



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년05월22일  
 (11) 등록번호 10-1738579  
 (24) 등록일자 2017년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 77/54 (2006.01) C08G 18/61 (2006.01)  
 C08J 5/24 (2006.01) C08L 83/14 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7024093  
 (22) 출원일자(국제) 2010년03월16일  
 심사청구일자 2014년10월17일  
 (85) 번역문제출일자 2011년10월13일  
 (65) 공개번호 10-2011-0131284  
 (43) 공개일자 2011년12월06일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/053405  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/106074  
 국제공개일자 2010년09월23일  
 (30) 우선권주장  
 10 2009 013 410.7 2009년03월16일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US06037438 A  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
 프라운호퍼-게젤샤프트 슈어 퍼르더롱 데어 안게 반텐 포르슈에.파우.  
 독일 데-80686 뮌헨 한자스트라쎄 27체  
 클라리언트 인터내셔널 리미티드  
 스위스 4132 무텐즈 로타우스슈트라쎄 61  
 (72) 발명자  
 바우어, 모니카  
 독일 15712 쾨니히스 부스터하우젠 벤덴슈트라쎄 40  
 데커, 다니엘  
 독일 65835 리더바흐 임 콜러스 27  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 21 항

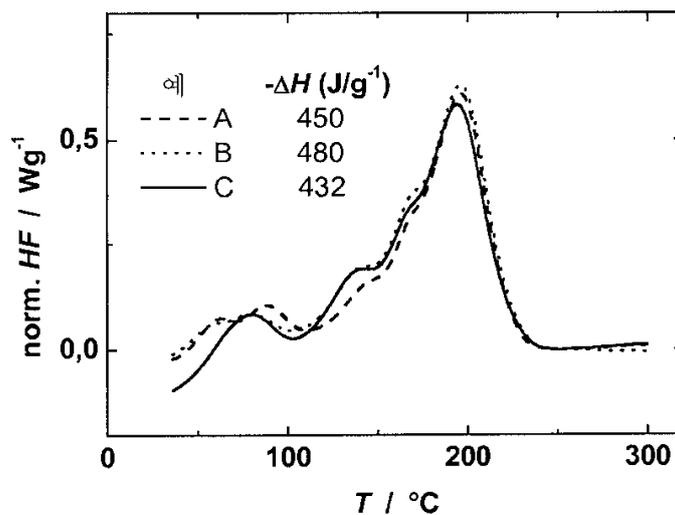
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **시아네이트 및 실라잔으로 이루어진 하이브리드 폴리머, 상기 하이브리드 폴리머의 제조 방법 그리고 상기 하이브리드 폴리머의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 디-작용성, 올리고-작용성 및/또는 폴리-작용성 시아네이트 및/또는 상기 시아네이트의 프리폴리머와 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머 실라잔의 반응에 의해서 제조되는 하이브리드 프리폴리머 및 하이브리드 폴리머와 관련이 있다. 상기 폴리머는 개별 시아네이트-출발 물질로 이루어진 듀로머에 비해 유리 전이 온도가 높고 파괴 강도(fracture toughness)가 매우 높은 듀로머이다. 상기 폴리머는 프리폴리머화 상태에서 용매 속에 용해될 수 있기 때문에 예를 들어 프리프레그(prepreg)용 함침 수지로서 적합하다. 또한, 상기 폴리머는 주형물(moulded articles)로 가공될 수 있다. 상기 폴리머의 연소 특성은 특별히 뛰어나다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**리히터, 프랭크**

독일 65929 프랑크푸르트암라인 호르텐시엔링 12

**그비아즈다, 마치에이**

독일 10829 베를린 호크키르히슈트라쎄 8

(56) 선행기술조사문헌

US20080113162 A1

US4929704 A

US5001090 A

US5843526 A

US6165551 A

US6534184 B2

---

명세서

청구범위

청구항 1

적어도

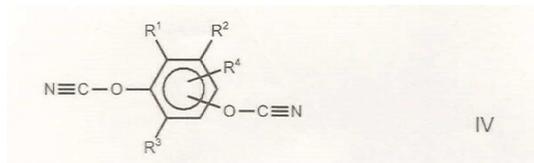
(i) 아래의 구조식 (IV) 또는 (V)을 가지는 물질 중에서 선택된 시아네이트(들), 디-작용성 지방족 시아네이트(들), 폴리-작용성 지방족 시아네이트(들) 및 상기 시아네이트(들)의 프리폴리머 중의 하나 또는 다수의 시아네이트, 및

(ii) 모노머 실라잔(들), 올리고머 실라잔(들) 및 폴리머 실라잔(들) 중의 하나 또는 다수의

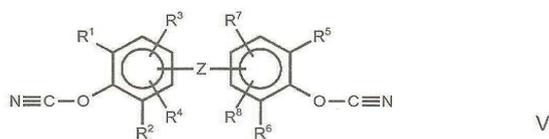
반응에 의해서 얻어지는 하이브리드-프리폴리머로서,

상기 시아네이트는 지방족 잔기 안에 적어도 하나의 불소 원자를 갖거나 또는 아래의 구조식 VII을 갖는 것인,

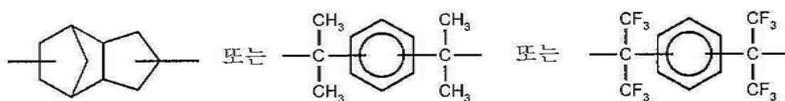
하이브리드-프리폴리머:



(상기 구조식에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 상호 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-시클로알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알콕시, F, Cl, Br 또는 I로부터 선택되는 할로젠, 페닐 또는 페녹시이며, 여기서, 알킬- 또는 아릴 기는 플루오르화되거나 또는 부분적으로 플루오르화된다);

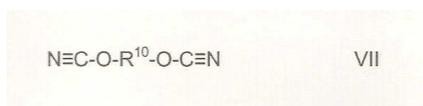


(상기 구조식에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 구조식 IV에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>의 정의와 같고, Z는 화학적 결합, SO<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, CHF, CH(CH<sub>3</sub>), 이소프로필렌, 헥사플루오로이소프로필렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬렌, O, NR<sup>9</sup>, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬렌을 갖는 알킬렌-옥시알킬렌, S, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 또는



이고,

R<sup>9</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬이다);



(상기 구조식에서 R<sup>10</sup>은 적어도 하나의 불소-원자 그리고 3개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기 비방향족 탄화수소이며, 탄화수소의 수소 원자는 추가의 불소-원자로 완전히 대체되거나 또는 부분적으로 대체된다).

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

( i )에 따른 시아네이트(들) 안에 존재하는 시아네이트 기 대 (ii)에 따른 실라잔(들) 안에 존재하는 Si-N 기의 몰비는 70:30과 같거나, ( i )에 따른 시아네이트(들) 안에 존재하는 시아네이트 기의 몰비가 (ii)에 따른 실라잔(들) 안에 존재하는 Si-N 기에 비하여 70:30보다 더 높은, 하이브리드-프리폴리머.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

( i )에 따른 시아네이트(들) 안에 존재하는 시아네이트 기 대 (ii)에 따른 실라잔(들) 안에 존재하는 Si-N 기의 몰비는 75:25와 같거나, ( i )에 따른 시아네이트(들) 안에 존재하는 시아네이트 기의 몰비가 (ii)에 따른 실라잔(들) 안에 존재하는 Si-N 기에 비하여 75:25보다 더 높은, 하이브리드-프리폴리머.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

( i )에 따른 시아네이트(들) 안에 존재하는 시아네이트 기 대 (ii)에 따른 실라잔(들) 안에 존재하는 Si-N 기의 몰비는 80:20과 같거나, ( i )에 따른 시아네이트(들) 안에 존재하는 시아네이트 기의 몰비가 (ii)에 따른 실라잔(들) 안에 존재하는 Si-N 기에 비하여 80:20보다 더 높은, 하이브리드-프리폴리머.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

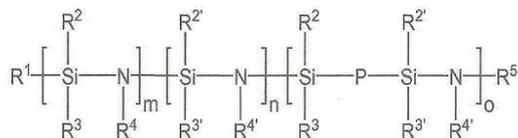
적어도

( i ) 디-작용성 시아네이트(들), 올리고-작용성 시아네이트(들), 폴리-작용성 시아네이트(들) 및 상기 시아네이트(들)의 프리폴리머 중의 하나 또는 다수, 및

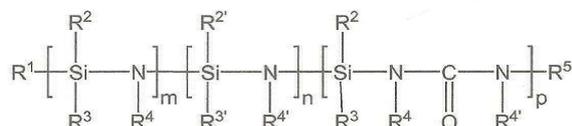
(ii) 하기 일반식(I), 일반식(II) 또는 일반식(III)을 가지는 물질들 중에서 선택되는, 모노머 실라잔(들), 올리고머 실라잔(들) 및 폴리머 실라잔(들) 중의 하나 또는 다수의

반응에 의해서 얻어지는, 하이브리드-프리폴리머:

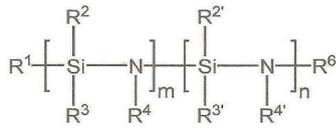
일반식 ( I )



일반식 ( II )



일반식(III)



상기 일반식에서

(a) R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 같거나 상이하며, 수소를 의미하거나 또는 직쇄형의, 분지형의 또는 고리형의, 치환된 또는 치환되지 않은 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬, 알킬아릴, 알케닐아릴 또는 아릴알케닐을 의미하며, 여기서, m 및 o 중 적어도 하나가 1보다 큰 경우에는 각각의 치환체 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 다른 단위체 안에서 상이한 의미를 갖거나 또는 동일한 의미를 가지며,

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>3'</sup>은 같거나 상이하며, 직쇄형의, 분지형의 또는 고리형의, 치환된 또는 치환되지 않은 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬, 알킬아릴, 알케닐아릴 또는 아릴알케닐을 의미하며, 여기서, n 및 o 중 적어도 하나가 1보다 큰 경우에는 각각의 치환체 R<sup>2'</sup> 및 R<sup>3'</sup>은 다른 단위체 안에서 상이한 의미를 갖거나 또는 동일한 의미를 갖거나,

(b) 적어도 하나의 잔기 R<sup>3</sup> 및 하나의 잔기 R<sup>3'</sup>이 존재하는 한, R<sup>2</sup> 및 R<sup>2'</sup>은 전술된 의미를 갖고, 상기 잔기 R<sup>3</sup> 및 R<sup>3'</sup>의 (i) 모두 또는 (ii) 각각의 일부가 함께 치환되지 않은 또는 치환된, 직쇄형의 또는 분지형의 알킬렌 기를 형성하며, 여기서, (ii)에서는 상기 잔기 R<sup>3</sup> 및 R<sup>3'</sup>의 나머지 부분이 (a)에 지시된 의미를 가지며,

R<sup>4</sup> 및 R<sup>4'</sup>은 알킬, 페닐 또는 수소를 의미하며, 여기서, 다수의 잔기 R<sup>4</sup> 및 R<sup>4'</sup> 중 적어도 하나는 각각의 상기 화합물 (I) 내지 (III)의 하나의 분자에서 같거나 상이하며,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 같거나 상이하고, R<sup>2</sup> 혹은 R<sup>3</sup>와 동일한 의미를 가지고, 여기서, R<sup>5</sup>는 또한 Si(R<sup>1</sup>)(R<sup>2'</sup>)(R<sup>3'</sup>)를 의미하거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 함께 하나의 단일 결합을 형성하며,

R<sup>6</sup>는 Si(R<sup>2</sup>)(R<sup>2'</sup>)-X-R<sup>7</sup>-Si(R<sup>2</sup>)<sub>q</sub>(OR<sup>2'</sup>)<sub>3-q</sub>를 의미하며, 여기서, X는 O 또는 NR<sup>4</sup>를 의미하며,

R<sup>7</sup>은 단일 결합이거나 또는 치환된 또는 치환되지 않은, 직쇄형의, 분지형의 또는 고리형의 알킬렌 기이고, q는 0, 1, 2 또는 3이고,

P는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고,

m 및 p는 상호 독립적으로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 11 내지 25000 사이의 정수를 의미하며,

n 및 o는 상호 독립적으로 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 11 내지 25000 사이의 정수를 의미하며,

여기서, 각진 괄호 안에 배치된 단위체들은 균일하게, 무작위로(random) 또는 블록 형태로 개별 분자 안에 분포된다.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

성분 (i) 및 (ii), 그리고 유기 모노시아네이트 및 충전제 중에서 선택되는 하나 또는 다수의 추가 성분인 (iii)의 반응에 의해서 얻어지는,

하이브리드-프리폴리머.

