

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08G 18/16  
C08G 18/10

(11) 공개번호 10-2005-0044274  
(43) 공개일자 2005년05월12일

(21) 출원번호 10-2004-0089609  
(22) 출원일자 2004년11월05일

(30) 우선권주장 10/703,251 2003년11월07일 미국(US)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨  
미국 펜실베니아주 피츠버그 바이엘로드 100  
(72) 발명자 카우시바,브라이언디.  
미국 25526 웨스트 버지니아주 허리케인 듀딩 애비뉴 213  
닐,브라이언엘.  
독일 51381 레버쿠젠 칼-비히만 스트라쎄 35

(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

(54) 개선된 안락감 및 보다 우수한 내구성을 갖는 성형폴리우레탄 발포체

요약

본 발명은 높은 진동 감쇠, 낮은 반발탄성 및 높은 내구성을 나타내는 성형 가요성 폴리우레탄 발포체를 제공한다. 본 발명의 발포체는 많은 부분이 이중금속 시안화물(DMC)을 기재로 하는 폴리올 성분으로부터 제조된다. 본 발명의 발포체는 폴리우레탄 시트 발포체의 대량 생산에서 사용되는 임의의 제조 방법으로 제조될 수 있으며, 진동 전달의 감쇠가 요구되는 시트 용도에 적합하다.

대표도

도 1

색인어

폴리우레탄 발포체, 폴리올, 이중금속 시안화물, 진동 감쇠, 시트 완충재

명세서

도면의 간단한 설명

본 발명은 이제부터 도면과 관련해서 제한이 아닌 예시를 목적으로 기술될 것이다.

도 1은 두께가 65mm인 상이한 발포체들에 있어서, 감쇠 주파수와 전달 에너지 사이의 상관관계를 보여준다.

도 2는 본 발명의 발포체의 개선된 진동 감쇠성을 보여준다.

도 3은 전형적인 발포체의 피로 동안에 진동 감쇠성의 변화를 보여준다.

도 4는 피로 동안에 본 발명의 발포체의 일정한 피크 전달률을 보여준다.

도 5는 동적 피로 시험에 대한 발포체의 반응을 비교한 것이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 일반적으로 폴리우레탄 발포체, 보다 특히는 높은 진동 감쇠(vibrational dampening), 낮은 반발탄성 및 높은 내구성을 나타내는 성형 가요성 폴리우레탄 발포체에 관한 것이다. 본 발명의 발포체는 많은 부분이 이중금속 시안화물(DMC)을 기재로 하는 폴리올 성분으로부터 제조된다.

가요성 폴리우레탄 발포체의 제조는 통상적인 상업적 공정이며, 광범위한 소비재들이 이로부터 유래된다. 제조 라인의 사양은 부분적으로는 제품 디자인의 복잡성에 의해 결정된다. 예를 들면 자동차 시트의 완충 패드는 경제적인 제조를 위해 주형내(in-mold) 제조 공정을 필요로 할 정도로 충분히 복잡하다. 성형 표면에서의 적당한 경화를 달성하기 위해 약간의 가열이 필요하지만, 이는 두 가지의 성형 기술의 개발을 이끌어냈다.

보다 오래된 성형 공정은 사용된 온도 범위로 인해 "고온-경화"로서 칭해진다. 이 공정에서는 일반적으로 비교적 낮은 분자량의 폴리올(약 3,000 달톤(Da))을 사용한다. 발포체의 물성을 원하는 대로 미조정하기 위해서, 다양한 폴리올 작용기수 및 분자량을 사용한다. 양질의 표면을 달성하기 위해서, 반응성 혼합물을 약 40°C에서 주형에 붓는다. 표면 근처에서의 적당한 경화를 달성하기 위해서, 주형을 약 120°C 이하로 재빠르게 사이클링시킨다. 이렇게 제조된 발포체는 10 내지 15분 후에는 탈형되기 쉽다. 이어서 주형을 냉각시키고 또다른 사이클에 대비한다. 이러한 유형의 공정과 관련된 높은 에너지 비용 및 기타 제조 비효율성 때문에, 상기 공정은 북미에서는 인기가 없어졌다.

보다 인기가 있는 "저온-경화" 공정에서도 가열된 주형을 사용하며, 이 주형을 약 65°C로 유지하지만, 어떤 냉각 사이클도 사용하지 않는다. 이러한 공정은 변형가능하지만, 탈형 시간은 전형적으로 5분 미만이다. 보다 빠른 경화 속도는, 보다 많은 옥시에틸렌 말단으로 캡핑된 보다 높은 분자량의 폴리올(약 5,000 Da)로 인한 것이다. 발포체 가공 특성과 발포체 물성의 원하는 조합을 달성하기 위해서, 다양한 폴리올 작용기수 및 분자량을 저온-경화 공정에서 사용한다.

자동차 시트의 성능은, 진동 자극에 대한 인간 반응에 대한 인식이 증가함에 따라, 계속 발전되어 왔다. 예를 들면 연구에 의하면 인간 신체는 4 내지 20 Hz 범위의 진동에 특히 민감하다. 따라서, 이러한 범위에 대해 높은 진동 감쇠를 나타내는 시트용 완충재를 제공하는 것에 대한 관심이 높아졌다.

반발탄성에 대한 요건도 최근 몇년 동안 변화되어 왔다. 시트 기술이 현재 시행중이기 때문에, 보다 낮은 공진 주파수와 보다 높은 반발탄성 사이에 부적절한 상관관계가 일반적으로 존재한다(미국특허 제 6,051,622 호 및 문헌[M.R.Kinkelaar, K.D.Cavender 및 G.Crocco, POLYURETHANES EXPO '96, 496 내지 502 페이지]에 기술되어 있음). 갑작스런 낮은 주파수 진동이 높은 반발탄성의 발포체를 통해 강하게 전파될 수 있어서, 시트 착석자가 불편함을 느끼게 된다.

따라서 완충재의 디자이너들은, 보다 높은 주파수 진동의 감쇠(낮은 공진 및 감쇠 주파수의 발포체를 사용)와 착석자를 위한 허용가능한 수준의 되튐(bouncing)(높은 반발탄성의 발포체를 사용) 사이에서 타협해야 한다. 원하는 만큼 높은 주파수 진동 감쇠를 달성하기 위해서는, 비교적 높은 반발탄성의 발포체 완충재(ASTM D3574-95에 의해 측정시, 약 65%을 초과하는 볼 리바운드값(ball rebound value)을 가짐)을 사용하는 것이 통상적이었다.

제품 내구성 연구로부터의 입력 변수가 고급 자동차 용도에서 제품 사양의 조정에 계속 기여한다는 것도 주목해야 한다. 압축 동안의 히스테리시스 손실 같은 정적 내구성 척도는 미래의 성능을 특성짓는 수단을 제공한다.

통상적인 제조 기술의 테두리내에서 달성하기 어려운 것이, 진동 감쇠와 낮은 반발탄성과 우수한 내구성의 조합이다. 이는 특히, 보다 낮은 겉보기 밀도(예를 들면 60kg/m<sup>3</sup> 미만)에서 제조된 보다 높은 경도의 발포체(load bearing foam)(예를 들면 20kg<sub>f</sub>/314cm<sup>2</sup> 25% IFD 초과)에서 그러하다. "압입력 변형"(IFD)은 폴리우레탄 발포체의 경도의 척도이다. 우수한 진동 감쇠성을 달성하는 것은 보다 높은 경도 및 보다 낮은 밀도에서 보다 얇은 발포체(예를 들면 100mm 미만)에서 특히 도전할 만한 과제이다.

수산화칼슘에 의해 촉진되는, 적합한 수소-함유 개시 화합물에 옥시프로필렌이 첨가되는 반응처럼, 폴리에테르 폴리올은 전형적으로는 염기-촉진된 고리열림 중합에 의해 제조된다. 강염기성 화합물의 존재로 인해, 불포화 모놀(monol)을 형성하는 잘 공지된 옥시프로필렌의 이성질화 반응이 유도된다. 개시 화합물(예를 들면 300 내지 800 Da 트리올)로부터, 최종 생성물 분자량(예를 들면 5,000 Da 트리올)을 향해 폴리올 분자량이 증가되는 동안, 히드록실기의 농도는 비교적 낮아진다. 이러한 조건(예를 들면 56mg KOH/g 미만)에서, 추가적인 옥시프로필렌은 폴리올에 첨가되기보다는 이성질화할 가능성이 점점 커진다. 이러한 부반응은 결국, 전형적인 공정 조건에서 약 28mg KOH/g 미만의 히드록실가를 달성하는 것이 불가능해질 정도로, 지배적이 되어 버린다. 이러한 효과적인 보다 낮은 한계는 가장 바람직한 범위의 폴리올 당량을 달성하지 못하게 한다. 높은 모놀 함량은 발포체 제조에 있어서 폴리올의 가공성을 저하시킬 수도 있으며, 종종 기포 구조에도 영향을 미친다.

보다 순한 반응 조건에서, KOH-촉진된 공정은 미국특허 제 5,010,177 호 또는 EP 0 677 543 A1에 기술된 바와 같이 보다 낮은 불포화 함량을 달성할 수 있다. 이러한 방법이 모놀 함량을 다소 감소시킬 수는 있지만, 불포화도는 DMC 촉매작용에 비해(0.02 meq/g 미만) 여전히 높다(약 0.02 내지 0.04 meq/g). 보다 높은 당량과 이러한 중간 불포화도의 조합은 몇몇 이점을 제공하지만, 완전히 가장 바람직한 조합의 물성에는 도달하지 못한다.

