(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0016217
(43) 공개일자 2019년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/02 (2006.01) *C08G 75/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/024 (2013.01)
C08G 75/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0100128
(22) 출원일자 2017년08월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤효재
서울특별시 성북구 동소문로15길 99, 118동 402호
강서현
서울특별시 성북구 지봉로23길 13-15
(74) 대리인
정은열

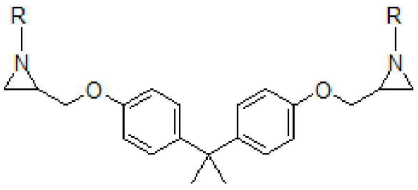
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **아지리딘 유도체를 포함하는 이관능성 열경화성 수지**

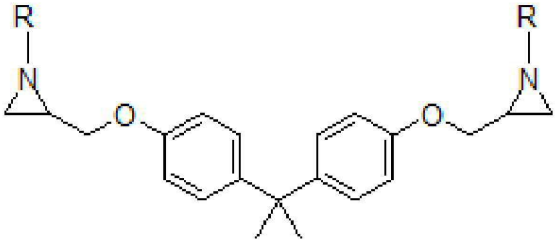
(57) 요 약

본 발명은 하기 [화학식 Ⅰ]로 표시되는 아지리딘 유도체를 포함하는 이관능성 열경화성 수지에 관한 것으로서, 경화속도가 빠르고, 낮은 에너지 조건에서도 높은 경화도를 가지며, 아지리딘에 도입되는 치환기를 조절하여 다양한 기질에 대해서 선택적인 반응성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[화학식 Ⅰ]



대 표 도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1A02937504

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인기초연구지원-기본(SGER)

연구과제명 Chemical-free, Moisture-induced, Piezo-chemical 헤테로고리화합물 개환반응 및 이를 통한 신개념 표면 물성 제어 방법론 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

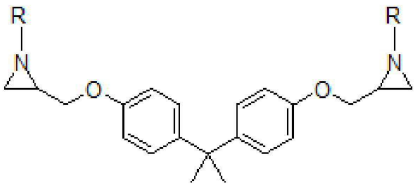
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 Ⅰ]로 표시되는 열경화성 수지:

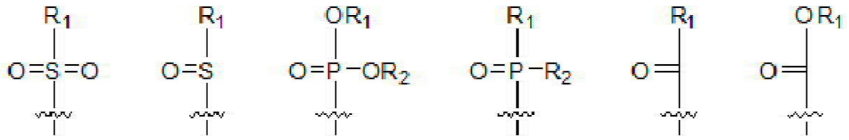
[화학식 Ⅰ]



상기 [화학식 Ⅰ]에서,

R은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[구조식 1]



상기 [구조식 1]에서,

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐기, 니트릴기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

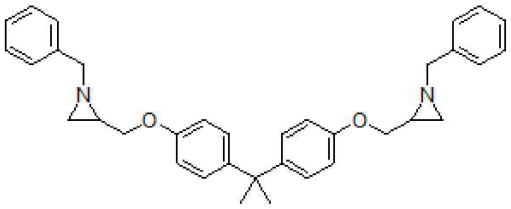
상기 치환 또는 비치환이란 상기 R, R_1 및 R_2가 각각 독립적으로 중수소, 할로겐기, 니트릴기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며, 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미하는 열경화성 수지.

