



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0075194
 (43) 공개일자 2008년08월14일

(51) Int. Cl.
C08G 65/26 (2006.01) *C08G 65/10* (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7014995
 (22) 출원일자 2008년06월20일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년06월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/048039
 국제출원일자 2006년12월18일
 (87) 국제공개번호 WO 2007/075482
 국제공개일자 2007년07월05일
 (30) 우선권주장
 11/315,667 2005년12월22일 미국(US)

(71) 출원인
바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨
 미국 펜실베이니아주 피츠버그 바이엘로드 100
 (72) 발명자
하이더, 칼, 더블유.
 미국 15090 펜실베이니아주 웨스포트 허니비 드라이브 306
파조스, 호세, 에프.
 미국 25304 웨스트 버지니아주 찰스턴 로어 도날리 835
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 52 항

(54) 장쇄 폴리에테르 폴리올

(57) 요약

본 발명은 그의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌-함유 개시체에 의해 길레이트화된 염기성 촉매의 존재 하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시체를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르를 제공한다. 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올은 가요성 폴리우레탄 발포체 및 비발포(non-cellular) 폴리우레탄을 제공하는데 사용될 수 있다.

(72) 발명자

로드버그, 스티븐, 제이.

미국 25304 웨스트 버지니아주 찰스톤 에스. 이.
카나와 애비뉴2007

와그너, 다니엘, 알.

미국 15241 펜실베이니아주 피츠버그 헌팅톤 드라이브
2429

리스, 잭, 알., 2세

미국 25526 웨스트 버지니아주 허리케인 카펜터 애
비뉴 3516

백, 마바라, 제이.

미국 25313 웨스트 버지니아주 크로스 레인스 임페
리얼 드라이브5397

특허청구의 범위

청구항 1

그의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이상인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 약 7 중량%인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리옥시에틸렌-함유 개시제의 제조를 위한 출발 물질이 C₁ 내지 C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 6

제1항에 있어서, 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 옥세탄, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, C₅ 내지 C₃₀ α-알킬렌 옥시드 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 7

제1항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 프로필렌 옥시드이거나 또는 프로필렌 옥시드의 블록에 이어지는 에틸렌 옥시드의 블록인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 8

제1항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘으로부터 선택된 것인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 9

제1항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 10

제1항에 있어서, 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 내지 약 50,000 g/몰인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 11

제1항에 있어서, 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 내지 약 30,000 g/몰인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 12

제1항에 있어서, 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 내지 약 8,000 g/몰인 장쇄 폴리에테르 폴리올.

청구항 13

폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 1종 이상의 양이온을 갖는 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화하는 것을 포함하는 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이상인 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 10 중량%인 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 7 중량%인 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 폴리옥시에틸렌-함유 개시제의 제조를 위한 출발 물질이 C₁ 내지 C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 옥세탄, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, C₅ 내지 C₃₀ α-알킬렌 옥시드 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 프로필렌 옥시드이거나 또는 프로필렌 옥시드의 블록에 이어지는 에틸렌 옥시드의 블록인 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 21

제13항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨인 방법.

청구항 22

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 내지 약 50,000 g/몰인 방법.

청구항 23

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 내지 약 30,000 g/몰인 방법.

청구항 24

제13항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 내지 약 8,000 g/몰인 방법.

청구항 25

하나 이상의 폴리이소시아네이트와

폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 1종 이상의 양이온을 갖는 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올의

임의로는 발포제, 계면활성제, 다른 가교제, 연장제 (extending agent), 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재하에서의

반응 생성물을 포함하는 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 26

제23항에 있어서, 1종 이상의 폴리이소시아네이트가 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 (수소화 MDI, 또는 HMDI), 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (PMDI), 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 트리페닐-메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 폴리페닐-폴리메틸렌-폴리이소시아네이트 (조질 MDI), 노르보르난 디이소시아네이트, m- 및 p-이소시아네이트페닐 술폰닐이소시아네이트, 과염소화 아릴 폴리이소시아네이트, 카르보디이미드-개질 폴리이소시아네이트, 우레탄-개질 폴리이소시아네이트, 알로파네이트-개질 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이트-개질 폴리이소시아네이트, 우레아-개질 폴리이소시아네이트, 뷰렛 함유 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트-종결 예비중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 27

제25항에 있어서, 1종 이상의 폴리이소시아네이트가 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물 (TDI)로부터 선택된 것인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 28

