



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0097119  
(43) 공개일자 2017년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 18/00 (2006.01) C08G 18/20 (2006.01)  
C08G 18/76 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 18/003 (2013.01)  
C08G 18/207 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-7019505  
(22) 출원일자(국제) 2015년12월18일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2017년07월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/080470  
(87) 국제공개번호 WO 2016/102359  
국제공개일자 2016년06월30일  
(30) 우선권주장  
10 2014 226 838.9 2014년12월22일 독일(DE)

(71) 출원인  
헨켈 아게 운트 코. 카게아아  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67  
(72) 발명자  
홀트그레베 크리스티안  
독일 40225 뒤셀도르프 크리스토프슈트라쎄 32  
퀴슈터 하랄트  
독일 40625 뒤셀도르프 토르프브루히슈트라쎄 1  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 섬유 강화 재료용 옥사졸리디논- 및 이소시아누레이트-가교 매트릭스

(57) 요약

본 발명은 (a) 하나 이상의 액체의 방향족 에폭시 수지; (b) 하나 이상의 액체의 방향족 폴리이소시아네이트; 및 (c) 촉매 조성물을 포함하는 액체 반응 혼합물로부터 출발하고; 상기 하나 이상의 폴리이소시아네이트에 대해서, 상기 하나 이상의 에폭시 수지를, 에폭시드기와 이소시아네이트기의 몰 당량비가 0.4 이상인 양으로 사용하며; 상기 반응 혼합물을 경화시켜, 하나 이상의 옥사졸리디논 고리 및 하나 이상의 이소시아누레이트 고리를 포함하는 경화 중합체 조성물을 수득하는, 하나 이상의 옥사졸리디논 고리 및 하나 이상의 이소시아누레이트 고리를 가지며, 이에 의해 가교되는 경화 조성물의 제조 방법, 및 또한 이들 방법에 의해 수득 가능한 경화 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 18/7671* (2013.01)

*C08J 5/04* (2013.01)

*C08J 2363/02* (2013.01)

(72) 발명자

**마혼 토마스**

독일 40597 뒤셀도르프 벤로데슈트라쎄 85

**페렌츠 안드레아스**

독일 40223 뒤셀도르프 코페르니쿠스슈트라쎄 42

**람메르쇼프 올라프**

독일 47802 크레펠트 잉 드 시엵 93

**원펠트 라이너**

독일 40627 뒤셀도르프 암 하이드베르크 29

**마이 클라우디아**

독일 40591 뒤셀도르프 오토-한-슈트라쎄 127

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기의 단계를 포함하는, 하나 이상의 옥사졸리디논 고리 및 하나 이상의 이소시아누레이트 고리를 포함하는 경화 중합체 조성물의 제조 방법:

(1) (a) 하나 이상의 액체의 방향족 에폭시 수지;

(b) 하나 이상의 액체의 방향족 폴리이소시아네이트; 및

(c) 촉매 조성물

(상기 하나 이상의 에폭시 수지는, 상기 하나 이상의 폴리이소시아네이트에 대해서, 에폭시드기와 이소시아네이트기의 몰 당량비가 0.4 이상, 특히 0.7 이상, 보다 바람직하게는 1 이상, 및 더욱 바람직하게는 1 인 양으로 사용됨)

을 포함하는 액체 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및

(2) 상기 반응 혼합물을 경화시켜, 하나 이상의 옥사졸리디논 고리 및 하나 이상의 이소시아누레이트 고리를 포함하는 경화 중합체 조성물을 수득하는 단계.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 에폭시 수지가 글리시딜 에테르, 특히 방향족 디글리시딜 에테르, 및 특히 바람직하게는 비스페놀 디글리시딜 에테르인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

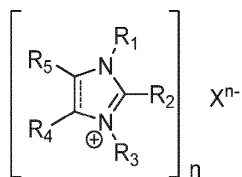
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하나 이상의 폴리이소시아네이트가 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (MDI) 인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 조성물이 하나 이상의 질소-함유 염기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 염기가 화학식 (I) 의 이온성 화합물인 것을 특징으로 하는 방법:



화학식 (I)

(식 중,

$R_1$  및  $R_3$  은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알킬, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알케닐, 및 5 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴로 이루어진 군에서 각각 서로 독립적으로 선택되고;

$R_4$  및  $R_5$  는 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알킬, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알케닐, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알콕시, 및 5 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴로 이루어진 군에

서 각각 서로 독립적으로 선택되며; 또는

$R_1$  과  $R_5$  및/또는  $R_3$  과  $R_4$  또는  $R_4$  와  $R_5$  는, 이들이 결합하는 탄소 또는 질소 원자와 함께, 5- 또는 6-원 치환 또는 비치환 시클로알킬, 시클로헥테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 형성할 수 있고, 상기 시클로헥테로알킬 또는 헤테로아릴 고리는 O, N 및 S 에서 선택되는 1 내지 3 개의 헤테로원자를 포함하며;

음이온 X 는 임의의 음이온이고;

"-----" 는 단일 결합 또는 이중 결합, 및 특히 이중 결합을 나타내며;

n 은 1, 2 또는 3 임).

#### 청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 촉매 조성물이 하나 이상의 비이온성 염기를 포함하고, 상기 염기는 하나 이상의 3 차 질소 원자 및/또는 이민 질소 원자를 포함하며, 특히 이미다졸 또는 이미다졸리딘인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물의 총 중량에 대해서, 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%, 및 특히 바람직하게는 0.1 내지 2 중량% 의 촉매 조성물이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 특징으로 하는 방법:

- (a) 반응 혼합물은 중부가 반응을 촉매화하는 에폭시드 경화제를 함유하지 않음;
- (b) 반응 혼합물은 120 °C 의 온도에서 < 100 mPa · s 의 점도를 가짐;
- (c) 경화 중합체 조성물은 2500 N/mm<sup>2</sup> 초과, 및 바람직하게는 3000 N/mm<sup>2</sup> 초과인 탄성 계수를 가짐; 및/또는
- (d) 경화 중합체 조성물은 100 °C 초과, 및 특히 150 °C 초과인 유리 전이 온도를 가짐.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 특징으로 하는 방법:

- (a) 단계 (2) 에서의 반응 혼합물을 10 °C 내지 230 °C, 특히 50 °C 내지 190 °C, 및 바람직하게는 90 °C 내지 150 °C 의 온도에서 0.01 시간 내지 10 시간 동안, 특히 0.1 시간 내지 5 시간 동안, 및 바람직하게는 1 시간 동안 경화시킴; 또는
- (b) 단계 (2) 에서의 반응 혼합물을 50 °C 내지 130 °C, 특히 70 °C 내지 110 °C 의 온도에서, 및 바람직하게는 90 °C 에서 0.1 시간 내지 3 시간 동안, 특히 0.5 시간 내지 2 시간 동안, 및 바람직하게는 1 시간 동안 초기에 경화시키고, 이어서 110 °C 내지 190 °C, 특히 130 °C 내지 170 °C 의 온도에서, 및 바람직하게는 150 °C 에서 0.1 시간 내지 3 시간 동안, 특히 0.5 시간 내지 2 시간 동안, 및 바람직하게는 1 시간 동안 경화시킴.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법이 이송 성형 (RTM) 방법이고, 반응 혼합물이 반응성 사출 수지인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 단계 (1) 이, 섬유 또는 반-완성 섬유 제품 (예비직포/예비성형체) 이 위치하는 성형 도구 내에, 사출 수지를 사출시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득 가능한 경화 중합체 조성물.

### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 경화 중합체 조성물이 성형 부품, 및 특히 섬유-강화 성형 부품인 것을 특징으로 하는 경화 중합체 조성물.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 에폭시드, 하나 이상의 이소시아네이트 및 촉매를 포함하는 반응 혼합물로부터 진행하는, 하나 이상의 옥사졸리디논 고리 및 하나 이상의 이소시아누레이트 고리를 포함하며, 이에 의해 가교되는 경화 조성물의 제조 방법, 및 이에 의해 수득 가능한 경화 조성물에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 높은 유리 전이 온도를 갖는 상업적으로 입수 가능한 수지계는 전기 영동 증착 (딥 코팅) 동안에 발생하는 고온을 견딜 수 있는 성형 부품을 제조하는데 적합하지만, 이들은 저장 및 긴 경화 사이클 동안에 낮은 안정성으로 인해 불리하다.

[0003] 국제 특허 공보 WO 2008/147641 에는, 경화 동안에 옥사졸리디논 및 이소시아누레이트 고리를 형성하는 고체 폴리에폭시드- 및 폴리이소시아네이트-기재 수지계가 개시되어 있다. 그러나, 이들 수지계는 액체 수지계를 필요로 하는, 자주 사용되는 RTM 방법에는 사용할 수 없다는 단점을 가진다.

[0004] 이러한 성형 부품, 및 특히 탄소 섬유-강화 플라스틱 부품은 자동차의 제조에 사용되기 때문에, 공지의 단점을 극복하면서, 여전히 필수적인 기계적 성질을 갖는 중합체계에 대한 필요성이 존재한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 실온에서 안정하며 특정한 비율에서 낮은 점도를 갖는 폴리에폭시드 또는 폴리이소시아네이트 단량체를 사용하는 경우, 높은 유리 전이 온도를 가짐으로써 고온에 노출되는 제조 공정에서 사용될 수 있는 옥사졸리디논- 및 이소시아누레이트-가교 플라스틱 재료를 짧은 경화 사이클에서 제조하는 것이 가능하다는, 본 발명 자들에 의해 이루어진 발견에 기초한다. 이와 같이 수득 가능한 플라스틱 재료는 또한 유리한 기계적 성질, 및 특히 자동차의 제조에서 사용하는데 적합한 높은 내충격성을 나타낸다. 또한, 경화 조건 및 촉매계의 유형을 제어함으로써, 이와 같이 수득 가능한 중합체의 성능 및 성질을 넓은 범위에 걸쳐서 변화시키는 것이 가능하다. 마지막으로, 이러한 계는 또한, 이들이 실온에서 안정하게 유지됨으로써, 냉각 조건하에서 저장할 필요가 없다는 효과가 있어, 유리하다.

[0006] 놀랍게도, 하나 이상의 액체의 방향족 에폭시 수지, 하나 이상의 액체의 방향족 폴리이소시아네이트 및 적합한 촉매 조성물을 포함하는 반응 혼합물이 경화시에, 높은 유리 전이 온도 및 높은 기계적 내구성을 갖는 옥사졸리디논- 및 이소시아누레이트-가교 중합체 조성물을 산출하며, 따라서 자동차 부품, 및 특히 탄소 섬유-강화 플라스틱 성형 부품의 제조에 특히 적합하다는 것이, 이제 밝혀졌다.

#### 과제의 해결 수단

[0007] 따라서, 첫번째 구현예에 있어서, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는, 하나 이상의 옥사졸리디논 고리 및 하나 이상의 이소시아누레이트 고리를 포함하는 경화 중합체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0008] (1) (a) 하나 이상의 액체의 방향족 에폭시 수지;

[0009] (b) 하나 이상의 액체의 방향족 폴리이소시아네이트; 및

[0010] (c) 촉매 조성물

[0011] (상기 하나 이상의 에폭시 수지는, 상기 하나 이상의 폴리이소시아네이트에 대해서, 에폭시드기와 이소시아네이트기의 몰 당량비가 0.4 이상, 특히 0.7 이상, 보다 바람직하게는 1 이상, 및 더욱 바람직하게는 1:1 인 양으로 사용됨)

