



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월30일

(11) 등록번호 10-1540807

(24) 등록일자 2015년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/16 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0124453

(22) 출원일자 2007년12월03일

심사청구일자 2012년10월31일

(65) 공개번호 10-2008-0051088

(43) 공개일자 2008년06월10일

(30) 우선권주장

11/633,401 2006년12월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2006089933 A1

WO1987003886 A1

KR1020070107785 A

WO2006069690 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨

미국 펜실베이니아주 피츠버그 바이엘로드 100

(72) 발명자

에드킨스, 릭 엘.

미국 25526 웨스트버지니아주 허리케인 글래드우드 레인 100

(74) 대리인

양영준, 안철균, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 알로파네이트 개질된 안정제와 이 안정제로부터 제조된중합체 폴리올

(57) 요약

본 발명은 새로운 에틸렌계 불포화 마크로머, 이 새로운 마크로머로부터 제조되는 예비형성된 안정제, 새로운 에틸렌계 불포화 마크로머 또는 예비형성된 안정제로부터 제조되는 중합체 폴리올, 및 이 조성물들의 제조 방법에 관한 것이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 에틸렌계 불포화기를 갖고,

(3) NCO 반응성기를 갖지 않는 1종 이상의 라디칼 억제제, 및

(4) 1종 이상의 알로파네이트 촉매의 존재하에,

(1) 디이소시아네이트, 및

(2) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 알코올 화합물

의 반응 생성물을 포함하는 NCO기 함량 9 중량% 내지 48 중량%의 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트와

(b) OH가 10 내지 300 및 관능성 2 내지 15의 폴리에테르 폴리올

과의 반응 생성물을 포함하는 에틸렌계 불포화 마크로머.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, (a)(1) 상기 디이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌디시클로헥산 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택된 에틸렌계 불포화 마크로머.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, (a)(2) 상기 에틸렌계 불포화 알코올이 히드록시알킬 아크릴레이트, 히드록시알킬 메타크릴레이트, 히드록시아릴 아크릴레이트, 히드록시아릴 메타크릴레이트, 방향족 치환된 에틸렌계 불포화 모노올, 이소프로페닐페닐 모노올, 히드록실 니트릴 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 에틸렌계 불포화 마크로머.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, (b) 상기 폴리에테르 폴리올이 관능성 3 내지 10, OH가 15 내지 200, 및 수평균 분자량 2,000 내지 12,000을 갖는 에틸렌계 불포화 마크로머.

#### 청구항 5

(C) 1종 이상의 자유라디칼 중합 개시제의 존재하에,

(A) 제1항의 에틸렌계 불포화 마크로머와

(B) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체

와의 자유라디칼 중합 생성물을 포함하는 예비형성된 안정제.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, (A) 에틸렌계 불포화 마크로머가

(a) 에틸렌계 불포화기를 갖고,

(1) (i) 2,2'-이성질체 0 내지 6 중량%,

(ii) 2,4'-이성질체 0 내지 76 중량%, 및

(iii) 4,4'-이성질체 24 내지 100 중량%

를 포함하며, (i), (ii) 및 (iii)의 중량%의 합이 디페닐메탄 디이소시아네이트 100 중량%를 이루는 디페닐메탄 디이소시아네이트와

(2) 히드록시알킬 아크릴레이트, 히드록시알킬 메타크릴레이트, 히드록시아릴 아크릴레이트, 히드록시아릴

메타크릴레이트, 방향족 치환된 에틸렌계 불포화 모노올, 이소프로페닐페닐 모노올, 히드록실 니트릴 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 에틸렌계 불포화 알코올

과의 반응 생성물을 포함하는 NCO기 함량 9.5 중량% 내지 32.3 중량%의 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트와

(b) 관능성 3 내지 10, OH가 15 내지 200 및 수평균 분자량 2,000 내지 12,000의 폴리에테르 폴리올

과의 반응 생성물을 포함하는 예비형성된 안정제.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, (B) 상기 에틸렌계 불포화 단량체가 아크릴로니트릴, 스티렌 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 예비형성된 안정제.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, (C) 상기 자유라디칼 개시제가 1종 이상의 과산화물 개시제, 1종 이상의 아조 개시제 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 예비형성된 안정제.

#### 청구항 9

제5항에 있어서, 모노올, 폴리올, 탄화수소, 에테르 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 (D) 희석액을 추가로 포함하는 예비형성된 안정제.

#### 청구항 10

제5항에 있어서, 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠, 트리에틸아민, 도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 클로로포름 및 염화메틸렌으로 구성된 군으로부터 선택된 (E) 사슬 전달제를 추가로 포함하는 예비형성된 안정제.

#### 청구항 11

(IV) 1종 이상의 자유라디칼 중합 개시제의 존재하에,

(I) 히드록실가 10 내지 1900, 관능성 1 내지 10, 및 당량 30 내지 2500의 기재 폴리올,

(II) 제5항의 예비형성된 안정제, 및

(III) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체

의 반응 생성물을 포함하는 중합체 폴리올.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, (III) 상기 에틸렌계 불포화 단량체가 스티렌, 아크릴로니트릴 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 중합체 폴리올.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, (IV) 상기 자유라디칼 중합 개시제가 아실 퍼옥사이드, 알킬 퍼옥사이드, 아조 화합물 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 중합체 폴리올.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠, 트리에틸아민, 도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 클로로포름 및 염화메틸렌으로 구성된 군으로부터 선택된 (V) 사슬 전달제를 추가로 포함하는 중합체 폴리올.

#### 청구항 15

(IV) 1종 이상의 자유라디칼 중합 개시제의 존재하에,

(I) 히드록실가 10 내지 1900, 관능성 1 내지 10의 기재 폴리올,

(II) 제1항의 에틸렌계 불포화 마크로머, 및

(III) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체

의 반응 생성물을 포함하는 중합체 폴리올.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, (III) 상기 에틸렌계 불포화 단량체가 스티렌, 아크릴로니트릴 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 중합체 폴리올.

#### 청구항 17

제15항에 있어서, (IV) 상기 자유라디칼 중합 개시제가 아실 퍼옥사이드, 알킬 퍼옥사이드, 아조 화합물 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 중합체 폴리올.

#### 청구항 18

제15항에 있어서, 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠, 트리에틸아민, 도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 사업화탄소, 사브롬화탄소, 클로로포름 및 염화메틸렌으로 구성된 군으로부터 선택된 (V) 사슬 전달제를 추가로 포함하는 중합체 폴리올.

#### 청구항 19

삭제

#### 청구항 20

삭제

#### 청구항 21

삭제

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

삭제

#### 청구항 24

삭제

#### 청구항 25

삭제

#### 청구항 26

삭제

#### 청구항 27

삭제

#### 청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

**청구항 45**

삭제

**청구항 46**

삭제

**청구항 47**

삭제

**청구항 48**

삭제

**청구항 49**

삭제

**청구항 50**

삭제

**발명의 설명**

**발명의 상세한 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 반응성 불포화기를 함유하는 알로파네이트 개질된 이소시아네이트로부터 제조되는 에틸렌계 불포화 마크로머, 이 새로운 에틸렌계 불포화 마크로머로부터 제조되는 예비형성된 안정제, 그 마크로머와 예비형성된 안정제로부터 제조되는 중합체 폴리올, 및 이 조성물들의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 알로파네이트 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트와 그의 예비중합체는 알려져 있고, 예를 들어 미국 특허 제 5,319,053호, 동 제 5,319,054호, 동 제 5,440,003호, 동 제 5,663,272호 및 동 제 5,686,042호에 기재되어 있다. 미국 특허 제 5,319,053호는 안정한 액상의 알로파네이트 개질된 MDI 이소시아네이트와 이 알로파네이트 개질된 MDI 이소시아네이트의 예비중합체의 제조 방법을 개시한다. 이 제조 방법은 특정 MDI 이성질체 조성물을 1 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알코올과 반응시켜 12 내지 32.5 %의 NCO기 함량을 갖는 알로파네이트 개질된 MDI를 얻는 것을 포함한다.

[0003] 예를 들어 신발류 및 가요성 발포체와 같은 다양한 최종 용도로 사용될 수 있는 다양한 알로파네이트 개질된 MDI, 그의 예비중합체와 다른 변형물 및 그의 제조 방법이 알려져 있고, 예를 들어 미국 특허 제 5,567,793호, 동 제 5,663,272호, 동 제 5,686,042호, 동 제 5,821,275호, 동 제 5,874,485호 및 동 제 6,271,279호, 그리고 EP 641,812호에 기재되어 있다.

[0004] 반응성 불포화기를 폴리올내로 유도하여 마크로머를 형성하는 많은 방법이 당업계에 알려져 있다. 미국 특허 제 6,013,731호는 폴리올과 불포화 이소시아네이트(이소시아네이트에틸메타크릴레이트(IEM) 또는  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸 메타이소프로페닐 벤질이소시아네이트(즉, TMI 등)와의 반응이나, 또는 폴리올과 말레산이나 말레산 무수물과의 반응에 이어서, 말레이트 결합의 보다 반응성인 푸마레이트 결합으로의 이성질화를 포함하는 몇몇 기술을 교시한다. 비닐알콕시 실란과 폴리올의 에스테르 교환반응에 의해 제조되는 마크로머는 EP 0,162,589호에 개시되어 있다.

