, 총 공중합된 EO 함량이 20%이고(100% EO로, 5%의 에틸렌 옥사이드를 반응의 초기 DMC 촉매작용 단계 동안에 공급하고, 나머지 15%를 최종 KOH 캡핑 단계 동안에 공급함), 1차 히드록실 함량이 약 88%인, 혼성(hybrid) DMC-KOH 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올.

중합체 폴리올:

PP-1: 반응성 기본 폴리올 블렌드중 스티렌-아크릴로니트릴의 28% 분산액. 기본 폴리올을, PO를 개시제에 KOH-촉매작용적 첨가하고 100% EO로 캡핑함으로써, 제조하였다. 폴리올 블렌드의 평균 히드록실가는 36이고, 공칭 작용기수는 2.9이고, 폴리올중 %EO는 19%이고, 1차 히드록실 함량은 약 85%였다.

PP-2: 반응성 기본 폴리올 블렌드중 스티렌-아크릴로니트릴의 25% 분산액. 기본 폴리올을, PO를 개시제에 KOH-촉매작용적 첨가하고 100% EO로 캡핑함으로써, 제조하였다. 폴리올 블렌드의 평균 히드록실가는 32이고, 공칭 작용기수는 2.9이고, 폴리올중 %EO는 17%이고, 1차 히드록실 함량은 약 85%였다.

PP-3: 반응성 기본 폴리올 블렌드중 스티렌-아크릴로니트릴의 26% 분산액. 기본 폴리올을, PO를 개시제에 KOH-촉매작용적 첨가하고 100% EO로 캡핑함으로써, 제조하였다. 폴리올 블렌드의 평균 히드록실가는 32이고, 공칭 작용기수는 3.3이고, 폴리올중 %EO는 16%이고, 1차 히드록실 함량은 85%였다.

PP-4: 반응성 기본 폴리올중 스티렌-아크릴로니트릴의 43% 분산액. 기본 폴리올을, PO를 개시제에 KOH-촉매작용적 첨가하고 100% EO로 캡핑함으로써, 제조하였다. 폴리올 블렌드의 평균 히드록실가는 36이고, 공칭 작용기수는 2.9이고, 폴리올중 %EO는 19%이고, 1차 히드록실 함량은 약 85%였다.

PP-5: 반응성 기본 폴리올 블렌드중 스티렌-아크릴로니트릴의 8% 분산액. 기본 폴리올을, PO를 개시제에 KOH-촉매작용적 첨가하고 100% EO로 캡핑함으로써, 제조하였다. 폴리올 블렌드의 평균 히드록실가는 34이고, 공칭 작용기수는 4.4이고, 폴리올중 %EO는 17%이고, 1차 히드록실 함량은 85%였다.

PP-6: 반응성 기본 폴리올 블렌드중 스티렌-아크릴로니트릴의 9% 분산액. 기본 폴리올을, PO를 개시제에 KOH-촉매작용적 첨가하고 100% EO로 캡핑함으로써, 제조하였다. 폴리올 블렌드의 평균 히드록실가는 33이고, 공칭 작용

기수는 3.2이고, 폴리올중 %EO는 17%이고, 1차 히드록실 함량은 약 85%였다.

첨가제:

DEOA 디에탄올아민:

C-183 위트코(Witco)에서 시판되는 아민 촉매 블렌드:

C-267 위트코에서 시판되는 아민 촉매 블렌드:

T-9 에어 프로덕츠(Air Products)에서 시판되는 스타누스 옥토에이트 촉매;

T-120 에어 프로덕츠에서 시판되는 주석(IV) 촉매

B-8707 골드슈미트(Goldschmidt)에서 시판되는 고탄성(HR) 실리콘 계면활성제;

L-5309 위트코에서 시판되는 고탄성(HR) 실리콘 계면활성제;

U-2000 위트코에서 시판되는 고탄성(HR) 실리콘 계면활성제;

Y-10366 오시 스페셜티즈(OSi Specialties)에서 시판되는 고탄성(HR) 실리콘 계면활성제; 및

DE-60F-SP 그레이트 레이크즈 케미칼 코(Great Lakes Chemical Co.)에서 시판되는, 브롬화 방향족 화합물 및 유기(클로로포스페이트)를 함유하는 난연제.

