

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2017/200339 A1

2017 년 11 월 23 일 (23.11.2017) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C07D 303/12 (2006.01) C08G 59/32 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01) C08G 59/34 (2006.01)
C07D 301/02 (2006.01) C08G 59/42 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/005228

(22) 국제출원일: 2017 년 5 월 19 일 (19.05.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0062018 2016 년 5 월 20 일 (20.05.2016) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 임충선 (LIM, Choong Sun); 44439 울산시 중구 내오산로 15, 201호, Ulsan (KR). 김현국 (KIM, Hyeon Gook); 44920 울산시 울주군 범서읍 구영로 75-26, 103-303, Ulsan (KR). 김대연 (KIM, Daeyeon); 44204 울산시 북구 천곡남로 38, 411-407, Ulsan (KR). 박영일 (PARK, Young Il); 44630 울산시 남구 굴화4길 20, 105-1303, Ulsan (KR). 서봉국 (SEO, Bong Kuk); 34090 대전시 유성구 은구비남로 56, 909-1801, Daejeon (KR). 조득희 (CHO, Deug Hee); 35219 대전시 서구 청사서로 11, 103-702, Daejeon (KR). 김동우 (KIM, Dong-Woo); 50967 경상남도 김해시 전하로133번길 6-13, A-101, Gyeongsangnam-do (KR). 김영철 (KIM, Young Chul); 34130 대전시 유성구 대덕대로541번길 68, 101-704, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

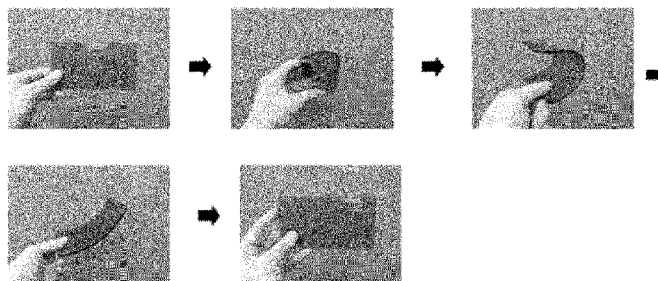
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: EPOXY COMPOUND, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND EPOXY COMPOSITION USING SAME

(54) 발명의 명칭: 에폭시화합물과 이의 제조방법 및 이를 이용한 에폭시조성물



(57) Abstract: The present invention relates to an epoxy compound derived from petroleum by-products, and a preparation method therefor. In addition, the present invention relates to an epoxy composition using the epoxy compound derived from petroleum by-products. According to the present invention, the epoxy compound uses, as a starting material, dicyclopentadiene, which is a petroleum by-product, and thus there is a resource recycling effect.

(57) 요약서: 본 발명은 석유부산물 유래의 에폭시화합물과 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 석유부산물 유래의 에폭시화합물을 이용한 에폭시조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 에폭시 화합물은 석유부산물인 디사이클로펜타디엔을 출발물질로 사용함으로써, 자원을 재활용하는 효과가 있다.



WO 2017/200339 A1

명세서

발명의 명칭: 에폭시화합물과 이의 제조방법 및 이를 이용한 에폭시조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 석유부산물 유래의 에폭시화합물과 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 석유부산물 유래의 에폭시화합물을 이용한 에폭시조성물에 관한 것이다. 상기 에폭시조성물은 접착제 또는 코팅제로 사용할 수 있다.

배경기술

- [2] 고성능 일액형 또는 이액형 접착제로 비스페놀 A, 비스페놀 F 에폭시 수지 등이 주로 사용되고 있다. 비스페놀계의 에폭시 수지는 인체의 호르몬을 교란시키는 환경호르몬으로 작용하여 유해성이 있으므로 사용이 제한되는 추세에 있다.
- [3] 환경 호르몬은 생태계 및 인간의 생식기능 저하, 기형, 성장장애, 암 등을 유발하는 물질로 추정되고 있으며 생태계 및 인간의 호르몬계에 영향을 미치는 것으로 알려져 사용을 금지하는 추세에 있다.
- [4] 또한, 비스페놀계 에폭시 화합물은 이중결합을 포함하고 있어 경화 후 취성이 강해 브리틀(brittle)한 단점이 있으며, 휘발성유기화합물(VOCS)을 포함하지 않는다는 점에서 비스페놀계 에폭시 화합물을 접착제로 사용하고 있으나, 점도를 낮추기 위해서는 다량의 용매를 필요로 하므로 휘발성유기화합물이 발생하게 될 수 있다.
- [5] 따라서 상기 비스페놀계 에폭시 수지를 대체할 에폭시화합물 소재에 대한 연구가 필요하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

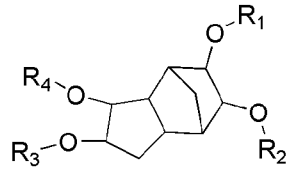
- [6] 본 발명은 환경 호르몬이 없으며, 저렴한 석유 부산물에서 시작한 원료를 사용하여 접착제 및 코팅제 제조에 폭넓게 사용할 수 있는 에폭시 화합물을 제공하는데 목적이 있다.
- [7] 또한 본 발명은 방향족 고리와 알킬사슬로 구성되어 있어 높은 전단강도를 발현할 수 있는 에폭시 화합물 및 이를 이용한 접착조성물을 제공하는데 목적이 있다.
- [8] 또한, 본 발명은 기존의 비스페놀계 에폭시 수지를 사용한 접착제의 경우 경화 후에 취성이 강한 것을 해결하기 위하여, 경화 후에 유연한 성질을 가지며, 휘발성유기화합물을 포함하지 않는 접착조성물을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결 수단

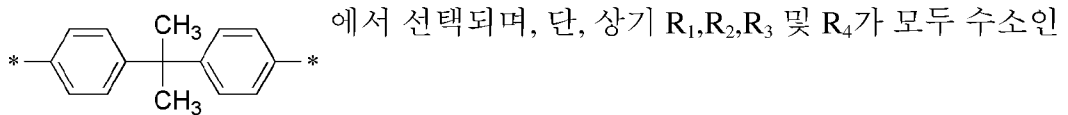
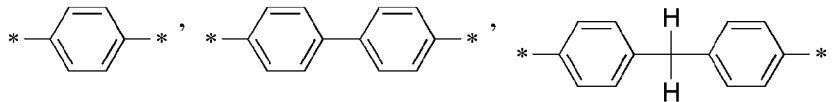
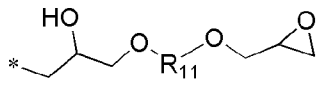
- [9] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화합물에 관한 것이다.

[10] [화학식 1]

[11]



[12] 상기 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는



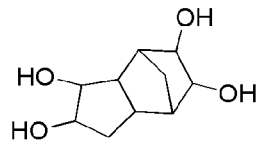
경우는 제외된다.