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이상인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 29

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 30

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 약 7 중량%인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 31

제25항에 있어서, 폴리옥시에틸렌-함유 개시제의 제조를 위한 출발 물질이 C₁ 내지 C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 32

제25항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 옥세탄, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, C₅ 내지 C₃₀ α-알킬렌 옥시드 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 33

제25항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 프로필렌 옥시드이거나 또는 프로필렌 옥시드의 블록에 이어지는 에틸렌 옥시드의 블록인 것인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 34

제25항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 35

제25항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 36

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 내지 약 50,000 g/몰인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 37

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 내지 약 30,000 g/몰인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 38

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 내지 약 8,000 g/몰인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 39

1종 이상의 폴리이소시아네이트를

폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 1종 이상의 양이온을 갖는 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화하여 제조된 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 초과인 장쇄 폴리에테르 폴리올과

임의로는 발포제, 계면활성제, 다른 가교제, 연장제, 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하는 가요성 폴리우레탄 발포체의 제조 방법.

청구항 40

제39항에 있어서, 1종 이상의 폴리이소시아네이트가 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산

(이소포론 디이소시아네이트), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 (수소화 MDI, 또는 HMDI), 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (PMDI), 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 트리페닐-메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 폴리페닐-폴리메틸렌-폴리이소시아네이트 (조질 MDI), 노르보르난 디이소시아네이트, m- 및 p-이소시아네이토펜일 술폰닐이소시아네이트, 과염소화 아릴 폴리이소시아네이트, 카르보디이미드-개질 폴리이소시아네이트, 우레탄-개질 폴리이소시아네이트, 알로파네이트-개질 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이드-개질 폴리이소시아네이트, 우레아-개질 폴리이소시아네이트, 뷰렛 함유 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트-종결 예비중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 41

제39항에 있어서, 1종 이상의 폴리이소시아네이트가 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물 (TDI)로부터 선택된 것인 방법.

청구항 42

제39항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이상인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 43

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 44

제25항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 제공된 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르 폴리올의 중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 약 7 중량%인 가요성 폴리우레탄 발포체.

청구항 45

제39항에 있어서, 폴리옥시에틸렌-함유 개시제의 제조를 위한 출발 물질이 C₁ 내지 C₃₀ 모놀올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 46

제39항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 옥세탄, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, C₅ 내지 C₃₀ α-알킬렌 옥시드 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 47

제39항에 있어서, 알킬렌 옥시드가 프로필렌 옥시드이거나 또는 프로필렌 옥시드의 블록에 이어지는 에틸렌 옥시드의 블록인 방법.

청구항 48

제39항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 49

제39항에 있어서, 염기성 촉매가 수산화칼륨인 방법.

청구항 50

제39항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 500 g/몰 내지 약 50,000 g/몰인 방법.

청구항 51

제39항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 내지 약 30,000 g/몰인 방법.