- [0012] 을 포함하는 액체 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0013] (2) 상기 반응 혼합물을 경화시켜, 하나 이상의 옥사졸리디논 고리 및 하나 이상의 이소시아누레이트 고리를 포함하는 경화 중합체 조성물을 수득하는 단계.
- [0014] 또다른 구현예에 있어서, 본 발명은 본원에서 기술한 방법에 의해 수득 가능한 경화 조성물에 관한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본원에서 사용되는 바와 같은, "하나 이상" 은, 1 이상, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 그 이상을 의미한다. 본원에서 기술한 촉매 조성물의 성분과 관련하여, 이 정보는 분자의 절대량을 나타내는 것이 아니라, 성분의 유형을 나타낸다. 따라서, "하나 이상의 에폭시 수지" 는, 예를 들어 하나 이상의 상이한 에폭시 수지, 즉, 하나 이상의 상이한 유형의 에폭시 수지를 의미한다. 양과 함께, 양은 상기에서 이미 정의한 바와 같이, 상응하는 확인된 유형의 성분의 총량을 나타낸다.
- [0016] 본원에서 사용되는 바와 같은, "액체" 는 실온 (20 °C) 및 정상 압력 (1013 mbar) 에서 유동 가능한 조성물을 나타낸다.
- [0017] 본원에서 기술한 액체 조성물의 점도는 특히, 예를 들어 섬유-강화 플라스틱 부품에 사용되는 것과 같이, 조성물이 펌핑 가능하고, 섬유 재료를 습윤 및 함침시킬 수 있을 정도로 충분히 낮다. 다양한 구현예에 있어서, 반응 혼합물은 120 °C 의 온도에서 < 100 mPa · s 의 점도를 가진다. 점도를 측정하기 위해서, 적합한 혼합기를 사용하여 실온에서 수지 혼합물을 제조하고, 상승 온도 및 50 K/min 의 가열 속도로 진동시켜 플레이트-플레이트 레오미터 상에서 점도를 측정한다.
- [0018] 에폭시 수지는 에폭시드기-함유 단량체, 예비중합체 및 중합체 및 이의 혼합물을 포함할 수 있으며, 이하에서 또한 에폭시드 또는 에폭시드기-함유 수지로서 언급된다. 적합한 에폭시드기-함유 수지는 특히 분자당 1 내지 10 개, 및 바람직하게는 2 내지 10 개의 에폭시드기를 포함하는 수지이다. 본원에서 사용되는 바와 같은, "에폭시드기" 는 1,2-에폭시드기 (옥시란) 를 나타낸다.
- [0019] 본원에서 사용되는 에폭시 수지는 다양할 수 있으며, 통상적인 및 상업적으로 입수 가능한 에폭시 수지를 포함할 수 있고, 이들은 각각 개별적으로 또는 2 종 이상의 상이한 에폭시 수지의 조합으로 사용될 수 있다. 에폭시 수지의 선택에 있어서, 최종 생성물의 특성, 뿐만 아니라 에폭시 수지의 특성은 점도 및 가공성에 영향을 미치는 다른 특성과 같은 역할을 한다.
- [0020] 에폭시드기-함유 수지는 액체의 방향족 에폭시드 화합물이다. 적합한 수지의 예는, 비제한적으로, 통상적으로 에피클로로히드린 또는 에피브로모히드린과 폴리페놀을 알칼리의 존재하에서 반응시킴으로써 수득되는 (폴리)글리시딜 에테르, 또는 페놀-포름알데히드 노볼락 수지, 알킬-치환 페놀-포름알데히드 수지 (에폭시 노볼락 수지), 페놀-히드록시벤즈알데히드 수지, 크레졸-히드록시벤즈알데히드 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 수지 및 디시클로펜타디엔-치환 페놀 수지의 (폴리)글리시딜 에테르를 포함한다. 이 목적에 적합한 폴리페놀은, 예를 들어 레소르시놀, 브렌즈카테킨, 히드로퀴논, 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판), 비스페놀 F (비스(4-히드록시페닐)메탄), 1,1-비스(4-히드록시페닐)이소부탄, 4,4-디히드록시벤조페논, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄 및 1,5-히드록시나프탈렌을 포함한다. 마찬가지로, 에폭시화 레소르시놀의 디글리시딜 에테르 (DGER), 레소르시놀의 디글리시딜 에테르, 브렌즈카테킨, 히드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP (1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 비스페놀 S 및 테트라메틸 비스페놀이 적합하다.
- [0021] 또다른 적합한 에폭시 수지는 종래 기술로부터 공지되어 있으며, 예를 들어 Lee H. & Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, new edition of 1982 에서 유래될 수 있다.
- [0022] 특히 바람직한 에폭시드기-함유 화합물은 방향족 글리시딜 에테르, 특히 디글리시딜 에테르이며, 구체적으로 특히 바람직하게는 방향족 글리시딜 에테르 단량체를 기재로 하는 것이다. 이들의 예는, 비제한적으로, 다가 페놀을 과량의 클로로히드린, 예컨대 에피클로로히드린과 반응시킴으로써 수득할 수 있는, 다가 페놀의 디글리시딜 또는 폴리글리시딜 에테르를 포함한다. 이러한 다가 페놀은 레소르시놀, 비스(4-히드록시페닐)메탄 (비스페놀 F), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(4'-히드록시-3',5'-디브로모페닐)프로판, 1,1,2,2-테트라키스(4'-히드록시페닐)에탄, 또는 산 조건하에서 수득되는 페놀과 포름알데히드의 축합물, 예컨대 페놀 노볼락 및 크레졸 노볼락을 포함한다.

- [0023] 비스페놀 A 의 디글리시딜 에테르는, 예를 들어 Dow Chemical Company (Midland, Michigan) 에서 DER 331 (액체 비스페놀 A 에폭시 수지) 및 DER 332 (비스페놀 A 의 디글리시딜 에테르) 로서 입수 가능하다. 특별히 언급하지는 않았지만, Dow Chemical Company 에서 상품명 DER 및 DEN 으로 입수 가능한 다른 에폭시 수지를 사용하는 것도 가능하다.
- [0024] 폴리이소시아네이트는 2 개 이상의 이소시아네이트기를 포함하고, 본 발명에 따른 목적에 적합한 임의의 공지된 이소시아네이트를 포함하며, 또한 이하에서, 부분적으로 이소시아네이트 또는 이소시아네이트기-함유 수지로서 언급된다.
- [0025] 폴리이소시아네이트 성분에서의 폴리이소시아네이트로서 적합한 이소시아네이트는 2 개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 것이다. 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 분자당 2 내지 10 개, 바람직하게는 2 내지 5 개, 특히 2 내지 4 개, 및 특히 정확하게는 2 개의 이소시아네이트기를 포함한다. 이러한 폴리이소시아네이트는 적합한 가교제이기 때문에, 2 개 초과와 관능기를 갖는 이소시아네이트의 사용은 일부 상황에서 유리할 수 있다.
- [0026] 방향족 폴리이소시아네이트는 폴리이소시아네이트 성분의 하나 이상의 폴리이소시아네이트로서 사용될 것이다. 방향족 폴리이소시아네이트에 있어서, NCO 기는 방향족 탄소 원자에 결합한다. 적합한 방향족 폴리이소시아네이트의 예는 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'-, 2,2'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 자일릴렌 디이소시아네이트 (XDI), m- 및 p-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 2,4- 또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트 (TDI), 디- 및 테트라알킬 디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트 (TODI), 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트 및 4,4'-디벤질 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0027] 폴리이소시아네이트 성분은 또한 저분자량 예비중합체의 분획, 예를 들어 MDI 또는 TDI 와 저분자량 디올 또는 트리올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 글리세롤 또는 트리메틸올프로판의 반응 생성물을 함유할 수 있다. 이들 예비중합체는 과량의 단량체성 폴리이소시아네이트를 디올 또는 트리올의 존재하에서 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 디올 및 트리올의 수 평균 분자량은 일반적으로 1000 g/mol 미만이다. 필요한 경우, 반응 생성물을 증류에 의해 단량체성 방향족 이소시아네이트로부터 유리시킬 수 있다.
- [0028] 하나 이상의 폴리이소시아네이트는 하나 이상의 폴리이소시아네이트에 대해서, 바람직하게는 25 중량% 초과, 보다 바람직하게는 28 중량% 초과, 특히 바람직하게는 30 중량% 초과, 및 특히 바람직하게는 30 초과 내지 50 중량% 의 NCO 함량을 가진다. 하나의 폴리이소시아네이트 만을 사용하는 경우, 중량% 는 이 폴리이소시아네이트의 사용량을 나타내며, 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 경우, 이것은 이들 폴리이소시아네이트의 혼합물의 사용량을 나타낸다.
- [0029] 하나 이상의 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 80 mPa · s 미만, 및 특히 30 내지 60 mPa · s (DIN ISO 2555, Brookfield viscometer RVT, spindle no. 3, 25 °C; 50 rpm) 의 점도를 가진다.
- [0030] 하나 이상의 폴리이소시아네이트는 1500 g/mol 미만, 및 특히 바람직하게는 1000 g/mol 미만의 수 평균 분자량을 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0031] 특히 적합한 이소시아네이트기-함유 수지는 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (MDI), 톨루엔-2,4-디이소시아네이트 (TDI), 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (PMDI) 및 이의 혼합물이다. 이들 폴리이소시아네이트는 Bayer AG (DE) 에서, 예를 들어 상품명 Desmodur 및 Desmodur<sup>®</sup> N3300 으로 상업적으로 입수 가능하다.
- [0032] 방향족 폴리이소시아네이트 단량체, 및 특히 방향족 디이소시아네이트가 특히 바람직하다.
- [0033] 일반적으로, 사용되는 에폭시드 및 사용되는 이소시아네이트는 모두 단량체이며, 특히 표준 조건 (20 °C, 1013 mbar) 하에서 액체의, 저-점도 단량체인 것이 바람직하다. 이들은, 다른 고분자량 에폭시 수지와 비교하여, 안정성이 상당히 보다 양호하고, 특히 저장-안정성이 보다 양호하며, 냉각 조건하에서 저장할 필요가 없기 때문에, 특히 유리하다.
- [0034] 본 발명의 다양한 구현예에 있어서, 반응 혼합물은 몇개의 상이한 에폭시드기-함유 화합물 및/또는 몇개의 상이한 이소시아네이트기-함유 화합물을 함유할 수 있다.
- [0035] 하나 이상의 에폭시 수지와 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 중량비는 다양할 수 있으며, 사용되는 각각의 화