[0005] 예비형성된 안정제는 공중합체(예를 들어, 낮은 고형분(예를 들어, 20 % 미만)을 갖는 분산물, 또는 가용성 그라프트 등)를 얻기 위해, 반응성 불포화기 함유 마크로머(예를 들어, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레에이트 등)와 단량체(예를 들어, 아크릴로니트릴, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 등)를 임의로는 희석액 또는 용매(예를 들어, 메탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 에틸벤젠, 폴리에테르 폴리올 등) 중에서 반응시켜 얻어지는 중간

체로서 정의된다.

[0006] 예비형성된 안정제(PFS)는 높은 고형분에서 낮은 점도의 중합체 폴리올을 제조하는 데 특히 유용하다. 예비형성된 안정제의 공정에서, 마크로머와 단량체로 이루어진 공중합체를 형성하기 위해서 마크로머는 단량체와 반응된다. 마크로머와 단량체를 포함하는 이 공중합체를 보통 예비형성된 안정제(PFS)라고 한다. 공중합체의 일부가 용액으로부터 침전되어 고체를 형성하도록 반응 조건이 조절될 수 있다. 많은 적용에서, 낮은 고형분(예를 들어, 3 내지 15 중량%)을 갖는 분산물이 얻어진다. 바람직하게는, 반응 조건은 입도가 작아서 입자가 중합체 폴리올 반응에서 "씨드(seed)"로서 기능할 수 있도록 조절된다.

[0007] 미국 특허 제 5,196,476호의 예비형성된 안정제는 예비형성된 안정제가 본질적으로 불용성인 액상 희석제 및 자유라디칼 중합 개시제의 존재하에 마크로머와 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 제조된다. EP 0,786,480호는 자유라디칼 개시제의 존재하에, 그리고 유도된 불포화기를 함유하는 커플링된 폴리올 30 중량% 이상(폴리올의 총량을 기준으로 함)을 포함하는 액상 폴리올의 존재하에, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 5 내지 40 중량%를 중합하여 예비형성된 안정제를 제조하는 방법을 개시한다. 이 예비형성된 안정제는 안정하고 좁은 입도 분포를 갖는 중합체 폴리올을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 커플링된 폴리올은 예비형성된 안정제 중에서 바람직하게는 0.1 내지 0.7 마이크로미터 범위의 작은 입도를 달성하는데 필요하다. 미국 특허 제 6,013,731호 및 동 제 5,990,185호는 또한 폴리올, 마크로머, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 및 자유라디칼 중합 개시제의 반응 생성물을 포함하는 예비형성된 안정제 조성물을 개시한다.

[0008] 입자를 입체적으로 안정화시키기 위해 사용될 수 있는 물질이 적기 때문에, 크고 벌키한(bulky) 분자가 효과적인 마크로머인 것으로 알려져 있다. 예를 들어, EP 0786480호를 참조한다. 일반적으로 이는, 고도로 가지친 중합체가 선형 분자(예를 들어, 모노올 등)보다 상당히 더 큰 독립된 부피를 가지며, 따라서 가지친 중합체가 적게 요구된다는 사실 때문이다. 미국 특허 제 5,196,476호는 2 이상, 바람직하게는 3 이상의 관능성이 마크로머를 제조하기에 적합하다는 것을 개시한다. EP 0,162,589호 및 미국 특허 제 5,990,185호에는 비닐 알콕시실란과 폴리올과의 에스테르 교환반응에 의해 제조되는 마크로머 및 그로부터 제조되는 중합체 폴리올이 기재되어 있다. 다관능성 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 커플링은 또한 알려져 있고, 중합체 폴리올의 분야에서 마크로머의 분자량을 증가시키기 위한 적합한 수단으로 설명되어 있다. EP 0786480호는 액상 폴리올이 커플링된 폴리올 30 % 이상을 포함하는 예비형성된 안정제의 제조 방법을 개시한다. 이 특허에 기재되어 있듯이, 고농도의 커플링된 폴리올은 예비형성된 안정제(PFS) 내에서 작은 입도의 입자를 얻기에 유용하며, 반응성 불포화물을 커플링된 폴리올 내로 유도하는 것은 커플링된 폴리올을 입자 내로 혼입하기에 유용한 수단이다. 미국 특허 제 6,013,731호에는 고분자량의 폴리올을 커플링하여 훨씬 더 고분자량의 생성물을 형성함으로써 분산물의 안정성을 강화시키는 것이 기재되어 있다. 낮은 고유 불포화도(0.020 meq/g 미만)를 갖는 폴리올로부터 제조된 마크로머 또한 이 특허에 기재되어 있다. 이 특허는 나아가 그러한 폴리올이 낮은 농도의 옥시알킬화된 알릴 불포화기 함유 모노올을 가지며, 따라서 통상적인 폴리올에 존재하는 높은 농도의 모노올이 폴리올의 평균 관능성을 낮추기 때문에 이익이 된다는 점을 개시한다.

[0009] 반응성 불포화기의 복수개 부위를 갖는 다관능성 폴리올 기재의 마크로머가 미국 특허 제 5,196,476호에 기재되어 있다. 이 특허에 기재된 바와 같이, 말레산 무수물 경로에 의해 마크로머를 만들 때 불포화 농도에는 상한이 있다. 폴리올의 몰당 불포화기의 몰비가 매우 높다면, 분자당 1개보다 많은 이중 결합을 갖는 종류가 형성될 가능성이 더 높다. 전형적으로, 이 특허는 알콕실화된 폴리올 부가물의 각 몰에 대해 약 0.5 내지 약 1.5몰, 바람직하게는 약 0.7 내지 약 1.1몰의 반응성 불포화 화합물을 사용한다.

[0010] 미국 특허 제 5,854,386호는 히드록실 관능성 및 불포화 관능성을 모두 갖는 중합체 폴리올을 위한 안정제를 개시한다. 이는 유효량의 DMC 촉매의 존재하에, 그리고 임의로는 자유라디칼 중합 억제제의 존재하에 옥시알킬화가 가능한 수소를 1개 이상 갖는 불포화 단량체를 옥시알킬화하여 제조된다. 이 안정제는 바람직하게는 다음 두 화학식 중 하나 이상을 갖는 혼합물에 상응한다:  $R[-(R^2-O)-]_nH$  또는  $R-(X-[-(R^2-O)_n-H])_m$ . (식 중, o는 1 내지 8의 정수이며; n은 그 평균값이 두 정수의 곱  $n \cdot o$ 가 10 내지 500이 되는 정수이고;  $R^2$ 는 알킬렌 또는 치환된 알킬렌이며; X는 연결기이고; R은 임의로 비반응성기로 치환되고 임의로 산재된 헤테로원자를 함유하는 1개 이상의 에틸렌계 또는 에틸렌계(아세틸렌계) 불포화 부위를 갖는  $C_{2-30}$ 의 탄화수소임). R은 지방족, 지환족, 방향족, 아릴지방족, 헤테로방향족 등일 수 있으나, 단 R이 방향족 또는 헤테로방향족인 경우, 방향족 고리 구조는 1개 이상의 에틸렌계 또는 에틸렌계 라디칼 함유기에 의해 치환된다.

[0011] 마크로머와 예비형성된 안정제로부터 제조되는 중합체 폴리올의 특성과 특징을 더 개선시키기 위해 새로운 마크

로머와 새로운 예비형성된 안정제에 대한 지속적인 필요가 존재한다. 비록 많은 마크로머와 예비형성된 안정제가 알려져 있다고 하더라도, 이들은 에틸렌계 불포화기를 함유하는 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트로부터 이미 제조되어 왔던 것은 아니다.

[0012] <발명의 요약>

[0013] 본 발명은 임의로는 (c) 1종 이상의 우레탄 촉매의 존재하에, (a) 에틸렌계 불포화기를 갖는 NCO기 함량 약 9 % 내지 약 48 %의 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트와 (b) OH가가 10 내지 300이고 관능성이 2 내지 15인 폴리에테르 폴리올과의 반응 생성물을 포함하는 에틸렌계 불포화 마크로머에 관한 것이다. 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트는 (3) NCO 반응성기가 없는 1종 이상의 라디칼 억제제 및 (4) 1종 이상의 알로파네이트 촉매의 존재하에, (1) 디이소시아네이트와 (2) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 알코올 화합물과의 반응 생성물을 포함한다.

[0014] 본 발명은 또한 (C) 1종 이상의 자유라디칼 중합 개시제, 및 임의로는 (D) 액상 희석제, 및 임의로는 (E) 사슬 전달제의 존재하에, (A) 본 명세서에 기재된 상기 새로운 에틸렌계 불포화 마크로머와 (B) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체와의 자유라디칼 중합 생성물을 포함하는 예비형성된 안정제에 관한 것이다.

