



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0142703
(43) 공개일자 2023년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 405/12 (2006.01) C08K 5/3417 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 405/12 (2013.01)
C08G 59/5073 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7022619
(22) 출원일자(국제) 2022년01월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/002585
(87) 국제공개번호 WO 2022/168665
국제공개일자 2022년08월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-016043 2021년02월03일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
타마소 켄이치
일본국 사이타마켄 쿠키시 쇼부초 쇼와누마 20반
치 가부시키가이샤아데카 내
(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 8 항

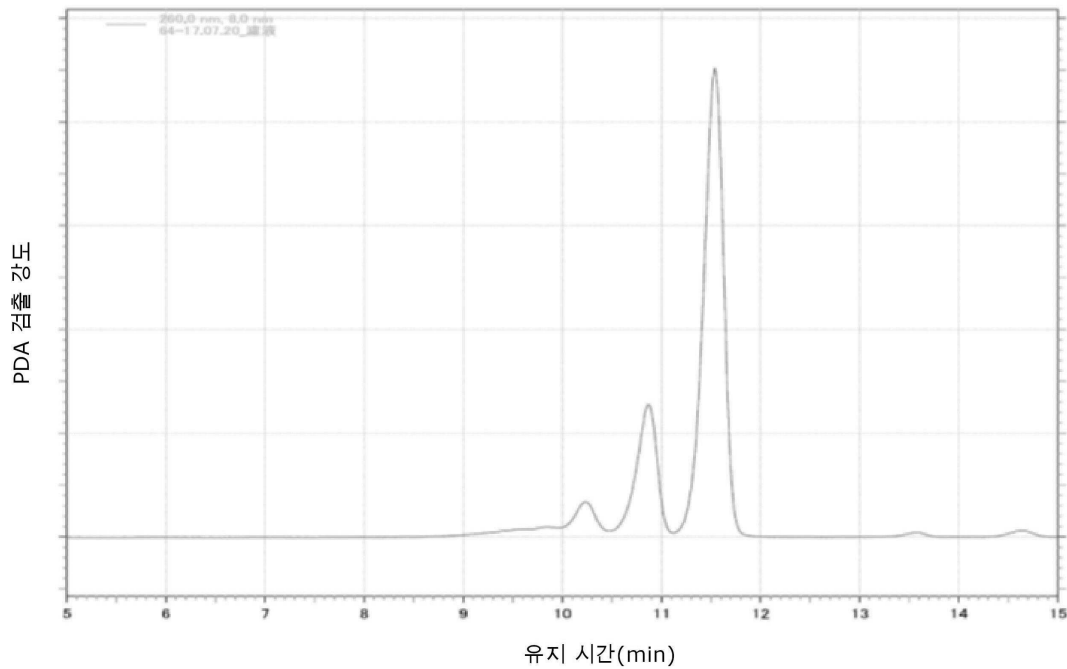
(54) 발명의 명칭 신규 화합물 및 상기 화합물을 함유하는 경화성 수지조성물

(57) 요약

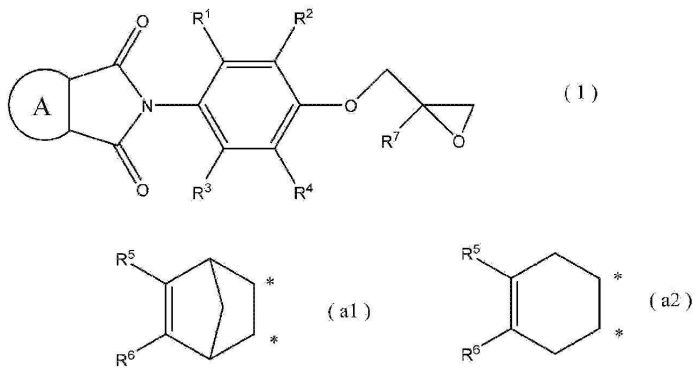
본 발명의 목적은 경화성과 저장 안정성의 밸런스가 뛰어난 경화성 수지 조성물이 얻어지는 재료를 제공하는 데에 있다. 본 발명은 하기 식(1)로 표현되는 화합물이다. 식 중 R¹~R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 알콕시기, 할로젠원자, 수산기, 니트로기, 니트릴기를 나타내고, R⁵~R⁷은 각각

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 환A는 (a1) 또는 (a2)를 나타내고, *에서 이미드환과 축합환을 형성하고 있다.



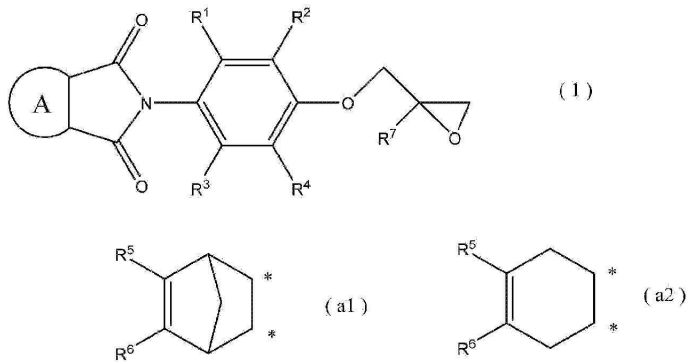
(52) CPC특허분류
C08K 5/3417 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1)로 표현되는 화합물.

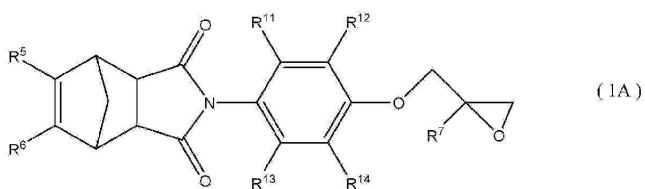


식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 알콕시기, 할로젠 원자, 수 산기, 니트로기, 니트릴기를 나타내고, $R^5 \sim R^7$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 환A는 (a1) 또는 (a2)를 나타내고, *에서 이미드환과 축합환을 형성하고 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 식(1A)로 표현되는, 화합물.



식 중, $R^5 \sim R^7$ 및 $R^{11} \sim R^{14}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

청구항 3

(A)성분으로서 에폭시 수지, (B)성분으로서 경화제, 및 (C)성분으로서 제1항 또는 제2항에 기재된 화합물을 함유하여 이루어지는 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

(B)성분인 경화제가 이미다졸계 경화제를 함유하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

(B)성분인 경화제의 함유량이 (A)성분인 에폭시 수지 100질량부에 대하여 0.01~100질량부인, 경화성 수지 조성

물.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

(C)성분인 화합물의 함유량이 (B)성분인 경화제 100질량부에 대하여 1~2000질량부인, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제3항 내지 제6항 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물의 경화물.

청구항 8

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

1액 경화형인 경화성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 화합물 및 경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 자세하게는 에폭시기를 가지는 신규 이미드 화합물에 관한 것이며, 또한 에폭시 수지, 경화제 및 상기 화합물을 함유하는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에폭시 수지는 도료, 접착제, 각종 성형 재료 등의 성분으로서 공업적으로 폭넓게 사용되고 있다.

[0003] 에폭시 수지를 상기 용도로 사용하는 경우 통상은 경화제와 조합하여 사용되고, 상기 경화제로는 산무수물계 경화제, 아민계 경화제, 페놀계 경화제 등 다양한 경화제가 알려져 있다.

