



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0001943
 (43) 공개일자 2014년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/66 (2006.01)
 C08J 9/04 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7015130
 (22) 출원일자(국제) 2011년11월15일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년06월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/070088
 (87) 국제공개번호 WO 2012/065962
 국제공개일자 2012년05월24일
 (30) 우선권주장
 PCT/CN2010/078781 2010년11월16일 중국(CN)

(71) 출원인
바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)
 (72) 발명자
캄 안드레
 독일 49163 보움테 아카진백 5
리양 동
 중국 511400 광저우 시티 판 위 스트리트 클리포
 드 에스테이즈 13/13A5F
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **밀도가 낮은 치수적으로 안정한 폴리우레탄 성형품**

(57) 요약

본 발명은 500 g/l 이하의 성형 부분의 밀도를 갖는 폴리우레탄 성형 발포체를 제조하는 방법으로서, (a) 유기 폴리이소시아네이트를 (b) 폴리에스테롤, (c) 팽창제, (d) 에틸헥실 아크릴레이트, 폴리부타디엔, 폴리이소부텐 및 디오가노실리콘에 기초한 단독중합체 또는 공중합체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 기포 개방 첨가제, 또는 2종 이상의 상기 소포제의 혼합물, (e) 실리콘계 기포 안정화제 및 임의로 (f) 쇄 연장제 및/또는 가교결합제, (g) 촉매, 및 (h) 다른 보조제 및/또는 첨가제와 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고, 금형에 충전하고, 완전히 경화되게 하여 폴리우레탄 성형 발포체를 형성하는 것인 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 성형 발포체 및 신발 창, 스티어링 휠, 좌석 또는 팔걸이로서의 상기 성형품의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

탕 지중

중국 511400 광저우 판위 후아취아오청 704-1-28

후 리후아

중국 511400 광저우 판위 클리포드 에스테이트
7L13C 5F

특허청구의 범위

청구항 1

폴리우레탄 폼 성형품을 제조하는 방법으로서, 성형품의 밀도는 450 g/l 이하이고, 하기 재료:

- (a) 유기 폴리이소시아네이트와
- (b) 폴리에스테롤,
- (c) 발포제,
- (d) 에틸헥실 아크릴레이트, 폴리부타디엔, 폴리이소부텐 및 디오가노실리콘에 기초한 단독중합체 또는 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기포 개방 첨가제(cell-opening additive), 또는 2종 이상의 상기 기포 개방 첨가제의 혼합물,
- (e) 실리콘계 기포 안정화제 및 임의로
- (f) 쇠 연장제 및/또는 가교결합제,
- (g) 촉매, 및
- (h) 다른 보조제 및/또는 첨가제

를 혼합하여 반응 혼합물을 생성시키고,

이 재료를 금형에 충전하고,

이 재료가 완전히 반응되게 하여 폴리우레탄 폼 성형품을 생성시키는 것에 의한 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 실리콘계 기포 안정화제(e)는, 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 블록 공중합체 내의 폴리옥시알킬렌의 총 중량을 기준으로, 75 중량% 미만의 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 블록 공중합체이고, 폴리옥시알킬렌 블록의 중량 평균 몰 질량은 1000 g/mol 초과인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (b) 내지 (h)의 총 중량을 기준으로, 기포 개방 첨가제(d)의 함량은 0.2 내지 3.5 중량%인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (b) 내지 (h)의 총 중량을 기준으로, 성분(e)의 함량은 0.2 내지 3 중량%인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테롤(b)과 함께, 500 g/mol 초과인 몰 질량을 갖는 추가의 폴리올의 사용되는 양은, 폴리에스테롤(b) 및 추가의 폴리올의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 미만인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 성형품.

청구항 7

신발 창, 스티어링 휠(steering wheel), 좌석 또는 팔걸이로서의 제6항에 따른 폴리우레탄 성형품의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리우레탄 폼 성형품을 제조하는 방법으로서, 성형품의 밀도는 450 g/l 이하이고, 하기 재료: (a) 유기 폴리이소시아네이트와 (b) 폴리에스테롤, (c) 발포제, (d) 에틸헥실 아크릴레이트, 폴리부타디엔, 폴리이소부텐 및 디오가노실리콘에 기초한 단독중합체 또는 공중합체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 기포 개방 첨가제(cell-opening additive), 또는 2종 이상의 상기 기포 개방 첨가제의 혼합물, (e) 실리콘계 기포 안정화제 및 임의로 (f) 쇠 연장제 및/또는 가교결합제, (g) 촉매, 및 (h) 다른 보조제 및/또는 첨가제를 혼합하여 반응 혼합물을 생성시키고, 이 재료를 금형에 충전하고, 이 재료가 완전히 반응되게 하여 폴리우레탄 폼 성형품을 생성시키는 것에 의한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 성형품 및 신발 창, 스티어링 휠(steering wheel), 좌석 또는 팔걸이로서의 상기 성형품의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근년에, 저중량 신발 창에 대한 경향이 있다. 그러나, 폴리우레탄 신발 창의 경우, 밀도 감소는 성형품의 치수 안정성과 관련된 문제점을 야기한다. 이는 전체 창이 더 작아지거나, 그 외 수축에 의해 영향을 받는 위치가 존재하므로 신발 창의 표면 품질이 악화된다는 것을 의미한다.

[0003] 문헌은 폴리우레탄의 치수 안정성을 개선하기 위한 다양한 방식을 기술한다. 예의 방식으로, DE 2402734는 폴리에스테롤에 기초한 예비중합체가 폴리에테롤에 기초한 폴리올 성분과 혼합되는 통합 폴리우레탄 폼의 제조를 기술한다. 생성된 폴리우레탄 시스템의 단점은, 폴리에스테롤 및 폴리에테롤이 불상용성이므로, 기계적 특성이 불리하게 영향을 받고 통합 폴리우레탄 폼의 수축을 방지할 수 없다는 것이다.

