



등록특허 10-2046197



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월18일
(11) 등록번호 10-2046197
(24) 등록일자 2019년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/06 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7023787
(22) 출원일자(국제) 2013년02월25일
심사청구일자 2018년02월22일
(85) 번역문제출일자 2014년08월26일
(65) 공개번호 10-2014-0127830
(43) 공개일자 2014년11월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/053699
(87) 국제공개번호 WO 2013/127732
국제공개일자 2013년09월06일
(30) 우선권주장
12157299.4 2012년02월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
12157301.8 2012년02월28일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2004300368 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 상 분리를 갖는 2 K 폴리우레탄 시스템

(57) 요 약

본 발명은 i) 10 내지 80 중량% 의, 200 g/mol 내지 3000 g/mol 의 평균 분자량을 갖는하나 이상의 폴리올, ii) 5 내지 60 중량% 의 하나 이상의 방향족 폴리이소시아네이트, 및 iii) 0 내지 15 중량% 의 첨가제를 함유하는 2-성분 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 2:1 내지 1:2 의 NCO:OH 비를 갖고, 20 내지 3000 mPas (EN ISO 2555, Brookfield 점도계, 25°C) 의 점도를 갖고, 혼합 공정 후 상 비양립성을 나타낸다. 상기 폴리올 혼합물의 관능도는 2.3 초파이다.

(72) 발명자
슈미트 타마라
독일 46049 오버하우젠 블라트슈트라쎄 8
베크 콘라트
독일 40597 뒤셀도르프 벤라터 슬로쓰알레 36
루프 볼프강
독일 47058 뒤스부르크 한자슈트라쎄 82
울만 두슈틴
독일 40789 몬하임 슈피탈러 벡 11
오카모토 올리퍼-카이
독일 40213 뒤셀도르프 플링거슈트라쎄 7

(56) 선행기술조사문현
WO2011067246 A1*
KR100199482 B1
KR1020140129304 A
WO2009150010 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

섬유 복합 재료의 제조 방법으로서, 섬유 재료를 갖는 외부 몰드가 제공되고, 액체 2-성분 폴리우레탄 조성물이 압력 하에서 상기 몰드 내에 도입되며, 여기서 상기 조성물은 상 비양립성 상태로 도입되고, 상기 조성물은 하기를 함유하는 섬유 복합 재료의 제조 방법:

- 10 내지 80 중량% 의, 200 g/mol 내지 3000 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 하나 이상의 폴리올,
- 5 내지 70 중량% 의 하나 이상의 방향족 폴리이소시아네이트,
- 0 내지 15 중량% 의 첨가제,

여기서 상기 조성물은 2:1 내지 1:2 의 NCO:OH 비를 갖고, 20 내지 3000 mPas (EN ISO 2555, Brookfield 점도계, 25°C) 의 점도를 갖고, 혼합 후 상 비양립성을 나타내며, 폴리올 혼합물의 관능도는 2.3 초파임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 혼합물이 1000 mPas (25°C) 미만의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, MDI 및 이의 이성질체로부터의 이소시아네이트기가 50 mol% 이상 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 2.5 초파의 평균 관능도를 갖는 폴리에스테르 폴리올 및/또는 폴리에테르 폴리올이, 폴리올로서 사용되는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 3차 아민 또는 Sn 화합물이, 착화제로서 폴리히드록시 화합물과 함께 촉매로서 사용되고, 여기서 상기 착화제는 시클릭 α -히드록시케톤 또는 1-알킬-2,3,4-트리페놀로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 가교된 조성물이 60°C 초파의 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 이소시아네이트기의 양이 카르보디이미드 및 이의 유도체로의 반응에 의해 감소되는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 이소시아네이트기의 양이 우레톤이민으로의 반응에 의해 감소되는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 가교된 조성물이 1000 MPa 초파의 E 모듈러스를 갖는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 성형 부품을 기준으로, 60% (부피%) 초과의 섬유 비율이 사용되는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 충전된 몰드가 120°C 이하의 온도에서 경화되는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 조성물이 혼합 직후 탈기되는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료의 제조 방법.

청구항 13

60 부피% 이상의 합성 섬유 재료 및 40 부피% 이하의 제 1 항에 따른 제조 방법에 의해 수득가능한 가교된 2-성분 폴리우레탄 조성물을 함유하는 섬유 복합 재료.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 매트릭스 결합제가 60°C 초과의 Tg 를 갖는 것을 특징으로 하는 섬유 복합 재료.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리올 성분 및 이소시아네이트 성분을 기반으로 하는 2-성분 폴리우레탄 조성물에 관한 것으로, 이는 낮은 점도에서 섬유-충전된 몰드 내에 도입될 수 있다. 액체 형태의 상기 조성물은 상 분리를 나타낸다. 상기 조성물은 가교된 상태에서 높은 유리 전이 온도를 나타낼 수 있다.

