



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0091353
 (43) 공개일자 2016년08월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 95/00 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01) *C08G 18/64* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 95/00 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7015732
 (22) 출원일자(국제) 2014년06월26일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년06월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2014/080818
 (87) 국제공개번호 WO 2015/078178
 국제공개일자 2015년06월04일
- (30) 우선권주장
 PCT/CN2013/087974 2013년11월27일 중국(CN)
 PCT/CN2014/075064 2014년04월10일 중국(CN)

- (71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
리, 웨이
 중국 201209 상하이 푸둥 뉴 디스트릭트 넘버 2496 이스트 화시아 로드 빌딩 10 룸 601
장, 이
 중국 200042 상하이 999 창슈 로드 빌딩 32 룸 1 에이
첸, 후안
 중국 200129 상하이 푸둥 뉴 에리어 넘버 36 주평 로드 레인 399 룸 302
- (74) 대리인
양영준, 김영, 류현경

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄계 아스팔트 조성물**

(57) 요약

본 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은 아스팔트 성분과 폴리우레탄 수지 시스템을 포함하되, 상기 폴리우레탄 수지 시스템은 적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트 성분과 카다놀-개질된 에폭시 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분의 반응 생성물이다. 상기 카다놀-개질된 에폭시 폴리올은 1:0.95 내지 1:5의 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비로의 에폭시 성분과 에폭시-반응성 성분의 반응 생성물이다. 상기 에폭시-반응성 성분은 카다놀 성분을 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/12 (2013.01)

C08G 18/4825 (2013.01)

C08G 18/58 (2013.01)

C08G 18/6476 (2013.01)

C08L 75/04 (2013.01)

C09D 175/04 (2013.01)

C08L 2555/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄계 아스팔트 조성물로서,

아스팔트 성분; 및

적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트 성분 및 카다놀-개질된 에폭시 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분의 반응 생성물인 폴리우레탄 수지 시스템으로서, 상기 카다놀-개질된 에폭시 폴리올은 1:0.95 내지 1:5의 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비로의 에폭시 성분과 에폭시-반응성 성분의 반응 생성물이고, 상기 에폭시-반응성 성분은 카다놀 성분을 포함하는, 상기 폴리우레탄 수지 시스템을 포함하는, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카다놀 성분은, 상기 카다놀 성분의 총 중량 기준으로, 50 중량% 이상의 카다놀 함량을 갖는, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 카다놀 성분은 캐슈너트 껍질액인, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 총 중량 기준으로, 상기 아스팔트 성분은 35 중량% 내지 60 중량%를 차지하고, 상기 폴리우레탄 수지 시스템은 35 중량% 내지 65 중량%를 차지하는, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지 시스템은 2 중량% 내지 15 중량%의 이소시아네이트 모이머티 함량을 갖는 이소시아네이트-말단화된 예비중합체를 포함하고, 상기 이소시아네이트-말단화된 예비중합체는 상기 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 상기 카다놀 성분의 반응 생성물인, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지 시스템은 60 내지 300의 이소시아네이트 지수를 갖는, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 폴리우레탄계 아스팔트 조성물을 포함하는 복합 재료.

청구항 8

폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 제조 방법으로서,

1:0.95 내지 1:5의 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비로의 에폭시 성분과 에폭시-반응성 성분의 반응 생성물인 카다놀-개질된 에폭시 폴리올을 제공하는 단계로서, 상기 에폭시-반응성 성분은 카다놀 성분을 포함하는, 상기 카다놀-개질된 에폭시 폴리올을 제공하는 단계;

적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트 성분과 상기 카다놀-개질된 에폭시 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분을 혼합함으로써 폴리우레탄 수지 시스템을 제조하는 단계; 및

상기 폴리우레탄 수지 시스템과 아스팔트 성분을 혼합하는 단계를 포함하는, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 제조 방법.

청구항 9

폴리우레탄계 코팅의 제조 방법으로서,

(A) 폴리우레탄계 아스팔트 조성물을 제조하는 단계; 및

(A) 상기 폴리우레탄계 아스팔트 조성물을 경화시키는 단계를 포함하되,

상기 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은,

1:0.95 내지 1:5의 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비로의 에폭시 성분과 에폭시-반응성 성분의 반응 생성물인 카다놀-개질된 에폭시 폴리올을 제공하고,

적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트 성분과 상기 카다놀-개질된 에폭시 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분을 혼합함으로써 폴리우레탄 수지 시스템을 제조하고, 그리고

상기 폴리우레탄 수지 시스템과 아스팔트 성분을 혼합함으로써 제조되며;

상기 에폭시-반응성 성분은 카다놀 성분을 포함하는, 폴리우레탄계 코팅의 제조 방법.

청구항 10

폴리우레탄계 아스팔트 조성물로서,

아스팔트 성분; 및

적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트 성분과 카다놀-개질된 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분의 반응 생성물인 폴리우레탄 수지 시스템을 포함하는, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 구현예들은 아스팔트 및 카다놀 개질된 폴리올 (이는 적어도 2개의 수산기 및 카다놀로부터 유도된 적어도 하나의 모이머티를 함유함) 에컨대 카다놀 개질된 에폭시 폴리올을 갖는 폴리우레탄 수지 시스템을 포함하는 폴리우레탄계 아스팔트 조성물, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 서론

[0003] 아스팔트계 제품은 다양한 형태, 예를 들면 에멀전 또는 블렌드로 적용되고, 다양한 기술에 의해 가공될 수 있다. 아스팔트는 비교적 고가이고, 내후성 및 불투수성에 관련하여 양호한 물성을 제공한다. 결론적으로, 아스팔트는 시장에서의 수많은 공업 제품, 에컨대 지붕재료, 연결부 밀봉제, 기능성 도료, 포장재 (예를 들면, 도로 및 차도), 핫 멜트 접착제, 수분보유 배리어(water retention barrier) 등에서 찾아 볼 수 있다. 예를 들면, 아스팔트계 제품은 금속 및 콘크리트 기재의 보호를 위한 방수 및/또는 내부식 코팅으로서 사용될 수 있다. 아스팔트는 또한 재활용하기 위해 재생될 수 있다.

[0004] 아스팔트 조성물은 전형적으로 생성된 아스팔트계 제품에 고무 엘라스토머성 컨시스턴시(rubbery elastomeric consistency)를 부여하는 경화성 물질을 포함한다. 경화성 물질과 아스팔트의 효율적인 혼합을 위한 요건은 두 물질 간의 양호한 상용성이다. 그러나, 또한 역청으로서도 공지된 아스팔트는 점착성이고, 검정색이고, 주위 온도 또는 실온에서 고점성 액체 또는 반-고상 석유이기 때문에, 특히 폴리우레탄계 물질과의 상용가능한 혼합이 곤란한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 원하는 성능 표준을 충족시키는 폴리우레탄계 아스팔트 조성물을 형성하기 위해서, 아스팔트와 폴리우레탄 물질 간의 상용성을 향상시키기 위한 용액을 밝혀내야 하는 산업상 절실한 필요성이 존재한다. 특히, 폴리우레탄계 물질과 아스팔트의 효율적인 혼합으로, 원하는 기계적 물성 에컨대 인장 강도 및 연신율이 달성될 수 있다.

발명의 내용

[0005] 요약

[0006] 본 구현예들은 아스팔트 성분 및 적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트 성분과 카다놀-개질된 에폭시 폴리올을 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분과의 반응 생성물인 폴리우레탄 수지 시스템을 포함하는 폴리우레탄계 아스팔트 조성물을 제공함으로써 실현될 수 있다. 카다놀-개질된 에폭시 폴리올은 1:0.95 내지 1:5의 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비로의 에폭시 성분과 에폭시-반응성 성분의 반응 생성물이다. 에폭시-반응성 성분은 카다놀 성분을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1a 및 1b는 예시적인 코팅물을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 상세한 설명

[0009] 에폭시 및 아스팔트를 함께 조합함으로써, 예를 들면 물성, 예컨대 높은 기계적 강도, 고온 성능, 및/또는 높은 내부식 성능의 조합의 상승효과를 나타내는 혼화성 조성물을 형성하는 조성물에 대한 산업상 필요성이 존재한다. 게다가, 조성물이 다양한 응용분야 예컨대 보호 코팅/층, 도로 포장, 및 토목 공학 응용분야에 대해 요구되는 물성을 나타내는, 신규한 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조할 수 있는 것이 매우 바람직할 것이다.

[0010] 본 구현예들에서, 에폭시 화합물 및 아스팔트가 카다놀로부터 유도된 폴리올의 존재 하에 서로 용이하게 조합될 수 있는 것으로 여겨진다. 카다놀은 CNSL 중의 카다놀로부터 유도된 폴리올의 존재 하에 카다놀 개질 폴리올이 형성되게 하는, 캐슈너트 껍질액(cashew nutshell liquid)(CNSL) 중의 성분일 수 있다. 예를 들면, 카다놀 유도된 폴리올은 아스팔트와 에폭시 수지 간의 상용성을 개선할 수 있다. 상용성이라 함은 본질적으로 균질한 혼합물을 형성하기에 충분한 모든 비율로 혼합할 수 있는 물성 또는 능력을 의미한다. 아스팔트계 조성물은 (i) CNSL 모이어티 예컨대 카다놀계 모이어티를 함유하는 에폭시 수지 화합물, (ii) 이소시아네이트 및 CNSL 유도된 폴리올 예컨대 카다놀 개질된 에폭시 폴리올일 수 있는 카다놀 개질된 폴리올과의 반응 생성물을 함유하는 경화제 화합물, 및 (iii) 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 카다놀 개질된 폴리올은 비-에폭시 유도된 폴리올 예컨대 예를 들면 공개번호 WO 2011/003446에 논의된 바와 같은 카다놀 유도된 노블락 폴리올 (이는 추가로 알콕실화되어 하이드록실 폴리올을 형성할 수 있음)일 수 있다. 카다놀 개질된 폴리올의 또 하나의 예는 이 또한 폴리올인 만니치 염기 (이는 추가로 알콕실화되어 하이드록실 폴리올을 형성할 수 있음)를 형성하기 위한, 포름알데하이드와 에탄올 아민과의 만니치 반응에 기초한다.

[0011] 예시적인 구현예는 또한 카다놀 개질된 에폭시 폴리올인, 카다놀 개질된 폴리올과 관련된다. 예를 들면, 본 구현예에 따라, 폴리우레탄 및 에폭시의 화학물질이 혼입된 폴리우레탄 수지 시스템은 아스팔트와의 상용성 (예를 들면, 폴리우레탄 수지 시스템 및 아스팔트 모두를 포함하는 코팅물이 균질한 것으로 관측됨) 및 원하는 기계적 특성 (예를 들면, 1.0 MPa 초과인 인장 강도 및 350 초과인 연신율%) 모두를 제공한다. 폴리우레탄 수지 시스템은 아스팔트계 조성물 및 아스팔트계 조성물을 포함하는 복합물 및/또는 코팅물에서 사용될 수 있다. 생성된 복합물 및/또는 코팅물은 가혹한 환경 조건에서 사용될 수 있다. 폴리우레탄 수지 시스템은 석유화학계 수지를, 에폭시 수지와 바이오매스 유도된 화합물 예컨대 카다놀과의 반응 생성물인 바이오매스계 수지로 대체할 수 있다. 예를 들면, 미국특허 제7,812,101호는 1:0.2 내지 1:0.8의 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비를 논의하고 있으나, 이러한 부분적으로 개질된 바이오매스계 수지는 폴리우레탄계 아스팔트 조성물에 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. 본 구현예는 1:0.95 내지 1:5인 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비를 가진다.

[0012] 폴리우레탄 수지 시스템 (예를 들면, 열경화성 및/또는 열가소성임)은 이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트-반응성 성분을 가지는 혼합물을 포함한다. 폴리우레탄 수지 시스템은 이소시아네이트 모이어티와 이소시아네이트 반응성기 예컨대 하이드록실 모이어티와의 반응에 의해 형성되는 폴리우레탄기에 기초한다. 이소시아네이트 성분은 적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 포함하고, 이소시아네이트-반응성 성분은 폴리올 성분을 포함한다. 폴리올 성분은 적어도 하나의 카다놀 개질된 폴리올을 포함할 수 있고, 예를 들면, 폴리올의 하나의 수산기는 예비-반응되어 폴리올의 구조 내에 내포된 에스테르 결합을 형성할 수 있다. 예시적인 구현예에 따라, 내습성 (moisture tolerance)은 천연 오일 유도된 캐슈너트 껍질액을 사용하여 달성될 수 있고, 한편 기계적 성능 및 비교적 긴 겔화 시간 또한 실현된다. 응용분야에 따라, 개선된 응용이 가능하도록 아스팔트 응용물 (예컨대 코팅물)에서의 사용을 위한 충분한 겔화 시간이 달성될 수 있다.

[0013] 폴리우레탄 수지 시스템은 아스팔트계 조성물 (예를 들면, 예비중합체의 형태임)로 혼입되는 사전-제조된 반응 생성물, 폴리우레탄 수지 시스템을 형성하며, 아스팔트계 조성물로 혼입될 수 있는 개별 성분들, 또는 이들의

조합일 수 있다. 예를 들면, 이소시아네이트 성분은 이소시아네이트-말단화된 예비중합체의 형태가 되도록 적어도 부분적으로 (또는 전체적으로) 이소시아네이트-반응성 성분과 예비-반응될 수 있고, 이러한 예비중합체는 이후 적어도 아스팔트와 조합되어 아스팔트계 조성물을 형성한다. 예비중합체가 사용되는 경우, 추가의 양의 별개의 폴리올이 아스팔트계 조성물에 직접적으로 부가될 수 있다. 예비중합체가 사용되는 경우, 폴리우레탄 수지 시스템의 이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트-반응성 성분은 아스팔트와 직접적으로 혼합됨으로써 아스팔트계 조성물을 형성할 수 있다.