청구항 3

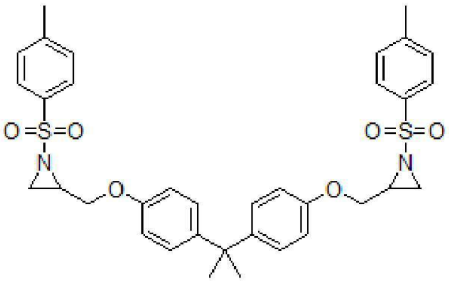
제1항에 있어서,

상기 [화학식 Ⅰ]은 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지:

[화학식 1]



[화학식 2]



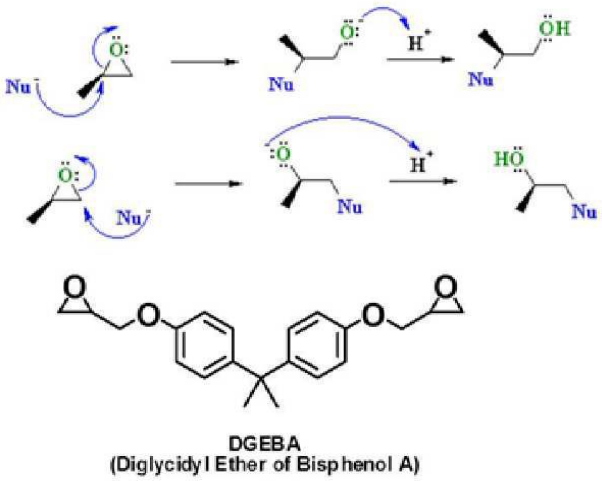
발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아지리딘 유도체를 포함하는 이관능성 열경화성 수지에 관한 것으로서, 경화속도가 빠르고, 경화제에 대한 기질 선택성을 가지면서, 낮은 에너지 조건에서도 높은 경화도를 갖는 이관능성 열경화성 수지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 가장 흔히 사용되는 삼각고리 헤테로고리화합물인 에폭사이드(Epoxide)의 경우 아래에서 보는 바와 같이, 상당한 ring strain으로 인하여 개환반응이 용이하여, 에폭사이드 작용기를 포함하는 비스페놀형 수지인 DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A)가 현재 고분자 에폭시 산업에서 가장 흔히 쓰이는 수지이다.



[0003]

[0004] 그러나, 현재 산업에서 가장 흔히 사용되는 에폭시 수지의 경우 경화속도가 느리고, 저온에 경화 정도가 낮으며, 경화제에 대한 기질 선택성이 매우 낮다는 문제점이 있다.

[0005] 따라서, 기존 에폭시 기반 코팅 재료의 문제 해결을 위한 새로운 원천 물질 개발이 절실히 필요한 실정이고, 특히 에폭시 대비 낮은 에너지 조건에서 고분자화가 진행될 수 있고, 에폭시 대비 보다 더 빠르게 경화반응이 진행할 수 있는 물질의 확보가 필요하다.

발명의 내용

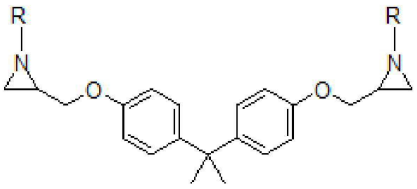
해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 경화속도가 빠르고, 경화제에 대한 기질 선택성을 가지며 낮은 에너지 조건에서도 높은 경화도를 갖는 열경화성 수지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 Ⅰ]로 표시되는 열경화성 수지 (Diaziridyl Ether of Bisphenol A, DzEBA)를 제공한다.

[0008] [화학식 Ⅰ]

[0009] 

