(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 59/40

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0196806
(24) 등록일자 1999년02월23일

(21) 출원번호 10-1995-0047307
(65) 공개번호 특1996-0022649
(22) 출원일자 1995년12월07일
(43) 공개일자 1996년07월18일
(30) 우선권주장 8/355,150 1994년12월13일 미국(US)

(73) 특허권자 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인코오포레이티드 마쉬 윌리엄 에프
미국 펜실베니아주 18195-1501 앨린타운 해밀턴 불바드 7201
(72) 발명자 프레데릭 허버트 워커
미합중국 펜실베니아 도일스타운 페블 우즈 드라이브 129
(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 김지수

(54) 에폭시 수지와 폴리에테르 폴리올의 반응 생성물을 주성분으로 하는 자체-유화 에폭시 경화제

요약

본 발명은 수 평균 분자량(Mn)이 약 500 내지 3000인 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올(A)과, 폴리에폭시드(B)를 약 1.3:1 내지 6:1의 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 몰비로 반응시켜서 중간체(C)를 산출하고, 이 중간체(C)를 제2단계에서 폴리아민(D)과 반응시켜서 된 반응 생성물인 신규의 에폭시 경화제 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 첨가되는 계면활성제 또는 산성 화합물을 첨가할 필요가 없는, 수성 매질중의 우수한 액체 에폭시수지의 유화제이고, 이것을 사용하는 경우, 긴 상품 수명을 보유하며 비교적 소량의 휘발성 유기 화합물을 함유하는, 액체와 고체 에폭시 수지로부터의 내수성의 수-함유 피복물, 및 관련 생성물을 제조할 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

에폭시 수지와 폴리에테르 폴리올의 반응 생성물을 주성분으로 하는 자체-유화 에폭시 경화제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 액체 및 고체 에폭시 수지 시스템용 경화제로서 사용될 수 있는 수(水)-분산성 폴리아민-에폭시 부가물에 관한 것이다.

반응하여, 가교 결합된 필름을 형성하는 에폭시 수지와 아민 경화제의 조합체로 이루어진 피복물은 10여년간 광범위한 용도로 사용되어 왔다. 얻어질 수 있는 성질의 조합 때문에, 이들 피복물은 물, 화학 약품 또는 부식 환경에 대한 고도의 내성이 요구되는 분야에서 그 시장 점유율기 상당히 증가하였다.

문헌 [Handbook of Epoxy Resins](H. Lee 및 K. Neville)(1967, McGraw-Hill Inc.)에는 에폭시 수지에 관한 일반 화학이 개시되어 있다. 피복물에 유용한 시판되는 에폭시 수지는 종종 액체 수지 또는 고체 수지로도 언급된다. 시판되는 중요한 고체 에폭시 수지는 에폭시 당량(epoxy equivalent weight)(EEW)이 약 450 이상이다. EEW가 훨씬 더 큰 에폭시 수지도 이용할 수 있지만, 아민 경화 피복물에 사용되는 수지는 EEW가 약 1000 이하이다. 상기 당량이 보다 큰 경우에는, 결과적인 가교 결합 밀도가 지나치게 낮아져 원하는 특성을 얻을 수 없게 된다. 시판되는 중요한 액체 에폭시 수지는 EEW가 약 250 이하, 더 흔하게는 약 200 이하이다. 이들은 고체 에폭시에 비해 건조 속도가 훨씬 더 느리지만, 매우 높은 가교 결합 밀도를 갖는 필름을 생성하며, 피복물에 대해 매우 높은 화학적 내성이 요구되는 용도에 사용된다. 물론, 이들은 또한 종래의 용매 함유 제제보다 적은 양의 도포용 용매를 필요로 한다. 또한, EEW 값이 액체와 고체의 중간인 에폭시 수지류는 반-고체 수지로 언급되기도 한다. 액체 또는 고체수지에 관한 언급은 상기 수지의 실제 물리적 상태가 아니라, 수지의 EEW 범위, 및 아마도 이들 수지의 용도에 기대될 수 있는 성질에 기초하는 것으로 생각해야만 한다. 따라서, EEW가 500인 에폭시 수지의 수성 분산액은 이것이 액체 형태인 경우에도, 고체 수지 분산액으로 언급할 수 있다.

화학 물질에의 노출과 관련된 건강의 손상 및 환경 오염에 대한 관심은 휘발성 유기 함량(volatile organic content)(VOC)이 보다 적은 생성물을 개발하기 위해 피복물 제조자 및 천연 물질 공급자가 노력하게 하였다. 피복물에는 특히 용매가 필요한데, 이것은 필요한 외관과 물리적 특성을 갖는 경화되는 연속적인 얇은 필름을 산출하는 방식으로, 상기 피복 제제를 함유하는 천연적으로 점성인 물질을 도포되게 한다. 종래의 높은 VOC 생성물을 특징으로 하는 여러 가지 상이한 용도에서 고도의 성능을 갖는 생성물을 산출하는, 2-성분 에폭시 피복물 중의 용매의 함량을 감소시키기 위한 기술은 단 한가지도 발견되지 않았다.

VOC를 감소시키는 한가지 방법은 용매의 일부를 물로 치환하는 것이다. 이러한 방법도 또한 단점을 지닌다. 상기 단점으로는 물 및 부식 환경에 대한 수-함유 에폭시의 민감성 증가, 및 비교적 짧은 상품 수명 등이 있다.

또한, 당업자들은 충분한 양의 용매 대신 물을 사용하는 경우, 에폭시 피복물의 필름 형성 성분의 참 용액을 생성하지 못한다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 상 분리를 방지하고 콜로이드 차원의 분산 상태를 유지하기 위해서는, 상기 콜로이드 입자의 응집체에 에너지 차단제(energy barrier)를 제공하는 것이 필요하다. 통상적으로, 이것을 달성하기 위한 수단으로는 2가지 방법이 알려져 있다. 첫 번째는 동일한 부호의 전하를 띤 화학종으로 상기 입자를 에워싸는 것이다. 수-함유 에폭시 피복물에서는, 이온성 계면활성제를 사용하여, 전하를 띤 화학종을 혼입시킬 수도 있으나, 더욱 흔하게는 알킬 암모늄 이온의 농도가 거의 평형이 되도록 아민과 반응하기에 충분한 산성을 갖는 화합물을 첨가함으로써 수행된다. 아세트산과 같은 산이 자주 사용된다. 미국 특허 제4,246,148호, 제4,539,347호, 제4,608,405호 및 제5,246,984호에는 상기 방법이 개시되어 있다. 또한, 어떤 경우에는 아세트산과 같은 산을 첨가하거나 또는 이들의 사용량을 증가시킴으로써, 아마도 아민/에폭시 반응의 전체 속도를 감소시키거나, 또는 부가의 콜로이드 안정성을 부여함으로써 수-함유 에폭시의 상품 수명을 증가시킬 수 있다. 일부 경우에 있어서는, 암모늄-함유 경화제를 아래에서 기술하는 바와 같이 미리 유화시킨 에폭시 수지와 조합시키며, 또는 일부 경우에 있어서는, 상기 암모늄-함유 경화제를 사용하여 상기 에폭시 수지를 직접 유화시킨다. 불행하게도, 이러한 방법에 의해 제조한 수-함유 에폭시 피복물은 종래의 에폭시 피복물과 동일한 정도의 내수성 및 내부식성을 갖지 못한다. 또한, 에폭시 수지의 주요 유화제로서 암모늄-함유 경화제에 의존하는 시스템은 매우 짧은 상품 수명을 나타내는 경향이 있다.