형성되는 모놀의 양을 감소시키는 기타 염기성 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면 수산화세슘 촉매가 기술되어 있다(예를 들면 미국특허 제 4,764,567 호). 이러한 제조 방법으로는 적당한 평균 당량에 접근하는 폴리올을 제조할 수 있지만, 이

러한 폴리올로부터 제조된 발포체는 높은 반발탄성을 나타내는 경향이 있으며, 이는 이러한 중간체로 하여금 발포체 물성의 원하는 조합을 제공하지 못하게 한다. 수산화세슘 공정은 비용도 보다 많이 들며, 값비싼 수산화세슘을 재순환시켜야 하므로, 복잡하다(예를 들면 미국특허 제 5,468,840 호 및 제 5,545,712 호를 참고).

그러나, 이중금속 시안화물(DMC) 촉매에 의해 제조된 폴리올은 근본적으로 상이하다. 이는 특히 미국특허 제 5,605,939 호, 제 5,689,012 호, 제 5,700,847 호, 제 5,777,177 호, 제 5,958,994 호, 제 6,008,263 호, 제 6,051,622 호, 제 6,063,309 호, 제 6,066,683 호 및 제 6,083,420 호와 같은 특허에 기술된 방법에 의해 제조된 폴리올의 경우에 그러하다. 이러한 폴리올은 본질적으로 매우 낮은 불포화도(예를 들면 0.01 meq/g 미만)를 갖지만, 폴리올 배치(batch)의 분자량 분포는 상이하다. 이는 미국특허 제 6,008,263 호 및 제 6,066,683 호에 상세하게 기술되어 있다. DMC 촉매작용에 의한 분자량 분포는 통상적인 KOH 생성물의 것보다 좁으며, DMC 생성물은 발포체 가공 및 성질 둘 다에 강한 영향을 주는 높은 분자량의 테일(tail)을 함유한다.

높은 분자량의 테일의 발포체 불안정성에 대한 영향을 조절하는 방법은 부분적으로는 미국특허 제 6,008,263 호에 기술된 발명의 특허대상이다. 이러한 높은 분자량 종을 함유하는 폴리올을 발포체의 제조에 사용하는 경우, 테일은 원하는 진동 감쇠에 기여한다. 많은 최종 발포체 성질은, 미국특허 제 5,700,847 호 및 제 6,051,622 호에 기술된, DMC 폴리올을 사용하는 예비중합체 방법을 통한 발포체의 제조 방법에 의해 입증되었다. 그러나 이러한 기술은 널리 실행되지 않으며, 최종 성질을 예비중합 없이 달성하는 것이 바람직하다.

단일 컨베이어 라인상에서 일정 범위의 발포체 등급(등급은 밀도 및 경도에 의해 특징지워짐)을 제조하는 것이 통상적인 산업적 관행이다. 넓은 범위의 발포체 등급을 망라하려면, 폴리올과 같은 임의의 폴리우레탄 성분이 똑같이 넓은 범위의 배합물에 대해 힘든 가공을 제공해야 한다. 공정 변동성(process variability)은 또한 임의의 폴리우레탄에 대해 넓은 공정 윈도우(processing window)를 요구한다. 성형 발포체에 사용되는 보다 낮은 히드록실(45mg KOH/g 미만) 폴리올의 경우, 원하는 공정 조건을 제공하기 위해서는 보다 높은 수준의 1차 히드록실기(70% 초과)가 필요하다는 것이 일반적으로 밝혀졌다. 유감스럽게도, 이러한 히드록실기 범위에서 DMC 촉매작용을 사용해서 옥시에틸렌 말단블록 또는 캡을 첨가함으로써 높은 수준의 1차 히드록실기 함량을 얻는 것은 불가능하다는 것도 밝혀졌다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 당해 분야에서는, 우수한 진동 감쇠와 낮은 반발탄성과 우수한 내구성의 원하는 조합을 달성하는 가요성 발포체 및 그의 제조 방법이 필요하다.

### 발명의 구성 및 작용

#### 발명의 요약

본 발명의 발포체는 높은 진동 감쇠, 낮은 반발탄성 및 높은 내구성을 나타내는 성형 가요성 폴리우레탄 발포체이다. 많은 부분이 이중금속 시안화물(DMC)을 기재로 하는 폴리올 성분을 사용해서, 폴리우레탄 시트 발포체의 대량 제조에 사용되는 임의의 제조 공정을 통해, 본 발명의 발포체를 제조할 수 있다. 본 발명의 발포체는 진동 전달의 감쇠가 필요한 시트 용도에 적합하다.

본 발명의 상기 및 기타 장점 및 이점은 후술되는 "발명의 상세한 설명"을 통해 명백해질 것이다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명은 지금부터 제한이 아닌 예시를 목적으로 기술될 것이다. 실시예를 제외하고, 또는 달리 언급이 없는 한, 명세서에 명시된 양, 백분율, OH가, 작용기수 등을 표현하는 모든 숫자는 모든 경우에 "약"이라는 단어에 의해 수식되는 것으로 이해하도록 한다. 본원에서 달톤(Da)으로서 표현된 분자량 및 당량은 달리 언급이 없는 한 수평균 분자량 및 당량이다. 모든 % 조성은 달리 언급이 없는 한 중량%이다.

본 발명의 폴리우레탄 발포체는, 이소시아네이트와; 40% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하고, 65% 이상의 1차 히드록실 함량을 갖고, 실질적으로는 0.020 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체로부터 제조된 폴리올 성분과; 임의적으로는 촉매, 첨가제, 계면활성제, 충전제, 가교제 및 발포체 중에서 선택된 1종 이상의 성분의 반응에 의해 제조된다. 본 발명의 폴리우레탄 발포체는 6 Hz 미만의 감쇠 주파수 및 4.0 A/A<sub>0</sub> 미만의 공진시 전달률을 갖는다.

본 발명은 놀랍게도 보다 낮은 공진 주파수와 보다 낮은 피크 전달률의 장점을 조합하여, 보다 많은 입력 에너지를 감쇠한다. 착석자에 대해 증폭되는 총 에너지는, 감쇠(즉 A/A<sub>0</sub>=1) 아래의 임의의 면적이 제외된 곡선의 적분으로서 특징지워진다. 이는 완충재를 통해 착석자에 대해 증폭된 에너지와 유사한 값을 제공한다. 이를 감쇠 주파수와 함께 시험해 보면, 놀랍게도 본 발명의 발포체는, 도 1의 단선 영역내에 함유된 보다 적은 총 증폭 에너지와 보다 넓은 범위의 감쇠 주파수를 조합하는 새로운 영역의 성능에 대한 접근을 제공함이 관찰되었다. 도 1은 45 내지 60 kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 20 내지 27 kg<sub>f</sub>/314 cm<sup>2</sup> 25% IFD에서 제조된 65mm 발포체에 대한 이러한 거동을 보여준다. 본원에서 사용된 "압입력 변형"(IFD)은 폴리우레탄 발포체의 경도의 척도이다. IFD는 본원에서는 일본산업표준(Japanese Industrial Standard: JIS) K 6400의 방법 6.3에 의해 측정되었다. 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 IFD는 25% 변형에서 측정되었다. 도 1의 각 등급(즉 밀도, 경도, 두께)의 발포체에 있어서, 본 발명의 발포체는 전달 에너지와 감쇠 주파수의 가장 낮은 조합을 제공한다. 도 1의 데이터는 실시 예 및 비교실시에의 모든 발포체의 전달률 반응을 적분함으로써 유도되었다.

보다 높은 주파수 진동의 적당한 감쇠를 달성하기 위해서는, 피크 전달 가속도 대 피크 입력 가속도의 비( $A/A_0$ )가, 6 Hz보다 큰 주파수에서 감쇠( $A/A_0 < 1$ )를 나타내는 것이 바람직하다. 또한, 4.0  $A/A_0$  미만의, 공진 주파수에서의 피크 전달률(공진비라고도 함)을 실현하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 발명자들은 최종 발포체에서 성질들의 원하는 조합을 달성하는데에는 보다 높은 당량의 폴리올이 특히 중요하다는 것을 알아냈다. 적합하게 높은 당량의 폴리올을 제조하는 것은 통상적인 폴리올 제조 기술에서는 불가능하다.

근래의 개발은 보다 낮은 공진 주파수가 보다 낮은 반발탄성에서 얻어지도록 이전에 관찰된 상관관계를 파괴하는 수단을 제공한다. "낮은 반발탄성"이란 ASTM D3574-95에 의해 측정시, 약 65% 미만의 볼 리바운드를 뜻한다. 이는 보다 넓은 진동 범위에 걸친 감쇠와 시트 착석자에 대한 감소된 진동의 유리한 조합을 제공한다.

두께가 100mm인 본 발명의 발포체는 6 Hz 미만의 감쇠 주파수 및 4.0  $A/A_0$  미만의 공진비를 나타낸다. 볼 리바운드는 65% 미만, 바람직하게는 63% 이하이다. 또한 히스테리시스 손실은 22% 미만이다. 더욱 특히는, 발포체의 전달 에너지는 바람직하게는 3.8  $\text{Hz} \cdot A/A_0$  미만이며, 발포체는 5.2 Hz 미만의 감쇠 주파수를 나타낸다. 감쇠 주파수, 피크 전달률(또는 공진비)은, 본원에서 전문이 참고로 인용된 미국특허 제 6,051,622 호에 기술된 시험 방법에 의해, 22.7kg 시편을 사용해, 측정된다. "높은 진동 감쇠"란 미국특허 제 6,051,622 호에 개시된 시험 방법으로 측정시 약 6 Hz 미만의 감쇠 주파수 및 4.0  $A/A_0$  미만의 피크 전달률(또는 공진비)을 가짐을 뜻한다. '622 특허의 방법은, 22.7kg의 시편을 사용하며, 약 1 내지 약 10 Hz의 진동 주파수 범위에서 일정한 피크 입력 가속도를 유지함을 특징으로 한다.

