

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2024/043553 A1

2024 년 2 월 29 일 (29.02.2024)

WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

H01M 8/2475 (2016.01)

03142 서울특별시 종로구 종로1길 50, B동 10층, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김규훈 (KIM, Kyu Hun); 06177 서울특별시 강남구 영동대로 324, 801호, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/010766

(22) 국제출원일:

2023 년 7 월 25 일 (25.07.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0105088 2022 년 8 월 22 일 (22.08.2022) KR

10-2023-0040582 2023 년 3 월 28 일 (28.03.2023) KR

10-2023-0040583 2023 년 3 월 28 일 (28.03.2023) KR

10-2023-0043941 2023 년 4 월 4 일 (04.04.2023) KR

10-2023-0047087 2023 년 4 월 10 일 (10.04.2023) KR

10-2023-0049465 2023 년 4 월 14 일 (14.04.2023) KR

10-2023-0069206 2023 년 5 월 30 일 (30.05.2023) KR

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

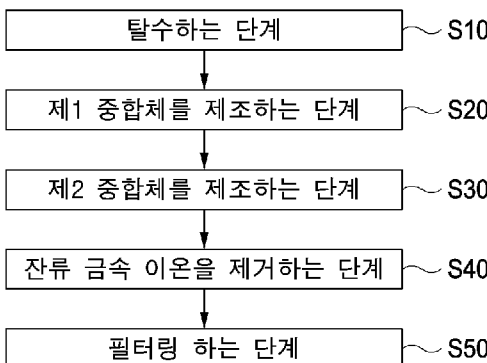
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(71) 출원인: 에스케이피유코어 주식회사 (SK PUCORE CO.,LTD.) [KR/KR]; 44782 울산광역시 남구 용잠로 255, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 이병욱 (LEE, Byeong Uk); 03142 서울특별시 종로구 종로1길 50, B동 10층, Seoul (KR). 심재우 (SHIM, Jae Woo); 03142 서울특별시 종로구 종로1길 50, B동 10층, Seoul (KR). 안준태 (AHN, Jun Tae); 03142 서울특별시 종로구 종로1길 50, B동 10층, Seoul (KR). 이준모 (LEE, Joon Mo); 03142 서울특별시 종로구 종로1길 50, B동 10층, Seoul (KR). 권수미 (KWON, Soo Mi);

(54) Title: POLYOL COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR, COMPOSITION FOR POLYURETHANE PREPARATION COMPRISING POLYOL COMPOSITION, AND BATTERY MODULE

(54) 발명의 명칭: 폴리올 조성물 및 이의 제조방법, 상기 폴리올 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물 및 배터리 모듈



S10 ... Step of performing dehydration

S20 ... Step of preparing first polymer

S30 ... Step of preparing second polymer

S40 ... Step of removing residual metal ions

S50 ... Step of performing filtering

(57) Abstract: A polyol composition, a composition for polyurethane preparation comprising the polyol composition, and a battery module according to the present invention comprise a compound represented by chemical formula 1 (see the description of the invention). In addition, the polyol composition according to the present invention comprises a first unit derived from at least one type of 1,4:3,6-dianhydrohexitol and a second unit derived from an alkylene oxide, and has a degree of unsaturation of 0.02 meq/g or less according to the following measurement method (see the description of the invention).

(57) 요약서: 본 발명에 따른 폴리올 조성물, 상기 폴리올 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물 및 배터리 모듈은 화학식 1(발명의 설명 참조)로 표시되는 화합물을 포함한다. 또한, 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법(발명의 설명 참조)법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하이다.

WO 2024/043553 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리올 조성물 및 이의 제조방법, 상기 폴리올 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물 및 배터리 모듈 기술분야

[1] 본 발명은 폴리올 조성물 및 이의 제조방법, 상기 폴리올 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물 및 배터리 모듈에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 폴리우레탄 폼은 우수한 단열 특성 및 난연성을 가진다. 이러한 폴리우레탄 폼은 포장용 상자, 건축용 판넬, 가전제품, 포장재, 건축 내장재 및 단열재 등과 같은 다양한 분야에 사용되고 있다. 폴리우레탄 폼은 폴리우레탄을 발포하여 제조될 수 있으며, 폴리우레탄은 폴리올과 이소시아네이트의 중부가 반응(polyaddition reaction)으로 제조될 수 있다.

[4] 폴리올은 탄화수소 사슬의 말단에 알코올기(-OH)가 2개 이상 결합한 액상 고분자 물질이다. 폴리올은 통상적으로 석유계 원료로부터 제조된다. 다만, 최근 석유자원의 고갈문제, 환경 보호와 관련된 온실가스 감축문제 등으로 친환경적이며 재생 가능한 재료에 대한 요구가 커지고 있다. 무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이며, 폴리우레탄의 물성을 향상시킬 수 있는 점에서 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 무수당 알코올 중 옥수수, 밀, 설탕 등과 같은 바이오매스로부터 유래되며, 폴리사카라이드(polysaccharide)를 구성 성분으로 함유하는 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(1,4:3,6-dianhydrohexitol)이 폴리올 원료로서 널리 사용되고 있다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 이소시아네이트와의 반응성이 우수하며, 제조된 폴리우레탄 폼의 경도 및 외관 품질이 우수한 폴리올 조성물 및 이의 제조방법, 상기 폴리올 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물 및 배터리 모듈을 제공한다.

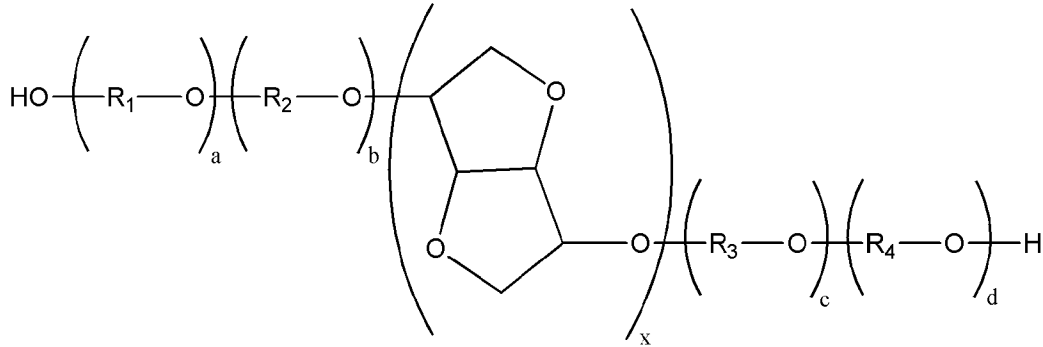
[7]

과제 해결 수단

[8] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[9] [화학식 1]

[10]



[11] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기이며, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기이고, x 는 1 내지 10의 정수이며, a 및 d 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고, b 및 c 는 각각 독립적으로 0 내지 30의 정수이며, $b+c$ 는 1 내지 60의 정수이다.

[12] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 단위를 포함할 수 있다.

[13] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 에틸렌기일 수 있다.

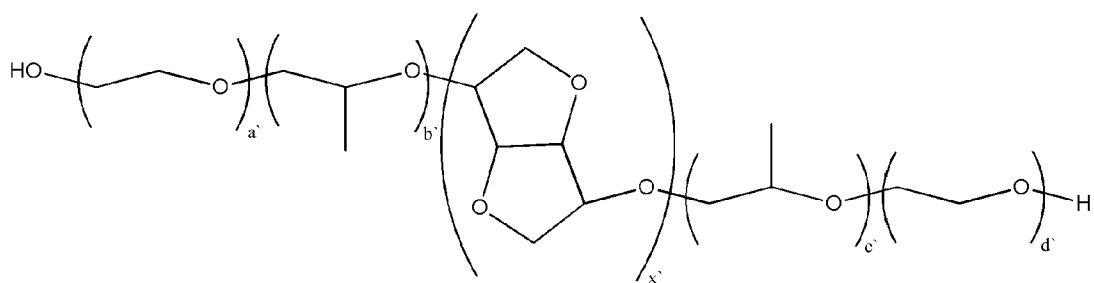
[14] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 프로필렌기일 수 있다.

[15] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 $(a+d):(b+c)$ 의 비율은 1:1.5 내지 1:6일 수 있다.

[16] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[17] [화학식 2]

[18]



[19] 상기 화학식 2에서, x' 는 1 내지 5의 정수이며, a' 및 d' 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, b' 및 c' 는 각각 독립적으로 1 내지 18의 정수이다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 폴리올 조성물의 산가(acid value)는 0.0005 mgKOH/g 내지 0.0100 mgKOH/g일 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 폴리올 조성물의 수평균분자량(M_n)은 300 g/mol 내지 12,000 g/mol일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 폴리올 조성물의 다분산지수(PDI) 1.0 내지 1.3일 수 있다.

[23] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하일 수 있다.

[24] <측정 방법>

[25] 1) 상기 폴리올 조성물 30g가 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[26] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[27] 3) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

[28] 4) 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산한다.

[29] [식 1]

[30] 불포화도(meq/g) = $(V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$

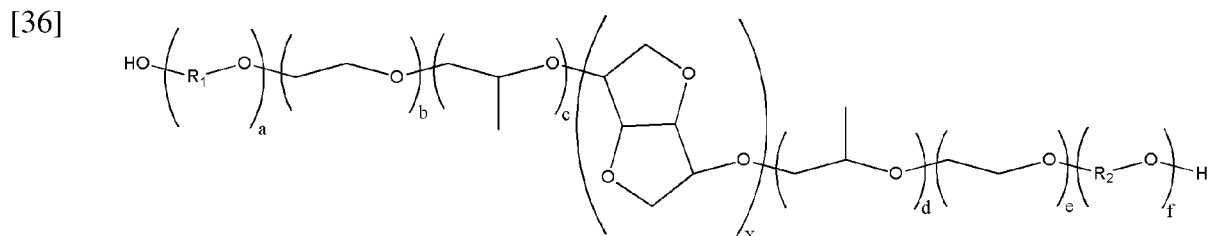
[31] (상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.)

[32] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 이소소르비드(isosorbide)를 포함할 수 있다.

[33] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위는 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기를 포함할 수 있다.

[34] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 폴리올 조성물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[35] [화학식 3]



[37] 상기 화학식 3에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기이며, a 및 f는 각각 독립적으로 1 내지 60의 정수이고, b 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이며, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 30의 정수이고, x는 1 내지 5의 정수이다.

[38] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 3에서, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기일 수 있다.

[39] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 3에서, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기, 및 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기가 랜덤형으로 중합된 것일 수 있다.

[40]

발명의 효과

[41] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 재생 가능한 천연자원으로부터 제조될 수 있는 화합물을 포함함으로써, 친환경적이며 에너지 절감이 가능한 효과가 있다.

[42] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 선형 알킬렌기 및 분지형 알킬렌기를 블록 공중합체 형태로 포함하는 화합물을 포함함으로써, 종래 폴리올 대비 1차 알코올의 수산화기(-OH) 함량이 높은 바, 이소시아네이트와의 반응성이 우수한 특징이 있다. 이로 인해, 상기 폴리올 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 폼은 종래 석유계 폴리올 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 폼과 동등 이상의 기계적 특성 및 공정성을 가질 수 있다.

[43] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 낮은 APHA 칼라 값을 나타내어, 제품의 투명성을 요구하는 산업에 적용이 가능하다.

[44] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 고온의 환경에 노출되더라도 색상 변화가 최소화되어, 상기 폴리올 조성물을 저장하거나 운반 시 색상에 대한 제품 신뢰성을 확보할 수 있다.

[45] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 낮은 산가(Acid value)를 나타내어, 폴리우레탄 폼 제조 시 사용되는 촉매의 활성도가 저하되지 않고, 상기 폴리올 조성물과 이소시아네이트계 조성물과의 반응성이 향상되는 효과가 있다.

[46] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 모노올의 함량이 크게 감소되어, 이소시아네이트와의 반응성이 우수한 효과가 있다. 이로 인해, 상기 폴리올 조성물로부터 폴리우레탄 수지를 제조할 때 가교 및 고분자량화가 원활히 진행되어, 폴리우레탄 수지의 물성이 향상되는 효과가 있다.

[47] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 선형 알킬렌기 및 분지형 알킬렌기의 함량 비율이 조절된 화합물을 포함함으로써, 상기 폴리올 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 폼의 표면 외관 상태가 우수한 특징이 있다.

[48] 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올의 제조 방법은 산물인 모노올의 함량이 크게 감소되어, 이소시아네이트와의 반응성이 우수한 효과가 있다. 이로 인해, 폴리우레탄 수지를 제조할 때 가교 및 고분자량화가 원활히 진행되어, 폴리우레탄 수지의 물성이 향상되는 효과가 있다.

[49] 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올은 종래 폴리올 대비 높은 1차 알코올의 함량을 가져 이소시아네이트와의 반응성이 우수하다. 이로 인해, 상기 폴리에테르 폴

리올로부터 폴리우레탄 폼을 제조할 때 가교 및 고분자량화가 원활히 진행되어, 폴리우레탄 폼의 물성이 향상되는 효과가 있다.

[50]

도면의 간단한 설명

[51] 도 1은 제1 실시예에 따른 폴리올 조성물의 제조 공정을 간략히 도시한 흐름도이다.

[52] 도 2는 제1 실시예에 따른 배터리 모듈을 간략히 도시한 단면도이다.

[53] 도 3은 제조에 1-1에서 제조된 화합물의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[54] 도 4는 제조에 1-6에서 제조된 화합물의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[55] 도 5는 제3 실시예에 따른 폴리올 조성물의 제조 공정을 간략히 도시한 흐름도이다.

[56] 도 6은 제4 실시예에 따른 폴리올 조성물의 제조 공정을 간략히 도시한 흐름도이다.

[57] 도 7은 제5 실시예에 따른 폴리에테르 폴리올의 제조공정을 간략히 도시한 흐름도이다.

[58] 도 8은 제5 실시예의 제1 중합체를 제조하는 단계를 구체적으로 도시한 흐름도이다.

[59] 도 9는 제6 실시예의 폴리에테르 폴리올의 제조 공정을 간략히 도시한 흐름도이다.

[60] 도 10은 제조에 6-1에서 제조된 폴리에테르 폴리올의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[61] 도 11은 비교 제조에 6-1에서 제조된 폴리에테르 폴리올의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[62]

발명의 실시를 위한 형태

[63] 본 명세서 또는 출원에 개시되어 있는 실시예들에 대한 구조적 또는 기능적 설명들은 단지 본 발명의 기술적 사상에 따른 실시예들을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 기술적 사상에 따른 실시예들은 본 명세서 또는 출원에 개시되어 있는 실시예들 이외에도 다양한 형태로 실시될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상이 본 명세서 또는 출원에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다.

[64] 또한, 본 명세서 또는 출원에 어떤 구성요소를 '포함' 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 본 명세서 또는 출원에 기재된 구성요소의 물성 값, 치수 등을 나타내는 모든 수치 범위는 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 '약'이라는 용어로 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

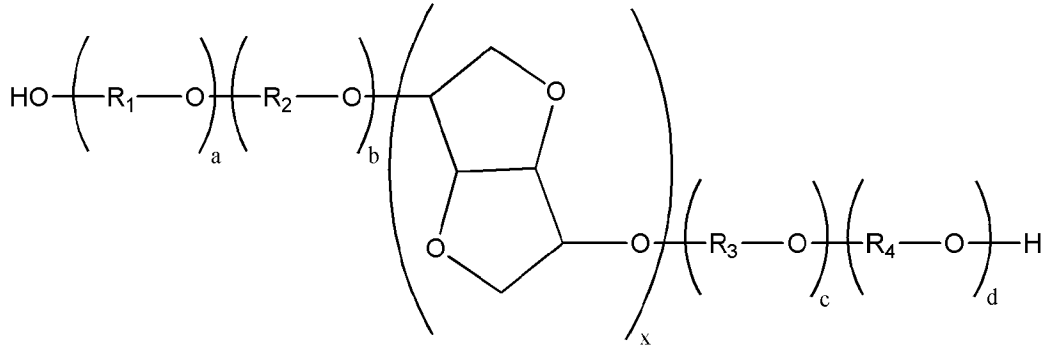
[65]

[66] <제1 실시예에 따른 폴리올 조성물>

[67] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[68] [화학식 1]

[69]



[70] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기이며, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기이고, x 는 1 내지 10의 정수이며, a 및 d 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고, b 및 c 는 각각 독립적으로 0 내지 30의 정수이며, $b+c$ 는 1 내지 60의 정수이다.

[71] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 단위인모핵 구조를 포함할 수 있다. 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 이소소르비드(isosorbide)를 포함할 수 있다.

[72] 상기 이소소르비드는 재생 가능한 천연자원인 D-솔비톨(D-sorbitol)의 탈수 반응에 의해 얻어질 수 있다. 본 발명의 폴리올 조성물은 상기 화합물을 포함함으로써, 친환경적이며 에너지 절감이 가능한 효과가 있다.

[73] 상기 R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 에틸렌기일 수 있다. 상기 R_1 및 R_4 는 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기 옥사이드로부터 유래된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 에틸렌기일 수 있다.

[74] 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 프로필렌기일 수 있다.

[75] 상기 R_2 및 R_3 은 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기 옥사이드로부터 유래된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 프로필렌기일 수 있다.

[76] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 모핵 구조에 상기 분지형 알킬렌기로부터 유래된 프로필렌기가 중합되어 블록을 형성하고 있으며, 상기 프로필렌기에 상기 선형 알킬렌기로부터 유래된 에틸렌기가 중합되어 블록을 형성하고 있는 블록 공중합체 형태일 수 있다.

[77] 이처럼, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 양 말단에는 에틸렌기가 중합된 블록이 형성되어 있는 바, 종래 폴리올 화합물 대비 1차 알코올의 수산화기(-OH) 함

량이 높아, 이소시아네이트와의 반응성이 우수할 수 있다. 또한, 상기 화합물이 포함된 폴리우레탄 폼은 종래 석유계 폴리올 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 폼과 동등 이상의 기계적 특성 및 공정성을 구현할 수 있다.

[78] 상기 (a+d):(b+c)의 비율은 1:1.5 내지 1:6일 수 있다. 바람직하게는 상기 (a+d):(b+c)의 비율은 1:2 내지 1:6, 1:2.5 내지 1:6, 또는 1:3 내지 1:6일 수 있다. 상기 (a+b) 및 (c+d)는 각각 독립적으로 3 내지 50일 수 있다. 바람직하게는 상기 (a+b) 및 (c+d)는 각각 독립적으로 3 내지 30, 3 내지 20, 5 내지 20, 5 내지 10, 또는 5 내지 9일 수 있다.

[79] 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 화합물이 포함된 폴리우레탄 폼은 경도가 향상되며, 영구 압축 변형율이 감소되고, 표면이 매끈해져 우수한 외관을 가질 수 있다.

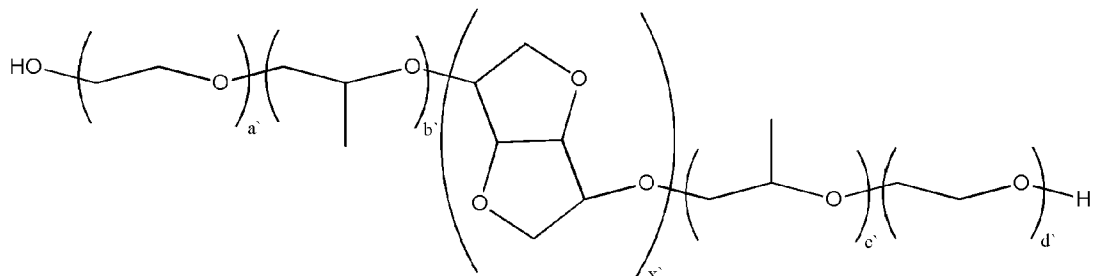
[80] 또한, 적정한 수준의 CFD(Compression Force Deformation)를 달성하여, 폴리우레탄 폼이 배터리 모듈에 적용되었을 때 배터리 셀의 팽창에 의한 부피 변화를 완충하여 체적을 일정하게 유지함으로써, 제품 안정성이 향상될 수 있다. 상기 CFD는 측정 대상을 압축시켰을 때의 반발력을 의미하는 파라미터이다.

[81] 상기 CFD는 상온에서 폴리우레탄 폼을 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 UTM(Universal Testing Machine)과 같은 기기를 이용하여 압축시켰을 때의 반발력을 측정하여 이를 CFD로 평가할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄 폼을 25% 압축시켰을 때의 반발력은 CFD 25% 값으로 평가할 수 있고, 바람직한 상기 CFD 25% 값은 약 0.06 초과 kg/cm² 내지 0.15 미만 kg/cm²의 범위를 가질 수 있다. 또한, 상기 폴리우레탄 폼을 50% 압축시켰을 때의 반발력은 CFD 50% 값으로 평가할 수 있고, 바람직한 상기 CFD 50% 값은 약 0.10 초과 kg/cm² 내지 0.20 미만 kg/cm²의 범위를 가질 수 있다.

[82] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[83] [화학식 2]

[84]

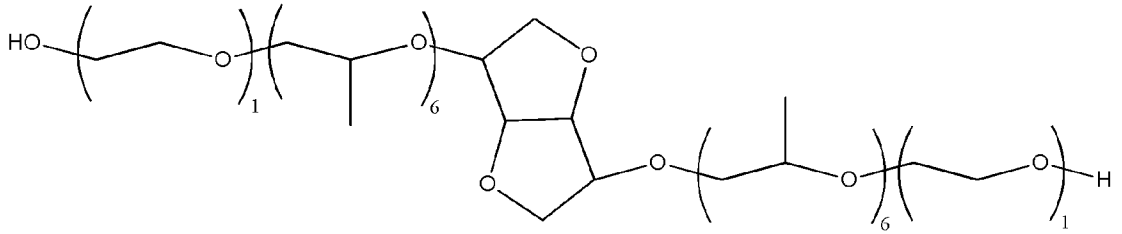


[85] 상기 화학식 2에서, x'는 1 내지 5의 정수이며, a' 및 d'는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, b' 및 c'는 각각 독립적으로 1 내지 18의 정수이다.

[86] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 종류는 하기 화학식 A 내지 화학식 I의 화합물로 나타낼 수 있다.

[87] [화학식 A]

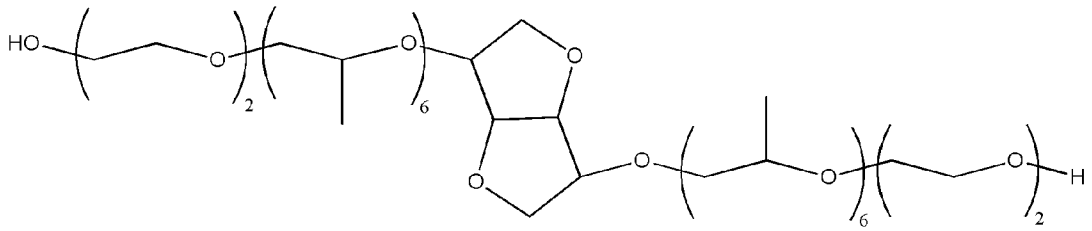
[88]



[89]

[화학식 B]

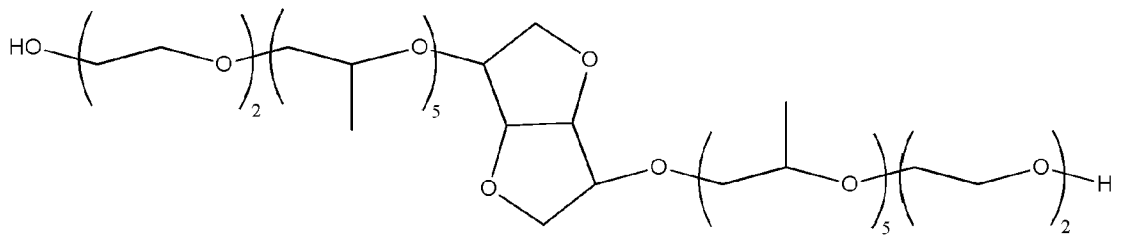
[90]



[91]

[화학식 C]

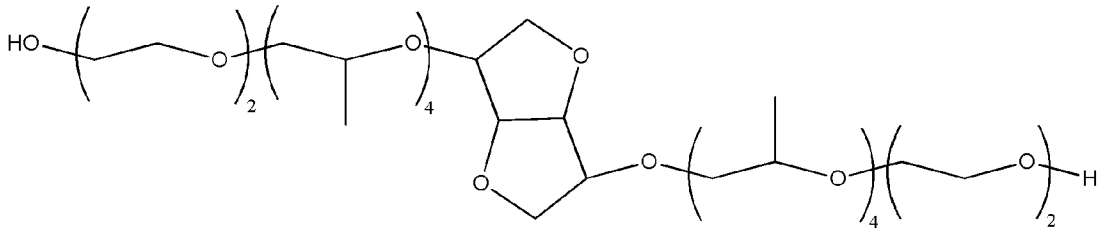
[92]



[93]

[화학식 D]

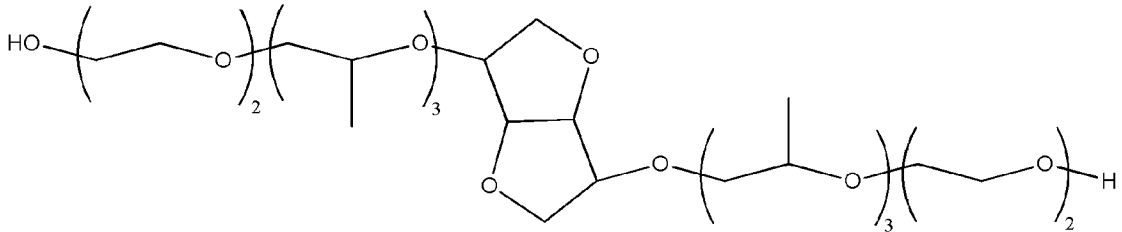
[94]



[95]

[화학식 E]

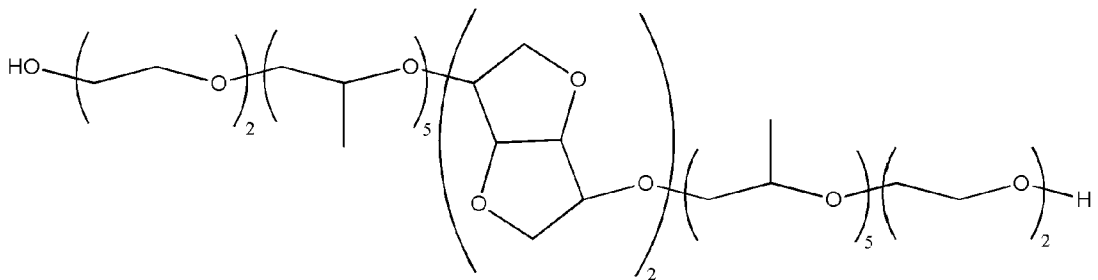
[96]



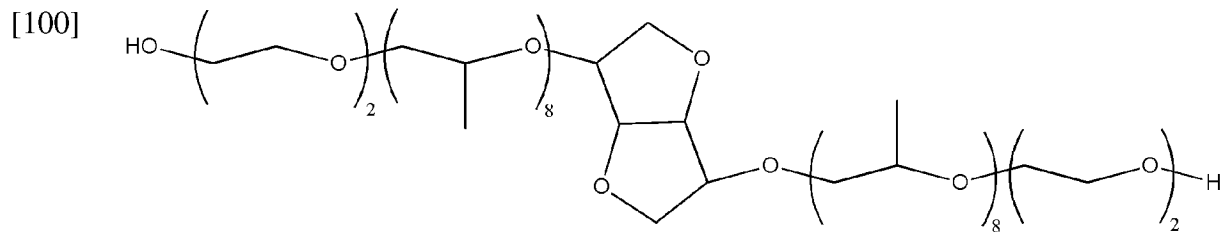
[97]

[화학식 F]

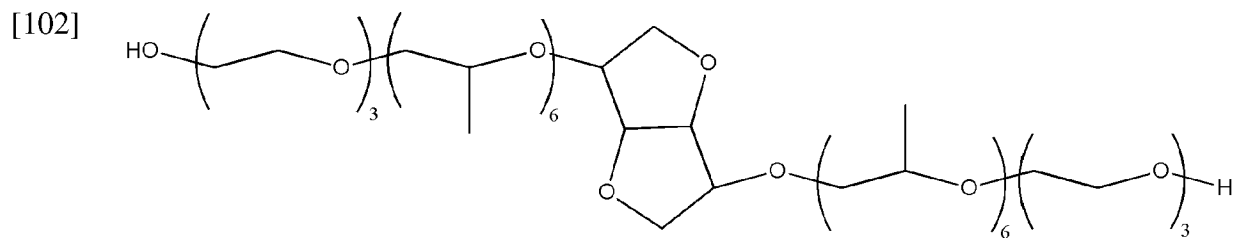
[98]



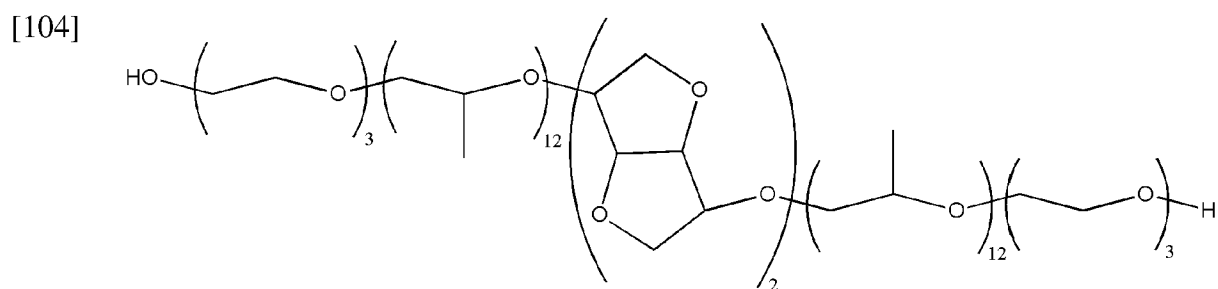
[99] [화학식 G]



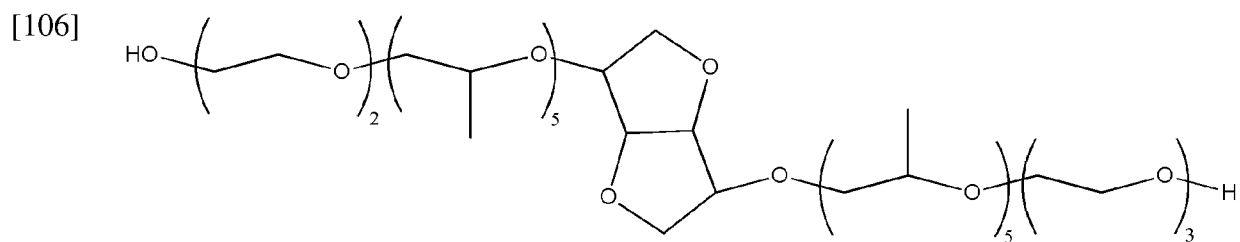
[101] [화학식 H]



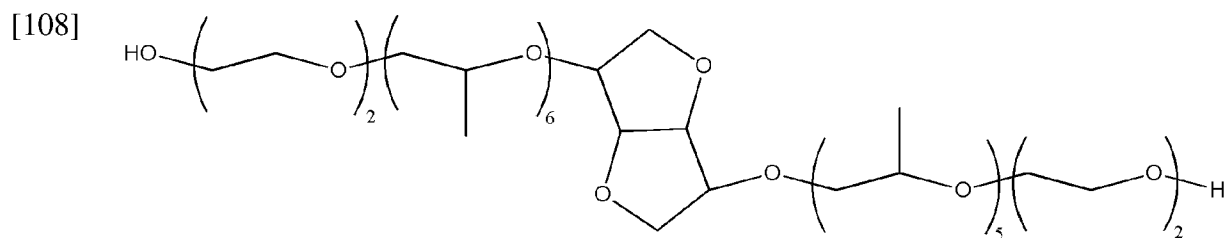
[103] [화학식 I]



[105] [화학식 J]

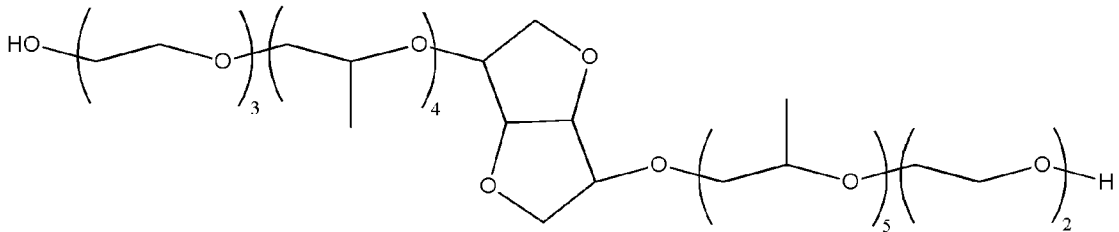


[107] [화학식 K]



[109] [화학식 L]

[110]



[111] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 상기 폴리올 조성물 총 중량 기준 50 중량% 내지 99 중량%일 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 상기 폴리올 조성물 총 중량 기준 60 중량% 내지 99 중량%, 70 중량% 내지 99 중량%, 75 중량% 내지 99 중량%, 77 중량% 내지 99 중량%, 또는 80 중량% 내지 99 중량%일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물로부터 폴리우레탄 폼 제조 시 조성물의 점도가 증가하여 발포가 원활하게 이뤄지지 않는 문제를 야기하지 않으며, 제조된 폴리우레탄 폼의 성형 밀도 및 경도가 향상될 수 있다.

