



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월02일
(11) 등록번호 10-2712299
(24) 등록일자 2024년09월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/66 (2006.01) C08F 283/00 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 18/6696 (2013.01)
C08G 18/0885 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7027373
(22) 출원일자(국제) 2019년02월11일
심사청구일자 2022년02월10일
(85) 번역문제출일자 2020년09월22일
(65) 공개번호 10-2020-0125965
(43) 공개일자 2020년11월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/053234
(87) 국제공개번호 WO 2019/162115
국제공개일자 2019년08월29일
(30) 우선권주장
18158170.3 2018년02월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP04227642 A
JP2004083745 A
- (73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎈 38
(72) 발명자
엠게 안드레아스
독일 49448 램퍼데 엘라스토그란슈트라쎈 60
마이어 안드레
독일 49448 램퍼데 엘라스토그란슈트라쎈 60
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 열 변형에 대한 저항성 및 파단 신장율이 우수한 폴리우레탄계 중합체 재료

(57) 요약

본 발명은, 폴리우레탄 재료의 제조 공정으로서, (a) 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트, (b) 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 포함하지 않고 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물, (c) 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물, (d) 임의로, 우레탄 반응을 가속화하는 촉매, 및 (e) 임의로 다른 보조제 및 첨가제가 혼합되어 반응 혼합물을 생성하게 되고, 이 혼합물이 120℃ 초과 온도에서 경화되며; 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물(b)이 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 기를 분자당 평균 적어도 1.5개 갖고, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c)이 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖고 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기로부터 또는 이소시아네이트 기로부터 선택된 적어도 하나의 기를 갖는 그러한 유형의 화합물(c1) 및/또는 적어도 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c2)을 포함하며; 반응 혼합물은, 성분 (a) 내지 (c), 및 존재하는 경우, 성분 (d) 및 (e)이 실온에서 혼합되고, 이 혼합물이 80℃의 온도로 제어된 20 cm × 30 cm × 0.4 cm의 치수를 지닌 금속 몰드 내로 주입되며, 60분 후 이형되고, 실온으로 냉각될 때, 결과로 얻어지는 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도(DIN EN ISO 75에 따라 0.45 MPa 외부 섬유 응력에 의한 3 점 굽힘)가 제조 공정 후 오븐에서 150℃로 추가 120분 동안 열 조건화되고, 이어서 실온으로 냉각되는 동일하게 제조된 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도보다 적어도 15℃ 더 낮을 정도로, 안정화되는 것인 제조 공정에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 이러한 공정에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 재료에 관한 것이며, 또한 폴리우레탄 재료의 용도, 특히 구조적 부품으로서의 폴리우레탄 섬유 복합 재료의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/12 (2013.01)

C08G 18/225 (2013.01)

C08G 18/3206 (2013.01)

C08G 18/36 (2013.01)

C08G 18/4816 (2013.01)

C08G 18/4829 (2013.01)

C08G 18/725 (2013.01)

C08G 18/7664 (2013.01)

C08G 18/797 (2013.01)

(72) 발명자

엘링 베렌트

독일 49448 램퍼르데 엘라스토그란슈트라쎄 60

아우파르트 슈테판

독일 49448 램퍼르데 엘라스토그란슈트라쎄 60

명세서

청구범위

청구항 1

DIN EN ISO 75에 따른 0.45 MPa 외부 섬유 응력에 의한 3 점 굽힘(three-point bending)에서 적어도 130℃의 열 변형 온도를 지닌 폴리우레탄 재료를 제조하는 방법으로서,

- (a) 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트,
- (b) 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 포함하지 않고 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물,
- (c) 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물,
- (d) 임의로, 우레탄 반응을 가속화하는 촉매, 및
- (e) 임의로 다른 보조제 및 첨가제

가 혼합되어 반응 혼합물을 생성하게 되고, 이 혼합물이 120℃ 초과 온도에서 경화되며,

이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물(b)이 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 기를 분자당 평균 적어도 1.5개 가지며,

탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c)이 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖고 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기로부터 또는 이소시아네이트 기로부터 선택된 적어도 하나의 기를 갖는 그러한 유형의 화합물(c1) 및/또는 적어도 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c2)을 포함하고,

반응 혼합물은, 성분들이 실온에서 혼합되고, 이 혼합물이 80℃의 온도로 제어된 20 cm × 30 cm × 0.4 cm의 치수를 지닌 금속 몰드 내로 주입되며, 60분 후 이형되고, 실온으로 냉각될 때, DIN EN ISO 75에 따라 0.45 MPa 외부 섬유 응력에 의한 3 점 굽힘에서 그 얻어지는 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도가 제조 공정 후 오븐에서 150℃로 추가 120분 동안 열 조건화되고, 이어서 실온으로 냉각되는 동일하게 제조된 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도보다 적어도 25℃ 더 낮을 정도로 자유 라디칼 억제제를 첨가함으로써, 안정화되는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, DIN EN ISO 179-1/1fU에 따른 폴리우레탄 재료의 내충격성이 25 kJ/m² 초과인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자에 대한 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트(a)의 이소시아네이트 기의 당량비가 0.7 내지 1.4인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물(c1) 및 화합물(c2)의 전체 비율이 화합물(c)의 총 분량을 기준으로 5 몰% 내지 100 몰%인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물(c)의 몰 질량이 1000 g/mol 미만인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물(c1) 및 화합물(c2)이 탄소-탄소 이중 결합을 기준으로 60% 내지 100%의 말단 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트(a)가 작용가 2를 지닌 이소시아네이

트를 적어도 50 몰% 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용된 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(a)가 2,4'-MDI, 4,4'-MDI, 또는 이들 성분의, 임의로 또한, 다수개의 고리를 갖는 MDI 동족체와의, 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 혼합물이 0.001 중량% 내지 1.0 중량%의 자유 라디칼 억제제를 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 혼합물이 염기성 촉매를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c)의 비율이 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 70 중량%인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 포함하지 않고 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물(b)이 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자 및 300 g/mol 이상의 몰 질량을 갖는 고분자량 화합물을 포함하고, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 고분자량 화합물이 소수성 기를 갖는 적어도 하나의 히드록실 작용성 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 혼합물의 반응이 제1 단계에서 120℃ 미만의 온도에서 적어도 10분 동안 수행되고, 이어서 그 혼합물이 150℃ 초과 온도에서 경화되는 것인 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리우레탄 재료가 폴리우레탄 섬유 복합 재료이고, 여기서는 반응 혼합물이 섬유 재료를 습윤화하는 데 사용되고, 이어서 그 혼합물이 경화되어 폴리우레탄 섬유 복합 재료를 생성하게 되는 것인 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 폴리우레탄 재료를 제조하는 공정(방법)으로서, (a) 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트, (b) 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 포함하지 않고 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물, (c) 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물, (d) 임의로, 우레탄 반응을 가속화하는 촉매, 및 (e) 임의로 다른 보조제 및 첨가제가 혼합되어 반응 혼합물을 생성하게 되고, 이 혼합물이 120℃ 초과 온도에서 경화되며; 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물(b)이 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 기를 분자당 평균 적어도 1.5개 갖고, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c)이 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖고 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기로부터 또는 이소시아네이트 기로부터 선택된 적어도 하나의 기를 갖는 그러한 유형의 화합물(c1) 및/또는 적어도 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c2)을 포함하며; 반응 혼합물은, 성분 (a) 내지 (c), 및 존재하는 경우, 성분 (d) 및 (e)이 실온에서 혼합되고, 이 혼합물이 80℃의 온도로 제어된 20 cm × 30 cm × 0.4 cm의 치수를 지닌 금속 몰드 내로 주입되며, 60분 후 이형되고, 실온으로 냉각될 때, 결과로 얻어지는 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도(DIN EN ISO 75에 따라 0.45 MPa 외부 섬유 응력에 의한 3 점 굽힘(three-point bending)가 제조 공정 후 오븐에서 150℃로 추가

120분 동안 열 조건화되고, 이어서 실온으로 냉각되는 동일하게 제조된 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도보다 적어도 15℃ 더 낮을 정도로, 안정화되는 것인 제조 공정(방법)에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 이러한 공정에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 재료에 관한 것이며, 또한 폴리우레탄 재료의 용도, 특히 구조적 부품으로서의 폴리우레탄 섬유 복합 재료의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄 재료는 다양하지만, 그의 고온 사용 특성은 빈번하게 개선을 필요로 한다. 폴리우레탄 섬유 복합 재료는 공지되어 있으며, 일반적으로 인발성형, 섬유 와인딩 공정 또는 함침 공정, 예를 들면 진공 주입 또는 RTM에 의해 얻어진다. 이 결과로 얻어지는 섬유 복합 재료는 고 경도 및 강직도, 고 내식성 및 우수한 가공성과 함께 비교적 낮은 중량을 갖는다. 폴리우레탄 섬유 복합 재료는, 예를 들면 차량 구성에서의 외부 차체 부품으로서, 보트 선체로서, 마스트로서, 예컨대 파워 마스트 또는 텔레그라프 마스트로서, 또는 풍력 터빈용 회전체 블레이드로서 사용된다.