전형적인 전달률 반응의 형태로 인해, 낮은 공진 주파수는 통상적으로 낮은 감쇠 주파수를 나타낸다. 테켄(Tekken) 시편(50kg)을 사용해서, 도 2는 실시예 5의 본 발명에 따르는 발포체의 성능(실선)과, 65mm의 두께 및 60kg/m<sup>3</sup>의 밀도를 사용해서 25 kg<sub>f</sub>/314cm<sup>2</sup> 25% IFD로 제조된 상업적으로 입수가 가능한 발포체의 성능을 비교한다. 비교실시예 C6의 "표준 TDI" 곡선(점선)은 낮은 공진 주파수에서 전형적으로 좁은 피크를 나타내지만 비교적 높은 피크 전달률을 나타낸다. 비교실시예 C7의 "표준 MDI" 곡선(단선)은 보다 넓은 피크 및 보다 높은 공진 주파수를 나타내지만, 보다 낮은 피크 전달률을 제공한다. 본 발명의 TDI 발포체와 표준 TDI 발포체는 각각의 공진비에 의해 구별될 수 있다. TDI 발포체와 MDI 발포체는 6 Hz에서의 전달률 또는 감쇠 주파수에 의해 구별될 수 있다.

동적 휨(dynamic flexure) 동안 크립(creep) 특성은 시트 발포체 품질을 특징짓는 추가의 수단을 제공한다. 따라서 "우수한 내구성"이란, 크리핑시킬 뿐만 아니라 전달률을 비교적 거의 변화시키지 않음을 포함하는 동적 내구성 시험에서 우수한 성능을 나타냄을 뜻한다. 우수한 내구성이란 부분적으로는 다음 시험 방법으로 시험시 약 22% 미만의 히스테리시스 손실을 나타냄을 뜻한다.

8인치 직경의 변형기 풋(foot) 및 2인치/분의 변형 속도를 사용하여, 발포체를 그의 원래 높이의 75%로 변형시켰다. 이러한 변형 사이클을, 각 사이클 사이에 1분씩 휴지기를 두면서, 3회 반복하였다. 3번째 사이클로부터 얻은 부하-변형 데이터를 사용하여, 부하 곡선과 비-부하 곡선 사이의 면적을 부하 곡선의 %로서 계산하였다. 이렇게 하여 히스테리시스 손실의 추정값을 얻었다.

도 3은 비교실시예 C7로부터 얻어진 폴리우레탄 완충 발포체의 피로 동안에 관찰된 변화를 도시한다. 도시된 바와 같이, 발포체의 피로는, 보다 높은 피크 전달률 및 보다 높은 감쇠 주파수로의 이동을 특징으로 하는 진동 감쇠성의 저하를 유도한다. 도 3에 도시된 데이터는, 테켄 시편(50kg)을 사용하여 진동 전달률을 간헐적으로 측정하면서 부하점(크립을 허용)으로 조절되는, 5 Hz에서 주기적 변형을 수행하는 전기유압식 시험기를 사용하여 얻어낸 것이다. 이 방법이 하기 표 1에 요약되어 있다.

표 1.

피로-전달률 시험	
단계	시험(분)
진동 전달률 1	2
예비휨(preflex)시 초기 IFD	10
후-IFD 회복	30
변형-부하 사이클 1	1
피로상 1	60
진동 전달률 2	2
피로상 2	120
진동 전달률 3	2
피로상 3	240
진동 전달률 4	2
변형-부하 사이클 2	1
후-피로 IFD	
피로 회복	30
후-회복 IFD	3
변형-부하 사이클 3	1

피로 사이클 전후에 수행된 IFD 측정은 ASTM 시험 B<sub>1</sub> 방법을 따른다는 것을 알아야 한다. 초기 IFD 측정 및 30분 회복에 이어, 발포체가 75%로 압축됨에 따라 변형-부하 곡선을 회수하였다. 이러한 사이클에 이어, 35kg±10%에서 선택된 두 개의 원하는 부하점을 제공하는 초기 높이를 결정하였다. 일단 피로 사이클이 시작되면, 유압식 제어기가 부하 제어점을 유지하도록 변형 한계를 계속 조절하였다. 따라서 발포체의 동적 부하 동안에는 발포체는 변형된 후에 크리핑되었다.

도 4에 도시된 바와 같이, 실시예 5에서 얻어진 본 발명의 발포체(최하부 실선)는 이러한 피로 동안에 일정한 피크 전달률을 유지하는 반면, 비교실시예 C6(표준 TDI-최상부 점선) 및 비교실시예 C7(표준 MDI-단선)에서 얻어진 다른 두 발포체는 피크 진동 전달률이 증가하는 통상적인 경향을 나타내었다. 더우기, 이러한 이점은 도 5에 도시된 바와 같이 피로 동안에 크립에 대한 탁월한 내성을 갖는 발포체에서 제공되었다.

본 발명의 가요성 폴리우레탄 발포체는, 후술되는 폴리올 성분과, 이소시아네이트, 보조적 용도의 기타 폴리올, 사슬연장제 및/또는 가교제, 계면활성제, 촉매 및 기타 첨가제를 포함하나 여기에만 국한되지는 않는 폴리우레탄 발포체 성분의 반응에 의해 제조된다.

### 폴리올 성분

본 발명의 폴리올 성분은 바람직하게는 임의의 다양한 잘 공지된 합성방법(예를 들면 통상적인 염기 촉매작용을 사용하는 제조 방법)에 의해 제조된 1종 이상의 폴리옥시알킬렌 폴리올을 함유하는 블렌드이다. 폴리올 성분은 추가로 중합체 폴리올 또는 중합체-개질된 폴리올, 예를 들면 폴리올 매트릭스내 비닐 중합체 또는 비-비닐 고체의 분산액을 포함할 수 있다. 이러한 "충전된" 폴리올이 사용되는 경우, 충전제를 제외한 폴리올 담체 중량은 총 폴리올 중량의 일부로서 계산된다. 그러나 본 발명의 폴리올 성분의 주요 부분은 전체 또는 일부가 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하는 폴리올로 이루어진다는 것이 중요하다. 이러한 DMC 촉매작용-제조된 폴리올은 본원에서 전문가가 참고로 인용된 미국특허 제 5,605,939 호, 제 5,689,012 호, 제 5,700,847 호, 제 5,777,177 호, 제 5,958,994 호, 제 6,008,263 호, 제 6,051,622 호, 제 6,063,309 호, 제 6,066,683 호 및 제 6,083,420 호에 기술된 공정에 의해 제조될 수 있다. 충전된 폴리올 담체 중량이 폴리올 성분내 모든 기타 폴리올과 함께 계수되는 경우, 40 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상, 가장 바람직하게는 65 중량% 이상의 폴리올이 DMC 촉매를 기재로 해야 한다.

DMC 촉매작용-제조된 폴리올의 장점과 보다 높은 반응성을 조합하기 위해서, 예를 들면 미국특허 제 6,066,683 호에 상세히 기술된 바와 같은 2-촉매 합성방법을 사용한다. 이러한 방법의 첫번째 단계에서는, 적당한 DMC 촉매를 사용하여 폴리올의 내부 블록(폴리올 중간체 또는 주쇄라고도 함)을 합성한다. 주쇄 합성에 이어, 수산화칼륨과 같은 적당한 염기성 촉매를 유리하게는 옥시에틸렌의 말단블록에 첨가하여, 원하는 수준의 1차 히드록실 함량을 얻는다. 이어서 이렇게 얻어진 생성물을 적당하게 정제하여 잔류 염기를 처리하고, 발포에 사용하기 위한 보다 높아진 반응성의 폴리올을 얻는다.

본 발명의 폴리올 성분의 폴리올은 상이한 가공 방법을 사용하여 제조될 수 있으며, 상이한 조합 및 상이한 양의 다양한 단량체를 함유할 수 있다. 더욱 특히는, 폴리올은 낮은 분자량(예를 들면 300 내지 700 Da)의 정제된 KOH 개시제 또는 DMC-기재의 개시제를 사용한 반-회분식 방법, 미국특허 제 5,777,177 호에 기술된 바와 같은 개시제 알콜의 연속적 첨가를 수반하는, 낮은 분자량 개시제를 사용한 반-회분식 방법, 또는 예를 들면 미국특허 제 5,689,012 호에 기술된 바와 같은 완전 연속식 방법에 의해 제조될 수 있다. 그 결과 얻어진 폴리올의 블렌드는 65% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 초과, 가장 바람직하게는 80% 초과, 1차 히드록실 함량을 나타내는 것이 바람직하다. 이러한 이유로, 본 발명의 폴리올의 DMC 촉매-기재 부분은 미국특허 제 6,066,683 호에 기술된 2-촉매 방법에 의해 제조되는 것이 바람직하다. 폴리올 성분은, 중량 기준으로, 바람직하게는 1,000 Da 초과, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 7,000 Da, 가장 바람직하게는 1,500 내지 3,000 Da의 당량을 갖는 1종 이상의 폴리옥시알킬렌 폴리올을 함유한다.

