



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월04일

(11) 등록번호 10-2028405

(24) 등록일자 2019년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 265/04 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01) C08F 222/30 (2006.01) C08F 255/00 (2006.01) C08G 63/00 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01) C08G 65/00 (2006.01)	(73) 특허권자 바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨 미국 펜실베이니아주 피츠버그 바이엘로드 100
(21) 출원번호 10-2014-7031834	(72) 발명자 잉글랜드, 지웅 미국 92865 캘리포니아 오렌지 웨스트 리버랜드 파크웨이 570 애드킨스, 릭, 엘. 미국 15317 펜실베이니아 캐논스버그 샌디 브래드 라이브 144 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자(국제) 2013년04월12일 심사청구일자 2018년03월20일	(74) 대리인 양영준, 김영
(85) 번역문제출일자 2014년11월13일	
(65) 공개번호 10-2014-0145622	
(43) 공개일자 2014년12월23일	
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/036276	
(87) 국제공개번호 WO 2013/158471 국제공개일자 2013년10월24일	
(30) 우선권주장 13/449,492 2012년04월18일 미국(US)	
(56) 선행기술조사문헌 KR1020070029586 A* (뒷면에 계속)	
전체 청구항 수 : 총 14 항	심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 중합체 폴리올의 제조에 유용한 예비형성된 안정화제 및 그로부터 제조된 중합체 폴리올

(57) 요약

저 점도, 고 고형분 중합체 폴리올의 제조에 유용한 예비형성된 안정화제는 (a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 거대분자 또는 거대단량체와 (b) 3종 이상의 상이한 에틸렌계 불포화 단량체의, (c) 1종 이상의 자유-라디칼 중합개시제, 및 임의로는 (d) 액체 희석제, 및 임의로는 (e) 사슬 전달제의 존재 하에서의 자유-라디칼 중합에 의해 제조된다.

(72) 발명자

닐, 브라이언, 엘.

미국 15241 펜실베이니아 피츠버그 포레스트 브룩 드
라이브 2522

길, 윌리엄, 에이.

미국 25303 웨스트버지니아 사우스 찰스턴 에코 로
드 826

(56) 선행기술조사문헌

JP10077319 A*

KR1020080051088 A

JP2010150547 A

JP2007077396 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 거대분자 또는 거대단량체와
(b) 3종 이상의 상이한 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 혼합물의,
(c) 1종 이상의 자유-라디칼 중합 개시제,
및 임의로는
(d) 액체 희석제,
및 임의로는
(e) 사슬 전달제
의 존재 하에서의 자유-라디칼 중합에 의해 형성된
예비형성된 안정화제.

청구항 2

제1항에 있어서, (b)가 아크릴로니트릴 및/또는 스티렌을 포함하는 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 3

제1항에 있어서, (b)가 80:20 내지 20:80의 중량비의 스티렌 및 아크릴로니트릴의 혼합물을 포함하는 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 4

제3항에 있어서, 스티렌 및 아크릴로니트릴이 (b)의 총 중량의 20 중량% 이상을 구성하는 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 5

제1항에 있어서, (b)가 히드록실 기를 함유하는 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 6

제1항에 있어서, (b)가 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 7

제4항에 있어서, (b)가 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 추가로 포함하는 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 8

제1항에 있어서, (c)가 1종 이상의 퍼옥시드 개시제, 1종 이상의 아조 개시제 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 9

제7항에 있어서, (c)가 1종 이상의 퍼옥시드 개시제, 1종 이상의 아조 개시제 및 그의 혼합물로 이루어진 군

로부터 선택된 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 10

제1항에 있어서, (d)가 모노올, 폴리올, 탄화수소, 에테르 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 11

제9항에 있어서, (d)가 모노올, 폴리올, 탄화수소, 에테르 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 12

제1항에 있어서, (e)가 메탄올, 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠, 트리에틸아민, 도데실 메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 사염화탄소, 사브로민화탄소, 클로로포름 및 메틸렌 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 예비형성된 안정화제.

청구항 13

- (1) 베이스 폴리올,
 - (2) 제1항의 예비형성된 안정화제, 및
 - (3) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를,
 - (4) 아조 화합물을 포함하는 1종 이상의 자유-라디칼 중합 개시제, 및 임의로는
 - (5) 중합체 제어제, 및 임의로는
 - (6) 사슬 전달제
- 의 존재 하에 자유-라디칼에 의해 중합시키는 것을 포함하는, 중합체 폴리올의 연속 제조 방법.

청구항 14

제13항의 방법에 의해 제조된 중합체 폴리올.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합체 폴리올의 제조에 유용한 예비형성된 안정화제, 이러한 예비형성된 안정화제로부터 제조된 중합체 폴리올 및 이러한 예비형성된 안정화제 및 중합체 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 예비형성된 안정화제로부터 제조된 중합체 폴리올로부터 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법 및 생성된 발포체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄 발포체, 엘라스토머 등을 제조하는데 사용하기 적합한 중합체 폴리올 조성물은 당업자에게 알려져 있다. 이러한 중합체 폴리올 조성물은 2개의 주요 유형의 폴리우레탄 발포체 - 슬랩스톡(slabstock) 및 성형 폴리우레탄 발포체를 제조하는데 사용된다. 슬랩스톡 발포체는 카페트, 가구 및 침구 산업에 사용된다. 슬랩스톡 발포체의 주된 용도는 카페트 밑감재 및 가구 패딩으로서이다. 고 탄성 (HR) 성형 발포체는 일반적으로 제조되는 성형 발포체의 유형이다. HR 성형 발포체는 성형 시트(seat)에서 에너지-흡수 패딩에 이르는 수많은 용도를 위한 자동차 산업에 사용된다.

[0003] 가장 초기의 중합체 폴리올 조성물 중 몇몇은 미국 특허 재발행 28,715 (미국 특허 3,383,351의 재발행) 및 미국 특허 재발행 29,118 (미국 특허 3,304,273의 재발행)에 개시되어 있다. 이러한 개시내용에서는 폴리올 중

중합체 입자의 안정된 분산액이 자유 라디칼 촉매의 존재 하에 폴리올에 용해되거나 분산된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합함으로써 제조될 수 있음을 교시한다.