[0003] 현재 동향은 금속이 플라스틱에 의해, 예를 들면 건설 산업에서 하중 보유 부품으로서 또는 차량 구성에서 차체 부품으로서 대체되는 것이다. 폴리우레탄계 재료는 빈번하게 그러한 목적에 매력적이다. 이러한 폴리우레탄계 재료는 그의 내열성이 금속의 내열성과는 대조적으로 빈번히 부적합하다는 단점을 갖고 있다. 고 열적 응력이 일어날 수 있는 영역에서 하중 보유 금속 구조물을 대체하고자 하는 의도가 있는 경우, 폴리우레탄 재료는 또한 고 기계적 하중을 견딜 수 있는 능력을 갖는 것 뿐만 아니라 그러한 능력이 고온으로 확장되는 것이 필요하다. 이점을 염두에 두고, 폴리우레탄 재료 또는 폴리우레탄 섬유 복합 재료의 유리 전이 온도를 증가시키는 시도가 이루어지고 있다. 동시에, 이러한 재료는, 예를 들면 충돌 시험의 요건을 충족하도록, 실온에서 고 내충격성을 갖게 의도된다. 차량 구성에서 금속, 예를 들면 외부 차체 부품을 대체하는 것은 또한 이러한 재료가 고온, 특히 자동차 구성에서 통상적인 캐소드 일렉트로코팅 동안의 고온을 견디는 것을 필요로 한다. 게다가, 폴리우레탄 재료는 또한 접착체로서 사용될 수 있으며, 예를 들어 차량용 차체의 구성에서 접착제 적용예를 포함한 수많은 적용예에 있어서, 고 내열성을 가져야 한다.

[0004] 프리프레그(prepreg)는 반응성 수지에 의해 예비 함침되어 있고 열 및 압력에 대한 노출에 의해 경화되어 부품을 생성하는 반제조된 텍스타일-섬유-매트릭스 제품이다. 여기서, 매트릭스는 B-상태로서 공지된 부분 가교결합된 상태로 존재하고, 고체 점조성과 유사한 페이스트를 가지며, 경화될 수 있다. 폴리우레탄계 프리프레그는 공지되어 있다. 이 프리프레그는 블록화 폴리이소시아네이트를 기초로 하고, 예를 들면 WO 11147688, WO 10108701 및 WO 10108723에 기술되어 있다. 하지만, 이러한 공정은 비교적 높은 점도를 유도하고 따라서 함침 동안 단점을 유발한다. 게다가, 블록화 촉매의 사용은 WO 2013139704에 기술되어 있는 바와 같이 매우 높은 이소시아네이트 지수를 필요로 한다. 이러한 과량의 이소시아네이트는 습도에 대한 증가된 민감도를 유발한다. 그러므로, 공지된 프리프레그는 공기를 배제한 진공 백에 저장되는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0005] 그러므로, 본 발명의 목적은 온도 변화에 대한 증가된 저항성을 지닌 폴리우레탄 재료를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 고온에서 폴리우레탄의 기계적 특성을 개선하기 위한 단순 공정을 제공하는 것이며, 이로써, 예를 들어 캐소드 일렉트로코팅 공정에서, 금속 구조물에 대한 대체물로서 사용될 수 있거나, 또는 하중 보유 구조물로서 사용될 수 있는 폴리우레탄에 대한 접근성을 제공한다. 최종적으로, 본 발명의 목적은 고온에서 높은 기계적 안정성을 가지며 동시에 실온에서 높은 내충격성을 갖는 폴리우레탄 재료를 제공하는 것이다. 또 다른 목적은, 특히 섬유 복합 재료와 관련하여 그러한 폴리우레탄 재료의 용도에 있어서, 실온에서 반응 혼합물의 최소화 점도를 보장하여, 섬유의 급속 함침을 허용하게 하는 것이다.

[0006] 놀랍게도, 이러한 목적은, 폴리우레탄 재료를 제조하는 공정으로서, (a) 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트, (b) 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 포함하지 않고 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물, (c) 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물, (d) 임의로, 우레탄 반응을 가속화하는 촉매, 및 (e) 임의로 다른 보조제 및 첨가제가 혼합되어 반응 혼합물을 생성하게 되고, 그 혼합물이 120℃ 초과 온도에서 경화되며; 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물(b)이 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 기를 분자당 평균 적어도 1.5개 갖고, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c)이 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖고 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기로부터 또는 이소시아네이트 기로부터 선택된 적어도 하나의 기를 갖는 그러한 유형의 화합물(c1) 및/또는 적어도 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c2)을 포함하며; 반응 혼합물은, 성분 (a) 내지 (c), 및 존재하는 경우, 성분 (d) 및 (e)이 실

