



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0094527

(43) 공개일자

2014년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 63/00 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-7011802

(22) 출원일자(국제)

2012년11월01일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2014년04월30일

(86) 국제출원번호

PCT/US2012/062937

(87) 국제공개번호

WO 2013/070478

국제공개일자

2013년05월16일

(30) 우선권주장

61/557,070 2011년11월08일 미국(US)

(71) 출원인

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

제이콥 조지 씨

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 아파트먼트 823

하이웨이 332 504

스리바스타바 야스민 엔

미국 77479 텍사스주 슈거 랜드 고사머 레인 7023

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 열경화가능 에폭시 수지 조성물을 위한 바이모달 강인화제

(57) 요약

a) 제1 예비형성된 코어셸 강인화제 및 b) 제2 예비형성된 코어셸 강인화제를 포함하고, 여기서 제2 예비형성된 코어셸 강인화제가 제1 예비형성된 코어셸 강인화제의 입자 크기보다 2 배 이상 큰 입자 크기를 가지는 바이모달 강인화제 및 열경화가능 에폭시 수지 조성물에서 상기 바이모달 강인화제의 용도가 공개된다.

(72) 발명자

베르게세 닉힐 이

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 로즈마리 레인
305

테오파누스 테오파니스

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 허클레베리 드라
이브 202

발레트 루도빅

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 올레안더 708

팜 하 큐

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 팀버크리크 드라
이브 322

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 제1 예비형성된 코어셀 강인화제 및
- b) 제2 예비형성된 코어셀 강인화제;

를 포함하며, 여기서 제2 예비형성된 코어셀 강인화제는 제1 예비형성된 코어셀 강인화제의 입자 크기보다 2 배 이상 큰 입자 크기를 가지는 바이모달 강인화제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 예비형성된 코어셀 강인화제 및 상기 제2 예비형성된 코어셀 강인화제 둘 다 가 탄성 중합성인 바이모달 강인화제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 예비형성된 코어셀 강인화제 및 상기 제2 예비형성된 코어셀 강인화제가 서로 독립적으로 폴리메틸 메타크릴레이트, 개질된 아크릴레이트 및 이의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 셀 및 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리부틸아크릴레이트 및 이의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 코어를 포함하는 바이모달 강인화제.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 예비형성된 코어셀 강인화제가 바이모달 강인화제의 전체 중량에 기반하여 0.1 중량% 내지 15 중량% 범위의 양으로 존재하며, 상기 제2 예비형성된 코어셀 강인화제가 바이모달 강인화제의 전체 중량에 기반하여 0.1 중량% 내지 15 중량% 범위의 양으로 존재하는 바이모달 강인화제.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 예비형성된 코어셀 강인화제의 입자 크기가 5 nm 내지 300 nm 범위에 있으며, 상기 제2 예비형성된 코어셀 강인화제의 입자 크기가 400 nm 내지 1000 nm 범위에 있는 바이모달 강인화제.

청구항 6

- (a) 에폭시 수지;
- (b) 경화제; 및
- (c) i) 제1 예비형성된 코어셀 강인화제, 및
ii) 제2 예비형성된 코어셀 강인화제;

를 포함하며, 여기서 제2 예비형성된 코어셀 강인화제는 제1 예비형성된 코어셀 강인화제의 입자 크기보다 2 배 이상 큰 입자 크기를 가지는 바이모달 강인화제

를 포함하는, 열경화가능 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 상기 제1 예비형성된 코어셀 강인화제 및 상기 제2 예비형성된 코어셀 강인화제가 서로 독립적으로 폴리메틸 메타크릴레이트, 개질된 아크릴레이트 및 이의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 셀 및 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리부틸아크릴레이트 및 이의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 코어를 포함하는 열경화가능 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 제1 예비형성된 코어셀 강인화제가 바이모달 강인화제의 전체 중량에 기반하여 0.1 중량% 내지 15 중량% 범위의 양으로 존재하며, 상기 제2 예비형성된 코어셀 강인화제가 바이모달 강인화제의 전체 중

량에 기반하여 0.1 중량% 내지 15 중량% 범위의 양으로 존재하는, 열경화가능 에폭시 수지 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서, 여기서 에폭시 수지의 농도가 40 중량% 내지 99 중량%를 차지하며, 경화제의 농도가 1 중량% 내지 60 중량%를 차지하며, 강인화제의 농도가 1 중량% 내지 30 중량%를 차지하는 열경화가능 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서,

(d) 1종 이상의 촉매

를 더 포함하는 열경화가능 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 촉매가 이미다졸 및 아민으로 구성된 군에서 선택되는 열경화가능 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 촉매의 농도가 0.1 중량% 내지 5 중량%를 차지하는 열경화가능 에폭시 수지 조성물.

