



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월11일

(11) 등록번호 10-1942325

(24) 등록일자 2019년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/04 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) *C08K 5/31* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C09D 179/04* (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
C09J 179/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7025183
(22) 출원일자(국제) 2013년01월23일
심사청구일자 2017년11월02일
(85) 번역문제출일자 2014년09월05일
(65) 공개번호 10-2014-0122755
(43) 공개일자 2014년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/022749
(87) 국제공개번호 WO 2013/119388
국제공개일자 2013년08월15일
(30) 우선권주장
61/597,192 2012년02월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02008095850 A1
W02008095837 A1

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
고로디셔 일야
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
페레즈 마리오 에이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
그루테어트 워너 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **부식 방지 코팅**

(57) 요약

벤족사진 성분, 폴리아민 성분 및 오르토-다이하이드록시아릴 성분을 포함하는 경화성 조성물이 개시된다. 본 조성물은 경화되어 코팅, 실란트, 접착제 및 다수의 기타 응용에 유용한 조성물을 생성할 수 있다.

명세서

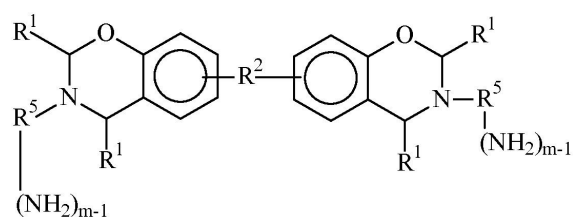
청구범위

청구항 1

- a) 폴리벤족사진,
- b) 폴리아민,
- c) 2개 이상의 오르토-다이하이드록시아릴 기를 가진 올리고머 또는 중합체를 포함하는 오르토-다이하이드록시아릴 성분, 및
- d) 선택적 산 촉매를 포함하는, 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리벤족사진 화합물은 하기 화학식으로 표시되는, 경화성 조성물:



식 중,

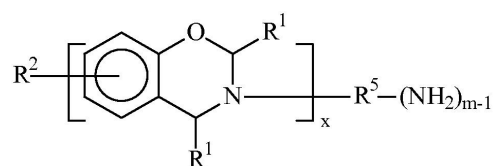
각각의 R^1 은 H 또는 알킬 기이고;

R^2 는 공유 결합, 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

m 은 1 내지 6이고, R^5 는 (헤테로)하이드로카르빌 기임.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리벤족사진은 하기 화학식으로 표시되는, 경화성 조성물:



식 중,

각각의 R^1 은 H 또는 알킬 기이고;

R^2 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

R^5 는 원자가 x 를 갖는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

m 은 1 내지 6이고;

x 는 2 이상임.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리아민은 하기 화학식으로 표시되는, 경화성 조성물:



식 중,

R^{10} 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

p는 2 내지 6이고, 각각의 R^9 는 H 또는 하이드로카르빌 기임.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리아민 화합물의 아민 당량:벤족사진 기의 몰비는 1:2 내지 2:1인, 경화성 조성물.

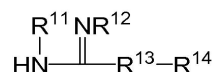
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 오르토-다이하이드록시 아릴 성분은 전체 조성물의 0.5 중량% 내지 20 중량%로 존재하는, 경화성 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리아민은 2 이상의 아민 당량을 갖는 아미딘 화합물이고, 상기 아미딘 화합물은 하기 화학식 XV로 표시되는, 경화성 조성물:

[화학식 XV]



식 중,

각각의 R^{11} 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 14의 알킬 기, 탄소 원자수 3 내지 12의 사이클로알킬 기 또는 고리 원자수 6 내지 12의 아릴 기이고,

각각의 R^{12} 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

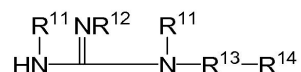
각각의 R^{13} 은 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 고리 원자수 6 내지 12의 아릴렌이고,

R^{14} 는 H 또는 아미드, 에스테르, 니트릴, 니트로, 설파이드, 설폭사이드, 설폰, 다이설파이드, 아자이드, 아이소티오시아네이트, 아민, 하이드록실, 메르캅탄, 에테르, 우레탄, 4차 암모늄 및 포스포늄, 할로젠, 실릴, 실릴옥시로부터 선택되는 작용기이고, 상기 작용기는 수소 또는 알킬 또는 아릴 기로 치환됨.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 폴리아민은 2 이상의 아민 당량을 갖는 구아니딘 화합물이고, 상기 구아니딘은 하기 화학식 XVI로 표시되는, 경화성 조성물:

[화학식 XVI]



식 중,

각각의 R^{11} 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 14의 알킬 기, 탄소 원자수 3 내지 12의 사이클로알킬 기 또는 고리 원자수 6 내지 12의 아릴 기이고,

각각의 R^{12} 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

각각의 R^{13} 은 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 고리 원자수 6 내지 12의 아릴렌이고,

R^{14} 는 H 또는 작용기이고, 상기 작용기는 아마이드, 에스테르, 니트릴, 니트로, 설페이드, 설폭사이드, 설폰, 다이설파이드, 아자이드, 아이소티오시아네이트, 아민, 하이드록실, 메르캅탄, 에테르, 우레탄, 4차 암모늄, 포스포늄, 할로젠, 실릴, 또는 실릴옥시로부터 선택되고, 상기 작용기는 수소 또는 알킬 또는 아릴 기로 치환됨.

청구항 9

금속성 기재 및 상기 기재의 표면 상의 제1항의 경화성 조성물로부터 형성된 경화된 코팅을 포함하는, 물품.

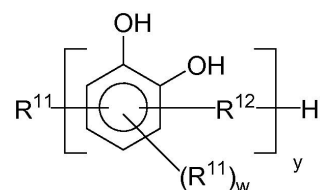
청구항 10

제9항에 있어서, 상기 경화된 코팅에 접합된 플루오로중합체 층을 추가로 포함하는, 물품.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 오르토-다이하이드록시아릴 성분은 하기 화학식으로 표시되는 올리고머 또는 중합체를 포함하는, 경화성 조성물:

[화학식 IV]



식 중, 각각의 R^{11} 은 독립적으로 H, 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴이고, w는 0 내지 4이고;

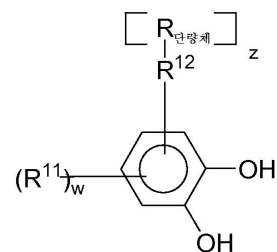
R^{12} 는 2가 하이드로카르빌 기이고,

y는 2 이상임.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 오르토-다이하이드록시아릴 성분은 하기 화학식으로 표시되는 올리고머 또는 중합체를 포함하는, 경화성 조성물:

[화학식 V]



식 중, 각각의 R^{11} 은 독립적으로 H, 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴이고, w는 0 내지 4이고;

R^{12} 는 2가 하이드로카르빌 기이고,

z는 2 이상이고,

$R_{\text{단량체}}$ 는 탄화수소, 알키드, 아크릴, 폴리에스테르, 페놀-포름알데히드 수지로부터 선택되는 중합체 사슬 중 단위

임.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 벤족사진 화합물과, 아민 화합물과 오르토-다이하이드록시아릴 화합물의 혼합물과의 반응으로부터 유도된 신규한 올리고머 및 중합체에 관한 것이다. 이 조성물은 코팅, 실란트(sealant), 접착제 및 다수의 기타 응용에 유용하다.

배경 기술

[0002] 벤족사진 및 벤족사진을 함유하는 조성물은 공지되어 있다 (예를 들어, 이시다(Ishida) 등의 미국 특허 제 5,543,516호 및 제6,207,786호; 문헌[S. Rimdusit and H. Ishida, "Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins", Polymer, 41, 7941-49 (2000)]; 및 문헌[H. Kimura, et al., "New Thermosetting Resin from Bisphenol A-based Benzoxazine and Bisoxazoline", J. App. Polym. Sci., 72, 1551-58 (1999)] 참조).

[0003] 미국 특허 제4,501,864호 (히긴바텀(Higginbottom))는 폴리(3,4-다이하이드로-3-치환-1,3 벤족사진) 및 반응성

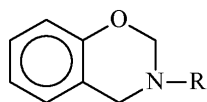
폴리아민을 포함하는 경화성 조성물을 기록하고 있는데, 여기서 폴리아민은 적어도 2작용성이고 그의 반응성 기는 1차 또는 2차 아민이며, 폴리(다이하이드로벤족사진)은 약 1 당량의 1차 아민, 약 1 당량의 페놀 및 약 2 당량의 포름알데히드의 반응 생성물이다.

- [0004] 미국 특허 제7,517,925호 (더셈(Dershem) 등)에는 벤족사진 화합물 및 이로부터 제조된 열경화성 수지 조성물이 기재되어 있다. 상기 조성물은 초소형 전자 제품 패키지 내의 계면에서의 접착성의 증가 및 경화시 낮은 수축성 및 낮은 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion; CTE)에 유용하다고 한다.
- [0005] 미국 특허 제7,053,138호 (마젠디(Magendie) 등)에는 프리프레그(prepreg) 및 라미네이트(laminate)의 제조에 있어서 벤족사진 및 열가소성 또는 열경화성 수지를 포함하는 조성물이 기재되어 있다. 상기 조성물은 유리 전이 온도가 높은 방염 라미네이팅 수지를 생성한다고 한다.
- [0006] 미국 특허 제6,376,080호 (갈로(Gallo))에는 벤족사진 및 복소환식 다이카르복실산을 포함하는 몰딩 조성물을 상기 몰딩 조성물의 경화에 충분한 온도로 가열하고 이럼으로써 폴리벤족사진을 형성하는 것을 포함하는 폴리벤족사진의 제조 방법이 기재되어 있다. 상기 조성물은 경화 후 부피 변화율이 0에 가깝다고 한다.
- [0007] 미국 특허 제6,207,586호 (이시다 등)에는 벤족사진 단량체의 중합체로의 중합이 옥사진 고리를 다른 구조, 예를 들어 선형 중합체 또는 더욱 큰 복소환식 고리로 전환시키는 이온 개환 중합인 것으로 믿어진다고 진술되어 있다.
- [0008] 미국 특허 출원 공개 제2010/312004호 (고로디셔(Gorodisher) 등)는 벤족사진-티올 부가물을 기재하는데, 이를 경화시켜 코팅, 실란트, 접착제, 및 다른 응용에 유용한 조성물을 생성할 수 있다. 유사하게는, 미국 특허 제7,847,034호 (번즈(Burns) 등)는 인성을 향상시키기에 유용한 부가물 및 그러한 강인화 부가물을 사용하는 경화성 조성물을 기재한다.

발명의 내용

- [0009] 본 발명은 벤족사진 성분, 폴리아민 성분 및 오르토-다이하이드록시아릴 성분을 포함하는 신규한 경화성 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 벤족사진 화합물을 1차 또는 2차 폴리아민 성분 및 오르토-다이하이드록시아릴 성분과 반응시키는 단계를 포함하는, 부가물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 조성물은 경화되어 코팅, 실란트, 접착제 및 다수의 기타 응용에 유용한 경화된 조성물을 생성할 수 있다. 본 발명은 경화 시에 접착제, 코팅 및 접합 응용에 유용한, 벤족사진 화합물, 1차 또는 2차 폴리아민 성분 및 오르토-다이하이드록시아릴 성분을 포함하는 경화성 조성물을 추가로 제공한다.
- [0010] 일부 실시 형태에서, 경화된 조성물은 플루오로탄성중합체를 비롯한 플루오로중합체를 위한 프라이머(primer) 또는 접착-촉진 층으로서 유용하다. 기재에는 본 발명의 경화된 벤족사진 코팅이 제공될 수 있으며, 이어서 플루오로중합체의 코팅이 제공될 수 있다. 플루오로중합체를 원위치에서(*in situ*) 경화시켜 벤족사진 코팅에 대한 강한 응집 접합을 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 벤족사진 코팅 조성물의 코팅 및 플루오로중합체의 코팅은 동시에 경화될 수 있다.
- [0011] 다른 실시 형태에서, 경화된 조성물은 내부식성 코팅으로 유용하며, 금속 구조체가 산화 부식되게 되어 결국에는 그 의도된 목적을 이행하지 못하는 경우에 적용된다. 금속 부식에 의한 고장의 예에는 열교환 요소의 열화, 파이프라인 분배 시스템의 부식 및 특히 콘크리트 구조체, 예를 들어 선교 갑판 및 넓은 범위의 현대식 건물을 지지하는 프레임을 보강하는 데 사용되는 강(steel)의 점진적인 붕괴가 포함된다. 본 발명의 벤족사진 조성물은 180℃를 초과하는 것과 같은 높은 작업 온도에 노출되는 기재에 방식성을 제공하는 데 특히 유용하다.
- [0012] 벤족사진 부가물의 제조 방법에서, 폴리아민 성분은 2 이상의 아민 당량을 포함하며, 추가 성분들 각각은 1 이상의 작용성일 수 있다. 벤족사진은 모노- 또는 더욱 고차의 벤족사진일 수 있으며, 오르토-다이하이드록시아릴 성분은 모노- 오르토-다이하이드록시아릴 화합물일 수 있거나 또는 사슬형(*in-chain*) 또는 중합체 사슬로부터의 펜던트형(pendent)의 2개 이상의 오르토-다이하이드록시아릴 기를 갖는 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 1차 아민은 2의 아민 당량을 가지며, 2차 아민은 1의 아민 당량을 가지며 이해될 것이다.
- [0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "벤족사진"은 특징적인 벤족사진 고리를 갖는 화합물 및 중합체를 포함한다. 예시된 벤족사진 기에서, R은 모노- 또는 폴리아민의 잔기이다.

[0014] [화학식 I]



[0015]

[0016] 식 중, R은 (헤테로)알킬 및 (헤테로)아릴 기를 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌 기를 나타낸다.

[0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬" 및 "알킬렌"은 각각 탄소 원자수 1 내지 20의 선형 또는 분지쇄 탄화수소로부터의 1개 및 2개의 수소 원자의 제거 후 남아있는 1가 및 2가 잔기를 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0018] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄, 분지형, 및 환형 알킬 기를 포함하며, 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. "헤테로알킬"은 하기에 기재된 "헤테로(헤테로)하이드로카르빌"의 하위세트(subset)이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부타닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0019] "아릴" 및 "아릴렌"은 5 내지 12개의 고리 원자를 가지며, 저급 알크아릴 및 아르알킬, 저급 알콕시, N,N-다이(저급 알킬)아미노, 니트로, 시아노, 할로 및 저급 알킬 카르복실산 에스테르 - 여기서, "저급"은 C₁ 내지 C₄를 의미함 - 와 같은 치환 방향족을 포함하는 방향족 화합물 (단일 고리와, 다중- 및 융합-고리)로부터의 각각 1개 및 2개의 수소 원자의 제거 후 남아있는 1가 및 2가 잔기를 의미한다.

[0020] 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0021] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기, 및 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 에스테르, 아마이드, 우레아, 우레탄, 및 카르보네이트 작용기를 비롯한 하나 이상의 카테나형(사슬형) 작용기를 선택적으로 함유할 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 비-중합체성 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 그러한 (헤테로)하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에 "알킬", "헤테로알킬", "아릴" 및 "헤테로아릴"에 대해 기재된 것들에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "잔기"는 도식된 화학식에서 부착된 기, 또는 부착된 작용기의 제거 (또는 반응) 후에 남아있는 기의 (헤테로)하이드로카르빌 부분을 정의하는 데 사용된다. 예를 들어, 부티르알데히드, C₄H₉-CHO의 "잔기"는 1가 알킬 C₄H₉-이다. 헥사메틸렌 다이아민, H₂N-C₆H₁₂-NH₂의 잔기는 2가 알킬 -C₆H₁₂-이다. 페닐렌 다이아민 H₂N-C₆H₄-NH₂의 잔기는 2가 아릴 -C₆H₄-이다. 다이아미노-폴리에틸렌 글리콜, H₂N-(C₂H₄O)₁₋₂₀-C₂H₄-NH₂의 잔기는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 폴리에틸렌 글리콜 -(C₂H₄O)₁₋₂₀-C₂H₄-이다.