중합된 부타디엔을 함유하는 액체 탄화수소의, 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 폴리우레탄 폼의 파쇄력(FTC)를 감소시키는 효과가 하기 실시예에 의해 입증된다. 이소시아네이트 및 스타누스 옥토에이트(사용하는 경우)만 제외하 고 모든 성분들을 함께 칭량하고, 금속 방해판이 내장된 0.5갤론(1.9ℓ)의 종이캔에 넣고, 60초 동안 2400rpm으로 혼합하여, 벤치(bench) 규모의 자유발포폼을 제조하였다. 이 수지 혼합물을 15초 동안 정치시키고, 그 동안에 스타누스 옥토에이트(사용하는 경우)를 첨가하였다. 혼합을 다시 15초 동안 수행하는데, 이 혼합시간의 남은 7초 동안에 이소시아네이트를 첨가하였다. 이렇게 완성된 혼합물을 14in.×14in.×6in.(35.6㎝×35.6㎝×15.2㎝) 케이크 상자에 재빨리 붓고 발포되게 하였다. 컴퓨터 데이타를 기록하는 음파탐지기를 사용하여 폼 발포 프로필, '블로우-오프(blow-off)' 및 '세틀(settle)'을 5분 동안 기록하였다. 표면부(skin)를 경화하기 위해서, 폼 번과 상자를 125℃에서 5분 동안 강제공기오븐에 넣었다. 폼을 오븐에서 꺼낸 후, 폼을 주위 조건에서 16시간 이상 동안 경화하였다. 수축 조짐이 보였으며, 파쇄력(FTC) 및 물리적 성질의 측정을 위한, 경화된 폼의 12in.×12in.×4in.(30.5㎝×30.5㎝×10.2㎝) 샘플을 번의 중심에서 잘라내었다.

표준 IFD 시험기 및 50in.^{2} (322.6㎠)의 압입기 풋(indentor foot)을 사용하여, 파쇄되지 않은 12in.×12in.×4in.(30.5㎝×30.5㎝×10.2㎝) 샘플에 대해 파쇄력(FTC)을 측정하였다. 저항이 0.5 lbs(226.8g)로 될 때까지 풋을 서서히 낮춤으로써 폼 높이를 측정하였다. 이어서 풋을 20in./분(50.8㎝/분)으로 측정된 높이의 25%(75% 압축)가 되게 폼으로 밀어넣고 그 즉시 힘을 기록하였다. 곧바로 풋을 원래 폼 높이로 복귀시키고, 제 2 압축 주기 및 힘 측정을 개시하였다. 이러한 과 정을 3회 반복하여 측정을 완결하였다. 따라서, 각 샘플에 대해 3회 힘 측정값인 제 1 주기(FTC1), 제 2 주기(FTC2), 제 3 주기(FTC3)를 얻었다. 제 1 측정값은 폼을 처음 파쇄하는데 얼마나 많은 힘이 필요한지를 알려주는 것인 반면, 제 2 값(FTC2)과 제 3 값(FTC3)의 차는 초기 파쇄 주기가 폼의 개방에 얼마나 효과적인지를 알려주는 것이다.

물리적 및 기계적 성질을 시험하기 전에, 완전 시험 블록을 실험실용 롤러 파쇄기에 3회 통과시킴으로써 파쇄하고(87.5% 압축), 표준 항온(25℃) 및 상대습도(50%) 조건에서 16시간 이상 동안 노화시켰다. ASTM D 3574에 설명된 표준 시험 절차에 따라, 밀도, 탄성, IFD, 인열강도, 90% 건식압축경화 및 75% 습식노화압축경화(조건 J1)를 결정하였다. 인장강도 및 신장률 시험 절차는, 벤치 마크가 아닌 조(jaw) 분리 방법을 사용한다는 것만 제외하고는, ASTM D 3574에 기술된 것과 유사하였다. 암스코르(AMSCOR) 모델 1377 폼 기공률 측정기를 사용하여, 2in.×2in.×1in.(5.1㎝×5.1㎝×2.5㎝) 견본 상에서 통기성을 측정하였다. 50% 습식경화 절차는, 견본을 압축하고 습한 조건에 두는 것을 제외하고는(50℃ 및 95% 상대습도에서 22시간 동안 50% 압축), ASTM 압축경화 절차와 유사하였다. 견본을 오븐과 평판에서 회수한 지 30분 후에 높이 손실분을 측정하였다.

성형폼의 제조 및 시험 절차는, 발포 혼합물을 약 55℃로 예열된 15in.×15in.×4in.(38.1㎝×38.1㎝×10.2㎝)의 표준 알루미늄 시험 패드 금형에 붓는 것만 제외하고는 자유발포 절차에서 사용된 것과 유사하였다. 5분 후 샘플을 금형에서 꺼내고, 그 즉시 뜨거운 견본에 대해 FTC를 측정하였다. 샘플을 1주일 동안 노화시킨 후, 폼을 완전히 파쇄시키고

그 성질을 측정하였다.