청구항 13

(a) 1종 이상의 열경화성 수지

(b) 1종 이상의 경화제 및

(c) 제1 예비형성된 코어셸 강인화제 및 제2 예비형성된 코어셸 강인화제를 포함하며, 여기서 제2 예비형성된 코어셸 강인화제는 제1 예비형성된 코어셸 강인화제의 입자 크기보다 2 배 이상 큰 입자 크기를 가지는 1종 이상의 바이모달 강인화제

를 혼합하는 단계를 포함하는, 열경화가능 에폭시 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 따른 조성물을 경화시킴으로써 제조되는 생성물.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원의 참조

[0002] 본 출원은 2011년 11월 8일자로 출원된, 미국 가 출원 제61/557,070호의 이익을 주장한다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 에폭시 수지 조성물; 보다 구체적으로, 바이모달 강인화제를 포함한 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 복합체, 코팅 및 접착제와 같이 인성이 요구되는 다양한 분야에서 유용하다.

배경 기술

[0005] 모든 열경화성 수지 중에서, 에폭시 수지는 독특하며 특별한 화학적 특성을 가진다: 경화 반응 동안 부산물 또는 휘발물이 형성되지 않으며, 그래서 수축이 적다; 그것들은 광범위한 온도로 경화될 수 있고; 가교 정도는 제어될 수 있다. 이러한 독특한 특성, 상승된 온도 제공 능력 및 적합한 전기적 성질 때문에, 에폭시 수지는 구조 접착제, 표면 코팅, 공학적 복합체 및 전기적 적층체에서 폭넓게 사용된다. 그러나, 에폭시 수지의

주된 결점은 경화된 상태에서 그것들은 공학적 열가소성 플라스틱보다 두 자릿수 정도 낮은, 금속보다 세 자릿수 낮은 파괴 에너지를 가지는 취성 재료라는 것이다.

[0006] 과거 십 년간 에폭시 열경화성 수지의 인성을 향상시키기 위해서 상당한 노력이 행해져 왔다. 탄성 중합체 또는 열가소성 플라스틱, 무기/하이브리드 입자와 같은 다수의 전형적인 강인화제가 인성 향상에서 매우 잘해왔다는 것을 보인다. 그러나 매우 자주 이 향상은 다른 바람직한 기계적/열적 성질 및/또는 비경화된 제형의 용이한 가공성의 희생으로 실현되어 왔다.

[0007] 에폭시 수지는 미소 입자의 분리상으로서 탄성 중합성 충전제를 함유함으로써 가장 성공적으로 강인화되어 왔다. 이는 1) 시작시에는 혼화성이나, 가교 동안에는 전개되는 연속 상에서의 제한된 용해도로 인해 연속 에폭시 상 밖으로 배출되는(중중 반응성 유도된 상 분리로 불림) 관능화된 액상 고무와의 블렌딩 및 2) 예비형성된 탄성 중합성 입자를 에폭시 매트릭스에 직접 분산시키는 두 가지 방법으로 성취될 수 있다. 비록 CTBN 또는 ATBN 형 액상 고무가 모듈러스(modulus) 및 강도를 과도하게 희생시키지 않고 에폭시 수지의 파괴 성질을 향상시키는데 매우 효과적이지만, 이러한 불포화 탄성 중합성 개질제는 몇몇의 결점을 가진다. 이러한 올리고머의 주된 결함은 산화 및 고온 환경에서 열화 반응을 위한 부위를 제공하는, 그들의 구조에서 높은 수준의 불포화도이다. 사슬에서 이중 결합의 존재는 산화 반응 및/또는 추가의 가교 결합과 함께 탄성 중합성 성질 및 침전된 입자의 연성의 손실을 유발한다. 두 번째로, 발암성인 미량의 자유 아크릴로니트릴의 존재 가능성으로 인해 그의 용도에서 약간의 제한이 있다. 그러므로, 지난 10년 동안, 상당한 노력은 예비형성된 입자를 개질제로서 사용하여 인성을 향상시켜 왔다.

발명의 내용

[0008] **발명의 요약**

[0009] 본 발명의 실시태양에서, (a) 제1 예비형성된 코어셸(coreshell) 강인화제 및 (b) 제2 예비형성된 코어셸 강인화제를 포함하는, 구성되는, 또는 필수적으로 구성되는 바이모달 강인화제를 공개하며, 여기서 제2 예비형성된 코어셸 강인화제는 제1 예비형성된 코어셸 강인화제의 입자 크기보다 2 배 이상 큰 입자 크기를 가진다.

[0010] 그러므로, 본 발명은 예비형성된 코어셸형 강인화제의 바이모달 입자 크기 분산을 사용하여 비롯된 시너지로 인한 파괴 인성의 향상에 관한 것이다.

[0011] **발명의 상세한 설명**

[0012] 실시태양에서, (a) 제1 예비형성된 코어셸 강인화제 및 (b) 제2 예비형성된 코어셸 강인화제를 포함하는, 구성되는, 또는 필수적으로 구성되는 바이모달 강인화제를 공개하며, 여기서 제2 예비형성된 코어셸 강인화제는 제1 예비형성된 코어셸 강인화제의 입자 크기보다 2 배 이상 큰 입자 크기를 가진다.

[0013] 본 발명의 또 다른 실시태양은 (i) 1종 이상의 에폭시 수지, (ii) 1종 이상의 경화제 및 (iii) 상기 기술한 예비형성된 강인화제를 포함하는 열경화가능 수지 조성물을 포함한다.

