

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 5
C07D 251/32

(45) 공고일자 1990년09월13일
(11) 공고번호 90-006553

(21) 출원번호 특 1985-0000483 (65) 공개번호 특 1985-0005424
(22) 출원일자 1985년01월26일 (43) 공개일자 1985년08월26일

(30) 운선권주장 59-13121 1984년01월26일 일분(JP)

(71) 출월이 시끄呱카세이 쿠오쿄우 갈부시기기아이

일본국 카가와현 마루가메시 미나또마찌 147반지 노 1

(72) 발명자 사와 나쓰오
 일본국 카가와센 나까타도군 타도쓰마찌 와까바 쪼오 5쵸오메 27반지
 마스다 타께시
 일본국 카가와센 마루가메시 키띠하라야마 쪼오 2쵸오메 8반 15고오
 미즈이 타까시
 일본국 사이다마센 가와고에시 시모신가시 78반지노 9고오

(7) 배려는 예방은

첨사판 : 정진주 (책사공모 제2017호)

28

118 28

第八章

〔반면의 면치〕

2 비단, 4, 6 디아민, 8 트리아이진의 이소시아노로산부가문의 제법

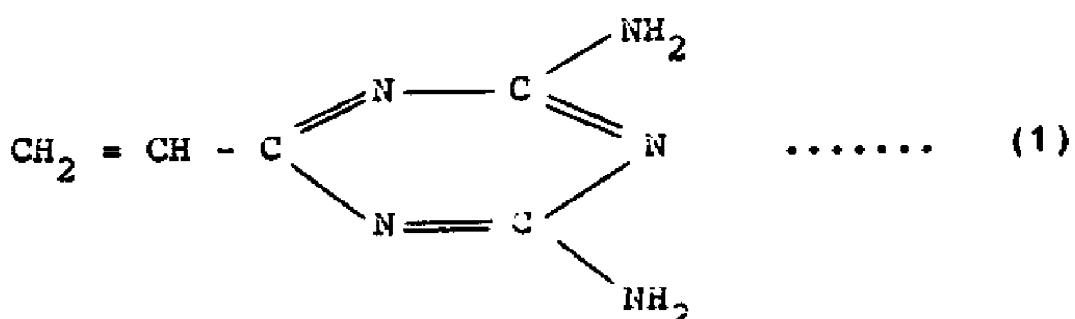
〔반면의 상세한 설명〕

본 발명은 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진의 이소시아누르산부가물의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세히 말하면 에폭시수지에 대한 결합제로서 응용한 신규부가물의 제조방법에 관한 것이다.

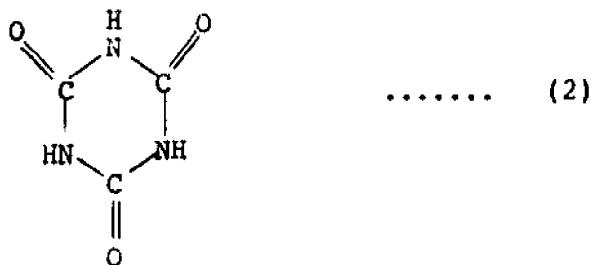
이소시아누르산은 어떤 종류의 특정한 아민류와 부가물 대지는 분자간 화합물을 만들 수 있는 것으로 알려져 있다. 예를들면 미국, 특히 제4,189,577호에는 시아누르산이 특정한 이미다졸 유도체와의 사이에 약정된 부가물을 형성하는 것이 기재되어 있다.

본 발명자들은 신규의 에폭시수지경화제를 구하고 예의 연구를 추진한 결과 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진과 이소시아누르산으로부터 신규의 부가물을 제조하는 것에 성공했다. 본 발명자들은 또 이신규의 부가물을 에폭시수지에 대한 경화제로서 배합했을 때 배합물의 보존안정성이 우수하고 또 한 가연시에 있어서의 견학능력이 우수한 것을 발견했다.