폼 실시예 1 내지 7

실시예 1 내지 7에서 제조된 폼의 FTC 및 물리적 성질을 결정하고 하기 표 1에 요약해 놓았다.

표 1에서 보는 바와 같이, 자유발포폼 실시예 2, 3, 4는, 각각 25℃에서의 점도가 3500, 700 및 4000 cPs이고 1,2 비닐 %가 18, 24 및 20인 3가지 상이한 액체 부타디엔 단독중합체(PB-A, PB-B, PB-C) 0.5php가, FTC1을 420 lbs(비교실시예 1)에서 각각 231, 170 및 198 lbs로 낮추는데 효과적이라는 사실을 보여준다. 제 2 주기 FTC 값과 제 3 주기 FTC 값의 차가 27에서 각각 7, 5 및 5로 감소했다는 사실로부터, 파쇄 효율도 개선되었음을 알 수 있다. 실시예 2, 3 및 4의 폼의 물리적 성질(역시 표 1을 참조)은 비교실시예 1에 비해 사실상 변하지 않았다. 실시예 5, 6 및 7은 1,2 비닐 함량이 높은 액체 부타디엔 단독중합체 0.5php가 폼을 불안정화시켜 붕괴(collapse)시킴을 보여준다. 실시예 1 내지 7에서 사용된 폴리올 조성물은 DMC 촉매에 의해 제조된 트리올(폴리올 A) 67%, 및 KOH 촉매에 의해 제조된 반응성 기본 폴리올중에 28% SAN 고체를 함유하는 중합체 폴리올 33%를 함유하였다.

[표 1]

	비교실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
폴리부타디엔(0.5php)	없음	PB-A	PB-B	PB-C	PB-D	PB-E	PB-F
1,2 비닐 %	-	18	24	20	70	70	90
분자량	-	5500	2600	5000	1300	1800	3200
25℃에서의 점도(cPs)	-	3500	700	4000	1600	6000	10000 초과
폼 가공성	우수	우수	우수	우수	붕괴	붕괴	붕괴
FTC1	420	231	170	198			
FTC2	143	99	93	88			
FTC3	116	92	88	83			
FTC2-FTC3	27	7	5	5			
폼 성질							
밀도(pcf)	1.80	1.84	1.86	1.80			
탄성(%)	53	46	48	47			
통기성(scfpm)	1.75	1.19	5.30	2.81			
IFD-두께(in.)	4.02	4.03	4.00	4.01			
25% IFD, lb./50 in. ^{2}	19.6	19.3	21.4	19.3			
65% IFD, lb./50 in. ^{2}	43.2	42.5	47.1	41.0			
65/25 복원력 값(%)_	79.6	80.4	78.5	79.6			
65/25 IFD 비	2.20	2.21	2.20	2.13			
인장강도(psi)	15.3	16.2	16.4	16.6			
신장률(%)	151	154	172	165			
인열강도(pli)	1.53	1.55	1.54	1.68			
90% 압축경화(Cd)(%)	12.7	8.7	5.0	22.3			
75% HACS(Cd)(%)	12.1	13.6	12.3	13.6			
50% 습식경화(%)	33.4	31.7	32.4	31.3			
* 상기 폼 배합물들은, 명시된 폴리부타디엔 단독중합체 외에도, 폴리올 P-4 67php; 중합체 폴리올 PP-4 32php; 물 3.3php; DEOA 2.5php; C-267 0.12php; T-9 0.13php; L-5309 1.0php; 및 이소시아네이트 지수가 103인 80/20 TDI 43.6php도 포함한다.							

폼 실시예 8 내지 13

실시예 8 내지 13에서 제조된 폼의 FTC 및 물리적 성질을 결정하고 하기 표 2에 요약해 놓았다.

표 2에서 보는 바와 같이, 자유발포폼 실시예 9 및 성형폼 실시예 12는, 액체 부타디엔 단독중합체(PB-C) 1php가, FTC1을 384 lbs에서 187 lbs(자유발포폼)로 및 299 lbs에서 199 lbs(성형폼)로 낮추는데 효과적이라는 사실을 보여준다. 이러 한 수준의 부타디엔 단독중합체는 FTC를 감소시키는데에는 효과적이지만, 서서히 발산되는 심한 고무 화학약품 냄새를 폼에 부여한다는 것이 밝혀졌다. 자유발포폼 실시예 10 및 성형폼 실시예 13은 유화중합공정에 의해 제조된, 고분자량 고체 폴리부타디엔 단독중합체(PB-G)가 FTC를 감소시키는데 비효과적임을 입증한다. 따라서, 액체 부타디엔 중합체가 FTC의 감소에 필요한 것으로 보인다.

