(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0067862
(43) 공개일자 2025년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/653 (2014.01) *C08G 18/20* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C08G 18/50* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *H01M 50/242* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/653 (2015.04)
C08G 18/2063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7011559
(22) 출원일자(국제) 2023년09월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/074553
(87) 국제공개번호 WO 2024/052451
국제공개일자 2024년03월14일
(30) 우선권주장
22194738.5 2022년09월09일
유럽특허청(EPO)(EP)
63/375,071 2022년09월09일 미국(US)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
(72) 발명자
마티유 토마스
독일 49448 렘퍼르데 엘라스토그란슈트라쎄 60
리베라키 크리스틴 엠
미국 48192 미시간 와이언덧 비들 애비뉴 1609
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 17 항

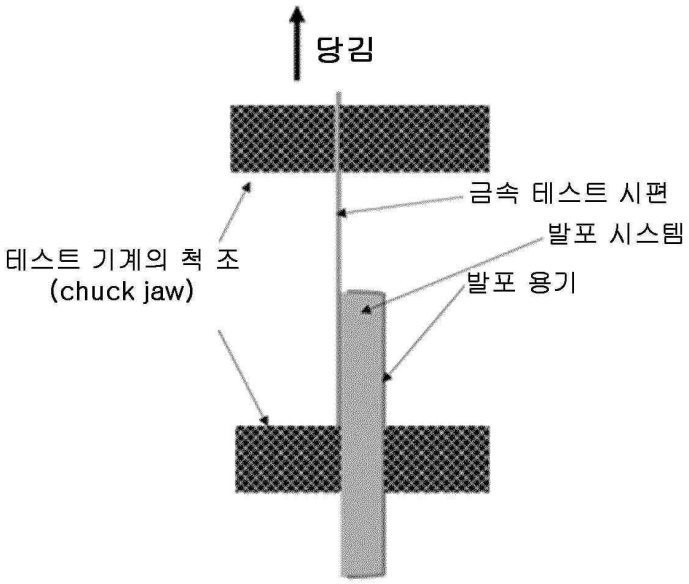
(54) 발명의 명칭 **금속 접착력이 향상된 배터리 포팅 재료**

(57) 요 약

본 발명은, 전지가 포팅 재료 내로 포팅되고, 포팅 재료는 (a) 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트, (b) 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머 화합물, (c) 하나 이상의 사슬 연장제 중, O-H 사슬 연장제(c1) 및 방향족 디아민 경화제(c2)를 포함하고, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 0.5

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3



중량% 내지 15 중량%의 사슬 연장제, (d) 선택적으로 하나 이상의 가교제, (e) 하나 이상의 방향족 디아민 경화제, (f) 하나 이상의 촉매, (g) 하나 이상의 내연제 중, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 2 중량% 내지 20 중량%의 내연제, (g) 적어도 하나의 발포제, 및 (h) 선택적으로, 충전제 및/또는 폴리우레탄 첨가물을 혼합하여 획득된다. 본 발명은 또한, 배터리 모듈 제조 방법에 관련되고, 전지는 포팅 재료 내로 포팅되고, 포팅 재료는 내부에 배열된 전지를 갖고, 반응 혼합물이 경화되게 하는 배터리 케이스의 인접한 전지들 사이의 간극 내로 본 발명에 따른 반응 혼합물을 주입하여 획득된다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/3206 (2013.01)
C08G 18/324 (2013.01)
C08G 18/3271 (2013.01)
C08G 18/5021 (2013.01)
C08G 18/7664 (2013.01)
H01M 50/242 (2021.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
피터스 데이비드 딘
미국 48192 미시간 와이언덧 비들 애비뉴 1609
울프 안드레아스
독일 49448 렘퓌르데 엘라스토그란슈트라쎄 60
벤더 마티아스
독일 49448 렘퓌르데 엘라스토그란슈트라쎄 60
하겐 크리스티안
독일 49448 렘퓌르데 엘라스토그란슈트라쎄 60

명 세 서

청구범위

청구항 1

전지(electric cell)가 포팅(potting) 재료 내로 포팅되어 있는 배터리 모듈에 있어서, 상기 포팅 재료는,

(a) 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트(polyisocyanate),

(b) 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성(isocyanate-reactive) 수소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머 화합물,

(c) OH 사슬 연장제(chain extender)(c1) 및 방향족 디아민 경화제(curing agent)(c2)를 포함하는, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 0.5 중량% 내지 15 중량%의 사슬 연장제,

(d) 선택적으로 하나 이상의 가교제(cross linker),

(e) 하나 이상의 촉매,

(f) 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 2 중량% 내지 20 중량%의 하나 이상의 내연제,

(g) 적어도 하나의 발포제(blowing agent), 및

(h) 선택적으로 충전제 및/또는 폴리우레탄 첨가물

을 혼합하여 반응 혼합물을 생성하고, 상기 반응 혼합물을 경화시킴으로써 획득되는 것인, 배터리 모듈.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머 화합물(b)은, 2 내지 4의 관능가(functionality) 및 20 내지 60 mg KOH/g의 하이드록실 값을 갖는 폴리에테롤(b1)을 포함하는 것인, 배터리 모듈.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리에테롤(b1)은 1차 하이드록실 그룹의 적어도 80%를 포함하는 것인, 배터리 모듈.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 폴리이소시아네이트(a)는 모노머(monomeric) MDI, 폴리머 MDI, MDI 기반 프리폴리머 또는 이들 중의 적어도 2개의 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 이소시아네이트를 포함하는 것인, 배터리 모듈.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 인덱스는 80 내지 120인 것인, 배터리 모듈.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 제조에 사용된 모노머 및 폴리머 MDI(a-1)를 포함하는 상기 성분(a) 중의 모노머 MDI 및 폴리머 MDI의 함량은, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 적어도 35 중량%인 것인, 배터리 모듈.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 OH 사슬 연장제(c1)는 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2 프로판 디올, 1,3 프로판 디올 1,4 부탄 디올, 1,6 헥산 디올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 그룹에서 선택되는 것인, 배터리 모듈.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 방향족 디아민 경화제(c2)를 0.5 중량% 내지 4 중량% 만큼 포함하는, 배터리 모듈.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 OH 사슬 연장제(c1)와 상기 방향족 디아민 경화제(c2) 사이의 질량비는 200 대 1과 1 대 1 사이인 것인, 배터리 모듈.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 내연제는 액체 내연제를 포함하는 것인, 배터리 모듈.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 내연제는 인 기반의 내연제를 포함하고, 상기 인의 함량은 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 0.1 중량% 내지 1 중량%인 것인, 배터리 모듈.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 발포제는 물을 포함하는 것인, 배터리 모듈.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포팅 재료의 밀도는 50 g/dm^3과 600 g/dm^3 사이인 것인, 배터리 모듈.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(b)는 폴리머 폴리올(polyol)을 포함하는 것인, 배터리 모듈.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (a) 내지 (f)의 화합물의 총 중량에 기초한 적어도 하나의 폴리머 폴리올의 함량은 2 중량% 와 30 중량% 사이인 것인, 배터리 모듈.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(e)는 지연 작용 촉매를 포함하는 것인, 배터리 모듈.

