



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0078007
 (43) 공개일자 2008년08월26일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl. <i>C08G 65/02</i> (2006.01) <i>C08G 65/28</i> (2006.01) <i>C08G 18/48</i> (2006.01) <i>C08G 65/10</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7015118 (22) 출원일자 2008년06월20일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2008년06월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2006/048035 국제출원일자 2006년12월18일 (87) 국제공개번호 WO 2007/075480 국제공개일자 2007년07월05일</p> <p>(30) 우선권주장 11/315,517 2005년12월22일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨 미국 펜실베니아주 피츠버그 바이엘로드 100</p> <p>(72) 발명자 하이더, 칼, 더블유. 미국 15090 펜실베니아주 웨스포드 허니비 드라이브 306 파조스, 호세, 에프. 미국 25304 웨스트 버지니아주 찰스톤 로어 도날리 835</p> <p>(74) 대리인 양영준, 위혜숙</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 48 항

(54) 폴리옥시에틸렌-함유 화합물 존재하에서의 염기-촉매화알콕실화

(57) 요약

본 발명은 그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 분자량이 약 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올을 제공한다. 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올은 가요성 폴리우레탄 발포체 및 비발포 폴리우레탄 제조에서 용도를 찾을 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 분자량이 약 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 2

제1항에 있어서, 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 50,000 g/몰인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 3

제1항에 있어서, 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 30,000 g/몰인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 4

제1항에 있어서, 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 8,000 g/몰인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 5

제1항에 있어서, 개시제가 C₁ 내지 C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 6

제1항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘으로부터 선택된 것인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 7

제1항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 8

제1항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 옥세탄, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, C₅-C₃₀ α-알킬렌 옥시드 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 9

제1항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 프로필렌 옥시드이거나 또는 프로필렌 옥시드의 블록에 이어지는 에틸렌 옥시드의 블록인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량이 약 10,000 g/몰 내지 약 100 g/몰인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 11

제1항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량이 약 300 g/몰 내지 약 1000 g/몰인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 12

제1항에 있어서, 염기성 촉매의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 약 3 중량% 내지 약 9 중량%로 킬레이트화된 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 13

그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 분자량이 약 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시키는 것을 포함하는, 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 50,000 g/몰인 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 30,000 g/몰인 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 8,000 g/몰인 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 개시제가 C₁ 내지 C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨인 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 옥세탄, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, C₅-C₃₀ α-알킬렌 옥시드 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 21

제13항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 프로필렌 옥시드이거나 또는 프로필렌 옥시드의 블록에 이어지는 에틸렌 옥시드의 블록인 방법.

청구항 22

제13항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량이 약 10,000 g/몰 내지 약 100 g/몰인 방법.

청구항 23

제13항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량이 약 300 g/몰 내지 약 1,000 g/몰인 방법.

청구항 24

제13항에 있어서, 염기성 촉매의 양이온 중 적어도 하나가 약 3 중량% 내지 약 9 중량%의 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 방법.

청구항 25

1종 이상의 폴리이소시아네이트와

그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 분자량이 약 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 초과인 1종 이상의 장쇄 폴리에테르 폴리올의

임의로는 발포제, 계면활성제, 가교제, 연장제 (extending agent), 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재하에서의

반응 생성물을 포함하는 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 26

제25항에 있어서, 1종 이상의 폴리이소시아네이트가 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 (수소화 MDI, 또는 HMDI), 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (PMDI), 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 트리페닐-메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 폴리페닐-폴리메틸렌-폴리이소시아네이트 (조질 MDI), 노르보르난 디이소시아네이트, m- 및 p-이소시아네이트페닐 술폰닐이소시아네이트, 과염소화 아릴 폴리이소시아네이트, 카르보다이미드-개질 폴리이소시아네이트, 우레탄-개질 폴리이소시아네이트, 알로파네이트-개질 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이드-개질 폴리이소시아네이트, 우레아-개질 폴리이소시아네이트, 뷰렛 함유 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트-중결 예비중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 27

제25항에 있어서, 1종 이상의 폴리이소시아네이트가 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물 (TDI)로부터 선택된 것인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 28

제25항에 있어서, 개시제가 C₁ 내지 C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 29

제25항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘으로부터 선택된 것인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 30

제25항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 31

제25항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량이 약 10,000 g/몰 내지 약 100 g/몰인 가요성 폴리우레

탄 발포체.