합물 및 이의 화학적 및 물리적 성질, 뿐만 아니라 경화 조성물의 원하는 물리적 및 화학적 성질에 의존한다.

일반적으로, 에폭시드는, 에폭시드기와 이소시아네이트기의 몰 당량비가 0.4 이상, 특히 0.7 이상, 및 보다 바람직하게는 1 이상인 양으로 사용된다. 여기에서, "몰 당량비" 는 에폭시드기와 이소시아네이트기의 몰비를 나타낸다. 몰 당량비는 에폭시드기와 이소시아네이트기의 비율이며, 2 배 수의 에폭시드기와 이소시아네이트기는 몰 당량비 2 에 해당한다. 따라서, 0.4 이상의 몰 당량비는, 예를 들어 에폭시드기 1 몰당 이소시아네이트기가 최대 2.5 몰인 것을 의미한다. 에폭시드기와 이소시아네이트기의 몰 당량비는 바람직하게는 0.4 내지 5, 특히 0.5 내지 3, 보다 바람직하게는 0.7 내지 2, 및 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.5 이다. 본 발명자들은, 이들 양 비율의 사용이 유리 전이 온도, 탄성 계수 및 내충격성에 관하여 특히 유리한 성질을 산출한다는 것을 발견하였다.

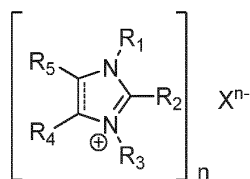
[0036] 반응 혼합물은 추가 성분으로서 촉매 조성물을 포함한다. 다양한 구현예에 있어서, 촉매 조성물은 임의의 경화제, 즉, 에폭시드 중부가 반응을 하는 화합물, 예컨대 디시안디아미드, DDS (디아미노디페닐 술폰) 및 유사한 화합물, 그러나 단지 폴리이소시아네이트 및 에폭시드의 중합을 촉매화하는 화합물을 포함하지 않는다. 따라서, 바람직한 구현예에 있어서, 반응 혼합물은 디시안디아미드 또는 DDS 를 함유하지 않으며, 바람직하게는 디시안디아미드 또는 DDS 와 같은 경화제를 완전히 함유하지 않는다.

[0037] 본 문맥에서 사용되는 "함유하지 않음" 은, 반응 혼합물에서의 상응하는 물질의 양이 반응 혼합물의 총 중량에 대해서, 0.05 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 미만, 및 더욱 바람직하게는 0.001 중량% 미만인 것을 의미한다.

[0038] 촉매 조성물은 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 다양한 구현예에 있어서, 촉매 조성물은 상기 기술한 성분으로부터 옥사졸리디논 및 이소시아누레이드 고리를 형성시키는데 적합하다.

[0039] 다양한 구현예에 있어서, 촉매 조성물은 하나 이상의 질소-함유 염기를 포함할 수 있다.

[0040] 바람직한 구현예에 있어서, 염기는 화학식 (I) 의 이온성 화합물이다.



[0041]

[0042] 화학식 (I)

[0043] 화학식 (I) 에서의  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_3$  은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알킬, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알케닐, 및 5 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴로 이루어진 군에서 각각 서로 독립적으로 선택된다.  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_3$  은 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알킬, 및 5 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

[0044] 관능기  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$  는 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알킬, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알케닐, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알콕시, 및 5 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴로 이루어진 군에서 각각 서로 독립적으로 선택된다. 화학식 (I) 에서의  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$  는 바람직하게는 수소이다.

[0045] 다양한 구현예에 있어서, (i)  $\text{R}_1$  과  $\text{R}_5$  및/또는  $\text{R}_3$  과  $\text{R}_4$  또는 (ii)  $\text{R}_4$  와  $\text{R}_5$  는, 이들이 결합하는 탄소 또는 질소 원자와 함께, 5- 또는 6-원 치환 또는 비치환 시클로알킬, 시클로헥테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 형성할 수 있으며, 상기 시클로헥테로알킬 또는 헤테로아릴 고리는 O, N 및 S 에서 선택되는 1 내지 3 개의 헤테로원자를 포함한다. 따라서, 특정한 구현예에 있어서,  $\text{R}_1$  과  $\text{R}_5$  및  $\text{R}_3$  과  $\text{R}_4$  를 서로 결합시켜 고리를 형성하는 것이 모두 가능하다. 그러나, 특히 6-원 아릴 고리를 형성하도록  $\text{R}_4$  와  $\text{R}_5$  를 서로 결합시키는 것이 바람직하며, 이로써 수득되는 화합물은 벤즈이미다졸류 또는 벤즈이미다졸리디늄이다.

[0046] 화학식 (I) 의 음이온 X 는 본 발명에 따른 목적에 적합한 임의의 공지된 음이온일 수 있으며, 화학식 (I) 의

이온성 화합물의 양이온의 전하 균등화 목적만을 제공할 수 있다. 음이온은 임의의 킬레이트화 특성을 갖지 않는 것이 유리할 수 있다. 바람직한 구현예에 있어서, X 는 디시안디아미드 음이온,  $F^-$ ,  $Cr^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ , 아세테이트, 시트레이트, 포르메이트, 글루타레이트, 락테이트, 말레이트, 말로네이트, 옥살레이트, 피루베이트, 타르트레이트, 시아노시아나미드 (이 음이온은 본 발명의 명세서에서 발견할 수 있다 = 시안아미드?),  $SCN^-$  및  $P(OEt)_2O_2^-$  로 이루어진 군에서 선택된다. 특히 바람직한 구현예에 있어서, X 는  $Cr^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $BF_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ , 아세테이트, 시아노시아나미드 (상기 참조),  $SCN^-$  및  $P(OEt)_2O_2^-$  로 이루어진 군에서 선택된다.