청구항 17

배터리 모듈 제조 방법에 있어서,

인접한 전지들 사이의 정의되는 공간 내에 배열된 전지를 갖는 배터리 케이스를 제공하는 단계,

반응 혼합물을 획득하는 단계 - 상기 반응 혼합물은,

(a) 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트,

(b) 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머 화합물,

(c) O-H 사슬 연장제(c1) 및 방향족 디아민 경화제(c2)를 포함하는, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 0.5 중량% 내지 15 중량%의 사슬 연장제,

(d) 선택적으로 하나 이상의 가교제,

(e) 하나 이상의 촉매,

(f) 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 2 중량% 내지 20 중량%의 하나 이상의 내연제,

(g) 적어도 하나의 발포제, 및

(h) 선택적으로, 충전제 및/또는 폴리우레탄 첨가물

을 혼합하여 획득됨 - ,

상기 인접한 전지들 사이의 간극 내로 상기 반응 혼합물을 주입하는 단계, 및

상기 반응 혼합물이 경화되게 하는 단계

를 포함하는, 배터리 모듈 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전지(electric cell)가 포팅 재료 내로 포팅되어 있는 배터리 모듈에 관련되고, 포팅 재료는 (a) 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트, (b) 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머 화합물, (c) 하나 이상의 사슬 연장제 중, O-H 사슬 연장제(c1) 및 방향족 디아민 경화제(c2)를 포함하고, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 0.5 중량% 내지 15 중량%의 사슬 연장제, (d) 선택적으로 하나 이상의 가교제(cross linker), (e) 하나 이상의 촉매, (f) 하나 이상의 내연제(flame retardant) 중, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 2 중량% 내지 20 중량%의 내연제, (g) 적어도 하나의 발포제(blowing agent), 및 (h) 선택적으로, 충전제 및/또는 폴리우레탄 첨가물을 혼합하여 획득된다. 본 발명은 또한, 전지가 포팅 재료 내로 포팅되어 있는 배터리 모듈 제조 방법에 관련되고, 그 내부에 배열되는 배터리 셀을 갖고 반응 혼합물이 경화될 수 있게 하는 배터리 케이스의 인접한 전지들 사이의 간극 내로 본 발명에 따른 반응 혼합물을 주입하여 획득된다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 산업에서는, 연소 기관으로부터 전기 차량으로의 매우 빠른 전환이 이루어지고 있다. 배터리의 설계는 매우 상이할 수 있고, 일반적으로 각형(prismatic) 셀, 파우치형 셀, 또는 원통형 셀 3가지 타입에 기초한다. 특히, 이에 한정되지는 않지만, 원통형 셀의 셀-투-팩(cell-to-pack) 설계에 있어서, 출원서에서 설명된 발포체(foam)가 셀들 사이의 캐비티(cavity)를 채운다. 발포체의 주 목적은, 열폭주 및 전지의 고정의 경우의 연쇄 반응을 방지하기 위한 단열이다. 발포제의 역할은 또한, 배터리를 고정시키고 진동을 최소화시켜 배터리를 기계적으로 안정화하는 것이다.

[0003] 예를 들어, US2012/0003508에 폴리우레탄 기반의 포팅 발포체가 개시된다. 이러한 문헌은, 인을 포함하는 폴리우레탄 발포체일 수 있는 발포체를 내연제로서 포함하는 에너지 저장 디바이스를 개시한다. 발포체는 전기적으로 절연이고, 0.02 W/mK와 1.0 W/mK 사이의 열 전도성을 나타내는 것으로 설명된다. 발포체의 기능은, 각각의 발전기의 용기의 측벽을 이러한 발포체로 덮어서, 배터리의 다른 발전기로의 화재의 확산을 방지하는 것이다. US2012/0003508은 발포체 또는 그 기계적 특성에 대한 추가적인 세부사항을 제공하지는 않는다.

[0004] EP 3753056은 0.5 g/cm^3 미만의 밀도를 갖는 발포체에 반응하고, 액체 내연제 및 사슬 연장제와 같은 첨가물을 함유하는 폴리우레탄 기반 포팅 화합물을 포함하는 배터리 모듈을 개시한다. 발포체에 매립되는 전지는 원통형으로 설명된다. 완전하게 경화된 이후에, 포팅 화합물은 특정 정도의 탄성을 가질 수 있고, 따라서 배터리 모듈로 전달되는 충격 또는 진동을 완충할 수 있다. 배터리 셀의 캡슐화는 적합한 양의 구조적 안정성 및/또는 배터리 모듈로부터의 제어되지 않는 화재 가능성을 감소시키는 것을 돕는, 적합한 양의 내연제와 같이, 적합한 레벨의 보호를 보장한다.

[0005] WO2020/044744는 내연제를 포함하는 발포체의 수축 문제를 다룬다. 이러한 수축은 배터리의 변형 및 셀에서의 갭(gap) 형성으로 이어진다. 이러한 갭 형성은 화재 확산 방지 특성을 감소시킨다. 수축을 방지하기 위해, WO2020/044744는 내연재의 100 중량%에 기초한 20 중량% 내지 150 중량%을 적용하고, 포팅 재료의 총 중량에 기초한 25 중량% 내지 75 중량%의 내연재를 적용하는 것을 교시한다. 폴리올은 2000 g/mol 이상의 분자량을 갖는 폴리올을 70 중량% 내지 100 중량%만큼 포함하고, 바람직하게는 200 g/mol 미만의 분자량을 갖는 폴리올을 포함한다.

[0006] CN109053993은 발포제로서 물을 갖는 전력 배터리에 대한 보호 재료를 개시한다. 예시 1에서, 100:20의 혼합비를 사용하여 폴리올 성분을 혼합하고, 이는 폴리올, 촉매, 물, 및 MDI를 포함하는 이소사이네이트를 갖는 부탄디올을 포함한다. CN109053993은 내연제의 첨가를 개시하지는 않는다.

[0007] CN109251303은 물로 발포되는 폴리우레탄에 기초한 전력 배터리에 대한 내연성 단열재를 개시한다. 폴리올 및

폴리이소시아네이트 성분은 100:20 내지 100:60의 혼합비로 혼합된다.

[0008] CN111607351은 유기 폴리이소시아네이트, 폴리에테르 폴리올, 사슬 연장제, 내연제, 및 촉매를 포함하는 배터리 모듈에 대한 포팅 재료를 개시한다. CN111607351은 발포제의 첨가를 개시하지는 않고, 따라서 폴리우레탄을 개시하지는 않는다.

[0009] 알려진 것들은 금속, 특히 강(steel)에 대하여 매우 약한 접착 특성을 갖는다. 종종, 배터리 셀의 하우징(housing)은 Hilumin® 기판으로 만들어진다. Hilumin®은 전기 니켈 도금 확산 어닐링된 강이다. 따라서, Hilumin® 표면은 종종 배터리 포팅 발포체가 반드시 접착되어야 하는 표면이다. 해결되어야 하는 과제는, 이러한 종류의 표면에 대한 폴리우레탄 발포체의 접착력을 향상시켜, 셀에 대한 발포체의 보다 양호한 고정 및 갭 형성의 방지를 보장하는 것이다. 이는 전체 배터리의 안정성과 수명을 향상시킨다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 목적은, 금속 표면, 특히 강 또는 Hilumin® 표면에 대한 폴리우레탄 발포체의 접착력을 증가시켜, 전체 배터리의 수명 및 안정성을 향상시키는 것이다. 본 발명의 목적은 또한, 화재 확산 방지 특성을 유지하면서도 포팅 재료 내의 내연제의 양을 감소시키고, 셀에 대한 접착, 진동 감쇠 및 충격 흡수에 있어서 우수한 특성을 갖는 발포제를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은, 전지가 포팅 재료 내로 포팅되어 있는 배터리 모듈에 의해 해결되었고, 포팅 재료는 (a) 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트, (b) 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머 화합물, (c) 하나 이상의 사슬 연장제 중, O-H 사슬 연장제(c1) 및 방향족 디아민 경화제(c2)를 포함하고, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 0.5 중량% 내지 15 중량%의 사슬 연장제, (d) 선택적으로 하나 이상의 가교제, (e) 하나 이상의 촉매, (f) 하나 이상의 내연제 중, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 2 중량% 내지 20 중량%의 내연제, (g) 적어도 하나의 발포제, 및 (h) 선택적으로, 충전제 및/또는 폴리우레탄 첨가물을 혼합하여 획득된다. 본 발명은 또한, 포팅 재료 내로 전지가 포팅되어 있는 배터리 모듈 제조 방법에 관련되고, 전지는 포팅 재료 내로 포팅되고, 포팅 재료는 내부에 배열된 전지를 갖고, 반응 혼합물이 경화되게 하는 배터리 케이스의 인접한 전지들 사이의 간극 내로 본 발명에 따른 반응 혼합물을 주입하여 획득된다.

