



등록특허 10-2289614



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월17일

(11) 등록번호 10-2289614

(24) 등록일자 2021년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/58 (2006.01) C08G 18/09 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 18/58 (2013.01)

C08G 18/092 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7017442

(22) 출원일자(국제) 2014년11월19일

심사청구일자 2019년11월18일

(85) 번역문제출일자 2016년06월29일

(65) 공개번호 10-2016-0098291

(43) 공개일자 2016년08월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/074983

(87) 국제공개번호 WO 2015/078740

국제공개일자 2015년06월04일

(30) 우선권주장

13195137.8 2013년11월29일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

JP2003012750 A

W02013098034 A1

(73) 특허권자

巴斯프 에스아이

독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38

(72) 발명자

피셀 줄리아

독일 28201 브레멘 분텐토르스타인백 141

슈테 마르кус

독일 49324 멜레 베르크슈트라쎄 12

엘링 베렌트

독일 49448 램푀르데 반트스부르거 벡 45

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 가사 시간이 길고 경화가 빠른 폴리우레탄 시스템

(57) 요약

본 발명은 a) 폴리이소시아네이트, b) 우레탄기를 포함하는 화합물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입함으로써 얻을 수 있는 혼합물, c) 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물, 및, 임의로, d) 폴리올, e) 쇠 연장제, 및 f) 필러 및 추가의 첨가제를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 상기 혼합물을 완전히 반응시켜 폴리우레탄을 생성하는 폴리우레탄의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 화합물(b)에서 우레탄기 당량당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양은 0.0001~3.5이다. 본 발명은 또한 이러한 방법으로 얻을 수 있는 폴리우레탄 및 차량의 차체 부품의 제조를 위한 이러한 폴리우레탄의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/225 (2013.01)

C08G 18/3831 (2013.01)

C08G 18/4045 (2013.01)

C08L 75/04 (2013.01)

C08G 2115/02 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 폴리이소시아네이트,
- b) 20°C에서 고체 또는 액체 형태로 존재하는 1 이상의 우레탄기($-\text{NH}-\text{COO}-$)를 포함하는 화합물(여기서, 화합물은 $\text{NH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{COO}-$ 또는 둘 다를 포함하지 않음)에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입함으로써 얻을 수 있는 혼합물,
- c) 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물, 및, 임의로
- d) 폴리올,
- e) 쇄 연장제, 및
- f) 필러 및 추가의 첨가제

를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 이 혼합물을 반응시켜 폴리우레탄을 생성하는 폴리우레탄의 제조 방법으로서, 성분 b)에서 우레탄기당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양이 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온 및 우레탄기의 수를 기준으로 0.0001~3.5인 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 폴리이소시아네이트가 성분 a)로서 사용되고 성분 b)에서 우레탄기를 포함하는 화합물은 제2 폴리이소시아네이트와 알콜의 반응에 의해 얻을 수 있는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 폴리이소시아네이트가 성분 a)로서 사용되고 성분 b)에서 우레탄기를 포함하는 화합물은 OH기를 갖는 화합물과 제2 폴리이소시아네이트의 반응 생성물인 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 b)에서 우레탄기를 포함하는 화합물로서 2 이상의 OH기를 갖는 화합물과 제2 폴리이소시아네이트의 반응 생성물이 사용되고, 제2 폴리이소시아네이트는 화학양론적 과량으로 사용되는 것인 제조 방법.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 제2 폴리이소시아네이트는 디페닐메탄의 하나 이상의 이성체 또는 동족체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제2항 또는 제3항에 있어서, 제1 폴리이소시아네이트 및 제2 폴리이소시아네이트는 동일한 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 a) 및 b)에서 이소시아네이트기당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양은 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온 및 우레탄기의 수를 기준으로 0.0001~0.3인 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시드기를 포함하는 화합물은 문자당 2개, 3개 또는 더 많은 에폭시드기를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염은 염화리튬인 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)는 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 반응성 화합물을 포함하는 화합물 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 혼합하여 얻어지는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물은, 성분 a)의 이소시아네이트기에 대한 에폭시드기의 당량비가 0.1~2.0인 양으로 사용되고,

성분 b)에 이소시아네이트기가 존재하는 경우, 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물은, 성분 a) 및 b)의 이소시아네이트기에 대한 에폭시드기의 당량비가 0.1~2.0인 양으로 사용되는 것인, 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물을 보강 수단에 적용하고, 이어서 막 반응을 행하여 폴리우레탄을 얻는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 방법으로 얻을 수 있는 폴리우레탄.

청구항 14

제13항에 따른 폴리우레탄을 포함하는 차량용 차체 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 a) 폴리이소시아네이트, b) 우레탄기를 포함하는 화합물로 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입함으로써 얻을 수 있는 혼합물, c) 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물, 및, 임의로, d) 폴리올, e) 쇄 연장체, 및 f) 필러 및 추가의 첨가제를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 상기 혼합물을 완전히 반응시켜 폴리우레탄을 생성하는 폴리우레탄의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 화합물(b)에서 우레탄기당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양이 0.0001~3.5이다. 본 발명은 또한 이러한 방법으로 얻을 수 있는 폴리우레탄 및 차량의 차체 부품의 제조를 위한 이러한 폴리우레탄의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

특히 표면적이 큰 섬유 복합재의 제조를 위해, 항상 점도가 낮으면서 긴 오픈 시간을 나타내는 매트릭스 시스템과 같은 중합체 시스템이 요구되므로, 중합체 시스템이 경화하여 완성된 중합체를 생성하기 전에 유리 또는 탄소 섬유 또는 섬유 매트와 같은 보강 수단은 완전히 습윤된다. 그러나, 동시에, 중합체를 형성하기 위해 중합체 시스템이 매우 빠르게 경화하여 사이를 시간을 더 빠르게 하고 수익율을 증가시킬 필요가 있다. 일반적으로, 긴 오픈 시간은 에폭시드 시스템 및 폴리에테르 시스템에 의해서만 달성되지만, 이를 시스템은 일반적으로 긴 경화 시간을 필요로 한다.

[0003]

폴리우레탄 시스템의 부분에서 빠른 경화와 더불어 오픈 시간을 연장시키는 한 가능한 방법은 산 차단 촉매를 사용하는 것이다. 예컨대, EP 2257580호는 샌드위치 부품을 제조하기 위해 폴리우레탄계에 산 차단 아민 촉매를 사용하는 것을 개시한다. 그러나, 산 차단 촉매는 작업 시간을 몇분만 연장시킨다. 대조적으로, 수 시간까지의 처리 시간이 필요하다.

[0004]

WO 10121898호는 음이온에 관해서 두자리이고 염화리튬과 혼합된 우레아 프리폴리머(-NH-CO-NH-)로 일부 이루어지는 폴리이소시아네이트 성분을 개시한다. 이 성분이 디글리시딜 에테르 및 폴리올을 포함하는 제2 성분과 혼합될 때 및 이 혼합물이 80~90°C로 가열될 때, 재료의 체적 경화를 유도하는 빠른 반응이 존재한다.

[0005]

WO 12103965호는 WO 10121898호에 개시된 것과 동일한 촉매 작용에 기초하는 에폭시계 시스템을 개시한다. 이 경우 촉매 작용에 필요한 기는 LiCl와 음이온에 관해서 두자리인 카르복사미드기(-CO-NH₂)와 같이 질소 상에 위

치하는 2개의 H 원자를 통해 정의된다.

[0006] WO 13098034호는 할로겐화리튬에 더하여 양이온에 관해서 두자리인 기(-CO-NH-CO-)를 필요로 하는 반응성 혼합물을 포함한다. 이 명세서에 개시된 우레아 성분은 또한 다자리 비우렛기(-NH-CO-NH-CO-NH-)를 포함할 수 있다.

[0007] WO 13143841호는 음이온에 대하여 두자리이고 -CO-NH₂ 구조를 갖는 카르복사미드기와 조합하거나 또는 양이온에 관해서 두자리인 거동을 보이는 기(-CO-NH-CO-)와 조합하여 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염으로 이루어지는 삼량체화 촉매를 개시한다.

