



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167002
(43) 공개일자 2024년11월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 303/27 (2006.01) C07D 301/28 (2006.01)
C08G 59/06 (2006.01) C08G 59/24 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 303/27 (2013.01)
C07D 301/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7030953
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월24일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년09월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/012033
- (87) 국제공개번호 WO 2023/182522
국제공개일자 2023년09월28일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-048636 2022년03월24일 일본(JP)

- (71) 출원인
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시탐마 2조메 4-4
- (72) 발명자
오노, 세이코
일본 3004292 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 32 세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내
에구치, 유지
일본 5203081 시가켄 리토시 노지리 75 세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내
- (74) 대리인
한상욱, 오현식, 박보현

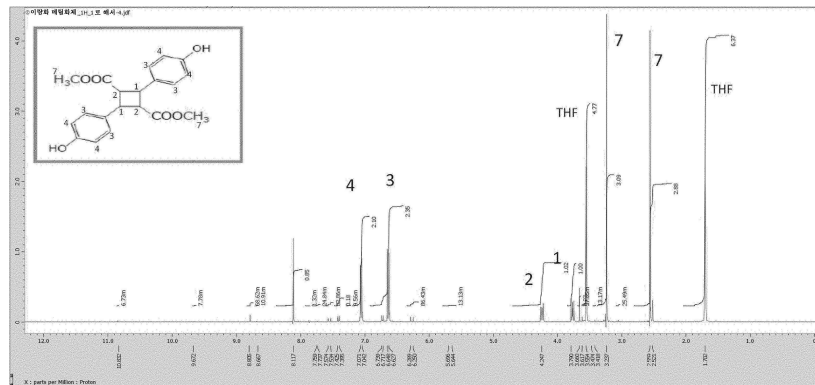
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지, 그 경화체 및 에폭시 수지의 제조 방법**

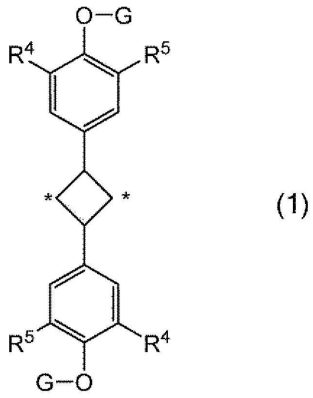
(57) 요약

이하의 식 (1)로 표시되는 골격을 갖는 에폭시 수지. 또한, 식 (1)에 있어서, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로, 수 (뒷면에 계속)

대표도



소 원자이고, 알콕시기 및 -OG의 어느 것이다. *은 다른 구조와의 결합 부위가 되어도 된다. n은 0 내지 100의 정수이다. G는 글리시딜기를 나타낸다.



(52) CPC특허분류

C08G 59/063 (2013.01)

C08G 59/245 (2013.01)

C08G 59/3218 (2013.01)

C08G 59/5026 (2013.01)

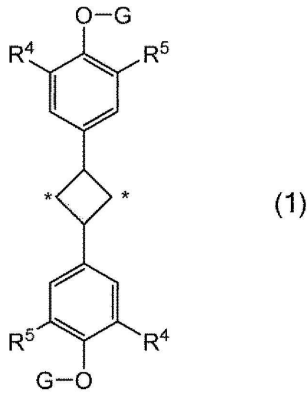
C08L 63/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

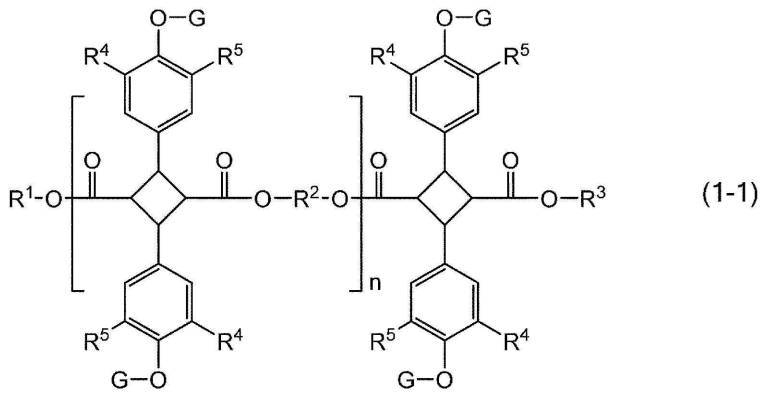
이하의 식 (1)로 표시되는 골격을 갖는, 에폭시 수지.



또한, 식 (1)에 있어서, R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알콕시기 및 $-OG$ 의 어느 것이다. *은 다른 구조와의 결합 부위가 되어도 된다. G 는 글리시딜기를 나타낸다.

청구항 2

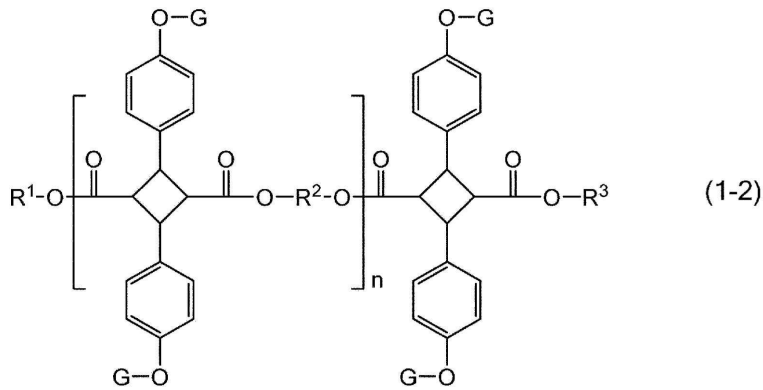
제1항에 있어서, 이하의 식 (1-1)로 표시되는 구조를 갖는, 에폭시 수지.



또한, 식 (1-1)에 있어서, R^1 및 R^3 은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 혹은 글리시딜기이고, R^2 는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. 각 벤젠환에 있어서 각각 독립적으로, R^4 및 R^5 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, $-OCH_3$ 및 $-OG$ 의 어느 것이다. n 은 0 내지 100의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 이하의 식 (1-2)로 표시되는 구조를 갖는, 에폭시 수지.



또한, 식 (1-2)에 있어서, R¹ 및 R³은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 혹은 글리시딜기이고, R²는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. n은 0 내지 100의 정수이다.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, R¹ 및 R³이 글리시딜기이고, n이 0인, 에폭시 수지.

청구항 5

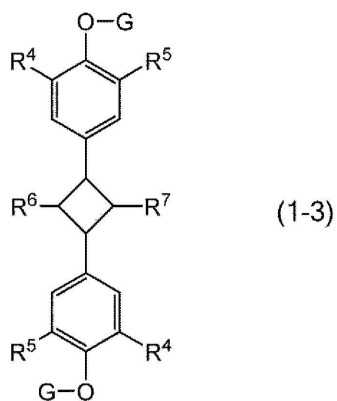
제2항 또는 제3항에 있어서, R¹ 및 R³이 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n이 0인, 에폭시 수지.

청구항 6

제2항 또는 제3항에 있어서, R¹ 및 R³이 메틸기인, 에폭시 수지.

청구항 7

제1항에 있어서, 이하의 식 (1-3)으로 표시되는 구조를 갖는, 에폭시 수지.



식 (1-3)의 각 벤젠환에 있어서, 각각 독립적으로 R⁴ 및 R⁵ 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, -OCH₃ 및 -OG의 어느 것이다. 또한, R⁶이 수소 원자, -COOG 및 -COOR¹의 어느 것이고, R⁷이 수소 원자, -COOG 및 -COOR³의 어느 것이다. R¹ 및 R³은 알킬기이다.

청구항 8

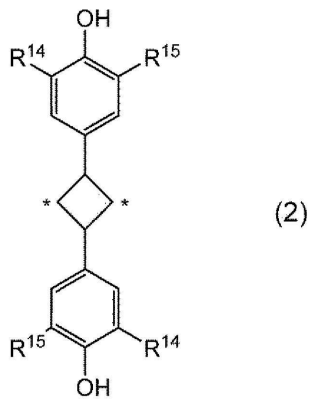
제1항 내지 제3항, 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 식 (1)로 표시되는 골격이 바이오매스 유래인, 에폭시 수지.

청구항 9

제1항 내지 제3항, 및 제7항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지를 경화시켜서 얻어진, 경화체.

청구항 10

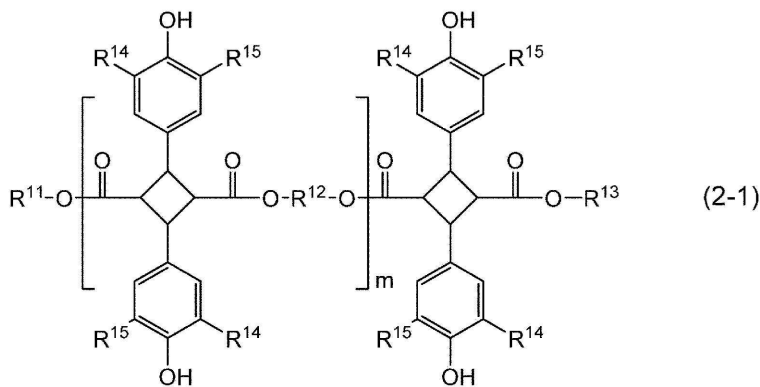
이하의 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 얻는, 에폭시 수지의 제조 방법.



또한, 식 (2)에 있어서, R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알콕시기 및 -OH의 어느 것이다. *은 다른 구조와의 결합 부위가 되어도 된다.

청구항 11

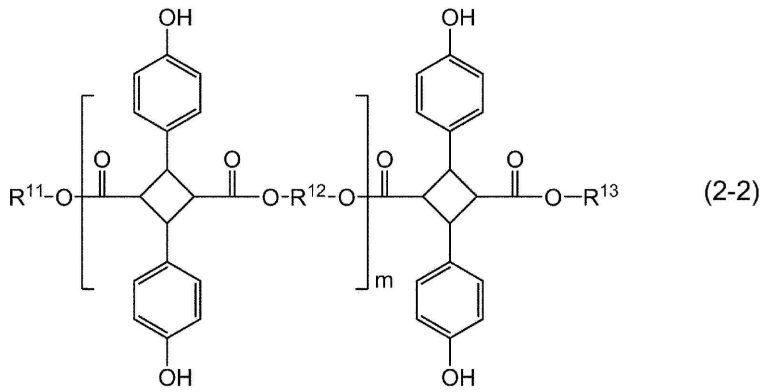
제10항에 있어서, 이하의 식 (2-1)에 나타내는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 얻는, 에폭시 수지의 제조 방법.



상기 식 (2-1)에 있어서, R^{11} , R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^{12} 는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. 각 벤젠환에 있어서, 각각 독립적으로 R^{14} 및 R^{15} 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, $-OCH_3$ 및 $-OH$ 의 어느 것이다. m 은 0 내지 100의 정수이다.

청구항 12

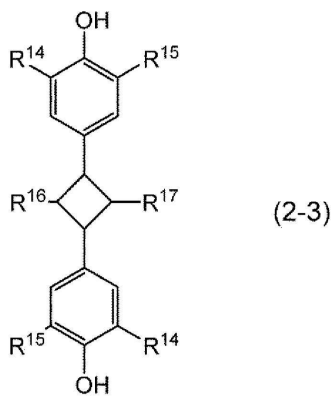
제10항에 있어서, 이하의 식 (2-2)에 나타내는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 얻는, 에폭시 수지의 제조 방법.



상기 식 (2-2)에 있어서, R^{11} , R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^{12} 는, 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. m 은 0 내지 100의 정수이다.

청구항 13

제10항에 있어서, 이하의 식 (2-3)에 나타내는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 얻는, 에폭시 수지의 제조 방법.



식 (2-3)의 각 벤젠환에 있어서, 각각 독립적으로 R^{14} 및 R^{15} 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, $-OCH_3$ 및 $-OH$ 의 어느 것이다. R^{16} 이 수소 원자 또는 $-COOR^{11}$ 이고, 또한 R^{17} 이 수소 원자 또는 $-COOR^{13}$ 이다. R^{11} , R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 알킬기이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 트록실산 에스테르 구조를 갖는 에폭시 수지, 및 그 경화체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 석유는, 한계가 있는 자원이며, 또한 이산화탄소의 배출 등의 지구 규모의 환경 문제가 발생하는 점에서, 대체 자원의 이용이 최근 요구되고 있다. 석유의 대체 자원으로서, 바이오매스의 이용이 주목받고 있다. 바이오매스를 이용한 수지로서는, 폴리락트산이나 폴리히드록시부티르산이 상업화되어 있고, 특히 EU를 중심으로 한 수요 확대에 생산량을 증가시키고 있다.

[0003] 바이오매스로서는, 취급성의 관점 등에서 가식성 바이오매스가 주로 이용되고 있지만, 가식성 바이오매스는 음식물로서의 이용과 경합하기 때문에 비가식성 바이오매스를 이용할 것이 요구되고 있으며, 여러 연구가 이루어지고 있다. 예를 들어, 비특허문헌 1에서는, 리그닌의 해중합 등에 의해 얻는 것이 가능한 페롤산을 사용해서

얻어지는 2관능의 에폭시 수지가, 종래의 비스페놀 A형 에폭시 수지보다 높은 유리 전이 온도와 우수한 인장 강도를 나타내는 것이 개시되어 있고, 또한 푸르푸릴알코올의 글리시딜에테르를 복합화시킴으로써 성능이 향상되는 것이 나타나 있다.

[0004] 또한, 근년, 미생물에 의해 유가물을 생산하는 것도 검토되고 있고, 예를 들어 p-쿠마르산 등의 히드록시신남산 구조를 갖는 화합물을 L-티로신 등의 바이오매스 유래의 화합물로부터 미생물을 사용해서 합성하는 것이 알려져 있다. 일반적으로 미생물 반응은, 고효율의 반응이면서, 온화한 환경에서 실시할 수 있다.

