



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월22일  
(11) 등록번호 10-1097602  
(24) 등록일자 2011년12월15일

(51) Int. Cl.

C08K 7/04 (2006.01) C08G 71/04 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2006-7002858

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년08월13일

심사청구일자 2009년08월12일

(85) 번역문제출일자 2006년02월10일

(65) 공개번호 10-2006-0071395

(43) 공개일자 2006년06월26일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/051796

(87) 국제공개번호 WO 2005/016993

국제공개일자 2005년02월24일

(30) 우선권주장

03255011.3 2003년08월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010071470 A\*

US04889885 A\*

JP소화63221168 A

US20010019813 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

훈츠만 어드밴스트 머티리얼스(스위처랜드) 게엠  
베하

스위스 체하-4057 바젤 클리백슈트라쎄 200

(72) 발명자

디아쿠마코스, 콘스탄티노스, 디.

영국 씨비2 2제이제트 캄브리지 트럼펫턴 앤스테  
이 웨이크로스웨이스 하우스 12

코체프, 디미터, 루보미로프

영국 엔엔1 2엘비 노스앤즈 코르비 캐런 클로즈  
21

(74) 대리인

장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 12 항

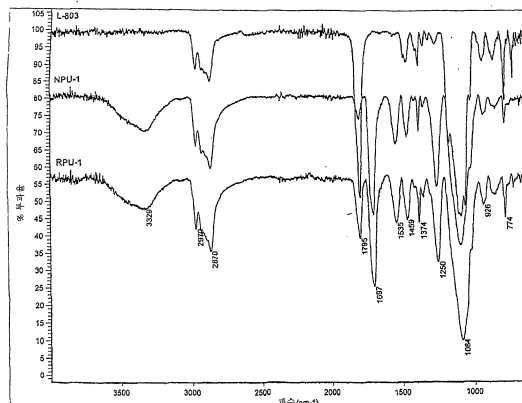
심사관 : 김재민

(54) 이소시아네이트 없이 제조된 폴리우레탄 또는폴리우레탄-에폭시 혼성 수지 기반 나노 복합체

(57) 요약

신속 경화성 비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄- 및 폴리우레탄-에폭시 망상 나노복합체 중합체성 조성물은 10 Å (~1 nm)의 두께 및 중형비 (길이/두께) 10 초과와 소판을 갖는 천연 또는 변형 나노-점토 [이온성 필로실리케이트], 바람직하게는 천연 또는 변형 몬트모릴로나이트와, 하나 이상의 시클로카르보네이트기를 갖는 단량체 또는 올리고머와의, 또는 후자와 에폭시 수지의 혼합물과의 혼합물을, 경화제, 즉 일차 및(또는) 이차 아민기를 지니는 단량체 또는 올리고머 또는 그의 혼합물과 가교결합하여 유도된다. 나노점토의 사용은 겔 시간을 감소시키고 경화된 폴리우레탄 및 폴리우레탄-에폭시 혼성체의 접착을 향상시키며, 수분 흡수를 감소시킨다.

대표도 - 도1

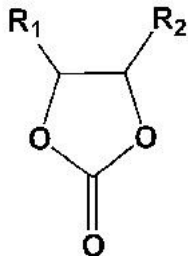


## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 하기 화학식 I의 화합물인 하나 이상의 시클로카르보네이트기를 갖는 중합 가능 유기 물질 또는 그의 혼합물

#### 화학식 I



[상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 또는 선형, 분지형, 고리형(방향족/헤테로방향족/지환족), 포화 또는 불포화 기일 수 있고, 또한 헤테로원자, 산소-함유기 및(또는) 질소를 함유할 수 있음];

(b) 두께가 25 Å(~2.5 nm) 미만이고 종횡비(길이/두께)가 10 초과인 소판(platelet)을 갖는 천연 또는 합성, 변형 또는 비변형 나노-점토 [이온성 필로실리케이트], 또는 그의 혼합물, 또는 그러한 나노-점토로부터 형성되는 나노 복합체;

(c) 성분 (a)용의 하나 이상의 경화제; 및

(d) 폴리글리시딜 에테르, 글리시딜에테르 에스테르, 폴리글리시딜 에스테르, 에폭시화 페놀성-노볼락 수지, 에폭시화 폴리올레핀, 글리시딜화 아미노알콜 화합물 및 아미노페놀, 히단토인 디에폭사이드, 우레탄-변형 에폭시 수지, 및 에폭시-종결 아민-에폭시 첨가생성물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 에폭시 수지, 및 그를 위한 경화제

를 포함하는 폴리우레탄 중합체성 조성물 형성용 조성물.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (b)가 조성물의 총 중량 기준으로 0.1 내지 95% w/w의 양으로 존재하는 것인 조성물.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

제1항에 있어서, 나노-점토 또는 그러한 나노-점토를 함유하는 나노 복합체의 소판의 두께가 10 Å(~1 nm) 미만인 조성물.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 나노-점토 또는 그러한 나노-점토를 함유하는 나노 복합체가 이온성 천연, 합성 또는 변형 필로실리케이트인 조성물.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 나노-점토 또는 그러한 나노점토를 함유하는 나노 복합체가 천연 또는 변형 몬트모릴로나이트인 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 추가로 강화 섬유 및(또는) 다른 강인화제, 또는 이들의 혼합물을 함유하는 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 추가로 충전제 및(또는) 안료를 함유하는 조성물.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 추가로 건조제, 안정제 및(또는) 표면 장력 변형제를 함유하는 조성물.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 추가로 용매 또는 용매 혼합물을 함유하는 조성물.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 추가로 희석제 또는 희석제 혼합물을 함유하는 조성물.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 접착제, 밀봉제, 페인트/코팅, 주형용 수지, 강화 또는 요변성제, 또는 케이블의 제조에, 성형 가능 성형 재료에, 또는 완성 성형품 또는 복합체 물질에 사용되는 조성물.

#### 청구항 15

제1항에 따른 조성물을 경화하는 단계를 포함하는 폴리우레탄-기반 중합체의 형성 방법.

### 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 폴리우레탄 및 폴리우레탄/에폭시 조성물, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 생태학적으로 해롭거나 해로울 것으로 의심되는 공정 및 물질은 점점 더 허용되기 어려워지고, 그 대안으로 생태학적으로 더 안전한 해결책들이 요구되고 있다. 통상적으로, 폴리우레탄은 2 이상의 히드록실기를 함유하는 유기 물질과 2 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 다른 유기 물질 (단량체, 이량체, 삼량체 및 올리고머)의 반응에 의해 제조된다. 이러한 이소시아네이트는 매우 유독하며, 심지어는 더 유독한 출발 물질인 포스겐으로부터 제조된다. 둘째로, 폴리우레탄 생산은 이소시아네이트기와 수분 사이의 바람직하지 않은 부반응을 일으키기 쉬운데, 이는 폴리우레탄 질량체 내에 이산화탄소를 생성하여, 최종 물질에 이산화탄소 기포가 갇히게 되어 폴리우레탄의 다공화를 유발한다. 통상적인 폴리우레탄은 물의 존재 하에 불안정하며, 산 및 알칼리 수용액에 낮은 내약품성을 가지므로, 이로 인해 그의 용도가 제한된다.

[0003] 비교적 최근의 일련의 특허들은 한편으로는 시클로카르보네이트기 또는 에폭시기와 시클로카르보네이트기 둘 모두를 갖는 올리고머와, 다른 한편으로는 아민과의 반응에 기반한 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-에폭시 혼성 조성물을 개시하고 있다. 더욱 특별하게는, 미국 특허 제5,340,889호는 시클로카르보네이트 유도체와 아민의 반응으로부터의 선형 비-이소시아네이트 폴리우레탄의 제조 방법을 개시한다.

[0004] SU 1,754,748호는 변형제용 일관능성 경화제 (아미노페놀)을 수반하는 올리고머성 시클로카르보네이트 변형제를 포함하며, 고정화된 비-이소시아네이트 올리고-우레탄 잔기를 갖는 에폭시-기반 물질을 생성하는, 바닥재용 에폭시-기반 복합체 물질을 다루고 있다.

[0005] 미국 특허 제5,175,231호 및 제6,495,637호는 에폭시 수지용 경화제로서 사용되는 비-이소시아네이트 폴리우레

탄 연결을 포함하는 망상 조직의 다단계 제조 방법을 개시한다.

