



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0040465
(43) 공개일자 2022년03월30일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 18/10</i> (2006.01) <i>C08G 18/32</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/40</i> (2006.01) <i>C08G 18/42</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/48</i> (2006.01) <i>C08G 18/66</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/72</i> (2006.01) <i>C08G 18/76</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/79</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 18/10</i> (2013.01)
 <i>C08G 18/3206</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7005353
 (22) 출원일자(국제) 2022년07월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2022년02월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2020/101771
 (87) 국제공개번호 WO 2021/012985
 국제공개일자 2021년01월28일</p> <p>(30) 우선권주장
 PCT/CN2019/097014 2019년07월22일 중국(CN)</p> | <p>(71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
 에이취. 다우 웨이 2211</p> <p>(72) 발명자
 판, 안빈
 중국 201203 상하이 상하이 파일럿 프리 트레이드
 존, 장홍 로드 엔오. 936
 펑, 샤오광
 중국 201203 상하이 상하이 파일럿 프리 트레이드
 존, 장홍 로드 엔오. 936
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 조윤성, 김영</p> |
|---|---|

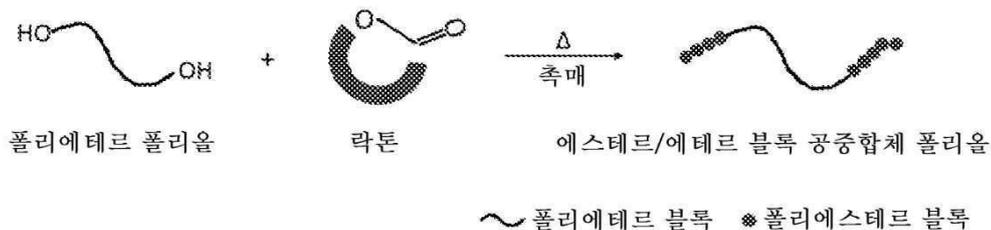
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄 조성물, 이를 사용하여 제조된 제품 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

폴리우레탄 조성물이 제공된다. 폴리우레탄 조성물은 (A) 적어도 하나의 이소시아네이트 화합물을 제1 폴리올 성분과 반응시킴으로써 제조되는 하나 이상의 프리폴리머(prepolymer); 및 (B) 제2 폴리올 성분을 포함하며; 여기서 제1 폴리올 성분 및 제2 폴리올 성분 중의 적어도 하나는 출발 물질 폴리에테르 폴리올을 C₄-C₂₀ 락톤과 반응시킴으로써 합성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 포함한다. 폴리우레탄 조성물을 사용하여 제조되는 발포 또는 비(非)-발포 폴리우레탄 생성물은 억제된 내부 열 축적(internal heat buildup), 높은 열 안정성, 개선된 경화 속도, 광 안정성, 열 안정성 및 우수한 기계적 강도를 달성할 수 있다. 폴리우레탄 조성물을 제조하는 방법 및 폴리우레탄 생성물의 성능 특성을 개선하는 방법이 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/3275 (2013.01)
C08G 18/4072 (2013.01)
C08G 18/4238 (2013.01)
C08G 18/4252 (2013.01)
C08G 18/4277 (2013.01)
C08G 18/4854 (2013.01)
C08G 18/6648 (2013.01)
C08G 18/6674 (2013.01)
C08G 18/725 (2013.01)

(72) 발명자

장, 평

중국 201203 상하이 상하이 파일럿 프리 트레이드
존, 장흥 로드 엔오. 936

바오, 웬빈

중국 201203 상하이 상하이 파일럿 프리 트레이드
존, 장흥 로드 엔오. 936

첸, 홍위

중국 201203 상하이 상하이 파일럿 프리 트레이드
존, 장흥 로드 엔오. 936

지아오, 지엔칭

중국 201203 상하이 상하이 파일럿 프리 트레이드
존, 장흥 로드 엔오. 936

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄 조성물로서,

(A) 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 적어도 하나의 이소시아네이트 화합물을 제1 폴리올 성분과 반응시킴으로써 제조되는 하나 이상의 프리폴리머(prepolymer); 및

(B) 제2 폴리올 성분을 포함하며;

여기서, 상기 제1 폴리올 성분 및 상기 제2 폴리올 성분 중의 적어도 하나는 출발 물질 폴리에테르 폴리올을 C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, 질소-함유 기, 인-함유 기, 황-함유 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 락톤과 반응시킴으로써 합성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트 화합물은 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₄-C₁₂ 지방족 이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₆-C₁₅ 지환족 또는 방향족 이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₇-C₁₅ 아르지방족 이소시아네이트, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₄-C₁₂ 지방족 이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₆-C₁₅ 지환족 또는 방향족 이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₇-C₁₅ 아르지방족 이소시아네이트, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 제2 이소시아네이트 화합물을 추가로 포함하며; 여기서, 상기 제2 이소시아네이트 화합물은 별도의 성분으로서 또는 상기 프리폴리머와의 블렌드로서 폴리우레탄 조성물에 포함되는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜, 다수의 (C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜의 공중합체 또는 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜 또는 이의 공중합체로 이루어진 코어 상(core phase) 및 셸 상(shell phase)을 갖는 중합체 폴리올이며, 여기서 상기 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 100 내지 5,000의 분자량 및 1.0 내지 8.0의 평균 하이드록실 작용성을 갖는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리(2-메틸-1,3-프로판 글리콜), 및 이들의 임의의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 상기 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 200 내지 3,000의 분자량 및 1.0 내지 8.0의 평균 하이드록실 작용성을 갖는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 C₄-C₂₀ 락톤은 C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, 질소-함유 기, 인-함유 기, 황-함유 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 β-부티로락톤, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, ε-카프로락톤, γ-카프로락톤, γ-옥타락톤, γ-데카락톤, γ-도데카락톤, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올은 적어도 800 g/mol의 분자량, 및 1.0 내지 8.0의 평균 하이드록실 작용성을 가지며, 상기 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 상기 C₄-C₂₀ 락톤 사이의 중량비는 0.05/0.95 내지 0.95/0.05인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1 폴리올 성분 및 상기 제2 폴리올 성분 중의 적어도 하나는 적어도 2개의 하이드록실기를 포함하는 C₂-C₁₆ 지방족 다가 알코올, 적어도 2개의 하이드록실기를 포함하는 C₆-C₁₅ 지환족 또는 방향족 다가 알코올, 적어도 2개의 하이드록실기를 포함하는 C₇-C₁₅ 아르지지방족 다가 알코올, 100 내지 12,000의 분자량 및 1.0 내지 8.0의 평균 하이드록실 작용성을 갖는 폴리에스테르 폴리올, 폴리올을 기반으로 하는 코어 상 및 셸 상을 갖는 중합체 폴리올, 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜 또는 다수의 (C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜의 공중합체인 보조 (supplemental) 제2 폴리에테르 폴리올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 상기 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 이외의 다른 폴리올을 포함하며; 여기서 상기 보조 폴리에테르 폴리올은 상기 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 동일하거나 상이한, 폴리우레탄 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 사슬 연장제, 가교결합제, 발포제, 발포 안정화제, 점착부여제, 가소제, 레올로지 개질제, 산화방지제, UV-흡수제, 광-안정화제, 촉매, 조촉매, 충전제, 착색제, 안료, 물 소거제, 계면활성제, 용매, 희석제, 난연제, 미끄럼 방지제, 대전 방지제, 방부제, 살생물제 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 가교결합제는 적어도 하나의 아미노기 및 적어도 하나의 2차 및/또는 3차 하이드록실기를 포함하며,

상기 사슬 연장제는 이소시아네이트-반응성 기로서 하이드록실기를 단독으로 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 조성물로 제조된 마이크로셀룰러(microcellular) 폴리우레탄 발포체로서, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복단위는 상기 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체의 폴리우레탄 주쇄 내에 공유 결합되고, 100 내지 900 kg/m³의 밀도를 갖는, 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄 조성물로 제조된 비(非)-발포 폴리우레탄 생성물로서, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복단위는 상기 폴리우레탄 생성물의 폴리우레탄 주쇄 내에 공유 결합되고, 비-발포 폴리우레탄 생성물은 반응 사출 성형, 가스-보조 사출 성형, 물-보조 사출 성형, 다단계 사출 성형, 라미네이트 사출 성형 및 마이크로-사출 성형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형 공정에 의해 형성되는, 비-발포 폴리우레탄 생성물.

청구항 13

제11항에 따른 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체 또는 제12항의 비-발포 폴리우레탄 생성물을 제조하는 방법으로서:

- i) 적어도 하나의 이소시아네이트 화합물을 제1 폴리올 성분과 반응시켜 프리폴리머를 형성하는 단계; 및
- ii) 상기 프리폴리머를 제2 폴리올 성분과 반응시켜 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물을 형성하는 단계를 포함하며;

여기서, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복단위는 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체

또는 비-발포 폴리우레탄 생성물의 폴리우레탄 주쇄 내에 공유 결합되는, 방법.

청구항 14

출발 물질 폴리에테르 폴리올을 C₄-C₂₀ 락톤과 반응시킴으로써 합성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복 단위를 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체의 폴리우레탄 주쇄 내에 공유 결합시키는 단계를 포함하는, 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체의 성능 특성을 개선하는 방법으로서, 상기 성능 특성은 내부 열 축적, 열 안정성, 인열 강도, 점도, 내마모성 및 가수분해 저항성 중의 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 15

출발 물질 폴리에테르 폴리올을 C₄-C₂₀ 락톤과 반응시킴으로써 합성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복 단위를 비-발포 폴리우레탄 생성물의 폴리우레탄 주쇄 내에 공유 결합시키는 단계를 포함하는, 비-발포 폴리우레탄 생성물의 성능 특성을 개선하는 방법으로서, 상기 성능 특성은 경화 속도, 광 안정성, 열 안정성, 인열 강도, 인장 강도, 파단 신도 및 영 모듈러스 중의 적어도 하나를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 개시내용은 2019년 7월 22일자로 출원된 PCT 출원 PCT/CN2019/097014호의 이익을 주장하며, 그의 내용은 그의 전문이 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용은 폴리우레탄 조성물, 이러한 조성물을 사용하여 제조된 폴리우레탄 발포체 및 비(非)-발포 생성물, 폴리우레탄 생성물을 제조하는 방법 및 비-발포 또는 발포 폴리우레탄 생성물의 성능 특성을 개선하는 방법에 관한 것이다. 폴리우레탄 조성물은 감소된 점도를 나타내며, 폴리우레탄 발포체는 억제된 내부 열 축적(internal heat buildup), 높은 열 안정성, 개선된 경화속도, 광 안정성, 열 안정성, 인열 강도, 인장 강도, 파단 신도, 영 모듈러스, 및 양호한 가수분해 저항성(hydrolysis resistance)과 같은 우수한 특성을 나타낸다.

배경 기술

[0005] 마이크로셀룰러(microcellular) 폴리우레탄 발포체는 약 100 내지 900 kg/m³의 밀도를 갖는 발포 폴리우레탄 물질이며, 일반적으로는 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 수득되는 하나 이상의 프리폴리머(prepolymer)를 포함하는 제1 성분을, 폴리올 및 발포제, 촉매, 계면활성제 등과 같은 선택적 첨가제를 주로 포함하는 제2 성분과 반응시키는 단계를 포함하는 2-성분 공정을 통하여 제조된다. 2개의 성분을 고속으로 블렌딩한 다음 원하는 형상을 갖는 다양한 몰드로 옮긴다. 지난 수십년 동안, 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체는 신발 제조(예를 들어, 밀창) 및 자동차 산업(예를 들어, 일체형 스킨 발포체의 범퍼 및 아암 레스트(arm rest))과 같은 광범위한 최종 용도 응용 분야에서 사용되어 왔다. 최근 들어, 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체는 솔리드 타이어(solid tire) 응용 분야에서 탐구되어 왔다. 이러한 마이크로셀룰러 폴리우레탄 솔리드 타이어는 모든 공기압 고무 타이어가 본질적으로 소유하고 있고 잠재적인 안전 문제와 유지보수 비용의 증가를 유발할 수 있는 디플레이션 위험(deflation risk)을 제거할 수 있는 가능성으로 인해 매력적이었다.

[0006] 타이어 응용 분야에서 폴리우레탄을 사용하는 것은 "내부 열(internal heat)"을 발생시키는 폴리우레탄의 고유한 속성으로 인해 도전 과제였다. 내부 열 축적은 기계적 에너지가 폴리우레탄 내측의 열로 전이될 때 발생하며, 특히 고속 및 고하중 하에 롤링하는 동안 타이어 온도를 현저하게 증가시키는 것이 특징이다. 온도가 증가함에 따라, 일반적으로는 피로 균열 및/또는 용융을 포함한 재료 파손이 관찰된다. 따라서, 폴리우레탄 타이어가 작동할 수 있는 속도 및 하중의 상한은 폴리우레탄 타이어의 내부 열 축적은 물론 열 안정성에 의해 결정된다. 작용성 모이어티, 예를 들어, 이소시아누레이트, 옥사졸리돈, 옥사미드 또는 보레이트기를 도입함으로써 폴리우레탄의 열 안정성을 증가시키거나 또는 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트와 같은 특성의 이소시아네이트를 사용함으로써 폴리우레탄 내의 "내부 열 축적"을 감소시키기 위해 상당한 노력을 기울여 왔다. 그러나, 특정 기 또는 특정 이소시아네이트를 가진 화학 물질을 사용하여 상기에서 설명된 바와 같이 개선하는 것은 일반적인

로 상업화하기에는 너무 비용이 많이 든다.