청구항 32

제25항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량이 약 300 g/몰 내지 약 1,000 g/몰인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 33

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 50,000 g/몰인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 34

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 30,000 g/몰인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 35

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 8,000 g/몰인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 36

제25항에 있어서, 염기성 촉매의 양이온 중 적어도 하나가 약 3 중량% 내지 약 9 중량%의 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 37

1종 이상의 폴리이소시아네이트와

그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 분자량이 약 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 초과인 1종 이상의 장쇄 폴리에테르 폴리올을

임의로는 발포제, 계면활성제, 가교제, 연장제, 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하는 가요성 폴리우레탄 발포체 제조 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 1종 이상의 폴리이소시아네이트가 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(수소화 MDI, 또는 HMDI), 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-디이소시아네이트(MDI), 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI), 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 트리페닐-메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 폴리페닐-폴리메틸렌-폴리이소시아네이트(조질 MDI), 노르보르난 디이소시아네이트, m- 및 p-이소시아네이트페닐 술폰닐이소시아네이트, 과염소화 아릴 폴리이소시아네이트, 카르보디이미드-개질 폴리이소시아네이트, 우레탄-개질 폴리이소시아네이트, 알로파네이트-개질 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이드-개질 폴리이소시아네이트, 우레아-개질 폴리이소시아네이트, 뷰렛 함유 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트-중결 예비중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 39

제37항에 있어서, 1종 이상의 폴리이소시아네이트가 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물(TDI)로부터 선택된 것인 방법.

청구항 40

제37항에 있어서, 개시제가 C₁ 내지 C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 41

제37항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 42

제37항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨인 방법.

청구항 43

제37항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 50,000 g/몰인 방법.

청구항 44

제37항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 30,000 g/몰인 방법.

청구항 45

제37항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 내지 약 8,000 g/몰인 방법.

청구항 46

제37항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량이 약 10,000 g/몰 미만 내지 약 100 g/몰인 방법.

청구항 47

제37항에 있어서, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량이 약 300 g/몰 내지 약 1,000 g/몰인 방법.

청구항 48

제37항에 있어서, 염기성 촉매의 양이온 중 적어도 하나가 약 3 중량% 내지 약 9 중량%의 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 일반적으로 폴리에테르 폴리올, 보다 구체적으로 그의 양이온 중 적어도 하나가 분자량이 약 10,000 g/몰 미만인 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매 존재 하에서 개시제를 알콕실화시켜 제조되고 분자량이 약 1,200 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올에 관한 것이다.

배경기술

<2> 환형 에테르가 칼륨 이온과 강하게 착화된다는 것은 오래전에 알려졌다. 찰스 페더슨 (Charles Pederson)은 크라운 에테르를 1960년대에 발견하였고, 1987년에 그 공로로 노벨상을 수상하였다. 금속 이온과 강하게 착화되는 환형 에테르의 능력은 많은 과학적 탐구를 유도하였다. 불운하게도, 크라운 에테르는 이들 화합물의 합성 곤란성, 높은 가격, 및 높은 독성으로 인해, 광범위한 상업적 응용분야를 찾지 못했다. 크라운 에테르가 처음으로 발견되었기 때문인지, 대다수의 당업자들은 비환형 폴리에테르에 의해서 얻어지는 강한 착화 능력을 간과

하고 있다. 비환형 폴리에테르의 다른 잇점으로는 용이한 입수가능성, 낮은 가격, 및 에틸렌 옥시드의 중합체 및 올리고머가 식품 첨가제로서의 용도에 적합할만큼 무독성이라는 사실이 있다.

