



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월04일
(11) 등록번호 10-2643564
(24) 등록일자 2024년02월28일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/58 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08G 18/58 (2013.01)
C08G 18/225 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7037723</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년05월18일
심사청구일자 2021년05월18일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년12월28일</p> <p>(65) 공개번호 10-2018-0014079</p> <p>(43) 공개일자 2018년02월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/061060</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/188805
국제공개일자 2016년12월01일</p> <p>(30) 우선권주장
15169705.9 2015년05월28일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020140012987 A</p> | <p>(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 갈-보쉬-슈트라쎄 38</p> <p>(72) 발명자
피셀 율리아
독일 28201 브레멘 분텐토르스타인백 141
보케른 슈데판
중국 상하이 푸퉁 200137 치판 로드 레인 433 룸 501
슈틀 라그나르
독일 49078 오스나브뤽 카타리넨슈트라쎄 65</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **우수한 기계적 특성을 갖는 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물**

(57) 요약

본 발명은, 폴리이소시아네이트(a)와, 우레탄 기를 함유하는 화합물(R-NH-CO-R', 여기서 R은 수소가 아니고 CO R"이 아님)에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입하여 얻을 수 있는 혼합물(b), 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c), 및 NH₂ 및/또는 1급 OH 기를 갖는 화합물을 포함하는, 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물(d), 및 임의로 충전제 및 기타 첨가제(e)를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 상기 혼합물을 반응시켜 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물을 형성하는 것에 의한 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 화합물 (b) 중의 우레탄 기의 몰당 상기 반응 혼합물 중의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토류 금속 이온의 몰량은 0.0001~3.5이고 이소시아네이트 지수는 150보다 크다. 본 발명은 또한, 이러한 폴리우레탄-폴리이소시아네이트 화합물의 제조 방법, 및 또한, 차량 부품의 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/3206 (2013.01)

C08G 18/4045 (2013.01)

C08G 18/4829 (2013.01)

C08G 18/4841 (2013.01)

C08G 2115/02 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 폴리이소시아네이트와
- b) 우레탄 기를 함유하는 화합물(R-NH-CO-O-R', 여기서 R 및 R'은 독립적으로 유기 라디칼이고, R은 수소가 아니고 CO-R'이 아님)에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입하여 얻을 수 있는 혼합물,
- c) 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물, 및
- d) NH₂ 및/또는 1급 OH 기를 갖는 화합물을 포함하는, 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물, 및 임의로
- e) 충전제 및 기타 첨가제

를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 상기 혼합물을 반응시켜 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물을 형성하는 것에 의한 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물의 제조 방법으로서, 상기 화합물(b) 중의 우레탄 기의 몰당 상기 반응 혼합물 중의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토류 금속 이온의 몰량이 0.0001~3.5이고 이소시아네이트 지수가 150보다 큰 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(d)에서 모든 -NH₂ 및 -OH 기의 총합을 기준으로 1급 OH 및/또는 NH₂ 기의 몰량이 50% 이상인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, NH₂ 및/또는 1급 OH 기를 갖는 화합물을 포함하는, 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물(d)이, 50% 이상의 1급 OH 기를 갖는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(d)에서 50% 이상의 1급 -OH 기를 갖는 폴리에스테르의 분율이 50 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트(a)와의 혼합 전에, 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c) 및 NH₂ 및/또는 1급 OH 기를 갖는 화합물을 포함하는, 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물(d), 및 임의로 충전제 및 첨가제(e)를 혼합하여 폴리올 성분을 형성하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 폴리올 성분과의 혼합 전에, 폴리이소시아네이트(a) 및 우레탄 기를 함유하는 화합물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입하여 얻을 수 있는 혼합물(b)을 혼합하여 이소시아네이트 성분을 형성하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 폴리이소시아네이트가 폴리이소시아네이트(a)로서 사용되고, 성분(b) 중의 우레탄 기를 함유하는 화합물은 제2 폴리이소시아네이트 및 1 이상의 OH 기를 갖는 화합물의 반응 생성물이며, 상기 제1 폴리이소시아네이트 및 상기 제2 폴리이소시아네이트는 서로 동일 또는 상이한 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 제2 폴리소시아네이트는 디페닐메탄 디이소시아네이트의 하나 이상의 이성체 또는 동족체 또는 디페닐메탄 디이소시아네이트의 예비중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 제1 폴리소시아네이트와 제2 폴리소시아네이트가 동일한 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 에폭시드 기를 함유하는 화합물이 분자당 2개, 3개 또는 이보다 많은 에폭시드 기를 함유하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(b)는 폴리소시아네이트, 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 혼합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염이 염화리튬인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물이, 폴리소시아네이트(a) 중의 이소시아네이트 기 및 또한 착화합물(b)에 함유된 임의의 이소시아네이트 기에 대한 화합물(c) 중의 에폭시드 기의 당량비가 0.05~1.0인 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 따라 얻을 수 있는 폴리우레탄-폴리소시아누레이드 화합물.

청구항 15

제14항에 따른 폴리우레탄-폴리소시아누레이드 화합물을 이용하여 차량의 차체 부품을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리소시아네이트(a)와, 우레탄 기를 함유하는 화합물(R-NH-CO-O-R', 여기서 R은 수소가 아니고 CO-R'이 아님)에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입하여 얻을 수 있는 혼합물(b), 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c), 및 1급 아민 및/또는 1급 알콜 기를 갖는 화합물을 포함하는, 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물(d), 및 임의로 충전제 및 기타 첨가제(e)를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 상기 혼합물을 반응시켜 폴리우레탄-폴리소시아누레이드 화합물을 형성하는 것에 의한 폴리우레탄-폴리소시아누레이드 화합물의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 화합물 (b) 중의 우레탄 기의 몰당 상기 반응 혼합물 중의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토류 금속 이온의 몰량은 0.0001~3.5이고 이소시아네이트 지수는 150보다 크다. 본 발명은 또한 이러한 폴리우레탄-폴리소시아네이트 화합물의 제조 방법 및 또한 차량 부품의 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특히 예컨대 섬유 복합재와 같은 큰 표면적의 플라스틱 부품의 제조를 위해, 긴 오픈 타임을 갖는 플라스틱계가 요구된다. 따라서, 플라스틱계가 경화되어 플라스틱 완제품을 생성하기 전에, 예컨대 유리 또는 카본으로 제조된 섬유 또는 섬유 매트와 같은 보강재가 완전히 습윤되고 플라스틱계가 완전히 몰드를 충전한다. 그러나, 다른 요건은 플라스틱계가 매우 빠르게 경화하여 플라스틱을 제공함으로써 더 빠른 탈형 시간을 가능하게 하고 수익성을 증가시키는 것이다. 이러한 종류의 큰 표면적 섬유 복합재는, 예컨대, 자동차 또는 항공기 건설에 또는 풍

력 터빈 로터 블레이드의 제작에 사용된다. 특히 자동차 제조에서 차체 부품으로서 사용되는 부품들과 관련하여 추가의 요건은 기계 저항이 높을 것, 특히 충격 인성이 높을 것이다. 여기서, 넓은 온도 범위에 걸쳐 매우 대체로 일정한 기계적 특성을 확보하기 위하여, 생성물이 높은 유리 전이 온도를 가질 것과 양호한 기계적 특성이 특히 요망된다. 일반적으로, 요구되는 긴 오픈 타임은 에폭시계 또는 불포화 폴리에스테르계에 의해서만 달성되지만, 이것은 일반적으로 경화에 긴 시간이 소요된다.

