



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0124068
(43) 공개일자 2019년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 163/00 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 163/00 (2013.01)
C08G 59/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0048138
(22) 출원일자 2018년04월25일
심사청구일자 2018년04월25일

(71) 출원인
주식회사 케이씨씨
서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
김창기
경기도 용인시 기흥구 동백평촌로 15, 호수마을계
룡리슈빌 1409동 1603호
심지나
경기도 용인시 기흥구 구성2로34번길 20
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

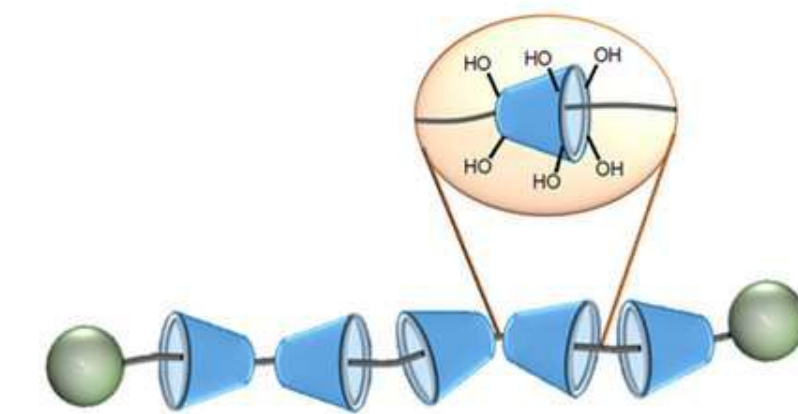
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 도료 조성물

(57) 요약

본 발명은 기계적 강도, 연신율 및 저온 경화성이 우수한 도료 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 59/5073 (2013.01)

C09D 7/63 (2018.01)

(72) 발명자

남태구

경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 10, 민속마을
쌍용아파트 107동 601호

서지훈

서울특별시 성북구 인촌로17가길 64, 래미안 안암
110동 403호

서지애

경기도 수원시 장안구 장안로54번길 28-4, 수정아
파트 나동 502호

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지를 포함하는 주제부,
아민계 화합물을 포함하는 경화제부 및
이미다졸계 화합물 및 폴리로텍산 화합물을 포함하는 경화촉진제부를 포함하는 도료 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 주제부와 상기 경화제부가 3:1 내지 15:1의 중량비로 포함되는 도료 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 이미다졸계 화합물은, 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여, 1 내지 8 중량%의 함량으로 포함되는 도료 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 폴리로텍산 화합물은, 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여, 0.5 내지 4 중량%의 함량으로 포함되는 도료 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 이미다졸계 화합물과 상기 폴리로텍산 화합물이 1 : 1 내지 5 : 1의 중량비로 포함되는 도료 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 폴리로텍산 화합물은 수산기를 가진 환상 분자를 포함하며,
상기 환상 분자의 수산기 중 적어도 하나가, 3급 아민으로 치환되는 도료 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 도료 조성물은 5℃ 내지 90℃에서 경화되는 도료 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 도료 조성물 100 중량%에 대하여,

상기 주제는 70 내지 90 중량%의 함량으로 포함되고,

상기 경화제부는 5 내지 20 중량%의 함량으로 포함되고,

상기 경화촉진제부는 1.5 내지 12 중량%의 함량으로 포함되는 도료 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 도료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에폭시 수지는 우수한 내화학적, 우수한 열적 및 동적 기계적 성질을 가지기 때문에, 이를 주제로 포함하는 도료 조성물이 전기, 전자, 토목, 건축, 자동차, 플랜트, 선박 등 매우 다양한 분야에 적용되고 있다. 이때, 위와 같은 주제 성분과 함께 이용되는 경화제의 종류 및 배합 비율을 적절히 조절 및 조합함으로써, 위와 같은 다양한 분야에 필요한 물성이 발휘되도록 할 수 있다.

[0003] 그 중에서도, 상기 에폭시 수지가 적용되는 일례로, 선박의 방식 도료를 들 수 있다. 일반적으로 선박은 선저(ship bottom), 수선부(boot topping), 외현부(outside board), 폭로 갑판(exposed deck), 보이드 스페이스(void space), 코퍼댐(cofferdam), 엔진 룸(engine compartment), 선창(cargo hold), 카고 탱크(cargo tank), 워터 밸러스트 탱크(water ballast tank) 등의 많은 구획으로 나뉘어져 있으며, 각각의 부위에 요구되는 도막 성능에 따라 상이한 배합의 방식 도료로 도장된다.

[0004] 그런데, 종래 에폭시 수지를 주제로 포함하는 도료 조성물에 일반적으로 적용되던 경화제는 120℃ 내지 200℃와 같은 비교적 고온에서 경화가 이루어지므로, 토목, 건축, 플랜트 또는 선박과 같이 매우 규모가 큰 경우에 고온 경화를 수행하는 것은 도장 작업성에 불리한 점이 있고 경제적인 측면에서도 유리하지 않다.