[0007] 뿐만 아니라, 비-발포 폴리우레탄 물질은 다양한 응용 분야에서 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 비-발포 폴리우레탄 엘라스토머는 개스킷이 윈도우, 특히 차량 윈도우의 주변부 주위에 성형되고 개스킷이 차량 프레임에 윈도우를 장착하는 역할을 하는 윈도우-캡슐화 응용 분야에 사용될 수 있다. 이러한 성형된 개스킷 물질은 광 안정성, 열 안정성 등과 같은 다소 가혹한 요구 사항을 충족해야 한다. 초기에는, 지방족 또는 지환족 이소시아네이트가 일반적으로는 방향족 이소시아네이트와 비교하여 더 우수한 광 안정성을 제공하는 것으로 여겨졌기 때문에 더 유리한 원료였다. 그러나, 지방족 또는 지환족 이소시아네이트는 일반적으로 가격이 더 비싸고 더 낮은 반응성 및 따라서 더 긴 이형 주기(demolding cycle)를 가지며, 생성되는 폴리우레탄은 더 열등한 물리적 강도를 나타낸다. 그 당시의 연구자들은 방향족 이소시아네이트, 방향족 아민의 사슬 연장제 및 작동 시간(오픈 타임(open time))을 연장하기 위한 지연형 아민 촉매를 기반으로 하는 폴리우레탄 시스템을 개발하려는 시도를 하였다. 그럼에도 불구하고, 새롭게 발생하는 문제는 방향족 아민 및 지연형 아민 촉매가 일반적으로는 차량의 내부 공간으로 점진적으로 방출될 수 있는 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 불쾌한 냄새의 공급원으로 자동차 산업에서 선호되지 않는다는 점이다. 더욱이, 모터 제조사에서 요구하는 광 안정성 및 열 안정성을 확보하기 위해서는 다량의 소분자(small molecular) 산화방지제 및 UV-흡수제/안정제를 첨가해야만 했기 때문에 제조 원가가 더욱 상승하게 되었으며, 이러한 소분자 첨가제는 가소화 효과를 나타내어 생성되는 폴리우레탄 엘라스토머의 물리적 강도를 더 악화시켰다.

[0008] 특히, 폴리에스테르 및 폴리에테르 폴리올의 혼합물을 기본으로 하는 제형은 폴리우레탄 솔리드 타이어를 제조하기 위한 양호한 후보 물질이라고 보고되었다. 이러한 타이어는 양호한 형태, 내마모성, 펑크 저항, 높은 탄성 및 낮은 압축 셋트를 나타내었다. 그러나, 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올의 블렌드는 분절화(segmentation)로 인한 짧은 작업 시간 및 인열 강도, 내부 열 축적 및 열 안정성 사이의 저하된 성능 균형과 같은 가공 특성에 있어서의 단점을 초래하는 경향이 있는데, 이는 폴리에테르 및 폴리에스테르 구조 사이의 비상용성(incompatibility nature) 특성에 기인할 수 있다.

[0009] 상기 이유로 인하여, 폴리우레탄 제조 산업에서는 전술한 바와 같은 성능 특성을 경제적인 방식으로 개선할 수 있는 폴리우레탄 조성물을 개발할 필요성이 여전히 존재한다. 지속적인 탐구 끝에, 본 발명자들은 놀랍게도 상기 목표들 중 하나 이상을 달성할 수 있는 폴리우레탄 조성물을 개발하게 되었다.

발명의 내용

[0010] 본 개시내용은 독특한 폴리우레탄 조성물, 이러한 조성물을 사용하여 제조된 발포 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물, 폴리우레탄 생성물을 제조하는 방법 및 폴리우레탄 생성물의 성능 특성을 개선하는 방법을 제공한다.

[0011] 본 개시내용의 제1 양태에서, 본 개시내용은 폴리우레탄 조성물로서,

[0012] (A) 적어도 2개의 유리 이소시아네이트기를 포함하는 적어도 하나의 이소시아네이트 화합물을 제1 폴리올 성분과 반응시킴으로써 제조되는 하나 이상의 프리폴리머 - 여기서, 상기 프리폴리머는 바람직하게는 적어도 2개의 유리 이소시아네이트기를 포함함 -; 및

[0013] (B) 제2 폴리올 성분을 포함하는 폴리우레탄 조성물을 제공하며;

[0014] 여기서, 상기 제1 폴리올 성분 및 상기 제2 폴리올 성분 중의 적어도 하나는 출발 물질 폴리에테르 폴리올을 C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, 질소-함유 기, 인-함유 기, 황-함유 기 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 락톤과 반응시킴으로써 합성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 포함한다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜, 다수의 (C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜의 공중합체 또는 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜 또는 이의 공중합체를 기본으로 하는 코어 상(core phase) 및 셸 상(shell phase)을 갖는 중합체 폴리올이다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜 또는 이의 공중합체의 예는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리(2-메틸-1,3-프로판 글리콜), 및 폴리(에틸렌 옥사이드-폴리프로필렌 옥사이드) 글리콜을 포함할 수 있다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 100 내지 8,000, 또는 100 내지 5,000, 바람직하게는 200 내지 3,000의 분자량 및 1.1 내지 8.0, 바람직하게는 1.5 내지 5.0의 평균 하이드록실 작용성을 갖는다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, C₄-C₂₀ 락톤은 β-부티로락톤, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, ε-카프로락톤, γ-카프로락톤, γ-옥타락톤, γ-데카락

톤, γ -도데카락톤, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 전술된 모든 락톤은 선택적으로 치환될 수 있다. 예를 들어, C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, 질소-함유 기, 인-함유 기, 황-함유 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 선택적으로 치환될 수 있다. 본 개시내용의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올은 적어도 800 g/mol, 예를 들어 800 g/mol 내지 12,000 g/mol의 분자량, 및 1.1 내지 8.0, 예를 들어 1.5 내지 5.0의 평균 하이드록실 작용성을 가지며, 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 C₄-C₂₀ 락톤 사이의 중량비는 0.05/0.95 내지 0.95/0.05이다.

[0015] 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 프리폴리머를 제조하는데 사용되는 이소시아네이트 화합물은 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₄-C₁₂ 지방족 이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₆-C₁₅ 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₇-C₁₅ 아르지지방족 이소시아네이트, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 개시내용의 보다 바람직한 실시형태에 따르면, 프리폴리머를 제조하는데 사용되는 이소시아네이트 화합물은 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₆-C₁₅ 지방족 이소시아네이트이다. 본 개시내용의 보다 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₄-C₁₂ 지방족 이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₆-C₁₅ 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₇-C₁₅ 아르지지방족 이소시아네이트, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 제2 이소시아네이트 화합물을 추가로 포함할 수 있으며; 여기서, 상기 제2 이소시아네이트 화합물은 별도의 성분으로서 또는 프리폴리머와의 블렌드로서 폴리우레탄 조성물에 포함된다.

[0016] 본 개시내용의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 사슬 연장제, 가교결합제, 발포제, 발포 안정화제, 점착부여제, 가소제, 레올로지 개질제, 산화방지제, UV-흡수제, 광-안정화제, 촉매, 조촉매, 충전제, 착색제, 안료, 물 소거제, 계면활성제, 용매, 희석제, 난연제, 미끄럼 방지제, 대전 방지제, 방부제, 살생물제 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함한다. 본 개시내용의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 가교결합제는 적어도 하나의 아미노기 및 적어도 하나의 2차 및/또는 3차 하이드록실기를 포함한다. 본 개시내용의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 사슬 연장제는 이소시아네이트-반응성 기로서 하이드록실기를 단독으로 포함한다.

[0017] 본 개시내용의 제2 양태에서, 본 개시내용은, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복단위가 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체의 폴리우레탄 주쇄 내에 포함되어 있는, 전술된 바와 같은 폴리우레탄 조성물로 제조된 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체를 제공한다.

[0018] 본 개시내용의 제3 양태에서, 본 개시내용은, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복단위가 폴리우레탄 생성물의 폴리우레탄 주쇄 내에 공유 결합되어 있는, 전술된 바와 같은 폴리우레탄 조성물로 제조된 비-발포 폴리우레탄 생성물을 제공한다. 본 개시내용의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 비-발포 폴리우레탄 생성물은 반응 사출 성형, 가스-보조 사출 성형, 물-보조 사출 성형, 단단계 사출 성형, 라미네이트 사출 성형 및 마이크로-사출 성형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형 공정에 의해 형성된다.

[0019] 본 개시내용의 제4 양태에서, 본 개시내용은 전술된 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체로 제조된 성형 제품을 제공하며, 여기서 상기 성형 제품은 타이어, 신발, 밑창, 가구, 베개, 쿠션, 장난감 및 라이닝으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 개시내용은 또한 바람직하게는 엘라스토머인 전술된 비-발포 폴리우레탄 생성물로 제조된 성형 제품을 제공하며, 여기서 상기 성형 제품은 개스킷일 수 있다.

[0020] 본 개시내용의 제5 양태에서, 본 개시내용은 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물을 제조하는 방법으로서:

- [0021] i) 적어도 하나의 이소시아네이트 화합물을 제1 폴리올 성분과 반응시켜 프리폴리머를 형성하는 단계; 및
- [0022] ii) 상기 프리폴리머를 제2 폴리올 성분과 반응시켜 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공하며;

[0023] 여기서, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복단위는 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물의 폴리우레탄 주쇄 내에 공유 결합된다.

[0024] 본 개시내용의 제6 양태에서, 본 개시내용은 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체의 성능 특성을 개선하는 방법으

로서, 출발 물질 폴리에테르 폴리올을 C₄-C₂₀ 락톤과 반응시킴으로써 합성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복 단위를 폴리우레탄 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체의 폴리우레탄 주쇄 내에 포함시키는 단계를 포함하는 방법을 제공하며, 여기서 상기 성능 특성은 내부 열 축적, 열 안정성, 인열 강도, 점도, 내마모성 및 가수분해 저항성 중의 적어도 하나를 포함한다.

[0025] 본 개시내용의 제7 양태에서, 본 개시내용은 비-발포 폴리우레탄 생성물의 성능 특성을 개선하는 방법으로서, 출발 물질 폴리에테르 폴리올을 C₄-C₂₀ 락톤과 반응시킴으로써 합성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올로부터 유도되는 반복 단위를 비-발포 폴리우레탄 생성물의 폴리우레탄 주쇄 내에 공유 결합시키는 단계를 포함하는 방법을 제공하며, 여기서 상기 성능 특성은 경화 속도, 광 안정성, 열 안정성, 인열 강도, 인장 강도, 파단 신도 및 영 모듈러스 중의 적어도 하나를 포함한다.

[0026] 전술한 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 모두 단지 예시적이고 설명하기 위한 것이며, 특허청구된 바와 같이 본 발명을 제한하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 제조를 위한 반응식을 나타내고;

도 2 및 도 3은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올이 없는 물질을 사용하여 제조한 폴리우레탄 솔리드 타이어의 사진을 나타내며;

도 4 내지 도 7은 본 개시내용에 따른 실시형태에 의해 제조된 폴리우레탄 솔리드 타이어의 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 기술 용어 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 또한, 본원에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 기타 참고 문헌은 참고로 포함된다.

[0029] 본원에서 개시되는 "및/또는"은 "및, 또는 대안으로서"를 의미한다. 모든 범위는 달리 명시되지 않는 한 종점을 포함한다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 백분율 및 비율은 중량을 기준으로 계산되며, 모든 분자량은 수 평균 분자량이다. 본 개시내용의 맥락에서, 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 락톤 사이의 반응으로부터 유도되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올은 "에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올"로 약칭한다. 본 개시내용의 맥락에서, 용어 "프리폴리머", "이소시아네이트의 프리폴리머" 및 "폴리우레탄 프리폴리머"는 상호교환적으로 사용되고, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 적어도 하나의 이소시아네이트 화합물을 제1 폴리올 성분과 반응시킴으로써 제조되는 프리폴리머를 지칭하며, 여기서 프리폴리머는 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하며 제2 폴리올 성분과 반응하여 발포 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물을 형성하는데 사용된다. 본 개시내용의 맥락에서, 용어 "폴리이소시아네이트 화합물", "폴리이소시아네이트" 및 "적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 화합물"은 상호교환적으로 사용되고 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트를 지칭하며, 여기서 이소시아네이트는 단량체성, 이량체성, 삼량체성 또는 (예를 들어, 2, 3, 4, 5 또는 6의 중합도를 갖는) 올리고머성이다.