[0005] 미생물에 의해 합성 가능한 화합물은, 수지 제조에 이용하는 것도 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에서는, p-히드록시신남산에 에피클로로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 합성하고, 얻어진 에폭시 수지를 글리시딜푸르푸릴에테르와 함께, 경화제에 의해 경화함으로써, 높은 유리 전이 온도, 및 우수한 기계 강도를 갖는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 중국 공개공보 제112409298호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Jiale Ye et al. "High-performance bio-based epoxies from ferulic acid and furfuryl alcohol: synthesis and properties", Green Chem., 2021, 23, 1772-1781

발명의 내용

해결하려는 과제

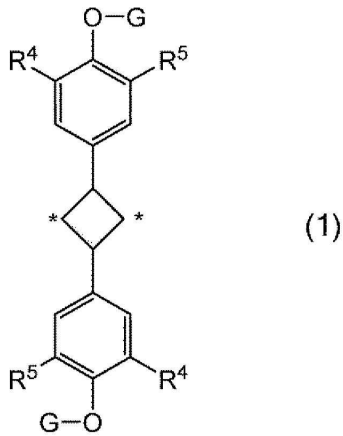
[0008] 그러나, 리그닌 등의 비가식성 바이오매스 유래의 성분은 분해성이 낮은 점에서, 원료가 되는 화합물을 효율적으로 얻은 것이 어렵고, 에폭시 수지를 합성하기 위한 프로세스가 복잡해지기 쉽다. 또한, 바이오매스에서 얻어지는 화합물은, 일반적으로 석유 화학품 유래의 중합물에 비교하면 성능이 떨어진다고 하는 문제가 있다.

[0009] 그래서, 본 발명은, 바이오매스에서 얻을 수 있는 화합물이면서도, 용이하게 제조할 수 있고, 또한 열적 성능도 양호한 에폭시 수지를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는, 미생물에 의한 생산이 용이한 파라쿠마르산의 이량체인 디히드록시트록실산에서 얻어지는 에폭시 수지가 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성시켰다. 본 발명은, 이하의 [1] 내지 [13]을 제공한다.

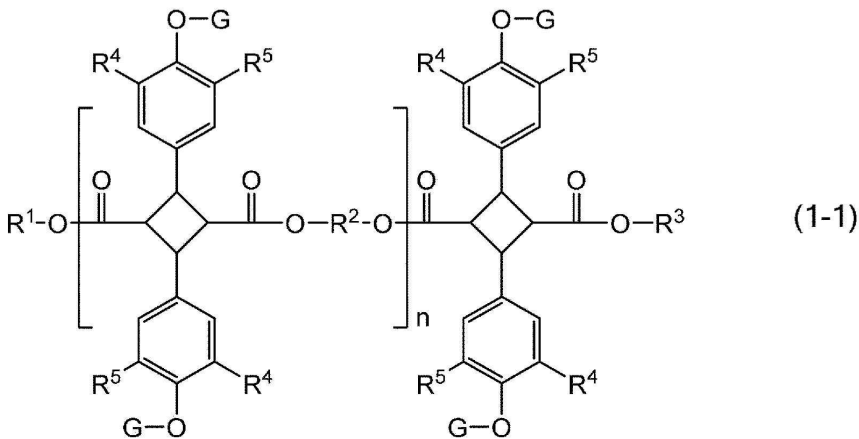
[0011] [1] 이하의 식 (1)로 표시되는 골격을 갖는 에폭시 수지.



[0012]

[0013] 또한, 식 (1)에 있어서, R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알콕시기 및 -OG의 어느 것이다. *은 다른 구조와의 결합 부위가 되어도 된다. G는 글리시딜기를 나타낸다.

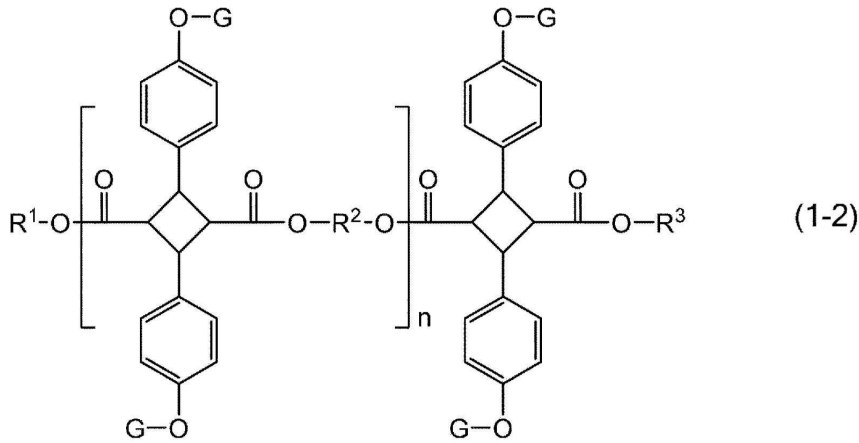
[0014] [2] 이하의 식 (1-1)로 표시되는 구조를 갖는 상기 [1]에 기재된 에폭시 수지.



[0015]

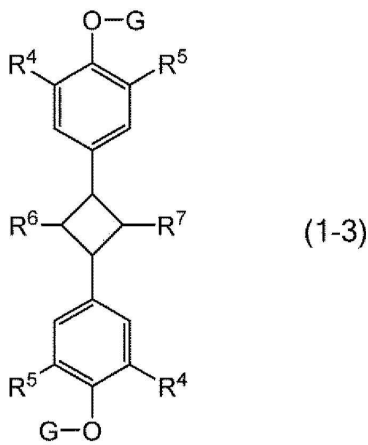
[0016] 또한, 식 (1-1)에 있어서, R^1 및 R^3 은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 혹은 글리시딜기이고, R^2 는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. 각 벤젠환에 있어서 각각 독립적으로, R^4 및 R^5 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, -OCH₃ 및 -OG의 어느 것이다. n은 0 내지 100의 정수이다.

[0017] [3] 이하의 식 (1-2)로 표시되는 구조를 갖는 상기 [1]에 기재된 에폭시 수

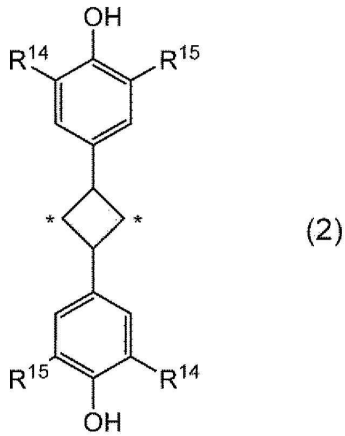


지.

- [0018] 또한, 식 (1-2)에 있어서, R¹ 및 R³은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 혹은 글리시딜기이고, R²는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. n은 0 내지 100의 정수이다.
- [0019] [4] R¹ 및 R³이 글리시딜기이고, n이 0인 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 에폭시 수지.
- [0020] [5] R¹ 및 R³이 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n이 0인 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 에폭시 수지.
- [0021] [6] R¹ 및 R³이 메틸기인 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 에폭시 수지.
- [0022] [7] 이하의 식 (1-3)으로 표시되는 구조를 갖는 상기 [1]에 기재된 에폭시 수지.



- [0023]
- [0024] 식 (1-3)의 각 벤젠환에 있어서, 각각 독립적으로 R⁴ 및 R⁵ 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, -OCH₃ 및 -OG의 어느 것이다. 또한, R⁶이 수소 원자, -COOG 및 -COOR¹의 어느 것이고, R⁷이 수소 원자, -COOG 및 -COOR³의 어느 것이다. R¹ 및 R³은 알킬기이다.
- [0025] [8] 식 (1)로 표시되는 골격이 바이오매스 유래인, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지.
- [0026] [9] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지를 경화시켜서 얻어진 경화체.
- [0027] [10] 이하의 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 얻는, 에폭시 수지의 제조 방법.



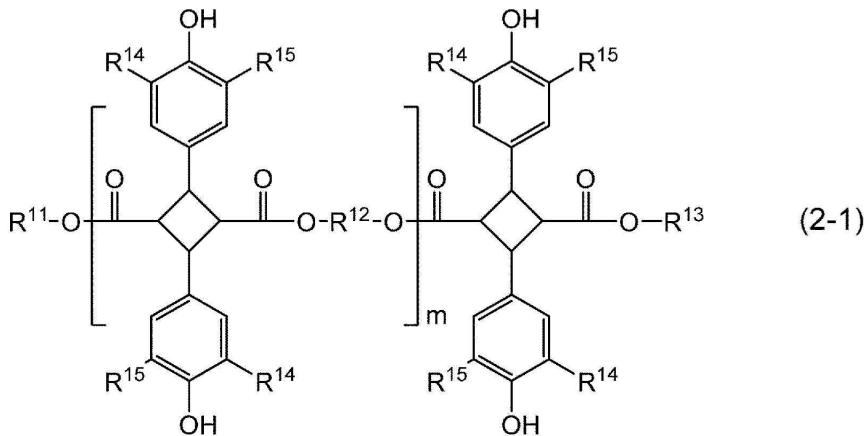
[0028]

[0029]

또한, 식 (2)에 있어서, R¹⁴ 및 R¹⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알콕시기 및 -OH의 어느 것이다. *은 다른 구조와의 결합 부위가 되어도 된다.

[0030]

[11] 이하의 식 (2-1)에 나타내는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 얻는, 상기 [10]에 기재된 에폭시 수지의 제조 방법.



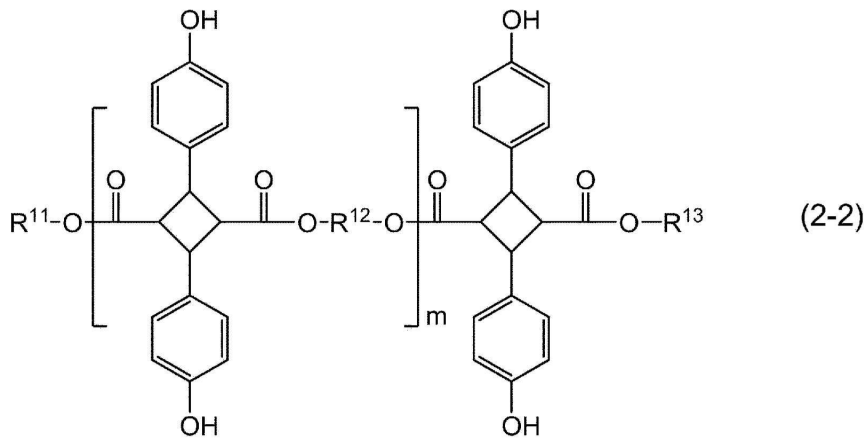
[0031]

[0032]

상기 식 (2-1)에 있어서, R¹¹, R¹³은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R¹²는, 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. 각 벤젠환에 있어서, 각각 독립적으로 R¹⁴ 및 R¹⁵ 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, -OCH₃ 및 -OH의 어느 것이다. m은 0 내지 100의 정수이다.

[0033]

[12] 이하의 식 (2-2)에 나타내는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 얻는, 상기 [10]에 기재된 에폭시 수지의 제조 방법.

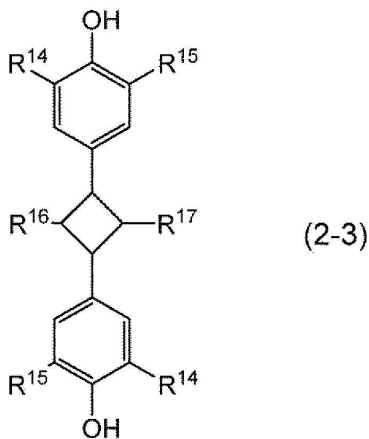


[0034]

[0035] 상기 식 (2-2)에 있어서, R^{11} , R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^{12} 는, 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. m 은 0 내지 100의 정수이다.

[0036]

[13] 이하의 식 (2-3)에 나타내는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시켜서 에폭시 수지를 얻는, 상기 [10]에 기재된 에폭시 수지의 제조 방법.



[0037]

[0038] 식 (2-3)의 각 벤젠환에 있어서, 각각 독립적으로 R^{14} 및 R^{15} 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, $-OCH_3$ 및 $-OH$ 의 어느 것이다. R^{16} 이 수소 원자 또는 $-COOR^{11}$ 이고, 또한 R^{17} 이 수소 원자 또는 $-COOR^{13}$ 이다. R^{11} , R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 알킬기이다.

발명의 효과

[0039]

본 발명에서는, 바이오매스에서 얻을 수 있는 화합물이면서도, 용이하게 제조할 수 있고, 또한 열적 성능도 양호한 에폭시 수지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040]

도 1은 실시예 1에 있어서 합성된 4,4'-디히드록시트록실산디메틸의 1H -NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 2는 실시예 1에 있어서 합성된 에폭시 수지의 1H -NMR 스펙트럼을 나타낸다.

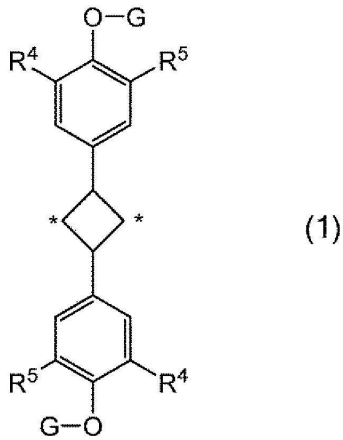
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041]

<에폭시 수지>

[0042] 이하, 본 발명에 대해서 실시 형태를 사용해서 더욱 상세히 설명한다.

[0043] 본 발명의 에폭시 수지는, 이하의 식 (1)로 표시되는 골격을 갖는다. 이하의 식 (1)의 골격을 갖는 에폭시 수지는, 바이오매스에서 얻을 수 있는 화합물이면서도, 용이하게 제조할 수 있고, 또한 열적 성능도 양호하다.



[0044]

[0045] 식 (1)에 있어서, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알콕시기 및 -OG의 어느 것이다. *은 다른 구조와의 결합 부위가 되어도 된다. G는 글리시딜기를 나타낸다.

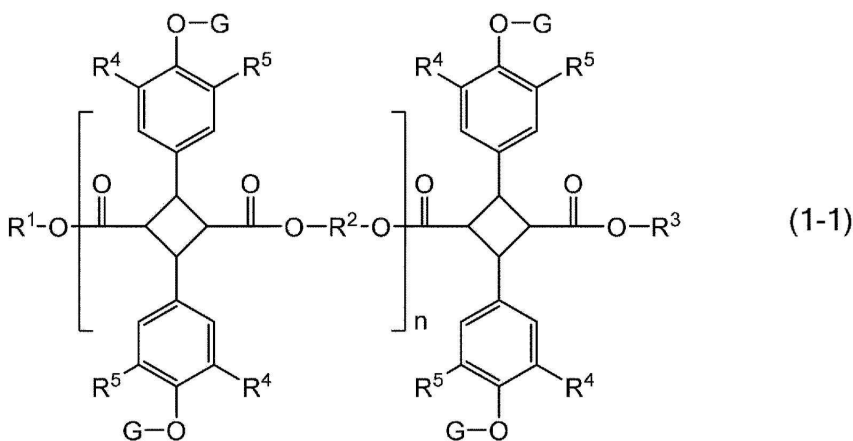
[0046] 상기 식 (1)에 있어서, R⁴ 및 R⁵의 알콕시기는, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이면 되고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 메톡시기(-OCH₃)가 바람직하다.

