

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08J 9/00 C08G 18/48	(45) 공고일자 2000년02월 15일	(11) 등록번호 10-0245236	(24) 등록일자 1999년 11월 26일
(21) 출원번호 10-1992-0024448	(65) 공개번호 특 1993-0012922	(22) 출원일자 1992년 12월 16일	(43) 공개일자 1993년 07월 21일
(30) 우선권주장 9126709.6 1991년 12월 17일 영국(GB) 9126710.4 1991년 12월 17일 영국(GB)			
(73) 특허권자	임페리알 케미칼 인더스트리즈 피엘씨 앤츠 쉐이크 바쉬어 영국 런던 에스더블유 1피 3제이에프 밀뱅크 임페리알 케미칼 하우스 임페리알 케미칼 인더스트리즈 피엘씨 마틴 험프리스 영국 런던 에스더블유 1피 3제이에프 밀뱅크 임페리알 케미칼 하우스		
(72) 발명자	기어트 블레이즈 벨기에왕국 3001 헤버리브렘 스트라트 19		
(74) 대리인	주성민		

심사관 : 정훈

(54) 폴리우레탄 발포체

요약

본 발명은 높은 4,4'-DMI 함량을 갖는 폴리이소시아네이트를 발포제 존재 하에 높은 E0 함량을 갖는 폴리올과 반응시킴으로써 유연성 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리우레탄 발포체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 발포제 존재 하에 높은 4, 4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 함량을 갖는 폴리이소시아네이트를 높은 옥시에틸렌(E0) 함량을 갖는 폴리올과 반응시킴으로써 가요성 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

톨릴렌 디이소시아네이트(TDI) 또는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)와 같은 유기 폴리이소시아네이트를 발포제와 함께 폴리에테르 폴리올과 반응시킴으로써 가요성 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법은 잘 확립되어 있다. 폴리에테르는 통상적으로 프로필렌 옥사이드로부터 유도된 폴리옥시프로필렌 폴리올 또는 프로필렌 및 에틸렌 옥사이드의 다양한 조합으로부터 유도된 폴리(옥시프로필렌-옥시에틸렌) 폴리올이다. 옥시에틸렌 기가 총 옥시알킬렌 잔기의 적은 부분을 구성하는 에틸렌 옥사이드 말단 폴리옥시프로필렌 폴리올은 이소시아네이트에 대한 그의 증진된 반응성때문에 특히 중요하다.

예를 들면 50 중량 % 이상의 높은 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리올을 소량 첨 가제로서 종종 사용하여 발포체가 연속 기포 구조(Open-Cell Structure)를 갖도록 한다. 매우 고농도의 폴리에테르는 통상적인 이소시아네이트와 함께 사용할 수 없다. 왜냐하면, 생성되는 발포체가 연속 기포 구조를 갖지 않고 독립 기포(closed-cell) 구조를 갖기 때문이다.

본 발명자는 유용한 특성을 갖는 가요성 발포체를, 폴리이소시아네이트로서 실질적으로 순수한 4,4'-MDI 또는 그의 유도체를 사용할 경우 높은 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리올을 고농도로 함유하는 배합물로부터 성공적으로 제조할 수 있다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명에 있어서, 85 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 보다 바람직하게는 95 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그의 유도체를 함유하는 폴리이소시아네이트를 발포제를 사용하여, 2 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능가, 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량, 50 내지 85 중량%, 바람직하게는 60 내지 85 중량%의 평균 옥시에틸렌 함량, 바람직하게는 임의로 더 존재하는 500 이상의 당량을 갖는 폴리올의 옥시에틸렌 함량이 50 중량% 이상인 1종 이상의 폴리(옥시에틸렌-옥시알킬렌) 폴리올로 이루어진 폴리올 조성물과 반응시킴으로써 가요성 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 방법에 사용된 폴리이소시아네이트 성분은 필수적으로 순수한 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 이 디이소시아네이트와 1종 이상의 다른 유기 폴리이소시아네이트, 특히 다른 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체, 예를 들면 2,2'-이성질체와 함께 2,4'-이성질체와의 혼합물로 구성될 수 있다. 폴리이소시아네이트 성분은 85 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 함유하는 폴리이소시아네이트 조성물로부터 유도된 MDI 유도체일 수 있다. MDI 유도체는 당 분야에 공지되어 있고, 본