- [0004] 첫 번째 상업적 중합체 폴리올 조성물은 아크릴로니트릴을 사용하여 제조되었다. 많은 이러한 아크릴로니트릴-기재 조성물은 특정 용도에 바람직하지 않은 그러한 높은 점도를 가졌다. 보다 최근에는, 아크릴로니트릴-스티렌 단량체 혼합물을 상업적으로 사용하여 중합체 폴리올의 중합체 성분을 제조하였다. 중합체 폴리올에 대한 확대되고 있는 수요는 몇 가지 제품 요구를 강조하였고 이는 기술에서의 추가 진보를 낳았다.
- [0005] 이러한 고 스티렌 단량체 혼합물로부터 유도된 중합체 폴리올은 안정성에 대해 계속-증가하는 시장 요건 및 발포체에서의 증가한 하중-보유 특징을 만족시킬 수 없는 것으로 보인다. 증가한 하중-보유 특징을 갖는 중합체 폴리올은 그의 중합체 또는 고체 함량을 높임으로써 얻을 수 있다. 30 내지 60 중량%, 또는 더 높은 고체 함량이 바람직하다. 그러나, 중합체 폴리올의 안정성 감소 및 바람직하지 않은 점도 증가 없이 증가한 고체 함량을 갖는 중합체 폴리올은 선행 기술에 개시되어 있지 않았다.
- [0006] 고 스티렌 단량체 혼합물 및 고 고체 함량 중합체 폴리올의 사용은 일반적으로 바람직하지 않게 높은 점도를 갖는 중합체 폴리올을 생성했다. 중합체 폴리올의 점도는 그의 제조 동안 취급의 용이성을 위해 충분히 낮아야 한다. 또한, 점도는 사용되고 있는 발포체 가공 장비에서, 수송, 취급 및, 궁극적으로, 적절한 가공성을 가능하게 해야 한다. 정교한 혼합 시스템, 예컨대 층돌 시스템의 증가한 사용은, 중합체 폴리올의 과도한 점도가 중대한 문제가 되었다. 따라서 당업계에서 증가한 요구를 만족시키는 더 낮은 점도의 중합체 폴리올에 대한 필요성이 존재한다.
- [0007] 앞서 나타난 바와 같이, 중합체 폴리올 안정성은 폴리우레탄의 제조자에게 관심사이다. 한 때, 이물부착 또는 여과성, 중합체 폴리올의 안정성의 척도는, 상관례에서 주요한 문제가 되지 않았다. 그러나, 폴리우레탄 제조의 최신식 기술에서의 진보는, 특히 성형 발포체 분야에서 중합체 폴리올 안정성 기준에 대한 변화를 초래하였다.
- [0008] 폴리우레탄-형성 구성성분을 취급, 혼합 및 반응시키기 위한 정교한, 고속 및 대용량 장비 및 시스템에서의 상업적 개발에 있어서, 매우 안정된 그리고 저 점도의 중합체 폴리올에 대한 필요성이 전개되었다. 중합체 폴리올은 그러한 정교한 발포체 장비에서 만족스러운 가공을 위해 특정한 최소한의 요건을 충족시켜야 한다. 통상적으로, 기본적인 요건은 중합체 폴리올이 여과기, 펌프 등이 비교적 단기간 내에 막히거나 더러워지지 않도록 충분히 작은 입자를 갖는 것이다.
- [0009] 중합체 폴리올의 점도 감소 및 고형분 증가에서 진전이 있음에도 불구하고, 점도 감소 및 고체 함량 증가의 개선에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 시장 요구를 충족시키기 위해 점도에서의 더 큰 감소가 필요하고 고체 함량에서의 더 큰 효과적인 증가가 또한 시장에 의해 요구된다. 보다 중요하게는, 더 높은 고체 함량에 대한 실현가능한 메커니즘을 제공하면서 또한 점도 감소를 최대화하는 중합체 폴리올의 기술에 대한 필요성이 존재한다.
- [0010] 중합에서 안정화제 전구체를 사용하는 일반 개념은, 예를 들어, 미국 특허 4,454,255 및 4,458,038에 개시되어 있다. 이 특허에서 거대단량체는 폴리올을 예를 들어, 말레인 무수물 또는 푸마르산과 같은 반응성 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 기법에 관한 또 다른 설명은 미국 특허 4,460,715에서 찾아볼 수 있다. 미국 특허 4,460,715에 서술된 안정화제에서 반응성 불포화 결합은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모이어티에 의해 제공된다.
- [0011] 미국 특허 4,242,249에서는 특정 예비형성된 분산제 또는 예비형성된 안정화제를 이용함으로써 제조된 개선된 중합체 폴리올을 개시한다. 이러한 중합체 폴리올은 상업적 제조에 만족스러운 안정성, 및 다음의 것: (1) 아크릴로니트릴 공중합체 중합체 폴리올이 제조되는 경우 더 많은 양의 스티렌 또는 다른 공단량체, (2) 더 높은 중합체 함량 또는 (3) 더 낮은 분자량 폴리올 중 적어도 하나의 사용을 제공한다.
- [0012] 중합체 폴리올을 위한 안정화제 전구체 (또는 거대단량체)를 서술하는 다른 개시는, 예를 들어, 미국 특허 4,550,194, 4,652,589 및 4,997,857을 포함한다. 미국 특허 4,997,857의 안정화제 전구체는 이러한 네 가지 특성에 의해 특징지어진다: (1) 이들은 4개 초과와 관능기를 갖는 출발 폴리올로부터 제조되고; (2) 이들은 60% 이상 보유된 불포화 결합을 갖고; (3) 이들은 25℃에서 2000 센티포아즈 초과와 점도를 갖고; (4) 출발 폴리올은 에틸렌 옥시드로 캡핑되고/되거나 출발 폴리올과 반응성 불포화 화합물 간에 형성된 부가물은 에틸렌 옥시드로 캡핑된다.
- [0013] 예비형성된 안정화제 (PFS)는 높은 고체 함량에서 더 낮은 점도를 갖는 중합체 폴리올을 제조하는데 특히 유용

하다. 예비형성된 안정화제 공정에서, 거대단량체는 단량체와 반응하여 거대단량체 및 단량체의 공중합체를 형성한다. 거대단량체 및 단량체로 이루어진 이러한 공중합체는 통상 예비형성된 안정화제 (PFS)로 지칭된다. 반응 조건은 공중합체의 일부분이 용액으로부터 침전되어 고체를 형성하도록 조절될 수 있다. 많은 적용에서, 낮은 고체 함량 (예를 들어, 3 내지 15 중량%)을 갖는 분산액이 얻어진다.

[0014] 바람직하게는, 입자 크기가 작게 반응 조건을 조절하여, 이로써 입자가 중합체 폴리올 반응에서 "시드"로서 작용할 수 있게 한다.

[0015] 예를 들어, 미국 특허 5,196,476에서는 거대단량체 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 자유-라디칼 중합 개시제 및 예비형성된 안정화제가 본질적으로 불용성인 액체 희석제의 존재 하에 중합함으로써 제조된 예비형성된 안정화제 조성물을 개시한다.

[0016] EP 0,786,480에서는, 자유-라디칼 개시제의 존재 하에, 5 내지 40 중량%의 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를, 유도된 불포화 결합을 포함할 수 있는 (폴리올의 총 중량을 기준으로) 30 중량% 이상의 커플링된 폴리올을 포함하는 액체 폴리올의 존재 하에 중합함으로써 예비형성된 안정화제의 제조 방법을 개시한다. 이러한 예비형성된 안정화제를 사용하여 안정되고 좁은 입도 분포를 갖는 중합체 폴리올을 제조할 수 있다. 커플링된 폴리올은 예비형성된 안정화제에서 (바람직하게는 0.1 내지 0.7 마이크로미터 범위의) 작은 입자 크기를 달성하는데 필요하다.

[0017] 미국 특허 6,013,731 및 5,990,185에서는 또한 폴리올, 거대단량체, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, 및 자유 라디칼 중합 개시제의 반응 생성물로 이루어진 예비형성된 안정화제 조성물을 개시한다.

발명의 내용

[0018] <발명의 개요>

[0019] 본 발명은 저 점도, 고 고형분 중합체 폴리올의 제조에 유용한 신규한 예비형성된 안정화제, 이러한 예비형성된 안정화제로부터 제조된 고 고체 함량을 갖는 저 점도 중합체 폴리올 및 이러한 예비형성된 안정화제 및 저 점도 중합체 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 저 점도 중합체 폴리올로부터의 폴리우레탄 발포체의 제조 방법 및 생성된 폴리우레탄 발포체에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 예비형성된 안정화제는: (1) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 거대단량체와 (2) 3종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의, (3) 1종 이상의 자유-라디칼 중합 개시제, 및 임의로는 (4) 액체 희석제, 및 임의로는 (5) 사슬 전달제의 존재 하에서의 자유-라디칼 중합 생성물이다.

[0021] 본 발명의 저 점도 중합체 폴리올은 (A) 베이스 폴리올, (B) 본 발명의 예비형성된 안정화제 및 (C) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의, (D) 자유-라디칼 중합 개시제 및 (E) 1종 이상의 중합체 제어제, 및 임의로는 (F) 사슬 전달제의 존재 하에 형성된 자유-라디칼 중합 생성물이다.

[0022] 본 발명의 예비형성된 안정화제는: (1) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 거대단량체가 (2) 3종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체와 (3) 1종 이상의 자유-라디칼 중합 개시제, 및 임의로는 (4) 액체 희석제, 및 임의로는 (5) 사슬 전달제의 존재 하에 중합되는 자유-라디칼 중합 방법에 의해 형성된다.

[0023] 본 발명의 저 점도, 고 고형분 중합체 폴리올은 베이스 폴리올, 본 발명의 예비형성된 안정화제 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 자유-라디칼 중합 개시제, 및 임의로는 중합체 제어제의 존재 하에 자유-라디칼에 의해 중합함으로써 제조된다.

[0024] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 제조 방법에서는, 폴리이소시아네이트 성분을 본 발명의 저 점도 중합체 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분과 1종 이상의 촉매 및 1종 이상의 발포제의 존재 하에 반응시킨다.

[0025] 본 발명의 폴리우레탄 발포체는 1종 이상의 촉매 및 1종 이상의 발포제의 존재 하에 생성된 본 발명의 1종 이상의 저 점도 중합체 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분과 폴리이소시아네이트 성분의 반응 생성물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] <발명의 상세한 설명>

[0027] 본원에 사용된 바와 같이, 다음에 나오는 용어는 다음의 의미를 가질 것이다.

