

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
 C08G 18/58

(45) 공고일자 1984년09월28일
 (11) 공고번호 특 1984-0001488

(21) 출원번호	특 1980-0002555	(65) 공개번호
(22) 출원일자	1980년06월28일	(43) 공개일자
(30) 우선권주장	52,847 1979년06월28일 미국(US)	
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 메뉴팩츄어링 컴퍼니 미합중국 미네소타주 세일트풀 쓰리엠센터	알. 엠. 아담스
(72) 발명자	헤롤드 엘빈루드 미합중국 미네소타주 세일트풀 쓰리엠센터 리차드 그레이던 뉴웰	
(74) 대리인	미합중국 미네소타주 세일트풀 쓰리엠센터 이필모	

심사관 : 김학수 (책자공보 제977호)

(54) 고체상의 경화중합반응제품을 제조하는 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고체상의 경화중합반응제품을 제조하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 개량된 경화성 에폭시수지 폴리이소시아네이트계에 관한 것이다.

경화성 에폭시수지 폴리이소시아네이트계는 지금까지 잘 알려진것이며, 양호한 기계적 성질과 함께 고온 및 수증기에 대한 내성을 지니고 있는바 방호코팅, 캐스팅, 포팅, 전기절연에 매우 유용한 것으로 알려져 있다. 이러한 수지는 일단 제위치에서 경화되는 매우 양호한 성질을 갖고 있으나 겔화속도가 느리므로 현대식 고속 제조공정에 상기 경화조작이 요구되었다.

본 발명의 수지계는 빠른 겔화 및 경화속도를 갖는 종전기술의 에폭시수지-폴리이소시아네이트계가 지니고 있는 양호한 기계적 성질과 내고온성, 내수증기성을 결합한 것이다. 간단히 설명해서, 이것은 소량의 양이온 중합성 에틸렌계 불포화모노머(예 : 스티렌)를 혼합하고, 루이스산으로 경화시키므로써 이루어진다.

본 발명의 수지계는 상이한 메카니즘에 의해서 상이한 조건하에 중합화하는 모노머가 작용하므로써 결합한다. 그리고 상기 결과에 의해 얻어지는 이점은 확실히 예측할 수 없다.

특히 본 발명은 하기 성분으로 이루어진 경화성 액체수지계에 관한 것이다/

(가) 루이스산 0.01-5.0부.

(나) 30-2000의 하이드록시당량을 갖는 액체이거나 가용성 옥스고체(실온, 20-25°C에서)인 폴리올 1-30부.

(다) 380정도의 당량과 작용기 2-9개를 갖는 폴리이소시아네이트 1-50부.

(라) 하이드록실기가 거의 없고 하나이상의 에폭사이드 작용기를 갖는 에폭시수지의 20-90부.

(마) 양이온 중합성 에틸렌계 불포화모노모 1-40부.

(가), (나), (다), (라) 및 (마)의 합계는 100부이다.

(가), (나), (다), (라), (마) 성분이 같은 양으로 중합반응하여 생성된 고체상태의 경화제품(이하, 고체상의 경화중합반응제품이라함)에 관한 것이다. 바람직하게 본 발명의 액체수지계는 (가) 0.1-2부, (나) 1.5-20부, (다) 20-40부, (라) 40-70부, (마) 5-15를 함유하여 경화된 고체중합체는 동일한 반응생성물이다.

에폭시수지, 폴리이소시아네이트 및 에틸렌계 불포화모노머는 사전에 혼합되어 액체나 시럽으로 보관될 수 있다. 루이스산촉매와 폴리올도 사전에 혼합되며 생성된 용액(때로는 복합체)은 필요할때까지 저장된

다. 모노머의 혼합물에 루이스산폴리올을 가하여 경화시켰는데, 때때로 가열이 필요하였다.

특히 본 발명의 효과를 위해 잠재형태의 촉매를 상기 모노머 혼합물에 가하였다. 생성된 일부의 경화성 계는 저장 및 코팅 또는 특수한 목적에 사용되며 급속한 결화 및 경화는 가열에 의해 필요할 때 개시된다. 비교적 안정하고 경화성인 상기 일부 액체수지계는 0.1-20미크론의 파열되지 않는 불침투성 마이크로 캡슐로서, (1) 2-3의 작용기와 380정도 당량을 갖는 방향족 폴리이소 시아네이트, 글리세를 그리고 2-3의 작용기와 70-220의 당량을 갖는 시클로지방족 폴리에폭사이드가 가교결합한 계면 폴리우레탄-폴리에테르 반응생성물의 껌질벽(Shell walls)과,

(2) 루이스산-글리세를 혼합물로된 액체총진물로 구성되며 6-11의 pK_b를 갖는 루이산에 대한 루이스 염기 스캐빈저(마이크로캡슐에서 루이스산의 물수를 기준했을 때 스캐빈저의 물퍼센트는 0.1-350이다) 및 폴리이소 시아네이트의 액체혼합물, 에폭시수지와 양이온 중합성 에틸렌계 불포화모노머등으로도 구성된다.