[0004] 상기 경화제는 용도에 따라 구분하여 사용되고 있으며, 예를 들면 이미다졸계 경화제는, 부가 중합형 경화제와 달리 음이온 중합형 경화제이기 때문에 소량의 첨가로 경화가 가능하며, 또한 휘발성이 낮고 독성이 낮은 점도 유용하기 때문에 전기·전자 부품에 알맞게 사용할 수 있다.

[0005] 그러나 에폭시 수지 경화제를 단독으로 사용한 경우, 경화성과 저장 안정성의 밸런스를 취하는 것이 어렵다. 저장 안정성을 향상시키기 위해, 예를 들면 특허문헌 1에는 이미다졸 화합물과 에폭시 수지의 반응물을 에폭시 경화 시스템에 사용하는 것이 제안되어 있고, 특허문헌 2에는 변성 이미다졸, 변성 아민 및 페놀 화합물로 이루어지는 에폭시 수지용 경화제 조성물이 제안되어 있다.

[0006] 그러나 이들 각종 변성을 실시한 경우, 변성물의 점도가 상승하여 핸들링, 작업성이 떨어지는 등 만족할 만한 것이 얻어지지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 미국 특허공보US4066625

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2007-297493호

발명의 내용

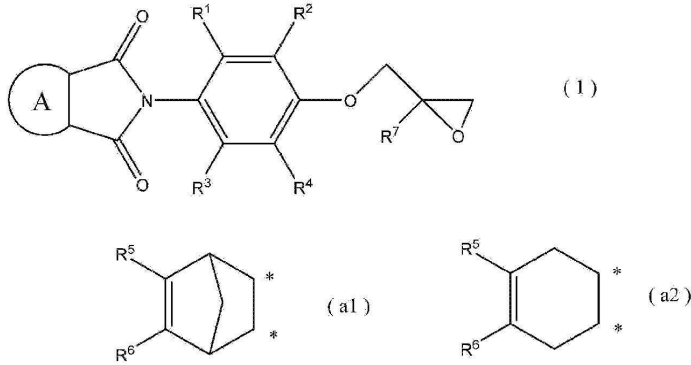
해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 경화성과 저장 안정성의 밸런스가 뛰어난 경화성 수지 조성물이 얻어지는 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 이미드 부위와 에폭시 부위를 가지는 특정 화합물이, 경화성 수지 조성물의 경화성과 저장 안정성의 밸런스를 조정할 수 있는 것을 발견하고 본 발명에 도달했다.

[0010] 즉, 본 발명은 하기 식(1)로 표현되는 화합물이다.



[0011]

[0012] 식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 알콕시기, 할로젠 원자, 수 산기, 니트로기, 니트릴기를 나타내고, $R^5 \sim R^7$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 환A는 (a1) 또는 (a2)를 나타내고, *에서 이미드환과 축합환을 형성하고 있다.

[0013] 또한 본 발명은 (A)성분으로서 에폭시 수지, (B)성분으로서 경화제, 및 (C)성분으로서 상기 화합물을 함유하여 이루어지는 경화성 수지 조성물이다.

[0014] 본 발명에 따르면 경화성이 뛰어나면서 저장 안정성도 뛰어난 경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 1액 경화형 경화성 수지 조성물로서 적합하게 사용 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

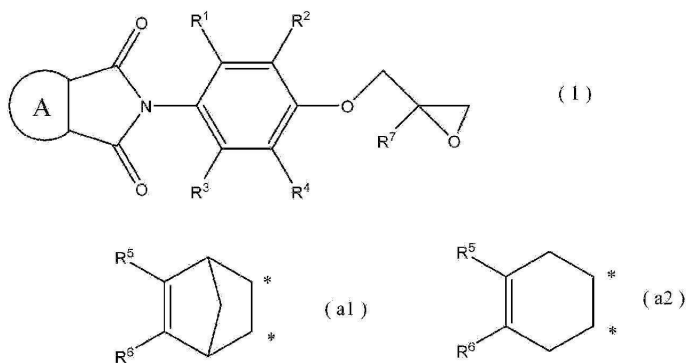
[0015] 도 1은 실시예 1에서 제조한 화합물의 GPC 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에 본 발명의 화합물에 대해 설명한다.

[0017] 본 발명의 화합물은 하기 식(1)로 표현되는 화합물이다.



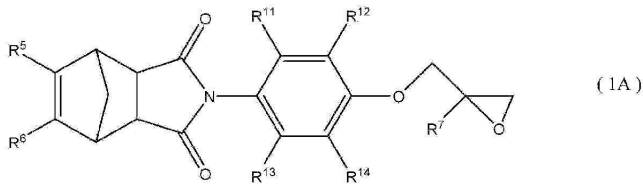
[0018]

[0019] 식 중, $R^1 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 알콕시기, 할로젠 원자, 수 산기, 니트로기, 니트릴기를 나타내고, $R^5 \sim R^7$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 환A는 (a1)

또는 (a2)를 나타내고, *에서 이미드환과 축합환을 형성하고 있다.

[0020] 상기 식(1) 중의 $R^1 \sim R^4$ 로 표현되는 탄소 수 1~10의 알킬기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 제3부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 제3아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기 및 이소데실기 등을 들 수 있고, 탄소 수 1~10의 알콕시기로는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부톡시기, 이소부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥톡시기, 노닐옥시기 및 데실옥시기 등을 들 수 있고, 할로젠 원자로는 예를 들면 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등을 들 수 있다.

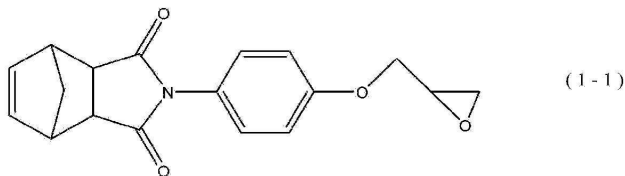
[0021] 상기 식(1)로 표현되는 화합물 중에서도 저장 안정성과 경화성의 밸런스가 뛰어난 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점으로부터, 환A가 (a1)이고 $R^1 \sim R^4$ 가 수소 원자 또는 메틸기인 하기 화합물(1A)이 바람직하다.



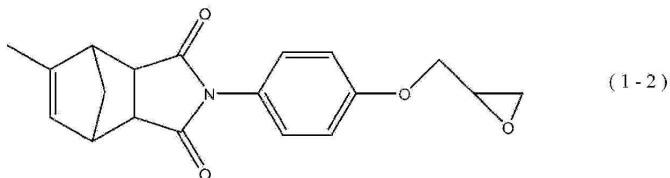
[0022]

[0023] 식 중, $R^5 \sim R^7$ 및 $R^{11} \sim R^{14}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

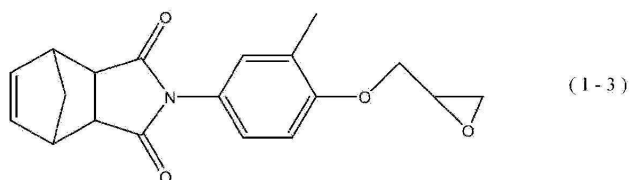
[0024] 특히 바람직한 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.