[표 2]

	비교실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교실시예 11	실시예 12	실시예 13
폴리부타디엔	없음	PB-C (1php)	PB-G (0.6php)	없음	PB-C (1php)	PB-G (1php)
1,2 비닐 %	-	20	20 미만	-	20	20 미만
분자량	-	5000	50000 초과	-	5000	50000 초과
25°C에서의 점도(cPs)	-	4000	고체	-	4000	고체
폼 가공성	우수	우수	우수	우수	우수	우수
FTC1	384	187	364	299	199	501
FTC2	147	106	140	119	79	246
FTC3	112	98	111	90	64	147
FTC2-FTC3	35	8	29	29	15	99
폼 성질						
밀도(pcf)	1.58	1.85	1.64	2.02	2.03	1.97
탄성(%)	47	46	50	57	51	56
통기성(scfpm)	0.89	1.23	0.96	0.60	0.47	0.91
IFD-두께(in.)	3.92	3.98	3.90	4.73	4.77	4.66
25% IFD, lb./50 in. ^{2}	16.2	20.4	15.9	44.8	47.3	33.4
65% IFD, lb./50 in. ^{2}	38.2	46.8	40.2	110.0	111.9	87.7
65/25 복원력 값(%)_	78.0	79.9	78.3	76.1	75.1	78.3
65/25 IFD 비	2.35	2.30	2.54	2.46	2.37	2.62
인장강도(psi)	16.1	15.7	15.5	20.1	21.0	18.5
신장률(%)	190	142	168	123	134	106
인열강도(pli)	1.49	1.36	1.32	1.84	2.02	1.51
90% 압축경화(Cd)(%)	11.9	6.5	11.4	-	-	-
75% HACS(Cd)(%)	18.5	15.2	20.7	7.4	7.5	8.8
50% 습식경화(%)	42.7	38.3	41.3	22.6	22.5	22.8

* 자유발포폼(실시예 8 내지 10)은 폴리올 P-2 64php; 중합체 폴리올 PP-2 36php; 물 3.2php; DEOA 2.6php; C-183 0.15php; T-9 0.15php; B-8707 2.0php; 및 이소시아네이트 지수가 103인 80/20 TDI 42.7php를 또한 포함한다.
* 성형폼(실시예 11 내지 13)은 폴리올 P-3 42.5php; 중합체 폴리올 PP-3 57.5php; 물 2.7php; DEOA 0.5php; 글리세린 0.5php; C-183 0.4php; T-120 0.05php; Y-10366 1.0php; 및 이소시아네이트 지수가 100인 80/20 TDI 40.14php를 또한 포함한다.

폼 실시예 14 내지 20

실시예 14 내지 20에서 제조된 폼의 FTC 및 물리적 성질을 결정하고 하기 표 3에 요약해 놓았다.

표 3에서 보는 바와 같이, 자유발포폼 실시예 14 내지 20은, 페닐-종결된 폴리부타디엔(실시예 14 및 15)이 초기 FTC를 낮추고 파쇄 효율을 개선하는데에는 다소 효과적이나, 히드록실-종결된 폴리부타디엔(실시예 16), 아크릴레이트-종결된 폴리부타디엔(실시예 17) 및 부타디엔과 아크릴로니트릴의 공중합체(실시예 18)는 초기 FTC를 낮추고 파쇄 효율을 개선하는데에는 비효과적이라는 것을 보여준다. 폴리이소부틸렌 단독중합체(실시예 19)는 붕괴를 초래하였으며 광유(실시예 20)는 비효과적이었다. 이러한 결과는 중합된 부타디엔을 많이 함유하는 탄화수소는 다른 폼 성질을 유지하면서도 FTC를 낮추는데 유일하게 효과적이라는 사실을 입증한다.

