



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0029599  
(43) 공개일자 2017년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 18/64* (2006.01) *B29C 39/02* (2006.01)  
*C08G 18/42* (2006.01) *C08G 18/79* (2006.01)  
*C08K 3/00* (2006.01) *C08K 9/10* (2006.01)  
*F16F 15/04* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C08G 18/64* (2013.01)  
*B29C 39/02* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-7003888  
 (22) 출원일자(국제) 2015년08월25일  
 심사청구일자 2017년02월13일  
 (85) 번역문제출일자 2017년02월13일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/073889  
 (87) 국제공개번호 WO 2016/031825  
 국제공개일자 2016년03월03일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2014-174420 2014년08월28일 일본(JP)

(71) 출원인  
**주교꾸 도쿄 가부시키가이샤**  
 일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7  
 (72) 발명자  
**이토 겐타**  
 일본국 시가현 야스시 미카미 2306-7 주교꾸 도쿄  
 가부시키가이샤 내  
**고노 히로유키**  
 일본국 시가현 야스시 미카미 2306-7 주교꾸 도쿄  
 가부시키가이샤 내  
**오카와 히데노리**  
 일본국 시가현 야스시 미카미 2306-7 주교꾸 도쿄  
 가부시키가이샤 내  
 (74) 대리인  
**서종완**

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **제진성 우레탄 수지 조성물, 제진성 우레탄 수지 성형체 및 그 성형체의 형성방법**

**(57) 요약**

본 발명은 제진성 우레탄 수지 조성물, 제진성 우레탄 수지 성형체 및 그 성형체의 형성방법에 관한 것으로, 그 제진성 우레탄 수지 조성물은 피마자유계 폴리올(A), 이소시아네이트(B) 및 상변화 물질을 내포하는 무기 입자(C)를 함유한다.

(52) CPC특허분류

*C08G 18/42* (2013.01)

*C08G 18/79* (2013.01)

*C08K 3/0033* (2013.01)

*C08K 9/10* (2013.01)

*F16F 15/08* (2013.01)

*C08L 2666/72* (2013.01)

*C08L 2666/84* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

피마자유계 폴리올(A), 이소시아네이트(B) 및 상변화 물질을 내포하는 무기 입자(C)를 함유하는 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 피마자유계 폴리올(A)의 수산기가가 300 mgKOH/g 이상이고, 또한 관능기수가 3 이상인 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 피마자유계 폴리올(A)의 25℃에 있어서의 점도가 8,000 mPa·s 이하인 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 입자(C)를 1~25 질량% 함유하는 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 상변화 물질이 파라핀, 왁스, 지방산 및 폴리알킬렌글리콜로부터 선택되는 1종 이상인 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 상변화 물질의 용점이 -30~200℃인 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이소시아네이트(B)가 카르보디이미드 변성 디페닐메탄다이소시아네이트 및 톨릴렌다이소시아네이트로부터 선택되는 1종 이상인 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 무기 안료(D)를 함유하는 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 난연제(E)를 함유하는 제진성 우레탄 수지 조성물.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 첨가제(F)를 함유하는 제진성 우레탄 수지 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,  
2액형인 제진성 우레탄 수지 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물로부터 형성된 제진성 우레탄 수지 성형체.

**청구항 13**

하기 (1) 및 (2)의 요건을 충족시키는 제진성 우레탄 수지 성형체.  
(1) 80℃, 1 Hz에 있어서의 손실계수(tan δ)가 0.4 이상  
(2) 70℃하, 4.5 MPa의 하중을 1주간 가하였을 때의 크리프 변화율이 25% 이하

**청구항 14**

제13항에 있어서,  
또한 하기 (3)의 요건을 충족시키는 제진성 우레탄 수지 성형체.  
(3) 연소성이 UL94 규격의 HB 기준을 충족시킴

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,  
선박의 엔진 하부에 사용되는 제진성 우레탄 수지 성형체.

**청구항 16**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물을 시공 개소에 부어 넣어 성형체를 형성하는 공정을 포함하는, 제진성 우레탄 수지 성형체의 형성방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 제진성 우레탄 수지 조성물, 제진성 우레탄 수지 성형체 및 그 성형체의 형성방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 선박 엔진 하부에는 정확하고 간단하게 기기 설치를 행하는 것을 목적으로 하중에 대한 내성, 내열성이 우수한 충전재가 사용되고 있으나, 이 충전재에는 제진성이 없기 때문에 엔진의 진동에 의해 엔진 부품의 파손이 우려되고 있었다. 이에 엔진의 진동이 엔진 부품에 전달되지 않도록 선박 엔진 하부로의 제진재 적용이 검토되고 있다.

[0003] 한편 제진재로서는 고무계의 유연성 있는 재료나 제진성 우레탄 수지 조성물 등이 일반적으로 사용되고 있다.

[0004] 이러한 제진재로서, 예를 들면 특허문헌 1에는 아크릴우레탄 수지를 포함하는 재료가 기재되어 있다.

[0005] 또한 특허문헌 2에는 진동에너지를 흡수, 저감, 억제하는 것이 가능한 입자와 바인더 수지를 함유하는 수지 조성물이 기재되고, 이 입자로서 가교 수지로 이루어지는 셸을 갖는 코어-셸 입자가 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 제2005-289043호 공보  
(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 제2006-335279호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0007] 상기 종래의 제진제는 내하중성, 내열성, 내가수분해성, 내산성에 더하여 마모나 충격 등의 기계적 응력에 대한 내성이 뒤떨어지고, 또한 열에 의해 소성변형을 일으키기 때문에 선박 엔진 하부 등과 같이 큰 하중이 가해지고 고온 분위기하에서 사용되는 개소에는 부적합하였다.
- [0008] 또한 유기 수지로 형성된 외각(外殼)을 갖는 마이크로캡슐이나 유기 수지로 형성된 다공체를 배합한 제진성 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체는 외각 수지가 매우 강고한 구조이기 때문에, 변형되기 어려워 진동에너지를 열에너지로 변환하기 어렵다는 문제점이 있었다.
- [0009] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 내크리프성이 우수하고, 손실계수가 큰 성형체를 용이하게 형성할 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 피마자유계 폴리올, 이소시아네이트 및 특정 무기 입자를 함유하는 수지 조성물에 의하면 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 본 발명의 구성에는 아래의 [1] 내지 [16]이다.
- [0012] [1] 피마자유계 폴리올(A), 이소시아네이트(B) 및 상변화 물질을 내포하는 무기 입자(C)를 함유하는 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0013] [2] 상기 피마자유계 폴리올(A)의 수산기가가 300 mgKOH/g 이상이고, 또한 관능기수가 3 이상인, [1]에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0014] [3] 상기 피마자유계 폴리올(A)의 25℃에 있어서의 점도가 8,000 mPa·s 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0015] [4] 상기 무기 입자(C)를 1~25 질량% 함유하는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0016] [5] 상기 상변화 물질이 파라핀, 왁스, 지방산 및 폴리알킬렌글리콜로부터 선택되는 1종 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0017] [6] 상기 상변화 물질의 용점이 -30~200℃인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0018] [7] 상기 이소시아네이트(B)가 카르보디이미드 변성 디페닐메탄다이소시아네이트 및 톨릴렌다이소시아네이트로부터 선택되는 1종 이상인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0019] [8] 추가로 무기 안료(D)를 함유하는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0020] [9] 추가로 난연제(E)를 함유하는, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0021] [10] 추가로 첨가제(F)를 함유하는, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0022] [11] 2액형인, [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물.
- [0023] [12] [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물로부터 형성된 제진성 우레탄 수지 성형체.
- [0024] [13] 하기 (1) 및 (2)의 요건을 충족시키는 제진성 우레탄 수지 성형체.
- [0025] (1) 80℃, 1 Hz에 있어서의 손실계수(tan δ)가 0.4 이상
- [0026] (2) 70℃하, 4.5 MPa의 하중을 1주간 가하였을 때의 크리프 변화율이 25% 이하

- [0027] [14] 또한 하기 (3)의 요건을 충족시키는, [13]에 기재된 제진성 우레탄 수지 성형체.
- [0028] (3) 연소성이 UL94 규격의 HB 기준을 충족시킴
- [0029] [15] 선박의 엔진 하부에 사용되는, [12] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 성형체.
- [0030] [16] [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 제진성 우레탄 수지 조성물을 시공 개소에 부어 넣어 성형체를 형성하는 공정을 포함하는, 제진성 우레탄 수지 성형체의 형성방법.