수성 환경 하에서 콜로이드 안정성을 제공하는 기타 다른 일반적인 방법은 폴리에틸렌 옥사이드 쇄와 같이 높은 용해도를 갖는 중합체 쇄로 입자를 에워싸는 것이다. 이러한 안정화 방법을 수행하는 한가지 수단은 종래의 비이온성 계면활성제를 에폭시 수치에 첨가하는 것이다 저분자량 (액체) 에폭시 수기와 비이온성 계면활성제의 미리 유화시킨 조합체, 또는 수지 사용자에 의해 유화되는 유사한 조합체로 구성되는 생성물이 시판되고 있다. 때때로, 미국 특허 제4,446,256호에 개시된 바와 같이, 사용되는 에폭시 수지와 상당히 상용성인 블록을 하나 갖도록 고안된 특정한 블록 공중합체 계면활성제가 사용된다.

미국 특허 제4,315,044호 및 제4,608,406호에 개시된 바와 같이, 또 다른 비이온성 안정화 방법을 사용할 수도 있다. 폴리(알킬렌 옥사이드) 디올의 디글리시딜 에테르는 디페놀 및 디- 또는 폴리글리시딜 에테르로 이루어진 에폭시 수지 개선물 중에 혼입된다. 상기 방법에 있어서, 수용성 쇄는 상기 개선된 고체의 에폭시 수지에 화학적으로 결합되며, 이것은 그 다음에 물 및 혼합 용매의 첨가, 및 전단력 제공에 의해서 수성 분산액으로 전환된다.

또한, 당업계 및 대부분의 관련 분야에서는 화학적으로 결합된 비이온성 유화 쇄를 갖는 수-함유 폴리(알킬렌 옥사이드)에폭시 경화제가 알려져 있다. 미국특허 제4,197,389호에는 (a) 하나 이상의 폴리에폭시드 화합물, (b) 하나 이상의 폴리알킬렌 폴리에테르 폴리올 및 (c) 지방족, 시클로지방족, 및 헤테로시클릭 폴리아민으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물의 반응 생성물을 함유하는 수성 에폭시 수지 조성물용 경화제가 개시되어 있다. 상기 시스템을 주성분으로 하는 제제는 종래의 용매-함유 에폭시 제제에 비해 내수성 및 내마모성이 더 낮다. 이들은 폴리에테르 폴리올을 사용한다는 점에서, 모노 아 작용성 폴리에테르를 사용하는 본 발명의 조성물과는 다르다.

독일 연방 공화국 특허 제4,206,392호에는 (A) (a) 옥시알킬렌기를 함유하는 디카르복실산 또는 이들의 유도체와, (b) 상기 (a)와 축합 가능한 아미노기를 2개 이상 함유하는 폴리아민을 다중-축합시킴으로써 수득되는 폴리아미도아민, (B) 2개 이상의 2차 아미노기를 갖는 폴리아민 및 (C) (c) 폴리에폭시드 화합물과 (d) 폴리알킬렌 폴리에테르 폴리올로부터의 부가물로 구성되며, 양호한 수-상용성을 나타내는 에폭시 수지용 경화제가 개시되어 있다.

독일 연방 공화국 특허 제2,519,390호에는 폴리카르복실산과 폴리아민을 반응시킴으로써 제조되는 수-함유 폴리아미드 경화제가 개시되어 있다. 상기 폴리아민 중 적어도 10몰%는 폴리(알킬렌 옥사이드)아민이다.

영국 특허 제1,326,435호에는 폴리아민과 폴리에테르의 디글리시딜 에테르의 부가물을 주성분으로 하는 수-함유 에폭시 경화제가 개시되어 있다. 상기 아민의 예로는 폴리에틸렌 아민이 있다.

미국 특허 제5,032,629호에는 2단계로 제조되는 에폭시 수지용 경화제가 개시되어 있다. 제1단계에서는, 평균 분자량이 148 내지 5000인 폴리알킬렌 폴리에테르 모노아민, 디아민 및 폴리아민으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를, 디에폭시 화합물 및 폴리에폭시 화합물로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소와, 질소에 결합되며 에폭시드와 반응할 수 있는 수소 원자 대 디- 또는 폴리에폭시 화합물의 에폭시드의 1:1.4 내지 6의 비율로 반응시킨다. 제2단계에서는, 1차 및 2차 지방족, 아르지방족, 시클로지방족, 방향족, 및 헤테로시클릭모노-, 디- 및 폴리아민으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 상기 제1단계의 생성물과, 반응성 에폭시드기 대 질소 상의 수소 원자의 1:2 내지 10의 비율로 반응시킨다.

또한, 당업계 및 대부분의 관련 분야에서는 화학적으로 결합된 비이온성 유화 쇄를 갖는 수-함유 폴리(알킬렌 옥사이드)에폭시 경화제가 개시되어 있다. 미국특허 제4,197,389호에는 (a) 하나 이상의 폴리에폭시드 화합물, (b) 하나 이상의 폴리알킬렌 폴리에테르 폴리을 및 (c) 지방족, 시클로지방족, 및 헤테로시클릭 폴리아민으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물의 반응 생성물을 함유하는 수성 에폭시 수지 조성물용 경화제가 개시되어 있다. 상기 시스템을 주성분으로 하는 제제는 종래의 용매-함유 에폭시 제제에 비해 내수성 및 내마모성이 낮다. 이들은 폴리에테르 폴리올을 사용한다는 점에서, 모노 아 작용성 폴리에테르를 사용하는 본 발명의 조성물과는 다르다.

독일 연방 공화국 특허 제4,206,392호에는 (A) (a) 옥시알킬렌기를 함유하는 디카르복실산 또는 이들의 유도체와, (b) 상기 (a) 와 축합 가능한 아미노기를 2개 이상 함유하는 폴리아민을 다중-축합시킴으로써 수득되는 폴리아미도아민, (B) 2개 이상의 2차 아미노기들 갖는 폴리아민 및 (C) (c) 폴리에폭시드 화합물과 (d) 폴리알킬렌 폴리에테르 폴리올로부터의 부가물로 구성되며, 양호한 수-상용성을 나타내는 에폭시 수지용 경화제가 개시되어 있다.

본 발명은 수-상용성의 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올-에폭시-아민 부가물, 및 상기 폴리(알킬렌

옥사이드)알코올-에폭시-아민 부가물과 폴리에폭시드의 혼합물을 함유하는 경화 가능한 피복 조성물을 제공한다.