[0004] 문헌은 또한 그래프트 폴리올 또는 중합체 폴리올의 용도를 기술한다. 예의 방식으로, EP 1 042 384는 다량의 폴리에테르 그래프트 폴리올의 사용을 통한 폴리에테롤에 기초한 저밀도의 치수적으로 안정한 신발 창의 제조를 기술한다. 이 방법의 단점은 기계적 특성이 폴리에스테롤에 기초한 신발 창의 기계적 특성보다 현저히 더 열악하다는 것이다. 더욱이, 중합체 폴리에테롤의 높은 함량은 폴리올 성분의 점도에 불리한 효과를 갖는다.

[0005] EP 1 790 675 및 EP 1 756 187은 폴리에스테롤에 기초한 중합체 폴리올의 폴리에스테르 폴리우레탄에의 첨가를 기술한다. 이 시스템은 다량의 폴리에스테르 중합체 폴리올로부터 생기는 비교적 높은 점도 때문에 공정처리하기 현저히 더 어렵다. EP 1 790 675 및 EP 1 756 187은 또한 폴리에테롤계 중합체 폴리올의 폴리에스테롤 폴리우레탄 시스템에의 첨가를 개시한다. 명세서의 비교예는 중합체 폴리에테롤의 사용이 부적합한 표면 및 조악한 기포 구조를 갖는 통합 폼을 발생시킨다는 것을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명의 목적은 밀도가 450 g/l 미만이고, 특히 훌륭한 표면 품질을 갖고 이의 제조 동안에 또는 직후에 수축하지 않는 통합 폴리우레탄 폼을 생성할 수 있는 폴리우레탄 폼 성형품을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 상기 목적은 폴리우레탄 폼 성형품을 제조하는 방법으로서, 성형품의 밀도는 450 g/l 이하이고, 하기 재료: (a) 유기 폴리이소시아네이트와 (b) 폴리에스테롤, (c) 발포제, (d) 에틸헥실 아크릴레이트, 폴리부타디엔, 폴리이소부텐 및 디오가노실리콘에 기초한 단독중합체 또는 공중합체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 기포 개방 첨가제, 또는 2종 이상의 상기 기포 개방 첨가제의 혼합물, (e) 실리콘계 기포 안정화제 및 임의로 (f) 쇠 연장제 및/또는 가교결합제, (g) 촉매, 및 (h) 다른 보조제 및/또는 첨가제를 혼합하여 반응 혼합물을 생성시키고, 이 재료를 금형에 충전하고, 이 재료가 완전히 반응되게 하여 폴리우레탄 폼 성형품을 생성시키는 것에 의한 방법에 의해 성취된다.

[0008] 본 발명의 목적상, 폴리우레탄 폼 성형품이라는 용어는 금형에서 제조되는 폴리우레탄 폼을 의미한다. 본 발명의 목적상, 통합 폴리우레탄 폼은, 성형 공정의 결과로서, 코어보다 높은 밀도를 갖는 여백 구역을 갖는 DIN 7726에 따른 폴리우레탄 폼을 의미한다. 여기서 코어 및 여백 구역에 걸쳐 평균한 전체 엔벨로프(envelope) 밀도는 바람직하게는 80 g/l 내지 450 g/l, 바람직하게는 150 g/l 내지 400 g/l, 특히 바람직하게는 180 g/l 내지 350 g/l, 특히 200 내지 300 g/l이다. 통합 폴리우레탄 폼도 금형에서 제조되므로, 폴리우레탄 폼 성형품이라는 용어는 또한 통합 폴리우레탄 폼을 포함한다.

[0009] 본 발명의 폴리우레탄 폼 성형품을 제조하기 위해 사용되는 유기 및/또는 변형 폴리이소시아네이트(a)는 선행 기술로부터 공지된 지방족, 지환족 및 방향족 2작용성 또는 다작용성 이소시아네이트(구성성분 a-1), 및 또한 임의의 원하는 이들의 혼합물을 포함한다. 예로는 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소

시아네이트, 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트와 비교적 다수의 고리를 갖는 디페닐메탄-디이소시아네이트 동족체의 혼합물(중합체-MDI), 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 톨릴렌 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 및 언급된 이소시아네이트의 혼합물이다.