이러한 일부계의 특정구성체의 량은 조심스럽게 평량한다. (이들이 본 발명수지계의 모든것에 있는 바와 같이) 따라서, 효과적인 폭매량은 유리 스캐빈저의 존재량에 의해 감소한다. 하이드록실이 유리 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄 결합을 형성하고 계내에서 불필요한 점도를 증가시키므로 모노머내의 하이드록실기의 양에 주의하여야 한다. 또한, 마이크로캡슐 껌질벽의 성분이 (가)와 (나) 성분의 범위내에 있고, 최종 경화수지에 부분적으로 혼합된다는 것을 주지해야한다. 따라서, 본 발명의 범위내에서 (가)와 (나)의 총량에 이들이 포함된다.

상기한 일부 저장가능한 계는 광역발명의 한가지 예로써 촉매가 활성형태로 모노머에 가해진다는 실시예를 포함하는 것이다. 이들은 본 발명의 서행결화계에 더욱 용이하다(완전 혼합하고 최종목적으로 사용하기 위한).

본 발명에 적합한 마이크로캡슐은 액체매체에서 제조되는데 생성된 잠재촉매 농축물(슬러리)은 양이온 경화성 수지계에 직접 첨가된다. 이것은 캡슐화매체로부터 마이크로 캡슐을 분리하는 필요성을 배제한 것으로 경제적으로도 효과적이다. 그러나, 경우에 따라 마이크로캡슐을 매체로부터 분리하여 사용하기전에 다른 액체매체에 혼합하고 분리할 수 있으며, 촉매화할 수지계나 이것의 성분에 직접 혼합할 수 있다.

마이크로 캡슐화 방법은 잠재반응성 또는 비반응성 마이크로캡슐화 매체내의 촉매소적표면상에서 방향족 폴리이소시아네이트, 글리세를 및 지방족 시클로에폭시수지의 계면중축합 생성물을 사용하는 껌질벽을 처리하는 것이다.

특히, 이것은

(가) 약 380정도의 당량 및 약 2-6의 작용기를 갖는 방향족 폴리이소시아네이트와 방향족 카르복실산의 에스테르(탄소원자 약 40정도 함유)와 알킬, 아랄킬 또는 아릴알콜로부터 선별된 액체매체내에서 루이스산-폴리하이드릭알콜(글리세를)의 분리소적을 분산 및 유지하고

(나) 상기한 방향족 폴리이소시아네이트와 약 70-220의 당량 및 약 2-3의 작용기를 갖는 시클로지방족 폴리에폭사이드로 이루어진 조성물을 액체매체에 첨가하는 것이다.

계면축합은 소적표면에서 일어나 방향족 폴리이소시아네이트, 글리세를 및 시클로지방족 폴리에폭사이드가 가교결합된 계면폴리우레탄-폴리에테르반응 생성물의 껌질벽과 액체총진물(루이스산-알콜복합체로 구성)을 갖는 파열성 마이크로 캡슐을 형성한다.

생성된 농축물은 마이크로캡슐 1-50부와 액체매체 50-99부를 함유하는데 두가지의 총합은 100부이다.

바람직한 것은 마이크로캡슐 10-40부, 액체매체 60-90부이다(두가지의 총합은 100부이다).

마이크로캡슐은 하기의 반응생성물이다.

(가) 루이산 5-25부.

(나) 방향족 폴리이소시아네이트 5-30부.

(다) 지방족 시클로 폴리에폭사이드 5-20부.

(라) 글리세를 25-75부.

상기 마이크로 캡슐(가), (나), (다) 및 (라)의 총합은 100부이다. 캡슐화되지 않고 잔존하는 모든 촉매 안정제(스캐빈저형태)는 캡슐화후에 가해지는데, 캡슐농축물과 경화수지를 혼합할 때에 가할 수도 있다.

마이크로캡슐에 적합하게 사용되는 촉매는 기술상 잘알려져 있는 것으로 루이스산과 루이스산으로부터 유도된 브뢴스테드산(BF₃, SnCl₄, SbCl₅, SbF₅, PF₅, HBF₄, HPF₆ 및 HSbF₆)이다. 이러한 화합물은 편이상 여기에서 루이스산이라 하였다. 이들은 서로 합성되거나 폴리하이드릭 알콜에 용해되어 용이하게 취급되고 마이크로 캡슐화공정에 효율적으로 사용될 수 있는 액체촉매물질을 형성한다(루이스산-폴리올 조합물과 관련하여 사용될 때 “복합체”란 용어는 존재하는 모든 반응생성물을 말하며, “용액”이란 용어는 “복합체” 및 상호화학반응이 일어나지 않는 용액을 말한다).

