



등록특허 10-2391132



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월28일

(11) 등록번호 10-2391132

(24) 등록일자 2022년04월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 283/00 (2006.01) *C08G 18/08* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C08G 18/36* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/50* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 283/006 (2013.01)
C08G 18/0842 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7008573
- (22) 출원일자(국제) 2017년08월21일
심사청구일자 2020년08월21일
- (85) 번역문제출일자 2019년03월25일
- (65) 공개번호 10-2019-0045241
- (43) 공개일자 2019년05월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/070986
- (87) 국제공개번호 WO 2018/036943
국제공개일자 2018년03월01일

- (30) 우선권주장
16185702.4 2016년08월25일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (56) 선행기술조사문헌
US04762884 A*
KR1020090077005 A*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 열 안정성을 갖는 폴리우레탄 재료

(57) 요 약

본 발명은 폴리우레탄형 섬유 복합 재료의 제조 방법으로서, a) 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트, b) 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물, c) 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물, d) 임의로, 우레탄 반응을 촉진하는 촉매, e) 임의로, 자유 라디칼 개시제, 및 f) 임의로, 추가의 보조제 및 첨가물을 혼합하여 반응 혼합물을 생성하고(섬유 재료의 습윤화를 수반함) 경화하는 단계를 포함하며, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물은 평균적으로 1분자당 1.5개 이상의 이소시아네이트 반응성 수소 기를 함유하고, 화합물 (c)의 이중 결합 밀도가 21% 이상이고, 화합물 (c)의 이중 결합 작용도가 1 초과이며, 상기 화합물 (c)가 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않고, 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 (a)의 이소시아네이트 기와 화합물 (b)의 이소시아네이트 반응성 수소 원자 사이의 당량비가 0.8 ~ 2 범위인, 폴리우레탄형 섬유 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 추가로 본 발명은, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄형 섬유 복합 재료, 및 또한 폴리우레탄형 섬유 복합 재료를 구조 구성 부품으로서 사용하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/3206 (2013.01)

C08G 18/36 (2013.01)

C08G 18/4816 (2013.01)

C08G 18/4829 (2013.01)

C08G 18/506 (2013.01)

C08G 18/6696 (2013.01)

C08G 18/7664 (2013.01)

C09J 175/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄 재료의 제조 방법으로서,

- (a) 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트로서, 모노머 디페닐메탄 디이소시아네이트의 고핵 동족체(higher-nuclear homolog)와의 혼합물(폴리머 MDI),
- (b) 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물,
- (c) 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물,
- (d) 임의로, 우레탄 반응을 촉진하는 촉매,
- (e) 임의로, 자유 라디칼 개시제, 및
- (f) 임의로, 추가의 보조제 및 첨가 물질

을 혼합하여 반응 혼합물을 생성하고 경화하는 단계를 포함하며,

상기 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물 (c)의 비율이, 성분 (a) ~ (f)의 총합 중량을 기준으로 30 ~ 50 중량% 범위이고,

이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물은 평균적으로 1분자당 1.5개 이상의 이소시아네이트 반응성 수소 기를 함유하고,

화합물 (c)의 이중 결합 밀도가 21% 이상이고, 화합물 (c)의 이중 결합 작용도가 1 초파이며, 상기 화합물 (c) 가 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않고, 성분 (b)의 화합물 외에는, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 추가 화합물이 사용되지 않으며,

디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 (a)의 이소시아네이트 기와 이소시아네이트 반응성 수소 원자 사이의 당량비가 0.8 ~ 2 범위인, 폴리우레탄 재료의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화합물 (c)는 1 이상의 말단 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물은 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 폴리머 화합물 및 임의로 쇠 연장제 및/또는 가교제를 포함하며, 여기서 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 폴리머 화합물은 300 g/mol 이상의 분자량을 갖고, 쇠 연장제 및 가교제는 300 g/mol 미만의 분자량을 갖는 것인 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 폴리머 화합물은 2 ~ 4의 평균 수소 작용도 및 50% 이상의 2급 OH 기 함량을 갖는 것인 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 폴리머 화합물은 소수성 기를 갖는 1 이상의 히드록실 작용성 화합물을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리우레탄 재료는 한 단계로 얻어지는 것인 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 상기 화합물 (c)는, 성분 (a)와 (b)의 폴리우레탄 반응 동안에, 또는 폴리우레탄 반응 이후의 단계에서 자유 라디칼 중합되는 것인 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물 (c)의 자유 라디칼 중합이, 자유 라디칼 개시제에 의해, 고에너지 방사선의 조사에 의해, 또는 150°C 초과의 온도에서 열에 의해 개시되는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리우레탄 재료는 폴리우레탄형 섬유 복합 재료이고, 섬유 재료가 반응 혼합물로 습윤화된 후, 경화되어 폴리우레탄형 섬유 복합 재료를 형성하는 것인 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 따른 제조 방법으로 얻을 수 있는 폴리우레탄 재료.