[0030] 본 개시내용의 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 적어도 하나의 프리폴리머 성분(A) 및 이소시아네이트-반응성 성분(B)을 포함하는 "2-성분", "2-부분" 또는 "2-패키지" 조성물이며, 여기서, 프리폴리머는 유리 이소시아네이트기, 예를 들어 적어도 2개의 유리 이소시아네이트기를 포함하며, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 적어도 하나의 이소시아네이트 화합물을 제1 폴리올 성분과 반응시킴으로써 제조되고, 이소시아네이트-반응성 성분(B)은 제2 폴리올 성분이다. 프리폴리머 성분(A) 및 이소시아네이트-반응성 성분(B)은 개별적으로 운송 및 저장되며, 솔리드 타이어나 또는 윈도우-캡슐화 적용을 위한 엘라스토머성 개스킷과 같은 폴리우레탄 생성물의 제조 도중에 적용되기 직전 또는 바로 전에 조합된다. 일단 조합되면, 성분(A)의 이소시아네이트기는 성분(B)의 이소시아네이트-반응성 기(특히, 하이드록실기)와 반응하여 폴리우레탄을 형성한다. 임의의 특정 이론에 국한시키려는 것은 아니지만, 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 락톤 사이의 반응으로부터 유도되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올이 제1 폴리올 성분 및 제2 폴리올 성분 중의 적어도 하나에 포함되어 발포 또는 비-발포된 최종 폴리우레탄 생성물의 폴리우레탄 주쇄 내에 상기 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 반복 단위(잔류 모이어티)를 혼입시키고, 따라서 폴리우레탄 생성물의 성능 특성이 효과적으로 개선될 수 있는 것으로 여겨진다. 본 개시내용의 하나의 실시형태에 따르면, 제1 폴리올 성분은 출발 물

질 폴리에테르 폴리올과 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 락톤 사이의 반응으로부터 유도되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 포함하는 반면, 제2 폴리올 성분은 이를 포함하지 않는다. 본 개시내용의 대안적인 실시형태에 따르면, 제2 폴리올 성분은 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 락톤 사이의 반응으로부터 유도되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 포함하는 반면, 제1 폴리올 성분은 이를 포함하지 않는다. 본 개시내용의 대안적인 실시형태에 따르면, 제1 및 제2 폴리올 성분은 모두 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 락톤 사이의 반응으로부터 유도되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 포함한다. 본 개시내용의 다양한 실시형태에 따르면, 제2 폴리올 성분 중의 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 양은, 제2 폴리올 성분(B)의 총 중량을 기준으로, 적어도 5 중량%, 예를 들어 하기 중점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내이다: 8 중량%, 10 중량%, 12 중량%, 15 중량%, 18 중량%, 20 중량%, 22 중량%, 25 중량%, 28 중량%, 30 중량%, 32 중량%, 35 중량%, 38 중량%, 40 중량%, 42 중량%, 45 중량%, 48 중량%, 50 중량%, 52 중량%, 55 중량%, 58 중량%, 60 중량%, 62 중량%, 65 중량%, 68 중량%, 70 중량%, 72 중량%, 75 중량%, 78 중량%, 80 중량%, 82 중량%, 85 중량%, 88 중량%, 90 중량%, 92 중량%, 95 중량%, 98 중량%, 및 99 중량%. 본 개시내용의 다양한 실시형태에 따르면, 제1 성분(즉, 프리폴리머) 중의 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 양은, 프리폴리머(A)를 제조하는 데 사용되는 제1 폴리올 성분의 총 중량을 기준으로, 적어도 5 중량%, 예를 들어 하기 중점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내이다: 8 중량%, 10 중량%, 12 중량%, 15 중량%, 18 중량%, 20 중량%, 22 중량%, 25 중량%, 28 중량%, 30 중량%, 32 중량%, 35 중량%, 38 중량%, 40 중량%, 42 중량%, 45 중량%, 48 중량%, 50 중량%, 52 중량%, 55 중량%, 58 중량%, 60 중량%, 62 중량%, 65 중량%, 68 중량%, 70 중량%, 72 중량%, 75 중량%, 78 중량%, 80 중량%, 82 중량%, 85 중량%, 88 중량%, 90 중량%, 92 중량%, 95 중량%, 99 중량%, 및 100 중량%.

[0031] 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 제조하기 위한 개환 중합 반응식이 도 1에 도시되어 있으며, 여기서 (출발 물질) 폴리에테르 폴리올 및 락톤은 촉매의 존재 하에 조합되고 가열되어 하나 초과인 유리 하이드록실 말단기를 갖는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올뿐만 아니라 폴리에테르 폴리올 및 락톤의 잔류 모이어티를 생성한다. 폴리우레탄 주쇄 내에 이러한 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 모이어티를 포함시키는 것은 선행 기술에 개시되어 있지 않다는 것이 특히 강조되어야 한다. 예를 들어, 이소시아네이트기와 이소시아네이트-반응성 기 사이의 높은 반응성으로 인하여, 폴리이소시아네이트 화합물과, 예를 들어, 폴리에테르 폴리올/락톤 물리적 블렌드(physical blend), 폴리에테르 폴리올/폴리에스테르 폴리올 물리적 블렌드 또는 폴리에테르 폴리올/다가 알코올/다가 카복실산 물리적 블렌드 사이의 반응은 상기에서 언급된 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 잔류 모이어티를 결코 형성할 수 없다.

[0032] 다양한 실시형태에서, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 제조하는데 사용되는 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 100 내지 5,000 g/mol의 분자량을 가지며, 하기 중점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내의 분자량을 가질 수 있다: 120, 150, 180, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600, 4700, 4800, 4900 및 5000 g/mol. 다양한 실시형태에서, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 제조하는데 사용되는 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 1.0 내지 8.0, 또는 1.5 내지 5.0의 평균 하이드록실 작용성을 가지며, 하기 중점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내의 평균 하이드록실 작용성을 가질 수 있다: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 6.0, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 7.0, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8 및 7.9. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리(2-메틸-1,3-프로판 글리콜) 및 이들의 임의의 공중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 출원의 다른 실시형태에 따르면, 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 200 내지 3,000의 분자량 및 1.0 내지 3.0의 하이드록실 작용성을 갖는 폴리테트라메틸렌 글리콜(PTEG)일 수 있다. 본 출원의 또 다른 실시형태에 따르면, 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 200 내지 3,000의 분자량 및 2.0 내지 8.0의 하이드록실 작용성을 갖는 폴리(에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 글리콜일 수 있으며, 여기서 에틸렌 옥사이드 반복 단위와 프로필렌 옥사이드 반복 단위 사이의 몰비는 5/95 내지 95/5, 예를 들어 10/90 내지 90/10, 또는 20/80 내지 80/20, 또는 40/60 내지 60/40, 또는 약 50/50일 수 있다. 본 출원의 또 다른 실시형태에 따르면, 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜 또는 이의 공중합체를

기본으로 하는 코어 상 및 셸 상을 갖는 중합체 폴리올일 수 있다. 바람직하게는, 중합체 폴리올은 1 내지 50%의 고형분 함량, 10 내지 149의 OH 값(OH value), 및 1.5 내지 5.0, 예를 들어 2.0 내지 5.0의 하이드록실 작용성을 갖는 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜 또는 이의 공중합체를 기본으로 하는 코어 상 및 셸 상을 갖는다. 본 개시내용의 맥락에서, 출발 물질 폴리에테르 폴리올에 대한 상기 언급된 중합체 폴리올은 코어-셸 구조를 갖는 복합 미립자(composite particulate)를 지칭한다. 셸 상은 적어도 하나의 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜 또는 이의 공중합체를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 폴리올은 폴리에틸렌, (메톡시)폴리에틸렌 글리콜(MPEG), 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리(2-메틸-1,3-프로판 글리콜) 또는 1차 하이드록실 말단기 또는 2차 하이드록실 말단기를 갖는 에틸렌 에폭사이드 및 프로필렌 에폭사이드의 공중합체(폴리에틸렌 글리콜-프로필렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 코어 상은 마이크로 크기일 수 있으며 셸 상과 상용성인 임의의 중합체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 코어 상은 셸 상의 것들과 (조성 또는 중합도에 있어서) 상이한 폴리스티렌, 폴리아크릴니트릴, 폴리에스테르, 폴리올레핀 또는 폴리에테르를 포함할 수 있다. 본 출원의 바람직한 실시형태에 따르면, 중합체 폴리올은 코어-셸 구조를 갖는 복합 미립자로서, 여기서 상기 코어는 SAN(스티렌 및 아크릴 니트릴)으로 구성된 마이크로 크기의 코어이고, 상기 셸 상은 PO-EO 폴리올로 구성된다. 이러한 중합체 폴리올은 스티렌, 아크릴 니트릴 및 에틸렌계 불포화기를 포함하는 폴리(EO-PO) 폴리올의 라디칼 공중합에 의해 제조될 수 있다.

[0033] 본 개시내용의 실시형태에 따르면, 폴리에테르 폴리올은 프로필렌 옥사이드(PO), 에틸렌 옥사이드(EO), 부틸렌 옥사이드, 테트라메틸렌 글리콜, 테트라하이드로푸란, 2-메틸-1,3-프로판 글리콜 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 선형 또는 사이클릭 알킬렌 옥사이드를 촉매의 존재 하에 적절한 스타터 분자(starter molecule)와 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 전형적인 스타터 분자는 분자 내에 적어도 1개, 바람직하게는 1.5 내지 3.0개의 하이드록실기를 갖거나 하나 이상의 1차 아민기를 갖는 화합물을 포함한다. 분자 내에 적어도 1개, 바람직하게는 1.5 내지 3.0개의 하이드록실기를 갖는 적합한 스타터 분자는 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부텐디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스(하이드록시메틸)-사이클로헥산, 1,2-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산, 1,3-비스(하이드록시메틸)-사이클로헥산, 2-메틸프로판-1,3-디올, 메틸펜탄디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 피마자유, 당 화합물, 예를 들어, 글루코스, 소르비톨, 만니톨 및 수크로스, 다가 페놀, 레졸, 예를 들어 페놀 및 포름알데히드의 올리고머성 축합 생성물 및 페놀, 포름알데히드 및 디알칸올아민의 만니히 축합물, 및 또한 멜라민을 포함하는 군으로부터 선택된다. 분자 내에 1개 이상의 1차 아민기를 갖는 스타터 분자는 예를 들어 아닐린, EDA, TDA, MDA 및 PMDA로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 보다 바람직하게는 TDA 및 PMDA를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있으며, 가장 바람직하게는 TDA일 수 있다. TDA가 사용되는 경우, 모든 이성질체는 단독으로 또는 임의의 원하는 혼합물로 사용될 수 있다. 예를 들어, 2,4-TDA, 2,6-TDA, 2,4-TDA와 2,6-TDA의 혼합물, 2,3-TDA, 3,4-TDA, 3,4-TDA와 2,3-TDA의 혼합물, 및 또한 상기 모든 이성질체의 혼합물이 사용될 수 있다. 폴리에테르 폴리올의 제조를 위한 촉매는 음이온 중합을 위한 수산화칼륨과 같은 알칼리 촉매 또는 양이온 중합을 위한 삼불화붕소와 같은 루이스 산 촉매를 포함할 수 있다. 적합한 중합 촉매는 수산화칼륨, 수산화세슘, 삼불화붕소 또는 이중 시아나이드 착물(DMC) 촉매, 예를 들어 아연 헥사시아노코발테이트 또는 4차 포스파제늄 화합물을 포함할 수 있다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에서, 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 폴리에틸렌, (메톡시)폴리에틸렌 글리콜(MPEG), 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리(2-메틸-1,3-프로판 글리콜) 또는 1차 하이드록실 말단기 또는 2차 하이드록실 말단기를 갖는 에틸렌 에폭사이드 및 프로필렌 에폭사이드의 공중합체(폴리에틸렌 글리콜-프로필렌 글리콜)를 포함한다.

[0034] 다양한 실시형태에서, C₄-C₂₀ 락톤은 β-부티로락톤, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, ε-카프로락톤, γ-카프로락톤, γ-옥타락톤, γ-데카락톤, γ-도데카락톤, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 이러한 모든 락톤은 C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, 질소-함유기, 인-함유기, 황-함유기 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환될 수 있다. 본 개시내용의 다양한 실시형태에서, 질소-함유기는 아미노기, 이미노기, 아민기, 아미드기, 이미드기 또는 니트로기를 포함하고; 인-함유기는 포스핀기, 인산/포스페이트기, 또는 포스포산/포스포네이트기를 포함하고; 황-함유기는 티올, 설폰산/설폰네이트기, 또는 설포닐기를 포함하며; 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 포함한다.

[0035] 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 언급된 출발 물질 폴리에테르 폴리올은 락톤과 반응하는 유일한 반응물이며,

단량체성 알킬렌 옥사이드와 같은 다른 반응물은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 제조하기 위한 시스템에 전혀 포함되지 않는다. 구체적으로 말하면, 폴리에테르 폴리올과 락톤 사이의 반응은 "블록 공중합체"를 형성할 것이지만, 단량체성 알킬렌 옥사이드와 락톤 사이의 반응은 "랜덤 공중합체"를 형성할 것이다.

