



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년07월03일  
(11) 등록번호 10-1162134  
(24) 등록일자 2012년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 63/00 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)  
C08G 59/14 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7006379  
(22) 출원일자(국제) 2005년09월21일  
심사청구일자 2010년04월21일  
(85) 번역문제출일자 2007년03월20일  
(65) 공개번호 10-2007-0072861  
(43) 공개일자 2007년07월06일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/017353  
(87) 국제공개번호 WO 2006/035641  
국제공개일자 2006년04월06일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00283094 2004년09월29일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US3799900 A  
JP평성02279684 A  
JP평성02275867 A  
JP평성06192396 A

(73) 특허권자  
닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤  
일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1  
(72) 발명자  
군지 야스히로  
일본 도쿄도 지요다쿠 간다니시키쵸 3쵸메 7반지  
1 닛산 가가쿠고교 가부시키 가이샤 나이  
다케야마 도시아키  
일본 지바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반치 1 닛  
산 가가쿠 고교가부시키 가이샤 붓시즈가가쿠켄  
큐쇼 나이  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

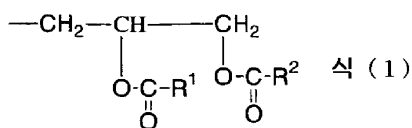
심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **변성 에폭시 수지 조성물**

**(57) 요약**

결정성 에폭시 수지를 변성시켜, 양호한 경화 물성을 갖는 경화물을 부여하는 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

식 (1):

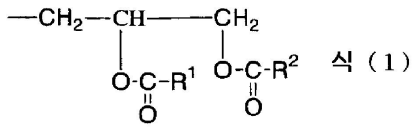


(단, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 복소환기, 또는 그들의 할로겐화, 아미노화, 혹은 니트로화 유도체이다) 로 표시되는 관능기를 분자내에 갖는 화합물 A 와, 분자내에 글리시딜기를 갖는 화합물 B 를 함유하는 변성 에폭시 수지 조성물. 화합물 A 는, 분자내의 n개 (단, n 은 2~16 의 정수이다.) 의 글리시딜기의 1개 이상 n개 이하를, 식 (1) 의 관능기로 치환한 화합물이 바람직하다. 화합물 B 는, 분자내에 n개 (단, n 은 2~16 의 정수이다.) 의 글리시딜기를 갖는 화합물이 바람직하다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

식 (1):



(단, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 복소환기, 또는 그들의 할로겐화, 아미노화, 혹은 니트로화 유도체이다) 로 표시되는 관능기를 분자내에 갖는 화합물 A 와, 분자내에 글리시딜기를 갖는 화합물 B 를 함유하는 것을 특징으로 하는 변성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

화합물 A 는, 분자내의 n개 (단, n 은 2~16 의 정수이다.) 의 글리시딜기의 1개 이상 n개 이하를, 식 (1) 의 관능기로 치환한 화합물인 변성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

화합물 B 는, 분자내에 n개 (단, n 은 2~16 의 정수이다.) 의 글리시딜기를 갖는 화합물인 변성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 4**

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

n 이 3 인 변성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물 A: 화합물 B 의 몰비가, 1:0.3~1.5 인 변성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

화합물 A 가, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 글리시딜기를 식 (1) 의 관능기로 치환한 것인 변성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

화합물 B 가, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트인 변성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 8**

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트가, α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트인 변성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 9**

화합물 B: 산 무수물을, (화합물 B의 글리시딜기):(산 무수물)의 몰비로 1:0.1~0.5로 반응시켜 얻어지는, 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 다관능 에폭시 수지의 본래의 경화 물성을 크게 해치지 않고 변성시켜, 흡수 방지성, 기계 물성 등을 향상시킴으로써 응용 범위를 넓힌 변성 에폭시 수지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 일반적으로 결정성 에폭시 수지는 주사슬 골격이 강직하거나, 다관능이기 때문에 내열성이 높아, 전기 전자 분야 등 내열적인 신뢰성이 요구되는 분야에서 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 용도에 따라서는 캐스팅 성형 등 액상 조성물이 아니면 성형할 수 없는 분야도 있어, 결정성인 에폭시 수지는 트랜스퍼 성형 등 고형 재료를 사용하는 용도에 주로 사용된다.

[0004] 또한, 종래, 캐스팅 성형 등 액상 성형에 사용되는 에폭시 수지는 액상의 에폭시 수지이며, 요즈음의 접착, 주형, 밀봉, 성형, 적층 등의 분야에서 요구가 엄격해지고 있는 내열성 등의 경화 물성 향상의 요구에는 충분히 만족할 수 없다. 그래서 높은 내열성을 갖는 경화 물성을 부여하는 결정성 다관능 에폭시 수지를 액상 화시키는 요구가 높아지고 있다. 한편 백색 LED 나 청색 LED 와 같은 단파장 영역에서의 경화물의 안정성의 요구도 높아지고 있다.

[0005] 특허 문헌 1 에는, 결정성 에폭시 수지에 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기 및/또는 카르복실기를 갖는 화합물과 1 분자 중에 1개의 페놀성 수산기 및/또는 카르복실기를 갖는 화합물을 반응시켜 변성 액상 에폭시 수지가 얻어지고 있다.

[0006] 특허 문헌 2 에는, 결정성 에폭시 수지 및 액상의 산 무수물 경화제를 함유하는 혼합물을 에폭시 수지의 용점 이상의 온도에서, 10분간 이상 용융 혼합하고, 혼합물을 반응시켜 비결정성 에폭시 수지로 하는, 실온에서 유동성을 갖는 액상 에폭시 수지 조성물의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0007] 특허 문헌 3 에는, 용점이 98~107℃ 이고 또한 에폭시가(價)가 9.9 이상인 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 저용점형 입체 이성체 100 중량부와, 경화제로서 전체 에폭시 수지 중의 에폭시기 1개에 대하여, 카르복실산 무수물이 0.5~1.5개의 비율이 되는 중량부로 이루어지는 실온에서 액상의 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 조성물이 개시되어 있다.