[0008] WO 10121898호, WO 12103965호, WO 13098034호, 및 WO 13143841호에 개시된 시스템의 단점은 충분한 활성을 발휘하기 위하여 우레아, 카르복실레이트 또는 비우렛 차단된 촉매가 비교적 다량으로 첨가되어야 하고 비교적 취약한 재료가 얻어진다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 과제는, 오픈 시간이 길고 수분 안에 경화될 수 있으며 WO 10121898호, WO 12103965호, WO 13098034호, 및 WO 13143841호와 비교하여 촉매 작용의 효율이 높아진 폴리우레탄 시스템을 제공하는 것이었다. 이 폴리우레탄 시스템은 광범위한 상이한 기계적 특성을 갖는 폴리우레탄의 제조를 가능하게 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 과제는 a) 폴리이소시아네이트, b) 우레탄기를 포함하는 화합물로 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입함으로써 얻을 수 있는 혼합물, c) 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물, 및, 임의로, d) 폴리올, e) 쇠 연장제, 및 f) 필러 및 추가의 첨가제를 포함하고 상기 화합물(b)에서 우레탄기당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양이 0.0001~1인 폴리우레탄 시스템에 의하여 달성되었다. 본 발명은 또한 본 발명의 폴리우레탄 시스템의 성분들을 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 이것을 완전히 반응시켜 폴리우레탄을 생성하는 폴리우레탄의 제조 방법에 관한 것이다.

[0011] 놀랍게도 성분(b)가 선행 기술의 두자리 또는 다자리 착물보다 적은 양으로 존재해야 하는 것으로 발견되었다. 여기서는, WO 10121898호, WO 12103965호, WO 13098034호, 및 WO 13143841호에 개시된 시스템과 대조적으로, 염 음이온 및 염 양이온과 관련하여 R-NH-CO-R(여기서, R은 수소가 아님) 형태의 한자리 우레탄기가 배타적으로 사용된다. 이로써 촉매 농도를 기준으로 효율이 10 퀘터 증가되거나 또는 130°C에서의 오픈 시간에 대하여 효율이 3 퀘터 증가된다. 이것에 대한 한 가능한 설명은 선행 기술의 두자리 또는 다자리 착물이 정전기적 상호작용을 통해 상대적으로 강하게 염 화합물에 결합할 수 있다는 것일 수 있다.

[0012] 폴리이소시아네이트(a)는 폴리우레탄의 제조를 위해 공지된 모든 지방족, 시클로지방족 및 방향족 이소시아네이트를 포함한다. 이들은 바람직하게는 2.5 미만의 평균 작용가를 가진다. 예는 2,2'-, 2,4'-, 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소시아네이트의 고급 다환 동족체(중합체 MDI)의 혼합물, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 또는 이의 올리고머, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI) 또는 이의 혼합물, 테트라메틸렌 디이소시아네이트 또는 이의 올리고머, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 또는 이의 올리고머, 나프탈렌 디이소시아네이트(ndi), 또는 이의 혼합물이다.

[0013] 폴리이소시아네이트(a)로서는, 예컨대 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 또는 이의 혼합물과 같은 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 디페닐메탄 디이소시아네이트는 그 유도체와의 혼합물로서도 사용될 수 있다. 이 경우 디페닐메탄 디이소시아네이트는 더 바람직하게는 10 중량% 이하, 더 바람직하게는 5 중량% 이하의 카르보디이미드, 우레트디온-, 또는 우레토이민-변성 디페닐메탄 디이소시아네이트, 특히 카르보디이미드 변성 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함한다.

[0014] 폴리이소시아네이트(a)는 또한 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 형태로 사용될 수 있다. 이들 폴리머는 예컨대 30~100°C의 온도에서, 바람직하게는 약 80°C에서 상기 개시한 과량의 폴리이소시아네이트(성분 (a-1))와 폴리올(성분 (a-2))을 반응시켜 프리폴리머를 제조함으로써 얻을 수 있다. 본 발명의 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 NCO 함량은 바람직하게는 5~32 중량% NCO, 더 바람직하게는 15~28 중량% NCO이다.

[0015] 폴리올(a-2)은 당업자에게 공지되어 있고 예컨대 문헌("Kunststoffhandbuch", 7, Polyurethane", Carl Hanser-

Verlag, 3판 1993, 3.1장)에 개시되어 있다. 따라서, 폴리올로서 예컨대 이하 (d)에서 개시되는 폴리올과 같은 폴리에테르 또는 폴리에스테를을 사용할 수 있다. 폴리올(a-2)로서는, 예컨대 폴리프로필렌 옥시드와 같이 2급 OH기를 갖는 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 폴리올(a-2)의 작용가는 바람직하게는 2~6, 더 바람직하게는 2~4, 더 특히 2~3이다. 특히 바람직하게는 폴리올(a-2)은 (b)에 개시된 바와 같이 소수성 물질을 포함하는 폴리에스테를을 포함한다.

[0016] 또한, 임의로, 쇠 연장제(a-3)를 반응에 첨가하여 폴리이소시아네이트 프리폴리머를 생성하는 것도 가능하다. 프리폴리머에 적합한 쇠 연장제(a-3)는 예컨대 디프로필렌 글리콜 및/또는 트리프로필렌 글리콜, 또는 디프로필렌 글리콜 및/또는 트리프로필렌 글리콜과 알킬렌 옥시드의 부가체, 바람직하게는 디프로필렌 글리콜과 같은 2가 또는 3가 알콜이다. 적합한 쇠 연장제는 또한 (e)에 개시되어 있다.

[0017] 이러한 폴리이소시아네이트 프리폴리머는 예컨대 US 3883571호, WO 02/10250호, 및 US 4229347호에 개시되어 있다.

[0018] 디페닐메탄 디이소시아네이트, 또는 단량체 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트와 그 유도체 및 작용가가 2~4인 폴리프로필렌 옥시드, 및 또한, 임의로, 디프로필렌 글리콜 또는 단량체의 혼합물을 베이스로 하는 폴리이소시아네이트 프리폴리머가 폴리이소시아네이트(a)로서 특히 바람직하게 사용된다.

[0019] 성분(b)로서는 우레탄기를 포함하는 화합물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입함으로써 얻을 수 있는 혼합물이 사용된다.

[0020] 여기서 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염으로서는 이소시아네이트(a), 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물(c), 및, 임의로, 폴리올(d) 사이의 반응을 촉진시키는 화합물이 사용된다. 이들 화합물은 특히 나트륨, 리튬, 마그네슘 및 칼륨의 염, 및 임의의 원하는 음이온을 갖는, 바람직하게는 카르복실산염과 같이 유기산의 음이온을 갖는, 더 바람직하게는 질산염, 할로겐화물, 황산염, 아황산염 및 인산염과 같이 무기산의 음이온을 갖는, 더욱 더 바람직하게는 질산염 또는 할로겐화물, 특히 질산염, 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물과 같이 모노프로톤산의 음이온을 갖는 암모늄 화합물, 바람직하게는 리튬 또는 마그네슘 화합물을 포함한다. 염화리튬, 브롬화리튬 및 이염화마그네슘, 특히 염화리튬을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염은 개별적으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염 외에, 이소시아네이트와 이소시아네이트 반응성 기의 반응을 촉진하는 추가의 화합물은 사용되지 않는다.

[0022] 우레탄기를 포함하는 화합물은 20°C에서 고체 또는 액체 형태로 존재하고 1 이상의 우레탄기(R-NH-CO-R'), 여기서 R은 수소 및/또는 COR"(이 아님)를 포함하는 임의의 원하는 화합물을 의미하는 것으로 해석된다. 여기서 성분(b)에서 우레탄기를 포함하는 화합물은 바람직하게는 1 이상의 OH기를 갖는 화합물과 제2 폴리이소시아네이트의 반응으로 얻을 수 있다. 이와 관련하여 50°C에서 액체인 화합물이 바람직하고, 실온에서 액체인 화합물이 더 바람직하다. 본 발명의 목적에서, "액체" 물질 또는 성분은 언급된 온도에서 10 Pas 이하의 점도를 갖는 것이다. 온도가 언급되지 않는 경우, 데이터는 20°C에 기초한다. 측정은 ASTM D445-11에 따라 이루어진다. 우레탄기를 포함하는 화합물은 바람직하게는 2 이상의 우레탄기를 가진다. 여기서 우레탄기를 포함하는 화합물의 분자량은 바람직하게는 200~15,000 g/mol, 더 바람직하게는 300~10,000 g/mol, 더 특히 500~1300 g/mol 범위이다. 우레탄기를 포함하는 화합물은 예컨대 제2 이소시아네이트로서 상기한 이소시아네이트(a1)와 1 이상의 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물, 예컨대 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜坦올, 헥산올과 같은 모노알콜 또는 BASF사의 일작용성 Pluriol® 제품과 같은 폴리(에틸렌 옥시드) 모노메틸 에테르와 같은 장쇄 프로포실화 또는 에톡실화 모노올, 예컨대, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부탄디올, 헥산디올과 같은 디알콜, 및/또는 개별적으로 또는 혼합물로 상기 이소시아네이트와 이하에 개시되는 폴리올(d) 및/또는 쇠 연장제(e)의 반응 생성물의 반응에 의해 얻을 수 있다. 우레탄기를 포함하는 화합물을 제조하기 위해서, 이소시아네이트 및 폴리올 둘다를 화학양론적 과량으로 사용할 수 있다. 모노알콜을 사용하는 경우, 이소시아네이트기 및 OH기를 또한 화학양론 비로 사용할 수 있다. 우레탄기를 포함하는 화합물이 분자당 2 이상의 이소시아네이트기를 갖는 경우, 이들은 폴리이소시아네이트(a)를 완전히 또는 부분적으로 대체할 수 있다. 반응은 통상적으로는 20~120°C의 온도, 예컨대 80°C에서 일어난다. 우레탄기를 포함하는 화합물의 제조에 사용되는 제2 이소시아네이트는 바람직하게는 디페닐메탄 디이소시아네이트의 이성체 또는 동족체이다. 더 바람직하게는 제2 이소시아네이트는 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트, 예컨대 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이