- [0028] 용어 "단량체"는 비교적 저 분자량을 갖는 중합되지 않은 단순한 형태의 화합물, 예를 들어, 아크릴로니트릴, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 등을 의미한다.
- [0029] 구 "자유 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 단량체"는 자유 라디칼에 의해 유도되는 부가 중합 반응을 거칠 수 있는 에틸렌계 불포화 결합 ($>C=C<$, 즉, 2개의 이중 결합된 탄소 원자)을 함유하는 단량체를 의미한다.
- [0030] 용어 예비형성된 안정화제는 반응성 불포화 결합을 함유하는 거대단량체 (예를 들어, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말리에이트 등)를 단량체 (즉, 아크릴로니트릴, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 등)과, 임의로는 중합체 제어제 (PCA), 예컨대 메탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 에틸벤젠 등에서 및/또는 임의로는 폴리올에서 반응시켜 공중합체 (예를 들어, 낮은 고체 함량 (예를 들어 30% 미만)을 갖는 분산액, 또는 가용성 그래프트 등)를 생성함으로써 수득되는 중간체로서 정의된다.
- [0031] 용어 "안정성"은 용액 또는 현탁액에 적어도 30 일의 기간 동안 머무르는 능력과 같은 안정된 형태를 유지하는 물질의 능력을 의미한다.
- [0032] 구 "중합체 폴리올"은 폴리올에 용해되거나 분산된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 자유 라디칼 촉매의 존재 하에 중합하여 폴리올에서 중합체 입자의 안정된 분산액을 형성함으로써 제조된 조성물을 나타낸다. 이러한 중합체 폴리올은, 예를 들어, 그로부터 제조된 폴리우레탄 발포체 및 엘라스토머에, 상응하는 비개질 폴리올에 의해 제공되는 것보다 더 높은 하중-보유 특성을 부여하는 가치 있는 특성을 갖는다.
- [0033] 본원에 사용된 바와 같이 "점도"는 캐논 펜스케(Cannon Fenske) 점도계 상에서 25℃에서 센티스토크 (cSt)로 측정된다.
- [0034] 본 발명에서 베이스 폴리올 (A)로서 사용하기 적합한 폴리올은, 예를 들어, 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 약 2 이상, 바람직하게는 약 2 이상, 보다 바람직하게는 약 3 이상의 관능가를 갖는 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 관능가는 약 8 이하, 바람직하게는 약 6 이하, 가장 바람직하게는 약 5 이하이다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 이러한 상한 및 하한 값을 포함하는 임의의 조합 사이의 범위에 있는 관능가를 가질 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 OH가는 약 10 이상, 바람직하게는 약 15 이상, 가장 바람직하게는 약 20 이상이다. 폴리에테르 폴리올은 통상적으로 또한 약 180 이하, 바람직하게는 약 150 이하, 보다 바람직하게는 약 100 이하, 가장 바람직하게는 약 75 이하의 OH가를 갖는다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 이러한 상한 및 하한 값을 포함하는 임의의 조합 사이의 범위에 있는 OH가를 가질 수 있다. 적합한 폴리에테르 폴리올의 (수 평균) 분자량은 통상적으로 약 600 초과, 바람직하게는 약 2,000 이상, 가장 바람직하게는 약 3,000 이상이다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 통상적으로 15,000 이하, 보다 바람직하게는 12,000 이하, 가장 바람직하게는 8,000 이하의 (수 평균) 분자량을 갖는다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 이러한 상한 및 하한 값을 포함하는 임의의 조합 사이의 범위에 있는 (수 평균) 분자량을 가질 수 있다.
- [0035] 요약하면, 적합한 폴리에테르 폴리올은 통상적으로 약 2 내지 약 8, 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 가장 바람직하게는 약 3 내지 약 5 범위의 관능가; 약 10 내지 180, 바람직하게는 약 15 내지 약 150, 보다 바람직하게는 약 15 내지 약 100, 가장 바람직하게는 약 20 내지 약 75 범위의 OH가; 및 600 초과 내지 약 15,000, 바람직하게는 약 2,000 내지 12,000, 가장 바람직하게는 약 3,000 내지 8,000 범위의 (수 평균) 분자량을 갖는다.
- [0036] 본원에 사용된 바와 같이, 히드록실가는 1 그램의 폴리올로부터 제조된 완전히 프탈릴화된 유도체를 완전히 가수분해하는데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램의 수치로서 정의된다.
- [0037] 적합한 베이스 폴리올의 예로는: 폴리옥시에틸렌 글리콜, 트리올, 테트롤 및 더 높은 관능가의 폴리올, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 트리올, 테트롤 및 더 높은 관능가의 폴리올, 및 그의 혼합물을 포함한다. 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 혼합물을 사용하는 경우, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드는 동시에 또는 순차적으로 첨가되어 폴리에테르 폴리올에서 옥시에틸렌 기 및/또는 옥시프로필렌 기의 내부 블록, 말단 블록 또는 랜덤 분포를 제공할 수 있다. 베이스 폴리올에 적합한 스타터(starter) 또는 개시제는, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리메틸올-프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 에틸렌디아민, 및 톨루엔 디아민을 포함한다. 스타터의 알콕실화에 의해, 베이스 폴리올 성분으로서 유용한 적합한 폴리에테르 폴리올이 형성될 수 있다. 알콕실화 반응은, 예를 들어, 수산화칼륨 (KOH) 또는 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매를 포함하는 임의의 종래의 촉매를 사용하여 촉매화될 수 있다.

- [0038] 본 발명의 베이스 폴리올로서 사용하기 적합한 다른 폴리올은 비-환원 당 및 당 유도체의 알킬렌 옥시드 부가물, 인 및 폴리인 산의 알킬렌 옥시드 부가물, 폴리페놀의 알킬렌 옥시드 부가물, 피마자 오일과 같은 천연 오일로부터 제조된 폴리올, 및 상기 서술된 것 이외의 폴리히드록시알칸의 알킬렌 옥시드 부가물을 포함한다.
- [0039] 폴리히드록시알칸의 전형적인 알킬렌 옥시드 부가물로는: 1,3-디히드록시프로판, 1,3-디히드록시부탄, 1,4-디히드록시부탄, 1,4-, 1,5- 및 1,6-디히드록시헥산, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6- 및 1,8-디히드록시옥탄, 1,10-디히드록시데칸, 글리세롤, 1,2,4-트리히드록시부탄, 1,2,6-트리히드록시헥산, 1,1,1-트리메틸-올에탄, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 카프롤락톤, 폴리카프롤락톤, 크실리톨, 아라비톨, 소르비톨, 만니톨 등의 알킬렌 옥시드 부가물을 포함한다.
- [0040] 베이스 폴리올로서 사용될 수 있는 다른 폴리올은 비-환원 당의 알킬렌 옥시드 부가물 (여기서 알콕시드는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가짐)을 포함한다. 비-환원 당 및 당 유도체는 수크로스; 알킬 글리코시드, 예컨대 메틸 글리코시드 및 에틸 글리코시드; 글리콜 글루코시드, 예컨대 에틸렌 글리콜 글루코시드, 프로필렌 글리콜 글루코시드, 글리세롤 글루코시드, 및 1,2,6-헥산트리올 글루코시드; 뿐만 아니라 미국 특허 3,073,788에 개시된 것과 같은 알킬 글리코시드의 알킬렌 옥시드 부가물을 포함한다.
- [0041] 다른 적합한 폴리올은 폴리페놀 및 바람직하게는 그의 알킬렌 옥시드 부가물 (여기서 알킬렌 옥시드는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가짐)을 포함한다. 적합한 폴리페놀 중에는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 페놀과 포름알데히드의 축합 생성물, 노볼락 수지, 1,1,3-트리스(히드록시-페닐)프로판올을 비롯한, 각종 페놀계 화합물과 아크롤레인의 축합 생성물, 1,1,2,2-테트라키스 (히드록시페놀)에탄올을 비롯한, 각종 페놀계 화합물과 글리옥살, 글루타르알데히드, 및 기타 디알데히드의 축합 생성물이 있다.
- [0042] 인 및 폴리인 산의 알킬렌 옥시드 부가물 또한 유용한 폴리올이다. 이들은 바람직한 알킬렌 옥시드로서 에틸렌 옥시드, 1,2-에폭시-프로판, 에폭시부탄, 및 3-클로로-1,2-에폭시프로판을 포함한다. 인산, 인 산, 폴리인산, 예컨대 트리폴리인산, 및 폴리메타인산 또한 유용하다.
- [0043] 각종 유용한 폴리올의 블렌드 또는 혼합물이 필요에 따라 사용될 수 있다. 바람직한 것으로 여겨지는 것들 외의 폴리올에서, 유용한 단량체 함량 및 단량체 또는 단량체들은 달라질 수 있다. 유사하게, 그러한 다른 폴리올이 사용되는 경우, 본 발명의 안정화제를 바꾸는 것이 바람직하거나 심지어 필요할 수도 있다. 이는 바람직한 폴리올을 위해 사용되는 안정화제와 관련하여 이하에 논의된 기준에 따름으로써 달성될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 예비형성된 안정화제 (B)는 에틸렌계 불포화 거대단량체와 자유 라디칼 중합을 실시한 혼합물예의 3종 이상의 상이한 에틸렌계 불포화 단량체의 혼합에 의해 특징지어진다. 당업자에게 공지된 임의의 예비형성된 안정화제의 제조 방법을 사용하여 이러한 예비형성된 안정화제를 제조할 수 있다. 적절한 방법은, 예를 들어, 미국 특허 4,148,840 (Shah); 5,196,476 (Simroth); 5,364,906 (Critchfield); 5,990,185 (Fogg); 6,013,731 (Holeschovsky et al.); 및 6,455,603 (Fogg)에 개시되어 있다.
- [0045] 적합한 예비형성된 안정화제는 거대분자를 3종 이상의 단량체 (즉, 아크릴로니트릴, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트 등)와 반응시켜 공중합체 (낮은 고체 함량, 예를 들어 30% 미만을 갖는 분산액, 또는 가용성 그래프트 등)를 생성함으로써 획득되는 그러한 소위 중간체를 포함한다. 거대분자는 폴리이소시아네이트, 에폭시 수지와 같은 물질과의 커플링을 통한 폴리테르 폴리올의 연결에 의해, 또는 고 분자량 폴리올을 생성하는 것으로 공지된 다른 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0046] 거대분자는 바람직하게는 반응성 불포화 결합을 포함하고, 일반적으로는, 폴리올과 선택된 반응성 불포화 화합물의 반응에 의해 제조된다.
- [0047] 전문용어 "반응성 불포화 화합물"은, 폴리올과 직접 또는 간접적으로 부가물을 형성할 수 있고, 사용되고 있는 특정 단량체 시스템과 적당히 반응성인 탄소-대-탄소 이중 결합을 갖는 임의의 화합물을 지칭한다. 보다 구체적으로는, 알파, 베타 불포화 결합을 함유하는 화합물이 바람직하다. 이러한 기준을 만족시키는 적합한 화합물은 말리에이트, 푸마레이트, 아크릴레이트, 및 메타크릴레이트를 포함한다. 한편 알파, 베타 불포화 화합물은 아니지만, 치환된 비닐 벤젠으로부터 형성된 폴리올 부가물, 예컨대 클로로메틸스티렌이 또한 이용될 수 있다. 전구체 안정화제를 형성하는데 사용될 수 있는 적합한 알파, 베타 불포화 화합물의 전형적인 예는 말레산 무수물, 푸마르산, 디알킬 푸마레이트, 디알킬 말리에이트, 글리콜 말리에이트, 글리콜 푸마레이트, 이소시아나토에틸 메타크릴레이트, 1,1-디메틸- α -이소프로페닐벤질-이소시아네이트, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산 및 메타크릴산 및 그의 무수물, 메타크로일 클로라이드 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함한다. 전구체 안정화제에서 에틸렌계 불포화의 수준은 폭넓게 다양할 수 있다. 불포화의 최소 및 최대 수준