[13] 또한, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는

옥타하이드로-1H-4,7-메타노인덴-1,2,5,6-테트라올과, 하기 화학식 4로 표시되는 디글리시딜 에테르 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화합물의 제조방법에 관한 것이다.

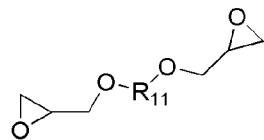
[14] [화학식 3]

[15]



[16] [화학식 4]

[17]

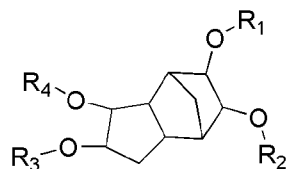


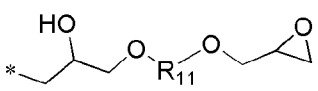
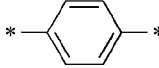
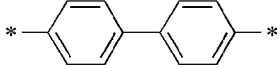
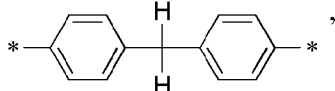
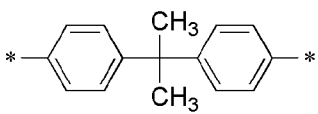
[18] 상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌, 에서 선택된다.

[19]

[20] [화학식 1]

[21]

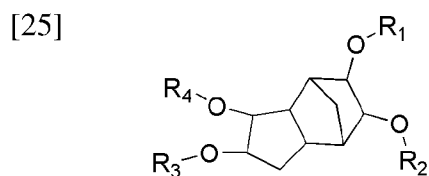


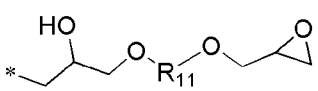
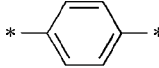
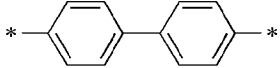
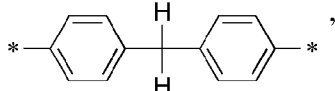
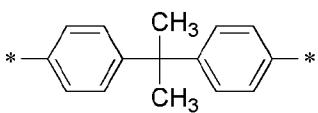
- [22] 상기 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는
- 에서 선택되고, 상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌,
- , , ,
- 에서 선택되며, 단, 상기 R_1, R_2, R_3 및 R_4 가 모두 수소인

경우는 제외된다.

- [23] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화합물로 이루어진 주제와, 경화제 및 경화촉진제를 포함하는 에폭시조성물에 관한 것이다.

- [24] [화학식 1]



- [26] 상기 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는
- 에서 선택되고, 상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌,
- , , ,
- 에서 선택되며, 단, 상기 R_1, R_2, R_3 및 R_4 가 모두 수소인

경우는 제외된다.

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 에폭시 화합물은 석유부산물인 디사이클로펜타디엔을 출발물질로 사용함으로써, 자원을 재활용하는 효과가 있다.
- [28] 또한, 본 발명에 따른 에폭시 화합물은 액체 성형 수지로서 응용이 가능하며, 방향족 고리와 알킬사슬로 구성되어 있어 높은 전단강도를 발현할 수 있다. 따라서 높은 전단강도를 요구하는 접착제 또는 코팅 분야에 적합하게 사용될 수 있다. 또한, 접착 소재에 적용할 경우 광반응에 의한 분해를 억제할 수 있는 효과가 있다.
- [29] 또한, 본 발명에 따른 에폭시 화합물은 인체의 환경 호르몬을 교란하는 것으로 알려진 비스페놀 A 또는 비스페놀 F와 같은 에폭시 수지와는 달리, 인체의 유해성을 줄일 수 있다.
- [30] 또한 본 발명의 에폭시 화합물은 기존의 비스페놀계 에폭시 화합물에 비해

경화된 고분자가 부드럽고 유연하므로, 딱딱한 성질이 개선되어 취성이 향상된 수지이다.

[31] 또한, 반응비율을 조절하여 단분자, 고분자까지 구조를 제어하기가 용이하므로 다양한 용도에 맞게 제조가 가능한 장점이 있다.

[32] 본 발명에 따른 에폭시 화합물을 포함하는 접착조성물은 자동차용 접착제, 건물 외벽 접착제 또는 코팅제 등에 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 에폭시 화합물로부터 제조된 시편의 유연성을 나타내는 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

[34] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[35] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[36] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[37]

[38] 기존의 석유 부산물중 디사이클로펜타디엔(DCPD)은 가장 흔한 석유 부산물중 하나이며, 액체 성형 수지로써의 사용을 목적으로 생산이 증가하고 있다. 기존의 DCPD는 액체성형 수지의 응용에 관심을 갖고 많은 연구가 되고 있으며, DCPD에 있는 두 개의 이중결합을 에폭시 화시킨 후 다시 에폭시 링에 하이드록실기를 도입하는 연구가 진행되었다.

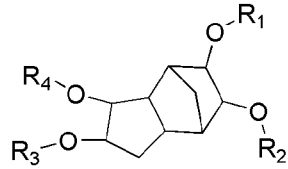
[39] 본 발명의 발명자들은 상기 에폭시 링에 하이드록실기를 도입한 물질을 이용하여 디글리시딜 에테르를 반응시킴으로써, 에폭시 관능기를 갖는 디사이클로펜타디엔 유래의 에폭시 수지를 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[40] 이렇게 제조된 에폭시 수지는 높은 전단강도를 가지며, 싸이클릭 링과 알킬 사슬로 구성되어 있어, 빛에 의한 광반응이 없어 건물 외벽, 전자제품 접착, 구조용 접착제, 코팅제 등 다양한 용도로 사용할 수 있다. 또한 기존의 비스페놀계에 비해 경화된 고분자가 부드러워 딱딱한 성질이 개선된 수지로써 사용가능하다.

[41] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화합물이다.

[42] [화학식 1]

[43]



[44]

상기 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-R_{11}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 에서 선택되고, 상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌,

$^*-\text{C}_6\text{H}_4-^*$, $^*-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-^*$, $^*-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-^*$,

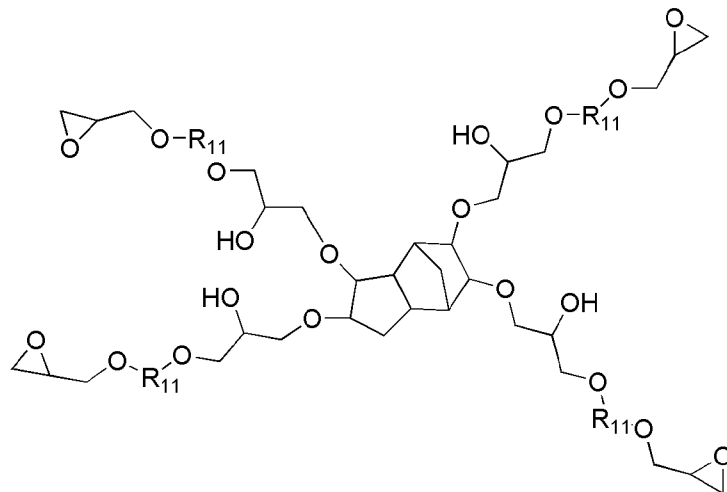
$^*-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-^*$ 에서 선택되며, 단, 상기 R_1, R_2, R_3 및 R_4 가 모두 수소인

경우는 제외된다.