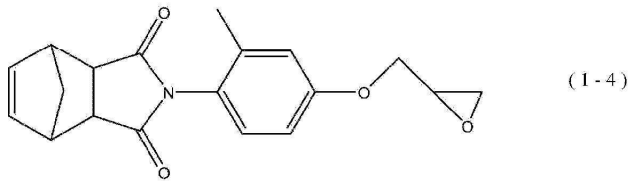
[0025]



[0026]

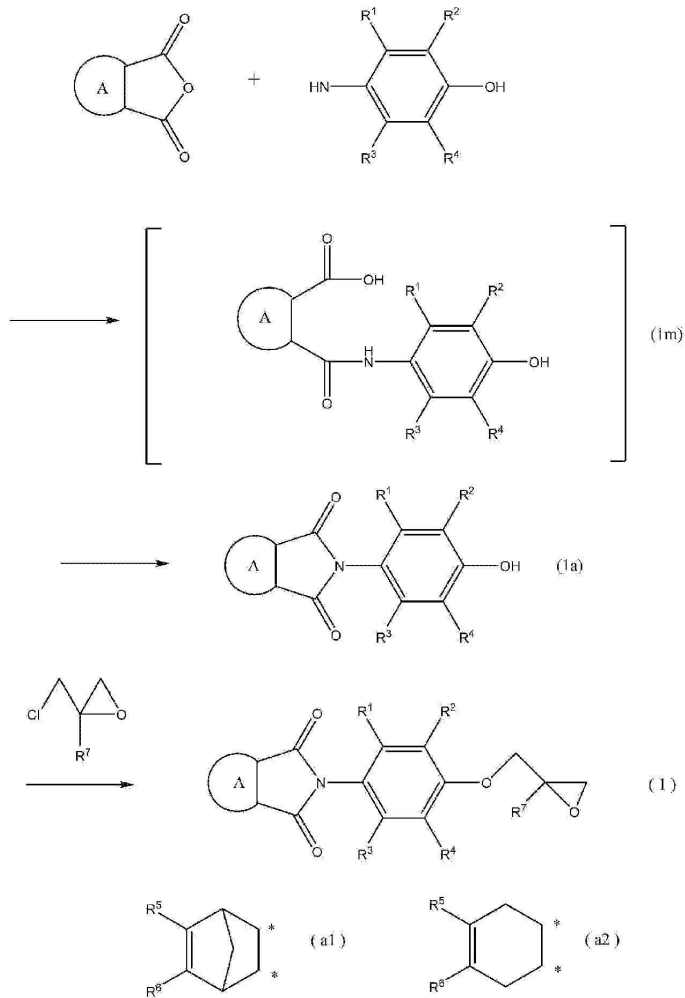


[0027]



[0028]

[0029] 본 발명의 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만 예를 들면, 하기 스킴에 따라 제조할 수 있다.



[0030]

[0031] 식 중, 각 기호는 상기 식(1) 중의 각 기호와 동일하다.

[0032]

상기 식(1a)로 표현되는 페놀 화합물은 환A를 가지는 산무수물과 아미노페놀계 화합물을 사용하여 통상의 이미드화 반응을 실시함으로써 제조할 수 있다. 이미드화 반응을 실시하는 방법으로는 예를 들면 이하의 방법을 들 수 있다.

[0033]

(1) 환A를 가지는 산무수물과 아미노페놀계 화합물을 150℃ 이하의 저온, 구체적으로는 0~120℃, 바람직하게는 40~100℃의 조건에서 반응시켜 아미드산 화합물(1m)을 합성하고, 이어서 100~200℃로 온도를 올려 이미드화 반응을 실시하는 방법(열 이미드화)

[0034]

(2) 상기 (1)과 동일하게 하여 아미드산 화합물(1m)을 합성하고, 이어서 무수아세트산 등의 이미드화제를 사용하여 화학적으로 이미드화 반응을 실시하는 방법(화학 이미드화)

[0035]

(3) 상기 (1)과 동일하게 하여 아미드산 화합물을 합성하고, 이어서 촉매의 존재하 또는 부존재하, 공비(共沸) 탈수용 용매 중에서 가열 환류하여 이미드화 반응을 실시하는 방법(공비 탈수 폐환법)

- [0036] 이들 방법 중에서도 (1)의 방법이 바람직하다.
- [0037] 상기 이미드화 반응은 유기 용매 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 사용되는 유기 용매로는 특별히 제한되는 것은 아니지만 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등의 포화 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소류; 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스 [2-(2-메톡시에톡시)에틸] 에테르, 테트라하이드로푸란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 아니솔 등의 에테르류; 페놀, o-클로로페놀, m-클로로페놀, p-클로로페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-크실레놀, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 2,6-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀 등의 페놀류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸메톡시아세트아미드, 헥사메틸포스포라미드 등의 아미드류; N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐 등의 락탐류; 디메틸술폰, 디페닐술폰, 디메틸술폰, 디페닐술폰, 술폰산 등의 황 함유 용매류, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 등을 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0038] 유기 용매의 사용량은 특별히 제한되지 않지만, 환A를 가지는 산무수물과 아미노페놀계 화합물의 합계 1질량부에 대하여 1~10000질량부, 바람직하게는 10~500질량부이다. 상기 이미드화 반응은 원료를 유기 용매에 용해하여 용액으로 실시하는 것이 바람직하나 슬러리 상태로 실시해도 된다.
- [0039] 이미드화 반응은 유기 염기촉매 또는 산촉매의 존재하에서 실시해도 된다.
- [0040] 상기 유기 염기촉매로는, 예를 들면 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, 피리딘, α-피콜린, β-피콜린, γ-피콜린, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘, 퀴놀린 및 이소퀴놀린 등을 들 수 있는데, 피리딘 및 γ-피콜린이 바람직하다. 이들 유기 염기촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0041] 상기 산촉매로는 예를 들면, 염산, 브롬화수소, 요오드화수소, 황산, 무수황산, 질산, 인산, 아인산, 인팅스텐산, 인몰리브덴산 등의 무기산류; 메탄술폰산, 에탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산 등의 술폰산류; 아세트산, 옥살산 등의 카르복실산류; 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산 등의 할로젠화 카르복실산류; 실리카, 알루미나, 활성백토 등의 고체산류; 양이온형 이온 교환 수지 등을 들 수 있다. 특히, 황산, 인산 및 p-톨루엔술폰산이 적합하다. 이들 산촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다. 또한 이들 산촉매는 디아민 화합물과의 염이어도 된다.
- [0042] 촉매의 사용량은 반응속도가 실질적으로 향상된다면 특별히 제한은 없지만, 환A를 가지는 산무수물 및 아미노페놀계 화합물의 합계 1몰에 대하여 0.001~10몰, 바람직하게는 0.005~5몰, 더 바람직하게는 0.01~1몰이다.
- [0043] 아미드산 화합물을 얻는 반응과 이미드화 반응의 합계 반응 시간은 사용하는 원료의 종류, 유기 용매의 종류, 촉매의 종류, 공비 탈수용 용매의 종류나 양, 및 반응 온도 등에 따라 다른데, 기준으로서는 1~24시간이며, 통상 수 시간이다. 직접 열 이미드화를 실시할 때는 기준으로서 유출(留出)되는 물이 거의 이론량에 달할 때까지 반응을 실시한다.
- [0044] 아미드산 화합물을 얻는 반응 및 이미드화 반응에서의 반응 압력은 특별히 제한된 것은 아니지만, 통상 대기압으로 하면 된다. 반응 분위기는 특별히 제한된 것은 아니지만, 통상 공기, 질소, 헬륨, 네온 또는 아르곤 분위기이며, 불활성 기체인 질소 및 아르곤 분위기가 바람직하다.
- [0045] 환A를 가지는 산무수물과 아미노페놀계 화합물의 반응 혼합물로부터 식(1a)로 표현되는 페놀 화합물을 분리하는 방법은, 특별히 한정되지는 않지만 목적물이 반응 용매로부터 석출된 경우에는 여과 또는 원심분리에 의해 분리하면 된다. 한편, 목적물이 반응 용매에 용해되어 있는 경우에는 감압하에서 용매를 증류 제거하거나, 반응 혼합물 중에 적당한 비용매를 첨가하거나, 반응 혼합물을 비용매로 배출하는 등 하여 석출시키고, 여과 또는 원심분리에 의해 분리하면 된다.
- [0046] 분리한 식(1a)로 표현되는 페놀 화합물을 더 정제할 필요가 있는 경우에는 상법으로서 알려져 있는 방법을 채용해서 정제하면 되고, 그 방법으로는 증류 정제법, 재결정법, 컬럼 크로마토그래피법, 슬러지 처리 및 활성탄 처리 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 식(1a)로 표현되는 페놀 화합물로부터 목적물인 식(1)로 표현되는 화합물을 제조하는 방법으로는 에피클로르히드린, 메틸에피클로르히드린(이하, 합쳐서 "에피클로르히드린"이라고 함)을 사용한 통상의 글리시딜에테르