도면의 간단한 설명

[0023] <도 1>

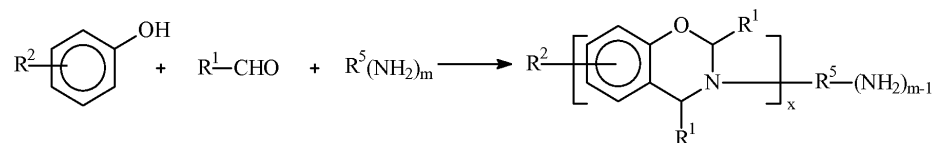
도 1은 실시예 1의 조성물의 동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis)을 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 벤족사진-폴리아민 부가물의 제조에 있어서, 임의의 벤족사진 화합물이 사용될 수 있다. 벤족사진은 페놀계 화합물과, 지방족 알데히드와, 1차 아민 화합물을 조합하여 제조될 수 있다. 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 제5,543,516호 (이시다)는 벤족사진을 형성하는 용매가 없는 방법을 개시한다. 미국 특허 제7,041,772호 (아이자와(Aizawa) 등)는 유기 용매의 존재 하에 페놀 화합물, 알데히드 화합물 및 1차 아민을 반응시켜 벤족사

진 수지를 합성하는 단계 및 생성된 응축수 및 유기 용매를, 가열 및 감압 하에 반응계로부터 제거하는 단계를 포함하는, 벤족사진 수지의 제조 방법을 개시한다. 1작용성, 2작용성 및 더 고차 작용성의 벤족사진을 생성하기에 적합한 다른 반응 도식이 문헌[N.N. Ghosh et al., *Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins: synthesis and properties*, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007), pp. 1344-1391]에 기재되어 있다. 시재료 벤족사진 화합물을 생성하는 한 가지 적합한 방법이 하기 반응 도식에 의해 예시된다:

[0025] [화학식 III]



[0026] 식 중,

[0027] 각각의 R^1 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고,

[0028] R^2 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

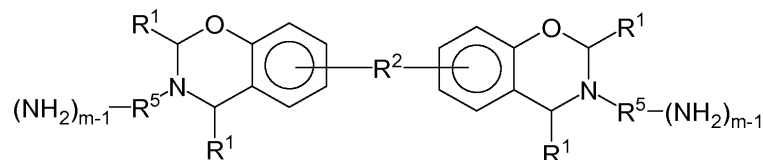
[0029] R^5 는 1차 아미노 화합물, $R^5(\text{NH}_2)_m$ (여기서, m은 1 내지 6임)의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

[0030] x는 1 이상이다. 도시된 자유 아미노 기들은 추가로 반응하여 추가의 벤족사진 기를 생성할 수 있음이 이해될 것이다.

[0031] 단순함을 위해 모노페놀이 예시된다. 모노- 또는 폴리페놀계 화합물이 사용될 수 있다. 페놀계 화합물은 원한다면 제한 없이 추가로 치환될 수 있다. 예를 들어, 페놀계 화합물의 3, 4, 및 5 위치는 수소일 수 있거나, 또는 다른 적합한 치환체, 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 헤테로아르알킬, 알콕시, 알콕시알킬렌, 하이드록시알킬, 하이드록실, 할로알킬, 카르복실, 할로, 아미노, 아미노알킬, 알킬카르보닐옥시, 알킬옥시카르보닐, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐아미노, 아미노카르보닐, 알킬설포닐아미노, 아미노설포닐, 설펜산, 또는 알킬설포닐로 치환될 수 있다. 바람직하게는 벤족사진 고리 형성을 용이하게 하기 위해 하이드록실 기에 대해 오르토(ortho)인 위치 중 적어도 하나는 비치환된다.

[0032] 화학식 III의 R^2 기와 관련하여, 다수의 페놀계 화합물이 고려된다. R^2 는 H일 수 있거나, 바이페닐-유형 페놀계 화합물을 나타내는 공유 결합 "-"일 수 있거나, 또는 R^2 는 아릴 고리들을 연결하는 2가 지방족 기일 수 있다. 예를 들어, R^2 는 일반적으로 다음과 같이 예시되는, 비스페놀-A로부터 유도된 2가 아이소프로필 기일 수 있다:

[0033] [화학식 IV]



[0034] 식 중,

[0035] 각각의 R^1 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고,

[0036] R^2 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

[0037] R^5 는 1차 아미노 화합물, $R^5(\text{NH}_2)_m$ (여기서, m은 1 내지 6임)의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이다. 도시된 자유 아미노 기들은 추가로 반응하여 추가의 벤족사진 기를 생성할 수 있음이 이해될 것이다.

[0038] 페놀계 화합물의 아릴 고리는 도시된 바와 같이 페닐 고리일 수 있거나, 또는 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및

안트라실로부터 선택될 수 있다. 페놀계 화합물의 아릴 고리는 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소, 또는 황을 포함하는 헤테로아릴 고리를 추가로 포함할 수 있으며 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다.

[0041] 1작용성 페놀의 예에는 페놀; 크레졸; 2-브로모-4-메틸페놀; 2-알리페놀 4-아미노페놀; 등이 포함된다. 2작용성 페놀 (폴리페놀계 화합물)의 예에는 페놀프탈레인; 바이페놀, 4-4'-메틸렌-다이-페놀; 4-4'-다이하이드록시벤조페논; 비스페놀-A; 1,8-다이하이드록시아트라퀴논; 1,6-다이하이드록스나프탈렌; 2,2'-다이하이드록시아조벤젠; 레소르시놀; 플루오렌 비스페놀 등이 포함된다. 3작용성 페놀의 예에는 1,3,5-트라이하이드록시벤젠 등이 포함된다.

[0042] 벤족사진 출발물질을 제조하는 데 사용되는 알데히드 반응물에는 포름알데히드; 파라포름알데히드; 폴리옥시메틸렌; 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 일반 화학식 R^1CHO (여기서, R^1 은 H 또는 알킬 기임)를 갖는 알데히드 - 그러한 알데히드들의 혼합물을 포함함 - 가 포함된다. R^1 기는 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, 포화 또는 불포화, 또는 그 조합일 수 있다. 다른 유용한 알데히드에는 크로톤알데히드; 아세트알데히드; 프로피온알데히드; 부티르알데히드; 및 헵탈알데히드가 포함된다.

[0043] 시재료 벤족사진을 제조하는 데 유용한 아미노 화합물은 적어도 하나의 1차 아민 기를 갖는, 치환되거나 비치환된, 1치환, 2치환 또는 더 고도로 치환된 (헤테로)하이드로카르빌 아민일 수 있다. 아민은 지방족 또는 방향족 아민일 수 있다. 이것은 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 또는 헤테로아르알킬과 같은 기로 치환될 수 있다. 예를 들어, 상응하는 반응 온도에 의해 나타나는 바와 같이, 아닐린과 같은 방향족 아민으로부터 유도된 벤족사진은 지방족 아민으로부터 유도된 벤족사진보다 티올 반응물에 대해 덜 반응성인 것으로 관찰되었다.

[0044] 출발 벤족사진 화합물의 제조에 유용한 아민은 하기 화학식:

[0045] [화학식 V]

[0046] $R^5(NH_2)_m$

[0047] 으로 표시되는 것을 포함하며, (헤테로)하이드로카르빌 모노아민 및 폴리아민을 포함한다. R^5 는 m의 원자를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 기일 수 있으며, 적어도 하나의 1차 아민 기를 갖는 모노-, 다이- 또는 더 고도의 아민의 잔기이다. R^5 는 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴일 수 있으며 m은 1 내지 6일 수 있다. R^5 는 바람직하게는 1가 및 다가 (헤테로)하이드로카르빌 (즉, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 아릴 화합물, 또는 대안적으로 1 내지 20개의 산소 헤테로 원자를 갖는 헤테로알킬 및 헤테로아릴을 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌)로부터 선택된다.

[0048] 일 실시 형태에서, R^5 는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 비-중합체성 지방족, 치환족, 방향족 또는 알킬-치환된 방향족 부분(moiety)을 포함한다. 다른 실시 형태에서, R^5 는 펜던트 또는 말단 반응성 $-NH_2$ 기를 갖는, 중합체성 폴리옥시알킬렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리스티렌 또는 폴리실록산 중합체를 포함한다. 유용한 중합체에는, 예를 들어, 아민-말단화된 올리고- 및 폴리- (다이아릴)실록산 및 (다이알킬)실록산 아미노 말단화된 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 및 아미노 말단화된 폴리(알킬렌 옥사이드)가 포함된다.

[0049] 임의의 1차 아민이 사용될 수 있다. 유용한 모노아민에는, 예를 들어, 메틸-, 에틸-, 프로필-, 헥실-, 옥틸-, 도데실-, 다이메틸-, 메틸에틸-, 및 아닐린이 포함된다. 용어 "다이- 또는 폴리아민"은 2개 이상의 1차 아민 기를 포함하는 유기 화합물을 지칭한다. 지방족, 방향족, 치환족, 및 올리고머성 다이- 및 폴리아민이 모두 본 발명을 실시하는 데 유용한 것으로 생각된다. 유용한 다이아민 또는 폴리아민의 부류의 대표적인 것은 4,4'-메틸렌 다이아닐린, 3,9-비스-(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 및 폴리옥시에틸렌다이아민이다. 유용한 다이아민에는 N-메틸-1,3-프로판다이아민; N-에틸-1,2-에탄다이아민; 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올; 펜타에틸렌헥사아민; 에틸렌다이아민; N-메틸에탄올아민; 및 1,3-프로판다이아민이 포함된다.

[0050] 유용한 폴리아민의 예에는 3개 이상의 아미노 기 (여기서, 3개의 아미노 기 중 적어도 하나는 1차이고, 나머지는 1차, 2차, 또는 그 조합일 수 있음)를 갖는 폴리아민이 포함된다. 예에는 $H_2N(CH_2CH_2NH)_{1-10}H$,

$H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$, $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$, $H_2N(CH_2)_3NHCH_2CH=CHCH_2NH(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$, $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$, $C_6H_5NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$, 및 $N(CH_2CH_2NH_2)_3$, 및 중합체성 폴리아민, 예를 들어, 에틸렌이민 (즉, 아지리딘)의 선형 또는 분지형 (덴드리머(dendrimer) 포함) 단일중합체 및 공중합체가 포함된다. 다수의 그러한 화합물은 예를 들어, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company) 또는 미국 코네티컷주 워터버리 소재의 팔츠 앤드 바우어, 인크.(Pfaltz and Bauer, Inc.)와 같은 일반적인 화학물질 공급처로부터 얻어질 수 있거나, 또는 입수가능하다.

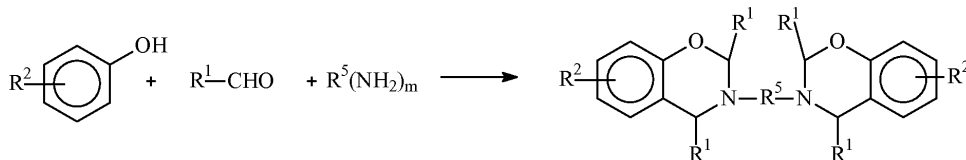
[0051] 방금 거론된 것들과 같은, 다수의 다이- 및 폴리아민은 구매가능하며, 예를 들어, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헌츠맨 케미칼(Huntsman Chemical)로부터 입수가능한 것들이다. 가장 바람직한 다이- 또는 폴리아민에는 지방족 다이- 및 트리아민 또는 지방족 다이- 또는 폴리아민 및 더욱 구체적으로는 2 또는 3개의 1차 아미노기를 갖는 화합물, 예를 들어, 에틸렌 다이아민, 헥사메틸렌 다이아민, 도데칸다이아민 등이 포함된다.

[0052] 다른 유용한 아민에는 아미노산, 예를 들어, 글리신, 알라닌, 및 류신, 및 이들의 메틸 에스테르, 아미노알코올, 예를 들어, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 및 4-아미노부탄올, 에틸렌 글리콜과 다이에틸렌 글리콜을 포함하는 폴리아미노에테르 (예를 들어, 제파민(Jeffamine™) 다이아민), 및 알케닐 아민, 예를 들어, 다이알릴아민 및 알릴메틸아민이 포함된다.

[0053] 많은 실시 형태에 있어서, 화학식 V의 아민은 방향족-함유 아민으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 즉 R^5 는 아릴, 알킬아릴 또는 아르알킬 기이다. 이러한 벤족사진 - 폴리아민 부가물은, 폴리아민이 방향족 기를 가질 경우, 일반적으로 더욱 높은 온도에 노출될 때 성능을 갖는다.

[0054] 모노아민은 알데히드 및 페놀계 화합물과 함께 고리화되어 모노-벤족사진 화합물을 생성하는 반면 다이- 또는 더 고도의 아민은 고리화되어 다이- 및 폴리- 벤족사진 화합물을 생성한다는 것이 이해될 것이다: 예를 들어, 다이아민 (하기 도식 VI에서, $m = 2$)은 다이-벤족사진을 생성할 것이다.

[0055] [화학식VI]



[0056]

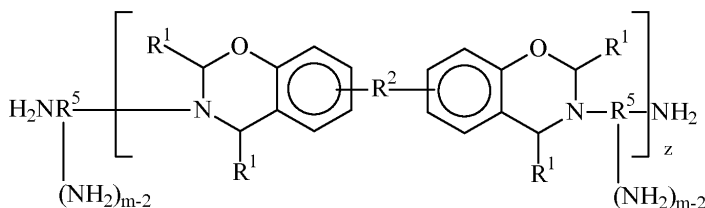
[0057] 식 중, 각각의 R^1 은 H 또는 알킬 기이며, R^1 은 지방족 알데히드의 잔기이고;

[0058] R^2 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

[0059] R^5 는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

[0060] m 은 2이다.

[0061] 폴리아민 및 폴리페놀이 상기 제조에서 사용될 경우, 폴리벤족사진이 생성될 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "폴리벤족사진"은 2개 이상의 벤족사진 고리를 갖는 화합물을 말할 것이다. 용어 "폴리(벤족사진)"은 벤족사진 화합물의 산-축매된 개환 및 단일중합에서 생기는 중합체를 말할 것이다.