[0047] 식 (1)에 있어서, 각 벤젠환에 있어서 R⁴ 및 R⁵는, 서로 동일해도 되고, 상이해도 되지만, 각 벤젠환에 있어서 각각 독립적으로, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, 알콕시기, 또는 -OG의 어느 것인 것이 바람직하다. 또한, 1분자 중에 있어서 R⁴ 및 R⁵ 중 다른 쪽은, 동일한 기인 것이 바람직하다.

[0048] R⁴ 및 R⁵ 중 어느 한쪽을 수소 원자로 하면, 후술하는 바와 같이 쿠마르산 또는 쿠마르산으로부터 효소를 사용한 반응에 의해 얻어진 화합물에 의해 용이하게 제조할 수 있다.

[0049] *은, 결합 부위가 되는 경우, 연결기(예를 들어, 후술하는 -COO-R²-COO-)를 통해, 다른 식 (1)에 나타내는 골격에 결합되어도 되고, 다른 관능기(예를 들어, 후술하는 -COOR¹, -COOR³으로 표현되는 관능기)에 결합되어도 된다. 또한, 결합 부위가 되지 않는 경우에는, 2개의 수소 원자에 결합하는 부위가 되면 된다.

[0050] 본 발명의 에폭시 수지는, 이하의 식 (1-1)로 표시되는 구조를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

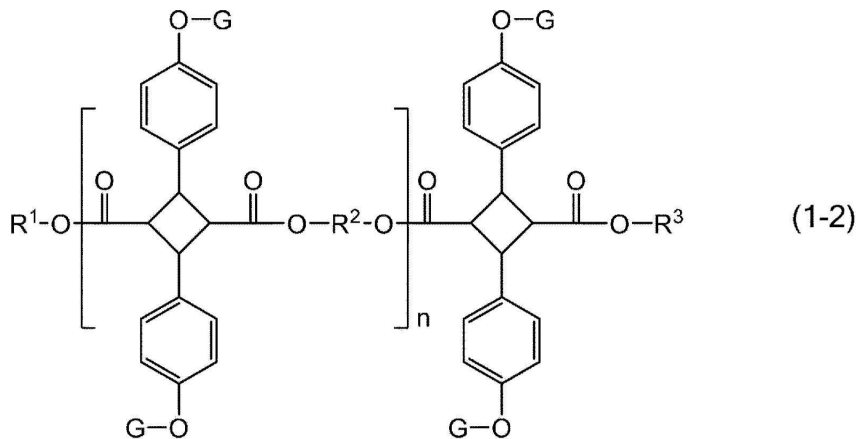


[0051]

[0052] 식 (1-1)에 있어서, R^1 및 R^3 은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 혹은 글리시딜기이고, R^2 는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. n 은 0 내지 100의 정수이다. G 는 글리시딜기를 나타낸다.

[0053] 또한, R^4 및 R^5 는, 상기와 동일하다. 따라서, 각 벤젠환에 있어서 각각 독립적으로, R^4 및 R^5 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, $-OCH_3$ 및 $-OG$ 의 어느 것인 것이 바람직하다. 또한, 1분자 중에 있어서 R^4 및 R^5 중 다른 쪽은, 모두 동일한 기인 것이 바람직하다.

[0054] 또한, 식 (1), (1-1)에 있어서, 바이오매스로부터 용이하게 합성할 수 있는 관점에서, R^4 및 R^5 의 양쪽이 수소 원자인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 예폭시 수지는, 이하의 식 (1-2)로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.



[0055]

[0056] 또한, 식 (1-2)에 있어서, R^1 및 R^3 은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 혹은 글리시딜기이고, R^2 는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. n 은 0 내지 100의 정수이다. G 는 글리시딜기를 나타낸다.

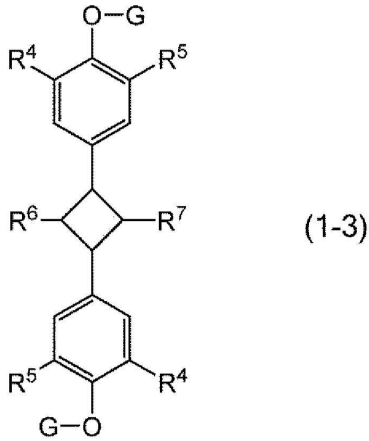
[0057] 상기 식 (1-1) 및 (1-2) 각각에 있어서, R^1 및 R^3 에 있어서의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향환을 갖는 방향족 탄화수소기여도 된다. 이들은 헤테로 원자를 가져도 되고, 갖지 않아도 된다. 또한, 헤테로 원자로서는, 예를 들어 질소 원자, 황 원자, 산소 원자, 할로젠 원자 및 인 원자를 들 수 있다. 헤테로 원자로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 에테르 결합, 에스테르 결합, 케토기, 알콕시기 등을 구성하는 산소 원자, 술폰닐기, 티올 결합 등을 구성하는 황 원자, 탄화수소기의 수소 원자로 치환되는 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0058] 1가의 탄화수소기 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 6, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0059] R^1 및 R^3 에 있어서의 지방족 탄화수소기는, 포화 탄화수소기, 불포화탄화수소기의 어느 것이어도 되고, 알킬기, 알케닐기 등을 들 수 있다. R^1 및 R^3 에 있어서의 1가의 탄화수소기는, 제조가 용이하고, 열 안정성 등도 향상하기 쉬운 점에서, 알킬기인 것이 바람직하다. 알킬기는, 직쇄여도 되고, 분지 구조를 가져도 되고, 환상 구조를 가져도 된다. 구체적인 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 이소부틸기, sec -부틸기, $tert$ -부틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 각종 헵틸기 및 각종 옥틸기 등을 들 수 있다. 또한, 「각종」이란, 직쇄(n -)에 더하여, sec -, $tert$ -, iso - 등을 포함하는 각종 이성체를 의미하고, 이하도 마찬가지이다. 또한, 알킬기로서는, 시클로헥실기 등의 환상 구조를 갖는 것이어도 된다.

[0060] R^1 및 R^3 에 있어서의 알킬기는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10이 바람직하고, 탄소수 1 내지 6이 보다 바람직하고, 탄소수 1 내지 3이 더욱 바람직하고, 모두가 메틸기인 것이 가장 바람직하다.

- [0061] 식 (1-1) 및 (1-2) 각각에 있어서, n 은 상기한 바와 같이 0 내지 100이지만, 바람직하게는 0 내지 50, 보다 바람직하게는 0 내지 10, 더욱 바람직하게는 0 내지 5, 특히 바람직하게는 0이다. n 의 수를 작게 함으로써, 에폭시 수지가 고분자량화하는 것을 방지할 수 있고, 품질의 변동이 억제되며, 취급성 등도 양호해진다.
- [0062] R^2 에 있어서의 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향환을 갖는 방향족 탄화수소기여도 된다. 이들은 헤테로 원자를 가져도 되고, 헤테로 원자를 갖지 않아도 된다. 헤테로 원자의 상세는 R^1 , R^3 에 있어서 설명한 바와 같다.
- [0063] R^2 에 있어서의 지방족 탄화수소기는, 포화 탄화수소기, 불포화탄화수소기의 어느 것이어도 되지만, 포화 탄화수소기가 바람직하다. R^2 에 있어서의 포화 탄화수소기는, 직쇄상이어도 되고, 분지 구조를 가져도 되고, 환상 구조를 가져도 된다. 상기한 바와 같이 포화 탄화수소기는 헤테로 원자를 가져도 되고, 갖지 않아도 되지만, 갖지 않는 것이 바람직하다. R^2 에 있어서의 2가의 탄화수소기에 있어서의 탄소수는, 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4이다.
- [0064] 또한, R^2 에 있어서의 헤테로 원자를 가져도 되는 지방족 탄화수소기는, 상기 이외에 히드록시프로필렌기인 것도 바람직하다. 히드록시프로필렌기란, 히드록시프로판으로부터, 탄소 원자에 결합하는 2개의 수소 원자를 제거한 관능기이고, 히드록시프로판디일기라고도 불린다. 히드록시프로필렌기는, 후술하는 에피할로히드린 유래의 구조 단위이다.
- [0065] 히드록시프로필렌기는, 제거하는 수소 원자의 위치 및 수산기의 위치는 임의이지만, 전형적으로는, 2-히드록시프로판-1,3-디일기(-CH₂CHOHCH₂-)이다. 식 (1-1) 및 (1-2) 각각에 나타내는 화합물은, R^2 가 2-히드록시프로판-1,3-디일기인 것으로, 후술하는 에피할로히드린과, 식 (2)에 나타내는 화합물(특히 식 (2-4) 내지 (2-6)에 나타내는 화합물)로부터, 용이하게 합성할 수 있다.
- [0066] 또한, 1분자 중에 복수의 R^2 가 있는 경우, 1분자 중의 복수의 R^2 는, 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R^2 는, 상기의 중에서는 히드록시프로필렌기인 것이 바람직하다.
- [0067] 본 발명에 있어서, 식 (1-1) 및 (1-2) 각각에서 나타내는 구조는, R^1 및 R^3 의 양쪽이, 글리시딜기인 것이 바람직하다. R^1 및 R^3 의 양쪽이, 글리시딜기인 에폭시 수지는, 가교 밀도가 높은 에폭시 경화체를 얻기 쉬워진다. R^1 및 R^3 의 양쪽이 글리시딜기인 경우도, 식 (1-1) 및 (1-2) 각각에 나타내는 구조를 갖는 에폭시 수지에 있어서, R^2 , n 은 상기한 바와 같다. 따라서, R^1 및 R^3 의 양쪽이 글리시딜기인 에폭시 수지는, n 이 0인 것이 특히 바람직하다.
- [0068] 본 발명에 있어서, 식 (1-1) 및 (1-2) 각각을 나타내는 화합물은, R^1 및 R^3 의 양쪽이, 헤테로 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기인 양태도 바람직하다. 본 형태에 관한 식 (1-1) 및 (1-2) 각각에 나타내는 구조를 갖는 에폭시 수지에 있어서, R^2 , n 은 상기한 바와 같으며, R^1 및 R^3 에 있어서의 헤테로 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기의 바람직한 형태도 상기한 바와 같다. 따라서, 본 형태에 있어서, R^1 및 R^3 은, 모두가 알킬기인 것이 바람직하고, 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 6, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이고, 가장 바람직하게는 R^1 및 R^3 의 양쪽이 메틸기이다. 그리고, 본 형태에 있어서도, n 은 상기한 바와 같이 0인 것이 특히 바람직하다. 본 형태에 있어서의 에폭시 수지는, 비교적 유연성이 우수한 에폭시 경화체를 얻기 쉬워진다.
- [0069] 본 발명의 에폭시 수지는, 상기한 바와 같이 n 이 0인 것이 바람직하고, 따라서, 이하의 식 (1-3)에 나타내는 구조를 갖는 화합물인 것도 바람직하다.



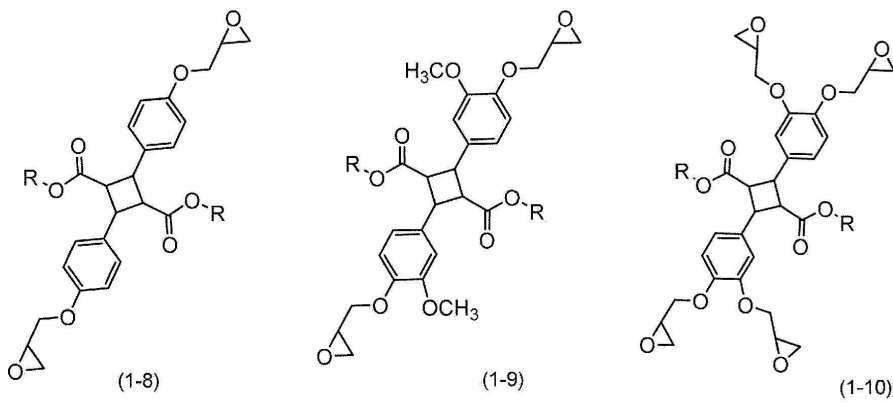
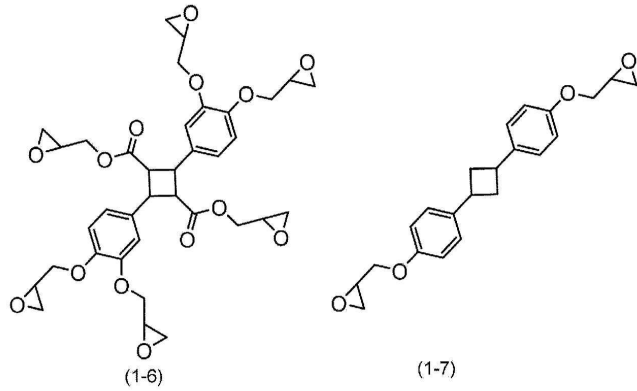
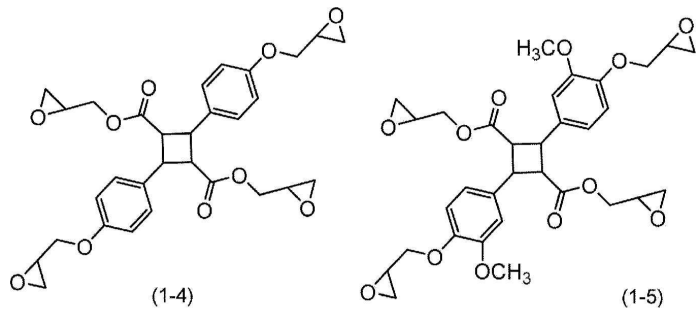
[0070]

[0071] 식 (1-3)에 있어서, R⁶은 수소 원자 또는 -COOR¹이고, 또한 R⁷은 수소 원자 또는 -COOR³이다. R¹, R³, R⁴ 및 R⁵는 상기한 바와 같다.

[0072] R⁴ 및 R⁵의 바람직한 형태의 상제는, 상기한 바와 같다. 따라서, 식 (1-3)에 있어서, 각 벤젠환에 있어서 각각 독립적으로, R⁴ 및 R⁵ 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, -OCH₃ 및 -OG의 어느 것인 것이 바람직하고, 이때, 1분자 중에 있어서 R⁴ 및 R⁵의 다른 쪽은, 동일한 관능기인 것이 보다 바람직하다. 그리고, 더욱 바람직하게는 R⁴ 및 R⁵의 양쪽이 수소 원자이다.

[0073] 또한, R¹ 및 R³의 바람직한 형태도 상기한 바와 같다. 따라서, 식 (1-3)에 있어서도, R⁶이 수소 원자, -COOG 및 -COOR¹의 어느 것이고, R⁷이 수소 원자, -COOG 및 -COOR³의 어느 것이고, R¹ 및 R³은 알킬기인 것이 바람직하다. 그 중에서도, R⁶ 및 R⁷은, 모두가 수소 원자, -COOG, 또는 -COOR인 것이 보다 바람직하다.