[0036] 촉매는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 제조시에 사용될 수 있다. 촉매의 예로는 p-톨루엔설포산; 티탄늄(IV)계 촉매, 예를 들어 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라(n-부틸) 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트, 티타늄 아세트산 염, 티타늄 디이소프로폭시비스(아세틸아세토네이트), 및 티타늄 디이소프로폭시비스(에틸 아세토아세테이트); 지르코늄계 촉매, 예를 들어 지르코늄 테트라아세틸아세토네이트, 지르코늄 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 지르코늄 트리플루오로아세틸아세토네이트, 테트라키스(에틸트리플루오로아세틸-아세토네이트) 지르코늄, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-헵탄디오네이트), 지르코늄 디부톡시비스(에틸아세토아세테이트), 및 지르코늄 디이소프로폭시비스(2,2,6,6-테트라메틸-헵탄디오네이트); 및 주석(II) 및 주석(IV)계 촉매, 예를 들어 주석 디아세테이트, 주석 디옥타노에이트, 주석 디에틸헥사노에이트, 주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트, 디옥틸주석 디아세테이트, 디메틸주석 디네오데카노에이트, 디메틸하이드록시(올레이트) 주석, 및 디옥틸라우릴주석; 및 비스무트계 촉매, 예를 들어 비스무트 옥타노에이트를 포함한다.

[0037] 본 개시내용의 실시형태에 따르면, 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 락톤 사이의 반응에 의해 제조되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올은 800 g/mol 초과, 예를 들어 800 g/mol 내지 12,000 g/mol의 분자량을 가질 수 있으며, 하기 종점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내의 분자량을 가질 수 있다: 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600, 4700, 4800, 4900, 5000, 5200, 5400, 5500, 5800, 6000, 6500, 7000, 7500, 8000, 8500, 9000, 9500, 10000, 10500, 11000, 11500 및 12000 g/mol. 본 개시내용의 실시형태에 따르면, 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 C₄-C₂₀ 락톤 사이의 중량비는 0.05/0.95 내지 0.95/0.05, 또는 0.10/0.90 내지 0.90/0.10, 또는 0.20/0.80 내지 0.80/0.20, 또는 0.25/0.75 내지 0.75/0.25, 또는 0.20/0.80 내지 0.80/0.20, 또는 0.30/0.70 내지 0.70/0.30, 또는 0.40/0.60 내지 0.60/0.40, 또는 0.45/0.55 내지 0.55/0.45, 또는 약 0.50/0.50이다. 중량비는 이러한 반응물의 특정 작용기 및 분자량에 따라 적절하게 조정될 수 있지만, 단, 생성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올은 1개 초과와 유리 하이드록실기를 포함하며, 1.1 내지 8.0, 예를 들어 1.5 내지 5.0의 평균 하이드록실 작용성, 예를 들어 하기 종점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내의 평균 하이드록실 작용성을 갖는다: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 6.0, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 7.0, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 및 8.0.

[0038] 다양한 실시형태에서, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물, 즉 폴리이소시아네이트 화합물은 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로아릴 화합물을 지칭한다. 바람직한 실시형태에서, 이소시아네이트 화합물은 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₄-C₁₂ 지방족 폴리이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₆-C₁₅ 지환족 또는 방향족 폴리이소시아네이트, 적어도 2개의 이소시아네이트기를 포함하는 C₇-C₁₅ 아르지방족 폴리이소시아네이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, 적합한 폴리이소시아네이트 화합물은 m-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)의 다양한 이성질체, 카보다이미드 개질된 MDI 생성물, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 테트라메틸렌-1,4-디이소시아네이트, 사이클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트, 수소화된 MDI, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 이소시아네이트 화합물은 단량체성 MDI를 하나 이상의 폴리올과 반응시킴으로써 형성되는 유사-프리폴리머일 수 있다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 이소시아네이트 화합물은 12 내지 32%의 NCO 함량 및 실온에서 1500 mPa·s 미만의 점도를 갖는 전술된 바와 같은 적어도 하나의 방향족 이소시아네이트이다. 일반적으로, 이소시아네이트 화합물의 양은 발포 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물의 실제 요구 사항에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 하나의 예시적인 실시형태로서, 이소시아네이트 화합물의 함량은 폴리우레탄 조성물의 총 중량을 기준으로 15 중량% 내지 60 중량%, 또는 20 중량% 내지

50 중량%, 또는 23 중량% 내지 40 중량%, 또는 25 중량% 내지 35 중량%일 수 있다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 이소시아네이트 화합물의 양은 이소시아네이트기가 제1 폴리올 성분, 제2 폴리올 성분, 및 임의의 추가의 첨가제 또는 개질제 중에 포함된 하이드록실기의 총 몰량에 대해 화학량론적 몰량으로 존재하도록 적절하게 선택된다.

[0039] 추가적으로 또는 대안적으로, 제1 폴리올 성분 및 제2 폴리올 성분은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 이외의 다른 적어도 하나의 폴리올(이하, "제2 폴리올"이라 약칭함)을 포함할 수 있다. 본 출원의 하나의 실시형태에 따르면, 제1 폴리올 성분은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 독점적으로 포함하는 반면, 제2 폴리올 성분은 제2 폴리올을 포함한다. 본 출원의 다른 실시형태에 따르면, 제2 폴리올 성분은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 독점적으로 포함하는 반면, 제1 폴리올 성분은 제2 폴리올을 포함한다. 본 출원의 또 다른 실시형태에 따르면, 제1 및 제2 폴리올 성분은 모두 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 독점적으로 포함하며, 반응물로서 임의의 다른 폴리올을 포함하지 않는다. 본 출원의 또 다른 실시형태에 따르면, 제1 폴리올 성분은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 및 제2 폴리올을 포함하는 반면, 제2 폴리올 성분은 제2 폴리올을 포함한다. 본 출원의 또 다른 실시형태에 따르면, 제2 폴리올 성분은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 및 제2 폴리올을 포함하는 반면, 제1 폴리올 성분은 제2 폴리올을 포함한다. 본 출원의 또 다른 실시형태에 따르면, 제2 폴리올 성분은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 및 제2 폴리올을 포함하고, 제1 폴리올 성분은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 및 제2 폴리올을 포함한다.

[0040] 본 출원의 다양한 실시형태에 따르면, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 이외의 다른 폴리올은 적어도 2개의 하이드록실기를 포함하는 C₂-C₁₆ 지방족 다가 알코올, 적어도 2개의 하이드록실기를 포함하는 C₆-C₁₅ 지환족 또는 방향족 다가 알코올, 적어도 2개의 하이드록실기를 포함하는 C₇-C₁₅ 아르지방족 다가 알코올, 100 내지 5,000의 분자량 및 1.5 내지 5.0의 평균 하이드록실 작용성을 갖는 폴리에스테르 폴리올, 1 내지 50%의 고형분 함량, 10 내지 149의 OH 값, 및 1.5 내지 5.0의 하이드록실 작용성을 갖는, 폴리올을 기반으로 하는 코어 상 및 셸 상을 갖는 중합체 폴리올, 폴리(C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜 또는 다수의 (C₂-C₁₀)알킬렌 글리콜의 공중합체인 제2/보조(supplemental) 폴리에테르 폴리올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며; 여기서 상기 제2/보조 폴리에테르 폴리올은 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 제조하는데 사용되는 출발 물질 폴리에테르 폴리올과 동일하거나 상이할 수 있다. 본 개시내용의 맥락에서, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 이외의 다른 폴리올에 대한 상기 언급된 중합체 폴리올은 코어-셸 구조를 갖는 복합 미립자를 지칭한다. 셸 상은 에스테르/에테르 랜덤 공중합체 폴리올 이외의 다른 적어도 하나의 폴리올을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 폴리올은 폴리에틸렌, (메톡시)폴리에틸렌 글리콜(MPEG), 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리(2-메틸-1,3-프로판 글리콜) 또는 1차 하이드록실 말단기 또는 2차 하이드록실 말단기를 갖는 에틸렌 에폭사이드 및 프로필렌 에폭사이드의 공중합체(폴리에틸렌 글리콜-프로필렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 코어 상은 마이크로 크기일 수 있으며 셸 상과 상용성인 임의의 중합체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 코어 상은 셸 상의 것들과 (조성 또는 중합도에 있어서) 상이한 폴리스티렌, 폴리아크릴니트릴, 폴리에스테르, 폴리올레핀 또는 폴리에테르를 포함할 수 있다. 본 출원의 바람직한 실시형태에 따르면, 중합체 폴리올은 코어-셸 구조를 갖는 복합 미립자로서, 여기서 상기 코어는 SAN(스티렌 및 아크릴 니트릴)으로 구성된 마이크로 크기의 코어이고, 상기 셸 상은 PO-EO 폴리올로 구성된다. 이러한 중합체 폴리올은 스티렌, 아크릴 니트릴 및 에틸렌계 불포화기를 포함하는 폴리(EO-PO) 폴리올의 라디칼 공중합에 의해 제조될 수 있다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 이외의 다른 폴리올은 적어도 하나의 제2 폴리에테르 폴리올이며, 이는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 제조하는데 사용되는 상기 언급된 출발 물질 폴리에테르 폴리올 중 임의의 것일 수 있다. 보다 바람직하게는, 제2 폴리에테르 폴리올은 200 내지 12,000 g/mol의 분자량(및 하기 중점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내의 분자량을 가질 수 있음: 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600, 4700, 4800, 4900, 5000, 5200, 5400, 5500, 5800, 6000, 6500, 7000, 7500, 8000, 8500, 9000, 9500, 10000, 10500, 11000, 11500 및 12000 g/mol) 및 2.0 내지 8.0의 하이드록실 작용성(예를 들어, 하기 중점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내의 하이드록실 작용성: 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 6.0, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 7.0, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 및 8.0)을 갖는 폴리(EO-PO) 폴리올이며, 여기서 에틸렌 옥사이드

반복 단위와 프로필렌 옥사이드 반복 단위 사이의 몰비는 5/95 내지 95/5, 예를 들어 10/90 내지 90/10, 또는 20/80 내지 80/20, 또는 40/60 내지 60/40, 또는 약 50/50일 수 있으며; 바람직하게는, 폴리(E0-P0) 폴리올 중의 PE 반복 단위의 함량은 폴리(E0-P0) 폴리올의 중량을 기준으로 20 중량% 미만이다. 본 출원의 바람직한 실시 형태에 따르면, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올 이외의 다른 폴리올(즉, 제2 폴리올)의 함량은, 제2 폴리올 성분(B)의 총 중량을 기준으로, 0 중량% 내지 85.0 중량%, 예를 들어 하기 중점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내이다: 0 중량%, 2 중량%, 5 중량%, 6 중량%, 8 중량%, 10 중량%, 12 중량%, 15 중량%, 18 중량%, 20 중량%, 22 중량%, 25 중량%, 28 중량%, 30 중량%, 32 중량%, 35 중량%, 38 중량%, 40 중량%, 42 중량%, 45 중량%, 48 중량%, 50 중량%, 52 중량%, 55 중량%, 58 중량%, 60 중량%, 62 중량%, 65 중량%, 68 중량%, 70 중량%, 72 중량%, 75 중량%, 78 중량%, 80 중량%, 82 중량%, 및 85 중량%. 본 개시내용의 다양한 실시형태에 따르면, 제1 성분(즉, 프리폴리머) 중의 제2 폴리올의 양은, 프리폴리머(A)를 제조하는데 사용되는 제1 폴리올 성분의 총 중량을 기준으로, 0 중량% 내지 85 중량%, 예를 들어 하기 중점 값들 중 임의의 2개의 값을 조합함으로써 얻어지는 수치 범위 내이다: 0 중량%, 2 중량%, 5 중량%, 6 중량%, 8 중량%, 10 중량%, 12 중량%, 15 중량%, 18 중량%, 20 중량%, 22 중량%, 25 중량%, 28 중량%, 30 중량%, 32 중량%, 35 중량%, 38 중량%, 40 중량%, 42 중량%, 45 중량%, 48 중량%, 50 중량%, 52 중량%, 55 중량%, 58 중량%, 60 중량%, 62 중량%, 65 중량%, 68 중량%, 70 중량%, 72 중량%, 75 중량%, 78 중량%, 80 중량%, 82 중량%, 및 85 중량%.

[0041] 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 이소시아네이트 화합물과 제1 폴리올 성분을 반응시킴으로써 제조되는 프리폴리머는 2 내지 50 중량%, 바람직하게는 6 내지 49 중량%의 NCO 기 함량을 갖는다.

