(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0134368
(43) 공개일자 2024년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/14 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/14 (2013.01)
C08J 5/24 (2023.05)
(21) 출원번호 10-2024-7026944
(22) 출원일자(국제) 2023년01월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/001214
(87) 국제공개번호 WO 2023/140256
국제공개일자 2023년07월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-005567 2022년01월18일 일본(JP)

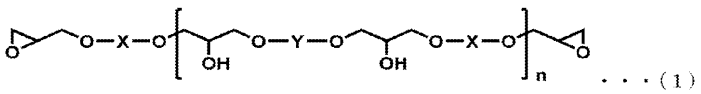
(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
스기야마 다이키
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **변성 에폭시 수지, 경화성 수지 조성물 및 그 경화물**

(57) 요 약

에폭시 화합물 유래의 구조 단위와 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위를 포함하고, 중량 평균 분자량이 1,500 ~ 50,000 이고, 에폭시 당량이 500 ~ 10,000 g/eq 이고, 하기 식 (1) 로 나타내는 변성 에폭시 수지



. . . (1)

(식 (1) 중, n 은 1 ~ 30 의 수이고 ; X 는 에폭시 화합물 유래의 구조 단위이고 ; Y 는 폴리에스테르 유래의 구조 단위이다).

(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C09D 163/00 (2013.01)
C09J 163/00 (2013.01)
C08J 2363/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

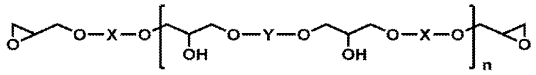
청구항 1

에폭시 화합물 유래의 구조 단위와 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위를 포함하고,

중량 평균 분자량이 1,500 ~ 50,000 이고,

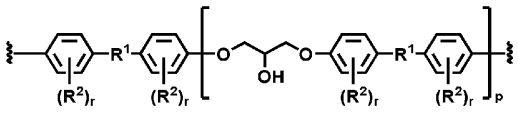
에폭시 당량이 500 ~ 10,000 g/eq 이고,

하기 식 (1) 로 나타내는, 변성 에폭시 수지.



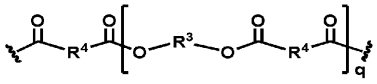
... (1)

(식 (1) 중, n 은, 반복 단위수의 평균값으로서, 1 ~ 30 의 수이고 ; X 는, 에폭시 화합물 유래의 구조 단위로서, 하기 식 (2) 로 나타내는 2 가의 기이고 ; Y 는, 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위로서, 하기 식 (3) 으로 나타내는 2 가의 기이고 ; 복수 존재하는 X 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며 ; 복수 존재하는 Y 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)



... (2)

(식 (2) 중, p 는, 반복 단위수의 평균값으로서, 0 ~ 10 의 수이고 ; R^1 은, 직접 결합 또는 탄소수 1 ~ 15 의 알킬렌기이고 ; R^2 는, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이고 ; r 은, 1 ~ 4 의 정수이고 ; 복수 존재하는 R^1 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며 ; 복수 존재하는 R^2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며 ; 복수 존재하는 r 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)



... (3)

(식 (3) 중, R^3 은, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 40 의 탄화수소기이고 ; R^4 는, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 40 의 탄화수소기이고 ; q 는, 반복 단위수의 평균값으로서, 1 ~ 50 의 수이고 ; 복수 존재하는 R^3 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며 ; 복수 존재하는 R^4 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

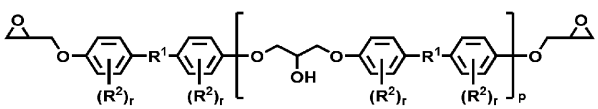
청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (2) 중, R^1 이 직접 결합 또는 메틸렌기이고, R^2 가 메틸기이고, r 이 1 ~ 2 의 정수인, 변성 에폭시 수지.

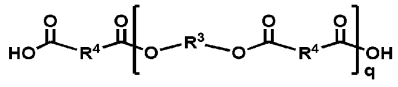
청구항 3

하기 식 (4) 로 나타내는 에폭시 화합물 (A) 와 하기 식 (5) 로 나타내는 산 말단 폴리에스테르 (B) 를 반응시키는 반응 공정을 포함하는, 변성 에폭시 수지의 제조 방법.



... (4)

(식 (4) 중, p, r, R^1 및 R^2 는, 각각 상기 식 (2) 중의 p, r, R^1 및 R^2 와 동일한 의미이다)



... (5)

(식 (5) 중, R^3, R^4 및 q 는, 각각 상기 식 (3) 중의 R^3, R^4 및 q 와 동일한 의미이다)

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 변성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량이, 1,500 ~ 50,000 인, 변성 에폭시 수지의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량이, 500 ~ 10,000 g/eq 인, 변성 에폭시 수지의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 변성 에폭시 수지와 경화제를 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 6 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 도료.

청구항 8

제 6 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 접착제.

청구항 9

제 6 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 분체 도장용 도료 조성물.

청구항 10

제 6 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 캔용 도료 조성물.

청구항 11

제 6 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 프리프레그.

청구항 12

제 6 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화시켜 이루어지는, 경화물.

청구항 13

제 12 항에 기재된 경화물을 포함하는, 도막.

청구항 14

제 12 항에 기재된 경화물을 포함하는, 섬유 강화 플라스틱.

청구항 15

제 12 항에 기재된 경화물을 포함하는, 적층판.

청구항 16

캔용 기재와, 상기 캔용 기재의 표면 상에 배치된 제 13 항에 기재된 도막을 갖는, 캔용 부재.

청구항 17

제 16 항에 기재된 캔용 부재를 사용하여 이루어지는, 캔.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 변성 에폭시 수지, 변성 에폭시 수지의 제조 방법, 변성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물, 및 그 경화성 수지 조성물의 경화물에 관한 것이다. 본 발명은 또, 그 경화성 수지 조성물을 포함하는 도료, 접착제, 분체 도장용 도료 조성물, 캔용 도료 조성물 및 프리프레그 ; 그 경화물을 포함하는 도막, 섬유 강화 플라스틱 및 적층판 ; 그리고 그 도막을 갖는 캔용 부재 및 캔 ; 에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에폭시 수지는, 전기 특성, 접착성, 내열성 등이 우수한 점에서 주로 도료 분야, 토목 분야, 전기 분야 등의 많은 용도에서 사용되고 있다. 특히, 비스페놀 A 형 에폭시 수지는, 입수성이 우수하고, 가격도 싸고, 기계 물성의 밸런스가 양호한 점에서 널리 사용되고 있다. 고분자량의 비스페놀 A 형 에폭시 수지를 포함하는 경화 도막은, 밀착성, 도막 경도, 내점충격성, 내굴곡성, 열수 중에서의 안정성, 및 내레토르트성이 높은 점에서, 식품 캔 내면의 코팅 용도에서 범용되고 있다.

[0003] 그러나, 비스페놀 A 는, 내분비 교란 물질의 의혹이 있기 때문에, 식품 용기 코팅, 음료 용기 코팅 등의 식품 접촉 용도에 있어서, 비스페놀 A 형 에폭시 수지의 사용의 저감이 시장에서 강하게 요망되고 있다.

[0004] 최근, 환경 의식이 현저하게 높아지고 있는 점에서, 비스페놀 A 형 에폭시 수지는 식품 접촉 용도 뿐만 아니라, 상기에 기술한 다양한 용도에 있어서도 사용이 저감되기 시작하고 있다. 그래서, 지금까지, 비스페놀 A 를 구성 요소로서 포함하지 않는 에폭시 수지를 사용한 에폭시 수지 조성물이, 비스페놀 A 형 에폭시 수지 조성물의 대체품으로서 제안되어 왔다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 금속제의 식품 또는 음료 캔의 식품 접촉 코팅의 형성에 있어서 사용하기 위해 바람직한 수성 식품 또는 음료 캔 코팅 조성물로서, 수성 담체와 수 분산성 폴리머 및 유화 중합 에틸렌성 불포화 모노머 성분을 포함하는 수지계를 포함하는 코팅 조성물이 개시되어 있다. 그리고, 이 코팅 조성물에 있어서, 상기 수 분산성 폴리머로는, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 비스페놀 S (이것들의 에폭시드를 포함한다) 의 각각을 실질적으로 포함하지 않는 방향족 폴리에테르 폴리머를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0006] 또, 한편, 비스페놀 A 형 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지로서, 특허문헌 2 에는, 지방족 디올의 디글리시딜에테르와 산 말단 폴리에스테르의 공중합물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2019-518091호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2019-73676호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 코팅 조성물은, 금속 기재 상에서의 내부식성, 가요성, 견뢰성 등의 특성이 불충분하였다.

[0009] 또, 특허문헌 2 에 기재된 비스페놀 A 형 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지는, 지방족 디올의 디글리시딜에테르를 사용하고 있기 때문에, 매우 높은 유연성을 나타내지만, 기계 물성의 관점에서는 개선의 여지가 남아 있다.
그 때문에, 유연성과 기계 물성의 밸런스가 잡힌 에폭시 수지의 개발이 요망되고 있다.

[0010] 본 발명은, 상기 종래 기술을 감안하여 이루어진 것으로서, 비스페놀 A 형 에폭시 수지와는 상이한 구조의 변성 에폭시 수지로서, 종래의 고분자량 비스페놀 A 형 에폭시 수지의 경화물과 동등하거나 그 이상의 밀착성, 도막 경도, 내커핑성, 내점충격성, 내굴곡성, 및 내열수성을 갖는 경화물 또는 경화 도막을 제공하는 변성 에폭시 수지를 제공하는 것을 과제로 한다.

[0011] 또, 본 발명의 다른 과제는, 변성 에폭시 수지의 제조 방법, 변성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물, 및 변성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물의 경화물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 에폭시 수지로서, 에폭시 화합물 유래의 구조 단위와 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위를 포함하고, 중량 평균 분자량이 1,500 ~ 50,000 이고, 에폭시 당량이 500 ~ 10,000 g/eq 인 변성 에폭시 수지를 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명의 요지는 이하의 〔1〕 ~ 〔17〕 에 있다.

[0014] 〔1〕

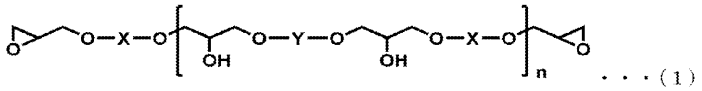
[0015] 에폭시 화합물 유래의 구조 단위와 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위를 포함하고,

[0016] 중량 평균 분자량이 1,500 ~ 50,000 이고,

[0017] 에폭시 당량이 500 ~ 10,000 g/eq 이고,

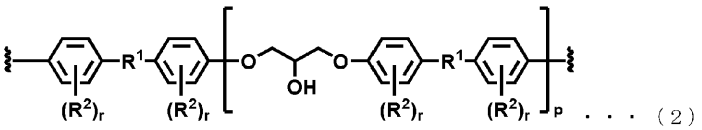
[0018] 하기 식 (1) 로 나타내는, 변성 에폭시 수지.

[0019] [화학식 1]

[0020] 

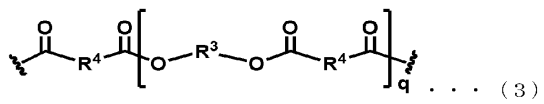
[0021] (식 (1) 중, n 은, 반복 단위수의 평균값으로서, 1 ~ 30 의 수이고 ; X 는, 에폭시 화합물 유래의 구조 단위로서, 하기 식 (2) 로 나타내는 2 가의 기이고 ; Y 는, 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위로서, 하기 식 (3) 으로 나타내는 2 가의 기이고 ; 복수 존재하는 X 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며 ; 복수 존재하는 Y 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0022] [화학식 2]

[0023] 

[0024] (식 (2) 중, p 는, 반복 단위수의 평균값으로서, 0 ~ 10 의 수이고 ; R^1 은, 직접 결합 또는 탄소수 1 ~ 15 의 알킬렌기이고 ; R^2 는, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이고 ; r 은, 1 ~ 4 의 정수이고 ; 복수 존재하는 R^1 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며 ; 복수 존재하는 R^2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며 ; 복수 존재하는 r 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0025] [화학식 3]

[0026] 

[0027] (식 (3) 중, R^3 은, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 40 의 탄화수소기이고 ; R^4 는, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 40 의 탄화수소기이고 ; q 는, 반복 단위수의 평균값으로서, 1 ~ 50 의 수이고

; 복수 존재하는 R^3 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며 ; 복수 존재하는 R^4 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

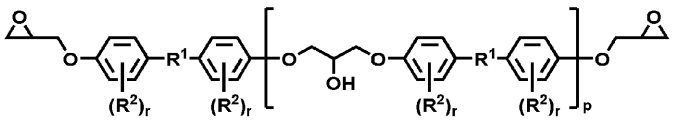
[0028] 〔2〕

[0029] 상기 식 (2) 중, R^1 이 직접 결합 또는 메틸렌기이고, R^2 가 메틸기이고, r 이 1 ~ 2 의 정수인, 〔1〕에 기재된 변성 에폭시 수지.