[0014] 폴리우레탄 수지 시스템에서, 이소시아네이트 성분은 적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 포함한다. 예시적인 폴리이소시아네이트는 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트 (PPDI), 나프탈렌 디이소시아네이트 (NDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 및 다양한 이성질체 및/또는 그것의 유도체를 포함한다. 이의 2,4'-, 2,2'-, 및 4,4'-이성질체의 적어도 하나를 사용하여, MDI는 중합체, 공중합체, 혼합물, 또는 개질된 중합체 형태를 가질 수 있다. 예시적인 MDI 제품은 상표명 ISONATE, PAPI, 및 VORANATE 하에 Dow Chemical Company로부터 시판된다. 이들의 2,4 및 2,6-이성질체 중 적어도 하나를 사용하여, TDI는 중합체, 공중합체, 혼합물, 또는 개질된 중합체 형태를 가질 수 있다. 예시적인 TDI 제품은 상표명 VORANATE 하에 Dow Chemical Company로부터 시판된다. 예시적인 구현예에 따라, 적어도 하나의 이소시아네이트는 2.8 내지 3.2 (예를 들면, 2.2 내지 2.9 등)의 평균 작용기 및 25 중량% 내지 35 중량% (예를 들면, 30 중량% 내지 32 중량%)의 유리 이소시아네이트기 함량 (즉, NCO 함량)을 가진다.

[0015] 폴리우레탄 수지 시스템에서, 폴리올 성분은 적어도 하나의 카다놀 개질된 폴리올 (이는 적어도 2개의 수산기 및 카다놀 및/또는 CNSL로부터 유도된 적어도 하나의 모이어티를 함유함), 예컨대 적어도 하나의 카다놀-개질된 에폭시 (CME) 폴리올을 포함한다. CME 폴리올은 카다놀 함유 성분 (예컨대 CNSL)과 에폭시 성분과의 반응에 의해 형성될 수 있다. 폴리우레탄 수지 시스템은 폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 총 중량 기준으로 5 중량% 내지 65 중량% (예를 들면, 20 중량% 내지 60 중량%, 30 중량% 내지 55 중량%, 35 중량% 내지 65 중량%, 35 중량% 내지 50 중량% 등)을 차지할 수 있다. 예를 들면, 폴리우레탄 수지 시스템은 조성물에서의 1차 성분이 아스팔트가 되도록 폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 총 중량의 50 중량% 미만을 차지할 수 있다.

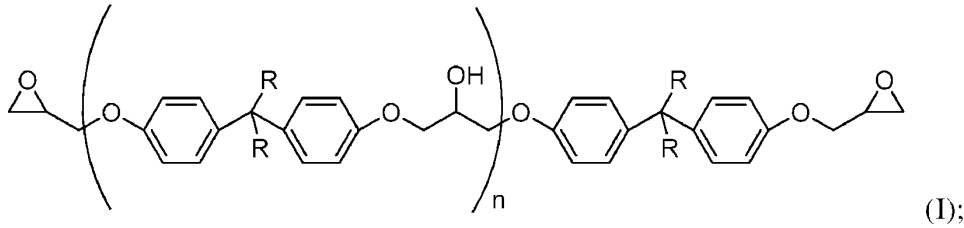
[0016] 폴리올 성분은 임의로 추가의 폴리올 (또는 임의로 아민), 예컨대 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올을 포함할 수 있다. 포함되는 경우, 적어도 하나의 추가의 폴리올 및/또는 아민은 CME 폴리올과 동시에 또는 상이한 시점에 부가될 수 있다. 예를 들면, 예비중합체가 사용되는 경우, 적어도 하나의 추가의 폴리올은 (CME 폴리올에 부가하여) 예비중합체를 형성하기 위한 폴리올 성분에 포함될 수 있고, 또는 별도로 아스팔트 조성물에 부가될 수 있다. 예비중합체가 사용되지 않는 경우, 적어도 하나의 추가의 폴리올은 CME 폴리올과 동시에 아스팔트계 조성물의 성분과 혼합될 수 있거나, 또는 추가의 폴리올의 사용이 회피될 수 있다. 특히, 경화 이전의 아스팔트와의 상 분리는 예비중합체가 사용되지 않은 경우 추가의 폴리올을 부가하지 않음으로써 최소화될 수 있다. 특히, 추가의 폴리올을 사용하거나 사용하지 않은 CME 폴리올계 예비중합체의 사용은 상용성 문제점에 기초하는, 아스팔트와 함께 폴리우레탄을 사용하는 경우에서 전형적으로 관찰되는 난제를 회피할 수 있다. 추가의 폴리올을 사용하거나 사용하지 않은 CME 폴리올의 사용 (예시적인 구현예에서 추가의 폴리올을 사용하지 않음)은 상용성 문제점에 기초하는, 아스팔트와 함께 폴리우레탄을 사용하는 경우에서 전형적으로 관찰되는 난제를 회피할 수 있다.

[0017] 적어도 하나의 다른 폴리올은 석유계 빌딩 블록(petroleum based building block) (예를 들면, 프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 및/또는 부틸렌 옥사이드) 또는 천연 오일 유도 빌딩 블록을 가질 수 있다. 예시적인 구현예에 따라, 프로필렌 옥사이드-글리세린계 폴리올, 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜계 폴리올, 폴리프로필렌 글리콜계 폴리올, 및/또는 폴리부타디엔계 폴리올이 이소시아네이트-반응성 성분에 사용될 수 있다. 예를 들면, 프로필렌 옥사이드계 폴리에테르 (예컨대 상표명 VORANOL™ 하에 Dow Chemical Company로부터 시판되는 것) 및/또는 천연 오일 유도 폴리올 (예컨대 피마자유)은 이소시아네이트-반응성 성분에 사용될 수 있다. 적어도 하나의 다른 폴리올은 500 g/mole 내지 2000 g/mole의 분자량을 갖는 디올 또는 트리올일 수 있다. 예시적인 구현예에 따라, 이소시아네이트-반응성 성분은 이소시아네이트-반응성 성분 중의 폴리올의 총 중량 기준으로 5 중량% 내지 100 중량%의 CME 폴리올 및 0 중량% 내지 95 중량%의 적어도 하나의 다른 폴리올을 포함할 수 있다.

[0018] 이소시아네이트 성분 및/또는 이소시아네이트-반응성 성분은 첨가제 성분을 포함할 수 있고, 이는 경화제, 촉매, 계면활성제, 가소제, 충전제, 용매, 사슬 연장제, 및/또는 가교결합제와 같은 첨가제를 포함한다. 임의로, 이소시아네이트-반응성 성분은 아민 예컨대 디아민 또는 트리아민을 포함할 수 있다.

- [0019] 폴리우레탄 수지 시스템의 폴리올 성분 중의 CME 폴리올은 에폭시 성분 및 에폭시-반응성 성분을 포함하는 혼합물의 반응 생성물이다. 에폭시-반응성 성분은 카다놀 성분을 포함한다 (이는 임의의 페놀 또는 페놀 유도체 성분을 포함할 수 다). 에폭시-반응성 성분은 에폭시 성분의 에폭시기와 반응성인 수소 원자를 갖는 페놀을 포함한다. 에폭시-반응성 성분은 에폭시-반응성 성분의 총 중량 기준으로 적어도 50 중량% (예를 들면, 적어도 60 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 90 중량%, 및/또는 100 중량%)의 카다놀 성분을 포함할 수 있다. 나머지의 에폭시-반응성 성분은 페놀 또는 페놀 유도체 성분 및/또는 첨가제 성분일 수 있다. 에폭시 성분 및/또는 에폭시-반응성 성분은 첨가제 성분 (예를 들면, 이는 경화제, 촉매, 계면활성제, 가소제, 충전제, 용매, 사슬 연장제, 및/또는 가교결합제와 같은 첨가제를 포함할 수 있음)을 포함할 수 있다. 에폭시 성분의 에폭시기 대 에폭시-반응성 성분의 에폭시 반응성기의 비는 1:0.95 내지 1:5 (예를 들면, 1:0.95 내지 1:4, 1:0.95 내지 1:3, 1:0.95 내지 1:2, 1:0.95 내지 1:1.5 등)일 수 있다. 예시적인 구현예에 따라, 과량의 에폭시-반응성 성분이 사용될 수 있고, 예를 들면, 상기 비는 1:1.01 내지 1:5, 1:1.05 내지 1:3, 1:1.5 내지 1:2.5, 1:2 내지 1:3 등)일 수 있다.
- [0020] CME 폴리올을 형성하기 위한 에폭시 성분은 적어도 하나의 에폭시 수지를 포함한다. 적어도 하나의 에폭시 수지는 에폭시 성분의 90 중량% 내지 100 중량%를 차지할 수 있고, 임의의 잔여분은 임의로 일부 또는 전체의 첨가제 성분이다. 에폭시 수지의 양은 아스팔트계 조성물의 총 중량 기준으로 0 중량% 내지 약 95 중량% (예를 들면, 10 중량% 내지 75 중량%, 20 중량% 내지 50 중량% 등)의 범위일 수 있다. 본 구현예에 따라, 아스팔트계 조성물은 CNSL 모이어티와 반응되는 에폭시 수지 화합물을 포함한다. 예를 들면, 그와 같은 에폭시 수지 화합물은 에폭시화된 CNSL, 에폭시 수지 개질된 CNSL, 에폭시 수지와 CNSL의 반응 생성물, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 에폭시 수지 화합물은 CNSL-개질된 에폭시 수지일 수 있다. CNSL-개질된 에폭시 수지는 (i) 에폭시 수지와 (ii) CNSL 예컨대 CNSL 중의 카다놀 성분의 반응 생성물을 포함한다. 에폭시 수지, CNSL-개질된 에폭시 수지의 제조에 사용되는 성분 (i)은 예를 들면, 캐슈너트 껍질액 모이어티가 없는 상술된 것과 동일한 에폭시 수지 중 하나 이상의 것일 수 있다.
- [0021] 에폭시 성분은 다양한 에폭시 화합물을 포함할 수 있다. 조성물의 기계적 및 열적 성능을 개선하는 임의의 에폭시 화합물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 에폭시 화합물 또는 폴리에폭사이드는 지방족, 지환족, 방향족, 헤테로-사이클릭 및 이들의 혼합물일 수 있다. 본원에 기재된 구현예에 유용한 에폭시 수지는 예를 들면, 1-작용성 에폭시 수지, 다중- 또는 다-작용성 에폭시 수지, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 에폭시 성분에 대한 예시적인 에폭시 수지는 분자당 적어도 2개의 에폭사이드 모이어티를 갖는 폴리에폭사이드를 포함한다 (예를 들면, 에폭시 수지는 2 내지 10개의 에폭사이드 작용기, 2 내지 6개의 에폭사이드 작용기, 2 내지 4개의 에폭사이드 작용기 등을 가질 수 있음). 에폭시 수지 골격은 포화되거나 불포화되고, 지방족, 지환족, 방향족, 또는 헤테로 사이클릭일 수 있고, 치환될 수 있다 (예를 들면, 적어도 하나의 치환체 예컨대 할로겐, 하이드록실, 및/또는 에테르기를 함유함). 에폭시 수지는 단량체성 또는 중합체성일 수 있다. 에폭시 수지는 20 g/eq 내지 1000 g/eq (예를 들면, 30g/eq 내지 800 g/eq, 50 g/eq 내지 600 g/eq, 100 g/eq 내지 500 g/eq 등)의 에폭시 당량 (equivalent epoxy weight)(EEW)을 가질 수 있고, 이 EEW는 에폭시기의 1 화학 당량에 대한 수지의 그램의 수치의 측정값이다.
- [0022] 예시적인 구현예에 따라, 에폭시 수지의 총 중량 기준으로 60 중량% 내지 95 중량% (예를 들면, 70 중량% 내지 90 중량% 등)의 비스페놀의 디글리시딜 에테르, 예컨대 비스페놀 A 및 비스페놀 F인 액체 에폭시 수지 원료가 사용될 수 있다. 액체 에폭시 수지 원료의 에폭시 당량 (EEW)은 150-250 (예를 들면, 160-220, 170-200 등)일 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "액체 에폭시 수지"는 임의의 용매를 부가하지 않은 액체 상태의 수지와 관련된다. 예시적인 에폭시 수지는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 레조르시놀 디글리시딜 에테르, 및 파라-아미노페놀의 트리글리시딜 에테르를 포함한다. CNSL 모이어티를 함유하는 에폭시 수지 화합물은 예를 들면 CNSL 글리시딜 에테르이다. CNSL 글리시딜 에테르 화합물은 Kanehashi, S. 등의 문헌 [Preparation and Characterization of Cardanol-based Epoxy Resin for Coating at Room Temperature Curing, Journal of Applied Polymer Science, 2013. 130(4): p. 2468-2478]에 기술되고 제조된 화합물 중 하나 이상일 수 있다. 상기 참조문헌에 기재된 일부의 CNSL 글리시딜 에테르 화합물은, 예를 들면, 카다놀의 모노 글리시딜 에테르, 카다놀의 디글리시딜 에테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0023] 예시적인 액체 에폭시 수지 원료는 하기 화학식 (I)를 갖는다:



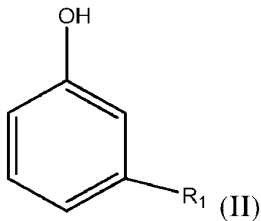
[0024]

[0025] 식 중, n은 0 또는 1이다 (예시적인 구현예에서 n은 0임). 액체 에폭시 수지 (I)의 평균 n 값은 0 내지 1 (예를 들면, 0 내지 0.5, 0 내지 0.3 등)이다. R은 독립적으로 H 또는 -CH₃이다.