- [0003] 표면적이 큰 이러한 플라스틱 부품의 통상적인 제조 방법은, 예컨대, 수작업 적층, 사출 성형, 수지 이송 성형 또는 RTM으로도 불리는 수지 사출 공정, 또는 예컨대 진공 보조 수지 이송 성형(VARTM) 공정과 같은 진공 보조 주입 공정, 또는 프리프레그 기술이다. 큰 부품들을 빠르게 고품질로 생산할 수 있으므로 진공 보조 주입 공정이 특히 바람직하다.
- [0004] 폴리우레탄계의 빠른 경화와 더불어 오픈 타임을 연장시키기 위한 하나의 옵션은 산-블록 촉매(acid-blocked catalyst)를 사용하는 것이다. 따라서, EP 2257580호는 샌드위치 부품의 제조를 위해 폴리우레탄계에 산-블록 아민 촉매를 사용하는 것을 개시한다. 그러나, 탈형 시간이 허용가능하게 짧은 경우, 산-블록 촉매는 작업 시간을 분 단위 수치만큼 연장시킬 수 있을 뿐이다. 그러나, 요구되는 것은 수 시간까지의 작업 시간이다.
- [0005] WO 2013057070호는 잠재적 반응성 삼량체화 촉매를 촉매로서 사용하는 섬유-보강된 폴리이소시아누레이트 성분의 제조를 개시한다. 이들 성분의 단점은 여전히 명백히 짧은 실온에서의 오픈 타임 및 또한 높은 취약성이다.
- [0006] WO 10121898호는, 염화리튬과 혼합된, 부분적으로 음이온에 대해서 두자리인 우레아 예비중합체(-NH-CO-NH-)로 이루어지는 폴리이소시아네이트 성분을 개시한다. 이 성분이 에폭시드 및 폴리올을 함유하는 제2 성분과 혼합되고, 생성되는 혼합물이 80~90℃로 가열되는 경우, 빠른 반응이 일어나, 물질의 경화(through-curing)를 유도한다.
- [0007] WO 12103965호는 WO 10121898호에 개시된 것과 동일한 촉매를 베이스로 하는 에폭시계 시스템을 개시한다. 이 경우, 촉매작용에 필요한 기는 LiCl과 음이온에 관해서 두자리인 카르복사미드기(-CO-NH₂)로서 질소 상에 위치하는 2개의 수소 원자를 통해 정의된다.
- [0008] WO 13098034호는, 할로겐화리튬 뿐만 아니라, 양이온에 관해서 두자리인 -(CO-NH-CO)-기를 필요로 하는 반응 혼합물을 포함한다. 본 명세서에 개시된 우레아 성분은 또한 다자리 뷰렛 기(-NH-CO-NH-CO-NH-)를 함유할 수 있다.
- [0009] WO 13143841호에는, 음이온에 관해서 두자리인 -CO-NH₂ 구조의 카르복사미드기와의 조합으로 또는 양이온에 관해서 두자리인 -(CO-NH-CO-)와 조합으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염으로 이루어지는 삼량체화 촉매가 개시되어 있다.
- [0010] WO 10121898호, WO 12103965호, WO 13098034호 및 WO 13143841호에 개시된 시스템의 단점은 충분한 활성을 갖기 위하여 우레아, 카르복실레이트 또는 뷰렛-블록(biuret-blocked) 촉매가 비교적 많은 양으로 첨가되어야 한다는 것이다. 얻어지는 재료는 비교적 취약하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은, 제조 단계에 있어서 실온에서는 긴 오픈 타임을 나타내고 승온에서는 수분 내에 경화할 수 있는 플라스틱 계, 더 구체적으로는 이소시아네이트 중첨가 화합물의 제조를 위한 반응성 계를 공급하는 것이었다. 여기서 촉매는 특히 WO 10121898호, WO 12103965호, WO 13098034 및 WO 13143841호에 비하여 매우 효과적이어야 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 목적은, 폴리이소시아네이트(a)와, 우레탄 기를 함유하는 화합물(R-NH-CO-O-R', 여기서 R은 수소가 아니고 CO-R'이 아님)에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 도입하여 얻을 수 있는 혼합물(b), 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c), 및 NH₂ 및/또는 1급 OH 기를 갖는 화합물을 포함하는, 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물(d), 및 임의로 충전제 및 기타 첨가제(e)를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 상기 혼합물을 반응시켜 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물을 형성하는 것에 의한 폴리우

레탄-폴리이소시아네이트 화합물의 제조 방법으로서, 상기 화합물 (b) 중의 우레탄 기의 몰당 상기 반응 혼합물 중의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토류 금속 이온의 몰량이 0.0001~3.5이고 이소시아네이트 지수가 150 보다 큰 폴리우레탄-폴리이소시아네이트 화합물의 제조 방법에 의해 달성된다. 본 발명의 특허 대상은 또한 이러한 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄-폴리이소시아네이트 화합물, 및 또한 풍력 발전을 위한 로터 블레이드의 제조에서 또는 차량 부품의 제조를 위한 이의 용도이다.

- [0013] 이하 제1 이소시아네이트(a)라고도 언급되는 폴리이소시아네이트(a)는 폴리우레탄의 제조를 위해 공지된 모든 지방족, 지환식 및 방향족 이소시아네이트를 포함한다. 이들은 바람직하게는 2.5 미만의 평균 작용가를 가진다. 예는 2,2', 2,4' 및 4,4' 디페닐메탄 디이소시아네이트, 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트와 디페닐메탄 디이소시아네이트의 고급 다환식 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, 나프틸렌 디이소시아네이트 (NDI), 또는 이의 혼합물이다.
- [0014] 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트, 예컨대 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 이의 혼합물이 폴리이소시아네이트(a)로서 사용하기에 바람직하다. 디페닐메탄 디이소시아네이트는 여기서 그 유도체와의 혼합물로서도 사용될 수 있다. 이 경우, 디페닐메탄 디이소시아네이트는 더 바람직하게는 10 중량% 이하, 더 특히 바람직하게는 5 중량% 이하의 카르보이미드-, 우레트디온- 또는 우레톤이민-변성 디페닐메탄 디이소시아네이트, 특히 카르보디이미드-변성 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함할 수 있다.
- [0015] 폴리이소시아네이트(a)는 또한 폴리이소시아네이트 예비중합체의 형태로도 사용될 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트 예비중합체는 예컨대 30~100℃의 온도, 바람직하게는 약 80℃에서, 상기 개시한 폴리이소시아네이트(구성성분 (a-1))를 과량으로 폴리올(구성성분 (a-2))과 반응시켜 예비중합체를 형성함으로써 얻을 수 있다. 본 발명의 폴리이소시아네이트 예비중합체의 NCO 함량은 바람직하게는 5~32 중량%의 NCO, 더 바람직하게는 15~28 중량%의 NCO이다.
- [0016] 폴리올(a-2)은 당업자에게 공지되어 있고 예컨대 문헌("Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl Hanser-Verlag, 3판 1993, 3.1 섹션)에 개시되어 있다. 따라서, 사용될 수 있는 폴리올의 예는 (d)에서 이하 개시되는 폴리올과 같은 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤이다. 사용되는 바람직한 폴리올(a-2)은 예컨대 폴리프로필렌 옥시드와 같이 2급 OH기를 함유하는 폴리올이다. 이들 폴리올(a-2)은 바람직하게는 2~6, 더 바람직하게는 2~4, 특히 2~3의 작용가를 가진다. 폴리올(a-2)은 또한 (b)에 개시된 바와 같은 소수성 물질을 함유하는 폴리에스테롤을 포함할 수 있다.
- [0017] 추가적으로, 임의로, 사슬 연장제(a-3)를 반응에 첨가하여 폴리이소시아네이트 예비중합체를 형성하는 것이 가능하다. 예비중합체를 위해 적합한 사슬 연장제(a-3)는 2가 또는 3가 알콜, 예컨대 디프로필렌 글리콜 및/또는 트리프로필렌 글리콜, 또는 디프로필렌 글리콜 및/또는 트리프로필렌 글리콜과 알킬렌 옥시드의 부가물, 바람직하게는 디프로필렌 글리콜이다. 적합한 사슬 연장제는 또한 (d)에 개시되어 있다.
- [0018] 이들 종류의 폴리이소시아네이트 예비중합체는 예컨대 US 3883571호, WO 02/10250호 및 US 4229347호에 개시되어 있다.
- [0019] 디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 단량체 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트와 이의 유도체 및 2~4개의 작용기를 갖는 폴리프로필렌 옥시드, 및 또한, 임의로, 디프로필렌 글리콜의 혼합물을 베이스로 하는 폴리이소시아네이트 예비중합체가 폴리이소시아네이트(a)로서 사용하기에 특히 바람직하다.
- [0020] 성분(b)로서는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 우레탄 기를 갖는 화합물에 도입함으로써 얻을 수 있는 혼합물이 사용된다.
- [0021] 이 맥락에서 사용되는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염은 이소시아네이트(a), 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c), 및, 임의로, 폴리올(d) 사이의 반응을 가속하는 화합물이다. 이들 화합물은 특히, 임의의 소정 음이온, 바람직하게는 카르복실레이트와 같은 유기산의 음이온, 더 바람직하게는, 니트레이트, 할라이드, 설페이트, 설파이트 및 포스페이트와 같은 무기산의 음이온, 더 바람직하게는 니트레이트 또는 할라이드, 특히 니트레이트, 클로라이드, 브로마이드 임의의 소정 음이온, 바람직하게는 카르복실레이트와 같은 유기산의 음이온, 더 바람직하게는, 니트레이트, 할라이드, 설페이트, 설파이트 및 포스페이트와 같은 무기산의 음이온, 더

