

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 63/00
C08L 21/00

(45) 공고일자 1992년 10월 22일
(11) 공고번호 92-009710

(21) 출원번호	특 1987-0011612	(65) 공개번호	특 1988-0005199
(22) 출원일자	1987년 10월 20일	(43) 공개일자	1988년 06월 28일
(30) 우선권주장	249827 1986년 10월 20일 일본(JP)		
(71) 출원인	산스타기켄 가부시킴가이사 가네다 히로오 일본국 오사카부 다카츠키시 아케다정 7번 1호		

(72) 발명자 사카키바라 도시모리
일본국 시가현 야스군 야스정 도바오츠 780-12
도모야스 히로히데
일본국 시가현 모리야마시 고지마정 935-19

(74) 대리인 김윤배

심사관 : 정순성 (특자공보 제3027호)

(54) 에폭시수지조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

에폭시수지조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 에폭시수지조성물에 관한 것으로서, 특히 접착제나 성형재료등으로서 유용하고 경화후에 박리강도와 강인성을 향상시켜주는 무기질의 미세입자가 표면에 균일하게 정착되어 있는 고무의 미세입자와 에폭시수지로된 에폭시 수지조성물에 관한 것이다.

일반적으로, 에폭시 수지조성물은 경화될때 부서지기 쉬우므로 이 조성물을 접착제로 사용하는 경우에는 경화접착물의 박리강도가 저하될 뿐만 아니라 성형재료로 사용하는 경우에는 성형품이 부서지는 등의 단점을 갖고 있다.

이러한 단점을 해소시키기 위해, 종래에는 에폭시수지조성물에 다황화중합체나 우레탄 수지를 첨가시키는 외부 가소화 방법이나 에폭시수지에 가요성에폭시수지를 첨가시키는 내부 가소화 방법이 사용되어 왔으나, 외부 가소화방법에 따르면 경화물의 탄성률이 현저하게 낮아지게 되어 좋지않고, 또 내부 가소화방법에 따르면 경화물의 열변형온도가 상당히 낮아지게 되는 문제점이 있게 된다.

그외에도, 에폭시수지에 고무입자를 첨가시켜서 외부응력을 흡수시켜줌으로서 에폭시수지경화물의 박리강도 및 강인성을 향상시켜주려는 시도도 계속되어 왔으나 이 역시 만족스러운 결과는 결코 얻어지지 않았는바, 생성물에 가한 외부응력을 흡수하여 소기의 효과를 발휘하도록 하는데는 미세한 고무입자를 에폭시수지조성물중에 균일하게 분산시켜야만 하는데, 종래의 냉동분쇄방법으로는 바람직한 미세고무입자를 얻는 것이 곤란하며 이에 따른 고무입자는 에폭시수지조성물에 균일하게 분산될 수도 없었다. 종래의 입자는 그의 크기가 크다는 문제점외에, 가황화 고무와 같이 에폭시수지와 의 결합성이 좋지않은 고무를 이용하는 경우에는, 수지와 고무입자의 계면에서 파괴가 일어나게 된다. 또 다른 한편으로 상기 단점을 막기 위해 에폭시수지와 의 상용성이 양호한 고무를 사용하게 되면, 고무입자가 시간이 경과함에 따라 용해되어 소실되게 되므로, 종래의 고무입자를 첨가시키는 것은 바람직한 효과를 낼 수 없게 된다.

이와 같은 배경하에서 본 발명자들은 상기와 같은 문제점이 없는 에폭시수지조성물을 제조하기 위해 예의연구를 진행하던 중에, 고무라텍스를 무기질 미세분말로 처리하여 얻어진 고무 미세입자를 에폭시수지에 균일하게 혼합시켜주게 되면 경화후 박리강도와 강인성이 현저하게 향상된 에폭시수지 조성물을 제조할 수 있다는 것을 발견하였다.

즉, 고무라텍스중에 무기질 미세분말을 분산시켜서 그것을 건조시키면, 라텍스중의 1차 고무 입자표면에 상기 무기질 미세분말이 부착된 상태로 되며 미세한 고무입자가 에폭시수지중에 균일하게 분산될 때 경화물의 탄성률과 열변형온도의 저하와 같은 문제점이 없으며 그의 박리강도와 강인성이 현저하게 향상된 경화물을 얻을 수 있는 바람직한 조성물을 얻을 수 있음이 판명되었다.