화 반응을 들 수 있다.

- [0048] 글리시딜에테르화 반응은 염기 존재하, 추가로 필요에 따라 촉매 존재하, 상기 식(1a)로 표현되는 페놀 화합물과 과잉량의 에피클로르히드린을 반응시킴으로써 실시된다. 통상은 50~80℃의 반응 온도에서, 30~250 Torr의 감압 조건하에서 반응이 실시된다. 또한 반응 시간은 통상 2~30시간이다.
- [0049] 글리시딜에테르화 반응에 사용되는 염기로는 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화칼슘 등을 들 수 있다.
- [0050] 또한 글리시딜에테르화 반응에 사용되는 촉매로는 루이스산 및 중간 이동 촉매 등을 들 수 있다.
- [0051] 상기 루이스산으로는 예를 들면, 삼불화붕소, 염화주석 및 염화아연 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 중간 이동 촉매로는 예를 들면, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 메틸트리옥틸암모늄클로라이드, 메틸트리데실암모늄클로라이드, N,N-디메틸피롤리디늄클로라이드, N-에틸-N-메틸피롤리디늄요오다이드, N-부틸-N-메틸피롤리디늄브로마이드, N-벤질-N-메틸피롤리디늄클로라이드, N-에틸-N-메틸피롤리디늄브로마이드, N-부틸-N-메틸모르폴리늄브로마이드, N-부틸-N-메틸모르폴리늄요오다이드, N-알릴-N-메틸모르폴리늄브로마이드, N-메틸-N-벤질피페리디늄클로라이드, N-메틸-N-벤질피페리디늄브로마이드, N,N-디메틸피페리디늄요오다이드, N-메틸-N-에틸피페리디늄아세테이트 및 N-메틸-N-에틸피페리디늄요오다이드 등을 들 수 있는데, 테트라메틸암모늄클로라이드가 바람직하다.
- [0053] 글리시딜에테르화 반응에서의 에피클로르히드린의 사용량은 상기 식(1a)로 표현되는 페놀 화합물의 수산기 1몰에 대하여 1몰 이상, 특히 2~10몰의 범위가 바람직하고, 염기의 사용량은 상기 식(1a)로 표현되는 페놀 화합물의 수산기 1몰에 대하여 0.1~2.0몰, 특히 0.3~1.5몰이 바람직하다. 중간 이동 촉매를 사용하는 경우, 상기 식(1a)로 나타내는 페놀 화합물에 대하여 0.01~10질량%, 특히 0.2~2질량% 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 글리시딜에테르화 반응은 탄화수소류, 에테르류 및 케톤류 등의 유기 용매를 사용하여 실시할 수도 있는데, 과잉의 에피클로르히드린을 용매로 하여 실시할 수도 있다.
- [0055] 글리시딜에테르화 반응이 종결된 후, 미(未)반응 에피클로르히드린을 감압하에서 증류 제거하는 등의 방법으로 제거하고, 잔사를 케톤류 등의 유기 용매에 용해하고, 정제수로 수세하고 탈염함으로써 목적물인 상기 식(1)로 표현되는 화합물이 얻어진다.
- [0056] 다음으로, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 대해 설명한다.
- [0057] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (A)성분으로서 에폭시 수지, (B)성분으로 경화제, 및 (C)성분으로서 상기 식(1)로 표현되는 화합물을 함유한다.
- [0058] (A)성분인 에폭시 수지는 분자 중에 에폭시기를 적어도 2개 가지는 것이면 되고 분자 구조, 분자량 등에 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 에폭시 수지로는 하이드로퀴논, 레조르신, 피로카테콜 및 플로로글루시놀 등의 단핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르화물; 디하이드록시나프탈렌, 비페놀, 메틸렌비스페놀(비스페놀F), 메틸렌비스(오르토크레졸), 에틸렌비스페놀, 이소프로필렌비스페놀(비스페놀A), 이소프로필렌비스(오르토크레졸), 테트라브로모비스페놀A, 1,3-비스(4-하이드록시쿠밀벤젠), 1,4-비스(4-하이드록시쿠밀벤젠), 1,1,3-트리스(4-하이드록시페닐)부탄, 1,1,2,2-테트라(4-하이드록시페닐)에탄, 티오비스페놀, 술포비스페놀, 옥시비스페놀, 페놀노볼락, 오르토크레졸노볼락, 에틸페놀노볼락, 부틸페놀노볼락, 옥틸페놀노볼락, 레조르신노볼락 및 테르펜페놀 등의 다핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르화물; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 헥산디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 티오글리콜, 디시클로펜타디엔디메탄올, 2,2-비스(4-하이드록시시클로헥실)프로판(수소화비스페놀A), 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨 및 비스페놀A-알킬렌옥시드 부가물 등의 다가 알코올 화합물의 폴리글리시딜에테르화물; 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 석신산, 글루타르산, 수베르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 다이머산, 트리머산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메스산, 피로멜리트산, 테트라하이드로프탈산 및 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 등의 지방족, 방향족 또는 지환족 다염기산의 글리시딜에스테르화물 및 글리시딜메타크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체; N,N-디글리시딜아닐린, 비스(4-(N-메틸-N-글리시딜아미노)페닐)메탄, 디글리시딜오르토틸루이딘, N,N-비스(2,3-에폭시프로필)-4-(2,3-에폭시프로폭시)-2-메틸아닐린, N,N-비스(2,3-에폭시프로필)-4-(2,3-에폭시프로폭시)아닐린 및 N,N,N',N'-테트라(2,3-에폭시프로필)-4,4-디아미노디페닐메탄 등의 글리시딜아미노기를 가지는 에폭시 화합물; 비닐시클로헥센디에폭시드, 시클로펜타디엔디에폭시드, 3,4-에폭시시클로헥

실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-6-메틸시클로헥산카르복실레이트 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트 등의 환상 올레핀 화합물의 에폭시화물; 에폭시화폴리부타디엔 및 에폭시화스티렌-부타디엔 공중합물 등의 에폭시화 공역디엔 중합체; 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 복소환 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들 에폭시 수지는 말단 이소시아네이트의 프레폴리머에 의해 내부가교된 형태, 또한 다가의 활성 수소 화합물(다가페놀, 폴리아민, 카르보닐기 함유 화합물, 폴리인산에스테르 등)로 고분자량화된 형태로 사용할 수도 있다. 에폭시 수지는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0060] (B)성분인 경화제로는 예를 들면, 산무수물계 경화제, 페놀계 경화제, 아민계 경화제, 폴리티올계 경화제 및 이 미다졸계 경화제 등을 들 수 있다.

