

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁸ C08G 18/06 (2006.01)		(45) 공고일자	2006년01월16일
		(11) 등록번호	10-0541314
		(24) 등록일자	2005년12월29일
(21) 출원번호	10-2001-7003500	(65) 공개번호	10-2001-0079858
(22) 출원일자	2001년03월17일	(43) 공개일자	2001년08월22일
번역문 제출일자	2001년03월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/006115	(87) 국제공개번호	WO 2000/17836
국제출원일자	1999년08월20일	국제공개일자	2000년03월30일
(81) 지정국			
<p>국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 남아프리카, 가나, 감비아, 그라나다, 인도, 인도네시아, 크로아티아, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 짐바브웨,</p> <p>AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,</p> <p>EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,</p> <p>EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,</p> <p>OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,</p>			
(30) 우선권주장	09/154,650	1998년09월17일	미국(US)
(73) 특허권자	바이엘안트베르펜엔.파우 벨기에왕국안트베르펜베2040셸텔라안420하벤507		
(72) 발명자	킨켈라,마크,알. 미국19343펜실바니아주글렌모어신레인60 톰슨,앤드류,엠. 미국19382펜실바니아주웨스트체스터애플게이트드라이브170 크리스,다니엘,피. 미국25303웨스트버지니아주사우스찰스턴우드랜드애비뉴2416		

(74) 대리인

장수길
김영

심사관 : 하승규

(54) 저탄력, 저주파수의 성형 폴리우레탄 발포체

요약

주요 부분으로 1 종 이상의 고유 불포화도가 낮은 폴리옥시프로필렌 폴리올 및/또는 중합체 폴리올을 포함하는 폴리올 성분으로부터 제조된 이소시아네이트-말단 예비 중합체를 물 및 임의로 아민과 알칸올아민을 포함하는 취입/쇄 확장 스트림과 반응시켜 낮은 공진 주파수 및 낮은 공 되튐을 나타내는 성형 폴리우레탄 시이팅을 제조하였다.

대표도

도 2

색인어

폴리우레탄 발포체, 되튐, 진동 흡수.

명세서**기술분야**

본 발명은 공의 되튐이 작고, 공진 주파수가 낮은 폴리우레탄 발포체 및 이의 제조에 적합한 제제에 관한 것이다. 이러한 발포체는 동적 시이팅(dynamic seating) 분야에 유용하며, 고유 불포화도가 낮은 이소시아네이트-말단 예비 중합체, 및 취입(blowing) 및 쇄-확장 수(水) 스트림을 주형내에 도입한 후, 상기 반응성 시스템을 발포 및 경화시켜서 제조한다.

배경기술

성형 폴리우레탄 발포체는 차량(vehicle)의 시이팅 쿠션에 지배적으로 사용되어 왔다. 현대 차량 디자인에서는 부품들의 중량 및 가격을 최소화하는 것이 요구된다. 차량의 시이팅은 중량 및 가격이 상당하므로, 승객의 안락함을 유지하거나 개선시키면서 이러한 부품들을 경량화하고, 가능하다면 이들의 가격을 낮추는데 지속적인 노력이 투여되어 왔다는 사실은 놀라운 일이 아니다.

과거에는, 스프링 현가장치(suspension) 및 성형 폴리우레탄 발포체 쿠션을 갖는 차량 복합체 시이팅이 통상적이었다. 그러나, 차량 부품의 재활용도를 증진시키면서도 중량을 더 감소시키는 것에 대한 요구는 디자이너로 하여금 스프링 현가장치가 없는 "대부분이 발포체로 된(deep foam)" 또는 "발포체만으로 된(full foam)" 디자인을 고려하게 하였다. 스프링 현가장치 복합체 시이팅에서, 스프링 현가장치와 발포체 쿠션 모두가 승객을 차량의 진동(엔진 진동과 같은 차량 자체에서 기인하거나, 이동하는 도로의 표면상태에 기인하는 진동)으로부터 절연시키는데 유용하다. 스프링 현가장치를 제거하면 생리학적으로 영향을 주는 모든 진동(특히, 6 내지 20 Hz 범위의 진동)을 발포체 패드 자체가 흡수하거나 감쇄시켜야 한다. 이러한 문제점들, 및 TDI HR, TDI 고온 경화물 및 MDI HR의 세가지 우레탄 성형 발포체 시스템을 진동의 흡수/감쇄를 위하여 적용할 수 있는지 여부에 대한 논의가 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 엠. 킨켈라(M. Kinkelaar), 케이. 디. 카벤더(K. D. Cavender) 및 쥐. 크로코(G. Crocco) 등의 문헌["차량 시이팅 분야에 사용되는 다양한 폴리우레탄 발포체의 진동 특성", Polyurethanes Expo '96 conference proceedings, Polyurethane Division, SPI, pp. 496-543(1996)]에 잘 기재되어 있다.

킨켈라 등에 따르면, 차량 내부 시이팅의 안락함은 6 내지 20 Hz 범위에서 발포체 또는 시이트의 진동 투과율을 감소시키면 개선된다. 일반적으로, 시이팅 발포체에 대한 실험실 진동 시험으로는 이러한 발포체의 절대적인 차량 내 성능을 정확히 예측할 수 없다. 그러나, 발포체 진동 시험이 차량 내 안락함과 상관관계가 있으며, 실험실 시험시 낮은 고유 주파수를

갖는 발포체가 차량 내에서 개선된 진동 억제력을 제공한다는 사실이 연구를 통해서 밝혀졌다. 일반적으로, 시이팅 발포체에 대한 실험실 진동 시험 결과는 시험 방법에 다소 특이적이다. 본원에서 사용된 시험 방법은 상세한 설명에 보다 상세히 기재되어 있다.

실험실 진동 시험의 전형적인 결과는 투과율 대 주파수의 도표이며, 여기서 투과율은 응답 피이크의 가속도(A)를 입력 피이크의 가속도(A_0)로 나눈 수치로 정의된다. 가장 통상적인 도표는 세가지 구별되는 영역을 포함한다. 매우 낮은 주파수 (영역 1)에서는, 응답 진동과 입력 진동이 동일하다($A/A_0 = 1$). 보다 고주파수(영역 2)에서는, 응답 진동이 입력 진동을 초과한다($A/A_0 > 1$). 본원에서 사용된 시험 방법의 경우에, 응답 진동은 고유 주파수에서 최대치를 갖는다. 보다 고주파수 (영역 3)에서는, 응답 진동 및 A/A_0 치가 1 미만인 된다. 영역 3이 "감쇄"영역이다. 본 기술분야의 숙련된 기술자가 가장 관심을 갖는 것은 감쇄 특성이다.

역시 본 기술분야에 공지된 바와 같이, 고유 주파수는 공의 되튐에 반비례한다. 즉, 높은 공 되튐을 갖는 발포체는 낮은 고유 주파수를 갖는 경향이 있으며, 낮은 공 되튐을 갖는 발포체는 높은 고유 주파수를 갖는다. 차량 시이트 산업 분야에서는 발포체만으로 이루어진 시이트의 양호한 진동 안락감을 위해서는 낮은 고유 주파수가 필요하다는 사실이 인식되어 있다. 따라서, 높은 공 되튐 발포체가 발포체만으로 이루어진 시이팅 분야에 일반적으로 사용된다. 그러나, 높은 공 되튐은 다른 문제점을 야기시킬 수 있다. 예를 들면, 도로의 입력 진동이 자동차 시이트의 고유 진동과 유사한 경우에, 이 진동이 증폭되어, 결국에는 승객을 불편하게 하며 잠재적인 안전성 문제를 야기시킨다.