[0015] 본 발명은 또한 (IV) 1종 이상의 자유라디칼 중합 개시제 및 임의로는 (V) 사슬 전달제의 존재하에, (I) 히드록실기 약 10 내지 약 1900, 관능성 약 1 내지 약 10, 및 당량 약 30 내지 약 900의 기재 폴리올, (II) 본 명세서에 기재된 상기 새로운 에틸렌계 불포화 마크로머 또는 이 에틸렌계 불포화 마크로머로부터 제조되는 예비형성된 안정제, 및 (III) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 반응 생성물을 포함하는 중합체 폴리올에 관한 것이다.

[0016] 본 발명은 또한 상기 새로운 에틸렌계 불포화 마크로머, 예비형성된 안정제 및 중합체 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 또 다른 면은 상기 중합체 폴리올로부터 제조된 발포체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

## 발명의 내용

### 과제 해결수단

[0017] 본 발명의 에틸렌계 불포화 마크로머는 전형적으로 NCO 약 9 % 이상, 바람직하게는 NCO 약 13 % 이상, 더 바람직하게는 NCO 약 16 % 이상의 NCO기 함량을 특징으로 하는 액상의 저장 안정성 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트(a)의 반응 생성물을 포함하는 화합물을 포함한다. 이 액상의 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트는 또한 전형적으로 NCO 약 48 % 이하, 바람직하게는 NCO 약 38 % 이하, 더 바람직하게는 NCO 약 29 % 이하의 NCO기 함량을 특징으로 한다. 액상의 개질된 디이소시아네이트는 이 상한값과 하한값을 포함하여 그 사이의 임의의 조합 범위의 NCO기 함량을 가질 수도 있다. 예를 들면, 액상 디이소시아네이트는 NCO 약 9 중량% 내지 약 48 중량%, 바람직하게는 NCO 약 13 중량% 내지 약 38 중량%, 더 바람직하게는 NCO 약 16 중량% 내지 약 29 중량%의 NCO기 함량을 가질 수 있다.

[0018] 본 발명에 따르면, 본 발명의 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트(a)에서 성분 (1)로서 사용하기에 적합한 디이소시아네이트로는 예를 들면, 알려진 단량체성 디이소시아네이트와 폴리이소시아네이트가 있다. 다양한 단량체성 디이소시아네이트는 화학식  $R(NCO)_2$  (식 중, R은 분자량 약 56 내지 1,000, 바람직하게는 약 76 내지 400의 유기 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제거함으로써 얻어지는 유기 기를 나타냄)로 나타낼 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 바람직한 디이소시아네이트는 R이 4 내지 12개 탄소 원자를 갖는 2가의 지방족 탄화수소기, 6 내지 13개 탄소 원자를 갖는 2가의 지환족 탄화수소기, 7 내지 20개 탄소 원자를 갖는 2가의 방향족 탄화수소기, 또는 6 내지 18개 탄소 원자를 갖는 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내는 상기 화학식으로 나타내지는 것이다. 바람직한 단량체성 디이소시아네이트는 R이 방향족 탄화수소기를 나타내는 것이다.

[0019] 적합한 유기 디이소시아네이트의 예로는 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-2-이소시아네이트메틸 시클로헥탄, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스(4-이소시아네이트)시클로헥실 메탄, 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트)시클로헥산, 비스(4-이소시아네이트-3-메틸시클로헥실) 메탄,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸-1,3- 및/또는 -1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸 시클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사



히드로톨루엔 디이소시아네이트, 1,3- 및/또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트 나프탈렌 및 그의 혼합물이 있다. 아닐린/포름알데히드 축합물을 포스겐화하여 얻어지는 폴리메틸렌 폴리(페닐이소시아네이트) 및 4,4',4"-트리페닐메탄 트리이소시아네이트와 같은 3개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 방향족 폴리이소시아네이트도 또한 사용될 수 있다.

[0020] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 디- 및/또는 폴리이소시아네이트는 전형적으로 약 25 내지 약 60 %의 NCO기 함량을 갖는다. 이들 디- 및/또는 폴리이소시아네이트는 전형적으로 약 25 % 이상, 바람직하게는 약 30 % 이상, 가장 바람직하게는 약 31 % 이상의 NCO기 함량을 갖는다. 본 명세서에서 적합한 폴리이소시아네이트는 또한 전형적으로 60 % 이하, 바람직하게는 40 % 이하, 가장 바람직하게는 34 % 이하의 NCO기 함량을 갖는다. 폴리이소시아네이트는 이 상한값과 하한값을 포함한 그 사이 어떠한 조합 범위, 예를 들어 25 내지 60 %, 바람직하게는 30 내지 40 %, 가장 바람직하게는 31 내지 34 %의 NCO기 함량을 가질 수 있다.

[0021] 본 발명에 따라 사용하기에 바람직한 디이소시아네이트에는 예를 들어, 1,3- 및/또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트 나프탈렌 및 그의 혼합물과 같은 방향족 디이소시아네이트에 기재한 것들이 포함된다. 그 중에서, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 또는 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트가 더 바람직하게 사용된다.

[0022] 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트를 제조하는데 성분 (1)로서 사용하기에 바람직한 디이소시아네이트는 2,2'-이성질체가 0 내지 6 중량%, 바람직하게는 0 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 0 내지 1 중량%의 양으로 존재하며; 2,4'-이성질체가 0 내지 76 중량%, 바람직하게는 0 내지 17 중량%, 더 바람직하게는 0 내지 5 중량%의 양으로 존재하고; 4,4'-이성질체가 24 내지 100 중량%, 바람직하게는 80 내지 100 중량%, 더 바람직하게는 94 내지 100 중량%의 양으로 존재하는 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함한다. 디페닐메탄 디이소시아네이트의 2,2'-이성질체, 2,4'-이성질체 및 4,4'-이성질체의 혼합물이 사용될 때, 각각의 이성질체의 중량%의 합은 디페닐메탄 디이소시아네이트 100 중량%가 된다.

[0023] 본 발명의 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트에서 성분 (2)로서 사용하기에 적합한 에틸렌계 불포화 알코올에는 예를 들어, 1개 이상의, 바람직하게는 오로지 1개의  $\alpha, \beta$ -에틸렌계 불포화기 및 1개의 히드록실기를 갖는 화합물이 포함된다. 에틸렌계 불포화 알코올로서 사용하기에 적합한 화합물에는 예를 들어, 히드록시알킬 아크릴레이트, 히드록시알킬 메타크릴레이트, 히드록시알콕시 아크릴레이트, 히드록시알콕시 메타크릴레이트, 히드록시아릴 아크릴레이트, 히드록시아릴 메타크릴레이트, 방향족 치환된 에틸렌계 불포화 모노올, 이소프로페닐페닐 모노올, 히드록실 니트릴 등이 포함된다. 본 명세서에서 성분 (2)로서의 그러한 화합물의 몇 가지 구체적인 예는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시부틸 아크릴레이트, 2-히드록시부틸 메타크릴레이트, 2-히드록시펜틸 아크릴레이트, 2-히드록시펜틸 메타크릴레이트, 2-히드록시헥실 아크릴레이트, 2-히드록시헥실 메타크릴레이트, 2-히드록시옥틸 아크릴레이트, 2-히드록시옥틸 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 4-히드록시페닐 아크릴레이트, 4-히드록시페닐 메타크릴레이트, 2-히드록시페닐 아크릴레이트, 2-히드록시페닐 메타크릴레이트, 3-히드록시페닐 아크릴레이트, 3-히드록시페닐 메타크릴레이트, 신나밀 알코올, 이소프로페닐페놀, 이소프로페닐벤질 알코올,  $\alpha, \alpha$ -디메틸-m-이소프로페닐벤질 알코올, 4-히드록시크로토노니트릴 등이 포함된다. 이 에틸렌계 불포화 알코올은 분자량(수 평균)이 약 69 내지 약 1500인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 성분 (2)로서 사용하기에 바람직한 에틸렌계 불포화 알코올은 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 및 신나밀 알코올이다.

[0024] 본 발명에 따른 성분 (3)의 라디칼 억제제로서 사용하기에 적합한 화합물에는 예를 들어, 반응성 불포화기 함유 화합물의 단독축합을 억제할 수 있는 것으로 알려진 모든 화합물이 포함된다. 일반적으로, 그러한 라디칼 억제제는 디이소시아네이트 성분의 NCO기와 반응할 수 있는 기를 갖지 않는 화합물을 포함한다. 본 발명에서 성분 (3)으로서 사용하기에 적합한 라디칼 억제제의 몇 가지 예에는 1,4-벤조퀴논, 페노티아진 등이 포함된다.

