



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월24일
 (11) 등록번호 10-1226342
 (24) 등록일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO8L 63/00 (2006.01) *CO8L 23/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7010530
 (22) 출원일자(국제) 2005년11월02일
 심사청구일자 2010년11월01일
 (85) 번역문제출일자 2007년05월09일
 (65) 공개번호 10-2007-0084114
 (43) 공개일자 2007년08월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/039965
 (87) 국제공개번호 WO 2006/052729
 국제공개일자 2006년05월18일
 (30) 우선권주장
 60/626,607 2004년11월10일 미국(US)
 60/704,760 2005년08월02일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 W01996011238 A1
 US5140069 A
 US20040034124 A1

(73) 특허권자
리전츠 오브 더 유니버시티 오브 미네소타
 미국 55114-8658 미네소타주 세인트 폴 슈트 160
 웨스트게이트 드라이브 1000
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
베이츠, 프랭크, 에스.
 미국 55416 미네소타주 세인트 루이스 파크 시더
 레이크 애비뉴4025
한, 스테펜, 에프.
 미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 로즈마리 레인
 313
 (74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **양친매성 블록 공중합체-강인화된 에폭시 수지**

(57) 요약

본 발명은 (a) 열경화성 에폭시 수지, 및 (b) 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성이 증가되도록, 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 양친매성 블록 공중합체는 바람직하게는 모든 폴리에테르 블록 공중합체, 예를 들어 PEO-PBO 이블록 공중합체 또는 PEO-PBO-PEO 삼블록 공중합체이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 에폭시 수지, 및
 (b) 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하는 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절, 및 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체인 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체가 이블록, 선형 삼블록, 선형 사블록, 더 높은 차수의 다중블록 구조, 분지형 블록 구조, 또는 별형 블록 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 혼화성 블록 분절이 폴리에틸렌 옥시드 블록, 프로필렌 옥시드 블록, 또는 폴리(에틸렌 옥시드-co-프로필렌 옥시드) 블록을 함유하고, 비혼화성 블록 분절이 폴리부틸렌 옥시드 블록, 폴리헥실렌 옥시드 블록, 폴리도데실렌 옥시드 블록 또는 폴리헥사데실렌 옥시드 블록을 함유하는 것인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체의 혼화성 분절 중 하나 이상이 폴리(에틸렌 옥시드)이고, 양친매성 블록 공중합체의 비혼화성 분절 중 하나 이상이 폴리(부틸렌 옥시드)인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드) 또는 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드)-b-폴리(에틸렌 옥시드)인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(헥실렌 옥시드)인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 2종 이상의 블록 공중합체의 블렌드인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체의 수 평균 분자량이 1000 내지 30,000인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체의 혼화성 분절 대 양친매성 블록 공중합체의 비혼화성 분절의 비율이 10:1 내지 1:10인 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 양친매성 블록 공중합체가 조성물의 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 50 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 에폭시 수지가 다가 알콜의 폴리글리시딜 에테르, 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 폴리글리시딜 아민, 폴리글리시딜 아마이드, 폴리글리시딜 이미드, 폴리글리시딜 히단토인, 폴리글리시딜 티오에테르, 에폭시화 지방산 또는 건조 오일, 에폭시화 폴리올레핀, 에폭시화 이-불포화 산 에스테르, 에폭시화 불포화 폴리 에스테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 에폭시 수지가 다가 알콜의 글리시딜 폴리에테르 또는 다가 페놀의 글리시딜 폴리에테르인 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 에폭시 수지가 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥실 카르복실레이트, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 비스(7-옥사비시클로[4.1.0]헵트-3-일)메틸 헥산디산 에스테르, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 메틸 에스테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 에폭시 비혼화성 블록 분절과 동일한 반복 단위의 단독중합체를 포함하는 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 에폭시 혼화성 블록 분절과 동일한 반복 단위의 단독중합체를 포함하는 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 부가 블록 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리부틸렌 옥시드, 폴리헥실렌 옥시드, 스쿠알렌, 도데칸 또는 폴리테트라히드로푸란을 포함하는 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, 에폭시의 에폭시드 당량이 150 내지 3000인 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, 경화 촉매를 포함하는 조성물.

청구항 21

제1항에 있어서, 경화제를 포함하는 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서, 광 개시제 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 23

제1항에 있어서, 안료를 포함하는 조성물.

청구항 24

(a) 에폭시 수지, 및

(b) 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체

를 혼합하는 것을 포함하는 경화성 에폭시 수지의 제조 방법.

청구항 25

제1항의 조성물을 포함하는 복합물.

청구항 26

제1항의 조성물을 포함하는 적층물.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 블록 공중합체로 개질된 에폭시 수지에 관한 것이다. 더 특히, 본 발명은 경화된 에폭시 수지의 파괴 저항성 또는 인성(toughness)을 증가시키기 위해 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체로 개질된 에폭시 수지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에폭시 수지는 전형적으로는 강화제 또는 경화제로 경화되고, 경화 시에 수지는 그의 내열성 및 내화학성에 대해 알려져 있다. 경화된 에폭시 수지는 또한 양호한 기계적 특성을 나타내지만, 경화 시에 인성이 부족하고 매우 취성인 경향이 있다. 수지의 인성 부족은 수지의 가교 밀도 또는 Tg가 증가할 때 특히 그러하다.

[0003] 에폭시 수지는 인성을 비롯한 열적 특성 및 화학적 특성을 개선시키는 것에 관해 특히 집중적으로 연구되어 왔다. 지금까지, 경화된 에폭시의 인성을 개선시키려는 시도로 에폭시 수지에 다양한 조성 및 크기의 고무 입자를 첨가하였다. 먼저, 에폭시 화합물을 강인화시키기 위한 시도는 액상 고무, 예를 들어 카르복실-말단 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체를 사용하는 것에 초점을 맞췄다. 그러나, 고무는 상용성 및 최적의 경화 특성을 보장하기 위해서 에폭시 수지와 먼저 예비반응되어야 한다.

[0004] 최근, 에폭시 수지에 다양한 블록 공중합체를 첨가함으로써 에폭시 수지의 파괴 저항성 또는 인성을 증가시키는 것에 관련된 여러 연구가 있다. 이전 연구의 대부분은 폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO)인 에폭시 혼화성 블록 및 포화 중합체 탄화수소인 에폭시 비혼화성 블록을 갖는 양친매성 이블록 공중합체의 사용에 초점을 맞추고 있다. 매력적인 특성 집합을 갖는 템플레이트화 에폭시를 제공하는데 효과적임에도 불구하고, 공지된 블록 공중합체 물질은 너무 비싸서 일부 분야에 사용할 수 없다.

[0005] 예를 들어, 문헌 [Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39(23), 2996-3010]에는 폴리(에틸렌 옥사이드)-b-폴리(에틸렌-alt-프로필렌) (PEO-PEP) 이블록 공중합체의 사용이 경화된 에폭시계에서 미셀 구조를 제공하고, 베시클(vesicle) 및 구형 미셀로 자기 조립된 상기 블록 공중합체가 사관능성 방향족 아민 경화제로 경화된 모델 비스페놀 A 에폭시의 파괴 저항성을 유의하게 증가시킬 수 있음이 기재되어 있다. 그리고, 문헌 [Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(11), 2749-2750]에는 양친매성 PEO-PEP 및 폴리(에틸렌 옥사이드)-b-폴리(에틸 에틸렌) (PEO-PEE) 이블록 공중합체를 사용하여 제공된 자기 조립된 마이크로 구조를 갖는 에폭시계가 기재되어 있다. 이러한 블록 공중합체 함유 계는 자기 조립의 특성을 예시한다.