[0030] 〔3〕

[0031] 하기 식 (4) 로 나타내는 에폭시 화합물 (A) 와 하기 식 (5) 로 나타내는 산 말단 폴리에스테르 (B) 를 반응시키는 반응 공정을 포함하는, 변성 에폭시 수지의 제조 방법.

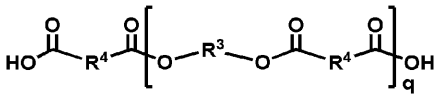
[0032] [화학식 4]

[0033] 

... (4)

[0034] (식 (4) 중, p, r, R^1 및 R^2 는, 각각 상기 식 (2) 중의 p, r, R^1 및 R^2 와 동일한 의미이다)

[0035] [화학식 5]

[0036] 

... (5)

[0037] (식 (5) 중, R^3, R^4 및 q 는, 각각 상기 식 (3) 중의 R^3, R^4 및 q 와 동일한 의미이다)

[0038] 〔4〕

[0039] 상기 변성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량이, 1,500 ~ 50,000 인, 〔3〕에 기재된 변성 에폭시 수지의 제조 방법.

[0040] 〔5〕

[0041] 상기 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량이, 500 ~ 10,000 g/eq 인, 〔3〕또는 〔4〕에 기재된 변성 에폭시 수지의 제조 방법.

[0042] 〔6〕

[0043] 〔1〕또는 〔2〕에 기재된 변성 에폭시 수지와 경화제를 포함하는, 경화성 수지 조성물.

[0044] 〔7〕

[0045] 〔6〕에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 도료.

[0046] 〔8〕

[0047] 〔6〕에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 접착제.

[0048] 〔9〕

[0049] 〔6〕에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 분체 도장용 도료 조성물.

[0050] 〔10〕

[0051] 〔6〕에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 캔용 도료 조성물.

[0052] 〔11〕

[0053] 〔6〕에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 프리프레그.

[0054] 〔12〕

[0055] 〔6〕에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화시켜 이루어지는, 경화물.

[0056] 〔13〕

[0057] 〔12〕에 기재된 경화물을 포함하는, 도막.

[0058] 〔14〕

[0059] 〔12〕에 기재된 경화물을 포함하는, 섬유 강화 플라스틱.

[0060] 〔15〕

[0061] 〔12〕에 기재된 경화물을 포함하는, 적층판.

[0062] 〔16〕

[0063] 캔용 기재와, 상기 캔용 기재의 표면 상에 배치된 〔13〕에 기재된 도막을 갖는, 캔용 부재.

[0064] 〔17〕

[0065] 〔16〕에 기재된 캔용 부재를 사용하여 이루어지는, 캔.

발명의 효과

[0066] 본 발명에 의하면, 비스페놀 A 형 에폭시 수지와는 상이한 구조의 변성 에폭시 수지로서, 종래의 고분자량 비스페놀 A 형 에폭시 수지의 경화물과 동등하거나 그 이상의 밀착성, 도막 경도, 내커핑성, 내점충격성, 내굴곡성, 및 내열수성을 갖는 경화물 또는 경화 도막을 제공하는 변성 에폭시 수지를 제공할 수 있다.

[0067] 또, 본 발명에 의하면, 변성 에폭시 수지의 제조 방법, 변성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물, 및 변성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물의 경화물을 제공할 수 있다.

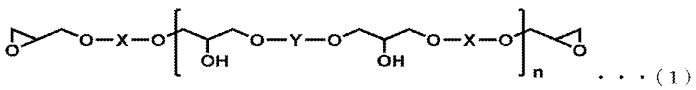
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하에 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 설명에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 임의로 변형하여 실시할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 「~」를 사용하여 그 전후에 수치 또는 물성값을 사이에 두고 표현하는 경우, 그 전후의 값을 포함하는 것으로서 사용하는 것으로 한다. 본 명세서에 있어서, 화합물의 「2 관능」 및 「2 가」란, 실질적으로 2 관능인 것을 가리키며, 변성 에폭시 수지 제조시에 겔화를 유발하지 않을 정도, 즉 5 중량% 이하이면 3 관능 이상의 화합물을 포함하고 있어도 된다. 또, 본 명세서에 있어서, 수치 범위의 하한값 및 상한값을 구분하여 기재하는 경우, 당해 수치 범위는, 그것들 중 임의의 하한값과 임의의 상한값을 조합한 것으로 할 수 있다.

[0069] 〔변성 에폭시 수지〕

[0070] 본 발명의 제 1 실시형태인 변성 에폭시 수지 (이후, 간단히 변성 에폭시 수지라고 칭한다) 는, 에폭시 화합물 유래의 구조 단위와 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위를 포함하고, 하기 식 (1) 로 나타내는 변성 에폭시 수지이다. 본 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지는, 중량 평균 분자량이 1,500 ~ 50,000 이고, 또한 에폭시 당량이 500 ~ 10,000 g/eq 이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 에폭시 화합물은, 에폭시 수지를 포함하는 개념인 것으로 한다.

[0071] [화학식 6]

[0072] 

. . . (1)

[0073] 상기 식 (1) 중, n 은, 반복 단위수의 평균값으로서, 1 ~ 30 의 수이다.

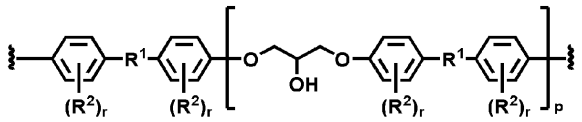
[0074] X 는, 에폭시 화합물 유래의 구조 단위로서, 하기 식 (2) 로 나타내는 2 가의 기이고, 복수 존재하는 X 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0075] Y 는, 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위로서, 하기 식 (3) 으로 나타내는 2 가의 기이고, 복수 존재하는

Y 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0076] 이하, X 로 나타내는 에폭시 화합물 유래의 구조 단위 및 Y 로 나타내는 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위를, 각각 구조 단위 (X) 및 구조 단위 (Y) 라고 칭하는 경우가 있다.

[0077] [화학식 7]



. . . (2)

[0078]

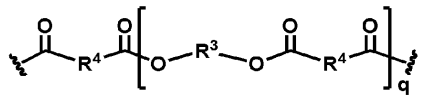
[0079] 상기 식 (2) 중, p 는, 반복 단위수의 평균값으로서, 0 ~ 10 의 수이다.

[0080] R^1 은, 직접 결합 또는 탄소수 1 ~ 15 의 알킬렌기이고, 복수 존재하는 R^1 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0081] R^2 는, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이고, 복수 존재하는 R^2 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0082] r 은, 1 ~ 4 의 정수이고, 복수 존재하는 r 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0083] [화학식 8]



. . . (3)

[0084]

[0085] 상기 식 (3) 중, R^3 은, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 40 의 탄화수소기이고, 복수 존재하는 R^3 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0086] R^4 는, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 40 의 탄화수소기이고, 복수 존재하는 R^4 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0087] q 는, 반복 단위수의 평균값으로서, 1 ~ 50 의 수이다.

[0088] [식 (1) 중의 X]

[0089] 상기 식 (1) 중의 X 는 2 관능 에폭시 화합물에서 유래하는 구조 단위이고, 구체적으로는 상기 식 (2) 로 나타내는 2 가의 기이다. p 는, 반복 단위수의 평균값으로서, 0 ~ 10 의 수이지만, 유연성을 높일 수 있는 관점에서는, 바람직하게는 0.1 ~ 8 이고, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 5 이다. 복수 존재하는 X 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

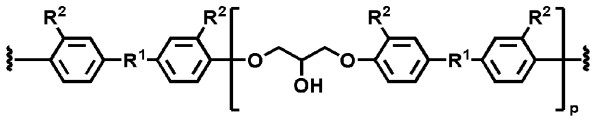
[0090] 상기 식 (2) 중, R^1 은, 직접 결합 또는 탄소수 1 ~ 15 의 알킬렌기이고, 변성 에폭시 수지의 분자 간의 스태킹성이 강해지고, 경화물의 점충격 강도나 내커핑성이 양호해지는 관점에서, 바람직하게는 직접 결합 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기이고, 보다 바람직하게는 직접 결합 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌기이다. 그 알킬렌기로는, 직사슬 알킬렌기, 분기 알킬렌기, 및 시클로알킬렌기를 들 수 있다. 변성 에폭시 수지의 분자 구조가 컴팩트해지고, 변성 에폭시 수지 분자 간의 스태킹성이 향상되는 관점에서, 그 알킬렌기는, 직사슬 알킬렌기 또는 분기 알킬렌기인 것이 바람직하고, 메틸렌기 또는 이소프로필리덴기인 것이 보다 바람직하고, 메틸렌기인 것이 특히 바람직하다. 복수 존재하는 R^1 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0091] 상기 식 (2) 중, R^2 는, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다. 그 알킬기로는 직사슬 알킬기, 분기 알킬기 등을 들 수 있다. 평면적인 분자 구조가 되고, 변성 에폭시 수지 분자 간의 스태킹성이 향상되는 관점에서, R^2 는, 직사슬 알킬기인 것이 바람직하다. 구체적인 직사슬 알킬기로는, n-부틸기, n-프로필기, 에틸기, 메틸기 등을 들 수 있다. 직사슬 알킬기 중에서도, 분자의 평면도를 높일 수 있고, 변성 에폭시 수지의 기계 물성이 향상되는 관점에서, R^2 는, 메틸기인 것이 바람직하다. 복수 존재하는 R^2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0092] 상기 식 (2) 중, r 은, 1 ~ 4 의 정수이고, 1 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 2 인 것이 입수성의 관점에서 특히 바람직하다.

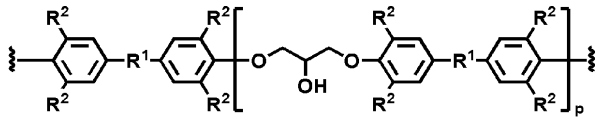
[0093] R^2 의 치환 위치로는, r 이 1 인 경우에는, 하기 식 (6) 에 나타내는 위치인 것이 바람직하다. r 이 2 인 경우에는, 하기 식 (7) 에 나타내는 위치인 것이 바람직하다. 이것은, 산소 원자 근방에 치환기를 배치함으로써, 산소 원자에서 유래하는 수소 결합을 저해할 수 있고, 방향족 골격에서 유래하는 적당한 스태킹성이 향상됨으로써, 변성 에폭시 수지의 기계 물성이 향상되기 때문이다.

[0094] [화학식 9]



[0095] ... (6)

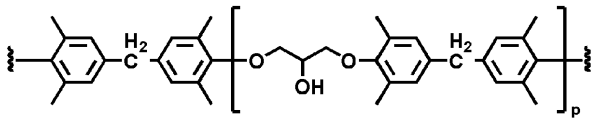
[0096] [화학식 10]



[0097] ... (7)

[0098] 이상의 점을 종합하면, 식 (1) 중의 X 는, 하기 식 (8) 에 나타내는 바와 같이, 테트라메틸비스페놀 F (4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페놀)) 에서 유래하는 골격을 갖는 것이 가장 바람직하다.

[0099] [화학식 11]



[0100] ... (8)

[0101] 또한, 변성 에폭시 수지는, 원료로서 내분비 교란 물질인 비스페놀 A 를 사용하지 않고 제조된 것인 것이 바람직하고, 즉, R^1 이 이소프로필리덴기가 아니고, 또한 그 이소프로필리덴기에 결합하는 벤젠 고리의 R^2 가 전부 수소 원자가 아닌 것이 바람직하다. 단, 후술하는 바와 같이, 제조상의 이유에서, 반응계에 미량의 비스페놀 A 가 혼입될 우려가 있다. 따라서,「R^1 이 이소프로필리덴기가 아니고, 또한 그 이소프로필리덴기에 결합하는 벤젠 고리의 R^2 가 전부 수소 원자가 아니다」라는 것은, 비스페놀 A 에서 유래하는 기를 실질적으로 포함하지 않는 (변성 에폭시 수지 전체 중량에 대하여 50,000 ppm 이하) 것을 의미하는 것으로서, R^1 이 이소프로필리덴기이고, 또한 그 이소프로필리덴기에 결합하는 벤젠 고리의 R^2 가 전부 수소 원자인 양태를 일절 포함하지 않는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0102] [식 (1) 중의 Y]

[0103] 상기 식 (1) 중의 Y 를 나타내는 상기 식 (3) 에 있어서, R^3 은, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 40 의 탄화수소기이고 ; R^4 는, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 40 의 탄화수소기이고 ; q 는, 반복 단위수의 평균값으로서, 1 ~ 50 의 수이다.

