



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0040497

(43) 공개일자 2015년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 59/18 (2006.01) C08G 59/22 (2006.01)

C08G 59/30 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0119075

(22) 출원일자 2013년10월07일

심사청구일자 2013년10월07일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

김건중

서울 서초구 효령로 84, 103동 404호 (방배동, 대우효령아파트)

박다민

서울 강남구 언주로146길 18, 3동 1102호 (논현동, 동현아파트)

(74) 대리인

김국진

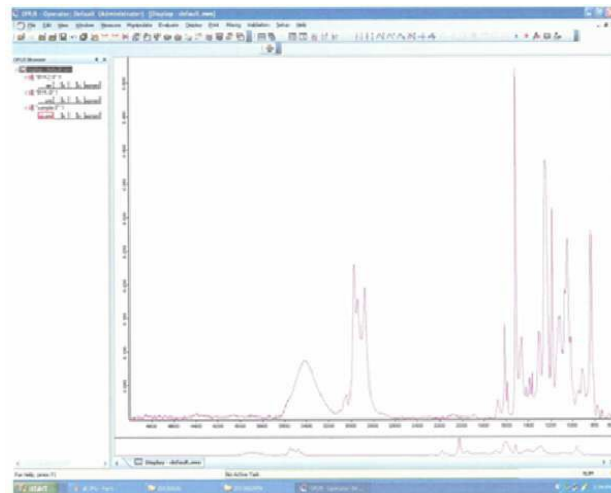
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 저농도 할로겐을 함유하는 에폭시 수지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 염기성 촉매 존재하에서 글리시딜 알킬술포네이트와 비스페놀 A를 중합반응시켜 저농도 할로겐을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법 및 상기 방법으로 제조되어 100ppm 이하의 저농도로 할로겐을 함유하는 에폭시 수지를 제공한다.

대표도 - 도3



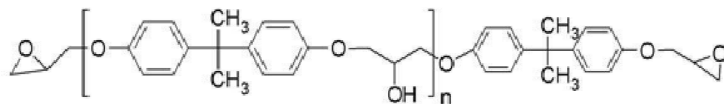
명세서

청구범위

청구항 1

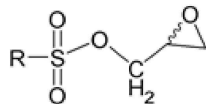
염기성 촉매 존재하에서 하기 화학식 2로 표시되는 글리시딜 알킬술포네이트와 하기 화학식 3으로 표시되는 비스페놀 A를 중합반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법:

[화학식 1]



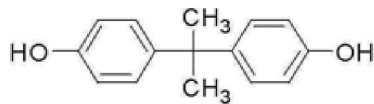
여기서, n은 0 내지 10의 정수이고;

[화학식 2]



여기서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 톨루엔, 벤젠, 또는 니트로-벤젠이다;

[화학식 3]



청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 글리시딜 알킬술포네이트는 잔류 할로젠을 300ppm 이하로 함유하는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 비스페놀 A와 글리시딜 알킬술포네이트의 반응 몰비는 1 : 22.2인 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 염기성 촉매는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 인산칼륨 및 피리딘으로 이루어진 염기 군으로부터 적어도 하나 이상 선택되며, 염기성 촉매의 첨가량은 비스페놀 A를 기준

으로 25 당량인 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 중합반응은 저급 알콜을 용제로 사용하여 상온 이하에서 수행되는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

청구항 6

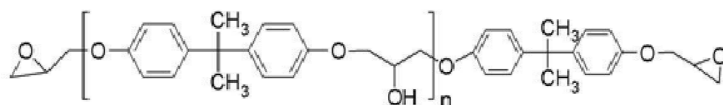
청구항 1에 있어서,

상기 저급 알콜은 노르말 프로판올, 이소프로필 알코올, 노르말 부탄올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 이상 선택되는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

청구항 7

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되어, 할로젠을 100ppm 이하로 함유하는 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시 수지.