- <3> 제목이 "비선형 폴리옥시에틸렌 함유 화합물 존재하에서의 염기-촉매화 알콕실화"이고 본원과 함께 동일자로 출원되고 두번째로 공동 양도된 미국 특허 출원 (대리인 관리 번호 P08709, 미국 출원 번호 제11/315,639호)는 그로부터 생성된 가요성 발포체에 불리한 효과 없이 장쇄 폴리에테르의 염기-촉매화 알콕실화를 위한 킬레이트화제로서 3관능성 이상의 비선형 폴리옥시에틸렌 함유 첨가제를 개시하고 있다.
- <4> 또한, 제목이 "경질 폴리우레탄 발포체를 위한 단쇄 폴리에테르 폴리올"이고 본원과 함께 동일자로 출원되고 두번째로 공동 양도된 미국 특허 출원 (대리인 관리 번호 P08707, 미국 출원 번호 제11/315,531호)도 단쇄 폴리에테르의 알콕실화시 킬레이트제로서 폴리옥시에틸렌 함유 첨가제를 개시하고 있다.
- <5> 마지막으로, 제목이 "장쇄 폴리에테르 폴리올"이고 본원과 함께 동일자로 출원되고 세번째로 공동 양도된 미국 특허 출원 (대리인 관리 번호 P08706, 미국 출원 번호 제11/315,667호)도 장쇄 폴리올의 알콕실화에서 킬레이트화제로서 폴리옥시에틸렌 함유 개시제를 개시하고 있다.
- <6> 장쇄 폴리올의 KOH-촉매화 알콕실화의 속도 향상을 위해서 폴리에틸렌 글리콜 ("PEGs")을 사용하는 개념이 당업계에 공지되어 있음에도 불구하고 (문헌 ["Synthesis of Polyether Polyols for Flexible Polyurethane Foams with Complexed Counter-Ion" by Mihail Ionescu, Viorica Zugravu, Ioana Mihalache and Ion Vasile, Cellular Polymers IV, International Conference, 4th, Shrewsbury, UK, June 5-6, 1997 Paper 8, 1-8. Editor(s): Buist, J. M.] 참조), 장쇄 폴리에테르 폴리올의 염기-촉매화 알콕실화를 가속시키는 능력이나 생성된 장쇄 폴리에테르 폴리올의 품질 모두에 대한 PEG 분자량의 영향을 기술하는 공개된 자료는 없다.
- <7> 따라서, 염기-촉매화 알콕실화에 의한 장쇄 폴리에테르 폴리올 제조를 위한 반응 가속제로서 폴리옥시에틸렌 함유 첨가제의 유효성의 분자량 의존성에 대한 교시를 제공하고, 생성된 장쇄 폴리에테르 폴리올의 생성물 품질에 대한 상기 첨가제의 분자량의 효과를 기술하는 것이 바람직할 것이다.
- <8> <발명의 개요>
- <9> 따라서, 본 발명은 그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 분자량이 약 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 약 1,200 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올을 제공한다. 본 발명의 폴리올은 가요성 폴리우레탄 발포체 및 비발포 (non-cellular) 폴리우레탄을 제공하는데 사용될 수 있다.
- <10> 본 발명의 상기 및 다른 이점 및 특징은 하기 발명의 상세한 설명으로부터 명백할 것이다.

발명의 상세한 설명

- <11> 지금부터, 본 발명은 제한이 아닌 예시의 목적으로 기술될 것이다. 실시예를 제외하고, 또는 달리 지시되지 않는 한, 명세서에서 양, 백분율, OH가, 관능기 등을 나타내는 모든 수는 모든 경우에 "약"이란 용어로 수식된 것으로 이해되어야 한다. 본원에 주어진 당량 및 분자량은 달리 지시되지 않는 한, 각각 수 평균 당량 및 수 평균 분자량이다.
- <12> 본 발명은 그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량%의 분자량이 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 1,200 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올을 제공한다.
- <13> 본 발명은 그의 양이온 중 적어도 하나가 또한 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량%의 분자량이 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시키는 것을 포함하는, 수 평균 분자량이 1,200 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올의 제조 방법을 제공한다.
- <14> 본 발명은 또한 1종 이상의 폴리소시아네이트와, 그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량%의 분자량이 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 1,200 g/몰 초과인 1종 이상의 장쇄 폴리에테르 폴리올의, 임의로는 발포제, 계면활성제, 가교제, 연장제 (extending

agent), 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재하에서의 반응 생성물로부터 제조된 가요성 폴리우레탄 발포체를 제공한다.