**발명의 효과**

- [0031] 본 발명에 의하면 내크리프성이 우수하고, 손실계수가 큰 성형체를 용이하게 형성하는 것이 가능한 제진성 우레탄 수지 조성물을 얻을 수 있다. 이러한 수지 조성물로부터 형성되는 성형체는 제진효과가 높고, 압축하중에 대한 내성과 내충격성이 우수하며, 열에 의한 소성변형이 적기 때문에 엔진 하부와 같은 고하중, 고온 분위기하 등의 지나치게 가혹한 조건에서도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0032] 또한 본 발명에 의하면 무용제계라도 높은 유동성을 나타내는 제진성 우레탄 수지 조성물을 얻을 수 있기 때문에 부어 넣기 등의 방법으로 성형체를 형성할 수 있다. 이 때문에 본 발명의 제진성 우레탄 수지 조성물을 사용함으로써 목적하는 장소에(기기 등을 고정 등 하기 위한 약간의 틈이라도) 상기 효과를 갖는 성형체를 형성할 수 있고, 열변형이나 경화수축이 일어나기 어려운 성형체를 환경에 대한 부하를 적게 형성할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 조성물은 상기 효과를 갖기 때문에 기기 등을 고정하기 위해, 고하중, 고온 분위기하가 되는 기기를 고정하기 위해, 더 나아가서는 제진성이 요구되며 고하중, 고온 분위기하가 되는 기기, 예를 들면 선박 엔진 하부를 고정하기 위한 성형체를 형성하기 위한 조성물로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0034] 또한 난연제를 포함하는 본 발명의 조성물에 의하면 내크리프성이 우수하고, 손실계수가 클 뿐 아니라, 난연성이 우수한 성형체를 얻을 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0035] <<제진성 우레탄 수지 조성물>>
- [0036] 본 발명의 제진성 우레탄 수지 조성물(이하 「본 발명의 조성물」이라고도 한다.)은 피마자유계 폴리올(A), 이소시아네이트(B) 및 상변화 물질을 내포하는 무기 입자(C)를 함유하고, 필요에 따라 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 무기 안료(D), 난연제(E) 및 첨가제(F)를 함유해도 된다.
- [0037] [피마자유계 폴리올(A)]
- [0038] 피마자유는 속수자과의 아주까리라는 식물의 종자로부터 얻어지는 담황색의 점조한 불건성유이다. 피마자유는 지방산 중 약 90%가 리시놀레산이고, 일분자 중에 수산기, 이중 결합 및 에스테르 결합을 가지고 있기 때문에 다른 식물유지와는 다른 특유의 특징을 갖는다. 그 특징으로서는 우수한 안정성, 가요성, 전기 절연성, 내수성, 내충격성 등을 들 수 있다. 본 발명의 조성물은 이러한 특징을 갖는 피마자유를 출발원료로서 사용한 피마자유계 폴리올을 함유함으로써, 마찰이나 충격 등의 기계적 응력에 대한 내성에 더하여 내열성, 내가수분해성, 내산성이 우수한 성형체를 형성할 수 있다.
- [0039] 또한 피마자유계 폴리올(A)를 사용함으로써 열변형이나 경화수축이 일어나기 어려운 성형체를 형성할 수 있다.
- [0040] 종래의 제진재의 경우는 폴리에테르폴리올이나 폴리에스테르폴리올이 사용되는 경우가 있었다. 그러나 본 발명자가 예의 검토한 결과, 폴리에테르폴리올을 사용한 경우에는 얻어지는 성형체가 지나치게 유연해서 목적하는 내크리프성이 발현되지 않는 경향이 있고, 또한 폴리에스테르폴리올을 사용한 경우에는 얻어지는 성형체가 지나치게 단단해서 목적하는 제진성이 발현되지 않는 경향이 있었다.
- [0041] 이에 대해 본 발명에서는 피마자유계 폴리올(A)를 사용함으로써 상기 효과를 나타내는 성형체를 얻을 수 있다.
- [0042] 상기 피마자유계 폴리올(A)로서는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 피마자유 및 피마자유의 알킬렌옥사이드 부가물 중 1종 이상과 알코올, 폴리에스테르폴리올 및 폴리에테르폴리올 중 1종 이상의 에스테르 교환물; 피마자유 지방산(피마자유로부터 얻어지는 지방산으로, 통상 리시놀레산과 올레산 등의 혼합물이다.)과 알코올, 폴리에스테르폴리올 및 폴리에테르폴리올 중 1종 이상의 에스테르 화합물; 피마자유의 디올형 부분 탈수화물 또는 부분 아실화물; 상기 에스테르 교환물, 상기 에스테르 화합물 및 상기 부분 탈수화물 또는 부분 아실화물 각각의 화합물의 수소첨가물; 피마자유를 중합하여 중합 피마자유를 얻은 후, 얻어진 중합 피마자유의 에스테르 교

환 반응물과 카프로락톤을 반응시킴으로써 얻어지는 화합물을 들 수 있다.