은 각각 전구체 안정화제가 중합체 폴리올 조성물에 부여할 수 있는 분산 안정성에 의해 제한된다. 사용된 불포화의 특정 수준은 전구체 안정화제를 제조하는데 사용된 폴리올의 분자량 및 관능기에 좌우될 것이다. 임의로는, 희석제, 중합체 제어제 또는 사슬 전달제 분자량 조절제가 존재할 수 있다.

[0048] 본 발명의 예비형성된 안정화제는 적어도 다음의 성분:

[0049] (1) 거대분자, 거대단량체 또는 다른 적합한 전구체 안정화제;

[0050] (2) 3종 이상의 상이한 자유 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 단량체, 바람직하게는, 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 히드록실-함유 아크릴레이트/메타크릴레이트, 예컨대 2-히드록시프로필 아크릴레이트 또는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 가장 바람직하게는, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA);

[0051] (3) 자유 라디칼 중합 개시제;

[0052] (4) 임의로는, (1), (2) 및 (3)이 가용성이나, 생성된 예비형성된 안정화제가 본질적으로 불용성인 희석제;

[0053] 및/또는

[0054] (5) 임의로는, 1종 이상의 사슬 전달제

[0055]로부터 제조된다.

[0056] 예를 들어, 미국 특허 5,196,476에 서술된 바와 같이, 적합한 예비형성된 안정화제는 상기 성분 (1), (2), (3), 및 임의로는 (4) 및/또는 임의로는 (5)의 조합을 자유 라디칼 반응을 개시하기에 충분한 온도로 유지되는 반응 대역에서, 그리고 반응 대역에서 오직 액체 상을 유지하기에 충분한 압력 하에, (1), (2) 및 (3)을 반응시키기에 충분한 시간 기간 동안 반응시키고; 중합체 제어제에 분산된 예비형성된 안정화제를 함유하는 혼합물을 회수함으로써 제조될 수 있다.

[0057] 거대분자, 거대단량체 또는 전구체 안정화제 (즉 상기 성분 (1))로서 사용되기에 적합한 화합물은: 반응성 불포화 결합을 함유하는 화합물을 일반식 $A(OROX)_{\geq 1}$ 을 갖는 알콜과 반응시킴으로써 얻어지는, 반응성 불포화 결합을 함유하는 화합물 (예를 들어 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말리에이트, 푸마레이트, 이소프로페닐페닐, 비닐 실릴 등)을 포함한다. 불포화 함유 화합물의 예는 말레산 무수물, 푸마르산, 디알킬 푸마레이트, 디알킬 말리에이트, 글리콜 말리에이트, 글리콜 푸마레이트, 이소시아나토에틸 메트-아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산 및 메타크릴산 및 그의 무수물, 메타크릴 클로라이드, 및 글리시딜 메타크릴레이트, 및 비닐메톡시실란을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.

[0058] 반응성 불포화 화합물은 또한 반응성 불포화 화합물의 원하는 성질이 있는 구조를 생성하는 하나 이상의 분자의 반응 생성물일 수 있다. 예를 들어, 히드록시메틸 또는 히드록시에틸 메타크릴레이트는, 예를 들어, 미국 특허 4,521,546에 서술된 바와 같이 유기 폴리이소시아네이트의 사용을 통한 커플링에 의해, 또는 1,1-디메틸- α -이소프로페닐렌질 이소시아네이트와 같은 불포화 모노-이소시아네이트와의 반응에 의해 폴리올과 반응할 수 있다.

[0059] 본 발명의 예비형성된 안정화제를 제조하는데 사용된 성분 (2)로서 사용되기에 적합한 화합물은: 반응성 불포화 화합물, 특히 자유 라디칼 중합성 화합물들을 포함한다. 적합한 화합물의 몇몇 예는 부타디엔 및 이소프렌과 같은 지방족 공액 디엔; 스티렌, α -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 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 및 그의 에스테르; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N-(디메틸아미노메틸)아크릴아미드 등과 같은 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 및 아미드; 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르; 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 및 비닐리덴 할라이드 뿐만 아니라 전술한 단량체 부가물 또는 반응성 단량체와 공중합가능한 폭넓게 다양한 다른 에틸렌계 불포화 물질을 포함한다. 3종 이상의 전술한 단량체의 혼합물이 또한 예비형성된 안정화제를 제조하는데 적합하다. 상기 단량체 중에서, 모노비닐리덴 방향족 단량체, 특히 스티렌, 및 에틸렌계 불포화 니트릴, 특히 아크릴로니트릴, 및 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르, 특히 2-히드록시에틸 아크릴레이트가 바람직하다.

[0060] 예비형성된 안정화제를 제조하는데 사용되는 성분 (2)가 아크릴로니트릴 및 아크릴로니트릴과 공중합가능한 2종 이상의 다른 에틸렌계 불포화 공단량체인 것이 바람직하다. 아크릴로니트릴과 공중합가능한 에틸렌계 불포화 공단량체의 예는 스티렌 및 그의 유도체, 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트, 및 비닐리덴 클로라이드를 포함한다.