상기 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올-에폭시-아민 부가물은 수 평균 분자량(Mn)이 500 내지 3000인 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올(모노 -OH 작용성 폴리에테르)(A)와 폴리에폭시드(B)를 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)의 몰비 약 1.3:1 내지 6:1로 반응시켜서 중간체(C)를 산출하고, 이 중간체(C)를 폴리아민(D)과 반응시켜서 된 반응 생성물을 포함한다. 상기 중간체(C)를 산출하는데 사용되는 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 양은 수성 매질, 즉 물 또는 물-혼합 용매 혼합물에서 에폭시 경화제 조성물의 안정한 용액 또는 에멀젼을 제공하기에 충분해야만 한다.

결과적인 폴리(알킬렌 옥사디드)알코올-에폭시-아민 부가 반응 생성물은 수성 매질에 용이하게 분산가능하고, 상기 수성 매질에서 액체 및 고체 폴리에폭시드 수지를 분산시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 다른 구체예는 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올 -에폭시-아민 부가물 및 폴리에폭시드를 함유하는 경화 가능한 피복 조성물이다.

본 발명의 방법이 모노-히드록시 작용성 폴리에테르를 사용하는 반면, 미국특허 제4,197,389호는 폴리에테르 폴리올을 사용하는 것을 제외하고는, 본 발명의 방법의 조성물은 상기 미국 특허 제4,197,389호에 개시된 조성물과 유사하다. 본 발명의 조성물은 통상적으로 적용 점도에서의 고 용적 고체를 비롯한 양호한 피복특성과 긴 상품 수명을 갖는 피복물을 제공한다.

폴리(알킬렌 옥사이드)알코올-에폭시-아민 부가물은 계면활성제 또는 산성화합물의 첨가가 없어도, 수성 매질중에서의 액체 폴리에폭시드 수지의 우수한 유화제이며, 긴 상품 수명을 갖고 비교적 소량의 VOC를 함유하는 액체 및 고체 폴리에폭시드 수지로부터의 내수성 수-함유 피복물 및 연관된 관련 생성물을 제조하는데 사용할 수 있다.

본 발명에 의하면, 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올-에폭시-아민 부가물은 중간체(C)를 산출하도록 약 1.3:1 내지 6:1의 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 몰비로 반응하는, 수 평균 분자량(Mn)이 500 내지 3000인 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올(모노-올)(A)와, 폴리에폭시드(B)의 반응 생성물을 포함한다. 중간체(C)를 산출하는데 사용되는 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 양은 수성 매질에서 최종 경화제의 안정한 용액 또는 에멀젼을 제공하는데 충분한 양, 그리고 유용한 피복물 비히클(vehicle)이 되도록 충분한 안정성을 갖는 수성매질에서 상기 경화제와 에폭시 수지의 에멀젼을 제공하는데 충분한 양으로서, 가령 상기 최종 경화제 조성물 고체의 15 내지 40중량%, 바람직하게는 18 내지 30중량%이다. 제2단계에서, 상기 중간체(C)는 최종 조성물에서 필수량의 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올을 제공하는 양으로 폴리아민(D)과 반응한다.

제1단계에서 사용되는 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올은 하나의 단부가 히드록실 작용기, 즉 OH기로 말단화되고, 다른 하나의 단부는 알킬기와 같은 불활성 화학기로 말단화되는 폴리(알킬렌 옥사이드) 쇄를 함유한다. 상기 알킬 말단기는 약 1 내지 약 8개의 탄소 원자를 함유할 수 있으며, 1 내지 3개를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 알킬 말단기가 지나치게 큰 경우에는, 알킬 쇄가 수성 매질에 매우 불용성이게 되어, 서로 결합하는 경향을 가지게 됨으로써 시스템의 점도를 증가시킨다. 상업적으로, 이러한 폴리에테르는 알킬렌 옥사이드 또는 이것의 혼합물과, 상응하는 C_{1-8} 알코올을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 폴리(알킬렌 옥사이드)는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 또는 부틸렌 옥사이드, 또는 랜덤 또는 블록공중합체 형태의 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 그러나, 입체적 안정화제로서 작용하는 폴리(알킬렌 옥사이드)쇄, 또는 이들 쇄 중의 적어도 적합하게 긴 부분은 최종 피복 제제의 연속적인 상 매질에 가용성일 필요가 있다. 따라서, 혼합 용매를 제거함으로써 상기 최종 제제의 VOC를 감소시키는 경우, 필요한 분자량에서 완전히 수용성인 유일한 폴리(알키렌 옥사이드)이기 때문에, 공중합체 중의 에틸렌옥사이드의 양을 증가시킬 필요가 있다. 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올의 수 평균분자량(Mn)은 약 500 내지 약 3000, 바람직하게는 약 500 내지 약 1200이다. 분자량이 보다 작은 경우에는 콜로이드 불안정을 야기하고, 분자량이 보다 큰 경우에는 생성물의 점도를 증가시여 최종 제제에서 보다 적은 양의 고체를 필요로 하게된다.

적합한 폴리에테르의 특정 예로는 카보왁스(Carbowax) 메톡시폴리에틸렌 글리콜(MPEG) 750 및 550이 있다. 이들 카보왁스 물질은 유니온 카바이드 코오포레이숀(Union Carbide Corp.)에서 시판되고 있다. 상기 바람직한 카보왁스 MPEG 550 및 750은 유니온 카바이드 코오포레이숀에 따르면, 분자량이 각각 550 및 750인 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 모노알코올 말단화된 블록 공중합체이다.

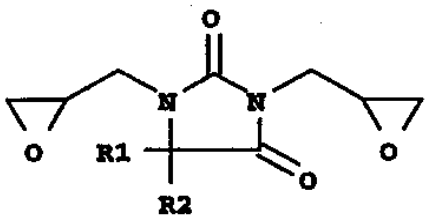
폴리(알킬렌 옥사이드)알코올은 (고체를 기준으로 함) 최종 경화제 조성물의 약 15% 내지 약 40% 범위일 수 있다. 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올을 너무 소량 사용하는 경우에는, 경화제가 상기 제제의 연속적인 상에서 불충분한 용해도를 갖게 되어, 상품 수명 및 안정성이 떨어진다. 반면에, 이것을 다량 사용하는 경우에는, 유도된 피복물의 내수성에 악영향을 미치게 된다. 바람직한 범위는 약 18% 내지 약 25%이다.