[45] 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[46] [화학식 2]

[47]



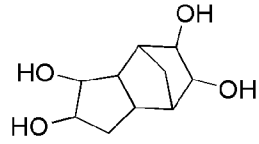
[48] 상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌이다.

[49] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{11} 은 C_4 내지 C_6 의 알킬렌인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 탄소 갯수가 상기 범위를 만족하는 범위에서 유연성이 우수하면서, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적인 물성이 우수하고, 연성의 에폭시를 제공할 수 있다.

[50] 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 1의 에폭시 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 옥타하이드로-1H-4,7-메타노인덴-1,2,5,6-테트라올과, 하기 화학식 4로 표시되는 디글리시딜 에테르 화합물을 반응시켜 제조된 것일 수 있다.

[51] [화학식 3]

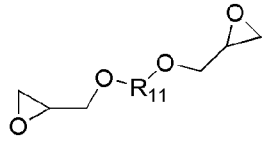
[52]



[53]

[화학식 4]

[54]



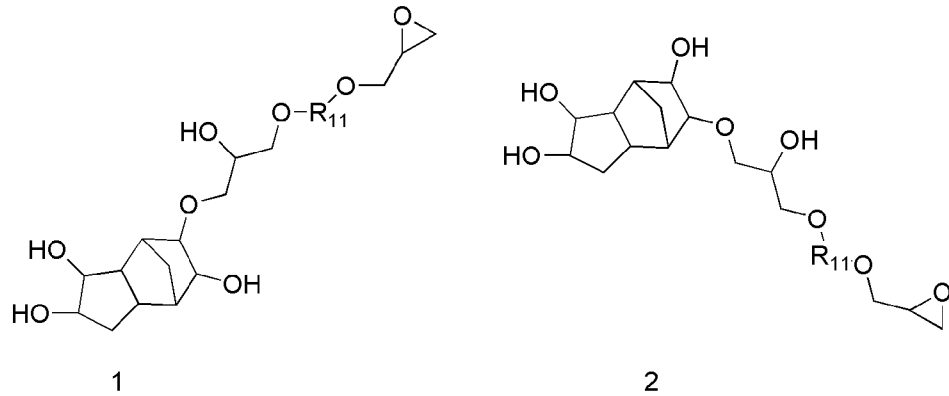
[55]

상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌, $^*-\text{C}_6\text{H}_4-^*$, $^*-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-^*$,
 $^*-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-^*$, $^*-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-^*$ 에서 선택된다.

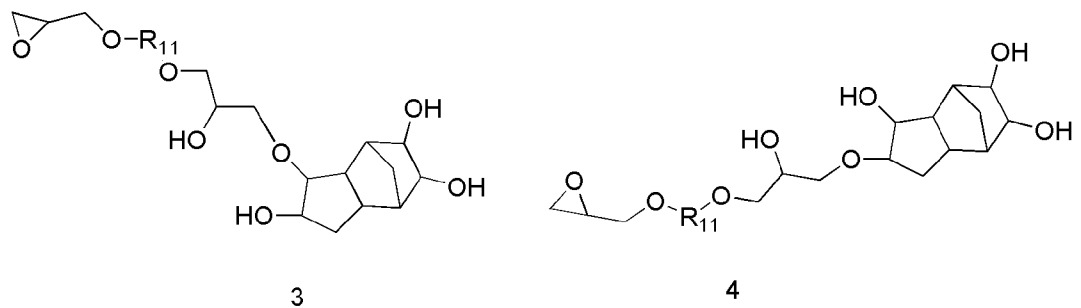
[56]

이때, 반응 물비를 조절함으로써, 다음과 같은 화합물을 제조할 수 있으며, 일양태로 예시하는 것일 뿐 이에 제한되는 것은 아니다.

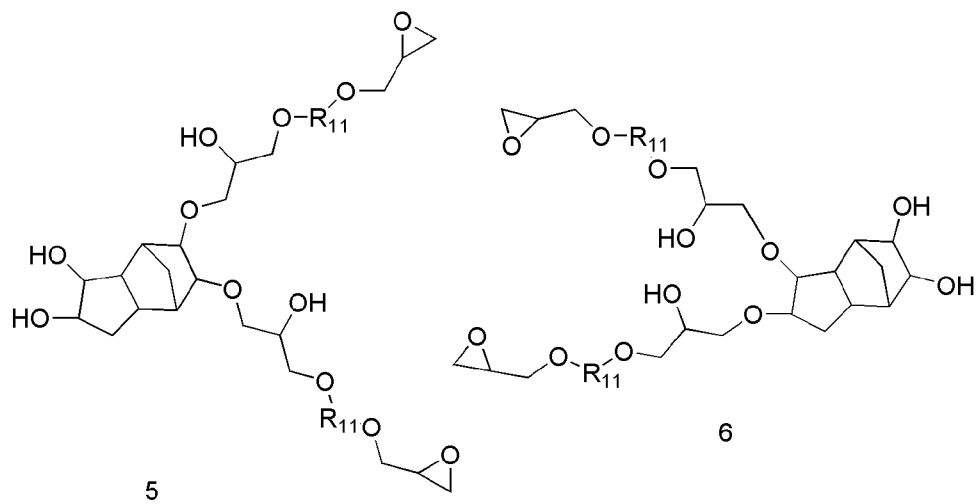
[57]



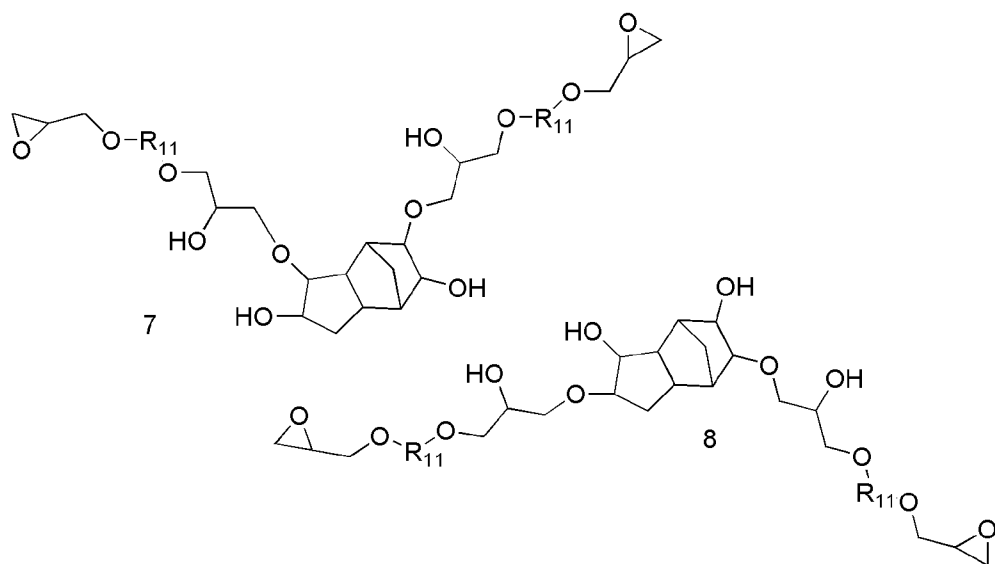
[58]