[0006] 한 블록 내에 에폭시 반응성 관능기를 혼입한 다른 블록 공중합체는 나노구조화 에폭시 열경화물을 성취하기 위해서 에폭시 수지에 대한 개질제로서 사용되어 왔다. 예를 들어, 문헌 [Macromolecules, 2000, 33(26) 9522-9534]에는 사실상 양친매성이고, 수지가 경화될 때 블록 중 하나가 에폭시 매트릭스 내에서 반응할 수 있는 방식으로 설계된 폴리(에폭시이소프렌)-b-폴리부타디엔 (BIxn) 및 폴리(메틸아크릴레이트-co-글리시딜 메타크릴레이트)-b-폴리이소프렌 (MG-I) 이블록 공중합체의 사용이 기재되어 있다. 또한, 문헌 [Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 815]에는 폴리(카프로락톤)-b-폴리(디메틸실록산)-b-폴리(카프로락톤) 삼블록 공

중합체의 마이크로미터 이하 스케일의 분산액을 갖는 에폭시계가 기재되어 있다.

- [0007] 상기에 언급되고 이미 공지된 이블록 및 삼블록 공중합체 중 일부는 에폭시 수지의 인성을 개선시키는데 유용한 반면, 이러한 이미 공지된 블록 공중합체의 제조는 복잡하다. 이미 공지된 블록 공중합체는 합성하기 위해 여러 단계가 필요하므로 상업적인 관점에서는 경제적으로 덜 매력적이다.
- [0008] 나노구조의 에폭시 열경화물을 형성하기 위해서 열경화성 에폭시 수지 개질을 위한 또 다른 자기 조립된 양친매성 블록 공중합체가 공지되어 있다. 예를 들어 문헌 [Macromolecules, 2000, 33, 5235-5244], 및 [Macromolecules, 2002, 35, 3133-3144]에는 메틸렌 디아닐린으로 경화된 에폭시에 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(프로필렌 옥시드) (PEO-PPO) 이블록 및 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(프로필렌 옥시드)-b-폴리(에틸렌 옥시드) (PEO-PPO-PEO) 삼블록을 첨가하는 것이 기재되어 있으며, 여기서 이블록 함유 블렌드 중 분산상의 평균 크기는 10 내지 30 nm 정도이다. 그리고, 일본 특허 출원 공개 제H9-324110호에서 개시된 바와 같이 폴리에테르 블록 공중합체, 예를 들어 PEO-PPO-PEO 삼블록이 또한 에폭시 수지와 함께 사용되는 것이 공지되어 있다.
- [0009] 앞서 언급되고 이미 공지된 이블록 및 삼블록 공중합체 중 일부는 에폭시 수지의 인성을 개선시키는데 유용하지만, 수지의 다른 모든 중요한 특성을 유지시키면서 특정 분야에서 사용되는 에폭시 수지의 인성을 추가로 증가시키는 것이 여전히 필요하다.
- [0010] 따라서 이미 공지된 블록 공중합체의 단점없이 자기 조립 과정에 의해 열경화성 에폭시 수지의 인성을 개선시키는데 유용한 대안의 블록 공중합체를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

- [0011] 본 발명은
- [0012] (a) 에폭시 수지, 및
- [0013] (b) 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때 생성되는 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성이 증가되도록, 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함하되 상기 폴리에테르 구조가 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나 이상의 알킬렌 옥시드 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 블록 공중합체
- [0014] 를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명의 한 실시양태는 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 블록 분절 및 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 블록 분절을 함유하는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체로 개질된 에폭시 수지에 관한 것이며, 여기서 혼화성 블록 분절 및 비혼화성 블록 분절 모두는 하나 이상의 폴리에테르 구조를 포함한다.
- [0016] 에폭시 수지를 강인화시키기 위해 본 발명의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 사용하는 것의 몇가지 이로운 특징은 예를 들어 (1) 양친매성 블록 공중합체의 자기 조립 특성, (2) 나노미터 길이 스케일에서 조립하는 블록 공중합체의 능력, (3) 전체 수지 단량체 매트릭스에 걸쳐 매우 균일한 분산을 생성하는 블록 공중합체의 능력, 및 (4) 낮은 적재 수준의 블록 공중합체 강인화제를 사용하여 강인화 결과를 성취하는 능력을 포함한다.
- [0017] 본 발명의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 사용하는 것의 일부 장점은 예를 들어 (1) 호스트 수지의 유리전이온도, 모듈러스 및 점도와 같은 중요한 다른 특성에 악영향을 미치지 않고 호스트 수지의 인성을 증가시키는 블록 공중합체의 능력, (2) 특정 분야에서 중요한 외관과 같은 특별한 미적 품질을 보존하는 수지의 능력, 및 (3) 수지 자체의 경화 전 또는 경화 동안 형태를 일관되고 재현성있게 생산하는 능력을 포함한다.
- [0018] 도 1은 페놀 노볼락 (두리트(Durite) SD 1731)으로 경화되고 이블록 내에 5 중량%의 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드) (PEO-PBO) 이블록과 다양한 부피 분율의 에틸렌 옥시드 (EO)를 갖는 D.E.R.^{*} 383 에폭시 수지의 변형 에너지 방출 속도 (Gc) (흰 사각형) 및 임계 응력 강도 계수 (K_{1c}) (검은 원)을 나타내는 그래프이다. 도 1에 나타낸 파선은 페놀 노볼락으로 경화되고 블록 공중합체 첨가가 없는 에폭시의 G_{1c}를 나타낸다.
- [0019] 도 2는 도 1에서 부피 분율 f_{EO} 0.11에 상응하는 PEO-PBO 이블록과 함께 에폭시를 경화시켜 제조된 경화된 D.E.R.^{*} 383/페놀 노볼락 (두리트 SD 1731) 에폭시 제형 중의 자기 조립된 베시클형(vesicular) 미셀의 전자 투과 현미경 (TEM) 영상이다.