온에서 혼합되고, 이 혼합물이 80℃의 온도로 제어된 20 cm × 30 cm × 0.4 cm의 치수를 지닌 금속 몰드 내로 주입되고, 60분 후 이형되며, 실온으로 냉각될 때, 결과로 얻어지는 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도(DIN EN ISO 75에 따라 0.45 MPa 외부 섬유 응력에 의한 3 점 굽힘)가 제조 공정 후 오븐에서 150℃로 추가 120분 동안 열 조건화되고, 이어서 실온으로 냉각되는 동일하게 제조된 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도보다 적어도 15℃ 더 낮을 정도로, 안정화되는 것인 제조 공정을 통해 달성된다. 게다가, 본 발명의 목적은 이러한 공정에 의해 얻어질 수 있는 폴리우레탄 재료를 통해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 본 발명의 목적상, 용어 "폴리우레탄"은 모든 공지된 폴리우레탄 중첩가 생성물을 포괄한다. 이러한 생성물은 이소시아네이트 및 알콜로부터 유도된 첨가 생성물을 포괄하고, 또한 개질된 폴리우레탄을 포괄하며, 이 개질된 폴리우레탄은 이소시아네이트 구조, 알로파네이트 구조, 우레아 구조, 카르보디이미드 구조, 우레톤이민 구조, 바이우렛 구조, 및 다른 이소시아네이트 첨가 생성물을 포함할 수 있다. 본 발명의 이러한 폴리우레탄은 특히 고체 폴리이소시아네이트 중첩가 생성물, 예를 들면 열경화성 물질, 및 폴리이소시아네이트 중첩가 생성물을 기초로 한 폼, 특히 경질 폴리우레탄 폼, 및 폴리우레탄 코팅을 포함한다.
- [0008] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄은 밀도가 바람직하게는 850 g/L 초과, 바람직하게는 900 g/L 내지 1400 g/L, 특히 바람직하게는 1000 g/L 내지 1300 g/L인 고체 폴리우레탄이다. 여기서, 고체 폴리우레탄은 임의의 발포제의 첨가 없이 얻어진다. 본 발명의 목적상, 소량의 발포제, 예를 들면 제조 공정의 결과로서 폴리올 내에 존재하는 물은 본 명세서에서 발포제의 첨가를 구성하는 것으로서 해석되지 않는다. 치밀한 폴리우레탄의 제조를 위한 반응 혼합물은 바람직하게는 0.2 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 구체적으로 0.05 중량% 미만의 물을 포함한다. 고체 폴리우레탄은 충전제, 특히 섬유 충전제를 포함하는 것이 바람직하다. 적합한 충전제는 성분(e)에서 기술된다.
- [0009] 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(a)로서 사용될 수 있는 물질은 폴리우레탄의 제조에 공지된 지방족, 고리지방족 또는 방향족 시이소시아네이트 중 임의의 것 뿐만 아니라 이들의 임의의 원하는 혼합물이다. 그 예로는 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트, 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트와 다수개의 고리를 갖는 디페닐메탄 디이소시아네이트 동족체(중합체 MDI)와의 혼합물, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 및 이의 올리고머, 톨릴렌 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이트(TDI) 및 이들의 혼합물, 테트라메틸렌 디이소시아네이트 및 이의 올리고머, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 및 이의 올리고머, 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 및 이들의 혼합물이 있다. 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(a)로서 사용된 물질은 디페닐메탄 디이소시아네이트, 예를 들면 2,4'-MDI, 4,4'-MDI, 또는 이들 성분의, 가능하게는 또한, 다수개의 고리를 갖는 MDI 동족체와의, 혼합물을 기초로 하는 이소시아네이트인 것이 바람직하다. 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트(a)의 작용가는 2.0 내지 2.9인 것이 바람직하고, 2.0 내지 2.8인 것이 특히 바람직하다. 본 명세서에서 DIN 53019-1 내지 3에 따른 25℃에서 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(a)의 점도는 5 mPas 내지 600 mPas인 것이 바람직하고, 10 mPas 내지 300 mPas인 것이 특히 바람직하다. 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트(a)는 특히 바람직하게는 적어도 50 몰%, 매우 바람직하게는 60 몰% 내지 100 몰%, 특히 70 몰% 내지 90 몰%의, 작용가 2를 지닌 이소시아네이트를 포함한다.
- [0010] 사용된 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트는 또한 폴리이소시아네이트 예비중합체의 형태를 취할 수 있다. 이 폴리이소시아네이트 예비중합체는 과량의 상기 기술된 폴리이소시아네이트와 이소시아네이트에 대하여 반응성인 적어도 2개의 기를 갖는 화합물과의 반응을, 예를 들면 30℃ 내지 100℃의 온도에서, 바람직하게는 약 80℃의 온도에서 수행하여 예비중합체를 생성함으로써 얻어질 수 있다. 본 발명의 폴리이소시아네이트 예비중합체의 NCO 함량은 20 중량% 내지 33 중량%의 NCO인 것이 바람직하고, 25 중량% 내지 30 중량%의 NCO인 것이 특히 바람직하다.
- [0011] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 적어도 2개의 기를 갖는 화합물(a-2)은 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌["Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane" [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.1]에 기술되어 있다. 그러므로, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 적어도 2개의 기를 갖는 사용된 화합물은, 예를 들면 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤, 예컨대 성분(b)으로 하기 기술된 것들일 수 있다. 이소시아네이트에 대하여 반응성인 적어도 2개의 기를 갖는 화합물로서 사용된 화합물(a-2)은 2차 OH 기를 포함하는 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤이고, 그 예로는 폴리프로필렌 옥사이드가 있다. 본 명세서에서 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤의 작용가는 2 내지 4인 것이 바람직하고, 2 내지 3인 것이 특히 바람직하며, 폴리에테르 또는 폴리에스테롤은 적어도 50% 비율의 2차 OH 기

를 갖는 것이 바람직하고, 적어도 75%, 구체적으로 적어도 85% 비율의 2차 OH 기를 갖는 것이 보다 바람직하다.

- [0012] 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자를 분자당 평균 적어도 1.5개 갖는 사용된 화합물(b)은 폴리우레탄 산업에서 공지되어 있고, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물 중 임의의 것일 수 있으며; 탄소-탄소 이중 결합 및 800 g/mol 미만의 몰 질량을 갖는 화합물은 본 명세서에서 화합물(b)로서 자격을 부여 받지 않지만, 대신에 화합물(c)의 정의에 포함된다.
- [0013] 화합물(b)의 평균 작용가는 적어도 1.5, 바람직하게는 1.7 내지 8, 특히 바람직하게는 1.9 내지 6, 구체적으로 2 내지 4이다. 그 화합물은 2 내지 6, 바람직하게는 2 내지 4, 특히 바람직하게는 2 내지 3의 OH 작용가 및 300 g/mol 미만의 몰 질량을 지닌 사슬 연장제 및 가교결합제를 포함하고, 또한 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자 및 300 g/mol 이상의 몰 질량을 갖는 고분자량 화합물을 포함한다.
- [0014] 본 명세서에서 표현 "사슬 연장제"는 이소시아네이트에 대하여 반응성인 2개의 수소 원자를 갖는 분자를 의미한다. 표현 "가교결합제"는 이소시아네이트에 대하여 반응성인 2개 초과인 수소 원자를 갖는 분자에 사용된다. 이들 성분은 개별적으로 사용될 수 있거나, 또는 바람직하게는 혼합 형태로 사용될 수 있다. 300 g/mol 미만, 특히 바람직하게는 62 g/mol 내지 300 g/mol 미만, 구체적으로 62 g/mol 내지 250 g/mol의 몰 질량을 갖는 디아민, 디올 및/또는 트리올을 사용하는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 화합물로는, 예를 들면 2 내지 14개, 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 지방족, 고리지방족 및/또는 방향지방족 또는 방향족 디아민 및 디올, 예를 들면 디에틸톨루엔디아민(DEDTA), m-페닐렌디아민, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올 및 비스(2-히드록시에틸)히드로퀴논(HQEE), 1,2-, 1,3-, 1,4-디히드로시클로헥산, 비스페놀 A 비스(히드록시에틸 에테르), 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리올, 예를 들면 1,2,4-, 1,3,5-트리히드록시시클로헥산, 글리세롤 및 트리메틸올프로판, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 출발물질 분자로서 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 1,2-옥사이드를 기초로 하고 상기 언급된 디올 및/또는 트리올을 기초로 한 저분자량 히드록시화 폴리알킬렌 옥사이드가 있다. 가교결합제로서 사용된 화합물은 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 1,2-옥사이드, 특히 바람직하게는 1,2-프로필렌 옥사이드를 기초로 하고 삼작용성 출발 물질, 특히 글리세롤 및 트리메틸올프로판을 기초로 한 저분자량 히드록시화 폴리알킬렌 옥사이드인 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직하게 제시된 사슬 연장제로는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 비스(2-히드록시에틸)히드로퀴논 및 디프로필렌 글리콜이 있다.
- [0015] 사슬 연장제 및/또는 가교결합제가 사용되는 경우, 사슬 연장제 및/또는 가교결합제(e)의 비율은 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 20 중량%이다.
- [0016] 그러나, 본 명세서에서는 사슬 연장제 또는 가교결합제를 생략하는 것도 가능하다. 그러나, 사슬 연장제, 가교결합제 또는 임의로 또한 이들의 혼합물을 첨가하는 것은 기계적 특성, 예를 들면 경도를 개질하는데 유리한 것으로 입증될 수 있다.
- [0017] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 고분자량 화합물의 수 평균 몰 질량은 400 g/mol 내지 15,000 g/mol인 것이 바람직하다. 그러므로, 예를 들어, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 화합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0018] 폴리에테롤은, 예를 들면 에폭사이드, 예컨대 프로필렌 옥사이드 및/또는 에틸렌 옥사이드로부터, 또는 활성 수소 원자를 갖는 출발물질 화합물, 예컨대 지방족 알콜, 페놀, 아민, 카르복실산, 물 및 천연 물질, 예컨대 수크로즈, 소르비톨 또는 만니톨을 기초로 한 화합물과 함께 테트라히드로푸란으로부터 촉매 사용 하에 제조된다. 본 명세서에서는, 예를 들면 PCT/EP2005/010124, EP 90444 또는 WO 05/090440에서 기술된 바와 같이, 염기성 촉매 또는 이중 금속 시안화물 촉매가 언급될 수 있다.
- [0019] 폴리에스테롤은, 예를 들면 지방족 또는 방향족 디카르복실산 및 다가 알콜, 폴리티오에테르 폴리올, 폴리에스테르아미드, 히드록시화 폴리아세탈 및/또는 히드록시화 지방족 폴리카르보네이트로부터, 바람직하게는 에스테르화 촉매의 존재 하에, 제조된다. 다른 가능한 폴리올은, 예를 들면 문헌["Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.1]에 기술되어 있다.
- [0020] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 고분자량 화합물은 소수성 기를 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물은 소수성 기를 갖는 히드록시 작용화 화합물인 것이 특히 바람직하다. 이 소수성 기는 바람직하게는 6개 초과인 탄소 원자, 특히 바람직하게는 8개 초과 및 100개 미만의 탄소 원자, 구체적

으로 10개 초과 내지 50개 미만의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 포함한다.