- [0043] 상기 피마자유계 폴리올(A)로서는 종래 공지 방법에 따라 합성한 것을 사용해도 되고 시판품을 사용해도 된다.
- [0044] 시판품으로서 URIC H-102, URIC H-92, URIC H-81, URIC H-73X, URIC H-62, URIC H-420, URIC H-854, URIC H-870, URIC H-1824, URIC AC-006, URIC Y-406, URIC HF-2009(이상, 이토 제유(주) 제조), HS CM-075P, HS PPE-12H, HS 3P-255, HS 3G-500B, HS 2B-5500, HS 2G-120, TLM, HS CM(이상, 호코쿠 제유(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0045] 상기 피마자유계 폴리올(A)로서는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면 수산기가가 30~400 mgKOH/g이고 관능기수가 1~6인 폴리올을 들 수 있다. 상기 피마자유계 폴리올(A)는 수산기가가 300 mgKOH/g 이상이고 관능기수가 3 이상인 폴리올이 바람직하고, 더 나아가서는 수산기가가 340 mgKOH/g 이상이고 관능기수가 3 이상인 폴리올인 것이 보다 바람직하다. 상기 수산기가의 상한은 400 mgKOH/g이어도 되고, 상기 관능기수의 상한은 6이어도 된다.
- [0046] 수산기 및 관능기수가 상기 범위에 있는 피마자유계 폴리올(A)를 사용함으로써 제진성 및 내크리프성이 균형 있게 우수한 성형체를 얻을 수 있고, 가교밀도가 커져 고강도이며 내열성이 우수한 크리프 변화율이 작은 성형체를 얻을 수 있다. 또한 수산기 및 관능기수가 상기 범위에 있는 피마자유계 폴리올(A)를 사용함으로써 고온 하에서도 높은 손실계수를 나타내는 성형체를 얻을 수 있다.
- [0047] 또한 상기 관능기수란, 피마자유계 폴리올(A) 1분자 중 수산기의 수를 나타낸다.
- [0048] 수산기가가 300 mgKOH/g 이상이고 관능기수가 3 이상인 피마자유계 폴리올(A)는 구체적으로는 URIC H-102, URIC H-92, URIC H-81(이토 제유(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0049] 상기 피마자유계 폴리올(A)로서는 JIS Z8803에 준거하여 우베로드 점도계를 사용하여 25℃에서 측정되는 점도가 8,000 mPa·s 이하가 바람직하고, 6,000 mPa·s 이하가 보다 바람직하며, 특히 3,000 mPa·s 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 피마자유계 폴리올(A) 점도의 하한은 바람직하게는 30 mPa·s이고, 보다 바람직하게는 300 mPa·s이다.
- [0050] 또한 상기 피마자유계 폴리올(A)의 수 평균 분자량(Mn)은 4,000 이하가 바람직하고, 2,500 이하가 보다 바람직하며, 특히 2,000 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 피마자유계 폴리올(A)의 Mn의 하한은 바람직하게는 200이고, 보다 바람직하게는 300이다.
- [0051] 상기 Mn은 피마자유계 폴리올(A)의 수산기가를 토대로 계산하여 구할 수 있다.
- [0052] 일반적으로는 피마자유계 폴리올(A)는 Mn이 클수록 점도는 높아지는 경향이 있다.
- [0053] Mn이나 점도가 상기 범위에 있는 피마자유계 폴리올(A)를 사용함으로써 무용제계라도 높은 유동성을 나타내는 제진성 우레탄 수지 조성물을 얻을 수 있고, 부어 넣기 등의 방법으로 성형체를 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0054] 피마자유계 폴리올(A)의 함유량은 본 발명의 조성물 전량에 대해 바람직하게는 25~80 질량%이고, 보다 바람직하게는 30~70 질량%이며, 특히 바람직하게는 35~60 질량%이다. 피마자유계 폴리올(A)의 함유량이 상기 범위에 있으면 내크리프성 및 제진효과가 우수한 성형체를 얻을 수 있다.
- [0055] 피마자유계 폴리올(A)는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0056] [이소시아네이트(B)]
- [0057] 상기 이소시아네이트(B)는 상기 피마자유계 폴리올(A)와 반응하여 경화 가능한 화합물이면 된다. 이러한 이소시아네이트(B)로서는 디페닐메탄다이소시아네이트(이하 「MDI」로 약칭한다. [예: 2,2'-MDI, 2,4'-MDI, 4,4'-MDI, 폴리메릭 MDI(크루드 MDI)]), 톨릴렌다이소시아네이트(이하 「TDI」로 약칭한다. [예: 2,4-TDI, 2,6-TDI]), 나프탈렌다이소시아네이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트류 외에, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트류, 상기 폴리이소시아네이트의 카르보디이미드 변성체, 및 이소시아네이트 화합물과 저분자 폴리올 등을 반응시켜서 얻어지는 폴리우레탄계 프리폴리머 등을 들 수 있다.
- [0058] 그 중에서도 이소시아네이트(B)로서 카르보디이미드 변성 이소시아네이트 및/또는 TDI를 사용하는 것이 기계적

강도 및 내크리프성이 우수한 성형체를 얻을 수 있는 등의 점에서 바람직하다. 또한 상기 카르보다이미드 변성 이소시아네이트로서는 카르보다이미드 변성 MDI가 바람직하다.

- [0059] 카르보다이미드 변성 MDI 및 TDI는 구조로서 강고한 벤젠 고리를 가지면서 가요성 있는 세그먼트를 갖기 때문에, 이들 화합물을 사용함으로써 강인하면서 유연성을 가지며 내크리프성, 내열성이 우수한 성형체를 얻을 수 있다.
- [0060] 상기 이소시아네이트(B)로서는 상기 이소시아네이트를 포함하는 성분을 사용하면 되고, 그 성분은 종래 공지的方法으로 합성하여 얻어도 되고 시판품을 사용해도 된다.
- [0061] 또한 시판품에는 상기 이소시아네이트를 주성분으로서 포함하고, 추가로 그 이소시아네이트의 이성체 등을 포함하는 경우나 용제를 포함하는 경우가 있어, 본 발명에서는 이들 시판품을 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 기계적 강도, 내크리프성이 우수하고, 열변형이나 경화수축이 일어나기 어려운 성형체를 형성할 수 있는 등의 점에서 무용제형 이소시아네이트인 것이 바람직하다.
- [0062] 카르보다이미드 변성 MDI의 시판품으로서, 예를 들면 밀리오네이트 MTL(닛폰 폴리우레탄 공업(주) 제조)이나 루프라네이트 MM-103(BASF INOAC 폴리우레탄 (주) 제조), TDI로서는 코스모네이트 T-80(미츠이 화학(주) 제조)이나 루프라네이트 T-80(BASF INOAC 폴리우레탄 (주) 제조)을 들 수 있다.
- [0063] 본 발명의 조성물 중 이소시아네이트(B)는 피마자유계 폴리올(A)의 수산기와 이소시아네이트(B)의 이소시아네이트기의 당량비가 NCO/OH=0.7-2가 되도록 배합하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.9~1.5이다. 당량비가 이 범위 내에 있으면 경화 불량이나 발포의 원인이 되기 어렵기 때문에 바람직하고, 또한 제진효과가 높고, 압축하중에 대한 내성과 내충격성이 우수하며, 열에 의한 소성변형이 적은 성형체를 얻을 수 있다.
- [0064] 이소시아네이트(B)는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0065] [상변화 물질을 내포하는 무기 입자(C)]
- [0066] 상기 상변화 물질을 내포하는 무기 입자(C)로서는 무기 입자의 내부에 상변화 물질을 내포하고 있는 입자라면 특별히 제한되지 않고, 구체적으로는 상변화 물질을 내포하고 무기 물질로 형성된 외각을 갖는 마이크로캡슐이나 무기 물질로 형성된 다공성 입자의 세공 내에 상변화 물질이 충전되어 있는 입자 등을 들 수 있다. 즉 상기 무기 입자(C)로서는 상변화 물질이 무기 물질의 외각에 완전히 덮혀있는 경우뿐 아니라, 상변화 물질이 무기 물질로 형성된 다공성 입자의 세공 내에 포착된 상태로 외부에 접할 수 있는 상태에 있어도 된다.
- [0067] 상기 무기 입자(C)를 사용함으로써 하중에 의해 변형되기 쉬워 진동에너지를 열에너지로 변환하기 쉬운 성형체를 얻을 수 있다. 이 때문에 상기 성형체는 제진효과, 내크리프성 및 내열성 등이 우수하다.
- [0068] 종래의 제진재의 경우는 멜라민 수지, 아크릴 수지 또는 우레탄 수지 등의 유기 수지로 이루어지는 외각을 갖는 마이크로캡슐이 사용되는 경우가 있었다. 그러나 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 이러한 마이크로캡슐은 그 외각이 매우 강고한 구조이기 때문에 변형되기 어렵고, 이 때문에 그 마이크로캡슐을 사용한 경우에는 진동에너지를 열에너지로 변환하기 어려워 목적하는 제진성이 발현되지 않았다.
- [0069] 이에 대해 본 발명에서는 상기 무기 입자(C)를 사용함으로써 상기 효과를 나타내는 성형체를 얻을 수 있다.
- [0070] 또한 본 발명의 조성물은 세공을 갖는 무기 입자와 상변화 물질을 각각 첨가해서 이루어지는 조성물과는 다르다. 이와 같이 상변화 물질이 무기 입자에 내포되어 있지 않은 경우에는 우레탄 수지 조성물 중에 상변화 물질을 균일 분산시키기 어려운 경향이 있고, 또한 얻어지는 성형체로부터 그 상변화 물질이 블리드 아웃되어 목적하는 제진성이 발현되지 않는 경향이 있다.
- [0071] 한편 본 발명의 조성물의 경우는 상기 무기 입자(C)를 사용함으로써 우레탄 수지 조성물 중에 그 입자(상변화 물질)를 균일 분산시킬 수 있고, 이 때문에 상기 효과를 나타내는 것으로 생각된다.
- [0072] 상기 외각을 형성하는 무기 입자나 무기 물질로 형성된 다공성 입자로서는, 그 내열온도가 상기 상변화 물질의 용점에 비해 충분히 높은 것으로서, 본 발명의 조성물의 용도에 따른 강도를 갖는 물질인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 실리카, 탄산칼슘 및 탈크 등의 세공을 갖는 무기 입자를 들 수 있다.
- [0073] 또한 상기 다공성 입자로서는 그 표면으로부터 내부에 걸쳐서 관통하는 세공을 갖는 무기 물질로 이루어지는 입자를 들 수 있고, 그 내부에 공동을 갖는 중공 입자여도 되고 공동을 가지고 있지 않는 입자여도 된다.
- [0074] 상기 상변화 물질로서는 -30~200℃ 사이, 바람직하게는 0~40℃ 사이에 용점을 갖는 것이 바람직하다. 상기 상변