[112] 상기 폴리올 조성물은 산화 방지제를 포함할 수 있다. 상기 산화 방지제는 상기 폴리올 조성물로부터 얻어지는 폴리우레탄 폼의 내열 안정성을 향상시킬 수 있다. 상기 산화 방지제는 페놀계 산화방지제(디부틸하이드록시톨루엔 등), 유허계 산화방지제(메르캅토프로피온산유도체 등) 및 인계 산화방지제(9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 산화 방지제의 함량은 상기 폴리올 조성물 총 중량 기준 0.01 중량% 내지 3 중량%, 0.01 중량% 내지 2 중량%, 0.02 중량% 내지 2 중량%, 0.02 중량% 내지 1 중량%, 또는 0.03 중량% 내지 1 중량%일 수 있다.

[113] 상기 폴리올 조성물의 CPR(Controlled Polymerization Rate)은 0.1 내지 5, 0.1 내지 4, 0.1 내지 3, 0.1 내지 2, 0.1 내지 1.5, 0.1 내지 1, 또는 0.2 내지 1일 수 있다. 상기 CRP은 폴리올 조성물 내 염기성 물질의 양을 나타내는 지표로서, ASTM D6437의 실험방법에 따라 상기 폴리올 조성물 30g을 메탄올 50ml와 섞은 후 중화적정한 염산(농도:0.001N)의 양을 수치화하여 측정될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 제품의 제조 과정에서 반응성 제어가 용이하며, 제품 규격에 부합될 수 있다.

[114] 상기 폴리올 조성물의 불포화도(Degree Of Unsaturation)는 0.001 meq/g 내지 0.015 meq/g, 0.001 meq/g 내지 0.010 meq/g, 0.001 meq/g 내지 0.009 meq/g, 0.001 meq/g 내지 0.008 meq/g, 또는 0.001 meq/g 내지 0.005 meq/g일 수 있다. 상기 불포화도는 화학적 구조 내 다중결합이 포함되는 정도를 나타내는 지표로서, 상기 폴리올 조성물 30g을 아세트산 수은 50ml와 섞은 후 적정 과정을 통해 측정될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 폴리우레탄 제조 시 오픈 셀을 충분히 형성하여 수축현상을 방지하고 물성이 향상될 수 있다.

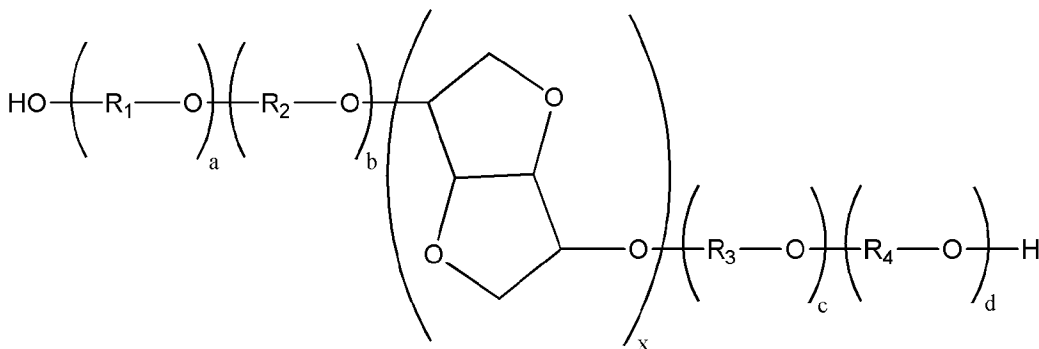
[115] 상기 폴리올 조성물의 산가(acid value)는 0.0005 mgKOH/g 내지 0.0100 mgKOH/g, 0.0005 mgKOH/g 내지 0.0050 mgKOH/g, 0.0005 mgKOH/g 내지 0.0030 mgKOH/g

g, 또는 0.0005 mgKOH/g 내지 0.0020 mgKOH/g일 수 있다. 상기 산가는 샘플 1g의 산성 성분을 중화하는데 필요한 염기(KOH)의 양을 나타내는 지표이다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물로부터 제조되는 폴리우레탄 폼의 내산성이 강화될 수 있다.

- [116] 상기 폴리올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 100 g/mol 내지 15,000 g/mol, 100 g/mol 내지 14,000 g/mol, 100 g/mol 내지 13,000 g/mol, 300 g/mol 내지 12,000 g/mol, 300 g/mol 내지 2,000 g/mol, 300 g/mol 내지 1,000 g/mol, 또는 400 g/mol 내지 600 g/mol일 수 있다. 상기 폴리올 조성물의 다분산지수(PDI)는 0.8 내지 2.0, 0.8 내지 1.9, 0.8 내지 1.8, 0.8 내지 1.6, 0.8 내지 1.5, 또는 1.0 내지 1.3일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물과 이소시아네이트와의 반응성이 향상될 수 있다.
- [117] 상기 폴리올 조성물의 APHA(American Public Health Association) 컬러 값은 0.1 내지 40, 0.1 내지 30, 0.1 내지 25, 0.1 내지 20, 또는 0.1 내지 18일 수 있다. 상기 APHA 컬러 값은 ASTM D-1209의 실험방법에 따라 컬러퀘스트 XE(ColorQuest XE, 헌터랩社)를 사용하여 측정할 수 있으며, 컬러 값이 낮을수록 맑고 투명한 것으로 평가될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물 내 미반응 에틸렌 옥사이드, 미반응 프로필렌 옥사이드 등의 부산물이 거의 발생하지 않는 것으로서 제품 신뢰성이 향상될 수 있다.
- [118] 상기 폴리올 조성물의 활성산소 함량은 100 pmm 이하, 90 pmm 이하, 80 pmm 이하, 50 pmm 이하, 40 pmm 이하, 또는 10 pmm 이하일 수 있다. 상기 활성산소의 측정은 공지된 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 분광광도계를 이용하여 활성산소 함량에 따른 흡광도 변화의 검량 곡선을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 부반응이 감소되며, 저장 안정성이 향상되며, 색상의 변화를 야기하지 않을 수 있다.
- [119] 상기 폴리올 조성물의 상온에서의 점도는 200 cPs 내지 800 cPs, 300 cPs 내지 800 cPs, 350 cPs 내지 800 cPs, 400 cPs 내지 800 cPs, 또는 450 cPs 내지 700 cPs일 수 있다. 상기 점도의 측정은 공지된 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 비접촉식 점도계를 이용하여 측정할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 폴리우레탄 폼 제조 시 기포 발생을 방지할 수 있고, 경화의 불균형성을 방지할 수 있으며, 작업성이 향상될 수 있다.
- [120] 본 발명에 따른 폴리올 조성물의 제조방법은 (a) 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 촉매를 혼합하여 탈수 공정을 진행하는 단계, (b) 탈수된 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제1 중합체를 제조하는 단계, 및 (c) 상기 (b) 단계의 제1 중합체의 제조가 완료된 후, 상기 제1 중합체를 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제2 중합체를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 폴리올 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[121] [화학식 1]

[122]



[123] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기이며, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기이고, x 는 1 내지 10의 정수이며, a 및 d 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고, b 및 c 는 각각 독립적으로 0 내지 30의 정수이며, $b+c$ 는 1 내지 60의 정수이다.

[124] 도 1은 본 발명에 따른 폴리올 조성물의 제조 공정을 간략히 도시한 흐름도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 제조방법은 탈수하는 단계(S10)를 포함한다. 상기 S10에서는 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 촉매를 혼합하여 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 탈수한다.

[125] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 이소만니드(isomannide), 이소이다이드(isoidide), 및 이소소르비드(isosorbide)의 3가지 이성질체로 존재할 수 있다. 상기 3가지 이성질체는 각각의 화합물 중 2개의 하이드록시기(-OH)의 상대적인 배열(configuration) 차이에 의해 구별될 수 있다. 상기 이소만니드는 D-만니톨(D-mannitol)의 탈수 반응에 의해 얻어질 수 있다. 상기 이소이다이드는 L-이디톨(L-iditol)의 탈수 반응에 의해 얻어질 수 있다. 제조 공정 및 효율 측면을 고려할 때, 상기 S10에서는 상기 3가지의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이성질체 중 이소소르비드를 사용하는 것이 바람직하다.

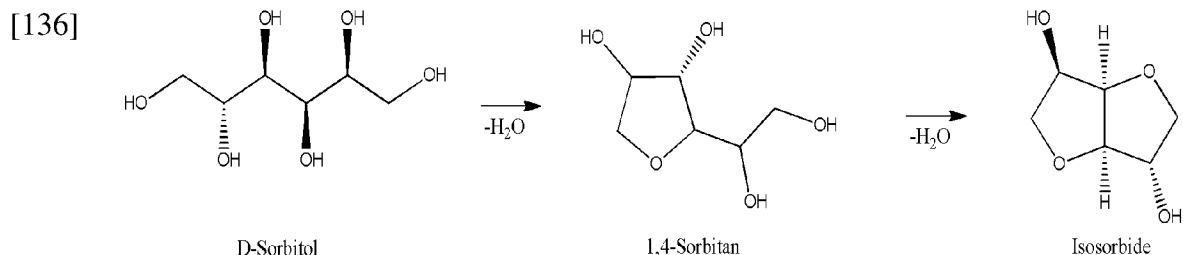
[126] 상기 이소소르비드는 D-솔비톨(D-sorbitol)의 탈수 반응에 의해 얻어질 수 있다. 구체적으로, 상기 이소소르비드는 산 촉매하의 감압 조건에서 D-솔비톨의 탈수 반응에 의해 얻어질 수 있다.

[127] 상기 산 촉매는 상기 D-솔비톨의 탈수 반응을 촉진시키는 역할을 한다. 산 촉매는 가용성 산 촉매, 균일계 산 촉매, 또는 산 처리가 된 불균일계 산촉매일 수 있다. 구체적으로, 산 촉매는 황산, 염산, 인산, 질산, 파라-톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 황산화된 금속 산화물, 또는 헤테로폴리산 촉매(heteropoly acid catalyst)일 수 있다. 바람직하게는 산 촉매로서 황산을 사용할 수 있다.

[128] 상기 산 촉매는 상기 D-솔비톨 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 15.00 중량부, 0.01 중량부 내지 10.00 중량부, 또는 0.01 중량부 내지 5.00 중량부로 첨가될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, D-솔비톨의 탈수 반응 속도가 향상될 수 있고, 잔류하는 촉매의 양을 최소화할 수 있다.

- [129] 상기 D-솔비톨은 분말 형태, 또는 상기 D-솔비톨이 50 중량% 내지 90 중량%의 농도로 포함된 수용액 형태일 수 있다. 또한, 상기 D-솔비톨은 자연으로부터 추출 또는 포도당으로부터 환원시켜 합성과정을 통해 얻어질 수 있다.
- [130] 상기 이소소르비드는 상기 D-솔비톨에서 물 분자 한 개가 제거된 중간 생성물인 1,4-솔비탄(1,4-sorbitan)을 형성한 후, 상기 1,4-솔비탄에서 추가적으로 물 분자 한 개가 제거되는 공정에 의해 얻어질 수 있다.
- [131] 상기 1,4-솔비탄은 상기 D-솔비톨을 포함하는 반응기에 상기 산 촉매를 첨가하고 상압하에 80°C 내지 140°C의 온도 조건에서 1시간 내지 5시간 동안 탈수하여 형성될 수 있다. 상기 온도 범위를 만족하는 경우, 1,4-솔비탄 이외의 불순물 생성을 저감할 수 있고, D-솔비톨이 1,4-솔비탄으로 전환되는 탈수 반응의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [132] 상기 이소소르비드는 상기 1,4-솔비탄 형성 후, 상압하에 110°C 내지 350°C의 온도 조건에서 1시간 내지 10시간 동안 탈수하여 얻어질 수 있다. 상기 온도 범위를 만족하는 경우, 이소소르비드 이외의 불순물 생성을 저감할 수 있고, 1,4-솔비탄이 이소소르비드로 전환되는 탈수 반응의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [133] 상기 1,4-솔비탄이 형성되는 탈수 공정은 상기 이소소르비드가 얻어지는 탈수 공정 대비 낮은 온도일 수 있다. 상기 1,4-솔비탄이 형성되는 탈수 공정의 온도가 상기 이소소르비드가 얻어지는 탈수 공정의 온도보다 낮게 조절될 경우, 산 촉매가 사용되지 않더라도, 높은 수율로 이소소르비드가 얻어질 수 있다.
- [134] 상기 이소소르비드는 하기 반응식 1에 의해 얻어질 수 있다.

[135] [반응식 1]



- [137] 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 촉매와 혼합되어 활성 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로 제조될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 배치식 반응기(batch reactor)에 투입될 수 있다.
- [138] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 투입되는 전체 원료 기준 약 15 중량% 내지 약 50 중량%, 약 15 중량% 내지 약 40 중량%, 약 25 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 25 중량% 내지 약 35 중량%의 함량으로 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [139] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 고체 상태로 투입될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 분말 형태로 투입될 수 있다.

- [140] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 입자 형상은 구 형상, 플레이크 형상, 또는 막대 형상일 수 있다.
- [141] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 순도는 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 또는 약 97% 이상일 수 있다.
- [142] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 평균 입경은 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $200\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $150\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$, 또는 약 $30\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 평균 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정한 것으로서, 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다.
- [143] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 함수율은 약 5 중량% 미만, 약 4 중량% 미만, 약 3 중량% 미만, 약 2 중량% 미만, 또는 약 1 중량% 미만일 수 있다. 상기 함수율은 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 건조 전 중량에서 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 건조 후 중량을 뺀 값을 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 건조 전 중량으로 나눈 다음 100을 곱하여 계산할 수 있다. 상기 건조는 상온에서 약 150°C 까지 온도를 상승시킨 후, 150°C 에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정할 수 있다.
- [144] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 수용액 상태로 투입될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 약 70 중량% 내지 약 90 중량%, 약 75 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 75 중량% 내지 약 85 중량%의 농도로 투입될 수 있다.
- [145] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 일괄 투입될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 약 5분 내지 약 60분, 약 10분 내지 약 50분, 또는 약 20분 내지 약 40분 동안 투입될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 약 5분 내지 약 60분, 약 10분 내지 약 50분, 또는 약 20분 내지 약 40분 동안 동일한 함량으로 분할하여 투입될 수 있다.
- [146] 상기 촉매는 염기성 촉매일 수 있다. 상기 염기성 촉매는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 칼륨 금속 및 나트륨 금속으로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 강염기를 포함할 수 있다.
- [147] 상기 염기성 촉매는 이중 금속 시안화물을 포함할 수 있다. 상기 이중 금속 시안화물은 금속염의 수용액과 금속 시아나이드염의 수용액을 유기 착화 리간드 존재하에 반응시켜 제조될 수 있다.
- [148] 상기 염기성 촉매는 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 포함할 수 있다. 상기 이미다졸 유도체는 1,2-디메틸이미다졸, 또는 1-이소부틸-2-메틸이미다졸일 수 있다.
- [149] 상기 촉매는 상기 배치식 반응기에 수용액 상태로 투입될 수 있다. 예를 들어, 상기 배치식 반응기에는 수산화칼륨 수용액이 투입될 수 있다. 상기 촉매는 상기 배치식 반응기에 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨이 투입된 후 투입될 수 있다. 상기 촉매는 상기 배치식 반응기에 일괄 투입될 수 있다. 상기 촉

때는 상기 배치식 반응기에 약 1분 내지 약 20분, 약 3분 내지 약 15분, 또는 약 8분 내지 약 12분 동안 투입될 수 있다. 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 약 1분 내지 약 20분, 약 3분 내지 약 15분, 또는 약 8분 내지 약 12분 동안 동일한 함량으로 분할하여 투입될 수 있다.

- [150] 상기 S10에서는 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 100 중량부를 기준으로 상기 촉매는 0.1 중량부 내지 5.0 중량부, 0.5 중량부 내지 4.0 중량부, 또는 1.0 중량부 내지 3.0 중량부로 혼합되어, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정이 진행될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 반응 속도가 향상될 수 있고, 잔류하는 촉매의 양을 최소화할 수 있다.
- [151] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 80°C 내지 약 120°C, 약 90°C 내지 약 120°C, 또는 약 100°C 내지 약 120°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [152] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 80.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [153] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 1시간 내지 약 6시간, 약 1시간 내지 약 5시간, 또는 약 2시간 내지 약 4시간 동안 진행될 수 있다.
- [154] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 80°C 내지 약 120°C의 온도 조건에서 약 1시간 내지 약 5시간 동안 진행할 수 있다. 바람직하게는, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 80°C 내지 약 120°C의 온도 조건 및 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 약 2시간 내지 약 4시간 동안 진행될 수 있다.
- [155] 상기 S10 단계 후, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 내 수분 함량은 약 2,000ppm 미만, 약 1,000ppm 미만, 약 500ppm 미만 또는 약 300ppm 이하일 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 낮은 수분 함량으로 인해 폴리올 조성물의 수율이 향상될 수 있다.
- [156] 본 발명의 제조방법은 제1 중합체를 제조하는 단계(S20)를 포함할 수 있다. 상기 S20에서는 탈수된 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제1 중합체를 제조한다.
- [157] 상기 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드일 수 있다. 상기 프로필렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [158] 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 공정은 약 80°C 내지 약 130°C, 약 90°C 내지 약 130°C, 또는 약 100°C 내지 약 120°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [159] 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 50.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 30.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.

- [160] 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 공정은 약 3시간 내지 약 10시간, 약 5시간 내지 약 10시간, 또는 약 6시간 내지 약 9시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 공정은 약 80°C 내지 약 120°C의 온도 조건 및 약 2 torr 내지 약 8 torr의 압력 조건에서 약 6시간 내지 약 9시간 동안 진행될 수 있다.
- [161] 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 속도는 약 100kg/hr 내지 약 1,000kg/hr, 약 300kg/hr 내지 약 1,000kg/hr, 또는 약 500kg/hr 내지 약 900kg/hr일 수 있다.
- [162] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 100 중량부를 기준으로 상기 프로필렌 옥사이드는 약 100 중량부 내지 약 500 중량부, 약 150 중량부 내지 약 500 중량부, 또는 약 150 중량부 내지 약 450 중량부로 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [163] 상기 프로필렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기 내의 상기 탈수된 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 과 부가 반응(addition reaction)을 할 수 있다. 상기 부가 반응에 의해 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 모핵 구조에 상기 프로필렌 옥사이드 유래 반복 단위를 포함하는 제1 중합체가 제조될 수 있다. 상기 유래 반복 단위는 프로필렌 옥사이드로부터 기인한 성분, 구조 또는 프로필렌 옥사이드 자체를 의미할 수 있다.
- [164] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 과 상기 프로필렌 옥사이드의 부가 반응은 약 80°C 내지 약 150°C, 약 90°C 내지 약 150°C, 또는 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [165] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 과 상기 프로필렌 옥사이드의 부가 반응은 약 1시간 내지 약 4시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 1시간 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 과 상기 프로필렌 옥사이드의 부가 반응은 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 약 1시간 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다.
- [166] 상기 S20에서는 상기 제1 중합체를 제조한 후, 잔류하는 분지형 알킬렌 옥사이드를 제거하는 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 잔류하는 분지형 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드일 수 있다. 상기 잔류하는 분지형 알킬렌 옥사이드를 제거함으로써, 이소시아네이트와의 반응성이 향상되며, 폴리우레탄 폼의 경도 향상 및 외관이 개선되고, 제조 경제성이 향상될 수 있다.
- [167] 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 80°C 내지 약 150°C, 약 90°C 내지 약 150°C, 또는 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [168] 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 80.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [169] 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 10분 내지 약 120분, 약 10분 내지 약 60분, 또는 약 20분 내지 약 40분 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건 및 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 약 20분 내지 약 40분 동안 진행될 수 있다.

- [170] 본 발명의 제조방법은 제2 중합체를 제조하는 단계(S30)를 포함할 수 있다. 상기 S30에서는 상기 제1 중합체를 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제2 중합체를 제조할 수 있다.
- [171] 상기 S20의 분지형 알킬렌 옥사이드 및 상기 S30의 선형 알킬렌 옥사이드의 중량비는 2:1 내지 8:1, 3:1 내지 7.5:1, 3.5:1 내지 7.5:1, 3:1 내지 7.5:1, 4.5:1 내지 7.5:1, 5:1 내지 7.5:1, 또는 5:1 내지 7:1일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 이 소시아네이트와의 반응성이 증가되며, 상기 폴리올 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 폼의 경도 및 외관 품질이 향상될 수 있다.
- [172] 상기 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드일 수 있다. 상기 에틸렌 옥사이드는 상기 제1 중합체의 제조가 완료된 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [173] 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 공정은 약 80°C 내지 약 140°C, 약 90°C 내지 약 140°C, 또는 약 120°C 내지 약 130°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [174] 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 50.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 30.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [175] 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 공정은 약 1시간 내지 약 5시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 2시간 내지 약 3시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 공정은 약 120°C 내지 약 130°C의 온도 조건 및 약 0.1 torr 내지 약 30.0 torr의 압력 조건에서 약 2시간 내지 약 3시간 동안 진행될 수 있다.
- [176] 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 속도는 약 100kg/hr 내지 약 1,000kg/hr, 약 200kg/hr 내지 약 700kg/hr, 또는 약 300kg/hr 내지 약 600kg/hr일 수 있다.
- [177] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 100 중량부를 기준으로 상기 에틸렌 옥사이드는 약 10 중량부 내지 약 100 중량부, 약 20 중량부 내지 약 100 중량부, 약 20 중량부 내지 약 80 중량부, 또는 약 20 중량부 내지 약 60 중량부로 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [178] 상기 에틸렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기 내의 상기 제1 중합체와 부가 반응(addition reaction)을 할 수 있다. 상기 부가 반응에 의해 제1 중합체에 상기 에틸렌 옥사이드 유래 반복 단위를 포함하는 제2 중합체가 제조될 수 있다. 또한, 상기 프로필렌 옥사이드 유래 반복 단위 및 상기 에틸렌 옥사이드 유래 반복 단위를 블록형 공중합체로 포함하는 제2 중합체가 제조될 수 있다. 상기 유래 반복 단위는 에틸렌 옥사이드로부터 기인한 성분, 구조 또는 에틸렌 옥사이드 자체를 의미할 수 있다.
- [179] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 과 상기 에틸렌 옥사이드의 부가 반응은 약 80°C 내지 약 150°C, 약 90°C 내지 약 150°C, 또는 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [180] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 과 상기 에틸렌 옥사이드의 부가 반응은 약 1시간 내지 약 4시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 1시간 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 과 상기 에틸렌 옥사

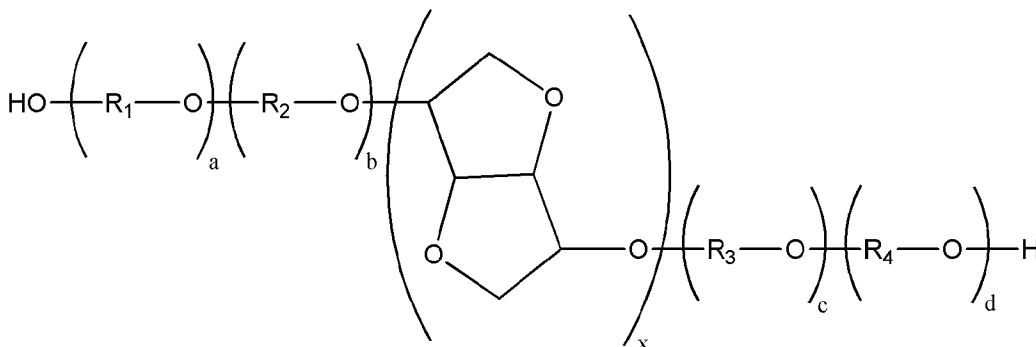
이드의 부가 반응은 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 약 1시간 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다.

- [181] 상기 S30에서는 상기 제2 중합체를 제조한 후, 잔류하는 선형 알킬렌 옥사이드를 제거하는 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 잔류하는 선형 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드일 수 있다.
- [182] 상기 잔류하는 에틸렌 옥사이드 제거 공정은 약 80°C 내지 약 150°C, 약 90°C 내지 약 150°C, 또는 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [183] 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 80.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [184] 상기 잔류하는 에틸렌 옥사이드 제거 공정은 약 30분 내지 약 200분, 약 30분 내지 약 100분, 또는 약 40분 내지 약 80분 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 잔류하는 에틸렌 옥사이드 제거 공정은 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건 및 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 약 40분 내지 약 80분 동안 진행될 수 있다.
- [185] 본 발명의 제조방법은 잔류 금속 이온을 제거하는 단계(S40), 필터링 하는 단계(S50)를 더 포함할 수 있다. 상기 S40에서는 상기 폴리올 조성물 내 잔류 금속 이온을 제거하며, 상기 S50에서는 상기 잔류 금속 이온이 제거된 폴리올 조성물을 필터링하는 공정이 수행될 수 있다.
- [186] 상기 S40에서는 상기 잔류 금속 이온을 제거하기 위해, 상기 반응이 완료된 폴리올 조성물에 첨가제가 투입될 수 있다. 상기 첨가제는 규조토, 알루미늄, 마그네졸(MAGNESOL), 셀라이트(CELITE), 엠보졸(AMBOSOL), 및 실리카 겔로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [187] 상기 첨가제는 수분산액 형태로 상기 반응이 완료된 폴리올 조성물에 투입될 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 100 중량부 기준 1 중량부 내지 10 중량부, 1 중량부 내지 8 중량부, 2 중량부 내지 8 중량부, 3 중량부 내지 8 중량부, 또는 3 중량부 내지 6 중량부로 상기 반응이 완료된 폴리올 조성물에 투입될 수 있다.
- [188] 이후, 상기 S40에서는 상기 첨가제가 투입된 폴리올 조성물의 중화 공정이 진행될 수 있다. 상기 중화 공정은 약 1시간 내지 약 4시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 1시간 내지 약 2시간일 수 있다. 이후, 상기 중화 공정이 완료된 상기 폴리올 조성물은 수분 제거 공정이 진행될 수 있다. 상기 수분 제거 공정은 약 90°C 내지 약 130°C, 약 95°C 내지 약 130°C, 또는 약 100°C 내지 약 130°C에서 진행될 수 있다. 필요에 따라, 상기 S40에서는 상기 잔류 금속 이온을 검출하는 공정이 수행될 수 있고, 상기 잔류 금속 이온이 검출되지 않는 경우, 상기 폴리올 조성물을 약 50°C 내지 약 90°C, 약 50°C 내지 약 80°C, 또는 약 60°C 내지 약 80°C의 온도 조건하에 유지할 수 있다. 상기 S50에서는 상기 수분이 제거된 폴리올 조성물을 필터링할 수 있다. 상기 필터링에 의해 상기 첨가제 및 부산물이 걸러질 수 있다.

[189] 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리올 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[190] [화학식 1]

[191]



[192] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기이며, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기이고, x 는 1 내지 10의 정수이며, a 및 d 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고, b 및 c 는 각각 독립적으로 0 내지 30의 정수이며, $b+c$ 는 1 내지 60의 정수이다.

[193] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전술한 화합물과 동일한 것일 수 있다.

[194] 본 발명에 따른 폴리우레탄 제조용 조성물은 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물을 포함하며, 상기 폴리올 조성물은 전술한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[195] 상기 이소시아네이트 조성물은 지방족 폴리이소시아네이트, 시클로지방족 폴리이소시아네이트, 아르지지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 헤테로사이클릭 폴리이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[196] 상기 이소시아네이트 조성물은 개질되지 않은 폴리이소시아네이트 또는 개질된 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다.

[197] 상기 폴리이소시아네이트는 메틸렌 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 2,4-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(HMDI), 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 중합성(polymeric) 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(PMDI) 및 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [198] 상기 폴리이소시아네이트는 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트가 혼합된 톨루엔 디이소시아네이트(2,4-/2,6-이성질체비=80/20) 또는 중합성(Polymeric) 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트가 사용될 수 있다.
- [199] 상기 폴리이소시아네이트의 사용량은 이소시아네이트 지수(NCO index)로 70 내지 130, 80 내지 120, 바람직하게는 100 내지 120가 적합할 수 있다.
- [200] 상기 이소시아네이트 지수는 폴리우레탄 반응물 중 폴리올 내에 존재하는 수산화기(-OH) 당량수 및 이소시아네이트의 당량수의 비율로, 이론적 당량에 대한 사용된 이소시아네이트의 양을 의미한다.
- [201] 상기 이소시아네이트 지수가 100 미만인 경우에는 과량의 폴리올이 존재한다는 것을 의미하고, 상기 이소시아네이트 지수가 100을 초과하는 경우에는 과량의 이소시아네이트가 존재한다는 것을 의미한다.
- [202] 상기 이소시아네이트 지수가 70 미만인 경우에는 반응성이 떨어져 겔링 반응이 지연되어 경화가 안되는 문제가 발생될 수 있고, 상기 이소시아네이트 지수가 130 초과인 경우에는 하드세그먼트(hard segment)가 과도하게 증가하게 되어 수축 현상이 일어나는 문제가 발생될 수 있다.
- [203] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 경화 촉매를 포함할 수 있다. 상기 경화 촉매는 특별히 제한되지 않으며, 아민 촉매, 유기금속 촉매 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 경화 촉매는 상기 폴리올 조성물과 상기 이소시아네이트 조성물 간의 반응을 촉진시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [204] 상기 아민 촉매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 3급 아민 촉매 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 트리에틸렌디아민(Triethylene diamine), 트리에틸아민(Triethylamine), N-메틸몰포린(N-Methyl morpholine) 및 N-에틸몰포린(N-Ethylmorpholine)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [205] 상기 유기 금속 촉매는 폴리우레탄 폼의 제조에 통상적으로 사용되는 유기 금속 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 옥틸산주석, 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL) 및 틴 비스[2-에틸헥사노에이트]로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [206] 상기 경화 촉매의 함량은 상기 폴리올 조성물 100 중량부를 기준으로 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부, 0.01 중량부 내지 약 4 중량부, 0.01 중량부 내지 약 3 중량부, 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 또는 0.1 중량부 내지 약 2.5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 경화 불량, 또는 수축이 발생하거나 폴리우레탄 폼이 형성되는 도중에 주저 앉는 현상이 저감될 수 있다.
- [207] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 정포제를 포함할 수 있다. 상기 정포제는 폴리우레탄 발포 폼 내부에서 셀(Cell)이 형성될 때 생성된 셀이 합일 또는 파괴되는 것을 방지하고, 균일한 모양 및 크기를 가지는 셀이 형성되도록 조정하는 역할을 할 수 있다.

- [208] 상기 정포제로는 폴리우레탄 발포 폼 제조에 통상적으로 사용하는 것이라면 특별한 제한되지 않으며, 예를 들어, 실리콘계 정포제가 사용될 수 있다. 상기 실리콘계 정포제는 실리콘 오일 및 그 유도체 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로는 폴리알킬렌옥사이드메틸실록산 공중합체일 수 있다.
- [209] 상기 정포제의 함량은 상기 폴리올 조성물 100 중량부를 기준으로 약 0.01 중량부 내지 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 10 중량부, 약 0.2 중량부 내지 10 중량부, 약 0.3 중량부 내지 10 중량부, 약 0.4 중량부 내지 10 중량부, 또는 약 0.5 중량부 내지 8 중량부일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 제조된 폼의 수축 현상을 방지할 수 있고, 균일한 성형성을 나타낼 수 있다.
- [210] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 발포제를 포함할 수 있다. 상기 발포제는 물이 대표적으로 사용될 수 있으며, 상기 물 이외에 염화메틸렌, n-부탄, 이소 부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 디메틸에테르, 아세톤, 이산화탄소, 및 1,1-디클로로1-플루오로에탄으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 발포제는 통상의 사용 방법에 따라 사용될 수 있으며, 요구되는 발포 폼의 밀도나 그 밖의 특성 등에 따라 적절히 사용될 수 있다.
- [211] 상기 발포제의 함량은 상기 폴리올 조성물 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 내지 약 60 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 60 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 60 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 50 중량부, 또는 약 1 중량부 내지 약 30 중량부일 수 있다.
- [212] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 상기 발포제를 포함하지 않을 수 있다. 즉, 상기 폴리우레탄 제조용 조성물을 사용하여, 폴리우레탄 폼을 제조하는 과정에서, 질소 기체 등과 같은 기상 발포제가 상기 폴리우레탄 제조용 조성물에 직접 주입되어, 미세 셀이 형성될 수 있다.
- [213] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 난연제, 착색제, UV 안정화제, 증점제, 폼 안정화제, 충전제 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 보조 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [214] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 1 액형 또는 2 액형일 수 있다. 상기 폴리우레탄 제조용 조성물이 2 액형인 경우, 2 개의 성분으로 나누어져 보관되었다가 상기 2 개의 성분이 폴리우레탄 수지의 제조 공정 직전에 혼합될 수 있다.
- [215] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물이 2 액형인 경우, 상기 폴리우레탄 제조용 조성분은 상기 폴리올 조성물을 주성분으로 하는 제 1 성분 및 상기 이소시아네이트 조성물을 주성분으로 하는 제 2 성분을 포함할 수 있다.
- [216] 상기 제 1 성분은 상기 폴리올 조성물, 상기 경화 촉매, 상기 정포제, 상기 발포제 및 상기 기타 첨가제를 포함할 수 있다.
- [217] 상기 제 2 성분은 상기 이소시아네이트 조성물을 포함할 수 있다.
- [218] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물로부터 폴리우레탄 폼이 제조될 수 있다. 상기 폴리우레탄 폼의 제조방법은 (a) 이소시아네이트 공급기가 상기 제 2 성분을 공급하는 단계, (b) 가스공급기가 발포용 기체를 공급하는 가스 공급 단계, (c) 폴리

을 공급기가 상기 제 1 성분을 공급하는 단계, (d) 믹서가 상기 제 1 성분, 상기 제 2 성분 및 상기 발포용 가스를 혼합하여, 폴리우레탄 폼 조성물을 제조하는 단계, 및 (e) 상기 폴리우레탄 폼 조성물을 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[219] 상기 (b) 단계의 발포용 기체는 질소 또는 이산화탄소를 포함할 수 있다.