청구항 7

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제 6 항에 있어서,

하나의 성분 또는 다수의 성분은 에폭시 화합물 그리고 상기 화합물의 프리폴리머 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는,

하이브리드-프리폴리머.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

하나의 성분 또는 다수의 성분은 디-작용성 에폭시 화합물(들) 또는 폴리 작용성 에폭시 화합물(들) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는,

하이브리드-프리폴리머.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

성형되거나, 용융되거나 또는 성형 및 용융된 것을 특징으로 하는,

하이브리드-프리폴리머.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

직물 평면 구조물(flat textile material)의 함침 또는 코팅으로서 존재하는 것을 특징으로 하는,

하이브리드-프리폴리머.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

직물 평면 구조물은 섬유로 이루어진 것을 특징으로 하는,

하이브리드-프리폴리머.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

섬유는 유리 섬유인 것을 특징으로 하는,

하이브리드-프리폴리머.

**청구항 15**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
용해된 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드-프리폴리머.

**청구항 16**

제 1 항에 따른 하이브리드-프리폴리머의 추후 교차 결합(post-cross-linking)에 의해서 얻어지는, 듀로머.

**청구항 17**

제 2 항에 따른 하이브리드-프리폴리머의 추후 교차 결합(post-cross-linking)에 의해서 얻어지는, 듀로머.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서,  
직물 평면 구조물의 한 면 코팅, 양면 코팅 또는 연속 코팅(continuous coating)의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는, 듀로머.

**청구항 19**

제 16 항에 있어서,  
3차원 몸체의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는, 듀로머.

**청구항 20**

제 18항에 있어서, 듀로머를 내화성 구조 부분으로서 사용하는, 듀로머.

**청구항 21**

제 1 항에 규정된 바와 같은 하이브리드-프리폴리머를 제조하기 위한 방법에 있어서,  
상기 시아네이트(들) 및 상기 실라잔(들)을 용매가 없는 상태에서 액체 형태로 서로 혼합하여 반응시키는 것을 특징으로 하는,  
하이브리드-프리폴리머를 제조하기 위한 방법.

**청구항 22**

제 1 항 또는 제 2항에 규정된 바와 같은 하이브리드-프리폴리머를 제조하기 위한 방법에 있어서,  
상기 시아네이트(들) 및 상기 실라잔(들)을 용매 속에서 혼합하여 반응시키는 것을 특징으로 하는,  
하이브리드-프리폴리머를 제조하기 위한 방법.

**청구항 23**

제 16 항에 따른 듀로머를 제조하기 위한 방법에 있어서,

제 21 항에 규정된 바와 같은 방법에 따라 하이브리드-프리폴리머를 제조하고, 그 다음에 이어서 압력 및 열 중 적어도 하나를 적용하여 상기 하이브리드-프리폴리머를 추후 교차 결합(post-cross-linking)하는 것을 특징으로 하는,

듀로머를 제조하기 위한 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 디-작용성(difunctional), 올리고-작용성 및/또는 폴리-작용성 시아네이트 및/또는 상기 시아네이트의 프리폴리머와 모노머, 올리고머 및/또는 폴리머 실라잔의 반응에 의해서 제조되는 하이브리드 프리폴리머 및 하이브리드 폴리머와 관련이 있다. 상기 폴리머는 개별 시아네이트-출발 물질로 이루어진 듀로머에 비해 유리 전이 온도가 높고 파괴 강도(fracture toughness)가 매우 높은 듀로머이다. 상기 폴리머는 프리폴리머화 상태에서 용매 속에서 용해될 수 있기 때문에 예를 들어 프리프레그(prepreg)용 함침 수지로서 적합하다. 또한, 상기 폴리머는 주형물(moulded articles)로 가공될 수 있다. 상기 폴리머의 연소 특성은 특별히 뛰어나다.

**배경 기술**

[0002] 예컨대, 캐스팅 수지, 코팅된 평면 구조물, 접착제, 접착 촉진제 및 다른 물질로부터 주형물을 제조하기 위해서는, 내화성의 또는 내화 작용을 하는 그리고 동시에 기계적으로도 매우 안정적인 경 플라스틱 재료의 필요성이 점점 증가하고 있다. 이 경우 연소 특성에 대한 요구 조건들에는 통상 형성된 연소 가스의 적은 열 방출율, 낮은 연도 가스 밀도, 적은 독성뿐만 아니라 높은 연소 잔류물도 속한다.

[0003] 상기와 같은 목적을 위하여 열 및/또는 압력에 의해서 추후 교차 결합할 수 있는 액상 또는 점성 수지를 사용하는 경우가 많다. 전술된 높은 연소 요구 조건들 때문에 페놀수지가 상기와 같은 목적을 위한 수지로서 우선적으로 논의된다. 하지만, 페놀수지는 요구되는 기계적인 특성들을 제공할 수 없다; 예컨대 충격 하중이 발생하면 적용예를 위해서는 특히 페놀수지의 높은 취성이 문제가 될 수 있다.

[0004] 또한, 다양한 적용예를 위한 수지를 제조하는 경우에는 특별한 요구 조건들이 존재한다. 한 가지 예는 경우에 따라 수지의 변형(형성)에 의해서 보증되어야만 하는 접착 특성(소위 태크(Tack), 혹은 태크의 반응 가능성)이다. 이와 같은 접착 특성은 예컨대 라미네이트용 접착제, 프리프레그 수지, 결합제 또는 접착 촉진제를 위해서 필요하다.

[0005] 형성 가능하고 보강된 방염성 평면 구조물(프리프레그) 또는 주형물이 형성될 수 있는 수지를 형성하기 위하여, 전문 분야에서는 첨가 수지를 사용하는 경우가 많은데, 다른 무엇보다도 그 이유는 상기 첨가 수지의 중합 반응 시에는 기포 형성을 야기할 수 있는 소분자 부산물이 전혀 생성되지 않기 때문이다. 우수한 기계적 특성을 갖는 첨가 수지는 에폭시수지 및 시아네이트수지이다. 하지만, 오늘날 통상적으로 사용될 수 있는 에폭시수지는 다수의 목적을 위해서 충분한 내염성을 갖지 않는데, 그 이유는 상기 에폭시수지가 (허용할 수 없을 정도로) 상승한 연소 부하, 특별히 연도 가스 밀도를 갖기 때문이다. 전자 공학 분야에서는 내염성이 높은 할로겐화 에폭시수지가 공지되어 있지만, 할로겐의 사용은 연소의 경우에 고독성의 그리고 고부식성의 가스를 생성하기 때문에 상기 할로겐의 사용은 대부분 고려되지 않는다.

[0006] 그와 달리 시아네이트수지는 이미 높은 질소-비율 그리고 망상 구조에 의해서 고유의 내염성을 갖는다. 상기 시아네이트수지는 연소의 경우에 적은 연도 가스 밀도 및 낮은 독성 가스 비율을 낮은 열 방출율과 조합시킨다. 상기 시아네이트수지는 일반적으로 높은 유리 전이 온도 및 낮은 파괴 강도를 갖는다.

[0007] "실라잔"은 일반적으로  $R^1R^2R^3Si-N(R^4)SiR^5R^6R^7$  기를 함유하는 화합물을 의미한다. 상기 기의 매우 간단한 대표 물질은 디실라잔,  $H_3Si-NH-SiH_3$ 이다. 고리형 및 선형 실라잔은 구조 단위체  $-Si(R^1R^2)-N(R^3)-$ 를 포함하거나 또는 이와 같은 단위체로 이루어진다. 기본 구조로부터 출발하여 다수의 실라잔이 개발되었는데, 규소에서 상기 개발된 실라잔의 치환체는 예를 들어 수소 이외에 알킬, 알케닐 또는 아릴일 수 있고, 질소에서 상기 개발된 실라잔의 치환체는 수소 이외에 알킬 또는 아릴일 수 있다. 요소 기와 같은 추가의 기가 삽입된 경우에도 올리고머 및 폴리머 구조 그리고 다양한 링 및 다중 링이 존재한다.

[0008] 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 케텐, 티오케텐, 카르보다이미드 및 유황 탄소와 폴리실라잔의 첨가 폴리머는 US 4,929,704호, US 5,001,090호 및 US 5,021,533호에 기술되어 있다. 상기 생성물들은 이 생성물들이 질화규소를 함유하는 세라믹을 위한 출발 물질로서 적합한지의 여부에 대하여 검사되었다. US 5,843,526호 및 US 6,165,551호에는 붕소 화합물과 폴리요소실라잔의 반응에 의해서 제조된 조성물이 기술되어 있다. US 6,534,184 B2호에는 폴리실라잔/폴리실록산-블록-코폴리머가 기술되어 있다.

[0009] 최근에는 이소시아네이트와 특수한 폴리실라잔의 반응이 더 정확하게 검사되었다. 상기 반응은 실온에서 이미 방향족 이소시아네이트와 격렬하게 - 신속하게 그리고 강한 발열성으로 - 진행되는 한편, 지방족 이소시아네이트와는 보통의 속도로 진행되고, 상황에 따라서는 진행을 완료하기 위하여 심지어 온화한 열의 공급을 필요로 한다. 이때 이소시아네이트 기가 실라잔의 Si-N-기 사이로 삽입됨으로써, 결과적으로 폴리머 안에서 요소 기가 발견된다. 따라서, 모노이소시아네이트와 폴리실라잔의 반응은 생성물의 중합 반응 상태를 변경시키지 않고, 추가의 반응성 기를 재료 안으로 삽입시키지도 않는다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명의 발명자들은 폴리시아네이트에 비해 더욱 개선된 연소 특성, 높은 유리 전이 온도 및 비교적 매우 높은 파괴 강도를 갖는 폴리머를 제공하는 것을 과제로 삼았다. 상기 폴리머는 한 편으로는 비교적 관대한 조건 하에서 물질 또는 용액 상태로 얻어질 수 있고, 예를 들어 프리프레그 또는 주형물을 제조하기에 적합하며, (압력 및/또는 상승한 온도하에서 실시되는) 추후 경화 공정에 의해서 듀로머를 형성할 수 있는 형성 가능한/용융 가능한 프리폴리머를 통해서 형성된다. 다른 한 편으로 상기 폴리머는 하나의 단계로 제조될 수도 있는데, 예를 들면 출발 성분들의 혼합에 의해서 얻어진 캐스팅 수지의 완전 경화(full-harden)에 의해서 제조될 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상기와 같은 요구 조건들은 적당한 온도에서 여전히 액체 상태이기 때문에 주입 방법에 적합한, 다시 말해 (예컨대 안정화 기능을 하는 직물을 함유할 수 있는) 예비-성형품이 상대적으로 얇은 액상의 수지로 함침되는 방법에 적합한 상태로 변환될 수 있는 소위 RTM-수지의 프로파일에 상응한다. 현재는 다른 무엇보다도 에폭시드- 및 비스말레이미드수지가 RTM-수지로서 사용되지만, 모두 불만족스러운 내염성을 갖는다. 추후 교차 결합 온도 (현재는 약 200°C)를 더욱 낮추는 것도 바람직할 수 있다.

[0012] 발명자들이 확인할 수 있었던 놀라운 사실은, 시아네이트 및 실라잔으로 이루어진 하이브리드-프리폴리머 및 하이브리드-듀로머를 제공함으로써 상기 과제가 해결될 수 있다는 것이다.