[0074] 상기 식 (1-3)의 구조를 나타내는 예폭시 수지로서는, 이하의 식 (1-4) 내지 (1-10)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 식 (1-4)로 표시되는 구조를 나타내는 화합물이 보다 바람직하다. 이하의 식 (1-4) 내지 (1-10)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물은, 쿠마르산, 또는 쿠마르산을 효소 변환 반응해서 얻어지는 페룰산 또는 카페산, 쿠마르산을 효소 변환하고, 또한 탈탄소 반응을 하는 것으로 얻어지는 4-비닐페놀로부터 용이하게 합성할 수 있으므로, 바이오매스 원료로부터 용이하게 제조할 수 있다.

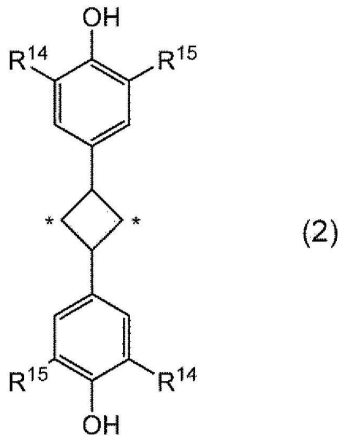


[0075]

[0076] (또한, 식 (1-8), (1-9) 및 (1-10)에 있어서, R은 알킬기이다. 알킬기의 상세는 상기한 바와 같다.)

[0077] <에폭시 수지의 제조 방법>

[0078] 본 발명의 에폭시 수지는, 이하의 식 (2)로 표시되는 골격을 갖는 화합물(이하, 원료 화합물 이라고도 한다)과, 에피할로히드린을 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

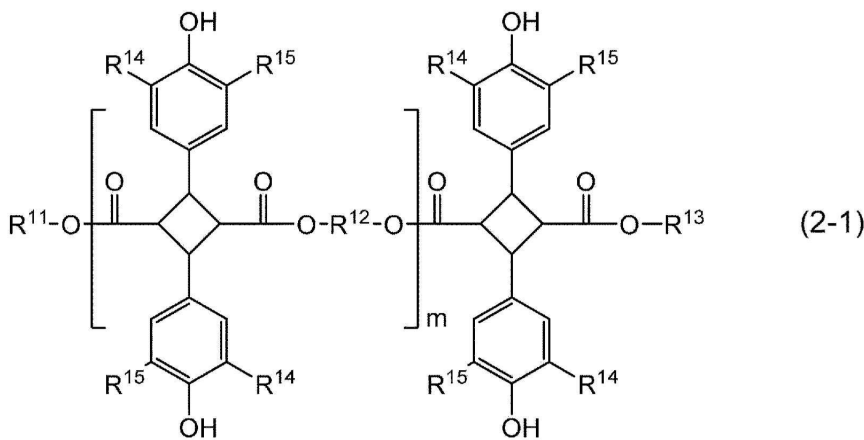


[0079]

[0080] 또한, 식 (2)에 있어서, R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알콕시기 및 -OH의 어느 것이다. *은 다른 구조와의 결합 부위가 되어도 된다.

[0081] 상기 식 (2)에 있어서, R^{14} 및 R^{15} 의 알콕시기는, 상기한 R^{14} 및 R^{15} 에 있어서의 알콕시기와 동일하고, 바람직하게는 메톡시기이다.

[0082] 식 (2)에 있어서, 각 벤젠환에 있어서 R^{14} 및 R^{15} 는, 서로 동일해도 되고, 상이해도 되지만, 각 벤젠환에 있어서 각각 독립적으로, R^{14} 및 R^{15} 중 어느 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, 메톡시기 등의 알콕시기, -OH의 어느 것인 것이 바람직하다. 또한, 1분자 중에 있어서 R^{14} 및 R^{15} 중 다른 쪽은, 동일한 기인 것이 바람직하다.



[0083]

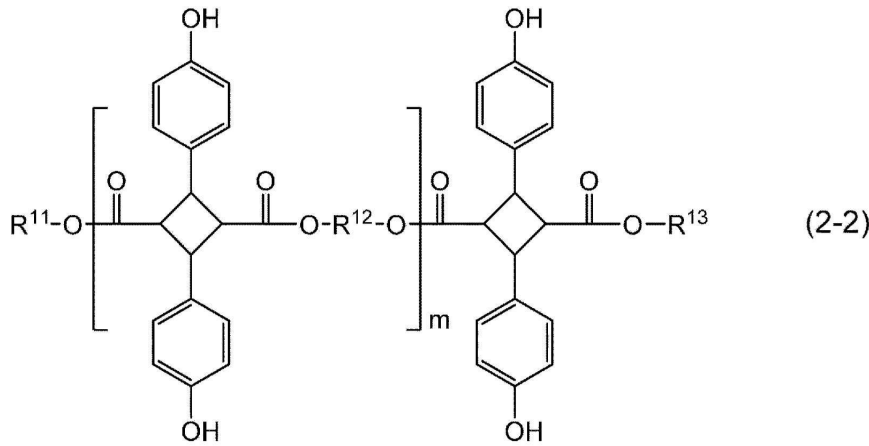
[0084] 상기 식 (2-1)에 있어서, R^{11} , R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^{12} 는, 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 및 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기 상세는, 상기한 바와 같다. 단, 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 2가의 탄화수소기는, 통상은 후술하는 디히드록시 화합물 유래의 구조 단위이며, 따라서, 통상적으로는 히드록시프로필렌기 이외이며, 예를 들어 헤테로 원자를 갖지 않는 포화 탄화수소기나, 헤테로 원자로서 에테르 결합을 갖는 포화 탄화수소기 등이 바람직하다.

[0085] R^{14} 및 R^{15} 는, 상기에서 설명한 바와 같다.

[0086] 식 (2-1)에 있어서, m은 0 내지 100의 정수이고, 바람직하게는 0 내지 50, 보다 바람직하게는 0 내지 10, 더욱 바람직하게는 0 내지 5, 특히 바람직하게는 0이다.

[0087] 또한, 식 (2), (2-1)에 있어서, R^{14} 및 R^{15} 의 양쪽이 수소 원자인 것이 바람직하다. 따라서, 원료 화합물은, 이

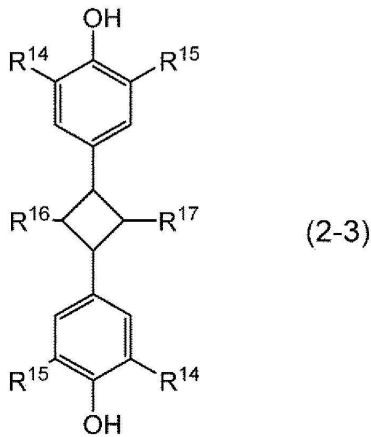
하의 식 (2-2)로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.



[0088]

[0089] 식 (2-2)에 나타내는 화합물에 있어서, R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 m 은 상기에서 설명한 바와 같다.

[0090] 또한, 본 발명의 원료 화합물은, 상기한 바와 같이 m 이 0인 것이 바람직하고, 따라서, 이하의 식 (2-3)에 나타내는 구조를 갖는 화합물인 것도 바람직하다.



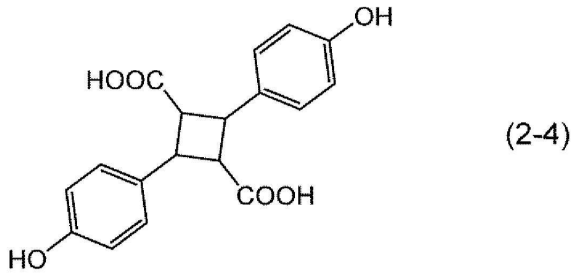
[0091]

[0092] 식 (2-3)에 있어서, R^{16} 은 수소 원자 또는 $-COOR^{11}$ 이고, 또한 R^{17} 은 수소 원자 또는 $-COOR^{13}$ 이다. R^{11} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 상기한 바와 같다.

[0093] R^{14} 및 R^{15} 의 바람직한 형태는, 상기한 바와 같다. 따라서, 식 (2-3)에 있어서, 각 벤젠환에 있어서 각각 독립적으로, R^{14} 및 R^{15} 중 한쪽이 수소 원자이고, 다른 쪽이 수소 원자, $-OCH_3$ 및 $-OH$ 의 어느 것인 것이 바람직하고, 이때, R^{14} 및 R^{15} 의 다른 쪽은, 동일한 관능기인 것이 보다 바람직하다. 그리고, 더욱 바람직하게는 R^{14} 및 R^{15} 의 양쪽이 수소 원자이다.

[0094] 또한, R^{11} 및 R^{13} 의 바람직한 형태도 상기한 바와 같다. 그리고, 식 (2-3)에 있어서도, R^{16} 은 수소 원자 또는 $-COOR^{11}$ 이고, 또한 R^{17} 은 수소 원자 또는 $-COOR^{13}$ 이다. R^{11} , R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 알킬기이다. 그 중에서도, R^{16} 및 R^{17} 은, 모두가 수소 원자, $-COOH$, 또는 $-COOR$ (R 은 알킬기)인 것이 보다 바람직하다.

[0095] 원료 화합물은, 보다 구체적으로는, 이하의 식 (2-4)에 나타내는 디히드록시트록실산, 또는 그 에스테르 화합물인 것이 바람직하다.



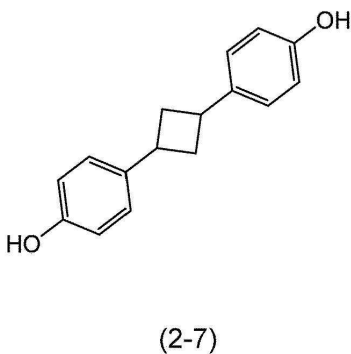
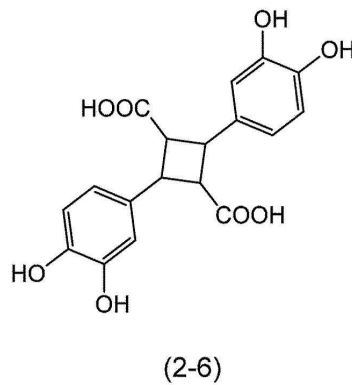
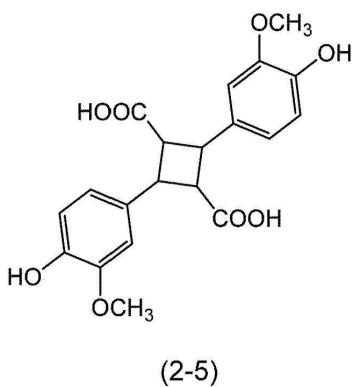
[0096]

[0097]

상기 식 (2-4)에 나타내는 디히드록시트록실산은, 파라쿠마르산 이량체이고, 파라쿠마르산을 이량화함으로써 얻을 수 있다. 파라쿠마르산을 이량화하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 자외선 조사 등의 광조사에 의해 이량화하는 방법을 들 수 있다. 파라쿠마르산은, UV 조사에 의해 파라쿠마르산의 베타 위치에 있는 이중 결합이 개열하고, 그 분자끼리가 재결합함으로써 이량화되고, 상기 식 (2-4)에 나타내는 구조를 갖는 파라쿠마르산 이량체를 얻을 수 있다.

[0098]

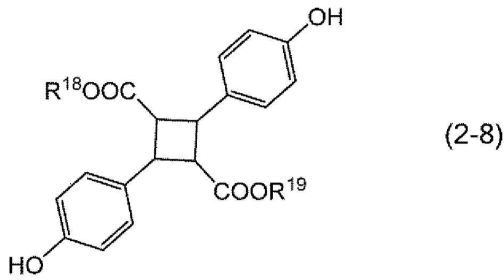
또한, 원료 화합물은, 이하의 식 (2-5) 내지 (2-7)의 어느 것에 나타내는 화합물, 또는 (2-5) 또는 (2-6)에 나타내는 화합물의 에스테르 화합물이어도 된다. 이하의 식 (2-5) 내지 (2-7)의 화합물은 각각, 페룰산, 카페산 및 4-비닐페놀을 이량화함으로써 얻을 수 있는 것이다. 이량화하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 파라쿠마르산과 마찬가지로, 자외선 조사 등의 광조사에 의해 이량화하는 방법을 들 수 있다. 페룰산, 카페산 및 4-비닐페놀은, 쿠마르산을 효소 변환 반응해서 얻어지거나, 혹은, 쿠마르산을 효소 변환하고, 또한 탈탄소 반응을 하는 것으로 얻어지므로, 식 (2-4)에 나타내는 디히드록시트록실산과 마찬가지로, 바이오매스 원료로부터 용이하게 제조할 수 있다.



[0099]

[0100]

상기한 식 (2-4)에 나타내는 디히드록시트록실산의 에스테르 화합물로서는, 바람직하게는 상기 디히드록시트록실산을 모노히드록시 화합물에 의해 에스테르화한 이하의 식 (2-8)에 나타내는 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.



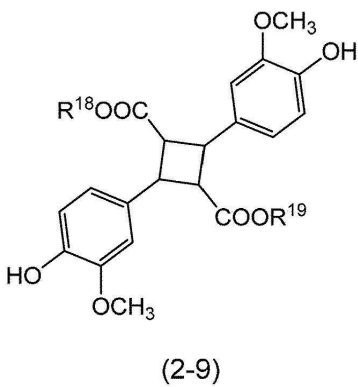
[0101]

[0102]

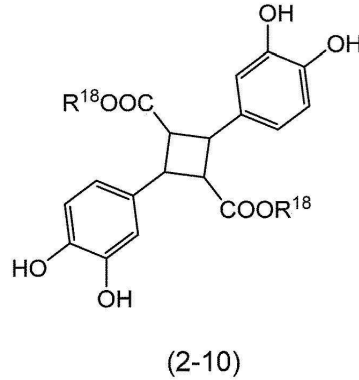
상기 식 (2-8)에 있어서, R^{18} , R^{19} 는, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. 헤테로 원자를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 상세는, 상기한 바와 같다. 따라서, R^{18} , R^{19} 는, 각각 독립적으로 알킬기인 것이 바람직하고, 그 중에서도 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 보다 더 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, R^{18} , R^{19} 는, 가장 바람직하게는 모두 메틸기이다.

[0103]

또한, 상기한 식 (2-5) 또는 식 (2-6)에 나타내는 화합물의 에스테르 화합물로서는, 바람직하게는 식 (2-9)에 나타내는 구조를 갖는 화합물, 식 (2-10)에 나타내는 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.



[0104]



[0105]

상기 식 (2-9), (2-10)에 있어서, R^{18} , R^{19} 는, 상기 식 (2-8)에서 설명한 바와 같다.