배경 기술

[0002]

섬유-강화된 성형 부품은 우수한 기계적 특성을 갖는 것으로 의도된다. 상기 목적을 위하여, 사용되는 매트릭스 재료는 안정한 방식으로 섬유 재료에 연결되어야 한다. 임의의 결합은 성형 부품의 기계적 특성에 부정적인 영향을 미친다. 따라서, 해당 부품에는 가능한 적은 빈 공간 (cavity), 결함 및/또는 기포가 함유되어 있어야 한다. 예전시 결합제 기반의 적합한 매트릭스 재료가 공지되어 있다. 하지만, 이들은 각종 단점을 가지고 있는데; 예를 들어 시스템의 반응성이 종종 너무 높다는 것이다. 이는 또한 중합체의 특성을 손상시킬 수 있는 고도의 발열 반응 혼합물을 야기할 수 있다. 따라서, 반응성 2-성분 폴리우레탄 시스템 기반의 기타 결합제들이 또한 개발되어왔다.

[0003]

WO 2008/110602 에는 산성 수소 원자를 갖는 화합물을 함유하는 성분 및 이소시아네이트를 위한 삼량체화 촉매와 함께인 폴리이소시아네이트 성분으로 제조된 폴리우레탄 접착제 조성물이 기재되어 있다. 상기 청구항에는, 상기 2 가지 성분이 서로 양립가능하도록 요구된다.

[0004]

WO 2011/067246 에는 폴리이소시아네이트, 폴리이소시아네이트에 대하여 반응성이 있는 산성 수소 원자를 갖는 화합물, 촉매 및 고관능성 산을 함유하는 수지 시스템이 기재되어 있다. 상기 산은 반응성 수소기를 갖는 화합물 중에서 가용성이어야 한다.

[0005]

WO 2010/023060 에는 삼량체화 촉매를 함유하는 이소시아네이트-반응성 화합물의 혼합물이 기재되어 있다. 상기 삼량체화 촉매는 프탈산 또는 트리멜리트산과 폴리올의 반응에 의해 수득되며, 이때 특정한 정량적 비율이 준수되어야 한다.

[0006]

EP 1471088 에는 방향족 아민 화합물을 갖는 폴리올을 함유하는 폴리우레탄 조성물이 기재되어 있다. 이러한 폴리올은 양립성-제조 (compatibility-producing)로서 명백하게 기재되어 있다.

[0007]

WO 2009/150010 에는 이소시아네이트 성분을 갖는 폴리올로 제조된 조성물이 기재되어 있고, 여기서 이소시아네이트 성분은 입체 장애 NCO 기로서 65% 이상의 NCO 기를 포함한다. 상기 조성물은 매트릭스 수지로서 섬유

복합 재료에 이용될 수 있다.

[0008] 상기 언급된 조성물은 섬유-강화된 성형 부품의 제조를 위해 종종 사용되며: 해당 섬유 재료가 폐쇄 몰드 내에 위치된 후, 매트릭스 수지로서 상기 언급된 재료로 감싸진다. 이는, 예를 들어 압력 적용, 온도 증가 또는 진공 적용과 같은 각종 방법에 의해 보조될 수 있다. 결함이 인지가능할 정도로 이용 특성을 손상시키기 때문에, 이는 저점도 재료가 이용되는 경우에 유용하다.

[0009] 폴리우레탄 시스템의 점도는 반응 초기에 매우 낮은 값에 설정될 수 있다고 확인되었다. 섬유 상, 예를 들어 교차 지점에 남아있는 작은 기포 일지라도 성형 부품을 약화시키기 때문에, 결합제는 모든 섬유 성분 주위를 이동하여야 한다. 하지만, 해당 성형 부품이 또한 보다 큰 치수 또는 복잡한 모양을 가질 수 있기 때문에, 몰드에 충전하기 위하여 점도는 또한 충분한 기간 동안 낮게 유지되는 것이 요구된다. 단지 이러한 조건 하에서, 의도하는 바가 성분 내 고도의 섬유 요소 충전을 달성하는 것인 경우, 매트릭스 재료 내에서 가능한 적은 결함이 발생한다는 것을 보장할 수 있다. 반면, 상기 조성물은 신속한 탈몰드 (unmolding) 및 보다 우수한 몰드의 이용을 가능하게 하기 위하여 가능한 신속하게 가교되어야 한다.

[0010] 상기 언급된 공지된 조성물은 특정한 촉매를 포함한다. 이들은 이소시아네이트/OH 기의 가교 반응이 지연되는 것을 보장하는 것으로 의도된다. 따라서, 조성물의 점도의 상승을 지연시킬 수 있다. 하지만, 최종 가교 또한 느려진다. 나아가, 상기와 같은 촉매는 단지 소량으로 존재하는 것이 통상적이다. 따라서, 이들은 정확하게 측정된 비율로 함유되어야 하는데, 그러지 않은 경우 상기 특성은 산업적 생산에서 재현가능성이 충분하지 않다.

[0011] 해당 매트릭스 결합제를 위한 추가적인 요구조건은, 가교 후, 외부 조건의 관점에서도 기계적 특성이 일정하게 유지되는 것이다. 기계적 특성에 영향을 미치는 하나의 변수는 유리 전이 온도 (T_g) 인 것으로 확인되었다. 이는 폴리올의 선택 또는 가교 밀도에 의해 영향을 받을 수 있지만, 가공에 요구되는 점도 또한 부정적으로 영향을 받아서는 안된다. T_g 는 특히 폴리올의 선택 또는 가교 밀도에 의해 영향을 받을 수 있지만, 가공에 요구되는 점도 또한 부정적으로 영향을 받아서는 안된다.

