(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0117142
(43) 공개일자 2023년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *B32B 15/092* (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01) *C08J 9/32* (2017.01)
C08K 9/10 (2006.01) *C09J 11/00* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
B32B 15/092 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7019626
(22) 출원일자(국제) 2021년11월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년06월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/041446
(87) 국제공개번호 WO 2022/123994
국제공개일자 2022년06월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-204861 2020년12월10일 일본(JP)

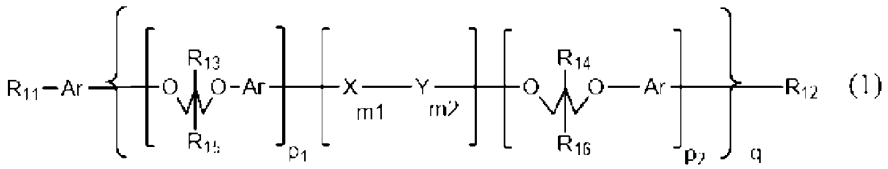
(71) 출원인
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3쵸메 35-58
(72) 발명자
오츠 마사토
일본 2858668 치바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 소고겐큐쇼 나이
아리타 가즈오
일본 2858668 치바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 소고겐큐쇼 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 조성물, 그의 경화물 및 적층체**

(57) 요 약

본 발명은 변형에 강한 유연성과 기재에의 밀착성이 우수함과 동시에 사용후의 해체 용이성을 쉽게 실현할 수 있는, 구조용 접착제 등으로서 적합하게 사용 가능한 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해서는 구체적으로는 하기 식 (1)로 표시되는, 에폭시 당량이 500～10,000 g/eq인 에폭시 수지(A)와, 에폭시 당량이 100～300 g/eq인 에폭시 수지(B)와, 열팽창성 입자(C)를 함유하는 에폭시 수지 조성물을 이용한다.



(1)

[식 중, Ar은 방향환이고, X는 알킬렌쇄를 갖는 구조 단위이고, Y는 폴리에테르쇄를 갖는 구조 단위이며, R_{11}, R_{12}는 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고, R_{13}, R_{14}는 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이며, R_{15}, R_{16}은 수소 원자 또는 메틸기이고, m1, m2는 0～25이며, 또한 m1+m2≥1이고, p1, p2는 0～5이며, q은 0.5～5이다.]

(52) CPC특허분류
B32B 27/38 (2013.01)
B32B 9/005 (2013.01)
B32B 9/045 (2013.01)
C08J 9/32 (2021.05)
C08K 9/10 (2013.01)
C09J 11/00 (2013.01)
C09J 163/00 (2013.01)
C08L 2205/025 (2013.01)

명 세 서

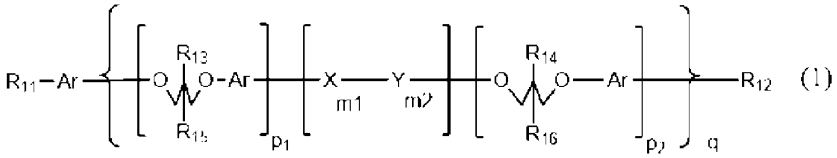
청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 표시되는, 에폭시 당량이 500～10,000 g/eq인 에폭시 수지(A)와,

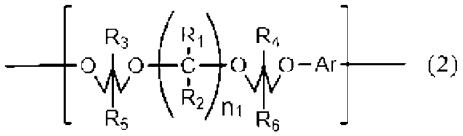
에폭시 당량이 100～300 g/eq인 에폭시 수지(B)와,

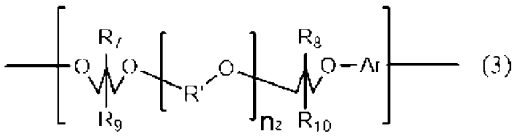
열팽창성 입자(C)를 함유하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물:



[식 (1) 중, Ar은 각각 독립적으로 무치환 또는 치환기를 갖는 방향환을 갖는 구조이고,

X는 하기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위이며, Y는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위이고,





[식 (2), (3) 중, Ar은 상기와 같고,

R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

R'은 탄소 원자수 2～12의 2가의 탄화수소기이고,

R_3, R_4, R_7, R_8은 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

R_5, R_6, R_9, R_{10}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고,

n1은 4～16의 정수이고,

n2는 반복 단위의 평균치로 2～30이다.]

R_{11}, R_{12}는 각각 독립적으로 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

R_{13}, R_{14}는 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

R_{15}, R_{16}은 수소 원자 또는 메틸기이고,

m1, m2, p1, p2, q는 반복의 평균치이고,

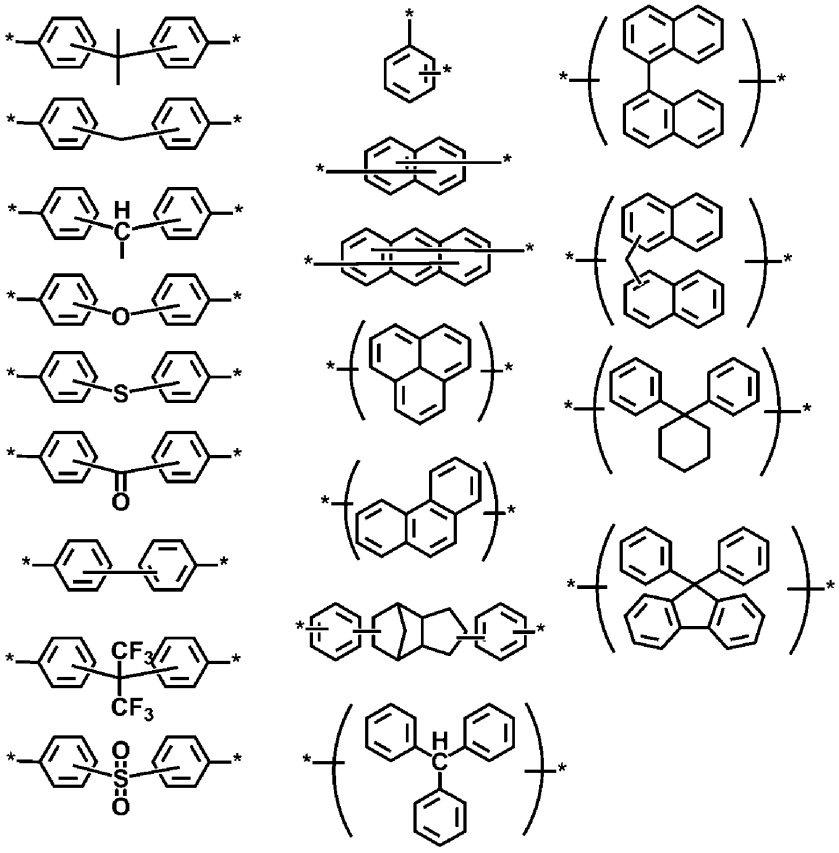
m1, m2는 각각 독립적으로 0～25이며 또한 m1+m2≥1이고,

p1, p2는 각각 독립적으로 0～5이고,

q는 0.5～5이다. 단, 상기 일반식 (2)로 표시되는 X와 상기 일반식 (3)으로 표시되는 Y의 결합은, 랜덤이라도 블록이라도 좋으며, 1 분자 중에 존재하는 각 구조 단위 X, Y의 수의 총수가 각각 m1, m2임을 나타낸다.]

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식 (1)~(3) 중의 Ar이 각각 독립적으로 하기 구조식 (4)로 표시되는 어느 하나인 에폭시 수지 조성물:



· · · (4)

〔식 (4) 중의 방향환은 치환 또는 무치환이라도 좋고, *는 결합점을 나타낸다.〕

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (2) 중의 n1이 6~12이고, R_3 및 R_4가 수산기이고, R_5 및 R_6이 수소 원자인 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일반식 (3) 중의, R'이 탄소 원자수 2~6의 2가의 탄화수소기이고, R_7 및 R_8이 수산기이고, R_9 및 R_{10}이 수산기인 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지(A)의 에폭시 당량이 800~5000 g/eq의 범위인 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지(A)와 상기 에폭시 수지(B)의 질량 비율 (A):(B)가 90:10~10:90인 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 경화제(D)를 더 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열팽창성 입자(C)가 열팽창성 마이크로캡슐인 에폭시 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 열팽창성 입자(C)가, 니트릴계 모노머와 카르복시기를 갖는 모노머를 필수 성분으로서 중합하여 이루어지는 중합체를 외각 폴리머로 하여 이루어지는 열팽창성 마이크로캡슐인 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열팽창성 입자(C)의 사용 비율이, 상기 에폭시 수지(A)와 상기 에폭시 수지(B)의 합계 100 질량부에 대하여 3~40 질량부의 범위인 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 접착제인 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재한 에폭시 수지 조성물의 경화물.

청구항 13

기재와 제12항에 기재한 경화물을 적층하여 이루어지는 적층체.

청구항 14

제1 기재, 제12항에 기재한 경화물을 포함하는 층, 제2 기재의 순으로 적층되어 이루어지는 적층체.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 제1 기재가 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 기재이고, 상기 제2 기재가 플라스틱을 포함하는 기재인 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 특정 구조를 갖는 에폭시 수지를 함유하는 에폭시 수지 조성물, 그의 경화물 및 그의 경화물을 포함하는 층을 함유하는 적층체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화탄소 배출량의 삭감이나 연비의 향상이라는 관점에서, 자동차·비행기 등의 경량화에 관한 기술이 요구되고 있으며, 예컨대 스폿 용접수의 저감이나 CFRP와 금속의 병용 등에 의한 경량화가 진행되어 오고 있다. 이것을 실현하기 위해서는 구조 재료용 접착제의 고성능화가 필수이며, 특히 열팽창 차이가 큰 알루미늄과 CFRP의 가열 접착에 있어서는, 팽창과 수축에 동반되는, 계면 응력에 의한 휘어짐이나 물결 발생이 문제시되어, 응력을 완화하는 접착제가 필요하게 된다.

[0003] 그 한편으로, 높은 접착 성능의 달성은 리사이클이 곤란한 제품을 만들어내는 요인이 되기도 하여, 사용 후의 해체성이나 재이용성은 제한된다. 최근 환경 의식의 고조를 배경으로 하여, 높은 접착 성능을 유지하면서 사용 기간 후에는 용이하게 벗겨낼 수 있는 접착제의 개발도 중요하게 된다.

[0004] 이러한 배경 하에서, 용이한 해체성 접착제의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로는 열가소성 수지의 열용융을 이용하는 경우가 많지만, 최근에는 열경화성 수지에 열팽창성 재료나 열분해성 화합물을 미리 혼합하고, 사용 후에 주로 열에너지를 부여함으로써 접착력을 저감시켜 박리하는 식의 기술도 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 1, 2 참조).

[0005] 그러나, 상기 특허문헌 1의 기술에서는, 기본적으로 종래의 에폭시 수지 조성물을 접착제로서 이용하는 것으로,

경화물(접착층) 내에서의 열팽창성 재료에 의한 발포가 충분히 발현되기 어려운 결과, 박리성이 불충분하거나, 접착층이 단단하고 부서지기 쉬움에 기인하여 깨끗하게 제거할 수 없게 되거나 하는 경우가 있다. 또한, 상기 특허문헌 2의 기술에서는, 미리 열분해성 화합물이 포함되어 있는 것으로 인해, 경화 반응 시의 가열 온도를 고도로 컨트롤할 필요가 있다고 하는 사용상의 번잡성이 있고, 특히 열전도성이 높은 금속 기재를 이용할 때에, 예기치 못한 장소에서 접착제에 열이 지나치게 걸려 문제점이 생길 가능성도 부정할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 특허공개 2003-286464호 공보

(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본 특허공개 2013-256557호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 사정을 감안하여, 본 발명의 과제는, 변형에 강한 유연성과, 기재에의 밀착성이 우수함과 동시에, 사용 후의 해체 용이성을 쉽게 실현할 수 있는, 구조용 접착제 등으로서 적합하게 사용 가능한 에폭시 수지 조성물을 제공하는 데에 있다.

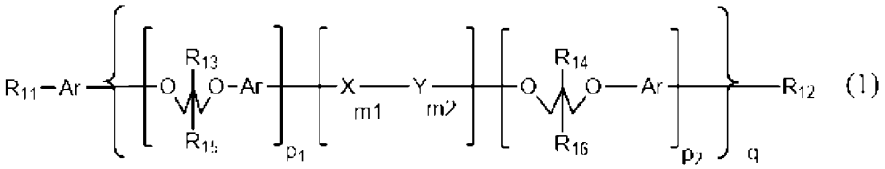
과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 특정 구조를 갖는 에폭시 수지를 이용하여 수지 조성물 중에 열팽창성 입자를 배합함으로써 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 알아내어, 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉 본 발명은, 하기 일반식 (1)로 표시되는, 에폭시 당량이 500~10,000 g/eq인 에폭시 수지(A)와,

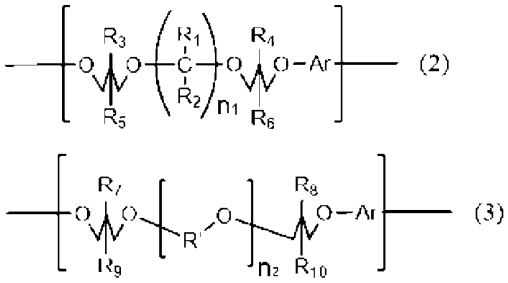
[0010] 에폭시 당량이 100~300 g/eq인 에폭시 수지(B)와,

[0011] 열팽창성 입자(C)를 함유하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물, 그의 경화물 및 상기 경화물을 접착층으로서 갖는 적층체를 제공하는 것이다:

[0012] 

[0013] [식 (1) 중, Ar은 각각 독립적으로 무치환 또는 치환기를 갖는 방향환을 갖는 구조이고,

[0014] X는 하기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위이며, Y는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위이고,

[0015] 

[0016] [식 (2), (3) 중, Ar은 상기와 같고,

[0017] R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

[0018] R'은 탄소 원자수 2~12의 2가의 탄화수소기이고,

[0019] R_3, R_4, R_7, R_8은 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

[0020] R_5, R_6, R_9, R_{10}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0021] n1은 4~16의 정수이고,

[0022] n2는 반복 단위의 평균치로 2~30이다.]

[0023] R_{11}, R_{12}는 각각 독립적으로 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

[0024] R_{13}, R_{14}는 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

[0025] R_{15}, R_{16}은 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0026] m1, m2, p1, p2, q는 반복의 평균치이고,

[0027] m1, m2는 각각 독립적으로 0~25이며 또한 m1+m2≥1이고,

[0028] p1, p2는 각각 독립적으로 0~5이고,

[0029] q는 0.5~5이다. 단, 상기 일반식 (2)로 표시되는 X와 상기 일반식 (3)으로 표시되는 Y의 결합은, 랜덤이라도 블록이라도 좋으며, 1 분자 중에 존재하는 각 구조 단위 X, Y의 수의 총수가 각각 m1, m2임을 나타낸다.]

발명의 효과

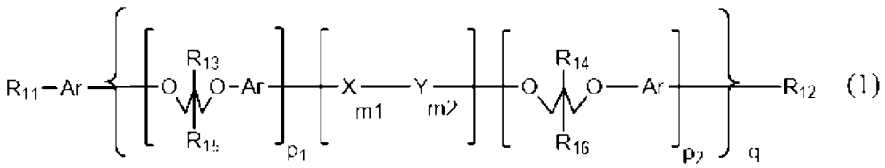
[0030] 본 발명에 의하면, 1 분자 중에 장쇄 알킬렌쇄 혹은 폴리에테르쇄를 갖는 에폭시 수지를 이용함으로써, 경화물에 탄성 변형을 전제로 하는 유연성과, 기재에 대한 높은 접착성을 겸비할 수 있다. 또한 열팽창성 입자를 포함함으로써, 사용 후에는, 그 높은 유연성에 의해, 경화물(접착층) 내에서 열팽창을 효과적으로 발현시키는 것이 가능하게 되고, 그 결과로서 해체 용이성(박리성)을 갖는다. 이러한 점에서, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 구조용 접착제 등으로서 적합하게 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은, 하기 일반식 (1)로 표시되는, 에폭시 당량이 500~10,000 g/eq인 에폭시 수지(A)와,

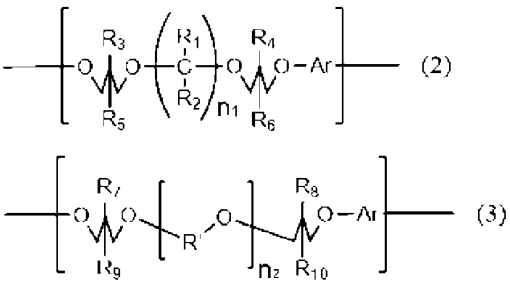
[0032] 에폭시 당량이 100~300 g/eq인 에폭시 수지(B)와,

[0033] 열팽창성 입자(C)를 함유하는 것을 특징으로 한다:

[0034] 

[0035] [식 (1) 중, Ar은 각각 독립적으로 무치환 또는 치환기를 갖는 방향환을 갖는 구조이고,

[0036] X는 하기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위이며, Y는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위이고,

[0037] 

[0038] [식 (2), (3) 중, Ar은 상기와 같고,

[0039] R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

[0040] R'은 탄소 원자수 2～12의 2가의 탄화수소기이고,

[0041] R_3, R_4, R_7, R_8은 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

[0042] R_5, R_6, R_9, R_{10}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0043] n1은 4～16의 정수이고,

[0044] n2는 반복 단위의 평균치로 2～30이다.]

[0045] R_{11}, R_{12}는 각각 독립적으로 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

[0046] R_{13}, R_{14}는 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

[0047] R_{15}, R_{16}은 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0048] m1, m2, p1, p2, q는 반복의 평균치이고,

[0049] m1, m2는 각각 독립적으로 0～25이며 또한 $m1+m2 \geq 1$이고,

[0050] p1, p2는 각각 독립적으로 0～5이고,

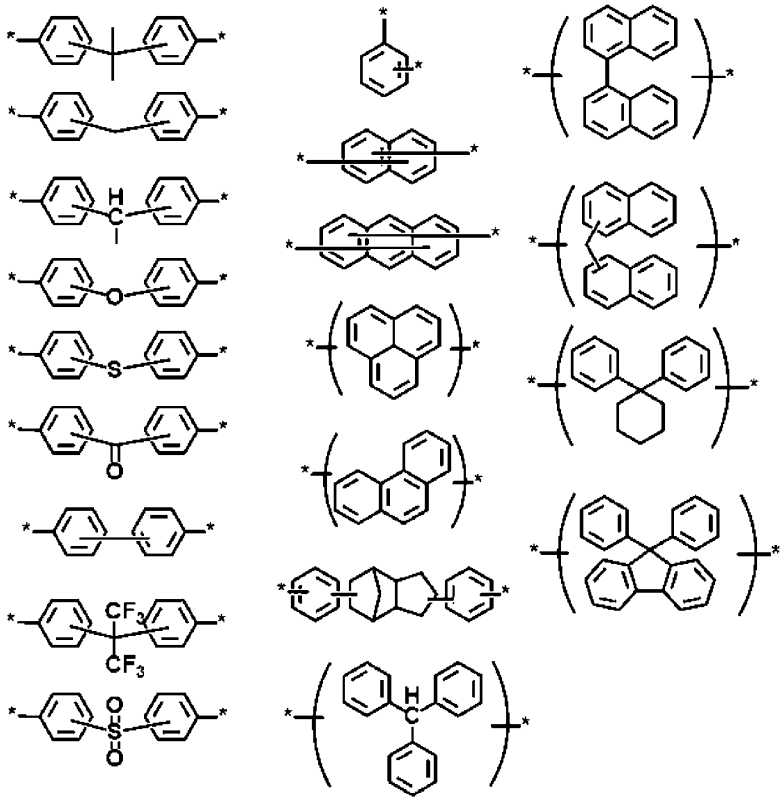
[0051] q는 0.5～5이다. 단, 상기 일반식 (2)로 표시되는 X와 상기 일반식 (3)으로 표시되는 Y의 결합은, 랜덤이라도 블록이라도 좋으며, 1 분자 중에 존재하는 각 구조 단위 X, Y의 수의 총수가 각각 m1, m2임을 나타낸다.]

