



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월20일

(11) 등록번호 10-1830203

(24) 등록일자 2018년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 70/52 (2006.01) *C08G 18/22* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C08G 18/34* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7016655
(22) 출원일자(국제) 2010년11월30일
심사청구일자 2015년11월27일
(85) 번역문제출일자 2012년06월26일
(65) 공개번호 10-2012-0117797
(43) 공개일자 2012년10월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/068518
(87) 국제공개번호 WO 2011/067246
국제공개일자 2011년06월09일
(30) 우선권주장
09177603.9 2009년12월01일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US20080087373 A1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38
(72) 발명자
넌캄퍼 카트린
독일 49076 오스나브뤼크 바이센부르거 스트라쎄
03
노이하우스 베르트
독일 46535 딘슬라켄 마르크트스트라쎄 11
피셔-슈탈쿠쎄 다니엘라
독일 49152 바트 에센 암 호프 베스트마이어 5
(74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 박세영

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄을 주성분으로 하는 인발성형 수지 시스템**

(57) 요약

본 발명은 a) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트, b) 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물, c) 촉매, d) 작용가(functionality)가 2 이상인 다가 산(polybasic acid) 및, 임의적으로, e) 추가의 보조제 및 첨가제를 포함하는 인발성형 수지 시스템으로서, 다가 산의 비등점이 표준 압력에서 200℃ 이상이고 다가 산이 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물에 가용성인 인발성형 수지 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 인발성형물의 제조 방법 및 또한 이러한 인발성형물에 관한 것이다.

(56) 선행기술조사문헌
US20080090966 A1
WO2005049301 A2
US4711912 A
KR1020010103702 A

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트,
- b) 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물,
- c) 촉매,
- d) 작용가(functionality)가 2 이상인 다가 산(polybasic acid) 및, 임의적으로,
- e) 추가의 보조제 및 첨가제

를 포함하는 인발성형(pultrusion) 수지 시스템으로서,

다가 산의 비등점이 표준 압력에서 200℃ 이상이고 다가 산이 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물에 가용성인 인발성형 수지 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 다가 산의 산가가 50 내지 1000 mg KOH/g인 인발성형 수지 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, 다가 산(d)에서 산소 원자 : 탄소 원자의 몰비가 1 : 5 이상인 인발성형 수지 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서, 다가 산(d)이 이가(dibasic) 이상의 산에서 유도되고 산에 대해 반응성인 기를 가진 화합물에서 유도된 축합물인 인발성형 수지 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서, 다가 산(d)의 비율은, 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(b) 및 다가 산(d)의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 10 중량%인 인발성형 수지 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서, 다가 산(d)이 이소시아네이트에 대해 작용성을 가진 하나 이상의 추가 기를 갖는 것인 인발성형 수지 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서, 사용되는 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트(a)는 평균 작용가가 2.1 내지 2.8인 중합체 MDI를 포함하는 것인 인발성형 수지 시스템.

청구항 8

제1항에 있어서, 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(b)은, 평균 작용가가 2 내지 4이고 2차 OH 기의 함량이 50% 이상인 폴리에테롤을 포함하는 것인 인발성형 수지 시스템.

청구항 9

제1항에 있어서, 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(b)의 평균 OH가가 100 내지 1000 mg KOH/g인 인발성형 수지 시스템.

청구항 10

제1항에 있어서, 성분 (a) 내지 (e)를 혼합한 직후 25℃에서 점도가 1500 mPas 미만인 인발성형 수지 시스템.

청구항 11

제1항에 있어서, 표준 압력에서 비등점이 200℃ 미만인 물질을 인발성형 수지 시스템의 총 중량을 기준으로 2.0 중량% 미만으로 포함하는 인발성형 수지 시스템.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 인발성형 수지 시스템을 혼합하고, 이것으로 섬유 재료를 습윤화시키고 경화시키는 것인, 인발성형물(pultrudate)의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 습윤된 섬유 재료를 다이를 통해 인발(drawing)하고 경화시키며, 여기서 다이의 온도는 150 내지 250℃인 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 습윤된 섬유 재료가 다이를 통해 인발되는 인취(take-off) 속도가 1 미터/분을 초과하는 것인 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 섬유 재료의 함량이 최종 인발성형물의 총 중량을 기준으로 30 내지 90 중량%인 제조 방법.

청구항 16

제12항에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 인발성형물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (a) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트, (b) 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물, (c) 촉매, (d) 작용가 (functionality)가 2 이상인 다가 산(polybasic acid) 및, 임의적으로, (e) 추가의 보조제 및 첨가제를 포함하는 인발성형 수지 시스템으로서, 다가 산의 비등점이 표준 압력에서 200℃ 이상이고 다가 산이 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물에 가용성인 인발성형 수지 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 인발성형물(pultrudate)의 제조 방법 및 이러한 인발성형물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인발성형 공정(pultrusion process)은 일정한 단면을 가진 섬유 보강 프로필(profile)의 연속적인 제조 공정이다. 인발성형 플랜트는 전형적으로 함침 유닛 및 가열된 다이로 구성되고, 또한 이러한 공정의 연속성을 담당하는 인취(take-off) 시스템으로 이루어진다. 섬유의 함침은 개방형 욕조 또는 폐쇄형 주입 박스에서 수행된다. 여기서, 보강 재료, 예를 들어 유리섬유 조방사(roving) 또는 유리섬유 매트가 수지로 습윤화된다. 이후 복합체는 가열된 다이에서 성형되고 경화된다. 인취 시스템은 다이 밖으로 최종 프로필을 인발(draw)하고, 마지막으로 원하는 길이로 절단한다. 인발성형 공정의 효율을 극대화하기 위해, 인발성형물이 매우 우수한 기계적 성질 및 높은 표면 특성을 가지면서 높은 공정 속도를 사용하는 것이 바람직하다.