[0025] 본 발명에 따른 성분 (4)로서 사용하기에 적합한 알로파네이트 촉매는 디이소시아네이트 성분과 1개의 알코올기를 갖는 성분과의 알로파네이트 반응을 촉진할 수 있는 모든 알려진 촉매를 포함한다. 그러한 알로파네이트 촉매의 몇 가지 예에는 예를 들어, 아연 아세틸아세토네이트( $ZnAcAc$ )와 같은 아연 염, 제1 주석 옥토에이트, 아연 옥토에이트, 테트라알킬암모늄 화합물, 예를 들어 N,N,N'-트리메틸-N-2-히드록시프로필암모늄 히드록사이드,

N,N,N-트리메틸-N-2-히드록시프로필암모늄 2-에틸헥사노에이트 또는 콜린 2-에틸헥사노에이트 등이 포함된다. 바람직한 촉매는 아연 아세틸아세토네이트(ZnAcAc)이다. 전형적으로, 촉매는 이소시아네이트 성분(1)의 중량을 기준으로 하여 25 내지 200 ppm 범위의 양으로 존재한다.

[0026] 본 발명의 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트는 알려진 방법과 절차에 따라서 제조된다. 그러한 방법은 예를 들어, 미국 특허 제 5,319,053호, 동 제 5,319,054호, 또는 미국 특허 공고 제 20060051591호, 동 제 20060052526호, 동 제20060052527호에 기재된 것을 포함하며, 이들 특허의 개시내용은 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함된다.

[0027] 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 촉매 정지제에는 예를 들어, 염화 벤조일, 염산, 디(2-에틸헥실)포스페이트 등과 같은 화합물이 포함된다. 염화 벤조일이 바람직한 정지제이다. 정지제가 존재할 때, 정지제는 전형적으로 알로파네이트 촉매 중량의 대략 두 배에 해당되는 양이 첨가된다.

[0028] 본 명세서에서 에틸렌계 불포화 마크로머의 성분 (a)로서 기술된 에틸렌계 불포화기를 함유하는 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트는 본 발명의 주제가 아니다. 디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 구체적으로 제조되는 이 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트는 미국 특허청에 2006년 \_\_\_\_\_, 즉 본 출원과 같은 날에 출원되어 통상적으로 양도된 미국 특허 출원 \_\_\_\_\_ (대리인 참조 번호 P08910/MD-02-078)의 주제이다.

[0029] 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트 화합물(a)과 반응하여 에틸렌계 불포화 마크로머를 형성하는 성분 (b)에 적합한 폴리에테르 폴리올은 관능성이 약 2 이상, 바람직하게는 약 3 이상, 더 바람직하게는 약 4 이상인 것을 포함한다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 관능성은 약 15 이하, 바람직하게는 약 10 이하, 가장 바람직하게는 약 8 이하이다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 이 상한값과 하한값을 포함하여 그 사이의 임의의 조합 범위의 관능성을 가질 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 OH기는 약 10 이상, 바람직하게는 약 15 이상, 가장 바람직하게는 약 18 이상이다. 폴리에테르 폴리올은 또한 전형적으로 OH가 약 300 이하, 바람직하게는 약 200 이하, 가장 바람직하게는 약 100 이하를 갖는다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 이 상한값과 하한값을 포함하여 그 사이의 임의의 조합 범위의 OH가를 가질 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 전형적으로 분자량(수 평균)이 약 400 초과, 바람직하게는 약 2,000 이상, 가장 바람직하게는 약 4,000 이상이다. 폴리에테르 폴리올은 전형적으로 분자량(수 평균)이 15,000 이하, 더 바람직하게는 12,000 이하, 가장 바람직하게는 9,000 이하이다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 분자량(수 평균)이 이 상한값과 하한값을 포함하여 그 사이의 임의의 조합 범위일 수 있다.

[0030] 이 폴리에테르 폴리올은 또한 관능성이 약 2 내지 약 15, 바람직하게는 약 3 내지 약 10, 가장 바람직하게는 약 4 내지 약 8의 범위일 수 있으며; OH기는 약 10 내지 300, 바람직하게는 약 15 내지 약 200, 가장 바람직하게는 약 18 내지 약 100의 범위일 수 있고; 분자량(수 평균)은 400 초과 내지 약 15,000, 바람직하게는 약 2,000 내지 12,000, 가장 바람직하게는 약 4,000 내지 9,000의 범위일 수 있다.

[0031] 그러한 폴리에테르 폴리올의 예는 알려져 있고, 미국 특허 공고 제 20060025558호, 구체적으로는 [0104] 내지 [0108] 단락에 상세히 기재되어 있으며, 그의 개시내용은 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함된다.

[0032] 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트(a)와 폴리에테르 폴리올(b)와의 반응은 임의로는 1종 이상의 우레탄 촉매(c)의 존재하에 일어난다. 촉매의 존재는 필수적인 것은 아니지만, 일반적으로 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트(a)를 제조하는데 사용되는 디이소시아네이트의 조성에 의존한다. 사실상 우레탄 반응을 촉진시키기 위해 적합하다고 알려진 어떠한 촉매도 본 발명의 성분 (c)로서 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 적합한 촉매의 예는 코산 케미칼사(Cosan Chemical Co.)로부터 얻을 수 있는 코스캣 83(COSCAT 83)과 같은 비스무스를 함유하는 촉매, 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸에탄올-아민, 트리에틸렌 디아민(DABCO), 1,8-디아자비스클로(5.4.0)운데크-7-엔(DBU)과 같은 비시클릭 아미딘, 및 제1 주석 옥테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 메르캅티드 등과 같은 유기금속 촉매이다. 다른 적합한 촉매는 미국 특허 제 5,233,009호에 개시되어 있으며, 그의 개시내용은 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함된다.

[0033] 에틸렌계 불포화 마크로머의 제조 방법에 있어서, 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트 성분(a)은 임의로는 우레탄 촉매의 존재하에, 약 25 내지 약 150 °C의 온도에서 약 1 내지 약 10시간 동안 폴리에테르 폴리올(b)과 반응된다. 이 반응은 약 60 내지 약 100 °C의 온도에서 약 2 내지 약 7시간 동안인 것이 바람직하다.

[0034] 예비형성된 안정제의 제조 방법에 따라서, 상기 에틸렌계 불포화 마크로머는 1종 이상의 자유라디칼 중합 개시제 및 임의로는 액상 희석제, 및 임의로는 사슬 전달제의 존재하에 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체와 자유

라디칼 중합된다.

- [0035] 본 발명에 따른 예비형성된 안정제와 그의 제조 방법에 있어서, 알로파네이트 개질된 디이소시아네이트(a)는 디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그의 이성질체 혼합물, 톨루엔 디이소시아네이트 또는 그의 이성질체 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 디이소시아네이트(1)와 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 및 신나밀 알코올로 구성된 군으로부터 선택되는 에틸렌계 불포화 알코올 화합물(2)로부터 제조되는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 예비형성된 안정제로서 적합한 에틸렌계 불포화 단량체(B)에는 예를 들어, 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 카복실산 및 그의 에스테르; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N-(디메틸아미노메틸)아크릴아미드 등과 같은  $\alpha, \beta$ -에틸렌계 불포화 니트릴 및 아미드; 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 및 비닐리덴 할로겐화물, 뿐만 아니라 상기 단량체성 부가물 또는 반응성 단량체와 공중합할 수 있는 아주 다양한 다른 에틸렌계 불포화 물질이 있다. 2종 이상의 상기 단량체의 혼합물이 또한 예비형성된 안정제의 제조에 적합하게 사용되는 것으로 이해된다. 상기 단량체 중에서, 모노비닐리덴 방향족 단량체, 특히 스티렌, 및 에틸렌계 불포화 니트릴, 특히 아크릴로니트릴이 바람직하다.
- [0037] 단량체의 혼합물을 사용하는 경우, 2종의 단량체의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이 단량체들은 전형적으로 80:20(스티렌:아크릴로니트릴(S:AN)) 내지 40:60(S:AN), 바람직하게는 75:25(S:AN) 내지 50:50(S:AN)의 중량비로 사용된다.
- [0038] 본 발명의 이러한 면에 적합한 자유라디칼 중합 개시제(C)에는 예를 들어, 알킬 및 아릴 히드로퍼옥사이드를 포함하는 과산화물, 과황산염, 과탄산염, 과탄산염, 아조 화합물 등이 포함된다. 몇 가지 구체적인 예에는 과산화수소, 디(t-부틸)-퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시 디에틸 아세테이트, t-부틸 퍼옥토에이트, t-부틸퍼옥시 이소부티레이트, t-부틸퍼옥시 3,5,5-트리메틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸퍼옥시 피발레이트, t-아밀퍼옥시 피발레이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 라우로일 퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드, t-부틸 히드로퍼옥사이드, 아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴) 등이 포함된다.
- [0039] 적합한 촉매 농도는 성분의 총량(즉 마크로머, 에틸렌계 불포화 단량체, 자유라디칼 중합 개시제 및 임의로 액상 희석제 및/또는 사슬 전달제의 합한 중량을 100 중량%로 함)을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 2 중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.3 중량%의 범위이다.
- [0040] 본 발명의 예비형성된 안정제에 적합한 희석액(D)에는 예를 들어, 모노올(즉, 1수산기 알코올), 폴리올, 탄화수소, 에테르 등 및 그의 혼합물과 같은 화합물이 포함된다. 적합한 모노올에는 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올 등 및 그의 혼합물과 같은 1개 이상의 탄소 원자를 갖는 모든 알코올이 포함된다.
- [0041] 적합한 폴리올에는 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 트리올, 및 더 높은 관능성의 폴리올이 포함된다. 그러한 폴리올에는 폴리(옥시프로필렌-옥시에틸렌) 폴리올이 포함된다. 그러나, 바람직하게 옥시에틸렌 함량은 총량의 약 50% 미만, 바람직하게는 약 20% 미만을 차지해야 한다. 산화에틸렌은 중합체 사슬을 따라 임의의 방식으로 혼입될 수 있다. 달리 말하면, 산화에틸렌은 말단 블록으로서, 내부 블록으로 혼입되거나, 또는 중합체 사슬을 따라 무작위로 분포될 수 있다. 폴리올이 다양한 양의 비유도된 불포화기를 갖는다는 것은 당업계에 잘 알려져 있다. 본 발명의 바람직한 폴리올은 DMC 촉매작용을 이용하여 제조되는 것들이다. 이 폴리올은 전형적으로 ASTM D2849-69에 따라 측정하면 0.02 meq/g 이하의 낮은 불포화도를 갖는다. 불포화도는 본 발명에 따른 중합체 폴리올의 형성에 어떠한 불리한 영향도 주지 않는다.
- [0042] 본 발명의 목적에 유용한 폴리올은 수 평균 분자량이 약 400 이상이어야 하고, 본 명세서에서 사용되는 수 평균은 이론적인 히드록실기 유도된 값이다. 진정한 수 평균 분자량은 다소 적을 수 있으며, 진정한 분자 관능성이 출발의 또는 이론적인 관능성보다 낮은 정도에 의존한다.
- [0043] 사용된 폴리올은 넓은 범위의 다양한 히드록실가를 가질 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 사용된 폴리올의 히드록실가는 약 20 이하로부터 약 280 이상까지의 범위일 수 있다. 히드록실가는 1 그램의 폴리올로부터 제조되는 완전히 프탈산화된 유도체의 완전한 가수분해에 요구되는 수산화 칼륨의 밀리그램수로 정의된다. 히드록실가는 또한 다음의 수학적식에 의해 정의될 수 있다.