[0052] 상기 에폭시 수지(A)는, 그 구조 중에 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위 X 및/또는 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위 Y를 함유하는 것이며, 각각의 구조 단위 중의 알킬렌쇄 혹은 폴리에테르쇄의 존재에 의해서, 경화물에 높은 유연성을 발현시킬 수 있게 된다. 특히 알킬렌쇄에 의한 유연성은, 이것을 접착제로서 이용했을 때에 기재의 열팽창에 추종하는 것이 가능하게 되고, 또한 폴리에테르쇄는 에폭시 수지(A) 자체의 점도를 낮추는 효과가 있다는 점에서, 에폭시 수지 조성물로서의 도공성, 가공성의 향상에 기여할 수 있다.

[0053] 상기 에폭시 수지(A)에 있어서, 구조 단위 X, Y는 각각을 단독으로 갖는 것이라도 좋고, 또한, 1 분자 중에 구조 단위 X 및 Y 양자 모두를 갖는 것이라도 좋다. 이때, X와 Y가 블록 결합이라도 랜덤 결합이라도 좋으며, 1 분자 중에 포함되는 구조 단위 X와 구조 단위 Y의 총수가 각각 m_1, m_2임을 나타내는 것이다.

[0054] 상기 에폭시 수지(A)를 나타내는 일반식 (1) 중의 Ar, 구조 단위 X를 나타내는 일반식 (2) 중의 Ar, 구조 단위 Y를 나타내는 일반식 (3) 중의 Ar은 모두 무치환 또는 치환기를 갖는 방향환을 갖는 구조이지만, 이 방향환으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 예컨대 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 플루오렌환을 들 수 있다.

[0055] 이들 중에서도, Ar로서는, 하기 구조식 (4)로 표시되는 어느 하나의 구조인 것이 바람직하다.

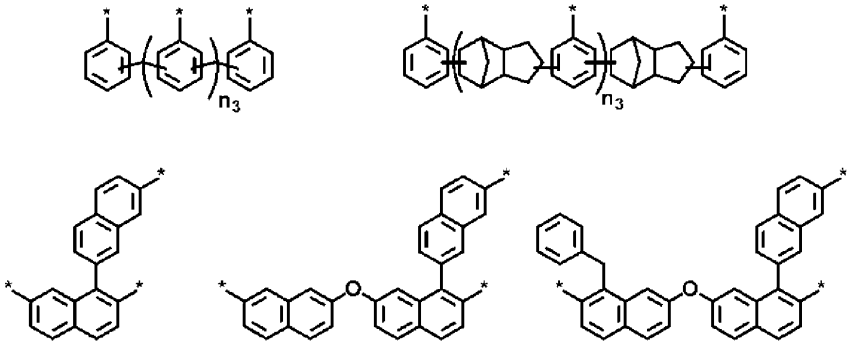


[0056] · · · (4)

[0057] 〔식 (4) 중의 방향환은 치환 또는 무치환이라도 좋고, *는 결합점을 나타낸다.〕

[0058] 또한, 이하와 같은 식으로 표시되는 구조도 Ar로서 들 수 있다.

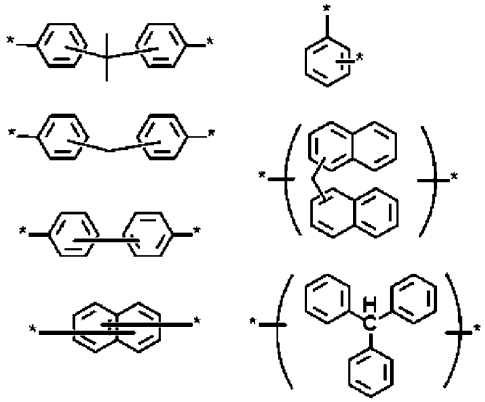
화학식 6

[0059] 

[0060] (식 중, 방향환은 치환 또는 무치환이라도 좋고, n_3=1~4이며, *는 결합점을 나타낸다.)

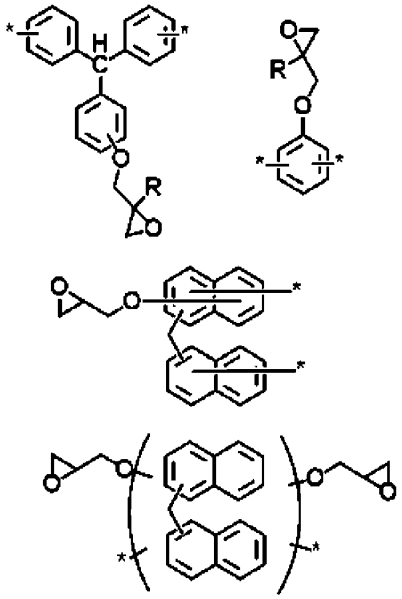
[0061] Ar이 갖는 방향환은 치환 또는 무치환이라도 좋고, Ar이 치환기를 갖는 경우, 치환기로서 바람직하게는 알킬기, 할로겐 원자, 글리시딜에테르기, 2-메틸글리시딜에테르기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 무치환 혹은 알킬기, 글리시딜에테르기, 2-메틸글리시딜에테르기이다. 치환기는 방향환당 2개 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하나 이하이며, 특히 바람직하게는 무치환이다.

[0062] 상기 Ar의 구조로서는 이하의 것이 특히 바람직하다. *는 결합점을 나타낸다.



[0063]

[0064] 치환기를 갖는 Ar로서의 특히 바람직한 구조로서는 이하의 구조를 들 수 있다. *는 결합점을 나타낸다.



[0065]

[0066] 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위 X에 있어서, 반복 단위 n_1로서는 4～16의 정수이다. n_1이 4 이상임으로써, 접착력이 향상하되는데다, 경화물의 변형 모드가 탄성 변형으로 된다. 또한, n_1이 16 이하임으로써, 가교 밀도의 저하를 억제할 수 있다. 바람직하게는 4～15이며, 더욱 바람직하게는 6～12이다.

[0067] 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위 X에 있어서, R_1, R_2는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이고, R_3, R_4는 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고, R_5, R_6은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0068] 이들 중에서도, R_3, R_4로서는 수산기인 것이 바람직하고, R_5, R_6으로서는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0069] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위 Y에 있어서, n_2는 반복 단위의 평균치로 2～30이다. 이 범위이면, 에폭시 수지(A)의 점도와 얻어지는 경화물의 가교 밀도의 밸런스가 양호하게 된다는 점에서 바람직하다. 바람직하게는 2～25이며, 더욱 바람직하게는 4～20이다.

[0070] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위 Y에 있어서, R'은 탄소 원자수 2～12의 2가의 탄화수소기이다. 이 범위이면, 접착력이 향상되는데다, 경화물의 변형 모드가 탄성 변형으로 된다. 바람직하게는 R'이 탄소 원자수 2～6의 2가의 탄화수소기이다.

[0071] 상기 2가의 탄화수소기로서는, 특별히 한정되지 않고, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, 아랄킬렌기(알킬렌기 및 아릴렌기를 갖는 2가의 기) 등을 들 수 있다.

[0072] 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있다. 알케닐렌기로서는, 비닐렌기, 1-메틸비닐렌기, 프로페닐렌기, 부테닐렌기, 펜테닐렌기 등을 들 수 있다. 알키닐렌기로서는, 에티닐렌기, 프로피닐렌기, 부티닐렌기, 펜티닐렌기, 헥시닐렌기 등을 들 수 있다. 시클로알킬렌기로서는, 시클로프로필렌기, 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기 등을 들 수 있다. 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 톨릴렌기, 크실릴렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있다.

[0073] 이들 중에서도, 원료 입수 용이성, 얻어지는 에폭시 수지(A)의 점도, 경화물로 했을 때의 유연성의 밸런스라는 관점에서, 에틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기인 것이 바람직하다.

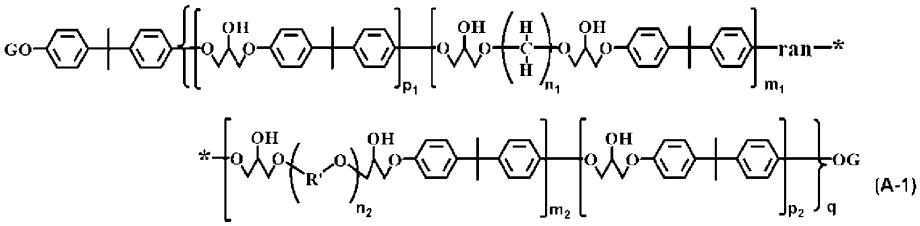
[0074] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위 Y에 있어서, R_7, R_8은 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고, R_9, R_{10}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R_7, R_8로서는 수산기인 것이 바람직하고, R_9, R_{10}으로서는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0075] 상술한 것과 같이, 본 발명에서 이용하는 에폭시 수지(A)는 상기 일반식 (1)로 표시되는 것이다. 상기 일반식 (1) 중의 m1, m2는 각각 상술한 구조 단위 X, 구조 단위 Y의 반복의 평균치이고, 각각 독립적으로 0~25이며 또한 m1+m2≥1이다.

[0076] 또한, 상기 일반식 (1) 중의 R_{11}, R_{12}는 각각 독립적으로 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고, R_{13}, R_{14}는 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고, R_{15}, R_{16}은 수소 원자 또는 메틸기이고, p1, p2, q는 반복의 평균치이고, p1, p2는 각각 독립적으로 0~5이며, q는 0.5~5이다. 이들 중에서도, R_{11}, R_{12}는 글리시딜에테르기인 것이 바람직하고, R_{13}, R_{14}는 수산기인 것이 바람직하고, R_{15}, R_{16}은 수소 원자인 것이 바람직하다. 또한, p1, p2는 0~2인 것이 바람직하고, q는 0.5~2인 것이 바람직하다.

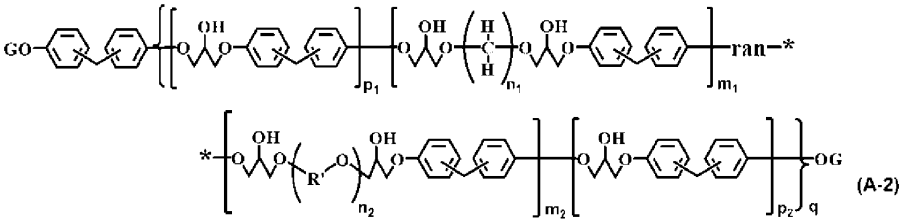
[0077] 더욱이, 본 발명에서 이용하는 에폭시 수지(A)의 에폭시 당량은 500~10,000 g/eq이다. 이러한 범위임으로써, 얻어지는 경화물의 유연성과 가교 밀도의 밸런스가 우수한 것으로 된다. 취급상의 용이성이라는 관점과 유연성·가교 밀도의 한층 더한 밸런스에서 볼 때, 600~8,000 g/eq의 범위인 것이 바람직하고, 800~5000 g/eq의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0078] 본 발명에서의 에폭시 수지(A) 중에서도, 상기 구조 단위 X와 구조 단위 Y 양자 모두를 1 분자 중에 갖는 것으로서, 예컨대 이하의 구조식을 갖는 수지를 들 수 있다.



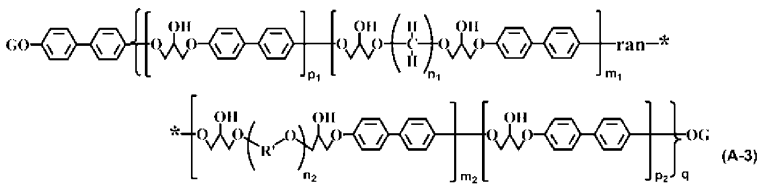
(A-1)

[0079]



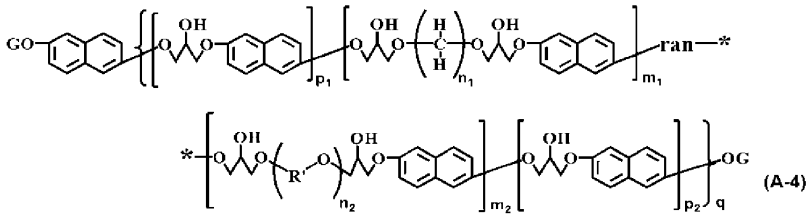
(A-2)

[0080]



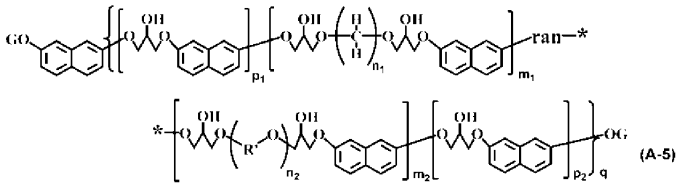
(A-3)

[0081]



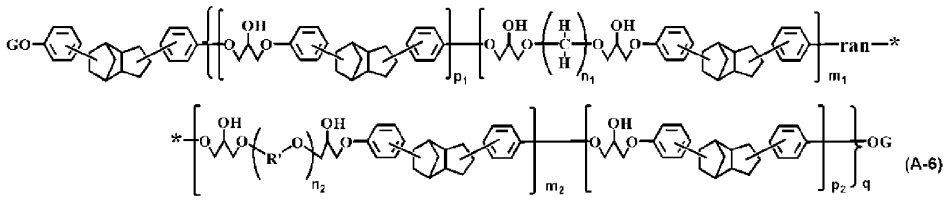
(A-4)

[0082]



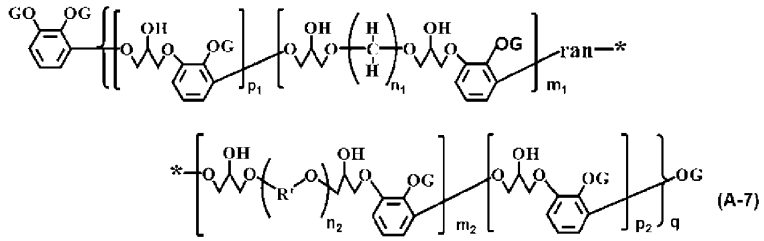
(A-5)

[0083]



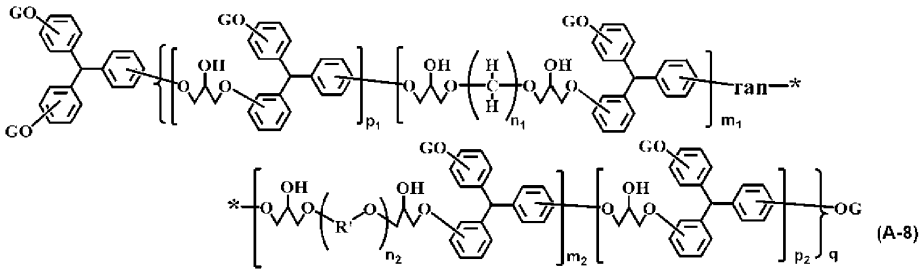
(A-6)

[0084]



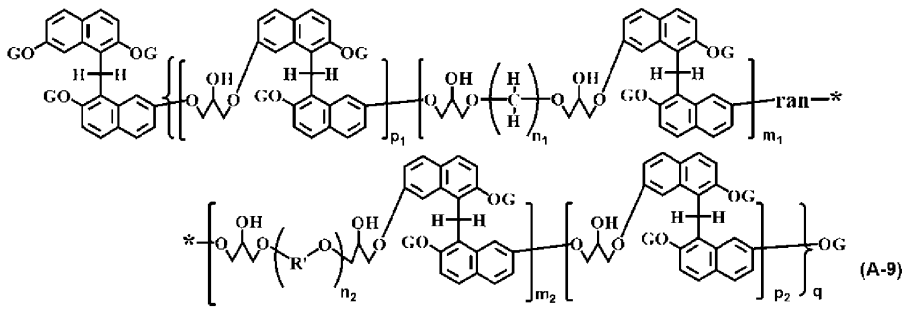
(A-7)

[0085]



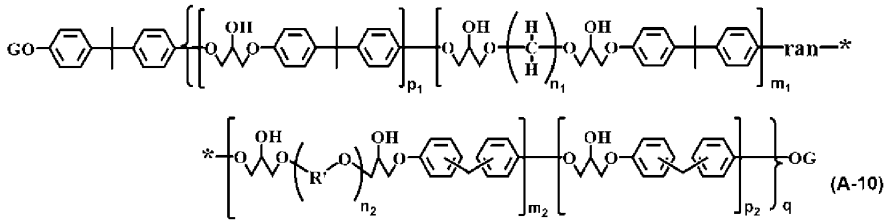
(A-8)

[0086]



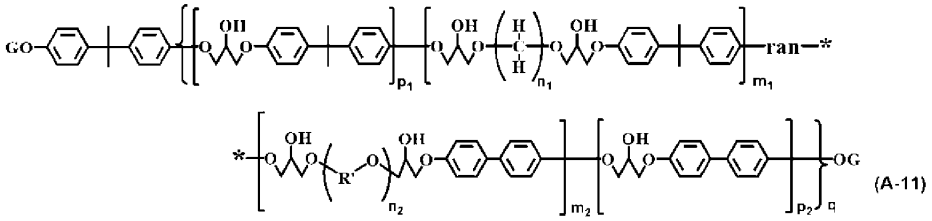
(A-9)

[0087]



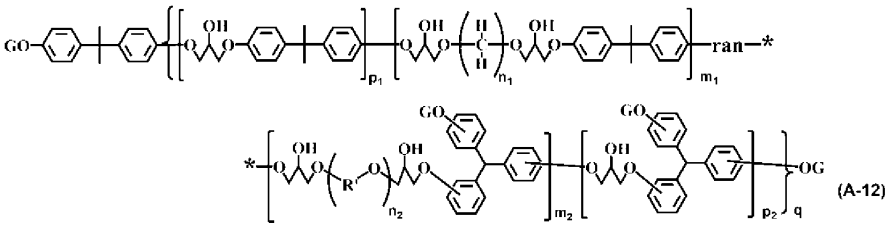
(A-10)

[0088]



(A-11)

[0089]



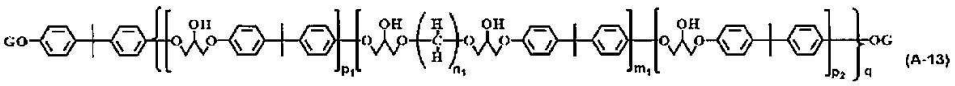
(A-12)

[0090]

[0091] 상기 각 구조식 (A-1)~(A-12)에 있어서, ran은 랜덤 결합을 나타내고, G는 글리시딜기이고, R'은 탄소수 2~12의 2가의 탄화수소기를 나타내고, n_1은 4~16의 정수이며, n_2는 반복 단위의 평균치로 2~30이고, m1, m2, p1, p2, q는 반복의 평균치이고, m1, m2는 각각 독립적으로 0.5~25이고, p1, p2는 각각 독립적으로 0~5이며, q는 0.5~5이다. 단, 반복 단위 중에 존재하는 각 반복 단위는 각각 동일하더라도 다르더라도 상관없다.