킨켈라 등에 의하여 논의된 상기 경향들은 특허 문헌에 의해서도 입증된다. 미국특허 제5,093,380호에서는, 예를 들면, 4 Hz 미만의 공진 주파수를 갖는 저주파수 성형 발포체가 디- 또는 폴리이소시아네이트와 상대적으로 고분자량의 폴리옥시 에틸렌-캡핑된(capped) 폴리옥시프로필렌 폴리올(즉, 5 내지 38의 히드록실 수(hydroxyl number) 및 불포화도 $y \leq 0.9/(x-10)$ 를 갖는 폴리올, 여기서, x는 히드록실 수)과의 원-쇼트(one-shot) 반응에 의하여 제조된다. 이러한 관계는 히드록실 수 11에서 0.9 이하의 불포화도, 히드록실 수 38에서 0.032의 불포화도에 상응한다. 따라서, 상기 특허는 고분자량의 폴리올이 사용되는 경우에 보다 큰 불포화도가 허용될 수 있다는 사실을 나타내는 것으로 보인다. 0.020 내지 0.026 범위의 불포화도가 예시되어 있다. 킨켈라 등과 일관되게, 이들 발포체의 공 되튐치가 커서(최소한 약 70 및 평균 80) 4 Hz 이하의 공진 주파수가 성취된다. 보다 높은 불포화도 폴리올로부터 제조된 유사한 원-쇼트 발포체(TDI HR)은 다소 높은 공진 주파수(4.0 내지 4.3 Hz) 및 다소 낮은 탄력을 나타내지만, 불량한 발포체를 생성시킨다.

미국특허 제5,300,535호는 높은 공 되튐이 양호한 진동 감쇄 특성을 얻기 위하여 필요하다는 점을 교시하는 등 몇몇 측면에서 미국특허 제5,093,380호에 유사하다. 그러나, 미국특허 제5,300,535호는 정상적인 점도보다 높은 점도를 갖는데 기인하는 낮은 불포화도 폴리올의 사용에 연관된 문제점을 개시하고 있다. 보다 높은 점도 때문에, 폴리올 성분을 이소시아네이트 성분과 혼합하는 것이 곤란하다고 언급하고 있다. 미국특허 제5,300,535호는 폴리올을 (메트)아크릴레이트와 같은 중합성 불포화 단량체로 희석하는 것으로 이러한 문제점을 해결하고 있다. 그러나, 이러한 단량체를 사용하는 것은 제조 환경 측면에서 바람직하지 못하다. 미국특허 제5,093,380호에서와 같이, 매우 낮은 공진 주파수 및 높은 공 되튐을 갖는 발포체가 개시되어 있다.

미국특허 제5,674,920호에는, 공진 주파수가 낮은 발포체에 연관된 많은 문제점이 개시되어 있다. 상기 '920호 특허권자에 따르면, 높은 탄력 및 낮은 압축도 경화가 요구된다. 이러한 문제점에 대한 해결책은 15몰% 미만의 모노올 함량 및 96 몰% 초과인 옥시프로필렌 부분 헤드 투 테일(head to tail) 선택성을 갖는 폴리올과 함께, 특정의 높은 고리 함량을 갖는 폴리페닐렌 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이다. 불운하게도, 이러한 이소시아네이트 혼합물들은 개별적으로 제조되거나 혼합되어야 하며, 상기 매우 특징적인 폴리올은 저온에서 염기 촉매된 옥시알킬화에 의해서만 제조될 수 있다. 낮은 온도 때문에, 상기 폴리올을 제조하는 것은 상당한 추가 비용을 필요로 한다. 상기 '920호 특허는 수지 측이 통상적인 폴리에테르 및 중합체 폴리올과 취입제(blowing agent)로서 B-측 중의 단지 소량의 물과의 혼합물인 통상적인 예비 중합체 기술을 개시하고 있다. 청구항에 기재된 조성물 및 비교 실시 조성물로부터 제조된 발포체는 모두 평균적으로 높은 탄력을 가졌다.

공진 주파수가 작고, 차량 시이팅 발포체 용으로 현재 사용되는 TDI HR, TDI 고온 경화물 및 MDI HR 기술보다 우월한 진동 특성을 나타내는 폴리우레탄 성형 발포체를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 불포화 희석제의 사용을 억제하고 용이하게 구할 수 없거나 제조 비용이 효율적이지 못한 폴리올 및 이소시아네이트 조성물을 필요로 하지 않으면서 공진 주파수가 낮고 감쇄 특성이 큰 발포체를 제조하는 것이 부가적으로 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

<발명의 요약>

놀랍게도, 이소시아네이트 지수, 발포체 밀도 및 기타 진동 및 감쇄에 영향을 주는 변수들을 공의 되튐으로 측정된 발포체의 탄력이 70% 미만이고 본원에 기재된 시험 방법으로 측정된 공진 주파수가 약 7 Hz 미만이도록 유지하면서, 훌륭한 진동 흡수/감쇄 특성을 갖는 시이팅 발포체가 고유 불포화도가 낮은 이소시아네이트-말단 예비 중합체, 및 주요 물 부분이 물로 이루어지고 임의로 아민을 포함하는 경화 스트립으로부터 제조될 수 있다는 사실을 발견하였다.

생성된 발포체는 원-샷 발포체와 비교시 공진 주파수가 낮을 뿐 아니라 우월한 진동 억제 특성을 나타내었다.

<도면의 간단한 설명>

도1은 폴리우레탄 발포체의 공진 주파수를 측정하기 위하여 사용된 시험 방법의 개략도이다.

도2는 폴리우레탄 발포체의 투과율(A/A_0)의 그래프이다.

<바람직한 실시태양의 기재>

본 발명의 폴리우레탄 발포체는 공진 주파수가 낮고 공 되튐이 작은 폴리 우레탄 가요성 성형 시이팅 발포체이다. 본 발포체는 투과되는 진동 에너지의 감쇄가 요구되는 동적 시이팅 분야에 적합하다. "낮은 공진 주파수"는 약 7 Hz 이하, 바람직하게는 2 내지 6 Hz 범위의 공진 주파수를 의미한다. "낮은 공 되튐"은 ASTM D3574로 측정된 공 되튐이 약 70% 미만인 것을 의미한다. 공 되튐은 바람직하게는 65% 미만이고, 더욱 바람직하게는 50 내지 60% 범위이다.

본 발명의 폴리우레탄 성형 발포체는 1종 이상의 고유 불포화도가 낮은 이소시아네이트-말단 예비 중합체의 물/아민 쇄 확장에 의하여 제조한다. 이소시아네이트-말단 예비 중합체 대한 "낮은 고유 불포화도"란 용어는 화학식량적으로 과량의 디- 또는 폴리이소시아네이트를 고유 불포화도가 낮은 폴리올과 반응시켜서 제조한 예비 중합체를 의미한다. "고유 불포화도가 낮은 폴리올"이란 용어는 불가피한 또는 "고유" 불포화도가 0.025 meq/g 미만인 폴리옥시알킬렌 폴리올 또는 그의 혼합물, 바람직하게는 옥시프로필렌 부분을 주로 함유하는 폴리올을 의미한다. 고유 불포화도는 바람직하게는 0.020 meq/g 미만, 더욱 바람직하게는 0.015 meq/g 미만 및 가장 바람직하게는 0.010 meq/g 미만(즉, 0.002 내지 0.008 meq/g의 범위)이다. "고유" 불포화는 "유도된" 불포화와는 구별하여야 하는데, 유도된 불포화는 중합체 폴리올을 제조하기 위하여 필요한 반응성 불포화 부위를 제공하기 위하여 그의 제조 도중 또는 후에 폴리올에 의도적으로 부가한 불포화를 의미한다. 고유 불포화도가 낮은 폴리올의 제조방법은 본 기술분야의 기술 수준 내이다. 상기 제조방법은 바람직하게는 미국특허 제5,470,813호, 동 제5,482,908호, 동 제5,712,216호, 동 제5,627,122호 및 동 제5,545,601호에 개시된 것들과 같은 이중 금속 시아니드 촉매를 사용하여 수행된다.