- [0006] 미국 특허 제4,785,615호는 이소시아네이트의 사용 없이 폴리아미노 화합물을 폴리카르보네이트와 반응하여 제조되고, 적절하다면, 그 생성물을 폴리카르복실산과 더 반응시켜 접착제 및 페인트, 특히 수성 베이킹 페인트 제제 및 양극영동(anaphoresis)에 의해 침착될 수 있는 수성 경화성 페인트의 용도로 사용되는 일련의 제품을 형성하는, 가교제에 의해 가교될 수 있는 우레탄기를 함유하는 중합체 조성물을 개시한다.
- [0007] 미국 특허 제6,120,905호는 평균 관능성 약 2.0 내지 약 5.44를 갖는 하나 이상의 시클로카르보네이트 올리고머 (이들 시클로카르보네이트 올리고머들 중 하나 이상은 약 4 내지 약 12% w/w의 말단 에폭시기로 이루어짐)를 하나의 아민 올리고머와 가교시켜 형성되는 혼성 비-이소시아네이트 망상 폴리우레탄을 개시한다. 이 특허는 또한 섬유 강화 (유리섬유, 탄소섬유, 바잘트(basalt) 섬유 및 그의 혼합물), 또는 미립자 강화, 예를 들면 금속 산화물 또는 금속 알루미늄이트 염을 함유하는 복합체 물질용 혼성 비-이소시아네이트 폴리우레탄 망상 조직의 제조 방법과도 관련되어 있다.
- [0008] 유럽 특허 제1,020,457호 및 미국 특허 제6,407,198호는 다관능성 폴리시클로카르보네이트 올리고머의 합성에 관한 것이다. 폴리시클로카르보네이트는 말단 에폭시기를 함유하는 올리고시클로카르보네이트를 일차 방향족 디아민과 반응시켜 제조되며, 이들은 접착제, 밀봉제, 복합체 물질, 코팅 또는 합성 가죽용 혼성 물질의 제조에 사용되었다. 안료 및 충전제 (예를 들면 황산바륨, 이산화티타늄, 실리카, 알루미늄이트 시멘트 및 산화제일철 안료) 또한 접착제 조성물의 제조에 첨가될 수 있음이 언급되어 있다.
- [0009] 유럽 특허 제1,070,733호는 폴리아미노관능성 히드록시우레탄 올리고머 및 그로부터 제조되는 혼성체의 합성에 관한 것이다. 상기 특허는 에폭시기와 시클로카르보네이트기 둘 모두를 함유하는 조성물을 일차 아민기를 함유하는 경화제로 경화시켜 복합 폴리우레탄/에폭시 수지를 형성하는 것은 불가능한 것으로 언급하고 있는데, 이는 일차 아민과의 반응에 대한 에폭시와 시클로카르보네이트기 사이의 경쟁 때문이다. 그러므로, 상기 특허는 시클로카르보네이트 고리 및 에폭시 고리 둘 모두를 함유하는 올리고머를 함유하는 경화성 조성물을 제안한다.
- [0010] 미츠예프 등 (Micheev V. V. et al.)은 올리고머성 시클로카르보네이트 수지 및 에폭시를 폴리아민과 함께 공-경화하면 비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄 단일체보다 강화된 성질의 제품을 얻을 수 있음을 보고하였으나 (문헌 [Lakokrasochnye Materialy I Ikh Primenenie, 1985, 6, 27-30]), 그들은 이 연구에서 어떠한 비교예도 포함시키지 않았다.
- [0011] 1990년에, 토요타 (TOYOTA) 중앙 연구개발 연구소 (일본)의 연구자들은 a) 문헌 [Fukushima, Y. et al., J. Inclusion Phenom., 1987, 5, 473], b) 문헌 [Fukushima, Y. et al., Clay Miner., 1988, 23, 27], c) 문헌 [Usuki, A. et al., J. Mater. Res., 1993, 8, 1174], d) 문헌 [Yano K. et al., J. Polym. Sci. Part A : Polymer Chem., 1993, 31, 2493], e) 문헌 [Kojima, Y. et al., J. Polym. Sci. Part A : Polymer Chem., 1993, 31, 983]에서 나일론-점토 나노 복합체의 기계적 성질 강화를 개시하였다.
- [0012] 연구자들은 잠재적 나노단위 입자로서 a) 히드로셀사이트, b) 옥타실리케이트, c) 마이카 플루오라이드 및 d) 몬트모릴로나이트의 4 개의 나노점토에 집중하였다. 처음 두 개는 물리적 및 가격적 관점 모두에서 한계를 가지고 있다. 나중 두 개가 상업적인 나노 복합체로 사용되고 있다. 마이카 플루오라이드는 합성 실리케이트이고, 몬트모릴로나이트 (MMT)는 천연 실리케이트이다. 몬트모릴로나이트의 이론적인 화학식은  $M_y^+(Al_{2-y}Mg_y)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$  이다.
- [0013] 이온성 필로실리케이트는 박판 구조를 가진다. 용스트롬 단위에서, 이들은 0.7-1 nm 두께와 수백 나노미터 (약 100-1000 nm) 길이 및 폭의 소판(platelet)을 형성한다. 그 결과, 개별 박판은 200-1000 또는 그보다 높은 다양한 중형비 (길이/두께, L/T)를 가지며, 정제 후에는, 소판의 대부분은 200-400 범위의 중형비를 가진다. 다시 말하면, 이들 박판은 통상 약 200x1 nm (LxT)의 치수이다. 이들 소판은 일차 입자 내로 쌓이며, 이들 일차 입자는 함께 쌓여 집합체를 형성한다 (통상 약 10-30  $\mu m$  크기). 실리케이트 층은 그들 사이에 "층간" 또는 "갤러리"라고 불리는 틈을 갖는 더미를 형성한다. 층 내부의 등정형 치환 ( $Al^{3+}$  를  $Mg^{2+}$  로 치환)은 음전하를 생성하며, 이는 층간에 위치한 알칼리 양이온 또는 알칼리 토금속 양이온에 의해 평형을 이룬다. 이러한 점토는 반드시 중합체와 상용성일 필요는 없는데, 이는 그들의 작은 크기에 기인하여, 표면 상호작용, 예컨대 수소결합이 확대되기 때문이다. 그러므로, 점토를 몇몇 수지 내로 분산시키는 능력은 제한되며, 처음에는 단지 친수성 중합체 (예를 들면, PVA)만이 점토와 상용적이었는데, 이는 실리케이트 점토가 천연적으로 친수성이기 때문이다. 그러나, 층간에 위치한 무기 양이온은 다른 양이온으로 치환될 수 있음이 알려졌다. 거대 양이온성

계면활성제, 예컨대 알킬 암모늄-이온과의 양이온 교환은 층 사이의 간격을 증가시키고, 충전제의 표면 에너지를 감소시킨다. 그러므로, 이러한 변형 점토 (유기점토)는 중합체와 더욱 상용성이며, 중합체-층형 실리케이트 나노 복합체를 형성한다. 다양한 회사들 (예를 들면 미국 8629 텍사스주 곤잘레스 처치 스트리트 1212의 서던 클레이즈 (Southern Clays), 수드 케미(Sud Chemie), 나노코르(Nanocor) 등)이 변형 및 천연 나노점토 (몬트모릴로나이트) 모두의 전체 시리즈를 제공한다. 몬트모릴로나이트와는 별도로, 핵토티이트 및 사포나이트가 가장 일반적으로 사용되는 층형 실리케이트이다.

[0014] 나노 복합체는 수지 분자 및 나노단위 입자의 분산물이며, 종종 근분자 블렌드이다. 나노 복합체는 당업계에 공지된 a) 용융 블렌딩 합성, b) 용매 기반 합성 및 c) 현장내 중합의 3가지 방법 중 하나에 의해 형성될 수 있다.

[0015] 1) 끼워넣어진(intercalated) 형태 (개별 단량체 및 중합체가 실리케이트 층 사이에 끼워진 것), 2) 벗겨진(exfoliated) 형태 (실리케이트의 "뿔"을 동반한 중합체의 "바다"), 및 3) 끝을 묶은(end-tethered) 형태 (전체 실리케이트 또는 실리케이트의 단일 층이 중합체 사슬의 끝에 붙은 것)의 3개의 구조적으로 상이한 유형의 나노 복합체가 있다.

[0016] 유리 전이 온도는 중합체에 있어 기본적으로 중요한 성질인데, 이는 그것이 중합체의 성질이 급격하게 변하는 온도이기 때문이다. 몇몇 예에서, 폴리우레탄 중합체는 높은 유리 전이 온도를 가지는 것이 바람직하다.

[0017] 겔 시간 역시 중요한 생산 매개변수이며, 빠른 겔 시간은 중합체가 더 빨리 제조 또는 형성되는 것을 가능하게 한다. 겔 시간 및 경화 시간은 명백히 서로 상관관계가 있으며, 둘 모두가 본원 명세서에 인용될 것이다. 또한, 빠른 경화 시간은 접착제가 원하는 결합을 생성하기 위해 빠르게 응고하도록 해 준다.

### 발명의 상세한 설명

[0018] 본 발명은

[0019] (a) 하나 이상의 시클로카르보네이트기를 갖는 중합 가능 유기 물질 또는 그의 혼합물;

[0020] (b) 두께 25 Å (~2.5 nm) 미만, 더욱 바람직하게는 10 Å (~1 nm) 미만, 가장 바람직하게는 5-8 Å (~0.5-0.8 nm) 및 중횡비 (길이/두께) 10 초과, 더욱 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 100 초과인 소판을 갖는 천연 또는 합성, 변형 또는 비변형 나노-점토 [이온성 필로실리케이트], 또는 그의 혼합물, 또는 그러한 나노-점토 또는 나노-점토 혼합물로부터 형성되는 나노 복합체 (바람직하게는 나노-점토는 천연 또는 변형 몬트모릴로나이트); 및

[0021] (c) 성분 (a)용의 하나 이상의 경화제, 바람직하게는 일차 및(또는) 이차 아민 또는 그의 혼합물

[0022] 의 성분들을 포함하는, 비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄 및 폴리우레탄-에폭시 망상 나노 복합체 중합체 조성물을 형성하는 조성물을 제공한다.

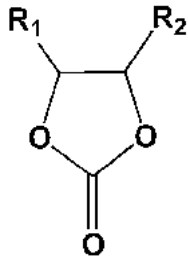
[0023] 조성물은 또한 임의로, 추가의 성분 (d)로서, 하나 이상의 에폭시기를 함유하는 화합물을 포함한다.

