



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0008212
(43) 공개일자 2011년01월26일

(51) Int. Cl.
C08G 59/18 (2006.01) C08G 59/62 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7024991
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2010년11월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/036593
(87) 국제공개번호 WO 2009/126393
국제공개일자 2009년10월15일
(30) 우선권주장
61/042,950 2008년04월07일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
위스키 장 클로드
프랑스 에프-67116 라이쉬스테트 튀 뒤 클리몽 8
헤랄트 올리히
독일 77815 불 임 바쎄베트 13
에라이저 마누엘라
독일 76534 바덴-바덴 부르군더슈트라세 13
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 개선된 저온 경화 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이의 제조용 중간체

(57) 요약

본 발명은 2성분 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 폴리에폭사이드 성분은 하나 이상의 방향족 환 치환체 R^4X^1 -을 갖는 하나 이상의 올리고머[여기서, R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹, 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다), 또는 이들의 조합이고; X^1 은 공유 결합, 또는 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 $-X^2C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2O-$ 로부터 선택된 2가 잔기이고; X^2 는 공유 결합이거나, 옥시, 티오 및 카보닐옥시로부터 선택된 2가 잔기이고; R^1 은 -H 또는 $-C_{1-14}$ 알킬이고; R은 각각 독립적으로 H 또는 $-CH_3$ 이다]를 포함한다. 상기 경화제 성분은 하나 이상의 화학식 VI의 화합물 및/또는 하나 이상의 화학식 VI의 화합물의 하나 이상의 부가물을 포함한다. 상기 2성분 에폭시 수지 조성물은 낮은 주위 온도, 예를 들면, 10°C 미만, 예를 들면, 5°C 미만 또는 0°C 미만에서도 더욱 신속하게 경화하여 우수한 외형을 갖는 비점착성 피막 및 필을 신속하게 형성할 수 있다.

화학식 VI



위의 화학식 VI에서,

Z는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 2가 하이드로카빌렌 그룹이고,

R^5 는 C_{8-20} 포화 또는 불포화 지방족 환 치환체이고,

R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자이거나, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌 그룹이고,

m은 각각 독립적으로 1 내지 4 범위의 정수이고,

k는 1 내지 3 범위의 정수이고,

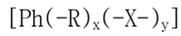
j는 1 또는 2이다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 복수 단위(multiple unit)를 포함하는 하나 이상의 올리고머를 포함하는 폴리에폭사이드 함유 조성물과, 하나 이상의 화학식 VI의 화합물 및/또는 하나 이상의 화학식 VI의 화합물의 하나 이상의 부가물로부터 선택된 하나 이상의 경화제를 포함하는 에폭시 베이스(epoxy base)(A)를 포함하는, 경화성 폴리에폭사이드 조성물의 제조용 키트.

화학식 I



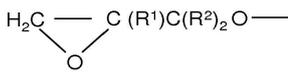
화학식 VI



위의 화학식 I 및 VI에서,

Ph는 페닐 환이고,

X는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹, 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹, 및 $-\text{OC}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^3)\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}-$ 로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 2가 그룹이고,

R은 각각 독립적으로 R^4X^1- 및 로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 1가 그룹이고,

R^1 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{C}_{1-14}$ 알킬이고,

R^2 는 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{CH}_3$ 이고,

R^3 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{OPh}(\text{R})_x(-\text{X}-)_y$ 이고,

R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹(linking group)을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이고,

X^1 은 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 $-\text{X}^2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}-$ 로부터 선택된 2가 잔기이고,

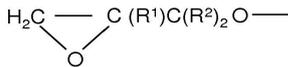
X^2 는 공유 결합이거나, 옥시, 티오 및 카보닐옥시로부터 선택된 2가 잔기이고,

x는 0 내지 6-y 범위의 정수이고,

y는 0 내지 3 범위의 정수이고,

$x + y \geq 1$ 이고,

상기 올리고머는 분자당 3개 이상의 화학식 I의 단위 및 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖고, 상기 올리고머는 분자당 하나 이상의 2가 X 그룹을 갖고,

Ph는 임의로 R^4X^1- 및  이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖고,

올리고머 분자당 Ph 그룹의 수는 동일한 올리고머 분자의 2가 X 그룹의 수를 초과하고,

상기 올리고머는 하나 이상의 R 치환체가 R^4X^1- 인 하나 이상의 화학식 I의 단위를 포함하고,

Z는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 2가 하이드로카빌렌 그룹이고,

R^5 는 C_{8-20} 포화 또는 불포화 지방족 환 치환체이고,

R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자이거나, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌렌 그룹이고,

m은 각각 독립적으로 1 내지 4 범위의 정수이고,

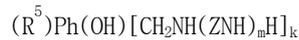
k는 1 내지 3 범위의 정수이고,

j는 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 경화제가 화학식 VII의 화합물을 하나 이상 포함하는, 키트.

화학식 VII



위의 화학식 VII에서,

Z는 2가 분지형 또는 선형 C_{2-8} 알킬렌 그룹이고,

R^5 는 C_{8-20} 지방족 환 치환체이고,

m은 화학식 VI에서와 동일한 의미를 갖고,

k는 1 이상의 평균 수이다.

청구항 3

화학식 I의 복수 단위를 포함하는 하나 이상의 올리고머를 포함하는 폴리에폭사이드 함유 조성물(A)과

하나 이상의 화학식 VI의 화합물 및/또는 하나 이상의 화학식 VI의 화합물의 하나 이상의 부가물로부터 선택된 하나 이상의 경화제(B)를 포함하는, 조성물.

화학식 I



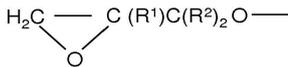
화학식 VI



위의 화학식 I 및 VI에서,

Ph는 페닐 환이고,

X는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹, 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹, 및 $-OC(R^2)_2C(R^1)(OR^3)C(R^2)_2O-$ 로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 2가 그룹이고,

R은 각각 독립적으로 R^4X^1- 및  로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 1가 그룹이고,

R^1 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-C_{1-14}$ 알킬이고,

R^2 는 각각 독립적으로 -H 또는 $-CH_3$ 이고,

R^3 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2OPh(R)_x(-X-)_y$ 이고,

R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이고,

X^1 은 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 $-X^2C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2O-$ 로부터 선택된 2가 잔기이고,

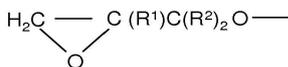
X^2 는 공유 결합이거나, 옥시, 티오 및 카보닐옥시로부터 선택된 2가 잔기이고,

x는 0 내지 6-y 범위의 정수이고,

y는 0 내지 3 범위의 정수이고,

$x + y \geq 1$ 이고,

상기 올리고머는 분자당 3개 이상의 화학식 I의 단위 및 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖고, 상기 올리고머는 분자당 하나 이상의 2가 X 그룹을 갖고,

Ph는 임의로 R^4X^1- 및  이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖고,

올리고머 분자당 Ph 그룹의 수는 동일한 올리고머 분자의 2가 X 그룹의 수를 초과하고,

상기 올리고머는 하나 이상의 R 치환체가 R^4X^1- 인 하나 이상의 화학식 I의 단위를 포함하고,

Z는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 2가 하이드로카빌렌 그룹이고,

R^5 는 C_{8-20} 포화 또는 불포화 지방족 환 치환체이고,

R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자이거나, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌렌 그룹이고,

m은 각각 독립적으로 1 내지 4 범위의 정수이고,

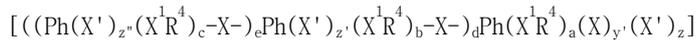
k는 1 내지 3 범위의 정수이고,

j는 1 또는 2이다.

청구항 4

하나 이상의 화학식 II의 단위를 포함하는, 원자들의 3차원 공유 가교결합된 중합체성 네트워크(three-dimensional covalently crosslinked polymeric network of atoms).

화학식 II



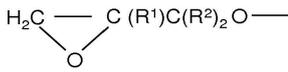
위의 화학식 II에서,

X'은 각각 독립적으로 화학식 $-(\text{T})_k\text{Ph}(\text{OH})_j(\text{R}^5)$ 의 다가 그룹이고,

T는 $(-\text{OC}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^3)\text{CH}_2(\text{NZ})_m\text{NCHR}^6_j)_k$ -이고; 화학식 II의 페닐 환에 공유 결합되고,

Ph는 페닐 환이고,

X는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹, 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹, 및 $-\text{OC}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^3)\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}$ -로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 2가 그룹이고,

R은 각각 독립적으로 R^4X^1 - 및 로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 1가 그룹이고,

R¹은 각각 독립적으로 -H 또는 -C₁₋₁₄ 알킬이고,

R²는 각각 독립적으로 -H 또는 -CH₃이고,

R³은 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{OPh}(\text{R})_x(-\text{X})_y$ 이고,

R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이고,

X¹은 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 $-\text{X}^2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}$ -로부터 선택된 2가 잔기이고,

X²는 공유 결합이거나, 옥시, 티오 및 카보닐옥시로부터 선택된 2가 잔기이고,

Z는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 2가 하이드로카빌렌 그룹이고,

R⁵는 각각 독립적으로 C₈₋₂₀ 포화 또는 불포화 지방족 환 치환체이고,

R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자이거나, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌렌 그룹이고,

m은 각각 독립적으로 1 내지 4 범위의 정수이고,

k는 1 내지 3 범위의 정수이고,

j는 1 또는 2이고,

a, b, c, e, y, y', z, z' 및 z''은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

d는 1 또는 2이고,

a + b + c ≥ 1이고,

z + z' + z'' ≥ 1이다.

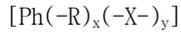
청구항 5

제4항에 있어서, a, b, c 및 y가 각각 독립적으로 0 또는 1이고, e가 1인, 원자들의 중합체성 네트워크.

청구항 6

분자당 화학식 I의 복수 단위를 갖는 올리고머들의 혼합물을 포함하는 폴리에폭사이드 조성물.

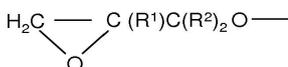
화학식 I



위의 화학식 I에서,

Ph는 페닐 환이고,

X는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹, 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹, 및 $-\text{OC}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^3)\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}$ -로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 2가 그룹이고,

R은 각각 독립적으로 R^4X^1- 및  로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 1가 그룹이고,

R^1 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{C}_{1-14}$ 알킬이고,

R^2 는 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{CH}_3$ 이고,

R^3 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{OPh}(\text{R})_x(-\text{X}-)_y$ 이고,

R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이고,

X^1 은 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 $-\text{X}^2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}$ -로부터 선택된 2가 잔기이고,

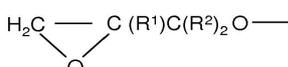
X^2 는 공유 결합이거나, 옥시, 티오 및 카보닐옥시로부터 선택된 2가 잔기이고,

x는 0 내지 6-y 범위의 정수이고,

y는 0 내지 3 범위의 정수이고,

$x + y \geq 1$ 이고,

상기 올리고머는 분자당 하나 이상의 2가 X 그룹을 갖고,

Ph는 임의로 R^4X^1- 및  이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖고,

올리고머 분자당 Ph 그룹의 수는 동일한 올리고머 분자의 2가 X 그룹의 수를 초과하고,

상기 올리고머는 하나 이상의 R 치환체가 R^4X^1- 인 하나 이상의 화학식 I의 단위를 포함하고,

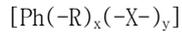
올리고머들의 혼합물은 분자당 평균 2.5개 이상의 화학식 I의 단위 및/또는 분자당 에폭시 관능기 평균 2개 이상을 갖고,

하나 이상의 화학식 I의 단위에 R⁴X¹- 치환체가 존재하지 않는 폴리에폭사이드 조성물 중의 올리고머 분자들 대 하나 이상의 화학식 I의 단위가 하나 이상의 R⁴X¹- 치환체를 갖는 폴리에폭사이드 조성물 중의 올리고머 분자들의 중량 비는 5:95 내지 80:20의 범위이다.

청구항 7

2개 이상의 에폭시 관능기를 갖고 화학식 I의 올리고머 분자당 복수 단위를 포함하는 올리고머.

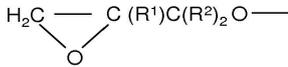
화학식 I



위의 화학식 I에서,

Ph는 페닐 환이고,

X는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹, 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹, 및 -OC(R²)₂C(R¹)(OR³)C(R²)₂O-로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 2가 그룹이고,

R은 각각 독립적으로 R⁴X¹- 및  로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 1가 그룹이고,

R¹은 각각 독립적으로 -H 또는 -C₁₋₁₄ 알킬이고,

R²는 각각 독립적으로 -H 또는 -CH₃이고,

R³은 각각 독립적으로 -H 또는 -C(R²)₂C(R¹)(OH)C(R²)₂OPh(R)_x(-X)_y이고,

R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이고,

X¹은 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 -X²C(R²)₂C(R¹)(OH)C(R²)₂O-로부터 선택된 2가 잔기이고,

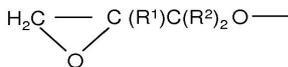
X²는 공유 결합이거나, 옥시 및 티오로부터 선택된 2가 잔기이고,

x는 0 내지 6-y 범위의 정수이고,

y는 0 내지 3 범위의 정수이고,

x + y ≥ 1이고,

상기 올리고머는 분자당 하나 이상의 2가 X 그룹을 갖고,

Ph는 임의로 R⁴X¹- 및  이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖고,

상기 올리고머는 분자당 3개 이상의 화학식 I의 단위 및/또는 분자당 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖고,

올리고머 분자당 Ph 그룹의 수는 동일한 올리고머 분자의 2가 X 그룹의 수를 초과하고,

상기 올리고머는 하나 이상의 R 치환체가 R⁴X¹-인 하나 이상의 화학식 I의 단위를 포함하고,

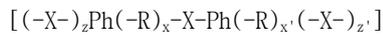
(1) 올리고머 분자 내의 화학식 I의 단위당 하나 이상의 2가 그룹 X는 하나 이상의 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹 또는 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹이고, 상기 올리고머 분자 내의 동일한 화학식 I의 단위는 하나 이상의 R⁴X¹- 방향족 환 치환체를 갖지만, 상기 올리고머 분자의 모든 화학식 I의 단위가 그러한 것은 아니고/아니거나,

(2) 올리고머 분자 내의 하나 이상의 화학식 I의 단위는 하나 이상의 R⁴X¹- 방향족 환 치환체[여기서, R⁴X¹-은 R⁴X²C(R²)₂C(R¹)(OR)C(R²)₂O- {여기서, (a) X²는 공유 결합, 옥시 또는 티오이고; R¹, R², R³ 및 R⁴는 화학식 I에서 정의한 바와 같고/같거나, (b) X², R¹ 및 R²는 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고, R⁴는 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 그룹, 또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌 그룹), 또는 이들의 조합이다}이다]를 갖는다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 올리고머가 하나 이상의 화학식 I의 단위 및 하나 이상의 화학식 III의 단위를 포함하는, 올리고머.