청구항 13

제12항에 따른 폴리우레탄 재료를 구조 구성 부품으로서 사용하는 방법.

청구항 14

제12항에 따른 폴리우레탄 재료를 접착제로서 사용하는 방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리우레탄 재료의 제조 방법으로서, a) 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트, b) 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물, c) 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물, d) 임의로, 우레탄 반응을 촉진하는 촉매, e) 임의로, 자유 라디칼 개시제, 및 f) 임의로, 추가의 보조제 및 첨가 물질을 혼합하여 반응 혼합물을 생성하고 경화하는 단계를 포함하며, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물은 평균적으로 1분자당 1.5개 이상의 이소시아네이트 반응성 수소 기를 함유하고, 화합물 (c)의 이중 결합 밀도가 21% 이상이고, 화합물 (c)의 이중 결합 작용도가 1 초과이며, 상기 화합물 (c)가 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않고, 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 (a)의 이소시아네이트 기와 화합물 (b)의 이소시아네이트 반응성 수소 원자 사이의 당량비가 0.8 ~ 2 범위인, 폴리우레탄 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 추가로 본 발명은, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 재료, 및 또한 폴리우레탄 재료, 특히 폴리우레탄형 섬유 복합 재료를 구조 구성 부품으로서 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리우레탄 재료는 널리 사용될 수 있으나, 그의 고온에서의 사용중 특성은 종종 개선의 여지가 있다. 폴리우레탄형 섬유 복합 재료는 공지되어 있으며, 일반적으로 인발 성형, 필라멘트 와인딩 공정 또는 합침 공정, 예컨대 진공 주입에 의해 얻어진다. 이와 같이 얻어진 섬유 복합 재료는 비교적 낮은 중량의 재료이면서 경도, 강도, 내식성 및 가공 용이성을 겸비한다. 폴리우레탄형 섬유 복합 재료는, 예를 들어 차량 구조의 차체 외장 부품,

선박 선체, 마스트(mast), 폴(pole), 철탑, 예컨대 전신주 또는 전봇대, 또는 풍력 발전 시스템용 회전자 블레이드로서 사용된다.

[0003] 개선할 수 있는 것은, 비교적 높은 온도에서 우수한 재료 관련 특성을 유지하는 것이다. 이 방향으로의 한 가지 시도는, 폴리우레탄형 섬유 복합 재료의 유리 전이 온도를 증가시키는 것을 포함한다. 고온 내성 재료는 또한, 음극 전착 도장으로 공지된 자동차 산업의 도장 공정에 필요합니다.

[0004] US 4162357호에는 내열 합성 수지의 제조 방법이 개시되어 있으며, 여기서 폴리이소시아네이트는 삼량체화 촉매 및 중합성 불포화 모노머, 유기 에폭시, 및 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물의 이소시아네이트 기를 기준으로 0.05 ~ 0.5 당량 중 1 이상을 갖는다.

[0005] WO 2008/119973호, WO 2015155195호 및 WO2016087366호에는 비교적 높은 작용성의 폴리이소시아네이트와, 히드록실 기, 이소시아네이트 반응성 기 및 1 이상의 말단 이중 결합을 포함하는 화합물과의 반응이 기술되어 있다. 이소시아네이트와 상기 화합물의 반응으로 점성 액체가 생성되며, 이후 이것은, 임의로 추가의 이중 결합된 화합물, 예컨대 스티렌의 존재 하에, 이중 결합으로 중합되어 고체 수지를 형성한다.

