명세서

발명의 명칭: 첨가제 조성물 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 첨가제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 에폭시 도료용 가소제 또는 비반응성 희석제로 사용가능한 알파메틸스티렌네이티드 페놀을 포함하는 첨가제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 종래 에폭시 도료에 가소성을 부여하고 희석제 용도로 사용하기 위해 다양한 비반응성 희석제가 사용되어 왔다. 대표적인 비반응성 희석제로 노닐페놀, 도데실페놀, 옥틸페놀 등의 알킬 페놀류 화합물, 벤질 알콜, C_5-C_9의 탄화수소 레진류, 페놀과 스티렌네이티드 페놀, 알파메틸스티렌 올리고머의 혼합물 등이 있다.

[3] 이들 중 알킬 페놀류 화합물은 분자구조적, 화학적 특성 면에서 가소성이 요구되는 에폭시 도료용 첨가제 또는 계면활성제로 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 이러한 알킬 페놀류 화합물은 신장 독성 및 내분비계 교란 물질로 알려져, 현재 전세계적으로 사용이 금지되거나 그 사용범위가 점차 제한되고 있다.

[4] 또한, 노닐페놀, 도데실페놀 및 스티렌네이티드 페놀의 경우 일부 도료용 경화제(예: Polyamide경화제, Jeffamine D-230)와 혼용시 경화제 색상이 붉게 변하는 문제가 있어 투명 도료용 가소제 또는 비반응성 희석제로 사용이 어려운 문제가 있다.

[5] 이를 해결하기 위해, 종래 산 촉매의 존재 하에 페놀과 알파메틸스티렌을 반응시켜 생성되는 알파메틸스티렌네이티드 페놀 혼합물을 비반응성 희석제로 사용한 바 있으나, 이는 생성되는 혼합물의 조성비에 따라 알파메틸스티렌네이티드 화합물이 고형화(비교예 1)가 되거나, 조성비 함량의 차이에 의한OH Value값이 낮아 도료배합 시 상용성이 불량하여 도료용 가소제 또는 비반응성 희석제로 사용이 어렵다.

[6] 따라서, 본 발명에서는 종래의 노닐페놀 또는 도데실페놀 사용 시의 건조시간이나 상용 특성을 유지하면서 도료용 주제부(epoxy resin part)와 경화제부(curing agent part) 모두 혼용이 가능하고, 변색문제가 발현이 안되거나 변색문제의 발현이 상당히 지연되는 첨가제 조성물을 제조하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 종래의 노닐페놀 또는 도데실페놀을 포함하는 희석제 수준의 건조시간

또는 상용 특성을 유지하면서 도료용 주제부(epoxy resin part) 및 경화제부(curing agent part)에 모두 혼용 가능하며, 도료용 경화제와 혼용 시 발생하는 변색이 억제된 첨가제 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명의 일 측면은 페놀계 화합물 및 내열성 스티렌계 화합물이 반응하여 생성된 제1 화합물 40~100중량부; 페놀계 화합물 및 스티렌 화합물이 반응하여 생성된 제2 화합물 2~10중량부; 페놀계 화합물, 내열성 스티렌계 화합물 및 스티렌 화합물이 반응하여 생성된 제 3화합물 2~20중량부; 및 트리메틸페닐인단 및 디페닐메틸펜텐의 혼합물 2~10중량부;를 포함하는, 첨가제 조성물을 제공한다.

[9] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 화합물은 상기 페놀계 화합물 및 상기 내열성 스티렌계 화합물의 반응비가 1 : 1인 화합물 및 1 : 2인 화합물을 각각 1 : 2~4의 중량비로 포함할 수 있다.

[10] 일 실시예에 있어서, 상기 첨가제 조성물 및 아민계 화합물의 혼합물을 50℃ 조건에서 보관 시 가드너 색상 변화율이 0.5G/주 이하일 수 있다.

[11] 본 발명의 다른 일 측면은, 에폭시 수지 또는 에폭시 경화제; 및 상기 첨가제 조성물;을 포함하는, 에폭시 도료 조성물을 제공한다.

[12] 일 실시예에 있어서, 상기 에폭시 도료 조성물의 가사시간이 30분 이상일 수 있다.

[13] 본 발명의 또 다른 일 측면은, (a) 제1 산 촉매의 존재 하에, 페놀계 화합물과 내열성 스티렌계 화합물을 반응시켜 제1 생성물을 제조하는 단계; 및 (b) 제2 산 촉매의 존재 하에, 상기 제1 생성물에 상기 페놀계 화합물 1당량을 기준으로 스티렌 화합물 0.3~1당량을 추가로 반응시켜 제2 생성물을 제조하는 단계;를 포함하는, 첨가제 조성물의 제조방법을 제공한다.

[14] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 산 촉매 및 상기 제2 산 촉매가 각각 황산, *p*-톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 인산, 삼불화붕소 착화합물, 클레이, 이온 교환 수지 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[15] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 산 촉매 및 상기 제2 산 촉매가 동일하거나 상이할 수 있다.

[16] 일 실시예에 있어서, 상기 페놀계 화합물 및 상기 제1 산 촉매의 당량비가 각각 1 : 0.0001~1일 수 있다.

[17] 일 실시예에 있어서, 상기 내열성 스티렌계 화합물이 α-메틸스티렌, α-에틸스티렌, 메틸α-메틸스티렌, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[18] 일 실시예에 있어서, 상기 페놀계 화합물 1당량을 기준으로 상기 내열성 스티렌계 화합물이 0.1~3당량 반응할 수 있다.

[19] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 생성물은, 트리메틸페닐인단 및

디페닐메틸펜텐의 혼합물 1~10중량%; 큐밀페놀 30~70중량%; 디큐밀페놀 10~40중량%; 및 잔량의 페놀;을 포함할 수 있다.

[20] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 생성물은, 트리메틸페닐인단 및 디페닐메틸펜텐의 혼합물 2~10중량%; 큐밀페놀 10~50중량%; 디큐밀페놀 30~50중량%; 스티렌네이티드 페놀 2~10중량%; 및 알파메틸스티렌네이티드 페놀에 스티렌이 결합된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 2~20중량%;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[21] 본 발명의 일 측면에 따르면, 종래의 노닐페놀 또는 도데실페놀의 건조시간 또는 상용 특성을 유지하면서 도료용 주제부 및 경화제부에 모두 혼용 가능하며, 도료용 경화제와 혼용 시 발생하는 변색이 억제된 첨가제 조성물 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[22] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 첨가제 조성물의 제조 시 공정 단계를 세분화하고 각 단계의 반응물 및 촉매의 사용량을 조절하여 알파메틸스티렌네이티드 페놀을 포함하는 생성물의 조성을 일정하게 유지함으로써 재현성 및 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[23] 본 발명의 일 측면에 따른 첨가제 조성물을 에폭시 도료 등의 첨가제로 적용 시 상용성 및 가소성이 우수하고, 상기 도료의 변색방지, 내구성, 내스크래치성, 부착력 등 경화물성을 향상시킬 수 있다.