[0026] 에폭시 수지 성분은 예를 들면, 상표명 D.E.R. 및 D.E.N. 하에 Dow Chemical Company로부터 상업적으로 시판되는 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 에폭시 수지의 예는 Dow Chemical Company의 제품인 D.E.R.TM 331, Dow Chemical Company의 D.E.R.TM 354, Dow Chemical Company의 D.E.R.TM 332, 및 Dow Chemical Company의 D.E.R.TM 383을 포함한다. 사용될 수 있는 예시적인 상업적으로 시판되는 에폭시 수지는 DERTM 331, DERTM 383, DERTM 671, DERTM 736, DERTM 852, 및 DENTM 438을 포함하고, 이는 Dow Chemical Company로부터 시판된다. 생성된 CME 폴리올의 점도 및 원가는 에폭시 성분에 사용되는 에폭시 수지의 선택에 의해 조절될 수 있다.

[0027] CME 폴리올을 형성하기 위한 에폭시-반응성 성분에서의 카다놀 성분은 캐슈너트 공정의 부산물 (예를 들면, 캐슈너트의 열매와 껍질 사이의 층으로부터 추출될 수 있음)일 수 있는 카다놀 성분 (예를 들면, CNSL)을 포함한다. 카다놀은 메타 위치에서 탄화수소 장쇄를 갖는 모노하이드록실 페놀이다. 본 구현예에 유용한 카다놀은 캐슈너트의 껍질로부터 분리된 오일, CNSL 중의 하나의 성분이다.

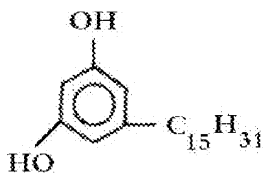
[0028] CNSL에서의 카다놀의 농도는 CNSL의 총 중량 기준으로 약 10 중량%, 약 50 중량%, 또는 약 90 중량%; 그리고 동시에, 약 99 중량% 이하, 약 97 중량% 이하, 또는 약 95 중량% 이하일 수 있다. 예를 들면, 카다놀 성분은 제2 카다놀 성분의 총 중량 기준으로 적어도 50 중량% (예를 들면, 60 중량% 내지 100 중량%, 85 중량% 내지 100 중량% 등)의 카다놀 함량을 가진다. 카다놀의 예시적인 구조는 하기 화학식 (II)에 나타난 바와 같은 메타-위치에서의 지방족 측쇄 R₁ 및 하나의 수산기를 함유하는 페놀이다:



[0029]

[0030] 식 중, R₁은 -C₁₅H₂₅, -C₁₅H₂₇, 또는 -C₁₅H₂₉이다.

[0031] 카다놀 성분은 1차 성분으로서 카다놀을 포함하고, 추가적으로 2차 성분으로서 카돌, 메틸카돌, 및/또는 아나카드산을 포함할 수 있다. 카다놀 성분은 가열 과정 (예를 들면, 캐슈 너트의 추출시), 탈카복실화 공정, 및/또는 증류 공정에 가하여질 수 있다. 카돌은 예를 들면 하기 일반 화학식으로 나타낼 수 있다:



카돌

[0032]

[0033] CNSL에서의 카돌의 농도는 CNSL의 총 중량 기준으로 약 0.1 중량% 이상 i, 약 1 중량% 이상, 또는 약 5 중량% 이상; 그리고 동시에, 약 90 중량% 이하, 약 50 중량% 이하, 또는 약 10 중량% 이하일 수 있다. 게다가, CNSL은 소수 농도의 기타 물질 예컨대 아나카드산, 카다놀의 올리고머, 카돌의 올리고머, 및 이들의 혼합물을 포함할

수 있다. CNSL에 존재하는 기타 물질의 총 농도는 약 10 중량% 미만일 수 있다.

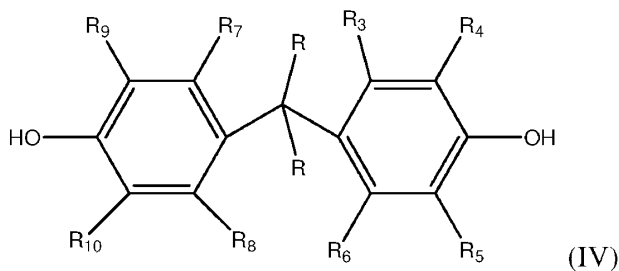
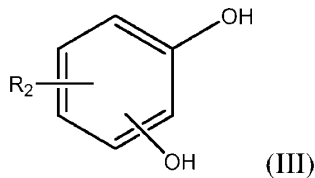
[0034] 예시적인 구현예에 따라, 카다놀 성분은 20 중량% 내지 50 중량% (예를 들면, 20 중량% 내지 45 중량%, 20 중량% 내지 40 중량%, 30 중량% 내지 40 중량% 등)의 카다놀을 포함할 수 있고, 카다놀 성분의 총 100 중량%에 기초한 잔여분은 메틸카다놀 및/또는 아나카르디산이다. 카다놀 성분의 캐슈너트 껍질액은, 예를 들면, 상표명 F-120 시리즈 또는 F-180 시리즈 하에 HDSG Beijing Technology로부터 시판된다. 이론에 구속되는 것으로 의도됨 없이, 제 1 카다놀 성분은 소수성을 증가시키고, 점도를 감소시키고, 폴리우레탄 수지의 겔화 시간을 증가시키고/증가시키거나 인장 강도를 제공할 수 있다.

[0035] 에폭시-반응성 성분은 에폭시-반응성 성분의 총 중량 기준으로 적어도 50 중량% (예를 들면, 적어도 60 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 90 중량%, 및/또는 100 중량%)의 캐슈너트 껍질액을 포함할 수 있다.

[0036] 에폭시-반응성 성분의 잔여분은 임의의 페놀 또는 페놀 유도체 성분 및/또는 첨가제 성분 (예를 들면, 적어도 하나의 촉매 및/또는 적어도 하나의 용매를 포함하는 것)일 수 있다.

[0037] 임의의 페놀 또는 페놀 유도체 성분은 적어도 하나의 페놀 및/또는 적어도 하나의 페놀 유도체를 포함한다. 반응 혼합물은 반응 혼합물에서의 페놀 또는 페놀 유도체의 몰 대 카다놀 성분의 몰에 대해 0.5: 1.5 내지 1.5:0.5 (예를 들면, 0.8: 1.2 내지 1.2:0.8, 0.9:1.1 내지 1.1:0.9 등)의 몰비로 임의의 페놀 또는 페놀 유도체 성분을 포함할 수 있다. 예를 들면, 사용되는 카다놀 성분의 몰량은 사용되는 페놀 또는 페놀 유도체의 몰량에 기초하여 감소될 수 있다. 예시적인 페놀 유도체는 나프톨계 화합물, 페닐페놀계 화합물, 및 헥사칼로로펜계 화합물을 포함한다.

[0038] 예를 들면, 에폭시-반응성 성분은 에폭시-반응성 성분의 총 중량 기준으로 0.1 중량% 내지 20 중량% (0.1 중량% 내지 15 중량%)의 또 하나의 페놀계 화합물 예컨대 2가 페놀을 포함할 수 있다. 용어 2가 페놀은 2개의 수산기를 함유하는 페놀계 화합물과 관련된다. 예시적인 구현예에 따라, 2가 페놀은 하기의 것과 관련된다: (A) 화학식 (III)에서 하나의 벤젠고리 상에 2개의 수산기를 갖는 페놀, 식 중 R₂는 H 또는 C₁-C₁₅ 지방족 사슬임; 또는 (B) 화학식 (IV)에서 각각 하나의 수산기를 갖는 2개의 벤젠고리를 함유하는 조성물, 식 중 R은 H 또는 -CH₃이고; R₃ 내지 R₁₀은 H 또는 C₁-C₆ 지방족 사슬임.



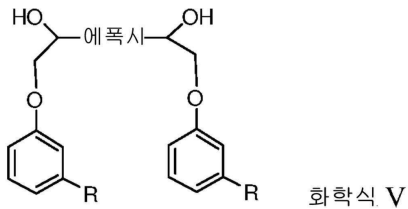
[0039] 2개의 수산기를 함유하는 페놀의 또 하나의 예는 레조르시놀이다.

[0041] CME 폴리올을 형성하기 위한 첨가제 성분에 대한 예시적인 촉매는 3차 아민, 2차 아민으로부터 형성된 만니치 염기, 질소-함유 염기, 알칼리 금속 하이드록사이드, 금속 알콕사이드, 알칼리 페놀레이트, 알칼리 금속 알코올레이트, 헥사하이드로티아진, 유기금속 화합물, 4차 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 및 설포늄 화합물을 포함한다. 예를 들면, 촉매 성분은 NaOH, KOH, 에틸 트리페닐 포스포늄 아세테이트, 이미다졸, 및/또는 트리에틸아민을 포함할 수 있다. 촉매 성분은 CME 폴리올을 형성하기 위한 반응 혼합물의 총 중량 기준으로 0.01 중량% 내지 3 중량% (예를 들면, 0.03 중량% 내지 1.5 중량%, 0.05 중량% 내지 1.5 중량% 등)의 양으로 존재할 수 있다. 에폭시 성분과 에폭시-반응성 성분 사이의 반응은 불활성 유기 용매의 존재 하에 또는 이를 사용하지 않고 수행될 수 있다. 예시적인 용매는 케톤 (예컨대 메틸 이소부틸 케톤 및/또는 메틸 아밀 케톤), 톨루엔, 자일렌, 및

글라이콜 에테르 (예컨대 디에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르)를 포함한다. 충전제 예컨대 무기 및/또는 유기 충전제, 착색제, 물-결합제, 표면-활성 물질, 플랜트-보호제, 증량제 및/또는 가소제가 첨가제 성분에 포함될 수 있다. CME 폴리올을 형성하기 위한 반응은 예를 들면, 1시간 내지 48시간 동안 120°C 내지 180°C의 온도에서 수행될 수 있다.

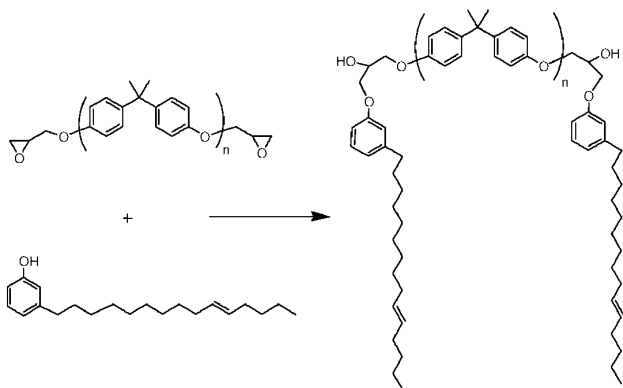
[0042] CME 폴리올은 이소시아네이트 성분 중의 이소시아네이트기와의 반응을 위해 적어도 2개의 2차 이소시아네이트 반응성기, 즉, 2차 수산기 및 에폭시 유도 골격을 포함한다. CME 폴리올은 예를 들면 1차 이소시아네이트 반응성기에 대한 2차 이소시아네이트 반응성기의 더 느린 반응성에 기초하여 경화 시간을 조절할 수 있다. 에폭시 골격은 빌딩 블록(building block)으로서 작용할 수 있고, 생성된 CME 폴리올의 작용기 수 및 화학 구조를 결정할 수 있다. CME 폴리올의 합성은 제2 카다놀 성분에서의 카다놀 및 에폭시 성분 중의 에폭시 수지의 개환 반응으로부터 제조된 개환된 에폭시 수지 간의 반응을 포함한다. 예를 들면, CME 폴리올은 개환된 에폭시 수지와 카다놀 연결을 포함하고, 이는 개환된 에폭시 수지와 카다놀 간의 에테르 결합을 생성한다. 개질 반응을 완료하는데 요구되는 시간은 인자, 예컨대 이용되는 온도, 이용되는 분자당 1개 초과 반응성 수소 원자를 갖는 화합물의 화학 구조, 및 이용되는 에폭시 수지의 화학 구조에 좌우된다.

[0043] 예시적인 구현예에 따라, CME 폴리올은 2개의 에폭사이드 모이어티 및 수지 골격을 갖는 에폭시 수지, 및 그 안에 적어도 단일-불포화된 카다놀을 갖는 제2 카다놀 성분을 사용하여 합성을 수행하는 경우, 하기 화학식 V를 갖는 화합물을 포함할 수 있다:

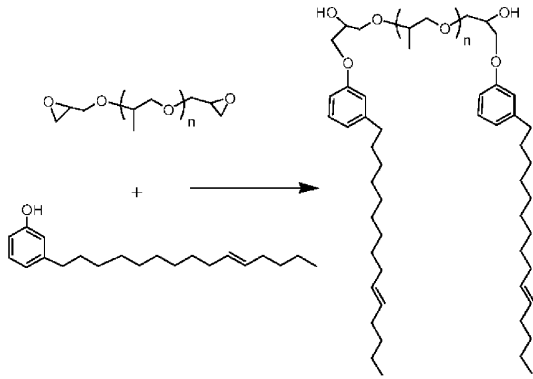


[0044] 상기 화학식 1에서, R기는 독립적으로 C₁₅H_{31-n} (이에서 n = 0, 2, 4, 또는 6임) 또는 C₁₇H_{33-n} (이에서 n = 0, 2, 또는 4임)이다. 특히, R기는 독립적으로 15 또는 17개의 탄소 원자를 포함하는 포화되거나 불포화된 알킬 직쇄이고, CME 폴리올은 상이한 R기를 갖는 카다놀을 다양하게 포함하는 카다놀 혼합물로부터 유도될 수 있다. 화학식 V에서의 에폭시는 에폭시 수지 유도 골격이다.