청구항 52

제39항에 있어서, 장쇄 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 내지 약 8,000 g/몰인 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 일반적으로 폴리에테르 폴리올, 보다 구체적으로 그의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 500 g/몰 이상인 장쇄 폴리에테르 폴리올에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 환형 에테르가 칼륨 이온과 강하게 착화된다는 것은 오래전에 알려졌다. 찰스 페더슨 (Charles Pederson)은 크라운 에테르를 1960년대에 발견하였고, 1987년에 그 공로로 노벨상을 수상하였다. 금속 이온과 강하게 착화되는 환형 에테르의 능력은 많은 과학적 탐구를 유도하였다. 불운하게도, 크라운 에테르는 제조하기 어렵고 고가이고 매우 유독하기 때문에, 광범위한 상업적 응용분야를 찾지 못했다. 크라운 에테르가 제일 먼저 발견되었기 때문이었지만, 당업계의 많은 사람들은 비환형 폴리에테르가 갖는 강력한 착화 능력을 간과하고 있다. 잇점으로는 에틸렌 옥시드의 중합체 및 올리고머가 식품 첨가제로서의 용도에 적합할만큼 비독성이라는 사실, 용이한 입수가능성, 및 낮은 가격이 있다.
- <3> 장쇄 폴리올의 KOH 촉매화 알콕실화의 속도 향상을 위해서 폴리에틸렌 글리콜 ("PEG")을 사용하는 개념은 당업계에 공지되어 있다 (문헌 [Synthesis of Polyether Polyols for Flexible Polyurethane Foams with Complexed Counter-Ion by Mihail Ionescu, Viorica Zugravu, Ioana Mihalache and Ion Vasile, Cellular Polymers IV, International Conference, 4th, Shrewsbury, UK, June 5-6, 1997 Paper 8, 1-8. Editor(s): Buist, J. M.] 참조).
- <4> 제목이 "폴리옥시에틸렌-함유 화합물 존재하에서의 염기-촉매화 알콕실화"이고 본원과 함께 동일자에 출원되고 공동 양도된 미국 특허 출원 (대리인 관리 번호 P08708, 미국 출원 번호 제11/315,517호)은 장쇄 폴리에테르의 염기-촉매화 알콕실화에서 킬레이트화제로서 작용하는 폴리옥시에틸렌-함유 첨가제에 대한 분자량 의존성을 개시하고 있다.
- <5> 또한, 제목이 "비선형 폴리옥시에틸렌-함유 화합물 존재하에서의 염기-촉매화 알콕실화"이고 본원과 함께 동일자에 출원되고 두번째로 공동 양도된 미국 특허 출원 (대리인 관리 번호 P08709, 미국 출원 번호 제11/315,639호)은 장쇄 폴리에테르의 염기-촉매화 알콕실화를 위한 킬레이트화제로서 그로부터 생성된 가요성 발포체에 악영향이 없는 3관능성 이상의 비선형 폴리옥시에틸렌 함유 첨가제를 개시하고 있다.
- <6> 마지막으로, 제목이 "경질 폴리우레탄 발포체용 단쇄 폴리에테르 폴리올"이고 본원과 함께 동일자에 출원되고 세번째로 공동 양도된 미국 특허 출원 (대리인 관리 번호 P08707, 미국 출원 번호 제11/315,531호)은 단쇄 폴리에테르의 알콕실화에서 킬레이트화제로서 폴리에틸렌-함유 첨가제를 개시하고 있다.
- <7> 본 발명은 장쇄 폴리에테르 폴리올의 염기-촉매화 제조시 킬레이트화제로서 작용하는 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 사용하여 폴리옥시에틸렌-함유 첨가제의 첨가에 대한 필요를 없앴으로써 상기 교시를 더욱 발전시킨다.
- <8> <발명의 개요>
- <9> 따라서, 본 발명은 그의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조된 수 평균 분자량이 약 500

g/몰 이상인 장쇄 폴리에테르 폴리올을 제공한다. 본 발명의 폴리올은 가요성 폴리우레탄 발포체 및 비발포 (non-cellular) 폴리우레탄을 제공하는데 사용될 수 있다.

<10> 본 발명의 상기 및 다른 이점 및 특성은 하기 발명의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

발명의 상세한 설명

<11> 이제부터 본 발명은 제한이 아닌 예시의 목적으로 기술될 것이다. 실시예를 제외하고, 또는 달리 지시되지 않는 한, 명세서에서 양, 백분율, OH가, 관능기 등을 나타내는 모든 수는 모든 경우에 "약"이란 용어에 의해서 수식된 것으로 이해되어야 한다. 본원에 주어진 당량 및 분자량은 달리 지시가 없는 한, 각각 수 평균 당량 및 수 평균 분자량이다.

<12> 본 발명은 그의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해서 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조되고 수 평균 분자량이 500 g/몰 이상인 장쇄 폴리에테르 폴리올을 제공한다.

<13> 본 발명은 또한 그의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화하는 것을 포함하는, 수 평균 분자량이 500 g/몰 이상인 장쇄 폴리에테르 폴리올의 제조 방법을 제공한다.

<14> 본 발명은 또한 하나 이상의 폴리이소시아네이트와, 그의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화하여 제조된 수 평균 분자량이 500 g/몰 이상인 장쇄 폴리에테르 폴리올의 임의로는 발포제, 계면활성제, 다른 가교제, 연장제 (extending agent), 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재하에서의 반응 생성물로부터 제조된 폴리우레탄 발포체를 제공한다.

<15> 본 발명은 또한 하나 이상의 폴리이소시아네이트를, 그의 양이온 중 적어도 하나가 폴리옥시에틸렌-함유 개시제에 의해 킬레이트화된 염기성 촉매의 존재하에서 폴리옥시에틸렌-함유 개시제를 알킬렌 옥시드로 알콕실화시켜 제조된 수 평균 분자량이 500 g/몰 이상인 장쇄 폴리에테르 폴리올과, 임의로는 발포제, 계면활성제, 다른 가교제, 연장제, 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하는 폴리우레탄 발포체의 제조 방법을 제공한다.