[0104] R^3 의 탄화수소기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 직사슬 또는 분기를 갖는 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 직사슬 또는 분기를 갖는 지방족 탄화수소기, 또는 지환식 탄화수소기이다. R^3 의 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상이고, 보다 바람직하게는 3 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 이상이고, 특히 바람직하게는 6 이상이며, 또, 바람직하게는 35 이하이고, 보다 바람직하게는 25 이하이고, 더욱 바람직하게는 20 이하이고, 특히 바람직하게는 15 이하이다.

[0105] R^4 의 탄화수소기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 직사슬 또는 분기를 갖는 지방족 탄화수소기, 지환

식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 방향족 탄화수소기, 또는 직사슬의 지방족 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 방향족 탄화수소기이다. R^4 의 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상이고, 보다 바람직하게는 3 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 이상이고, 특히 바람직하게는 6 이상이며, 또, 바람직하게는 35 이하이고, 보다 바람직하게는 25 이하이고, 더욱 바람직하게는 20 이하이고, 특히 바람직하게는 15 이하이다.

[0106] 본 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지는, 상기 변성 에폭시 수지를 구성하는 구조 단위 (X) 및 구조 단위 (Y) 를 특정한 비율로 조정할 수 있다.

[0107] 변성 에폭시 수지 중의 구조 단위 (X) 의 비율은, 하기 식 (I) 로 나타낸다.

[0108] 구조 단위 (X) 의 비율 (중량%) = (구조 단위 (X) 의 중량) × 100) ÷ 변성 에폭시 수지의 중량 … (I)

[0109] 또한, 구조 단위 (X) 의 비율은, 변성 에폭시 수지의 제조자라면, 에폭시 화합물 (A) 와 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 제조시의 주입 중량비로부터 산출할 수 있다. 변성 에폭시 수지의 사용자라면, 필요에 따라 변성 에폭시 수지의 분해 반응을 실시하고, 핵 자기 공명 장치, 질량 분석 장치 및 크로마토그래프로 정성 분석 및 정량 분석을 실시하고, 구성 성분의 중량비를 분석함으로써, 산출할 수 있다.

[0110] 구조 단위 (X) 의 비율은, 0 중량% 초과이지만, 하한값은 1 중량% 이상이 바람직하고, 3 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 중량% 이상이 더욱 바람직하고, 10 중량% 이상이 특히 바람직하다. 구조 단위 (X) 의 비율이 상기 하한값 이상이면, 변성 에폭시 수지를 제조할 때, 구조 단위 (X) 에 대하여 구조 단위 (Y) 의 비율이 지나치게 많지 않아, 균일한 반응을 실시하기 쉽고, 제조 안정성이 우수한 경향이 있다.

[0111] 구조 단위 (X) 의 비율의 상한값은, 80 중량% 이하인 것이 바람직하고, 70 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 60 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 40 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 구조 단위 (X) 의 비율이 상기 상한값 이하이면, 변성 에폭시 수지의 특성에 구조 단위 (X) 의 특성이 과잉으로 반영되지 않고, 적당한 유연성을 확보할 수 있다.

[0112] 변성 에폭시 수지 중의 구조 단위 (Y) 의 비율은, 하기 식 (II) 로 나타낸다.

[0113] 구조 단위 (Y) 의 비율 (중량%) = (구조 단위 (Y) 의 중량) × 100) ÷ 변성 에폭시 수지의 중량 … (II)

[0114] 또한, 구조 단위 (Y) 의 비율은, 변성 에폭시 수지의 제조자라면, 에폭시 화합물 (A) 와 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 제조시의 주입 중량비로부터 산출할 수 있다. 변성 에폭시 수지의 사용자라면, 필요에 따라 변성 에폭시 수지의 분해 반응을 실시하고, 핵 자기 공명 장치, 질량 분석 장치 및 크로마토그래프로 정성 분석 및 정량 분석을 실시하고, 구성 성분의 중량비를 분석함으로써, 산출할 수 있다.

[0115] 구조 단위 (Y) 의 비율은, 100 중량% 미만이지만, 상한값은 99 중량% 이하가 바람직하고, 97 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 95 중량% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (Y) 의 비율이 상기 상한값 이하이면, 변성 에폭시 수지를 제조할 때, 구조 단위 (Y) 에 대하여 구조 단위 (X) 의 비율이 지나치게 적지 않아, 균일한 반응을 실시하기 쉽고, 제조 안정성이 우수한 경향이 있다.

[0116] 구조 단위 (Y) 의 비율의 하한값은, 20 중량% 이상인 것이 바람직하고, 30 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60 중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 구조 단위 (Y) 의 비율이 상기 하한값 이상이면, 변성 에폭시 수지의 특성에 구조 단위 (X) 의 특성이 과잉으로 반영되지 않고, 적당한 유연성을 확보할 수 있다.

[0117] [변성 에폭시 수지의 물성 · 특성]

[0118] 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량의 하한값은, 500 g/eq 이상이고, 바람직하게는 750 g/eq 이상이고, 보다 바람직하게는 1,000 g/eq 이상이고, 더욱 바람직하게는 1,500 g/eq 이상이고, 특히 바람직하게는 2,000 g/eq 이상이다.

[0119] 에폭시 당량이 상기 하한값 이상임으로써, 변성 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg) 를 향상시킬 수 있고, 고형 수지로서 보존하는 경우에는, 혹서 환경에 있어서 수지끼리가 융착되는 (이후, 블로킹이라고도 칭한다) 것을 억제할 수 있다. 또, 에폭시 당량이 상기 하한값 이상임으로써, 변성 에폭시 수지를 경화시켜 얻어지는 경화물 및 경화 도막 (이후, 경화물 및/또는 경화 도막을 간단히 경화물이라고 칭하는 경우가 있다) 의 유리 전이 온도 (Tg) 를 향상시킬 수도 있다.

[0120] 한편, 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량의 상한값은, 10,000 g/eq 이하이고, 바람직하게는 8,000 g/eq 이하이고, 보다 바람직하게는 6,000 g/eq 이하이고, 더욱 바람직하게는 4,000 g/eq 이하이다.

[0121] 에폭시 당량이 상기 상한값 이하임으로써, 용제에 용해시킬 때에 충분한 용해 속도를 확보할 수 있고, 용해 후의 수지 용액 점도의 상승도 억제할 수 있기 때문에, 용액의 고형분 농도를 증대시킬 수 있다. 그 때문에, 변성 에폭시 수지의 생산 효율이나, 그 변성 에폭시 수지를 함유하는 도료를 도포할 때의 효율도 높일 수 있다. 또, 고형 수지로서 취급하는 경우에는, 연화점이 지나치게 높아지는 것을 억제할 수 있다. 그 때문에, 연화점이 지나치게 높음으로써 발생하는 문제, 구체적으로는, 용융 혼련시킬 때의 온도를 높일 필요가 생겨, 예를 들어 잠재 경화제와 혼련하는 경우에 선택할 수 있는 잠재 경화제종이 적어지는 것과 같은 문제를 회피할 수 있다. 추가로, 에폭시 당량이 상기 상한값 이하이면, 가열 경화시킬 때에, 수지의 용융 점도도 지나치게 높아지지 않기 때문에, 변성 에폭시 수지를 경화시켜 얻어지는 경화 도막의 면 정밀도를 향상시킬 수도 있다.

[0122] 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 이후에 언급하는 실시예의 항에 기재된 방법으로 측정된다.

[0123] 변성 에폭시 수지의 중간점 유리 전이 온도 (Tmg) 의 하한값은, 40 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 50 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 55 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60 ℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 중간점 유리 전이 온도 (Tmg) 가 상기 하한값 이상이면, 실용에 견디는 내블로킹성을 확보할 수 있어, 작업성이 향상되기 때문이다. 또한, 변성 에폭시 수지를 포함하는 경화 도막이 열수와 접촉하였을 때에 이상이 발생하기 어려워진다. 변성 에폭시 수지의 중간점 유리 전이 온도 (Tmg) 의 상한값은, 150 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 120 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 100 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 75 ℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. 중간점 유리 전이 온도 (Tmg) 가 상기 상한값 이하이면, 용융 점도가 지나치게 높아지는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 변성 에폭시 수지를 타성분과 혼련할 때의 온도를 비교적 저온으로 할 수 있어, 수지 조성물 제조에 있어서의 프로세스 통과성을 개선할 수 있다.

[0124] 변성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 의 하한값은, 1,500 이상인 것이 바람직하고, 3,000 이상이 보다 바람직하고, 5,000 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10,000 이상인 것이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량이 상기 하한값 이상임으로써, 유리 전이 온도 (Tg) 가 향상되어, 블로킹을 억제할 수 있다. 변성 에폭시 수지는, 중량 평균 분자량이 지나치게 작으면, 가교점 사이가 좁아지기 때문에, 경화에 의해 얻어지는 경화물이 취화되고 ; 경화 도막의 기계 물성이 저하되는 ; 것과 같은 문제가 발생하는 경우가 있다. 또, 변성 에폭시 수지는, 중량 평균 분자량이 지나치게 작으면, 변성 에폭시 수지를 구성하는 구조 단위 (X) 및 구조 단위 (Y) 에 따라서는, 제조시의 미반응의 잔존 성분이 많아지는 경향이 있고, 유리 전이 온도 (Tg) 로부터 예상되는 것보다도 강한 블로킹이 발생하고 ; 베이킹시에 미반응 성분이 휘발되고 ; 용제 용해시에 용제종에 따라서는 상용되지 않고 분리되는 ; 것과 같은 문제가 발생하는 경우도 있다. 이에 대하여, 변성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량이 상기 하한값 이상이면, 이와 같은 문제의 발생을 회피할 수 있다.

[0125] 한편, 변성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 의 상한값은, 50,000 이하이고, 45,000 이하인 것이 바람직하고, 40,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 20,000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 변성 에폭시 수지는, 중량 평균 분자량이 지나치게 크면, 연화점이 높아져, 용융 혼련시에 용융 온도를 높게 해야만 하거나, 용융 점도가 높기 때문에 경화 도막의 면 정밀도가 저해되거나 하는 경우가 있다. 또, 변성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량이 지나치게 크면, 그 변성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물을 경화시킬 때에, 경화제와 변성 에폭시 수지로 이루어지는 네트워크의 형성이 원활하게 진행되지 않아, 형성되는 도막의 기계 물성이 저하되거나, 내용제성이 떨어지거나 하는 경우가 있다. 이에 대하여, 변성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량이 상기 상한값 이하이면, 이와 같은 문제의 발생을 회피할 수 있다.

[0126] 변성 에폭시 수지의 분자량 분포 (= 중량 평균 분자량 (Mw)/수평균 분자량 (Mn)) 의 하한값은, 1.5 이상인 것이 바람직하고, 2.0 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.5 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3.0 이상인 것이 특히 바람직하다. 한편, 분자량 분포 (Mw/Mn) 의 상한값은, 20.0 이하인 것이 바람직하고, 10.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 8.0 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5.0 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0127] 분자량 분포의 값을 상기 범위 내로 조정함으로써, 양호한 재현성으로 변성 에폭시 수지를 합성할 수 있다. 또, 용제에 용해시킬 때에는, 비교적 저분자량의 성분부터 용제에 용해되어 가는 점에서, 용제와 변성 에폭시 수지의 극성이나 점도차를 완화시켜 감으로써, 효율적으로 용제 용해가 진행되게 된다. 동일하게 용융 혼련하는 경우, 비교적 저분자량의 성분부터 용융 혼련되어 가는 점에서, 용융 혼련하는 경화제나 다른 에폭시 수지와의 점도차나 극성차를 완화시켜 감으로써, 효율적으로 용융 혼련할 수 있다.

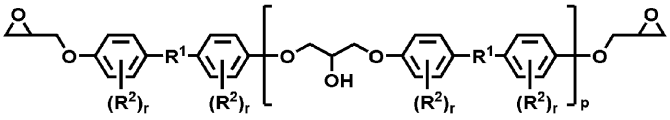
[0128] 또한, 에폭시 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 수평균 분자량 (Mn) 은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피법 (GPC 법) 에 의해 측정할 수 있다. 보다 상세한 방법의 예에 대해서는, 이후에 언급하는 실시예의 항에 있어서 설명한다.