[0106]

또한, 식 (2-4)에 나타내는 파라쿠마르산의 에스테르 화합물로서는, 상기 디히드록시트룩실산을 디히드록시 화합물, 또는 디히드록시 화합물 및 모노히드록시 화합물에 의해 에스테르화한 화합물이어도 된다. 이와 같이 적어도 디히드록시 화합물에 의해 에스테르화한 화합물은, 식 (2-1) 또는 식 (2-2)에 있어서 m 이 1 이상이 되는 화합물이다.

[0107]

디히드록시 화합물 및 모노히드록시 화합물에 의해 에스테르화하는 경우, 디히드록시트룩실산을 디히드록시 화합물에 의해 에스테르화한 후에, 모노히드록시 화합물에 의해 또한 에스테르화해도 되고, 모노히드록시 화합물에 의해 에스테르화한 후, 디히드록시 화합물에 의해 에스테르화해도 되고, 디히드록시 화합물에 의한 에스테르화와, 모노히드록시 화합물에 의한 에스테르화를 병행해서 행해도 된다.

[0108]

디히드록시 화합물 및 모노히드록시 화합물에 의해 에스테르화하는 경우, 식 (2-1) 또는 (2-2)에 있어서 m 이 1 이상이 되고, 또한 R^{11} , R^{13} 중 적어도 한쪽이 헤테로 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기가 되지만, R^{11} , R^{13} 의 양쪽이 헤테로 원자를 가져도 되는 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0109]

디히드록시트룩실산을 히드록시 화합물(모노히드록시 화합물, 디히드록시 화합물, 또는 이들의 양쪽)에 의해 에스테르화하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 카르복실산과 히드록시 화합물을 산 촉매로 축합시키는 방법, 디히드록시트룩실산을 산염화물 등의 산 할로겐화물로 해서 히드록시 화합물과 반응시키는 방법 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0110]

상기 에스테르화에 사용하는 모노히드록시 화합물로서는, 지방족 모노히드록시 화합물이어도 되고, 지방족 모노히드록시 화합물이어도 되지만, 지방족 모노히드록시 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 알킬 모노알코올이 보다 바람직하다. 알킬 모노알코올은, 직쇄 알코올이어도 되지만, 분지 구조를 가져도 되고, 환상 구조를 갖고

있어도 된다.

- [0111] 알킬 모노 알코올로서는, 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 각종 펜탄올, 각종 헥산올, 각 종 헵탄올, 각종 옥탄올, 각종 노난올, 각종 데칸올, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 시클로헥산메탄올 등을 들 수 있고, 이들 중에서는 메탄올이 특히 바람직하다.
- [0112] 또한, 에스테르화에 사용하는 디히드록시 화합물로서는, 방향족 디히드록시 화합물이어도 되고, 지방족 디히드록시 화합물이어도 되지만, 지방족 디히드록시 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 알킬디올이 보다 바람직하다. 지방족 디히드록시 화합물은, 직쇄 알코올이어도 되지만, 분지 구조를 가져도 되고, 환상 구조를 갖고 있어도 된다.
- [0113] 지방족 디히드록시 화합물의 구체예로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 에틸렌글리콜이 바람직하다.
- [0114] 또한, 식 (2-5) 또는 식 (2-6)에 나타내는 화합물의 에스테르 화합물로서는, 상기의 식 (2-5) 또는 식 (2-6)에 나타내는 화합물을 디히드록시 화합물, 또는 디히드록시 화합물 및 모노히드록시 화합물에 의해 에스테르화한 화합물이어도 된다. 이와 같이 적어도 디히드록시 화합물에 의해 에스테르화한 화합물은, 식 (2-1) 또는 식 (2-2)에 있어서 m이 1 이상이 되는 화합물이다.
- [0115] 식 (2-5) 또는 식 (2-6)에 나타내는 화합물을 디히드록시 화합물, 또는 디히드록시 화합물 및 모노히드록시 화합물에 의해 에스테르화한 화합물의 상제는, 식 (2-4)에 나타내는 화합물의 경우와 마찬가지로, 그 설명은 생략한다.
- [0116] 에폭시 수지의 합성에 있어서 사용할 수 있는 에피할로히드린으로서, 에피플루오로히드린, 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 및 에피요오드히드린을 들 수 있고, 이들 중에서는 반응성 및 경제성의 점에서 에피클로로히드린이 바람직하다.
- [0117] 상기한 바와 같이, 본 발명의 에폭시 수지는, 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물과, 에피할로히드린을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 에폭시 수지는, 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물과, 에피할로히드린은 예를 들어 반응기에 있어서 혼합시켜서 반응시키면 된다.
- [0118] 본 제조 방법에서는, 반응계에 있어서의 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물에 대한, 에피할로히드린의 첨가량은, 1당량 이상으로 하면 된다. 에피할로히드린의 첨가량은 1당량 이상으로 함으로써, 식 (1)에 나타내는 화합물을 합성할 수 있다. 또한, 당량이란, 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물이 갖는 관능기(수산기 및 카르복시기)에 대한, 몰 당량이고, 이하도 마찬가지이다.
- [0119] 또한, n의 수를 작게 하고, n이 작은, 바람직하게는 n이 0인 식 (1)에 나타내는 화합물을 고수율로 합성하는 관점에서, 상기 에피할로히드린의 첨가량은 대과잉으로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 2당량 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5당량 이상이고, 더욱 바람직하게는 8당량 이상이다.
- [0120] 또한, 반응 후에 미반응의 에피할로히드린을 제거하기 쉽게 하고, 또한 생산 효율을 높이는 관점에서, 상기 에피할로히드린의 첨가량은, 식 (2)에 나타내는 화합물의 관능기에 대하여, 바람직하게는 50당량 이하, 보다 바람직하게는 30당량 이하, 더욱 바람직하게는 20당량 이하, 보다 더 바람직하게는 15당량 이하이다.
- [0121] 원료 화합물로서, 식 (2-1), 식 (2-2) 또는 식 (2-3)(단, 식 (2-3)에 있어서는, R¹⁶, R¹⁷이 각각 -COOR¹¹, -COOR¹³인 경우)에 나타내는 화합물을 사용하고, R¹¹, R¹³이 수소 원자이고(특히, 원료로서 식 (2-4) 내지 (2-6)의 어느 것의 화합물을 사용할 때), n의 수를 크게 하는 경우에는, 에피할로히드린의 첨가량은, 적게 해도 되고, 예를 들어 2당량 이하로 해도 된다. R¹¹, R¹³이 수소 원자인 경우에, 에피할로히드린의 첨가량을 적게 하면, 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물과, 에피할로히드린의 올리고머화가 진행되기 쉬워지고, n의 수가 큰 식 (1-1) 또는 식 (1-2)에 나타내는 화합물이 얻기 쉬워진다.
- [0122] 상기 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물과, 에피할로히드린의 반응은, 촉매 존재 하에서 행하는 것이 바람직하다. 촉매로서는, 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 벤질트리에틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄플루오라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드 등의 제4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 촉매는, 1종 단독으로 사용해도

되고, 2중 이상을 병용해도 된다. 촉매의 첨가량은, 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 2몰, 보다 바람직하게는 0.05 내지 1몰, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5몰이다.

- [0123] 상기 반응은, 용매 존재 하에서도 실시해도 되지만, 무용매로 실시해도 된다. 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물은, 에피할로히드린을 상기한 바와 같이 대과잉으로 함으로써, 에피할로히드린에 의해 적절하게 희석되고, 무용매로 실시하거나, 또는 용매를 소량으로 실시해도 적절하게 상기 반응을 진행시킬 수 있다. 반응 용매로서는, 지방족 탄화수소계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로젠계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 등이 이용 가능하다.
- [0124] 상기 촉매 존재 하에 있어서의 반응은, 예를 들어 40 내지 150℃, 바람직하게는 60 내지 120℃에서, 예를 들어 30분 내지 24시간, 바람직하게는 2 내지 12시간 행한다.
- [0125] 또한, 본 제조 방법에서는, 상기 촉매에 더해서 반응계에 염기성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 염기성 화합물을 첨가함으로써, 탈할로겐화수소가 진행되기 쉬워지고, 목적의 에폭시 수지의 수율을 향상시키는 것이 가능해진다. 염기성 화합물은, 상기한 촉매 존재 하에서 일정 시간 반응한 후에, 반응계에 더하여, 추가로 일정 시간 반응시키는 것이 바람직하다. 염기성 화합물 첨가 후의 반응은, 예를 들어 -10 내지 30℃, 바람직하게는 0 내지 15℃에서, 예를 들어 10분 내지 24시간, 바람직하게는 30분 내지 12시간 행한다.
- [0126] 사용되는 염기성 화합물로서는, 염기로서 작용하는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨, 수소화리튬, 수소화나트륨, 수소화칼륨, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨, 리튬알콕시드, 나트륨알콕시드, 칼륨알콕시드 등의 금속 염기를 들 수 있다. 그 중에서도, 경제성 및 입수 용이성에서, 수산화나트륨 및 수산화칼륨의 적어도 어느 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0127] 염기성 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 수용액으로서 반응계에 첨가되어도 된다.
- [0128] 상기 염기성 화합물의 첨가량은, 식 (2)에 나타내는 골격을 갖는 화합물이 갖는 관능기에 대하여, 예를 들어 1당량보다 많이 하면 되고, 바람직하게는 1.5 내지 20당량이고, 보다 바람직하게는 2 내지 15당량이다.
- [0129] 본 제조 방법에 있어서, 목적물인 에폭시 수지의 정제는, 에피할로히드린의 증류 제거, 필요에 따라 사용되는 반응 용매의 증류 제거, 물과 소수성 용매를 사용한 추출 조작에 의한 목적의 에폭시 수지와 수용성 화합물의 분리, 추출 용매의 증류 제거, 증류 등의 일반적인 단위 조작, 또는 이들을 적절히 조합해서 행할 수 있다.
- [0130] 본 발명의 에폭시 수지는, 적어도 일부의 원료가 바이오매스로부터 제조 가능하고, 바이오율이 높은 에폭시 수지를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 식 (2-4)로 나타내는 디히드록시트록실산은, 바이오매스 유래의 화합물인 L-티로신 등으로부터 미생물 합성에 의해 파라쿠마르산을 얻고, 파라쿠마르산을 상기한 바와 같이 광이량화함으로써 얻을 수 있다. 마찬가지로, 식 (2-5) 내지 (2-7)에 나타내는 화합물도 상기한 바와 같이 바이오매스로부터 제조 가능하다. 따라서, 본 발명의 식 (1)로 나타내는 골격은, 바이오매스 유래, 특히 미생물에 의해 합성한 화합물 유래로 할 수 있다. 그 중에서도, 식 (1-2)에 있어서의 디히드록시트록실산 유래의 구조 단위를 바이오매스 유래, 특히 미생물에 의해 합성한 화합물 유래로 하는 것이 바람직하다.
- [0131] 또한, 미생물 합성에 의해 파라쿠마르산을 얻는 방법은, 입체 선택성이 있고, 고수율로 파라쿠마르산을 얻을 수 있고, 또한 그 후의 이량화 및 에폭시화도 비교적 간편하므로, 본 발명의 식 (1)로 나타내는 골격을 갖는 에폭시 수지는, 바이오매스에서 얻을 수 있는 화합물이면서도 용이하게 제조할 수 있다.
- [0132] 또한, 식 (1-1) 내지 (1-3)에 나타내는 화합물은, R¹ 및 R³이 모노히드록시 화합물 유래이고, 또한 R²가 디히드록시 화합물 유래인 것이 있지만, 원료가 되는 모노히드록시 화합물 및 디히드록시 화합물을 바이오매스 유래로 하는 것이 바람직하다. 이들을 바이오매스 유래로 함으로써 한층 더 바이오율이 높은 에폭시 수지를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 모노히드록시 화합물로서는, 바이오매스 유래의 메탄올, 에탄올, 부탄올이 알려져 있고, 또한 디히드록시 화합물로 해도 바이오매스 유래의 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 등이 알려지고 있어, 이들을 사용함으로써, 에폭시 수지의 바이오율을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0133] <경화체>
- [0134] 본 발명의 경화체(이하, 「에폭시 경화체」라고도 한다)는, 상기의 에폭시 수지를 경화시켜서 얻어지는 것이다. 에폭시 경화체는, 일반적으로 경화제에 의해 경화되면 되고, 따라서 에폭시 수지와 경화제를 포함하는 경화성 조성물의 경화체이면 된다.