[0061] 상기 산무수물계 경화제로는 예를 들면, 무수하이믹산, 무수프탈산, 무수말레산, 무수메틸하이믹산, 무수석신산, 테트라하이드로무수프탈산, 헥사하이드로무수프탈산, 메틸테트라하이드로무수프탈산, 메틸헥사하이드로무수프탈산, 트리알킬테트라하이드로무수프탈산-무수말레산 부가물, 벤조페논테트라카르복실산무수물, 무수 트리멜리트산, 무수피로멜리트산 및 수소화메틸나딧산무수물 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 페놀계 경화제로는 예를 들면, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지, 디시클로펜타디엔페놀 부가형 수지, 페놀아르알킬 수지(자일록 수지), 나프톨아르알킬 수지, 트리스페닐올메탄 수지, 테트라페닐올에탄 수지, 나프톨노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축합 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축합 노볼락 수지, 비페닐 변성 페놀 수지(비스메틸렌기로 페놀핵이 연결된 다가 페놀 화합물), 비페닐 변성 나프톨 수지(비스메틸렌기로 페놀핵이 연결된 다가 나프톨 화합물), 아미노트리아진 변성 페놀 수지(페놀 골격, 트리아진환 및 1급 아미노기를 분자 구조 중에 가지는 화합물), 및 알콕시기 함유 방향환 변성 노볼락 수지(포름알데히드로 페놀핵 및 알콕시기 함유 방향환이 연결된 다가 페놀 화합물) 등의 다가 페놀 화합물을 들 수 있다.

[0063] 상기 아민계 경화제로는 예를 들면, 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1, 3-디아미노프로판, 1,3-디아미노부탄, 1,4-디아미노부탄, 헥사메틸렌디아민 및 메타크실렌디아민 등의 알킬렌디아민류; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌트리아민 및 테트라에틸렌펜타민 등의 폴리알킬폴리아민류; 1,4-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노메틸시클로헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-3,6-디에틸시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실프로판, 비스(4-아미노시클로헥실)술폰, 4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민 및 노르보르넨디아민 등의 지환식 폴리아민류; 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 디에틸톨루엔디아민, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠, 1,3,5-트리에틸-2,6-디아미노벤젠, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄 및 3,5, 3',5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 방향족 폴리아민류; N,N-디메틸아미노에틸아민, N,N-디에틸아미노에틸아민, N,N-디이소프로필아미노에틸아민, N,N-디알릴아미노에틸아민, N,N-벤질메틸아미노에틸아민, N,N-디벤질아미노에틸아민, N,N-시클로헥실메틸아미노에틸아민, N,N-디시클로헥실아미노에틸아민, N-(2-아미노에틸)피롤리딘, N-(2-아미노에틸)피페리딘, N-(2-아미노에틸)모르폴린, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)-N'-메틸피페라진, N,N-디메틸아미노프로필아민, N,N-디에틸아미노프로필아민, N,N-디이소프로필아미노프로필아민, N,N-디알릴아미노프로필아민, N,N-벤질메틸아미노프로필아민, N,N-디벤질아미노프로필아민, N,N-시클로헥실메틸아미노프로필아민, N,N-디시클로헥실아미노프로필아민, N-(3-아미노프로필)피롤리딘, N-(3-아미노프로필)피페리딘, N-(3-아미노프로필)모르폴린, N-(3-아미노프로필)피페라진, N-(3-아미노프로필)-N'-메틸피페리딘, 4-(N,N-디메틸아미노)벤질아민, 4-(N,N-디에틸아미노)벤질아민, 4-(N,N-디이소프로필아미노)벤질아민, N,N-디메틸이소포론디아민, N,N-디메틸비스아미노시클로헥산, N,N,N'-트리메틸에틸렌디아민, N'-에틸-N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N,N'-트리에틸에틸렌디아민, N'-에틸-N,N-디메틸프로판디아민, N'-에틸-N,N-디벤질아미노프로필아민; N,N-(비스아미노프로필)-N-메틸아민, N,N-비스아미노프로필에틸아민, N,N-비스아미노프로필프로필아민, N,N-비스아미노프로필부틸아민, N,N-비스아미노프로필헥틸아민, N,N-비스아미노프로필헥실아민, N,N-비스아미노프로필-2-에틸헥실아민, N,N-비스아미노프로필시클로헥실아민, N,N-비스아미노프로필벤질아민, N,N-비스아미노프로필알릴아민, 비스 [3-(N,N-디메틸아미노프로필)] 아민, 비스 [3-(N,N-디에틸아미노프로필)] 아민, 비스 [3-(N,N-디이소프로필아미노프로필)] 아민, 비스 [3-(N,N-디부틸아미노프로필)] 아민; 옥살산디하이드라지드, 말론산디하이드라지드, 석신산디하이드라지드, 글루타르산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 수베르산디하이드라지드, 아젤라산디하이드라지드, 세바스산디하이드라지드 및 프탈산디하이드라지드 등의 이염기산디하이드라지드; 디시안디아미드, 벤조구아나민 및 아세토구아나민 등의 구아니딘 화합물; 멜라민 등을 들 수 있다.