[0006] 선행 기술 공정에 있어서 불리한 점은, 부담스러운 2단계 제조 공정이 필요하고, 특히 이중 결합뿐만 아니라 이소시아네이트 반응성 기도 포함하는 화합물은 대규모 산업에서 덜 통상적이고 비교적 비용이 많이 든다는 점이다. 또한 모노올 특성은 이소시아네이트-모노올 반응이 고분자량을 형성시키지 않고 가교된 폴리우레탄을 생성하지 않는다는 것을 의미하며, 이는 얻어진 생성물에 있어서 기계적 특성이 불량하다는 것을 나타낸다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 목적은, 고온에서의 폴리우레탄의 기계적 특성을 개선함으로써, 예를 들어 음극 전착 도장 공정에서 사용 가능한 폴리우레탄을 제조하는 간단한 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은 폴리우레탄 재료의 제조 방법으로서, a) 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트, b) 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물, c) 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물, d) 임의로, 우레탄 반응을 촉진하는 촉매, e) 임의로, 자유 라디칼 개시제, 및 f) 임의로, 추가의 보조제 및 첨가 물질을 혼합하여 반응 혼합물을 생성하고 경화하는 단계를 포함하며, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물은 평균적으로 1분자당 1.5개 이상의 이소시아네이트 반응성 수소 기를 함유하고, 화합물 (c)의 이중 결합 밀도가 21% 이상이고, 화합물 (c)의 이중 결합 작용도가 1 초파이며, 상기 화합물 (c)가 이소시아네이트 반응성 기를 갖지 않고, 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 (a)의 이소시아네이트 기와 화합물 (b)의 이소시아네이트 반응성 수소 원자 사이의 당량비가 0.8 ~ 2 범위인, 폴리우레탄 재료의 제조 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명에 있어서 폴리우레탄은 임의의 공지된 폴리이소시아네이트 중부가 생성물을 포함한다. 이것은 이소시아네이트 및 알코올, 그리고 또한 이소시아누레이트, 알로파네이트, 우레아, 카르보디이미드, 우레톤이민 또는 뷔렛 구조를 포함할 수 있는 개질된 폴리우레탄으로부터 형성된 부가 생성물, 및 추가의 이소시아네이트 부가 생성물을 포함한다. 본 발명의 이 폴리우레탄은 특히, 조밀한 폴리이소시아네이트 중부가 생성물, 예컨대 열경화성 수지, 및 폴리이소시아네이트 중부가 생성물을 기초로 하는 발포 재료, 특히 경질 폴리우레탄 발포체, 그리고 폴리우레탄 코팅을 포함한다.

[0010] 추가의 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄은 바람직하게는 850 g/L 초파, 바람직하게는 900 ~ 1400 g/L, 더 바람직하게는 1000 ~ 1300 g/L의 밀도를 갖는 조밀한 폴리우레탄이다. 조밀한 폴리우레탄은 발포제를 혼합하지 않고 얻는다. 소량의 발포제, 예를 들어 제조 공정에 의해 폴리올에 포함된 물은, 본 발명에 있어서 발포제 혼합물로서 이해되어서는 안 된다. 조밀한 폴리우레탄을 제조하기 위한 반응 혼합물은 바람직하게는 0.2 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 특히 0.05 중량% 미만의 물을 포함한다. 조밀한 폴리우레탄은 바람직하게는 충전제, 특히 섬유질 충전제를 포함한다. 적합한 충전제를 하기 (e)에 기술한다.

[0011] 유용한 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 (a)는 폴리우레탄 제조용으로 공지된 임의의 지방족, 지환족 또는 방향족 이소시아네이트, 그리고 또한 상기 이소시아네이트의 임의의 바람직한 혼합물을 포함한다. 그 예로는 2,2'-, 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 모노머 디페닐메탄 디이소시아네이트와 디페닐메탄 디이소시아네이트의 고핵 동족체(higer-nuclear homolog)와의 혼합물(폴리머 MDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 또는 그의 올리고머, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI) 또는 이들의 혼합물, 테트라메틸렌

디이소시아네이트 또는 그의 올리고머, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 또는 그의 올리고머, 나프틸렌 디이소시아네이트(NDI) 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0012] 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 (a)로서 디페닐메탄 디이소시아네이트를 기초로 하는 이소시아네이트, 예를 들어 2,4'-MDI, 4,4'-MDI, MDI의 고핵 동족체, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물, 특히 폴리머 MDI를 사용하는 것이 바람직하다. 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 (a)의 작용도는 바람직하게는 2.0 ~ 2.9 범위, 더 바람직하게는 2.1 ~ 2.8 범위이다. 25°C에서의 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 (a)의 DIN 53019-1 내지 3에 따른 점도는 바람직하게는 5 ~ 600 mPas, 더 바람직하게는 10 ~ 300 mPas이다.

[0013] 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 (a)는 폴리이소시아네이트 예비중합체의 형태로도 사용 가능하다. 이 폴리이소시아네이트 예비중합체는 전술한 폴리이소시아네이트(성분 (a-1))를 과량으로, 예를 들어 30°C ~ 100°C의 온도, 바람직하게는 약 80°C의 온도에서, 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물(성분 (a-2))과 반응시켜 예비중합체를 형성하는 것에 의해 얻을 수 있다. 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 예비중합체의 NCO 함량은 바람직하게는 20 ~ 33 중량% 범위의 NCO, 더 바람직하게는 25 ~ 32 중량% 범위의 NCO이다.