[0129] 비스페놀 A 는 검출 한계 이하인 것이 가장 바람직하다. 단, 변성 에폭시 수지 중에는, 원료인 에폭시 화합물 (A) 및 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 제조시, 그리고 변성 에폭시 수지의 제조시에, 제조상의 이유로 의도치 않게 비스페놀 A 가 혼입될 우려가 있다. 그리고, 그 결과, 변성 에폭시 수지 중에 비스페놀 A 유래의 구조가 유입될 우려가 있다. 본 실시형태에 있어서는, 변성 에폭시 중에 비스페놀 A 를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 즉, 비스페놀 A 는 변성 에폭시 수지의 전체 중량에 대하여 50,000 ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0130] 〔변성 에폭시 수지의 제조 방법〕

[0131] 본 발명의 제 2 실시형태인 변성 에폭시 수지의 제조 방법은, 하기 식 (4) 로 나타내는 에폭시 화합물 (A) 와 하기 식 (5) 로 나타내는 산 말단 폴리에스테르 (B) 를 반응시키는 반응 공정을 포함한다. 반응 공정에서는, 하기 식 (4) 로 나타내는 에폭시 화합물 (A) 와 하기 식 (5) 로 나타내는 산 말단 폴리에스테르 (B) 를, 촉매 공존하에 있어서, 바람직한 주입비하 반응시키는 것이 바람직하다. 또, 본 실시형태에 관련된 제조 방법에 의해 제조되는 변성 에폭시 수지는, 바람직하게는 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지이다.

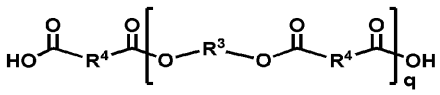
[0132] [화학식 12]

[0133] 

... (4)

[0134] 상기 식 (4) 중, p, r, R^1 및 R^2 는, 각각 상기 식 (2) 중의 p, r, R^1 및 R^2 와 동일한 의미이다.

[0135] [화학식 13]

[0136] 

... (5)

[0137] 상기 식 (5) 중, R^3, R^4 및 q 는, 각각 상기 식 (3) 중의 R^3, R^4 및 q 와 동일한 의미이다.

[0138] [에폭시 화합물 (A)]

[0139] 상기 식 (4) 로 나타내는 에폭시 화합물 (A) 는, 비스페놀류 또는 비페놀류의 벤젠 고리에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 치환되고, 분자 내에 2 개의 글리시딜에테르기를 갖는 물질이다. 에폭시 화합물 (A) 로는, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 비스페놀 E 디글리시딜에테르, 비스페놀 Z 디글리시딜에테르, 비스페놀 AP 디글리시딜에테르, 비스페놀아세토페논디글리시딜에테르, 비스페놀트리메틸시클로헥산디글리시딜에테르, 비스페놀플루오렌디글리시딜에테르 등의 비스페놀계 디글리시딜에테르류의 벤젠 고리에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기로 치환된 화합물 ; 비페놀디글리시딜에테르의 벤젠 고리에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기로 치환된 화합물이 예시된다.

[0140] 에폭시 화합물 (A) 로는 식 (4) 의 조건에 합치하면 특별히 한정되지 않지만, 벤젠 고리의 수소 원자가, 작은 알킬기로 치환되고, 또한 벤젠 고리끼리의 가교 부위가 작은 구조인 쪽이 분자 간의 스태킹이 양호해지고, 경화물의 점충격 강도나 내커핑성이 향상된다. 구체적으로는 디메틸비스페놀 A 형 에폭시 수지 (비스페놀 C 형 에폭시 수지라고도 칭해진다), 테트라메틸비스페놀 A 형 에폭시 수지, 디메틸비스페놀 F 형 에폭시 수지, 테트라메틸비스페놀 F 형 에폭시 수지, 디메틸비페놀형 에폭시 수지, 테트라메틸비페놀형 에폭시 수지가 바람직하다. 입수성의 관점에서, 디메틸비스페놀 A 형 에폭시 수지, 테트라메틸비스페놀 A 형 에폭시 수지, 테트라메틸비스페놀 F 형 에폭시 수지, 테트라메틸비페놀형 에폭시 수지가 보다 바람직하고, 테트라메틸비스페

놀 F 형 에폭시 수지를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 알킬벤젠 유래의 적당히 펼쳐진 평면 구조와, 그 가교부의 적당한 유연성이, 경화 도막으로 하였을 때의 내점충격성이나 내커핑성을 향상시키기 때문이다.

[0141] 이상에 예시한 에폭시 화합물 (A) 는 1 종만이어도 되고 복수 종을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수도 있으며, 목적으로 하는 변성 에폭시 수지 또는 그 경화물의 유리 전이 온도 (Tg), 연화점, 점충격 강도, 내커핑성, 내굴곡성 등의 요구 성능과, 용도에 따른 요구 성능을 감안하여 설정하면 된다.

[0142] [산 말단 폴리에스테르 (B)]

[0143] 상기 식 (8) 로 나타내는 산 말단 폴리에스테르 (B) 는, 2 가 카르복실산과 2 가 알코올의 중축합에 의해 제조되는 카르복실산 말단의 폴리에스테르 수지이다. 상기 서술한 바와 같이, 본 실시형태에 있어서, 화합물의 「2 관능」및「2 가」란, 실질적으로 2 관능인 것을 가리키며, 변성 에폭시 수지 제조시에 겔화를 유발하지 않을 정도, 즉 5 중량% 이하이면 3 관능 이상의 화합물을 포함하고 있어도 된다.

[0144] 상기 서술한 식 (3) 에 있어서의 R^3 은, 산 말단 폴리에스테르 (B) 에 있어서, 후술하는 2 가 알코올에서 유래하는 반복 구성 단위에 해당하고, R^4 는, 산 말단 폴리에스테르 (B) 에 있어서, 후술하는 2 가 카르복실산에서 유래하는 반복 단위에 해당하는 것이며, 상기 서술한 식 (3) 에 있어서, R^3, R^4 는 각각의 반복 단위의 유래가 되는 화합물에 대한 화합물 단위라고도 부르는 경우도 있다.

[0145] 또한, 2 가 카르복실산은, 통상적으로, 유리산의 형태로 사용되지만, 이들 2 가 카르복실산의 탄소수 1 ~ 4 정도의 알킬에스테르, 및 할로겐화물, 알칼리 금속 염 등의 유도체로서도 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 이들 2 가 카르복실산과 그 유도체를 합쳐서「2 가 카르복실산 성분」이라고 칭한다.

[0146] 그 2 가 카르복실산으로는 특별히 한정되지 않지만, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산의 이성체 (구체적으로는 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,5-, 2,6-, 2,7-, 2,8-), 푸란디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산류 ; 숙신산, 세바크산, 이소데실숙신산, 도데세닐숙신산, 말레산, 아디프산, 말론산, 글루타르산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 운데칸이산, 도데칸이산, 브라실산, 테트라데칸이산, 펜타데칸이산, 탭신산, 헵타데칸이산, 디프로필말론산, 3-에틸-3-메틸글루타르산, 3,3-테트라메틸렌글루타르산, 다이머산, 수소 첨가 다이머산 등의 지방족 디카르복실산류 ; 1,1-시클로프로판디카르복실산, 1,2-시클로프로판디카르복실산, 1,1-시클로부탄디카르복실산, 1,2-시클로부탄디카르복실산, 1,2-시클로펜탄디카르복실산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 데카하이드로-1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,3-노르보르난디카르복실산, 1,3-아다만탄디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산류 ; 등을 들 수 있다. 2 가 카르복실산은, 이것들 중, 테레프탈산 및 이소프탈산에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0147] 3 가 이상의 카르복실산 성분으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 1,2,4-시클로헥산트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,2,7,8-옥탄테트라카르복실산, 및 이것들의 유도체를 들 수 있다.

[0148] 이들 다가 카르복실산은 단독으로 사용해도 되고, 복수 종을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다. 2 가 카르복실산 성분으로서 3 가 이상의 카르복실산 성분을 사용하면, 에폭시 화합물 (A) 와의 반응시에 겔을 생성시켜 제조에 문제를 발생시키거나, 분자량 분포가 과도하게 넓어져, 도막으로 하였을 때에 물성의 편차를 발생시키거나 할 우려가 있기 때문에, 2 가 카르복실산 성분만을 사용하는 것이 바람직하지만, 상기 문제가 발생하지 않는 범위이면, 3 가 이상의 카르복실산 성분을 포함해도 된다.

[0149] 그 2 가 알코올로는 특별히 한정되지 않지만, 이하와 같은 것을 사용할 수 있다. 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 폴리테트라메틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 폴리펜타메틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 폴리헥사메틸렌글리콜, 1,7-헵탄디올, 폴리헵타메틸렌글리콜, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올 등의 사슬형 구조만으로 이루어지는 디올류나, 다이머 디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 이소소르바이드, 안하이드로에리트리톨 등의 지환 구조를 갖는 디올류 등을 들 수 있다. 2 가 알코올은, 이것들 중, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 및 1,4-시클로헥산디메탄올에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0150] 3 가 이상의 알코올로는 특별히 한정되지 않지만 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 자일리톨, 수크로오스, 글루코오스 등을 들 수 있다.

[0151] 이들 다가 알코올은 단독으로 사용해도 되고, 복수 종을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다. 2 가 알코올로서 3 가 이상의 알코올을 사용하면, 에폭시 화합물 (A) 와의 반응시에 겔을 생성시켜 제조에 문제를 발생시키거나, 분자량 분포가 과도하게 넓어져, 도막으로 하였을 때에 물성의 편차를 발생시키거나 할 우려가 있기 때문에, 2 가 알코올만을 사용하는 것이 바람직하지만, 상기 문제가 발생하지 않는 범위에서, 3 가 이상의 알코올을 사용해도 된다.

[0152] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 2 가 카르복실산 성분 및 2 가 알코올 성분 등을 포함하는 단량체 혼합물을 반응 용기에 투입하고, 가열 승온시켜, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응을 실시하고, 반응으로 생생된 물 또는 2 가 알코올 성분을 제거한다. 그 후 계속해서 중축합 반응을 실시하는데, 이 때 반응 장치 내를 서서히 감압시켜, 150 mmHg (20 ㎪) 이하, 바람직하게는 15 mmHg (2 ㎪) 이하의 진공하에서 2 가 알코올 성분을 유출 제거시키면서 중축합을 실시한다.

[0153] 에스테르화 반응, 에스테르 교환 반응, 중축합 반응시에 사용하는 촉매로는, 티탄계 촉매, 아세트산칼슘, 아세트산칼슘 수화물, 디부틸주석옥사이드, 아세트산주석, 이황화주석, 산화주석, 2-에틸헥산주석 등의 주석계 촉매, 아세트산아연, 삼산화안티몬, 이산화게르마늄 등을 들 수 있다. 이것들 중, 촉매로는, 반응성이 양호한 점에서 티탄계 촉매가 바람직하다.

[0154] 티탄계 촉매로는, 예를 들어 알콕시기를 갖는 티탄알콕시드 화합물, 카르복실산티탄 화합물, 카르복실산티타닐, 카르복실산티타닐염, 티탄킬레이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0155] 알콕시기를 갖는 티탄알콕시드 화합물로는, 예를 들어 테트라메톡시티탄, 테트라에톡시티탄, 테트라프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄, 테트라펜톡시티탄, 테트라옥톡시티탄 등을 들 수 있다.

[0156] 카르복실산티탄 화합물로는, 예를 들어 포름산티탄, 아세트산티탄, 프로피온산티탄, 옥탄산티탄, 옥살산티탄, 숙신산티탄, 말레산티탄, 아디프산티탄, 세바크산티탄, 헥산트리카르복실산티탄, 이소옥탄트리카르복실산티탄, 옥탄테트라카르복실산티탄, 데칸테트라카르복실산탄, 벤조산티탄, 프탈산티탄, 테레프탈산티탄, 이소프탈산티탄, 1,3-나프탈렌디카르복실산티탄, 4,4-비페닐디카르복실산티탄, 2,5-톨루엔디카르복실산티탄, 안트라센디카르복실산티탄, 트리멜리트산티탄, 2,4,6-나프탈렌트리카르복실산티탄, 피로멜리트산티탄, 2,3,4,6-나프탈렌테트라카르복실산티탄 등을 들 수 있다.

[0157] 이들 티탄계 촉매 중, 테트라부톡시티탄이 바람직하다.

[0158] 티탄계 촉매는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0159] 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응, 및 중축합 반응의 반응 온도는, 150 ~ 300 ℃ 인 것이 바람직하다. 반응 온도가 150 ℃ 이상이면 생산성이 양호해지는 경향이 있고, 300 ℃ 이하이면 얻어지는 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 분해를 억제할 수 있다. 반응 온도의 하한값은 180 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 상한값은 280 ℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0160] 촉매의 사용량은, 2 가 카르복실산 성분과 2 가 알코올 성분의 합계 중량에 대하여 10 ppm ~ 10000 ppm 인 것이 중합 반응성 확보의 관점에서 바람직하다.