- [0010] 4,4'-MDI를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게 사용되는 4,4'-MDI는 0 내지 20 중량%의 2,4'-MDI 및 약 10 중량%까지의 소량의 알로파네이트 또는 우레토닌민 변형 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다. 또한 소량의 폴리페닐렌 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(중합체-MDI)를 사용할 수 있다. 이 고 작용성 폴리이소시아네이트의 총량은 사용되는 이소시아네이트의 5 중량%를 초과하지 않아야 한다.
- [0011] 폴리이소시아네이트 성분(a)은 바람직하게는 폴리이소시아네이트 예비중합체 형태로 사용된다. 상기 기재된 폴리이소시아네이트(a-1)를 폴리올(a-2)과 반응시켜 예를 들면 30 내지 100℃의 온도에서, 바람직하게는 약 80℃에서 예비중합체를 생성시킴으로써 이 폴리이소시아네이트 예비중합체를 얻을 수 있다.
- [0012] 폴리올(a-2)은 당업자에게 공지되어 있고 예의 방식으로 문헌["Kunststoffhandbuch [Plastics handbook], Volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 3rd Edition 1993, chapter 3.1]에 기재되어 있다. 여기서 사용되는 폴리올(a-2)이 (b) 하에 기재된 폴리에스테롤을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0013] 이소시아네이트 예비중합체의 제조 동안, 종래의 쇠 연장제 또는 가교결합제를 언급된 폴리에스테롤에 임의로 첨가한다. 이 물질은 하기 (f) 하에 기재되어 있다.
- [0014] 사용되는 폴리에스테롤(b)은 이소시아네이트 기에 반응성인 2개 이상의 수소 원자를 갖는 폴리에스테롤을 포함한다. 폴리에스테롤(b)의 수 평균 몰 질량은 450 g/mol 초과, 특히 500 초과 12,000 g/mol 미만, 특히 600 내지 8000 g/mol인 것이 바람직하다.
- [0015] 예의 방식으로, 2개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 유기 디카복실산, 바람직하게는 4개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카복실산 및 다가 알콜, 바람직하게는 2개 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 디올로부터 폴리에스테르 폴리올을 제조할 수 있다. 사용될 수 있는 디카복실산의 예로는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 테칸디카복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산을 들 수 있다. 여기서 디카복실산을 개별적으로 또는 그 외 다른 것과의 혼합물로 사용할 수 있다. 자유 디카복실산 대신에, 또한 상응하는 디카복실산 유도체, 예를 들면 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 디카복실산 에스테르 또는 디카복실산 무수물을 사용할 수 있다. 예를 들면 20 내지 35: 35 내지 50: 20 내지 32 중량부의 정량적 비율의 숙신산, 글루타르산 및 아디프산 및 특히 아디프산으로 이루어지는 디카복실산 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 2가 알콜 및 다가 알콜, 특히 디올의 예로는 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 글리세롤 및 트리메틸올프로판올 들 수 있다. 에탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 락톤, 예를 들면 ε-카프로락톤 또는 히드록시카복실산, 예를 들면 ω-히드록시카프로산으로부터 유도되는 폴리에스테르 폴리올을 사용할 수 있다.
- [0016] 폴리에스테르 폴리올의 제조를 위해, 유기, 예를 들면 방향족, 바람직하게는 지방족, 폴리카복실산 및/또는 이들의 유도체 및 다가 알콜을, 원하는 산가에 도달할 때까지(이는 바람직하게는 10 미만, 특히 바람직하게는 2 미만임), 임의로 감압에서 150℃ 내지 250℃, 바람직하게는 180℃ 내지 220℃의 온도에서, 촉매 없이 또는 바람직하게는 에스테르화 촉매의 존재 하에, 유리하게는 불활성 가스, 예를 들면 질소, 일산화탄소, 헬륨, 아르곤 등으로 이루어지는 분위기에서 용융물 중에 중축합할 수 있다. 바람직한 일 실시양태에 따르면, 에스테르화 혼합물을 대기압에서, 이후 500 mbar 미만, 바람직하게는 50 내지 150 mbar인 압력에서 산가가 80 내지 30, 바람직하게는 40 내지 30일 때까지 상기 언급된 온도에서 중축합한다. 사용될 수 있는 에스테르화 촉매의 예로는 금속, 금속 산화물 또는 금속 염 형태의 철 촉매, 카드뮴 촉매, 코발트 촉매, 납 촉매, 아연 촉매, 안티몬 촉매, 마그네슘 촉매, 티탄 촉매 및 주석 촉매를 들 수 있다. 그러나, 증류에 의한 응축수의 공비 제거를 위해 회석제 및/또는 비말동반제, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠의 존재 하에 액상으로 중축합 공정을 또한 수행할 수 있다. 유기 폴리카복실산 및/또는 폴리카복실산 유도체 및 다가 알콜을 1:1 내지 1.8, 바람직하게는 1:1.05 내지 1.2의 몰비로 중축합함으로써 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 것이 유리하다.
- [0017] 생성된 폴리에스테르 폴리올의 작용가는 바람직하게는 2 내지 4, 특히 2 내지 3이고, 이의 몰 질량은 480 내지 3000 g/mol, 바람직하게는 1000 내지 3000 g/mol이다.
- [0018] 다른 적합한 폴리에스테롤은 중합체 변형 폴리에스테롤, 바람직하게는 그래프트 폴리에스테롤이다. 이는 일반적

으로 바람직하게는 열가소성 중합체의 함량이 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 55 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량%인 중합체 폴리에스테롤로 공지된 것이다. 이 중합체 폴리에스테롤은 예의 방식으로 WO 05/098763 및 EP-A 250 351에 기재되어 있고, 일반적으로 그래프트 기재로서 제공되는 폴리에스테롤 내에 적합한 올레핀계 단량체, 예컨대 스티렌, 아크릴로니트릴, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및/또는 아크릴아미드의 자유 라디칼 중합반응을 통해 제조한다. 측쇄는 일반적으로 성장하는 중합체 쇠로부터 폴리에스테롤 또는 폴리에테롤의 자유 라디칼의 전달을 통해 생성된다. 중합체 폴리에스테롤은, 그래프트 공중합체와 함께, 주로 비변형 폴리에스테롤 중에 분산된 올레핀의 단독중합체를 포함한다.