바람직한 폴리하이드릭알콜, 글리세를은 흡습적이며 사용된 바와같이 소량의 물(0.1-5%)을 포함한다. 그러나 물을 50%정도까지 함유할 수도 있다. 상기 폴리하이드릭알콜(글리세를)도 50%의 물을 함유한다. 과량의 글리세를이 보통 사용(루이산과의 합성에 필요한 정도)되며, 소적표면에 있는 몇몇 유리하이드록실기는 캡슐화동안에 껌질벽성분과 반응하여 껌질벽을 형성한다. 양이온계 경화수지에 분산된 캡슐로부터 방출될 때 상기 글리세를은 수지와 혼합하여 종합된다. 캡슐화가 일어나는 액체매체는 캡슐이 분산될 수지의 특성과 마찬가지로 캡슐화동안에 존재하는 기타 물질들의 특성들에 상기 액체매체의 특성이 적합하

도록 선택해야 한다. 따라서, 캡슐화매체의 상대점도, 용해도 및 표면장력과 그 총진물질은 바람직한 크기의 소적을 함유한 캡슐화매체에서 적합한 총진물질의 혼탁액을 형성하는 중요요소이다. 총진물질의 소적크기에 의해 마이크로캡슐의 최대크기가 결정된다. 더우기, 캡슐화 매체와 총진물질 사이의 껍질벽 성분의 분배계수는 저장조건하에 액체총진물을 효율적으로 분리시키는 침투성 껍질벽형성에 중요하다.

마지막으로, 캡슐화 매체는 촉매화될 양이온 중합수지와는 비반응적이어야하는데 그 이유는 마이크로캡슐이 캡슐화매체내의 캡슐농축물로서 가해지기 때문이다. 방향족 폴리아소시아네이트 캡슐화매체는 스스로 캡슐화반응에 관여하여 경화조건하에 일부 경화계의 1 이상의 성분과 후속반응한다. 따라서, 이들을 이하에서 반응성 매체라고도 언급하였다. 에스테르 캡슐화매체는 캡슐화에 관여하지는 않으며 캡슐-매체 슬러리가 혼합된 모든 양이온 경화수지계의 경화시에 후속적으로 반응하지도 않는다. 그러므로 이들은 이하에 비반응성 매체로 언급되기도 한다. 물론, 어떠한 매체라도 저장조건하에서는 양이온 경화계에 반응적이지 못하다(반면에 마이크로 캡슐은 그대로 남아있다).

본 발명의 사용에 적합한 방향족 폴리아소시아네이트의 전형적인 것은 캡슐화에서와 마찬가지로 성분(다)로써 m-페닐렌디아소시아네이트, 툴루엔-2,4-디아소시아네이트와 툴루엔-2,6-디아소시아네이트의 혼합물, 디페닐-3,3' -디메틸-4,4' -디아소시아네이트, 디페닐-3,3' -디메톡시-4,4' -디아소시아네이트, 디페닐메탄-4,4' -디아소시아네이트, 디페닐메탄-4,4' -디메틸-3,3' -디아소시아네이트, 1,5-나트탈렌디아소시아네이트이다. 폴리아민의 포스겐화에 의해서는 물론 방향족 아민과 포름알데히드의 축합에 의해 재조한 것과 같은 소위 폴리방향족 폴리아소시아네이트도 사용할 수 있다. 이러한 형태의 상업적으로 유용한 제품은 상기한 범위외의 당량과 작용기를 갖는 분자의 소량을 포함하는 물질의 혼합물인데, 보통온도에서는 순수한 형태로 고체이다. 그러나, 상기 생성물은 이하에 (관계적으로) 당량과 작용기로 언급되었으며 이는 본 발명의 용도에 적합하다. 특히 유용한 폴리페닐 폴리아소시아네이트는 상품명 “몬더” MR과 MRS (모베이사) 그리고 “PAPI 901” (업존사)로서 상용된 바와같이 분자당 2-2.8의 이소시아네이트기를 갖는다.

비반응성(에스테르) 캡슐화매체는 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트 및 트리-(α -에틸헥실) 트리멜리테이트같은 탄소수 1-20개의 알킬 또는 아릴알킬알콜의 프탈레이트 및 트리멜라테이트 에스테르가 바람직하다. 현재로서는 부틸벤질 프탈레이트와 트리-(α -에틸헥실)트리멜리테이트가 비반응성 캡슐화매체로 바람직하다.

껍질벽성분으로서 적합한 지방족 시클로폴리에폭사이드의 예는 비닐시클로헥센디옥사이드, (3,4-에폭시시클로헥실메틸, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸) 아디페이트 같은 작용기가 2개인 화합물이다. 이들은 상품명 “ERL 4206”, “ERL 4221”, “ERL 4289”로 유니온 카바이드 앤드 카본 코오프레이슨에서 시판되었다.

성분(특히 캡슐화 매체)의 적합한 선택과 교반조건에 따라 글리세롤 촉매복합체의 소적크기가 변화할 수 있다. 또한, 캡슐화 매체내의 촉매소적크기는 계의온도에 의해 영향을 받는다. 이 온도효과는 이 반응매체(트리(α -에틸헥실) 트리멜리테이트 또는 부틸벤질프탈레이트와 같은)에 의해 이루어진다. 따라서, 1-10미크론의 소적크기는 고속교반과 0-10°C의 냉각에 의해 얻어지며 보다 더 큰 소적은 저속교반과 높은 온도에 의해 얻어진다.