[24] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제 조성물의 제조방법을 도식화한 것이다.

[26] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제 조성물을 포함하는 에폭시 도료 조성물의 가사시간(Pot-life)을 측정한 결과를 도시한 것이다.

[27] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제 조성물을 포함하는 에폭시 도료 조성물의 가드너 색상 변화를 측정한 결과를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[28] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[29] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고

"간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[30] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0~14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50~10.49의 범위를 포함한다.

[31] 본 명세서에 사용된 용어, "당량"은 반응물 또는 촉매의 중량을 각각 그 분자량 값으로 나눈 값을 의미한다.

[32] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[33]

[34] 첨가제 조성물

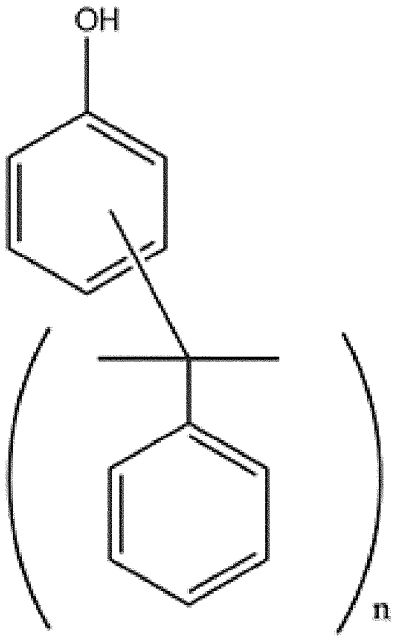
[35] 본 발명의 일 측면에 따른 첨가제 조성물은 페놀계 화합물 및 내열성 스티렌계 화합물이 반응하여 생성된 제1 화합물 40~100중량부; 페놀계 화합물 및 스티렌 화합물이 반응하여 생성된 제2 화합물 2~10중량부; 페놀계 화합물, 내열성 스티렌계 화합물 및 스티렌 화합물이 반응하여 생성된 제3 화합물 2~20중량부; 및 트리메틸페닐인단 및 디페닐메틸펜텐의 혼합물 2~10중량부;를 포함할 수 있다.

[36] 상기 제1 화합물은 페놀계 화합물 및 내열성 스티렌계 화합물의 반응비가 1 : 1인 화합물 및 1 : 2인 화합물을 각각 1 : 2~4, 바람직하게는, 1 : 3의 중량비로 포함할 수 있다.

[37] 상기 제1 화합물, 상기 제2 화합물 및 상기 제3 화합물은, 예를 들어, 각각 하기 화학식 1, 2 및 3의 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 화합물은 알파메틸스티렌네이티드 페놀일 수 있고, 상기 제2 화합물은 스티렌네이티드 페놀일 수 있다.

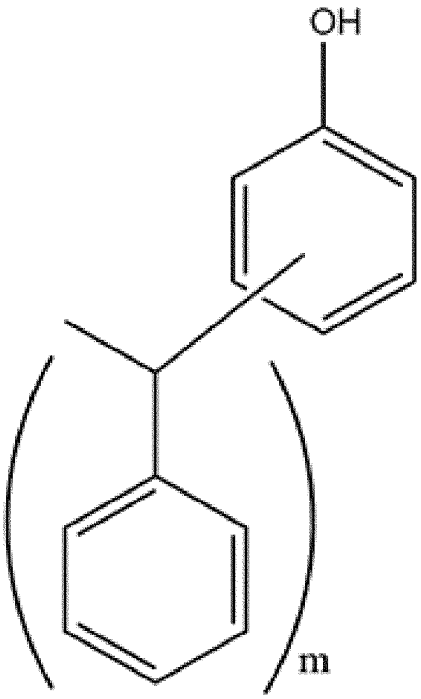
[38] [화학식 1]

[39]



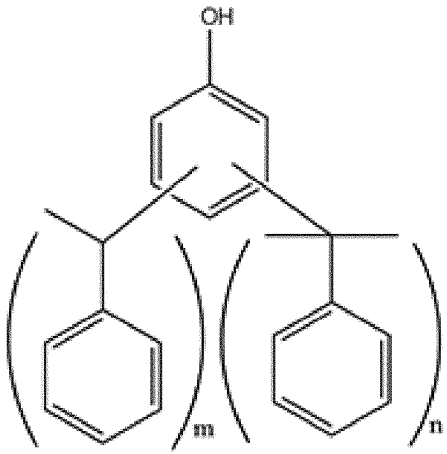
[40] [화학식 2]

[41]



[42] [화학식 3]

[43]



[44] 상기 화학식에서, n은 1 또는 2의 정수이고, m은 1 또는 2의 정수이다.

[45] 상기 첨가제 조성물은 OH Value가 150~250, 175~225 또는 180~195일 수 있다. 상기 OH Value가 150 미만이면 건조시간(상용성)이 불량하거나, 물성이 저하되어 희석제로 사용이 제한될 수 있다.

[46] 상기 첨가제 조성물은 액체일 수 있다. 상기 첨가제 조성물이 결정화된 고체이면 희석제로서 사용이 제한될 수 있다.

[47] "가드너 색상(Gardner color)"이란, 수지 또는 유지 등 투명한 액체의 색조를 측정하는 기준으로, 색상의 변화를 통해 오염, 불순물 또는 물질의 열화 등을 가늠할 수 있는 지표이다. 가드너 색상을 나타내는 가드너 지수(Gardner index)는 가드너 색상 표준(Gardner color scale)과 육안으로 비교하거나, 분광광도계(Spectrophotometer) 등으로 분석할 수 있다.

[48] 일반적인 페놀계 유도체를 포함하는 희석제 등의 첨가제는 아민계 화합물과 혼용 시 상호 반응함으로써 구조적인 변이가 발생하여 붉은색 또는 노란색의 변색이 발생한다. 이러한 변색은 상기 희석제를 투명 도료용 첨가제로 사용하기 어렵게 하는 문제점이 있다.