[0003] 베이어(Bayer), 헌츠만(Huntsman), 밀가드(Milgard) 제조업체(Manufacturing Incorporated), 레진 시스템즈 인코포레이티드(Resin Systems Inc.), 및 기타는 인발성형 공정을 위한 2-성분 폴리우레탄 시스템의 사용을 기재하고 있다. 사용된 물질은 주로 작용가가 3.0인 폴리에테르 폴리올이며, 이는 촉매로서 아민 및 금속 착물의 존재하에, 및 또한 다양한 첨가제의 존재하에 이소시아네이트, 종종 중합체 MDI와 반응한다. 공정 속도가 증가할수록 표면 특성이 불량해지는 것으로 밝혀졌다. 반응 최종 생성물인 폴리우레탄 또는 PU 분말은 종종 프로필의 표면에서 발견된다. 높은 인취 속도에서 관찰된 다른 특징은 불량한 습윤 특성 및 상응하는 인발성형물의 결과적인 불량한 기계적 성질이다. 또한, 이러한 현상은 공정의 최대 속도를 제한한다.

[0004] 국제특허공개 제2005/049301호에서, 헌츠만은 2종의 금속 촉매를 사용하여 이러한 문제를 해결하고 있다. 베이

어는 DMC 폴리올 (미국특허공개 제2008/0090921호) 또는 그라프트 폴리올(미국특허공개 제2008/0087373호)을 주 성분으로 하는 시스템을 사용하거나, 비혼화성 PU 시스템(미국특허공개 제2008/0090996호)을 사용한다. 베이어 및 헨츠만 모두 아민 촉매의 부분적인 중화, 즉 블로킹을 위해 산의 사용 원리를 언급하고 있다. 국제특허공개 제2005038118호에서 언급된 구체적인 예는 포름산, 아세트산, 2-에틸헥사노산 및 올레산이다.

[0005] 미국특허공개 제2007/0113983호, 제2007/0116941호, 및 제2007/0117921호에서, 제조업체 밀가드는 표면 특성을 개선하기 위해 원칙적으로 중합체성 첨가제를 폴리우레탄 시스템에 부가할 수 있고 여기서 이들 첨가제가 수지의 수축을 감소시킨다고 언급하고 있다. 첨가되는 이러한 "낮은 프로필 첨가제"의 바람직한 농도는 전체 수지 시스템을 기준으로 4 내지 10%이다. 여기서 중합체성 첨가제는 폴리스티렌, 스티렌-아크릴레이트 공중합체, 메타크릴레이트 수지, 폴리비닐 아세테이트, 및 보호된 폴리프로필렌 옥사이드이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 선행 기술에서 논의된 어떠한 방법도 특히 비교적 복잡한 프로필의 기하학적 형상에 대해 높은 인발 속도에서 우수한 표면 특성을 가진 인발성형물을 제조하는 데 있어 만족스런 해결책을 제공하지 못하고 있다. 따라서 본 발명의 목적은 특히 비교적 복잡한 프로필의 기하학적 형상에 대해 분당 1 미터를 초과하는 높은 인발 속도에서 우수한 표면 특성을 가진 인발성형물을 제공하는 인발성형 수지 시스템을 제공하는 데 있었다.

과제의 해결 수단

[0007] 놀랍게도, 본 발명의 목적은 a) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트, b) 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물, c) 촉매, d) 작용가(functionality)가 2 이상인 다가 산(polybasic acid) 및, 임의적으로, e) 추가의 보조제 및 첨가제를 포함하는 인발성형 수지 시스템으로서, 다가 산의 비등점이 표준 압력에서 200℃ 이상이고 다가 산이 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물에 가용성인 인발성형 수지 시스템에 의해 달성되는 것을 밝혀내었다.

[0008] 본 발명의 목적을 위해, 인발성형 수지 시스템은 함께 혼합된 후 섬유 재료를 사용하여 인발성형물을 형성하기에 적합한 다양한 성분들로 구성된 시스템이다.

[0009] 사용된 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(a)는 폴리우레탄 제조를 위해 공지된 지방족, 지환족, 또는 방향족 이소시아네이트 중 임의의 것일 수 있다. 예로는 디페닐메탄 2,2'-, 2,4-, 및 4,4'-디이소시아네이트, 단량체 디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물 및 다수의 고리를 가진 디페닐메탄 디이소시아네이트 동족체의 혼합물 (중합체 MDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI) 또는 이의 올리고머, 톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 예를 들어 톨릴렌 디이소시아네이트 이성체 예컨대 톨릴렌 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물, 테트라메틸렌 디이소시아네이트 또는 이의 올리고머, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) 또는 이의 올리고머, 나프틸렌 디이소시아네이트 (NDI), 또는 이의 혼합물이 있다.

[0010] 사용되는 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(a)는 바람직하게는 디페닐메탄 디이소시아네이트를 주 성분으로 하는 이소시아네이트, 특히 중합체 MDI를 포함한다. 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트(a)의 작용가는 바람직하게는 2.0 내지 2.9, 특히 바람직하게는 2.1 내지 2.8이다. DIN 53019-1 내지 3에 따라 25℃에서 측정된 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(a)의 점도는 바람직하게는 5 내지 600 mPas, 특히 바람직하게는 10 내지 300 mPas이다.