[0008] 특허 문헌 4 에는, 트리아진 핵을 골격에 갖는 3가의 에폭시 화합물과 산 무수물 경화제를 함유하는 액상의 조성물의 재결정에 의한 고형화를 방지하는 방법으로서, 조성물 중의 수분율을 0.5 중량% 이하가 되도록 한 것을 특징으로 하는 결정화 방지 방법이 개시되어 있다.

[0009] 특허 문헌 1: 일본 공개특허공보 평7-62060호 (특허 청구의 범위)

[0010] 특허 문헌 2: 일본 특허공보 평6-68014호 (특허 청구의 범위)

[0011] 특허 문헌 3: 일본 공개특허공보 평4-264123호 (특허위구의 범위)

[0012] 특허 문헌 4: 일본 공개특허공보 평4-81420호 (특허 청구의 범위)

**발명의 상세한 설명**

[0013] 발명의 개시

[0014] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0015] 요즈음, 특히 전기 전자 분야에 있어서 회로의 고집적화나 무납 땀납의 사용 등에 의해 사용되는 에폭시 수지 경화물에 요구되는 특성도 엄격해지고 있다. 그 때문에, 종래의 변성 에폭시 수지에서는 상기 특성 (내열성, 흡수 방지성, 및 기계 물성) 을 만족시키는 것은 엄격해지고 있다.

[0016] 액상 에폭시 수지는 그 핸들링의 양호함, 결정화에 의한 점도 상승 등 제조상의 트러블이 적은 등의 특징으로부터 포팅, 코팅, 캐스팅 등에 이용되고 있다.

[0017] 다관능 에폭시 수지 등의 높은 내열성 등, 우수한 물성을 갖는 경화물을 부여하는 결정성 에폭시 수지를 액상화시켜, 사용하는 용도 범위를 넓히는 요구는 높아지고 있다.

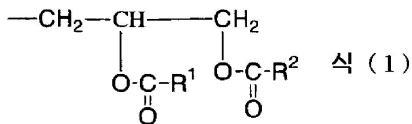
[0018] 또한, 다관능 에폭시 수지 경화물의 장점인 내열성 등을 유지하면서, 결점인 흡수성, 기계 강도를 향상시키는 에폭시 수지의 요구도 높아지고 있다.

[0019] 본 발명은 상기의 요구 특성에 응하기 위해, 결정성 에폭시 수지를 변성시켜, 액상 또는 고체에서 우수한 흡수 방지성, 기계 물성 등의 경화 물성이 향상된 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0020] 과제를 해결하기 위한 수단

[0021] 본 발명은, 하기를 특징으로 하는 요지로 이루어지는 것이다.

[0022] (1) 식 (1):



[0023]

[0024] (단, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 복소환기, 또는 그들의 할로겐화, 아미노화, 혹은 니트로화 유도체이다) 로 표시되는 관능기를 분자내에 갖는 화합물 A 와, 분자내에 글리시딜기를 갖는 화합물 B 를 함유하는 것을 특징으로 하는 변성 에폭시 수지 조성물.

[0025] (2) 화합물 A 는, 분자내의 n개 (단, n 은 2~16 의 정수이다.) 의 글리시딜기의 1개 이상 n개 이하를, 식 (1) 의 관능기로 치환한 화합물인 상기 (1) 에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물.

[0026] (3) 화합물 B 는, 분자내에 n개 (단, n 은 2~16 의 정수이다.) 의 글리시딜기를 갖는 화합물인 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물.

[0027] (4) n 이 3 인 상기 (2) 또는 (3) 에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물.

[0028] (5) 화합물 A: 화합물 B 의 몰비가, 1:0.3~1.5 인 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물.

[0029] (6) 화합물 A 가, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 글리시딜기를 식 (1) 의 관능기로 치환한 것인 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물.

[0030] (7) 화합물 B 가, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트인 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물.

[0031] (8) 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트가, α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트인 상기 (6) 또는 (7) 에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물.

[0032] (9) 화합물 B: 산 무수물을, (화합물 B 의 글리시딜기):(산 무수물) 의 몰비로 1:0.1~0.5 로 반응시켜 얻어지는 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 변성 에폭시 수지 조성물의 제조 방법.

[0033] 발명의 효과

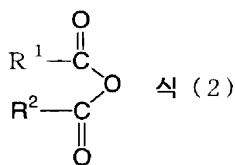
[0034] 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물은 실온에서 액상 또는 고체이며, 그 안정성이 우수하고, 또한 다관능성 에폭시 수지 경화물에 특징적인 내열성 등이 우수하고, 흡수성, 기계적 강도를 향상시킨 경화 물성을 부여한다. 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물은, 캐스팅 성형이나 트랜스퍼 성형 등의 응용 분야에서 사용 가능하다.

[0035] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0036] 본 발명은, 식 (1) 로 표시되는 관능기를 분자내에 갖는 화합물 A 와, 분자내에 글리시딜기를 갖는 화합물 B 를 함유하는 변성 에폭시 수지 조성물이다.

[0037] 화합물 A 는, 분자내의 n개 (단, n 은 2~16 의 정수이다.) 의 글리시딜기의 1개 이상 n개 이하를, 식 (1) 의 관능기로 치환한 화합물이다.