[0014] 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물(a-2)은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 ["Kunststoffhandbuch", 7, Polyurethane", Carl Hanser-Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.1]에 기술되어 있다. 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 유용한 화합물은, 예를 들어 하기 (b)에 기술된 바와 같은 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤을 포함한다. 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는 것으로서 사용되는 화합물(a-2)은 바람직하게는 2급 OH 기를 포함하는 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤, 예를 들어 폴리프로필렌 옥사이드이다. 이들 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤은 바람직하게는 2 ~ 4, 더 바람직하게는 2 ~ 3의 작용도, 및 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상, 특히 85% 이상의 비율의 2급 OH 기를 갖는다.

[0015] 평균적으로 1분자당 1.5개 이상의 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 유용한 화합물 (b)는 폴리우레тан 화학에 공지되어 있고 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 임의의 화합물을 포함한다. 이들은 1.5 이상, 바람직하게는 1.7 ~ 8, 더 바람직하게는 1.9 ~ 6, 특히 2 ~ 4의 평균 작용도를 갖는다. 이들은 2 ~ 6의 OH 작용도 및 300 g/mol 미만의 분자량, 바람직하게는 2 ~ 4, 더 바람직하게는 2 ~ 3의 작용도를 갖는 쇄 연장제 및 가교제, 그리고 또한 이소시아네이트 반응성 수소 원자 및 300 g/mol 이상의 분자량을 갖는 폴리머 화합물을 포함한다.

[0016] 쇄 연장제는 2개의 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 분자에 대한 호칭인 한편, 2개 초과의 이소시아네이트 반응성 수소를 갖는 분자는 가교제로 일컬어진다. 이들은 개별적으로, 또는 바람직하게는 혼합물의 형태로 사용 가능하다. 300 g/mol 미만, 더 바람직하게는 62 g/mol 내지 300 g/mol 미만, 특히 62 g/mol ~ 250 g/mol 범위의 분자량을 갖는 디아민, 디올 및/또는 트리올을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 2 ~ 14 개, 바람직하게는 2 ~ 10 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향지방족 또는 방향족 디아민 및 디올, 예컨대 디에틸톨루엔디아민(DEDTA), m-페닐렌디아민, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올 및 비스(2-히드록시에틸)히드로퀴논(HQEE), 1,2-, 1,3-, 1,4-디히드록시시클로헥산, 비스페놀 A 비스히드록시에틸(에테르), 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리올, 예컨대 1,2,4-, 1,3,5-트리히드록시시클로헥산, 글리세롤 및 트리메틸올프로판, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 에틸렌 옥사이드 및/또는 1,2-프로필렌 옥사이드를 기초로 하는 저분자량 히드록실 함유 폴리알킬렌 옥사이드, 및 전술한 디올 및/또는 트리올이 출발 분자로서 적합하다. 가교제로서 에틸렌 옥사이드 및/또는 1,2-프로필렌 옥사이드, 더 바람직하게는 1,2-프로필렌을 기초로 하는 저분자량 히드록실 함유 폴리알킬렌 옥사이드, 및 3작용성 출발물질, 특히 글리세롤 및 트리메틸올프로판을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 쇄 연장제는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 비스(2-히드록시에틸)히드로퀴논 및 디프로필렌 글리콜이다.

[0017] 가교제 및/또는 쇄 연장제가 사용되는 경우, 가교제 및/또는 쇄 연장제 (e)의 비율은 일반적으로, 성분 (a) ~ (e)의 총합 중량을 기준으로 1 ~ 50 중량%, 바람직하게는 2 ~ 20 중량% 범위일 것이다.

[0018] 그러나, 가교제 또는 쇄 연장제는 생략될 수도 있다. 그러나, 기계적 특성, 예를 들어 경도를 개질하기 위해서는, 쇄 연장제, 가교제, 또는 임의로 심지어 이들의 혼합물을 첨가하는 것이 유리한 것으로 판명될 수 있다.

[0019] 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 폴리머 화합물은 바람직하게는 400 ~ 15,000 g/mol 범위의 수평균 분자량을 갖는다. 따라서, 이 주제 하에서 유용한 화합물은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 또는 이들의

혼합물의 군으로부터 선택될 수 있다.

