



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0000853
(43) 공개일자 2017년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 59/68 (2006.01) C08G 59/18 (2006.01)

C08G 59/24 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 59/686 (2013.01)

C08G 59/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0089562

(22) 출원일자 2015년06월24일

심사청구일자 2015년06월24일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 503-2103

정지문

경기도 부천시 도약로 146 207동 1502호 (중동, 덕유마을아파트)

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

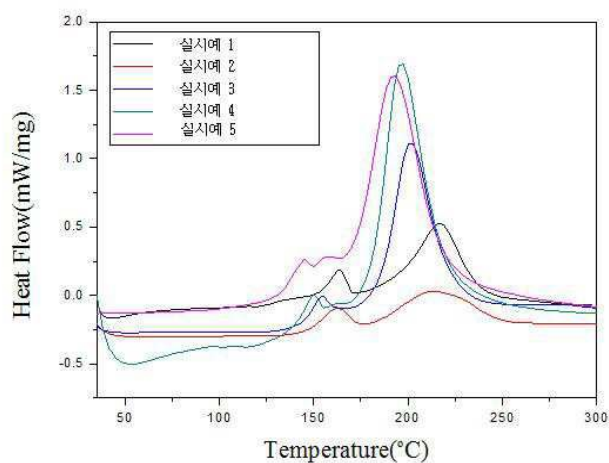
(54) 발명의 명칭 열 잠재성 촉매를 이용한 고내열성 에폭시 경화수지 제조방법

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 고내열성 에폭시 경화수지의 제조에 관한 것으로서, (1) 에폭시 수지를 용융하는 단계; (2) 유기용매에 용융시킨 열 잠재성 촉매를 상기 용융된 에폭시 수지와 교반하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 제조된 용액을 탈포하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에서 탈포된 용액을 경화시키는 단계;를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 폭시 수지와 열잠재성 촉매를 교반함으로써, 기존의 에폭시 수지보다 향상된 열 안정성을 가지는 에폭시 수지를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 59/245 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

C08L 2201/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 에폭시 수지를 용융하는 단계;
 - (2) 유기용매에 용융시킨 열 잠재성 촉매를 상기 용융된 에폭시 수지와 교반하는 단계;
 - (3) 상기 (2)단계에서 제조된 용액을 탈포하는 단계; 및
 - (4) 상기 (3)단계에서 탈포된 용액을 경화시키는 단계;를
- 포함하는 것을 특징으로 하는 열 잠재성 촉매를 이용한 고내열성 에폭시 경화수지 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 DGEBA 또는 DGEBF인 것을 특징으로 하는 열 잠재성 촉매를 이용한 고내열성 에폭시 경화수지 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 열 잠재성 촉매는 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate, Benzyl-2-methylpyrazinium hexafluoroantimonate, Benzyl-3-cyanopyrazinium hexafluoroantimonate, Benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate로 이루어진 군에서 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 열 잠재성 촉매를 이용한 고내열성 에폭시 경화수지 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 열 잠재성 촉매는 0.25 내지 4.0 wt.%인 것을 특징으로 하는 열 잠재성 촉매를 이용한 고내열성 에폭시 경화수지 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (4)단계에서 경화온도는 120 내지 200℃인 것을 특징으로 하는 열 잠재성 촉매를 이용한 고내열성 에폭시 경화수지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 고내열성 에폭시 경화수지의 제조에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 열에 의해 경화반응을 수행할 수 있는 열 잠재성 촉매를 이용한 에폭시 수지의 경화 시스템을 통해 에폭시 수지의 내열성 및 열안정성을 향상

[0001]