[0024] 성분 (a)는 단량체 또는 이량체 또는 올리고머일 수 있으며, 즉, 그 자체로 또는 다른 분자와 함께 중합되어 단량체 단위를 함유하는 사슬 또는 망상 조직을 형성할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다.

[0025] 본원에서 사용되는 용어 "나노점토"는 소판 구조를 갖는 천연 또는 합성, 변형 또는 비변형 이온성 필로실리케이트를 의미하며, 여기서 소판은 상기 조성물에 혼입될 때 서로 분리될 수 있으며, 두께 25 Å (~2.5 nm) 미만, 더욱 바람직하게는 10 Å (~1 nm) 미만, 가장 바람직하게는 5-8 Å (~0.5-0.8 nm) 및 10:1 초과인 중횡비 (길이/두께)를 갖는다. 상기 논의하였듯이, 나노 복합체는 수지 분자 및 나노-점토의 블렌드이다. 변형 나노점토는 갤러리간 양이온의 양이온 교환 반응을 경험한 천연 나노점토이다.

[0026] 나노점토 및 나노 복합체의 혼입은 하기 논의에서 명백하듯이, 소판이 분리되지 않더라도 겔화 속도 및 경화 시간에 있어 유리한 효과를 가지며, 그러므로 본 발명은 조성물을 통해 분리 및 분산되는 소판에 한정되지 않는다. 그러나, 소판은 분리 및 분산되는 것이 바람직한데, 이는 이것이 물 흡수 및 강도, 및 향상된 겔 시간 등의 물리적 성질에 유리한 개선점을 제공하기 때문이다. 나노-점토의 분산의 바람직한 방법은 초음파 분쇄 또는 고전단 혼합이다. 본 발명은 상기 논의된 나노 복합체의 유형 1 내지 3 모두를 사용할 수 있다.

[0027] 성분 (a)는 바람직하게는 하기 일반식을 갖는다.



[0028]

[0029] 상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 또는 선형, 분지형, 고리형 (방향족/헤테로방향족/지환족), 포화 또는 불포화 (예를 들면 비닐, (메트)아크릴레이트 잔기 등)기일 수 있고, 또한 헤테로원자 (예를 들면 규소) 또는 더욱 바람직하게는 산소-함유기 (예를 들면, 말단 또는 연결 1,3-디옥솔란-2-온 고리, 에폭시 고리, 또는 에스테르, 에테르, 카르복실기, 또는 히드록시) 및(또는) 질소 (예를 들면, 말단 또는 연결 아미노, 이미노, 삼차 배위 질소)를 함유할 수 있다.

[0030] 중합 가능 시클로카르보네이트-함유 유기 물질은 에폭시기를 함유하는 유기 물질을 이산화탄소 및 촉매, 예를 들면 테트라에틸암모늄 브로마이드와 고리탄산화 반응시켜 제조될 수 있다. 바람직한 시클로카르보네이트는 도 6에서 제시되는 것이며, 상이한 퍼센트의 시클로카르보네이트기를 또한 포함할 수 있다. 그러나, 시클로카르보네이트 성분 (a)는 고리탄산화 반응을 경험한 에폭시-함유 화합물로부터 유도될 수 있는 임의의 화합물, 예를 들면 하기 논의될 에폭시 수지 성분 (d)일 수 있다. 실로, 성분 (d)는 성분 (a)를 형성하기 위한 에폭시 수지의 부분 고리탄산화 반응으로부터 남아 있는 잔존 에폭시 수지일 수 있다.

[0031] 시클로카르보네이트 및 에폭시 관능성 둘 모두를 나타내는 수지가 본 발명에서 유용하다. 이들은 당업계에 공지되어 있고, 예를 들면 미국 특허 제5175231호 및 유럽 특허 제1070733호에 기재되어 있다. 이러한 혼합 관능성 수지는 폴리에폭시 수지의 불완전한 고리탄산화 반응, 즉 일부이나 전부가 아닌 에폭사이드 고리가 이산화탄소와 반응하여 시클로카르보네이트 고리를 형성하는 반응에 의해 형성될 수 있다.

[0032] 시클로카르보네이트 수지는 당업계에 널리 공지되어 있으며 (예를 들면, 미국 특허 제5175231호, 미국 특허 제6495637호, 미국 특허 제5340889호, 제6120905호, 미국 특허 제4699974호, 미국 특허 제3072613호, 미국 특허 제6407198호, 미국 특허 제4758615호, 미국 특허 제6120905호, 유럽 특허 제1020457호 및 유럽 특허 제1070733호 참조) 상기 문헌에 기재된 임의의 시클로카르보네이트는 본 발명에 사용될 수 있다.

[0033] 경화제 (반응물 (c))는 시클로카르보네이트 수지 성분 (a) 및, 존재하는 경우 에폭시 성분 (d)를 경화하기 위한 당업계에 공지된 임의의 화학 물질이다. 이러한 물질은 종종 경화제 (curative 또는 curing agent) 또는 활성제로 칭해지며, 시클로카르보네이트 및, 존재하는 경우, 에폭시 수지의 축합, 사슬 연장 및(또는) 가교에 의해 형성되는 열경화성 중합체 망상 조직 내로 혼입된다. 촉매 및(또는) 촉진제가 첨가되어 촉매 작용에 의해 경화를 촉진할 수 있다. 바람직하게는 경화제는 2 이상의 일차 또는 이차 아민기를 함유하는데, 일차 아민이 바람직하다. 그러므로, 이들은 예를 들면 지방족, 방향족, 지환족 디- 또는 폴리-아민일 수 있다. 경화제는 폴리아미노관능성 히드록시우레탄 올리고머, 즉 시클로카르보네이트 또는 에폭시기를 함유하는 분자와 폴리아민과의 반응에서 생성되는 아미노-종결 첨가 생성물일 수 있다. 바람직하게는, 경화제의 아민기는 방향족 고리에 직접 연결되지 않는다.

[0034] 경화제는 아민 종결 아민-에폭시 첨가생성물일 수 있으며, 다시 말해 에폭시 고리를 함유하는 하나 이상의 분자 및 2 이상의 아민기를 함유하는 하나 이상의 화합물 사이의 첨가생성물이므로, 아민기의 화학양론적 과량이 존재하여 아민기가 성분 (a) 및(또는) 성분 (d)를 경화하는데 이용가능하게 된다. 카르복실산 무수물, 카르복실산, 페놀성 노볼락 수지, 티올 (머캅탄), 물, 금속 염 등은 아민-에폭시 첨가생성물의 제조에서의 추가 반응물로 사용 가능하거나, 아민과 에폭시가 일단 반응되면 첨가생성물을 더욱 변형시키는 데 사용 가능하다.

[0035] 성분 (a) 또는 (c)를 형성하는 아민 에폭시 첨가생성물은 당업계에 공지되어 있는데, 예를 들면 각각 전체로서 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제3,756,984호, 제4,066,625호, 제4,268,656호, 제4,360,649호, 제4,542,202호, 제4,546,155호, 제5,134,239호, 제5,407,978호, 제5,543,486호, 제5,548,058호, 제5,430,112호, 제5,464,910호, 제5,439,977호, 제5,717,011호, 제5,733,954호, 제5,789,498호, 제5,798,399호 및 제5,801,218호를 참조한다.

