



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월29일
(11) 등록번호 10-0781009
(24) 등록일자 2007년11월23일

(51) Int. Cl.
C09D 175/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7001447
(22) 출원일자 2003년01월30일
심사청구일자 2006년07월21일
번역문제출일자 2003년01월30일
(65) 공개번호 10-2003-0036661
공개일자 2003년05월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/008479
국제출원일자 2001년07월23일
(87) 국제공개번호 WO 2002/10241
국제공개일자 2002년02월07일
(30) 우선권주장
10037157.4 2000년07월31일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP 0057838 A
EP 0511570 A
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠
테크노겔 게엠바하
독일, D-37115 두더슈타트, 막스-내더-슈트라쎄 15
(72) 발명자
스텐더, 아돌프
독일 37115 두데르스타트 바흐스트라쎄 10
코부쉬, 클라우스
중국 200021 상하이 홍위아오 루-레인 222 버날
가든 - 에이 피피.110
콰트너, 볼프람
독일 51467 베르기쉬 글라드바흐 바이첸펠트 63
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 이순국

(54) 두꺼운 겔-유사 기저층 및 폴리우레탄 래커의 상층을포함하는 다층 코팅 시스템, 그의 제조 및 용도

(57) 요약

본 발명은 a) 겔-유사 고분자량 폴리우레탄의 기저층 및 b) 폴리우레탄 래커로 구성된 상층으로 구성된 다층 코팅에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 다층 코팅의 제조 및 용도(적용)에 관한 것이다.

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 콜롬비아, 미국, 에쿠아도르

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아, 수단

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

I) (1) (1)과 (2)의 합을 기준으로 하여 15~62 중량%의 고분자량 기질 및

(2) (1)과 (2)의 합을 기준으로 하여 85~38 중량%의, 2가 원자가 결합에 의해 기질에 단단하게 결합된 액체 분산제를 포함하고,

(3) (1)과 (2)의 합을 기준으로 하여 0.1~100 중량%의, 폴리우레탄-형성 반응을 위한 촉매를 포함할 수 있는 충전제 또는 첨가제 또는 이들의 혼합물을 더 함유할 수 있으며,

a) 상기 고분자량 기질이 공유 가교된 폴리우레탄이고,

b) 상기 액체 분산제가 1000 내지 12000의 분자량을 갖고 20 내지 112의 OH가를 갖는 하나 이상의 폴리히드록실 화합물로 구성되고, 800 미만의 분자량을 가진 히드록실 화합물을 실질적으로 함유하지 않으며,

c) 살생제, 향료, 착색제, 세제 및 세정 보조제, 표시 잉크 및 인쇄 잉크, 노화방지제, 윤활제 및 대전방지제, 세정 및 보호제, 오염방지제 및 목재 보호제, 및 식물 영양제, 보존제 및 성장 조절제를 포함한 군으로부터 선택되는 0.1 내지 50 중량%의 활성 물질이 활성 물질을 함유하는 겔 조성물내에서 첨가제로서 더 함유될 수 있는,

활성 물질을 함유할 수 있는, 무수 겔-유사 고분자량 폴리우레탄 조성물, 및

II) a) 상층 래커의 전체 배합물을 기준으로 하여 0 내지 100 중량% 비율의 폴리우레탄 부가물,

b) 상층 래커의 배합물을 기준으로 하여 0 내지 90 중량% 비율의, -100 내지 70℃의 Tg 및 0 내지 25 중량%의 OH 함량을 가진 가요성 폴리올,

c) 상층 래커의 배합물을 기준으로 하여 0 내지 60 중량% 비율의, 4 내지 50 중량%의 NCO 함량을 가진 폴리이소시아네이트, 및

d) 추가의 충전제 및 보조 물질

을 기재로 한 용매-함유, 용매-비함유 또는 수성 폴리우레탄 상층 래커 또는 이들의 혼합물

을 포함하는 다층 형성 코팅 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리우레탄 조성물 I)이 20 내지 57 중량%의 고분자량 기질 및 80 내지 43 중량%의 액체 분산제로 구성되고, 고분자량 기질은 1000 내지 12000의 분자량 및 20 내지 112의 OH가를 갖는 하나 이상의 폴리히드록실 화합물과 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 반응 생성물이고, 폴리이소시아네이트의 NCO 관능가와 폴리히드록실 화합물의 OH 관능가의 수학적 곱이 5.2 이상임을 특징으로 하는 다층 형성 코팅 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 액체 분산제가 1700 내지 6000의 분자량 및 28 내지 84의 OH가를 가진 하나 이상의 폴리히드록실 화합물임을 특징으로 다층 형성 코팅 재료.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, -100 내지 25℃의 Tg 및 0 내지 25 중량%의 OH 함량을 가진 가요성 폴리올 기재의 용매-함유, 용매-비함유 또는 수성 폴리우레탄 상층 래커가 4 내지 50중량%의 NCO 함량을 가진 폴리이소시아네이트와 가교되고, 50중량% 이하의 비-가교 폴리우레탄 부가물을 함유할 수 있음을 특징으로 하는 다층 형성 코팅 재료.

청구항 6

제1항에 있어서, 가요성 폴리우레탄 부가물을 기재로 한 용매-함유, 용매-비함유 또는 수성 폴리우레탄 상층 래커가 4 내지 50중량%의 NCO 함량을 가진 폴리이소시아네이트를 총 배합물의 40% 이하의 양으로 함유함을 특징으로 하는 다층 형성 코팅 재료.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리올 IIb)가 폴리아크릴레이트와 혼합됨을 특징으로 하는 다층 형성 코팅 재료.

청구항 8

제1항 또는 제2항의 다층 형성 코팅 재료로부터 제조된,

층 두께가 30 μ m 내지 10mm인, 무수 겔-유사 고분자량 폴리우레탄 조성물로 이루어진 겔-유사 프라이머, 및
층 두께가 5 μ m 내지 2mm인, 폴리우레탄 상층 래커를 포함하는 다층 코팅.

청구항 9

- a) 나이프 코팅, 붓기, 분무 또는 주입에 의해 겔-유사 프라이머를 몰드에 도입하는 단계;
 - b) 나이프 코팅, 붓기, 분무 또는 주입에 의해 상층을 도포하는 단계를 포함하며;
 - c) 여기서,
 - 몰드 벽에 상층을 먼저 도포한 다음, 프라이머를 도입하고, 이어서 밀폐되거나 개방된 몰드에서 반응시키거나;
 - 프라이머를 먼저 도입한 다음, 상층을 프라이머에 도포하고, 이어서 밀폐되거나 개방된 몰드에서 반응시키거나;
 - 프라이머를 먼저 도입한 다음, 몰드 벽에 상층을 도포하고, 이어서 밀폐된 몰드에서 반응시키는 것
- 과 같이 a)와 b)의 순서를 변형시킬 수 있는 것인, 제8항에 따른 다층 코팅을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 단계 a) 및 b) 전에 주입, 나이프 코팅, 붓기 또는 분무에 의해 코팅하고자 하는 담체 재료를 몰드 내에 도입하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 단계 a) 및 b) 후에 주입, 나이프 코팅, 붓기 또는 분무에 의해 코팅하고자 하는 담체 재료를 몰드 내에 도입하는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 다층 코팅이,

- a) 상층 래커/프라이머/상층 래커;
- b) 상층 래커/프라이머/상층 래커/담체 (1성분 또는 2성분 폴리우레탄 접착제를 사용한 결합 기술에 의해 적절 한 담체에 도포함으로써 제조됨);
- c) 상층 래커/프라이머/담체/프라이머/상층 래커;
- d) 담체 1/프라이머/상층 래커/담체 2 (필름, 직물 재료로서의 담체 1과 담체 2)

로부터 선택되는 하나의 구조를 갖는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 따른 다층 형성 코팅 재료를 코팅시킨 코팅 기판.

청구항 14

제1항에 따른 다층 형성 코팅 재료를 도포함을 특징으로 하는 기관의 코팅 방법.

명세서

- <1> 본 발명은, 두꺼운 젤-유사 기저층 및 폴리우레탄 래커의 상층을 포함하는 다층 코팅 시스템, 및 그의 제조 및 용도(적용)에 관한 것이다.
- <2> 자동차 산업에서, 예를들어 계기관을 위해서,
- <3> - 코팅되지 않은 플라스틱 재료 (불량한 광학 및 촉감 성질을 갖고 환경 영향에 대한 저항성이 불량한 값싼 용액)를 사용하고,
- <4> - 폴리우레탄 발포체 및 필름으로 구성된 복합 구조재, 직물 재료 또는 가죽을 접착제 결합에 의해 장식층으로서 붙이고 (양호한 촉감 성질을 갖지만 복잡한 제조로 인해 비용이 높다),
- <5> - 이어서, 예를들어 2성분 폴리우레탄계 50 μ m 얇고 부드러운 감촉 래커 (평균적인 촉감 성질, 양호한 저항성, 평균적인 가격)를 사용하여, 사용된 플라스틱 재료에 래커칠하는 것이 현재 표준적으로 실행되고 있다.
- <6> 이것은 또한 인체 피부와 직접 접촉하는 플라스틱 재료를 사용하는 기타 분야에도 적절하게 적용된다. 얇고 부드러운 감촉 래커층의 연결 효과는 단지 특정한 한계 내에서만 향상될 수 있고 (예를들어, 층 두께를 100 μ m로 증가시키므로써), 게다가 래커 필름의 저항성 및 광학 성질은 일반적으로 손상된다.
- <7> 담체/발포체/필름으로 구성된 복합 구조는 또한 다수의 단점을 갖는다:
- <8> -제조 비용이 높고 따라서 이러한 시스템이 고가이다.
- <9> -내광성이 종종 적절하지 않다.
- <10> -필름에서 가소제의 사용이 상당한 연무현상의 원인이 된다.
- <11> 예를들어 EP-A 0 057 838호 및 EP-A 0 057 839호에 기재된 것과 같은 무수 젤 조성물이 그동안 널리 시판되어 왔으며, 상기 공보들에 기재된 방법에 따라 제조되고 사용되었다. 상기 출원들은, 폴리우레탄 기질과 분산제로서의 고분자량 폴리올 및 임의로 활성 물질로 구성된, 임의로 활성 물질을 함유한 저장(depot) 효과를 가진 무수 젤 조성물, 뿐만 아니라 임의로 활성 물질의 존재하에서 젤 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 살생제, 의약, 에테르성 오일, 향료, 착색제, 세정제, 노화방지제, 윤활제 및 대전방지제 및 기타 물질들이 활성 물질로 사용될 수 있다. 젤 조성물은 상기 활성 물질의 저장 효과를 가진 주형 또는 주입 조성물로서 또는 활성 물질을 함유한 성형물로서 사용될 수 있다. 또한, 이러한 젤은 그 자체로서 사용될 수 있고, 블록 겔로서의 용도를 위해 예를들어 필름 또는 직물 재료로 도포된다.
- <12> 수성 겔은 많은 기술분야에서 수년간 사용되어 왔다 (예를들어, R.L.Whistler, Industrial Gums, Academic Press, Inc., New York, 1973 및 DE-A 2 347 299호). 특히 중요한 겔의 성질은, 이들이 높은 구조 정확성을 갖는다는 것이다. 이것은 성형물을 복제하기 위해 사용된다. 이 경우에, 구조되는 본체를 겔-형성 조성물로 재구조한다. 겔 형성 후에 성형물을 제거한다. 성형물의 부피에 상응하는 공동을 가진 겔 몰드가 수득된다. 예를들어, 치과 분야에서는 복제 조성물로서 아가-겔이 사용된다. 그러나, 이러한 조성물은 다수의 단점을 갖는다:
- <13> a) 겔화가 장시간 걸리고, 특정한 공정 조건하에서 수행되어야 하고,
- <14> b) 얇은 가로대(crosspiece) 및 언더컷(undercut)을 이형시키기에 겔의 탄성이 충분히 높지 않고,
- <15> c) 치수 안정성이 불만족스럽고,
- <16> d) 겔 몰드가 개방된 공기에서 유지된다면, 물이 증발되는 결과로서 매우 짧은 시간 후에도 치수가 변화한다.
- <17> 예를들어 실리콘을 기재로 한 무수 주형 조성물이 또한 공지되어 있다. 이들은 예비중합체를 소량의 가교제와 혼합함으로써 제조된다. 구조되어지는 모형에 이 반응 혼합물을 붓고, 혼합물이 경화된 후에 제거한다. 공동을 가진 몰드가 수득되고, 그 안에서 모형의 주형이 제조될 수 있다. 그러나, 무수 주형 조성물은 다음과 같은 단점을 갖는다:
- <18> a) 모형의 표면에서 매우 미세한 함몰 및 언더컷의 주형을 위해서는 점도가 너무 높고,
- <19> b) 너무 반응 시간이 길고, 가교제의 비율을 증가시키므로써 반응 시간을 감소시키면, 그 결과 몰드가 과다하게

수축된다.