[0042] 이소시아네이트 화합물과 제1 폴리올 성분 사이의 반응, 및 프리폴리머와 제2 폴리올 성분 사이의 반응은 이소시아네이트기와 하이드록실기 사이의 반응을 촉진할 수 있는 하나 이상의 촉매의 존재 하에 일어날 수 있다. 이론에 국한시키려는 것은 아니지만, 촉매는, 예를 들어, 글리신 염; 3차 아민; 3차 포스핀, 예를 들어 트리알킬포스핀 및 디알킬벤질포스핀; 모르폴린 유도체; 피페라진 유도체; 아세틸아세톤, 벤조일아세톤, 트리플루오로아세틸 아세톤, 에틸 아세토아세테이트 등으로부터 Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co 및 Ni와 같은 금속과 함께 얻을 수 있는 것들과 같은 다양한 금속의 킬레이트; 강산의 산성 금속염, 예를 들어 염화 제2철 및 염화 제2주석; 유기산과 알칼리 금속, 알칼리 토금속, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Ni 및 Cu와 같은 다양한 금속과의 염; 유기 주석 화합물, 예를 들어 유기 카복실산의 주석(II) 염, 예를 들어 주석(II) 디아세테이트, 주석(II) 디옥타노에이트, 주석(II) 디에틸헥사노에이트, 및 주석(II) 디라우레이트, 및 유기 카복실산의 디알킬주석(IV) 염, 예를 들어 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 및 디옥틸주석 디아세테이트; 유기 카복실산의 아연(II) 염, 예를 들어 아연(II) 디아세테이트, 아연(II) 디옥타노에이트, 아연(II) 디에틸헥사노에이트, 및 아연(II) 디라우레이트; 유기 카복실산의 비스무트 염, 예를 들어 비스무트 옥타노에이트 및 비스무트 네오데카노에이트; 3가 및 5가 As, Sb 및 Bi의 유기금속 유도체 및 철 및 코발트의 금속 카보닐; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 3차 아민 촉매는 적어도 하나의 3차 질소 원자를 함유하고, 하이드록실/이소시아네이트 반응에 촉매 작용할 수 있는 유기 화합물을 포함한다. 3차 아민, 모르폴린 유도체 및 피페라진 유도체 촉매는, 비제한적인 예로서, 트리에틸렌디아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸-디에틸렌 트리아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸-아민, 트리아릴아민, 피리딘, 퀴놀린, 디메틸피페라진, 피페라진, N-에틸모르폴린, 2-메틸프로판디아민, 메틸트리에틸렌디아민, (2,4,6-트리디메틸아미노-메틸)페놀, N,N',N"-트리스(디메틸 아미노-프로필)sym-헥사하이드로 트리아진, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0043] 일반적으로, 본원에서 사용되는 촉매의 함량은 0 초과이며, 폴리우레탄 조성물의 총 중량을 기준으로 3.0 중량% 이하, 바람직하게는 2.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2.0 중량% 이하이다.

[0044] 본 개시내용의 다양한 실시형태에서, 폴리우레탄 조성물은 사슬 연장제, 가교결합제, UV 흡수제, 광 안정화제, 발포제, 발포 안정화제, 점착부여제, 가스제, 레올로지 개질제, 산화방지제, 충전제, 착색제, 안료, 물 소거제, 계면활성제, 용매, 희석제, 난연제, 미끄럼 방지제, 대전 방지제, 방부제, 살생물제 및 이들 중 둘 이상의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 이러한 첨가제는 독립적인 성분으로서 전달 및 저장될 수 있으며 성분 (A) 및 (B)의 조합 직전에 또는 바로 전에 폴리우레탄 조성물에 혼입될 수 있다. 대안적으로, 이러한 첨가제는 이소시아네이트기 또는 이소시아네이트-반응성 기에 대해 화학적으로 불활성인 경우 성분 (A) 및 (B) 중 어느 하나에 함유될 수 있다.

[0045] 사슬 연장제는 발포 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물을 형성하는 반응물 중에 존재할 수 있다. 사슬 연장제는 분자당 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 기 및 이소시아네이트-반응성 기당 300 미만, 바람직하게는 200

미만, 특히 31 내지 125의 당량을 갖는 화합물이다. 이소시아네이트 반응성 기는 바람직하게는 하이드록실, 1차 지방족 또는 방향족 아미노기 또는 2차 지방족 또는 방향족 아미노기이다. 대표적인 사슬 연장제로는 모노에틸렌 글리콜(MEG), 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 사이클로헥산 디메탄올, 에틸렌 디아민, 페닐렌 디아민, 비스(3-클로로-4-아미노페닐)메탄, 디메틸티오투렌디아민 및 디에틸톨루엔디아민을 포함한다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 사슬연장제는 이소시아네이트-반응성 기로서 하이드록실기를 단독으로 포함하는 단쇄(예를 들어, C₂ 내지 C₄) 폴리올이며, 바람직하게는 모노에틸렌 글리콜이다. 본 개시내용의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 사슬 연장제는 2.0 내지 8.0, 예를 들어 3.0 내지 7.0, 또는 4.0 내지 6.0, 또는 5.0 내지 5.5의 하이드록실 작용성을 갖는 지방족 또는 지환족 C₂-C₁₂ 폴리올이며, 에틸렌 글리콜, 프로판 디올, 부탄 디올, 펜탄 디올, 헥산 디올, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 및 이들의 이성질체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 사슬 연장제는 성분(B)의 일부로서 함유된다.

[0046] 하나 이상의 가교결합제가 또한 발포 또는 비-발포 폴리우레탄 생성물을 형성하는 반응물 중에 존재할 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, "가교결합제"는 분자당 3개 이상의 이소시아네이트-반응성 기 및 이소시아네이트-반응성 기당 300 미만의 당량을 갖는 물질이다. 가교결합제는 바람직하게는 분자당 3 내지 8개, 특히 3 내지 4개의 하이드록실기(1차 하이드록실, 2차 하이드록실 및 3차 하이드록실기 포함), 1차 아민기, 2차 아민기, 또는 3차 아민기를 함유하며, 30 내지 약 200, 특히 50 내지 125의 당량을 갖는다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 가교결합제는 3 내지 6, 예를 들어 3 내지 4의 이소시아네이트-반응성 수소 작용성(즉, 하이드록실기 및 아민기의 합)을 가지며, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 아민기(예를 들어, 1차 아민기, 2차 아민기, 또는 3차 아민기, 보다 바람직하게는 3차 아민기) 및 적어도 하나, 보다 바람직하게는 적어도 2개 또는 적어도 3개의 2차 및/또는 3차 하이드록실기를 포함한다. 본 개시내용의 보다 바람직한 실시형태에 따르면, 가교결합제는 디이소프로판올아민, 트리에탄올아민, N,N,N',N'',N'''-펜타키스(2-하이드록시프로필)디에틸렌트리아민, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 개시내용의 또 다른 실시형태에 따르면, 적합한 가교결합제의 예는 디에탄올 아민, 모노에탄올 아민, 트리에탄올 아민, 모노-, 디- 또는 트리(이소프로판올) 아민, 글리세린, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨 등을 포함한다.

[0047] 사슬 연장제 및 가교결합제는 적합하게는 이러한 물질들 중 어느 하나의 양이 증가함에 따라 경도가 증가하기 때문에 소량으로 사용된다. 적합하게는, 100 중량부의 제2 폴리올 성분(B)에 대해 0 내지 25 중량부의 사슬 연장제가 사용된다. 바람직한 양은 제2 폴리올 성분(B) 100 중량부당 1 내지 20, 또는 0.1 내지 10, 또는 1 내지 6, 또는 1 내지 15 중량부이다. 적합하게는, 100 중량부의 제2 폴리올 성분(B)에 대해 0 내지 10 중량부의 가교결합제가 사용된다. 바람직한 양은 제2 폴리올 성분(B) 100 중량부당 0 내지 5 중량부이다.

[0048] 충전제가 폴리우레탄 조성물 중에 존재할 수 있다. 충전제는 주로 비용을 줄이기 위해 포함된다. 미립자 고무상 물질이 특히 유용한 충전제이다. 이러한 충전제는 폴리우레탄 조성물 중량의 1 내지 50% 또는 그 이상을 구성할 수 있다.

[0049] 적합한 발포제는 물, 공기, 질소, 아르곤, 이산화탄소 및 다양한 탄화수소, 하이드로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본을 포함한다. 계면활성제가 반응 혼합물 중에 존재할 수 있다. 이는, 예를 들어, 셀룰러 타이어 충전이 필요한 경우, 발포 반응 혼합물이 경화되어 셀룰러 중합체를 형성할 수 있을 때까지 계면활성제가 발포 반응 혼합물을 안정화시키기 때문에 사용될 수 있다. 계면활성제는 또한 충전제 입자를 습윤화하여 그들을 반응성 조성물 및 엘라스토머 내에 분산시키는 데 유용할 수 있다. 실리콘 계면활성제는 이러한 목적으로 널리 사용되며 본원에서 또한 사용될 수 있다. 사용되는 계면활성제의 양은 일반적으로 폴리올 성분 100 중량부당 0.02 내지 1 중량부일 것이다.

[0050] 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 하나 이상의 산화방지제를 포함한다. 바람직하게는, 산화방지제는 바람직하게는 성분(B)에는 포함되지만 성분(A)에는 포함되지 않는다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 산화방지제는 치환된 페놀 유형 산화방지제이며, 보다 바람직하게는 입체 장애 페놀 유형 산화방지제이다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 산화방지제의 양은 성분(B)의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 2 중량%, 예를 들어 0.5 내지 1 중량%이다.

[0051] 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 하나 이상의 UV 흡수제를 포함한다. UV 흡수제는 바람직하게는 성분(B)에는 포함되지만 성분(A)에는 포함되지 않는다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 이러한 흡수제는 벤조트리아졸 유형 UV 흡수제이며, 보다 바람직하게는 2-(2H-벤조트리아조-2-일)-6-도데실-4-메틸-페놀이다. 본 개시내용의 보다 바람직한 실시형태에 따르면, UV 흡수제의 양은 성분(B)의 총 중

량을 기준으로 0.5 내지 2.5 중량%, 예를 들어 1.0 내지 1.8 중량%이다.

- [0052] 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 하나 이상의 광 안정화제를 포함한다. 광 안정화제는 바람직하게는 성분(B)에는 포함되지만 성분(A)에는 포함되지 않는다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 광 안정화제는 장애 지방족 광 안정화제(HALS: hindered aliphatic light stabilizer), 바람직하게는 치환된 지환족 아민 HALS, 보다 바람직하게는 비스(1,2,2,6,6-헵타메틸-4-피페리딜) 세바케이트이다. 본 개시내용의 보다 바람직한 실시형태에 따르면, 광 안정화제의 양은 성분(B)의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 2.5 중량%, 예를 들어 1.0 내지 1.8 중량%이다.
- [0053] 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 착색제, 안료 및 염료 중의 적어도 하나를 포함한다. 착색제, 안료 및 염료는 성분(A) 또는 성분(B)에 포함될 수 있으며, 바람직하게는 성분(B)에는 포함되지만 성분(A)에는 포함되지 않는다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 착색제, 안료 및 염료는 카본 블랙, 이산화티타늄 또는 이소인돌리논을 포함한다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 착색제, 안료 및 염료의 각각의 양은 성분(B)의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 3.0 중량%이다. 예를 들어, 착색제, 안료 또는 염료는 폴리오올 중의 분산액으로서, 예를 들어 폴리오올 성분 중의 분산액으로서 첨가된다.
- [0054] 본 출원의 실시형태에 따르면, 본 개시내용의 폴리우레탄 조성물은 바람직하게는 엘라스토머성인 비-발포 폴리우레탄 생성물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 이러한 비-발포 폴리우레탄 생성물은 많은 응용 분야에 적합한 개스킷으로 성형될 수 있다. 개스킷은, 예를 들어, 자동차 또는 트럭, 항공기를 비롯한 임의의 다른 유형의 운송 차량뿐만 아니라 다양한 유형의 농업용, 산업용 및 건설용 장비에 사용될 수 있다. 본 개시내용의 다양한 실시형태에 따르면, 비-발포 폴리우레탄 생성물은 적어도 500 kg/m³, 예를 들어 500 내지 1200 kg/m³, 600 내지 1100 kg/m³, 700 내지 1000 kg/m³, 또는 800 내지 900 kg/m³의 밀도를 갖는다. 본 출원의 실시형태에 따르면, 비-발포 폴리우레탄 생성물(예를 들어, 개스킷)은 반응 사출 성형(RIM: reaction injection molding), 가스-보조 사출 성형, 물-보조 사출 성형, 다단계 사출 성형, 라미네이트 사출 성형 및 마이크로-사출 성형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형 기술에 의해 제조될 수 있다.
- [0055] 본 출원의 다른 실시형태에 따르면, 본 개시내용의 폴리우레탄 조성물은 발포 폴리우레탄 생성물, 또는 폴리우레탄 발포체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리우레탄 발포체는 많은 응용 분야에서 사용될 수 있는 광범위한 타이어를 제조하는 데 적용할 수 있다. 타이어는, 예를 들어, 자전거, 골프 카트 또는 쇼핑 카트와 같은 카트, 전동 또는 비전동 휠체어, 자동차 또는 트럭, 항공기를 비롯한 임의의 다른 유형의 운송 차량뿐만 아니라 다양한 유형의 농업용, 산업용 및 건설용 장비를 위한 타이어일 수 있다. 0.1 입방 미터 이상의 내부 부피를 갖는 대형 타이어가 특히 중요하다.
- [0056] 본 개시내용의 다양한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 발포체는 적어도 100 kg/m³, 예를 들어 100 내지 950 kg/m³, 200 내지 850 kg/m³, 300 내지 800 kg/m³, 400 내지 750 kg/m³, 500 내지 700 kg/m³, 550 내지 650 kg/m³, 또는 580 내지 620 kg/m³, 또는 약 600 kg/m³의 밀도를 갖는다.
- [0057] 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 의도적으로 첨가된 물 또는 수분이 실질적으로 없다. 예를 들어, "물이 없는(free of water)" 또는 "물 부재(water free)"는 폴리우레탄 조성물을 제조하는 데 사용되는 모든 원료의 혼합물이, 원료의 혼합물의 총 중량을 기준으로, 3 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 100 중량 ppm 미만, 보다 바람직하게는 50 중량 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 중량 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 중량 ppm 미만의 물을 포함하는 것을 의미한다.
- [0058] 본 개시내용의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 폴리우레탄 주쇄에 공유 결합된 이소시아누레이트, 옥사졸리돈, 옥사미드 또는 보레이트기와 같은 개질기를 포함하지 않는다. 본 개시내용의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 조성물은 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트와 같은 특별한 고가의 이소시아네이트를 포함하지 않는다. 본 출원의 다양한 양태에 따르면, 폴리우레탄 주쇄에 임의의 특별한 고가의 개질 작용기를 혼입하지 않고서도 성능 특성의 개선이 성공적으로 달성되었다.
- [0059] 본 개시내용의 바람직한 실시형태에 따르면, 폴리우레탄 물질은 90 내지 120의 지수(index) 하에 반응 사출 성형(RIM)에 의해 제조되며, 여기서 지수 100은 이소시아네이트기와 이소시아네이트-반응성 기 사이의 몰비가 1.00인 것을 의미한다. 다양한 실시형태에서, 폴리우레탄 물질은 성분(A) 및 성분(B)를 실온에서 또는 30 내지 120°C, 바람직하게는 40 내지 90°C, 보다 바람직하게는 50 내지 70°C의 승온에서, 예를 들어, 0.1초 내지 10시