본 발명의 고유 불포화도가 낮은 예비 중합체를 제조하기 위하여 사용되는 폴리올 성분은 1 종 이상의 폴리올을 함유할 수 있고, 쇄 확장제(즉, 저 분자량의 이소시아네이트-반응성 화합물 및 올리고머, 바람직하게는 약 1000 Da 이하의 분자량을 갖는 지방족 글리콜 및 폴리옥시알킬화 글리콜 올리고머)를 더 함유할 수 있다. 그러나, 중량을 기준으로 폴리올 성분의 주요 부분은 1000 Da 초과, 바람직하게는 1500 내지 5000 Da 범위 및 더욱 바람직하게는 1800 내지 3000 Da 범위의 당량(equivalent weight)을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올로 구성되어야 한다. ASTM D-2849-69("우레탄 발포체 폴리올 원료의 시험")으로 측정된 폴리올 성분의 평균 불포화도가 0.025 meq/g 이하, 더욱 바람직하게는 0.020 meq/g 이하 및 가장 바람직하게는 약 0.015 meq/g 이하인 것이 중요하다.

폴리올 성분의 실제 불포화도를 측정하는 대신에, 폴리올 성분을 구성하는 각 폴리올들의 불포화도 측정치로부터 불포화도를 계산할 수 있다. 이들 계산에서, 500 Da 미만의 당량을 갖는 폴리올 및 쇄 확장제는 무시할 수 있다.

1000 Da 초과, 당량을 갖는 폴리올 성분에서 대부분의 폴리올들은 고유 불포화도가 낮은 폴리올로 이루어져야 하며, 바람직하게는 상기 폴리올들은 0.015 meq/g 미만 및 더욱 바람직하게는 0.010 meq/g 미만의 불포화도를 갖는다. 상기에 표시된 바와 같이, 폴리올 성분의 전체 고유 불포화도는 0.025 meq/g를 초과하지 않아야 하고, 바람직하게는 이보다 낮아야 한다. 가장 바람직하게는, 1000 Da 초과, 당량을 갖는, 사용된 폴리올은 이중 금속 시아니드 착물 촉매된 옥시알킬화에 의하여 제조된다. 바람직한 폴리올은 96% 미만, 유리하게는 90% 미만의 헤드 투 테일 선택성을 갖는다.

"옥시프로필렌 부분을 주로 함유하는" 및 이와 유사한 용어는 1000 Da 초과를 갖는 폴리올로 이루어진 폴리올 성분의 상기 부분의 50중량%를 초과하는 부분이 옥시프로필렌 부분인 것을 의미한다. 바람직하게는, 폴리올 성분 중에 실질적인 양으로 존재하는 각각의 폴리올이 약 50중량% 초과, 더욱 바람직하게는 65중량% 초과를 옥시프로필렌 부분을 함유하여야 한다. 바람직하게는, 옥시프로필렌 부분이 아닌 옥시알킬렌 부분은 옥시에틸렌 부분이고, 이는 내부에 블록, 랜덤 또는 블록 랜덤 형태로 존재하거나 또는 동종폴리옥시에틸렌 블록 또는 공중합체 블록으로서 외부에 존재한다. 1-옥시프로필렌(옥세탄으로부터 유도), 옥시부틸렌(1,2-부틸렌 옥시드 및/또는 2,3-부틸렌 옥시드로부터 유도)과 같은 기타 옥시알킬렌 부분, 및 스티렌 옥시드 및 할로젠화 알킬렌 옥시드로부터 유도된 것들과 같은 다른 옥시알킬렌 부분들도 적합하다. 바람직하게는, 모든 옥시알킬렌 부분들이 프로필렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드이다. 가장 바람직하게는, 고유 불포화도가 낮은 폴리올이 이중 금속 시아나이드 촉매되는 옥시알킬화에 의하여 제조되는 경우, 임의의 실질적인 폴리옥시프로필렌 블록은 약 1.5중량%의 랜덤 옥시에틸렌 부분을 최소한으로 함유할 것이다.

본 발명의 이소시아네이트-말단 예비 중합체의 제조에 유용한 이소시아네이트 성분은 공지된 방향족 및 지방족 디- 및 폴리이소시아네이트를 포함하며, 예를 들면, 2,4- 및 2,6-톨루엔디이소시아네이트 및 이들의 혼합물(TDI류), 2,2', 2,4'- 및 4,4'-메틸렌 디페닐렌 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물(MDI류), 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트(PMDI류), 1,6-헥산디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 및 이들 이소시아네이트의 혼합물들 등이 있다. 다른 이소시아네이트들도 사용할 수 있다. 디- 또는 폴리이소시아네이트를 이소시아네이트-반응성 단량체 또는 올리고머와 반응시키거나 또는 그 자체와 반응시켜 제조한 소위 개질된 이소시아네이트도 적합하다. 예로는, 디- 또는 폴리이소시아네이트 또는 이들의 혼합물을 1종 이상의 글리콜, 트리올, 올리고머성 폴리옥시알킬렌 디올 또는 폴리올 또는 이들의 혼합물과 반응시켜 제조한 우레탄-개질된 이소시아네이트; 이소시아네이트를 디아민 또는 아미노-말단 폴리옥시알킬렌 폴리에테르 올리고머와 반응시켜 제조한 우레아 개질된 이소시아네이트; 및 이소시아네이트 또는 개질된 이소시아네이트를 적절한 촉매 존재하에 그 자체와 반응시켜서 제조한 카르보디이미드, 폴리이소시아나우레이트, 우레톤이민, 알로파네이트 및 우레트디온 개질된 폴리이소시아네이트 등이 있다. 이러한 이소시아네이트 또는 개질된 이소시아네이트는 잘 정립된 상업 품목이다. 특히, 바람직한 디- 및/또는 폴리이소시아네이트는 TDI류, MDI류, PMDI류 및 이들의 혼합물, 특히 TDI류 및 MDI류의 혼합물(바람직하게는 실질적으로 대부분 4,4'-이성질체를 함유함)을 포함한다.

본 발명의 예비 중합체는 예를 들면, 문헌[POLYURETHANE HANDBOOK, Gunter Oertel, Hanser Publisher, Munich^(c) 1985] 및 문헌[POLYURETHANE: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, J.H. Saunders 및 K.C. Frisch, Interscience Publishers, New York, 1963] 및 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 미국특허 제5,070,114호에 기재되어 있는 바와 같은 우레탄 축진 촉매의 존재 또는 부재하에 폴리올 성분을 이소시아네이트 성분과 반응시켜서 통상적인 방법으로 제조한다. 이소시아네이트-말단 예비 중합체의 제조를 위한 연속식 및 बै치식 방법이 문헌["Continuous Processing of Urethane Foam Prepolymers(우레탄 발포체 예비 중합체의 연속 공정", J.R. Wall, CHEMICAL ENGR. PROGRESS, V. 57, No. 10, pp. 48-51; Sanders, op.cit., Part II, pp. 38-43], 미국특허 제5,278,274호 유럽공개공보 제0 480 588호(A2) 및 캐나다특허 제2,088,521호에 개시되어 있다.

본 발명의 예비 중합체는 5 내지 35중량%, 바람직하게는 6 내지 25중량%, 및 유리하게는 8 내지 20중량%의 유리 이소시아네이트(NCO)기 함량을 갖는다.