[0014] **강인화제**

[0015] 본 발명의 한 실시태양은 (a) 1종 이상의 제1 코어셸 강인화제 및 (b) 1종 이상의 제2 코어셸 강인화제를 포함하는 예비형성된 바이모달 강인화제를 포함한다. 1종 이상의 제1 코어셸 강인화제 및 제2 코어셸 강인화제는 탄성 중합성이다. 실시태양에서, 제1 코어셸 강인화제 및 제2 코어셸 강인화제 둘 다는 탄성 중합성이다.

[0016] 탄성 중합체는 천연 고무의 탄력성을 가진 고분자이다.

[0017] “코어셸 고무 입자” 또는 “코어셸 고무”는 본 명세서에서 셸보다 무른 코어를 함유한 셸을 포함하는 입자를 의미한다.

[0018] “예비형성된”은 본 명세서에서 입자가 제형에 첨가되는 시점에서 형상과 성질을 가지며, 경화 과정 동안 형성되지 않는 것을 의미한다.

[0019] **제1 코어셸 강인화제**

[0020] 셸의 예시는, 예를 들면, 폴리메틸 메타크릴레이트, 개질된 아크릴레이트 및 이의 조합과 같은 임의의 유형의 아크릴레이트도 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 코어의 예시는 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리부틸아크릴레이트 및 이의 조합을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 실시태양에서, 파라로이드™(Paraloid™) 코어셀 입자가 사용된다.

[0022] 일반적으로, 제1 코어셀 강인화제의 입자 크기는 5 내지 600 나노미터, 바람직하게, 10 내지 400 nm, 보다 바람직하게, 50 내지 200 nm일 수 있다. 바이모달성(bimodality)의 시너지 효과를 관찰하기 위해서, 제1 및 제2 코어셀 강인화제의 크기 차이는 100 nm 이상일 것을 요한다.

[0023] 보통, 예비형성된 강인화제는 1 wt% 내지 30 wt%의 제1 코어셀 강인화제를 포함할 수 있다. 다른 실시태양에서, 예비형성된 강인화제는 1 wt% 내지 20 wt%의 제1 코어셀 강인화제; 및 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 10 wt%의 제1 코어셀 강인화제를 포함할 수 있다. 1 wt% 미만의 로딩은 파괴 인성에서 유의한 향상을 보이지 않을 수 있으며 30 wt% 초과 of 강인화제 농도는 유리 전이 온도 및 모듈러스를 낮출 수 있고, 또한 수지의 점도 향상을 이끌어, 그의 가공성에 부정적으로 영향을 미칠 수 있다.

[0024] 제2 코어셀 강인화제

[0025] 예비형성된 바이모달 강인화제는 또한 1종 이상의 제2 코어셀 강인화제를 포함한다. 이들은 일반적으로 상기 기술한 예시로부터 선택되는 코어 및 셀을 가질 수 있다. 일반적으로, 제2 코어셀 강인화제의 입자 크기는 100 nm 내지 5000 nm, 바람직하게, 200 nm 내지 2000 nm, 보다 바람직하게 300 nm 내지 1000 nm의 범위일 수 있다.

[0026] 보통, 예비형성된 강인화제는 1 wt% 내지 30 wt%의 제2 코어셀 강인화제를 포함할 수 있다. 다른 실시태양에서, 예비형성된 강인화제는 1 wt% 내지 20 wt%의 제2 코어셀 강인화제; 및 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 10 wt%의 제2 코어셀 강인화제를 포함할 수 있다.

[0027] 실시태양에서, 제2 예비형성된 코어셀 강인화제는 제1 예비형성된 코어셀 강인화제의 입자 크기보다 2 배 이상 큰 입자 크기를 가진다. 또 다른 실시태양에서, 제2 예비형성된 코어셀 강인화제는 제1 예비형성된 코어셀 강인화제의 입자 크기보다 3 배 이상 큰 입자 크기를 가진다. 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 유니모달에서 바이모달로 입자의 분포를 변화시킴으로써, 동일한 양의 강인화제에 대해 에폭시 수지의 보다 높은 파괴 인성이 성취될 수 있는 것으로 여겨졌다. 이는 저 비용에서 보다 높은 파괴 인성을 허용하나 Tg 및 모듈러스와 같은 다른 중요한 수행 속성의 희생을 감안하지 않는다. 모폴로지(morphology), 입자 크기, 조성 및 호환성과 같은 개질된 에폭시의 파괴 인성에 영향을 미치는 인자는 모폴로지 제어가 어려운 액상 고무 개질된 시스템에 비해, 예비형성된 입자를 사용함으로써 쉽게 제어할 수 있다. 액상 고무 강인화의 경우, 상 분리는 제형, 가공 및 경화 조건에 의존한다. 미완의 상 분리는 유리 전이 온도(Tg)의 유의한 감소를 유발할 수 있다. 게다가, 경화 동안 분리되는 고무 상은 제어하기 어렵고 불균일한 입자 크기를 유발할 수 있다. 분리된 상의 모폴로지 및 부피의 차이는 생산물의 기계적 성능에 영향을 미친다. 이러한 문제는 예비형성된 탄성 중합성 입자를 사용함으로써 최소화될 수 있다.