[0012] 폴리올과 이소시아네이트가 혼합되는 경우, 실제로는 양립가능하지 않은 혼합물이 제조되는 것으로 확인되었다. 이는 본질적으로 투명한 혼합물 상에 혼탁 (clouding) 이 존재하는 것으로 명백해진다. 하지만, 상기 유형의 상 분리는 불균일한 성분을 야기한다고 공지되어 있다. 따라서, 현존 기술에서는, 특정한 양립성 촉진제가 첨가되거나, 특정한 폴리올이 선택되어야 한다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 비가교된 상태에서 낮은 점도를 갖고, 연장된 가공 기간에 걸쳐 낮은 점도를 유지하는 폴리우레탄 결합제 시스템을 제공하는 것이다. 다양한 종류의 폴리올이 가능할 수 있다. 그 후, 이러한 시스템은 매트릭스 조성물로 바로 가공될 수 있다. 가교된 매트릭스는 높은 유리 전이 온도 및 우수한 기계적 특성을 갖는다.

[0014] 상기 목적은, i) 10 내지 80 중량% 의, 200 g/mol 내지 3000 g/mol 의 분자량을 갖는 하나 이상의 폴리올, ii) 5 내지 70 중량% 의 하나 이상의 방향족 폴리이소시아네이트, 및 임의로 0 내지 15 중량% 의 첨가제를 함유하는 2-성분 폴리우레탄 조성물로서, 여기서 상기 조성물은 2:1 내지 1:2 의 NCO:OH 비를 갖고, 20 내지 3000 mPas (EN ISO 2555, Brookfield 점도계, 25°C) 의 점도를 갖고, 혼합 후 상 비양립성 (incompatibility) 을 나타내며, 폴리올 혼합물의 관능도는 2.3 초과인 2-성분 폴리우레탄 조성물에 의해 달성된다.

[0015] 본 발명의 추가의 주제는, i) 10 내지 80 중량% 의, 200 g/mol 내지 3000 g/mol 의 수평균 분자량을 갖는 하나 이상의 폴리올, ii) 5 내지 70 중량% 의 하나 이상의 방향족 폴리이소시아네이트, iii) 0 내지 15 중량% 의 첨가제를 함유하는 2-성분 폴리우레탄 조성물로서, 여기서 상기 조성물은 2:1 내지 1:2 의 NCO:OH 비를 갖고, 20 내지 3000 mPas 의 점도를 갖고, 혼합 후 상 비양립성을 나타내는 2-성분 폴리우레탄 조성물이다.

[0016] 본 발명의 추가의 주제는 섬유-강화된 성형 부품의 제조를 위한 상기와 같은 2-성분 폴리우레탄 조성물의 용도이다.

[0017] 추가의 주제는 섬유 재료 및 상기와 같은 2-성분 폴리우레탄 조성물로부터의 성형 부품의 제조 방법이다.

[0018] 본 발명에 따른 2-성분 폴리우레탄 조성물은 폴리올 성분 및 가교제 성분으로 제조된다. 상기 폴리올 성분

은 하나 이상의 액체 폴리올 및 임의로 첨가제를 함유한다. 상기 가교제 성분은 이소시아네이트 및 임의로 NCO 기와 반응하지 않는 첨가제를 함유한다.

[0019] 당업자에게 공지된 통상의 폴리올 화합물이 폴리올 성분으로서 사용될 수 있다. 복수의 다관능성 알코올이 본 발명의 맥락에서 이용될 수 있다. 이러한 폴리올은 바람직하게는 NCO 기, 예를 들어 반응성 아미노기와 반응성인 추가의 관능성 기를 포함하지 않아야 한다. 복수의 OH 기를 갖는 화합물은 말단 OH 기를 함유하는 화합물 또는 사슬에 걸쳐 분포된 측면 OH 기를 포함하는 화합물일 수 있다. 상기 OH 기는 이소시아네이트와 반응할 수 있는 기이며, 특히 1차 또는 2차 OH 기이다. 분자 당 2 내지 10 개, 바람직하게는 2 내지 6 개의 OH 기를 갖는 폴리올이 적합하다. 해당 평균 관능도가 유지되는 한, 상이한 폴리올의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 분자량은 100 내지 3000 g/mol (GPC를 통해 측정된 수평균 분자량 M_N , 바람직하게는 200 내지 1500 g/mol 일 수 있다. 적합한 폴리올의 예는 폴리에테르, 폴리알킬렌, 폴리에스테르 또는 폴리우레탄을 기반하는 하는 폴리올이다. 상기 폴리올은 바람직하게는 실온 (25°C)에서 액체 형태의 혼합물로서 존재하며; 특히, 각각의 폴리올은 개별적으로 액체이다.

[0020] 적합한 폴리올은, 예를 들어 디- 또는 트리카르복실산, 예를 들어 아디프산, 세바스산 및 글루타르산과, 저분자량 디올 또는 트리올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세롤 또는 트리메틸올프로판의 축합에 의해 제조될 수 있는 액체 폴리에스테르 폴리올이다. 사용될 수 있는 상기와 같은 폴리올의 추가의 군으로는 폴리카프로락톤과 같은 락톤 기반의 폴리에스테르가 있다. 상기와 같은 OH-관능성 폴리에스테르는 당업자에게 공지되어 있고, 이는 상업적으로 수득가능하다. 2 또는 3 개의 말단 OH 기를 함유하는 폴리에스테르 폴리올이 특히 적합하다. 이러한 폴리에스테르 폴리올은 2000 g/mol 이하의 분자량, 바람직하게는 500 내지 1000 g/mol 범위의 분자량을 가질 수 있다.