[0012] 본 발명에 따른 배터리 모듈은 여러 개의 전지를 포함한다. 바람직한 방법에서, 셀은 원통형 형상이다. 바람직한 실시예에서, 전지의 외측 표면은 금속이고, 바람직하게는 강, 특히 바람직하게는 Hilumin®-강이다. 이러한 배터리 모듈은 일련의 모바일 디바이스에 적용될 수 있고, 특히 전기차와 같은 전기 차량에 적합하다. 본 발명에 따른 배터리 모듈의 셀은 포팅 재료 내에 위치되고, 포팅 재료는 폴리우레탄 발포체이다. 이러한 폴리우레탄 발포체는 본 발명에 따른 방법에 의해 획득된다. 발포체 포팅 화합물은 바람직하게는, 플라스틱의 가연성에 대한 UL 94 테스트에 의해 측정되는, 적어도 V2 레벨의 내연성을 갖는다. 배터리 셀은 바람직하게는 배터리 케이스에 의해 둘러싸인다. 배터리 케이스는 습기, 열, 냉기, 또는 전지에 손상을 야기할 수 있는 다른 잠재적인 요인으로부터 보호를 제공하도록 구성될 수 있다. 바람직한 실시예에서, 케이스는 하단부, 상단부, 하단과 상단 사이에서 연장되는 벽을 포함한다. 하단은 희망하는 배향에 따라, 전지의 양의 단자일 수도 있고, 음의 단자일 수도 있다. 전지의 하단은 포팅 화합물 내에 위치된다. 포팅 화합물은 배터리 케이스의 내부 용적의 부분을 차지하고, 배터리 케이스의 하단으로부터 상단을 향해 다양한 지점에서 실질적으로 동등한 거리만큼 연장된다. 일반적으로, 포팅 화합물의 상단은 전지의 상단보다 낮다. 대안적으로, 전지의 상단은 포팅 화합물의 상단보다 낮을 수 있다. 배터리 모듈은 가전 제품, 실외 전기 장비, 또는 차량 또는 보트와 같은 이동 수단과 같은 임의의 수의 애플리케이션에 전력을 공급하는 데 사용될 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0013] 인접한 전지들 사이의 및/또는 배터리 케이스 사이의 갭의 크기는, 각각의 전지의 크기 및/또는 무게, 각각의 전지의 동작 온도, 각각의 전지의 치수, 및 배터리 모듈의 의도된 용도를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는 여러 개의 변수에 기초하여 선택될 수 있다. 일부 예시에서, 인접한 전지들 사이의 간극의 크기는 0 mm 초과로부터 약 0.25 mm, 약 0.50 mm, 약 0.75 mm, 약 1.0 mm, 약 1.5 mm, 또는 약 2.0 mm, 또는 전술된 값의 임의의 쌍 사이의 길이일 수 있다.

[0014] 배터리 모듈에 대한 포팅 재료로서의 우레탄 발포체의 경도는 바람직하게는 40 shoreA 내지 60 shoreD이다. 그 결과, 수지 경화 시점에서의 응력에 의해 야기되는 배터리에 대한 손상을 감소시킬 수 있고, 배터리 팩이 받는 외부 충격이 적절하게 흡수될 수 있다. 또한, 포팅 재료는 전체 배터리 모듈에 대한 구조적인 강성도 및 안정성을 제공한다.

[0015] 포팅 재료는 (a) 하나 이상의 유기 폴리이소시아네이트, (b) 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를

갖는 하나 이상의 폴리머 화합물, (c) 하나 이상의 사슬 연장제 중, O-H 사슬 연장제(c1) 및 방향족 디아민 경화제(c2)를 포함하고, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 0.5 중량% 내지 15 중량%의 사슬 연장제, (d) 선택적으로 하나 이상의 가교제, (e) 하나 이상의 촉매, (f) 하나 이상의 내연제 중, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 2 중량% 내지 20 중량%의 내연제, (g) 적어도 하나의 발포제, 및 (h) 선택적으로, 충전제 및/또는 폴리우레탄 첨가물을 혼합하여 획득된다. 반응 혼합물은 인접한 전지들 사이의 갭을 통해 유동할 수 있고, 전지 둘레에 같은 높이(level height)로, 그리고 갭 내, 또는 전지들 사이에 정의되는 공간에 정착할 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물은 그 내부에 배열된 전지를 갖는 배터리 케이스 내로 부어질 수 있다. 액체 반응 혼합물은 액체 포팅 조성물이 인접한 전지들 사이 및/또는 전지와 배터리 케이스 사이의 갭에 의해 정의된 공간을 통해 유동할 수 있도록, 그리고 경화 공정으로 인해 점도가 현저히 증가하기 이전에 실질적으로 같은 높이로 정착되도록, 충분한 유동성을 갖는다.

[0016] 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 포팅 재료는 20 g/dm^3 내지 800 g/dm^3, 보다 바람직하게는 50 g/dm^3 내지 600 g/dm^3, 보다 더 바람직하게는 100 g/dm^3 내지 500 g/dm^3, 특히 바람직하게는 100 g/dm^3 내지 300 g/dm^{3}의 밀도를 갖는다.

[0017] 본 발명에 따르면, 본 발명의 폴리우레탄의 생산에 사용되는 폴리이소시아네이트 조성물(a)은, 폴리우레탄의 생산에 대해 알려진 임의의 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다. 이들은 종래의 기술로부터 알려져 있는 지방족, 사이클로지방족, 및 이관능가(difunctional) 또는 다관능가(polyfunctional) 방향족 이소시아네이트, 그리고 이들의 임의의 바람직한 혼합물을 포함한다. 2,2'-디페닐메탄, 2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트, 보다 많은 수의 고리를 갖는, 디페닐메탄 디이소시아네이트 동족체(폴리머 MDI)를 갖는 모노머(monomeric) 디-페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 및 그 올리고머(oligomer), 톨릴렌 2,4-와 2,6-디이소시아네이트(TDI), 이들의 혼합물, 테트라메틸렌 디이소시아네이트 및 그 올리고머, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 및 그 올리고머, 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 및 이들의 혼합물이 예시이다.

[0018] 바람직하게는, 톨릴렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI) 또는 이들의 혼합물, 모노머 디페닐메탄 디이소시아네이트, 및/또는 디페닐메탄 디이소시아네이트 동족체(폴리머 MDI)를 사용한다. 다른 가능한 이소시아네이트가 예시로서, "Polyurethanes Handbook", Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1994의 챕터 3.2 및 챕터 3.3.2에 언급된다.

[0019] 특히 바람직한 실시예에서, 폴리이소시아네이트(a)는 모노머 MDI, 폴리머 MDI, MDI 기반 프리폴리머, 또는 이들 중 적어도 2개의 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 이소시아네이트를 포함한다. 적어도 80 중량%의 이소시아네이트(a), 바람직하게는 90 중량%의 이소시아네이트(a), 보다 바람직하게는 100 중량%의 이소시아네이트(a), 모노머 MDI, 폴리머 MDI, MDI 프리폴리머 또는 이들 중 적어도 2개의 혼합물을 포함한다.

[0020] 폴리이소시아네이트 성분(a)은 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 형태로 사용될 수 있다. 이러한 폴리이소시아네이트 프리폴리머는, 이소시아네이트 프리폴리머를 제공하도록, 예를 들어 30 ℃ 내지 100 ℃, 바람직하게는 약 80 ℃의 온도에서, 전술된 폴리이소시아네이트(성분(a-1))를 이소시아네이트에 대해 반응하는 폴리머 화합물(b)(성분(a-2)) 및/또는 사슬 연장제(c)(성분(a-3))와 과잉 반응시켜 획득가능하다.

[0021] 이소시아네이트에 대해 반응하는 그룹을 갖는 폴리머 화합물(a-2)은 당업자에게 공지되어 있으며, "Polyurethanes Handbook", Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1994, chapter 3.1에 예시가 설명되고, 예를 들어, 이소시아네이트에 대해 반응하는 그룹을 갖는 폴리머 화합물(a-2)로서, 이소시아네이트에 대해 반응하는 그룹을 갖는 (b)에서 설명된 폴리머 화합물을 사용할 수도 있다.

[0022] 바람직한 실시예에서, 성분(a)의 모노머 MDI 및 폴리머 MDI의 함량은, 성분(a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 적어도 35 중량%, 더욱 바람직하게는 40 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 41 중량% 내지 60 중량%, 그리고 특히 바람직하게는 42 중량% 내지 48 중량%이다. 본 발명에 따르면, 성분(a)의 모노머 MDI 및 폴리머 MDI의 양은 폴리시아네이트 프리폴리머의 제조에 사용된 모노머 및 폴리머 MDI(a-1)를 포함하고, 이는 개별 분자로 존재하는지, 또는 폴리머 화합물(a-2)과의 반응물로서 존재하는지와는 무관하다.