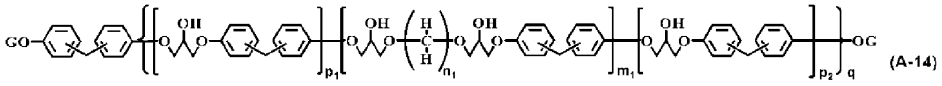
[0092] 상기 각 구조식 중에서도, 얻어지는 경화물의 물성 밸런스가 보다 우수하다고 하는 관점에서, 상기 구조식 (A-1), (A-2), (A-3), (A-5), (A-7), (A-8), (A-9)로 표시되는 것을 이용하는 것이 가장 바람직하다.

[0093] 상기 에폭시 수지(A) 중, 상술한 구조 단위 X를 갖는 에폭시 수지로서는, 예컨대 이하의 구조식으로 표시되는 수지를 들 수 있다.



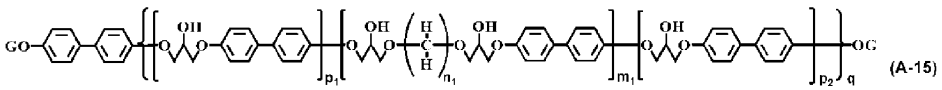
(A-13)

[0094]



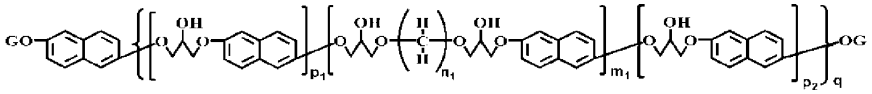
(A-14)

[0095]



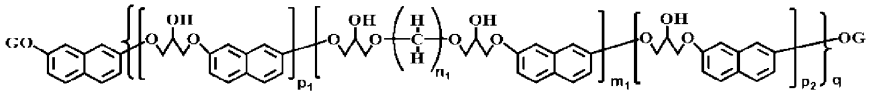
(A-15)

[0096]



(A-16)

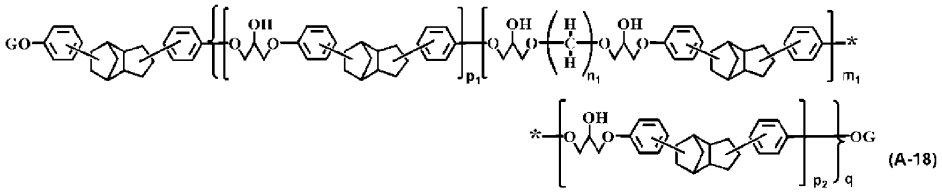
[0097]



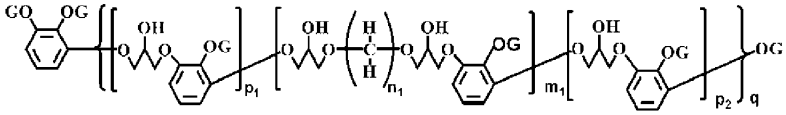
(A-17)

[0098]

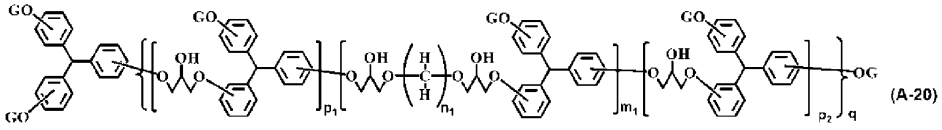
[0099]



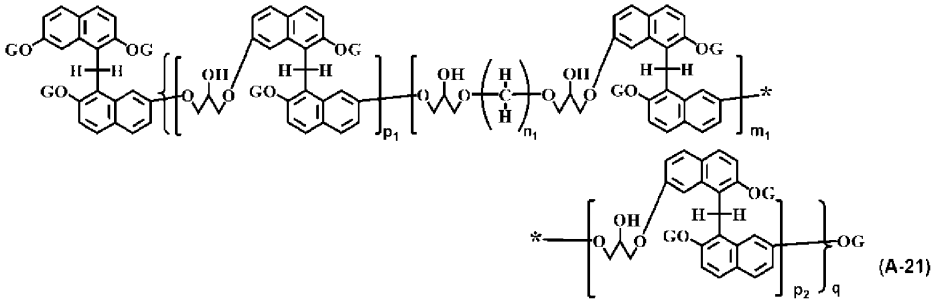
[0100]



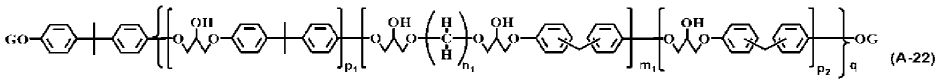
[0101]



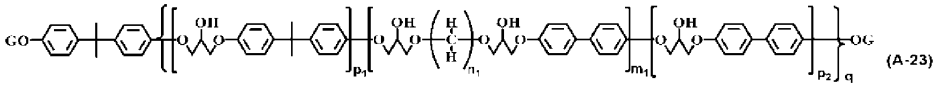
[0102]



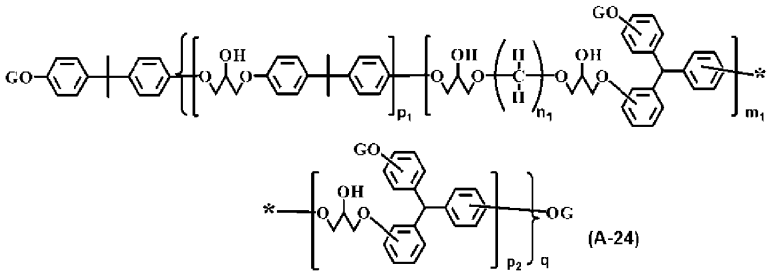
[0103]



[0104]



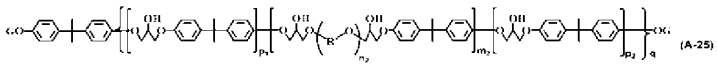
[0105]

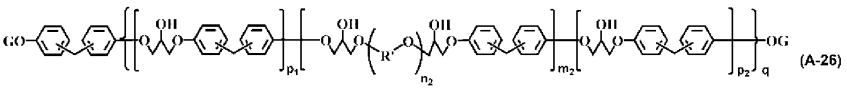


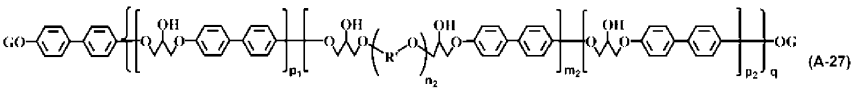
[0106] 상기 각 구조식 (A-13)~(A-24)에 있어서, G는 글리시딜기이고, n_1은 4~16의 정수이고, m1, p1, p2, q는 반복의 평균치이고, m1은 0.5~25이고, p1, p2는 각각 독립적으로 0~5이며, q는 0.5~5이다. 단, 반복 단위 중에 존재하는 각 반복 단위는 각각 동일하더라도 다르더라도 상관없다.

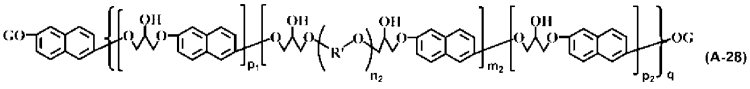
[0107] 상기 각 구조식 중에서도, 얻어지는 경화물의 물성 밸런스가 보다 우수하다는 점에서, 상기 구조식 (A-13), (A-14), (A-15), (A-17), (A-19), (A-20), (A-21)로 표시되는 것을 이용하는 것이 바람직하다.

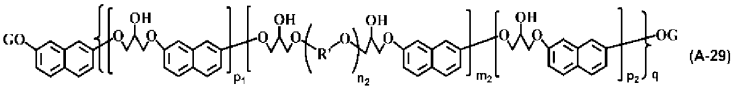
[0108] 상기 에폭시 수지(A) 중, 상술한 구조 단위 Y를 갖는 에폭시 수지로서는, 예컨대 이하의 구조식으로 표시되는 수지를 들 수 있다.

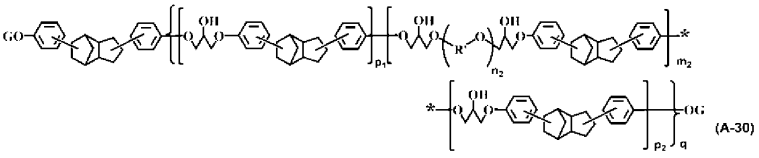
[0109]  (A-25)

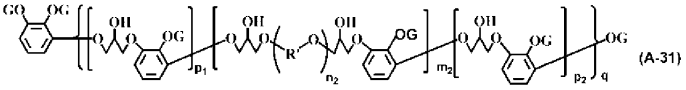
[0110]  (A-26)

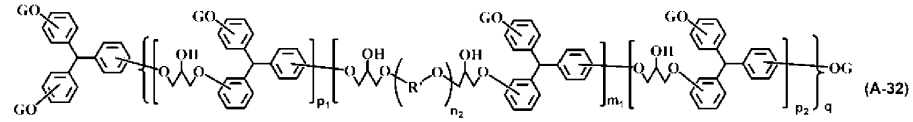
[0111]  (A-27)

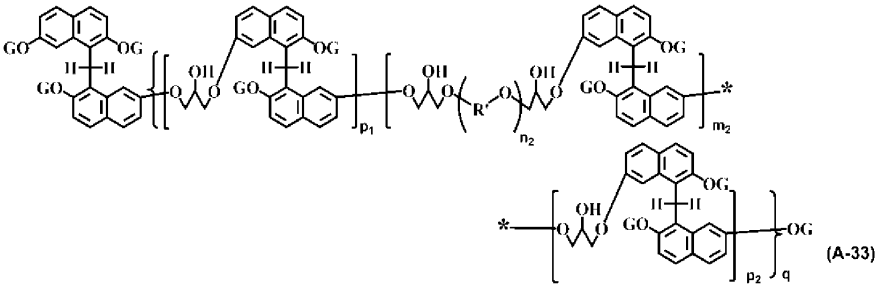
[0112]  (A-28)

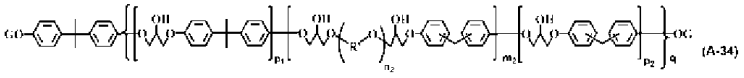
[0113]  (A-29)

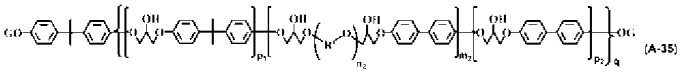
[0114]  (A-30)

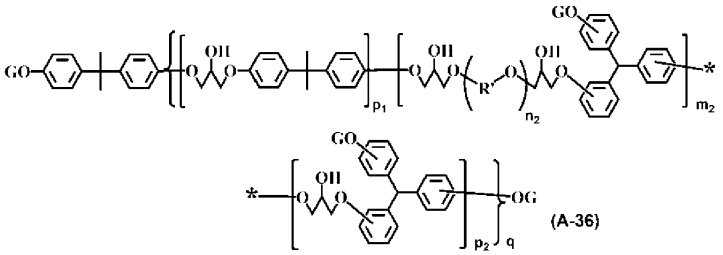
[0115]  (A-31)

[0116]  (A-32)

[0117]  (A-33)

[0118]  (A-34)

[0119]  (A-35)



[0120]

[0121] 상기 각 구조식 (A-25)~(A-36)에 있어서, G는 글리시딜기이고, R'은 탄소 원자수 2~12의 2가의 탄화수소기이고, n_2는 반복 단위의 평균치로 2~30이고, m2, p1, p2, q는 반복의 평균치이며, m2는 0.5~25이고, p1, p2는 각각 독립적으로 0~5이며, q는 0.5~5이다. 단, 반복 단위 중에 존재하는 각 반복 단위는 각각 동일하더라도 다르더라도 상관없다.

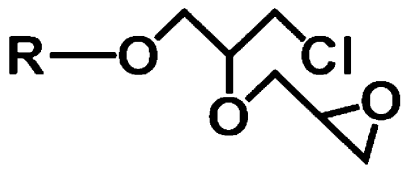
[0122] 상기 각 구조식 중에서도, 얻어지는 경화물의 물성 밸런스가 보다 우수하다는 점에서, 상기 구조식 (A-25), (A-26), (A-27), (A-29), (A-31), (A-32), (A-33)으로 표시되는 것을 이용하는 것이 가장 바람직하다.

[0123] 본 발명에서 이용하는 상기 에폭시 수지(A)의 제조 방법으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대 알킬렌쇄, 폴리에테르쇄를 갖는 디히드록시 화합물의 디글리시딜에테르(a1)와 방향족 히드록시 화합물(a2)을, 몰비(a1)/(a2)가 1/1.01~1/5.0인 범위에서 반응시켜, 히드록시 화합물〔에폭시 수지(A)의 전구체 혹은 중간체에 상당〕을 얻은 후, 에피할로히드린(a3)과 반응시키는 방법이, 원료 입수나 반응이 용이하다는 점에서, 바람직하다.

[0124] 상기한 알킬렌쇄, 폴리에테르쇄를 갖는 디히드록시 화합물의 디글리시딜에테르(a1)와 방향족 히드록시 화합물(a2)을 반응시켜 히드록시 화합물을 얻는 반응으로 얻어지는 생성물 중에는, 미반응의 방향족 히드록시 화합물(a2)이 포함되는 경우가 있지만, 본 발명에서 이용하는 에폭시 수지(A)의 합성 시에는, 그대로 다음 공정인 에피할로히드린(a3)과의 반응에 제공하여도 좋고, 또한, 상기 미반응의 방향족 히드록시 화합물(a2)을 제거하여도 좋다. 단, 얻어지는 에폭시 수지(A)를 포함하는 본 발명의 에폭시 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 강인성과 유연성의 밸런스라는 관점에서는, 다음 공정에 제공하는 히드록시 화합물 중 미반응의 상기 방향족 히드록시 화합물(a2)의 존재율은 질량 기준으로 0.1~30%의 범위인 것이 바람직하다.

[0125] 미반응의 상기 방향족 히드록시 화합물(a2)의 제거 방법으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 다양한 방법에 따라 수행할 수 있다. 예컨대, 극성의 차이를 이용하는 컬럼 크로마토그래피 분리법, 비점의 차이를 이용하는 증류 분류법, 알칼리수에의 용해도 차이를 이용하는 알칼리수용추출법 등을 들 수 있다. 그 중에서도 열 변질을 동반하지 않기 때문에, 알칼리수용추출법이 효율 등의 점에서 바람직하고, 이때, 목적물을 용해시키기 위해서 사용하는 유기 용매에는, 톨루엔이나 메틸이소부틸케톤 등 물과 혼합하지 않는 것이라면 사용 가능하지만, 목적물과의 용해성이라는 관점에서 메틸이소부틸케톤을 이용하는 것이 특히 바람직하다.

[0126] 상기 알킬렌쇄, 폴리에테르쇄를 갖는 디히드록시 화합물의 디글리시딜에테르(a1)로서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 알킬렌쇄를 갖는 디글리시딜에테르로서는, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 1,9-노난디올디글리시딜에테르, 1,11-운데칸디올디글리시딜에테르, 1,12-도데칸디올디글리시딜에테르, 1,13-트리데칸디올디글리시딜에테르, 1,14-테트라데칸디올디글리시딜에테르, 1,15-펜타데칸디올디글리시딜에테르, 1,16-헥사데칸디올디글리시딜에테르, 2-메틸-1,11-운데칸디올디글리시딜에테르, 3-메틸-1,11-운데칸디올디글리시딜에테르, 2,6,10-트리메틸-1,11-운데칸디올디글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에테르쇄를 갖는 디글리시딜에테르로서는, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리펜타메틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리헥사메틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리헵타메틸렌글리콜디글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 이들은 히드록시 화합물의 글리시딜에테르화에 있어서 생성되는 유기 염소 불순물을 함유하고 있어도 좋고, 하기 구조로 표시되는 1-클로로메틸-2-글리시딜에테르(클로르메틸체) 등의 유기 염소를 함유하고 있어도 좋다. 이들 디글리시딜에테르는 단독이라도 2종류 이상을 병용하여도 좋다.



[0127]

[0128] 이들 중에서도, 얻어지는 경화물의 유연성과 내열성의 밸런스가 우수하다는 점에서, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 1,9-노난디올디글리시딜에테르, 1,12-도데칸디올디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜디글리시딜에테르를 이용하는 것이 바람직하다.

[0129] 또한, 상술한 알킬렌쇄를 갖는 디글리시딜에테르와 폴리에테르쇄를 갖는 디글리시딜에테르를, 동시에 방향족 히드록시 화합물(a2)과 반응시킴으로써, 구조 단위 X와 구조 단위 Y 양쪽 모두를 갖는 히드록시 화합물을 얻을 수 있고, 이것을 또한 에피할로히드린(a3)과 반응시킴으로써, 구조 단위 X와 구조 단위 Y 양쪽 모두를 갖는 에폭시 수지(A)를 얻을 수 있다.

[0130] 상기 방향족 히드록시 화합물(a2)로서는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 예컨대 히드로퀴논, 레조르신, 카테콜 등의 디히드록시벤젠류, 피로갈롤, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 1,3,5-트리히드록시벤젠 등의 트리히드록시벤젠류, 4,4',4"-트리히드록시트리페닐메탄 등의 트리페닐메탄형 페놀류, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌, 1,4-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌 등의 디히드록시나프탈렌류, 디히드록시나프탈렌류를 커플링 반응시킨, 1,1'-메틸렌비스-(2,7-나프탈렌디올), 1,1'-비나프탈렌-2,2',7,7'-테트라올, 1,1'-옥시비스-(2,7-나프탈렌디올) 등의 4작용성 페놀류, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄 및 비스(4-히드록시페닐)술폰 등의 비스페놀류, 2,2'-비페놀, 4,4'-비페놀, (1,1'-비페닐)-3,4-디올, 3,3'-디메틸-(1,1'-비페닐)-4,4'-디올, 3-메틸-(1,1'-비페닐)-4,4'-디올, 3,3',5,5'-테트라메틸비페닐-2,2'-디올, 3,3',5,5'-테트라메틸비페닐-4,4'-디올, 5-메틸-(1,1'-비페닐)-3,4'디올, 3'-메틸-(1,1'-비페닐)-3,4'디올, 4'-메틸-(1,1'-비페닐)-3,4'디올 등의 비페놀류, 페놀과 디시클로펜타디엔의 중부가물 및 페놀과 테르펜계 화합물의 중부가물 등의 지환식 구조를 함유하는 페놀류, 비스(2-히드록시-1-나프틸)메탄 및 비스(2-히드록시-1-나프틸)프로판 등의 나프톨류, 페놀과 페닐렌디메틸클로라이드 또는 비페닐렌디메틸클로라이드의 축합 반응 생성물인 소위 자일록형 페놀 수지를 들 수 있으며, 단독으로 이용하여도 2종 이상을 병용하여 이용하여도 좋다. 더욱이, 상기한 각 화합물의 방향핵에 치환기로서 메틸기, t-부틸기, 또는 할로겐 원자가 치환한 구조의 화합물도 들 수 있다. 또한, 상기 지환식 구조를 함유하는 페놀류나, 상기 자일록형 페놀 수지는, 2작용성 성분뿐만 아니라, 3작용성 이상의 성분도 동시에 존재할 수 있지만, 본 발명에서는 그대로 이용하여도 좋고, 또 컬럼 등의 정제 공정을 거쳐 2작용성 성분만을 빼내어 이용하여도 좋다.