폴리아소시아네이트가 캡슐화매체로 사용될 경우 상기 성분의 빠른 교반에 의해 0.1-20미크론의 촉매복합체나 용액의 소적이 형성되나 서행교반하면 보다 큰 소적이 산출된다. 여러종류의 종래 교반장치가 사용된다. 실험실교반기 및 혼합기와 마찬가지로 가정용 혼합기가 필요한 소적크기대로 사용된다. 필요한 크기의 소적을 만드는데 소요되는 속도는 사용한 교반기의 날개형태, 콘테이너의 형상 및 분산될 물질의 양에 의한다.

캡슐화 매체내에서 교반된 촉매복합체의 분산액에 껍질벽형성성분을 가하는 최적 첨가율은 사용한 캡슐화 매체의 기능에 의한다. 비 반응성 캡슐화매체를 사용할 경우 껍질벽형성이 늦어지고, 껍질벽성분을 느린속도(30-60분)로 첨가하면 양질의 캡슐이 얻어진다. 반응성 캡슐화 매체(폴리아소시아네이트 같은)를 사용하면 껍질여벽형성이 매우 빠르므로 껍질벽 성분의 빠른첨가에 의해 좋은 마이크로캡슐이 얻어진다.

따라서 반응성 캡슐화 매체를 함유한 껍질벽형성 성분이 30-120초 이상 보통의 실험실용 배치에 가해진다.

상기 캡슐화공정은 일반적으로 0° -40°C의 온도에서 실시한다. 반응성 캡슐화 매체에 의한 캡슐형성속도 때문에, 가열을 단시간내에 해야한다. 계의 온도를 40°C 이상으로 할 경우, 캡슐화매체가 중합화되면서 냉각을 요하게 된다. 마이크로캡슐화공정시의 온도는 30°C 이하로 유지하는 것이 바람직하다.

상기 캡슐농축물(캡슐화 매체내의 캡슐) 캡슐화 공정이 끝나는 즉시 사용된다. 일반적으로 매체는 제거되지 않는것이 좋다. 반응성 매체를 사용했을 경우 반응하여 최종수지 생성물을 형성하고 반응성 매체들의 반응이 완결되도록 성분의 물질수지를 고려해야한다. 비반응성 매체를 사용했을 경우에는 최종수지 생성물을 형성하는 반응성 매체들의 반응이 완결되도록 성분의 물질수지를 고려해야한다. 비반응성 매체를 사용했을 경우에는 최종수지 생성물내의 경화제로 작용한다. 일반적으로 상기 농축물을 루이스산 촉매를 1-10중량%함유한다.

캡슐화 공정 촉매복합체의 일부분은 캡슐화 매체내에 비밀동반되어 캡슐화를 억제한다. 이러한 유리촉매를 제거하므로써 최대한도로 첨가된 양이온 중합성 수지계의 조기경화가 방지된다. 이것은 산촉매를 혼합하기에 충분히 강하고 양이온 중합성수지의 경화를 방지하기에 충분히 강한 루이스산의 첨가로 달성된다. 그러나, 그렇게 충분히 강한 염기가 아니므로 수지자체의 경화에는 영향을 미치지 못한다. 약 6-11의 pK_b 값을 갖는 루이스염기가 적합하였다. 이러한 스캐빈저물질은 캡슐농축물이나 일부계를 제조하는 경화수지에 첨가할 수 있다. 필요한 스캐빈저의 양은 일반적으로 0.1-35몰 퍼센트(촉매율수기준)이다. 스캐빈저 6-12몰 퍼센트는 비반응성 캡슐화매체에 사용하고 스캐빈저 1-4몰 퍼센트는 반응성 매체에 사

용하는 것이 바람직하다.

적합한 스캐빈저는 하기와 같다 : 디메틸포름아미드, 디부틸포름아미드, 디부틸포름아미드, 2,6-루티딘, 2,5-디아세틸이미다졸, 3-벤조일피리딘, 아크리딘, 1,1'-카르보닐디이미다졸, 메틸니코티네이트, 2,7-디메틸퀴놀린, 1,2,4-트리메틸피페라진, 2,5-디메틸피라진, 4-피리딘카르복스알데히드, 3-아세틸피리딘퀴놀린, 2,4,6-트리메틸피리딘, 메틸이소니코티네이트, 아세토니트릴 및 디메틸설폐사이드.

프탈레이트 에스테르계에 대한 스캐빈저는 2,6-루티딘, 아크리딘, 메틸소니이코티네이트, 1,1'-카르보닐디이미다졸이 바람직하다. 이소시아네이트계에 대한 스캐빈저는 디메틸포름아미드, 메틸이소니코티네이트 아크리딘과 1,1'-카르보닐디이미다졸이 바람직하다. 거의 완전한 캡슐파열이나 용해는 가열하거나 용제를 사용하여 할 수 있다. 껌질벽의 연속성을 파괴하는 모든 용매 즉, 저급알콜이나 아세톤같은 극성용매들은 일부경화계들을 활성화시킨다.

