



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월24일
(11) 등록번호 10-1226377
(24) 등록일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7010533
(22) 출원일자(국제) 2005년11월02일
심사청구일자 2010년11월01일
(85) 번역문제출일자 2007년05월09일
(65) 공개번호 10-2007-0084115
(43) 공개일자 2007년08월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/039966
(87) 국제공개번호 WO 2006/052730
국제공개일자 2006년05월18일
(30) 우선권주장
60/626,612 2004년11월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W01996011238 A1
US5140069 A
US20040034124 A1
전체 청구항 수 : 총 27 항

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
베르기스, 칸다틸, 이.
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 그린베일 코트 54
프랭카, 마르코스
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 타임 트레일 109
(74) 대리인
김영, 양영준

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 양친매성 블록 공중합체-강인화된 에폭시 수지 및 그로부터제조된 분말 코팅

(57) 요약

본 발명은 (a) 에폭시 수지, (b) 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성이 증가되도록, 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체, 및 (c) 분말 코팅의 제조, 도포 및 적절한 성능에 필요한 1종 이상의 경화제를 포함하는 경화성 수지 조성물 및 그로부터 제조된 분말 코팅 조성물에 관한 것이다. 양친매성 블록 공중합체는 바람직하게는 모든 폴리에테르 블록 공중합체, 예를 들어 PEO-PBO 이블록 공중합체 또는 PEO-PBO-PEO 삼블록 공중합체이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 에폭시 수지, 및

(b) 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체

를 포함하며, 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성(toughness, 靱性)이 증가되고, 최종 수지 조성물이 고체 형태인, 분말 코팅 조성물에 사용하기 위한 경화성 고체 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하는 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절, 및 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체인 조성물.

청구항 3

(a) 에폭시 수지,

(b) 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체, 및

(c) 1종 이상의 경화제

를 포함하며, 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성이 증가되고, 최종 코팅 조성물이 고체 형태인 경화성 분말 코팅 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하는 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절, 및 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체인 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 경화제가 질소 함유 화합물인 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 질소 함유 화합물이 디시아노디아미드 (DICY), 그의 유도체 및 부가물, o-톨릴 비구아니드 (OTB), 아미노기 함유 화합물, 이미다졸 및 이미다졸의 부가물, 페놀-포름알데히드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 페놀, 비스페놀-A 및 크레졸 노볼락, 페놀-중결 에폭시수지, 폴리카르복실산, 도데칸디산 및 카르복실 관능성 수지, 폴리에스테르 및 아크릴 수지, 블로킹된 이소시아네이트, 무수물 및 촉매적 경화제, 3급 아민, 루이스 산, 루이스 염기, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, (d) 유동 개질제를 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체가 이블록, 선형 삼블록, 선형 사블록, 더 높은 차수의 다중블록 구조, 분지형 블록 구조, 또는 별형 블록 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서, 혼화성 블록 분절이 폴리에틸렌 옥시드 블록, 프로필렌 옥시드 블록, 또는 폴리(에틸렌 옥시드-co-프로필렌 옥시드) 블록을 함유하고, 비혼화성 블록 분절이 폴리부틸렌 옥시드 블록, 폴리헥실렌 옥시드 블록, 또는 폴리도데실렌 옥시드 블록을 함유하는 것인 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제3항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체의 혼화성 분절 중 하나 이상이 폴리(에틸렌 옥시드)이고, 양친매성 블록 공중합체의 비혼화성 분절 중 하나 이상이 폴리(부틸렌 옥시드)인 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제3항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 폴리(에틸렌 옥시드)-폴리(부틸렌 옥시드) 또는 폴리(에틸렌 옥시드)-폴리(부틸렌 옥시드)-폴리(에틸렌 옥시드)인 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제3항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체의 수 평균 분자량이 1000 내지 50,000인 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제3항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체의 혼화성 분절 대 양친매성 블록 공중합체의 비혼화성 분절의 비율이 10:1 내지 1:10인 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제3항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 조성물의 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제3항에 있어서, 에폭시 수지가 다가 알콜의 폴리글리시딜 에테르, 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 폴리글리시딜 아민, 폴리글리시딜 아미드, 폴리글리시딜 이미드, 폴리글리시딜 히단토인, 폴리글리시딜 티오에테르, 에폭시화 지방산 또는 건조 오일, 에폭시화 폴리올레핀, 에폭시화 이-불포화 산 에스테르, 에폭시화 불포화 폴리에스테르, 옥사졸리돈기 함유 에폭시-이소시아네이트 수지 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 16

제1항 또는 제3항에 있어서, 에폭시 수지가 다가 알콜의 글리시딜 폴리에테르 또는 다가 페놀의 글리시딜 폴리 에테르인 조성물.

청구항 17

제1항 또는 제3항에 있어서, 에폭시 수지가 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥실 카르복실레이트, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 비스(7-옥사비시클로[4.1.0]헵트-3-일)메틸 헥산디산 에스테르, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 메틸 에스테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 18

제1항 또는 제3항에 있어서, 에폭시 비혼화성 블록 분절과 동일한 단독중합체를 포함하는 조성물.

청구항 19

제1항 또는 제3항에 있어서, 에폭시 혼화성 블록 분절과 동일한 단독중합체를 포함하는 조성물.

청구항 20

제1항 또는 제3항에 있어서, 에폭시 수지의 에폭시드 당량이 150 내지 3000인 조성물.

청구항 21

제3항에 있어서, 경화 촉매를 포함하는 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 경화 촉매가 이미다졸 유도체, 3급 아민, 포스핀 또는 포스포늄 화합물, 이미늄 화합물, 유기 금속염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 23

(a) 에폭시 수지, 및

(b) 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체

를 혼합하는 것을 포함하며, 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성이 증가되고, 최종 수지 조성물이 고체 형태인, 분말 코팅 조성물에 사용하기 위한 경화성 고체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 24

(a) 에폭시 수지, 및

(b) 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체, 및

(c) 1종 이상의 경화제

를 혼합하는 것을 포함하며, 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성이 증가되고, 최종 코팅 조성물이 고체 형태인 경화성 분말 코팅 조성물의 제조 방법.

청구항 25

(I) 기관을

(a) 에폭시 수지,

(b) 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체, 및

(c) 1종 이상의 경화제

를 포함하며, 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성이 증가되는 분말 코팅 조성물과 접촉시키는 단계, 및

(II) 조성물을 경화시키기에 충분한 온도에서 분말 코팅 조성물을 가열하는 단계

를 포함하는 코팅 기관의 제조 방법.

청구항 26

제25항의 방법에 의해 제조된 코팅 물품.

청구항 27

제1항 또는 제3항에 있어서, 에폭시 수지가 고체 에폭시 수지인 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화된 분말 코팅 조성물의 파괴 저항성 또는 인성(toughness)을 증가시키기 위해 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체로 개질된 에폭시 수지 분말 코팅 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에폭시 수지는 전형적으로는 강화제 또는 경화제로 경화되고, 경화 시에, 수지는 그의 내열성 및 내화학성에 대해 알려져 있다. 경화된 에폭시 수지는 또한 양호한 기계적 특성을 나타내지만, 그들은 경화 시에 인성이 부족하고 매우 취성인 경향이 있다. 수지의 인성 부족은 수지의 가교 밀도 또는 Tg가 증가할 때 특히 그러하다.