[0046] 예시적인 구현예에 따라, 비스페놀 A계 디에폭사이드 수지 및 그 안에 적어도 단일-불포화된 카다놀을 포함하는 제2 카다놀 성분을 사용하는 CME 폴리올의 합성은 하기 반응 단계를 포함한다:



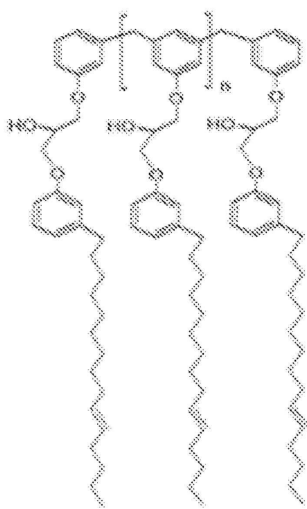
[0047] 또 하나의 예시적인 구현예에 따라, 지방족 디에폭사이드 에폭시 수지 및 그 안에 적어도 단일-불포화된 카다놀을 포함하는 제2 카다놀 성분을 사용하는 CME 폴리올의 합성은 하기 반응 단계를 포함한다:



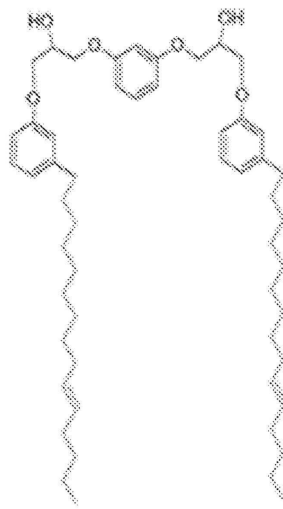
[0049]

[0050]

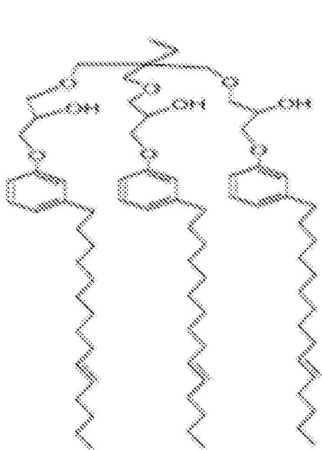
다양한 방향족 에폭시 수지 및 제2 카나돌 성분을 사용하여 합성되는 다른 예시적인 CME 폴리올 구조체는 하기를 포함한다:



제1
CME 폴리올



제2
CME 폴리올



제3
CME 폴리올



제4
CME 폴리올

[0051]

[0052]

상기 제1 CME 폴리올은 방향족 폴리에폭사이드계 수지 및 단일-불포화된 카다놀을 사용하여 합성된다. 상기 제2 CME 폴리올은 페닐 디에폭사이드 수지 및 단일-불포화된 카다놀을 사용하여 합성된다. 상기 제3 CME 폴리올은

지방족 폴리에폭사이드계 수지 및 단일-불포화된 카다놀을 사용하여 합성된다. 상기 제4 CME 폴리올은 비스페놀 A계 디에폭사이드 수지, 페놀, 및 단일-불포화된 카다놀을 사용하여 합성된다.

[0053] 이론에 구속되는 것으로 의도됨 없이, CME 폴리올에서의 카다놀은 생성된 폴리우레탄 수지에 소수성을 도입시킬 수 있다. 증가된 소수성은 습기 조건 하에서의 낮은 수분 흡수, 예를 들면 낮은 수분 흡수성으로서 표현될 수 있다. 게다가, 가수분해 및 거품발생 (예를 들면, 거품의 영향이 반응 혼합물에서 수분과 이소시아네이트 성분과의 반응으로부터의 이산화탄소의 방출에 의해 발생됨)이 감소되고/되거나 회피될 수 있다. CME 폴리올의 에폭시 수지 유도 골격은 폴리우레탄 수지에 대해 물성 개선 예컨대 기계적 성능 및 물질 상용성을 제공할 수 있다. CME 폴리올의 기계적 성능 및/또는 다른 원하는 물성은 카다놀 성분에서의 카다놀 상의 알킬 사슬 모이어티와 관련하여 조정될 수 있다. CME 폴리올을 형성하기 위해 반응 혼합물에 추가된 페놀 또는 페놀 유도체는 에폭시 기 개환 반응을 개시할 수 있고, 한편 카다놀 성분은 소수성 특성 및 내가수분해성을 부여할 수 있다.

[0054] CME 폴리올을 형성하기 위한 반응 혼합물에서, 에폭시 성분의 에폭시기 대 에폭시-반응성 성분의 에폭시 반응성기의 비는 1:0.95 내지 1:5 (예를 들면, 1:0.98 내지 1:4, 1:0.99 내지 1:3, 1:1 내지 1:2.5, 1:1 내지 1:1.1, 등)이다. 예를 들면, 카다놀 성분으로부터 제공되는 과량의 에폭시 반응성기는 에폭시 수지의 CME 폴리올로의 충분한 전환을 가능하게 하고/하거나 반응 혼합물에 대해 저점도 (이러한 저점도는 또한 충분한 전환을 가능하게 함)를 제공할 수 있다. CME 폴리올을 형성하기 위한 반응 혼합물의 생성된 반응 생성물에 잔류된 에폭시 잔기는 생성된 반응 생성물의 총 중량 기준으로 0.2 중량% 미만일 수 있다. 예를 들면, 생성된 반응 생성물의 에폭사이드 당량은 ASTM D1652에 따라 측정된 바와 같은, 적어도 8,000 그램/당량 (예를 들면, 9,000 g/eq 내지 100,000 g/eq, 20,000 g/eq 내지 100,000 g/eq, 30,000 g/eq 내지 100,000 g/eq 등)일 수 있다. 생성된 반응 혼합물의 수산기(hydroxyl value)는 ASTM D4274에 따라 측정된 바와 같은, 적어도 40 mg KOH/g (예를 들면, 40 mg KOH/g 내지 300 mg KOH/g, 60 mg KOH/g 내지 200 mg KOH/g, 80 mg KOH/g 내지 100 mg KOH/g 등)일 수 있다. 수산기가는 에폭시-반응성 성분에서의 미반응된 수산기 및 CME 폴리올에 대해 계산될 수 있다.

[0055] 예시적인 구현예에 따라, CME 폴리올 형성을 위한 반응 혼합물에서의 에폭시기의 수산기로의 최대 전환 (즉, 적어도 93%의 전환율)이 실현될 수 있다. 예시적인 구현예에 따라, CME 폴리올을 형성하는 반응 혼합물은 에폭시기의 수산기로의 95%의 전환율 및 적어도 9,000 g/eq의 EEW 또는 에폭시기의 수산기로의 98.5%의 전환율 및 적어도 30,000 g/eq의 EEW를 가질 수 있다. 예를 들면, 최대 전환은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 스펙트럼 특성화에 의해 실증될 수 있고, 이는 더 낮은 분자량 에폭시 성분이 본질적으로 반응되어 더 높은 분자량의 CME 폴리올로의 최대 전환을 야기하는 것을 나타낼 수 있다. 최대 전환은 푸리에 변환 적외선 (FTIR) 분광분석법에 의해 실증될 수 있고, 이는 에폭시 성분에 상응하는 적외선 패턴이 본질적으로 존재하지 않거나 또는 CME 폴리올에 상응하는 적외선 패턴에서 무시할 정도의 양으로 존재하는 것을 나타낼 수 있다. 최대 전환은 핵자기 공명 분광분석법에 의해 실증될 수 있고, 이는 에폭시 성분에 상응하는 자성 특성 패턴이 본질적으로 존재하지 않거나 또는 CME 폴리올에 상응하는 자성 특성 패턴에서 무시할 정도의 양으로 존재하는 것을 나타낼 수 있다.

[0056] 폴리우레탄 수지 시스템에 대해, 예비중합체 형태로 사용되지 않는 경우, 이소시아네이트-반응성 성분 및 이소시아네이트 성분은 60 내지 300 (예를 들면, 60 내지 120, 80 내지 150, 90 내지 120, 100 내지 115 등)의 이소시아네이트 지수로 부가될 수 있다. 이소시아네이트 지수는 이소시아네이트-반응성 수소 함유 물질의 총 당량으로 나누고, 100을 곱한, 폴리우레탄 수지 형성을 위한 반응 혼합물에서의 이소시아네이트의 당량으로서 측정된다. 또 하나의 방식을 고려하면, 이소시아네이트 지수는 백분율로서 한정되는 반응 혼합물에 존재하는 이소시아네이트-반응성 수소 원자에 대한 이소시아네이트-기의 비이다. 예비중합체 형태로 사용되는 경우, 생성된 반응 생성물은 2 중량% 내지 15 중량% (예를 들면, 3 중량% 내지 10 중량%, 4 중량% 내지 8 중량%, 4 중량% 내지 6.5 중량% 등)의 NCO (즉, 이소시아네이트 모이어티) 함량을 가질 수 있다. 이소시아네이트 지수는 90 내지 300 (예를 들면, 150 내지 250, 175 내지 200 등)일 수 있다.

[0057] 염료 및/또는 안료 (예컨대 이산화티탄 및/또는 카본블랙)는 색상 특성을 폴리우레탄 수지 시스템에 부여하기 위한 첨가제 성분에 포함될 수 있다. 안료는 고체의 형태 또는 수지 캐리어 중의 분산물일 수 있다. 강화제 (예를 들면, 플레이크 또는 밀링된 유리 및/또는 발연 실리카)는 특정 물성을 부여하기 위해 사용될 수 있다. 기타 첨가제는, 예를 들면, UV 안정제, 항산화제, 공기 방출제, 및 부착 증진제를 포함하고, 이는 폴리우레탄 수지의 원하는 특성에 따라 독립적으로 사용될 수 있다.

[0058] 아스팔트계 조성물은 아스팔트 성분, 폴리우레탄 수지 시스템, 및 임의의 첨가제 성분 (예를 들면, 이는 경화제, 촉매, 사슬 연장제, 계면활성제, 가소제, 충전제, 용매, UV 안정제, 항산화제, 공기 방출제, 부착 증진제, 및/또는 아스팔트계 조성물에 사용하기 위한 것으로 당해분야의 숙련자에게 공지되어 있는 또 하나의 첨가

제)을 포함한다. 아스팔트 성분, 폴리우레탄 수지 시스템, 및 임의의 첨가제 성분을 혼합한 이후, 생성된 혼합물은 (예를 들면, 열 및/또는 방사선을 적용하는 것에 의해) 경화될 수 있다. 아스팔트계 조성물의 경화된 생성물은 코팅물, 예를 들면, 방수 코팅 및/또는 당해분야의 숙련가가 아스팔트 조성물이 사용될 수 있을 것으로 예상할 수 있는 기타 코팅으로서 사용될 수 있다.

[0059] 아스팔트 성분은 아스팔트 제형, 예를 들면, 상업적 시판되는 아스팔트/역청 제형을 포함한다. 아스팔트는 자연적으로 또는 석유 유도체로서 발생된다. 아스팔트는 주로 일반적으로 포화 및 불포화 탄화수소 (예를 들면, 최대 150개의 탄소 원자를 갖는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소)인 역청을 포함한다. 또한, 아스팔트는 아스팔텐, 고분자량 수지, 황, 질소, 및/또는 산소 함유 헥테로사이클릭 화합물 및/또는 미량의 금속 예컨대 철, 니켈, 및/또는 바나듐을 포함할 수 있다. 아스팔트 성분의 아스팔트 제형은 70 중량% 내지 100 중량%의 역청을 포함할 수 있고, 예를 들면, 예시적인 구현예에 따라, 아스팔트 제형은 적어도 90% 순수한 아스팔트/역청일 수 있다. 아스팔트 제형은 아스팔트 성분의 100%를 차지할 수 있다.

[0060] 아스팔트 성분은 폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 15 중량% 내지 75 중량% (예를 들면, 25 중량% 내지 70 중량%, 30 중량% 내지 65 중량%, 35 중량% 내지 60 중량% 등)을 차지할 수 있다. 예를 들면, 폴리우레탄 수지 시스템이 예비중합체로서 포함되는 경우, 아스팔트 성분은 아스팔트계 조성물의 총 중량의 30 중량% 내지 55 중량% (예를 들면, 35 중량% 내지 55 중량% 등)를 차지할 수 있다. 아스팔트 성분은 아스팔트의 양이 폴리우레탄 수지 시스템의 양보다 더 많게 되도록 조성물에서의 1차 성분이 될 수 있다. 폴리우레탄 수지 시스템의 개별 성분이 아스팔트와 혼합되는 경우, 아스팔트 성분은 아스팔트계 조성물의 총 중량의 45 중량% 내지 65 중량% (예를 들면, 50 중량% 내지 65 중량% 등)을 차지할 수 있다.

[0061] 아스팔트 성분에 대한 아스팔트는 ASTM D8-13에서 정의된 바와 같이, 적절한 원유의 증류로부터 수득된 짙은 갈색 내지 검정색의 시멘트-유사 잔류물일 수 있다. 유럽에서는 아스팔트를 역청으로 지칭한다. 유용한 적합한 아스팔트의 예는 중질의 트래픽 아스팔트(traffic asphalt) 예컨대 AH-70 또는 AH-90 아스팔트, 중합체-개질된 아스팔트 예컨대 SBS-개질된 아스팔트 또는 SBR-개질된 아스팔트, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0062] 아스팔트 물질은 에멀전 형태일 수 있다. 아스팔트 에멀전은 물 또는 수용액 중의 역청 물질의 미세 구체의 현탁액이다. 아스팔트 에멀전 (또는 역청 에멀전)의 사용은 본 구현예에서 회피될 수 있다. 본 기술분야에 공지된 바와 같은 콜 타르(coal tar)는 역청탄의 분해 증류에 의해 제조된 짙은 갈색 내지 검정색 시멘트 물질인 아스팔트-유사 물질이다. 콜 타르의 사용은 본 구현예에서 회피될 수 있다.

