(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08L 71/00
C08F 4/40

(45) 공고일자 2002년11월30일
(11) 등록번호 10-0332651
(24) 등록일자 2002년04월02일

(21) 출원번호 10-1994-0034899
(22) 출원일자 1994년12월19일

(65) 공개번호 특1995-0018286
(43) 공개일자 1995년07월22일

(30) 우선권주장 08/171,217 1993년12월21일 미국(US)

(73) 특허권자 로디아인코포레이티드
미합중국뉴저지주08512-7500크랜버리프로스펙트플레인스로드씨엔7500

(72) 발명자 찰스제짜
미합중국뉴저지주08807브리지워터듀크콘넥티커트2

(74) 대리인 박종길

심사관 : 반용병

(54) 액상수지형성조성물과그조성물을형성하는2패키지시스템과투과성고체기판의시일방법

요약

본 발명의 액상 수지 형성 조성물은 폴리알릴 글리시딜 에테르 등의 폴리에테르 - 엔, 아크릴산 에스테르 등의 자유라디칼 - 중합가능한 모노머, 유기 퍼옥사이드 및/또는 유기 히드로퍼옥사이드 등의 자유라디칼 개시제, 아민 및/또는 다가의 금속 카르복실레이트 등의 촉진제를 함유한다. 조성물의 특정의 성질, 즉 그 휘발성물질 함량, 인화점 및 점도는 그 조성물을 콘크리트 구조 등과 같은 투과성 고체 기판에 가하여 경화시키면 얻어진 수지가 기판에 형성된 세공 및/또는 작은 크랙을 제거 및/또는 시일하여 액체가 침투하는 것을 방지 또는 감소시키도록 하는 용도에 특히 적합한 조성물로 되도록 할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액상 수지 형성(liquid resin-forming) 조성물과, 그 조성물을 필요할 때 형성하는 저장안정성 2-패키지 시스템과, 예를 들면 폴리머 콘크리트의 제조시에 콘크리트 구조 보수용 패칭(patching) 화합물로서, 또한 투과성(permeable) 기판을 시일(seal)하는 코팅제 또는 함침제로서의 조성물의 다양한 용도에 관한 것이다. 투과성 기판, 그 중에서도 특히 콘크리트 구조에 사용하기 위한 액상 수지 형성 조성물이 공지되어 있다. 이들 조성물은 경화시키면 기판의 세공(細孔) 및/또는 작은 크랙을 시일하여 기판에 액체, 예를 들면 물, 유기 용제, 산, 알칼리 및 기타 부식성 액체의 침투를 방지 또는 감소시키는 수지를 제공하게 된다. 이러한 형태의 조성물은 모노머 디시클로펜테닐 아크릴레이트(DCPA) 및/또는 디시클로펜테닐 메타크릴레이트(DCPMA)를 개별적으로 함유하거나 DCP(M)A 로서 혼합물로 함유하고, 선택적으로 보조 모노머로서 아크릴산 에스테르 및 중합촉매, 예를 들면 유기 퍼옥사이드 및 금속 드라이어(건조제)를 함유하는 것으로서, 고속도로의 콘크리트 구조, 산업용 바닥재 등과 같은 투과성 표면을 밀봉하는데 효과적으로 사용되어 왔다. 이러한 조성물의 예로서, 미합중국 특허 제4,131,580호 및 동 제4,197,225호에 개시된 것이 있다. 이러한 조성물은 또한 폴리머 콘크리트의 제조에 사용되는 것으로도 개시되어 있다. 이에 대하여는 미합중국 특허 제4,197,225호를 참조한다.

그러나, DCP(M)A 의 분해되지 않는 악취로 인해 이를 디시클로펜테네닐옥시 알킬 에스테르, 예를 들면 디시클로펜테네닐옥시에틸 아크릴레이트(DCPEA) 및/또는 디시클로펜테네닐옥시에틸 메타크릴레이트(DCPEMA) 중 하나 또는 그 혼합물로서, 개별적으로 또는 DCPE(M)A 로서 혼합물로 대체하게 되었다. DCPE(M)A 를 함유하는 액상 수지 형성 조성물은 미합중국 특허 제4,097,677호, 동 제4,145,503호, 동 제4,178,425호, 동 제4,180,598호, 동 제4,261,872호, 동 제4,284,731호, 동 제4,299,761호, 동 제4,400,413호 및 동 제4,460,625호에 개시되어 있다.