화학식 III



위의 화학식 III에서,

Ph, X 및 R은 각각 독립적으로 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고,

x 및 x'은 각각 독립적으로 평균 0 초과인 수이고,

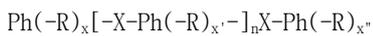
z는 각각 독립적으로 0 내지 3 범위의 수이고,

z'은 독립적으로 0 내지 3 범위의 수이다.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 올리고머가 화학식 IV로 나타내어지는, 올리고머.

화학식 IV

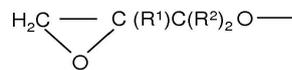


위의 화학식 IV에서,

Ph, X 및 R 그룹은 각각 독립적으로 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고,

x, x' 및 x''은 각각 독립적으로 1 내지 각각의 Ph 방향족 환에서 유효한 위치의 최대 수인 정수이고,

n은 1 또는 2이고,



화학식 IV의 올리고머의 2개 이상의 R 그룹은 화학식 [여기서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고, 하나 이상의 R 그룹은 R⁴X¹-이고, X¹ 및 R⁴는 각각 독립적으로 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖는다]으로 나타낸다.

청구항 10

임의로 촉매의 존재하에

평균 2.5개 이상의 에폭시 그룹을 갖는 하나 이상의 방향족 폴리에폭사이드 화합물(a)을

방향족 폴리에폭사이드 반응물(a)의 에폭시 당량당 0.05당량 이상 0.5당량 미만의, 에폭시 그룹과 반응할 수 있는 하나의 관능 그룹 및 하나 이상의 치환체를 갖는 하나 이상의 에폭시 반응성 화합물(b)과 반응시켜, 상기 폴리에폭사이드 화합물(a)과 에폭시 반응성 화합물(b) 사이에 하나 이상의 공유 결합을 형성시킴을 포함하는, 폴

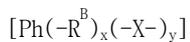
리에폭사이드 조성물의 제조방법으로서,

에폭시 반응성 화합물(b) 치환체가 각각 독립적으로, 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹, 및 임의로, 하나 이상의 C₁₋₃ 알킬 그룹, C₁₋₃ 알콕시 그룹 및/또는 관능 그룹으로부터 선택되며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹이 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다)인, 폴리에폭사이드 조성물의 제조방법.

청구항 11

페놀성 전구체 분자당 2개 이상의 페놀성 -OH 치환체 및 페놀성 전구체 분자당 화학식 IB의 복수 단위를 포함하는 하나 이상의 페놀성 전구체를 에폭시화시킴을 포함하는, 폴리에폭사이드 조성물의 제조방법.

화학식 IB



위의 화학식 IB에서,

R^B는 각각 독립적으로 R⁴X¹- 및 -OH로부터 선택된 Ph에 공유 결합된 1가 그룹이고,

Ph는 페닐 환이고,

X는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹, 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹, 및 -OC(R²)₂C(R¹)(OR³)C(R²)₂O-로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 2가 그룹이고,

R³은 각각 독립적으로 -H 또는 -C(R²)₂C(R¹)(OH)C(R²)₂OPh(R)_x(-X-)_y이고,

R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이고,

X¹은 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 -X²C(R²)₂C(R¹)(OH)C(R²)₂O-로부터 선택된 2가 잔기이고,

X²는 공유 결합, 또는 옥시 및 티오로부터 선택된 2가 잔기이고,

x는 0 내지 6-y 범위의 정수이고,

y는 0 내지 3 범위의 정수이고,

x + y ≥ 1이고,

상기 올리고머는 하나 이상의 R 치환체가 R⁴X¹-인 하나 이상의 화학식 I의 단위를 포함하고,

페놀성 전구체 내의 화학식 IB의 복수 단위는 2개 이상의 -OH 그룹을 포함하고,

페놀성 전구체 분자당 2가 X 그룹의 평균 수는 1 이상이고,

Ph는 R⁴X¹- 및 OH 이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖고,

페놀성 전구체 분자당 Ph 그룹의 평균 수는 페놀성 전구체 분자당 2가 X 그룹의 평균 수를 초과하고,

(1) 화학식 IB의 단위당 하나 이상의 2가 X 그룹은 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹 또는 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹이고, 화학식 IB의 동일한 단위가 하나 이상의 R^4X^1 - 방향족 환 치환체를 갖지만, 페놀성 전구체 분자당 모든 화학식 IB의 단위가 그러한 것은 아니고/아니거나,

(2) 페놀성 전구체 분자 내의 하나 이상의 화학식 IB의 단위는 하나 이상의 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체[여기서, 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체는 $R^4X^2C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2O$ -{여기서, (a) X^2 는 공유 결합, 옥시 또는 티오이고; R^1 , R^2 및 R^4 는 위에서 정의한 바와 같고/같거나, (b) X^2 , R^1 및 R^2 는 화학식 IB에서 정의한 바와 같고, 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체의 R^4 는 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 치환족 그룹 또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌 그룹)이다}이다]를 갖는다.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 페놀성 전구체가 (i) 하나 이상의 R^4X^1 - 치환체를 갖지 않는 하나 이상의 페놀성 화합물 및 하나 이상의 R^4X^1 - 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물을 포함하는 혼합물을 임의로 하나 이상의 촉매의 존재하에 하나 이상의 알데히드 및/또는 케톤과 축합시킴으로써 수득 가능하거나,

상기 페놀성 전구체가 (ii) 분자당 2개 이상의 페놀성 -OH 그룹을 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물의 하나 이상의 방향족 환에 하나 이상의 화학식 RH의 화합물을 그래프팅시킴으로써[여기서, 하나 이상의 페놀성 화합물은 페놀성 전구체 분자당 R^4X^1 - 치환체가 존재하지 않는 화학식 IB의 복수 단위를 포함하고, RH의 R^4 는 하나 이상의 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는다] 수득 가능하거나,

상기 페놀성 전구체가 (iii) 임의로 하나 이상의 촉매의 존재하에

분자당 2.5개 이상의 페놀성 -OH 그룹을 갖는 페놀성 화합물(a)을

상기 페놀성 화합물(a)의 페놀성 하이드록시 그룹 당량당 평균 0.05당량 이상 0.5당량 미만의, 페놀성 화합물(a)의 페놀성 하이드록시 그룹과 반응할 수 있는 관능 그룹 및 R^4 를 포함하는 하나 이상의 일관능성 화합물(b)[여기서, R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 치환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 치환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이다]과 반응시켜, 상기 일관능성 화합물(b)과 상기 페놀성 화합물(a) 사이에 하나 이상의 공유 결합을 형성시킴으로써 수득 가능하거나,

상기 페놀성 전구체가 (iv) 임의로 하나 이상의 촉매의 존재하에

(1) 하나 이상의 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체를 갖지 않는 하나 이상의 페놀성 화합물(a) 및 분자당 2개 이상의 페놀성 -OH 그룹 및 하나 이상의 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물(b)[여기서, X^1 는 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 $-X^2C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2O$ -로부터 선택된 2가 잔기이고; X^2 는 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시 및 티오로부터 선택된 2가 잔기이고; R^1 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-C_{1-14}$ 알킬이고; R^2 는 각각 독립적으로 -H 또는 $-CH_3$ 이고; R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 치환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 치환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가

3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이다]을

(2) 분자당 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖는 하나 이상의 에폭시 화합물과 반응시킴으로써 수득 가능하거나,

상기 페놀성 전구체가 (v) 임의로 하나 이상의 촉매의 존재하에,

(1) 2개 이상의 페놀성 -OH 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물과

(2) 하나 이상의 명시된 R⁴ 그룹을 갖는 하나 이상의 모노에폭시 화합물[여기서, R⁴는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 이상의 지방족 그룹, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 이상의 지환족 그룹 또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹이다]을, 0.05:1 내지 0.5:1 범위의 모노에폭시 화합물 당량 대 페놀성 화합물 당량의 비로 반응시킴으로써 수득 가능한, 폴리에폭사이드 조성물의 제조방법.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 따라 수득 가능한 제7항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 따르는 하나 이상의 올리고머를 포함하는 폴리에폭사이드 조성물.

청구항 14

제6항 또는 제13항 중의 어느 한 항에 따르는 폴리에폭사이드 조성물과, 촉매, 틱소트로프(thixotrope), 충전제, 공기 방출 첨가제(air release additive), 안료, 습윤화 첨가제, 점착제, 가소제, 계면활성제, 분산제, 소포제, 안정제, 에폭시 촉진제(epoxy accelerator), 부식 억제제, 유착제(coalescing), 침강 방지제 및/또는 염료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 보조 성분을 포함하는 에폭시 베이스.

청구항 15

제14항에 따르는 에폭시 베이스와, 하나 이상의 화학식 VI의 화합물 및/또는 하나 이상의 화학식 VI의 화합물의 하나 이상의 부가물로부터 선택된 하나 이상의 경화제를 포함하는, 키트.

화학식 VI



위의 화학식 VI에서,

Z는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 2가 하이드로카빌렌 그룹이고,

R⁵는 C₈₋₂₀ 포화 또는 불포화 지방족 환 치환체이고,

R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자이거나, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌렌 그룹이고,

m은 각각 독립적으로 1 내지 4 범위의 정수이고,

k는 1 내지 3 범위의 정수이고,

j는 1 또는 2이다.

청구항 16

제14항에 따르는 에폭시 베이스를, 하나 이상의 화학식 VI의 화합물 및/또는 하나 이상의 화학식 VI의 화합물의 하나 이상의 부가물로부터 선택된 하나 이상의 경화제와 혼합함을 포함하고 생성된 코팅을 기판에 도포함을 포함하는, 피복 방법.

화학식 VI



위의 화학식 VI에서,

Z는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 2가 하이드로카빌렌 그룹이고,

R⁵는 C₈₋₂₀ 포화 또는 불포화 지방족 환 치환체이고,

R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자이거나, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌렌 그룹이고,

m은 각각 독립적으로 1 내지 4 범위의 정수이고,

k는 1 내지 3 범위의 정수이고,

j는 1 또는 2이다.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 방법이 10℃ 이하의 주위 온도에서 수행되는, 피복 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 코팅이 해양 환경에 사용하기 위하여 개조된 제품에 도포되고, 상기 제품이 원양 선박 또는 연안 플랫폼인, 피복 방법.

명세서

배경기술

- [0001] 본 발명은 코팅 및 접착제 제형에 사용하기에 적합한 에폭시 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 저온에서 더욱 신속하게 경화할 수 있는 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 코팅 및 접착제 제형에 사용하기에 적합한 에폭시 수지 조성물은 익히 공지되어 있다. 이는 1성분 유형 및 2성분 유형으로 시판중이다. 2성분 유형은 폴리에폭사이드 조성물 및 고화제(hardener)를 포함한다. 상기 폴리에폭사이드 조성물은, 상기 고화제를 상기 폴리에폭사이드 조성물과 혼합한 후에 경화된다. 특히 내구성, 내부식성 및 강한 접착성 코팅 또는 씬이, 상기 코팅 또는 씬의 도포가 주위 조건하에 수행되어야 하는 대형 금속 또는 콘크리트 구조물, 예를 들면, 교각, 선박, 산업용 탱크 등에 요구되는 경우, 상기 2성분 유형이 종종 사용된다.
- [0003] 2성분 유형의 에폭시 코팅과 종종 관련되는 문제는 경화 속도가 저온, 특히 10℃ 미만의 온도, 특히 5℃ 미만의 온도에서 현저히 감소된다는 것이다. 이러한 저온에서는, 다수의 에폭시 경화제(curing agent)는 또한 경화 동안 표면으로 상승되는 경향이 있으며, 이는 표면 위에 그리시(greasy)한 필름을 남기는 경향이 있다. 상기 그리시한 필름은 피막 또는 씬의 외형에 부정적인 영향을 미치며, 후속적으로 코팅 또는 밀봉 층을 도포하는 경우, 층간 부착(intercoat adhesion) 실패가 유도될 수 있다.
- [0004] 현재 이러한 문제에 대처하는 데 사용되는 한 가지 접근은, 겨울 등급 에폭시 제형에서, 펜알카민 고화제를 비스페놀 A를 기재로 한 이관능성 에폭시 수지와 함께 사용하는 것이다. 이러한 접근은 낮은 주위 온도에서 경화할 수 있어 우수한 외형을 갖는 내부식성 코팅을 제공하는 한편, 경화 속도는 코팅 및 실란트 사용자가 원하는 것보다 느린 상태로 남아 있다.
- [0005] 에폭시 수지의 관능성이 증가되어 경화 속도를 가속화시키는 경우, 이러한 고가 관능성 에폭시 수지와 펜알카민 고화제를 배합하여 제조된 코팅은, 거친(grainy) 외형을 가지며, 장기간 동안 점착성인 상태로 잔존하는 비균질성 필름을 형성한다.
- [0006] 따라서, 2성분 유형 폴리에폭사이드 조성물과 고화제 배합물은 더욱 신속한 낮은 주위 온도 경화 속도에서 양호한 외형 및 높은 내부식성을 갖는 비점착성 에폭시 코팅 또는 씬을 제공하는 것을 목적으로 한다

[0007] 본 발명은 이러한 문제 및 아래에 보다 상세히 기재한 바와 같은 기타 문제를 해결한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 발명의 요약

[0009] 본 발명의 한 측면은 화학식 I의 복수 단위(multiple unit)를 포함하는 하나 이상의 올리고머를 포함하는 폴리 에폭사이드 함유 조성물(A) 및 하나 이상의 화학식 VI의 화합물 및/또는 하나 이상의 화학식 VI의 화합물의 하나 이상의 부가물로부터 선택된 하나 이상의 경화제(B)를 포함하는 경화성 폴리에폭사이드 조성물의 제조용 키트이다.