- <15> 본 발명은 1종 이상의 폴리이소시아네이트를, 그의 양이온 중 적어도 하나가 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량%의 분자량이 10,000 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌 함유 화합물로 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조된 수 평균 분자량이 1,200 g/몰 초과인 1종 이상의 장쇄 폴리에테르 폴리올과 임의로는 발포제, 계면활성제, 가교제, 연장제, 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재 하에서 반응시키는 것을 포함하는 가요성 폴리우레탄 발포체의 제조 방법을 제공한다.
- <16> 본원에서 "장쇄" 폴리에테르 폴리올은 수 평균 분자량이 1,200 g/몰 초과, 바람직하게는 1,200 내지 50,000 g/몰, 보다 바람직하게는 1,200 내지 30,000 g/몰, 가장 바람직하게는 1,200 내지 8,000 g/몰인 폴리에테르 폴리올을 의미한다. 본 발명의 폴리올의 분자량은 상기 값의 임의의 조합 내의 범위 (언급된 값 포함)의 양일 수 있다.
- <17> 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올은 염기성 촉매 작용에 의해서 제조되며, 그의 일반적인 조건은 당업자에게 친숙하다. 염기성 촉매는 당업자에게 공지된 임의의 염기성 촉매일 수 있고, 보다 바람직하게는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘 중 하나이고, 가장 바람직하게는 수산화칼륨이다.
- <18> 적합한 개시제 (또는 출발 물질 (starter)) 화합물은 C₁ 내지 C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 물, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 에틸렌 디아민, 톨루엔 디아민의 이성질체의 혼합물, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀 등을 포함하되 이에 제한되지 않는다. 공칭 개시제 관능가는 1 내지 8 이상, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4이다. 본 발명에서 유용한 개시제의 관능가는 상기 값의 임의의 조합 내의 범위 (언급된 값 포함)인 양일 수 있다. 또한, 단량체성 개시제 또는 이들의 옥시알킬화 올리고머의 임의의 혼합물도 활용할 수 있다.
- <19> 폴리에틸렌 글리콜과 같은 폴리옥시에틸렌 함유 화합물을 첨가하여 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올 제조 방법에서 알콕실화 동안 염기 촉매의 양이온 중 적어도 하나를 킬레이트화시킨다. 별법으로, 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 히드록시 관능기는 당업자에게 공지된 바와 같이 알킬기, 바람직하게는 메틸기로 캡핑될 수 있다. 상기 폴리옥시에틸렌 함유 화합물을 개시제에 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 3 중량% 내지 9 중량%의 수준으로 첨가한다. 이 폴리옥시에틸렌 함유 화합물은 바람직하게는 분자량이 10,000 미만, 보다 바람직하게는 10,000 내지 100이고, 가장 바람직하게는 300 내지 1,000 g/몰이다. 폴리옥시에틸렌 함유 화합물의 분자량은 상기 값의 임의의 조합 내의 범위 (언급된 값 포함)의 양일 수 있다.
- <20> 개시제를 알콕실화하여 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올 생성시 유용한 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 옥세탄, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 및 고급 알킬렌 옥시드, 예를 들어 C₅ 내지 C₃₀ α-알킬렌 옥시드를 포함하되 이에 제한되지 않는다. 프로필렌 옥시드 단독 또는 프로필렌 옥시드와 에틸렌 옥시드 또는 다른 알킬렌 옥시드의 혼합물이 바람직하다. 다른 중합체성 단량체, 예를 들어 본원에 참고로 그 전체가 인용된 미국 특허 제3,404,109호, 동 제 3,538,043호 및 동 제5,145,883호에 개시된 무수물 및 다른 단량체도 마찬가지로 사용될 수 있다.
- <21> 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올을 임의로 발포제, 계면활성제, 가교제, 연장제, 안료, 난연제, 촉매 및 충전제의 존재하에서 바람직하게는 폴리이소시아네이트와 반응시켜 가요성 폴리우레탄 발포체 또는 비발포 폴리우레탄을 생성할 수 있다.
- <22> 적합한 폴리이소시아네이트는 당업자에게 공지되어 있고, 개질되지 않은 이소시아네이트, 개질 폴리이소시아네이트, 및 이소시아네이트 예비중합체를 포함한다. 상기 유기 폴리이소시아네이트는 예를 들어, 문헌 [W. Siefken in *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 562, pages 75 to 136]에 기술된 유형의 지방족, 지환족, 아르지방족, 방향족 및 헤테로시클릭 폴리이소시아네이트를 포함한다. 이러한 이소시아네이트의 예는 하기 식으로 표시되는 것들을 포함한다.

<23>



<24>

식 중, n은 2 내지 5, 바람직하게는 2 내지 3이고, Q는 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기, 아르지지방족 탄화수소기, 또는 방향족 탄화수소기이다.