- [0044]  $OH = (56.1 \times 1000 \times f)/m.w.$
- [0045] 식 중, OH는 폴리올의 히드록실가이며; f는 관능성, 즉 폴리올 1 분자당 히드록실기의 평균 수이고; m.w.는 폴리올의 분자량이다.
- [0046] 사용된 정확한 폴리올은 제조되는 폴리우레탄 생성물의 최종 용도에 의존한다. 히드록실가의 분자량은 폴리올로부터 제조되는 중합체 폴리올이 폴리우레탄으로 전환될 때 가요성 또는 반가요성 발포체나 탄성체가 되도록 적절하게 선택된다. 폴리올은 바람직하게는 반가요성 발포체의 경우 히드록실가 약 50 내지 약 150을, 가요성 발포체의 경우 히드록실가 약 30 내지 약 70을 가진다. 그러한 제한은 제약으로서 의도되는 것은 아니며, 단지 상기 폴리올 공반응물의 가능한 커다란 조합 수의 예시이다.
- [0047] 본 명세서에서 희석액으로서 적합한 다른 유형의 폴리올은 알려져 있고, 미국 특허 공고 제 20060025558호, 구체적으로는 [0141] 내지 [0145] 단락에 기재되어 있으며, 그의 개시내용은 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함된다.
- [0048] 본 발명의 희석액으로서 사용되는 바람직한 폴리올 성분에는 예를 들면, 펜타에리스리톨, 소르비톨, 소르비톨의 디에테르, 만니톨, 만니톨의 디에테르, 아라비톨, 아라비톨의 디에테르, 수크로오즈, 폴리비닐 알코올 또는 글리시톨의 올리고머, 그의 혼합물 등과 같은, 예를 들어 4개 이상의 히드록실기를 갖는 적합한 출발 물질의 산화 알킬렌 부가물이 전형적으로 포함된다.
- [0049] 예비형성된 안정제를 위한 희석액으로서 모노올과 폴리올의 혼합물을 사용하는 경우, 폴리올은 바람직하게는 단지 소량의 희석액을 포함하며, 모노올이 많은 양을 차지한다. 일반적으로, 폴리올은 희석액의 30 중량% 미만, 바람직하게는 약 20 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 15 중량% 미만을 차지할 것이다. 희석액에 존재하는 폴리올 성분의 양은 예비형성된 안정제에서 겔화가 일어나는 농도보다 낮다.
- [0050] 일반적으로, 희석액의 양은 PFS(예비형성된 안정제) 100 중량%를 기준으로 하여 40 중량%를 초과한다.
- [0051] 사슬 전달제(E)는 또한 본 발명의 예비형성된 안정제 및 예비형성된 안정제의 제조 방법에 존재할 수 있다. 본 발명의 이러한 면에 적합한 사슬 전달제에는 예를 들어, 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠, 트리에틸아민, 도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌이 포함된다. 사슬 전달제는 또한 보통 분자량 조절제라고 한다. 이 화합물은 공중합체의 분자량을 조절하기 위한 통상적인 양으로 사용된다.
- [0052] 예비형성된 안정제를 제조하기에 적합한 방법은 예를 들어, 미국 특허 제 4,148,840호, 동 제 4,242,249호, 동 제 4,954,561호, 동 제 4,745,153호, 동 제 5,494,957호, 동 제 5,990,185호, 동 제 6,455,603호, 동 제 4,327,005호, 동 제 4,334,049호, 동 제 4,997,857호, 동 제 5,196,476호, 동 제 5,268,418호, 동 제 5,854,386호, 동 제 5,990,232호, 동 제 6,013,731호, 동 제 5,554,662호, 동 제 5,594,066호, 동 제 5,814,699호 및 동 제 5,854,358호에 기재된 알려진 방법과 유사하며, 그의 개시내용은 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함된다. 일반적으로, 예비형성된 안정제의 제조 방법은 중합체 폴리올의 제조 방법과 유사하다. 온도 범위는 중요하지 않으며, 약 80 내지 약 150 °C 이상, 바람직하게는 약 115 내지 약 125 °C 정도로 변할 수 있다. 촉매와 온도는 촉매가 연속 흐름 반응기에서의 지연 시간 또는 반회분식 반응기에서의 공급 시간에 대한 합리적인 분해율을 갖도록 선택되어야 한다.
- [0053] 이 방법에 사용되는 혼합 조건은 역혼합 반응기(예를 들어, 교반 플라스크 또는 교반 오토클레이브)를 사용하여 얻어진다. 이러한 유형의 반응기는 반응 혼합물이 상대적으로 균일하도록 유지하여, 모든 단량체가 반응기의 시작점에 첨가되는 관형 반응기에서 발생하는 국지적인 단량체 대 마크로머의 고비율을 방지한다.
- [0054] 예비형성된 안정제의 제조를 위해 선택된 조건의 조합은 중합체 폴리올 조성물을 제조함에 있어서 궁극적인 성능에 불리한 영향을 미칠 수 있는 예비형성된 안정제에서의 가교화 또는 겔 형성에 이르게 해서는 안된다. 매우 낮은 희석액 농도, 매우 높은 전구체 및/또는 단량체 농도, 매우 높은 촉매 농도, 매우 긴 반응 시간 및 전구체 내의 매우 높은 불포화도의 조합은 가교화 또는 겔화로 인해 무능한 예비형성된 안정제를 초래할 수 있다.
- [0055] 본 명세서의 예비형성된 안정제를 제조하는 특히 바람직한 방법은 예를 들어, 미국 특허 제 5,196,476호 및 동 제 6,013,731호에 기재되어 있는 것들이며, 그의 개시내용은 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함된다. 바람직한 희석액과 상대 농도, 에틸렌계 불포화 단량체와 상대 농도, 자유라디칼 개시제와 상대 농도, 및 공정 조건은 참고 문헌 미국 특허 제 5,196,476호 및 동 제 6,013,731호에 설명되어 있다. 분명히, 본 발명의 에틸렌계 불포화 마크로머는 이 참고 문헌에 기재된 마크로머와 다르며, 따라서 구조적으로 다른 예비형성된 안정제가 된다.