화 물질로서는 파라핀계 탄화수소 등의 파라핀, 천연 왁스나 석유 왁스 등의 왁스, 카프르산이나 라우르산 등의 지방산, 폴리에틸렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜 및 수산화바륨 8수화물, 수산화스트론튬 8수화물, 초산나트륨 3수화물, 초산마그네슘 4수화물, 황산알루미늄암모늄 12수화물 등 무기 화합물의 수화물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 상기 상변화 물질로서는 파라핀, 왁스, 지방산 및 폴리알킬렌글리콜로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 특히 실온 부근에서 고체-액체의 상전이를 일으키는 재료, 즉 0~40℃의 용점을 갖는 파라핀계 탄화수소를 사용하는 것이 바람직하고, 구체적인 예로서 펜타데칸, 헥사데칸, 헵타데칸, 옥타데칸, 노나데칸 및 이코산 등을 들 수 있다.

- [0075] 무기 입자에 내포되는 상변화 물질은 1종 단독이어도 되고 또는 2종 이상이어도 된다.
- [0076] 무기 입자(C)는 상기 상변화 물질 이외의 물질을 포함하고 있어도 된다. 이러한 물질로서는 예를 들면 상기 상변화 물질을 상기 세공 내에 안정되게 유지시키는 포착 물질 등을 들 수 있다.
- [0077] 무기 입자(C)의 주사형 전자현미경(SEM)으로 측정된 평균 입자경은 특별히 한정되는 것은 아니나, 내크리프성이 우수하고, 손실계수가 큰 성형체가 얻어지는 등의 점에서 바람직하게는 0.5~200  $\mu\text{m}$ 이고, 보다 바람직하게는 1~150  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0078] 무기 입자(C)의 시판품으로서 리켄 레진 LA-5-100, LA-15-100 및 LA-25-100(미키 리켄 공업(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0079] 무기 입자(C)의 함유량은 본 발명의 조성물 전량에 대해 1~25 질량%의 범위인 것이 바람직하고, 이러한 양으로 무기 입자(C)를 사용함으로써 내크리프성이 우수하며, 손실계수  $\tan \delta$ 가 0.4 이상인 성형체를 용이하게 얻을 수 있다. 또한 무기 입자(C)의 함유량은 6~25 질량%인 것이 바람직하고, 이러한 양으로 무기 입자(C)를 사용함으로써 내크리프성이 우수하며, 손실계수  $\tan \delta$ 가 0.5 이상인 성형체를 용이하게 얻을 수 있다. 무기 입자(C)의 함유량이 25 질량%보다 많으면 얻어지는 성형체가 물러지는 경향이 있고, 함유량이 1 질량%에 못 미치면 제진성이 우수한 성형체가 얻어지지 않는 경향이 있다.
- [0080] 무기 입자(C)는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0081] [무기 안료(D)]
- [0082] 본 발명의 조성물은 크리프 변화에 대한 내성을 향상시키기 위해 무기 안료(D)를 함유해도 된다. 또한 무기 안료(D)는 무기 입자(C) 이외의 무기 물이다. 무기 안료(D)는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용하는 것도 가능하다.
- [0083] 상기 무기 안료(D)로서는 예를 들면 실리카, 탈크, 마이카, 칼륨장석, 규회석, 카올린, 클레이, 벤토나이트, 산화티탄, 산화아연, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 및 황산바륨 등의 일반적인 체질안료를 들 수 있다.
- [0084] 상기 무기 안료(D)의 시판품으로서 TK-1(실리카, 도노 규분광업협동조합 제조), R-5N(이산화티탄, 사카이 화학공업(주) 제조), 슈퍼 SS(탄산칼슘, 유고쿠 광업(주) 제조), TTK 탈크(탈크, 다케하라 화학공업(주) 제조), 마이카파우더 200 메시((주)후쿠오카 탈크공업소 제조), NYGLOS 4W(규회석, NYCO MINERALS, INC. 제조) 등을 들 수 있다.
- [0085] 무기 안료(D)의 JIS K 5101 안료 시험법 제14부 체 불통과분에 준거하여 측정된 입자경은 특별히 한정되지 않으나, 내크리프성이 우수한 성형체가 얻어지는 등의 점에서 바람직하게는 1,000  $\mu\text{m}$  이하이고, 보다 바람직하게는 500  $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0086] 상기 무기 안료(D)의 함유량은 본 발명의 조성물 전량에 대해 0~30 질량%인 것이 바람직하고, 얻어지는 성형체의 내크리프성 향상의 관점에서 5~25 질량%인 것이 보다 바람직하다. 30 질량%보다 많이 함유하면 얻어지는 성형체의 제진성이 저하되는 경향이 있다.
- [0087] 또한 상기 무기 입자(C) 및 무기 안료(D)의 함유량은 각각 상기 범위에 있는 것이 바람직하나, 상기 무기 입자(C) 및 무기 안료(D)의 합계 함유량은 얻어지는 성형체의 내크리프성 향상 등의 점에서 본 발명의 조성물 전량에 대해 1~55 질량%인 것이 바람직하고, 5~50 질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0088] 상기 무기 안료(D)로서는 그 중에서도 특히 실리카를 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 조성물 전량에 대해 12~25 질량%의 범위에서 배합하는 경우, 상기 제진성 우레탄 수지 성형체의 손실계수  $\tan \delta$ 가 0.6 이상이 되어 손실계수를 손상시키지 않고 내크리프성을 향상시킬 수 있다.