[220] 상기 (c) 단계의 제 1 성분은 경화 촉매, 정포제, 발포제 및 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[221] 상기 (c) 단계에서 공급되는 상기 제 1 성분이 발포제를 포함하는 경우, 상기 (b) 단계의 가스 공급 단계는 생략될 수 있다.

[222] 제조된 상기 폴리우레탄 폼은 내부에 미세 클로즈드 셀(closed cell)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄 폼은 미세 닫힌 포어를 포함할 수 있다.

[223] 상기 미세 클로즈드 셀의 평균 직경은 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $200\ \mu\text{m}$, 약 $5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $200\ \mu\text{m}$, 약 $10\ \mu\text{m}$ 내지 약 $200\ \mu\text{m}$, 약 $20\ \mu\text{m}$ 내지 약 $200\ \mu\text{m}$, 약 $50\ \mu\text{m}$ 내지 약 $200\ \mu\text{m}$, 또는 약 $50\ \mu\text{m}$ 내지 약 $100\ \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[224] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 하우징, 상기 하우징 내부에 수용된 복수개의 배터리 셀, 및 상기 복수개의 배터리 셀 사이에 배치된 폴리우레탄 폼을 포함하고, 상기 폴리우레탄 폼은 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물을 포함하며, 상기 폴리올 조성물은 전술한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[225] 도 2는 본 발명에 따른 배터리 모듈을 간략히 도시한 단면도이다. 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 배터리 모듈(100)은 하우징(101)을 포함한다. 상기 하우징(101)은 복수개의 배터리 셀(102)을 내부에 수용하고 외부 충격 등으로부터 보호할 수 있게 마련된 구조물일 수 있다. 상기 하우징(101)은 기계적 강성이 높은 금속 재질로 제작될 수 있다. 다만, 상기 하우징(101)은 금속 재질에 한정되는 것은 아니며, 절연성 확보를 위해 비금속 재질로 제작될 수 있다.

[226] 상기 배터리 모듈(100)은 열전도성 접착제(104)를 포함할 수 있다. 상기 열전도성 접착제(104)는 복수개의 배터리 셀(102)을 상기 하우징(101) 속에 고정시킬 수 있고, 상기 복수개의 배터리 셀(102)들의 열이 상기 하우징(101)에 잘 전달될 수 있도록 한다. 상기 열전도성 접착제(104)는 열전도성 에폭시 접착제, 열전도성 실리콘 접착제, 열전도성 우레탄 접착제 등 다양한 유기 또는 무기 수지가 사용될 수 있다.

[227] 상기 복수개의 배터리 셀(102)은 단위 면적당 적층되는 수가 최대화될 수 있는 파우치형으로 제공될 수 있다. 상기 파우치형으로 제공되는 복수개의 배터리 셀(102)은 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 전극 조립체를 라미네이트 시트의 셀 케이스에 수납한 뒤, 상기 셀 케이스의 실링부를 열융착함으로써 제조될 수 있다. 다만, 상기 복수개의 배터리 셀(102)이 반드시 파우치형으로 제공되어야 하는 것은 아니며, 향후 장착될 디바이스가 요구되는 저장 용량이 달성되는 수준하에서, 각형, 원통형 또는 그 밖의 다양한 형태로 제공될 수 있다.

- [228] 상기 배터리 모듈(100)은 하우징(101) 내부에 수용된 복수개의 배터리 셀(102) 및 상기 복수개의 배터리 셀(102) 사이에 배치된 폴리우레탄 폼(103)을 포함한다. 상기 폴리우레탄 폼(103)은 진동에 대한 흡수성 및 압축에 의한 반발력이 우수하여, 상기 복수개의 배터리 셀(102)에 스웰링 현상이 발생하더라도 치수 안정성이 유지될 수 있다. 또한, 상기 복수개의 배터리 셀(102)의 팽창에 따른 배터리 모듈(100)의 손상이 방지될 수 있다. 상기 복수개의 배터리 셀(102)은 화학적 특성, 사용 환경에 따라 팽창하는 정도가 달라질 수 있는 바, 이를 고려하여 상기 폴리우레탄 폼(103)의 최대 압축 가능한 두께 범위가 상기 복수개의 배터리 셀(102) 등의 팽창 두께를 소화할 수 있는 범위에서 선택될 수 있다.
- [229]
- [230] <제2 실시예에 따른 폴리올 조성물>
- [231] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, ASTM-D1209에 의거한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값이 20 이하일 수 있다.
- [232] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드는 전술한 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드와 동일한 것일 수 있다.
- [233] 상기 폴리올 조성물은 상기 폴리올 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위가 5 중량% 내지 50 중량%, 10 중량% 내지 50 중량%, 10 중량% 내지 45 중량%, 15 중량% 내지 45 중량%, 또는 20 중량% 내지 45 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물로부터 폴리우레탄 폼 제조 시 조성물의 점도가 증가하여 발포가 원활하게 이뤄지지 않는 문제를 야기하지 않으며, 제조된 폴리우레탄 폼의 성형 밀도 및 경도가 향상될 수 있다.
- [234] 상기 알킬렌 옥사이드는 전술한 알킬렌 옥사이드와 동일한 것일 수 있다.
- [235] 일반적으로, 석유계 원료로부터 제조되는 폴리올 조성물은 높은 APHA 칼라 값을 나타내는 바, 제품의 투명성을 요구하는 산업에 적용하기 어려운 문제가 있었다. 또한, 고온 조건에서 APHA 칼라 값이 급격하게 증가되어, 폴리올 조성물을 저장하거나 운반하는 동안에 색상이 증가되는 문제가 있었다.
- [236] 이에, 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 재생 가능한 천연자원으로부터 제조될 수 있으며, 석유계 원료로부터 제조되는 폴리올 조성물 대비 낮은 APHA 칼라 값을 나타내어, 친환경적이며, 제품의 투명성을 요구하는 산업에 적용이 가능한 효과가 있다. 또한, 고온의 환경에 노출되더라도 색상 변화가 최소화되어, 폴리올 조성물을 저장하거나 운반 시 색상에 대한 제품 신뢰성이 확보될 수 있다.
- [237] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 ASTM-D1209에 의거한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값이 25 이하, 24 이하, 23 이하, 22 이하, 21 이하, 20 이하, 19 이하, 18 이하, 또는 17 이하이다.

- [238] 구체적으로, 칼러퀘스트 XE(ColorQuest XE, HunterLab社)를 사용하여 상기 폴리올 조성물의 색상을 측정하며, 상기 폴리올 조성물의 색수로부터 ASTM-D1209에 의거하여 APHA(American Public Health Association) 칼라 값(백금-코발트 시스템)을 측정할 수 있다.
- [239] 상기 범위를 만족하는 경우, 폴리올 조성물이 무색 투명하며, 상기 폴리올을 이용하여 황색도가 낮은 폴리우레탄 폼이 제조될 수 있다. 또한, 상기 폴리올 조성물 내 미반응 에틸렌 옥사이드, 미반응 프로필렌 옥사이드 등의 부산물이 거의 발생하지 않는 것으로서 제품 신뢰성이 향상될 수 있다.
- [240] 상기 폴리올 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 폴리올 조성물에 잔류하는 금속의 함량이 10 ppm 이하, 7 ppm 이하, 5 ppm 이하, 4 ppm 이하, 3 ppm 이하, 또는 1 ppm 이하일 수 있다. 상기 금속은 칼륨을 포함할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물이 고온의 환경에 노출되더라도 금속 이온에 따라 색상이 변하는 현상이 최소화될 수 있다.
- [241] 상기 폴리올 조성물은 하기 측정 방법에 따른 제2 APHA 칼라 값과 제1 APHA 칼라 값의 차이가 10 이하, 8 이하, 또는 5 이하일 수 있다.
- [242] <측정 방법>
- [243] 1) ASTM-D1209에 의거하여, 상기 폴리올 조성물의 제1 APHA 칼라 값을 측정한다.
- [244] 2) 상기 폴리올 조성물을 75 °C 오븐에서 10분간 보관한다.
- [245] 3) 상기 폴리올 조성물을 상기 오븐에서 꺼낸 후, 대기에서 24시간 노출시킨다.
- [246] 4) ASTM-D1209에 의거하여, 상기 폴리올 조성물의 제2 APHA 칼라 값을 측정한다.
- [247] 상기 범위를 만족하는 경우, 폴리올 조성물을 저장하거나 운반 시 색상에 대한 제품 신뢰성이 확보될 수 있다.
- [248] 상기 폴리올 조성물은 25 °C에서의 점도가 200 cPs 내지 800 cPs, 300 cPs 내지 800 cPs, 350 cPs 내지 800 cPs, 350 cPs 내지 700 cPs, 또는 350 cPs 내지 600 cPs일 수 있다. 상기 점도의 측정은 공지된 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 비접촉식 점도계를 이용하여 측정할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 폴리올 조성물의 저장 안정성이 향상될 수 있고, 폴리우레탄 폼 제조 시 기포 발생을 방지할 수 있으며, 경화의 불균형성을 방지할 수 있어, 작업성이 향상될 수 있다.
- [249] 상기 폴리올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 300 g/mol 내지 20,000 g/mol, 300 g/mol 내지 18,000 g/mol, 300 g/mol 내지 15,000 g/mol, 300 g/mol 내지 12,000 g/mol, 500 g/mol 내지 12,000 g/mol, 500 g/mol 내지 10,000 g/mol, 또는 500 g/mol 내지 3,000 g/mol일 수 있다. 상기 폴리올 조성물의 다분산지수(PDI)는 0.8 내지 2.0, 0.8 내지 1.9, 0.8 내지 1.8, 0.8 내지 1.6, 0.8 내지 1.5, 또는 1.0 내지 1.3일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물과 이소시아네이트와의 반응성이 향상될 수 있다.
- [250] 상기 폴리올 조성물은 전술한 산화 방지제를 더 포함할 수 있다.

- [251] 상기 폴리올 조성물은 전술한 CPR(Controlled Polymerization Rate) 값을 가질 수 있다.
- [252] 상기 폴리올 조성물은 전술한 산가(acid value) 값을 가질 수 있다.
- [253] 상기 폴리올 조성물은 전술한 활성산소 함량 값을 가질 수 있다.
- [254] 상기 폴리올 조성물은 전술한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [255] 본 발명에 따른 폴리올 조성물의 제조방법은 (a) 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 촉매를 혼합하여 탈수 공정을 진행하는 단계, (b) 탈수된 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제1 중합체를 제조하는 단계, 및 (c) 상기 (b) 단계의 제1 중합체의 제조가 완료된 후, 상기 제1 중합체를 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제2 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 폴리올 조성물은 ASTM-D1209에 의거한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값이 20 이하일 수 있다.
- [256] 본 발명에 따른 폴리올 조성물의 제조방법은 전술한 도 1의 내용과 동일한 방법으로 실시될 수 있다.
- [257] 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리올 조성물은 ASTM-D1209에 의거한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값이 25 이하, 24 이하, 23 이하, 22 이하, 21 이하, 20 이하, 19 이하, 18 이하, 또는 17 이하일 수 있다.
- [258] 구체적으로, 칼러퀘스트 XE(ColorQuest XE, HunterLab社)를 사용하여 상기 폴리올 조성물의 색상을 측정하며, 상기 폴리올 조성물의 색수로부터 ASTM-D1209에 의거하여 APHA(American Public Health Association) 칼라 값(백금-코발트 시스템)을 측정할 수 있다.
- [259] 상기 범위를 만족하는 경우, 제조된 폴리올 조성물이 무색 투명하며, 상기 폴리올을 이용하여 황색도가 낮은 폴리우레탄 폼이 제조될 수 있다. 또한, 상기 폴리올 조성물 내 미반응 에틸렌 옥사이드, 미반응 프로필렌 옥사이드 등의 부산물이 거의 발생하지 않는 것으로서 제품 신뢰성이 향상될 수 있다.
- [260] 본 발명에 따른 폴리우레탄 제조용 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, ASTM-D1209에 의거한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값이 20 이하인 폴리올 조성물, 및 이소시아네이트계 조성물을 포함한다.
- [261] 상기 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물은 전술한 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물과 동일한 것일 수 있다.
- [262] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물로부터 폴리우레탄 폼이 제조될 수 있다. 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 전술한 폴리우레탄 제조용 조성물과 동일한 것일 수 있다.
- [263] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 하우징, 상기 하우징 내부에 수용된 복수개의 배터리 셀, 및 상기 복수개의 배터리 셀 사이에 배치된 폴리우레탄 폼을 포함하는 배터리 모듈로서, 상기 폴리우레탄 폼은 폴리올 조성물 및 이소시아네이트

제 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물을 포함하며, 상기 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, ASTM-D1209에 의거한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값이 20 이하이다.

[264] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 전술한 도 3의 내용과 동일한 내용이 참조될 수 있다.

[265]

[266] <제3 실시예에 따른 폴리올 조성물>

[267] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법에 따른 산가(Acid Value)가 0.02 mgKOH/g 미만일 수 있다.

[268] <측정 방법>

[269] 1) 상기 폴리올 조성물이 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 메탄올 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[270] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하여, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크의 조성물이 분홍색으로 30초간 지속될 때까지 0.02N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

[271] 3) 하기 식 1에 의해 산가를 계산한다.

[272] [식 1]

[273] 산가(mgKOH/g) = $[(V_s - V_b) \times 56.1 \times N \times F] / M$

[274] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 N은 상기 수산화칼륨(KOH)의 노르말농도이며, 상기 F는 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이고, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.

[275] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드는 전술한 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드와 동일한 것일 수 있다.

[276] 상기 알킬렌 옥사이드는 전술한 알킬렌 옥사이드와 동일한 것일 수 있다.

[277] 일반적으로, 석유계 원료로부터 제조되는 폴리올 조성물은 높은 산가(Acid Value)를 나타내는 바, 폴리우레탄 폼 제조 시 사용되는 아민 촉매와 폴리올 조성물 간의 중화작용에 의해 촉매의 활성도가 저하되어, 상기 폴리올 조성물과 이소시아네이트계 조성물과의 반응성이 저하되는 문제가 있었다. 이는, 폴리우레탄 폼의 제조 공정 효율이 저감되며 성형성이 저하되는 문제가 있었다.

[278] 이에, 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 재생 가능한 천연자원으로부터 제조될 수 있으며, 석유계 원료로부터 제조되는 폴리올 조성물 대비 낮은 산가를 나타내어, 친환경적이며, 폴리우레탄 폼 제조 시 사용되는 촉매의 활성도가 저하되지

않고, 폴리올 조성물과 이소시아네이트계 조성물과의 반응성이 향상될 수 있다. 이로 인해, 폴리우레탄 폼의 제조 공정 효율성 및 성형성이 향상될 수 있다.

[279] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 하기 측정 방법에 따른 산가(Acid Value)가 0.02 mgKOH/g 미만이다.

[280] <측정 방법>

[281] 1) 상기 폴리올 조성물이 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 메탄올 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[282] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하여, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크의 조성물이 분홍색으로 30초간 지속될 때까지 0.02N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

[283] 3) 하기 식 1에 의해 산가를 계산한다.

[284] [식 1]

[285] 산가(mgKOH/g) = $[(V_s - V_b) \times 56.1 \times N \times F] / M$

[286] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 N은 상기 수산화칼륨(KOH)의 노르말농도이며, 상기 F는 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이고, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.

[287] 상기 폴리올 조성물은 상기 측정 방법에 따른 산가가 0.02 mgKOH/g 미만, 0.019 mgKOH/g 이하, 0.018 mgKOH/g 이하, 0.015mgKOH/g 이하, 또는 0.012 mgKOH/g 이하 일 수 있으며, 상기 산가의 하한 수치는 특별히 한정할 필요가 없으나, 0 mgKOH/g 초과, 0.005 mgKOH/g 이상, 또는 0.010 mgKOH/g 이상일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물로부터 제조되는 폴리우레탄 폼의 내산성이 강화될 수 있고, 폴리올 조성물과 이소시아네이트계 조성물과의 반응성이 향상될 수 있다.

[288] 상기 폴리올 조성물에 잔류하는 금속의 함량은 전술한 금속의 함량과 동일한 것일 수 있다.

[289] 상기 폴리올 조성물의 점도는 전술한 점도와 동일한 것일 수 있다.

[290] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 전술한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값을 가질 수 있다.

[291] 상기 폴리올 조성물은 전술한 수평균분자량(Mn) 및 다분산지수(PDI)를 가질 수 있다.

[292] 상기 폴리올 조성물은 전술한 산화 방지제를 더 포함할 수 있다.

[293] 상기 폴리올 조성물은 전술한 CPR(Controlled Polymerization Rate) 값을 가질 수 있다.

[294] 상기 폴리올 조성물은 전술한 활성산소 함량 값을 가질 수 있다.

- [295] 상기 폴리올 조성물은 전술한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [296] 본 발명에 따른 폴리올 조성물의 제조방법은 (a) 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 촉매를 혼합하여 탈수 공정을 진행하는 단계, (b) 탈수된 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제1 중합체를 제조하는 단계, 및 (c) 상기 (b) 단계의 제1 중합체의 제조가 완료된 후, 상기 제1 중합체를 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제2 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 폴리올 조성물은 하기 측정 방법에 따른 산가(Acid Value)가 0.02 mgKOH/g 미만일 수 있다.
- [297] <측정 방법>
- [298] 1) 상기 폴리올 조성물이 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 메탄올 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.
- [299] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하여, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크의 조성물이 분홍색으로 30초간 지속될 때까지 0.02N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.
- [300] 3) 하기 식 1에 의해 산가를 계산한다.
- [301] [식 1]
- [302] 산가(mgKOH/g) = $[(V_s - V_b) \times 56.1 \times N \times F] / M$
- [303] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 N은 상기 수산화칼륨(KOH)의 노르말농도이며, 상기 F는 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이고, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.
- [304] 도 5는 본 발명에 따른 폴리올 조성물의 제조 공정을 간략히 도시한 흐름도이다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 제조방법은 탈수하는 단계(S10-1)를 포함할 수 있다. 상기 S10-1 단계는 전술한 S10 단계와 동일한 것일 수 있다.
- [305] 본 발명의 제조방법은 제1 중합체를 제조하는 단계(S20-1)를 포함할 수 있다. 상기 S20-1 단계는 전술한 S20 단계와 동일한 것일 수 있다.
- [306] 본 발명의 제조방법은 제2 중합체를 제조하는 단계(S30-1)를 포함할 수 있다. 상기 S30-1 단계는 전술한 S30 단계와 동일한 것일 수 있다.
- [307] 본 발명의 제조방법은 잔류 금속 이온을 제거 및 필터링하는 단계(S40-1), 산화방지제를 투입하는 단계(S50-1)를 더 포함할 수 있다. 상기 S40-1에서는 상기 폴리올 조성물 내 잔류 금속 이온을 제거 및 필터링하며, 상기 S50-1에서는 상기 폴리올 조성물에 산화방지제를 투입하는 공정이 수행될 수 있다.
- [308] 상기 S40-1에서는 상기 잔류 금속 이온을 제거하기 위해, 상기 반응이 완료된 폴리올 조성물에 첨가제가 투입될 수 있다. 상기 첨가제는 규조토, 알루미늄, 마

그네졸(MAGNESOL), 셀라이트(CELITE), 엠보졸(AMBOSOL), 및 실리카 겔로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[309] 상기 첨가제는 수분산액 형태로 상기 반응이 완료된 폴리올 조성물에 투입될 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 100 중량부 기준 1 중량부 내지 10 중량부, 1 중량부 내지 8 중량부, 2 중량부 내지 8 중량부, 3 중량부 내지 8 중량부, 또는 3 중량부 내지 6 중량부로 상기 반응이 완료된 폴리올 조성물에 투입될 수 있다.

[310] 이후, 상기 S40-1에서는 상기 첨가제가 투입된 폴리올 조성물의 중화 공정이 진행될 수 있다. 상기 중화 공정은 약 1시간 내지 약 4시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 1시간 내지 약 2시간일 수 있다. 이후, 상기 중화 공정이 완료된 상기 폴리올 조성물은 수분 제거 공정이 진행될 수 있다. 상기 수분 제거 공정은 약 90°C 내지 약 130°C, 약 95°C 내지 약 130°C, 또는 약 100°C 내지 약 130°C에서 진행될 수 있다. 필요에 따라, 상기 S40-1에서는 상기 잔류 금속 이온을 검출하는 공정이 수행될 수 있고, 상기 잔류 금속 이온이 검출되지 않는 경우, 상기 폴리올 조성물을 약 50°C 내지 약 90°C, 약 50°C 내지 약 80°C, 또는 약 60°C 내지 약 80°C의 온도 조건하에 유지할 수 있다. 상기 S40에서는 상기 수분이 제거된 폴리올 조성물을 필터링할 수 있다. 상기 필터링에 의해 상기 첨가제 및 부산물이 걸러질 수 있다.

[311] 상기 S50-1에서는 상기 폴리올 조성물에 페놀계 산화방지제(디부틸하이드록시톨루엔 등), 유허계 산화방지제(메르캅토프로피온산유도체 등) 및 인계 산화방지제(9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 포함된 산화 방지제를 투입할 수 있다. 상기 산화 방지제는 상기 폴리올 조성물 총 중량 기준 0.01 중량% 내지 3 중량%, 0.01 중량% 내지 2 중량%, 0.02 중량% 내지 2 중량%, 0.02 중량% 내지 1 중량%, 또는 0.03 중량% 내지 1 중량%로 투입될 수 있다. 상기 산화 방지제에 의해 상기 폴리올 조성물로부터 얻어지는 폴리우레탄 폼의 내열 안정성을 향상시킬 수 있고, 냄새 발생을 저감시킬 수 있다.

[312] 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리올 조성물은 하기 측정 방법에 따른 산가가 0.02 mgKOH/g 미만, 0.019 mgKOH/g 이하, 0.018 mgKOH/g 이하, 0.015mgKOH/g 이하, 또는 0.012 mgKOH/g 이하 일 수 있으며, 상기 산가의 하한 수치는 특별히 한정할 필요가 없으나, 0 mgKOH/g 초과, 0.005 mgKOH/g 이상, 또는 0.010 mgKOH/g 이상일 수 있다.

[313] <측정 방법>

[314] 1) 상기 폴리올 조성물이 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 메탄올 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[315] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하여, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크의 조성물이 분홍색으로 30초간 지속될 때까지 0.02N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

[316] 3) 하기 식 1에 의해 산가를 계산한다.

[317] [식 1]

[318] 산가(mgKOH/g) = $[(V_s - V_b) \times 56.1 \times N \times F] / M$

[319] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 N은 상기 수산화칼륨(KOH)의 노르말농도이며, 상기 F는 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이고, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.

[320] 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리올 조성물로부터 제조되는 폴리우레탄 품의 내산성이 강화될 수 있고, 폴리올 조성물과 이소시아네이트계 조성물과의 반응성이 향상될 수 있다.

[321] 본 발명에 따른 폴리우레탄 제조용 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법에 따른 산가(Acid Value)가 0.02 mgKOH/g 미만인 폴리올 조성물; 및 이소시아네이트계 조성물을 포함할 수 있다.

[322] <측정 방법>

[323] 1) 상기 폴리올 조성물이 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 메탄올 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[324] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하여, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크의 조성물이 분홍색으로 30초간 지속될 때까지 0.02N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

[325] 3) 하기 식 1에 의해 산가를 계산한다.

[326] [식 1]

[327] 산가(mgKOH/g) = $[(V_s - V_b) \times 56.1 \times N \times F] / M$

[328] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 N은 상기 수산화칼륨(KOH)의 노르말농도이며, 상기 F는 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이고, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.

[329] 상기 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물은 전술한 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물과 동일한 것일 수 있다.

[330] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물로부터 폴리우레탄 품이 제조될 수 있다. 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 전술한 폴리우레탄 제조용 조성물과 동일한 것일 수 있다.

[331] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 하우징, 상기 하우징 내부에 수용된 복수개의 배터리 셀, 및 상기 복수개의 배터리 셀 사이에 배치된 폴리우레탄 폼을 포함하는 배터리 모듈로서, 상기 폴리우레탄 폼은 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물을 포함하며, 상기 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법에 따른 산가(Acid Value)가 0.02 mgKOH/g 미만이다.

[332] <측정 방법>

[333] 1) 상기 폴리올 조성물이 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 메탄올 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[334] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하여, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크의 조성물이 분홍색으로 30초간 지속될 때까지 0.02N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

[335] 3) 하기 식 1에 의해 산가를 계산한다.

[336] [식 1]

[337] 산가(mgKOH/g) = $[(V_s - V_b) \times 56.1 \times N \times F] / M$

[338] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 N은 상기 수산화칼륨(KOH)의 노르말농도이며, 상기 F는 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이고, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.

[339] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 전술한 도 3의 내용과 동일한 내용이 참조될 수 있다.

[340]

[341] <제4 실시예에 따른 폴리올 조성물>

[342] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하일 수 있다.

[343] <측정 방법>

[344] 1) 상기 폴리올 조성물 30g가 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[345] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[346] 3) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

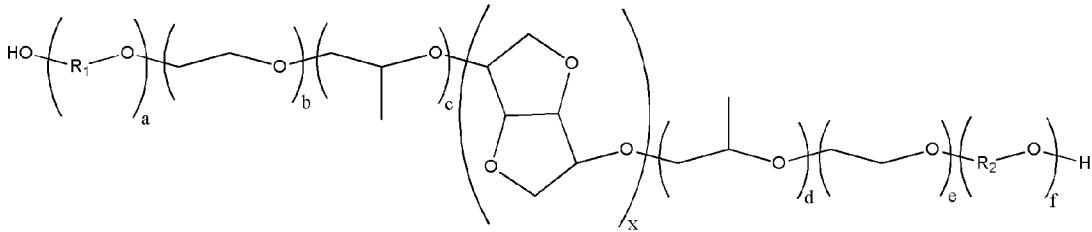
- [347] 4) 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산한다.
- [348] [식 1]
- [349] 불포화도(meq/g) = $(V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$
- [350] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.
- [351] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드는 전술한 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드와 동일한 것일 수 있다.
- [352] 상기 알킬렌 옥사이드는 전술한 알킬렌 옥사이드와 동일한 것일 수 있다.
- [353] 상기 폴리올 조성물은 하기 측정 방법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하일 수 있다.
- [354] <측정 방법>
- [355] 1) 상기 폴리올 조성물 30g가 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.
- [356] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다.
- [357] 3) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.
- [358] 4) 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산한다.
- [359] [식 1]
- [360] 불포화도(meq/g) = $(V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$
- [361] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.
- [362] 상기 불포화도는 상기 폴리올 조성물 중의 모노올의 함량을 의미한다. 구체적으로, 상기 불포화도는 상기 폴리올 조성물 1g 당의 mg 불포화당량(meq/g)으로 표시될 수 있다.
- [363] 상기 모노올은 촉매를 사용하여 1,4:3,6-디안히드로헥시톨에 프로필렌 옥사이드를 부가 중합하는 공정에서 생성될 수 있다. 구체적으로, 상기 모노올은 상기 프로필렌 옥사이드가 알릴 알코올(allyl alcohol)로 전위하는 과정에서 생성될 수 있다.
- [364] 상기 모노올은 폴리올 조성물의 관능기수 저하를 야기할 수 있고, 상기 폴리올 조성물을 사용할 경우, 폴리우레탄 제조 시 가교 및 고분자량화를 방해하여 폴리우레탄 수지의 물성이 저하될 수 있다.

[365] 상기 폴리올 조성물의 불포화도는 0.020 meq/g 이하, 0.015 meq/g 이하, 0.013 meq/g 이하, 0.010 meq/g 이하, 0.005 meq/g 이하, 0.0045 meq/g 이하, 0.0040 meq/g 이하, 0.0038 meq/g 이하, 0.0036 meq/g 이하, 0.0034 meq/g 이하, 0.0033 meq/g 이하, 0.0032 meq/g 이하, 0.0031 meq/g 이하, 또는 0.0030 meq/g 이하일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 이소시아네이트와의 반응성이 우수하며, 상기 폴리올 조성물로부터 폴리우레탄 수지를 제조할 때 가교 및 고분자량화가 원활히 진행될 수 있어, 폴리우레탄 수지의 물성이 향상될 수 있다.

[366] 상기 폴리올 조성물에는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 포함될 수 있다.

[367] [화학식 3]

[368]



[369] 상기 화학식 3에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기이며, a 및 f는 각각 독립적으로 1 내지 60의 정수이고, b 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이며, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 30의 정수이고, x는 1 내지 5의 정수이다.

[370] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물에는 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 모핵 구조가 포함될 수 있다. 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨에는 이소소르비드가 포함될 수 있다.

[371] 상기 (b+e):(c+d)의 비율은 1:1.5 내지 1:6일 수 있다. 바람직하게는 상기 (b+e):(c+d)의 비율은 1:2 내지 1:6, 1:2.5 내지 1:6, 또는 1:3 내지 1:6일 수 있다. 상기 (b+c) 및 (d+e)는 각각 독립적으로 3 내지 50일 수 있다. 바람직하게는 상기 (b+c) 및 (d+e)는 각각 독립적으로 3 내지 30, 3 내지 20, 5 내지 20, 5 내지 10, 또는 5 내지 9일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 화합물이 포함된 폴리우레탄 폼은 경도가 향상되며, 영구 압축 변형율이 감소되고, 표면이 매끈해져 우수한 외관을 가질 수 있다.

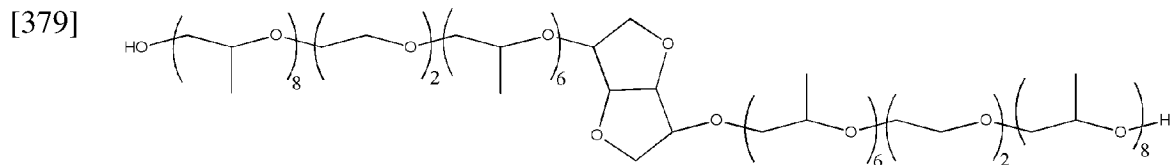
[372] 또한, 적정한 수준의 CFD(Compression Force Deformation)를 달성하여, 폴리우레탄 폼이 배터리 모듈에 적용되었을 때 배터리 셀의 팽창에 의한 부피 변화를 완충하여 체적을 일정하게 유지함으로써, 제품 안정성이 향상될 수 있다. 상기 CFD는 측정 대상을 압축시켰을 때의 반발력을 의미하는 파라미터이다.

[373] 상기 CFD는 상온에서 폴리우레탄 폼을 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 UTM(Universal Testing Machine)과 같은 기기를 이용하여 압축시켰을 때의 반발력을 측정하여 이를 CFD로 평가할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄 폼을 25% 압축시켰을 때의 반발력은 CFD 25% 값으로 평가할 수 있고, 바람직한 상기 CFD 25% 값은 약 0.06 초과 kg/cm² 내지 0.15 미만 kg/cm²의 범위를 가질 수 있다.

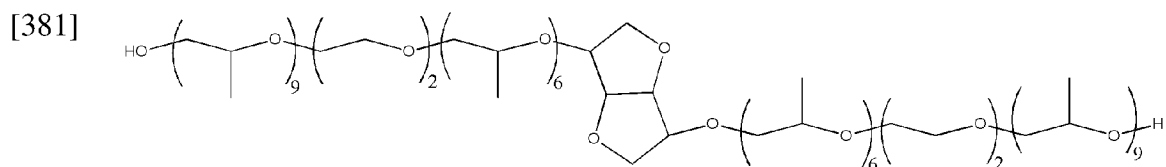
또한, 상기 폴리우레탄 폼을 50% 압축시켰을 때의 반발력은 CFD 50% 값으로 평가할 수 있고, 바람직한 상기 CFD 50% 값은 약 0.09 초과 kg/cm² 내지 0.20 미만 kg/cm²의 범위를 가질 수 있다.