간, 바람직하게는 5초 내지 3시간, 보다 바람직하게는 10초 내지 60분 동안 혼합함으로써 제조된다. 혼합은 스프레이 장치, 믹스 헤드, 또는 용기 중에서 수행될 수 있다. 혼합 후, 혼합물은 개스킷 형태 또는 임의의 다른 적절한 형상으로 공동 내측으로 사출될 수 있다. 이러한 공동은 선택적으로 대기압으로 유지되거나 대기압 미만으로 부분적으로 배기될 수 있다. 대안적으로, 혼합물은 모터의 유리 패널 상에 직접 적용될 수 있다.

[0060] 반응 시, 혼합물은 몰드의 형상을 취하거나 기재에 부착되어 폴리우레탄 물질을 생성하고, 이어서 부분적으로 또는 완전히 경화된다. 폴리우레탄 중합체의 경화를 촉진하기 위한 적합한 조건은 약 20°C 내지 약 150°C의 온도를 포함한다. 일부 실시형태에서, 경화는 약 30°C 내지 약 120°C의 온도에서 수행한다. 다른 실시형태에서, 경화는 약 35°C 내지 약 110°C의 온도에서 수행한다. 다양한 실시형태에서, 경화를 위한 온도는 폴리우레탄 중합체가 해당 온도에서 겔화되고/되거나 경화하는 데 필요한 지속시간에 기초하여 적어도 부분적으로 선택될 수 있다. 경화 시간은 또한, 예를 들어, 특정 성분(예를 들어, 촉매 및 그의 양), 및 제조되는 물품의 크기 및 형상을 비롯한 다른 요인에 따라 달라질 것이다.

[0061] 상기 설명은 일반적이 되도록 의도된 것이지만 본 발명의 모든 가능한 실시형태를 포함하는 것으로 의도된 것은 아니다. 이와 유사하게, 이하의 실시예는 단지 예시를 위해 제공되는 것이지만 어떤 방식으로든 본 발명을 정의하거나 제한하도록 의도된 것은 아니다. 당업자는 다른 실시형태들이 특허청구범위의 범위 내에서 본원에서 개시되는 바와 같은 발명의 명세서 및/또는 실시를 고려함으로써 명백해질 것이라는 사실을 충분히 인지할 것이다. 이러한 다른 실시형태들은 특정 성분 및 구성요소 및 이들의 비율의 선택; 혼합 및 반응 조건, 용기, 배치 장치, 및 프로토콜; 성능 및 선택도; 생성물 및 부산물의 확인; 이들의 후속 처리 및 용도 등을 포함할 수 있으며; 당업자는 이러한 것들이 본원에 첨부된 특허청구범위의 범위 내에서 변경될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

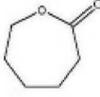
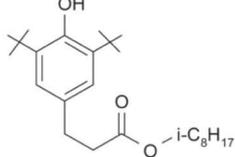
[0062] 실시예

[0063] 이하, 본 발명의 일부 실시형태가 하기 실시예에서 기술될 것이다. 그러나, 본 개시내용의 범위는 물론 이러한 실시예에 제시된 제형으로 제한되지 않는다. 오히려, 이러한 실시예들은 단지 독창적인 개시내용일 뿐이다.

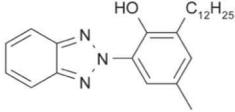
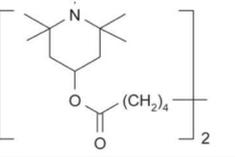
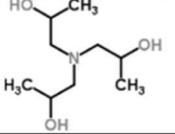
[0064] 실시예에서 사용되는 원료의 정보는 하기 표 1에 열거되어 있다:

표 1

표 1. 실시예에 사용된 원료

성분	등급	상세 정보	공급자
폴리에테르 폴리올	Voranol CP 6001	6000의 M_w 를 갖는 폴리에테르 폴리올	Dow Chemical
폴리에테르 폴리올	Voranol EP 1900	4000의 M_w 를 갖는 폴리에테르 폴리올	Dow Chemical
폴리에테르 폴리올	Voranol CP 4701	5000의 M_w 를 갖는 폴리에테르 폴리올	Dow Chemical
폴리에테르 폴리올	Voranol 1000LM	1000의 M_w 를 갖는 폴리에테르 폴리올	Dow Chemical
폴리에테르 폴리올	Voranol WD2104	410의 M_w 를 갖는 폴리에테르 폴리올	Dow Chemical
중합체 폴리올	DNC 701	4500-6000의 M_w 를 갖는 폴리에테르 폴리올	Dow Chemical
폴리에테르 폴리올	PTMEG 2000	2000의 M_w 를 갖는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜	Dairen Chemical Corporate, 대만
락톤 단량체	ϵ -카프로락톤		Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd
폴리에스테르 폴리올	PCL2202	모노에틸렌 글리콜을 개시제로서 사용하여 폴리카프로락톤으로부터 유도된, 2000의 M_w 를 갖는 폴리에스테르 폴리올	Shenli Material. Co., Ltd.
폴리에스테르 폴리올	PEBA 2000,	2,000의 M_n 을 갖는 폴리(에틸렌- 부틸렌) 아디페이트	Dow Chemical
프리폴리머	Hyperlast LE 5021	MDI 화합물 및 단쇄 폴리올(DPG 및 TPG)의 반응으로부터 유도된 프리폴리머	Dow Chemical
이소시아네이트	ISONATE 125MH	순수 MDI	Dow Chemical
이소시아네이트	Isonate 143LP	카보다이미드-개질된 MDI	Dow Chemical
이소시아네이트	Isonate PR 7020	카보다이미드-개질된 MDI	Dow Chemical
이산	AA	아디프산	Shenma Inc.
디-알코올	MEG	메틸렌 글리콜	Shanghai Tony Trade Co., Ltd.
에스테르화 촉매	TBT	n-부틸 티타네이트	Merck Inc.
산화방지제	Irganox 1135	β -(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐 프로피오네이트 이소옥타놀  에스테르,	BASF

[0065]

UV 흡수제	Tinuvin 571	2-(2H-벤조트리아조-2-일)-6-도데실-  4-메틸-페놀,	BASF
광 안정화제	Tinuvin 765	비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)  세바케이트,	BASF
사슬 연장제	모노에틸렌 글리콜(MEG)		Shanghai Tony Trade
사슬 연장제	BDO	1,4-부탄 디올	BASF
사슬 연장제	DEOA	디에탄올아민	Shanghai Tony Trade Co., Ltd.
가교결합제	트리아소프로판올 아민(TiPOA)		Sinopharm Chemical
가교결합제	TEOA	트리에탄올아민	Sinopharm Chemical
유기비스무트 촉매	Coscat 83	비스무트(III) 네오데카노에이트, 16% 비스무트 함량	Vertellus
실리콘	Tegostab B 8404	폴리에테르-실리콘	Evonik
억제제	BC	벤조일 클로라이드	Daejung, 한국
액상 중합체	Lithene N4-9000	폴리부타디엔	Synthomer Inc.
발포 안정화제	Tegostab B-8408	-	Evonik
발포 안정화제	Dabco DC 193	-	Evonik
강한 발포 촉매	Niax A-1	70% 비스(디메틸아미노에틸)에테르 및 30% DPG	Momentive
평형 촉매	Polycat 77	비스(디메틸아미노프로필)메틸아민	Evonik
지연 촉매	Dabco DC-1	-	Evonik
겔화 촉매	Fomrez UL-38	-	Momentive
지연 아민 촉매	Dabco 33s,	67%의 1,4-BDO 중에 희석된 33% TEDA	Evonik

[0066]

[0067] 하기 제조예 1 내지 6 및 실시예 1 내지 6에서는, 폴리우레탄 발포체 및 타이어 샘플을 합성하고 특성을 규명하였다.

[0068]

제조예 1 내지 6 및 실시예 1 내지 6에 대한 특성화 기술:

[0069]

다양한 폴리올 및 프리폴리머의 점도는 다양한 온도에서 점도 분석기(CAP, Brookfield)를 사용하여 측정하였다. 산가, 하이드록실가 및 NCO가는 각각 ASTM D4662, ASTM D4274 및 ASTM D5155에 따라 측정하였다. 인장 강도, 파단 신도 및 인열 강도는 시험 방법 DIN 53543에 따라 Gotech AI-7000S1 만능 시험기 상에서 측정하였다. 동적 기계적 분석(DMA: Dynamic mechanical analysis)은 TA RSA G2 분석기 상에서 스트레인-제어 모드 하에 1 Hz의 주파수에서 수행하였다. 열중량 분석(TGA: Thermogravimetric analysis)은 TA-Q500 분석기 상에서 공기 분위기 중 0°C 내지 600°C의 온도 범위에서 수행하였다. 시차주사열량법(DSC)은 TA Q1500 분석기 상에서 N₂ 분위기 하에 10°C/분의 냉각 속도 및 20°C/분의 가열 속도로 수행하였다.

[0070]

제조예 1 및 2: 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 합성

[0071]

하기 표 2에 열거된 레시피를 사용하여 하기의 일반적인 절차에 따라 매크로-개시제로서 폴리에테르 폴리올을 사용하여 ε-카프로락톤의 개환 반응을 통해 본 개시내용에 따른 2개의 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올

을 합성하였다: 폴리에테르 폴리올(Voranol 1000LM 또는 Voranol WD2104, 50 중량%), 락톤(ϵ -카프로락톤, 50 중량%) 및 에스테르화 촉매(n-부틸 티타네이트 TBT, 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로 25 ppm)를 실온에서 질소 분위기 하에 진공 펌프 및 오일욕이 장착되어 있는 강철 반응기에 공급하였다. 시스템을 17시간 동안 교반하면서 120℃에서 유지하고, 이어서 150 mbar 하에 진공을 적용한 다음, 135℃에서 3시간 동안 추가로 가열하였다. 생성물을 80℃ 아래로 냉각하고, 여과하고, 포장한 다음, 산가, 하이드록실가 및 점도를 측정하기 위해 샘플링하였다. 이러한 2 가지 제조예 1 및 2에서 제조된 생성물은 각각 PCPC2000-1 및 PCPC2000-2로 지칭된다. 모든 특성화 결과도 또한 하기 표 2에 요약하였다.

표 2

표 2 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 합성에 대한 레시피 및 특성화

	대조군 1	대조군 2	제조예 1	제조예 2
	PEBA2000	PTMEG2000	PCPC2000-1	PCPC2000-2
아디프산(AA)	62.39			
메틸렌 글리콜(MEG)	15.33			
1,4-부탄 디올(BDO)	22.28			
ϵ -카프로락톤			50.00	50.00
Voranol 1000LM			50.00	
Voranol WD2104				50.00
산가(mg KOH/g)	0.82	0.05	0.09	0.05
하이드록실가 (mg KOH/g)	55.90	56.00	53.79	54.51
점도(mPa·s, 50℃)	1668.00	900.00	435.00	645.00

[0072]

[0073]

본 발명에서는 폴리에스테르 폴리올 폴리메틸렌 부틸렌 아디페이트(Mn = 2000, PEBA2000) 및 PTMEG2000을 대조군으로 사용하였으며, 이들 두 대조군의 특성화 결과도 또한 표 2에 열거되어 있다. 예기치 않게도 PCPC2000-1 및 PCPC2000-2는 두 대조군과 비교하였을 때 상당히 낮은 점도를 나타낸다는 사실을 알 수 있다.