[0161] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 의 하한값은, 1,000 이상인 것이 바람직하고, 1,500 이상인 것이 보다 바람직하고, 2,000 이상인 것이 특히 바람직하다. 한편, 중량 평균 분자량 (Mw) 의 상한값은, 10,000 이하인 것이 바람직하고, 9,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 8,000 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 상한값과 하한값을 만족함으로써, 변성 에폭시 수지 중에서 차지하는 구조 단위 (Y) 를 바람직한 범위로 조정할 수 있으며, 그 결과, 유리 전이 온도 (Tg) 를 바람직한 범위로 조정할 수 있고, 또한 기계 물성이 우수한 경화물이나 경화 도막을 얻을 수 있다.

[0162] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 분자량 분포 (= 중량 평균 분자량 (Mw)/수평균 분자량 (Mn)) 는 1.1 이상인 것이 바람직하고, 1.2 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.3 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.0 이상인 것이 원료 입수의 관점에서 특히 바람직하다. 또, 분자량 분포 (Mw/Mn) 는 10.0 이하인 것이 바람직하고, 5.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 4.3 이하인 것이, 설계대로의 3 차원 네트워크 구조를 형성하여 도막의 기계 물성을 양호하게 하는 점에서 특히 바람직하다.

[0163] 또한, 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 수평균 분자량 (Mn) 은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피법 (GPC 법) 에 의해 측정할 수 있다. GPC 법에서는, 표준 폴리머로서, 폴리스티렌을 사용한다.

구체적인 측정 방법은 이후에 언급하는 실시예의 항에 기재된 바와 같다.

[0164] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는 특별히 한정되지 않지만, Tg 는 0 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 5 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 ℃ 이상인 것이 내열성의 관점에서 특히 바람직하다. 또, Tg 는 100 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 95 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 90 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 80 ℃ 이하인 것이 합성상의 핸들링의 관점에서 특히 바람직하다.

[0165] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 수산기가는 특별히 한정되지 않지만, 수산기가는 0.001 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 0.005 mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.01 mgKOH/g 이상인 것이 원료 입수성의 관점에서 특히 바람직하다. 또, 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 수산기가는 60 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 50 mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 mgKOH/g 이하인 것이, 에폭시 화합물 (A) 와의 중합 반응이 원활하게 진행되는 관점에서 특히 바람직하다.

[0166] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 산가는 10 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 산가는 100 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 90 mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 mgKOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 산가를 상기 범위로 조정함으로써, 변성 에폭시 수지 중에서 차지하는 에폭시 화합물 (A) 의 비율을 조정하여, 얻어지는 경화물이나 경화 도막에 우수한 기계 물성을 부여할 수 있다.

[0167] 또한, 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 유리 전이 온도 (Tg), 수산기가, 산가의 구체적인 측정 방법은 이후에 언급하는 실시예의 항에 기재된 바와 같다.

[0168] 산 말단 폴리에스테르 (B) 는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 가 카르복실산 성분 및/또는 2 가 알코올의 종류가 상이한 복수 종의 산 말단 폴리에스테르 (B) 또는 물성이 상이한 복수 종의 산 말단 폴리에스테르 (B) 를 임의의 조합 및 비율로 사용할 수도 있다.

[0169] [촉매 (C)]

[0170] 반응 공정에는, 촉매 (C) 를 사용해도 된다. 촉매 (C) 로는, 통상적으로, 에폭시 수지의 제법에 있어서의 어드밴스법의 촉매로서 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0171] 촉매 (C) 로는, 예를 들어, 알칼리 금속 화합물, 유기 인 화합물, 제 3 급 아민, 제 4 급 암모늄염, 고리형 아민류, 이미다졸류 등을 들 수 있다.

[0172] 알칼리 금속 화합물의 구체예로는, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물 ; 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 염화나트륨, 염화리튬, 염화칼륨 등의 알칼리 금속염 ; 나트륨메톡시드, 나트륨에톡시드 등의 알칼리 금속 알콕시드 ; 알칼리 금속 페녹시드, 수소화나트륨, 수소화리튬 등의 알칼리 금속의 수소화물 ; 아세트산나트륨, 스테아르산나트륨 등의 유기산의 알칼리 금속염 ; 등을 들 수 있다.

[0173] 유기 인 화합물의 구체예로는, 트리페닐포스핀, 트리-o-톨릴포스핀, 트리-m-톨릴포스핀, 트리-p-톨릴포스핀, 트리-2,4-자일릴포스핀, 트리-2,5-자일릴포스핀, 트리-3,5-자일릴포스핀, 트리스(p-tert-부틸페닐)포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀, 트리스(p-tert-부톡시페닐)포스핀, 트리(p-n-옥틸페닐)포스핀, 트리(p-n-노닐페닐)포스핀, 트리알릴포스핀, 트리부틸포스핀, 트리메틸포스핀, 트리벤질포스핀, 트리이소부틸포스핀, 트리-tert-부틸포스핀, 트리-n-옥틸포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 트리-n-프로필포스핀, 디-t-부틸메틸포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 시클로헥실디-tert-부틸포스핀, 디에틸페닐포스핀, 디-n-부틸페닐포스핀, 디-tert-부틸페닐포스핀, 메틸디페닐포스핀, 에틸디페닐포스핀, 디페닐프로필포스핀, 이소프로필 디페닐포스핀, 시클로헥실디페닐포스핀, 테트라메틸포스포늄브로마이드, 테트라메틸포스포늄아이오다이드, 테트라메틸포스포늄하이드로옥사이드, 트리메틸시클로헥실포스포늄클로라이드, 트리메틸시클로헥실포스포늄브로마이드, 트리메틸벤질포스포늄클로라이드, 트리메틸벤질포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드, 트리페닐메틸포스포늄브로마이드, 트리페닐메틸포스포늄아이오다이드, 트리페닐에틸포스포늄클로라이드, 트리페닐에틸포스포늄브로마이드, 트리페닐에틸포스포늄아이오다이드, 트리페닐벤질포스포늄클로라이드, 트리페닐벤질포스포늄브로마이드 등을 들 수 있다.

[0174] 제 3 급 아민류의 구체예로는, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸벤질아민 등을 들 수 있다.

[0175] 제 4 급 암모늄염의 구체예로는, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드, 트리에틸메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄아이오다이드, 테트라프로필암모늄브로마이드, 테트라프로필암모늄하이드로옥사이드, 테트라부

틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄아이오다이드, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 벤질트리메틸암모늄브로마이드, 벤질트리메틸암모늄하이드로옥사이드, 벤질트리부틸암모늄클로라이드, 페닐트리메틸암모늄클로라이드 등을 들 수 있다.

[0176] 고리형 아민류의 구체예로는, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)-7-운데센, 1,5-디아자비시클로(4,3,0)-5-노넨 등을 들 수 있다.

[0177] 이미다졸류의 구체예로는, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 등을 들 수 있다.

[0178] 이것들 중, 촉매 (C) 는, 반응 온도 이상의 비점을 갖는 3 급 아민을 사용하는 것이, 분자량 분포를 좁게 제조할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0179] 이상에 예시한 촉매 (C) 는 1 종만으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

[0180] 촉매 (C) 를 사용하는 경우, 그 사용량은, 통상적으로 에폭시 화합물 (A) 의 사용량에 대하여 10000 중량ppm 이하, 예를 들어 10 ~ 5000 중량ppm 으로 하는 것이 바람직하다.

[0181] [반응 용매 (D)]

[0182] 반응 공정에 있어서는, 반응 용매 (D) 를 사용해도 된다. 이 반응 용매 (D) 로는, 원료를 용해시키는 것이면, 어떠한 것이어도 되지만, 통상적으로는 유기 용매이다.

[0183] 유기 용매로는 예를 들어, 방향족계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 글리콜에테르계 용매 등을 들 수 있다.

[0184] 방향족계 용매의 구체예로는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다.

[0185] 케톤계 용매의 구체예로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 2-헵타논, 4-헵타논, 2-옥타논, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 아세틸아세톤 등을 들 수 있다.

[0186] 아미드계 용매의 구체예로는, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0187] 글리콜에테르계 용매의 구체예로는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다.

[0188] 이상에 예시한 반응 용매 (D) 는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

[0189] 또한, 반응 도중에 고점성 생성물이 생성되었을 때에는 반응 용매 (D) 를 추가로 첨가하여 반응을 계속할 수도 있다.

[0190] [반응 조건]

[0191] 에폭시 화합물 (A) 와 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 반응은, 상압, 가압, 감압 어느 조건에서 실시할 수도 있다.

[0192] 반응 온도는, 통상적으로 60 ~ 240 ℃, 바람직하게는 80 ~ 220 ℃, 보다 바람직하게는 100 ~ 200 ℃ 이다. 반응 온도가 상기 하한값 이상이면 반응을 진행시키기 쉽기 때문에 바람직하다. 또, 반응 온도가 상기 상한값 이하이면 부반응이 진행되기 어려워, 고순도의 변성 에폭시 수지를 얻는 관점에서 바람직하다.

[0193] 반응 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 0.5 ~ 24 시간이고, 바람직하게는 1 ~ 22 시간이고, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 20 시간이다. 반응 시간이 상기 상한값 이하이면, 생산 효율 향상의 점에서 바람직하고, 상기 하한값 이상이면, 미반응 성분을 삭감할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0194] [희석 용제 (E)]

[0195] 반응 공정에 있어서는, 고형분 농도를 조정하기 위해, 반응 종료 후에 변성 에폭시 수지에 희석 용제 (E) 를 첨가해도 된다. 그 희석 용제 (E) 로는, 변성 에폭시 수지를 용해시키는 것이면, 어떠한 것이어도 되지만, 통상적으로는 유기 용제이다. 유기 용제의 구체예로는 전술한 반응 용매 (D) 로서 예시한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0196] 또한, 본 실시형태에 있어서,「용매」와「용제」라는 말은, 반응시에 사용하는 것을「용매」, 반응 종료 후에 사용하는 것을「용제」로서 사용하는 것으로 하는데, 동종의 것을 사용해도 되고, 이종의 것을 사용해도 된다.

[0197] 〔경화성 수지 조성물〕

[0198] 본 발명의 제 3 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물은, 적어도 전술한 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지와 경화제를 포함하는 것이다. 또, 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지 이외의 에폭시 화합물 (이후, 다른 에폭시 화합물이라고도 칭한다), 경화 촉진제, 그 밖의 성분 등을 적절히 배합할 수 있다.

[0199] [경화제]

[0200] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에 사용하는 경화제는, 에폭시 수지의 에폭시기 간의 가교 반응 및/또는 사슬 길이 연장 반응에 기여하는 물질이다. 또한, 본 명세서에 있어서는, 통상적으로「경화 촉진제」라고 불리는 것이어도, 에폭시 수지의 에폭시기 간의 가교 반응 및/또는 사슬 길이 연장 반응에 기여하는 물질이면, 경화제로 간주하는 것으로 한다.

[0201] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에 있어서, 경화제로는 다관능 페놀류, 폴리이소시아네이트계 화합물, 아민계 화합물, 산 무수물계 화합물, 산 말단 폴리에스테르 수지, 이미다졸계 화합물, 아미드계 화합물, 카티온 중합 개시제, 유기 포스핀류, 포스포늄염, 및 테트라페닐보론염으로 이루어지는 군 중 적어도 1 개를 사용하는 것이 바람직하다.

[0202] 다관능 페놀류의 예로는, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비스페놀 B, 비스페놀 AD, 비스페놀 Z, 테트라브로모비스페놀 A 등의 비스페놀류 ; 4,4'-비페놀, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀 등의 비페닐 골격 함유 비페놀류 ; 카테콜, 레조르신, 하이드로퀴논 등의 디하이드록시벤젠류 ; 디하이드록시나프탈렌류 ; 이들 화합물의 방향 고리에 결합한 수소 원자가 할로겐기, 알킬기, 아릴기, 에테르기, 에스테르기, 황, 인, 규소 등의 헤테로 원소를 포함하는 유기 치환기 등의 비방해성 치환기로 치환된 것 ; 등을 들 수 있다.

[0203] 또한, 이들 다관능 페놀류 ; 페놀, 크레졸, 알킬페놀 등의 단관능 페놀류와 알데히드류의 중축합물인 노볼락류, 레졸류 등을 들 수 있다.

[0204] 폴리이소시아네이트계 화합물의 예로는, 톨릴렌디이소시아네이트, 메틸시클로헥산디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 자일릴렌디이소시아네이트, 다이머산 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신트리이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 이들 폴리이소시아네이트계 화합물과, 아미노기, 수산기, 카르복실기, 물 등의 활성 수소 원자를 적어도 2 개 갖는 화합물의 반응에 의해 얻어지는 폴리이소시아네이트 화합물, 상기 폴리이소시아네이트 화합물의 3 ~ 5 량체 등을 들 수 있다.