- [0047] "-----" 는 단일 결합 또는 이중 결합, 및 특히 이중 결합을 나타낸다.
- [0048] 아래첨자 n 은 1, 2 또는 3 이다.
- [0049] 본원에서 기술하는 촉매 조성물은 화학식 (I) 의 몇가지 상이한 이온성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0050] 본원에서 사용되는 바와 같은, "알킬" 은 메틸, 에틸, n-프로필 및 이소-프로필과 같은 선형 또는 분지형 알킬기를 나타낸다. 알킬 관능기는 치환 또는 비치환될 수 있지만, 바람직하게는 비치환된다. 이들이 치환되는 경우, 치환기는 특히  $C_{6-10}$  아릴, -OR, -NRR' (식 중, R 및 R' 는 각각 서로 독립적으로 H 또는 비치환  $C_{1-10}$  알킬일 수 있다) 로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0051] 본원에서 사용되는 바와 같은, "알케닐" 은 에테닐, n-프로페닐, 이소-프로페닐 및 n-부테닐과 같은, 하나 이상의 C=C 이중 결합을 함유하는 선형 또는 분지형 알케닐기를 나타낸다. 알케닐 관능기는 치환 또는 비치환될 수 있지만, 바람직하게는 비치환된다. 이들이 치환되는 경우, 치환기는 특히  $C_{6-10}$  아릴, -OR, -NRR' (식 중, R 및 R' 는 각각 서로 독립적으로 H 또는 비치환  $C_{1-10}$  알킬일 수 있다) 로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0052] 본원에서 사용되는 바와 같은, "아릴" 은 하나 이상의 방향족 고리, 뿐만 아니라 몇개의 축합 고리, 예컨대 페닐, 나프틸, 안트라세닐 등을 포함할 수 있는 방향족 기를 나타낸다. 아릴 관능기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 이들이 치환되는 경우, 치환기는  $C_{1-10}$  알킬,  $C_{2-10}$  알케닐, -OR, -NRR' (식 중, R 및 R' 는 각각 서로 독립적으로 H 또는 비치환  $C_{1-10}$  알킬일 수 있다) 로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0053] 본 발명의 다양한 구현예에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물은,  $R_2$ ,  $R_4$  및  $R_5$  가 수소인 1,3-치환 이미다졸륨 화합물이다. 치환기  $R_1$  및  $R_3$  은 바람직하게는 비치환  $C_{1-4}$  알킬 관능기, 특히 메틸 및 에틸에서 선택되고, 즉, 이 화합물은, 예를 들어 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 화합물이며, 또는 비치환 또는 치환  $C_6$  아릴 관능기, 및 특히 하나 이상의  $C_{1-4}$  알킬 치환기로 치환된 페닐, 예컨대 2,6-디이소프로필페닐에서 선택된다.
- [0054] 음이온은 특히 아세테이트, 클로라이드, 티오시아네이트, 디에틸포스페이트 또는 디시안아미드일 수 있다.
- [0055] 다양한 구현예에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물은 1-에틸-3-메틸-1H-이미다졸륨 아세테이트, 1-에틸-3-메틸-1H-이미다졸륨 티오시아네이트, 1-에틸-3-메틸-1H-이미다졸륨 시아노시아나미드, 1-에틸-3-메틸-1H-이미다졸륨 디에틸포스페이트 및 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)-1H-이미다졸리디늄 클로라이드에서 선택된다.
- [0056] 다양한 다른 구현예에 있어서, 촉매로서 사용되는 염기는 하나 이상의 3 차 질소 원자 및/또는 이민 질소 원자를 함유하는 비이온성 질소-함유 염기이다.
- [0057] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "3 차" 는, 3 개의 유기 관능기가 하나 이상의 염기내에 존재하는 질소 원자에 대해 단일 결합으로 공유 결합하는 것을 나타낸다.
- [0058] 대안으로서, 하나 이상의 염기는 이민 질소 원자를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "이민" 은 공지의 페릴리를 지칭하며, 질소 원자가 유기 관능기에 대한 공유 이중 결합 및 또다른 유기 관능기에 대한 공유 단일 결합을 포함하는 것을 나타낸다. 이민은 슈프 (Schiff) 염기이다.
- [0059] 다양한 구현예에 있어서, 촉매 조성물은 상기 기술한 비이온성 염기의 몇가지, 예를 들어 이민 질소를 포함하는 염기 및 3 차 질소 원자를 포함하는 염기를 포함할 수 있다. 비이온성 염기는 3 차 질소 원자 및 이민 질소

를 모두 포함함으로써, 3 차 아민 및 이민 모두일 수 있다.