[0010] 상기 [화학식 Ⅰ]의 특징 및 R의 정의에 대해서는 후술한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 열경화성 수지는 경화속도가 빠르고, 경화제에 대한 기질 선택성을 가지며 낮은 에너지 조건에서도 높은 경화도를 갖는 장점이 있으며, 종래 에폭사이드 기반의 소재에 비하여 저에너지 공정이 가능하여 생산단가 절감 효과를 거둘 수 있다. 또한 다양한 화학종의 기질에 대한 반응성을 조절이 가능하여 다양한 새로운 소재 개발을 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 80 ℃, DMSO 용매 조건에서 Bn-DzEBA 및 DGEBA를 각각 dodecanedioic acid와 경화 반응한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 2는 80 ℃, DMSO 용매 조건에서 Ts-DzEBA 및 DGEBA를 각각 Ethylene diamine과 경화 반응한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 3은 DMSO를 용매로 하고, 상온, 40 ℃, 60 ℃, 80 ℃에서 각각 Ts-DzEBA를 Ethylene diamine과 경화 반응한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 열경화성 수지에서, 아지리딘의 질소에 치환되는 작용기로 전자주개그룹 (EDG)을 도입한 Bn-DzEBA와, 전자끌개그룹 (EWG)을 도입한 Ts-DzEBA을 각각 80 ℃, DMSO 용매 조건에서 dodecanedioic acid와 경화 반응한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 열경화성 수지에서, 아지리딘의 질소에 치환되는 작용기로 전자주개그룹 (EDG)을 도입한 Bn-DzEBA와, 전자끌개그룹 (EWG)을 도입한 Ts-DzEBA을 각각 80 ℃, DMSO 용매 조건에서 Ethylene diamine과 경화 반응한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 이관능성 열경화성 수지의 구조를 나타낸 대표도이다.

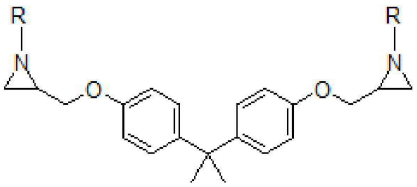
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0015] 본 발명에 따른 치환된 아지리딘을 도입한 수지는 하기 [화학식 Ⅰ]로 표시되고, (ⅰ) 아지리딘 구조체가 도입된 것을 특징으로 하고, 이러한 구조적 특징에 의해서 낮은 온도에서도 빠른 경화속도를 갖도록 한 것을 특징으로 한다. 또한, (ii) 아지리딘의 질소에 결합하는 작용기를 전자 주개 그룹 (EDG), 전자 끌개 그룹 (EWG)으로

조절하여 기질에 대한 선택성을 증가시킨 것을 특징으로 한다.

[0016] [화학식 Ⅰ]

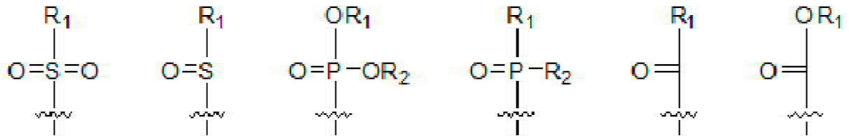


[0017]

[0018] 상기 [화학식 Ⅰ]에서,

[0019] R은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0020] [구조식 1]



[0021]

[0022] 상기 [구조식 1]에서,

[0023] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐기, 니트릴기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0025] 한편, 상기 치환 또는 비치환이란 상기 R, R_1 및 R_2가 각각 독립적으로 중수소, 할로겐기, 니트릴기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며, 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[0026] 구체적인 예를 들면, 치환된 아릴기라 함은, 페닐기, 비페닐기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페릴렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로헥틸메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필펜틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0030] 본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스틸벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 구체적인 예로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소

프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

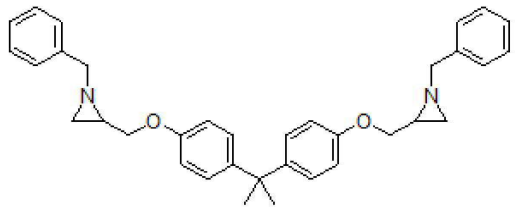
[0032] 본 발명에 있어서, 헤테로아릴기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리기로서, 그 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 구체적으로 시클로프로필기 시클로부틸기 시클로펜틸기 3-메틸시클로펜틸기 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0034] 본 발명에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

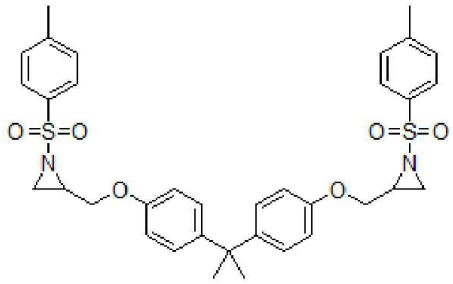
[0036] 본 발명에 따른 [화학식 Ⅰ]의 구체적인 일 예시로서, 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]를 들 수 있으며, 이는 아지리딘의 질소에 도입되는 일 작용기를 보여주는 구체적인 예시로서, 본 발명의 범위가 이에 제한되지 않는다.