- [0038] 또한, 화합물 B 는, 분자내에 n개 (단, n 은 2~16 의 정수이다.) 의 글리시딜기를 갖는 화합물이다.
- [0039] 상기의 화합물 A 의 원료가 되는 에폭시 화합물은, 화합물 B 의 에폭시 화합물이기도 하며, 그것은, 예를 들어 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 AD, 레졸신, 메틸레졸신, 디히드록시나프탈렌, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔페놀 수지, 테르펜페놀 수지, 페놀아르알킬 수지, 나프톨노볼락 수지 등의 여러 가지의 페놀류, 또는 이들 여러 가지의 페놀류와 히드록시벤즈알데히드, 크로톤알데히드, 글리옥살 등의 여러 가지의 알데히드류와의 축합 반응으로 얻어지는 다가 페놀 수지 등의 각종 페놀계 화합물과, 에피할로히드린으로 제조되는 에폭시 수지이다. 다른 예로서, 디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 자일렌디아민 등의 여러 가지의 아민 화합물과 에피할로히드린으로 제조되는 에폭시 수지이다. 또 다른 예로서, 메틸헥사히드록시프탈산, 다이머산 등의 여러 가지의 카르복실산류와, 에피할로히드린으로 제조되는 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0040] 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물에 있어서, 화합물 A:화합물 B 의 몰비는, 바람직하게는 1:0.3~1.5 이다.
- [0041] 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물은, 화합물 B:산 무수물을, (화합물 B 의 글리시딜기):(산 무수물) 의 몰비로 바람직하게는 1:0.1~0.5 의 비율로 반응시켜 얻어진다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 화합물 A 의 원료가 되는 에폭시 화합물, 및 화합물 B 의 에폭시 화합물은 바람직하게는 n 이 2~4 이며, 특히, n 이 3 인 것이 바람직하다. 또한, 화합물 A 의 원료가 되는 에폭시 화합물, 및 화합물 B 의 에폭시 화합물은 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 바람직하게 이용할 수 있다. 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 이용함으로써, 내광성, 내후성, 내열성, 투명성 등이 우수한 경화물을 부여한다.
- [0043] 즉, 화합물 A 가, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 글리시딜기를 식 (1) 의 관능기로 치환한 것이다. 또한, 화합물 B 가, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트이다.
- [0044] 본 발명은 분자내에 글리시딜기를 갖는 화합물로서, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 들어 상세하게 설명한다.
- [0045] 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트는 1 분자 중에 3개의 글리시딜기를 갖는 결정성이 높은 에폭시 수지이다.
- [0046] 본 발명은 글리시딜기를 식 (1) 로 표시되는 관능기로 치환한 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트와, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 함유함으로써 변성 에폭시 수지 조성물이 얻어진다.
- [0047] 화합물 A 는, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 글리시딜기에, 하기 식 (2) 의 산 무수물이 1개 부가된 화합물, 2개 부가된 화합물, 3개 부가된 화합물의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 액상 에폭시 수지 조성물은, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트와 산 무수물을, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 글리시딜기:산 무수물의 몰비로 1:0.1~0.5 의 비율로 반응시켜 얻어지는 것이 바람직하다. 그리고, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 글리시딜기에 식 (2) 의 산 무수물이 1개 부가된 화합물, 2개 부가된 화합물, 3개 부가된 화합물의 혼합물(화합물 A) 과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (화합물 B) 가, (화합물 A):(화합물 B) 의 몰비로 1:0.3~1.5 의 비율로 함유하는 변성 에폭시 수지 조성물이 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에서 사용되는 산 무수물 [식 (2)] 는, 이른바 2 분자의 모노카르복실산으로부터 얻어지는 산 무수물로서, 에폭시 수지의 경화제로서 사용되는 디카르복실산으로부터 얻어지는 산 무수물과는 달리, 에폭시 수지의 경화제로서의 기능은 갖지 않는다.



- [0050]
- [0051] 합성된 화합물 A 의 글리시딜기와 화합물 B 의 글리시딜기의 총합은, 평균하여, 1 분자로 환산하여 (총 글리시딜기수를 총분자수로 나눈다) 2개 이상인 것이 바람직하다. 2개 미만에서는 경화물의 물성, 특히 내열

성이 저하되어 바람직하지 않다.

[0052] 본 발명에 사용되는 산 무수물 [식 (2)] 는 특별히 한정되는 것은 아니지만,  $R^1$  및  $R^2$  는, 각각 독립적으로, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 복소환기, 또는 그들의 할로젠화, 아미노화, 혹은 니트로화 유도체기이다. 알킬기로서는 탄소수 1~18 의 알킬기이고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-헵틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 알케닐기는 탄소수 2~6 의 알케닐기이며, 예를 들어 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기 등을 들 수 있다. 알키닐기로서는 탄소수 2~6 의 알키닐기이며, 예를 들어 에티닐기, 프로파르길기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는 탄소수 6~20 의 아릴기이며, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기, 에틸안트릴기 등을 들 수 있다. 아르알킬기로서는 탄소수 7~22 의 아르알킬기이며, 예를 들어 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기, 안트릴기, 안트릴메틸기 등을 들 수 있다. 복소환기로서는, 예를 들어 이미다졸기, 피라졸기, 피리다진기, 피리미딘기, 퀴놀린기, 벤조옥사졸기, 티오펜기, 디티올기, 티아졸기, 티아디아졸기, 벤조티아졸기 등을 들 수 있다. 이들의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 복소환기는 할로젠화 (불소화, 브롬화, 요오드화), 아미노화, 혹은 니트로화 유도체기로서 이용할 수도 있다. 예를 들어, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 아미노페닐기, 니트로벤질기 등을 들 수 있다.  $R^1$  과  $R^2$  는, 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.

[0053]  $R^1$  과  $R^2$  를 포함한 식 (2) 의 산 무수물은, 예를 들어 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 n-부티르산, 무수 n-발레르산, 무수 n-헥산산, 무수 트리플루오로아세트산 등이다. 산 무수물 [식 (2)] 의 종류에 의해, 식 (1) 의  $R^1$ ,  $R^2$  가 결정되지만,  $R^1$ ,  $R^2$  는 탄소수 1 내지 5 의 탄화수소기가 바람직하다.

[0054] 결정성이 높은 에폭시 수지로서 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 이용하여 생성하는 조성물이 액상인 경우에는, 저융점형 입체 이성체인 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0055] 이소시아날산과 에피크롤리드린으로 합성되는 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트는 저융점형 입체 이성체인 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 ( $\alpha$  형 결정이고,  $\alpha$  형이라 부른다) 와, 고용점형 입체 이성체인 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 ( $\beta$  형 결정이고,  $\beta$  형이라 부른다) 를, 3:1 의 비율로 함유하는 혼합물이다. 이것은 원료인 에피크롤리드린에는, R 형과 S 형 광학 이성질체가 동일물 존재하기 때문이다. 합성된 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트는 1 분자에 3 분자의 에피크롤리드린이 부가되기 때문에 RRR, SSS, RSS, SSR, SRS, RRS, RSR, SRR 의 8 종류의 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트가 각각 동일한 비율로 생성된다. 여기서 RRR 체와 SSS 체의 조합으로 결정을 형성하는 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트가,  $\beta$  형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트이며, 그 외 6 종류의 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트가 조합되어 결정을 형성하는 것이  $\alpha$  형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트이기 때문에 상기의 생성 비율로 결정이 생성된다.