[표 3]

	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20
다중첨가물(0.5 php)	페닐-종결된 부타디엔	페닐-종결된 부타디엔	히드록실-종결된 부타디엔	아크릴레이트-종결된 부타디엔	부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체	폴리이소부틸렌	광유
1,2 비닐 %	45	35	20	-	-	-	-
분자량	2600	1500	6200	13000	2800	800	-32
25℃에서의 점도(cPs)	10000 초과	3000	-	10000 초과	-	10000 초과	
폼 가공성	우수	우수	우수	우수	우수	붕괴	우수
FTC1	310	256	431	345	464	-	556
FTC2	102	20	226	110	134	-	131
FTC3	90	111	104	97	109	-	112
FTC2-FTC3	12	9	122	13	25	-	19
폼 성질							
밀도(pcf)	1.81	1.77	1.81	1.78	1.80	-	1.92
탄성(%)	51	44	52	51	52	-	53
통기성(scfpm)	3.49	0.79	2.56	2.67	1.70	-	1.50
IFD-두께(in.)	3.95	4.02	3.99	3.99	4.01	-	3.96
25% IFD, lb./50 in. ^{2}	18.0	27.2	18.9	20.9	20.8	-	20.6
65% IFD, lb./50 in. ^{2}	40.3	52.2	41.0	44.6	43.4	-	47.3
65/25 복원력 값(%)_	81.6	76.1	79.2	78.8	78.2	-	80.6
65/25 IFD 비	2.24	1.92	2.17	2.14	2.09	-	2.30
인장강도(psi)	15.8	15.9	16.0	16.7	15.1	-	16.4
신장률(%)	157	153	159	158	160	-	157
인열강도(pli)	1.53	1.79	1.57	1.33	1.56	-	1.60
90% 압축경화(Cd)(%)	7.1	6.0	13.7	6.5	21.3	-	4.6
75% HACS(Cd)(%)	11.5	8.9	11.9	11.0	10.9	-	13.6
50% 습식경화(%)	30.2	24.6	29.5	31.2	28.1	-	31.1

* 상기 폼 배합물들은, 표 3에 명시된 다중첨가물 0.5php 외에도, 폴리올 P-1 67php; 중합체 폴리올 PP-1 32php; 물 3.3php; DEOA 2.5php; C-267 0.12php; T-9 0.13php; L-5309 1.0php; 및 이소시아네이트 지수가 103인 80/20 TDI 43.6php도 포함한다.

폼 실시예 21 내지 24 및 25 내지 28

실시예 21 내지 28에서 제조된 폼의 FTC 및 물리적 성질을 결정하고 하기 표 4에 요약해 놓았다.

표 4에서 보는 바와 같이, 자유발포폼 실시예 21 내지 28은, 액체 폴리부타 디엔이 1php 내지 약 0.03php의 사용 수준에서 FTC를 낮추고 파쇄 효율을 개선하는데 효과적이라는 것을 보여준다. 높은 사용 수준이 보다 낮은 사용 수준보다 더 좋다는 것은 입증되지 않았다. 1php의 수준에서는 불쾌한 고무 화학약품 냄새가 심했다. 폼의 물리적 성질은 사실상 변하지 않았다. 실시예 21 내지 24의 폼은 코어가 DMC 촉매에 의해 제조되고 KOH 촉매에 의해 EO로 캡핑된 반응성 기본 폴리올을 70%로 함유하는 중합체 폴리올 블렌드로 만들어졌다. 이를 KOH 촉매에 의해 제조된 반응성 폴리올에서 제조된 43% SAN 고체 중합체 폴리올 30%와 블렌딩하였다. 동일한 폴리올을 실시예 25 내지 28에서 사용하되, 단 비가 폴리올 80% 및 중합체 폴리올 20% 였다.

[표 4]

	비교실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	비교실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28
폴리부타디엔 PB-A(php)	0	0.13	0.07	0.03	0	0.17	0.33	1
폴리올 P-4(php)	70	70	70	70	80	80	80	80
중합체 폴리올 PP-4	30	30	30	30	20	20	20	20
폼 가공성	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수
FTC1	319	178	189	186	351	222	192	268
FTC2	113	99	100	97	120	95	95	91
FTC3	105	27	97	94	109	92	92	88
FTC2-FTC3	8	2	3	3	11	3	3	3
폼 성질								
밀도(pcf)	1.83	1.91	1.88	1.93	2.03	1.96	1.94	1.887
탄성(%)	60	60	60	60	65	64	65	64
통기성(scfpm)	2.50	2.46	2.11	2.44	2.30	3.36	2.36	2.24
IFD-두께(in.)	3.96	4.03	3.99	4.02	4.04	4.02	4.01	4.05
25% IFD, lb./50 in.^{2}	20.1	20.6	20.5	19.6	21.9	22.8	22.2	22.5
65% IFD, lb./50 in.^{2}	46.7	47.8	47.5	45.9	51.0	51.3	50.6	50.9
65/25 복원력 값(%)_	80.4	81.2	81.1	80.7	83.8	84.3	83.8	82.2
65/25 IFD 비	2.32	2.32	2.32	2.35	2.33	2.25	2.28	2.26
인장강도(psi)	17.8	17.7	18.0	17.5	18.2	16.0	16.9	18.3
신장률(%)	156	132	158	153	144	135	156	138
인열강도(pli)	1.73	1.74	1.86	2.00	-	1.4	1.48	1.60
90% 압축경화(Cd)(%)	10.9	7.9	13.8	9.6	5.5	4.6	5.0	5.7
75% HACS(Cd)(%)	30.1	26.4	24.3	25.0	17.5	13.5	17.3	18.0