- [0060] 다양한 구현예에 있어서, 하나 이상의 비이온성 염기는 화학식 (II)  $\text{NR}_6\text{R}_7\text{R}_8$  의 3 차 아민 및/또는 화학식 (III)  $\text{N}(=\text{R}_9)\text{R}_{10}$  의 이민이다.
- [0061] 관능기  $\text{R}_6$  내지  $\text{R}_8$  및  $\text{R}_{10}$  은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알킬, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알케닐, 및 5 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴로 이루어진 군에서 각각 서로 독립적으로 선택되거나, 또는  $\text{R}_6$  내지  $\text{R}_8$  의 2 개 이상은, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께, 5- 내지 10-원 헤테로지환족 고리 또는 헤테로아릴 고리를 형성하며, 이 고리는 하나 이상의 추가의 질소 원자, 및 특히 하나의 추가의 질소 원자를 임의로 포함한다.
- [0062]  $\text{R}_9$  는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지형 알킬레닐이거나, 또는  $\text{R}_9$  및  $\text{R}_{10}$  은, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께, 5- 내지 10-원 헤테로지환족 고리 또는 헤테로아릴 고리를 형성하며, 이 고리는 추가의 질소 원자를 임의로 포함한다.
- [0063] 본원에서 사용되는 바와 같은, "알킬레닐" 은 이중 결합에 의해 질소 원자에 결합하는 알킬 관능기를 나타낸다. 치환되는 경우, 치환기는 알킬 관능기에 대해 상기 기술한 바와 같이 정의된다.
- [0064] 다양한 구현예에 있어서, 3 차 아민 염기 또는 이민 염기는 2 개 이상의 질소 원자를 포함하고 (즉, 관능기  $\text{R}_6$  내지  $\text{R}_{10}$  의 2 개 이상은 서로 결합하여, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께, 고리를 형성한다), 또한 관능기 -NRR' (식 중, 질소 원자는 고리 원자이고, 관능기 R 또는 R' 는 고리 형성에 관여한다) 의 형태로 추가의 질소 원자를 포함하는 시클릭 화합물이다. 이미다졸- 또는 이미다졸리딘-기재 염기가 특히 바람직하다. 따라서, 다양한 구현예에 있어서, 염기는 이미다졸 유도체, 예컨대 1-알킬이미다졸 또는 2,4-디알킬이미다졸이다.
- [0065] 다양한 구현예에 있어서, 하나 이상의 비이온성 염기는 1-메틸이미다졸 및 2,4-에틸메틸이미다졸로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0066] 다양한 특히 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 하나 이상의 화학식 (I) 의 화합물 및 하나 이상의 비이온성 질소-함유 염기를 포함하고, 상기 염기는 바람직하게는 3 차 질소 원자 및/또는 이민 질소를 함유하며, 이들 모두는 상기 기술한 바와 같이 정의된다. 이러한 조성물에 있어서, 본 발명에 따라서 사용되는 비이온성 염기는 바람직하게는 비이온성 질소-함유 염기일 수 있으며, 이것은 2-위치에서 화학식 (I) 의 이온성 화합물을 탈양성자화시킬 수 있다. 이것은, 염기가 화학식 (I) 의 화합물의 2-위치에서의 H 원자의 산도 상수보다 큰 산도 상수  $\text{pKs}$  를 갖는 상응하는 산을 가진다는 것을 의미한다 ( $\text{pKs}$  (염기) >  $\text{pKs}$  (화학식 (I) 의 화합물)). 산도 상수의 차이는 바람직하게는 1 이상이다. 다양한 구현예에 있어서, 염기의 상응하는 산은 10 이상, 및 특히 12 내지 14 또는 그 이상의  $\text{pKs}$  값을 가진다. 본원에서 사용되는 바와 같은, "상응하는 산" 은 염기의 탈양성자화된 형태를 나타낸다.
- [0067] 다양한 구현예에 있어서, 이러한 촉매 조성물은 화학식 (I) 의 화합물로서 1-에틸-3-메틸-1H-이미다졸륨염, 및 특히 티오시아네이트, 및 비이온성 질소-함유 염기로서 2,4-에틸메틸 이미다졸을 포함한다.
- [0068] 촉매 조성물은 하나 이상의 화학식 (I) 의 비이온성 화합물과 하나 이상의 비이온성 염기를 10:1 내지 1:10, 예를 들어 바람직하게는 3:1 내지 1:3, 및 특히 바람직하게는 1.1:1 내지 1:1.1 의 중량비로 포함할 수 있다.
- [0069] 바람직한 구현예에 있어서, 에폭시드 (a) 와 이소시아네이트 (b) 의 총량에 대해서, 0.01 내지 10 중량%, 특히 0.1 내지 5 중량%, 및 바람직하게는 1 중량% 의 촉매 조성물 (c) 이 사용된다.
- [0070] 본원에서 사용되는 바와 같은, "제공" 은, 반응 혼합물의 성분을 임의의 순서로 혼합하는 것을 나타낸다. 예를 들어, 2 종 이상의 성분을 초기에 조합하고, 나머지 성분을 첨가하기 전에, 이들을 임의로 혼합하여, 비균질 또는 균질 혼합물을 형성하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 에폭시드기-함유 화합물과 촉매 조성물을 초기에 조합하여 혼합할 수 있고, 그 후, 예를 들어 경화 직전에, 하나 이상의 이소시아네이트기-함유 화합물을 첨가할 수 있으며, 나머지의, 미리 혼합한 성분을 혼합할 수 있다. 다양한 조합 및 혼합 단계 사이에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키는 것이 유리할 수 있다.
- [0071] 일반적으로, 반응 혼합물의 개개의 성분은 그대로, 또는 용매, 예를 들어 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물 중의 용액의 형태로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 목적에 적합한 임의의 공지의 용매가 사용될 수 있다. 용매는, 예를 들어 고비점을 갖는 유기 용매일 수 있다. 용매는 석유, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠

및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 에폭시드 및 이소시아네이트 화합물은 바람직하게는 액체의 저-점도 단량체에서 선택되기 때문에, 다양한 구현예에 있어서는, 또한 상기 기술한 바와 같이, 촉매 조성물을 용액의 형태로 사용하는 것이 가능하다.

[0072] 다양한 구현예에 있어서, 반응 혼합물은 에폭시드 (a), 이소시아네이트 (b) 및 촉매 조성물 (c) 이외에, 자체 공지의 및 종래 기술에서 통상적인 것과 같은 추가의 성분을 포함한다.

[0073] 예를 들어, 변성 수지는, 경화 후에 수득 가능한 조성물에 개선된 내충격성 및 저온 특성을 부여하는 추가의 성분으로서 사용될 수 있다. 이 유형의 변성 에폭시드기-함유 수지는 종래 기술로부터 공지되어 있으며, 1 초과의 에폭시드 관능기를 갖는 에폭시 수지와 카르복시-관능성 고무, 이량체 지방산 또는 코어-셸 중합체 (코어는  $-30^{\circ}\text{C}$  미만의 유리 전이 온도를 가진다) 로서 알려진 것과의 반응 생성물을 포함한다. 이 경우에 있어서, 에폭시드기-함유 수지는 바람직하게는 화학양론적 과량으로 사용되며, 에폭시드-관능성 반응 생성물을 산출한다. 과량의 에폭시드기-함유 수지는 또한 화학양론적 과량을 훨씬 초과할 수 있다. 1 초과의 에폭시드 관능기는, 화합물이 분자당 1 개 초과, 및 바람직하게는 2 개 이상의 1,2-에폭시드기를 포함한다는 것을 의미한다. 150 내지 4000 의 에폭시드 당량을 갖는 변성 에폭시드기-함유 수지가 유리하다. 에폭시드기-함유 수지는 또한 특히 1,3-디엔 또는 에틸렌성 불포화 공단량체의 공중합체에 의해 및/또는 코어-셸 입자 (CSR 코어-셸 고무) 에 의해 변성될 수 있다. 에폭시 수지 (a) 및 이소시아네이트 (b) 이외에, 이들 변성 수지가 사용된다.

[0074] 상기 언급한 성분의 대안으로서 또는 상기 언급한 성분 이외에, 또한 다른 충격 개량제 (강화제), 예컨대 폴리에틸렌, 및 특히 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리프로필렌 글리콜, 또는 액체 고무를 사용하는 것이 가능하다. 상기 조성물은 바람직하게는 충격 개량제, 바람직하게는 예컨대 상기 기술한 것을 함유한다. 충격 개량제를 추가로 사용하는 경우, K1c 값은 유의하게 증가하며, 놀랍게도 Tg 값은 전혀 또는 거의 변화하지 않는다.

[0075] 본원에서 기술한 반응 혼합물은 접착제 조성물 또는 사출 수지의 형태로, 상기 기술한 충격 개량제와 같은 추가의 성분과 조합될 수 있다.