- [0089] [난연제(E)]
- [0090] 본 발명의 조성물은 난연성을 향상시키기 위해 난연제(E)를 함유해도 된다. 난연제(E)는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0091] 상기 난연제(E)로서는 무기 계, 할로젠계, 인계, 멜라민계, 실리콘계 난연제 등을 들 수 있다. 이들 중에서 브롬원소 및 염소원소로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 할로젠계 난연제는 우수한 난연효과를 발휘한다. 그러나 할로젠계 난연제를 사용한 경우로서, 본 발명의 조성물로부터 얻어지는 성형체가 연소되는 경우에 그 연소 시에 유독 가스가 발생하는 경우가 있다. 이 때문에 난연제(E)로서는 비할로젠계 난연제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0092] 또한 난연제에는 분말상, 액상 등 상태가 다른 것이 있는데, 액상 난연제는 조성물에 첨가하면 상기 조성물로부터 얻어지는 성형체의 기계적 강도의 저하나 블리드 아웃(스며 나옴)이 발생하는 경우가 있다. 분말상의 난연제에 관해서도 대량으로 조성물에 첨가하면 성형체 본래의 물성이 손상되는 경우가 있다. 따라서 난연제(E)로서는 소량으로 난연효과를 발휘하는 분말상의 난연제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 상기 난연제(E)로서는 특히 비할로젠계 난연제인 인계 난연제, 멜라민계 난연제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0094] 인계 난연제로서는 폴리인산암모늄, 인산에스테르, 포스파젠, 적린, 트리페닐포스페이트(TPP), 트리알틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리크레실포스페이트(TCP), 크레실페닐포스페이트, 팽창성 난연제(intumescent flame retardant) 등을 들 수 있다.
- [0095] 멜라민계 난연제로서는 멜라민, 멜라민시아누레이트, 멜라민포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0096] 인계 난연제 중 하나인 팽창성 난연제는 상기 난연제(E)를 포함하는 조성물로부터 얻어지는 성형체가 연소되었을 때, 그 성형체 중의 난연제(E)가 발포되어 거품상의 단열 팽창층이 성형체 표면에 형성된다. 이로 인해 성형체 표면의 열이 내부로 전달되는 것을 막는 동시에 산소의 공급을 차단함으로써 불길이 번져서 타는 것을 억제할 수 있다. 이 때문에 연소제(E)로서 팽창성 난연제를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0097] 상기 난연제(E)의 시판품으로서, 예를 들면 인계 난연제로서 Exolit AP422, Exolit AP423, Exolit AP462, Exolit AP750, Exolit AP760(이상, CLARIANT 제조), PHOSMEL200(닛산 화학공업(주) 제조), 아데카스텝 2100JC, 아데카스텝 2200S(이상, (주)ADEKA 제조), 멜라민계 난연제로서 MC-4000(닛산 화학공업(주) 제조)을 들 수 있다.
- [0098] 상기 난연제(E)의 함유량은 본 발명의 조성물 전량에 대해 바람직하게는 1~30 질량%이고, 보다 바람직하게는 3~20 질량%, 특히 바람직하게는 5~15 질량%이다. 난연제(E)의 함유량이 상기 범위 내에 있으면 내크리프성이 우수하고, 손실계수가 크면서도 난연성이 우수한 성형체를 얻을 수 있다.
- [0099] [첨가제(F)]
- [0100] 본 발명의 조성물은 추가로 상기 (A)~(E) 이외의 첨가제(F)를 포함해도 된다. 그 첨가제(F)로서는 소포제, 수분 흡착제, 촉매 및 기타 재료 등을 들 수 있다.
- [0101] 첨가제(F)는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0102] <소포제>
- [0103] 내크리프성이 우수한 성형체를 얻는 등의 점에서 그 성형체에는 기포가 존재하고 있지 않는 것이 바람직하다. 이 때문에 본 발명의 조성물에는 소포제를 배합하는 것이 바람직하다.
- [0104] 소포제의 종류로서는 실리콘계 소포제, 미네랄오일계 소포제 등을 들 수 있고, 각각 수계, 용제계, 무용제계가 존재한다. 본 발명에서는 성형체를 형성할 때의 수축을 억제하기 위해서 무용제의 실리콘계 소포제가 바람직하고, 이 소포제를 본 발명의 조성물 전량에 대해 0~3 질량%의 범위로 함유하는 것이 바람직하다. 무용제의 실리콘계 소포제의 시판품으로서, 예를 들면 Dow Corning Toray SAG-47(토오레 다우 코닝(주) 제조)을 들 수 있다.
- [0105] 소포제는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0106] <수분 흡착제>
- [0107] 대기중이나, 무기 입자(C)나 무기 안료(D)에 포함될 수 있는 수분을 계내에 포함한 조성물로부터 성형체를 형성

하는 경우, 경화제인 이소시아네이트와 수분이 반응하여 발포될 가능성이 있다. 이 발포를 억제하기 위해 계내의 수분을 제거하는 것이 바람직하고, 이 때문에 본 발명의 조성물에는 수분 흡착제를 배합하는 것이 바람직하다.

- [0108] 상기 수분 흡착제는 본 발명의 조성물 전량에 대해 0~10 질량%의 범위로 배합하는 것이 바람직하다.
- [0109] 수분 흡착제는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0110] 수분 흡착제로서는 수분 흡착능이 있으면 특별히 제한되지 않고, 종래 공지의 물질을 사용할 수 있다. 수분 흡착제의 시판품으로서, 예를 들면 몰레클러시브 4A 파우더(유니온 쇼와(주) 제조)를 들 수 있다.
- [0111] <촉매>
- [0112] 본 발명의 조성물은 피마자유 폴리올(A)와 이소시아네이트(B)의 반응을 촉진하는 촉매를 함유해도 된다. 이러한 촉매의 예로서는 주석 카르복실산염, 아민계 촉매, 주석 이외의 금속 카르복실산염 및 1,8-디아자비스클로[5,4,0]운데센-7(DBU)염을 들 수 있다. 주석 카르복실산염으로서는 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트 및 주석 옥틸레이트 등을 들 수 있고, 아민계 촉매의 예로서는 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 및 테트라메틸부탄디아민을 들 수 있으며, 주석 이외의 금속 카르복실산염의 예로서는 옥틸산코발트, 옥틸산망간 및 옥틸산아연을 들 수 있고, DBU염으로서는 DBU-스테아르산염, DBU-올레산염 및 DBU-포름산염을 들 수 있다.
- [0113] 이들 촉매의 시판품으로서는 글렉 TL(DIC(주) 제조), DABCO 33-LV(에어 프로덕츠 제팬(주) 제조), 네오스탄 U-28(닛토 카세이(주) 제조) 및 트리에틸아민((주)다이셀 제조) 등을 들 수 있다.
- [0114] 상기 촉매는 본 발명의 조성물 전량에 대해 0~3 질량%의 범위로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0115] 촉매는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0116] <기타 재료>
- [0117] 본 발명의 조성물은 또한 필요에 따라 습윤 분산제, 표면 조정제, 유동성 조절제(rheology control agent), 레벨링제, 가소제, 용제 등을 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 함유할 수 있다.
- [0118] 이들의 기타 재료는 각각 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0119] 또한 본 발명에 의하면 특히 점도가 상기 범위에 있는 피마자유 폴리올(A)를 사용하는 경우에는 무용제형이라도 고유동성 조성물을 얻을 수 있기 때문에, 열변형이나 경화수축이 일어나기 어려운 성형체를 형성할 수 있는 등의 점에서 본 발명의 조성물은 용제를 포함하지 않는 것이 바람직하나, 사용하는 용도에 따라서는 추가적인 고유동성 조성물을 얻는 것 등을 위해 용제를 사용해도 된다.
- [0120] 본 발명의 조성물의 BM형 점도계를 사용하여 23℃에서 측정되는 점도는 40,000 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30,000 mPa·s 이하이다. 이러한 점도를 갖는 조성물은 높은 유동성을 나타내 부어 넣기 등의 방법으로 성형체를 형성하는 것이 용이해져 바람직하다.
- [0121] [제진성 우레탄 수지 조성물의 조제방법]
- [0122] 본 발명의 조성물은 상기 (A)~(C)의 성분, 추가로 필요에 따라 (D)~(F)의 성분을 혼합함으로써 조제할 수 있다. 본 발명의 조성물은 저장 안정성 등의 점에서 상기 (A)성분을 포함하는 주제와 상기 (B)성분을 포함하는 경화제로 이루어지는 2액형인 것이 바람직하다. 이 경우 무기 입자(C)는 주제, 경화제 중 어느 쪽에 배합해도 되지만, 주제에 배합하는 것이 바람직하다. 또한 상기 무기 안료(D), 난연제(E) 및 첨가제(F)도 주제, 경화제 중 어느 쪽에 배합해도 되지만, 무기 안료(D) 및 난연제(E)는 주제에 배합하는 것이 바람직하다. 또한 첨가제(F) 중 촉매는 주제에 배합하는 것이 바람직하다.
- [0123] 상기 주제와 상기 경화제를 혼합함으로써 본 발명의 조성물을 조제할 수 있다.
- [0124] 상기 주제의 조제 시나 주제와 경화제의 혼합 시에 공기가 혼입되면 얻어지는 성형체 내에 기포가 남아 균열이나 무너짐의 원인이 된다. 이 때문에 주제의 조제 시에 탈포 공정을 행하거나 주제와 경화제의 혼합 시에 저회전으로 교반을 행함으로써 조성물 중으로의 공기의 혼입량을 줄이는 것이 바람직하다.
- [0125] <<제진성 우레탄 수지 성형체>>
- [0126] 본 발명의 제진성 우레탄 수지 성형체(이하 「본 발명의 성형체」라고도 한다.)는 상기 본 발명의 조성물로부터 형성된다.