- [374] 상기 화학식 3에서, 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기일 수 있다. 상기 분지형 알킬렌기는 프로필렌 옥사이드일 수 있다.
- [375] 상기 화학식 3에서, 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기, 및 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기가 랜덤형으로 중합된 것일 수 있다. 상기 선형 알킬렌기는 에틸렌 옥사이드일 수 있다.
- [376] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물에는 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로 헥시톨로부터 유래된 모핵 구조에 상기 분지형 알킬렌기가 중합된 제1 블록, 상기 선형 알킬렌기가 상기 제1 블록에 결합된 제2 블록이 형성될 수 있다. 또한, 상기 분지형 알킬렌기가 상기 제2 블록에 결합된 제3 블록이 형성될 수 있다. 또한, 상기 선형 알킬렌기 및 분지형 알킬렌기가 상기 제2 블록에 랜덤형으로 결합된 제3 블록이 형성될 수 있다.
- [377] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 종류는 하기 화학식 A 내지 화학식 G의 화합물로 나타낼 수 있다.

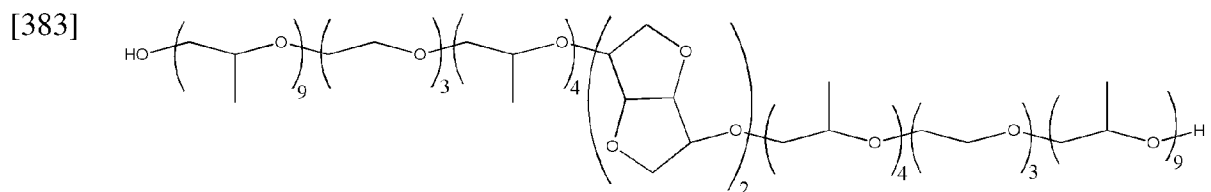
[378] [화학식 A]



[380] [화학식 B]

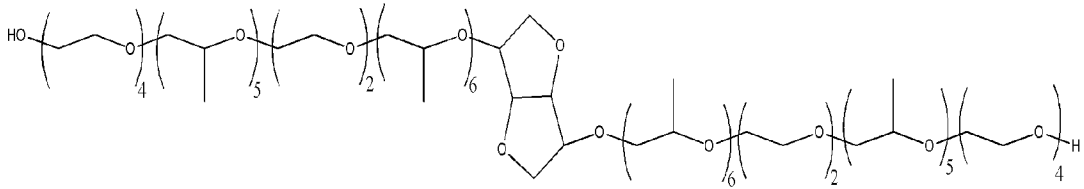


[382] [화학식 C]



[384] [화학식 D]

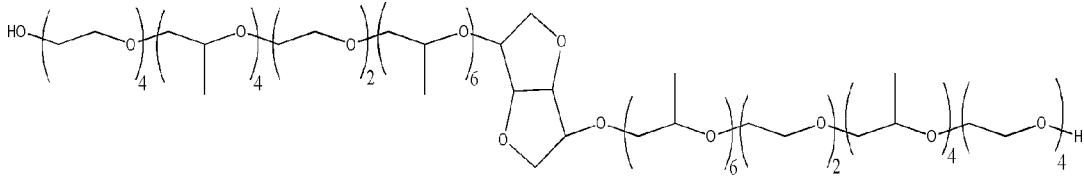
[385]



[386]

[화학식 E]

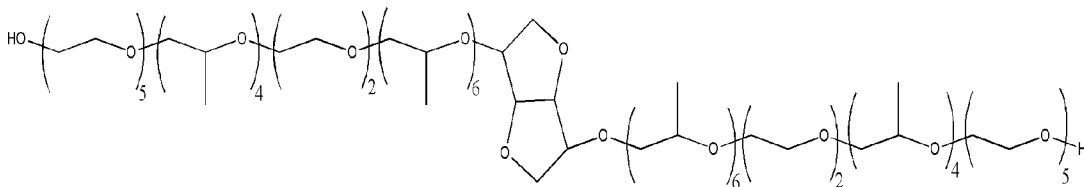
[387]



[388]

[화학식 F]

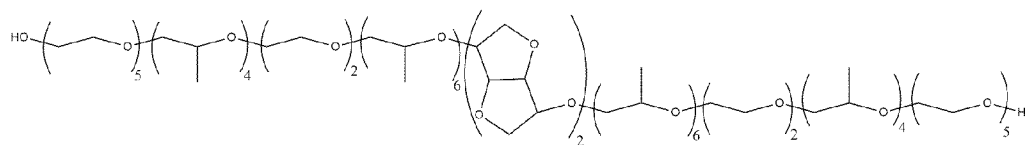
[389]



[390]

[화학식 G]

[391]



[392] 상기 폴리올 조성물은 전술한 산화 방지제를 더 포함할 수 있다.

[393] 상기 폴리올 조성물은 전술한 CPR(Controlled Polymerization Rate) 값을 가질 수 있다.

[394] 상기 폴리올 조성물은 전술한 산가 값을 가질 수 있다.

[395] 상기 폴리올 조성물은 전술한 수평균분자량(Mn) 및 다분산지수(PDI)를 가질 수 있다.

[396] 상기 폴리올 조성물은 전술한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값을 가질 수 있다.

[397] 상기 폴리올 조성물은 전술한 활성산소 함량 값을 가질 수 있다.

[398] 상기 폴리올 조성물의 점도는 전술한 점도와 동일한 것일 수 있다.

[399] 본 발명에 따른 폴리올 조성물의 제조방법은 (a) 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨과 알칼리 촉매를 혼합하여 중합 반응을 개시하는 단계, (b) 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 예비 중합체를 제조하는 단계, 및 (c) 이중금속 시안화물 촉매 존재하에 상기 (b) 단계에서 제조된 예비 중합체를 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 폴리올 조성물을 제조하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 폴리올 조성물은 하기 측정 방법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하일 수 있다.

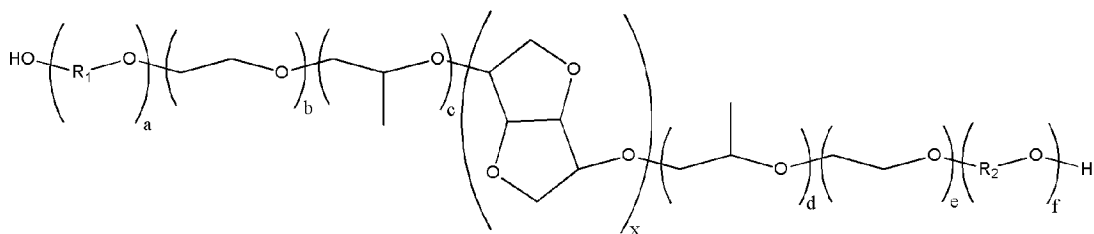
[400] <측정 방법>

- [401] 1) 상기 폴리올 조성물 30g가 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.
- [402] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다.
- [403] 3) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.
- [404] 4) 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산한다.
- [405] [식 1]
- [406] 불포화도(meq/g) = $(V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$
- [407] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.
- [408] 도 6은 본 발명에 따른 폴리올 조성물의 제조 공정을 간략히 도시한 흐름도이다. 도 6을 참조하면, 본 발명의 제조방법은 중합 반응을 개시하는 단계(S10-2)를 포함할 수 있다. 상기 S10-2에서는 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 알칼리 촉매를 혼합할 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 알칼리 촉매는 전술한 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 알칼리 촉매와 동일한 것일 수 있다.
- [409] 본 발명의 제조방법은 예비 중합체를 제조하는 단계(S20-2)를 포함할 수 있다. 상기 S20-2에서는 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 예비 중합체를 제조할 수 있다. 상기 예비 중합체를 제조하는 방법은 전술한 제2 중합체를 제조하는 방법과 동일한 것일 수 있다.
- [410] 본 발명의 제조방법은 폴리올 조성물을 제조하는 단계(S30-2)를 포함할 수 있다. 상기 S30-2에서는 이중금속 시안화물 촉매 존재하에 상기 S20-2에서 제조된 예비 중합체를 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 폴리올 조성물을 제조할 수 있다.
- [411] 상기 이중금속 시안화물 촉매는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.
- [412] [화학식 4]
- [413] $M_a[M'(CN)_6]_b L_c L'_d$
- [414] 상기 화학식 4에서, M은 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(II), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 및 Cr(III)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 원소이며, M'는 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(V) 및 V(IV)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 원소이고, L은 탄소수 1 내지 7의 알코올 리간드이며, L'는 수평균분자량 200 g/mol 미만의 에테르이고, a, b, c 및 d는 정수로서, 이들의 합은 M 및 M'의 전하수 합과 같다.

- [415] 상기 이중금속 시안화물 촉매는 금속염과 금속 시아나이드를 착화제 (complexing agent)와 함께 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 금속염은 수용성 금속염일 수 있다. 상기 금속 시아나이드는 수용성 금속 시아나이드일 수 있다. 구체적으로 상기 수용성 금속 시아나이드는 포타슘(III) 헥사시아노코발테이트(potassium hexacyanocobaltate), 포타슘(II) 헥사시아노페레이트(potassium hexacyanoferrate), 포타슘(III) 헥사시아노페레이트(potassium hexacyanoferrate), 칼슘(II) 헥사시아노코발테이트(calcium hexacyanocobaltate), 또는 리튬(II) 헥사시아노페레이트(lithium hexacyanoferrate)일 수 있다.
- [416] 상기 S30-2에서 상기 이중금속 시안화물 촉매를 사용할 경우, 제1 예비 중합체와 프로필렌 옥사이드와의 중합 시에 모노올 생성이 저감될 수 있다. 이로 인해, 폴리올 조성물 중의 불포화도를 감소시킬 수 있어, 폴리우레탄 수지를 제조할 때 가교, 고분자량화가 원활히 진행될 수 있고, 폴리우레탄 수지의 물성이 향상될 수 있다.
- [417] 상기 S30-2에서는 상기 이중금속 시안화물 촉매와 상기 알칼리 촉매를 함께 사용하지 않는 것이 바람직하다. 상기 이중금속 시안화물 촉매의 선택적인 활성도에 따라 상기 알칼리 촉매의 사용량이 증가될 수 있어, 폴리올 조성물 제조 후 다량의 알칼리 촉매가 잔존할 수 있다. 이로 인해, 상기 알칼리 촉매를 제거하기 위한 추가 공정이 필수적으로 요구되어, 제조 공정의 효율성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 알칼리 촉매에 의해 모노올 생성이 증가되어, 폴리우레탄 수지를 제조할 때 가교, 고분자량화가 방해받을 수 있고, 폴리우레탄 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [418] 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리올 조성물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[419] [화학식 3]

[420]



- [421] 상기 화학식 3에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기이며, a 및 f 는 각각 독립적으로 1 내지 60의 정수이고, b 및 e 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이며, c 및 d 는 각각 독립적으로 1 내지 30의 정수이고, x 는 1 내지 5의 정수이다.
- [422] 본 발명에 따른 폴리우레탄 제조용 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하인 폴리올 조성물, 및 이소시아네이트계 조성물을 포함할 수 있다.

[423] <측정 방법>

[424] 1) 상기 폴리올 조성물 30g가 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[425] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[426] 3) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

[427] 4) 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산한다.

[428] [식 1]

[429] 불포화도(meq/g) = $(V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$

[430] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.

[431] 상기 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물은 전술한 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물과 동일한 것일 수 있다.

[432] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물로부터 폴리우레탄 폼이 제조될 수 있다. 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 전술한 폴리우레탄 제조용 조성물과 동일한 것일 수 있다.

[433] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 하우징, 상기 하우징 내부에 수용된 복수개의 배터리 셀, 및 상기 복수개의 배터리 셀 사이에 배치된 폴리우레탄 폼을 포함하는 배터리 모듈로서, 상기 폴리우레탄 폼은 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물을 포함하며, 상기 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디아하이드록시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하이다.

[434] <측정 방법>

[435] 1) 상기 폴리올 조성물 30g가 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[436] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

[437] 3) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

[438] 4) 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산한다.

[439] [식 1]

- [440] $\text{블포화도}(\text{meq/g}) = (V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$
- [441] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.
- [442] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 전술한 도 3의 내용과 동일한 내용이 참조될 수 있다.
- [443]
- [444] <제5 실시예에 따른 폴리올 조성물>
- [445] 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올은 폴리올 조성물에 포함될 수 있다.
- [446] 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올의 제조방법은 (a) 알칼리 촉매 존재 하에 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 제1 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제1 중합체를 제조하는 단계, 및 (b) 이중금속 시안화물 촉매 존재 하에 상기 제1 중합체 및 제2 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제2 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [447] 도 7은 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올의 제조공정을 간략히 도시한 흐름도이다. 도 7을 참조하면, 본 발명의 제조방법은 제1 중합체를 제조하는 단계(S10-3)를 포함할 수 있다. 상기 S10-3에서는 알칼리 촉매 존재 하에 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 제1 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제1 중합체를 제조할 수 있다. 상기 S10-3 단계는 전술한 예비 중합체를 제조하는 단계와 동일한 것일 수 있다.
- [448] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드는 전술한 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드와 동일한 것일 수 있다.
- [449] 상기 알킬렌 옥사이드는 전술한 알킬렌 옥사이드와 동일한 것일 수 있다.
- [450] 구체적으로, 상기 (a) 단계는, (a-1) 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 상기 알칼리 촉매를 혼합하여 탈수 공정을 진행하는 단계, (a-2) 상기 탈수 공정 후, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 상기 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 제1-1 중합체를 제조하는 단계, 및 (a-3) 상기 제1-1 중합체의 제조가 완료된 후, 상기 제1-1 중합체 및 상기 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 제1-2 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [451] 상기(a) 단계는, (a-4) 상기 (a-3) 단계 후, 상기 제1-2 중합체를 포함하는 조성물 내 잔류 금속 이온을 제거하는 단계, 및 (a-5) 상기 조성물을 필터링 하는 단계를 포함할 수 있다.
- [452] 도 8은 제1 중합체를 제조하는 단계를 구체적으로 도시한 흐름도이다. 도 8을 참조하면, 상기 (S10-3) 단계는 탈수 공정을 진행하는 단계(S11)를 포함할 수 있다. 상기 S11에서는 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 상기 알칼리 촉매를 혼합하여 탈수 공정이 진행될 수 있다.

- [453] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 배치식 반응기(batch reactor)에 투입될 수 있다.
- [454] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 투입되는 전체 원료 기준 약 15 중량% 내지 약 50 중량%, 약 15 중량% 내지 약 40 중량%, 약 25 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 25 중량% 내지 약 35 중량%의 함량으로 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [455] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 고체 상태로 투입될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 분말 형태로 투입될 수 있다.
- [456] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 입자 형상은 구 형상, 플레이크 형상, 또는 막대 형상일 수 있다.
- [457] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 순도는 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 또는 약 97% 이상일 수 있다.
- [458] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 평균 입경은 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $200\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $150\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$, 또는 약 $30\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 평균 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정한 것으로서, 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다.
- [459] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 함수율은 약 5 중량% 미만, 약 4 중량% 미만, 약 3 중량% 미만, 약 2 중량% 미만, 또는 약 1 중량% 미만일 수 있다. 상기 함수율은 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 건조 전 중량에서 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 건조 후 중량을 뺀 값을 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 건조 전 중량으로 나눈 다음 100을 곱하여 계산할 수 있다. 상기 건조는 상온에서 약 150°C 까지 온도를 상승시킨 후, 150°C 에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정할 수 있다.
- [460] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 수용액 상태로 투입될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 약 70 중량% 내지 약 90 중량%, 약 75 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 75 중량% 내지 약 85 중량%의 농도로 투입될 수 있다.
- [461] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 일괄 투입될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 약 5분 내지 약 60분, 약 10분 내지 약 50분, 또는 약 20분 내지 약 40분 동안 투입될 수 있다. 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 약 5분 내지 약 60분, 약 10분 내지 약 50분, 또는 약 20분 내지 약 40분 동안 동일한 함량으로 분할하여 투입될 수 있다.
- [462] 상기 알칼리 촉매는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 칼륨 금속 및 나트륨 금속으로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 강염기를 포함할 수 있다.
- [463] 상기 S11에서는 이중금속 시안화물 촉매(DMC)를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 상기 이중금속 시안화물 촉매는 일반적으로 1시간 또는 그 이상의 촉매 활

성화 유도 시간이 필수적으로 요구될 수 있고, 상기 촉매가 활성화될 때까지 중합 반응이 거의 또는 전혀 발생되지 않아, 생산 공정의 효율성이 현저히 저하될 수 있다.

- [464] 상기 알칼리 촉매는 상기 배치식 반응기에 수용액 상태로 투입될 수 있다. 예를 들어, 상기 배치식 반응기에는 수산화칼륨 수용액이 투입될 수 있다. 상기 알칼리 촉매는 상기 배치식 반응기에 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨이 투입된 후 투입될 수 있다. 상기 알칼리 촉매는 상기 배치식 반응기에 일괄 투입될 수 있다. 상기 알칼리 촉매는 상기 배치식 반응기에 약 1분 내지 약 20분, 약 3분 내지 약 15분, 또는 약 8분 내지 약 12분 동안 투입될 수 있다. 상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 상기 배치식 반응기에 약 1분 내지 약 20분, 약 3분 내지 약 15분, 또는 약 8분 내지 약 12분 동안 동일한 함량으로 분할하여 투입될 수 있다.
- [465] 상기 S11에서는 상기 알칼리 촉매:상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 중량비가 1:10 내지 1,000, 1:10 내지 500, 1:10 내지 300, 1:10 내지 200, 1:10 내지 100, 1:20 내지 100, 또는 1:30 내지 100로 혼합되어, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정이 진행될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 반응 속도가 향상될 수 있고, 잔류하는 알칼리 촉매의 양을 최소화할 수 있다.
- [466] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 80°C 내지 약 120°C, 약 90°C 내지 약 120°C, 또는 약 100°C 내지 약 120°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [467] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 80.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [468] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 1시간 내지 약 6시간, 약 1시간 내지 약 5시간, 또는 약 2시간 내지 약 4시간 동안 진행될 수 있다.
- [469] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 80°C 내지 약 120°C의 온도 조건에서 약 1시간 내지 약 5시간 동안 진행할 수 있다. 바람직하게는, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 탈수 공정은 약 80°C 내지 약 120°C의 온도 조건 및 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 약 2시간 내지 약 4시간 동안 진행될 수 있다.
- [470] 상기 S11의 탈수 공정 후, 조성물 총 중량 기준 잔류하는 수분의 함량이 2,000ppm 미만, 1,000ppm 이하, 500ppm 이하 또는 300ppm 이하일 수 있다. 상기 조성물은 탈수된 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 의미할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 폴리에테르 폴리올의 수율이 향상될 수 있고, 상기 폴리에테르 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄 폼의 기계적 물성이 향상될 수 있다.
- [471] 상기 (S10-3) 단계는 제1-1 중합체를 제조하는 단계(S12)를 포함할 수 있다. 상기 S12에서는 상기 탈수 공정 후, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 상기 탄소수

3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 제1-1 중합체를 제조하는 단계가 진행될 수 있다.

- [472] 상기 S12에서는 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 상기 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드는 배치식 반응기에서 반응이 진행될 수 있고, 상기 분지형 알킬렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기에 3 g/min 내지 6 g/min, 3.5 g/min 내지 6 g/min, 3.5 g/min 내지 5.5 g/min, 또는 4 g/min 내지 5 g/min의 속도로 투입될 수 있다.
- [473] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 100 중량부 대비, 상기 분지형 알킬렌 옥사이드는 약 100 중량부 내지 약 500 중량부, 약 150 중량부 내지 약 500 중량부, 또는 약 150 중량부 내지 약 450 중량부로 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [474] 상기 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드일 수 있다.
- [475] 상기 프로필렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [476] 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 공정은 약 80°C 내지 약 130°C, 약 90°C 내지 약 130°C, 또는 약 100°C 내지 약 120°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [477] 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 50.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 30.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [478] 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 공정은 약 3시간 내지 약 10시간, 약 5시간 내지 약 10시간, 또는 약 6시간 내지 약 9시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 프로필렌 옥사이드의 투입 공정은 약 80°C 내지 약 120°C의 온도 조건 및 약 2 torr 내지 약 8 torr의 압력 조건에서 약 6시간 내지 약 9시간 동안 진행될 수 있다.
- [479] 상기 프로필렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기 내의 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨과의 부가 반응(addition reaction)이 진행될 수 있다. 상기 부가 반응에 의해 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 모핵 구조에 상기 프로필렌 옥사이드 유래 반복 단위를 포함하는 제1-1 중합체가 제조될 수 있다. 상기 유래 반복 단위는 프로필렌 옥사이드로부터 기인한 성분, 구조 또는 프로필렌 옥사이드 자체를 의미할 수 있다.
- [480] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨과 상기 프로필렌 옥사이드의 부가 반응은 약 80°C 내지 약 150°C, 약 90°C 내지 약 150°C, 또는 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [481] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨과 상기 프로필렌 옥사이드의 부가 반응은 약 1시간 내지 약 4시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 1시간 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨과 상기 프로필렌 옥사이드의 부가 반응은 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 약 1시간 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다.
- [482] 상기 S12에서는 상기 제1-1 중합체를 제조한 후, 잔류하는 분지형 알킬렌 옥사이드를 제거하는 공정이 더 포함될 수 있다. 상기 잔류하는 분지형 알킬렌 옥사

이드는 프로필렌 옥사이드일 수 있다. 상기 잔류하는 분지형 알킬렌 옥사이드를 제거함으로써, 이소시아네이트와의 반응성이 향상되며, 폴리우레탄 폼의 경도 향상 및 외관이 개선되고, 제조 경제성이 향상될 수 있다.

- [483] 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 80°C 내지 약 150°C, 약 90°C 내지 약 150°C, 또는 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [484] 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 80.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [485] 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 10분 내지 약 120분, 약 10분 내지 약 60분, 또는 약 20분 내지 약 40분 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건 및 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 약 20분 내지 약 40분 동안 진행될 수 있다.
- [486] 상기 (S10-3) 단계는 제1-2 중합체를 제조하는 단계(S13)를 포함할 수 있다. 상기 S13에서는 상기 제1-1 중합체의 제조가 완료된 후, 상기 제1-1 중합체 및 상기 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 제1-2 중합체를 제조하는 단계가 진행될 수 있다.
- [487] 상기 S13에서는 상기 제1-1 중합체 및 상기 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기에서 반응이 진행될 수 있고, 상기 선형 알킬렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기에 1.5 g/min 내지 3 g/min, 1.6 g/min 내지 3 g/min, 1.7 g/min 내지 3 g/min, 1.8 g/min 내지 3 g/min, 또는 2.0 g/min 내지 3 g/min의 속도로 투입될 수 있다.
- [488] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 100 중량부 대비, 상기 선형 알킬렌 옥사이드는 약 10 중량부 내지 약 100 중량부, 약 10 중량부 내지 약 90 중량부, 또는 약 20 중량부 내지 약 80 중량부로 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [489] 상기 S12의 분지형 알킬렌 옥사이드 100 중량부 대비, 상기 S13의 선형 알킬렌 옥사이드는 약 10 중량부 내지 약 100 중량부, 약 10 중량부 내지 약 90 중량부, 약 10 중량부 내지 약 80 중량부, 약 10 중량부 내지 약 70 중량부, 또는 약 10 중량부 내지 약 60 중량부일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 이소시아네이트와의 반응성이 증가되며, 상기 폴리에테르 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄 폼의 경도 및 외관 품질이 향상될 수 있다.
- [490] 상기 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드일 수 있다.
- [491] 상기 에틸렌 옥사이드는 상기 제1-1 중합체의 제조가 완료된 상기 배치식 반응기에 투입될 수 있다.
- [492] 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 공정은 약 80°C 내지 약 140°C, 약 90°C 내지 약 140°C, 또는 약 120°C 내지 약 130°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.

- [493] 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 50.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 30.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [494] 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 공정은 약 1시간 내지 약 5시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 2시간 내지 약 3시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는 상기 에틸렌 옥사이드의 투입 공정은 약 120°C 내지 약 130°C의 온도 조건 및 약 0.1 torr 내지 약 30.0 torr의 압력 조건에서 약 2시간 내지 약 3시간 동안 진행될 수 있다.
- [495] 상기 에틸렌 옥사이드는 상기 배치식 반응기 내의 상기 제1-1 중합체와의 부가 반응(addition reaction)이 진행될 수 있다. 상기 부가 반응에 의해 제1-1 중합체에 상기 에틸렌 옥사이드 유래 반복 단위를 포함하는 제1-2 중합체가 제조될 수 있다. 또한, 상기 프로필렌 옥사이드 유래 반복 단위 및 상기 에틸렌 옥사이드 유래 반복 단위를 블록형 공중합체로 포함하는 제1-2 중합체가 제조될 수 있다. 상기 유래 반복 단위는 에틸렌 옥사이드로부터 기인한 성분, 구조 또는 에틸렌 옥사이드 자체를 의미할 수 있다.
- [496] 상기 제1-1 중합체와 상기 에틸렌 옥사이드의 부가 반응은 약 80°C 내지 약 150°C, 약 90°C 내지 약 150°C, 또는 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [497] 상기 제1-1 중합체와 상기 에틸렌 옥사이드의 부가 반응은 약 1시간 내지 약 4시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 1시간 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1-1 중합체와 상기 에틸렌 옥사이드의 부가 반응은 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 약 1시간 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다.
- [498] 상기 S13에서는 상기 제1-2 중합체를 제조한 후, 잔류하는 선형 알킬렌 옥사이드를 제거하는 공정이 더 포함될 수 있다. 상기 잔류하는 선형 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드일 수 있다.
- [499] 상기 잔류하는 에틸렌 옥사이드 제거 공정은 약 80°C 내지 약 150°C, 약 90°C 내지 약 150°C, 또는 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [500] 상기 잔류하는 프로필렌 옥사이드 제거 공정은 약 0.1 torr 내지 약 100.0 torr, 약 0.1 torr 내지 약 80.0 torr, 또는 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 진행될 수 있다.
- [501] 상기 잔류하는 에틸렌 옥사이드 제거 공정은 약 30분 내지 약 200분, 약 30분 내지 약 100분, 또는 약 40분 내지 약 80분 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 잔류하는 에틸렌 옥사이드 제거 공정은 약 100°C 내지 약 140°C의 온도 조건 및 약 0.1 torr 내지 약 20.0 torr의 압력 조건에서 약 40분 내지 약 80분 동안 진행될 수 있다.
- [502] 상기 (S10-3) 단계는 잔류 금속 이온을 제거하는 단계(S14), 및 필터링 하는 단계(S15)를 포함할 수 있다. 상기 S14에서는 상기 S13 단계 후, 상기 제1-2 중합체를 포함하는 조성물 내 잔류 금속 이온을 제거하는 단계가 진행될 수 있다. 상기 S15에서는 상기 조성물을 필터링 하는 단계가 진행될 수 있다.

- [503] 상기 S14에서는 금속 흡착제 및 필터 에이드(Aid)를 이용하여 상기 금속 이온을 제거할 수 있다.
- [504] 상기 금속 흡착제는 예를 들어 잔류하는 칼륨 이온을 흡착할 수 있다. 상기 필터 에이드에 의해 폴리에테르 폴리올의 필터링 공정이 원활하게 진행될 수 있다. 상기 금속 흡착제만을 사용하는 경우, 폴리에테르 폴리올의 필터링 공정이 원활하게 진행되지 않을 수 있고, 상기 필터 에이드만을 사용하는 경우, 잔류하는 금속 이온의 함량이 증가되어 최종 제품의 물성이 저하될 수 있어, 금속 흡착제 및 필터 에이드를 이용하는 것이 바람직하다.
- [505] 상기 금속 흡착제는 엠보솔(AMBOSOL)을 사용할 수 있다.
- [506] 상기 필터 에이드는 규조토를 사용할 수 있다.
- [507] 상기 금속 흡착제 및 필터 에이드는 수분산액 형태로 상기 반응이 완료된 폴리에테르 폴리올에 투입될 수 있다. 상기 금속 흡착제 및 필터 에이드의 함량은 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 100 중량부 기준 1 중량부 내지 10 중량부, 1 중량부 내지 8 중량부, 2 중량부 내지 8 중량부, 3 중량부 내지 8 중량부, 또는 3 중량부 내지 6 중량부로 상기 반응이 완료된 폴리에테르 폴리올에 투입될 수 있다.
- [508] S14 단계 후, 폴리에테르 폴리올의 중화 공정이 진행될 수 있다. 상기 중화 공정은 약 1시간 내지 약 4시간, 약 1시간 내지 약 3시간, 또는 약 1시간 내지 약 2시간 일 수 있다. 이후, 상기 중화 공정이 완료된 상기 폴리에테르 폴리올은 수분 제거 공정이 진행될 수 있다. 상기 수분 제거 공정은 약 90°C 내지 약 130°C, 약 95°C 내지 약 130°C, 또는 약 100°C 내지 약 130°C에서 진행될 수 있다. 필요에 따라, 상기 잔류 금속 이온을 검출하는 공정이 수행될 수 있고, 상기 잔류 금속 이온이 검출되지 않는 경우, 상기 폴리에테르 폴리올을 약 50°C 내지 약 90°C, 약 50°C 내지 약 80°C, 또는 약 60°C 내지 약 80°C의 온도 조건하에 유지할 수 있다.
- [509] 상기 S15에서는 상기 수분이 제거된 폴리에테르 폴리올 필터링할 수 있다. 상기 필터링에 의해 상기 첨가제 및 부산물이 걸러질 수 있다.
- [510] 상기 S15 단계 후, 상기 폴리에테르 폴리올에 잔류하는 금속의 함량이 100 ppm 이하, 80 ppm 이하, 50 ppm 이하, 30 ppm 이하, 10 ppm 이하, 5 ppm 이하, 4 ppm 이하, 3 ppm 이하, 2 ppm 이하, 또는 1 ppm 이하일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 폴리에테르 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄 폼의 기계적 물성이 향상될 수 있다.
- [511] 본 발명의 제조방법은 제2 중합체를 제조하는 단계(S20-3)를 포함할 수 있다. 상기 S20에서는 이중금속 시안화물 촉매 존재 하에 상기 제1 중합체 및 제2 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 제2 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [512] 상기 제2 중합체는 폴리에테르 폴리올과 동일한 의미를 나타낸다.
- [513] 상기 이중금속 시안화물 촉매:상기 제1 중합체의 중량비는 1:100 내지 1:20,000, 1:500 내지 1:10,000, 1:1,000 내지 1:10,000, 또는 1:2,000 내지 1:10,000일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 경제적이며 중합 공정이 효율적으로 진행될 수 있다.

- [514] 상기 S20은 상기 제1 중합체가 투입된 반응기를 가열하여 탈수 공정을 진행하는 단계, 및 상기 탈수 공정 후, 상기 이중금속 시안화물 촉매 존재 하에 상기 제1 중합체 및 상기 제2 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 제2 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [515] 상기 제2 알킬렌 옥사이드는 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드; 또는 상기 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌 옥사이드 및 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌 옥사이드의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [516] 상기 분지형 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드일 수 있다.
- [517] 상기 선형 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드일 수 있다.
- [518] 상기 이중금속 시안화물 촉매 존재 하에 상기 제1 중합체와 상기 에틸렌 옥사이드만을 반응시키는 것은 바람직하지 않다. 상기 이중금속 시안화물 촉매는 에틸렌 옥사이드와의 반응성이 낮은 바, 상기 제1 중합체에 에틸렌기를 부가하기 위해서는 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 혼합물을 반응시키는 것이 바람직하다.
- [519] 상기 이중금속 시안화물 촉매는 전술한 이중금속 시안화물 촉매와 동일한 것일 수 있다.
- [520] 상기 S20-3에서 상기 이중금속 시안화물 촉매를 사용할 경우, 제1 중합체와 제2 알킬렌 옥사이드와의 중합 시에 모노올 생성이 저감될 수 있다. 이로 인해, 폴리에테르 폴리올 중의 불포화도를 감소시킬 수 있어, 폴리우레탄 수지를 제조할 때 가교, 고분자량화가 원활히 진행될 수 있고, 폴리우레탄 수지의 물성이 향상될 수 있다.
- [521] 상기 S20-3에서는 상기 알칼리 촉매를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 상기 S20-3에서는 상기 이중금속 시안화물 촉매와 상기 알칼리 촉매를 함께 사용하지 않는 것이 바람직하다. 상기 이중금속 시안화물 촉매의 선택적인 활성도에 따라 상기 알칼리 촉매의 사용량이 증가될 수 있어, 폴리에테르 폴리올 제조 후 다량의 알칼리 촉매가 잔존할 수 있다. 이로 인해, 상기 알칼리 촉매를 제거하기 위한 추가 공정이 필수적으로 요구되어, 제조 공정의 효율성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 알칼리 촉매에 의해 모노올 생성이 증가되어, 폴리우레탄 수지를 제조할 때 가교, 고분자량화가 방해받을 수 있고, 폴리우레탄 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [522] 전술한 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올의 제조방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함할 수 있다.
- [523] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드는 전술한 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드와 동일한 것일 수 있다.
- [524] 상기 알킬렌 옥사이드는 전술한 알킬렌 옥사이드와 동일한 것일 수 있다.