[0013] 이소시아네이트는 전술된 바와 같이 요소 기를 형성하면서 실라잔의 Si-N-결합 안으로 삽입된다. 이와 같은 내용은 이소시아네이트 기 안에 있는 질소가 음(-)의 부분 전하를 갖고 탄소가 양(+)의 부분 전하를 가짐으로써, 결과적으로 규소에 질소가 결합되면서 그리고 질소에 탄소가 결합되면서 삽입 과정이 이루어진다는 사실로부터 설명되며, 이 경우 이소시아네이트 기 안에 있는 N=C-결합은 단일 결합으로 변환된다. 시아네이트와 실라잔의 반응을 위해서 당업자는 대등한 메커니즘에서 두 개 분자로의 분해를 기대하게 되는데, 그 이유는 산소에서 음(-)의 부분 전하를 갖고 탄소에서 양(+)의 부분 전하를 갖는 시아네이트 기가 실라잔의 Si-N-결합 안으로 삽입될 때에는 시아네이트의 O-C-단일 결합이 쪼개질 수밖에 없기 때문이다.

[0014] 그럼에도, 놀라운 사실은 시아네이트와 실라잔의 조합물로부터 중합 반응 가능한 수지가 얻어질 수 있다는 것이다. 발명자들은 아릴시아네이트를 이용한 몇몇 모델 테스트를 참조하여 본 경우에는 제 1 단계에서 니트릴 기가 실라잔 기의 질소로 전달되었음을 확인하였다. 이때 형성되는 아릴알콜은 제 2 단계에서 추가 실라잔의 Si-N-결합으로 쪼개지거나 또는 형성된 니트릴 치환 실라잔의 Si-N-결합으로 쪼개지며, 다른 무엇보다도 시안아미드가 형성되었다. 마지막으로, 니트릴 말단을 함유하는 추가의 중간 생성물을 통해 실라잔의 비율에 따라 -O-R- 및/또는 -NH-R-기로 치환된 트리아진 구조가 형성된다. 그렇기 때문에, 사용된 시아네이트의 디- 혹은 폴리-작용성으로 인해 본 발명에 따른 하이브리드-프리폴리머에서는 상기 기들을 통해 망상이 형성된다. 중합 반응 가능한 수지는 이하에서 더 상세하게 설명되는 바와 같이 특히 실라잔에 대하여 상대적으로 초과량의 시아네이트가 사용되는 경우에 형성된다.

[0015] 본 발명에 따른 하이브리드-프리폴리머는 개선된 특성을 갖는 듀로머로 경화될 수 있다. 순수한 시아네이트에 비해 특히 개선된 파괴 강도를 확인할 수 있었다. 또한, 듀로머 제조시의 경화 온도도 순수한 시아네이트에 비

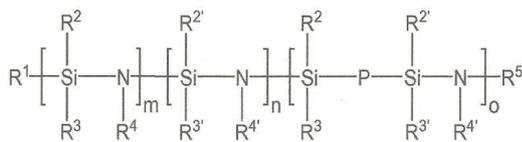
해 그리고 에컨대 에폭시드-시아네이트와 같은 다른 시아네이트 폴리머에 비해 더 낮다; 반응의 발열성은 더 적고, 이와 같은 사실은 반응의 조절을 용이하게 한다. 마지막으로 확연하게 개선된 내화성을 증명할 수 있게 되었다. 이와 같은 개선된 내화성은 이소시아네이트-실라잔-코폴리머의 내화성보다 우수하며, 특히 듀로머가 높은 질소 함량 때문에 본질적으로 내화성을 갖는 실라잔을 상대적으로 적게 함유하는 경우에조차도 이소시아네이트-실라잔-코폴리머의 내화성보다 우수하다.

[0016] 하이브리드 폴리머는 하나 또는 다수의 디-작용성, 올리고-작용성 또는 폴리-작용성 시아네이트 또는 이들의 혼합물 및/또는 이들의 프리폴리머와 하나 또는 다수의 모노머, 올리고머 또는 폴리머 실라잔 또는 이들의 혼합물 그리고 경우에 따라서는 추가로 하나 또는 다수의 추가 성분들의 반응에 의해서 얻을 수 있다. 이 경우에는 출발 성분들의 혼합물이 사용될 수 있거나 또는 두 가지 성분이 용해될 수 있는 용매 속에서 반응이 이루어진다. 이때 제 1 단계에서는 용해될 수 있고 그리고/또는 다시 용융될 수 있으며 더 높은 온도 작용하에서 경화될 수 있는 프리폴리머가 생성되며, 본 경우에는 듀로머가 생성된다. 대안적으로는 출발 물질이 혼합되고, 원하는 형태로 형성되어 하나의 단계에서 완전히 경화된다.

[0017] "올리고 작용성 시아네이트"는 3개 내지 10개의 시아네이트 기를 갖는 본 발명에 따른 시아네이트로 이해될 수 있다. 따라서, 폴리-작용성 시아네이트는 적어도 11개의 시아네이트 기를 갖는 시아네이트이다.

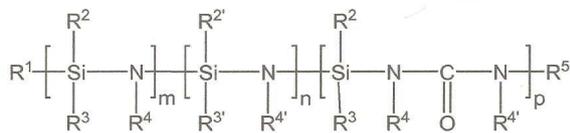
[0018] "올리고머 실라잔"은 2개 내지 10개의 규소 원자를 갖는 본 발명에 따른 실라잔으로 이해될 수 있다. 따라서, 폴리머 실라잔은 적어도 11개의 규소 원자를 갖는 실라잔이다.

[0019] 사용 가능한 실라잔 또는 올리고-/폴리-실라잔은 아래와 같은 일반식 (I)



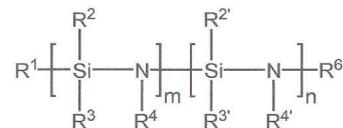
[0020]

[0021] 또는 아래와 같은 일반식 (II)



[0022]

[0023] 또는 아래와 같은 일반식 (III)



[0024]

[0025] 을 가지며,

[0026] 상기 일반식에서

[0027] (a)  $R^2$  및  $R^3$ 은 같거나 상이하며, 수소를 의미하거나 또는 직쇄형의, 분지형의 또는 고리형의, 치환된 또는 - 바람직하게는 - 치환되지 않은 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬, 알킬아릴, 알케닐아릴 또는 아릴알케닐을 의미하며, 이 경우 각각의 치환체  $R^2$  및  $R^3$ 은 다양한 단위체 안에서 m 및/또는 o가 1보다 큰 경우에는 상이한 의미를 가질 수 있지만, 바람직하게는 동일한 의미를 가지며,

[0028]  $R^2$  및  $R^3$ 은 같거나 상이하며, 직쇄형의, 분지형의 또는 고리형의, 치환된 또는 - 바람직하게는 - 치환되지 않은 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬, 알킬아릴, 알케닐아릴 또는 아릴알케닐을 의미하며, 이 경우 각각의 치환체  $R^2$  및  $R^3$ 은 다양한 단위체 안에서 n 및/또는 o가 1보다 큰 경우에는 상이한 의미를 가질 수 있지만, 바람직하게는

동일한 의미를 가지며,

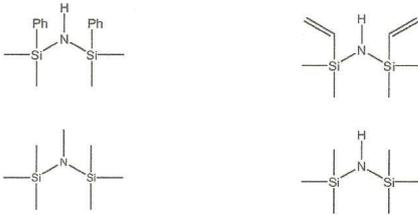
- [0029] 또는
- [0030] (b)  $R^2$  및  $R^{2'}$ 은 전술된 의미를 갖고 - 적어도 하나의 치환체  $R^3$  및 적어도 하나의 치환체  $R^{3'}$ 이 존재하는 경우에는 - 상기 치환체  $R^3$  및  $R^{3'}$  모두가 또는 상기 치환체의 각각의 일부가 함께 바람직하게 2개의 연결하는 탄소 원자를 갖는 치환되지 않은 또는 치환된, 직쇄형의 또는 분지형의 알킬렌 기를 형성할 수 있으며, 이 경우 상황에 따라서는 상기 치환체  $R^3$  및  $R^{3'}$ 의 나머지 부분이 (a) 이하에 지시된 의미를 가지며,
- [0031] 이 경우
- [0032]  $R^4$  및  $R^{4'}$ 는 바람직하게 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 페닐 또는 - 바람직하게는 - 수소를 의미하며, 이 경우 하나의 실라잔-분자 안에 있는 다수의 치환체  $R^4$  및/또는  $R^{4'}$ 는 같거나 상이할 수 있으며,
- [0033]  $R^1$  및  $R^5$ 는 같거나 상이하고,  $R^2$  혹은  $R^3$ 와 동일한 의미를 가질 수 있으며, 이 경우  $R^5$ 는 또한  $Si(R^1)(R^{2'})(R^{3'})$ 도 의미할 수 있거나, 또는  $R^1$  및  $R^5$ 는 함께 하나의 단일 결합을 형성할 수 있으며,
- [0034]  $R^6$ 는  $Si(R^2)(R^{2'})-X-R^7-Si(R^2)_q(OR^{2'})_{3-q}$ 를 의미하며, 이 경우 X는 O 또는  $NR^4$ 를 의미하며,
- [0035]  $R^7$ 은 단일 결합이거나 또는 치환된 또는 - 바람직하게는 - 치환되지 않은, 직쇄형의, 분지형의 또는 고리형의 알킬렌 기이고, q는 0, 1, 2 또는 3일 수 있으며,
- [0036] P는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 바람직하게는 에틸렌이고,
- [0037] m 및 p는 상호 독립적으로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10이거나 또는 11과 25000 사이의 정수, 바람직하게는 11과 200 사이의 정수를 의미하며, 그리고
- [0038] n 및 o는 상호 독립적으로 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10이거나 또는 11과 25000 사이의 정수, 바람직하게는 11과 200 사이의 정수를 의미하며,
- [0039] 이 경우 각진 괄호 안에 배치된 단위체들은 바람직하게 무작위로(random), 다른 경우에는 그 대신에 블록 형태로 그리고 경우에 따라서는 대안적으로 균일하게 개별 분자 안에 분포될 수 있다.
- [0040] "단위체"라는 표현은 일반식 (I) 내지 (III)을 갖는 실라잔의 정의와 함께 각각 하나의 각진 괄호 안에 배치되어 있고 분자 안에 있는 상기 단위체의 양을 지시하는 색인(m, n ...)이 제공된 분자 부분들과 관련이 있다.
- [0041] 바람직한 제 1 실시예에서 일반식 (I) 내지 (III)에서는 각각 하나의 규소 원자에 결합된 다음과 같은 치환체 ( $R^2$  및  $R^3$  또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 은)가 선택되었다: 수소 원자, 추가의 알킬 치환체, 알케닐 치환체, 바람직하게는 비닐 치환체, 또는 페닐 치환체와 조합된 알킬 치환체.
- [0042] 상호 독립적인 바람직한 제 2 실시예에서 일반식 (I) 내지 (III)의 알킬- 또는 알케닐 치환체는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다. 메틸-, 에틸- 및 비닐 치환체가 특히 바람직하다. 바람직하게 아릴-, 아릴알킬-, 알킬아릴-, 알케닐아릴- 또는 아릴알케닐 치환체는 5개 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 페닐- 및 스티릴 치환체가 특히 바람직하다. 본 실시예는 상기 제 1 실시예와 조합되는 경우가 특히 바람직하다.
- [0043] 일반식 (I) 내지 (III)의 상호 독립적인 바람직한 추가의 한 실시예에서  $R^4$  및/또는  $R^{4'}$ 는 수소 및 메틸 중에서 선택되었다.
- [0044] 상호 독립적인 바람직한 제 4 실시예에서  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 는 바람직하게 특히 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 중에서 선택되었다.
- [0045] 상호 독립적인 바람직한 제 5 실시예에서 치환체  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 는 불소 원자를 갖는다. 본 실시예는 상기 제 4 실시예와 조합되는 경우가 특히 바람직하다.
- [0046] 일반식 (I)의 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 색인 o는 0과 같다.

[0047] 일반식 (I) 또는 (II)의 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 색인 m은 각각 0과 같다.