- [0056] 본 발명의 중합체 폴리올(즉, 안정된 분산물)은 1종 이상의 자유라디칼 개시제, 및 임의로 사슬 전달제의 존재 하에, 기재 폴리올, 상기 예비형성된 안정제 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 자유라디칼 중합 생성물을 포함하며, 중합체 폴리올(즉, 안정된 분산물)의 제조 방법은 이 성분들의 자유라디칼 중합을 포함한다. 생성되는 중합체 폴리올은 높은 고형분, 즉 생성 중합체 폴리올의 총량을 기준으로 하여 30 내지 60 중량%를 나타낸다. 중합체 폴리올의 고형분이 40 내지 50 중량%의 범위인 것이 바람직하다. 이 중합체 폴리올은 또한 낮은 점도, 즉 2000 내지 10,000 cSt, 바람직하게는 4,000 내지 7000 cSt를 나타내며; 양호한 여과 성능을 보이고; 바람직하게는 흰색이다.
- [0057] 본 발명의 이러한 면에 적합한 기재 폴리올의 예로는, 예를 들어 폴리에테르 폴리올과 같은 기재 폴리올이 포함된다. 적합한 폴리에테르 폴리올에는 관능성이 바람직하게는 약 1 이상, 더 바람직하게는 약 3 이상인 것들이 포함된다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 관능성은 약 10 이하, 바람직하게는 약 6 이하, 가장 바람직하게는 약 3 이하이다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 이 상한값과 하한값을 포함하여 그 사이의 임의의 조합 범위의 관능성을 가질 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 OH기는 약 10 이상, 바람직하게는 약 20 이상, 가장 바람직하게는 약 30 이상이다. 폴리에테르 폴리올은 또한 전형적으로 OH가 약 1900 이하, 바람직하게는 약 800 이하, 가장 바람직하게는 약 90 이하를 갖는다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 이 상한값과 하한값을 포함하여 그 사이의 임의의 조합 범위의 OH가를 가질 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 당량은 전형적으로 약 30 초과, 바람직하게는 약 500 이상, 가장 바람직하게는 약 1000 이상이다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 이 상한값과 하한값을 포함하여 그 사이의 임의의 조합 범위의 분자량(수 평균)을 가질 수 있다.
- [0058] 이 폴리에테르 폴리올은 또한 약 1 내지 약 10, 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 3의 범위의 관능성; 약 10 내지 1900, 바람직하게는 약 20 내지 약 800, 가장 바람직하게는 약 30 내지 약 90 범위의 OH가; 및 30 초과 내지 약 900, 바람직하게는 약 100 내지 2000, 가장 바람직하게는 약 500 내지 1800 범위의 당량을 가질 수 있다.
- [0059] 본 명세서상에서 폴리에테르 폴리올로서 사용되는 그러한 화합물의 예는 알려져 있고, 미국 특허 공고 제 20060025558호, 구체적으로는 [0158] 내지 [0162] 단락에 기재되어 있으며, 그의 개시내용은 문헌으로서 본 명세서에 포함된다.
- [0060] 본 발명의 이러한 면에 적합한 예비형성된 안정제는 앞서 명세서에 기재된 것들을 포함한다.
- [0061] 본 발명의 중합체 폴리올에 적합한 에틸렌계 불포화 단량체와 이의 제조 방법은 예비형성된 안정제의 제조에 관한 상기 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 다른 적합한 단량체에는 예를 들어, 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 카복실산 및 그의 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 할로겐화물, 뿐만 아니라 상기 단량체성 부가물 또는 반응성 단량체와 공중합할 수 있는 다양한 다른 에틸렌계 불포화 물질이 포함된다. 2종 이상의 상기 단량체의 혼합물이 또한 중합체 폴리올의 제조에 적합하게 사용되는 것으로 이해된다. 상기 단량체 중에서, 모노비닐리덴 방향족 단량체, 특히 스티렌, 및 에틸렌계 불포화 니트릴, 특히 아크릴로니트릴이 바람직하다. 본 발명의 이러한 면에 따라서, 이 에틸렌계 불포화 단량체에는 바람직하게는 스티렌 및 그의 유도체, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 염화비닐리덴이 포함되며, 스티렌 및 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.
- [0062] 스티렌 및 아크릴로니트릴은 스티렌 대 아크릴로니트릴(S:AN)의 중량비가 약 80:20 내지 30:70, 더 바람직하게는 약 75:25 내지 50:50의 충분한 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 이 비율은 그것들이 본 발명의 에틸렌계 불포화 마크로머 또는 예비형성된 안정제를 포함하는지에 관계없이 중합체 폴리올 및 그의 제조 방법에 적합하다.
- [0063] 전체적으로, 상기 예비형성된 안정제를 포함하는 중합체 폴리올에 존재하는 에틸렌계 불포화 단량체(들)의 양은 중합체 폴리올 100 중량%를 기준으로 하여 약 30 중량% 이상이다. 고형분이 약 35 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 35 내지 약 60 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 40 내지 약 50 중량%인 것이 바람직하다. 전체적으로, 본 발명의 상기 에틸렌계 불포화 마크로머를 포함하는 중합체 폴리올에 존재하는 에틸렌계 불포화 단량체(들)의 양은 중합체 폴리올 100 중량%를 기준으로 하여 약 20 중량% 이상이다. 고형분은 약 20 내지

약 50 중량%인 것이 바람직하다.

- [0064] 적합한 자유라디칼 개시제는 예비형성된 안정제의 제조를 위해 앞서 기재된 것들을 포함한다. 유용한 개시제 중에는, 안정제를 형성하는 데 사용되는 온도 범위 내에서 만족스러운 반감기를 갖는 촉매가 있으며, 즉 반감기는 어떠한 주어진 시간에 반응기 내 체류 시간의 약 25 % 이하이어야 한다. 본 발명의 이 부분에 바람직한 개시제는 디데카노일 퍼옥사이드 및 디라우로일 퍼옥사이드와 같은 아실 퍼옥사이드, 알킬 퍼옥사이드, 예를 들어 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼피발레이트, t-아밀퍼옥토에이트, 2,5-디메틸-헥산-2,5-디-퍼-2-에틸 헥소에이트, t-부틸페네오데카노에이트, t-부틸페벤조에이트와 1,1-디메틸-3-히드록시부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 그리고 아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스-(2-메톡실부티로니트릴)과 같은 아조 촉매 및 그의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 것은 상기 아실 퍼옥사이드 및 아조 촉매이다. 특히 바람직한 개시제는 아조비스(이소부티로니트릴)이다.
- [0065] 본 명세서에서 사용되는 개시제의 양은 중요하지 않으며, 넓은 범위에서 변화될 수 있다. 일반적으로, 개시제의 양은 최종 중합체 폴리올 100 중량%를 기준으로 하여 약 0.01 내지 2 중량%의 범위이다. 촉매 농도의 증가는 어느 수준까지든 단량체 전환율의 증가를 가져오지만, 이 수준을 지나면 추가적인 증가는 전환율에 있어서 실질적인 증가를 초래하지 않는다. 비용을 포함하여 모든 인자를 고려할 때, 선택된 특정한 촉매 농도는 보통 최적값일 것이다.
- [0066] 본 발명에 적합한 사슬 전달제에는 예를 들어, 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠, 트리아민, 도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌이 포함된다. 사슬 전달제는 또한 일반적으로 분자량 조절제라고도 한다. 이 화합물은 공중합물에서의 분자량 조절을 위해 통상적인 양으로 사용된다.
- [0067] 본 발명의 예비형성된 안정제를 포함하는 중합체 폴리올은 예를 들어, 미국 특허 제 4,148,840호, 동 제 4,242,249호, 동 제 4,954,561호, 동 제 4,745,153호, 동 제 5,494,957호, 동 제 5,990,185호, 동 제 6,455,603호, 동 제 4,327,005호, 동 제 4,334,049호, 동 제 4,997,857호, 동 제 5,196,476호, 동 제 5,268,418호, 동 제 5,854,386호, 동 제 5,990,232호, 동 제 6,013,731호, 동 제 5,554,662호, 동 제 5,594,066호, 동 제 5,814,699호 및 동 제 5,854,358호에 기재되어 있는 공정을 이용하여 제조되며, 그의 개시내용은 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함된다. 이들 특허에 기재된 바와 같이, 단량체 대 폴리올의 저비율은 공정 동안 반응 혼합물을 통해 유지된다. 이는 단량체로부터 중합체로의 빠른 전환을 제공하는 조건을 사용하여 달성된다. 실제로, 단량체 대 폴리올의 저비율은 반회분식 및 연속 작동의 경우 온도 및 혼합 조건을 조절함으로써 유지되며, 반회분식 작동의 경우 단량체를 폴리올에 서서히 첨가함으로써 역시 유지된다.
- [0068] 1종 이상의 자유라디칼 중합 개시제(IV) 및 사슬 전달제(V)의 존재하에, 기재 폴리올(I), 본 명세서에 개시된 에틸렌계 불포화 마크로머(II) 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체(III)의 자유라디칼 중합 생성물을 포함하는 본 발명의 중합체 폴리올의 다양한 성분에는 본 발명의 예비형성된 안정제를 포함하는 중합체 폴리올에 대해 기술한 상기 성분들이 포함된다. 물론, 이 중합체 폴리올은 예비형성된 안정제 대신에 중합체 폴리올을 형성하기 위해 예비형성된 안정제 및 예비형성된 안정제의 제조 방법에서 반응물로서 상기 기술한 에틸렌계 불포화 마크로머를 사용한다. 나머지 성분, 그의 상대적인 양 및/또는 비율은 달리 언급되지 않는 한 앞서 기재된 바와 같다.
- [0069] 예비형성된 안정제에 대해 상기 기술한 것에 상응하는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 마크로머를 포함하는 중합체 폴리올은 예를 들어, 미국 특허 제 3,875,258호, 동 제 3,931,092호, 동 제 3,950,317호, 동 제 3,953,393호, 동 제 4,014,846호, 동 제 4,093,573호, 동 제 4,372,005호, 동 제 4,334,049호, 동 제 4,454,255호, 동 제 4,458,038호, 동 제 4,689,354호, 동 제 4,690,956호, Re 29,014호, 동 제 4,305,861호, 동 제 5,093,412호, 동 제 5,254,667호, 동 제 6,172,164호 및 Re 33,291호, 뿐만 아니라 미국 특허 제 4,524,157호, 동 제 4,539,340호, Re 28,715호 및 Re 29,118호에 개시된 방법을 활용하여 제조되며, 그의 모든 개시내용은 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함된다.
- [0070] 에틸렌계 불포화 마크로머를 포함하는 중합체 폴리올의 특히 바람직한 실시양태에서, 본 명세서에 기재되고 청구되는 에틸렌계 불포화 마크로머가 중합체 폴리올 및 이의 제조 방법을 위한 에틸렌계 불포화 마크로머로서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0071] 온도 범위는 중요한 것은 아니며, 약 100 °C 내지 약 140 °C 또는 어쩌면 그 이상의 범위일 수 있고, 115 °C 내지 125 °C의 범위가 바람직하다. 본 명세서에 기재된 바와 같이, 촉매와 온도는 촉매가 연속 흐름 반응기의 반