- [0020] 도 3은 도 1에서 부피 분율 f_{E0} 0.18에 상응하는 PEO-PBO 이블록과 함께 에폭시를 경화시켜 제조된 경화된 D.E.R.^{*} 383/페놀 노볼락 (두리트 SD 1731) 에폭시 제형 중의 자기 조립된 나선형(wormlike) 미셀의 전자 투과 현미경 (TEM) 영상이다.
- [0021] 도 4는 도 1에서 부피 분율 f_{E0} 0.25에 상응하는 PEO-PBO 이블록과 함께 에폭시를 경화시켜 제조된 경화된 D.E.R.^{*} 383/페놀 노볼락 (두리트 SD 1731) 에폭시 제형 중의 자기 조립된 구형 미셀의 전자 투과 현미경 (TEM) 영상이다.
- [0022] 본 발명은 수지계를 위한 강인화제로서 양친매성 블록 공중합체, 예를 들어 폴리에테르 블록 공중합체로 개질된 에폭시 수지 단량체계를 포함하는, 개선된 인성을 갖는 적층 조성물을 포함한다. 이러한 개질된 에폭시 수지는 경화되었을 때 모듈러스 및 유리전이온도 (T_g) 거동에 단지 약간의 변화가 있으면서 (K_{1c} 에 의해 정의된) 파괴 인성에 굉장한 개선을 보인다.
- [0023] 나노스케일 자기 조립화 형태를 갖는 템플레이트화 열경화성 에폭시 중합체는 모듈러스와 T_g 와 같은 물질 특성의 유지와 개선된 인성의 매력적인 조합을 나타낸다. 에폭시 열경화성 중합체는 예를 들어 자기 조립될 수 있는 양친매성 블록 공중합체를 수지 단량체 매트릭스에 분산시킨 후 수지를 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 계면활성제 유사 형태를 나타내는 자기 조립된 수지는 매우 낮은 블록 공중합체 적재량 (예를 들어, 1 중량% 내지 5 중량%)에서 증가된 파괴 인성을 제공한다. 수지 단량체와 혼합되는 경우 자기 조립될 수 있는 양친매성 블록 공중합체는 경화 전에 수지/경화제 혼합물과 혼화성인 하나 이상의 블록 및 경화 전에 수지/경화제 혼합물과 비혼화성인 하나 이상의 블록을 가져야 한다.
- [0024] 본 발명의 한 실시양태는 에폭시 수지계에서 자기 조립하는 모든 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체, 예를 들어 이블록 공중합체, 에컨대 폴리(에틸렌 옥시드)-b-(부틸렌 옥시드) (PEO-PBO)를 기재로 하는 것을 제조하는 것을 목적으로 한다. 충분히 긴 부틸렌 옥시드 블록 길이 (예를 들어, $M_n=1000$ 이상)에서 이러한 블록 구조는 에폭시 수지 단량체를 구형 미셀과 같은 미셀 구조로 템플레이트화하는데 효과적임이 발견되었다.
- [0025] 본 발명에서 유용한 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 알킬렌 옥시드, 예를 들어 에틸렌 옥시드 (EO)로부터 유래된 하나 이상의 에폭시 혼화성 폴리에테르 블록 분절 및 적어도 3개 초과인 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드, 예를 들어 부틸렌 옥시드 (BO)로 일반적으로 알려진 1,2-에폭시 부탄으로부터 유래된 하나 이상의 에폭시 비혼화성 폴리에테르 블록 분절을 포함하는 하나 이상의 폴리에테르 블록 공중합체를 포함한다. 비혼화성 블록 분절은 또한 함께 공중합되어 비혼화성 블록 분절을 제공하는 C_4 이상의 탄소 유사 단량체의 혼합물로 구성될 수 있다. 수지 비혼화성 블록 분절 내에 C_4 또는 더 고급의 알킬렌 옥시드의 사용은 상응하는 C_3 알킬렌 옥시드-기재 유사물과 유사하거나 더 양호한 성능을 유리하게 제공한다. 비혼화성 블록은 또한 EO와 같은 저분자량 공단량체를 함유할 수 있다. 폴리에테르 블록 공중합체는 하나 이상의 에폭시 수지 혼화성 폴리에테르 블록 분절 (E) 및 하나 이상의 에폭시 수지 비혼화성 폴리에테르 블록 분절 (M)을 함유한다.
- [0026] 본 발명의 폴리에테르 블록 공중합체 성분은 적어도 2개 이상의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체 분절을 함유할 수 있다. 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체의 예는 이블록(EM), 선형 삼블록 (EME 또는 MEM), 선형 사블록 (EMEM), 더 높은 차수의 다중블록 구조 (EMEM)_xE 또는 (MEME)_xM, (여기서, X는 1 내지 3의 정수값임), 분지형 블록 구조, 또는 별형 블록 구조 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 분지형 블록 구조 또는 별형 블록 구조로 이루어진 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 하나 이상의 에폭시 단량체 혼화성 블록 및 하나 이상의 에폭시 단량체 비혼화성 블록을 함유한다.
- [0027] 에폭시 수지 혼화성 폴리에테르 블록 분절 (E)의 예는 폴리에틸렌 옥시드 블록, 프로필렌 옥시드 블록, 폴리(에틸렌 옥시드-co-프로필렌 옥시드) 블록, 폴리(에틸렌 옥시드-ran-프로필렌 옥시드) 블록 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에서 유용한 에폭시 수지 혼화성 폴리에테르 블록 분절은 폴리에틸렌 옥시드 블록이다.
- [0028] 일반적으로, 본 발명에서 유용한 에폭시 수지 비혼화성 폴리에테르 블록 분절 (M)은 탄소 원자가 C_4 내지 C_{20} 인 에폭시화 알파 올레핀이다. 에폭시 수지 비혼화성 폴리에테르 블록 분절 (M)의 예는 폴리부틸렌 옥시드 블록, 1,2-에폭시 헥산으로부터 유래된 폴리헥실렌 옥시드 블록, 1,2-에폭시 도데칸으로부터 유래된 폴리도데실렌 옥시드 블록, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에서 유용한 에폭시 수지 비혼화성 폴리에테

르 블록 분절은 폴리부틸렌 옥시드 블록이다.

- [0029] 본 발명의 다른 실시양태에서, 폴리에테르 블록 공중합체가 다중블록 공중합체 구조를 가질 경우, E 및 M 이외에 다른 블록 분절이 블록 공중합체 내에 존재할 수 있다. 블록 공중합체의 다른 혼화성 분절의 예는 폴리에틸렌 옥시드, 폴리메틸 아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 블록 공중합체의 다른 비혼화성 분절의 예는 폴리에틸렌 프로필렌 (PEP), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리디메틸 실록산, 폴리부틸렌 옥시드, 폴리헥실렌 옥시드, 폴리알킬 메틸 메타크릴레이트, 예를 들어 폴리에틸 헥실 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0030] 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 예를 들어 비제한적으로, 이블록 공중합체, 선형 삼블록, 선형 사블록, 더 높은 차수의 다중블록 구조, 분지형 블록 구조, 또는 별형 블록 구조를 포함한다. 예를 들어, 폴리에테르 블록 공중합체는 폴리(에틸렌 옥시드) 블록, 폴리(프로필렌 옥시드) 블록 또는 폴리(에틸렌 옥시드-co-프로필렌 옥시드) 블록, 및 C₄ 이상의 탄소 유사 블록을 기재로 하는 알킬렌 옥시드 블록, 예를 들어 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시도데칸, 또는 1,2-에폭시헥사데칸 블록을 함유할 수 있다. 알킬렌 옥시드 블록의 다른 예는 아르케마(Arkema)에서 시판되는, C10-C30+ 올레핀을 포함하는 비콜록스™(Vikolox™) 에폭시화 알파 올레핀을 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 유용한 적합한 블록 공중합체의 바람직한 예는 양친매성 폴리에테르 이블록 공중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드) (PEO-PBO) 또는 양친매성 폴리에테르 삼블록 공중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드)-b-폴리(에틸렌 옥시드) (PEO-PBO-PEO)를 포함한다.
- [0032] 본 발명에서 사용되는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 두 블록 길이의 조합에 대해 1,000 내지 30,000의 수 평균 분자량 (Mn)을 가질 수 있다. 바람직하게는, 폴리에테르 블록 공중합체의 분자량은 2,000 내지 20,000이고, 보다 바람직하게는 3,000 내지 20,000이다. 비혼화성 블록이 매우 낮은 용해도 파라미터를 갖는 블록 공중합체 (중합체 탄화수소)로부터 유래된 선형 기술 물질은 경화 전에 마이크로상이 분리된다. 한편, 본 발명의 블록 구조 함유 폴리에테르는 바람직한 분자량에서 경화 전에 마이크로상 분리되거나 또는 경화 공정이 수행되는 동안 미셀을 형성할 수 있다.
- [0033] 블록 공중합체의 조성은 에폭시 수지 혼화성 폴리알킬렌 옥시드 블록 90% 및 에폭시 수지 비혼화성 폴리알킬렌 옥시드 블록 10% 내지 에폭시 수지 혼화성 폴리알킬렌 옥시드 블록 10% 및 에폭시 수지 비혼화성 폴리알킬렌 옥시드 블록 90%의 범위일 수 있다.
- [0034] 블록 분절 각각으로부터의 소량의 단독중합체가 본 발명의 최종 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체에 존재할 수 있다. 예를 들어, 혼화성 또는 비혼화성 블록과 구조가 유사하거나 동일한, 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%의 단독중합체가 블록 공중합체의 성능에 악영향을 미치지 않으면서, 에폭시 단량체 및 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 포함하는 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 또한, 열경화물의 성능을 실질적으로 개선시키기 위해서 상 분리된 블록 공중합체의 에폭시 비혼화성 성분 중에서 혼화성인 단독중합체 (또는 다른 첨가제)가 다량 (예를 들어 50 중량% 초과)으로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체에 대한 0.5 내지 4.0의 중량비, 바람직하게는 1.0 내지 2.0의 중량비의 이러한 단독 중합체 또는 다른 첨가제가 열경화물의 인성을 개선시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 사용되는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체의 양은 중합체의 등가 중량뿐만 아니라, 조성물로부터 제조된 생성물의 목적하는 특성을 비롯한 다양한 요소에 의존한다. 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체의 양은 수지 조성물의 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 바람직하게는 에폭시 수지 조성물 중의 블록 공중합체의 낮은 적재량 (예를 들어 5 중량% 미만)에서 에폭시 수지의 인성 또는 파괴 저항성을 증가시킨다. 일반적으로, 에폭시 수지 조성물에 1 중량% 내지 5 중량%의 폴리에테르 블록 공중합체를 첨가하면 수지 조성물의 인성이 대조군보다 1.5배 내지 2.5배 증가한다.
- [0037] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지와 혼합된 적어도 하나 이상의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 함유할 수 있다. 또한, 블록 공중합체 중 하나가 폴리에테르 블록 공중합체인 한, 2종 이상의 상이한 양친매성 블록 공중합체가 서로 블렌딩되어 본 발명의 블록 공중합체 성분을 구성할 수 있다. 1종을 초과하는 블록 공중합체를 조합하여 나노구조, 즉 형상 또는 치수를 추가로 제어할 수 있다.