<25>

적합한 이소시아네이트의 예는 에틸렌 디이소시아네이트; 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트; 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트; 1,12-도데칸 디이소시아네이트; 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트; 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 및 이들 이성질체의 혼합물; 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸 시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트; 독일 공개공보 제1,202,785호 및 미국 특허 제3,401,190호); 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트 및 이들 이성질체의 혼합물; 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 (수소화 MDI, 또는 HMDI); 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트; 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들 이성질체의 혼합물 (TDI); 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-디이소시아네이트 (MDI); 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (PMDI), 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트; 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트; 예를 들어, GB 878,430 및 GB 848,671에 기술된, 아닐린을 포름알데히드로 축합한 후에 포스겐화시켜 얻을 수 있는 유형의 폴리페닐-폴리메틸렌-폴리이소시아네이트 (조질 (crude) MDI); 미국 특허 제3,492,330호에 기술된 것과 같은 노르보르난 디이소시아네이트; 미국 특허 제3,454,606호에 기술된 유형의 m- 및 p-이소시아네이트페닐 술폰이소시아네이트; 예를 들어, 미국 특허 제3,227,138호에 기술된 과염소화 아릴 폴리이소시아네이트; 미국 특허 제3,152,162호에 기술된 유형의 카르보다이미드기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 예를 들어, 미국 특허 제 3,394,164호 및 동 제3,644,457호에 기술된 유형의 우레탄기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 예를 들어, GB 994,890, BE 761,616, 및 NL 7,102,524에 기술된 유형의 알로파네이트 함유 개질 폴리이소시아네이트; 예를 들어, 미국 특허 제3,002,973호, 독일 특허 제1,022,789호, 동 제1,222,067호 및 동 제1,027,394호, 및 독일 공개공보 제1,919,034호 및 동 제 2,004,048호에 기술된 유형의 이소시아누레이트기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 독일 특허 제1,230,778호에 기술된 유형의 우레아기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 예를 들어, 독일 특허 제1,101,394호, 미국 특허 제3,124,605호 및 동 제3,201,372호 및 GB 889,050에 기술된 유형의 뷰렛기 함유 폴리이소시아네이트; 미국 특허 제3,654,106호에 기술된 유형의 텔로머화 반응에 의해 수득된 폴리이소시아네이트; 예를 들어, GB 965,474 및 GB 1,072,956, 미국 특허 제3,567,763호, 및 독일 특허 제1,231,688호에 기술된 유형의 에스테르기 함유 폴리이소시아네이트; 독일 특허 제1,072,385호에 기술된 상기 언급된 이소시아네이트와 아세탈의 반응 생성물; 및 미국 특허 제3,455,883호에 기술된 유형의 중합성 지방산기 함유 폴리이소시아네이트를 포함한다. 또한, 공업적 규모의 이소시아네이트 제조시 누적되는 이소시아네이트-함유 중류 잔류물을 임의로는 상기 언급된 폴리이소시아네이트 중 하나 이상 중의 용액으로 사용할 수 있다. 당업자는 상기 기술된 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다는 것을 인식할 것이다. 본 발명의 폴리우레탄 발포체 중 특히 바람직한 것은 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들 이성질체의 혼합물 (TDI)이다.

<26>

또한, 예비중합체를 본 발명의 발포체의 제조에 사용할 수 있다. 예비중합체는 과량의 유기 폴리이소시아네이트 또는 그의 혼합물을 문헌 [Kohler in *Journal of the American Chemical Society*, 49, 3181(1927)]에 기술되어 있는 바와 같이 잘 알려진 제레비티노프 실험 (Zerewitinoff test)에 의해서 결정된 소량의 활성 수소 함유 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 화합물 및 이들의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 구체적으로 어느 활성 수소 화합물을 사용하는지는 중요하지 않고, 임의의 상기 화합물을 본 발명의 실시에서 사용할 수 있다.

<27>

임의로 본 발명의 폴리우레탄 형성 제제에 포함되는 적합한 첨가제는 예를 들어, 안정화제, 촉매, 발포 조절제, 반응 억제제, 가소제, 충전제, 가교제 또는 연장제, 발포제 등을 포함한다.

<28>

본 발명의 발포체 형성 방법에 적합하게 고려될 수 있는 안정화제는 예를 들어, 폴리에테르 실록산, 및 바람직하게는 물에 불용성인 것들을 포함한다. 상기와 같은 화합물은 일반적으로 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 비교적 단쇄 공중합체가 폴리디메틸실록산 잔기에 부착된 상기 구조를 갖는다. 이러한 안정화제는 예를 들어, 미국 특허 제2,834,748호, 동 제2,917,480호 및 동 제3,629,308호에 기술되어 있다.