본 발명의 수지계에 사용하는 가장 적당한 에폭시 물질(상기(라))은 2.0이상의 에폭시 당량수를 갖는다. 여기에는 비스페놀 글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 지방족에폭사이드, 지방족시클로에폭사이드, 에폭시노볼락 및 헤테로시클릭형 에폭시수지같은 비스페놀 A를 주성분으로한 에폭시수지들이 포함된다. 이들은 상기한 바와같이 이소시아네이트기가 하이드록실기와 반응하여 우레탄을 생성하므로 하이드록실기가 거의없는 것이어야 한다. 몇몇 경우에서는, 소량의 하이드록실 작용기가 유용한데 그 이유는 이소시아네이트와 하이드록실기의 반응에 의하여 점성도가 증가하기 때문이며 이러한 메카니즘이 최종 일부계들의 점성도를 규정하는 수단으로 사용된다.

적합한 양이온 중합성 에틸렌계 불포화모노머(상기 (마))는 스티렌, 리모넨, 이소부틸렌, 비닐카르바졸, 비닐이소부틸에테르, 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔, 디에틸렌글리콜디비닐에테르 등을 포함한다.

총진물을 포함한 여러가지 첨가제, 가소제 및 반응희석제가 일부 경화계로 사용되어 이들의 성질을 변형시키고 적합한 최종 용도를 부여해준다. 총진물과 가소제는 용이하게 계에 가할 수 있으나 반응성 희석제는 조심스럽게 첨가해야한다. 적합한 총진제는 분말상의 입자나 섬유로써 점토, 탈크, 유리비드나버블, 유리섬유, 광물분말, 광물입자, 금속분말, 이산화티타늄, 실리콘 카바이드, 카본블랙, 미카, 실리카, 모래, 광물성섬유 등을 포함한다. 비반응성 캡슐화 매체로서 사용하는 프탈레이트 에스테르는 가소제의 일종이다.

상기한 반응성 희석제를 첨가하면 경화시간이 변화하고 경화된 중합체의 성질이 변형된다. 또한 희석제의 반응성에 의해서 경화시간이 조정되고 샘플의 잠재성에 영향이 미친다. 이들은 단말에 히드록실기를 갖는 점성제, 긴사슬폴리올, 폴리에스테르, 무수울, 베타-나 감마-부티토락톤-디옥산, 트리옥산 등을 포함한다. 상기 반응성 희석제를 계의 총중량을 기준으로 한 약 50% 이상의 양(즉, 상기 모너머계(II)와 함께 촉매(I) 100부를 기준으로 한 반응성 희석제 약 1-100부)으로 첨가한다.

폴리이소시아네이트와 에폭시수지간의 반응성을 향상시키기 위해서 우레탄촉매를 계에 첨가하기도 한다. 우레탄 촉매의 예로서는 제1주석 옥토에이트, 디아세톡시디부틸린, 디부틸린디라우레이트, 리드나프타네이트 및 페닐머큐리오리에이트가 있다. 상기 캡슐을 함유하는 계들에는 캡슐화되지 않은 히드록실 작용기는 없으나 우레탄촉매 존재하에서도 양호한 저장가능 안정성을 나타낸다. 상기 우레탄 촉매는 계의 총량을 기준으로 할때 0.05-0.5%정도로 존재할 수 있다.

본 발명의 경화성 액체수지계는 다방면으로 사용되고 있는데, 특히 유용되고 있는 것은 에폭시수지이다. 특히, 이들은 접착제로 유용하다. 특히, 가치가 있는 일부 잠재계들이 바람직한 이유는 이들이 가열하에 촉매가 활성화될때까지 액체로 남아있기 때문이다(이들은 실온에서 우수한 저장가능 안정성이 있다). 가열에 의한 촉매의 활성에 따라 용매방출없이 신속하게 경화된다. 상기 중합화 촉매는 수지를 통하여 미리 분배되므로, 고가의 2부분메터 혼합장치가 필요없다. 바람직한 캡슐 형성성분은 보론트리플루오라이드, 글리세롤, “EPL 4221” 시클로 지방족 폴리에폭사이드 및 “몬더 MRS” 방향족 폴리이소시아네이트이며 디메틸포름아미드는 바람직한 스캐빈저이다. 연속적인 상(잠재계들 및 혼합하에 경화가 일어나는 계들 모두)에서 “몬더 MRS”는 방향족 폴리이소시아네이트와 스티레이이며 리모넨은 에틸렌계 불포화모노머로써 바람직하다. 비스페놀 A디글리시딜 에테르는 연속적인 상에 바람직한 에폭시 수지이지만, 다른것도 용이하게 사용할 수 있다. 하기의 비제한적 실시예들은 본 발명의 실재를 입증하는 것으로, 특별지시가 없는한 모든부, 비율 및 %(실시예는 물론 명세서 및 청구범위에 기재된것 모두)는 중량에 의하여 모든 점성도들은 브룩필드 점도계를 사용, 측정한다. 이 실시예들에 기록된 경화시간은 비승온(즉, 150°C)에서 행한 것이다. 시험될 일부계의 방울을 유리커버 슬립위에 놓고 코플러 하이스뱅크구배온도 가열바아에 의해 적정온도로 가열하였으며 완전경화를 위한 소적에 요구된 시간을 기록하였다. 또한, 특별지시가 없는한 경화시간은 새롭게 제조된(오래되지않은) 샘플들로 측정한다.

