



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0083662
(43) 공개일자 2018년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/14 (2006.01) C08G 59/24 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/1477 (2013.01)
C08G 59/245 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0006219
(22) 출원일자 2017년01월13일
심사청구일자 2017년01월13일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
박종만
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 118동 704호(주약동, 주약현대아파트)
신평수
경상남도 진주시 진주대로 501, 경상대학교 404동 522호(가좌동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

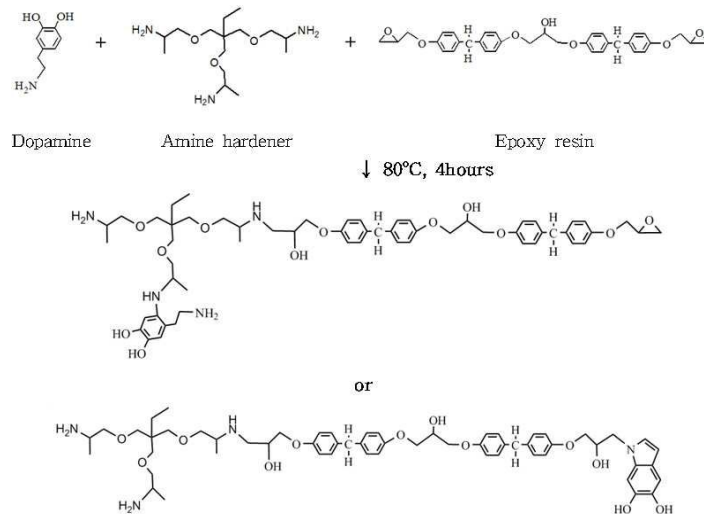
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 개질 에폭시 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열경화성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 개질 에폭시 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지를 제조하고, 이를 이용하여 계면 및 기계적 물성이 향상된 열경화성 수지 조성물로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 59/50 (2013.01)

(72) 발명자

김종현

경상남도 창원시 의창구 소계로 101, 310호(
소계동, 수정맨션)

권동준

경상남도 진주시 진주대로 501, 경상대학교 (가좌
동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20163030024550

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 에너지기술평가원

연구사업명 2016년도 제5차 에너지기술개발사업

연구과제명 70M 이상 풍력발전기 블레이드용 생산성 및 품질 향상을 위한 소재 · 공정기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국도화학 주식회사

연구기간 2016.12.01 ~ 2017.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에폭시 수지의 에폭사이드기 및 상기 도파민의 아민기가 결합된 것을 특징으로 하는 개질 에폭시 수지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 에폭시 수지 대비 0.1 내지 10 중량%의 도파민이 포함된 것을 특징으로 하는 개질 에폭시 수지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 비스페놀 A계 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 개질 에폭시 수지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 개질 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 개질 에폭시 수지 대비 10 내지 80 중량%의 경화제가 포함된 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 경화제는 아민계 경화제인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 8

제5항에 따른 열경화성 수지 조성물 및 수소결합성 작용기를 갖는 재료가 수소결합된 복합재료.

청구항 9

(a) 에폭시 수지 및 도파민을 혼합하여 개질 에폭시 수지를 수득하는 단계;를 포함하는 개질 에폭시 수지의 제조방법.

청구항 10

(a) 에폭시 수지 및 도파민을 혼합하여 개질 에폭시 수지를 수득하는 단계; 및

(b) 상기 개질 에폭시 수지 및 경화제를 혼합하여 경화시키는 단계;를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 경화는 30 내지 200 °C에서 1 내지 10 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물의 제