DCPE(M)A 를 함유하는 액상 수지 형성 조성들의 2 성분인 퍼옥사이드와 금속 드라이어는 혼합 상태에서 상호 화학적으로 안정적인 것이 아니므로, 이 조성물은 필요할 때, DCPE(M)A 및 임의의 보조 모노머를 함유하는 제1의 패키지, 히드로퍼옥사이드를 함유하는 제2의 패키지, 금속 드라이어를 함유하는 제3의 패키지로 이루어지는 3-패키지 시스템으로 제조하여야 한다.

폴리에테르 - 엔(polyether-ene), 예를 들면 폴리알릴 글리시딜 에테르(PAGE) 등의 알릴옥시 화합물, 아크릴레이트 등의 자유라디칼 - 중합가능한 화합물, 유기 퍼옥사이드 또는 히드로퍼옥사이드 등의 자유라디칼 개시제, 아민 또는 금속 카르복실레이트 등의 개시제 - 활성촉진제를 함유하는 액상 수지 형성 조성물이 미합중국 특허 제4,333,971호(종이 등의 섬유질 재료에 가하여 그 흡습강도를 향상) 및 동 제4,810,757호(불특정한 성질의 표면코팅)에 개시되어 있다. 몬산토 케미칼 캄파니(Monsanto Chemical Company)의 제품보고서에 기재되어 있는 시판제품인 PAGE, SAN-TOLINK Xl-100 은 금속, 플라스틱 및 나무에 가하는 조합물 코팅제로서 유용한 것으로 나타나 있다.

본 발명의 일반적인 목적은 폴리머 콘크리트, 패칭 화합물, 투과성 기판용 코팅제 또는 함침제 등과 같은 제품을 제조하는데 사용되는 액상 수지 형성 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 폴리에테르 - 엔, 자유라디칼 - 중합가능한 화합물, 자유라디칼 개시제 및 촉진제를 함유하는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 균일한 특성, 즉 휘발도, 점도 및 인화점을 가지고, 특히 크랙 또는 균열의 제거/시일 및/또는 액체침투의 방지 또는 감소용으로 적합한 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 및 기타의 목적을 달성하기 위하여, 폴리에테르 - 엔, 자유라디칼-중합가능한 화합물, 자유라디칼 개시제 및 촉진제를 함유하는 액상 수지 형성 조성물을 제공하며, 여기서 폴리에테르 - 엔과 자유라디칼 중합가능한 화합물은 함께 혼합하면, 휘발도는 ASTM - D - 2369 로 측정할 때 약 40 중량% 이하이고, 인화점은 ASTM - D - 3

278 로 측정할 때 약 71 ℃(160 °F) 이상이고, 점도는 25℃(77 °F), 스핀들속도 50 rpm 에서 ASTM-D-2393 으로 측정할 때 약 500 센티포이즈 이하이다.

본 발명은 상기한 액상 수지 형성 조성물 외에도, 투과성 고체 기판의 시일 방법을 제공한다.

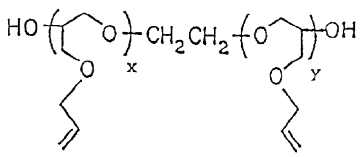
본 명세서에서 사용하는 용어 " 시일" 은 기판에 액체가 침투하는 것을 방지 또는 감소시키기 위하여 투과성 기판상에 또는 그 내부에 본 발명의 액상 수지 형성 조성물로부터 얻은 수지를 가하는 모든 절차를 포함하는 것이다. 이러한 " 시일" 로는 코팅, 함침 및 이와 같은 결과를 수행하는 유사한 절차를 포함한다.

DCP(M)A 를 함유하는 공지된 액상 수지 형성 조성물과는 달리, 본 발명의 조성물은 두드러진 악취가 없고, 또한 디시클로펜테닐옥시알킬 에스테르, 예를 들면 DCPE(M)A, 유기 히드로퍼옥사이드 자유라디칼 개시제 및 촉진제로서의 금속 함유염/착체를 함유하는 것으로서, 이들 3 가지 구성분에 대하여 각각 개별적인 패키지를 요하는 종래의 액상 수지 형성 조성물과는 달리, 본 발명의 조성물은 저장 및 재고목록 요구조건을 간소화하고, 이 조성물을 사용분야에서 용이하게 적용할 수 있도록 한다.

다음에, 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다.