보 박면에 이하면 구조신

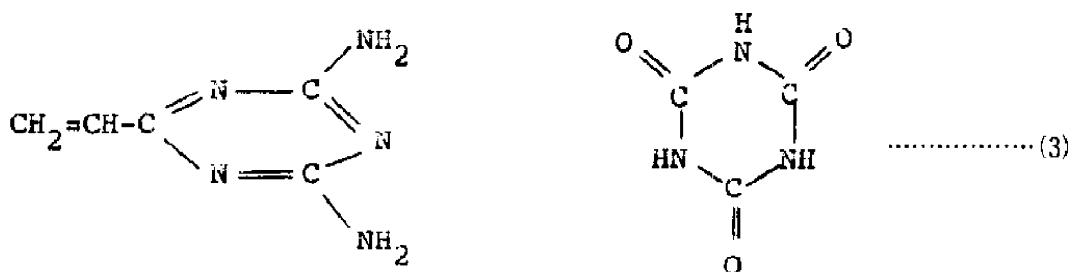


로 표시되는 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진과 구조식



으로 표시되는 이소시아누르산을 물의 존재하에서 가열하는 것을 특징으로 하는 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진의 이소시아누르산부가물의 제법이 제공된다.

목적물질인 부가물은 하기식



으로 표시되는 화학구조를 가진다.

본 발명에 의한 부가물은 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진과 이소시아누르산이 실질상 같은 물로 결합한 화합물이고 후기와 같이 수중에서 안정되고 산 또는 알칼리에 의하여 분해되고 또 열에 의하여 분해하는 동시에 중합성을 가진다는 단순한 염에서는 볼 수 없는 신규특성을 가지고 있다.

본 발명의 방법에 있어서 출발물질로서 사용되는 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진(이하 V.T.로 약칭한다)의 합성방법의 몇/몇은 지금까지 알려져 있다. 즉 비그아니드와 아크릴산 클로라이드를 반응시키는 방법[C.G.Oveberger 등 : J.A.C.S., 80, 988(1958)] 디시안디아미드와 β -디에틸아미노-프로피오니트릴을 반응시키는 방법[Hoechst사 : Fr, 1,563,255(1967)]. 1,2-디{4',6'-디아미노-S-트리아디닐-(2)}-시클로부탄을 감압하에서 320°C로 가열하는 방법.

[아사히카세이 : 특공소 46-35068시, 2 β -메톡시에틸-4,6-디아미노-S-트리아진을 질소기류중에서 350°C로 가열하는 방법 [Suddeutsche Kalkstic kstoff Werke A G. : Ger.Offen.2,135,881(1973)] 등이 그것이다.

상기의 각 방법으로 얻어지는 V.T.의 성질은 다음의 표시와 같다.

융점 239-241°C (W).

용해성 : 초산에 이용(易溶). 열수에 가용. 열매단을, 열에탄올, 열아세톤에 난용. 거의 중성.

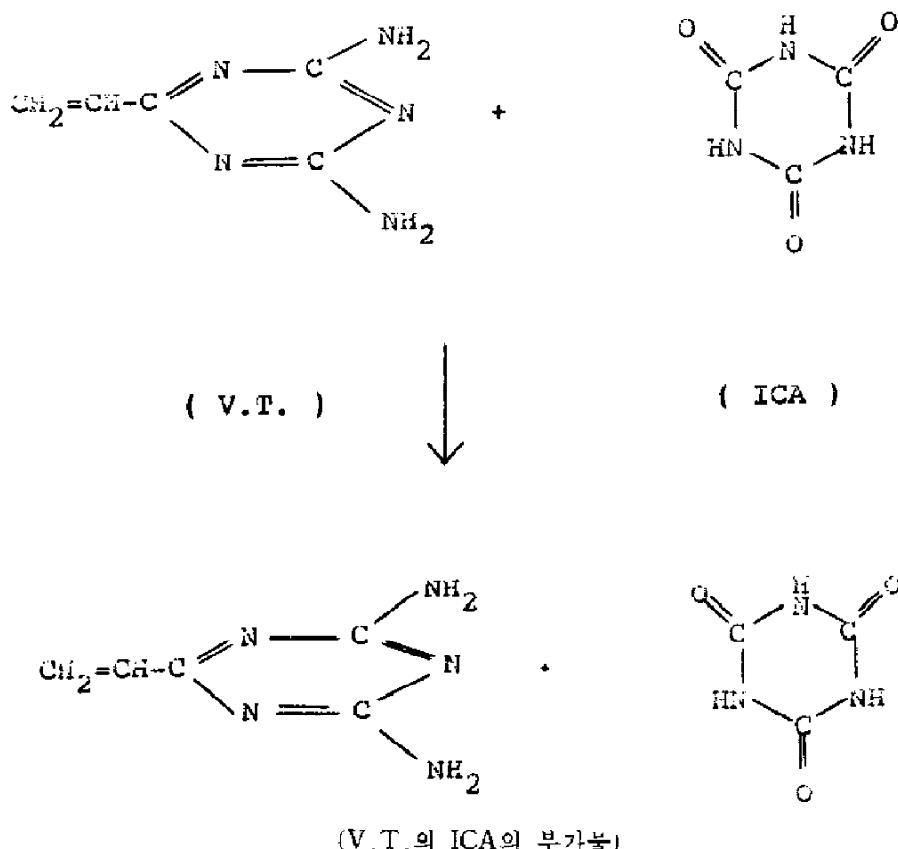
적외선 흡수 스펙트럼 : 3340, 3170, 1680(제 4 흡수), 1655