[0003] 최근, 에폭시 수지에 다양한 블록 공중합체를 첨가함으로써 에폭시 수지의 파괴 저항성 또는 인성을 증가시키는 것에 관련된 여러 연구가 있다. 이전 연구의 대부분은 폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO)인 에폭시 혼화성 블록 및 포화 중합체 탄화수소인 에폭시 비혼화성 블록을 갖는 양친매성 이블록 공중합체의 사용에 초점을 맞추고 있다. 매력적인 특성 집합을 갖는 템플레이트화 에폭시를 제공하는데 효과적임에도 불구하고, 공지된 블록 공중합체 물질은 너무 비싸서 일부 분야에 사용할 수 없다.

[0004] 예를 들어, 문헌 [Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39(23), 2996-3010]에는 폴리(에틸렌 옥사이드)-b-폴리(에틸렌-alt-프로필렌) (PEO-PEP) 이블록 공중합체의 사용이 경화된 에폭시계에서 미셀 구조를 제공하고, 베시클(vesicle) 및 구형 미셀로 자기 조립된 상기 블록 공중합체가 사관능성 방향족 아민 경화제로 경화된 모델 비스페놀 A 에폭시의 파괴 저항성을 유의하게 증가시킬 수 있음이 기재되어 있다. 그리고, 문헌 [Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(11), 2749-2750]에는 양친매성 PEO-PEP 및 폴리(에틸렌 옥사이드)-b-폴리(에틸 에틸렌) (PEO-PEE) 이블록 공중합체를 사용하여 제공된 자기 조립된 마이크로 구조의 에폭시계가 기재되어 있다. 이러한 블록 공중합체 함유 계는 자기 조립의 특성을 예시한다.

[0005] 한 블록 내에 에폭시 반응성 관능기를 혼입한 다른 블록 공중합체는 나노구조화 에폭시 열경화물을 성취하기 위해서 에폭시 수지에 대한 개질제로서 사용되어 왔다. 예를 들어, 문헌 [Macromolecules, 2000, 33(26) 9522-9534]에는 사실상 양친매성이고, 수지가 경화될 때 블록 중 하나가 에폭시 매트릭스 내에서 반응할 수 있는 방식으로 설계된 폴리(에폭시이소프렌)-b-폴리부타디엔 (BIxn) 및 폴리(메틸아크릴레이트-co-글리시딜 메타크릴레이트)-b-폴리이소프렌 (MG-I) 이블록 공중합체의 사용이 기재되어 있다. 또한, 문헌 [Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 815]에는 폴리(카프로락톤)-b-폴리(디메틸실록산)-b-폴리(카프로락톤) 삼블록 공중합체의 마이크로미터 이하 스케일의 분산액을 갖는 에폭시계가 기재되어 있다.

[0006] 상기에 언급되고 이미 공지된 이블록 및 삼블록 공중합체 중 일부는 에폭시 수지의 인성을 개선시키는데 유용한 반면, 이러한 이미 공지된 블록 공중합체의 제조는 복잡하다. 이미 공지된 블록 공중합체는 합성하기 위해 여러 단계가 필요하므로 상업적인 관점에서는 경제적으로 덜 매력적이다.

[0007] 나노구조의 에폭시 열경화물을 형성하기 위해서 열경화성 에폭시 수지 개질을 위한 또 다른 자기 조립된 양친매성 블록 공중합체가 공지되어 있다. 예를 들어 문헌 [Macromolecules, 2000, 33, 5235-5244], 및 [Macromolecules, 2002, 35, 3133-3144]에는 메틸렌 디아닐린으로 경화된 에폭시에 폴리(에틸렌 옥사이드)-b-폴리(프로필렌 옥사이드) (PEO-PPO) 이블록 및 폴리(에틸렌 옥사이드)-b-폴리(프로필렌 옥사이드)-b-폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO-PPO-PEO) 삼블록을 첨가하는 것이 기재되어 있으며, 여기서 이블록 함유 블렌드 중 분산상의 평균 크기는 10 내지 30 nm 정도이다. 그리고, 일본 특허 출원 공개 제H9-324110호에서 개시된 바와 같이 폴리에테르 블록 공중합체, 예를 들어 PEO-PPO-PEO 삼블록이 또한 에폭시 수지와 함께 사용되는 것이 공지되어 있다.

[0008] 일본 출원 공개 제56-28253호에는 에폭시/무수물 분말 코팅계를 위한 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체의 가능한 사용이 개시되어 있지만, 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체의 사용 및 이의 이점은 개시되어 있지 않다.

[0009] 에폭시 수지 조성물, 예를 들어 융해(fusion) 결합 에폭시 (FBE) 분말 코팅 산업에 공급되는 고체 에폭시 수지 (SER)는 금속 파이프와 같은 물품의 부식 보호를 제공하기에 우수하다. 그러나, 에폭시계의 고유의 중요 단점은 유연성 및 내마모성이 결여되어 있다는 점이다. 따라서, 생성된 분말 코팅의 다른 모든 중요한 특성, 예를 들어 모듈러스 및 Tg를 유지시키면서 분말 코팅 분야에서 사용되는 에폭시 수지의 인성을 증가시키는 것이 필요하다.

[0010] 따라서 이미 공지된 블록 공중합체의 단점없이 호스트 에폭시 수지 내에서 나노미터 크기 스케일로 자기 조립하

여 에폭시 수지의 인성을 개선시키는데 유용한 대안의 양친매성 블록 공중합체 (바람직하게는 성분 중 하나로서 엘라스토머성 중합체를 갖는 것)를 제공하는 것이 바람직하다.

[0011] 또한 다른 이로운 특성을 유지시키면서 더 높은 유연한 코팅을 제공하는 분말 코팅 조성물로서 사용하기 위한 열경화성 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

[0012] 또한 본 발명의 목적은 분말 코팅 분야에서 사용하기 위한 개질된 SER을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 한 면은

[0014] (a) 에폭시 수지, 및

[0015] (b) 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성이 증가되도록, 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥사이드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체

[0016] 를 포함하며, 최종 수지 조성물이 고체 형태인, 분말 코팅 조성물에 사용하기 위한 경화성 고체 수지 조성물에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 한 실시양태는 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체로 개질된 에폭시 수지에 관한 것이며, 여기서 혼화성 블록 분절 및 비혼화성 블록 분절 모두는 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함한다.

[0018] 본 발명의 다른 면은 상기 에폭시 수지, 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체 및 (c) 1종 이상의 경화제를 포함하며, 최종 코팅 조성물이 고체 형태인 경화성 분말 코팅 조성물에 관한 것이다. 경화제는 소정의 시간 내에 소정의 온도 스케줄에서 에폭시 수지를 가교시켜 고체 코팅 조성물을 형성할 수 있다.