폴리올 성분의 DMC 촉매-기재 부분은, 순수하게 사용되든지 강화 충전제 성분을 위한 담체로서 사용되든지간에, 본 발명의 발포체에서 가장 중요한 것이다. 낮은 1차 함량을 갖는 소부분의 폴리올을 사용할 수는 있지만, DMC 촉매-기재 부분의 평균 1차 히드록실 함량은 바람직하게는 전술된 바와 같이 65%를 초과해야 한다. 이러한 폴리올 부분의 대다수가 바람직하게는, 처음에 DMC 촉매작용을 사용하여 주쇄 또는 중간체를 제조하고, 이어서 KOH에 의해 제공되는 것과 같은 염기성 촉매작용을 사용하여 높은 옥시에틸렌 함량의 말단블록을 첨가하는 2-단계 방법에 의해 제조될 수 있다. 높은 옥시에틸렌 함량의 블록은 평균적으로 DMC 촉매-기재의 폴리올의 총중량의 50% 이하, 더욱 바람직하게는 30% 이하, 가장 바람직하게는 15% 미만, 이하를 차지하는 것이 바람직하다. 높은 옥시에틸렌 함량이란, 공급된 옥시알킬렌의 총중량의 85%를 초과하는 옥시에틸렌 공급물을 사용해서 제조된 임의의 블록을 뜻한다. 이러한 블록이 말단블록으로서 첨가된 경우, 그 결과 얻어진 생성물은 "캡핑되었다(capped)"고 한다.

바람직한 주쇄는 옥시프로필렌과 옥시에틸렌의 랜덤 및 블록 공중합체이다. 본원에서 전문가가 참고로 인용된 미국특허 제 5,158,922 호 및 제 5,470,813 호에 기술된 이중금속 시안화물(DMC) 촉매 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리올의 내부 구조는 미국특허 제 6,008,263 호 및 제 6,066,683 호에 교시된 단량체의 블록을 1개 이상 함유할 수 있지만, 가장 바람직하게는 옥시에틸렌이 총 내부 분자 구조의 25% 이하를 차지하도록 옥시에틸렌과 옥시프로필렌이 불규칙하게 분포되어 있는 것이다. 추가로, 미국특허 제 6,008,263 호에 교시된 바와 같이, 옥시프로필렌과 1종 이상의 기타 옥시알킬렌의 혼합 공급물이 바람직하게는 총 DMC 촉매작용 기간의 95% 이상 동안에 사용될 수 있다. 이러한 혼합 공급 동안에, 총 옥시알킬렌 공급물의 1.5 중량% 이상이, 미국특허 제 6,008,263 호에 교시된 바와 같은, 옥시에틸렌, 기타 안정화-개질 공단량체 또는 그의 조합이어야 한다. 순수 옥시프로필렌 공급물은 DMC 촉매작용 기간 동안 총 옥시알킬렌 기간의 5% 이하여야 한다. 발포체 가공에 대한 모놀의 영향은 기술되어 있으며, 기술된 주쇄가 0.020 meq/g 미만, 더욱 바람직하게는 0.010 meq/g 미만, 가장 바람직하게는 0.008 meq/g 이하의 불포화도를 갖는다는 것이 본 발명의 발포체에서 가장 중요한 점이다. 추가로, 주쇄의 히드록실 함량이 45mg KOH/g 미만, 더욱 바람직하게는 35mg KOH/g 미만, 가장 바람직하게는 28mg KOH/g 미만인 것이 바람직하다.

높은 옥시에틸렌 함량의 말단블록을 1종 이상의 DMC 촉매-기재의 폴리올에 첨가하는 두번째 단계에 따라서, DMC 촉매-기재의 폴리올은 블렌드임을 특징으로 할 수 있다. 총 폴리올 성분과는 별도로, 이러한 블렌드는 불포화 함량 및 1차 히드록실 함량의 요건을 충족시켜야 한다. 또한 이러한 1종 이상의 DMC 촉매-기재의 폴리올의 최종 블렌드는 38mg KOH/g 미만, 더욱 바람직하게는 32mg KOH/g 미만, 가장 바람직하게는 26mg KOH/g 미만의 히드록실 함량을 갖는 것이 바람직하다. 최종 폴리올 성분이 임의의 강화 충전제를 함유하지 않음을 특징으로 하는 경우, 이것은 바람직하게는 40mg KOH/g 미만, 더욱 바람직하게는 35mg KOH/g 미만, 가장 바람직하게는 30mg KOH/g 미만의 히드록실 함량을 갖는다.

본 발명의 발포체내 폴리올을 바람직하게는, 적합한 수소-함유 개시제 분자를 옥시프로필렌 단독, 옥시프로필렌과 보다 고급의 옥시알킬렌(예를 들면 1,2- 또는 2,3-옥시부틸렌, 스티렌 옥사이드, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> α-올레핀 옥사이드, 옥세탄, 3-메틸 옥세탄, 카프로락톤, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 할로겐화 옥시프로필렌, 할로겐화 옥시부틸렌)의 혼합물, 또는 임의의 전술된 옥시알킬렌과 옥시에틸렌의 혼합물로 옥시알킬화시킴으로써, 제조할 수 있다. 옥시에틸렌과 옥시프로필렌이 특히 바람직하다. 폴리올 성분은 바람직하게는 50 중량% 이상의 옥시프로필렌으로 이루어진다. DMC 촉매작용 기간에서는, 옥시프로필렌을 바람직하게는 전술된 제약조건에 따라 첨가한다. 다양한 랜덤 및 블록/랜덤 폴리올 구조를 합성하기 위해서, 옥시알킬화 동안에 옥시알킬렌 공급물의 조성을 변화시킬 수 있다. 예를 들면, 초기 옥시알킬화를 옥시프로필렌만 사용해서 수행한 후에, 옥시프로필렌과 옥시에틸렌을 동시에 공급할 수 있다.

DMC 촉매작용을 사용해 주쇄를 합성하면 몇몇 특별한 공정 선택사항이 생긴다는 것을 명심해야 한다. 이러한 촉매는, 비교적 낮은 분자량의 또는 "단량체성"의 개시제를 사용하기 보다는 중간 분자량의 수소-함유 개시 화합물을 사용하는 보다 짧은 유도 기간을 갖는다는 것이 밝혀졌다. 이러한 중간 분자량 개시제는 종종 수산화칼륨과 같은 기타 촉매를 사용해 "단량체성" 개시제를 옥시알킬화시키는 방법에 의해 제조된다. 그러나, 이러한 개시제는 유리한 가공 기술을 통해 이중금속 촉매작용을 사용하여 제조될 수도 있다. 중간 개시제는, 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 보다 고급의 옥시알킬렌, 예를 들면 1,2- 또는 2,3-옥시부틸렌, 스티렌 옥사이드, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> α-올레핀 옥사이드, 옥세탄, 3-메틸옥세탄, 카프로락톤, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 할로겐화 옥시프로필렌, 할로겐화 옥시부틸렌 및 이들의 혼합물과 같은 단량체를 포함하나 여기에만 국한되지는 않는 단독중합체, 블록공중합체, 랜덤공중합체 또는 블록/랜덤 공중합체이도록 제조될 수 있다. 옥시에틸렌, 옥시에틸렌/옥시프로필렌 혼합물이 바람직하며, 특히 옥시프로필렌 단독이 바람직하다. 반-회분식 또는 회분식 제조 방법을 사용하는 경우, 바람직한 개시제는 50 내지 1,000 Da, 더욱 바람직하게는 200 내지 500 Da의 당량을 갖는다. 개시제의 연속식 또는 반-회분식 연속-첨가 방법을 사용하는 경우, 유도 시간이 더 이상 제한되지 않기 때문에 "단량체성" 개시 화합물을 바로 사용할 수 있다. 이는 예를 들면 미국특허 제 5,689,012 호 및 제 5,777,177 호에 기술되어 있다. 본 발명의 발포체에서 유용한 폴리올은 이러한 임의의 방법으로 제조될 수 있다.

비-금속 시안화물 착물 촉매 또는 이중금속 시안화물 착물 촉매에 의한 옥시알킬화를 위한 개시 화합물로서 사용될 수 있는 단량체성 분자는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리스리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀 등을 포함하지만 여기에만 국한되지는 않는다. 공칭 개시제 작용기수는 2 내지 8 또는 그 이상, 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4이다. 단량체성 개시제 또는 그의 옥시알킬화 올리고머의 임의의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명에 바람직한 폴리올은, 중간 분자량 개시제 형태로 사용되든지 아니면 바로 사용되든지간에, 단량체성 개시제인 글리세린, 글리세린/디프로필렌 글리콜 블렌드, 및 소르비톨/디프로필렌 글리콜 블렌드를 기재로 한다. 가장 바람직한 주쇄는 1.5 내지 16 중량%의 옥시에틸렌 및 98.5 내지 84 중량%의 옥시프로필렌을 함유하는 혼합 옥사이드 공급물을 사용하여 글리세린으로부터 합성된다.

폴리올 성분은 종종 "강화 충전제"라고도 칭해지는 1종 이상의 중합체 폴리올 또는 중합체-개질된 폴리올을 함유할 수 있다. 중합체 폴리올은 폴리옥시알킬렌 기본 폴리올내 비닐 중합체의 분산액, 예를 들면 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 랜덤 공중합체의 분산액이다. 중합체-개질된 폴리올은 비-비닐 고체의 분산액이다. 이러한 비-비닐 고체는 전형적으로는 이소시아네이트-유도된 고체, 예를 들면 폴리옥시알킬렌 기본 폴리올 담체내 PIPA 및 PHD 폴리올이다. 중합체 폴리올과 중합체-개질된 폴리올 둘 다 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다.