[0005] 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 110℃ 이하의 비교적 저온의 온도에서도 경화성을 부여할 수 있을 뿐만 아니라, 에폭시 수지와 경화제 간의 반응성을 촉진할 수 있는 페놀계 경화촉진제를 사용하였다. 그러나 이러한 페놀계 경화촉진제를 이용하는 경우에는 저온 경화성이 향상되기는 하지만, 가교 밀도는 낮아서 도막의 연신율이나 내용제성이 저하되는 한계점이 있다.

[0006] 이에, 110℃ 이하의 비교적 저온에서도 경화성은 물론, 가교 밀도도 함께 향상시킬 수 있도록 하는 경화촉진제의 개발에 대한 요구가 여전히 존재한다.

선행기술문헌

[0007] 한국 공개특허공보 제2014-0005231호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 기계적 강도, 연신율 및 저온(예를 들어, 90℃ 이하)에서의 경화성이 우수한 도료 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 에폭시 수지를 포함하는 주제부, 아민계 화합물을 포함하는 경화제부, 및 이미다졸계 화합물 및 폴리

로텍산 화합물을 포함하는 경화촉진제부를 포함하는 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 의한 도료 조성물은 기계적 강도와 연신율이 우수할 뿐만 아니라, 저온(예를 들어, 90℃ 이하, 특히 상온)에서의 경화성도 우수하여, 선박 내 카고 탱크 등의 방식 도료로서 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1 및 도 2는 본 발명에 이용되는 폴리로텍산 구조를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

[0014] 본 발명은 도료 조성물을 제공한다.

[0015] 본 발명의 도료 조성물은 주제부, 경화제부 및 경화촉진제부를 포함한다.

[0016] <주제부>

[0017] 본 발명의 도료 조성물에 포함되는 주제부는 에폭시 수지를 포함한다.

[0018] 상기 에폭시 수지는 도료 조성물에 주성분으로 포함되어 도막의 외관과 더불어 인장 강도 등의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0019] 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 E형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 글리시딜 에테르계 에폭시 수지, 글리시딜 아민계 에폭시 수지, 레조르시놀(resorcinol) 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 노볼락형 에폭시 수지 또는 다이머산 변성 에폭시 수지 등일 수 있다.

[0020] 상기 에폭시 수지는 에폭시 당량(Epoxy Equivalent Weight, EEW)이 110 내지 180 g/eq.일 수 있다. 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량이 110 g/eq. 미만인 경우, 경화물의 내부 응력이 증가하여 소지와 부착력이 저하될 수 있고, 에폭시 당량이 180 g/eq. 초과인 경우 경화물의 가교 밀도가 저하되어 내용제성이 열세해질 수 있다.

[0021] 상기 에폭시 수지는 에폭시 당량이 110 g/eq. 이상 150 g/eq. 이하이고 25℃에서 점도가 200 cps 내지 700 cps 인 제1 에폭시 수지와, 에폭시 당량이 150 g/eq. 초과 180 g/eq. 이하이고, 25℃에서 점도가 1,000 cps 내지 2,000 cps인 제2 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 제1 에폭시 수지와 상기 제2 에폭시 수지의 중량비는 1:1 내지 4:1일 수 있고, 예를 들어 2:1 내지 4:1일 수 있다. 상기 제1 에폭시 수지와 제2 에폭시 수지의 중량비가 상기 수치범위를 벗어나는 경우에는 도막의 외관과 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0022] 상기 제1 에폭시 수지는 내약품성 또는 내화학성이 우수한 레조르시놀 에폭시 수지를 포함할 수 있고, 상기 제2 에폭시 수지는 비스페놀형 에폭시 수지 또는 페놀 노볼락형 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 상기 주제부는 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여, 70 내지 90 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 특히, 본 발명의 도료 조성물은 에폭시 수지를 고함량으로 포함하는데, 후술하는 이미다졸계 화합물이 에폭시 단일중합(Epoxy homopolymerization)을 유도함으로써 가교 밀도를 높이고 내용제성을 향상시킬 수 있다. 상기 주제부(에폭시 수지)가 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여 70 중량% 미만인 경우 가교밀도가 저하되어 내용제성이 열세해지며, 90 중량% 초과인 경우 반응이 지연되어 건조성이 매우 열세해지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0023] <경화제부>

[0024] 본 발명의 도료 조성물에 포함되는 경화제부는 아민계 화합물을 포함한다.