[0020] 폴리에테롤은, 예를 들어 에폭시, 예컨대 프로필렌 옥사이드 및/또는 에틸렌 옥사이드로부터, 또는 활성 수소 출발 화합물, 예컨대 지방족 알코올, 페놀, 아민, 카르복실산, 물 또는 천연 화합물, 예컨대 수크로오스, 소르비톨 또는 만니톨과 함께 테트라하이드로푸란으로부터, 촉매를 사용하여 제조된다. 여기서 적합한 촉매는, 예를 들어 PCT/EP2005/010124호, EP 90444호 또는 WO 05/090440호에 기술된 바와 같은 염기성 촉매 또는 이중 금 속 시안화물 촉매를 포함한다.

[0021] 폴리에스테롤은 예를 들어, 바람직하게는 에스테르화 촉매의 존재 하에 지방족 또는 방향족 디카르복실산 및 다가 알코올, 폴리티오에테르 폴리올, 폴리에스테르 아미드, 히드록실 함유 폴리아세틸 및/또는 히드록실 함유 지방족 폴리카보네이트로부터 제조된다. 추가의 가능한 폴리올은, 예를 들어 문헌["Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.1]에 개시되어 있다.

[0022] 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 폴리머 화합물은 바람직하게는 소수성 기를 갖는 화합물을 포함한다. 그것은 더 바람직하게는 소수성 기를 갖는 히드록실 작용화된 화합물이다. 이러한 소수성 기는 바람직하게는 6개 초과, 더 바람직하게는 8개 초과 100개 미만, 그리고 특히 10개 초과 50개 미만의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 갖는다.

[0023] 사용되는 히드록실 작용화된 소수성 화합물은 바람직하게는 히드록실 작용화된 유지화학(oleochemical) 화합물, 유지화학 폴리올이다. 사용될 수 있는 일련의 모든 히드록실 작용성 유지화학 화합물이 공지되어 있다. 예로는 피마자유, 히드록실 개질 오일, 예컨대 포도씨유, 블랙 커민 오일, 호박 커널 오일, 보리지씨 오일, 대두유, 밀배아유, 유채유, 해바라기유, 땅콩유, 살구씨유, 피스타치오씨유, 아몬드 오일, 올리브 오일, 마카다미아넛 오일, 아보카도 오일, 산자나무 오일, 참기름, 헤이즐넛 오일, 프리뮬라 오일, 야생 장미 오일, 잇꽃 오일, 대마오일, 엉겅퀴 오일, 호두 오일, 미리스트올레산, 팔미톨레산, 올레산, 바크센산, 페트로셀산, 가돌레산, 에루크산, 네르본산, 리놀레산, 리놀렌산, 스테아리돈산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산, 세르본산을 기초로 하는 히드록실 개질 지방산 에스테르가 있다. 여기서, 피마자유, 및 이의 알킬렌 옥사이드 또는 케톤-포름알데히드 수지와의 반응 생성물을 이용하는 것이 바람직하다. 마지막 화합물은, 예를 들어 Bayer AG로부터 상표명 Desmophen® 1150 하에 입수 가능하다.

[0024] 추가의 바람직하게 이용되는 유지화학 폴리올의 군은, 에폭시화 지방산 에스테르의 개환에 의해서, 알코올과의 동시 반응 및 임의로 후속의 추가 에스테르 교환 반응 하에 유도될 수 있다. 유지 중에 히드록실 기를 혼입시키는 것은 주로, 이를 생성물에 포함된 올레핀성 이중 결합을 에폭시화한 다음, 생성된 에폭시 기를 1가 알코올 또는 다가 알코올과 반응시킴으로써 성취된다. 이는, 에폭시 고리를 히드록실 기로, 또는 다가 알코올의 경우, 보다 많은 수의 OH 기를 갖는 구조로 전환시킨다. 유지는 일반적으로 글리세롤 에스테르이기 때문에, 전술한 반응은 동시에 에스테르 교환 반응을 수반한다. 이렇게 얻은 화합물은 바람직하게는 500 ~ 1500 g/mol 범위의 분자량을 갖는다. 이 유형의 제품은, 예를 들어 Cognis 및 Altropol로부터 공급된다.