- <20> 수 주일 내지 수 개월에 걸쳐 주위 매질로 활성 물질이 방출되는 저장 효과를 가진, 활성 물질을 함유한 겔 조성물이 예를들어 US-A 3 822 238호 및 3,975,350호에 공지되어 있다. 또한, 함수 및/또는 함알콜 폴리우레탄-폴리우레아 겔이 향료의 존재하에서 제조될 수 있음이 DE-A 25 21 265호에 공지되어 있다. 매우 다양한 종류의 약제, 예를들어 의약, 살생제 또는 향료를 함유할 수도 있는, 함수 겔 기재의 담체 물질이 기재되어 있다. 그러나, 이러한 수성 겔은 예를들어 살생제와 같은 많은 약제들이 물의 존재로 인해 비교적 빨리 분해될 수 있고 따라서 이러한 겔의 유효 기간, 즉 저장 효과가 상당히 감소된다는 단점을 갖는다. 또한, 고형 및/또는 발포된 고분자량 폴리우레탄을 활성 물질로서 혼입하는 것이 공지되어 있다 (CH-A 289 915).
- <21> 그러나, 이러한 고분자량 폴리우레탄은, 일반적으로 고분자량의 구조 및/또는 너무 높은 경질 물질의 비율의 결과로서, 다량의 혼입된 액체 약제가 폴리우레탄에 남아있게 되고 따라서 저장 효과가 소실된다는 단점을 갖고 있다. 고형 활성 약제는 단지 매우 제한된 정도로만 사용될 수 있고; 즉 비-휘발성 고형 물질은 이동되지 않고 고 휘발성 고형 물질은 단지 매우 짧은 시간동안 매우 소량으로 확산될 수 있다.
- <22> EP-A 0 057 838호 및 EP-A 57 839호는 상기 언급된 단점을 갖지 않으면서 높은 구조 정확성을 갖는 폴리올계 겔을 설명하고 있다. 이러한 겔은, 촉매 및 임의로 충전제와 첨가제의 존재하에서, 하나 이상의 고관능성, 고분자량 폴리올을 약 15 내지 60의 이소시아네이트 지수가 수득되는 양의 유기 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 수득된다. 용어 "이소시아네이트 지수"란 당량비 $(\text{NCO}/\text{OH}) \times 100$ 을 나타낸다. 알아낸 바와 같이, 공유 가교된 폴리우레탄 기질과 강하게 결합된 (즉, 방해 삼출의 위험을 갖지 않는) 하나 이상의 폴리올로부터 합성된 본 발명에 따른 탄성 겔은, 서로 반응하는 이소시아네이트와 폴리올 성분들이 최소의 관능가를 갖는 경우와, 폴리올 또는 폴리올들이 112 이상의 OH가를 가진 분획을 실질적으로 갖지 않거나, 800 미만, 바람직하게는 1000 미만의 분자량을 갖는 경우에만 수득된다.
- <23> 또한, 개선된 저장 효과, 활성 물질의 균일한 방출, 높은 활성물질 농도, 활성 물질 첨가제의 양호한 안정성 및 활성 물질의 양호한 이동 능력을 가진 겔 조성물은, 폴리우레탄-형성 반응에서 활성 물질이 고분자량 폴리올에 첨가제로서 용해 또는 분산되고, 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라 촉매 및 임의로 종래의 첨가제들이 거기에 혼합되는 경우에 수득될 수 있음을 알아내었다.
- <24> 이러한 겔 조성물의 장점은, 고 비율의 고분자량 폴리올이 단지 부분 가교된 폴리우레탄 기질에 존재하고, 이는 활성 물질이 외부로 이동 및 방출되는 것을 가능하게 하고 조절한다는 점이다.
- <25> 그러나, 단점은 이러한 겔의 표면이 너무 고무질이고 따라서 오염물에 민감하며, 양호한 감촉을 갖지 않고 (너무 끈적임) 따라서 불만족스러운 촉감 성질을 갖는다는 것이다. 따라서, 필름 또는 직물 재료를 보호층으로서 도포한다. 예를들어, 겔을 완전히 취급할 수 있기 위해서는 필름이 필요하다. 이는 무엇보다도 고 값이 비싸고, 또한 단지 제한된 사용 만이 가능하거나 또는 심지어 이러한 필름이 간섭되는 여러 용도 (예를들어, 자동차 내부의 중앙 콘솔)에서 겔을 전혀 사용할 수 없게 된다.
- <26> 이 경우에, 탄성 망상으로의 래커칠이 대안적이다. 예를들어, 사출 성형에 의해 제조된 플라스틱 기관을 분무 공정에서 2성분, 즉 종래의 (용매-함유 또는 수성) 투명 래커 또는 톱코트 래커로 코팅하는 것이 공지되어 있다. 이러한 방식으로, 10 내지 $100\mu\text{m}$ 얇은 코팅으로 표면 보호를 달성할 수 있다. 코팅의 탄성을 기질의 탄성에 일치시키고, 이것은 일반적으로 100% 미만의 범위이다. 이와 관련하여, 통상 수직 변형성을 규정하는 굽힘(bending) 탄성과 수평 변형성을 규정하는 파단 신도를 구별하여야 한다. 파단 신도에 관하여, 변형 후에 반발 거동이 주어져야 하며, 이는 소성 변형이 일어나는지 또는 탄성 변형이 일어나는지를 나타낸다. 플라스틱 래커 또는 더욱 경질의 금속 래커는 통상 이러한 거동을 나타내지 않는다.
- <27> 금속 부품의 래커칠과는 대조적으로, 플라스틱 기관의 코팅을 위해 연질 래커가 사용되는데, 그 이유는 예를들어 경질 래커가 전체 구조 (플라스틱 재료+래커)를 부서지기쉽게 하기 때문이다. 그 결과 예를들어 저온에서 기계적 접촉이 일어나면 균열 전달로 인해 구조 부품이 분쇄될 수 있다. 탄성 플라스틱 래커는 일반적으로 약 5 내지 100%의 파단 신도를 가지며, 균열 형성 없이 굽힘 시험 (래커칠된 바이플렉스(Bayflex) 기관의 굽힘)에서 아래로 -20°C 까지 하중을 견딜 수 있다. 그러나, 대부분의 경우에, 래커가 고형 중합체 망상을 형성하기 때문에 반발 거동은 단지 중간 정도이다. 또한, 열가소성 재료는 일반적으로 5% 미만의 반발 거동을 갖는다. 그러나, 예를들어 고형 겔과 같은 탄성 기질은 상당히 높은 파단 신도 값 (일부 경우에 $>1000\%$)에서도 원래 상태로의 반발 거동을 여전히 나타낸다.
- <28> 상기 나타낸 바와 같이, 예를들어 오염물, 굽힘, 빛 영향 및 풍화 뿐만 아니라 용매에 대항하여 겔의 표면을 보

호하기 위해서는 래커칠이 적절하다. 그러나, 전형적인 탄성 플라스틱 래커는 특히 다음과 같은 2가지 측면에서 부적합하다:

- <29> - (심지어 풍화 후에도) 회복가능한 탄성 기관에 대한 접착성이 불만족스럽고;
- <30> - 탄성 기관의 파단 신도와 반발 거동이 불충분한 탄성 래커층에 의해 악영향을 받는다 (예를들어 전체 겔이 균열될 수 있거나 래커가 벗겨져 떨어질 수 있다).
- <31> 겔에 관하여, 많은 용도 (자전거 안장, 시트 쿠션 등)에서 표면이 촉감 성질을 가져야 하고, 동시에 용매, 화학약품 (산, 알칼리, 세제) 및 풍화에 대해 내성을 가져야 하는 추가의 요건이 존재한다. 이러한 요건은 종래의 코팅으로는 충족될 수 없다. 예를들어, EP-A 057 839호에 기재된 임프라닐(Impranil)^(R) C 용액은 용매에 대해 적합한 내성을 갖고 있지 않기 때문에 코팅으로서 불만족스럽다.
- <32> 따라서, 본 발명의 목적은 상기 언급된 단점을 나타내지 않고, 더욱이 취급 및 촉감 성질 (표면 위에서의 잡는 행위(gripping behavior))의 측면에서 장점을 제공하는 코팅 시스템을 제공하는데 있다.
- <33> 놀랍게도, 고분자량의 겔과 유사한 폴리우레탄으로부터 형성된 기저층과 폴리우레탄 래커의 상층으로 구성된 복합 구조에서, 다음과 같은 바람직한 성질을 가진 전체 코팅이 수득될 수 있다는 것을 알아내었다:
- <34> - 겔과 유사한 기저층에 기인한 높은 수평 촉감 성질,
- <35> - 폴리우레탄 래커의 상층에 기인한 높은 수직 촉감 성질,
- <36> - 상층에 의해 부여되는, 환경 영향에 대한 양호한 내성,
- <37> - 양쪽 층들이 압력 및/또는 인장 응력을 받은 후에, 높은 팽창성과 동시에 높은 반발 거동.
- <38> 본 발명은
- <39> a) 고분자량의 겔과 유사한 폴리우레탄의 기저층 및
- <40> b) 폴리우레탄 래커로 구성된 상층을 포함하고,
- <41> 적절한 기관에 도포될 수 있으며,
- <42> - 현저하게 부드러운 효과
- <43> - 환경 영향에 대해 양호한 내성 및/또는
- <44> - 간단한 제조방법과 가공 및
- <45> - (이상적으로 모든 기관에 기계적 성질을 적응시킬 수 있도록 하기 위해) 높은 팽창성과 반발 능력을 특징으로 하는 표면이 제조되어야 하는 모든 공업적 적용 분야에서 사용될 수 있고, 상기 언급된 단점들을 갖지 않는 다층 코팅, 뿐만 아니라 이들의 제조 및 용도에 관한 것이다.
- <46> 또한, 놀랍게도, EP-A 0 057 838호 및 0 057 839호에 기재된 겔의 장점은 이러한 복합 구조에 의해 영향을 받지 않고 오히려 개선된다는 것을 알아내었다. 따라서, 겔과 유사한 폴리우레탄 + 상층으로 구성된 복합 구조는 공지된 겔 (EP-A 005 739호 및 EP-A 005 738호)의 모든 장점을 나타낸다.
- <47> 그러나, 그 밖에도 많은 수의 추가의 장점이 존재한다:
- <48> - 겔을 더 이상 필름 또는 직물 재료로 코팅하지 않아도 되고, 연속적으로 또는 바람직하게는 직접적으로 몰드에서 래커칠한 다음 두꺼운 층 겔 조성물과 함께 다른 기관에 도포할 수 있다.
- <49> - 하나의 작업 단계에서 구조 부품들을 제조할 수 있다.
- <50> - 표면 성질이 상당히 개선된다 (촉감 성질, 내성, 먼지로부터의 해방). 이에 의해 취급이 상당히 개선된다.
- <51> - 광학적 효과 (특정한 단일 색조, 금속성 색 또는 고 광택)가 달성될 수 있다. 이는 이전의 조합으로는 달성될 수 없었다.
- <52> - 또한, 완전히 새로운 용도가 가능하다. 즉 나이프 코팅, 분무, 붓기에 이어서 폴리우레탄 래커칠로 표면을 밀봉함으로써 적절한 기관에 겔과 유사한 폴리우레탄 프라이머를 도포하는 것이 가능하다.
- <53> - 유사하게, 폴리우레탄 래커/겔과 유사한 프라이머/폴리우레탄 래커로 구성된 샌드위치 조합도 또한 신규하다.