[0063] 본 구현예에 유용한 아스팔트는 JTG E20-2011 표준에 기재된 T0604-2011 방법에 따라, 40 데시밀리미터 (dmm) 내지 100 dmm, 50 dmm 내지 90 dmm, 및/또는 60 dmm 내지 90 dmm의 25°C에서의 바늘 투과도(needle penetration)를 가질 수 있다. 또 하나의 구현예에서, 본 구현예에 유용한 적합한 상업적으로 시판되는 아스팔트는, 예를 들면, Zhonghai 70# 아스팔트, Zhonghai 90# 아스팔트, Donghai 70# 아스팔트, 및 Donghai 90# 아스팔트 (모두 Sinopec로부터 시판됨); AH-70# 아스팔트 및 AH-90# 아스팔트 (둘 모두 Shell로부터 시판됨); 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0064] 본 구현예에 사용되는 아스팔트의 양은 조성물의 수지 형성 성분의 총 중량 기준으로 2 중량% 내지 90 중량%, 6 중량% 내지 75 중량%, 및/또는 10 중량% 내지 50 중량%의 범위일 수 있다.

[0065] 아스팔트계 조성물을 형성하기 위해, 수지 지수는 기계적 물성 요건에 따라 선택될 수 있다. 수지 지수는 예를 들면, 화학양론적으로 필요한 양과 비교하여 존재하는 이소시아네이트 (NCO) 모이어티와 활성 수소 (예를 들면, 수산기로부터 유도된 것) 간의 비를 의미한다. 예를 들면, 1의 수지 지수는 동등한 양 (1:1 비)의 이소시아네이트 모이어티 및 활성 수소가 존재하는 것을 의미한다. 1 초과인 수지 지수는 과량의 이소시아네이트 모이어티가 존재하고, 예를 들면, 1.5의 수지 지수는 화학양론적으로 필요한 양에 기초하여 50% 초과로 존재하는 것을 의미한다. 본 구현예에 따라, 수지 지수는 1 초과, 예컨대 1.05, 1.20, 또는 1.50일 수 있다.

[0066] 폴리우레탄 수지 시스템의 점도 (예를 들면, 예비중합체 예컨대 액체 예비중합체가 사용되지 않는 경우의 폴리올 성분의 것)에 기초하여, 용매 (예를 들면, 톨루엔)이 임의의 첨가제 성분의 일부로서 부가된다. 용매는 경화 공정에서 증발될 것이고/이거나 본질적으로 최종 경화된 조성물의 기계적 물성에 영향을 주지 않을 것인 저비점 용매일 수 있다. 예를 들면, 비교적 낮은 점도의 시스템에 대해, 용매는 조성물에 부가되지 않는다. 중점도 시스템 (medium viscosity system)에 대해, 부가되는 용매의 양은 시스템 또는 폴리올 성분의 5 중량% 내지 45 중량%일 수 있다. 고점도 시스템에 대해, 부가되는 용매의 양은 시스템 또는 폴리올 성분의 45 중량% 내지 75 중량%일 수 있다.

- [0067] 임의의 첨가제 성분은 촉매 및/또는 경화제를 포함할 수 있다. 예시적인 촉매는 3차 아민, 2차 아민으로부터 형성된 만니치 염기, 질소-함유 염기, 알칼리 금속 하이드록사이드, 알칼리 페놀레이트, 알칼리 금속 알코올레이트, 헥사하이드로티아진, 및 유기금속 화합물을 비롯한 촉매를 포함한다. 촉매는 아스팔트계 조성물의 총 중량 기준으로 0.001 중량% 내지 10 중량%의 양으로 부가될 수 있다. 촉매는 이소시아네이트 모이어티 (이소시아네이트 성분 또는 예비중합체 중의 것일 수 있음) 및 활성 수소 (폴리올 및/또는 사슬 연장제일 수 있음)의 경화 시간을 증가시켜 기계적 물성을 제공할 수 있다.
- [0068] 폴리우레탄 수지의 겔화 시간과 관련하여, 최종 아스팔트계 복합체 물품을 형성하기 위한 신속한 경화 시간에 대한 필요성, 복합체 물품의 형성 공정 과정에서 폴리우레탄 수지의 적절한 유동성에 대한 필요성 및 폴리우레탄 수지의 과도한 불필요한 유동을 방지하기 위한 필요성 간의 균형이 실현될 수 있다. 겔화 시간 (즉, 줄 겔화 시간(string gel time)은 반응성 성분이 우선 혼합되어 액상의 반응 혼합물을 형성하는 시간과 액상의 반응 혼합물이 줄이 될 때까지 (즉, 상기 물질이 액체가 고체로 전환되기에 충분한 분자량을 구축할 때까지)의 간격)로서 측정된다. 줄 형성(stringing)의 결정은 막대기로 반응 혼합물을 반복적으로 접촉시키고, 상기 액체로부터 막대기를 멀리 떨어뜨려, 반응 혼합물에서의 물질이 단일 또는 다중 필라멘트가 막대기의 단부에 잔류하는 시점까지 중합된 경우에 줄 형성이 일어나는 것을 포함한다.
- [0069] 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은 폴리우레탄 수지 시스템에 부가적으로 또는 폴리우레탄 수지 시스템의 일부로서 경화제 성분을 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물일 수 있다. 사용되는 경화제 성분의 양은 경화제 성분이 폴리우레탄 수지 시스템에 부가적으로 또는 폴리우레탄 수지 시스템의 일부로서 사용되는지 여부에 따라 변화될 수 있다. 경화제 성분 (또한 경화제 또는 가교결합제로 지칭됨)은 CNSL 유도된 모이어티가 없는 경화제 성분, CNSL 유도된 모이어티를 함유하는 경화제 성분, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 경화제는 아스팔트 및/또는 폴리우레탄 수지 시스템과 블렌딩될 수 있거나, 또는 카다놀 개질된 폴리올과 예비-반응될 수 있다.
- [0070] CNSL 유도된 모이어티가 없는 경화제 화합물은 예를 들면, 경화성 에폭시 수지 조성물에 포함되기에 유용한 당해 기술분야에 공지된 임의의 종래의 경화제를 포함할 수 있다. 경화성 조성물에 유용한 경화제는 예를 들면, 비제한적으로, 무수물, 카복실산, 아민 화합물, 페놀계 화합물, 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 예시적인 구현예에서, 경화제는 예를 들면, 아미노플라스트(aminoplast), 블록 이소시아네이트를 비롯한 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드, 베타-하이드록시알킬아미드, 다중산, 무수물, 유기금속 산-기능성 물질, 폴리아민, 폴리아미드, 및 전술한 것 중 임의의 것의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 사용되는 캐슈너트 껍질액 모이어티를 갖지 않은 경화제 화합물의 양은 폴리우레탄계 아스팔트 조성물 성분의 총 중량 기준으로 0 중량% 내지 50 중량% (예를 들면, 1 중량% 내지 40 중량%, 5 중량% 내지 30 중량% 등)의 범위일 수 있다.
- [0071] 경화제 성분은 카다놀 예컨대 CNSL 유도된 모이어티와 반응될 수 있다. 예를 들면, CNSL 유도된 모이어티를 함유하는 이와 같은 경화제 화합물은 펜알카민, CNSL-개질된 무수물, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. CNSL 유도된 모이어티를 함유하는 경화제는 예를 들면, 하나 이상의 펜알카민일 수 있다. 만니치 반응(아미노메틸화)을 통한 (i) 폴리아민, (ii) CNSL, 및 (iii) 포름알데하이드의 축합 생성물로서 당해기술분야에 공지된 펜알카민이 사용될 수 있다. 폴리아민, 펜알카민을 제조하기 위해 사용되는 성분 (i)은 예를 들면, 지방족 에틸렌아민, 지환족 아민, 방향족 아민, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들면, 펜알카민은 에틸렌디아민 (EDA), 디에틸렌트리아민 (DETA), 트리에틸렌테트라아민 (TETA), 테트라에틸렌펜타아민 (TEPA), *N*-아미노에틸렌피페라진 (AEP), 이소포론 디아민 (IPDA), *m*-자일렌 디아민 (MXDA), 또는 이들의 혼합물일 수 있다. CNSL, 펜알카민을 제조하기 위해 사용되는 성분 (ii)은 예를 들면, 상기 전술된 CNSL 모이어티를 함유하는 임의의 하나 이상의 화합물일 수 있다. 예를 들면, 일 구현예에서, CNSL 화합물은 카다놀을 포함할 수 있다. 포름알데하이드 (CH₂O 또는 HCHO), 펜알카민을 제조하기 위해 사용되는 성분 (iii)은 상업적으로 시판될 수 있고, 또한 상업적인 용액으로서 구할 수 있다.
- [0072] 또 하나의 구현예에서, CNSL 모이어티를 함유하는 경화제 화합물은 예를 들면, CNSL-개질된 무수물일 수 있다. CNSL-개질된 무수물 수지는 (i) 무수물, 및 (ii) CNSL의 반응 생성물이다. 무수물, CNSL-개질된 무수물을 제조하기 위해 사용되는 성분 (i)은 예를 들면, 프탈산 무수물 및 프탈산 무수물의 유도체, 나딕산 무수물 및 나딕산 무수물의 유도체, 트리멜리트산 무수물 및 트리멜리트산 무수물의 유도체, 피로멜리트산 무수물 및 피로멜리트산 무수물의 유도체, 벤조페논테트라카복실산 무수물 및 벤조페논테트라카복실산 유도체, 도데세닐석신산 무수물 및 도데세닐석신산 무수물의 유도체, 폴리(에틸옥타데칸디옥산) 무수물 및 폴리(에틸옥타데칸디옥산) 무수물의 유도체 등, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 각각의 상기 CNSL-개질된 무수물 수지는 단독으로 또는 이의 혼합물에 사용될 수 있다. CNSL, CNSL-개질된 무수물을 제조하는데 사용되는 성분 (ii)은 예를 들면,

상기 전술된 CNSL 모이어티를 함유하는 임의의 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 일 구현예에서, CNSL 화합물은 카다놀을 포함할 수 있다. 사용되는 CNSL 유도된 모이어티를 함유하는 경화제의 양은 폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 총 중량 기준으로 0 중량% 내지 50 중량% (예를 들면, 1 중량% 내지 40 중량%, 5 중량% 내지 30 중량% 등)의 범위일 수 있다.

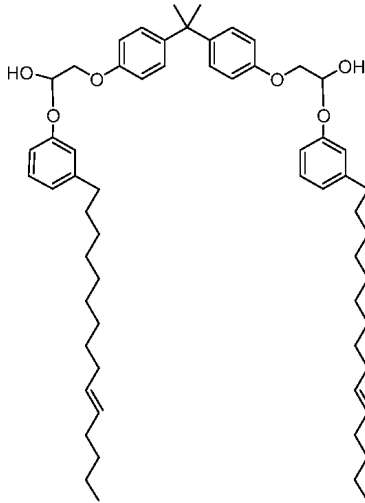
- [0073] 본 조성물이 본원에서 상기 조성물과 관련하여 "가공가능한", "가공가능한," 또는 "가공성"인 것으로 언급되는 경우, 조성물은 실온 이상으로 조성물을 가열하지 않고서도 용이하게 그리고/또는 손쉽게 실온에서 취급될 수 있음을 의미한다. 본 조성물이 경화되는 경우, 조성물은 본질적으로 그와 같은 조성물로부터 제조된 생성된 경화된 물품에서 상 분리의 어떠한 징후도 나타내지 않을 수 있고, 그리고 조성물이 경화되어 생성물 예컨대 최종 코팅물을 형성하는 경우, 형성된 상기 경화된 제품은 본질적으로 결함의 어떠한 징후도 나타내지 않을 수 있다. 본 구현예의 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은 (i) 육안으로 시각적으로 관측가능한 상 분리가 없고, (ii) 육안으로 시각적으로 관측가능한 필름에 대한 표면으로의 상 이동이 없고, 그리고 (iii) 육안으로 시각적으로 관측가능한 필름 표면 상에 주름형성이 없는 균일한 코팅 필름으로서 경화될 수 있다.
- [0074] 아스팔트와 폴리우레탄 수지 시스템 사이의 상용성을 개선하는 것 이외에도, 예시적인 구현예의 아스팔트 조성물은 하기 특징 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다:
- [0075] (1) 본 구현예는 아스팔트의 점도가 감소되고, 아스팔트의 취급이 조절 또는 주위 온도에서 VOC 우려 없이 수행될 수 있도록 아스팔트를 함유한 경화성 조성물을 제공할 수 있다.
- [0076] (2) 경화성 조성물의 에폭시 수지 성분은 가교결합된 네트워크를 형성함으로써 경화된 생성물에 양호한 기계적 성능 및 내열성을 부여할 수 있다. 양호한 기계적 성능은 생성된 코팅/층이 1.0 MPa 초과인 인장 강도 및 350 초과의 연신율%을 가지는 것을 의미한다. 양호한 내열성은 증가된 온도의 영향에 대한 수지 시스템의 내성을 의미한다.
- [0077] (3) 조성물에 존재하는 유도된 CNSL 및/또는 카다놀은 조성물에 양호한 내부식성 또는 부식 내성 물성을 제공하는데 일조할 수 있다.
- [0078] 폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 예시적인 구현예는 비교적 저온 또는 주위 온도 (예를 들면, < 약 50 °C)에서 혼합된 아스팔트 및 아스팔트 방수 응용분야에 사용될 수 있다. 생성된 개질된 아스팔트는 종래의 아스팔트 조성물과 비슷한 우수한 강도를 가질 수 있다. 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은 또한 광범위한 온도 범위에서의 조성물의 취급시 가요성/조절가능성을 제공하기 위해, 증가된 온도 예컨대 약 50 °C 초과 내지 약 200 °C의 온도에서 사용될 수 있다 (또는 경화될 수 있다).
- [0079] 폴리우레탄계 아스팔트 성분은 잠재적으로 환경으로 방출될 수 있는 용매 (출발 원료 물질에 도입된 의도되지 않은 오염물 양을 제외함)를 본질적으로 함유하지 않을 수 있다. "무용매", "용매-무함유", 또는 "용매를 함유하지 않음"은 제형에서의 용매의 농도가 본질적으로 0인 것을 의미한다 (임의의 미량의 용매를 무시함). 그러나, 임의로, 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은 또한 조성물 중의 성분 중 하나로서 용매를 포함할 수 있고; 따라서 이는 다양한 최종 용도를 위해 조성물을 제형화하는 경우에 가요성/조절가능성을 제공한다.
- [0080] 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은 코팅물 응용분야에서 사용되어, 예컨대 종래의 아스팔트 조성물과 비슷한 또는 그 이하의 비용으로 코팅물 제형을 제조할 수 있는 것과 같은 이점을 제공할 수 있다. 상기 조성물은 종래의 아스팔트 조성물로부터 제조된 코팅물과 비슷한 그리고/또는 개선된 내부식 성능을 갖는 코팅물을 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0081] 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은 (i) 20 °C 내지 30 °C의 온도에서의 가공가능하고; 그리고 (ii) 상 분리가 실질적으로 없을 수 있다. 폴리우레탄계 아스팔트 조성물이 경화되는 경우, 생성된 경화된 생성물은 실질적으로 결함을 함유하지 않을 수 있다.
- [0082] 폴리우레탄계 아스팔트 조성물의 제조 방법은 하기 중 하나를 (예를 들면, 공지된 혼합 장치 중에서) 혼합하거나 블렌딩하는 단계를 포함할 수 있다: (1) 폴리우레탄 수지 시스템, 아스팔트 성분, 및 경우에 따라 임의의 다른 바람직한 첨가제; 또는 (2) 에폭시 수지 성분, 카다놀 모이어티 함유 화합물, 경화제 성분, 아스팔트, 및 경우에 따라 임의의 다른 바람직한 첨가제. 상기-언급된 임의의 첨가제 중 임의의 것, 예를 들면 경화 촉매는 혼합 과정에서 또는 경화성 조성물을 형성하기 위한 혼합 이전에 경화성 조성물에 추가될 수 있다.
- [0083] 경화성 제형의 모든 화합물은 효과적인 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조할 수 있는 온도에서 혼합되고 분산될 수 있다. 예를 들면, 모든 성분의 혼합 과정에서 온도는 100 °C 내지 10 °C (예를 들면, 50 °C 내지 20 °C 등)