<16> 본원에서 "장쇄" 폴리에테르 폴리올은 수 평균 분자량이 500 g/몰 초과, 바람직하게는 500 내지 50,000 g/몰, 보다 바람직하게는 1,000 내지 30,000 g/몰, 및 가장 바람직하게는 1,000 내지 8,000 g/몰인 폴리에테르 폴리올을 의미한다. 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올의 분자량은 상기 값의 임의의 조합 내의 범위 (언급된 값 포함)의 양일 수 있다.

<17> 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올은 염기성 촉매 반응에 의해서 제조되며, 그의 일반적인 조건은 당업자에게 친숙하다. 염기성 촉매는 당업자에 공지된 임의의 염기성 촉매일 수 있고, 보다 바람직하게는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화세슘 중 하나이고, 가장 바람직하게는 수산화칼륨이다.

<18> 본 발명에서 유용한 폴리옥시에틸렌-함유 개시제는 폴리에테르 폴리올을 위한 출발 물질 (starter)로서 유용하다고 당업자에게 공지된 임의의 저 분자량 알코올, 아민, 디올, 디아민, 폴리올 또는 폴리아민을 (에틸렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드 함유 옥시드 혼합물과) 알콕실화하여 제조된 분자량이 500 g/몰 미만인 폴리옥시에틸렌-함유 폴리에테르 폴리올이다. 이들은 예를 들어, C₁-C₃₀ 모노올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, α-메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 히드록시메틸글루코시드, 히드록시프로필글루코시드, 수크로오스, N,N,N',N'-테트라키스[2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필]에틸렌 디아민, 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 레조르시놀 등을 포함한다.

<19> 본 발명에 유용한 폴리옥시에틸렌-함유 출발 물질은 바람직하게는 폴리올을 제조하는데 사용되는 기존의 출발 물질과 동일한 분자량으로 생성될 수 있다. 따라서, 폴리옥시에틸렌-함유 가속제 (accelerator)가 곧 개시제가 된다. 이러한 접근은 상기 언급된 3개의 공동 양도된 출원에서 교시된 바와 같이 알콕실화 전에 폴리옥시에틸렌-함유 첨가제 첨가의 필요성을 제거한다. 이들 개시제는 폴리옥시에틸렌 함량이 장쇄 폴리에테르의 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 7 중량%인 장쇄 폴리에테르 폴리올을 생성하기에 충분한 폴리옥시에틸렌을 함유한다. 폴리옥시에틸렌-함유 출발 물질은 개

시제에 의해 제공된 최종 폴리옥시에틸렌 함량이 상기 값의 임의의 조합 내의 범위 (언급된 값 포함)가 되는 양으로 포함될 수 있다.

<20> 본 발명의 장치 폴리에테르 폴리올을 생성하는 개시제의 알콕실화시 유용한 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 옥세탄, 1,2- 및 2,3-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 에피클로로하이드린, 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 및 고급 알킬렌 옥시드, 예를 들어 C₅ 내지 C₃₀ α-알킬렌 옥시드를 포함하되 이에 제한되지 않는다. 프로필렌 옥시드 단독 또는 프로필렌 옥시드와 에틸렌 옥시드 또는 다른 알킬렌 옥시드의 혼합물이 바람직하다. 다른 중합성 단량체, 예를 들어 본원에 그 전체가 참고 문헌으로 인용된 미국 특허 제 3,404,109호, 동 제3,538,043호 및 동 제5,145,883호에 개시된 무수물 및 다른 단량체도 마찬가지로 사용될 수 있다.

<21> 바람직하게는, 본 발명의 장치 폴리에테르 폴리올을 임의로는 발포제, 계면활성제, 가교제, 연장제, 안료, 난연제, 촉매 및 충전제 중 하나 이상의 존재하에서 폴리이소시아네이트와 반응시켜 가요성 폴리우레탄 발포체를 생성할 수 있다.

<22> 적합한 폴리이소시아네이트는 당업자에게 공지되어 있고 개질되지 않은 이소시아네이트, 개질 폴리이소시아네이트, 및 이소시아네이트 예비중합체를 포함한다. 이러한 유기 폴리이소시아네이트는 예를 들어, 문헌 [W. Siefken in *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 562, pages 75 to 136]에 기술된 유형의 지방족, 지환족, 아르지방족, 방향족 및 헤테로시클릭 폴리이소시아네이트를 포함한다. 상기 이소시아네이트의 예는 하기 화학식으로 표시되는 것들을 포함한다.