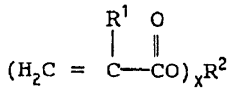
본 발명의 액상 수지 형성 조성물은 현장에서 경화되면 골재에 대해 결합제로서 작용하거나 그 조성물을 가하는 투과성 고체기판, 예를 들면 콘트리트, 아스팔트, 콘크리트 블록, 벽돌, 나무, 압축 분말 금속 등에 대해 코팅제 또는 함침제로서 작용하는 수지를 제공한다. 이것은 휘발성 물질 함량이 낮고 인화점이 높아서 세심한 안전예방 없이도 그 조성물을 가할 수 있고, 점도가 낮아서 세공, 작은 크랙 및 균열에 용이하게 침투된 후, 그 안에서 형성된 수지에 의해 기판에 액체가 침투하는 것을 더욱 효과적으로 방지 또는 감소시킬 수 있다. 이들은 콘크리트 구조에 대해 코팅제 또는 함침제로서 가하는 수지 형성 조성물에 대해 특히 바람직한 특성이다. 금방 부어 넣었어도 콘크리트에 크랙이나 균열이 생겨서 물이 흘러들어 가거나 스며들어서 구조상 손상을 초래하기도 한다. 예를 들면, 도로, 다리의 차도와 같은 콘트리트 고속도로 구조물의 경우에, 염이 용해된 물이 구조물에 침투하여 철근이 부식 및 팽창으로 손상될 수 있다. 본 발명의 액상 수지 형성 조성물은 이러한 침투가 발생하지 않도록 콘크리트의 세공 및 크랙에 깊게 들어가서 효과적으로 시일한다.

본 발명의 액상 수지 형성 조성물에 사용되는 폴리에테르 - 엔은 상기한 미합중국 특허 제4,333,971호에 개시된 폴리에테르 - 엔 모노머중 임의의 것에서도 선택될 수 있으며, 상기 특허는 본 발명에서 참조한다. 물론 폴리에테르 - 엔의 혼합물도 사용할 수 있다. 바람직하게는, 폴리에테르 - 엔은 다음 식

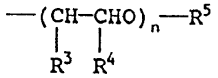


의 폴리알릴 글리시딜 에테르(PAGE)이고, 식중 x 와 y 의 합은 최소한 약 8 이다. PAGE 의 바람직한 형태는 SANTOLINK XI - 100(x 와 y 의 합은 10)이고, 이것은 몬산토 케미칼사에서 시판하는 것이다.

자유라디칼 - 중합가능한 모노머는 이러한 형태의 공지된 재료중 임의의 것에서 선택할 수 있다. 이러한 모노머를 조합하여 사용할 수도 있다. 바람직한 자유라디칼 - 중합가능한 모노머로서 다음 식



의 하나 이상의 아크릴산 에스테르가 있고, 식중 x 는 1 6, R^1 은 수소, 메틸 또는 에틸, R^2 은 탄소원자수 약 30 이하의 알킬, 아릴, 알카릴, 시클로 지방족, 폴리아릴 또는 폴리시클로 지방족,



상기 식중, n 은 1 100, R^3, R^4 및 R^5 은 탄소원자수 약 30 이하의 각각 수소 또는 알킬, 아릴, 알카릴, 시클로 지방족, 폴리아릴 또는 폴리시클로 지방족이다. 이러한 아크릴산 에스테르의 예로서는, 비등점이 비교적 높은 화합물로서 이소보닐 메타크릴레이트, 노닐페놀 에톡실레이트(9) 메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜(8) 디메타 크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4 - 부탄디올 디아크릴레이트, 2 - 페녹시에틸 메타크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 미리스틸 아크릴레이트, 팔미틸 아크릴레이트, 올레일 아크릴레이트, 리놀레닐 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 등이 있다. 아크릴레이트함유 반응성 작용기, 예를 들면 히드록실도 또한 사용할 수 있다. 이러한 아크릴레이트의 예로서, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트가 있다. 비등점이 비교적 낮은 하나 이상의 아크릴레이트, 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 등도 이들의 양이 상기한 휘발도 및/또는 인화점 조건을 충족시키지 못하는 액상 수지 형성 조성물을 초래할 만큼 많지 않은 한도에서 포함할 수 있다.