시킴으로써 기존의 에폭시 수지보다 내열성 및 열안정성이 향상된 에폭시 수지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 대표적인 열경화성 수지인 에폭시 수지는 내열 및 우수한 전기적 특성을 띠고 있어 전기·전자재료 분야에 널리 사용되고 있다. 이러한 에폭시 수지는 특히 전자기판의 접착제로 많이 사용 중이며 그 밖에 도료, 플라스틱 제 조 및 다양한 산업분야에 널리 사용되고 있다.
- [0003] 이러한 에폭시 수지는 경화제와 반응하여 3차원 가교 네트워크를 형성하며, 에폭시 수지의 경화제로는 통상적으 로 아민류와 산무수물류가 사용되어왔다. 그러나 아민류는 상온 경화 시 내열도가 낮고 인체에 유해하고, 산무 수물류는 고온에서 장기간 경화시켜야 함으로 많은 에너지가 요구되는 단점이 있다. 이는 바로 에폭시 수지 제 조공정의 가격 상승과 물성의 저하를 유발시키는 중요한 인자로 된다고 보고되어져 왔다. 따라서 일반적인 경화 제와 비교하여 단시간 경화 및 에폭시 수지와의 장시간 혼합보관이 가능한 잠재성 경화제의 개발이 요구되어 왔 다.
- [0004] 따라서 새로운 에폭시 수지의 경화시스템 개발의 일환으로 광 또는 열에 의한 경화반응을 수행할 수 있는 잠재 정 양이온 촉매의 개발은 1980년대 중반부터 발표되어 에폭시 수지에 적용하려는 노력이 진행되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2012-0035404호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은, 열 잠재성 촉매를 이용한 에폭시 경화수지를 제조함으로써, 열안정성이 향상된 에폭시 수지 와 이를 이용한 새로운 에폭시 수지 경화 시스템을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 에폭시 수지를 용융하는 단계; (2) 유기용매에 용융시킨 열 잠재 성 촉매를 상기 용융된 에폭시 수지와 교반하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 제조된 용액을 탈포하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에서 탈포된 용액을 경화시키는 단계;를 제공한다.
- [0008] 상기 에폭시 수지는 DGEBA 또는 DGEBA일 수 있다.
- [0009] 상기 열 잠재성 촉매는 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate, Benzyl-2-methylpyrazinium hexafluoroantimonate, Benzyl-3-cyanopyrazinium hexafluoroantimonate, Benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate로 이루어진 군에서 1이상 선택되는 것일 수 있다.
- [0010] 상기 열 잠재성 촉매는 0.25 내지 4.0 wt.%인 것일 수 있다.
- [0011] 상기 (4)단계에서 경화온도는 150 내지 200℃일 수 있다.