소시아네이트, 또는 이들의 혼합물이다. 여기서 디페닐메탄 디이소시아네이트는 그 유도체와의 혼합물로서 추가로 사용될 수 있다. 이 경우 디페닐메탄 디이소시아네이트가 더 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 중량% 이하의 카르보디이미드, 우레트디온- 또는 우레톤이민-변성 디페닐메탄 디이소시아네이트, 더 특히 카르보디이미드 변성 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하는 것이 가능하다. 한 특히 바람직한 실시양태에서, 우레탄기를 포함하는 화합물의 제조를 위한 제2 이소시아네이트 및 제1 이소시아네이트(a)는 동일하다.

[0023] 우레탄기를 포함하는 화합물은 또한 예컨대 카르보네이트를 모노아민과 반응시켜 우레탄기를 형성하는 것과 같은 다른 반응 경로를 통해 얻을 수 있다. 이 반응을 위해서, 예컨대, 프로필렌 카르보네이트를 약간 과량(1.1 eq)으로 예컨대 Jeffamin M 600과 같은 모노아민과 100°C에서 반응시킨다. 생성되는 우레탄도 마찬가지로 우레탄기를 포함하는 화합물로서 사용될 수 있다.

[0024] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 포함하는 혼합물 및 우레탄기를 포함하는 화합물은 예컨대 실온 또는 승온에서 예컨대 우레탄기를 포함하는 화합물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 이 목적에서 예컨대 단순 교반기와 같은 임의의 혼합기를 사용할 수 있다. 이 경우 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염은 순물질로서 또는 메탄올, 에탄올과 같은 일작용성 또는 다작용성 알콜 또는 쇄 연장제(e) 또는 물 중의 용액과 같은 용액의 형태로 사용될 수 있다. 한 특히 바람직한 실시양태에서는, 시판되는 프리폴리머계 이소시아네이트를 직접 용해 염과 혼합한다. 예컨대, 더 특히는 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리에테르 폴리올을 베이스로 하는, NCO 함량이 15~30%인 이소시아네이트가 이 목적에 적합하다. 이 종류의 이소시아네이트는 예컨대 BASF사로부터 상표명 Lupranat® MP 102로 시판된다.

[0025] 본 발명의 한 특히 바람직한 실시양태에서는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물에 용해시킨 후, 이 용액을 임의로 승온에서 이소시아네이트와 혼합한다.

[0026] 우레탄기를 포함하는 화합물의 제조에는 30~15,000 g/mol, 바람직하게는 100~900 g/mol, 특히 바람직하게는 400~600 g/mol의 분자량을 갖는 모노올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0027] 화합물(b)에서 우레탄기당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양은 각 경우 (우레탄기 당량당) 우레탄기 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 수를 기준으로 하여 0.0001~3.5, 바람직하게는 0.01~1.0, 더 바람직하게는 0.05~0.9, 더 특히 0.1~0.8이다.

[0028] 제1 폴리이소시아네이트(a) 및, 존재하는 경우, 착화합물(b)에서 이소시아네이트기당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양은 각 경우 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온 및 우레탄기의 수를 기준으로 하여 바람직하게는 0.0001~0.3, 더 바람직하게는 0.0005~0.02, 더 특히 0.001~0.01 당량이다.

[0029] 바람직하게는 25°C에서, 혼합물(b) 중의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염 사이에, 성분(b)로서의 우레탄기 함유 화합물과의 열가역적인 상호작용이 존재하며, 한편 50°C 초과, 바람직하게는 60~200°C, 더 특히 80~200°C의 온도에서는, 촉매 활성 화합물은 유리 형태로 존재한다. 본 발명의 의미에서, 열가역적인 상호작용은 여기서 25°C에서 반응 혼합물의 오픈 시간이 130°C에서보다 5 퀘터, 더 바람직하게는 적어도 10 퀘터, 더 특히 적어도 20 퀘터 길어진 경우라고 가정한다. 이 오픈 시간은 필요한 교반력이 Shyodu 젤 타이머 100형 2012 버전의 소정 교반력을 초과하는 정도로 일정한 온도에서 반응 혼합물의 점도가 증가하는 시간으로서 정의된다. 이 목적에서, 200 g 분량의 반응 혼합물을 제조하고, 1분 동안 1950 rpm에서 스피드믹서에서 혼합하고, 점도 및 반응 혼합물에 대하여 필요한 교반력이 젤 타이머의 교반력을 초과할 때까지 Shyodu 젤 타이머 100형 2012 버전 및 20 rpm에서의 연결 와이어 교반기를 이용하여 직경 7 cm의 PP 플라스틱 비이커에서 130 g의 혼합물을 오븐내 승온 또는 실온에서 교반하였다.

[0030] 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물(c)로서, 에폭시 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 모든 에폭시드 함유 화합물을 사용할 수 있다. 에폭시드기를 포함하는 화합물(c)은 바람직하게는 25°C에서 액체이다. 여기서 이러한 화합물들의 혼합물을 사용할 수도 있는데, 이들 혼합물은 바람직하게는 마찬가지로 25°C에서 액체이다.

[0031] 에폭시드기를 포함하고 본 발명의 목적을 위해 사용될 수 있는 이러한 화합물의 예는 다음과 같다:

[0032] I) 분자 내에 2 이상의 카르복실기를 갖는 화합물과 각 경우 에피클로로히드린 및 β -메틸에피클로로히드린을 반응시켜 얻을 수 있는 폴리글리시딜 및 폴리(β -메틸글리시딜) 에스테르. 이 반응은 유리하게는 염기의 존재에 의해 촉매된다.

[0033] 예컨대 2 이상의 카르복실기를 갖는 화합물로서 지방족 폴리카르복실산이 사용될 수 있다. 이러한 지방족 폴리카르복실산의 예는 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피렐산, 수베르산, 아젤라산, 및 이량체화 또는 삼

량체화된 리놀레산이다. 또한, 테트라히드로프탈산, 4-메틸테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 또는 4-메틸헥사히드로프탈산과 같은 환식 지방산을 사용하는 것도 가능하다. 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산과 같은 방향족 카르복실산, 및 또한 이를 카르복실산의 임의의 원하는 혼합물도 사용할 수 있다.

[0034] II) 알칼리 조건에서 또는 산성 촉매의 존재하에 2 이상의 알콜성 히드록실기 및/또는 폐놀성 히드록실기를 갖는 화합물과 에피클로로히드린 또는 β -메틸에피클로로히드린을 반응시킨 후 염기로 처리하여 얻을 수 있는 폴리글리시딜 또는 폴리(β -메틸글리시딜).

[0035] 이 종류의 글리시딜 에테르는 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 또는 고급 폴리(옥시에틸렌) 글리콜, 프로판-1,2-디올 또는 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 소르비톨과 같은 선형 알콜로부터 그리고 폴리에피클로로히드린으로부터 유도된다.

[0036] 이 종류의 추가의 글리시딜 에테르는, 1,4-시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄 또는 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판과 같은 시클로지방족 알콜로부터, 또는 N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린 또는 p,p'-비스(2-히드록시에틸아미노)디페닐메탄과 같이 방향족 기 및/또는 다른 작용기를 갖는 알콜로부터 얻을 수 있다.

[0037] 글리시딜 에테르는 또한, p-tert-부틸페놀, 레조르시놀 또는 히드로퀴논과 같은 단환식 폐놀, 또는 비스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,1,2,2-테트라카이스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판과 같은 다환식 폐놀을 베이스로 할 수 있다.