[0074]

제조예 3 내지 6: 프리폴리머의 합성

[0075]

하기 표 3에 나타난 레시피를 사용하여 하기 일반적인 절차에 따라 상기 실시예에서 제조된 폴리올뿐만 아니라 PTMEG2000을 MDI와 반응시켜 4개의 상이한 프리폴리머를 제조하였다. MDI(ISONATE 125MH) 및 억제제(벤조일 클로라이드)를 진공 펌프 및 오일욕이 장착되어 있는 탱크 반응기에 초기에 로딩한 다음, 교반하면서 60℃의 온도에서 유지하였다. 폴리올을 60℃에서 12시간 동안 예열한 다음 반응기에 충전하였다. 반응기는 상기 폴리올을 공급하는 동안 75℃ 미만의 온도에서 유지하였다. 이어서, 혼합물을 80℃로 가열하고 교반하면서 150분 동안 반응시켰다. 이어서, 시스템을 50℃로 냉각하고, 여기에 Isonate 143LP 및 Isonate PR 7020을 첨가한 다음, 반응기의 내용물을 추가로 20분 동안 교반하였다. 이어서, NCO 함량을 정량화하고 진공 하에 30분 동안 탈기한 후 최종 프리폴리머 생성물을 수득하였다. 생성된 프리폴리머는 약 19 중량%의 NCO 함량을 갖는다. 특성화 결과를 하기 표 3에 요약하였다. 2개의 카보다이미드-개질된 MDI Isonate 143LP 및 Isonate PR7020이 프리폴리머에 혼합되어 저온에서의 그들의 저장 안정성이 개선되었다.

표 3

표 3. 프리폴리머의 레시피 및 특성화.

	프리폴리머-1 (PEBA2000 에 기반함)	프리폴리머-2 (PTMEG2000 에 기반함)	프리폴리머-3 (PCPC2000-1 에 기반함)	프리폴리머-4 (PCPC2000-2 에 기반함)
Isonate 125MH	56.295	56.295	56.295	56.295
벤조일 클로라이드	0.005	0.005	0.005	0.005
Isonate 143LP	4.000	4.000	4.000	4.000
Isonate PR 7020	2.500	2.500	2.500	2.500
PEBA2000	37.200			
PTMEG2000		37.200		
PCPC2000-1			37.200	
PCPC2000-2				37.200
NCO 함량 (중량%)	19.000	19.060	18.500	19.000
점도 (mPa·s, 25°C)	1266.000	901.000	375.000	410.000

[0076]

[0077]

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 개시내용의 공중합체 폴리올을 기반으로 하는 프리폴리머-3 및 프리폴리머-4는 폴리에스테르 폴리올 및 PTMEG2000을 기반으로 하는 프리폴리머-1 및 프리폴리머-2와 비교하였을 때 25°C에서 가장 낮은 점도를 나타내었다.

[0078]

실시에 1 내지 6: 마이크로셀룰러 폴리우레탄 발포체의 제조

[0079]

표 4에 나타난 레시피에 따라 폴리올, 사슬 연장제, 촉매, 계면활성제, 발포제 및 기타 다른 첨가제를 함께 혼합하여 폴리올 성분을 미리 제조하였다. 상기 제조예에서 합성한 폴리우레탄-프리폴리머를 50°C에서 폴리올 성분과 혼합한 다음, 혼합물을 저압 기계(Green)를 이용하여 50°C의 금속 몰드에 주입하였다. 폴리올 성분과 프리폴리머 사이의 반응은 혼합 직후에 발생하였으며, 성형된 샘플은 50°C에서 5분 동안 경화시킨 후에 이형하였다. 후경화된 폴리우레탄 발포체 샘플은 테스트 전에 실온에서 적어도 24시간 동안 보관하였다.

[0080]

표 4에 나타난 레시피로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2는 본 개시내용에 따른 에스테르/에테르 공중합체 폴리올을 포함하지 않는 비교예이다. 특히, 실시예 1 및 실시예 2의 폴리올 성분은 다양한 폴리에테르 폴리올의 블렌드였으며, 실시예 1 및 실시예 2의 폴리우레탄-프리폴리머 성분은 각각 폴리에스테르 폴리올 PEBA2000 및 폴리에테르 폴리올 PTMEG2000을 사용하여 제조한 프리폴리머-1 및 프리폴리머-2였다.

[0081]

3가지 전략이 본 발명의 실시예 3 내지 6에서 채택되었다. 실시예 3 및 4는 본 개시내용의 특정 실시형태를 예시하였으며, 여기서 폴리우레탄-프리폴리머(프리폴리머-3 및 프리폴리머-4)는 에스테르/에테르 블록형 폴리올, 순수 MDI, 개질된 MDI, 부반응 억제제, 및 폴리에테르 폴리올, 사슬 연장제, 발포제, 촉매, 발포 안정화제 및 기타 다른 첨가제를 포함하는 폴리올 성분을 사용하여 제조하였다; 즉, 실시예 3 및 4는 단지 폴리우레탄-프리폴리머 성분 중에 에스테르/에테르 블록형 폴리올만을 포함하였다. 실시예 5는 본 개시내용의 또 다른 특정 실시형태를 예시하였으며, 여기서 폴리우레탄-프리폴리머(프리폴리머-1)는 폴리에스테르 폴리올, 순수 MDI, 개질된 MDI, 부반응 억제제, 및 에스테르/에테르 블록형 폴리올, 사슬 연장제, 발포제, 촉매, 발포 안정화제 및 기타 다른 첨가제를 포함하는 폴리올 성분을 사용하여 제조하였다; 즉, 실시예 5는 단지 폴리올 성분 중에 에스테르/에테르 블록형 폴리올만을 포함하였다. 실시예 6은 본 개시내용의 또 다른 특정 실시형태를 예시하였으며, 여기서 폴리우레탄-프리폴리머(프리폴리머-3)는 에스테르/에테르 블록형 폴리올, 순수 MDI, 개질된 MDI, 부반응 억제제, 및 에스테르/에테르 블록형 폴리올, 사슬 연장제, 발포제, 촉매, 발포 안정화제 및 기타 다른 첨가제를 포함하는 폴리올 성분을 사용하여 제조하였다; 즉, 실시예 6은 폴리우레탄-프리폴리머 성분 및 폴리올 성분 모두에 에스테르/에테르 블록형 폴리올을 포함하였다.

[0082]

실시에 1 내지 6에서 제조된 폴리우레탄 발포체를 약 600 kg/m³의 밀도를 갖는 샘플 플레이트로 성형하였으며, 특성화 결과는 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

표 4. 실시예 1 내지 6의 제형 및 특성화

	화학 물질	실시예 1 (비교예)	실시예 2 (비교예)	실시예 3 (본 발명)	실시예 4 (본 발명)	실시예 5 (본 발명)	실시예 6 (본 발명)
폴리올	PTMEG2000	22.00	22.00	22.00	22.00		
	DNC 701	22.40	22.40	22.40	22.40		
	CP 6001	42.19	42.19	42.19	42.19		
	PCPC-1					86.57	86.57
사슬 연장제	BDO	11.90	11.90	11.90	11.90	10.50	10.50
	DEOA					1.00	1.00
촉매 & 계면활성제 & 발포제 & 첨가제	Dabco 33s	0.25	0.25	0.25	0.25	0.50	0.50
	NiAx A-1	0.15	0.15	0.15	0.15		
	Polycat 77	0.45	0.45	0.45	0.45		
	Dabco DC-1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
	Tegostab B-8408	0.10	0.10	0.10	0.10		
	Dabco DC 193					0.30	0.30
	Fomrez UL 38	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Lithene N4-9000	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	물	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
폴리올 성분	점도(mPa·s, 50°C)	376.50	376.50	376.50	376.50	245.50	245.50
프리폴리머	프리폴리머-1	76.61				87.40	
	프리폴리머-2		76.37				
	프리폴리머-3			78.67			90.16
	프리폴리머-4				78.05		
조건	Mol _{NCO} /Mol _{OH}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	온도(°C)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
특성	성형 밀도(kg/m ³)	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00
	에스테르 함량(%)	16.08	0	8.0	12.8	40.70	32.41
	경도(Asker C)	79	81	80	79	72	73
	인장 강도 (kgf/cm ²)	42	49	47	50	43	43
	신도(%)	220	254	283	352	532	401
	인열 강도(N/cm)	205	270	243	244	243	232
	재료 안정성 ^a	보통	나쁨	보통	우수	우수	우수
	내부 열 축적 ^b	높음	낮음	낮음	보통	보통	보통

주석: a. 열 안정성은 TGA 및 DSC를 사용하여 측정하였으며;

b. 내부 열 축적은 DMA로 특성화하였다.

[0083]

[0084]

인열 강도와 관련하여, 폴리우레탄 주쇄 중에 본 개시내용에 따른 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 포함하는 실시예 3 내지 6에서 제조된 샘플은 종래의 폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올을 단독으로 채택한 비교예 1에 비해 상당히 더 높은 값의 인열 강도를 나타내었다는 사실을 표 4로부터 알 수 있다. 또한, 실시예 3 내지 6은 TGA 및 DSC로 특성화하였을 때 실시예 1 및 2보다 더 높은 열 안정성을 나타내었으며, 이는 열 안정성의 개선이 더 많은 함량의 경질 영역(hard domain)이 연질 상내에 분산된 것에 기인할 수 있음을 나타낸다. 경질 영역은 "강화점(enhancing point)"으로 작용하여 인열 강도가 크게 개선되었다. 실시예 1 및 2는 유사한 열 특

성으로 나타나는 바와 같이 유사한 상 분리 특성을 나타내었으며, 이는 실시예 1에서 폴리에스테르와 폴리에테르 폴리올 사이의 비상용성에 기인할 수 있다. 폴리에테르 폴리올을 사용하여 제조한 실시예 2는 고온에서 최악의 열 안정성을 나타내었다. 다시 말해, 본 발명 실시예 3 내지 6에서 제조된 샘플은 비교예 2의 열 안정성보다 개선된 열 안정성을 달성할 수 있다.

[0085] 일반적으로, 폴리우레탄 주쇄 중에 본 개시내용에 따른 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 포함하는 본 발명의 실시예 3 내지 6은 실시예 1에 비해 현저히 낮은 내부 열 축적을 나타내었다. 또한, 실시예 3과 실시예 4를 비교한 결과 실시예 3이 더 낮은 내부 열 축적을 나타낸 것으로 나타났으며, 이는 상당히 더 높은 열 안정성에 의해 지지되는 바와 같이 실시예 3에서 더 양호한 상 분리에 기인할 수 있었다.

[0086] **폴리우레탄 타이어의 제조 및 특성화.**

[0087] 상기 실시예 1 내지 6에서 얻은 샘플을 이용하여 고객 작업장에서 24인치의 직경 및 350 kg/m³의 성형 밀도를 갖는 폴리우레탄 솔리드 타이어를 제작하고, 롤링 테스트를 통해 특성화하여 그의 종합적인 성능을 평가하였다. 롤링 테스트는 30 km/시간의 라인 속도, 65 kg 하중 및 2개의 10 mm 높이의 장애물을 사용하여 수행하였으며, 실온에서 1시간 동안 진행하였다. 테스트 조건 및 특성화 결과를 하기 표 5에 요약하였다.

표 5

표 5. 실시예 1 내지 6의 물질로 제조된 소일 타이어(soil tire)의 롤링 테스트 결과.

항목	실시예 1 (비교예)	실시예 2 (비교예)	실시예 3 (본 발명)	실시예 4 (본 발명)	실시예 5 (본 발명)	실시예 6 (본 발명)
라인 속도(km/시간)	30	30	30	30	30	30
하중(kg)	65	65	65	65	65	65
장애물(세트)	2	2	2	2	2	2
장애물 높이(mm)	10	10	10	10	10	10
롤링 시간(시간)	1	1	1	1	1	1
충격 시간	25,150	25,150	25,150	25,150	25,150	25,150
결과	불합격(용융)	불합격(용융)	합격	합격	합격	합격
	도 2	도 3	도 4	도 5	도 6	도 7

[0088]

[0089] 실시예 1 및 실시예 2의 폴리우레탄 발포체를 사용하여 제조한 타이어 샘플은 롤링 테스트 후에 용융된 코어를 나타내었다. 실시예 1의 코어-용융(Core-melting)은 높은 히스테리시스 값으로 나타나는 높은 내부 열 축적 구배에 기인할 수 있다. 실시예 2의 코어-용융은 TGA 결과로 나타나는 고온에서의 열악한 열 안정성에 기인할 수 있다. 본 발명 실시예 3 내지 6의 폴리우레탄 발포체를 사용하여 제조한 타이어 샘플은 인열 강도, 내부 열 축적 및 고온에서의 열 안정성 간의 우수한 성능 균형으로 인하여 롤링 테스트에 합격하였다.