제1단계의 에폭시 성분은 분자 당 약 2 또는 그 이상의 1,2-에폭시기를 함유하는 임의의 폴리에폭시드일 수 있다. 문헌[Synthesis and Characteristics of Epoxides, in C. A. May, ed., Epoxy Resins Chemistry and Technology(Marcel Dekker, 1988)](Y, Tanaka)에는 상기 에폭시드가 개시되어 있다. 이것의 예로는 폴리불포화 유기 화합물의 에폭시드, 에피할로히드린의 올리고머, 히단토인 및 히단토인 유도체의 글리시딜 유도체, 다가 알코올의 글리시딜에테르, 트리아진의 글리시딜 유도체, 및 2가 페놀의 글리시딜 에테르가 있다. 폴리불포화 유기 화합물의 에폭시드로는 디비닐 벤젠, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔, 디시클로 펜타디엔, 시클로도데카디엔, 시클로도데카트리엔, 이소프렌, 1,5-헥사디엔, 부타디엔, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등이 있다. 다가 알코올의 글리시딜 에테르로는 네오펜틸, 에틸렌, 프로필렌, 및 부틸렌 글리콜의 글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,4- 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 글리세린, 소르비톨, 펜타에리트리톨 등이 있다. 또한, 다가의 중합체성 알코올의 글리시딜 에테르도 적합하며, 이것의 예로는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 에틸렌, 프로필렌, 및 부틸렌 옥사이드의 여러 가지 공중합체, 폴리비닐 알코올, 폴리알릴 알코올 등의 글리시딜 에테르가

있다. 글리시딜 유도체로는 트리글리시딜 이소시아누레이트가 있다.

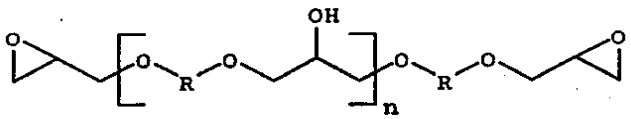
히단토인 및 히단토인 유도체의 글리시딜 유도체는 R1 및 R2가 C_{1-4} 알킬쇄이거나, 또는 RI 및 R2 가 단일 테트라메틸렌 또는 펜타메틸렌 쇄인 하기 구조를 포함한다:

화학식 1



다가 페놀의 글리시딜 에테르로는 레소르시놀, 히드로퀴논, 비스-(4-히드록시-3,5-디플루오로페닐)-메탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-에탄, 2,2-비스-(4-히드록시-3-메틸페닐)-프로판, 2,2-비스-(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판(더욱 흔하게는, 비스페놀 A로 알려짐), 및 비스-(4-히드록시페닐)-메탄(더욱 흔하게는, 비스페놀 F로 알려져 있으며, 여러 가지 양의 2-히드록시페닐 이성질체를 함유할 수 있다) 등을 비롯한, 2가 페놀의 글리시딜 에테르가 있다. 또한, b이 정수이며, R이 전술한 2가 페놀과 같이 2가 페놀의 2가 탄화수소 라디칼인 하기 구조를 갖는 개선된 2가 페놀도 유용하다:

화학식 2



상기 물질은 2가 페놀과 에피클로로히드린의 혼합물을 중합시키거나, 또는 2가 페놀의 디글리시딜 에테르와 2가 페놀의 혼합물을 개선시킴으로써 제조된다. 어떤 주어진 분자에 있어서 n 값은 정수이지만, 그 물질은 항상 n의 평균값을 특징으로 하는 혼합물인데, 이 평균값이 반드시 정수일 필요는 없다. 본 발명에서는 n 값이 0과 약 7 사이인 중합체가 유용하다. 또한, 본 발명에서는 노볼락수지의 글리시딜 에테르인 에폭시 노볼락수지가 유용하다. 노볼락수지는 모노 또는 디알데히드(가장 통상적으로는 포름알데히드)와 모노 또는 폴리페놀성 물질의 반응 생성물이다. 사용할 수 있는 모노페놀성 물질의 예로는 페놀, 크레졸, p-tert-부틸페놀, 노닐페놀, 옥틸페놀, 기타 알킬 및 페닐 치환된 페놀 등이 있다. 폴리페놀성 물질로는 비스페놀-A 등을 비롯한 다수의 디페놀이 있다. 노볼락에 사용되는 알데히드로는 포름알데히드, 글리옥살, 및 약 C_4 이하의 고급 알데히드가 있다. 노볼락은 통상적으로 상이한 정도의 히드록실 작용도(functionality)를 갖는 복잡한 혼합물이다. 본 발명의 목적에 유용한 작용도는 약 2 내지 약 4 범위이다.

바람직한 폴리에폭시 화합물은 비스페놀-A 및 비스페놀-F, n이 약 0.1 내지 약 3인 개선된 비스페놀-A 수지의 디글리시딜 에테르, 및 페놀과 포름알데히드로부터 유도되는 평균 작용도가 약 2 내지 약 4인 에폭시 노볼락이다. 가장 바람직한 것은 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르 및 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르이다.

중간체(C)의 제조는 통상적으로 촉매 사용을 필요로 한다. 적합한 촉매로는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화바륨, 수산화스트론튬, 알칼리 알코올레이트(예; 나트륨 메틸레이트, 리튬 메틸레이트, 나트륨 에틸 레이트, 칼륨 도데실레이트, 및 폴리옥시알킬렌 폴리올의 금속 알코올레이트), 카르복실산의 알칼리염(예; 나트륨 및 리튬 스테아레이트), 및 알칸 카르복실산의 금속염(예; 주석-2-에틸헥사노에이트)과 같은 강 무기 및 유기 염기가 있다. 또한, 인산, 테트라플루오로붕산 및 벤젠설폰산과 같은 4차 암모늄 화합물 및 강 무기 및 유기 산도 적합하다. 또한, 루이스 산도 촉매로서 사용할 수 있다. 상기 예로는 염화아연, 염화철(III), 염화알루미늄, 이염화주석(II), 사염화 주석(IV), 사염화티타늄(IV), 티타늄(IV) 테트라이소프로필레이트, 트리에틸옥소늄 테트라플루오로보레이트, 및 삼불소화붕소 및 이것과 인산, 아세트산(1:1 및 1:2), 메탄올, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 페놀, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 폴리에틸렌글리콜(분자량 = 200), 디메틸 설폭사이드, 디-n-부틸 에테르, 디-n-헥실에테르, 숙신산 및 지방족, 시클로지방족, 아릴지방족 아민, 및 질소 헤테로사이클과의 착물이 있다.

바람직하게는, BF_3-벤질아민, BF_3-모노에틸아민, BF_3-프로필아민 및 BF_3-부틸 아민과 같은 삼불소화용소 아민 착물이 사용된다. 상기 BF_3 아민 착물은 히드록실기 1g당량 당 약 100 내지 1, 바람직하게는 25 내지 2mmole로 사용되며, 상기 히드록실기 g당량은 에폭시드기 g당량으로 전환된다. 히드록실기의 에폭시드기로의 전환은 20 내지 200℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이러한 전환 온도는 특정 BF_3 아민 착물에 따라 달라진다. 예를 들어, BF_3-모노에틸아민 또는 BF_3-벤질아민을 사용하는 경우, 전환 온도는 130℃ 정도이다. 그러므로, 전환되는 히드록실기와 에폭시드기를 함유하는 화합물들의 혼합물은 편리하게는 전환

이 충분한 속도로 이루어지는 온도, 즉 30분 내지 15시간 내에 이루어지는 온도로 가열된다. 상기 전환 후 에폭시 당량이 증가되는데, 이것은 에폭시드기의 감소를 나타낸다.