발명을 실시하는데 유용한 것으로는, 특히 우레톤이민 및(또는) 카르보디이미드 기를 상기 폴리이소시아네이트 조성물에 도입시키고 및 (또는) 이러한 조성물을 1종 이상의 폴리올과 반응시킴으로써 얻어진 액체 생성물을 들 수 있다.

폴리올 조성물은 필요한 관능기, 당량 및 옥시에틸렌 함량을 갖는 단일 폴리 옥시알킬렌 폴리올, 바람직하게는 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올로 이루어 질 수 있다. 이러한 폴리올은 당 분야에 공지되어 있고, 통상적인 방법으로 에틸렌과 프로필렌 옥사이드를, 활성 수소 원자수 2 내지 6의 물, 폴리올, 히드록실아민, 폴리아민 등과 같은 개시제와 동시에 및/또는 임의의 순서로 연속해서 반응시킴으로써 얻어질 수 있다.

또한, 폴리올 조성물은 총 조성물이 요구되는 평균 관능기, 당량 및 옥시에틸렌 함량을 갖는 2종 이상의 폴리옥시알킬렌 폴리올의 혼합물로 이루어질 수 있다. 이러한 혼합물 중에 존재하는 폴리옥시알킬렌 폴리올은 바람직하게는 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올이지만, 1종 이상의 폴리옥시에틸렌 폴리올 및(또는) 폴리옥시프로필렌 폴리올도 존재할 수 있다.

바람직한 폴리올 조성물은

(a) 2 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능기, 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량 및 50 내지 85 중량%의 평균 옥시에틸렌 함량을 갖고, 옥시에틸렌 잔기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 폴리올 85 내지 100 중량%와,

(b) 1종 이상의 다른 폴리올 15 내지 0 중량%로 이루어 진다.

폴리올 (b)는 2 내지 6의 평균 관능기, 및 1000 내지 3000의 평균 당량을 갖는 것이 적합하고, 그 예로는 50 중량% 미만 또는 85 중량% 이상의 옥시에틸렌 잔기를 함유하는 폴리옥시프로필렌 폴리올, 폴리옥시에틸렌 폴리올 또는 폴리(옥시 에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올을 들 수 있다.

가장 바람직하게는, 500 이상의 당량을 갖는 각 폴리올은 50 중량% 이상의 옥시에틸렌 함량을 갖는다. 이러한 혼합물 중에 존재하는 폴리옥시알킬렌 폴리올은 바람직하게는 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올이지만, 1종 이상의 폴리옥시에틸렌 폴리올도 존재할 수 있다.

여기에서 사용된 용어 '평균 공칭 히드록실 관능기(average nominal hydroxyl functionality)'는 폴리올 조성물 중에 존재하는 폴리옥시알킬렌 폴리올의 평균 관능기가 실질적으로 몇몇 말단 불포화때문에 종종 보다 작은 수가 될 수도 있지만, 그 제조 시에 사용된 개시제(들)의 평균 관능기 (1분자당 활성 수소 원자의 수)와 동일하다는 가정하에 폴리올 조성물의 평균 관능기(1분자당 히드록실기의 수)를 나타낸다. 폴리올 조성물의 평균 공칭 히드록실 관능기는 2 내지 4인 것이 바람직하고, 폴리옥시알킬렌 폴리올은 트리올이 가장 바람직하다.