[0010] 화학식 I

[0011] $[\text{Ph}(-\text{R})_x(-\text{X}-)_y]$

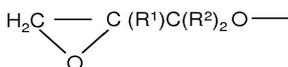
[0012] 화학식 VI

[0013] $(\text{R}^5)\text{Ph}(\text{OH})_j[\text{CHR}^6\text{NH}(\text{ZNH})_m\text{H}]_k$

[0014] 위의 화학식 I 및 VI에서,

[0015] Ph는 페닐 환이고,

[0016] X는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹, 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹, 및 $-\text{OC}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^3)\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}$ -로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 2가 그룹이고,

[0017] R은 각각 독립적으로 R^4X^1- 및 로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 1가 그룹이고,

[0018] R^1 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{C}_{1-14}$ 알킬이고,

[0019] R^2 는 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{CH}_3$ 이고,

[0020] R^3 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{OPh}(\text{R})_x(-\text{X}-)_y$ 이고,

[0021] R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹(linking group)을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이고,

[0022] X^1 은 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 $-\text{X}^2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}$ -로부터 선택된 2가 잔기이고,

[0023] X^2 는 공유 결합, 또는 옥시, 티오 및 카보닐옥시로부터 선택된 2가 잔기이고,

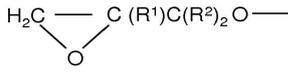
[0024] x는 0 내지 6-y 범위의 정수이고,

[0025] y는 0 내지 3 범위의 정수이고,

[0026] $x + y \geq 1$ 이고,

[0027] 상기 올리고머는 분자당 3개 이상의 화학식 I의 단위 및 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖고, 상기 올리고머는 분

자당 하나 이상의 2가 X 그룹을 갖고,

[0028] Ph는 임의로 R^4X^1- 및  이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖고,

[0029] 올리고머 분자당 Ph 그룹의 수는 동일한 올리고머 분자의 2가 X 그룹의 수를 초과하고,

[0030] 상기 올리고머는 하나 이상의 R 치환체가 R^4X^1- 인 하나 이상의 화학식 I의 단위를 포함하고,

[0031] Z는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 2가 하이드로카빌렌 그룹이고,

[0032] R^5 는 C_{8-20} 포화 또는 불포화 지방족 환 치환체이고,

[0033] R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자이거나, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌렌 그룹이고,

[0034] m은 각각 독립적으로 1 내지 4 범위의 정수이고,

[0035] k는 1 내지 3 범위의 정수이고,

[0036] j는 1 또는 2이다.

[0037] 본 발명의 또 다른 측면은 분자당 화학식 I의 복수 단위를 갖는 2개 이상의 올리고머들의 혼합물을 포함하는 키트에 사용하기에 적합한 폴리에폭사이드 조성물이다.

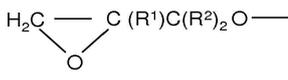
[0038] 화학식 I

[0039] $[Ph(-R)_x(-X-)_y]$

[0040] 위의 화학식 I에서,

[0041] Ph는 페닐 환이고,

[0042] X는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹, 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹, 및 $-OC(R^2)_2C(R^1)(OR^3)C(R^2)_2O-$ 로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 2가 그룹이고,

[0043] R은 각각 독립적으로 R^4X^1- 및 로부터 선택된, 페닐 환에 공유 결합된 1가 그룹이고,

[0044] R^1 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-C_{1-14}$ 알킬이고,

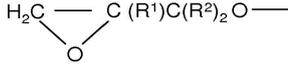
[0045] R^2 는 각각 독립적으로 -H 또는 $-CH_3$ 이고,

[0046] R^3 은 각각 독립적으로 -H 또는 $-C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2OPh(R)_x(-X-)_y$ 이고,

[0047] R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹; 또는 하나 이상의 치환체를 갖는 치환된 아릴 그룹(여기서, 상기 치환체는 탄소수 4 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하며, 이는 공유 결합을 통해 상기 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 상기 아릴 그룹에 결합된다); 또는 이들의 조합이고,

[0048] X^1 은 각각 독립적으로 공유 결합이거나, 옥시, 티오, 카보닐옥시 및 $-X^2C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2O-$ 로부터 선택된 2가 잔기이고,

[0049] X^2 는 공유 결합, 또는 옥시 및 티오로부터 선택된 2가 잔기이고,

- [0067] 화학식 IB
- [0068] $[\text{Ph}(-\text{R}^{\text{B}})_x(-\text{X}-)_y]$
- [0069] 위의 화학식 IB에서,
- [0070] R^{B} 는 각각 독립적으로 R^4X^1 - 및 $-\text{OH}$ 로부터 선택된 Ph에 공유 결합된 1가 그룹이고,
- [0071] Ph, X, X^1 , R^4 , x 및 y는 각각 독립적으로 위의 화학식 I의 폴리에폭사이드 단위에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0072] 페놀성 전구체 내의 화학식 IB의 복수 단위는 2개 이상의 $-\text{OH}$ 그룹을 포함하고,
- [0073] 페놀성 전구체 분자당 2가 X 그룹의 평균 수는 1 이상이고,
- [0074] Ph는 R^4X^1 - 및  이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖고,
- [0075] 페놀성 전구체 분자당 Ph 그룹의 평균 수는 페놀성 전구체 분자당 2가 X 그룹의 평균 수를 초과하고,
- [0076] (1) 화학식 IB의 단위당 하나 이상의 2가 X 그룹은 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹 또는 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹이고, 화학식 IB의 동일한 단위는 하나 이상의 R^4X^1 - 방향족 환 치환체를 갖지만, 페놀성 전구체 분자당 모든 화학식 IB의 단위가 그러한 것은 아니고/아니거나,
- [0077] (2) 페놀성 전구체 분자 내의 하나 이상의 화학식 IB의 단위는 하나 이상의 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체[여기서, 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체는 $\text{R}^4\text{X}^2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OH})\text{C}(\text{R}^2)_2\text{O}$ -{여기서, (a) X^2 는 공유 결합, 옥시 또는 티오이고; R^1 , R^2 및 R^4 는 위에서 정의한 바와 같고/같거나, (b) X^2 , R^1 및 R^2 는 화학식 IB에서 정의한 바와 같고, 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체의 R^4 는 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌 그룹)이다}이다]를 갖는다.
- [0078] 본 발명의 또 다른 측면은 임의로 하나 이상의 촉매의 존재하에
- [0079] 분자당 평균 2.5개 이상의 페놀성 $-\text{OH}$ 그룹을 갖는 페놀성 화합물(a)을
- [0080] 페놀성 화합물(a)의 페놀성 하이드록시 그룹 당량당 0.05당량 이상 0.5당량 미만의, 페놀성 화합물(a)의 페놀성 하이드록시 그룹과 반응할 수 있는 관능 그룹 및 R^4 를 포함하는 하나 이상의 일관능성 화합물(b)(여기서, R^4 는 화학식 I 및 IB에서와 동일한 의미를 갖는다)과 반응시켜 일관능성 화합물(b)과 페놀성 화합물(a) 사이에 하나 이상의 공유 결합을 형성시켜 제조된 페놀성 전구체이다.
- [0081] 본 발명의 또 다른 측면은 임의로 하나 이상의 촉매의 존재하에, (1) 하나 이상의 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체를 갖지 않는 하나 이상의 페놀성 화합물(a) 및 분자당 2개 이상의 페놀성 $-\text{OH}$ 그룹 및 하나 이상의 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물(b)(여기서, 명시된 R^4X^1 - 방향족 환 치환체의 R^4 및 X^1 은 화학식 I 및 화학식 IB에서와 동일한 의미를 갖는다)을 (2) 분자당 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖는 하나 이상의 에폭시 화합물과 반응시킴을 포함하는, 페놀성 전구체의 제조방법이다.
- [0082] 본 발명의 또 다른 측면은 임의로 하나 이상의 촉매의 존재하에, (1) 2개 이상의 페놀성 $-\text{OH}$ 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물과 (2) 하나 이상의 명시된 R^4 그룹을 갖는 하나 이상의 모노에폭시 화합물을 0.05:1 내지 0.5:1 범위의 모노에폭시 화합물 당량 대 페놀성 화합물 당량의 비로 반응시킴을 포함하는(여기서, R^4 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 이상의 지방족 그룹, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 이상의 지환족 그룹 또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹으로부터 선택된다), 페놀성 전구체의 제조방법이다.
- [0083] 본 발명의 또 다른 측면은 경화제로 경화시켜 코팅 및 실크(이는 위에서 기재한 올리고머를 포함하는 폴리에폭사이드 조성물을 포함한다)을 제조하기에 적합한 에폭시계 조성물이다. 이러한 코팅 및 실란트는, 20°C 이하, 예

를 들면, 15°C 이하, 10°C 이하, 5°C 이하 또는 0°C 이하의 온도에서 최신 기술의 거울 등급 에폭시 코팅 및 실란트에 비해 더욱 신속하게 경화되어, 표면을 부식으로부터 보호할 수 있는 양호한 외형을 갖고 평활하고 비접착성인 표면을 갖는 경화 피막을 형성한다.

- [0084] 본 발명의 또 다른 측면은 폴리에폭사이드 조성물을 경화시키기 위한 올리고머(A)와 혼합된 하나 이상의 경화제(B)를 포함하는 조성물이다.
- [0085] 본 발명의 또 다른 측면은 화학식 II의 복수 단위를 포함하는 원자들의 3차원 가교결합된 중합체성 네트워크이다.
- [0086] 화학식 II
- [0087] $[(\text{Ph}(\text{X}')_z(\text{X}^1\text{R}^4)_c\text{-X-})_e\text{Ph}(\text{X}')_{z'}(\text{X}^1\text{R}^4)_b\text{-X-})_d\text{Ph}(\text{X}^1\text{R}^4)_a(\text{X})_y(\text{X}')_z]$
- [0088] 위의 화학식 II에서,
- [0089] X'은 각각 독립적으로 화학식 $-(\text{T})_k\text{Ph}(\text{OH})_j(\text{R}^5)$ 의 다가 그룹이고,
- [0090] T는 $(-\text{OC}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^3)\text{CH}_2(\text{NZ})_m\text{NCHR}^6)_j$ -이고; 화학식 II의 페닐 환에 공유 결합되고,
- [0091] Ph, X, X¹, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0092] R⁵, R⁶, Z, m, k 및 j는 각각 독립적으로 화학식 VI에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0093] a, b, c, e, y, z, z' 및 z"은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2이고,
- [0094] d는 1 또는 2이고,
- [0095] a + b + c ≥ 1이고,
- [0096] z + z' + z" ≥ 1이다.
- [0097] 발명의 상세한 설명
- [0098] 정의:
- [0099] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 올리고머는 명시된 단위 화학식에 의하여 정의된 복수 단위를 갖는 화합물을 말한다. 상기 단위는 동일하거나 상이할 수 있고, 간접적으로 또는 바람직하게는 직접 서로 결합될 수 있다. 당해 용어는 2개 이상의 단위(예: 이량체), 더욱 바람직하게는 3개 이상의 단위(삼량체) 내지는 10개 이하의 단위, 더욱 바람직하게는 8개 이하의 단위, 더욱 더 바람직하게는 6개 이하의 단위, 더욱 더 바람직하게는 5개 이하의 단위, 더욱 더 바람직하게는 4개 이하의 단위(예: 사량체)를 포함하도록 의도된다.
- [0100] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "페놀성 화합물"은 방향족 환(들)에 공유 결합된 분자당 하나 이상의 페놀성 -OH 그룹을 갖는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 환을 포함하는 화합물을 의미한다. 용어 "모노페놀성 화합물"은 분자당 1개의 페놀성 -OH 그룹을 갖는 페놀성 화합물을 말하고, 용어 "폴리페놀성 화합물"은 분자당 1개 초과인 페놀성 -OH 그룹을 갖는 페놀성 화합물을 말한다. 모노페놀성 화합물의 예는 페놀; 모노알킬페놀, 예를 들면, o-크레졸, p-크레졸, w-부틸페놀, i-부틸페놀, t-부틸페놀, 아밀페놀, 헥실페놀, 헵틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 펜타데실페놀, 펜타데세닐페놀 및 옥타데세닐페놀; 디알킬페놀, 예를 들면, 2,4-크실렌올, 3,4-크실렌올, 3,5-크실렌올, 알킬크레졸, 디프로필페놀, 디부틸페놀, 디아밀페놀, 디헥실페놀, 디헵틸페놀, 디옥틸페놀, 디노닐페놀, 디데실페놀, 디도데실페놀, 디펜타데실페놀 및 디옥타데실페놀; 트리알킬페놀, 예를 들면, 알킬크실릴페놀; 및 알콕시페놀, 예를 들면, o-메톡시페놀, p-메톡시페놀; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리페놀성 화합물의 예는 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 노볼락 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0101] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "하이드로카빌" 및 "하이드로카빌렌"은 서로 공유 결합된 탄소 원자와 수소 원자를 포함하는, 각각 1가 및 2가 화학 구조(또는 잔기)를 말한다. 구조(또는 잔기)는 포화 또는 불포화될 수 있고 하나 이상의 선형, 분지형 및/또는 환 구조를 함유할 수 있다. 이러한 구조(또는 잔기)는 탄소 및 수소 이외의 원자(본원에서 "헤테로" 원자라고 함)를 함유할 수 있다. 이러한 허용되는 헤테로 원자의 예는 질소, 산소, 황 및 인원자이다. 헤테로원자의 수에 대한 탄소 원자의 수 + 수소 원자의 수의 비는 1 이상, 바람직하

게는 2 이상, 더욱 더 바람직하게는 3 이상이다. 이러한 하이드로카빌 또는 하이드로카빌렌 구조(또는 잔기)는 바람직하게는 어떠한 헤테로원자도 함유하지 않는다.