응기에서의 지연 시간 또는 반회분식 반응기에서의 공급 시간에 대한 합리적인 분해율을 갖도록 선택되어야 한다.

[0072] 사용되는 혼합 조건은 역혼합기(예를 들어, 교반 플라스크 또는 교반 오토클레이브)를 사용하여 얻어지는 것들이다. 이 유형의 반응기는 반응 혼합물을 상대적으로 균일하게 유지하여 반응기가 제1 단계에 첨가되는 모든 단량체로 작동될 때 특정한 관형 반응기에서, 예를 들어 "마르코(Marco)" 반응기의 제1 단계에서 발생하는 것과 같은 국지적인 단량체 대 폴리올의 고비용을 방지한다.

[0073] 본 발명의 이러한 면에서는 미국 특허 제 5,196,476호 및 동 제 6,013,731호에 기재된 방법의 활용이 바람직하며, 이는 넓은 범위의 단량체 조성을 갖는 중합체 폴리올, 중합체 함량을 갖는 중합체 폴리올의 제조를 가능하게 하고 필요한 필수 안정성을 갖는 중합체 폴리올이 달리 제조될 수 없기 때문이다. 그러나, 그의 개시내용이 참고 문헌으로서 본 명세서에 포함되는 미국 특허 제 5,916,476호 및 동 제 6,013,731호에 개시된 방법의 활용이 필수적인지의 여부는 이러한 방법 중 어느 하나를 사용하지 않고 만족스러운 중합체 폴리올을 제조하는 방법의 변수가 존재하는지에 달려있다.

[0074] 본 발명의 중합체 폴리올은 중합체의 입자(개개의 입자 또는 개개 입자의 응집물과 같은 것)가 상대적으로 크기가 작은 분산물을 포함하며, 바람직한 실시양태에서 모두 본질적으로 약 1 마이크로미터 미만 내지 3 마이크로미터이다. 그러나, 높은 함량의 스티렌이 사용될 때, 입자는 더 커지는 경향이 있겠지만; 생성 중합체 폴리올은 특히 최종 용도의 적용 분야가 가능한 한 적은 변색(scorch)을 요구하는 때에 더 유용하다. 바람직한 실시양태에서, 본질적으로 모든 생성물(즉, 약 99 % 이상)은 실시예와 관련하여 기재될 여과 방해(여과 성능) 시험에서 사용되는 필터를 통과할 것이다. 이는 상대적으로 큰 입자의 상당한 양을 견딜 수 없는 필터의 사용을 필요로 하는 충격형 혼합을 사용하는 시스템을 포함하여, 현재 큰 부피의 폴리우레탄 생성물의 제조에 사용되는 모든 유형의 상대적으로 정교한 기계 시스템에서 중합체 폴리올 생성물이 성공적으로 처리될 수 있다는 것을 보증한다. 덜 엄격한 적용이 생성물의 약 50 %가 필터를 통과하는 경우 충족된다. 몇몇 적용에서는 또한 단지 약 20 % 또는 심지어 그 이하만이 필터를 통과하는 유용한 생성물을 발견할 수 있다. 따라서, 바람직하게는 본 발명의 중합체 폴리올은 단지 20 %만이, 바람직하게는 50 % 이상이, 가장 바람직하게는 본질적으로 모두 필터를 통과하는 생성물을 의도한다.

[0075] 여과 방해 시험은 중합체 폴리올 안정성의 엄격한 시험을 제공하며, 따라서 만족스러운 여과 방해 특징이 확립시 바람직하지만, 다양한 적용 분야의 상업적으로 안정한 중합체 폴리올은 그의 점도 및 원심분리 가능한 고체 수준에 의해 만족스럽게 한정될 수 있다(이 시험은 또한 실시예와 관련하여 기술됨). 그러므로, 중합체 폴리올은 점도가 25 °C에서 약 7,000 cSt 이하이며, 원심분리 가능한 고체가 약 10 % 미만, 바람직하게는 5 % 미만 이기만 하면 안정한 것으로 여겨진다.

[0076] 본 발명에 따르면, 안정제는 만족스러운 안정제가 목적하는 여과 방해, 원심분리 가능한 고체 수준 및 점도를 가져올 것을 보증하기에 충분한 양으로 존재한다. 이러한 관점에서, 예비형성된 안정제의 양은 일반적으로 총 공급을 기준으로 하여 약 1 내지 약 20 중량%(바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%)의 범위이다. 당업자가 알고 있고 이해하고 있듯이, 예를 들어 자유라디칼 개시제, 고형분, S:AN 중량비, 공정 조건 등을 포함하는 다양한 인자는 예비형성된 안정제의 최적의 양에 영향을 미칠 것이다.

[0077] 중합체 폴리올을 포함하는 폴리우레탄, 특히 폴리우레탄 발포체 및 그의 제조 방법 또한 본 발명의 부분이다. 이 폴리우레탄에 적합한 중합체 폴리올은 에틸렌계 불포화 마크로머로부터 직접 제조되거나 또는 에틸렌계 불포화 마크로머를 기재로 한 예비형성된 안정제로부터 제조되는 것일 수 있다. 이 폴리우레탄은 본 발명의 중합체 폴리올을 포함하는 이소시아네이트 반응성 성분과 폴리이소시아네이트 성분 또는 그의 예비중합체와의 반응 생성물을 포함한다. 이 폴리우레탄의 제조 방법은 폴리이소시아네이트 성분 또는 그의 예비중합체와 본 발명의 중합체 폴리올을 포함하는 이소시아네이트 반응성 성분을 반응시키는 것을 포함한다.

## 효 과

[0078] 본 발명의 반응성 불포화기 함유 안정제는 폴리에테르 중합체 폴리올의 제조에서 안정제로서의 용도 이외에, 또한 예를 들어, 제한 없이 다른 생성물이 충격 개질제를 형성하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 예비형성된 비닐 중합체 충격 개질제는 반응성 불포화기 함유 안정제를 상술한 것과 같은 1종 이상의 중합가능한 비닐 단량체 뿐만 아니라 부타디엔과 같은 복수개의 불포화 단량체 등과 반응시켜 제조될 수 있다. 중합은 적합한 용매 중 용액으로, 또는 수계 중 보통의 또는 역상의 유상액으로 적절하게 수행될 수 있다. 반응성 불포화기 함유 안정제는 또한 아크릴산과 같은 단량체와의 공중합에 의해 시멘트 첨가제를 위한 안정제로서 사용될 수 있다. 안정

제는 방사선 경화 코팅에서 반응물로서 역할을 할 수도 있다.