- [0135] 에폭시 경화체에 있어서 사용할 수 있는 경화제는, 에폭시 수지를 경화시키는 것이 가능한 것이면 특별히 제한은 없지만, 에폭시 수지와 반응해서 3차원 그물눈 구조(네트워크 폴리머)를 형성하는 화합물이 바람직하다.
- [0136] 구체적인 경화제로서는, 아민계 경화제, 산 무수물계 경화제, 다이머 또는 트리머 산과 폴리아민의 축합물인 폴리아미드 수지류, 3불화붕소-아민 착체 등의 루이스산류, 페놀 또는 그의 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 경화제로서는, 머캅토계 경화제도 사용할 수 있다.
- [0137] 아민계 경화제는, 예를 들어 지방족 폴리아민 및 방향족 폴리아민 등의 폴리아민류를 들 수 있다. 상기 지방족 폴리아민으로서, 예를 들어 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디프로필렌트리아민, 테트라에틸렌펜타민, 디메틸아미노프로필아민, 비스헥사메틸렌트리아민, 시클로헥실아미노프로필아민, 아미노에틸에탄올아민, 모노히드록시에틸디에틸렌트리아민, 비스히드록시에틸디에틸렌트리아민, N-(2-히드록시프로필)에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 디에틸아미노프로필아민, 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 멘탄디아민, 이소포론디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, N-아미노에틸피페라진 등을 들 수 있다.
- [0138] 방향족 폴리아민은, 방향환을 갖는 아민이며, 구체적으로는, 페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노아니솔, 톨루엔디아민, 메타크실릴렌디아민 등의 각종 크실릴렌디아민 및 디아미노디페닐술폰을 들 수 있다.
- [0139] 또한, 아민계 경화제는, 이미다졸계 경화제, 아미드 아민계 경화제 등이어도 된다. 이미다졸계 경화제로서는, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1,2-디에틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-아릴-4,5-디페닐이미다졸, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1)']-에틸-S-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4'-메틸이미다졸릴-(1)']-에틸-S-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1)']-에틸-S-트리아진이소시아누르산 부가물, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸 등을 들 수 있다. 아미드 아민계 경화제로서는, 디시안디아미드 등도 들 수 있다.
- [0140] 산 무수물계 경화제로서는, 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논 무수 테트라카르복실산, 무수 클로렌산, 도데실 무수 숙신산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 메틸렌도메틸렌테트라히드로 무수 프탈산, 4-메틸헥사히드로 무수 프탈산으로 대표되는 메틸헥사히드로 무수 프탈산 등을 들 수 있다.
- [0141] 페놀 유도체로서는, 비스페놀 F, 비스페놀 A 등의 비스페놀류 및 그의 유도체, 트리(히드록시페닐)메탄, 트리(히드록시페닐)에탄 등의 3관능의 페놀류 및 그의 유도체, 페놀노볼락 등의 페놀류와 포름알데히드를 반응시킴으로써 얻어지는 화합물을 들 수 있다.
- [0142] 머캅토계 경화제로서는, 1,4-비스(3-머캅토부틸옥시)부탄 등의 분자 내에 머캅토기를 2개 갖는 화합물이나, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부틸레이트) 등의 머캅토기를 3개 이상 갖는 화합물도 사용할 수 있다.
- [0143] 경화제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0144] 경화제로서는, 상기한 것 중에서는, 아민계 경화제가 바람직하고, 그 중에서도 폴리아민류가 바람직하다. 폴리아민류는, 1분자 중에 1급 아미노기 및 2급 아미노기를 합계로 2개 이상 갖는 것이 바람직하고, 또한 1급 아미노기를 적어도 하나 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 1급 아미노기를 2개 이상 갖는다. 폴리아민류에 있어서의 1분자 중 1급 아미노기 및 2급 아미노기의 합계수는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 8 이하, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 3 이하이다.
- [0145] 경화제의 배합량은, 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 예를 들어 1 내지 100질량부, 바람직하게는 2 내지 50질량부이다. 이들 하한값 이상으로 하면 적절하게 경화할 수 있고, 예를 들어 3차원 그물눈 구조가 형성되는 경우, 그 구조가 견고가 되고, 기계적 물성, 열적 성질이 양호해지기 쉽다. 또한, 이들 상한값 이하로 함으로써, 경화제의 양이 필요 이상으로 많아지는 것을 방지하여, 기계적 물성, 열적 성질이 양호해지기 쉽다.
- [0146] 경화제의 배합량은, 에폭시 수지의 에폭시 당량, 나아가 아민계 경화제를 사용하는 경우에는, 아민계 경화제의 활성 수소량(즉, 아미노기에 있어서 질소 원자에 결합하는 수소 원자)에 맞춰서 적절히 조정하면 된다. 예를 들어, 에폭시기의 수에 대한 활성 수소량의 수의 비가 1 또는 1에 근사하도록 조정하면 되고, 구체적으로는 0.5 내지 2, 바람직하게는 0.75 내지 1.5, 보다 바람직하게는 0.9 내지 1.1이다.
- [0147] 에폭시 경화체의 시차 주사 열량계로 측정된 유리 전이 온도(Tg)는, 바람직하게는 150℃ 이상이다. 150℃ 이상

으로 함으로써 열적 성능을 양호하게 할 수 있고, 에폭시 경화체의 내열성이 양호해진다. 또한, 에폭시 경화체의 유리 전이 온도(Tg)는, 보다 바람직하게는 160℃ 이상, 더욱 바람직하게는 170℃ 이상이다. 에폭시 경화체의 유리 전이 온도(Tg)는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 300℃ 이하이다.

[0148] 또한, 에폭시 경화체의 동적 점탄성 장기로 측정된 유리 전이 온도(Tg)는, 마찬가지로 관점에서, 바람직하게는 150℃ 이상, 보다 바람직하게는 160℃ 이상, 더욱 바람직하게는 170℃ 이상이고, 또한 예를 들어 300℃ 이하이다.

[0149] 에폭시 경화체는, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지와, 경화제를 혼합함으로써 경화성 조성물을 얻고, 필요에 따라 가열함으로써 제조할 수 있다. 가열 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 실온(23℃) 내지 300℃, 바람직하게는 40℃ 내지 250℃이고, 상기 온도 범위내에서 예를 들어 10분 내지 13시간, 바람직하게는 1 내지 6시간 가열하면 된다. 가열 온도는, 경화가 진행됨에 따라서, 단계적으로 상승시켜도 된다. 또한, 에폭시 수지와, 경화제를 포함하는 경화성 조성물은, 용제 등을 첨가해서 희석해도 되고, 적절히 다른 성분을 함유해도 된다. 용제에 의해 희석되는 경우, 상기 가열에 의해 용제를 적절히 건조시켜서 제거하면 된다.

[0150] 경화성 조성물에는, 본 발명의 에폭시 수지, 경화제 이외에도 경화 촉진제가 함유되어도 된다.

[0151] 경화 촉진제는, 경화제에 의한 경화를 촉진하는 성분이다. 예를 들어, 경화제 중 디시안디아미드 등은 단독으로는 경화 온도가 높기 때문에, 디시안디아미드 등의 경화 활성을 높이기 위해서, 경화 촉진제를 사용할 수 있다. 디시안디아미드의 경화 촉진제로서는, 예를 들어 요소계, 이미다졸계, 3급 아민계, 카프로락탐 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 요소계, 이미다졸계가 바람직하고, 2,4-디아미노-6-(2-메틸이미다졸릴-(1))-에틸-s-트리아진, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아가 보다 바람직하다. 경화 촉진제의 함유량은, 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 예를 들어 0.1 내지 10질량부 정도이다.

[0152] 본 발명의 에폭시 수지 및 에폭시 경화체는, 여러 분야에서 사용 가능하고, 특별히 한정되지 않지만, 전기 분야, 수송 분야, 토목 분야, 건축 분야, 기계 분야, 의료 분야 등의 어떠한 분야에서도 사용 가능하다. 본 발명의 에폭시 수지 및 에폭시 경화체는, 예를 들어 각종 성형품, 접착제, 도료, 충전재, 필름, 분체, 복합재, 발포체 등 다양한 형태로 사용 가능하다.

[0153] 보다 구체적으로는, 이종 재료 접착제, 고무-수지간 접착제, 웰 본드 용도, 다이 어태치 등의 기관과 반도체 소자의 접합용, 본딩 필름 등의 플렉시블 기관 접착용, 건축, 토목 용도의 각종 접착제 등의 접착제 용도, 방담용 도료, 전착 도장용 도료, 방식용 도료, 도포 바닥재, 기타 건축, 토목 용도의 도료 등의 각종 도료 용도, 피복 전선 밀봉용도의 밀봉재, 섬유 집속제, 프리프레그용 등의 섬유 강화용, 전자 부품용 전기 절연 재료나 보호 재료, 감광성 수지, 렌즈 용도, 치과용 재료 등의 각종 용도로 사용할 수 있지만, 이들 용도에 한정되지 않는다.

[0154] 본 발명의 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 함유 조성물은, 용도에 따라서 여러가지 성분을 배합하는 것이 가능하다. 그러한 성분으로서는, 상기한 경화제, 경화 촉진제 이외에도, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 수지, 라텍스, 필러, 안료, 실란 커플링제, 계면 활성제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 안정화제, 가소제, 레벨링제, 소포제, 대전 방지제, 난연제, 활제, 분산제 등을 들 수 있다.

[0155] 이하, 각 용도로 사용되는 본 발명의 에폭시 수지를 함유하는 조성물(이하 「에폭시 수지 함유 조성물」이라고도 한다) 및 본 발명의 에폭시 수지 유래의 성분을 갖는 조성물에 대해서 더욱 상세히 설명하지만, 이하의 각 조성물은, 필요에 따라, 이하에서 구체적으로 설명한 성분 이외의 성분을 적절히 함유해도 된다.

[0156] (접착제 용도)

[0157] 예를 들어, 접착제로서 사용되는 경우, 에폭시 수지 함유 조성물은, 에폭시 수지 및 경화제를 함유하면 되지만, 이들에 더하여, 필러 성분으로서, 접착제의 접착 강도의 향상이나 충격 특성의 부여의 관점에서, 예를 들어 폴리머 미립자를 함유해도 된다. 폴리머 미립자를 함유하는 경우, 접착제는 자동차 등의 분야에 있어서의 이종 재료 접착제 용도나, 웰 본드 용도로 사용되는 것이 바람직하다. 이종 접착제 용도에 있어서의 이종 재료로서는, 각종 강재, 알루미늄, 알루미늄 합금, 탄소 섬유나 유리 섬유 등의 섬유 강화 플라스틱(FRP)판이나 탄소 섬유 강화 플라스틱(CFRP) 등의 각종 재료에서 선택되는 2종의 조합을 들 수 있다. 또한, 상기 접착제 용도로 사용되는 에폭시 수지 함유 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지에 더하여, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지를 함유해도 된다.

[0158] 폴리머 미립자는, 코어 셸 구조를 갖는 폴리머 미립자인 것이 바람직하다. 코어 셸 구조를 갖는 폴리머 미립자는, 중앙부(코어부)와 외주부(셸부)에서 분자 구조가 다른 폴리머 입자를 의미한다.

- [0159] 코어 셀 구조를 갖는 폴리머 미립자의 코어부를 구성하는 성분으로서는, 예를 들어 부타디엔 고무(BR), 아크릴 고무(ACM), 실리콘 고무(Si), 부틸 고무(IIR), 니트릴 고무(NBR), 스티렌부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무(IR), 에틸렌프로필렌 고무(EPR) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 부타디엔 고무가 바람직하다. 코어 셀 구조를 갖는 폴리머 미립자의 셀부를 구성하는 성분은, 상기한 코어부에 그래프트 중합되고 있어, 코어 성분을 구성하는 폴리머와 공유 결합하고 있는 것이 바람직하다. 셀부를 구성하는 성분으로서는, 예를 들어 아크릴산 에스테르계 모노머 및 메타크릴산 에스테르계 모노머 및 방향족계 비닐 모노머 등을 들 수 있다.
- [0160] 폴리머 미립자의 함유량은, 경화성 조성물에 함유되는 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 예를 들어 1 내지 100 질량부, 바람직하게는 2 내지 80질량부, 보다 바람직하게는 4 내지 60질량부이다. 코어 셀 구조를 갖는 폴리머 미립자는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0161] 상기 이중 재료 접착제 용도 혹은 웰 본드 용도의 접착제에 있어서, 에폭시 수지 함유 조성물은, 경화제로서는, 상기 열거한 것이 적절히 사용되지만, 그 중에서 디시아나디아미드를 함유하는 것이 바람직하다. 경화제의 함유량은, 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 30질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 25질량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 20질량부이다.
- [0162] 또한, 상기 접착제를 웰 본드용으로서 사용하는 경우, 에폭시 수지 함유 조성물은, 블록드 우레탄을 함유하는 것이 바람직하다. 블록드 우레탄은, 엘라스토머형이며, 우레탄기 및/또는 요소기를 함유하고, 또한 말단에 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 당해 말단 이소시아네이트기의 전부 또는 일부가 활성 수소기를 갖는 다양한 블록제로 캡된 화합물을 의도한다. 특히, 당해 말단 이소시아네이트기의 전부가 블록제로 캡된 화합물이 바람직하다. 블록드 우레탄의 구체예로서는, 국제공개 2016/163491호에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0163] 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서의 블록드 우레탄의 함유량은, 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 1 내지 50질량부가 바람직하고, 2 내지 40질량부가 보다 바람직하고, 5 내지 30질량부가 더욱 바람직하다.
- [0164] 또한, 에폭시 수지 함유 조성물은, 타이어 등에 있어서 고무-수지간 접착제로서 사용해도 된다. 고무-수지간 접착제의 일례로서는, 본 발명의 에폭시 수지 이외에, 합성 고무 라텍스를 포함하는 경화성 조성물을 들 수 있다.
- [0165] 합성 고무 라텍스로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 불포화 디엔을 갖는 것을 들 수 있고, 스티렌-부타디엔 공중합체 고무 라텍스, 비닐피리딘-스티렌-부타디엔 공중합체 고무 라텍스, 카르복실기 변성 스티렌-부타디엔 공중합체 고무 라텍스, 니트릴 고무 라텍스, 클로로프렌 고무 라텍스 등을 들 수 있다. 이들을 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0166] 고무-수지간 접착제에 사용되는 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서, 상기 합성 고무 라텍스의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 고흡분 기준으로, 예를 들어 25 내지 80질량%, 바람직하게는 35 내지 75질량%, 보다 바람직하게는 55 내지 75질량%이다.
- [0167] 또한, 합성 고무 라텍스를 포함하는 경화성 조성물은, 또한 수용성 카르보디이미드를 함유하는 것이 바람직하다. 수용성 카르보디이미드는, 물에 가용인 카르보디이미드를 의미하고, 수성이며 부분적으로 수용성인 카르보디이미드를 포함한다. 해당 수용성 카르보디이미드는, 분자 내에, 카르보디이미드(화학식: $-N=C=N-$)과, 친수성 세그먼트를 갖는 화합물이다. 수용성 카르보디이미드는, 수용액 중에 포함되는 화합물의 COOH기와 OH기 혹은 아미노기의 에스테르 결합 혹은 아미드 결합의 형성이 가능한 탈수 축합제로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 1-에틸-3-(3-(디메틸아미노프로필)카르보디이미드(WSC)는, 카르복실기를 활성화하고, 그 활성 중간체는, 아미노기 및 수산기와 반응하고, 아미드 및 에스테르를 형성하는 것이 알려져 있다.
- [0168] 수용성 카르보디이미드는, 불포화 디엔을 갖는 합성 고무 라텍스의 표면을 가교하면서 피복하고, 또한 본 발명의 에폭시 수지와 복합되고, 피착체의 수지를 고무와 접착할 수 있는 것으로 추정된다.
- [0169] 수용성 카르보디이미드는, 염산염, 황산염 등의 수용성 염류인 것이 바람직하다. 수용성 카르보디이미드로서, 보다 구체적으로는, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드염산염(EDC); 1-시클로헥실-3-(2-모르폴리노에틸)카르보디이미드-메토-p-톨루엔황산염 등의 1-시클로헥실-3-(2-모르폴리노에틸)카르보디이미드의 수용성 염류; 4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸모르폴리늄클로라이드(DMT-MM) 등의 트리아진계 축합제류; 등을 예시할 수 있고, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드염산염(EDC)을 적합하게 사용된다.
- [0170] 고무-수지간 접착제로서 사용되는 열경화성 조성물에 있어서, 수용성 카르보디이미드의 함유량은, 특별히 한정

은 되는 것은 아니지만, 고흡분 기준으로, 0.1 내지 15질량%가 바람직하고, 0.3 내지 10질량%가 보다 바람직하고, 0.5 내지 7질량%가 더욱 바람직하고, 0.5 내지 5질량%가 보다 더 바람직하다.