바람직하게는 니트레이트 또는 할라이드, 특히 니트레이트, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드와 같은 단양성자산의 음이온을 갖는 또는 요오다이드와 같은 단양성자산의 음이온을 갖는, 나트륨, 리튬, 마그네슘 및 칼륨의 염, 및 암모늄 화합물, 바람직하게는 리튬 또는 마그네슘 화합물을 포함한다. 알칼리 금속 수산화물도 사용될 수 있다. 염화리튬, 브롬화리튬 및 디염화마그네슘, 및 특히 염화리튬을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염은 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0022] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염 외에, 이소시아네이트와 이소시아네이트-반응성 기의 반응을 가속하는 추가의 화합물을 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0023] 우레탄 기를 함유하는 화합물(b)은, 20°C에서 고체 또는 액체 형태로 존재하고 적어도 하나의 우레탄 기(R-NH-CO-O-R')를 갖는 임의의 소정 화합물을 포함하는 것으로 이해된다. R 및 R'은 여기서 유기 라디칼이고, R은 수소가 아니고 CO-R'이 아니다. 바람직하게는 R 및 R'은 서로 독립적으로 바람직하게는 1~50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 히드록카르빌 라디칼이다. 성분(b)에서 우레탄 기를 함유하는 화합물은 바람직하게는 적어도 하나의 OH기를 갖는 화합물과 제2 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 얻을 수 있다. 이 맥락에서, 50°C에서, 더 바람직하게는 실온에서 액체인 화합물이 바람직하다. 본 발명의 목적에서, "액체"인 성분 또는 물질은 특정 온도에서 10 Pas 이하의 점도를 갖는 것이다. 온도가 특정되지 않은 경우, 데이터는 20°C를 기준으로 한다. 이 맥락에서 측정은 ASTM D445-11에 따라 행해진다. 우레탄 기를 함유하는 화합물은 바람직하게는 2 이상의 우레탄 기를 가진다. 우레탄 기를 함유하는 화합물의 분자량은 바람직하게는 200~15,000 g/mol, 더 바람직하게는 300~10,000 g/mol, 더 특히 500~1300 g/mol 범위이다. 우레탄 기를 함유하는 화합물은, 예컨대, 제2 이소시아네이트로서 상기한 이소시아네이트(a1)와, 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 화합물, 예를 들어 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올과 같은 모노알콜 또는 장쇄 프로폭실화 또는 에톡실화 모노올, 예컨대 폴리(에틸렌 옥사이드) 모노메틸 에테르, 예컨대 BASF사의 일작용성 Pluriol® 제품, 예컨대, 디알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 및/또는 개별적으로 또는 혼합물로 상기 이소시아네이트와 폴리올 및/또는 이하 개시되는 사슬 연장제(d)의 반응 생성물의 반응에 의해 얻어질 수 있다. 우레탄 기를 함유하는 화합물의 제조를 위해 이소시아네이트 뿐만 아니라 폴리올도 화학양론적 과량으로 사용할 수 있다. 모노알콜을 사용하는 경우, 이소시아네이트 기 및 OH 기도 화학양론적 비로 사용될 수 있다. 모노알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 우레탄 기를 함유하는 화합물이 분자당 2 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 경우, 이들 기는 전체적으로 또는 부분적으로 폴리이소시아네이트(a)를 대체할 수 있다. 상기 반응은 통상적으로는 20~120°C의 온도, 예컨대 80°C에서 실시된다. 우레탄 기를 함유하는 화합물의 제조에 사용되는 제2 이소시아네이트는 바람직하게는 디페닐메탄 디이소시아네이트의 이성체 또는 동족체이다. 특히 바람직하게는 제2 이소시아네이트는 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트, 예컨대 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 이의 혼합물이다. 이 경우 디페닐메탄 디이소시아네이트는 그 유도체와의 혼합물로서 사용될 수도 있다. 디페닐메탄 디이소시아네이트는 여기서 특히 바람직하게는 10 중량% 이하, 더 특히 바람직하게는 5 중량% 이하의 카르보디이미드-, 우레트디온-, 또는 우레톤이민-변성 디페닐메탄 디이소시아네이트, 특히 카르보디이미도-변성 디페닐메탄 디이소시아네이트를 함유할 수 있다. 한 특히 바람직한 실시양태에서 우레탄 기를 함유하는 화합물의 제조를 위한 제1 이소시아네이트(a) 및 제2 이소시아네이트는 동일하다.

[0024] 우레탄 기를 함유하는 화합물은 예컨대 카르보네이트를 모노아민과 반응시켜 우레탄 기를 생성하는 것과 같은 대안적인 반응 경로를 통해 얻어질 수도 있다. 이 목적에서, 예컨대, 프로필렌 카르보네이트는 약간 과량(1.1 당량)으로 모노아민, 예컨대 Jeffamin M 600과 100°C에서 반응한다. 생성되는 우레탄도 마찬가지로 우레탄 기를 함유하는 화합물로서 사용될 수 있다.

[0025] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염 및 우레탄 기를 함유하는 화합물을 포함하는 혼합물은, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 우레탄 기를 함유하는 화합물에, 바람직하게는 액체 상태로, 예컨대 실온 또는 승온에서 혼합함으로써 얻어질 수 있다. 이것은 단순 교반기와 같은 임의의 혼합기를 사용하여 행해질 수 있다. 이 경우 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염은 순수한 물질로서 또는 예컨대 메탄올, 에탄올 또는 사슬 연장제와 같은 일작용성 또는 다작용성 알콜 중, 또는 수중 용액의 형태로 사용될 수 있다. 한 특히 바람직한 실시양태에서는, 용해된 염을 시판되는 예비중합체 이소시아네이트에 직접 첨가한다. 예컨대 특히 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리에테르 폴리올을 기준으로 NCO 함량이 15~30%인 이소시아네이트 예비중합체가 이 목적에 적합하다. 이 종류의 이소시아네이트는, 예컨대, BASF사로부터 상표명 Lupranat® MP 102로 시판된다.

[0026] 본 발명의 한 특히 바람직한 실시양태에서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염은 이소시아네이트-반응성 수

소 원자를 갖는 화합물에 용해되고, 이 용액은 이후 임의로 승온에서 이소시아네이트와 혼합된다.

- [0027] 특히 바람직하게는 우레탄 기를 함유하는 화합물은 30~15,000 g/mol, 바람직하게는 100~900 g/mol, 한 특히 바람직한 실시양태에서는, 400~600 g/mol의 분자량을 갖는 모노올을 사용하여 제조된다.
- [0028] 화합물(b)에서 우레탄 기의 몰당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 몰량은 0.0001~3.5, 바람직하게는 0.01~1.0, 더 바람직하게는 0.05~0.9, 더 특히 0.3~0.8이다.
- [0029] 제1 폴리이소시아네이트(a)에서 및 또한 존재하는 경우 착화합물(b)에서 이소시아네이트 기의 몰당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 몰량은 바람직하게는 0.0001~0.3, 더 바람직하게는 0.0005~0.02, 더 특히 0.001~0.01이다.
- [0030] 혼합물(b)에서 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염 간에, 바람직하게는, 25℃에서, 성분(b)로서의 우레탄기-함유 화합물과의 열가역적 상호작용이 존재하며, 반면에 50℃ 초과, 바람직하게는 60~200℃, 더 특히 80~200℃의 온도에서, 촉매 활성 화합물은 유리 형태이다. 본 발명의 목적에서, 25℃에서의 반응 혼합물의 오픈 타임이 130℃에서보다 5 이상, 더 바람직하게는 10 이상, 더 특히 20 이상의 팩터만큼 더 길어지는 경우 열가역적 상호작용이 추정된다. 여기서 오픈 타임은 그 시간 안에 일정 온도에서의 반응 혼합물의 점도가 필요한 교반력이 Shyodu Gel Timer, 모델 100, 버전 2012의 주어진 교반력을 초과하는 정도로 증가되는 시간으로서 정의된다. 이 목적에서 200 g의 반응 혼합물을 준비하고 Speedmixer에서 1950 rpm에서 1분 동안 혼합하고, 점도 및 이에 따라 반응 혼합물에 대해 요구되는 교반력이 겔 타이머의 교반력을 초과할 때까지 Shyodu Gel Timer, 모델 100, 버전 2012 및 20 rpm에서의 관련 와이어 교반기에 의하여 7 cm 직경의 PP 비이커에서 130 g의 혼합물을 실온 또는 오븐에서 증가하는 반응 온도에서 교반하였다.
- [0031] 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c)로서는 통상적으로 에폭시 수지의 제조에 사용되는 모든 에폭시드-함유 화합물을 사용할 수 있다. 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c)은 바람직하게는 25℃에서 액체이다. 바람직하게는 마찬가지로 25℃에서 액체인 이러한 화합물의 혼합물도 사용할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 목적에서 사용될 수 있는 에폭시드 기를 함유하는 화합물의 예는 다음과 같다:
- [0033] I) 분자 내에 2 이상의 카르복실기를 갖는 화합물을 각 경우 에피클로로히드린 및 [베타]-메틸에피클로로히드린과 반응시켜 얻을 수 있는 폴리글리시딜 및 폴리([베타]-메틸글리시딜) 에스테르. 이 반응은 유리하게는 염기의 존재에 의해 촉매된다.
- [0034] 2 이상의 카르복실기를 갖는 화합물로서 예컨대 지방족 폴리카르복실산을 사용할 수 있다. 이러한 지방족 폴리카르복실산의 예는 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤레인산 및 이량체화 또는 삼량체화된 리놀레산이다. 추가적으로 테트라히드로프탈산, 4-메틸테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 또는 4-메틸헥사히드로프탈산과 같은 환식 지방족 산도 사용될 수 있다. 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산과 같은 방향족 카르복실산, 및 이들 카르복실산의 임의의 요망되는 혼합물도 사용될 수 있다.
- [0035] II) 알칼리성 조건하에 또는 산성 촉매의 존재하에 2 이상의 알콜성 수산기 및/또는 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 에피클로로히드린 또는 [베타]-메틸에피클로로히드린과 반응시키고 이후 염기로 처리하여 얻을 수 있는 폴리글리시딜 또는 폴리([베타]-메틸글리시딜) 에테르.
- [0036] 이 유형의 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.
- [0037] 이 유형의 추가의 글리시딜 에테르는 1,4-시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄 또는 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판과 같은 지환족 알콜로부터 또는 방향족 기 및/또는 N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린 또는 p,p'-비스(2-히드록시에틸아미노)디페닐메탄과 같은 다른 작용기를 보유하는 알콜로부터 얻을 수 있다.
- [0038] 글리시딜 에테르는 또한 p-tert-부틸페놀, 레조르시놀 또는 히드로퀴논과 같은 단환식 페놀, 또는 비스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,1,2,2-테트라키스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판과 같은 다환식 페놀을 베이스로 할 수 있다.