본 발명의 목적은 경화후 향상된 박리강도와 강인성을 갖는 개선된 에폭시수지조성물을 제공하는데

있으며, 또다른 목적은 무기질 미세입자로 표면에 균일하게 정착시킨 고무미세입자와 에폭시수지의 균일한 혼합물을 함유하여서 된 에폭시수지조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 에폭시 수지조성물은 고무라텍스중에 무기질 미세입자를 균일하게 분산시켜서 제조된 고무미세입자를 에폭시수지와 균일하게 혼합시킨 다음 건조시켜서 제조할 수 있다. 이때 본 발명의 에폭시수지조성물에서 수지중에 분산되어 있는 고무미세입자의 크기가 충분히 작아서 공지의 수지조성물에서 관찰되었던 수지와 고무입자와의 계면에 있어서 파괴를 일으키지 않고, 고무입자표면에 무기질 미세입자가 부착되므로 시간이 경과함에 따라 입자가 용해되어 소실되는 문제가 없게 되며, 그 입자는 충분히 외부응력을 흡수할 수 있어서 얻어진 경화물이 충분한 강인성을 갖게되어 부서지는 결점이 없게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 에폭시수지조성물은 상온 경화형이나 가열경화형등의 각종 경화제와 포함하여 고 박리강도가 필요한 접착제나 고 강인성이 필요한 성형재료등으로 이용하게 된다.

고무의 미세입자를 제조하는데 사용되는 고무라텍스는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR)라텍스, 스티렌-부타디엔 고무(SBR)라텍스, 천연고무(NR)라텍스 등 천연이나 합성 고무라텍스가 바람직하고, 라텍스중의 고무 1차 입자의 입경이 약 0.01-5 μ m정도인 것이 좋으며, 특히 그의 성능상 NBR라텍스, 특히 카르복실화 NBR라텍스가 좋은 바, 예를 들면 Crosline NA-11(일본의 Takeda Chemical Industries, Ltd.제조), Cheimingum 550(미국의 Goodyear Co. 제조) 및 Lacstar 6541G(일본의 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제조)등의 카르복실화 NBR 라텍스와 Nipol 1562와 1577(일본의 Nippon Zeon Co., Ltd 제조) 및 Chemigum 61A(미국 Goodyear Co.제조) 등의 NBR라텍스가 바람직하게 사용된다.

그리고 무기질 미세분말로는 규산 또는 규산염(예를 들어, 무수규산, 함유규산등), 활석, 탄산칼슘, 카본블랙등과 같이 물에 불용성인 무기질 미세분말을 들 수 있고 입경이 약 0.01~15 μ m 정도인 것이 바람직한 바, 예를 들면 Carplex #80(일본의 Shionogi Co., Ltd. 제조), Nipsil VN₃(함수규산, 일본의 Nippon Silica K.K. 제조), Aerosil #200(무수규산, 일본의 Nippon Aerosil K.K.제조), Hisil(함수규산, 미국의 PPG제조), Asahi #80(카본블랙, 일본의 Asahi Carbon K.K. 제조), Talc SW(활석, 일본의 Asada Seifun K.K 제조)등이 사용되며, 이러한 무기질 미세분말을 사용하게 되면, 얻어진 입자의 성능상의 관점에서 우수한 특성을 갖는 고무의 미세입자를 얻을 수 있으므로 바람직하다.

본 발명에서 이용되는 고무의 미세입자는 고무라텍스의 고형성분 100중량부당 바람직하기로는 30 내지 300중량부, 더욱 바람직하기로는 40 내지 80중량부의 양으로 물에 불용성인 무기질 미세분말을 고무라텍스에 첨가시키고, 예를 들어 스테러(stirrer), 호모믹서(homomixer) 또는 분산믹서(dispersion mixer)등을 이용하는 통상의 방법으로 혼합물을 교반혼합시켜서 그 미세분말이 라텍스 내에 균일하게 분산되도록 하여서 제조될 수 있다. 그런 다음에 그 고무라텍스와 무기질 미세분말 혼합물을 예를 들어 분무건조법, 프래시 건조법 및 카본 블랙공침전법등의 방법으로 건조시켜서 고무의 미세입자의 표면에 상기 무기질 미세분말이 부착된 미세입자를 얻게 된다. 그리고 필요에 따라서, 상기 결과 입자를 좀더 분말화시킨후 입경이 바람직하기로는 200 μ m이하(70메쉬 스크린은 통과), 좀더 바람직하기로는 약 50 μ m이하(270메쉬 스크린을 통과)인 미세입자를 체로 쳐서 수집한다.