일 수 있다. 더 낮은 혼합 온도는 조성물에서 에폭사이드와 경화제의 반응을 최소화하게 하여 조성물의 가사 시간을 최대화할 수 있다.

- [0084] 경화성 제형의 제조, 및/또는 임의의 이들 단계는 회분식 또는 연속식 공정일 수 있다. 본 공정에서 사용되는 혼합 장치는 당해분야의 숙련가에게 익히 공지된 임의의 용기 및 보조 장치일 수 있다.
- [0085] 경화성 조성물은 하기 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다:
- [0086] (1) 아스팔트와 에폭시 성분 간의 상용성을 개선하기 위해, 아스팔트가 반응에 의해 변화되지 않을 것이 요구된다.
- [0087] (2) 균질한 필름/층/코팅은 상 분리, 표면으로의 상 이동, 및/또는 표면의 임의의 주름형성 없이 형성될 수 있다.
- [0088] (3) 무용매 또는 저농도의 용매가 조성물에 요구된다. 사용되는 용매의 양은 경화성 조성물의 총 중량 기준으로 0 중량% 내지 30 중량% (예를 들면, 1 중량% 내지 20 중량%, 2 중량% 내지 15 중량% 등)의 범위일 수 있다.
- [0089] (4) 아스팔트 콘크리트는 아스팔트 에멀전을 사용하지 않고 저온 또는 고온의 혼합된 아스팔트의 형태로의 조성물을 사용하여 포장될 수 있다. 예를 들면, 아스팔트 콘크리트는 저온의 혼합된 아스팔트로서 사용되는 경우 20 °C 내지 50 °C 및 고온의 혼합된 아스팔트로서 사용되는 경우 150 °C 내지 200 °C의 온도 범위에서 포장될 수 있다.
- [0090] (5) 경화성 조성물의 제조 방법에서 추가의 단계 예컨대 이를 사용하기 전에 아스팔트를 산화시키는 단계가 요구되지 않을 수 있다.
- [0091] 폴리우레탄계 조성물은 아스팔트와 응집물 간의 증가된 부착성을 갖는 조성물을 제조하기 위한 조성물로서 사용될 수 있다. 부착성은 "고속도로 엔지니어링 아스팔트 및 아스팔트 혼합물 시험 절차" (JTJ052-2000)에서의 "T0616-1993 아스팔트 및 굽은 골재 부착성 시험"의 시험 방법에 따라 등급 4 내지 등급 5에 달할 수 있다.
- [0092] 예시적인 구현예에 따라, 조성물의 경화 방법 (당해 기술분야에 공지된 공정)이 열경화성 또는 경화된 조성물을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 조성물 또는 제형은 필름, 코팅, 또는 고형물을 형성하기 위한 종래의 처리 조건 하에 경화될 수 있다. 경화성 조성물을 경화시키는 단계는 예정된 온도를 포함하는 경화 반응 조건에서 조성물을 경화시키기에 충분한 예정된 기간 동안 수행될 수 있다. 경화 조건은 제형에 사용되는 경화제와 같은 경화성 조성물에 사용되는 다양한 성분에 좌우될 수 있다. 경화 반응 조건은, 예를 들면, 일반적으로 -5 °C 내지 60 °C (예를 들면, 0 °C 내지 50 °C, 5 °C 내지 25 °C 등)의 온도 하에 반응을 실시하는 것을 포함한다.
- [0093] 경화성 제형의 사용 및 상기 조성물의 경화 단계는 당해분야의 숙련가에게 익히 알려진 종래의 장비 및 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 포장 분야에서 사용되는 아스팔트 콘크리트를 제조하기 위해, 경화성 에폭시 수지 조성물은 아스팔트 포장장비, 스크리드(screed), 및 푸쉬 롤러 등을 사용하여 도로에 적용될 수 있다. 적용된 조성물은 상기 언급된 경화 온도에서 조성물을 가열함으로써 경화될 수 있다. 아스팔트 방수층 분야에서, 경화성 에폭시 수지 조성물은 예를 들면, 고무 롤러, 스프레이 건, 및 브러쉬 등을 사용하여 방수층으로서 적용될 수 있다. 상기 적용된 조성물은 상기 언급된 경화 온도에서의 조성물의 가열에 의해 경화될 수 있다.
- [0094] 코팅 분야에 대해, 경화성 에폭시 수지 조성물은 예를 들면 에어리스 스프레이어(airless sprayer) 및 공기-보조 압축공기 스프레이어(air-assisted pneumatic sprayer) 등을 사용하여 기체에 적용할 수 있다. 적용된 조성물은 상기 언급된 경화 온도에서 조성물을 가열하여 경화될 수 있다.
- [0095] 경화된 생성물 (즉, 경화성 조성물로 제조된 가교결합된 생성물)은 종래의 에폭시 아스팔트 코팅 조성물보다 개선된 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 경화성 조성물에 사용되는 아스팔트는 산업에서 용이하게 이용가능한 석유 아스팔트 또는 천연 아스팔트일 수 있다.
- [0096] 경화성 조성물로부터 제조된 경화된 생성물은 예를 들면, Tg, 기계적 성능, 내열성, 내부식성, 방수 성능 등을 포함하는 유리한 물성의 조합 및 균형화를 나타낸다.
- [0097] 예를 들면, 경화된 생성물 또는 복합체는 높은 유리 전이 온도 (Tg)를 가질 수 있다. 경화된 생성물은 0 °C 내지 180 °C (예를 들면, 5 °C 내지 140 °C, 10 °C 내지 100 °C 등)의 범위의 Tg를 나타낼 수 있다. 경화된 생성물의 Tg는 예를 들면 ASTM E1356에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있다.

- [0098] 경화된 생성물 또는 복합체는 높은 인장 강도를 가질 수 있다. 예를 들면, 경화된 생성물은 최대 40 MPa (예를 들면, 1 MPa 내지 40 MPa, 2 MPa 내지 30 MPa, 및 5 MPa 내지 20 MPa 등)의 인장 강도를 나타낼 수 있다. 경화된 생성물의 인장 강도는 예를 들면, ASTM D638에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0099] 경화된 생성물 또는 복합체는 높은 연화점을 가진다. 예를 들면, 경화된 생성물은 10℃ 내지 120℃ (예를 들면, 20℃ 내지 90℃, 30℃ 내지 70℃ 등)의 범위의 연화점 온도를 나타낼 수 있다. 경화된 생성물의 연화점은 예를 들면, ASTM D3461에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0100] 경화된 생성물 또는 복합체는 우수한 내부식성을 가질 수 있다. 예를 들면, 경화된 생성물은 염 분무 환경으로의 대략 100 시간 (hr) 이상, 염 분무 환경으로의 대략 500 hr 이상, 염 분무 환경으로의 대략 1000 hr 이상, 및/또는 염 분무 환경으로의 대략 1500 hr 이상의 노출 기간 동안 "블리스터 업(blister up)"에 대한 징후가 본질적으로 나타나지 않을 수 있다. 경화된 생성물의 내부식성은 예를 들면, ASTM B117에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0101] 경화된 생성물 또는 복합체는 우수한 방수 성능을 가질 수 있다. 예를 들면, 경화된 생성물은 대략 1% 이하, 대략 0.5% 이하, 및/또는 대략 0.1% 이하의 수분 흡수를 나타낼 수 있다. 경화된 생성물의 물 흡수는 예를 들면, ASTM D570에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0102] 경화성 폴리우레탄계 아스팔트 조성물은 독특한 특성을 전달하는 성분들 또는 화합물들의 조합을 포함한다. 상술한 바와 같이, 예시적인 구현에는 포장 분야에 대한 아스팔트 콘크리트, 아스팔트 방수층, 및 코팅물을 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0103] 요약 및 검토하면, 경화성 예비중합체 시스템, 예를 들면 폴리우레탄 시스템, 에폭시 시스템, 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 (SBS) 수지 또는 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 수지를 포함하는 열가소성 엘라스토머 중합체는 아스팔트와 혼화되고, 표면 상에서 유동되거나 도포되어, 적용시 고무성, 엘라스토머 컨시스턴시로 경화될 수 있다. 아스팔트 상용성 폴리우레탄 수지 시스템이 비용 효율 및 제조 효율로 인해 바람직하다. 게다가, 적어도 하나의 천연 오일 유도된 성분을 포함하는 아스팔트 상용성 폴리우레탄 수지 시스템이 또한 환경적인 장점으로 인해 바람직하다. 그러나, 아스팔트 및 중합체 중에 극성 우레탄 연결을 갖는 폴리우레탄 사이의 충분한 상용성은 아스팔트 내의 높은 파라핀 함량 때문에 달성될 수 없다. 따라서, 폴리우레탄 수지 시스템이 사용되는 경우, 아스팔트와 유사한 물질, 예를 들면, 콜 타르, 쿠마론 수지, 및/또는 실질적으로 비-휘발성 석유계 물질이, 보통 부분적으로 또는 전체적으로 아스팔트를 대체한다. 그러나, 이들 대체 물질은 발암성이거나 아스팔트보다 고가인 문제점에 봉착된다.
- [0104] 폴리우레탄 조성물과 아스팔트 간의 상용성은 폴리 부타디엔 폴리올을 도입하는 것에 의한 에테르 연결부의 결핍에 기인하는 낮은 극성으로 인해 발견되는 것으로 제안된 바 있다. 그러나, 생성된 기계적 물성 및 폴리부타디엔 폴리올의 가격이 폴리우레탄계 아스팔트 조성물에서의 폴리부타디엔 폴리올의 사용을 제한한다. 따라서, 아스팔트와 폴리우레탄 물질 간의 상용성을 향상시키기 위한 대안적인 용액을 밝혀내야 하는 산업상 절실한 필요성이 존재한다.
- [0105] 본 구현예에 따라, 폴리우레탄 및 에폭시의 화합물질이 혼입된 폴리우레탄 수지 시스템은 아스팔트와의 상용성 및 바람직한 기계적 물성 (예를 들면, 인장 강도, 연신율, 및/또는 탄성률과 관련됨) 모두를 제공한다. 게다가, 상기 폴리우레탄 수지 시스템은 에폭시 수지와 바이오매스 유도된 화합물 예컨대 카다놀의 반응 생성물인 바이오매스계 수지로 석유화학계 수지를 대체할 수 있다. 예를 들면, 미국특허 제7,812,101호는 1:0.2 내지 1:0.8의 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비를 논의하나, 이와 같은 부분적으로 개질된 바이오매스계 수지는 폴리우레탄계 아스팔트 조성물에 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. 그와 같은 예시적인 구현예가 1:0.95 내지 1:5인 에폭시기 대 에폭시 반응성기의 비를 가진다.
- [0106] 예시적인 구현예는 아스팔트 및 캐슈너트 껍질액 유도 모이어티로 개질된 에폭시를 포함하는 아스팔트계 조성물에 관한 것이다. 상기 아스팔트 조성물에서, 조성물의 모든 성분은 서로 상용가능할 수 있고, 조성물의 취급 온도는 150 °C - 200 °C 범위의 전형적인 사용 온도로부터 약 50 °C 미만의 사용 온도까지로 감소될 수 있고/있거나 조성물의 기계적 및 열적 성능은 그대로 유지되거나 개선된다. 예시적인 구현예는 상기 아스팔트계 조성물의 제조 방법 및 상기 아스팔트계 조성물을 사용하여 제조된 경화된 생성물에 관한 것이다.
- [0107] 다르게 명시되지 않는 한, 모든 백분율은 중량에 의한 것이다. 다르게 명시되지 않는 한, 분자량에 대한 모든 수치는 수평균 분자량에 기초한다.