- [0079] 본 명세서에서 사용되는 "폴리올 공급"이라는 말은 중합체 폴리올에 존재하거나 중합체 폴리올의 제조 방법에 존재하는 기재 폴리올 공급의 양을 말한다.
- [0080] 본 명세서에서 사용되는 "총 공급"이라는 말은 각각의 다양한 생성물(즉, 예비형성된 안정제, 중합체 폴리올 등)에 존재하고/존재하거나 각각의 다양한 생성물의 제조 방법에 존재하는 모든 성분의 양의 합을 말한다.
- [0081] 달리 명시적으로 언급하지 않는 한, 명세서의 하기 부분에서 물질의 양, 반응의 시간과 온도, 양의 비율, 분자량의 값 등과 같은 것들에 대한 모든 수치 범위, 양, 값 및 백분율은 본 명세서에서 사용될 때 "약"이라는 용어가 값, 양 또는 범위에 대해 명시적으로 나타나지 않더라도, "약"이라는 단어로 시작되는 것으로 이해될 수 있다.
- [0082] 다음의 실시예는 나아가 본 발명의 조성물의 제조 및 사용에 대해 상세히 예시한다. 앞서 개시한 본 발명은 이 실시예에 의한 정신 또는 범위가 제한되지 않는다. 당업자는 조건의 알려진 변화 및 다음의 준비 절차의 과정이 조성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다는 것을 쉽게 이해할 것이다. 달리 언급되지 않는다면, 모든 온도는 섭씨이며, 모든 부 및 백분율은 각각 중량부 및 중량 백분율이다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0083] 작동 실시예에서 다음 성분들을 사용하였다.
- [0084] 폴리올 A: 수산화 칼륨 촉매의 존재하에 산화프로필렌과 산화에틸렌을 반응시키고, 정제하여 촉매를 제거함으로써 제조한 글리세린 개시된 폴리에테르 폴리올. 생성 폴리올의 히드록실가는 약 36이다.
- [0085] 폴리올 B: 수산화 칼륨 촉매의 존재하에 산화프로필렌과 산화에틸렌을 반응시키고, 정제하여 촉매를 제거함으로써 제조한 소르비톨 개시된 폴리에테르 폴리올. 생성 폴리올의 히드록실가는 약 28이다.
- [0086] 폴리올 C: 수산화 칼륨 촉매의 존재하에 산화프로필렌과 산화에틸렌을 반응시키고, 정제하여 촉매를 제거함으로써 제조한 글리세린 개시된 폴리에테르 폴리올. 생성 폴리올의 히드록실가는 약 52이다.
- [0087] HEMA: 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 에틸렌계 불포화 알코올
- [0088] 이소시아네이트 A: 바이엘 머티리얼사이언스(Bayer MaterialScience)로부터 상업적으로 얻을 수 있는 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트(MDI)
- [0089] BQ: 1,4-벤조퀴논
- [0090] ZnAcAc: 아연 아세틸아세토네이트
- [0091] 개시제 A: tert-부틸 퍼옥사이드(TBPO)
- [0092] 개시제 B: 듀폰트(DuPont)으로부터 VAZO 64로서 상업적으로 얻을 수 있는 아조비스(이소부티로니트릴)
- [0093] 점도: 점도는 캐논-펜스케(Cannon-Fenske) 점도계를 사용하여 측정하였음.
- [0094] 여과 방해 (여과 성능): 여과 성능은 점도가 부여한 어떠한 제약도 제거하기 위해 중합체 폴리올 샘플 1 중량부(예를 들어, 200 그램)를 무수 이소프로판올 2 중량부(예를 들어, 400 그램)로 희석시키고, 정해진 단면의 체(예를 들어, 지름 1 1/8 인치)에 고정된 양의 물질을 사용하여, 모든 중합체 폴리올과 이소프로판올의 용액이 중력에 의해 150-메쉬 체를 통과하도록 함으로써 측정하였다. 150-메쉬 체는 평균 메쉬 개구가 105 마이크론인 정사각형 메쉬를 가지며, 이것이 "표준 타이러(Standard Tyler)" 150 스퀘어 메쉬 체이다. 1200초 내에 체를 통과하는 샘플의 양을 백분율로 보고하며, 100 %의 값은 99 중량%를 초과하는 양이 체를 통과하는 것을 말한다.
- [0095] 실시예 1: 반응성 불포화기 함유 알로파네이트 개질된 이소시아네이트
- [0096] HEMA(480g)을 질소하에 60 °C에서 이소시아네이트 A(3000 g)와 1,4-벤조퀴논(2.4 g)과의 혼합물에 첨가하였다. 이 용액을 60 °C에서 75분 동안 가열하였다. 그리고나서, ZnAcAc(0.5 g)를 첨가하고 반응 용액을 75분 동안 90 °C에서 가열하였다. 60 °C로 식힌 후에, 염화 벤조일(1.0 g)을 첨가하여 NCO기 함량이 약 20.0 %인 저장 안정성의 노란색 액체를 얻었다.
- [0097] 실시예 2: 마크로머 A



[0098] 폴리올 A(3500 g)와 BQ(1.8 g)를 질소하에 5L 플라스크에 첨가하였다. 실시예 1로부터의 알로파네이트 개질된 이소시아네이트(157 g)를 70 ℃ 미만의 온도를 유지하면서 첨가 깔대기를 통해 첨가하였다. 그 혼합물을 70 ℃ 에서 2 시간 동안 교반하여 OH가가 약 26.7인 밝은 노란색의 생성물을 얻었다.

[0099] 실시예 3: 마크로머 B

[0100] 폴리올 B(3500 g)와 BQ(1.8 g)를 질소하에 5L 플라스크에 첨가하였다. 실시예 1로부터의 알로파네이트 개질된 이소시아네이트(94 g)를 70 ℃ 미만의 온도를 유지하면서 첨가 깔대기를 통해 첨가하였다. 그 혼합물을 70 ℃ 에서 2 시간 동안 교반하여 OH가가 약 21.7인 밝은 노란색의 생성물을 얻었다.

[0101] 예비형성된 안정제(PFS) 배합물:

[0102] 이는 마크로머 A 및 B로부터 각각 PFS A 및 B를 얻기 위해 제조된 예비형성된 안정제(PFS)의 일반적인 제조 방법이다. 각각의 예비형성된 안정제를 임펠러와 4개의 배플이 설치된 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)(제1 단계) 및 플러그 흐름 반응기(제2 단계)를 포함하는 2단계 반응 시스템으로 제조하였다. 각각의 반응기에서의 체류 시간은 약 60분이었다. 반응물을 공급 탱크로부터 인라인 정적 혼합기를 통하여, 이어서 반응기로 들어가는 공급관을 통하여 연속적으로 반응기로 펌핑하였으며, 잘 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를  $120 \pm 1$  ℃로 조절하였다. 제2 단계 반응기로부터의 생성물을 각 단계에서의 압력을 65 psig에서 조절하도록 설계된 압력 조절기를 통해 연속적으로 넘쳐흐르도록 하였다. 이어서, 예비형성된 안정제를 냉각기를 통해 수집 용기로 배출시켰다. 예비형성된 안정제를 위해 사용된 배합물이 표 1에 기재되어 있다.

## 표 1

[0103] 예비형성된 안정제 배합물

예비형성된 안정제	PFS A	PFS B
희석액 종류	이소프로판올	이소프로판올
공급물 중 희석액 농도, 중량%	60.0	60.0
공급물 중 마크로머 A 농도, 중량%	24.0	
공급물 중 마크로머 B 농도, 중량%		24.0
공급물 중 단량체 농도, 중량%	15.9	15.9
공급물 중 스티렌/아크릴로니트릴 비율	50/50	50/50
개시제 A 농도, 중량%	0.1	0.1

[0104] 중합체 폴리올(PMPO) 배합물:

[0105] 이 일련의 실시예는 예비형성된 안정제 A 및 B로부터 각각 제조되는 중합체 폴리올의 제조에 관한 것이다. 각각의 중합체 폴리올은 임펠러와 4개의 배플이 설치된 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)(제1 단계) 및 플러그 흐름 반응기(제2 단계)를 포함하는 2단계 반응 시스템으로 제조하였다. 각각의 반응기에서의 체류 시간은 약 60분이었다. 반응물을 공급 탱크로부터 인라인 정적 혼합기를 통하여, 이어서 반응기로 들어가는 공급관을 통하여 연속적으로 반응기로 펌핑하였으며, 잘 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를  $115 \pm 1$  ℃로 조절하였다. 제2 단계 반응기로부터의 생성물을 각 단계에서의 압력을 45 psig에서 조절하도록 설계된 압력 조절기를 통해 연속적으로 넘쳐흐르도록 하였다. 이어서, 중합체 폴리올을 냉각기를 통해 수집 용기로 배출시켰다. 조 생성물을 진공 스트립핑하여 휘발성 물질을 제거하였다. 스트립핑 전에 조 중합체 폴리올에서 측정된 단량체의 농도로부터 생성물 내의 총 중합체 중량%를 계산하였다. 실험에서 사용된 변수가 표 2에 기재되어 있다.

## 표 2

실시예	4	5	6	7
<b>제조 조건:</b>				
공급물 중 개시제 B, 중량%	0.32	0.32	0.32	0.32
기재 폴리올	A	A	A	C
공급물 중 기재 폴리올, 중량%	52	52	51	45
예비형성된 안정제	A	B	B	B
마크로머	A	B	B	B
공급물 중 마크로머, 중량%	1.7	1.7	2.0	2.0

공급물 중 이소프로판올, 중량%	4.7	4.7	5.0	5.0
공급물 중 단량체, 중량%	40	40	40	47
150-메쉬 여과, %	100	100	100	100
<b>생성물의 물성:</b>				
총 중합체(스트립핑된 생성물)	43	43	43	49
점도, cSt	5294	4924	4904	5406

[0107]

비록 본 발명이 예시의 목적으로 앞서 상세히 설명되었다 하더라도, 그러한 상세한 설명은 오로지 그러한 예시의 목적일 뿐이며, 특허청구범위에 의해 한정될 수 있는 경우를 제외하고는 본 발명의 정신 및 범위에서 벗어남이 없이 당업자가 변형을 행할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.