[0025] 상기 아민계 화합물은 기능성 작용기인 아민기를 포함하여, 본 발명에 사용되는 주제부에 적용할 경우, 상기 도료 조성물의 가교 밀도를 높여주어 도막의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0026] 상기 아민계 화합물은 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라민(TETA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA), 헥사메틸렌디아민(HMDA), N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민(N₃-아민), N,N'-1,2-에탄디일비스-1,3-프로판디아민(N₄-아민), 디프로필렌트리아민, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시시클로헥실)헥사플루오

로프로판(2,2-bis(3-amino-4-hydroxycyclohexyl)hexafluoropropane), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄(MACM), 4,4'-메틸렌비스사이클로헥실아민(PACM), 1,3-비스(아미노메틸)사이클로헥산(1,3-BAC), 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥산(1,4-BAC), 시스-1,2-사이클로헥산디메탄아민, 트랜스-1,2-사이클로헥산디메탄아민, 비스(4-아미노사이클로헥실) 에테르(H-ODA), N-(4-아미노사이클로헥실)-1,4-사이클로헥산디아민 또는 이소포론디아민(IPDA) 등일 수 있다.

[0027] 상기 아민계 화합물 중에서도 본 발명의 도료 조성물의 저온(특히, 상온)에서의 경화성 확보를 위하여 4,4'-메틸렌비스사이클로헥실아민(4,4'-methylenebis(cyclohexylamine))(PACM)일 수 있다.

[0028] 상기 경화제부는 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여, 5 내지 20 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 예를 들어 10 내지 15 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 경화제부의 함량이 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여 5 중량% 미만인 경우에는 경화제부와 주체부의 반응 시 주체부의 불완전한 경화가 발생하여, 경도 및 저온 경화성 등에 영향을 미칠 수 있고, 20 중량% 초과인 경우에는 가교 밀도가 급격하게 저하되어 내용제성이 열세해지는 등의 문제점이 발생할 수 있다.

[0029] 본 발명의 도료 조성물에는, 상기 주체부와 상기 경화제부가 3:1 내지 15:1의 중량비로 첨가될 수 있고, 예를 들어 5:1 내지 10:1의 중량비로 첨가될 수 있다. 상기 주체부와 상기 경화제부의 중량비가 3:1 보다 작은 경우 가교 밀도가 낮아져서 내용제성이 열세해지는 문제가 있고, 상기 주체부와 상기 경화제부의 중량비가 15:1 보다 큰 경우 불완전 경화로 인한 기계적 강도 등의 물성이 불량해질 수 있다.

[0030] <경화촉진제부>

[0031] 본 발명의 도료 조성물에 포함되는 경화촉진제부는 이미다졸계 화합물과 폴리로텍산(polyrotaxane, PRX) 화합물을 포함한다.

[0032] 상기 경화촉진제로 사용되는 이미다졸계 화합물과 폴리로텍산 화합물은 주체부와 경화제부 간의 경화를 촉진시켜, 가교 밀도를 최적화하고, 동시에 건조시간을 단축시켜, 상기 주체부의 저온(예를 들어, 90℃ 이하), 특히 상온에서의 경화가 효율적으로 일어나게 한다.

[0033] 상기 경화촉진제부는 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여, 1.5 내지 12 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 예를 들어, 2 내지 8 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 3 내지 6 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 경화촉진제부의 함량이 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여 1.5 중량% 미만인 경우 주체부와 경화제부 간의 가교 밀도가 낮아서 내용제성이 열세해지는 문제가 있고, 12 중량% 초과인 경우 불완전 경화로 인해 도막의 외관 및 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0034] 상기 경화촉진제부에는, 상기 이미다졸계 화합물과 상기 폴리로텍산 화합물이 1 : 1 내지 5 : 1의 중량비로 포함될 수 있고, 예를 들어, 1.5 : 1 내지 3 : 1의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 이미다졸계 화합물과 상기 폴리로텍산 화합물의 중량비가 1 : 1 보다 작은 경우 경화 반응이 충분히 촉진될 수 없으며, 상기 이미다졸계 화합물과 상기 폴리로텍산 화합물의 중량비가 5 : 1 보다 큰 경우 도막의 유연성 및 기계적 강도를 향상시킬 수 없다.

[0035] 본 발명의 도료 조성물은 상기와 같은 경화촉진제부를 포함함으로써, DMP-30(Tris(dimethylaminomethyl)phenol)과 같은 페놀계 경화촉진제를 사용하던 종래의 도료 조성물에 비하여, 우수한 기계적 물성 및 연신율을 나타낼 수 있다. 특히 후술하는 바와 같이, 목걸이 형태의 구조를 갖는 폴리로텍산 화합물은 표면에 에폭시와 반응성이 우수한 수산기(hydroxyl group)를 가진 환상 분자를 포함함으로써 에폭시 수지의 가교 밀도를 증진시켜 도막의 기계적 강도를 향상시킬 뿐만 아니라, 위와 같은 환상 분자가 축 분자를 따라 슬라이딩(sliding)을 하면서 이동성을 가짐으로써, 인장 강도 및 인장 연신율이 향상된 도막을 제공할 수 있다.