[0011] 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트(a)는 또한 폴리이소시아네이트 프리폴리머(prepolymer)의 형태로 사용될 수 있다. 이러한 폴리이소시아네이트 프리폴리머는 예를 들어 30 내지 100℃의 온도, 바람직하게는 약 80℃에서 상술한 과량의 폴리이소시아네이트(성분 (a-1))를 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(성분 (a-2))과 반응시켜 얻어질 수 있다. 본 발명의 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 NCO 함량은 바람직하게는 20 내지 33 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 32 중량%이다.

[0012] 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(a-2)은 업계의 숙련인에게 공지되어 있고 예를 들어 문헌[참조: "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane" [Plastics Handbook, 7, Polyurethanes] Carl Hanser-Verlag, 3rd edition, 1993, chapter 3.1]에 기재되어 있다. 이에, 사용될 수 있는, 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물의 예로는 하기 (b)에서 기술한 것과 같은 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤이 있다. 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(a-2)은 바람직하게는 2차 OH 기를 포함하는

폴리에테롤 또는 폴리에스테롤이며, 예로는 폴리프로필렌 옥시드가 있다. 이들 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤의 작용가는 바람직하게는 2 내지 4, 특히 바람직하게는 2 내지 3이다.

[0013] 폴리이소시아네이트 프리폴리머를 사용하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0014] 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(b)(본 발명의 목적을 위해 "폴리올"로도 지칭됨)은 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기, 예를 들어 OH, SH, NH, NH₂, -COOH, 및 CH-산성 기를 가진 임의의 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 2차 OH 기의 비율은, 이소시아네이트에 대해 반응성인 기들의 수를 기준으로, 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 특히 바람직하게는 70% 이상, 특히 80% 이상이다.

[0015] 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 내지 8개의 수소 원자를 가진 폴리에테롤 및/또는 폴리에스테롤을 사용하고 저분자량의 폴리올, 예컨대 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 및/또는 트리프로필렌 글리콜을 사용하는 것이 일반적이다. 이들 화합물의 OH 가는 일반적으로 30 내지 2000 mg KOH/g 범위이고, 바람직하게는 40 내지 1000 mg KOH/g 범위이다. 본원에서 사용된 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(b) 모두의 평균 OH 가는 100 내지 1000 mg KOH/g, 바람직하게는 300 내지 900 mg KOH/g이다.

[0016] 폴리에테롤은 공지의 방법, 예를 들어 촉매의 존재하에 2 내지 8, 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2 내지 4 개의 반응성 수소 원자를 포함하는 하나 이상의 출발(starter) 분자를 첨가하면서 알킬렌 옥시드의 음이온 중합에 의해 얻어진다. 사용된 촉매는 알칼리 금속 히드록시드, 예컨대 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨, 또는 알칼리 금속 알콜레이트, 예컨대 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드 또는 칼륨 이소프로폭시드, 또는, 양이온 중합의 경우, 루이스산, 예컨대 안티몬 펜타클로라이드, 붕소 트리플루오라이드 에테레이트, 또는 표백토(bleaching earth)를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 촉매는 DMC 촉매로 알려진 이중 금속 시아나이드 화합물이다.

[0017] 사용된 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 알킬렌 부분(moiety)에 2 내지 4개의 탄소 원자를 가진 하나 이상의 화합물, 예를 들어 테트라히드로퓨란, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 1,2-옥시드, 부틸렌 1,2-옥시드 또는 부틸렌 2,3-옥시드를 각각의 경우에 단독으로 또는 혼합물의 형태로 포함하고, 프로필렌 1,2-옥시드 및/또는 에틸렌 옥시드, 특히 프로필렌 1,2-옥시드가 바람직하다.

[0018] 사용될 수 있는 출발 분자의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 당 유도체, 예컨대 수크로스, 헥시톨 유도체, 예컨대 솔비톨, 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘, 톨루엔디아민, 나프틸아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 1,3-프로판디아민, 1,6-헥산디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 또한 기타 이가- 또는 다가 알콜, 또는 이가- 또는 다가 아민이다.

[0019] 사용된 폴리에스테르 알콜은 주로 2 내지 12개의 탄소 원자를 가진 다가 알콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부탄디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 또는 펜타에리트리톨을, 2 내지 12개의 탄소 원자를 가진 다가 카르복실산, 예를 들어 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 데칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 및 나프탈렌디카르복실산의 이성체, 또는 이들의 무수물과 축합시켜 생성된다.

[0020] 폴리에스테르를 생성함에 있어 부수적으로 사용될 수 있는 다른 출발 물질은 소수성 물질이다. 소수성 물질은 무극성 유기 부분을 포함하고, 또한 히드록시, 카르복실산, 카르복실산 에스테르, 또는 이의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 반응성 기를 가진 수불용성 물질이다. 소수성 물질의 당량(equivalent weight)은 바람직하게는 130 내지 1000 g/mol 이다. 사용될 수 있는 물질의 예로는 지방산, 예컨대 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 라우르산, 또는 리놀레산, 및 또한 지방 및 오일, 예를 들어 피마자유, 옥수수유, 해바라기유, 대두유, 코코넛유, 올리브유, 또는 톨유(tall oil)가 있다. 폴리에스테르가 소수성 물질을 포함하면, 소수성 물질의 비율은, 폴리에스테르 알콜의 총 단량체 함량을 기준으로, 바람직하게는 1 내지 30 mol%, 특히 바람직하게는 4 내지 15 mol% 이다.