이에 의해 예를들어 표면 코팅이 양쪽 면 위에 제공된 필름을 제조할 수 있다. 추가의 복합 구조도 또한 가능하다 (예를들어, 폴리우레탄 상층/폴리우레탄 프라이머/담체 재료/폴리우레탄 프라이머/폴리우레탄 상층).

- <54> 따라서, 본 발명은
- <55> a) 0.01 - 100mm의 층 두께를 가진 EP-A 0 057 838호에 상응하는 겔과 유사한 기저층과
- <56> b) 0.0005 - 2mm의 층 두께를 가진 용매-비함유, 용매-함유 또는 수성 고탄성 폴리우레탄 코팅의 폴리우레탄 보호층과의 조합물의 제조 및 형성에 관한 것이다. 본 발명에 따른 코팅은 양호한 신도 및 반발 거동을 나타낸다.
- <57> 따라서, 본 발명은
- <58> I) (1) (1)과 (2)의 합을 기준으로 하여 15~62 중량%, 바람직하게는 20~57 중량%, 특히 바람직하게는 25~47 중량%의 고분자량 기질 및
- <59> (2) (1)과 (2)의 합을 기준으로 하여 85~38 중량%, 바람직하게는 80~43 중량%, 특히 바람직하게는 75~53 중량%의, 2가 원자가 결합에 의해 기질에 단단하게 결합된 액체 분산제, 뿐만 아니라 임의로
- <60> (3) (1)과 (2)의 합을 기준으로 하여 0.1~100 중량%의 충전제 및/또는 첨가제, 뿐만 아니라 임의로 폴리우레탄-형성 반응을 위한 촉매를 포함하고,
- <61> a) 상기 고분자량 기질이 공유 가교된 폴리우레탄이고,
- <62> b) 상기 액체 분산제가 1000 내지 12000, 바람직하게는 1700 내지 6000의 분자량을 갖고 20 내지 112, 바람직하게는 28 내지 84, 특히 바람직하게는 30 내지 56의 OH가를 갖는 하나 이상의 폴리히드록실 화합물로 구성되고, 800 미만의 분자량, 바람직하게는 1000 미만의 분자량을 가진 히드록실 화합물을 실질적으로 함유하지 않으며,
- <63> c) 임의로 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 0.75 내지 25 중량%의 활성 물질이 활성 물질을 함유하는 겔 조성물내에서 첨가제로서 함유되어 있는,
- <64> 임의로 활성 물질을 함유하는, 무수 겔-유사 고분자량 폴리우레탄 조성물,
- <65> 및
- <66> II) a) 상층 래커의 전체 배합물(formulation)을 기준으로 하여 0 내지 100 중량%의 폴리우레탄 부가물,
- <67> b) 상층 래커의 배합물을 기준으로 하여 0 내지 90 중량% 비율의, -100 내지 70℃의 Tg 및 0 내지 25 중량%의 OH 함량을 가진 가요성 폴리올,
- <68> c) 상층 래커의 배합물을 기준으로 하여 0 내지 60 중량% 비율의, 4 내지 50 중량%의 NCO 함량을 가진 폴리이소시아네이트, 뿐만 아니라
- <69> d) 추가의 충전제 및 보조 물질
- <70> 을 기재로 한 용매-함유, 용매-비함유 및/또는 수성 폴리우레탄 상층 래커
- <71> 의 코팅 시스템을 제공한다.
- <72> 20 내지 57 중량%의 고분자량 기질(1) 및 80 내지 43 중량%의 액체 분산제(2)를 함유하는 겔이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 고분자량 기질은 1000 내지 12000의 분자량 및 20 내지 112의 OH가를 가진 하나 이상의 폴리히드록실 화합물과 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 반응 생성물이고, 폴리이소시아네이트의 NCO 관능가와 폴리히드록실 화합물의 OH 관능가의 수학적 곱은 5.2 이상이다.
- <73> 본 발명에 따른 코팅 시스템은 바람직하게는 20 내지 57 중량%의 고분자량 기질 및 80 내지 43 중량%의 액체 분산제를 포함하고, 고분자량 기질은 1000 내지 12000의 분자량 및 20 내지 112의 OH가를 가진 하나 이상의 폴리히드록실 화합물과 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 반응 생성물이고, 폴리이소시아네이트의 NCO 관능가와 폴리히드록실 화합물의 OH 관능가의 수학적 곱은 5.2 이상이다.
- <74> 본 발명에 따라 사용된 분산제는 바람직하게는 1700 내지 6000의 분자량 및 28 내지 84의 OH가를 가진 하나 이상의 폴리히드록실 화합물을 포함한다.

- <75> 본 발명에 따른 코팅제는 바람직하게는 -100 내지 25℃의 Tg 및 0 내지 25 중량%의 OH 함량을 가진 가요성 폴리올을 기재로 하고, 바람직하게는 4 내지 50 중량%의 NCO 함량을 가진 폴리이소시아네이트와 가교된다.
- <76> 화학약품에 대한 내성을 개선하기 위하여, 4 내지 50중량%의 NCO 함량을 가진 폴리이소시아네이트를 전체 배합물의 40% 이하의 양으로 본 발명에 따른 코팅 시스템에 임의로 첨가할 수 있다.
- <77> 본 발명에 따르면, 화학약품에 대한 내성을 개선하기 위하여, 폴리히드록실 화합물을 예를들어 폴리아크릴레이트와 혼합하는 것이 가능하다.
- <78> 본 발명에 따른 코팅 시스템의 상층 래커는 예를들어
- <79> - 150% 이하의 충전제 (예, 이산화티탄)
- <80> - 10% 이하의 촉매 (예컨대 DBTL)
- <81> - 20% 이하의 활성 물질 (예컨대, 살생제 및 향료)
- <82> - 10% 이하의 첨가제 (예컨대, 유동 조절제)
- <83> - 5% 이하의 광 안정화제 (예컨대, 티누빈(Tinuvin)^(R) 1130) 뿐만 아니라
- <84> - 임의로, 염료, 안료, 금속 광택제 등
- <85> 을 가진 폴리우레탄 상층 래커의 배합물이다.
- <86> 본 발명에 따른 코팅 시스템은 예를들어
- <87> - 30 μ m 내지 10mm의 층 두께를 가진 겔-유사 프라이머,
- <88> - 5 μ m 내지 2mm의 층 두께를 가진, 예를들어 폴리우레탄 래커의 상층
- <89> 을 포함하는 다층 코팅을 제조하기에 적절하다.
- <90> 본 발명에 따르면, 다층 코팅의 제조는
- <91> a) 나이프 코팅, 붓기, 분무, 주입에 의해 겔과 유사한 프라이머를 도입하고;
- <92> b) 나이프 코팅, 붓기, 분무, 주입에 의해 상층을 도포하고;
- <93> c) 예를들어, - 몰드 벽에 상층을 먼저 도포한 다음, 프라이머를 도포하거나;
- <94> - 프라이머를 먼저 도포한 다음, 상층을 프라이머에 도포하고, 이어서 밀폐되거나 개방된 몰드에서 반응시키거나;
- <95> - 프라이머를 먼저 도포한 다음, 몰드 벽에 상층 래커를 도포하고, 이어서 밀폐된 몰드에서 반응시키는 것과 같이, a)와 b)의 순서를 임의로 변형시키고;
- <96> d) 하기 방법 e) 내지 g)에 의해 코팅하고자 하는 담체 재료를 몰드 내에 도입하고;
- <97> e) 주입 (예를들어, 플라스틱 재료, 열경화성 재료 등),
- <98> f) 삽입 (예를들어, 금속, 직물 재료, 목재, 마감 구조 부품),
- <99> g) 나이프 코팅, 붓기, 분무 (예를들어, 필름, 폴리우레탄 래커, 분무된 스킨)
- <100> h) 상기 a) 및 b)의 변형에 따라 프라이머와 상층 래커를 코팅하고자 하는 담체 재료에 도포하고, 코팅을 경화시키고, 몰드로부터 최종 코팅된 구조 부품을 제거하고,
- <101> i) 몰드 내에서 프라이머와 상층 래커를 생성한 다음, 코팅하고자 하는 담체 재료를 몰드 내에 도입하고, 반응시키고, 최종 코팅된 구조 부품을 제거함으로써 수행된다.
- <102> 본 발명에 따르면, 예를들어 하기 구조를 가진 상이한 다층 구조가 가능하다:
- <103> a) 상층 래커/프라이머/상층 래커;
- <104> b) 상층 래커/프라이머/상층 래커/담체 (상기 a)에 따라 제조한 다음, 공지된 결합 기술에 의해, 예를들어 1성분 또는 2성분 폴리우레탄 접착제로 적절한 담체에 도포함으로써 제조된다);