<29>

본 발명의 발포체 성형 방법에 적합한 촉매는 당업계에 공지된 것들을 포함한다. 상기 촉매는 예를 들어, 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 트리부틸아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸-디에틸렌트리아민 및 고급 동중체 (예를 들어, DE-A 2,624,527 및 2,624,528에 기술되어 있는 바와 같음), 1,4-디아자비스클로(2.2.2)옥탄, N-메틸-N'-디메틸-아미노에틸피페라진, 비스-(디메틸아미노알킬)피페라진, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디에틸-벤질아민, 비스-(N,N-디에틸아미노에틸)아디페이트, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, N,N-디메틸-β-페닐에틸아민, 1,2-디메틸피마다졸, 2-메틸

이미다졸, 비스-(디알킬아미노)알킬 에테르, 예를 들어 2,2-비스-(디메틸아미노에틸) 에테르를 모두 갖는 모노 시클릭 및 비시클릭 아민을 포함한다.

<30> 본 발명의 폴리우레탄 발포체 생성시 사용될 수 있는 적합한 다른 촉매는 예를 들어, 유기금속 화합물, 특히 유기주석 화합물을 포함한다. 적합하게 간주될 수 있는 유기주석 화합물은 황 함유 유기주석 화합물을 포함한다. 이러한 촉매는 예를 들어, 디-n-옥틸주석 메르캅티드를 포함한다. 다른 유형의 적합한 유기주석 촉매는 바람직하게는 카르복실산의 주석(II)염, 예를 들어 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트 및/또는 주석(II) 라우레이트, 및 주석(IV) 화합물, 예를 들어 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 및/또는 디옥틸주석 디아세테이트를 포함한다.

<31> 예를 들어, 물이 본 발명에 따라 생성된 발포체에서 단독 발포제로서 사용되지만, 이산화탄소와 같은 보조 발포제를 사용할 수도 있다. 물은 이소시아네이트와 반응하여 화학적으로 이산화탄소 기체, 및 폴리이소시아네이트와 추가 반응하여 우레아 골격기를 형성하는 아민 잔기를 형성함으로써 발포제로서 기능한다. 물은 10 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이소시아네이트-반응성 혼합물의 총 중량을 기준으로 1 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량%를 본 발명에서 사용한다.

<32> 본 발명의 가요성 폴리우레탄 발포체에 임의로 포함될 수 있는 적합한 첨가제의 추가 예는 예를 들어 문헌 [Kunststoff-Handbuch, volume VII, edited by Vieweg & Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich 1993, 3rd Ed., pp 104 to 127]에서 찾을 수 있다. 상기 첨가제의 용도 및 작용 방식에 관한 관련된 상세한 설명이 이 문헌에 기재되어 있다.

실시예

<33> 본 발명은 추가로 하기 실시예에 의해서 예시되지만, 이에 제한되지 않는다. 달리 지시되지 않는 한 "부" 및 "백분율"로 주어진 모든 양은 중량 기준으로 이해되어야 한다. 하기 요약된 실시예에 대해서, 하기 물질을 사용하였다:

<34> 폴리올 A: 히드록실가가 240 mg KOH/g인 프로폭실화 글리세린 기재 폴리에테르 폴리올;

<35> 폴리올 B: 히드록실가가 350 mg KOH/g인 프로폭실화 글리세린 기재 폴리에테르 폴리올 개시제로서 4 중량% KOH를 함유함;

<36> 폴리올 C: 히드록실가가 200 mg KOH/g인 프로폭실화 소르비톨 기재 폴리에테르 폴리올 개시제로서 2.2 중량% KOH를 함유함;

<37> PEG-400: 디히드록시 중결 400 MW 폴리에틸렌 글리콜 (알드리치 케미칼사 (Aldrich Chemical Co.));

<38> PEG-1000: 디히드록시 중결 1000 MW 폴리에틸렌 글리콜 (알드리치 케미칼사);

<39> PEG-10000: 디히드록시 중결 10,000 MW 폴리에틸렌 글리콜 (알드리치 케미칼사);

<40> PEG-100000: 디히드록시 중결 100,000 MW 폴리에틸렌 글리콜 (알드리치 케미칼사);

<41> PEG-500 디메틸에테르: 디히드록시 중결 500 MW 폴리에틸렌 글리콜 (알드리치 케미칼사); 및

<42> PEG-1000 디메틸에테르: 디히드록시 중결 1000 MW 폴리에틸렌 글리콜 (알드리치 케미칼사).