- [0127] 이 때문에 본 발명의 성형체는 제진효과가 높고, 압축하중에 대한 내성과 내충격성이 우수하며, 열에 의한 소성 변형이 적다.
- [0128] 또한 본 발명의 성형체는 하기 요건 (1) 및 (2)를 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0129] (1) 80℃, 1 Hz에 있어서의 손실계수( $\tan \delta$ )가 0.4 이상
- [0130] (2) 70℃하, 4.5 MPa의 하중을 1주간 가하였을 때의 크리프 변화율이 25% 이하
- [0131] 또한 본 발명의 성형체는 하기 요건 (3)을 충족시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0132] (3) 연소성이 UL94 규격의 HB 기준을 충족시킴
- [0133] [손실계수]
- [0134] 손실계수는 저장 전단 탄성률( $G'$ )과 손실 전단 탄성률( $G''$ )의 비,  $G''/G'$ 이고,  $\tan \delta$ 로 표시되며, 본 발명의 성형체가 변형될 때 진동에너지를 어느 정도 열에너지로 바꾸는지를 나타내는 지표이다.  $\tan \delta$ 의 값이 클수록 진동 에너지를 열에너지로 변환하는, 즉 제진효과가 있는 것을 의미한다. 제진성이 우수한 성형체가 얻어지는 등의 점에서 80℃, 1 Hz에 있어서의  $\tan \delta$ 는 0.4 이상인 것이 바람직하고, 0.5 이상인 것이 더욱 바람직하며, 0.6 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0135] 상기 손실계수는 구체적으로는 하기 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0136] [크리프 변화율]
- [0137] 수지계의 재료는 고온 분위기하에서 장기간 큰 하중을 계속해서 가하면 소성변형되는 경우가 있으며, 이것을 크리프 변화라 부른다. 70℃의 분위기하에서 4.5 MPa의 하중을 1주간 가하였을 때의 크리프 변화율은 작으면 작을수록 좋고, 25% 이하인 것이 바람직하며, 20% 미만인 것이 더욱 바람직하다. 크리프 변화율이 25%를 초과하면 변형에 수반하여 성형체의 파단이나 균열이 생기는 경우가 있다.
- [0138] 상기 크리프 변화율은 구체적으로는 하기 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0139] 상기 손실계수 및 크리프 변화율을 갖는 성형체는 상기 본 발명의 조성물을 사용함으로써 용이하게 형성할 수 있다.
- [0140] [연소성]
- [0141] 우레탄 수지는 일반적으로 연소되기 쉬워 연소성 수지로 분류된다. 또한 선박에 사용되는 재료는 SOLAS(The International Convention for the Safety of Life at Sea) 조약에 의해 화염의 확대를 막는 것을 목적으로 난연성이 필요해진다.
- [0142] 플라스틱 재료에 관한 연소성의 인증기준으로서 UL94 규격(Underwriters Laboratories Inc.에 의해 제정된 미국 연소시험의 규격)이 가장 일반적이다. 본 발명의 성형체의 연소성은 고체 플라스틱 재료의 평가방법인 HB(수평 연소) 시험을 사용하여 평가할 수 있고, 그 성형체는 HB 기준을 충족시키는 것이 바람직하다. 연소성은 구체적으로는 하기 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0143] 난연성을 갖는 성형체는 예를 들면 난연제(E)를 배합한 조성물을 사용함으로써 형성할 수 있다.
- [0144] 본 발명의 성형체는 구체적으로는 본 발명의 조성물을 사용하여 부어 넣기 공법, 압출성형, 사출성형, RIM 성형함으로써 형성할 수 있고, 또한 본 발명의 조성물을 스프레이, 롤러 및 브러시 등으로 기재 상에 도포하여 경화시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0145] 상기 기재로서는 콘크리트, 모르타르, 슬레이트판, 합판, 타일, 금속, 유리, 필름, 섬유 등을 들 수 있고, 이들 기재는 표면 처리가 행해져 있어도 된다.
- [0146] 그 중에서도 높은 유동성을 갖는 본 발명의 조성물을 사용하는 경우, 그 조성물을 본 발명의 성형체를 형성하고자 하는 개소(시공 개소)에 직접 부어 넣고 경화시킴으로써 본 발명의 성형체를 형성하는 것이 바람직하다. 이 방법에 의하면 좁은 틈에도 충분히 성형체를 충전시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0147] 본 발명의 성형체는 선박, 자동차, 철도, 항공기, 건축물, 산업기기, 가전기기 및 정밀기기 등 진동이 발생하는 것에 적합하게 사용할 수 있고, 그 중에서도 특히 엔진 주변과 같은 고온 분위기하에서의 사용에 적합하다.
- [0148] 본 발명의 성형체는 그 중에서도 특히 선박 엔진 하부에서의 사용이 적합하여, 주기 엔진과 보기 엔진을 탑재하

는 선박 엔진의 경우 보기 엔진 하부에 적합하게 사용할 수 있다. 이것은 본 발명의 성형체가 제진성이 우수하기 때문에 보기 엔진 비작동 시에 주기 엔진에 의한 진동으로부터 보기 엔진을 보호할 수 있기 때문이다.

- [0149] **실시예**
- [0150] 아래에 실시예를 토대로 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 아래의 실시예 등의 기재에 있어서 특별히 언급하지 않는 한, 「부」는 「질량부」를 나타낸다.
- [0151] [우레탄 수지 조성물 및 성형체의 제작]
- [0152] [실시예 1]
- [0153] 피마자유계 폴리올 URIC H-102(이토 제유(주) 제조) 80.0부 및 리켄 레진 LA-15-100(미키 리켄 공업(주) 제조) 20.0부를 용기에 넣고, 마이크로캡슐의 외각을 파괴하지 않도록 하이스피드 디스퍼를 사용하여 500 rpm 이하에서 10분간 분산을 행하였다. 그 후 Dow Corning Toray SAG-47(토오레 다우 코닝(주) 제조) 0.2부, 몰레클러시브 4A 파우더(유니온 쇼와(주) 제조) 3.0부, 10% 글랙 TL(DIC(주) 제조) 0.1부를 순차적으로 첨가하고 교반하여 주제를 조제하였다. 거기에 주제에 대해 NCO/OH=1.06이 되도록 경화제로서 밀리오네이트 MTL(닛폰 폴리우레탄 공업(주) 제조) 70.1부를 첨가하고, 혼합 후 탈포하여 우레탄 수지 조성물을 조제하였다.
- [0154] 탈포 후의 우레탄 수지 조성물을 100×100×25 mm의 성형틀에 부어 넣고, 23℃에서 16시간 양생하여 경화시킴으로써 우레탄 수지 성형체를 제작하였다.
- [0155] [실시예 2~17, 비교예 1~7]
- [0156] 원료의 종류 및 사용량을 표 2 또는 4에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 우레탄 수지 조성물을 조제하고, 얻어진 조성물을 사용한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 우레탄 수지 성형체를 제작하였다. 또한 표 2 또는 4의 각 재료의 상세는 표 1에 나타내는 바와 같다.
- [0157] [실시예 18]
- [0158] 피마자유계 폴리올 URIC H-81(이토 제유(주) 제조) 80.0부 및 Exolit AP462(CLARIANT 제조)를 15.0부 용기에 넣고, 하이스피드 디스퍼를 사용하여 1,000 rpm으로 15분간 분산을 행하였다. 그 후 리켄 레진 LA-15-100(미키 리켄 공업(주) 제조) 20.0부를 배합하고, 마이크로캡슐의 외각을 파괴하지 않도록 하이스피드 디스퍼를 사용하여 500 rpm 이하에서 10분간 분산을 행하였다. 분산 공정 종료 후, Dow Corning Toray SAG-47(토오레 다우 코닝(주) 제조) 0.3부, 몰레클러시브 4A 파우더(유니온 쇼와(주) 제조) 3.0부, 10% 글랙 TL(DIC(주) 제조) 0.1부를 순차적으로 첨가하고 교반하여 주제를 조제하였다. 거기에 주제에 대해 NCO/OH=1.06이 되도록 경화제로서 밀리오네이트 MTL(닛폰 폴리우레탄 공업(주) 제조) 74.5부를 첨가하고, 혼합 후 탈포하여 우레탄 수지 조성물을 조제하였다.
- [0159] 탈포 후의 우레탄 수지 조성물을 100×100×25 mm의 성형틀에 부어 넣고, 23℃에서 16시간 양생하여 경화시킴으로써 우레탄 수지 성형체를 제작하였다.
- [0160] [실시예 19~25]
- [0161] 원료의 종류 및 사용량을 표 3에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 18과 동일하게 하여 우레탄 수지 조성물을 조제하고, 얻어진 조성물을 사용한 이외는 실시예 18과 동일하게 하여 우레탄 수지 성형체를 제작하였다. 또한 표 3의 각 재료의 상세는 표 1에 나타내는 바와 같다.
- [0162] [손실계수의 측정]
- [0163] 실시예 1~25 및 비교예 1~7에서 제작한 우레탄 수지 성형체를 사용하여 손실계수  $\tan \delta$ 의 측정을 행하였다. 손실계수의 측정은 장치로서 「(주)시마즈 제작소 제조, 시마즈 서보 펄서 EHF-EG10-20L형」, 소프트웨어로서 「시마즈 서보 펄서 4830형 제어장치」의 피로·내구시험 모드를 사용하여 실시하였다. 시험온도는 80℃로 하고, 1 Hz의 주파수의 진동을 우레탄 수지 성형체에 가하면서 압축방향으로 5 kN의 하중을 가하고, 1 kN까지 제하하는 사이클을 1 사이클로 하여, 이 사이클을 1,000 사이클 반복함으로써 손실계수를 측정하였다. 손실계수의 결과는 아래의 4단계로 평가하였다. 결과를 표 2~4에 나타낸다.
- [0164] 4 :  $0.6 \leq \tan \delta$
- [0165] 3 :  $0.5 \leq \tan \delta < 0.6$