[0021] 하지만, 유화학 (oleochemical) 기원의 폴리에스테르 폴리올이 또한 사용될 수 있다. 이러한 종류의 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어 적어도 부분적으로 올레핀적으로 불포화된 지방산 함유 지방 혼합물의 에폭시화 트리글리세리드의 탄소수 1 내지 12의 하나 이상의 알코올을 이용한 완전 개환 및, 이어서 트리글리세리드 유도체의 부분 에스테르교환 반응에 의해, 알킬 잔기에 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 에스테르 폴리올을 수득함으로써 제조될 수 있다. 상기와 같은 폴리올의 예는 피마자유 또는 이량체 디올이다. 이러한 유화학 폴리올은 약 250 내지 2000 g/mol의 분자량에 해당하는, 50 내지 400 mg KOH/g, 바람직하게는 100 내지 300 mg KOH/g의 허드록실 수를 가질 수 있다.

[0022] 나아가, 폴리카르보네이트 폴리올이 적합한 폴리에스테르 폴리올이다. 폴리카르보네이트는, 예를 들어 디올, 예컨대 프로필렌 글리콜, 부탄디올-1,4 또는 헥산디올-1,6, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜 또는 이들의 둘 이상의 혼합물과, 디아릴 카르보네이트, 예를 들어 디페닐 카르보네이트 또는 포스겐의 반응에 의해 수득될 수 있다. 본 발명에 따라 이용될 수 있는 폴리올의 추가적인 군으로는 폴리락톤, 예를 들어 ϵ -카프로락톤 기반의 폴리에스테르가 있다. 분자 사슬 내 하나 이상의 우레탄 기를 함유하는 폴리에스테르 폴리올이 또한 적합하다.

[0023] 지방족 폴리올이 또한 사용될 수 있다. 이들은 2 내지 10, 특히 2 내지 6의 관능도를 갖는다. 이들은 공지된 폴리올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올-1,4, 펜탄디올-1,5, 헥산디올-1,6, 헵탄디올-1,7, 옥탄디올-1,8, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 이량체 지방 알코올, 글리세롤, 헥산트리올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 네오펜틸 알코올일 수 있다. 소위 당 알코올이 또한 사용될 수 있다. 적합한 지방족 알코올은 60 내지 400 g/mol의 분자량을 갖는다. 하지만, 특히 2 내지 4 개의 OH 기를 포함하는 탄소수 2 내지 30의 선형 알코올이 사용된다.

[0024] 저분자량 다관능성 알코올과 알킬렌 옥시드의 반응 생성물인 폴리에테르 폴리올이, 특히 적합한 기이다. 상기 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 2 내지 4의 탄소수를 갖는다. 이는 이관능성 또는 보다 고관능성 폴리올일 수 있으며; 2, 3 또는 4 개의 OH 기를 갖는 폴리올이 바람직하다. 예로는 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 헥산디올, 옥탄디올; 다관능성 알코올, 예컨대 글리세롤, 헥산트리올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 알코올; 당 알코올, 예컨대 만니톨, 소르비톨, 메틸 글리코시드가 있다. 해당 방향족 폴리올, 예컨대 레조시놀, 히드로퀴논, 1,2,2- 또는 1,1,2-트리스(히드록시페닐)에탄이 또한 알킬렌 옥시드와 반응할 수 있다. 본 발명의 맥락에서 적합한 추가의 폴리올은 테트라히드로푸란의 중합에 의해 제조된다 (폴리-THF). 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 통계 중합체 및/또는 블록 공중합체가 이용될 수 있다. 2, 3 또는 4 개의 OH 기를 갖는 폴리에테르 폴리올이 바람직하다. 폴리에테르 폴리올은 당업자에게 공지된 방

식으로 제조되며, 상업적으로 수득가능하다.

[0025] 폴리옥시에틸렌 또는 -프로필렌 디올 또는 트리올이 바람직하다. 이러한 폴리에테르의 분자량은 약 200 내지 3000 g/mol, 특히 1000 g/mol 이하일 수 있다.

[0026] 3차 아미노기를 함유하는 폴리올은 바람직하게는 조성물 내에 함유되어 있지 않다. 이는 적용 특성을 저하시킨다. 상기 폴리올 혼합물의 관능도는 2.3 초과, 특히 2.5 내지 4 일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 상기 조성물은, 폴리에스테르 폴리올 및/또는 특히 2.5 초과의 평균 관능도를 갖는 폴리에테르 폴리올이 폴리올로서 사용되는 것을 특징으로 한다. 가교 밀도가 충분하지 않은 경우, 가교된 매트릭스 결합체는 기계적으로 충분히 안정하지 않다.