- [0039] 히드록실기를 함유하고 글리시딜 에테르의 제조에 적합한 추가의 화합물은, 포름알데히드, 아세트알데히드, 클로르알데히드 또는 푸르푸랄알데히드와 같은 알데히드를, 염소 원자 또는 에컨대, 페놀, 4-클로로페놀, 2-메틸페놀 또는 4-tert-부틸페놀과 같은 C1 내지 C9 알킬기에 의해 치환되거나 비치환될 수 있는 페놀 또는 비스페놀과 축합하여 얻을 수 있는 노볼락이다.
- [0040] III) 2 이상의 아민-결합 수소 원자를 함유하는 아민과 에피클로로히드린의 반응 생성물의 탈염화수소화작용에 의해 얻을 수 있는 폴리(N-글리시딜) 화합물. 이러한 아민은, 예컨대, 아닐린, n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, m-크실릴렌디아민 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄이다. 폴리(N-글리시딜) 화합물은 또한 트리글리시딜 이소시아누레이트, 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아와 같은 시클로알킬렌우레아의 N,N'-디글리시딜 유도체, 및 5,5-디메틸히단토인과 같은 히단토인의 디글리시딜 유도체를 포함한다.
- [0041] IV) 예컨대 에탄-1,2-디티올 또는 비스(4-머캅토메틸페닐) 에테르와 같이, 디티올로부터 얻을 수 있는 디-S-글리시딜 유도체와 같은 폴리(S-글리시딜) 화합물.
- [0042] 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 지환식 에폭시 수지.
- [0043] VI) 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 이소프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르 또는 크레실 글리시딜 에테르와 같은 일작용성 에폭시 수지.
- [0044] 본 발명의 맥락에서 1,2-에폭시 기가 상이한 헤테로원자들 또는 작용기들에 결합되어 있는 에폭시 수지를 마찬가지로 사용할 수 있다. 이들 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)프로판올을 포함한다.
- [0045] (I)류 및 (II)류의 화합물, 더 특히 (II)류의 화합물이 성분(c)로서 특히 바람직하다.
- [0046] 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c)은 바람직하게는 폴리이소시아네이트(a) 내의 이소시아네이트 기 및 또한, 임의로, 착화합물(b)에 함유된 이소시아네이트 기에 대한 에폭시드 기의 당량비가 0.1~2.0, 바람직하게는 0.2~1.8, 더 바람직하게는 0.3~1.0인 양으로 사용된다. 에폭시드 분율이 더 높으면 더 높은 수준의 발열성 열 생성이 유도되어, 일반적으로 승온에서의 경화가 더 빨라지고 반대도 마찬가지이다.
- [0047] 에폭시 기의 몰당 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 몰량은 바람직하게는 0.00001 초과이고 특히 바람직하게는 0.00005~0.3이다.
- [0048] NH₂ 및/또는 1급 OH 기를 갖는 화합물을 포함하는 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물(d)로서는, 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는, 폴리우레탄 화학에서 공지된 임의의 바람직한 화합물을 사용할 수 있다. 이들 화합물은, 350 g/mol 이상, 400 g/mol 이상, 더 바람직하게는 500 g/mol 이상의 분자량을 갖는, 비교적 고분자량의 화합물을 포함하며, 예는 폴리에테롤 및 폴리에스테롤과 같은 폴리아민 및 폴리올이다. 분자량 분포가 존재하는 경우, 본 발명의 목적을 위한 기준은 달리 명시하지 않는 한 수평균 분자량이다. 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 비교적 고분자량의 화합물 외에, 예컨대 경도와 같은 기계적 특성을 개질할 목적에서, 사슬 연장제, 가교결합제 또는 그밖에, 임의로, 이의 혼합물을 성분(d)에 사용할 수 있다.
- [0049] 저분자량 사슬 연장제 및/또는 가교결합제가 사용되는 경우, 폴리우레탄의 제조와 관련하여 공지된 사슬 연장제가 사용될 수 있다. 이들은 바람직하게는 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖고 350 g/mol 미만, 더 바람직하게는 60 내지 35 g/mol 미만의 분자량을 갖는 저분자량 화합물이다. 고려되는 것들의 예는 2~14개, 바람직하게는 2~10개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환식 및/또는 방향지방족 또는 방향족 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올 및 비스-(2-히드록시에틸)히드로퀴논, 1,2-, 1,3- 및 1,4-디히드록시시클로헥산, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리올, 예컨대 1,2,4- 및 1,3,5-트리히드록시시클로헥산, 글리세롤 및 트리메틸올프로판, 및 개시제 분자로서 상기한 디올 및/또는 트리올을 베이스로 하고 에틸렌 옥시드 및/또는 1,2-프로필렌 옥시드를 베이스로 하는 저분자량의 히드록실-함유 폴리알킬렌 옥시드이다. 추가의 가능한 사슬 연장제 및/또는 저분자량의 가교결합제는 예컨대 문헌("Kunststoffhandbuch, 7권, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3판 1993, 3.2 및 3.3.2 섹션)에 기재되어 있다. 각 경우 성분(b)의 화합물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 미만, 더 바람직하게는 5~30 중량%, 매우 바람직하게는 10~20 중량%의 사슬 연장제 및/또는 가교결합제를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0050] 폴리올로서 화합물(d)에, 예컨대, 폴리우레탄 화학에서 공지된 폴리에테르, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 폴리 에스테르를 사용할 수 있다. 바람직하게 사용되는 폴리올은, 350~12,000, 바람직하게는 400~6000, 더 특히 500 내지 3000 미만의 수평균 분자량을 갖고 바람직하게는 2~6, 바람직하게는 2~3의 평균 공칭 작용가를 갖는 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테롤이다. 여기서 수평균 분자량은 통상 DIN 53240에 따라 OH수를 결정한 후 식($M_n = F_n * 1000 * 56.1 / \text{OH수}$)에 따라 계산함으로써 얻어지며, 사용되는 작용가는 공칭 작용가이다.
- [0051] 2~8개의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테롤이 보통 사용된다. 이들 화합물의 OH수는 통상적으로 20~850 mg KOH/g 범위, 바람직하게는 50~600 mg KOH/g 범위이다.
- [0052] 폴리에테르 폴리올은, 결합된 형태로 2~8개 바람직하게는 2~6개, 더 바람직하게는 2~4개의 반응성 수소 원자를 함유하는 하나 이상의 개시제 분자의 첨가와 알킬렌 옥시드의 음이온 중합에 의하는 것과 같은 공지된 방법에 의해 촉매의 존재하에 얻어진다. 사용되는 촉매는 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화 칼륨, 또는 알칼리 금속 알콕사이드, 예컨대 나트륨 메톡사이드, 나트륨 또는 칼륨 에톡사이드 또는 칼륨 이소프로폭사이드, 또는 양이온 중합의 경우 루이스산, 예컨대 오염화안티몬, 삼불화붕소 에테레이트 또는 촉매로서의 표백 토이다. 추가로 DMC 촉매로서 공지된 이중 금속 시안화물 화합물을 촉매로서 사용할 수 있다. > 200 mg KOH/g의 히드록실수를 갖는 폴리에테르 폴리올의 경우, 예컨대 이미다졸과 같은 3급 아민도 촉매로서 사용될 수 있다. 이러한 폴리올은 예컨대 WO 2011/107367호에 개시되어 있다.
- [0053] 알킬렌 옥시드로서는, 에틸렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 1,2-프로필렌 옥시드, 또는 1,2- 및/또는 2,3-부틸렌 옥시드와 같이, 알킬렌 라디칼 중에 2~4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 화합물이 각 경우 단독으로 또는 혼합물의 형태로 바람직하게 사용되며, 바람직하게는 에틸렌 옥시드, 1,2-프로필렌 옥시드, 1,2-부틸렌 옥시드 및/또는 2,3-부틸렌 옥시드, 특히 에틸렌 옥시드 및/또는 1,2-프로필렌 옥시드가 사용된다.
- [0054] 고려되는 개시제 분자는, 예컨대, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 수크로오스와 같은 당 유도체, 소르비톨과 같은 헥시톨 유도체, 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘, 톨루엔디아민, 나프틸아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 4,4'-메틸렌 디아닐린, 1,3,-프로판디아민, 1,6-헥산디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 또한 다른 2가 또는 다가 알콜 또는 일작용성 또는 다작용성 아민을 포함한다.
- [0055] 사용되는 폴리에테르 폴리올은 통상적으로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부탄디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨과 같이 2~12개의 탄소 원자를 갖는 다작용성 알콜과, 예를 들어 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 데칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 및 나프탈렌디카르복실산의 이성체 또는 이의 무수물과 같이 2~12개의 탄소 원자를 갖는 다가 카르복실산을 축합하여 제조된다.
- [0056] 폴리에스테르의 제조시 추가의 출발 물질로서 소수성 물질을 사용하는 것도 가능하다. 소수성 물질은 비극성 유기 라디칼을 함유하고 히드록실, 카르복실산, 카르복실산 에스테르 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 반응성 기를 보유하는 수불용성 물질이다. 소수성 물질의 당량은 바람직하게는 130~1000 g/mol이다. 예컨대, 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 라우르산 또는 리놀레산과 같은 지방산, 및 또는 예컨대, 피마자유, 옥수수유, 해바라기유, 대두유, 코코넛유, 올리브유 또는 톨유와 같은 지방 및 오일이 사용될 수 있다. 폴리에스테르가 소수성 물질을 함유하는 경우, 폴리에스테르 알콜의 총 단량체 함량의 비율로서 소수성 물질의 분율은 바람직하게는 1~30 몰%, 더 바람직하게는 4~15 몰%이다.
- [0057] 사용되는 폴리에스테롤의 작용가는 바람직하게는 1.5~5, 더 바람직하게는 1.8~3.5이다.
- [0058] 예컨대 긴 오픈 타임 동안 물의 축합 혼입이 방지되어야 하는 경우 또는 본 발명의 폴리우레탄-폴리이소시아네이트 화합물 가수분해에 대하여 특히 안정하여야 하는 경우와 같이, 특히 소수성 반응 혼합물을 제조하기 위하여, 사용되는 폴리올은 또한 유지 화학으로부터의 히드록시-작용기화된 화합물과 같은 히드록시-작용기화된 소수성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0059] 공지되어 있고 사용될 수 있는, 지방 화학으로부터의 일련의 히드록실-작용성 화합물이 존재한다. 예는 피마자유, 히드록실-변성 오일, 예컨대 포도씨유, 블랙 커민유, 호박씨유, 보리지씨유, 대두유, 밀 배아유, 평지씨유, 해바라기유, 땅콩유, 살구씨유, 피스타치오유, 아몬드유, 올리브유, 마카다미아넛 오일, 아보카도유, 씨버튼 오일, 참깨유, 헤이즐넛유, 달맞이꽃 종자유, 야생장미유, 대마유, 영경귀유, 호두유, 히드록실-변성되고 미리스틀레산, 팔미톨레산, 올레산, 박센산, 페트로셀린산, 가돌레산, 에루스산, 네르본산, 리놀레산, 리놀렌산, 스테아리돈산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산, 세레본산을 주성분으로 하는 지방산 에스테르이다. 여기서 피