발명의 효과

- [0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 에폭시 수지와 열잠재성 촉매를 교반함으로써, 기존의 에폭시 수지보다 향상된 열안정성을 가지는 에폭시 수지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1 은 본 발명의 일 형태에 따른 열 잠재성 촉매를 이용한 에폭시 수지의 DSC 분석 결과이다.
도 2 는 본 발명의 일 형태에 따른 열 잠재성 촉매를 이용한 에폭시 수지의 TGA 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명의 일 형태에 따른 열 잠재성 촉매를 이용한 고내열성 에폭시 경화수지 제조방법은 (1) 에폭시 수지를 용융하는 단계; (2) 유기용매에 용융시킨 열 잠재성 촉매를 상기 용융된 에폭시 수지와 교반하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 제조된 용액을 탈포하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에서 탈포된 용액을 경화시키는 단계;를 포함한다.
- [0016] 상기 에폭시 수지는 DGEBA(Diglycidyl ether of bisphenol A) 또는 DGEBF(Diglycidyl ether of bisphenol F)일 수 있다.
- [0017] 상기 (2)단계에서 유기용매는 케톤류 유기화합물일 수 있으며, 바람직하게는 아세톤이 바람직하다. 아세톤은 다른 유기용매보다 단순한 구조를 띠고 있어 고체 형태의 촉매를 녹이는데 유리하다.
- [0018] 상기 (2)단계에서 교반 시 100 내지 200 rpm으로 처리할 수 있다. 이는 보다 에폭시 수지와 열 잠재성 촉매가 잘 교반되어 반응이 이루어지도록 하는데 있다.
- [0019] 상기 열 잠재성 촉매는 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate, Benzyl-2-methylpyrazinium hexafluoroantimonate, Benzyl-3-cyanopyrazinium hexafluoroantimonate, Benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate로 이루어진 군에서 1이상 선택되는 것일 수 있다.
- [0020] 상기 열 잠재성 촉매의 양은 0.25 내지 4.0 wt.%가 바람직하다. 농도가 0.25 wt.% 미만인 경우는 촉매의 양이 너무 적어서 양이온 중합반응을 일으키기 어렵고, 4 wt.%를 초과하면 양이온 중합반응이 너무 급히 진행되어 에폭시 수지가 경화되면서 오히려 물성이 감소하여 바람직하지 못하다.
- [0021] 상기 (3)단계는 진공오븐에서 24시간 탈포하는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 (4)단계에서 경화온도는 120 내지 200℃일 수 있다. 경화시간은 2 내지 5시간으로 처리할 수 있다. 바람직하게는 반응온도경화오븐에서 120℃에서 1시간, 150℃에서 2시간, 200℃에서 1시간 동안 경화시키는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 일 형태에 따른 열 잠재성 촉매를 이용한 고내열성 에폭시 경화수지 제조방법에서 에폭시 수지와 열 잠재성 촉매의 반응시간은 1 내지 6시간이 적당하다. 1시간 미만이면 반응시간이 너무 짧아서 경화시키기 어렵고 6시간을 초과하면 산성 및 염기성 용액에 의하여 활성탄 표면이 부식되거나 변형이 일어나서 활성탄의 물성을 악화시키기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0024] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0025] **실시예 1.**
- [0026] DGECA 40g을 60℃ 가열교반기에서 1시간 용융하였다. 용융된 DGEBA에 열 잠재성 촉매 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate 0.25 wt.%를 아세톤에 녹여 준비 후 용융시킨 DGEBA에 넣어 100rpm 내 교반하였다. 제조된 DGEBA/N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate 용액은 진공오븐에서 24시간 탈포하였다. 탈포된 DGEBA/N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate을 실리콘 고무형태의 몰드에 붓고 경화오븐을 이용하여 150℃까지 유지시켜 2시간 경화시켜 열 잠재성 촉매를 이용하여 경화시킨 에폭시 수지를 만들었다.
- [0027] **실시예 2.**
- [0028] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate의 첨가량을 0.5 wt.%로 하여 반응시킨 후 개질된 에폭시 수지를 만들었다.
- [0029] **실시예 3.**
- [0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate의 첨가량을 1.0 wt.%로 하여 반응시킨 후 개질된 에폭시 수지를 만들었다.
- [0031] **실시예 4.**
- [0032] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate의 첨가량을 2.0 wt.%로 하여 반응시킨 후 개질된 에폭시 수지를 만들었다.