[0021] 사용된 폴리에스테롤의 작용가는 바람직하게는 1.5 내지 5, 특히 바람직하게는 1.8 내지 3.5 이다.

[0022] 특히 바람직한 일 실시양태에서, 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 가진 화합물(b)은 폴리에테롤을 포함하며, 특히 폴리에테롤만으로 구성된다. 폴리에테롤의 실제 평균 작용가는 바람직하게는 2 내지 4, 특히 바람직하게는 2.5 내지 3.5, 특히 2.8 내지 3.2이고, 이의 OH 가는 바람직하게는 300 내지 900 mg KOH/g 이며, 이의 2차 OH 기의 함량은 바람직하게는 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 특히 바람직하게는 70% 이상, 특히 80% 이

상이다. 본원에서 사용된 폴리에테롤은 바람직하게는 출발물질로서 글리세롤 및 프로필렌-1,2-옥시드를 주성분으로 한 폴리에테롤을 포함한다.

[0023] 사용되는 촉매(c)는 폴리우레탄을 제조하기 위한 통상적인 임의의 촉매를 포함할 수 있다. 이러한 촉매는 예를 들어 문헌[참조: "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes] Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.4.1]에 기재되어 있다. 본원에서 사용될 수 있는 이의 예로는 유기금속 화합물, 예컨대 주석 착물, 아연 착물, 티타늄 착물, 지르코늄 착물, 철 착물, 수은 착물 또는 비스무스 착물, 바람직하게는 유기주석 화합물, 예컨대 유기 카르복실산의 제1주석염(stannous salt), 예를 들어 아세트산 제1주석(stannous acetate), 옥토산 제1주석(stannous octoate), 에틸헥사노산 제1주석(stannous ethylhexanoate), 및 라우르산 제1주석(stannous laurate), 및 카르복실산의 디알킬주석(IV) 염, 예를 들어 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말리에이트, 및 디옥틸주석 디아세테이트, 및 또한 페닐수은 네오데카노에이트, 비스무스 카르복실레이트, 예컨대 비스무스(III) 네오데카노에이트, 비스무스 2-에틸헥사노에이트, 및 비스무스 옥타노에이트, 또는 혼합물이 있다. 다른 가능한 촉매는 강염기성 아민 촉매이다. 이의 예로는 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, N-메틸, N-에틸, N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민, 펜타-메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸디아미노에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, 디메틸피페라진, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자비시클로[3.3.0]옥탄, 및 바람직하게는 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-운데센-7-엔, 및 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민, 및 디메틸에탄올아민이 있다. 촉매는 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 금속 촉매의 혼합물 및 염기성 아민 촉매의 혼합물이 임의적으로 촉매(c)로서 사용된다.

[0024] 일 특정 실시양태에서, 이러한 촉매는 블로킹된(blocked) 촉매의 형태로 사용되며, 일례로서 프로톤 도너로 블로킹된 촉매가 있다. 바람직하게 사용되는 프로톤 도너는 카르복실산 또는 페놀, 및/또는 기타 방향족 알콜을 포함한다. 특히 바람직한 프로톤 도너는 방향족 알콜을 포함한다. 프로톤 도너에서 프로톤 도너로서 작용하는 기 : 아민 촉매에서 프로톤화가능한 아민 기의 몰비는 바람직하게는 0.9 : 1.0 내지 1.1 : 1.0이다. 블로킹된 아민 촉매가 블로킹된 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7-엔을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 페놀 또는 카르복실산 유도체가 가능한 블로킹제로 사용될 수 있으며, 일례로서 페놀 또는 프탈산이 있다.

[0025] 본원에서 촉매(c)의 비율은 성분 (b) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.05 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 특히 0.1 내지 2.5 중량%이다. 본원에서 촉매의 사용 방식은 바람직하게는 본 발명의 인발성형 수지 시스템의 겔 타임(gel time)이 성분 (a) 내지 (e)의 혼합 후 25℃에서 10분 초과, 특히 바람직하게는 12분 초과 및 60 분 미만, 특히 15분 초과 및 60분 미만하도록 한다. 촉매의 선택은 본 발명의 인발성형 수지 시스템의 완전한 경화가 성분 (a) 내지 (e)의 혼합 후 220℃에서 60초 이내, 특히 바람직하게는 0 내지 45 초, 특히 5 내지 30 초에서 일어나도록 이루어진다.

[0026] 본원에서 겔 타임 결정을 위해, 폴리우레탄 반응 혼합물을 제조하기 위한 성분들을 실온에서 비커에 칭량하고 고속 믹서에서 2000 rpm으로 30초간 혼합한다. 이후 100 g의 전(entire) 시스템을 별도 비커에 칭량하고, 목재 주걱을 사용하여 겔 타임을 측정한다. 겔 타임은 혼합 공정의 개시 및 경화, 즉 덩어리(clump)의 초기 형성 사이의 시간차에 상응한다.

[0027] 220℃에서 완전한 경화를 결정하기 위해, 폴리우레탄 반응 혼합물을 제조하기 위한 성분들을 실온에서 비커에 칭량하고 고속 믹서에서 2000 rpm으로 30초간 혼합한다. 10 mL의 시스템을 파스츄어 피펫(Pasteur pipette)을 사용하여 표면 온도 220℃인 플레이트 상에 둔다. 플레이트로의 적용 및 완전한 경화 사이의 시간(초)이 상응하는 온도에서의 경화 시간이다. 완전한 경화는 시료가 목재 주걱과의 접촉시 더 이상 들러붙지 않을 때 달성된다.

