



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월21일
(11) 등록번호 10-1203150
(24) 등록일자 2012년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/18 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0105763
(22) 출원일자 2011년10월17일
심사청구일자 2011년10월17일
(56) 선행기술조사문헌
JP58145723 A
JP04353515 A
JP05294949 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
경기도 용인시 수지구 동천동 원천푸르지오아파트 102-702
허건영
경기도 구리시 동구릉로66번길 64, A동 302호 (인창동, 등지타운)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 신규 에폭시 수지, 그 제조방법 및 상기 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 벤젠 고리환 화합물에 이소시아네이트 치환기를 기본 구조로 가지는 신규 에폭시 수지, 그 제조방법 및 상기 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 관한 것으로, 접착력과 기계적 물성이 우수한 우레탄기를 도입한 신규 에폭시 수지와 그의 제조방법 및 그를 포함하는 가스차단성과 접착력이 우수한 고인성 에폭시 조성물을 제공한다.

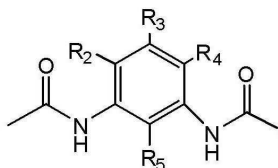
본 발명에 따른 에폭시 조성물은 우수한 가스차단성과 높은 접착력을 나타내어 전자소자의 접착 및 밀봉 재료로 유용하게 이용되어 전자소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 방열 소재의 매트릭스 수지로도 이용 가능하다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 4로 표시되는 벤젠 고리환 화합물에 이소시아네이트 치환기를 기본 구조로 포함하는 에폭시 수지.

[화학식 4]



상기 화학식에서 $R_2 \sim R_6$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지.

[화학식 5]



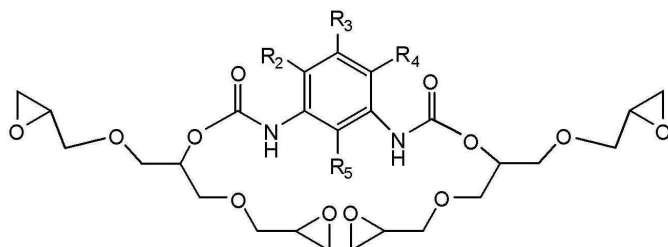
상기 화학식에서 $R_2 \sim R_6$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지.

[화학식 6]



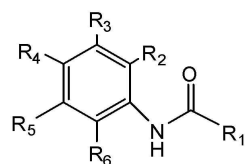
상기 화학식에서 $R_2 \sim R_6$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

청구항 4

(1) 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 치환된 이소시아네이트기를 가지는 화합물과 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 포함하고 한 개 이상의 에폭시기를 포함하며 말단에 수산화기를 가지는 화합물을 혼합하는 단계;

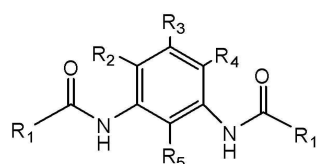
- (2) 상기 혼합물에 질소를 흘려주면서 교반하는 단계; 및
- (3) 상기 (2) 단계의 반응물에 촉매 디부틸 주석 디로레이트(dibutyl tin dilaurate, DBTDL)를 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 제조방법.

[화학식 7]



상기에서 R₁은 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 포함하는 에폭사이드기이고, R₂~R₆은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

[화학식 8]



상기에서 R₁은 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 포함하는 에폭사이드기이고, R₂~R₅는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

청구항 5

제 4항에 있어서,

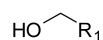
상기 이소시아네이트기를 가지는 화합물은 시아네이트기가 벤젠 치환체의 1,2-, 1,3-, 또는 1,4-위치에 위치하는 화합물인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

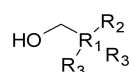
상기 한 개 이상의 에폭시기를 포함하며 말단에 수산화기를 가지는 화합물은 하기 화학식 9 또는 10의 화합물인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 제조방법.

[화학식 9]



상기에서 R₁은 산소를 포함 또는 포함하지 않는 0 내지 12의 알킬기를 포함한 에폭사이드기이다.