- [0064] 또한, 상기 아민류를 변성한 변성 아민계 경화제를 사용할 수도 있다. 변성방법으로는 카르복실산과의 탈수축합, 에폭시 수지와와의 부가반응, 이소시아네이트와의 부가반응, 마이클 부가반응, 만니히 반응, 요소(尿素)와의 축합반응, 및 케톤과의 축합반응 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 아민류의 변성에 사용할 수 있는 카르복실산으로는 예를 들면, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 석신산, 글루타르산, 수베르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 다이머산, 트리머산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메신산, 피로멜리트산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산 및 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 등의 지방족, 방향족 또는 지환족 다염기산 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기 아민류의 변성에 사용할 수 있는 에폭시 화합물로는 예를 들면, 상기 (A)성분인 에폭시 수지로서 예시한 에폭시 화합물을 들 수 있다.
- [0067] 상기 아민류의 변성에 사용할 수 있는 이소시아네이트 화합물로는 예를 들면, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트, 페닐렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 1,5-나프틸렌다이소시아네이트, 1,5-테트라하이드로나프탈렌다이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-다이소시아네이트, 디아니신딘다이소시아네이트 및 테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트; 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 트랜스-1,4-시클로헥실다이소시아네이트 및 노르보르렌다이소시아네이트 등의 지환식 다이소시아네이트; 테트라메틸렌다이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 및 리신다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트; 상기 예시한 다이소시아네이트의 이소시아나이드 3량화물, 뷰렛 3량화물 및 트리메틸올프로판 어덕트화물 등; 트리페닐메탄트리소시아네이트, 1-메틸벤졸-2,4,6-트리소시아네이트 및 디메틸트리페닐메탄테트라소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한 이들 이소시아네이트 화합물은 카르보디이미드 변성, 이소시아나이드 변성, 뷰렛 변성 등의 변성물 형태로 사용할 수도 있고, 각종 블로킹제에 의해 블로킹된 블록 이소시아네이트의 형태로 사용할 수도 있다.
- [0068] 상기 폴리테올계 경화제로는 예를 들면, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프부틸레이트), 1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토에틸)-1,3,4,6-테트라아자옥타하이드로펜탈렌-2,5-디온, 1,3,5-트리스(3-메르캅토프로필)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H, 5H)-트리온, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-, 4,7- 혹은 5, 7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸 및 1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토에틸)글리콜우릴 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 이미다졸계 경화제로는 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-아미노프로필이미다졸, 1-페닐메틸-2-이미다졸, 1-페닐메틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-페닐메틸-2-페닐이미다졸, 1-부톡시카르보닐에틸-2-메틸이미다졸, 1-부톡시카르보닐에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-부톡시카르보닐에틸-2-페닐이미다졸, 1-(2-에틸헥실)카르보닐에틸-2-메틸이미다졸, 1-(2-에틸헥실)카르보닐에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-(2-에틸헥실)카르보닐에틸-2-페닐이미다졸, 1-옥틸옥시카르보닐에틸-2-메틸이미다졸, 1-옥틸옥시카르보닐에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-옥틸옥시카르보닐에틸-2-페닐이미다졸, 헥산디올·비스(2-메틸이미다졸릴에탄산)에스테르, 헥산디올·비스(2-에틸-4-메틸이미다졸릴에탄산)에스테르, 헥산디올·비스(2-페닐이미다졸릴에탄산)에스테르, 데칸디올·비스(2-메틸이미다졸릴에탄산)에스테르, 데칸디올·비스(2-에틸-4-메틸이미다졸릴에탄산)에스테르, 데칸디올·비스(2-페닐이미다졸릴에탄산)에스테르, 트리시클로펜탄디메탄올·비스(2-메틸이미다졸릴에탄산)에스테르, 트리시클로펜탄디메탄올·비스(2-에틸-4-메틸이미다졸릴에탄산)에스테르, 트리시클로펜탄디메탄올·비스(2-페닐이미다졸릴에탄산)에스테르, 1-(2-하이드록시나프틸메틸)-2-메틸이미다졸, 1-(2-하이드록시나프틸메틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-(2-하이드록시나프틸메틸)-2-페닐이미다졸 및 이미다졸 실란(예를 들면 시코쿠 가세이 고교 제품; 2MUSIZ) 등을 들 수 있고, 이들은 트리멜리트산, 이소시아나이드 및 붕소 등과의 염의 형태로도 사용할 수 있다. 또한 이들 이미다졸 화합물을 상기 변성 아민계 경화제와 마찬가지로 변성된 변성 이미다졸계 경화제를 사용할 수도 있다.
- [0070] (B)성분으로서 사용할 수 있는 경화제의 시판품으로는 예를 들면, 아데카 하드너 EH-3636AS, 아데카 하드너 EH-4351S(ADEKA 제품; 디시아나미드형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5011S, 아데카 하드너 EH-5046S(ADEKA 제품; 이미다졸형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-4357S, 아데카 하드너 EH-5057P, 아데카 하드너 EH-5057PK(ADEKA 제품; 폴리아민형 잠재성 경화제), 아미큐어 PN-23, 아미큐어 PN-40(아지노모토 화인테크노 제품; 아민어덕트계 경화제), 아미큐어 VDH(아지노모토 화인테크노 제품; 하이드라지드계 잠재성 경화제), 후지큐어

FXR-1020(T&K TOKA 제품; 잠재성 경화제), 큐어졸(시코쿠 가세이 고교 제품; 이미다졸계 경화제), TS-G(시코쿠 가세이 고교 제품; 폴리티올계 경화제), DPMP, PEMP(에스씨 유키카가쿠 제품; 폴리티올계 경화제) 및 PETG(요도가가쿠 제품; 폴리티올계 경화제) 등을 들 수 있다.

[0071] 경화제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0072] 본 발명에서는 이미다졸계 경화제가 바람직하며, 특히 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 미변성 화합물이, 비교적 소량의 사용으로 경화가 가능하면서 다른 경화제와 조합한 경우에 경화 촉진제로서의 효과도 발휘할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0073] 경화제의 배합량은 특별히 한정된 것은 아니지만, (A)성분인 에폭시 수지 100질량부에 대하여 1~70질량부인 것이 바람직하고, 1~50질량부인 것이 보다 바람직하며, 특히 3~30질량부인 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명에서는 필요에 따라 상기 경화제와 공지의 에폭시 수지 경화촉진제를 병용할 수 있다. 경화촉진제로는 예를 들면, 트리페닐포스핀 등의 포스핀류; 테트라페닐포스포늄브로마이드 등의 포스포늄염; 벤질디메틸아민 및 2, 4, 6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등의 아민류; 트리메틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염류; 3-(p-클로로페닐)-1, 1-디메틸우레아, 3-(3, 4-디클로로페닐)-1, 1-디메틸우레아, 3-페닐-1, 1-디메틸우레아, 이소포론 디이소시아네이트-디메틸우레아 및 톨릴렌디이소시아네이트-디메틸우레아 등의 우레아류; 3불화붕소와 아민류와의 착체, 및 3불화붕소와 에테르 화합물의 착체 등을 들 수 있다. 이들 경화촉진제는 단독으로 사용해도 되고 2종류 이상을 병용해도 된다. 에폭시 수지 경화촉진제의 함유량은 특별한 제한 없이 경화성 수지 조성물의 용도에 따라 알맞게 설정할 수 있다.

[0075] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (C)성분으로서 상기 식(1)로 표현되는 화합물을 함유한다.

[0076] 특히, (C)성분으로서 상기 식(1-1)~(1-4)로 표현되는 화합물 중 적어도 1종을 함유하는 것이 경화성 및 저장 안정성이 뛰어난 경화성 수지 조성물이 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0077] (C)성분의 함유량은 (B)성분 100질량부에 대하여 1~2000질량부인 것이 바람직하고, 10~1000질량부인 것이 보다 바람직하며, 30~500질량부인 것이 더 바람직하다. (C)성분의 함유량이 1질량부 미만에서는 경화성 수지 조성물의 안정성 부여 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고 2000질량부를 초과한 경우에는 경화성에 악영향을 끼칠 우려가 있다.

[0078] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 인계 산화 방지제, 페놀계 산화 방지제 및 황계 산화 방지제 등의 산화 방지제를 함유시킬 수 있다.