50% 습식경화(%)	32.7	34.8	30.8	32.3	14.5	15.6	13.9	18.2
* 표 4에 명시된 양의 폴리부타디엔 PB-A, 폴리올 P-4 및 중합체 폴리올 PP-4 외에도, 폼 배합물 21 내지 24는 물 3.3php; DEOA 2.5php; C-183 0.12php; T-9 0.13php; U-2000 1.0php; 및 이소시아네이트 지수가 103인 80/20 TDI 43.6php도 포함하는 반면, 폼 배합물 25 내지 28은 물 3.3php; DEOA 2.5php; C-183 0.15php; T-9 0.10php; U-2000 1.0php; DE-60F 2.0php 및 이소시아네이트 지수가 103인 80/20 TDI 43.6php도 포함한다.								

폼 실시예 29 내지 32

실시예 29 내지 32에서 제조된 폼의 FTC 및 물리적 성질을 결정하고 하기 표 5에 요약해 놓았다.

[표 5]

	비교실시예 29	실시예 30	비교실시예 31	실시예 32
폴리부타디엔 PB-A(php)	없음	0.13	없음	0.05
중합체 폴리올 PP-5	100	100	-	-
중합체 폴리올 PP-6	-	-	100	100
폼 가공성	우수	우수	우수	우수
FTC1	219	200	227	197
FTC2	120	110	103	103
FTC3	116	108	100	101
FTC2-FTC3	4	3	3	2
폼 성질				
밀도(pcf)	1.92	1.90	1.87	1.94
탄성(%)	58	61	61	61
통기성(scfpm)	3.21	5.01	3.37	3.70
IFD-두께(in.)	4.05	4.03	3.98	3.99
25% IFD, lb./50 in. ^{2}	23.8	22.9	20.3	21.3
65% IFD, lb./50 in. ^{2}	52.7	50.8	46.7	48.8
65/25 복원력 값(%)_	81.8	81.6	81.1	82.0
65/25 IFD 비	2.21	2.21	2.30	2.29
인장강도(psi)	13.4	13.1	15.8	15.8
신장률(%)	103	117	127	123
인열강도(pli)	0.98	0.32	1.41	1.45
90% 압축경화(Cd)(%)	6.0	5.0	7.7	6.7
75% HACS(Cd)(%)	8.9	8.8	41.8	8.4
50% 습식경화(%)	15.9	15.9	24.8	22.2
* 상기 폼 배합물들은, 표 5에 명시된 양의 폴리부타디엔 PB-A, 중합체 폴리올 PP-5 또는 중합체 폴리올 PP-6 외에도, 물 3.3php; DEOA 2.5php; C-183 0.12php; T-9 0.13php; U-2000 1.0php; 및 이소시아네이트 지수가 103인 80/20 TDI 44php도 포함한다.				

표 5에서 보는 바와 같이, 자유발포폼 실시예 29 내지 32는, 액체 폴리부타디엔이, KOH 촉매에 의해 제조된 폴리올만을 함유하는 중합체 폴리올로 만들어진 폼의 FTC를 개선한다는 것을 보여준다. 폴리부타디엔 없이 제조된 비교실

시예 폼(비교실시예 29 및 비교실시예 31)의 보다 낮은 FTC 때문에, 상기 효과의 크기는 다소 낮아졌다.

본 발명을 지금까지는 설명을 목적으로 상세하게 기술하였으나, 이러한 상세한 항목들은 단지 설명을 목적으로 한 것이며, 당해 분야의 숙련자들이 첨부된 청구의 범위에 의해 제한될 수 있는 것만 제외하고는 본 발명의 개념 및 범주에서 벗 어나지 않게 변형할 수 있다는 것을 알아야 한다.