[0028] 다상 산(d)은 표준 온도에서 200℃ 이상의 비등점을 가진, 작용가가 2 이상인 산이다. 본 발명에서는 산이 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(b)에 가용성일 것이 요구된다. 본 발명의 목적을 위해, 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(b)에서 산의 용해도는, 25℃에서 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 특히 바람직하게는 2 중량% 이상, 특히 5 중량% 이상의 산이 성분 (b)에서 실온에서 1주 동안 정치 후에 거시적으로 구별되는 2 이상의 상(phases)으로 분리되지 않는 안정적인 시스템을 제 공함을 의미한다. 본원에서 거시적으로 구별되는 상이란, 산 농도에 있어서 서로 상이하고 적어도 직경이 0.1 mm인 영역을 포함하는 상을 의미한다.

- [0029] 본원에서 산은 pKa 값이 15 미만, 특히 바람직하게는 7 미만, 특히 4 미만인 임의의 물질이다. 본원에서 pKa 값은 제1 프로톤의 해리와 관련된다. 다가 산(d)이 카르복실산 기, 포스폰산 기, 인산 기, 및 술폰산 기로부터 선택된 1종 이상의 산 기를 포함하는 것이 바람직하다. 다가 산(d)은 또한 2 이상의 산 기 이외에 이소시아네이트에 대해 반응성인 기, 예를 들어 OH 기, SH 기, NH 기, 또는 NH₂ 기를 포함할 수 있다. 다가 산의 산가는 바람직하게는 50 내지 1000 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 80 내지 900 mg KOH/g, 특히 100 내지 800 mg KOH/g 이다. 다가 산이 고 비율의 헤테로원자, 특히 고 비율의 산소를 가지는 것이 바람직하다. 예를 들면, 산에서 산소 : 탄소의 몰비는 바람직하게는 1 : 5 이상, 특히 바람직하게는 1 : 4 이상이다. 이러한 산(d)의 예는 다가 산에서 유도된 축합물 및 산에 대해 반응성인 기를 가진 화합물에서 유도된 축합물이며, 여기서 이러한 산은 물을 제거하면서 반응하여 축합물을 형성할 수 있다. 축합물의 제조에 사용될 수 있는 다가 산의 예는 다가 카르복실산 예컨대 지방족 다가 카르복실산, 예를 들어 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 테칸디카르복실산, 말레산, 및 푸마르산, 또는 방향족 다가 카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산 및 이의 이성체 또는 무기산, 예컨대 인산이다. 산에 대해 반응성인 기를 가지고 축합물의 제조에 사용될 수 있는 화합물의 예는 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 가진 (b)에서 기재된 임의의 화합물이며, 바람직하게는 알킬렌 옥시드를 주성분으로 하는 폴리에테롤, 폴리에스테롤, 및 또한 저분자량의 화합물, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 당 유도체, 예컨대 수크로스, 헥시톨 유도체, 예컨대 솔비톨, 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘, 톨루엔디아민, 나프틸아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 1,3-프로판디아민, 1,6-헥산디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 또한 기타 이가 또는 다가 알콜 또는 아민이다. 다가 산에서 유도된 축합물 및 산에 대해 반응성인 기를 가진 화합물에서 유도된 축합물에서 이소시아네이트에 대해 반응성인 기가 남는다면, 축합 반응은, 산에 대해 반응성인 일부 기, 특히 일부 히드록시 기가 산과 반응하지 않고 축합물이 얻어지도록 수행된다.
- [0030] 사용된 다가 산(d)은 또한 아크릴산, 메타크릴산, 폴리인산, 폴리포스폰산, 또는 술폰산, 예컨대 스티렌술폰산의 단일중합 또는 공중합에 의해 얻어질 수 있는 생성물을 포함할 수 있다. 적합한 공단량체는 상기 산과 공중합가능한 임의의 단량체이다.
- [0031] 다가 산(d)의 비율은, 이소시아네이트에 대해 반응성인 2 이상의 기를 가진 화합물(b) 및 다가 산(d)의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%, 특히 1 내지 3 중량%이다.
- [0032] 사용된 추가의 보조제 및 첨가제(e)는 폴리우레탄 제조를 위해 공지된 임의의 보조제 및 첨가제를 포함할 수 있다. 언급될 수 있는 예는 계면활성 물질, 이형제(release agent), 커플링제, 충전제, 염료, 안료, 난연제, 가수분해 안정제, 점도 감소제, 수분 제거제, 소포제, 및 또한 항진균 및 항균 작용을 가진 물질이다. 이러한 유형의 물질은 공지되어 있고 예를 들어 문헌[참조: "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes] Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.4.4 and 3.4.6 to 3.4.11]에 기재되어 있다.
- [0033] 수분 흡착을 위해 사용될 수 있는 첨가제의 예로는 나트륨 알루미늄실리케이트, 칼륨 알루미늄실리케이트, 칼슘실리케이트, 세슘 알루미늄실리케이트, 바륨 알루미늄실리케이트, 마그네슘 알루미늄실리케이트, 스트론튬 알루미늄실리케이트, 나트륨 알루미늄포스페이트, 칼륨 알루미늄포스페이트, 칼슘 알루미늄포스페이트, 및 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 알루미늄실리케이트가 있다. 캐리어 물질로서 피마자유 중의 나트륨 알루미늄실리케이트, 칼륨 알루미늄실리케이트, 및 칼슘 알루미늄실리케이트의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0034] 수분 흡수 첨가제의 수 평균 입자 크기는 바람직하게는 200 mm 이하, 특히 바람직하게는 150 mm 이하, 특히 100 mm 이하이다. 본 발명의 수분 흡수 첨가제의 세공 폭은 바람직하게는 2 내지 5 Å이다.
- [0035] 수분 흡수 첨가제가 첨가되면, 본원에서의 사용량은 성분 (b) 내지 (e)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 1 중량부 초과, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부 범위이다.
- [0036] 사용될 수 있는 커플링제는 실란, 예컨대 이소시아네이트 실란, 에폭시실란, 또는 아미노실란을 포함한다. 이러한 유형의 물질은 예를 들어 문헌[참조: E. P. Plueddemann, Silane Coupling Agents, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1991 and in K. L. Mittal, ed., Silanes and Other Coupling Agents, VSP, Utrecht, 1992]에 기재되어 있다.
- [0037] 사용될 수 있는 내부 이형제(Internal release agent)는 폴리우레탄 제조에 사용되는 임의의 통상의