[0056] 그런데  $\alpha$  형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트는 용점이 98~107°C (자동 용점 측정법 Mettler 를 이용하여 승온 속도 2°C/min 에 의한 측정치. 이하 동일) 이고, 용점 152~158°C 인  $\beta$  형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 비해, 용제에 대한 용해성도 현저히 높다. 이들 차이는  $\alpha$  형 결정과  $\beta$  형 결정을 형성하는 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 분자간의 상호 작용의 차이이며,  $\beta$  형 결정의 결정성이 높은 것을 의미한다. 즉 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물에 적용하는 경우, 미반응의 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트가  $\alpha$  형인 쪽이 결정이 석출되기 어렵기 때문에, 원료로서  $\alpha$  형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0057] 다음에 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트와 산 무수물의 반응에 대하여 설명한다.

[0058] 반응에 사용되는 용매는, 반응에 대하여 불활성인 것이면 된다. 대표적인 용매를 예시하면 아세톤, 메틸 에틸케톤 등의 케톤류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 아세트산에틸 등의 에스테르류, 클로로벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류, 클로로포름, 디클로로에탄 등의 할로젠화탄화수소류를 들 수 있다. 단독으로 또는 이들을 혼합 용매로서 이용하여 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 용해시킨다. 필요에 따라 촉매로서 트리에틸아민, 트리프로필아민, 1,8-디아자비시클로-5,4,0-운데칸-7-엔 등의 3급 아민류나, 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 등으로 대표되는 할로젠화트리페닐모노알킬포스포늄 등의 제4급 포스포늄염, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸계 화합물, 브롬화테트라에틸암

모늄 등의 제4급 암모늄염, 트리페닐포스핀 등의 인 화합물을 이용할 수 있다.

- [0059] 반응 온도는, 용매의 환류 온도에서 행해지고, 0.1N-과염소산/아세트산 용액으로 적정되는 에폭시기 함량이 이론치 (첨가한 산 무수물이 반응에 의해 소멸되는 값) 가 될 때까지 행해진다. 반응 종료 후, 용매를 증류 제거하여 변성 에폭시 수지 조성물을 얻는다.
- [0060] 얻어진 변성 에폭시 수지 조성물은 HPLC 분석의 결과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 글리시딜기에 식 (2) 의 산 무수물이 1개 부가된 화합물, 2개 부가된 화합물, 및 3개 부가된 화합물의 혼합물 (화합물 A) 과, 미반응의 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (화합물 B) 를 함유하는 것이었다.
- [0061] 본 발명에서는, 에폭시 수지에 모노카르복실산이 부가되는 경우와 달리, 에폭시기가 개환하여 생성하는 수산기가 없기 때문에, 산 무수물 경화제와 혼합하여 보존해도 겔화되는 일은 없다. 즉, 모노카르복실산으로 에폭시기의 일부를 변성시키면 에폭시기가 개환하여 생성하는 수산기가, 산 무수물 경화제를 사용하여 경화물을 얻고자 한 경우에 반응을 촉진하고, 산 무수물 경화제에 용해하여 실온에서 보존해도 겔화된다. 또한, 본 발명에서 사용되는 변성 화합물의 산 무수물은, 통상, 에폭시 수지의 경화제로서 사용되는 디카르복실산의 무수물과 달리, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트와 반응 후의 변성 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트이며, 보존 중에 반응하거나, 가열에 의해 반응, 겔화의 우려도 없다.
- [0062] 결정성이 높은 에폭시 수지로서 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트를 사용하는 이점으로서, 내열성은 물론, 그 외 내후성, 내광성, 투명성이 우수한 경화물을 부여하는 것에 있다. 즉 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트는, 트리아진 골격을 갖기 때문에 방향 고리를 갖는 많은 에폭시 수지에 비해, UV 흡수가 적고, 산화 분해를 일으키기 어려우므로 UV 조사에 의한 경화물의 착색이 적고, 투명성이 높다.
- [0063] 또한, 글리시딜기의 일부를 변성시키고 있기 때문에 다관능 에폭시 경화물의 결점인 흡수성의 높이나 기계적 강도 등의 특성이 개선되어 있다. 즉, 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물을 사용한 경화물은, 높은 내열성을 유지하면서, 흡수성이 낮고, 기계적 강도가 높은 경화물을 부여한다.
- [0064] 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물은 필요에 따라, 액상의 산 무수물 경화제와 혼합, 용해하여 사용할 수 있다. 여기서 사용되는 액상의 산 무수물은 통상, 에폭시 수지의 경화제로서 사용되는 산 무수물이다. 예를 들어 무수 메틸하이믹산, 메틸헥사히드로프탈산 무수물, 메틸테트라히드로프탈산 무수물 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 것이 사용되고, 단독 혹은 2종 이상의 혼합계로 이용할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물은, 시판으로도 입수 가능한 실온에서 액상인 에폭시 수지에 용해시켜 사용할 수 있다. 혼합 비율은 임의이지만 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물 100 중량부에 대하여, 액상의 에폭시 수지를 100 중량부 이하가 바람직하다. 100 중량부를 초과하면 본 발명이 본래 갖고 있는 변성 에폭시 수지 조성물의 성능이 희박해지기 때문이다. 여기서 사용되는 실온에서 액상인 에폭시 수지는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 비스페놀-A 형 액상 에폭시 수지나 비스페놀-F 형 액상 에폭시 수지, 헥사히드로비스페놀-A 형 액상 에폭시 수지, 다이머산디글리시딜에스테르 등을 들 수 있다.
- [0066] 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물을 경화시키기 위하여 이용하는 경화제는 일반적으로 에폭시 수지에 사용되는 경화제를 사용할 수 있다. 예를 들어 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지 등의 페놀 수지류, 무수 메틸하이믹산, 메틸헥사히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 메틸테트라히드로프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 무수 피로멜리트산 등의 산 무수물, 디에틸렌트리아민, 이소포론디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰 등의 아민류 등을 들 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 경화물을 얻을 때, 적절히, 경화 촉진제가 병용되어도 된다. 경화 촉진제로서는 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 2,4,6-트리스-(디메틸아미노메틸)페놀, 벤질디메틸아민 등의 아민류, 트리페닐포스핀이나 트리부틸포스핀 등의 유기 인 화합물 혹은 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 등으로 대표되는 할로겐화 트리페닐모노알킬포스포늄 등의 제4급 포스포늄염 등을 들 수 있다.