[0027] 다관능성 이소시아네이트는 이소시아네이트 성분 중 폴리이소시아네이트로서 적합하다. 상기 이소시아네이트는 바람직하게는 평균 2 내지 5 개, 바람직하게는 4 개 이하의 NCO 기를 함유한다. 적합한 이소시아네이트의 예는, 방향족 이소시아네이트, 예컨대 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 자일릴렌 디이소시아네이트 (XDI), m- 및 p-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 톨루일렌 디이소시아네이트 (TDI) 의 이성질체, 디- 및 테트라일킬디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트 (TODI) 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디벤질디이소시아네이트; 지방족 이소시아네이트, 예컨대 수소화 MDI (H12MDI), 1-메틸-2,4-디이소시아나토시클로헥산, 1,12-디이소시아나토도데칸, 1,6-디이소시아나토-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아나토-2,4,4-트리메틸헥산, 1-이소시아나토메틸-3-이소시아나토-1,5,5-트리메틸시클로헥산 (IPDI), 테트라메톡시부탄-1,4-디이소시아네이트, 부탄-1,4-디이소시아네이트, 헥산-1,6-디이소시아네이트 (HDI), 이량체 지방산 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트 또는 프탈산 비스-이소시아나토에틸 에스테르이다.

[0028] 일부의 저분자량 예비중합체, 예를 들어 MDI 또는 TDI 와, 저분자량 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 또는 트리에틸렌 글리콜의 반응 생성물이 또한 이용될 수 있다.

이러한 예비중합체는 디올의 존재 하에서 과량의 단량체성 폴리이소시아네이트를 반응시켜 제조될 수 있다.

상기 디올의 분자량은 일반적으로 1000 g/mol 미만이다. 단량체성 이소시아네이트는 임의로 중류에 의해 반응 생성물로부터 제거될 수 있다.

[0029] 일 구현예에서, 방향족 디이소시아네이트가 본 발명에 따라 바람직하고; 또 다른 구현예에서는, 지방족 및 방향족 이소시아네이트의 혼합물이 바람직하게 이용된다. 특히, 50 mol% 이상의 NCO 기는 MDI 를 및 이의 이성질체를 기반으로 할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 2-성분 폴리우레탄 조성물은 MDI 및 이의 이성질체로부터의 50 mol% 이상의 NCO 기가 이소시아네이트기로서 함유되는 것을 특징으로 한다. 액체 이소시아네이트는 폴리올과 상 비양립성을 나타내는 경우 사용될 수 있다. 본 발명에 있어서, 필수적이지는 않지만, 또한 이소시아네이트기의 양은 카르보디이미드 및 이의 유도체, 특히 우레톤이민으로의 반응에 의해 감소될 수 있다.

일 구현예에서, 2-성분 폴리우레탄 조성물은, 조성물이 방향족 이소시아네이트로부터의 카르보디이미드 및/ 또는 우레톤이민을 함유하는 것을 특징으로 한다. 반응된 NCO 기의 비율은 원래 존재하는 NCO 기의 3 내지 25 mol% 일 수 있다. 폴리이소시아네이트의 혼합물은 바람직하게는 실온 (25°C) 에서 유동성이 있어야 한다. 안정한 조성물을 수득하기 위하여, 상기 성분은 보관 조건 하에서 점도의 증가를 야기하는 반응을 생성하는 임의의 구성요소를 함유해서는 안된다.

[0030] 본 발명에 따른 2-성분 폴리우레탄 조성물은 나아가 바람직하게는 폴리올 성분 내에 완전히 또는 부분적으로 혼합되는 보조제를 함유할 수 있다. 이는, 조성물의 특성, 예를 들어 점도, 습윤 거동, 안정성, 반응 속도, 기포 형성, 유통 기한 또는 접착을 변형시키기 위하여, 및 또한 의도된 적용에 따라 이용 특성을 조정하기 위하여, 일반적으로 소량으로 첨가되는 물질로서 이해될 수 있다. 보조제의 예는 레벨링제, 습윤제, 촉매, 노화방지제, 염료, 건조제, 수지 및/또는 왁스이다.

[0031] 예를 들어, 본 발명에 따른 조성물은 부가적으로 안정화제를 함유할 수 있다. "안정화제" 는 본 발명의 목적을 위하여, 항산화제, UV 안정화제 또는 가수분해 안정화제로서 이해될 수 있다. 이의 예는 시판되는 입체 장애 폐놀 및/또는 티오에테르 및/또는 치환된 벤조트리아졸 및/또는 입체 장애 아민 광 안정화제 (HALS) 유형의 아민이다.

[0032] 촉매가 또한 이용될 수 있다. 폴리우레탄 화학에서 공지된 통상의 유기금속 화합물, 예를 들어 철, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 납, 비스무스, 또는 또한 특히 주석의 화합물이 촉매로서 이용된다. 바람직하게는, 이

러한 촉매는 α -히드록시케톤 및/또는 3 개의 인접 OH 기를 갖는 트리페놀로부터 선택되는 폴리히드록시 화합물을, 혼합물로서 또는 복합체로서 및 0.25:1 내지 2:1 의 몰비로 함유할 수 있다. 특히, 5-, 6- 또는 7-고리 화합물이 시클릭 α -히드록시케톤으로서 이용될 수 있고, 1-알킬-치환 2,3,4- 또는 3,4,5-OH 유도체가 트리페놀로서 사용될 수 있다. 이들은 상기 언급된 금속 원자와 함께 착화제로서 작용하는 물질이다. 이러한 착화제는 500 g/mol 미만의 몰 질량을 가질 수 있거나 또는 담체에 결합될 수 있다. 임의로 추가의 OH 기, COOH 기 또는 에스테르를 포함하는 상기 물질이 착화제로서 특히 적합하다. 가교 반응에서, 이러한 착화제는 또한 반응성 조성물과 반응할 수 있고, 매트릭스 내에 영구적으로 혼입될 수 있다.