- [0019] 바람직한 일 실시양태에서, 사용되는 단량체는 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 바람직하게는 아크릴로니트릴 및 스티렌을 포함한다. 단량체는 마크로머 및 조절제(moderator)의 추가의 단량체, 즉 불포화, 자유 라디칼 중합성 폴리올의 존재 하에 연속 상으로서의 폴리에스테롤 또는 폴리에테롤 중의 자유 라디칼 개시제, 대부분 아조 화합물 또는 퍼옥사이드 화합물의 사용에 의해 임의로 중합된다. 이 공정은 예의 방식으로 DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 및 DE 1 152 537에 기재되어 있다.
- [0020] 자유 라디칼 중합반응 공정 동안, 마크로머는 부수적으로 공중합체 쇠에 혼입된다. 이는 폴리에스테르 및 폴리 아크릴로니트릴-스티렌 블록을 갖는 블록 공중합체를 생성시키고, 여기서 이들은 연속 상 및 분산 상의 계면에서 상용화제로서 작용하고 중합체 폴리에스테롤 입자의 응집을 억제한다. 마크로머의 비율은, 중합체 폴리올을 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 일반적으로 1 내지 20 중량%이다.
- [0021] 중합체 폴리올이 포함되는 경우, 이는 바람직하게는 다른 폴리에스테롤과 함께 존재한다. 중합체 폴리올의 비율이, 성분 (b)의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 초과인 것이 특히 바람직하다. 예의 방식으로, 중합체 폴리에스테롤로 이루어지는 양은, 성분 (b)의 총 중량을 기준으로, 7 내지 90 중량% 또는 11 내지 80 중량%일 수 있다.
- [0022] 폴리에스테롤(b)과 동시에, 또한 수 평균 몰 질량이 500 g/mol 초과인 다른 폴리올을 사용할 수 있고, 예는 폴리에테롤이다. 그러나, 다른 폴리올의 비율은, 폴리에스테롤(b) 및 추가의 폴리올의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 여기서 40 중량% 미만, 특히 바람직하게는 20 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 10 중량% 미만, 특히 0 중량%이다.
- [0023] 발포제(c)는 더욱이 폴리우레탄 폼 성형품의 제조 동안 존재한다. 상기 발포제(c)는 물을 포함할 수 있다. 발포제(c)는 물뿐만 아니라 화학 작용 및/또는 물리 작용을 갖는 널리 공지된 화합물을 포함할 수 있다. 화학적 발포제라는 용어는 이소시아네이트와의 반응을 통해 가스 생성물을 형성하는 화합물을 의미하고, 예는 물 또는 폼산이다. 물리적 발포제라는 용어는 폴리우레탄 제조를 위한 출발 물질 중에 유화되거나 용해되고 폴리우레탄 형성의 조건 하에 증발하는 화합물을 의미한다. 예의 방식으로, 이는 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 및 다른 화합물, 예를 들면 과불화 알칸, 예컨대 퍼플루오로헥산, 염화불화탄소, 및 에테르, 에스테르, 케톤, 아세탈 또는 이들의 혼합물, 예를 들면 4개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 지방족(지환족) 탄화수소 또는 불화탄소, 예컨대 Solvay Fluorides LLC로부터의 Solkane[®] 365 mfc이다. 바람직한 일 실시양태에서, 사용되는 발포제는 상기 발포제 및 물 중 1종 이상을 포함하는 혼합물, 특히 발포제로서의 물만을 포함한다. 물을 발포제로서 사용하지 않을 경우, 사용되는 발포제가 배타적으로 물리적 발포제인 것이 바람직하다.
- [0024] 바람직한 일 실시양태에서, 물의 함량은, 성분(a) 내지 성분(h)의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.5 중량%, 특히 바람직하게는 0.3 내지 1.2 중량%이다.
- [0025] 다른 바람직한 실시양태에서, 물리적 발포제를 포함하는 중공 마이크로비드를 추가의 발포제로서 성분(a) 내지 성분(h)의 반응에 첨가한다. 중공 마이크로비드를 또한 상기 언급된 발포제와의 혼합물에서 사용할 수 있다.
- [0026] 중공 마이크로비드는 일반적으로, 코어 내에, 알칸에 기초한 액체, 저비점 물질과 열가소성 중합체로 제조되는 셸로 이루어진다. 이 중공 마이크로비드의 제조는 예의 방식으로 US 3 615 972에 기재되어 있다. 중공 마이크로비드의 직경은 일반적으로 5 내지 50 μm이다. 적합한 중공 마이크로비드의 예는 Akzo Nobel로부터 상표명 Expancell[®]로 얻을 수 있다.
- [0027] 중공 마이크로비드의 첨가된 양은, 성분(b), 성분(c) 및 성분(f)의 총 중량을 기준으로, 일반적으로 0.5 내지 5 중량%이다.
- [0028] 사용되는 기포 개방 첨가제(d)는 단독중합체 또는 공중합체, 바람직하게는 에틸헥실 아크릴레이트, 폴리부타디엔, 폴리이소부텐 및 디오가노실리콘에 기초한 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물, 또는 2종 이상의 상기 기포 개방 첨가제의 혼합물을 포함한다.