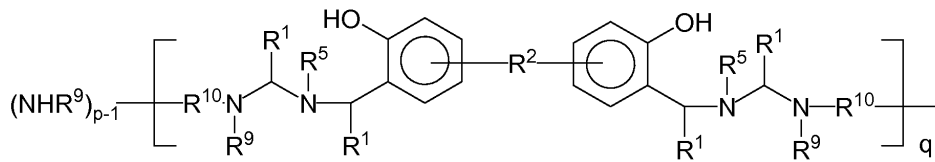
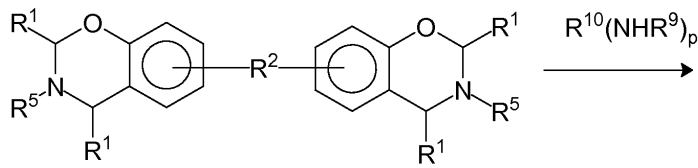
[0062]

[0063] 식 중,

- [0064] 각각의 R^1 은 H 또는 알킬 기이고;
- [0065] R^2 는 공유 결합, 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;
- [0066] m은 2 내지 4이고;
- [0067] z는 2 이상이고;
- [0068] R^5 는 1차 다이아미노 화합물의 2가 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이다.
- [0069] 벤족사진 고리는 폴리아민 화합물에 의해 개환된다. 유용한 아민 화합물은 하기 화학식 XII:
- [0070] [화학식 XII]
- [0071] $R^{10}(NHR^9)_p$
- [0072] 로 표시되는 1차 및 2차 아민에 상응하며, 1차 및 2차 (헤테로)하이드로카르빌 모노아민 및 폴리아민을 포함한다. R^{10} 은 원자가 p의 (헤테로)하이드로카르빌 기일 수 있으며, 적어도 하나의 1차 아민 기를 갖는 모노-, 다이- 또는 더 고차의 아민의 잔기이다. R^{10} 은 2가 이상의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴, 또는 알크아릴 및 아르알킬을 비롯한 이들의 조합일 수 있으며, p는 2 내지 6이다. R^{10} 은 바람직하게는 1가 및 다가 (헤테로)하이드로카르빌 (즉, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 아릴 화합물, 또는 대안적으로 1 내지 20개의 산소 헤테로 원자를 갖는 헤테로알킬 및 헤테로아릴을 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌)로부터 선택된다. 각각의 R^9 는 독립적으로 H 또는 하이드로카르빌 기이며, 이는 아릴 및 알킬을 포함한다.
- [0073] (상기) 벤족사진의 제조에 사용되는 동일한 아민들 중 많은 것은 또한 개환 반응에서 유용할 것임이 당업자에게 명백할 것이다. 많은 실시 형태에서, 화학식 XII의 아민은 알크아릴 및 아르알킬을 비롯한 방향족 아민인 것이 바람직하다.
- [0074] 일부 실시 형태에서, 폴리아민 화합물은 2 이상의 아민 당량을 갖는 아미딘 화합물 또는 구아니딘 화합물로부터 선택될 수 있다. 그러한 화합물은 하기 화학식 XV 또는 XVI로 표시된다:
- [0075] [화학식 XV]
- [0076]
$$\begin{array}{c} R^{11}NR^{12} \\ | \\ HN-C= \\ | \\ R^{13}-R^{14} \end{array}$$
- [0077] 또는
- [0078] [화학식 XVI]
- [0079]
$$\begin{array}{c} R^{11}NR^{12} \quad R^{11} \\ | \quad \quad | \\ HN-C= \quad N-C= \\ | \quad \quad | \\ R^{13}-R^{14} \end{array}$$
- [0080] 식 중,
- [0081] 각각의 R^1 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 14의 알킬 기, 탄소 원자수 3 내지 12의 사이클로알킬 기 또는 고리 원자수 5 내지 12의 아릴 기이고,
- [0082] 각각의 R^{12} 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;
- [0083] 각각의 R^{13} 은 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 고리 원자수 5 내지 12의 아릴렌이고,
- [0084] R^{14} 는 H 또는 아미드, 에스테르, 니트릴, 니트로, 설파이드, 설폭사이드, 설폰, 다이설파이드, 아자이드, 아이소티오시아네이트, 아민, 하이드록실, 메르캡탄, 에테르, 우레탄, 4차 암모늄 및 포스포늄, 할로젠, 실릴, 실릴옥시 등으로부터 선택되는 작용기이고, 치환기를 필요로 하는 작용기는 적절한 경우 수소 또는 알킬 또는 아릴 기로 치환된다. 예를 들어, R^{14} 가 에테르일 경우, 에테르는 R^{13} 기로 치환되어 $-O-R^{13}$ 기를 생성할 수 있다. R^{14}

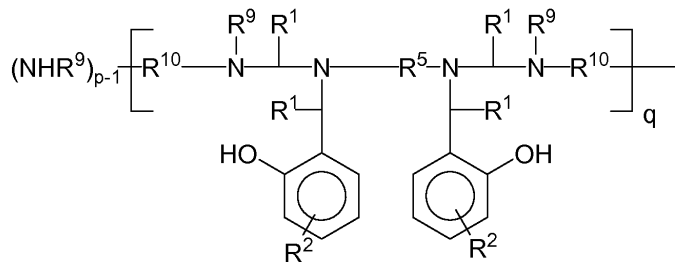
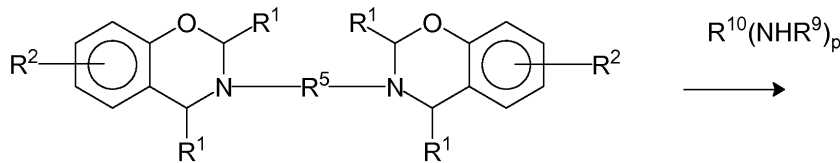
가 아미드일 경우, 아미드는 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^{13})_2$ 로 나타낼 수 있다.

[화학식 XIII]



또는

[화학식 XIV]



식 중,

각각의 R^1 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고,

R^2 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

R^5 는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

R^{10} 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

R^9 는 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기이고;

p는 1 내지 6이고;

q는 1 이상, 바람직하게는 2 이상이다.

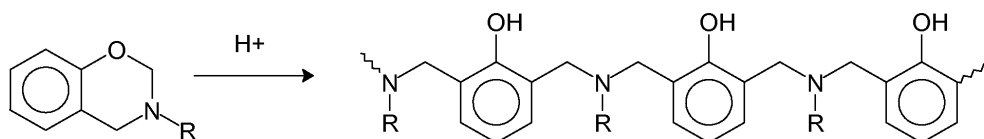
아민 화합물과 벤족사진 화합물의 혼합물은 아민 기 대 벤족사진 기의 몰비가 2:1 내지 1:10, 바람직하게는 1:1 내지 1:2가 되도록 하는 양으로 사용된다. 1차 아민은 2 몰당량을 가지며 2차 아민은 1 몰당량을 가짐이 이해될 것이다.

원한다면, 산 촉매를 사용하여 벤족사진의 개환을 촉진할 수 있다. 루이스산(Lewis acid) 및 브뢴스테드산

(Brönsted acid)은 벤족사진 부가물의 아민 경화를 가속화하며, 이는 더욱 낮은 중합 개시 온도 및 경화에 상응하는 발열 피크의 온도의 감소가 나타내는 바와 같다. 적합한 산 촉매는 무기 강산, 예를 들어 염산, 황산, 인산 등; 및 유기 산, 예를 들어 아세트산, 파라-톨루엔 설폰산 및 옥살산을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 산 촉매는 벤족사진 반응물의 양에 대해 2 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다.

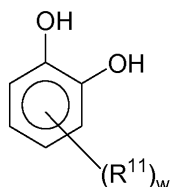
[0100] 일부 실시 형태에서, 하기에 예시된 바와 같이, 미반응 벤족사진은 단일중합하여 벤족사진/아민 부가물과 폴리(벤족사진)의 동연적(coextensive) 혼합물 또는 중합체 네트워크를 형성할 것이므로, 과량의 벤족사진을 갖는 것이 바람직하다. 그러한 실시 형태에서, 벤족사진 기 대 아민 기와 에폭시 기의 합계의 몰량 비는 약 1.1:1 내지 50:1이다. 일반적으로, 방향족 아민 (R = 아릴)으로부터 유도된 벤족사진은 지방족 아민보다 더욱 쉽게 단일중합된다. 초강산(Superacid), 예를 들어 펜타플루오로안티몬산이 벤족사진의 단일중합의 초래에 사용될 수 있다.

[0101] [화학적 XIII]



[0102] 본 경화성 조성물은 오르토-다이하이드록시아릴 성분을 추가로 포함하며, 이는 모노카테콜 또는 폴리카테콜을 포함한다. "폴리카테콜" 분자는 하나 초과와 o-다이하이드록시아릴 부분을 함유하며, 상기 부분들은 유기 연결체(connecting link)에 의해 연결되는 것으로서, 이는 부분들, 예를 들어 포화 유기 기 (예를 들어, 알킬, 사이클로알킬) 사이에 전자적 상호작용을 제공하지 않는다. 이 기는 비스-카테콜을 포함한다. 그러한 화합물들을 경화성 벤족사진 조성물에 첨가하면 기재에 대한 상기 조성물의 접착성이 유의하게 향상됨이 밝혀졌다. 그러한 화합물은 금속 기재에서 킬레이팅제로서 기능한다고 믿어진다. 오르토-다이하이드록시 아릴 성분은 전체 조성물의 0.5 중량% 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 1 중량% 내지 10중량%로 존재한다.

[0104] 유용한 모노카테콜은 하기 화학식으로 표시된다:



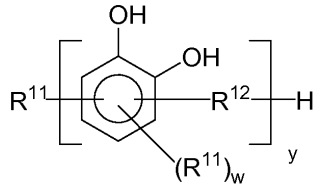
[0105] 식 중, 각각의 R^{11} 은 독립적으로 H, 또는 C_1 - C_{12} 알킬 또는 아릴이고, w는 0 내지 4이다.

[0107] 경화성 조성물에서 유용한 적합한 오르토-다이하이드록시아릴 화합물의 예에는 카테콜 및 치환 카테콜로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 치환기의 예에는 알킬 알콕시, 아릴, 할로젠, 및 반응을 간섭하지 않는 다른 치환기가 포함된다. 구체적인 예에는 메틸카테콜, (tert)부틸카테콜, 에틸카테콜, 아이소프로필카테콜, 부틸카테콜, (tert)부틸카테콜, 아밀카테콜, (tert)아밀카테콜, 벤질카테콜, 페네틸카테콜, 페닐카테콜, 플루오로카테콜, 클로로카테콜, 브로모카테콜, 메톡시카테콜, 에톡시카테콜, 포르밀카테콜, 알릴카테콜, 오르토-다이하이드록시나프탈렌이 포함된다. 다른 유용한 오르토-다이하이드록시아릴 화합물은 1,2- 및 2,3-다이하이드록시나프탈렌, 및 상응하는 더욱 고차의 오르토-다이하이드록시아릴 화합물을 포함한다.

[0108] 또한 오르토-다이하이드록시아릴 화합물은 오르토-다이하이드록시아릴 기를 갖는 올리고머 및 중합체를 포함할 수 있다. 이는 카테콜, 알데히드, 예를 들어 포름알데히드, 및 선택적 모노페놀로부터 유도된 노볼락 수지를 포함한다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,559,513호 (커크(Kirk) 등)를 참조할 수 있다.

[0109] 2개 초과와 카테콜 기를 함유하는 분자는, 상기 카테콜들 사이의 연결 결합체(linkage)가 상기 요건을 충족시키기만 한다면, 또한 허용가능하다. 따라서, 화학식 IV 및 화학식 V에는 본 발명에서 유용한 올리고머 또는 중합체가 예시되어 있다:

[0110] [화학식 IV]



[0111]

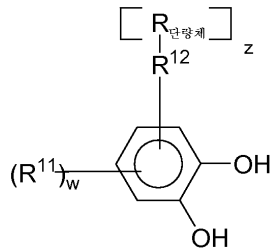
[0112] (식 중, 각각의 R^{11} 은 독립적으로 H, 또는 C_1 - C_{12} 알킬 또는 아릴이고, w 는 0 내지 4이고;

[0113] R^{12} 는 2가 하이드로카르빌 기이고,

[0114] y 는 2 이상임);

[0115] 또는

[0116] [화학식 V]



[0117]

[0118] (식 중, 각각의 R^{11} 은 독립적으로 H, 또는 C_1 - C_{12} 알킬 또는 아릴이고, w 는 0 내지 4이고;

[0119] R^{12} 는 2가 하이드로카르빌 기이고,

[0120] z 는 2 이상이고,

[0121] $R_{\text{단량체}}$ 는 탄화수소, 알키드, 아크릴, 폴리에스테르, 페놀-포름알데히드 수지 등으로부터 선택되는 중합체 사슬 중 단위임).

[0122] 다수의 비스-카테콜, 예를 들어 노르다이하이드로구아아레트산은 구매가능하다. 다른 유용한 카테콜이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,902,667호 (휘트콤(Whitcomb))에 개시되어 있다.

[0123] 벤족사진 조성물은 에폭시 수지를 추가로 포함할 수 있으며, 이는 경화된 코팅의 내수분성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 조성물에서 이용될 수 있는 폴리에폭시 화합물은 지방족 및 방향족 폴리에폭사이드 둘 모두를 포함하지만, 글리시딜 지방족 에폭사이드가 바람직하다. 방향족 폴리에폭사이드는 하나 이상의 방향족 고리 구조, 예를 들어 벤젠 고리, 및 하나 초과와 에폭시 기를 함유하는 화합물이다. 바람직한 방향족 폴리에폭사이드는 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르 (예를 들어, 비스페놀 A 유도체 수지, 에폭시 크레졸-노볼락 수지, 비스페놀 F 유도체 수지, 에폭시 페놀-노볼락 수지) 및 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르를 포함한다. 가장 바람직한 방향족 폴리에폭사이드는 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르이다.

[0124] 본 발명의 조성물에서 이용될 수 있는 지방족 폴리에폭사이드의 대표적인 예에는 3',4'-에폭시사이클로헥실메틸 - 3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실옥시탄, 2-(3',4'-에폭시사이클로헥실)-5, 1H-스피로-3 H 4 H- 에폭시사이클로헥산-1,3-다이옥산, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 리놀레산 이량체의 다이글리시딜 에스테르, 1,4-비스(2,3-에폭시프로폭시)부탄, 4-(1,2-에폭시에틸)-1,2-에폭시사이클로헥산, 2,2-비스(3,4-에폭시사이클로헥실)프로판, 수소화 4,4'-다이하이드록시다이페닐-다이메틸메탄 또는 글리세롤과 같은 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0125] 본 발명의 조성물에 이용될 수 있는 방향족 폴리에폭사이드의 대표적인 예에는 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르, 예를 들어, 프탈산 다이글리시딜 에스테르, 아이소프탈산 다이글리시딜 에스테르, 트라이멜리트산 트라이글리시딜 에스테르, 및 파이로멜리트산 테트라글리시딜 에스테르, 및 이들의 혼합물;

N-글리시딜아미노벤젠, 예를 들어 N,N-다이글리시딜벤젠아민, 비스(N,N-다이글리시딜-4-아미노페닐)메탄, 1,3-비스(N,N-다이글리시딜아미노)벤젠, 및 N,N-다이글리시딜-4-글리시딜옥시벤젠아민, 및 이들의 혼합물; 및 다가 페놀의 폴리글리시딜 유도체, 예를 들어, 2,2-비스-(4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐)프로판, 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 예를 들어 테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 파이로카테콜, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 다이메틸 메탄, 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸다이페닐 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 메틸 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 사이클로헥산, 4,4'-다이하이드록시-3,31-다이메틸다이페닐 프로판, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 설펜, 및 트리스-(4-하이드록시페닐)메탄, 노블락 (산 촉매의 존재 하에서의 1가 또는 다가 페놀과 알데히드의 반응 생성물)의 폴리글리시딜 에테르, 및 미국 특허 제3,018,262호 및 미국 특허 제3,298,998호에 기재된 유도체와, 문헌[Handbook of Epoxy Resins by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)]에 기재된 유도체, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