[0131] 이들 중에서도, 경화물로 했을 때의 유연성과 강인성의 밸런스가 우수하다는 점에서 비스페놀류가 바람직하고, 특히 인성(靭性) 부여 성능이 현저하다는 점에서 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판이 바람직하다. 또, 경화물의 경화성이나 내열성을 중시하는 경우에는 디히드록시나프탈렌류가 바람직하고, 특히 속경화성 부여가 현저하다는 점에서 2,7-디히드록시나프탈렌이 바람직하다. 또, 경화물의 내습성을 중시하는 경우에는 지환식 구조를 함유하는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0132] 상기 알킬렌쇄, 폴리에테르쇄를 갖는 디히드록시 화합물의 디글리시딜에테르(a1)와 상기 방향족 히드록시 화합물(a2)의 반응 비율은, 반응 효율의 관점에서 (a1)/(a2)가 1/1.01～1/5.0(몰비)로 이용하는 것이 바람직하고, (a1)/(a2)가 1/1.02～1/3.0(몰비)인 것이 보다 바람직하다.

[0133] 상기 알킬렌쇄, 폴리에테르쇄를 갖는 디히드록시 화합물의 디글리시딜에테르(a1)와 상기 방향족 히드록시 화합물(a2)의 반응은, 촉매의 존재 하에서 행하는 것이 바람직하다. 상기 촉매에는 다양한 것을 사용할 수 있으며, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화칼슘 등의 알칼리(토류) 금속 수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염, 트리페닐포스핀 등의 인계 화합물, DMP-30, DMAP, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 벤질트리부틸암모늄 등의 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 테트라메틸포스포늄, 테트라에틸포스포늄, 테트라부틸포스포늄, 벤질트리부틸포스포늄 등의 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 등의 4급 암모늄염, 트리에틸아민, N,N-디메틸벤질아민, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 등의 3급 아민류, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 등의 이미다졸류 등을 들 수 있다.

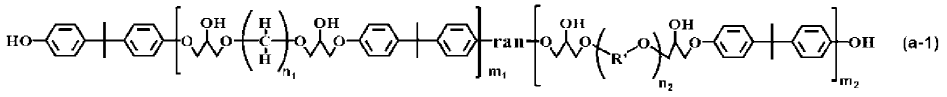
이들은 2종 이상의 촉매를 병용하여도 상관없다. 그 중에서도 반응이 빠르게 진행된다는 점 및 불순물량 저감 효과가 높다는 점에서, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 트리페닐포스핀, DMP-30이 바람직하다. 이들 촉매의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상기 방향족 히드록시 화합물(a2) 중의 방향족성 수산기 1 몰에 대하여 0.0001~0.1 몰 이용하는 것이 바람직하다. 이들 촉매의 형태도 특별히 한정되지 않으며, 수용액 형태로 사용하여도 좋고, 고형 형태로 사용하여도 상관없다.

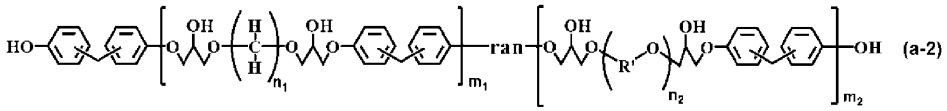
[0134] 또한, 상기 알킬렌쇄, 폴리에테르쇄를 갖는 디히드록시 화합물의 디글리시딜에테르(a1)와 상기 방향족 히드록시 화합물(a2)의 반응은, 무용제 하에서 혹은 유기 용제의 존재 하에서 행할 수 있다. 이용할 수 있는 유기 용제로서는, 예컨대 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 톨루엔, 크실렌, 메틸이소부틸케톤, 디메틸술폭시드, 프로필알코올, 부틸알코올 등을 들 수 있다. 유기 용제의 사용량으로서는, 주입한 원료의 총 질량에 대하여 통상 50~300 질량%, 바람직하게는 100~250 질량%이다. 이들 유기 용제는 단독으로 혹은 여러 종류를 혼합하여 이용할 수 있다. 반응을 빠르게 행하기 위해서는 무용매가 바람직하고, 한편, 최종 생성물의 불순물을 저감할 수 있다는 점에서는 디메틸술폭시드를 사용하는 것이 바람직하다.

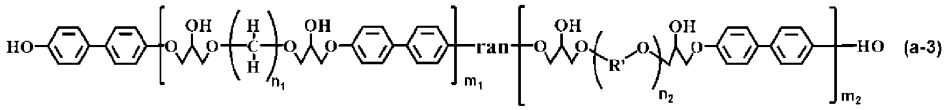
[0135] 상기 반응을 행하는 경우의 반응 온도는 통상 50~180℃, 반응 시간은 통상 1~30시간이다. 최종 생성물의 불순물을 저감할 수 있다는 점에서는 반응 온도는 100~160℃가 바람직하다. 또한, 얻어지는 화합물의 착색이 큰 경우는, 그것을 억제하기 위해서 산화방지제나 환원제를 첨가하여도 좋다. 산화방지제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 2,6-디알킬페놀 유도체 등의 힌더드페놀계 화합물이나 2가의 황계 화합물이나 3가의 인 원자를 포함하는 아인산에스테르계 화합물 등을 들 수 있다. 환원제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 차아인산, 아인산, 티오황산, 아황산, 하이드로설파이트 또는 이들의 염 등을 들 수 있다.

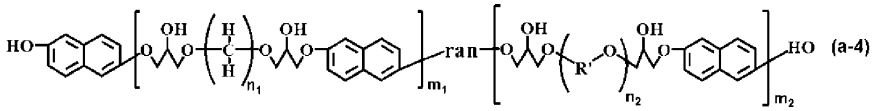
[0136] 상기 반응의 종료 후, 반응 혼합물의 pH 값이 3~7, 바람직하게는 5~7이 될 때까지 중화 혹은 수세 처리를 행할 수도 있다. 중화 처리나 수세 처리는 통상의 방법에 따라서 행하면 된다. 예컨대, 염기성 촉매를 이용한 경우는 염산, 인산이수소나트륨, p-톨루엔술폰산, 옥살산 등의 산성 물질을 중화제로서 이용할 수 있다. 중화 혹은 수세 처리를 행한 후, 필요 시에는 감압 가열 하에서 용제를 유거하고, 생성물을 농축하여, 히드록시 화합물을 얻을 수 있다.

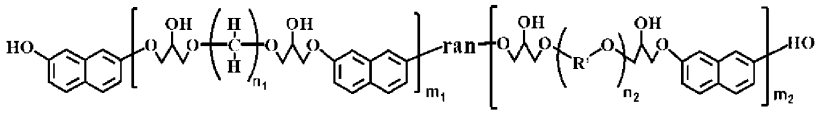
[0137] 상기 알킬렌쇄를 갖는 글리시딜에테르와 폴리에테르쇄를 갖는 글리시딜에테르를 병용함으로써, 상기 구조 단위 X와 상기 구조 단위 Y 양쪽 모두를 갖는 히드록시 화합물을 얻을 수 있는데, 이때 바람직한 구조로서는, 예컨대 이하의 구조식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

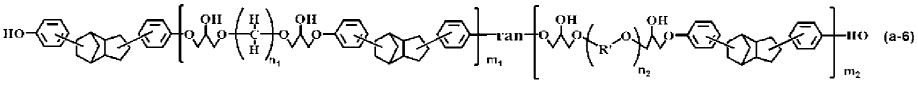
[0138] 

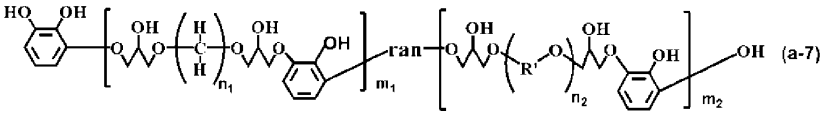
[0139] 

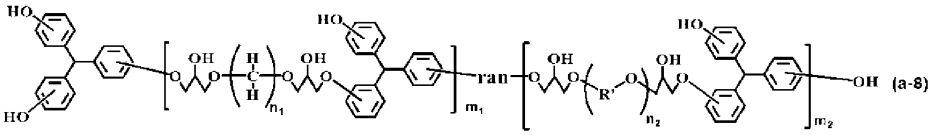
[0140] 

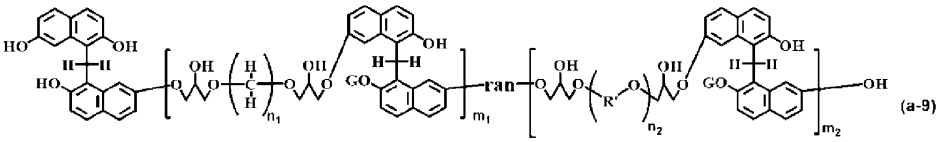
[0141] 

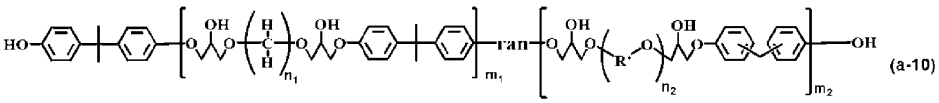
[0142] 

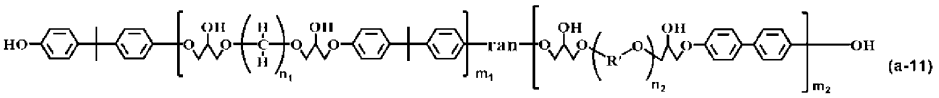
[0143] 

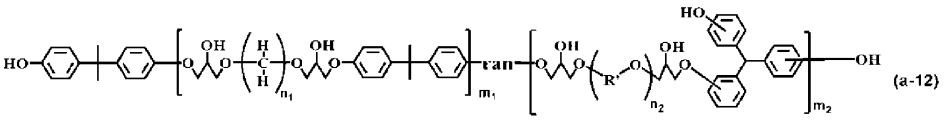
[0144] 

[0145] 

[0146] 

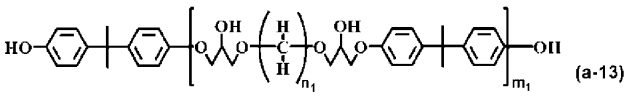
[0147] 

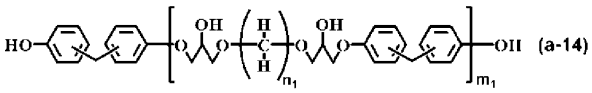
[0148] 

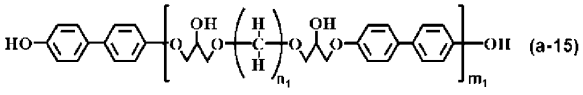
[0149] 

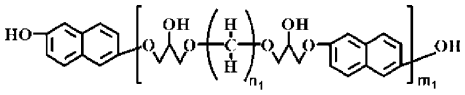
[0150] 상기 각 구조식에 있어서, ran은 랜덤 결합을 나타내고, R'은 탄소수 2~12의 2가의 탄화수소기이고, n_1은 4~16의 정수이고, n_2는 반복 단위의 평균치로 2~30이고, m_1, m_2는 반복의 평균치로 각각 독립적으로 0.5~25이다. 단, 반복 단위 중에 존재하는 각 반복 단위는 각각 동일하더라도 다르더라도 상관없다.

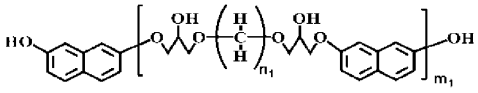
[0151] 또한, 상기 알킬렌쇄를 갖는 글리시딜에테르를 원료로 함으로써, 상기 구조 단위 X를 갖는 히드록시 화합물을 얻을 수 있는데, 이때 바람직한 구조로서는, 예컨대 이하의 구조식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

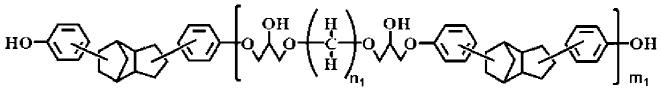
[0152] 

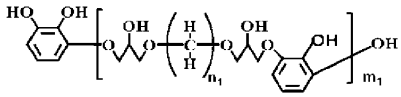
[0153] 

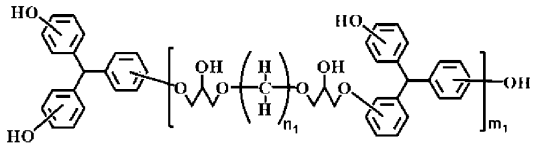
[0154] 

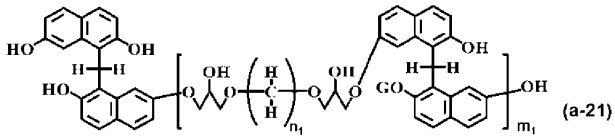
[0155] 
(a-16)

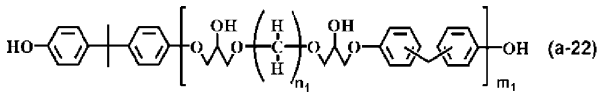
[0156] 
(a-17)

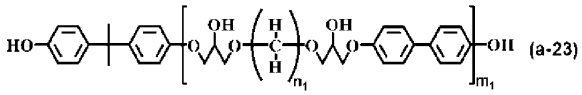
[0157] 
(a-18)

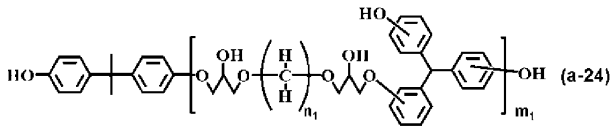
[0158] 
(a-19)

[0159] 
(a-20)

[0160] 
(a-21)

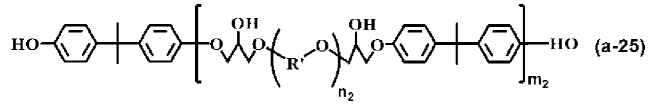
[0161] 
(a-22)

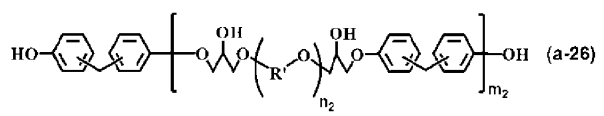
[0162] 
(a-23)

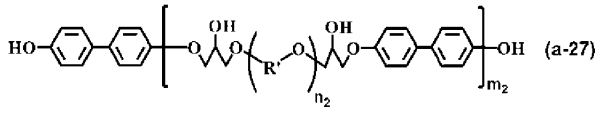
[0163] 
(a-24)

[0164] 상기 각 구조식에 있어서, n_1은 4~16의 정수이고, m_1은 반복의 평균치이며, 0.5~25이다.

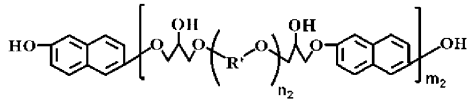
[0165] 또한, 상기 폴리에테르쇄를 갖는 글리시딜에테르를 원료로 함으로써, 상기 구조 단위 Y를 갖는 히드록시 화합물을 얻을 수 있는데, 이때 바람직한 구조로서는, 예컨대 이하의 구조식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0166] 
(a-25)

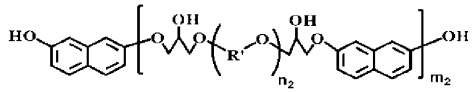
[0167] 
(a-26)

[0168] 

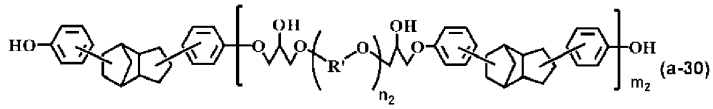
(a-27)

[0169] 

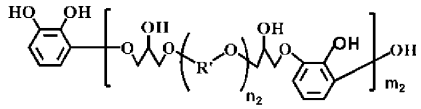
(a-28)

[0170] 

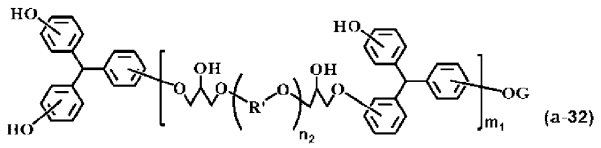
(a-29)

[0171] 

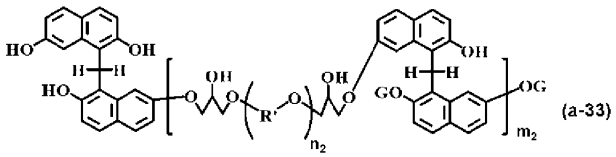
(a-30)

[0172] 

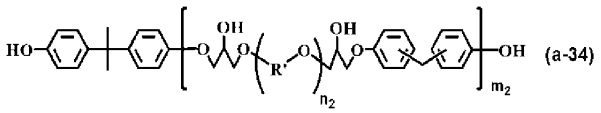
(a-31)

[0173] 

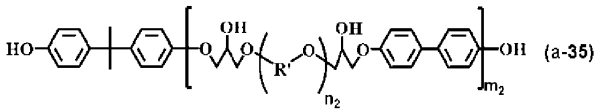
(a-32)

[0174] 

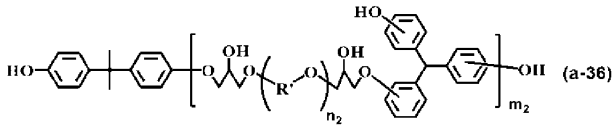
(a-33)

[0175] 

(a-34)

[0176] 

(a-35)

[0177] 

(a-36)

[0178] 상기 각 구조식에 있어서, R'은 탄소수 2~12의 2가의 탄화수소기이고, n_2는 반복 단위의 평균치로 2~30이며, m2는 반복의 평균치로 0.5~25이다. 단, 반복 단위 중에 존재하는 각 반복 단위는 각각 동일하더라도 다르더라도 상관없다.

[0179] 상기 에폭시 수지(A)의 제조 방법에 있어서, 상기에서 얻은 전구체(중간체) 히드록시 화합물의 글리시딜에테르화 반응 수법에 관해서는 특별히 한정은 없고, 페놀성 수산기와 에피할로히드린을 반응시키는 방법이나, 페놀성 수산기를 올레핀화하여 올레핀의 탄소-탄소 이중 결합을 산화제로 산화하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 중에서

도, 에피할로히드린(a3)을 이용하는 방법이, 원료 입수나 반응이 용이하다는 점에서, 바람직하다.

[0180] 에피할로히드린(a3)을 이용하는 방법으로서는, 예컨대 상기에서 얻은 히드록시 화합물의 방향족성 수산기 1 몰에 대하여, 에피할로히드린(a3) 0.3～100 몰을 첨가하고, 이 혼합물에, 상기 히드록시 화합물의 방향족성 수산기 1 몰에 대하여 0.9～2.0 몰의 염기성 촉매를 일괄 첨가하거나 또는 서서히 첨가하면서 20～120℃의 온도에서 0.5～10시간 반응시키는 방법을 들 수 있다. 이 에피할로히드린(a3)의 첨가량은, 에피할로히드린(a3)의 과잉량이 많아질수록, 얻어지는 에폭시 수지는 이론 구조에 가까운 것으로 되어, 미반응 방향족성 수산기와 에폭시기의 반응에서 생기는 2급 수산기의 생성을 억제할 수 있다. 이러한 관점에서, 그 중에서도 2.5～100 당량의 범위인 것이 바람직하다. 이 염기성 촉매는 고형이라도 그 수용액을 사용하여도 좋으며, 수용액을 사용하는 경우는, 연속적으로 첨가하면서 또한 반응 혼합물로부터 감압 하 또는 상압 하에 연속적으로 물 및 에피할로히드린(a3)을 유출(留出)시키고, 또 분액하여 물은 제거하고 에피할로히드린(a3)은 반응 혼합물 내로 연속적으로 되돌리는 방법이라도 좋다.