[0033] 촉매의 또 다른 군은 3차 아민을 기반으로 하는 것이다. 선형 또는 시클릭 지방족 아민, 예를 들어 메틸시클로헥실아민, 디메틸벤질아민, 트리부틸아민, 모노에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 트리에틸렌디아민, 구아니딘, 모르폴린, N-메틸모르폴린, 디아자바이시클로옥탄 (DABCO), 1,8-디아자바이시클로-(5,4,0)-운데센-7 (DBU) 또는 디아자바이시클로노넨 (DBN) 이 적합하다. 상기 촉매는 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 약 5 중량% 의 양으로 이용될 수 있다.

[0034] 상기 2-성분 폴리우레탄 조성물의 일 구현예는, 주석 화합물, 특히 착화제로서 폴리히드록시 화합물 또는 시클릭 α -히드록시케톤 또는 1-알킬-2,3,4-트리페놀로부터 선택되는 3차 아민을 갖는 주석 촉매가 촉매로서 함유되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한 소량의 가소화제, 색상 페이스트 또는 분자체가 함유될 수 있다. 보관 중 수분을 포획하는 액체 화합물이 또한 전조제로서 사용될 수 있다. 하지만, 상기와 같은 성분의 양은 (2-성분 조성물을 기준으로) 10 중량% 미만이어야 한다. 바람직하게는 안료, 분자체, 충전제 및/또는 가소화제가 함유되지 않는다. 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 유기 용매를 함유하지 않아야 한다. "용매"는 본원에서 200°C 미만의 비등점을 갖는 액체 물질로서 이해될 수 있다. 첨가제를 분산 또는 용해시키기 위하여 사용되는 실질적으로 비휘발성인 화합물은, 이러한 점에 있어서 용매로 간주되지 않는다.

[0036] 또한, 수지가 임의로 함유될 수 있다. 이는 천연 수지 또는 합성 수지일 수 있다. 특정한 구현예에서는 OH-기 함유 수지, 특히 복수의 OH 기를 갖는 수지가 이용된다. 이들은 이소시아네이트와 반응할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 상기 양은 15 중량% 이하일 수 있다.

[0037] 상기 첨가제는 저장 안정성을 유도하는 바와 같은 방식으로 성분에 첨가된다. 특히, 기체 기포, 예컨대 CO₂ 의 형성을 촉진하는 첨가제, 예를 들어 일- 또는 다관능성 카르복실산은 접착제 내에 첨가되지 않아야 한다.

[0038] 상기 조성물의 바람직한 구현예는 2.5 초파의 관능도를 갖는 폴리올, 특히 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테르 폴리올 30 내지 70 중량%, 폴리이소시아네이트, 특히 모든 이소시아네이트기의 50 mol% 이상이 MDI 및 이의 이성질체로부터의 선택되는 폴리이소시아네이트 70 내지 30 중량%, 안정화제 및 촉매로부터 선택되는 첨가제 0.1 내지 5 중량% 를 함유한다 (여기서 상기 구성성분의 합은 100% 임). 상기 혼합물은 특히 반응성 아민-함유 구성성분, 예를 들어 폴리올을 포함하지 않을 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 혼합물은, 혼합 후, 혼합 온도에서 비양립성을 나타내야 한다.

[0040] "비양립성 (incompatibility)"은 본 발명의 목적을 위하여, 성분들이 서로 혼합가능하지만, 2 개의 상을 형성하는 것을 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 이는, 특히 가시적으로 확인될 수 있다. 개별적인 성분은 투명하고; 혼합 및 임의로 탈기 후, 혼탁한 상이 형성된다. 간단한 시험에서, 임의로 안료를 포함하지 않은 두 개의 성분을, 25°C 에서 혼합한다. 그 후, 상기 샘플을 정치시키고, 광학적으로 평가한다. 상기 성분의 용액이 2 분 이하의 시간 내 혼탁해진 경우, 상 분리는 존재한다.

[0041] 본 발명에 따른 용도를 가능하게 하기 위하여, 본 발명에 따른 2-성분 폴리우레탄 조성물은 20 내지 60°C 의 온도에서 측정된 경우, 20 내지 3000 mPas (Brookfield RTV, DIN ISO 2555 로 측정됨) 의 혼합된 형태의 점도를 갖는다. 특히, 20 내지 40°C 에서 측정된 경우, 점도는 100 내지 1000 mPas 일 수 있다. 상기 2-성분 폴리우레탄 조성물은 이러한 온도에서 적용될 수 있다. 상기 점도는 혼합 직후, 예를 들어 혼합 후 2 분 내에 측정되어야 하고; 이는 가교 반응이 일어나기 시작하기 함에 따라 천천히 증가한다.

[0042] 본 발명에 따른 2-성분 폴리우레탄 조성물은 우수한 가공 시간을 갖는다. 상기 시간은 10 분 초과일 수 있다. 상기 "가공 시간"은, 25°C 에서의 혼합물의 점도가 원래의 값의 300% 초과, 적어도 3000 mPas 초과로 증가된 후의 시간으로서 이해될 수 있다. 상기 가공 시간은 이소시아네이트 및 촉매의 선택에 의해 영향을 받을 수 있다.