- [0036] 조성물은 또한, 임의로 추가 성분 (d)를 하나 이상의 에폭시기를 함유하는 화합물의 형태로 포함한다. 별도의 에폭시 성분 (d)를 제공하는 대신, 에폭시기는 성분 (a) (시클로카르보네이트기를 함유하는 유기 물질) 내에 포함될 수 있다. 에폭시기를 경화제가 조성물 내에 또한 제공되어야 하는데, 에폭시 경화제는 바람직하게는 시클로카르보네이트 성분 (a)용 경화제, 즉 성분 (c)와 동일하거나 또는 다른 임의의 공지된 에폭시 시스템용 경화제일 수 있다.
- [0037] 에폭시 수지는 분자당 평균 하나 이상 (바람직하게는 둘 이상)의 에폭시기를 갖는 임의의 열경화 가능 수지일 수 있다. 에폭시 수지는 당업계에서 널리 공지되어 있고, 예를 들면 문헌 [Second Edition of the Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 6, pp. 322-382 (1986)]에 "에폭시 수지(Epoxy Resin)"로 명명된 장에 기재되어 있다. 적합한 에폭시 수지는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 AD, 카테콜, 또는 레조르시놀 등의 다가 페놀, 또는 글리세린, 소르비톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올 프로판 등의 다가 지방족 알콜, 및 폴리알킬렌 글리콜을 에피클로로히드린 등의 할로에폭사이드와 반응시켜 얻는 폴리글리시딜 에테르; p-히드록시벤조산 또는 베타-히드록시 나프토산 등의 히드록시카르복실산을 에피클로로히드린 등과 반응시켜 얻는 글리시딜 에테르; 프탈산 등의 폴리카르복실산, 테트라히드로프탈산 또는 테레프탈산을 에피클로로히드린 등과 반응시켜 얻는 폴리글리시딜 에스테르; 에폭시화 페놀성-노볼락 수지 (중중 페놀성 노볼락 화합물의 폴리글리시딜 에스테르로 칭해짐); 에폭시화 폴리올레핀; 글리시딜화 아미노알콜 화합물 및 아미노페놀 화합물, 히단토인 디에폭사이드 및 우레탄-변형 에폭시 수지를 포함한다.
- [0038] 성분 (d)는 에폭시-중결 아민-에폭시 첨가생성물일 수 있으며, 다시 말해 2 이상의 에폭시 고리를 함유하는 하나 이상의 분자와 하나 이상의 아민기를 함유하는 하나 이상의 화합물 사이의 첨가생성물이므로, 에폭시 고리의 화학양론적 과량이 존재하여 이들이 성분 (d)를 형성할 수 있게 된다. 카르복실산 무수물, 카르복실산, 페놀성 노볼락 수지, 티올 (머캅탄), 물, 금속 염 등은 아민-에폭시 첨가생성물의 제조에서의 추가 반응물로 사용 가능하거나, 아민과 에폭시가 일단 반응되면 첨가생성물을 더욱 변형시키는 데 사용 가능하다.
- [0039] 상업적으로 이용 가능한 에폭시 수지로 적합한 특정 예를 몇 가지 든다면, 상표명 아랄다이트 (ARALDITE)로 시판되는 것, 예컨대 MY-시리즈 (예를 들면, MY-0500, MY-0510, MY-0501, MY-720, MY-740, MY-750, MY-757, MY-790, MY-791 등), GY-시리즈 (예를 들면, GY-240, GY-250, GY-260, GY-261, GY-282 등) (헌츠먼 (HUNTSMAN) (이전에는 스위스의 밴티코 (VANTICO A.G.))), DER-324, DER-332, DEN-431, DER-732 (미국 다우 케미칼사 (DOW Chemical Co.)), EPON 813, EPON 8021, EPON 8091, EPON 825, EPON 828, Eponex 1510, Eponex 1511 (미국 셸 케미칼사 (SHELL Chemical Co.)), PEP 6180, PEP 6769, PEP 6760 (미국 퍼시픽 에폭시 폴리머스사 (Pacific Epoxy Polymers Inc.)), NPEF-165 (중화인민공화국의 난 야 플라스틱 주식회사 (Nan Ya Plastic Corporation)), Ricopoxy 30, Ricotuff 1000-A, Ricotuff-1100-A, Ricotuff-1110-A (미국 리콘 레진스사 (Ricon Resins Inc.)), Setalux AA-8502, Setalux 8503 (네덜란드 악조 노벨사 (AKZO Nobel))가 있다.
- [0040] 경화제 (성분 (c))의 양은 시클로카르보네이트 성분 (a)와 에폭시 성분 (d)를 반응시키는 데 필요한 화학양론적 양 이상이어야 한다.
- [0041] 조성물은 또한,
- [0042] \* 강화 섬유, 예를 들면 유리-, 탄소-, 또는 바잘트 섬유 또는 그의 혼합물;
- [0043] \* 강인화제, 예를 들면 카르복시- 또는 아미노-중결 부타디엔-니트릴 고무, ABS 및 MBS 코어-셸 입자 또는 공중합체, 실리콘 고무, 실리콘 코어-셸 입자;
- [0044] \* 거대 입자를 갖는 추가 충전제 및(또는) 강화제 및(또는) 안료, 예컨대 금속 산화물, 금속 수화물, 금속 수산화물, 금속 알루미늄이트, 금속 카르보네이트/숄레이트, 전분, 탭크, 카울린, 분자체, 흙드 실리카, 유기 안료 등;
- [0045] \* 희석제;
- [0046] \* 용매;
- [0047] \* 증점제 및 유동 변형제, 예를 들면 요변성제; 및
- [0048] \* 접착제, 밀봉제, 페인트/코팅, 주형용 수지, 케이블에, 성형 가능 성형 재료에, 그리고 완성 성형품 또는 복합체 물질에 일반적으로 사용되는 다른 첨가제
- [0049] 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [0050] 조성물 내에 임의로 존재할 수 있는 충전제 (요변성 또는 유변성 조절제로서 기능할 수 있는 물질을 포함하는) 는 예를 들어, 유리 섬유와는 다른 섬유 (예를 들면 규회석 섬유, 탄소 섬유, 세라믹 섬유, 아라미드 섬유), 실리카 (요변성 또는 유변성 조절제로서 기능할 수 있는 흙드 또는 열분해 실리카를 비롯한), 탄산칼슘 (특히 미세 입자 형태인 경우 요변성 또는 유변성 조절제로서 작용할 수 있는, 코팅되고(코팅되거나) 침전된 탄산칼슘), 알루미늄, 점토, 모래, 금속 (예를 들면 알루미늄 분말), 유리 미세구와는 다른 미세구 (속이 비거나 꼭 찰 수 있고, 팽창되었거나 팽창될 수 있는 열가소성 수지, 세라믹 및 탄소 미세구를 비롯한), 및 에폭시 수지 분야에서 공지된 임의의 다른 유기 또는 무기 충전제를 포함하는, 열경화성 수지 분야에 공지된 임의의 통상적인 무기 또는 유기 충전제를 포함한다. 요변성제의 양은 실온에서는 유동 경향을 나타내지 않는 반죽을 제공하기 위해 바람직하게 조정된다.
- [0051] 다른 임의적 성분은 회석제 (반응성 또는 비-반응성), 에켄대 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 아크릴, 용매, 및 가소제, 강인화제 및 유연제 (예를 들면, 지방족 디에폭사이드, 폴리아미노아미드, 액체 폴리술폰드 중합체, 카르복실기, 아민기 등으로 관능화될 수 있는 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 등의 액체 니트릴 고무 를 비롯한 고무), 접착 촉진제 (예를 들면 실란, 티타네이트, 지르코네이트 등의 습윤제 또는 커플링제로도 알려진), 착색제 (예를 들면 카본 블랙 등의 염료 및 안료), 안정제 (예를 들면 산화방지제, UV 안정제), 건조제 (예를 들면 톨릴렌 디이소시아네이트) 등을 포함한다.
- [0052] 본 발명은 환경적으로 해로운 이소시아네이트가 없고, 유리한 물리화학적 성질 및 기계적 성질, 특히 현재 폴리우레탄-기반 물질의 사용을 제한하는 폐색된 기체 기포가 없는 경화 제품을 제공한다.
- [0053] 나노-점토를 함유하는 폴리우레탄 및 폴리우레탄-에폭시 혼성 물질은 나노-점토를 함유하지 않는 그들의 대응물 보다 뛰어난 물리적 및 기계적 성질, 특히 접착 성질 개선 및 수분 흡수감소를 제공한다.
- [0054] 또한, 변형된 나노-점토를 나노단위로서 비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄 및 에폭시-함유 혼성 반응 혼합물에 도입 및 분산하는 것은 성분 (a) 및 (d)의 시클로카르보네이트기 및 에폭시기 사이와 경화제 (c)의 아민기의 가교 반응에 기대하지 않았던 상당한 촉매적 효과를 제공하여, 상당히 더 빠른 경화 과정 및 사실상 더 짧은 겔 시간을 유발하는 것을 알게 되었다. 더욱 특별하게는, 본원에서 언급된 유형의 다양한 배합물의 겔 시간에 바탕을 둔 연구는 유기점토 및(또는) 유기점토와 시클로탄산염화 수지의 혼합물의 폴리에폭시 반응에 대한 효과적인 촉진제로서의 잠재성을 드러내었다. 예를 들면, 에폭사이드가 매우 반응성이 높은 시클로탄산염화 수지와 적절하게 벗겨진 유기점토를 포함하고 생성 혼합물이 트리에틸렌 펜타민 (TEPA)과 가교된 경우, 상업적으로 이용 가능한 에폭사이드 수지, MY-0510 및 TEPA를 함유하는 통상적인 시스템의 겔 시간의 상당한 감소가 기록되었다. 본 발명은 또한 겔 시간의 감소 및, 몇몇 예에서는 더 높은 유리 전이 온도를 유발한다.
- [0055] 또한, 본 발명에 따른 나노-점토의 혼입은, 시클로카르보네이트기를 갖는 화합물을 에폭시 수지와 혼합하고, 그 뒤 혼합물을 아민과 가교하여, 강화된 물리화학적 및 기계적 성질을 가진 비-이소시아네이트-기반 혼성 폴리우레탄-에폭시 선형 또는 망상형 물질의 제조를 가능하게 한다. 유럽 특허출원 제1,070,733호는 에폭시와 시클로카르보네이트기 둘 모두를 함유하는 비-이소시아네이트 폴리우레탄-에폭시 혼성 물질의 제조는 불가능함을 언급하고 있으나, 본 발명자들은 나노-점토를 조성물에 사용한 경우 이것이 문제가 되는 것을 발견하지 못하였다.
- [0056] 본 연구의 추가적 관점에 따라, 본 발명에 관한 중합체성 조성물은 용매 또한 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 조성물은 난연제를 도입하여 난연성으로 제조될 수 있다.
- [0058] 본 발명에 기재된, 새로 개발된 비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄- 및 혼성 폴리우레탄-에폭시 나노 복합체는 접착제, 밀봉제, 페인트/코팅, 주형용 수지, 강화 또는 요변성제, 케이블 용도에, 성형 가능 성형 재료에, 그리고 완성 성형품 또는 복합체 물질에 특히 유용하다.
- [0059] 상기 언급한 촉매적 효과 및 경화 속도 증가 및 겔 시간 감소에 더하여, 층형 실리케이트를 통상적인 중합체성 조성물에 도입하는 것의 주된 장점은 a) 이들의 가격이 저렴하다는 것, b) 일반적으로 낮은 부하 수준 (대체로 최대 10%)의 층형 실리케이트가 필요하다는 것, c) 비독성 원료 물질의 사용으로 인한 안전한 취급, d) 환경에 해롭지 않다는 것, e) 경량이라는 것, f) 높은 탄성률 및 강도를 가진 물질을 제공한다는 것, g) 습기, 용매 및 기체 투과성을 낮춘다는 것, h) 실리케이트가 투명하여 중합체의 외형에 영향을 주지 않는다는 것, i) 유연성을 제공한다는 것, m) 강화된 난연성을 제공한다는 것으로 요약할 수 있다.