- [525] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 하기 측정 방법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하일 수 있다.
- [526] <측정 방법>
- [527] 1) 상기 폴리에테르 폴리올 30g가 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리에테르 폴리올이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.
- [528] 2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다.
- [529] 3) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.
- [530] 4) 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산한다.
- [531] [식 1]
- [532]
$$\text{불포화도}(\text{meq/g}) = (V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$$
- [533] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리에테르 폴리올의 무게(g)이다.
- [534] 상기 불포화도는 상기 폴리에테르 폴리올 중의 모노올의 함량을 의미한다. 구체적으로, 상기 불포화도는 상기 폴리에테르 폴리올 1g 당의 mg 불포화당량(meq/g)으로 표시될 수 있다.
- [535] 상기 모노올은 촉매를 사용하여 1,4:3,6-디안히드로헥시톨에 프로필렌 옥사이드를 부가 중합하는 공정에서 생성될 수 있다. 구체적으로, 상기 모노올은 상기 프로필렌 옥사이드가 알릴 알코올(allyl alcohol)로 전위하는 과정에서 생성될 수 있다.
- [536] 상기 모노올은 폴리에테르 폴리올의 관능기수 저하를 야기할 수 있고, 상기 폴리에테르 폴리올을 사용할 경우, 폴리우레탄 제조 시 가교 및 고분자량화를 방해하여 폴리우레탄 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [537] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물의 불포화도는 0.020 meq/g 이하, 0.015 meq/g 이하, 0.013 meq/g 이하, 0.010 meq/g 이하, 0.005 meq/g 이하, 0.0045 meq/g 이하, 0.0040 meq/g 이하, 0.0038 meq/g 이하, 0.0036 meq/g 이하, 0.0034 meq/g 이하, 0.0033 meq/g 이하, 0.0032 meq/g 이하, 0.0031 meq/g 이하, 또는 0.0030 meq/g 이하일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 이소시아네이트와의 반응성이 우수하며, 상기 폴리에테르 폴리올 조성물로부터 폴리우레탄 수지를 제조할 때 가교 및 고분자량화가 원활히 진행될 수 있어, 폴리우레탄 수지의 물성이 향상될 수 있다.
- [538] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 화학식 3으로 표시되는 화합물이 포함될 수 있다.

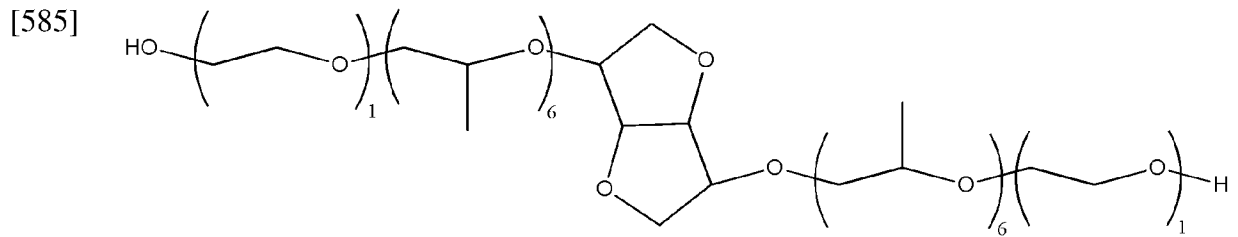
- [539] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 화학식 A 내지 화학식 G의 화합물을 포함할 수 있다.
- [540] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 산화 방지제를 더 포함할 수 있다.
- [541] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 CPR(Controlled Polymerization Rate) 값을 가질 수 있다.
- [542] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 산가 값을 가질 수 있다.
- [543] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 수평균분자량(Mn) 및 다분산지수(PDI)를 가질 수 있다.
- [544] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값을 가질 수 있다.
- [545] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 활성산소 함량 값을 가질 수 있다.
- [546] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물의 점도는 전술한 점도와 동일한 것일 수 있다.
- [547] 본 발명에 따른 폴리우레탄 제조용 조성물은 전술한 폴리에테르 폴리올 조성물, 및 이소시아네이트계 조성물을 포함할 수 있다.
- [548] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물로부터 폴리우레탄 폼이 제조될 수 있다. 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 전술한 폴리우레탄 제조용 조성물과 동일한 것일 수 있다.
- [549] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 하우징, 상기 하우징 내부에 수용된 복수개의 배터리 셀, 및 상기 복수개의 배터리 셀 사이에 배치된 폴리우레탄 폼을 포함하는 배터리 모듈일 수 있다. 상기 폴리우레탄 폼은 전술한 폴리에테르 폴리올의 제조 방법에 따른 폴리에테르 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물을 포함하며, 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함할 수 있다.
- [550] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 전술한 도 3의 내용과 동일한 내용이 참조될 수 있다.
- [551]
- [552] <제6 실시예에 따른 폴리올 조성물>
- [553] 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 1차 알코올의 함량이 10 mol% 내지 90 mol% 일 수 있다.
- [554] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드는 전술한 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 이소소르비드와 동일한 것일 수 있다.
- [555] 상기 알킬렌 옥사이드는 전술한 알킬렌 옥사이드와 동일한 것일 수 있다.
- [556] 상기 폴리에테르 폴리올은 1차 알코올의 함량이 10 mol% 내지 90 mol%, 15 mol% 내지 90 mol%, 20 mol% 내지 90 mol%, 25 mol% 내지 90 mol%, 또는 30 mol% 내지 90 mol% 일 수 있다. 상기 1차 알코올의 함량은 상기 폴리에테르 폴리올의 ^{13}C NMR 스펙트럼에서 나타나는 약 61 ppm의 피크의 상대적인 비율로 측정될

수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 이소시아네이트와의 반응성이 우수하여, 상기 폴리에테르 폴리올로부터 폴리우레탄 폼을 제조할 때, 가교 및 고분자량화가 원활히 진행되어, 폴리우레탄 폼의 물성이 향상될 수 있다.

- [557] 상기 폴리에테르 폴리올의 불포화도는 0.020 meq/g 이하, 0.015 meq/g 이하, 0.013 meq/g 이하, 0.010 meq/g 이하, 0.005 meq/g 이하, 0.0045 meq/g 이하, 0.0040 meq/g 이하, 0.0038 meq/g 이하, 0.0036 meq/g 이하, 0.0034 meq/g 이하, 0.0033 meq/g 이하, 0.0032 meq/g 이하, 0.0031 meq/g 이하, 또는 0.0030 meq/g 이하일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 이소시아네이트와의 반응성이 우수하며, 상기 폴리에테르 폴리올로부터 폴리우레탄 폼을 제조할 때 가교 및 고분자량화가 원활히 진행될 수 있어, 폴리우레탄 폼의 물성이 향상될 수 있다.
- [558] 상기 폴리에테르 폴리올은 전술한 화학식 3으로 표시되는 화합물이 포함될 수 있다.
- [559] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 화학식 A 내지 화학식 G의 화합물을 포함할 수 있다.
- [560] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 산화 방지제를 더 포함할 수 있다.
- [561] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 산가 값을 가질 수 있다.
- [562] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 수평균분자량(Mn) 및 다분산지수(PDI)를 가질 수 있다.
- [563] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값을 가질 수 있다.
- [564] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물은 전술한 활성산소 함량 값을 가질 수 있다.
- [565] 상기 폴리에테르 폴리올 조성물의 점도는 전술한 점도와 동일한 것일 수 있다.
- [566] 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올의 제조방법은 (a) 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 단위를 포함하는 제1 중합체를 제조하는 단계, (b) 이중금속 시안화물 촉매 존재 하에 상기 제1 중합체와 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 포함하는 혼합물과 반응시켜 제2 중합체를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 폴리에테르 폴리올의 1차 알코올의 함량은 10 mol% 내지 90 mol% 일 수 있다.
- [567] 도 9는 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올의 제조 공정을 간략히 도시한 흐름도이다. 도 9를 참조하면, 본 발명의 제조방법은 제1 중합체를 제조하는 단계(S10-4)를 포함할 수 있다. 상기 S10-4 단계는 전술한 S10-3 단계와 동일하게 실시될 수 있다.
- [568] 본 발명의 제조방법은 제2 중합체를 제조하는 단계(S20-4)를 포함할 수 있다. 상기 S20-4 단계는 전술한 S20-3 단계와 동일하게 실시될 수 있다.
- [569] 본 발명에 따른 폴리우레탄 제조용 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 1차 알코올의 함량이 10 mol% 내지 90 mol% 인 폴리에테르 폴리올을 포함하는 폴리올 조성물, 및 이소시아네이트계 조성물을 포함할 수 있다.

- [570] 상기 폴리우레탄 제조용 조성물로부터 폴리우레탄 폼이 제조될 수 있다. 상기 폴리우레탄 제조용 조성물은 전술한 폴리우레탄 제조용 조성물과 동일한 것일 수 있다.
- [571] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 하우징, 상기 하우징 내부에 수용된 복수개의 배터리 셀, 및 상기 복수개의 배터리 셀 사이에 배치된 폴리우레탄 폼을 포함하는 배터리 모듈로서, 상기 폴리우레탄 폼은 폴리올 조성물 및 이소시아네이트계 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물을 포함하며, 상기 폴리올 조성물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디아하이드록시톨로부터 유래된 제1 단위, 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 1차 알코올의 함량이 10 mol% 내지 90 mol% 인 폴리에테르 폴리올을 포함할 수 있다.
- [572] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 전술한 도 3의 내용과 동일한 내용이 참조될 수 있다.
- [573]
- [574] 이하에서, 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 다만, 다음의 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 예시일 뿐, 본 발명이 다음의 실시예 및 비교예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [575]
- [576] <제1 제조예, 제1 실시예, 제1 실험예>
- [577] 제1 제조예
- [578] 제조예 1-1 - 화학식 A로 표시되는 화합물 제조
- [579] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 이소소르비드 803g 및 수산화칼륨 23g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [580] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,900g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 6시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 117°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [581] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 반응기 온도를 123°C까지 가열하였다. 이후, 반응기에 에틸렌 옥사이드 310g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 1시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [582] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 낮춘 후, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하면서, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [583] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 하기 화학식 A로 표시되는 화합물 3,013g을 수득하였으며, 상기 화합물의 구조는 도 3에 도시된 ¹³C NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[584] [화학식 A]



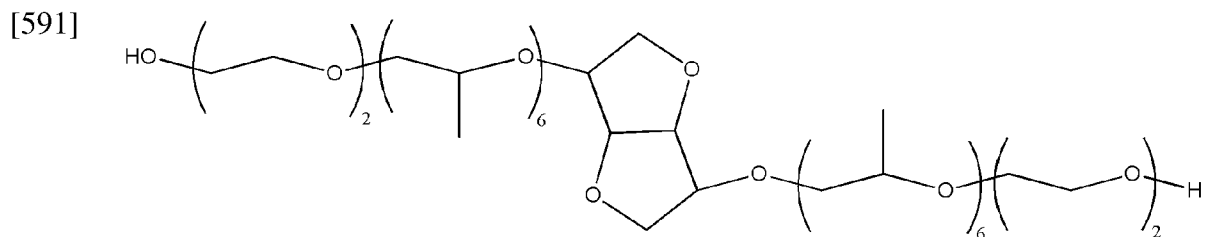
[586] ^{13}C NMR: δ 61.31, 61.62, 65.95, 66.45, 66.58, 68.76, 70.38, 70.52, 70.70, 70.82, 70.94, 73.00, 73.23, 73.34, 73.96, 74.31, 75.05, 75.36, 75.82, 76.50 ppm.

[587]

[588] 제조예 1-2 - 화학식 B로 표시되는 화합물 제조

[589] 제조예 1-1에서 에틸렌 옥사이드 310g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 580g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 1-1과 동일한 공정에 의해 하기 화학식 B로 표시되는 화합물 3,283g을 수득하였으며, 상기 화합물의 구조는 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[590] [화학식 B]



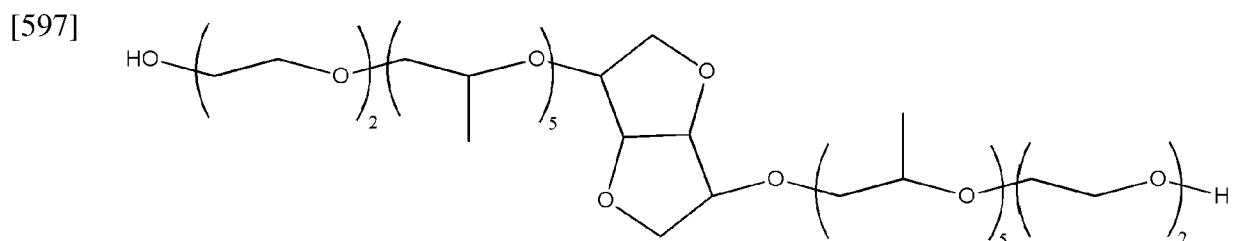
[592] ^{13}C NMR: δ 61.21, 61.63, 65.96, 66.43, 66.57, 68.72, 70.11, 70.23, 70.70, 70.90, 70.96, 73.12, 73.43, 73.64, 73.96, 74.32, 75.15, 75.38, 75.92, 76.52 ppm.

[593]

[594] 제조예 1-3 - 화학식 C로 표시되는 화합물 제조

[595] 제조예 1-1에서 에틸렌 옥사이드 310g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 520g을 투입하며, 프로필렌 옥사이드 1,900g을 투입하는 대신 프로필렌 옥사이드 1,280g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 1-1과 동일한 공정에 의해 하기 화학식 C로 표시되는 화합물 2,603g을 수득하였으며, 상기 화합물의 구조는 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[596] [화학식 C]



[598] ^{13}C NMR: δ 61.22, 61.65, 64.86, 66.53, 66.58, 68.22, 69.12, 70.33, 70.81, 70.92, 70.96, 73.02, 73.13, 73.54, 73.96, 74.22, 75.25, 75.39, 75.92, 76.50 ppm.

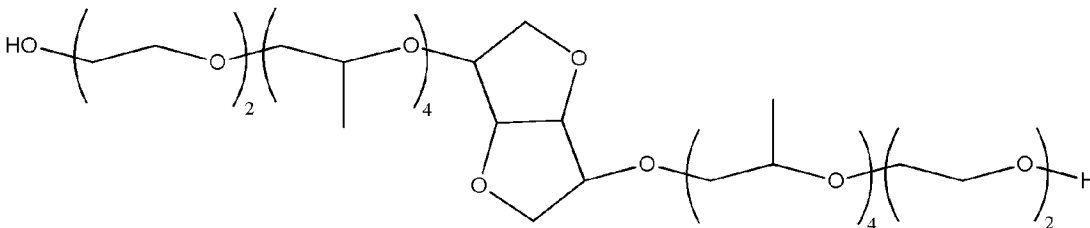
[599]

[600] 제조예 1-4 - 화학식 D로 표시되는 화합물 제조

[601] 제조예 1-1에서 에틸렌 옥사이드 310g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 560g을 투입하며, 프로필렌 옥사이드 1,900g을 투입하는 대신 프로필렌 옥사이드 1,080g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 1-1과 동일한 공정에 의해 하기 화학식 D로 표시되는 화합물 2,443g을 수득하였으며, 상기 화합물의 구조는 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[602] [화학식 D]

[603]



[604] ^{13}C NMR: δ 61.23, 61.35, 64.67, 66.26, 66.37, 68.12, 69.32, 70.15, 70.71, 70.82, 70.96, 73.03, 73.12, 73.54, 73.97, 74.22, 75.15, 75.39, 75.93, 76.50 ppm.

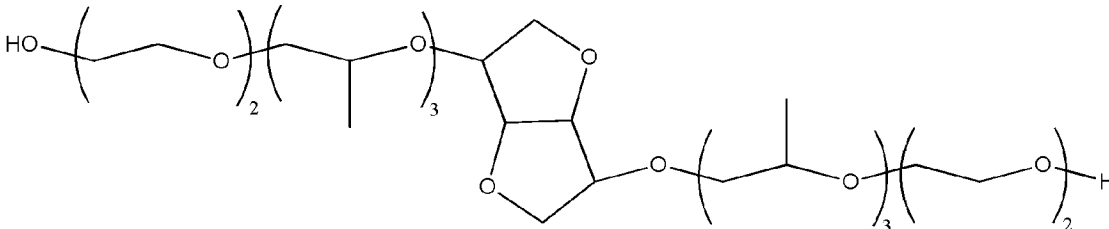
[605]

[606] 제조예 1-5 - 화학식 E로 표시되는 화합물 제조

[607] 제조예 1-1에서 에틸렌 옥사이드 310g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 680g을 투입하며, 프로필렌 옥사이드 1,900g을 투입하는 대신 프로필렌 옥사이드 990g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 1-1과 동일한 공정에 의해 하기 화학식 E로 표시되는 화합물 2,453g을 수득하였으며, 상기 화합물의 구조는 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[608] [화학식 E]

[609]



[610] ^{13}C NMR: δ 61.22, 61.65, 63.75, 66.24, 66.49, 68.12, 69.15, 70.23, 70.83, 70.91, 70.93, 73.12, 73.15, 73.55, 73.97, 74.21, 75.30, 75.40, 75.82, 76.54 ppm.

[611]

[612] 제조예 1-6 - 화학식 M으로 표시되는 화합물 제조

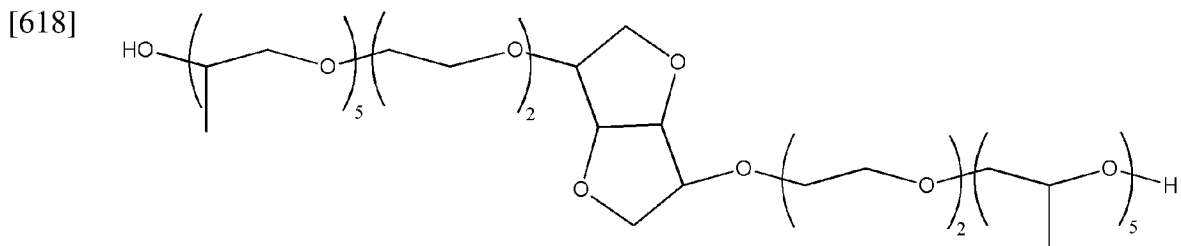
[613] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 이소소르비드 796g 및 수산화칼륨 22g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.

[614] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,904g 및 에틸렌 옥사이드 300g를 동시에 일정한 속도로 투입하면서, 반응기 온도를 122°C까지 가열하였다. 이후, 약 120°C의 온도 조건에서 7시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.

[615] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 낮춘 후, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하면서, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.

[616] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 하기 화학식 M으로 표시되는 화합물 3,000g을 수득하였으며, 상기 화합물의 구조는 도 4에 도시된 ¹³C NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[617] [화학식 M]



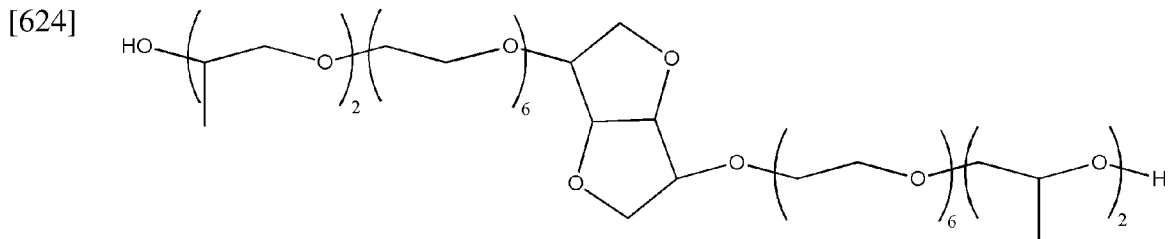
[619] ¹³C NMR: δ 65.91, 65.99, 66.74, 71.04, 72.27, 72.92, 73.17, 74.13, 74.46, 75.27, 75.39, 75.51, 75.61, 75.70, 76.11, 76.20, 76.42 ppm.

[620]

[621] 제조예 1-7 - 화학식 N으로 표시되는 화합물 제조

[622] 제조예 1-6에서 에틸렌 옥사이드 300g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 980g을 투입하며, 프로필렌 옥사이드 1,904g을 투입하는 대신 프로필렌 옥사이드 310g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 1-6과 동일한 공정에 의해 하기 화학식 N으로 표시되는 화합물 2,086g을 수득하였으며, 상기 화합물의 구조는 ¹³C NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[623] [화학식 N]



[625] ¹³C NMR: δ 65.82, 65.98, 66.75, 71.14, 72.37, 73.42, 73.57, 74.12, 74.56, 75.57, 75.69, 75.71, 75.91, 76.10, 76.13, 76.80, 76.88 ppm.

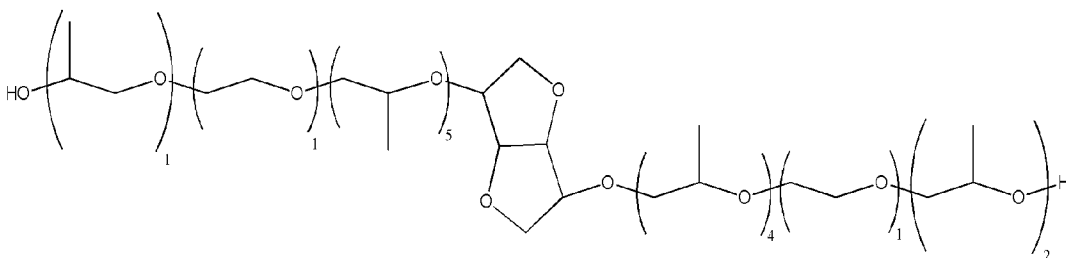
[626]

[627] 제조예 1-8 - 화학식 O로 표시되는 화합물 제조

- [628] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 이소소르비드 810g 및 수산화칼륨 20g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [629] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,900g을 일정한 속도로 투입하면서, 115°C의 온도 조건에서 2시간 동안 반응을 진행하였다. 이후, 에틸렌 옥사이드 300g를 동시에 일정한 속도로 투입하면서, 반응기 온도를 122°C까지 가열하였다. 이후, 약 120°C의 온도 조건에서 7시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [630] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 낮춘 후, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하면서, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제공하였다.
- [631] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 하기 화학식 O로 표시되는 화합물 3,010g을 수득하였으며, 상기 화합물의 구조는 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

[632] [화학식 O]

[633]



- [634] ^{13}C NMR: δ 65.90, 65.98, 66.75, 71.14, 72.28, 72.93, 73.15, 74.12, 74.46, 74.50, 74.55, 74.57, 75.37, 75.49, 75.58, 75.63, 75.78, 76.13, 76.21, 76.45 ppm.

[635]

[636] 제1 실시예 - 폴리우레탄 폼 제조

[637] 실시예 1-1

- [638] 플라스틱 비커에 제조예 1-1에서 제조된 화합물 30g을 투입하였다. 이 후, 상기 비커에 증류수 3.5g, 실리콘 정포제로서 B-8629(Evonik社) 0.2g 및 L-1501(Momentive社) 0.9g을 투입하였으며, 아민 촉매로서 D-33LV(Air Products社) 0.5g 및 M-50(Tosoh社) 0.1g, 가교제로서 디에탄올아민 0.6g을 투입하였다. 이 후, 고속 교반기로 4,000 rpm으로 3분간 혼합하여 혼합물을 수득하였다.

- [639] 이후, 상기 혼합물에 메틸렌디페닐이소시아네이트(CG-3701S, 금호社) 58 g을 투입한 후 발포하여, 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[640] 실시예 1-2

- [641] 실시예 1-1에서 플라스틱 비커에 제조예 1-1에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 대신, 제조예 1-2에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[642] 실시예 1-3

[643] 실시예 1-1에서 플라스틱 비커에 제조예 1-1에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 대신, 제조예 1-3에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[644] 실시예 1-4

[645] 실시예 1-1에서 플라스틱 비커에 제조예 1-1에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 대신, 제조예 1-4에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[646] 실시예 1-5

[647] 실시예 1-1에서 플라스틱 비커에 제조예 1-1에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 대신, 제조예 1-5에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[648] 비교예 1-1

[649] 실시예 1-1에서 플라스틱 비커에 제조예 1-1에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 대신, 제조예 1-6에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[650] 비교예 1-2

[651] 실시예 1-1에서 플라스틱 비커에 제조예 1-1에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 대신, 제조예 1-7에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[652] 비교예 1-3

[653] 실시예 1-1에서 플라스틱 비커에 제조예 1-1에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 대신, 제조예 1-8에서 제조된 화합물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[654]

[655] 제1 실험예

[656] 실험예 1-1 - 산가 측정

[657] 프탈산무수물 용액이 담겨진 각각의 용기에 제조예 1-1 내지 1-8에서 제조된 화합물 2.75g을 각각 첨가한 후, 115°C로 30분 간 반응시켰다. 이후, 0.5N 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 적정하면서 pH를 관찰하여 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다.

[658] 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 실시하였으며, 상기 과정과 동일하게 pH 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다.

[659] 이후, 측정된 값을 토대로 화합물의 산가를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[660]

[661] 실험예 1-2 - 수평균분자량 측정

[662] 상기 실험예 1-1에서 측정된 산가 및 하기 관계식 1을 이용하여, 제조예 1-1 내지 1-8에서 제조된 화합물의 수평균분자량을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[663] [관계식 1]

[664] 수평균분자량(g/mol) = (56,100 × 당량수)/측정된 산가

[665]

[666] 실험예 1-3 - 다분산 지수 측정

[667] 제조예 1-1 내지 1-8에서 제조된 각각의 화합물 0.1g을 THF 10g에 용해한 후, 불용 성분을 필터를 이용하여 얻어진 용액을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 다분산 지수를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[668]

[669] 실험예 1-4 - 1차 알코올 수산화기(-OH)기 함량 측정

[670] 제조예 1-1 내지 1-8에서 제조된 각각의 화합물을 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 확인한 후, ^{13}C NMR 스펙트럼에서 나타나는 약 61 ppm의 피크를 분석하여 함량을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[671]

[672] 실험예 1-5 - 고온 저장 안정성 평가

[673] 제조예 1-1 내지 1-8에서 제조된 화합물을 450ml 크기의 샘플 병에 각각 투입한 후 45°C 오븐에서 150일 동안 보관한 후, 하기에 따른 기준으로 고온 저장 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[674] - ○: 층분리가 발생하지 않음

[675] - x: 층분리가 발생함

[676]

[677] [표1]

	제조 예 1	제조 예 2	제조 예 3	제조 예 4	제조 예 5	제조 예 6	제조 예 7	제조 예 8
산가(mgKOH/g)	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.005	0.004	0.015
수평균분 자량(g/mol)	450	500	460	420	410	620	500	700
다분산 지수	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.5
1차 알코올 수산 화기 함량(중량%)	52	58	59	62	65	5	7	10
고온 안정성 평가	○	○	○	○	○	○	x	○

[678]

[679] 실험예 1-6 - 경도 평가

- [680] 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 폴리우레탄 폼을 각각 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 샘플을 제조하였다. 이후, 상온에서 UTM(Universal Testing Machine)를 이용하여, 상기 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 및 상기 샘플을 50% 압축시켰을 때의 반발력을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [681]
- [682] **실험예 1-7 - 신율 평가**
- [683] 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 폴리우레탄 폼을 각각 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 샘플을 제조하였다. 이후, ASTM D-3574-86에 의거하여 UTM(Universal Testing Machine)를 이용하여 신율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [684]
- [685] **실험예 1-8 - 핀홀 발생 평가**
- [686] 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 폴리우레탄 폼에서의 핀홀 발생 평가를 하기에 따른 기준으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [687] - 양호: 폴리우레탄 폼의 800 mm × 800 mm의 표면 영역에서 직경이 3 mm 이하인 핀홀이 1개 이하
- [688] - 불량: 폴리우레탄 폼의 800 mm × 800 mm의 표면 영역에서 직경이 3 mm 이하인 핀홀이 2개 이상
- [689]
- [690] **실험예 1-9 - 외관 평가**
- [691] 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 폴리우레탄 폼의 외관을 하기에 따른 기준으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [692] - 양호: 육안으로 관찰하였을 때, 폴리우레탄 폼의 전체 표면이 매끈함
- [693] - 불량: 육안으로 관찰하였을 때, 폴리우레탄 폼의 전체 표면 중 적어도 일부에 거칠기가 발생함
- [694]
- [695] **실험예 1-10 - 발포 특성 평가**
- [696] 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 폴리우레탄 폼의 표면 및 단면에서의 발포셀의 균일도를 육안으로 관찰하였으며, 폴리우레탄 폼의 발포 후 밀도를 측정하였다. 하기에 따른 기준으로 발포 특성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [697] - ◎: 발포셀이 균일하며, 0.020 g/cm³ 내지 0.030 g/cm³의 밀도 범위를 가짐
- [698] - ○: 발포셀이 균일하게 관찰되나, 0.020 g/cm³ 내지 0.030 g/cm³의 밀도 범위를 벗어남

[699] - x: 발포셀이 균일하지 않으며, 0.020 g/cm^3 내지 0.030 g/cm^3 의 밀도 범위를 벗어남

[700]

[701] 실험예 1-11 - 색상 평가

[702] 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 폴리우레탄 폼의 색상을 평가하기 위하여, ASTM E313-96에 의거하여, 미니스캔 XE플러스(헌터랩社)를 사용하여 황색도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 측정 값이 클수록 황색에 가까운 것이며, 측정 값이 작을수록 맑고 투명한 것으로 평가한다.

[703]

[704] [표2]

		실시예 1-1	실시예 1-2	실시예 1-3	실시예 1-4	실시예 1-5	비교예 1-1	비교예 1-2	비교예 1-3
경도	25% 압축 (kgf/cm ²)	0.08	0.08	0.09	0.08	0.09	0.06	0.05	0.06
	50% 압축 (kgf/cm ²)	0.15	0.16	0.15	0.15	0.16	0.10	0.09	0.09
신율(%)		65	63	68	65	66	47	65	48
핀홀 발생 평가		양호	양호	양호	양호	양호	양호	불량	불량
외관 평가		양호	양호	양호	양호	양호	양호	불량	양호
발포 특성 평가		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	×	○
색상 평가 (yellow index)		10.2	10.1	11.1	10.9	10.8	18.1	45.4	21.2

[705] 상기 표 1 및 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-5는 폴리올 조성물에 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함함으로써, 비교예 1-1 내지 1-3 대비 기계적 특성 및 외관 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 실시예 1-1 내지 1-5의 폴리올 조성물에 포함된 화합물은 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 단위를 포함하는 모핵 구조에 분지형 알킬렌기가 결합되어 있고, 상기 분지형 알킬렌기에 선형 알킬렌기가 결합된 블록 공중합체 형태를 가지며, 높은 1차 알코올 수산화기 함량을 나타냄으로써, 이소시아네이트와의 반응성이 우수

할 수 있다. 이로 인해 상기 폴리올 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 폼은 기계적 특성이 향상될 수 있다. 또한, 실시예 1-1 내지 1-5의 폴리올 조성물에 포함된 화합물은 분지형 알킬렌기 및 선형 알킬렌기의 함량 비율이 조절됨으로써, 상기 폴리올 조성물로부터 제조된 폴리우레탄 폼의 외관 상태가 향상될 수 있다.

[706]

[707] <제2 제조예, 제2 실시예, 제2 실험예>

[708] 제2 제조예 - 폴리올 조성물의 제조

[709] 제조예 2-1

[710] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 이소소르비드 802g 및 수산화칼륨 23g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.

[711] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,900g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 6시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.

[712] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 반응기 온도를 약 120°C까지 가열하였다. 이후, 반응기에 에틸렌 옥사이드 280g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 1시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.

[713] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 낮추었으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.

[714] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 폴리올 조성물 3,000g을 수득하였다.

[715] 제조예 2-2

[716] 제조예 2-1에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,900g을 투입하는 대신 프로필렌 옥사이드 2,100g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

[717] 제조예 2-3

[718] 제조예 2-1에서 반응기에 에틸렌 옥사이드 280g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 310g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

[719] 제조예 2-4

[720] 제조예 2-1에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,900g을 투입하는 대신 프로필렌 옥사이드 2,000g을 투입하며, 에틸렌 옥사이드 280g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 300g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

- [721] **제조예 2-5**
- [722] 제조예 2-1에서 반응기에 이소소르비드 802g 및 수산화칼륨 23g을 투입하는 대신 이소소르비드 810g 및 수산화칼륨 25g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [723] **제조예 2-6**
- [724] 제조예 2-1에서 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하는 대신 AMBOSOL 45g 및 규조토 6g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [725] **제조예 2-7**
- [726] 제조예 2-1에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하는 대신 1시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하는 것을 제외하고는, 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [727] **제조예 2-8**
- [728] 제조예 2-1에서 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하는 대신 AMBOSOL 40g 및 규조토 5g을 투입하며, 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하는 대신 1시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하는 것을 제외하고는, 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [729] **비교 제조예 2-1**
- [730] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 모노프로필렌글리콜(MPG) 386g 및 수산화칼륨 17.5g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [731] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,132g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 6시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [732] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 반응기 온도를 약 122°C까지 가열하였다. 이후, 반응기에 에틸렌 옥사이드 280g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 1시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [733] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 냉각하였으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 115°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [734] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 폴리올 조성물 2,800g을 수득하였다.
- [735] **비교 제조예 2-2**

[736] 비교 제조예 2-1에서 반응기에 모노프로필렌글리콜(MPG) 386g을 투입하는 대신 디프로필렌글리콜(DPG) 386g을 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

[737] **비교 제조예 2-3**

[738] 비교 제조예 2-1에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하는 대신 1시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

[739] **비교 제조예 2-4**

[740] 비교 제조예 2-2에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하는 대신 1시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 2-2와 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

[741]

[742] **제2 실시예 - 폴리우레탄 폼 제조**

[743] **실시예 2-1**

[744] 플라스틱 비커에 제조예 2-1에서 제조된 폴리올 조성물 30g을 투입하였다. 이후, 상기 비커에 증류수 4.0g, 실리콘 정포제로서 B-8629(Evonik社) 0.3g 및 L-1501(Momentive社) 1.2g을 투입하였으며, 아민 촉매로서 D-33LV(Air Products社) 0.5g 및 M-50(Tosoh社) 0.2g, 가교제로서 디에탄올아민 0.6g을 투입하였다. 이후, 고속 교반기로 4,000 rpm으로 3분간 혼합하여 혼합물을 수득하였다.