[0038] 히드록실기를 포함하고 글리시딜 에테르의 제조에 적합한 추가의 화합물은, 포름알데히드, 아세트알데히드, 클로르알데히드 또는 푸르푸르알데히드와 같은 알데히드와 예컨대 폐놀, 4-클로로페놀, 2-메틸페놀 또는 4-tert-부틸페놀과 같이 염소 원자 또는 C1-C9 알킬기로 치환되거나 비치환될 수 있는 폐놀 또는 비스페놀을 축합하여 얻을 수 있는 노볼락이다.

[0039] III) 2 이상의 아민 결합 수소 원자를 포함하는 아민과 에피클로로히드린의 반응 생성물의 염화수소 제거 반응에 의해 얻을 수 있는 폴리(N-글리시딜) 화합물. 이러한 아민의 예는 아닐린 n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, m-크실릴렌디아민 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄이다. 폴리(N-글리시딜) 화합물은 또한 트리글리시딜 이소시안우레이트, 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아와 같은 시클로알킬렌우레아의 N,N'-디글리시딜 유도체, 및 5,5-디메틸히단토인과 같은 히단토인의 디글리시딜 유도체를 포함한다.

[0040] IV) 예컨대 에탄-1,2-디티올 또는 비스(4-머캅토메틸페닐) 에테르와 같은 디티올로부터 얻을 수 있는 디-S-글리시딜과 같은 폴리(S-글리시딜) 화합물.

[0041] V) 비스(2,3-에폭시시클로펜틸) 에테르, 2,3-에폭시시클로펜틸 글리시딜 에테르, 1,2-비스(2,3-에폭시시클로펜틸옥시)에탄 또는 3,4-에폭시시클로헥실메틸 3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트와 같은 시클로지방족 에폭시 수지.

[0042] VI) (2-에틸헥실) 글리시딜 에테르, 이소프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르 또는 크레실 글리시딜 에테르와 같은 일작용성 에폭시 수지.

[0043] 본 발명의 범위 내에서 1,2-에폭시기가 상이한 헤테로원자들 또는 작용기들에 결합된 에폭시 수지를 사용하는 것도 가능하다. 이를 화합물은 4-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체, 살리실산의 글리시딜 에테르/글리시딜 에스테르, N-글리시딜-N'-(2-글리시딜옥시프로필)-5,5-디메틸히단토인 및 2-글리시딜옥시-1,3-비스(5,5-디메틸-1-글리시딜히단토인-3-일)프로판을 포함한다.

[0044] 성분(c)로서 (I)류 및 (II)류 화합물, 특히 (II)류 화합물이 특히 바람직하다.

[0045] 하나 이상의 에폭시드기를 포함하는 화합물(c)은 바람직하게는 폴리이소시아네이트(a)의 이소시아네이트기 및 또한 임의로 칙화합물(b)에 존재하는 이소시아네이트기에 대한 에폭시드기의 당량비가 0.1~2.0, 바람직하게는 0.2~1.8, 더 바람직하게는 0.3~1.0이 되도록 하는 양으로 사용된다. 여기서 에폭시드 분율이 높을수록 발열성이 커지므로 일반적으로 승온에서의 경화가 더 빨라지고, 반대로 그렇다.

[0046] 에폭시기당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양은 각 경우 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온 및 에폭시기의 수를 기준으로 하여 바람직하게는 0.00001 초과, 더 바람직하게는 0.00005~0.3이다.

- [0047] 본 발명의 목적에서 폴리올(d)로서는 2 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖고 350 이상, 바람직하게는 400 g/mol 이상, 더 바람직하게는 500 g/mol 이상의 분자량을 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 존재하는 이소시아네이트 반응성기는 OH-, SH-, NH-, 및 CH-산 기와 같은 기일 수 있다. 폴리올은 이소시아네이트 반응성 기로서 바람직하게는 실질적으로 OH기를 갖고, 더 바람직하게는 배타적으로 OH기를 가진다. 한 바람직한 실시양태에서, 폴리올은 이소시아네이트 반응성 기의 수를 기준으로 하여 40% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 더 바람직하게는 80% 이상, 더 특히 95% 이상의 2급 OH기를 가진다.
- [0048] 폴리올(d)로서 예컨대 폴리우레탄 화학에서 공지된 폴리에테르, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리에스테르를 사용할 수 있다. 바람직하게 사용되는 폴리올은 350~12,000, 바람직하게는 400~6000, 더 특히 500 내지 3000 미만의 수 평균 분자량을 갖고 바람직하게는 2~6, 바람직하게는 2~3의 평균 공칭 작용가를 갖는 폴리에테롤 및/또는 폴리에스테롤이다. 여기서 수 평균 분자량은 통상적으로는 DIN 53240에 따른 OH수의 측정 및 이후 $M_n = F_n * 1000 * 56.1/OH수$ 에 따른 계산을 통해 얻어지며, 사용되는 작용가는 공칭 작용가이다.
- [0049] 폴리올(d)의 사용은 선택적이다. 폴리올(d)을 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 성분 (c), (d), 및 (e)의 총 중량을 기준으로 한 폴리올(d)의 분율은 바람직하게는 10~90 중량%, 더 바람직하게는 40~85 중량%, 더 특히 60~80 중량%이다.
- [0050] 2~8의 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 폴리에테르를 및/또는 폴리에스테롤이 통상적으로 사용된다. 이들 화합물의 OH수는 통상 30~850 mg KOH/g의 범위, 바람직하게는 50~600 mg KOH/g의 범위 내에 존재한다.
- [0051] 폴리에테롤은 공지된 방법에 의해, 예컨대 촉매의 존재하에 결합된 형태로 2~8, 바람직하게는 2~6, 더 바람직하게는 2~4의 반응성 수소 원자를 포함하는 1 이상의 스타터 분자의 첨가로 알킬렌 옥시드의 음이온성 중합에 의해 얻어진다. 사용되는 촉매는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 같은 알칼리 금속 수산화물, 또는 나트륨 메톡시드, 나트륨 또는 칼륨 에톡시드 또는 칼륨 이소프로포록시드와 같은 알칼리 금속 알콕시드일 수 있고, 또는 양이온성 중합의 경우 루이스 산, 예컨대 오염화안티몬, 삼불화봉소 에테레이트 또는 표백토가 촉매로서 사용될 수 있다. 촉매로서 DMC 촉매라 일컬어지는 이중 금속 시안화물 화합물도 추가로 사용할 수 있다. 200 mg KOH/g 초과의 히드록실수를 갖는 폴리에테롤의 경우, 사용되는 촉매는 또한 예컨대 이미다졸과 같은 3급 아민일 수 있다. 이러한 폴리올은 예컨대 WO 2011/107367호에 개시되어 있다.
- [0052] 알킬렌 옥시드로서, 각 경우 단독으로 또는 혼합물의 형태로, 테트라히드로푸란, 1,2-프로필렌 옥시드, 또는 1,2- 및/또는 2,3-부틸렌 옥시드와 같이 알킬렌 라디칼에 2~4의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 화합물, 바람직하게는 1,2-프로필렌 옥시드, 1,2-부틸렌 옥시드 및/또는 2,3-부틸렌 옥시드, 더 특히 1,2-프로필렌 옥시드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] 고려되는 스타터 분자의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 수크로오즈와 같은 당 유도체, 소르비톨과 같은 헥시톨 유도체, 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘, 톨루엔디아민, 나프틸아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 1,3-프로판디아민, 1,6-헥산디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 또한 다른 1가 또는 다가 알콜 또는 일작용성 또는 다작용성 아민을 포함한다.
- [0054] 사용되는 폴리에스테르 알콜은 보통 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부탄디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨과 같이 1~12의 탄소 원자를 갖는 다가 알콜과 예컨대 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 테칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 및 나프탈렌디카르복실산의 이성체 또는 이의 무수물과 같이 2~12의 탄소 원자를 갖는 다작용성 카르복실산의 축합에 의해 제조된다.
- [0055] 폴리에스테르의 제조에서 추가의 출발 재료로서 소수성 물질을 사용할 수 있다. 소수성 물질은 비극성 유기 라디칼을 포함하고 히드록실, 카르복실산, 카르복실산 에스테르 또는 이의 혼합물에서 선택되는 1 이상의 반응성 기를 또한 갖는 수불용성 물질이다. 소수성 재료의 당량은 바람직하게는 130~1000 g/mol이다. 예컨대 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 라우르산 또는 리놀레산과 같은 지방산, 및 또한 예컨대 피마자유, 옥수수유, 해바라기유, 대두유, 코코넛유, 올리브유 또는 톤텁유와 같은 지방 및 오일이 사용될 수 있다. 폴리에스테르가 소수성 물질을 포함하는 경우, 폴리에스테르 알콜의 전체 단량체 함량 중 소수성 물질의 분율은 바람직하게는 1~30 몰%, 더 바람직하게는 4~15 몰%이다.
- [0056] 사용되는 폴리에스테롤의 작용가는 바람직하게는 1.5~5, 더 바람직하게는 1.8~3.5이다.