발명의 효과

본 발명을 사용하면, 고 지지력(HS) 및 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질폼의 가공성, 냄새 및 기타 성질에 영향을 주지 않으면서도 FTC를 낮은 사용 수준으로 낮출 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(a) 평균 히드록실 당량이 약 1000 이상이고 평균 1차 히드록실 함량이 약 25% 이상인 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 블렌드 및 (b) 물을 포함하는 효과량의 발포제를 중합된 부타디엔을 50%보다 많이 포함하는 액체 탄화수소가 상기 폴리올 성분 100중량부를 기준으로 약 0.01 내지 약 0.5 중량부로 존재하는 상태에서, 이소시아네이트 지수가 약 70 내지 약 130인 1종 이상의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 촉매작용적으로 반응시켜 제조한 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 상기 액체 탄화수소가 약 0.01 내지 약 0.3 중량부로 존재하는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 3.
제 1 항에 있어서, 상기 폴리올 성분(a)이 이중 금속 시아나이드 착물 옥시알킬화 촉매의 존재하에서 적어도 부분적으로 제조된 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포함하는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, 상기 폴리올 폴리옥시알킬렌 블렌드가 이중 금속 시아나이드 착물 옥시알킬화 촉매의 존재하에서 적어도 부분적으로 제조된 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포함하는 1종 이상의 폴리올을 포함하는 고 지지력(HS) 또는 고 지지 력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 5.
제 1 항에 있어서, 상기 폴리올 블렌드가 이 폴리올 블렌드의 중량을 기준으로 약 3 내지 약 50 중량%의 고체 함량을 제공하기에 효과적인 1종 이상의 폴리올 중합체 분산액을 또한 포함하는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 6.
제 1 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 지수가 약 80 내지 약 120인 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 7.
제 1 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 지수가 약 90 내지 약 115 인 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 8.
제 1 항에 있어서, 상기 발포제가 상기 폴리올 성분(a) 100 중량부를 기준으로 약 1 내지 약 7 중량부의 물을 포함하는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 9.
제 1 항에 있어서, 상기 발포제가 상기 폴리올 성분(a) 100 중량부를 기준으로 약 1 내지 약 5 중량부의 물을 포함하는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 액체 탄화수소가 이소시아네이트 반응기를 갖지 않는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 11.
제 1 항에 있어서, 상기 발포제가 디클로로메탄, 디플루오로디클로로메탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄, 히드로플루오로카본(HFC), 퍼플루오로카본(PFC), 저급 알칸, 저분자량 에테르 및 케톤, 압축공기 및 압축 액화 CO_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 또한 포함하는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 12.
제 1 항에 있어서, 상기 액체 탄화수소가 폴리부타디엔을 포함하는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 13.
제 12 항에 있어서, 상기 폴리부타디엔의 불포화결합의 65% 미만이 1,2 비닐 형태인 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 14.
제 12 항에 있어서, 상기 폴리부타디엔의 불포화결합의 50% 미만이 1,2 비닐 형태인 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼.

청구항 15.
(a) 평균 히드록실 당량이 약 1000 이상이고 평균 1차 히드록실 함량이 약 25% 이상인 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 블렌드 및 (b) 물을 포함하는 효과량의 발포제를 촉매의 존재하에서, 중합된 부타디엔을 50% 보다 많이 포함하는 액체 탄화수소가 상기 폴리올 성분 100중량부를 기준으로 약 0.01 내지 약 0.5 중량부로 존재하는 상태에서, 이소시아네이트 지수가 약 70 내지 약 130인 1종 이상의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 반응시킴을 포함하는, 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼의 제조방법.

청구항 16.
제 15 항에 있어서, 상기 폴리올 성분(a)이 이중 금속 시아나이드 착물 옥시알킬화 촉매의 존재하에서 적어도 부분적으로 제조된 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포함하는 방법.

청구항 17.
제 15 항에 있어서, 상기 폴리올 폴리옥시알킬렌 블렌드가 이중 금속 시아나이드 착물 옥시알킬화 촉매의 존재하에서 적어도 부분적으로 제조된 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포함하는 1종 이상의 폴리올을 포함하는 방법.

청구항 18.
제 15 항에 있어서, 상기 폴리올 블렌드가 이 폴리올 블렌드의 중량을 기준으로 약 3 내지 약 50 중량%의 고체 함량을 제공하기에 효과적인 1종 이상의 폴리올 중합체 분산액을 또한 포함하는 방법.

청구항 19.
제 15 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 지수가 약 80 내지 약 120인 방법.

청구항 20.
제 15 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 지수가 약 90 내지 약 115 인 방법.