[0021] 히드록시-작용화 소수성 화합물로서, 히드록시-작용화 올레오케미칼 화합물, 올레오케미칼 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 다수의 공지된 히드록시-작용화 올레오케미칼 화합물이 있다. 그의 예로는 캐스타 오일, 히드록시화 오일, 예컨대 포도씨 오일, 블랙 커민 오일, 호박씨 오일, 보리씨 오일, 대두 오일, 윗점 오일, 평지씨 오일, 해바라기 오일, 땅콩 오일, 아프리카트 커널 오일, 피스타치오 커널 오일, 아몬드 오일, 올리브 오일, 마카다미아 너트 오일, 아보카도 오일, 씨 벚튼 오일, 참깨 오일, 헤이즐넛 오일, 달맞이꽃 오일, 와일드 로즈 오일, 대마 오일, 홍화 오일, 월넛 오일, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 박센산, 페트로셀린산, 가돌레산, 에루산, 네르본산, 리놀레산, 리놀렌산, 스테아리돈산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산, 세르본산을 기초로 한 히드록시화 지방산 에스테르가 있다. 본 명세서에서는 특히 바람직하게 사용된 물질로서 캐스타 오일, 및 이것과 알킬렌 옥사드 또는 케톤-포름알데히드 수지와와의 반응 생성물이 있다. 후자 화합물은, 예를 들어 상품명 Desmophen[®] 1150(Bayer AG) 하에 시판되고 있다.

[0022] 바람직하게 사용된 또 다른 군의 올레케미칼 폴리올은, 에폭시화 지방산 에스테르의 개환 반응을 통해, 동시에 알콜과의 반응 및 임의로 후속적인 추가 트랜스에스테르화 반응을 통해 얻어질 수 있다. 히드록시 기를 오일 및 지방 내로 혼입시키는 것은 이러한 물질 내에 포함된 올레핀계 이중 결합의 에폭시화 반응 및 결과로 얻어지는 에폭시 기와 1가 또는 다가 알콜과의 후속적인 반응을 통해 주로 달성된다. 여기서 에폭사이드 고리는 히드록시 기로 되거나, 또는 다가 알콜의 경우, 다수의 OH 기를 지닌 구조로 된다. 오일 및 지방이 대부분 글리세롤 에스테르이기 때문에, 상기 언급된 반응들은 또한 유사 트랜스에스테르화 반응을 수반하게 된다. 결과로 얻어지는 화합물은 500 g/mol 내지 1500 g/mol의 범위에 있는 몰 질량을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 유형의 생성물은, 예를 들어 BASF에 의해 Sovermol[®]로서 또는 Altropol Kunststoff GmbH에 의해 Neukapol[®]로서 공급된다. 본 명세서에서는 몰 질량이 1000 g/mol 미만이고 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 올레오케미칼 폴리올은 화합물(c)로서 분류된다.

[0023] 화합물(c)은 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함한다. 게다가, 화합물(c)은 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖고 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기로부터 또는 이소시아네이트 기로부터 선택된 적어도 하나의 기를 갖는 화합물(c1) 및/또는 적어도 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c2)을 포함한다. 이소시아네이트에 대하여 반응성인 적어도 하나의 기 및 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c1)이 포함되는 경우, 그 화합물은 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물의 평균 작용가의 결정시에 동시적으로 고려된다.

[0024] 본 명세서에서는 화합물(c1) 및 화합물(c2)의 전체의 비율이 화합물(c)의 총 분량을 기준으로 5 몰% 내지 100 몰%, 바람직하게는 8 몰% 내지 90 몰%, 특히 바람직하게는 10 몰% 내지 80 몰%인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 화합물(c1) 및 화합물(c2)은 서로 임의의 원하는 비율로 사용될 수 있다. 특히 바람직하게 제시된 실시양태에서, 화합물(c1)이 사용되지 않는다.

[0025] 바람직하게 제시된 실시양태에서, 화합물(c) 내의 탄소-탄소 이중 결합의 60% 내지 100%, 바람직하게는 70% 내지 100%, 특히 바람직하게는 90% 내지 100%는 말단 탄소-탄소 이중 결합이다.

[0026] 전형적인 화합물(c)의 예로는 부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 페닐스티렌, 시클로헥실스티렌, 벤질스티렌, 및 유사 유도체; 치환된 스티렌, 예컨대 시아노스티렌, 니트로스티렌, N,N-디메틸아미노스티렌, 아세톡시스티렌, 메틸 4-비닐벤조에이트, 페녹시스티렌, p-비닐페녹사이드, 및 이들의 유사 유도체 및 혼합물; 아크릴레이트 및 치환된 아크릴레이트, 예컨대 아크릴로니트릴, 아크릴산, 메타크릴산, 메타크릴 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 에틸 알파-에톡시아크릴레이트, 메틸 알파-아세토아미노아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 메타크릴로일포름아미드, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, 및 이들의 유사 유도체 및 혼합물; 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 케톤 등, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 부톡시레이트, 비닐 포르메이트, 비닐 아크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 벤조에이트, 비닐톨루엔, 비닐 메틸 에테르, 비닐 프로필 에테르, 비닐 부틸 에테르, 비닐 2-에틸헥실 에테르, 비닐 페닐 에테르, 비닐 2-메톡시에틸 에테르, 메톡시부타디엔, 비닐 메틸 케톤, 비닐 에틸 케톤, N-메틸-N-비닐아세

트아미드, 디비닐 설펜사이드, 디비닐 설펜, 나트륨 비닐설포네이트, 메틸 비닐설포네이트, 디비닐 에테르 유도체, 예컨대 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 또는 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리아릴 에테르, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르, 글리옥살비스(디알릴 아세탈) 및 유사 유도체; 디메틸 포르메이트, 디메틸 말레이트, 말레산, 푸마르산, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 알릴 알콜, 트리아릴 시아누레이트, 트리비닐 시아누레이트, 시아누르산 트리아릴 에테르, 2,4,6-트리아릴옥시-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리비닐옥시-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리아크릴로일헥사히드로-1,3,5-트리아진, 트리스[2-(아크릴로일옥시)에틸]이소시아누레이트, 시아누르산 트리비닐 에테르, 1,2,4-트리비닐시클로헥산, 폴리부타디엔, 개질된 폴리부타디엔, 예컨대 히드록시-말단화 폴리부타디엔 및 이들의 혼합물, 알킬렌 말로네이트, 예컨대 메틸렌 말로네이트, 시아노아크릴산 비닐 에테르; 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시 디메타크릴레이트; 펜타에리트리톨 모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 알콕시화 펜타에리트리톨 모노아크릴레이트, 알콕시화 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 알콕시화 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 알콕시화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 글리세롤 모노아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 알콕시화 글리세롤 모노아크릴레이트, 알콕시화 글리세롤 디아크릴레이트, 알콕시화 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 알콕시화 트리메틸올프로판 모노아크릴레이트, 알콕시화 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 알콕시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 모노아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 트리아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 모노아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 헥산디올 모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 알콕시화 펜타에리트리톨 모노메타크릴레이트, 알콕시화 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 알콕시화 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 알콕시화 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 글리세롤 모노메타크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 글리세롤 트리메타크릴레이트, 알콕시화 글리세롤 모노메타크릴레이트, 알콕시화 글리세롤 디메타크릴레이트, 알콕시화 글리세롤 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 알콕시화 트리메틸올프로판 모노메타크릴레이트, 알콕시화 트리메틸올프로판 디메타크릴레이트, 알콕시화 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 테트라메타크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 디메타크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 모노메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 부탄디올 모노메타크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 헥산디올 모노메타크릴레이트, 및 더구나 트리메틸올프로판과, 예를 들어 아세토아세테이트 또는 비스(아세토아세테이트)와의 올리고머 반응 생성물, 예컨대 WO 01/00684, WO 03/031502, WO 04/029118, WO 05/012394, WO 09/014689에 기재된 것, Ebecry LEO(아민-개질된 폴리에테르 아크릴레이트)(Allnex)가 있다.