- [0102] 달리 언급하지 않는 한, 용어 "알킬"은 1급, 2급 및 3급 알킬 그룹 및/또는 분지된 쇠 및 직쇄 알킬 그룹을 포함한다
- [0103] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "에폭시 관능 그룹" 및 "에폭시 관능기"는 옥시란 환을 포함하는 치환체를 말한다. 바람직한 에폭시 관능 그룹 및 에폭시 관능기는 글리시딜 에테르 그룹 및 글리시딜 에스테르 그룹을 포함한다. 글리시딜 에테르 그룹이 글리시딜 에스테르 그룹보다 바람직하다.
- [0104] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "글리시딜 에테르"는 메틸렌 그룹을 통해 2가 옥시에 연결된 옥시란 환을 포함하는 에폭시 관능성 말단 그룹을 말한다. 메틸렌 그룹은 치환되거나 치환되지 않은 옥시란 환 탄소 원자에 결합된다. 치환된 옥시란 환 탄소 원자는 C₁₋₁₄ 알킬 그룹을 가질 수 있다.
- [0105] 에폭시 당량 중량(이하, "EEW(epoxy equivalent weight)"라고 단축함)은 에폭시 화합물의 수 평균 분자량(MW_n)을 분자당 에폭시 그룹의 평균 수로 나눈 값을 말한다.
- [0106] 하나 이상의 에폭시 화합물과 관련된 "에폭시 당량"의 갯수는 하나 이상의 에폭시 화합물 각각으로부터의 기여도(contribution) 합계이다. 에폭시 당량에 대한 하나 이상의 에폭시 화합물 각각으로부터의 기여도는 에폭시 화합물의그램을 에폭시 화합물의 에폭시 당량 중량으로 나눈 값(여기서, 에폭시 화합물의 에폭시 당량 중량은 에폭시 그룹 1mol에 상응하는 에폭시 화합물의그램으로서 결정된다)으로서 정의된다. 에폭시 화합물과의 부가물에 대하여, 부가 전의 반응물의 기여도는 에폭시계 시스템에서의 "에폭시 당량" 수의 결정에 사용된다.
- [0107] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "활성 수소 당량"은 질소에 연결된 반응성 수소 원자만을 말한다.
- [0108] 하나 이상의 경화제에 관련된 "활성 수소 당량" 수는 하나 이상의 경화제 각각으로부터의 기여도의 합이다. 활성 수소 당량에 대한 하나 이상의 경화제 각각으로부터의 기여도는 경화제그램을 경화제의 활성 수소 당량 중량으로 나눈 값(여기서, 경화제의 활성 수소 당량 중량은 다음과 같이 결정되는데, 활성 수소 1mol에 상응하는 경화제의그램)으로서 정의된다. 에폭시 수지와와의 부가물에 대하여, 부가 전에 반응물의 기여도는 에폭시계 결합제 시스템에서 "활성 수소 당량" 수의 결정에 사용된다.
- [0109] 본원에 사용된 바와 같이, "에폭시 베이스(epoxy base)"는 하나 이상의 경화제 또는 고화제 조성물과 배합하기에 적합한 하나 이상의 폴리에폭사이드 올리고머를 함유하여 경화된 피막 또는 필을 제조하는 조성물을 말한다. 에폭시 베이스는 바람직하게는 하나 이상의 폴리에폭사이드 올리고머와 혼합한 하나 이상의 보조 성분을 함유한다. 보조 성분의 예는 촉매, 틱스토트로프(thixotrope), 용매, 충전제, 공기 방출 첨가제(air release additive), 안료, 습윤화 첨가제, 점착제, 가소제, 계면활성제, 분산제, 소포제, 안정제, 에폭시 촉진제(epoxy accelerator), 부식 억제제, 유착제(coalescing), 침강 방지제 및/또는 염료를 포함한다.
- [0110] 본원에 사용된 바와 같이, "고화제 조성물"은 하나 이상의 경화제를 함유하는 조성물을 말한다. 상기 고화제 조성물은 하나 이상의 경화제와 혼합하는 하나 이상의 보조 성분을 함유할 수 있다. 임의의 보조 성분의 예는 촉매, 용매, 공기 방출 첨가제, 안료, 습윤화 첨가제, 점착제, 가소제, 계면활성제, 분산제, 소포제, 안정제, 에폭시 촉진제, 부식 억제제, 유착제, 침강 방지제 및/또는 염료를 포함한다.
- [0111] 폴리에폭사이드 조성물(A):
- [0112] 위에서 기술한 바와 같이, 폴리에폭사이드 조성물은 위에서 기재한 화학식 I의 복수 단위를 포함하는 하나 이상의 올리고머를 포함한다.
- [0113] 2가 그룹의 평균 수, y는 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 0.6 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.7 이상, 바람직하게는 평균 1 이하이다.
- [0114] 1가 치환체의 평균 수, x는 바람직하게는 0 초과, 더욱 바람직하게는 0.5 초과, 더욱 더 바람직하게는 0.9 초과, 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하, 더욱 더 바람직하게는 1.5 이하이다.
- [0115] R⁴의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹은 탄소수가 4 이상, 바람직하게는 6 이상, 더욱 바람직하게는 8 이상, 더욱 더 바람직하게는 9 이상, 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 18 이하, 더욱 더 바람직하게는 16 이하이고, 분지되거나 분지되지 않고 포화 또는 불포화될 수 있다. 불포화도는 바람직하게는 모노엔, 디엔 또는 트리엔이고, 더욱 바람직하게는 모노엔이다. 지방족 그룹상 바람직한 치환체는, 존재하는 경우, 옥시알킬

렌, 에테르, 폴리(에테르) 및 에스테르를 포함한다. R^4 지방족 그룹의 예는 n-부틸, i-부틸, t-부틸, 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 도데실, 도데세닐, 펜타데실 및 펜타데세닐을 포함한다.

- [0116] R^4 의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹은 탄소수가 5 이상, 바람직하게는 6 이상이고 치환되거나 치환되지 않은 지방족, 옥시알킬렌, 에테르, 폴리(에테르) 및/또는 에스테르 그룹으로 치환될 수 있다. 바람직한 지환족 그룹의 예는 위에서 기재한 지방족 그룹 하나 이상을 갖는 사이클로헥센 및 사이클로헥산을 포함한다.
- [0117] R^4 의 폴리(옥시알킬렌) 그룹은 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하이다. 폴리(옥시알킬렌) 그룹당 옥시알킬렌 단위의 평균 수는 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상, 더욱 더 바람직하게는 6 이상, 바람직하게는 30 이하, 더욱 바람직하게는 20 이하, 더욱 더 바람직하게는 12 이하이다. 바람직한 폴리(옥시알킬렌) 그룹의 예는 폴리(옥시부틸렌), 폴리(옥시이소부틸렌) 및 폴리(테트라하이드로푸란)을 포함한다.
- [0118] R^4 의 아릴 그룹은 바람직하게는 페닐 환 또는 나프틸 환과 같은 하나 이상의 6원 방향족 환을 포함하는 방향족 환 시스템이다. 아릴 그룹은 독립적으로 위에서 언급된 바람직한 것을 포함하는, 위에 기재한 바와 같은 지방족 그룹, 지환족 그룹 및 폴리(옥시알킬렌) 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 갖는다.
- [0119] R^4 의 치환체(들)는 C_{1-3} 알킬 그룹, C_{1-3} 알콕시 그룹, 할로겐 원자 및 관능 그룹을 포함하는 넓은 범위로부터 선택될 수 있지만 이들로 제한되지는 않는다. 상기 관능 그룹은 바람직하게는 아미노 그룹 및/또는 옥시란 그룹을 포함하지 않는다. 바람직한 관능 그룹은, 존재하는 경우, 하나 이상의 -OH 그룹, 특히 하나 이상의 알콜성 -OH 그룹을 포함한다. 바람직한 양태에서, R^4 는 어떠한 관능 그룹도 갖지 않는다.
- [0120] 화학식 I에 따르는 복수 단위를 갖는 올리고머 분자 내의 R^4-X^1 치환체 대 에폭시 치환체의 몰 비는 바람직하게는 1:1 이하, 더욱 바람직하게는 0.8:1 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.6:1 이하, 바람직하게는 0.1:1 이상, 더욱 바람직하게는 0.2:1 이상이다.
- [0121] R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 바람직하게는 -H이다.
- [0122] 2가 그룹 X의 탄소수 1 내지 6의 2가 하이드로카빌렌 그룹은 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않은 메틸렌 그룹 또는 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹이다. 치환된 메틸렌 그룹상 치환체는 바람직하게는 메틸 그룹이다.
- [0123] 2가 그룹 X의 탄소수 2 내지 6의 에테르 그룹은 바람직하게는 디메틸렌 에테르 그룹, 디에틸렌 에테르, 디프로필렌 에테르 또는 디이소프로필렌 에테르 그룹이다.
- [0124] 화학식 I의 각각의 단위는 바람직하게는 2가 X 그룹을 통해 화학식 I의 또 다른 단위의 페닐 환의 환 탄소 원자에 결합된다. 보다 바람직한 양태에서, 상기 올리고머는 화학식 I에 따르는 단위만으로 구성된다.
- [0125] 바람직한 양태에서, 분자당 화학식 I의 복수 단위를 포함하는 올리고머는 분자당 하나 이상의 화학식 III의 단위를 포함한다.
- [0126] 화학식 III
- [0127] $[(-X-)_{y'}\text{-Ph}(-R)_{x'}\text{-X-Ph}(-R)_{x'}(-X-)_{y'}]$
- [0128] 위의 화학식 III에서,
- [0129] Ph, X 및 R은 독립적으로 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0130] x 및 x'은 각각 독립적으로 평균 0 초과, 1 이하, 바람직하게는 1 이상, 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하의 수이고,
- [0131] y'은 각각 독립적으로 0 내지 3 범위의 수, 바람직하게는 0 또는 1, 더욱 더 바람직하게는 0이고,
- [0132] y"은 독립적으로 0 내지 3 범위의 수, 바람직하게는 0 또는 1, 더욱 더 바람직하게는 1이다.
- [0133] 치환체 R의 R^4 및 X^1 은 각각 독립적으로 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖는다. 바람직한 양태에서, X^1 은 각각

독립적으로 공유 결합, 옥시, 티오, 카보닐옥시 또는 $-X^2C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2O-$ {여기서, X^2 는 공유 결합, 옥시 또는 티오이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 화학식 I에서 위에서 정의한 바와 같은 의미를 갖는다}이다.

[0134] 올리고머에서의 화학식 III의 단위의 평균 수는 1 이상이다. 한 양태에서, 상기 올리고머는 하나 이상의 화학식 III의 단위 및 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상의, 화학식 III의 단위에 포함된 화학식 I의 단위 이외의 화학식 I의 단위를 포함한다.

[0135] 특히 바람직한 양태에서, 상기 올리고머는 화학식 IV로 나타낼 수 있다.

[0136] 화학식 IV

[0137] $Ph(-R)_x[-X-Ph(-R)_{x'}-]_nX-Ph(-R)_{x''}$

[0138] 위의 화학식 IV에서,

[0139] Ph, X 및 R 그룹은 각각 위에서 기재한 바람직한 의미를 포함한, 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고,

[0140] x, x' 및 x''은 각각 독립적으로 1 내지 각각의 Ph 방향족 환에서 유효한 위치의 최대 수의 정수, 바람직하게는 1, 2 또는 3, 더욱 더 바람직하게는 1 또는 2이고,

[0141] n은 1 내지 5의 정수, 바람직하게는 1 또는 2, 더욱 더 바람직하게는 1이다.

[0142] 화학식 IV의 올리고머에서의 R 그룹의 총 수는 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상, 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하이다. 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 화학식 IV의 올리고머의 R 그룹은

$$\begin{array}{c} H_2C \text{ --- } C(R^1)C(R^2)_2O \text{ ---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \end{array}$$

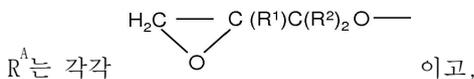
화학식 R^4X^{1-} 으로 나타내고, 하나 이상의 R 그룹은 R^4X^{1-} 이다. X^1 , R^1 , R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 위에서 기재한 바람직한 의미를 포함하여, 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖는다. 바람직한 양태에서, X^1 은 각각 독립적으로 공유 결합, 옥시, 티오, 카보닐옥시 또는 $-X^2C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2O-$ {여기서, X^2 는 공유 결합, 옥시 또는 티오이다}이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 위의 화학식 I에서 정의한 바와 같다.

[0143] 폴리에폭사이드 조성물은 2개 이상의 위에서 기재한 올리고머들의 혼합물을 포함할 수 있다. 혼합물은 (1) 올리고머 분자당 화학식 I의 단위 2.5개 이상, 바람직하게는 3개 이상, 바람직하게는 8개 이하, 더욱 바람직하게는 5개 이하를 갖는 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상의 올리고머, (2) 분자당 화학식 III의 단위 하나 이상, 바람직하게는 2개 이하를 갖는 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상의 올리고머 및/또는 (3) 화학식 IV에 따르는 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상의 올리고머를 포함한다. 혼합물은 바람직하게는 에폭시 관능기가 평균 2.2개 이상, 바람직하게는 2.5개 이상, 더욱 바람직하게는 2.8개 이상, 바람직하게는 5개 이하, 더욱 바람직하게는 4개 이하이다.

[0144] 폴리에폭사이드 조성물은 바람직하게는 (1) 위에서 기재한 화학식 I의 복수 단위를 포함하고, (2) 위에서 기재한 하나 이상의 화학식 III의 단위를 포함하고/하거나, (3) 위에서 기재한 화학식 IV로 나타내는, 하나 이상의 R^4X^{1-} 방향족 환 치환체{여기서, R^4 및 X^1 은 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖는다}를 갖는 5중량% 이상, 더욱 바람직하게는 10중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 15중량% 이하, 바람직하게는 80중량% 이하, 더욱 바람직하게는 50중량% 이하의 올리고머를 함유한다. 폴리에폭사이드 조성물의 잔여량은 바람직하게는 (1) 위에서 기재한 화학식 I의 복수 단위를 포함하고, (2) 위에서 기재한 하나 이상의 화학식 III의 단위를 포함하고/하거나, (3) 위에서 기재한 화학식 IV로 나타내는 올리고머를 포함하고, 더욱 바람직하게는 명시된 R^4X^{1-} 방향족 환 치환체 중의 하나 이상을 갖는 혼합물에 존재하는 폴리에폭사이드 올리고머(들)의 하나 이상의 폴리에폭사이드 전구체를 포함한다.