- [0061] 아크릴로니트릴을 스티렌 및 히드록실 아크릴레이트를 사용하고 시스템에서 최소 약 10 내지 80 중량%의 아크릴로니트릴을 유지하는 것이 특히 바람직하다. 스티렌이 일반적으로 다른 공단량체 중 하나로서 바람직하나, 메틸 메타크릴레이트 또는 다른 단량체가 스티렌의 일부 또는 전부를 대신하여 사용될 수 있다. 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA) 또한 공단량체로서 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 예비형성된 안정화제 조성물 (B)을 제조하는데 사용되는 바람직한 단량체 혼합물 (2)은: 아크릴로니트릴, 스티렌, 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)를 포함한다. 이 바람직한 단량체 혼합물에서 아크릴로니트릴의 중량 비율은 공단량체 혼합물의 약 10 내지 80 중량%, 보다 통상적으로는 약 20 내지 약 60 중량%의 범위일 수 있다. 따라서 스티렌은 혼합물의 약 10 내지 약 80 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 60 중량%에서 달라질 수 있고, HEMA는 공단량체 혼합물의 약 10 내지 약 80 중량%, 보다 통상적으로는 약 15 내지 약 75 중량%의 범위일 수 있다. 단량체 혼합물에서 아크릴로니트릴/스티렌 대 HEMA의 비율은 약 85/15 내지 25/75가 특히 바람직하고, 약 80/20 내지 40/60이 보다 더 특히 바람직하다. 아크릴로니트릴/스티렌 비율 내에서, 아크릴로니트릴 대 스티렌 비율은 20/80 내지 80/20에서 달라질 수 있다.
- [0063] 본 발명의 예비형성된 안정화제를 제조하는데 성분 (3)으로서 사용하기 적합한 자유 라디칼 중합 개시제는 폴리올에 에틸렌계 불포화 중합체를 그래프팅하기에 적합한 임의의 자유 라디칼 촉매를 포함한다. 본 발명에 적합한 자유-라디칼 중합 개시제의 예는: 알킬 및 아릴 히드로-퍼옥시드를 비롯한 퍼옥시드, 퍼술페이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 및 아조 화합물과 같은 개시제를 포함한다. 특정 예는 과산화수소, 디(t-부틸)-퍼옥시드, t-부틸퍼옥시 디에틸 아세테이트, t-부틸 퍼옥토에이트, t-부틸 퍼옥시 이소부티레이트, t-부틸 퍼옥시 3,5,5-트리메틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시 피발레이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 라우로일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, 아조비스(이소부티로니트릴), 및 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴)과 같은 촉매를 포함한다.
- [0064] 유용한 촉매는 또한 예비형성된 안정화제를 형성하는데 사용되는 온도 범위 내에서 만족스러운 반감기를 갖는 그러한 촉매를 포함한다. 만족스러운 반감기는 일반적으로 주어진 온도에서 반응기 내의 체류 시간의 약 25% 이하일 것이다. 유용한 촉매 중의 대표적인 예는 t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트, t-부틸퍼피발레이트, t-아밀 퍼옥토에이트, 2,5-디메틸-헥산-2,5-디-퍼-2-에틸 헥소에이트, t-부틸퍼네오데카노에이트, 및 t-부틸퍼벤조에이트를 포함한다. 아조비스-이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴), 및 그의 혼합물과 같은 아조 촉매가 또한 유용하다. 바람직한 자유 라디칼 촉매는 3차 부틸 퍼옥토에이트와 같은 퍼옥시드이다.
- [0065] 적합한 촉매 농도는 성분의 총 중량 (즉 거대단량체, 에틸렌계 불포화 단량체, 자유-라디칼 중합 개시제, 및 임의로는 액체 희석제 및/또는 중합체 제어제를 합한 중량인 100 중량%)을 기준으로, 약 0.01 내지 약 2 중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.3 중량%의 범위이다. 소정의 시점까지, 촉매 농도의 증가는 단량체 전환율 및 그래프팅의 증가를 야기한다. 그러나, 그 시점 후, 촉매 농도의 추가 증가는 실질적으로 단량체 전환율을 높이지 못한다. 너무 높은 촉매 농도는 예비형성된 안정화제 (B)에서 가교를 유발할 수 있다. 선택되는 특정 촉매 농도는 보통 비용을 비롯한, 모든 요인을 고려함으로써 결정된 최적의 값일 것이다.
- [0066] 본 발명에 따라, 예비형성된 안정화제의 성분 (1), (2), 및 (3)은 가용성이나, 생성된 예비형성된 안정화제 (B)가 본질적으로 불용성인 희석제 (4)는, 임의적이다. 존재하는 경우, 이는 하나의 희석제 또는 희석제의 혼합물일 수 있다.
- [0067] 적합한 희석제는 각종 모노올(mono-ol)(즉, 모노히드록시 알콜), 폴리올, 방향족 탄화수소, 에테르 및 기타 액체를 포함한다. 희석제로서 사용되는 화합물이 예비형성된 안정화제 (B)의 성능에 불리하게 영향을 미치지 않는 한, 본 발명의 실시예에 사용하기 적합하다. 바람직한 희석제는 모노올인데 이들이 최종 중합체/폴리올 조성물로부터 스트립핑될 수 있는 용이함 때문이다. 1종 이상의 모노올의 혼합물이 사용될 수 있다. 모노올의 선택은 중요하지 않다. 그러나, 반응 조건에서 2개의 상을 형성하지 않아야 하고 최종 중합체/폴리올로부터 용이하게 스트립핑되어야 한다.
- [0068] 모노올은 통상적으로 1개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올 등, 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 모노올은 이소프로판올이다. 희석제 (4)로서 사용하기에 가능한 폴리올은, 단독으로 또는 혼합물로서, 베이스 폴리올 (A)로서 사용하기 위한 앞서 논의된 그러한 폴리올을 포함한다. 희석제 (4)로서 사용되는 폴리올은 예비형성된 안정화제 (PFS)를 제조하는데 사용되는 전구체의 형성에 사용되는 폴리올과 동일하거나 동등한 것이 바람직하다. 희석제 (4)에서의 폴리올의 농도는, 사용되는 경우, 예비형성된 안정화제 (B)에서 겔화가 발생하는

양 미만의 양으로 제한된다.

- [0069] 본 발명에서 성분 (5)로서 적합한 사슬 전달제는: 메탄올, 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠, 트리에틸아민, 도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 사염화탄소, 사브로민화탄소, 클로로포름 및 메틸렌 클로라이드를 포함한다. 사슬 전달제는 또한 보통 분자량 조절제로서 지칭된다. 이러한 화합물은 공중합체의 분자량을 조절하도록 통상적인 양으로 사용된다.
- [0070] 성분의 수, 공급시 성분 농도의 가변성, 및 온도, 압력, 및 체류 또는 반응 시간의 조작 조건의 가변성으로 인해, 다양한 공정 조건 하에서 본 발명의 이점을 달성하는 것이 가능하다. 따라서, 특정 최종 중합체 폴리올 생성물을 제조하는데 가장 적합한 조작 모드를 확인하기 위해 공정 파라미터의 특정 조합을 시험하는 것이 신중하다.
- [0071] 일반적으로, 본 발명의 예비형성된 안정화제 (B)를 형성하는데 있어서 총 배합물의 중량%를 기준으로 하는, 배합물에서의 성분의 양은 다음과 같다:
- [0072] (1) 약 10 내지 약 40 중량%, 바람직하게는, 약 15 내지 35 중량%의 거대분자, 거대단량체 또는 전구체 안정화제;
- [0073] (2) 약 10 내지 약 30 중량%, 바람직하게는, 약 15 내지 약 25 중량%의 3종 이상의 상이한 자유 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 단량체;
- [0074] (3) 약 0.1 내지 약 2 중량%의 자유 라디칼 중합 개시제;
- [0075] (4) 임의로는, 약 30 내지 약 80 중량%, 바람직하게는, 약 40 내지 약 70 중량%의 희석제, 및
- [0076] (5) 임의로는, 0 내지 약 10 중량%, 바람직하게는, 0 내지 약 5 중량%의 1종 이상의 사슬 전달제.
- [0077] 상기-주어진 배합물에서, 성분 1, 2, 3, 및 임의로는 4, 및 임의로는 5의 중량%의 합계는 100 중량%의 성분 (B), 예비형성된 안정화제가 된다.
- [0078] 예비형성된 안정화제 (B)의 제조 방법은 중합체 폴리올의 제조 방법과 유사하다. 온도 범위는 중요하지 않고 약 80°C 내지 약 150°C 또는 어쩌면 그 초과에서 다양할 수 있고, 바람직한 범위는 115°C 내지 125°C이다. 촉매 및 온도는 촉매가 연속 흐름 반응기의 경우 반응기 내 유지 시간 또는 반배치식(semi-batch) 반응기의 경우 공급 시간과 관련하여 합당한 분해 속도를 갖도록 선택되어야 한다.
- [0079] 이용되는 혼합 조건은 바람직하게는 역 혼합 반응기 (예를 들어, 교반 플라스크 또는 교반 오토클레이브)를 사용하여 달성되는 것과 비슷하다. 이러한 유형의 반응기는 반응 혼합물을 비교적 균일하게 유지시켜 모든 단량체가 반응기의 출발시 첨가될 때 튜브형 반응기에서 수행하는 것과 같이 단량체 대 거대단량체 비율이 국소적으로 높아지는 것을 방지한다.
- [0080] 본 발명의 예비형성된 안정화제 (B)는 예비형성된 안정화제 (B)가 아마도 개별 분자로서 또는 "미셀"의 분자 군으로서 존재하거나, 또는 작은 중합체 입자의 표면 상에 존재하는 희석제 및 임의의 미반응 단량체 중의 분산액으로 이루어진다.
- [0081] 에틸렌계 불포화 단량체, 즉 본 발명의 중합체 폴리올의 성분 (C)로서 사용되기에 적합한 화합물은, 예를 들어, 예비형성된 안정화제와 관련하여 상기 서술된 그러한 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 적합한 단량체는, 예를 들어, 부타디엔 및 이소프렌과 같은 지방족 공액 디엔; 스티렌, α -메틸-스티렌, (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 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 및 그의 에스테르; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N-(디메틸아미노메틸)아크릴아미드 등과 같은 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 및 아미드; 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르; 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 및 비닐리덴 할라이드 뿐만 아니라 전술한 단량체 부가물 또는 반응성 단량체와 공중합가능한 각종 다른 에틸렌계 불포화 물질을 포함한다. 2종 이상의 전술한 단량체의 혼합물 또한 예비형성된 안정화제를 제조하는데 사용하기 적합하다. 상기 단량체 중, 모노비닐리덴 방향족 단량체, 특히 스티렌, 및 에틸렌계 불포화 니트릴, 특히, 아크릴로니트릴이 바람직하다. 본 발명의 이러한 측면에 따라, 이들 에틸렌계 불포화 단량체가 스티렌 및 그의 유도체, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 비닐리덴 클로라이드를 포함하는 것이 바람직하고, 스티렌 및 아크릴로니트릴이 특히 바람직한 단량체이다.