[0027] 화합물(c)의 이중 결합 작용가는 1 초과인 것이 바람직하다. 바람직한 에틸렌계 불포화 단량체로는 메틸 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 및 히드록시-말단화 폴리부타디엔(상품명 Krasol로 구입 가능함) 및 이들의 혼합물이 있다. 예를 들어, 다작용성 폴리올레핀 및 단일작용성 올레핀을 함께 사용하는 것이 가능하며, 이로써 첫째로 생성물의 가교결합 밀도를 최적화하고 둘째로 출발 물질의 점도를 최적화한다; 여기서 단일작용성 올레핀은 이소시아네이트 반응성일 수 있거나 아닐 수 있다.

[0028] 화합물(c)의 비율은, 각 경우 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 10 중량% 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 25 중량% 내지 60 중량%, 구체적으로 30 중량% 내지 50 중량%이다. 본 명세서에서 바람직하게 제시된 실시양태에서, 이중 결합 밀도는 출발 물질을 기준으로 하고 또한 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.1 중량% 초과, 보다 바람직하게는 1.0 중량% 내지 30 중량%, 구체적으로 4.0 중량% 내지 16 중량%이다. 본 발명의 목적상, 본 명세서에서 표현 "이중 결합 밀도"는 성분 (a) 내지 (e)의 총 질량에 대한 이중 결합의 질량의 비율을 의미한다. 본 명세서에서 말단 이중 결합에 대하여 가정된 질량은 27 g/mol($-CH=CH_2$; 2배 탄소 + 3배 수소)이다.

[0029] 또 다른 실시양태에서, 또한 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 포함하지 않은 그러한 성분(c)을

이소시아네이트에 첨가하는 것도 가능하다.

- [0030] 바람직하게 제시된 또 다른 실시양태에서, 화합물(c)의 탄소-탄소 이중 결합의 수에 대한 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 기의 비율은 0.1-1 내지 4-1, 보다 바람직하게는 0.4-1 내지 3-1, 구체적으로 0.5-1 내지 2-1이다.
- [0031] 사용된 촉매(d)는 통상적인 폴리우레탄 촉매일 수 있다. 이 촉매는 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물(b)과 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트(a)의 반응을 크게 가속화한다. 폴리우레탄의 제조에 사용될 수 있는 통상적인 촉매의 예로서는 다음의 것들이 언급될 수 있다: 아민, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리딘, 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸 아민, 디메틸벤질아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸-, N-에틸- 및 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-아자바이시클로[3.3.0]옥탄, 바람직하게는 1,4-디아자바이시클로[2.2.0]옥탄, 및 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리스opro판올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민 및 디메틸에탄올아민. 또한, 유기금속 화합물, 바람직하게는 유기 주석 화합물, 예컨대 유기 카르복실산의 주석(II) 염, 예를 들면 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥타노에이트, 주석(II) 에틸헥사노에이트 및 주석(II) 라우레이트, 및 유기 카르복실산의 디알킬주석(IV) 염, 예를 들면 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 및 디옥틸주석 디아세테이트, 뿐만 아니라 비스무트 카르복실레이트, 예컨대 비스무트(III) 네오데카노에이트, 비스무트 2-에틸헥사노에이트 및 비스무트 옥타노에이트, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 유기금속 화합물은 단독으로 사용될 수 있거나, 바람직하게는 강 염기성 아민과의 조합으로 사용될 수 있다. 성분(b)이 에스테르인 경우, 전적으로 아민 촉매만을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 촉매 또는 촉매 조합의 형태인 촉매(d)의 사용된 농도는 성분(b)의 중량을 기준으로, 예를 들면 0.001 중량% 내지 5 중량%, 구체적으로 0.05 중량% 내지 2 중량%일 수 있다.
- [0033] 더구나, 보조제 및/또는 첨가제(e)가 또한 사용될 수 있다. 본 명세서에서는 폴리우레탄의 제조에 알려진 보조제 및 첨가제 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 예를 들면, 계면 활성 물질, 발포제, 폼 안정화제, 기포 조절제, 이형제, 충전제, 염료, 안료, 난연성, 가수분해 안정화제, 및 정진균성 및 정균성 물질이 언급될 수 있다. 이러한 물질은 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌["Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapters 3.4.4 and 3.4.6 to 3.4.11]에 기술되어 있다.
- [0034] 추가 바람직하게 제시되는 실시양태에서, 보조제 및 첨가제(e)는 통상적인 폴리우레탄 형성 촉매가 아닌 염기성 촉매를 포함할 수 있다. 이 촉매는, 예를 들면 폴리이소시아네이트의 형성을 촉매화하는 촉매를 포함한다. 폴리이소시아네이트 촉매는 알칼리 금속 카르복실레이트를 포함한다. 바람직하게는, 이 금속 카르복실레이트는 포르메이트 및 아세테이트, 구체적으로 아세테이트, 예컨대 나트륨 아세테이트 및 칼륨 아세테이트를 포함한다.
- [0035] 이와 대조적으로, 예폭시 기를 포함하는 화합물은 본 발명의 폴리우레탄 재료의 제조에 필요하지 않다. 본 발명의 폴리우레탄 재료는 기본적으로 예폭시 기를 포함하는 화합물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로, 예폭시 기를 포함하는 화합물의 비율은 바람직하게는 1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 미만이다.
- [0036] 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트(a), 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물(b), 및 이소시아네이트에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 다른 화합물, 예컨대 발포제의 반응된 분량은, 일반적으로 본 발명의 폴리우레탄 재료의 제조 동안, 다른 성분 내에 존재하는 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자의 전체에 대하여 폴리이소시아네이트(a)의 NCO 기의 당량비가 0.7 내지 1.4, 바람직하게는 0.8 내지 1.2, 특히 바람직하게는 0.9 내지 1.1, 구체적으로 1.0가 되도록 존재한다. 여기서 1:1의 비율이 이소시아네이트 지수 100에 해당한다. 이어서, 경화는 120℃ 초과, 바람직하게는 140℃ 내지 225℃, 특히 바람직하게는 150℃ 내지 210℃, 구체적으로 160℃ 내지 200℃의 온도에서 일어난다.
- [0037] 탄성중합체 형태, 경질 폼 또는 열경화성 물질의 형태인 본 발명의 폴리우레탄의 제조는 본 발명의 폴리우레탄의 제조에 있어서 각각의 특정 출발 물질 (a) 내지 (e)에서 단지 약간의 정량적 및 정성적 차이만을 수반한다. 예를 들어, 발포제가 고체 폴리우레탄의 제조에 사용되지 않는다. 더구나, 예를 들어, 본 발명의 폴리우레탄의 탄성 및 경도를, 예를 들어 적어도 2개의 수소 원자를 갖는 고분자량 화합물의 작용기 및 사슬 길에 의해, 다양

하게 하는 것이 가능하다. 그러한 개질은 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 고체 폴리우레탄의 제조를 위한 출발 물질은, 예를 들어 EP 0989146 또는 EP 1460094에 기술되어 있으며, 경질 폼의 제조를 위한 출발 물질은, 예를 들어 PCT/EP2005/010955에 기술되어 있다. 이어서, 각각의 경우에는 화합물(c)이 상기 문헌에 기술된 출발 물질에 첨가된다.

[0038] 본 명세서에서는 반응 혼합물이 안정화되는 것이 필수적이다. 본 발명의 목적상, 반응 혼합물은, 성분들이 실온에서 혼합되고, 이 혼합물이 80℃의 온도로 제어된 20 cm × 30 cm × 0.4 cm의 치수를 지닌 금속 몰드 내로 주입되며, 60분 후 이형되고, 실온으로 냉각될 때, DIN EN ISO 75에 따른 0.45 MPa 외부 섬유 응력에 의한 3 점 굽힘에서 그 결과로 얻어지는 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도가 제조 공정후 오븐에서 150℃로 추가 120분 동안 열 조건화되고, 이어서 실온으로 냉각되는 동일하게 제조된 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도보다 적어도 15℃, 바람직하게는 적어도 25℃, 보다 바람직하게는 적어도 40℃, 구체적으로 적어도 60℃ 더 낮다면, 안정화된 다.