[0036] 이미다졸계 화합물

[0037] 상기 이미다졸계 화합물은 상기 주체부에 포함되는 에폭시 수지의 에폭시 단일중합(Epoxy homopolymerization)을 유도함으로써 본 발명의 도료 조성물의 가교 밀도를 높이고 내용제성을 향상시킬 수 있다.

[0038] 상기 이미다졸계 화합물은 1-메틸이미다졸(1MI), 2-메틸이미다졸(2MI), 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MI), 2-페닐이미다졸, 1-페닐-2-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-(β-(2'-메틸이미다조일-(1')))-에틸-4-6-디아미노-s-트리아진, 2,4-디메틸이미다졸 2-운데실이미다졸, 2-헵타데세닐-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-페닐-4-벤질이미다졸,

2-비닐이미다졸, 1-비닐-2-메틸이미다졸, 1-프로필-2-메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, 부틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-구안아미노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-이소프로필이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-아미노에틸-2-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-벤질-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-메틸-4,5-디페닐이미다졸, 2,3,5-트리페닐이미다졸, 2-스티릴이미다졸, 1-(도데실벤질)-2-메틸이미다졸, 2-(2-하이드록실-4-t-부틸페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(3-하이드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(p-디메틸-아미노페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-하이드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 디(4,5-디페닐-2-이미다졸)-벤젠-1,4,2-나프틸-4,5-디페닐이미다졸, 2-p-메톡시스티릴이미다졸, 2-데실이미다졸, 2-헥실이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실-이미다졸 트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸 트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-에틸-4-메틸이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-운데실이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 4,4'-메틸렌-비스-(2-에틸-5-메틸이미다졸), 1-시아노에틸-2-페닐-4,5-디(시아노에톡시메틸)이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸리늄 클로라이드, 이미다졸 함유 폴리아미드 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 이미다졸계 화합물은 2-에틸-4-메틸이미다졸(2-Ethyl-4-Methylimidazole)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 상기 이미다졸계 화합물은 상기 도료 조성물 중 100 중량%에 대하여, 1 내지 8 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 예를 들어 1 내지 5 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 이미다졸계 화합물의 함량이 1 중량% 미만인 경우에는 가교 밀도가 낮아지고 예폭시 수지의 경화가 충분히 촉진될 수 없고, 8 중량% 초과인 경우에는 예폭시 수지의 경화 반응 시간을 지나치게 감소시킴으로써 물성 안정성이 크게 저하될 수 있다.

[0040] 폴리로텍산 화합물

[0041] 상기 폴리로텍산 화합물은 본 발명의 도료 조성물에 포함되어, 주체부와 경화제부의 초기 반응 속도를 높일 뿐만 아니라, 경화 후의 도막에 유연한 물성을 부여하면서도, 도막의 기계적인 강도를 동시에 높일 수 있다.

[0042] 상기 폴리로텍산 화합물은 도 1에 표현된 모식도와 같이, 일반적으로 직쇄형의 축 분자에 고리 형의 환상 분자가 관통된 형상의 화합물을 의미하며, 축 분자에 적어도 2개 이상의 환상 분자가 포함되고, 축 분자의 양쪽 말단에 환상 분자가 축 분자로부터 빠져나가는 것을 방지하기 위하여 부피가 큰 블록기를 갖는 형태이다. 즉, 상기 축 분자는 양쪽 말단에 부피가 큰 블록기를 갖는 덤벨형의 형태일 수 있다.

[0043] 상기 폴리로텍산 화합물의 환상 분자는 축 분자 상을 자유롭게 이동하는 것이 가능하고, 이에 따른 폴리로텍산 화합물 내의 환상 분자의 자유로운 이동성(운동성)으로 인하여 외부로부터 응력이나 내부에 잔류하는 응력을 완화하는 효과를 나타낼 수 있다.

[0044] 상기 축 분자는 환상 분자의 개구부에 관통되어 분자 목걸이 형상으로 포접(clathrate)될 수 있고, 상기 블록기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 분자이면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 축 분자는 직쇄형으로서 예를 들어 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리(메트)아크릴산, 셀룰로오스계 수지(카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등), 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐아세탈계, 폴리비닐메테테르, 폴리아민, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합 수지, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴로니트릴-메틸아크릴레이트 공중합 수지, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염화비닐-아세트산비닐 공중합 수지, 폴리비닐부티랄, 폴리테트라히드로푸란, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(ABS 수지), 나일론, 폴리디메틸실록산, 폴리술폰류, 폴리이민류, 폴리무수아세트산류, 폴리요소류, 폴리술피드류, 폴리포스파젠류, 폴리케톤류, 폴리페닐렌류, 폴리할로올레핀, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔)디올, 폴리카프로락톤디올, 폴리락트산, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등일 수 있고, 양 말단에 상기 블록기와 반응할 수 있는 관능기를 가질 수 있다.