자유라디칼 개시제는 물론 정선된 자유라디칼 - 중합가능한 모노머의 중합을 개시할 수 있는 것으로 될 수 있다. 특히 적합한 것은 유기 피옥사이드 및 히드로퍼옥사이드, 예를 들면 벤조일 퍼옥사이드, t - 부틸퍼벤조에이트, 2,2 - 비스 - (t - 부틸퍼옥시) - 부탄, 비스 - (1 - 히드록시 - 시클로헥실) - 부탄, 비스 - (1 - 히드록시 - 시클로헥실) - 퍼옥사이드, t- 부틸퍼옥시 - 이소프로필 카르보네이트, 제3- 부틸히드로퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 히드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 히드로퍼옥사이드 등이다. 아조형 자유라디칼 개시제, 예를 들면 아조 - 비스(부티로니트릴)도 또한 사용할 수 있다. 물론, 2 이상의 자유라디칼 개시제를 조합하여 본 발명의 액상 수지 형성 조성물에 사용할 수도 있다.

촉진제는 본 액상 수지 형성 조성물에 포함되도록 선택된 자유라디칼 개시제를 활성화하는 것으로 알려진 임의의 하나 이상의 재료로 될 수 있다. 자유라디칼 개시제가 유기 퍼옥사이드인 경우에는 일반적으로 아민형 촉진제, 예를 들면 아닐린, N,N - 디메틸아닐린, 톨루이딘, N,N- 디메틸 p- 톨루이딘, N,N - 디(히드록시에틸)톨루이딘, p - 디메틸아미노벤즈알데히드 등을 사용하는 것이 유리하다.

자유라디칼 개시제가 유기히드로퍼옥사이드인 경우에는, 촉진제는 고급 지방족산의 다가의 금속염, 예를 들면 부티레이트, 펜타노에이트, 헥사노에이트와, 특히 탄소원자수 약 8 약 30 인 고급 지방족산의 염 또는 나프텐산의 염에서 선택하는 것이 유리하다. 바람직한 금속염은 나프텐산 또는 C_8 C_{30} 지방족산의 금속염이다. 다가의 금속의 예로서는, 구리(+2), 아연(+2), 망간(+3), 망간(+3), 납(+2), 코발트(+2), 철(+3), 바나듐(+2) 및 지르코늄(+4)이 있다. 산성분 또는 금속염 촉진제의 음이온의 다른 예로는, 수지산(로진산), 예를 들면 톨유 지방산, 아마인유 지방산, 2- 에틸헥산산, 라우르산, 팔미틴산, 미리스틴산, 스테아르산, 올레인산, 리놀렌산, 베헨산, 세로틴산, 모노타닌산(monotanic acid), 아비에틴산(abietic acid)이 있다. 바람직한 금속건조제는 코발트 및 망간으로 이루어진 것으로서, 예를 들면 코발트 헥사노에이트, 옥토산 코발트, 나프텐산 코발트, 아세틸아세톤산 코발트, 옥토산 망간, 나프텐산 망간, 아세틸아세톤산 망간 등이다.

자유라디칼 개시제에 촉친제로서 금속함유염 및/또는 금속함유 착체가 사용되는 경우에는 1 종 이상의 가속제가 존재할 수 있으며, 그 예로는 전술한 것 등의 아민이 있다.

본 발명의 액상 수지 형성 조성물에 사용될 수 있는 자유라디칼 개시제 및 촉진제의 조합물중에서는 유기 히드로퍼옥사이드와 금속함유염 및/또는 금속함유 착체의 조합물을 사용하는 것이 바람직하며, 그 이유는 이러한 조합물은 일반적으로 예를 들면 유기 퍼옥사이드와 아민의 조합물을 함유하는 조성물보다 저장수명이 긴 조성물로 되기 때문이다. 저장수명이 긴 특성을 가지는 액상 수지 형성 조성물의 점도는 보다 느리게 증가하게 되어 이 조성물을 가할 투과성 기판내로 보다 깊게 침투하기 때문에 유리하다.