[0079] 상기 인계 산화 방지제로는 예를 들면, 트리페닐포스파이트, 트리스(2,4-디제3부틸페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(디노닐페닐)포스파이트, 트리스(모노, 디혼합 노닐페닐)포스파이트, 비스(2-제3부틸-4,6-디메틸페닐)·에틸포스파이트, 디페닐에시드포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디제3부틸페닐)옥틸포스파이트, 디페닐데실포스파이트, 페닐디이소데실포스파이트, 트리부틸포스파이트, 트리스(2-에틸헥실)포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 디부틸에시드포스파이트, 디라우릴에시드포스파이트, 트리라우릴트리티오포스파이트, 비스(네오펜틸글리콜)·1,4-시클로헥산디메틸디포스파이트, 비스(2,4-디제3부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디제3부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 페닐-4,4'-이소프로필리덴디페놀·펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라(C12-15 혼합 알킬)-4,4'-이소프로필리덴디페닐포스파이트, 비스[2,2'-메틸렌비스(4,6-디아밀페닐)]·이소프로필리덴디페닐포스파이트, 수소화-4,4'-이소프로필리덴디페놀폴리포스파이트, 비스(옥틸페닐)·비스[4,4'-n-부틸리덴비스(2-제3부틸-5-메틸페놀)]·1,6-헥산디올·디포스파이트, 테트라트리데실·4,4'-부틸리덴비스(2-제3부틸-5-메틸페놀)디포스파이트, 헥사(트리데실)·1,1,3-트리스(2-메틸-5-제3부틸-4-하이드록시페닐)부탄·트리포스포나이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스포페난트렌-10-옥시드 및 2-부틸-2-에틸프로판디올·2,4,6-트리제3부틸페놀모노포스파이트 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 페놀계 산화 방지제로는 예를 들면, 2,6-디제3부틸-p-크레졸, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 스테아릴(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 디스테아릴(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트, 트리데실·3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질티오아세테이트, 티오디에틸렌비스[(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 4,4'-티오비스(6-제3부틸-m-크레졸), 2-옥틸티오-4,6-디(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페놀)-s-트리아진, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-제3부틸페놀), 비스[3,3-비스(4-하이드록시-3-제3부틸페닐)부틸릭에시드]글리콜에스테르, 4,4'-부틸리덴비스(4,6-제3부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-제3부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-제3부틸페닐)부탄, 비스[2-제3부틸-

4-메틸-6-(2-하이드록시-3-제3부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-제3부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리스[(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 2-제3부틸-4-메틸-6-(2-아크틸로일옥시-3-제3부틸-5-메틸벤질)페놀, 3,9-비스[2-(3-제3부틸-4-하이드록시-5-메틸하이드로신나미노일옥시)-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 및 트리에틸렌글리콜비스[β -(3-제3부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트] 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 황계 산화 방지제로는 예를 들면, 티오디프로피온산의 디라우릴, 디미리스틸, 미리스틸스테아릴, 디스테아릴에스테르 등의 디알킬티오디프로피오네이트류, 및 펜타에리트리톨테트라(β -도데실메르캅토프로피오네이트) 등의 폴리올의 β -알킬메르캅토프로피온산에스테르류 등을 들 수 있다.

[0082] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 자외선 흡수제 및 힌더드아민계 광 안정제 등의 광 안정제를 함유시킬 수 있다.

[0083] 상기 자외선 흡수제로는 예를 들면, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-제3부틸-4'-(2-메타크틸로일옥시에톡시에톡시)벤조페논 및 5,5'-메틸렌비스(2-하이드록시-4-메톡시벤조페논) 등의 2-하이드록시벤조페논류; 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-제3옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디제3부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-제3부틸-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-도데실-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-제3부틸-5-C7~9 혼합 알콕시카르보닐에틸페닐)트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디쿠밀페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-제3옥틸-6-벤조트리아졸릴페놀) 및 2-(2-하이드록시-3-제3부틸-5-카르복시페닐)벤조트리아졸의 폴리에틸렌글리콜에스테르 등의, 2-(2-하이드록시페닐)벤조트리아졸류; 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 및 2-(2-하이드록시-4-옥톡시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의, 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진류; 페닐살리실레이트, 레조르시놀모노벤조에이트, 2,4-디제3부틸페닐-3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2,4-디제3아미노페닐-3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤조에이트 및 헥사데실-3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤조에이트 등의 벤조에이트류; 2-에틸2'-에톡시옥사닐리드 및 2-에톡시-4'-도데실옥사닐리드 등의 치환 옥사닐리드류; 에틸- α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트 및 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 힌더드아민계 광 안정제로는 예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜스테아레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜스테아레이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)·비스(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)·비스(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀/석신산디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/디브로모에탄 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노-s-트리아진-6-일아미노)운데칸 및 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노-s-트리아진-6-일아미노)운데칸 등을 들 수 있다.

[0085] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 실란 커플링제를 함유시킬 수 있다.

[0086] 상기 실란 커플링제로는 예를 들면, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)-N'- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -아닐리노프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, N- β -(N-비닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, γ -클로로프로필트리에톡시실란 및 γ -메르캅토프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