이소시아네이트-말단 예비 중합체는 성형 폴리우레탄 발포체 시스템의 A-측(이소 측)을 포함한다. 본 발명의 성형 폴리우레탄 발포체 시스템의 B-측(수지 측)은 이소시아네이트 반응성 성분, 취입제, 계면활성제, 및 기타 부가제 및 보조제(예를 들면, 쉘 확장제, 가교결합제, 촉매, 염료, 안료 및 충전제 등)를 사용한다. 이소시아네이트와 비반응성인 부가제가 상기 제제의 A-측에 부가될 수 있다.

촉매가 일반적으로 필요하다. 촉매는 종래의 우레탄-축진 촉매, 예를 들면, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트 및 스타너스 옥토에이트 등과 같은 주석 촉매, 및 NIAx^(R) A-1, 디에틸렌 트리아민 및 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄 등과 같은 아민 촉매로부터 선택될 수 있다. 금속 촉매 및 아민 촉매의 혼합물도 사용할 수 있다. 아민 촉매가 바람직하다. 촉매의 양은 본 기술분야의 숙련된 기술자가 용이하게 결정할 수 있는데, 예를 들면, 발포체의 중량을 기준으로 0.1 내지 5중량% 범위일 수 있다.

적절한 쉘 확장제는 약 300 Da 이하의 분자량을 갖는 다양한 알킬렌 글리콜 및 올리고머성 폴리옥시알킬렌 글리콜을 포함하는데, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜 등이 있다. 쉘 확장제의 양은 발포체의 물리적 변수 또는 필요한 가공이 제공되도록 조절할 수 있

다. 바람직하게는 매우 소량만의 쇠 확장제가 사용되는데, 예를 들면, 발포체 중량에 대하여 10중량% 미만 및 바람직하게는 5중량% 미만으로 사용된다. 지방족 디아민, MOCA, 톨루엔 디아민 및 입체 장애가 있는 방향족 아민과 같은 아미노-관능성 쇠 확장제가 또한 적절할 수 있다.

적합한 가교결합제는 글리세린과 같은 폴리히드록실 관능성 단량체 화합물을 포함하지만, 바람직하게는 모노에탄올아민, 디에탄올아민(DEOA) 및 트리에탄올아민(TEOA)와 같은 알칸올아민 등을 포함한다. 쇠 확장제와 같이, 가교결합제는, 사용되는 경우, 바람직하게는 매우 소량으로 사용되는데, 예를 들면, 전체 발포체 중량에 대하여 10중량% 미만 및 가장 바람직하게는 5중량% 미만으로 사용된다. 쇠 확장제 및 가교 결합제 모두, 사용되는 경우에, 바람직하게는 취입제로서 기능하는 물에 용해된다.

셀-안정화 계면활성제가 일반적으로 필요하다. 적절한 셀-안정화 계면활성제는 본 기술분야의 숙련된 기술자에게 잘 알려진 바와 같은 다양한 유기폴리실록산 및 폴리옥시알킬렌 유기 폴리실록산을 포함한다. 적절한 계면활성제는 에어 프라덕트(Air Product)사로부터 구입할 수 있는 DC5043 및 윗코(Witco)사로부터 구입할 수 있는 Y-10,515를 포함한다. 부가적인 계면활성제들은 위커 실리콘즈(Wacker Silicones, Adrian, MI) 및 골드슈미츠 아게(Goldschmidt A.G., Germany)로부터 구입할 수 있다. 예를 들면, 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corporation)으로부터 구입할 수 있는 Tergitol 15-S-9와 DC5043과 같은 계면활성제의 조합도 사용할 수 있다. 계면활성제의 양은 발포가 붕괴되는 것을 억제하기에 충분한 양이어야 하는데, 이는 본 기술분야의 숙련된 기술자가 용이하게 확인할 수 있다. 발포체의 중량을 기준으로 0.1 내지 약 5중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2중량%가 적절할 수 있다.

B-측은 폴리옥시알킬렌 폴리올 및/또는 중합체-개질된 폴리옥시알킬렌 폴리올을 더 함유할 수 있는데, 여기서, 폴리올은 약 300 Da 이상의 분자량, 바람직하게는 500 내지 5000의 당량, 더욱 바람직하게는 1000 내지 3000의 당량을 갖는다. B-측은 이러한 폴리올을 30중량% 이하 함유할 수 있지만, 바람직하게는 20% 미만, 더욱 바람직하게는 10% 미만 함유한다. 가장 바람직하게는, 상기 예비 중합체는 90% 초과, 전체 폴리올을 함유하고, 특히 실질적으로 모든 폴리올을 함유한다. 동일한 이유로, 임의의 B-측 폴리올에 높은 1급 히드록실 함량이 필요한 것은 아니다. 그러나, B-측 폴리올은 바람직하게는 50몰% 초과, 더욱 바람직하게는 70몰% 초과, 1급 히드록실기를 함유할 수 있다. 바람직하게는, B-측 제제에는 부가적인 폴리옥시알킬렌 폴리올이 함유되어 있지 않다.

B-측은 물 또는 화학적 타입의 또 다른 취입제를 함유한다. 바람직한 취입제는 물인데, 이는 이소시아네이트와 반응하여 이산화탄소 기체를 부수적으로 방출하면서 우레아 결합을 생성시킨다. 물리적인 취입제가 물과 함께 사용될 수도 있다. 부가적인 취입제의 비제한적인 예로는 저급 알칸(예를 들면, 부탄, 이소부탄, 펜탄, 시클로펜탄 및 헥산 등), 클로로플루오로카본(CFC류; 예를 들면, 클로로트리플루오로메탄 및 디클로로디플루오로메탄 등), 히드로클로로플루오로카본(HCFC류, 예를 들면, 플루오로디클로로메탄 및 클로로디플루오로메탄), 과불화된 C_3-C_8 지방족 및 환식 지방족 탄화수소(PFC류) 및 실질적으로 불화된 유사체(HPFC류), 염화 탄화수소(예를 들면, 메틸렌디클로리드) 및 액체 CO_2 등이 있다. 바람직하게는 환경문제 때문에 CFC류는 회피된다. 상기 언급된 바와 같이, 바람직한 취입제는 물이고, 가장 바람직하게는 물이 유일한 취입제로서 사용된다. CO_2 , 질소, 및 공기와 같은 거품제도 도입될 수 있다.

취입제의 양은 약 1.0 lb/ft^3 이하 내지 4.0 lb/ft^3 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 3.0 lb/ft^3 , 및 가장 바람직하게는 약 1.2 내지 약 2.8 lb/ft^3 의 발포체 밀도가 제공되도록 선택된다. 발포체 제제 성분들 100 부당 1.0 내지 5.0 부 범위, 바람직하게는 2.0 내지 4.5 부의 물의 양이 특히 바람직하다.

A-측 및 B-측은 저압 또는 고압 혼합 헤드(mix head)를 사용하는 종래의 방식으로 혼합되어, 임의로 및 바람직하게 주위 온도 이상으로 유지되는 주형내로 도입된다. 주형 온도는 고온 또는 저온 성형에 적합한 온도로 유지될 수 있다. 주형은 발포체 형성 성분이 적절한 충전구를 통하여 도입되는 폐쇄형 이거나, 또는 발포체 제제가 도입된 후에 폐쇄되는 개방형일 수 있다. "폐쇄형 주형"은 두가지 형태 모두 및 임의의 변형체를 포함한다. 성형 발포체의 셀은 카벤더(Cavender)의 미국 특허 제4,579,700호 및 동 제4,717,518호에 개시된 바와 같은 디몰딩(demolding)되기 전의 지속-압력 방출(timed-pressure release, TPR) 및/또는 디몰딩 후의 분쇄(crushing)에 의하여 개방된 후 통상적인 방식으로 경화된다. 놀랍게도, 본원발명의 발포체 제제가 가공성이 양호할 뿐만 아니라 고유 불포화도가 낮은 폴리올을 사용하지 않는 유사한 시스템으로부터 제조된 종래의 발포체와 비교시 우월한 품질을 갖는다는 사실을 발견하였다. 또한, 이러한 결과들은 성형 발포체를 생산하는데 일반적으로 요구되는 1급 히드록실 함량과는 무관하게 폴리올로부터 성취될 수 있다.