### 실시예

- [0068] (합성예 1)
- [0069] a 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 60g 과 톨루엔 54g 을 냉각관, 온도계, 교반 장치가 부착된 반응 플라스크에 주입하고, 리플렉스 온도까지 가온시켜 완전히 용해시켰다.
- [0070] 다음에 반응 촉매의 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 0.06g 을 용해시킨 무수 아세트산 (시약) 용액 12.31g

을 상기 반응계에 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 리플럭스 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응액의 에폭시가가 3.78eq/kg (이론치는 3.76eq/kg) 이 된 것을 확인하고 나서 톨루엔을 증류 제거하여 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 72.2g 을 얻었다.

[0071] 생성물의 에폭시가는 6.68eq/kg (이론치는 6.64eq/kg) 였다. HPLC 분석의 결과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트(미부가체):트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 1 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 2 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 3 부가체의 비율은, 그들의 몰비로, 49.5:39.7:10.8:0 이었다.

[0072] (합성예 2)

[0073] α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 60g 과 톨루엔 54g 을 냉각관, 온도계, 교반 장치가 부착된 반응 플라스크에 주입하고, 리플럭스 온도까지 가온시켜 완전히 용해시켰다.

[0074] 다음에 반응 촉매의 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 0.06g 을 용해시킨 무수 아세트산 (시약) 용액 14.50g 을 상기 반응계에 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 리플럭스 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응액의 에폭시가가 3.67eq/kg (이론치는 3.66eq/kg) 이 된 것을 확인하고 나서 톨루엔을 증류 제거하여 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 74.4g 을 얻었다.

[0075] 생성물의 에폭시가는 6.32eq/kg (이론치는 6.31eq/kg) 였다. HPLC 분석의 결과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트(미부가체):트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 1 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 2 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 3 부가체의 비율은 그들의 몰비로, 40.3:44.6:13.4:1.7 이었다.

[0076] (합성예 3)

[0077] α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 60g 과 톨루엔 54g 을 냉각관, 온도계, 교반 장치가 부착된 반응 플라스크에 주입하고, 리플럭스 온도까지 가온시켜 완전히 용해시켰다.

[0078] 다음에 반응 촉매의 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 0.06g 을 용해시킨 무수 아세트산 (시약) 용액 16.46g 을 상기 반응계에 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 리플럭스 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응액의 에폭시가가 3.46eq/kg (이론치는 3.44eq/kg) 이 된 것을 확인하고 나서 톨루엔을 증류 제거하여 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 76.3g 을 얻었다.

[0079] 생성물의 에폭시가는 5.78eq/kg (이론치는 5.76eq/kg) 였다. HPLC 분석의 결과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트(미부가체):트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 1 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 2 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 아세트산의 3 부가체의 비율은 그들의 몰비로, 35.1:45.4:16.5:3.0 이었다.

[0080] (합성예 4)

[0081] α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 60g 과 톨루엔 54g 을 냉각관, 온도계, 교반 장치가 부착된 반응 플라스크에 주입하고, 리플럭스 온도까지 가온시켜 완전히 용해시켰다. 다음에 반응 촉매의 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 0.06g 을 용해시킨 무수 프로피온산 (시약) 용액 18.23g 을 상기 반응계에 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 리플럭스 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응액의 에폭시가가 3.58eq/kg (이론치는 3.55eq/kg) 이 된 것을 확인하고 나서 톨루엔을 증류 제거하여 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 78.1g 을 얻었다.

[0082] 생성물의 에폭시가는 6.03eq/kg (이론치는 6.01eq/kg) 였다. HPLC 분석의 결과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트(미부가체):트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 프로피온산의 1 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 프로피온산의 2 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 프로피온산의 3 부가체의 비율은 그들의 몰비로, 42.8:43.6:12.4:1.2 였다.

[0083] (합성예 5)

[0084] α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 60g 과 톨루엔 54g 을 냉각관,

온도계, 교반 장치가 부착된 반응 플라스크에 주입하고, 리플럭스 온도까지 가온시켜 완전히 용해시켰다. 다음에 반응 촉매의 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 0.06g 을 용해시킨 무수 프로피온산 (시약) 용액 21.23g 을 상기 반응계에 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 리플럭스 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응액의 에폭시가가 3.35eq/kg (이론치는 3.31eq/kg) 이 된 것을 확인하고 나서 톨루엔을 증류 제거하여 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 81.1g 을 얻었다.

[0085] 생성물의 에폭시가는 5.52eq/kg (이론치는 5.50eq/kg) 였다. HPLC 분석의 결과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트(미부가체):트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 프로피온산의 1 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 프로피온산의 2 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 무수 프로피온산의 3 부가체의 비율은 그들의 몰비로, 33.3:45.4:18.6:2.7 이었다.

[0086] (합성예 6)

[0087] α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 60g 과 톨루엔 54g 을 냉각관, 온도계, 교반 장치가 부착된 반응 플라스크에 주입하고, 리플럭스 온도까지 가온시켜 완전히 용해시켰다. 다음에 반응 촉매의 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 0.06g 을 용해시킨 아세트산 (시약) 용액 7.26g 을 상기 반응계에 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 리플럭스 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응액의 에폭시가가 4.07eq/kg (이론치는 4.04eq/kg) 이 된 것을 확인하고 나서 톨루엔을 증류 제거하여 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 67.1g 를 얻었다.

[0088] 생성물의 에폭시가는 7.14eq/kg (이론치는 7.14eq/kg) 였다. HPLC 분석의 결과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트(미부가체):트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 아세트산의 1 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 아세트산의 2 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 아세트산의 3 부가체의 비율은 그들의 몰비로, 49.9:35.4:13.0:1.7 이었다.

[0089] (합성예 7)

[0090] α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 60g 과 톨루엔 54g 을 냉각관, 온도계, 교반 장치가 부착된 반응 플라스크에 주입하고, 리플럭스 온도까지 가온시켜 완전히 용해시켰다. 다음에 반응 촉매의 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 0.06g 을 용해시킨 아세트산 (시약) 용액 9.67g 을 상기 반응계에 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 리플럭스 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응액의 에폭시가가 3.65eq/kg (이론치는 3.61eq/kg) 이 된 것을 확인하고 나서 톨루엔을 증류 제거하여 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 69.5g 을 얻었다.