[0019] 본 발명의 한 예로서, 양친매성 블록 공중합체가 에폭시 수지에 첨가된다. 에폭시 수지에 소량 (예를 들어, 1 내지 10 중량%)의 양친매성 블록 공중합체를 첨가함으로써, 유리전이온도, 모듈러스 및 점도와 같은 다른 특성에 악영향을 미치지 않고 에폭시 분말 수지에 인성 및 연성의 높은 개선을 부여하는 자기 조립으로 인해서 에폭시 수지에서 나노 스케일 (예를 들어, 15 내지 25 나노미터)로 제2 상 형태가 생성된다. 또한 에폭시 수지 분말 코팅 물질은 특정 분야에서 중요한 그의 외관을 유지한다. 이들 특징은 현재 에폭시 수지가 그의 저온 유연성 및 내구성인 것을 요구하는 분말 코팅 분야에서 유용하다.

[0020] 수지를 강인화시키기 위해 본 발명의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 사용하는 것의 몇가지 이로운 특징은 예를 들어 (1) 양친매성 블록 공중합체의 자기 조립 특성, (2) 나노미터 길이 스케일에서 조립하는 블록 공중합체의 능력, (3) 전체 수지 단량체 매트릭스에 걸쳐 매우 균일한 분산을 생성하는 블록 공중합체의 능력, 및 (4) 낮은 적체 수준의 블록 공중합체 강인화제를 사용하여 강인화 결과를 성취하는 능력을 포함한다.

[0021] 본 발명의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 사용하는 것의 일부 장점은 예를 들어 (1) 호스트 수지의 유리전이온도, 모듈러스 및 점도와 같은 중요한 다른 특성에 악영향을 미치지 않고 호스트 수지의 인성을 증가시키는 블록 공중합체의 능력, (2) 특정 분야에서 중요한 외관과 같은 특별한 미적 품질을 보존하는 수지의 능력, 및 (3) 수지 자체의 경화 전 또는 경화 동안 형태를 일관되고 재현성있게 생산하는 능력을 포함한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 강인화제로 강인화된 본 발명의 분말 코팅 조성물로 코팅된 5개의 강철 막대를 나타내는 사진이다.

[0023] 도 A (선행 기술)는 강인화제로 강인화되지 않은 분말 코팅 조성물로 코팅된 5개의 강철 막대를 나타내는 사진이다.

[0024] 본 발명은 수지계를 위한 강인화제로서 양친매성 블록 공중합체, 예를 들어 폴리에테르 블록 공중합체로 개질된 에폭시 수지 단량체계를 포함하고, 인성이 개선된 분말 코팅 조성물을 포함한다. 이러한 개질된 에폭시 수지는 경화되었을 때 모듈러스 및 유리전이온도 (T_g) 거동에 단지 약간의 변화가 있으면서 (K_{IC} 에 의해 정의된) 파괴 인성에 굉장한 개선을 보인다.

[0025] 나노스케일 자기 조립화 형태를 갖는 템플레이트화 열경화성 에폭시 중합체는 모듈러스와 T_g 와 같은 물질 특성

의 유지와 개선된 인성의 매력적인 조합을 나타낸다. 에폭시 열경화성 중합체는 예를 들어 자기 조립될 수 있는 양친매성 블록 공중합체를 수지 올리고머 매트릭스에 분산시킨 후 수지를 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 계면활성제 유사 형태를 나타내는 자기 조립된 수지는 매우 낮은 블록 공중합체 적재량 (예를 들어, 1 중량% 내지 5 중량%)에서 증가된 파괴 인성을 제공한다. 수지 올리고머와 혼합되는 경우 자기 조립될 수 있는 양친매성 블록 공중합체는 경화 전에 수지/경화제 혼합물과 혼화성인 하나 이상의 블록 및 경화 전에 수지/경화제 혼합물과 비혼화성인 하나 이상의 블록을 가져야 한다.

[0026] 본 발명의 한 실시양태는 에폭시 수지계에서 자기 조립하는 모든 폴리에테르 블록 공중합체, 예를 들어 이블록 공중합체, 예컨대 폴리(에틸렌 옥시드)-b-(부틸렌 옥시드) (PEO-PBO)를 기재로 하는 것을 제조하는 것을 목적으로 한다. 충분히 긴 부틸렌 옥시드 블록 길이 (예를 들어, $M_n=1000$ 이상)에서 이러한 블록 구조는 수지 단량체를 구형 미셀과 같은 미셀 구조로 템플레이트화하는데 효과적임이 발견되었다.

[0027] 본 발명에서 유용한 폴리에테르 블록 공중합체는 알킬렌 옥시드, 예를 들어 에틸렌 옥시드 (EO)로부터 유래된 하나 이상의 에폭시 혼화성 폴리에테르 블록 분절 및 적어도 3개 초과 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드, 예를 들어 부틸렌 옥시드 (BO)로 일반적으로 알려진 1,2-에폭시 부탄으로부터 유래된 하나 이상의 에폭시 비혼화성 폴리에테르 블록 분절을 포함하는 하나 이상의 폴리에테르 블록 공중합체를 포함한다. 비혼화성 블록 분절은 또한 함께 공중합되어 비혼화성 블록 분절을 제공하는 C_4 이상의 탄소 유사 단량체의 혼합물로 구성될 수 있다. 비혼화성 블록은 또한 EO와 같은 저분자량 공단량체를 함유할 수 있다. 폴리에테르 블록 공중합체는 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 폴리에테르 블록 분절 (E) 및 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 폴리에테르 블록 분절 (M)을 함유한다.

[0028] 본 발명의 폴리에테르 블록 공중합체 성분은 2개 이상의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체 분절을 함유할 수 있다. 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체의 예는 이블록(EM), 선형 삼블록 (EME 또는 MEM), 선형 사블록 (EMEM), 더 높은 차수의 다중블록 구조 (EMEM)_xE 또는 (MEME)_xM, (여기서, X는 1 내지 3의 정수값임), 분지형 블록 구조, 또는 별형 블록 구조 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 분지형 블록 구조 또는 별형 블록 구조로 이루어진 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 하나 이상의 에폭시 단량체 혼화성 블록 및 하나 이상의 에폭시 단량체 비혼화성 블록을 함유한다.

[0029] 에폭시 수지 혼화성 폴리에테르 블록 분절 (E)의 예는 폴리에틸렌 옥시드 블록, 프로필렌 옥시드 블록, 폴리(에틸렌 옥시드-co-프로필렌 옥시드) 블록, 폴리(에틸렌 옥시드-ran-프로필렌 옥시드) 블록 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에서 유용한 에폭시 수지 혼화성 폴리에테르 블록 분절은 폴리에틸렌 옥시드 블록이다.

[0030] 일반적으로, 본 발명에서 유용한 에폭시 수지 비혼화성 폴리에테르 블록 분절 (M)은 탄소 원자가 C_4 내지 C_{20} 인 에폭시화 알파 올레핀이다. 에폭시 수지 비혼화성 폴리에테르 블록 분절 (M)의 예는 폴리부틸렌 옥시드 블록, 1,2-에폭시 헥산으로부터 유래된 폴리헥실렌 옥시드 블록, 1,2-에폭시 도데칸으로부터 유래된 폴리도데실렌 옥시드 블록, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에서 유용한 에폭시 수지 비혼화성 폴리에테르 블록 분절은 폴리부틸렌 옥시드 블록이다.