저 불포화도 폴리옥시알킬렌 기본 폴리올, 바람직하게는 캠퍼핑되고 높은 1차 히드록실 함량을 갖는 염기 촉매작용-제조된 폴리올을 사용하여, 본 발명에서 사용되는 중합체 폴리올 및 중합체-개질된 폴리올을 제조하는 것이 바람직하지만 반드시 그럴 필요는 없다. 중합체 폴리올 및 중합체-개질된 폴리올은 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 45 중량%의 고체 함량을 가질 수 있다. 중합체 폴리올 또는 중합체-개질된 폴리올은 총 폴리올 성분에 대해 0 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 8 내지 20 중량%의 고체 함량을 제공하는 비율로 사용될 수 있다. 총 폴리올 성분중 폴리옥시알킬렌 부분은, 충전제 중량과는 별도로, 전술된 모든 요건을 충족시켜야 한다.

사슬연장제/가교제

사슬연장제 및/또는 가교제가 당해 분야의 숙련자들에게 공지된 바와 같이 사용될 수 있다. 사슬연장제는 공칭 작용기수(1차 아민기는 1작용성으로 간주됨)가 2이고 분자량이 500 Da 미만인 히드록실 및 아민 작용성 분자를 포함한다. 사슬연장제의 몇몇 비제한적 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 모노에탄올아민, 톨루엔 디아민, 및 다양한 전자적 및 입체적으로 장애가 있는 방향족 아민, 예를 들면 아르알킬화 톨루엔 디아민 및 메틸렌디아닐린, 및 치환된 방향족 아민, 예를 들면 4,4'-메틸렌비스-(오르토클로로아닐린) 또는 "MOCA"를 포함한다. 바람직한 사슬연장제는 지방족 글리콜 및 모노- 또는 디-알칸올아민을 포함한다.

바람직한 가교제는 3보다 큰 공칭 작용기수 및 500 Da 미만의 분자량을 갖는다. 가교제의 비제한적 예는 글리세린, 트리에탄올아민 및 디에탄올아민을 포함한다. 디에탄올아민 또는 "DEOA"가 바람직하다. 사슬연장제 및 가교제는 본 발명에서 통상적인 양, 예를 들면 100부의 폴리올 성분을 기준으로 5부 미만의 양으로 사용된다.

계면활성제

1종 이상의 발포체 안정화 계면활성제가 첨가될 수 있으며 적합한 계면활성제는 당해 분야의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다. 적합한 계면활성제는, 에어 프로덕츠(Air Products), 골드슈미트 아게(Goldschmidt A.G.) 및 지이 실리콘즈 오에스아이 스페셜티즈(GE Silicones OSI Specialties)와 같은 회사에서 입수가능한, 당해 분야의 숙련자들에게 잘 공지된, 다양한 오르가노폴리실록산 및 폴리옥시알킬렌 오르가노폴리실록산을 포함한다. 계면활성제의 양은 발포체 붕괴를 피하기에 효과적인 양이어야 하며, 당해 분야의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다. 발포체의 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%의 양이 적합할 수 있다.

**발포제**

1종 이상의 발포제가 본 발명의 발포체를 형성하는데 필요할 수 있으며 물리적 또는 반응성 형태일 수 있다. 물리적 발포제의 비제한적 예는 저급 알칸, 수소불화탄소, 과불화탄소, 염화불화탄소 등을 포함한다. 환경적 우려 때문에, 염화불화탄소와 같이 많은 잠재적으로 유용한 물리적 발포제의 사용이 꺼려지거나 금지될 수 있다. 바람직한 발포제는 물리적 발포제인 액체 이산화탄소 및/또는 반응성 발포제의 비제한적 예인 물을 포함한다. 이산화탄소는 액체 형태로서 발포체 혼합 헤드내 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 반응성 발포제와 물리적 발포제의 혼합물, 예를 들면 물과 1종 이상의 저급 알칸 또는 물과 이산화탄소가 사용될 수 있다. 물은, 100부의 폴리올을 성분내 대해 1 내지 5.5 중량부, 더욱 바람직하게는 1.7 내지 4.3 중량부, 가장 바람직하게는 2 내지 3.5 부의 양으로 사용되는, 특히 바람직한 발포제이다.

**촉매**

1종 이상의 촉매가 바람직하다. 금속 촉매, 예를 들면 주석 화합물이, 아민형 촉매와 함께 사용될 수 있지만, 본 발명의 발포체는 이러한 금속 촉매가 없는 상태에서도 여전히 5분 이하의 탈형 시간을 사용해서 제조될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 적합한 금속 촉매는 당해 분야의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다. 바람직한 금속 촉매는 스타누스 옥토에이트, 디부틸틴 디라우레이트 및 디부틸틴 디아세테이트를 포함한다. 그러나, 본 발명의 발명자들은 본원에서 1종 이상의 아민형 촉매를 사용하는 것을 선호한다. 적합한 아민형 촉매는 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있으며, 그의 비제한적 예는 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르 및 트리에틸렌 디아민을 포함한다.

**이소시아네이트 성분**

이소시아네이트 성분은 1종 이상의 디- 또는 폴리-이소시아네이트 또는 개질된 이소시아네이트로 이루어질 수 있다. 적합한 디이소시아네이트의 예는 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이러한 이성질체들의 혼합물(TDI)을 포함한다. 2,2'-, 2,4'- 및 4,4'-메틸렌 디페닐렌 디이소시아네이트도 적합하며, 주요 부분에 4,4'-이성질체를 함유하는 혼합물(MDI)이 특히 바람직하다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는, 주로 포름알데히드와 아nil린의 고리 축합물을 2 내지 5개 갖는 혼합물의 포스겐화에 의해 제조된 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트이다. 이러한 이소시아네이트들의 혼합물도 적합하며, 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다.

당해 분야의 숙련자들에게 공지된 개질된 이소시아네이트는 우레아-, 우레탄-, 카르보다이미드-, 알로파네이트-, 우레톤 이민-, 이소시아누레이트-, 우레트디온- 및 기타 개질된 이소시아네이트를 포함한다. 이러한 이소시아네이트를, 화학양론적 과량의 이소시아네이트와 이소시아네이트 반응성 화합물을 반응시킴으로써, 제조한다. 우레탄-개질된 이소시아네이트를 형성하기 위해서는, 예를 들면 단량체성 또는 올리고머성 글리콜을 사용할 수 있다. 우레아-개질된 이소시아네이트를, 물 또는 디아민과 같은 화합물을 사용함으로써, 제조할 수 있다. 순수한 또는 혼합물 형태의 이소시아네이트를 이량체화 또는 삼량체화를 통해 그들끼리 반응시킴으로써, 기타 개질을 달성할 수 있다. 우레탄- 및 카르보다이미드-개질된 이소시아네이트가 바람직하다. 다른 개질은 소부분의 이소시아네이트기를 적당한 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올로 예비중합시킴을 포함할 수 있다.

이소시아네이트 성분은 가장 바람직하게는 TDI, MDI, 또는 TDI와 MDI의 혼합물을 함유하며, MDI는 순수하게 단량체성 또는 중합체성인 형태를 포함할 수 있다. 당해 분야의 숙련자들에게 공지된 바와 같이, 이소시아네이트 지수는 이소시아네이트기 대 폴리올 성분, 물, 가교제 등에 함유된 모든 활성 수소기의 비에 100을 곱한 것이다. 따라서 100이라는 지수는 화학양론적 비를 나타낸다. 이소시아네이트 성분은 70 내지 120의 이소시아네이트 지수를 제공하기에 효과적인 양으로 공급된다. TDI의 경우, 이 지수는 바람직하게는 90 내지 110, 더욱 바람직하게는 95 내지 105이다. MDI의 경우, 이 지수는 바람직하게는 80 내지 110, 더욱 바람직하게는 80 내지 90이다.

**실시에**

본 발명은 다음의 실시예에 의해 추가로 예시되지만 이러한 실시예에 의해 제한되지는 않는다. 다음의 실시예에서는 다음의 물질들이 사용되었다.

폴리올 A: 31의 히드록실가, 약 0.04 meq/g의 불포화도, 및 16 중량%의 폴리옥시에틸렌 캡을 갖는 염기 촉매작용-제조된 폴리옥시프로필렌 트리올;

폴리올 B: 19 중량%의 캡 및 약 0.04 meq/g의 불포화도를 갖는 염기 촉매작용-제조된 폴리옥시프로필렌 트리올;

폴리올 C: 36 OH, 20 중량%의 EO 캡, 및 약 0.03 meq/g의 불포화도를 갖는 염기 촉매작용-제조된 폴리올;

폴리올 D: 28 OH, 14 중량%의 EO 캡, 및 약 0.06 meq/g의 불포화도를 갖는 염기 촉매작용-제조된 폴리올;

폴리올 E: 25 OH, 12 중량%의 EO 캡, 및 약 0.01 meq/g의 불포화도를 갖도록 2-단계 공정(DMC 촉매작용 후 염기 촉매작용 사용)으로 합성된, 본질적으로 낮은 불포화도의 폴리올;

폴리올 F: 28 OH, 15 중량%의 EO 캡, 및 0.008 meq/g의 불포화도를 갖도록 2-단계 공정으로 제조됨;

폴리올 G: 폴리올 E를 모방하여 제조된 염기 촉매작용-제조된 폴리올. (낮은 히드록실가에서 보다 낮은 불포화도를 달성하기 위해서, EO를 3단계에 걸쳐 증가하는 비율로 첨가하였다. 100 중량%의 옥시프로필렌을 사용하여 700 Da의 개시제

를 약 120 OH로 만들었고, 이어서 13 중량%의 옥시에틸렌 및 87 중량%의 옥시프로필렌을 사용하여 약 30 OH로 만들었고, 이어서 60 중량%의 옥시에틸렌 및 40 중량%의 옥시프로필렌을 사용하여 약 27 OH로 만들었고, 마지막으로 6 중량%의 옥시에틸렌으로 캡핑시켰다) 이러한 24 OH 폴리올은 0.038 meq/g의 불포화도를 가졌다.