본 발명 방법의 바람직한 실시태양에서, 4-스트립 배열이 혼합 헤드에서 사용된다. 제1 스트립은 활성화제 스트립이고, 바람직하게는 주요 부분이 물로 구성되며, 임의로, 계면활성제, 촉매, 아민, 알칸올아민 및 통상적인 폴리우레탄 부가제를 함

유한다. 제2 스트림은 이소시아네이트 스트림이고, 1 종 이상의 통상의 개질되거나 개질되지 않은 이소시아네이트를 함유할 수 있다. 제3 스트림은 상기에 기재된 바와 같이 고유 불포화도가 낮은 폴리올(여기서, 폴리올 성분에는 중합체 폴리올이 함유되지 않거나 거의 없음)과 과량의 이소시아네이트를 반응시켜서 제조된 고체 함량이 적은(또는 없는) 이소시아네이트-말단 예비 중합체 스트림이며, 제4 스트림은 상기에 표시된 바와 같이 제조되지만, 적용가능한 중합체 폴리올 고체를 사용하여 제조된 높은 고체 함량 예비 중합체를 포함한다.

상기 4-스트림 방법을 사용함으로써, 매우 다양한 발포체를 제조할 수 있다. 특히, 이소시아네이트의 첨가를 통한 하중 형성(load building)이 효율적으로 실시될 수 있다. 각각의 스트림의 바람직한 조성비 범위가 하기 표에 기재되어 있다. 모든 양은 개별 스트림의 전체 중량에 대한 중량부로 나타내었다.

[표 1]

성분	제1 스트림 (활성화제 스트림)	제2 스트림 (이소시아네이트 스트림)	제3 스트림 (고체함량이 낮은 예비 중합체 스트림)	제4 스트림 (고체 함량이 높은 예비 중합체 스트림)
폴리옥시알킬렌 폴리올			75 - 100	0 - 50
중합체 폴리올			25 - 0	100 - 50
이소시아네이트		100	10 - 50	10 - 50
계면활성제	0 - 3	0 - 3	0 - 3	0 - 3
물	2 - 6	-	-	-
촉매	0 - 2	0 - 1	0 - 1	0 - 1
기타	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5

단지 여러 스트림의 비를 변화시켜서, 차량용 시이팅에 유용한 광범위한 성형 발포체, 특히 20 내지 70 kg/m³ 범위의 밀도 및 1 내지 14 kPa(50% CFD) 범위의 굳기를 갖는 발포체를 포함하는 매우 다양한 발포체들을 제조할 수 있다.

또 다른 바람직한 실시태양에서, 2 개의 이소시아네이트-관능성 스트림 및 2 개의 물 스트림이 혼합 헤드에 공급되는데, 여기서, 물 스트림들은 촉매 및 가교결합제 등을 함유하고, 상기 물 스트림들 중 하나는 저밀도 발포체 적용을 위하여 최적화되며 다른 물 스트림은 고밀도 적용을 위하여 최적화된다. 이소시아네이트-관능성 스트림은 높은 중합체 함량을 갖는 제1 스트림(즉, 1종 이상의 이소시아네이트-말단 예비 중합체를 포함하는 스트림) 및 낮은 중합체 함량을 갖는 제2 이소시아네이트-관능성 스트림(즉, 높은 NCO-함량 예비 중합체, 유사-예비 중합체, 또는 반응되지 않은 디- 또는 폴리이소시아네이트와의 혼합된 높거나 낮은 NCO-함량 예비 중합체)를 포함한다. 제1 이소시아네이트-관능성 스트림은 또한 일반적으로 실질적인 양의 중합체 폴리올을 함유하는 반면에, 제2 이소시아네이트-관능성 스트림은 중합체 폴리올을 함유하지 않거나 거의 함유하지 않는다. "예비 중합체" 이소시아네이트-관능성 스트림들을 사용함에 의하여, 고체 및 이소시아네이트 함량은 이들 스트림들 간의 비율을 변화시키는 것에 의하여 간단하게 조정할 수 있다. 예를 들면, 고체 함량이 작은 (높은 이소시아네이트 함량) 스트림을 고체 함량이 높은 스트림 보다 상대적으로 높은 비율로 고밀도 분야를 위하여 최적화된 제1 물 촉매 스트림과 함께 사용하여 차량용 성형 시이트 쿠션을 제조할 수 있는 반면에, 높은 고체 함량(낮은 이소시아네이트) 스트림을 상대적으로 높은 비율로 제2 물/촉매 스트림과 함께 사용하여 저밀도 시이트 배킹(back)을 제조할 수 있다. 과거에는, 고밀도의 고강도 발포체 제조로부터 저밀도의 무른 발포체 제조로 전환시키기 위해서는, 혼합 헤드에 공급되는 스트림들을 대대적으로 교체할 필요가 있었다. 본발명에서는, 이러한 제조 변경이 임의로 상이한 최적화된 물/촉매 스트림을 선택하거나 또는 물/촉매 스트림들의 비율을 변화시키는 것과 함께, 높은 고체 함량 이소시아네이트/낮은 고체 함량(또는 고체 함량이 없는) 이소시아네이트의 비율을 변화시키는 것에 의하여 간단하게 수용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 주요 물 부분의 물 및 폴리우레탄-촉진 촉매를 포함하는 적어도 하나의 제1 활성화제 스트림 및 임의로, 주요 물 부분의 물 및 폴리우레탄-촉진 촉매를 포함하는 대체적인 제1의 활성화제 스트림(여기서, 상기 제1 활성화제 스트림은 상기 두번째 제1 활성화제 스트림과는 상이함), 및 1종 이상의 디- 또는 폴리이소시아네이트를 포함하는 제2의 이소시아네이트 스트림, 바람직하게는 0 내지 약 10 중량%의 낮은 중합체 고체 함량의 분산된 상을 갖는 제3의 낮은 고체 함량의 예비 중합체 스트림, 예를 들면 15 내지 60중량% 범위의 높은 중합체 고체 함량의 분산된 상을 갖는 제4의 높은 고체 함량의 예비 중합체 스트림 중 적어도 두개 및 임의로 세개의 이소시아네이트-관능성 스트림을 공급하고; 성형 스트림으로서 상기 제3 및 제4 스트림 중의 하나 이상을 선택하며, 임의로 주형에 이소시아네이트-반응성 성분을 공급하기 위하여 상기 제2 스트림도 선택하고; 상기 제1 활성화제 스트림 및 상기 대체적인 제1 활성화제 스트림 중 적어도 하나를 선택

택하고; 상기 성형 스트립들을 혼합하여, 상기 성형 스트립들을 주형에 도입함으로써, 혼합 헤드 반응성 성분 공급을 변화시키지 않으면서 단일 혼합 헤드로부터 다양한 타입의 성형 폴리우레탄 발포체를 융통성있게 제조하기 위한 방법을 제공한다.