[0031] 본 발명의 다른 실시양태에서, 폴리에테르 블록 공중합체가 다중블록 공중합체 구조를 가질 경우, E 및 M 이외에 다른 블록 분절이 블록 공중합체 내에 존재할 수 있다. 블록 공중합체의 다른 혼화성 분절의 예는 폴리에틸렌 옥시드, 폴리메틸 아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 블록 공중합체의 다른 비혼화성 분절의 예는 폴리에틸렌 프로필렌 (PEP), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리디메틸 실록산, 폴리부틸렌 옥시드, 폴리헥실렌 옥시드, 폴리알킬 메틸 메타크릴레이트, 예를 들어 폴리에틸 헥실 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0032] 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 예를 들어 비제한적으로, 이블록 공중합체, 선형 삼블록, 선형 사블록, 더 높은 차수의 다중블록 구조, 분지형 블록 구조, 또는 별형 블록 구조를 포함한다. 예를 들어, 폴리에테르 블록 공중합체는 폴리(에틸렌 옥시드) 블록, 폴리(프로필렌 옥시드) 블록 또는 폴리(에틸렌 옥시드-co-프로필렌 옥시드) 블록, 및 C_4 이상의 탄소 유사 블록을 기재로 하는 알킬렌 옥시드 블록, 예를 들어 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시도데칸, 또는 1,2-에폭시헥사데칸 블록을 함유할 수 있다. 알킬렌 옥시드 블록의 다른 예는 아토피나(Atofina)에서 시판되는, C10-C30+ 올레핀을 포함하는 비콜록스(VikoloxTM) 에폭시화 알파 올레핀을 포함할 수 있다.

- [0033] 본 발명에서 유용한 적합한 블록 공중합체의 바람직한 예는 양친매성 폴리에테르 이블록 공중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드) (PEO-PBO) 또는 양친매성 폴리에테르 삼블록 공중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드)-b-폴리(에틸렌 옥시드) (PEO-PBO-PEO)를 포함한다.
- [0034] 본 발명에서 사용되는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 두 블록 길이의 조합에 대해 1,000 내지 30,000의 수 평균 분자량 (M_n)을 가질 수 있다. 가장 바람직하게는, 폴리에테르 블록 공중합체의 분자량은 3,000 내지 20,000이다. 비혼화성 블록이 매우 낮은 용해도 파라미터를 갖는 블록 공중합체 (중합체 탄화수소)로부터 유래된 선행 기술 물질은 경화 전에 마이크로상이 분리된다. 한편, 본 발명의 블록 구조 함유 폴리에테르는 바람직한 분자량에서 경화 전에 마이크로상 분리되거나 또는 경화 공정이 수행되는 동안 미셀을 형성할 수 있다.
- [0035] 블록 공중합체의 조성은 에폭시 수지 혼화성 폴리알킬렌 옥시드 블록 90% 및 에폭시 수지 비혼화성 폴리알킬렌 옥시드 블록 10% 내지 에폭시 수지 혼화성 블록 10% 및 에폭시 수지 비혼화성 폴리알킬렌 옥시드 블록 90%의 범위일 수 있다.
- [0036] 블록 분절 각각으로부터의 소량의 단독중합체가 본 발명의 최종 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체에 존재할 수 있다. 예를 들어, 혼화성 또는 비혼화성 블록과 구조가 유사하거나 동일한, 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%의 단독중합체가 에폭시 단량체계 및 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 포함하는 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 사용되는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체의 양은 중합체의 등가 중량뿐만 아니라, 조성물로부터 제조된 생성물의 목적하는 특성을 비롯한 다양한 요소에 의존한다. 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체의 양은 수지 조성물의 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 15 중량%, 가장 바람직하게는 2 중량% 내지 8 중량%일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 바람직하게는 에폭시 수지 조성물 중의 블록 공중합체의 낮은 적재량 (예를 들어 10 중량% 미만)에서 에폭시 수지의 인성 또는 파괴 저항성을 증가시킨다. 일반적으로, 에폭시 수지 조성물에 1 중량% 내지 10 중량%의 폴리에테르 블록 공중합체를 첨가하면 수지 조성물의 인성이 대조군보다 1.5배 내지 2.5배 증가한다.
- [0039] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지와 혼합된 적어도 하나 이상의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 함유할 수 있다. 또한, 블록 공중합체 중 하나가 폴리에테르 블록 공중합체인 한, 2종 이상의 상이한 양친매성 블록 공중합체가 서로 블렌딩되어 본 발명의 블록 공중합체 성분을 구성할 수 있다. 1종을 초과하는 블록 공중합체를 조합하여 나노구조, 즉 형상 또는 치수를 추가로 제어할 수 있다.
- [0040] 본 발명에서 사용되는 폴리에테르 블록 공중합체 이외에, 다른 양친매성 블록 공중합체가 본 발명의 수지 조성물 중의 부가 블록 공중합체 성분으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 폴리에테르 블록 공중합체 이외에, 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 추가의 양친매성 블록 공중합체의 예는 예를 들어 비제한적으로, 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(에틸렌-alt-프로필렌) (PEO-PEP), 폴리(이소프렌-에틸렌 옥시드) 블록 공중합체 (PI-b-PEO), 폴리(에틸렌 프로필렌-b-에틸렌 옥시드) 블록 공중합체 (PEP-b-PEO), 폴리(부타디엔-b-에틸렌 옥시드) 블록 공중합체 (PB-b-PEO), 폴리(이소프렌-b-에틸렌 옥시드-b-이소프렌) 블록 공중합체 (PI-b-PEO-PI), 폴리(이소프렌-b-에틸렌 옥시드-b-메틸메타크릴레이트) 블록 공중합체 (PI-b-PEO-b-PMMA), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 수지 조성물에 사용되는 부가 양친매성 블록 공중합체의 양은 0.1 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 폴리에테르 블록 공중합체는 한 블록 분절의 비혼화성과 다른 블록 분절의 혼화성의 균형에 의해 제어되는 미셀화로 인해서 액상 수지 매트릭스 내에서 바람직하게 형성되는 (템플레이트화되는) 균일하게 분산된 균일한 스케일의 나노 크기 구조를 제공한다. 미셀 구조는 경화된 에폭시 열경화물 내에 보존되거나 또는 경화 공정 동안 형성되고, 비개질된 에폭시 열경화물과 동일한 수준으로 T_g , 모듈러스 및 다른 특성을 유지하면서 개선된 인성, 개선된 파괴 저항성, 및 개선된 내충격성을 나타내는 에폭시 경화성 물질을 생성한다. 나노 템플레이트화 수지의 미셀 형태는 예를 들어 구형, 장충형(worm-like), 및 베시클형일 수 있다. 미셀 형태는 낮은 농도 (예를 들어, 5 중량% 미만)의 블록 공중합체에서 유리하게 얻어진다. 즉, 형태 특징은 서로 회합되지 않거나 또는 3차원 격자로 패킹되지 않는다. 더 높은 농도에서, 또한 나노미터 크기 스케일에서 자기 조립된 구조는 격자 상호작용에 의해 서로 회합되는 구형, 원통형, 또는 주름형 형태 특징을 형성할 수 있다.
- [0042] 블록 공중합체가 나노스케일 형태, 예를 들어 장충형, 베시클형 또는 구형 미셀 형태로 자기 조립되는 경우 파괴 저항성의 증가가 일어난다고 믿어진다. 상이한 수지에서 일어날 경우, 미셀 형태를 예측하는 방법은 잘 이해되지 않지만, 자기 조립 형태를 결정하는 요소의 일부는 예를 들어 (i) 블록 공중합체 내의 단량체의 선택,

(ii) 블록 공중합체 내의 비대칭도, (iii) 블록 공중합체의 분자량, (iv) 열경화성 수지의 조성, 및 (v) 수지를 위한 경화제의 선택을 포함할 수 있다고 믿어진다. 명백하게, 나노스케일 형태는 본 발명의 에폭시 수지 생성물에 인성을 생성하는데 중요한 역할을 한다.