- [0029] 에틸헥실 아크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트에 기초한 공중합체는 에틸헥실 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 임의로 상기 단량체와 공중합성인 다른 단량체의 공중합반응을 통해 여기서 얻을 수 있다. 사용되는 다른 공중합성 단량체는 바람직하게는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다. 사용되는 다른 공중합성 단량체의 양은 특히 바람직하게는 10% 미만이고, 0이 특히 바람직하다. 상기 공중합체의 중량 평균 몰 질량은 바람직하게는 2000 내지 200,000 g/mol, 특히 바람직하게는 5000 내지 75,000 g/mol이다. 본 발명의 특정한 일 실시양태에서, 폴리에틸헥실 아크릴레이트의 단독중합체를 사용한다.
- [0030] 폴리이소부텐을 바람직하게는 액체 형태로 사용한다. 이 물질은 수 평균 몰 질량이 바람직하게는 300 내지 3000 g/mol인 폴리이소부틸렌이다. 폴리이소부틸렌은 공지되어 있고, 예의 방식으로 상표명 Oppanol[®] 또는 Glisopal[®]로 상업적으로 구입 가능하다. 폴리이소부텐을 일반적으로 물 또는 알콜과 함께 루이스산, 예컨대 삼불화붕소 또는 삼염화알루미늄의 사용에 의해 2-메틸프로펜의 양이온성 중합반응을 통해 합성한다.
- [0031] 폴리부타디엔을 지글러 나타 촉매와의 1,3-부타디엔의 중합반응을 통해 얻는다. 80 mol% 이상의 부타디엔에 기초한 단독중합체 또는 공중합체를 사용하는 것이 여기서 바람직하다. 여기서 폴리부타디엔 오일을 사용하는 것이 바람직하다. 이는 300 내지 30,000 g/mol, 바람직하게는 500 내지 15,000 g/mol의 중량 평균 몰 질량을 갖는 폴리부타디엔이다. 폴리부타디엔 오일은 공지되어 있고, 상업적으로 구입 가능하다.
- [0032] 디오가노실리콘은 산소 원자에 의해 결합된 규소 원자의 각각이 바람직하게는 2개의 탄화수소 시스템 형태의 유기 라디칼, 예를 들면 방향족 기, 예를 들면 페닐 기, 또는 고리형 또는 선형, 또는 분지형 지방족 탄화수소 기 (예는 에틸 기 또는 메틸 기입)를 보유하는 실리콘 중합체이다. 이 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고; 여기서 비치환 탄화수소 기가 바람직하다. 라디칼의 80 mol% 이상이 1개 내지 20개, 바람직하게는 1개 내지 10개, 특히 바람직하게는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 각각 갖는 지방족 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼인 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 디오가노실록산이 161 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 500 내지 10,000 g/mol의 중량 평균 몰 질량을 갖는 것이 여기서 바람직하다. 상기 화합물이 폼 불안정화 특성을 갖고, 유기 혼합물에서 소포체로서 사용될 수 있는 것이 특히 바람직하다. 이 생성물은 예의 방식으로 Worlee Chemie GmbH로부터 상표명 Worlee Add 373 N에 의해 공지되어 있다.
- [0033] 기포 개방 첨가제(d)의 비율은, 각각의 경우 성분 (b) 내지 (h)의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.2 내지 3.5 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%이다.
- [0034] 사용되는 실리콘계 기포 안정화제(e)는 폴리에스테롤의 표면 인장을 감소시키는 실리콘계 화합물을 포함한다. 이 화합물은 바람직하게는 양친매성 구조를 갖는 화합물이고, 이는 이것이 상이한 극성을 갖는 2개의 분자 모이어티를 갖는다는 것을 의미한다. 실리콘계 기포 안정화제가 유기 규소 단위를 갖는 1개의 분자 모이어티를 갖고 (예는 디메틸실록산 또는 메틸페닐실록산임), 폴리에스테롤(b)에 몇몇 유사성을 갖는 화학 구조를 갖는 1개의 분자 모이어티를 갖는 것이 바람직하다. 이는 바람직하게는 폴리옥시알킬렌 단위이다. 실리콘계 기포 안정화제(e)는, 폴리옥시알킬렌 단위의 전체 함량을 기준으로, 특히 바람직하게는 옥시에틸렌 함량이 75 중량% 미만인 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 블록 공중합체를 포함한다. 이는 바람직하게는 폴리에틸렌 옥사이드 단위 및/또는 폴리프로필렌 옥사이드 단위를 포함한다. 폴리옥시알킬렌 측쇄의 몰 질량은 바람직하게는 측쇄의 1000 g/mol 이상이다. 이 화합물은 공지되어 있고, 예의 방식으로 문헌["Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Plastics handbook, volume 7, Polyurethane], Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.4.4.2]에 기재되어 있고, 예의 방식으로 이는 실록산, 예컨대 폴리디메틸실록산과 폴리옥시알킬렌, 특히 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 사용되는 폴리에틸렌 옥사이드와 폴리프로필렌 옥사이드의 공중합체와의 반응을 통해 제조할 수 있다. 여기서 말단 기로서 또는 1개 이상의 측쇄로서 옥시알킬렌 쇄를 갖는 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 블록 공중합체를 얻을 수 있다. 실리콘계 기포 안정화제(e)는 OH 기를 가질 수 있지만, 바람직하게는 OH 기를 갖지 않는다. 폴리옥시알킬렌을 제조하기 위한 출발물질로서 1작용성 알콜, 예컨대 부탄올을 사용함으로써 이를 성취할 수 있다. 예의 방식으로, 사용되는 실리콘계 기포 안정화제는 실리콘에 기초한 공지된 폼 안정화제, 예를 들면 Monentive로부터의 Niaux Silicone L 1501, L 1505, L 1540, L 1593, L 1602 또는 L 1609; Air Products로부터의 Dabco[®] DC 193, Dabco[®] DC 3041, Dabco[®] DC 3042, Dabco[®] DC 3043, Dabco[®] DC 5000, Dabco[®] DC 5169, Dabco[®] DC 2525, Dabco[®] DC 2584 또는 Dabco[®] DC 5160; Goldschmidt로부터의 Tegostab[®] BF 2270, Tegostab[®] BF 2370, Tegostab[®] BF 2470, Tegostab[®] B 8110, Tegostab[®] B 8225, Tegostab[®] B 8255, Tegostab[®] B 8317, Tegostab[®] B 8325, Tegostab[®] B 8905, Tegostab[®] B 8946 PF, Tegostab[®] B 8948, Tegostab

® B 8950, Tegostab® B 8952, Tegostab® B 8960 또는 Tegostab® B 8486을 포함할 수 있다. 본 발명의 특히 바람직한 일 실시양태에서, 전단 안정성을 개선하기 위해 실리콘계 기포 안정화제와 첨가제의 조합을 사용한다. 이 전단 안정화제는 예를 들면 Monentive로부터 상품명 Niaux Silicone L 1540으로 공지되어 있다.

[0035] 여기서 실리콘계 기포 안정화제의 비율은, 각각의 경우 성분 (b) 내지 (h)의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.1 내지 4 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 3 중량%, 특히 0.5 내지 2.5 중량%이다.

[0036] 사용되는 쇠 연장제 및/또는 가교결합제(f)는 몰 질량이 바람직하게는 450 g/mol 미만, 특히 바람직하게는 60 내지 400 g/mol인 물질을 포함하고, 여기서 쇠 연장제는 이소시아네이트에 대해 반응성인 2개의 수소 원자를 갖고, 가교결합제는 이소시아네이트에 대해 반응성인 3개의 수소 원자를 갖는 것이다. 이를 바람직하게는 개별적으로 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 분자량이 400 미만, 특히 바람직하게는 60 내지 300, 특히 60 내지 150인 디올 및/또는 트리올을 사용하는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 것의 예로는 2개 내지 14개, 바람직하게는 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 아르지방족 디올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,10-데칸디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디히드록시시클로헥산, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 비스(2-히드록시에틸)히드로퀴논, 트리올, 예컨대 1,2,4- 또는 1,3,5-트리히드록시시클로헥산, 글리세롤 및 트리메틸올프로판, 및 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 1,2-옥사이드, 및 출발물질 분자로서의 상기 언급된 디올 및/또는 트리올에 기초한 저분자량 히드록실화 폴리알킬렌 옥사이드를 들 수 있다. 특히 바람직하게 사용되는 쇠 연장제(f)는 모노에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0037] 쇠 연장제, 가교결합제, 또는 이의 혼합물이 사용되는 정도에, 이의 유리하게는 사용되는 양은, 성분 (b) 및 (f)의 중량을 기준으로, 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 50 중량%, 및 특히 2 내지 40 중량%이다.