상기 성분 및 그 양을 특정하게 적당히 선택함으로써, 휘발도는 ASTM - D - 2369호로 측정할 때 약 40 중량% 이하, 바람직하게는 약 35 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 30 중량% 이하이고, 인화점은 ASTM - D - 3278 로 측정할 때 약 71℃(160 °F) 이상, 바람직하게는 약 82℃(180 °F) 이상, 더욱 바람직하게는 약 93℃(200 °F) 이상이고, 점도는 25℃(77 °F), 50 rpm의 스핀들 속도에서 ASTM - D - 2393 으로 측정할 때 약 500 센티포이즈 이하, 바람직하게는 약 100 센티포이즈 이하, 더욱 바람직하게는 약 30센터포이즈 이하인 본 발명의 액상 수지 형성 조성물을 용이하게 제조할 수 있다. DCP(M)A 와 같은 고분자량의 아크릴레이트에 의거한 콘크리트 보수용 조성물에 대하여 캘리포니아주 운수성에서 정립한 명세서에 보다 바람직한 양이 정해져 있다. 폴리에테르 - 엔과 자유라디칼 - 중합가능한 모노머의 혼합시에 행해지는 지정된 시험방법을 이용하여(자유라디칼 개시제 및 촉진제를 추가해도 통상적으로 특성측정치에 거의 영향이 없음), 주어진 액상 수지 형성 조성물이 전술한 각각의 요구조건을 충족하는가, 또는 1 가지 이상의 요구 조건에 부합하도록 조성물을 변성시키거나 조정해야 하는가의 여부를 용이하게 판정할 수 있다.

일반적으로, 폴리에테르 - 엔은 액상 수지 형성 조성물에서 결합된 폴리에테르-엔 산과 자유라디칼-중합가능한 모노머의 약 5 약 50 중량%, 바람직하게는 약 15 약 30 중량% 의 레벨로 존재할 수 있고, 따라서 자유라디칼-중합가능한 화합물은 조성물에서 이들 성분의 약 95 약 50 중량%, 바람직하게는 약 85 약 70 중량% 의 레벨로 존재할 수 있다.

자유라디칼 개시제는 전형적으로 비교적 소량, 예를 들면 결합된 폴리에테르 - 엔과 자유라디칼 - 중합가능한 모노머의 약 0.1 약 6 중량% 로 존재한다. 촉진제도 역시 소량, 예를 들면 이들 결합된 성분의 약 0.0005 약 4중량%의 레벨로 존재한다.

폴리머 콘크리트 또는 패칭 화합물의 제조에 있어서 결합제로 사용하는 경우에는, 액상 수지 형성 조성물의 점도는 전술한 범위의 상한, 즉 500 센티포이즈 근방으로 하는 것이 바람직하다. 폴리머 콘크리트 또는 패칭 화합물의 잔여성분에 대한 상세한 사항은 상기 미합중국 특허 제4,197,225호, 동 제4,299,761호 및 동 제4,400,413호를 참조하고, 그 내용은 본 명세서에서 참조한다.

본 발명의 액상 수지 형성 조성물을 다공성 기판의 코팅제 또는 함침제로 사용하고자 하는 경우에는, 바람직한 점도는 전술한 범위의 하한, 예를 들면 약 100 센터포이즈 이하, 더욱 바람직하게는 약 30 센티포이즈 이하이며, 그 이유는 점도가 낮을수록 조성물을 가하는 투과성 기판에 용이하게 침투하기 때문이다. 코팅/함침 조성물은 1 종 이상의 첨가제로서 착색제, 안료, 직조제, 억제제, 안정화제, 항산화제 등을 소량 함유할 수 있다. 이 조성물은 또한 모래 및/또는 작은 골재 등의 충전제를, 그 충전제 입자의 평균 입자크기가 기판에 존재하는 가장 큰 세공/크랙의 크기보다 실질적으로 작도록 제한하여 소량 함유할 수 있다.

액상 수지 형성 조성물은 코팅, 함침 등의 적합한 기술을 채용하고, 조성물을 현장에서 경화시켜서 수지를 제공하도록 하는 전술한 것과 같은 투과성 고체기판에 가할 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 표면 경화시간이 약 600분 이하로 더

욱 바람직하게는 표면경화시간이 약 400분 이하로 되도록 제조할 수 있다. 표면 경화시간은 면봉, 종이 타올 또는 이와 유사한 도구를 사용하여 조성물이 경화되어가는동안 조성물의 표면을 주기적으로 접촉하고, 그 표면이 더 이상 점착반응을 나타내지 않을 때를 포착하여 판정한다.