- [0043] 상기 2-성분 폴리우레탄 조성물은, 혼합 후, 2-상을 시스템을 형성한다. 이는 비양립성으로 볼 수 있다. 약 25°C에서 또 다른 형태로 분산된 다중-상 시스템은, 마찬가지로 생성되는 혼합물의 혼탁에 의해 확인될 수 있다. 본 발명에 따른 혼합물은 상-분리 상태로 사용될 수 있다.
- [0044] 구성성분의 선택에 따라, 본 발명에 따른 조성물은 60°C 초과의 유리 전이 온도 (Tg) (DSC, DIN 11357로 측정됨), 또 다른 구현예에서는 특히 100 내지 130°C의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 높은 Tg는 또한, 경화된 복합체 시스템에서 요구되는 기계적인 안정성을 수득하기 위해 필요하다. 조성물의 탁월한 기계적 안정성은 폴리올 및 이소시아네이트 성분의 본 발명에 따른 선택에 의해 수득된다. 매트릭스 재료의 구조적 안정성은, 예를 들어 E-모듈러스에 의해 측정될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은, E-모듈러스가 -10°C 내지 +70°C의 온도에서 1000 MPa 초과 (DIN EN ISO 527와 유사하게)인 것을 보장한다.
- [0045] 본 발명에 따른 2-성분 폴리우레탄 조성물은 섬유-강화된 성형 부품 (복합체)을 위한 매트릭스 수지로서 적합하다. 이는 각종 적용 방법, 예를 들어 RTM 방법 또는 투입 (infusion) 방법에 이용될 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명의 주제는 2-성분 폴리우레탄 조성물을 이용하는 복합체 재료의 제조 방법이다. 본 발명에 따른 조성물은 몰드 내에 도입됨으로써 적용된다.
- [0047] 공지된 고-강도 섬유 재료가 복합체 재료의 구성성분으로서 적합하다. 이들은, 예를 들어 유리 섬유; 합성 섬유, 예컨대 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아이미드 섬유 또는 아라미드 섬유; 탄소 섬유; 보론 섬유; 옥시드-유형 또는 비(非)옥시드-유형 세라믹 섬유, 예컨대 산화알루미늄/이산화규소 섬유, 규소 탄소 섬유; 금속 섬유, 예를 들어 강철 또는 알루미늄으로 제조된 금속 섬유; 또는 천연 섬유, 예컨대 아마, 대마 또는 황마로 이루어질 수 있다. 이러한 섬유는 매트, 직물, 편성물, 플라이, 부직포 또는 조방사 (roving)의 형태로 도입될 수 있다. 둘 이상의 이러한 섬유 재료는 또한 혼합물로서 사용될 수 있다. 절단된 섬유가 선택될 수 있지만, 합성 장섬유, 특히 직물 및 플라이가 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 고-강도 섬유, 플라이, 직물 및 조방사는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0048] 상기 섬유는 사전설정된 방향으로 몰드 내에 위치된다. 섬유 재료의 양은 매우 높을 수 있고; 특히, 성형 부품을 기준으로 60% (부피%) 초과의 섬유 비율이 사용된다. 나아가, 위치된 부품은 임의적으로 또한 삽입될 수 있다. 그 후, 본 발명에 따른 예비-혼합된 조성물이 도입된다.
- [0049] 본 발명에 따른 방법의 일 구현예는 섬유 재료를 갖는 외부 몰드가 제공되고, 액체 2-성분 폴리우레탄 조성물이 상기 몰드 내에 압력 하에서 도입되는 섬유 복합 재료의 제조 방법으로, 여기서 상기 조성물은 상 비양립성 상태로 도입되고, 섬유 재료의 비율이 60% 초과인 것을 특징으로 하는 방법이다.
- [0050] 본 발명에 따른 방법에서, 상기 2-성분 혼합물을 제조 후 바로 이용된다. 이는 실질적으로 광학적으로 혼탁한 혼합물이고, 이는 상 비양립성의 지표로서 간주된다. 상기 혼합된 조성물은 반응하기 때문에, 그 직후 가공될 수 있는 성분의 양 만큼만 혼합하는 것이 유용하다. 마찬가지로, 몰드를 연속적으로 혼합 및 충전할 수 있다. 상기 양립가능하지 않은 상이 미세한 분산액의 형태로 존재하기 때문에, 상기 조성물은 통상의 장치, 예컨대 펌프, 노즐 또는 호스를 사용하여 어려움 없이 가공될 수 있다. 임의의 이론에 관계 없이, 상기 비양립성은 반응 속도의 감소를 야기하는 것으로 추정될 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 방법은 2 가지 구현예를 포함한다. 유입은 압력 하에서 (수지 이송 성형법 (resin transfer molding (RTM))), 임의로 또한 진공의 도움 하에서, 주입에 의해 단시간 내에 수행될 수 있다. 보다 짧은 가공 시간을 갖고, 그 후 빠른 반응을 나타내는 조성물이, 본원에서 바람직하다. 또 다른 구현예에서, 상기 몰드는 진공의 적용에 의해 충전된다 (주입 방법). 긴 개방 시간이 본 구현예에서 유리하다. 본 발명에 따라 적합한 조성물의 점도는 낮아야 한다. 이는 몰드를 충전하는 가공 조건 하에서도 단지 약간만 증가해야 한다. 본 발명에 있어서, 혼합 직후, 조성물의 점도는 20 내지 3000 mPas (EN ISO 2555, Brookfield 점도계, 25°C), 바람직하게는 1000 mPas 미만일 수 있다. 여기서, 섬유 재료 사이로 공기 또는 기체가 빠져나갈 수 있도록 하기 위해서, 유동 속도를 주의하여 선택해야 한다.
- [0052] 긴 가공 시간은 주입 방법을 위한 구현예에서 특히 중요하다. 따라서, 촉매를 함유하지 않는 조성물이 특히 본 구현예에서 사용된다. 섬유 재료 상으로의 유입, 공기 기포의 이동 및 몰드의 충전이 보다 장 기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 상기 반응의 느린 시행 또는 진행의 결과, 상기 섬유 재료는 매트릭스 재료 내에 완전히 삽입될 수 있다.
- [0053] RTM 방법으로서의 구현예에서, 몰드의 충전은 단시간 내에 일어나야 한다. 여기서, 혼탁한 반응 혼합물은