[0025] 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합, 바람직하게는 1 이상의 말단 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 유용한 화합물(c)는, 예를 들어, 1 이상의 비닐 기를 포함하는 화합물을 포함한다. 성분(c)의 화합물의 이중 결합(즉, 비닐 기 R-CH=CH₂)이 각각의 경우에 21% 이상, 바람직하게는 23% 이상, 더 바람직하게는 25% 이상의 이중 결합 밀도를 갖는다는 것은 본 발명의 기초이다. 본 발명의 방식으로 화합물에 대한 이중 결합 밀도를 계산하기 위해서, 말단 이중 결합의 질량 분율을 전체 분자 질량으로 나눈다. 이 계산을 위해, 말단 이중 결합이 27 g/mol의 질량 (-CH=CH₂; 탄소 2배 + 수소 3배)을 갖는 것으로 상정한다.

[0026] 화합물(c)은 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 포함하지 않는다. 일반적인 화합물(c)은, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 비닐 아크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 메톡시부타디엔, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 폴리부타디엔을 포함한다. 여기서 화합물(c)의 이중 결합 작용도는 1 초과, 예를 들어 2 또는 3이다. 복수의 화합물(c)가 사용되는 경우, 이중 결합 밀도는 사용되는 성분의 수평균 이중 결합 밀도이다. 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트는 바람직한 에틸렌계 불포화 모노머이다.

[0027] 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물(c)의 비율은, 전부 성분(a) ~ (f)의 총합 중량을 기준으로 바람직하게는 10 ~ 70 중량% 범위, 더 바람직하게는 25 ~ 60 중량% 범위, 특히 30 ~ 50 중량% 범위이다.

[0028] 유용한 촉매(d)는 통상적인 유형의 폴리우레탄 촉매를 포함한다. 이것은 이소시아네이트 반응성 수소 원자를

갖는 화합물 (b)와 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 (a)의 반율을 상당한 정도로 촉진한다. 폴리우레탄의 제조에 유용한 통상적인 촉매로는, 예를 들어 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하드로파리미딘, 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 테트라메틸디아미노에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, 디메틸파페라진, 1,2-디메틸이미다졸, 1-아자비시클로(3,3,0)옥탄, 및 바람직하게는 1,4-디아자비시클로(2,2,2)옥탄 및 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민 및 디메틸에탄올아민이 있다. 유사하게 유용한 것으로는 유기금속 화합물, 바람직하게는 유기주석 화합물, 예컨대 유기 카르복실산의 주석(II) 염, 예를 들면 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트 및 주석(II) 라우레이트, 및 유기 카르복실산의 디알킬주석(IV) 염, 예를 들면, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레이트 및 디옥틸주석 디아세테이트, 및 또한 비스무트 카르복실레이트, 예컨대 비스무트(III) 네오데카노에이트, 비스무트 2-에틸헥사노에이트 및 비스무트 옥타노에이트, 또는 이들의 혼합물이 있다. 유기금속 화합물은 단독으로, 또는 바람직하게는 강염기성 아민과의 조합으로 사용할 수 있다. 성분 (b)가 에스테르인 경우, 아민 촉매는 바람직하게는 단독으로 사용된다.

[0029] 촉매 (d)는 예를 들어, 성분 (b)의 중량을 기준으로 0.001 ~ 5 중량%, 특히 0.05 ~ 2 중량%의 농도로, 촉매 또는 촉매 조합물로서 사용될 수 있다.

[0030] 성분 (c)의 이중 결합은 성분 (a)와 (b)의 폴리우레탄 반응 동안에, 또는 폴리우레탄 반응 이후의 단계에서 자유 라디칼 중합될 수 있다. 본 발명에 따른 폴리우레탄 재료의 이중 결합을 가교 결합시키는 것은, 본원에서는 통상적 자유 라디칼 개시제 (e), 예컨대 퍼옥사이드 또는 AIBN에 의해 일으킬 수 있다. 추가로 가교 결합은 고에너지 방사선, 예를 들어 UV 광, 전자빔 방사선, 또는 β - 또는 γ -방사선의 조사에 의해 일으킬 수도 있다. 가교 결합을 일으키는 또 다른 가능한 방법은, 산소의 존재 하에 150°C 초과, 바람직하게는 180°C 초과의 온도에서 열에 의해 가교 결합하는 방법이다. 이중 결합을 가교 결합시키는 바람직한 방법은 통상적인 자유 라디칼 개시제에 의한 것 또는 고에너지 방사선의 조사에 의한 것이고, 더 바람직하게는 통상적인 자유 라디칼 개시제에 의한 것이다.