- <105> c) 상층 래커/프라이머/담체/프라이머/상층 래커;
- <106> d) 담체 1/프라이머/상층 래커/담체 2 (담체 1, 예를들어 필름, 직물 재료와 10에 기재된 임의 재료로서의 담체 2를 가짐)
- <107> 본 발명은 또한, 특별한 취급 거동 (촉감 성질)을 필요로 하는 코팅, 예를들어 부드러운 취급 거동 (부드러운 느낌의 촉감 성질)을 나타내어야 하는 코팅을 위한, 본 발명에 따른 폴리우레탄 시스템의 용도를 제공한다.
- <108> 바람직한 촉감 성질은 한편으로는 폴리에스테르, 폴리에스테르/폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트 (임의로, OH-관능성 및 비-관능성 폴리올의 혼합물)를 기재로 한 가요성 폴리올의 내용물을 통해 취득된다. 사용되는 통상적인 충전제 및 첨가제는 촉감 성질에 영향을 미칠 수 있다.
- <109> 본 발명에 따른 모든 래커 시스템은 통상적인 절차에 의해 처리될 수 있다. 특히, IMC (몰드내 코팅) 공정에서의 적용이 본 발명에 포함된다. 이러한 공정은 래커를 몰드 반쪽들의 하나 또는 양쪽 모두에 도포하고, 겔과 유사한 프라이머를 EP-A 005 783호에 기재된 바와 같이 몰드 반쪽들 사이에서 생성하고, 완성된 코팅을 몰드에서 제거한 다음 임의의 적절한 담체(금속, 목재, 플라스틱, 세라믹, 돌, 콘크리트, 유리, 광물 기질 등)에 도포할 수 있다.
- <110> 또한, - 코팅하고자 하는 재료를 몰드에 첨가하고,
- <111> - 몰드의 반쪽을
- <112> - 폴리우레탄 화학에서 공지된 이형제 (예를들어, 스테아레이트)
- <113> - 폴리우레탄 래커의 상층
- <114> 으로 코팅한 다음, 이 래커를 몰드 표면 위에서 건조시키고,
- <115> - 몰드의 반쪽들 2개를 닫고,
- <116> - 상층과 담체 사이에 겔과 유사한 프라이머를 주입하고,
- <117> - 담체/프라이머/상층으로 구성된 완전한 구조 부품을 제거함으로써, 몰드 내에서 직접적으로 구조 부품을 제조할 수 있다.
- <118> 넓은 범위의 코팅 시스템을 제조하기 위해 본 발명에 따른 폴리우레탄 시스템 (프라이머+상층)을 사용할 수 있다. 특히 하기 조합을 언급할 수 있다:
- <119> - 담체 (목재, 금속, 유리, 세라믹, 플라스틱, 고무, 필름, 폴리우레탄 래커),
- <120> - 겔-유사 프라이머 (착색, 무색, 투명, 형광, 활성 물질 함유, 활성 물질 방출, 반투명, 방향 함유),
- <121> - 폴리우레탄 상층 래커 (착색, 무색, 투명, 형광, 방향 함유, 반투명, 금속 색 효과, 연질 효과).
- <122> 본 발명은 또한
- <123> I) a) 하나 이상의 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트를
- <124> b) 1000 내지 12000의 분자량 및 20 내지 112의 OH가를 가진 하나 이상의 폴리히드록실 화합물,
- <125> c) 임의로, 0.1 내지 50 중량%의 활성 물질,
- <126> d) 임의로, 이소시아네이트와 히드록실기 간의 반응을 위한 촉매,
- <127> e) 임의로, 폴리우레탄 화학에서 자체로 공지된 충전제 및 첨가제와 반응시킴을 특징으로 하고, 이소시아네이트 지수가 15 내지 50이고, 폴리우레탄-형성 성분들의 관능가의 수학적 곱이 5.2 이상이고, 폴리히드록실 화합물이 800 미만의 분자량을 가진 히드록실 화합물을 실질적으로 함유하지 않는, 임의로 활성 물질을 함유하는 실질적으로 무수 겔 조성물, 및
- <128> II) 추가로 폴리우레탄 코팅을
- <129> 분무, 나이프 코팅 또는 기타 도포 기술에 의해 상기 겔(I)에 도포하는 것을 포함하는, 본 발명에 따른 코팅 시스템의 제조 방법을 제공한다.
- <130> 본 발명에 따르면, 성분 II)의 상층 래커를 이후에 도포할 수 있거나, 또는 겔이 제조되는 몰드의 벽 또는 벽들

에 도포한 다음 이 몰드에서 겔을 형성함으로써 도포할 수 있다.

- <131> 겔-유사 프라이머를 위해 본 발명에 따라 사용되는 폴리올은 바람직하게는, 상기 규정된 분자량 범위, OH가 범위 및 OH 관능가를 갖고, 폴리우레탄 화학에서 공지되어 있으며, 실온에서 또는 실온보다 약간 높은 온도에서 액체인 폴리히드록시폴리에스테르, 폴리히드록시폴리에테르, 폴리히드록시폴리티오에테르, 폴리히드록시폴리아세탈, 폴리히드록시폴리카르보네이트 또는 폴리히드록시폴리에스테르 아미드이다.
- <132> 사용될 수 있는 히드록실기-함유 폴리에스테르는 예를들어 다가, 바람직하게는 2가 및 임의로 3가 및 4가 알콜과 다가, 바람직하게는 2가 카르복실산의 반응 생성물이다. 자유 폴리카르복실산 대신에, 폴리에스테르를 제조하기 위하여 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 에스테르 또는 이들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 폴리카르복실산은 지방족, 지환족, 방향족 및/또는 헤테로고리일 수도 있고, 임의로 예를들어 할로겐 원자로 치환될 수 있고/있거나 불포화될 수도 있다.
- <133> 언급될 수 있는 폴리카르복실산 및 그들의 유도체의 예는 아디프산, 세바신산, 프탈산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물 또는 헥사히드로프탈산 무수물, 이소프탈산, 트리멜리트산, 말레산 무수물, 이량화 및 삼량화 불포화 지방산, 디메틸 테레프탈레이트 및 테레프탈산 비스-글리콜 에스테르를 포함한다.
- <134> 적절한 다가 알콜은 예를들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올-1,4- 및/또는 -2,3, 헥산디올-1,6, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스-히드록시-메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 헥산-트리올-1,2,6, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 및 소르비톨, 포르미톨, 메틸 글리코시드 뿐만 아니라, 이급, 삼급, 사급 및 고급 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 뿐만 아니라 폴리부틸렌 글리콜이다.
- <135> 폴리에스테르는 말단 카르복실기의 비율을 함유할 수 있다. 락톤의 폴리에스테르, 예를들어 ϵ -카프로락톤 또는 히드록시카르복실산, 예를들어 8-히드록시카르복실산, 예를들어 히드록시카프로산이 또한 사용될 수 있다.
- <136> 본 발명에 따라 사용될 수 있는, 2개 이상, 일반적으로 2 내지 8개, 바람직하게는 2 내지 3개의 히드록실기를 함유하는 폴리올은 그 자체로 공지된 유형의 것이고, 예를들어 루이스 촉매의 존재하에서 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 테트라히드로푸란, 스티렌 옥사이드 또는 에피클로로히드린과 같은 에폭시드의 단독중합에 의해, 또는 이러한 에폭시드, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 임의로 혼합물로서 또는 연속적으로 반응성 수소 원자를 가진 출발 성분, 예컨대 물, 알콜, 암모니아 또는 아민, 예를들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디에틸올프로판, 글리세롤, 소르비톨, 슈크로스, 포르미톨 또는 포르모스 뿐만 아니라 1-(4,4'-디히드록시디페닐)프로판, 아닐린, 에틸렌디아민 또는 에탄올아민에 첨가함으로써 제조된다.
- <137> 폴리티오에테르, 폴리부타디엔, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트 또는 OH기를 함유하는 폴리에스테르 아미드를 출발 물질로서 사용할 수도 있다. 또한, 우레탄 및/또는 우레아기를 이미 함유하는 폴리히드록실 화합물 뿐만 아니라 피마자유와 같은 임의로 개질된 천연 폴리올이 적절하다.
- <138> 본 발명에 따르면, 고분자량 중부가물 및/또는 중축합물 또는 중합체를 미세하게 분산되거나 용해된 형태로 함유하는 폴리히드록실 화합물이 임의로 사용될 수도 있다. 이러한 폴리히드록실 화합물은 예를들어 중부가 반응 (예를들어, 폴리아소시아네이트와 아미노 관능성 화합물 간의 반응) 또는 중축합 반응 (예를들어, 포름알데히드 및 페놀 및/또는 아민 간의 반응)을 동일 반응계에서 상기 언급된 히드록실기-함유 화합물에서 수행함으로써 수득된다.
- <139> 폴리에테르 또는 폴리카르보네이트 폴리올의 존재하에서, 예를들어 스티렌 및/또는 아크릴로니트릴의 중합에 의해 수득되는 것과 같은, 비닐 중합체에 의해 개질된 폴리히드록실 화합물이 또한 본 발명에 따른 방법을 위해 적절하다.
- <140> 본 발명에 따라 사용되는 상기 언급된 고분자량 폴리히드록실 화합물의 예는 예를들어 문헌 [High Polymers, Vol.XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Saunders 발행 - Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Vol.I, 1962, pp.32-42 및 pp.44-54 및 Vol.II, 1964, pp.5-6 및 198-199] 및 [Kunststoff-Handbuch, Vol.VII, Vieweg-Hochten, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966, 45-71면] 뿐만 아니라 DE-A 29 20 501호의 17 내지 24면에 기재되어 있다. 명백하게, 상기 언급된 화합물의 혼합물, 예를들어 폴리에테르 및 폴리에스테르의 혼합물이 사용될 수도 있다.
- <141> 폴리우레탄 화학에서 자체로 공지되어 있고, 분자에 2 내지 6개, 특히 바람직하게는 2 내지 3개의 히드록실기를 함유하며, 통계적으로 또는 부분적으로 혼입된 에틸렌 옥사이드 함량이 10중량% 이상, 바람직하게는 15중량% 이

상, 특히 바람직하게는 20중량% 이상인 상기 언급된 유형의 폴리히드록실 폴리에테르가, 본 발명에 따른 고분자량 폴리올로서 바람직하게 사용된다. 가장 특히 바람직한 것은, 20 중량% 이상의 에틸렌 옥사이드를 갖고 OH 말단 거의 적어도 15중량%가 1차 히드록실기인 폴리프로필렌 에테르 폴리올이다.

- <142> 본 발명에 따라 사용되는 겔-형성 혼합물 내의 폴리올의 함량은, 폴리우레탄 출발 성분의 겔-형성 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 80-99 중량%, 바람직하게는 약 85-98 중량%이다.
- <143> 본 발명에 따라 적절한 폴리우레탄 상층을 위한, 가요성, 용매-함유, 용매-비함유 또는 수성 폴리올의 예로서 하기 화합물들이 언급될 수 있다:
- <144> 1) 1 내지 25 중량%의 OH 함량 및 100 내지 5000 mPa.s의 점도를 가진 선형 폴리에스테르 폴리올, 예를들어 테스모펜(Desmophen)^(R) 670, 테스모펜^(R) VP LS 2328 또는 바이히드롤(Bayhydrol)^(R) PT 241;
- <145> 2) 1 내지 10 중량%의 OH 함량 및 1500 내지 10000 mPa.s의 점도를 가진 히드록시 관능성 폴리카르보네이트-폴리에스테르, 예를들어 테스모펜^(R) VP LS 2236 및 테스모펜^(R) C200;
- <146> 3) PES/PAC 분산액, 예를들어 바이히드롤^(R) VP LS 2058;
- <147> 4) 1 내지 25중량%의 OH 함량 및 100 내지 3000 mPa.s의 점도를 가진 폴리에테르 폴리올, 예를들어 테스모펜^(R) 550U;
- <148> 5) 100 내지 55000 mPa.s의 점도를 가진 폴리우레탄 부가물, 예를들어 임프라닐^(R), 데스몰락(Desmolac)^(R) 4340 (예를들어, IPDI, HDI, W, NTI 기재) 또는 바이히드롤^(R) DLN.
- <149> 원칙적으로, 적절한 신도 및 반발 거동을 가진 모든 탄성 폴리올이 적절하다.
- <150> 가요성 폴리올이 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트 기재의 비교적 취성 폴리올에 비하여 용매, 화학약품, 외부 풍화 및 단기간 풍화에 대해 더 불량한 내성을 갖는다는 것을 경험상 알아내었다.
- <151> 본 발명에 따른 폴리올 성분의 제조를 위해 가요성 및 취성 폴리올의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <152> 본 발명에 따라 적절한 내성을 향상시키기 위한 용매-함유, 용매-비함유 또는 수성 폴리올의 예로서 다음의 것들이 언급될 수 있다:
- <153> 1) 1 내지 22 중량%의 OH 함량 및 1000 내지 5000 mPa.s의 점도를 가진 히드록시 관능성 폴리에스테르 폴리아크릴레이트, 예를들어 테스모펜^(R) 라보르프로덕트 (Laborprodukt) TIK 294, 바이히드롤^(R) VP LS 2290;
- <154> 2) 1 내지 23 중량%의 OH 함량 및 700 내지 1500 mPa.s의 점도를 가진 저 점도 폴리아크릴레이트 폴리올/폴리메타크릴레이트 폴리올, 예컨대 테스모펜^(R) 라보르프로덕트 TIK 507, 테스모펜^(R) 라보르프로덕트 TIK 516, 및 바이히드롤^(R) VP LS 2235/1;
- <155> 3) 12 내지 20 중량%의 OH 함량 및 1000 내지 4000 mPa.s의 점도를 가진 분지화 폴리에스테르 폴리올, 예컨대 테스모펜^(R) VP LS 2249/1
- <156> 다른 언급이 없는 한, 상기 폴리우레탄 프라이머를 위한 폴리올의 설명에서와 동일한 조건이 폴리올에 적용된다.
- <157> 본 발명에 따른 겔-유사 프라이머에서 사용되어지는 유기 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트는 폴리우레탄 화학에서 그 자체로 공지된 지방족, 지환족, 방향지방족, 방향족 및 헤테로고리 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트이고, 예를들어 문헌 [W.Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pp.75-136]에 기재되어 있으며, 여기에서 디이소시아네이트는 단량체 또는 개질된 형태, 예를들어 비우레트화, 알로파네이트화, 카르보디이미드화, 삼량화 또는 폴리올-개질된 형태로 사용될 수 있다. 일례로서 다음을 언급할 수도 있다: 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트 및 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3 및 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트 뿐만 아니라, 이러한 위치 이성질체 및/또는 입체이성질체의 임의 혼합물, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사히드로톨루일렌 디이소시아네이트, 헥사히드로-1,3- 및/또는 헥사히드로-1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 퍼히

드로-2,4'- 및/또는 -4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 뿐만 아니라 이러한 위치 이성질체 및/또는 입체이성질체의 임의 혼합물, 및 추가로 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 뿐만 아니라 이들의 이성질체의 임의 혼합물, 및 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트.