상기 반응은 상기 반응 온도 이하로 냉각시킴으로써 중단시킬 수 있다. 반응 동안에, BF_3 아민 착물의 칠 부는 불소 이온을 반응 생성물에 혼입시킴으로써 소모된다. BF_3 아민 착물의 과량은 과량의 풀러토(Fuller's earth), 산화칼슘, 수산화칼슘, 산화바륨 또는 수산화바륨과 같은 염기성 물질을 반응 혼합물에 첨가함으로써 파괴시킬 수 있다. 상기 염기성 물질 자체는 BF_3 아민 착물과의 반응으로부터 수득되는 생성물과 함께 여과시킴으로써 제거된다.

본 발명의 방법의 제1단계에서의 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 몰비는, 하나의 이- 또는 다작용성 에폭시 수지에 결합되는 2 또는 그 이상의 폴리에테르 쇄를 가지며 또한 내수성을 감소시키는 것으로 생각되는 공중합체가 지나치게 많이 형성되지 않도록, 충분히 높아야 한다. 이것은 또한 최종생성물의 점도가 충분히 낮아서 필요한 VOC 이하의 작업 가능한 조성물을 산출하도록 하면서, 필요한 레벨의 폴리(알킬렌 옥사이드)가 조성물 속에 혼입되도록 충분히 낮게 유지되어야 한다. 따라서, 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올의 몰비는 약 1.3:1 내지 6:1이어야 하며, 약 1.5:1 내지 약 4:1 범위인 것이 바람직하다. 최종 경화제 조성물 중의 모노 OH 작용성 폴리 에테르[폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올]의 전체 퍼센트, 및 모노 OH 작용성 폴리에테르 대 폴리에폭시 화합물의 비율을 특정함으로써 전체 조성이 고정된다.

제2단계에 유용한 폴리아민은 분자당 2개 이상의 질소 원자를 함유하며, 또한 분자 당 질소 원자에 결합되는 활성 수소를 2개 이상 및 바람직하게는 3개 이상 함유한다. 유용한 아민으로는 지방족, 아르지방족, 방향족, 시클로 지방족, 및 헤테로시클릭 디- 및 폴리아민이 있다. 이것의 예로는 폴리에틸렌 아민(에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 펜타에틸렌 헥사아민 등), 1,2-프로필렌 디아민, 1,3-프로필렌 디아민, 1,4-부탄 디아민, 1,5-펜탄 디아민, 1,3-펜탄 디아민, 1,6-헥산 디아민, 3,3,5-트리메틸-1,6-헥산디아민, 3,5,5-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 비스-(3-아미노프로필)아민, N,N'-비스-(3-아미노프로필)-1,2-에탄디아민, N-(3-아미노프로필)-1,2-에탄디아민, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 아미노에틸피페라진, 폴리(알킬렌 옥사이드) 디아민 및 트리아민(예; Jeffamine(상표명)D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine T-403, Jeffamine EDR-148, Jeffamine EDR-192, Jeffamine C-346, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, 및 Jeffamine ED-2001), 메타-크실렌 디아민, 페닐렌 디아민, 4,4'-디아미노디페닐 메탄, 톨루엔 디아민, 이소포론 디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실 메탄, 4,4'-디아미노디시클로헥실 메탄, 2,4'-디아미노디시클로헥실 메탄, 미국 특허 제5,280,091호에 개시된 메틸렌 가교된 폴리(시클로헥실-방향족)아민 (또한, MBPCAA로서 공지됨)들의 혼합물, 및 폴리아미노아미드가 있다. 또한, 전술한 아민들의 혼합물도 사용할 수 있다.

본 발명에 사용하는데 바람직한 아민은 4,4'-디아미노디시클로헥실 메탄, 특히 미국 특허 제5,280,091호에 개시된 메틸렌 가교된 폴리(시클로헥실- 방향족)아민들의 혼합물이다.

원한다면, 아민 성분의 아민 수소 작용성을 감소시켜, 아민의 반응성을 감소시키거나 또는 경화제와 에폭시 수지간의 상용성을 증가시킴으로써 상품의 수명을 추가로 개선시킬 수 있다. 이것은 당업자들에게 잘 알려진 여러 가지 방법으로 수행될 수 있다. 첫 번째 방법은 아민 수소 일부와 모노 에폭시드를 반응시키는 것이다. 유용한 모노에폭시드의 예로는 스티렌 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 및 페놀, 크레졸, 3차 부틸페놀 및 기타 알킬 페놀, 부탄올, 및 2-에틸헥산올의 글리시딜 에테르 등이 있다. 두 번째 방법은 포름알데히드, 부티르알데히드, 벤즈알데히드 등과 같이 약 1 내지 8 탄소를 포함하는 알데히드와 아민 일부를 반응시키는 것이다. 세 번째 방법은 아세트산, 벤조산과 같이 1 내지 약 18 탄소를 갖는 모노카르복실산, 또는 스테아르산 또는 올레산과 같은 지방산중 하나의 산으로 아민 일부를 축합시키는 것이다. 네 번째 방법은 아민과 마이클(Michael) 반응을 하도록 2중 결합을 활성화시키는 전자 제거기를 함유하는 불포화 화합물과 아민 일부를 반응시키는 것이다. 상기 유형의 유용한 불포화 화합물의 예로는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드 등이 있다.

최종 단계에서의 아민 수소 대 에폭시의 당량비는, 생성물의 분자량이 너무 커서 너무 높은 점도를 야기하지 않도록 충분히 높게 유지되어야 한다 그러나, 경화제 중의 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올의 원하는 레벨을 얻기 위해서는 충분히 낮게 유지되어야 한다. 고작용성 물질의 반응은 동 몰비에서 저작용성 물질보다 더 높은 분자량으로 이끌기 때문에, 첫 번째 요구 조건이 반응 성분들의 작용성에 따라 달라진다는 것은 당업자들에게는 자명한 사실이다.

원한다면, 제2반응을 완료한 후에, 동일 또는 상이한 폴리아민을 경화제 조성물에 추가로 혼합시킬 수도 있다.

또한, 폴리아민 전체량과 에폭시-함유 중간체(C)를 반응시키는 제2단계에 상당하는 작용성으로 예상할 수 있는 것은 상기 전체 폴리아민의 양을 2부분으로 나누는 것이다. 첫 번째 부분은 2단계에서 상기 에폭시-함유 중간체(C)와 반응하며, 그후 제2반응의 완료 후, 폴리아민 잔류량, 두 번째 부분을 경화제 조성물에 첨가한다.

정상적으로는, 에폭시-함유 중간체를 첨가할 때, 폴리아민을 제2반응의 생성물에 추가로 혼합시키는 경우에는, 폴리아민 모두가 존재할 때 수득되는 것보다 더 높은 점도를 갖는 생성물이 산출된다. 그러나, 그 차이는 첫 번째 부분에 에폭시에 대한 과량 몰의 아민이 존재하면 작은 정도라는 것은 당업자들에게는 자명한 사실이다.