필요에 따라서, 폴리옥시알킬렌 폴리올 (또는 그 혼합물을 사용할 경우 1종 이상의 폴리옥시알킬렌 폴리올)은 분산된 중합체 임자를 함유할 수 있다. 이러한 중합체-개질 폴리올은 종래 기술에서 상세히 기재되어 있고, 폴리옥시알킬렌 폴리올 중의 1종 이상의 비닐 단량체, 예를 들면 아크릴로니트릴 및 스티렌의 현장 중합에 의해 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 중의 폴리이소시아네이트 및 아미노- 또는 히드록시-관능성 화합물, 예를 들면 트리에탄올아민 사이의 현장 반응에 의해 얻어진 생성물을 포함한다.

본 발명의 방법에 유용한 바람직한 발포제는 임의의 물리적 발포제, 예를 들면 저비점 오르가노 플루오로 화합물과 함께 사용하는 물이다. 발포제의 양은 목적하는 발포체의 밀도를 얻기 위하여 공지된 방법으로 변화시킬 수 있으며, 적당한 물 양은 예를 들면 폴리올 조성물을 기준으로 하여 0.25 내지 20 중량%이다. 물이 유일한 발포제인 것이 바람직하다. 반응계의 이소시아네이트 지수는 폴리올 조성물, 물 및 임의의 기타 이소시아네이트-반응성중 시약, 예를 들면 사슬 연장제 또는 가교제를 고려해 볼때 낮게는 10에서 높게는 120까지 될 수 있다.

발포제-형성 반응 혼합물은 이러한 반응 혼합물에 통상적으로 사용되는 1종 이상의 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제로는 촉매, 예를 들면 3급 아민 및 주석 화합물, 계면활성제 및 발포체 안정화제, 예를 들면, 실록산-옥시알킬렌 공중합체, 사슬 연장제, 예를 들면 저분자량 디올 또는 디아민, 가교제, 예를 들면, 트리에탄올아민, 난연제, 유기 및 무기 충전재, 안료, 폴리디메틸실록산과 같은 소위 비등-발포 효과 억제제 및 내부 이형제가 포함된다.

따라서, 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은

(i) 85 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그의 유도체를 함유하는 폴리이소시아네이트,

(ii) 옥시에틸렌 잔기를 함유한 1종 이상의 폴리옥시알킬렌 폴리올로 이루어지고, 2 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능기, 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량 및 50 내지 85 중량%의 평균 옥시에틸렌 함량을 갖고, 바람직하게는 폴리올 조성물 중에 존재하는 500 이상의 당량을 갖는 각 폴리올의 옥시에틸렌 함량이 50 중량 % 이상인 폴리올 조성물,

(iii) 물로 이루어지는 발포제 및, 임의로

(iv) 발포 배합물에 통상적으로 사용되는 1종 이상의 첨가제로 이루어지는 반응계를 제공한다.

이 반응계는 가요성 발포체의 제조에 사용된다. 용어 '반응계'는 폴리이소시아네이트가 용기내에서 이소시아네이트-반응성 성분과 분리되어 보존되는 계로서 정의 된다.

본 발명의 방법을 수행함에 있어서, 공지된 1회 반프리폴리머 및 완전프리폴리머 기술(one-shot semi-prepolymer and full prepolymer Techniques)을 통상적인 혼합 장치와 함께 사용하고, 발포체를 슬라브재(slabstock), 성형품 등의 형태로 형성시킬 수 있다. 또한, (과량의) 상기 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응 생성물인 5 내지 30 중량%의 NCO를 갖는 프리폴리머 또한 본 발명의 일부를 구성한다. 이

러한 프리폴리머의 제조 방법은 일반적으로 당 분야에 공지되어 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 발포체는 흡음 제진(制振) 뿐만 아니라 시팅(seating) 목적에 유용하도록 중요한 에너지-흡수성을 갖는다.