<23>
$$Q(NCO)_n$$

<24> 식 중, n은 2 내지 5, 바람직하게는 2 내지 3이고, Q는 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기, 아르지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이다.

<25> 적합한 이소시아네이트의 예는 에틸렌 디이소시아네이트; 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트; 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트; 1,12-도데칸 디이소시아네이트; 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트; 시클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 및 이들 이성질체의 혼합물; 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트; 독일 공개공보 제1,202,785호 및 미국 특허 제3,401,190호); 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔 디이소시아네이트 및 이들 이성질체의 혼합물; 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 (수소화 MDI, 또는 HMDI); 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트; 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들 이성질체의 혼합물 (TDI); 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-디이소시아네이트 (MDI); 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (PMDI), 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트; 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트; 예를 들어, GB 878,430 및 GB 848,671에 기술된, 아닐린과 폼알데히드를 축합한 후에 포스겐화하여 얻을 수 있는 유형의 폴리페닐-폴리메틸렌-폴리이소시아네이트 (조질 (crude) MDI); 미국 특허 제3,492,330호에 기술된 노르보르난 디이소시아네이트; 미국 특허 제3,454,606호에 기술된 유형의 m- 및 p-이소시아네이트페닐 술폰닐이소시아네이트; 예를 들어, 미국 특허 제3,227,138호에 기술된 유형의 과염소화 아릴 폴리이소시아네이트; 미국 특허 제3,152,162호에 기술된 유형의 카르보디이미드기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 예를 들어, 미국 특허 제 3,394,164호 및 동 제3,644,457호에 기술된 유형의 우레탄기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 예를 들어, GB 994,890, BE 761,616, 및 NL 7,102,524에 기술된 유형의 알로파네이트기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 예를 들어, 미국 특허 제3,002,973호, 독일 특허 제1,022,789호, 동 제1,222,067호 및 동 제1,027,394호, 및 독일 공개 공보 제1,919,034호 및 동 제2,004,048호에 기술된 유형의 이소시아나이드기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 독일 특허 제1,230,778호에 기술된 유형의 우레아기 함유 개질 폴리이소시아네이트; 예를 들어, 독일 특허 제1,101,394호, 미국 특허 제3,124,605호 및 동 제3,201,372호, 및 GB 889,050에 기술된 유형의 뷰렛기 함유 폴리이소시아네이트; 예를 들어, 미국 특허 제3,654,106호에 기술된 유형의 텔로머화 반응에 의해서 수득된 폴리이소시아네이트; 예를 들어, GB 965,474 및 GB 1,072,956, 미국 특허 제3,567,763호, 및 독일 특허 제 1,231,688호에 기술된 유형의 에스테르기 함유 폴리이소시아네이트; 독일 특허 제1,072,385호에 기술된 바와 같은 상기 언급된 이소시아네이트와 아세탈의 반응 생성물; 및 미국 특허 제3,455,883호에 기술된 유형의 중합체성 지방산기 함유 폴리이소시아네이트를 포함한다. 또한, 공업적 규모의 이소시아네이트 생성시 축적된 이소시아네이트-함유 증류 잔류물을 임의로는 상기 언급된 폴리이소시아네이트 중 하나 이상 중의 용액으로 사용하는 것도 가능하다. 당업자는 상기 기술된 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다는 것을 인식할 것이다. 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들 이성질체의 혼합물 (TDI)이 본 발명의 폴리우레탄 발포

체에 특히 바람직하다.