마자유 및 이것의 산화알킬렌 또는 케톤-포름알데히드 수지와의 반응 생성물을 사용하는 것이 바람직하다. 마지막 거론된 화합물은 예컨대 Bayer AG사에 의하여 Desmophen® 1150이란 이름으로 시판된다.

- [0060] 바람직하게 사용되는 추가 군의 지방-화학 폴리올은 에폭시화된 지방산 에스테르의 교환 반응과 동시에 알콜과의 반응 및 임의로 후속되는 추가의 에스테르 교환 반응을 통해 얻어질 수 있다. 유지(油脂)로의 히드록실기의 혼입은 주로 이들 생성물에 존재하는 올레핀 이중 결합의 에폭시화, 이후 생성되는 에폭시 기와 1가 또는 다가 알콜의 반응을 통해 일어난다. 이것은 에폭시환으로부터 히드록실기 또는 다작용성 알콜의 경우 높은 수의 OH기를 갖는 구조를 생성한다. 유지는 보통 글리세롤 에스테르이므로, 병행되는 에스테르 교환 반응이 상기 언급한 반응 동안 추가적으로 진행된다. 따라서, 얻어지는 화합물의 분자량은 바람직하게는 500~1500 g/mol 범위이다. 이 종류의 생성물은 예컨대 BASF사로부터 Sovermole®의 상표명으로 입수가 가능하다.
- [0061] -NH₂ 기를 갖는 화합물로서는, 폴리에테르아민으로서 공지된 폴리옥시알킬렌아민을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 폴리옥시알킬렌아민은 바람직하게는 아민-말단 폴리알킬렌 옥시드, 일반적으로 폴리옥시에틸렌 및/또는 폴리옥시프로필렌 옥시드이며, 이것은 2 이상의 작용가를 갖고 350 g/mol 이상, 예컨대 350~6000 g mol⁻¹, 바람직하게는 380~5100 g mol⁻¹의 수평균 분자량을 가진다. 또한, 아민-말단 폴리테트라히드로푸란(PTHF)을 사용할 수 있다. 폴리에테르아민의 아민기는 1급 아민기이다. 하나의 폴리에테르아민만을 사용하는 것도 가능하다. 폴리에테르아민(b)은 특히 디아민 또는 트리아민이다. 이들 종류의 화합물은 예컨대 Huntsman사에 의해 Jeffamine®이란 이름으로 시판되고 폴리에테르아민으로서 BASF사에 의해 Baxxodur®란 이름으로 시판된다.
- [0062] 폴리아민은 일반적으로 해당 폴리알콜의 접촉 아미노화에 의해 제조된다. 바람직하게는 아미노화되는 폴리에테르 알콜 및 폴리에스테르 알콜의 제조는 성분(a2)의 설명과 관련하여 위에서 이미 기재하였다. 특히, 2 또는 3의 작용가를 갖는 폴리프로필렌 옥시드는 반응되어 해당 디- 또는 트리아민을 형성한다.
- [0063] 여기서 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물이 -NH₂ 기 또는 OH 기를 갖는 화합물(d)을 포함한다는 것은 본 발명에 필수이다. 특히 바람직하게는, 성분(d)는 평균 50% 이상, 예컨대 50% 내지 100%, 더 바람직하게는 75% 내지 100%, 더 특히 90% 내지 100%의 1급 OH 기를 갖는 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 전체적으로 성분(d)의 -NH₂ 기 및 OH 기의 총합에서 -NH₂ 기 및 1급 OH 기의 비율은 50% 이상, 더 바람직하게는 적어도 75% 내지 100%, 매우 바람직하게는 85% 내지 100%, 더 특히 95% 내지 100%이다. 성분(d)는 성분(d)의 NH₂ 기 및 OH 기의 총합을 기준으로 바람직하게는 50% 미만, 더 바람직하게는 20% 미만의 NH₂ 기를 함유하고, 특히 이것을 함유하지 않는다.
- [0064] 한 특히 바람직한 실시양태에서, 성분(d)는 성분(d)의 화합물의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상의 폴리에테르, 더 바람직하게는 90~100% 중량%의 폴리에테르를 함유한다. 특히 폴리에테르 제조 동안, 알칼리성으로 제조된 폴리에테르가 실질적인 촉매 잔기를 함유하지 않도록 주의하여야 한다. 성분(d) 중의 알칼리 금속의 잔량은 바람직하게는 100 ppm 미만, 더 바람직하게는 50 ppm 미만, 더 바람직하게는 20 ppm 미만, 더 특히 10 ppm 미만이다.
- [0065] 성분(d)의 화합물의 비율은, 성분(c) 및 (d)의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 10~95 중량%, 더 바람직하게는 40~85 중량%, 더 특히 60~80 중량%이다.
- [0066] 성분(d)는 성분(d)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온을 함유한다. 더 바람직하게는 성분(d) 중의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양은 성분(d)의 총 중량을 기준으로 0.005 미만, 더 바람직하게는 0.003 미만, 더 특히 0.001 중량% 미만이다.
- [0067] 성분 (c) 및 (d)는 성분(c) 및 (d)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온을 함유한다. 특히 바람직하게는 성분 (c) 및 (d) 중의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양은 성분 (c) 및 (d)의 총 중량을 기준으로 0.005 미만, 더 바람직하게는 0.003 미만, 더 특히 0.001 중량% 미만이다.
- [0068] 성분 (c), (d) 및 (e)는 더 바람직하게는 성분 (c), (d) 및 (e)의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 미만의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온을 함유한다. 특히 바람직하게는 성분 (c), (d) 및 (e) 중의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 이온의 양은 성분 (c), (d) 및 (e)의 총 중량을 기준으로 0.005 미만, 더 바람직하게는 0.003, 더 특히 0.001 중량% 미만이다.
- [0069] 충전제 및 추가의 첨가제(들)로서 물 흡착용 첨가제, 난연제, 가수분해 억제제, 항산화제 및 내부 방출제와 같

은 통상의 충전제 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 3.4.11 섹션)에 언급되어 있다.