[0023] 이소시아네이트에 대해 반응하는 그룹을 갖는 폴리머 화합물(b)로서, 예를 들어 2 내지 8의 관능가 및 400 g/mol 내지 15000 g/mol의 수평균 분자 질량(number average molar mass)을 갖는, 이소시아네이트에 대해 반응하는 적어도 2개의 수소 원자를 갖는 공지된 임의의 화합물을 사용할 수 있고, 예시로서, 폴리에테르 폴리올, 지방산 기반 폴리올, 폴리부타디엔 기반 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 및 이들의 조합의 그룹으로부터 선택된 화

합물을 사용할 수 있다.

[0024] 폴리에테롤은 예를 들어, 예컨대 에폭시드로부터 제조될 수 있고, 예를 들어, 프로필렌 산화물 및/또는 에틸렌 산화물, 또는 1개 내지 8개, 바람직하게는 2개 내지 6개의 반응성 수소 원자 결합을 갖는 수소 활동도를 나타내는 시작 화학 물질을 갖는 테트라하이드로푸란, 또는 촉매 하에서 1.5개 내지 8개, 바람직하게는 2개 내지 6개의 반응성 수소 원자 결합을 함유하는 시작 분자 혼합물로부터 제조된다. 시작 분자로서, 예를 들어 지방족 알코올, 페놀, 아민, 카복실산, 물, 또는 예를 들어 수크로오스(surcrose), 소르비톨(sorbitol) 또는 마니톨(mannitol)과 같은 자연 물질(natural substances)이 가해질 수 있다. 상이한 관능가를 갖는 시작 분자의 혼합물이 사용되면, 부분적 관능가(fractional functionalities)를 획득할 수 있다. 명목 관능가에서(nominal functionality), 예를 들어 부반응(side reaction)을 통한 관능가에 대한 영향은 고려되지 않는다. 적합한 촉매에 대한 예시는, PCT/EP2005/010124, EP 90444, 또는 WO 05/090440에 예시로 설명된 바와 같이, 염기성 촉매 또는 이중 금속 시안화물 촉매이다.

[0025] 폴리에스테롤은 예를 들어 지방족 또는 방향족 디카복실산, 다가 알코올(polyhydric alcohol), 폴리티오에테르 폴리올, 폴리에스테르아미드, 하이드록시화 지방족 폴리카보네이트, 바람직하게는 에스테르화 촉매의 존재 시에 생성된다. 다른 가능한 폴리올이 "Polyurethanes Handbook, volume 7, Polyurethane [Polyurethanes]", Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1993의 챕터 3.1에 예시로 언급된다.

[0026] 전술된 폴리에테롤 및/또는 폴리에스테롤과 함께 사용될 수 있는 다른 재료는 폴리머 폴리에테롤 또는 폴리머 폴리에스테롤과 같은 폴리머 폴리올로서, 충전제 함유 폴리올(filled polyol)이다. 이러한 화합물은 바람직하게는 열가소성 수지로 이루어진 분산 입자, 예를 들어 아크릴로니트릴, 스티렌, (메스)아크릴레이트, (메스)아크릴산 및/또는 아크릴아미드와 같은 올레핀계 모노머로 구성된다. 충전제를 함유하는 이러한 폴리올은 공지되어 있고, 시판된다. 이들에 대한 제조 공정은 예시로서 DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536, DE 1 152 537, WO 2008/055952, 및 WO 2009/128279에 설명된다.

[0027] 본 발명의 특히 바람직한 실시예에서, 성분(b)는 폴리에테롤을 함유하고, 보다 바람직하게는 폴리에스테롤을 포함하지 않는다.

[0028] 이소시아네이트에 대해 반응하는 그룹을 갖는 폴리머 화합물(b)은 2 내지 4의 관능가 및 20 mg KOH/g 내지 60 mg KOH/g를 갖는 적어도 하나의 폴리에테롤(b1)을 포함하는 것이 바람직하다. 폴리에테롤(b1)은 바람직하게는 폴리에테를(b1) 내의 하이드록실 그룹의 총 숫자에 기초한 50% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상, 그리고 특히 바람직하게는 90% 이상의 1차 하이드록실 그룹을 포함한다.

[0029] 폴리머 폴리올이 사용되는 경우, 폴리머 폴리올은 각각 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 2 중량% 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 3 중량% 내지 15 중량%, 그리고 가장 바람직하게는 4 중량% 내지 10 중량%의 양으로 가해진다.

[0030] 여기에 사용되는 사슬 연장제(c)는 400 g/mol 미만, 바람직하게는 300 g/mol 미만, 보다 바람직하게는 62 g/mol 내지 250 g/mol 미만의 몰 중량의 화합물일 수 있고, 이는 예를 들어 OH-, SH 또는 NH_2 그룹과 같은 이소시아네이트에 대해 반응하는 2개의 그룹을 갖는다. 본 발명에 따르면, 사슬 연장제는 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 0.5 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 15의 중량%, 보다 바람직하게는 3 중량% 내지 15 중량%, 그리고 특히 바람직하게는 5 중량% 내지 12 중량%의 양으로 사용된다.

[0031] 체인 연장제(c)로서, 폴리우레탄의 제조의 알려진 사슬 연장제가 사용될 수 있다. 사슬 연장제(c)는 2개의 OH 그룹(이하 OH-사슬 연장제)을 갖는 화합물(c1) 및 방향족 디아민(c2)(이하 방향족 디아민 경화제)를 갖는 화합물을 함유한다. 바람직한 실시예에서, OH-사슬 연장제(c1)는 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3 프로판디올, 1,4 부탄 디올, 1,3 부탄 디올, 1,5 펜탄 디올, 1,6-헥산 디올, 네오펜틸 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 사이클로헥센 디오 또는 이들의 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직한 실시예에서, OH-사슬 연장제는 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-프로판 디올, 1,3 프로판 디올, 1,4 부탄 디올, 1,6 헥산 디올 또는 이들의 혼합물을 함유하는 그룹으로부터 선택된다. 다른 가능한 저분자량 사슬 연장제는 "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1994, 챕터 3.2 및 3.3.2에서 예시로서 언급된다.

[0032] 방향족 디아민 경화제(c2)는 디에틸 톨루엔 디아민(diethyl toluene diamine; DETDA)과 같은 방향족 디아민과 같은 사슬 연장제에 기초한 방향족 아민 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 실시예에서, OH-사슬 연장제(c1) 및 방향족 디아민 경화제(c2)만이 사슬 연장제(c)로서 사용된다. 방향족 디아민 경화제의 바람직한 예시는 DETDA이

다. 사용되는 경우, 사슬 연장제(c)의 총량이 각각 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 15 중량%, 바람직하게는 12 중량%를 초과하지 않는다는 전제 하에, 방향족 디아민 경화제(c2)는 각각 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 바람직하게는 0.5 중량% 내지 4 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 3 중량%의 양으로 가해진다. 바람직한 실시예에서, OH-사슬 연장제(c1)와 방향족 디아민 경화제(c2)의 비는 200 대 1과 1 대 1 사이이고, 바람직하게는 100 대 1과 2 대 1 사이이고, 특히 바람직하게는 50 대 1과 3 대 1 사이이다.

[0033] 사슬 연장제(c)에 추가하여, 가교제(d)가 혼합물에 첨가될 수 있다. 사슬 연장제로서, 본 발명에서 사용되는 가교제는 400 g/mol, 바람직하게는 300 g/mol, 및 보다 바람직하게는 60 g/mol 내지 250 g/mol 미만의 몰 중량의 화합물이고, 이는 이소시아네이트에 대해 반응하는 적어도 3개의 그룹을 갖는다. 가교제의 예시는 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리올 및 트리에탄올아민이 있다. 다른 가능한 저분자량 가교제는 "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1994, 챕터 3.2 및 3.3.2에서 예시로 언급된다.

[0034] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 적어도 하나의 사슬 연장제(c)에 추가하여, 적어도 하나의 가교제(d)가 본 발명의 혼합물에 첨가된다. 바람직한 실시예에서, 혼합물은 성분(a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 1 중량% 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 2 중량% 내지 5% 중량%의 적어도 하나의 가교제를 포함한다.