[화학식 10]



상기에서 R₁은 산소 또는 알킬기이고, R₂~R₃는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이고 반드시 하나 이상은 산소를 포함 또는 포함하지 않는 0 내지 12의 알킬기를 포함한 에폭사이드기이다.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 치환된 이소시아네이트기를 가지는 화합물과 한 개 이상의 에폭시기를 포함하며 말단에 수산화기를 가지는 화합물의 반응 몰비는 1 : 1 내지 1 : 10인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제를 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 에폭시 조성물은 실란 커플링제를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 조성물.

명세서

기술 분야

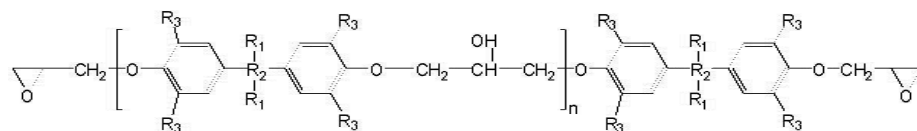
[0001] 본 발명은 주쇄에 이소시아네이트기를 가지는 신규 에폭시 수지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 벤젠 고리환 화합물에 이소시아네이트 치환기를 기본 구조로 가지는 에폭시 수지와, 그 제조방법 및 상기 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 산업에서 매트릭스 수지로 사용되는 열경화성 수지 중 하나인 에폭시 수지는 그 우수한 물성으로 인해 다양한 범위에서 사용되고 있는데, 종래의 비스페놀 타입의 에폭시 수지인 하기 화학식 1의 비스페놀-A계 에폭시 수지(diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBA) 및 비스페놀-F계 에폭시 수지(diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBF)는 상업적으로 제조되어 폭넓은 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 4관능성 에폭시 수지의 경우, 하기 화학식 2와 같은 구조의 에폭시 수지들이, 연성이 필요한 분야에서는 하기 화학식 3과 같은 구조의 에폭시 수지들이 사용되고 있다.

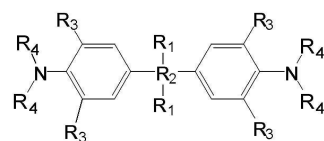
[0004] [화학식 1]



[0005]

[0006] 단, 상기에서 R₁은 각각 독립적으로 수소, 메틸 또는 산소이고, R₂는 탄소 또는 황이며, R₃는 수소, 알킬 또는 할로젠이고, n은 0 내지 10이다.

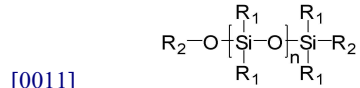
[0007] [화학식 2]



[0008]

[0009] 단, 상기에서 R₁은 각각 독립적으로 수소, 메틸 또는 산소이고, R₂는 탄소 또는 황이며, R₃는 수소, 알킬 또는 할로젠이고, R₄는 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 포함하는 에폭사이드기이다.

[0010] [화학식 3]



[0011]

[0012] 단, 상기에서 R₁은 각각 독립적으로 수소, 또는 메틸이고, R₂는 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 포함하는 에폭시이드기이며, n은 0 내지 20이다.

[0013] 그러나, 상기 화학식 1 및 2와 같은 수지들은 고유의 높은 취성 특성과 내후성 저하 등의 문제들로 인해 고성능 재료로의 이용에 제한을 받게 되었고, 화학식 3과 같은 수지들은 연성 및 내열, 내후성 등은 우수하나 강인성이 떨어지기 때문에 구조재료로의 사용이 어려워 이러한 단점들을 개선한 새로운 물성을 가진 에폭시 수지의 개발이 절실히 필요하게 되었다.

[0014] 상기와 같은 이유로 주쇄에 다른 관능기들을 도입하여 에폭시 수지의 물성을 향상시키는데 관심이 모아지고 있는 추세이며, 일례로, 국내공개특허 제10-2008-0033687호에는 알콕시아닐린 구조를 기본 바탕으로 하는 에폭시 수지가 개시되어있다.