[0028] 강인화제를 함유한 에폭시 수지 조성물

[0029] 본 발명의 또 다른 실시태양은 (i) 1 종 이상의 에폭시 수지, (ii) 1종 이상의 경화제 및 (iii) 상기 기술한 예비형성된 강인화제를 포함하는 열경화가능 수지 조성물이다.

[0030] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 상온에서 경화되거나 광범위한 경화제를 이용하여 열적으로 경화될 수 있다. 게다가, 본 발명의 강인화제는 광 경화되거나 수분 경화된 다른 열경화성 화합물에서 사용 가능할 수 있다.

[0031] 에폭시 수지

[0032] 본 발명 조성물은 1종 이상의 에폭시 수지를 포함한다. 에폭시 수지는 1종 이상의 이웃자리 에폭시 기를 함유한 화합물이다. 에폭시 수지는 포화 또는 불포화의 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 헤테로시클릭일 수 있으며 치환될 수 있다. 에폭시 수지는 또한 단량체이거나 중합체일 수 있다.

[0033] 본 발명의 성분(i)으로 본 명세서에서 공개된 실시태양에서 사용되는, 에폭시 수지는 다양할 수 있고, 단독 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있는, 종래의 시판되는 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 공개된 조성물을 위한 에폭시 수지를 선택할 때, 최종 생성물의 성질뿐만 아니라, 점도 및 수지 조성물의 가공에 영향을 줄 수 있는 다른 성질도 고려해야 한다.

[0034] 당 업계에서 통상의 기술자에게 공지된 특히 적합한 에폭시 수지는 다관능성 알코올, 페놀, 시클로지방

족 카르복실산, 방향족 아민 또는 아미노페놀과 에피클로로히드린의 반응 생성물에 기반한다. 실시태양은, 예를 들면, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 레조르시놀 디글리시딜 에테르 및 파라-아미노페놀의 트리글리시딜 에테르를 포함하며 이에 제한되는 것은 아니다. 통상의 기술자에게 공지된 다른 적합한 에폭시 수지는 각각 페놀 노보락 및 o-크레졸과 에피클로로히드린의 반응 생산물을 포함한다. 또한, 2 이상의 에폭시 수지의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0035] 경화가능 조성물의 제조를 위한 본 발명에서 유용한 에폭시 수지는 시판 제품에서 선택될 수 있다. 예를 들면, 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 입수 가능한 D.E.R™ 331, D.E.R™ 332, D.E.R™ 334, D.E.R™ 580, D.E.N™ 431, D.E.N™ 438, D.E.R™ 736 또는 D.E.R™ 732가 사용될 수 있다. 본 발명의 실례로서, 에폭시 수지 성분(a)은 175-185 당량의 에폭시드, 9.5 Pa-s의 점도 및 1.16 grams/cc의 밀도를 가지는 액상 에폭시 수지, D.E.R™ 383 (DGEBA)일 수 있다. 에폭시 수지 성분으로 사용될 수 있는 다른 상업적 에폭시 수지는 D.E.R™ 330, D.E.R™ 354 또는 D.E.R™ 332일 수 있다.

[0036] 성분(a)으로서 유용한 다른 적합한 에폭시 수지는, 예를 들면, 미국 특허 제3,018,262, 7,163,973, 6,887,574; 6,632,893, 6,242,083, 7,037,958, 6,572,971, 6,153,719 및 5,405,688, PCT 공보 WO 2006/052727; 미국 특허 출원 공보 제 2006/0293172 및 2005/0171237에 공개되어 있다.

[0037] 실시태양에서, 본 발명의 조성물에 유용한 에폭시 수지는 임의의 방향족 또는 지방족 글리시딜 에테르 또는 글리시딜 아민 또는 시클로지방족 에폭시 수지를 포함한다. 본 발명의 조성물은 다른 수지, 예를 들면 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르, 시클로지방족 에폭시, 다관능화 에폭시 또는 반응성 및 비-반응성 희석액을 포함하는 수지를 포함할 수 있다.

[0038] 보통, 본 발명에서 사용되는 에폭시 수지의 선택은 적용 분야에 의존한다. 그러나, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 (DGEBA) 및 이의 유도체가 특히 선호된다. 다른 에폭시 수지는 비스페놀 F 에폭시 수지, 노보락 에폭시 수지, 글리시딜아민 기반 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 선형 지방족 및 시클로지방족 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A 에폭시 수지 및 이의 조합으로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 보통, 조성물은 조성물의 전체 중량에 기반하여 에폭시 수지 1 wt% 내지 99 wt%를 포함할 수 있다. 다른 실시태양에서, 조성물은 1 wt% 내지 50 wt%의 에폭시 수지; 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 30 wt%의 에폭시 수지; 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 20 wt% 에폭시 수지; 및 또 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 10 wt%의 에폭시 수지를 포함할 수 있다.