[0031] 추가로 보조제 및/또는 첨가 물질 (g)를 사용하는 것이 가능하다. 폴리우레탄 제조용으로 공지된 임의의 보조제 및 첨가 물질이 본원에서 사용될 수 있다. 적합한 예로는 계면활성제, 발포제, 발포 안정제, 셀 조절제, 이형제, 충전제, 염료, 안료, 난연제, 가수분해 조절제, 항진균제 및 정균 작용 물질이 있다. 이 유형의 물질들은 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌["Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapters 3.4.4 and 3.4.6 to 3.4.11]에 기술되어 있다.

[0032] 대조적으로, 에폭시 함유 화합물은 본 발명의 폴리우레탄 재료의 제조에 필요하지 않다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리우레탄 재료는 실질적으로 에폭시 함유 화합물을 포함하지 않는다. 결과적으로, 에폭시 함유 화합물의 비율은, 성분 (a) ~ (f)의 총합 중량을 기준으로, 1 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.1 중량% 미만이다.

[0033] 일반적으로, 본 발명의 폴리우레탄 재료의 제조에서 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 (a), 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 화합물 (b), 및 사용될 경우, 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 갖는 추가의 화합물, 예컨대 발포제는, 예를 들어 폴리이소시아네이트 (a)의 NCO 기와 추가 성분의 이소시아네이트 반응성 수소 원자의 총합 사이의 당량비가 0.8 ~ 2 범위, 바람직하게는 0.9 ~ 1.2 범위, 더 바람직하게는 0.95 ~ 1.1 범위인 양으로 반응된다. 여기서 1:1의 비는 100의 이소시아네이트 지수에 해당한다.

[0034] 한 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 경화된 폴리우레탄 재료는 한 단계로 얻어진다. 여기서 "한 단계로"는, 성형품을 제조하기 위한 성분 (a) ~ (c), 및 존재할 경우 (d) ~ (f)가 반응의 개시 전에 모두 함께 혼합되고, 이어서 추가 화합물의 혼합 없이, 특히 이소시아네이트 반응성 기를 포함하는 추가 화합물의 혼합 없이 반응이 실시되어, 경화된 폴리우레탄 재료를 얻음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 본 발명의 이 경화된 폴리우레탄 재료는 고체이다. 본 발명의 맥락에서, DIN EN ISO 868에 따른 쇼어 경도가 10 Shore A 초과, 바람직하게는 30 Shore A 초과, 특히 50 Shore A 초과일 때, 고체로 여겨진다. 다른 한 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 경화된 폴리우레탄 재료는 바람직하게는 10 kJ/m^2 초과, 더 바람직하게는 20 kJ/m^2 초과, 특히 30 kJ/m^2 초과의, DIN EN ISO 179-1에 따른 높은 샤크피 노치 충격 강도를 갖는다. 본 발명에 따른 경화된 폴리우레탄 재료의 존재는, 성분 (c)의 이중 결합의 가교 결합 반응과 무관할 것이며, 즉, 경화된 폴리우레탄 재료의 정의는, 이중 결합의 전부 또는 일부가 서로 반응했는지 반응하지 않았는지의 여부와 관계없이,

쇼어 경도가 달성되자마자 만족된다. 이중 결합의 가교 결합 반응이 일어나면, 경도는 일반적으로 상승을 지속한다.

[0036] 본 발명에 따른 폴리우레탄을 제조하기 위한 특정한 출발 물질 (a) ~ (g)는, 본 발명에 따라 제조될 폴리우레탄이 열가소성 폴리우레탄, 경질 발포체 또는 열경화성 수지이든 아니든, 단지 정량적 측면 및 정성적 측면에서 최소한으로 상이하다. 예를 들어, 조밀한 폴리우레탄의 제조에는 발포체가 사용되지 않으며, 열가소성 폴리우레탄에 주로 사용되는 것은 엄격하게 2작용성 출발 물질이다. 또한, 예를 들어 2개 이상의 반응성 수소 원자를 갖는 비교적 높은 분자량의 화합물의 작용기 및 사슬 길이를 통해, 본 발명에 따른 폴리우레탄의 탄성 및 경도를 변화시킬 수 있다. 이러한 유형의 변형은 당업자에게 공지되어 있다.

[0037] 반응 물질은 예를 들어, 조밀한 폴리우레탄 제조용에 대해 EP 0989146호 또는 EP 1460094호에 기술되어 있고, 경질 발포체 제조용에 대해 PCT/EP2005/010955호에 기술되어 있다. 이어서, 각각의 경우에, 이들 문헌에 기술된 반응 물질에 화합물 (c)가 추가로 혼합된다.

[0038] 본 발명은 본 발명의 방법뿐만 아니라, 본 발명의 방법으로 얻을 수 있는 폴리우레탄을 또한 제공한다.