- [0038] 수지 조성물에 사용되는 폴리에테르 블록 공중합체 이외에, 다른 양친매성 블록 공중합체가 본 발명의 수지 조성물 중의 부가 블록 공중합체 성분으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 폴리에테르 블록 공중합체 이외에, 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 추가의 양친매성 블록 공중합체의 예는 예를 들어 비제한적으로, 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(에틸렌-alt-프로필렌) (PEO-PEP), 폴리(이소프렌-에틸렌 옥시드) 블록 공중합체 (PI-b-PEO), 폴리(에틸렌 프로필렌-b-에틸렌 옥시드) 블록 공중합체 (PEP-b-PEO), 폴리(부타디엔-b-에틸렌 옥시드) 블록 공중합체 (PB-b-PEO), 폴리(이소프렌-b-에틸렌 옥시드-b-이소프렌) 블록 공중합체 (PI-b-PEO-PI), 폴리(이소프렌-b-에틸렌 옥시드-b-메틸메타크릴레이트) 블록 공중합체 (PI-b-PEO-b-PMMA), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 수지 조성물에 사용되는 부가 양친매성 블록 공중합체의 양은 0.1 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 폴리에테르 블록 공중합체는 한 블록 분질의 비혼화성과 다른 블록 분질의 혼화성의 균형에 의해 제공되는 미셀화로 인해서 액상 수지 매트릭스 내에서 바람직하게 형성되는 (템플레이트화되는) 균일하게 분산된 균일한 스케일의 나노 크기 구조를 제공한다. 미셀 구조는 경화된 에폭시 열경화물 내에 보전되거나 또는 경화 공정 동안 형성되고, 비개질된 에폭시 열경화물과 동일한 수준으로 Tg, 모듈러스 및 다른 특성을 유지하면서 개선된 인성, 개선된 파괴 저항성, 및 개선된 내충격성을 나타내는 에폭시 열경화성 물질을 생성한다. 나노 템플레이트화 수지의 미셀 형태는 예를 들어 구형, 장충형, 및 베시클형일 수 있다. 미셀 형태는 낮은 농도 (예를 들어, 5 중량% 미만)의 블록 공중합체에서 유리하게 얻어진다. 즉, 형태 특징은 서로 회합되지 않거나 또는 3차원 격자로 패킹되지 않는다. 더 높은 농도에서, 또한 나노미터 크기 스케일에서 자기 조립된 구조는 격자 상호작용에 의해 서로 회합되는 구형, 원통형, 또는 주름형 형태 특징을 형성할 수 있다.
- [0040] 블록 공중합체가 나노스케일 형태, 예를 들어 장충형, 베시클형 또는 구형 미셀 형태로 자기 조립되는 경우 파괴 저항성의 증가가 일어난다고 믿어진다. 상이한 수지에서 일어날 경우, 미셀 형태를 예측하는 방법은 잘 이해되지 않지만, 자기 조립 형태를 결정하는 요소의 일부는 예를 들어 (i) 블록 공중합체 내의 단량체의 선택, (ii) 블록 공중합체 내의 비대칭도, (iii) 블록 공중합체의 분자량, (iv) 에폭시 수지의 조성, 및 (v) 수지를 위한 경화제의 선택을 포함할 수 있다고 믿어진다. 명백하게, 나노스케일 형태는 본 발명의 에폭시 수지 생성물에 인성을 생성하는데 중요한 역할을 한다.
- [0041] 본 발명의 한 실시양태의 예로서, 에폭시 수지는 폴리에테르 블록 공중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌 옥시드)-b-폴리(부틸렌 옥시드) (PEO-PBO) 이블록 공중합체와 블렌딩될 수 있고, 여기서 PBO는 이블록 공중합체의 에폭시 비혼화성 소수성 연결 성분이고 PEO는 이블록 공중합체의 에폭시 혼화성 성분이다. PEO-PBO 이블록 공중합체를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물은 경화된 에폭시 수지 물체의 내충격성을 증가시킨다.
- [0042] PEO-PBO 이블록 공중합체는 일반적으로 화학식 $(PEO)_x-(PBO)_y$ 로 나타낼 수 있으며, 상기 식에서 아래 첨자 x 및 y 는 각 블록 내의 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리부틸렌 옥시드의 단량체 단위의 수이고 양수이다. 일반적으로, x 는 15 내지 85이어야 하고 구조 부분 $(PEO)_x$ 의 분자량은 750 내지 100,000이어야 한다. 아래 첨자 y 는 15 내지 85이어야 하고 구조 부분 $(PBO)_y$ 가 나타내는 분자량은 1,000 내지 30,000이어야 한다. 또한, 단일 PEO-PBO 이블록 공중합체는 단독으로 사용될 수 있거나 또는 하나 초과인 PEO-PBO 이블록 공중합체가 혼합되어 마찬가지로 사용될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 한 실시양태에서, PEO 20% 및 PBO 80% 내지 PEO 80% 및 PBO 20%를 갖고, 2000 이상의 PBO 분자량 (M_n) 및 750 이상의 PEO 분자량의 블록 크기를 갖는 PEO-PBO 이블록 공중합체가 사용되고, 이는 다양한 자기 조립된 형태를 제공한다. 예를 들어, 본 발명은 구형 미셀을 제공하는 2,500 내지 3,900의 PBO 블록 길이를 갖는 이블록을 포함한다. 본 발명의 다른 예는 장충형 미셀을 제공하는 6,400의 PBO 분절을 갖는 이블록을 포함한다. 본 발명의 또 다른 예는 응집된 베시클형 형태를 제공하는 짧은 ($M_n=750$) PEO 블록 분절을 갖는 이블록이다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 예는 구형 미셀을 제공하는 저분자량 PBO 단독중합체를 갖는 PEO-PBO 이블록의 혼합물을 포함하며, PBO 단독중합체는 분리 마크로상을 형성하지 않고 미셀 내에 고립되고, PBO 단독중합체 마크로상은 이블록이 존재하지 않으면서 첨가되는 경우 분리된다.
- [0045] 이어서 본 발명의 또 다른 예는 폴리헥실렌 옥시드 (PHO) 단독중합체와 양친매성 이블록 공중합체 폴리(헥실렌 옥시드)-폴리(에틸렌 옥시드) (PHO-PEO)의 블렌드이다. PHO-PEO 이블록은 자기 조합하여 에폭시 수지, 예를 들어 강화제로 강화된 비스페놀-A 에폭시 수지 내에서 구형 미셀을 형성한다. 이블록의 구형 미셀의 크기는 이블록을 PHO 단독중합체로 개질시킴으로써 예를 들어 20 내지 30 nm, 내지 0.5 내지 10 마이크로미터까지 증가될 수 있다. 에폭시 수지의 파괴 인성은 이블록 공중합체의 구형 미셀의 크기를 변화시키거나 다양화시켜 조절될

수 있다.