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (제2흡수), 1550(제1흡수), 1460(제5흡수), 1425(제3흡수) 1370, 1265, 1130, 980, 960, 835(제 6 흡수).

핵자기공명 : NMR(d_6 -DMSO) : δ 6.76(다중선, 4H), 6.35-6.45(3중선, 2H) : 5.59-5.72(4중선, 1H).

원소분석치 : C : 44.28, H : 5.07, N : 50.02(%)

본 발명자들은 오늘날 요소의 열분해로 공업적으로 대량제조되는 이소시아누르산(이하 ICA로 약칭한다)과 V.T.를 물의 존재하에 가열함으로써 다음의 반응식을 따라 V.T.의 ICA부가물이 생성되는 것을 발견하였다.



상기 반응의 실시의 양태는 다음과 같다.

즉 같은 물의 V.T.와 ICA에 중합방지제로서 적당량의 황화소오다($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{aq}$)를 첨가하고 이어서 가열 시에 계(系)가 완전용해하기에 충분한 양의 물을 첨가하고 교반가열하여 계를 완전용해시킨 후 냉각하여 석출하는 조(粗)목적물을 여취한다. 황화소오다가 이외에 각종의 시판의 중합방지제(예를들면 하이드퀴논 등)도 사용할 수 있다. 그러나 황화소오다가 가장 경제적이다. 상기의 방법으로 얻어지는 조목적물의 적외흡수 스팩트럼도 동일하게 TLC도 순품(純品)의 그들과 거의 일치되므로 이 조목적물의 순도는 상당히 높은 것으로 생각된다.

황화소오다의 첨가량은 V.T. 1몰당 0.001 내지 0.1몰, 특히 0.005 내지 0.05몰의 범위가 적당하고 한편 계중에 첨가하는 물의 양은 최종생성부가물의 고형분 농도가 1 내지 30중량 %, 특히 3 내지 10 중량 %가 되는 양의 것이 좋다. 계를 가열하는 온도는 V.T. 와 ICA와의 단응이 완결되는 것이면 되고 일반적으로 50 내지 100°C, 특히 60 내지 90°C가 잘 적합하다.

조목적물을 통상의 방법에 의하여 물로부터 재결정하여 정제물로 할 수도 있다. 이때 종합방지를 위하여 소량의 황화소다를 미리 물에 첨가하는 것이 좋다. 이와같이 얻어지는 V.T 의 ICA의 부가물은 신규물질이다. 그 성질은 다음과 같다.

무색결정 미산성 $m.p. > 250^{\circ}\text{C}$

용해성 : 열수에 가용. 초산 및 DMSO에 이용. 아세톤, 메탄올 또는 에탄올에 불용. 중합성을
가진다.

반응성 : 탄산칼륨 수용액과 실온에서 반응하고 V.T.의 결정을 준다. 회염산과 실온에서 반응하고 ICA의 결정을 준다.

박층크로마토그래피 : TLC(실리카 G, EtOH, I_2 발색) : Rf 0.0

적외선 흡수 스펙트럼 : $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ 1770(제4흡수), 1710(제1흡수), 1635(제5흡수), 1530(제2흡수), 1425(제3흡수) 750(제6흡수)

활 자기공명 : NMR(d_6 -DMSO) : δ 5.61. 2개의 2중선. 2H(비닐기) : 6.70. 1다중선.

4H(야미느기)

매스스펙트럼 그래피 : m/e 137(V.T.), 129(ICA), 111(V.T.-HI 날기出), 43(-CONH-)

본 발명에 의한 신규부가물은 상기한 특성을 이용해서 여러가지의 용도에 이용이 가능하나 예폭시수지에 대한 경화제, 특히 일액형(一液型)(1pack형) 에폭시수지 조성물을 위한 경화제로서 유통한다.