[0040] 경화제

[0041] 경화제는 본 발명의 경화가능 에폭시 수지 조성물에 유용하며, 이는 에폭시 수지를 경화하는 것으로서 당 업계에 공지된 임의의 종래의 경화제를 포함할 수 있다. 열경화가능 조성물에서 유용한 경화제(또한 하드너 또는 가교제라고 언급)는, 예를 들면, 무수물, 카르복실산, 아민 화합물, 페놀계 화합물, 폴리올 또는 이의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되는 것은 아닌 당 업계에 공지된 경화제에서 선택될 수 있다.

[0042] 본 발명에서 유용한 경화제의 예시는 에폭시 수지 기반 조성물을 경화하는데 유용하다고 공지된 공-반응성 또는 촉매 경화성 물질의 어떤 것도 포함할 수 있다. 그러한 공-반응성 경화제는 폴리아민, 폴리아미드, 폴리아미노아미드, 디시안디아미드, 폴리페놀, 중합성 티올, 폴리카르복실산 및 무수물, 및 이들의 임의의 조합 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 적합한 촉매 경화제는 3차 아민, 4차 암모늄 할라이드, 보론 트리플루오라이드와 같은 루이스 산 및 이의 임의의 조합 등을 포함한다. 공-반응성 경화제의 다른 구체적인 예시는 페놀 노보락, 비스페놀-A 노보락, 디시클로펜타디엔의 페놀 노보락, 크레졸 노보락, 디아미노디페닐술폰, 스티렌-말레산 무수물(SMA) 공중합체; 및 이의 임의의 조합을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 종래의 공-반응성 에폭시 경화제 중에서, 아민 및 아미노 또는 아미도 함유 수지 및 페놀계 수지가 선호된다.

[0043] 바람직하게, 본 발명의 수지 시스템은, 예를 들면, 아민, 무수물 및 산 및 이의 혼합물을 포함하는 다양한 표준 경화제를 사용하여 경화될 수 있다.

[0044] 디시안디아미드는 본 발명에서 유용한 경화제의 한 선호된 실시태양일 수 있다. 디시안디아미드는 디시안디아미드가 그의 경화 성질을 활성화시키기 위해 상대적으로 고온을 요구하기 때문에 지연된 경화를 제공하는 이점을 가지며; 그러므로, 디시안디아미드는 에폭시 수지에 첨가 및 상온(약 25 °C)에서 저장될 수 있다.

[0045] 보통, 조성물은 조성물의 전체 중량을 기반하여 1 wt% 내지 80 wt%의 경화제를 포함할 수 있다. 다른

실시태양에서, 조성물은 1 wt% 내지 60 wt%의 경화제; 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 40 wt%의 경화제; 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 30 wt%의 경화제; 및 또 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 20 wt%의 경화제를 포함할 수 있다.

[0046] **강인화제**

[0047] 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물에 유용한 성분(iii)인, 강인화제는 상기 자세히 기술한 강인화제를 포함한다.

[0048] 본 발명의 경화가능 에폭시 수지 조성물을 제조할 때, 조성물은 일반적으로 조성물의 전체 중량에 기반하여, 1 wt% 내지 30 wt%, 바람직하게, 1 wt% 내지 20 wt%, 보다 바람직하게 1 wt% 내지 10 wt%의 강인화제를 포함할 수 있다. 1 wt% 미만의 로딩은 파괴 인성에서 유의한 향상을 보이지 않을 수 있으며, 30 wt% 초과 TA 농도는 Tg 및 모듈러스를 낮추어 수지의 점도 증가를 이끌어 그의 가공성에 부정적으로 영향을 미칠 수 있다.

[0049] **선택적 성분**

[0050] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 반응성 또는 비 반응성 희석액, 촉매 및 충전제와 같은 선택적 성분 또는 첨가제를 포함할 수 있다.

[0051] **희석액**

[0052] 몇몇 실시태양에서, 필요하다면, 미량의 고 분자량, 상대적으로 비-휘발성 모노알코올, 폴리올 및 다른 에폭시- 또는 이소시아나토-반응성 희석액이 본 명세서에서 공개된 에폭시 조성물에서 가소제로서 제공되도록 사용될 수 있다. 예를 들면, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 시아네이트 에스테르, 아릴 함유 분자 또는 다른 에틸렌성 불포화 화합물 및 아크릴레이트가 몇몇 실시태양에서 사용될 수 있다. 예시의 비-반응성 열가소성 수지는 폴리페닐술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리비닐리덴 플루오리드, 폴리에테르이미드, 폴리프탈이미드, 폴리벤즈이미디아졸, 아크릴계, 페녹시 및 우레탄을 포함한다. 다른 실시태양에서, 본 명세서에서 공개된 조성물은 또한 개질된 유기실란(에폭시화, 메타크릴, 아미노), 아시틀아세토네이트 및 황 함유 분자와 같은 접착 촉진제를 포함할 수 있다.