이형제이며, 예로는 장쇄 카르복실산, 특히 지방산, 예컨대 스테아르산, 장쇄 카르복실산의 아민, 예를 들어 스테아르아미드, 지방산 에스테르, 장쇄 카르복실산의 금속염, 예를 들면 아연 스테아레이트, 또는 실리콘이 있다. 특히 적합한 물질은 구체적으로 인발성형 공정을 위해 얻어질 수 있는 내부 이형제, 예를 들어 악셀 플라스틱(Axel Plastics) 또는 테크닉 프로덕츠(Technik Products) 사의 내부 이형제이다. 테크닉 프로덕츠 사의 내부 이형제는 대체로 인산과 지방산을 포함한다. 악셀 플라스틱 사의 내부 이형제는 대체로 지방산을 포함한다.

[0038] 사용될 수 있는 점도 감소제의 예는 γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 및 또한 반응성 희석제, 예컨대 디프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리프로필렌 글리콜이다.

[0039] 본 발명의 인발성형 수지 시스템은 바람직하게는 표준 압력에서 200℃ 이하의 비등점을 가진 물질을 2 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1 중량% 미만 포함한다. 성분 (a) 내지 (e)를 혼합한 직후 DIN 53019-1 내지 3에 따라 25℃에서 측정된 인발성형 수지 시스템의 점도는 바람직하게는 1500 mPas 미만, 특히 바람직하게는 1200 mPas 미만, 특히 1000 mPas 미만이다. 성분 (a) 내지 (e)를 혼합하는 정량적인 비율은 바람직하게는 이소시아네이트 지수(index)가 90 내지 140, 특히 바람직하게는 100 내지 130, 특히 115 내지 125 이도록 제공된다. 본 발명의 목적을 위해, 이소시아네이트 지수는 이소시아네이트 기 : 이소시아네이트에 대해 반응성인 기의 화학량론적 비에 100을 곱한 값이다. 이소시아네이트에 대해 반응성인 기는 이소시아네이트에 대해 반응성이지만 이소시아네이트 기 그 자체는 아닌 것인 반응 혼합물 내에 포함된 임의의 기이다.

[0040] 본 발명은 또한 인발성형물을 제조하는 방법을 제공한다. 이러한 방법에서는, 본 발명의 인발성형 수지 시스템의 성분들을 혼합하여 폴리우레탄 수지 혼합물을 얻고, 생성된 반응 혼합물을 사용하여 섬유 재료를 습윤화시킨다. 이후 습윤된 섬유 재료를 물딩하고, 반응 혼합물을 경화시킨다. 본 발명의 목적을 위해, 성분 (a) 내지 (e)의 혼합물은 이소시아네이트 기의 측면에서 반응시 전환율이 90% 미만인 경우의 반응 혼합물로 명명된다.

[0041] 본 발명의 인발성형 수지 시스템의 성분들의 혼합은 예를 들어 고압 또는 저압 공정으로 폴리우레탄계 반응 혼합물을 제조하는 통상적인 방식으로 수행될 수 있다.

[0042] 사용된 섬유 재료는 연속 필라멘트 섬유 중 임의의 종류를 포함할 수 있다. 본원에서 연속 필라멘트 섬유는 길이가 적어도 복수 미터인 섬유 재료를 의미한다. 이러한 재료는 예를 들면 롤(roll)에서 풀린다. 본원에서 사용된 섬유 재료는 섬유 조방사(roving)로 알려진 개개 섬유, 브레이드(braided) 섬유, 섬유 매트, 섬유 스크림(scrim), 및 직조 섬유를 포함할 수 있다. 특히 섬유 복합재, 예컨대 브레이드 섬유, 트위스트 섬유, 섬유 스크림 또는 직조 섬유의 경우, 섬유 구조 내에 포함된 개개 섬유 내에 보다 짧은 개개 섬유가 존재할 수 있지만, 섬유 복합재 그 자체는 연속 필라멘트 재료의 형태를 취해야 한다. 섬유 재료는 유리 섬유, 유리 매트, 탄소 섬유, 폴리에스테르 섬유, 천연 섬유, 아라미드 섬유, 현무암 섬유(basalt fiber), 또는 나일론 섬유를 포함하거나 이로 구성되는 것이 바람직하고, 탄소 섬유 또는 유리 섬유를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0043] 섬유 재료의 습윤화는 개방형 다이 또는 바람직하게는 폐쇄형 다이에서 수행될 수 있다. 섬유 재료의 습윤화 동안 온도는 바람직하게는 100℃ 이하, 바람직하게는 0 내지 75℃, 특히 바람직하게는 10 내지 50℃, 특히 15 내지 35℃ 이다. 섬유 재료의 비율은 최종 인발성형물을 기준으로 바람직하게는 10 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 90 중량%, 특히 60 내지 90 중량%이다.