[0043] 본 발명의 한 실시양태의 예로서, 열경화성 수지, 예를 들어 에폭시 수지는 폴리에테르 블록 공중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드) (PEO-PBO) 이블록 공중합체와 블렌딩될 수 있고, 여기서 PBO는 이블록 공중합체의 에폭시 비혼화성 소수성 연결 성분이고 PEO는 이블록 공중합체의 에폭시 혼화성 성분이다. PEO-PBO 이블록 공중합체를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물은 경화된 에폭시 수지 물체의 내충격성을 증가시킨다.

[0044] PEO-PBO 이블록 공중합체는 일반적으로 화학식 $(\text{PEO})_x-(\text{PBO})_y$ 로 나타낼 수 있으며, 상기 식에서 아래 첨자 x 및 y 는 각 블록 내의 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리부틸렌 옥시드의 단량체 단위의 수이고 양수이다. 일반적으로, x 는 15 내지 85이어야 하고 구조 부분 $(\text{PEO})_x$ 의 분자량은 750 내지 100,000이어야 한다. 아래 첨자 y 는 15 내지 85이어야 하고 구조 부분 $(\text{PBO})_y$ 가 나타내는 분자량은 1,000 내지 30,000이어야 한다. 또한, 단일 PEO-PBO 이블록 공중합체는 단독으로 사용될 수 있거나 또는 하나 초과와 PEO-PBO 이블록 공중합체가 혼합되어 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0045] 본 발명의 한 실시양태에서, PEO 20% 및 PBO 80% 내지 PEO 80% 및 PBO 20%를 갖고, 2000 이상의 PBO 분자량 (M_n) 및 750 이상의 PEO 분자량의 블록 크기를 갖는 PEO-PBO 이블록 공중합체가 사용되고, 이는 다양한 자기조립 형태를 제공한다. 예를 들어, 본 발명은 구형 미셀을 제공하는 2,500 내지 3,900의 PBO 블록 길이를 갖는 이블록을 포함한다. 본 발명의 다른 예는 장충형 미셀을 제공하는 6,400의 PBO 분절을 갖는 이블록을 포함한다. 본 발명의 또 다른 예는 응집된 베시클형 형태를 제공하는 짧은 ($M_n=750$) PEO 블록 분절을 갖는 이블록이다. 본 발명의 또 다른 예는 구형 미셀을 제공하는 저분자량 PBO 단독중합체를 갖는 PEO-PBO의 혼합물을 포함하며, PBO 단독중합체는 분리 마크로상을 형성하지 않고 미셀 내에 고립되고, PBO 단독중합체 마크로상은 이블록이 존재하지 않으면서 첨가되는 경우 분리된다.

[0046] 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 양친매성 블록 공중합체는 한 단량체를 중합하여 초기 블록을 제조하고, 이어서 중합 공정이 완료될 때까지 제1 블록 공중합체의 말단 상에 중합되는 제2 단량체 종류를 간단히 도입하는 단일 순차적 합성 중합 공정으로 제조될 수 있다. 제1 블록을 제조하고 이어서 제2 합성 단계에서 제1 블록의 말단 상에 제2 블록을 중합하여, 블록을 개별적으로 제조하는 것도 가능하다. 2개의 블록 단편의 용해도 차이는 블록 공중합체가 다양한 에폭시 물질을 개질시키는데 사용될 수 있기에 충분하다. 블록 공중합체는 1족 금속, 예컨대 나트륨, 칼륨 또는 세슘 조절된 음이온 중합에 의해 제조될 수 있다. 중합은 용매 없이 또는 용매를 사용하여 수행될 수 있다. 중합 반응의 온도는 대기압 내지 대기압을 약간 초과하는 압력에서 예를 들어 100°C 내지 140°C일 수 있다. 블록 공중합체의 합성은 예를 들어 문헌 [Whitmarsh, R.H., In Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers], [Nace, V.M., Ed., Surfactant Science Series, Vol. 60], [Marcel Dekker, N.Y., 1996, Chapter 1]에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다.

[0047] 바람직한 실시양태에서, 블록 공중합체의 블록 분절은 1,2-에폭시 알켄의 개환 중합에 의해 제조된다.

[0048] 열경화성 물질은 3차원 네트워크를 형성하도록 공유 결합을 통해 서로 결합된 다양한 길이의 중합체 사슬로 형성되어 있는 것으로 정의된다. 열경화성 에폭시 물질은 예를 들어 열경화성 에폭시 수지와 아민류와 같은 강화제를 반응시켜 얻어질 수 있다.

[0049] 본 발명에서 유용한 에폭시 수지는 매우 다양한 에폭시 화합물을 포함한다. 전형적으로, 에폭시 화합물은 폴리 에폭시드라고도 칭하는 에폭시 수지이다. 본원에서 유용한 폴리에폭시드는 단량체성 (예를 들어, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 노볼락-기재 에폭시 수지, 및 트리스-에폭시 수지), 더 높은 분자량의 고급 수지 (예를 들어, 비스페놀 A로 고급화된 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르) 또는 중합된 불포화 모노에폭시드 (예를 들어, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르 등), 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 가장 바람직하게는, 에폭시 화합물은 분자 당 평균적으로 하나 이상의 펜던트 또는 말단 1,2-에폭시기 (즉, 이웃하는(vicinal) 에폭시기)를 함유한다.

[0050] 유용한 폴리에폭시드의 예는 다가 알콜 및 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 폴리글리시딜 아민, 폴리글리시딜 아미드, 폴리글리시딜 이미드, 폴리글리시딜 히단토인, 폴리글리시딜 티오에테르, 에폭시화 지방산 또는 건조 오일, 에폭시화 폴리올레핀, 에폭시화 이-불포화 산 에스테르, 에폭시화 불포화 폴리에스테르 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리에폭시드는 또한 옥사졸리돈 구조 함유 에폭시-중결 올리고머, 예를 들어 비스페놀-A의 디글

리시딜 에테르와 MDI의 반응 생성물을 수득하기 위해 디글리시딜 에테르를 이소시아네이트와 반응시켜 제조될 수 있다.