## 실시예

[0066] **원료 물질**

[0067] 실시예에 사용된 원료 물질 및 공급처가 표 1에 설명된다.

**표 1**

| 물질                                         | 기재내용                                                                                              | 공급처                                |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 클로이사이트(Cloisite) Na <sup>+</sup>           | 천연 나노-점토 (몬트모릴로나이트)                                                                               | 서던 클레이즈                            |
| 클로이사이트 25A (d <sub>001</sub> =18.6Å)       | 표면 변형제 (디메틸, 수소화 탈로우, a: 메틸 술페이트 음이온을 갖는 2-에틸헥실 사차 암모늄)로 처리된 나노점토 (몬트모릴로나이트)                      | 서던 클레이즈                            |
| 나노필 (Nanofil) 32 (d <sub>001</sub> =18.0Å) | 표면 변형제 (스테아릴벤질디메틸 암모늄염)으로 처리된 나노-점토                                                               | 수드 케미                              |
| 몬트모릴로나이트 K10                               | 나노-점토                                                                                             | 알드리치 케미칼 컴퍼니                       |
| MY-0510                                    | 에폭시 수지 (도 1 참조), MW=303, 관능성=3                                                                    | 현즈먼 (이전에는 밴티코 주식회사)                |
| MY-0500CC                                  | 시클로카르보네이트 수지 (도 1 참조), MW=462, 관능성=3                                                              | 케모놀 주식회사 (Chemonol Ltd)            |
| 라프롤레이트 (Laprolate) 803 (L-803)             | 시클로카르보네이트 수지 (도 1 참조), MW=957, 관능성=3                                                              | 케모놀 주식회사                           |
| 트리에틸렌 펜타민 (TEPA)                           | 아민; MW=189, 관능성: 에폭시 수지에 대해서는 7, 및 시클로카르보네이트 수지에 대해서는 2                                           | 알드리치 케미칼 컴퍼니                       |
| 디에틸렌 트리아민 (DETA)                           | 아민; MW=103, 관능성: 에폭시 수지에 대해서는 5, 및 시클로카르보네이트 수지에 대해서는 2                                           | 알드리치 케미칼 컴퍼니                       |
| 에타큐어 (Ethacure)-100                        | 디에틸톨루엔 디아민, MW=178, 관능성: 에폭시 수지에 대해서는 4, 및 시클로카르보네이트 수지에 대해서는 2                                   | 에틸 케미칼즈 그룹 (Ethyl Chemicals Group) |
| 아르쿠아드(Arquad)-DMHTB-75                     | (a) 70-80% 벤질 수소화 탈로우 클로라이드, (b) 1-4% 알킬 트리메틸 수소화 탈로우 클로라이드, (c) 10-20% 이소프로판올 및 (d) 5-10% 물의 혼합물 | 악조 노벨-록우드 첨가제 (Rockwood Additives) |
| 벤질 트리메틸암모늄 클로라이드                           |                                                                                                   | 플루카 (Fluka)                        |

[0069] **시험 방법**

[0070] 겔 시간 측정은 36℃에서 디지털 온도 조절기 (정확도: ±0.1℃)를 장착한 미켈러 (Micheler) 장치로 수행하였다.

[0071] 유리 전이 온도 (T<sub>g</sub>)

[0072] 고온 셀을 장착한 시차 주사 열량계 (DSC), DSC-2920 (TA 인스트루먼트 (TA Instruments))를 사용하여 유리 전이 온도 (T<sub>g</sub>)를 결정하였다 (질소 기압, 가열 속도: 10℃/분). 몇몇 유리 전이 온도는 동적 기계 분석 (Dynamic mechanical analysis, DMA)를 사용하여 측정하였다.

[0073] 동적 기계 분석 (DMA)

[0074] 직방형 비틀림 부품 (torsional rectangular fittings)(견본: 길이 55 mm, 폭 10 mm 및 두께 2 mm)을 수반하는 동적 유변물성 분석기 (Rheometrics Dynamic Analyser) RDA-700를 동적 기계적 분석에 사용하였다 (변형 (strain): ±1%, 주파수 1Hz).

[0075] 25℃에서의 전단 강도 (Lap shear) 측정은 ISO 4587에 따라 인스트론 (Instron) 4467 (크로스헤드 속도 (crosshead speed) 10 mm/분, 기관: 아세톤으로만 세정한 알루미늄)에서 수행하였다.

[0076] 등온 수분 흡수 측정은 20℃ (정확도: ±2℃) 및 상대 습도 73% (정확도: ±2%)에서 수행하였다. 시료를 실온

(25℃)에서 건조 용기 내에서 1일 동안 경화하였고, 그 뒤 후-경화하고 60℃에서 2일 동안 건조시켰다.

**실시예 1: 시클로카르보네이트 수지와 에폭시 수지의 혼합물의 제조**

MY-0510 80 g 및 MY-0500CC 20 g을 기계 교반기, 가열 맨틀 및 디지털 온도 조절기 (정확도  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ )를 장착한 둥근바닥 플라스크 내에 넣었다. 혼합물을 60℃에서 3시간 동안 고전단 (3000-3500 rpm) 하에서 가열하였다. 용액을 그 뒤 플라스크에서 제거하고 유리 용기 내에 보관하였다. 이 용액을 MY-20CC-80EP로 명명하였다.

**실시예 2-7: 나노-점토의 다양한 중합체 내로의 분산물의 제조**

클로이사이트 25A (서던 클레이즈) 및 나노필 32 (수드 케미)의 다양한 수지 또는 중합성 단량체 내로의 무용매 분산을 하기 일반 절차에 의해 수행하였다.

표 2에 설명된 수지 또는 수지 혼합물 100 중량부를 상기 언급한 나노-점토 (10 중량부) 중 하나와 혼합하고, 기계 교반기, 가열 맨틀 및 디지털 온도 조절기 (정확도  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ )를 장착한 둥근바닥 플라스크 내에 넣었다. 혼합물을 고전단 하에서 (3-3500 rpm) 50 내지 60℃에서 6시간 동안 가열하였다. 그 뒤 분산된 생성물을 플라스크로부터 제거하고 플라스틱 용기 내에 넣었다. 표 2는 각 분산물 (수지, 나노-점토, 온도)의 제조 및 그들에게 명명된 제품명을 요약한 것이다.

**표 2**

| 실시예 | 수지 또는 수지 혼합물  | 나노-점토      | 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 제품명   |
|-----|---------------|------------|---------------------------|-------|
| 2   | L-803         | 클로이사이트 25A | 60                        | D4408 |
| 3   | L-803         | 나노필 32     | 60                        | D3808 |
| 4   | MY-20CC-80EP* | 클로이사이트 25A | 60                        | D4508 |
| 5   | MY-20CC-80EP* | 나노필 32     | 60                        | D3708 |
| 6   | MY-0510       | 클로이사이트 25A | 60                        | D4208 |
| 7   | MY-0510       | 나노필 32     | 60                        | D3508 |

\*실시예 1 참조

**실시예 8-15: 다양한 중합체 내로의 나노-점토 혼합물의 제조**

MY-0510 에폭시 수지 또는 MY-20CC-80EP 중의 클로이사이트 25A, 클로이사이트 Na (서던 클레이즈), 나노필 32 (수드 케미) 및 몬트모릴로나이트 K10의 무용매 분산물을 하기 일반 절차에 의해 형성하였다.

MY-0510 수지 또는 수지 혼합물 MY-20CC-80EP 100 중량부를 5 내지 10분 동안 나노-점토 (10 중량부)와 상온에서 수동 혼합하였으며, 이를 표 3에 상술하였다.

**표 3**

| 실시예 | 수지 또는 수지 혼합물 | 나노-점토        | 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 제품명       |
|-----|--------------|--------------|---------------------------|-----------|
| 8   | MY-0510      | 클로이사이트 25A   | 25                        | MEPOXY25A |
| 9   | MY-0510      | 클로이사이트 Na    | 25                        | MEPOXYNa  |
| 10  | MY-0510      | 나노필 32       | 25                        | MEPOXY32  |
| 11  | MY-0510      | 몬트모릴로나이트 K10 | 25                        | MEPOXYK10 |
| 12  | MY-20CC-80EP | 클로이사이트 25A   | 25                        | MEPPU25A  |
| 13  | MY-20CC-80EP | 클로이사이트 Na    | 25                        | MEPPUNa   |
| 14  | MY-20CC-80EP | 나노필 32       | 25                        | MEPPU32   |
| 15  | MY-20CC-80EP | 몬트모릴로나이트 K10 | 25                        | MEPPUK10  |

**비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄 및 폴리우레탄/에폭시 혼성 나노 복합체 배합물의 실시예**

[0088] **실시예 16-18: 참조 배합물의 제조**

[0089] 비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄 (이후, 참조 폴리우레탄 (Reference Polyurethane)을 의미하는 "RPU"로 칭함) (실시예 16) 및 폴리우레탄-에폭시 혼성체 (이후, 참조 폴리우레탄 혼성체 (Reference Polyurethane Hybrid) 1 및 2를 의미하는 "RPUH1" 및 "RPUH2"로 칭함)를 나타내는 일련의 전형적인 참조 배합물을 제조하였다 (실시예 17 및 18). 이러한 배합물은 나노-점토를 함유하지 않았다. 표 4는 조성물 및, 참조 배합물에 명명된 제품명을 요약한 것이다.