[0205] 아민계 화합물의 예로는, 지방족 1 급 아민, 지방족 2 급 아민, 지방족 3 급 아민, 방향족 1 급, 방향족 2 급 아민, 방향족 3 급 아민, 고리형 아민, 구아니딘류, 우레아 유도체 등을 들 수 있다. 구체적인 아민계 화합물로는, 트리에틸렌테트라민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐에테르, 메타자일렌디아민, 디시안디아미드, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)-7-운데센, 1,5-디아자비시클로(4,3,0)-5-노넨, 디메틸우레아, 구아닐우레아 등을 들 수 있다.

[0206] 산 무수물계 화합물의 예로는, 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 말레산과 불포화 화합물의 축합물 등을 들 수 있다.

[0207] 산 말단 폴리에스테르 수지의 예로는, 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 항에서 예시된 2 가 카르복실산과 2 가 알코올을 반응시켜 얻어지는 중축합물을 들 수 있다. 경화시의 네트워크 구조 형성을 촉진시킬 수 있기 때문에 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 항에서 예시된 3 가 이상의 카르복실산 및/또는 3 가 이상의 알코올을 0 mol% 초과 포함하는 것이 바람직하다.

[0208] 이미다졸계 화합물의 예로는, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 벤즈이미다졸 등을 들 수 있다. 또한, 이미다졸계 화합물은 후술하는 경화 촉진제로서의 기능도 하지만, 본 실시형태에 있어서는 경화제로 분류하는 것으로 한다.

[0209] 아미드계 화합물의 예로는, 디시안디아미드, 디시안디아미드 유도체, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다.

[0210] 카티온 중합 개시제는, 열 또는 활성 에너지선 조사에 의해 카티온을 발생시키는 것이며, 방향족 오늄염 등을

들 수 있다. 구체적인 방향족 오늄염으로는, SbF_6^-, BF_4^-, AsF_6^-, PF_6^-, $CF_3SO_3^{2-}$, $B(C_6F_5)_4^-$ 등의 아니온 성분과 요오드, 황, 질소, 인 등의 원자를 포함하는 방향족 오늄 성분으로 이루어지는 화합물 등을 들 수 있고, 특히 디아릴요오도늄염, 트리아릴술포늄염 등이 바람직하다.

[0211] 유기 포스핀류로는, 트리부틸포스핀, 메틸디페닐포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐포스핀, 페닐포스핀 등이 예시된다.

[0212] 포스포늄염으로는, 테트라페닐포스포늄·테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄·에틸트리페닐보레이트, 테트라부틸포스포늄·테트라부틸보레이트 등이 예시된다.

[0213] 테트라페닐보론염으로는, 2-에틸-4-메틸이미다졸·테트라페닐보레이트, N-메틸모르폴린·테트라페닐보레이트 등이 예시된다.

[0214] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에 있어서의 경화제의 함유량은, 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 중량부 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5 중량부 이상이고, 더욱 바람직하게는 1 중량부 이상이며, 또, 바람직하게는 1,000 중량부 이하이고, 보다 바람직하게는 100 중량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 80 중량부 이하이고, 특히 바람직하게는 60 중량부 이하이다.

[0215] 또, 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에 다른 에폭시 화합물이 포함되는 경우, 경화제의 함유량은, 고형분으로서의 전체 에폭시 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 중량부 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5 중량부 이상이고, 더욱 바람직하게는 1 중량부 이상이며, 또, 바람직하게는 1,000 중량부 이하이고, 보다 바람직하게는 100 중량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 80 중량부 이하이고, 특히 바람직하게는 60 중량부 이하이다.

[0216] 경화제의 보다 바람직한 양은, 경화제의 종류에 따라 각각 이하에 기재하는 바와 같다.

[0217] 경화제로서 다관능 페놀류, 아민계 화합물, 산 무수물계 화합물, 또는 산 말단 폴리에스테르 수지를 사용하는 경우에는, 경화성 수지 조성물의 전체 에폭시기에 대한 경화제 중의 관능기 (다관능 페놀류의 수산기, 아민계 화합물의 아미노기, 산 무수물계 화합물의 산 무수물기, 또는 산 말단 폴리에스테르 수지의 카르복실기) 의 당량비로 0.8 ~ 1.5 의 범위가 되도록 사용하는 것이 바람직하다.

[0218] 폴리이소시아네이트계 화합물을 사용하는 경우, 경화성 수지 조성물 중의 수산기수에 대하여 폴리이소시아네이트계 화합물 중의 이소시아네이트기수가, 당량비로 1 : 0.01 ~ 1 : 1.5 의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0219] 이미다졸계 화합물을 사용하는 경우, 경화성 수지 조성물 중의 고형분으로서의 전체 에폭시 성분 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 10 중량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0220] 아미드계 화합물을 사용하는 경우, 경화성 수지 조성물 중의 고형분으로서의 전체 에폭시 성분과 아미드계 화합물의 합계 중량에 대하여 0.1 ~ 20 중량% 의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0221] 카티온 중합 개시제를 사용하는 경우, 경화성 수지 조성물 중의 고형분으로서의 전체 에폭시 성분 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 15 중량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0222] 유기 포스핀류, 포스포늄염, 또는 테트라페닐보론염을 사용하는 경우, 경화성 수지 조성물 중의 고형분으로서의 전체 에폭시 성분과 유기 포스핀류, 포스포늄염, 테트라페닐보론염의 합계 중량에 대하여 0.1 ~ 20 중량% 의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0223] 또한, 본 실시형태에 있어서,「고형분」이란 용매를 제외한 성분을 의미하며, 고체의 에폭시 수지 내지는 에폭시 화합물 뿐만 아니라, 반고형이나 점조 (粘稠) 의 액상물도 포함하는 것으로 한다. 또,「전체 에폭시 성분」이란, 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지와 다른 에폭시 화합물의 합계를 의미한다.

[0224] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에는 이상에 예시한 경화제 외에, 예를 들어, 메르캅탄계 화합물, 유기산 디하이드라지드, 할로겐화 붕소아민 착물 등도 경화제로서 사용할 수 있다.

[0225] 이들 경화제는 1 종만으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

[0226] [다른 에폭시 화합물]

[0227] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에는, 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지 이외의 에

폭시 화합물 (다른 에폭시 화합물) 을 사용할 수 있다.

[0228] 다른 에폭시 화합물로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A 형 에폭시 수지, 그 밖의 다관능 페놀형 에폭시 수지 등의 글리시딜에테르형 방향족 에폭시 수지 ; 상기 글리시딜에테르형 방향족 에폭시 수지의 방향 고리를 수소 첨가한 에폭시 수지 ; 글리시딜에스테르형 에폭시 수지 ; 글리시딜아민형 에폭시 수지 ; 선상 지방족 에폭시 수지 ; 지환식 에폭시 수지 ; 복소 고리형 에폭시 수지 등의 에폭시 화합물 ; 등을 들 수 있다. 이것들 이외에 글리시딜(메트)아크릴레이트를 포함하는 중합물 등의 글리시딜기를 갖는 수지 ; 이소시아누르산트리글리시딜 ; 등도 다른 에폭시 화합물로서 사용할 수 있다. 이상에 예시한 다른 에폭시 화합물은 1 종만으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

[0229] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물이, 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지와 다른 에폭시 화합물을 함유하는 경우, 경화성 수지 조성물 중의 고형분으로서의 전체 에폭시 성분 중의 다른 에폭시 화합물의 비율은, 바람직하게는 1 중량% 이상이고, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상이며, 한편, 바람직하게는 99 중량% 이하이고, 보다 바람직하게는 95 중량% 이하이다. 다른 에폭시 화합물의 비율이 상기 하한값 이상임으로써, 다른 에폭시 화합물을 배합하는 것에 의한 물성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 한편, 다른 에폭시 화합물의 비율이 상기 상한값 이하임으로써, 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지에 의한 충격 강도나 내굴곡성의 향상 효과를 얻을 수 있다.

[0230] [용제]

[0231] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에는, 도막 형성시 등의 취급시에, 경화성 수지 조성물의 점도를 적당히 조정하기 위해 용제를 배합하여, 희석시켜도 된다. 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에 있어서, 용제는, 경화성 수지 조성물의 성형에 있어서의 취급성, 작업성을 확보하기 위해 사용되며, 그 사용량에는 특별히 제한이 없다. 또한, 전술한 바와 같이, 본 실시형태에 있어서는「용제」라는 말과「용매」라는 말을 그 사용 형태에 따라 구별하여 사용하지만, 각각 독립적으로 동종의 것을 사용해도 되고 상이한 것을 사용해도 된다.

[0232] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물이 포함할 수 있는 용제로는, 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지의 제조에 사용하는 반응 용매 (D) 로서 예시한 유기 용매의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0233] [그 밖의 성분]

[0234] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에는, 이상에 예시한 성분 외에 그 밖의 성분을 함유할 수 있다. 그 밖의 성분으로는 예를 들어, 경화 촉진제 (단, 상기 경화제에 해당하는 것을 제외한다), 커플링제, 난연제, 산화 방지제, 광 안정제, 가소제, 반응성 희석제, 안료, 무기 충전재, 유기 충전재 등을 들 수 있다. 이상에 예시한 그 밖의 성분은 경화성 수지 조성물의 원하는 물성에 따라 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0235] [배합 성분의 확인]

[0236] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물에 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지, 그 밖의 성분이 배합되어 있는 것은, 경화성 수지 조성물의 분리 정제를 실시한 후, 핵 자기 공명 장치, 질량 분석 장치 및 크로마토그래프에서 대상 성분에 따라 선택되는 장치로 정성 분석 또는 정량 분석을 실시함으로써, 확인할 수 있다.

[0237] 〔경화물〕

[0238] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물을 경화시킴으로써, 경화물을 얻을 수 있다. 여기서 말하는「경화」란 열 및/또는 광 등에 의해 에폭시 수지를 의도적으로 경화시키는 것을 의미하는 것이다. 상기 경화의 정도는 원하는 물성, 용도 등에 따라 제어하면 된다.

[0239] 본 실시형태에 관련된 경화성 수지 조성물을 경화시켜 경화물로 할 때의 경화 방법은, 경화성 수지 조성물 중의 배합 성분이나 배합량, 배합물의 형상 등에 따라서도 상이한데, 통상적으로, 50 ~ 200 ℃ 에서 5 초 ~ 180 분의 가열 조건을 들 수 있다. 이 가열은 50 ~ 160 ℃ 에서 5 초 ~ 30 분의 1 차 가열과, 1 차 가열 온도보다 40 ~ 120 ℃ 높은 90 ~ 200 ℃ 에서 1 분 ~ 150 분의 2 차 가열의 2 단 처리로 실시하는 것이, 경화 불량

을 줄인다는 점에서 바람직하다.

[0240] 경화물을 반경화물로서 제조할 때에는, 가열 등에 의해 형상을 유지할 수 있을 정도로 경화성 수지 조성물의 경화 반응을 진행시키면 된다. 경화성 수지 조성물이 용제를 포함하고 있는 경우에는, 가열, 감압, 풍건 등의 수법으로 대부분의 용제를 제거하지만, 반경화물 중에 5 중량% 이하의 용제를 잔류시켜도 된다.

[0241] 경화물에 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지가 포함되어 있는 것은, 이 경화물의 적외 분광법에 의해, 경화물로부터 본 발명의 변성 에폭시 수지를 특정함으로써 확인할 수 있다.

[0242] 〔용도〕

[0243] 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지는, 비스페놀 A 형 에폭시 수지와는 상이한 구조를 갖고, 종래의 고분자량 비스페놀 A 형 에폭시 수지의 경화물과 동등하거나 그 이상의 밀착성, 도막 경도, 내커핑성, 내점충격성, 내굴곡성, 및 내열수성을 갖는 경화물, 경화 도막 등을 제공할 수 있다.

[0244] 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 변성 에폭시 수지, 그 변성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물, 및 그 경화성 수지 조성물의 경화물은, 전기 특성, 접착성, 내열성 등이 우수한 점에서, 주로 도료 분야, 토목 분야, 전기 분야 등의 많은 용도에서 사용할 수 있다. 그 변성 에폭시 수지는, 특히, 분체 도장용 도료 조성물, 캔용 도료 조성물 등의 도료의 바인더 ; 접착제의 바인더 ; 프리프레그의 모재 ; 적층판의 모재 ; 섬유 강화 플라스틱 (FRP) 의 모재 ; 전기 · 전자 재료 ; 등으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 그 경화물을 포함하는 도막은, 캔용 기재의 표면 상에 형성함으로써, 캔용 부재 및 이것을 사용한 캔에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0245] 실시예

[0246] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예에 있어서의 각종 제조 조건이나 평가 결과의 값은, 본 발명의 실시양태에 있어서의 상한 또는 하한의 바람직한 값으로서의 의미를 갖는 것이며, 바람직한 범위는 상기한 상한 또는 하한의 값과, 하기 실시예의 값 또는 실시예끼리의 값의 조합으로 규정되는 범위여도 된다.