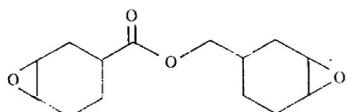
실시예에서 자주 사용되는 생성물은 하기와 같이 개략 설명된 것들이다 :

폴리이소시아네이트 I. 모베이사에서 제조되어 상품명 “몬더 MRS”로 유용되고 있는 380의 분자량과 133(분자당 약 2.60이소시아네이트기를 함유하는)의 평균 이소시아네이트 당량을 가지며 폴리에틸렌 폴리페닐이소시아네이트.

폴리이소시아네이트 II. 모베이사에서 제조되어 상품명 “데스모더 N-100”으로 유용되고 있는 195의 평균 이소시아네이트 당량을 갖는 다작용기의 지방족 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 III. 시클로지방족 2작용기 이소시아네이트 : 이소포른 디이소시아네이트.

시클로지방족 폴리에폭사이드 I. 유니온카바이드 앤드 카본코오포레이슨에서 제조되어 상품명 “EPL

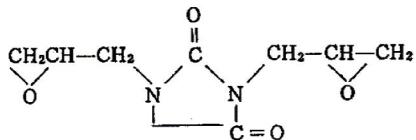
4221”로 유용되고 있는 하기식의 3,4-에폭시싸이클로헥실메틸 3,4-에푸시시클로 헥산카르복실레이트



에폭시수지 I. 다우케미칼사에서 제조되어 상품명 “DER 332”로 유용되고 있는 비스페놀 A디글리시딜 에테르.

에폭시수지 II. 셀라니스 코팅스앤드 스페셜티스 컴파니에서 제조되어 상품명 “Epi-Rez 508”로 유용되고 있는 비스페놀 A디글리시딜 에테르.

에폭시수지 III. 시바 가이기에서 제조되어 상품명 “XB-2793”으로 유용되고 있는 하기식의 히단토인디 에폭사이드.



에폭시수지 IV. 지방족에폭사이드 : 트리메틸글리세로판트리 글리시딜에테르.

잠재성 가열 경화계 촉매의 제조

[실시예 1]

반응성 매체내에서-캡슐크기 1-5미크론.

보론트리플루오라이드기체 100부를 빙욕에서 냉각시키면서 30분간 글리세를 400부에 직접 가해 70°C 이상을 유지 20%의 BF_3 -글리세를 복합물을 얻는다. 폴리이소시아네이트 I (735부)를 스테인레스 스틸 비이커에 넣고 빙욕에서 7-10°C로 냉각하고, 교반하면서 20% BF_3 -글리세를 복합물을 분산시킨다. 교반장치는 4000rpm으로 회전하여 그 직경이 2-1/2인치인와 링브렌더 블레이드를 갖는 PD형 프리미더 디스퍼세이터이다. 생성된 소적크기는 1-5미크론이다. 폴리이소시아네이트 I과 시클로지방족 폴리에폭사이드 I (105부)의 50 : 50용액을 냉각, 교반하면서 2분이상(별열에 의한 온도상승을 감소시키기 위해서) 가한다. 그후, 상기 혼합물을 17°C가 될때까지 교반하고, 디메틸포름아미드(1.05부)를 계속 교반하면서 혼합물에 가하고 혼합물의 가스를 제거한다. 생성된 캡슐농축물은 4% BF_3 촉매와 2.4몰% 디메틸포름아미드 스케빈저(BF_3 의 몰수 기준)를 함유한다.

[실시예 2]

[반응성 매체에서-다른 루이스산함유.]

보론트리플루오라이드-글리세를 복합물 대신에 20% 안티모니 펜타플루오라이드-글리세를 복합물을 사용하고 디메틸포름 아미드 대신에 2,6-루티딘(1.54부)를 사용하는 것외에는 실시예 1의 공정과 양을 사용하여 캡슐을 제조한다. 생성된 캡슐농축물은 4% SbF_5 촉매와 2,6-루티딘을 함유한다.

[실시예 3]

[비반응성 매체에서-캡슐사이즈 1-10미크론.]