[0145] 특히 바람직한 양태에서, 상기 폴리에폭사이드 조성물은 R^4X^{1-} 방향족 환 치환체가 올리고머 분자 및 하나 이상의 이의 폴리에폭사이드 전구체에 존재하는 위에서 기재한 올리고머 중의 하나 이상을 포함한다. 당해 양태에 따라, R^4 그룹 하나 이상을 갖는 폴리에폭사이드 조성물에 존재하는 올리고머 바람직하게는 20중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 80중량% 이상은 폴리에폭사이드 조성물의 잔여량에 존재하는 것과 동일한 폴리에폭사이드 전구체 하나 이상으로부터 유도된다. 폴리에폭사이드 전구체는 화학식 IB의 복수 단위, 하나 이상의 화학식 IIIB의 단위 및 임의로 하나 이상의 화학식 IB의 단위를 포함하고/하거나 화학식 IVB

로 나타낸다.

- [0146] 본 발명의 또 다른 측면은 임의로 4급 포스포늄 염 및/또는 4급 암모늄 염과 같은, 하나 이상의 측매의 존재하에,
- [0147] 평균 2.5개 이상의 에폭시 그룹을 갖는 하나 이상의 방향족 폴리에폭사이드 반응물(a)을
- [0148] 방향족 폴리에폭사이드 반응물(a)의 에폭시 당량당 0.05당량 이상 0.5당량 미만의, 하나 이상의 R^4X^1 치환체 및 에폭시 그룹과 반응할 수 있는 하나의 관능 그룹을 갖는 하나 이상의 에폭시 반응성 화합물(b)(여기서, R^4 및 X^1 은 화학식 I에서 정의한 바와 같다)과 반응시켜 폴리에폭사이드(a)와 에폭시 반응성 화합물(b) 사이에 하나 이상의 공유 결합을 형성함을 포함하는, 본 발명에 따르는 키트에 사용하기에 적합한 폴리에폭사이드 조성물의 제조방법이다.
- [0149] 방향족 폴리에폭사이드 반응물(a)은 바람직하게는 화학식 IA의 단위를 갖는다.
- [0150] 화학식 IA
- [0151] $[\text{Ph}(-R^A)_x(-X)_y]$
- [0152] 위의 화학식 IA에서,
- [0153] R^A 는 각각  이고,
- [0154] Ph, X^1 , R^2 , x 및 y는 각각 독립적으로 위의 화학식 I의 폴리에폭사이드 단위에서와 동일한 의미를 갖는다.
- [0155] 바람직한 양태에서, 화학식 IA에 따르는 복수 단위를 포함하는 방향족 폴리에폭사이드(a)는 하나 이상의 화학식 IIIA의 단위를 포함한다.
- [0156] 화학식 IIIA
- [0157] $[(-X)_y\text{Ph}(-R^A)_x-X\text{Ph}(-R^A)_{x'}(-X)_y^n]$
- [0158] 위의 화학식 IIIA에서,
- [0159] R^A 는 각각 독립적으로 화학식 IA에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0160] Ph, X, x, x' , z 및 z' 은 각각 독립적으로 위의 화학식 III의 폴리에폭사이드 단위에서와 동일한 의미를 갖는다.
- [0161] 바람직한 양태에서, 방향족 폴리에폭사이드(a)는 하나의 화학식 IIIA의 단위 및 하나, 바람직하게는 2개의 화학식 IA의 단위를 포함한다.
- [0162] 특히 바람직한 양태에서, 방향족 폴리에폭사이드(a)는 화학식 IVA로 나타낼 수 있다.
- [0163] 화학식 IVA
- [0164] $[\text{Ph}(-R^A)_x[-X\text{Ph}(-R^A)_{x'}-]_n-X\text{Ph}(-R^A)_{x''}]$
- [0165] 위의 화학식 IVA에서,
- [0166] R^A 는 각각 독립적으로 화학식 IA에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0167] Ph, X, R^1 , R^2 , x, x' , x'' 및 n은 각각 독립적으로 위의 화학식 IV의 폴리에폭사이드 단위에서와 동일한 의미를 갖는다.
- [0168] 화학식 IA의 복수 단위 및/또는 하나 이상의 화학식 IIIA의 단위를 포함하고/하거나 화학식 IVA로 나타내는 방향족 폴리에폭사이드 반응물은 바람직하게는 평균 2.5개 이상의 화학식 IA의 단위, 바람직하게는 분자당 1개 미만, 더욱 바람직하게는 0.5개 미만, 더욱 더 바람직하게는 0개의 R^4X^1 치환체 및/또는 분자당 평균 1.5개 초과,

바람직하게는 2개 초과, 더욱 더 바람직하게는 2.5개 초과, 바람직하게는 8개 이하, 더욱 바람직하게는 5개 이하의 에폭시 관능기를 포함한다. 방향족 폴리에폭사이드 반응물은 바람직하게는 노볼락계 폴리에폭사이드, 예를 들면, D.E.N. 431 및 D.E.N. 438 에폭시 노볼락(제조원: The Dow Chemical Company)이다.

[0169] 에폭시 반응성 화합물은 에폭시 그룹과 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능 그룹을 갖는다. 관능 그룹의 예는 티올, 하이드록실, 카복시 및 카복실산 에스테르를 포함한다. 상응하는 에폭시 반응성 그룹은 R^4SQ , $R^4C(O)OQ$ 및 R^4OQ (여기서, R^4 는 바람직한 의미를 포함하는, 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고, Q는 수소 원자 또는 양이온을 말한다)를 포함한다. 양이온 Q는 바람직하게는 암모늄, 포스포늄 및/또는 금속 양이온, 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 예를 들면, Na^+ , Li^+ 및 K^+ 로부터 선택된다. 에폭시 반응성 화합물의 예 및 에폭시 반응성 화합물을 방향족 폴리에폭사이드와 반응시키는 방법은 EP 제1 620 484호 및 US 제4,722,990호에 제공되어 있으며, 이의 관련 부분은 이로써 참조로 인용된다.

[0170] 폴리에폭사이드 올리고머(a)와 반응하는 에폭시 반응성 화합물(b)의 양은 에폭시 당량당 0.05당량 이상, 바람직하게는 0.1당량 이상, 더욱 바람직하게는 0.2당량 이상, 0.5당량 이하, 바람직하게는 0.4당량 이하, 더욱 바람직하게는 0.3당량 이하이다.

[0171] 올리고머:

[0172] 본 발명의 또 다른 측면은 에폭시 관능기 평균 2개 이상을 갖고 위의 화학식 I로 나타내는 올리고머 분자당 복수 단위를 포함하고, 바람직하게는 하나 이상의 화학식 III의 단위를 단독으로, 바람직하게는 하나 이상, 바람직하게는 2개 이하의 화학식 I의 단위와 배합하여 포함하는 본 발명에 따르는 키트에 사용하기에 적합한 올리고머로서,

[0173] (1) (a) 올리고머 분자 내에 하나 이상의 화학식 I의 단위가 위에서 기재한 바와 같은 2가 그룹 "X"로서 하나 이상의 $-C(R^2)_2-$ 및/또는 $-C(R^2)_2OC(R^2)_2-$ 및 위에서 기재한 바와 같은 하나 이상의 R^4X^1- 치환체를 갖고, (b) 동일한 올리고머 분자 내의 하나 이상의 화학식 I의 단위가 하나 이상의 R^4X^1- 치환체를 갖지 않고/않거나,

[0174] (2) 올리고머 분자 내의 하나 이상의 화학식 I의 단위, 바람직하게는 하나 이상의 화학식 III의 단위가 하나 이상의 R^4X^1- 치환체[여기서, R^4X^1- 은 $R^4X^2C(R^2)_2C(R^1)(OR^3)C(R^2)_2O-$ {여기서, (a) R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고, X^2 는 공유 결합, 옥시 또는 티오이코/이거나, (b) X^2 , R^1 , R^2 및 R^3 은 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고, R^4 는 위에서 기재한 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹이다]를 갖는, 올리고머이다.

[0175] 상기 올리고머는 바람직하게는 위에서 기재한 화학식 IV로 나타내고, 그룹 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 이전의 부분에서 기술한 바람직한 의미를 독립적으로 위의 정의와 일치하는 범위로 포함한다.

[0176] 본 발명의 추가의 측면은 임의로 하나 이상의 측매, 예를 들면, 4급 암모늄 염의 존재하에 본 발명에 따르는 하나 이상의 폐놀성 전구체를 에폭시화시킴을 포함하는, 본 발명에 따르는 올리고머의 제조에 적합한 방법이다.

[0177] 본 발명에 따르는 올리고머의 제조에 적합한 폐놀성 전구체는 폐놀성 전구체 분자 내에 화학식 IA의 복수 단위 및 폐놀성 전구체 분자당 평균 2.5개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 폐놀성 -OH 치환체를 포함하는 본 발명에 따르는 폐놀성 전구체를 포함한다

[0178] 화학식 IB

[0179] $[Ph(-R^B)_x(-X-)_y]$

[0180] 위의 화학식 IB에서,

[0181] R^B 는 각각 독립적으로 R^4X^1- 및 -OH로부터 선택된 방향족 환에 공유 결합된 1가 그룹이고,

[0182] Ph, X, X^1 , R^4 , x 및 y는 각각 독립적으로 위의 화학식 I의 폴리에폭사이드 단위에서와 동일한 의미를 갖고,

- [0183] 페놀성 전구체 분자당 Ph 그룹의 수는 하나의 Ph 그룹에 의하여 동일한 페놀성 전구체 분자 중의 X 그룹의 수를 초과하고,
- [0184] 페놀성 전구체 내의 화학식 IB의 다중 단위는 다음을 포함한다:
- [0185] (1) (a) 페놀성 전구체 분자 내의 하나 이상의 화학식 IB의 단위는 위에서 기재한 바와 같은 1가 그룹 "X"로서 하나 이상의 $-C(R^2)_2-$ 및/또는 $-C(R^2)_2OC(R^2)_2-$ 및 위에서 기재한 바와 같은 하나 이상의 R^4X^1- 치환체를 갖고, (b) 동일한 페놀성 전구체 분자 내의 하나 이상의 화학식 IB의 단위는 하나 이상의 R^4X^1- 치환체를 갖지 않고/않거나,
- [0186] (2) 페놀성 전구체 분자 내의 하나 이상의 화학식 IB의 단위는 하나 이상의 R^4X^1- 치환체[여기서, R^4X^1 은 $R^4X^2C(R^2)_2C(R^1)(OH)C(R^2)_2O-$ {여기서, X^2 , R^1 및 R^2 는 화학식 IA에서와 동일한 의미를 갖고, R^4 는 위에서 기재된 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹 또는 폴리(옥시알킬렌) 그룹이다}]를 갖는다.
- [0187] 바람직한 양태에서, 화학식 IB에 따르는 복수 단위를 포함하는 페놀성 전구체는 하나 이상의 화학식 IIIB의 단위를 포함한다.
- [0188] 화학식 IIIB
- [0189] $[(-X)_y \cdot Ph(-R^B)_x - X - Ph(-R^B)_x \cdot (-X)_y]$
- [0190] 위의 화학식 IIIB에서,
- [0191] R^B 는 각각 독립적으로 화학식 IB에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0192] Ph, X, x, x', y' 및 y"은 각각 독립적으로 화학식 III에서와 동일한 의미를 갖는다.
- [0193] 바람직한 양태에서, 방향족 폴리에폭사이드(a)는 하나의 화학식 IIIB의 단위 및 하나 이상, 바람직하게는 2개의 화학식 IB의 단위를 포함한다.
- [0194] 특히 바람직한 양태에서, 방향족 폴리에폭사이드(a)는 화학식 IVB로 나타낼 수 있다.
- [0195] 화학식 IVB
- [0196] $Ph(-R^B)_x - [-X - Ph(-R^B)_x -]_n - X - Ph(-R^B)_x$
- [0197] 위의 화학식 IVB에서,
- [0198] R^B 는 각각 독립적으로 화학식 IB에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0199] Ph, X, R^1 , R^2 , x, x', x" 및 n은 각각 독립적으로 화학식 IV에서와 동일한 의미를 갖는다.
- [0200] 그룹 R^1 , R^2 , R^4 , X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 이전의 부문에 기술된 바람직한 의미를 위의 정의와 일치하는 범위로 포함한다.
- [0201] 화학식 IB의 복수 단위 및/또는 하나 이상의 화학식 IIIB의 단위를 포함하는 페놀성 전구체 및/또는 화학식 IVB의 페놀성 전구체는, 바람직하게는 평균 2.5개 이상의 화학식 IB의 단위 및/또는 분자당 평균 1.5개 초과, 바람직하게는 2개 초과, 더욱 더 바람직하게는 2.5개 초과, 바람직하게는 8개 이하, 더욱 바람직하게는 5개 이하의 페놀성 -OH 관능기를 포함한다. 페놀성 전구체는 바람직하게는 노볼락, 예를 들면, 페놀 노볼락 또는 크레졸 노볼락이다.
- [0202] 적합한 페놀성 전구체는 또한 임의로 축합 반응에 대한 하나 이상의 산성 촉매의 존재하에 하나 이상의 R^4X^1- 치환체를 갖지 않는 하나 이상의 페놀성 화합물 및 하나 이상의 R^4X^1- 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물(여기서, R^4X^1- 치환체는 위의 화학식 I 및 화학식 IB에서 정의한 바와 같다)을 포함하는 혼합물을 하나 이상의 알데히드 및/또는 케톤과 축합시켜 수득 가능하다. 알데히드는 바람직하게는 포름알데히드이고, 케톤은 바람직

하계는 아세톤이다. 당해 공정은 이로써 이의 관련 기재 내용에 대하여 본원에서 인용되는, 미국 특허 제 4,250,076호에 보다 상세히 기재되어 있다.