[0045] 상기 축 분자의 중량평균분자량(Mw)은 3,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 일 수 있다.

[0046] 상기 환상 분자는 개구부에 축 분자가 관통할 수 있는 형태라면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 환상 분자는 예를 들어 시클로덱스트린(cyclodextrin, CD)류, 크라운에테르(crown ether)류, 크립탄드(cryptand)류, 대환상아민류, 칼릭스아렌(calixarene)류, 시클로판(cyclophane)류, 스페란드(spherand)류 등일 수 있으며, 상기 축 분자에 관통되어 공유 결합이 아닌 분자 간 상호작용에 의해 도 1과 같은 목걸이 형태의 구조를 가지게 된다.

[0047] 특히, 상기 시클로덱스트린은, 복수의 글루코피라노오스(glucopyranose) 단위가 α-1,4-결합을 통해 연결된 환

상 구조의 화합물이며, 환의 외부는 수산기(hydroxyl group)로 인해 친수성을 띠고, 환의 내부에는 수소와 에테르기의 산소로 인하여 소수성을 띠게 된다. 상기 시클로텍스트린은 예를 들어 6개의 글루코피라노오스 단위의 α -시클로텍스트린, 7개의 글루코피라노오스 단위의 β -시클로텍스트린, 8개의 글루코피라노오스 단위의 γ -시클로텍스트린 등일 수 있다.

[0048] 상기 블록기는 축 분자의 말단 관능기와 결합할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 디니트로페닐기류, 시클로텍스트린류, 아다만탄기류, 트리틸기류, 플루오레세인류, 피렌류, 안트라센류, 스테로이드류, 벤젠류 등일 수 있고, 상기 블록기는 알킬, 알킬옥시, 히드록시, 할로젠, 시아노, 술폰일, 카르복실, 아미노, 아릴 등으로 치환될 수 있다.

[0049] 또한, 상기 폴리로텍산 화합물은 1분자의 축 분자에 10개 내지 200개의 환상 분자가 관통하여 포접된 형태일 수 있고, 예를 들어 20개 내지 80개의 환상 분자가 관통하여 포접된 형태일 수 있다.

[0050] 상기 환상 분자 1분자 내에 포함된 수산기 중 적어도 하나는 3급 아민으로 치환될 수 있다. 즉, 상기 환상 분자 1분자 내에 포함된 수산기 중 1개 내지 4개의 수산기가 3급 아민을 포함하는 화합물로 치환될 수 있고, 예를 들어 1개 내지 3개의 수산기가 3급 아민을 포함하는 화합물로 치환될 수 있다. 상기 환상 분자에 4개 초과 수산기가 3급 아민으로 치환되는 경우에는 경화 속도가 과도하게 빨라져 가교 밀도를 향상시키는 효과를 발휘할 수 없는 단점이 있다.

[0051] 예를 들어, 상기 폴리로텍산 화합물은 축 분자인 폴리에틸렌글리콜에 α -시클로텍스트린이 케인 목걸이 형태의 화합물일 수 있고, 상기 α -시클로텍스트린의 수산기 중 적어도 하나가 3급 아민으로 치환된 것일 수 있다.

[0052] 상기 3급 아민은 N,N-디메틸 에틸렌디아민, 디메틸프로필아민, 벤질디메틸아민, 트리에탄올아민, 트리에틸렌디아민, 디에틸아미노에탄올, 트리(디메틸아미노메틸)페놀, 2-2-(디메틸아미노메틸)페놀 또는 2,4,6-트리스(디아미노메틸)페놀 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 상기 환상 분자의 수산기 중 적어도 하나가 3급 아민으로 치환된 폴리로텍산 화합물은 상기 폴리로텍산 화합물과 상기 3급 아민의 당량비가 1 : 20 내지 1 : 240일 수 있고, 예를 들어 1 : 20 내지 1 : 80일 수 있다. 상기 당량비가 1 : 20 미만인 경우에는 에폭시 수지의 경화를 충분히 촉진시킬 수 없고, 1 : 240 초과인 경우에는 경화 속도가 지나치게 증가됨으로써 가교 밀도를 향상시키는 효과를 충분히 발휘할 수 없다.

[0054] 상기 폴리로텍산 화합물은 중량평균분자량(Mw)이 40,000 내지 200,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어 50,000 내지 150,000 g/mol일 수 있으며, 수평균분자량(Mn)이 20,000 내지 100,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어 30,000 내지 80,000 g/mol일 수 있다. 상기 폴리로텍산 화합물의 유리전이온도(T_g)는 10 내지 25℃일 수 있고, 13 내지 20℃일 수 있다.