또한, 폴리에폭시드 및 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올 반응 생성물과의 반응에 사용되는 아민과는 상이한 특성을 갖는 아민에 혼합시킴으로써, 최종 피복물에 특정한 바람직한 특성을 제공하는 것이 가능하다. 예를 들어, 피복물의 가요성 및 내충격성은 Jeffamine D-400 또는 Jeffamine D-2000 아민 일부에서 혼합시킴으로써 개선될 수 있다. 아민을 추가로 혼합시키는 경우, 그 결과 산출되는 생성물중의 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올의 최종 농도는 전술한 바와 같은 시스템에 필수적인 안정성을 제공하기에 충분한 정도이어

야 한다.

경화제 제조에 있어서의 제2반응은 약 40℃ 내지 200℃, 바람직하게는 약 60℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 수행할 수 있다. 최종 생성물의 점도를 최소화하기 위해서는, 제2단계에서 중간체(C)를 폴리아민에 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 반응은 아무것도 첨가하지 않고 그대로, 또는 적합한 용매 존재 하에서 수행될 수 있다. 최선의 용매는 전술한 바와 같이, 최종 피복 제제에 유용한 용매이다. 바람직한 용매는 전술한 바와 같은 글리콜 에테르이며, 가장 바람직한 용매는 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르(EP)이다.

본 발명의 경화제는 피복물 및 접착제와 같이, 경화된 에폭시 수지의 비교적 얇은 필름을 필요로 하는 용도에 유용하다. 이들은 1,2-에폭시기를 함유하는 수지 또는 이들 수지의 혼합물을 경화시키는데 사용된다. 에폭시 수지 또는 에폭시 수지혼합물은 액체 또는 고체의 특성을 지닐 수 있으며, 고체를 기준으로 약 150 내지 약 1000, 바람직하게는 약 156 내지 약 700의 에폭시 당량(EEW)을 가진다. 통상적으로, 상기 수지 혼합물은 폴리(알킬렌 옥사이드)알코올/에폭시드 부가물 제조에 사용하는데 적합한 전술한 수지와 같이, 디- 또는 폴리에폭시드 수지로 구성된다. 상기 에폭시 수지 혼합물은 또한 전술한 바와 같은 일작용성 에폭시드 일부로 개질될 수 있다.

에폭시 수지는 그대로 사용할 수도 있으며, 적절한 용매에 용해되거나, 또는 물 또는 물/혼합 용매 혼합물 중에서, 미리 형성된 에멀젼으로서 사용될 수도 있다. 용매 또는 물/혼합 용매 혼합물의 사용은 고체 에폭시 수지 또는 극도로 점성인 액체 에폭시 수지의 경우에 필요할 수 있다는 것은 당업자들에게는 자명한 사실이다. 에폭시 수지중의 에폭시기 대 경화제중의 활성 아민 수소의 비는 약 0.5 내지 약 2로서, 사용되는 에폭시 수지의 성질 및 특정한 시장 요구 조건을 충족시키는데 필요한 특성에 따라 달라진다. 액체 수지의 경우, 바람직한 범위는 약 0.9 내지 1.3이며, 고체 수지의 경우에는 약 1.2 내지 1.6이다.

통상적으로, 본 발명에 의한 피복물은 적어도 2개의 성분으로 구성되는데, 그 중 하나는 에폭시 수지를 포함하며, 다른 하나는 경화제를 포함한다. 통상적으로, 피복물의 하나 또는 2개의 성분 중에는 하나 이상의 유기 용매가 함유되는 것이 유리하다. 예를 들어 개개의 또는 조합된 성분들의 점도를 감소시키고, 제제의 표면 장력을 감소시키며, 최적의 필름 형성을 위한 성분들의 합체에 도움을 주고, 상품 수명을 증가시키며, 하나 또는 2개의 성분들의 안정성을 증가시키기 위해, 용매가 사용된다. 특히 유용한 용매는 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 등과 같은 저분자량 글리콜 에테르이다. 기타 유용한 용매로는 방향족 용매(예; 크실렌) 및 방향족 용매 혼합물(예; Aromatic 100), 케톤(예; 메틸 에틸 케톤, 메틸이소부틸 케톤), 에스테르(예; 부틸 아세테이트), 및 알코올(예; 이소프로필 알코올 및 부탄올)이 있다. 바람직한 용매는 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르(EP)이다.

흔히, 하나 또는 2개의 성분에 벤질 알코올, 페놀, 3차 부틸 페놀, 노닐페놀, 옥틸페놀 등과 같은 가소제를 함유시키는 것이 유리하다. 가소제는 상기 조성물의 유리 전이 온도를 감소시킴으로써, 아민 및 에폭시드가 기타 가능한 것 보다 더 높은 반응도를 나타내도록 한다. 상기 제제에는 에폭시/아민 반응 촉진제(accelerator)를 사용할 수도 있다. 유용한 촉진제는 당업자들에게 충분히 공지되어 있으며, 그 예로는 살리실산과 같은 산, 각종 페놀, 각종 카르복실산, 및 각종설폰산, 및 3차 아민(예; 트리스-(디메틸아미노 메틸)페놀) 등이 있다.

피복 제제는 또한 안료 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 안료는 에폭시수지, 경화제, 또는 에폭시 수지 및 경화제속에 연마될 수 있다. 이들은 또한 안료연마 보조제 또는 안료 분산제를 사용함으로써 혼입시킬 수 있으며, 에폭시 수지 또는 경화제와의 조합물 형태로 또는 단독으로 사용될 수 있다. 안료 분산제의 사용은 피복물 제제 분야의 당업자들에게 잘 알려져 있다.

또한, 코팅 제제에는 기타 첨가제들이 함유될 수도 있다. 이들 첨가제로는 거품제거제, 계면활성제, 슬립 및 마르 보조제(slip and mar aids), 유동학 개질제, 흐름 보조제, 접착 촉진제, 빛 및 열 안정화제, 부식 억제제 등이 있다.

[실시예 1]

기계적 교반기, 가열 덮개, 응축기, 및 열전쌍이 장착되어 있으며, 질소 대기 하에서 유지시킨 1000mL들이 4NRB 플라스크에 카보왁스 MPEG 750 249.30g(0.332몰, 유니온 카바이드 코오포레이숀(Union Carbide Corp.) 에서 시판됨) 및 EPon 828 에폭시 수지 212.48g(1.118eq, 쉘 케미칼 컴패니(Shell Chemical Co.) 에서 시판됨)을 장입하였다. 온도를 100℃로 상승시킨 후, Anchor® 1040 경화제(에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드(Air Products and Chemicals, Inc.) 에서 시판됨) 1.32g(4.56mmole)을 첨가하였다. 상기 Anchor 1040 경화제는 희석액 중의 BF_3/벤질아민 착물 60중량% 용액이다. 온도를 약 15분에 걸쳐 135℃로 상승시킨 후, 상기 온도에서 2.5시간 동안 유지시키고, 공기 스트림으로 15분에 걸쳐 80℃로 냉각시킨 다음, Ektasolve EP 200g으로 희석시켰다. 상기와 동일한 별도의 1000mL들이 4NRB 플라스크에서, MBPCAA 534.1g(N-H 9.711eq)을 80℃로 가열하였다. 상기로부터의 중간체를 상기 MBPCAA에 약 5분 동안 첨가하였다. 이어서, 제1플라스크를 EP 49.30g으로 세정한 후, 이것을 제2플라스크에 첨가하였다. 상기 혼합물을 80℃에서 2시간 동안 유지시킨 후, 실온으로 냉각시켰다. 상기 생성물은 비휘발성 함량이 80.7%(1시간, 110℃)였고, 점도(브룩피일드 CP52 스핀들(Brookfield CP52 spindle), 3rpm, 60℃)는 605cP였으며, 계산한 AHEW는 132.9였다. 고체 100% 기준으로, 상기 생성물의 조성은 MPEG 750 25.0%, EPon 828 에폭시 수지 21.3%, 및 MBPCAA 53.6%였다.