**표 4**

|                     | 실시예    |       |       |
|---------------------|--------|-------|-------|
|                     | 16     | 17    | 18    |
|                     | RPU    | RPUH1 | RPUH2 |
| 수지 및 경화제            | 중량 (g) |       |       |
| <b>L-803</b>        | 100    |       |       |
| <b>MY-20CC-80EP</b> |        | 100   | 100   |
| <b>DETA</b>         | 16.2   |       |       |
| <b>TEPA</b>         |        | 35.4  | 14    |
| <b>에타큐어-100</b>     |        |       | 35    |

[0090]

[0091] **절차:**

[0092] 참조 배합물 RPU, RPUH 및 RPUH2는 하기 단계를 통해 제조하였다.

[0093] 제1 단계: 모든 성분의 첨가

[0094] 제2 단계: 철저한 혼합

[0095] 상기 언급한 참조 조성물을 하기와 같이 경화하여 상이한 혼성 물질을 생성하였다.

[0096] **RPU:**

[0097] 실온/1일 (RPU-1)

[0098] 실온/4일 (RPU-4) (FT-IR 비교연구만을 위한 시료)

[0099] 실온/8일 (RPU-8)

[0100] 실온/1일 및 후속적으로 60℃/4시간 (RPU-1-60-4)

[0101] **RPUH1:**

[0102] 실온/1일 (RPUH1-1)

[0103] 실온/4일 (RPUH1-4)

[0104] 실온/1일 및 후속적으로 60℃/4시간 (RPUH1-1-60-4)

[0105] 실온/1일 및 후속적으로 160℃/4시간 (RPUH1-1-160-4)

[0106] **RPUH2:**

[0107] 실온/1일 및 후속적으로 120℃/4시간 (RPUH2-1-120-4)

[0108] 60일 동안에 걸친 경화된 참조 수지 배합물 RPU, RPUH1 및 RPUH2의 겔 시간 (미켈러 시험) 및 등은 수분 흡수 측정이 표 5에 나타나 있다.

표 5

| 경화된<br>참조 시료 | 젤 시간<br>(min) | 수분 흡수<br>(%) |
|--------------|---------------|--------------|
| RPU          | 155           | 25.90        |
| RPUH1        | 30            | 11.37        |
| RPUH2        | 90            | 0.88         |

[0109]

[0110]

수분 흡수는 중합체의 습기(물) 투과성을 결정하는 신뢰성 있는 측정 방법이다. 수분 흡수가 높을수록 중합체 성 매트릭스의 물 분자로의 친화도가 더 높아지고, 그 결과 이 특별한 중합체의 습기 투과성도 더 높아진다.

[0111]

하기 표 6은 참조 조성물의 몇몇 성질을 요약한 것이다.

표 6

| 경화된<br>참조 시료  | 실시예 | T <sub>g</sub><br>(°C) | 영의 저장<br>탄성률<br>@ 30°C<br>(MPa) | 전단 강도<br>(MPa) | 최대 부하에서의<br>변형<br>(mm) |
|---------------|-----|------------------------|---------------------------------|----------------|------------------------|
| RPU-1         | 16  | -25 <sup>a</sup>       | n.d.                            | 0.74           | 1.34                   |
| RPU-8         | 16  | -20 <sup>a</sup>       | n.d.                            | 1.00           | 0.58                   |
| RPU-1-60-4    | 17  | -19 <sup>a</sup>       | n.d.                            | 1.04           | 0.45                   |
| RPUH1-1       | 17  | 69 <sup>b</sup>        | 1024                            | 2.63           | 0.13                   |
| RPUH1-4       | 17  | 71 <sup>b</sup>        | 1097                            | 3.76           | 0.15                   |
| RPUH1-1-60-4  | 17  | 99 <sup>b</sup>        | 1014                            | 3.75           | 0.17                   |
| RPUH1-1-160-4 | 17  | 113 <sup>b</sup>       | 1497                            | n.d.           | n.d.                   |
| RPUH2-1-120-4 | 18  | 147 <sup>b</sup>       | 920                             | n.d.           | n.d.                   |

a : DSC로 결정, b : DMA로 결정

[0112]

[0113]

실시예 19-21:

[0114]

본 발명에 따르는 나노입자-함유 비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄- ("NPU", 실시예 19) 및 나노입자-함유 혼성 폴리우레탄-에폭시 나노 복합체 중합체 조성물 (NPUH1 및 NPUH2, 각각 실시예 20 및 21)은 표 7의 배합에 따라 제조하였다.

표 7

|                                          | 실시예       |             |             |
|------------------------------------------|-----------|-------------|-------------|
|                                          | 19<br>NPU | 20<br>NPUH1 | 21<br>NPUH2 |
| 수지 및 경화제                                 | 중량 (g)    |             |             |
| D4408 ( L-803 + 클로이사이트 25A-표2 참조)        | 110       |             |             |
| D4508 ( MY-20CC-80EP + 클로이사이트 25A-표2 참조) |           | 110         | 110         |
| DETA                                     | 16.2      |             |             |
| TEPA                                     |           | 35.2        | 14          |
| 에타큐어-100                                 |           |             | 35          |

[0115]

[0116]

절차:

[0117]

배합물 NPU, NPU1 및 NPUH2는 하기와 같이 제조하였다.

[0118]

제1 단계: 모든 성분의 첨가

- [0119] 제2 단계: 철저한 혼합
- [0120] 상기 언급한 참조 조성물을 하기와 같이 경화하여 상이한 나노 복합체 물질을 생성하였다.
- [0121] **NPU:**
- [0122] 실온/1일 (NPU-1)
- [0123] 실온/4일 (NPU-4)
- [0124] 실온/1일 및 후속적으로 60℃/4시간 (NPU-1-60-4)
- [0125] **NPUH1:**
- [0126] 실온/1일 (NPUH1-1)
- [0127] 실온/4일 (NPUH1-4)
- [0128] 실온/1일 및 후속적으로 60℃/4시간 (NPUH1-1-60-4)
- [0129] 실온/1일 및 후속적으로 160℃/4시간 (NPUH1-1-160-4)
- [0130] **NPUH2:**
- [0131] 실온/1일 및 후속적으로 120℃/4시간 (NPUH2-1-120-4)
- [0132] 경화된 배합물 NPU, NPUH1 및 NPUH2의 60일 동안에 걸친 겔 시간 (미켈러 시험) 및 등은 수분 흡수 측정이 표 8에 나타나 있다.

**표 8**

| 경화된 나노 복합체 시료 | 겔시간 (min) | 수분 흡수 (%) |
|---------------|-----------|-----------|
| <b>NPU</b>    | 135       | 20.56     |
| <b>NPUH1</b>  | 18        | 1.77      |
| <b>NPUH2</b>  | 60        | 0.75      |

- [0133]
- [0134] 표 5 및 표 8을 비교하면, 나노-입자를 함유하지 않는 대응되는 참조 시료 RPU, RPUH1 및 RPUH2와 비교할 때, NPU, NPUH1 및 NPUH2 내의 나노-점토의 존재가 겔 시간을 감소시키고 수분 흡수를 감소시킴을 알 수 있다.
- [0135] 하기 표 9는 본 발명의 나노-입자 조성물의 몇몇 성질을 요약한 것이다.

**표 9**

| 경화된 나노 복합체 시료        | T <sub>g</sub> (°C) | 영의 저장 탄성률 @ 30°C (MPa) | 전단 강도 (MPa) | 최대 부하에서의 변형 (mm) |
|----------------------|---------------------|------------------------|-------------|------------------|
| <b>NPU-1</b>         | -10 <sup>a</sup>    | n.d.                   | 1.37        | 0.96             |
| <b>NPU-4</b>         | -9 <sup>a</sup>     | n.d.                   | 1.51        | 0.51             |
| <b>NPU-1-60-4</b>    | -9 <sup>a</sup>     | n.d.                   | 1.78        | 0.43             |
| <b>NPUH1-1</b>       | 69 <sup>b</sup>     | 912                    | 2.68        | 0.13             |
| <b>NPUH1-4</b>       | 74 <sup>b</sup>     | 1190                   | 3.46        | 0.14             |
| <b>NPUH1-1-60-4</b>  | 112 <sup>b</sup>    | 1013                   | 5.19        | 0.23             |
| <b>NPUH1-1-160-4</b> | 154 <sup>b</sup>    | 1803                   | n.d.        | n.d.             |
| <b>NPUH2-1-120-4</b> | 143 <sup>b</sup>    | 1646                   | n.d.        | n.d.             |

a : DSC로 결정, b : DMA로 결정

- [0136]

[0137] 나노입자를 함유하는 경화된 수지에 관한 표 9의 결과와 나노입자를 함유하지 않는 경화된 참조 수지 (RPU)에 관한 표 6의 결과를 비교하면, 나노입자를 함유하는 수지가 일반적으로 더 나은 물리적 성질을 가짐을 알 수 있다. 나노-점토의 존재는 나노-점토를 함유하지 않은 참조 RPU 배합물에 비해 겔 시간을 13% 감소시켰으며, 나노-점토의 사용은 또한,

[0138] \* 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 증가시키고,

[0139] \* 접착 성질과 직접 연관되는 전단 강도를 개선시키고,

[0140] \* 변형을 감소시킨다.