[49] 상기 첨가제 조성물 및 아민계 화합물의 혼합물을 50℃ 조건에서 보관 시 가드너 색상 변화율이 0.5G/주 이하일 수 있다. 상기 아민계 화합물은, 예를 들어, 제파민 D-230과 같은 폴리에테르아민 등 에폭시 수지의 경화제일 수 있다. 상기 혼합물은 상기 첨가제 조성물 및 상기 아민계 화합물이 각각 1 : 1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

[50] 종래의 노닐페놀 또는 도데실페놀을 포함하는 첨가제 조성물은 아민계 화합물과 혼합 후 50℃에서 2주가 지난 후 가드너 지수가 초기색상과 비교하여 약 3배로 증가하나, 본 발명의 첨가제 조성물은 동일한 조건에서 가드너 지수의 변화가 15% 미만으로 감소할 수 있다.

[51]

[52] 에폭시 도료 조성물

[53] 본 발명의 다른 일 측면인 에폭시 도료 조성물은, 에폭시 수지 또는 에폭시 경화제; 및 상기 첨가제 조성물;을 포함할 수 있다. 상기 에폭시 도료 조성물은 상기 에폭시 수지, 에폭시 경화제 또는 상기 첨가제 조성물 외에도 필요에 따라 다양한 물질을 첨가하여 사용할 수 있다.

[54] 2액형 에폭시 도료에 있어서, 상기 에폭시 수지를 포함하면 주제부(epoxy resin part), 상기 에폭시 경화제를 포함하면 경화제부(epoxy curing part)를 의미한다. 2액형 에폭시 도료는 상기 주제부 및 경화제부를 혼합한 후 경화가 진행될 수 있다. 상기 첨가제 조성물은 주제부, 경화제부 또는 이들 모두에 혼용할 수 있다.

[55] 상기 에폭시 도료는, 예를 들어, 400㎛ 두께로 코팅하였을 때 7.5시간 이내에 지촉건조될 수 있고, 12.5시간 이내에 고화건조될 수 있다. 이는 종래 에폭시 도료용 희석제로 사용된 노닐페놀과 유사한 수준이며, 도데실페놀에 비해 빠르게 건조될 수 있다.

[56] "가사시간(Pot-life)"은 상기 에폭시 도료 조성물의 혼합시점을 기준으로 도료로써 사용가능한 시간을 의미하며, 가사시간은 ASTM D-2471에 따라 초기 혼합시점의 점도를 기준으로 점도가 두 배가 되는 시점으로 정의된다.

[57] 상기 에폭시 도료 조성물의 가사시간은 30분 이상일 수 있다. 상기 가사시간이 너무 길거나 짧으면 상기 에폭시 도료 조성물의 실질적인 적용이 어렵다. 상기 에폭시 도료 조성물의 가사시간은 60분 이하, 50분 이하 또는 40분 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[58] 상기 첨가제 조성물을 포함하는 에폭시 도료 조성물은 기존의 노닐페놀 또는 도데실페놀을 사용한 희석제를 포함하는 경우에 비해 내마모성, 내후성, 부착성 및 저장성이 균형적으로 향상될 수 있다. 이는 상기 첨가제 조성물에 단지 알파메틸렌스티렌네이티드 페놀이 포함되었기 때문이 아닌, 각각의 화합물이 조화롭게 조성되었기 때문일 수 있다.

[59]

[60] 첨가제 조성물의 제조방법

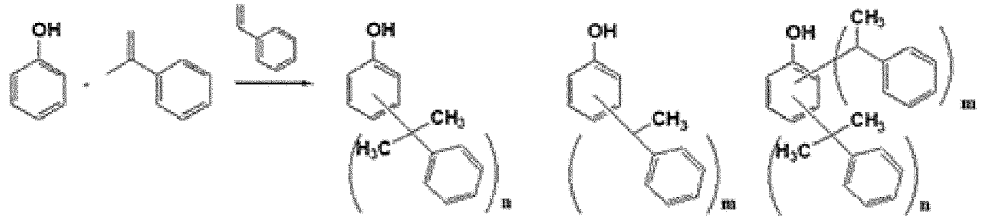
[61] 도 1은 본 발명의 첨가제 조성물의 제조방법을 도식화하여 나타낸 것이다.

[62] 도 1을 참고하면, 본 발명의 또 다른 일 측면인 첨가제 조성물의 제조방법은, (a) 제1 산 촉매의 존재 하에, 페놀계 화합물과 내열성 스티렌계 화합물을 반응시켜 제1 생성물을 제조하는 단계; 및 (b) 제2 산 촉매의 존재 하에, 상기 제1 생성물에 상기 페놀계 화합물 1당량을 기준으로 스티렌 화합물 0.3~1당량을 추가로 반응시켜 제2 생성물을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[63] 상기 (a) 및 (b) 단계 반응의 일 예시는 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[64] [반응식 1]

[65]



[66] 상기 반응식 1에서, n 은 1 또는 2의 정수이고, m은 1 또는 2의 정수이다.

[67] 상기 반응식 1을 참고하면, 산 촉매 존재 하에서 페놀 및 알파메틸스티렌이 반응하여 알파메틸스티렌네이티드 페놀이 생성될 수 있다. 상기 반응에 따라 1분자의 페놀 및 1분자의 알파메틸스티렌이 결합된 큐밀페놀, 1분자의 페놀과 2분자의 알파메틸스티렌이 결합된 디큐밀페놀, 1분자의 페놀과 1또는 2분자의 스티렌이 결합된 스티렌네이티드페놀, 알파메틸스티렌네이티드 페놀에 스티렌이 결합된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 및 미반응물을 형성할 수 있다.

[68] 상기 생성물의 비율은 반응물인 상기 페놀계 화합물, 상기 내열성 스티렌계 화합물 및 상기 스티렌 화합물의 당량비, 촉매의 종류 및 함량, 반응온도 및 반응시간에 따라 제어될 수 있다.

[69] 상기 페놀계 화합물은 단독 또는 이의 유도체와 혼합하여 사용할 수 있으며, 페놀, *o*-크레졸, *m*-크레졸, *p*-크레졸, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 2,3-크실레놀, *o*-에틸페놀, *m*-에틸페놀, *p*-에틸페놀, *p*- *tert*-부틸페놀, *p*-옥틸페놀, *m*-메톡시페놀, *p*-메톡시페놀, 3,4-다이메톡시페놀, 2-메톡시-4-메틸페놀, *m*-에톡시페놀, *p*-에톡시페놀, *m*-프로폭시페놀, *p*-프로폭시페놀, *m*-부톡시페놀, *p*-부톡시페놀, 2-메틸-4-이소프로필페놀, *o*-클로로페놀, *m*-클로로페놀, *p*-클로로페놀, 다이하이드록시바이페닐, 비스페놀A, 페닐페놀, 레졸시놀, 나프톨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[70] 상기 제1 산 촉매 및 상기 제2 산 촉매가 각각 황산, *p*-톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 인산, 삼불화붕소 착화합물, 클레이, 이온 교환 수지 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 상기 제1 산 촉매가 황산 또는 *p*-톨루엔설폰산이고 상기 제2 산 촉매가 황산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[71] 상기 제1 산 촉매 및 상기 제2 산 촉매가 동일하거나 상이할 수 있다. 특히, 상기 제1 산 촉매 및 상기 제2 산 촉매가 동일하면 별도의 촉매 추가투여 없이 지속하여 반응을 수행할 수 있다.