본 발명의 조성물은, 상기와 같이 하여 얻어진 고무의 미세입자들을 분산믹서, 니이더, 3분밀등을 이용하는 통상의 방법으로 에폭시수지중에 균일하게 혼합분산시켜서 얻어지게 되는 바, 혼합비율은 상기 입자의 외부응력흡수성능이라는 관점에서 에폭시수지 100중량부에 대해서 고무의 미세입자들을 고무고형성분으로서 1 내지 6중량부로 혼합시키는 것이 바람직하다.

사용되는 에폭시수지로는 특히 한정된 것은 없으나 통상적으로 사용되는 것이 좋은 바, 예를 들어, Epikote 828과 871(미국의 Shell Chemical 제조), Epilone 830(일본의 Dainippon Ink and Chemical, Inc. 제조), DEW 431과 732(미국의 Dow Chemical 제조), Eponite 028(일본의 Nitto Kasei Kogyo K.K. 제조), EPU-6(일본의 Asahi Denka Kogyo K.K. 제조)등이 사용될 수 있다.

본 발명에서는 얻어진 에폭시수지조성물을 필요에 따라 80-150 $^{\circ}$ C의 온도에서 1 내지 24시간동안 가열처리시킬 수 있는 바, 이와 같이 가열처리된 조성물은 그의 적용시 처짐을 방지하고 경화후 박리강도를 좀더 향상시킬 수 있는 향상된 특성을 나타내며, 이 조성물을 물속에 적용시킬 때도 물의 작용에 의해 상기 조성물이 피착체로부터 부상되는 것이 방지될 수 있다.

또한, 에폭시수지의 일부와 고무의 미세입자를 혼합하여 이것을 상기와 같은 가열처리를 실시한 후, 이 가열처리 혼합물을 남아있는 에폭시수지와 혼합하여도 동일한 효과가 발생하게 된다.

본 발명의 에폭시수지조성물은 통상의 경화제를 배합하여서 사용되게 되는 바, 사용하는 경화제로서는 상온 경화형과 가열경화형 중화제가 바람직한다, 예를 들면 메틸나딕 안하이드라이드, 도데세닐 석시닉 안하이드라이드, 테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드, 헥사하이드로프탈릭 안하이드라이드, 메틸-엔도메틸렌테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드, 무수메틸렌 글리콜 트리멜리테이트, 메틸 테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드 및 메틸 헥사하이드로프탈릭 안하이드라이드 등의 산무수물, 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 2-에틸-4-메틸-이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헨타데실이미다졸, 1-벤질-2-메틸-이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸-이미다졸트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다조릴-(1')]-에틸-S-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다조릴-(1')]-에틸-S-트리아진, 2,4-디아미노-6-2'-에틸-4'-메틸이미다조릴-(1')-에틸-S-트리아진, 1-시아노에틸-2-에틸-4-에틸-이미다졸트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸트리멜리테이트, 1-도데실-2-메틸-3-벤조일이미다졸리움 클로라이드, 1,3-디벤질-2-메틸이미다졸리움 클로라이드등의 이미다졸유도체, 디시안디아미드 또는 그의 유도체; 세바스산 디하이드라자이드등의 유기 디하이드라자이드, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아등의 요소유도체; 폴리아미도아민; 변성폴리아민, 플루오로보론-모노에틸아민 착화합물등이 있다. 이러한 경화제의 배합량은 조성물의 용도와 사용되는

경화제의 종류에 따라서 적당량을 선택할 수가 있으나 통상 에폭시 수지 100중량부에 대해서 경화제를 5 내지 150중량부로 배합시키는 것이 좋다.

본 발명의 조성물은 필요에 따라서 탄산칼슘, 활석, 점토, 석면, 운모, 카본블랙, 규산, 규산염, 유기 벤토나이트, 알루미늄분말, 철분말, 구리분말등의 충전제, Eponit 017(일본의 Nitto Kasei K.K. 제조의 에폭시수지), Cardura E(미국의 Shell Chemical 제조의 에폭시수지)등의 반응성 희석제, 디부틸 프탈레이트, 트리크레실 포스페이트, 크실렌 수지등의 비반응성 희석제, 그밖의 각종 희석제, 레드 옥사이드, 산화크롬, 카드뮴 옐로우등의 안료, 크롬산금속염, 축합인산 알루미늄, 바륨 보레이트등의 방청제등의 각종 첨가제를 배합시키는 것도 바람직하다.