- [0046] 본 발명의 또 다른 예는 필요한 것보다 더 적은 양의 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체를 사용하여, 경화된 에폭시 수지의 파괴 저항성 또는 인성을 증가시키기 위해서 양친매성 폴리에테르 공중합체 및 양친매성 블록 공중합체의 에폭시 비혼화성 성분 중에서 혼화성인 첨가제의 조합물을 포함한다. 이러한 첨가제는 예를 들어 스퀴알렌, 도데칸 또는 폴리테트라히드로푸란을 포함할 수 있다.
- [0047] 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체는 한 단량체를 중합하여 초기 블록을 제조하고, 이어서 중합 공정이 완료될 때까지 제1 블록 공중합체의 말단 상에 중합되는 제2 단량체 종류를 간단히 도입하는 단일 순차적 합성 중합 공정으로 제조될 수 있다. 제1 블록을 제조하고 이어서 제2 합성 단계에서 제1 블록의 말단 상에 제2 블록을 중합하여, 블록을 개별적으로 제조하는 것도 가능하다. 2개의 블록 단편의 용해도 차이는 블록 공중합체가 다양한 에폭시 물질을 개질시키는데 사용될 수 있기에 충분하다.
- [0048] 블록 공중합체는 1족 금속, 예컨대 나트륨, 칼륨 또는 세슘 조절된 음이온 중합에 의해 제조될 수 있다. 중합은 용매 없이 또는 용매를 사용하여 수행될 수 있다. 중합 반응의 온도는 대기압 내지 대기압을 약간 초과하는 압력에서 예를 들어 70°C 내지 140°C일 수 있다. 블록 공중합체의 합성은 예를 들어 문헌 [Whitmarsh, R.H., In Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers], [Nace, V.M., Ed., Surfactant Science Series, Vol. 60], [Marcel Dekker, N.Y., 1996, Chapter 1]에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다.
- [0049] 바람직한 실시양태에서, 블록 공중합체의 블록 분절은 1,2-에폭시 알켄의 개환 중합에 의해 제조된다.
- [0050] 열경화성 물질은 3차원 네트워크를 형성하도록 공유 결합을 통해 서로 결합된 다양한 길이의 중합체 사슬로 형성되어 있는 것으로 정의된다. 열경화성 에폭시 물질은 예를 들어 열경화성 에폭시 수지와 아민류와 같은 강화제를 반응시켜 얻어질 수 있다.
- [0051] 본 발명에서 유용한 에폭시 수지는 매우 다양한 에폭시 화합물을 포함한다. 전형적으로, 에폭시 화합물은 폴리에폭시드라고도 칭하는 에폭시 수지이다. 본원에서 유용한 폴리에폭시드는 단량체성 (예를 들어, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 노볼락-기재 에폭시 수지, 및 트리스-에폭시 수지), 더 높은 분자량의 고급 수지 (예를 들어, 비스페놀 A로 고급화된 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르) 또는 중합된 불포화 모노에폭시드 (예를 들어, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르 등), 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 가장 바람직하게는, 에폭시 화합물은 분자 당 평균적으로 하나 이상의 웬던트 또는 말단 1,2-에폭시기 (즉, 이웃하는(vicinal) 에폭시기)를 함유한다.
- [0052] 본 발명에서 유용한 폴리에폭시드의 예는 다가 알콜 및 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 폴리글리시딜 아민, 폴리글리시딜 아미드, 폴리글리시딜 이미드, 폴리글리시딜 히단토인, 폴리글리시딜 티오에테르, 에폭시화 지방산 또는 건조 오일, 에폭시화 폴리올레핀, 에폭시화 이-불포화 산 에스테르, 에폭시화 불포화 폴리에스테르 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0053] 다가 페놀로부터 제조된 다수의 폴리에폭시드는 예를 들어 미국 특허 제4,431,782호에서 개시된 것들을 포함한다. 폴리에폭시드는 1가, 2가 및 3가 페놀로부터 제조될 수 있고, 노볼락 수지를 포함할 수 있다. 폴리에폭시드는 에폭시화 시클로-올레핀뿐만 아니라 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르의 중합체 및 공중합체인 중합체 폴리에폭시드를 포함할 수 있다. 적합한 폴리에폭시드는 미국 특허 제 3,804,735호, 동 제3,892,819호, 동 제3,948,698호, 동 제4,014,771호 및 동 제4,119,609호, 및 문헌 [Lee and Neville, Handbook of Epoxy Resins, Chapter 2, McGraw Hill, N. Y. (1967)]에 개시되어 있다.
- [0054] 본 발명은 일반적으로 폴리에폭시드에 적용할 수 있지만, 바람직한 폴리에폭시드는 150 내지 3,000의 에폭시당량 (EEW), 바람직하게는 170 내지 2,000의 EEW를 갖는 다가 알콜 또는 다가 페놀의 글리시딜 폴리에테르이다. 이러한 폴리에폭시드는 보통 2몰 이상의 에피할로히드린 또는 글리세롤 디할로히드린을 1몰의 다가 알콜 또는 다가 페놀, 및 할로히드린과 회합하기에 충분한 양의 가성(caustic) 알칼리와 반응시켜 제조된다. 생성물은 하나를 초과하는 에폭시당량의 존재, 즉 1,2-에폭시 당가가 1을 초과함을 특징으로 한다.
- [0055] 본 발명에서 유용한 폴리에폭시드는 또한 시클로지방족 디엔-유래 에폭시드일 수 있다. 이러한 폴리에폭시드는 열적으로, 양이온적으로 또는 광개시 (예를 들어 UV 개시 경화) 경화될 수 있다. 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Company)에서 제조되고 판매되는 몇가지 시클로지방족 에폭시드, 예를 들어 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥실 카르복실레이트, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 비스(7-옥사비시클로[4.1.0]헵트-3-일)메틸 헥산디산 에스테르, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 메틸 에스테르, 및 이들의 혼합물이 있다.

- [0056] 폴리에폭시드는 또한 반응성 희석체로서 소량의 모노에폭시드, 예를 들어 부틸 및 고급의 지방족 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 또는 크레실 글리시딜 에테르를 포함할 수 있다. 이러한 반응성 희석체는 통상적으로 제형의 작업 점도를 감소시키고, 제형에 더 양호한 습윤성을 주기 위해 폴리에폭시드 제형에 첨가된다. 당 업계에 공지된 바와 같이, 모노에폭시드는 폴리에폭시드 제형의 화학량론에 영향을 미치고 변화를 반영하는 다른 파라미터 및 경화제의 양을 조정한다.
- [0057] 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 폴리에폭시드의 양은 30 중량% 내지 99 중량%의 범위일 수 있다.
- [0058] 본 발명에서 유용한 한 임의적인 성분은 경화제일 수 있다. 본 발명에서 유용한 경화제 성분 (또한 강화제 또는 가교제라 칭함)은 에폭시 수지의 반응성 에폭시기와 반응하는 활성기를 갖는 임의의 화합물일 수 있다. 이러한 경화제의 화학은 에폭시 수지에 대한 상기 참고 문헌에 기재되어 있다. 본 발명에서 유용한 경화제는 질소 함유 화합물, 예를 들어 아민 및 이의 유도체, 산소 함유 화합물, 예를 들어 카르복실산 중결 폴리에스테르, 무수물, 페놀-포름알데히드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 페놀, 비스페놀 A 및 크레졸 노볼락, 페놀-중결 에폭시 수지, 황 함유 화합물, 예를 들어 폴리설피드, 폴리메르카프탄, 및 촉매성 경화제, 예를 들어 3급 아민, 루이스 산, 루이스 염기 및 상기 경화제의 2종 이상의 조합물을 포함한다.
- [0059] 특히, 예를 들어 폴리아민, 디시안디아미드, 디아미노디페닐술폰 및 이들의 이성질체, 아미노벤조에이트, 각종 산 무수물, 페놀-노볼락 수지 및 크레졸-노볼락 수지가 본 발명에서 사용될 수 있지만, 본 발명은 이들 화합물의 사용으로 제한되지 않는다.
- [0060] 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 경화제의 양은 1 중량% 내지 70 중량%의 범위일 수 있다.
- [0061] 본 발명에서 유용한 다른 임의적인 성분은 경화 촉매이다. 경화 촉매는 에폭시 수지 성분에 첨가될 수 있고, 또는 대안으로 경화 촉매는 경화성 조성물 중에 블렌딩될 수 있다. 경화 촉매의 예는 이미다졸 유도체, 예를 들어 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 3급 아민, 유기 금속염, 및 양이온 광개시제, 예를 들어 디아릴요도늄염, 예를 들어 시바-가이거(Ciba-Geigy)에서 입수가 가능한 이르가큐어™(Irgacure™) 250 또는 트리아릴술포늄염, 예를 들어 다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수가 가능한 시라큐어™(Cyracure™) 6992를 포함한다.
- [0062] 일반적으로, 경화 촉매는 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 6 중량부의 양으로 사용된다.
- [0063] 본 발명에 따른 경화성 에폭시 수지 조성물은 또한 첨가제, 예를 들어 충전제, 염료, 안료, 요변성제, 광개시제, 잠재적인 촉매, 억제제, 용매, 계면활성제, 유동 조절제, 안정화제, 가공을 돕는 희석제, 접착 촉진제, 유연화제, 다른 강인화제, 및 내화제를 함유할 수 있다.
- [0064] 에폭시 수지 조성물에서 사용되는 임의적인 첨가제의 양은 최종 제형 및 최종 사용 분야에 따라 0 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 강인화된 블렌드 또는 조성물의 제조에서, 성분들은 경화성 조성물, 바람직하게는 액상 형태의 경화성 조성물을 형성하는 조건에서 당업계에 공지된 수단에 의해 서로 혼합된다. 본 발명의 경화성 양친매성 폴리에테르 블록 공중합체 개질된 에폭시 수지 조성물은 조성물의 모든 성분을 임의의 순서로 서로 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0066] 대안으로, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 에폭시 수지 성분과 블록 공중합체 성분을 포함하는 제1 조성물 및 경화제 성분을 포함하는 제2 조성물을 제조함으로써 제조할 수 있다. 수지 조성물을 제조하는데 유용한 모든 다른 성분이 동일한 조성물 중에 존재하거나 또는 일부가 제1 조성물 중에 존재하고, 일부가 제2 조성물 중에 존재할 수 있다. 이어서 제1 조성물을 제2 조성물과 혼합하여 경화성 수지 조성물을 형성한다. 이어서 경화성 수지 조성물 혼합물을 경화시켜 에폭시 수지 열경화성 물질을 생성한다.
- [0067] 임의적으로, 블록 공중합체, 에폭시 수지 및 경화제의 균일한 혼합을 용이하게 하기 위해 중성 용매가 블렌드에 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 바람직한 임의적인 용매는 예를 들어 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 (MEK) 을 포함할 수 있다. 또한, 다른 모든 성분을 용해시키는 한, 다른 용매의 선택이 사용될 수도 있다.
- [0068] 개질된 에폭시 수지 조성물을 제조하는 공정의 시간 및 온도는 중요하지 않지만, 일반적으로 성분은 10°C 내지 60°C, 바람직하게는 20°C 내지 60°C, 더 바람직하게는 25°C 내지 40°C의 온도에서 완전한 균일도가 성취될 때까지 충분한 시간 동안 혼합될 수 있다.
- [0069] 에폭시 수지, 경화제, 블록 공중합체, 및 조성물 중에 존재하는 임의의 다른 개질제의 혼합물은 공업적으로 실