- <26> 또한, 예비중합체를 본 발명의 발포체의 제조에 사용될 수 있다. 예비중합체는 과량의 유기 폴리이소시아네이트 또는 그의 혼합물을 문헌 [Kohler in *Journal of the American Chemical Society*, 49, 3181(1927)]에 기술된 바와 같이 잘 알려진 제레비티노프 실험 (Zerewitinoff test)에 의해서 결정된 소량의 활성 수소-함유 화합물과 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 화합물 및 이들의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 구체적으로 어느 활성 수소 화합물을 사용하는지는 중요하지 않고, 임의의 상기 화합물을 본 발명의 실시에서 사용할 수 있다.
- <27> 본 발명의 폴리우레탄 형성 제제에 임의로 포함되는 적합한 첨가제는 예를 들어, 안정화제, 촉매, 발포 조절제, 반응 억제제, 가소제, 충전제, 가교제 또는 연장제, 발포제 등을 포함한다.
- <28> 본 발명의 발포체 형성 방법에 적합하게 고려될 수 있는 안정화제는 예를 들어 폴리에테르 실록산, 및 바람직하게는 물에 불용성인 것들을 포함한다. 이들과 같은 화합물은 일반적으로 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 비교적 단쇄 공중합체가 폴리디메틸실록산 잔기에 부착된 구조를 갖는다. 이러한 안정화제는 예를 들어, 미국 특허 제2,834,748호, 제2,917,480호 및 제3,629,308호에 기술되어 있다.
- <29> 본 발명의 발포체 형성 방법에 적합한 촉매는 당업계에 공지된 것들을 포함한다. 상기 촉매는 예를 들어, 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 트리부틸아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸-디에틸렌트리아민 및 고급 동종물 (예를 들어, DE-A 2,624,527 및 2,624,528에 기술됨), 1,4-디아자비스클로(2.2.2)옥탄, N-메틸-N'-디메틸-아미노에틸피페라진, 비스-(디메틸아미노알킬)피페라진, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디에틸-벤질아민, 비스-(N,N-디에틸아미노에틸) 아디페이트, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, N,N-디메틸-β-페닐에틸아민, 1,2-디메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 비스-(디알킬아미노)알킬 에테르, 예를 들어 2,2-비스-(디메틸아미노에틸) 에테르를 갖는 모노시클릭 및 비시클릭 아민을 포함한다.
- <30> 본 발명의 폴리우레탄 발포체 생성시 사용될 수 있는 다른 적합한 촉매는 예를 들어, 유기금속 화합물, 특히 유기주석 화합물을 포함한다. 적합한 것으로 고려될 수 있는 유기주석 화합물은 황 함유 유기 주석 화합물을 포함한다. 상기 촉매는 예를 들어, 디-n-옥틸주석 메르캡티드를 포함한다. 다른 유형의 적합한 유기주석 촉매는 바람직하게는 카르복실산의 주석(II)염, 예를 들어 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트, 및/또는 주석(II) 라우레이트, 및 주석(IV) 화합물, 예를 들어 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 및/또는 디옥틸주석 디아세테이트를 포함한다.
- <31> 물이 바람직하게는 본 발명에 따라 생성된 발포체에서 단독 발포제로서 사용되지만, 예를 들어 이산화탄소와 같은 보조 발포제가 사용될 수도 있다. 물은 이소시아네이트 성분과 반응하여 이산화탄소 기체, 및 폴리이소시아네이트와 추가 반응하여 우레아 골격을 형성하는 아민 잔기를 화학적으로 형성함으로써 발포제로서 기능한다.
- <32> 본 발명의 가요성 폴리우레탄 발포체에 임의로 포함될 수 있는, 적합한 첨가제의 추가 예는 예를 들어, 문헌 [*Kunststoff-Handbuch*, volume VII, edited by Vieweg & Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich 1993, 3rd Ed., pp. 104 to 127]에서 찾을 수 있다. 상기 첨가제의 용도 및 작용 방식에 관련한 상세한 사항이 이 문헌에 기재되어 있다.

실시예

- <33> 본 발명은 하기 실시예로 추가로 예시하지만, 이에 제한되지 않는다. "부" 및 "백분율"로 주어진 모든 양은 달리 지시가 없는 한 중량 기준으로 이해되어야 한다. 하기 재료를 실시예에서 사용하였다:
- <34> 폴리올 A: 히드록실가가 350 mg KOH/g인 프로폭실화 글리세린 기재 폴리에테르 폴리올 개시제로서 4 중량% KOH를 함유함;
- <35> 폴리올 B: 히드록실가가 200 mg KOH/g인 프로폭실화 소르비톨 기재 폴리에테르 폴리올 개시제로서 2.2 중량% KOH를 함유함;
- <36> 폴리올 C: 글리세린을 글리세린 몰 당 대략 8.8몰의 에틸렌 옥시드로 에톡실화하여 제조된, 히드록실가가 ~350 mg KOH/g인 폴리옥시에틸렌-함유 폴리에테르 폴리올 개시제로서 4 중량%의 KOH를 함유함;
- <37> 폴리올 D: 글리세린을 먼저 에틸렌 옥시드 (글리세린 몰 당 약 4.4몰의 에틸렌 옥시드)로 에톡실화한 후

글리세린 몰 당 ~3.4몰의 프로필렌 옥시드로 프로폭실화하여 제조된, 히드록실가가 약 350 mg KOH/g인 폴리옥시에틸렌-함유 폴리에테르 폴리올 개시제로서 4 중량%의 KOH를 함유함.