실시예 C-1

<44> 본 비교 실시예에서, 폴리올 A (190 g) 및 50% 수성 KOH (4.74 g)을 1 리터 폴리에테르 폴리올 반응기에 충전하였다. 혼합물을 진공 (약 0.5 psia) 하에서 질소 퍼징하면서 110°C에서 30분 동안 스트립핑하여 물을 제거하였다. 질소 퍼징을 멈추고 반응기로의 진공 밸브를 닫아서 반응기 중 진공 (0.5 psia)을 블로킹하였다. 반응 전체에 걸쳐 반응기에서 50 psia 압력을 유지하도록 공급 속도를 조절하는 압력 피드백 루프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (300 g)를 반응기에 공급하였다. 프로필렌 옥시드 첨가에 필요한 시간을 기록하고 절대 공급 속도 (g/분)를 측정하는데 사용하였다.

실시예 2 내지 4

<46> 폴리올 A (충전 중량에 대해서 표 1 참조), 50% 수성 KOH (4.68 g) 및 PEG-300 (충전 중량에 대해서 표 1 참조)을 1 리터 폴리에테르 폴리올 반응기에 충전하였다. 혼합물을 혼합물을 진공 (약 0.5 psia) 하에서 질소 퍼

징하면서 110℃에서 30분 동안 스트립핑하여 물을 제거하였다. 질소 퍼징을 멈추고 반응기로의 진공 밸브를 닫아서 반응기 중 진공 (0.5 psia)을 블로킹하였다. 반응 전체에 걸쳐 반응기에서 50 psia 압력을 유지하도록 공급 속도를 조절하는 압력 피드백 루프를 사용하여 프로필렌 옥시드 (300 g)를 반응기에 공급하였다. 프로필렌 옥시드 첨가에 필요한 시간을 기록하고 절대 공급 속도 (g/분)를 측정하는데 사용하였다.

<47> 본 발명에 따른 폴리옥시에틸렌 함유 첨가제로 제조된 실시예 (실시예 2 내지 4)에 대한 공급 속도를 표 1에 비교 실시예 C-1 (폴리옥시에틸렌 함유 첨가제 없이 제조됨)에 함께 나타냈다. 표 1을 참고하여 이해될 수 있는 바와 같이, 110℃에서 KOH 촉매화 프로폭실화 반응의 속도는 PEG-400 약 9 중량% 혼입으로 대략 45 내지 50%, PEG-400 약 3 중량%로 대략 15 내지 20% 가속될 수 있다.

표 1

| | C-1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 |
|-----------------|------|-------|-------|-------|
| 폴리올 A | 190 | 169 | 140 | 140 |
| PEG-400 (g) | - | 14 | 42.8 | 42.8 |
| 프로필렌 옥시드 (g) | 300 | 300 | 300 | 300 |
| PEG-400 (wt. %) | - | 2.9 | 8.8 | 8.8 |
| PO 첨가 시간 (분) | 211 | 180 | 140 | 143 |
| PO 첨가 속도 (g/분) | 1.43 | 1.67 | 2.14 | 2.10 |
| PO 첨가 상대 속도 | 1.0 | 1.17 | 1.50 | 1.47 |

<48> 상기 결과에 기초하여, 본 발명의 개념을 성형 발포체 용도를 위한 폴리에테르 폴리올의 제조에 사용되는 대표적인 출발 혼합물로 확장하였다. 상이한 분자량 및 히드록실기 또는 메톡시 말단기를 갖는 PEG 첨가제의 유효성을 평가하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<50> 실시예 C-5

<51> 상기 비교예에서, 히드록실가가 290 mg KOH/g인 출발 혼합물을 60% 폴리올 B (120 g) 및 40% 폴리올 C (80 g)으로부터 제조하였다. 상기 혼합물을 1 리터 스테인리스강 폴리에테르 폴리올 반응기에 충전하였다. 질소를 반응기를 통해 흘리면서 출발 혼합물을 진공하에서 (약 0.5 psia) 105 ℃로 가열하였다. 30분 후, 질소 공급을 중단하고 진공 밸브를 닫아서 반응기 중 진공 (약 0.5 psia)을 블로킹하였다. 프로필렌 옥시드 (400 g)를 40 psia의 반응기 압력을 유지하기에 충분한 속도로 반응기에 공급하였다. PO 공급을 완료하는데 필요한 시간을 측정하여 표준 프로폭실화를 위한 공급 속도 (g/분)를 계산하는데 사용하였다.