- [0082] 대체로, 예비형성된 안정화제를 포함하는 중합체 폴리올에 존재하는 에틸렌계 불포화 단량체(들)의 양은 중합체 폴리올의 100 중량%를 기준으로, 바람직하게는 약 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 35 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 40 중량% 이상이다. 중합체 폴리올에 존재하는 에틸렌계 불포화 단량체(들)의 양은 바람직하게는 약 65 중량% 이하, 보다 바람직하게는 적어도 약 60 중량% 이하이다. 본 발명의 중합체 폴리올은 통상적으로 중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로, 예를 들어 30 중량% 내지 65 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 60 중량%를 비롯한, 이러한 상한 및 하한 값의 임의의 조합 사이의 범위에 있는 고체 함량을 갖는다. 고체 함량이 60 중량% 미만인 것이 더 바람직하고, 고체 함량이 약 59 중량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 고체 함량이 약 58 중량% 이하인 것이 가장 바람직하고, 고체 함량이 약 55 중량% 이하인 것이 가장 특히 바람직하다.
- [0083] 본 발명에서 성분 (D)로서 사용되기에 적합한 자유-라디칼 개시제는, 예를 들어, 예비형성된 안정화제의 형성에 유용한 것으로 앞서 서술된 것들을 포함한다. 본 발명에 적합한 자유-라디칼 중합 개시제의 예는, 예를 들어, 알킬 및 아릴 히드로퍼-옥시드를 비롯한 퍼옥시드, 퍼설파이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 및 아조 화합물과 같은 개시제를 포함한다. 몇몇 특정 예는 과산화수소, 디(t-부틸)-퍼옥시드, t-부틸퍼옥시 디에틸 아세테이트, t-부틸 퍼옥토에이트, t-부틸 퍼옥시 이소부티레이트, t-부틸 퍼옥시 3,5,5-트리메틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시 피발레이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 라우로일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, 아조비스(이소부티로니트릴), 및 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴)과 같은 촉매를 포함한다.
- [0084] 유용한 개시제는 또한, 예를 들어, 중합체 폴리올의 형성시 사용되는 온도 범위 내에서 만족스러운 반감기를 갖는 그러한 촉매를 포함한다. 통상적으로, 촉매의 반감기는 임의의 주어진 시간에 반응기 내 체류 시간의 약 25% 이하이어야 한다. 본 발명의 이 부분에 바람직한 개시제는 디테카노일 퍼옥시드 및 디라우로일 퍼옥시드와 같은 아실 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼피발레이트, t-아밀 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥토에이트, 2,5-디메틸-헥산-2,5-디-퍼-2-에틸 헥소에이트, t-부틸 퍼네오테카노에이트, t-부틸퍼-벤조에이트 및 1,1-디메틸-3-히드록시부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트와 같은 퍼옥시 에스테르, 및 아조비스(이소부티로-니트릴), 2,2'-아조비스-(2-메톡실-부티로니트릴)과 같은 아조 촉매, 및 그의 혼합물을 포함한다. 상기 서술한 아실 퍼옥시드 및 아조 촉매가 가장 바람직하다. 특히 바람직한 개시제는 아조비스(이소부티로니트릴)이다.
- [0085] 아조 촉매 및 전술한 상기 화학식의 퍼옥시 에스테르의 사용이, 본 발명의 실시예 특히 바람직하다. 바람직한 퍼옥시 에스테르는 본질적으로 아조 촉매로 얻어지는 것에 비해 중합체 폴리올의 점도를 상승시키지 않으면서 원하는 중합도에 영향을 미치는 특별한 이점을 갖는 것들을 포함한다. 이는 생성물 점도를 상승시키지 않으면서 양호한 생성물 안정성과 더 높은 고형분의 중합체 폴리올을 달성하는 그의 능력을 개선한다. 이러한 퍼옥시 에스테르는 중합체 폴리올의 형성시 다른 자유 라디칼 촉매를 사용하는 경우 필요한 물 양보다 실질적으로 더 적은 물 양으로 사용될 수 있다.
- [0086] 본원에 사용되는 자유-라디칼 개시제의 양은 중요하지 않고 폭넓은 한도 내에서 달라질 수 있다. 일반적으로, 개시제의 양은 최종 중합체 폴리올의 100 중량%를 기준으로, 약 0.01 내지 2 중량%의 범위이다. 촉매 농도의 증가는 특정 시점까지는 단량체 전환율의 증가를 초래하나, 이를 지나서, 추가 증가는 전환율의 실질적 증가를 초래하지 않는다. 선택되는 특정 촉매 농도는 대체로 비용을 비롯한 모든 요인을 고려한, 최적의 값일 것이다.
- [0087] 본 발명에서 성분 (E)로서 사용하기에 적합한 중합체 제어제 (PCA)는, 예를 들어, 중합체 폴리올 및 폴리올의 제조 방법에 유용하다고 공지된 것, 예컨대 예를 들어, 미국 특허 3,953,393, 4,119,586, 4,463,107, 5,324,774, 5,814,699 및 6,624,209에 서술된 것을 포함한다. 중합체 제어제로서 유용한 적합한 화합물의 몇몇 예는 각종 모노올 (즉, 모노히드록시 알콜), 방향족 탄화수소, 에테르, 및 기타 액체를 포함한다.
- [0088] 중합체 제어제는 또한 통상적으로 반응 조절제로서 지칭된다. 이들은 중합체 폴리올의 분자량을 제어하는 것으로 공지되어 있다. 중합체 제어제로서 사용되는 화합물이 중합체 폴리올의 성능에 불리한 영향을 미치지 않는 한, 본 발명의 실시예 사용하기에 적합하다. 모노올은 이들이 최종 중합체/폴리올 조성물로부터 스트립핑될 수 있는 용이함 때문에 바람직하다. 1종 이상의 모노올의 혼합물이 중합체 제어제로서 사용될 수 있다. 모노올의 선택은 중요하지 않다. 반응 조건에서 2개의 상을 형성하지 않아야 하고 최종 중합체/폴리올로부터 용이하게 스트립핑되어야 한다.
- [0089] 적합한 중합체 제어제는, 예를 들어, 통상적으로 1개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알콜인 1종 이상의 모노올, 예컨대, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 알릴 알콜, 및 그의 혼합물을 포함한다. 바람직한 모노올은 이소프로판올이다. 다른 공지된 중합체

제어제는 에틸벤젠 및 톨루엔과 같은 화합물을 포함한다. 본 발명에 따르면, 가장 바람직한 중합체 제어제는 이소프로판올, 에탄올, tert-부탄올, 톨루엔, 및 에틸벤젠을 포함한다.

[0090] 중합체 제어제는 실질적으로 순수한 형태로 (즉, 상업적으로 입수가능한 상태로) 사용될 수 있거나, 중합체 폴리올 공정에서 조질 형태로 회수되어 그대로 재사용될 수 있다. 예를 들어, 중합체 제어제가 이소프로판올인 경우, 중합체 폴리올 제조 공정으로부터 회수될 수 있으며, 이소프로판올이 존재하는 이후의 생성물 공정 중 임의의 시점에 사용될 수 있다 (즉, 예컨대 미국 특허 7,179,882의 표 1 중 PFS A 및 PFS B의 제조). 총 중합체 제어제 중 조질 중합체 제어제의 양은 0 중량%에서 100 중량%까지의 범위의 어디에든 있을 수 있다.

[0091] 사용된 경우, 본 발명의 중합체 폴리올에 존재하는 중합체 제어제 (PCA)의 총량은 중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로, 약 3.0 중량% 초과 내지 약 20 중량% (바람직하게는 4.0 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 10 중량%)의 범위일 수 있다.