- [0166] 2 :  $0.4 \leq \tan \delta < 0.5$
- [0167] 1 :  $\tan \delta < 0.4$
- [0168] 평가 2~4를 합격 ○로 하고, 평가 1을 불합격 ×로 하였다.
- [0169] [크리프 변화율의 측정]
- [0170] 성형틀로서 100×100×5 mm의 성형틀을 사용한 이외는 실시예 1 또는 실시예 18과 동일하게 하고 실시예 1~25 및 비교예 1~7에서 얻어진 우레탄 수지 조성물을 사용하여 각각 우레탄 수지 성형체를 제작하였다. 제작한 우레탄 수지 성형체를 ASTM D621에 준거한 방법으로 양생하였다. 양생 후 성형체로부터 5×5×5 mm 크기의 시험체를 4개 잘라 내고, 70℃의 분위기하에서 그 시험체의 두께방향으로 4.5 MPa의 하중을 1주간 가하였다. 하중을 가하기 전과 하중을 가하고부터 1주간 후의 시험체의 두께를 측정하여, 하중을 가하기 전후에 있어서의 시험체의 두께방향의 변화율을 산출하였다. 4개의 시험체 각각에 대해 동일하게 변화율을 측정하고, 그 평균값을 크리프 변화율로 하였다. 또한 크리프 변화율을 아래의 3단계로 평가하였다. 결과를 표 2~4에 나타낸다.
- [0171] 3 : 크리프 변화율 < 20%
- [0172] 2 :  $20 \leq \text{크리프 변화율} \leq 25\%$
- [0173] 1 : 시험체가 파단 또는 하중을 가한 직후에 변형
- [0174] 평가 2 및 3을 합격 ○로 하고, 평가 1을 불합격 ×로 하였다.
- [0175] [연소성 평가]
- [0176] 성형틀로서 150×125×1 mm의 성형틀을 사용한 이외는 실시예 1 또는 실시예 18과 동일하게 하고 실시예 3 및 18~25에서 얻어진 우레탄 수지 조성물을 사용하여 각각 우레탄 수지 성형체를 제작하였다. 그 후 그 성형체를 길이 127 mm, 폭 12.7 mm의 치수로 가공하여 시험체로 하였다. 시험체에는 한쪽 끝에서부터 길이방향으로 25 mm 및 100 mm의 지점에 표선을 그었다. 시험체는 각각 5개 제작하였다. 제작한 시험체를 온도 23℃ 및 50%의 상대 습도에서 48시간 유지 후 시험을 행하였다.
- [0177] UL94 규격의 HB(수평 연소) 시험 절차를 토대로 하여 아래의 방법으로 시험을 5회씩 실시하여 연소성을 평가하였다.
- [0178] HB 기준을 충족시키는 시험체는,
- [0179] 1. 시험체의 두께가 3.0 mm~13 mm인 경우, 75 mm 스펠 간의 연소속도가 40 mm/min를 초과하지 않을 것,
- [0180] 2. 시험체의 두께가 3.0 mm 미만인 경우, 75 mm 스펠 간의 연소속도가 75 mm/min를 초과하지 않을 것, 또는
- [0181] 3. 시험체의 두께에 상관없이 100 mm의 표선에 도달하기 전에 연소가 멈출 것
- [0182] 이 조건이 된다.
- [0183] 본 시험의 경우 제작한 시험체의 두께가 1 mm이기 때문에, 75 mm 스펠 간의 연소속도가 75 mm/min를 초과하지 않을 것, 또는 100 mm의 표선에 도달하기 전에 연소가 멈출 것이 HB 기준을 충족시키기 위한 조건이 된다.
- [0184] 시험방법은 시험체의 25 mm 표선으로부터 가장 먼 끝에서 시험체를 고정하여 시험체의 길이방향을 수평으로 하고, 폭방향은 45도 경사지게 하였다. 이어서 시험체가 고정되어 있지 않은 쪽 끝에 30초간 버너의 불꽃을 접촉시키고, 그 후 버너를 제거하였다. 또한 버너의 불꽃을 접촉시키고부터 30초 이내에 연소되는 선단이 표선 25 mm에 도달한 경우는, 즉시 버너를 시험체로부터 멀리 떼어 놓았다. 불꽃을 제거한 후에도 불길이 번져서 타는 경우는 연소되는 선단이 표선 25 mm에 도달한 시간을 0초로 하고 시간을 초 단위로 측정하여 연소속도를 구하였다. 불꽃을 제거한 후 불길이 번져 타는 것이 멈춘 경우는 연소가 멈춘 지점을 측정한다. 연소성 시험의 결과를 아래의 3단계로 평가하였다. 결과를 표 2~4에 나타낸다. 또한 표 2~4에 나타내는 결과는 예를 들면 5회 시험 모두 하기 「3」을 충족시키는 경우는 「3」으로 평가하고, 5회의 시험 중 1회라도 하기 「2」의 평가의 경우는 「2」로 평가하였다. 즉, 표 2~4에 나타내는 결과는 5회의 시험 중 최저의 평가결과를 나타내는 것이다.
- [0185] 3 : 연소속도 ≤ 75 mm/min, 또한 100 mm의 표선에 도달하기 전에 연소가 멈출 것
- [0186] 2 : 연소속도 ≤ 75 mm/min, 또는 100 mm의 표선에 도달하기 전에 연소가 멈출 것
- [0187] 1 : 연소속도 > 75 mm/min, 또한 100 mm의 표선까지 연소될 것

[0188] 평가 2 및 3을 합격 ○로 하고, 평가 1을 불합격 ×로 하였다.