[0141] 시클로카르보네이트 수지 및 시클로카르보네이트-에폭시 수지상의 나노점토의 촉매 활성을 나타내는 실시예

[0142] 실시예 22: 참조 에폭시 배합물 (reference epoxy formulation, RPE)의 제조

[0143] MY-0510 5 g을 TEFA 1.33 g과 함께 상온에서 2분 동안 수동 혼합하였다. 이 배합물의 겔 시간은 106분이었다.

[0144] 실시예 23-34:

[0145] 본 발명에 따른 비-이소시아네이트-기반 폴리우레탄- 및 혼성 폴리우레탄-에폭시 나노 복합체 중합체 조성물은 표 10에 나타난 배합식에 따라 제조하였다. 모든 배합물의 겔 시간을 그들의 성분들을 수동 혼합한 지 2분 후에 측정하였다. 비교를 위해, 실시예 20의 데이터 (NPUH1, 표 7) 및 22 (RPE)를 실시예 31로서 포함시켰고, RPE를 도 10에 포함시켰다.

**표 10**

|                                   | 실시예 번호 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
|-----------------------------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| 중합제성 조성물의 성분<br>(그램 단위로 표시)       | RPE    | 23   | 24   | 25   | 26   | 27   | 28   | 29   | 30   | 31   | 32   | 33   | 34   |  |
| MY-0510                           | 5.00   |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 5.00 | 5.00 | 5.00 |  |
| 실시예 8 (MY-0510 + 클로라이드 25A)       |        | 5.50 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
| 실시예 9 (MY-0510 + 클로라이드 Na)        |        |      | 5.50 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
| 실시예 11 (MY-0510 + 몬트모릴로나이트 K10)   |        |      |      | 5.50 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
| 실시예 7 (MY-0510 + 나노필 32)          |        |      |      |      | 5.50 |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
| 실시예 6 (MY-0510 + 클로라이드 25A)       |        |      |      |      |      | 5.50 |      |      |      |      |      |      |      |  |
| 실시예 1 (MY-20CC-80EP)              |        |      |      |      |      |      | 4.00 |      |      |      |      |      |      |  |
| 실시예 12 (MY-20CC-80EP + 클로라이드 25A) |        |      |      |      |      |      |      | 4.44 |      |      |      |      |      |  |
| 실시예 13 (MY-20CC-80EP + 클로라이드 Na)  |        |      |      |      |      |      |      |      | 4.44 |      |      |      |      |  |
| 실시예 4 (MY-20CC-80EP + 클로라이드 25A)  |        |      |      |      |      |      |      |      |      | 4.44 |      |      |      |  |
| TEPA                              | 1.33   | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.33 | 1.33 | 1.33 |  |
| 아르쿠아드-DMHTB-75                    |        |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.10 | 0.20 |      |  |
| 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드                  |        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.10 |  |
| 겔 시간 (min)                        | 106    | 85   | 93   | 93   | 75   | 88   | 30   | 32   | 32   | 18   | 95   | 95   | 95   |  |
| %RPE의 겔 시간 감소                     | n.a.   | 20   | 12   | 12   | 29   | 17   | 72   | 70   | 70   | 83   | 10   | 10   | 10   |  |

[0146]

[0147] 표 10에서 알 수 있듯이, 통상적인 시클로카르보네이트-기반 폴리우레탄 조성물 및 시클로카르보네이트/에폭시-기반 조성물 둘 모두로의 나노-점토의 혼입 (실시예 23-27 및 29-31)은 나노점토가 없는 조성물 (실시예 RPE, 28 및 32-34)과 비교할 때 사실상 겔 시간의 감소 (RPE와 비교시 최대 83%)를 나타내었다.

[0148] 표 10에 나타난 데이터로부터, 나노점토를 도입하여 경화가 12-20% 촉진될 수 있음이 명백하며 (RPE와 실시예 23-27과의 비교), 이는 나노점토가 촉매 효과를 가짐을 나타내는 것이다.

[0149] 문헌 ([T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 7, 2144-2150, 1995] 및 [Z. Wang, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 10, 1820-1826, 1998])에서는, 산성 일차 오늄 이온이 모(parent) 층형 실리케이트의 무기 양이온과 이온-교환되는 경우, 아민 경화제 존재 하의 겔리간 에폭사이드 중합 반응 과정을 촉매함을 보고하고 있다. 그러나, 표 10의 결과로부터 (실시예 24 및 25 참조), 심지어는 천연 비-변형 나노-점토가 에폭시 수지와 아민과의 반응을 촉매할 수 있음을 알 수 있는데, 이는 이 두 배합물이 참조 배합물 RPE보다 더 낮은 겔 시간 (12%)을 나타내기 때문이다. 상업적으로 이용 가능한 다양한 나노-점토들의 촉매 활성의 차이가 배제될 수 없다. 실시예 26의 배합물은 유기점토가 단순히 경화성 혼합물과 수동 혼합된 실시예 23-25의 배합물과 비교할 때 겔 시간의 감소를 나타내었다. 또한, 실시예 23의 배합물은 실시예 32-34의 조성물보다 더 낮은 겔 시간을 나타내었다.

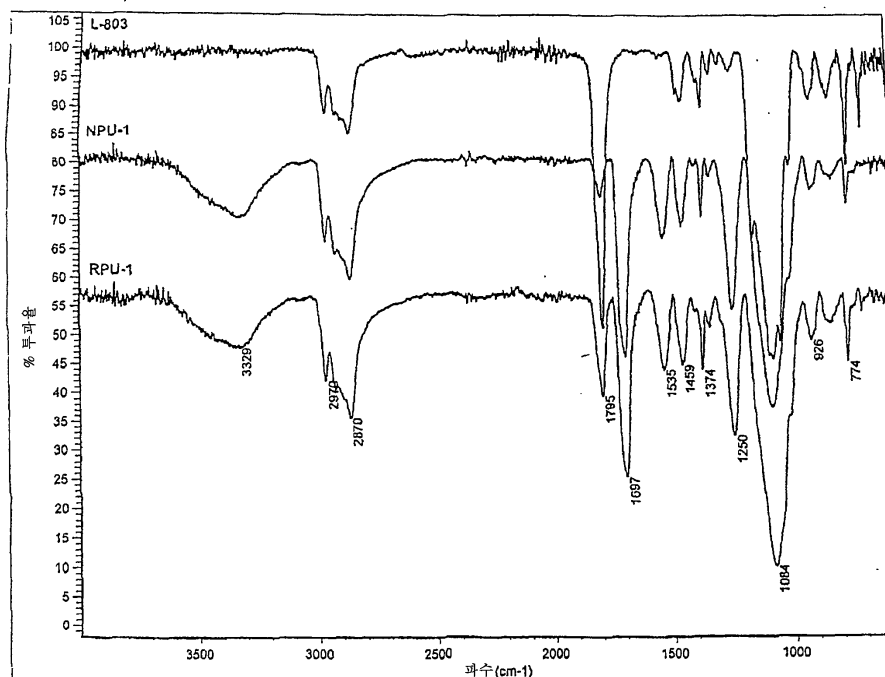
- [0150] 에폭사이드가 시클로카르보네이트 수지와 함께 배합되는 경우, 겔 시간은 RPE에 비해 상당히 감소한다. 더욱 특별하게는, 시클로카르보네이트 수지, 에폭시 수지 및 아민 (두 수지 모두와 반응하는 것으로 계산된)의 혼합물의 사용은 겔 시간의 극적인 감소를 유발하였다 (RPE의 결과를 표 10의 실시예 28과 비교).
- [0151] 시클로탄산염화 및 에폭시 수지와, 아민 경화제로 경화된 나노점토의 혼합물의 낮은 겔 시간에 대해 임의의 특별한 이론에 얽매이지 않더라도, 실시예 29 내지 31에서 나타나듯이, 시클로탄산염화 및 에폭시 수지를 아민 경화제로 경화할 때 두 개의 주 가교 반응, 즉 a) 폴리우레탄기를 생성하는, 1,3-디옥솔란-2-온 고리의 카르보닐과 아민과의 반응 (폴리우레탄 반응) 및 b) 폴리에폭시를 생성하는, 에폭사이드와 아민과의 반응 (폴리에폭시 반응)이 일어날 수 있다는 것이 인정된다. 그러므로, 시클로카르보네이트 및 에폭시 수지가 아민 경화제와 함께 존재하면 공중합체 또는 완전 침투 망상 구조 (interpenetrated network, IPN)가 형성된다. 짧은 도입 시간에 기인하여, 폴리우레탄 반응이 에폭시 반응보다 더 빨리 진행하며, 두 반응 모두가 발열 반응이고, 반응 질량체 및 초기 경화 온도에 따라서, 일반적으로 폴리우레탄 반응은 폴리에폭시 반응이 유발되는 온도에 도달할 때까지 진행하며, 온도가 더욱 빨리 증가하면 경화 속도도 증가하는 것으로 인정된다. 천연 또는 변형 나노점토는 시클로카르보네이트 (1,3-디옥솔란-2-온) 고리의 카르보닐과 경화제 (예를 들면, 지방족 아민)와의 반응을 촉매할 뿐만 아니라, 에폭사이드와 경화제 (아민)과의 반응도 촉매하여, 이로 인해 겔 시간이 감소하는 것으로 보이며, 이는 겔 시간 (18분)이 RPE의 겔 시간 (106분)보다 83% 적은 실시예 31에서 특히 예시된다.
- [0152] 일반적으로, 나노충전제는 촉매가 효과적이기 위해 나노규모로 분산될 필요는 없으나, 본 발명의 개선된 물리적 성질의 이익을 온전히 발생시키기 위해서는 몇몇 종류의 분산은 바람직하다.
- [0153] **실시예 35**
- [0154] 도 1은
- [0155] 1. L-803,
- [0156] 2. RPU-1 (L-803 + DETA, 1일 경화후, 표 4의 실시예 16 참조) 및
- [0157] 3. NPU-1 (L-803 + 클로이사이트 25A + DETA, 1일 경화후, 표 7의 실시예 19 참조)
- [0158] 의 FT-IR 스펙트럼이다.
- [0159] 도 2는
- [0160] 1. RPU-4 (L-803 + DETA, 4일 경화후, 표 4의 실시예 16 참조) 및
- [0161] 2. NPU-4 (L-803 + 클로이사이트 25A + DETA, 4일 경화후, 표 7의 실시예 19 참조)
- [0162] 의 FT-IR 스펙트럼이다.
- [0163] 도 1 및 도 2는 조성물이 나노-점토를 함유하는 경우 사실상 반응 시간이 감소한다는 명백한 증거를 제공한다. 시클로카르보네이트기 (1,3-디옥솔란-2-온 고리)의 카르보닐에 해당하는  $1795\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수 (L-803 수지의 FT-IR 스펙트럼 참조)는, 참조 폴리우레탄 RPU-1과 비교할 때 NPU-1의 FT-IR 스펙트럼에서보다 거의 3배 적다. 또한, 상온에서 4일 경화한 뒤, NPU-4는  $1795\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수를 보이지 않는데 반해 (아민 가교제와 시클로카르보네이트기가 완전히 반응했음을 암시), RPU-4는 여전히 일부 미반응 시클로카르보네이트기를 나타낸다. 참조 폴리우레탄 RPU는 상온에서 7-8일 후에 완전히 가교된다 ( $1795\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수를 보이지 않음).
- [0164] **실시예 36**
- [0165] 등은 수분 흡수는 중합체의 습기 투과성을 나타내는 척도이며, 조성물 RPU 및 NPU; RPUH1 및 NPUH1; RPUH2 및 NPUH2의 등은 수분 흡수를 시간에 따라 측정하여 그 결과를 도 3 내지 5에 나타내었다. 놀랍게도, 모든 경우에 있어 나노-점토를 함유하는 배합물이 사실상 약 14-85% w/w 낮은 수분 투과성을 가지며, 이는 유기점토에 직접 기인하는 것이다. 중합체성 망상 조직 내에 유기점토를 도입하면 물 분자의 매트릭스 내로의 침투를 막는 내부 장벽이 형성되며, 수소결합의 형성을 통해 물 분자를 끌어 당기기 위해 매트릭스 내에 존재하는 극성 원자/기 (산소, 히드록실, 이미노, 우레탄 -NH 등)의 능력을 감소시킨다. 1440 시간 (60일) 동안의 등은 습기 흡수 후, NPUH2는 단지 0.75%의 가장 낮은 수분 투과성을 나타내었으며, RPU는 최고 (25.90%)를 나타내었다.