[0038] 폴리우레탄 폼을 제조하기 위해 사용되는 촉매(g)는 바람직하게는 폴리에스테롤(b) 및 임의로 쇠 연장제 및 가교결합제(f)와 유기, 임의로 변형된, 폴리이소시아네이트(a)의 반응을 현저히 가속하는 화합물이다. 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, N-메틸-, N-에틸- 또는 N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸디아미노에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, 디메틸피페라진, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자비스클로[3.3.0]옥탄, 바람직하게는 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄, 및 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민 및 디메틸에탄올아민의 예를 언급할 수 있다. 유기 금속 화합물, 바람직하게는 유기 주석 화합물, 예컨대 유기 카복실산의 제1 주석염, 예를 들면 스탠노스 아세테이트, 스탠노스 옥토에이트, 스탠노스 에틸헥소에이트 및 스탠노스 라우레이트, 및 유기 카복실산의 디알킬주석(IV) 염, 예를 들면 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 말레에이트 및 디옥틸틴 디아세테이트, 및 또한 비스무스 카복실레이트, 예컨대 비스무스(III) 네오데카노에이트, 비스무스 2-에틸헥사노에이트 및 비스무스 옥타노에이트, 또는 이들의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 유기 금속 화합물을 단독으로 또는 바람직하게는 강염기 아민과의 조합으로 사용할 수 있다. 성분 (b)이 에스테르를 포함하는 경우, 배타적으로 아민 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0039] 성분 (b)의 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%의 촉매 또는 촉매 조합을 사용하는 것이 바람직하다.

[0040] 보조제 및/또는 첨가제(g)를 폴리우레탄 폼의 제조를 위해 반응 혼합물에 임의로 또한 첨가할 수 있다. 언급될 수 있는 예로는 이형제, 충전제, 염료, 안료, 가수분해 안정화제, 냄새 흡수 물질 및 정진균 및/또는 정세균 물질을 들 수 있다.

[0041] 적합한 이형제의 언급될 수 있는 예로는 지방 에스테르와 폴리이소시아네이트와의 반응 생성물, 지방산 및 아미노기를 포함하는 폴리실록산으로부터 유도된 염, 8개 이상의 탄소 원자 및 3차 아민을 갖는 포화 또는 불포화 지방족(지환족) 카복실산으로부터 유도된 염, 및 또한 특히 내부 이형제, 예를 들면 예의 방식으로 EP 153 639에 개시된 바대로 몰 중량이 60 내지 400 g/mol인 적어도 2염기성 알칸올아민, 폴리올 및/또는 폴리아민에 의한 몬탄산 및 10개 이상의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 지방족 카복실산으로 이루어지는 혼합물의 에스테르화 또는 아미드화를 통해 제조되는 카복실산 에스테르 및/또는 카복시아미드, 또는 예의 방식으로 DE A 3 607 447에 개시된 바대로 유기 아민, 금속 스테아레이트 및 유기 모노카복실산 및/또는 디카복실산 또는 이의 무수물로 이루어지는 혼합물, 또는 예의 방식으로 US 4 764 537에 기재된 바대로 이미노 화합물, 금속 카복실레이트 및 임의로 카복실산으로 이루어지는 혼합물을 들 수 있다. 본 발명의 반응 혼합물이 다른 이형제를 포함하지 않는 것

이 바람직하다.