[0247] 〔사용 원료〕

[0248] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서는, 에폭시 화합물 (A) 및 산 말단 폴리에스테르 (B) 로서, 이하의 것을 사용하였다.

[0249] [에폭시 화합물 (A)]

[0250] 에폭시 화합물 (A) 로서, 이하의 A-1 ~ A-5 를 사용하였다.

[0251] A-1 : 고분자량 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (미츠비시 케미컬사 제조의 jER (등록 상표) 1009F, 에폭시 당량 : 1993 g/eq, 고형)

[0252] A-2 : 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (미츠비시 케미컬사 제조의 jER (등록 상표) 828US, 에폭시 당량 : 186 g/eq)

[0253] A-3 : 수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (신일본 이화사 제조의 HBE-100, 에폭시 당량 215 g/eq)

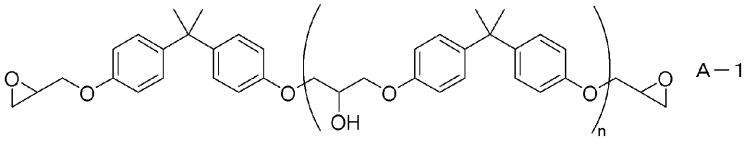
[0254] A-4 : 1,6-헥산디올형 에폭시 수지 (에폭시 당량 : 116 g/eq)

[0255] A-5 : 테트라메틸비스페놀 F 형 에폭시 수지 (에폭시 당량 : 193 g/eq)

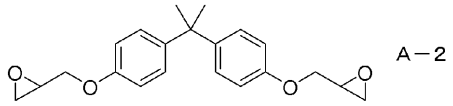
[0256] A-6 : 테트라메틸비페놀형 에폭시 수지 (미츠비시 케미컬사 제조의 jER (등록 상표) YX4000, 에폭시 당량 : 186 g/eq)

[0257] A-7 : 비스페놀 F 형 에폭시 수지 (미츠비시 케미컬사 제조의 jER (등록 상표) 806H, 에폭시 당량 : 186 g/eq)

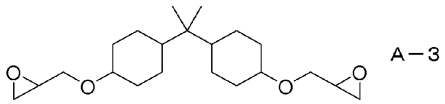
[0258] [화학식 14]

[0259] 

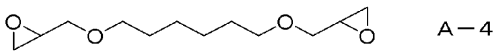
[0260] [화학식 15]

[0261] 

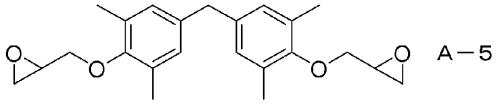
[0262] [화학식 16]

[0263] 

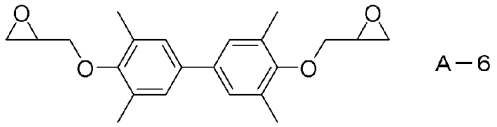
[0264] [화학식 17]

[0265] 

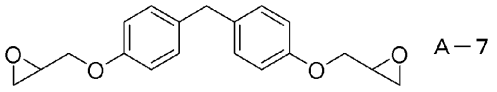
[0266] [화학식 18]

[0267] 

[0268] [화학식 19]

[0269] 

[0270] [화학식 20]

[0271] 

[0272] [산 말단 폴리에스테르 (B)]

[0273] 산 말단 폴리에스테르 (B) 로서, 표 1 에 나타내는 B-1 ~ B-2 를 사용하였다. 모두, 표 1 에 나타내는 2 가 카르복실산과 2 가 알코올을 표 1 에 나타내는 주입 조성으로 반응시켜 얻어진 것이다.

[0274] 표 1 중, 2 가 카르복실산, 2 가 알코올 및 촉매의 약호는 이하와 같다.

[0275] TPA : 테레프탈산

[0276] IPA : 이소프탈산

[0277] EG : 에틸렌글리콜

[0278] NPG : 네오펜틸글리콜

[0279] CHDM : 1,4-시클로헥산디메탄올

[0280] TBT : 테트라부톡시티탄

표 1

[0281]

				B-1	B-2
주입 조성	2 가 카르복실산	TPA	mol%	40	40
		IPA	mol%	60	60
	2 가 알코올	EG	mol%	60	60
		NPG	mol%	40	—
		CHDM	mol%	—	40
	mol 비	2 가 알코올/2 가 카르복실산		0.90	0.90
	촉매	TBT	중량 ppm	1,000	1,000
분석값		Tg	℃	57.3	61.1
		산가	mgKOH/g	62.4	59.6
		산 당량	g/eq	899	941
		수산기가	mgKOH/g	2.4	5.7
		Mw	—	2,700	3,100
		Mn	—	1,100	1,200
		Mw/Mn	—	2.3	2.6

[0282] B-1 ~ B-2 의 제조 방법과 얻어진 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 산가, 산 당량, 수산기가, 유리 전이 온도, 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량의 측정 방법은 이하와 같다.

[0283] <B-1 ~ B-2 의 제조 방법>

[0284] 표 1 에 나타내는 2 가 카르복실산과 2 가 알코올을 표 1 에 나타내는 mol 비율로 증류탑이 설치된 반응 용기에 투입하였다. 또한, 그 합계 중량에 대하여 1000 중량ppm 의 테트라부톡시티탄을 당해 반응 용기에 투입하였다. 이어서, 반응계 내의 온도가 265 ℃ 가 되도록, 이것들의 혼합물을 가열 교반하고, 이 온도를 유지하였다. 에스테르화 반응이 종료되고, 반응계 내로부터의 물의 유출이 없어진 후, 반응계 내의 온도를 265 ℃ 로 유지한 채로 반응계 내를 감압시킴으로써, 반응계로부터 다가 알코올을 유출시키면서 축합 반응을 실시하였다.

[0285] 반응과 함께 반응계의 점도가 상승하고, 교반 날개의 토크가 소정의 토크를 나타낸 시점에서 교반을 정지하였다. 그 후, 반응계를 상압으로 되돌리고, 질소에 의해 가압시켜 반응물을 취출함으로써, B-1 ~ B-2 를 얻었다.

[0286] <산가 및 산 당량>

[0287] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 산가는, 이하의 순서로 측정하였다.

[0288] 산 말단 폴리에스테르 (B) 약 0.2 g 을 가지달린 삼각 플라스크 내에 정밀 칭량하고 (X (g)), 벤질알코올 10 mL 를 첨가하고, 질소 분위기하에서 230 ℃ 의 히터로 15 분 가열함으로써, 용액을 얻었다. 얻어진 용액을 실온까지 방랭시킨 후, 이 용액에 벤질알코올 10 mL, 클로로포름 20 mL, 및 페놀프탈레인 용액 수 방울을 첨가하여, 적정용 시료를 얻었다. 이 적정용 시료를 0.02 규정의 KOH 용액으로 적정하였다 (적정량 = Y (mL), KOH 용액의 역가 = p). 블랭크 측정을 동일하게 실시하고 (적정량 = Z (mL)), 이하의 식에 따라서 산가를 산출하였다.

[0289] 산가 (mgKOH/g) = {(Y − Z) × 0.02 × 56.11 × p}/X

[0290] 계속해서, 얻어진 산가 (mgKOH/g) 로부터, 이하의 식에 따라서, 산 당량을 산출하였다.

[0291] 산 당량 (g/eq) = 56.11/산가 (mgKOH/g) × 1000

[0292] <수산기가>

[0293] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 수산기가는, 이하의 순서로 측정하였다.

[0294] 산 말단 폴리에스테르 (B) 약 5 g 을 가지달린 삼각 플라스크내에 정밀 칭량하고 (Q (g)), THF 50 mL 를 첨가하

고, 완전히 용해시켜,「용액 1」로 하였다.

[0295] N,N-디메틸아미노피리딘 5 g 을 THF 500 mL 에 용해시킨 디메틸아미노피리딘 THF 용액 30 mL 를,「용액 1」에 첨가하여,「용액 2」로 하였다.

[0296] 무수 아세트산 22 mL 에 THF 200 mL 를 첨가한 무수 아세트산 THF 용액을 준비하였다. 이 용액 10 mL 를「용액 2」에 첨가하고, 20 분간 혼합한 것을「용액 3」으로 하였다.

[0297] 이온 교환수 3 mL 를「용액 3」에 첨가하고, 20 분간 혼합한 것을「용액 4」로 하였다.

[0298] 「용액 4」에 50 mL 의 THF 를 첨가한 것을,「용액 5」로 하였다.

[0299] 「용액 5」에 0.5 N-KOH 메탄올 용액 25 mL 와 페놀프탈레인 지시약을 첨가한 것을,「용액 6」으로 하였다.

[0300] 「용액 6」을 0.5 N-KOH 메탄올 용액으로 적정하고, 미자색 (微紫色) 으로 용액이 정색된 점의 첨가량을 측정하였다 (M (mL)). 블랭크 측정시에 필요한 적정량 (N (mL)) 도 동시에 확인하고, 상기에서 구한 산가와 0.5 N-KOH 메탄올 용액의 역가 q 를 사용하여, 이하의 식에 따라서 수산기가를 산출하였다.

[0301] 수산기가 (mgKOH/g) = [산가] + {(N − M) × 0.5 × 56.11 × q}/Q

[0302] <중량 평균 분자량 (Mw) 및 수평균 분자량 (Mn)>

[0303] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정하였다. GPC 의 측정에 사용한 장치 및 측정 조건은 이하와 같다.

[0304] 장치 : GPC

[0305] 기종 : HLC-8020GPC (토소 제조)

[0306] 칼럼 : TSKgelGMHXL (칼럼 사이즈 : 7.8 mm (ID) × 30.0 cm (L)) 을 3 개 직렬로 연결 (토소 제조)

[0307] 검출기 : RI (토소 제조)

[0308] 용리액 : 테트라하이드로푸란 (1 mL/분, 40 ℃)

[0309] 샘플 : 0.04 % 테트라하이드로푸란 용액 (100 μ 인젝션)

[0310] 검량선 : 표준 폴리스티렌 (토소 제조)

[0311] <유리 전이 온도 (Tg)>

[0312] 산 말단 폴리에스테르 (B) 의 유리 전이 온도는, 시마즈 제작소 (주) 제조의 시차 주차 열량계 DSC-60 을 사용하여, 승온 속도 5 ℃/분으로 측정하였을 때의 차트의 저온측의 베이스 라인과 유리 전이 온도 근방에 있는 흡열 커브의 접선의 교점의 온도로서 구하였다.

[0313] 〔변성 에폭시 수지의 제조와 평가〕

[0314] [변성 에폭시 수지의 제조]

[0315] {실시예 1 ~ 3, 비교예 2 ~ 8}

[0316] 표 2 에 기재된 주입 중량에 따라서, 에폭시 화합물 (A) 및 산 말단 폴리에스테르 (B) 와, N,N-디메틸벤질아민 (에폭시 화합물 (A) 의 주입 중량에 대하여 1000 ppm) 을, 세퍼러블 플라스크에 넣고, 질소 분위기하, 170 ℃ 에서 6 시간 중합 반응을 실시함으로써, 변성 에폭시 수지를 얻었다.

[0317] [변성 에폭시 수지의 평가]

[0318] 얻어진 변성 에폭시 수지에 대해, 이하의 방법으로 에폭시 당량, 중량 평균 분자량 (Mw), 수평균 분자량 (Mn), 분자량 분포 (Mw/Mn), 및 유리 전이 온도의 측정을 실시하고, 결과를 표 2 에 정리하였다.

[0319] 또한, 표 2 에는, 이후에 언급하는 비교예 1 에서 사용한 에폭시 수지 A-1 의 에폭시 당량, 중량 평균 분자량 (Mw), 수평균 분자량 (Mn), 분자량 분포 (Mw/Mn), 및 유리 전이 온도를 비교예 1 의 에폭시 수지로서 병기하였다.

[0320] <에폭시 당량>

[0321] 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량은, JIS K 7236 : 2009 (2009년 1월 20일 개정) 에 기초하여 측정을 실시하였다.

[0322] <수평균 분자량 (Mn) 및 중량 평균 분자량 (Mw)>

[0323] 변성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량 (Mw), 수평균 분자량 (Mn), 및 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정하였다. GPC 의 측정에 사용한 장치 및 측정 조건은 이하와 같다.