경화(즉, 중합) 활성은 본 액상 수지 형성 조성물의 성분이 모두 결합되자마자 개시되므로, 이 조성물은 사용 직전에 제조하여야 한다. 각 성분의 분리된 패키지, 즉 4 패키지로부터 조성물을 조제할 수는 있지만, 각각 그 자체가 화학적으로 안정된 2- 패키지로부터 필요할 때 조성물을 제조하는 것이 더욱 편리하다. 따라서, 여기에서는 폴리에테르 - 엔 및 자유라디칼 개시제를 함유하는 제1의 패키지와, 자유라디칼- 중합가능한 화합물 및 촉진제를 함유하는 제2의 패키지로서 수지형성 조성물의 전구체를 형성하는 것이 바람직하다. 실험적으로 확인한 바에 의하면, 이들 패키지의 각각의 함유물이 방치됨에 따라서 경화시간이 적당히 증가할 수는 있지만, 이들 각 패키지의 함유물은 대기온도에서 장기간의 저장, 예를 들면 3 6 개월 이상의 저장 후에도 안정된 상태로 남아있게 된다. 패키지의 함유물은 이 목적에 맞는 적합한 장치를 사용하여 균일하게 혼합될 수 있다.

다음의 실시예는 본 발명을 예시한 것이다.

실시예 1 15 및 비교예 1 4

조성(표 I) 및 특성 표(II)이 다음과 같은 액상 수지 형성 조성물에 있어서, 다음의 폴리에테르 - 엔 및 자유라디칼 - 중합가능한 화합물을 사용하였다.

PAGE = 폴리알릴 글리시딜 에테르

(전술한 Santolink XI - 100)

IBOMA = 이소보닐 메타크릴레이트

PhOEMA = 페녹시에틸 메타크릴레이트

TMPTA = 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

노닐Ph EO(9)MA = 노닐페놀 에톡실레이트(9) 메타크릴레이트

HPM = 히드록시프로필 메타크릴레이트

MMA = 메틸 메타크릴레이트

코발트(+2) = 코발트(+2) 헥사노에이트

CHP = 큐멘 히드로퍼옥사이드

액상 수지 형성 조성물은 각각 촉진제로서 코발트(+2) 헥사노에이트의 12 중량 % 활성금속 용액을 2 중량% 의 레벨로 사용하고, 자유라디칼 개시제로서 큐멘히드로퍼옥사이드(80 % 활성)를 4 중량% 의 레벨로 사용하였다. 이 조성물은 먼저 폴리에테르 - 엔과 자유라디칼 - 중합가능한 모노머를 균일하게 혼합하고, 얻어진 혼합물의 휘발도, 인화점 및 점도를 측정하고 (실시예 14는 예외로서, 여기서는 완전히 조합된 조성물에 대하여 상기 특성들을 측정함), 촉진제를 균일하게 가하고, 마지막으로 자유라디칼 개시제를 가함으로써 제조하였다.

표 I : 액상 수지 형성 조성물

	중량%						
실시예	PAGE	IBOMA	PhOEMA	TMPTA	노닐PhEO(9)MA	HPM	MMA
1	15	5	60	20	-	-	-
2	15	15	50	20	-	-	-
3	15	5	50	30	-	-	-
4	25	5	60	10	-	-	-
5	25	5	50	20	-	-	-
6	25	15	50	10	-	-	-
7	25	15	60	-	-	-	-
8	20	10	55	15	-	-	-
9	15	15	60	10	-	-	-
10	20	10	70	-	-	-	-
11	20	20	60	-	-	-	-
12	20	20	60	-	-	-	-
13	20	30	50	-	-	-	-
14	20	10	55	15	-	-	-
15	20	-	55	15	-	-	10
비교예							
1	20	80	-	-	-	-	-
2	20	30	50	-	-	-	-
3	20	-	-	-	-	80	-
4	20	-	-	-	80	-	-

표 II : 액상 수지 형성 조성물의 특성

실시예	휘발도[1] (중량% 휘발도)	인화점[2] (°F)	점도[3] (센티포이즈)	경화시간[4] (분)
1	29	>200	19.3	390
2	32	>200	18.7	480
3	23	>200	23.5	390
4	28	>200	22.4	300
5	25	>200	28.2	300
6	31	>200	23.4	300
7	35	>200	20.0	420
8	25	>200	22.3	390
9	33	>200	15.6	415
10	32	>200		
11	38	>200		
12		>225		
13		>210		
14[5]	<10	>200	17.5	390
15	<5	>200	80.2	305
비교예				
1	80	>200		530
2	45	>200		
3	80	>200		
4	25	<135		

[1] ASTM - D - 2369.

[2] ASTM - D - 3278.

[3] ASTM - D - 2393, 77 °F 에서 스핀들 속도 50 rpm.

[4] 77 °F 에서 접촉하여 측정.