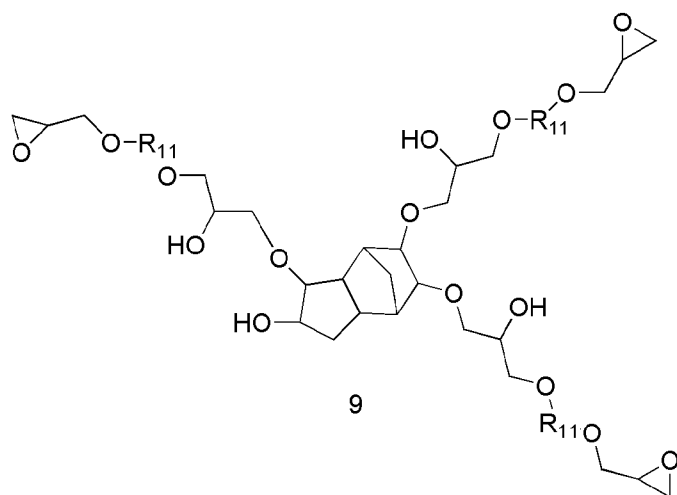
[59]



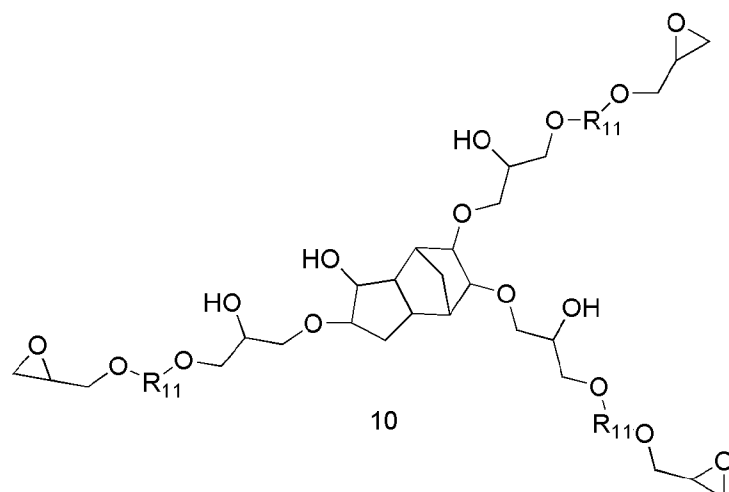
[60]



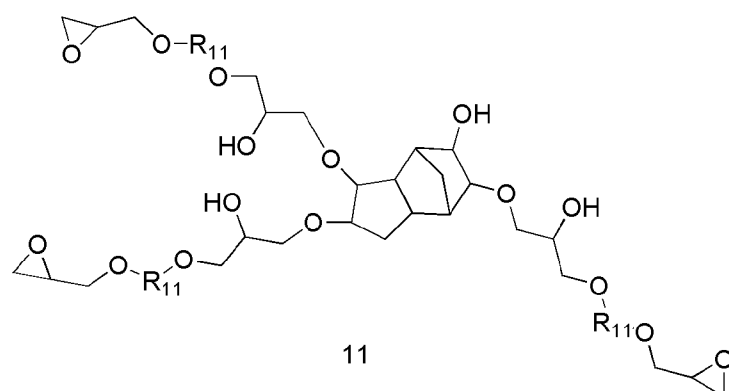
[61]



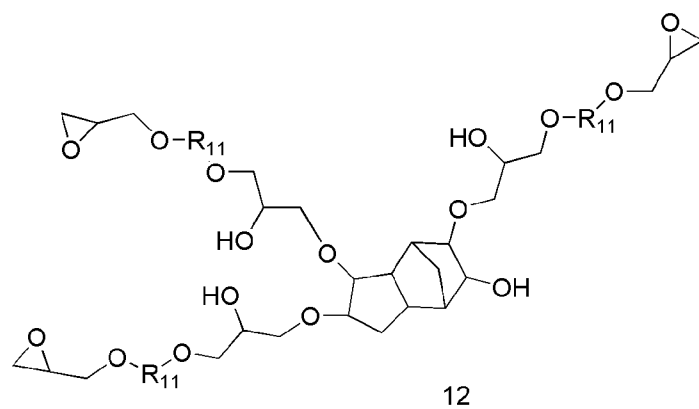
[62]



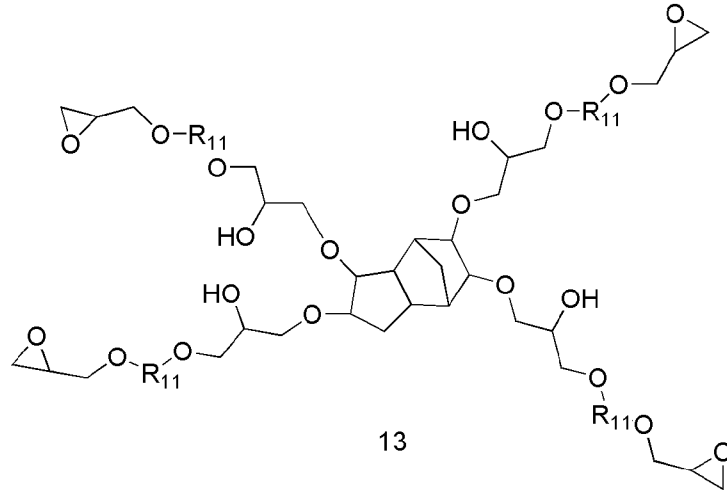
[63]



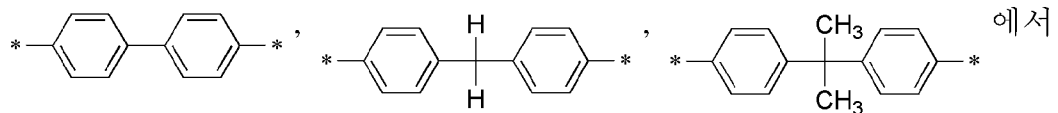
[64]



[65]



[66] 상기 화합물 1 내지 13에서 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌, $^*-\text{C}_6\text{H}_4-^*$,



선택되는 것일 수 있다.