- [0070] 충전제, 특히 보강 충전제는 자체 공지된 통상의 유기 및 무기 충전제, 보강제 등이다. 구체적인 예는 이하를 포함한다: 규산 광물과 같은 무기 충전제, 예컨대 미분 석영, 필로실리케이트, 예컨대 안티고라이트, 사문석, 각섬석, 각섬암, 온석면, 및 탈크; 카올린, 산화알루미늄, 산화티탄 및 산화철과 같은 금속 산화물, 백악, 중정 석과 같은 금속염, 및 황화카드뮴, 황화아연과 같은 무기 안료, 및 또한 유리 등. 카올린(차이나 클레이), 미분 석영, 규산알루미늄 및 황산바륨과 규산알루미늄의 공침전물, 및 또한 규회석과 같은 섬유 형태의 천연 및 합성 광물, 임의로 사이징될 수 있는 상이한 길이의 금속 섬유 및 유리 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 고려되는 유기 충전제의 예는 이하를 포함한다: 목탄, 멜라민, 로진, 시클로펜타디에닐 수지 및 그래프트 중합체, 및 또한 셀룰로오스 섬유, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 방향족 및/또는 지방족 디카르복실산 에스테르를 베이스로 하는 폴리우레탄 및 폴리에스테르 섬유, 및 특히 카본 섬유.
- [0071] 사용하기 바람직한 충전제는 평균 입자 직경이 0.1~500, 더 바람직하게는 1~100, 더 특히 1~10 μm 인 것들이다. 여기서 비구형 입자의 경우의 직경은 공간에서 최단축을 따른 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 미분 석영이 충전제로서 사용하기 바람직하다. 가교결합 충전제, 예컨대 유리 섬유 매트, 카본 섬유 매트 또는 천연 섬유 매트와 같은 직물 매트도 충전제로서 사용될 수 있다. 이들 충전제는 본 발명의 맥락에서 보강제로서 확인된다.
- [0072] 무기 및 유기 충전제는 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있고 유리하게는 성분 (a) 내지 (e)의 중량을 기준으로 0.5~30 중량%, 바람직하게는 1~20 중량%의 양으로 반응 혼합물에 혼입된다.
- [0073] 사용되는 바람직한 물 흡착용 첨가제는 알루미늄규산나트륨, 알루미늄규산칼륨, 알루미늄규산칼슘, 알루미늄규산세슘, 알루미늄규산바륨, 알루미늄규산마그네슘, 알루미늄규산스트론튬, 알루미늄인산나트륨, 알루미늄인산칼륨, 알루미늄인산칼슘, 및 이들의 혼합물의 군에서 선택되는 알루미늄규산염이다. 피마자유 비히클 중 알루미늄규산나트륨, 알루미늄규산칼륨, 및 알루미늄규산칼슘의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0074] 물 흡착용 첨가제의 평균 입도는 바람직하게는 200 μm 이하, 더 바람직하게는 150 μm 이하, 특히 100 μm 이하이다. 본 발명의 물 흡착용 첨가제의 기공 크기는 바람직하게는 2~5 μm 이다. 물 흡착용 무기 첨가제 외에, 오르토포스포메이트, 예컨대 트리소프로필 오르토포스포메이트와 같은 공지된 물 흡착용 유기 첨가제를 사용하는 것도 가능하다.
- [0075] 물 흡착용 첨가제가 첨가되는 경우, 이것은 중합체계의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 1 중량부 초과, 더 바람직하게는 1.2~2 중량부 범위의 양으로 첨가된다.
- [0076] 기포가 생성되어야 하는 경우, 물 스캐빈저 대신에, 폴리우레탄 화학에서 통상적인 화학적 및/또는 물리적 발포제를 사용하는 것도 가능하다. 화학적 발포제는 이소시아네이트와의 반응의 결과로서 예컨대 물 또는 폼산과 같은 기체상 생성물을 형성하는 화합물인 것으로 이해된다. 물리적 발포제는 폴리우레탄의 성분에 용액 또는 에멀션으로 존재하고 폴리우레탄의 형성 조건에서 증발하는 화합물인 것으로 이해된다. 예는 탄화수소, 할로젠화 탄화수소, 및 기타 화합물, 예컨대, 퍼플루오로헥산과 같은 과불화 알칸, 플루오로클로로히드록사본, 및 에테르, 에스테르, 케톤, 아세톨 또는 이의 혼합물, 예컨대 4~8개의 탄소 원자를 갖는 (시클로)지방족 탄화수소, 또는 Solvay Fluorides LLC사의 Solkane® 365 mfc와 같은 히드로클로로카본이다. 발포제를 첨가하지 않는 것이 바람직하다.
- [0077] 사용될 수 있는 난연제는 일반적으로 선행 기술로부터 공지된 난연제이다. 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-디클로로이소프로필) 포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트 및 테트라키스(2-클로로에틸)에틸렌 디포스페이트와 같은 염화 포스페이트, 또는 이의 혼합물이다.
- [0078] 본 발명에 따라 생성되는 폴리우레탄-폴리이소시아네이트 발포체에 난연성을 부여하기 위하여, 이미 언급한 할로젠-치환된 포스페이트 외에, 적린, 적린을 함유하는 제제, 팽창성 흑연, 산화알루미늄 수화물, 삼산화안티몬, 산화비소, 폴리인산암모늄 및 황산 칼슘과 같은 무기 난연제, 또는 멜라민과 같은 시아누르산 유도체, 또는 폴리인산암모늄 및 멜라민과 같은 2 이상의 난연제의 혼합물, 및 또한, 임의로, 전분을 또한 사용할 수 있다.
- [0079] 추가의 액체 무할로젠 난연제로서, 디에틸 에탄포스포네이트(DEEP), 트리에틸 포스페이트(TEP), 디메틸 프로필

포스포네이트(DMPP), 디페닐 크레실 포스페이트(DPK) 등을 사용할 수 있다.