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] [화학식 2]

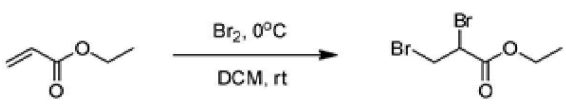


[0040]

[0042] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 이러한 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0044] 합성예 1 : Benzyl Diaziridyl Ether of Bisphnol A (Bn-DzEBA)

[0045] (1) 중간체 S3의 합성



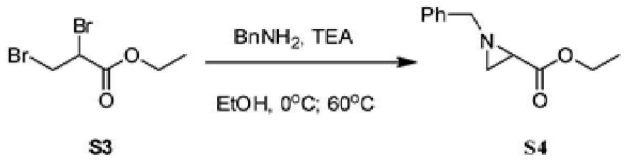
S3

[0046]

[0047] 에틸아크릴레이트 (10.63 mL, 99.88 mmol)의 용액 (DCM 75 mL)에 브롬 (5.14 mL, 99.88 mmol)을 0 ℃에서 20 분동안 불활성 분위기에서 적가하였으며, 반응 혼합물을 0 ℃에서 1 시간 동안 교반한 후, 실온에서 3 시간 동

안 교반하였다. 반응 완료 후, 혼합물을 포화 $Na_2S_2O_3$ 수용액으로 퀜칭시킨 후, 혼합물을 DCM 및 물로 추출한 다음, 유기층을 분리하여 S3 화합물을 수득하였다.

[0049] (2) 중간체 S4의 합성

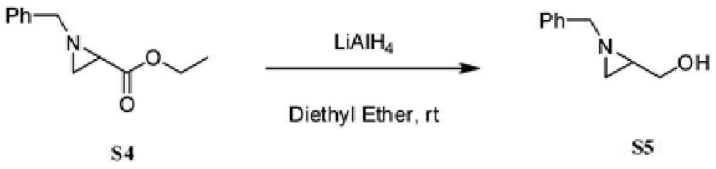


S3 S4

[0050]

[0051] 에틸2,3-디브로모프로파노에이트 (15 g, 57.71 mmol) 및 트리메틸아민 (16 mL, 69.6 mmol)을 중 벤질아민 용액 (무수 에탄올 120 mL)에 0 ℃에서 질소 분위기에서 순차적으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 60 ℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물의 용매를 증발시키고 조 생성물을 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 실온에서 감압하여 제거하였으며, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 백색 고체 생성물 S4를 수득하였다.

[0053] (3) 중간체 S5의 합성

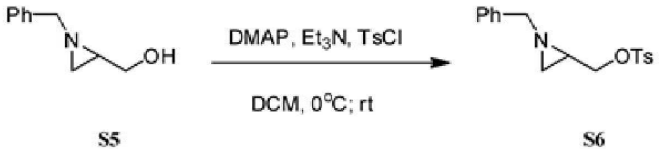


S4 S5

[0054]

[0055] 리튬알루미늄하이드라이드 (1.849 g, 48.72 mmol)를 에틸1-벤질아지리딘-2-카르복실레이트 (5 g, 24.36 mmol) 용액(디에틸에테르 130 mL)에 서서히 첨가한 후 실온에서 3 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물 (1.9 mL) 및 15 % NaOH 수용액 (1.9 mL), 이어서 물 (5.6 mL)로 퀜칭시켰다. 혼합물의 여과 후, 조 화합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압하에서 제거한 후에 S5 황색 분말을 수득하였다.