본 발명을 하기 비제한적 실시예에 의해 설명한다. 실시예에서 모든 부, 퍼센트 및 비율은 중량 기준이다.

하기 물질들의 용어 설명은 실시예에서 달리 설명되지 않은 반응 성분을 설명하기 위한 것이다.

[용어 설명]

A2580은 아르콜(Arcol) 2580으로서, 아르코(Arco)사에서 시판하고 있고, 77% 옥시에틸렌 함량 및 약 4000의 분자량을 갖는 랜덤 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 잔기를 갖는 폴리에테르 트리올이다. 아르콜은 아르코사의 상표명이다.

다브코(Dabco) EG는 에어 프로덕츠(Air Products)사에서 시판하고 있는 에틸렌 글리콜 중의 다브코의 33% 용액이다. 다브코는 에어 프로덕츠사의 상표명이다.

다브코 33 LV는 에어 프로덕츠사로부터 구입한 촉매이다.

D80/20은 다브코 및 디메틸에탄올아민의 20/80 혼합물이다.

달톨락(Daltolac) C4 폴리올은 임페리얼 케미칼 인더스트리즈사(Imperial Chemical Industries PLC)에서 시판하고 있는 170의 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 트리올이다. 달톨락은 아이씨아이사(ICI PLC)의 상표명이다.

슈프라세크(Suprasec) VM021 폴리이소시아네이트는 임페리얼 케미칼 인더스트리즈사에서 시판하고 있는 23%의 NCO 함량을 갖는 4,4'-MDI의 저관능가 유도체이다. 슈프라세크는 ICI사의 상표명이다.

슈프라세크 VM022 폴리이소시아네이트는 임페리얼 케미칼 인더스트리즈사에서 시판하고 있는 23%의 NCO 함량을 갖는 4,4'-MDI의 저관능가 유도체이다.

슈프라세크 MPR 폴리이소시아네이트는 임페리얼 케미칼 인더스트리즈사에서 시판하고 있는 순수한 4,4'-MDI이다.

슈프라세크 VM20 폴리이소시아네이트는 임페리얼 케미칼 인더스트리즈사에서 시판하고 있는 23%의 NCO 함량을 갖는 우레톤이민-개질 4,4'-MDI이다.

D 8154는 에어 프로덕츠사로부터 구입가능한 촉매, 다브코 8154이다.

DETA 에틸 코퍼레이션(Ethyl Corporation)에서 시판하고 있는 약 80%의 3,5-디에틸-2,4-디아미노톨루엔 및 20%의 3,5-디에틸-2,6-디아미노톨루엔으로 구성된 혼합물이다.

DBDTL은 디부틸주석 디라우레이트이다.

DMDEE는 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르이다.

DMEA는 디메틸에탄올아민이다.

A1은 니악스(Niax) A1이고, 유니온 카아바이드(Union Carbide)사로부터 구입가능한 촉매이다.

[실시예 1]

1회 기술을 사용하여 표 1에 기재된 배합물을 벤치(bench) 혼합함으로써 가요성 발포체를 제조하였다. 또한, 표 1에는 생성된 발포체의 특성을 나타낸다.

[표 1]

실험	1	2	3	4	5	6	7	8*
A2580	100	100	100	100	100	100	100	-
PEG 1000	-	-	-	-	-	-	-	100
물	3	3	4	5	3	3	4	3
다브코 EG	0.6	0.2	0.1	-	-	0.4	0.1	0.4
D80/20	0.2	0.9	-	0.13	-	-	-	0.2
달톨락 C4	-	0.7	0.3	-	-	-	-	-
DBTDL	-	-	0.6	0.87	0.35	0.1	0.6	-
DMEA	-	-	-	-	0.3	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	0.15	-	-
폴리아소시아 네이트 (지수)	VM21 (100)	VM22 (100)	MPR/VM20, VM20 1:1 (100)	VM20 (100)	MPR/VM20, 1:1 (100)	MPR/VM20, 1:1 (100)	MPR/VM20,VM20 1:1 (100)	VM20 (100)
상승 종료 시간 (초)	137	94	42	71	66	35	44	-
자유 상승 밀도 (kg/m <sup>3</sup> )	39	39	32	26	35	36	31	-
압축 로드 굽힘 40% (kPa)	4.1	2.8	4.6	6.6	4.4	4.2	4.5	-
자기 이력 손실 (%)	26	24	29	39	21	20	28	-
탄성 (%)	33	29	24	35	21	42	22	-
압축 세트, 무수-50%, (%)	3	4	4	11	6	6	5	-