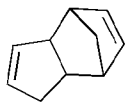
[67] 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 1의 에폭시 화합물의 제조 시, 상기 화학식 3으로 표시되는 옥타하이드로-1H-4,7-메타노인덴-1,2,5,6-테트라올과, 상기 화학식 4로 표시되는 디글리시딜 에테르 화합물의 혼합물에 요오드화테트라에틸암모늄(tetraethylammonium iodide)를 첨가하여 150 ~ 170 °C에서 1 ~ 6시간 동안 반응시키는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[68] 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 1의 에폭시 화합물은 실온에서 액상인 것일 수 있다.

[69] 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5의 디사이클로펜타디엔을 에폭시화 하여 하기 화학식 6의 디사이클로펜타디엔 디에폭시이드를 제조한 후, 개환반응을 하여 제조된 것일 수 있다.

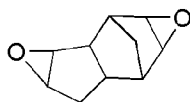
[70] [화학식 5]

[71]



[72] [화학식 6]

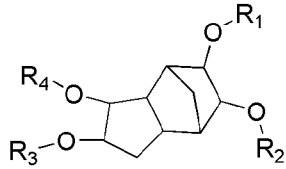
[73]



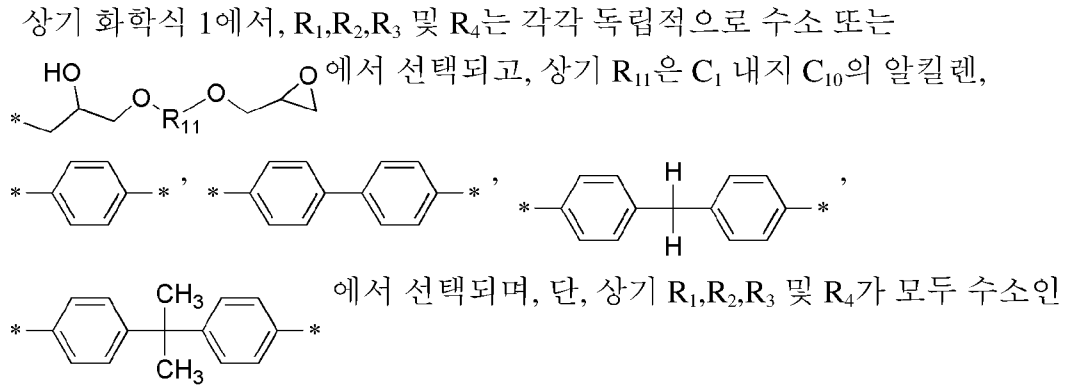
[74] 본 발명의 또 다른 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화합물로 이루어진 주제와, 경화제 및 경화촉진제를 포함하는 에폭시조성물이다.

[75] [화학식 1]

[76]



[77]



경우는 제외된다.

[78]

본 발명의 접착조성물의 일 양태에서, 상기 경화제는 산무수물계 경화제, 페놀계 경화제 또는 아민계 경화제인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[79]

상기 산무수물계 경화제로는 프탈산 무수물, 말레산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 메틸나드산 무수물, 나드산 무수물, 글루타르산 무수물, 메틸헥사히드로프탈산 무수물, 및 메틸테트라히드로프탈산 무수물 등을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 메틸헥사하이드로프탈산인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[80]

상기 페놀계 경화제로는 포름알데하이드 축합형 레졸형 페놀 수지, 비포름알데하이드 축합형 페놀 수지, 노볼락-형 페놀 수지, 노볼락-형 페놀 포름알데하이드 수지, 및 폴리히드록시스티렌 수지와 같은 페놀 수지; 아닐린-변형 레졸 수지 및 멜라민-변형 레졸 수지와 같은 레졸형 페놀 수지; 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, *tert*-부틸페놀 노볼락 수지, 노닐페놀 노볼락 수지 및 나프톨 노볼락 수지와 같은 노볼락-형 페놀 수지; 디시클로펜타디엔-변형 페놀 수지, 테르펜-변형 페놀 수지, 트리페놀메탄-형 수지, 페닐렌 골격 또는 디페닐렌 골격을 가지는 페놀아랄킬 수지 및 나프톨아랄킬 수지와 같은 특수 페놀 수지; 및 폴리(*p*-히드록시스티렌)과 같은 폴리히드록시스티렌 수지 등이 사용될 수 있다.

[81]

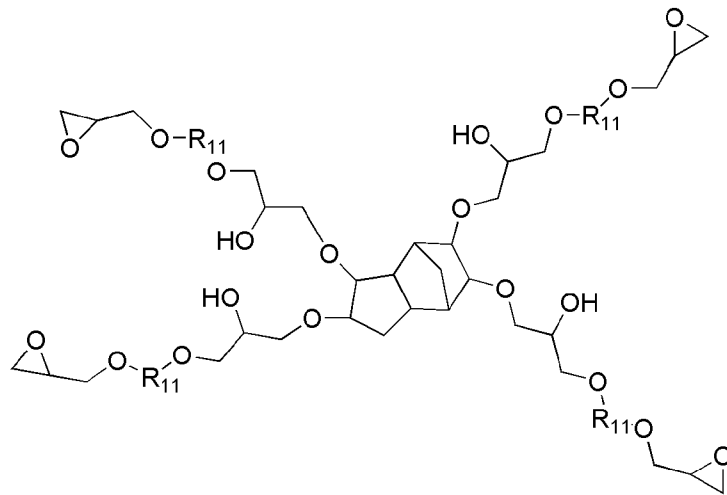
상기 아민계 경화제로는 지방족 아민, 변성 방향족 아민 또는 이들의 혼합물이 사용 가능하며, 상기 변성 지방족 아민은 디시안디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 디에틸아미노프로필아민, 멘탄디아민, *N*-아미노에틸피페라진, 엠크실렌디아민 및 이소포론디아민군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이며, 상기 변성 방향족 아민은 4,4'-디아미노디페닐메탄,