[0090] 이상의 관점에서 볼 때, 에스테르/에테르 랜덤 공중합체 폴리올은 우레탄 시스템의 우수한 가공성 및 저장 안정성을 부여하고 생성되는 폴리우레탄 발포체의 높은 인열 강도, 높은 내마모성, 낮은 내부 열 축적 및 높은 열 안정성 사이에서 탁월한 성능 균형을 부여하였으며, 마이크로셀룰러 부품의 생산에 바람직하고 솔리드 타이어와 같은 많은 관련 응용 분야에 유용하다.

[0091] 하기 제조예 7 및 실시예 7 내지 11에서는, 비-발포 폴리우레탄 엘라스토머를 합성하고 특성을 규명하였다.

[0092] 제조예 7 및 실시예 7 내지 11에 대한 특성화 기술:

[0093] 다양한 폴리올 및 프리폴리머의 점도는 다양한 온도에서 점도 분석기(CAP, Brookfield)를 사용하여 측정하였다. 하이드록실가 및 NCO가는 각각 ASTM D4274 및 ASTM D5155에 따라 측정하였다. 인열 강도, 인장 강도, 파단 신도 및 영 모듈러스를 테스트하기 위한 시편은 ASTM D 638에 따라 제조하였다. 모든 시편은 테스트 전에 16시간 동안 ASTM 랩(23°C, 50% RH)에서 컨디셔닝하였으며, 공압 그리프를 사용하고 50 mm/분의 크로스헤드 변위 속도에서 장력 하에 테스트하였다. 각각의 샘플에 대해 10개의 시편 상에서 테스트를 수행하였다.

[0094] 열 안정성은 샘플을 120°C 온도에서 72시간 동안 노화시킨 후에 신도 및 영 모듈러스의 변화에 기초하여 특성화하였다.

[0095] UV 안정성은 황변 지수에 기초하여 특성화하였으며, 여기서 더 높은 황변 지수는 더 나쁜 UV 저항성을 나타낸다. 특히, UV 안정성은 하기 절차에 의해 특성화할 수 있다. 광은 Xenon 램프에 의해 방출되고, 적외 필터를 통해 투과하여 72시간 동안 340 nm에서 0.55 W/m²의 조도로 시편을 지속적으로 조사하였다. 조사하는 동안, 온도계 온도 및 건구(dry bulb) 온도는 자동 모드에서 각각 70 ± 2°C 및 50 ± 2°C가 되도록 지속적으로 조정하였다. 조사하는 동안, 시편의 노출된 면에 18분의 살수 빈도(sprinkling frequency)로 살수한 다음, 102 분간 살수하지 않는 상태를 유지하였으며, 여기서 상대습도는 살수하지 않는 기간에 50% ± 5%로 유지하였다.

[0096] 72시간 조사 후에 측정된 황색도 지수 변화율(ΔYI)을 사용하여 폴리우레탄 생성물의 UV 안정성을 평가하였다.

[0097] **제조예 7: 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 합성**

[0098] 제조예 7에서는, 폴리에테르 폴리올 Voranol 4701을 매크로 개시제로 사용하여 ε-카프로락톤의 개환 반응을 통해 본 개시내용에 따른 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올을 합성하였다. 구체적으로는, Voranol 4701(84.6 중량%), ε-카프로락톤(15.4 중량%) 및 에스테르화 촉매(n-부틸 티타네이트 TBT, 생성되는 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올의 총 중량을 기준으로 25 ppm)를 실온에서 질소 분위기 하에 진공 펌프 및 오일욕이 장착되어 있는 강철 반응기에 공급하였다. 시스템을 17시간 동안 교반하면서 120°C에서 유지하고, 이어서 150 mbar 하에 진공을 적용한 다음, 135°C에서 3시간 동안 추가로 가열하였다. 생성물을 80°C 아래로 냉각하고, 여과하고, 포장한 다음, 하이드록실가 및 점도를 측정하기 위해 샘플링하였다. 제조예 7에서 제조된 생성물은 V4701-CL이라 지칭한다. 에스테르/에테르 블록 공중합체 폴리올(V4701-CL) 및 폴리에테르 폴리올 Voranol 4701(V4701)의 특성화 결과도 또한 하기 표 6에 요약하였다.

표 6

표 6: V4701-CL 및 V4701의 제형 및 특성화 결과

	대조군 3	제조예 7
	V 4701	에스테르/에테르 블록 코폴리올(V4701-CL)
ε-카프로락톤		15.4
V 4701	100.0	84.6
하이드록실가 (mg KOH/g)	34.0	29.0
점도(mPa·s, 50°C)	840	2080

[0099]

[0100] 에스테르/에테르 블록 코폴리올 V4701-CL은 폴리에테르 폴리올 V4701과 비교하였을 때 감소된 하이드록실가 및 유의하게 증가된 점도를 나타내며, 이는 에스테르/에테르 블록 코폴리올의 성공적인 합성을 나타낸다는 사실을 표 6으로부터 알 수 있다.

[0101] 실시예 7 내지 12: 비-발포 폴리우레탄 엘라스토머의 제조

[0102] 실시예 7 내지 12에서, 비-발포 폴리우레탄 엘라스토머는 성분(A) 및 성분(B)에 대한 제형뿐만 아니라 하기 표 7에 요약된 반응 조건을 사용하여 제조하였으며, 여기서 실시예 7 내지 8 및 실시예 12는 비교예였으며, 실시예 9 내지 11은 본 발명 실시예였다.

표 7

표 7: 실시예 7 내지 12에 대한 제형 및 반응 조건

	실시예 번호	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
		비교예	비교예	본 발명	본 발명	본 발명	비교예
폴리올 성분 (B)	CP 6001	72.00		57.00	37.00		
	V 4701-CL			15.00	35.00	72.00	72.00
	V 4701		60.91				
	PCL2202		11.10				
	EP 1900	14.80	14.80	14.80	14.80	14.80	14.80
	MEG	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40
	TiPOA	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	
	TEOA						2.30
	Coscat 83	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	B 8404	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	Irganox 1135	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	Tinuvin 571	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Tinuvin 765	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
프리폴리머 성분 (A)	LE 5021	55.22	56.14	55.29	55.40	55.50	56.24
조건	Mol _{NCO} /Mol _{OH}	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
	온도(°C)	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00

[0103]

[0104]

폴리올 성분 및 프리폴리머 성분을 스피드-믹서를 사용하여 3000 rpm에서 6초 동안 속도 혼합한 다음 혼합물을 실온에서 개방형 수직 알루미늄 몰드에 부어 성형된 비-발포 폴리우레탄 엘라스토머 생성물을 제조하였다. 성형된 물질을 실온에서 24시간 동안 경화시킨 다음 이형하여 PU 성형 생성물을 제조하였다. 이어서, 테스트 샘플을 성형 생성물로부터 절단한 다음 물리적 특성, 열 안정성 및 UV 안정성을 특성화하였다. 실시예 7 내지 12의 특성화 결과를 표 8에 요약하였으며, 여기서 색상 변화율(ΔYI)은 72시간 조사 후에 측정된 색상 변화율을 지칭하였고; 신도 변화율은 방정식 신도 변화율(%) = $(\text{신도}_{120^\circ\text{C}} / \text{신도}_{23^\circ\text{C}} - 1) * 100\%$ 에 따라 계산하였으며; 모듈러스 손실은 방정식 모듈러스 변화율(%) = $(\text{모듈러스}_{120^\circ\text{C}} / \text{모듈러스}_{23^\circ\text{C}} - 1) * 100\%$ 에 따라 계산하였다.

표 8

표 8. 실시예 7 내지 12에서 제조된 폴리우레탄 엘라스토머의 물성

	실시에 번호	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12
	비교예	비교예	비교예	본 발명	본 발명	본 발명	비교예
특성	에스테르 함량(%)	0	11.10	2.31	5.39	11.10	11.10
	크림 타임(초)	22	20	22	21	20	13 (너무 빠름)
	고화 시간(초)	35	32	34	33	31	29
	인장 강도(MPa)	7.58	8.55	8.78	11.02	8.89	10.12
	인열 강도(N/mm)	73.16	75.16	75.00	74.51	73.56	70.22
	신도(%)	170	200	200	300	220	180
	색상 변화율(ΔYI) ^b	30.58	24.33	21.15	21.36	12.63	18.42
가열 후의 신도 변화율(%) ^c	+75%	+56%	+60%	+34%	+2%	+8%	
가열 후의 모듈러스 변화율(%) ^d	-56%	-50%	-56%	-48%	-42%	-55%	
노화 후의 외관	정상	기름진 오일상 표면	정상	정상	정상	정상	

[0105]

[0106]

표 8에 나타난 바와 같이, V4701-CL을 사용하여 제조한 본 발명 실시예 9 내지 11은 순수한 폴리에테르 폴리올을 사용하여 제조한 비교예 7에 비해 더 빠른 경화 속도(크림 타임 및 응고 시간 모두의 감소로 나타남)를 나타내었다. 또한, 본 발명 실시예 9 내지 11은 또한 비교예 7에 비해 인장 강도, 인열 강도 및 과단 신도와 같은 기계적 특성의 상당한 개선을 나타낸다. 본 발명 실시예 9 내지 11은 또한 비교예 7에 비해 UV 안정성 및 열 안정성 모두에서 상당한 개선을 나타내며, 실시예 11과 실시예 9 및 10을 비교하면 V4701-CL의 첨가량에 따라 개선의 정도가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0107]

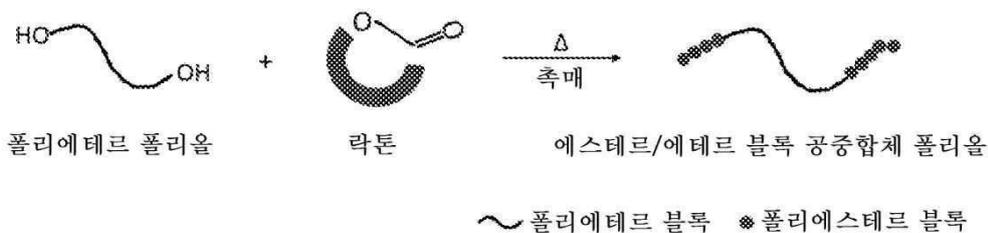
본 발명 실시예 9 내지 11과 비교하였을 때, 폴리에테르폴리올 및 폴리카프로락톤의 상응하는 비율의 물리적 블렌드를 사용하여 제조한 비교예 8은 열등한 UV 안정성 및 열 안정성을 나타내며, 이는 폴리에테르/폴리에스테르 폴리올 물리적 블렌드에 비해 에스테르/에테르 블록 코폴리올의 유의미하고 예상치 못한 기술적 진보를 나타낸다. 보다 치명적으로는, 일부 불명료한 이유로 인하여, 비교예 8에 의해 제조된 샘플은 UV-노화 후에 기름진 오일상 표면 외관을 나타내며, 이는 업계에서 절대 허용 불가하다.

[0108]

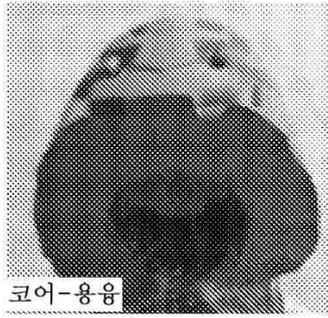
또한, 비교예 12는, 3개의 2차 하이드록실기를 포함하는 실시예 11의 가교결합체를 유사한 구조를 갖지만 3개의 1차 하이드록실기를 포함하는 가교결합체로 대체하였다는 것을 제외하고는, 본 발명 실시예 11의 절차를 반복하여 수행하였으며, 본 비교예에는 바람직하지 않은 경화 특성, 더 약한 기계적 강도 및 더 열악한 광/열 안정성을 나타내었다.

도면

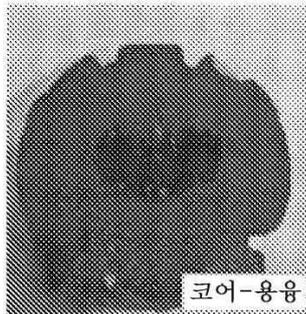
도면1



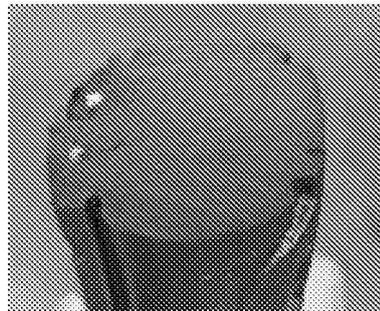
도면2



도면3



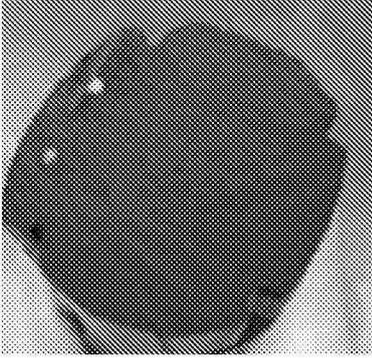
도면4



도면5



도면6



도면7