- [0108] 실시예
- [0109] 하기 재료를 사용한다:
- [0110] D.E.R.TM 383 대략 183 g/eq의 에폭사이드 당량을 갖는 에피클로로히드린과 비스페놀 A의 반응 생성물인 방향족 에폭시 수지 (Dow Chemical Company로부터 시판됨).
- [0111] D.E.R.TM 736 대략 175 내지 205 g/eq 의 에폭사이드 당량을 갖는 디프로필렌 글리콜-디글리시딜 에테르인 에폭시 수지 (Dow Chemical Company로부터 시판됨).
- [0112] XY694 대략 118 내지 134 g/eq의 에폭사이드 당량을 갖는 레조르시놀 디글리시딜 에테르인 에폭시 수지 (Anhui Hengyuan Chemical Company로부터 시판됨).
- [0113] XY636 대략 135 내지 147 g/eq의 에폭사이드 당량을 갖는 트리메틸롤 프로판 트리글리시딜 에테르 (TMPEG)인 에폭시 수지 (Anhui Hengyuan Chemical Company로부터 시판됨).
- [0114] D.E.R.TM 331 대략 182-192 g/eq의 에폭사이드 당량을 갖는 에피클로로히드린과 비스페놀 A의 반응 생성물인 방향족 에폭시 수지 (Dow Chemical Company로부터 시판됨).
- [0115] CNSL A 94 중량%의 카도날(cardonal)을 포함하는 캐슈너트 껍질액 (Hua Da Sai Gao [i.e., HDSG of Beijing] Technology로부터 CNSL S9405로서 시판됨).
- [0116] VORANOLTM 2110-TB 대략 2개의 명목상의 수산기 작용기를 갖고, 대략 110 mg KOH/g의 수산기값 및 대략 1000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테르 폴리올 (Dow Chemical Company로부터 시판됨).
- [0117] PolyBd 대략 54 mg KOH/g의 평균 수산기값을 갖는 폴리 부타디엔계 폴리올 (Sartomer Co.로부터 R-45HTLO Polyol로서 시판됨).
- [0118] MOCA 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린)을 포함하는 사슬 연장제 (Suzhou Mingda Chemistry Industry Co., Ltd로부터 시판됨).
- [0119] 용매 톨루엔계 용매 (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd로부터 시판됨).
- [0120] 벤조일 클로라이드 중화제 (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd로부터 시판됨).
- [0121] 촉매 A 메탄올 중에 70 중량% 에틸트리페닐포스포늄 아세테이트를 포함하는 촉매 (Alfa Aesar로부터 시판됨).
- [0122] 촉매 B DMDEE계 촉매 (Huntsman로부터 Jeffcat® DMDEE로서 시판됨).
- [0123] PAPITM 27 대략 31.4 중량%의 NCO 함량 및 대략 2.7개의 작용기를 갖는 중합체 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) (Dow Chemical Company로부터 시판됨).
- [0124] VORANATETM T 80 80 중량%의 2,4 이성질체 및 20 중량%의 2,6 이성질체를 갖는 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI) (Dow Chemical Company로부터 시판됨).
- [0125] 아스팔트 90 번호의 아스팔트 조성물 (Royal Dutch Shell China로부터 시판됨).
- [0126] CME 폴리올의 형성
- [0127] CME 폴리올 1을 D.E.R.TM 383 및 CNSL A를 혼합함으로써 제조한다. 특히, 대략 182 그램의 D.E.R.TM 383 및 대략 330 그램의 CNSL A를 4-목 둥근바닥 플라스크 (온도계, 기계적 교반기, 및 질소 커넥션을 구비함)에 부가하여 CME 폴리올 1을 형성하기 위한 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물에서, D.E.R.TM 383에서의 에폭시기 대 CNSL A에서의 에폭시 반응성 수산기의 비는 대략 1:1.05이다. 다음, 플라스크를 10분 동안 질소를 사용하여 철저히 퍼징시키고 보호화한다. 다음으로, 플라스크 내에서의 반응 혼합물의 진탕을 실온 (즉, 대략 20 °C 내지 23.5 °C의 범위)에서 시작하고, 대략 0.26 그램의 촉매 A를 반응 혼합물에 부가하고, 이 기간 동안 진탕을 지속하고, 반응 혼합물에 열을 인가하다. 160 °C의 온도에 도달되는 경우, 이 온도를 4시간 동안 유지한다. 그 후에 CME 폴리올 1을 형성하기 위한 반응 혼합물이 40°C로 냉각될 때까지 질소 보호를 지속한다. 생성된 CME 폴리올 1은 하기 분자 구조 1을 갖는 성분을 포함한다:



분자 구조 1

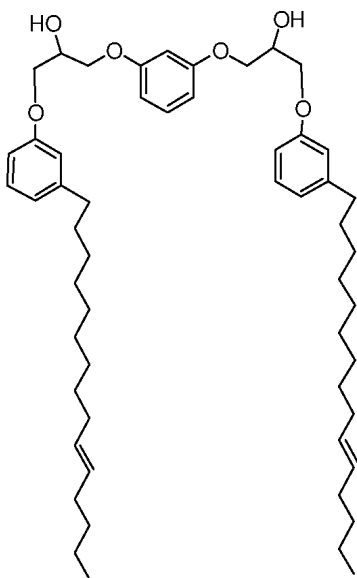
[0128]

[0129]

CME 폴리올 2를 D.E.R.TM 736 에폭시 수지 및 CNSL A를 혼합함으로써 제조한다. 특히, 대략 185 그램의 D.E.R.TM 736 에폭시 수지 및 대략 330 그램의 CNSL A를 4-목 둥근바닥 플라스크 (온도계, 기계적 교반기, 및 질소 커넥션을 구비함)에 부가하여 CME 폴리올 2를 형성하기 위한 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물에서, 에폭시기 대 에폭시 반응성 수산기의 비는 대략 1:1.05이다. 다음, 플라스크를 10분 동안 질소를 사용하여 철저히 퍼징시키고 보호화한다. 다음으로, 플라스크 내에서의 반응 혼합물의 진탕을 실온에서 시작하고, 대략 0.26 그램의 촉매 A를 반응 혼합물에 부가하고, 이 기간 동안 진탕을 지속하고, 반응 혼합물에 열을 인가한다. 160 °C의 온도에 도달되는 경우, 이 온도를 4시간 동안 유지한다. 그 후에 CME 폴리올 2를 형성하기 위한 반응 혼합물이 40°C로 냉각될 때까지 질소 보호를 지속한다.

[0130]

CME 폴리올 3을 XY694 및 CNSL A를 혼합함으로써 제조한다. 특히, 대략 125 그램의 XY694 및 대략 330 그램의 CNSL A를 4-목 둥근바닥 플라스크 (온도계, 기계적 교반기, 및 질소 커넥션을 구비함)에 부가하여 CME 폴리올 3를 형성하기 위한 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물에서, 에폭시기 대 에폭시 반응성 수산기의 비는 대략 1:2.2이다. 다음, 플라스크를 10분 동안 질소를 사용하여 철저히 퍼징시키고 보호화한다. 다음으로, 플라스크 내에서의 반응 혼합물의 진탕을 실온에서 시작하고, 대략 0.26 그램의 촉매 A를 반응 혼합물에 부가하고, 이 기간 동안 진탕을 지속하고, 반응 혼합물에 열을 인가한다. 160 °C의 온도에 도달되는 경우, 이 온도를 4시간 동안 유지한다. 그 후에 CME 폴리올 3를 형성하기 위한 반응 혼합물이 40°C로 냉각될 때까지 질소 보호를 지속한다. 생성된 CME 폴리올 3는 하기 분자 구조 3을 갖는 성분을 포함한다.



분자 구조 3

[0131]

[0132]

CME 폴리올 4를 XY636 및 CNSL A를 혼합함으로써 제조한다. 특히, 대략 142 그램의 XY636 및 대략 330 그램의 CNSL A를 4-목 둥근바닥 플라스크 (온도계, 기계적 교반기, 및 질소 커넥션을 구비함)에 부가하여 CME 폴리올 4

를 형성하기 위한 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물에서, 에폭시기 대 에폭시 반응성 수산기의 비는 대략 1 : 2.2이다. 다음, 플라스크를 10분 동안 질소를 사용하여 철저히 퍼징시키고 보호화한다. 다음으로, 플라스크 내에서의 반응 혼합물의 진탕을 실온에서 시작하고, 대략 0.26 그램의 촉매 A를 반응 혼합물에 부가하고, 이 기간 동안 진탕을 지속하고, 반응 혼합물에 열을 인가한다. 160 °C의 온도에 도달되는 경우, 이 온도를 4시간 동안 유지한다. 그 후 CME 폴리올 2를 형성하기 위한 반응 혼합물이 40°C로 냉각될 때까지 질소 보호를 지속한다.

[0133] **예비중합체의 형성**

[0134] 다음으로, 예비중합체 1-5를 하기 표 1에서의 제형에 따라 CME 폴리올 1 및 CME 폴리올 2를 사용하여 제조한다. 예비중합체 1-5를 형성하기 위해, 적어도 하나의 폴리올 (즉, CME 폴리올 1, CME 폴리올 2, 및/또는 VORANOL™ 2110-TB)은 이소시아네이트 (즉, VORANATE™ T 80)와 반응시켜 4.5% 내지 6%의 NCO 함량 (즉, 예비중합체 성분 의 총 중량에 기초한 이소시아네이트기 함량)을 갖는 폴리우레탄계 예비중합체를 합성한다.

[0135] **표 1**

	예비중합체 번호 1	예비중합체 번호 2	예비중합체 번호 3	예비중합체 번호 4	예비중합체 번호 5
CME 폴리올 1 (중량%)	--	--	--	--	3.7
CME 폴리올 2 (중량%)	--	--	7.7	7.4	3.7
VORANOL™ 2110-TB (중량%)	77.2	74.6	69.3	67.0	67.0
VORANATE™ T 80 (중량%)	22.8	25.4	23.0	25.6	25.6
NCO 함량 (중량%)	4.9	6.1	4.8	6.2	5.9

[0136] 특히, 예비중합체 1-5는 적절한 양의 이소시아네이트 VORANATE™ T 80을 콘덴서, 온도계, 기계적 교반기, 및 적 하 깔때기가 구비된 1000 mL 4-목 플라스크로 부가함으로써 제조된다. 플라스크는 질소로 철저히 퍼징시키고 보호화한다. 실온 (대략 25°C)에서 진탕을 시작한다. 2중 초과 폴리올이 사용되는 경우, 폴리올은 이소시아네이트와 혼합하기 이전에 혼합된다 (폴리올 혼합물은 사용하기 전에 DEAN STARK 장비 내에서 톨루엔 환류로 건조된다). 그 다음 온도를 60 °C로 서서히 증가시키면서 폴리올 혼합물을 이소시아네이트로 적가한다. 전체 시스템 온도가 안정화된 후, 온도를 2 시간 동안 70°C로 상승시킨다. 그 후에, (중화제로서) 벤조일 클로라이드 2 방울을 반응 생성물에 부가한다. 생성된 예비중합체를 이후 적정하여 NCO 함량을 확인한다.

[0138] 예비중합체 1 및 2를 각각 4.5% 및 6%의 설계된 NCO 함량을 갖는 VORANATE™ T 80 이소시아네이트 및 VORANOL™ 2110-TB 폴리올을 사용하여 합성한다. 예비중합체 3 및 4를 각각 4.5% 및 6%의 설계된 상이한 NCO 함량을 갖는 10% 중량 백분율의 VORANOL™ 2110-TB를 CME 폴리올 2 (C736)로 대체하여 합성한다. 예비중합체 5를 5% 중량 백분율의 VORANOL™ 2110-TB를 CME 폴리올 2 (C736)로 대체하고, 5% 중량 백분율의 VORANOL™ 2110-TB를 CME 폴리올 1 (C383)으로 대체함으로써 제조한다. 예비중합체 5의 설계된 NCO 함량은 6%이다.

[0139] **예비중합체를 사용한 아스팔트 조성물의 형성**

[0140] 구현 실시예 1-6 및 비교예 A 및 B의 아스팔트계 조성물을 하기 표 2의 제형에 따라 제조한다.

[0141] 표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 A	비교예 B
예비중합체 (표 1로부터의 것)	3	4	4	4	4	5	1	2
제형 (중량%)								
예비중합체	49	42	39	34	30	44	48	43
MOCA	5	6	5	4	4	5	5	5
아스팔트	38	43	46	51	54	42	39	43
용매	8	9	10	11	12	9	8	9
아스팔트 조성물 물성								
수지 지수	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
생성된 생성물 물성								
인장 강도 (MPa)	2.73	2.70	2.53	2.45	1.55	2.23	2.04	1.72
연신율(%)	849	570	614	656	392	455	534	353
상용성	+	+	+	+	+	+	-	-

[0142]

[0143]

예비중합체는 아스팔트 조성물의 A제로 지칭된다. 나머지는 아스팔트 조성물의 B제로 지칭된다. B제를 형성하기에 앞서, 아스팔트를 110 °C에서 2시간 동안 가열하여 연화시킨다. 이후, 톨루엔을 연화된 아스팔트에 부가하여 점도를 낮춘다. 생성된 혼합물을 5000 rpm에서 기계적 교반기로 교반하여 보다 균질한 분산물을 획득한다. MOCA를 우선 120°C로 가열하여 용융시킨다. MOCA를 이후 혼합물에 부가하고 3000 rpm에서 3분 동안 실온에서 스피드 믹서를 사용하여 즉시 블렌딩한다. 이후, A 및 B제를 1.5 지수에 기초하여 계량된 양으로 함께 혼합하고, 3000 rpm에서 2분 동안 실온에서 스피드 믹서를 사용하여 블렌딩한다. 생성된 조성물을 이후 실온에서 경화시키기 위해 실온 및 50±5% 상대 습도에서 2일 동안 경화시키기 위해 주형에 각각 붓고, 이후 물성 측정 예컨대 기계적 물성 시험을 경화된 샘플에 대해 수행하기 이전에 80°C에서 2시간 동안 가열한다.