[0092] 중합체 제어제의 양은 본 발명에서 사용된 경우 생성물을 스트립핑하기 전, 중합체 폴리올을 구성하는 모든 성분 (즉, 성분 (A), (B), (C), (D), (E) 및 (F))의 100 중량%를 기준으로, 일반적으로는 약 3.0 중량% 초과, 바람직하게는 약 3.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 4.0 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 5.0 중량% 이상이다. 총 중합체 제어제의 양은, 사용된 경우, 반응기에 충전된 모든 성분의 총 중량을 기준으로, 일반적으로는 20 중량% 이하, 바람직하게는 약 15 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 7 중량% 이하이다. 중합체 제어제의 총량은, 사용된다면, 일반적으로 이러한 하한 및 상한 값의 임의의 조합 사이의 범위에 있는 임의의 양일 것이다.

[0093] 중합체 폴리올 및 중합체 폴리올의 제조 방법은 임의로는 사슬 전달제 (F)를 포함할 수 있다. 사슬 전달제의 용도 및 그의 특성은 당업계에 알려져 있다. 적합한 사슬 전달제의 예는 메르캅탄 (예를 들어, 도데칸 티올, 에탄 티올, 옥탄 티올, 및 톨루엔 티올); 할로젠화 탄화수소 (예를 들어, 사염화탄소, 사브로민화탄소, 및 클로로포름); 디에틸아민과 같은 아민; 및 에놀-에테르와 같은 화합물을 포함한다. 본 발명에서 아무튼 사용된 경우, 사슬 전달제는 (스트립핑 전) 중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 1 중량%의 양으로 사용된다.

[0094] 중합체 폴리올은 바람직하게는 낮은 단량체 대 폴리올 비율을 사용하여 생성되며, 이 비율은 공정 동안에 반응 혼합물을 통해 유지된다. 이는 중합체로의 단량체의 신속한 전환을 제공하는 조건을 이용함으로써 달성된다. 사실상, 낮은 단량체 대 폴리올 비율은, 반배치식 및 연속 조작의 경우, 온도 및 혼합 조건을 조절함으로써, 그리고, 반배치식 조작의 경우, 또한 단량체를 폴리올에 서서히 첨가함으로써 유지된다.

[0095] 온도 범위는 중요하지 않고 약 100°C 내지 약 140°C 또는 어쩌면 그 초과에서 다양할 수 있고, 바람직한 범위는 115°C 내지 125°C이다. 이미 주지되었던 바와 같이, 촉매 및 온도는 촉매가 연속 흐름 반응기의 경우 반응기 내 유지 시간 또는 반배치식 반응기의 경우 공급 시간과 관련하여 합당한 분해 속도를 갖도록 선택되어야 한다.

[0096] 사용되는 혼합 조건은 역 혼합 반응기 (예를 들어, 교반 플라스크 또는 교반 오토클레이브)를 사용하여 얻어지는 것에 상응해야 한다. 이러한 유형의 반응기는 반응 혼합물을 비교적 균일하게 유지시켜 반응기의 출발시 모든 단량체가 첨가되면서 이러한 반응기가 가동될 때 튜브형 반응기에서 수행하는 것과 같이 단량체 대 폴리올 비율이 국소적으로 높아지는 것을 방지한다. 또한, 보다 효율적인 혼합은 반응기 구간 상의 루프 주변에 외부 펌프의 사용에 의해 얻어질 수 있다. 예를 들어, 반응기 내용물의 스트림은 반응기 바닥으로부터 외부 파이프를 거쳐 제거되어 반응기의 상부로 (또는 역으로) 반송되어 성분들의 내부 혼합을 촉진시킨다. 이러한 외부 루프는 필요에 따라 열 교환기를 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명의 중합체 폴리올은, 스트립핑 후, 25°C에서 하기 식의 값 이하의 점도를 갖는다:

[0098]
$$V_{be}^{(2.4X)}$$

[0099] 상기 식에서,

[0100] V_b = 센티스토크 (cSt) 단위의 베이스 폴리올의 점도, 및

[0101] X = 중합체 폴리올 중 고체의 중량%/(100 - 중합체 폴리올 중 고체의 중량%).

[0102] 본 발명의 중합체 폴리올은 중합체 입자 (동일한 것은 개별 입자 또는 개별 입자의 응집물임)의 크기가 비교적 작고, 바람직한 실시양태에서는, 약 10 마이크로미터 미만의 중량 평균 크기를 갖는 분산액이다. 그러나, 높은

함량의 스티렌이 사용된 경우, 입자는 커지는 경향이 있을 것이나; 생성되는 중합체 폴리올은, 특히 최종 사용 용도가 가능한 적은 스코치(scotch)를 요하는 경우에 매우 유용하다.

- [0103] 중합 이후에, 휘발성 구성성분, 특히 PCA로부터의 것 및 단량체의 잔류물은 일반적으로 진공 증류의 통상적인 방법에 의해, 임의로는 낙하(falling) 필름 증발기의 박층에서 생성물로부터 스트립핑된다. 단량체-무함유 생성물은 그대로 사용될 수 있거나, 생성될 수 있는 임의의 큰 입자를 제거하도록 여과될 수 있다.
- [0104] 바람직한 실시양태에서, 모든 생성물 (즉, 100%)은 실시예와 관련하여 서술될 150 메시 여과 장애 (여과성) 시험에 사용되는 여과기를 통과할 것이다. 이는 임의의 상당량의 비교적 큰 입자를 허용할 수 없는 여과기의 사용을 필요로 하는 충돌식 혼합을 이용하는 것을 비롯한, 폴리우레탄 제품의 대용량 제조용으로 현재 사용중인 모든 유형의 비교적 정교한 기계 시스템에서 중합체 폴리올 생성물이 성공적으로 처리될 수 있음을 입증한다. 또한, 상당량의 중합체 폴리올은, 실시예에서 보다 완전히 특징지어진 바와 같이, 700 메시 여과 장애 시험을 통과한다. 700 메시 여과 장애 시험이 중합체 폴리올 안정성의 가장 엄격한 시험을 나타냄을 인식해야 한다.
- [0105] 하기 실시예는 본 발명의 조성물의 제조 및 용도에 대한 세부사항을 추가로 예시한다. 상기 개시내용에 서술된 본 발명은, 취지 또는 범위가 이러한 실시예에 의해 제한되어서는 안 된다. 당업자는 하기 제조 절차의 조건 및 방법의 공지된 변형이 이들 조성물을 제조하는데 사용될 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 온도는 섭씨 온도이고 모든 부 및 퍼센트는 각각 중량부 및 중량%이다.
- [0106] <실시예>
- [0107] 본 발명의 작업 실시예에서 하기 성분을 사용하였다.
- [0108] 폴리올 A: 28의 히드록실가를 갖는 16% 에틸렌 옥시드 캡을 함유하는 소르비톨의 프로필렌 옥시드 부가물.
- [0109] 폴리올 B: 36의 히드록실가를 갖는 20% 에틸렌 옥시드 캡을 함유하는 글리세린의 프로필렌 옥시드 부가물.
- [0110] 폴리올 C: 32의 히드록실가를 갖는 18% 에틸렌 옥시드 캡을 함유하는 글리세린 및 소르비톨의 프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드 부가물.
- [0111] PCA: 이소프로판올, 중합체 제어제.
- [0112] SAN: 스티렌:아크릴로니트릴 단량체 (50/50)
- [0113] HEMA: 2-히드록시에틸 메타크릴레이트.
- [0114] TMI: 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)로부터 명칭 TMI 하에 상업적으로 입수가 가능한 이소프로페닐 디메틸 벤질 이소시아네이트 (불포화 지방족 이소시아네이트).
- [0115] 개시제 A: Tert-부틸 퍼옥시 옥토에이트, 페르간 마셜 엘엘씨(Pergan Marshall LLC)로부터 상업적으로 입수가 가능한 자유-라디칼 중합 개시제.
- [0116] 개시제 B: 2,2'-아조-비스-이소부티로니트릴, 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E. I. DuPont de Nemours and Co.)로부터 명칭 VAZO 64 하에 상업적으로 입수가 가능한 자유-라디칼 중합 개시제.
- [0117] DEOA-LF: 디에탄올아민, 에어 프로덕츠(Air Products)로부터 상업적으로 입수가 가능한 시판되는 발포체 가교제/발포체 개질제.
- [0118] DC 5043: 에어 프로덕츠로부터 명칭 DC 5043 하에 상업적으로 입수가 가능한 실리콘 계면활성제.
- [0119] 33LV: 에어 프로덕츠로부터 명칭 DABCO 33LV 하에 상업적으로 입수가 가능한 1,4-에틸렌 피페라진 촉매.
- [0120] NIAx A-1: 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive Performance Materials)로부터 명칭 NIAx A-1 하에 상업적으로 입수가 가능한 아민 촉매.
- [0121] TDI: 약 80 중량%의 2,4-이성질체 및 약 20 중량%의 2,6-이성질체를 함유하는 톨루엔 디이소시아네이트.
- [0122] MDI: 2,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 및 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 혼합물
- [0123] 점도: 점도는 캐논 펜스케 점도계에 의해 측정되었다 (25°C에서 cSt).
- [0124] 여과성: 중합체 폴리올 및 이소프로판올 용액 전부가 중력에 의해 150-메시 또는 700-메시 스크린을 통과하도록, 1 중량부 샘플 (예를 들어, 200 그램)의 중합체 폴리올을 2 중량부 (예를 들어, 400 그램) 무수 이소프로판올로 희석시켜 임의의 점도-부과 제한을 없애고 스크린의 고정 단면적 (예를 들어, 직경 1 1/8 인치)에

대해 고정량의 물질을 사용함으로써, 여과성이 측정되었다. 150-메시 스크린은 105 마이크로미터의 평균 메시 개구를 갖는 정사각형 메시를 갖고, 이는 "표준 타일러(Tyler)" 150 정사각형-메시 스크린이다. 700-메시 스크린은 더치(Dutch) 능직으로 제조되었다. 사용된 실제 스크린은 30 마이크로미터의 공칭 개구를 가졌다. 600 초 내에 스크린을 통과하는 샘플의 양은 백분율로 보고하고, 100 퍼센트의 값은 99 중량% 이상이 스크린을 통과함을 나타낸다.