- [0080] 본 발명의 맥락에서, 난연제는 성분 (b) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0~60 중량%, 더 바람직하게는 5~50 중량%, 더 특히 5~40 중량%의 양으로 사용된다.
- [0081] 사용될 수 있는 내부 방출제는 폴리우레탄의 제조에 통상적인 모든 방출 제제이며, 예는 스테아르산아연과 같은 디아민 중 용액으로서의 금속염 및 폴리이소부틸렌속산산의 유도체이다.
- [0082] 본 발명의 중합체계는 성분 (b) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.3 중량% 미만의 물을 함유한다.
- [0083] 본 발명의 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물은 성분 (a) 내지 (d) 및 임의로 (e)를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고 반응 혼합물을 반응시켜 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물을 형성함으로써 제조된다. 여기서 본 발명의 목적에서, 성분 (a) 내지 (e)의 혼합물은 이소시아네이트 기를 기준으로 90% 미만의 반응 전환율에서의 반응 혼합물로서 일컬어진다. 개개의 성분들은 이미 예비 혼합되어 있을 수 있다. 따라서, 예컨대, 성분(b)가 이소시아네이트-반응성 기를 함유하지 않는다면, 폴리이소시아네이트(a) 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 우레탄 기를 함유하는 화합물에 도입함으로써 얻을 수 있는 혼합물(b)이 예비 혼합될 수 있다. 마찬가지로, 성분 (c), (d) 및 임의로 (e)가 예비 혼합될 수 있다. 성분(b)가 이소시아네이트 기를 함유하지 않는다면, 성분(b)도 이 혼합물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 이소시아네이트(a)와의 혼합 전에, 하나 이상의 에폭시드 기를 함유하는 화합물(c) 및 NH₂ 및/또는 1급 OH 기를 갖는 화합물을 포함하는 2 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물(d), 및 임의로 충전제 및 첨가제(e)를 혼합하여 폴리올 성분을 형성한다.
- [0084] 본 발명의 반응 혼합물은 25℃에서 60분 초과, 예컨대, 바람직하게는 90분 초과, 더 바람직하게는 120분 초과인 긴 오픈 타임을 가진다. 여기서 오픈 타임은 점도 증가를 통해 상기 개시된 바와 같이 결정된다. 70℃ 초과, 바람직하게는 80℃ 초과 내지 200℃, 더 바람직하게는 90~150℃의 온도로 온도를 높이는 것은, 50분 미만, 예컨대, 바람직하게는 30분 미만, 더 바람직하게는 10분 미만, 더 특히 5분 미만에 본 발명의 반응 혼합물을 빠르게 경화시킨다. 본 발명의 목적에서 본 발명의 반응 혼합물의 경화는 초기 점도로부터 초기 점도의 10배까지의 증가를 의미한다. 여기서 25℃에서의 오픈 타임과 130℃에서의 오픈 타임의 차이는 바람직하게는 40분 이상, 더 바람직하게는 1시간 이상, 매우 바람직하게는 2시간 이상이다.
- [0085] 본 발명의 방법을 위한 이소시아네이트 지수는 150 초과, 예컨대 160~5000, 바람직하게는 180~1000이다. 본 발명의 맥락에서 이소시아네이트 지수는 이소시아네이트-반응성 기에 대한 이소시아네이트 기의 화학양론비에 100을 곱한 것을 의미한다. 이소시아네이트-반응성 기는 에폭시드 기를 갖는 화합물 및 화학 발포제를 포함하는 반응 혼합물 중에 존재하는 이소시아네이트와 반응성인 모든 기이지만 이소시아네이트 기 자체는 아니다.
- [0086] 본 발명의 방법에 의하면, 바람직하게도, 치밀한 재료가 얻어진다. 즉, 발포제가 첨가되지 않는다. 소량의 발포제, 예컨대 대기 습도를 통해 공정 과정에서 반응 혼합물 또는 출발 성분에 축합되는 소량의 물은 여기서 제외된다. 치밀 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물은 실질적으로 가스 혼입이 없는 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물을 의미한다. 치밀 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물의 밀도는 바람직하게는 0.8 g/cm³ 초과, 더 바람직하게는 0.9 g/cm³ 초과, 더 특히 1.0 g/cm³ 초과이다.
- [0087] 본 발명의 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물은 그 제조에 반응 혼합물의 빠른 경화 및 긴 오픈 타임이 유리한 모든 종류의 폴리이소시아네이트 중축합 생성물에 이용될 수 있다. 여기서, 생성되는 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물이 특별한 온도 안정성 및 난연성을 가져야 하는 경우, 150 초과, 더 바람직하게는 250 초과인 이소시아네이트 지수가 선택된다. 본 발명의 폴리이소시아네이트 중축합 생성물은 바람직하게는 150℃ 이상, 더 바람직하게는 170℃ 이상, 더 특히 200℃ 이상의 특히 높은 유리 전이 온도, 높은 열변형 온도(HDT), 및 우수한 기계적 특성을 가진다. 여기서 유리 전이 온도는 DIN EN ISO 6721-1:2011에 따라 주파수 f = 1 Hz에서 동적 기계 분석(DMA)에 의해 측정되며, 유리 전이 온도(Tg)는 손실 모듈러스(G'') 및 손실 계수(tan d)의 최대값으로부터 평가된다. 열변형 온도는 DIN EN ISO 75에 따라 결정된다. 본 발명의 방법은 섬유 복합 성분의 제조에 바람직하게 사용된다. 이 목적에서, 유리 섬유 또는 탄소 섬유, 더 특히 섬유 매트와 같은 통상의 섬유가 반응 혼합물에 의해 습윤된다. 본 발명의 반응 혼합물은 또한 자동차 공업에서 도어 요소와 같은 벌집 복합 재료를 제조하는 데 사용될 수 있다. 반응 혼합물은 또한 차량 부품, 예컨대 항공기 부품 또는 외장 자동차 트림 또는 풍력 에너지 시스템용 로터와 같은 구조적 샌드위치 부품의 제조를 위한 진공 주입 공정에서 사용될 수 있다.

다. 추가 사용의 예는 폴트루전, 섬유 와인딩 공정, 및 중합체 성분의 빠른 경화 및 긴 오픈 타임 및 또한 높은 충격 인성과 같은 양호한 기계적 특성이 유리한 모든 분야를 포함한다. 이들 물품은 바람직하게는 가열가능한 통상의 몰드에서 통상의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0088] 실온에서의 오픈 타임과 120℃에서의 오픈 타임 사이의 차이가 특히 높은 것이 처리에 특히 유리하다. 이 차이는 유리하게는 실온에서는 30분 이상 그리고 120℃에서는 가능한 한 멀리 60분 미만에 달한다. 그러나, 120℃에서 긴 오픈 타임 및 빠른 탈형 시간이 섬유 함침 분야에 유리하다. 120℃에서 > 30초의 오픈 타임 및 < 90초의 탈형 시간이 특히 적합하다.

[0089] 바람직하게는, 성분(b)에서 사용되는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염을 제외하고, 본 발명의 방법은 이소시아네이트-폴리올 반응을 가속하는 화합물을 사용하지 않으며, 더 구체적으로는 3급 아민기를 갖는 화합물을 베이스로 하는 통상의 폴리우레탄 촉매, 또는 아세트산칼륨과 같은 폴리이소시아누레이트 촉매를 사용하지 않는다. 본 발명의 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물은 넓은 범위 내에서 달라질 수 있는 우수한 기계적 특성으로 주목할 만하다.

[0090] 본 발명의 추가의 대상은, 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물, 및 예컨대, 수지 이송 성형(RTM), 수지 사출 성형(RIM) 또는 구조 반응 사출 성형(SRIM)에서 다수의 복합 재료의 제조를 위한, 예컨대, 진공 보조 수지 주입에서 차량용 차체 부품, 창호 프레임 또는 별집-보강 부품의 제조를 위한, 예컨대, 필라멘트 와인딩에서 차량 또는 풍력 터빈의 구조적 부품의 제조를 위한, 예컨대, 회전 캐스팅에서 압력 안정성 컨테이너 또는 탱크의 제조를 위해, 예컨대, 파이프 및 파이프 코팅의 제조를 위해, 및 폴트루전에서, 예컨대, 문틀 및 창틀, 차량용 섬유 보강 부품, 풍력 터빈, 안테나 또는 리드 및 콘크리트용 보강 로드의 제조를 위한 본 발명의 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물의 용도이다. 본 발명의 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물은 추가로 예컨대 시드 몰딩 컴파운딩(SMC) 또는 벌크 몰딩 컴파운드(BMC)를 위한 프리프레그의 제조에 사용될 수 있다. 본 발명으로 제조된 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물을 포함하는 복합체는 또한, 예컨대, 자동차 부품, 열차, 항공기 및 우주선의 부품, 선박 분야, 풍력 터빈, 구조적 부품, 접착제, 포장재, 봉입재 및 절연재의 대량 생산에 이용될 수 있다. 본 발명의 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물은 또한 섬유 보강 없이 예컨대 순수한 캐스팅 재료로서, 파이프 코팅용 코팅 또는 접착제로서 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조되는 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물은 바람직하게는 범퍼, 휠 아치 또는 루프 부품과 같은 자동차용 차체 부품의 제조에 사용된다.

[0091] 놀랍게도 성분(b)는 선행 기술로부터의 두자리 또는 다자리 착물보다 적은 양으로 존재하면 되는 것으로 발견되었다. WO 10121898호, WO 12103965호, WO 13098034호 및 WO 13143841호에 개시된 시스템과는 대조적으로, 염음이온 및 염 양이온과 관련하여 배타적으로 R-NH-CO-O-R (R은 수소가 아님) 형태의 한자리 우레탄기가 사용된다. 이것은 촉매 농도를 기준으로 팩터 10만큼 효과를 상승시키고 130℃에서의 오픈 타임에 대하여 팩터 3만큼 효과를 상승시킨다. 이것에 대한 한 가능한 설명은 선행 기술로부터의 두자리 또는 다자리 착물은 정전기적 상호작용에 의해 염 화합물을 비교적 강하게 결합시킬 수 있다는 것일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0092] 이하의 텍스트에서, 본 발명은 실시예를 이용하여 예시된다:

[0093] 출발 물질:

[0094] 폴리올 1 프로필렌 옥시드 및 말단 에틸렌 옥시드를 베이스로 하는 글리세롤-개시된 폴리에테르 폴리올, OH수 35 mg KOH/g, 모든 OH기를 기준으로 1급 OH기 함량 72%, 알칼리도 10 ppm

[0095] 폴리올 2 프로필렌 옥시드 및 말단 에틸렌 옥시드를 베이스로 하는 글리세롤-개시된 폴리에테르 폴리올, OH수 30 mg KOH/g, 모든 OH기를 기준으로 1급 OH기 함량 100%, 알칼리도 465 ppm

[0096] 폴리올 3 프로필렌 옥시드 및 말단 에틸렌 옥시드를 베이스로 하는 프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리올, OH수 30 mg KOH/g, 1급 OH기 함량 83%, 알칼리도 4 ppm

[0097] 폴리올 4 프로필렌 옥시드를 베이스로 하는 글리세롤-개시된 폴리에테르 폴리올, OH수 805 mg KOH/g, 모든 OH기를 기준으로 2급 OH기 함량 100%, 알칼리도 10 ppm