[0324] 장치 : GPC

[0325] 기종 : HLC-8120GPC (토소 제조)

[0326] 칼럼 : TSKGEL HM-H + H4000 + H4000 + H3000 + H2000 (토소 제조)

[0327] 검출기 : UV-8020 (토소 제조), 254 nm

[0328] 용리액 : 테트라하이드로푸란 (0.5 mL/분, 40 ℃)

[0329] 샘플 : 1 % 테트라하이드로푸란 용액 (10 μ 인젝션)

[0330] 검량선 : 표준 폴리스티렌 (토소 제조)

[0331] <유리 전이 온도 (Tg)>

[0332] 변성 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg) 는, SII 나노테크놀로지 (주) 제조의 시차 주사 열량계「DSC7020」을 사용하여, -50 ~ 200 ℃ 까지 10 ℃/min 으로 승온시켜 측정을 실시하였다. 보외 유리 전이 개시 온도 (Tig) 는, 저온측의 베이스 라인을 고온측으로 연장한 직선과, 유리 전이의 계단상 변화 부분의 곡선의 구배가 최대가 되는 점에서 그은 접선의 교점의 온도로 하였다. 중간점 유리 전이 온도 (Tmg) 는, 각 베이스 라인의 연장된 직선으로부터 종축 방향으로 등거리에 있는 직선과, 유리 전이의 계단상 변화 부분의 곡선이 교차하는 점의 온도로 하였다. 본 결과를 기초로, 중간점 유리 전이 온도가 45 ℃ 이상인 경우에는, 상온에서 수지 입자끼리가 융착 (블로킹) 되지 않아, 저장 안정성이 우수하고, Tg 가 55 ℃ 이상에서는 혹서 환경에 있어서도 우수한 내블로킹성을 갖는 것으로 판단하였다.

표 2

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
에폭시 화합물 (A)	종류		A-5	A-5	A-6	A-1	A-2	A-2	A-3	A-4	A-4	A-7	A-7
	주입 중량	g	40	40	70		40	40	700	450	450	70	70
산 말단 폴리에스테르 (B)	종류		B-1	B-2	B-1		B-1	B-2	B-2	B-1	B-2	B-1	B-2
	주입 중량	g	126	131	230		132	136	2,187	2,267	2,372	249	239
구조 단위의 비율	구조 단위(X)	%	24	23	23		23	23	24	17	16	22	23
	구조 단위(Y)	%	76	77	77		77	77	76	83	84	78	77
에폭시 당량		g/eq	2,898	2,681	2,991	1,993	2,802	2,579	1,392	2,759	2,656	3,209	2,161
중량 평균 분자량(Mw)		—	16,412	15,696	15,420	10,214	16,337	15,812	10,480	22,314	22,376	18,513	13,142
수평균 분자량(Mn)		—	4,158	3,975	3,888	3,677	4,103	3,932	2,191	5,191	5,237	4,444	3,309
분자량 분포(Mw／Mn)		—	3.9	3.9	4.0	2.8	4.0	4.0	4.8	4.3	4.3	4.2	4.0
보외 유리 전이 개시 온도(Tig)		℃	61	64	60	73	60	61	50	24	26	57	55
중간점 유리 전이 온도(Tmg)		℃	65	67	62	76	62	64	54	29	31	59	57

[0333]

[0334] 〔도막의 제조와 평가〕

[0335] {실시예 4 ~ 6, 비교예 9 ~ 16}

[0336] 실시예 4 ~ 6 및 비교예 10 ~ 16 에 있어서는, 각각 실시예 1 ~ 3 및 비교예 2 ~ 8 에서 제조된 변성 에폭시 수지를 사용하였다.

[0337] 비교예 9 에서는, 변성 에폭시 수지 대신에, 에폭시 수지 A-1 을 사용하였다.

[0338] [도막의 제조]

[0339] 표 3 에 나타내는 변성 에폭시 수지 또는 에폭시 수지의 시클로헥사논 용액 (고형분 30 중량%) 을 100 중량부 (변성 에폭시 수지 또는 에폭시 수지 30 중량부) 조제하였다. 이 용액에, 1-벤질-2-메틸이미다졸 (미츠비시 케미컬 주식회사 제조의 jER 큐어 (등록 상표) IBMI12) 을 0.3 중량부 혼합하여, 경화성 수지 조성물을 얻었다.

얻어진 경화성 수지 조성물을 150 ㎛ 의 필름 어플리케이터를 사용하여, 이하의 강판에 도포하였다.

[0340] · 강판 : SPCC-SB (70 ㎜ × 150 ㎜ × 두께 0.8 ㎜) 에 PB-N144 처리 및 아세톤 탈지를 실시한 것.

[0341] 계속해서, 도포된 강판을, 150 ℃ 에서 90 분 가열함으로써 경화성 수지 조성물을 경화시켜 도막을 제조하였다.

[0342] [도막의 평가]

[0343] 제조된 도막에 대해, 상기 서술하는 변성 에폭시 수지의 평가와 동일한 방법으로 유리 전이 온도를 측정하였다.
또, 제조된 도막에 대해, 이하의 방법으로 기계 물성 시험 (밀착성, 도막 경도, 내커핑성, 내점충격성 및 내굴곡성), 및 열 물성 시험 (내열수성 시험) 을 실시하고, 결과를 표 3 에 정리하였다. 이상의 평가나 정보를 기초로 종합 평가를 실시하고, 표 3 에 기재하였다.

[0344] [기계 물성 시험]

[0345] 이하의 밀착성 시험, 도막 경도 시험, 내커핑성 시험, 내점충격성 시험, 및 내굴곡성 시험의 결과를 기초로, 이하의 기계 물성 종합 평가 기준에 기초하여 판정을 실시하였다.

[0346] <밀착성 시험>

[0347] 얻어진 도막에 대해, JIS K5600-5-6 : 1999 (1999년 4월 20일 제정) 의 방법으로 크로스 컷 박리 시험을 실시하고, 하기 기준으로 평가하였다. 평가 A 의 경우, 밀착성이 우수한 것으로 판단하였다.

[0348] (평가 기준)

[0349] A : 도막 이상 없음.

[0350] B : 도막 이상 있음.

[0351] <도막 경도 시험>

[0352] 얻어진 도막에 대해, JIS K5600-5-4 : 1999 (1999년 4월 20일 제정) 에 기초하여, 연필 경도 시험기 (타이유 기재 제조) 를 사용하여 시험을 실시하고, 하기 기준으로 평가하였다. 평가 A 의 경우, 도막 경도가 양호한 것으로 판단하였다.

[0353] (평가 기준)

[0354] A : 경도 F 의 연필로 흠집이 나지 않는다.

[0355] B : 경도 F 의 연필로 흠집이 난다.

[0356] <내커핑성 시험>

[0357] 얻어진 도막에 대해, JIS K5600-5-2 : 1999 (1999년 4월 20일 제정) 에 기초하여, 에릭센 시험기 (타이유 기재사 제조의 에릭센 시험기) 를 사용하여 내커핑성을 평가하고, 하기 기준으로 평가하였다. 평가 B 이상이면 실용 수준이고, 평가 A 이면 내커핑성이 특히 우수한 것으로 판단하였다.

[0358] (평가 기준)

[0359] A : 압입 깊이 9 ㎜ 의 단계에서, 도막 이상 (균열, 박리) 없음.

[0360] B : 압입 깊이 5 ㎜ 이상 9 ㎜ 미만에서, 도막 이상 (균열, 박리) 이 발생하였다.

[0361] C : 압입 깊이 5 ㎜ 미만에서 도막 이상 (균열, 박리) 이 발생하였다.

[0362] <내점충격성 시험>

[0363] 얻어진 도막에 대해, JIS K5600-5-3 : 1999 (1999년 4월 20일 제정) 의 방법으로 추 낙하 시험 (듀폰 충격 시험) 을 실시하였다. 중간 정도의 부하로서 1 차 시험을, 강한 부하로서 2 차 시험을 실시하였다. 1 차 시험 : 선단 R 형상이 1/8 인치의 격심 (撃芯) 을 사용하여, 1 ㎏ 의 추를, 500 ㎜ 의 높이로부터 떨어뜨렸다.
2 차 시험 : 선단 R 형상이 1/16 인치의 격심을 사용하여, 1 ㎏ 의 추를, 200 ㎜ 의 높이로부터 떨어뜨렸다.
시험 후의 도막의 상태를 육안으로 확인하고, 이하의 기준으로 평가를 실시하였다. 평가 B 이상이면 실용 수준이고, 평가 A 이면 내점충격성이 특히 우수한 것으로 판단하였다.

[0364] (평가 기준)

[0365] A : 1 차 시험, 2 차 시험 모두 도막 이상 (균열, 박리) 이 발생하지 않았다.

[0366] B : 1 차 시험에서는 도막 이상 (균열, 박리) 이 발생하지 않았지만, 2 차 시험에서는, 도막 이상 (균열, 박리) 이 발생하였다.

[0367] C : 1 차 시험에서 도막 이상 (균열, 박리) 이 발생하였다.

[0368] <내굴곡성 시험>

[0369] 얻어진 도막에 대해, 작업대에 고정된 테이블 바이스로 도장판의 장변 방향의 1/3 을 끼워넣어 고정시키고, 도막측의 면이 산접기가 되도록, 1 초 정도의 시간에 걸쳐서 90° 로 절곡하고, 굴곡부를 육안으로 관찰하여, 하기 기준으로 평가하였다. 평가 A 이면 실용 수준인 것으로 판단하였다.

[0370] (평가 기준)

[0371] A : 도막 이상 (균열, 박리) 이 발생하지 않았다.

[0372] B : 도막 이상 (균열) 이 발생하였다.

[0373] C : 도막 이상 (균열, 박리) 이 발생하였다.

[0374] <기계 물성 종합 평가>

[0375] 밀착성, 도막 경도, 내커핑성, 내점충격성 및 내굴곡성의 평가를 기초로 기계 물성 종합 평가를 실시하였다. B 평가 이상이면 실용 수준인 것으로 판단하였다.

[0376] (평가 기준)

[0377] A : 전부 A 평가이다.

[0378] B : B 평가가 포함된다.

[0379] C : C 평가가 포함된다.

[0380] [열 물성 시험]

[0381] <내열수성 시험>

[0382] 내굴곡성 시험을 실시하여 90° 로 절곡된 도장판에 대해, 98 ℃ 이상의 열수에 5 시간 침지시킨 후, 수세 · 서랭시킨 후, 도막의 상태나 굴곡부를 육안으로 확인하여, 이하의 기준으로 평가를 실시하였다. 평가 A 이면 실용 수준인 것으로 판단하였다.

[0383] (평가 기준)

[0384] A : 도막면, 굴곡부 모두 이상이 없었다.

[0385] B : 도막면에는 이상이 없었지만, 굴곡부에 녹이 발생하였다.

[0386] C : 도막면 전체에 기포가 발생하였다.

[0387] [종합 평가]

[0388] 기계 물성 종합 평가 및 내열수성 시험 평가를 기초로 종합 평가를 실시하였다. B 평가 이상이면 실용 수준이고, A 평가 이상에서는 특히 우수한 수준인 것으로 판단하였다.

[0389] (평가 기준)

[0390] A : 기계 물성 종합 평가 및 내열수성 시험 평가가 쌍방 모두 A 평가이다.

[0391] B : 기계 물성 종합 평가 및 내열수성 시험 평가 중 일방이 A 평가이다.

[0392] C : 기계 물성 종합 평가 및 내열수성 시험 평가 중 일방이 C 평가이다.

[0393] D : 기계 물성 종합 평가 및 내열수성 시험 평가의 쌍방이 C 평가이다.

표 3

			실시예 4	실시예 1	실시예 5	실시예 2	실시예 6	실시예 3	비교예 9	비교예 1	비교예 10	비교예 2	비교예 11	비교예 3	비교예 12	비교예 4	비교예 13	비교예 5	비교예 14	비교예 6	비교예 15	비교예 7	비교예 16	비교예 8
경화성 수지 조성물	변성 에폭시 수지 또는 에폭시 수지																							
도막 평가	기계 물성	밀착성	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A	C	B	C	C	D	A	B	A	C
		도막 경도	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		내커핑성	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		내충충격 강도	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	B	B	C	C	C	D	B	C	C	C
		내굴곡성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	D	A	A	A	A
		기계 물성 종합 평가	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	D	B	B	B	C
	열 물성	내열수성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C	C	C	A	A	A	A
	종합 평가		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C	D	D	D	D	B	B	C	C

[0394]

[0395] [평가 결과]

[0396] 본 실시예 및 비교예로부터 알 수 있는 바와 같이, 에폭시 화합물 유래의 구조 단위 (X) 와 산 말단 폴리에스테르 유래의 구조 단위 (Y) 를 포함하는, 중량 평균 분자량과 에폭시 당량이 특정한 범위 내인 변성 에폭시 수지로서, 구조 단위 (X) 가 특정한 범위 내인 변성 에폭시 수지는, 우수한 도막 성능을 발현하는 것을 알 수 있다.