- [0057] 예컨대 물이 긴 오픈 시간 동안 축합되는 것을 방지하고자 하는 경우 또는 본 발명의 폴리우레탄이 가수분해에 대하여 특히 안정해야 하는 경우와 같이, 특히 소수성의 반응 혼합물을 제조하기 위해서, 사용되는 폴리올은 또한 지방 화학으로부터 히드록실 작용화된 화합물과 같은 히드록실 작용화된 소수성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0058] 사용될 수 있는, 지방 화학에서 유래하는 일련의 히드록실 작용성 화합물은, 공지되어 있다. 예는 피마자유, 포도씨유와 같은 히드록실 변성 오일, 블랙 쿠멘 오일, 호박씨유, 보리지씨유, 대두유, 밀배아유, 평지씨유, 해바라기유, 땅콩유, 살구씨유, 피스타치오 커넬 오일, 아몬드유, 올리브유, 마카다미아넛유, 아보카도유, 씨버顿유, 참깨유, 헤이즐넛유, 달맞이꽃유, 야생 장미유, 대마유, 엉겅퀴유, 호두유, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 박센산, 페트로셀린산, 가돌레산, 에루스산, 네르본산, 리놀레산, 리놀렌산, 스테아리돈산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산, 세르본산을 베이스로 하는 히드록실 변성 지방산 에스테르이다. 여기서 피마자유 및 이의 알킬렌 옥시드 또는 케톤-포름알데히드 수지와의 반응 생성물을 사용하는 것이 바람직하다. 후자의 화합물은 예컨대 Bayer AG사로부터 Desmophen® 1150 상표명으로 시판된다.
- [0059] 바람직하게 사용되는 지방 화학 폴리올의 추가의 군은 에폭시화된 지방산 에스테르의 개환과 알콜의 동시적인 반응 및 임의로 후속하여 추가의 에스테르 교환 반응을 통해 얻어질 수 있다. 먼저 이들 생성물에 존재하는 올레핀계 이중 결합의 에폭시화에 의해, 이어서 생성되는 에폭시드기와 1가 또는 다가 알콜의 반응에 의해, 히드록실기가 오일 및 지방으로 흡입된다. 이것은 에폭시드환, 히드록실기 또는 다가 알콜의 경우 더 많은 수의 OH기를 갖는 구조로부터 생성된다. 오일 및 지방은 보통 글리세롤 에스테르이므로, 상기 언급된 반응 동안 병행적인 에스테르 교환 반응이 추가로 일어난다. 이렇게 얻어지는 화합물은 분자량이 바람직하게는 500~1500 g/mol 범위내이다. 이 종류의 생성물은 예컨대 BASF사로부터 Sovernole®이란 상품명으로 시판된다.
- [0060] 본 발명의 한 특히 바람직한 실시양태는 폴리올(d)로서 피마자유를, 더 바람직하게는 피마자유만을 사용한다.
- [0061] WO 2013/127647호 및 WO 2013/110512호에 개시된 바와 같은 폴리에테롤/폴리에스테롤 혼성 폴리올도 폴리올로서 사용될 수 있다.
- [0062] 경도와 같은 기계적 특성을 변경하기 위하여, 쇠 연장제, 가교결합제 등, 임의로, 이들의 혼합물을 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 본 발명의 복합제의 제조에서 쇠 연장제(e)를 사용할 수 있다. 그러나, 동시에 쇠 연장제(e) 없이 행할 수도 있다.
- [0063] 저분자량 쇠 연장제 및/또는 가교결합제(e)가 사용되는 경우, 폴리우레탄 제조 분야에 공지된 쇠 연장제를 사용할 수 있다. 이들은 바람직하게는 2 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖고 500 g/mol 미만, 더 바람직하게는 60 내지 400 g/mol 미만, 더 특히 60 내지 350 g/mol 미만의 분자량에 사용되는 저분자량 화합물이다. 그러한 함량비의 예는, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데탄디올 및 비스(2-히드록시에틸)히드로퀴논, 1,2-, 1,3-, 1,4-디히드록시시클로헥산, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜과 같이 2~14, 바람직하게는 2~10의 탄소 원자를 갖는 지방족, 시클로지방족 및/또는 방향지방족 또는 방향족 디올, 1,2,4-, 1,3,5-트리히드록시시클로헥산, 글리세롤 및 트리메틸올프로판과 같은 트리올, 및 에틸렌 옥시드 및/또는 1,2-프로필렌 옥시드 및 상기 언급한 디올 및/또는 트리올을 베이스로 하는 저분자량의 히드록실 함유 폴리알킬렌 옥시드를 스타터 분자로서 포함한다. 추가의 가능한 저분자량 쇠 연장제 및/또는 가교결합제는 예컨대 문헌["Kunststoffhandbuch", 7권, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3판 1993, 3.2 및 3.3.2장]에 명시되어 있다. 쇠 연장제를 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0064] 필러 및 추가의 첨가제(f)로서, 물 흡착을 위한 첨가제, 난연제, 가수분해 억제제, 산화방지제, 및 내부 방출제와 같은 통상의 필러 및 기타 보조제를 사용할 수 있다. 이러한 물질은 예컨대 문헌["Kunststoffhandbuch", 7권, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3판 1993, 3.4.4 및 3.4.6 내지 3.4.11장]에 언급되어 있다.
- [0065] 필러, 특히 보강 활성을 갖는 필러는 자체 공지된 통상의 유기 및 무기 필러, 보강제 등이다. 개개의 예는 규산염 광물과 같은 무기 필러, 예컨대 미분 석영, 페로규산염, 예컨대 판온석, 사문석, 각섬석, 각섬암, 온석면 및 탈크; 카올린, 산화알루미늄, 산화티탄 및 산화철과 같은 금속 산화물, 백악과 같은 금속 염, 중정석 및 황화카드뮴, 황화아연과 같은 무기 안료, 및 또한 유리 등을 포함한다. 카올린(차이나 클레이), 미분 석영, 규산알루미늄, 및 황산바륨과 규산알루미늄의 공침전, 및 또한 규화석과 같은 섬유 형태의 천연 및 합성 광물, 임의로 사이징될 수 있는 다양한 길이의 금속 섬유 및 유리 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 고려되는 유기 필러의 예는 차콜, 멜라민, 수지, 시클로펜타디에닐 수지, 및 그래프트 중합체, 및 또한 셀룰로오스 섬유, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 및 방향족 및/또는 지방족 디카르복실산 에스테르를 베이스로 하는 폴리에스테르 섬유, 및 특히 탄소 섬유를 포함한다.