- [0051] 다가 페놀로부터 제조된 다수의 폴리에폭시드는 예를 들어 미국 특허 제4,431,782호에서 개시된 것들을 포함한다. 폴리에폭시드는 1가, 2가 및 3가 페놀로부터 제조될 수 있고, 노블락 수지를 포함할 수 있다. 폴리에폭시드는 에폭시화 시클로-올레핀뿐만 아니라 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 알릴글리시딜 에테르의 중합체 및 공중합체인 중합체 폴리에폭시드를 포함할 수 있다. 적합한 폴리에폭시드는 미국 특허 제3,804,735호, 동 제3,892,819호, 동 제3,948,698호, 동 제4,014,771호 및 동 제4,119,609호, 및 문헌 [Lee and Neville, Handbook of Epoxy Resins, Chapter 2, McGraw Hill, N. Y. (1967)]에 개시되어 있다.
- [0052] 본 발명은 일반적으로 폴리에폭시드에 적용할 수 있지만, 바람직한 폴리에폭시드는 150 내지 3,000의 에폭시당량 (EEW), 바람직하게는 170 내지 2,000의 EEW를 갖는 다가 알콜 또는 다가 페놀의 글리시딜 폴리에테르이다. 이러한 폴리에폭시드는 보통 2몰 이상의 에피할로히드린 또는 글리세롤 디할로히드린을 1몰의 다가 알콜 또는 다가 페놀, 및 할로히드린과 회합하기에 충분한 양의 가성(caustic) 알칼리와 반응시켜 제조된다. 생성물은 하나를 초과하는 에폭시당량의 존재, 즉 1,2-에폭시 당가가 1을 초과함을 특징으로 한다.
- [0053] 본 발명에서 유용한 폴리에폭시드는 또한 시클로지방족 디엔-유래 에폭시드일 수 있다. 이러한 폴리에폭시드는 열적으로, 양이온적으로 또는 광개시 (예를 들어 UV 개시 경화) 경화될 수 있다. 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Company)에서 제조되고 판매되는 몇가지 시클로지방족 에폭시드, 예를 들어 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥실 카르복실레이트, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 비스(7-옥사비시클로[4.1.0]헵트-3-일)메틸 헥산디산 에스테르, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 메틸 에스테르, 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0054] 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 폴리에폭시드의 양은 30 중량% 내지 95 중량%의 범위일 수 있다.
- [0055] 본 발명에서 유용한 경화제 성분 (또한 강화제 또는 가교제라 칭함)은 에폭시 수지의 에폭시 기와 반응하는 활성기를 갖는 임의의 화합물일 수 있다. 이러한 경화제의 화학은 에폭시 수지에 대한 상기 참고 문헌에 기재되어 있다. 본 발명에서 유용한 경화제는 질소 함유 화합물, 예를 들어 아민 및 이의 유도체, 산소 함유 화합물, 예를 들어 카르복실산 종결 폴리에스테르, 무수물, 페놀-포름알데히드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 페놀, 비스페놀 A 및 크레졸 노블락, 페놀-종결 에폭시 수지, 및 촉매성 경화제, 예를 들어 3급 아민, 루이스 산, 루이스 염기 및 상기 경화제의 2종 이상의 조합물을 포함한다.
- [0056] 바람직한 적합한 경화제는 비제한적으로 디시아노디아미드 (DICY), 그의 유도체 및 부가물, 예를 들어 o-톨릴 비구아니드 (OTB), 아미노기 함유 화합물, 이미다졸 및 이미다졸의 부가물, 페놀 수지, 예를 들어 비스페놀-A 기재 페놀 노블락 또는 크레졸-노블락 페놀 수지, 카르복실 관능성 수지, 예를 들어 폴리에스테르 및 아크릴 수지, 블로킹된 이소시아네이트, 무수물 등을 포함한다.
- [0057] 실질적으로, 예를 들어 폴리아민, 디시아노디아미드, 디아미노디페닐술폰 및 그들의 이성질체, 아미노벤조에이트, 다양한 산 무수물, 페놀-노블락 수지 및 크레졸-노블락 수지가 본 발명에서 사용될 수 있지만, 본 발명은 이들 화합물의 사용으로 제한되지 않는다.
- [0058] 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 경화제의 양은 1 중량% 내지 70 중량%의 범위일 수 있다.
- [0059] 본 발명에서 유용한 임의적인 성분은 에폭시 수지 조성물에 첨가될 수 있는 경화 촉매이다. 경화 촉매의 예는 이미다졸 유도체, 3급 아민, 및 유기 금속염을 포함한다. 바람직하게는, 경화 촉매는 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 6 중량부의 양으로 사용된다.
- [0060] 본 발명에 따른 경화성 에폭시 수지 조성물은 또한 첨가제, 예를 들어 충전제, 염료, 안료, 요변성제, 광개시제, 잠재적인 촉매, 억제제, 특정 공정 또는 코팅 특성을 개질시키기 위한 첨가제, 예를 들어 유동 개질제, 가속화제, 건조 첨가제, 계면활성제, 접착 촉진제, 유동 조절제, 안정화제, 가공을 돕는 첨가제, 접착 촉진제, 유연화제, 및 내화제 및 분말 코팅의 제조, 도포 또는 적절한 성능을 위해 필요한 임의의 다른 물질을 함유할 수 있다. 에폭시 수지 조성물에서 사용되는 임의적인 첨가제의 양은 일반적으로 최종 제형에 따라 0 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.
- [0061] 본 발명에서 사용될 수 있는 충전제는 예를 들어, 규회석, 중정석, 운모, 장석, 활석, 탄산칼슘, 및 안료, 예를 들어 이산화티타늄, 카본 블랙, 산화철, 산화크롬, 유기 안료 및 염료를 포함할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 블렌드 또는 조성물의 제조에서, 성분들은 경화성 조성물을 형성하는 조건에서 당업계에 공지된 수단에 의해 서로 혼합된다. 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물은 조성물의 모든 성분을 임의의 순서로 서로 혼

합함으로써 제조할 수 있다.