조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 개질 에폭시 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지를 제조하고, 이를 이용하여 계면 및 기계적 물성이 향상된 열경화성 수지 조성물로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 에폭시 수지는 분자 내에 에폭시기를 가지고 있는 화합물이며, 상기 에폭시 수지는 열경화성 수지의 일종으로서 촉매 또는 경화제 존재 하에서 실온에서 혹은 가열하면 경화되어 3차원적 가교수지로 된다.
- [0003] 경화제의 작용으로 에폭시 수지가 가교반응에 의해 3차원화되어 경화되려면 적어도 한 분자 중에 에폭시기를 2 개 이상 가지고 있어야 하며, 경화제로는 디아민, 트리아민, 또는 그 이상의 폴리아민류, 폴리아미드류, 디카르복시산 또는 그 무수물, 그리고 플루오르화붕소와 같은 루이스산이나 루이스산과 아민의 복합물 등이 사용된다. 여기서, 제1 아민은 다관능성 물질로서 1분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 가진 에폭시 수지 내의 에폭시환이 없어질 때까지 반응하여 3차원화된 경화물을 만든다.
- [0004] 이와 같이 에폭시 수지는 무수산화물 또는 아민계 등의 경화제와 반응하여 불용, 불용으로 되는 열경화성 수지의 대표적인 예이며, 기계적 강도, 전기적 성능 및 화학적 특성의 우수성 때문에 접착제, 코팅제, 전기절연체 그리고 복합재료의 매트릭스 등으로 널리 사용되고 있다.
- [0005] 그러나 에폭시 수지는 본질적으로 취성적인 성질을 갖고 있기 때문에 내충격성이 요구되는 용도에는 제한되어 왔다. 또한, 에폭시 수지의 경화반응에 의한 경화수축 및 경화물의 냉각에 따른 냉각수축 등 상기 경화물의 물리적인 변화에 의하여 내부응력이 발생되는데, 이렇게 발생한 내부응력이 상기 경화물의 강도를 넘을 경우 경화제의 작용에 의하여 생성된 가교결합이 끊어져 상기 경화물에 균열이 발생된다. 이러한 내부응력의 발생은 접착물의 접착강도 저하, 토목·건축물의 기계적 강도 저하, 도료의 균열 및 박리 현상 등을 야기시킨다.
- [0006] 이러한 에폭시 수지의 단점으로 대두되고 있는 내부응력 발생과 취성적인 성질을 보완하기 위한 방법으로서 에폭시 수지 구조자체를 개질하는 방법이 알려져 있다. 즉, 에폭시 수지에 그 구조자체의 가교밀도를 떨어뜨리는 구조의 화합물을 도입하거나, 또는 에폭시 수지에 바이페닐기나 나프탈렌기를 도입함으로써 열팽창계수를 높여 내부응력을 떨어뜨리는 방법이 사용되어 왔다. 그러나 이 방법에 의한 개질은 그 개질 비용에 비하여 발현효과가 적은 것이 단점으로 지적되어 왔다.
- [0007] 특히, 상용화 및 개발된 기존의 에폭시 수지의 계면 및 기계적 물성이 취약한 문제가 있는 바, 에폭시 수지의 응용분야 확대를 위한 새로운 기술이 시급한 실정이다.
- [0008] 따라서, 본 발명자는 에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지를 제조할 수 있으면, 이를 이용하여 계면 및 기계적 물성이 향상된 열경화성 수지 조성물로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 공개특허 공보 제10-2016-0122560호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 등록특허 공보 제10-1096855호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하여 계면 및 기계적 물성이 향상된 열경화성 수지 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지를 제공한다.
- [0012] 상기 에폭시 수지의 에폭사이드기 및 상기 도파민의 아민기가 결합된 것일 수 있다.
- [0013] 상기 에폭시 수지 대비 0.1 내지 10 중량%의 도파민이 포함될 수 있다.
- [0014] 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A계 에폭시 수지일 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 개질 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공한다.
- [0016] 상기 개질 에폭시 수지 대비 10 내지 80 중량%의 경화제가 포함된 것일 수 있다.
- [0017] 상기 경화제는 아민계 경화제일 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물 및 수소결합성 작용기를 갖는 재료가 수소결합된 복합재료를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 (a) 에폭시 수지 및 도파민을 혼합하여 개질 에폭시 수지를 수득하는 단계;를 포함하는 개질 에폭시 수지의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 (a) 에폭시 수지 및 도파민을 혼합하여 개질 에폭시 수지를 수득하는 단계; 및 (b) 상기 개질 에폭시 수지 및 경화제를 혼합하여 경화시키는 단계;를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 상기 경화는 30 내지 200 °C에서 1 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하여 계면 및 기계적 물성이 향상된 열경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 실시예 2에 따른 열경화성 수지 조성물이 제조되는 과정의 화학반응 메커니즘이다.
- 도 2는 본 발명의 (a) 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물 및 (b) 실시예 2로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 시편 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물 및 실시예 2로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 인장강도를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 유리섬유 상에 본 발명의 (a) 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물 및 (b) 실시예 2로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 마이크로드롭렛 이미지이다.
- 도 5는 도 4의 마이크로드롭렛에 대한 사이클릭 실험 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