이하 본 발명을 제조예와 실시예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같고, 본 발명이 반드시 다음의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[제조예]

392중량부 및 평균입경이 0.016 μ m인 함수 규산 168부를 볼밀에서 12시간동안 혼합하여 함수규산의 수성분산액을 얻는다. 이러한 수성분산액을 스테러에서 교반하고 여기에 평균 1차 입경이 0.2 μ m이고 고품분이 40중량%인 카르복실화 NBR라텍스(일본의 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제조) 240중량부를 첨가하고 10분간 계속하여 교반시킨다. 이 혼합물을 입구온도가 100 $^{\circ}$ C이고 출구온도가 100 $^{\circ}$ C이며 디스크 회전수가24,000r.p.m인 조건하에서 분무건조기를 이용하여 건조시킨 후 80메쉬를 통과시켜서 고무입자의 표면에 규산미세분말이 부착된 입경이 177 μ m이하이고, 입자중의 평균 고무성분이 36.4중량%인 미세고무입자를 얻게 된다.

[실시예 1]

에폭시수지(Shell Chemical사 제품인 Epikote 828)100중량부와 상기 제조예에서 얻어진 미세입자 11중량부 및 무수규산과 같은 충전제 5중량부를 3분 밀을 이용하여 균일하게 혼합하여서 본 발명의 에폭시수지조성물을 얻는다.

[실시예 2]

에폭시수지(Epikote 828) 75중량부를 스테러에서 교반시키면서 상기 제조예에서 얻어진 미세입자 13.2중량부를 첨가하고, 이 혼합물을 교반시키면서 충분히 혼합한 후 120 $^{\circ}$ C의 온도에서 4시간동안 가열처리하여 가열처리 조성물을 얻는다.

상기와 같이 하여 얻은 가열처리조성을 60중량부와 에폭시수지(Epikote 828) 50중량부 및 무수규산과 같은 충전제 5중량부를 3분밀에서 균일하게 혼합하여 된 발명의 에폭시수지조성물을 얻는다.

[실시예 3]

상기 실시예 2에서와 같은 방법으로하여 가열처리조성물을 얻는다. 이와 같이하여 얻은 조성물 60중량부에 에폭시수지 50중량부(Epikote 828 20중량부와 EPU(일본 Asahi Denka Kogyo K.K 제조) 30중량부)와 무수규산 같은 충전제 5중량부를 첨가하고 이 혼합물을 3분밀에서 균일하게 혼합하여 본 발명의 조성물을 얻는다.

[실시예 4]

상기 실시예 1에서 얻은 조성물 116중량부에 디시안디아미드 5중량부 및 3-(3,4-디글로로페닐)-1,1-디메틸우레아 5중량부를 첨가하고, 이 혼합물을 3분밀에서 충분히 혼합시켜서 경화제를 함유하는 본 발명의 조성물을 얻는다.

[실시예 5]

상기 실시예 2에서 얻은 조성물 115중량부에 디시안디아미드 5중량부와 3-(3,4-디글로로페닐)-1,1-디메틸우레아 5중량부를 첨가하고, 이 혼합물을 3분밀에서 충분히 혼합시켜서 경화제를 함유하는 본 발명의 에폭시수지조성물을 얻는다.

[실시예 6]

상기 실시예 2에서 얻은 조성물 115중량부에 디시안디아미드 5중량부와 이미다졸 경화제 (C₁₇Z, 일본의 Shikoku Kasei K.K.제조) 4중량부를 첨가하고, 이 혼합물을 3분밀에서 혼합하여 경화제를 함유하는 본 발명의 에폭시 수지조성물을 얻는다.

[실시예 7]

상기 실시예 3에서 얻은 조성물 115중량부에 디시안디아미드 5중량부와 이미다졸 경화제 (C₁₇Z) 4중량부를 첨가하고 이 혼합물을 3분밀에서 잘 혼합하여 경화제를 함유하는 본 발명의 에폭시 수지조성물을 얻는다.

상기 실시예 4-7에서 얻어진, 경화제를 함유하는 에폭시 수지조성물에 대해서 다음과 같은 성능시험을 하였다.