<38> 본 발명의 개념을 에틸렌 옥시드-캡핑된 성형 발포체 트리올 (16% 에틸렌 옥시드 캡을 갖는, 히드록실가가 약 31.5 mg KOH/g인 폴리에테르 기재 글리세린-소르비톨)의 합성에 적용하였다 .

<39> **실시예 C-1**

<40> 본 비교 실시예에서, 히드록실가가 290 mg KOH/g인 출발 혼합물을 60% 폴리올 A (120 g) 및 40% 폴리올 B (80 g)로부터 제조하였다. 상기 혼합물을 1-리터 폴리에테르 폴리올 반응기에 충전하고 두 단계에 걸쳐 최종 히드록실가 37 mg KOH/g로 프로폭실화시켰다. 제1 단계에서, 반응기를 통해 질소를 흘리면서 출발 혼합물 200 g을 진공 (약 0.5 psia)하에서 105°C로 가열하였다. 30분 후, 질소 공급을 중단하고, 진공 밸브를 닫아서 반응기에 진공을 블로킹하였다. 프로필렌 옥시드 (400 g)를 40 psia 반응 압력을 유지하기에 충분한 속도로 반응기에 공급하였다. 400 g 공급을 완성하는데 필요한 시간을 측정하며 제1 단계의 프로폭실화를 위한 공급 속도 (g/분)를 계산하는데 사용하였다.

<41> 프로필렌 옥시드가 소비될 때까지 (정상 상태값에 도달하는 압력에 의해서 증명됨) 반응 혼합물을 105°C에서 교반하였다. 반응기의 내용물을 배출시키고, 상기 생성물 200 g을 반응기에 다시 첨가하였다. 제2 단계에서, 상기 기술된 것과 동일한 온도 및 압력 조건 하에서 상기 물질에 프로필렌 옥시드 322 g을 공급하여 히드록실가를 97에서 37 mg KOH/g으로 감소시키는데 필요한 시간을 측정하고, 유사하게 산화물 공급 속도를 결정하는데 사용하였다.

<42> **실시예 2 및 3**

<43> 출발 혼합물의 폴리올 A를 폴리올 C (실시예 2) 또는 폴리올 D (실시예 3)로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 C-1에 대해 상기 주어진 절차에 따라 실시예 2 및 3의 장쇄 폴리에테르를 제조하였다.

<44> 상기 폴리옥시에틸렌-함유 출발 물질의 각각을 함유하는 출발 혼합물의 프로폭실화 속도를 표준 출발 물질 혼합물 (실시예 C-1)의 것과 비교하였다. 프로폭실화 두 단계 모두에 대해 105°C에서 프로폭실화 속도를 측정하였다. 알콕실화의 두 단계 각각 동안 프로폭실화 속도와 함께, 각 단계의 종료시 각 샘플의 폴리옥시에틸렌 함량을 하기 표 1에 요약하였다.

<45> 표 1를 참고하여 이해할 수 있는 바와 같이, 폴리옥시에틸렌-함유 출발 물질, 폴리올 C (실시예 2) 및 폴리올 D (실시예 3)는 알콕실화의 제1 부분에서 대조군보다 더 높은 프로폭실화 속도를 제공하였다. 가장 극적인 예로, 프로폭실화 속도는 2.39 g/분 (실시예 C-1)에서 폴리올 C로부터의 실시예 2에서 생성된 장쇄 폴리에테르 폴리올 (상기 공급 종료시 총 폴리옥시에틸렌 함량이 14.6%)의 경우 3.57 g/분으로 증가하였다. 출발 물질 중의 에틸렌 옥시드 수준이 보다 낮은, 폴리올 D를 사용하는 실시예 3에서 (상기 공급 종료시 대략 7% 폴리옥시에틸렌 함량), 공급 속도 3.03 g/분은 대조군의 속도인 2.39 g/분보다 여전히 현저하게 높았다.