\* 분자량 1000의 폴리에틸렌 글리콜을 사용한 비교예에서는 발포체가 얻어지지 않았고, 얻어진 생성물은 '츄잉검-형태'이었다.

[실시예 2]

1회 기술을 사용하여 표 2에 기재된 배합물을 기계적으로 혼합함으로써 가요성 발포체를 제조하였다. 또한, 표 2에는 생성된 발포체의 특성을 나타낸다.

[표 2]

실험	1	2	3	4	5
A2580	100	100	100	100	100
물	4	4	4	4	5
D8154	-	0.1	0.1	0.1	-
DETDA	-	0.4	0.4	0.4	-
DBTDL	0.15	0.1	0.1	0.1	0.6
DMDEE	0.35	0.3	0.3	0.3	0.13
이소시아네이트	VM20	VM20	VM20	VM20	VM20
지수	100	90	95	100	100
상승 종료 시간 (초)	67	68	70	60	38
자유 상승 밀도 (kg/m <sup>3</sup> )	37	33	32	34	23
코어 밀도 (kg/m <sup>3</sup> )	36	34	34	39	25
인열 강도 (N/m)	249	266	304	323	279
탄성 (%)	29	18	21	26	21
압축 로드 굽힘 40% (kPa)	2.9	1.9	1.9	2.6	6.0
자기 이력 손실 (%)	20	27	27	26	34
압축세트, 무수 50% (%)	-	36	31	30	7

[실시예 3]

A 2580 60 중량부 및 MPR 40 중량부를 반응시킴으로써 프리폴리머를 제조하였다. 이 프리폴리머를 물 2.47 pbw, 달톨락 C4 1.80 pbw 및 다브코 33LV 0.4 pbw를 함유한 조성물과 반응시킴으로써 가요성 발포체를 제조하였다. 자유 상승 밀도는 32 kg/m<sup>3</sup>, 압축 로드 굽힘(40%)은 2 kPa, 자기 이력(hysteresis) 손실은 17%, 탄성은 45% 이었고, 감쇄(recession)가 관찰되지 않았다.

상기 실시예에서, 밀도, 인열 강도, 탄성, 압축 로드 굽힘 및 자기 이력 손실은 각각 ISO 1855, ISO 8067, ISO 8307, ISO 3386 및 ISO 3386에 따라 측정되었다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

85 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그의 유도체를 함유한 폴리이소시아네이트를 발포체제를 사용하여 2 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능가, 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량 및 50 내지 85 중량%의 평균 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리(옥시에틸렌-옥시알킬렌) 폴리올 85 내지 100중량% 및 1종 이상의 다른 폴리올 15 내지 0중량%로 이루어진 폴리올 조성물과 반응시키는 것으로 이루어진, 가요성 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 폴리(옥시에틸렌-옥시알킬렌) 폴리올이 폴리(옥시에틸렌-옥 시프로필렌) 폴리올인 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 폴리올 조성물이 2 내지 4의 평균 공칭 히드록실 관능가를 갖는 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 2항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 90 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그의 유도체를 함유하는 방법,

**청구항 5**

제1항 또는 2항에 있어서, 폴리소시아네이트가 95중량% 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그의 유도체를 함유하는 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 2항에 있어서, 500 이상의 당량을 갖는 각 폴리올이 50 중량% 이상의 옥시에틸렌 함량을 갖는 것인 방법.