- [0033] 실시예 5.
- [0034] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluorantimonate의 첨가량을 4.0 wt.%로 하여 반응시킨 후 개질된 에폭시 수지를 만들었다.
- [0035] 실시예 6.
- [0036] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluorantimonate의 첨가량을 0.25 wt.%로 하여 반응시킨 후 200 rpm에서 교반하고 경화오븐에서 200℃ 환경에서 4시간 경화시켜 개질된 에폭시 수지를 만들었다.
- [0037] 실시예 7.
- [0038] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluorantimonate의 첨가량을 0.5 wt.%로 하여 반응시킨 후 개질된 에폭시 수지를 만들었다.
- [0039] 실시예 8.
- [0040] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluorantimonate의 첨가량을 1.0 wt.%로 하여 반응시킨 후 개질된 에폭시 수지를 만들었다.
- [0041] 실시예 9.
- [0042] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluorantimonate의 첨가량을 2.0 wt.%로 하여 반응시킨 후 개질된 에폭시 수지를 만들었다.
- [0043] 실시예 10.
- [0044] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, N-benzylpyrazinium hexafluorantimonate의 첨가량을 4.0 wt.%로 하여 반응시킨 후 개질된 에폭시 수지를 만들었다.
- [0045] 비교예 1.
- [0046] DGEBA 40g을 60℃ 가열교반기에서 1시간 동안 100 rpm 내에서 교반하였다. 제조된 용액은 진공오븐에서 24시간 탈포하였다. 탈포된 용액을 실리콘 고무 형태의 몰드에 붓고 경화오븐을 이용하여 150℃까지 유지시켜 2시간 경화시켜 에폭시 수지를 만들었다.
- [0047] 비교예 2.
- [0048] DGEBA 40g을 60℃ 가열교반기에서 1시간 동안 200 rpm 내에서 교반하였다. 제조된 용액은 진공오븐에서 24시간 탈포하였다. 탈포된 용액을 실리콘 고무 형태의 몰드에 붓고 경화오븐을 이용하여 200℃까지 유지시켜 4시간 경화시켜 에폭시 수지를 만들었다.
- [0049] 측정예 1.
- [0050] DGEBA를 열 잠재성 촉매 첨가 이후, 경화에 따른 에폭시 수지를 시차주사열량측정법(DSC)을 이용하여 측정하였고, 이의 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0051] 측정예 2.
- [0052] DGEBA를 열 잠재성 촉매 첨가 이후, 열안정성에 따른 에폭시 수지를 열중량분석시(TGA)을 이용하여 측정하였고, 이의 결과를 도 2에 나타내었다.

표 1

[0053] 본 발명의 일 형태에 따른 열 잠재성 촉매를 이용한 에폭시 경화수지의 제조조건

	에폭시 수지의 양(g)	촉매의 양 (wt.%)	처리 시간 (h)	경화 온도 (℃)	교반 rpm
실시예 1	4	0.25	2	150	100
실시예 2	4	0.5	2	150	100
실시예 3	4	1	2	150	100
실시예 4	4	2	2	150	100
실시예 5	4	4	2	150	100

실시예 6	4	0.25	4	200	200
실시예 7	4	0.5	4	200	200
실시예 8	4	1	4	200	200
실시예 9	4	2	4	200	200
실시예 10	4	4	4	200	200
비교예 1	4	-	2	150	100
비교예 2	4	-	4	200	200

표 2

[0054]

본 발명의 일 형태에 따른 열 잠재성 촉매를 이용한 에폭시 경화수지의 열안정성

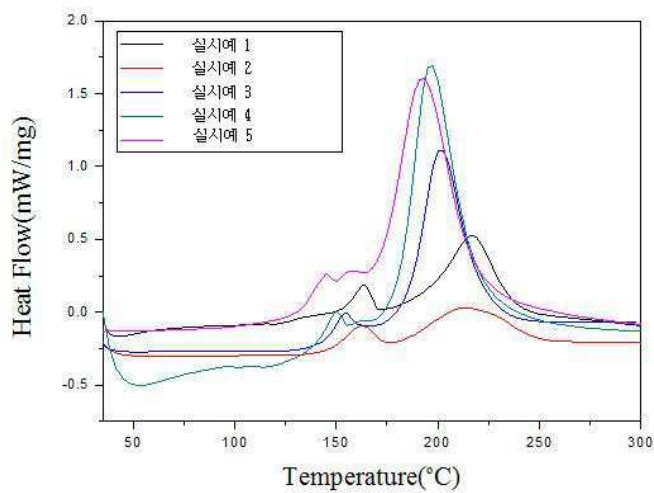
	IDT (°C)
실시예 1	299
실시예 2	321
실시예 3	392
실시예 4	390
실시예 5	382
실시예 6	215
실시예 7	299
실시예 8	285
실시예 9	301
실시예 10	314
비교예 1	4
비교예 2	16

[0055]

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

도면

도면1



도면2