[0044] 습윤화 공정 이후에, 반응 혼합물로 습윤된 섬유 재료는 바람직하게는 다이를 통해 인발된다. 다이는 습윤된 섬유 재료의 인발 방향에 대해 수직으로 임의의 원하는 단면 형상을 가질 수 있지만, 이러한 형상은 바람직하게는 가능한 일정하도록, 예를 들어 슬롯형 또는 원형, 또는 L-형 또는 T-형, 또는 보다 복잡한 형상이다. 다이의 온도는 바람직하게는 150 내지 250℃이고, 이에 폴리우레탄 반응 혼합물이 경화되어 최종 폴리우레탄을 생성한다.

[0045] 인발성형물은 분당 1 미터를 초과하는 속도로 다이로부터 인발되는 것이 바람직하다. 인취(take-off) 속도는 특히 바람직하게는 분당 1.5 미터를 초과하고, 특히 분당 2.0 미터를 초과한다. 생성된 인발성형물은 보통 원하는 길이로 절단된다.

[0046] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 얻어질 수 있는 인발성형물을 제공한다. 이러한 인발성형물은 우수한 표면 특성과 습윤 특성을 가진다. 인발성형물의 기계적 성질은 0.5 m/min의 인취 속도 및 1.5 m/min의 인취 속도의 경우에 동일하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 하기 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하도록 한다:
- [0048] 하기 재료를 사용하였다:
- [0049] 폴리에올:
- [0050] 폴리에올 1: 글리세롤로 출발된 트리올, 프로폭실화, OHN: 400 mg KOH/g
- [0051] 폴리에올 2: 글리세롤로 출발된 트리올, 프로폭실화, OHN: 800 mg KOH/g
- [0052] 폴리에올 3: 디올, 프로필렌 글리콜, 프로폭실화, OHN: 250 mg KOH/g
- [0053] 폴리에올 4: 글리세롤로 출발된 트리올, 프로폭실화 및 에톡실화, OHN: 42 mg KOH/g, 72.5 중량% 비율의 산화에틸렌
- [0054] 촉매:
- [0055] 촉매 1: 디에틸렌 글리콜 중의 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 및 페놀의 혼합물
- [0056] 촉매 2: 디메틸주석 카르복실레이트
- [0057] 촉매 3: 페닐수은 네오데카노에이트
- [0058] 촉매 4: 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔
- [0059] 촉매 5: 모노에틸렌 글리콜 중의 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 및 프탈산의 혼합물
- [0060] 이형제:
- [0061] 테크닉 프로덕츠 사의 TL-550 HB, 악셀 플라스틱 사의 INT-1947MCH 또는 INT-1948MCH, 이들 모두 인발성형 공정을 위해 시판중인 내부 이형제임.
- [0062] 중합체산(Polymeric acid):
- [0063] 산 1: 글리콜과 프탈산의 에스테르를 주성분으로 하는 산. 산가 = 130 mg KOH/g
- [0064] 산 2: 출발 물질로서 산화프로필렌과 글리세롤을 주성분으로 하는 트리올과 프탈산의 에스테르를 주성분으로 하는 산, OH 가 = 400 mg KOH/g. 산가 = 190 mg KOH/g
- [0065] 이소시아네이트:
- [0066] 2,4- 및 4,4'-MDI를 주성분으로 하는 단량체 MDI
- [0067] 25℃에서 210 mPas의 점도를 가진 중합체 MDI
- [0068] 방법:
- [0069] 사용된 인발성형 플랜트는 폐쇄형 주입 박스 및 가열가능한 다이를 구비하였다. 다이 내 평탄한 프로필의 내부 직경은 3x50 mm 였다. 이러한 치수를 가진 인발성형물을 대응되게 제조하였다. 인발성형 공정에 적합한 표준 유리 섬유를 사용하고 (예를 들어 PPG Fiber Glass Europe 사: Hybon 2001 Roving, 2400 Tex) 주입 박스 및 다이를 통해 인발하였다. 유리섬유 매트 또한 사용하였다 (예를 들어 PPG Fiber Glass Europe 사, 유리섬유 조방사 : 유리섬유 매트의 비는 60:20 중량%임). 인발성형물의 총 중량을 기준으로 보강 재료의 총 농도는 약 80 중량% 였다. 본 발명의 실시예 및 비교예에서 언급된 출발 물질을 실온에서 저압 혼합기에서 정적 믹서 및 언급된 이소시아네이트 지수를 사용하여 혼합하였다. 이후 반응 혼합물을 주입 박스에 주입하여 유리 섬유를 반응 혼합물로 습윤화시켰다. 습윤된 유리 섬유를 인취 시스템을 사용하여 다이를 통해 연속적으로 인발하고 폴리우레탄 시스템을 가열된 다이에서 경화시켰다.

[0070] 공정의 마지막에, 프로필을 원하는 길이로 절단한다.

[0071] 실시예:

[0072] 성분 A 및 B의 비율은 하기에서 중량부로 기재된다.