[0057] (4) 중간체 S5의 합성

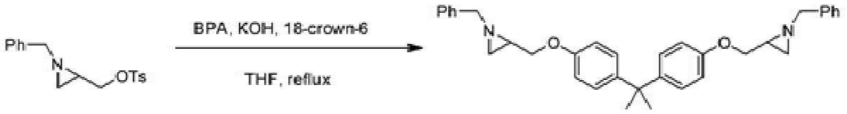


S5 S6

[0058]

[0059] (1-벤질아지리딘-2-일)메탄올 (1 g, 6.127 mmol) 용액 (트리에틸아민 3.0 mL, 21.64 mmol)에 p-톨루엔 술포닐 클로라이드 (1.402 g, 7.352 mmol), 디클로로메탄 (15 mL)을 질소 분위기, 0 ℃에서 첨가하고, 혼합물을 0 ℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응물의 미정제물을 디클로로메탄으로 추출하였으며, 유기상을 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 실온에서 감압하여 제거하였으며, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 백색 고체 생성물 S6를 수득하였다.

[0061] (4) Benzyl Diaziridyl Ether of Bisphnol A (S1, Bn-DzEBA)의 합성



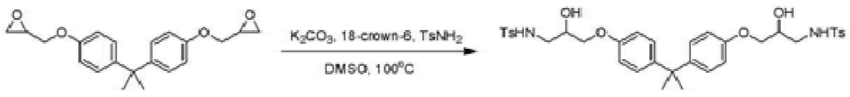
S6 S1

[0062]

[0063] 비스페놀 A (108 mg, 0.436 mmol), 18-크라운-에테르 (15.5 mg, 0.0586 mmol) 및 KOH (135 mg, 2.398 mmol) 용액 (THF 15 mL)에 (1-벤질아지리딘-2-일)메틸 4-메틸벤젠술포네이트 (277 mg, 0.872 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 17 시간 동안 환류시켰다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 CH_2Cl_2로 추출하였다. 합쳐진 유기층을 무수 $MgSO_4$상에서 건조시키고 여과하고 진공 하에서 농축시켰다. 조 생성물을 칼럼크로마토그래피 (EA : 헥산 = 2 : 1)로 정제하여 황색 오일의 S1 화합물을 수득하였다.

[0065] 합성예 2 : Tosyl Diaziridyl Ether of Bisphenol A (Ts-DzEBA)

[0066] (1) 중간체 S7의 합성

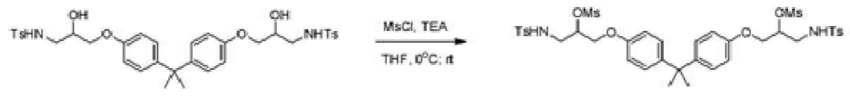


S7

[0067]

[0068] DMSO를 용매로 하여 탄산칼륨 (6.09 g, 44.06 mmol), p-톨루엔술폰아미드 (5.03 g, 29.37 mmol), 디글리시딜에테르-비스페놀 A (5 g, 14.69 mmol) 및 18-크라운-6 (233 mg, 0.8814 mmol)의 혼합물을 100 ℃에서 2 시간 동안 가열하면서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸아세테이트로 희석하고 증류수로 세척하였다. 유기층을 무수 Na_2SO_4 상에서 건조시키고 감압 하에서 농축시켰다. 조생성물을 칼럼크로마토그래피 (EA : 헥산 = 3 : 1)로 정제하여 상황색 오일의 S7을 수득하였다.