[0203] 본 발명에 따르는 올리고머의 제조에 적합한 페놀성 전구체는 하나 이상의 R^4 그룹을 화학식 IB의 다중 그룹 및 바람직하게는 분자당 평균 1개 미만, 바람직하게는 0.5개 미만, 더욱 더 바람직하게는 0개의 R^4X^1 치환체를 0.05 이상, 바람직하게는 0.1 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.2 이상, 0.5 이하, 바람직하게는 0.4 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 이하의 R^4 그룹 대 화학식 IB의 단위의 평균 몰 비로 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물의 하나 이상의 방향족 환에 그래프팅시켜 또한 수득 가능하다. 하나 이상의 R^4 그룹은 하나 이상의 화학식 R^4H 의 화합물(여기서, R^4 는 하나 이상, 바람직하게는 하나 이하의 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는다)을 반응시켜 하나 이상의 방향족 환에 그래프팅시킨다. 바람직하게는 하나 이상, 바람직하게는 하나 이하의 화학식 R^4H 의 불포화 탄소-탄소 결합은 말단 불포화 탄소-탄소 결합이다. 불포화 탄소-탄소 결합은 바람직하게는 방향족 환의 환 구성원 사이는 아니다. 화학식 R^4H 의 적합한 불포화 화합물의 예는, 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 이상의 지방족 그룹, 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 이상의 치환족 그룹 및/또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌) 그룹을 포함하는, 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 지방족 그룹, 예를 들면, 헥센, 옥텐, 노넨, 데센, 에틸데센, 펜틸데센, 특히 α -올레핀과 같은 말단 불포화를 갖는 지방족 화합물(예: 헥스-1-엔, 옥트-1-엔, 데크-1-엔, 도데크-1-엔 및 펜타데크-1-엔); 불포화 치환족 화합물, 바람직하게는 탄소수 6 내지 10의 화합물, 예를 들면, 비닐사이클로헥산, 사이클로헥센, 디사이클로펜타디엔, 피넨, 캄펜 및 기타 테르펜; 및 비닐 벤젠, 예를 들면, 하나 이상의 치환체를 갖고, 공유 결합을 통해 아릴 그룹에 직접 결합되거나 옥시, 티오 또는 카보닐옥시 2가 연결 그룹을 통해 아릴 그룹에 결합된 스티렌을 포함한다. 그래프팅 방법은 미국 특허 제4,250,076호에 보다 상세히 기재되어 있으며, 이는 이로써 이의 관련 기재 사항에 대하여 본원에 인용된다.

[0204] 적합한 페놀성 전구체는 또한,

[0205] 평균 2.5개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 페놀성 -OH 그룹을 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물(a)을

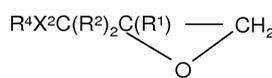
[0206] 페놀성 화합물(a)의 페놀성 하이드록시 그룹 당량당 평균 0.05당량 이상 0.5당량 미만의, R^4 및 페놀성 화합물(a)의 페놀성 하이드록시 그룹과 반응할 수 있는 관능 그룹을 포함하는 하나 이상의 일관능성 화합물(b)(여기서, R^4 는 바람직한 의미를 포함하여, 위에서 기재한 바와 동일한 의미를 갖는다)과 반응시켜 화합물(b)과 페놀성 화합물(a) 사이에 하나 이상의 공유 결합을 형성시켜 제조할 수도 있다.

[0207] 페놀성 화합물(a)은 바람직하게는 분자당 평균 1개 미만, 더욱 바람직하게는 0.5개 미만, 더욱 더 바람직하게는 0개의 R^4X^1 치환체를 갖는다.

[0208] 페놀성 화합물(a)은 바람직하게는 (1) 알데히드 및/또는 케톤과 (2) 분자당 1개 이상, 바람직하게는 1.5개 이상 3개 이하, 바람직하게는 2개 이하의 페놀성 -OH 그룹(들) 및 바람직하게는 0.75개 미만, 더욱 바람직하게는 0.5개 미만, 더욱 바람직하게는 0개의 R^4X^1 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물과의 반응 생성물을 포함한다. 알데히드는 바람직하게는 포름알데히드 및/또는 아세트알데히드이고, 케톤은 바람직하게는 아세톤이다.

[0209] 페놀성 화합물(a)은 바람직하게는 노볼락, 더욱 바람직하게는 페놀 노볼락 또는 크레졸 노볼락을 포함한다. 페놀 노볼락은 페놀과 알데히드와의 산 촉매된 축합으로 수득 가능하다. 크레졸 노볼락은 크레졸과 알데히드와의 산 촉매된 축합으로 수득된다.

[0210] 일관능성 화합물은 화학식 I 및 화학식 IB에서 정의한 바와 같은 R^4 그룹 및 페놀성 화합물(들)의 페놀성 -OH 그룹과 반응하여 일반적으로 각각의 페놀성 -OH 그룹의 산소 원자를 통해 공유 결합을 형성할 수 있는 하나의 관능 그룹을 포함한다. 적합한 관능 그룹의 예는 옥시란 환을 갖는 그룹, 알콜성 -OH 그룹, 사이클릭 알킬렌 카보네이트 및 친전자체, 예를 들면, 토실레이트, 브로마이드 및 요오다이드를 포함한다.

[0211] 일관능성 화합물(b)은 바람직하게는 하나 이상의 화학식 의 화합물(여기서, R^1, R^2, R^4

및 X^2 는 각각 독립적으로 위의 화학식 I 및 화학식 IA에서와 동일한 의미를 갖는다)을 포함한다. 모노에폭사이드 화합물의 예는 노닐 글리시딜 에테르, 데실 글리시딜 에테르, 도데실 글리시딜 에테르, 트리데실 글리시딜 에테르, 테트라데실 글리시딜 에테르, 펜타데실 글리시딜 에테르, 노닐페놀 글리시딜 에테르, 데실페놀 글리시딜 에테르 등을 포함한다. α -올레핀으로부터 유도된 모노에폭사이드 화합물의 예는 1,2-에폭시데칸; 1,2-에폭시도데칸; 1,2-에폭시테트라데칸; 1,2-에폭시헥사데칸; 1,2-에폭시옥타데칸 등을 포함한다.

[0212] R^4OH 와 페놀성 화합물(들)(a)의 페놀성 -OH 그룹의 반응은 바람직하게는 적합한 상태하에, 예를 들면, 윌리엄슨(Williamson) 에테르 합성을 통해 수행한다. 윌리엄슨 에테르 합성 방법에 따라, 페놀성 화합물(들)은 바람직하게는 알칼리 금속, 예를 들면, 나트륨 또는 칼륨, 또는 알칼리 금속염, 예를 들면, 탄산나트륨과 반응하여 알칼리 금속 페놀레이트 중간체를 형성한다. 알칼리 금속 페놀레이트 중간체는 바람직하게는 위에서 기재한 친전자체 중의 하나로 종결된 R^4 그룹과 반응하여 R^4 를 X^1 을 통해 페놀레이트 중간체의 방향족 환에 결합시킨다[여기서, X^1 은 페놀 화합물(들)(a)의 전자의 페놀성 -OH 그룹으로부터 유도된 옥시(-O-)이다]. 친전자체 종결된 R^4 그룹은 바람직하게는 R^4OH 로부터 유도된다.

[0213] 사이클릭 알킬렌 카보네이트를 포함하는 일관능성 화합물은 하나 이상의 R^4 그룹을 포함하는 1,3-디옥솔란-2-온을 포함한다. 이러한 카보네이트는 적합한 촉매, 예를 들면, 하나 이상의 알킬암모늄 할라이드 촉매의 존재하에 적합한 옥시란 환 포함 화합물의 옥시란 환으로의 이산화탄소 삽입에 의하여 수득 가능하다. 적합한 사이클릭 알킬렌 카보네이트의 제조방법은 미국 특허 제2,987,555호에 기재되어 있으며, 이는 이로써 이의 관련 기재 내용에 대하여 참조로 인용된다.

[0214] R^4 를 포함하는 사이클릭 알킬렌 카보네이트는 하나 이상의 알칼리 촉매의 존재하에 하나 이상의 페놀성 화합물(a)과 반응하여 X^1 로서의 산소 원자를 통해 R^4 를 페닐 환에 결합시키고 R^4 에 하이드록실 치환체를 도입할 수 있다. 이러한 반응 및 적합한 알칼리 촉매는 미국 특허 제5,679,871호에 보다 상세히 기재되어 있으며, 이는 이로써 이의 관련 기재 내용에 대하여 본원에서 참조로 인용된다.

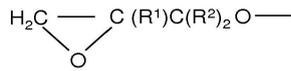
[0215] 페놀성 화합물(a)과 반응하는 일관능성 화합물(b)의 양은 페놀성 화합물(a)의 페놀성 하이드록시 그룹당 0.05당량 이상, 바람직하게는 0.1당량 이상, 더욱 바람직하게는 0.2당량 이상 0.5당량 이하, 바람직하게는 0.4당량 이하, 더욱 바람직하게는 0.3당량 이하이다.

[0216] 본 발명의 또 다른 측면은 임의로 하나 이상의 촉매의 존재하에 (1) 하나 이상의 R^4X^1 - 치환체를 갖지 않는 하나 이상의 페놀성 화합물(a) 및 하나 이상의 R^4X^1 - 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물(b)을 (2) 분자당 평균 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖는 하나 이상의 에폭시 화합물과 반응시킴을 포함하는, 페놀성 전구체의 제조방법(여기서, 페놀성 화합물은 분자당 평균 2개 이상, 바람직하게는 2.5개 이상의 페놀성 -OH 그룹을 갖고, R^4X^1 - 치환체는 위의 화학식 I 및 화학식 IA에서 정의한 바와 같다)이다.

[0217] 본 발명의 또 다른 측면은 임의로 하나 이상의 촉매(예: 4급 포스포늄 염 및/또는 4급 암모늄 염)의 존재하에 (1) 페놀성 화합물 분자당 평균 2.5개 이상, 더욱 바람직하게는 3개 이상의 페놀성 -OH 치환체 및 바람직하게는 1개 미만, 바람직하게는 0.5개 미만, 더욱 더 바람직하게는 0개의 R^4X^1 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀성 화합물 및 (2) 하나 이상의 R^4 그룹을 포함하는, 평균 1.5개 미만, 바람직하게는 1개 미만의 에폭시 관능기를 갖는 하나 이상의 에폭시 화합물[여기서, R^4 그룹은 각각 독립적으로 탄소수 4 이상의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 그룹, 탄소수 5 이상의 치환되거나 치환되지 않은 치환족 그룹 또는 옥시알킬렌 단위당 평균 탄소수가 3 이상인 폴리(옥시알킬렌) 그룹으로부터 선택된다]을 반응시킴을 포함하는 페놀성 전구체의 제조방법이다.

[0218] 화학식 I의 복수 단위를 갖는 올리고머는 위의 방법들 중의 어느 하나에 따라 수득 가능한 페놀성 전구체를 에폭시화시켜 제조할 수 있다. 특히, 페놀성 전구체는 페놀성 전구체를 과량의 에피클로로하이드린과 반응시킨 후, 데하이드로할로겐화, 예를 들면, 반응 생성물을 강산, 예를 들면, 수산화나트륨과 접촉시켜 에폭시화시킬 수 있다. 당해 방법은 하나 이상의 촉매, 예를 들면, 하나 이상의 4급 암모늄 촉매의 존재하에 임의로 수행할 수 있다.

[0219] Ph를 나타내고 하나 이상의 에폭시 그룹의 존재를 필요로 하는 위의 각각의 화학식에서, 각각의 Ph는



및 R^4X^1- 이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖고, 각각의 Ph는 임의로 페놀성 하이드록시 및 R^4X^1- 이외의 하나 이상의 1가 방향족 환 치환체를 갖는다. 이러한 기타 1가 방향족 환 치환체는 바람직하게는 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 1가 하이드로카빌 그룹이다. 이러한 기타 1가 방향족 환 치환체의 예는 R^4X^1- 이외의 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필 및/또는 이소프로필, 및/또는 R^4X^1- 이외의 알콕시 그룹, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 이소프로폭시를 포함한다.

[0220] R^4X^1- 의 R^4 의 탄소수가 6 이상이거나 X^1 -이 공유 결합이 아닌 경우, 기타 바람직한 1가 방향족 환 치환체는 고급 알킬 그룹, 예를 들면, n-부틸, 이소-부틸, t-부틸 및 아밀을 포함한다.

[0221] R^4X^1- 의 R^4 의 탄소수가 6 이상이거나 X^1 -이 옥시가 아닌 경우, 기타 바람직한 1가 방향족 환 치환체는 고급 알콕시 그룹, 예를 들면, n-부톡시, 이소-부톡시, t-부톡시 및 아밀옥시를 포함한다.

[0222] *경화제:*

[0223] 경화제는 화학식 VI의 경화제 화합물 및/또는 하나 이상의 화학식 VI의 화합물의 하나 이상의 부가물로부터 선택된다.

[0224] 화학식 VI

[0225] $(\text{R}^5)\text{Ph}(\text{OH})_j[\text{CHR}^6\text{NH}(\text{ZNH})_m\text{H}]_k$

[0226] 위의 화학식 VI에서,

[0227] Z는 2가 하이드로카빌렌 그룹이고,

[0228] R^5 는 C_{8-20} 포화 또는 불포화 지방족 환 치환체이고,

[0229] R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌 그룹 또는 헤테로 원자, 바람직하게는 수소 원자이고,

[0230] m은 1 이상 5 이하, 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 1 이하의 정수이고,

[0231] k는 1 이상 3 이하의 정수, 바람직하게는 1이고,

[0232] j는 1 또는 2이다.

[0233] 2가 하이드로카빌렌 그룹 Z의 탄소수는 1 내지 30, 더욱 바람직하게는 20 이하, 더욱 더 바람직하게는 10 이하 일 수 있고, 탄소수 1 이상, 더욱 바람직하게는 2 이상 20 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하, 더욱 더 바람직하게는 4 이하의 2가 분지쇄 또는 직쇄, 포화 또는 불포화, 지방족 그룹; 탄소수 5 내지 7의 치환되거나 치환되지 않은, 포화 또는 불포화 지방족 환; 바람직하게는 탄소수 6의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 환; 또는 이들의 배합물일 수 있다.

[0234] 하나의 바람직한 양태에서, Z는 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌 또는 i-부틸렌이다.

[0235] 또 다른 바람직한 양태에서, Z는 $-\text{C}(\text{R}^7)_2-\text{A}-\text{C}(\text{R}^7)_2-$ [여기서, R^7 은 각각 독립적으로 -H 또는 C_{1-4} 알킬 그룹이고, A는 치환되거나 치환되지 않은 사이클로헥실렌 또는 페닐렌 그룹이다]이다.