- [0042] 충전제, 특히 강화 충전제는 그 자체로 공지되어 있는 일반적인 유기 및 무기 충전제, 강화제, 중량제, 코팅제 등이다. 예의 방식으로 언급할 수 있는 개별 충전제는 무기 충전제, 예컨대 실리카틱 미네랄, 예컨대 필로실리케이트, 예를 들면 안티고라이트, 벤토나이트, 세르펜틴, 혼블랜드, 앰피볼, 크리서틀 및 활석, 금속 산화물, 예를 들면 카올린, 알루미늄 산화물, 티탄 산화물, 아연 산화물 및 철 산화물, 금속염, 예를 들면 백악 및 바라이트, 및 무기 안료, 예를 들면 황화카드뮴 및 황화아연 및 또한 유리 등이다. 카올린(자토), 알루미늄 실리케이트, 및 황산바륨 및 알루미늄 실리케이트로 제조된 공침전물을 사용하는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 유기 충전제의 예로는 카본 블랙, 멜라민, 콜로포니, 시클로펜타디에닐 수지 및 그래프트 중합체, 및 또한 셀룰로스 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유, 폴리우레탄 섬유 및 폴리에스테르 섬유를 들 수 있고, 이들은 방향족 및/또는 지방족 디카복실산 에스테르, 특히 탄소 섬유에 기초한다.
- [0043] 무기 및 유기 충전제를 개별적으로 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있고, 반응 혼합물에 유리하게는 첨가되는 것의 양은, 성분(a) 내지 성분(h)의 중량을 기준으로, 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 40 중량%이다.
- [0044] 본 발명의 방법에서 서로 혼합되는 출발 성분(a) 내지 출발 성분(h)의 양은 폴리이소시아네이트(a)의 NCO 기 대 성분(b), 성분(c) 및 성분(d)의 반응성 수소 원자의 등가 비가 1:0.8 내지 1:1.25, 바람직하게는 1:0.9 내지 1:1.15인 것이다. 여기서 1:1의 비가 100의 이소시아네이트 지수에 상응한다. 본 발명의 목적상, 이소시아네이트 지수는 이소시아네이트에 대해 반응성인 기에 대한 이소시아네이트 기의 화학량론 비에 100을 곱한 것이다.
- [0045] 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 성형품을 추가로 제공한다.
- [0046] 본 발명의 폴리우레탄 폼 성형품을 바람직하게는 밀폐된, 유리하게는 온도 제어 금형 내에 저압 또는 고압 기술에 의해 1샷(one-shot) 공정에 의해 제조한다. 금형은 일반적으로 금속, 예를 들면 알루미늄 또는 강철로 구성된다. 이 절차는 예의 방식으로 Piechota 및 Rohr에 의해 문헌["Integralschaumstoff" [Integral foam], Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1975] 또는 문헌["Kunststoff-handbuch", Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1993, chapter 7]에 기재되어 있다.
- [0047] 이 때문에, 출발 성분(a) 내지 출발 성분(h)를 바람직하게는 15 내지 90°C, 특히 바람직하게는 25 내지 55°C의 온도에서 혼합하고, 반응 혼합물을 임의로 고압에서 금형에 도입한다. 혼합 공정을 교반기 또는 혼합 나사에 의해, 또는 역압 사출 공정으로 공지된 것에서 고압 하에 기계적으로 수행할 수 있다. 금형 온도는 유리하게는 20 내지 160°C, 바람직하게는 30 내지 120°C, 특히 바람직하게는 30 내지 60°C이다. 본 발명의 목적상, 여기서 성분(a) 내지 성분(h)의 혼합물을 반응에서의 전환율이 이소시아네이트 기를 기준으로 90% 미만일 때 반응 혼합물이라 칭한다.
- [0048] 금형으로 도입되는 반응 혼합물의 양은 생성된 금형, 특히 통합 폼의 밀도가 바람직하게는 80 g/l 내지 450 g/l 이도록 판단하고, 150 g/l 내지 400 g/l 가 바람직하고, 180 g/l 내지 350 g/l, 특히 200 내지 300 g/l 가 특히 바람직하다. 본 발명의 통합 폴리우레탄 폼의 제조를 위한 압축도는 1.1 내지 8.5, 바람직하게는 1.6 내지 7.0 범위이다.
- [0049] 본 발명의 폴리우레탄 폼 성형품을 예를 들면 아웃도어 신발, 스포츠 신발, 샌달 및 부츠의 경우 바람직하게는 신발 창 형태로, 특히 바람직하게는(중간) 창 형태로 사용한다. 특히, 본 발명의 통합 폴리우레탄 폼을 스포츠 신발을 위한 중간 창 형태로, 또는 하이힐 여성 신발용 창 물질 형태로 사용한다. 이 신발의 가장 두꺼운 위치에서의 두께는 바람직하게는 3 cm 초과, 특히 바람직하게는 5 cm 초과이고, 여기서 창의 두께는 바닥을 향하는 창의 측과 창의 상부 측 사이의 수직선을 따른 거리를 의미한다. 본 발명의 폴리우레탄 폼을 더욱이 컨베이어의 내부에서, 예를 들면 스티어링 휠, 머리받침대 또는 컨트롤 노브 형태로, 또는 의자 팔걸이 형태로 자동차에서 사용할 수 있다. 다른 가능한 용도는 의자용 팔걸이 형태 또는 오토바이 좌석 형태이다.
- [0050] 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 하기 사용될 것이다.
- [0051] **실시예**
- [0052] 하기 화합물을 사용하였다:
- [0053] 폴리올 1: 아디프산, 모노에틸렌 글리콜, 부탄디올 및 트리메틸올프로판에 기초하고, 44 mg KOH/g의 OH 가를 갖는 폴리에스테를,
- [0054] 폴리올 2: 아디프산, 모노에틸렌 글리콜 및 부탄디올에 기초하고, 56 mg KOH/g의 OH 가를 갖는

폴리에스테를,

- [0055] 폴리올 3: 60 mg KOH/g의 OH 가를 갖는 Synthesia로부터의 Hoopol[®] PM 245 중합체 폴리에스테를,
- [0056] 폴리올 4: 아디프산, 모노에틸렌 글리콜, 부탄디올 및 트리메틸올프로판에 기초하고, 48 mg KOH/g의 OH 가를 갖는 폴리에스테를,
- [0057] CE: 모노에틸렌 글리콜,
- [0058] Cat 1: BASF로부터의 Lupragen[®] N 203,
- [0059] Cat 2: BASF로부터의 Lupragen[®] N 206,
- [0060] Cat 3: Air Products로부터의 XD 103,
- [0061] Cat 4: Tosoh로부터의 Toyocat[®] NCT,
- [0062] Cat 5: 1-메틸이미다졸,
- [0063] Cat 6: BASF로부터의 Lupragen[®] N202,
- [0064] Expancel: Expancel[®] 051 DU 40,
- [0065] C01: 에틸헥실 아크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트에 기초한 공중합체,
- [0066] C02: 중량 평균 몰 질량이 10,000 g/mol인 폴리부타디엔에 기초한 첨가제,
- [0067] C03: 중량 평균 몰 질량이 1000 g/mol인 폴리이소부텐에 기초한 첨가제,
- [0068] C04: Worlee Add 373 N, Worlee로부터의 이소파라핀 중에 용해된 실리콘에 기초한 첨가제,
- [0069] Stabi 1: 폼의 전단 안정성을 개선하기 위한 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 중합체에 기초한 안정화제,
- [0070] Stabi 2: 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 중합체에 기초한 안정화제,
- [0071] Stabi 3: Air Products로부터의 LK 221-E 접착 향상제,
- [0072] MES: Elastogran GmbH로부터의 Lupranat[®] MES(MMDI, 4,4'-MDI 함량 90% 초과),
- [0073] MM103: Elastogran GMBH로부터의 Lupranat[®] MM103(MMDI 내의 카보디이미드 변형 MMDI의 50% 미만),
- [0074] DEO: 디에틸 옥살레이트,
- [0075] BC: 벤질 클로라이드,
- [0076] V65: Wako로부터의 아조 개시제,
- [0077] EHA: Aldrich로부터의 에틸헥실 아크릴레이트,
- [0078] HEMA: Aldrich로부터의 히드록시에틸 메타크릴레이트,
- [0079] MEK: Aldrich로부터의 메틸 에틸 케톤.
- [0080] 예비중합체 제조:
- [0081] 예비중합체 1:
- [0082] 21.6 kg의 Lupranat MES를 3.2 kg의 MM103 및 4×10^{-4} kg의 벤질 클로라이드를 갖는 예비중합체 반응기에 충전하고, 60°C의 온도로 가열하였다. 온도가 도달하면, 0.4 kg의 DEO, 10.8 kg의 폴리올 2 및 4 kg의 폴리올 4의 혼합물을 30 분 동안 천천히 첨가하였다. 첨가 후, 혼합물을 80°C로 가열하고 이 온도에서 2 시간 동안 교반하였다. 생성된 예비중합체의 NCO 함량은 18.9%이다.