청구항 21.
제 15 항에 있어서, 상기 발포제가 상기 폴리올 성분(a) 100 중량부를 기준으로 약 1 내지 약 7 중량부의 물을 포함하는 방법.

청구항 22.
제 15 항에 있어서, 상기 발포제가 상기 폴리올 성분(a) 100 중량부를 기준으로 약 1 내지 약 5 중량부의 물을 포함하는 방법.

청구항 23.
제 15 항에 있어서, 상기 액체 탄화수소가 이소시아네이트 반응기를 갖지 않는 방법.

청구항 24.
제 15 항에 있어서, 상기 발포제가 디클로로메탄, 디플루오로디클로로메탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄, 히드로플루오로카본(HFC), 퍼플루오로카본(PFC), 저급 알칸, 저분자량 에테르 및 케톤, 압축공기 및 압축 액화 CO_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 또한 포함하는 방법.

청구항 25.
제 15 항에 있어서, 상기 액체 탄화수소가 폴리부타디엔을 포함하는 방법.

청구항 26.
제 25 항에 있어서, 상기 폴리부타디엔의 불포화결합의 65% 미만이 1,2 비닐 형태인 방법.

청구항 27.
제 25 항에 있어서, 상기 폴리부타디엔의 불포화결합의 50% 미만이 1,2 비닐 형태인 방법.

청구항 28.
(a) 평균 히드록실 당량이 약 1000 이상이고 평균 1차 히드록실 함량이 약 25% 이상인 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 블렌드, (b) 물을 포함하는 효과량의 발포제 및 (c) 상기 폴리올 성분 100중량부를 기준으로 약 0.01 내지 약 0.5 중량부의, 중합된 부타디엔을 50%보다 많이 포함하는 액체 탄화수소를 혼합하고, 촉매의 존재하에서 (a)와 (b)와 (c)를 이소시아네이트 지수가 약 70 내지 약 130인 1종 이상의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 반응시킴을 포함하는, 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼의 파쇄력(FTC)을 감소시켜, 감소된 파쇄력(FTC)을 갖는 고 지지력(HS) 또는 고 지지력-고탄성(HS-HR) 연질 폴리우레탄 폼을 제조하는 방법.

청구항 29.
제 28 항에 있어서, 상기 폴리올 성분(a)이 이중 금속 시아나이드 착물 옥시 알킬화 촉매의 존재하에서 적어도 부분적으로 제조된 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포함하는 방법.

청구항 30.
제 28 항에 있어서, 상기 폴리올 폴리옥시알킬렌 블렌드가 이중 금속 시아나이드 착물 옥시알킬화 촉매의 존재하에서 적어도 부분적으로 제조된 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포함하는 1종 이상의 폴리올을 포함하는 방법.

청구항 31.
제 28 항에 있어서, 상기 폴리올 블렌드가 이 폴리올 블렌드의 중량을 기준으로 약 3 내지 약 50 중량%의 고체 함량을 제공하기에 효과적인 1종 이상의 폴리올 중합체 분산액을 또한 포함하는 방법.

청구항 32.
제 28 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 지수가 약 80 내지 약 120인 방법.

청구항 33.
제 28 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 지수가 약 90 내지 약 115 인 방법.

청구항 34.
제 28 항에 있어서, 상기 발포제가 상기 폴리올 성분(a) 100 중량부를 기준으로 약 1 내지 약 7 중량부의 물을 포함하는 방법.

청구항 35.
제 28 항에 있어서, 상기 발포제가 상기 폴리올 성분(a) 100 중량부를 기준 으로 약 1 내지 약 5 중량부의 물을 포함하는 방법.

청구항 36.
제 28 항에 있어서, 상기 액체 탄화수소가 이소시아네이트 반응기를 갖지 않는 방법.

청구항 37.
제 28 항에 있어서, 상기 액체 탄화수소가 폴리부타디엔을 포함하는 방법.

청구항 38.
제 37 항에 있어서, 상기 폴리부타디엔의 불포화결합의 65% 미만이 1,2 비닐 형태인 방법.

청구항 39.
제 37 항에 있어서, 상기 폴리부타디엔의 불포화결합의 50% 미만이 1,2 비닐 형태인 방법.

청구항 40.
제 28 항에 있어서, 상기 발포제가 디클로로메탄, 디플루오로디클로로메탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄, 히드로플루오로카본(HFC), 퍼플루오로카본(PFC), 저급 알칸, 저분자량 에테르 및 케톤, 압축공기 및 압축 액화 CO_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 또한 포함하는 방법.