- [0066] 0.1~500, 더 바람직하게는 1~100, 더 특히 1~10 μm 의 평균 입경을 갖는 것들이 필러로서 사용하기 바람직하다. 이 맥락에서 직경은, 비구형 입자의 경우, 공간에서 최단축을 따른 그 범위를 의미한다. 비구형 입자, 예컨대 유리 섬유와 같은 섬유의 경우, 공간에서 그 최장축을 따른 범위는 바람직하게는 500 μm 미만, 더 바람직하게는 300 μm 미만이다. 유리 섬유 또는 미분된 석영이 필러로서 사용하기 바람직하다. 또한, 필러로서 가교결합된 필러, 예컨대 유리 섬유 매트, 탄소 섬유 매트 또는 천연 섬유 매트와 같은 직포 매트를 사용할 수도 있다. 이들 필러는 본 발명의 맥락에서 보강제로서 확인된다.
- [0067] 무기 필러 및 유기 필러는 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있으며 성분 (a) 내지 (e)의 중량을 기준으로 하여 유리하게는 0.5~30 중량%, 바람직하게는 1~20 중량%의 양으로 반응 혼합물에 혼입된다.
- [0068] 사용되는 물 흡착용 첨가제는 바람직하게는 알루미노규산나트륨, 알루미노규산칼륨, 알루미노규산칼슘, 알루미노규산세슘, 알루미노규산바륨, 알루미노규산마그네슘, 알루미노규산스트론튬, 알루미노인산나트륨, 알루미노인산칼륨, 알루미노인산칼슘 및 이들의 혼합물의 군에서 선택되는 알루미노규산염이다. 담체 물질로서 퍼마자유에 사용되는 알루미노규산나트륨, 알루미노규산칼륨, 및 알루미노규산칼슘의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0069] 물 흡착용 첨가제의 평균 입도는 바람직하게는 200 μm 이하, 더 바람직하게는 150 μm 이하, 더 특히 100 μm 이하이다. 본 발명의 물 흡착용 첨가제의 공극 크기는 바람직하게는 2~5 옹스트롬이다. 물 흡착용 무기 첨가제뿐만 아니라, 예컨대 오르토포르메이트, 트리이소프로필오르토포르메이트와 같은 공지된 물 흡착용 유기 첨가제도 사용할 수 있다
- [0070] 물 흡착용 첨가제가 첨가되는 경우, 이것은 폴리이소시안우레이트계의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 1 중량부 초과, 더 바람직하게는 1.2~2 중량부 범위의 양으로 첨가된다.
- [0071] 폴리우레탄 발포체가 생성될 수 있으나, 수분 제거제(water scavenger) 대신에 폴리우레탄 화학에 통상적인 화학적 및/또는 물리적 발포제를 사용할 수도 있다. 화학적 발포제는 예컨대 물 또는 포름산과 같이 이소시아네이트와 반응하여 기체상 생성물을 형성하는 화합물인 것으로 이해된다. 물리적 발포제는 폴리우레탄 제조 성분들에 용액 또는 유액으로 존재하고 폴리우레탄 형성 조건에서 기화하는 화합물로서 이해된다. 이들은 예컨대 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 및 예컨대 퍼플루오로헥산과 같은 과불화알칸, 및 에테르, 에스테르, 케톤, 아세탈 또는 이의 혼합물, 예컨대 4~8개의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 탄화수소, 또는 Solvay Fluorides LLC사의 Solkane® 365 mfc와 같은 히드로플루오로카본과 같은 다른 화합물이다. 발포제를 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0072] 난연제로서는 선행 기술로부터 공지된 난연제를 일반적으로 사용할 수 있다. 적합한 난연제의 예는, 브롬화 에테르(Ixol B 251), 디브로모네오펜틸 알콜, 트리브로모네오펜틸 알콜 및 PHT-4-디올과 같은 브롬화 알콜, 및 또한 예컨대 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2-클로로이소프로필) 포스페이트(TCPP), 트리스(1,3-디클로로로이소프로필) 포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트 및 테트라키스(2-클로로에틸) 에틸렌 디포스페이트와 같은 염화 포스페이트, 또는 이의 혼합물이다.
- [0073] 본 발명에 따라 제조된 경질 폴리우레탄 발포체를 난연성으로 하기 위해, 이미 언급한 할로겐 치환 포스페이트와는 별도로, 적린, 적린을 포함하는 제제, 팽창성 흑연, 산화알루미늄 수화물, 삼산화안티몬, 산화비소, 폴리인산암모늄 및 황산 칼슘과 같은 무기 난연제 또는 멜라민과 같은 시안우르산 유도체, 또는 폴리인산암모늄 및 멜라민, 및 또한, 임의로, 전분과 같은 2종 이상의 난연제의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0074] 추가의 액체 무할로겐 난연제로서, 디에틸 에탄포스포네이트(DEEP), 트리에틸 포스페이트(TEP), 디메틸 프로필 포스포네이트(DMPP), 디페닐 크레실 포스페이트(DPC) 등을 사용할 수 있다.
- [0075] 난연제는 본 발명의 목적에서 성분 (b) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 0~60 중량%, 더 바람직하게는 5~50 중량%, 더 특히 5~40 중량%의 양으로 사용된다.
- [0076] 내부 방출제로서 폴리우레탄 제조에서 통상적인 모든 방출제, 예컨대 디아민 용액 중 스테아르산아염과 같은 금속염 및 폴리이소부틸렌 숙신산의 유도체를 사용할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 폴리우레탄 시스템은 성분 (b) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.3 중량% 미만의 물을 가진다.
- [0078] 본 발명의 폴리우레탄은 성분 (a) 내지 (c) 및 임의로 (d) 내지 (f)를 혼합하여 반응 혼합물을 생성하고 상기 반응 혼합물의 완전 반응을 수행하여 폴리우레탄을 생성함으로써 제조된다. 본 발명의 목적에서 성분 (a) 내지 (f)의 혼합물은 이소시아네이트기를 기준으로 90% 미만의 전화율에서의 반응 혼합물로서 일컬어진다. 개개의 성

분들은 이미 예비혼합되어 있을 수 있다. 따라서, 예컨대, 성분(b)가 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않는다면, 폴리이소시아네이트(a) 및 우레탄기를 포함하는 화합물(b)에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입함으로써 얻을 수 있는 혼합물이 예비혼합될 수 있다. 마찬가지로, 성분 (c), (d), (e), 및 (f)가 예비혼합될 수 있다. 성분(b)가 이소시아네이트기를 포함하지 않는다면, 성분(b)도 이 혼합물에 첨가될 수 있다.

[0079] 본 발명의 반응 혼합물은 25°C에서 예컨대 60분 초과, 바람직하게는 90분 초과, 더 바람직하게는 120분 초과의 긴 오픈 시간을 가진다. 이 오픈 시간은 상기 개시한 바와 같이 점도 증가를 통해 측정된다. 70°C 초과, 바람직하게는 80°C 초과 내지 200°C, 더 바람직하게는 90~150°C의 온도로 온도가 증가할 때, 본 발명의 반응 혼합물은 예컨대 50분 미만, 바람직하게는 30분 미만, 더 바람직하게는 10분 미만, 더 특히 5분 미만에 빠르게 경화한다. 본 발명의 목적에서 본 발명의 반응 혼합물의 경화는 처음 점도가 이 처음 점도의 10배까지 증가한 것으로서 이해된다. 여기서 25°C에서의 오픈 시간과 130°C에서의 오픈 시간의 차이는 바람직하게는 40분 이상, 더 바람직하게는 1시간 이상, 매우 바람직하게는 2시간 이상이다.

[0080] 본 발명의 방법을 위한 이소시아네이트 지수는 예컨대 40~10,000, 바람직하게는 50~10,000으로 광범위하게 변화할 수 있다. 특히 상대적으로 연질 생성물의 경우, 예컨대, 상기 지수는 90~400, 바람직하게는 95~300일 수 있고, 특히 경질 생성물의 경우, 이것은 400 초과, 예컨대 401~2000, 더 바람직하게는 450~1500, 더 특히 450~1000이다. 이러한 식으로 재료 특성이 영향을 받을 수 있다. 상기 이소시아네이트 지수는 본 발명의 목적에서 이소시아네이트 반응성 기에 대한 이소시아네이트기의 화학양론비에 100을 곱한 것이다. 이소시아네이트 반응성기는 반응 혼합물에 존재하는 모든 이소시아네이트 반응성 기이며 에폭시드기를 갖는 화합물 및 화학적 발포제의 이소시아네이트 반응성 기를 포함하지만 이소시아네이트기 자체는 아니다.

[0081] 본 발명의 방법에 의해, 바람직하게는, 압밀 재료가 얻어지는데, 이것은 발포제가 첨가되지 않음을 의미한다. 처리 과정에서 축합에 의해 출발 성분들 또는 반응 혼합물로 전달되는 예컨대 대기 수분에 의한 소량의 물과 같은 소량의 발포제는 여기에 포함되지 않는다. 압밀 폴리우레탄은 실질적으로 가스 인클루전(gas inclusion)을 포함하지 않는 폴리우레탄이다. 압밀 폴리우레탄의 밀도는 바람직하게는 0.8 g/cm³ 초과, 더 바람직하게는 0.9 g/cm³ 초과, 더 특히 1.0 g/cm³ 초과이다.

[0082] 본 발명의 폴리우레탄은 그 제조에 있어 반응 혼합물의 빠른 경화 및 긴 오픈 시간이 유리한 모든 종류의 폴리우레탄에 사용될 수 있다. 여기서 생성되는 폴리우레탄이 특별한 온도 안정성 및 난연성을 가져야 하는 경우, 150 초과, 더 바람직하게는 400 초과의 이소시아네이트 지수가 선택된다. 본 발명의 폴리우레탄은 특히 높은 유리 전이 온도를 가진다. 투명한 폴리우레탄도 제조될 수 있다. 본 발명 방법은 섬유 복합재 성분의 제조에 바람직하게 사용된다. 이 목적에서, 유리 섬유 또는 탄소 섬유, 더 특히 섬유 매트와 같은 통상의 섬유가 본 반응 혼합물로 습윤된다. 본 발명의 반응 혼합물은 또한 자동차 구조에서 도어 요소와 같은 허니컴 복합 재료의 제조에 사용될 수 있다. 본 반응 혼합물은 추가적으로 풍력 에너지 설비용 날개 또는 자동차 외장 패널과 같은 구조적 샌드위치 부품의 제조를 위한 진공 주입 공정에서 사용될 수 있다. 추가의 용도의 예는 인발, 섬유 권취 기술, 및 중합체 성분의 빠른 경화와 긴 오픈 시간이 유리한 모든 용도를 포함한다. 이들 물품은 종래의 몰드, 바람직하게는 가열 가능한 몰드에서 통상의 방법으로 제조될 수 있다.