[0048] 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 함께 단일 결합을 형성한다. 본 실시예는 일반식 (I)을 갖는 화합물을 위해서 특히 바람직하며, 이 경우 색인 o는 0이고, 경우에 따라서는 색인 m도 0이다.

[0049] 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 o는 0과 같고, m 및 n은 1보다 크며, 바람직하게는 2와 25000 사이에, 특히 2와 200 사이에 존재한다. 이 경우 m 및 n은 같거나 상이할 수 있다. 추가로 또는 대안적으로 m 및 n 단 위치는 무작위로 또는 균일하게 분포된 상태로 존재할 수 있다. 이 경우 상기 단위체는 블록 형태로 배치될 수 있거나 또는 비블록 형태로 배치될 수 있다.

[0050] 상호 독립적인 바람직한 추가의 한 실시예에서 일반식 (I)의 n 및 o는 0의 의미를 갖고, R<sup>5</sup>는 Si(R<sup>1</sup>)(R<sup>2'</sup>)(R<sup>3'</sup>)의 의미를 갖는다. 본 실시예를 위한 예들은 다음과 같다(이 경우 m = 1):



[0051]

[0052] 상기 예들에서 개별 결합 선들은 특히 알킬을 대표할 수 있고, 아주 특히 바람직하게는 메틸을 대표할 수 있지만, 상기 결합 선들은 또한 하이브리드를 대표하거나 또는 부분적으로 알킬 그리고 부분적으로 하이브리드를 대표할 수도 있다.

[0053] 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 일반식 (I)의 m은 1, 2, 3, 4, 5의 의미를 갖거나 또는 6과 50 사이의 정수의 의미를 갖는 한편, n 및 o는 0이거나, 또는 다양한 상기 실라잔의 혼합물이 사용된다. 이 경우 치환체 R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 같거나 상이할 수 있고, R<sup>2</sup> 혹은 R<sup>3</sup>과 동일한 의미를 가질 수 있으며, 이때 R<sup>5</sup>는 또한 Si(R<sup>1</sup>)(R<sup>2'</sup>)(R<sup>3'</sup>)를 의미할 수도 있다. 상기 실라잔 또는 실라잔들은 경우에 따라 특히 R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>가 함께 하나의 단일 결합을 형성하는 실라잔과의 혼합 상태로 존재할 수도 있다.

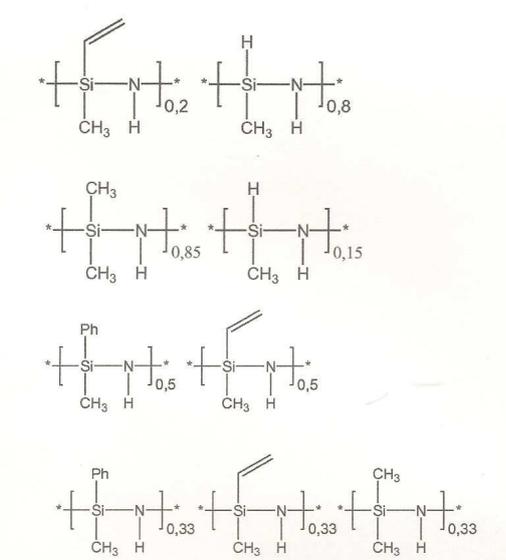
[0054] 상기 실시예에 대한 예들은 다음과 같은 올리고머/폴리머이다:



[0055]

[0056] 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 일반식 (I)의 o는 0인 한편, m 및 n은 같거나 상이하고, 2와 200-25000 사이의 수를 의미한다. 이 경우 R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 같거나 상이할 수 있고, R<sup>2</sup> 혹은 R<sup>3</sup>과 동일한 의미를 가질 수 있으며, 이때 R<sup>5</sup>는 또한 Si(R<sup>1</sup>)(R<sup>2'</sup>)(R<sup>3'</sup>)를 의미할 수도 있다. 상기 실라잔 또는 실라잔들은 경우에 따라 특히 R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>가 함께 하나의 단일 결합을 형성하는 실라잔과의 혼합 상태로 존재할 수도 있다.

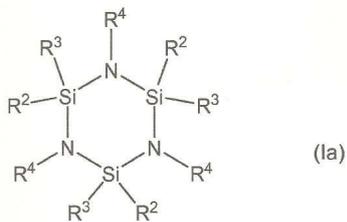
[0057] 상기 실시예에 대한 예들은 다음과 같은 올리고머/폴리머이다:



[0058]

[0059] 이 경우 각진 괄호 안에 있는 단위체들은 무작위로, 경우에 따라서는 그 대신에 블록 형태로 그리고 다른 경우에는 지시된 상호 비율로 균일하게 분자 안에 존재하며, 분자들은 말단 수소 원자 또는 알킬- 또는 아릴 기를 포함한다.

[0060] 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 색인 n 및 o는 0이고, 색인 m은 3의 의미를 가지며, R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 함께 하나의 단일 결합을 형성한다. 본 실시예는 일반적으로 일반식 (Ia)로 표현될 수 있다:



[0061]

[0062] 상기 식에서 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 일반식 (I)을 위해서 지시된 의미를 갖는다.

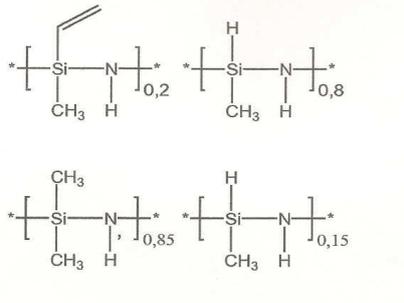
[0063] 일반식 (I)의 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 n 및 o는 0이고, m은 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 그 위에 있는 수의 의미를 가지며, R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 함께 하나의 단일 결합을 형성한다. 상기 결합들은 재차 예를 들어 다음과 같은 일반식



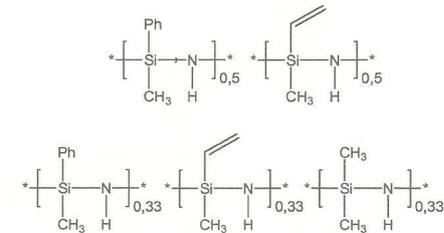
[0064]

[0065] 으로 표시되며, 이 경우 각진 괄호 안에 있는 단위체들은 n배로 존재한다.

[0066] 일반식 (I) 및 (II)의 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 m 및 n은 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 그 위에 있는 수를 의미하며, R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 함께 하나의 단일 결합을 형성한다. 상기 결합들은 (이 경우 o 또는 p는 0) 재차 예를 들어 다음과 같은 일반식



[0067]



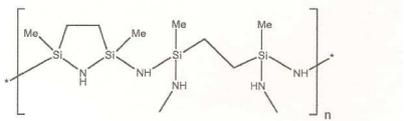
[0068]

[0069]

으로 표시되며, 이 경우 재차 각진 괄호 안에 배치된 단위체들은 분자 안에서 무작위로 또는 블록 형태로, 다수의 경우에는 균일하게도 분포되고, 지시된 상호 비율에서는 m-배 혹은 n-배로, 또는 마지막에 표시된 일반식의 경우에는 함께 (m+n)-배로 존재하지만, 분자들은 폐쇄된 사슬 형태로 존재한다. 이와 같은 변형에는 특히 상응하는 개방 사슬형 실라잔과 혼합된 형태로 존재할 수 있고, 본 발명을 위해서 사용될 수 있다.

[0070]

일반식 (I) 또는 (II)의 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 색인 n은 0이고, 색인 m 및 o 또는 p는 1보다 크며, 바람직하게는 2와 200-25000 사이에 존재한다. 일반식 (I)에 대한 예는 다음과 같은 특수한 실라잔이다:



[0071]

[0072]

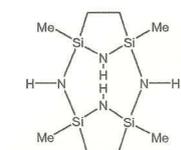
상기 실시예에서 특히 바람직한 사실은 m 및 o 단위체가 동일한 개수로 균일하게 분포되어 있다는 것인데, 다시 말하자면 항상 하나의 단위체 o가 하나의 단위체 m을 뒤따른다는 것이다. 그와 달리 일반식 (II)의 화합물에서는 m 및 p 단위체가 바람직하게 무작위로 또는 블록 형태로 배치될 수 있다.

[0073]

일반식 (II)의 독립적인 추가의 한 바람직한 실시예에서 p-배로 존재하는 단위체 안에 있는 치환체 R<sup>4</sup>는 페닐 기의 의미를 갖는다.

[0074]

일반식 (I)의 다른 한 바람직한 실시예에서 o는 0이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>5</sup>는 하나의 단일 결합을 형성하며, m 및 n은 각각 2 또는 2 이상이고, 모든 치환체 R<sup>3</sup>은 치환체 R<sup>3'</sup>와 하나의 알킬렌 기를 형성한다. 본 실시예에 대한 예는 아래의 실라잔이다:



[0075]

[0076]

바람직한 것으로 언급된 선행 실시예들이 상호 배타적이지 않다면, 두 가지 이상의 실시예들을 조합하는 것이 아주 특히 바람직하다.

[0077]

독립적인 추가의 한 실시예에서는, 실라잔-성분들을 추가로 교차 결합하기 위하여, 두 개 이상의 실라잔의 혼합

물 또는 적어도 하나의 실란과 적어도 하나의 실라잔의 혼합물이 사용된다. 이 경우 상기 실라잔-성분들은 다음과 같은 조건들을 따라야만 한다:

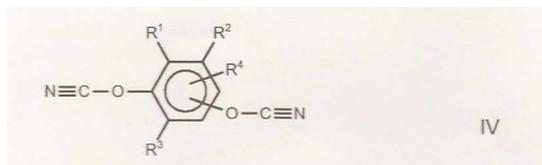
- [0078] (a) (제 1) 실라잔은 적어도 하나의 N-H-기를 함유하고, 제 2 실라잔 또는 실란은 적어도 하나의 Si-H-기를 함유한다. 상기 성분들은 디하이드로 커플링(H<sub>2</sub>를 분리시키고 Si-N(Si)-Si-기를 형성하면서)에 의해서 교차 결합될 수 있다.
- [0079] (b) (제 1) 실라잔은 적어도 하나의 Si-비닐 기를 함유하고, 제 2 실라잔 또는 실란은 적어도 하나의 Si-H-기를 함유한다. 하이드로 실라잔 또는 하이드로 실란은 -Si-C-C-Si- 기를 형성하면서 C=C=이중 결합에 달라붙는다(하이드로실릴화(hydrosilylation)).
- [0080] (c) NH-기를 갖는 제 1 실라잔은 제 2 실라잔과 함께 아민으로 변환된다. 이때 Si-N(Si)-Si 기와 교차 결합된 생성물 그리고 실릴아민이 생성된다.
- [0081] 본 실시예는 선행하는 모든 실라잔이 전술된 기들을 함유하는 한 모든 실라잔에 적용될 수 있다. 전술된 교차 결합 반응은 바람직하게 시아네이트 성분들을 첨가하기 전에 실시된다.
- [0082] 본 발명에 따라 하나 또는 다수의 비닐 실라잔이 사용되면, 상기 비닐 실라잔은 시아네이트(들)와 반응하기 전에 첨가 중합 반응을 거칠 수 있다. 대안적으로는, 하이브리드 폴리머의 결합 후에도 이중 결합의 중합 반응이 실시될 수 있다.
- [0083] o가 0인 일반식 (I)의 실라잔은 시판중에 있고, 표준 방법에 따라, 특히 예를 들어 US 4,395,460호 및 상기 간행물에서 인용된 문헌에 기술된 바와 같은 모노할로겐실란의 암모놀리시스(Ammonolysis; 가암모니아 분해)에 따라 제조될 수 있다. 이 경우에는 예를 들어 세 가지 유기 치환체와 모노할로겐실란의 반응에 의해서 일반식 (I)의 실라잔이 생성되며, 상기 일반식에서 색인 n 및 o는 0이고, 색인 m은 1을 의미하며, R<sup>5</sup>는 Si(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)의 의미를 갖는다. 상기 반응에서 유기 치환체는 분리되지 않는다.
- [0084] 그와 마찬가지로, Kion Corporation의 US 6,329,487 B1호와 유사하게 압력 장치 안에서 모노-, 디- 또는 트리실란을 액상 암모니아로 가암모니아 분해할 수도 있고, 그에 따라 일반식 (I)의 실라잔을 얻을 수도 있다.
- [0085] 적어도 하나의 Si-H-결합을 갖는 할로겐실란이 단독으로 그리고/또는 디- 혹은 트리할로겐실란과 조합된 상태로 물이 없는 초과량분의 액상 암모니아 속에서 반응하여 상기 매체 속에 더 오랫동안 유지되면, 생성되는 암모늄 할로겐화물-염 또는 상응하는 산에 의해 더욱 산성화되는 환경에서 시간의 경과에 따라 Si-H-결합의 분해 반응에 의해 중합 반응 생성물이 형성되며, 상기 중합 반응 생성물 내에서 색인 m, n 및 o는 이전보다 더 높은 값 및/또는 이전과 다른 비율을 갖고, 가능하다면 용해되고 이온화된 암모늄할로겐화물의 존재에 의해서 촉매 반응한다.
- [0086] 그와 마찬가지로, US 6,329,487 B1에는 암모니아 속에 용해된 나트륨의 작용에 의해서 상응하는 중합 반응 생성물이 수득 될 수 있다는 내용도 기술되어 있다.
- [0087] US 4,621,383호 및 WO 87/05298호는 또한 전이 금속 촉매 반응에 의한 폴리실라잔의 합성 가능성을 기술하고 있다.
- [0088] 실란 또는 상응하는 출발 실란의 혼합물의 규소 원자에서 유기 치환체를 적합하게 선택함으로써, 본 방법에 의해서는 일반식 (I)의 다수의 실라잔이 생성될 수 있으며, 상기 일반식에서 색인 o는 0이고, 흔히 선형 및 사슬 모양 폴리머의 혼합물이 생성된다.
- [0089] 반응 메커니즘에 대해서는 재료 연구 기관, Karlsruhe 연구 센터에 소속된 Michael Schulz의 박사 학위 논문 "UV- 및 X-ray 디프 리소그래피를 이용한 프리세라믹 폴리머의 마이크로 구조화"(2003년 11월, FZKA 6901)도 참조된다. 상기 논문에서는 일반식 (I)의 실라잔의 제조도 기술되며, 상기 일반식에서 색인 o는 0이고, 색인 m 및 n을 갖는 블록 안에 있는 규소 원자들은 상이한 치환체를 갖는다.
- [0090] 상기 논문에서는 요소 실라잔의 제조가 참조된다: 실라잔에 모노작용성 이소시아네이트가 첨가되면, 요소 기가 형성되면서 NCO-기가 N-H-결합 안으로 삽입되는 반응이 이루어진다[전술된 일반식 (II)의 실라잔 참조]. 그밖에 요소 실라잔 및 폴리(요소 실라잔)의 제조와 관련해서는 US 6,165,551호, US 4,929,704호 및 US 3,239,489호가 참조된다.
- [0091] 일반식 (III)의 화합물(알콕시 치환된 실라잔)의 제조는 US 6,652,978 B2호에 공지되어 있다. 상기 화합물을 제

조하기 위하여 일반식 (I)(이 일반식에서 o는 0임)의 모노머 또는 올리고머/폴리머 실라잔이 아미노- 또는 하이드록시 기를 함유하는 알콕시실란, 예를 들어 3-아미노프로필-트리에톡시실란과 반응될 수 있다.

[0092] o가 0이 아닌 일반식 (I)의 화합물을 위한 제조 방법은 G. Motz의 박사 학위 논문(G. Motz, 슈투트가르트 대학교, 1995년 박사 학위 논문)의 1,2-비스(디클로르메틸실릴)에탄의 가압모니아 분해의 예에서 구체적으로 제시된다. 상기 화합물의 특수한 대표자, ABSE의 제조는 S. Kokott 및 G. Motz, "방직 가능한 물질을 제조하기 위한 Multi-Walled Carbon Nanotubes를 구비한 ABSE-폴리카르보실라잔의 변형", Mat.-wiss. 및 재료 공학 2007, 38(11), 894-900에 따라 MeHSiCl<sub>2</sub> 및 MeViSiCl<sub>2</sub>로 이루어진 혼합물의 하이드로실릴화 및 가압모니아 분해에 의해서 이루어진다.

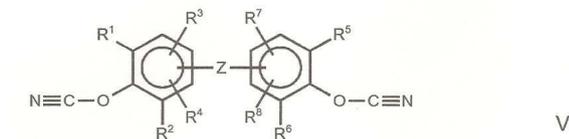
[0093] 예컨대 US 4,935,481호 및 US 4,595,775호에 기술된 바와 같이 상응하는 할로젠실란이 알킬아민과 반응됨으로써, N-알킬-치환된 실라잔도 당업자에게 공지된 동일한 방식으로 아무런 어려움 없이 제조될 수 있다.

[0094] 수지를 위한 출발 물질로서 사용될 다중 작용성 시아네이트의 선택은 비임계적이다. 기본적으로는 적어도 바이-작용성(bifunctional)의 모든 시아네이트 바디가 사용될 수 있으며, 그 중에서 다른 무엇보다 방향족 시아네이트 그리고 상기 방향족 시아네이트 중에서 제차 특히 아래에 기재된 구조식 IV-VII을 갖는 디- 또는 폴리-작용성 시아네이트가 사용될 수 있다:



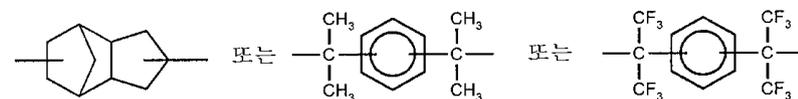
[0095]

[0096] 상기 구조식에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>4</sup>는 상호 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-시클로알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알콕시, 할로겐(F, Cl, Br 또는 I), 페닐 또는 페녹시이며, 이 경우 알킬- 또는 아릴 기는 플루오르화되거나 또는 부분적으로 플루오르화될 수 있다. 그 예들은 페닐렌-1,3-디시아네이트, 페닐렌-1,4-디시아네이트, 2,4,5-트리플루오로페닐렌-1,3-디시아네이트이며;



[0097]

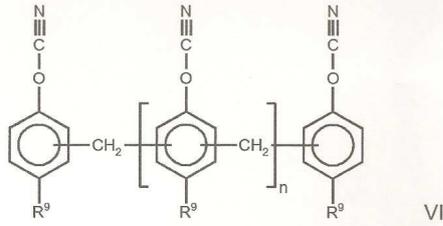
[0098] 상기 구조식에서 R<sup>5</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>와 같고, Z는 화학적 결합, SO<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, CHF, CH(CH<sub>3</sub>), 이소프로필렌, 헥사플루오로이소프로필렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬렌, O, NR<sup>9</sup>, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬렌을 갖는 알킬렌옥시알킬렌, S, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 또는



[0099]

[0100] 이며;

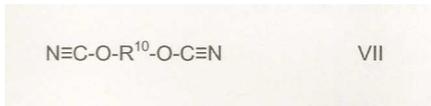
[0101] 그 예들은 2,2-비스(4-시아나토-페닐)프로판, 2,2-비스(4-시아나토-페닐)헥사플루오로프로판, 바이페닐렌-4,4'-디시아네이트;



[0102]

[0103] 상기 구조식에서 R<sup>9</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬이고, n은 0 내지 20의 정수를 의미하며, 그리고

[0104] 지방족 치환체 안에 있는 그리고 바람직하게는 구조식 VII에 기재된 적어도 하나의 불소 원자를 갖는 디- 또는 다중 작용성 지방족 시아네이트이며:



[0105]

[0106] 상기 구조식에서 R<sup>10</sup>은 적어도 하나의 불소-원자 그리고 특히 3개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기 비방향족 탄화수소이며, 상기 탄화수소의 수소 원자는 추가의 불소-원자로 완전히 대체될 수 있거나 또는 부분적으로 대체될 수 있다.

[0107] 상기 시아네이트는 전술된 화합물의 모노머로서 또는 (아직 더 교차 결합할 수 있는) 프리폴리머로서 단독으로 또는 상호 혼합된 상태로 또는 예컨대 추가의 모노 작용성 시아네이트와의 혼합물에 사용될 수 있다.

[0108] 사용 가능한 디- 또는 올리고시아네이트에 대한 구체적인 예들은 비스페놀 A의 디시아네이트(4,4'-디메틸메틸렌-디페닐디시아네이트; B10), 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10), 4,4'-메틸리덴디페닐디시아네이트(M10), 일반식 VI를 갖는 화합물이며, 상기 일반식에서 n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고, R<sup>9</sup>는 수소이며, 메틸렌 기들은 각각 시아네이트 기에 대하여 오르토-위치에 존재한다(PT15/PT30).

[0109] 추가 성분들로서는 예를 들어 에폭시드(예컨대 비스에폭시드)가 제공된다.

[0110] 사용된 실란 대 사용된 디- 또는 올리고시아네이트의 질량 비율은 기본적으로 임계적이지 않다. 하지만, 실라잔(들) 안에 있는 Si-N-기의 몰 질량에 대하여 상대적으로 시아네이트 기의 몰 질량이 과도하게, 바람직하게는 심지어 적어도 2배의 양으로 사용되도록 디- 또는 폴리시아네이트 안에 있는 시아네이트 기 대 실라잔 안에 있는 Si-N-기의 몰비를 조절하는 것은 추천할 만하다. 또한, 희석되지 않은 물질로서 극도로 신속하게 그리고 그와 동시에 가능하다면 제어되지 않은 상태로 상호 반응하는 시아네이트와 실라잔의 특수한 조합도 존재한다. 상기와 같은 조합 반응을 위해서 용매의 존재가 바람직하지 않다면, 실라잔의 중량이 시아네이트의 중량을 초과하지 않는 것이 바람직하다; 다수의 조합을 위해서는 심지어 적어도 3:2, 바람직하게는 4:1 또는 심지어 7:1 내지 10:1, 특히 8:1 내지 10:1의 시아네이트 대 실라잔의 중량 비율이 추천된다. 몰 질량 비율로 변환하면 적어도 대략 70:30(즉, 예컨대 적어도 2:1 또는 그 이상)의 시아네이트 기 대 Si-N-기의 비율이 추천된다. 소량의 개별 성분들을 결합시킴으로써, 당업자는 해당 경우에 상황에 따라 어떤 질량 비율을 피해야만 하는지를 쉽게 결정할 수 있게 된다. 제어된 상태의 반응을 야기하기 위한 대안으로서, 용매를 첨가함으로써 심하게 희석된 상태로 변환시키는 것 또는 단위 중량당 활성화 기의 개수가 상대적으로 적은 출발 물질(즉, 올리고머 또는 상대적으로 낮은 폴리머 시아네이트 및/또는 실라잔)을 사용하는 것이다.