[0015] 한편, 이러한 종래 수지의 장단점을 모두 지니면서 높은 접착력, 우수한 기계적 물성 및 기밀성 등의 특성을 발휘하기 위해서는 우레탄기를 가진 에폭시 수지들이 제시되었고, 가장 일반적인 우레탄기를 가지는 에폭시 수지로는 종래 상기 화학식 1과 화학식 2 등의 수지를 개질한 우레탄 에폭시 수지가 초기에 널리 사용되었다.

[0016] 그러나, 우레탄 에폭시 수지들의 경우, 보관 안정성이 떨어지는 등의 불완전성으로 인해 이러한 문제점을 극복하고자 새로운 구조로 이루어진 우레탄 에폭시 수지들이 개발되기에 이르렀다.

[0017] 특히, 전자재료의 응용에 있어서, 가스 차단성을 높이기 위해서는 우레탄기를 가지는 것이 매우 바람직하기 때문에 우레탄기를 도입한 강력한 접착력과 우수한 기계적 물성 및 가스차단성을 가진 신규 에폭시 수지가 요구되고 있다.

[0018] 이에 본 발명자들은, 접착소자의 접착 및 밀봉 재료로 사용될 수 있는 강력한 접착력과 우수한 기계적 물성 및 가스차단성을 가진 에폭시 수지를 개발하고자 예의 노력한 결과, 주쇄에 이소시아네이트기를 가지는 에폭시 수지를 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

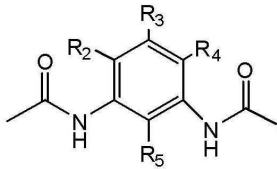
[0019] 결국, 본 발명은 종래 에폭시 수지의 높은 취성 및 낮은 가스차단성 등의 문제를 해결하고 안출된 것으로, 본 발명의 주된 목적은 강력한 접착력과 우수한 기계적 물성 및 가스차단성을 가지는 신규 에폭시 수지 및 상기 에폭시 수지를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 다른 목적은 접착력과 기계적 물성이 우수한 우레탄기를 도입한 신규 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 4의 구조를 포함하는 신규 에폭시 수지를 제공한다.

[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] 단, 상기 화학식에서 $R_2 \sim R_6$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

[0025] 또한, 본 발명의 상기 화학식 4의 구조를 포함하는 포함하는 신규 에폭시 수지의 제조방법을 제공한다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 화학식 4의 구조를 포함하는 신규 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제를 포함하는 에폭시 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 상술한 바와 같이, 본 발명은 접착력과 기계적 물성이 우수한 우레탄기를 도입한 신규 에폭시 수지, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 가스차단성과 접착력이 우수한 고인성 에폭시 조성물을 제공하는 효과가 있다.

[0028] 본 발명의 에폭시 조성물은 우수한 가스차단성과 높은 접착력을 나타내어 전자소자의 접착 및 밀봉 재료로 유용하게 이용되어 전자소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 방열 소재의 매트릭스 수지로도 이용 가능하다.

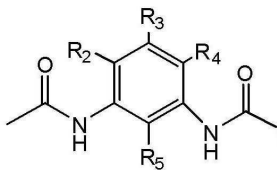
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명은 주쇄에 이소시아네이트기를 가지는 신규 에폭시 수지를 제공한다.

[0031] 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 4로 표시되는 벤젠 고리환 화합물에 이소시아네이트 치환기를 기본 구조로 포함하는 에폭시 수지를 제공한다.

[0032] [화학식 4]



[0033]

[0034] 상기 화학식에서 $R_2 \sim R_6$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

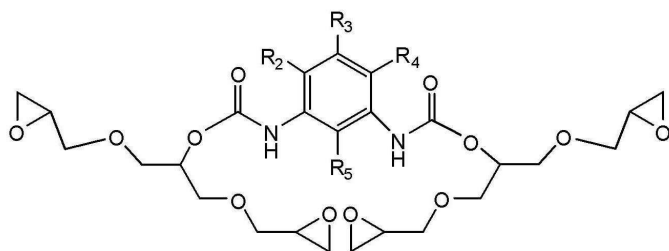
[0035] 바람직하게는, 상기 에폭시 수지는 화학식 5 및 6으로 표시될 수 있다.