- <158> 적절한 이소시아네이트의 또 다른 예는 다음과 같다: 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리이소시아네이트, 예컨대 아닐린-포름알데히드 축합에 이어 포스겐화에 의해 수득되는 것, 및 p-이소시아네이트-페닐술포닐 이소시아네이트, 과염소화 아릴폴리이소시아네이트, 카르보디이미드기-함유 폴리이소시아네이트, 노르보르난 디이소시아네이트, 알로파네이트기-함유 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트, 우레탄기-함유 폴리이소시아네이트, 아실화 우레아기를 함유하는 폴리이소시아네이트, 비우레트기-함유 폴리이소시아네이트, 텔로머화 반응에 의해 생성된 폴리이소시아네이트, 에스테르기-함유 폴리이소시아네이트, 상기 언급된 이소시아네이트와 아세탈의 반응 생성물, 및 중합체 지방산 에스테르를 함유하는 폴리이소시아네이트. 반응을 위해 적절한 폴리이소시아네이트는 EP-A 0 057 839호에 상세히 기재되어 있다. 바람직한 방향족 디이소시아네이트 및 트리이소시아네이트는 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 및 4,4'- 및/또는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 이들의 변형된 형태, 뿐만 아니라 그들의 다관능성 유도체 또는 3가 및 4가 폴리올과 함께 생성된 삼량화 생성물이다.
- <159> 바람직한 폴리이소시아네이트는 예를들어 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸시클로헥산-2,4- 및/또는 메틸시클로헥산-2,6-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,4'- 및/또는 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 및 그들의 비우레트화, 알로페네이트화 또는 삼량화 다관능성 유도체이다.
- <160> 모든 상기 언급된 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트는 임의의 혼합물로서 사용될 수 있다. 폴리올과 폴리이소시아네이트의 겔-형성 혼합물에서 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트의 함량은 혼합물의 총 중량에 대해 약 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 2 내지 15 중량%이다.
- <161> 겔 형성에서 히드록실기와 이소시아네이트기 사이의 반응을 위해 사용되는 촉매는 바람직하게는 폴리우레탄 화학에서 공지된 촉매, 예를들어 3가 아민, 예컨대 트리에틸아민, N-테트라메틸렌디아민, 1,4-디아자-비스클로-(2,2,2)-옥탄, N,N-디메틸벤질아민, X-메틸-KI-디메틸아미노에틸 피페라진, 펜타메틸디에틸렌트리아민이고; 또한 디메틸아민과 같은 2차 아민과 알데히드(포름알데히드) 또는 케톤(아세톤) 및 페놀, 뿐만 아니라 탄소-규소 결합을 가진 실라민, 예를들어 2,2,4-트리메틸-2-실라모르폴린 및 1,3-디에틸아미노메틸테트라메틸디실록산으로부터 형성된 만니히 염기가 촉매로서 적절한 것으로 알려져 있다.
- <162> 본 발명에 따르면, 유기금속 화합물, 특히 유기주석 화합물, 예를들어 주석-(II)-아세테이트, 주석(II) 에틸헥소에이트 및 주석(IV) 화합물, 예를들어 디부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디라우레이트 및 디부틸주석 말레이트가 촉매로서 사용될 수 있다. 추가의 적절한 촉매는 DE-A 29 20 501호의 29면 5행 내지 31면 25행에 기재되어 있다.
- <163> 촉매는 겔의 총 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 10 중량%의 양으로 바람직하게 사용된다. 모든 촉매들은 혼합물의 형태로 사용될 수도 있다.
- <164> EP-A 0 057 389호에 기재된 첨가제들 (활성 물질, 충전제, 첨가제, 보조 물질)이 본 발명에 따라 사용될 수도 있다.
- <165> 상층을 위해 본 발명에 따른 경화제 성분에서, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 4,4'-디이소시아네이트 디시클로헥실 이소시아네이트우레탄(W), 트리이소시아네이트노난(NTI, TIN) 또는 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)의 저 점도 중합체를 기재로 한 지방족 폴리이소시아네이트가 바람직하게 사용되며, 이들은 단독으로 또는 조합되어 사용될 수도 있다. 지방족 폴리이소시아네이트가 광-견뢰도를 나타내지 않아야 한다면, 공지된 방향족 폴리이소시아네이트를 사용할 수도 있다 (예를들어, MDI 또는 TDI).
- <166> 성분 II에서, 본 발명에 따라 단독 사용을 위한 또는 본 발명에 따라 조합 사용(용매-함유, 용매-비함유 또는 수성 시스템)을 위한 폴리이소시아네이트의 예로서는 다음을 언급할 수 있다:
- <167> 1) 15 내지 24 중량%의 NCO 함량 및 100 내지 4000 mPa.s의 점도를 가진, HDI의 비우레트를 기재로 한 저 점도 폴리이소시아네이트, 예컨대 데스모두르 (Desmodur)^(R) N 75 및 데스모두르^(R) N 3200;
- <168> 2) 12 내지 25 중량%의 NCO 함량 및 100 내지 4000 mPa.s의 점도를 가진 알로파네이트 및 우레티디온과 HDI의

저 점도 삼량체 및 이들의 변형, 예컨대 데스모두르^(R) VP LS 2102, 데스모두르^(R) N 3300, 데스모두르^(R) N 3400, 데스모두르^(R) N3600 또는 바이히두르(Bayhydur)^(R) 3100;

<169> 3) 4 내지 25 중량%의 NCO 함량 및 1000 내지 10000mPa.s의 점도를 가진 탄성 폴리이소시아네이트, 예를들어 데스모두르^(R) VP LS 2010/1 또는 바이히두르^(R) VP LS 2306;

<170> 4) 48 내지 52 중량%의 NCO 함량을 갖고 10 내지 100mPa.s의 점도를 가진 트리이소시아네이트노난;

<171> 5) 15 내지 22 중량%의 NCO 함량 및 1000 내지 5000 mPa.s의 점도를 가진 IPDI의 삼량체 및 HDI의 삼량체 및/또는 우레트디온의 혼합물;

<172> 6) 10 내지 33 중량%의 NCO 함량 및 20 내지 10000mPa.s의 점도를 가진 H₁₂-MDI 기체의 폴리이소시아네이트, 예컨대 데스모두르^(R) W;

<173> 7) 블록 폴리이소시아네이트, 예컨대 데스모두르^(R) VP LS 2253 또는 데스모두르^(R) VP LS 2307; 및

<174> 8) 유사하게, 폴리우레탄 프라이머에 대해 상기 기재된 것과 같은 나머지 폴리이소시아네이트.

<175> 본 발명에 따른 폴리우레탄 시스템으로부터 제조된 래커는 래커 제조에서 통상적으로 사용되는 안료 및 충전제를 사용하여 착색된다. 특히, 예를들어 철 산화물 (예, 바이페록스(Bayferrox)^(R) 318M) 또는 이산화티탄(예, 트로녹스(Tronox)^(R) RKB-4)을 기재로 한 무기 안료가 적절하다. 공지된 모든 착색 효과 안료를 사용할 수도 있다.

<176> 본 발명에 따른 폴리우레탄 시스템으로부터 상층 래커의 제조를 위한 촉매로서, 2성분 폴리우레탄 시스템을 위해 사용되는 공지된 물질, 예컨대 예를들어 주석의 유기 화합물 (예, 디부틸주석 디라우레이트 또는 디부틸주석 디아세테이트) 또는 아연의 유기 화합물 (예, 주석 옥토에이트)이 사용된다. 양은 사용되는 시스템, 요구되는 반응 시간 및 촉매의 성질에 의존하여 변할 수 있고, 시스템의 수지 분획을 기준으로 하여 0.01 내지 3.0 중량%의 촉매이다.

<177> 본 발명에 따른 시스템을 처리하기 위해 예를들어 하기 방법들이 사용될 수 있다.

<178> 기재된 시스템들은 임의의 적절한 몰드내에서 또는 적절한 기관으로의 나이프 코팅, 붓기 또는 분무에 의해 도포될 수 있으며, 래커에 따라 조성물을 실온 또는 가압 조건하에서, 예를들어 60 내지 120℃에서 10 내지 30분 동안 건조시킨다.

<179> 필름이 경화된 후에, 양호한 반발 특성을 가진 고 탄성 코팅이 수득된다 (600% 이상의 신도). 다른 필름 성질은 종래의 폴리우레탄 화학에서 일반적인 기준을 적어도 만족한다.

<180> 활성 물질을 함유하는 본 발명에 따른 겔 프라이머의 제조는 연속적으로 또는 회분식으로 수행될 수 있다. 절차는 특히 본 발명에 따른 겔 및 그의 용도를 고려하여 부여되는 형태에 의존된다. 단발(one-shot) 또는 예비중합체 방법이 사용될 수도 있다.

<181> 단발 방법에서, 모든 성분들, 즉 폴리올, 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트, 활성 물질, 촉매 및 임의로 추가의 충전제 및 첨가제를 한 번에 첨가하고, 서로 격렬히 혼합하며, 바람직하게는 활성 물질들을 폴리올 성분에 용해 또는 분산시킨다.

<182> 예비중합체 방법에서, 2개의 절차가 가능하다. 먼저, 겔 형성을 위한 이소시아네이트 전체량 중에서 상응하는 비율의 폴리올 양 (+활성 물질)을 반응시켜 이소시아네이트 예비중합체를 제조한 다음, 나머지 량의 폴리올 (임의로 추가의 활성 물질을 가짐) 뿐만 아니라 임의로 추가의 충전제 및 첨가제를 수득된 예비중합체에 첨가하고 전체를 격렬히 혼합하거나, 또는 겔 형성을 위한 전체 량의 폴리올 (+활성 물질)을 폴리이소시아네이트 양의 일부와 반응시켜 OH-예비중합체를 형성한 다음 잔류량의 폴리이소시아네이트를 혼합해 넣는다.

<183> 본 발명에 따른 특히 유리한 절차는 단발 방법 및 OH-예비중합체 방법의 변형이다. 이 경우에, 폴리올 또는 폴리올 혼합물, 활성 물질, 임의로 충전제 및 첨가제, 촉매 및 2개의 상이한 디이소시아네이트를 단발로 조합하고, 격렬히 혼합하며, 이때 하나의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트는 방향족 성질이고 하나의 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트는 지방족 성질이다. 2개의 폴리이소시아네이트의 현저히 상이한 반응성으로 인해, 히드록실 예비중합체가 먼저 형성된 다음, 수 분 내에 다른 폴리이소시아네이트와 반응하여

겔 형성된다. 특히 높은 인성을 가진 겔이 수득된다.