[0053] **촉매**

[0054] 선택적으로, 촉매가 상기 기술된 경화가능 조성물에 첨가될 수 있다. 촉매는 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-페닐-4-벤질이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-이소프로필이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸 등과 같이 분자 당 하나의 이미다졸 고리를 가지는 화합물; 및 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸 및 2-페닐-4-벤질-5-히드록시-메틸이미다졸과 같은 상기 명명된 히드록시메틸 함유 이미다졸 화합물을 탈수시키고; 이들을 포름알데히드, 에컨대, 4,4'-메틸렌-비스-(2-에틸-5-메틸이미다졸) 등과 축합하여 얻어진 분자 당 2 이상의 이미다졸 고리를 함유하는 화합물을 포함하는 이미다졸 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 실시태양에서, 적합한 촉매는 알킬기가 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 이의 이성질체인, N-알킬모르포린, N-알킬알카놀아민, N,N-디알킬시클로헥실아민 및 알킬아민 및 헤테로시클릭 아민과 같은 아민 촉매를 포함할 수 있다.

[0055] 1종 이상의 상기 기술된 촉매의 혼합물 또한 사용될 수 있다.

[0056] **다른 선택적 성분**

[0057] 본 명세서에서 공개된 경화가능 조성물은 선택적으로 종래의 첨가제 및 충전제를 포함할 수 있다. 첨가제 및 충전제는, 예를 들면, 실리카, 유리, 활석, 금속 분말, 이산화 티타늄, 습윤제, 안료, 착색제, 이형제(mold release agent), 커플링제, 이온 포착제, UV 안정화제, 유연화제 및 점착부여제를 포함할 수 있다. 첨가제 및 충전제는 또한 다른 것들 중에서 특히 흙드(fumed) 실리카, 유리 비드와 같은 응집체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리올 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀계 수지, 그라파이트, 몰리브덴 디설파이드, 연마제 안료, 점도 감소제, 보론 니트ريد, 운모, 핵생성제 및 안정화제를 포함할 수 있다. 충전제는 또한 입자상 충전제를 포함할 수 있으며, 예를 들면, 알루미늄 산화물, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 히드록사이드 옥사이드, 금속 옥사이드 및 나노 튜브와 같은 나노충전제를 포함할 수 있다.

[0058] 보통, 조성물은 0 wt% 내지 60 wt%의 선택적 첨가제를 포함할 수 있다. 다른 실시태양에서, 조성물은

1 wt% 내지 30 wt%의 선택적 첨가제; 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 20 wt%의 선택적 첨가제 및 또 다른 실시태양에서의 1 wt% 내지 10 wt%의 선택적 첨가제를 포함할 수 있다.

[0059] **조성물 제조 과정**

[0060] 본 발명의 조성물은 일반적으로 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 성분은 임의의 조합 또는 하위조합으로 함께 혼합될 수 있다.

[0061] **최종 용도**

[0062] 최종 용도는 코팅, 캐스팅, 복합체, 인쇄 회로판 및 접착제를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] **실시에**

[0064] **실험 방법**

[0065] **파괴 인성**

[0066] 고분자의 모드 I 파괴 인성을 측정하기 위해서, ASTM 5045 표준을 따랐다. 콤팩트 인장 시편을 사용하였다. 모든 플라크(plaques)는 워터-젯 절단기를 이용하여 절단하였다. 출발 균열은 드라이 아이스를 이용하여 냉각한 면도날을 부드럽게 태핑(tapping)함으로써 조심스럽게 생성하였다. 균열 끝은 응력장의 단일성을 달성하도록 날카로워야 한다. 전자기계적 시험 기계를 1000 N의 적재 프레임을 이용하여 시험 되는 모든 것에 사용하였다. 모든 시편에서 5 mm/분의 크로스헤드 속도를 사용하였다. 적재 및 이동을 컴퓨터 제어 데이터 취득 시스템을 사용하여 시험 동안 기록하였다. 각각의 시편 플라크에 대해 5에서 6 시편을 시험하였다.

[0067] **DMTA (동적 기계적 열 분석법)**

[0068] ASTM D4065에 기반한 직사각형 시편 고정구(fixture)가 구비된 TA 인스트루먼트(TA instruments)의 ARES 레오미터를 사용하여 비틀림(torsion) 모드에서 운영되는 동적 기계적 열 분석기에 의해 유리 전이 온도를 측정하였다. 1 Hz의 진동수를 시험에 사용하며 각각의 시험은 10 °C/분의 가열 속도에서 25 내지 180 °C 온도 범위에 걸쳤다.

[0069] **광학 현미경**

[0070] 시편을 처음에 다이아몬드 톱을 이용하여 경화된 플라크로부터 절단하며, 얻어진 조각은 관찰가능한 크기로 폴리싱(polished)하였다. 관심 영역은 새 면도날로 다듬었고 약 3 마이크로미터 두께의 광학 단면은 FCS 극저온-단편화 챔버가 구비된 레이카 UCT 마이크로톰(Leica UCT microtome)에서 다이아몬드 칼을 사용하여 -70 °C에서 수집하였다. 단면을 다우 코닝(Dow Corning) E200 실리콘 오일의 액적을 함유하는 현미경 슬라이드로 이송하여, 커버 글라스로 덮었다. 시차 간섭 대조 조명 모드하에서 방출된 밝은 영역 빛은 칼 자이스(Carl Zeiss) 아시오이매저(AxioImager) Z1m 화합물 현미경을 사용하여 광학 단면을 보는데 사용되며 이미지는 HR 디지털 카메라의 도움으로 얻었다.