메타 페닐렌 디아민 및 디아미노디페닐 설펜으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

- [82] 본 발명의 에폭시조성물의 일 양태에서, 상기 경화촉진제는 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸일-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸일-(1')]-에틸-s-트리아진, 2-운데실이미다졸, 3-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐이미다졸린, 1,2-디메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸 및 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸과 같은 이미다졸; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디메틸에틸아민, N-메틸피페라진, N-아미노에틸피페라진, N,N-디메틸아미노시클로헥산, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디메틸아미노벤젠, N,N-디메틸벤질아민, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7, 및 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노넨-5와 같은 3차 아민; 및 트리페닐포스핀, 트리벤질포스핀, 및 트리부틸포스핀과 같은 인화합물 등이 사용될 수 있다. 추가적으로, 상기 언급된 이미다졸, 3차 아민, 및 인화합물의 오늄 염 및 금속염 및 이들의 유도체가 사용될 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 이러한 경화 촉진제 중에서, 바람직하게는 이미다졸이 사용될 수 있다.
- [83] 본 발명의 에폭시조성물의 일 양태에서, 필요에 따라 실리카, 탈크, 수산화알루미늄, 탄산칼슘 등의 무기 충전제를 더 포함할 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [84] 본 발명의 에폭시조성물의 일 양태에서, 화학식 1로 표시되는 에폭시화합물로 이루어진 주제(구성성분 A)의 경화제(구성성분 B)에 대한 배합비는 바람직하게는 경화제 내의 에폭시기와 반응성인 활성기, 즉 산무수물기 또는 히드록시기가 에폭시 수지 내의 에폭시기 1 당량에 대해 0.5 내지 1.5 당량, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 1.2 당량이 되도록 하는 비율로 사용하는 것일 수 있다. 상기 범위에서 경화속도가 적절하고, 전단강도가 우수한 물성을 발현할 수 있다.
- [85] 본 발명의 에폭시조성물의 일 양태에서, 상기 경화 촉진제(구성성분(C))의 배합비는 상기 주제(구성성분(A)) 100 중량부에 대해 0.001 내지 8 중량부인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부로 사용될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 경화 촉진 효과를 발현할 수 있으며, 변색이 발생하지 않을 수 있다.
- [86] 본 발명의 에폭시조성물의 일 양태에서, 주제는 하기 화학식 2의 에폭시 화합물로 이루어지고, 경화제로 산무수물계 경화제를 사용하는 경우, 전단강도가 10 MPa 이상, 전단강도가 10 ~ 30 MPa인 물성을 만족할 수 있으며, 경화제로 아민계 경화제를 사용하는 경우 T-박리강도가 30 N/25mm 이상, 더욱 좋게는 50 N/25mm 이상, 구체적으로 30 ~ 100 N/25mm인 물성인 물성을 만족할 수 있다.

[87] [화학식 2]

[88]



[89] 상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌이다.

[90]

[91] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[92]

[93] 이하 물성은 하기 방법으로 측정을 하였다.

[94] 1. 전단강도

[95] ASTM D 1002에 따라 측정을 하였다.

[96] 25mm X 100mm X 1.6mm인 2개의 금속시편을 12.7mm 만큼 겹치게 에폭시조성물을 도포하고, 140 °C에서 2시간 경화하여 시험편을 제조하였다. 만능재료시험기 (universal testing machine, Instron)를 사용하여 측정하였으며, 시험 속도는 1.3 mm/min을 적용하였다.

[97]

[98] 2. T-박리강도

[99] ASTM D 1876에 따라 측정을 하였다.

[100] 25mm X 150mm X 0.8mm인 2개의 금속시편을 ㄱ자모양으로 구부린 후 80mm 만큼 겹치게 에폭시조성물을 도포하고, 140 °C에서 2시간 경화하여 시험편을 제조하였다. 만능재료시험기 (universal testing machine, Instron)를 사용하여 측정하였으며, 시험 속도는 254 mm/min을 적용하였다.

[101]

[102] 3. 에폭시 당량가

[103] 에폭시 당량가는 ASTM D1652-04 규격으로 측정하였다.

[104]

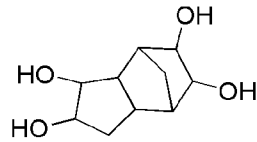
[105] [실시예 1]

[106] 1) 에폭시 화합물의 합성

[107] 하기 화학식 3의 옥타하이드로-1H-4,7-메타노인덴-1,2,5,6-테트라올 15g을 비커에 넣고, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르(1,6-Hexanediol diglycidyl ether) 70g을 첨가하여 혼합하였다.

[108] [화학식 3]

[109]



[110] 상기 혼합액에 요오드화테트라에틸암모늄 1.4g을 첨가한 후, 60 °C에서 4시간 가열 후 에폭시 당량(E.E.W., epoxy equivalent weight) 188 g/eq에서 반응을 시작하여 310 g/eq가 됐을 때 반응을 중지하였다. 이론적인 당량은 280 g/eq이었으므로 에폭시 수지에 미반응 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르가 추가로 반응하였음을 알 수 있다.

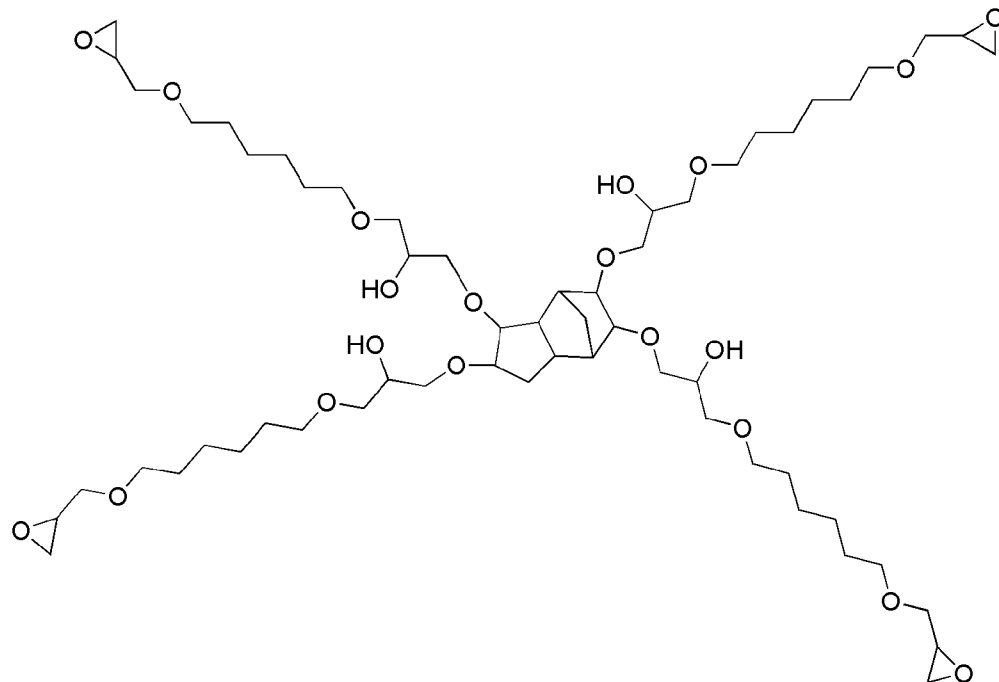
[111] 그 결과 하기 화합물이 제조되었으며, 원소분석 결과에 의하면 이론값과 측정값의 오차가 5.8% 이하로써 순도 94%의 에폭시 수지가 제조되었음을 알 수 있었다. $C_{58}H_{104}O_{20}$ (1120), $(H_2O)0.25$ (1124.5)이고, 측정값(이론값) : C = 58.3 (61.89), H = 8.9 (9.29)이었다. 위의 수분은 약 0.5%의 수분이 에폭시 수지에 포함되어 있다는 결과에 의해 추가로 계산하였으며, 수분함량은 870 KF titrino plus로 측정하였다.