**청구항 7**

제1항 또는 2항에 있어서, 50 내지 85중량%의 에틸렌 옥사이드 함량을 갖는 폴리올이 60 내지 85 중량%의 에틸렌 옥사이드 함량을 갖는 것인 방법.

**청구항 8**

제1항, 또는 2항에 있어서, 발포제가 물 및, 임의로 물리적 발포제를 함께 포함하는 것인 방법.

**청구항 9**

85 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그의 유도체를 함유하는 폴리소시아네이트 과량을 2 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능가, 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량 및 50 내지 85 중량%의 평균 옥시에틸렌 함량을 갖는 1종 이상의 폴리(옥시에틸렌-옥시알킬렌) 폴리올로 이루어지는 폴리올 조성물과 반응시킴으로써 얻어진 반응 생성물인 5 내지 30 중량% NCO를 갖는 프리폴리머.

**청구항 10**

제1항 또는 2항에 있어서, 폴리(옥시에틸렌-옥시알킬렌)폴리올이 3의 평균 공칭 히드록실 관능가를 가지며, 옥시에틸렌 부분이 불규칙하게 분포된 것인 방법.

**청구항 11**

제1항 또는 2항에 있어서, 발포제가 물인 방법.

**청구항 12**

제1항 또는 2항에 있어서, 폴리소시아네이트가 95 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하며, 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 폴리올이 3의 평균 공칭 히드록실 관능가를 가지고, 옥시에틸렌 부분이 불규칙하게 분포되며 옥시에틸렌 함량이 60 내지 85 중량%인 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 폴리올 조성물이 (a) 옥시에틸렌 잔기를 포함하며, 2 내지 6의 평균 공칭 히드록실 관능가, 1000 내지 3000의 평균 히드록실 당량 및 50 내지 85중량%의 평균 옥시에틸렌 함량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리올 85 내지 100중량%, 및 (b) 1종 이상의 다른 폴리올 15 내지 0중량%를 포함하는 것인 프리폴리머.

**청구항 14**

제11항 또는 15항에 있어서, 폴리(옥시에틸렌-옥시알킬렌)폴리올이 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌)폴리올인 프리폴리머.

**청구항 15**

제11항 또는 15항에 있어서, 폴리올 조성물이 2 내지 4의 평균 공칭 히드록실 관능가를 갖는 프리폴리머.

**청구항 16**

제11항 또는 15항에 있어서, 폴리소시아네이트가 90 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그의 유도체를 포함하는 프리폴리머.

**청구항 17**

제11항 또는 15항에 있어서, 폴리소시아네이트가 95 중량% 이상의 디이소시아네이트 또는 그의 유도체를 포함하는 프리폴리머.

**청구항 18**

제11항 또는 15항에 있어서, 폴리(옥시에틸렌-옥시알킬렌)폴리올이 3의 평균 히드록실 관능가를 가지며, 옥시에틸렌 부분이 불규칙하게 분포된 프리폴리머.

**청구항 19**

제11항 또는 15항에 있어서, 500 이상의 당량을 갖는 각각의 폴리올이 50 중량% 이상의 옥시에틸렌 함량을 갖는 것인 프리폴리머.

**청구항 20**

제11항 또는 15항에 있어서, 50 내지 85중량%의 에틸렌 옥사이드 함량을 갖는 폴리올이 60 내지 85 중량%의 에틸렌 옥사이드 함량을 갖는 것인 프리폴리머.

#### 청구항 21

제11항 또는 15항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 95 중량% 이상의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하며, 폴리(옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌) 폴리올이 3의 평균 히드록실 관능가를 가지고, 옥시에틸렌 부분이 불규칙하게 분포되며, 옥시에틸렌 함량이 60 내지 85 중량%인 것인 프리폴리머.