- <184> 이러한 절차에서, 폴리우레탄 화학 분야의 숙련가에게 공지된 장치를 사용하여 각각의 성분들 또는 성분 혼합물의 운반, 계량 및 혼합을 수행할 수도 있다.
- <185> 예를들어, 직접적인 사용을 위해 성형물을 제조한다면, 회분식 절차가 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따른 폴리우레탄 겔을 적절한 치수의 단위 부분으로 제조하고자 한다면, 연속적 절차가 더욱 유리할 수 있다. 이 경우에, 무한 필름 또는 시트가 먼저 제조된 다음, 이들을 각각의 조각을 절단하고 래커칠할 수 있다.
- <186> 연속적 제조에서, 겔 형성으로 인해 고형화되기 전에, 임의로 활성 물질을 함유하는 겔화가능한 혼합물을 분무, 붓기 또는 나이프 코팅할 수 있다. 활성 물질을 함유하는 겔화가능한 혼합물을, 천연 또는 합성 재료 기재의 다양한 종류의 재료, 예를들어 매트, 보풀, 편물, 메리야스, 연신 필름, 플라스틱 필름 또는 시트에 도포할 수 있거나, 원하는 형태로 주형할 수도 있다.
- <187> 본 발명은 또한, IMC (몰드내 코팅) 방법에서 본 발명에 따른 코팅 시스템의 용도를 제공한다.
- <188> IMC 방법에서, 성분 II)를
- <189> a) (형성되어지는 배열 및 물품에 의존하여) 몰드의 반쪽의 하나 또는 양쪽에 도포하고 (분무, 나이프 코팅, 블러쉬 도포 등에 의해), 서서히 건조시킨다 (바람직하게는 실온 또는 약간 승온에서). 이어서, 성분 I)을 상기 기재된 방법에 의해 몰드에 첨가하고, 성분 II)와 함께 경화시킨 다음, 코팅된 성형물을 몰드로부터 제거하고,
- <190> b) 이어서, 몰드 내의 한정된 틈새 내에 주입 (성분 I)의 제조 후에)한 다음 (가능하다면, 용매-비함유 변형에 서만), 성분 I)과 함께 경화시키고,
- <191> c) 상기 a) 및 b)로부터 제조된 복합체를 코팅하고자 하는 물체에 도포한다.
- <192> 특정한 구현양태에서, 코팅하고자 하는 물체를 몰드내에 도입한 다음, 그 후에 본 발명에 따라 코팅할 수도 있다.
- <193> 겔 형성 동안의 조건은 콤팩트 또는 발포된 겔이 수득되도록 변할 수 있다. 예를들어, 공기를 겔화가능한 혼합물에 주입한다면, 발포된 겔이 수득된다.
- <194> 또한, 예를들어 성형하고자 하는 본체를 겔-형성 조성물과 함께 기울여따르고 겔 형성 후에 성형물을 제거함으로써, 본 발명에 따라 물체를 성형할 수도 있다.
- <195> 본 발명에 따르면,
- <196> - 30 μ m 내지 10mm의 층 두께를 가진 겔-유사 프라이머 및
- <197> - 5 μ m 내지 2mm의 층 두께를 가진 폴리우레탄 래커의 상층
- <198> 으로부터 다층 코팅을 제조할 수 있다.
- <199> 본 발명에 따르면 하기 단계에 의해 코팅 시스템을 사용하여 다층 코팅을 제조할 수 있으며, 단계의 순서는 고정되지 않는다:
- <200> a) 나이프 코팅, 붓기, 분무, 주입에 의해 겔-유사 프라이머를 몰드에 첨가하고,
- <201> b) 나이프 코팅, 붓기, 분무, 주입에 의해 상층을 도포하고,
- <202> c) 다음과 같은 순서로 a) 및 b)를 변형시킬 수도 있고,
- <203> - 먼저, 몰드 벽에 상층을 도포한 다음, 프라이머를 첨가하고,
- <204> - 프라이머를 먼저 첨가한 다음, 상층 래커를 프라이머에 적용하고, 밀폐되거나 개방된 몰드내에서 반응시키고,
- <205> - 프라이머를 먼저 첨가한 다음, 상층 래커를 몰드 벽에 도포하고, 폐쇄된 몰드 내에서 반응시킨다.
- <206> d) 코팅하고자 하는 담체 재료를 하기 e) 내지 g)에 의해 몰드 내에 도입하고,
- <207> e) 주입 (예를들어, 플라스틱 재료, 열가소성재료 등),
- <208> f) 도포 (예를들어, 금속, 직물, 목재, 마감 구조재),
- <209> g) 나이프 코팅, 붓기, 분무 (예, 필름, 폴리우레탄 래커, 분무된 피부),

- <210> h) 상기 a) 및 b)에 기재된 변형에 따라 프라이머와 상층 래커를 코팅하고자 하는 담체 재료에 도포하고, 코팅을 경화시키고, 몰드로부터 최종 코팅된 구조 부품을 제거하고,
- <211> i) 몰드 내에서 프라이머와 상층 래커를 생성한 다음, 코팅하고자 하는 담체 재료를 몰드 내에 도입하고, 반응시키고, 최종 코팅된 구조 부품을 제거한다.
- <212> 상이한 복합 구조물의 다층 구조가 본 발명의 범위 내에서 제조될 수 있다: 예를들어
- <213> a) 상층 래커/프라이머/상층 래커
- <214> b) 상층 래커/프라이머/상층 래커/담체, (상기 a)에 이어서 예를들어 1성분 또는 2성분 폴리우레탄 접착제를 사용한 결합 기술을 사용하여 담체에 도포시킨다)
- <215> c) 상층 래커/프라이머/담체/프라이머/상층 래커
- <216> d) 담체 1/프라이머/상층 래커/담체 2 (담체 1은 예컨대 필름, 직물 재료이고, 담체 2는 10에 기재된 임의의 재료와 같다).
- <217> 본 발명에 따른 코팅 시스템은 매우 다양한 기하 형태의 다양한 기관, 예컨대 매끄럽고 평평한 표면, 필름, 시트 재료, 중공체 (외부 및 내부) 등을 코팅하기에 적합하다. 코팅하고자 하는 기관은 상이한 재료 뿐만 아니라 복합 재료로 구성될 수도 있고, 예를들어 석재, 광물 물질, 유리, 플라스틱, 목재, 금속, 반-금속 (예를들어, Si), 섬유 물질, 가압 기관 또는 PU-발포체로 구성될 수도 있다.
- <218> 본 발명에 따른 코팅은 다양한 재료, 예를들어 석고, 목재, 콘크리트, 강철, 에폭시드 또는 폴리우레탄과 같은 플라스틱, 석재, 세라믹 또는 구리 및 철과 같은 금속으로부터의 모형을 정밀하게 형성하기 위해 적합할 뿐만 아니라 인조 골격, 관절, 의치상 및 의치를 생성하기 위해 적합하다. 이어서, 이러한 물품들에 다층 코팅을 제공한다.

<219> **폴리우레탄 상층 래커의 예**

<220> **배합물 1**

<221>	A) 데스모펜 ^(R) 670, 부틸 아세테이트(MPA) 중의 80%	33.6중량%
<222>	1-메톡시프로필아세테이트-2	48.8중량%
<223>	디부틸주석 디라우레이트, MPA 중의 10%	0.1중량%
<224>	B) 데스모두르 ^(R) N 75, MPA/크실렌중의 75%	17.5중량%
<225>		100.0 중량%

<226> **배합물 2**

<227>	A) 임프라닐 ^(R) C, 에틸 아세테이트 중의 30%	31.9중량%
<228>	데스모펜 ^(R) 670, MPA 중의 80%	11.9중량%
<229>	MPA	48.0중량%
<230>	B) 데스모두르 ^(R) N 75, MPA/크실렌중의 75%	8.2중량%
<231>		100.0중량%

<232> **배합물 3**

<233>	A) 임프라닐 ^(R) C, 에틸 아세테이트 중의 30%	67.7중량%
<234>	데스모펜 ^(R) 670, MPA중의 80%	6.3중량%
<235>	MPA	18.8중량%

<236>	B) 데스모두르 ^(R) N75, MPA/크실렌중의 75%	5.5중량%
<237>	데스모두르 ^(R) VP LS 2010/1, 100%	<u>1.7중량%</u>
<238>		100.0중량%
<239>	<u>배합물 4</u>	
<240>	A) 임프라닐 ^(R) C, 에틸 아세테이트 중의 30%	45.7중량%
<241>	데스몰락 ^(R) 4340, 크실렌/이소부탄올 중의 40%	11.4중량%
<242>	MPA	40.1중량%
<243>	B) 데스모두르 ^(R) N 75, MPA/크실렌 중의 75%	<u>2.8중량%</u>
<244>		100.0중량%
<245>	<u>배합물 5</u>	
<246>	A) 임프라닐 ^(R) C, 에틸 아세테이트 중의 30%	48.4중량%
<247>	데스몰락 ^(R) VP LS 2195/1, 부틸아세테이트/NMP중의 40%	12.1중량%
<248>	MPA	36.5중량%
<249>	B) 데스모두르 ^(R) N 75, MPA/크실렌 중의 75%	<u>3.0중량%</u>
<250>		100.0중량%
<251>	<u>배합물 6</u>	
<252>	A) 임프라닐 ^(R) C 에틸 아세테이트중의 30%	37.6중량%
<253>	데스모펜 ^(R) 1652, 100%	11.2중량%
<254>	MPA	45.3중량%
<255>	B) 데스모두르(R) VP LS 2010/1, 100%	<u>5.9중량%</u>
<256>		100.0 중량%
<257>	<u>배합물 7</u>	
<258>	A) 임프라닐 ^(R) C, 에틸 아세테이트 중의 30%	74.0중량%
<259>	MPA	22.3중량%
<260>	B) 데스모두르 ^(R) N75, MPA/크실렌 중의 75%	<u>3.7중량%</u>
<261>		100.0중량%
<262>	<u>배합물 8</u>	
<263>	A) 바이히드롤 ^(R) VP LS 2244/1	48.7중량%
<264>	바이히드롤 ^(R) PR 240	48.7중량%
<265>	B) 데스모두르 ^(R) VP LS 2307	<u>2.6중량%</u>
<266>		100.0중량%
<267>	<u>폴리우레탄 프라이머의 예</u>	

<268> 프라이머를 위해 EP-A 57838호의 실시예 1 내지 10을 사용하였다.

<269> EP-A 57838호의 실시예 1 내지 10의 내용은 다음과 같다:

<270> **실시예 1 (EP-A 57 838호)**

<271> 45% 프로필렌 옥사이드 및 55% 에틸렌 옥사이드로부터 제조된, 56의 히드록실 값을 가진 트리메틸올프로판 기재 폴리에테르 3500부, 83% 프로필렌 옥사이드 및 17% 에틸렌 옥사이드로부터 제조된, 34의 히드록실 값을 가진 트리메틸올프로판 기재의 폴리에테르 700부, 및 100% 프로필렌 옥사이드로부터 제조된 56의 히드록실 값을 가진 프로필렌 글리콜 기재의 폴리에테르 2800부를, 교반 원판이 장착된 실험실 믹서에 의해 22℃의 온도에서 교반하여 투명 용액을 형성하였다. 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (바이엘 AG로부터의 데스모두르 N^(R))로부터의 비우레트화 반응에 의해 제조된, 21 중량%의 이소시아네이트 함량, 3.6의 평균 관능가 및 700의 평균 분자량을 가진 비우레트 폴리이소시아네이트 301부를, 교반하고 완전히 분포시키면서, 이 용액에 첨가하였다. 혼탁한 용액에 105부의 디부틸주석 디라우레이트를 첨가하고, 혼합물을 3분동안 격렬히 혼합하였다. 백색을 띤 혼탁한 용액을 0.2mm의 필름 두께와 45cm의 모서리 길이를 가진 폴리우레탄 필름의 제작된 사각형 틀 내에 쏟아붓고, 필름 틀을 공기밀폐 방식으로 밀봉하였다. 이렇게 제조된 겔 쿠션을 평평한 지지체 위에 놓고, 겔 반응이 일어나도록 방치한 다음, 겔 쿠션이 그의 최종 기계적 강도에 이른 후에 완전히 하중을 가할 수 있었다. 쿠션은 부드럽고 가압하에서 변형가능한 치수 안정성의 본체였다. 변형력이 제거될 때, 겔 쿠션은 그의 원래 상태로 복귀되었다.