[0091] 생성물의 에폭시가는 6.44eq/kg (이론치는 6.41eq/kg) 였다. HPLC 분석의 결과, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트(미부가체):트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 아세트산의 1 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 아세트산의 2 부가체:트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트에 대한 아세트산의 3 부가체의 비율은 그들의 몰비로, 40.2:37.5:17.9:4.4 였다.

[0092] (합성예 8)

[0093] α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 60g 과 톨루엔 54g 을 냉각관, 온도계, 교반 장치가 부착된 반응 플라스크에 주입하고, 리플럭스 온도까지 가온시켜 완전히 용해시켰다. 다음에 반응 촉매의 트리페닐에틸포스포늄브로마이드 0.06g 을 용해시킨 프로피온산 (시약) 용액 10.50g 을 상기 반응계에 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 리플럭스 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응이 진행함에 따라, 백색의 불용, 불용의 고형물이 얻어졌다.

[0094] 상기의 액상 변성 에폭시 수지 조성물의 보존 안정성과 경화 물성을 측정하였다.

[0095] (보존 안정성 시험)

[0096] 메틸헥사히드로프탈산 무수물의 당량/에폭시 수지의 당량=0.5 로 조정된 용액을 샘플로 하였다. 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 측정하였다. 상기 샘플을 실온, 교반 중에서 보존하고, 결정화에 의해, 유동성이 없어질 때까지의 일수를 육안으로 판단하여 보존 안정성의 평가로 하였다.

[0097] 경화제를 에폭시 수지에 동일 당량의 메틸헥사히드로프탈산 무수물로 하고, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스포늄브로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 를 에폭시 수지에 대하여, 1phr 사용하였다. 경화 조건은

프리큐어로서 100℃ 에서 2시간, 포스트큐어로서 180℃ 에서 3시간으로 하였다.

- [0098] (유리 전이 온도 (Tg) 의 측정)
- [0099] TMA (열기계 분석) 에 의해 페너트레이션법으로 승온 속도 10℃/min 로 측정하였다. 그리고 DMA (동적 점탄성) 에 의해 Tan δ 의 피크 온도를 승온 속도 2℃/min 로 측정하였다.
- [0100] (굽힘 특성의 측정)
- [0101] 인장 시험기에 의해 JIS K-6911 에 기초하여 측정하였다.
- [0102] 시험편의 높이 및 폭을 측정하고, 시험편을 지지하여, 그 중앙에 가압 췌기로 하중을 가하고, 시험편이 꺾였을 때의 하중을 측정하여, 굽힘 강도 (σ) 를 산출하였다. 굽힘 강도 σ: (Mpa){kgf/mm<sup>2</sup>}, P: 시험편이 꺾였을 때의 하중 (N){kgf}, L: 지점간 거리 (mm), W: 시험편의 폭 (mm), h: 시험편의 높이 (mm) 로 하였다.
- [0103] 
$$\sigma = (3PL) / (2Wh^2)$$
- [0104] 굽힘 탄성률 (E): (Mpa){kgf/mm<sup>2</sup>} 는, F/Y: 하중-휨 곡선의 직선 부분의 경사 (N/mm){kgf/mm} 로 하면,
- [0105] 
$$E = [L^3 / (4Wh^3)] \times [F/Y]$$
- [0106] (자비(煮沸) 흡수율의 측정)
- [0107] JIS K-6911 에 기초하여 측정하였다.
- [0108] 50℃ 로 유지한 항온조 중에서 시험편을 24시간 건조 처리를 실시한다. 처리 후의 시험편을 데시케이터 중에서 20℃ 까지 냉각시켜 중량을 측정한다. 비등 증류수 중에 넣고 1시간 끓인 후 꺼내어, 20℃ 의 유수(流水) 중에서 30분간 냉각시켜, 수분을 닦아내고, 즉시 흡수 후의 중량을 측정하였다. 또한, 자비 시간을 100시간으로 바꾸어 동일한 측정을 실시하였다.
- [0109] A: 자비 흡수율(%), W<sub>1</sub>: 자비 전의 시험편의 중량(g), W<sub>2</sub>: 자비 후의 시험편의 중량(g) 으로 하였다.
- [0110] 
$$A = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$
- [0111] (전체 광선 투과율의 측정)
- [0112] JIS K-7105 에 기초하여 측정하였다.
- [0113] 적분구식(積分球式) 측정 장치를 이용하여 전체 광선 투과량을 측정하여, 전체 광선 투과율을 구하였다. 표준 백색판을 장착하고, 장치의 지시를 100(T<sub>1</sub>) 에 맞게, 입사 광량을 조정하였다. 표준 백색판을 장착한 채, 시험편을 장착하여 전체 광선 투과 광량 (T<sub>2</sub>) 을 측정하였다. 전체 광선 투과율 (Ti) 은, (Ti)=(T<sub>2</sub>) 로 구하였다.
- [0114] (실시예 1)
- [0115] 합성예 1 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 10g (0.067eq) 을 메틸헥사히드로프탈산 무수물 5.6g (0.0335eq) 에 용해시켜 보존 안정성 시험용 샘플로 하였다. 초기의 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 140mPa?s 이고, 실온에서 교반하면서 보존하면 55일 후에 결정화에 의해, 유동성이 없어졌다.
- [0116] 또한, 합성예 1 에서 합성한 액상의 에폭시 수지 조성물 20g (0.134eq) 과 메틸헥사히드로프탈산 무수물 22.5g (0.134eq) 을 혼합, 탈기하면서 100℃ 에서 용해시켰다. 그 후, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스포늄브로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 0.2g 을 첨가하여 용해시킨 후, 미리 이형 처리된 유리판으로 스페이서를 협지한 틀에 상기의 용액을 흘려 넣어 주형(注型)하였다. 그 후, 100℃ 에서 2시간 프리큐어를 실시하고, 180℃ 에서 3시간 포스트큐어하여 주형판을 얻었다. 이 주형판을 이용하여 경화 물성을 측정하였다.
- [0117] TMA 에 의한 Tg 는 197℃, DMA 에 의한 Tg 는 197℃, 굽힘 강도는 50Mpa, 휨 탄성률은 3200Mpa, 자비 흡수율 (1시간 자비 후) 은 0.71, 자비 흡수율 (100시간 자비 후) 은 2.6, 전체 광선 투과율은 93.6% 였다.
- [0118] (실시예 2)
- [0119] 합성예 2 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 10g (0.063eq) 을 메틸헥사히드로프탈산 무수물 5.29g

(0.0315eq) 에 용해시켜 보존 안정성 시험용 샘플로 하였다. 초기의 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 135mPa?s 이며, 실온에서 교반하면서 보존하면 100일 이상 경과해도 결정화에 의한 유동성 저하의 현상은 볼 수 없었다.