[0036] [화학식 5]



[0037]

[0038] [화학식 6]



[0039]

[0040] 단, 상기 화학식 5 및 6에서 $R_2 \sim R_5$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

[0041]

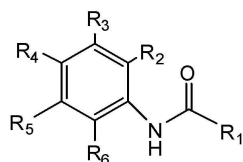
상기한 본 발명의 에폭시 수지는 치환된 이소시아네이트기를 가지는 화합물과 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 포함하고 한 개 이상의 에폭시기를 포함하며 말단에 수산화기를 가지는 화합물을 출발물질로 하여 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0042]

구체적으로, 본 발명의 제조방법은, (1) 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 치환된 이소시아네이트기를 가지는 화합물과 한 개 이상의 에폭시기를 포함하며 말단에 수산화기를 가지는 화합물을 혼합하는 단계; (2) 상기 혼합물에 질소를 흘려주면서 일정 온도에서 교반하는 단계; 및 (3) 상기 (2) 단계의 반응물에 소량의 촉매 디부틸 주석 디로레이트(dibutyl tin dilaurate, DBTDL)를 첨가하는 단계:를 포함한다.

[0043]

[화학식 7]

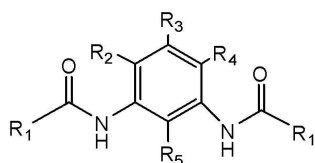


[0044]

상기에서 R_1 은 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 포함하는 에폭사이드기이고, $R_2 \sim R_6$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

[0046]

[화학식 8]



[0047]

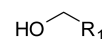
상기에서 R_1 은 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 포함하는 에폭사이드기이고, $R_2 \sim R_5$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이다.

[0049]

본 발명에 있어서, 상기 한 개 이상의 에폭시기를 포함하며 말단에 수산화기를 가지는 화합물은 화학식 9 및 10으로 표시될 수 있다.

[0050]

[화학식 9]



[0051]

[0052] 상기에서 R₁은 산소를 포함 또는 포함하지 않는 0 내지 12의 알킬기를 포함한 에폭사이드기이다.

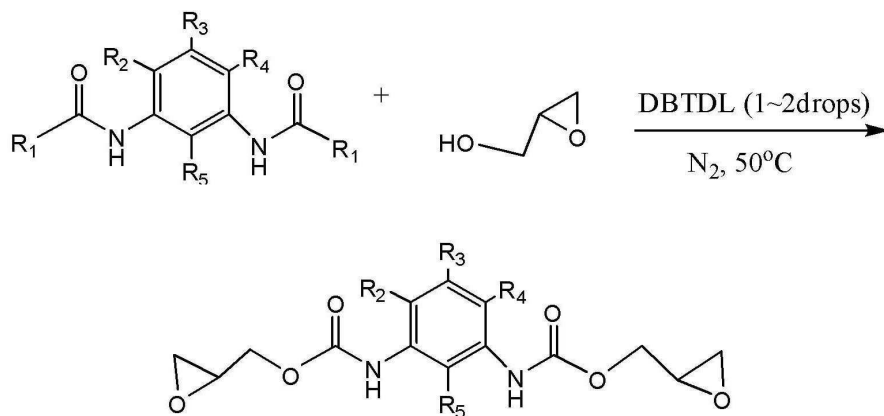
[0053] [화학식 10]



[0055] 상기에서 R₁은 산소 또는 알킬기이고, R₂~R₄는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이고 반드시 하나 이상은 산소를 포함 또는 포함하지 않는 0 내지 12의 알킬기를 포함한 에폭사이드기이다.

[0056] 상기 화학식 8의 화합물을 출발 물질로 하여 본 발명의 에폭시 수지 제조방법을 도식으로 나타내면 하기와 같다.