시되는 전형적인 공정에 따라 경화될 수 있다. 경화 온도는 일반적으로 10℃ 내지 200℃의 범위일 수 있다. 이들 공정은 열, 방사선 또는 에너지원의 조합을 사용하여 주변 온도 경화 (예를 들어, 20℃) 내지 승온 경화 (예를 들어, 100℃ 내지 200℃)를 포함한다. 일반적으로 공지된 바와 같이, 경화 시간은 일반적으로 예를 들어 양이온성 광 경화의 경우 수초 내지 수시간의 범위일 수 있다. 경화성 조성물은 단일 단계 또는 다단계로 경화될 수 있거나 또는 경화성 조성물은 초기 경화 사이클 후에 상이한 온도 또는 에너지를 사용하여 후경화될 수 있다.

[0070] 본 발명의 폴리에테르 블록 공중합체 함유 경화성 에폭시 수지 조성물은 다양한 분야, 예를 들어 복합물 또는 적층물을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0071] 본 발명을 예시하기 위해 하기 실시예를 제공하지만 이는 본 발명의 범위를 제한하고자 함이 아니다. 달리 지시되지 않으면, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다.

실시예

[0072] 실시예에서 사용되는 원료 물질의 일부는 다음과 같다.

[0073] D.E.R.[®] 383은 EEW가 180인 에폭시 수지이며 다우 케미컬 컴퍼니에서 시판된다.

[0074] D.E.R.[®] 560은 EEW가 455인 에폭시 수지이며 다우 케미컬 컴퍼니에서 시판된다.

[0075] 두리트[™] SD 1731은 경화제로서 사용되는 페놀 노볼락이며 보르덴 케미컬(Borden Chemical)에서 시판된다.

[0076] 실시예 1 내지 4 및 비교예 A

[0077] 부분 A: PBO 단독중합체의 제조

[0078] 정제 플라스크 내에서 B0 단량체를 CaH₂에 24시간 동안, 이어 이주석 마그네슘에 추가 2시간 동안 실온 (25℃)에서 각각 노출시켜서 부틸렌 옥시드 (BO) 단량체를 정제하였다. 동결-해동 사이클로 플라스크 내의 분위기를 탈산산화시킨 후, B0 단량체를 미리 건조한 깨끗한 뷰렛 내에서 증류시켰다.

[0079] 아르곤 분위기 하에서, 건조된 1 리터 (L) 반응기 내에서 중합 반응을 진행시켰다. 가스-타이트 주사기를 사용하여 반응기에 0.156 mL (0.002 몰)의 공개시제, 2-메톡시페놀을 첨가하였고, 이것을 200 mL의 깨끗한 테트라히드로푸란 (THF) 중에 용해시켰다. 2-메톡시에탄올 및 THF의 생성된 용액을 용액 내에 연녹색이 남아있을 때까지 칼륨 나프탈레니드로 30분 동안 적정하였다. 개시제 칼륨 2-메톡시에탄올이 THF 중에서 용해되지 않기 때문에, 용액은 흐렸다.

[0080] 220 그램 (g)의 B0 단량체를 용액에 첨가하여 중합 반응을 수행하였고, 용액의 녹색이 사라졌고 1시간 후 용액이 투명해졌으며, 이는 중합이 진행되는 것을 나타냈다. 50℃에서 72시간 동안 중합을 진행시켰다. 산성 메탄올로 중합 반응을 종결시켰다.

[0081] 생성된 중합체를 농축하고 클로로포름 중에 재용해시키고, 증류수로 세척하여 KCl염을 추출한 후, 진공 건조하여 잔여물, 예를 들어 잔여 나프탈렌 및 다른 잔여 용매를 제거하였다. 생성된 PBO 단독중합체는 무색의 부울 수 있는 액상 중합체였다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의한 분석 결과, 최종 폴리부틸렌 옥시드 (PBO) 단독중합체의 분자량은 Mn=21,000 g/몰이었고, B0 단량체 전환율은 50%이었다.

[0082] 부분 B (1): PBO 단독중합체로부터 PBO-PEO 이블록 공중합체의 합성

[0083] 상기 부분 A에서 제조한 PBO (10.87 g, 21,000 g/몰)을 300 mL의 THF 중에 용해시켰다. 용액 내에 일정한 밝은 색이 나타날 때까지 생성된 용액을 칼륨 나프탈레니드로 적정하였다. 30분 후, 3.47 g의 에틸렌 옥시드 (EO) 단량체를 용액에 첨가하였다. EO와 PBO 사이의 중합 반응을 12시간 동안 진행시켰다. 메탄올성 HCl로 중합 반응을 종결시켰다. GPC 결과, 생성된 완전히 정제된 이블록 공중합체의 분자량은 Mn=28,300 g/몰이었다.

[0084] 부분 B (2): PEO 단독중합체로부터 PEO-PBO 이블록 공중합체의 합성

[0085] 톨루엔 중에 용해시키고 건조한 미리 형성된 폴리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르로부터 폴리에테르 이블록 공중합체를 제조하고, 이를 칼륨 나프탈레니드로 탈양성자화시키고 이를 사용하여 부틸렌 옥시드 중합을 개시시켰다.