[0083] 바람직하게는, 성분 (b)에 사용되는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염은 제외하고, 이소시아네이트-폴리올 반응을 촉진하는 본 발명 방법에 사용되는 화합물이 존재하지 않으며, 특히 3급 아민기를 갖는 화합물을 베이스로 하는 통상의 폴리우레탄 촉매 중 어느 것도 사용되지 않는다. 본 발명의 폴리우레탄은 광범위하게 달라질 수 있는 뛰어난 기계적 특성이 두드러진다.

[0084] 본 발명의 추가의 대상은 본 발명의 방법으로 얻을 수 있는 폴리우레탄, 및 예컨대, 차량의 차체 부품, 문틀 또는 창틀, 또는 허니컴 보강 부품의 제조를 위한 수지 충전 성형(RTM), 수지 사출 성형(RIM) 또는 구조 반응 사출 성형(SRIM)에서; 예컨대, 차량 또는 풍력 설비의 구조 부품의 제조를 위한 진공 수지 주입에서; 예컨대, 압력에 안정한 컨테이너 또는 탱크의 제조를 위한 필라멘트 와인딩에서; 예컨대, 배관 및 배관 코팅의 제조를 위한 회전 코팅에서; 및 예컨대, 도어 및 윈도우 프로파일, 차량용 섬유 보강 부품, 풍력 설비, 안테나 또는 전선, 및 콘크리트용 보강봉의 제조를 위한 인발에서와 같이 다수의 복합 재료를 제조하기 위한 본 발명의 폴리우레탄의 용도이다. 본 발명의 폴리우레탄은 또한 예컨대 시트 몰딩 컴파운드(SMC) 또는 벌크 몰딩 컴파운드(BMC)용 프리프레그의 제조를 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 폴리우레탄에 의한 복합재는 또한 예컨대 차량 부품, 기차 부품, 항공 여행, 해양 용도, 풍력 설비, 구조 부품, 접착제, 포장, 포장재, 및 단열재의 높은 생산 단가 생산에 사용될 수 있다. 본 발명의 폴리우레탄은 또한 예컨대 배관 코팅용 코팅 또는 접착제와 같이 섬유 보강 없이 순수한 캐스팅 재료로서 사용될 수 있다, 본 발명 방법으로 제조된 폴리우레탄은 범퍼,

펜더 또는 루프 부품과 같은 차량의 차체 부품의 제조에 바람직하게 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0085] 이하 실시예를 참조하여 본 발명을 예시한다:

[0086] 출발 물질:

[0087] 폴리올 1 피마자유

[0088] 폴리올 2 글리세롤 개시된 폴리프로필렌 옥시드, 작용가 = 3, OHN = 400 mg KOH/g

[0089] 폴리올 3 아디프산계 폴리에스테르, 작용가 = 2, OHN = 56 mg KOH/g

[0090] GDE 1 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르

[0091] GDE 2 비스페놀 A계 디글리시딜 에테르, 예컨대 Huntsman사의 Araldite GY 250

[0092] ZM1 트리이소프로필 오르토포르메이트

[0093] ZM2 에탄올 및 Iso 1로 이루어지는 반응 생성물

[0094] ZM3 Iso 1과 BASF사로부터 상표명 "Pluriol® A 500 E"로 입수할 수 있는 500 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는 일작용성 폴리에틸렌 옥시드로 이루어지는 반응 생성물

[0095] Kat 1 LiCl 및 ZM3의 혼합물, ZM3 중 우레탄 결합의 수를 기준으로 0.50 당량 LiCl

[0096] Kat 2 LiBr 및 ZM2의 혼합물, ZM2 중 우레탄 결합의 수를 기준으로 0.65 당량 LiBr

[0097] Kat 3 MgCl₂ 및 ZM2의 혼합물, ZM2 중 우레탄 결합의 수를 기준으로 0.65 당량 MgCl₂

[0098] Kat 4 Knovel Critical Table(2판)에 따라 산술적으로 0.67 mol/L의 에탄올 농도로 용액에 포화된 LiCl

[0099] Kat 5 LiCl와 우레아 프리폴리머의 비발명 혼합물, Jeffamin M600 및 Iso 1 및 또한 0.50 당량 LiCl의 반응에 의해 얻을 수 있음, WO10121898호에 개시된 바와 같이 프리폴리머 중의 우레아 결합의 수 기준

[0100] Iso 1 카르보디이미드 변성 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 예컨대 "Lupranat MM 103" from BASF, NCO 함량 29.5%

[0101] Iso 2 고급 다호나 동족체를 포함하는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 예컨대 BASF사의 "Lupranat® M20", NCO 함량 31.5%

[0102] Iso 3 디페닐메탄 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트의 더 고급 다환 동족체 및 폴리에 테롤을 반응시켜 얻을 수 있는 프리폴리머, 작용가 2.4, NCO 함량 28.5%(BASF사의 Lupranat® MP 105)

[0103] ZM 2 및 3의 제조: 유리 플라스크에 모노올을 넣고 자기 교반기로 격렬히 교반하면서 이소시아네이트를 첨가하였다. 합성을 통해 온도 센서에 의하여 온도를 모니터링하였다. 이어서 반응이 개시될 때까지 70°C로 가열하였다. 반응이 그 자체로 가열되는 경우, 냉각을 위해 빙조를 사용하였고, 반응이 매우 느린 경우, 온도를 90°C로 더 올리고 교반을 30분 동안 계속하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 사용되는 모노올의 분자량에 따라, 생성물은 고체 또는 점성 액체였다.

[0104] Kat 1-3의 제조: 각각의 ZM 2 또는 3을 에탄올 중 용액으로 상응하는 양의 LiCl과 혼합하고, 이 혼합물을 70°C로 가열하고 이 온도에서 30분 동안 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 냉각시키고 과량의 에탄올을 회전 증발기에서 스트리핑하였다. 사용되는 ZM의 분자량에 따라, 생성물은 고체 또는 점성 액체였다.

[0105] 표 1에 따르면, 특정된 중량비로 특정된 성분 1 및 2를 1분 동안 1950 rpm으로 스피드믹서 내에서 실온에서 혼합하였다. 이어서 지수 700을 갖는 전체 혼합물을 실온에서 성분 1 및 2로부터 혼합하고, 1분 동안 1950 rpm으로 스피드믹서 내에서 교반하였다. 그 후 25°C 및 130°C에서 Shyodu 겔 타이머 100형 2012 버전을 이용하여 겔 타임을 측정하였다.

[0106]

[표 1]

성분 1				성분 2			오픈 시간		
폴리올 1	GDE 1	Kat 1	Iso 1	Iso 1	Kat 1	GDE 1	지수	RT	130°C
16.31	3.84	-	-	79.45	0.4	-	700	수 시간	< 10 분
16.31	-	-	-	79.45	0.4	3.84	700	수 시간	< 10 분
16.31	-	-	-	79.45	0.4	3.84	700	수 시간	< 10 분
16.31	3.84	-	-	79.45	0.4	-	700	수 시간	< 10 분
16.31	-	0.4	-	79.45	-	3.84	700	수 시간	< 10 분
16.31	-	-	79.45	-	0.4	3.84	700	수 시간	< 10 분
16.31	-	0.4	-	79.45	-	3.84	700	수 시간	< 10 분
16.31	-	-	79.45	-	0.4	3.84	700	수 시간	< 10 분
16.31	3.84	0.4	-	79.45	-	-	700	수 시간	< 10 분
16.31	-	0.4	79.45	-	-	3.84	700	수 시간	< 10 분
16.31	3.84	0.4	-	79.45	-	-	700	수 시간	< 10 분
16.31	-	0.4	79.45	-	-	3.84	700	수 시간	< 10 분
16.31	3.84	0.4	79.45	-	-	-	700	수 시간	< 10 분
16.31	3.84	-	79.45	-	0.4	-	700	수 시간	< 10 분
16.31	3.84	0.4	79.45	-	-	-	700	수 시간	< 10 분

[0107]

[0108]

표 1은 우레탄기를 포함하는 화합물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입함으로써 얻을 수 있는 본 발명의 혼합물(b)의 혼합 순서가 잠재 반응에 영향을 주지 않고 성분 1 및 성분 2 둘다에서 일어날 수 있음을 보여준다.