[0070] (2) 중간체 S8의 합성

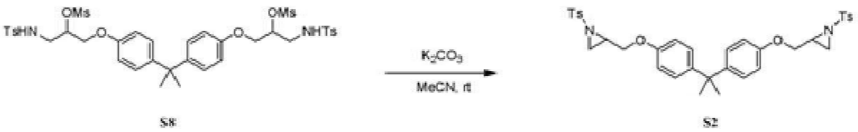


S7 S8

[0071]

[0072] N, N'- (((프로판-2,2-디일비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(2-히드록시 프로판-3,1-디일)비스(4-메틸벤젠술폰아미드) 및 트리에틸아민 (120.9 mg, 1.195 mmol)의 용액에 0 ℃에서 메탄설포닐클로라이드 (40.3 mg, 0.3515 mmol)를 질소 분위기에서 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 가열하고 5 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 증류수로 퀜칭시키고 에틸아세테이트로 추출 작업을 수행하였다. 이어서, 유기물을 염수로 세척하고 Na_2SO_4 상에서 건조시키고 감압 하에서 농축시켰다. 조생성물을 칼럼크로마토그래피 (EA : 헥산 = 1 : 1)로 정제하여 황색 오일의 S8을 수득하였다.

[0074] (3) Tosyl Diaziridyl Ether of Bisphenol A (S2, Ts-DzEBA)의 합성



S8 S2

[0075]

[0076] ((프로판-2,2-디일비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스 (1-(4-에틸페닐술폰아미도)프로판-3,2-디일) 디메탄술포네

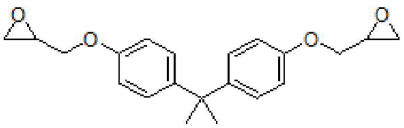
이트, 탄산칼륨 및 아세토니트릴 용액을 실온에서 16 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 에틸아세테이트로 희석시키고 증류수에 붓고 에틸아세테이트로 추출 작업을 수행하였다. 조생성물을 칼럼크로마토그래피 (EA : 헥산 = 1 : 2)로 정제하여 황색 오일의 S1 화합물을 수득하였다.

[0078] 실험예 1

[0079] (1) 상기 합성예 1에 따라 제조한 본 발명에 따른 아지리딘 열경화성 수지 화합물 (Benzyl Diaziridyl Ether of Bisphnol A, Bn-DzEBA)과 동일한 골격 (Bisphnol A)을 갖는 에폭사이드 작용기를 갖는 열경화성 수지 (Diglycidyl Ether of Bisphnol A, DGEBA)를 비교예로 하여 경화반응 정도를 확인하였다.

[0080] 도 1은 80 ℃, DMSO 용매 조건에서 Bn-DzEBA 및 DGEBA를 각각 dodecanedioic acid와 경화 반응한 결과로서, DGEBA에 비해 아지리딘을 내포하는 본 발명에 따른 열경화성 수지 (DzEBA)가 빠른 시간 내에 고리 개환 반응 (Ring Opening Polymerization)이 완결됨을 확인할 수 있다.

[0081] [Diglycidyl Ether of Bisphnol A, DGEBA]

[0082] 

[0084] (2) 상기 합성예 2에 따라 제조한 본 발명에 따른 아지리딘 열경화성 수지 화합물 (Tosyl Diaziridyl Ether of Bisphenol A, Ts-DzEBA)과 동일한 골격 (Bisphnol A)을 갖는 에폭사이드 작용기를 갖는 열경화성 수지 (Diglycidyl Ether of Bisphnol A, DGEBA)를 비교예로 하여 경화반응 정도를 확인하였다.

[0085] 도 2는 80 ℃, DMSO 용매 조건에서 Ts-DzEBA 및 DGEBA를 각각 Ethylene diamine과 경화 반응한 결과로서, DGEBA에 비해 아지리딘을 내포하는 본 발명에 따른 열경화성 수지 (DzEBA)가 빠른 시간 내에 고리 개환 반응 (Ring Opening Polymerization)이 완결됨을 확인할 수 있다.