[실시예 2]

실시예 1의 경화제 200g, Ektasolve EP 11.32g, 및 MBPCAA 38.68g을 혼합함으로써, 고체 기준으로 MPEG 750 20.0%, EPon 828 에폭시 수지 17.2%, 및 MBPCAA 62,6% 로 구성된 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물의 점도(브룩피일드 CP52 스핀들, 3rpm, 60℃)는 442cP였고, 계산한 % NV는 80.0%였으며, 계산한 아민 수소 당량(amino hydrogen equivalent weight)(AHEW)은 113.2였다.

[실시예 3 내지 5]

A 성분(에폭시 수지를 함유함) 및 B 성분(경화제를 함유함)을 갖는, 하기 표 1의 투명 피복(clearcoat) 제제를 제조하였다. 이들 제제 모두는 노닐 페놀가소제를 비롯한 고체 함량이 63.3 내지 63.5중량%였으며, 전에 배치 중량은 200g이었다. EP의 농도를 계산하여 표시된 VOC를 얻었다. 상기 제제를 15시간 이상 동안 평형화시켰다. 이어서, 상기 B 성분을 상기 A 성분에 첨가하여 상기 혼합물을 조합한 후, 완전히 혼합하였다. 30 분의 유도 기간 동안 방치시킨 후, 탈이온수를 첨가하여, Zahn #2 컵 내에서 약 25초의 분무 점도(spray viscosity)로 상기 혼합물의 점도를 감소시켰다. 3 x 6 광택 냉각 롤 강(Q Panel Co.) 또는 2mil의 프로필을 갖는 3 x 6 16ga. 그릿 분사 고온 롤 강(Custom Lab Specialties Co.) 상에서 #50 와이어-감긴 막대(Paul N. Gardner Co.)를 사용하여 하향 연신시킴으로써 피복을 제조하였다. 매 30분마다, 냉각 롤 강에 도포된 피복의 광택도를 약 10% 감소시키는데 필요한 시간으로, 점도를 2배로 증가시키는데 필요한 시간으로, 또는 Zahn 컵 내에서 점도가 정확하게 측정되지 않을 정도로 조성물을 상분리시키는데 필요한 시간으로 상품의 수명을 측정하였다. 상기 시간은 항상 보다 짧았다. 상기 표시된 상품 수명은 상품 수명의 부분으로서 30분의 유도 기간은 포함하지 않았다. 필름을 25℃, 50% 상대 습도에서 경화시켰다. 판넬을 2주 동안 경화시킨 후, 40℃에서 10시간 습화/45℃에서 2시간 건조의 주기로 작동하는 클리블랜드 응축 습도 시험기(Cleveland Condensing Humidity test)(ASTM D 4585)를 사용하여 내습성을 측정하였다. 녹 발생도(degree of rusting)(ASTM D 610) 및 발포도(degree of blistering)(ASTM D 714)를 시각적으로 관측하여 판넬의 등급을 매겼다. 그 성능 데이터를 하기 표 2 에 요약하였다.

[표 1]

실시예	3	4	5
A 성분			
에폭시 수지, EEW = 190	78.65	74.70	78.65
노닐페놀	16.92	16.92	16.92
Aromatic 100	1.57	1.49	1.57
B 성분			
실시예 1 의 경화제		43.54	
실시예 2 의 경화제	39.06		39.06
탈이온수	49.87	49.90	53.72
EP	13.69	13.22	9.83
Dee-Fo P14 농축물	0.25	0.25	0.25
25 초 점도로 감소시키기 위한 탈이온수	5.12	5.75	9.72
계산된 상수			
고체에 대한 % 가소제	15.4	15.4	15.4
에폭시/N-H 당량비	1.20	1.20	1.20
VOC(lb/gal)	1.38	1.38	1.38
분무 점도로 낮추기전의 고체의 중량%	63.5	63.5	63.5

실시예 3은 최상의 내습성을 제공하며, 4시간의 상품 수명을 가진다. 경화제 중의 MPEG의 농도를 25%(실시예 4)로 증가시키는 경우, 내습성은 감소한다. VOC를 1.38에서 1.18lb/gal로 감소시키는 경우, 건조 속도와 경도는 다소 증가하는 반면, 내습성은 감소한다.

[표 2]

실시예	3	4	5
건조-대-접촉(시간, h)	6.5	6.5	3.75
얇은 필름 고정(시간, h)	8.25	8.0	7.5
진자 경도(Rocks, 1주 경화)	88	79	99
% 녹(ASTM D610)	0.5	20	3
부풀음(ASTM D714)	10	10	10
상품 수명(h)	4.5	4.5	4.5
상품 수명의 제한 인자	PS	PS	PS
역충격(in-lb)	<4	<4	<4
전방 충격(in-lb)	60	100	40
초기 60° 광택도	103	99	98
제1 단계에서의 에폭시드 : 폴리에테르 알코올의 몰비	1.68	1.68	1.68

PS --- 상 분리

GL --- 광택도 손실

V --- 점도 증가

[비교예 6 내지 8]

하기 표 3의 제제를 제조하여, 실시예 6 내지 11에 따라서 시험하였다.

Anquamine 360 경화제는 % NV가 50이고, AHEW가 280인 수-함유 아미도 아민이다(에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 컴패니(Air Products Chemicals, Co.) 에서 시판됨), Anquamine 401 경화제는 % NV가 70이고, AHEW가 200인 수-함유 폴리아민 부가물 경화제이다(에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 컴패니(Air Products Chemicals, Co,)에서 시판됨). EPI-REZ 수지 5522-WY-55는 고체 기준으로 당량이 625이고, % NV가 55인 고체 에폭시 분산액이다(쉘 케미칼 컴패니(Shell Chemical Co.)에서 시판됨). EPI-CURE 경화제 8290-Y-60은 % NV가 60이고, 당량이 163인 수-함유 폴리아민 부가물 경화제이다(쉘 케미칼 컴패니(Shell Chemical Co.)에서 시판됨). 상기 EPI-CURE 8290 및 EPI-REZ 5522 물질은 화학 양론적 비에 비해, 내수성 및 내부식성을 증가시키며 상품 수명을 증가시키는 것으로 제조자에 의해 추천된 15:85의 중량비로 사용하였다. 그 성능 데이터를 하기 표 4에 요약하였다.