- [0087] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 충전제를 함유시킬 수 있다.
- [0088] 상기 충전제로는 예를 들면, 용융 실리카 및 결정 실리카 등의 실리카; 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 물리 브덴산아연, 탄산칼슘, 탄산규소, 규산칼슘, 티탄산칼륨, 베릴리아, 지르코니아, 지르콘, 포스테라이트, 스테아 타이트, 스피넬, 밀라이트 및 티타니아 등의 분체 그리고 이들을 구형화한 비즈; 유리섬유, 펄프섬유, 합성섬유 및 세라믹섬유 등의 섬유 등을 들 수 있다.
- [0089] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 다양한 용제, 바람직하게는 유기 용제를 함유시킬 수 있다.
- [0090] 상기 유기 용제로는 예를 들면, 테트라하이드로푸란, 1,2-디메톡시에탄 및 1,2-디에톡시에탄 등의 에테르류; 이 소부탄올, n-부탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 아밀알코올, 벤질알코올, 푸르푸릴알코올 및 테트라하이드로푸르푸릴알코올 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤 및 메틸부틸케톤 등의 케톤류; 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 트리에틸아민, 피리딘, 디옥산 및 아세토니트릴 등을 들 수 있다.
- [0091] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라 기타 각종 첨가제를 함유시킬 수 있다.
- [0092] 상기 첨가제로는 비페놀 등의 페놀 화합물; 모노알킬글리시딜에테르 등의 반응성 희석제; 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 벤질알코올 및 콜타르 등의 비반응성 희석제(가소제); 유리 크로스, 아라미드 크로스, 카본파이버 등의 보강제; 안료; 칸데릴라 왁스, 카나우바 왁스, 목랍, 백랍, 밀랍, 라놀린, 경랍, 몬탄 왁스, 석유 왁스, 지방족 왁스, 지방족 에스테르, 지방족 에테르, 방향족 에스테르 및 방향족 에테르 등의 윤활제; 증점제; 틱소프로픽제; 소포제; 방청제; 콜로이드실리카 및 콜로이드알루미나 등의 상용 첨가제를 들 수 있다. 본 발명에서는 추가로 시아네이트에스테르 수지, 크실렌 수지 및 석유 수지 등의 점착성 수지류를 병용할 수도 있다.
- [0093] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 경화성, 저장 안정성의 밸런스를 조정하는 것이 가능하기 때문에 1액 경화형의 경화성 수지 조성물로서 사용할 수 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물의 용도로는 특별히 제한되는 것은 아니지만 예를 들면, 전자 부품 접착제, 전자 부품 봉지(封止)재, 주형재, 도료 및 구조 접착제 등을 들 수 있다.
- [0094] **실시예**
- [0095] 다음으로 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더 상세하게 설명하겠으나 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0096] [실시예 1]
- [0097] 회전자, 온도계, 딥-스탁 장치를 구비한 플라스크에 노르보르넨디카르복실산무수물 65.7g(0.4mol), p-아미노페놀 43.7g(0.4mol), 크실렌 350g을 투입하고, 100℃에서 2시간 교반했다. 여기에, p-톨루엔술포산 3.4g(0.02mol), N-메틸피롤리돈 50g을 첨가해 승온하고 환류탈수를 4시간에 걸쳐 실시했다. 실온까지 냉각하고 물 500ml를 첨가해 교반했다. 고체를 여과 분별하여 메탄올/톨루엔으로 재결정하고, 추가로 결정을 여과 분별하여 보라색의 결정(용점 251℃)을 얻었다.
- [0098] 회전자, 온도계, 딥-스탁 장치를 구비한 플라스크에 얻어진 보라색 결정 25.5g(0.1mol), 에피클로로히드린 46.3g(0.5mol)을 투입하고, 용액이 환류할 때까지 승온하고, 적하 깔때기로부터 48% 수산화나트륨 수용액 8.3g(0.1mol)을 1시간에 걸쳐 적하했다. 추가로 2시간 교반하여 실온까지 냉각했다. 반응 용액을 증류수 50g으로 세정하고, 에피클로로히드린을 감압하에서 증류 제거했다. 톨루엔 100g을 첨가하여 잔사를 용해하고, 증류수 50g으로 세정했다. 톨루엔을 증류 제거하여 담갈색의 점조한 액체를 얻었다.
- [0099] 얻어진 점조한 액체는 1일 동안 방치 후, 용점 100℃의 담갈색 결정이 되었다. 이를 사용해서 GPC 측정 및 ¹H-NMR 측정을 실시했다. 그 결과를 각각 도 1 및 도 2에 나타낸다. 또한 얻어진 담갈색 결정의 에폭시 당량은 413g/eq.이었다(이론값:311g/eq.).
- [0100] 이들 결과로부터, 얻어진 담갈색 결정이 상기 식(1-1)로 표현되는 화합물인 것이 확인되었다.
- [0101] [실시예 2~7]
- [0102] 표 1에 나타낸 바와 같이 (A)성분의 에폭시 수지로서 아데카 레진 EP-4100E(ADEKA 제품; 비스페놀A형 에폭시 수지), (B)성분의 경화제로서 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ) 또는 아데카 하드너 EH-2021(ADEKA 제품; 어덕트형 이미다졸), (C)성분으로서 상기 실시예 1에 의해 얻어진 화합물을 사용하여 경화성 수지 조성물을 제조하고 저장 안정성 및 경화성의 평가를 실시했다.

[0103] [비교예 1]

[0104] 상기 실시예 1에 의해 얻어진 화합물을 사용하지 않는 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 경화성 수지 조성물을 제조하고 저장 안정성 및 경화성의 평가를 실시했다.

[0105] (저장 안정성)

[0106] 저장 안정성 평가는 경화성 수지 조성물을 비커에 넣고 상온에서 정치(靜置)하여 겔화할 때까지의 일수를 확인함으로써 실시했다. 3일 이내에 겔화하지 않으면 실용상 문제가 없고 저장 안정성이 뛰어나다고 판단한다.

[0107] (경화성)

[0108] 경화성 평가는 유리판에 경화성 수지 조성물을 바 코터로 도포하고 150℃, 2시간 가열했을 때의 경화 상황을 확인함으로써 실시했다. 택(tack)이 없는 것을 ○, 택이 있는 것을 △, 액상인 것을 ×로 했다. ○ 및 △의 경우, 경화성이 뛰어나다고 판단한다.

표 1

		실시예						비교예
		2	3	4	5	6	7	
(A)	EP-4100E (g)	100	100	100	100	100	100	100
(B)	2E4MZ (g)	5	5	5				5
	EH-2021 (g)				10	10	10	
(C)	실시예 1의 화합물(g)	100	25	10	100	25	10	
평가	저장 안정성(일)	15	8	5	20	10	7	1
	경화성	△	○	○	△	○	○	○

[0109]

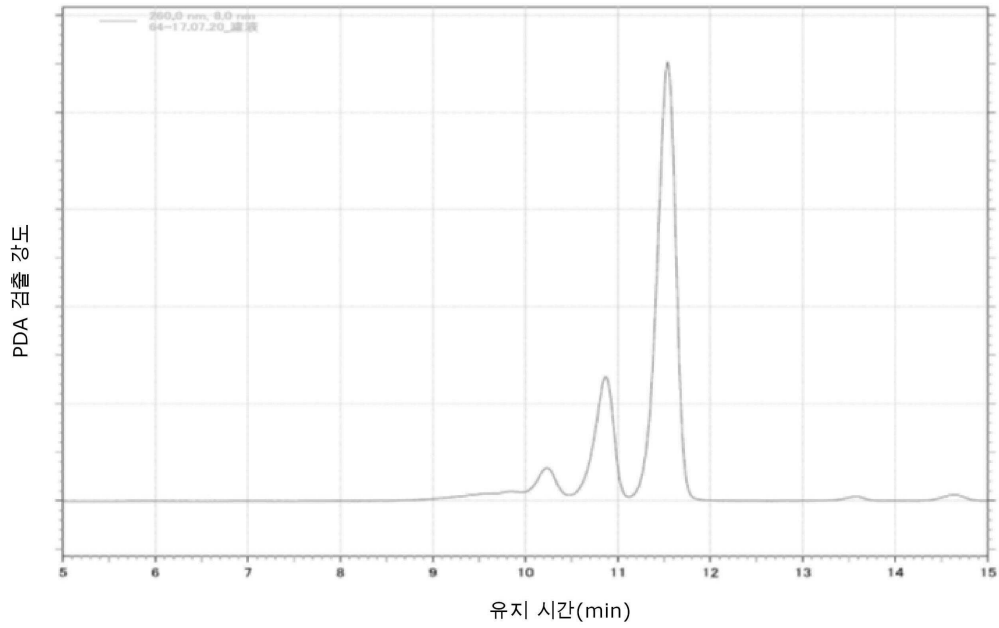
[0110] 상기 실시예 1에 의해 신규 화합물인 상기 식(1-1)로 표현되는 화합물을 얻었다. 표 1에 나타난 바와 같이, 이 화합물을 에폭시 수지, 경화제와 조합한 경화성 수지 조성물은 이 화합물을 사용하지 않는 경화성 수지 조성물과 비교하여 경화성 및 저장 안정성이 뛰어나다는 것은 분명하다.

산업상 이용가능성

[0111] 본 발명에 따르면, 특히 경화성, 저장 안정성이 뛰어난 1액 경화형의 경화성 수지 조성물의 제공이 가능해지며, 예를 들면 전자 부품 접착제, 전자 부품 봉지재, 주형재, 도료, 구조 접착제 등에 적합하게 사용할 수 있다.

도면

도면1



도면2