(1) 전단력시험

JIS G 3141의 강판(1.6 \times 25 \times 150mm)의 표면을 톨루엔으로 탈지처리하여서 그의 표면에 시험 조성물을 도포한 후 고위에 표면을 상기와 동일하게 탈지처리 시킨 또 다른 강판을 쌓아올리고, 이 적층판에 압력을 가하여(접착면적:3.125cm²), 150 $^{\circ}$ C의 온도에서 30분동안 가열경화하여 시험샘플을 얻는다.

오토그래프(IS-500, 일본의 Shimadzu Corporation제조)를 이용하여 5mm/분의 크로스헤드속도에서 시

형 샘플의 전단력을 측정하였다.

(2) 박리강도시험

JIS G 3141의 강판(0.8×25×150mm)를 이용하여 상기 (1)과 같은 방법으로 시험샘플을 제조하여 (접착면적:25cm²), 오토그래프를 이용하여 200mm/분의 크로스헤드속도에서 90° 박리강도를 측정하였다.

(3) 굴곡시험

금형(5×10×100mm)에 조성물을 흘려보내서 150℃의 온도에서 30분동안 가열경화시켜서 시험샘플을 얻는다. JIS K 6911에 준하여 오토그래프를 이용하여 5mm/분의 굴곡률에서 굴곡강도와 변형량을 측정하였다.

상기 실험의 결과를 다음의 표 1에 나타내었다.

참고로, 에폭시수지(Epikote 828) 100부, 충전제(무수규산) 5부, 디시안디아미드 5부와 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아 5부를 배합하여서 된 조성물(대조용 1)과 에폭시수지 100부(Epikote 8278(70부)와 EPU-6(30부)), 충전제(무수규산) 5부, 디시안디아미드 5부 및 이미다졸 경화제 (C₁₇Z)4부를 배합하여서 된 조성물(대조용 2)에 대해서도 동일한 시험을 실시하였다.

[표 1]

조성물	전단력	박리강도	굴곡강도	변형량
실시에 4	272kg/cm ²	16kg/25mm	-	-
실시에 5	342kg/cm ²	29kg/25mm	9.8kg/cm ²	3.25mm
실시에 6	295kg/cm ²	11kg/25mm	-	-
실시에 7	277kg/cm ²	23kg/25mm	-	-
대조용 1	260kg/cm ²	<2kg/25mm	3.7kg/mm ²	1.25mm
대조용 2	270kg/cm ²	5kg/25mm	-	-

상기 표 1의 결과로부터 명확히 알 수 있듯이, 본 발명의 에폭시 수지조성물은 경화후 박리강도가 대조용조성물보다 훨씬 크며, 굴곡강도와 변형량이 대조용 조성물의 약 3배를 나타내므로, 본 발명의 조성물은 경화후 박리강도와 강인성이 현저하게 향상되었다는 것을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

에폭시수지에다 고무 라텍스내에 무기질 미세입자를 균일하게 분산시킨 후 건조시켜서 얻어지며, 고무 미세입자의 표면에 무기질 미세입자가 균일하게 부착된 고무 미세입자를 균일하게 혼합분산시켜서 된 것을 특징으로 하는 에폭시 수지조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무기질 미세입자는 물에 불용성이고 그의 입경이 약 200μm이하인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 무기질 미세입자는 약 50μm이하인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 고무 미세입자는 그 입경이 약 0.01 내지 5μm인 1차 입자를 함유하는 고무 라텍스내에 물에 불용성인 무기질 미세입자를 분산시켜서 제조된 것으로서, 상기 고무미세입자는 고무 라텍스의 고형성분 100중량부에 대해 30 내지 300중량부의 양으로 사용된 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 무기질 미세입자는 규산, 규산염, 활석, 탄산칼슘 및 카본블랙중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 무기질 미세입자는 규산과 규산염 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 무기질 미세입자는 그 입경이 약 0.01~15μm임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 고무 라텍스는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 라텍스임을 특징으로 하는 고무

조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 고무라텍스는 카르복실화 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 라텍스임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 고무 미세입자는 에폭시수지 100중량부에 대해 고무성분으로서 1 내지 6중량부의 양으로 혼합되어진 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 에폭시수지의 조성물은 80 내지 150℃의 온도에서 1 내지 24시간동안 가열처리된 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 에폭시수지조성물은 경화제가 부가적으로 첨가된 것임을 특징으로 하는 조성물.