압력 하에서 몰드 내에 도입된다. 섬유의 신속한 삽입은 낮은 초기 점도에 의해 보장될 수 있다. 이러한 구현예에서, 상기 조성물은 바람직하게는 또한 촉매를 함유한다. 촉매는 반응을 빠르게 촉진시키기 때문에, 신속한 경화가 일어난다. 이는 또한 상승된 온도에 의해 보조될 수 있다. 몰드 내 짧은 체류 시간 (dwell time) 또한 가능하다.

[0054] 몰드가 충전되면, 상기 조성물은 경화되기 시작한다. 이는 열의 부가적인 전달없이 일어날 수 있다. 가교 반응으로부터 수득된 반응 열은 기판의 국소적인 과열을 유도하지 않는다. 가교 반응을 촉진하기 위하여, 충전된 몰드를 가열할 수 있다. 120°C 이하의 온도까지 가열될 수 있고; 그 결과 매트릭스 재료의 보다 빠른 가교가 달성된다. 따라서, 상기 몰드는 성형 부품으로부터 신속하게 제거될 수 있고, 그 후, 추가의 작업 단계에서 이용될 수 있다.

[0055] 본 발명의 추가의 주제는 또한 60% 이상의 섬유 및 40% 이하의 본 발명에 따른 가교된 2-성분 폴리우레탄 조성물로 제조된 섬유 복합체 부품이다. 이러한 성형된 섬유 부품은, 가교 후, 높은 수준의 기계적인 안정성을 나타낸다. 이는 심지어 상승된 주위 온도에서도 그러하다.

[0056] 본 발명의 추가의 주제는 60% 이상의 합성 섬유 재료 및 40% 이하의 가교 2-성분 폴리우레탄 조성물을 함유하는 섬유 복합 재료이다.

[0057] 혼합 시 비양립성을 나타내는 본 발명에 따른 2-성분 폴리우레탄 조성물은, 섬유 재료의 삽입, 예를 들어 주입 방법 또는 RTM 방법을 위해 특히 적합하다. 여기서, 공지된 섬유 재료는 중합체 매트릭스와 함께 배열 및 삽입된다. 상기 조성물은 섬유 기판에 대한 우수한 접착력을 나타낸다. 감소된 점도에 의해 결합이 없는 매트릭스가 제조될 수 있고; 특히, 성형 부품 내 기포가 방지된다. 또 다른 이점은 섬유의 우수한 삽입이 지연된 반응성이 의해 가능하게 된다는 점이다. 복합체 부품의 과열이 방지되기 때문에, 또한 민감한 섬유 재료의 손상이 방지된다. 상기 혼합물의 상 분리는 가교된 중합체의 특성의 저하를 야기하지 않고, 오히려 적용 특성을 개선시킨다.

[0058] 실시예

[0059] 하기 실시예는 본 발명을 설명한다.

[0060] 실시예 1:

[0061] 성분 A

[0062] 폴리에테르 트리올 (무(無)아민, Mn 약 350)

[0063] 성분 B

[0064] MDI 이성질체 혼합물

[0065] NCO:OH 비 1.5:1

[0066] 방법: 상기 구성성분을 수분이 배제된 상태에서, 고속 교반기를 사용하여 용기 내에서 혼합한 후; 상기 혼합물을 교반하면서 전공 하에서 탈기시켰다.

[0067] 상기 구성성분은 혼합 3 분, 5 분 및 7 분 후, 명백하게 혼탁해졌다.

[0068] 상기 구성성분을 혼합하고, 점도 (25°C) 를 측정하였다.

[0069] 점도: 시작 190 mPas

[0070] 5 분 270 mPas

[0071] 10 분 480 mPas

[0072] 긴 개방 시간이 존재하였다.

[0073] 실시예 2:

[0074] 성분 A 및 B 를 0.2% DABCO 와 함께, 1.15:1 의 NCO:OH 비로 혼합하였다.

[0075] 상기 혼합물은 4 분 및 7 분 후 여전히 혼탁하였다.

[0076] 시험편 (4 mm 두께) 을 제조 직후 샘플로부터 캐스팅하고, 95°C (45 분) 및 130°C (60 분) 에서 가교시켰다.

[0077] 상기 가교된 샘플은 약 2700 MPa (25°C) 의 E-모듈러스를 나타내었다.