[0120] 또한, 합성에 2 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 20g (0.126eq) 과 메틸헥사히드로프탈산 무수물 21.2g (0.126eq) 을 혼합, 탈기하면서 100℃ 에서 용해시켰다. 그 후, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스 포늄브로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 0.2g 을 첨가하여 용해시킨 후, 미리 이형 처리된 유리판으로 스페이서를 협지한 틀에 상기의 용액을 흘려 넣어 주형하였다. 그 후, 100℃ 에서 2시간 프리큐어를 실시 하고, 180℃ 에서 3시간 포스트큐어하여 주형판을 얻었다. 이 주형판을 이용하여 경화 물성을 측정하였다.

[0121] TMA 에 의한 Tg 는 187℃, DMA 에 의한 Tg 는 192℃, 굽힘 강도는 82MPa, 휨 탄성률은 3300MPa, 자비 흡수율 (1 시간 자비 후) 은 0.70, 자비 흡수율 (100시간 자비 후) 은 2.3, 전체 광선 투과율은 92.3% 였다.

[0122] (실시예 3)

[0123] 합성에 3 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 10g (0.058eq) 을 메틸헥사히드로프탈산 무수물 4.87g (0.029eq) 에 용해시켜 보존 안정성 시험용 샘플로 하였다. 초기의 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 120mPa?s 이며, 실온에서 교반하면서 보존하면 100일 이상 경과해도 결정화에 의한 유동성 저하의 현상은 볼 수 없었다.

[0124] 또한, 합성에 3 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 20g (0.116eq) 과 메틸헥사히드로프탈산 무수물 19.5g (0.116eq) 을 혼합, 탈기하면서 100℃ 에서 용해시켰다. 그 후, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스 포늄브로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 0.2g 을 첨가하여 용해시킨 후, 미리 이형 처리된 유리판으로 스페이서를 협지한 틀에 상기의 용액을 흘려 넣어 주형하였다. 그 후, 100℃ 에서 2시간 프리큐어를 실시 하고, 180℃ 에서 3시간 포스트큐어하여 주형판을 얻었다. 이 주형판을 이용하여 경화 물성을 측정하였다.

[0125] TMA 에 의한 Tg 는 180℃, DMA 에 의한 Tg 는 185℃, 굽힘 강도는 84MPa, 휨 탄성률은 3100MPa, 자비 흡수율 (1 시간 자비 후) 은 0.65, 자비 흡수율 (100시간 자비 후) 은 2.0, 전체 광선 투과율은 93.5% 였다.

[0126] (실시예 4)

[0127] 합성에 4 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 10g (0.060eq) 을 메틸헥사히드로프탈산 무수물 5.0g (0.030eq) 에 용해시켜 보존 안정성 시험용 샘플로 하였다. 초기의 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 100mPa?s 이며, 실온에서 교반하면서 보존하면 50일 후에 결정화에 의해, 유동성이 없어졌다.

[0128] 또한, 합성에 4 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 조성물 20g (0.120eq) 과 메틸헥사히드로프탈산 무수물 20.2g (0.120eq) 을 혼합, 탈기하면서 100℃ 에서 용해시켰다. 그 후, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스 포늄브로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 0.2g 을 첨가하여 용해시킨 후, 미리 이형 처리된 유리판으로 스페이서를 협지한 틀에 상기의 용액을 흘려 넣어 주형하였다. 그 후, 100℃ 에서 2시간 프리큐어를 실시 하고, 180℃ 에서 3시간 포스트큐어하여 주형판을 얻었다. 이 주형판을 이용하여 경화 물성을 측정하였다.

[0129] TMA 에 의한 Tg 는 185℃, DMA 에 의한 Tg 는 190℃, 굽힘 강도는 84MPa, 휨 탄성률은 2800MPa, 자비 흡수율 (1 시간 자비 후) 은 0.68, 자비 흡수율 (100시간 자비 후) 은 1.8, 전체 광선 투과율은 92.6% 였다.

[0130] (실시예 5)

[0131] 합성에 5 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 10g (0.055eq) 을 메틸헥사히드로프탈산 무수물 4.87g (0.0275eq) 에 용해시켜 보존 안정성 시험용 샘플로 하였다. 초기의 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 150mPa?s 이며, 실온에서 교반 하면서 보존하면 100일 이상 경과해도 결정화에 의한 유동성 저하의 현상은 볼 수 없었다.

[0132] 또한, 합성에 5 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 20g (0.110eq) 과 메틸헥사히드로프탈산 무수물 18.5g (0.110eq) 을 혼합, 탈기하면서 100℃ 에서 용해시켰다. 그 후, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스포늄브 로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 0.2g 을 첨가하여 용해시킨 후, 미리 이형 처리된 유리판으로 스페이 서를 협지한 틀에 상기의 용액을 흘려 넣어 주형하였다. 그 후, 100℃ 에서 2시간 프리큐어를 실시하고,

180℃ 에서 3시간 포스트큐어하여 주형판을 얻었다. 이 주형판을 이용하여 경화 물성을 측정하였다.