<272> 플라스틱 재료로 만들어지고 35kg 중량으로 하중이 가해진 인조 시트로의 하중 하에서, 44 압력 단위(PU)의 압력을 가로대 위에서 측정하고, 48PU의 압력을 시트 다리 돌출부 위에서 측정하였다.

<273> **실시예 2 (EP-A 57 838호로부터의 비교예)**

<274> 쿠션 단위 및 매트리스의 제조를 위해 통상적으로 사용되는 바와 같이, DIN 53 420에 따라 35kg/m³의 벌크 밀도를 갖고 DIN 53 571에 따라 3.3KPa의 압축 강도(40%)를 가진 통상적으로 입수가능한 폴리에테르로부터 만들어진 발포체 쿠션을, 예컨대 실시예 1에서 사용된 것과 같이 폴리우레탄 필름의 필름 덮개에 제공하였다. 이러한 방식으로 도포된 쿠션을 실시예 1과 유사하게 인조 시트로 하중을 가하였다. 109PU의 압력을 가로대 위에서 측정하고, 34PU의 압력을 시트 다리 돌출부 위에서 측정하였다.

<275> **실시예 3 (EP-A 57 838호부터)**

<276> 실시예 1에 기재된 절차에 따라 겔-형성 혼합물을 제조하고, 실시예 1과 유사하게 탄성 필름으로 만들어진 사각형 덮개 안에 쏟아부었다. 그러나, 0.2mm 두께의 폴리우레탄 필름으로부터 조립하는 대신에, 덮개를 50부의 폴리프로필렌 및 50부의 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 구성된 중합체 배합물로부터 조립하였다.

<277> 겔 반응이 완결된 후에, 부드럽고 가압하에서 변형가능한 치수 안정성의 겔 쿠션이 수득되며, 이것은 변형 후에 변형력이 제거될 때 그의 원래 상태로 복귀되었다.

<278> 이러한 방식으로 수득된 겔 쿠션을 실시예 1에서와 유사하게 인조 시트로 하중을 가하였다. 18PU의 압력을 가로대 위에서 측정하고, 19PU의 압력을 시트 다리 돌출부 위에서 측정하였다.

<279> **실시예 4 (EP-A 57 838호로부터)**

<280> 실시예 1에 기재된 절차에 따라 겔-형성 혼합물을 제조하고, 실시예 1과 유사하게 사각형 덮개 안에 쏟아부었다. 그러나, 폴리우레탄 필름으로 조립하는 대신에, 탄성 폴리우레탄 코팅이 제공된 탄성 직물, 예컨대 코르셋이나 목욕의류의 제조에서 알려지고 일반적으로 시판되는 직물로부터 덮개를 조립하였다.

<281> 겔 반응이 완결된 후에, 부드럽고 가압하에서 변형가능한 치수 안정성의 겔 쿠션이 수득되었으며, 변형 후에 변형력이 제거될 때 그의 원래 상태로 복귀되었다. 이러한 방식으로 수득된 겔 쿠션을 실시예 1과 유사하게 인조 시트로 하중을 가하였다. 32PU의 압력을 가로대 돌출부 위에서 측정하고, 28PU의 압력을 시트 다리 돌출부 위에서 측정하였다.

<282> **실시예 5 (EP-A 57 838호로부터)**

<283> 45% 프로필렌 옥사이드 및 55% 에틸렌 옥사이드로부터 제조된 56의 히드록실 값을 가진 트리메틸올프로판 기재

의 폴리에테르 3500부, 83% 프로필렌 옥사이드 및 17% 에틸렌 옥사이드로부터 제조된 34의 히드록실 값을 가진 트리메틸올프로판 기재의 폴리에테르 700부, 및 100% 프로필렌 옥사이드로부터 제조되고 56의 히드록실 값을 가진 프로필렌 글리콜 기재의 폴리에테르 2800부 및 디부틸주석 디라우레이트 35부를 교반기 용기에서 22℃에서 균질하게 혼합하였다. 혼합물을 기어형 펌프에 의해 정적 혼합기에 첨가하였다. 2개 성분의 혼합 비가 항상 동일하고 총량의 비율에 상응하도록, 실시예 1로부터의 비우레트 폴리아소시아네이트 273부를 추가의 기어형 펌프를 사용하여 별개의 저장 용기로부터 이 혼합물에 동시에 첨가하였다.

<284> 실시예 4에 기재된 바와 같이, 정적 혼합기로부터 유출된 백색의 혼탁한 용액을 사각형 덮개 안에 쏟아붓고, 이로부터 실시예 1에 기재된 바와 같이 베개 형태의 겔 쿠션을 제조하였다.

<285> 겔 반응이 완결된 후에, 부드럽고 가압하에 변형가능한 치수 안정성의 겔 쿠션이 수득되었으며, 변형 후에 변형력이 제거될 때 원래 상태로 복귀되었다.

<286> 이러한 방식으로 수득된 겔 쿠션을 실시예 1에 기재된 바와 같이 인조 시트로 하중을 가하였다. 하기 압력 값을 측정하였다: 교차하지 돌출부 31PU; 시트 다리 돌출부 23PU.

<287> **실시예 6 (EP-A 57 838호로부터)**

<288> 80% 프로필렌 옥사이드 및 20% 에틸렌 옥사이드로부터 제조된 35의 히드록실 값을 가진 트리메틸올프로판 기재의 폴리에테르 1000부, 실시예 1로부터의 비우레트 폴리아소시아네이트 50부, 및 디부틸주석 디라우레이트 15부를 교반 원판을 가진 실험실 교반기를 사용하여 실온에서 1분 내에 격렬히 혼합하였다. 10분 후에, 그것에 작용하는 힘의 영향하에서 쉽게 변형될 수 있고 변형력이 제거된 후에 원래 상태로 복귀되는, 불투명, 탄성, 착색-안정성의 겔이 수득되었다.

<289> 겔은 겔 쿠션을 제조하기 위해 특히 적절하다.

<290> **실시예 7 (EP-A 57 838호로부터)**

<291> 100% 프로필렌 옥사이드로부터 제조된 46의 히드록실 값을 가진 소르비톨 기재의 폴리에테르 1000부, 톨루일렌 디이소시아네이트 25부 (80% 2,4-이성질체 및 20% 2,6-이성질체) 및 30부의 디부틸주석 디라우레이트를, 교반 원판을 가진 실험실 교반기를 사용하여, 실온에서 1분 내에 격렬히 혼합하였다. 그것에 작용하는 힘의 영향하에서 쉽게 변형될 수 있고 변형력이 제거된 후에 원래 상태로 복귀되는, 연질, 탄성의 치수 안정성 겔이 수득된다.

<292> 유사하게, 겔은 겔 쿠션을 제조하기 위해 특히 적절하다.

<293> **실시예 8 (EP-A 57 838호로부터)**

<294> 실시예 7에 따른 폴리에테르 1000부, 트리프로필렌 글리콜과 우레탄화 반응에 의해 변형되고 23%의 이소시아네이트 함량을 가진 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄 45부 및 디부틸주석 디라우레이트 30부를 실시예 7에 따른 실험실 교반기를 사용하여 반응시켰다. 그것에 작용하는 힘의 영향하에서 쉽게 변형될 수 있고 변형력이 제거된 후에 원래의 상태로 복귀하는, 연질, 탄성, 치수-안정성 겔이 수득된다.

<295> 겔은 겔 쿠션을 제조하기 위해 적절하다.

<296> **실시예 9 (EP-A 57 838호로부터)**

<297> 40% 프로필렌 옥사이드 및 60% 에틸렌 옥사이드로부터 제조된 28의 히드록실 값을 가진 글리세롤 기재의 폴리에테르 1000부를 실시예 8에 따른 폴리아소시아네이트 50부 및 실시예 7에 따른 디부틸주석 디라우레이트 30부와 반응시켜, 그것에 작용하는 힘의 영향하에서 쉽게 변형될 수 있고 변형력이 제거된 후에 원래 상태로 복귀될 수 있는 연질, 탄성, 치수 안정성 겔을 형성하였다. 겔은 겔 쿠션을 제조하기 위해 적절하다.

<298> **실시예 10 (EP-A 57 838호로부터)**

<299> 이 실시예는 가소제의 병용을 예증한다. 45% 프로필렌 옥사이드 및 55% 에틸렌 옥사이드로부터 제조된 56의 히드록실 값을 가진 트리메틸올프로판 기재의 폴리에테르 490부, 디부틸주석 아디페이트 480부, 실시예 1에 따른 이소시아네이트 30부 및 디부틸주석 디라우레이트 15부를 실시예 7에 따라 반응시켜, 그것에 작용하는 힘의 영향하에서 쉽게 변형될 수 있고 변형력이 제거된 후에 원래 상태로 복귀되는 연질, 탄성, 치수 안정성 겔을 형성하였다. 겔은 겔 쿠션을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

사용 예:

1. 다층 IMC 공정

예를들어 고속 교반기 또는 블레이드 교반기 (예를들어 오토 보크 헬스케어(Otto Bock Healthcare)로부터의 공압 교반기 756D3)에 의해 영구적으로 교반함으로써 본 발명에 따른 상층 재료 (성분 II)를 제조하였다. 표면 품질을 제공하기 위한 모든 첨가제, 예를들어 소광제, 유동 개선제, 균일 및 굽힘 방지 개선제, 윤활제, 착색 안료 뿐만 아니라 래커 기술에서 공지된 물질이 응집을 피하면서 균질하게 혼입되도록 주의를 기울여야 한다. 투명 또는 반투명 상층이 제조될 수 있도록 하기 위하여, 성분 II에 더 이상 공기 기포가 함유되지 않도록 성분 II의 가공 전에 주의를 기울여야 한다. 본 발명에 따른 성분 II가 몰드로부터 쉽게 제거될 수 있도록, 몰드 표면을 PU 기술에서 공지된 이형제로 분무한다.

통상적으로 입수가 가능한 코팅 건 (예를들어, 두데르스타트의 오토 보크 헬스케어로부터의 코팅 세트 746B20)에 의해 예열된 몰드내로 성분 II를 도입한다. 물질의 축적이 표면의 외관 및 감촉 성질에 영향을 미치기 때문에, 물질의 축적을 피하도록 주의를 기울여야 한다. 필요한 상층 두께 및 요구되는 표면 성질이 얻어지도록, 주입 장치의 주입 및 물질 압력을 조절해야 한다.

더 이상 용매가 검출되지 않을 때까지(손가락 및 냄새 시험) 성분 II를 통풍시켜야 한다. 성분 II의 통풍 또는 건조는 열을 가하여 가속화될 수 있다.