[0039] 이 안정화는 자유 라디칼 억제제의 첨가를 통해 달성될 수 있다. 사용된 자유 라디칼 억제제는 탄소-탄소 이중 결합의 자유 라디칼 중합의 종결화를 유도하는 물질일 수 있다. 자유 라디칼 억제제(자유 라디칼 스캐빈저라고도 칭함)는 비스(트리플루오로메틸)니트록사이드, 자유 아미녹실 라디칼, 2,2-디페닐-1-피크릴히드라질 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시를 포괄한다. 바람직한 자유 라디칼 억제제는 페노티아진, 니트로벤젠, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, p-벤조퀴논 및 디페닐피크릴히드라질이다. 바람직한 실시양태에서, 반응 혼합물은, 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로, 0.0001 중량% 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.0005 중량% 내지 1.0 중량%, 구체적으로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 자유 라디칼 억제제를 포함한다. 안정화는 항상 자유 라디칼 억제제의 첨가를 필요로 하는 것이 아니다. 그러므로, 또한 반응성, 특히 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(c)의 반응성은 80℃에서 안정화를 달성하기 위해서 자유 라디칼 억제제의 임의의 첨가를 필요로 하지 않을 정도로 충분히 낮은 것도 가능하다.

[0040] 추가 바람직하게는, 본 발명의 반응 혼합물은 자유 라디칼 반응을 개시하는 화합물을 포함하지 않는다. 이 화합물은 전형적인 자유 라디칼 개시제, 예를 들면 퍼옥사이드, 예컨대 디벤조일 퍼옥사이드, 디설파이드, 오늄 화합물 및 AIBN, 및 광개시제, 예컨대 α-히드록시-, α-알콕시- 또는 α-아미노아크릴케톤 뿐만 아니라 아실포스핀 옥사이드, 그리고 또한 광반응성 지방족 아조 화합물, 및 이들 언급된 화합물의 혼합물을 포괄한다. 상기 혼합물은 또한 반응 성분들이 저장 보관된 후 형성될 수 있고 자유 라디칼 반응을 개시할 수 있는 성분의 부재를 포함한다. 그러므로, 본 발명의 반응 혼합물은 유기 퍼옥사이드, 예를 들면 설파이드, 포스파이트 및 포스포나이트의 분해를 야기하는 화합물을 포함할 수 있다.

[0041] 반응 혼합물을 생성하는데 2 성분 방법이 이용되는 것이 바람직하다. 이를 위해, 화합물 (b) 내지 (d) 및 임의로 화합물(e)이 배합되어 폴리올 성분을 생성하게 된다. 이소시아네이트 성분은 이소시아네이트(a) 및 임의로 성분(e)에 대한 구성 성분을 포함한다. 본 명세서에서 폴리올 성분의 조성물은 바람직하게는 25℃에서 1000 mPas 미만인 점도로 조정되는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 점도 측정은 DIN 53019-1 내지 3에 기초한다. 본 명세서에서 점도 조정은 특히 성분(c)의 화합물의 선택 뿐만 아니라 이 화합물의 사용된 분량에 의해 달성될 수 있다. 폴리올 성분의 점도는 특히 아크릴레이트의 사용에 의해 감소될 수 있다.

[0042] 바람직하게 제시된 실시양태에서, 반응은 모든 성분 (a) 내지 (e)을 혼합한 후 예를 들면 2 단계 경화에 의한 원-포트 반응으로서 수행된다. 성분 (a) 내지 (e)의 혼합 후, 여기서 반응 혼합물은 적어도 10분, 바람직하게는 10분 내지 30분의 시간 동안 120℃ 미만의 온도, 바람직하게는 30℃ 내지 110℃의 온도, 특히 바람직하게는 50℃ 내지 80℃의 온도에서 유지된다. 제2 단계에서, 본 발명의 폴리우레탄 재료를 생성하는 반응은 120℃ 초과 온도, 바람직하게는 150℃ 초과 온도, 특히 160℃ 내지 225℃ 범위의 온도에서 지속된다. 여기서 제2 단계에서 온도는 일반적으로 적어도 2분, 바람직하게는 3분 내지 120분, 특히 바람직하게는 10분 내지 60분 동안 유지된다. 또한, 여기에서, 제1 단계 후, 반응 혼합물은, 예를 들면 -20℃ 내지 30℃의 온도로 냉각되는 것이 가능하다. 이 온도에서, 반응 혼합물은 제1 단계 종료 후 저장으로 변경 가능하며, 몇 주 동안 저장될 수 있다.

[0043] 본 발명은 본 발명의 공정을 제공할 뿐만 아니라 본 발명의 공정에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄을 제공한다.

[0044] 바람직하게 제시된 본 발명의 실시양태에서, 본 발명의 폴리우레탄 재료는 폴리우레탄 섬유 복합 재료이다. 이것은 반응 혼합물을 사용하여 섬유를 습윤화하고 이어서 경화하여 폴리우레탄 섬유 복합 재료를 생성함으로써 제조된다. 바람직한 사용된 섬유로는 유리 섬유, 탄소 섬유, 폴리에스테르 섬유, 천연 섬유, 예를 들면 셀룰로즈 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유, 현무암 섬유, 붕소 섬유, 자일론 섬유(폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)), 탄화규소 섬유, 석면 섬유, 금속 섬유 및 이들의 조합이 있다. 이러한 섬유는 예를 들면 짧거나 긴 유리

섬유, 연속 섬유, 레이드 스크립, 편성 직물, 랜덤 섬유 매트, 및 동일하거나 상이한 섬유 배향을 지닌 플라이(ply)일 수 있다. 섬유를 습윤화하기 위한 기법은 제한되지 않으며 잘 공지되어 있다. 이러한 기법은 예를 들면 섬유 와인딩 공정, 인발성형 공정, 수동 라미네이트화 공정 및 주입 공정, 예컨대 진공 주입 공정을 포괄한다.

[0045] 본 발명의 폴리우레탄 재료, 특히 본 발명의 폴리우레탄 섬유 복합 재료는 개선된 내열성, 증가된 유리 전이 온도, 물 및 소수성 액체에 대한 매우 우수한 저항성, 및 장기간 응력 하에 매우 우수한 특성을 나타낸다. 특히 바람직하게는, DIN EN ISO 75에 따른 0.45 MPa 외부 섬유 응력에 의한 3 점 굽힘에서 본 발명의 폴리우레탄 재료의 열 변형 온도는 120℃ 초과, 특히 바람직하게는 130℃ 초과, 구체적으로 140℃ 초과이고, 동시에 (샤르프) DIN EN ISO 179-1/1fU 내충격성은 25 kJ/m² 초과이다.

[0046] 본 발명의 폴리우레탄 섬유 복합 재료는, 예를 들면, 접착제로서, 특히 높은 열적 응력에 노출된 영역, 구조적 부품, 예를 들어 차량 구성에서 외부 차체 부품, 예컨대 휠 서라운드, 보트 선체, 열수 컨테이너, 예를 들어 가정용 열수 컨테이너에 사용될 수 있거나, 전기 모터, 마스트, 예를 들어 파워 마스트 또는 텔레그래프 마스트의 부품, 절연체 및 고 전압 차단기술의 분야에서의 다른 부품, 풍력 터빈용 회전체 블레이드로서 사용될 수 있거나, 파이프, 예를 들면 오일 및 가스 산업용 섬유 강화 파이프라인으로서 사용될 수 있거나, 오일 및 가스의 시추, 생산 및 운송을 위한 장비 및 부속품로서 사용될 수 있다. 게다가, 본 발명의 폴리우레탄 재료는 캐소드 일렉트로코팅, 특히 자동차 산업에서 이용되는 것에 사용하기에 적합하다.

[0047] 특히, 파이프의 제조에서는, 각각의 경우 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로, 25 중량% 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 30 중량% 내지 50 중량%의 화합물(c)을 사용하고, 이와 함께 소수성 기를 포함하는 폴리올을 화합물(b)로서 조합 사용함으로써, 25℃ 내지 40℃의 범위에 있는 온도 및 50% 초과 내지 90% 이하의 상대 습도를 지닌 열대지방 기후에서 조차도, 기본적으로 가스 버블이 없고, 소수성 액체로 확대되기도 하는 고 용매 저항성을 가지며, 따라서 수행하고자 하는 유체의 온도가 높을 때에 사용될 수 있는 폴리우레탄 재료를 얻는 것이 가능하다.