[0071] **주사전자현미경(SEM)**

[0072] 폴리싱된 에폭시 플라크의 블록 페이스(block face)를 30 분 동안 0.5 % 루테늄 테트라-옥사이드(RuO₄) 모액으로 후-염색하고 후에 SEM 시편 스테브에 올렸다. 블록 페이스를 "에미테크(Emitech) K575X" 플라즈마 코터를 사용하여 25 초 동안 이리듬으로 코팅하여 시편을 전도성으로 만들었다. "페이노바(FEINova) 600" 주사전자 현미경을 4의 초점 치수(spot size)와 함께 10 kV 및 4-5 mm 사이의 작동 거리에서 작동하여 폴리싱된 블록 표면을 관찰하였다.

[0073] **강인화제**

[0074] **코어-셸 고무(CSR)**

[0075] 금호 (0.6 마이크로미터), PC GRC (0.1 마이크로미터) 코어셸 입자가 강인화제로 사용된다. GRC310은 대조물로 사용되는 바이모달 강인화제이다.

[0076] **제형 및 플라크 제작**

[0077] 본 연구에서 사용되는 에폭시 수지는 다우 에폭시 수지 DER™ 383 및 반응성 희석액 BDDGE(부탄 디올

디글리시딜 에테르)의 혼합물인 윈드밀 그레이드 에어스톤™(windmill grade Airstone™) 780E이다. 본 시스템에서 사용되는 하드너는 아래의 표 1의 B 부분에서 나타나듯이 세 아민의 조합인, 에어스톤™(Airstone™) 785이다.

표 1

표 1. 에폭시 수지 에어스톤 780 E 및 아민 하드너의 조성물

A 부분	실제 Wts (gms)	
에어스톤™ 780E	251.9	251
B 부분		
제파민(Jeffamine) D230	50	50
베스타민(Vestamin) IPD	22.6	22.5
다우 D.E.H. 52	5.5	5.5
총 그램	330	329
합계	78.1	78

강인화제를 이용하거나 또는 이용하지 않는 에폭시 수지용 플라크 제작 기술은 아래에 기술된다.

대조물

A 부분(에어스톤™ 780E)을 26 oz 플라스틱 용기내로 칭량하였다. 제형 당, B 부분 성분의 요구량을 A 부분에 첨가하며, 균질해질 때까지 상온에서 호모 믹서 내에서 2000 rpm으로 혼합한다. 캡이 없는 플라스틱 용기를 대기에서 진공 오븐에 넣고 통기구를 닫아서 탈기하여 밀봉하였다. 진공은 시편에서 기포가 관찰될 때마다 통기구를 열어서 해제하였다. 이 과정을 기포 또는 거품의 형성이 중단될 때까지 반복하였다. 제조된 혼합물은 예비조립된 고정구에 부어 70 °C에서 7 시간 동안 경화하고 오븐에서 냉각되도록 하였다.

강인화제(TA) 개질된 제형

TA를 이용하여 대조용 플라크를 제작하는 과정은 A 부분 및 TA를 드릴 프레스를 사용하여 2000 rpm에서 블렌딩하고 가열하여 TA의 분산을 돕는 것을 제외하고는 베이스 에폭시 수지를 만드는 과정과 매우 유사하였다. A 부분에 TA를 혼합하는데 약 8 시간이 필요하다.

실시예 1 및 비교 실시예 A-C

표 2

시험	비교 실시예 A (대조물 - 순수 에폭시)	비교 실시예 B (유니모달) 에폭시 + 5 wt% 금호 코어셀 고무 (600 nm)	비교 실시예 C (유니모달) 에폭시 + 5 wt% PCGRC (100 nm)	실시예 1 (바이모달) 에폭시 + 2.5 wt% PCGRC (100 nm) + 2.5 wt% 금호 코어셀 고무 (600 nm)
DMTA - 35 ℃에서 모듈러스 (GPa)	1.05	1.29	1.04	1.14
DMTA - 탄젠트 델타 피크에 대한 최종 Tg(℃)	102.00	77.00	99.00	98.00
K1c (MPa m ^{0.5})	1.1 (표준 편차 = 0.14)	2.37 내지 2.39	2.49 내지 2.52	3.31 내지 3.52

[0085]

표 3

표 3: 바이모달 및 유니모달 시스템에 대한 관찰 정리. 공간 분포는 입자들 간의 개방 공간에 대한 최대 원의 직경뿐만 아니라 표면에서 표면까지의 인접 이웃 거리의 면에서 특성화된다.