강화 SAN 중합체 충전제를 혼입시키기 위해 아래와 같은 폴리올 H, I 및 J를 합성하였으며, 이것을 경도를 달성하기 위해 실시예의 발포체에서 사용하였다.

폴리올 H: 폴리올 B 공급물과 41 중량%의 SAN 충전제를 사용해 합성함;

폴리올 I: 폴리올 C 공급물과 43 중량%의 SAN 충전제를 사용해 합성함;

폴리올 J: 폴리올 F 공급물과 40 중량%의 SAN 충전제를 사용해 합성함;

DC5164: 에어 프로덕츠에서 입수가 가능한 실리콘 계면활성제;

DC5169: 에어 프로덕츠에서 입수가 가능한 실리콘 계면활성제;

B-6715: 골드슈미트에서 입수가 가능한 실리콘 계면활성제;

B-8719LF: 골드슈미트에서 입수가 가능한 실리콘 계면활성제;

히펠리트(Hyperlite) 1646: 바이엘 폴리머즈 엘엘씨(Bayer Polymers LLC)에서 입수가 가능한 고 EO 폴리올;

니악스(NIAX) A-1: 지이 실리콘즈 오에스아이 스페셜티즈에서 입수가 가능한 아민 촉매(비스(디메틸아미노에틸)에테르);

니악스 A-33: 지이 실리콘즈 오에스아이 스페셜티즈에서 입수가 가능한 아민 촉매(트리에틸렌 디아민);

몬두르(MONDUR) TD-80: 바이엘 폴리머즈 엘엘씨에서 입수가 가능한, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트와 2,6-톨루엔 디이소시아네이트의 80/20 혼합물(TDI);

몬두르 1523: 바이엘 폴리머즈 엘엘씨에서 입수가 가능한 고 단량체 MDI.

실시예 1 및 비교실시예 C2, C3 및 C4

발포체를, 55kg/m<sup>3</sup> 밀도 및 약 25kg<sub>f</sub>/314cm<sup>2</sup> 25% IFD에서 100mm 두께가 되도록 제조하였다. 이러한 3가지 특성을 일정하게 유지하면서, 하기 표 2에 명시된 기타 성질들을 비교하였다. 명시된 전달률 데이터를 22.4kg 시편을 사용하여 수거하였다.

**표 2.**

성분	실시예 1	비교실시예 C2	비교실시예 C3	비교실시예 C4
폴리올 A(pphp)		55		
폴리올 H(pphp)		45		
폴리올 D(pphp)			100	82.6
폴리올 I(pphp)	38.4			17.4
폴리올 E(pphp)	61.6			
물(pphp)	2.3	2.3	2.55	2.55
디에탄올아민(pphp)	1.5	1.5	0.5	0.5
히펠리트 1646(pphp)			1	1
DC-5164/DC-5169(pphp)	0.8	0.8		
B-6715/B-8719LF(pphp)			0.57	0.57
니악스 A-1(pphp)	0.1	0.1	0.1	0.1
니악스 A-33(pphp)	0.3	0.3	0.3	0.3
몬두르 TD-80(pphp)	1001	1001		
몬두르 1523(pphp)			109.51	1001
<b>성질</b>				
발포체 밀도 (kg/ m <sup>3</sup> )	55.1	55.4	55.3	54.9
성형물 두께 (mm)	100	100	100	100
25% JIS IFD(kg/314cm <sup>2</sup> )	24.8	26.1	25	24.8
50% JIS IFD(kg/314cm <sup>2</sup> )	43.0	46.8	45.9	45.9
반발탄성(볼 리바운드, %)	61	69	58	63
히스테리시스(%)	21.4	20.1	27.7	29.5
공진 주파수(Hz)	3.36	3.44	3.66	4.09
공진시 전달률(A/A <sub>0</sub> )	3.99	5.34	4.59	4.7

6 Hz에서의 전달률(A/A <sub>0</sub> )	0.69	0.61	1.08	1.35
감쇠 주파수(Hz)	5.19	5.08	6.12	6.57
증폭 에너지(Hz · A/A <sub>0</sub> )	3.79	4.06	4.38	4.26

표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 발포체의 히스테리시스값은 비교실시예 C2의 것에 필적할만했다(둘 다 TDI를 기재로 함). 비교실시예 C3 및 C4의 두 발포체(둘 다 MDI를 기재로 함)는 전형적으로 MDI-기재의 발포체에서 보여지는 보다 높은 수준의 히스테리시스를 나타내었다. 반발탄성은 그 반대의 경향을 나타내었는데, 본 발명의 발포체는 비교실시예 C2의 TDI 발포체보다는 MDI 발포체에 보다 유사한 보다 낮은 볼 리바운드를 나타내었다.

본 발명의 발포체의 가장 중요한 특성은, 공진시 보다 낮은 피크 높이와 보다 낮은 감쇠 주파수의 조합이 보다 낮은 증폭 에너지 인자(3.79)를 초래하고, 이것은 다른 발포체의 경우에는 달성될 수 없는 것이라는 점이다. 이러한 보다 낮은 증폭 에너지 인자는 6 Hz보다 훨씬 낮은 감쇠 주파수에 의해 달성되었다는 것을 주목해야 한다.

실시예 5 및 비교실시예 C6, C7 및 C8

표 3은 본 발명의 발포체의 성능을 추가로 예시하며 기타 비교실시예를 제공한다. 표 3의 발포체를, 60kg/m<sup>3</sup> 밀도 및 약 25 kg<sub>f</sub>/314cm<sup>2</sup> 25% IFD에서 65mm 두께가 되도록 제조하였다. 표 3의 모든 전달률 데이터를 22.4kg 시편을 사용하여 수거하였다.

표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 5의 발포체의 히스테리시스는 비교실시예 C6의 것에 필적할만했지만(둘 다 TDI를 기재로 함), MDI-기재의 발포체(비교실시예 C7)의 것이 훨씬 더 높았다. 반발탄성은 그 반대의 경향을 나타내었는데, 본 발명의 발포체(실시예 5)는 MDI 발포체(비교실시예 C7)와 유사한 보다 낮은 볼 리바운드를 나타내었다. 낮은 증폭 에너지와 낮은 감쇠 주파수의 조합이 다시 한 번 관찰되었다.

비교실시예 C8은 보다 높은 불포화 함량을 갖는 발포체의 성능을 입증하기 위해서 제공되었다. 이러한 약 24 OH 폴리올은 25% IFD에서 보다 낮은 경도를 제공하였지만, 여전히 실시예 5보다 상대적으로 더 높은 히스테리시스를 나타내었다. 이는 그의 보다 높은 모놀 함량 때문일 수 있다. 더욱이, 비교실시예 C8은 또한 실시예 5보다 더 높은 피크 높이 및 더 높은 감쇠 주파수를 나타내었고, 이는 보다 높은 증폭 에너지를 초래한다. 이는 실시예 5의 폴리올의 본질적으로 낮은 불포화 함량의 중요성을 강조한다.

**표 3.**

성분	실시예 5	비교실시예 C6	비교실시예 C7	비교실시예 C8
폴리올 A(pphp)		63.4		
폴리올 H(pphp)		36.6		
폴리올 D(pphp)			76.7	
폴리올 I(pphp)			23.3	
폴리올 E(pphp)	62.5			
폴리올 J(pphp)	37.5			37.5
폴리올 G(pphp)				62.5
물(pphp)	2.1	2.1	2.7	2.1
디에탄올아민(pphp)	0.8	0.8	0.13	0.8
히펠리트 1646(pphp)			1	
DC-5164/DC-5169(pphp)	0.8	0.8		0.8
B-6715/B-8719LF(pphp)			0.57	
니악스 A-1(pphp)	0.13	0.13	0.18	0.13
니악스 A-33(pphp)	0.35	0.35	0.37	0.35
몬두르 TD-80(pphp)	1001	1001		1001
몬두르 1523(pphp)			851	
<b>성질</b>				
발포체 밀도(kg/m <sup>3</sup> )	59.6	59.9	59.8	59.6
성형물 두께(mm)	65	65	65	65
25% JIS IFD(kg/314cm <sup>2</sup> )	25.5	24.6	24.3	20.2
50% JIS IFD(kg/314cm <sup>2</sup> )	41.2	41.6	41.4	33.6
반발탄성(볼 리바운드, %)	63	69	58	-
히스테리시스(%)	21.0	20.6	30.0	24.9
공진 주파수(Hz)	4.24	3.97	4.64	22.49
공진시 전달률(A/A <sub>0</sub> )	3.21	5.67	3.83	4.94
6 Hz에서의 전달률(A/A <sub>0</sub> )	0.95	0.82	1.87	3.74
감쇠 주파수(Hz)	5.86	5.63	7.50	5.24
증폭 에너지(Hz · A/A <sub>0</sub> )	3.29	4.48	4.76	3.76
피크 전달률의 % 증가	5.4	10.0	16.1	-
50% IFD 손실	4.1	8.0	6.1	-
% 높이 손실	0.8	1.2	1.4	-

비교할 수 없을 정도로 탁월한 성능 외에도, 본 발명에 의해 제조된 발포체의 내구성을, 전술된 동적 피로 시험 결과를 보고서도 알 수 있다. 표 3에 명시된 바와 같이, 실시예 5의 본 발명의 발포체의 피크 전달률은 7시간의 피로 동안에 5.4%만이 변화되었다. 비교실시예 C6은 10.0%에서 한계 수준에 가장 가까웠다. 마찬가지로, 50% IFD 손실 및 % 높이 손실도 실시예 5의 발포체의 우수함을 보여주었다.