[745] 이후, 상기 혼합물에 메틸렌디페닐이소시아네이트(CG-3701S, 금호社) 58 g을 투입한 후 발포하여, 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[746] **실시예 2-2 내지 2-8 및 비교예 2-1 내지 2-4**

[747] 실시예 2-1에서 플라스틱 비커에 제조예 2-1에서 제조된 폴리올 조성물 30g을 투입하는 대신, 하기 표 3에 기재된 폴리올 조성물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[748]

[749] **제2 실험예**

[750] **실험예 2-1 -APHA 칼라 값 측정**

[751] 제조예 2-1 내지 2-8 및 비교 제조예 2-1 내지 2-4에서 제조된 각각의 폴리올 조성물에 대해, 칼러퀘스트 XE(ColorQuest XE, HunterLab社)를 사용하여 폴리올 조성물의 색상을 측정하였다. 각각의 폴리올 조성물의 색수로부터 ASTM-D1209에 의거한 APHA(American Public Health Association) 칼라 값(백금-코발트 시스템)을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[752]

[753] **실험예 2-2 - 잔류 금속 함량 측정**

[754] 원자흡광광도법을 이용하여 제조예 2-1 내지 2-8 및 비교 제조예 2-1 내지 2-4에서 제조된 각각의 폴리올 조성물 내 잔류 금속 함량을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[755]

[756] 실험예 2-3 - 고온처리 후 APHA 칼라 값 측정

[757] 제조예 2-1 내지 2-8 및 비교 제조예 2-1 내지 2-4에서 제조된 각각의 폴리올 조성물을 75 °C 오븐에서 10분간 보관한다. 이후, 상기 폴리올 조성물을 대기에서 24시간 노출시킨다. 이후, 상기 실험예 2-1과 동일한 조건하에 APHA(American Public Health Association) 칼라 값을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[758]

[759] 실험예 2-4 - 수평균분자량 측정

[760] 프탈산무수물 용액이 담겨진 각각의 용기에 제조예 2-1 내지 2-8 및 비교 제조예 2-1 내지 2-4에서 제조된 폴리올 조성물 2.75g을 각각 첨가한 후, 115°C로 30분간 반응시켰다. 이후, 0.5N 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 적정하면서 pH를 관찰하여 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 실시하였으며, 상기 과정과 동일하게 pH 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이후, 측정된 값을 토대로 폴리올 조성물의 산가(mgKOH/g)를 계산하였다. 이후, 상기 산가 및 하기 관계식 1을 이용하여, 제조예 2-1 내지 2-8 및 비교 제조예 2-1 내지 2-4에서 제조된 폴리올 조성물의 수평균분자량을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[761] [관계식 1]

[762] 수평균분자량(g/mol) = (56,100 × 당량수)/측정된 산가

[763]

[764] 실험예 2-5 - 점도 측정

[765] 25 °C에서 Brookfield社의 DV-2를 이용하여, 제조예 2-1 내지 2-8 및 비교 제조예 2-1 내지 2-4에서 제조된 각각의 폴리올 조성물의 점도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[766]

[767] 실험예 2-6 - 저장안정성 평가

[768] 제조예 2-1 내지 2-8 및 비교 제조예 2-1 내지 2-4에서 제조된 각각의 폴리올 조성물을 450ml 크기의 샘플 병에 각각 투입한 후, 30°C 오븐에서 100일 동안 보관하였다. 100일 이후의 상기 폴리올 조성물에 대해, 하기에 따른 기준으로 저장안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[769] - ○: 층분리가 발생하지 않음

[770] - x: 혼탁 또는 층분리가 발생함

[771]

[772] [표3]

	색상	AP HA	잔류 금속 함량 ¹⁾	고온처 리 후 APHA	수평균 분자량	점도	저장 안정성
단위	-	-	PPM	-	g/mol	cPs	-
제조 예 2-1	무색투명	16	≤ 1	18	450	400	○
제조 예 2-2	무색투명	16	≤ 1	18	480	420	○
제조 예 2-3	무색투명	17	≤ 1	18	470	390	○
제조 예 2-4	무색투명	17	≤ 1	20	510	410	○
제조 예 2-5	무색투명	15	≤ 1	19	455	400	○
제조 예 2-6	무색투명	17	≤ 1	20	450	400	○
제조 예 2-7	무색투명	19	15	28	450	410	○
제조 예 2-8	무색투명	20	16	27	450	420	○
비교 제 조예 2-1	열은황색	30	≤ 1	33	510	780	×
비교 제 조예 2-2	열은황색	31	≤ 1	33	530	660	×
비교 제 조예 2-3	열은황색	41	18	52	510	800	×
비교 제 조예 2-4	열은황색	42	17	54	530	760	×
1) 잔류금속함량: 폴리올 조성물 총 중량 기준 칼륨의 함량							

[773]

[774] 실험예 2-7 - 폴리우레탄 폼 색상 평가

[775] 실시예 2-1 내지 2-8 및 비교예 2-1 내지 2-4에서 제조된 폴리우레탄 폼에 대해 육안으로 색상을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[776]

[777] 실험예 2-8 - 폴리우레탄 폼 물성 평가

[778] 실시예 2-1 내지 2-8 및 비교예 2-1 내지 2-4에서 제조된 폴리우레탄 폼을 각각 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 샘플을 제조하였다. 이후, ASTM D3574-86에 의거하며, UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여, 상기 샘플의 압축 정도, 신율, 압축영구줄임율, 및 반복압축줄임율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[779]

[780] [표4]

	폴리올 조성물	색상	25% 압 축 정도 ¹⁾	50% 압 축 정도 ²⁾	신율	압축 영구 줄임율	반복 압축 줄임율
단위	-	-	kgf/cm ²		%		
실시 예 2-1	제조 예 2-1	흰색	0.08	0.15	65	7	8
실시 예 2-2	제조 예 2-2	흰색	0.09	0.16	66	8	7
실시 예 2-3	제조 예 2-3	흰색	0.08	0.15	64	8	10
실시 예 2-4	제조 예 2-4	흰색	0.09	0.16	66	7	10
실시 예 2-5	제조 예 2-5	흰색	0.08	0.16	66	7	8
실시 예 2-6	제조 예 2-6	흰색	0.09	0.16	65	8	8
실시 예 2-7	제조 예 2-7	흰색	0.06	0.13	62	10	12
실시 예 2-8	제조 예 2-8	흰색	0.06	0.13	61	10	13
비교 예 2-1	비교 제 조예 2-1	옅은 황색	0.08	0.15	62	10	11
비교 예 2-2	비교 제 조예 2-2	옅은 황색	0.08	0.13	63	11	10

비교 예 2-3	비교 제 조예 2-3	황색	0.06	0.13	61	12	13
비교 예 2-4	비교 제 조예 2-4	황색	0.07	0.14	60	12	14
1) 25% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 2) 50% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력							

[781]

[782] 상기 표 3 및 표 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 재생 가능한 천연자원으로부터 제조될 수 있는 제조예 2-1 내지 2-8에 따른 폴리올 조성물은 비교 제조예 2-1 내지 2-4에 따른 폴리올 조성물 대비 색상이 투명한 것을 확인할 수 있었다. 특히, 제조예 2-1 내지 2-6에 따른 폴리올 조성물은 잔류하는 금속의 함량이 1 ppm 이하를 나타냄으로써, 고온의 환경에 노출되는 경우 금속 이온에 따라 색상이 변하는 현상이 최소화된 것을 확인할 수 있었다.

[783] 또한, 제조예 2-1 내지 2-8의 폴리올 조성물로부터 제조된 실시예 2-1 내지 2-8의 폴리우레탄 폼은 석유계 원료로부터 제조된 비교예 2-1 내지 2-4 대비 동등 이상의 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[784] 따라서, 본 발명에 따른 폴리올 조성물 및 이를 포함하는 폴리우레탄 폼은 석유계 원료를 사용하지 않아 친환경적이며, 높은 투명도를 나타내고, 저장안정성이 우수하며, 석유계 원료 대비 동등 이상의 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[785]

[786] <제3 제조예, 제3 실시예, 제3 실험예>[787] 제3 제조예 - 폴리올 조성물의 제조[788] 제조예 3-1

[789] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 이소소르비드 800g 및 수산화칼륨 22g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.

[790] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,880g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 6시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.

[791] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 반응기 온도를 약 120°C까지 가열하였다. 이후, 반응기에 에틸렌 옥사이드 275g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 1시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.

- [792] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 낮각하였으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [793] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하였으며, 상기 반응물 총 중량을 기준으로 산화방지제(SN-1076, 송원산업社) 300 ppm을 투입한 후 10분 동안 반응을 진행한 후, 폴리오 올 조성물 3,000g을 수득하였다.
- [794] **제조예 3-2**
- [795] 제조예 3-1에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,880g을 투입하는 대신 프로필렌 옥사이드 2,0500g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 3-1과 동일한 공정에 의해 폴리오 올 조성물을 수득하였다.
- [796] **제조예 3-3**
- [797] 제조예 3-1에서 반응기에 에틸렌 옥사이드 275g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 290g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 3-1과 동일한 공정에 의해 폴리오 올 조성물을 수득하였다.
- [798] **제조예 3-4**
- [799] 제조예 3-1에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,880g을 투입하는 대신 프로필렌 옥사이드 2,000g을 투입하며, 에틸렌 옥사이드 275g을 투입하는 대신 에틸렌 옥사이드 300g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 3-1과 동일한 공정에 의해 폴리오 올 조성물을 수득하였다.
- [800] **제조예 3-5**
- [801] 제조예 3-1에서 반응기에 이소소르비드 800g 및 수산화칼륨 22g을 투입하는 대신 이소소르비드 820g 및 수산화칼륨 27g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 3-1과 동일한 공정에 의해 폴리오 올 조성물을 수득하였다.
- [802] **제조예 3-6**
- [803] 제조예 3-1에서 반응기에 이소소르비드 800g 및 수산화칼륨 22g을 투입하는 대신 이소소르비드 810g 및 수산화칼륨 24g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 3-1과 동일한 공정에 의해 폴리오 올 조성물을 수득하였다.
- [804] **비교 제조예 3-1**
- [805] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 모노프로필렌글리콜(MPG) 388g 및 수산화칼륨 18g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [806] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,100g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 7시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [807] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 반응기 온도를 약 122°C까지 가열하였다. 이후, 반응기에 에틸렌 옥사이드 270g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 1시

간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.

[808] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 낮추었으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 115°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.

[809] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 폴리올 조성물 2,800g을 수득하였다.

[810] **비교 제조예 3-2**

[811] 비교 제조예 3-1에서 반응기에 모노프로필렌글리콜(MPG) 386g을 투입하는 대신 디프로필렌글리콜(DPG) 388g을 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 3-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

[812] **비교 제조예 3-3**

[813] 비교 제조예 3-1에서 반응기에 모노프로필렌글리콜(MPG) 388g을 투입하는 대신 모노프로필렌글리콜(MPG) 400g을 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 3-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

[814] **비교 제조예 3-4**

[815] 비교 제조예 3-2에서 반응기에 디프로필렌글리콜(DPG) 388g을 투입하는 대신 디프로필렌글리콜(DPG) 400g을 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 3-2와 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.

[816]

[817] **제3 실시예 - 폴리우레탄 폼 제조**

[818] **실시예 3-1**

[819] 플라스틱 비커에 제조예 3-1에서 제조된 폴리올 조성물 30g을 투입하였다. 이후, 상기 비커에 증류수 4.0g, 실리콘 정포제로서 B-8629(Evonik社) 0.3g 및 L-1501(Momentive社) 1.2g을 투입하였으며, 아민 촉매로서 D-33LV(Air Products社) 0.5g 및 M-50(Tosoh社) 0.2g, 가교제로서 디에탄올아민 0.6g을 투입하였다. 이후, 고속 교반기로 4,000 rpm으로 3분간 혼합하여 혼합물을 수득하였다.

[820] 이후, 상기 혼합물에 메틸렌디페닐이소시아네이트(CG-3701S, 금호社) 58 g을 투입한 후 발포하여, 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[821] **실시예 3-2 내지 3-6 및 비교예 3-1 내지 3-4**

[822] 실시예 3-1에서 플라스틱 비커에 제조예 3-1에서 제조된 폴리올 조성물 30g을 투입하는 대신, 하기 표 6에 기재된 폴리올 조성물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 3-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[823]

[824] **제3 실험예**

[825] **실험예 3-1 - 산가 측정**

[826] 제조예 3-1 내지 3-6 및 비교 제조예 3-1 내지 3-4에서 제조된 폴리올 조성물 15g을 100 ml의 제1 플라스크에 각각 투입하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 위해, 100 ml의 제2 플라스크를 준비하였다. 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 메탄올(Methanol) 50 ml 및 불순물 제거를 위해 마그네틱 바(magnetic bar)를 투입하며, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크의 마개를 실링한 후, 30분 간 교반하였다.

[827] 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 육안으로 관찰하였을 때, 종말점에서 분홍색이 30초 동안 유지될 때까지 0.02N(노르말 농도)의 수산화칼륨(KOH)으로 적정하였다. 하기 식 1에 의해 산가를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[828] [식 1]

[829] 산가(mgKOH/g) = $[(V_s - V_b) \times 56.1 \times N \times F] / M$

[830] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크의 조성물을 적정하기 위해 소모된 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 N은 상기 수산화칼륨(KOH)의 노르말농도이며, 상기 F는 상기 0.02N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이고, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.

[831]

[832] 실험예 3-2 - 수평균분자량 측정

[833] 프탈산무수물 용액이 담겨진 각각의 용기에 제조예 3-1 내지 3-6 및 비교 제조예 3-1 내지 3-4에서 제조된 폴리올 조성물 2.75g을 각각 첨가한 후, 115°C로 30분 간 반응시켰다. 이후, 0.5N 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 적정하면서 pH를 관찰하여 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 실시하였으며, 상기 과정과 동일하게 pH 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이후, 측정된 값을 토대로 폴리올 조성물의 산가(mgKOH/g)를 계산하였다. 이후, 상기 산가 및 하기 관계식 1을 이용하여, 제조예 3-1 내지 3-6 및 비교 제조예 3-1 내지 3-4에서 제조된 폴리올 조성물의 수평균분자량을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[834] [관계식 1]

[835] 수평균분자량(g/mol) = $(56,100 \times \text{당량수}) / \text{측정된 산가}$

[836]

[837] 실험예 3 - 활성산소함량 측정

[838] 25ml의 제1 플라스크를 2분간 질소로 퍼징(Purging)한 후, 제조예 1 내지 6 및 비교 제조예 3-1 내지 3-4에서 제조된 폴리올 조성물 3g을 상기 제1 플라스크에 각각 첨가한 후, 다시 질소로 퍼징하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 위해 25ml의 제2 플라스크를 준비하였다.

[839] 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 티오시아제일철(ferrous thiocyanate) 20ml를 투입하고, 메탄올로 희석시킨 후 5분간 반응시켰다. UV-Vis 분광광도계(Cary50conc, Varian社)와 석영 셀(quartz cell, 10mm × 10mm)을 이용하여 500 nm 파장에 대한 증류수의 흡광도, 상기 제1 플라스크에 투입된 물질의 흡광도, 및 상기 제2 플라스크에 투입된 물질의 흡광도를 각각 측정하였다. 상기 제1 플라스크에 투입된 물질의 흡광도에서 상기 제2 플라스크에 투입된 물질의 흡광도와의 차이로부터 실질 흡광도를 산출하였다. 이후, 검량 곡선을 이용하여 활성산소의 양을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[840]

[841] 실험예 3-4 - 점도 측정

[842] 25 °C에서 Brookfield社의 DV-III를 이용하여, 제조예 3-1 내지 3-6 및 비교 제조예 3-1 내지 3-4에서 제조된 각각의 폴리올 조성물의 점도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[843]

[844] [표5]

	산가	수평균분자량	활성산소함량	점도
단위	mgKOH/g	g/mol	ppm	cPs
제조예 3-1	0.010	445	7.9	395
제조예 3-2	0.010	477	10.3	415
제조예 3-3	0.012	470	8.3	395
제조예 3-4	0.010	515	9.1	410
제조예 3-5	0.012	450	13.3	400
제조예 3-6	0.012	450	12.3	400
비교 제조예 3-1	0.020	515	310.4	785
비교 제조예 3-2	0.040	535	380.5	660
비교 제조예 3-3	0.023	515	300.6	800
비교 제조예 3-4	0.045	535	399.5	755

[845] 실험예 3-5 - 공정 시간

[846] 실시예 3-1 내지 3-6 및 비교예 3-1 내지 3-4의 폴리우레탄 폼을 제조하기 위한 전체 공정 시간을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[847]

[848] 실험예 3-6 - 성형성 평가

[849] 실시예 3-1 내지 3-6 및 비교예 3-1 내지 3-4의 폴리우레탄 폼 제조 시, 폴리우레탄 폼이 부풀어 오르기 시작하는 순간의 시간(Cream Time; CT) 및 폴리우레탄 폼이 팽창, 부풀어 오르는 시간(Rise Time; RT)을 각각 측정하였다. 상기 폴리우레

탄 폼의 CT가 7초 내지 10초이며, RT가 90초 내지 100초이면 성형성이 양호한 것으로 평가될 수 있으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[850]

[851] 실험예 3-7 - 폴리우레탄 폼 물성 평가

[852] 실시예 3-1 내지 3-6 및 비교예 3-1 내지 3-4에서 제조된 폴리우레탄 폼을 각각 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 샘플을 제조하였다. 이후, ASTM D3574-86에 의거하며, UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여, 상기 샘플의 압축 정도, 신율, 압축영구줄임율, 및 반복압축줄임율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[853]

[854] [표6]

	폴리올 조성물	공정 시간	성형성		25% 압 축 정도 ³⁾	50% 압 축 정도 ⁴⁾	신율	압축 영구 줄임율	반복 압축 줄임율
			CT ¹⁾	RT ²⁾					
단위	-	hour	sec		kgf/cm ²		%		
실시 예 3-1	제조 예 3-1	20	8	92	0.08	0.16	65	7	8
실시 예 3-2	제조 예 3-2	20	8	92	0.09	0.16	66	8	7
실시 예 3-3	제조 예 3-3	20	8	93	0.08	0.16	64	8	10
실시 예 3-4	제조 예 3-4	20	8	92	0.09	0.16	66	7	10
실시 예 3-5	제조 예 3-5	20	8	93	0.08	0.15	66	7	8
실시 예 3-6	제조 예 3-6	20	8	93	0.09	0.16	65	8	8
비교 예 3-1	비교 제조 예 3-1	30	12	110	0.07	0.15	62	8	9
비교 예 3-2	비교 제조 예 3-2	31	14	125	0.06	0.13	63	10	12

비교 예 3-3	비교 제조 예 3-3	30	12	115	0.07	0.15	61	8	10
비교 예 3-4	비교 제조 예 3-4	31	14	124	0.06	0.14	62	10	12
1) CT: Cream Time 2) RT: Rise Time 3) 25% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 4) 50% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력									

[855]

[856] 상기 표 5 및 표 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 재생 가능한 천연자원으로부터 제조될 수 있는 제조예 3-1 내지 3-6에 따른 폴리올 조성물은 비교 제조예 3-1 내지 3-4에 따른 폴리올 조성물 대비 낮은 산가를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[857] 이에, 제조예 3-1 내지 3-6에 따른 폴리올 조성물은 비교 제조예 3-1 내지 3-4에 따른 폴리올 조성물 대비, 이소시아네이트계 조성물과의 반응성이 향상되어, 폴리우레탄 폼을 제조하기 위한 공정 시간이 줄어들며, 성형성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[858] 또한, 제조예 3-1 내지 3-6로부터 제조된 실시예 3-1 내지 3-6의 폴리우레탄 폼은 석유계 원료로부터 제조된 비교예 3-1 내지 3-4의 폴리우레탄 폼 대비, 동등 이상의 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[859] 따라서, 본 발명에 따른 폴리올 조성물 및 이를 포함하는 폴리우레탄 폼은 석유계 원료를 사용하지 않아 친환경적이며, 낮은 산가를 나타내어, 공정 시간의 효율성 및 성형성이 향상되며, 석유계 원료 대비 동등 이상의 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[860]

[861] <제4 제조예, 제4 실시예, 제4 실험예>

[862] 제4 제조예 - 폴리올 조성물의 제조

[863] 제조예 4-1

[864] 단계 (1) - 예비 중합체 제조

[865] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 이소소르비드 796g 및 수산화칼륨 22g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.

[866] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,904g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 6시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.

- [867] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 반응기 온도를 122°C까지 가열하였다. 이후, 반응기에 에틸렌 옥사이드 270g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 1시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [868] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 냉각하였으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [869] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 예비 중합체 3,000g을 수득하였다.
- [870] 단계 (2) - 폴리올 조성물 제조
- [871] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 상기 예비 중합체 796g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [872] 상기 반응기에 이중금속 시안화물(Double metal cyanide) 0.14g을 투입한 후, 프로필렌 옥사이드 2,204g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 약 6시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [873] 상기 반응기 내에 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반을 유지하였다. 반응기 온도를 90°C로 낮춘 후, 폴리올 조성물 3,000g을 수득하였다.
- [874] **제조예 4-2**
- [875] 제조예 4-1의 단계 (2)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,204g을 투입하는 대신 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물 2,204g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [876] **제조예 4-3**
- [877] 제조예 4-1의 단계 (2)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,204g을 투입하는 대신 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 5:5의 중량비로 혼합된 혼합물 2,204g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [878] **제조예 4-4**
- [879] 제조예 4-1의 단계 (2)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,204g을 투입하는 대신 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 4:6의 중량비로 혼합된 혼합물 2,204g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [880] **제조예 4-5**

- [881] 제조예 4-1의 단계 (1)에서 반응기에 수산화칼륨 22g을 투입하는 대신 반응기에 수산화칼륨 25g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [882] **제조예 4-6**
- [883] 제조예 4-1의 단계 (1)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,904g을 투입하는 대신 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,100g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [884] **제조예 4-7**
- [885] 제조예 4-1의 단계 (1)에서 반응기에 에틸렌 옥사이드 270g을 투입하는 대신 반응기에 에틸렌 옥사이드 300g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [886] **제조예 4-8**
- [887] 제조예 4-1의 단계 (2)에서 반응기에 이중금속 시안화물 0.14g을 투입하는 대신 반응기에 이중금속 시안화물 0.25g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [888] **제조예 4-9**
- [889] 제조예 4-1의 단계 (2)에서 반응기에 이중금속 시안화물 0.14g을 투입하는 대신 반응기에 이중금속 시안화물 0.10g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [890] **제조예 4-10**
- [891] 제조예 4-1의 단계 (2)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,204g을 투입하는 대신 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,300g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [892] **비교 제조예 4-1**
- [893] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 제조예 4-1의 단계(1)에서 수득한 예비 중합체 796g 및 수산화칼륨 9.8g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [894] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,204g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 약 9시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [895] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였다. 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 냉각하였으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [896] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 폴리올 조성물 3,000g을 수득하였다.
- [897] **비교 제조예 4-2**

- [898] 비교 제조예 4-1에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 2,204g을 투입하는 대신 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물 2,204g을 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리올 조성물을 수득하였다.
- [899] **비교 제조예 4-3**
- [900] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 이소소르비드 796g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [901] 상기 반응기에 이중금속 시안화물(Double metal cyanide) 0.14g을 투입한 후, 프로필렌 옥사이드 2,204g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 약 2시간 동안 중합 반응을 시도하였으나, 상기 이중금속 시안화물의 촉매가 활성화되지 않아, 상기 이소소르비드 및 프로필렌 옥사이드와의 중합 반응이 진행되지 않았다.
- [902] **비교 제조예 4-4**
- [903] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 제조예 4-1의 단계(1)에서 수득한 예비 중합체 796g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [904] 상기 반응기에 이중금속 시안화물(Double metal cyanide) 0.14g 및 수산화칼륨 22g을 투입한 후, 프로필렌 옥사이드 2,204g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 약 9시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [905] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였다. 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 냉각하였으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [906] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 폴리올 조성물 3,000g을 수득하였다.
- [907]
- [908] **제4 실시예 - 폴리우레탄 폼 제조**
- [909] **실시예 4-1**
- [910] 플라스틱 비커에 제조예 4-1에서 제조된 폴리올 조성물 30g을 투입하였다. 이후, 상기 비커에 증류수 3.5g, 실리콘 정포제로서 B-8629(Evonik社) 0.2g 및 L-1501(Momentive社) 0.9g을 투입하였으며, 아민 촉매로서 D-33LV(Air Products社) 0.5g 및 M-50(Tosoh社) 0.1g, 가교제로서 디에탄올아민 0.6g을 투입하였다. 이후, 고속 교반기로 4,000 rpm으로 3분간 혼합하여 혼합물을 수득하였다.
- [911] 이후, 상기 혼합물에 메틸렌디페닐이소시아네이트(CG-3701S, 금호社) 58 g을 투입한 후 발포하여, 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[912] 실시예 4-2 내지 4-10 및 비교예 4-1 내지 4-4

[913] 실시예 1에서 플라스틱 비커에 제조예 4-1에서 제조된 폴리올 조성물 30g을 투입하는 대신, 하기 표 8에 기재된 폴리올 조성물 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[914]

[915] 제4 실험예

[916] 실험예 4-1 - 불포화도 측정

[917] 제조예 4-1 내지 4-10 및 비교 제조예 4-1 내지 4-4에서 제조된 폴리올 조성물 30g을 250 ml의 제1 플라스크에 각각 투입하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 위해, 250 ml의 제2 플라스크를 준비하였다. 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은(Mercuric acetate) 50 ml 및 불순물 제거를 위해 마그네틱 바(magnetic bar)를 투입하며, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크의 마개를 실링한 후, 30분 간 교반하였다.

[918] 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다. 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 육안으로 관찰하였을 때, 종말점에서 분홍색이 약 15초 동안 유지될 때까지 0.1N(노르말 농도)의 수산화칼륨(KOH)으로 적정하였다. 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[919] [식 1]

[920] 불포화도(meq/g) = $(V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$

[921] 상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.

[922]

[923] 실험예 4-2 - 수평균분자량 측정

[924] 프탈산무수물 용액이 담겨진 각각의 용기에 제조예 4-1 내지 4-10 및 비교 제조예 4-1 내지 4-4에서 제조된 폴리올 조성물 2.75g을 각각 첨가한 후, 115°C로 30분 간 반응시켰다. 이후, 0.5N 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 적정하면서 pH를 관찰하여 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 실시하였으며, 상기 과정과 동일하게 pH 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이후, 측정된 값을 토대로 폴리올 조성물의 산가(mgKOH/g)를 계산하였다. 이후, 상기 산가 및 하기 관계식 1을 이용하여, 제조예 4-1 내지 4-10 및 비교 제조예 4-1 내지 4-4에서 제조된 폴리올 조성물의 수평균분자량을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[925] [관계식 1]

[926] 수평균분자량(g/mol) = (56,100 × 당량수)/측정된 산가

[927]

[928] 실험예 4-3 - 반응성 평가

[929] 촉매를 이용하여 제조예 4-1 내지 4-10 및 비교 제조예 4-1 내지 4-4의 폴리올 조성물을 제조함에 있어, 하기에 따른 기준으로 반응성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[930] - ⊙: 중합 반응이 원활히 이뤄짐

[931] - ○: 중합 반응이 진행되나, 중합 반응의 속도가 느림

[932] - x: 촉매가 활성화되지 않아, 중합 반응이 진행되지 않음

[933]

[934] [표7]

	단계 (1)) 촉매	단계 (1) 알킬렌 옥사이드	단계 (2) 촉매	단계 (2) 알킬렌 옥사이드	반응성	불포화도 (meq/g)	수 평 균 분 자 량 (g /m ol)
제 조 예 4-1	KOH	PO ¹⁾ +EO ²⁾	DMC ³⁾	PO	⊙	0.004	2,0 00
제 조 예 4-2	KOH	PO+EO	DMC	PO+EO	⊙	0.003	2,1 00
제 조 예 4-3	KOH	PO+EO	DMC	PO+EO	⊙	0.003	2,1 00
제 조 예 4-4	KOH	PO+EO	DMC	PO+EO	⊙	0.003	2,0 00
제 조 예 4-5	KOH	PO+EO	DMC	PO	⊙	0.004	2,2 00

제 조예 4-6	KOH	PO+EO	DMC	PO	⊙	0.004	2,4 00
제 조예 4-7	KOH	PO+EO	DMC	PO	⊙	0.004	2,3 00
제 조예 4-8	KOH	PO+EO	DMC	PO	⊙	0.003	2,0 00
제 조예 4-9	KOH	PO+EO	DMC	PO	⊙	0.004	2,0 00
제조 예 4 -10	KOH	PO+EO	DMC	PO	⊙	0.004	2,1 00
비 교제 조예 4-1	KOH	PO+EO	KOH	PO	○	0.040	2,0 00
비교 제 조예 4-2	KOH	PO+EO	KOH	PO+EO	○	0.035	2,1 00
비교 제 조예 4-3	DMC	N/A ⁴⁾			×	N/A ⁴⁾	
비교 제 조예 4-4	KOH	PO+EO	DMC +KOH	PO	○	0.025	2,0 00

1) PO: Propylene Oxide

2) EO: Ethylene Oxide

3) DMC: Double Metal Cyanide

4) N/A: 촉매가 활성화되지 않아, 중합 반응이 진행되지 않음

[935]

[936] 실험예 4-4 - 폴리우레탄 폼 물성 평가

[937] 실시예 4-1 내지 4-10 및 비교예 4-1 내지 4-4에서 제조된 폴리우레탄 폼을 각각 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 샘플을 제조하였다. 이후, ASTM D3574-86에 의거하며, UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여, 상기 샘플의 압축 정도, 신율, 압축영구줄임율, 및 반복압축줄임율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

[938]

[939] [표8]

	폴리올 조성물	불포화도 (meq/g)	25% 압 축 정도 ¹⁾ (kgf/cm ²)	50% 압 축 정도 ²⁾ (kgf/cm ²)	신율(%)	압축영구 줄임율(%)	반 복 압 축 줄 임 율(%)
실 시 예 4-1	제조예 4-1	0.004	0.09	0.16	69	7	8
실 시 예 4-2	제조예 4-2	0.003	0.08	0.15	68	8	10
실 시 예 4-3	제조예 4-3	0.003	0.10	0.15	65	8	7
실 시 예 4-4	제조예 4-4	0.003	0.08	0.16	67	8	8
실 시 예 4-5	제조예 4-5	0.004	0.09	0.15	66	8	9
실 시 예 4-6	제조예 4-6	0.004	0.09	0.15	68	8	10

실시예 4-7	제조예 4-7	0.004	0.08	0.14	65	7	10
실시예 4-8	제조예 4-8	0.003	0.10	0.15	62	9	8
실시예 4-9	제조예 4-9	0.004	0.10	0.16	65	8	7
실시예 4-10	제조예 4-10	0.004	0.09	0.16	64	8	7
비교예 4-1	비교 제조예 4-1	0.040	0.05	0.09	48	20	21
비교예 4-2	비교 제조예 4-2	0.035	0.05	0.08	47	18	19
비교예 4-3	비교 제조예 4-3	N/A ³⁾					
비교예 4-4	비교 제조예 4-4	0.025	0.06	0.09	50	17	20
1) 25% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 2) 50% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 3) N/A: 중합 반응이 진행되지 않아, 샘플이 제조되지 않음							

[940]

[941]

상기 표 7 및 표 8에서 확인할 수 있는 바와 같이, 약 2,000 g/mol 내지 2,400 g/mol의 수평균분자량 기준으로, 불포화도가 0.02 meq/g 이하인 폴리올 조성물로 부터 제조된 실시예 4-1 내지 4-10의 폴리우레탄 폼은 비교예 4-1 내지 4-4 대비 정도, 신율 등 기계적 물성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 불포화도의 차이는 폴리올 조성물 제조 시, 촉매의 종류 또는 촉매의 투입 시점에 따라 달라질 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 비교 제조예 3의 경우, 단계 (1)의 예비 중합체 제조 공정에서 수산화 칼륨 촉매가 아닌 이중금속 시

안화물 촉매를 사용함에 따라, 촉매가 활성화되지 않아 중합 반응이 진행되지 않는 문제를 확인할 수 있었다. 또한, 단계 (2)의 폴리올 조성물 제조 공정에서 이중 금속 시안화물 촉매가 아닌, 수산화 칼륨 촉매를 사용하거나, 이중금속 시안화물 촉매와 수산화 칼륨 촉매를 병용하여 사용하는 경우, 제조된 폴리올 조성물의 불포화도가 0.02 meq/g를 초과하며, 폴리우레탄 폼의 경도, 신율, 압축영구줄임율 및 반복압축줄임율의 물성이 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[942]

[943] <제5 제조예, 제5 실시예, 제5 실험예>

[944] 제5 제조예 - 폴리에테르 폴리올의 제조

[945] 제조예 5-1

[946] 단계 (1) - 제1 중합체 제조

[947] 가압 및 가열이 가능한 배치식 반응기에 이소소르비드:수산화칼륨을 50:1의 중량비로 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 상기 반응기 내부를 치환하고 112°C 까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 약 3시간 동안 상기 반응기 내 수분을 제거하였다.