[112] 오차는 다음과 같이 계산되었다.

[113] C: $(61.89-58.3)/61.89 = 5.8\%$

[114] H: $(9.29-8.9)/9.29 = 4.2\%$

[115]



[116] 2) 에폭시조성물의 제조

[117] 주제로 1)에서 제조된 에폭시 화합물 4g과, 경화제로 메틸헥사히드로프탈산

무수물 2.4g, 경화촉진제로 1,2-디메틸이미다졸 0.065g을 혼합하여 에폭시조성물을 제조하였으며, 170°C에서 경화하여 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[118]

[119] [실시예 2]

[120] 상기 실시예 1의 1)에서 제조된 에폭시 화합물 10g과, 경화제로 디시안디아마이드(dicyandiamide) 0.68g, 경화촉진제로 1,2-디메틸이미다졸 0.1g을 혼합하여 에폭시조성물을 제조하였으며, 170°C에서 경화하여 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[121]

[122] [실시예 3]

[123] 주제로 1)에서 제조된 에폭시 화합물 10g과, 경화제로 디아미노디페닐메탄(diaminodiphenylmethane) 1.6g, 경화촉진제로 1,2-디메틸이미다졸 0.1g을 혼합하여 에폭시조성물을 제조하였으며, 140°C에서 경화하여 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[124]

[125] [실시예 4]

[126] 상기 실시예 1에서 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르 대신 1,4-Butanediol diglycidyl ether를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에폭시 화합물을 제조하였으며, 제조된 에폭시 화합물 10g과, 경화제로 dicyandiamide 0.68g, 경화촉진제로 1,2-디메틸이미다졸 0.1g을 혼합하여 에폭시조성물을 제조하였으며, 170°C에서 경화하여 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[127]

[128] [표1]

	전단강도(MPa)	T-박리강도(N/25mm)
실시예 1	11.2	32.7
실시예 2	2	90
실시예 3	0.5	198
실시예 4	10.5	30.5

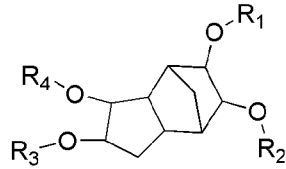
[129] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이, 본 발명에 따른 에폭시 화합물을 주제로 사용한 접착조성물은 경화제로 산무수물계 경화제를 사용하는 경우, 전단강도가 10 MPa 이상인 것을 알 수 있었으며, 경화제로 아민계 경화제를 사용하는 경우 T-박리강도가 90 N/25mm 이상으로 매우 향상되는 것을 알 수 있었다.

[130] 또한, 도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 에폭시화합물을 이용하여 제조된 시편의 경우 유연하게 휘어지는 경화소재를 만들 수 있음을 확인하였다.

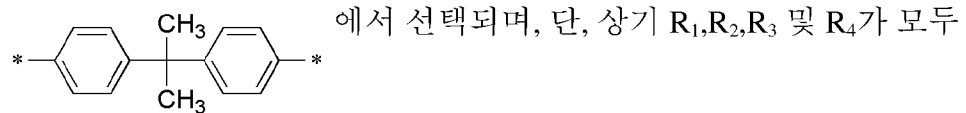
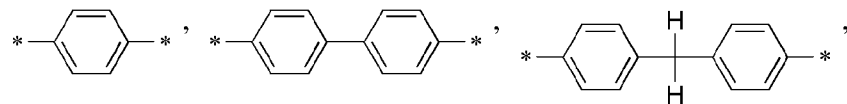
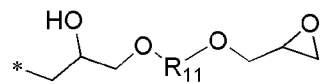
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는



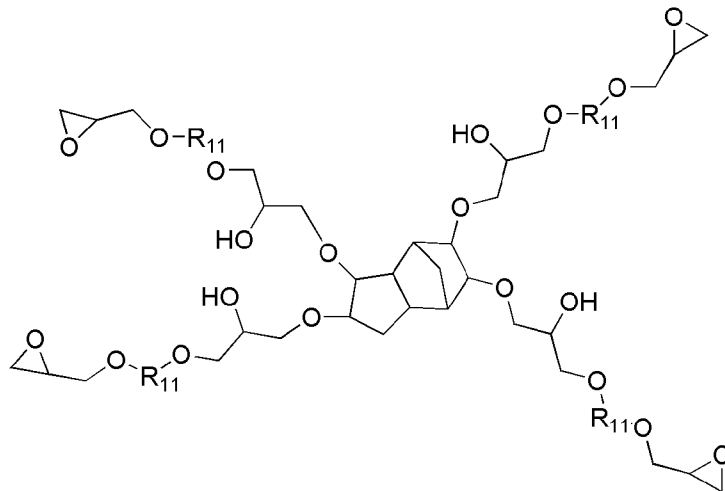
에서 선택되며, 단, 상기 R_1, R_2, R_3 및 R_4 가 모두

수소인 경우는 제외된다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 에폭시화합물.

[화학식 2]



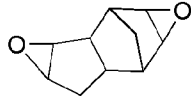
상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌이다.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,

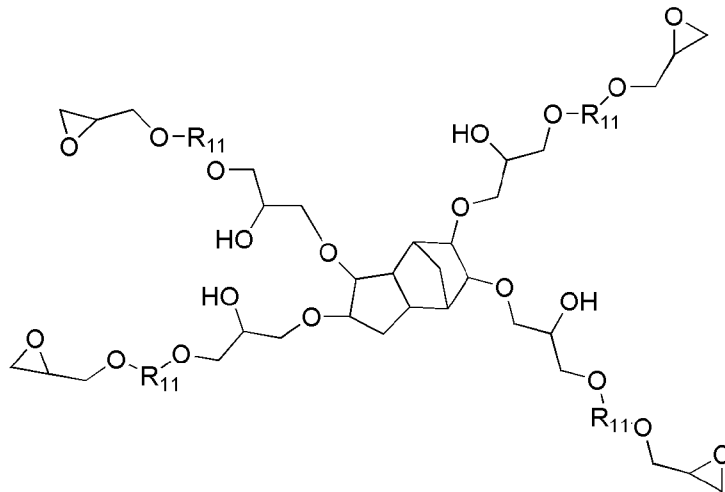
상기 화학식 1은 디사이클로펜타디엔을 출발물질로 사용한 것인 에폭시화합물.