[72] 상기 (a) 단계의 반응은 발열반응에 해당하여 반응이 진행되면서 온도가 상승하므로, 상기 (a) 단계는 50℃ 이상, 55℃ 이상 또는 60℃ 이상이고, 200℃ 이하, 190℃ 이하, 180℃ 이하, 170℃ 이하, 160℃ 이하, 150℃ 이하, 140℃ 이하, 130℃ 이하 또는 120℃ 이하인 조건에서 수행될 수 있다. 상기 반응온도가 50℃ 미만이면 촉매의 활성이 저하되어 반응속도가 감소할 수 있고, 200℃ 초과이면

반응 중 생성물에 변색이 발생할 수 있다.

[73] 상기 내열성 스티렌계 화합물은 알파메틸스티렌, 알파에틸스티렌, 메틸알파메틸스티렌, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 알파메틸스티렌일 수 있다. 그러나, 스티렌은 상기 내열성 스티렌계 화합물에 포함되지 않는다.

[74] 상기 (a) 단계에서, 상기 페놀계 화합물 및 상기 제1 산 촉매의 당량비가 각각 1 : 0.0001~1일 수 있고, 바람직하게는, 0.001~1일 수 있다. 상기 페놀 1당량을 기준으로 상기 제1 산 촉매가 0.0001당량 미만이면 반응속도가 저하될 수 있고, 1당량 초과이면 과도한 반응성으로 인해 제1 생성물의 조성의 조절이 어려울 수 있다.

[75] 상기 (a) 단계에서, 예를 들어, 페놀 1분자와 알파메틸스티렌 1분자 간 반응에 의해 큐밀페놀이, 페놀 1분자와 알파메틸스티렌 2분자 간 반응에 의해 다이큐밀페놀이, 알파메틸스티렌 간 반응에 의해 알파메틸스티렌 이량체(AMS dimer)가, 생성될 수 있고, 그 외 미반응물이 일부 잔류하여 상기 제1 생성물이 혼합물의 형태로 존재할 수 있다.

[76] 상기 큐밀페놀은 상기 페놀의 오르소(ortho), 메타(meta), 및 파라(para) 위치에 상기 알파메틸스티렌이 결합한 *o*-큐밀페놀, *m*-큐밀페놀, 및 *p*-큐밀페놀의 혼합물로 존재할 수 있으나, 전자 공여기(EDG)인 상기 페놀의 하이드록시기에 의한 알파메틸스티렌과 페놀의 입체적 요인에 의해 *p*-큐밀페놀이 우세하게 생성될 수 있다.

[77] 또한, 상기 알파메틸스티렌 2분자 간 반응이 진행되어 결합 위치에 따라 알파메틸스티렌 이량체(AMS dimer)가 생성될 수 있고, 구체적으로, 트리메틸페닐인단(TMPI)과 디페닐메틸펜텐이 4-메틸-2,4-디페닐-1-펜텐 및 4-메틸-2,4-디페닐-2-펜텐의 혼합물일 수 있다.

[78] 구체적으로, 상기 제1 생성물이 상기 트리메틸페닐인단(TMPI)과 디페닐메틸펜텐(DMP)의 혼합물 1~10중량%, 큐밀페놀 30~70중량%, 디큐밀페놀 10~40중량% 및 잔량의 페놀계 화합물을 포함할 수 있다

[79] 상기 (b) 단계에서는, 제2 산 촉매의 존재 하에서, 상기 제1 생성물에 상기 페놀계 화합물 1당량에 대해 스티렌 화합물 0.3~1당량, 바람직하게는, 0.3~0.8당량을 추가로 반응시켜 제2 생성물을 제조할 수 있다.

[80] 상기 스티렌 화합물을 미반응 잔류 페놀계 화합물 및 상기 제1 생성물과 추가로 반응시킴으로써, 상기 제2 생성물이, 예를 들어, 큐밀페놀, 디큐밀페놀, 알파메틸스티렌 이량체(AMS dimer), 스티렌네이티드페놀 화합물 및 알파메틸스티렌네이티드에 스티렌이 결합된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 혼합물의 형태로 존재할 수 있다.

[81] 상기 (b) 단계 또한 발열반응에 해당하여 반응이 진행되는 동안 온도가 증가하므로 70℃ 이상, 75℃ 이상, 80℃ 이상 또는 85℃ 이상이고, 150℃ 이하, 140℃ 이하, 130℃ 이하, 120℃ 이하, 110℃ 이하, 또는 100℃ 이하의

반응온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 90℃의 반응온도에서 수행될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[82] 한편, 상기 페놀계 화합물 및 상기 제2 산 촉매의 당량비가 각각 1 : 0.0001~0.1일 수 있다. 또한 상기 제1 산 촉매와 제2 산 촉매가 동일할 수 있으며, 바람직하게는, 동일한 황산 촉매를 사용하여 (b) 단계에서 촉매를 추가투입 없이도 반응을 진행시킬 수 있다.

[83] 상기 페놀 1당량에 대해 상기 (a) 단계에서 반응하는 내열성 스티렌계 화합물의 총량은 0.1~3당량일 수 있고, 상기 (b) 단계에서 추가로 투입되는 상기 스티렌 화합물이 상기 페놀계 화합물 1당량을 기준으로 0.3~1당량일 수 있다.

[84] 상기 (b) 단계에서 추가로 투입되는 상기 스티렌 화합물이 0.3당량 미만이면 최종제품이 고형화되어 비반응성 희석제로서 상용성이 저하될 수 있고, 1당량 초과이면 스티렌네이티드 페놀 함량이 증가함에 따라 최종 생성물의 물성변화 및 에폭시 경화제부(예 Jeffamine D-230)와 혼용 시 경화제부 변색이 발생하거나 도료의 상용성이 저하될 수 있다.