[0035] 촉매(e)는 폴리올(b), 선택적으로 사슬 연장제(c), 가교제(d), 및 폴리이소시아네이트(a)를 갖는 화학적 발포제(e)의 반응을 크게 촉진할 수 있다. 촉매(e)로서, 폴리우레탄 촉매 분야의 공지된 촉매가 사용될 수 있다. 이들은 염기성 아민 촉매 및 금속 기반 촉매를 포함한다. 바람직한 실시예에서, 촉매는 통합 가능한 아민 촉매를 포함한다. 다른 바람직한 실시예에서, 촉매는 지연 반응 촉매를 포함한다. 지연 작용 촉매는 당업계에 잘 알려져 있고, 실온에서 반응 혼합물의 긴 오픈 타임(open time), 및 승온된 온도에서 빠른 경화를 제공한다.

[0036] 통합 가능한 아민 촉매는 예를 들어, 1차 아민 그룹, 2차 아민 그룹, 하이드록시 그룹, 아미드 또는 요소 그룹, 특히 바람직하게는 1차 아민 그룹, 2차 아민 그룹, 또는 하이드록시 그룹과 같이, 바람직하게는 1 내지 8, 특히 바람직하게는 1 또는 2개의 이소시아네이트에 대해 반응하는 그룹을 갖는다. 통합 가능한 아민 촉매는 특히, 자동차 내부 분야에 사용되는 저공해 폴리우레탄의 생산에 주로 사용된다. 이러한 촉매는 알려져 있고, EP1888664에서 예시로서 설명된다. 이들은 바람직하게는 이소시아네이트에 대해 반응하는 그룹(들)과 함께, 하나 이상의 3차 아미노 그룹을 포함하는 화합물을 포함한다. 통합 가능한 촉매의 적어도 하나의 3차 아미노 그룹은 적어도 2개의 지방족 하이드로카본 모이어티(moiety)를 갖는 것이 바람직하고, 바람직하게는 모이어티당 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖고, 특히 바람직하게는 모이어티당 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 3차 아미노 그룹은 메틸 및 에틸 모이어티로부터 상호 독립적으로 선택된 2개의 모이어티를 갖고, 또 다른 유기 모이어티를 갖는 것이 특히 바람직하다. 사용될 수 있는 통합 가능한 촉매의 예시는 비스디메틸아미노프로필우레아, 비스(N,N-디메틸아미노에톡시에틸) 카바메이트, 디메틸아미노프로필우레아, N,N,N-트리메틸-N-하이드록시에틸비스(아미노프로필 에테르), N,N,N-트리메틸-N-하이드록시에틸비스(아미노에틸 에테르), 디에틸에탄올아민, 비스(N,N-디메틸-3-아미노프로필)아민, 디메틸아미노프로필아민, 3-디메틸아미노프로필-N,N-디메틸프로판-1,3-디아민, 디메틸-2-(2-아미노 에톡시에탄올), 및 (1,3-비스(디메틸아미노)프로판-2-올), N,N-비스(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민, 비스(디메틸아미노프로필)-2-하이드록시에틸아민, N,N,N-트리메틸-N-(3 아미노프로필)비스(아미노에틸 에테르), 3-디메틸아미노이소프로필디이소프로판올아민, 및 이들의 혼합물이다.

[0037] 지연 작용 촉매에 대한 예시로는 종래의 염기성 아민 촉매로 사용되는 카르복실염이 있다. 여기서, 염기성 아민 촉매의 카르복실염은 예를 들어, 선택적으로 에틸렌 글리콜이 존재 상태에서 아민 촉매를 카르복실산과 혼합하여 획득된다. 사슬 연장제(c) 또는 가교제(d)의 정의에 포함되는 알코올의 경우, 그 양은 반응 혼합물 내의 가교제 및 사슬 연장제의 양을 계산할 때 고려된다.

[0038] 지연 작용 촉매의 제조에 적합한 염기성 아민 촉매는 "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1994, 챕터 3.4.1에 예시로서 설명된다. 이들의 예시는, 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로피리미딘과 같은 아미딘, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, N-메틸-, N-에틸-, N-사이클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸디아미노에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, N,N-비스(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민, 디메틸피페라진, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자바이사이클로[3.3.0] 옥탄 및 바람직하게는 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2] 옥탄과 같은 3차 아민, 및 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민 N,N-비스(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민, 및 디메틸에탄올아민과 같은 알카놀아민 화합물이다. 이소시아네이트에 대해 반응하는 적어도 하나, 바람직하게는 정확히 하나의 그룹을 갖는 염기성 아민 촉매가 사용되고, 그 예시는 N,N-비스(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민이다. 촉매

는 개별적으로 사용될 수도 있고, 혼합물의 형태로 사용될 수도 있다.

[0039] 바람직하게는 몰 중량이 300 g/mol 미만인 카르복실산이 사용된다. 여기서, 예컨대, 포름산, 아세트산, 시아노아세트산, 또는 2-에틸헥사노산, 방향족 카르복실산, 지방족, 2개 내지 16개의 원자를 갖는 포화 및 불포화 디카르복실산, 또는 트리카르복실산, 또는 이들의 혼합물과 같은, 1개 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 포화 및 불포화 지방족 모노카르복실산을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 전술된 카르복실산의 유도체가 또한 사용될 수 있다. 사용되는 다른 바람직한 카르복실산은, 디카르복실산의 일반적인 화학식 $HOOC-(CH_2)_n-COOH$의 디카르복실산이고, 여기서 n은 2 내지 14의 정수이다. 이러한 타입의 디카르복실산은 일반적으로 부식성이 낮다. 특히, 사용되는 카르복실산은 아디프산을 포함한다.

[0040] 여기서, 산과 아민 촉매의 비는, 아민 촉매의 아민의 한 등가물에 기초한, 포함되는 카르복실산의 산 그룹(acid group)의 등가물의 수가 0.5 내지 1.5, 바람직하게는 0.7 내지 1.3, 특히 바람직하게는 0.90 내지 1.10, 그리고 특히 0.95 내지 1.05 등가물인 방식으로 선택된다.

[0041] 아민 촉매(c)의 카르복실염으로 사용될 수 있는 농도의 예시는 성분(b) 내지 (f)에 기초한 0.001 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 5% 중량%, 그리고 특히 바람직하게는 0.05 중량% 내지 2 중량%이다.

[0042] 종래의, 통합 불가능한 아민 촉매는 2,3 디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로피리마이딘과 같은 아미딘, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, N-메틸, N-에틸-, 및 N-사이클로헥실모르폴린, 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-아자바이사이클로[3.3.0]옥탄, 그리고 바람직하게는 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2] 옥탄, 및 트리에탄올아민, 트리소프로판올아민, N-메틸-, 및 N-에틸디에탄올아민, 및 디메틸에탄올아민과 같은 알카놀아민 화합물을 포함할 수 있다.

[0043] 적합한 금속 기반 촉매는 유기금속 화합물을 포함하고, 바람직하게는 예컨대, 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트, 주석(II) 라우레이트와 같은 유기주석 화합물, 및 예컨대, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 말레이트, 및 디옥틸틴 디아세테이트와 같은 유기 카르복실산의 디알킬틴(IV)염, 및 비스무트(III) 네오디카노에이트, 비스무트 2-에틸헥사노에이트, 및 비스무트 옥타노에이트, 또는 이들의 혼합물과 같은 와 같은 비스무트 카르복실레이트를 포함한다. 유기금속 화합물은 단독으로 사용될 수도 있고, 바람직하게는 강염기성 아민과 조합하여 사용될 수도 있다. 특히 바람직한 실시예에서, 사용되는 촉매(e)는 지연 작용 촉매, 특히 바람직하게는 통합 가능한 지연 작용 촉매를 포함하거나 함유할 수 있다.

[0044] 촉매(e)가 사용되면, 이들은 예시로서, 성분(b)의 중량에 기초한 0.001 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 2 중량%의 농도로, 촉매로서, 또는 개별적으로, 촉매 조합으로서 사용될 수 있다.