[0236] 페놀의 페닐 환상 지방족 치환체 R^5 는 탄소수가 12 이상, 바람직하게는 18 이하이고 탄소-탄소 이중 결합을 3개 이하 갖고, 더욱 바람직하게는 0 내지 3개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 탄소수 15의 직쇄, 치환되지 않은 지방족 하이드로카빌 그룹이다. 지방족 그룹은 바람직하게는 페놀성 □이드록시 그룹에 대하여 메타-위치에 있다. 바람직한 양태에서, 하나 이상의 C_{8-20} 지방족 환 치환체를 갖는 페놀은 카다놀이다. 카다놀은 캐슈넛 셸 액(CNSL)을 열처리하여 수득한 주 생성물이다. 카다놀과 반응하는 폴리아민은 펜알카민이라고 한다. 펜알카민, 예를 들면, 카돌라이트(Cardolite)TM 540, 541 및 541LV 펜알카민 고화제(제조원: Cardolite Corporation, 소재지: Newark, New Jersey, U.S.A.)가 바람직하다.

- [0237] 보다 구체적 양태에서, 상기 경화제는 화학식 VII로 나타낸다.
- [0238] 화학식 VII
- [0239] $(R^5)Ph(OH)[CH_2NH(ZNH)_mH]_k$
- [0240] 위의 화학식 VII에서,
- [0241] Z는 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌 및 이소부틸렌으로부터 선택된, 2가 분지형 또는 선형 C₂₋₈ 알킬렌 그룹이고,
- [0242] R⁵는 위에서 기재한 C₈₋₂₀ 지방족 환 치환체이고,
- [0243] m은 화학식 V에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0244] k는 1 이상, 바람직하게는 1.5 이상 3 이하, 바람직하게는 2.5 이하의 평균 수이다.
- [0245] R⁵ 환 치환체는 바람직하게는 페놀성 -OH 그룹에 대하여 메타-위치이다.
- [0246] 경화제는 바람직하게는 하나 이상의 R⁵ 치환체를 갖는 하나 이상의 페놀, 하나 이상의 폴리아민 및 하나 이상의 알데히드, 및 이러한 화합물의 부가물을 동시에 또는 임의의 순서로 반응시켜 수득 가능하다.
- [0247] 바람직한 양태에서, 상기 폴리아민은 화학식 VIII을 갖는다.
- [0248] 화학식 VIII
- [0249] H₂N(ZNH)_mH
- [0250] 위의 화학식 VIII에서,
- [0251] Z 및 m은 각각 화학식 VI에서와 동일한 의미를 갖고, 더욱 바람직하게는 각각 화학식 VII에서와 동일한 의미를 갖는다.
- [0252] 보다 구체적인 양태에서, 화학식 VII의 경화제를 제조하기에 적합한 폴리아민은 바람직하게는 분자당 2개 이상의 아민 그룹을 갖는 폴리(알킬렌 아민)이다. 알킬렌 그룹(들)은 바람직하게는 탄소수가 1 이상, 더욱 바람직하게는 2 이상, 바람직하게는 6 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다. 바람직한 알킬렌 그룹은 에틸렌 그룹이다. 더욱 바람직하게는, 폴리아민은 화학식 IX를 갖는다.
- [0253] 화학식 IX
- [0254] H₂N(CH₂CH₂NH)_mH
- [0255] 위의 화학식 IX에서,
- [0256] m은 1 내지 5의 정수이다.
- [0257] 폴리아민 대 하나 이상의 C₈₋₂₀ 지방족 환-치환체를 갖는 페놀의 몰 비는 1.5 내지 3의 범위이다. 반응 생성물은 바람직하게는 분자당 1급 아민 그룹을 1개 이상, 더욱 바람직하게는 1.5개 이상 3개 이하, 더욱 바람직하게는 2.5개 이하 함유한다.
- [0258] 알데히드 대 하나 이상의 R⁵ 치환체를 갖는 페놀의 몰 비는 바람직하게는 1.6 내지 2.5의 범위이다. 알데히드 대 폴리아민의 몰 비는 바람직하게는 1.05 내지 1.25의 범위이다. 알데히드는 바람직하게는 포름알데히드이다.
- [0259] 적합한 경화제 및 이의 제조방법에 대한 추가의 기재 사항은 GB 제1529740호 및 EP 제1 091 926호에 제공되어 있으며, 이의 관련 기재 내용은 본원에서 참조로 인용된다.
- [0260] 경화제는 또한 위에서 기재한 경화제의 하나 이상의 부가물일 수도 있다. 부가물은 (메트)아크릴레이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 모노- 및 폴리에폭사이드, 유리 모노- 및 폴리이소시아네이트, 차단된 폴리이소시아네이트 및 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직한 부가물은 모노- 및 폴리에폭사이드를 포함한다. 펜알카민 부가물, 예를 들면, 아라더(Aradur)TM 3467(제조원: Huntsman Chemicals)이 바람직하다.

- [0261] 화학식 VI의 경화제의 부가를 수행하는 방법에 대한 기재 사항은 EP 제684 268 A1호에 제공되어 있으며, 이의 관련 기재 내용은 본원에서 참조로 인용된다.
- [0262] 3급 아민은 2급 아민의 공반응을 촉진시키는 루이스 염기 촉매로서 아민 고화제 성분에 사용될 수 있다. 상기 아민 고화제 성분에 포함될 수 있는 적합한 3급 아민 화합물은 치환된 페놀 아민, 예를 들면, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 및 디메틸아미노-메틸페놀을 포함한다. 상기 아민 고화제 성분 중의 3급 아민 화합물의 비율은 통상적으로 아민 고화제 성분 중의 아민의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량% 이하이다.
- [0263] *제형:*
- [0264] 폴리에폭사이드 조성물 및 경화제는 코팅 및 실란트와 같은, 경화성 2성분 에폭시 수지 조성물을 필요로 하는 적용에 사용하기 위한 에폭시 베이스 및 고화제 조성물로서 제형화시킬 수 있다. 이러한 제형은 촉매, 텍스트로프, 용매, 충전제, 공기 방출 첨가제, 안료, 습윤 첨가제, 점착제, 가소제, 계면활성제, 분산제, 소포제, 안정제, 에폭시 촉진제, 부식 억제제, 유착제, 침강 방지제 및/또는 염료와 같은 기능적 범주에 보조 성분을 함유할 수 있다. 상기 에폭시 베이스 및/또는 고화제 조성물은 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상, 더욱 바람직하게는 3개 이상의 상기 언급한 보조 성분 기능성 범주들 중의 보조 성분을 함유한다.
- [0265] 텍스트로프는 피복 시스템에 포함시킬 수 있다. 적합한 텍스트로프는 일반적으로 예를 들면, 섬유 광물(예: 규회석), 아라미드 섬유, 입자 또는 칩(예: KEVLAR), 점토(예: 벤토나이트, 헥타라이트, 스팍타이트, 아타풀가이트), 무정형 발연 실리카(처리되지 않은 것과 표면 처리된 것 둘 다) 및 왁스(예: 폴리아미드 왁스, 수소화 피마자유)와 같은, 에폭시 피복 시스템에 적합한 것을 포함한다.
- [0266] 용매는 피복 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 약 40중량% 이하의 양으로 포함시킬 수 있고, 통상적으로 일반적으로 에폭시 피복 시스템에 적합한 것으로 고려되는 것으로부터 선택된다. 용매의 예는 알콜, 예를 들면, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 푸르푸릴 알콜 및 벤질 알콜; 방향족 탄화수소, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 나프타 용매 및 AROMATIC 100(석유 탄화수소); 케톤, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸-n-아민 케톤, 메틸 이소아민 케톤, 디아세톤 알콜 및 사이클로헥산온; 에테르 알콜, 예를 들면, 2-부톡시에탄올, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 부틸 디글리콜; 에스테르, 예를 들면, 메톡시프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 2-에톡시에틸 아세테이트; 및 이들의 혼합물이다.
- [0267] 충전제는 피복 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 약 25 내지 약 40중량% 범위의 양으로 포함시킬 수 있다. 이는 코팅을 증량시키는 기능을 하여, 이의 도포 비용을 절감시킨다. 적합한 충전제는 황산바륨, 실리카, 탄산칼슘, 산화알루미늄, 활석 등을 포함한다.
- [0268] 특정 안료 및 충전제는 항부식 특성에 유리한 영향을 미친다. 예는 알루미늄 안료, 인산아연 및 운모이다. 페인트 조성물에서, 안료 및 충전제의 총량은 코팅의 고체 용적을 기준으로 하여, 0 내지 50%의 범위, 예를 들면, 5 내지 50%, 바람직하게는 10 내지 45%, 예를 들면, 10 내지 40%일 수 있다.
- [0269] 가소제의 예는 탄화수소 수지, 프탈레이트 및 벤질 알콜이다. 하나의 바람직한 양태에서, 페인트 조성물은 가소제로서 탄화수소 수지를 포함한다.
- [0270] 제형은 에폭시 촉진제를 포함할 수 있다. 예는 치환된 페놀, 예를 들면, p-3급 부틸페놀, 노닐페놀 등이다.
- [0271] 위에서 기재한 폴리에폭사이드 조성물은 에폭시 베이스의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 1중량% 이상, 더욱 바람직하게는 5중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 10중량% 이상, 바람직하게는 100중량% 이하, 더욱 바람직하게는 60중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 30중량% 이하의 양으로 에폭시 베이스에 존재한다.
- [0272] *제형의 경화:*
- [0273] 임의로 위에서 기재한 바와 같은 에폭시 베이스로서 제형화된, 위에서 기재한 폴리에폭사이드 조성물 및 임의로 고화제 조성물로서 제형화된, 위에서 기재한 경화제는 경화성 에폭시 수지 조성물, 예를 들면, 페인트 및 실란트를 필요로 하는 적용에 사용하기 위한 키트로서 최종 사용자에게 제공될 수 있다. 경화제 성분/고화제 조성물은 에폭시 베이스와 혼합시켜 하나 이상의 경화제(B)를 포함하는 조성물/ 올리고머(A)와 혼합된 고화제 조성물/ 코팅 또는 실란트로서 사용하기 직전의 에폭시 베이스를 형성한다. 조성물은 낮은 주위 온도, 예를 들면, 15°C, 10°C, 5°C, 0°C까지에서도 경화하여 10시간 미만, 바람직하게는 8시간 미만에 지속 건조 코팅 또는 필름 형성할 수 있다. 한 양태에서, 피복 공정은 10°C 이하의 온도에서 수행하고; 또 다른 양태에서는 0°C 이하에서

수행한다. 또 다른 양태에서, 피복 공정은 약 0 내지 약 10°C의 주위 온도에서 수행한다.

- [0274] 에폭시 베이스 키트 성분은 코팅 시스템이 도포될 때까지 아민 고화제 키트 성분으로부터 분리된 상태로 둔다. 이 시점에서, 상기 아민 고화제 성분은 에폭시 성분과 혼합한다. 수득한 혼합물은 혼합시로부터 약 10분 내지 약 60분의 기간 내에 피복되는 표면에 도포한다. 상기 혼합물은 피복되는 표면에 롤링(rolling), 브러싱(brushing) 또는 분무시키고 충분한 시간 동안 경화시킬 수 있다.
- [0275] 하나 이상의 경화제의 활성 수소 당량과 하나 이상의 에폭시 수지의 에폭시 당량 사이의 비의 선택은 도포 조성물의 성능에 특정한 역할을 한다. 바람직하게는, 하나 이상의 경화제의 활성 수소 당량과 하나 이상의 에폭시 수지의 에폭시 당량 사이의 비는 20:100 내지 120:100의 범위이다. 특히 바람직한 에폭시계 결합제 시스템은 하나 이상의 경화제의 활성 수소 당량과 하나 이상의 에폭시 수지의 에폭시 당량 사이의 비가 60:100 내지 120:100, 예를 들면, 70:100 내지 110:100의 범위이다.
- [0276] 에폭시 베이스의 경화제와 폴리에폭사이드 올리고머(들) 사이의 반응은 3차원 공유 가교결합된 중합체성 네트워크를 형성한다. 3차원 공유 가교결합된 중합체성 네트워크는 바람직하게는 하나 이상의 화학식 II의 단위, 바람직하게는 복수 단위를 포함한다.
- [0277] 화학식 II
- [0278] $[(\text{Ph}(\text{X}')_z(\text{X}^1\text{R}^4)_c-\text{X})_e\text{Ph}(\text{X}')_{z'}(\text{X}^1\text{R}^4)_b-\text{X})_d\text{Ph}(\text{X}^1\text{R}^4)_a(\text{X})_y(\text{X}')_z]$
- [0279] 위의 화학식 II에서,
- [0280] X'은 각각 독립적으로 화학식 $-(\text{T})_k\text{Ph}(\text{OH})_j(\text{R}^5)$ 의 다가 그룹이고,
- [0281] T는 $(-\text{OC}(\text{R}^2)_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^3)\text{CH}_2(\text{NZ})_m\text{NCHR}^6)_k$ -이고; 화학식 II의 페닐 환에 공유 결합되고,
- [0282] Ph, X, X¹, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 위에서 기재한 바람직한 의미를 포함하여, 화학식 I에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0283] R⁵, R⁶, Z, m, k 및 j는 각각 독립적으로 화학식 VI에서와 동일한 의미를 갖고,
- [0284] a, b, c, e, y, z, z' 및 z"은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2이고,
- [0285] d는 1 또는 2이고,
- [0286] a + b + c는 1 이상, 바람직하게는 1이고,
- [0287] z + z' + z" ≥ 1이다.
- [0288] 화학식 II에서, a, b, c 및 y는 각각 독립적으로 바람직하게는 0 또는 1이고; d는 바람직하게는 1이고/이거나; e는 바람직하게는 1이다. 한 양태에서, a는 바람직하게는 1이고; z'+z"의 합은 바람직하게는 1 이상, 더욱 바람직하게는 2 이상이고/이거나; b 및 c는 각각 독립적으로, 더욱 바람직하게는 b 및 c 둘 다 바람직하게는 0이다. 또 다른 양태에서, b는 바람직하게는 1이고; z와 z"의 합은 바람직하게는 1 이상, 더욱 바람직하게는 2 이상이고/이거나; a 및 c는 각각 독립적으로, 더욱 바람직하게는 a 및 c는 둘 다 바람직하게는 0이다.
- [0289] 본 발명을 다음 실시예로 추가로 설명한다.
- [0290] *실시예*
- [0291] 본 발명에 따르는 개질된 에폭시 수지 및 비교예로서 제공된 개질되지 않은 에폭시 수지 및 알킬페놀을 함유하는 조성물을 다음의 일반 공정을 표 1에 명시된 출발 물질에 적용하여 제조한다.
- [0292] 실시예 1 내지 3
- [0293] D.E.N. 438(EEW 약 180, 분자당 에폭시 그룹 평균 약 3.6개를 갖는 에폭시 노볼락 수지. 제조원: The Dow Chemical Company) 및 4-도데실페놀을 냉각기를 갖춘 화학 반응기에 넣는다. 반응기는 질소 퍼지(purge)하에 90°C로 가열한다. 이 온도에서, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 메탄올 중의 에틸트리페닐포스포늄

아세테이트 70중량% 용액 580ppm을 촉매로서 가하고, 반응기 함유물의 온도를 190℃로 증가시키고, 이 온도에서 약 30분 동안 유지시킨다.