[0181] 또한, 공업 생산을 할 때는, 에폭시 수지 생산의 첫 뱃치(batch)에서는 주입 에피할로히드린(a3) 모두를 새로운 것을 사용하지만, 다음 뱃치 이후에는, 조반응 생성물로부터 회수된 에피할로히드린(a3)과, 반응에서 소비되는 만큼 및 소실되는 만큼에 상당하는 새로운 에피할로히드린(a3)을 병용하는 것이 바람직하다. 이때, 사용하는 에피할로히드린(a3)은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 등을 들 수 있다. 그 중에서도 입수가 용이하므로 에피크롤히드린이 바람직하다.

[0182] 또한, 염기성 촉매도 특별히 한정되지는 않지만, 알칼리 토류 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 특히 에폭시 수지 합성 반응의 촉매 활성이 우수하다는 점에서 알칼리 금속 수산화물이 바람직하며, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 사용할 때에는, 이들 알칼리 금속 수산화물을 10～55 질량% 정도의 수용액 형태로 사용하여도 좋고, 고형 형태로 사용하여도 상관없다.

[0183] 또한, 유기 용매를 병용함으로써, 에폭시 수지 합성에 있어서의 반응 속도를 높일 수 있다. 이러한 유기 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 메탄올, 에탄올, 1-프로필알코올, 이소프로필알코올, 1-부탄올, 2차 부탄올, 3차 부탄올 등의 알코올류, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브류, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥산, 디에톡시에탄등의 에테르류, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드, 디메틸포름아미드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다. 이들 유기 용매는, 각각 단독으로 사용하여도 좋고, 또한 극성을 조정하기 위해서 적절하게 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0184] 이들 글리시딜화 반응의 반응물을 수세한 후, 가열 감압 하에, 증류에 의해서 미반응의 에피할로히드린(a3)이나 병용하는 유기 용매를 유거한다. 또한, 더욱 가수분해성 할로겐이 적은 에폭시 수지로 하기 위해서, 얻어진 에폭시 수지를 다시 톨루엔, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 등의 유기 용매에 용해하고, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물의 수용액을 가하여 추가로 반응을 행할 수도 있다. 이때, 반응 속도의 향상을 목적으로 하여, 4급 암모늄염이나 크라운 에테르 등의 상간 이동 촉매를 존재시키더라도 좋다.

[0185] 상간 이동 촉매를 사용하는 경우의 그 사용량으로서는, 이용하는 에폭시 수지에 대하여 0.1～3.0 질량%의 범위가 바람직하다. 반응 종료 후, 생성된 염을 여과, 수세 등에 의해 제거하고, 또한 가열 감압 하에 톨루엔, 메틸이소부틸케톤 등의 용제를 유거함으로써 고순도의 에폭시 수지를 얻을 수 있다.

[0186] 본 발명에서는, 에폭시 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물에 있어서, 한층 더한 유연성을 부여하여, 후술하는 열팽창성 입자(C)에 의한 해체 용이성의 발현을 용이하게 한다는 관점에서, 경화물이 상분리 구조로 되는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 상기 에폭시 수지(A)에 에폭시 당량이 100～300 g/eq인 에폭시 수지(B)를 병용하는 것에 특징이 있다.

[0187] 상기 에폭시 수지(B)로서는, 그 에폭시 당량이 100～300 g/eq의 범위이면 되고, 그 구조는 한정되지 않는다. 예컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 폴리히드록시벤젠형 에폭시 수지, 폴리히드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지 등의 액상 에폭시 수지, 브롬화페놀노볼락형 에폭시 수지 등의 브롬화에폭시 수지, 고형 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 부가 반응형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 페닐렌에테르형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨-페놀 공축합 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-크레졸 공축합 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 비페닐 변성 노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수

있으며, 단독이라도 2종 이상을 병용하여도 좋고, 목적으로 하는 용도나 경화물의 물성 등에 따라서 다양하게 선택하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0188] 이들 중에서도, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 폴리히드록시벤젠형 에폭시 수지, 폴리히드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지 등의 액상 에폭시 수지 중 에폭시 당량이 100~300 g/eq인 에폭시 수지를 이용하는 것이 바람직하고, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지 중 에폭시 당량이 100~300 g/eq인 에폭시 수지를 이용하는 것이 특히 바람직하다.

[0189] 본 발명에 있어서, 상기 에폭시 수지(A)와 상기 에폭시 수지(B)의 사용 비율은 특별히 한정되지 않지만, 경화물 내에 상분리하기 쉽다는 관점에서, 에폭시 수지(A)와 에폭시 수지(B)의 질량 비율 (A):(B)가 97:3~3:97이며, 바람직하게는 10:90~90:10, 특히 바람직하게는 80:20~20:80이다. 경화물 내에서 상분리함으로써, 해도(海島) 구조로 되어, 경화물의 접착성과 응력 완화능이 양립되고, 특히 넓은 온도 영역에서 높은 접착력을 발휘하면서 또한 수지 조성물의 가열 경화 전후에 있어서의 성형 수축률을 저감하는 효과를 갖는다.

[0190] 본 발명에서 이용하는 열팽창성 입자(C)로서는 무기 재료를 포함하는 것이라도 유기 재료를 포함하는 것이라도 좋다. 무기 재료로서는, 예컨대 일본 특허 공개 제2000-44219호 공보 등에서 제공되어 있는 열팽창성 흑연을 들 수 있다. 유기 재료를 포함하는 것으로서는, 예컨대 열가소성 폴리머를 외각(外殻)으로서 이용하고, 그 연화점 이하의 온도에서 가스상으로 되는 휘발성 팽창제를 마이크로캡슐화하여 열팽창성 마이크로캡슐로 한 것을 들 수 있다.

[0191] 이들 중에서도, 에폭시 수지 조성물로 했을 때의 균일 분산성이 우수하다는 관점에서는 유기 재료를 포함하는 열팽창성 마이크로캡슐을 이용하는 것이 바람직하다.

[0192] 상기 열팽창성 마이크로캡슐의 제조 방법으로서는, 예전에는 일본 특허공고 소42-26524호 공보에서 제공되어 있는데, 본 발명에서의 에폭시 수지를 열경화시킨다는 관점에서는 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 내열성의 열팽창성 마이크로캡슐의 제법은, 예컨대 WO 99/46320, WO 99/43758, 일본 특허공개 제2002-226620호 등에서 제공되어 있다.

[0193] 즉, 에폭시 수지의 열경화 시에는 열팽창하지 않고서 입자 그대로의 형상을 유지하고, 사용 후에 열에너지에 의해서 고온에서 열팽창을 하는 입자인 것이 바람직하다는 관점에서, 니트릴계 모노머와 카르복시기를 갖는 모노머를 필수 성분으로 하여 중합하여 이루어지는 중합체를 외각 폴리머로 하여 이루어지는 열팽창성 마이크로캡슐인 것이 바람직하다.

[0194] 추가로 내열성을 부여하기 위해서, 아미드기를 갖는 모노머나 측쇄에 환상 구조물을 갖는 모노머를 병용하는 것도 바람직하다.

[0195] 상기 내열성을 갖는 열팽창성 마이크로캡슐을 얻는 방법으로서는, 예컨대 외각 폴리머는 상기 성분에 적절하게 중합 개시제를 배합함으로써 조정된다. 중합 개시제에는 과산화물이나 아조 화합물 등의 공지된 중합 개시제를 이용할 수 있다. 예컨대, 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있다. 바람직하게는 사용하는 중합성 모노머에 가용인 유용성(油溶性)의 중합 개시제가 사용된다. 열팽창성 마이크로캡슐의 외각을 구성하고 있는 폴리머의 유리 전이 온도(Tg)는 120℃ 이상인 것이 바람직하다. 폴리머의 Tg는, 구성 모노머의 각 호모폴리머의 Tg로부터 계산상 구할 수 있다. 또한, 시차 주사 열량 측정(DSC) 등에 의해 측정할 수도 있다.

[0196] 마이크로캡슐 내에 포함되는 발포제는 외각 폴리머의 연화점 이하에서 가스상으로 되는 물질이며, 공지된 것이 사용된다. 예컨대, 프로판, 프로필렌, 부텐, 노르말부탄, 이소부탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 노르말펜탄, 노르말헥산, 이소헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 석유에테르, 메탄의 할로겐화물, 테트라알킬실란 등의 저비점 액체, 가열에 의해 열분해하여 가스상으로 되는 AIBN 등의 화합물을 들 수 있다. 캡슐을 발포시키고 싶은 온도역에 따라 수시 선택된다. 상기 발포제를 단독으로 혹은 2종류 이상을 혼합하여 사용된다.

[0197] 또한, HCF나 HCFC, HFC, HFE 등의 불소계 화합물; 흔히 말하는 프론이나 플루오로카본, 플루오로에테르 등도 예시되지만, 이들의 사용은 오존층 파괴나 지구온난화의 위험성 등 때문에, 현재의 사회 정세에서는 사용은 피하는 편이 좋다. 실제 작성에 있어서는 종래의 열팽창성 마이크로캡슐의 작성 방법이 일반적으로 이용된다. 즉, 수계에 있어서의 분산 안정제에는, 실리카, 수산화마그네슘, 인산칼슘, 수산화알루미늄 등의 무기 미립자가 이용된다. 그 밖에, 분산 안정 보조제로서 디에탄올아민과 지방족 디카르복실산의 축합 생성물,

폴리비닐피롤리돈, 메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 각종 유화제 등이 이용된다.

[0198] 상기 열팽창성 입자(C)의 평균 입경으로서는, 1~500 ㎛, 바람직하게는 3~100 ㎛, 더욱 바람직하게는 5~50 ㎛이다.

[0199] 상기 열팽창성 입자(C)로서는, 그대로 상기 에폭시 수지(A), 에폭시 수지(B)와 혼합하여도 좋고, 혹은 열팽창성 입자(C)가 각종 수지에 고농도로 분산되어 이루어지는 마스터배치를 이용하여, 상기 에폭시 수지(A), 에폭시 수지(B)와 혼합하여도 좋다.

[0200] 이러한 열팽창성 입자(C)에는 시판되고 있는 것을 이용할 수도 있다. 시판품으로서는, 예컨대 마츠모토유시세이야쿠사 제조의 마이크로스페아(상품명: F-20D, F-30D, F-40D, FN-100D, FN-100MD, FN-100SD, FN-100SSD, FN-180D, FN-180SD, FN-180SSD, F-190D, F-260D), 쿠레하 제조의 마이크로스페아(상품명: H850D, H880D, S2340D, S2640D), 에어워터 제조의 열팽창성 흑연(상품명: 50LTE-U, MZ-260, CA-60, SS-3, SS-3LA) 등을 들 수 있고, 에폭시 수지 조성물의 경화 온도에서는 열팽창하지 않고, 해체 시의 가열 온도에서 열팽창하는 입자를 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.

[0201] 상기 열팽창성 입자(C)의 사용 비율로서는, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 경화시킬 때의 접착성이나 경화물의 유연성을 해치지 않고서 사용 후의 해체 시에 충분히 팽창하여 접착성을 저하시키는 효과를 발현시킨다는 관점에서, 상기 에폭시 수지(A)와 상기 에폭시 수지(B)의 합계 100 질량부에 대하여 3~40 질량부의 범위에서 이용하는 것이 바람직하고, 특히 5~30 질량부의 범위에서 이용하는 것이 바람직하다.

[0202] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에는 또한 일반적인 에폭시 수지와 반응 가능한 경화제(D)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0203] 상기 경화제(D)로서는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 예컨대 아민 화합물, 산무수물, 아미드 화합물, 페놀성 수산기 함유 화합물, 카르복실산계 화합물이나, 상술한 에폭시 수지(A)의 전구체인 히드록시 화합물 등을 들 수 있다.

[0204] 상기 아민 화합물로서는, 예컨대 트리메틸렌디아민, 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 트리에틸렌디아민, 디프로필렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸아미노프로필아민, 디부틸아미노프로필아민, 1,4-디아자비시클로(2,2,2)옥탄(트리에틸렌디아민), 폴리옥시에틸렌디아민, 폴리옥시프로필렌디아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 디메틸아미노에톡시에톡시에탄올, 트리에탄올아민, 디메틸아미노헥산올 등의 지방족 아민 화합물;

[0205] 피페리딘, 피페라진, 멘탄디아민, 이소포론디아민, 메틸모르폴린, 에틸모르폴린, N,N',N"-트리스(디메틸아미노프로필)헥사히드로-s-트리아진, 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥시스피로(5,5)운데칸 어덕트, N-아미노에틸피페라진, 트리메틸아미노에틸피페라진, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, N,N'-디메틸피페라진, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-운데센(DBU) 등의 지환식 및 복소환식 아민 화합물;

[0206] o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 벤질메틸아민, 디메틸벤질아민, m-크실렌디아민, 피리딘, 피콜린, α-메틸벤질메틸아민 등의 방향족 아민 화합물;

[0207] 에폭시 화합물 부가 폴리아민, 마이켈 부가 폴리아민, 만니히 부가 폴리아민, 티오요소 부가 폴리아민, 케톤 봉쇄 폴리아민, 디시안디아미드, 구아니딘, 유기산 히드라지드, 디아미노말레오니트릴, 아민이미드, 삼불화붕소-피페리딘 착체, 삼불화붕소-모노에틸아민 착체 등의 변성 아민 화합물 등을 들 수 있다.

[0208] 상기 산무수물로서는, 무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수말레산, 무수말레산폴리프로필렌글리콜, 테트라히드로무수프탈산, 메틸테트라히드로무수프탈산, 무수메틸나딕산, 헥사히드로무수프탈산, 메틸헥사히드로무수프탈산 등을 들 수 있다.

[0209] 상기 페놀성 수산기 함유 화합물로서는, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄 및 비스(4-히드록시페닐)술폰 등의 비스페놀류, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지, 디시클로펜타디엔페놀 부가형 수지, 페놀아랄킬 수지(자일록 수지), 나프톨아랄킬 수지, 트리메틸올메탄 수지, 테트라페닐올에탄 수지, 나프톨노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락 수지, 비페닐 변성 페놀 수지(비스메틸렌기로 페놀핵이 연결된 다가 페놀 화합물), 비페

닐 변성 나프톨 수지(비스메틸렌기로 페놀핵이 연결된 다가 나프톨 화합물), 아미노트리아진 변성 페놀 수지(멜라민, 벤조구아나민 등으로 페놀핵이 연결된 다가 페놀 화합물)이나 알콕시기 함유 방향환 변성 노볼락 수지(포름알데히드로 페놀핵 및 알콕시기 함유 방향환이 연결된 다가 페놀 화합물) 등의 다가 페놀 화합물을 들 수 있다.

[0210] 상기 아미드계 화합물로서는, 예컨대 디시안디아미드나 폴리아미드아민 등을 들 수 있다. 상기 폴리아미드아민은, 예컨대 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 등의 지방족 디카르복실산이나, 지방산, 다이머산 등의 카르복실산 화합물과, 지방족 폴리아민이나 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 폴리아민 등을 반응시켜 얻어지는 것을 들 수 있다.

[0211] 상기 카르복실산 화합물로서는, 카르복실산 말단 폴리에스테르, 폴리아크릴산, 말레산 변성 폴리프로필렌글리콜 등의 카르복실산 폴리머 등을 들 수 있다.

[0212] 이들 경화제를 이용하는 경우, 경화제는 1종류만으로 이용하여도 좋고, 2종류 이상을 혼합하여도 좋다. 또한, 언더필재 등의 용도나 일반 도료 용도에 있어서는, 상기 아민계 화합물, 카르복실산계 화합물 및/또는 산무수물계 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 접착제나 플렉시블 배선 기판 용도에 있어서는 아민계 화합물, 특히 디시안디아미드가 작업성, 경화성, 장기간 안정성의 관점에서 바람직하다. 또한, 반도체 밀봉 재료 용도에 있어서는 경화물의 내열성이라는 관점에서 고형 타입의 페놀계 화합물이 바람직하다.

[0213] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에는 경화 촉진제를 포함하고 있어도 좋다. 상기 경화 촉진제에는 다양한 것을 사용할 수 있지만, 예컨대 우레아 화합물, 인 화합물, 제3급 아민, 이미다졸, 이미다졸린, 유기산 금속염, 루이스산, 아민 착염 등을 들 수 있다. 접착제 용도로서 사용하는 경우에는, 작업성, 저온 경화성이 우수하다는 점에서, 우레아 화합물, 특히 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아(DCMU)가 바람직하다. 반도체 밀봉 재료 용도로서 사용하는 경우에는, 경화성, 내열성, 전기 특성, 내습 신뢰성 등이 우수하다는 점에서, 인계 화합물에서는 트리페닐포스핀, 제3급 아민에서는 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-운데센이 바람직하다.

[0214] 상기 인 화합물로서는, 예컨대 에틸포스핀, 부틸포스핀 등의 알킬포스핀, 페닐포스핀 등의 제1 포스핀; 디메틸포스핀, 디프로필포스핀 등의 디알킬포스핀; 디페닐포스핀, 메틸에틸포스핀 등의 제2 포스핀; 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀 등의 제3 포스핀 등을 들 수 있다.

[0215] 상기 이미다졸로서는, 예컨대 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 3-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, 5-메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 3-에틸이미다졸, 4-에틸이미다졸, 5-에틸이미다졸, 1-n-프로필이미다졸, 2-n-프로필이미다졸, 1-이소프로필이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 1-n-부틸이미다졸, 2-n-부틸이미다졸, 1-이소부틸이미다졸, 2-이소부틸이미다졸, 2-운데실-1H-이미다졸, 2-헵타데실-1H-이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-페닐이미다졸, 2-페닐-1H-이미다졸, 4-메틸-2-페닐-1H-이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 2-페닐이미다졸이소시아눌산 부가물, 2-메틸이미다졸이소시아눌산 부가물, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐-4,5-디(2-시아노에톡시)메틸이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸륨클로라이드, 1-벤질-2-페닐이미다졸염산염 등을 들 수 있다.

[0216] 상기 이미다졸린 화합물은, 예컨대 2-메틸이미다졸린, 2-페닐이미다졸린 등을 들 수 있다.

[0217] 상기 우레아 화합물로서는, 예컨대 p-클로로페닐-N,N-디메틸요소, 3-페닐-1,1-디메틸요소, 3-(3,4-디클로로페닐)-N,N-디메틸요소, N-(3-클로로-4-메틸페닐)-N',N'-디메틸요소 등을 들 수 있다.