TAs	PCGRC 유니모달	금호 유니모달	GRC310 바이모달	PCGRC/ 금호 바이모달
부피%	19.23%	7.07%	6.46%	3.09%
평균 직경	0.147	0.432	0.292	0.159
표준편차 직경	0.076	0.251	0.265	0.113
인접 이웃(EDM 안장점) 마이크로미터 단위				
TAs	PCGRC 유니모달	금호 유니모달	GRC310 바이모달	PCGRC/ 금호
평균 값	0.182	1.349	0.853	0.876
표준편차	0.113	0.973	0.952	0.563
RSD	62.3%	72.1%	111.6%	64.3%
Q스프레드	0.96	0.84	0.36	0.93
개방 공간 (최대 원 직경) 마이크로미터 단위				
TAs	PC_GRC_ 유니모달	금호 유니모달	GRC310 바이모달	PC_GRC/ 금호
평균 값	0.282	1.861	1.378	1.258
표준편차	0.103	0.911	1.078	0.547
RSD	36.7%	49.0%	78.3%	43.4%
Q스프레드	1.79	1.51	0.82	1.54

[0086]

표 4

표 4: 비교 바이모달 (GRC 310) 및 본 바이모달 (PC GRC/금호) 시스템에 대한 관찰 비교

TAs	PC_GRC/금호	GRC310_바이모달
평균값	0.876	0.853
표준편차	0.563	0.952
RSD	64.3%	111.6%
Q스프레드	0.93	0.36
평균값	1.258	1.378
표준편차	0.547	1.078
RSD	43.4%	78.3%
Q스프레드	1.54	0.82

[0087]

[0088] 인접-이웃 거리는 표 2의 중간 부분에서 보고된다. 여기서 평균 및 평균값의 표준 편차가 나타나며, 상대적 표준 편차(RSD) 또한 주어진다:

[0089]
$$RSD = 100 \% \times \text{표준 편차} / \text{평균값}$$

[0090] 이것은 집단의 고유 크기에 대한 집단의 분산 특성을 정규화하는 전형적인 방법이다.

[0091] 추가적인 특성은 사분위수 관찰을 기반으로 첨가된다. : Q 스프레드

[0092] 의도는 중간값 주변 데이터의 펼쳐짐을 보다 높은 값이 보다 좁은 분포를 표현하는 방식 - 즉, 분포에서 더 빠른 피크의 방식으로 특성화하는 것이다. 이는 전기 동조 회로의 "Q 인자"에 대한 표현과 유사하다. 분포에서 사분위수 값이 결정된다: 제1 사분위수는 값의 25 %가 미만 및 75 %가 초과인 값이다. 제2 사분위수는 50 %가 미만 및 50 %가 초과인 값(전형적으로 중간값이라고 알려짐)이다. 제3 사분위수는 75 %가 초과 및 25 %가 미만인 값이다.

[0093] Q 스프레드 값은 제1과 제3 사분위수 간의 차이에 대한 제2 사분위수 값(중간값)의 비율이다. 분포의 펼쳐짐이 좁음에 따라, Q 스프레드는 올라갈 것이다. 상기 숫자는 상대적 표준 편차의 역수와 유사할 수밖에 없지만, 정규 분포의 통계적인 가정에 매이는 것은 아니다. Q 스프레드의 형식주의는 집단의 폭이 0으로 떨어진다면, 본질적으로 불안정하지만, 그렇지 않으면 더 큰 값을 가진 분산의 폭이 더 좁은 분산을 시사함을 보일 것이다.

[0094] 보고된 PCGRC/금호_바이모달 시스템은 참조되는 GRC310 에폭시 바이모달 시스템에 비해 보다 균일한 입자의 공간 분포를 가진다. 이 결론은 RSD 및 Q 스프레드 값을 보는 것을 기반으로 하며, 이미지 외관과 결론을 비교함으로써 입증된다. 공간 분포는 입자 간의 열린 공간에 대한 최대 원의 직경뿐만 아니라 표면에서 표면까지의 인접 이웃 거리의 면에서 특성화된다. 보고된 PCGRC/금호 바이모달 시스템의 RSD는 64.3 %로, 참조되는 GRC310 시스템의 111.6 %와 비교할 때 매우 낮다. Q 스프레드 값은 히스토그램의 폭을 기술하는 대체 시도이다. 이는 제75 사분위수 및 제25 사분위수 간의 차이에 대한 제50 사분위수(중간값)의 비율이다. 보다 높은 Q 스프레드 값은 더 날카로운 히스토그램 피크를 시사한다. 표에서 보이듯이, PCGRC/금호 바이모달 시스

템은 참조되는 GRC310 시스템의 0.36의 Q 스프레드와 비교하여 훨씬 더 높은 0.93의 Q 스프레드를 가진다.

[0095]

실시태양에서, ASTM D5045에 의해 측정된 파괴 인성은 0.5 MPa 내지 5 MPa 범위에 있다. 실시태양에서, DMTA에 의해 측정된 모듈러스는 1 내지 4 GPA 범위에 있으며 여기서 DMTA에 의해 측정된 유리 전이 온도는 50 °C 내지 95 °C 범위에 있다. 실시태양에서, Q 스프레드 값은 0.4 초과이다.