트리-(α -에틸헥실) 트리멜리테이트(66.7부)를 10°C로 냉각하고 실시예 1의 교반기를 사용하여 5000rpm으로 교반한다. 20% BF_3 -글리세(20부)를 가하여 1-10미크론의 소적이 산출될때까지 교반한다. 시클로지방족 에폭사이드 I, 트리-(α -에틸헥실) 트리멜리트 및 툴루엔-2,4-디이소시아네이트(13.3부)의 50:25:25용액을 1-2분 가한다. 생성된 혼합물을 30분간 교반한바, 4% BF_3 촉매를 포함한 캡슐농축물이 산출되었다.

잠재성 일부 가열경화계

[실시예 4]

에폭시수지 I 50부, 실시예의 4% BF_3 캡슐농축물 15부, 폴리이소시아네이트 I 25부 및 양이온중합성 에틸렌계 불포화모노머 10부를 혼합하여 잠재성 일부 가열경화 에폭시계를 형성한다.

표 I은 이러한 모노머 결화시간 및 시효(육힘) 데이터를 나타낸 것이다.

[표 I]

초기점성도 시효샘플의 점성도 샘플의 시효 시효샘플의 결화

번 호	모 노 머	(CPS)	(CPS)	(일)	시간(초/°C)
C	스탈린	250	25,000	65	5/150
D	스티렌	250	150,000	129	7/150
E	D-티모넨	6100	37,500	129	20/150

[실시예 5]

성분과 반응성 희석제의 여러가지 비율에 따름.

실시예 1의 캡슐농축물을 본 실시예의 형성에 사용한다. 산출된 점성도와 결화시간 테스트(표 II)는 주어진 계에 폴리이소시아네이트 만이 존재할수록 반응성이 낮아지고 안정성은 높아짐을 나타내고 있다.

[표 II]

샘플의 시효 점성도 시효샘플의 결화시간

번 호	생 성 물	(일)	(CPS)	(초/°C)
A	50부 에폭시수지 Ⅱ 10부 스티렌 25부 폴리이소시아네이트 Ⅰ 15부 캡슐농축물	0	300	10/80
B	55부 에폭시수지 Ⅱ 10부 스티렌 20부 폴리이소시아네이트 Ⅰ 15부 캡슐농축물	0	300	10/80
C	60부 에폭시수지 Ⅱ 10부 스티렌 15부 폴리이소시아네이트 Ⅰ 15부 캡슐농축물	0	350	10/80
D	65부 에폭시수지 Ⅱ 10부 스티렌 10부 폴리이소시아네이트 Ⅰ 15부 캡슐농축물	0	450	10/80

표 III에 기록된 계는 실시예 1의 4% BF_3 캡슐농축물을 사용하여 제조한 것이다.

[표 III]

초기점성도 시효샘플 샘플의 시효샘플의 결화시간 점성도

번 호	생 성 물	(CPS)	(CPS)	시효(일)	(초/°C)
E	57부 에폭시수지 Ⅲ 11부 스티렌 22부 폴리이소시아네이트 Ⅰ 10부 4% BF_3 캡슐농축물	200	575	7	10-15/150
F	57부 에폭시수지 Ⅰ 11부 스티렌 16부 폴리이소시아네이트 Ⅱ 16부 4% BF_3 캡슐농축물	450	810	3	45/150
G	57부 에폭시수지 Ⅳ 11부 스티렌 16부 폴리이소시아네이트 Ⅰ 16부 4% BF_3 캡슐농축물	650	2900	0.3	8/150

[실시예 6]

스티렌을 포함하는 성분으로부터의 캐스팅(주물)

55부 에폭시수지 I

10부 스티렌

20부 폴리이소시아네이트

15부 4% BF_3 캡슐농축물(실시예 1)

시험건본으로 사용하는데 적합한 캐스팅을 상기 생성물로 제조하고 150°C에서 15분간 경화한다. 5개의 흰샘플의 평균 인장력은 3800psi (266kg/cm^2)이고, 파괴점에서의 평균신장률은 4.7%이다.

본 발명의 유용한 일부경화계는 양이온 중합성 모노머(이소부틸렌, 비닐카바졸, 비닐이소부틸에테르, 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔등을 포함)에 실시예 1-3의 촉매농축물(적합한 스캐빈저로 안정화된)을 분산시켜 제조한다.

혼합하여 경화시키는 계

[실시예 7]

표 4에서의 번호는 다음의 일반적인 절차에 의해 만든것이다 : 이소시아네이트기 0.210당량, 당량 0.326의 에폭사이드기, 당량 0.106의 불포화, 당량 0.080의 하이드록실기 및 촉매 0.16-1.17%의 혼합물을 가능한한 10-15초동안 신속하게 혼합하고, 예비혼합한 폴리올과 촉매를 마지막으로 가한다. 혼합수지는 2-1/8인치직경의 알루미늄접시와 3개의 1/4인치 \times 1/2인치 \times 5인치 모울드에 넣는다. 남아있는 약 25g의 수지는 실온에서 겔화시간동안 조정된다. 겔화한 모울드를 150°C에서 20시간 후처리 경화시킨바, 고온 가공된 우수한 성형품이 얻어졌다.