종래 배합 만한 에폭시수지에폭시수지에폭시수지증, 폴리에폭시화합물에 대한 경화제로서는 여러가지의 것이 알려져 있으나 경화제 조성물의 장기적인 보존안정성, 및 열에 대한 경화성능과의 조합에 있어서 만족할 것은 적다. 본 발명의 부가물은 상기의 특성에도 관련해서 일액형 조성물로서 연장된 보존안정

성과 열에 대한 우수한 경화성능을 가지고 있다.

이하 본 발명의 실시의 양태를 실시예에 따라 설명한다.

(실시예 1)

V.T 1몰(137g) 물 5리터 및 Na S. 9aq. 0.01몰(2.4g)의 3가지를 스테인레스 제20리터의 반응술에 장치하고 교반하에 가열하여 내온을 약 80°C로 했다.

이 시점에서는 계(系)는 불균일하다. 다음에 ICA 1몰(129g)을 일거에 앞의 계에 첨가하고 가열교반을 잠시 실시한 결과 계는 균일용액이 되었다. 냉각에 의하여 석출하는 결정을 여취하고 즈(粗) 육적물 0.95몰(252.7g, 수율 95몰 %)을 얻었다. 조목적물의 성질은 다음과 같다.

m.p. > 250°C : TLC(실리카 G, EtOH, I₂ 발색) : Rf 0.0. 적외선스펙트럼은 다음에 기재하는 정제물과 거의 일치한다.

다음에 그 조목적물 0.95몰(252g)을 Na₂ S.9aq.2.4g을 함유하는 18리터의 물로 재결정하여 정제율 0.88몰(235g, 수율 88.3몰 96)을 얻었다.

[응용예 1]

V.T. 의 ICA 부가물의 10중량부를 비스페놀 A의 디그리시딜에테르인 고형에피코오톤 #828[유화셀에 폭시(주) 제 1 의 100중량부에 혼합하여 혼합물의 0.02g를 알루미늄제 셀에 넣어서 봉하여 5°C/분의 승온속도로 시차열(示差熱)분석에 의해 163°C에서 경화발열에 의한 피이크를 보았다.

[응용예 2]

V.T. 의 ICA 부가물의 10중량부를 에피코오톤 #828과 가뇨성 탄성체로 구성되는 에폭시수지 에피코오톤 YX[유화셀에 폭시(주) 제 1의 100중량부에 첨가하여 3개 로울러미일로 잘 분쇄혼합하여 이 혼합물에 탄산칼슘 50중량부를 다시 첨가하여 잘 혼합교반하여 일액성 배합물을 조정했다.

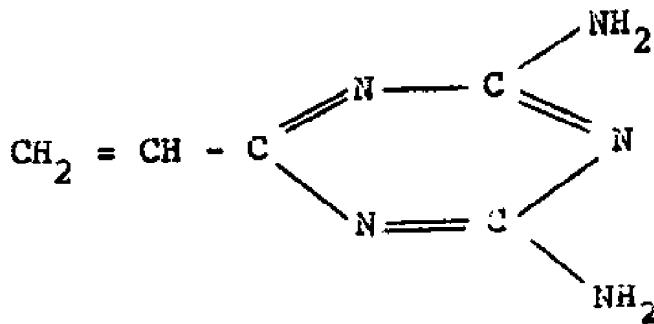
이 배합물의 점도는 25°C에서 760포이즈(poise)를 나타내고 연판법(熱板法)에 의한 150°C에 있어서의 젤타임은 3분 6초이었다.

이 배합물의 40°C에 있어서의 경시점도가 초기점도의 2배값에 도달하기까지에 요한기간은 14일이었다. 이것은 보존안정성의 우수함을 나타내는 것이다. 이 배합물을 100°C에서 4시간, 이어서 200°C에서 4시간 가열경화하여 얻어지는 경화물의 유리전이점은 165°C, 또 그 벤딩강도는 8.5kg/mm² (25°C) 이었다.

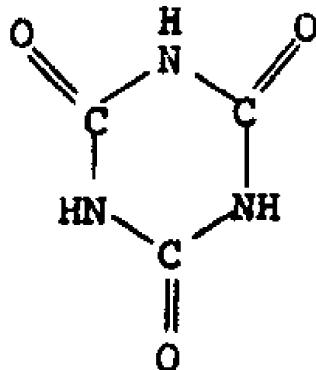
(57) 청구의 범위

청구항 1

구조식



로 표시되는 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진과 구조식



로 표시되는 이소시아누르산을 물의 존재하에서 가열하는 것을 특징으로 하는 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진의 이소시아누르산부가물의 제법.