[0218] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에는, 상기 에폭시 수지(A), 상기 에폭시 수지(B) 이외에, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 그 밖의 에폭시 수지를 병용하여도 좋다. 이때, 본 발명의 에폭시 수지 조성물 중에 있어서의 에폭시 수지(A)와 에폭시 수지(B)의 총량이, 전체 에폭시 수지 중 30 질량% 이상인 것이 바람직하고, 특히 40 질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0219] 병용할 수 있는 에폭시 수지로서는, 에폭시 수지(A), 에폭시 수지(B)에 속하지 않는 것 이외에 하등 제한되지 않으며, 예컨대 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 폴리히드록시벤젠형 에폭시 수지, 폴리히드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지 등의 액상 에폭시 수지, 브롬화페놀노볼락형 에폭시 수지 등의 브롬화에폭시 수지, 고형 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔페놀 부가 반응형 에폭시 수지, 페놀아랄

킬형 에폭시 수지, 페닐렌에테르형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨-페놀 공축합 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-크레졸 공축합 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 비페닐 변성 노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 단독이라도 2종 이상을 병용하여도 좋으며, 목적으로 하는 용도나 경화물의 물성 등에 따라 다양하게 선택하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0220] 본 발명의 에폭시 수지 조성물 내에서의 에폭시 수지와 경화제의 사용량으로서는, 특벼히 제한되는 것은 아니지만, 얻어지는 경화물의 기계적 물성 등이 양호하다는 관점에서, 에폭시 수지 조성물 중의 에폭시기의 합계 1 당량에 대하여, 경화제 중의 활성 기가 0.4~1.5 당량이 되는 양이 바람직하다.

[0221] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 상기 열팽창성 입자(C)에 속하지 않는 필러를 더 함유하여도 좋다. 필러로서는 무기 필러와 유기 필러를 들 수 있다. 무기 필러로서는, 예컨대 무기 미립자를 들 수 있다.

[0222] 무기 미립자로서는, 예컨대 내열성이 우수한 것으로서는 알루미나, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 실리카(석영, 흄드 실리카, 침강성 실리카, 무수규산, 용융 실리카, 결정성 실리카, 초미분 무정형 실리카 등) 등; 열전도가 우수한 것으로서는 질화붕소, 질화알루미늄, 산화알루미나, 산화티탄, 산화마그네슘, 산화아연, 산화규소, 다이아몬드 등; 도전성이 우수한 것으로서는 금속 단일체 또는 합금(예컨대, 철, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 금, 은, 백금, 아연, 망간, 스테인리스 등)을 이용한 금속 필러 및/또는 금속 피복 필러; 배리어성이 우수한 것으로서는 운모, 클레이, 카올린, 탈크, 제올라이트, 월라스토나이트, 스멕타이트 등의 광물 등이나 티탄산칼륨, 황산마그네슘, 세피오라이트, 조놀라이트, 붕산알루미늄, 탄산칼슘, 산화티탄, 황산바륨, 산화아연, 수산화마그네슘; 굴절률이 높은 것으로서는 티탄산바륨, 산화지르코니아, 산화티탄 등; 광촉매성을 나타내는 것으로서는 티탄, 세륨, 아연, 구리, 알루미늄, 주석, 인듐, 인, 탄소, 황, 루테늄, 니켈, 철, 코발트, 은, 몰리브덴, 스트론튬, 크롬, 바륨, 납 등의 광촉매 금속, 상기 금속의 복합물, 이들의 산화물 등; 내마모성이 우수한 것으로서는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 산화마그네슘 등의 금속, 그리고 이들의 복합물 및 산화물 등; 도전성이 우수한 것으로서는 은, 구리 등의 금속, 산화주석, 산화인듐 등; 절연성이 우수한 것으로서는 실리카 등; 자외선 차폐가 우수한 것으로서는 산화티탄, 산화아연 등이다. 이들 무기 미립자는, 용도에 따라 적시 선택하면 되며, 단독으로 사용하여도 여러 종을 조합하여 사용하여도 상관없다. 또한, 상기 무기 미립자는, 예로 든 특성 이외에도 여러 가지 특성을 가지므로, 적시 용도에 맞춰 선택하면 된다.

[0223] 예컨대, 무기 미립자로서 실리카를 이용하는 경우, 특별히 한정은 없으며, 분말형 실리카나 콜로이드성 실리카 등 공지된 실리카 미립자를 사용할 수 있다. 시판되는 분말형 실리카 미립자로서는, 예컨대 닛폰아에로질(주) 제조의 아에로질 50, 200, 아사히가라스(주) 제조의 실덱스 H31, H32, H51, H52, H121, H122, 닛폰실리카고교(주) 제조의 E220A, E220, 후지실리시아(주) 제조 SYLYSIA470, 니혼이타가라스(주) 제조의 SG 후레이크 등을 들 수 있다.

[0224] 또한, 시판되는 콜로이드성 실리카로서는, 예컨대 닛산가가쿠고교(주) 제조의 메탄올실리카졸, IPA-ST, MEK-ST, NBA-ST, XBA-ST, DMAC-ST, ST-UP, ST-OUP, ST-20, ST-40, ST-C, ST-N, ST-O, ST-50, ST-OL 등을 들 수 있다.

[0225] 표면 수식을 한 실리카 미립자를 이용하여도 좋으며, 예컨대 상기 실리카 미립자를, 소수성 기를 갖는 반응성 실란 커플링제로 표면 처리한 것이나, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 것을 들 수 있다. (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 시판되는 분말형 실리카로서는, 닛폰아에로질(주) 제조의 아에로질 RM50, R711 등, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 시판되는 콜로이드성 실리카로서는 닛산가가쿠고교(주) 제조의 MIBK-SD 등을 들 수 있다.

[0226] 상기 실리카 미립자의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 구상, 중공상, 다공질상, 봉상, 판상, 섬유상 또는 부정형상인 것을 이용할 수 있다. 또한, 일차 입자 직경은 5~200 nm의 범위가 바람직하다.

[0227] 산화티탄 미립자로서는, 체질 안료뿐만 아니라 자외광 응답형 광촉매를 사용할 수 있으며, 예컨대 아나타아제형 산화티탄, 루틸형 산화티탄, 브루카이트형 산화티탄 등을 사용할 수 있다. 더욱이, 산화티탄의 결정 구조 중에 이종 원소를 도핑시켜 가시광에 응답시키도록 설계된 입자에 관해서도 이용할 수 있다. 산화티탄에 도핑시키는 원소로서는, 질소, 황, 탄소, 불소, 인 등의 음이온 원소나, 크롬, 철, 코발트, 망간 등의 양이온 원소가 적합하게 이용된다. 또한, 형태로서는 분말, 유기 용매 중에 혹은 수중에 분산시킨 졸 혹은 슬러리를 이용할 수 있다. 시판되는 분말형 산화티탄 미립자로서는, 예컨대 닛폰아에로질(주) 제조의 아에로질 P-25, 테이카(주) 제조의 ATM-100 등을 들 수 있다. 또한, 시판되는 슬러리형 산화티탄 미립자로서는, 예컨대 테이카(주) TKD-701 등을 들 수 있다.

[0228] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 섬유질 기질을 더 함유하여도 좋다. 상기 섬유질 기질은, 특별히 한정은 없지만, 섬유 강화 수지에 이용되는 것이 바람직하고, 무기 섬유나 유기 섬유를 들 수 있다.

[0229] 무기 섬유로서는, 카본 섬유, 유리 섬유, 붕소 섬유, 알루미나 섬유, 탄화규소 섬유 등의 무기 섬유 외에, 탄소 섬유, 활성탄 섬유, 흑연 섬유, 텅스텐카바이드 섬유, 실리콘카바이드 섬유(탄화규소 섬유), 세라믹스 섬유, 천연 섬유, 현무암 등의 광물 섬유, 질화붕소 섬유, 탄화붕소 섬유 및 금속 섬유 등을 들 수 있다. 상기 금속 섬유로서는, 예컨대 알루미늄 섬유, 구리 섬유, 황동 섬유, 스테인리스 섬유, 스틸 섬유를 들 수 있다.

[0230] 유기 섬유로서는, 폴리벤자졸, 아라미드, PBO(폴리파라페닐렌즈옥사졸), 폴리페닐렌술피드, 폴리에스테르, 아크릴, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리비닐알코올, 폴리아릴레이트 등의 수지 재료를 포함하는 합성 섬유나, 셀룰로오스, 펄프, 면, 양모, 견과 같은 천연 섬유, 단백질, 폴리펩티드, 알긴산 등의 재생 섬유 등을 들 수 있다.

[0231] 그 중에서도, 카본 섬유와 유리 섬유는 산업상 이용 범위가 넓기 때문에 바람직하다. 이들 중, 1종류만 이용하여도 좋고, 여러 종을 동시에 이용하여도 좋다.

[0232] 상기 섬유질 기질은, 섬유의 집합체라도 좋고, 섬유가 연속형이라도 불연속형이라도 상관없고, 직포형이라도 부직포형이라도 상관없다. 또한, 섬유를 한쪽 방향으로 정렬한 섬유 다발이라도 좋고, 섬유 다발을 늘어놓은 시트형이라도 좋다. 또한, 섬유의 집합체에 두께를 갖게 한 입체 형상이라도 상관없다.

[0233] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 수지 조성물의 고형분량이나 점도를 조정할 목적으로, 분산매를 사용하여도 좋다. 분산매로서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 액상 매체라도 좋고, 각종 유기 용제, 액상 유기 폴리머 등을 들 수 있다.

[0234] 상기 유기 용제로서는, 예컨대 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK) 등의 케톤류, 테트라히드로푸란(THF), 디옥솔란 등의 환상 에테르류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족류, 카르비톨, 셀로솔브, 메탄올, 이소프로판올, 부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류를 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 병용하여 사용할 수 있지만, 그 중에서도 메틸에틸케톤이 도공 시의 휘발성이나 용매 회수의 관면에서 바람직하다.

[0235] 상기 액상 유기 폴리머란, 경화 반응에 직접 기여하지 않는 액상 유기 폴리머이며, 예컨대 카르복실기 함유 폴리머 변성물(플로렌 G-900, NC-500: 교에샤), 아크릴 폴리머(플로렌 WK-20: 교에샤), 특수 변성 인산에스테르의 아민염(HIPLAAD ED-251: 쿠스모토가세이), 변성 아크릴계 블록 공중합물(DISPERBYK2000; 빅케미) 등을 들 수 있다.

[0236] 또한, 본 발명의 수지 조성물은 본 발명의 상술한 각종 화합물 이외의 수지를 갖고 있어도 좋다. 수지로서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위라면 공지 관용의 수지를 배합하면 되는데, 예컨대 열경화성 수지나 열가소성 수지를 이용할 수 있다.

[0237] 열경화성 수지란, 가열 또는 방사선이나 촉매 등의 수단에 의해 경화될 때에 실질적으로 불용이면서 불융성으로 변화할 수 있는 특성을 가진 수지이다. 그의 구체예로서는 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 알키드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 디알릴테레프탈레이트 수지, 실리콘 수지, 우레탄 수지, 푸란 수지, 케톤 수지, 크실렌 수지, 열경화성 폴리이미드 수지, 벤조옥사진 수지, 활성 에스테르 수지, 아닐린 수지, 시아네이트에스테르 수지, 스티렌·무수말레산(SMA) 수지, 말레이미드 수지 등을 들 수 있다. 이들 열경화성 수지는 1종 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다.

[0238] 열가소성 수지란, 가열에 의해 용융 성형 가능한 수지를 말한다. 그의 구체예 로서는 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 고무 변성 폴리스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지, 아크릴로니트릴-스티렌(AS) 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 아크릴 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리염화비닐리덴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 에틸렌비닐알코올 수지, 아세트산셀룰로오스 수지, 아이오노머 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리젖산 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리설폰 수지, 폴리페닐렌술피드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 열가소성 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리케톤 수지, 액정 폴리에스테르 수지, 불소 수지, 신디오택틱 폴리스티렌 수지, 환상 폴리올레핀 수지 등을 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 1종 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다.

[0239] 본 발명의 수지 조성물은 그 밖의 배합물을 갖고 있어도 상관없다. 예컨대, 촉매, 중합 개시제, 무기 안료, 유

기 안료, 체질 안료, 점토 광물, 왁스, 계면활성제, 안정제, 유동 조정제, 커플링제, 염료, 레벨링제, 리올로지 컨트롤제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 난연제, 가소제, 반응성 희석제 등을 들 수 있다.

[0240] 본 발명의 수지 조성물을 경화시킴으로써 경화물을 얻을 수 있다. 경화시키는 경우에는 상온 또는 가열에 의한 경화를 행하면 된다. 열경화를 행하는 경우, 1회의 가열로 경화시키더라도 좋고, 다단계의 가열 공정을 거쳐 경화시키더라도 상관없다.

[0241] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 활성 에너지선으로 경화시키는 것도 가능하다. 그 때에는 중합 개시제로서 광양이온 중합 개시제를 이용하면 된다. 활성 에너지선으로서는 가시광선, 자외선, X선, 전자선 등을 이용할 수 있다.

[0242] 광양이온 중합 개시제로서는 아릴-술포늄염, 아릴-요오도늄염 등을 들 수 있고, 구체적으로는 아릴술포늄헥사플루오로포스페이트, 아릴술포늄헥사플루오로안티모네이트, 아릴술포늄테트라키스(펜타플루오로)붕산염, 트리(알킬페닐)술포늄헥사플루오로포스페이트 등을 이용할 수 있다. 광양이온 중합 개시제는 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상 병용하여도 좋다.

[0243] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 상술한 각 성분을 균일하게 혼합하면 되며, 그 방법이 특별히 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 포트 밀, 볼 밀, 비드 밀, 롤 밀, 호모게나이저, 수퍼 밀, 호모디스퍼, 만능 믹서, 밴버리 믹서, 니더 등을 이용하여 균일하게 혼합함으로써 조제할 수 있다.

[0244] 본 발명의 경화물은, 상술한 에폭시 수지 조성물을 경화시킴으로써 얻을 수 있으며, 경화제, 경화 촉진제의 종류 등에 따라 경화 조건을 여러 가지로 선택할 수 있다. 이 경화 조건은, 공지된 에폭시 수지 조성물의 경화 조건과 마찬가지이며, 특별한 방법은 필요없다. 얻어진 경화물은 기재와 적층함으로써 적층체로 할 수 있다. 적층체의 기재로서는, 금속이나 유리 등의 무기 재료나, 플라스틱이나 목재와 같은 유기 재료 등, 용도에 따라서 적시 사용하면 되며, 적층체 형상에 관해서도 평판, 시트상 혹은 삼차원 구조를 갖고 있더라도 입체상이라도 상관없다. 전면에 또는 일부에 곡률을 갖는 것 등 목적에 따른 임의의 형상이라도 좋다. 또한, 기재의 경도, 두께 등에도 제한은 없다. 또한, 본 발명의 경화물을 기재로 하고, 추가로 본 발명의 경화물을 적층하여도 상관없다.

[0245] 또한, 제1 기재, 수지 조성물의 경화물을 포함하는 층, 제2 기재의 순으로 적층되어 이루어지는 다층 적층체로 하여도 좋다. 본 발명의 수지 조성물은 접착성이 우수하기 때문에, 제1 기재, 제2 기재를 접착시키는 접착제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0246] 본 발명의 수지 조성물은, 금속 및 또는 금속 산화물에 대한 접착성이 특히 높기 때문에, 금속용 프라이머로서 특히 양호하게 사용할 수 있다. 금속으로서는 구리, 알루미늄, 금, 은, 철, 백금, 크롬, 니켈, 주석, 티탄, 아연, 각종 합금 및 이들을 복합한 재료를 들 수 있고, 금속 산화물로서는 이들 금속의 단독 산화물 및/또는 복합 산화물을 들 수 있다. 특히 철, 구리, 알루미늄에 대한 접착력이 우수하기 때문에, 철, 구리, 알루미늄용 접착제로서 양호하게 사용할 수 있다.

[0247] 또한, 본 발명의 수지 조성물은 응력을 완화할 수 있으므로, 특히 이종 소재의 접착에 바람직하게 이용할 수 있다. 예컨대, 제1 기재가 금속 및 또는 금속 산화물이고, 제2 기재가 플라스틱층과 같은 이종 소재에 의한 적층체라도, 수지 조성물의 응력 완화 능력 때문에 접착력이 유지된다.

[0248] 본 발명의 적층체에 있어서, 경화물을 포함하는 층은, 기재에 대하여 직접 도공이나 성형에 의해 형성하여도 좋고, 이미 성형한 것을 적층시키더라도 상관없다. 직접 도공하는 경우, 도공 방법에 특별히 한정은 없고, 스프레이법, 스핀 코트법, 디프법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 닥터 롤법, 닥터 블레이드법, 커튼 코트법, 슬릿 코트법, 스크린 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 직접 성형하는 경우는, 인몰드 성형, 인서트 성형, 진공 성형, 압출 라미네이트 성형, 프레스 성형 등을 들 수 있다.

[0249] 성형된 수지 조성물을 적층하는 경우, 미경화 또는 반경화된 수지 조성물층을 적층하고 나서 경화시키더라도 좋고, 조성물을 완전 경화한 경화물을 포함하는 층을 기재에 대하여 적층하여도 좋다.

[0250] 또한, 본 발명의 경화물에 대하여, 기재로 될 수 있는 전구체를 도공하여 경화시킴으로써 적층시키더라도 좋고, 기재로 될 수 있는 전구체 또는 본 발명의 조성물이 미경화 혹은 반경화인 상태에서 접착시킨 후에 경화시키더라도 좋다. 기재가 될 수 있는 전구체에 특별히 한정은 없고, 각종 경화성 수지 조성물 등을 들 수 있다.

[0251] 본 발명의 수지 조성물이 섬유질 기질을 갖고, 상기 섬유질 기질이 강화 섬유인 경우, 섬유질 기질을 함유하는 조성물은 섬유 강화 수지로서 이용할 수 있다.

[0252] 조성물에 대하여 섬유질 기질을 함유시키는 방법은, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위라면 특별히 한정은 없고, 섬유질 기질과 조성물을, 혼련, 도포, 함침, 주입, 압착 등의 방법으로 복합화하는 방법을 들 수 있으며, 섬유의 형태 및 섬유 강화 수지의 용도에 따라서 적시 선택할 수 있다.

[0253] 본 발명의 섬유 강화 수지를 성형하는 방법에 관해서는 특별히 한정되지 않는다. 판상 제품을 제조하는 것이라면 압출 성형법이 일반적이지만, 평면 프레스에 의해서도 가능하다. 이 밖에, 압출 성형법, 블로우 성형법, 압축 성형법, 진공 성형법, 사출 성형법 등을 이용할 수 있다. 또한, 필름형 제품을 제조하는 것이라면, 용융 압출법 외에, 용액 캐스트법을 이용할 수 있으며, 용융 성형 방법을 이용하는 경우, 인플레이션 필름 성형, 캐스트 성형, 압출 라미네이션 성형, 카렌더 성형, 시트 성형, 섬유 성형, 블로우 성형, 사출 성형, 회전 성형, 피복 성형 등을 들 수 있다. 또한, 활성 에너지선으로 경화하는 수지의 경우, 활성 에너지선을 이용한 각종 경화 방법을 이용하여 경화물을 제조할 수 있다. 특히 열경화성 수지를 매트릭스 수지의 주성분으로 하는 경우에는, 성형 재료를 프리프레그화하여 프레스나 오토클레이브에 의해 가압 가열하는 성형법을 들 수 있고, 이 밖에도 RTM(Resin Transfer Molding) 성형, VaRTM(Vacuum assist Resin Transfer Molding) 성형, 적층 성형, 핸드 레이업 성형 등을 들 수 있다.

[0254] 본 발명의 섬유 강화 수지는 미경화 혹은 반경화의 프리프레그라고 불리는 상태를 형성할 수 있다. 프리프레그 상태에서 제품을 유통시킨 후, 최종 경화하여 경화물을 형성하여도 좋다. 적층체를 형성하는 경우는, 프리프레그를 형성한 후, 그 밖의 층을 적층하고 나서 최종 경화를 행함으로써, 각 층이 밀착한 적층체를 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0255] 이때 이용하는 조성물과 섬유질 기질의 질량 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 프리프레그 중의 수지분이 20~60 질량%가 되도록 조제하는 것이 바람직하다.