[표 3]

비교예	6	7	8
A 성분			
에폭시 수지, EEW=190	53.87	63.02	
Epi-Rez WJ-5522			138.15
벤질 알코올	9.78	11.44	
EP	8.87	8.39	8.49
Aromatic 100	1.28	1.5	
B 성분			
Anquamide 360	66.16		
Anquamine 401		55.28	
Epi-Cure 8290-Y-60			22.41
탈이온수	49.62	50.22	30.44
EP	10.16	9.89	
Dee-Fo P14 농축물	0.25	0.25	0.25
25 초 점도로 감소시키기 위한 탈이온수	45.16	43.13	39.41
계산된 상수			
고체에 대한 % 가소제	11.25	11.25	0
에폭시 : N-H 의 당량비	1.2	1.2	1.48
VOC(lb/gal)	1.20	1.20	2.18

[표 4]

실시예	6	7	8
건조-대-접촉(시간, h)	3	3.25	1.75
얇은 필름 고정(시간, h)	3	2.25	1.75
진자 경도 (Rocks, 1주 경화)	92	115	54
% 녹(ASTM D610)	0.1	3	1
부풀음(ASTM D714)	6M	8D	10
상품 수명(h)	0.5	<0.5	4.5
상품 수명의 제한 인자	V	V, GL	GL
역 충격(in-lb)	<4	4	20
전방 충격(in-lb)	20	52	112
초기 60° 광택도	75	107	109

표 2 및 표 4를 비교함으로써, 본 발명의 조성물은 액체 에폭시 수지용 유화제로서 사용한 기타 다른 경화제와 비교하여, 우수한 상품 수명 및 내습성을 제공함을 명백히 알 수 있다. 고체 수지 분산액 및 경화제 조성물과 비교하여, 본 발명은 보다 양호한 내습성, 상당한 상품 수명, 훨씬 적은 VOC, 및 보다 높은 적용 고체를 제공한다.

본 발명은 액체 및 고체 에폭시 수지 피복제 조성물을 위한 수-분산 가능한 경화제를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수 평균 분자량(Mm)이 500 내지 3000인 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올(A)과, 폴리에폭시드(B)를 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 몰비 약 1.3:1 내지 6:1로 반응시켜서 중간체(C)를 산출하고, 이 중간체(C)를 폴리아민(D)과 반응시켜서 된 반응 생성물을 포함하며, 상기 중간체(C)를 제조하는데 사용되는 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 양은 수성 매질에서 에폭시 경화제 조성물의 안정한 용액 또는 에멀젼을 제공하기에 충분한 것을 특징으로 하는 에폭시 경화제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중간체(C)를 제조하는데 사용되는 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노 알코올의 양이 상기 에폭시 경화제 조성물의 15중량% 내지 40중량%를 구성하는 에폭시 경화제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중간체(C)를 제조하는데 사용되는 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노 알코올의 양이 상기 에폭시 경화제 조성물의 18중량% 내지 30중량%를 구성하는 에폭시 경화제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중간체(C)의 제조시, 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 몰비가 1.5:1 내지 4:1인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 수 평균 분자량(Mn)이 500 내지1200인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올이 메톡시폴리에틸렌 글리콜인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리에폭시드(B)가 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르, 및 평균 작용성(functionality)이 약 2 내지 4이고 페놀과 포름알데히드로부터 유도되는 에폭시 노볼락의 디글리시딜 에테르로 구성되는 군에서 선택되는 에폭시 경화제 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 폴리아민(D)이 4,4'-디아미노디시클로헥실 메탄인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 폴리아민(D)이 메틸렌 가교된 폴리(시클로헥실-방향족)아민의 혼합물인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 10

수 평균 분자량(Mn)이 500 내지 3000인 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올(A)과, 폴리에폭시드(B)를 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 몰비 약 1.3:1 내지 6:1로 반응시켜서 중간체(C)를 산출하고, 이 중간체(C)를 폴리아민(D)과 반응시켜서 된 반응 생성물을 포함하며, 상기 중간체(C)를 제조하는데 사용되는 폴리(알킬렌 옥사이드)모노아민 또는 디아민의 양은 상기 에폭시 경화제 조성물의 15중량% 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 에폭시 경화제 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 중간체(C)를 제조하는데 사용되는 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 양이 상기 에폭시 경화제 조성물의 18중량% 내지 25중량%를 구성하는 에폭시 경화제 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 중간체(C)의 제조시, 에폭시드기 대 활성 아민 수소의 비율이 1.5:1 내지 4:1인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 수 평균 분자량(Mn)이 500 내지1200인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올이 메톡시폴리에틸렌 글리콜인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 폴리에폭시드(B)가 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르, 및 평균 작용성이 약 2 내지 4이고 페놀과 포름알데히드로부터 유도되는 에폭시 노볼락의 디글리시딜 에테르로 구성되는 군에서 선택되는 에폭시 경화제 조성물.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 폴리아민(D)이 4,4'-디아미노디시클로헥실 메탄인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 17

제11항에 있어서, 상기 폴리아민(D)이 메틸렌 가교된 폴리(시클로헥실-방향족)아민의 혼합물인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 18

수 평균 분자량(Mn)이 500 내지 1200인 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올(A)과, 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르, 및 평균 작용성이 약 2 내지 4이고 페놀과 포름알데히드로부터 유도되는 에폭시 노볼락의 디글리시딜 에테르로 구성되는 군에서 선택되는 폴리에폭시드(B)를 폴리에폭시드 대 폴리(알킬렌 옥사이드)모노 알코올의 몰비약 1.5:1 내지 2.5:1로 반응시켜서 중간체(C)를 산출하고, 이 중간체(C)를 폴리아민(D)과 반응시켜서 된 반응 생성물을 포함하며, 상기 중간체(C)를 제조하는데 사용되는 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올의 양은 상기 에폭시경화제 조성물의 18중량% 내지 25중량%인 것을 특징으로 하는 에폭시 경화제 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 폴리아민(D)이 4,4'-디아비노디시클로헥실 메탄인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 폴리아민(D)이 메틸렌 가교된 폴리(시클로헥실-방향족)아민의 혼합물인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올이 메톡시폴리에틸렌 글리콜인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)모노알코올이 메톡시폴리에틸렌 글리콜인 에폭시 경화제 조성물.

청구항 23

에폭시기 대 아민 수소의 당량비가 약 0.5:1 내지 2:1인, 폴리에폭시드 수지 및 제1항에 의한 경화제 조성물을 포함하는 피복제 조성물.

청구항 24

에폭시기 대 아민 수소의 당량비가 약 0.5:1 내지 2:1인, 폴리에폭시드 수지 및 제10항에 의한 경화제 조성물을 포함하는 피복제 조성물.

청구항 25

에폭시기 대 아민 수소의 당량비가 약 0.5:1 내지 2:1인, 폴리에폭시드 수지 및 제18항에 의한 경화제 조성물을 포함하는 피복제 조성물.