[0076] 이러한 접착제 조성물 또는 사출 수지는, 비제한적으로, 빈번하게 사용되는 보조제 및 첨가제, 예컨대 충전제, 가소제, 반응성 및/또는 비-반응성 희석제, 조가소제, 커플링제 (예컨대, 실란), 접착 촉진제, 습윤제, 접착제, 난연제, 습윤제, 요변성제 및/또는 유동학적 보조제 (예컨대, 발연 실리카), 노화 및/또는 부식 억제제, 안정화제 및/또는 염료를 포함하는, 당업자에게 모두 공지된 복수의 다른 성분을 함유할 수 있다. 접착제 또는 사출 수지 및 이의 적용에 관한, 및 제조, 유연성, 강도 및 기재와의 결합에 관한 요건에 따라, 상기 보조제 및 첨가제는 다양한 양으로 조성물에 혼입된다.

[0077] 본 발명의 다양한 구현예에 있어서, 원하는 용도에 따라, 반응 혼합물은, 예를 들어 접착제로서 사용되는 경우 기재에 적용되며, 또는 플라스틱 부품을 제조하기 위한 성형 화합물로서 사용되는 경우 성형 도구에 적재된다. 바람직한 구현예에 있어서, 상기 방법은 이송 성형 (RTM) 방법이며, 반응 혼합물은 반응성 사출 수지이다. 본 문맥에서 사용되는 바와 같은, "반응성" 은, 사출 수지가 화학적으로 가교될 수 있다는 사실을 나타낸다. RTM 방법에 있어서, 반응 혼합물의 제공, 즉, 상기 기술한 방법의 단계 (1) 은, 사출 수지를 성형 도구에 적재하고, 특히 사출하는 것을 포함할 수 있다. 상기 기술한 방법 및 반응 혼합물이 특히 적합한, 섬유-강화 플라스틱 부품을 제조하는 경우, 섬유 또는 반-완성 섬유 제품 (예비직포/예비성형체) 은 사출전에 성형 도구 내에 위치시킬 수 있다. 사용되는 섬유 및/또는 반-완성 섬유 제품은 종래 기술에서 이 적용에 대해 공지된 물질, 및 특히 탄소 섬유일 수 있다.

[0078] 본 발명은 또한 상기 방법과 관련하여 기술한 반응 혼합물, 즉, 각각 상기 정의한 바와 같은, 하나 이상의 에폭시드기-함유 수지 (a), 폴리이소시아네이트 (b) 및 촉매 조성물 (c) 를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

[0079] 다양한 구현예에 있어서, 이러한 수지 조성물은 접착제 조성물 또는 사출 수지이다. 사출 수지는 바람직하게는 펌핑 가능하며, 이송 성형 (RTM 공정) 에 특히 적합하다. 따라서, 다양한 구현예에 있어서, 반응 혼합물은  $120^{\circ}\text{C}$  의 온도, 즉, 전형적인 주입 온도에서  $< 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  의 점도를 가진다. 점도를 측정하기 위해서, 적합한 혼합기를 사용하여 실온에서 수지 혼합물을 제조하고, 상승 온도 및 50 K/min 의 가열 속도로 진동시켜 플레이트-플레이트 레오미터 상에서 점도를 측정한다.

[0080] 따라서, 하나의 구현예에 있어서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 수지계에 의해 RTM 공정에서 수득 가능한 성형 화합물에 관한 것이다. 상기 기술한 수지계 (중합체 조성물) 를 사용할 수 있는 RTM 방법은 종래 기술로부터 그 자체로 공지되어 있으며, 본 발명에 따른 반응 혼합물을 사용할 수 있는 당업자에게 의해 용이하게 조

정될 수 있다.

- [0081] 본원에서 기술하는 바와 같은, 수지 조성물 (반응 혼합물) 의 개방 시간은 바람직하게는 90 초 초과이고, 특히 바람직하게는 2 내지 5 분의 범위, 및 특히 약 3 분이다. 본원에서 수지와 관련하여 사용되는 바와 같은, "약" 은 수지  $\pm 10\%$  를 나타낸다.
- [0082] 사용되는 에폭시드 및 이소시아네이트의 유형에 따라, 및 촉매 조성물 및 경화 조성물의 사용에 따라, 반응 혼합물은 상이한 반응 온도에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (2) 에서 경화시킬 수 있다. 경화 온도는, 예를 들어 10 °C 내지 230 °C 의 범위일 수 있다. 일반적으로, 경화는 상승 온도, 즉,  $> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 발생할 것이다. 50 °C 내지 190 °C, 및 바람직하게는 90 °C 내지 150 °C 에서 수지를 경화시키는 것이 바람직하다. 경화 공정의 지속은 마찬가지로 경화되는 수지 및 촉매 조성물에 따라 다르며, 0.01 시간 내지 10 시간의 범위일 수 있다. 경화 사이클은 바람직하게는 수 분, 즉, 특히 1 내지 5 분간 지속된다. 경화 공정은 한 단계 또는 여러 단계에서 발생할 수 있다.
- [0083] 경화 동안에, 에폭시드기-함유 수지는 촉매의 존재하에서 이소시아네이트와 반응하여 하나 이상의 옥사졸리디논을 형성하며, 이것은 수지를 서로 가교시키고, 특히 경화 조성물에 유리한 물리적 성질을 부여한다. 경화 동안에 형성되는 하나 이상의 옥사졸리디논은 1,2-옥사졸리딘-3-온, 1,2-옥사졸리딘-4-온, 1,2-옥사졸리딘-5-온, 1,3-옥사졸리딘-2-온, 1,3-옥사졸리딘-4-온 또는 1,3-옥사졸리딘-5-온의 하나일 수 있다. 경화 조성물은 또한 몇가지 상이한 상기 언급한 옥사졸리디논 이성질체를 포함할 수 있다.
- [0084] 또한, 이소시아네이트기는 본원에서 기술한 촉매 조성물의 존재하에서 서로 반응하여, 하나 이상의 이소시아누레이트를 형성하며, 이것은 수지를 서로 가교시키고, 마찬가지로 경화 조성물의 유리한 특성에 기여한다.
- [0085] 본원에서 기술한 촉매계 및 방법에 의해 경화된 수지는 바람직하게는  $> 0.5$ , 및 바람직하게는 0.6 이상의 임계 응력 강도 계수  $K_{1c}$  를 가진다. 다양한 구현예에 있어서, 경화 수지의 유리 전이 온도는 100 °C 초과, 특히 150 °C 초과, 및 전형적으로 200 °C 이하의 범위이다. 경화 수지의 탄성 계수는 바람직하게는 2500 N/mm<sup>2</sup> 이상, 바람직하게는 3000 N/mm<sup>2</sup> 이상 및 전형적으로 2500 내지 5000 N/mm<sup>2</sup> 의 범위이다.
- [0086] 본 발명은 또한 본원에서 기술한 방법에 따라서 수득 가능한 경화 조성물에 관한 것이다. 방법에 따라, 이것은 성형 부품, 및 특히 섬유-강화 플라스틱 성형 부품의 형태로 존재할 수 있다. 이러한 성형 부품은 바람직하게는 자동차의 제조에 사용된다.
- [0087] 예를 들어, 경화 중합체 조성물은 섬유 복합체에 대한 매트릭스 수지로서 특히 적합하다. 이들은 다양한 적용 방법, 예를 들어 수지 이송 성형 (RTM) 방법 또는 주입 방법에서 사용될 수 있다.
- [0088] 공지의 고강도 섬유 재료는 섬유 복합체에 대한 섬유 성분으로서 적합하다. 이들은, 예를 들어 유리 섬유; 합성 섬유, 예컨대 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리이미드 섬유 또는 아라미드 섬유; 탄소 섬유; 붕소 섬유; 산화성 또는 비-산화성 세라믹 섬유, 예컨대 산화 알루미늄/산화 규소 섬유, 탄화 규소 섬유; 금속 섬유, 예를 들어 강철 또는 알루미늄으로 제조된 것; 또는 천연 섬유, 예컨대 아마, 대마 또는 황마일 수 있다. 이들 섬유는 매트, 직포, 편포, 레이드 스크림, 부직포 또는 로빙의 형태로 도입될 수 있다. 또한, 이들 섬유 재료의 2 종 이상을 혼합물의 형태로 사용하는 것이 가능하다. 단섬유를 선택하는 것이 가능하지만; 바람직하게는, 합성 장섬유, 및 특히 직포 및 편포가 사용된다. 이러한 고강도 섬유, 레이드 스크림, 직포 및 로빙은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0089] 특히, 섬유 복합체는 특히 양호한 기계적 성질을 달성하기 위해, 전체 섬유 복합체에 대해서, 40 부피% 초과, 바람직하게는 50 부피% 초과, 및 특히 바람직하게는 50 내지 70 부피% 의 부피% 로 섬유를 포함해야 한다. 탄소 섬유의 경우, 부피% 는 표준 DIN EN 2564:1998-08 에 따라서 측정되며, 유리 섬유의 경우, 부피% 는 표준 DIN EN ISO 1172:1998-12 에 따라서 측정된다.
- [0090] 이러한 섬유 복합체는 특히 자동차 부품에 적합하다. 이러한 섬유 복합체는 강철에 비해서 몇가지 이점을 가진다; 예를 들어, 이들은 무게가 가볍고, 향상된 충돌 내성이 두드러지며, 또한 내구성이 보다 양호하다.
- [0091] 또한, 본 발명에 따른 방법과 관련하여 상기 기술한 모든 구현예는 또한 상기 기술한 수지계 및 경화 조성물에 적용될 수 있음은 물론이며, 그 반대의 경우도 마찬가지이다.
- [0092] 실시예
- [0093] DER331 (Dow Chemical, 에피클로로히드린 및 비스페놀 A 로 제조된 액체 에폭시 수지) 및 촉매 조성물을 고속