[85] 상기 내열성 스티렌계 화합물이 상기 제1 생성물과 반응할 수 있다. 예를 들어, 알파메틸스티렌이 큐밀페놀과 반응하여 디큐밀페놀이 생성될 수 있다. 구체적으로, 상기 알파메틸스티렌이 *p*-큐밀페놀과 반응하여 2,4-디큐밀페놀이 생성될 수 있고, *o*-큐밀페놀과 반응하여 2,6-디큐밀페놀이 생성될 수 있다.

[86] 또한, 상기 스티렌 화합물이 상기 제1 생성물 중 미반응 페놀계 화합물과 반응하여 스티렌네이티드 페놀을 생성할 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 스티렌네이티드 페놀은 페놀 1분자에 스티렌 1분자가 결합된 모노스티렌네이티드 페놀 (2-(1-페닐-에틸)페놀, 4-(1-페닐-에틸)페놀] 이성질체와 페놀 1분자에 스티렌 2분자가 결합된 다이-스티렌네이티드 페놀(2,4-디-(1-페닐-에틸)페놀, 2,6-디-(1-페닐-에틸)페놀)이 생성될 수 있다.

[87] 또한 상기 스티렌 화합물이 제1 생성물 중 큐밀페놀, 다이큐밀페놀과 반응하여 알파메틸스티렌네이티드 페놀 혼합물을 생성될 수 있다.

[88] 구체적으로, 상기 제2 생성물이 트리메틸페닐인단 및 디페닐메틸펜텐의 혼합물 2~10중량%; 큐밀페놀 10~50중량%; 디큐밀페놀 30~50중량%; 스티렌네이티드 페놀 2~10중량%; 및 알파메틸스티렌네이티드 페놀에 스티렌이 결합된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 2~20중량%;를 포함할 수 있다.

[89] 상기 제2 생성물의 조성비에 따라 상기 첨가제 조성물의 점도 및 결정화 여부, 에폭시 경화제부 혼용 시 변색 진행 등의 차이를 보이며, 이는 도료물성의 차이를 야기한다.

[90] 상기 큐밀페놀 및 상기 디큐밀페놀의 함량이 상기 범위 내로 존재하는 경우, 에폭시 도료의 경화 시 부착력을 향상시킬 수 있으며, 에폭시 경화제부 혼용 시 변색방지 및 지연 효과가 있다. 하지만 반대로 상기 범위를 벗어나면 조성물의 고형화로 인하여 가소성 및 희석제 용도의 상용성이 떨어지게 된다.

[91] 상기 모노-스티렌네이티드 페놀(Mono-Styrenated phenol, MPS) 과

다이-스티렌네이티드 페놀(di-Styrenated phenol)의 함량이 상기 범위 내로 존재하는 경우, 에폭시 도료 조성물의 가소성 및 경화 시 부착력이 향상될 수 있다. 또한 에폭시 경화물성 중 가소성 및 유연성이 향상될 수 있다. 그러나, 상기 범위를 벗어나면 경화제부 혼용 시 변색을 유발하여 투명 도료용 에폭시 코팅분야에 적용이 어려울 수 있다.

[92] 상기 제2 생성물에 염기성 수용액을 가하여 중화반응을 수행한 뒤, 생성된 용액을 감압농축하여 수분과 잔분 화합물을 제거하고, 여과필터를 사용하여 중화염을 제거함으로써 최종적으로 정제된 첨가제 조성물을 수득할 수 있다.

[93] 상기 염기성 수용액은 탄산나트륨 수용액, 탄산칼륨 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 온화한 조건에서 중화반응을 수행시킬 수 있는 것이라면 어느 것이든 사용될 수 있다.

[94] 이와 같이, 상기 첨가제 조성물은 에폭시 도료에 혼용됨으로써 기존의 노닐페놀이나 도데실페놀 같은 알킬페놀 희석제 조성물을 대체하여 사용될 수 있고, 특히 에폭시 경화제부 혼용 시 변색발현이 없거나 지연되는 장점이 있어 투명 도료분야에 적용가능하며, 도료의 상용성 또한 향상될 수 있다.

[95] 상기 발명에 의한 혼합물은 에폭시 도료의 주제부 및 경화제부에 모두 사용될 수 있으며, 혼용 비율은 제품의 물리적 성질을 고려하여 1중량% 이상, 5중량% 이상, 10중량% 이상, 15중량% 이상 또는 20중량% 이상이고, 50중량% 이하, 45중량% 이하, 40중량% 이하, 35중량% 이하 또는 30중량% 이하인 범위 내에서 사용될 수 있다.

[96] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[97]

[98] 실시예

[99] 페놀(100g, 1eq)에 황산 촉매(0.135g, 0.0013eq)를 투입하고, 알파메틸스티렌(138g, 1.1eq)을 70℃에서 90℃로 증가할 때까지 120분 동안 적가하였다. 알파메틸스티렌의 적가가 완료된 후, 동일한 온도에서 1시간 동안 반응을 더 진행시켰다. 기체 크로마토그래피(Gas chromatography, GC) 분석한 결과, 트리메틸페닐인단(TMPI)과 디페닐메틸펜텐(DMP)의 혼합물 5.06%, 큐밀페놀 63.28%, 디큐밀페놀25.4% 비율로 생성됨을 확인하였다.

[100] 이후, 동일한 온도에서 스티렌(66.4g, 0.6eq)을 추가로 60분 동안 적가하였다. 스티렌의 적가가 완료된 후, 동일한 온도에서 1시간 동안 반응을 더 진행시킴으로써 알파메틸스티렌네이티드 페놀 혼합 용액을 수득하였다. 수득된 용액에 탄산수소나트륨(0.116g, 0.0013eq)을 증류수에 용해시켜 80℃에서

첨가하면서 60분 동안 중화시켰다. 생성된 용액을 감압농축을 통해 수분 및 잔분 화합물을 제거한 후 여과필터를 사용하여 중화염을 제거함으로써 정제된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 조성물을 수득하였다. 수득된 조성물을 GC분석한 결과, 트리메틸페닐인단(TMPI)과 디페닐메틸펜텐(DMP)의 혼합물 3.35%, 큐밀페놀 24.47%, 디큐밀페놀 47.89%, 스티렌네이티드 페놀 4.42% 및 알파메틸스티렌네이티드 페놀에 스티렌이 결합된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 12.3% 비율로 생성됨을 확인하였다

[101]