[0294] 이어서, 반응기 함유물을 약 100℃로 냉각시키고, 충분한 크실렌으로 희석시켜 반응기 함유물의 비휘발성 함량을 80중량%로 감소시킨다. 반응 생성물의 EEW 및 중량% 도데실 쇠 함량을 표 1에 제시한다.

[0295] 실시예 4

[0296] 에폭시 수지 당량당 3-펜타데세닐페놀(Cardanol) 0.095mol을 사용함을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 수행하였다. 반응 완료 후, 수지를 크실렌을 사용하여 80% 비휘발성 함량으로 희석하였다.

[0297] 수득한 생성물의 EEW는 231.5이고 C₁₅ 알킬 쇠 9.4중량%를 포함한다(고체 기준).

[0298] 실시예 5

[0299] D.E.N. 438 에폭시 노블락 수지 89.1중량부를 냉각기를 갖춘 반응기에 넣은 후, 산 가가 201mg KOH/g인 증류된 린씨드산 10.9부를 가하였다. (에폭시 수지 당량당 0.08mol 산) 함유물을 질소 퍼지하에 90℃로 가열하고, 그 후 에틸 트리페닐 포스포늄 아세테이트 촉매 500ppm을 가하였다. 이어서, 온도를 140℃로 증가시키고, 질소 퍼지하에 140℃에서 약 1시간 동안 미반응 린씨드산 수준이 0.1%에 이를 때까지 유지시켰다. 이어서, 반응 생성물을 약 100℃로 냉각시키고, 크실렌을 사용하여 80% 비휘발성 함량으로 희석하였다. 생성물의 EEW는 222이고, 카복실 알킬 쇠를 10.9중량% 포함한다(고체 기준).

[0300] 실시예 6

[0301] D.E.N. 438 에폭시 노블락 수지 180중량부를 냉각기를 갖춘 반응기에 넣은 후, 크실렌 45부를 가하였다. 함유물을 질소 퍼지 및 교반하에 50℃ 이하로 가열하고, 그 후 에틸 트리페닐 포스포늄 아세테이트 촉매 1000ppm을 가하였다. 1시간 이내에, 도데실머캅탄 16.2g(에폭시 수지 당량당 0.08mol)을 가한다. 발열 반응 개시 후, 냉각시켜 온도를 50 내지 60℃로 유지시킨다. 이어서, 온도를 유리 SH 수준이 검출 수준 미만으로 떨어질 때까지, 3 내지 4시간 동안 이 수준으로 유지시킨다. 이어서, 반응 생성물을 약 25℃로 냉각시키고, 크실렌을 사용하여 비휘발성 함량 80%까지 추가로 희석한다.

[0302] 수득한 생성물의 EEW는 215이고, C₁₂ 알킬 쇠 6.9중량%를 포함한다(고체 기준).

[0303] 실시예 7

[0304] 분자당 평균 3.4개의 벤젠 환을 갖는 페놀 포름알데히드 노블락 수지 77.4중량부를 냉각기를 갖춘 반응기에 넣고, EEW가 299인 C₁₂-C₁₄ 알킬 글리시딜 에테르 22.6부와 혼합한다. (페놀성 OH 당량당 에폭시 0.1mol) 함유물을 질소 퍼지하에 100℃ 이하로 가열하고, 그 후 에틸 트리페닐 포스포늄 아세테이트 촉매 1000ppm을 가하였다. 이어서, 온도를 약 190℃로 상승시키고, 190℃에서 약 60분 동안 유지시키고, 그 후 샘플을 적정하여 모든 옥시란 그룹이 반응되었는지 확인한다. 이어서, 반응 생성물을 냉각시킨다.

[0305] 생성된 개질 페놀 노블락 수지를 후속적으로 문헌[참조: Houben-Weyl handbook (1987), Vol. E 20, pages 1916-1917]에 기재된 바와 같은 통상적인 공정을 사용하여 에피클로로하이드린과 반응시킨다. 당해 반응으로 상응하는 다관능성 글리시딜 에테르가 수득된다. 당해 에폭시 수지를 크실렌을 사용하여 80% 비휘발성 함량으로 희석한다.

[0306] 수득한 생성물의 EEW는 223(고체 기준)이고, C₁₂-C₁₄ 알킬 글리시딜 에테르로부터의 지방족 측쇄 약 16중량%를 함유한다.

[0307] 실시예 8

[0308] 분자당 평균 3.4개의 벤젠 환을 갖는 페놀성 포름알데히드 노블락 수지 78.1중량부를 냉각기를 갖춘 반응기에 넣고, EEW가 240인 C₁₆ α-올레핀 에폭사이드 21.9부와 혼합한다. (페놀성 OH 당량당 에폭사이드 0.12mol) 함유물을 질소 퍼지하에 100℃ 이하로 가열하고, 이어서 에틸 트리페닐 포스포늄 아세테이트 촉매 1500ppm을 가하였다. 온도를 점진적으로 180℃로 상승시킨 다음, 약 90분 동안 일정하게 유지시키고, 그 후 샘플을 적정하여 모든 옥시란 그룹이 반응하였는지 확인한다.

[0309] 수득한 개질된 페놀 노블락을 후속적으로 실시예 7에서보다 유사한 방식으로 다관능성 글리시딜 에테르로 전환

시킨다. 에폭시 수지를 크실렌을 사용하여 80% 비휘발성 함량으로 최종적으로 희석한다.

[0310] 수득한 생성물의 EEW는 225(고체 기준)이고, C₁₆ α-올레핀 에폭사이드로부터의 지방족 측쇄 약 16중량%를 함유한다.

[0311] 실시예 9

[0312] 페놀 75.2g(0.8mol), 4-도데실페놀 52.5g(0.2mol) 및 옥살산 1g을 냉각기를 갖춘 적합한 반응기에 넣는다.

[0313] 당해 혼합물을 45% 포름알데히드 용액(0.7mol) 47.1g과 문헌[참조: Houben-Weyl handbook (1987), Vol. E 20, pages 1800-1802]에 기재된 바와 같은 통상적인 공정을 사용하여 축합시킨다.

[0314] 잔여 단량체를 진공하에 165°C에서 스트림핑시켜 제거하였다.

[0315] 수득한 노블락 공중합체 수지를 후속적으로 이전 실시예에서와 같이 통상적인 공정을 사용하여 에피클로로하이드린과 반응시킨다. 형성된 노블락 글리시딜 에테르를 크실렌을 사용하여 80% 비휘발성 함량으로 희석한다.

[0316] 수득한 생성물의 EEW는 226(고체 기준)이고, 4-도데실페놀 단량체로부터의 C₁₂ 지방족 측쇄 17.6중량%를 함유한다.

[0317] 비교예 1 내지 3

[0318] 에틸트리페닐포스포늄 산 아세테이트 촉매를 반응개 함유물에 가하지 않고, 성분들을 80°C의 온도에서 혼합하지 않음을 제외하고는, 비교예 1 내지 3을 본 발명의 실시예 1 내지 4과 동일한 방법으로 제조하였다. 촉매의 부재하에, 상기 상태하의 D.E.N. 438과 4-도데실페놀 사이의 감지할 만한 반응이 존재하지 않는다.

[0319] 따라서, 비교예 1 내지 3은 크실렌을 사용하여 80중량% 고형분으로 희석시킨, 표 1에 명시된 비율로 4-도데실페놀과 개질되지 않은 에폭시 수지의 혼합물을 함유하는 조성물을 각각 실시예 1 내지 3과 비교하여 나타낸다.

표 1

에폭시 수지 조성물 출발 물질 및 반응 생성물 특성

물질	D.E.N. 438			반응 생성물	
	중량%	4-도데실페놀 또는 3-펜타데세닐페놀 중량%	물/에폭시	EEW	C ₁₂ 알킬 또는 C ₁₅ 알케닐 중량%
실시예 1	87.2	12.8	0.10	229.6	8.3
실시예 2	81.9	18.1	0.15	255.2	11.7
실시예 3	77.2	22.8	0.20	294.5	14.7
실시예 4	86.3	13.7	0.095	231.5	9.4
비교예 1	87.2	12.8	0.10	NR*	NR*
비교예 2	81.9	18.1	0.15	NR*	NR*
비교예 3	77.2	22.8	0.20	NR*	NR*

* "NR"은 "반응하지 않음"을 의미함.

[0320]

[0321] D.E.N. 438 X 80(크실렌 중의 80중량% D.E.N. 438, 제조원: The Dow Chemical Company, 평균 EEW = 225) 및 D.E.R. 337 X 80(크실렌 중의 80중량% D.E.R. 337, 비스페놀 A 에폭시 수지, 제조원: The Dow Chemical Company, EEW = 300)을 참조 생성물로서 사용한다.

[0322] 에폭시 수지 조성물 및 고화제로 제조한 제형의 평가

[0323] 에폭시 수지 기준으로 1중량%의 안카민(Ancamine) K54 촉매(제조원: Air Products)를 혼합하고, 카돌라이트(Cardolite)TM 541V 펜알카민 고화제(제조원: Cardolite Corporation, 소재지: Newark, New Jersey, U.S.A.)를 최종 NH:에폭시 당량 비 0.85:1로 혼합하여 수득한 조성물을 경화시킴으로써 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3 각각을 제형화시켜 경화성 코팅 조성물을 제조한다.

[0324] 경화제를 각각의 피복 제형에 분산시킨 후, 각각의 피복 제형을 금속 패널 및 유리 스트립에 약 400 μ의 습윤 필름 두께로 즉시 도포한다. 건조 시간을 주위 온도에서 및 0°C에서 BK 건조 시간 기록기(SN 9.51/ Model BK3,

건조 시간 기록기, 제조원: Mickle Laboratories)를 사용하여 측정한다.

표 2

피복 제형 특성

특성	D.E.N. 438X80	D.E.R. 337X80	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
에폭시 당량당 도데실페놀 몰%	0%	0%	10%	15%	20%		10%	15%	20%
에폭시 당량당 3-펜타데세닐페 놀 몰%						9.5%			
알킬페놀			반응함	반응함	반응함	반응함	반응하 지 않음	반응하 지 않음	반응하 지 않음
23℃에서의 건조 시간*	4.1	5.3	3.4	3.4	3.4	3.4			
0℃에서의 건조 시간*	8.7	11.8	6.2	7	6.5	6.3			
23℃에서 경화된 패널의 외형**	10일 후 거칠고 점착성	투명	투명	투명	투명	투명	10일 후 거칠고 점착성	10일 후 거칠고 점착성	10일 후 거칠고 점착성
0℃에서 경화된 패널의 외형**	10일 후 거칠고 점착성	약간 흐림	아주 약간 흐림	투명	투명	투명	10일 후 거칠고 점착성	10일 후 거칠고 점착성	10일 후 거칠고 점착성
23℃에서 경화된 패널의 광택**	35%	90%	56%	79%	69%	54%	37%	66%	66%
0℃에서 경화된 패널의 광택**	22%	70%	50%	79%	95%	50%	33%	50%	44%

[0325]

[0326] 주 * : 젤 tear 중료가 측정되었다

[0327] 주 ** : 고화제를 가한 날로부터 10일 동안 각각의 조성물을 경화 및 에이징시킨 후, 광택 및 피복 외형을 각각 금속 패널 및 유리 스트립을 기본으로 하여 가지적으로 평가한다. 광택은 랑게 박사 모델 LMG 074(Dr. Lange Model LMG 074) 반사계(310369)를 사용하여 60° 광 빔 입사각에서 측정한다.

[0328] 위의 데이터는, 에폭시 노볼락 수지 D.E.N. 438X80으로 제조된 피복 제형은 실온에서 또는 0℃에서 펜알카민 고화제를 사용하여 경화시 거친 외형을 가지며, 상기 경화 필름은 10일 동안 에이징 후 점착성으로 잔존함을 보여 준다.

[0329] D.E.N. 438X80과 4-도데실페놀의 혼합물로 제조된 비교예 1 내지 3의 경화 제형은 10일 동안 에이징 후에 유사한 바람직하지 않은 감촉 및 외형을 가졌다.

[0330] 펜알카민 고화제를 사용하여 경화된 에폭시 노볼락 수지와 4-도데실페놀의 반응 생성물로 제조된 실시예 1 내지 3의 피복 제형은, 상응하는 경화 시간에서 D.E.N 438X80 또는 D.E.R. 337X80보다 실온에서 및 0℃에서의 더욱 신속한 건조 시간을 달성하여 투명한 비점착성 피막을 생성하였다. 실시예 1 내지 3은 또한 에폭시 수지와 반응한 4-도데실페놀의 mol%를 증가시킴으로써 특히 저온 경화 온도에서 광택도 개선될 수 있음을 나타낸다.

[0331] 에폭시 노볼락 수지와 3-펜타데세닐페놀(Cardanol)과의 반응 생성물로 제조한 실시예 4는, 0℃에서 경화된 패널 외형의 개선으로 인하여, 실시예 1로 수득한 것과 유사한 성능을 나타내었다.

[0332] 따라서, 본 발명에 따르는 개질된 에폭시 수지는 특히 저온 환경에서 도포시, 경화 속도 및 에폭시 피막의 표면 외형을 동시에 개선시킨다.

[0333] 본 발명의 이점은 다음을 포함한다:

[0334] 1. 10℃ 미만의 온도에서 경화하는 경우, 에폭시 성분의 펜알카민 고화제와의 더 양호한 혼화성;

[0335] 2. 펜알카민 고화제와 경화하는 경우, 개선된 무결함 표면 외형;

[0336] 3. 20℃ 미만의 온도, 특히 10℃ 미만의 온도에서의 더욱 신속한 경화 속도;

[0337] 4. 20℃ 미만의 온도, 특히 10℃ 미만의 온도에서의 더욱 신속한 고화 전개.