[0045] 내연제(f)로서, 일반적으로 종래의 기술에 공지된 모든 내연제가 사용될 수 있다. 적합한 내연제는, 예를 들어, 브로메이트 에스테르, 브롬화 에테르, 또는 디브로모네오오펜틸 알코올, 트리브로모네오펜틸 알코올 및 2-(2-하이드록시에톡시) 에틸 2-하이드록시프로필 3,4,5,6-테트라브로모프탈레이트(PHT-4-디올™)과 같은 브롬화 알코올, 및 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2-클로로이소프로필) 포스페이트(TCPP), 트리스 (1,3-디클로로프로필) 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 10 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 테트라키스(2-클로로에틸)-에틸렌 디포스페이트 디메틸메탄포스포네이트, 디에탄올아미노메틸포스폰산 디에틸 에스테르와 같은 염화 인산염뿐만 아니라, 시판되는 할로겐화 내연제 폴리올이 있다. 다른 포스페이트 또는 포스포네이트로는, 디에틸에탄 포스포네이트(diethylethane phosphonate; DEEP), 레조르시놀 비스(디페닐포스페이트)(RDP), 트리에틸 포스페이트(TEP), 디메틸프로필 포스포네이트(DMPP), 디페닐크레실 포스페이트(DPK)가 액체 내연제로서 사용될 수 있다. 바람직한 실시예에서, 내연제는 하이드록실 그룹(-OH)으로서 이소시아네이트에 대해 반응하거나, 및/또는 적어도 350 g/mol의 분자량을 갖는 적어도 하나의 그룹을 포함할 수 있다.

[0046] 전술된 내연제에 추가하여, 본 명세서에 따르면, 적린(red phosphorus), 적린 함유 첨가물, 알루민 이산화물 수화물, 안티모니 삼산화물, 비소 산화물, 폴리인산 암모늄 및 황산칼슘과 같은 무기 또는 유기 내연제, 멜라민과 같은 시아누르산 유도체, 또는 암모늄 폴리포스페이트 및 멜라민과 같은 이러한 내연제 중 적어도 2개의 혼합물, 및 선택적으로 콘(corn) 또는 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민이 내연제(f)로서 사용될 수 있다.

[0047] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 내연제(f)는 실온에서 액체인 적어도 하나의 내연제를 포함한다. 액체 내연제로서, 특히 RDP, TCPP, TEP, DEEP, DMPP, DPK, PHT4 diol™, 브롬화 에테르 및 트리브로모-네오펜틸 알코올,

특히 TCPP, TEP and PHT4 diol™, 그리고 특히 TCPP가 바람직하다. 특히 바람직한 실시예에서, 내연제(c)는 인 함유 내연제를 포함하고, 인의 함량은, 성분 (a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.3 중량%이고, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%이고, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%이다. 바람직한 실시예에서, 내연제는 액체 내연제 및 고체 내연제의 혼합물을 포함한다.

[0048] 본 발명에 따르면, 내연제(f)의 비율은 성분(a) 내지 (f)의 총 중량에 기초한 2 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 18 중량%, 특히 바람직하게는 4 중량% 내지 16 중량%, 더욱 바람직하게는 4 중량% 내지 10 중량%, 그리고 특히 바람직하게는 4 중량% 내지 8 중량%이다.

[0049] 발포제(g)로는, 폴레우레탄 분야에 공지된 임의의 발포체가 사용될 수 있다. 이들은 화학적 및/또는 물리적 발포제를 포함할 수 있다. 이러한 발포제는 "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1994, 챕터 3.4.5에 예시로서 설명된다. 여기서, 용어 화학적 발포제는 이소시아네이트와의 반응을 통해 가스 생성물을 형성하는 화합물을 의미한다. 이러한 발포제의 예시는 물 및 카르복시산이 있다. 용어 물리적 발포제는 폴리우레탄 생성 반응을 위하여 시작 재료에 용해 또는 유화(emulsify)되고, 폴리우레탄의 형성 조건 하에서 증발하는 화합물을 의미한다. 이들은 예시로서, 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 할로겐화 수소올레핀 및 다른 화합물이고, 이들의 예시는 과플루오르화 헥산, 클로로플루오로 탄소, 및 에테르, 에스테르, 케톤, 아세탈, 및/또는 액체 이산화탄소와 같은 과플루오르화 알칸이 있다. 본 명세서에서, 발포제의 임의의 바람직한 양이 사용될 수 있다. 발포제에 사용되는 양은 바람직하게는, 결과되는 폴리우레탄 발포체의 밀도가 10 g/L 내지 850 g/L, 특히 20 g/L 내지 800 g/L, 그리고 특히 25 g/L 내지 500 g/L이 되게 한다. 물을 함유하는 발포제를 사용하는 것이 특히 바람직하고, 보다 바람직하게는, 발포제(g)는 물로 구성된다.

[0050] 충전제 및/또는 폴리우레탄 첨가물(h)을 사용하는 것 또한 가능하다. 폴리우레탄의 생성에 공지된 임의의 충전제 및 첨가물을 사용할 수 있다. 표면 활성 물질, 발포체 안정제, 셀 조절제(regulator), 방출제(release agent), 무기 및 유기 충전제, 다이, 안료, 가수분해 안정제, 제균제(fungistatic substance), 및 정균제(bacteriostatic substance)를 예시로서 언급할 수 있다. 이러한 물질은 "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1994, 챕터 3.4.4, 및 3.4.6 내지 3.4.11에 예시로서 설명된다.

[0051] 본 발명의 폴리우레탄의 제조에 사용되는 폴리이소시아네이트(a), 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 적어도 하나의 폴리머 화합물(b), 하나 이상의 사슬 연장제(c), 하나 이상의 가교제(d), 하나 이상의 촉매(e), 하나 이상의 내연제(f), 하나 이상의 발포제(g), 및 충전제 및/또는 폴리우레탄 첨가물(h)의 양은, 존재하는 경우, 일반적으로 성분 (b) 내지 (h)의 반응성 화학 원자의 총 갯수에 대한 폴리이소시아네이트(a)의 NCO 그룹의 등가물 비가 바람직하게는 0.75 내지 1.5:1, 더욱 바람직하게는 0.80 내지 1.2:1, 그리고 특히 바람직하게는 0.85 내지 1.10이 되게 한다. 여기서, 1:1의 비는 100의 이소시아네이트 지수에 상응한다.

[0052] 본 발명에 따른 배터리 모듈의 생산을 위하여, 본 발명에 따른 반응 혼합물은 인접한 셀들 사이의 갭을 통해 유동할 수 있고, 전지 둘레에 같은 높이로, 그리고 간극 내, 및 전지들 사이에 정의되는 갭 또는 공간에 정착할 수 있다. 예를 들어, 포팅 조성물은 그 내부에 배열된 전지를 갖는 배터리 케이스 내로 부어질 수 있다. 액체 포팅 조성물은, 액체 포팅 조성물이 인접한 전지들 사이 및/또는 전지와 배터리 케이스 사이의 갭에 의해 정의된 공간을 통해 유동할 수 있도록, 경화 이전에 충분한 유동성을 갖는다. 액체 반응 혼합물은 경화되어 포팅 재료를 형성하기 이전에, 실질적으로 같은 높이로 정착하도록 충분한 유동성을 갖는다.

[0053] 바람직한 실시예에서, 전지는 반응 혼합물과 접촉시키기 이전에, 예를 들어, 플라즈마 처리에 의해 클리닝된다.

[0054] 본 발명에 따른 포팅 재료는 강 표면, 및 특히 Hilumin® 표면에 대하여 매우 양호한 접착력을 보여준다. 이는 셀과 포팅 재료 사이의 적합하지 않은 갭 형성을 감소시켜, 내연성, 진동 감쇠 및 충격 흡수를 향상시킨다. 이는 내연 특성을 유지하면서도, 보다 적은 양의 내연제의 첨가를 허용한다. 보다 적은 양의 내연제는 다른 한편으로, 포팅 재료의 기계적인 특성을 향상시킨다. 또한, 전지는 서로 단열되고, 포팅 재료는, 본 발명에 따르면, 높은 충격 흡수 특성 및 높은 진동 감쇠 특성을 제공한다. 또한 포팅 재료는 전체 배터리 모듈에 대한 구조적인 강성도 및 안정성을 제공한다. 또한, 본 발명에 따른 발포체의 제조 중에 발생한 열은 낮고, 따라서 개별적인 배터리 셀은 제조 공정에서의 과도한 열 응력으로부터 보호된다.

[0055] 본 발명이 예시를 참조하여 이하에 예시될 것이다.