- [0086] 테플론(Teflon) 코팅된 자석 교반 막대 및 셉텀이 있는 셉텀 포트가 장치된 250 mL 둥근 바닥 플라스크 내에서 PEO-PBO 이블록 공중합체의 대표적인 합성을 수행하였다. 강제식 공기 오븐 내에서 115°C로 플라스크를 건조하고 무수 질소의 흐름 하에서 냉각시켰다. 이어서 플라스크에 15 g의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (MPEG, Mn=2,000, 알드리치 케미컬(Aldrich Chemical))을 첨가하고 플라스크에 딥-스타크 트랩(Dean-Stark trap) 및 환류 응축기를 장치하였다. 100 mL의 무수 톨루엔 (피셔 사이언티픽(Fisher Scientific), 활성화 알루미늄나를 통과시켜서 건조됨)을 플라스크에 첨가하고, 질소 하에서 플라스크를 125°C로 가열하여 톨루엔/물 공비물을 제거하였다. 50 mL의 증류물을 제거한 후, 추가의 100 mL의 톨루엔을 플라스크에 첨가하고 추가의 105 mL의 증류물을 제거하였다.
- [0087] 강제식 공기 오븐 내에서 건조시키고 무수 질소의 흐름 하에서 냉각시킨 유리 교반 막대 및 셉텀이 있는 셉텀 포트가 장치된 100 mL의 둥근 바닥 플라스크 내에서 칼륨 나프탈레니드를 제조하였다. 이렇게 건조된 플라스크를 질소 충전된 글러브 자루에 넣고, 0.5 g의 칼륨 금속 (알드리치 케미컬, A.W. 39.10, 12.8 mmole)을 1.9 g의 나프탈렌 (알드리치 케미컬, F.W. 128.17, 14.8 mmole) 및 50 mL의 무수 THF (알드리치 케미컬, 사용하기 전에 알루미늄나를 통과시킴)와 함께 플라스크에 첨가하였다. 플라스크 내의 혼합물을 질소 하에서 밤새 교반하였고, 검은 녹색으로 변하였다.
- [0088] 플라스크에서 1 mL의 혼합물 샘플을 제거하고 2.3 mL의 0.1 N HCl 용액 (농도 0.23 N)으로 페놀프탈레인 종말점까지 적정하였다.
- [0089] 29 mL의 칼륨 나프탈레니드 용액을 40°C에서 MPEG 톨루엔 용액에 첨가하고, 그것을 용액에 첨가하였을 때 (7.5 몰의 OH 사슬 말단에 6.7 몰 K를 첨가함) 녹색이 사라졌다. 이어서 65.4 g의 부틸렌 옥시드 (1,2-에폭시부탄, 알드리치 케미컬 99%, 질소 하에서 CaH₂로부터 증류시킴)를 캐눌러(cannula)에 의해 플라스크에 첨가하고, 혼합물을 65°C로 가열하였다. 생성된 중합 반응을 68시간 동안 진행시킨 후, 열원을 제거하고 반응을 2 mL의 진한 HCl을 함유하는 100 mL의 메탄올로 중성화시켰다. 회전식 증발기로 생성된 중합체로부터 용매를 제거하였다. 폴리스티렌 표준물질과 비교로 GPC에 의해 측정하였을 때, 생성된 PEO-PBO 중합체의 분자량은 Mn=11,350 g/몰이었고, ¹H NMR 분석에 의해 측정하였을 때, 20 중량%의 에틸렌 옥시드가 있었다.
- [0090] 부분 B (3): 직접 블록 공중합에 의한 PBO-PEO 이블록 공중합체의 합성
- [0091] 폴리에틸렌 옥시드-b-폴리부틸렌 옥시드 공중합체의 합성을 5 갤론(gallon) 반응기 내에서 수행하였다. 120°C에서 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르를 수산화칼륨과 반응시키고 진공에서 물을 (200 ppm (칼 피셔(Karl Fisher) 적정에 의한 값)으로) 제거하여 촉매화 개시제를 제조하였다.
- [0092] 상기에서 제조한 촉매화 개시제 (123.9 그램, 약 1 몰의 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르)를 120°C로 가열하였다. 반응 온도가 120°C에서 유지되도록 부틸렌 옥시드 (5355 그램, 74.38 몰)를 반응기 내에 천천히 공급하였다. 첨가가 완료된 후, 반응기 내의 압력이 더 이상 감소되지 않을 때까지 혼합물을 침지시켰다. 반응기 내의 생성물을 3052 그램 남기고 반응 혼합물의 부분을 제거하였다. 추가의 부틸렌 옥시드 (1585 g, 22.01 몰)를 120°C의 반응 온도가 유지되는 속도로 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료되었을 때, 압력이 평탄하게 될 때까지 혼합물을 다시 침지시켰다.
- [0093] 에틸렌 옥시드 (1830 그램, 41.59)를 상기에서 제조한 부틸렌 옥시드 블록 중합체 (4016 그램)에 반응 온도가 120°C에서 유지되도록 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료되었을 때, 압력이 평탄해질 때까지 혼합물을 침지시켰다. 이어서 충분한 빙초산을 혼합물에 첨가하여 혼합물의 pH를 6 내지 7 (ASTM E70-90)로 하였다. 이어서 이송 라인 내에서 생성물이 고화되는 것을 방지하기 위해 생성물의 온도를 50°C 초과로 유지시키면서, 생성물을 이송 라인을 통해 저장 용기로 이송시켰다. 중합체 OH 말단기의 적정 (ASTM D 4274-94, 방법 D)으로 측정하였을 때 최종 생성물인 PEO-PBO 블록 공중합체의 수 평균 분자량은 5397이었다.
- [0094] 부분 D: 블록 공중합체-개질된 에폭시 수지의 구조
- [0095] PBO-PEO, D.E.R.* 383 에폭시 수지, 및 듀리트 SD 1731 경화제를 함유하는 A 부분을 용매로서 아세톤을 사용하여 하기와 같이 제조하였다.
- [0096] 단계 1. 상기 부분 B (2)에서 제조한 PBO-PEO 이블록 공중합체 (2 g) 및 아세톤 (23 mL)을 함께 교반하였다. 이블록 공중합체가 아세톤 중에 완전히 용해된 후, 듀리트 SD 1731 페놀 노볼락 (14 g) 및 D.E.R.* 383 에폭시 수지 (24 g)를 아세톤/PBO-PEO 이블록 용액에 첨가하였다. 용액이 균일해질 때까지 생성된 용액을 교반하였다.

- [0097] 단계 2. 용액을 진공 건조하여 용매 중에 존재하는 아세톤 용매를 제거하였다. 용액을 50℃에서 30분 동안, 75℃에서 2시간 동안, 이어서 100℃에서 30분 동안 가열하여 용액을 진공 건조하였다.
- [0098] 단계 3. 사용 전에 바로 내면이 무수 테트라플루오로에틸렌 이형제 분무 코팅제로 처리된 미리 가열된 몰드 (150℃)에 혼합물을 고온 (145℃)에서 부었다. 에폭시 수지를 150℃에서 12시간 이상 경화시켰다. 오븐을 실온으로 냉각한 후 생성된 개질된 에폭시 판(plaque)을 탈형시키고, 에폭시 판을 감압 하에서 220℃에서 2시간 동안 후경화시켰다. 에폭시 판으로부터 부분을 마무리(machining)하여 시험을 위한 부분을 얻었다.
- [0099] 부분을 ASTM D-5045에 따라 시험하여 파괴 인성, 또는 임계 응력 강도 계수 (K_{Ic}) 및 영(Young) 모듈러스를 측정하였고, 이것으로부터 변형 에너지 방출 속도 (G_c)를 계산하였다. 인스트론 테스트 시스템 모델(Instron Testing System Model) 1101을 사용하여 시험을 수행하였다.
- [0100] 표 1에 각종 EO-BO 블록 공중합체로 개질된 일부 에폭시에 대한 기계적 특성 데이터를 제공하였다.