## 도면의 간단한 설명

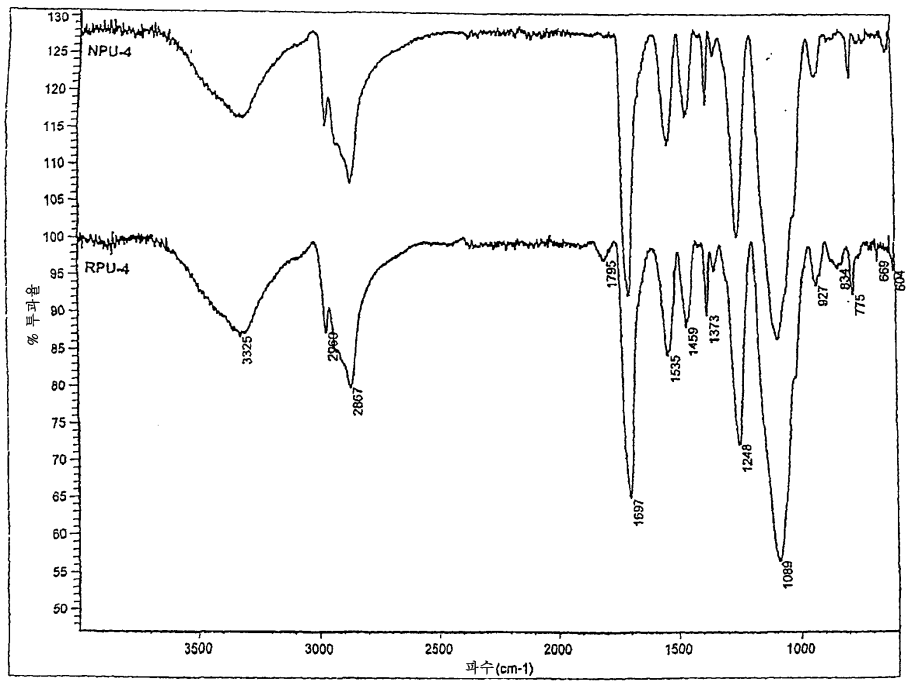
- [0060] 도 1은 L-803, RPU-1 및 NPU-1의 FT-IR 스펙트럼이다.
- [0061] 도 2는 RPU-4 및 NPU-4의 FT-IR 스펙트럼이다 (조성물 RPU-4 및 NPU-4는 RPU-1 및 NPU-1 각각 (이들의 FT-IR은 도 1에서 제시)과 완전 동일하나, 상이한 경화 시간에 상응한다 (상온에서 4일)).
- [0062] 도 3은 두 조성물 (RPU 및 NPU)의 등은 수분 흡수를 나타내는 그래프이다.
- [0063] 도 4는 1시간 동안 경화된 후 두 조성물 (RPUH1 및 NPUH1)의 등은 수분 흡수를 나타내는 그래프이다.
- [0064] 도 5는 2시간 동안 경화된 후의 도 4의 두 조성물 (RPUH2 및 NPUH2)의 등은 수분 흡수를 나타내는 그래프이다.
- [0065] 도 6은 에폭시 수지 MY-0510 (단량체로 표시) 및 시클로카르보네이트 수지 MY-0500CC (단량체로 표시) 및 L-803의 화학 구조이다.

## 도면

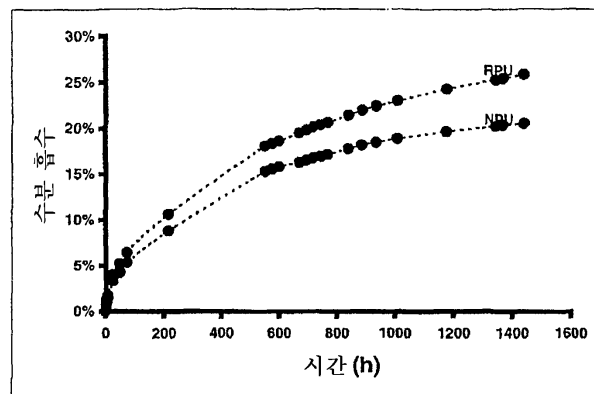
### 도면1



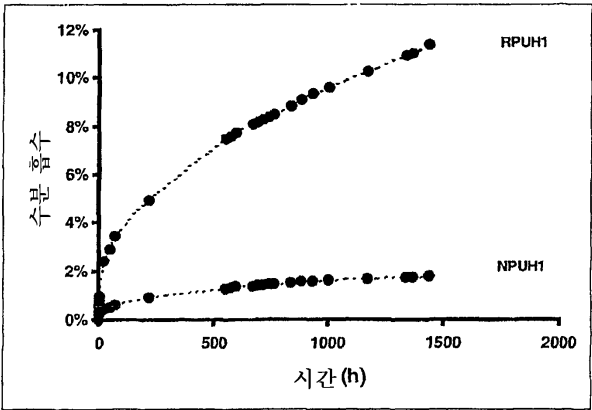
도면2



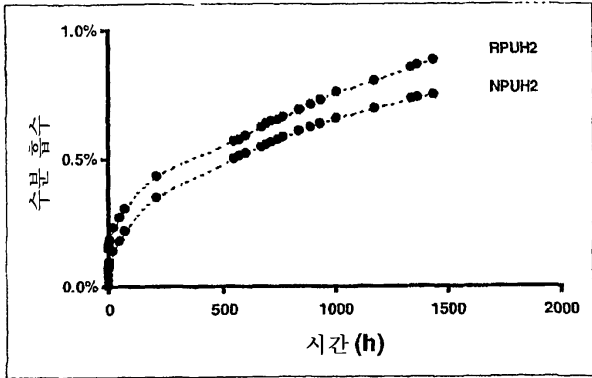
도면3



도면4



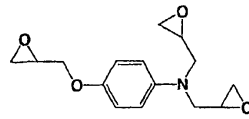
도면5



도면6

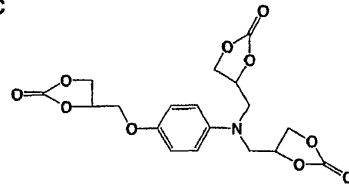
MY-0510

(단량체로 표시)



MY-0500CC

(단량체로 표시)



L-803