- [0063] 대안으로, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 에폭시 수지 성분과 블록 공중합체를 포함하는 제1 조성물 및 예를 들어 경화제 성분을 포함하는 제2 조성물을 제조함으로써 제조할 수 있다.
- [0064] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 에폭시 수지 성분을 포함하는 제1 조성물, 및 예를 들어 블록 공중합체 및 경화제 성분을 포함하는 제2 조성물을 제조함으로써 제조할 수 있다. 수지 조성물을 제조하는데 유용한 모든 다른 성분이 동일한 조성물 중에 존재하거나 또는 일부가 제1 조성물 중에 존재하고, 일부가 제2 조성물 중에 존재할 수 있다. 이어서 제1 조성물을 제2 조성물과 혼합하여 경화성 수지 조성물을 형성한다. 이어서 경화성 수지 조성물 혼합물을 경화시켜 열경화성 에폭시 수지 물질을 생성한다.
- [0065] 본 발명의 강인화된 수지를 제조하는 대안의 방법은 수지 제조 단계 동안 강인화제를 에폭시 수지 촉진 반응기 내에 직접 혼입하는 것을 포함한다. 이 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 액상 에폭시 수지, 예컨대 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르, 다가 알콜, 예컨대 비스페놀-A 및 강인화제, 예컨대 EO/BO 블록 공중합체를 사용하는 것을 포함한다.
- [0066] 에폭시 수지의 가공이 촉진 단계를 포함하면, 강인화제 (공중합체)는 촉진 반응 전에 반응물과 함께 첨가될 수 있다. 특히, 수지가 액상일 경우 공중합체는 공정을 시작할 때 첨가할 수 있고 SER을 제조하기 위해 전체 촉진 반응에 걸쳐 제거될 수 있다. 이 개질된 SER은 다른 분말 코팅 물질과의 조합물에 사용될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 강인화된 수지를 제조하는 또 다른 대안의 방법은 강인화제를 에폭시 수지를 경화시키는데 사용되는 경화제에 혼입하는 것을 포함한다.
- [0068] 강인화제는 분말 코팅 분야에서 사용되는 경화된 에폭시계의 제형화 고체 함량을 기준으로 0.5 w/w% 내지 10 w/w%, 바람직하게는 2 w/w% 내지 6 w/w%의 농도로 사용될 수 있다. 수지 내의 강인화제의 농도는 최종 제형에서의 목적하는 농도를 제공하도록 조정될 수 있거나 더 높은 농도 (마스터배치)로 유지될 수 있고 비개질된 수지로 목적하는 최종 농도로 낮게 조정될 수 있다.
- [0069] 본 발명은 예를 들어 EO/BO 블록 공중합체 또는 유사한 구조의 임의의 다른 공중합체일 수 있는 강인화제로 분말 코팅을 제조하기에 적합한 고체 에폭시 수지의 블렌드로 구성된다. 에폭시 수지를 용해시켜 강인화 첨가제와 혼합하고 재고형화시키고 분말 코팅 제조에 혼입하기 전에 분쇄한다.
- [0070] 본 발명의 폴리에테르 블록 공중합체를 함유하는 경화성 에폭시 수지 조성물은 분말 코팅 조성물을 제조하는데 사용된다. 이어서 분말 코팅 조성물을 사용하여 다양한 기관 상의 코팅을 제공한다.
- [0071] 분말 코팅 조성물은 임의의 널리 공지된 방법, 예를 들어 정전기 분무, 유동화 층, 전자기 브러시, 분말 클라우드(cloud)에 의해 또는 전자기 충전 분말이 있거나 또는 없는 미리 가열된 기관 상에 통상적인 분말 분무 장치로 분말을 분무함 (이 방법은 또한 용해 결합 공정으로 공지되어 있음)으로써 기관 상에 도포될 수 있다.
- [0072] 에폭시 수지, 경화제, 블록 공중합체 및 조성물 중에 존재하는 임의의 다른 개질제의 혼합물은 공업적으로 실시되는 전형적인 공정에 따라 경화될 수 있다. 경화 온도는 일반적으로 10℃ 내지 200℃의 범위일 수 있다. 이들 공정은 열, 방사선 또는 에너지원의 조합을 사용하여 주변 온도 경화 (예를 들어, 20℃) 내지 승온 경화 (예를 들어, 100℃ 내지 200℃)를 포함한다.
- [0073] 일반적으로 공지된 바와 같이, 경화 시간은 일반적으로 수지 조성물 중의 경화제 및 성분 에 따라 수초 내지 수 시간의 범위일 수 있다. 전형적으로, 경화 시간은 예를 들어 1분 내지 30분일 수 있다.
- [0074] 경화성 조성물은 단일 단계 또는 다단계로 경화될 수 있거나 또는 경화성 조성물은 초기 경화 사이클 후에 상이한 온도 또는 에너지원을 사용하여 후경화될 수 있다.
- [0075] 본 발명을 예시하기 위해 하기 실시예를 제공하지만 이는 본 발명의 범위를 제한하고자 함이 아니다. 달리 지시되지 않으면, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다.

실시예

- [0076] 실시예에서 사용되는 원료 물질의 일부는 다음과 같다.
- [0077] "개질된 수지"는 본 발명의 블록 공중합체 강인화제로 개질된 고체 에폭시 수지이다.
- [0078] D.E.R.^{*} 662E는 EEW가 550인 고체 에폭시 수지이며 다우 케미컬 컴퍼니에서 시판된다.

- [0079] D.E.R.^{*} 664UE는 EEW가 900인 고체 에폭시 수지이며 다우 케미컬 컴퍼니에서 시판된다.
- [0080] "DICY"는 디시아노디아미드를 나타내며 경화제로서 사용된다.
- [0081] 아미큐어TM(AmicureTM) CG 1200은 에어 프러덕츠(Air Products)에서 시판되는 DICY 경화제이다.
- [0082] 에피큐어TM(EPICURETM) 101은 레졸루션 퍼포먼스 폴리머스(Resolution Performance Polymers)에서 시판되는 이미 다졸 부가물이며 가속화제로서 사용된다.
- [0083] 레진플로우TM(ResinflowTM) P67은 에스트론(Estron)에서 시판되는 아크릴 유동제이다.
- [0084] 니아드TM(NYADTM) #325는 니코(NYCO)에서 시판되는 규회석 #325 충전제이다.
- [0085] 캡-오-실TM(Cab-O-SilTM) M5는 캐봇(Cabot)에서 시판되는 폼드 실리카이며 유동화제로서 사용된다.
- [0086] "PEO-PBO"는 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드) 이블록 공중합체를 나타낸다.
- [0087] "PEO-PBO-PEO"는 폴리(에틸렌 옥시드)-폴리(부틸렌 옥시드)-폴리(에틸렌 옥시드) 삼블록 공중합체를 나타낸다.
- [0088] 예비 실시예 A: PEO-PBO-PEO 삼블록 공중합체의 제조
- [0089] PEO-PBO-PEO 삼블록 공중합체를 제조하는데 사용된 기본 절차는 미국 특허 제5,600,019호의 실시예 1을 기초로 하였다. 이 절차에 대한 변형을 하기에 기입하였다. 최종 PEO-PBO-PEO 삼블록 생성물은
- [0090] 프로필렌 글리콜 1 몰 / 부틸렌 옥시드 56 몰 / 에틸렌 옥시드 62 몰
- [0091] 의 개시제/단량체의 몰비를 함유하였다.
- [0092] 부분 A: 촉매화 개시제의 제조
- [0093] 다우아놀(Dowanol) DM 대신에 프로필렌 글리콜을 사용하였다. 또한 KOH 수용액(고체 46 중량%)을 사용하였다. 최종 촉매 농도가 9 중량%가 되는 양으로 수성 KOH를 첨가하였다. 반응 생성물에서 물을 제거하지 않았다.
- [0094] 부분 B: 부틸렌 옥시드 중합체의 제조
- [0095] 부틸렌 옥시드를 2개의 배치에 첨가하였다. 중간체 부틸렌 옥시드 블록의 수 평균 분자량(Mn)이 약 1000이 되도록 부틸렌 옥시드의 양을 조정하였다. 침지가 완료되었을 때 최종 촉매 농도가 약 1 중량%가 되도록 추가의 수성 KOH(46 중량%)를 첨가하였다. 진공 하에서 물을 제거한 후, 추가의 부틸렌 옥시드를 첨가하여 최종 부틸렌 옥시드 중합체를 얻었다. 최종 부틸렌 옥시드 중합체의 수 평균 분자량은 약 3500이었다.
- [0096] 부분 C: 최종 PEO-PBO-PEO 삼블록 공중합체의 제조
- [0097] 액상 생성물을 수득하기 위해서, 에틸렌 옥시드와 부틸렌 옥시드의 혼합물(80/20 중량%)을 상기 부분 B에서 제조한 부틸렌 옥시드에 첨가하였다. 이 단계에서 소량의 부틸렌 옥시드를 혼입하는 것은 결정화되어 고체를 형성하는 PEO의 경향을 방해하는데 도움을 준다. 최종 삼블록의 수 평균 분자량이 약 6800 g/몰이 되도록 첨가되는 혼합물의 양을 조정하였다. 최종 반응 혼합물을 60℃로 냉각한 후 마그네슘 실리케이트 층을 통해 중성화시켜 최종 PEO-PBO-PEO 삼블록 공중합체를 얻었다.
- [0098] 실시예 1 및 비교예 A
- [0099] 부분 A: 강인화된 수지의 제조
- [0100] 930 그램(g)의 DER 664UE 박편화 고체 에폭시 수지의 샘플을 2 L의 반응기에 첨가하고 고체 에폭시 수지가 완전히 용융(유체화)될 때까지 180℃로 가열하였다.
- [0101] 상기 예비 실시예 A 공정에서 기재한 바와 같이 제조한 70.2 g의 PEO-PBO-PEO 삼블록 공중합체를 용융된 수지에 첨가하고 15분 동안 교반하였다.
- [0102] 생성된 용융된 물질을 알루미늄 포일 팬에 붓고 주변 온도(25℃)로 냉각시켰다. 용융된 물질을 주변 온도에서 고화시켰다. 이어서, 고체 물질을 그라인더로 1/4 인치(6 mm) 박편 조각으로 분쇄하고, 분쇄된 입자를 표 1에