- [0126] 폴리에폭시 화합물의 바람직한 부류는 다가 알코올의 폴리글리시딜 에테르, 특히 폴리페놀이다. 글리시딜 에폭시 화합물은 일반적으로 아민에 대하여 지환족 에폭시 화합물보다 더 큰 반응성을 갖는다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 일반적으로 에폭시 화합물은 에폭시 당량(equivalent weight; EW)이 170 내지 약 4,000, 바람직하게는 170 내지 1,000이다. 에폭사이드 당량 (EW)은 1 g의 당량의 에폭시 (옥시란) 작용기를 함유하는 에폭시 작용성 화합물의 그램 단위의 중량으로서 정의된다.
- [0127] 에폭시 수지는 벤족사진 작용기의 몰에 대하여 5 내지 25%의 몰당량의 에폭시 작용기의 양으로 벤족사진 성분과 배합될 수 있다.
- [0128] 착색제, 연마 과립(abrasive granule), 산화방지 안정제(anti-oxidant stabilizer), 열분해 안정제, 광안정제, 전도성 입자, 점착성 부여제(tackifier), 유동제(flow agent), 점증제(bodifying agent), 소광제(flatting agent), 불활성 충전제, 결합제, 블로잉제(blowing agent), 살진균제, 살균제, 계면활성제, 가소제, 고무 강인화제(rubber toughener), 및 본 기술 분야의 숙련자에게 알려진 기타 첨가제와 같은 보조제(adjunct)가 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 이들은 또한 무기 및 유기 충전제와 같이 실질적으로 비반응성일 수 있다. 이러한 보조제는 존재하는 경우, 의도된 목적을 위해 효과적인 양으로 첨가된다.
- [0129] 적합한 충전제 재료의 예에는 실리카-기재 충전제, 보강재 등급의 카본 블랙, 점토 및 임의의 비율의 임의의 이들의 임의의 조합이 포함된다. 이러한 충전제는 하기에 더 상세하게 기재되어 있다.
- [0130] 일부 실시 형태에서, 강인화제(toughening agent)가 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 강인화제로는 고무질 상 및 열가소성 상 둘 모두를 갖는 중합체 화합물, 예를 들어 중합된, 다이엔, 고무질 코어(core) 및 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 셸(shell)을 갖는 그래프트 중합체; 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 셸을 갖는 고무질, 폴리아크릴레이트 코어를 갖는 그래프트 중합체; 및 자유 라디칼 중합성 단량체 및 공중합성 중합체성 안정제로부터 에폭사이드 중에서 원위치에서 중합된 탄성중합체 입자가 있다.
- [0131] 첫 번째 유형의 유용한 강인화제의 예에는 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 모노비닐 방향족 탄화수소, 또는 그 혼합물의 셸이 그래프팅된, 중합된 다이엔 고무질 골격 또는 코어를 갖는 그래프트 공중합체, 예를 들어, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제3,496,250호 (체르빈스키(Czerwinski))에 개시된 것이 포함된다. 바람직한 고무질 골격은 중합된 부타다이엔, 또는 부타다이엔과 스티렌의 중합된 혼합물을 포함한다. 중합된 메타크릴산 에스테르를 포함하는 바람직한 셸은 저급 알킬 (C_1 - C_4) 치환된 메타크릴레이트이다. 바람직한 모노비닐 방향족 탄화수소는 스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐자일렌, 에틸비닐벤젠, 아이소프로필스티렌, 클로로스티렌, 다이클로로스티렌, 및 에틸클로로스티렌이다. 그래프트 공중합체는 촉매를 피독시키는 작용기를 포함하지 않는 것이 중요하다.
- [0132] 두번째 유형의 유용한 강인화제의 예는 코어 또는 골격이 유리 전이 온도가 약 0°C 미만인 폴리아크릴레이트 중합체, 예컨대 폴리부틸 아크릴레이트 또는 폴리아이소옥틸 아크릴레이트이고, 여기에 유리 전이 온도가 약 25°C 를 초과하는 폴리메타크릴레이트 중합체 (셸), 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트가 그래프팅된, 아크릴레이트 코어-셸 그래프트 공중합체이다.
- [0133] 본 발명에서 유용한 세번째 유형의 강인화제는 조성물의 다른 성분들과 혼합하기 전에 유리 전이 온도가 (T_g)가 약 25°C 미만인 탄성 입자를 포함한다. 이러한 탄성중합체 입자는 벤족사진에 용해성인 공중합성 중합체 안정제와 자유 라디칼 중합성 단량체로부터 중합된다. 자유 라디칼 중합성 단량체는 다이올, 다이아민, 및 알칸올 아민과 같은 공반응성 2작용성 수소 화합물과 조합된, 에틸렌계 불포화 단량체 또는 다이아이소시아네이트이다.

- [0134] 유용한 강인화제에는 코어/셸 중합체, 예를 들어, 코어가 가교결합된 스티렌/부타다이엔 고무이고 셸이 폴리메틸아크릴레이트인 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌 (MBS) 공중합체 (예를 들어, 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터 입수가 가능한 아크릴로이드(ACRYLOID) KM653 및 KM680), 폴리부타다이엔을 포함하는 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 포함하는 셸을 갖는 것 (예를 들어, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 카네카 코포레이션(Kaneka Corporation)으로부터 입수가 가능한 카네 에이스(KANE ACE) M511, M521, B11A, B22, B31, 및 M901 및 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토피나(ATOFINA)로부터 입수가 가능한 클리어스트렙스(CLEARSTRENGTH) C223), 폴리실록산 코어와 폴리아크릴레이트 셸을 갖는 것 (예를 들어, 아토피나로부터 입수가 가능한 클리어스트렙스 S-2001 및 독일 뮌헨 소재의 와커-케미 게엠베하, 와커 실리콘스(Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones)로부터 입수가 가능한 제니오펠(GENIOPERL) P22), 폴리아크릴레이트 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트) 셸을 갖는 것 (예를 들어, 롬 앤드 하스로부터 입수가 가능한 파라로이드(PARALOID) EXL2330 및 일본 오사카 소재의 타케다 케미칼 컴퍼니(Takeda Chemical Company)로부터 입수가 가능한 스태필로이드(STAPHYLOID) AC3355 및 AC3395), MBS 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트) 셸을 갖는 것 (예를 들어, 롬 앤드 하스로부터 입수가 가능한 파라로이드 EXL2691A, EXL2691, 및 EXL2655) 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 개질제에는 상기에 열거된 아크릴로이드 및 파라로이드 개질제 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0135] 강인화제는, 벤족사진의 중량을 기준으로, 약 3 내지 35%, 바람직하게는 약 5 내지 25%의 양이 유용하다. 본 발명의 강인화제는 벤족사진과 반응하거나 경화를 방해하지 않으면서 경화 후의 조성물에 강도를 부가한다.
- [0136] 경화성 벤족사진/폴리아민/오르토-다이하이드록시아릴 조성물은 코팅, 폼(foam), 형상화된 물품, 접착제 (구조 접착제 및 반구조 접착제 포함), 자기 매체, 충전되거나 보강된 복합재, 코팅된 연마제, 코킹(caulking) 및 밀봉 화합물, 캐스팅 및 성형 화합물, 포팅(potting) 및 캡슐화 화합물, 함침 및 코팅 화합물, 전자 장치용 전도성 접착제, 전자 장치용 보호 코팅용으로, 프라이머 또는 접착-촉진 층으로서, 및 본 기술 분야의 숙련자에게 알려진 기타 응용에 유용하다. 경화되거나 부분적으로 경화되는 경우, 벤족사진 조성물은 점착성(tack)을 포함하는, 감압 접착제 특성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 벤족사진의 경화된 코팅을 위에 갖는 기재를 포함하는 코팅된 물품을 제공한다.
- [0137] 본 조성물은 25 내지 1000 마이크로미터 이상의 범위의 유용한 두께로 기재 상에 코팅될 수 있다. 코팅은 임의의 통상적인 수단, 예를 들어, 롤러, 딥, 나이프, 또는 압출 코팅에 의해서 달성될 수 있다. 코팅을 용이하게 하기 위해 경화성 조성물의 용액이 사용될 수 있다. 안정한 두께가 열 및/또는 산 촉매작용에 의한 조성물의 경화 이전에 원하는 코팅 두께의 유지에 필요할 수 있다.
- [0138] 또한 벤족사진 조성물은 벤족사진 조성물을 부분적으로 경화시키고, 부분적으로 경화된 조성물을 적합한 입자 크기로 파쇄하거나 또는 분쇄하여 가열된 기재에 용합시킴으로써 분말 코팅될 수 있다. 분말 코팅은 기본적으로 성분들을 사전 혼합하는 단계, 블렌드의 용융 압출 단계 및 미분화 단계를 통하여 잘 알려진 방법에 의해 제조된다. 이 공정에 있어서 압출기는 바람직하게는 이축 압출기이다. 분말은 통상적인 분말 코팅 기술에 의해 적용된다. 분말 코팅 기술의 비제한적인 예에는 정전기 스프레이 코팅 및 유동층(fluidized bed) 코팅이 포함된다.
- [0139] 일부 실시 형태에서, 분말 코팅을 가열된 기재 상에 스프레이하여 조성물을 용합시키고 추가로 경화시킬 수 있다. 정전기 스프레이는 분말 코팅의 적용에 유용한 공정이다. 정전기 스프레이 건(gun)은 공기중 분말(airborne powder)을 오리피스(orifice)에 전달하는 튜브로 본질적으로 구성되며, 이때 전극이 오리피스에 위치한다. 전극은 고-전압(약 5 내지 100 kV), 저-전류량의 전력 공급 장치(low-amperage power supply)에 접속된다. 분말 입자가 오리피스에서 나올 때, 상기 분말 입자는 코로나로 칭해지는 이온 구름을 통과하며 음 또는 양의 정전하를 띠게(pick up) 된다. 코팅될 물체는 전기적으로 접지된다. 전위차는 분말 입자를 당해 부품의 표면으로 끌어 당긴다. 상기 분말 입자는 이미 덮여지지 않은 영역에 가장 강하게 끌어 당겨져서, 심지어 요철형(irregularly shaped) 물체 상에도 상당히 균일한 분말 층을 형성한다.
- [0140] 상기 입자는 물체가 베이킹 오븐으로 이송되기에 충분히 강하게 그리고 충분히 오랫동안 표면에 점착하며, 여기서 분말 입자들은 융합되어 연속 필름을 형성하고, 유동하고, 추가로 경화된다. 코팅될 물체에 점착되지 않은 분말 입자 (과다스프레이(overspray))는 전형적으로 미사용(virgin) 분말과 블렌딩함으로써 회수되고 재활용될 수 있다.
- [0141] 다른 실시 형태에서, 분말 코팅은 가열된 기재를 유동층 내에 딥핑(dipping)함으로써 적용될 수 있다.
- [0142] 유용한 기재는 임의의 성질 및 조성의 것일 수 있으며, 무기 또는 유기일 수 있다. 유용한 기재의 대표적인 예

에는 세라믹, 유리를 포함하는 규산질 기재, 금속, 천연석 및 인조석, 직조 및 부직 물품, 열가소성 물질 및 열경화성 물질 (예를 들어, 폴리메틸 (메트)아크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 예를 들어, 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)을 포함하는 중합체성 재료, 실리콘, 페인트 (예를 들어, 아크릴 수지에 기반한 것들), 분말 코팅 (예를 들어, 폴리우레탄 또는 하이브리드 분말 코팅), 및 목재, 및 전술한 재료들의 복합재가 포함된다.

[0143] 본 발명은 또한 미경화되거나 부분적으로 경화된 벤족사진 조성물의 코팅을 적합한 기재, 예를 들어, 접착제 테이프 배킹 상에 포함하는 감압 접착제를 제공한다. 감압 접착제 물품을 제조하는 바람직한 방법은 신규한 조성물을 유용한 코팅 점도로 부분적으로 경화하는 단계, 부분적으로 가교결합된 조성물을 기재 (예를 들어, 테이프 배킹) 상에 코팅하는 단계, 및 조성물을 추가로 경화하는 단계를 포함한다. 유용한 코팅 점도는 일반적으로 500 내지 10,000 cP의 범위이다.

[0144] 경화된 벤족사진 조성물은 금속 기재를 보호하기 위한 부식 방지 코팅으로서 사용될 수 있다. 부식에 대하여 금속을 보호하는 데 사용되는 코팅은 몇몇 중요한 기준을 충족시키는 것이 요구된다. 상기 코팅은 수송 또는 보관 동안, 코팅된 제품에 대한 손상을 피하도록 내구성을 가져야 하며, 상기 코팅은 휨 또는 다른 형태의 뒤틀림이 가해질 때 금이나 균열이 생기지 않아야 하거나 또는 달리 파괴되지 않아야 한다. 금속용 에폭시 코팅이 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 상기 에폭시 코팅은 탁월한 마모 및 충격 내성을 보유하며, 세정된 금속 표면에 강하게 접착하도록 제형화될 수 있다. 또한, 상기 에폭시 코팅은 방식성 코팅에 대한 까다로운 조건들 대부분을 견디는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 최근까지, 심지어 상기 에폭시 코팅도 불충분한 가요성으로 고통받았다. 이는, 보호된 금속 구조체의 설치 후 코팅 중의 갭(gap) 또는 공극(void)의 현장 복구(on-site repair)에 대한 필요성으로 이어졌다. 경화된 에폭시 코팅의 가요성을 방향족 에폭사이드와 지방족 에폭사이드의 조합물을 이용하여 개선시키는 것이 가능하였지만, 이들 효과는 경화 속도의 감소로 상쇄되었다.

[0145] 종래 기술의 일반적으로 사용된 에폭시 보호 코팅은 2가 페놀의 다이글리시딜 에테르를 2가 페놀과 반응시키고 후속적으로 이를 적절한 경화제로 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 이러한 유형의 코팅은 대다수의 응용에 있어서 적합하게 내구성이지만, 상기 코팅은 코팅된 금속 기재, 예를 들어 금속판, 철근 또는 보강 파이프에 휨, 고온 또는 다른 형태의 뒤틀림이 가해질 경우 파괴될 가능성이 있다. 코팅이 균열되어 하부 금속을 공격하는 물 또는 다른 오염물질에 의한 접근의 채널을 제공할 때 파괴가 일어난다.

[0146] 일 태양에서, 본 발명은 비경화되거나, 부분적으로 경화되거나 또는 완전히 경화된 벤족사진 조성물의 코팅을 적어도 일 표면 상에 포함하는 금속 기재를 포함하는 코팅된 물품을 제공한다. 코팅 조성물은 금속 기재의 일 표면 또는 양 표면 상에 코팅될 수 있으며, 추가 층들, 예를 들어 접합 층, 타이 층(tying layer), 보호 층 및 톱코트(topcoat) 층을 포함할 수 있다. 금속 기재는, 예를 들어 파이프, 용기, 도관, 로드(rod), 프로파일형 물품 또는 튜브의 내부 표면 및 외부 표면 중 적어도 하나일 수 있다. 본 조성물은 상이한 온도 및 압력에서 유체를 이송하거나 또는 (임의의 표면 상에서) 유체에 노출되고 상이한 화학 조성을 갖는 방식성 파이프, 용기, 도관, 로드, 프로파일형 물품, 또는 튜브의 제공에 유용하다. 코팅의 층들은 금속 기재에 방식성을 제공하고 단열재로서 작용할 수 있다. 또한, 본 발명의 보호된 물품은 (충격시) 칩핑(chipping)에 대하여 저항성을 가지며, 균열 또는 탈층 없이 기재의 휨을 허용하기에 충분히 가요성이며, 향상된 내마모성을 갖는다. 코팅의 다층들은 개별적으로 순서대로 또는 동시에 코팅될 수 있다.