상기에서는 본 발명이 일반적으로 기재되었고, 이에 대한 부가적인 이해는 달리 표시되지 않는한 예시의 목적일 뿐 제한하려는 의도로 제공된 것이 아닌 구체적인 실시예를 참조하여 얻어질 수 있다.

하기 실시예에서, 폴리올 A는 31의 히드록실 수, 약 0.05 meq/g의 불포화도 및 16 중량%의 폴리에틸렌 캡을 갖는 통상적으로 (염기) 촉매된 폴리옥시프로필렌 트리올이고, 폴리올 B는 28의 히드록실 수 및 단지 0.005 meq/g의 불포화도를 가지는 고유 불포화도가 낮은 트리올이고, 20중량%의 랜덤한 내부 옥시에틸렌 부분을 함유하는데 이들 중 15중량%는 45:55의 옥시에틸렌 대 옥시프로필렌 중량비를 갖는 랜덤한 외부 블록으로서 존재한다. 폴리올 C는 0.035 meq/g의 불포화도 및 19중량%의 폴리에틸렌 캡을 갖는 히드록실 수 35의 통상적으로 촉매된 트리올 중에서 35:65의 아크릴로니트릴 및 스티렌을 40중량% 고체 함량으로 반응기내 중합(*in situ* polymerization)하여 제조한 중합체 폴리올이고, 폴리올 D는 폴리올 C와 유사한 중합체 폴리올로서, 그의 기재 폴리올은 히드록실 수 28 및 0.004 meq/g의 불포화도를 가지며 폴리올 B에서와 동일한 방식으로 분포된 20중량%의 랜덤한 내부 옥시에틸렌 부분을 함유하는 고유 불포화도가 낮은 트리올이다.

본원에 기재된 진동 데이터는 도 1에 나타난 바와 같은 실험실 규모의 시험을 통해 측정하였고, 이러한 장치로부터 얻은 데이터의 예가 도2에 나타나 있다. 이 시험에서, 발포체 샘플을 서보-수압 작동식 기준판(1)(servo-hydraulic actuated base plate, MTS Corp., Minneapolis, MN)에 거치시키고, 매스(mass)(3)를 발포체(5) 위에 자유롭게 거치시켰다. 상기 매스는 22.7 kg이고 표준 IFD 인덴터 푸트(indentor foot)와 동일한 직경(200 mm)이었다. 가속 데이터는 전원공급기(9)에 의하여 전원이 공급되는 가속측정기(7)(PCB Piezoelectronics)를 통하여 측정하였고, 데이터 인식 모듈(11)에 의하여 얻어진 데이터를 컴퓨터(13)에서 실시간으로 분석하고 기록하였다. 서보-수압 작동기는 150 초 동안에 1 Hz 부터 16 Hz 까지의 주파수 스위핑(sweep)을 수행하도록 프로그램시켰다. 스위핑 동안에, 진폭은 주파수가 증가함에 따라 감소하여 0.2 g의 일정한 피크 입력 가속도(도 2 중의 A_0)가 유지되었다. 투과율은 입력(A_0) 피크 가속도로 나눈 응답(A)으로서 기록하였다.

$$\text{투과도} = A/A_0$$

전형적인 도표가 도 2에 나타나 있다. 이 시험방법은 동일한 발포체로부터 조립된 차량 시이트의 사용시 고유 주파수를 제공하지는 않을 것이지만, 이 시험 방법은 실험실 조건하에서 다양한 발포체의 진동 응답을 비교하기 위한 강력한 도구이다. 따라서, 이 시험은 각 발포체들이 사용시 어떠한 것인가를 서로 상대적으로 비교하는 것을 나타낸다.

달리 표시되지 않는한, 물리적 특성은 산업계에서 일반적으로 사용되는 것들과 상용적인 방법으로 측정하였다. 하기의 특성들을 ASTM D-3574-81 "Standard Test Methods For Cellular Materials-Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams(셀형 재료-슬랩, 결합되고 성형 우레탄 발포체에 대한 표준 시험 방법)"을 따라 측정하였다: 밀도(시험 A); 공 되 틈(시험 H); 공기 유동(시험 G); 인장 강도 및 연신(시험 E); 내-인열성(시험 F); 50% 및 70% 건조 경화(시험 D - 일정한 편향 압착 경화 시험); 75% 습도 숙성 압착 경화, "HACS"(시험 J - 증기 고압 반응기 숙성). 발포체 공진 주파수 및 투과율 A/A_0 의 측정은 상기에 기재하였다. 25% JIS IFD, 50% 습윤 경화 및 탄성 이력(Hysteresis)의 특성을 특성 시험에 의하여 측정하였는데, 이는 비교만을 위한 것이다. 그러나, 이들 시험은 선행 문헌에 공개된 시험들과 유사하고, 결과들은 공개된 시험 방법에서 얻어지는 것들에 필적하는 것으로 믿어진다. 25% JIS IFD 시험은 일본 공업 표준 시험법에 기재되어 있는 것과 유사하다.

미국특허 제5,093,380호에 교시된 바와 같은 종래의 원-쇼트 TDI-기재 성형 발포체와 본 발명의 예비 중합체 발포체를 비교하였다. 실시예 1 내지 3에서, 폴리올(폴리올 A 및 중합체 폴리올 D)를 먼저 이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트-말단 예비 중합체를 형성시켰다. 발포체의 제제 및 물리적 특성이 하기 표2에 나타나 있다.

【표 2】

실시예	C1	1	C2	2	C3	3
폴리올 A	51	-	76	-	76	-
폴리올 B	-	55	-	73	-	73
폴리올 C	49	-	24	-	24	-

폴리올 D	-	45	-	27	-	27
DEOA	1.5	1.0	1.5	1.0	1.5	1.0
물	2.5	2.6	3.5	2.6	4.0	2.6
A-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
A-33	0.3	0	0.3	0	0.3	0
DC5043	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
이소시아네이트 지수	110	100	110	100	100	100
밀도, kg/m ³	50.8	50.0	34.5	35.9	29.9	29.3
공 되튐, %	69	58	71	58	70	51
CFD, kPa	9.1	8.9	3.7	3.9	3.3	3.2
고유 주파수, Hz	5.7	6.1	4.1	4.4	4.3	4.5

상기 실시예들은 본 발명의 예비 중합체 기술이 높은 불포화도를 갖는 종래의 폴리올을 사용한 TDI-기재 원-쇼트 발포체에 비하여 성형 발포체의 공 되튐을 상당히 감소시킬 수 있다는 사실을 나타낸다. 얻어진 낮은 공 되튐은 종래의 원-쇼트 제제 중에 낮은 불포화도의 폴리올을 사용하는 미국특허 제5,093,380호에 개시된 것들보다 상당히 낮다.

실시예 4-6

본 발명에 따른 예비 중합체-유도된 성형 발포체는 폴리올 E(폴리올 B 및 D와 동일한 방식으로 분포된 20% 옥시에틸렌 부분을 함유하는, 글리세린-개시된 히드록실 수 24의 고유 불포화도가 낮은 폴리올)를 80/20 중량비의 TDI/MDI 블렌드와 반응시켜 유도된 이소시아네이트-말단 예비 중합체로부터 제조하였다. 조성 및 발포체 물리적 특성이 하기 표3에 기재되어 있다.