[0256] 본 발명의 수지 조성물은, 그의 경화물이 기재에의 밀착성이 우수하므로, 특히 전자 부재에 적합하게 사용할 수 있다. 특히 반도체 밀봉재, 회로 기판, 빌드업 필름, 빌드업 기판 등이나, 접착제나 레지스트 재료에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 섬유 강화 수지의 매트릭스 수지에도 적합하게 사용 가능하며, 고내열성의 프리프레그로서 특히 적합하다. 이렇게 해서 얻어지는 전자 부재는 각종 용도에 적합하게 사용 가능하며, 예컨대 산업용 기계 부품, 일반 기계 부품, 자동차·철도·차량 등 부품, 우주·항공 관련 부품, 전자·전기 부품, 건축 재료, 용기·포장 부재, 생활용품, 스포츠·레저용품, 풍력발전용 하우징 부재 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0257] 그 중에서도, 경화물에 있어서의 유연성이 우수하다는 특징을 살려, 자동차, 전차, 토목건축, 전자, 항공기, 우주 산업 분야의 구조 부재의 접착제로서 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명의 접착제는, 예컨대 금속-비금속 사이와 같은 이종 소재의 접착에 이용한 경우에도, 온도 환경의 변화에 영향 받지 않고서 높은 접착성을 유지할 수 있고, 벗겨짐 등이 생기기 어렵다. 또한, 본 발명의 접착제는, 구조 부재 용도 외에, 일반 사무용, 의료용, 탄소 섬유, 축전지의 셀이나 모듈이나 케이스용 등의 접착제로서도 사용할 수 있고, 광학 부품 접합용 접착제, 광디스크 접합용 접착제, 프린트 배선판 실장용 접착제, 다이본딩 접착제, 언더필 등의 반도체용 접착제, BGA 보강용 언더필, 이방성 도전성 필름, 이방성 도전성 페이스트 등의 실장용 접착제 등을 들 수 있다.

[0258] 이하, 대표적인 제품에 관해서 예를 들어 설명한다.

[0259] 1. 반도체 밀봉 재료

[0260] 본 발명의 수지 조성물로부터 반도체 밀봉 재료를 얻는 방법으로서는, 상기 수지 조성물 및 경화 촉진제 및 무기 충전제 등의 배합제를 필요에 따라 압출기, 니더, 롤 등을 이용하여 균일하게 될 때까지 충분히 용융 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이때, 무기 충전제에는 통상 용융 실리카가 이용되지만, 파워 트랜지스터, 파워 IC용 고열전도 반도체 밀봉 재료로서 이용하는 경우는, 용융 실리카보다도 열전도율이 높은 결정 실리카, 알루미나, 질화규소 등의 고충전화 또는 용융 실리카, 결정성 실리카, 알루미나, 질화규소 등을 이용하면 된다. 그 충전율은 경화성 수지 조성물 100 질량부 당, 무기 충전제를 30~95 질량%의 범위에서 이용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 난연성이나 내습성이나 내땜납크랙성의 향상, 선팽창 계수의 저하를 도모하기 위해서는, 70 질량부 이상이 보다 바람직하고, 80 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0261] 2. 반도체 장치

[0262] 본 발명의 경화성 수지 조성물로부터 반도체 장치를 얻는 반도체 패키지 성형으로서는, 상기 반도체 밀봉 재료를 주형, 혹은 트랜스퍼 성형기, 사출 성형기 등을 이용하여 성형하고, 또한 50~250℃에서 2~10시간 동안 가

열하는 방법을 들 수 있다.

[0263] 3. 프린트 회로 기판

[0264] 본 발명의 조성물로부터 프린트 회로 기판을 얻는 방법으로서는, 상기 프리프레그를, 통상의 방법에 의해 적층하고, 적절하게 동박을 겹쳐, 1～10 MPa의 가압 하에 170～300℃에서 10분～3시간, 가열 압착시키는 방법을 들 수 있다.

[0265] 4. 빌드업 기판

[0266] 본 발명의 조성물로부터 빌드업 기판을 얻는 방법은, 예컨대 이하의 공정을 들 수 있다. 우선, 고무, 필러 등을 적절하게 배합한 상기 조성물을, 회로를 형성한 회로 기판에 스프레이 코팅법, 커튼 코팅법 등을 이용하여 도포한 후, 경화시키는 공정(공정 1). 그 후, 필요에 따라 소정의 스루 홀부 등의 구멍뚫기를 행한 후, 조화제(粗化劑)에 의해 처리하고, 그 표면을 열탕 세정함으로써 요철을 형성시켜, 구리 등의 금속을 도금 처리하는 공정(공정 2). 이러한 조작을 원하는 바에 따라서 순차 반복하고, 수지 절연층 및 소정의 회로 패턴의 도체층을 교대로 빌드업하여 형성하는 공정(공정 3). 또한, 스루 홀부의 구멍뚫기는 최외층인 수지 절연층의 형성 후에 행한다. 또한, 본 발명의 빌드업 기판은, 동박 상에서 상기 수지 조성물을 반경화시킨 수지 구비 동박을, 회로를 형성한 배선 기판 상에, 170～300℃에서 가열 압착함으로써, 조화면을 형성하고, 도금 처리 공정을 생략하여, 빌드업 기판을 제작하는 것도 가능하다.

[0267] 5. 빌드업 필름

[0268] 본 발명의 조성물로부터 빌드업 필름을 얻는 방법으로서는, 기재인 지지 필름(Y)의 표면에 상기 조성물을 도포하고, 또 가열 혹은 열풍 분무 등에 의해서 유기 용제를 건조시켜 조성물의 층(X)을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0269] 여기서 이용하는 유기 용제로서는, 예컨대 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 아세트산에스테르류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 이용하는 것이 바람직하고, 또한 불휘발분 30～60질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0270] 형성되는 층(X)의 두께는 통상 도체층 두께 이상으로 한다. 회로 기판이 갖는 도체층의 두께는 통상 5～70 ㎛의 범위이기 때문에, 수지 조성물층의 두께는 10～100 ㎛의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 상기 조성물의 층(X)은 후술하는 보호 필름으로 보호되어 있어도 좋다. 보호 필름으로 보호함으로써, 수지 조성물층 표면에의 먼지 등의 부착이나 상처를 방지할 수 있다.

[0271] 상기한 지지 필름 및 보호 필름은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 「PET」라고 약칭하는 경우가 있다.), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 나아가서는 이형지나 동박, 알루미늄박 등의 금속박 등을 들 수 있다. 또한, 지지 필름 및 보호 필름은 매트 처리, 코로나 처리 외에, 이형 처리를 실시해 두어도 좋다. 지지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 10～150 ㎛이며, 바람직하게는 25～50 ㎛의 범위에서 이용된다. 또한, 보호 필름의 두께는 1～40 ㎛로 하는 것이 바람직하다.

[0272] 상기한 지지 필름(Y)은, 회로 기판에 라미네이트한 후에, 혹은 가열 경화함으로써 절연층을 형성한 후에, 박리된다. 빌드업 필름을 구성하는 경화성 수지 조성물층이 가열 경화한 후에 지지 필름(Y)을 박리하면, 경화 공정에서의 먼지 등의 부착을 막을 수 있다. 경화 후에 박리하는 경우, 통상 지지 필름에는 미리 이형 처리가 실시된다.

[0273] 상기한 것과 같이 하여 얻은 빌드업 필름을 이용하여 다층 프린트 회로 기판을 제조할 수 있다. 예컨대, 층(X)이 보호 필름으로 보호되어 있는 경우는, 이들을 박리한 후, 층(X)을 회로 기판에 직접 접하도록 회로 기판의 편면 또는 양면에, 예컨대 진공 라미네이트법에 의해 라미네이트한다. 라미네이트 방법은 뱃치식이라도 롤에 의한 연속식이라도 좋다. 또한 필요에 따라, 라미네이트를 행하기 전에 빌드업 필름 및 회로 기판을 필요에 따라 가열(예열)해 두어도 좋다. 라미네이트 조건은, 압착 온도(라미네이트 온도)를 70～140℃로 하는 것이 바람직하고, 압착 압력을 1～11 kgf/cm^2(9.8×10^4～107.9×10^4 N/m^2)로 하는 것이 바람직하고, 공기압 20 mmHg(26.7 hPa) 이하의 감압 하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다.

[0274] 6. 도전 페이스트

[0275] 본 발명의 조성물로부터 도전 페이스트를 얻는 방법으로서는, 예컨대 도전성 입자를 상기 조성물 내에 분산시키는 방법을 들 수 있다. 상기 도전 페이스트는, 이용하는 도전성 입자의 종류에 따라서 회로 접속용 페이스트 수지 조성물이나 이방성 도전 접착제로 할 수 있다.

[0276] **실시예**

[0277] 이어서, 본 발명을 실시예, 비교예에 의해 구체적으로 설명하는데, 이하에서 「부」 및 「%」는 달리 언급되지 않는 한 질량 기준이다.

[0278] ^{1}H 및 ^{13}C-NMR, FD-MS 스펙트럼, GPC는 이하의 조건으로 측정하였다.

[0279] ^{1}H-NMR: JEOL RESONANCE 제조 「JNM-ECA600」

[0280] 자장 강도: 600 MHz

[0281] 적산 횟수: 32회

[0282] 용매: DMSO-d_6

[0283] 시료 농도: 30 질량%

[0284] ^{13}C-NMR: JEOL RESONANCE 제조 「JNM-ECA600」

[0285] 자장 강도: 150 MHz

[0286] 적산 횟수: 320회

[0287] 용매: DMSO-d_6

[0288] 시료 농도: 30 질량%

[0289] FD-MS: 닛폰덴시 가부시키가이샤 제조 「JMS-T100GC AccuTOF」

[0290] 측정 범위: m/z=50.00～2000.00

[0291] 변화율: 25.6 mA/min

[0292] 최종 전류치: 40 mA

[0293] 캐소드 전압: -10 kV

[0294] GPC: 도소 가부시키가이샤 제조 「HLC-8320GPC」

[0295] 컬럼: 도소 가부시키가이샤 제조 「TSK-GEL G2000HXL」+「TSK-GEL G3000HXL」+「TSK-GEL G4000HXL」

[0296] 검출기: RI(시차 굴절률계)

[0297] 측정 조건: 40℃

[0298] 이동상: 테트라히드로푸란

[0299] 유속: 1 ml/min

[0300] 표준: 도소 가부시키가이샤 제조 「PStQuick A」 「PStQuick B」 「PStQuick E」 「PStQuick F」

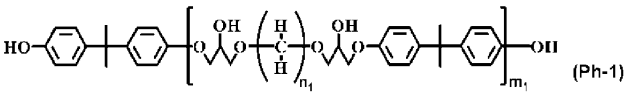
[0301] 합성한 에폭시 수지의 에폭시 당량에 관해서는 JIS K7236에 따라 측정하여, 에폭시 당량(g/eq)을 산출하였다.

[0302] 반복 단위수의 산출 방법으로서는, GPC 분자량 측정이나, FD-MS, NMR 등의 적절한 각종 기기 분석 결과로부터의 산출을 예시할 수 있다.

[0303] 합성예 1

[0304] 온도계, 교반기를 부착한 플라스크에 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(욧카이치고세이 가부시키가이샤 제조: 에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)과 비스페놀 A(수산기 당량 114 g/eq) 119.7 g(0.53 몰)을 주입하

여, 140℃까지 30분간 걸려 승온한 후, 20% 수산화나트륨 수용액 3.2 g을 주입하였다. 그 후, 30분간 걸려 150℃까지 승온하고, 추가로 150℃에서 16시간 반응시켰다. 그 후, 중화량의 인산 소다를 첨가하여, 히드록시 화합물(Ph-1)을 320 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-1)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-1) 중의 m_1=1, n_1=12의 이론 구조에 상당하는 M^+=771의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-1)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 2000 g/eq였다.

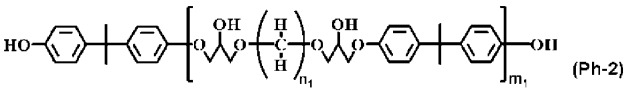


(Ph-1)

[0305]

[0306] 합성예 2

[0307] 합성예 1에 있어서의 20% 수산화나트륨 수용액 3.2 g을 4% 수산화나트륨 수용액 1.6 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-2)을 321 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-2)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-2) 중의 m_1=1, n_1=12의 이론 구조에 상당하는 M^+=771의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-2)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 850 g/eq였다.

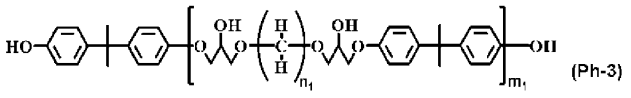


(Ph-2)

[0308]

[0309] 합성예 3

[0310] 합성예 1에 있어서의 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)을, 1,15-펜타데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 236 g/eq) 236 g(0.5 몰)으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-3)을 340 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-3)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-3) 중의 m_1=1, n_1=15의 이론 구조에 상당하는 M^+=813의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-3)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 2130 g/eq였다.

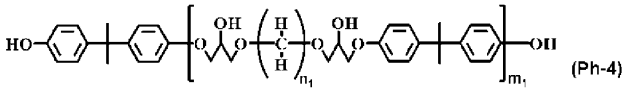


(Ph-3)

[0311]

[0312] 합성예 4

[0313] 합성예 1에 있어서의 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)을, 1,9-노난디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 190 g/eq) 190 g(0.5 몰)으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-4)을 305 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-4)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-4) 중의 m_1=1, n_1=9의 이론 구조에 상당하는 M^+=729의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-4)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 1900 g/eq였다.



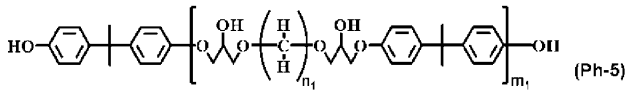
(Ph-4)

[0314]

[0315] 합성예 5

[0316] 합성예 1에 있어서의 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)을, 1,6-헥산디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 160 g/eq) 160 g(0.5 몰)으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-5)을 270 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-5)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식

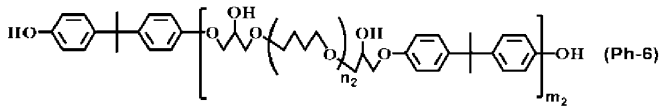
(Ph-5) 중의 m_1=1, n_1=6의 이론 구조에 상당하는 M^+=687의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-5)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 1890 g/eq였다.



[0317]

[0318] 합성예 6

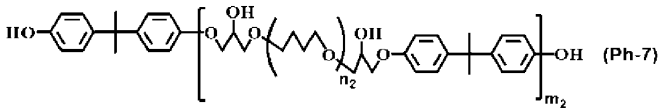
[0319] 합성예 1에 있어서의 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)을, 폴리테트라메틸렌글리콜의 디글리시딜에테르(나가세켐텍스 제조 「데나콜 EX-991L」: 에폭시 당량 445 g/eq) 445 g(0.5 몰)으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-6)을 542 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-6)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-6) 중의 m_2=1, n_2=11의 이론 구조에 상당하는 M^+=1380의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-6)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 2497 g/eq였다.



[0320]

[0321] 합성예 7

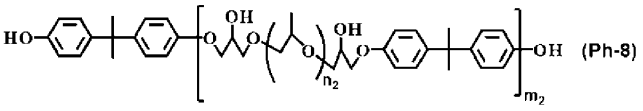
[0322] 합성예 1에 있어서의 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)을, 폴리테트라메틸렌글리콜의 디글리시딜에테르(나가세켐텍스 제조 「데나콜 EX-991L」: 에폭시 당량 445 g/eq) 312 g(0.35 몰)으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-7)을 412 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-7)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-7) 중의 m_2=1, n_2=11의 이론 구조에 상당하는 M^+=1380의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-7)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 1001 g/eq였다.



[0323]

[0324] 합성예 8

[0325] 합성예 1에 있어서의 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)을, 폴리프로필렌글리콜의 디글리시딜에테르(나가세켐텍스 제조 「데나콜 EX-931」: 에폭시 당량 481 g/eq) 481 g(0.5 몰)으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-8)을 585 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-8)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-8) 중의 m_2=1, n_2=11의 이론 구조에 상당하는 M^+=1226의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-8)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 1447 g/eq였다.

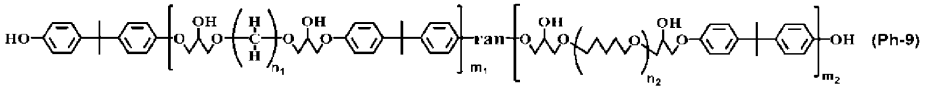


[0326]

[0327] 합성예 9

[0328] 합성예 1에 있어서의 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)을, 1,6-헥산디올의 디글리시딜에테르(사카모토야쿠힝 제조 「SR-16H」: 에폭시 당량 160 g/eq) 136 g(0.43몰)과 폴리테트라메틸렌글리콜의 디글리시딜에테르(나가세켐텍스 제조 「데나콜 EX-991L」: 에폭시 당량 445 g/eq) 66 g(0.07몰)으

로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-9)을 320 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-9)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-9) 중의 n_1=6, m_1=1, n_2=11, m_2=1의 이론 구조에 상당하는 M^+=1839의 피크를 얻을 수 있었기 때문에 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-9)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 1896 g/eq였다.

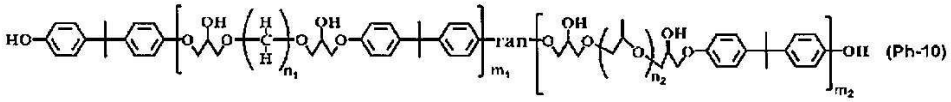


(Ph-9)

[0329]

[0330] 합성예 10

[0331] 합성예 1에 있어서의 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)을, 1,6-헥산디올의 디글리시딜에테르(사카모토야쿠힝 제조 「SR-16H」: 에폭시 당량 160 g/eq) 131.2 g(0.41 몰)과 폴리프로필렌글리콜의 디글리시딜에테르(나가세켐텍스 제조 「데나콜 EX-931」: 에폭시 당량 481 g/eq) 86.6 g(0.09몰)으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-9)을 320 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-10)은, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ph-10) 중의 n_1=6, m_1=1, n_2=11, m_2=1의 이론 구조에 상당하는 M^+=1684의 피크를 얻을 수 있었기 때문에 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-10)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 1597 g/eq였다.