[948] 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 240 중량부를 약 4 g/min의 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 약 6시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다. 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 상기 반응기 온도를 약 122°C까지 가열하였다.

[949] 이후, 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 에틸렌 옥사이드 34 중량부를 약 2 g/min의 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 약 1시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.

[950] 반응이 완료된 후, 상기 반응기 온도를 약 90°C로 냉각하였으며, 상기 반응기에 금속 흡착제로서 AMBOSOL 및 필터 에이드(Aid)로서 규조토를 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.

[951] 이후, 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 상기 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 필터링하여 제1 중합체를 수득하였다.

[952] 단계 (2) - 제2 중합체 제조

[953] 상기 반응기에 상기 제1 중합체를 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 상기 반응기 내부를 치환하고 약 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 상기 반응기 내 수분을 제거하였다.

[954] 이후, 상기 반응기에 상기 제1 중합체:이중금속 시안화물(Double metal cyanide)을 5,680:1의 중량비로 투입하였다.

[955] 이후, 상기 반응기에 상기 제1 중합체 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 270 중량부를 약 4 g/min의 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 약 6시간

30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다. 상기 반응기 내에 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반을 유지하였다. 상기 반응기 온도를 90°C로 낮춘 후, 폴리에테르 폴리올인 제2 중합체를 수득하였다.

[956] **제조예 5-2**

[957] 제조예 5-1의 단계 (2)에서 상기 반응기에 상기 제1 중합체 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 270 중량부를 투입하는 대신 상기 반응기에 상기 제1 중합체 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물 270 중량부를 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[958] **제조예 5-3**

[959] 제조예 5-1의 단계 (1)에서 상기 반응기에 이소소르비드:수산화칼륨을 50:1의 중량비로 투입하는 대신 상기 반응기에 이소소르비드:수산화칼륨을 70:1의 중량비로 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[960] **제조예 5-4**

[961] 제조예 5-1의 단계 (1)에서 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 240 중량부를 투입하는 대신, 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 350 중량부를 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[962] **제조예 5-5**

[963] 제조예 5-1의 단계 (1)에서 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 에틸렌 옥사이드 34 중량부를 투입하는 대신, 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 에틸렌 옥사이드 60 중량부를 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[964] **제조예 5-6**

[965] 제조예 5-1의 단계 (1)에서 약 3시간 동안 상기 반응기 내 수분을 제거하는 대신 약 1시간 동안 상기 반응기 내 수분을 제거하는 것을 제외하고는, 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[966] **제조예 5-7**

[967] 제조예 5-1의 단계 (2)에서 상기 반응기에 제1 중합체:이중금속 시안화물을 5,680:1의 중량비로 투입하는 대신 상기 반응기에 제1 중합체:이중금속 시안화물을 20,500:1의 중량비로 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[968] **비교 제조예 5-1**

[969] 단계 (1) - 제1 중합체 제조

[970] 가압 및 가열이 가능한 배치식 반응기에 이소소르비드:수산화칼륨을 50:1의 중량비로 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 상기 반응기 내부를 치환하고 112°C

까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 약 3시간 동안 상기 반응기 내 수분을 제거하였다.

- [971] 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 240 중량부를 약 4 g/min의 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 약 6시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다. 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 상기 반응기 온도를 약 122°C까지 가열하였다.
- [972] 이후, 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 에틸렌 옥사이드 34 중량부를 약 2 g/min의 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 약 1시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [973] 반응이 완료된 후, 상기 반응기 온도를 약 90°C로 냉각하였으며, 상기 반응기에 금속 흡착제로서 AMBOSOL 및 필터 에이드(Aid)로서 규조토를 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [974] 이후, 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 상기 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 필터링하여 제1 중합체를 수득하였다.
- [975] 단계 (2) - 제2 중합체 제조
- [976] 상기 반응기에 상기 제1 중합체:수산화칼륨을 100:1의 중량비로 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 상기 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 상기 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [977] 이후, 상기 반응기에 상기 제1 중합체 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 270 중량부를 약 4 g/min의 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 약 6시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [978] 상기 반응기 내에 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반을 유지하였다. 상기 반응기 온도를 90°C로 낮춘 후, 상기 반응기에 금속 흡착제로서 AMBOSOL 및 필터 에이드(Aid)로서 규조토를 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [979] 이후, 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 상기 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 필터링하여 폴리에테르 폴리올인 제2 중합체를 수득하였다.
- [980] 비교 제조예 5-2
- [981] 비교 제조예 5-1에서 상기 반응기에 상기 제1 중합체 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 270 중량부를 투입하는 대신 상기 반응기에 상기 제1 중합체 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물 270 중량부를 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[982] **비교 제조예 5-3**

[983] 가압 및 가열이 가능한 배치식 반응기에 이소소르비드를 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 상기 반응기 내 수분을 제거하였다.

[984] 이후, 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 이중금속 시안화물(Double metal cyanide)을 0.017 중량부로 투입하였다.

[985] 이후, 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 270 중량부를 약 4 g/min의 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 약 2시간 동안 중합 반응을 시도하였으나, 상기 이중금속 시안화물의 촉매가 활성화되지 않아, 상기 이소소르비드 및 프로필렌 옥사이드와의 중합 반응이 진행되지 않았다.

[986] **비교 제조예 5-4**

[987] 비교 제조예 5-1의 단계(1)에서 상기 반응기에 이소소르비드:수산화칼륨을 50:1의 중량비로 투입하는 대신 상기 반응기에 이소소르비드:수산화칼륨을 20:1의 중량비로 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[988] **비교 제조예 5-5**

[989] 단계 (1) - 제1 중합체 제조

[990] 가압 및 가열이 가능한 배치식 반응기에 이소소르비드:수산화칼륨을 50:1의 중량비로 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 상기 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 약 1시간 동안 상기 반응기 내 수분을 제거하였다.

[991] 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물 270 중량부를 약 4 g/min의 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 약 6시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.

[992] 반응이 완료된 후, 상기 반응기 온도를 약 90°C로 냉각하였으며, 상기 반응기에 금속 흡착제로서 AMBOSOL 및 필터 에이드(Aid)로서 규조토를 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.

[993] 이후, 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 상기 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 필터링하여 제1 중합체를 수득하였다.

[994] 단계 (2) - 제2 중합체 제조

[995] 상기 반응기에 상기 제1 중합체:수산화칼륨을 100:1의 중량비로 투입하였다.

이후, 질소를 이용하여 상기 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 상기 반응기 내 수분을 제거하였다.

[996] 이후, 상기 반응기에 상기 제1 중합체 100 중량부 대비, 프로필렌 옥사이드 270 중량부를 약 4 g/min의 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 약 6시간

30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.

[997] 상기 반응기 내에 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반을 유지하였다. 상기 반응기 온도를 90°C로 낮춘 후, 상기 반응기에 금속 흡착제로서 AMBOSOL 및 필터 에이드(Aid)로서 규조토를 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.

[998] 이후, 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 상기 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 필터링하여 폴리에테르 폴리올인 제2 중합체를 수득하였다.

[999] 비교 제조예 5-6

[1000] 비교 제조예 5-1의 단계(1)에서 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비 에틸렌 옥사이드 34 중량부를 투입하는 대신, 상기 반응기에 상기 이소소르비드 100 중량부 대비 에틸렌 옥사이드 250 중량부를 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 5-1과 동일한 공정에 의해 제2 중합체를 수득하였다.

[1001] 상기 제조예 5-1 내지 5-7 및 비교 제조예 5-1 내지 5-6의 제조 공정에서 사용된 촉매, 반응물, 반응 조건은 하기 표 9에 나타내었다.

[1002]

[1003] [표9]

	단계 (1)					단계 (2)		
	촉매	이소소르비드:촉매 중량비	AO ¹⁾ 종류	PO:EO 중량비	수분 제거 시간 (h)	촉매	제1중합체:촉매 중량비	AO 종류
제조예 5-1	KOH	50:1	PO ²⁾ , EO ³⁾	7.06:1	3	DMC ⁴⁾	5,680:1	PO
제조예 5-2	KOH	50:1	PO, EO	7.06:1	3	DMC	5,680:1	PO+EO 혼합물
제조예 5-3	KOH	70:1	PO, EO	7.06:1	3	DMC	5,680:1	PO
제조예 5-4	KOH	50:1	PO, EO	10.3:1	3	DMC	5,680:1	PO
제조예 5-5	KOH	50:1	PO, EO	4:1	3	DMC	5,680:1	PO
제조예 5-6	KOH	50:1	PO, EO	7.06:1	1	DMC	5,680:1	PO

제조 예 5-7	KOH	50:1	PO, EO	7.06:1	3	DMC	20,500:1	PO
비교제 조예 5-1	KOH	50:1	PO, EO	7.06:1	3	KOH	100:1	PO
비교제 조예 5-2	KOH	50:1	PO, EO	7.06:1	3	KOH	100:1	PO+EO 혼합물
비교 제조 예 5-3	DMC	N/A ⁵⁾						
비교 제조 예 5-4	KOH	20:1	PO, EO	7.06:1	3	KOH	100:1	PO
비교 제조 예 5-5	KOH	50:1	PO+EO 혼합물	1.5:1	1	KOH	100:1	PO
비교제 조예 5-6	KOH	50:1	PO, EO	1:1.04	3	KOH	100:1	PO
1) AO: Alkylene Oxide 2) PO: Propylene Oxide 3) EO: Ethylene Oxide 4) DMC: Double Metal Cyanide 5) N/A: 촉매가 활성화되지 않아, 중합 반응이 진행되지 않음								

[1004]

[1005] 제5 실시예 - 폴리우레탄 폼 제조[1006] 실시예 5-1

[1007] 플라스틱 비커에 제조예 5-1에서 제조된 폴리에테르 폴리올 30g을 투입하였다. 이후, 상기 비커에 증류수 3.5g, 실리콘 정포제로서 B-8629(Evonik社) 0.2g 및 L-1501(Momentive社) 0.9g을 투입하였으며, 아민 촉매로서 D-33LV(Air Products社) 0.5g 및 M-50(Tosoh社) 0.1g, 가교제로서 디에탄올아민 0.6g을 투입하였다. 이후, 고속 교반기로 4,000 rpm으로 3분간 혼합하여 혼합물을 수득하였다.

[1008] 이후, 상기 혼합물에 메틸렌디페닐이소시아네이트(CG-3701S, 금호社) 58 g을 투입한 후 발포하여, 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[1009] 실시예 5-2 내지 5-7 및 비교예 5-1 내지 5-6

[1010] 실시예 5-1에서 플라스틱 비커에 제조예 5-1에서 제조된 폴리에테르 폴리올 30g을 투입하는 대신, 하기 표 11에 기재된 폴리에테르 폴리올 30g을 투입하는

것을 제외하고는, 실시예 5-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

[1011]

[1012] **제5 실험예**

[1013] **실험예 5-1 - 잔류 수분 함량 측정**

[1014] 제조예 5-1 내지 5-7 및 비교 제조예 5-1 내지 5-6의 단계 (1)의 탈수 공정 후, 탈수된 각각의 조성물에 대해, 칼 피셔 전기량 적정 방법(Karl Fischer coulometric titration method)에 의거하여 조성물 총 중량 대비 잔류하는 수분 함량을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

[1015]

[1016] **실험예 5-2 - 불포화도 측정**

[1017] 제조예 5-1 내지 5-7 및 비교 제조예 5-1 내지 5-6에서 제조된 폴리에테르 폴리올 30g을 250 ml의 제1 플라스크에 각각 투입하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 위해, 250 ml의 제2 플라스크를 준비하였다. 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은(Mercuric acetate) 50 ml 및 불순물 제거를 위해 마그네틱 바(magnetic bar)를 투입하며, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크의 마개를 실링한 후, 30분 간 교반하였다.

[1018] 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반하였다. 이후, 상기 제1 플라스크 및 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 육안으로 관찰하였을 때, 종말점에서 분홍색이 약 15초 동안 유지될 때까지 0.1N(노르말 농도)의 수산화칼륨(KOH)으로 적정하여 불포화도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

[1019]

[1020] **실험예 5-3 - 반응성 평가**

[1021] 촉매를 이용한 제조예 5-1 내지 5-7 및 비교 제조예 5-1 내지 5-6의 폴리에테르 폴리올을 제조합에 있어, 하기에 따른 기준으로 반응성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

[1022] - ⊙: 중합 반응이 원활히 이뤄짐

[1023] - ○: 중합 반응이 진행되나, 중합 반응의 속도가 느림

[1024] - x: 촉매가 활성화되지 않아, 중합 반응이 진행되지 않음

[1025]

[1026] **실험예 5-4 - 수평균분자량 측정**

[1027] 프탈산무수물 용액이 담겨진 각각의 용기에 제조예 5-1 내지 5-7 및 비교 제조예 5-1 내지 5-6에서 제조된 폴리에테르 폴리올 2.75g을 각각 첨가한 후, 115°C로 30분 간 반응시켰다. 이후, 0.5N 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 적정하면서 pH를 관찰하여 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 실시하였으며, 상기 과정과 동일하게 pH 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이후, 측

정된 값을 토대로 폴리올 조성물의 산가(mgKOH/g)를 계산하였다. 이후, 상기 산가 및 하기 관계식 1을 이용하여, 제조예 5-1 내지 5-7 및 비교 제조예 5-1 내지 5-6에서 제조된 폴리에테르 폴리올의 수평균분자량을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

[1028] [관계식 1]

[1029] 수평균분자량(g/mol) = (56,100 × 당량수)/측정된 산가

[1030]

[1031] [표10]

	잔류 수분 함량 (PPM)	불포화도 (meq/g)	반응성	수평균 분자량 (g/mol)
제조예 5-1	220	0.004	⊙	2,000
제조예 5-2	230	0.003	⊙	2,100
제조예 5-3	280	0.003	⊙	2,000
제조예 5-4	220	0.004	⊙	2,200
제조예 5-5	220	0.004	⊙	2,100
제조예 5-6	1,180	0.003	⊙	2,000
제조예 5-7	220	0.004	⊙	2,000
비교 제조예 5-1	220	0.038	○	2,100
비교 제조예 5-2	230	0.040	○	2,000
비교 제조예 5-3	N/A ¹⁾		×	N/A ²⁾
비교 제조예 5-4	270	0.041	○	2,100
비교 제조예 5-5	1,320	0.038	○	2,000
비교 제조예 5-6	230	0.040	○	2,200
1),2) N/A: 측정하지 않음				

[1032]

[1033] 실험예 5-5 - 폴리우레탄 폼 물성 평가

[1034] 실시예 5-1 내지 5-7 및 비교예 5-1 내지 5-6에서 제조된 폴리우레탄 폼을 각각 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 샘플을 제조하였다. 이후, ASTM D3574-86에 의거하며, UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여, 상기 샘플의 압축 정도, 신율, 압축영구줄임율, 및 반복압축줄임율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

[1035]

[1036] 실험예 5-6 - 외관 평가

[1037] 실시예 5-1 내지 5-7 및 비교예 5-1 내지 5-6에서 제조된 폴리우레탄 폼의 외관을 하기에 따른 기준으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

[1038] - 양호: 육안으로 관찰하였을 때, 폴리우레탄 폼의 전체 표면이 매끈함

[1039] - 불량: 육안으로 관찰하였을 때, 폴리우레탄 폼의 전체 표면 중 적어도 일부에 거칠기가 발생함

[1040]

[1041] 실험예 5-7 - 색상 평가

[1042] 실시예 5-1 내지 5-7 및 비교예 5-1 내지 5-6에서 제조된 폴리우레탄 폼의 색상을 평가하기 위하여, ASTM E313-96에 의거하여, 미니스캔 XE플러스(헌터랩社)를 사용하여 황색도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다. 측정 값이 클수록 황색에 가까운 것이며, 측정 값이 작을수록 맑고 투명한 것으로 평가한다.

[1043]

[1044] [표11]

	폴리에테르 폴리올	25% 압축 정도 ¹⁾ (kgf/cm ²)	50% 압축 정도 ²⁾ (kgf/cm ²)	신율(%)	압축 영구 줄임율(%)	반복 압축 줄임율(%)	외관 평가	색상 평가 (yellow index)
실시예 5-1	제조예 5-1	0.09	0.16	69	7	8	양호	10.3
실시예 5-2	제조예 5-2	0.08	0.15	68	8	10	양호	11.5
실시예	제조예 5-3	0.09	0.16	67	8	11	양호	10.4

5 - 3								
실 시 예 5 - 4	제 조 예 5-4	0.09	0.16	69	7	10	양호	10 .9
실 시 예 5 - 5	제 조 예 5-5	0.08	0.16	67	9	11	양호	9.2
실 시 예 5 - 6	제 조 예 5-6	0.06	0.13	62	12	13	양호	10 .5
실 시 예 5 - 7	제 조 예 5-7	0.06	0.13	63	11	14	양호	10 .2
비 교 예 5 - 1	비 교 제 조 예 5-1	0.03	0.08	48	20	21	양호	15 .2
비 교 예	비 교 제 조 예 5-2	0.03	0.08	47	18	19	양호	15 .3

5 - 2								
비 교 예 5 - 3	비교 제 조예 5-3	N/A ³⁾						
비 교 예 5 - 4	비교 제 조예 5-4	0.03	0.07	42	20	21	양호	18 .3
비 교 예 5 - 5	비교 제 조예 5-5	0.03	0.07	38	23	20	불량	38 .2
비 교 예 5 - 6	비교 제 조예 5-6	0.03	0.08	37	21	19	불량	45 .3
1) 25% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 2) 50% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 3) N/A: 중합 반응이 진행되지 않아, 샘플이 제조되지 않음								

[1045] 상기 표 9 내지 표 11에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 폴리에테르 폴리올을 포함하는 실시예 5-1 내지 5-7의 폴리우레탄 폼은 비교예 5-1, 5-2, 5-4 내지 5-6의 폴리우레탄 폼 대비 경도, 신율, 압축영구줄임율 및 반복압축줄임율의 기계적 물성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 5-1 내지 5-7의 폴리우레탄 폼은 비교예 5-5, 5-6 대비 외관 상태가 우수한 것을 확인할 수 있었다.

- [1046] 상기 폴리우레탄 폼의 기계적 물성의 차이는 폴리에테르 폴리올 제조 시, 촉매의 종류 및 촉매의 투입 시점에 따라 달라질 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 비교 제조에 3의 경우, 단계 (1)의 제1 중합체 제조 공정에서 알칼리 촉매가 아닌 이중금속 시안화물 촉매를 사용함에 따라, 촉매의 비활성화로 인해 중합반응이 진행되지 않았다. 또한, 단계 (2)의 폴리에테르 폴리올인 제2 중합체 제조 공정에서 이중금속 시안화물 촉매가 아닌, 알칼리 촉매를 사용하는 경우, 폴리에테르 폴리올이 높은 불포화도를 나타내며, 폴리우레탄 폼의 경도, 신율, 압축영구줄임율 및 반복압축줄임율의 물성이 저하된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 폴리우레탄 폼의 외관 상태는 폴리에테르 폴리올 제조 시, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드와의 함량 비율에 따라 달라질 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [1047]
- [1048] <제6 제조에, 제6 실시예, 제6 실험예>
- [1049] 제6 제조에 - 폴리에테르 폴리올 제조
- [1050] 제조에 6-1
- [1051] 단계 (1) - 예비 중합체 제조
- [1052] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 이소소르비드 798g 및 수산화칼륨 21g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [1053] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 1,900g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 115°C의 온도 조건에서 6시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [1054] 상기 반응기 내 잔류하는 프로필렌 옥사이드가 모두 반응할 때까지 교반하였으며, 반응이 완료된 후 반응기 온도를 122°C까지 가열하였다. 이후, 반응기에 에틸렌 옥사이드 275g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 120°C의 온도 조건에서 1시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 125°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [1055] 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 냉각하였으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 반응물 내 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [1056] 상기 반응물 내 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 예비 중합체 3,000g을 수득하였다.
- [1057] 단계 (2) - 폴리에테르 폴리올 제조
- [1058] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 상기 예비 중합체 795g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [1059] 상기 반응기에 이중금속 시안화물(Double metal cyanide) 0.14g을 투입한 후,

- [1060] 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물 2,200g을 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 약 7시간 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [1061] 상기 반응기 내에 잔류하는 상기 혼합물이 모두 반응할 때까지 교반을 유지하였다. 반응기 온도를 90°C로 낮춘 후, 폴리에테르 폴리올 3,000g을 수득하였다.
- [1062] **제조예 6-2**
- [1063] 제조예 6-1의 단계 (2)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 대신, 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 5.5:4.5의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1064] **제조예 6-3**
- [1065] 제조예 6-1의 단계 (2)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 대신, 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 5:5의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1066] **제조예 6-4**
- [1067] 제조예 6-1의 단계 (2)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 대신, 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 4.5:5.5의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1068] **제조예 6-5**
- [1069] 제조예 6-1의 단계 (2)에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 대신, 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 4:6의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1070] **제조예 6-6**
- [1071] 제조예 6-1의 단계 (2)에서 반응기에 이중금속 시안화물 0.14g을 투입하는 대신 반응기에 이중금속 시안화물 0.16g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1072] **제조예 6-7**
- [1073] 제조예 6-1의 단계 (2)에서 반응기에 이중금속 시안화물 0.14g을 투입하는 대신 반응기에 이중금속 시안화물 0.12g을 투입하는 것을 제외하고는, 제조예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1074] **비교 제조예 6-1**
- [1075] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 제조예 6-1의 단계(1)에서 수득한 예비 중합체 796g 및 수산화칼륨 9.8g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.

- [1076] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물 2,204g을 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 약 9시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.
- [1077] 상기 반응기 내 잔류하는 상기 혼합물이 모두 반응할 때까지 교반하였다. 반응이 완료된 후, 반응기 온도를 90°C로 낮추었으며, 반응기에 AMBOSOL 50g 및 규조토 5g을 투입하고, 약 100°C의 온도 조건에서 3시간 동안 교반하여 잔류하는 금속 이온을 제거하였다.
- [1078] 상기 잔류하는 금속 이온이 검출되지 않음을 확인한 후, 반응기 온도를 70°C로 낮춘 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 폴리에테르 폴리올 3,000g을 수득하였다.
- [1079] **비교 제조예 6-2**
- [1080] 비교 제조예 6-1에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 대신, 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 5:5의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1081] **비교 제조예 6-3**
- [1082] 제조예 6-1에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 대신, 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 30:1의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1083] **비교 제조예 6-4**
- [1084] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 제조예 6-1의 단계(1)에서 수득한 예비 중합체 795g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [1085] 상기 반응기에 이중금속 시안화물(Double metal cyanide) 0.14g을 투입한 후, 에틸렌 옥사이드 2,200g을 일정한 속도로 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 약 2시간 동안 중합 반응을 시도하였으나, 상기 이중금속 시안화물의 촉매가 활성화되지 않아, 상기 예비 중합체 및 에틸렌 옥사이드와의 중합 반응이 진행되지 않았다.
- [1086] **비교 제조예 6-5**
- [1087] 가압 및 가열이 가능한 반응기에 제조예 6-1의 단계(1)에서 수득한 예비 중합체 796g 및 수산화칼륨 9.8g을 투입하였다. 이후, 질소를 이용하여 반응기 내부를 치환하고 112°C까지 가열한 후, 진공 감압 조건하에 반응기 내 수분을 제거하였다.
- [1088] 상기 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물 2,204g을 투입하면서, 약 110°C의 온도 조건에서 약 9시간 30분 동안 반응을 진행하였다. 이때, 반응기 온도가 115°C를 넘지 않도록 조절하였다.

- [1089] 상기 반응기 내 잔류하는 상기 혼합물이 모두 반응할 때까지 교반하였다. 반응기 온도를 90°C로 냉각한 후, 잔여 부산물을 여과기를 통해 제거하여 폴리에테르 폴리올 3,000g을 수득하였다.
- [1090] **비교 제조예 6-6**
- [1091] 비교 제조예 6-5에서 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 6:4의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 대신, 반응기에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 1:30의 중량비로 혼합된 혼합물을 투입하는 것을 제외하고는, 비교 제조예 6-5와 동일한 공정에 의해 폴리에테르 폴리올을 수득하였다.
- [1092]
- [1093] **제6 실시예 - 폴리우레탄 폼 제조**
- [1094] **실시예 6-1**
- [1095] 플라스틱 비커에 제조예 6-1에서 제조된 폴리에테르 폴리올 30g을 투입하였다. 이후, 상기 비커에 증류수 3.5g, 실리콘 정포제로서 B-8629(Evonik社) 0.2g 및 L-1501(Momentive社) 0.9g을 투입하였으며, 아민 촉매로서 D-33LV(Air Products社) 0.5g 및 M-50(Tosoh社) 0.1g, 가교제로서 디에탄올아민 0.6g을 투입하였다. 이후, 고속 교반기로 4,000 rpm으로 3분간 혼합하여 혼합물을 수득하였다.
- [1096] 이후, 상기 혼합물에 메틸렌디페닐이소시아네이트(CG-3701S, 금호社) 58 g을 투입한 후 발포하여, 폴리우레탄 폼을 제조하였다.
- [1097] **실시예 6-2 내지 6-7 및 비교예 6-1 내지 6-6**
- [1098] 실시예 6-1에서 플라스틱 비커에 제조예 6-1에서 제조된 폴리에테르 폴리올 30g을 투입하는 대신, 하기 표 13에 기재된 폴리에테르 폴리올 30g을 투입하는 것을 제외하고는, 실시예 6-1과 동일한 공정에 의해 폴리우레탄 폼을 제조하였다.
- [1099]
- [1100] **제6 실험예**
- [1101] **실험예 6-1 - 1차 알코올의 함량 측정**
- [1102] 제조예 6-1 내지 6-7 및 비교 제조예 6-1 내지 6-6에서 제조된 폴리에테르 폴리올을 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 확인한 후, ^{13}C NMR 스펙트럼에서 나타나는 약 61 ppm의 피크를 분석하여 함량을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다. 또한, 제조예 6-1에서 제조된 폴리에테르 폴리올의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 도 10에 도시된 바와 같으며, 비교 제조예 6-1에서 제조된 폴리에테르 폴리올의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 도 11에 도시된 바와 같다.
- [1103]
- [1104] **실험예 6-2 - 수평균분자량 측정**
- [1105] 프탈산무수물 용액이 담겨진 각각의 용기에 제조예 6-1 내지 6-7 및 비교 제조예 6-1 내지 6-6에서 제조된 폴리에테르 폴리올 2.75g을 각각 첨가한 후, 115°C로 30분 간 반응시켰다. 이후, 0.5N 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 적정하면서

pH를 관찰하여 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이와 별도로, 블랭크(blank) 테스트를 실시하였으며, 상기 과정과 동일하게 pH 변곡점까지 소요된 수산화나트륨(NaOH)의 부피(ml)를 측정하였다. 이후, 측정된 값을 토대로 폴리에테르 폴리올의 산가(mgKOH/g)를 계산하였다. 이후, 상기 산가 및 하기 관계식 1을 이용하여, 제조예 6-1 내지 6-7 및 비교 제조예 6-1 내지 6-6에서 제조된 폴리에테르 폴리올의 수평균분자량을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

[1106] [관계식 1]

[1107] 수평균분자량(g/mol) = (56,100 × 당량수)/측정된 산가

[1108]

[1109] 실험예 6-3 - 점도 측정

[1110] 25 °C에서 Brookfield社의 DV-2를 이용하여, 제조예 6-1 내지 6-7 및 비교 제조예 6-1 내지 6-6에서 제조된 각각의 폴리에테르 폴리올의 점도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

[1111]

[1112] 실험예 6-4 - 저장 안정성 평가

[1113] 제조예 6-1 내지 6-7 및 비교 제조예 6-1 내지 6-6에서 제조된 각각의 폴리에테르 폴리올을 450ml 크기의 샘플 병에 각각 투입한 후, -3°C의 조건에서 1시간 동안 보관하였다. 1시간 이후의 상기 폴리에테르 폴리올에 대해, 하기에 따른 기준으로 저장 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

[1114] - ○: 겔 현상이 발생하지 않음

[1115] - x: 겔 현상이 발생함

[1116]

[1117] 실험예 6-5 - 반응성 평가

[1118] 촉매를 이용한 제조예 6-1 내지 6-7 및 비교 제조예 6-1 내지 6-6의 폴리에테르 폴리올을 제조회에 있어, 하기에 따른 기준으로 반응성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

[1119] - ◎: 중합 반응이 원활히 이뤄짐

[1120] - ○: 중합 반응이 진행되나, 중합 반응의 속도가 느림

[1121] - x: 촉매가 활성화되지 않아, 중합 반응이 진행되지 않음

[1122]

[1123] 실험예 6-6 - 잔류 금속 함량 측정

[1124] 원자흡광광도법을 이용하여 제조예 6-1 내지 6-7 및 비교 제조예 6-1 내지 6-6에서 제조된 각각의 폴리에테르 폴리올 내 잔류 금속 함량을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

[1125]

[1126] [표12]

	1차 알코올 함량 (mol %)	수평균 분자량 (g/mol)	점도 (cPs)	저장 안정성	반응성	잔류 금속 함량 ¹⁾ (PPM)
제조예 6-1	47	2,000	400	○	⊙	< 1
제조예 6-2	52	2,100	420	○	⊙	< 1
제조예 6-3	56	2,100	440	○	⊙	< 1
제조예 6-4	62	2,000	450	○	⊙	< 1
제조예 6-5	65	2,200	470	○	⊙	< 1
제조예 6-6	49	2,400	410	○	⊙	< 1
제조예 6-7	45	2,300	395	○	⊙	< 1
비교 제조예 6-1	0	2,000	340	○	○	< 1
비교 제조예 6-2	0	2,100	350	○	○	< 1
비교 제조예 6-3	8	2,000	380	○	⊙	< 1
비교 제조예 6-4	N/A ²⁾				×	N/A ³⁾
비교 제조예 6-5	0	2,100	350	○	○	9,500
비교 제조예 6-6	93	2,000	1,110	×	○	9,400
1) 잔류 금속 함량: 폴리에테르 폴리올 총 중량 기준 칼륨의 함량 2),3) N/A: 측정하지 않음						

[1127]

[1128] 실험예 6-7 - 폴리우레탄 폼 물성 평가

[1129] 실시예 6-1 내지 6-7 및 비교예 6-1 내지 6-6에서 제조된 폴리우레탄 폼을 각각 5 cm × 5 cm의 규격으로 재단하여 샘플을 제조하였다. 이후, ASTM D3574-86에 의거하며, UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여, 상기 샘플의 압축 정도, 신율, 압축영구줄임율, 및 반복압축줄임율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 13에 나타내었다.

[1130]

[1131] [표13]

	폴리에테르 폴리올	1차 알코올 함량 (mol %)	25% 압축 정도 ¹⁾ (kgf/cm ²)	50% 압축 정도 ²⁾ (kgf/cm ²)	신율(%)	압축영구 줄임율(%)	반복 압축 줄임율(%)
실시예 6-1	제조예 6-1	47	0.09	0.15	67	7	8
실시예 6-2	제조예 6-2	52	0.09	0.15	68	8	9
실시예 6-3	제조예 6-3	56	0.10	0.16	69	8	9
실시예 6-4	제조예 6-4	62	0.10	0.16	69	8	10
실시예 6-5	제조예 6-5	65	0.10	0.16	69	8	10
실시예 6-6	제조예 6-6	49	0.09	0.15	67	8	9

6 -6							
실 시 예 6 -7	제조예 6-7	45	0.09	0.14	66	7	9
비 교 예 6 -1	비교 제 조예 6-1	0	0.05	0.09	48	20	21
비 교 예 6 -2	비교 제 조예 6-2	0	0.05	0.08	47	18	19
비 교 예 6 -3	비교 제 조예 6-3	8	0.06	0.09	49	17	18
비 교 예 6 -4	비교 제 조예 6-4	N/A ³⁾					
비 교 예 6 -5	비교 제 조예 6-5	0	0.04	0.07	45	23	22
비 교 예	비교 제 조예 6-6	93	0.06	0.10	51	17	17

6							
-6							
1) 25% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 2) 50% 압축 정도: 샘플을 25% 압축시켰을 때의 반발력 3) N/A: 중합 반응이 진행되지 않아, 샘플이 제조되지 않음							

[1132] 상기 표 12 및 표 13에서 확인할 수 있는 바와 같이, 1차 알코올의 함량이 10 mol % 내지 90 mol%인 폴리에테르 폴리올로부터 제조된 실시예 6-1 내지 6-7의 폴리우레탄 폼은 비교예 대비 정도, 신율 등 기계적 물성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[1133] 구체적으로, 비교예 6-1 내지 6-3은 폴리에테르 폴리올의 1차 알코올의 함량이 10 mol% 미만을 나타내어, 이소시아네이트와의 반응성이 저하되어, 제조된 폴리우레탄 폼의 물성이 저하된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 6-4는 이중금속 시안화물 촉매를 사용하였으나, 에틸렌 옥사이드와의 낮은 반응성으로 인해, 중합 반응이 진행되지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 6-5, 6-6는 에틸렌 옥사이드와의 높은 반응성을 가진 수산화칼륨 촉매를 사용하였으나, 잔류하는 촉매의 함량이 높아, 제조된 폴리우레탄 폼의 물성이 저하된 것을 확인할 수 있었다.