<52> 실시예 6 내지 10 및 C-11

<53> 폴리올 B의 일부를 지시한 폴리옥시에틸렌 함유 화합물 (표 2 참조)로 그램 대 그램으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 C-5의 것과 유사한 출발 혼합물을 제조하였다. 충분한 KOH (3.76 g)를 50% 수성 혼합물로서 첨가하여 전체 KOH 수준을 실시예 C-5의 것과 동일하게 하였다. 상기 혼합물을 1 리터 스테인리스강 폴리에테르 폴리올 반응기에 충전하였다. 질소를 반응기를 통해 흘리면서 출발 혼합물을 진공 하에서 (약 0.5 psia) 105 ℃로 가열하였다. 30분 후 질소 공급을 중단하고 진공 밸브를 닫아서 반응기에 진공을 블로킹하였다. 프로필렌 옥시드 (400 g)를 40 psia의 반응기 압력을 유지하기에 충분한 속도로 반응기에 공급하였다. 400 g 공급을 완료하는데 필요한 시간을 측정하여 공급 속도 (g/분)를 계산하는데 사용하였다.

<54> 상이한 MW 및 말단기를 갖는 다양한 폴리옥시에틸렌 함유 화합물을 사용한 실시예 C-5 (폴리옥시에틸렌-함유 첨가제 없음) 및 실시예 6 내지 10 및 C-11에 대한 데이터를 하기 표 2에 요약하였다.

표 2

| | C-5 | 실시에 6 | 실시에 7 | 실시에 8 | 실시에 9 | 실시에 10 | C-11 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 폴리올 B | 120 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 |
| 폴리올 C | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| PEG-400 (g) | | 47 | | | | | |
| PEG-500 디메틸에테르 | | | 47 | | | | |
| PEG-1000 (g) | | | | 47 | | | |
| PEG-1000 디메틸에테르 | | | | | 47 | | |
| PEG-10,000 | | | | | | 47 | |
| PEG-100,000 | | | | | | | 47 |
| 프로폭실 옥시드 (g) | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 |
| PEG (wt. %) | - | 7.8 | 7.8 | 7.8 | 7.8 | 7.8 | 7.8 |
| PO 첨가 시간 (min.) | 167 | 125 | 136 | 131 | 132 | 143 | 195 |
| PO 첨가 속도 (g/min) | 2.39 | 3.20 | 2.94 | 3.05 | 3.03 | 2.80 | 2.05 |
| PO 첨가 상대 속도 | 1.00 | 1.34 | 1.23 | 1.28 | 1.27 | 1.17 | 0.86 |
| 생성물 외관 | 투명 액체 | 투명 액체 | 투명 액체 | 투명 액체 | 투명 액체 | 고체 함유 | 고체 함유 |

<55>

<56>

표 2를 참고하여 이해될 수 있는 바와 같이, 분자량이 400 내지 10,000 g/몰의 범위인 폴리옥시에틸렌 함유 첨가제는 말단기의 유형 (히드록실 또는 메톡시)에 무관하게 KOH 촉매화 프로폭실화의 속도를 증가시켰다.

<57>

임의의 특정 이론에 제한되기를 원하는 것은 아니지만, 본원의 발명자들은 고 분자량 PEG이 분리된 상 내에 위치하면서, KOH 촉매의 일부를 보유함으로써, 전체적으로 보다 느린 프로폭실화 속도를 발생시킨다고 추측한다. 최종 프로폭실화 후 생성물 조사에서, PEG-10,000 (실시에 10) 및 PEG-100,000 (실시에 C-11)을 함유하는 생성물은 고체를 함유하는 것으로 나타났다. 조사된 수준에서 1,000 이하의 분자량 PEG는 어떠한 고체 흔적도 없이 액체 생성물을 제공하였다. 고체를 함유하지 않는 액체 폴리에테르 폴리올은 일반적으로 폴리우레탄으로 가공하기가 용이하고, 일반적으로 보다 고품질로 인식된다. 이러한 PEG 첨가제의 분자량에 대한 폴리에테르 품질의 의존성은, 보다 고분자량 PEG가 프로폭실화 가속에서 갖는 감소된 유효성과 함께, 본 발명자들이 아는 한 이제까지 당업계에서 교시되지 않았다.

<58>

본 발명의 상술한 예는 제한이 아닌 예시의 목적으로 제공되었다. 본원에 기술된 실시양태는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않는 한 다양한 방식으로 변형 또는 변경될 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항에 의해 판단되어야 한다.