[0056] **예시:**

[0057] 원료:

[0058] 폴리올 1: 2000 g/mol의 평균 분자량, 2의 관능가, 55 mgKOH/g의 OH#를 갖는 폴리에테롤

[0059] 폴리올 2: 700 g/mol의 평균 분자량, 3의 관능가, 글리세린 및 프로필렌 산화물에 기초한 폴리에테르트리올; 239 mgKOH/g의 OH#를 가짐

[0060] 폴리올 3: 3의 관능가 및 860 mgKOH/g의 OH#를 갖는 TMP 및 프로필렌 산화물에 기초한 폴리에테롤

[0061] 폴리올 4: 4의 관능가 및 753 mgKOH/g의 OH#를 갖는 에틸렌 디아민 및 프로필렌 산화물에 기초한 폴리에테롤

[0062] 가교제 1: 순도 99.7%의 글리세린

[0063] 가교제 2: 트리에탄올아민: 85% 트리에탄올아민 및 15% 모노에탄올아민

[0064] 첨가물 1: Evonik의 훈증(fumed)된 실리카, Aerosil® 200

[0065] 첨가물 2: SigmaAldrich의 스테아르산 아연

[0066] 첨가물 3: 티탄이산화물, 안료, 핵 형성제(nucleating agent)

[0067] 첨가물 4: Vorasurf® DC5160: Dow Chemicals의 발포체 셀 계면활성제

[0068] 첨가물 5: 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디이소부티레이트

[0069] 촉매 1: BASF의 아민 촉매, Lupragen N 201

[0070] 사슬 연장제 1: 모노에틸렌 글리콜

[0071] 사슬 연장제 2: 디에틸렌 글리콜

[0072] 사슬 연장제 3: 1,4-부탄디올

[0073] 사슬 연장제 4: 디에틸톨루엔디아민(Abermale의 EthaCure® 100)

[0074] 사슬 연장제 5: 디프로필렌 글리콜

[0075] 내연제(FR): Lupragen® TCPP: 트리스(2-클로로이소프로필)포스페이트; ICL의 내연제;

[0076] 용수: 수돗물

[0077] ISO: 평균 관능가 2.7, 및 NCO 값 31.5의 폴리머 MDI

[0078] 표 1 및 표 2에 주어진 제형(formulation)에 따르면, 폴리우레탄 발포체가 준비되었고, 이들의 접착력은 이하의 테스트 절차에 따라 테스트되었다.

[0079] **강 표면에 대한 발포체의 접착력 결정**

[0080] 테스트 시편(speciman)의 준비:

[0081] **사용된 재료:**

[0082] - 25 x 100 mm, 0.5 mm 내지 2 mm의 두께를 갖는 강 테스트 시편, 이소프로판올로 클리닝됨

[0083] - 103 mm의 직경 및 10 mm의 높이를 갖는 발포 용기

[0084] - 103 mm의 직경 및 10 mm의 높이를 갖는 지지대(support)

[0085] - 폭 x 높이 x 길이가 60 mm x 20 mm x 150 mm 치수 및 1300 g의 중량을 갖는 분리 중량추(separating weight), 테플론 포일로 감싸짐

[0086] - 폭 x 높이 x 길이가 40 mm x 20 mm x 150 mm 치수 및 870 g의 중량을 갖는 중량추

[0087] - 폭 x 높이 x 길이가 60 mm x 0.5 mm x 150 mm 치수의 스페이서

[0088] - Coesfeld 견인기

[0089] **발포 시스템(foaming system) 및 금속 테스트 시편의 본딩 설정**

[0090] 금속 표면에 대한 발포 시스템의 접착에 대한 테스트를 위하여, 금속 테스트 시편은 의도된 표면 상에서 발포체 발포 시스템(foaming foam system)에 의해 아래로부터 일 측부가 완전히 적셔진다. 테스트 설정에서, 도 1 및

도 2에 도시된 바와 같이, 발포 용기는 개구가 상방을 향하도록, 평탄한 표면 상에 위치되었고, 분리 중량추는 발포 용기의 에지로부터 중심까지 위치된다. 금속 테스트 시편은 스페이서와 함께 지지대 위에 위치되고, 중량추에 의해 고정된다. 금속 테스트 시편의 자유로운 단부는 발포 용기 위에 3.0 cm의 중첩 길이를 갖도록 위치된다.

[0091] **샘플의 제조**

[0092] 발포체 시스템은, 비커에 폴리올 성분을 제공하고, 이소시아네이트 성분을 첨가하고, 그 이후에 Vollrath 교반기에 의해 1920 rpm에서 10초 동안 혼합함으로써 새로 준비된다. 그 이후에, 23g의 새로운 발포 시스템(foaming system)이 용기 내로 부어진다. 새로운 발포체 시스템을 갖는 발포체 용기에 분리 중량추가 제공되고, 금속 테스트 피스는 발포체 용기에 대하여 30 mm의 중첩 길이를 갖도록 발포체 용기 위의 위치에 위치된다.

[0093] 새로운 발포체 시스템은 상승하기 시작하고, 금속 테스트 시편을 아래로부터 완전히 적신다. 과잉분의 발포체 시스템은 금속 테스트 시편의 측면을 상승시키지만, 금속 테스트 시편을 위에서 적시지는 않는다. 발포 시스템이 경화된 이후에, 분리 중량추가 제거되고, 발포 용기, 발포체 시스템, 및 접착된 금속 테스트 시편의 복합체는 20℃ 및 50% 상대 습도의 기후에서 이틀동안 저장되고, 그 이후에 인장 테스트에서 테스트된다.

[0094] **발포체 시스템 및 금속 테스트 시편의 인장 시험**

[0095] 인장 시험은 도 3에 따라 수행된다. 발포 용기, 발포체 시스템, 및 접착된 금속 테스트 시편의 복합체는 견인기계(traction machine)에 수직으로 클램핑된다.

[0096] 그 이후에, 금속 테스트 시편은 1 N의 예압력(pre-force) 및 20 mm/min의 인장 속도로 발포체 시스템으로부터 180° 의 각도로 전단된다. 발생하는 힘은 로드 셀에 의해 검출된다. 인장 테스트의 최대 힘에 유의하였고, 평가를 위하여 3회의 반복 시험으로부터 평균 값이 계산되었다.

[0097] **컵 발포체 테스트의 설정**

[0098] 혼합된 폴리올 및 이소시아네이트 성분의 컵 발포체 테스트가 주위 온도(ambient temperature)에서 수행된다. 사용 이전에, 폴리올 성분은 균질화된다. 총 260g의 폴리올 및 이소시아네이트의 혼합물이, 이소시아네이트가 폴리올에 후속하는 순서로 1290ml-PP 컵 내로 첨가된다. 스톱워치가 시작되고, 조성물은 1920 rpm에서 10초간 혼합된다. 반응 혼합물은 860ml 체적의 발포체 비커 내로 부어진다. 10분 후, 비커 밖까지 상승된 발포체는, 상부 부분을 제거하지 않고 나이프로 절단된다. 추가로 10분 후, 발포체 코어가 갈색을 띠는지 확인하기 위하여 컵 발포체의 상부가 제거된다.

표 1

	C1	C2	C3		C4	C5	C6	C7	C8
폴리올 1	10	10	10		10	10	10	10	10
폴리올 2	40	40	40		40	40	40	40	40
폴리올 3	2	2	2		2	2	2	2	2
가교제 1	3	3	3		3	3	3	3	3
가교제 2	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
첨가물 1	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
첨가물 2	1	1	1		1	1	1	1	1
첨가물 3	0.95	0.95	0.95		0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
첨가물 4	3	3	3		3	3	3	3	3
첨가물 5	3.77	3.77	3.77		3.77	3.77	3.77	3.77	3.77
촉매 1	0.08	0.08	0.08		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
내연제(FR)	32	31	29		22	20	22	22	22
물	1.2	1.2	1.2		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
사슬 연장제 1		1	3		10	8	10		
사슬 연장제 2						4			
사슬 연장제 3								10	10
총량	100	100	100		100	100	100	100	100
Iso	60	63.9	71.7		99.0	100.3	114.8	86.8	100.7
지수(index)	90.5	90.5	90.5		90.5	90.5	105	90.5	105
접착력 [N]	73	91	142		161	143	176	238	178
발포체의 FR 함량	20.0	18.9	16.9		11.1	10.0	10.2	7.7	7.3
발포체의 MDI 함량	37.5	38.9	41.8		49.7	50.1	53.4	65.1	66.7

[0099]

[0100] 제형(C1)은 최신 문헌에서 개시된 폴리우레탄 발포체이고, 전지의 봉입에 사용될 수 있다(EP3753056B1 샘플 1과 비교). 설명된 테스트 방법에 따른 Hilumin® 기판에 대한 접착력은 73 N의 낮은 값을 보여준다. 제형(C2)은 폴리올 성분의 사슬 연장제를 1 중량%만큼 함유한다. 이는 91 N의 값이 표시하는 바와 같이, 직접적으로 Hilumin®에 대하여 향상된 접착력을 야기한다. 폴리올 성분(제형(C3, C4, 및 C6)) 내의 사슬 연장제의 보다 많은 양의 경우, 접착력 테스트로부터의 값은 더욱 높고, 모두 C1의 값보다 거의 2배만큼 높다. 예시 C5는 2개의 사슬 연장제의 혼합물을 포함하고, 이러한 경우에도 접착력 테스트 결과는 C1의 결과와 비해 훨씬 높았다. 따라서, 적어도 하나의 사슬 연장제를 함유하는 제형이 Hilumin® 기판에 대해 향상된 접착력을 갖는다는 점이 나타나고, 이는 전지의 포팅에 바람직하다.