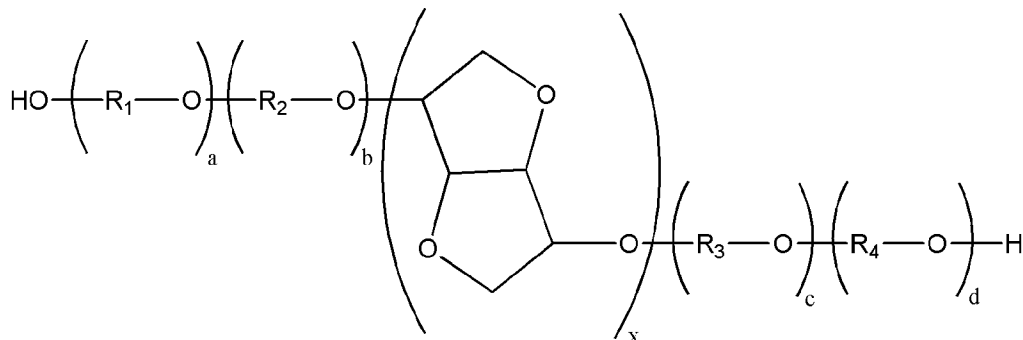
[1134]

산업상 이용가능성

[1135] 실시예는 이소시아네이트와의 반응성이 우수하며, 제조된 폴리우레탄 폼의 경도 및 외관 품질이 우수한 폴리올 조성물 및 이의 제조방법, 상기 폴리올 조성물을 포함하는 폴리우레탄 제조용 조성물 및 배터리 모듈에 적용될 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 폴리올 조성물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기이며,

R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기이고,

x 는 1 내지 10의 정수이며,

a 및 d 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

b 및 c 는 각각 독립적으로 0 내지 30의 정수이며,

$b+c$ 는 1 내지 60의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 단위를 포함하는 것인 폴리올 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

상기 R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 에틸렌기인 것인 폴리올 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 프로필렌기인 것인 폴리올 조성물.

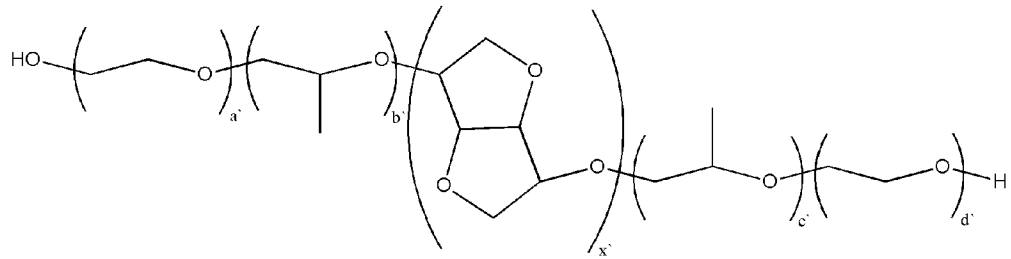
[청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 $(a+d):(b+c)$ 의 비율은 1:1.5 내지 1:6인 것인 폴리올 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 폴리올 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

x' 는 1 내지 5의 정수이며,

a' 및 d' 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

b' 및 c' 는 각각 독립적으로 1 내지 18의 정수이다.

[청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 폴리올 조성물의 산가(acid value)는 0.0005 mgKOH/g 내지 0.0100 mgKOH/g 인 것인 폴리올 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 폴리올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 300 g/mol 내지 12,000 g/mol 인 것인 폴리올 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 폴리올 조성물의 다분산지수(PDI) 1.0 내지 1.3 인 것인 폴리올 조성물.

[청구항 10] 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨로부터 유래된 제1 단위; 및 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위를 포함하며, 하기 측정 방법에 따른 불포화도가 0.02 meq/g 이하인 폴리올 조성물:

<측정 방법>

1) 상기 폴리올 조성물 30g가 투입된 제1 플라스크 및 상기 폴리올 조성물이 투입되지 않은 제2 플라스크를 준비하며, 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 아세트산 수은 50ml을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

2) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 브롬화나트륨(NaBr) 9g을 투입한 후, 30분 간 교반한다.

3) 상기 제1 플라스크 및 상기 제2 플라스크 각각에 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5ml을 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨(KOH)으로 적정한다.

4) 하기 식 1에 의해 불포화도를 계산한다.

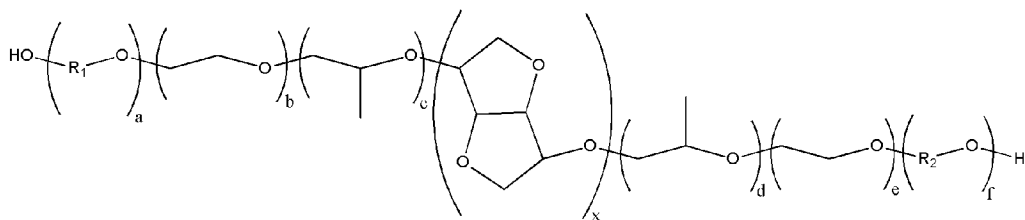
[식 1]

$$\text{불포화도}(\text{meq/g}) = (V_s \times V_b \times 0.1 \times F) / M$$

(상기 식 1에서, 상기 V_s 는 상기 제1 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이며, 상기 V_b 는 상기 제2 플라스크에 첨가된 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 양(ml)이고, 상기 F 는 상기 0.1N 수산화칼륨(KOH)의 팩터(Factor)이며, 상기 M 는 상기 제1 플라스크에 투입된 상기 폴리올 조성물의 무게(g)이다.)

- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 적어도 1종 이상의 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 이소소르비드 (isosorbide)를 포함하는 것인 폴리올 조성물.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 알킬렌 옥사이드로부터 유래된 제2 단위는 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기를 포함하는 것인 폴리올 조성물.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 폴리올 조성물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 폴리올 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기이며,

a 및 f 는 각각 독립적으로 1 내지 60의 정수이고,

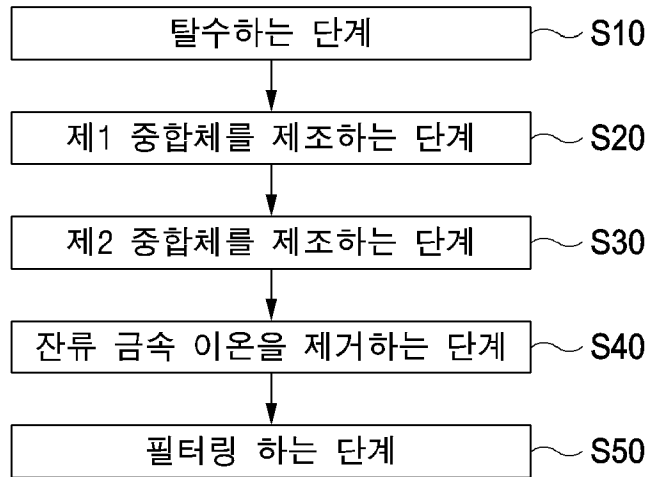
b 및 e 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이며,

c 및 d 는 각각 독립적으로 1 내지 30의 정수이고,

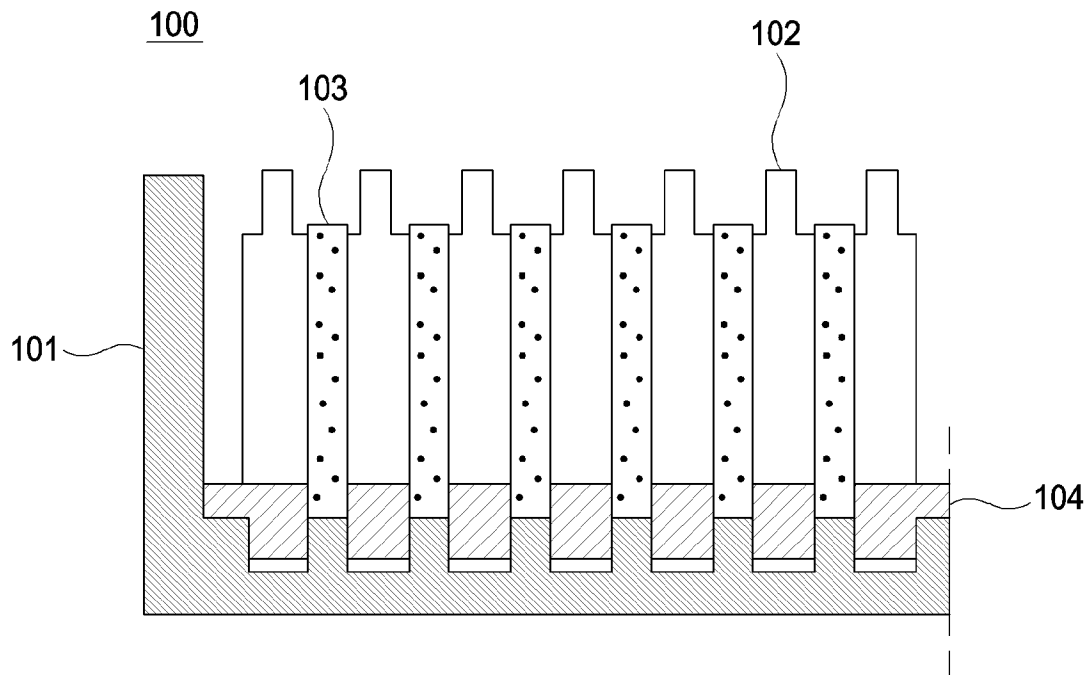
x 는 1 내지 5의 정수이다.

- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 화학식 3에서, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기인 것인 폴리올 조성물.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 화학식 3에서, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 선형 알킬렌기, 및 탄소수 3 내지 10의 치환 또는 비치환된 분지형 알킬렌기가 랜덤형으로 중합된 것인 폴리올 조성물.

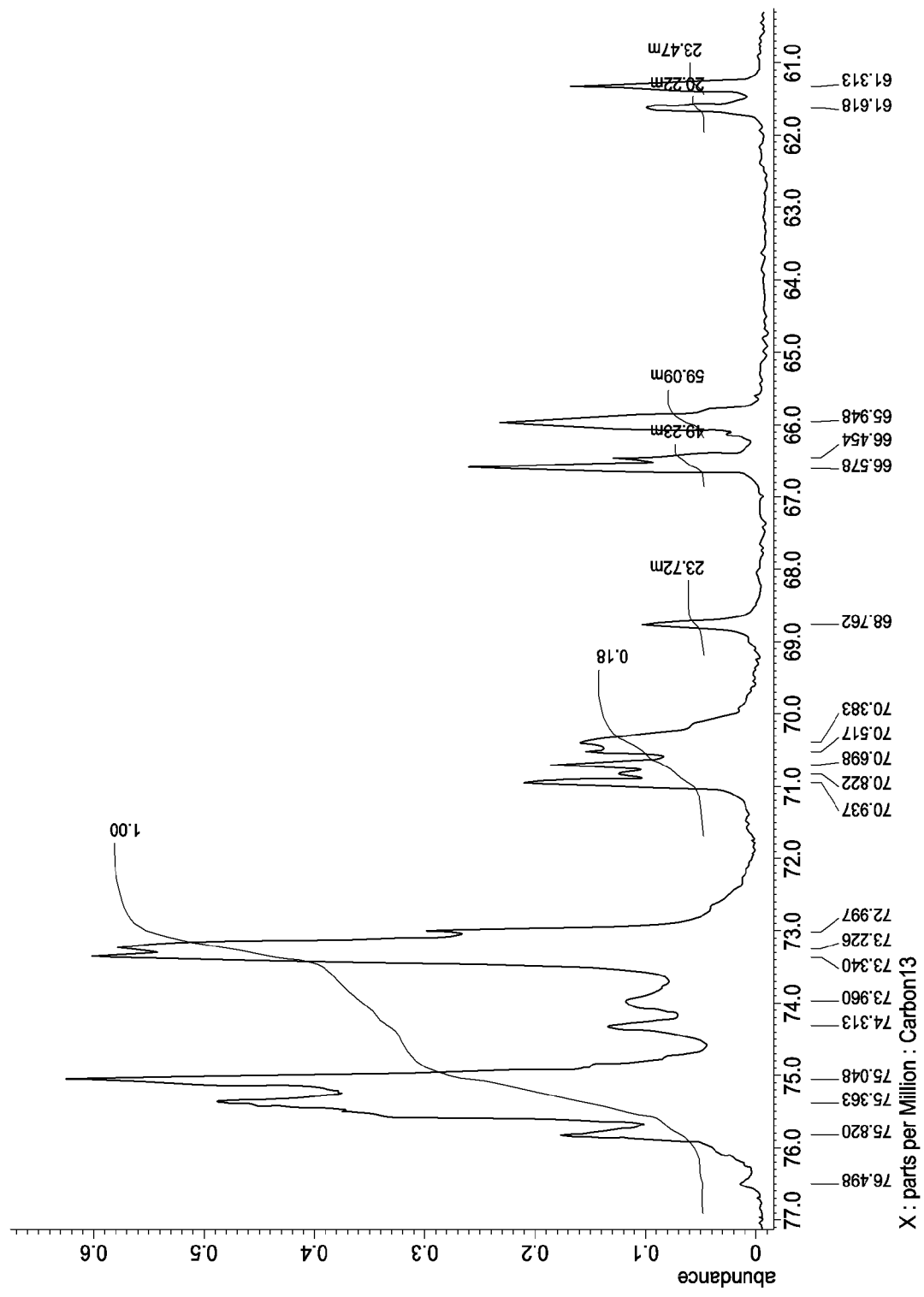
[도1]



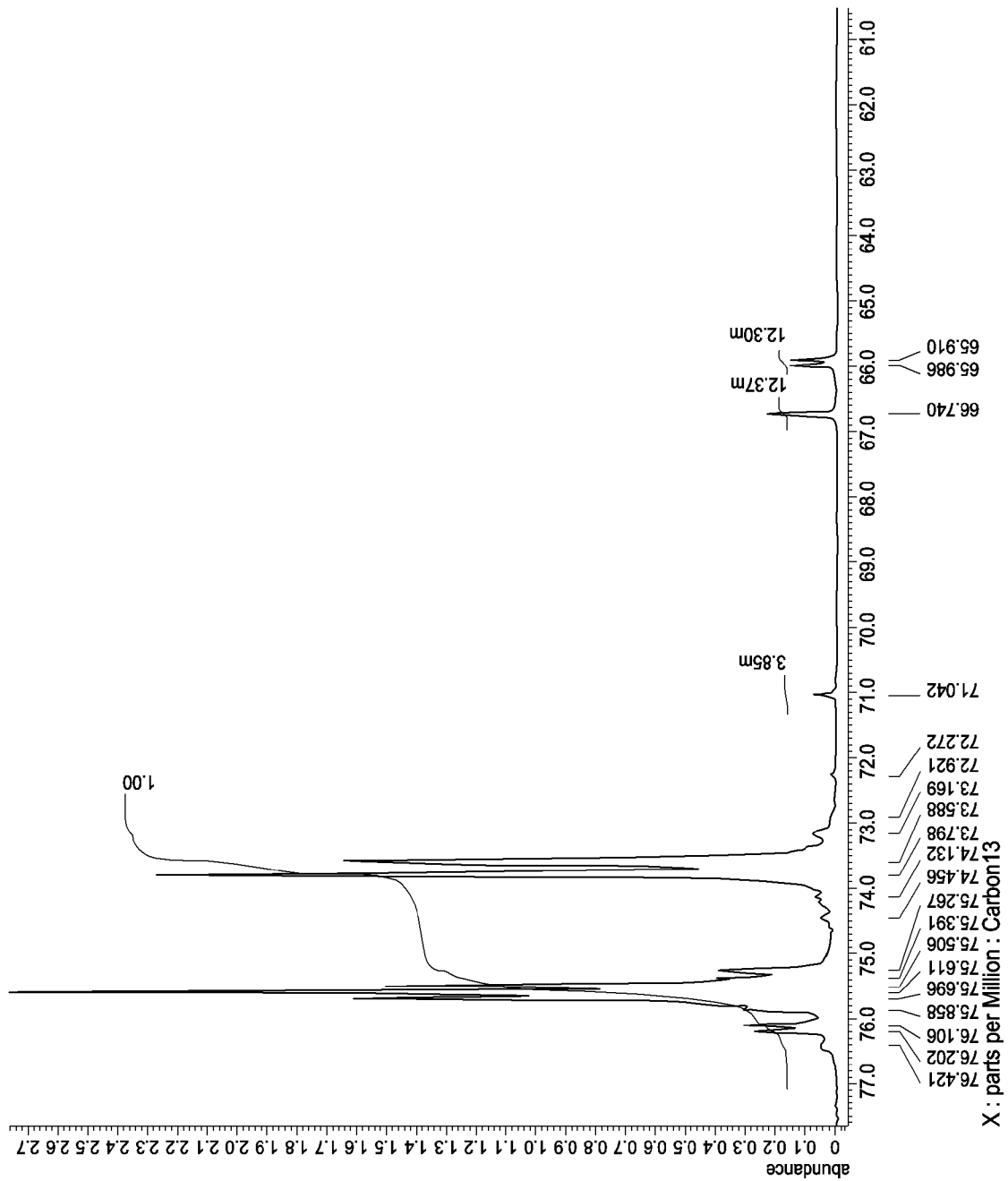
[도2]



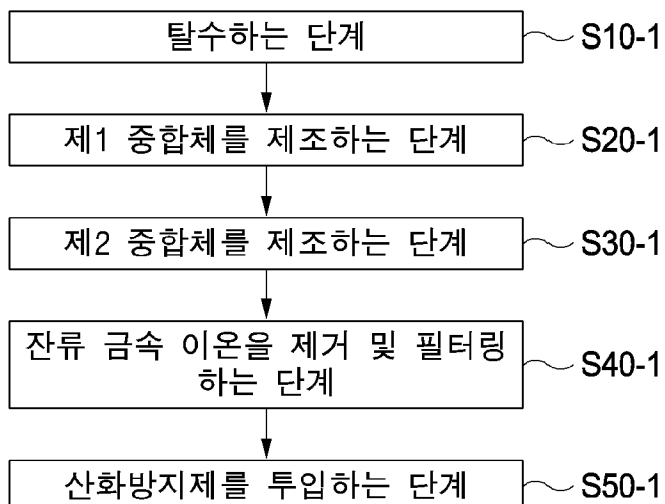
[도3]



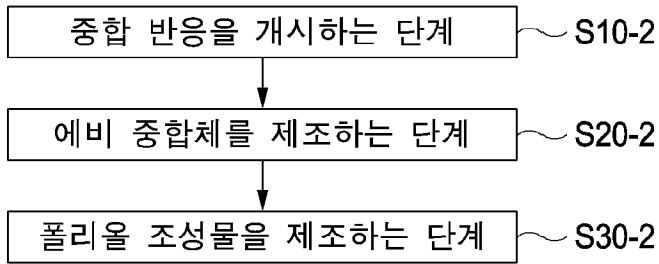
[도4]



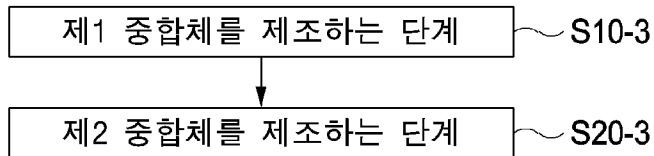
[도5]



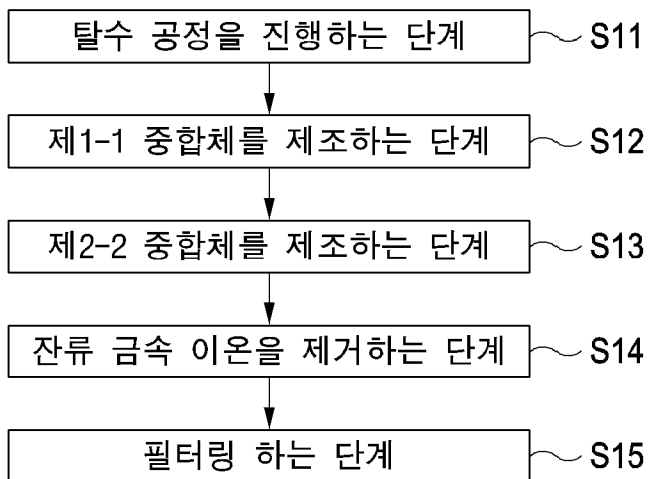
[도6]



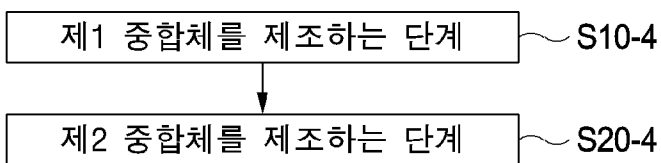
[도7]



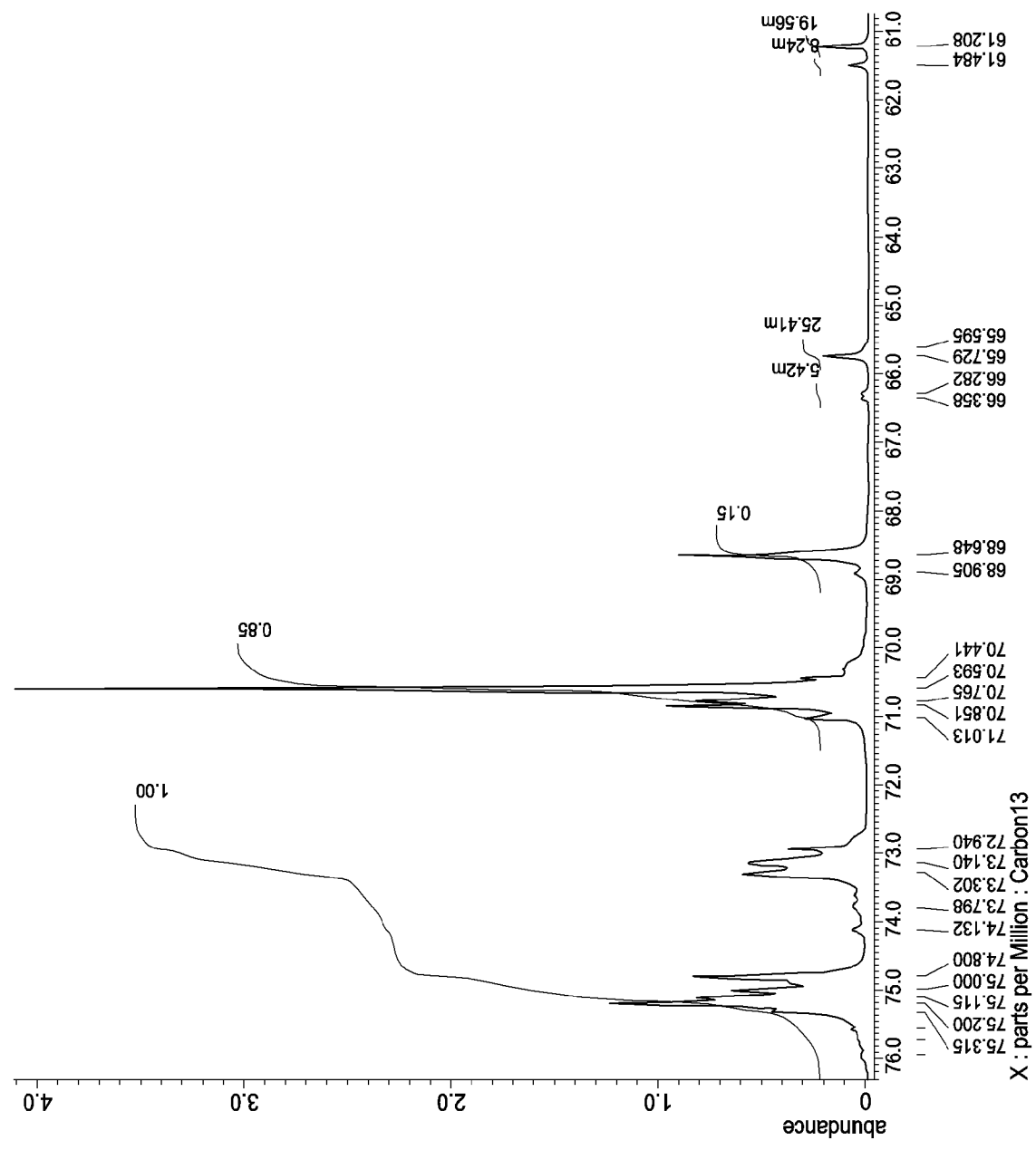
[도8]



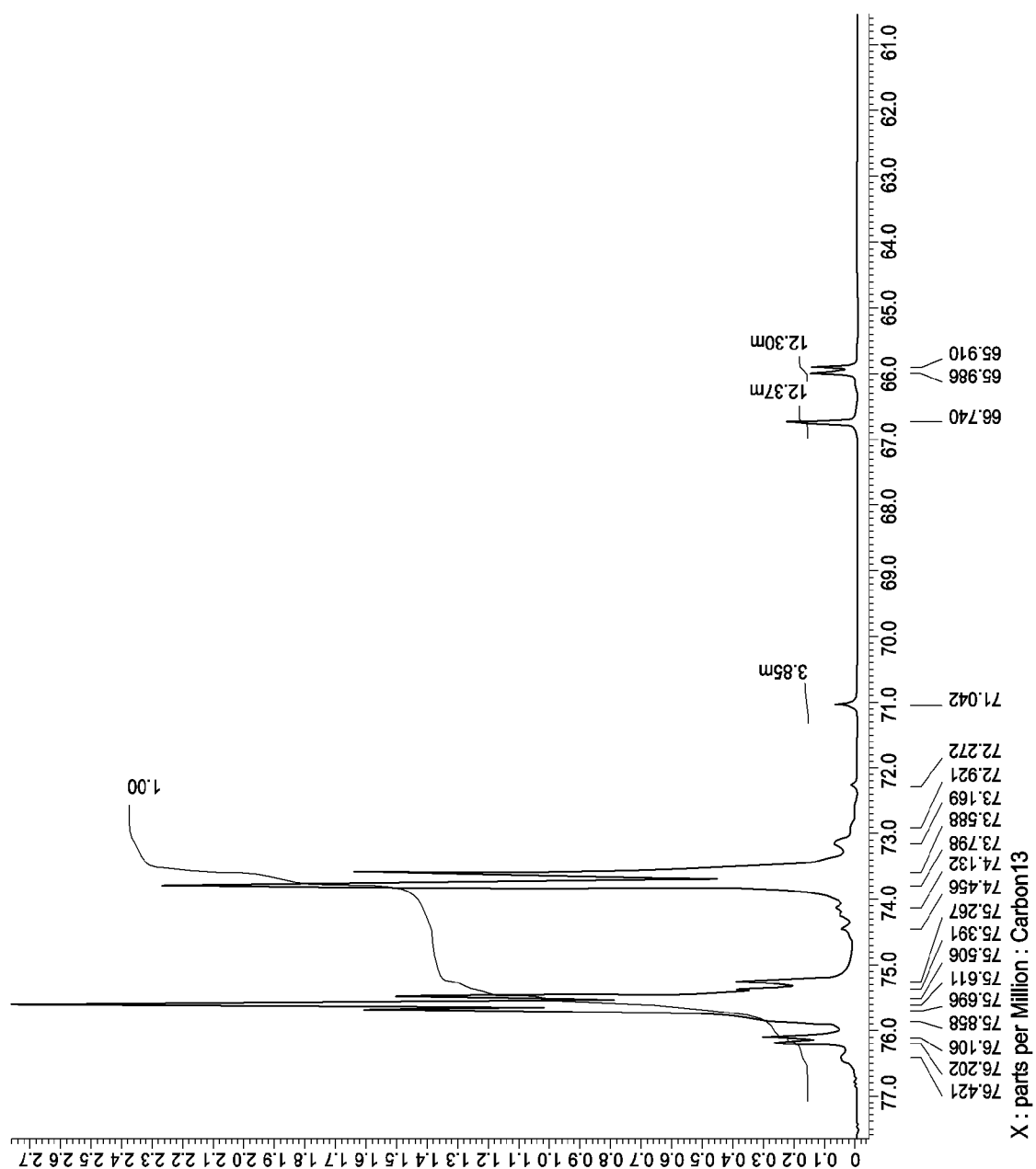
[도9]



[도10]



[51]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/010766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/48(2006.01)i; C08G 65/26(2006.01)i; H01M 8/2475(2016.01)i; C08G 65/30(2006.01)i; C08G 101/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 18/48(2006.01); C07C 41/03(2006.01); C07D 493/04(2006.01); C08G 18/10(2006.01); C08G 18/44(2006.01);
C08G 18/66(2006.01); C08G 18/76(2006.01); C08G 65/28(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (registry, caplus) & keywords: 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(1,4:3,6-dian hydrohexitol), 폴리올(polyol), 불포화도(degree of unsaturation), 폴리우레탄(polyurethane)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107226904 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 03 October 2017 (2017-10-03) See abstract; claim 1; and paragraphs [0009]-[0010] and [0023].	1-9
Y		10-15
Y	US 10544158 B1 (COVESTRO LLC) 28 January 2020 (2020-01-28) See claims 1 and 9-10; and paragraphs [0017], [0023] and [0027].	10-15
A	JP 2015-209387 A (SANYO CHEM. IND. LTD.) 24 November 2015 (2015-11-24) See entire document.	1-15
A	KR 10-2020-0139298 A (SAMYANG CORPORATION) 14 December 2020 (2020-12-14) See entire document.	1-15
A	WO 2018-236192 A1 (SAMYANG CORPORATION) 27 December 2018 (2018-12-27) See entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 November 2023

Date of mailing of the international search report

09 November 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/010766

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115677977 A (SHANDONG INOV NEW MATERIAL CO., LTD.) 03 February 2023 (2023-02-03) See claims 1 and 5; and paragraphs [0006]-[0007] and [0023].	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/010766

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107226904	A	03 October 2017	None			
US	10544158	B1	28 January 2020	EP	3708602	A1	16 September 2020
				EP	3708602	B1	11 January 2023
JP	2015-209387	A	24 November 2015	None			
KR	10-2020-0139298	A	14 December 2020	KR	10-2199925	B1	11 January 2021
WO	2018-236192	A1	27 December 2018	CN	110799561	A	14 February 2020
				CN	110799561	B	11 February 2022
				EP	3643732	A1	29 April 2020
				EP	3643732	A4	24 March 2021
				EP	3981815	A1	13 April 2022
				JP	2020-524732	A	20 August 2020
				JP	2021-098865	A	01 July 2021
				JP	7008087	B2	10 February 2022
				JP	7161557	B2	26 October 2022
				US	11649316	B2	16 May 2023
				US	2021-0147609	A1	20 May 2021
CN	115677977	A	03 February 2023	CN	115677977	B	28 April 2023

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 18/48(2006.01)i; C08G 65/26(2006.01)i; H01M 8/2475(2016.01)i; C08G 65/30(2006.01)i; C08G 101/00(2006.01)n		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 18/48(2006.01); C07C 41/03(2006.01); C07D 493/04(2006.01); C08G 18/10(2006.01); C08G 18/44(2006.01); C08G 18/66(2006.01); C08G 18/76(2006.01); C08G 65/28(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(registry, caplus) & 키워드: 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(1,4:3,6-dianhydrohexitol), 폴리올(polyol), 불포화도(degree of unsaturation), 폴리우레탄(polyurethane)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 107226904 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 2017.10.03 요약; 청구항 1; 단락 [0009]-[0010], [0023]	1-9
Y		10-15
Y	US 10544158 B1 (COVESTRO LLC) 2020.01.28 청구항 1, 9-10; 단락 [0017], [0023], [0027]	10-15
A	JP 2015-209387 A (SANYO CHEM. IND. LTD.) 2015.11.24 전문	1-15
A	KR 10-2020-0139298 A (주식회사 삼양사) 2020.12.14 전문	1-15
A	WO 2018-236192 A1 (SAMYANG CORPORATION) 2018.12.27 전문	1-15
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년11월08일(08.11.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년11월09일(09.11.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2023/010766

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 107226904 A	2017/10/03	없음	
US 10544158 B1	2020/01/28	EP 3708602 A1	2020/09/16
		EP 3708602 B1	2023/01/11
JP 2015-209387 A	2015/11/24	없음	
KR 10-2020-0139298 A	2020/12/14	KR 10-2199925 B1	2021/01/11
WO 2018-236192 A1	2018/12/27	CN 110799561 A	2020/02/14
		CN 110799561 B	2022/02/11
		EP 3643732 A1	2020/04/29
		EP 3643732 A4	2021/03/24
		EP 3981815 A1	2022/04/13
		JP 2020-524732 A	2020/08/20
		JP 2021-098865 A	2021/07/01
		JP 7008087 B2	2022/02/10
		JP 7161557 B2	2022/10/26
		US 11649316 B2	2023/05/16
		US 2021-0147609 A1	2021/05/20
CN 115677977 A	2023/02/03	CN 115677977 B	2023/04/28