<46> **실시예 C4, C5, 6, 및 7**

<47> 폴리옥시에틸렌-함유 폴리에테르 폴리올 개시제 (폴리올 C 및 D)를 보다 큰 규모에서 출발 물질로서 평가하였다. 5-갤론 폴리에테르폴리올 반응기에서, 출발 혼합물을 60% 폴리올 A 및 40% 폴리올 B로부터 제조하였다. 상기 출발 혼합물 (히드록실가 290 mg KOH/g)을 105°C, 진공하에서 반응기에 질소를 흘리면서 스트립핑하였다. 30분 후, 질소 공급을 중단하고, 진공 밸브를 닫아서 반응기에서 진공을 블로킹하였다. 혼합물을 105°C에서 한 단계로 최종 히드록실가 37 mg KOH/g으로 프로폭실화시켰다. 프로필렌 옥시드를 7시간 공급 (실시예 C-4) 또는 5시간 공급 (실시예 C-5)을 제공하기에 충분한 일정한 속도로 공급하였다. 프로폭실화 동안, 반응기 압력을 모니터링하고, 피크 (peak) 압력을 기록하였다.

<48> 프로폭실화 이후, 폴리올을 제2 단계에서 이론 히드록실가 31.5 mg KOH/g으로 에폭실화시켰다. 출발 혼합물 중 폴리올 A를 폴리올 C (실시예 6) 또는 폴리올 D (실시예 7)로 대체하고 5시간 공급 시간을 사용하는 유사한 절차를 사용하여 본 발명의 장쇄 폴리에테르 폴리올을 제조하였다. 관찰된 압력은 프로폭실화 동안 자유 프로필렌 옥시드 농도의 지표로서, 동일한 공급 시간에서 압력이 낮을수록 보다 낮은 프로필렌 옥시드 농도가 낮고 반응성이 보다 높음을 나타낸다. 5시간 공급 시간에서, 폴리옥시에틸렌-함유 출발 물질 (폴리올 C 및 D)은 5시간 대조군 (실시예 C-5)과 7시간 대조군 (실시예 C-4)에서 관찰된 것들 사이의 압력을 제공하였고, 이는 출발 혼합물에 폴리옥시에틸렌-함유 개시제가 없는 비교 실시예보다 반응성이 높음을 나타낸다. 프로폭실화 이후, 장쇄 폴리올을 C-4 및 C-5에 대해 사용된 것과 유사한 절차에 따라 히드록실가 31.5 mg KOH/g으로 에폭실화시켰다.

<49> 폴리올 각각의 물리적 특성은 표 2에 요약하였다. 폴리옥시에틸렌-함유 출발 물질을 사용하여 제조된 장쇄 폴리에테르 폴리올이 성형 폴리우레탄 발포체에서의 이들의 활용성에 부정적 영향을 미치는 특성 프로파일을 갖는다는 징후는 없었다.

표 1

실시예 번호	출발 물질 내역	97 및 37 OH가에서 폴리옥시에틸렌 함량 (중량%)	290 OH로부터 97 OH까지의 PO 공급 속도 (g/분)	290 OH로부터 97 OH까지의 상대 PO 공급 속도	97 OH로부터 37 OH까지의 상대 PO 공급 속도
C-1	60% 폴리올 A:40% 폴리올 B	0; 0	2.39	1.00	1.00
2	60% 폴리올 C:40% 폴리올 B	14.7; 5.6	3.57	1.49	1.02
3	60% 폴리올 D:40% 폴리올 B	7.4; 2.8	3.03	1.27	1.01

표 2

실시예 번호	출발 물질 내역	공급 시간 (시간)	OH가 (실험치)	최대 압력 (psia)	점도 (cks)	불포화도 (meq/g)	호림점 (°C)
C-4	60% 폴리올 A:40% 폴리올 B	7	33.4	57	1043	0.059	53.6
C-5	60% 폴리올 A:40% 폴리올 B	5	40.1	70	847	0.047	52.3
6	60% 폴리올 C:40% 폴리올 B	5	32.9	65	984	0.045	55
7	60% 폴리올 D:40% 폴리올 B	5	35.1	62	825	0.042	52.8

<51> 본 발명의 상술한 실시예는 제한이 아닌 예시의 목적을 위해 제공되었다. 이는 본원에 기술된 실시양태는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않는 한 다양한 방식으로 변경되거나 바뀔 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명의 범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 판단되어야 한다.