IMC 공정에서, 하기 구조가 가능하다:

a) 필요하다면, 덮개 주형의 도움을 받아 몰드 반쪽의 양쪽을 성분 II로 여러 층으로 코팅한다. 성분 II를 건조시킨 후에, 통상적으로 입수가 가능한 폐쇄 단위의 도움을 받아 몰드를 수동적으로 또는 반- 또는 완전-자동적으로 폐쇄시키고 잠근다. 성분 I을 PU 기술을 위해 통상적인 저압 기계에 의하여 폐쇄된 몰드 내로 도입한다. 성형물에서 형성되는 기포를 막기 위하여, 관련된 기하학적 치수에 상응하도록 수직관과 주입관을 적응시켜야 한다. 성분 II가 완전히 반응하자마자, 몰드를 열고 성형물을 제거한다. 성분 I 및 II의 최종 강도를 얻기 위하여, 성형물을 주위 온도에서 추가로 72시간 동안 또는 약 40 내지 80℃의 열풍 오븐에서 상응하는 단시간동안 담금질해야 한다.

b) 1a 항에 기재된 것과 같이 2- 또는 다-부분 몰드 반쪽을 코팅한다. 하나의 몰드 반쪽 위에서, 예를들어 목재, 플라스틱, 금속 또는 기타 재료 또는 상기 재료의 조합으로 구성된 지지 삽입물을 고정시킨다. 몰드를 폐쇄시키고 삽입물을 성분 I로 둘러싼다. 성분 I과 삽입물 사이의 접착제 결합을 시험하고, 통상적으로 입수가 가능한 프라이머 또는 접착 촉진제를 사용하여 가능하면 개질시킨다. 성분 I 및 II의 최종 강도를 얻기 위하여, 성형물을 주위 온도에서 추가로 72 시간동안 또는 약 40 내지 80℃의 열풍 오븐에서 상응하는 단시간동안 담금질해야 한다. 하기 구조가 수득된다:

본 발명에 따른 상층 (성분 II)

본 발명에 따른 겔층(성분 I)

성형물 지지체

본 발명에 따른 겔층 (성분 I)

본 발명에 따른 상층 (성분 II)

c) 추가의 가능한 변형은 1b)에서 이미 언급된 재료의 성형 지지체를 하나의 몰드 반쪽에 고정시키는 것이다. 2개의 몰드 반쪽을 폐쇄시키고 성분 I을 주입한다. 하기 구조가 수득된다:

본 발명에 따른 상층 (성분II)

본 발명에 따른 겔층 (성분 I)

성형 지지체

성분 I 및 II의 최종 강도가 수득되도록 하기 위하여, 성형물을 주위 온도에서 추가로 72 시간동안 또는 약 40 내지 80℃의 열풍 오븐에서 상응하는 단시간동안 담금질해야 한다.

2. 슬래쉬 공정

슬래쉬 공정에서 본 발명에 따른 용매-비함유 성분 II를 하나의 몰드 반쪽에 도입한 다음, 1a 항에 기재된 것과

같이 몰드를 폐쇄하였다. 가능한 한 균일한 상층 두께가 수득되도록 기하 치수에 따라 몰드를 회전고리로 회전시켰다. 본 발명에 따른 성분 II가 완전히 반응되자마자 (이것은 가열에 의해 재촉될 수 있음), 성분 I을 통상적으로 입수가능한 2성분 기계에 의해 몰드 내로 주입시킨다. 여기에서, 상응하는 수직관을 또한 고려해야 한다. 성분 I 및 II의 최종 강도가 수득되도록 하기 위하여, 주위 온도에서 추가로 72시간동안 또는 약 40 내지 80℃의 열풍 오븐에서 상응하는 단시간동안 성형물을 담금질해야 한다.

<320> 3. 침지 공정

<321> 침지 공정에서, 삽입물 또는 성형 지지체를 사용하거나 사용하지 않은 채로 성분 I의 윤곽 부분을 첫번째 단계에서 제조한다. 성분 I이 완전히 반응되자마자 성형물을 제거한다. 세정 후에, 성형물을 성분 II로 채워진 침수 분지에 침지시킨다. 성분 II의 필요한 층 두께가 수득되도록 하나 이상의 용매로 성분 II를 조절해야 한다. 일반적인 래커 기술에서 통상적인 종류의 특별한 첨가제를 첨가함으로써 외부 래커 외관이 영향을 받는다. 침지 공정에서, 공기 함유물이 상당한 표면 결점을 유발하기 때문에 성분 II가 절대적으로 공기 함유물을 갖지 않도록 주의는 기울여야 한다. 성분 I 및 II의 최종 강도가 수득되도록 하기 위하여, 주위 온도에서 추가로 72 시간동안 또는 약 40 내지 80℃의 열풍 오븐에서 상당히 단시간동안 성형물을 담금질해야 한다.

<322> 4. 나이프-코팅 공정

<323> 본 발명에 따른 성분 II를 고정 또는 이동 나이프에 의하여 기관, 예를들어 매끄럽고 및/또는 조직화된 종이, 시트, 금속 시트, 금속 및 플라스틱 패널 등 위에 하나 이상의 코팅층으로 나이프-코팅한다. 이후에 제조 공정 성분 II가 쉽게 제거될 수 있도록, 나이프-코팅되는 표면을 전처리해야 한다. 이것은 예를들어 실리콘 기재 이형제에 의해 또는 테플론과 관련된 표면을 코팅함으로써 달성될 수 있다. PU 기술에서 공지된 모든 표면 마감 처리가 사용될 수도 있다. 성분 II를 충분히 통풍시킨 후에, 본 발명에 따른 성분 I을 도포시킨다. 이 방법은 연속 조작이 가능하다. 성분 I을 도입한 후에, 나머지 표면을 임의의 상상가능한 경질 및 연질 상층으로 적층시킬 수 있다. 이와 관련하여 상층은 예를들어 필름 코팅, 3차원 편물, 가죽, 모든 유형의 필름 [Nentwig에 의한 문헌 "Kunststoff Folien" (Plastic films), Hanser Verlag: ISBN 3-446-17598-9 참조: PE, PP, PET, PVC, PU, PA 등 및 이들의 조합], 금속 시트, 금속 패널, 플라스틱 패널 등을 갖거나 갖지 않은 직물인 것으로 이해된다. 성분 II로 코팅되는 표면에서의 구조로 인하여, 최종 생성물에 표면 구조의 상응하는 복제가 제공된다.

<324> 5. 코팅 공정

<325> 이 공정에서, 본 발명에 따른 성분 II로 코팅되는 성분 I의 성형물을 상기 3항에 따른 첫번째 단계에서 제조한다. 성분 I은 자기-접착성이기 때문에, 모든 형태-제공 표면을 이형제 또는 PU 기술에서 공지된 종류의 테플론 코팅으로 코팅해야 한다. 성분 II로 코팅되는 성형물을 형태-제공 몰드로부터 제거한 다음, 통상적으로 입수가능한 주입 건을 사용하여 성분 II로 코팅한다. 요구되는 층 두께를 수득하기 위하여 성분 II를 몇 개의 층으로 도포할 수 있다. 원하는 표면 품질의 측면에서, 항목 I에 기재된 첨가제를 외부 상층에 제공해야 한다. 성분 I 및 II의 최종 강도를 얻기 위하여, 성형물을 주위 온도에서 추가로 72 시간동안 또는 약 40 내지 80℃의 열풍 오븐에서 상응하는 단 시간동안 담금질해야 한다.

<326> 6.1 IMC/겔/PU 발포체

<327> 이 공정에서, 항목 1 및 상응하는 부항목에 따른 몰드 반쪽에 성분 II를 주입한다. 성분 II가 충분히 통풍되자마자, 성분 I을 그를 위해 제공된 오목한 홈 안에 도입한다. 성분 I이 완전히 반응되자마자, 몰드 반쪽을 폐쇄하고 잠근다. 연질, 반-경질, 통합, 경질 또는 반응 사출 성형(RIM) 발포체를 폐쇄된 몰드 내에 도입한다. 여기에서, 항목 1a 및 1b에 기재된 바와 같이, 삽입물 또는 몰드 지지체를 사용하거나 사용하지 않을 수 있다. 성분들을 경화시킨 후에, 성형물을 제거하고 상기 방법에 의해 담금질하였다.

<328> 6.2 IMC/PU 발포체

<329> 이 공정에서, 성분 I을 제외하고는 항목 6.1에 따른 절차를 사용한다.

<330> 7.0 표면-코팅된 PU 발포체

<331> 이 공정에서, 통상적으로 입수가능한 절단되고 성형된 발포체, 예를들어 복합체, 상온-중합, 통합, 가압, PVC 또는 점탄성 발포체 등을 스프레이 건을 사용하여 연속적으로 본 발명에 따른 성분 II로 표면-코팅한다. 스프레이 건의 매개변수 (물질 및 분무 압력)를 변화시킴으로써 표면을 변화시킬 수 있으며, 그 결과 예를들어 다공성 또는 비-다공성 경질-마모 표면이 발포체에 도포된다.

- <332> 두꺼운 겔-유사 기본 코팅 및 폴리우레탄 래커로 구성된 상층을 포함하는 다층 코팅 시스템, 및 그의 제조 및 용도
- <333> 공정
- <334> 1a, 1b, 1c) 몰드 내에서의 IMC에 이어서 겔의 주입
- <335> 2) 슬래쉬 공정
- <336> 3) 침지 공정
- <337> 4) 구조를 갖거나 갖지 않은 필름 및 실리콘 종이 위에서의 IMC에 이어서 겔의 도포
- <338> 5) 겔 시트 및 외형으로의 래커 도포
- <339> **용도 예:**
- <340> - 통합 나일론 지지체를 가진 사무용의자의 팔걸이 1b, 3, 5
- <341> - 성형 지지체 기초를 가진 사무용의자의 팔걸이 1c, 3, 5
- <342> - 사무용 의자의 시트 부품 1a
- <343> - 자건거 핸들 1b, 3, 5
- <344> - 마우스패드 1a, 5
- <345> - 세면대의 머리받침 쿠션 1a, 2, 3, 5
- <346> - 욕조의 머리받침 쿠션 1a, 2, 3, 5
- <347> - 등 지지대 쿠션 1a, 2, 3, 5
- <348> - 시트 재료 4
- <349> - 성찬대의 안감 1a, 2, 5
- <350> - 구두 상감세공을 위한 윤곽부, 뒤축, 구 1a
- <351> - 자건거 안장 1c
- <352> - 자동차 핸들 1b, 6.1, 6.2
- <353> **래커 조성**
- <354> · 래커 원료
- <355> · 다수의 용매의 혼합물
- <356> · 이소시아네이트
- <357> · 활성화제
- <358> · 표면 성질을 결정하기 위한 첨가제
- <359> - 레올로지
- <360> - 균열 및 긁힘 내성
- <361> - 오일과 같은 매끄러움
- <362> - 주행 방지
- <363> - 착색 첨가제
- <364> - 내용매성
- <365> · 사출 성형
- <366> - 별개의 물질 압력 발생으로 조절가능한 사출 건

- <367> - 물질 압력 0.3 내지 1.5 바아
- <368> - 주입 압력 1.5 내지 8 바아
- <369> · 압축된 공기
- <370> - 건조 및 오일 비함유
- <371> - 1 내지 8바아로 조절가능
- <372> · 몰드
- <373> - 조직화 또는 비-조직화 알루미늄
- <374> - 테플론-코팅, 에칭, 부식
- <375> · 주조 수지
- <376> · PE 필름
- <377> · 실리콘화 조직화 종이
- <378> **절차**
- <379> · 몰드를 약 40 내지 70℃로 가열
- <380> · 압축 공기로 몰드 세정
- <381> · 압축 공기 분무기를 사용하여 이형제 도입
- <382> · 래커 도포 (2 내지 8개 공정 단계, 송풍 건을 사용한 십자형)
- <383> · 공기 분무기 또는 열풍 송풍기를 사용한 건조
- <384> · 삽입물 또는 지지체의 삽입 및 고정
- <385> · 몰드 폐쇄
- <386> · 겔 주입
- <387> · 완전한 성형물 제거
- <388> · 주위 온도에서 72 시간동안 또는 30 내지 80℃의 열풍 오븐에서 수 시간동안 성형물 담금질