[0111] 상기와 같은 문제점이 존재하는 한, 일련의 적용예를 위해서 추천할만한 것은 프리 중합 반응 과정용으로 사용된 출발 물질들을 용매의 존재하에 혼합하는 것이다(대부분의 실라잔 및 다수의 디- 및 올리고시아네이트는 실온에서 액상이거나 또는 적당한 온도에서 용융될 수 있다); 하지만, 그 대신에 예컨대 메틸에틸렌케톤과 같은 적합한 용매 속에서도 반응이 이루어질 수 있다. 다수의 경우에 초기 반응은 자발적으로 이루어진다; 경우에 따라서는 예를 들어 약 60-100℃로 적당히 가열함으로써 지원될 수 있다. 요청에 따라 반응은 산소를 배제한 상태에서 실시될 수 있다; 하지만, 이와 같은 조치는 일반적으로 반드시 필요하지는 않다. 생성 가능한 가스(암모니아)를 제거하기 위하여 침전물을 배기시키거나 또는 침전물로부터 가스를 제거하는 것은 종종 유리하다. 이때에는 대부분 수 분 내지 수 시간 안에 약 100℃ 내지 250℃의 온도에서 듀로머로 교차 결합될 수 있는 프리폴리머가 생성된다. 상기 추후 경화 과정에는 순수한 시안(우르)아타즈의 추후 경화보다 더 적은 발열 반응이

동반되며, 이와 같은 현상은 반응의 제어를 용이하게 한다(실시예 3a, 3b, 35 및 53과 관련된 도 1 및 도 2 그리고 비교 실시예를 참조할 것); 상기 추후 경화 과정은 실제로 작용을 일으키는 온도에 따라 일반적으로 마찬가지로 수 분 내지 수 시간 동안 지속된다; 더 신속하게 사전 교차 결합하는 출발 물질은 또한 더 신속하게 그리고/또는 더 낮은 온도에서 추후 교차 결합될 수 있다는 내용은 조잡한 규칙이라고 말할 수 있다. 전술된 바와 같이, 7:3 내지 10:1의 범위 안에 있는 (시아네이트 대 실라잔의) 질량 비율을 갖는 출발 혼합물이 더 높은 실라잔 비율을 갖는 출발 혼합물보다 덜 격렬하게 반응하기 때문에, 상기 조잡한 규칙에 따르면 7:3 내지 10:1의 범위 안에 있는 (시아네이트 대 실라잔의) 질량 비율을 갖는 출발 혼합물은 대부분 실라잔이 더 풍부한 혼합물보다 약간 더 높은 온도에서 추후 경화된다. 수득된 폴리머는 듀로머-특성을 갖는다.

[0112] 질량 비율에 의해서는 중합 반응을 거친 주형물 또는 고체의 표면 특성도 제어될 수 있다; 따라서, 다수의 경우에 중합 반응할 혼합물 속에 있는 더 큰 비율의 실라잔은 접착성 표면을 얻기 위해서 이용될 수 있는 한편, 동일한 출발 성분으로 이루어졌지만 실라잔의 비율이 상대적으로 적은 폴리머는 건조한 표면을 형성할 수 있다.

[0113] 중합 반응할 혼합물 속에 있는 상대적으로 낮은 비율의 실라잔은, 일반적으로 파괴 강도가 비교적 높은 경우에 상대적으로 높은 유리 전이 온도를 갖는 폴리머를 얻기 위해서도 유리하다. 이 경우 예컨대 7:3으로부터 8:2로의 혼합 비율의 변경은 이미  $T_g$ 의 상승을 악화시킬 수 있다. 상대적으로 높은 유리 전이 온도에 도달하는 다른 방법은 방향적으로 치환된 실라잔을 사용함으로써 얻어질 수 있다.

[0114] 본 발명에 따른 폴리머를 위한 출발 성분은 당연히 다른 시아네이트-폴리머의 제조를 위해서 공지된 바와 같이 충전재와 함께 중합 반응을 야기할 수 있다. 충전재로서는 예를 들어 EP 1854827 A1호에 언급된 충전재들이 이용될 수 있다.

[0115] 본 발명에 따른 폴리머는 예컨대 프리프레그를 제조하기에 적합하다. 프리프레그의 제조를 위해서는, 용매 속에 용해되어 있고 압력/더 높은 온도에서 듀로머로 추후 교차 결합될 수 있는 상응하는 프리폴리머가 사전 교차 결합된 함침 수지로서 사용될 수 있다. 상기 함침 수지는 덩어리로 제조된 프리폴리머를 분해함으로써 그리고 바람직하게 이미 함침 수지의 용매인 용매 속에서 출발 물질들을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 폴리머는 고체 형태로도 제조될 수 있으며, 이와 같은 제조 방식은 특히 출발 물질들의 용액 없는 혼합을 성공시킨다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0116] 본 발명은 실시예들을 참조하여 아래에서 상세하게 설명된다.

[0117] 1 mm/min.의 배출 속도 및 10 Hz의 측정 포인트 율을 갖는 OCT(Optical Crack Tracing)를 사용해서 파괴 강도를 결정하였다. 샘플 구조: CT-몸체 W = 35 mm, 두께 6 mm.

[0118] 다이내믹 기계적 분석(DMA): 1 K/min.의 가열 율을 갖는 1 Hz의 주파수에서 DMA-측정을 실시하였다.

[0119] DIN EN ISO 14125에 의거하여 3-포인트-휨 테스트를 실시하였다.

[0120] 열 흐름이 50 kW/m<sup>2</sup>인 코운 칼로리미터(Cone Calorimeter)를 사용해서 연소 테스트를 실시하였다.

[0121] 실시예들에서 디시아네이트 대 실라잔의 개별 비율을 지시하기 위해서 사용되는 표현인 "당량비"는 시아네이트-기 대 NH-기의 몰비와 관련이 있다. 따라서, 상기 물질들의 1:1 당량비는 디시아네이트 및 실라잔이 동일한 개수의 NCO-기 및 NH-기를 포함한다는 내용을 의미한다.

[0122] 실시예 1 - 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10) 및 헥사메틸시클로트리실라잔(HMCTS)로 이루어진 폴리머의 제조.

[0123] 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 실온(이때는 상기 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트가 액체 상태임)에서 대략 7:3의 당량비로 용매 없이 헥사메틸시클로트리실라잔(HMCTS)과 혼합하였다.

[0124] 상기 혼합물을 플레이트 모양의 캐스팅 몰드 안에 부어서 70°C로 가열하였다. 약 2시간 후에 온도를 200°C로 상승시키고, 추가 2시간 후에 재차 250°C로 상승시켰으며, 생성된 프리폴리머를 추후 경화하기 위하여 상기 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 총 6.5 시간 후에 온도를 서서히 실온까지 강하시켰다. 표면이 건조하고 약간 황갈색인 반투명 플레이트를 얻었다.

- [0125] 실시예 2 - 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10) 및 트리메틸트리비닐시클로트리실라잔(TMTVCTS)으로 이루어진 폴리머의 제조.
- [0126] 디시아네이트를 실온(이때는 상기 디시아네이트가 액체 상태임)에서 대략 7:3 내지 대략 9:1의 당량비로 용매 없이 실라잔과 혼합하였다.
- [0127] 당량비가 7:3일 때 70℃로 가열하였고, 상기 온도에서 약 2시간 동안 유지시켰다. 그 다음에 이어서 200℃로 상승시켰고, 상기 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 총 6.5 시간 후에 온도를 서서히 실온까지 강하시켰다. 약간 황갈색인 반투명 플레이트를 얻었다. 상기 플레이트는 약 80℃의 유리 전이 온도를 가졌다.
- [0128] 다른 경화 변형예에서는 혼합물(7:3 내지 9:1의 당량비)을 마찬가지로 플레이트 형태의 캐스팅 몰드 안에 부어서 70℃로 가열하였다. 약 2시간 후에 온도를 200℃로 상승시키고, 추가 2시간 후에 재차 250℃로 상승시켰으며, 생성된 프리폴리머를 추후 경화하기 위하여 상기 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 총 6.5 시간 후에 온도를 서서히 실온까지 강하시켰다. 표면이 건조하고 약간 황갈색인 반투명 플레이트를 얻었다.
- [0129] 출발 물질 (a) 7:3, (b) 7.5:2.5, (c) 7.8:2.2, (d) 8:2, (e) 8.5:1.5, (f) 9:1 및 (g) 9.5:0.5로 이루어진 샘플을 위한 그리고 기준 L10을 위한 파괴 강도( $K_{Ic}$ )-값 및 유리 전이 온도( $T_g$ )는 표 1에 기재되어 있다:

표 1

샘플	$K_{Ic}$ [ $N/mm^{3/2}$ ]	$T_g$ [°C]
a	-	80
b	1.34	124
c	0.75	190
d	0.80	210
e	0.62	223
f	0.54	243
g	0.52	267
기준(L10)	0.58	299

- [0131] 아주 일반적으로는 수득된 폴리머의 유리 전이 온도는 시아네이트 함량이 증가함에 따라 상승한다.
- [0132] 경화 과정을 마친 PT15(올리고머화 정도가 상대적으로 낮은 구매 가능한 올리고(3-메틸렌-1,5-페닐시아네이트)) 및 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)와 관련된 개별 당량비 (a) 7:3, (b) 7.5:2.5, (c) 7.8:2.2, (d) 8:2, (e) 8.5:1.5, (f) 9:1 및 (g) 9.5:0.5를 위한 연소 테스트의 결과들은 표 2에 기재되어 있다:

표 2

실시예	TTI [s]	HRRpeak [ $kW/m^2$ ]	MARHE [ $kW/m^2$ ]	THR [ $MJ/m^2$ ]	TSR [ $m^2/m^2$ ]	$\Delta m$ [%]
a	126	155	51	64	336	24
b	116	158	48	63	252	25
c	93	153	37	35	708	29
d	106	119	51	78	528	34
e	97	131	39	64	822	39
f	96	128	77	145	860	47
g	107	155	75	117	721	44
PT15	91	185	45	56	629	44
L10	99	162	65	142	2507	60

- [0134] 약어:
- [0135] TTI = (Time of ignition; 점화 시간)
- [0136] HRRpeak = Heat Release Rate peak (최대 열 방출율)

[0137] MARHE = (Maximum average rate of heat emission; 최대 평균 열 방출율)

[0138] THR = Total heat release (전체-열방출)

[0139] TSR = Total smoke released (전체-연기 방출)

[0140] 8:2 및 7:3의 비율의 L10 및 TMTVCTS로 이루어진 두 개 빔의 습기 흡수량을 물속에 저장하여 테스트하였다. 7일 후의 평균 습기 흡수량은 8:2 비율의 출발 물질로 이루어진 빔에서는 대략 0.85%로 나타났고, 7:3 비율의 재료로 이루어진 빔에서는 0.7% 미만으로 나타났다. 28일 후에 두 가지 경우의 평균 습기 흡수량은 겨우 1을 초과했는데, 다시 말하자면 거의 상승하지 않았다.

[0141] 실시예 3a 및 3b

[0142] 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 실온(이때는 상기 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트가 액체 상태임)에서 8:2의 당량비로 용매 없이, 비닐-메틸-폴리실라잔(VL100)(실시예 3a) 혹은 50 몰-%의 디클로르비닐메틸실란 및 50 몰-%의 디클로르디메틸실란으로부터 얻어진 고리형 실라잔(VML50)(실시예 3b)과 혼합하였다. 이때 상기 혼합물들을 각각 하나의 형태로 형성하였고, 실시예 2의 변형에 1(당량비 1:1)에 따라 최대 경화 온도 200℃에서 경화시켰다. 실시예 3b의 완전히 경화된 폴리머의 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 185℃로 결정하였다; 실시예 3a의 유리 전이 온도는 약간 더 위에 놓여 있다.

[0143] 도 1에는 실시예 3a(곡선 A) 및 실시예 3b(곡선 B)에 따른 반응들의 발열 변화 상태가 도시되어 있다. -ΔH(J/g<sup>-1</sup>)에 대한 적분은 450 혹은 480의 값을 가졌다.

[0144] 실시예 4

[0145] 실시예 3을 반복하였으나, 본 실시예에서는 VML50을 폴리페닐메틸실라잔(PML100)으로 대체하였다. 대등한 결과들을 얻었다. 완전히 경화된 폴리머의 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 204℃로 결정하였다.

[0146] 실시예 5

[0147] 실시예 4를 반복하였으나, 본 실시예에서는 시아네이트 대 실라잔의 당량비가 7:3이었다.

[0148] 실시예 6

[0149] 실시예 3을 반복하였으나, 본 실시예에서는 VML50을 50 몰-%의 비닐메틸실릴아미노 기 및 50 몰-%의 페닐메틸실릴아미노 기로 이루어진 고리형 실라잔으로 대체하였다. 완전히 경화된 폴리머의 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 190℃로 결정하였다.