[화학식 1]



청구항 8

청구항 7에 따른 에폭시 수지와 비스페놀 A를 촉매 존재하에서 중합반응시키는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 촉매는 3급 아민이고, 반응온도는 140150이며, 상기 비스페놀 A의 첨가량은 청구항 7에 따른 에폭시 수지의 제조에 사용된 비스페놀 A 100 중량부에 대하여 1001000 중량부인 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 100ppm 이하의 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

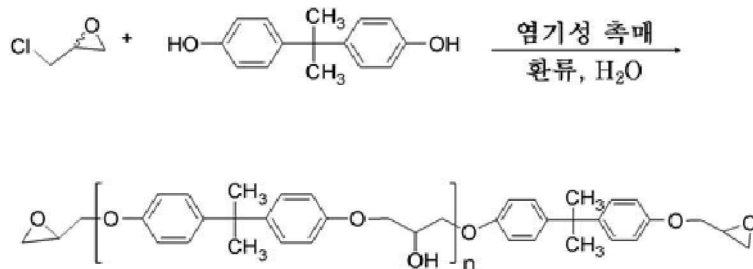
배경 기술

[0002] 최근, 세계적인 환경문제, 인체에 대한 안정성에 관한 관심이 높아짐에 따라, 전기전자기기에 대해서는, 종래부터 난연성과 더불어 보다 적은 유해성, 보다 높은 안정성에 대한 요구가 증대하고 있다. 즉, 전기전자기기는,

단순히 연소되기 어려운 것만 아니라, 유해가스나 발연(發煙)과 같은 발생이 적은 것이 요구되고 있다. 종래, 전기전자부품을 탑재하는 글라스기재 프린트 배선판은 에폭시 수지로서, 난연제 브롬을 함유하는 브롬화 에폭시 수지, 특히 테트라브로모비스페놀 A형 에폭시 수지가 일반적으로 사용되고 있다. 이 브롬화 에폭시 수지는 양호한 난연성을 가지지만 연소시에 유해한 할로젠화 수소가스를 발생시킨다. 이러한 이유로 최근에는 할로젠이 포함된 화학소재에 대한 규제가 강화되고 있고, 점차 비할로젠계 소재의 요구가 증대되고 있다.

[0003] 일반적으로 특허 등의 문헌에 알려진 에폭시 수지 제조법으로는 하기 반응식 1과 같은 직접법과 하기 반응식 2와 같은 간접법 두 가지를 들 수 있다.

[0004] [반응식 1]



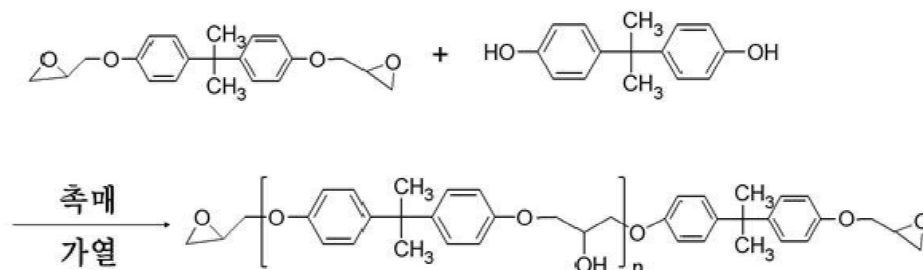
[0005]

[0006] 직접법은 상기 반응식 1과 같이 에피클로로히드린 (Epichlorohydrin; ECH)이나 에피브로머히드린 (Epibromohydrin; EBH)을 원료로 사용하여 에폭시 수지를 제조하는 경우이다. 이 경우에는 근본적으로 반응 후에 에폭시 수지 내에 잔류하는 할로겐 잔류 함량이 높아서 2차적인 정제처리가 반드시 동반되어야만 한다.