[0055] 상기 폴리로텍산 화합물은 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여, 0.5 내지 4 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 예를 들면 1 내지 3.5 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 폴리로텍산 화합물이 상기 도료 조성물 총 100 중량%에 대하여 0.5 중량% 미만의 함량으로 포함되는 경우 도막의 탄성 및 유연성의 우수한 효과를 발휘할 수 없고, 4 중량% 초과 함량으로 포함되는 경우 비교적 저온(특히, 상온)에서 경화 시 에폭시 수지의 전환율과 가교 밀도를 높은 수준으로 유지할 수 없다.

[0056] <기타 성분>

[0057] 상기 도료 조성물은, 상기한 성분들 이외에, 필요에 따라 하나 이상의 추가 성분, 예컨대, 실란 커플링제, 분산제, 소포제, 침강방지제, 안료, 증점제, 계면 결합제 등을 더 포함할 수 있다. 이러한 추가 성분은 통상적으로 사용되는 종류 및 사용량에 의하여 적절하게 선택될 수 있다.

[0059] 상기와 같이 구성되는 본 발명의 도료 조성물은 비교적 저온에서, 즉 90℃ 이하에서 경화가 가능하고, 예를 들어 5℃ 내지 90℃의 온도, 15℃ 내지 80℃, 15℃ 내지 40℃, 또는 20℃ 내지 30℃의 온도에서 경화될 수 있다. 상기 경화 온도가 5℃ 미만인 경우에는 도료의 경화가 충분하게 촉진될 수 없고, 90℃ 초과인 경우에는 도료 조성물의 부착성이 불량할 뿐만 아니라, 도막에 균열이 발생할 수 있다.

[0060] 또한, 상기와 같이 구성되는 본 발명의 도료 조성물은 13 Mpa 이상의 인장 강도와 동시에 2% 이상의 인장 연신율을 가진다. 예를 들어 13 내지 18 Mpa의 인장 강도를 나타내며, 동시에 2 내지 5%의 인장 연신율을 나타낼 수 있다. 상기 범위를 만족하는 도료 조성물을 사용하는 경우 도막의 외관도 향상시킬 수 있다.

[0062] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0063] 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0065] <제조예>

[0066] <실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4>

[0067] 하기 표 1에 기재된 조성으로 실시예 1 내지 5의 도료 조성물을 제조하였고, 하기 표 2에 기재된 조성으로 비교예 1 내지 4의 도료 조성물을 제조하였다.

표 1

성분		실시예				
		1	2	3	4	5
에폭시 수지	A	63.56	63.56	63.56	60.48	63.02
	B	19.59	19.59	19.59	18.64	19.30
경화제		11.85	11.85	11.85	11.28	11.28
경화 촉진제	이미다졸계 화합물	3.4	3.4	3.4	8.0	3.4
	DMP-30	-	-	-	-	-
	PRX	1.6	-	-	-	-
	PRX-NR1	-	1.6	-	1.6	3.0
	PRX-NR4	-	-	1.6	-	-
합계(중량%)		100	100	100	100	100
1) 에폭시 수지 A: 레조르시놀 에폭시 수지, DE-703, 국도화인켄(에폭시 당량: 120~135 g/eq., 점도: 300~500 cps) 2) 에폭시 수지 B: 페놀 노볼락 에폭시수지, YDPN-631, 국도화학(에폭시 당량: 172~179 g/eq., 점도: 1,100~1,700 cps) 3) 경화제: 4,4'-메틸렌비스사이클로헥실아민(4,4'-methylenebis(cyclohexylamine)), Amicure PACM, Evonik(아민 당량: 52.5 g/eq., 점도: 80 cps) 4) 이미다졸계 화합물: 2-Ethyl-4-methyl imidazole, Sigma Aldrich 5) DMP-30: 트리(디메틸아미노메틸)페놀(Tri(dimethylaminomethyl)phenol), Ancamine K-54, Evonik(점도: 200 cps) 6) PRX: 폴리로텍산(α-사이클로덱스트린 고리(α-cyclodextrin ring)가 폴리에틸렌글리콜에 웨어저 있는 구조) 7) PRX-NR1: 상기 6) 폴리로텍산의 α-사이클로덱스트린에 3급 아민이 1개 치환된 폴리로텍산 8) PRX-NR4: 상기 6) 폴리로텍산의 α-사이클로덱스트린에 3급 아민이 4개 치환된 폴리로텍산						

표 2

성분		비교예						
		1	2	3	4	5	6	7
에폭시 수지	A	63.56	63.56	63.56	63.56	68.41	65.96	53.56
	B	19.59	19.59	19.59	19.59	23.59	19.59	9.59
경화제		11.85	11.85	11.85	11.85	3	11.85	31.85
경화 촉진제	이미다졸계 화합물	5.0	3.4	-	3.4	3.4	1	3.4
	DMP-30	-	1.6	-	-	-	-	-
	PRX	-	-	-	-	-	-	-
	PRX-NR1	-	-	5.0	1.6	1.6	1.6	1.6
	PRX-NR4	-	-	-	-	-	-	-
합계(중량%)		100	100	100	100	100	100	100