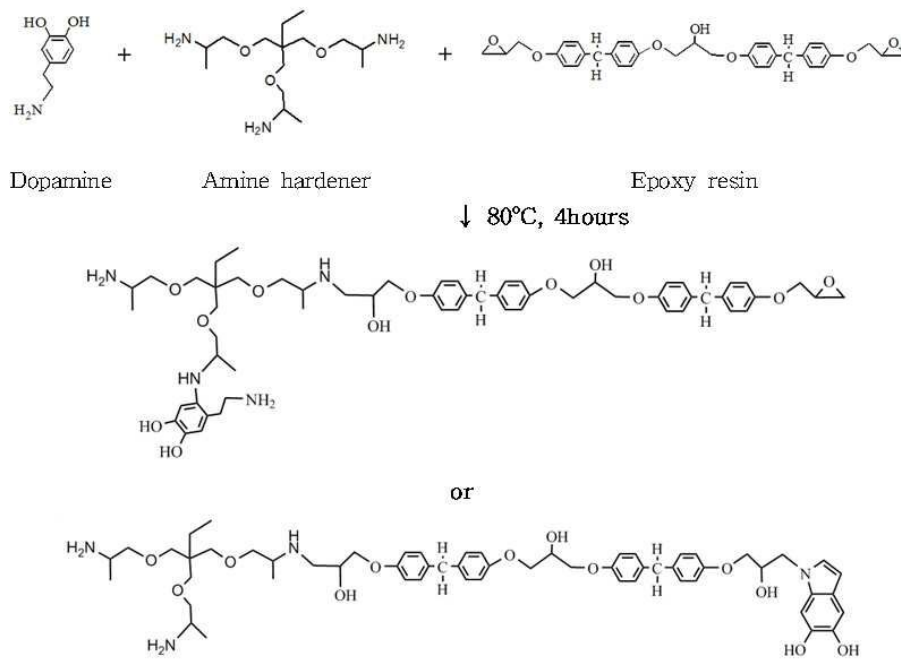
- [0025] 본 발명은, 에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지를 제공한다. 본 발명에 따른 개질 에폭시 수지는 기존 에폭시 수지에 도파민이 결합된 간단한 구조로 형성되어, 도파민이 갖는 벤젠링 및 히드록시 그룹을 통하여, 재료의 강직성 및 접착성을 증진시키는 데 효과적이다.
- [0026] 바람직하게는, 상기 에폭시 수지의 에폭사이드기 및 상기 도파민의 아민기가 결합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 에폭시 수지 대비 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%의 도파민이 포함될 수 있으며, 도파민의 함량이 상기 하한치 미만인 경우에는 도파민 결합에 따른 효과가 저하될 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 오히려 에폭시 수지의 유연성을 저하시킬 수 있어 바람직하지 않다.
- [0028] 상기 에폭시 수지는 그 종류에 특별히 한정이 없고, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 난연성 에폭시 수지, 고리지방족 에폭시 수지, 고무 변형된 에폭시 수지, 다관능형 아민 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지 및 하이드리지네이티드 비스페놀 A형 에폭시 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니며, 비스페놀 A계 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 개질 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은 도파민으로 개질된 개질에폭시 수지를 포함함으로써, 계면 및 기계적 물성이 향상되는 효과가 있다.
- [0030] 상기 개질 에폭시 수지 대비 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 25 내지 35 중량%의 경화제가 포함될 수 있으며, 경화제의 함량이 상기 하한치 미만인 경우에는 열경화성 수지 조성물의 기계적 물성이 저하되거나, 경화속도가 느린 문제점이 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 급격하게 경화되어 작업성이 나빠지는 문제점이 있다.
- [0031] 상기 경화제는 그 종류에 특별히 한정이 없고, 예를 들면 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine, DETA), 트리에틸렌 테트라아민(triethylene tetramine, TETA), 디에틸아미노 프로필아민(diethylamino propyl amine, DEAPA), 멘탄 디아민(menthane diamine, MDA), N-아미노에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine, N-AEP), 메타-크실렌 디아민(mxylylene diamine, MXDA), 이소포론 디아민(isophorone diamine, IPDA) 및 디시안디아미드(dicyandiamide, DICY)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 아민계 경화제를 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 특히, 상기 경화제의 함량이 개질 에폭시 수지 대비 10 내지 80 중량%임과 동시에 아민계 경화제를 사용할 경우에는 열경화성 수지 조성물의 인장강도가 현저히 상승되는 것을 확인하였다.
- [0033] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물 및 수소결합성 작용기를 갖는 재료가 수소결합된 복합재료를 제공한다. 본 발명에 따른 복합재료는 상기 열경화성 수지 조성물 내에 결합된 도파민의 히드록시 그룹을 통하여 수소결합성 작용기를 갖는 재료와의 수소결합을 통하여 계면물성을 증진시키는 효과가 있다.
- [0034] 상기 수소결합성 작용기는 -OH기, -NH₂기, -NHR기(R은 지방족 탄화수소기, 방향족기를 나타낸다), -CONH₂기, -NH-기, -NHOH기가 포함된다. 수소결합성을 갖는 결합기의 예에는, -NHCO- 결합기, -CONHCO- 결합기, 또는 -NH-NH- 결합기가 포함된다. 이들 중에서도, 본 발명에 있어서의 수소결합성 작용기로는 -OH로 표시되는 히드록시 그룹이 바람직하다.
- [0035] 또한, 본 발명은 (a) 에폭시 수지 및 도파민을 혼합하여 개질 에폭시 수지를 수득하는 단계;를 포함하는 개질 에폭시 수지의 제조방법을 제공한다. 이러한 제조방법은 에폭시 수지에 도파민을 단순 혼합하여 강직성 및 접착성이 형성된 개질 에폭시 수지를 얻는데 효과적이다.
- [0036] 또한, 본 발명은 (a) 에폭시 수지 및 도파민을 혼합하여 개질 에폭시 수지를 수득하는 단계; 및 (b) 상기 개질 에폭시 수지 및 경화제를 혼합하여 경화시키는 단계;를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 상기 경화는 30 내지 200 °C, 바람직하게는 50 내지 100 °C에서 1 내지 10 시간, 바람직하게는 3 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0038] 이하에서는 본 발명에 따른 제조예 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0039] **실시예 1: 개질 에폭시 수지의 제조**