[0109]

표 2에 따르면, 언급된 성분들은 1분 동안 1950 rpm에서 스피드믹서 내에서 언급된 중량비로 실온에서 혼합되었다. 이어서 Shyodu 젤 타이머 100형 2012 버전을 이용하여 젤 타임을 측정하였다. 달리 언급하지 않는 한, 데이터는 중량부를 의미한다. "오픈 시간 차이"는 실온에서의 오픈 시간과 130°C에서의 오픈 시간 간의 차이 시간을 의미한다.

[0110]

[표 2]

	비교 1	비교 2	비교 3	비교 4	비교 5	실시예 1	실시예 2	실시예 3
폴리울 1	77.0	77.0	77.0	100.0	77.0	77.0	77.0	77.0
폴리울 2								
폴리울 3								
GDE 1	20.0	20.0	20.0		20.0	20.0	20.0	20.0
GDE 2								
ZM1	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	3.0	3.0
Kat 1						0.5		
ΣA comp.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.5	100.0	100.0
ZM 2		5.0						
Kat 1				0.5			0.5	0.5
Kat 2								
Kat 3								
Kat 4			2.3					
Kat 5					0.5			
Iso 1		95.0	97.7	99.5	99.5	100.0	99.5	99.5
Iso 2								
Iso 3	100.0							
ΣB comp.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
지수	420	410	420	500	500	40	100	500
흔합비	100:245	100:243	100:242	100:515	100:327	100:24	100:57	100:283
오픈 시간 (RT)	거의 반응 없음, 수시간에 걸쳐 점도 증가	거의 반응 없음, 수시간에 걸쳐 점도 증가	1분	거의 반응 없음, 수시간에 걸쳐 점도 증가	1주 초과	1주 초과	수 시간	1주 초과
오픈 시간 (130°C)	거의 반응 없음, 수시간에 걸쳐 점도 증가	거의 반응 없음, 수시간에 걸쳐 점도 증가	1분	거의 반응 없음, 수시간에 걸쳐 점도 증가	20 분	10 분	3 분	6 분
오픈 시간 차이	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가	1주 초과	1주 초과	수 시간	1주 초과

[0111]

[0112]

[표 2 계속]

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
폴리울 1	77.0	77.0	77.0	77.0		77.0		
폴리울 2					79.0			
폴리울 3						77.0		
GDE 1	20.0	20.0	20.0	20.0	21.0		20.0	100.0
GDE 2						20.0		
ZM1	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	
ΣA comp.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ZM 2								
Kat 1	0.5				0.5	0.5	0.5	0.5
Kat 2			5.0					
Kat 3				5.0				
Kat 4		0.5						
Iso 1	99.5		95.0	95.0	99.5	99.5	99.5	99.5
Iso 2								
Iso 3		99.5						
ΣB comp.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
지수	1700	410	410	410	500	500	700	500
혼합비	100:962	100:293	100:307	100:307	100:312	100:265	100:263	100:1102
오픈 시간 (RT)	1주 초과	20 분	수 시간	수 시간				
오픈 시간 (130 °C)	10 분	2 분	10 분	40 분	10 분	10 분	10 분	10 분
오픈 시간 차이	1주 초과	18 분	수 시간	수 시간				

[0113]

[0114]

표 2는, 우레탄기를 포함하는 화합물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입함으로써 얻을 수 있는 본 발명의 혼합물(b)의 첨가 없이는, 실온에서 관찰할 수 있는 반응 또는 지연 반응이 없음을 보여준다. 촉매의 첨가 없이 반응은 개시되지 않는다(비교 실험 1 및 2). 염화리튬을 첨가하면, 실온에서의 오픈시간 및 130°C에서의 오픈 시간 모두 약 1분(비교 3)이고, 지연 반응이 없다. 글리시딜 에테르 없이는, 마찬가지로 충분한 반응이 관찰되지 않는다(비교 4). 염에서 유래하는 양이온 또는 음이온에 대하여 두자리 거동을 보이는 구조가 사용되는 경우, 이러한 구조의 예는 WO10121898호의 비발명 kat 5와 같은 우레아(-NH-CO-NH-)이며, 긴 오픈 시간 RT 및 130°C에서 비교적 느린 경화를 갖는 시스템이 얻어진다(실시예 3(실시예 3은 비교; 둘다 지수가 500임)과 비교한 비교 실험 5(다시 6 중에서 취함)). 실시예 1 내지 11은 상이한 이소시아네이트 지수 및 이소시아네이트기를 갖는 상이한 화합물, 상이한 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염에 대하여 실온에서 긴 오픈 시간이 얻어지면서 130°C에서 빠른 경화가 달성됨을 입증한다. 여기서, 마찬가지로 에폭시 화합물을 형성하기에 충분한 우레탄기의 존재가 필수적이다(실시예 5).

[0115]

표 3a는 상이한 지수들에서 본 발명의 혼합물(b)에 의하여 생성되는 혼합물을 개시한다. 표 3b는 지수 뿐만 아니라 성분들의 추가의 혼합비도 변화시킨 여러가지 추가 혼합물을 개시한다.

[0116]

이 목적에서, 언급된 성분들을 1분 동안 1950 rpm으로 스피드믹서 내에서 언급된 중량비로 실온에서 혼합하였다. 이어서 혼합물을 30 x 20 x 0.2 cm의 치수를 갖고 상부가 열린 알루미늄 몰드에 도입하고 오븐에서 130°C에서 반응시켰다. 표 3a 및 b의 물성들을 표 3에 보고된 표준에 따라 측정하였다.

[0117]

[표 3a]

		실시예 11	실시예 12	실시예 1 [표 1]	실시예 13	실시예 14	실시예 2 [표 2]
폴리울 1		77	77	77	77	77	77
GDE1		20	20	20	20	20	20
ZM1		3	3	3	3	3	3
ΣA comp.		100	100	100	100	100	100
Iso 1		99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
Kat 1		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ΣB comp.		100	100	100	100	100	100
지수		50	90	100	150	250	500
흔합비		100 : 28	100:51	100:57	100:85	100:142	100:283
경도	DIN 53505	26 A	52 A	67 A	82 A	77 D	87 D
인장 강도 [MPa]	DIN EN ISO 527	측정불가	8.6	16.3	26.7	61.7	측정불가
피단 신장을 [%]	DIN EN ISO 527	측정불가	104	85	53	9	측정불가
탄성 모듈러스 [MPa]	DIN EN ISO 527	측정불가	20	13.9	267	1158	측정불가
인열 저항 [N/mm]	DIN ISO 34-1b B(b)	2.1	6.6	24.4	51.2	19.2	측정불가

[0118]

[표 3b]

		실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19
폴리울 1		79	79	79	79	79
GDE1		21	21	21	21	21
ZM1		0	0	0	0	0
ΣA comp.		100	100	100	100	100
Iso 1		95	95	95	95	95
Iso 2		0	0	0	0	0
Kat 1		5	5	5	5	5
ΣB comp.		100	100	100	100	100
지수		50	90	100	150	250
흔합비		100:34	100:59	100:65	100:98	100:164
경도	DIN 53505	22A	86D/35A	92D/44A	72 D	75 D
인장 강도 [MPa]	DIN EN ISO 527	n.m.	11.2	12.7	39	42
피단 신장을 [%]	DIN EN ISO 527	n.m.	80	55	8	3
탄성 모듈러스 [MPa]	DIN EN ISO 527	n.m.	24.9	34.8	1085.4	1440.5
인열 저항 [N/mm]	DIN ISO 34-1b B(b)	1.3	26.8	36.6	43.2	18.8

[0120]

[0121]

[표 3b 계속]

	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26
폴리울 1	77	77	77	77	77	77	77
GDE1	20	20	20	20	20	20	20
ZM1	3	3	3	3	3	3	3
ΣA comp.	100	100	100	100	100	100	100
Iso 1	0	0	0	0	0	0	0
Iso 2	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
Kat 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ΣB comp.	100	100	100	100	100	100	100
지수	260	365	470	575	680	1500	1700
혼합비	100:178	100:248	100:319	100:390	100:461	100:1018	100:1154
경도	78 D	81 D	82 D	85 D	85 D	85 D	85 D
인장 강도 [MPa]	43.3	56.5	69.9	76.4	80.7	6.7	7.1
파단 신경률 [%]	7	7	5	5	5	0	0
탄성 모듈러스 [MPa]	1535	2027	2664	2997	3139	2417	2619.7
인열 저항 [N/mm]	측정불가						

[0122]