[0087] 실험예 2

[0088] 상기 합성예 2에 따라 제조한 본 발명에 따른 아지리딘 열경화성 수지 화합물 (Tosyl Diaziridyl Ether of Bisphenol A, Ts-DzEBA)를 DMSO 용매 조건에서 온도를 달리하여 Ethylene diamine과의 경화반응을 확인하였다.

[0089] 도 3은 DMSO를 용매로 하고, 상온, 40 ℃, 60 ℃, 80 ℃에서 각각 Ts-DzEBA를 Ethylene diamine과 경화 반응한 결과로서, 본 발명에 따른 열경화성 수지의 경우 낮은 온도 조건에서도 고리 개환 반응이 완결됨을 확인할 수 있다.

[0090] 특히, 도 3의 결과와 도 2의 결과와 종합하여 비교하면 80 ℃ 이하에서도 나아가서 상온에서도 DGEBA보다 향상된 경화 성능을 가짐을 알 수 있다.

[0092] 실험예 3

[0093] 본 발명에 따른 열경화성 수지 (Bn-DzEBA, Ts-DzEBA)에 대해서 동일한 골격 (Bisphnol A)을 갖는 에폭사이드 작용기를 갖는 열경화성 수지 (Diglycidyl Ether of Bisphnol A, DGEBA)를 비교예로 하여 다양한 기질에 대해서 경화반응을 확인하였다.

[0094] 도 4는 본 발명에 따른 열경화성 수지에서, 아지리딘의 질소에 치환되는 작용기로 전자주개그룹 (EDG)을 도입한 Bn-DzEBA와, 전자끌개그룹 (EWG)을 도입한 Ts-DzEBA을 각각 80 ℃, DMSO 용매 조건에서 dodecanedioic acid와 경화 반응한 결과이다.

[0095] 도 4를 살펴보면 기질을 카르복실산 (dodecanedioic acid)으로 한 경우에는 전자주개그룹을 도입한 경우에 보다 경화반응이 우수함을 알 수 있다.

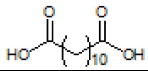
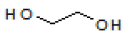
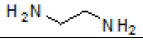
[0096] 도 5는 본 발명에 따른 열경화성 수지에서, 아지리딘의 질소에 치환되는 작용기로 전자주개그룹 (EDG)을 도입한 Bn-DzEBA와, 전자끌개그룹 (EWG)을 도입한 Ts-DzEBA을 각각 80 ℃, DMSO 용매 조건에서 Ethylene diamine과 경화 반응한 결과이다.

[0097] 도 5를 살펴보면 기질을 아민 (Ethylene diamine)으로 한 경우에는 전자끌개그룹을 도입한 경우에 보다 경화반응이 우수함을 알 수 있다.

[0098] 하기 [표 1]은 Bn-DzEBA, Ts-DzEBA, DGEBA 각각을 다양한 기질에 대해서 고리 개환 반응을 24시간 진행한 결과로서, 반응 진행 정도(%)를 나타낸 것이다.

표 1

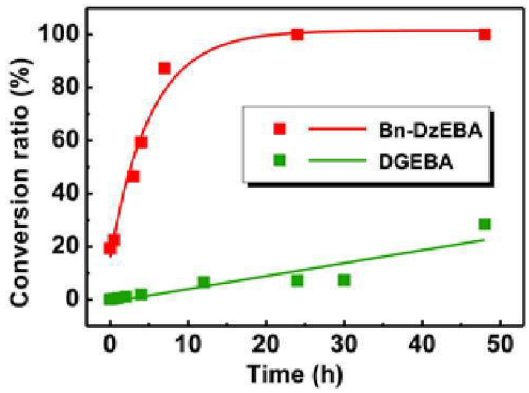
[0099]

기질(substrate)		Bn-DzEBA	Ts-DzEBA	DGEBA
Carboxylic acid		100%	0%	97%
		100%	100%	62%
Alcohol		52%	100%	0%
		17%	100%	0%
Amine		0%	100%	77%
		87%	100%	64%