교반기에서 진공하에 2000 rpm 으로 30 초간 혼합하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (MDI) 를 첨가하고, 마찬가지로 고속 교반기에 의해 진공하에서 2000 rpm 으로 30 초간 혼합하여 혼입시켰다. 반응 혼합물을 직립 금형에 적재하고, 실온에서 겔화시켰다. 그 후, 혼합물을 2 단계 (90 ℃ 에서 1 시간, 및 150 ℃ 에서 1 시간) 로 경화시켰다. 냉각 후, 이와 같이 수득한 패널로부터 기계적 시험에 필요한 시험편을 분쇄하였다.

표 1: 반응 혼합물의 성분

| 조성      | E1          | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 | E9  | V1 |
|---------|-------------|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|
| 성분      | 초기 중량 (중량부) |    |    |    |    |    |    |    |     |    |
| 축매 조성물  | 1           | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 0.2 | 1  |
| DER 331 | 50          | 50 | 60 | 40 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50  | 30 |
| MDI     | 50          | 50 | 40 | 60 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50  | 70 |

E: 본 발명에 따름; V: 비교예

E1: 축매 = 이미다졸륨 + 2,4-EMI

E2: 축매 = 1-메틸이미다졸

E3: 축매 = 1-메틸이미다졸

E4: 축매 = 1-메틸이미다졸

E5: 축매 = 2-페닐-2-이미다졸린

E6: 축매 = N,N-디메틸벤질아민

E7: 축매 = 2-에틸-4-메틸이미다졸

E8: 축매 = 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU)

E9: 축매 = 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO)

V1: 축매 = 1-메틸이미다졸

[0107] 표 2: 물리적 특성

|                        |                           | E1   | E2   | E3   | E4                  | E5   | E6   | E7   | E8   | E9   | V1                 |
|------------------------|---------------------------|------|------|------|---------------------|------|------|------|------|------|--------------------|
| 인장 시험<br>1B “dog bone” | EMod<br>(MPa)             | 3303 | 3210 | 3250 | 4140                | 4601 | -    | -    | 3489 | 4234 | 경화후<br>여전히<br>끈적거림 |
| EN-ISO<br>527/2.3      | 최대 응력<br>(MPa)            | 53.1 | 29.3 | 75.4 | 11.1                | 29.4 | 38.8 | 19   | 34.5 | 51.2 |                    |
|                        | 파단 신율<br>(%)              | 1.65 | 0.92 | 2.67 | 0.25                | 0.64 | 0.88 | 0.5  | 0.99 | 1.23 |                    |
|                        | 응력 파괴<br>(Mpa)            | 53.1 | 29.3 | 74.8 | 11.1                | 29.4 | 38.8 | 19   | 34.5 | 51   |                    |
|                        |                           |      |      |      |                     |      |      |      |      |      |                    |
| 3-점 굽힘<br>시험           | Emod<br>(MPa)             | 3745 | 3737 | 2904 | 3995                | 4323 | 2945 | 3038 | 2338 | 3850 |                    |
| DIN EN-ISO<br>178      | F <sub>max</sub><br>(MPa) | 133  | 143  | 157  | 150                 | 170  | 21.8 | 32.8 | 23   | 119  |                    |
|                        | % 압축                      | 3    | 4.1  | 7.5  | 3.9                 | 4.3  | 0.7  | 1    | 0.95 | 3    |                    |
|                        |                           |      |      |      |                     |      |      |      |      |      |                    |
| K1c<br>ISO 13586       | MPa.vmm                   | 0.67 | 0.58 | 0.92 | 0.61                | 0.52 | -    | 0.55 | 0.57 | 0.65 |                    |
|                        |                           |      |      |      |                     |      |      |      |      |      |                    |
| DMTA                   | TG G”                     | 163  | 182  | 165  | 133_<br>180_<br>240 | 98   | 112  | 210  | 160  | 70   | 139                |
|                        | Tg tan delta              | 203  | 213  | 178  | 215_<br>265         | 183  | 188  | 235  | 207  | 117  | 150                |

[0108]