[5] 이 실시예에서만, 완전히 조합된 조성물, 즉 자유라디칼 개시제와 촉진제를 함유하는 조성물에 대하여 휘발도, 인화점 및 점도를 측정하였음. 일반적으로, 개시제와 촉진제의 첨가는 폴리에테르 - 엔과 자유라디칼 - 중합가능한 모노머 성분만의 혼합물에 대하여 측정한 상기 특성치에 거의 영향을 미치지 않음.

이들 데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 자유라디칼 - 중합가능한 모노머의 성질 및 양은 액상 수지 형성 조성물의 전술한 특성에 영향을 미친다. 특정의 모노머 또는 모노머의 조합물의 점도가 너무 높으면, 보다 낮은 점도의 모노머를 가하여 조합물을 조정하거나, 모노머의 일부 또는 전부를 보다 낮은 점도의 하나 이상의 다른 모노머로 치환할 수 있다. 물론, 특정의 액상 수지 형성 조성물의 조합물을 조정 또는 변성할 때에는 주의를 기울여 조성물의 다른 특성에 악영향을 초래할 수 있는 보정을 피해야 한다. 전술한 시험절차를 이용하여 간단한 시행 오차를 거쳐서 광범위한 용도의 조성물을 용이하게 제공하게 된다.

실시예 16 18

다음의 표 III은 본 발명에 따라서 액상 수지 형성 조성물을 제조하기 위한 2-패키지 시스템의 각 패키지에 대하여 행한 안정성 시험의 결과를 나타낸다. 안정성시험의 결과는 대기온도에서 약 0 시간(즉, 조성물을 제조한 직후), 3개월 및 6개월의 저장 후에 최소한 하나의 시험용 조성물에 대하여 표면경화되는데 필요한 시간(분)으로 나타낸다.

표 Ⅲ : 2-패키지 시스템의 저장안정성

2-패키지 시스템의 성분(중량%)

	제1 패키지		제2 패키지		
실시예	PAGE	CHP	IBOMA	코발트(+2)	MEKO[6]
16	20	4	80	2	-
17	20	4	80	2	0.5
18	20	4	80	2	-

[6] MEKO = 메틸에틸케톤 옥심, 코발트(+2) 촉진제에 대한 억제제

2-패키지 시스템의 제1 및 제2의 패키지를 균일하게 혼합하여 얻은 수지 형성 조형물의 표면경화시간(분)

실시예	대조	3 개월	6 개월
16	-	540	510
17	-	540	510
18	465	-	-

이들 데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 2-패키지 시스템으로부터 제조된 조성물은 대기온도에서 6개월 저장한 후에도 안정하게 유지되었으며, 방치한 수지형성 조성물에 대하여는 금방 제조한 조성물에 비해 경화시간이 약간 증가하였다.

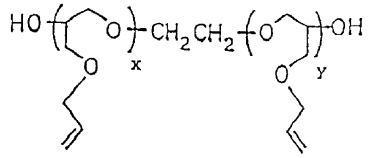
(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리에테르 - 엔(polyether - ene), 자유라디칼 - 중합가능한 모노머, 자유라디칼 개시제 및 촉진제로 이루어지고, 폴리에테르 - 엔과 자유라디칼 - 중합가능한 모노머는 함께 혼합될 경우, 휘발도는 ASTM - D - 2369 로 측정할 때 40 중량% 이하이고, 인화점은 ASTM - D - 3278 로 측정할 때 71℃(160 °F) 이상이고, 점도는 25℃(77 °F), 50 rpm의 스핀들 속도에서 ASTM - D - 2393 으로 측정할 때 500 센티포이즈 이하이고, 25℃에서 약 600분 이하의 표면 경화 시간을 가지는 액상 수지 형성(liquid - resin - forming) 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 폴리에테르 - 엔은 하기 식



(상기 식에서, x 와 y 의 합은 최소한 약 8임)