[102] 비교예 1

[103] 페놀(100g, 1eq)에 황산 촉매(0.250g, 0.0024eq)를 투입하고, 알파메틸스티렌(175.8g, 1.4eq)을 70℃에서 120분 동안 적가하여 90℃까지 반응온도가 증가하였다. 알파메틸스티렌의 적가가 완료된 후, 동일한 온도에서 1시간 동안 반응을 더 진행시킨 후, 탄산수소나트륨(0.214g, 0.0024eq)을 증류수에 용해시켜 80℃에서 첨가하면서 60분 동안 중화시켰다. 생성된 용액을 감압농축을 통해 수분과 잔분 화합물을 제거한 후 여과필터를 사용하여 중화염을 제거함으로써 정제된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 조성물을 수득하였다. 수득된 조성물을 GC분석한 결과, 페놀 2.10%, 트리메틸페닐인단(TMPI)과 디페닐메틸펜텐(DMP)의 혼합물 4.02%, 큐밀페놀 49.59%, 디큐밀페놀 36.72% 비율로 생성됨을 확인하였다

[104]

[105] 비교예 2

[106] 페놀(100g, 1eq)에 황산 촉매(0.188g, 0.0018eq)를 투입하고, 알파메틸스티렌(276.3g, 2.2eq)을 130℃에서 120분간 적가하여 반응온도가140℃까지 증가하였다. 알파메틸스티렌의 적가가 완료된 후, 동일한 온도에서 1시간 동안 반응을 더 진행시킨 후, 탄산수소나트륨(0.161g, 0.0018eq)을 증류수에 용해시켜 80℃에서 첨가하면서 60분 동안 중화시켰다. 생성된 용액을 감압농축을 통해 수분과 잔분 화합물을 제거한 후 여과필터를 사용하여 중화염을 제거함으로써 정제된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 조성물을 수득하였다. 수득된 조성물을 GC분석한 결과, 트리메틸페닐인단(TMPI)과 디페닐메틸펜텐(DMP)의 혼합물 6.85%, 큐밀페놀 20.38%, 디큐밀페놀 49.17% 비율로 생성됨을 확인하였다

[107]

[108] 비교예 3

[109] 반응기에 페놀(300g, 1eq), 인산(H_3PO_4) 촉매(1.876g, 0.006eq)를 넣고 140℃로 가열한 다음, 스티렌(381.6g, 1.15eq)을 120분간 적가하였다. 스티렌이 적가됨에 따라 반응온도가 140℃에서 170℃로 상승하였다. 스티렌을 적가한 후 동일 반응온도에서 1시간 더 반응시켰다. 미반응물을 제거하기 위해 반응온도를 110℃로 낮추고 반응물에 황산(H_2SO_4) 촉매(0.05g, 인산 촉매 대비 2~10

중량%)를 첨가하였다. 황산이 첨가됨에 따라 반응온도가 125℃까지 상승하였고, 그 상태로 30분간 더 반응시켰다. 반응물의 온도를 80℃로 냉각시키고, 여기에 탄산나트륨 수용액을 상기 황산 촉매와 동일한 당량비로 첨가하여 30분간 중화시켰다. 감압농축 및 여과필터를 이용하여 생성된 중화염을 제거함으로써 스티렌네이티드 페놀 조성물을 수득하였다. 수득된 혼합물을 GC분석한 결과, 모노스티렌네이티드 페놀(MSP)의 함량이 스티렌네이티드 페놀의 전체 중량을 기준으로 67 중량%임을 확인하였다.

[110]

[111] 실험예 1

[112] 상기 실시예 및 비교예 1~3에 따라 제조된 조성물의 분석결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[113] [표1]

분류	OH value	점도 (cps@25℃)	형상	경화제(D-230) 1:1 중량% 혼용시 변색유무
실시예	184	3667	액체	X
비교예 1	201	2225	결정	X
비교예 2	140	2800	액체	X
비교예 3	258	500	액체	O

[114]

[115] 제조예 및 비교제조예

[116] 에폭시 수지용 희석제는 변색방지 및 내구성을 요구되며, 종래에는 도데실페놀이 에폭시 수지용 희석제 또는 개질제로 사용되었다. 에폭시 도료 조성물은 주제부와 경화제부로 분류된 2액형 도료로, 본 제조예에서는 첨가제를 주제부에 적용하였다.

[117] 상기 실시예에 따라 제조된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 조성물을 종래 에폭시 수지용 희석제로 사용된 노닐페놀 및 도데실페놀과 비교분석하기 위해 주제부를 제조하였다. 에폭시 수지로는 금호피앤비화학 社의 KER-828을 사용하였고, 구체적인 배합 비율을 하기 표 2에 나타내었다.

[118]

[표2]

구분	제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 2
에폭시 수지	47.57%	47.57%	47.57%
희석제	실시예, 5%	도데실페놀, 5%	노닐페놀, 5%
벤질알코올	4.7%	4.7%	4.7%
이산화규소	28.5%	28.5%	28.5%
이산화티타늄	14.2%	14.2%	14.2%
카본블랙	0.03%	0.03%	0.03%

[119] (단위: 중량%)

[120] 상기 주제부와 혼합하여 사용할 경화제부의 배합 비율을 하기 표 3에 나타내었다.

[121] [표3]

구분	함량
제파민 D-230	95%
DMP-30	5%

[122] (단위: 중량%)

[123] -제파민 D-230은 헌츠만(Huntsman) 社의 폴리에테르아민 경화제 제품임

[124] 상기 주제부 및 경화제부를 중량비로 100(주제부) : 16.89(경화제부)의 비율로 혼합하여 에폭시 도료 조성물을 제조하였다.

[125] 추가적으로, 저장성능 평가를 위해 상기 희석제 및 경화제를 중량비로 1 : 1의 비율로 혼합하여 에폭시 도료 조성물을 제조하였고, 배합 비율은 하기 표 4에 나타내었다.

[126] [표4]

구분	제조예 2	비교제조예 3	비교제조예 4
희석제	실시예 50g	도데실페놀 50g	노닐페놀 50g
경화제	제파민 D-230 50g	제파민 D-230 50g	제파민 D-230 50g

[127] 상기 경화제는 바닥재용 에폭시 수지계 도료용 경화제 중 가장 범용적으로 사용되는 것이다. 상기 제조예 2, 비교제조예 3 및 4는 25℃에서 교반기를 사용하여 30분간 충분히 교반하여 제조하였다.

[128]

[129] 실험예 2: 에폭시 도료 조성물의 건조시간(Drying time) 측정

[130] 상기 제조예 및 비교제조예의 에폭시 도료 조성물은 주제부와 경화제부의 혼합 시 주제부에 포함된 에폭시 수지와 경화제부의 아민이 반응하여

가교반응(Crosslinking reaction)을 함으로써 건조되었다.

[131] Elcometer社의 BK-Drying time recorder를 사용하여 상기 에폭시 도료 조성물의 건조시간을 평가하였고, 결과는 하기 표 5에 나타내었다. 상기 평가는 25℃에서 두께가 400㎛인 도막이 건조될 때까지 걸린 시간을 측정하였다.