[표 3]

성분	실시예 4	실시예 5	실시예 6
예비 중합체			
폴리올 E	100	100	100
DC 5043(계면활성제)	0.5	0.5	0.5
Coscat 83	0.040	0.04	0.04
TDI/MDI(80/20)	39.6	34.5	26.9
활성화제			
물	3	2.8	2.1
NIAX ^(R) A-1	0.1	0.1	0.1
NIAX ^(R) A-33	0.2	0.2	0.2
DEOA	1.0	1.5	1.0
특성			
밀도, kg/m ³	44.3	51.8	62.0
25% JIS IFD, kg	19	22	25
공 되튐, %	65	62	65
고유 주파수, Hz	4.3	4.4	4.7
피이크 A/A ₀	4.5	4.9	4.9
공기 유동, dm ³ /s	16.7	22.8	10.0
장력, kPa	92	89	82
연신, %	106	112	110
인열강도, N/m	166	184	184
50% 건조 경화, %	4.5	3.3	3.3
75% 건조 경화, %	2.9	2.3	2.3
75% HACS, %	5.4	6.9	7.6
50% 습윤 경화, %	8.6	7.1	4.9

탄성이력, %	19.5	16.2	15.7
---------	------	------	------

표3에 나타난 바와 같이, 물 활성화제 스트림과 함께 낮은 고유 불포화도 이소시아네이트-말단 예비 중합체를 사용하면 낮은 공 되튐 및 매우 낮은 공진 주파수를 갖는 성형 발포체를 제조할 수 있다. 상기 발포체는 훌륭한 50% 습윤 경화 특성도 나타내었다.

"스프링 현가장치가 없는 대부분이 발포체로 된 시이트" 및 이와 유사한 용어는 차량 시이트의 1차적인 지지 및 진동 흡수 특성이 발포체 쿠션의 바닥의 지지체 또는 금속성 또는 복합체 특성의 스프링에 의한 그의 내부의 지지체 없이 성형 발포체에 자체에 기인하는 것을 의미한다. 스프링 현가장치를 사용하는 것은 차량 시이팅 적용에 대한 종래의 선택이다. 본 발명의 발포체 쿠션은 성형 삽입물의 사용을 통한 자체적인 지지체이거나 또는 금속, 플라스틱 또는 이에 상응하는 재료의 시이트 팬상에 거치될 수 있다. "물리화학적 특성"이란 용어는 폴리올 타입, 이소시아네이트, 경성 단편의 함량 및 우레아기 함량 등과 같은 화학적 특성, 및 밀도, 인장 강도, 연신율 및 습윤 경화 등과 같은 물리적 특성의 조합을 의미한다. "폴리우레탄 촉매"란 용어 및 이와 유사한 용어는 반응성 혼합물로부터 폴리우레탄 발포체의 형성을 촉진하는 촉매를 의미한다. 이러한 촉매는 우레탄 결합을 형성시키기 위한 히드록실기 및 이소시아네이트기의 반응을 촉진하는 촉매, 아민 및 이산화탄소(취입 촉매)를 생성시키기 위한 물과 이소시아네이트의 반응을 촉진하는 촉매 등의 예를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

본원에서 달톤(Da) 단위로 표현되는 분자량 또는 당량은 달리 표시되지 않는한 수평균 분자량 및 당량이다. 모든 %조성비는 달리 표시되지 않는한 중량%이다. "주요 부분(major)"이란 용어가 사용되는 경우에는 50중량% 이상 또는 50몰%(몰을 변경하는 경우)이상을 의미하고, "소부분(minor)"란 용어는 동일한 기준으로 50% 미만을 의미한다. 본 발명의 조성물 및 방법에서의 성분들은 필요한 경우 특정되지 않은 성분들을 배제하고 사용할 수 있다. 예를 들면, 필수 성분은 본원에 정의된 바와 같은 고유 불포화도가 낮은 예비 중합체, 취입제/쇄 확장제 "활성화제" 스트림, 및 A 및 B 측의 반응성에 의하여 요구되는 유효량의 반응 촉진 촉매 등이 있다. 저분자량의 불포화 점성 감소제의 사용은 바람직하지 않으며, 예를 들면, 이들을 제외할 수 있다. "공진 주파수"란 용어는 본원에 개시된 방법 또는 동등한 결과를 제공하는 다른 방법에 의하여 제공되는 바와 같은 발포체 공진 주파수로서 언급된다.

이제 본 발명을 완전히 기재하였고, 본원에서 개시된 발명의 범위 또는 사상을 벗어나지 않으면서 본원발명에 대하여 많은 변경 및 수정을 가할 수 있다는 사실이 본 기술분야의 통상의 기술자들에게 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 화학식량적 과량의 1종 이상의 디- 또는 폴리이소시아네이트를, 0.025 meq/g 미만의 불포화도 및 1000 Da을 초과하는 당량(equivalent weight)을 갖는 1 종 이상의 디- 또는 고유 불포화도가 낮은 고관능성 폴리옥시알킬렌 폴리올을 주요 부분으로 포함하며 평균 고유 불포화도가 0.025 meq/g 미만인 폴리올 성분과 반응시켜서 제조한 이소시아네이트-말단 예비 중합체, 및

b) 물과 임의로 저분자량의 아민 또는 알칸올아민을 포함하는 활성화제 스트림을

c) a)와 b)의 반응을 촉진하는 1종 이상의 촉매의 임의 존재하에 포함하는

폴리우레탄 또는 폴리우레탄/우레아 형성 조성물을 폐쇄형 주형 내에서 반응시켜 제조할 수 있는, 7 Hz 이하의 공진 주파수 및 70% 미만, 바람직하게는 65% 미만, 특히 50 내지 60%와 같은 60% 미만의 공 되튐을 갖는 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 폴리올 성분이 0.015 meq/g 이하, 바람직하게는 0.010 meq/g 이하의 불포화도를 갖는 1 종 이상의 고유 불포화도가 낮은 폴리옥시프로필렌 폴리올을 80중량% 초과로 포함하는 것인 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 활성화제 스트림이 물 및 디에탄올아민을 포함하는 것인 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리올 성분이 소부분으로서 1000 Da 미만의 분자량을 갖는 이소시아네이트-반응성 폴리옥시알킬렌 올리고머 또는쇄 확장제를 1종 이상 더 포함하는 것인 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리올 성분이 중합체 폴리올을 더 포함하는 것인 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 중합체 폴리올이 고유 불포화도가 낮은 중합체 폴리올을 포함하는 것인 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1 종 이상의 고유 불포화도가 낮은 폴리옥시알킬렌 폴리올 중 적어도 1 종이 1.5 내지 30 중량%의 옥시에틸렌 부분도 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올을 포함하는 것인 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리올 성분이 0.010 meq/g 미만의 고유 불포화도를 갖는 1 종 이상의 고유 불포화도가 낮은 중합체 폴리올을 포함하여, 상기 폴리올 성분이 0.015 meq/g 이하의 평균 불포화도를 갖게되는 것인 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 활성화제 스트림이 물, 알칸올아민, 및 몰%로 소량인 디-일급 지방족 글리콜 또는 폴리올을 임의로 포함하는 것인 성형 폴리우레탄 발포체.

청구항 10.

제1항 또는 제2항의 발포체를 주요 부분으로 포함하는 시이팅 쿠션을 갖는 차량 시이트.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 시이트가 스프링 현가장치 없이 대부분이 발포체로 된 시이트인 차량 시이트.

청구항 12.

- a) 화학식량적 과량의 1종 이상의 디- 또는 폴리이소시아네이트를, 0.025 meq/g 미만의 불포화도 및 1000 Da을 초과하는 당량을 갖는 1종 이상의 디- 또는 고유 불포화도가 낮은 고관능성의 실질적인 폴리옥시프로필렌 폴리올을 주요 부분으로 포함하며 평균 고유 불포화도가 0.025 meq/g 미만인 폴리올 성분과 반응시켜서 제조한 고유 불포화도가 낮은 이소시아네이트-말단 예비 중합체, 및
- b) 물과 임의로 저분자량의 아민 또는 알칸올아민을 포함하는 활성화제 스트림을
- c) a)와 b)의 반응을 촉진하는 1종 이상의 유효량 촉매의 임의 존재하에 포함하는 폴리우레탄/우레아 형성 조성물을 폐쇄형 주형 내에서 반응시키는 것을 포함하는, 제1항 또는 제2항의 성형 폴리우레탄 발포체의 제조 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 반응물 또는 생성물이 제1항 또는 제2항에서 정의된 것인 방법.