기재한 제형의 다른 성분에 첨가하였다.

표 1

[0103]

분말 코팅 조성물	실시에 1 (강인화된 계) (g)	비교예 A (대조군) (g)
성분		
개질된 수지	804.5	0
D.E.R. 662E 에폭시 수지	132.1	152.2
DER 664UE 에폭시 수지	0	862.5
아미큐어 CG 1200 DICY	12.9	15.7
에피큐어 P101	10.4	12.0
레진플로우 P67	6.5	7.5
니아드 # 325	390.1	450.2
캡-오-실 M5 ⁽¹⁾	6.5	6.5
특성		
코팅된 막대 당 크랙크(crack)	0 크랙크	15 크랙크
Tg (°C)	117.24	116.61
⁽¹⁾ 분말 코팅에 나중에 첨가함		

[0104]

부분 B: 분말 코팅의 제조

[0105]

상기 표 1에 기재한 제형을 반(semi) 분석 스케일로 칭량하고 고강도 혼합기 프리즘 파일롯(PRIZM PILOT) 3에서 30초 동안 2300 rpm에서 예비 블렌딩하였다.

[0106]

이어서 예비 블렌딩된 물질을 압출기의 공급 구역에서 35°C, 압출기의 중간 구역에서 70°C 및 압출기의 헤드에서 90°C를 사용하여 400 rpm에서 프리즘 24 mm 압출기를 통해 압출시켰다. 압출된 물질을 냉각 압연기(chilled roll)에 공급한 후 분쇄기에 통과시키고, 냉각된 물질을 박편으로 축소시켰다. 이어서 분쇄된 박편을 호소가와 미크로폴(Hosokawa Micropul) ACM-2 밀(mill)에 공급하고 약 43 마이크로미터 평균 입자 크기의 분말로 축소시켰다.

[0107]

부분 C: 분말 코팅 도포

[0108]

백색 금속 마감재에서 강철 그리트(grit)로 쇼트 블래스팅하고 2.5 내지 4.5 밀의 프로파일을 고정시켜 1 인치 x 6 인치 x 5/8 인치 (2.5 x 15.0 x 1.6 센티미터) 저온 압연된 강철 막대를 제조하였다.

[0109]

막대를 대류 오븐에서 30분 동안 250°C로 예비 가열하였다. 이어서 막대를 오븐에서 꺼내어, 상기 B에서 제조한 분말 코팅을 함유하는 유동화 층에 즉시 침지시켰다. 침지 시간을 조절하여 막대 상에 코팅을 제공하였고, 코팅의 두께는 14 밀 내지 16 밀이었다. 이어서 코팅된 막대를 250°C의 오븐에 다시 넣었다. 오븐에서 2분 후, 막대를 꺼내고 오븐의 바깥에서 주변 온도에서 2분 동안 냉각하고 냉각될 때까지 주변 온도에서 유동수조에 담겼다.

[0110]

부분 D: 시험 절차 및 결과

[0111]

문헌 [NACE Standard RP0394-2002, section H4.3]에 기재되어 바와 같이 4개의 위치 굴곡 장치를 사용하여 상기 부분 C에서 제조한 코팅된 막대의 코팅의 인성을 측정하였다. 그러나, 상기 문헌에 기재된 시험 방법을 약간 변형하였고, 이것은 첫번째 크랙이 나타나는 위치에서 막대를 구부려서 변위각을 측정하는 것 대신에 1.5 인치의 고정된 변형으로 막대를 구부려서 각 막대의 크랙의 수를 계수하는 것을 포함하였다. 또한, 강인화된 물질과 대조군 사이의 성능 차이에 중점을 두기 위해 -30°C 대신에 -38°C에서 시험을 수행하였다.

[0112]

상기 표 1에 기재한 바와 같이, 막대 상의 강인화된 코팅 제형 (실시에 1, 본 발명)은 막대 당 0개의 크랙을 나타낸 반면, 막대 상의 비강인화된 코팅 제형 (비교예 A, 대조군)은 막대 당 평균 15개의 크랙을 나타내었고 심하게 탈층하였다.

[0113]

TA 인스트루먼트(Instruments) DSC Q100를 사용하여, 경화된 코팅의 유리전이온도를 측정하였다. 10°C/분으로 30°C에서 150°C로 온도 상승시켜 유리전이온도 곡선의 굴곡 위치를 고려하여 Tg를 결정하였다. 상기 표 1에 나

탄산 바와 같이 강인화된 코팅 (실시예 1)의 Tg는 117.24℃였고 대조군 코팅 (비교예 A)의 Tg는 116.61℃였다.

[0114]

상기 표 1의 실시예에서 나타낸 바와 같이 실질적으로 변화하지 않는 Tg 값과 조합된 더 높은 유연성의 결과는, 본 발명의 수지 (실시예 1)가 실제로 강인화되었고 단순히 가소화되지 않았음을 증명하였다.

도면

도면1



도면A

(선행 기술)