표 1

약호	제품명	메이커명	성분명
(A)-1	URIC H-102	이토 제유(주)	피마자유계 폴리올 (OH%: 9.70, 수산기가 mgKOH/g: 320, 관능기수: 5, 점도: 1000~1200mPa·s)
(A)-2	URIC H-92	이토 제유(주)	피마자유계 폴리올 (OH%: 9.70, 수산기가 mgKOH/g: 320, 관능기수: 4, 점도: 1000~1300mPa·s)
(A)-3	URIC H-81	이토 제유(주)	피마자유계 폴리올 (OH%: 10.30, 수산기가 mgKOH/g: 340, 관능기수: 3, 점도: 1000~1400mPa·s)
(a)-1	산닉스 GP-600	산요 화성공업(주)	폴리에테르폴리올 (OH%: 8.48, 수산기가 mgKOH/g: 280, 관능기수: 3)
(a)-2	닛포란 800	닛폰 폴리우레탄 공업(주)	폴리에스테르폴리올 (OH%: 8.79, 수산기가 mgKOH/g: 290, 관능기수: 3)
(a)-3	Vorenel 3022J	다우·케미컬 재팬(주)	폴리에테르폴리올 (OH%: 1.70, 수산기가 mgKOH/g: 56, 관능기수: 3)
(a)-4	Poly bd R-45HT	이데미츠 코산(주)	폴리부다덴폴리올 (OH%: 1.43, 수산기가 mgKOH/g: 47.1, 관능기수: 2.5)
(C)-1	리켄 레진 LA-5-100	미키 리켄 공업(주)	온점 5°C의 파라핀 충전 유기 마이크로겔솔
(C)-2	리켄 레진 LA-15-100	미키 리켄 공업(주)	온점 15°C의 파라핀 충전 유기 마이크로겔솔
(C)-3	리켄 레진 LA-25-100	미키 리켄 공업(주)	온점 25°C의 파라핀 충전 유기 마이크로겔솔
(e)-1	프리사모 C25	다이와 화학공업(주)	온점 25°C의 파라핀 충전 유기 마이크로겔솔
(D)-1	마이카파우더 200 메시	(주) 후쿠오카 알크공업소	마이카
(D)-2	NYGLOS 4W	NYCO MINERALS, INC.	규회석(입자경: 4μ m)
(D)-3	TK-1	도노 규분공업물품조합	셀리카
(D)-4	R-SN	사카이 화학공업(주)	이산화티탄
(E)-1	Exolit AP462	CLARIANT	펄황성 난연제(비할로겐계)
(E)-2	PHOSMEL200	닛산 화학공업(주)	펄황성 난연제(비할로겐계)
(E)-3	아데카스렘 2100JC	(주) ADEKA	펄황성 난연제(비할로겐계)
(E)-4	MC-4000	닛산 화학공업(주)	멜라민계 난연제(비할로겐계)
(F)-1	Dow Corning Toray SAG-47	토요레·다우 코닝(주)	스포재
(F)-2	블레블리시브 4A 파우더	유니온 쇼와(주)	수분 흡착제
(F)-3	글렉TL (유효성분 10%)	DIC(주)	주석 촉매
(F)-4	글렉TL (유효성분 1%)	DIC(주)	주석 촉매
(B)-1	밀리오네이트 MTL	닛폰 폴리우레탄 공업(주)	카르보나이드 변성 MD(NCO%: 29)
(B)-2	코스모네이트 T-80	미츠이 화학(주)	틀렌렌디아소시아네이트(NCO%: 48.8)

[0189]

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
(A)-1	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
(A)-2																	
(A)-3		80.0					80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
(C)-1				20.0													
(C)-2	20.0	20.0	20.0		10.0	10.0	10.0	50.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	40.0	10.0	20.0
(C)-3					20.0												
(D)-1						10.0			20.0								
(D)-2							10.0										
(D)-3										20.0		10.0	40.0	40.0			30.0
(D)-4											20.0						
(E)-1																	
(E)-2																	
(E)-3																	
(E)-4																	
(F)-1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(F)-2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(F)-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(F)-4																	
(소계)	103.3	103.4	103.4	103.3	103.3	103.3	103.3	133.4	123.4	123.4	123.4	113.4	143.4	143.6	123.4	93.4	133.4
OH%	7.51	7.5	7.97	7.51	7.51	7.51	7.51	6.18	6.68	6.68	6.68	7.27	5.75	5.74	6.68	8.82	8.18
(B)-1	70.1	70.1	74.4	70.1	70.1	70.1	70.1	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.4	74.5
(B)-2																	
(합계)	173.4	173.5	177.8	173.4	173.4	173.4	173.4	207.9	197.9	197.9	197.9	187.9	217.9	187.8	187.9	167.8	207.9
NCO/OH 몰량비	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
무기 안료 함유량(질량%)	11.5	11.5	11.2	11.5	11.5	5.8	5.8	24.1	10.1	10.1	10.1	10.6	9.2	10.6	20.2	6.0	9.6
무기 안료 함유량(질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8	5.8	0.0	10.1	10.1	10.1	5.3	18.4	21.3	0.0	0.0	14.4
난연제 함유량(질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
손실계수	0.61	0.63	0.72	0.60	0.60	0.47	0.48	0.56	0.56	0.51	0.54	0.70	0.75	0.77	0.69	0.83	0.67
평가	4	4	4	4	4	2	2	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4
크리프 변화	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
평가	20%	18%	14%	20%	20%	14%	14%	17%	11%	14%	11%	14%	12%	8%	13%	13%	12%
변화율	2	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
평가																	
난연성			x														
평가			1														

[0190]

표 3

		실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25
진공재	(A)-1								
	(A)-2								
	(A)-3	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	(C)-1								
	(C)-2	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	(C)-3								
	(D)-1								
	(D)-2								
	(D)-3								
	(D)-4								
	(E)-1	15.0	30.0						
	(E)-2			15.0	30.0				
	(E)-3					15.0	30.0		
	(E)-4							15.0	30.0
	(F)-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(F)-2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	(F)-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(F)-4								
	(소계)	118.4	133.4	118.4	133.4	118.4	133.4	118.4	133.4
	경화제								
(B)-1	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	
(B)-2	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	
(합계)	192.9	207.9	192.9	207.9	192.9	207.9	192.9	207.9	
NCO/OH 당량비	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	
무기 암모늄염(질량%)	10.4	9.6	10.4	9.6	10.4	9.6	10.4	9.6	
무기 안료 함유량(질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
난연제 함유량(질량%)	7.8	14.4	7.8	14.4	7.8	14.4	7.8	14.4	
평가	손실계수	tanδ	0.67	0.70	0.53	0.55	0.58	0.55	0.53
	평가	평가	4	4	3	3	3	4	3
	크리프 변화	변화율	23%	16%	21%	17%	17%	17%	20%
평가	평가	2	3	2	3	3	3	2	
난연성	평가	평가	3	3	3	3	3	2	2
	평가	평가	3	3	3	3	3	2	2

[0191]

표 4

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	
조각예	(A)-1	100.0	80.0						
	(A)-2								
	(A)-3				80.0				
	(a)-1			80.0					
	(a)-2				80.0				
	(a)-3						80.0		
	(a)-4							80.0	
	(C)-2			20.0	20.0				
	(C)-3						20.0	20.0	
	(c)-1		20.0						
	(D)-1								
	(D)-2								
	(D)-3								
	(D)-4								
	(E)-1								
	(E)-2								
	(E)-3								
	(E)-4								
	(F)-1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(F)-2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(F)-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
(F)-4							0.6	0.6	
(소계)	103.3	103.3	103.3	103.4	103.4	83.4	103.9	103.9	
OH%	9.39	7.51	7.51	6.56	6.8	9.88	1.31	1.1	
(B)-1	87.6	70.1	70.1	61.3	63.5	74.4	12.3	10.3	
(합계)	190.9	173.4	173.4	164.7	166.9	157.8	116.2	114.2	
NCO/OH 당량비	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	
무기 입자 함유량(질량%)	0.0	11.5	12.1	12.1	12.0	0.0	17.2	17.5	
무기 안료 함유량(질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
평가	손실계수	×	×	○	×	×	×	×	
	tanδ	0.20	0.22	0.60	0.12	0.11	0.36	0.33	
크리프 변화	평가	1	1	4	1	1	1	1	
	변화율	○	○	×	○	○	×	×	
	평가	24%	25%	파단	5%	7%	변형	변형	
평가	평가	2	2	1	3	3	1	1	
	평가	2	2	2	3	3	1	1	

[0192]