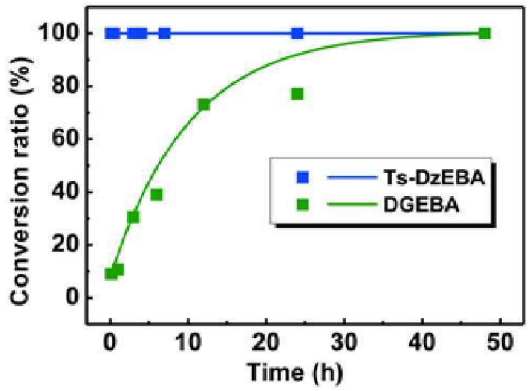
[0100] 상기 [표 1]를 살펴보면, 본 발명에 따른 열경화성 수지가 기존의 DGEBA에 비하여 경화 반응 진행정도가 우수하고, 다양한 작용기와의 개환 반응을 통한 경화 가능성이 확장되었음을 알 수 있으며, DzEBA의 질소 원자의 치환체를 조절하여 기질에 대한 선택성을 높일 수 있다.

도면

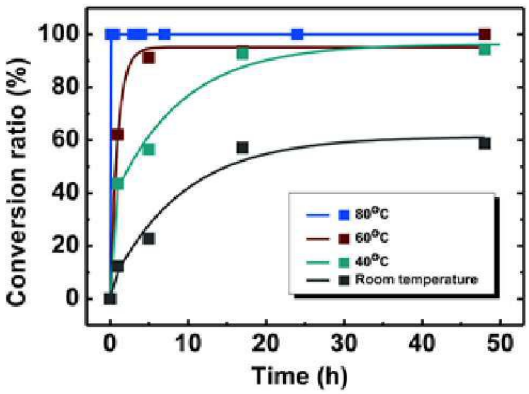
도면1



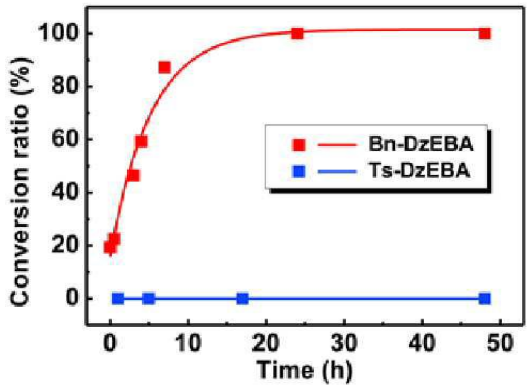
도면2


Conversion ratio (%)
Time (h)
Ts-DzEBA
DGEBA

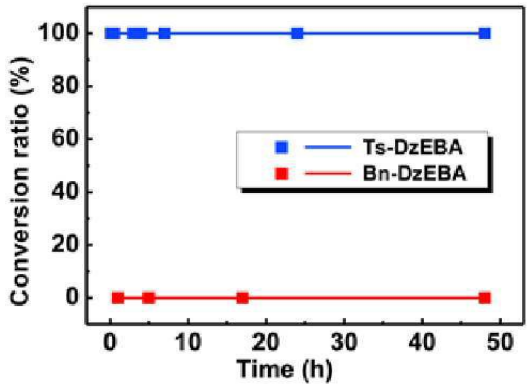
도면3


Conversion ratio (%)
Time (h)
80°C
60°C
40°C
Room temperature

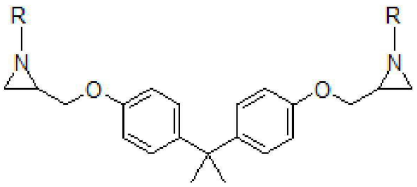
도면4


Conversion ratio (%)
Time (h)
Bn-DzEBA
Ts-DzEBA

도면5


Conversion ratio (%)
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
Time (h)
Ts-DzEBA
Bn-DzEBA

도면6


R
N
O
O
R
N