[0048] 게다가, 본 발명의 반응 혼합물은 진공 주입에서 사용될 수 있다. 이를 위해서, 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 10 중량%의 성분(c)의 화합물을 사용하고, 이와 함께 바람직하게는 1.5 내지 2.2, 특히 바람직하게는 1.8 내지 2.1, 구체적으로 1.9 내지 2.05의 평균 작용가를 갖는 고분자량 화합물(b)을 사용하는 것이 바람직하다. 게다가, 성분(b)은 성분 (a) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로, 예를 들면 2 중량% 내지 30 중량%로, 사슬 연장제를 임의로 포함할 수 있다. 그러한 반응 혼합물은 특히 경화시 낮은 수축율, 우수한 유동성 및 긴 개방 시간을 특징으로 한다.

[0049] 게다가, 본 발명의 반응 혼합물은 바람직하게는 100℃ 미만, 특히 바람직하게는 80℃ 미만, 구체적으로 50℃ 미만의 온도에서, 후속 경화에서 120℃ 초과, 바람직하게는 140℃ 내지 225℃, 매우 바람직하게는 150℃ 내지 210℃, 구체적으로 160℃ 내지 200℃의 온도에서 섬유 제직 직물 또는 레이드 스크립의 함침을 통한 저장 안정성 폴리우레탄 프리프레그의 제조에서 사용될 수 있다. 본 발명의 프리프레그는 실온에서 장기간 저장에 안정하며, 120℃ 초과 온도에서 급속 경화될 수 있다. 본 발명의 폴리우레탄 프리프레그의 B-상태(즉, 미경화 상태)에서, 폴리우레탄 반응은 큰 정도로 이미 진행되어 있으며, 바람직하게는 기본적으로 종결되어 있다. 폴리우레탄 프리프레그의 이소시아네이트 함량(NCO 함량)은 0 내지 1 중량%의 NCO인 것이 바람직하고, 0 내지 0.1 중량%의 NCO인 것이 보다 바람직하다. 프리프레그 수지의 유리한 특성은 그 수지가 단지 예비중합 또는 부분 중합만을 수행하고, 거의 없는 점착성을 나타내며, 최종 전까지 온도 및 가능하게는 압력의 변화를 통해 성형될 수 있고, 수지가 상승된 온도에서 완전 경화 및 높은 가교결합도를 수행하는 B-상태를 통한 경과에 있다. 사용된 폴리올이 높은 당량 중량, 예를 들면 1000 g/mol 초과를 갖는다면, 그 결과로 얻어지는 중간 단계는 약간 점착성을 가지며, 서로 조합되어 결합될 수 있으며, 최종 경화 상태에서 치수적으로 안정하다. 점착성 없는 중간 단계가 바람직하다면, 이는 높은 당량 중량을 지닌 폴리올의 비율을 감소시킴으로써 달성될 수 있다.

[0050] 본 명세서에서 본 발명의 반응 혼합물은 우수한 함침 특성과 함께 낮은 점도를 나타낸다. 본 발명의 반응 혼합물이 80℃ 미만, 예를 들면 10℃ 내지 30℃의 온도에서 낮은 점도를 갖기 때문에, 함침된 섬유 재료로부터 반응 혼합물을 스키밍 처리하여 부피상 높은 비율의 섬유를 얻는 것이 가능하다. 그러므로, 과량의 수지가 섬유로부터 효율적으로 제거되어 재사용될 수 있는 함침 기법이 바람직하다.

[0051] **실시예**

[0052] 이하, 본 발명은 실시예를 참조하여 예시한다.

[0053] [표 1]

	OHN	실시에 1	실시에 2	비교예 1
TMPTA		39.9	39.9	39.9
폴리올 1	400	15	15	15
폴리올 2	173	41.77	34.97	34.57
폴리올 3			5	5
제올라이트		3	5	5
촉매 1		0.03	0.03	0.03
자유 라디칼 억제제 1			0.1	
자유 라디칼 개시제 1				0.5
이소시아네이트 1		124	120.57	120.37
쇼어 D		84	84	84
굴곡 강도	[MPa]	115.9	90.4	115.3
굴곡 탄성 계수	[MPa]	2413	2291	2579
인장 강도	[MPa]	62.3	68	65
인장 탄성 계수	[MPa]	2508	2728	2685
파단 신장율	[%]	4.8	8	6
내충격성	[kJ/m ²]	26.3	16.47	13.76
열 변형 온도 HDT B-f (170 °C까지 경화한 경우)	[°C]	171.7	160.4	119.4
열 변형 온도 HDT B-f (80 °C에서 1 시간 동안 경화하고 실온으로 후속 냉각한 경우)		53 °C	51 °C	49 °C

[0054]

[0055]

표 1: 온도 변화에 대한 저항성인 수지의 제조

[0056]

일반적인 배치 사이즈로 출발 물질(모든 표에서 데이터는 중량%임)과 폴리올 성분 300 g을 실온에서 혼합하였다. 이어서, 이소시아네이트를 첨가하고, 이 혼합물을 고속 혼합기(FA Hauschild)에서 60초 동안 혼합하였다. 이어서, 그 반응 혼합물을 20 × 30 × 0.4 cm 또는 20 × 30 × 0.2 cm로 측정되는 금속 몰드 내로 캐스팅하고, 닥터를 사용한 스키밍 처리로 과량의 수지를 제거하며, 경화를 80°C에서 1 시간 동안 수행한 후, 120°C에서 2시간 동안 그리고 170°C에서 2 시간 동안 수행하였다. 실온에서 저장 1 주일 후, 그 재료로부터 시험 건본을 미분쇄하였다. 표 1에서의 결과는 유의적으로 보다 높은 내열성이 자유 라디칼 억제제의 부재 하에서 본 발명의 실시예에서 확인된다는 것을 보여준다. 150°C 초과인 열 변형 온도(DIN ISO 75에 따라 0.45 MPa 외부 섬유 응력에 의한 3 점 굽힘)는 폴리우레탄 재료에서 현저하였다. 이러한 실시예는 특히 섬유 강화 파이프를, 예를 들면 섬유 와인딩 공정에서, 제조하는 것이 가능하다는 것을 보여준다.

[0057]

비교예 2: 99.5부의 TMPTA와 0.5부의 자유 라디칼 개시제 1을 실온에서 혼합하고, 80°C에서 10분 동안 경화시켰다. 불규칙한 표면을 지닌 불균일한 취성 중합체를 얻었는데, 이로부터 임의의 시험 건본을 얻는 것이 불가능하였다. (DC에 의해 측정된) Tg는 122°C이었다. 해당 기술 분야의 당업자라면, 중합체의 Tg는 일반적으로 열 변형 온도 초과인 것으로 알 수 있을 것이다. 그러므로, 자유 라디칼 경로에 의해 생성된 올레핀 단독중합체를 사용하는 비교예 2는 본 발명의 실시예보다 유의적으로 더 낮은 내열성을 나타내었다.

[0058] [표 2]

	실시예 2
TMPTA	39.9
폴리올 1	15
폴리올 2	34.97
폴리올 3	5
제올라이트	5
촉매 1	0.03
자유 라디칼 억제제 1	0.1
이소시아네이트 1	120.57
40℃에서 1 시간 동안 경화한 후 열 변형 온도 HDT B-f [°C]	<25
40℃에서 1 시간 동안, 150℃에서 1 시간 동안 및 170℃에서 2 시간 동안 경화한 후 열변형 온도 HDT B-f [°C]	160

[0059]

[0060] 표 2:

[0061] 실시예 2, 및 비교예 1 각각에 출발 물질을 실온에서 혼합하고, 이어서 이소시아네이트를 첨가하며, 이 혼합물을 고속 혼합기(FA Hauschild)에서 60초 동안 혼합하고, 이어서 반응 혼합물을 20 x 30 x 0.4 cm 또는 20 x 30 x 0.2 cm로 측정되는 금속 몰드 내로 캐스팅하고, 닥터를 사용한 스키밍 처리를 수행하여 과량의 수지를 제거하였다. 그 반응 혼합물을 40℃에서 1 시간 동안 경화시켰다. 이어서, 4 mm x 80 mm x 10 mm로 측정되는 시험 건본을 편칭하여 내열성 측정을 위해 준비하였다. 이들 시험 건본 중 일부는 내열성 측정 전에 표 2에서 데이터에 따라 열 조건화하였다.