청구항 14.

이소시아네이트-말단 예비 중합체를 물 스트림과 반응시켜 성형 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법에 있어서,

- a) 주요 물 부분의 물을 포함하는 제1 활성화제 스트림,
- b) 1 종 이상의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트를 포함하는 제2 이소시아네이트 스트림,
- c) 고체 함량이 낮은 상기 예비 중합체 스트림 중의 예비 중합체에 함유된 폴리올의 중량을 기준으로 0 내지 10 중량%의 분산된 상의 중합체 고체 함량을 갖는, 1 종 이상의 이소시아네이트-말단 예비 중합체를 포함하는 제3의 낮은 고체 함량의 예비 중합체 스트림, 및
- d) 고체 함량이 높은 예비 중합체 스트림 중에 함유된 폴리올의 중량을 기준으로 15 내지 60중량%의 분산된 상의 중합체 고체를 함유하는, 1 종 이상의 이소시아네이트-말단 예비 중합체를 포함하는 제4의 높은 고체 함량의 예비 중합체 스트림
- 을 포함하는 4 개의 반응성 스트림을 혼합 헤드에 공급하는 단계;

상기 제1 활성화제 스트림의 일부, 및 상기 제2, 제3 및 제4 스트림 중 적어도 2 개를 상기 혼합 헤드 내에 도입하는 단계;

상기 혼합 헤드 중에 상기 스트림들을 혼합하여 반응성 폴리우레탄 발포체 혼합물을 형성하는 단계;

상기 반응성 폴리우레탄 발포체 혼합물을 주형에 도입하는 단계; 및

상기 주형으로부터 폴리우레탄 발포체를 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 1000 Da을 초과하는 당량을 갖는 상기 고체 함량이 높은 예비 중합체 스트림의 예비 중합체 및 상기 고체 함량이 낮은 예비 중합체 스트림의 예비 중합체 중의 모든 폴리올이 고유 불포화도가 낮은 폴리올인 방법.

청구항 16.

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 발포체의 물리화학적 특성이 임의의 단일 스트림의 구성을 변화시키지 않으면서 상기 스트림 a) 내지 d) 중 1 이상의 비를 변화시킴으로써 변경되는 것인 방법.

청구항 17.

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 스트림 a) 내지 d)의 반응으로 폴리우레탄/우레아 발포체를 형성한 후 상기 발포체를 경화시킬 경우, 경화된 발포체가 7 Hz 미만의 공진 주파수 및 70 미만의 공 되튐을 나타내는 것인 방법.

청구항 18.

1) a) a)i) 주요 몰 부분의 물을 포함하는 제1 활성화제 스트림,

a)ii) 상기 제1 활성화제 스트림과는 상이하며 주요 몰 부분의 물을 포함하는 대체적인 제1 활성화제 스트림

중 1 종 이상의 활성화제 스트림(여기서, 상기 1 종 이상의 활성화제 스트림은 적어도 1 종의 폴리우레탄 촉매를 상기 혼합 헤드에 공급함); 및

b) b)i) 1 종 이상의 유기 디- 또는 폴리이소시아네이트를 포함하는 제2 이소시아네이트 스트림,

b)ii) 상기 고체 함량이 낮은 예비 중합체 스트림의 예비 중합체 중에 함유된 폴리올들의 중량을 기준으로 0 내지 약 10중량%의 분산된 상의 중합체 고체 함량을 갖는 1 종 이상의 이소시아네이트-말단 예비 중합체를 포함하는 제3의 낮은 고체 함량의 예비 중합체 스트림, 및

b)iii) 상기 고체 함량이 높은 예비 중합체 스트림 중에 함유된 폴리올들의 중량을 기준으로 15 내지 60중량%의 분산된 상의 중합체 고체를 함유하는, 1 종 이상의 이소시아네이트-말단 예비 중합체를 포함하는 제4의 높은 고체 함량의 예비 중합체 스트림

중 2 이상의 이소시아네이트-관능성 스트림을 혼합 헤드에 공급하는 단계(여기서, 상기 2 이상의 이소시아네이트-반응성 스트림들 중 적어도 하나는 b)ii) 또는 b)iii)로부터 선택됨);

2) 상기 a)i), a)ii) 또는 a)i)과 a)ii) 모두로부터 유래된 활성화제 스트림의 일부, 및 상기 b)i), b)ii) 또는 b)iii) 중 1 이상의 이소시아네이트 반응성 스트림(여기서, 상기 1 종 이상의 이소시아네이트 반응성 스트림 중 적어도 하나는 예비 중합체-함유 스트림 b)ii) 또는 b)iii)임)을 상기 혼합 헤드 중에서 혼합하여 반응성 폴리우레탄 발포체 혼합물을 형성하는 단계;

3) 상기 반응성 폴리우레탄 발포체 혼합물을 주형에 도입하는 단계;

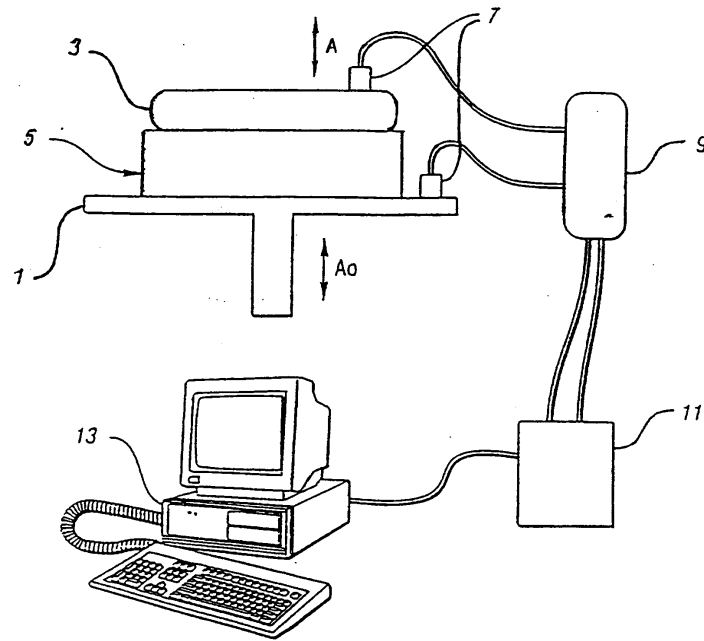
4) 제1 세트의 물리화학적 특성을 갖는 제1 성형 폴리우레탄 발포체를 상기 주형으로부터 회수하는 단계; 및

5) 상기 단계 1)에서 공급되는 스트림 a)i) 내지 b)iii)의 공급을 변경시키지 않으면서, 상기 단계 2)의 혼합 헤드에서 혼합되는 스트림 a)i), a)ii), b)i), b)ii) 및 b)iii)의 상대적 비율을 변화시키고, 상기 단계 2) 내지 4)를 반복하여 상기 제1 성형 폴리우레탄 발포체와는 상이한 물리화학적 특성을 갖는 제2 성형 폴리우레탄 발포체를 회수하는 단계

를 포함하는, 단일 혼합 헤드로부터 상이한 물리화학적 특성을 갖는 2 종 이상의 성형 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법.

도면

도면1



도면2