의 폴리알릴 글리시딜 에테르인 액상 수지 형성 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 폴리에테르 - 엔은 알릴 글리시딜에테르와 히드록실 함유 화합물의 반응으로부터 유도되고, 상기 자유라디칼 - 중합가능한 모노머는 아크릴산 에스테르이고, 상기 자유라디칼 개시제는 유기 퍼옥사이드 및/또는 유기 히드로퍼옥사이드이고, 상기 촉진제는 자유라디칼 개시제가 유기 퍼옥사이드 일 때 아민이고, 상기 자유라디칼 개시제가 유기 히드로퍼옥사이드일 때 금속함유염 및/또는 금속함유 착체이고, 상기 휘발도는 35 중량% 이하이고, 상기 인화점은 82 ℃(180 °F) 이상이고, 상기 점도는 100 센티포이즈 이하인 액상 수지 형성 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 아크릴산 에스테르는 이소보닐 메타크릴레이트, 노닐페놀 에톡실레이트(9) 메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜(8) 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 1, 4 - 부탄디올 디아크릴레이트, 2 - 페녹시에틸 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 미리스틸 아크릴레이트, 팔미틸 아크릴레이트, 올레일 아크릴레이트, 리놀레닐 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 그 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 액상 수지 형성 조성물.

청구항 5.

폴리에테르 - 엔과 자유라디칼 개시제를 함유하는 제1의 저장안정성 패키지, 및 자유라디칼 - 중합가능한 화합물과 촉진제를 함유하는 제2의 저장안정성 패키지를 포함하는 액상 수지 형성 조성물을 형성하기 위한 2 - 폐키지 시스템.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 폴리에테르 - 엔은 알릴 글리시딜 에테르와 히드록실 함유 화합물의 반응으로부터 유도되고, 상기 자유라디칼 - 중합가능한 모노머는 아크릴산 에스테르이고, 상기 자유라디칼 개시제는 유기 히드로피옥사이드이고, 상기 촉진제는 금속함유염 및/또는 금속함유 착체이고, 액상 수지 형성 조성물의 휘발도는 ASTM - D - 2369 로 측정할 때 40 중량% 이하이고, 조성물의 인화점은 ASTM - D - 3278로 측정할 때 72 ℃(160 °F) 이상이고, 조성물의 점도는 25 ℃(77 °F), 50 rpm의 스핀들 속도에서 ASTM - D - 2393 으로 측정할 때 500 센티포이즈 이하인 2-패키지 시스템.

청구항 7.

a) 폴리에테르 - 엔, 자유라디칼 - 공중합가능한 모노머, 자유라디칼 개시제 및 촉진제로 이루어지는 액상 수지 형성 조성물로서, 폴리에테르 - 엔과 자유라디칼 - 중합가능한 모노머는 함께 혼합되면, 휘발도는 ASTM - D - 2369 로 측정할 때 35 중량% 이하이고, 인화점은 ASTM - D - 3278 로 측정할 때 82 ℃(180 °F) 이상이고, 점도는 25 ℃(77 °F), 50 rpm의 스핀들 속도에서 ASTM - D - 2393 으로 측정할 때 100 센티포이즈 이하인 액상 수지 형성 조성물을 콘크리트 구조에 가하는 단계; 및

b) 상기 액상 수지 형성 조성물을 경화시키는 단계

로 이루어지는 콘크리트 구조의 시일(sealing) 방법.

청구항 8.

a) 폴리에테르 - 엔 및 자유라디칼 개시제를 함유하는 제1의 저장안정성 패키지와, 자유라디칼 - 중합가능한 화합물 및 촉진제를 함유하는 제2의 저장안정성 패키지를 형성하는 단계;

b) 상기 제1의 패키지와 제2의 패키지를 결합하여 액상 수지 형성 조성물을 형성하는 단계;

c) 상기 액상 수지 형성 조성물을 투과성(permeable) 고체 기판에 가하는 단계; 및

d) 상기 액상 수지 형성 조성물을 경화시키는 단계

로 이루어지는 투과성 고체 기판의 시일방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 투과성 고체 기판은 콘크리트 구조이고, 상기 폴리에테르 - 엔은 알릴 글리시딜 에테르와 히드록실 함유 화합물의 반응으로부터 유도되고, 상기 자유 라디칼 - 중합가능한 모노머는 아크릴산 에스테르이고, 상기 자유라디칼 개시제는 상기 유기 히드로퍼옥사이드이고, 상기 촉진제는 금속함유염 및/또는 금속함유 착체이고, 액상 수지 형성 조성물의 휘발도는 ASTM - D - 2369 로 측정할 때 35 중량% 이하이고, 조성물의 인화점은 ASTM - D - 3278 로 측정할 때 82 ℃(180 °F) 이상이고, 조성물의 점도는 25 ℃(77 °F), 50 rpm의 스핀들 속도에서 ASTM - D - 2393 으로 측정할 때 100 센티포이즈 이하인 투과성 고체 기판의 시일방법.