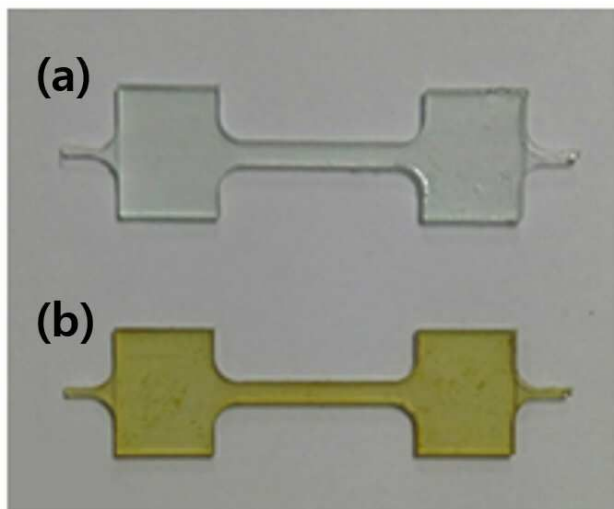
- [0040] Bisphenol A계 에폭시 수지(KFR 121, 국도화학, 한국) 대비 도파민(Sigma-aldrich사) 1중량%를 첨가하고, 상기 에폭시 수지에 상기 도파민이 다 녹을 때까지 혼합하여 개질 에폭시 수지를 제조하였다.
- [0041] **실시예 2: 열경화성 수지 조성물의 제조**
- [0042] 상기 실시예 1로부터 제조된 개질 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 아민계 경화제(KFH 141, 국도화학, 한국) 30 중량부를 혼합한 후, 80 °C에서 4 시간 동안 경화시켜 열경화성 수지 조성물을 제조하였다[도 1 참조].
- [0043] **비교예 1**
- [0044] 상기 실시예 2와 동일하게 수행하되, 도파민을 첨가하지 않은 Bisphenol A계 에폭시 수지(KFR 121, 국도화학, 한국)를 사용하여 열경화성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0045] 도 2는 본 발명의 (a) 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물 및 (b) 실시예 2로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 시편 이미지이다.
- [0046] 도 2를 참조하면, 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 경우 투명한 색상을 띠는 반면, 실시예 2로부터 제조된 열경화성 수지 조성물은 도파민의 첨가로 인한 산화반응으로 갈색을 띠는 것을 확인할 수 있다.
- [0047] 도 3은 본 발명의 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물 및 실시예 2로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 인장강도를 나타낸 그래프이다.
- [0048] 도 3을 참조하면, 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 인장강도는 65 MPa인데 반해, 실시예 2로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 인장강도는 75 Mpa로 기초물성이 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한, 기울기를 통하여 modulus 또한 증가한 것으로 보아 수지의 강직성이 향상된 것으로 판단된다.
- [0049] 도 4는 유리섬유 상에 본 발명의 (a) 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물 및 (b) 실시예 2로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 마이크로드롭렛 이미지이다.
- [0050] 섬유와 수지가 친하면 서로 더 잘 붙으려고 하여 수지의 마이크로드롭렛이 타원형에 가까워지는데 반해, 섬유와 수지가 친하지 않으면 서로 안 붙으려고 하여 수지의 마이크로드롭렛이 원형에 가까워진다. 도 4를 참조하면, 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 마이크로드롭렛의 경우 원형에 가까운 반면, 실시예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 마이크로드롭렛의 경우 타원에 가까운 것을 확인할 수 있다. 이는 도파민이 가지고 있는 히드록시 그룹과 유리섬유가 가지고 있는 히드록시 간의 수소결합을 통하여 계면 물성이 증진된 것으로 판단된다.
- [0051] 도 5는 도 4의 마이크로드롭렛에 대한 사이클릭 실험 결과 그래프이다.
- [0052] 동일한 사이즈(120 um)일 때 피로간격을 0.1 내지 0.12 mm로 주어 마이크로드롭렛의 변화를 관찰하였다. 실시예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 마이크로드롭렛의 첫 사이클에 대한 기울기가 비교예 1로부터 제조된 열경화성 수지 조성물의 마이크로드롭렛의 기울기보다 크고, 사이클에 따른 응력 유지정도 또한 비교예 1의 마이크로드롭렛보다 좋은 것을 확인하였다. 이를 통하여 에폭시에 도파민을 첨가하면 유리섬유간의 계면접착력이 향상되고, 접착 유지력 또한 향상되는 것을 확인하였다.
- [0053] 그러므로 본 발명에 따르면, 에폭시 수지 및 도파민이 결합된 개질 에폭시 수지를 제공할 수 있으며, 이를 이용하여 계면 및 기계적 물성이 향상된 열경화성 수지 조성물로 응용할 수 있다.