[0062] 결과는 반응 프로파일을 예시하여 보여준다. 자유 라디칼 억제제의 존재 하에서, 단지 부분 반응만이 80℃ 미만의 온도에서 일어났다. 이러한 상태에서, 반응 생성물은 저장할 수 있으며, 점착성을 갖는다. 고온 > 120℃의 결과로서, 본 발명 실시예의 열 변형 온도가 100℃ 초과로 유의적으로 증가하였고, 오직 그때 최종 특성들이 달성되었다. 완전 경화(160℃)에 따른 본 발명 실시예의 열 변형 온도는 자유 라디칼 개시제를 사용한 비교예 1(120℃)에서 보다 유의적으로 더 높았다.

[0063] [표 3]

	OHN	실시예 3	실시예 4
폴리올 4		59.6	59.6
TMPTA		34.6	34.6
제올라이트		5	5
소포제 1		0.4	0.4
소포제 2		0.4	0.4
촉매 1		0.03	
폴리올 3		3	3
이소시아네이트		124	120.57
인덱스		120	120
쇼어 D		83	84
3 점 굴곡 강도	MPa	131	120
굴곡 탄성 계수	MPa	2930	2770
인장 강도	MPa	83	85
파단 신장율	[%]	6	8
인장 탄성 계수		3930	3180
샤르피	[kJ/m ²]	48.3	21.4
HDT B	[°C]	160	126

[0064]

[0065] 표 3: 실시예 3(촉매를 사용함)은 실시예 4(촉매를 사용하지 않음)보다 유의적으로 더 우수한 내충격성과 함께 더 우수한 열 변형 온도를 나타내었다.

[0066] [표 4]

	OHN	비교예 3	실시에 5
TMPTA			8
폴리올 4	400	16	15
폴리올 5	805	20	18
폴리올 6	400	30	25
폴리올 7	248	13.9	13.9
폴리올 8	160	15	15
제올라이트		5	5
이소시아네이트 2		124	116
쇼어 D		83	83
굴곡 강도	[MPa]	115.9	112
굴곡 탄성 계수	[MPa]	2814	2750
인장 강도	[MPa]	74	76
인장 탄성 계수	[MPa]	2900	2700
파단 신장율	[%]	9	5
내충격성	[kJ/m ²]	24.8	21.8
열 변형 온도 HDT B-f (120 °C에서 경화한 후)	[°C]	68	95

[0067]

[0068] 표 4에서 실시예는 진공 주입 공정에 우수한 적합성을 특히 갖고, 본 발명 실시예 5의 비교적 낮은 점도 때문에, 성분의 급속 충전을 허용하는 제제를 나타낸다. 확인된 열 변형 온도는 비교예 3에서보다 더 높았다.

[0069] [표 5]

	OHN	실시에 6	실시에 7
TMPTA		20	30
폴리올 9	555	77	
폴리올 5	805		15
폴리올 7	248		15
폴리올 8	160		36.7
제올라이트		3	2
촉매 1		0.1	0.2
이소시아네이트 1		186	136.8
쇼어 D		83	82
굴곡 강도	[MPa]	127	114
굴곡 탄성 계수	[MPa]	3040	2530
인장 강도	[MPa]	82	64
인장 탄성 계수	[MPa]	3080	2960
파단 신장율	[%]	5	6
내충격성	[kJ/m ²]	28	21
열 변형 온도 HDT B-f (60 °C에서 반응한 후)	[°C]	52 °C	55 °C
열 변형 온도 HDT B-f (150 °C에서 경화한 후)	[°C]	98	115

[0070]

[0071] 표 5: 프리프레그의 제조

[0072] 라미네이트(단일방향의 예비 함침된 반제조된 텍스타일 제품)의 제조:

[0073] 출발 물질들(표 5)을 실온에서 혼합하였다. 이어서, 계량 시스템을 사용하여 반응 혼합물을 실온에서 개방 배쓰 내로 연속 충전하였다. 이용된 예비 함침 방법은 습식 와인딩 공정을 기초로 하였다. 총 42개 로빙(외부 테이크-오프, 각 로빙에 대하여 얇은 브레이크의 사용) Tex 2400를 우선 천공된 금속 시트에 통과시키고, 이어서 연속적

으로 함침 배쓰에 통과시켰다. 함침 장치 내로 일체화된 스크래퍼는 스키밍 처리로 과량의 수지를 제거하였고, 이 수지는 다시 배쓰로 이송하여 사용할 수 있었다. 이는 함침된 로빙으로부터 수지의 임의의 드립핑을 피하게 해주었다. 이어서, 그 함침된 로빙을 5.5 x 0.2 cm,로 측정되는 금속 보어에 통과시키고, 박리지 사이에 놓고, 80℃에서 경화시켰다. 가열 유닛에 통과시킨 후, 결과로 얻어지는 단일방향의 프리프레그를 폭 5.5 cm로 릴 상에 와인딩할 수 있었다.

- [0074] 그 프리프레그는 무점착성 고체 매스이었고, 도구를 사용하는 일 없이 수작업에 의한 형상 변경이 가능하였다.
- [0075] 이와 같이 제조된 프리프레그를 권출하여 복수의 길이 30 cm의 섹션으로 절단하였다. 프리프레그의 2개 플라이를 몰드 내에 섬유 배향 0° 및 90°로 배치하였다. 이어서, 그 몰드를 닫고 우선 120℃로 1 시간 동안, 이어서 150℃로 1 시간 동안 가열하였다. 이어서, 수작업에 의한 형상 변경이 더 이상 이루어지지 않은 단단한 삼차원 부품을 회수할 수 있었다. 섬유 함량은 60 부피%이었다.
- [0076] 폴리올 1: 수크로즈와 디에틸렌 글리콜의 프로폭시화/에톡시화 혼합물, OHN 400 및 작용가 4.5, 점도 3000 mPas [25℃]
- [0077] 폴리올 2: 분지형 지방산 에스테르, OHN 173, 점도 3400 mPas [25℃]
- [0078] 폴리올 3: 비-NCO-반응성 지방산 에스테르, 점도 7 mPas [25℃]
- [0079] 폴리올 4: 수크로즈와 글리세롤의 프로폭시화 혼합물, OHN 490 및 작용가 4.4, 점도 8450 mPas [25℃]
- [0080] 폴리올 5: 프로폭시화 글리세롤, OHN 805, 점도 1275 mPas [25℃]
- [0081] 폴리올 6: 프로폭시화 글리세롤, OHN 400, 점도 375 mPas [25℃]
- [0082] 폴리올 7: 프로폭시화 프로필렌 글리콜, OHN 248, 점도 75 mPas [25℃]
- [0083] 폴리올 8: 캐스타 오일, OHN 160, 점도 1025 mPas [25℃]
- [0084] 폴리올 9: 양이온성 프로폭시화 글리세롤, OHN 555, 점도 690 mPas [25℃]
- [0085] TMPTA: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트
- [0086] 촉매 1: DPG 중의 칼륨 아세테이트의 40% 용액
- [0087] 자유 라디칼 개시제 1: 벤질 퍼옥사이드
- [0088] 자유 라디칼 억제제 1: 페노티아진
- [0089] 소포제 1: Efka SI 2008, BASF SE
- [0090] 소포제 2: Efka SI 2723, BASF SE
- [0091] 이소시아네이트 1: 26% NCO 함량을 지닌, 4,4'-MDI, 디프로필렌 글리콜/폴리프로필렌 글리콜 및 카르보다이미드 개질된 4,4'-MDI를 기초로 한 예비중합체의 1:1 혼합물
- [0092] 이소시아네이트 2: 32.5% NCO 함량을 지닌, 중합체 MDI와 2,4'-MDI 및 4,4'-MDI의 1:1 혼합물과의 1:1 혼합물
- [0093] 시험:
- [0094] 점도 시험: DIN 53019-1 내지 3에 따름
- [0095] 쇼어 D 경도 시험: DIN ISO 7619-1에 따름
- [0096] 3 점 굽힘 시험: DIN EN ISO 178에 따름
- [0097] 인장 강도 시험: DIN EN ISO 527에 따름
- [0098] 샤르피 내충격성(평탄방식) 시험: DIN EN ISO 179-1/1fU에 따름
- [0099] 열 변형 온도 시험: HDT-B-f, DIN EN ISO 75에 따른 0.45 MPa 외부 섬유 응력에서 평탄방식 3 점 굽힘