[0101] C6은 C4와 동일한 폴리올 및 이소시아네이트 성분을 갖는다. C6과 C4의 차이는 지수(index)이다. C4는 90.5의 지수를 갖고, C6은 100.5의 지수를 갖는다. 이는 이소시아네이트의 함량이 더 높다는 것을 의미한다. 이들 예시 양자는, C4 및 C6에 대한 접착력 테스트로부터의 값이 C1의 것보다 2배 이상 높으므로, Hilumin® 기판에 대한 접착력을 향상시키기 위한 사슬 연장제의 효과가 100 미만, 및 100 초과의 인덱스에 대해서도 유효하다는 것을 나타낸다.

[0102] 상이한 사슬 연장제가 사용될 때, 제형 C7 및 C8에서도 동일한 것이 증명되었다. C7의 폴리올 성분은 10 중량%의 사슬 연장제를 함유한다. C7은 90.5의 지수로 준비되었고, 상응하는 접착력 결과는 C1의 것에 비해 3배 이상 높다. 동일한 폴리올 성분을 사용하지만 인덱스를 증가시킨 경우인 예시 C8에서, 접착력 테스트로부터의 값은 여전히 매우 높은 수준이다.

표 2

	C1	C9	E1	E2	C10
폴리올 1	10	10	10	10	10
폴리올 2	40	40	40	35	30
폴리올 3	2	2	2		
폴리올 4				2	2
가교제 1	3	3	3	3	3
가교제 2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
첨가물 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
첨가물 2	1	1	1	1	1
첨가물 3	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
첨가물 4	3	3	3	3	3
첨가물 5	3.77	3.77	3.77	3.77	3.77
촉매 1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
내연제(FR)	32	27	22	16	6
물	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
사슬 연장제 1					
사슬 연장제 2					
사슬 연장제 3			9		
사슬 연장제 4		5	1	1	1
사슬 연장제 5				20	35
총량	100	100	100	100	100
Iso	60	66.7	85.4	94.4	119.2
지수(index)	90.5	90.5	90.5	90	90
접착력 [N]	73	불가능	266	측정되지 않음	측정되지 않음
발포체의 FR 함량	20.0	16.1	11.9	8.2	2.7
발포체의 MDI 함량	37.5	40.0	46.1	48.6	54.4

[0103]

[0104] C9는 사슬 연장제로서 5 중량%의 방향족 디아민을 갖는다. 이러한 제형에서, 이소시아네이트 성분과 혼합된 이후에, 점도가 너무 빠르게 증가하였고, 이러한 제형으로 접착력 테스트를 수행하는 것이 불가능하다는 것이 관찰되었다. 디아민의 양을 낮추고, OH-종단된 사슬 연장제(E)와 조합함으로써, 테스트를 수행하는 것이 가능하였고, 예시 C1의 것보다 3배 이상 높은 아주 높은 접착력 값이 측정되었다. E1은 OH-종단된 사슬 연장제와 적은 양(<5 중량%)의 방향족 디아민의 조합이

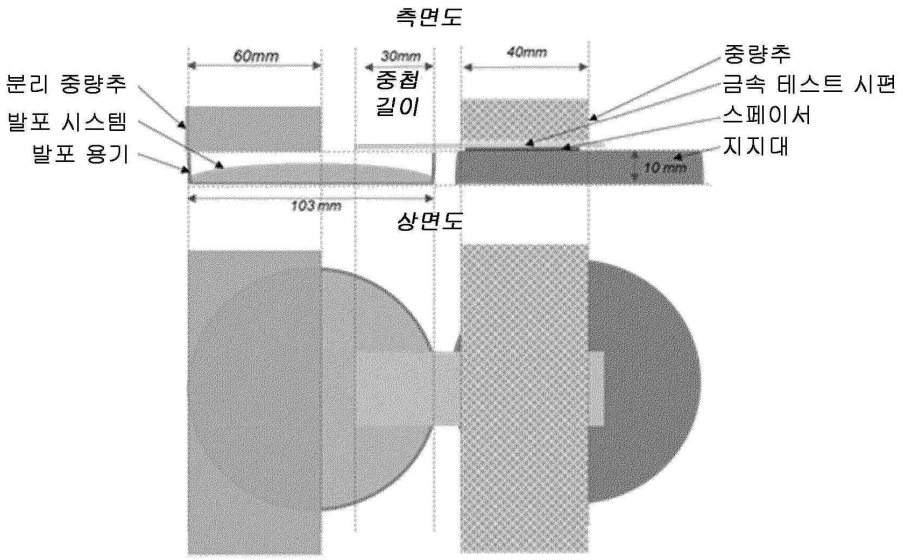
[0105] Hilumin® 기판에 대한 접착력을 향상시킬 수 있다는 점을 나타낸다.

[0106] E2 및 C10에서, 보다 높은 양의 사슬 연장제가 적용된다. 성분 (a) 내지 (f)에 기초한 11.4 중량%의 사슬 연장제 농도를 갖는 E2에서, 여전히 적합한 흰 코어를 갖는 발포체가 획득되는 한편, 성분 (a) 내지 (f)에 기초한 17.2 중량%의 사슬 연장제 농도를 갖는 C10의 경우, 발포체 형성 중의 높은 온도를 표시하는 발포체의 높은 중심부 온도를 표시하는 갈색을 띠는 코어를 나타낸다. 발포체 내의 온도 측정은, 5분간의 반응 시간 이후에, C10에 따른 발포체에 비해 E2에서, 약 20 ℃ 낮은 코어 온도를 나타낸다. 이러한 높은 온도는 포팅 중에 전지를 손

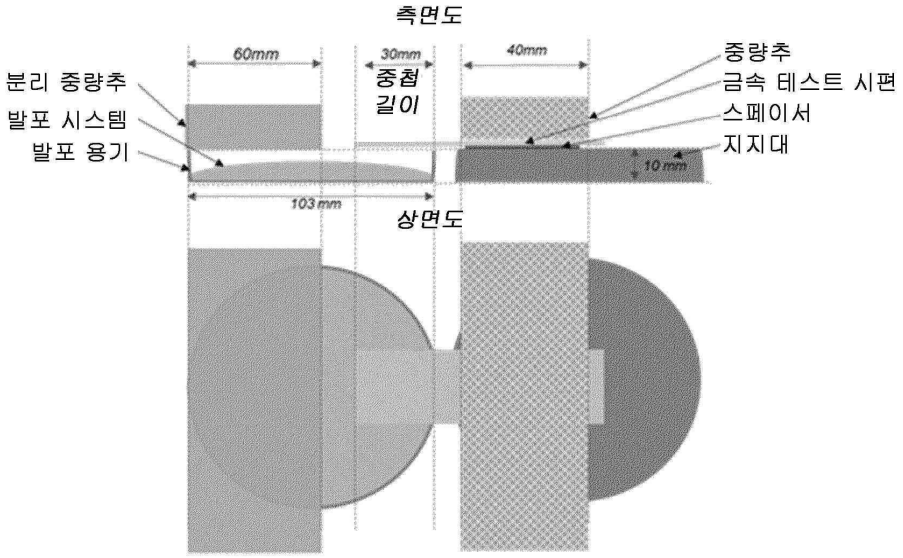
상시킬 가능성이 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