도면

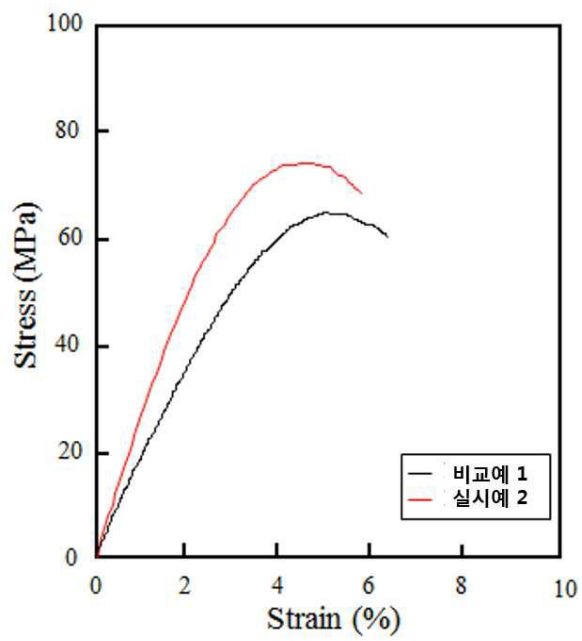
도면1



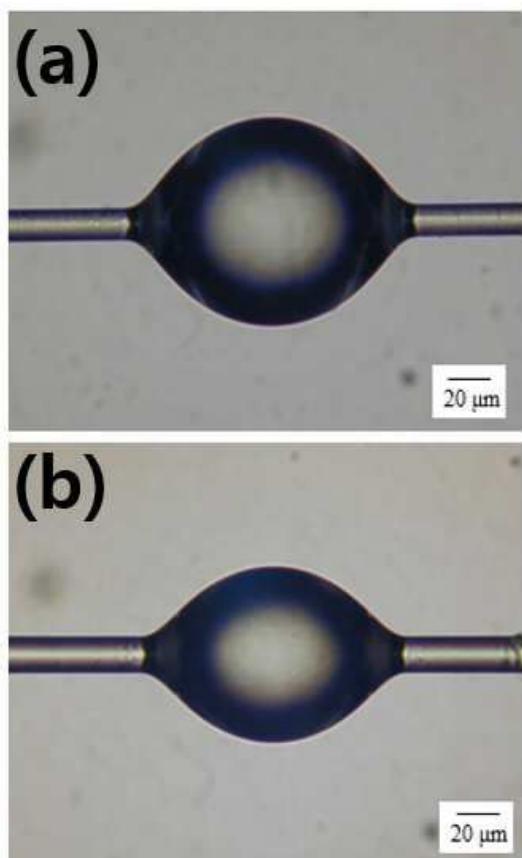
도면2



도면3



도면4



도면5