[0098] 폴리올 5 디에틸렌 글리콜

[0099] 폴리올 6 프로필렌 옥시드를 베이스로 하는, 개시제로서 폴리프로필렌 글리콜을 함유하는 DMC-촉매된 폴

리에테르 폴리올, OH수 28 mg KOH/g, 모든 OH기를 기준으로 2급 OH기 함량 100%, 알칼리도 0 ppm

- [0100] 폴리올 7 프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드 및 말단 프로필렌 옥시드를 베이스로 하는, 피마자유-개시된, DMC-축매된 폴리에테르 폴리올, OH수 50 mg KOH/g, 모든 OH기를 기준으로 2급 OH기 함량 100%, 알칼리도 0 ppm
- [0101] 폴리올 8 프로필렌 옥시드를 베이스로 하는 프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리올, OH수 55 mg KOH/g, 모든 OH기를 기준으로 2급 OH기 함량 100%, 알칼리도 4 ppm
- [0102] 폴리올 9 프로필렌 옥시드를 베이스로 하는 DMC-축매된 프로필렌 글리콜-개시된 폴리에테르 폴리올, OH수 55 mg KOH/g, 모든 OH기를 기준으로 2급 OH기 함량 100%, 알칼리도 0 ppm
- [0103] 폴리올 10 디프로필렌 글리콜
- [0104] DGE 1 비스페놀 A-계 디글리시딜 에테르, 예컨대 Huntsman사의 Araldite GY 250
- [0105] DGE 2 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르
- [0106] ZM1 예비중합체 중의 우레탄 결합의 수를 기준으로 0.70 당량의 LiCl과 혼합된, BASF사에서 상표명 "Pluriol® A 500 E"로 입수할 수 있는, Iso 3과 500 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 일작용성 폴리에틸렌 옥시드로 이루어지는 반응 생성물
- [0107] ZM2 W010121898오에 개시된 바와 같이 Jeffamin M600 및 Iso 3 및 또한 예비중합체 중의 우레아 결합의 수를 기준으로 0.70 당량의 LiCl의 반응에 의해 얻을 수 있는, LiCl 및 우레아 예비중합체의 비발명 혼합물
- [0108] ZM3 모노에틸렌 글리콜(60%)중 용액으로 아세트산칼륨(40%)의 비발명 혼합물
- [0109] Iso 1 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 및 디프로필렌 글리콜의 예비중합체, NCO-함량 22.9 중량%
- [0110] Iso 2 다환식 동족체를 갖는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 예컨대 BASF사의 "Lupranat® M20", NCO 함량 31.5%
- [0111] Iso 3 카르보다이미드-변성 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), NCO 함량 29.5%
- [0112] ZM 1의 제조: 모노올을 유리 용기에 넣고 자기 교반기를 이용하여 격렬히 교반하면서 이소시아네이트를 첨가하였다. 합성 전체를 통해, 온도 센서에 의해 온도를 모니터링하였다. 이어서 반응이 개시될 때까지 70℃로 가열하였다. 반응 자체가 가열을 거치는 경우, 빙조에서 냉각을 실시하였고; 반응이 매우 느리다면, 온도를 90℃로 더 올리고 30분 더 교반을 실시하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 점성 오일이 얻어진다. 생성되는 오일을 추후 상응하는 양의 에탄올 중 용액의 LiCl과 혼합하고, 이 혼합물을 70℃로 가열하고 이 온도에서 30분 동안 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 냉각하고 과량의 에탄올을 회전 증발기에서 스트리핑하였다. 이로써 점성 오일을 얻었다.
- [0113] 표 1에 따르면, 폴리올 성분 및 이소시아네이트 성분은 각각 명시된 성분들을 혼합함으로써 제조되었다. 양 수치는 각 경우 폴리올 성분(A 성분) 또는 이소시아네이트 성분(B 성분)을 기준으로 한 중량부이다. 다음으로 각각의 폴리올 및 이소시아네이트 성분을 명시된 혼합비로 혼합하였다. 이 혼합물을 120℃에서 몰드에서 반응시켜 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물을 형성하였다. 명시된 기계적 특성은 이렇게 생성된 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트 화합물에 대하여 측정되었다.

A-화합물의 알칼리 금속 함량	10.8	6.6	329.3	73.8	6.6	3.8	3.8	3.8	6.6	16.9	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
DIN EN ISO 527에 따른 인장 강도 [N/mm ²]	71.4	41.1	n.d.	n.d.	77.6	n.d.	n.d.	n.d.	71.5	32.3	63.5	61.2	69.3	58.5	n.m.
DIN EN ISO 527에 따른 파단 신장률 [%]	5.6	2.6	n.d.	n.d.	8.1	n.d.	n.d.	n.d.	5.8	1.8	6.0	4.8	6.7	3.8	n.m.
DMA에 의한 Tg [°C] max G'/max tan delta	215/ 225	215/2 35	n.d.	n.d.	130/ 165	n.d.	n.d.	n.d.	155/ 165	105/ 125	155/ 170	>250	190/ 215	>250	n.m.
DIN EN ISO 75에 따른 열 변형 온도 [°C]	168	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	109	138	n.d.	n.d.	n.d.	n.m.
DIN EN ISO 527에 따른 탄성 계수 [N/mm ²]	2522	n.d.	n.d.	n.d.	2513.	n.d.	n.d.	n.d.	2419	2325	2449	n.d.	n.d.	n.d.	n.m.
RT에서의 오픈 타임 [분]	80	104	3	25	88	166	124	113	2050	21	616	31	585	383	> 2500*
120°C에서의 오픈 타임 [초]	44	37	12/	38	37	40	31	36	45	98	186	31	37	56	> 90.*
120°C에서의 불형 시간 [초]	83	84	46	76	79	99	82	84	110	180	240	78	85	94	n.m.

RT 및 120°C에서의 OZ간 차이[초]	4756	6203	158	1462	5201	9861	7409	6744	1228	1162	36774	1829	35063	22924	n.d.
RT에서 2주 보관 후 120°C에서의 오븐 시간[초]	3781	4290	1959	3676	4497	43110	3284	3383	46120	n.d.	Ex:1과 동일한 A-화합물	3077	Ex:1과 동일한 A-화합물	Ex:1과 동일한 A-화합물	Ex:1과 동일한 A-화합물
보관 안정성 체제 예/아니오	예	예	아니오, 안정성 없음 OZ	예	아니오, 불균질 A	아니오, 불균질 A	아니오, 불균질 A	아니오, 불균질 A	예	아니오	예	예	예	n.m.	

주: n.d.: 측정되지 않음
n.m.: 측정 불가
*역제에서 고체도의 전이 불확정

[0116]

[0117]

[0118]

[0119]

[0120]

보관 안정성은 실온에서 2주 보관함으로써 측정하고 샘플의 OH수 및 또한 균일성을 기초로 평가하였다.

표 1은, 1급 OH 기를 갖는 폴리올을 사용하는 경우에만, 사용되는 폴리올의 알칼리도가 낮을 때 우수한 기계적 특성 및 높은 유리 전이 온도를 갖는 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트가 얻어짐을 보여준다. 여기서 알칼리도는 ASTM D6437 EN에 따라 측정하였다. 주로 2급 OH기를 갖는 폴리올은, 완전한 반응을 거치지 않았고, 취성의 관점에서, 심지어 샘플 제조 동안에도 깨지거나 또는 기계적 수치와 조합하여 유리하지 않은 유리 전이 온도를 갖는 취약한 생성물을 유도한다.

촉매의 첨가 없이는, 반응 혼합물은 적절하게 경화되지 않는다(비교 10). 총래의 촉매를 이용하는 경우(비교 8), 경화가 실제로 얻어지지만, 생성되는 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트는 매우 보통의 기계적 특성 및 비교적 낮은 유리 전이 온도를 가진다. 임의의 촉매를 사용하지 않은 경우(비교 10), 경화가 달성되지 않는다.

W010121898호에 개시된 바와 같이 Jeffamin M600 및 Iso 3 및 또한 예비중합체 중의 우레아 결합의 수에 기초하여 0.50 당량의 LiCl의 반응에 의해 얻을 수 있는, LiCl과 우레아 예비중합체로 이루어지는, W010121898호에 개시된 ZM2를 이용하는 경우(비교 9), 마찬가지로 양호한 기계적 특성 및 높은 유리 전이 온도를 갖는 폴리우레탄-폴리이소시아누레이트가 실제로 얻어진다. 그러나, 첨가제를 제외하고 동일한 출발 물질로부터 얻어지는 실시예 1에 비하여, 특히 인장 강도 및 열변형 온도에 있어서 그 특성이 현저히 불량하다. 측정되는 유리 전이 온도도 실시예 1에 대해서보다 많이 낮다. 또한, 동일한 양의 ZM에 대해 오픈 타임 및 탈형 시간이 훨씬 느려서, 탈형 시간이 명백히 연장되므로 적용에 덜 바람직하다.