표 IV에서, DPG는 디프로필렌글리콜이고, PCP-200은 분자량 200의 폴리카프로락톤-폴리에스테르폴리올이다.

[표 IV]

번호	생성물	촉매 %	경화시간(R.T.)
A	27.70g 폴리이소시아네이트 I 57.00g 에폭시수지 I 11.00g 스티렌	0.59	35초

	5.96g 10% BF ₃ -DPG		
B	40.00g 폴리이소시아네이트 Ⅲ 57.00g 에폭시수지 Ⅰ 11.00g 스티렌 5.96g 10%	0.52	>30분
C	23.31g 폴리이소시아네이트 Ⅲ 57.00g 에폭시수지 Ⅰ 11.00g 스티렌 5.96g 10% BF ₃ -DPG	0.61	45초
D	27.70g 폴리이소시아네이트 Ⅰ 57.00g 에폭시수지 Ⅰ 14.44g 리코멘 5.96g 10% BF ₃ -DPG	0.57	1분 14초
E	27.70g 폴리이소시아네이트 Ⅰ 57.00g 에폭시수지 Ⅰ 8.57g 티에틸렌글리콜 디비닐에테르 2.98g 10% BF ₃ -DPG 2.66g DPG	0.50	~ ~ ~ 7초
F	27.70g 폴리이소시아네이트 Ⅰ 57.00g 에폭시수지 Ⅰ 11.00g 스티렌 6.70g 20% HSbF ₃ -DPG	1.17	5분 12초
G	27.70g 폴리이소시아네이트 Ⅰ 57.00g 에폭시수지 Ⅰ 11.00g 스티렌 1.00g 50% SbF ₃ -DPG 4.72g DPG	0.49	1분 35초
H	27.70g 폴리이소시아네이트 Ⅰ 28.80g 에폭시수지 Ⅰ 22.39g 치방죽씨아이플로 폴리이부사이드 Ⅰ 11.00g 스티렌 1.48g 10% BF ₃ -DPG 4.02g DPG	0.16	20초
I	27.70g 폴리이소시아네이트 Ⅰ 52.80g 에폭시수지 Ⅳ 11.00g 스티렌 2.98g 10% BF ₃ -DPG 2.68g DPG	0.31	65초
J	27.70g 폴리이소시아네이트 Ⅰ 45.00g 에폭시수지 Ⅲ 11.00g 스티렌 5.96 10% BF ₃ -DPG	0.66	39분
K	27.70g 폴리이소시아네이트 Ⅰ 57.00g 에폭시수지 Ⅰ 11.00g 스티렌 5.96g 10% BF ₃ -PCP200 15.85g PCP	0.51	51초

표 V는 IV표번호의 대응하는 경화제품의 비켓트 연화점, 열중량분석 및 크누프경도를 나타낸다. 크누프경도는 다이어몬도 인덴터를 사용하는 100g 하중의 투콘 경도측정기로 측정한다. TGA는 분당 40°C의 가열속도로 퍼킨-엘머 TGS-1측정기에 의해 실시하고 ASTM-D1525처리는 연화점(1kg의 중량을 갖는 1mm² 탐지기를 하중시켜서 2°C/분의 온도증가률로 40-220°C의 폴리머의 탐지기침투율을 측정한다) 측정에 사용된다.

[표 V]

연화점

번호	크누프정도	TGA (°C)			온도 (°C) - 최소	침투율 (mm)
		10%	20%	50%		
A	19.4	389	421	454	65-85	-0.03
					195-220	+0.08
B	15.4	368	400	457	45-60	-0.01
					50-100	+0.13
C	18.5	378	402	440	85-110	-0.04
					155-160	+0.08
D	22.4	347	392	445	40-70	-0.02
					215	+0.21
E	17.6	387	424	457	90-105	-0.06
					205-220	+0.04
F	18.7	394	438	480	120-170	-0.06
					215-220	+0.01
G	23.1	394	442	480	100-120	-0.03
					220	+0.07
H	26.7	392	421	452	65-75	-0.03
					220	+0.26
I	18.7	354	359	433	160-220	-0.07
					40	-0.01
J	29.1	378	402	485	60-140	-0.02
					220	+0.11
K	15.6	387	428	459	60-85	-0.03
					190-220	0.00

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나이상의 르이스산 0.01-5.0부(가), 30-2000의 하이드록시당량을 갖는 액체 또는 가용성 왁스상 고체인 하나이상의 폴리올 1-30부(나), 약 380정도의 당량과 약 2-6의 작용기를 갖는 하나이상의 폴리이소시아네이트 1-50부(다), 하나이상의 에폭사이드 작용기를 갖으며 히드록실기가 거의없는 하나이상의 에폭시수지 20-90부(라) 및 하나이상의 양이온 중합성 에틸렌에 불포화 모노머 1-40부(마)의 혼합물((가), (나), (다), (라), ((마)의 합계는 100부)을 제조하여 이 혼합물을 경화시킴을 특징으로 하는 고체상의 경화 중합반응제품을 제조하는 방법.