[0083] 예비중합체 2:

[0084] 26.0 kg의 Lupranat MES를 2.4 kg의 MM103 및 4×10^{-4} kg의 벤질 클로라이드를 갖는 예비중합체 반응기에 충전하고, 60°C의 온도로 가열하였다. 온도가 도달하면, 11.6 kg의 폴리올 2를 30 분 동안 천천히 첨가하였다. 첨가 후, 혼합물을 80°C로 가열하고 이 온도에서 2 시간 동안 교반하였다. 생성된 예비중합체의 NCO 함량은 22.2%이다.

[0085] 기포 개방제 CO1의 합성:

[0086] 99 g의 에틸헥실 아크릴레이트, 1 g의 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 100 g의 메틸 에틸 케톤으로 제조된 10 g의 용액 1 및 100 g의 메틸 에틸 케톤을 온도계, 블레이드 교반기, 질소 공급 및 적하 깔때기를 갖는 500 ml 4 목 플라스크 내에서 혼합하였다. 1.25 g의 Wako® V65 및 50 ml의 메틸 에틸 케톤을 포함하는 1 ml의 용액 2를 이 혼합물에 첨가하고, 혼합물을 65°C로 가열하였다. 온도가 65°C에 이르면, 90 g의 용액 1을 2 시간 동안 첨가하고, 1 시간 후 및 용액 1의 첨가 종료 후, 각각의 경우 1.5 ml의 용액 2를 4 목 플라스크 내의 혼합물에 첨가하였다. 첨가가 종료되면, 온도를 70°C로 증가시키고, 혼합물을 70°C에서 1 시간 동안 교반하였다. 이후, 40 ml의 용액 2를 혼합물에 첨가하고, 75°C로 가열하고 이 온도에서 추가 2 시간 동안 교반하였다. 점성 혼합물을 125 g의 메틸 에틸 케톤으로 희석하고, 플라스크로 옮기고, 이후 회전 증발기에서 메틸 에틸 케톤으로부터 제거하였다. 최종 생성물은 실온에서 높은 점도를 갖고 45°C에서 취급하기 용이한 질량이다.

[0087] 비교예 1-2 및 실시예 1-5

	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
폴리올 1	32.401		32.201	32.134	32.234	31.812	
폴리올 2	41.659	82.30	41.359	41.315	41.328	40.902	82.05
폴리올 3	6.943	5.00	6.942	6.886	6.886	6.817	5.00
폴리올 4	4.629		4.629	4.591	4.591	4.545	
CE	7.406	9.00	7.394	7.345	7.345	7.271	9.00
Cat 1	0.602		0.602	0.597	0.597	0.591	
Cat 2	0.065		0.065	0.064	0.064	0.064	
Cat 3	1.666		1.666	1.653	1.653	1.636	
Cat 4		0.90					0.90
Cat 5		0.20					0.20
Cat 6		0.40					0.40
CO1	0		0.512	0	0	0	
CO2	0		0	0.826		0	0.25
CO3	0		0		0.713	0	
CO4	0		0	0	0	1.636	
Stabi 1	0.417	0.50	0.417	0.413	0.413	0.409	0.50
Stabi 2	0.417	0.50	0.417	0.413	0.413	0.409	0.50
Stabi 3	0.278		0.278	0.275	0.275	0.273	
Water	0.741	1.20	0.741	0.734	0.734	0.727	1.20
Expancel	2.777		2.777	2.754	2.754	2.727	

[0088]

[0089] 폴리우레탄 폼을 얻기 위해, 비교예 1 및 실시예 1~실시예 4의 폴리올 혼합물을 96의 이소시아네이트 지수를

이용하여 예비중합체 1과 적절히 혼합하였다. 혼합 공정 후, 반응성 시스템을 컵에 또는, 성형품의 제조를 위해, 치수 20×20×1 cm의 판 금형에, 또는 솔 금형에 옮겼다. 폴리우레탄 폼은 컵에서 자유로이 팽창(rise)할 수 있어서 이를 이용하여 자유 밀도를 결정하고, 수축 거동을 나타냈다. 얻은 폴리우레탄 폼 성형품을 이용하여 표면 품질 및, 각각, 폼 구조를 평가하였다.

[0090] 폴리우레탄 폼을 얻기 위해, 비교예 2 및 실시예 5의 폴리올 혼합물을 94의 이소시아네이트 지수를 이용하여 예비중합체 2와 적절히 혼합하였다. 혼합 공정 후, 반응성 시스템을 컵에 또는, 성형품의 제조를 위해, 치수 20×20×1 cm의 판 금형에, 또는 솔 금형에 옮겼다. 폴리우레탄 폼은 컵에서 자유로이 팽창할 수 있어서 이를 이용하여 자유 밀도를 결정하고, 수축 거동을 나타냈다. 얻은 폴리우레탄 폼 성형품을 이용하여 표면 품질 및, 각각, 폼 구조를 평가하였다.

[0091] 하기 표는 결과를 기재한 것이다:

	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
경화 시간 [초]	10	12	10	9	11	11	12
전체 팽창 시간 [초]	70	50	68	73	75	80	47
자유 밀도 [g/L]	152	122	150	154	158	167	125
성형품의 밀도 [g/L]	325	259	325	325	325	325	252
수축	--	+/-	++	++	++	++	++
폼 구조	++	++	++	+	++	++	++

++ ++ 수축 무; + 약간의 수축; +/- 적당한 수축; - 심한 수축; -- 매우 심한 수축

++ 균일한 미세한 기포 폼 구조; + 균일한 폼 구조; - 조약한 기포 폼 구조; -- 비균일한 조약한 기포 폼 구조

[0092]

[0093] 비교예 1 및 실시예 1~실시예 5로부터, 균일한 폼 구조를 갖는 치수적으로 안정한 폼에 대한 폴리아크릴레이트, 폴리부타디엔, 폴리이소부텐 또는 실리콘의 용도를 볼 수 있다.