- [0133] TMA 에 의한 Tg 는 180℃, DMA 에 의한 Tg 는 181℃, 굽힘 강도는 80MPa, 휨 탄성률은 2820MPa, 자비 흡수율 (1 시간 자비 후) 은 0.65, 자비 흡수율 (100시간 자비 후) 은 1.6, 전체 광선 투과율은 94.0% 였다.
- [0134] (비교예 1)
- [0135] α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 10g (0.098eq) 을 메틸헥사히드로프탈산 무수물 8.23g (0.049eq) 에 용해시켜 보존 안정성 시험용 샘플로 하였다. 초기의 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 125mPa·s 이며, 실온에서 교반하면서 보존하면 1일 후, 결정화에 의해 유동성이 없어졌다.
- [0136] 또한, α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트 (에폭시가는 9.95eq/kg) 20g (0.196eq) 과 메틸헥사히드로프탈산 무수물 32.9g (0.196eq) 을 혼합, 탈기하면서 100℃ 에서 용해시켰다. 그 후, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스포늄브로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 0.2g 을 첨가하여 용해시킨 후, 미리 이형 처리된 유리판으로 스페이서를 협지한 틀에 상기의 용액을 흘려 넣어 주형하였다. 그 후, 100℃ 에서 2시간 프리큐어를 실시하고, 180℃ 에서 3시간 포스트큐어하여 주형판을 얻었다. 이 주형판을 이용하여 경화 물성을 측정하였다.
- [0137] TMA 에 의한 Tg 는 215℃, DMA 에 의한 Tg 는 225℃, 굽힘 강도는 50MPa, 휨 탄성률은 3400MPa, 자비 흡수율 (1 시간 자비 후) 은 0.74, 자비 흡수율 (100시간 자비 후) 은 3.3, 전체 광선 투과율은 93.9% 였다.
- [0138] (비교예 2)
- [0139] 합성예 6 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 10g (0.071eq) 을 메틸헥사히드로프탈산 무수물 5.96g (0.0355eq) 에 용해시켜 보존 안정성 시험용 샘플로 하였다. 초기의 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 200mPa·s 이며, 실온에서 교반하면서 보존하면 5일 후에 결정화에 의해, 유동성이 없어졌다.
- [0140] 또한, 합성예 6 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 20g (0.142eq) 과 메틸헥사히드로프탈산 무수물 23.9g (0.142eq) 을 혼합, 탈기하면서 100℃ 에서 용해시켰다. 그 후, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스포늄브로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 0.2g 을 첨가하여 용해시킨 후, 미리 이형 처리된 유리판으로 스페이서를 협지한 틀에 상기의 용액을 흘려 넣어 주형하였다. 그 후, 100℃ 에서 2시간 프리큐어를 실시하고, 180℃ 에서 3시간 포스트큐어하여 주형판을 얻었다. 이 주형판을 이용하여 경화 물성을 측정하였다.
- [0141] TMA 에 의한 Tg 는 200℃, DMA 에 의한 Tg 는 205℃, 굽힘 강도는 71MPa, 휨 탄성률은 3080MPa, 자비 흡수율 (1 시간 자비 후) 은 0.75, 자비 흡수율 (100시간 자비 후) 은 3.8, 전체 광선 투과율은 93.9% 였다.
- [0142] (비교예 3)
- [0143] 합성예 7 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 10g (0.064eq) 을 메틸헥사히드로프탈산 무수물 5.38g (0.032eq) 에 용해시켜 보존 안정성 시험용 샘플로 하였다. 초기의 점도는 E 형 점도계로 60℃ 에서 330mPa·s 이며, 실온에서 교반하면서 보존하면 6일 후에 겔화에 의해, 유동성이 없어졌다.
- [0144] 또한, 합성예 7 에서 합성한 액상의 변성 에폭시 수지 20g (0.128eq) 과 메틸헥사히드로프탈산 무수물 21.5g (0.128eq) 을 혼합, 탈기하면서 100℃ 에서 용해시켰다. 그 후, 경화 촉진제로서 트리페닐벤질포스포늄브로마이드 (SA5003: (주)산아프로 제조) 0.2g 을 첨가하면 경화 반응이 급격하게 진행하여, 경화물을 얻는 것은 곤란하였다.
- [0145] (비교예 4)
- [0146] 합성예 8 에서 합성한 백색 고형물은 용매에 불용이고, 불용이었기 때문에 경화물을 얻을 수 없었다.
- [0147] 실시예 1~5 의 액상의 변성 에폭시 수지 조성물은 보존 안정성이 우수하고, 경화 물성은 기계 강도나 흡수성에 있어서 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 경화물보다 양호한 결과였다.
- [0148] 비교예 1 에서는, α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트는 결정성이 높고, (메틸헥사히드로프탈산 무수물의 당량)/(α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 당량)=0.5 로 조정한 용액에서도 1 일에 결정이 석출되고, 유동성이 없어졌다. 그리고, 결정 석출에 기인하여 에폭시 수지 조성물이 성분 분리를 일으키기 때문에 충분한 강도를 발생시키지 않았다.
- [0149] 비교예 2 에서는 α 형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 일부를 아세트산으로 변성시키고 있지

만 보존 안정성이 나쁘고, 경화 구조 중에 수산기가 남기 때문에 경화물의 흡수성도 높아졌다.

[0150] 비교예 3에서는 비교예 2보다 과잉의 아세트산으로 변성하고 있지만, 산 무수물 경화제인 메틸헥사히드로프탈산 무수물과 혼합, 용해 후, 촉매를 첨가한 단계에서 경화 반응이 급격하게 진행하여, 경화물을 얻는 것은 곤란하였다. 아세트산에 의한 변성의 결과, 생성된 수산기가 과잉으로 존재함으로써 메틸헥사히드로프탈산 무수물과의 경화 반응이 촉진되었기 때문이다.

[0151] 비교예 4에서는 a형 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트의 일부를 프로피온산으로 변성시켰지만, 얻어진 생성물은 용매에 불용이고 불용물이었기 때문에 경화물을 얻을 수 없었다.

### 산업상 이용 가능성

[0152] 본 발명의 변성 에폭시 수지 조성물은, 결정성 에폭시 수지가 본래 갖는 우수한 내열성과 경화 물성을 갖고, 액상인 경우에는 포팅이나 캐스팅용 액상 에폭시 수지에의 응용이 가능하고, 고체인 경우에는 트랜스퍼 성형 등에 사용할 수 있다.

[0153] 또한, 2004년 9월 29일에 출원된 일본 특허출원 2004-283094호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입하는 것이다.