[0147] 예기치 않게도, 경화된 벤족사진 층은, 강철 파이프와 같은 금속 표면 상에 직접적으로 코팅 시에 심지어 승온에서도 탁월한 보호 층을 제공한다. 0.02 mm 내지 300 mm의 범위, 바람직하게는 0.5 mm 내지 5 mm의 범위의 건조 두께를 갖는 경화된 벤족사진 조성물 층들로 코팅된 금속 표면들은 공지된 종래의 코팅된 금속 파이프, 용기, 도관, 프로파일형 물품, 로드 또는 튜브와 비교하여 탁월한 내충격성 및 탁월한 응집성을 나타낸다.

[0148] 부가적으로, 경화된 조성물은, 벤족사진 조성물이 개재 접착제 층의 사용을 필요로 하지 않고도 금속 표면에 대하여 강한 접합 능력을 갖는다는 점에서 금속 표면 상의 종래의 코팅에 비하여 유리하다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 파이프, 용기, 도관, 로드, 프로파일형 물품, 또는 튜브는 벤족사진 조성물 층으로 직접적으로 코팅되고, 이어서 열가소성 톱코트 보호/절연 층으로 오버코팅되고(overcoated), 이에 따라 금속 기재 상에 2층 시스템을 제공할 수 있는데, 이는 금속 표면에 대하여 탁월한 접착성을 나타내고 코팅된 층들의 탁월한 응집성을 나타낸다. 이 시스템은 가공 이점 및 경제적 이점을 제공한다. 또한, 벤족사진 코팅을 포함하는 본 발명의 물품은 종래의 열가소성 또는 열경화성 중합체 코팅 금속 기재에 비하여 향상된 승온에서의 캐소드 해체(cathodic disbandment) 성능 및 내충격성을 나타낸다. 유사한 물품들에 있어서 본 기술 분야에 공지된 것보다 더 우수한 중간층 접착성이 성취되었다.

- [0149] 벤족사진 코팅 조성물은 플루오로중합체 코팅용 접착 촉진제로서 특히 유용하다. 플루오로중합체는 예를 들어 가교결합된 플루오로탄성중합체 및 반결정성 또는 유리질 플루오로중합체를 포함한다. 일반적으로 플루오로중합체는 열안정성이 높으며, 고온에서 특히 유용하다. 플루오로중합체는 매우 낮은 온도에서 극단적인 인성 및 가요성을 또한 나타낼 수 있다. 이들 플루오로중합체 중 다수는 매우 다양한 용매 중에 거의 전적으로 불용성이며, 일반적으로 내화학성을 갖는다. 일부는 극도로 낮은 유전 손실 및 높은 유전 강도를 가지며, 독특한 비접착 특성 및 낮은 마찰 특성을 가질 수 있다. 플루오로탄성중합체, 특히 비닐리덴 플루오라이드와 다른 에틸렌계 불포화 할로겐화 단량체, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌의 공중합체는 시일(seal), 개스킷(gasket) 및 라이닝(lining)과 같은 고온 응용에서 특별한 유용성을 갖는다.
- [0150] 플루오로중합체를 포함하는 다층 구조물은 광범위한 공업적 응용을 갖는다. 이러한 구조물은 예를 들어 화학 가공 분야에서 연료 라인 호스(fuel line hose) 및 관련 컨테이너(container) 및 호스 또는 개스킷에서 유용성이 찾아진다. 다층형 물품의 층들 사이의 접착성은 피니싱된(finished) 물품의 용도에 따라 다양한 성능 표준을 충족시킬 필요가 있을 수 있다. 그러나, 층들 중 하나 이상이 플루오로중합체일 때, 부분적으로는, 플루오로중합체의 비접착적 품질 때문에, 강한 접합 강도를 확립하는 것이 흔히 어렵다. 이 문제에 대처하기 위하여 다양한 방법이 제안되었다. 하나의 접근법은 플루오로중합체 층과 제2 중합체 층 사이에 접착제 층 또는 타이층(tie layer)을 사용하는 것이다. 강력한 환원제 (예를 들어, 소듐 나프탈리드) 및 코로나 방전의 사용을 비롯한 플루오로중합체 층의 표면 처리가 접착성의 향상에 또한 이용되었다. 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 혼성중합된 단위들을 함유하는 플루오로중합체들의 경우에, 플루오로중합체를 탈플루오르화수소제, 예를 들어 염기에 노출시키는 것을 이용하였으며, 이외에도, 폴리아민 시약을 플루오로중합체 표면에 적용하거나 또는 플루오로중합체 그 자신 내에 혼입시켰다. 특히 다층 구조물 중 플루오로중합체 함유 재료에 접합시키는 간단하고 효과적인 수단에 대한 필요성이 여전히 존재한다.
- [0151] 일 실시 형태에서, 벤족사진 조성물은 플루오로중합체 층과 기재 사이에서 접착 촉진 층 또는 접합 층으로서 사용될 수 있다. 일 태양에서, 다층 물품은 제1 플루오로중합체 층, 기재, 및 제1 플루오로중합체 층의 표면 상의 그리고 기재와 접촉한 상태로 있는 벤족사진 접합 층을 포함한다. 플루오로중합체는 플루오로플라스틱 또는 플루오로탄성중합체일 수 있다. 다른 태양에서, 다층 물품의 제조 방법은 제1 플루오로중합체 층을 제공하는 단계, 기재를 제공하는 단계, 제1 플루오로중합체 층의 표면 상에 그리고 기재와 접촉한 상태로 벤족사진 접합 층을 제공하는 단계, 및 제1 플루오로중합체 층 및 벤족사진 접합 층을, 선택적으로는 추가의 압력을 이용하여 가열하는 단계를 포함한다.
- [0152] 이론에 의해 구애됨이 없이, 벤족사진 조성물 (벤족사진 성분, 폴리아민 성분 및 오르토-다이하이드록시아릴 화합물 포함)은 플루오로중합체의 매트릭스로 경화되어 상기 2개의 층들 사이의 접착을 촉진하는 것으로 믿어진다. 벤족사진 조성물이 경화됨에 따라, (폴리아민에 의한 벤족사진의 개환에서 생긴) 페놀이 부가-탈플루오르화수소에 의해 플루오로중합체의 이중 결합에 부가될 수 있다. 오르토-다이하이드록시아릴 화합물의 페놀 기들이 추가로 플루오로중합체 내로 들어가 경화될 수 있다.
- [0153] 기재는 금속 또는 비플루오르화 중합체, 예를 들어 열가소성 중합체 또는 열가소성 탄성중합체를 포함할 수 있다. 비플루오르화 중합체는 니트릴 고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 단량체 고무, 에피클로로하이드린 고무, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체 고무, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0154] 다른 태양에서, 다층 물품은 제1 플루오로중합체 층, 기재, 및 제1 플루오로중합체 층의 표면 상의 그리고 기재와 접촉한 상태로 있는 벤족사진 접합 층을 포함한다. 기재는 비플루오르화 중합체, 플루오로중합체 또는 금속을 포함할 수 있다.
- [0155] 벤족사진 접합 층은 플루오로중합체 및 기재에 대하여 탁월한 접착성을 제공할 뿐만 아니라, 커넥터 부품, 조인트 또는 개스킷의 밀봉을 개선시킬 수 있고 플루오로중합체 층과 커넥터 부품 또는 조인트의 분리에 필요한 힘의 양도 증가시킬 수 있다.
- [0156] 플루오로중합체 층과 벤족사진 층 사이의 개선된 접착성은 플루오로중합체 용액으로부터의 플루오로중합체의 코팅에서 생길 수 있다. 플루오로중합체 용액은 플루오로중합체와 기재, 예를 들어 금속 사이의 탁월한 접착성을 제공할 수 있으며 커넥터 부품 또는 조인트 또는 개스킷에 의한 밀봉을 개선시킬 수 있다. 금속성 기재, 예를 들어 스테인리스강에 대한 불소-함유 중합체, 예를 들어 에틸렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체 (ETFE) 및 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 삼원공중합체 (THV)의 탁월한 중간층 접착성이 벤족사진 조성물을 이용하여 수득될 수 있다. 다층 조성물은 플루오로중합체 내층과 커넥터 부품 사

이의 예기치 않게 개선된 중간층 접착성 및 밀봉 또는 분리 힘을 가질 수 있다.

- [0157] 적합한 플루오로중합체는 불소-함유 단량체 및 바람직하게는 적어도 2가지의 주 단량체로부터 유도된 혼성중합된 단위를 포함한다. 주 단량체에 적합한 후보의 예에는 퍼플루오로올레핀(예를 들어, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)), 클로로트라이플루오로에틸렌(CTFE), 퍼플루오로비닐 에테르(예를 들어, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 및 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르), 및 선택적으로, 수소-함유 단량체, 예를 들어, 올레핀(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 등), 및 비닐리덴 플루오라이드(VDF)가 포함된다. 그러한 플루오로중합체는 예를 들어, 플루오로탄성중합체 검 및 반결정성 플루오로플라스틱을 포함한다.
- [0158] 플루오로중합체가 퍼할로젠화, 바람직하게는 퍼플루오르화된 경우, 플루오로중합체는 선택적으로 HFP를 포함하는, TFE 및/또는 CTFE로부터 유도된 혼성중합된 단위를 적어도 50 몰퍼센트(mol%) 포함한다.
- [0159] 플루오로중합체가 퍼플루오르화되어 있지 않은 경우, 플루오로중합체는 TFE, CTFE, 및/또는 HFP로부터 유도되는 그의 혼성중합된 단위 약 5 내지 약 90 mol%, VDF, 에틸렌, 및/또는 프로필렌으로부터 유도되는 그의 혼성중합된 단위 약 5 내지 약 90 mol%, 비닐 에테르로부터 유도되는 그의 혼성중합된 단위 최대 약 40 mol%를 함유한다.
- [0160] 적합한 퍼플루오르화 비닐 에테르는 하기 화학식 XIV로 표시되는 것을 포함한다:
- [0161] [화학식 XIV]
- [0162]
$$CF_2=CFO(R_f^2O)_d(R_f^3O)_bR_f^4$$
- [0163] 식 중, R_f^2 및 R_f^3 은 동일하거나 또는 상이한, 탄소 원자수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고; a 및 b는 독립적으로 0 또는 1 내지 10의 정수이고; R_f^4 는 탄소 원자수 1 내지 6의 퍼플루오로알킬 기이다.
- [0164] 퍼플루오로알킬 비닐 에테르의 바람직한 부류는 하기 화학식 XV의 구성을 포함한다:
- [0165] [화학식 XV]
- [0166]
$$CF_2=CFO(CF_2CFXO)_dR_f^4$$
- [0167] 식 중, X는 F 또는 CF_3 이고; d는 0 내지 5이고, R_f^4 는 탄소 원자수 1 내지 6의 퍼플루오로알킬 기이다.
- [0168] 가장 바람직한 퍼플루오로알킬 비닐 에테르는 상기 화학식 XIV 또는 XV를 참조하면, d가 0 또는 1이고, R_f^2 , R_f^3 , 및 R_f^4 가 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 이러한 퍼플루오르화 에테르의 예에는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 및 퍼플루오로프로필 비닐 에테르가 포함된다.
- [0169] 다른 유용한 퍼플루오르화 단량체는 하기 화학식 XVI로 표시되는 화합물을 포함한다:
- [0170] [화학식 XVI]
- [0171]
$$CF_2=CFO[(CF_2)_e(CFZ)_gO]_hR_f^4$$
- [0172] 식 중, R_f^4 는 탄소 원자수 1 내지 6의 퍼플루오로알킬 기이고, e는 1 내지 5이고, g는 0 내지 5이고, h는 0 내지 5이고, Z는 F 또는 CF_3 이다. 이 부류의 바람직한 구성원은 R_f^4 가 C_3F_7 이고, e가 1 또는 2이고, g가 0 또는 1이고, h가 1인 것이다.
- [0173] 본 발명에서 유용한 추가의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단량체는 하기 화학식 XVII로 표시되는 것을 포함한다:
- [0174] [화학식 XVII]
- [0175]
$$CF_2=CFO[(CF_2CCF(CF_3)O)_k(CF_2)_pO(CF_2)_q]C_rF_{2r+1}$$
- [0176] 식 중, k는 0 내지 10이고, p는 1 내지 6이고, q는 0 내지 3이고, r은 1 내지 5이다. 이 부류의 바람직한 구성원은 k가 0 또는 1이고, p가 1 내지 5이고, q가 0 또는 1이고, r이 1인 화합물을 포함한다.

- [0177] 본 발명에서 유용한 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르는 하기 화학식 XVIII으로 표시되는 것을 포함한다:
- [0178] [화학식 XVIII]
- $$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t(\text{CF}(\text{CF}_3))_u\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_w\text{C}_r\text{F}_{2r+1}$$
- [0179]
- [0180] 식 중, t는 1 내지 3이고, u는 0 내지 1이고, w는 0 내지 3이고, r은 1 내지 5, 바람직하게는 1이다. 유용한 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르의 구체적인, 대표적인 예에는 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_3$, 및 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_3$ 이 포함된다. 퍼플루오로알킬 비닐 에테르와 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르의 혼합물이 또한 이용될 수 있다.
- [0181] 본 발명에서 유용한 퍼플루오로올레핀은 하기 화학식으로 표시되는 것을 포함한다: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f^5$ 식 중, R_f^5 는 불소 또는 탄소 원자수 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 3의 퍼플루오로알킬이다.
- [0182] 게다가, 부분적으로 플루오르화된 단량체 또는 수소-함유 단량체, 예를 들어 올레핀 (예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 등) 및 비닐리덴 플루오라이드는, 플루오로중합체가 퍼플루오르화되어 있지 않을 때, 본 발명의 플루오로중합체에서 사용될 수 있다. 유용한 플루오로중합체의 한 가지 예는 테트라플루오로에틸렌과 적어도 하나의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르의 주 단량체 단위들로 구성된다. 그러한 공중합체에서, 공중합된 퍼플루오르화된 에테르 단위는 중합체에 존재하는 총 단량체 단위의 약 10 내지 약 50 mol% (더 바람직하게는 15 내지 35 mol%)를 구성한다.
- [0183] 플루오로탄성중합체를 비롯한 플루오로중합체는 촉매의 존재 하에 경화를 용이하게 하기 위하여 경화-부위 단량체 성분을 포함할 수 있다. 경화 부위 성분은 플루오로중합체를 경화시키는 것을 허용한다. 경화 부위 성분은 부분적으로 또는 완전히 플루오르화될 수 있다. 적어도 하나의 플루오로중합체의 적어도 하나의 경화 부위 성분은 질소-함유 기를 포함한다. 본 발명의 경화 부위 단량체에 유용한 질소-함유 기의 예에는 니트릴, 이미테이트, 아미딘, 아미드, 이미드 및 아민-옥사이드 기가 포함된다. 유용한 질소-함유 경화 부위 단량체는 니트릴-함유 플루오르화 올레핀 및 니트릴-함유 플루오르화 비닐 에테르, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,890,995호 (콜브(Kolb) 등)에 기재된 것을 포함한다.
- [0184] 본 발명에 유용한 다른 적합한 경화 부위 성분은 과산화물 경화 반응에 참여할 수 있는 할로젠을 함유한 플루오로중합체 또는 플루오르화된 단량체 재료이다. 그러한 할로젠은 플루오로중합체 쇄를 따라 및/또는 말단 위치에 존재할 수 있다. 전형적으로 할로젠은 브롬 또는 요오드이다. 플루오로중합체 쇄를 따른 위치에 할로젠을 도입하기 위해 공중합이 바람직하다. 이 경로에서, 상기 언급된 선택된 플루오로중합체 성분이 적합한 플루오르화된 경화 부위 단량체와 조합된다. 그러한 단량체는 예를 들어 일반식 $\text{Z}-\text{R}_f-\text{O}_x-\text{CF}=\text{CF}_2$ 의 화합물로부터 선택될 수 있으며, 식 중, Z는 Br 또는 I이고, R_f 는 퍼플루오르화될 수 있고 하나 이상의 에테르 산소 원자를 함유할 수 있는 치환 또는 비치환 C_1-C_{12} 플루오로알킬렌이고, x는 0 또는 1이다. x가 0일 때, 브로모- 또는 요오도-플루오르올레핀의 예에는 하기가 포함된다: 브로모다이플루오로에틸렌, 브로모트라이플루오로에틸렌, 요오도트라이플루오로에틸렌, 1-브로모-2,2-다이플루오로에틸렌, 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 등. x가 1일 때, 브로모- 또는 요오도-플루오로비닐 에테르의 예에는 하기가 포함된다: $\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 등. 또한, 비-플루오르화된 브로모- 또는 요오도-올레핀, 예를 들어, 비닐 브로마이드 및 4-브로모-1-부텐이 사용될 수 있다.
- [0185] 플루오로중합체의 측쇄 위치에서의 경화 부위 성분의 양은 일반적으로 약 0.05 내지 약 5 mol% (더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 mol%)이다. 경화 부위 단량체 성분을 갖는 플루오로탄성중합체는 하기 단계들에 의해 경화될 수 있다:
- [0186] a) 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성중합된 단위를 갖는 플루오로중합체 및 오늄 촉매를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; b) 상기 혼합물을 형상화하는 단계; c) 상기 형상화된 혼합물을 경화시키는 단계; 및 선택적으로, d) 상기 경화된 혼합물을 열에이징하는 단계.
- [0187] 플루오로중합체 성분은 보강재 등급(보강) 충전재, 플루오로탄성중합체 외에 플루오로플라스틱, 안료, 에너지-빔 흡수제, 산화방지제, 안정화제, 충전제, 오일, 가공 보조제, 중화제, 리올로지 변경제(rheology modifier), 실란 커플링제, 유동 제어제, 가교결합 물질 (예를 들어, 가교결합제, 가교결합 조제(cross-linking co-agent) 및 경화 촉진제), 윤활제, 난연제, 난연 상승 작용제(flame retardant synergist), 향미생물제, 본 기술 분야에