1)	에폭시 수지 A: 레조르시놀 에폭시 수지, DE-703, 국도화인캡(에폭시 당량: 120~135 g/eq., 점도: 300~500 cps)
2)	에폭시 수지 B: 페놀 노볼락 에폭시수지, YDPN-631, 국도화학(에폭시 당량: 172~179 g/eq., 점도: 1,100~1,700 cps)
3)	경화제: 4,4'-메틸렌비스사이클로헥실아민(4,4'-methylenebis(cyclohexylamine)), Amicure PACM, Evonik(아민 당량: 52.5 g/eq., 점도: 80 cps)
4)	이미다졸계 화합물: 2-Ethyl-4-methyl imidazole, Sigma Aldrich
5)	DMP-30: 트리(디메틸아미노메틸)페놀(Tri(dimethylaminomethyl)phenol), Ancamine K-54, Evonik(점도: 200 cps)
6)	PRX: 폴리로텍산(α -사이클로덱스트린 고리(α -cyclodextrin ring)가 폴리에틸렌글리콜에 웨어저 있는 구조)
7)	PRX-NR1: 상기 6) 폴리로텍산의 α -사이클로덱스트린에 3급 아민이 1개 치환된 폴리로텍산
8)	PRX-NR4: 상기 6) 폴리로텍산의 α -사이클로덱스트린에 3급 아민이 4개 치환된 폴리로텍산

*비교예 4: 실시예 2와 동일한 조성으로 도료 조성물을 제조하였으며, 경화물의 물성 측정을 위한 경화를 100℃의 온도에서 수행하였음.

[0070] <실험예>

[0071] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 도료 조성물의 물성 및 상온(25℃)에서 경화시킨 후의 경화물의 물성을 다음과 같은 방법으로 측정하여 하기 표 3 및 하기 표 4에 나타내었다. 단, 비교예 4의 도료 조성물은 100℃에서 경화시킨 후의 경화물의 물성을 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

[0072] 측정방법

[0073] 1. 에폭시 전환율(%)

[0074] 상기 제조예에서 제조된 도료 조성물의 경화 전 발열량(Ho) 및 상온(25℃) 경화 후 발열량(H)을 시차주사열량계(Differential scanning calorimetry, DSC)로 측정하여 에폭시 전환율을 계산하였다. 단, 비교예 4에서 제조된 도료 조성물의 경우 100℃에서 경화시킨 후의 발열량을 측정하여 상기 방법과 동일한 방법으로 계산하였다. 에폭시 전환율이 높다는 것은 에폭시 개환 반응이 일어나, 미반응 에폭시가 남아있는 양이 적다는 것을 의미하고, 이는 곧, 에폭시 수지가 가교 반응에 많이 참여한다는 것을 의미하므로, 에폭시 전환율이 높다는 것은 곧 가교 밀도가 높아지고, 이에 따라 도료의 물성이 우수해지는 것을 의미한다.

[0075] 2. 유리전이온도(T_g)

[0076] 유리전이온도 측정을 위해 ASTM D4065 규격에 따라 동적 및 기계적 분석을 실시하였다. 질소 분위기 하에서 분석 범위 25℃내지 300℃ 내에서 5℃/min으로 승온 하면서, 진동수= 1 Hz 조건으로 저장탄성률, 손실탄성률 및 tan δ 값의 변화를 확인하였다. 시편은 길이×너비×두께 = 35×13×3(mm³)의 직사각형 모양으로 제조하였다. 유리전이온도는 손실탄성률/저장탄성률의 최대값을 나타내는 온도로 하였다.

[0077] 3. 가교 밀도(mol/cm³)

[0078] 가교 밀도는 ASTM D4065 규격에 따라 규격에 따라 유리전이온도 및 탄성률 값을 이용하여 하기의 계산식 1에 따라 계산하였다. 단, 하기 계산식 1에서 E'_r은 유리전이온도보다 50℃ 높은 고무상 영역에서의 저장탄성률(MPa), d는 시편의 밀도(g/cm³), R은 이상 기체 상수(cm³·MPa/mol·K)이고, T는 고무상 영역의 절대온도(K)를 의미한다.

[0079] [계산식 1]

[0080]
$$\text{가교 밀도(mol/cm}^3\text{)} = (E'_r) / 3dRT$$

[0081] 4. 인장 강도

[0082] 인장 강도는 ASTM D1708-13 규격에 따라 측정하였고, 시편이 파단되는 시점에서 계산되는 인장 강도를 각 조건마다 최소 5개의 시료의 측정값에 대한 평균값으로 나타내었다.