[132] [표5]

구분	제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 2
지촉건조	7.5시간	7.5시간	7시간
고화건조	12.5시간	14.5시간	12시간

[133] 상기 표 5를 참고하면, 종래의 도데실페놀을 희석제로 사용한 비교제조예 1의 고화건조가 가장 늦음을 확인할 수 있다. 희석제로 알파스티렌네이티드 페놀을 사용한 제조예 1 및 노닐페놀을 사용한 비교제조예 2는 비교제조예에 비해 고화건조에 걸린 시간이 각각 14~17% 가량 단축되었음을 확인하였다.

[134]

[135] 실험예 3: 에폭시 도료 조성물의 가사시간(Pot-life) 및 반응속도 측정

[136] 가사시간은 에폭시 도료 조성물의 혼합시점을 기준으로 도료로써 사용가능한 시간을 의미하며, 가사시간은 ASTM D-2471에 따라 초기 혼합시점의 점도를 기준으로 점도가 두배가 되는 시점으로 정의된다.

[137] 반응속도는 점도의 변화를 측정하여 혼합시점을 기준으로 매 20분마다 기록한 그래프로부터 계산하였다. 그래프의 기울기는 반응속도에 비례하며, 반응속도가 빠를수록 기울기 값이 커진다.

[138] 25℃에서 Sheen社의 Cone and plate 점도계를 사용하여 점도를 측정하였고, 측정결과는 하기 표 6 및 도 2에 나타내었다.

[139] [표6]

구분	제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 2
가사시간	35분	30분	28분

[140] 상기 표 6을 참고하면, 종래의 도데실페놀 또는 노닐페놀을 희석제로 사용한 비교제조예, 2와 비교하여 상기 실시예의 알파스티렌네이티드 페놀을 사용한 제조예 1의 에폭시 도료 조성물의 가사시간이 약 20% 향상되었음을 확인할 수 있다.

[141] 도 2의 가로축은 시간(단위: 분)이고, 세로축은 점도(단위: centipoise)를 나타낸다. 도 2를 참고하면, 초반의 점도변화 기울기(반응속도)는 유사하나, 40분을 지난 이후로 차이가 발생한다. 비교제조예 2가 기울기가 가장 크고, 제조예 1 및 비교제조예 1은 유사한 기울기를 나타내었다.

[142]

[143] 실험예 4: 에폭시 도료 조성물의 내마모성 평가

[144] 내마모성은 상기 에폭시 도료 조성물을 바닥재에 적용 시 중요한 기계적 물성으로, 내구성을 나타내는 척도 중 하나이다. 상기 내마모성을 측정하기 위해 ASTM D4090(Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by the taber abraser)에 따라 충분히 경화된 도료에 인위적으로 마찰환경을 조성하여 도료의 마모에 대한 내성을 측정하였다. 시험 전 제조된 시편을 25℃에서 1주일간 경화시킨 후 초기 무게를 0.1mg단위까지 측정가능한 정밀 저울을 사용하여 측정 및 기록해두고 시험완료 후의 무게를 동일한 저울을 사용하여 측정한 후 무게 감소량을 기록하였다. 시험조건은 25℃에서 Taber 社의 Taber abrasion tester를 사용하여 500g의 무게추 2개를 인가한 후 CS-17 Wheel을 1000cycle 회전시켰고, 평가 결과는 하기 표 7에 나타내었다.

[145] [표7]

구분	제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 2
무게감소량	70mg	96mg	95mg

[146] 상기 표 7을 참고하면, 무게감소량이 각각 96mg, 95mg인 비교제조예 1 및 2에 비해, 제조예 1은 70mg으로 가장 낮은 무게감소량을 나타내어 내마모성이 가장 우수하였다.

[147]

[148] 실험예 5: 에폭시 도료 조성물의 내후성 평가

[149] 상기 에폭시 도료 조성물에 인위적인 자외선을 인가하여 도료의 광택변화를 측정하여 내후성을 평가하였다. 시험에 사용된 장비는 Q-Lab의 QUV장치를 사용하였으며, 광택 측정장비는 Elcometer 社의 Tri-angle gloss meter를 사용하여 측정하였다. 시험 전 제작된 시편을 25℃에서 1주일간 경화시킨 후 초기의 광택을 측정하여 기록하였으며 시험장비에 투입 후 QUV-A를 인가하여 10시간 단위로 총 40시간 동안의 광택 값의 변화를 기록하여 하기 표 8에 나타내었다.

[150] [표8]

구분	제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 2
초기광택	98	94	95
10시간	85.9	82.6	82.3
20시간	73.2	69.1	67.6
30시간	57.6	48.6	47.1
40시간	39.2	24.4	23.8
광택감소율	60%	74%	75%

[151] 상기 표 8을 참고하면, 초기광택 값은 제조예 1이 가장 우수하였으며, 비교제조예 1 및 2는 다소 낮은 초기광택 값을 나타내었다. 40시간이 경과한

후의 광택 감소율은 제조예 1이 60% 감소로 가장 낮았고, 비교제조예 1 및 2는 74% 이상의 높은 광택감소율을 나타내어 제조예 1의 내후성이 가장 우수함을 확인할 수 있다.

[152]

[153] 실험예 6: 에폭시 도료 조성물의 부착성능 평가

[154] 부착성능은 모든 도료에 있어 가장 기본이 되는 물성으로, 피도체의 보호 성능 및 도료 자체의 기계적 물성에 대한 기준이 된다. 경화된 도료는 피도체와 물리화학적인 결합을 통해 부착되며, 부착성능은 피도체와 경화된 도료 간의 부착성능과 경화된 도료 자체의 응집력에 따라 결정된다.

[155] ASTM D4541(Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers)에 따라 부착성능을 평가하였다. 길이 100mm 폭 100mm 두께 2mm의 탄소강(Carbon steel)을 용매세척한 후 샌드페이퍼로 600번 전처리하였으며 도료를 2mm두께로 도장하여 시편을 준비하였다. 상기 시편을 25℃에서 1주일간 경화시킨 후 Elcometer 社의 Elcometer 108 hydraulic dolly tester의 수레를 Henkel社의 Loctite 401접착제로 부착하여 준비하였으며 4시간 이상 경과 후 탈착시켜 부착력 및 박리양상을 기록하였다. 시험은 동일한 방법으로 2회 실시하였으며 시험결과는 하기 표 9에 나타내었다.