[0073] 본 발명 실시예 1:

성분 A		성분 B	
폴리올 1	75.0	중합체 MDI	100
디프로필렌 글리콜	20.0		
촉매 1	1.0		
산 1	2.0		
INT-1948MCH	5.0		

[0074]

[0075] 지수:100

[0076] 시스템 특성:

[0077] 실온에서 겔 타임: 17:00 min

[0078] 220℃에서 반응성: 15 s

[0079] 인발성형 시험 결과:

[0080] 인발 속도: 1.5 m/min

[0081] 표면 특성: 매우 우수, 분말 없음

[0082] 비교예 1:

성분 A		성분 B	
폴리올 1	75.0	중합체 MDI	100
디프로필렌 글리콜	20.0		
촉매 1	1.0		
INT-1948MCH	5.0		

[0083]

[0084] 지수:100

[0085] 시스템 특성:

[0086] 실온에서 겔 타임: 17:00 min

[0087] 220℃에서 반응성: 22 s

[0088] 인발성형 시험 결과:

[0089] 인발 속도: 1.0 m/min

[0090] 표면 특성: 우수, 분말 없음

[0091] 본 발명 실시예 2:

성분 A		성분 B	
폴리올 2	75.0	중합체 MDI	100
폴리올 3	10.0		
폴리올 4	10.0		
촉매 2	1.0		
산 1	2.0		
INT-1947MCH	5.0		

[0092]

[0093] 지수:110

[0094] 시스템 특성:

[0095] 실온에서 겔 타임: 12:20 min

[0096] 220℃에서 경화: 30 s

[0097] 인발성형 시험 결과:

[0098] 인발 속도: 1.5 m/min

[0099] 표면 특성: 우수, 분말 거의 없음

[0100] 비교예 2:

폴리올 2	75.0	중합체 MDI	100
폴리올 3	10.0		
폴리올 4	10.0		
촉매 2	1.0		
INT-1947MCH	5.0		

[0101]

[0102] 지수:110

[0103] 시스템 특성:

[0104] 실온에서 겔 타임: 11:15 min

[0105] 220℃에서 경화: 31 s

[0106] 인발성형 시험 결과:

[0107] 인발 속도: 1.5 m/min

[0108] 표면 특성: 거칠, 다량의 분말

[0109] 본 발명 실시예 3:

성분 A		성분 B	
폴리올 1	50.0	중합체 MDI	80
폴리올 2	45.0	단량체 MDI	20
촉매 3	0.2		
산 1	2.0		
INT-1947MCH	5.0		

[0110]

[0111] 지수:120

[0112] 시스템 특성:

[0113] 실온에서 겔 타임: 18:00 min

[0114] 220℃에서 경화: 20 s

[0115] 인발성형 시험 결과:

[0116] 인발 속도: 2.5 m/min

[0117] 표면 특성: 매우 우수, 평탄한 표면, 분말 없음

[0118] 비교예 3:

성분 A		성분 B	
폴리올 1	50.0	중합체 MDI	80
폴리올 2	45.0	단량체 MDI	20
촉매 3	0.2		
INT-1947MCH	5.0		

[0119]

[0120] 지수:120

[0121] 시스템 특성:

[0122] 실온에서 겔 타임: 12:00 min

[0123] 220℃에서 경화: 37 s

[0124] 인발성형 시험 결과:

[0125] 인발 속도: 1.5 m/min

[0126] 표면 특성: 매우 우수, 평탄한 표면, 분말 없음

[0127] 본 발명 실시예 4:

성분 A		성분 B	
폴리올 1	75.0	중합체 MDI	100
디프로필렌 글리콜	20.0		
촉매 4	0.5		
산 2	1.5		
TL-550 HB	5.0		

[0128]

[0129] 지수:100

[0130] 시스템 특성:

[0131] 실온에서 겔 타임: 15:30 min

[0132] 220℃에서 경화: 15 s

[0133] 인발성형 시험 결과:

[0134] 인발 속도: 2.0 m/min

[0135] 표면 특성: 우수, 분말 거의 없음

[0136] 비교예 4:

성분 A		성분 B	
폴리올 1	75.0	중합체 MDI	100
디프로필렌 글리콜	20.0		
촉매 4	0.5		
TL-550 HB	5.0		

[0137]

[0138] 지수:100

[0139] 시스템 특성:

[0140] 실온에서 겔 타임: 15:25 min

[0141] 220℃에서 경화: 28 s

[0142] 인발성형 시험 결과:

[0143] 인발 속도: 2.0 m/min

[0144] 표면 특성: 거침, 분말

[0145] 본 발명 실시예 5:

성분 A		성분 B	
폴리올 1	75.0	중합체 MDI	100
디프로필렌 글리콜	20.0		
촉매 5	1.0		
산 1	2.0		
INT-1948MCH	5.0		

[0146]

[0147] 지수:100

[0148] 시스템 특성:

[0149] 실온에서 겔 타임: 18:45 min

[0150] 220℃에서 경화: 28 s

[0151] 인발성형 시험 결과:

[0152] 인발 속도: 2.0 m/min

[0153] 표면 특성: 거침, 분말

[0154] 비교예 5:

성분 A		성분 B	
폴리올 1	75.0	중합체 MDI	100
디프로필렌 글리콜	20.0		
촉매 5	1.0		
INT-1948MCH	5.0		

[0155]

[0156] 지수:100

[0157] 시스템 특성:

[0158] 실온에서 겔 타임: 18:00 min

[0159] 220℃에서 경화: 37 s

[0160] 인발성형 시험 결과:

[0161] 인발 속도: 1.5 m/min

[0162] 표면 특성: 거침, 분말

[0163] 실시예에 따르면, 다른 조건이 동일한 경우 다가 산의 첨가는 생성된 인발성형물의 표면을 개선하고 또는 다가 산의 첨가는 보다 높은 공정 속도에서 상당히 우수한 표면 특성을 달성한다.