공지된 임의의 다른 첨가제, 및 임의의 비율의 이들의 임의의 조합과 같은 추가의 선택 물질들을 포함할 수 있다. 본 발명의 탄성중합체 조성물 중의 이러한 추가의 물질들의 농도는 원하는 결과를 제공하기에 충분한 임의의 농도일 수 있다.

[0188] 승온에서의 냉간 수축성 물품(탄성중합체 조성물로부터 형성됨)의 분할 및 인열 특성을 향상시키기 위하여 보강재 등급(보강) 충전제가 플루오로중합체 조성물에 선택적으로 포함될 수 있다. 적합한 충전제 재료의 예는 실리카계 보강 충전제, 보강재 등급의 카본 블랙, 플루오로플라스틱, 점토 및 이들의 임의의 비율의 임의의 조합을 포함한다.

[0189] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실리카-기재의 보강 충전제"는 조성물의 총 중량을 기준으로, 화학식 SiO_2 의 모든 화합물 (예를 들어, 순수 실리카); 약 10 중량% 이상의 SiO_2 및/또는 SiO_2 유도체를 포함하는 모든 조성물; 모든 실리케이트; 및 임의의 비율의 임의의 이들의 임의의 조합을 포함하는 것으로 정의된다. 적합한 실리카-기재의 보강 충전제의 예에는 실리카 (이산화규소로도 칭해짐); 실란-처리된 실리카; (예를 들어, 미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 캐보트 코포레이션(Cabot Corporation)으로부터 구매가능한 카보실(CABOSIL)[™] M-5 제품과 같은) 건식 실리카; 예를 들어 전부 미국 뉴저지주 파시파니 소재의 테구사 컴퍼니(Degussa Company)로부터 구매가능한 에어로실(AEROSIL)[™] R972 제품, 에어로실[™] R974 제품, 및 에어로실[™] 200 제품 및 미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 캐보트 코포레이션으로부터 구매가능한 카보실[™] 라인의 실란-처리된 건식 실리카 제품과 같은 실란-처리된 건식 실리카; 실리케이트; 및 임의의 비율의 임의의 이들의 임의의 조합이 포함된다.

[0190] 적합한 실리케이트의 예에는 규산칼슘(규회석), 규산알루미늄, 및 이들의 혼합물들이 포함된다. 몇몇 실시 형태에서, 실리카계 보강 충전제의 평균 입자 크기는 약 30 나노미터(nm) 미만일 수 있다. 유리 섬유 필라멘트 및 매트를 비롯한 유리가 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 실리카계 보강 충전제의 평균 입자 크기는 약 10 nm만큼 작을 수 있고, 약 20 nm만큼 클 수 있다.

[0191] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "보강재 등급의 카본 블랙"이라는 용어는, 약 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 평균 표면적에 상응하는, 약 40 nm보다 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 임의의 카본 블랙을 포함한다. 보강재 등급의 카본 블랙을 위한 몇몇 특히 적합한 평균 입자 크기는 약 9 nm 내지 약 40 nm 범위이다. 보강재 등급이 아닌 카본 블랙은 약 40 nm보다 큰 평균 입자 크기를 갖는 카본 블랙을 포함한다. 탄소 섬유 및 탄소 나노튜브도 유용한 충전제로 고려된다.

[0192] 본 발명에서, 폴리벤족사진 경화성 조성물을 접착제 또는 프라이머로 사용하여 다층형 물품을 생성한다. 다층형 물품은 플루오로탄성중합체 또는 퍼플루오로탄성중합체 층과 같은 플루오로중합체 층 및 기재와 친밀하게 접촉하는 프라이머 층을 포함한다. 일 실시 형태에서, 다층형 물품은 하기에 개시된 방법에 의해 제조된다.

[0193] 일 실시 형태에서, 다층 코팅은 비경화되거나, 부분적으로 경화되거나 또는 완전 경화된 벤족사진 조성물로 기재를 코팅하는 단계, 비경화되거나, 부분 경화되거나 또는 완전 경화된 플루오로중합체 조성물로 상기 벤족사진 조성물을 코팅하는 단계 및 열 및 압력 하에서 둘 모두의 층을 경화시키는 단계에 의해 제조된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "기재"라는 용어는 플루오로탄성중합체 또는 퍼플루오로탄성중합체와 같은 플루오로중합체 예의 접합에 적합한 임의의 재료를 의미한다. 기재는 예를 들어 다양한 금속 (예를 들어 알루미늄 또는 스테인리스강), 중합체 (예를 들어 비플루오르화된 그리고 플루오르화된 플라스틱 및 탄성중합체), 탄소 섬유, 세라믹 (예를 들어 유리) 및 이들의 조합을 포함한다. 중합체 기재는 150°C 이상까지 안정한 중합체를 포함하며, 예를 들어 퍼플루오르화된 그리고 부분적으로 플루오르화된 중합체, 폴리이미드 등을 포함한다. 프라이머 조성물은 예를 들어 딥핑, 스프레이 코팅, 붓기, 및 본 기술 분야에 공지된 다른 방법을 비롯하여 본 기술 분야에 공지된 기술에 의해 기재에 적용될 수 있다.

[0194] 그 후, 벤족사진 코팅된 기재는 플루오로중합체 화합물과 접촉된다. 배합된 플루오로중합체 또는 퍼플루오로탄성중합체는 필름, 크럼(crumb), 코드(cord), 예비성형체(preform) 또는 분말의 형태일 수 있다. 이어서, 플루오로중합체 화합물 피복 기재 (플루오로중합체 화합물/프라이머/기재)는 플루오로중합체 층의 경화 또는 융합에 충분한 온도로 가열되며, 이는 일반적으로 100°C 이상이다. 플루오로중합체 화합물 피복 기재를 금형 내에서 가열하여 경화된 그리고 접합된 플루오로중합체 물품을 형성할 수 있다. 플루오로중합체 화합물 피복 기재의 가열은 플루오로중합체 및 벤족사진 경화성 조성물을 경화시키며, 상기 층들을 함께 접합시켜 접합된 다층형 물품을 형성한다.

- [0195] 사후 경화를 행하여 물품을 추가로 경화시킬 수 있다. 일 실시 형태에서, 경화되고 접합된 플루오로중합체 물품은 150℃ 이상의 온도에서 사후 경화되고 기재에 접합된 채 유지될 수 있다.
- [0196] 플루오로중합체 또는 퍼플루오로탄성중합체 조성물과 다른 기재 사이의 본 발명의 프라이머 조성물은, 예를 들어 200℃ 이상의 온도와 같은 승온에 노출될 때, 접착 완전성(adhesive integrity)을 유지한다.
- [0197] 실시예
- [0198] 물질
- [0199] 접착 촉진제 - 미국 특허 제6,911,512호에 기재된 "ACN 블렌드"와 등가인, 카테콜 노볼락 수지와 페놀계 경화제 수지의 20:80 블렌드
- [0200] 미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 헌츠맨 케미칼(Huntsman Chemical)로부터 상표명 아랄다이트(Araldite) 35600으로 입수가능한 비스페놀 A 벤족사진
- [0201] 독일 프레첸 소재의 쿠아르츠베르크(Quarzwerte)로부터의 실본드(Silbond) 100 EST 충전제
- [0202] MXDA 다이아민, 일본 도쿄 소재의 미즈비시 가스 케미칼 컴퍼니, 인크.(Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.)로부터의 메타-자일렌 다이아민에 대한 상표명
- [0203] 파라로이드 2600, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 컴퍼니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가능한 코어 셸 강인화제에 대한 상표명
- [0204] 실시예 1
- [0205] 7 중량부의 벤족사진 수지 - 비스페놀 A 벤족사진 - 를 1부의 MXDA 다이아민 및 하기에 기재된 다른 보조제와 혼합하여 배합물을 제조하였으며, 이를 이축 압출을 통하여 혼합하였다. 이 혼합물을 선택된 기재 상에서 더욱 높은 온도에서 후에 경화시켰다. 혼합물의 비율은 하기와 같았다:
- [0206] 파트(Part) A:
- [0207] 75%의 비스페놀 A 벤족사진 (아랄다이트 35600)
- [0208] 10%의 코어 셸 강인화제 (파라로이드 2600)
- [0209] 10% 충전제 (실본드 100 EST)
- [0210] 5%의 접착 촉진제 (미국 특허 제6,911,512호로부터의 것)
- [0211] 파트 B:
- [0212] MXDA 다이아민
- [0213] 사용한 압출기는 110℃ 내지 140℃의 범위의 편평한 온도 프로파일을 갖는다. 이러한 특정 실시예에 있어서, 온도는 130℃였다. 스크류(screw) 속도는 100 rpm이었다. 압출기는 중국 얀타이 소재의 동후이 파우더 프로세싱 이큅먼트 컴퍼니(Donghui Powder Processing Equipment Co.)에 의해 제조된 30 mm 직경의 이축 압출기 모델 SLJ-30D였다.
- [0214] 압출기/넵 시스템에 의해 제조된 박편 또는 시트를 분말로 분쇄하였다. 박편 또는 시트 형태의 냉각된 압출물을 스트랜드 밀(Strand Mill) S102DS 실험실용 분쇄기(Lab Grinder) (110 V, 60 Hz, 미국 미네소타주 홉킨스 소재의 스트랜드 매뉴팩처어링(Strand Manufacturing))를 이용하여 밀링하고, 70 메시 스크린을 통하여 체질하여 상대적으로 균일한 크기의 분말을 수득하였다.
- [0215] 분말을 유동화하고 이를 사용하여 융합 접합된 코팅을 생성하였다. 이 경우, 고온 금속 조각 또는 쿠폰을 180℃ 이상의 온도에서 수초 동안 유동층 내에 담금하였다.
- [0216] 도 1에 나타난 이 재료에 대한 동적 기계적 분석 데이터는 경화된 재료의 유리 전이 온도 Tg가 (2℃/min으로 300℃까지 제2 스캔 동안 측정할 때) 234℃였다는 것을 나타냈다.
- [0217] 하기 반응은 180℃만큼 낮은 온도에서 진행된다. 그러나, 융합 접합 코팅의 바람직한 방법은 230℃의 고온 금속 상에 융합 접합 분말을 적용하는 것이다.
- [0218] 유동층을 실험실에서 이용하여 냉간 롤링된 강철의 가열된 쿠폰을 담금 코팅하였다. 상기 쿠폰들을 유동층에서

한 번에 하나씩 코팅하였으며, 전형적으로 4 내지 6개의 쿠폰을 시운전에서 사용하였다. 강철 쿠폰들을 그릿 블라스트(grit blast)한 후 코팅하였다. 이들 샘플을 오븐에서 230℃로 예열한 플레이트를 이용하여 유동층에서 상기에서 제조한 분말 중에 2초 동안 딥 코팅하였다. 180℃에서 2시간 후경화를 행하여 완전 경화를 보장하였다. 0.38 내지 0.51 mm(15 내지 20 mil)의 두께의 범위의 코팅된 패넬들을 캐소드 박리(cathodic disbondment)에 대하여 시험하였다. 이는 샘플들에 65℃ 및 180℃, -1.5 볼트 및 3% NaCl을 가한 28일간의 시험이었다. 65℃에서의 바람직한 박리 반경은 8 mm 미만일 것이다. CSA Z245.20 절차가 따라야 할 시험 표준이다. 이 시험에 따르면, 65℃에서의 최대의 허용가능한 박리 반경은 8 mm이다. 그 결과가 하기에 기재되어 있다. (고온 코팅에 대한 현재의 CSA 표준은 95℃에서의 캐소드 박리 시험 결과에 대한 규격(specification)을 열거하고 있지만, 65℃에 대해서는 어떠한 것도 없다.)

[0219] 캐소드 박리 시험 결과

[0220] 캐나다 표준 협회(Canadian Standards Association)의 CSA Z245.20 표준에 따른 캐소드 박리 시험을 -1.5 V의 전압 및 3 중량%의 NaCl을 포함하는 탈이온수의 용액을 이용하여 오븐 내에서 65℃에서 수행하였다. 상기 시험의 지속 시간은 28일이었다. 약간의 증발이 오븐 내에서 일어날 경우 더 많은 탈이온수를 첨가하였다. 전류 수준 및 전압을 칼로멜(calomel) 기준 전극 (이탈리아 20132 밀라노 비아 산 지오반니 바티스타 데 라 살레 4 소재의 아멜 인스트루먼트(Amel Instruments)로부터 획득함)를 이용하여 매일 점검하였다. 전류 점검 전 1시간 동안 오븐 내에서 전극을 유지하여 이것이 시험 온도와 평형을 유지하도록 하였다. 데이터를 유로섬 체셀(Eurotherm Chessel) 6100 A (미국 버지니아주 애시번 소재의 인벤시스 유로섬 유에스에이(Invensys Eurotherm USA))를 사용하여 수집하였다.

[0221] 결과: 이 코팅의 평균 박리 반경은 3.0 +/- 0.2 mm였다. 실험실용 샘플에 있어서, 이 온도에서의 캐나다 표준 협회의 최대 박리 반경은 8.5 mm이다. (상기 주(note) 참조.)