- [0171] 또한, 고무-수지간 접착제에 있어서 사용되는 본 발명의 에폭시 수지는, 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖으면 되지만, 바람직하게는 1 분자 중에 4개 이상의 에폭시기를 함유하면 된다.
- [0172] 고무-수지간 접착제의 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서, 에폭시 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 고흡분 기준으로, 0.1 내지 40질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 40질량%이고, 특히 바람직하게는 1.0 내지 30질량%이다.
- [0173] 고무-수지간 접착제용 에폭시 수지 함유 조성물은, 특별히 한정되지 않지만, 각 성분이 물에 분산 또는 용해시켜서 분산액으로서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0174] 접착제 용도에서는, 전자 기기 용도에서 사용해도 되고, 예를 들어 기재와 반도체 소자의 접합에 사용되는 용도로 사용되어도 된다. 보다 구체적으로는, 다이 어태치 용도 등에서 사용되어도 되고, 또한 예를 들어 은 입자가 배합되어 은 페이스트 재료로서 사용되어도 된다.
- [0175] 은 페이스트 재료로서 사용되는 경우, 에폭시 수지 함유 조성물은, 은 입자와, 본 발명의 에폭시 수지와, 경화제를 포함하면 되고, 또한 해당 조성물은, 용제에 의해 희석되어서 사용되면 된다. 에폭시 수지 함유 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지를 포함해도 된다. 또한, 경화제로서는, 페놀 유도체, 디시안디아미드가 바람직하고, 이들은 병용해도 된다.
- [0176] 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서, 은 입자의 함유량은, 고흡분 기준으로, 예를 들어 70 내지 98질량%, 바람직하게는 75 내지 95질량% 이하이다. 또한, 에폭시 수지의 함유량은, 고흡분 기준으로, 예를 들어 1 내지 20질량%, 바람직하게는 2 내지 15질량%이다. 또한, 경화제의 함유량은, 예를 들어 0.1 내지 1.5질량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.0질량%이다.
- [0177] 접착제 용도로서 사용되는 경우, 플렉시블 기관용에 사용되어도 된다. 플렉시블 기관용의 접착제로서는, 예를 들어 구리박과, 기관을 구성하는 폴리이미드 필름을 접착하기 위해서 사용되며, 예를 들어 본딩 필름으로서 사용되어도 된다.
- [0178] 플렉시블 기관용 에폭시 수지 함유 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지와, 경화제를 함유하는 경화성 수지 조성물이면 되고, 또한 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지나, 에폭시 수지 이외의 수지를 함유해도 되고, 그러한 수지로서는, 폴리에스테르폴리우레탄 수지 등의 폴리에스테르계 중합체 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에스테르폴리우레탄 수지는, 그 원료로서 폴리에스테르폴리올과, 폴리이소시아네이트와, 폴리에스테르폴리올 이외의 디올 화합물 등의쇄 연장제를 적어도 반응시켜 이루어지는 수지이면 된다. 또한, 폴리에스테르폴리우레탄 수지에 더하여, 카르복시기 또는 카르복실산 무수물 구조를 갖는 수지를 함유해도 된다.
- [0179] 또한, 경화제로서는, 상기한 것을 적절히 사용해도 되지만, 상기 이외에도 이미다졸 실란 화합물 등의 이미다졸 유도체를 사용해도 된다.
- [0180] 또한, 이상의 플렉시블 기관용에 있어서의 에폭시 수지 함유 조성물은, 유기 필러, 금속 필러, 금속 필러 이외의 무기 필러 등을 포함하고 있어도 된다.
- [0181] 이상의 플렉시블 기관용에 사용되는 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서, 에폭시 수지의 함유량은, 상기한 필러 이외의 성분의 함계량 기준으로, 1 내지 60질량%인 것이 바람직하고, 2 내지 40질량%인 것이 보다 바람직하고, 3 내지 20질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0182] (도료 용도)
- [0183] 본 발명의 에폭시 수지는, 도료 용도로 사용해도 되고, 도료용 결합제 수지로서 사용해도 된다. 구체적으로는, 예를 들어 방담용 도료로서 사용되는 경우에는, 본 발명의 에폭시 수지와, 실리카 입자를 포함하는 도료 조성물 등에 있어서 사용하면 된다. 본 도료 조성물에 있어서, 적절히 실란 커플링제 등이 함유되어 있어도 된다. 방담용 도료로서 사용되는 경우, 도료 조성물은, 각 성분을 물 등의 액상 매체에 분산 또는 용해시켜서 분산액으로서 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 결합제 수지로서는, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지나, 에폭시 수지 이외의 수지를 포함해도 된다.
- [0184] 실리카 입자로서는, 수분산 실리카가 바람직하고, 또한 콜로이달 실리카 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 액상 매체로서는, 물, 유기 용제를 들 수 있고, 물, 혹은, 물과 유기 용제의 혼합 용제가 바람직하고, 혼

합 용매의 경우에는 유기 용제로서는, 실리카를 분산할 수 있는 것이면 되고, 예를 들어 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 등이 사용되면 된다. 상기 도료용 조성물에 있어서, 에폭시 수지의 함유량은, 실리카 입자 100질량부에 대하여, 0.1 내지 1000질량부여도 되고, 0.5 내지 500질량부여도 되고, 1 내지 100질량부여도 된다.

[0185] (전착 도장용)

[0186] 예를 들어, 전착 도장 용도로 사용되는 경우에는, 에폭시 수지를 아민과 반응시켜서 아민화 에폭시 수지로서 사용해도 된다. 여기서, 아민의 구체예로서는, 부틸아민, 옥틸아민, 모노에탄올아민 등의 1급 아민; 디에틸아민, 디부틸아민, 메틸부틸아민, 디에탄올아민, N-메틸에탄올아민 등의 2급 아민; 디에틸렌트리아민 등의 복합 아민을 들 수 있다. 상기 1급 아민은, 케톤 화합물을 사용해서 케틴민 기를 형성하고, 소위 블록화에 의해 반응을 제어하는 것이 가능하다. 또한, 아민으로서는, 3급 아민을 사용해도 되고, 그 구체예로서, 예를 들어 트리에틸아민, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸에탄올아민 등을 들 수 있다.

[0187] 전착 도장용 도료 조성물은, 예를 들어 아민화 에폭시 수지와, 블록화 폴리이소시아네이트 경화제 등의 경화제를 포함하면 되고, 또한 필요에 따라, 또한 안료 분산 페이스트를 포함해도 된다. 안료 분산 페이스트는, 안료 분산 수지 및 안료를 포함한다. 전착 도장용 도료 조성물은, 에멀션 등으로서 사용되어도 된다.

[0188] (방식용 도료)

[0189] 도료 용도에 있어서, 도료 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지와, 경화제를 포함하는 경화 조성물이어도 된다. 이러한 도료용 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지를 함유해도 되고, 또한 안료나 안료 분산제가 포함되어도 되고, 접착성 향상을 위하여 실란 커플링제 등을 함유해도 된다. 또한, 일반적으로 유기 용제에 희석되어서 사용되어도 된다. 에폭시 수지와, 경화제를 포함하는 도료 조성물은, 예를 들어 방식용 도료 조성물에 사용되는 것이 바람직하고, 그 중에서도 선박의 방식용에 사용되는 것이 바람직하다. 도료용 조성물에 있어서, 에폭시 수지의 함유량은, 고형분 기준으로, 바람직하게는 1 내지 60질량%, 보다 바람직하게는 5 내지 50질량%이다.

[0190] (도포 바닥제)

[0191] 본 발명의 에폭시 수지는, 건축, 토목 용도로 사용되어도 되고, 예를 들어 도포 바닥제 등으로서 사용되어도 된다. 도포 바닥제로서 사용되는 경우의 에폭시 수지 함유 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지, 경화제를 포함하면 되지만, 또한 무기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다. 무기 충전제로서는, 카본 나노튜브, 실리카, 규사, 버라이트, 탄산칼슘, 탈크 등의 도포 바닥제로서 사용되는 공지된 무기 충전제가 사용되면 된다. 또한, 이들 무기 충전제 이외에도 착색제로서 사용되는 안료 등도 적절히 배합되어도 된다. 또한, 에폭시 수지로서는, 본 발명 이외의 에폭시 수지를 함유해도 된다.

[0192] 도포 바닥제용 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서, 무기 충전제의 함유량은, 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 예를 들어 1 내지 1000질량부 정도, 바람직하게는 10 내지 200질량부, 보다 바람직하게는 20 내지 100질량부이다.

[0193] 물론, 에폭시 수지 함유 조성물은, 건축, 토목 용도에 있어서, 도포 바닥제이외에 있어서 사용되어도 되고, 탱크용 도료, 파이프 내장용 도료, 외장용 도료 등으로서 사용되어도 된다. 또한, 건축, 토목 용도에 있어서의 접착제로서 사용되어도 되고, 예를 들어 각종 구조물을 접착되기 때문에 사용되어도 된다.

[0194] (밀봉재 용도)

[0195] 본 발명의 에폭시 수지는, 밀봉재 용도, 바람직하게는 피복 전선 밀봉용으로 사용되는 경우, 예를 들어 에폭시 수지와 경화제를 포함하는 경화성 조성물로서 사용되면 된다. 밀봉재 용도에 있어서 사용되는 경화제는, 상기 경화제가 적절히 사용할 수 있지만, 아민계 경화제, 머캅토계 경화제가 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 밀봉재 용도로 사용되는 경화성 조성물은, 실란 커플링제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0196] (섬유 집속제)

[0197] 본 발명의 에폭시 수지는, 섬유 집속제로서 사용되는 경우, 술폰산 염기를 갖는 폴리에스테르 수지와 병용되면 된다. 술폰산 염기를 갖는 폴리에스테르 수지로서는, 방향족 폴리에스테르 수지나 지방족 폴리에스테르 수지 등을 사용할 수 있지만, 방향족 폴리에스테르 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 방향족 폴리에스테르 수지로서는, 이소프탈산, 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산 유래의 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0198] 또한, 섬유 집속제용 에폭시 수지 함유 조성물은, 상기한 에폭시 수지 및 술폰산 염기를 갖는 폴리에스테르 수

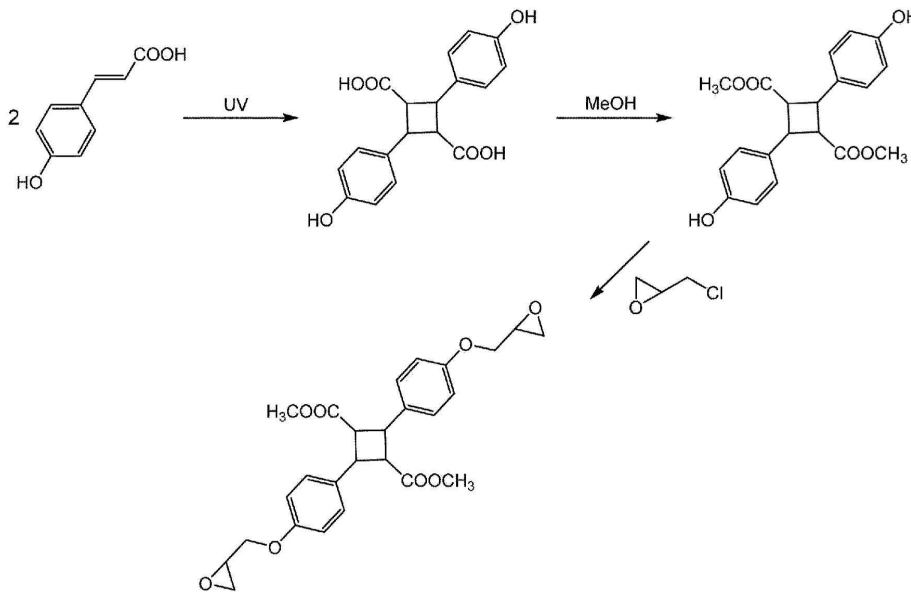
지에 더하여, 계면 활성제를 함유하는 것이 바람직하고, 계면 활성제로서는, 방향족 비이온 계면 활성제가 바람직하다. 방향족 비이온 계면 활성제로서는, 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르, 폴리옥시알킬렌스티렌화 페닐에테르, 폴리옥시알킬렌벤질페닐에테르, 폴리옥시알킬렌퀴닐페닐에테르, 폴리옥시알킬렌나프틸페닐에테르, 폴리옥시알킬렌스티렌화(알킬페닐에테르) 등을 들 수 있고, 이들 중에서는, 폴리옥시에틸렌스티렌화 페닐에테르 등의 폴리옥시알킬렌스티렌화 페닐에테르가 바람직하다.