[0039] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 폴리우레탄 재료는 폴리우레탄형 섬유 복합 재료이다. 그의 제조법은 섬유를 반응 혼합물로 습윤화한 다음, 경화하여 폴리우레탄형 섬유 복합 재료를 형성하는 단계를 포함한다. 사용되는 섬유는 바람직하게는 유리 섬유, 탄소 섬유, 폴리에스테르 섬유, 천연 섬유, 예컨대 셀룰로오스 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유, 현무암 섬유, 봉소 섬유, 자일론(Zylon) 섬유(폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스 옥사졸), 탄화규소 섬유, 석면 섬유, 금속 섬유, 및 이들의 조합이다. 섬유를 습윤화하는 기술은 제한되지 않으며 통상적으로/일반적으로 공지되어 있다. 이들은, 예를 들어 필라멘트 와인딩 공정, 인발 성형 공정, 핸드 라미네이션(hand lamination) 공정 및 주입 공정, 예컨대 진공 주입 공정을 포함한다.

[0040] 본 발명의 폴리우레탄 재료, 특히 본 발명의 폴리우레탄형 섬유 복합 재료는, 향상된 수준의 내열성, 상승된 유리 전이 온도, 물 및 소수성 액체에 대한 매우 우수한 저항성, 및 매우 우수한 장기 하중 특성을 나타낸다.

[0041] 예를 들어, 본 발명의 폴리우레탄형 섬유 복합 재료는 접착제, 특히 열적으로 크게 응력이 가해진 영역을 위한 접착제로서, 구조 구성 부품, 예를 들어 차량 구조의 차체 외장 부품, 예컨대 웜더로서, 선박 선체로서, 온수 용기, 예컨대 가정용 온수 용기로서, 전기 모터, 마스트, 폴, 철탑, 예컨대 전신주 또는 전봇대의 부품으로서, 고전압 기술의 절연체 및 기타 구성 부품으로서, 또는 또는 풍력 발전 시스템용 회전자 블레이드로서, 또는 파이프, 예컨대 석유 및 가스 산업용 섬유 보강 파이프라인으로서 유용하다. 본 발명의 폴리우레탄 재료는 특히 자동차 산업에서 사용되는 음극 전착 도장에서 사용하기에 더욱 적합하다.

[0042] 후속의 실시예는 본 발명을 설명한다.

사용된 물질:

[0044] 폴리올 1: 피마자유

[0045] 폴리올 2: 3.0의 작용도 및 805 mg KOH/g의 OH기를 갖는 글리세롤로 출발된 폴리프로필렌 옥사이드

[0046] 폴리올 3: 4.5의 작용도 및 400 mg KOH/g의 OH기를 갖는 프로필렌 옥사이드를 지닌, 수크로오스 및 디에틸렌 글리콜로 공동 출발된 폴리프로필렌 옥사이드/폴리에틸렌 옥사이드

[0047] TMPTA: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 이중 결합 밀도 26.35

[0048] 폴리올 5: 디프로필렌 글리콜

[0049] DPGDA: 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 이중 결합 밀도 21.5

[0050] iso 1: 폴리머 MDI

[0051] 2 mm 두께의 시험판을 하기 표 1에 따라 120의 이소시아네이트 지수로 주조하였다. 표의 항목들은, 달리 언급하지 않는 한, 모두 중량부이다. 이어서, DSC를 이용하여 샘플의 유리 전이 온도를 결정하였다. 이를 위해 샘플을 실온에서 300°C까지 20 K/min의 속도로 2회 가열하였다. 유리 전이 온도를 제2 가열의 데이터로부터 결정하였다.

표 1

폴리올 1	44.8	26.7	26.7
폴리올 2	25	15	15
폴리올 3	25	15	15
건조제	5	3	3
소포제	0.2	0.2	0.2
TMPTA		40	
DPGDA			40
iso			
iso 1	100	100	100
Tg (°C); DSC 제 2 가열 (DIN EN ISO 75-1 에 따른) 0.45 MPa 하중 하에서의 굴곡 온도(°C)	95 70	179 150	123 측정되지 않음

[0052]

[0053] 본 발명의 폴리우레탄은, 탄소-탄소 이중 결합 화합물이 없는 비교 재료에 비해서 본 발명의 폴리우레탄 재료에 있어 현저히 상승된 유리 전이 온도 및 개선된 내열성을 나타낸다. 또한, 상기 표는 DPGDA에 비해 높은 이중 결합 밀도가, 현저한 유리 전이 온도 상승을 일으킨다는 것을 보여준다.