[156] [표9]

회차	구분	제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 2
1회	부착력	12MPa	10MPa	13MPa
	박리양상	100% Glue failure	40% Adhesion failure60% Glue failure	20% Adhesion failure80% Glue failure
2회	부착력	12MPa	10MPa	12.5MPa
	박리양상	100% Glue failure	40% Adhesion failure60% Glue failure	80% Adhesion failure20% Glue failure

[157] 상기 표 9를 참고하면, 비교제조예 1 및 2 모두 피도체의 표면과 경화된 도료 사이의 박리인 계면파괴(Adhesion failure)가 나타났으며 제조예 1에서는 계면파괴가 나타나지 않아 부착성능이 가장 우수하였다.

[158] 부착력이 10Mpa인 비교제조예 1에 비해 제조예 1 및 비교제조예 2은 12MPa, 13MPa로 우수한 부착력을 나타내었다.

[159]

[160] 실험예 7: 에폭시 도료 조성물의 저장성능 평가

[161] 일반적인 페놀계 유도체 희석제의 경우에는 에폭시 도료용 경화제로 사용되는 아민계 화합물과의 반응을 통해 구조적인 변이가 발생하여 붉은색 또는

노란색으로 변색이 발생한다. 본 발명에서 제조한 알파스티렌네이티드 페놀의 변색 여부를 평가하기 위해 희석제 및 경화제를 혼합하여 제조예 2, 비교제조예 3 및 4의 에폭시 도료용 조성물을 제조하였다.

[162] 상기 제조예 2, 비교제조예 3 및 4를 제조 직후 가드너 색상을 측정 및 기록하였으며, 이후 유리밀폐용기에 담아 50℃의 오븐에 보관하여 2일 단위로 가드너 색상을 측정 및 기록하였다. 가드너 색상은 Nippon Denshoku 社의 OME-2000를 사용하여 측정되었으며, 시험결과는 하기 표 10 및 도 3에 나타내었다.

[163] [표10]

분류	초기색상 (G)	2주 후 색상 (G)
제조예 2	0.3	0.5
비교제조예 3	0.7	2.0
비교제조예 4	0.6	2.0

[164] 도 3의 가로축은 시간(단위: 일)이고, 세로축은 가드너 지수(Gardner index)이다. 상기 표 10 및 도 3을 참고하면, 일반적인 페놀계 유도체 희석제의 변색 양상을 보인 비교제조예 3 및 4에 비해, 제조예 2의 변색 정도가 가장 낮아 저장안정성이 우수함을 확인할 수 있다.

[165] 희석제에 경화제를 혼합한 후 상온에서 2주가 지난 후 비교제조예 3 및 4는 초기색상에 비해 노란색으로 변화하였음을 육안으로 확인 가능하나, 제조예 2의 경우 육안으로 초기색상과 차이를 확인하기 어렵다.

[166] 이와 같이, 상기 실시예에 따라 제조된 알파메틸스티렌네이티드 페놀 조성물의 경우 비교예 1~3 또는 노닐페놀, 도데실페놀 등 종래의 비반응성 희석제로 사용되는 물질에 비하여 에폭시 도료 주제부, 경화제부 혼용 시 상용성 및 가소성을 향상시킬 수 있으며, 저장안정성 또한 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[167] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[168] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

[청구항 1] 페놀계 화합물 및 내열성 스티렌계 화합물이 반응하여 생성된 제1 화합물 40~100중량부;
페놀계 화합물 및 스티렌 화합물이 반응하여 생성된 제2 화합물 2~10중량부;
페놀계 화합물, 내열성 스티렌계 화합물 및 스티렌 화합물이 반응하여 생성된 제3 화합물 2~20중량부; 및
트리메틸페닐인단 및 디페닐메틸펜텐의 혼합물 2~10중량부;를 포함하는, 첨가제 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 화합물은 상기 페놀계 화합물 및 상기 내열성 스티렌계 화합물의 반응비가 1 : 1인 화합물 및 1 : 2인 화합물을 각각 1 : 2~4의 중량비로 포함하는, 첨가제 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 첨가제 조성물 및 아민계 화합물의 혼합물을 50℃ 조건에서 보관 시 가드너 색상 변화율이 0.5G/주 이하인, 첨가제 조성물.

[청구항 4] 에폭시 수지 또는 에폭시 경화제; 및
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 첨가제 조성물;을 포함하는, 에폭시 도료 조성물.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 에폭시 도료 조성물의 가사시간이 30분 이상인, 에폭시 도료 조성물.

[청구항 6] (a) 제1 산 촉매의 존재 하에, 페놀계 화합물과 내열성 스티렌계 화합물을 반응시켜 제1 생성물을 제조하는 단계; 및
(b) 제2 산 촉매의 존재 하에, 상기 제1 생성물에 상기 페놀계 화합물 1당량을 기준으로 스티렌 화합물 0.3~1당량을 추가로 반응시켜 제2 생성물을 제조하는 단계;를 포함하는, 첨가제 조성물의 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 제1 산 촉매 및 상기 제2 산 촉매가 각각 황산, *p*-톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 인산, 삼불화붕소 착화합물, 클레이, 이온 교환 수지 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 첨가제 조성물의 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 제1 산 촉매 및 상기 제2 산 촉매가 동일하거나 상이한, 첨가제 조성물의 제조방법.

[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 페놀계 화합물 및 상기 제1 산 촉매의 당량비가 각각 1 : 0.0001~1인, 첨가제 조성물의 제조방법.

[청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 내열성 스티렌계 화합물이 α-메틸스티렌, α-에틸스티렌,
메틸α-메틸스티렌, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서
선택된 하나인, 첨가제 조성물의 제조방법.

[청구항 11] 제6항에 있어서,
상기 페놀계 화합물 1당량을 기준으로 상기 내열성 스티렌계 화합물이
0.1~3당량 반응하는, 첨가제 조성물의 제조방법.

[청구항 12] 제6항에 있어서,
상기 제1 생성물은,
트리메틸페닐인단 및 디페닐메틸펜텐의 혼합물 1~10중량%;
큐밀페놀 30~70중량%;
디큐밀페놀 10~40중량%; 및
잔량의 페놀;을 포함하는, 첨가제 조성물의 제조방법.

[청구항 13] 제6항에 있어서,
상기 제2 생성물은,
트리메틸페닐인단 및 디페닐메틸펜텐의 혼합물 2~10중량%;
큐밀페놀 10~50중량%;
디큐밀페놀 30~50중량%;
스티렌네이티드 페놀 2~10중량%; 및
알파메틸스티렌네이티드 페놀에 스티렌이 결합된
알파메틸스티렌네이티드 페놀 2~20중량%;를 포함하는, 첨가제 조성물의
제조방법.