[0144]

인장 강도 및 연신율은 ISO 527 표준에 따라 측정된다. 상용성 시험은 실온에서 2분(min) 동안 3000 분당 회전 수 (rpm)에서 스피드 믹서를 사용하여 블렌딩된 제형의 샘플을 사용하여 수행한다. 제형을 400 마이크로 드로우 다운 도포기(400 microns drawdown applicator)를 사용하여 강철 패널 상에 캐스팅하고, 생성된 코팅 패널을 23 °C의 온도 및 50 %의 상대 습도에서 7일 동안 컨디셔닝시켰다. 상용성 시험은 시험 표면에 코팅되는 경우 혼합물 표면의 육안 관찰에 기초한다. 특히, 샘플은 혼합물 표면에 대한 가시적 조사를 위해 용기에 부가된다. 기호 "+"는 생성된 표면이 균일한 것으로 관측된 것을 의미한다. 기호 "-"는 작은 도메인, 상 분리, 및/또는 균열이 생성된 표면 상에서 관측된 것을 의미한다. 도 1a (상 분리가 관측된 비교예 B의 상용성 시험 결과) 및 도 1b (상 분리가 관측되지 않은 구현 실시예 2의 상용성 시험 결과)를 참조하면, 육안 관측 시험에 기초한 이미지는 비교예 B와 구현 실시예 2 사이의 분명한 차이를 나타낸다.

[0145]

별개의 폴리올 및 이소시아네이트를 사용한 아스팔트 조성물의 형성

[0146]

실시예 7-10 및 비교예 C 및 D의 아스팔트계 조성물을 하기 표 3의 제형에 따라 제조한다.

[0147] 표 3

	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	비교예 C	비교예 D
제형 (중량%)						
PAPI™ 27	9	10	9	11	10	4
CME 폴리올 1	26	--	--	--	--	--
CME 폴리올 2	--	30	--	--	--	--
CME 폴리올 3	--	--	28	--	--	--
CME 폴리올 4	--	--	--	27	--	--
VORANOL™ 2110-TB	--	--	--	--	30	--
PolyBd	--	--	--	--	--	27
아스팔트	52	60	56	55	60	55
촉매 B	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
용매	13	0	7	7	0	14
아스팔트 조성물 물성						
수지 지수	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
생성된 생성물 물성						
최대 하중 (N)	784	1583	1386	1412	451	885
전단 강도 (MPa)	1.51	3.04	2.66	2.72	0.87	1.7

[0148]

[0149]

이들 실시예에서, PAPI™ 27은 폴리우레탄 조성물에 대해 1.2의 수지 지수를 갖는 이소시아네이트 성분으로서 직접 도포된다. 각각의 실시예의 폴리올 성분은 표 3에 나타난 바와 같이 변화된다. 도포된 아스팔트 성분은 폴리올 성분 중량의 대략 2배이다. DMDEE는 폴리올 중량의 대략 0.1%의 장입 함량으로 경화 시간을 증가시키기 위한 촉매로서 사용된다. 폴리올 성분의 점도에 기초하여, 톨루엔을 용매로서 부가한다. 저비점 용매는 경화 공정에서 증발될 것이고, 최종 경화 조성물의 기계적 물성에 영향을 주지 않을 것이다. 예를 들면, 비교적 저비점 VORANOL™ 2110-TB 및 CME 폴리올 2에 대해서는, 용매가 조성물에 부가되지 않는다. 중점도 CME 폴리올 3 및 CME 폴리올 4에 대해서는, 부가되는 용매의 양은 폴리올 중량의 대략 25 중량%이다. 고비점 PolyBd 및 CME 폴리올 1에 대해서, 부가되는 용매의 양은 부가되는 폴리올 중량의 대략 50-52 중량%이다.

[0150]

최대 하중(maximum force)은 INSTRON® 하중 측정 기기 상에서 직접 측정된다. 특히, 2개의 목재 스트립 (각각 8 cm 길이, 2.9 cm 폭, 및 1.5 mm 두께)은 상기 시험 샘플들이 중첩되게 배치한다. 특히, 조성물을 목재 스트립의 1.8 cm 길이 가장자리 상에 도포한다. 이후, 2개의 스트립을 서로 마주시켜 조성물 도포 부분으로 중첩시킨다. 상기 스트립들을 클램프로 고정시켜 실온 및 50±5% 상대 습도에서 2일 동안 경화되고, 그 다음 측정하기 전에 80 °C에서 4시간 동안 가열된다. INSTRON®이 2개의 스트립이 분리될 때까지 시험 샘플을 당기고, 이에 필요한 힘은 INSTRON®에 의해 최대 하중으로 기록된다. 최대 하중은 시험 과정에서 관측될 수 있고, 전단 강도를 2개의 고정 목재 스트립의 접촉 면적으로 나눈 최대 하중에 의해 계산하였다. 전단 강도는 최대 하중과 관련되고, 이는 목재 스트립의 접촉 면적으로 나눈 최대 하중의 값으로부터 얻어진다.

[0151]

비교예 C는 VORANOL™ 2110-TB가 아스팔트와의 충분한 상용성을 제공하지 않고, 전단 강도가 표 3의 모든 실시예 중 최저인 것을 나타낸다. 비교예 D에 나타난 바와 같이, VORANOL™ 2110-TB를 PolyBd를 대체하여 전단 강도를 2배 증가시킨다 (폴리올 골격에의 임의의 에테르 결합을 갖지 않는 저극성의 폴리 부타디엔 폴리올이 영향을 줄 수 있는 것으로 여겨짐). 구현 실시예는 비교예들과 비교하여 우수한 전단 강도를 나타낸다. 이는 개선된 기계적 물성이 CME 폴리올의 아스팔트와의 양호한 상용성과 관련되는 것으로 여겨진다.

[0152]

다른 실시예

[0153]

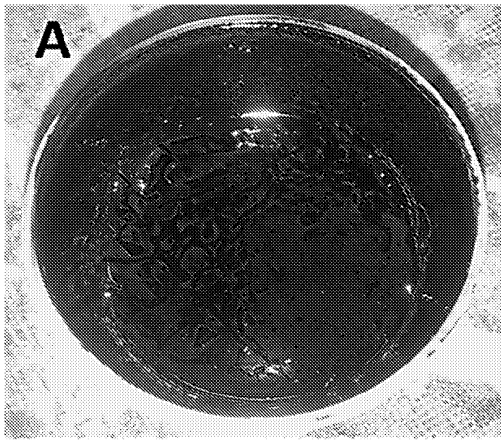
또 하나의 실시예에서, CNSL (CNSLGE)의 글리시딜 에테르가 형성되어 폴리우레탄계 아스팔트 조성물에 부가될 수 있다. 특히, CNSL의 글리시딜 에테르는 에폭시화 반응에 의해 제조된다. 5 L, 4-목, 유리, 둥근바닥 반응기를 증류된 캐슈너트 껍질액 (750.0 g, 3.7 수산기 당량 [eq.]), 에피클로로히드린 (1710.60 g, 18.48 몰, 5:1 에피클로로히드린:하이드록실 eq.), 이소프로판올 (921.1 g, 사용되는 에피클로로히드린의 35 중량%), 및 탈이온수 (DI) (148.8 g, 사용되는 에피클로로히드린의 6 중량%)를 명시된 순서로 충전한다. 반응기는 추가적으로

콘덴서 (0 °C에서 유지됨), 온도계, Claisen 어댑터, 오버헤드 질소 유입구 (사용되는 1 LPM N₂), 및 교반기 어셈블리 (Teflon™ 패들, 유리 샤프트, 및 가변 스피드 모터)가 구비된다. (테플론 플루오로탄소 수지는 E.I. DuPont de Nemours의 상표명이다.)

- [0154] 컨트롤러는 반응기 내의 온도계에 기록된 온도를 모니터링하여, 반응기 아래의 위치한 가열 맨틀을 통한 가열 및 반응기 외부 상에 배치된 한 쌍의 팬에 의한 냉각을 제공한다. 초기 부가를 위해 탈이온수 (532.2 g)에 용해된 수산화나트륨 (133.05 g, 3.33 몰)이, 연마된 유리 스톱퍼(ground glass stopper)로 밀봉되고, 반응기에 부착된 부가 깔때기가 통기되는 사이드 암에 부가된다. 교반하고 가열을 시작하여 52°C 용액을 얻고, 그 다음 수산화나트륨 수용액을 적가를 개시한다. 반응 온도는 2.25 시간의 수산화나트륨 수용액 부가 시간 과정에서 필요에 따라 팬에 의한 반응기 외부의 냉각을 통해 52°C로 유지된다. 52°C에서의 20분의 후반응 이후, 교반과 가열을 중지하고, 반응기 내용물을 한 쌍의 2L 분별 깔때기에 부가한다. 수성상 및 소량의 짙은 색상의 불용성 물질을 빼내고 폐기물로서 폐기하고, 잔여 유기상을 다시 반응기로 부가한다.
- [0155] 이후, 44 °C 용액의 교반과 가열을 재개한다. 탈이온수 (236.5 g)에 용해된 수산화나트륨 (59.13 g, 1.478 몰)이 연마된 유리 스톱퍼로 밀봉되고, 반응기에 부착된 부가 깔때기가 통기되는 사이드 암에 부가된다. 교반과 가열을 시작하여 52 °C 용액을 재확립하고, 그 다음 수산화나트륨 수용액의 적가를 개시한다. 반응 온도는 1시간의 수산화나트륨 수용액 부가 시간 과정에서 필요에 따라 팬에 의한 반응기 외부의 냉각을 통해 52°C로 유지된다. 52 °C에서의 20분의 후반응 이후, 교반과 가열을 중지하고, 반응기 내용물을 한 쌍의 2L 분별 깔때기로 동등하게 분배한다. 수성상 및 소량의 짙은 색상의 불용성 물질을 빼내고 폐기물로서 폐기하고, 잔여 유기상을 다시 반응기로 부가한다.
- [0156] 40 °C 용액의 교반과 가열을 재개한다. 탈이온수 (59.1 g)에 용해된 수산화나트륨 (14.78 g, 0.37 몰)이 연마된 유리 스톱퍼로 밀봉되고, 반응기에 부착된 부가 깔때기가 통기되는 사이드 암에 부가된다. 교반과 가열을 시작하여 52 °C 용액을 재확립하고, 그 다음 수산화나트륨 수용액의 적가를 개시한다. 반응 온도는 15분의 수산화나트륨 수용액 부가 시간 과정에서 필요에 따라 팬에 의한 반응기 외부의 냉각을 통해 52°C로 유지된다. 52 °C에서의 20분의 후반응 이후, 교반과 가열을 중지하고, 반응기 내용물을 한 쌍의 2L 분별 깔때기에 부가한다. 수성상을 빼내고 폐기물로서 폐기한다.
- [0157] 각각의 분별 깔때기의 내용물에 400 mL의 탈이온수를 부가하고, 깔때기를 강하게 진탕시킴으로써 상기 내용물을 탈이온수로 세정한다. 각각의 깔때기에서의 세정된 생성물은 분석하기 위해 30분 미만의 시간 동안 정치시키고, 수성상 및 유기상이 깔때기에서 재형성되게 하고, 이후 수성상을 각각의 깔때기로부터 빼내어 폐기물로서 폐기한다. 2차 및 3차 세정을 상술한 방법으로 수행하였다.
- [0158] 4.7 mm의 Hg의 최종 진공에 대해 110 °C의 최대 오일 배스 온도를 사용하여 유기상의 회전 증발로 유기상에 존재하는 대부분의 휘발물질을 제거하였다. 총 911.52 g의 황색으로 착색된 약간 혼탁한 액체가 회전 증발의 완료 후 회수된다. 에폭사이드 적정은 생성된 액체가 387의 EEW를 가지는 것을 나타내었다. 표준 적정 방법을 사용하여 다양한 에폭시 수지에서의 에폭사이드 퍼센트를 결정한다. 샘플을 (약 0.1g 내지 약 0.2g 범위로) 칭량하고, 디클로로메탄 (10 mL)에 용해시킨다. 아세트산 (30 mL) 중의 테트라에틸암모늄 브로마이드 용액을 샘플에 부가한다. 생성된 용액을 3 방울의 결정성 보라색 용액 (아세트산 중 0.1 % w/v)으로 처리하고, Metrohm 665 Dosimat 적정기 (Brinkmann) 상에서 아세트산 중의 0.1N 과염소산으로 적정된다. 아세트산 (30 mL) 중의 테트라에틸암모늄 브로마이드 용액 및 디클로로메탄 (10 mL)을 포함하는 블랭크 샘플(blank sample)의 적정은 용매 배경에 대한 보정을 제공하였다.
- [0159] 또다른 하나의 실시예에서, CNSL 개질된 에폭시 (CME)를 하기 일반 공정에 의해 제조한다: 85 중량부 D.E.R.™ 331, 12.8 중량부 카다놀 및 2.2 중량부 카돌을 질소 분위기 하에 혼합한다. 혼합물이 대략 90°C의 온도에 도달한 이후, 300 ppm의 에틸 트리페닐 포스포늄 아세테이트 (70 중량% 메탄올 용액)가 촉매로서 부가된다. 생성된 혼합물은 170 °C로 가열되고 이 온도에서 3시간 동안 유지된다. CNSL 개질된 에폭시가 이후 수득된다. 에폭사이드 적정은 CNSL 개질된 에폭시가 250의 EEW를 가지는 것을 나타내었다. 이 경우, 폴리올을 형성하기 위한 충분한 양의 CNSL가 부가될 수 없었고, 이는 폴리우레탄계 아스팔트 조성물을 형성하기 위해 원하는 것보다 더 높을 수 있는 EEW를 근거로 한다.

도면

도면1a



도면1b