[청구항 4] 하기 화학식 3으로 표시되는

옥타하이드로-1H-4,7-메타노인텐-1,2,5,6-테트라올과, 하기 화학식 4로 표시되는 디글리시딜 에테르 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는

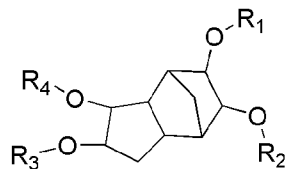


- [청구항 6] 제 4항에 있어서,
상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인
에폭시화합물의 제조방법.
[화학식 2]

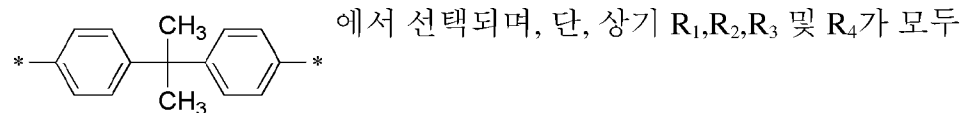
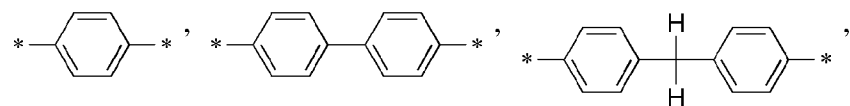
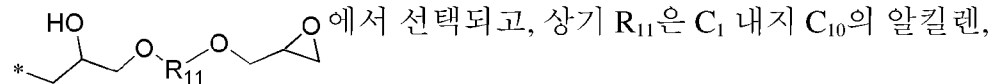


상기 R_{11} 은 C_1 내지 C_{10} 의 알킬렌이다.

- [청구항 7] 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화합물로 이루어진 주제와, 경화제 및 경화촉진제를 포함하는 에폭시조성물.
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는

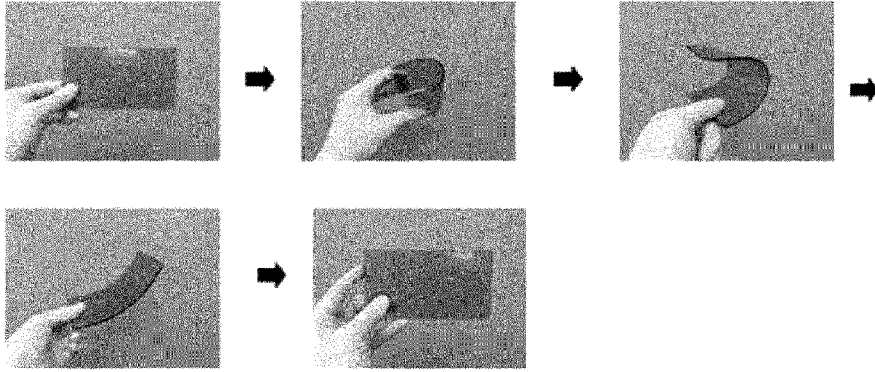


수소인 경우는 제외된다.

- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 경화제는 산무수물계 경화제인 것인 에폭시조성물.
[청구항 9] 제 8항에 있어서,

상기 에폭시조성물은 전단강도가 10 MPa 이상이거나, T-박리강도가 30 N/25mm 이상인 에폭시조성물.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 303/12(2006.01)i, C07D 303/04(2006.01)i, C07D 301/02(2006.01)i, C08G 59/32(2006.01)i, C08G 59/34(2006.01)i, C08G 59/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 303/12; C08L 63/00; C08G 59/22; B32B 37/12; C07D 303/04; C07D 301/02; C08G 59/32; C08G 59/34; C08G 59/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: epoxy, dicyclopentadiene, octahydro-1H-4,7-methanoindene-1,2,5,6-tetraol, diglycidyl ether, ring opening reaction, acid anhydride hardening agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 982151 A (CIBA LIMITED) 03 February 1965 See pages 2-4, example 2.	1-9
A	DURBETAKI, A. J., "Reaction of (4,5), (8,9)-diepoxytricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-decane with Hydrogen Bromide in Glacial Acetic Acid", Journal of Organic Chemistry, 1961, vol. 26, no. 4, pages 1017-1020 See pages 1018, 1019.	1-9
A	US 3118913 A1 (CARLSON, A. W.) 21 January 1964 See column 2, lines 4-31.	1-9
A	JP 2001-081286 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 27 March 2001 See claim 1.	1-9
A	US 2008-0142158 A1 (DERSHEM, S. M.) 19 June 2008 See claim 9.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 AUGUST 2017 (28.08.2017)

Date of mailing of the international search report

28 AUGUST 2017 (28.08.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/005228

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
GB 982151 A	03/02/1965	CH 393296 A DE 1418743 A1 ES 272081 A1 FR 1309511 A	15/06/1965 03/10/1968 16/09/1962 16/11/1962
US 3118913 A1	21/01/1964	BE 613550 A1 CH 422768 A DE 1235906 B GB 993253 A NL 135580 C	06/08/1962 31/10/1966 09/03/1967 19 65/05/26 15/06/1972
JP 2001-081286 A	27/03/2001	NONE	
US 2008-0142158 A1	19/06/2008	US 8344076 B2 WO 2008-077140 A2 WO 2008-077140 A3	01/01/2013 26/06/2008 30/10/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 303/12(2006.01)i, C07D 303/04(2006.01)i, C07D 301/02(2006.01)i, C08G 59/32(2006.01)i, C08G 59/34(2006.01)i, C08G 59/42(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 303/12; C08L 63/00; C08G 59/22; B32B 37/12; C07D 303/04; C07D 301/02; C08G 59/32; C08G 59/34; C08G 59/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN (Registry, Caplus), Google & 키워드: 에폭시, 디사이클로펜타디엔, 옥타하이드로-1H-4,7-메타노인텐-1,2,5,6-테트라올, 디글리시딜 에테르, 개환반응, 산무수물계 경화제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	GB 982151 A (CIBA LIMITED) 1965.02.03 페이지 2-4, 실시예 2 참조.	1-9
A	DURBETAKI, A. J., "Reaction of (4,5), (8,9)-diepoxytricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-decane with hydrogen bromide in glacial acetic acid", Journal of Organic Chemistry, 1961, 26권, 4호, 페이지 1017-1020 페이지 1018, 1019 참조.	1-9
A	US 3118913 A1 (CARLSON, A. W.) 1964.01.21 컬럼 2, 라인 4-31 참조.	1-9
A	JP 2001-081286 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 2001.03.27 청구항 1 참조.	1-9
A	US 2008-0142158 A1 (DERSHEM, S. M.) 2008.06.19 청구항 9 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 08월 28일 (28.08.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 08월 28일 (28.08.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
GB 982151 A	1965/02/03	CH 393296 A DE 1418743 A1 ES 272081 A1 FR 1309511 A	1965/06/15 1968/10/03 1962/09/16 1962/11/16
US 3118913 A1	1964/01/21	BE 613550 A1 CH 422768 A DE 1235906 B GB 993253 A NL 135580 C	1962/08/06 1966/10/31 1967/03/09 1965/05/26 1972/06/15
JP 2001-081286 A	2001/03/27	없음	
US 2008-0142158 A1	2008/06/19	US 8344076 B2 WO 2008-077140 A2 WO 2008-077140 A3	2013/01/01 2008/06/26 2008/10/30