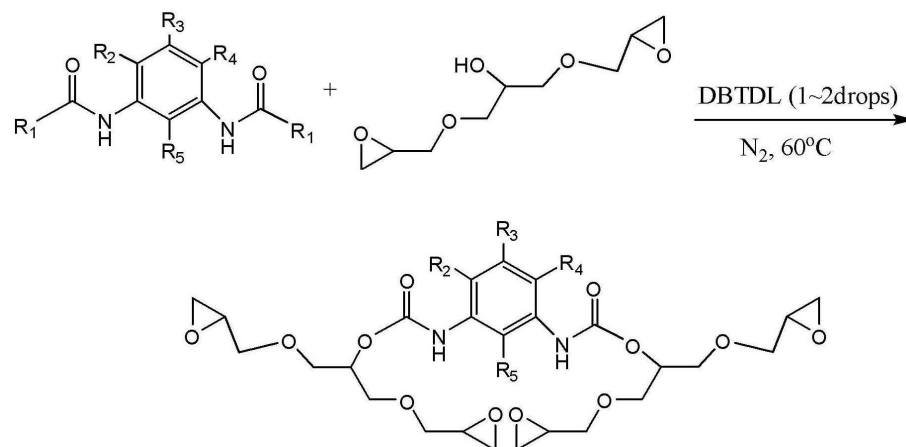
[0057] [도식 1]



[0058]

[0059]

[0060] [도식 2]



[0061]

[0062] 이때, 상기 도식에서 R₂~R₅는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 수산화기, 할로젠이며, 상기 치환된 이소시아네이트기를 가지는 화합물은 시아네이트기가 벤젠 치환체의 1,2-, 1,3-, 또는 1,4-위치에 위치하는 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 상기 한 개 이상의 에폭시기를 포함하며 말단에 수산화기를 가지는 화합물과의 반응 몰비는 1 : 1 내지 1 : 10인 것이 바람직하다.

[0063]

- [0064] 본 발명은 또한, 상기 화학식 4의 구조를 포함하는 에폭시 수지와 에폭시 수지 경화제를 포함하는 에폭시 수지 조성물을 제공한다.
- [0065] 본 발명에 있어서, 이용가능한 에폭시 수지 경화제는 특별히 한정되지 아니하며, 에폭시 조성물에서 통상적으로 사용되는 경화제라면 어떠한 것도 무관하다.
- [0066] 바람직하게는, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 제조에 사용할 수 있는 에폭시 수지 경화제는 아민계, 이미다졸계, 산무수물계 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [0067] 본 발명에서 사용가능한 아민계 경화제는 선형아민, 지방족 아민, 변형된 지방족 아민, 방향족 아민, 제2급 아민 및 제3급 아민 등을 포함하는데, 예를 들어, 벤질디메틸아민, 트리에탄올아민, 트리에틸렌 테트라민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌아민, 디메틸아미노에탄올, 트리(디메틸아미노메틸)페놀 등이 해당한다.
- [0068] 또한, 이미다졸계 경화제로는 이미디졸, 이소이미디졸, 2-메틸 이미디졸, 2-에틸-4-메틸이미디졸, 2,4-디메틸이미디졸, 부틸이미디졸, 2-헵타데센일-4-메틸이미디졸, 2-메틸이미디졸, 2-운데센일이미디졸, 1-비닐-2-메틸이미디졸, 2-n-헵타데실이미디졸, 2-운데실이미디졸, 2-헵타데실이미디졸, 2-페닐이미디졸, 1-벤질-2-메틸이미디졸, 1-프로필-2-메틸이미디졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미디졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미디졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미디졸, 1-시아노에틸 -2-페닐이미디졸, 1-구아나미노에틸-2-메틸이미디졸, 이미디졸과 메틸이미디졸의 부가생성물, 이미디졸과 트리멜리트산의 부가생성물, 2-n-헵타데실-4-메틸이미디졸, 페닐이미디졸, 벤질이미디졸, 2-메틸-4,5-디페닐이미디졸, 2,3,5-트리페닐이미디졸, 2-스티릴이미디졸, 1-(도데실 벤질)-2-메틸이미디졸, 2-(2-히드록실-4-t-부틸페닐)-4,5-디페닐이미디졸, 2-(2-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미디졸, 2-(3-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미디졸, 2-(p-디메틸-아미노페닐)-4,5-디페닐이미디졸, 2-(2-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미디졸, 디(4,5-디페닐-2-이미디졸)-벤젠-1,4, 2-나프틸-4,5-디페닐이미디졸, 1-벤질-2-메틸이미디졸 및 2-p-메톡시스티릴이미디졸 등을 포함한다.
- [0069] 또한, 산무수물계 경화제로는 프탈릭 무수물, 말레익 무수물, 트리멜리트 무수물, 피로멜리트 무수물, 헥사하이드로프탈릭 무수물, 테트라하이드로프탈릭 무수물, 메틸나딕 무수물, 나딕 무수물, 또는 메틸헥사하이드로프탈릭 무수물 등을 포함하며, 상기 산무수물계 경화제는 단독으로 사용되기 보다는 상기 경화제들을 촉매로서 혼합하여 사용되는 것이 바람직하다.
- [0070] 아민계와 이미다졸계 경화제는 에폭시 수지의 100중량부를 기준으로 하여, 0.1-100중량부, 바람직하게는 1-40중량부, 더욱 바람직하게는 4-30중량부의 양으로 사용된다. 경화제의 양이 100중량부를 넘을 경우는 가시시간이 너무 짧고 반응중 부산물 등의 영향으로 물성 저하를 보일 수 있으며, 0.1중량부 미만에서는 경화가 완전히 진행되지 않는 문제가 있다.
- [0071] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 에폭시 조성물은 접착력 증진 등의 목적으로 경우에 따라 실란 커플링제를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 실란 커플링제에는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리스(2-에틸에톡시)실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, (3-글라이시독시프로필)메틸디메톡시실란, 3-글라이시독시프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 비스[3-(트리스에톡시실릴)프로필]테트라설파이드, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란 또는 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등이 있다.
- [0072] 실란 커플링제의 함량은 에폭시 수지 100중량부를 기준으로 하여, 바람직하게는 0-10중량부이며, 보다 바람직하게는 0.01-10중량부이다. 실란 커플링제의 양이 10중량부를 넘을 경우는 접착력과 전기적 특성 등의 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [0073]
- [0074] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0075] **실시예 1. 에폭시 수지 제조(1)**