**실시예 9 및 비교실시예 C10 및 C11**

표 4는 추가로 매우 부담스러운 밀도, 경도 및 두께 조합에서의, 본 발명의 발포체의 성능을 예시하며 기타 비교실시예를 제공한다. 표 4의 발포체를, 45kg/m<sup>3</sup> 밀도 및 약 20kg<sub>f</sub>/314cm<sup>2</sup> 25% IFD에서 65mm 두께가 되도록 제조하였다. 표 4의 모든 전달률 데이터를 22.4kg 시편을 사용하여 수거하였다.

표 4에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 9의 발포체의 히스테리시스(비교실시예 C10의 것에 필적할만했지만(둘 다 TDI를 기재로 함), MDI-기재의 발포체(비교실시예 C11)의 것이 훨씬 더 높았다. 실시예 9의 볼 리바운드는 비교실시예 C10보다는 비교실시예 C11과 더 유사하였다.

이러한 지나치게 낮은 밀도 범위에서, 모든 발포체의 감쇠 주파수는 6 Hz보다 높게 증가하였으며, 이것은 이상적이지 않다. 낮은 밀도와 높은 경도의 조합은 내구성 성능에 있어서 극명한 대조를 제공하였다. 실시예 9의 발포체는 이러한 등급의 발포체의 동적 피로 시험에서 탁월한 성능을 나타내었다. 표 4에서 알 수 있는 바와 같이, 피크 전달률은 0.5%만 증가하였고, 이는 비교실시예 C10의 21.0% 또는 비교실시예 C11의 8.9%에 비해 최소이다. 실시예 9는 또한 50% IFD 손실에 서나 % 높이 손실에 있어서 최소의 변화를 나타내었다. 이러한 인자들은 함께, 비-이상적 조건에서 조차도, 완충재의 동적 안락감에 관련해서, 본 발명의 발포체의 탁월한 내구성을 보여준다.

**표 4.**

성분	실시예 9	비교실시예 C10	비교실시예 C11
폴리올 A(pphp)		39	
폴리올 H(pphp)		61	
폴리올 D(pphp)			76.7
폴리올 I(pphp)			23.3
폴리올 E(pphp)	37.5		
폴리올 J(pphp)	62.5		
물(pphp)	2.55	2.55	3.71
디에탄올아민(pphp)	1.5	1.5	0.5
히펠리트 1646(pphp)			1
DC-5164/DC-5169(pphp)	0.8	0.8	
B-6715/B-8719LF(pphp)			0.57
니악스 A-1(pphp)	0.13	0.13	0.18
니악스 A-33(pphp)	0.35	0.35	0.37
몬두르 TD-80(pphp)	1001	1001	
몬두르 1523(pphp)			851
성질			
발포체 밀도 (kg / m <sup>3</sup> )	45.5	45.1	45.1
성형물 두께 (mm)	65	65	65
25% JIS IFD(kg/314cm <sup>2</sup> )	20.8	20.2	22.6
50% JIS IFD(kg/314cm <sup>2</sup> )	35.7	36.0	41.4
반발탄성(볼 리바운드, %)	57	61	52
히스테리시스(%)	30.2	29.8	41.0
공진 주파수(Hz)	3.97	4.02	5.22
공진시 전달률(A/A <sub>0</sub> )	3.60	4.49	3.49
6 Hz에서의 전달률(A/A <sub>0</sub> )	1.24	1.37	2.80
감쇠 주파수(Hz)	6.48	6.64	8.58
증폭 에너지(Hz · A/A <sub>0</sub> )	4.35	4.93	5.54
피크 전달률의 % 증가	0.5	21.0	8.9
50% IFD 손실	8.0	11.3	10.8
% 높이 손실	1.2	1.3	1.3

본원에서 실시예가 입증하는 바와 같이, 본 발명에 따르는 성형 가요성 폴리우레탄 발포체는 높은 진동 감쇠 및 우수한 내구성 및 낮은 반발탄성을 나타낸다. 이러한 발포체는 감쇠가 요구되는 용도에서 유용하다. 이러한 용도의 몇몇 비제한적 예는 자동차, 철도차량, 보트, 농업용 기계 등의 차량용 시트를 포함한다.

전술된 본 발명의 실시예는 제한이 아닌 예시를 목적으로 제공된 것이다. 당해 분야의 숙련자라면, 본 발명의 개념 및 범위에서 벗어나지 않게 다양한 방법으로, 본원에서 기술된 실시양태를 변경 또는 개조할 수 있음을 분명히 알 것이다. 본 발명의 범위는 첨부된 "특허청구범위"에 의해 결정된다.

**발명의 효과**

본 발명에 따라, 높은 진동 감쇠 및 우수한 내구성 및 낮은 반발탄성을 나타내는 성형 가요성 폴리우레탄 발포체를 제조할 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

이소시아네이트;

약 40 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하고, 약 65% 이상의 1차 히드록실 함량을 갖고, 약 0.020 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체를 실질적으로 포함하는 폴리올 성분;

임의적으로, 촉매, 첨가제, 계면활성제, 충전제, 가교제 및 발포제 중에서 선택된 1종 이상의 성분의 반응 생성물을 포함하는, 약 6 Hz 미만의 감쇠 주파수 및 약 4.0 A/A<sub>0</sub> 미만의 공진시 전달률을 갖는 폴리우레탄 발포체.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 발포체의 전달 에너지가 약 3.8 Hz\*A/A<sub>0</sub> 미만인 폴리우레탄 발포체.

**청구항 3.**

제 1 항에 있어서, 발포체의 감쇠 주파수가 약 5.2 Hz 미만인 폴리우레탄 발포체.

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체가 약 0.010 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 폴리우레탄 발포체.

**청구항 5.**

제 1 항에 있어서, 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체가 약 0.008 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 폴리우레탄 발포체.

**청구항 6.**

제 1 항에 있어서, 폴리올에 의해 운반되는 충전제를 제외하고, 폴리올 성분의 약 50 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하는 폴리우레탄 발포체.

**청구항 7.**

제 1 항에 있어서, 폴리올에 의해 운반되는 충전제를 제외하고, 폴리올 성분의 약 65 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하는 폴리우레탄 발포체.

**청구항 8.**

제 1 항에 있어서, 폴리올에 의해 운반되는 충전제를 제외하고, 폴리올 성분의 약 70 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하는 폴리우레탄 발포체.

**청구항 9.**

제 1 항에 있어서, 폴리올 성분의 1차 히드록실 함량이 약 80% 이상인 폴리우레탄 발포체.

#### 청구항 10.

제 1 항에 있어서, 이소시아네이트 성분이 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트의 혼합물인 폴리우레탄 발포체.

#### 청구항 11.

제 1 항에 있어서, 이소시아네이트 성분이 2,2'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트, 2,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트의 혼합물인 폴리우레탄 발포체.

#### 청구항 12.

제 1 항에 있어서, 폴리올 성분이 추가로 1종 이상의 중합체 폴리올 또는 중합체-개질된 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 발포체.

#### 청구항 13.

제 1 항에 있어서, 폴리올 성분이 추가로 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 랜덤 공중합체의 분산액을 포함하는 폴리우레탄 발포체.

#### 청구항 14.

제 1 항에 있어서, 촉매가 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르 및 트리에틸렌 디아민 중에서 선택되는 폴리우레탄 발포체.

#### 청구항 15.

제 1 항에 있어서, 발포제가 물인 폴리우레탄 발포체.

#### 청구항 16.

제 1 항에 있어서, 가교제가 디에탄올아민인 폴리우레탄 발포체.

#### 청구항 17.

제 1 항의 폴리우레탄 발포체를 포함함을 개선점으로 하는 차량용 시트 완충재.

#### 청구항 18.

이소시아네이트;

약 40 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하고, 약 65% 이상의 1차 히드록실 함량을 갖고, 약 0.020 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체를 실질적으로 포함하는 폴리올 성분;

임의적으로, 촉매, 첨가제, 계면활성제, 충전제, 가교제 및 발포제 중에서 선택된 1종 이상의 성분을 약 65°C에서 반응시킴을 포함하는, 약 6Hz 미만의 감쇠 주파수 및 약 4.0 A/A<sub>0</sub> 미만의 공진시 전달률을 갖는 폴리우레탄 발포체의 제조 방법.

**청구항 19.**

제 18 항에 있어서, 발포체의 전달 에너지가 약  $3.8 \text{ Hz} \cdot \text{A} / \text{A}_0$  미만인 방법.

**청구항 20.**

제 18 항에 있어서, 발포체의 감쇠 주파수가 약 5.2 Hz 미만인 방법.

**청구항 21.**

제 18 항에 있어서, 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체가 약 0.010 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 방법.

**청구항 22.**

제 18 항에 있어서, 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체가 약 0.008 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 방법.

**청구항 23.**

제 18 항에 있어서, 폴리에올에 의해 운반되는 충전제를 제외하고, 폴리에올 성분의 약 50 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하는 방법.

**청구항 24.**

제 18 항에 있어서, 폴리에올에 의해 운반되는 충전제를 제외하고, 폴리에올 성분의 약 65 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하는 방법.

**청구항 25.**

제 18 항에 있어서, 폴리에올 성분의 1차 히드록실 함량이 약 70% 이상인 방법.