5. 인장 연신율

인장 연신율은 ASTM D1708-13 규격에 따라 측정하였다. 상기 인장 연신율은 시편이 파단되는 순간에 계산되는 인장 변형율을 S-S 커브 분석을 통해 수치화하고, 각 조건마다 최소 5개의 시료의 측정값에 대한 평균값으로 나타내었다.

표 3

구분	실시에				
	1	2	3	4	5
에폭시 전환율(%)	70.9 %	88.47 %	89.5 %	88.3 %	88.1 %
가교 밀도 (mol/cm ³)	7.77	9.8	9.9	9.3	9.1
유리전이온도(℃)	113.67	114	114.6	113.2	111.1
인장 강도(Mpa)	16.9	14.7	14.1	14.0	13.9
인장 연신율(%)	2.4	3.3	3.1	2.9	3.0

표 4

구분	비교예						
	1	2	3	4	5	6	7
에폭시 전환율(%)	48.13 %	82.47 %	45.6%	93.4 %	32.2%	48.4%	92.7%
가교 밀도 (mol/cm ³)	5.20	4.59	4.8	10.3	3.4	5.1	8.4
유리전이온도(℃)	109.26	101.23	106.1	118	92.2	107.2	108.2
인장 강도(Mpa)	11.8	11.9	12.1	9.8	7.8	12.4	8.4
인장 연신율(%)	1.5	1.7	1.8	1.2	2	1.9	0.9

상기 표 3 및 표 4에 따르면, 본 발명에 따른 실시예 2의 경우에, 경화촉진제로 DMP-30을 사용한 비교예 2와 대비하여 에폭시 전환율이 6% 높고, 가교 밀도는 113% 이상 높고, 인장 강도는 23% 이상 높고, 인장 연신율은 94% 이상 높은 것을 확인할 수 있었다.

또한, 경화촉진제로 폴리로텍산 화합물을 포함하는 실시예 1 내지 5의 경우에는, 폴리로텍산 화합물을 포함하지 않은 비교예 1 및 2과 대비하여, 인장 강도는 최대 43% 높고, 인장 연신율은 최대 120% 향상된 것을 확인할 수 있었다.

특히, 상온에서 경화된 실시예 2는, 고온(100℃)에서 경화된 비교예 4와 대비하여, 인장 강도는 50% 향상되었으며, 인장 연신율은 250% 개선된 것을 확인할 수 있었다.

또한, 실시예 1 내지 5와 비교예 5를 비교하면, 주제부와 경화제부의 중량비가 15:1을 초과하는 비교예 5의 경우, 에폭시 전환율이 현저하게 떨어지며, 이에 따라 가교 밀도도 낮아지고, 결과적으로 도막의 인장 강도가 실시예 1 내지 5의 경우와 대비하여 1/2 가까이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 이미다졸계 화합물과 폴리로텍산 화합물의 중량비가 1:1 미만인 비교예 6의 경우에도, 에폭시 전환율이 현저하게 떨어져서 가교 밀도도 낮아지고, 결과적으로 도막의 인장 강도 및 인장 연신율이 실시예 1 내지 5에 비하여 불량함을 확인할 수 있었다.

한편, 실시예 1 내지 5와 비교예 7을 비교하면, 주제부에 에폭시 수지를 일정 수준 이상의 함량(70 중량% 이상)으로 포함하는 경우에만, 최종 형성된 도막의 인장 강도와 인장 연신율이 우수해지는 것을 확인할 수 있었다.

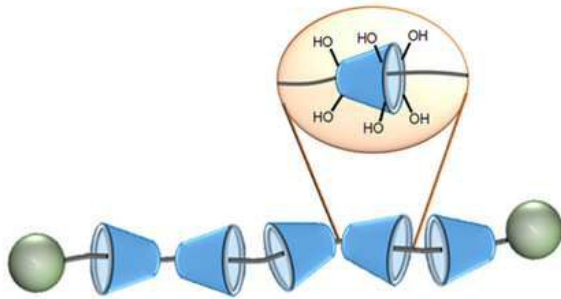
상기 결과를 통해 본 발명의 도료 조성물에 폴리로텍산, 특히 3급 아민으로 치환된 폴리로텍산을 경화촉진제로 사용하는 경우, 높은 가교 밀도와 인장 강도 및 인장 연신율을 나타낼 수 있음을 알 수 있었다.

이상에서 본 발명은 기재된 실시예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변

형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 청구범위에 속함은 당연한 것이다.

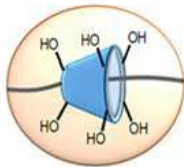
도면

도면1

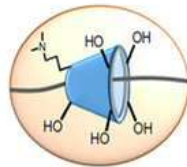


도면2

(a). Polyrotaxane (-OH 6ea)
= PRX



(b). Polyrotaxane_3°amine
(-OH 5ea, -NR 1ea)
= PRX_NR1



(c). Polyrotaxane_3°amine
(-OH 2ea, -NR 4ea)
= PRX_NR4