표 1

[0101] PBO-PEO 개질된 D.E.R.* 383 및 D.E.R.* 560 에폭시의 기계적 특성

수지 조성물	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 A
성분					
에폭시	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383 : D.E.R.* 560 (1:1)	D.E.R.* 383
이블록 공중합체 개질제	EO ₁₁₃ BO ₈₀	EO ₁₁₃ BO ₉₁	EO ₁₁₃ BO ₁₀₈	EO ₁₁₃ BO ₉₁	없음
EO 부피 분율	0.45	0.42	0.38	0.42	-
특성					
영 모듈러스 (Pa X 10 ⁻⁹)	2.24	2.65	2.26	3.07	2.5
K_{Ic} (MPa/m ^{1/2})	0.9407	1.063	1.1075	1.0768	0.52
G_c (J/m ²)	305	380	527	335	81.2

[0102] 실시예 5

[0103] 이 실시예 5에서, 블록 공중합체/단독중합체 개질된 에폭시 수지의 주조를 제조하였다.

[0104] 분산 용매로서 THF를 사용하여, D.E.R.* 383 에폭시 수지, 두리트 SD-1731 경화제, PEO-PBO 이블록 공중합체, 2-에틸-4-메틸이미다졸 촉매 및 폴리부틸렌 옥시드를 함유하는 부분을 제조하였다.

[0105] 77.5 g의 D.E.R.* 383 및 45.4 g의 두리트 SD-1731을 테플론 교반 막대가 장치된 500 mL의 둥근 바닥 플라스크 내에 계량투입하였다. 60 mL의 THF를 플라스크에 첨가하여 D.E.R.* 383 및 두리트 SD-1731을 용해시켰다. 이어서 상기 부분 B (3)에서 제조한 6.1 g의 PEO-PBO 이블록 공중합체 (Mn=5400 g/몰, 34 중량%의 PEO) 및 2.5 g의 폴리부틸렌 옥시드 (Mn=1900)를 먼저 THF 중에 용해시킨 후 이어서 생성된 용액을 에폭시/경화제 용액에 첨가하였다.

[0106] 생성된 단량체 혼합물을 83℃에서 5 내지 6시간 동안 탈기시켜서 잔여 용매를 제거하였다. 이어서 1.26 g의 2-에틸-4-메틸이미다졸 촉매를 혼합물에 첨가하였다. 이어서 생성된 단량체 혼합물을 가열된 (100℃) 몰드 내에 붓고, 이어서 이것을 질소 퍼징된 오븐에 넣고 경화 사이클 (100℃에서 1시간, 125℃에서 1시간, 및 150℃에서 2시간)을 통해 가열하였다. 실리콘 고무 가스켓에 의해 분리되고 C-클램프로 함께 보유된 광택 스테인레스강 플레이트로부터 몰드를 제조하였다. 생성된 주조가 몰드에 부착되는 것을 방지하기 위해 몰드의 내면을 프리코트(Freekote) 44-NC (로크티트(Loctite)) 몰드 이형제로 처리하였다.

[0107] 상기 공정에서 제조한 중합체 투명 주조는 치수가 약 5 인치 (12.7 센티미터) x 6 인치 (15.2 센티미터) x 1/8

인치 (0.32 센티미터)였다. 동적 기계적 분석기에 의해 측정하였을 때 완전히 경화된 주조의 유리전이온도는 148.5°C였고, 임계 응력 강도 계수 (K_{Ic})는 $1.85 \text{ MPa/m}^{1/2}$ 이었다.

[0108] 실시예 6 내지 8 및 비교예 A

[0109] 부틸렌 옥시드 (BO) 단량체 대신에 헥실렌 옥시드 (HO) 단량체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 부분 A 및 부분 B (1)의 절차를 사용하여 실시예 6 및 7의 블록 공중합체를 제조하였다. 실시예 8은 2종의 개별 PHO-PEO 이블록 공중합체의 블렌드였다. 비교예 A는 비개질된 에폭시 수지 (DER-383)이었다. 이들 실시예의 기계적 특성을 하기 표 2에 나타내었다. 실시예 8은 2종의 블록 공중합체를 블렌딩하는 것을 사용하여 실시예 6 및 7에 나타낸 개별 블록 공중합체에 대한 형태 및 최종 특성 성능을 조절할 수 있음을 나타내었다.

표 2

[0110] PHO-PEO-개질된 D.E.R.* 383의 기계적 특성

수지 조성물	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 A
성분				
에폭시	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383
이블록 공중합체 개질제	EO ₆ HO ₂₇	EO ₃₆ HO ₉₁	EO ₆ HO ₂₇ 20 중량% EO ₃₆ HO ₉₁ 80 중량%	없음
EO 부피 분율	0.11	0.41	-	-
경화된 에폭시 내의 블록 공중합체의 총 중량%	5	5	5	0
특성				
미셀 형태	베시클형	구형	장충형	-
K_{Ic} ($\text{MPa/m}^{1/2}$)	1.26	0.61	2.16	0.52
G_c (J/m^2)	920	160	1830	81.2

[0111] 실시예 9 내지 13 및 비교예 A

[0112] 실시예 9 내지 13에서 PHO 단독중합체의 첨가를 통해 블록 공중합체 미셀 크기를 개질시켰고, 개질된 블록 공중합체의 성능을 측정하였다. 실시예 1의 부분 A 방법에 의해 실시예 10 내지 13에서 사용되는 PHO 단독중합체를 제조하였고 Mn은 2,000 g/몰이었다. PHO 단독중합체 (Mn=2000 g/몰)로부터 출발하여 실시예 1의 부분 B (1) 방법을 사용하여 실시예 9 내지 13의 PHO-PEO 블록 공중합체를 제조하였다. PHO-PEO 블록 공중합체는 30 중량%의 에틸렌 옥시드를 함유하였다. PHO 단독중합체와 블렌딩된 PHO-PEO 블록 공중합체의 기계적 특성을 하기 표 3에 나타내었다.

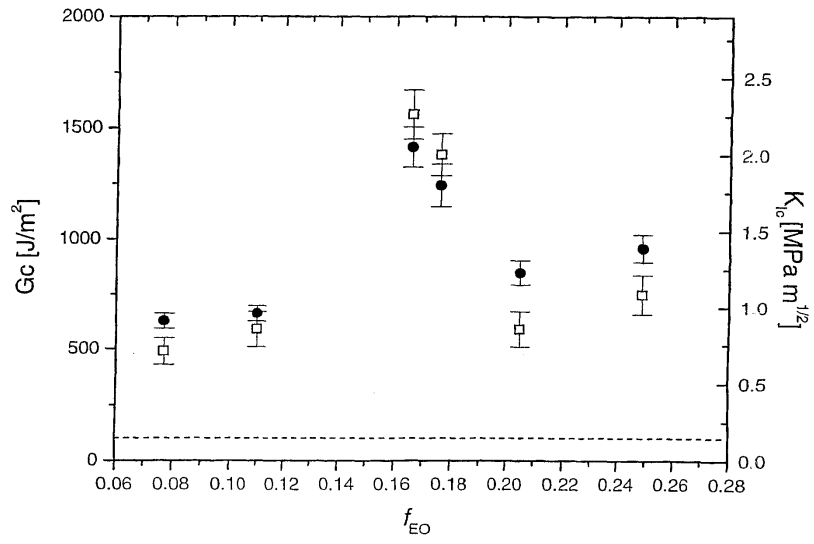
표 3

[0113] PHO-PEO/PHO 단독중합체-개질된 D.E.R.* 383의 기계적 특성

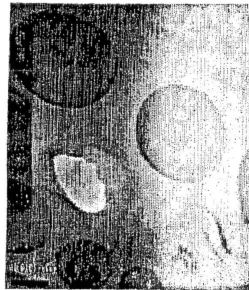
수지 조성물	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	비교예 A
성분						
에폭시	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383	D.E.R.* 383
PHO-PEO에 대한 PHO 중량비	0	1	2	30	300	없음
판 내에서의 조합된 PHO 및 PHO-PEO의 중량%	5	5	5	5	5	-
특성						
구형 미셀 직경	23-30 nm	30-50 nm	0.1-1 μm	0.5-3 μm	0.5-10 μm	-
G_c (J/m^2)	1160	1300	1420	777	444	81.2

도면

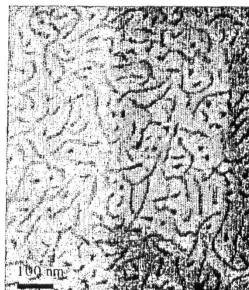
도면1



도면2



도면3



도면4