**청구항 26.**

제 18 항에 있어서, 폴리에올 성분의 1차 히드록실 함량이 약 80% 이상인 방법.

**청구항 27.**

제 18 항에 있어서, 이소시아네이트 성분이 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트의 혼합물인 방법.

**청구항 28.**

제 18 항에 있어서, 이소시아네이트 성분이 2,2'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트, 2,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트의 혼합물인 방법.

**청구항 29.**

제 18 항에 있어서, 폴리에올 성분이 추가로 1종 이상의 중합체 폴리에올 또는 중합체-개질된 폴리에올을 포함하는 방법.

**청구항 30.**

제 18 항에 있어서, 폴리올 성분이 추가로 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 랜덤 공중합체의 분산액을 포함하는 방법.

**청구항 31.**

제 18 항에 있어서, 촉매가 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르 및 트리에틸렌 디아민 중에서 선택되는 방법.

**청구항 32.**

제 18 항에 있어서, 발포제가 물인 방법.

**청구항 33.**

제 18 항에 있어서, 가교제가 디에탄올아민인 방법.

**청구항 34.**

이소시아네이트;

약 40 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하고, 약 65% 이상의 1차 히드록실 함량을 갖고, 약 0.020 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체를 실질적으로 포함하는 폴리올 성분;

임의적으로, 촉매, 첨가제, 계면활성제, 충전제, 가교제 및 발포제 중에서 선택된 1종 이상의 성분을 포함하는, 약 6 Hz 미만의 감쇠 주파수 및 약 4.0 A/A<sub>0</sub> 미만의 공진시 전달률을 갖는 폴리우레탄 발포체를 포함함을 개선점으로 하는, 시트 완충재의 제조 방법.

**청구항 35.**

제 34 항에 있어서, 발포체의 전달 에너지가 약 3.8 Hz\*A/A<sub>0</sub> 미만인 방법.

**청구항 36.**

제 34 항에 있어서, 발포체의 감쇠 주파수가 약 5.2 Hz 미만인 방법.

**청구항 37.**

제 34 항에 있어서, 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체가 약 0.010 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 방법.

**청구항 38.**

제 34 항에 있어서, 1종 이상의 옥시프로필렌/옥시에틸렌 공중합체가 약 0.008 meq/g 미만의 불포화도를 갖는 방법.

**청구항 39.**

제 34 항에 있어서, 폴리올에 의해 운반되는 충전제를 제외하고, 폴리올 성분의 약 50 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하는 방법.

**청구항 40.**

제 34 항에 있어서, 폴리에올에 의해 운반되는 충전제를 제외하고, 폴리에올 성분의 약 65 중량% 이상이 이중금속 시안화물(DMC) 촉매를 기재로 하는 방법.

**청구항 41.**

제 34 항에 있어서, 폴리에올 성분의 1차 히드록실 함량이 약 70% 이상인 방법.

**청구항 42.**

제 34 항에 있어서, 폴리에올 성분의 1차 히드록실 함량이 약 80% 이상인 방법.

**청구항 43.**

제 34 항에 있어서, 이소시아네이트 성분이 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트의 혼합물인 방법.

**청구항 44.**

제 34 항에 있어서, 이소시아네이트 성분이 2,2'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트, 2,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌디페닐렌 디이소시아네이트의 혼합물인 방법.

**청구항 45.**

제 34 항에 있어서, 폴리에올 성분이 추가로 1종 이상의 중합체 폴리에올 또는 중합체-개질된 폴리에올을 포함하는 방법.

**청구항 46.**

제 34 항에 있어서, 폴리에올 성분이 추가로 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 랜덤 공중합체의 분산액을 포함하는 방법.

**청구항 47.**

제 34 항에 있어서, 촉매가 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르 및 트리에틸렌 디아민 중에서 선택되는 방법.

**청구항 48.**

제 34 항에 있어서, 발포제가 물인 방법.

**청구항 49.**

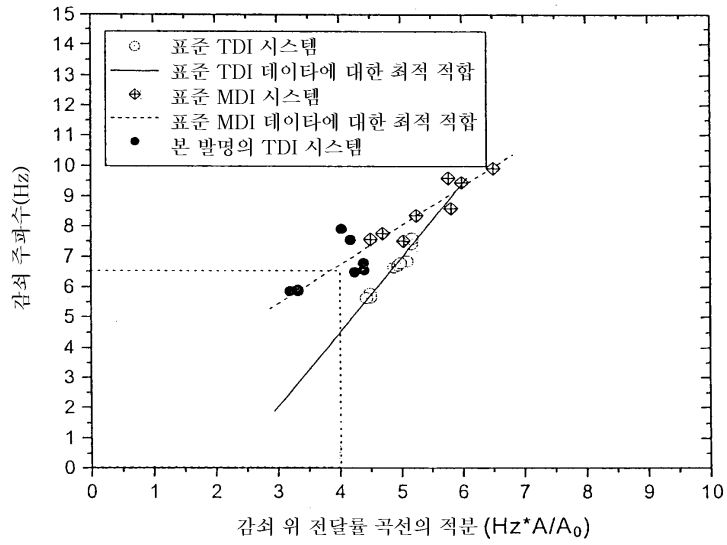
제 34 항에 있어서, 가교제가 디에탄올아민인 방법.

**청구항 50.**

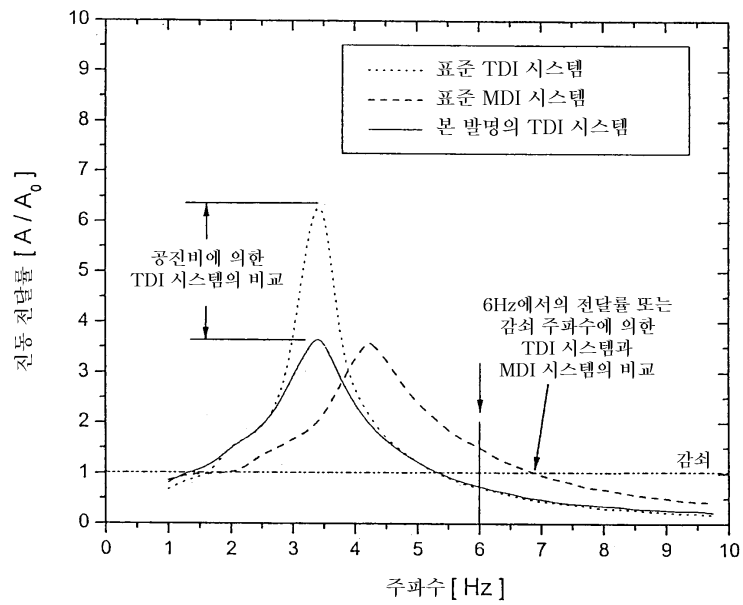
제 34 항의 방법으로 제조된 시트 완충재.

도면

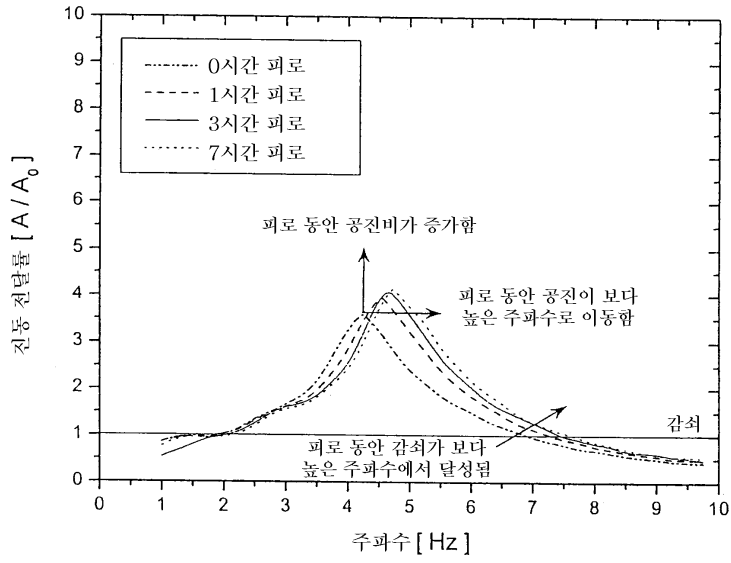
도면1



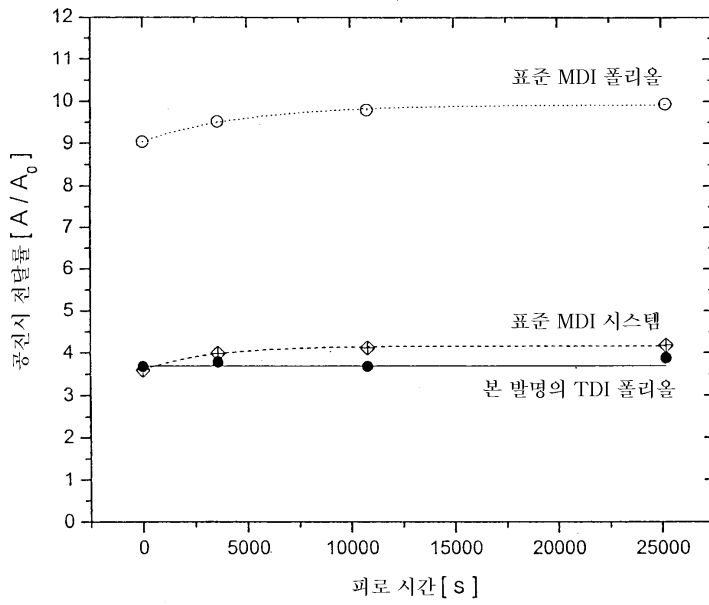
도면2



도면3



도면4



도면5