- [0199] 섬유 집속제용 에폭시 수지 함유 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지를 함유해도 된다.
- [0200] 섬유 집속제용 에폭시 수지 함유 조성물은, 수성의 조성물로서 사용되는 것이 바람직하고, 예를 들어 수계 분산체로서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0201] 섬유 집속제용 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서, 에폭시 수지의 함유량은, 고형분 기준으로, 예를 들어 75 내지 95질량%이지만, 바람직하게는 80 내지 95질량%가 바람직하다.
- [0202] (프리프레그 용도)
- [0203] 본 발명의 에폭시 수지는, 프리프레그 용도로 사용해도 되고, 프리프레그 용도로 사용되는 강화 섬유 등의 섬유 재료에 함침되는 매트릭스 수지로서 사용되면 된다.
- [0204] 매트릭스 수지로서 사용되는 경우, 에폭시 수지 함유 조성물은, 경화성 조성물이면 되고, 본 발명의 에폭시 수지와 경화제를 함유하면 된다.
- [0205] 또한, 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서, 본 발명의 에폭시 수지는 수지 성분으로서 단독으로 사용되어도 되지만, 다른 수지 성분과 병용되어도 되고, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 시아네이트기를 2개 이상 함유하는 시아네이트 에스테르 수지 등이 함유되어도 된다. 또한, 에폭시 수지 함유 조성물은, 열가소성 수지가 함유되는 것도 바람직하다. 또한, 프리프레그 용도로 사용되는 에폭시 수지 함유 조성물은, 난연제를 함유해도 된다. 난연제로서는, 인산에스테르 등의 인 함유 화합물, 적인, 벨라민, 벨라민 시아누레이트, 벨라민 이소시아누레이트 등의 질소 함유 화합물, 금속 산화물, 금속 산화물 등을 들 수 있다.
- [0206] 프리프레그 용도로 사용되는 에폭시 수지 함유 조성물에 있어서, 에폭시 수지의 함유량은 20 내지 99질량% 정도인 것이 바람직하고, 50 내지 80질량% 정도인 것이 보다 바람직하다. 또한 경화제의 함유량은, 1 내지 25질량%가 바람직하고, 2 내지 20질량%가 보다 바람직하다.
- [0207] (전기 절연 재료 및 보호 재료)
- [0208] 본 발명의 에폭시 수지는, 전자 기관 등에 있어서 사용되어도 되고, 구체적으로는, 보호 재료나, 전기 절연층 등을 형성하기 위한 전기 절연 재료에 사용되어도 된다.
- [0209] 전기 절연 재료나 보호 재료에 사용되는 경우에는, 본 발명의 에폭시 수지와, 경화제에 더하여, 필러를 함유하는 경화성 수지 조성물이어도 된다. 필러는 절연성을 갖으면 된다. 그러한 필러로서는, 실리카, 알루미늄, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화규소, 질화규소 등을 들 수 있다. 또한, 필러로서는, 상기한 무기 필러 이외를 사용해도 되고, 유기 필러를 사용해도 된다. 경화성 수지 조성물에 있어서, 필러의 함유량은, 고형분 기준으로, 예를 들어 50 내지 90질량%, 바람직하게는 65 내지 85질량%이다.
- [0210] 전기 절연 재료나 보호 재료 용도로 사용되는 경화성 수지 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 수지를 함유해도 되고, 예를 들어 공액 디엔계 고무 등의 고무상 고분자 화합물을 함유해도 된다. 고무상 고분자 화합물의 함유량은, 필러 이외의 성분 전량의 고형분 기준으로, 예를 들어 30 내지 70질량%, 바람직하게는 40 내지 60질량%이다. 또한, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지를 함유해도 되고, 페녹시 수지 등의 에폭시 수지 이외의 열경화성 수지를 함유해도 된다. 또한, 실란 커플링제 등도 함유해도 된다.
- [0211] 전기 절연 재료나 보호 재료에 사용되는 경화성 수지 조성물에 있어서 에폭시 수지의 함유량은, 필러 이외의 성분 전량의 고형분 기준으로, 예를 들어 20 내지 70질량%, 바람직하게는 25 내지 40질량%이다.
- [0212] (감광성 수지)
- [0213] 전자 기관의 전기 절연 재료나 보호 재료로서 사용되는 경우에는, 에폭시 수지 함유 조성물은, 광 감광성 수지 조성물로서 사용되어도 되고, 그러한 경우에는, 에폭시 수지에 더하여, 카르복실기 함유 감광성 수지 등의 감광성 수지, 광중합 개시제, 반응성 희석제, 감광성 모노머, 필러 등을 함유하는 조성물이어도 된다.

- [0214] 또한, 감광성 수지 조성물로서 사용되는 경우에는, 상기한 전자 기관의 보호 재료나 전기 절연 재료 이외의 용도로 사용되어도 된다. 감광성 수지 조성물에 사용되는 경우, 본 발명의 에폭시 수지는, 요오도늄염류, 술폰늄염류, 피리디늄염류 등 광산 발생제와 병용해서 사용되어도 된다. 광산 발생제는, 광조사에 의해 산을 발생시키는 것이며, 에폭시 수지는, 광산 발생제의 분해에 의해 발생하는 산에 의해 중합하면 된다.
- [0215] 또한, 상기와 같이 감광성 수지 조성물로서 사용되는 경우의 용도로서는, 특별히 한정되지 않지만, 초과용을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 손상을 받은 치아의 수복에 사용하는 충전 수복 재료나, 의치상의 이장재, 치관 수복용 하이브리드 세라믹스 등을 들 수 있다. 또한, 이하에서 설명하는 렌즈 용도 등에 사용되어도 된다.
- [0216] (렌즈 용도)
- [0217] 렌즈 용도에 있어서, 본 발명의 에폭시 수지는, 본 발명의 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지나 옥세탄 화합물 등의 수지 성분과 병용해도 되고, 따라서, 렌즈 용도에 있어서의 에폭시 수지 함유 조성물은, 본 발명의 에폭시 수지에 더하여, 다른 에폭시 수지나 옥세탄 화합물 등을 함유해도 된다. 다른 에폭시 수지로서는, 비스페놀 골격을 갖는 디글리시딜에테르 화합물, 비스페놀 골격을 갖지 않는 2관능지환식 에폭시 화합물, 이소시아누레이트 환 구조를 갖는 3관능 이상의 다관능 에폭시 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 렌즈 용도로 사용되는 경우, 에폭시 수지 함유 조성물은, 감광성 수지 조성물인 것이 바람직하고, 예를 들어 상기한 광산 발생제를 함유하면 된다.
- [0218] 또한, 이상에서 설명한 각 용도 및 각 용도의 구체적인 배합은, 일례에 지나지 않고, 상기에서 설명한 용도 이외에서 사용되어도 되고, 각 용도에 있어서 각 조성물의 배합은, 상기 배합 이외여도 된다.
- [0219] 실시예
- [0220] 본 발명을 이하에 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이들의 예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예에 있어서의 각 측정 조건은, 이하와 같다.
- [0221] <측정 조건>
- [0222] [¹H-NMR 스펙트럼 측정]
- [0223] 니혼 덴시 가부시카가이샤제 NMR 측정 장치 「ECX-400」을 사용하여, 중디메틸설폭시드(중DMSO) 또는 THF를 용매로 하고, 23℃에서 측정했다.
- [0224] [유리 전이 온도(Tg)]
- [0225] 가부시카가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제의 시차 주사 열량계(상품명 「DSC-60」)를 사용하여, 아르곤 분위기 하에서, 10℃/분의 승온 조건에서 측정하고, 베이스 라인의 변위 중점을 유리 전이 온도로 하였다. 이때, 10℃/분의 조건에서, 250℃까지 승온시킨 후에 30℃까지 강온하고, 다시 승온시킬 때에 유리 전이 온도를 측정했다.
- [0226] 가부시카가이샤 유비엠제의 동적 점탄성 장치(상품명 「Rheogel-E4000」)를 사용하여, 질소 분위기 하에서, 3℃/분의 승온 조건에서 측정하고, tan δ의 피크 톱 온도를 유리 전이 온도로 하였다.
- [0227] 합성예 1
- [0228] [파라쿠마르산 이량체의 합성]
- [0229] 파라쿠마르산(도쿄 카세이사제)을 헥산에 현탁하고, 현탁 용액에 백열 수은등으로 UV 조사를 행하였다. UV 조사에 의해 파라쿠마르산의 베타 위치에 있는 이중 결합이 개열하고, 그 분자끼리가 재결합함으로써 이량화시켰다. 반응액으로부터 헥산을 제거 후, 에탄올에 재현탁시켜서, 필터 여과했다. 여과막 상에 남은 분말을 파라쿠마르산 이량체로서 얻었다. 또한, 여과막 상에 남은 분말은, ¹H-NMR 측정을 행한바, 식 (2-1)에서 나타내는 파라쿠마르산 이량체(4,4'-디히드록시트록실산)인 것을 확인할 수 있었다.
- [0230] [에폭시 수지의 합성]
- [0231] 실시예 1
- [0232] 합성예 1에서 얻어진 파라쿠마르산 이량체 5g을 50ml의 메탄올과 농황산 0.3ml로 현탁하고, 80℃에서 6시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 메탄올을 제거, 건조시켰다. 건조한 메틸에스테르체를 50ml 아세트산에틸로 용해시킨 후, 5질량%의 NaHCO₃ 용액으로 2회 세정했다. 또한 포화 식염수로 2회 세정하고, 아세트산에틸층을 회수했

다. 얻어진 유기상에 무수 황산마그네슘을 더해서 탈수한 후, 아세트산에틸 및 잔존 휘발분을 제거하여 메틸에스테르체(4,4'-디히드록시트록실산디메틸) 3.31g을 얻었다(수율 61.0%). 구조의 동정은 THF 중 ¹H-NMR 측정에 의해 행하였다. 도 1에 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸다.

[0233] 상기의 방법에서 얻어진 메틸에스테르체 1g, 에피클로로히드린 5.2g(메틸에스테르체에 대하여 10당량), 테트라부틸암모늄브로마이드 0.18g을, 100℃에서 5시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 용액을 빙랭하면서 40질량% 수산화나트륨 수용액 2.5ml를 적하하고, 그 후 빙랭 수중에서 1시간 반응시켰다. 반응 후의 용액에 이온 교환수 20ml를 더해서 석출한 염을 용해시킨 후, 아세트산에틸 30ml를 첨가해서 잘 혼합해 수상을 분리했다. 얻어진 유기상에 무수 황산마그네슘을 더해서 탈수한 후, 아세트산에틸 및 잔존 휘발분을 제거하여 목적의 에폭시 수지 0.57g을 얻었다(수율 44.0%). 구조의 동정은 THF 중 ¹H-NMR 측정에 의해 행하였다. 도 2에 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸다. 또한, 실시예 1에 있어서의 반응식을 이하에 나타낸다.



[0234]
[0235] [에폭시 경화체의 제작]

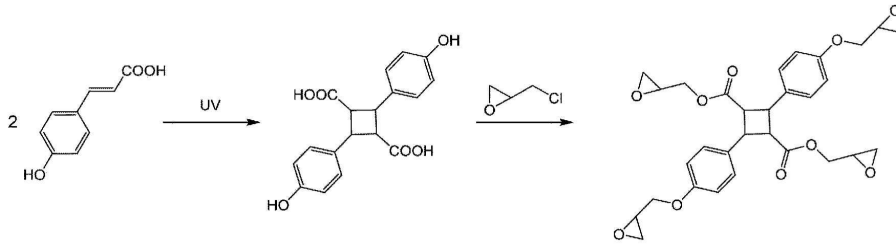
[0236] 실시예 2

[0237] 실시예 1에서 얻어진 에폭시 수지 4.64g과, 이소포론디아민 0.85g을 혼합했다. 그 후, 100℃에서 1시간, 160℃에서 1시간, 이어서 200℃에서 1시간 가열해서 경화체를 제작했다. 얻어진 경화체를 잘게 깨뜨려서, 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 Tg를 측정한다, Tg는 165℃이고, 양호한 내열성을 나타냈다.

[0238] 실시예 3

[0239] [에폭시 수지의 합성]

[0240] 합성예 1에서 얻어진 파라쿠마르산 이량체 5g, 에피클로로히드린 56.4g(파라쿠마르산 이량체에 대하여 10당량), 테트라부틸암모늄브로마이드 1g을, 100℃에서 5시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 용액을 빙랭하면서 40질량% 수산화나트륨 수용액 2.5ml를 적하하고, 그 후 빙랭 수중에서 1시간 반응시켰다. 반응 후의 용액에 이온 교환수 20ml를 더해서 석출한 염을 용해시킨 후, 아세트산에틸 30ml를 첨가해서 잘 혼합해 수상을 분리했다. 얻어진 유기상에 무수 황산마그네슘을 더해서 탈수한 후, 아세트산에틸 및 잔존 휘발분을 제거하여 목적의 에폭시 수지 5.42g을 얻었다(수율 63.3%). 구조의 동정은 중 DMSO 중 ¹H-NMR 측정에 의해 행한다 목적의 에폭시 수지를 합성할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 3에 있어서의 반응식을 이하에 나타낸다.



[0241]

[0242] [에폭시 경화체의 제작]

[0243] 실시예 4

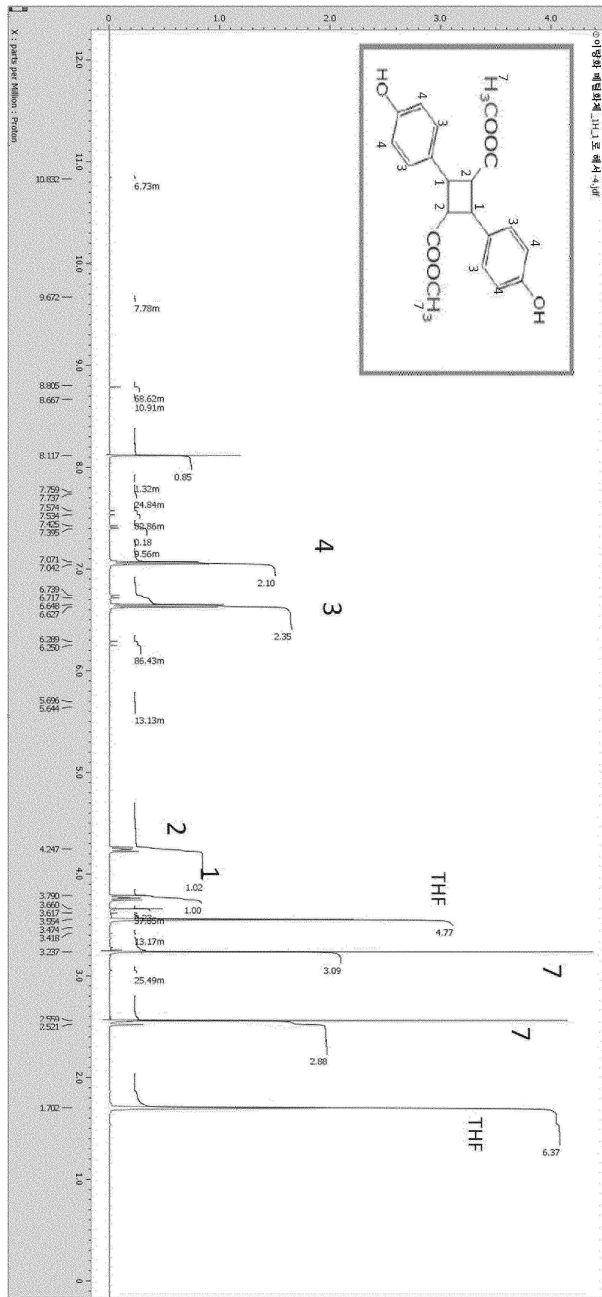
[0244] 실시예 3에서 얻어진 에폭시 수지 5.52g과, 이소포론디아민 1.70g을 혼합했다. 그 후, 100℃에서 1시간, 160℃에서 1시간, 이어서 200℃에서 1시간 가열해서 경화체를 제작했다. 얻어진 경화체를 잘게 깨뜨려서, 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 Tg을 측정하되, 명확한 Tg을 나타낼 수 없었다. 그래서, 동적 점탄성법(DMA)으로 측정하여, tan δ의 피크 톱 온도로부터 Tg을 251℃로 판독할 수 있었다. 양호한 내열성을 나타냈다.

[0245] 비교예 1

[0246] 석유 유래의 비스페놀 A형 에폭시 수지(상품명 「jER828」, 미쓰비시 케미컬사제)에, 경화제로서 이소포론디아민을 에폭시기:NH기=1:1이 되도록 혼합하고, 실시예 2와 4와 동일 조건에서 경화를 행하여, 경화체를 제작했다. 얻어진 경화체를 잘게 절단하고, 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 Tg을 측정한 결과, Tg 152℃였다.

도면

도면1



도면2