- [0076] 톨리렌 2,4 디이소시아네이트(tolylene 2,4 diisocyanate) 36 g(0.2 mol)과 글리시돌(glycidol) 74 g(1.0 mol)을 교반기, 온도계 및 냉각기가 부착된 반응기에 넣고 온도를 50℃로 유지하면서 교반한 후 반응 촉매인 디부틸 주석 디로레이트(dibutyl tin dilaurate, DBTDL) 1~2 방울을 투입하고 5시간 동안 반응시켜 2관능성 에폭시 수지를 제조하였다.
- [0077] 반응 후 제조된 에폭시 수지에 존재하는 과량의 반응물과 수분을 제거하기 위해 100℃, 80 kPa 하의 진공오븐에서 4시간 동안 건조하였으며, 반응부산물과 불분물 제거 등의 목적으로 이소부틸메틸케톤(MIBK)에 용해시켜 30분간 교반하여 여과하였다.
- [0078] 여과된 에폭시 수지를 100℃에서 진공 증류하여 MIBK를 제거하고 최종적으로 수율 80% 이상의 2관능성 우레탄기가 도입된 에폭시 수지를 수득하였다.
- [0079] **실시예 2. 에폭시 수지 제조(2)**
- [0080] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 에폭시 수지를 제조하되, 글리시돌을 대신하여 글리세롤 디글리시딜 에테르(glycerol diglycidyl ether) 186 g(0.9 mol)을 사용하여 최종적으로 수율 80% 이상의 4관능성 우레탄기가 도입된 에폭시 수지를 수득하였다.
- [0081] **실시예 3. 시편 제조(1)**
- [0082] 상기 실시예 1에서 수득한 2관능성 에폭시 수지 100중량부에, 경화제로서 메틸헥사하이드로프탈릭 무수물(MHHPA; DIC) 80중량부, 경화촉진제로서 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ; (주)시코쿠) 2중량부를 혼합하여 에폭시 조성물을 제조하고, 이를 경화시켜 시편을 제조하였다.
- [0083] 이때, 에폭시 수지는 80℃로 유지되는 진공 오븐 속에서 잔류한 유기용제와 수분 등을 1차로 제거한 후 사용하였으며, 이를 적당한 온도에서 교반하여 다음 실온의 진공오븐에서 상온감압건조시켜 에폭시 내의 잔류 유기용매 및 기포 등을 제거하였다. 경화제 및 경화촉진제를 첨가하여 2차 교반 후 몰드에 채워 대류오븐에서 150℃로 1시간 경화하였다.
- [0084] **실시예 4. 시편 제조(2)**
- [0085] 상기 실시예 2에서 수득한 4관능성 에폭시 수지를 사용하여 상기 실시예 3과 동일하게 시편을 제조하였다.
- [0086] **실시예 5. 시편 제조(3)**
- [0087] 상기 실시예 1의 2관능성 에폭시 수지 100중량부에, 경화제로서 디아미노디페닐메탄(준세이화학) 24중량부를 혼합하여 에폭시 조성물을 제조한 후, 150℃에서 1시간 경화하여 시편을 제조하였다.
- [0088] **실시예 6. 시편 제조(4)**
- [0089] 상기 실시예 2의 4관능성 에폭시 수지를 사용하여 상기 실시예 5와 동일하게 시편을 제조하였다.
- [0090] **비교예 1.**
- [0091] 기존의 비스페놀 A 수지(YD-126, 국도화학)를 사용하여 상기 실시예 3과 같은 조건으로 에폭시 조성물을 제조한 후, 이를 경화하여 시편을 제조하였다.
- [0092] **비교예 2.**
- [0093] 기존의 비스페놀 A 수지를 사용하여 상기 실시예 5와 같은 조건으로 에폭시 조성물을 제조한 후, 이를 경화하여