[0150] 실시예 3 내지 실시예 6을 위하여 UL94와 유사한 연소 가능성 테스트를 실시하였다. 연소하는 적하 현상은 샘플 바디 어디에서도 관찰할 수 없었다. 샘플의 완전 연소도 마찬가지로 어떤 경우에도 관찰되지 않았다; 샘플 바디는 그을음으로 더러워지지 않았다. 실시예 3 내지 실시예 6의 UI94와 유사한 연소 테스트의 결과들은 표 3에 기재되어 있다:

**표 3**

실시예	10초 동안의 제 1 인화 후의 재연소	10초 동안의 제 2 인화 후의 재연소	UL94에 따른 분류
3	<1s	<1s	V0
4	<1s	7s	V0
5	<1s	<1s	V0
6	1s	4s	V0

[0152] 실시예 7

[0153] 실시예 3을 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4'-메틸메틸렌-디페

닐디시아네이트(B10)로 대체하였다. 유리 전이 온도(Tg)를 215℃로 결정하였다.

[0154] 실시예 8

[0155] 실시예 7을 반복하였으나, 본 실시예에서는 VML50을 85 몰-%의 디메틸실릴아미노 기 및 15 몰-%의 메틸실릴아미노 기(ML85)로 이루어진 고리형 실라잔으로 대체하였다. 유리 전이 온도(Tg)를 217℃로 결정하였다.

[0156] 실시예 9

[0157] 실시예 7을 반복하였으나, 본 실시예에서는 VML50을 100 몰-%의 디메틸실릴아미노 기(ML100)로 이루어진 고리형 실라잔으로 대체하였다. 유리 전이 온도(Tg)를 215℃로 결정하였다.

[0158] 실시예 7 내지 실시예 9를 위하여 UL94와 유사한 연소 가능성 테스트를 실시하였다. 연소하는 적하 현상은 샘플 바디 어디에서도 관찰할 수 없었다. 샘플의 완전 연소도 마찬가지로 어떤 경우에도 관찰되지 않았다; 샘플 바디는 그을음으로 더러워지지 않았다. 실시예 7 내지 실시예 9의 UI94와 유사한 연소 테스트의 결과들은 표 4에 기재되어 있다:

**표 4**

실시예	10초 동안의 제 1 인화 후의 재연소	10초 동안의 제 2 인화 후의 재연소	UL94에 따른 분류
7	5s	25s	V1
8	3s	20s	V1
9	<1s	19s	V1

[0160] 실시예 10:

[0161] 실시예 9를 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-디메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(B10)를 4,4'-메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다. 유리 전이 온도(Tg)를 239℃로 결정하였다.

[0162] 실시예 11:

[0163] 실시예 4를 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4'-메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다. 유리 전이 온도(Tg)를 224℃로 결정하였다.

[0164] 실시예 12:

[0165] 실시예 6을 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4'-메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다.

[0166] 실시예 13:

[0167] 실시예 3을 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4'-메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다. 유리 전이 온도(Tg)를 238℃로 결정하였다.

[0168] 실시예 14:

[0169] 실시예 5를 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4'-메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다. 유리 전이 온도(Tg)를 235℃로 결정하였다.

[0170] 실시예 10 내지 실시예 14를 위하여 UL94와 유사한 연소 가능성 테스트를 실시하였다. 연소하는 적하 현상은 샘플 바디 어디에서도 관찰할 수 없었다. 샘플의 완전 연소도 마찬가지로 어떤 경우에도 관찰되지 않았다; 샘플

플 바디는 그늘음으로 더러워지지 않았다. 실시예 10 내지 실시예 14의 UI94와 유사한 연소 테스트의 결과들은 표 5에 기재되어 있다:

표 5

[0171]

실시예	10초 동안의 제 1 인화 후의 재연소	10초 동안의 제 2 인화 후의 재연소	UL94에 따른 분류
10	<1s	16s	V1
11	2s	9s	V0-V1
12	1s	1s	V0
13	<1s	28s	V1
14	<1s	10s	V0-V1

[0172]

실시예 15:

[0173]

4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 실온(이때는 상기 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트가 액체 상태임)에서 8:2의 당량비로 용매 없이, 85 몰-%의 디클로르디메틸실란 및 15 몰-%의 디클로르메틸실란으로 제조된 고리형 실라잔(ML85)과 혼합하였다. 그 다음에 이어서 상기 혼합물들을 플레이트 모양의 캐스팅 몰드 안에 부어서 70℃로 가열한 후에 200℃에서 경화시켰다. 약간 황갈색인 반투명 플레이트를 얻었다.

[0174]

실시예 16:

[0175]

실시예 15를 반복하였으나, 본 실시예에서는 ML85를 100 몰-%의 디클로르디메틸실란(ML100)으로부터 제조된 고리형 실라잔으로 대체하였다.

[0176]

실시예 17:

[0177]

실시예 15를 반복하였으나, 본 실시예에서는 ML85를 50 몰-%의 디클로르비닐메틸실란 및 50 몰-%의 디클로르디메틸실란(VML50)으로부터 제조된 고리형 실란으로 대체하였다. 대등한 결과들을 얻었다.

[0178]

실시예 18:

[0179]

실시예 15를 반복하였으나, 본 실시예에서는 ML85를 50 몰-%의 디클로르메틸비닐실란 및 50 몰-%의 디클로르메틸페닐실란(PVL50)으로부터 제조된 고리형 실라잔으로 대체하였다.

[0180]

실시예 19:

[0181]

실시예 15를 반복하였으나, 본 실시예에서는 ML85를 100 몰-%의 페닐메틸실릴아미노 기(PML100)로 이루어진 고리형 실라잔으로 대체하였다. 실시예 16, 17 및 18을 위한 파괴 강도( $K_{Ic}$ )-값 및 유리 전이 온도( $T_g$ )는 표 6에 기재되어 있다:

표 6

[0182]

실시예	$K_{Ic}$ [MN/mm <sup>3/2</sup> ]	$T_g$ [°C]
16	0.88	202
17	0.66	202
18	0.90	180

[0183]

PT15 및 L10(4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트)과 관련된 실시예 15 내지 실시예 19를 위한 연소 값은 표 7에 기재되어 있다:

표 7

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
15	81	138	55	87	2054	51
16	101	150	67	119	2618	64
17	97	116	52	51	1686	42
18	112	138	54	90	1381	44
19	94	151	47	114	1015	48
PT15	91	185	45	56	629	44
L10	99	162	65	142	2507	60

[0185] 실시예 20:

[0186] 실시예 15를 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4' 메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다.

[0187] 실시예 21:

[0188] 실시예 16을 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4' 메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다.

[0189] 실시예 22:

[0190] 실시예 17을 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4' 메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다.

[0191] 실시예 23:

[0192] 실시예 18을 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4' 메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다.

[0193] 실시예 24:

[0194] 실시예 19를 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(L10)를 4,4' 메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였다.

[0195] 실시예 20 내지 실시예 24를 위한 파괴 강도(K<sub>1c</sub>)-값 및 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)는 표 8에 기재되어 있다:

표 8

실시예	K <sub>1c</sub> [MN/mm <sup>3/2</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]
20	0.53	244
21	0.58	239
22	0.80	214
23	0.63	222
24	-	194

[0197] 기준 샘플 PT15 및 4,4' 메틸리텐디페닐디시아네이트(M10)와 관련된 실시예 20 내지 실시예 24를 위한 연소 값은 표 9에 기재되어 있다:

표 9

[0198]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
20	69	180	69	128	1302	54
21	72	205	96	147	2919	53
22	98	173	55	93	898	48
23	74	169	58	84	1007	40
24	72	155	53	78	837	41
PT15	91	185	45	56	629	44
M10	57	286	149	111	3439	76

[0199]

실시예 25

[0200]

실시예 21을 여러 번 반복하였으나, 본 실시예에서는 시아네이트 대 실라잔(ML100)의 당량비가 8:2, 8.5:1.5 및 9:1이었다.

[0201]

실시예 25를 위한 파괴 강도(K<sub>1c</sub>)-값 및 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)는 표 10에 기재되어 있다:

표 10

[0202]

실시예	K <sub>1c</sub> [MN/mm <sup>3/2</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]
8:2	0.64	231
8.5:1.5	0.50	254
9:1	0.41	240

[0203]

기준 샘플 PT15 및 4,4'-메틸리덴디페닐디시아네이트(M10)와 관련된 실시예 25를 위한 연소 값은 표 11에 기재되어 있다:

표 11

[0204]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
8:2	89	169	80	110	2301	55
8.5:1.5	66	182	60	90	2463	58
9:1	65	206	66	106	1572	58
PT15	91	185	45	56	629	44
M10	57	286	149	111	3439	76

[0205]

실시예 26:

[0206]

페닐메틸실릴메틸아미노 기로 이루어진 메틸화 실라잔(PML100N)을 8:2의 당량비로 실온에서는 L10과, 약 75°C의 온도에서는 B10과 그리고 100°C 이상의 온도에서는 M10과 혼합하였다.

[0207]

실시예 27:

[0208]

디메틸실릴메틸아미노 기로 이루어진 메틸화 실라잔(ML100N)을 8:2의 당량비로 약 75°C의 온도에서는 B10과 혼합하였다.

[0209]

실시예 28:

[0210]

4,4'-디메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(B10) 및 ML100N으로부터 테스트 바디를 제조하였다. 이때 시아네이트 및 실라잔을 8:2의 당량비로 75°C의 온도에서 혼합하였고, 이 혼합물을 개방된 몰드 안에 제공하였다. 경화

공정은 200℃의 최대 경화 온도에서 이루어졌다.

- [0211] 실시예 29:
- [0212] 실시예 28을 반복하였으나, 본 실시예에서는 4,4'-메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(B10)를 4,4'-메틸리덴디페닐디시아네이트(M10)로 대체하였고, ML100N을 PL100N으로 대체하였다. 혼합 공정은 100℃ 이상에서 이루어졌다.
- [0213] 실시예 30:
- [0214] 4,4'-디메틸메틸렌-디페닐디시아네이트-프리폴리머(B10 프리폴리머, 35% 반응)를 50 몰-%의 비닐메틸실릴아미노기 및 50 몰-%의 디메틸실릴아미노기로 이루어진 고리형 실라잔(VML50)과 8:2의 당량비로 약 50℃에서 혼합하였다.
- [0215] 실시예 31:
- [0216] 실시예 30을 반복하였으나, 본 실시예에서는 VML50을 50 몰-%의 비닐메틸실릴아미노기 및 50 몰-%의 페닐실릴아미노기로 이루어진 고리형 실라잔(PVL50)으로 대체하였다.
- [0217] 실시예 32:
- [0218] 실시예 30을 반복하였으나, 본 실시예에서는 VML50을 100 몰-%의 페닐메틸실릴아미노기로 이루어진 고리형 실라잔(PML100)으로 대체하였다.
- [0219] 실시예 33:
- [0220] 4,4'-디메틸메틸렌-디페닐디시아네이트(B10)프리폴리머(35% 반응) 및 VML50으로부터 테스트 바디를 제조하였다. 이때 상기 혼합물을 8:2의 당량비로 약 50℃의 온도에서 혼합하였고, 개방된 몰드 안에 제공하였다. 경화 공정은 두 단계로 약 130℃에서는 두 시간에 걸쳐서 그리고 200℃에서는 1.5시간에 걸쳐서 이루어졌다. 유리 전이 온도를 224℃로 결정하였다.
- [0221] 실시예 34:
- [0222] 실시예 33을 반복하였으나, 본 실시예에서는 VML50을 PML100으로 대체하였다. 유리 전이 온도를 233℃로 결정하였다.
- [0223] 실시예 35:
- [0224] 1:1 혹은 1:4 당량비의 L10 및 PT15로 이루어진 혼합물을 제조하고, 8:2의 당량비로 각각 VML50, PVL50 및 PML100과 혼합하였다. 혼합 가능성은 약 50℃의 온도에서 나타났다. VML50과 반응하는 발열 과정은 도 1에 도시되어 있다;  $-\Delta H(J/g^{-1})$ 에 대한 적분은 432의 값을 가졌다.
- [0225] 실시예 36:
- [0226] 1:1 중량 비율의 L10 및 PT30으로 이루어진 혼합물을 제조하고, 8:2의 당량비로 각각 VML50, PVL50 및 PML100과 혼합하였다. 혼합 가능성은 약 60℃의 온도에서 나타났다.
- [0227] 실시예 37:

- [0228] 시아네이트 혼합물 L10/PT15(중량 비율 1:4) 및 VML50으로부터 테스트 바디를 제조하였다. 이때 상기 시아네이트-실라잔-혼합물을 8:2의 당량비로 약 50℃의 온도에서 혼합하였고, 개방된 모울드 안에 제공하였다. 경화 공정은 200℃의 최대 경화 온도에서 이루어졌다. 유리 전이 온도를 223℃로 결정하였다.
- [0229] 실시예 38:
- [0230] 시아네이트 혼합물 L10/PT15(중량 비율 1:1) 및 PML100으로부터 테스트 바디를 제조하였다. 이때 상기 시아네이트-실라잔-혼합물을 8:2의 당량비로 약 60℃의 온도에서 혼합하였고, 개방된 모울드 안에 제공하였다. 경화 공정은 200℃의 최대 경화 온도에서 이루어졌다. 유리 전이 온도를 212℃로 결정하였다.
- [0231] 실시예 39:
- [0232] 2층의 유리 라미네이트를 제조하였다. 이때 유리 직물을 B10-프리폴리머 및 ABSE(당량비 7:3)의 혼합물로 톨루올 속에서 함침하였다. 이와 같이 형성된 두 개의 프리프레그-층을 5일 동안 실온에서 저장하였고, 200℃의 온도에서 15분 동안 압착하였다. 수지 흐름을 9%로 결정하였다.
- [0233] 실시예 40:
- [0234] 실시예 39를 반복하였으나, 본 실시예에서는 프리프레그를 50℃에서 2분 동안 예비 건조하였고, 1시간 동안 실온에서 저장하였다. 본 경우에는 톨루올을 메틸에틸케톤(MEK)으로 대체하였다. 수지 흐름을 17%로 결정하였다.
- [0235] 실시예 41:
- [0236] 6개 층의 유리 라미네이트를 제조하였다. 이때 유리 직물을 L10 및 VML50(당량비 8:2)의 혼합물로 메틸에틸케톤(MEK) 속에서 함침하였다. 프리프레그를 150℃에서 15분 동안 예비 건조하였고, 200℃의 온도에서 2시간 동안 압착하였다(예비 가열된 압착).
- [0237] 실시예 42:
- [0238] 실시예 41을 반복하였으나, 본 실시예에서는 프리프레그를 처음에는 70℃에서 1시간 동안, 그 다음에는 130℃에서 1시간 동안 그리고 마지막에는 200℃에서 1시간 동안 압착하였다.
- [0239] 실시예 43:
- [0240] 실시예 42를 반복하였으나, 본 실시예에서는 프리프레그를 150℃에서 20분 동안 예비 건조하였다.
- [0241] 실시예 44:
- [0242] 6개 층의 유리 라미네이트를 제조하였다. 이때 유리 직물을 L10 및 VML50(당량비 8:2)의 혼합물로 메틸에틸케톤(MEK) 속에서 함침하였다. 프리프레그를 150℃에서 20분 동안 예비 건조하였고, 200℃의 온도에서 2시간 동안 압착하였다. 프리프레그-용액의 수지 함량은 30-35 중량-%였다.
- [0243] 실시예 45:
- [0244] 대안적인 구조(유리 직물-유리 매트-유리 직물)를 갖는 핸드 라미네이트를 제조하였다. 이때 7개의 유리 재료 층을 L10 및 PML100으로 이루어진 혼합물(당량비 8:2)로 함침하였다. 상기 층들을 다양한 배기 롤러를 이용해서 서로 결합시켰다. 그 다음에 상기 라미네이트를 다수의 시간에 걸쳐 다수의 상이한 온도 단계(150℃에서 최대 온도)를 유지하면서 저장하였다. 유리 전이 온도를 166℃로 결정하였다. 연소 테스트의 결과들은 표 12에

기재되어 있다:

표 12

[0245]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
45	65	198	102	34	1300	29

[0246]

실시예 46:

[0247]

대안적인 구조(유리 직물-유리 매트-유리 직물)를 갖는 핸드 라미네이트를 제조하였다. 이때 7개의 유리 재료 층을 L10 및 VML100으로 이루어진 혼합물(당량비 8:2)로 함침하였다. 상기 층들을 다양한 배기 롤러를 이용해서 서로 결합시켰다. 경화 공정을 200℃의 최대 경화 온도에서 실시하였다.

[0248]

실시예 46을 위한 연소 값은 표 13에 기재되어 있다:

표 13

[0249]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
46	65	135	68	43	1466	25

[0250]

실시예 47:

[0251]

실시예 46을 반복하였으나, 본 실시예에서는 6개 층의 핸드 라미네이트를 제조하였다. 유리 재료로서 유리 직물을 사용하였다. 실시예 47을 위한 연소 값은 표 14에 기재되어 있다:

표 14

[0252]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
47	69	168	83	21	863	18

[0253]

실시예 48:

[0254]

6개 층의 RTM(Resin Transfer Molding)-부품을 제조하였다. L10 및 VML50을 8:2의 당량비로 실온에서 혼합하였다. 압착-RTM을 이용해서 6개 층의 유리 직물 구조물을 함침하였고, 얻어진 부품을 200℃에서 경화시켰다. 유리 전이 온도를 약 214℃에서 결정하였다.

[0255]

연소 테스트의 결과들은 표 15에 기재되어 있다:

표 15

[0256]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
48	32	99	31	6	117	25

[0257]

실시예 49:

[0258]

실시예 48을 반복하였으나, 본 실시예에서는 6개 층의 유리 직물 구조물 대신에 4개 층의 유리 직물 구조물 및 진공-RTM을 사용하였다. 연소 테스트의 결과들은 표 16에 기재되어 있다:

표 16

[0259]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
49	29	215	66	5	190	19

[0260]

실시예 50:

[0261]

실시예 48을 반복하였으나, 본 실시예에서는 6개 층의 유리 직물 구조물 대신에 9개 층의 유리 직물 구조물 및 진공-RTM을 사용하였다. 유리 전이 온도를 약 215℃로 결정하였다. 연소 테스트의 결과들은 표 17에 기재되어 있다:

표 17

[0262]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
50	75	211	77	25	667	20

[0263]

휨-테스트(3-포인트-휨 테스트)를 두 개의 재료에서 실시하였다. L10-유리 섬유에 대해서는 평균값을 350 Mpa로 결정하였고, L10/VML50-유리 섬유에 대해서는 평균값을 393 Mpa로 결정하였다.

[0264]

실시예 51:

[0265]

실시예 50을 반복하였으나, 본 실시예에서는 탄소 섬유 직물-구조물을 사용하였다. 유리 전이 온도를 약 205℃로 결정하였다. 연소 테스트의 결과들은 표 18에 기재되어 있다:

표 18

[0266]

실시예	TTI [s]	HRRpeak [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSR [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	Δm [%]
51	80	168	72	20.8	716	21

[0267]

휨-테스트(3-포인트-휨 테스트)를 상기 재료에서 실시하였다. L10/VML50-탄소 섬유에 대해서는 평균값을 803 Mpa로 결정하였다.

[0268]

실시예 52:

[0269]

두 개의 유리 플레이트를 접착하였다. 이때 L10 및 VML50으로 이루어진 혼합물을 8:2의 당량비로 제조하고, 얇은 층으로서 두 개의 유리 플레이트 사이에 적층하였다. 경화 공정을 200℃의 최대 경화 온도에서 실시하였다. 투명하고 평탄한 접착 상태를 얻었다.

[0270]

실시예 53:

[0271]

1:1 당량비의 트리글리시딜-파라-아미노페놀(TGPAP) 및 PT15를 33 몰-%의 디메틸실릴아미노 기 및 67 몰-%의 메틸실릴아미노 기로 예비 교차 결합된 10 중량-%의 실라잔(ML33S)과 혼합하였다. 상대적으로 적당한 온도에서 실시된 추후 경화는  $-\Delta H(J/g^{-1})=486$ 의 발열 변화 상태를 나타냈으며, 이와 관련해서는 도 3이 참조될 수 있다.

[0272]

비교 실시예

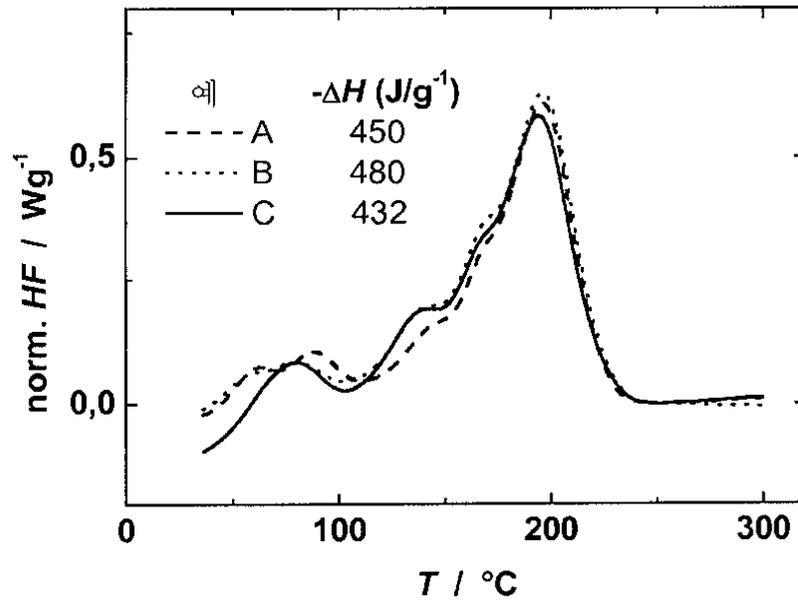
[0273]

도 2에는 순수한 시아네이트의 경화 발열 변화 상태, 즉 PT15( $-\Delta H(J/g^{-1})=696$ ), L10( $-\Delta H(J/g^{-1})=651$ ) 및

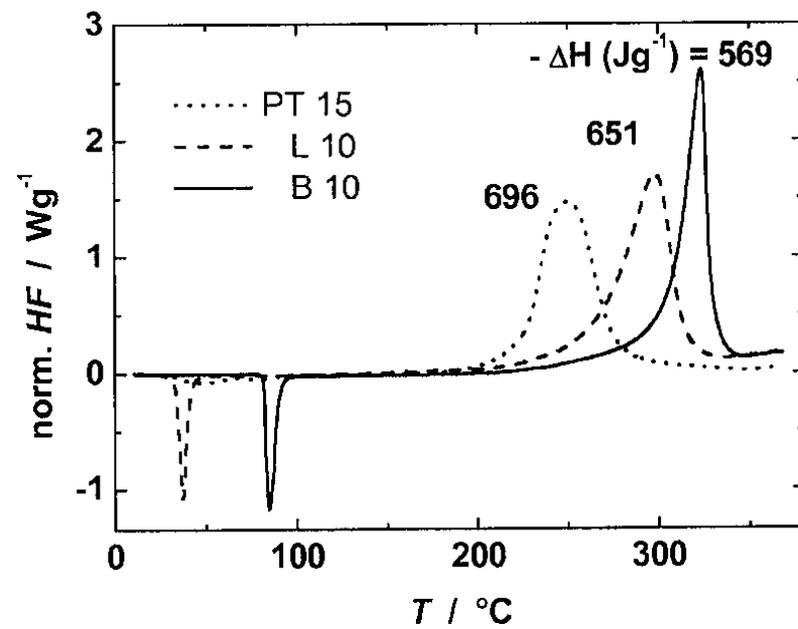
B10( $-\Delta H(\text{J/g}^{-1})=569$ )이 도시되어 있다. 경화 반응은 선행 실시예들의 온도보다 확연하게 더 높은 온도에서 비로소 이루어진다. 도 3에는 1:1 당량비의 TGPAP 및 PT15로 이루어진 혼합물의 경화 발열 변화 상태가 도시되어 있다. 값은  $-\Delta H(\text{J/g}^{-1})=740$ 으로서, 이 값은 실시예 53에서 검출된 값보다 훨씬 더 높다.

도면

도면1



도면2



도면3