[0125] 거대단량체: 100 중량부의 폴리에 A, 0.5 중량부의 TMI, 0.4 중량부의 MDI 및 100 ppm의 CosCat 83 촉매 (베텔루스 퍼포먼스 머티리얼즈(Vertellus Performance Materials)로부터 상업적으로 입수가 가능한 오가노비스무트 촉매)를 75°C에서 4 시간 동안 가열함으로써 제조됨.

[0126] 실시예 1 및 2: 예비형성된 안정화제 (PFS) 제조:

[0127] 임펠러 및 4개의 배플이 장착된 연속-교반 탱크 반응기 (CSTR) (제1-단계) 및 플러그-흐름 반응기 (제2 단계)를 포함하는 2-단계 반응 시스템에서 예비형성된 안정화제 (PFS)를 제조하였다. 각 반응기에서의 체류 시간은 약 60 분이었다. 반응물을 공급 탱크로부터 인-라인(in-line) 정적 혼합기를 통해 그리고 이어서 반응기로의 공급 튜브를 통해 반응기로 연속 펌핑하고, 이를 잘 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도는 120°C로 조절하였다. 제2-단계 반응기로부터의 생성물은 각 단계에서 압력을 65 psig로 제어하도록 고안된 압력 조절기를 통해 연속적으로 넘쳐흘렀다. 이어서 예비형성된 안정화제는 냉각기를 통해 수집 용기로 들어갔다. 예비형성된 안정화제 배합물은 표 1에 개시되어 있다.

[0128] 표 1에 기재된 예비형성된 안정화제 조성물에서, 보고된 중량% 농도는 총 공급물을 기준으로 한다. HEMA는 존재하지 않거나 (실시예 1) 실시예 2의 PFS를 제조하는데 사용된 단량체의 총량의 20 중량%만큼 첨가된다.

표 1

물질	실시예 1	실시예 2
PCA (공급물 중 중량%)	30-80	30-80
거대단량체 (공급물 중 중량%)	10-40	10-40
공급물 중 단량체 농도 (중량%)	10-30	10-30
SAN:HEMA	100:0	80:20
개시제 A (중량%)	0.1-2	0.1-2

[0129]

[0130] 실시예 3-5: 중합체 폴리에올 제조:

[0131] 이러한 일련의 실시예는 중합체 폴리에올의 제조에 관한 것이다. 중합체 폴리에올은 임펠러 및 4개의 배플이 장착된 연속-교반 탱크 반응기 (CSTR) (제1-단계) 및 플러그-흐름 반응기 (제2 단계)를 포함하는 2-단계 반응 시스템으로 제조되었다. 각 반응기에서의 체류 시간은 약 60 분이었다. 반응물을 공급 탱크로부터 인-라인 정적 혼합기를 통해 그리고 이어서 공급 튜브를 통해 반응기로 연속 펌핑하고, 이를 잘 혼합하였다. 공급물 소비량은 표 2에 보고되어 있다.

[0132] 반응 혼합물의 온도는 115±5°C로 조절하였다. 제2-단계 반응기로부터의 생성물은 각 단계에서 압력을 45 psig로 제어하도록 고안된 압력 조절기를 통해 연속적으로 넘쳐흘렀다. 이어서 중합체 폴리에올은 냉각기를 통해 수집 용기로 들어갔다. 표 2에 기재된 각 중합체 폴리에올의 제조를 위한 실행 시간은 약 19 시간이었다.

[0133] 조절 생성물을 진공 스트립핑하여 휘발물을 제거하였다. 생성물 중 총 중합체 중량%는 스트립핑 전 조절 중합체 폴리에올에서 측정된 단량체의 농도로부터 계산되었다. 실시예 1 및 2의 예비형성된 안정화제를 사용하여 표 2에 기재된 중합체 폴리에올을 제조하였다.

표 2

	실시에 3*	실시에 4	실시에 5*
폴리올 B (중량%)	52.11	52.09	52.10
PFS/양 (중량%)	실시에 1/ 6.92	실시에 2/ 6.92	실시에 1/ 6.92
개시제 B (중량%)	0.29	0.28	0.29
스티렌 (중량%)	25.76	25.77	25.64
아크릴로니트릴 (중량%)	14.92	14.92	14.83
HEMA (중량%)	0	0.22 ¹	0.22 ²
총 고형분 %	43.03	42.99	43.01
700-메시 여과 (s)	237	296	235
점도 (cSt)	5132	5031	5229

[0134]

[0135] * 비교 실시예

[0136] ¹ 중합체 폴리올 공급물의 단량체에 첨가된 HEMA 없음. 실시예 2의 PFS를 통해 첨가됨.

[0137] ² 제3 단량체로서 중합체 폴리올 공급물에 첨가된 HEMA.

[0138] 실시예 6-8: 발포체 제조

[0139] 실시예 3, 4 및 5에서 제조된 각각의 중합체 폴리올을 사용하여 프리-라이즈(free-rise) 발포체를 제조하였다. 이러한 발포체에 대한 일반적인 배합물은 다음과 같았다:

[0140] 55 중량부의 실시예 3, 실시예 4 또는 실시예 5로부터의 중합체 폴리올

[0141] 45 중량부의 폴리올 C

[0142] 3.08 중량부의 물

[0143] 1.38 중량부의 DEOA-LF

[0144] 1.0 중량부의 DC 5043

[0145] 0.35 중량부의 DABCO 33LV

[0146] 0.08 중량부의 NIAX A-1

[0147] 38.33 중량부의 TDI (인덱스 - 100).

[0148] 상기-기재된 물질을 다음과 같이 특정 양으로 조합했다. 중합체 폴리올, 가교제 (DEOA-LF), 촉매 (NIAX A-1 및 DABCO 33LV), 물, 및 실리콘 계면활성제 (DC 5043)를 혼합했다. 혼합하면서 TDI를 첨가하고 내용물을 혼합했다. 이어서 혼합물을 14×14×6-인치 판지 상자에 부었고, 여기서 반응이 완료될 때까지 혼합물은 자유롭게 부풀어 올랐다. 이어서 발포체를 오븐에서 225℃에서 5 분간 가열했다. 발포체 특성은 ASTM 표준 D-3574-66에 따라 측정되었다.

[0149] 이 방식으로 제조된 발포체의 특성은 표 3에 보고되어 있다.

표 3

	실시예 6*	실시예 7	실시예 8*
중합체 폴리올 (실시예 번호)	3	4	5
밀도 (세제곱 피트당 파운드)	2.1	2.1	2.1
IFD 25% (파운드)	40.5	41.5	38.0
IFD 65% (파운드)	109.9	116.9	107.9
인열 (psi)	1.59	1.64	1.49
HACS 50%	19.2	17.8	19.3
웨트 세트 (Wet Set) 50%	32.9	27.3	33.7

[0150]

[0151] * 비교 실시예

[0152] 실시예 7 (본 발명의 예)로부터 알 수 있듯이, 예비형성된 안정화제로의 소량의 HEMA의 첨가는 예비형성된 안정화제로부터 생성된 중합체 폴리올로 제조된 발포체의 특성을 상당히 개선시켰다. 비교 실시예 6에서 제조된 발포체는 첨가된 HEMA를 갖지 않았다. 비교 실시예 8에서 제조된 발포체는 HEMA를 예비형성된 안정화제에 첨가함으로써 수득되는 것과 동일한 총 중량%로 중합체 폴리올 제조 방법에서 제3 단량체로서 HEMA가 첨가된 중합체 폴리올로부터 제조되었다.

[0153] 본 발명은 설명의 목적을 위해 앞에서 상세히 서술하였으나, 그러한 세부사항은 단지 설명을 위한 것이고, 특허 청구범위에 의해 한정될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 그 안에서 변경이 이루어질 수 있음을 이해해야 한다.