시편을 제조하였다.

표 1

원료	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	비교예1	비교예2
실시예1의 에폭시 수지	100	0	100	0	0	0
실시예2의 에폭시 수지	0	100	0	100	0	0
비스페놀 A 에폭시	0	0	0	0	100	100
MHHPA	80	80	0	0	80	0
2E4MZ	2	2	0	0	2	0
디아미노디페닐메탄	0	0	25	25	0	25

실험예 1.

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 에폭시 조성물의 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하여 표 2에 나타내었다.

1-(1). 접착력 측정

테이지(Dage) 4000의 Die Shear Machine을 사용하여 BT 기질(BT substrate)에 칩을 부착하여 측정하였다. 이때, 측정칩은 실온(Room Temp.)에서 $80 \times 80 \text{ mil}^2$

1-(2). 파괴인성치 측정

파괴인성 요소 중 하나인 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})는 경화된 시편을 ASTM D 5045-95 1a에 준하여 5개의 SENB(single edge notched bending) 시편으로 준비한 후 UTM(united test machine, Lloyd)을 사용하여 측정하였다.

이때, 지지대간 거리와 시편 두께와의 비율(span-to-depth ratio)은 4 : 1로 고정하였으며, cross-head speed 는 1 mm/min.로 유지하였다. 또한, K_{IC} 값은 평균값을 사용하였다.

표 2

특성	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	비교예1	비교예2
접착력(kgf)	>10	>20	>15	>22	<10	<13
파괴인성치($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	>2.5	>2.5	>3	>3.3	<2	≤ 2

그 결과, 상기 표 2에서도 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물은 접착력과 기계적 물성이 향상되었다.

특히, 비교예의 에폭시 수지 조성물은 무수물 경화제 하에서는 10 kgf 이하의 접착력을 나타내었으나, 본 발명에서는 모두 10 kgf 이상의 개선된 접착력을 나타내었다.

또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 기계적 물성의 척도가 될 수 있는 파괴인성치도 우수한 것으로 확인되었다.

이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.