[0222] 180℃ (고온 시험, 맞춤식(custom) 변형):

[0223] 이 변형된 시험은 부식성 매질에 노출되는, 외부 코팅되고 캐소드화 보호된(cathodically protected) 파이프의 내부에서 유동하는 매우 고온인 유체를 시뮬레이션하도록 설계하였다. 디지털 핫플레이트(digital hot plate)를 이용하여, 시험되는 각각의 코팅된 강철 쿠폰의 기저부의 온도를 제어하였다. 용액의 온도를 열교환 장비를 통하여 독립적으로 제어하였다 (가열 또는 냉각). 유리 용기의 내부에는 코일이 있는데, 여기서 온도 조절된 유체가 유동하고 전지액(cell's solution)과 열교환되었다. 이 특정한 셋업에 있어서 하나의 작은 크기의 온도 제어기를 각각의 전지에 대하여 이용하였으며; 대안적으로 몇몇 전지를 상기 유닛에 접속시킬 수 있다. 냉수 응축기(cold water condenser)를 이용하여 증발하는 물을 캐소드 전지로 다시 환류시켰다. 샘플을 클램프에 의해 유리 캐소드 전지에 대하여 밀봉하였는데, 상기 클램프는 고온 플루오로탄성중합체 o-링 (예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)에 의해 상표명 비톤(Viton)으로 판매되는 재료)을 유리 용기에 대하여 압력을 가하였다. 이들 시일 또는 o-링은 240℃의 계속되는 온도를 견디는 것으로 평가한다. 이들 전지는 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company) 유리 가게에 의한 이들 고온 시험용으로 만들어졌다. 2개의 온도 센서를 각각의 강철 코팅 샘플 아래에 두었으며; 하나는 컴퓨터 로거(logger)로 신호를 보내고 다른 하나는 핫플레이트의 디지털 제어기로 신호를 보냈다. 강철 플레이트에의 이들 탐침자의 친밀한 접촉은 센서의 공동 아래에서 압착되는 스프링에 의해 성취하였다.

[0224] 전지의 내부의 온도 탐침자를 테플론(Teflon)으로 코팅하여서, 이것이 전지의 내부에서의 임의의 전기화학적 과정을 간섭하지 않도록 하였다. 이것은 이것이 가능한 한 홀리데이(holiday) (보호 코팅 중의 구멍)에 가깝게 낮추어질 수 있도록 하는 각도로 배치하였다. 또한 칼로멜 전극을 전지 내로 낮추어서 이것의 대부분이 용액의 수준 아래에 있도록 하였다. 이들 전극에 있어서의 온도 등급은 전 조립체에 대한 것임을 지적하는 것이 중요한데, 이는 상기 전극이 오븐 사용 시에 문제를 야기할 수 있는 이유이다. 따라서, 단지 전극 팁(tip)을 매질 중에 침지시켰으며, 하우징의 대부분은 전지의 외부에 있었다. 이어서, 상기 장비의 나머지는 오븐에서의 일상적인 캐소드 박리 시험용으로 사용한 것과 매우 유사한 방식으로 셋업하였다.

[0225] 캐소드 박리 시험의 각각의 전지에 대한 전기적 요건은 아멜 인스트루먼트(Amel Instruments)의 범용 퍼텐시오 스타트 모델(general purpose potentiostat model) 2049에 의해 제공되었다. 4개의 전지를 동시에 작동시켰으며, 개인용 컴퓨터에 접속시켰다. 맞춤식으로 제조된 소프트웨어가 상기 시험을 제어하고 데이터를 기록하였다. 시험을 672시간 (28일) 동안 실행하였다. 하기를 계속하여 기록하였다: 쿠폰의 하부 (파이프의 내부 표면)의 온도, 코팅 표면 근처의 용액 (파이프를 둘러싸고 있는 매질)의 온도, 전압 (칼로멜 기준 전극을

이용하여 -1.5 V로 유지), 및 밀리암페어 단위로 모니터링된 전류.

[0226] 모든 홀리데이를 동일 금속 깊이로 천공하여 모든 시험 샘플들에 대해 유사한 면적을 유지하게 하였다. 3 중량 %의 염 용액을 탈이온수 및 시약 등급 NaCl (미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이.티.베이커 케미칼 컴퍼니 (J.T.Baker Chemical Company))을 이용하여 제조하였다. 일단 시험 패넌들을 시험 장치로부터 꺼냈으면, 이들을 만능 나이프를 사용하여 슬라이스하여 들어올렸다. 8개의 측정된 슬라이스로부터의 평균 및 표준 편차를 컴퓨터로 계산하였다. 디지털 캘리퍼를 사용하여 홀리데이의 주변부로부터 반경 방향 절단면(radial cut)의 시작점까지 측정하였다.

[0227] 결과: 이 코팅의 평균 박리 반경은 15.2 +/- 1.7 mm였다.

[0228] 실시예 2 내지 실시예 27

재료의 표

약어	설명
FC 2299X	쓰리엠™ 다이네온(Dyneon)™ 초고점도 플루오로탄성중합체 FC 2299X, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니, 에너지 및 신소재 사업부(Energy and Advanced Materials Division)로부터 입수가 가능한, 구매가능한 매우 높은 분자량의 헥사플루오로프로필렌/비닐리덴 플루오라이드 (HFP/VDF) 공중합체 제형, 생고무(raw gum) 형태로 사용. 이 재료를 추가로 카본 블랙과 배합한 후 사용하며, 이는 하기에 기재된 바와 같다.
FC 2123	쓰리엠™ 다이네온™ 플루오로탄성중합체, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니, 에너지 및 신소재 사업부로부터 입수가 가능한, 구매가능한 저분자량 헥사플루오로프로필렌/비닐리덴 플루오라이드 (HFP/VDF) 공중합체 제형으로서 경화제가 혼합된 것. 이 재료를 추가로 카본 블랙과 배합한 후 사용하며, 이는 하기에 기재된 바와 같다.
피플루오로-탄성중합체	미국 특허 제 6,943,228 호의 실시예 1에 기재된 바와 같이, 그리고 하기에 더욱 상세하게 기재된 바와 같이 제조한 경화성 피플루오로탄성중합체 블렌드. 상기 재료를 추가로 카본 블랙과 배합한 후 사용하며, 이는 하기에 기재된 바와 같다.
PFE 06C	쓰리엠™ 다이네온™ PFE 06C 플루오로탄성중합체, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니, 에너지 및 신소재 사업부로부터 입수가 가능함
PFE 02C	쓰리엠™ 다이네온™ PFE 02C 플루오로탄성중합체, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니, 에너지 및 신소재 사업부로부터 입수가 가능함
R972	에어로실 R972 실리카, 미국 뉴저지주 파시파니 소재의 에보닉 더구사 코포레이션 인오가닉 머티리얼즈(Evonik Degussa Corporation Inorganic Materials)로부터 입수가 가능함
MEK	메틸 에틸 케톤 (2-부탄논), 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corporation)으로부터 입수가 가능함
BisABZ	비스페놀 A 벤족사진, 미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 헨츠만 케미칼로부터 상표명 아랄다이트 35600으로 입수가 가능함
접착 촉진제	미국 특허 제 6,911,512 호에 기재된 "ACN 블렌드"와 등가인, 카테콜 노블락 수지와 페놀계 경화제 수지의 20:80 블렌드로 이루어진 오르토-다이하이드록시아릴 성분
실본드 100 EST	독일 프레첸 소재의 쿠아르츠베르크로부터의 실본드 100 EST 충전제
MXDA	MXDA 다이아민, 일본 도쿄 소재의 미츠비시 가스 케미칼 컴퍼니, 인크.로부터의 메타-자일렌 다이아민에 대한 상표명
DICY	다이시안다이아미드, 미국 로드아일랜드주 체임스타운 소재의 더 케미칼 컴퍼니(The Chemical Company)로부터 입수가 가능함
ABA	아미노벤질아민, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수가 가능함
코어 셀 강인화제	파라로이드 2600, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능한 코어 셀 강인화제에 대한 상표명
N-990 MT 카본 블랙	N-990 MT 카본 블랙, 캐나다 앨버타주 소재의 캔카브(Cancarb)에 의해 제조
비스페놀 AF	4,4'-(헥사플루오로아이스프로필렌)다이페놀, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수가 가능함
캠록 (CHEMLOK) 5150	3-아미노프로필트라이에톡시실란, 비닐트라이메톡시실란 및 벤질트라이페닐포스포늄 클로라이드. 미국 노스캐롤라이나주 캐리 소재의 로드 코포레이션(Lord Corporation)으로부터 입수가 가능함
N-550 FEF 카본 블랙	카본 블랙 N550 패스트 익스트루전 피니스 블랙(Fast Extrusion Furnace Black), 미국 매사추세츠주 보스턴에 본사가 있는 캐보트 코포레이션으로부터 입수가 가능함
MgO	산화마그네슘, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수가 가능함
Ca(OH) ₂	수산화칼슘, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수가 가능함
BTTPPC	벤질트라이페닐포스포늄 클로라이드, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수가 가능함

[0229]

[0230] 경화성 조성물의 제형

[0231] C-CUR - 상기 실시예 1에 설명한 것과 유사한 방법으로 비교용 경화성 조성물 C-CUR을 배합하였다. 1 당량 (231 g)의 BisABZ (비스페놀 A 벤족사진, 아랄다이트 35600)에 1 NH 당량의 다이아민 MXDA (34 g), + 10 중량% (33.1 g)의 코어 셀 강인화제 (파라로이드 2600), 및 10 중량% (33.1 g)의 충전제 (실본드 100 EST)를 첨가하

였다. 따라서 (231 g + 34 g = 331 g)의 (BisABZ + MXDA)는 최종 조성물의 80 중량%를 구성한다. 카테콜-기재 접착 촉진제를 C-CUR 중에 포함시키지 않았다. 모든 성분들을 질소 및/또는 승온(110 내지 130℃) 하에서 함께 혼합하였다. 상기 조성물을 실온으로 냉각시키거나, 또는 실온에서 N₂ 하에서 혼합할 경우, N₂ 하에서 하룻밤 진행시켰다. 그 후, 상기 재료를 분말로 분쇄시키고, 실시예 1에서와 같이 120 내지 130℃의 범위에서 100 내지 300 rpm에서 작동하는 이축 압출기 내에 공급하였다. 압출된 재료를 분말로 분쇄시키고, 원하는 (기술된) 입자 크기로 체로 쳤다. 이후에 이 경화성 조성물을 선택된 기재에 MEK 중 20 중량% 현탁액으로서 적용하였다.

[0232] CUR-1 — 이 재료는, 5 중량%의 카테콜-기재 접착 촉진제 (미국 특허 제6,911,512호로부터의 것)를 첨가한 것을 제외하고는 상기 C-CUR처럼 제조하였다. 따라서, 제형은 BisABZ와 MDXA 아민을 합한 것 75 중량% (각각 231 g 및 34 g, 353의 총 샘플 질량을 암시함), 10 중량% (35.3 g)의 코어 셸 강인화제 (파라로이드 2600), 10 중량% (35.3 g)의 충전제 (실본드 100 EST), 및 5 중량% (17.7 g)의 카테콜-기재 접착 촉진제 (미국 특허 제6,911,512호로부터의 것)였다. 이 CUR 제형 및 하기의 모든 CUR 제형에 있어서, 아민은 최종 배합 제형 중에 1 벤족사진에 대하여 1 N-H의 몰비로 존재하였다. 이 CUR 경화성 조성물 및 하기의 CUR 경화성 조성물들을 선택된 기재에 MEK 중 20 중량% 현탁액으로서 적용하였다.

[0233] CUR-2 — 아민이 90% 다이시안다이아미드 (DICY) 및 10% 아미노벤질아민 (ABA)이고, BisABZ 및 아민의 합계를 전체 혼합물의 75 중량%로 유지하도록 성분 중량들을 조정한 것을 제외하고는 상기 CUR-1에서와 같이 이 재료를 제조하였으며, 이때 아민은 1 벤족사진에 대하여 1 N-H의 몰비로 존재하였다.

[0234] CUR-3 — 아민이 100% DICY라는 것을 제외하고는 상기 CUR-1에서와 같이 이 재료를 제조하였다.

[0235] CUR-4 — 입자 크기가 500 마이크로미터 이상의 직경이라는 것을 제외하고는 상기 CUR-2에서와 같이 이 재료를 제조하였다.

[0236] CUR-5 — 아민이 DICY:MXDA의 2:1 혼합물이라는 것을 제외하고는 상기 CUR-1에서와 같이 이 재료를 제조하였다.

[0237] 퍼플루오로탄성중합체의 제조

[0238] 퍼플루오로알키옥시 공중합체 (PFA)의 수성 분산액을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 일반적으로는 미국 특허 제6,890,995호에 기재된 바와 같이, 그리고 더 구체적으로는 미국 특허 제6,943,228호의 실시예 1에 기재된 바와 같이 퍼플루오로탄성중합체의 중합체 라텍스를 제조하였다. 이 라텍스를 염화마그네슘으로 응결시키고, 세척하고, 건조시켰다. 고무 물질을 형성하기 위하여, 98 중량부의 이 건조된 중합체를 1.2부의 PFE 06C, 2.5부의 PFE 02C, 및 1.5부의 R972 실리카와 조합하였다.

[0239] 플루오로중합체의 배합

[0240] FC 2299X

[0241] 시험용 플루오로중합체 샘플들을 제공하기 위하여, 100 중량부의 FC 2299X를 2롤 밀에서 30 중량부의 ASTM 표기 N-990 MT 카본 블랙 (캐나다 앨버타주 소재의 캔카브에 의해 제조); 3 중량부의 MgO; 6 중량부의 Ca(OH)₂; 2 중량부의 비스페놀 AF; 및 0.67 중량부의 벤질트라이페닐포스포늄 클로라이드 (BTPPC)와 배합하였다.

[0242] FC 2123

[0243] 100 중량부의 FC 2123 경화성 플루오로중합체 제형을 2롤 밀에서 30 중량부의 N-990 MT 카본 블랙; 3 중량부의 MgO; 및 6 중량부의 Ca(OH)₂와 배합하였다.

[0244] 퍼플루오로탄성중합체

[0245] 상기에서 제조한 퍼플루오로탄성중합체 라텍스 혼합물 100 중량부를 2롤 밀에서 10 중량부의 N-990 MT 카본 블랙; 및 8 중량부의 N-550 FEF 카본 블랙과 배합하였다.

[0246] 시험 절차

[0247] 경화성 접착제/프라이머 조성물들을 ASTM D-429 방법 B에 따라 접착력에 대해 시험하였다. 알루미늄 6061 타입 쿠폰들 (2.54 cm × 6.35 cm × 0.15 cm) (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 로프테크 프로토타입 매뉴팩처어링, 엘엘씨.(Loftech Prototype Manufacturing, LLC.)로부터 획득됨)을 60 그릿 산화알루미늄으로 그릿 블라스팅(grit blasting)하고, 냉수 중에서 행구고, MEK 중에서 용매를 그리스 제거하고(degreased), 냉수 중에서 행

구고, 알루미늄 클리너 (미국 뉴저지주 버클리 하이즈 소재의 오카이트 프로덕츠 인크.(Oakite Products Inc.)로부터 상표명 "오카이트 알루미늄 클리너(Oakite Aluminum Cleaner) 164"로 입수가능함)로 세정하고, 냉수로 행구고, 미국 뉴저지주 버클리 하이즈 소재의 오카이트 프로덕츠 인크.로부터 상표명 "오카이트 데옥사이저 (Oakite Deoxidizer) LNC"로 입수가능한 제품으로 탈산소화하고, 냉수 중에서 행구고, 공기 건조시켰다. 시험할 경화성 접착제/프라이머 배합물들 4 방울을 중심부의 2.54 cm × 3.81 cm의 세정된 알루미늄 쿠폰에 적용하고, 공기 건조시켰다.