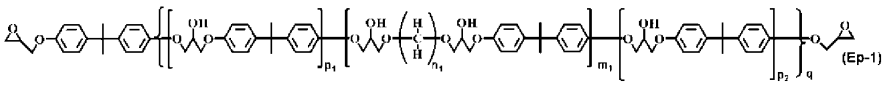


(Ph-10)

[0332]

[0333] 합성예 11

[0334] 온도계, 적하 깔대기, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에, 질소 가스 퍼지를 실시하면서, 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1)을 200 g, 에피클로로히드린 437 g(4.72 몰), n-부탄올 118 g을 주입하여 용해시켰다. 65℃로 승온한 후, 공비하는 압력까지 감압하여, 49% 수산화나트륨 수용액 6.66 g(0.08몰)을 5시간 걸려 적하하였다. 그 후, 같은 조건으로 0.5시간 교반을 계속하였다. 이 동안, 공비에 의해 유출되어 나온 유출분(留出分)을 딘스타크 트랩으로 분리하여, 물층을 제거하고, 유층(油層)을 반응계 내로 되돌리면서 반응을 행하였다. 그 후, 미반응의 에피클로로히드린을 감압 증류에 의해 유거하였다. 그래서 얻은 조(粗)에폭시 수지에 메틸이소부틸케톤 150 g과 n-부탄올 150 g을 가하여 용해하였다. 또 이 용액에 10% 수산화나트륨 수용액 10 g을 첨가하여 80℃에서 2시간 반응시킨 후에, 세정액의 PH가 중성이 될 때까지 물 50 g으로 수세를 3회 반복하였다. 이어서 공비에 의해서 계내를 탈수하고, 정밀 여과를 거친 후에, 용매를 감압 하에서 유거하여, 에폭시 수지(Ep-1)를 190 g 얻었다. 얻은 에폭시 수지 Ep-1의 에폭시 당량은 2320 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-1)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-1) 중의 m_1=1, n_1=12, p_1=0, p_2=0, q=1의 이론 구조에 상당하는 M^+=883의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 에폭시 수지(Ep-1)를 함유하는 것이 확인되었다.

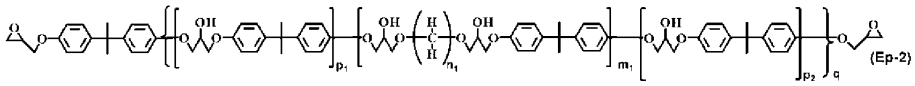


(Ep-1)

[0335]

[0336] 합성예 12

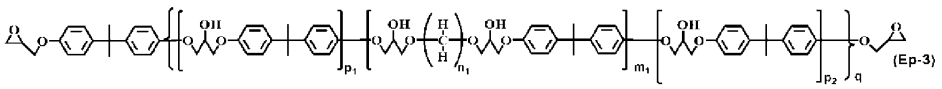
[0337] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1)의 200 g을, 합성예 2에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-2)의 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-2)를 180 g 얻었다. 얻은 에폭시 수지(Ep-2)의 에폭시 당량은 1040 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-1)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-2) 중의 m_1=1, n_1=12, p_1=0, p_2=0, q=1의 이론 구조에 상당하는 M^+=883의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 에폭시 수지(Ep-2)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0338]

[0339] 합성예 13

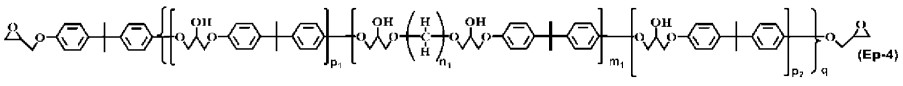
[0340] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 3에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-3) 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-3)를 190 g 얻었다. 얻은 에폭시 수지(Ep-3)의 에폭시 당량은 2510 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-3)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-3) 중의 m_1=1, n_1=15, p_1=0, p_2=0, q=1의 이론 구조에 상당하는 M^+=925의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 에폭시 수지(Ep-3)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0341]

[0342] 합성예 14

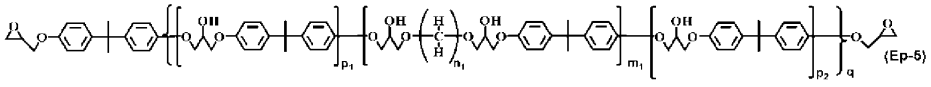
[0343] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 4에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-4) 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-4)를 192 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지(Ep-4)의 에폭시 당량은 2250 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-4)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-4) 중의 m_1=1, n_1=9, p_1=0, p2=0, q=1의 이론 구조에 상당하는 M^+=841의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 에폭시 수지(Ep-4)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0344]

[0345] 합성예 15

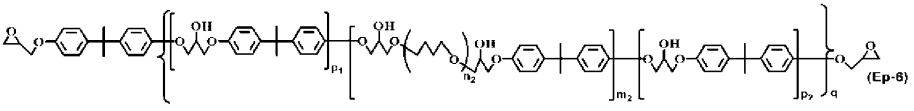
[0346] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 5에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-5) 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-5)를 190 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지(Ep-5)의 에폭시 당량은 2244 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-5)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-5) 중의 m_1=1, n_1=6, p_1=0, p_2=0, q=1의 이론 구조에 상당하는 M^+=799의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 에폭시 수지(Ep-5)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0347]

[0348] 합성예 16

[0349] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 6에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-6) 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-6)를 185 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지(Ep-6)의 에폭시 당량은 2834 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-6)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-6) 중의 m_2=1, n_2=11, q=1, p_1=0, p_2=0의 이론 구조에 상당하는 M^+=1492의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 에폭시 수지(Ep-6)를 함유하는 것이 확인되었다.

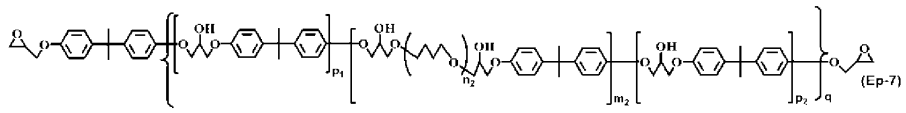


[0350]

[0351] 합성예 17

[0352] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 7에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-7) 200 g으로 바꾼

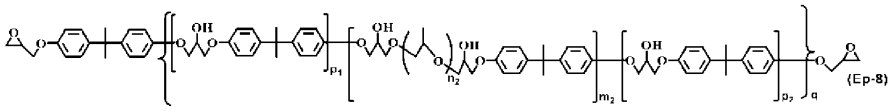
것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-7)를 188 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지(Ep-7)의 에폭시 당량은 1286 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-7)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-7) 중의 m_2=1, n_2=11, q=1, p1=0, p2=0의 이론 구조에 상당하는 M^+=1492의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 에폭시 수지(Ep-7)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0353]

[0354] 합성예 18

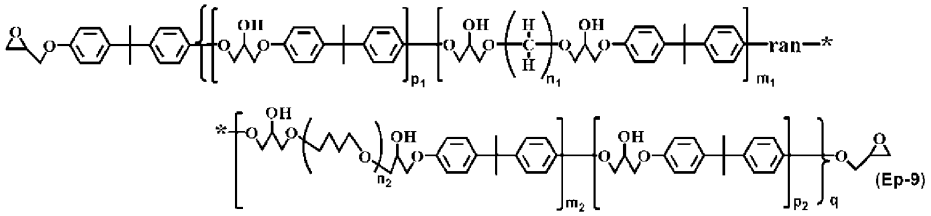
[0355] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 8에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-8) 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-8)를 191 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지(Ep-8)의 에폭시 당량은 1668 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-8)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-8) 중의 m_2=1, n_2=11, q=1, p_1=0, p2=0의 이론 구조에 상당하는 M^+=1338의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 에폭시 수지(Ep-8)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0356]

[0357] 합성예 19

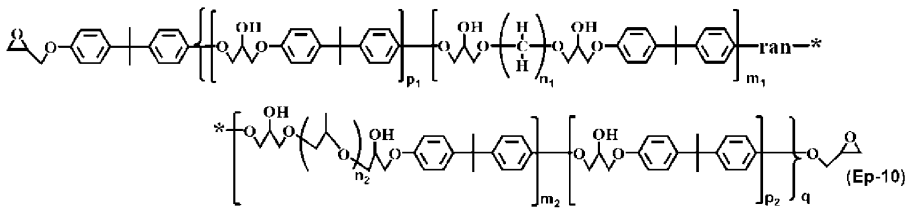
[0358] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 9에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-9) 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-9)를 190 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지(Ep-9)의 에폭시 당량은 2167 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-9)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-9) 중의 m_1=1, n_1=6, m_2=1, n_2=11, q=1, p_1=0, p2=0의 이론 구조에 상당하는 M^+=1951의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 구조의 에폭시 수지(Ep-9)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0359]

[0360] 합성예 20

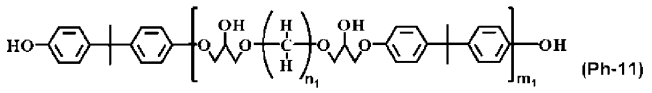
[0361] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 10에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-10) 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-10)를 190 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지(Ep-10)의 에폭시 당량은 1835 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-10)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-10) 중의 m_1=1, n_1=6, m_2=1, n_2=11, q=1, p_1=0, p_2=0의 이론 구조에 상당하는 M^+=1796의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 구조의 에폭시 수지(Ep-10)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0362]

[0363] 합성예 21

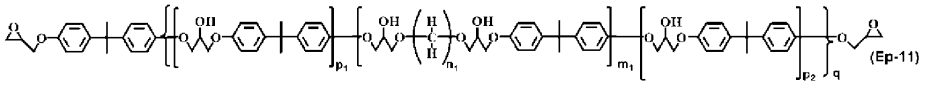
[0364] 합성예 1에 있어서의 비스페놀 A(수산기 당량 114 g/eq) 119.7 g(0.53 몰)을, 비스페놀 A(수산기 당량 114 g/eq) 228 g(1.0몰)으로 바꾼 것 이외에는 합성예 1과 같은 식으로 반응하여, 히드록시 화합물(Ph-11)을 420 g 얻었다. 이 히드록시 화합물(Ph-11)은, 질량 스펙트럼으로 상기 구조식 (B-1) 중의 m_1=1, n_1=12의 이론 구조에 상당하는 M^+=771의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물(Ph-11)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 340 g/eq였다.



[0365]

[0366] 합성예 22

[0367] 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1) 200 g을, 합성예 21에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-11) 200 g으로 바꾼 것 이외에는 합성예 11과 같은 식으로 반응하여, 에폭시 수지(Ep-11)를 205 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지(Ep-11)의 에폭시 당량은 461 g/eq였다. 이 에폭시 수지(Ep-11)는, 질량 스펙트럼으로 하기 구조식 (Ep-11) 중의 m_1=1, n_1=12, p_1=0, p_2=0, q=1의 이론 구조에 상당하는 M^+=883의 피크를 얻을 수 있었기 때문에, 목적물인 구조의 에폭시 수지(Ep-11)를 함유하는 것이 확인되었다.



[0368]

[0369] 실시예 1~14 및 비교예 1~4

[0370] 표 1~4에 따른 배합으로, 에폭시 수지, 충전제, 열팽창성 미립자, 경화제(에폭시에 대하여 1.0 당량) 및 경화 촉진제(에폭시 수지의 합계 100 질량부에 대하여 0.85 질량부)를, 혼합기(가부시키가이샤 싱키 제조의 「아와토리렌타로 ARV-200」)로 균일 혼합하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다. 이 에폭시 수지 조성물을, 실리콘 튜브를 스페이서로 하여 알루미늄 경면판(가부시키가이샤 엔지니어링 테스트서비스 제조 「JIS H 4000 A1050P」)으로 사이에 끼우고, 170℃에서 30분간 가열 경화를 행하여, 두께 0.8 ㎜의 수지 경화물을 얻었다.

[0371] 유리 전이 온도

[0372] 두께 0.7 ㎜의 경화물을 폭 5 ㎜, 길이 40 ㎜의 사이즈로 잘라내어 이것을 시험편으로 하였다. 이 시험편 1을 점탄성 측정 장치(DMA: 히타치하이테크사이엔스사 제조의 고체 점탄성 측정 장치 「DMS7100」, 변형 모드: 인장, 측정 모드: 정현파 진동, 주파수 1 Hz, 승온 속도 3℃/분)를 이용하여, tanδ의 피크톱 온도를 유리 전이 온도로 하여 평가하였다. 또, 피크톱이 복수 존재하는 경우에는, 유리 전이 온도가 복수 존재하는 것으로 하여 표 안에 기재하였다.

[0373] 인장 시험

[0374] 경화물을 펀칭날로 덤벨 형상(JIS K 7161-2-1BA)으로 펀칭하여 이것을 시험편으로 하였다. 이 시험편을 인장 시험기(가부시키가이샤 시마즈세이사쿠쇼 제조 「오토그라프 AG-IS」)를 이용하여 JIS K 7162-2에 따라 실시하여, 측정 환경 23℃에 있어서의 파단점 신장율을 평가하였다(시험 속도: 2 ㎜/min).

[0375] 인장 전단 시험

[0376] 수지 조성물을, 2장의 냉간 압연 강판(TP기켄 가부시키가이샤 제조 「SPCC-SB」, 1.0 ㎜×25 ㎜×100 ㎜) 중 1장에 도포하고, 스페이서로서 유리 비드(폿타즈발로티니 가부시키가이샤 제조 「J-80」)를 첨가하고, 또 1장의 SPCC-SB를 맞붙였다(접착 면적: 25 ㎜×12.5 ㎜). 이것을 170℃에서 30분 가열 경화를 행하여 시험편을 얻었다. 그 시험편을 이용하여 인장 전단 시험을 실시함으로써 접착성을 평가하였다. 시험은 JIS K 6850에 따라서 행하여, 측정 환경 23℃에 있어서의 최대점 응력을 비교하였다.

[0377] 초기 접착력: 제작한 시험편을 달리 처리하지 않고서 전단 시험을 실시하였다.

[0378] 가열후 접착력: 제작한 시험편을 가열 건조기로 200℃에서 30분 가열한 후, 전단 시험을 실시하였다.

[0379] 해체성 평가

[0380] 「(초기 접착력-가열후 접착력)/초기 접착력×100」으로 강도의 저하율을 산출하였다.

[0381] 구조 주기성

[0382] 수지 경화물을 울트라마이크로톰으로 단면을 제작하여 구조 주기성을 관찰하였다. 관찰 방법은 모르폴로지의 콘트라스트를 명확히 판별할 수 있도록 주사형 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. SEM 관찰에 의해, 경화물 내의 상분리 구조 유무를 확인할 수 있다. 경화물이 상분리 구조를 갖고, 그 구조가 해도(海島) 구조를 형성하는 경우는, 섬부의 입경을 측정하였다. 또한, 입경의 평균치에 관해서는, 200 ㎛×260 ㎛ 시야 안에 있는 섬부로부터 50개의 섬부를 임의로 추출하여 입경을 측정하여, 평균 입경을 구하였다.

[0383] SEM

[0384] 사용 기종: 닛폰덴시 제조 JSM-7800F

[0385] 가속 전압: 5 kV

표 1

[0386]

			실시예				
			1	2	3	4	5
에폭시 수지(A)		Ep-1	67	67	67	67	55
		Ep-2					
		Ep-3					
		Ep-4					
		Ep-5					
		Ep-6					
		Ep-7					
		Ep-8					
		Ep-9					
		Ep-10					
		Ep-11					
에폭시 수지(B)		850S	33	33	33	33	45
충전제		CaCO3		20	30	20	
열팽창성 입자(C)		F-260D	10	10	10	20	10
경화제(D)		DICY	4.3	4.3	4.3	4.3	5.5
경화 촉진제		DCMU	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
유리 전이 온도 (℃)			12,123	15,126	15,127	12,120	21,129
인장 시험	파단점 신도 (%)		101	90	89	87	68
인장 전단 시험	최대점 응력 (MPa)	초기값 접착력	17.5	17.8	17	16.3	17.4
		가열후 접착력	1.6	1.7	1.9	1.3	2.5
		강도 저하율(%)	90.9	90.4	88.8	92.0	85.6
구조 주기성의 관찰 결과		형상	해도	해도	해도	해도	해도
		입경(μm)	1.1	1.1	1.0	1	1.0

표 2

			실시예				
			6	7	8	9	10
에폭시 수지(A)		Ep-1	38				
		Ep-2		55			
		Ep-3			55		
		Ep-4				55	
		Ep-5					
		Ep-6					
		Ep-7					
		Ep-8					
		Ep-9					55
		Ep-10					
		Ep-11					
에폭시 수지(B)		850S	62	45	45	45	45
충전제		CaCO3					
열팽창성 입자(C)		F-260D	10	10	10	10	10
경화제(D)		DICY	7.3	6.1	5.5	5.5	5.6
경화 촉진제		DCMU	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
유리 전이 온도(℃)			17,128	55,109	16,125	38,129	49,116
인장 시험	파단점 신도 (%)		11	48	63	37	46
인장 전단 시험	최대점 응력 (MPa)	초기값 접착력	14.6	17.2	13.9	12.7	17.1
		가열후 접착력	2.6	2.1	2.6	2.2	2.9
		강도 저하율(%)	82.2	87.8	81.3	82.7	83.0
구조 주기성의 관찰 결과		형상	해도	해도	해도	해도	해도
		입경(μm)	2.1	0.7	1.2	0.9	0.9

[0387]

표 3

			실시예			
			11	12	13	14
에폭시 수지(A)		Ep-1				
		Ep-2				
		Ep-3				
		Ep-4				
		Ep-5		20	20	
		Ep-6		35		
		Ep-7				55
		Ep-8			35	
		Ep-9				
		Ep-10	55			
		Ep-11				
에폭시 수지(B)		850S	45	45	45	45
충전제		CaCO3				
열팽창성 입자(C)		F-260D	10	10	10	10
경화제(D)		DICY	5.7	5.5	5.7	5.9
경화 촉진제		DCMU	0.85	0.85	0.85	0.85
유리 전이 온도(℃)			12,90	37,116	10,85	3,116
인장 시험	파단점 신도 (%)		36	40	36	24
인장 전단 시험	최대점 응력(MPa)	초기값 접착력	16.9	16.5	16.1	12.5
		가열후 접착력	2.9	2.4	2.2	1.1
		강도 저하율(%)	82.8	85.5	86.3	91.2
구조 주기성의 관찰 결과		형상	해도	해도	해도	해도
		입경 (μm)	0.8	1.0	0.8	0.9

[0388]

표 4

			비교예			
			1	2	3	4
에폭시 수지(A)		Ep-1	67			100
		Ep-2				
		Ep-3				
		Ep-4				
		Ep-5				
		Ep-6				
		Ep-7				
		Ep-8				
		Ep-9				
		Ep-10				
		Ep-11			100	
에폭시 수지(B)		850S	33	100		
충전제		CaCO3	20			
열팽창성 입자(C)		F-260D		10	10	10
경화제(D)		DICY	4.3	11.2	4.6	0.9
경화 촉진제		DCMU	0.85	0.85	0.85	0.85
유리 전이 온도(℃)			18,129	126	31	-
인장 시험	파단점 신도 (%)		94	<1	99	-
인장 전단 시험	최대점 응력(MPa)	초기값 접착력	18.1	12.1	17.9	-
		가열후 접착력	17.9	12.8	18.2	-
		강도 저하율(%)	1.1	-5.8	-1.7	-
구조 주기성의 관찰 결과		형상	해도	없음	없음	-
		입경 (μm)	1.1	-	-	-

[0389]

[0390] 또한, 표에 나타낸 각 배합물은 이하와 같다.

[0391] 에폭시 수지 B: DIC 가부시키가이샤 제조의 에폭시 수지 EPICLON 850S(비스페놀 A형 액상 에폭시 수지, 에폭시 당량 188 g/eq)

[0392] 충전제: 오우미가가쿠고교 가부시키가이샤 제조의 $CaCO_3$

[0393] 열팽창성 미립자: 마츠모토유시세이야쿠 가부시키가이샤 제조의 마이크로캡슐 F-260D

[0394] 경화제: 미쓰비시케미칼 가부시키가이샤 제조의 디시안디아미드 DICY7

[0395] 경화 촉진제: DIC 가부시키가이샤 제조의 B-605-IM(3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아)

[0396] 한편, 비교예 4에서는 소정의 경화 시간에 수지가 경화하지 않았기 때문에 평가 불가하였다.