[0248] 밀링된, 미경화된 플루오로중합체 화합물을 약 2 cm × 6 cm 필름 (약 14 g)으로 절단하고, 프라이밍되고 건조된 알루미늄 쿠폰 위에 두었다. 이어서, 플루오로중합체를 하기 표에 나타난 조건 하에서, 프라이밍된 알루미늄 쿠폰에 압축 몰딩하였다. 실온으로 냉각시킨 후 몰딩된 쿠폰에서 ASTM D-429, 방법 B에 따른 90° 박리 강도 시험을 실시하였다. 표에 나타난 바와 같이 다양한 온도에서 16시간 동안 사후 경화시킨 후 몰딩된 쿠폰들 중 일부에서 ASTM D-429, 방법 B에 따른 접착력 시험을 또한 실시하였다. 박리 강도 시험의 결과가 하기 표에 요약되어 있다.

[0249] 실시예 2 내지 실시예 12 및 비교예 C-1 내지 비교예 C-4, 금속에의 FC 2299X의 접착

[0250] 열거된 접착제/프라이머 경화성 조성물을 이용하여 알루미늄 또는 스테인리스강에 상기의 배합된 플루오로중합체 조성물 FC 2299X를 접합시킨 실시예를 제조하고, 상기에 설명한 바와 같이 시험하였다. 타입 304 스테인리스강 쿠폰들을 미국 미네소타주 오크데일 소재의 클래식 매뉴팩처어링 컴퍼니(Classic Manufacturing Co.)로부터 획득하고, 상기 알루미늄과 유사한 방식으로 준비하였는데, 이는 ASTM D-429, 방법 B에 따른 것이었다. 경화 및 사후 경화 조건이 30'@166°C(330°F) (166°C(330°F)에서 30분) 또는 16h@199°C(390°F)(199°C(390°F)에서 16시간)의 표기법으로 열거되어 있다. ASTM D-429, 방법 B, 90° 박리 강도 시험의 결과가 선형 인치당(per linear inch (pli.)) 파운드 (힘)의 단위로 열거되어 있다. 1 pli = 175.127 N/m. 파괴 타입의 코드에 대한 열쇠가 표에 제공되어 있다. 바람직한 파괴 모드는 고무질 플루오로탄성중합체 재료 내에서의 100%의 파괴, 또는 100R이다. 캠폭 5150은 아미노/비닐 실란계 물질인, 플루오로탄성중합체용의 산업계 표준 접착제이다.

표 1

벤족사진-폴리아민-오르토-다이하이드록시아릴 경화성 조성물을 이용한, 금속에의 배합된 플루오로중합체 조성물 FC 2299X의 접착

예	프라이머	금속	경화 조건	사후 경화	90° 박리 강도 (kN/m (pli))	파괴 타입
C-1	C-CUR	알루미늄	30'@166°C(330°F)	없음	7.9 (45)	100R
2	CUR-1	알루미늄	10'@199°C(390°F)	없음	8.4 (48)	100R
3	CUR-1	알루미늄	30'@166°C(330°F)	없음	7.7 (44)	100R
4	CUR-1	알루미늄	30'@166°C(330°F)	16h@199°C(390°F)	6.3 (36)	100R
5	CUR-1	알루미늄	30'@166°C(330°F)	16h@232°C(450°F)	6.0 (34)	100R
6	CUR-1	알루미늄	30'@166°C(330°F)	16h@250°C(482°F)	4.4 (25)	100R
7	CUR-1	스테인리스강	30'@166°C(330°F)	없음	9.1 (52)	100R
8	CUR-1	스테인리스강	30'@166°C(330°F)	16h@199°C(390°F)	8.6 (49)	100R
9	CUR-2	알루미늄	10'@199°C(390°F)	없음	8.2 (47)	100R
10	CUR-3	알루미늄	10'@199°C(390°F)	없음	8.1 (46)	100R
11	CUR-4	알루미늄	10'@199°C(390°F)	없음	8.6 (49)	100R
12	CUR-5	알루미늄	10'@199°C(390°F)	없음	7.0 (40)	50R, 50PR
C-2	캠폭 5150	알루미늄	30'@166°C(330°F)	없음	4.7 (27)	100PR
C-3	캠폭 5150	알루미늄	30'@166°C(330°F)	16h@199°C(390°F)	4.9 (28)	30R, 70PR
C-4	캠폭 5150	알루미늄	30'@166°C(330°F)	16h@250°C(482°F)	5.3 (30)	50R, 50PR

[0251]

파괴 타입
R = 고무
P = 프라이머
M = 금속
PR = 프라이머 내지 고무
PM = 프라이머 내지 금속
수 = 파괴 타입 (%)

[0252]

[0253] 실시예 13 내지 실시예 17 및 비교예 C-5, 알루미늄에의 FC 2123의 접착

[0254] 열거된 접착제/프라이머 경화성 조성물을 이용하여 알루미늄에 상기의 배합된 플루오로중합체 조성물 FC 2123을 접합시킨 실시예를 제조하고, 상기에 설명한 바와 같이 시험하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다. 상기 표 1에 대한 것과 동일한 용어를 사용한다.

표 2

벤족사진 - 폴리아민 - 오르토-다이하이드록시아릴 경화성 조성물을 이용한, 알루미늄에의 배합된 플루오로중합체 조성물 FC 2123의 접착

예	프라이머	금속	경화 조건	사후 경화	90° 박리 강도 (kN/m (pli))	파괴 타입
C-5	C-CUR	알루미늄	30'@166℃(330°F)	없음	4.4 (25)	100PR
13	CUR-1	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	9.6 (55)	100R
14	CUR-2	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	3.9 (22)	100PR
15	CUR-3	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	3.0 (17)	100PR
16	CUR-4	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	2.3 (13)	100PR
17	CUR-5	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	0 (0)	100PR

[0255]

[0256] 실시예 18 내지 실시예 27 및 비교예 C-6, 알루미늄에의 퍼플루오로탄성중합체의 접착

[0257] 열거된 접착제/프라이머 경화성 조성물을 이용하여 알루미늄에 상기의 배합된 퍼플루오로탄성중합체를 접합시킨 실시예를 제조하고, 상기에 설명한 바와 같이 시험하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다. 상기 표 1에 대한 것과 동일한 용어를 사용한다.

표 3

벤족사진 - 폴리아민 - 오르토-다이하이드록시아릴 경화성 조성물을 이용한, 알루미늄에의 배합된 퍼플루오로탄성중합체의 접착

예	프라이머	금속	경화 조건	사후 경화	90° 박리 강도 (kN/m (pli))	파괴 타입
C-6	C-CUR	알루미늄	30'@166℃(330°F)	없음	2.1 (12)	100PR
18	CUR-1	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	0.18 (1)	100PR
19	CUR-2	알루미늄	30'@166℃(330°F)	없음	1.9 (11)	100PR
20	CUR-2	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	3.5 (20)	50R, 50PR
21	CUR-2	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	3.7 (21)	10R, 90PR
22	CUR-2	알루미늄	30'@166 내지 199℃ (330 내지 390°F)	없음	2.3 (13)	100PR
23	CUR-2	알루미늄	10'@199℃(390°F)	16h@199℃(390°F)	3.0 (17)	100PR
24	CUR-2	알루미늄	10'@199℃(390°F)	16h@250℃(482°F)	1.9 (11)	100PR
25	CUR-3	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	1.9 (11)	100PR
26	CUR-4	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	2.1 (12)	100PR
27	CUR-5	알루미늄	10'@199℃(390°F)	없음	3.3 (19)	100PR

[0258]

[0259] 본 출원은 하기의 예시적인 실시 형태를 제공한다:

[0260]

1. a) 폴리벤족사진,

[0261]

b) 폴리아민,

[0262]

c) 오르토-다이하이드록시아릴 성분, 및

[0263]

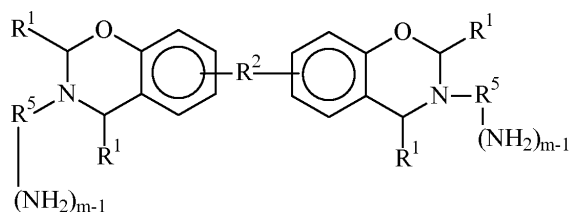
d) 선택적 산 촉매를 포함하는, 경화성 조성물.

[0264]

2. 상기 폴리벤족사진은 방향족 아민으로부터 유도되는, 실시 형태 1의 경화성 조성물.

[0265]

3. 폴리벤족사진 화합물은 하기 화학식으로 표시되는, 실시 형태 1의 경화성 조성물:



[0266]

식 중, 각각의 R¹은 H 또는 알킬 기이고;

[0268]

R²는 H, 공유 결합, 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

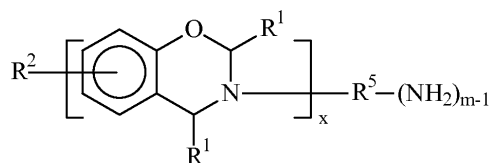
[0269]

m은 1 내지 6이고, R⁵는 (헤테로)하이드로카르빌 기이다.

[0270]

4. R⁵는 아릴 기이고, m은 1인, 실시 형태 3의 폴리벤족사진.

[0271] 5. 폴리벤족사진은 하기 화학식으로 표시되는, 실시 형태 1의 경화성 조성물:



[0272]

[0273] 식 중, 각각의 R^1 은 H 또는 알킬 기이고;

[0274] R^2 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0275] R^5 는 원자가 x를 갖는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

[0276] m은 1 내지 6이고;

[0277] x는 2 이상이다.

[0278] 6. 상기 아민은 하기 화학식으로 표시되는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물:

[0279] $R^{10}(NHR^9)_p$, 식 중,

[0280] R^{10} 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0281] p는 1 내지 6이고, 각각의 R^9 는 H 또는 하이드로카르빌 기이다.

[0282] 7. 상기 폴리아민 화합물의 아민 당량:벤족사진 기의 몰비는 1:2 내지 2:1인, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.

[0283] 8. 상기 오르토-다이하이드록시 아릴 성분은 전체 조성물의 0.5 중량% 내지 20 중량%로 존재하는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.

[0284] 9. 초강산 촉매를 추가로 포함하는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.

[0285] 10. 에폭시 수지를 추가로 포함하는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.

[0286] 11. 상기 에폭시 수지는 벤족사진 작용기의 몰에 대하여 5 내지 25%의 몰당량의 에폭시 작용기의 양으로 존재하는, 실시 형태 10의 경화성 조성물.

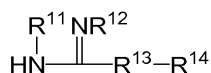
[0287] 12. 강인화제를 추가로 포함하는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.

[0288] 13. 미립자형 충전제를 추가로 포함하는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.

[0289] 14. 상기 폴리아민은 2 이상의 아민 당량을 갖는 아미딘 화합물인, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.

[0290] 15. 상기 아미딘 화합물은 하기 화학식 XV로 표시되는, 실시 형태 14의 경화성 조성물:

[0291] [화학식 XV]



[0292]

[0293] 식 중,

[0294] 각각의 R^1 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 14의 알킬 기, 탄소 원자수 3 내지 12의 사이클로알킬 기 또는 고리 원자수 5 내지 12의 아릴 기이고,

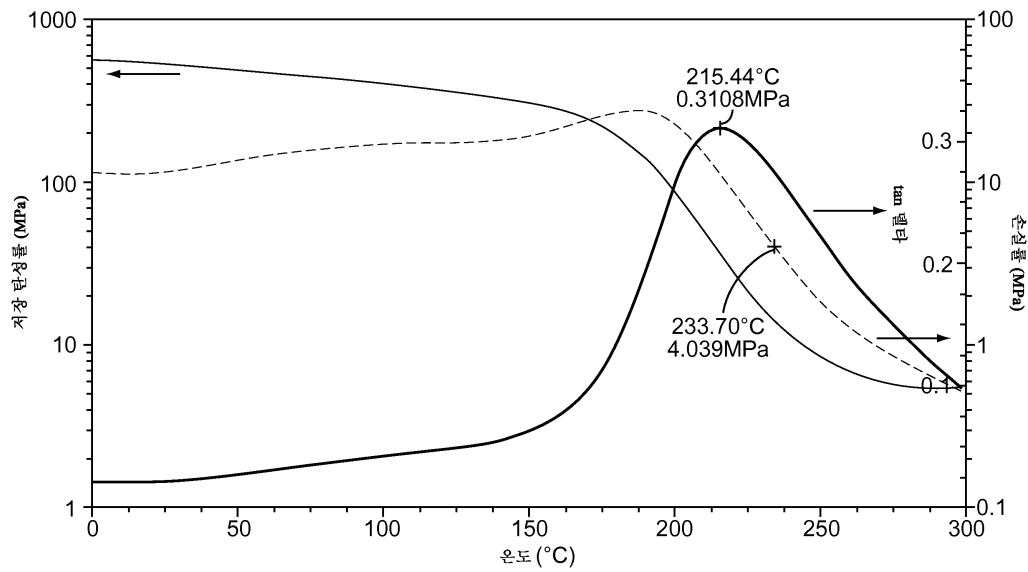
[0295] 각각의 R^{12} 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

[0296] 각각의 R^{13} 은 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 고리 원자수 5 내지 12의 아릴렌이고,

- [0297] R^{14} 는 H 또는 아미드, 에스테르, 니트릴, 니트로, 설파이드, 설폭사이드, 설펜, 다이설파이드, 아자이드, 아이소티오시아네이트, 아민, 하이드록실, 메르캅탄, 에테르, 우레탄, 4차 암모늄 및 포스포늄, 할로젠, 실릴, 실릴옥시로부터 선택되는 작용기이고, 상기 작용기는 수소 또는 알킬 또는 아릴 기로 치환된다.
- [0298] 16. 상기 폴리아민은 2 이상의 아민 당량을 갖는 구아니딘 화합물인, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.
- [0299] 17. 상기 구아니딘은 하기 화학식 XVI로 표시되는, 실시 형태 16의 경화성 조성물:
- [0300] [화학식 XVI]
- $$\begin{array}{c} R^{11} \quad NR^{12} \quad R^{11} \\ | \quad || \quad | \\ HN - C - N - R^{13} - R^{14} \end{array}$$
- [0301]
- [0302] 식 중,
- [0303] 각각의 R^1 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 14의 알킬 기, 탄소 원자수 3 내지 12의 사이클로알킬 기 또는 고리 원자수 5 내지 12의 아릴 기이고,
- [0304] 각각의 R^{12} 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;
- [0305] 각각의 R^{13} 은 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 고리 원자수 5 내지 12의 아릴렌이고,
- [0306] R^{14} 는 H 또는 아미드, 에스테르, 니트릴, 니트로, 설파이드, 설폭사이드, 설펜, 다이설파이드, 아자이드, 아이소티오시아네이트, 아민, 하이드록실, 메르캅탄, 에테르, 우레탄, 4차 암모늄 및 포스포늄, 할로젠, 실릴, 실릴옥시로부터 선택되는 작용기이고, 상기 작용기는 수소 또는 알킬 또는 아릴 기로 치환된다.
- [0307] 18. 상기 오르토-다이하이드록시 아릴 성분은 전체 조성물의 0.5 중량% 내지 20 중량%로 존재하는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물
- [0308] 19. 금속성 기재 및 상기 기재의 표면 상의, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화된 코팅을 포함하는, 물품.
- [0309] 20. 제1항의 상기 경화된 코팅에 접합된 플루오로중합체 층을 추가로 포함하는, 실시 형태 19의 물품.
- [0310] 21. 상기 플루오로중합체 층은 충전제를 추가로 포함하는, 실시 형태 19의 물품.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

R단량체는 중합체 사슬

【변경후】

R단량체는 탄화수소, 알키드, 아크릴, 폴리에스테르, 페놀-포름알데히드 수지로부터 선택되는 중합체 사슬