[0007] 상기 반응식 1과 같이 비스페놀 A에 에피클로로히드린을 첨가한 후 염기성 촉매 하에서 반응시키는 방법이다. 여기서, 에피클로로히드린의 첨가량은 보통 비스페놀 1몰을 기준으로 하여 5-10몰 정도이고, 반응은 가열하는 조건에서 행해지는데 이는 ECH의 활성이 비교적 낮기 때문이다. 이와 같은 전형적인 합성법은 특허로서 DE 3439938호와 WO 2009000773호에서, 또한 논문으로는 Journal of Medicinal Chemistry, Volume 53(Pages 5449-5466; 2010), Journal of Agricultural and Food Chemistry, Volume 58, Pages 4873-4882(2010) 및 Polymer-Plastics Technology and Engineering, volume 49, Pages 394-399 등에 잘 소개되고 있다. 대개 염기성 촉매로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨 등을 사용하며, 중합 반응은 60-130에서 수 시간 내지 수십 시간 동안 진행시키고 있으며 감압 또는 상압의 조건에서 제조가 가능하다. 공개특허 WO 2010000066호에서는 무수 DMF 용매 중에서 염기로서 활성이 큰 NaH를 사용하면서 반응은 비교적 온화한 조건인 상온에서 에폭시 수지를 합성하고 있다.

[0008] 한편, 간접법은 하기 반응식 2와 같이 비스페놀계열 화합물에 에폭시 수지를 넣고, 이미다졸계 또는 3급 아민 등을 촉매로 하여 80 내지 200의 온도에서 2 내지 15시간 반응시켜 에폭시 수지를 제조하는 방법이다.

[0009] [반응식 2]



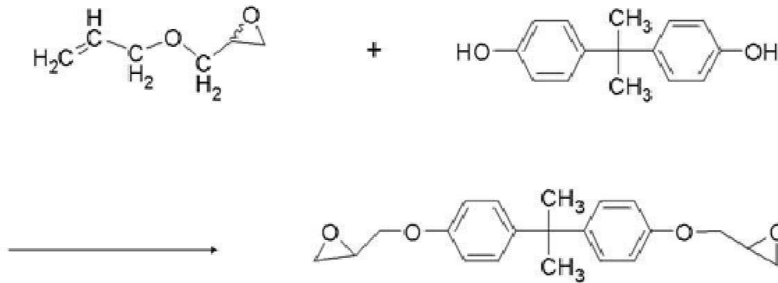
[0010]

[0011] 이 간접법에서도 반응물로 사용하는 글리시딜레이트도 초기에 에피클로로히드린과 비스페놀 A와의 반응으로 제조되기 때문에 합성된 에폭시 수지 중에는 할로겐 원소가 다량 잔류하게 된다. 이와 같은 방법은 각종 특허인 EP 2388289호, EP 2404959호, WO 2011144268호, JP 2011190477호, WO 2011098564호, JP 2011079905호, JP 2012049388호, JP 2011202047호 등에 그 제조법이 상세히 소개되고 있다.

[0012] 그 외의 합성법으로는, Goryunova 등이 하기 반응식 3과 같이 ECH를 사용하지 않고, 에폭시 수지를 합성하는 제

조법이 시도되어 Khimiyai Khimicheskaya Tekhnologiya, Volume 41, Pages 58-61 (1998)에 소개한 바 있다. 이 경우 반응 온도는 비교적 높은 210이였지만, 1단계의 반응을 통하여 에폭시 프라이머를 77% 수율로 얻었다.

[반응식 3]



결국 간접법이던 직접법이던 분자 내에서 할로젠 원소를 포함하고 있는 에피클로르히드린이나 에피브로머히드린을 원료로 사용하여 에폭시 수지를 제조하는 경우에는 합성반응 후에 에폭시 수지 내에 잔류하는 할로젠 잔류량이 높기 때문에 반복적인 세척 등과 같은 정제처리가 반드시 동반되어야 하며, 과량의 에피클로르히드린을 사용하여 비스페놀 A와 반응시키면 에피클로르히드린의 끓는점이 높기 때문에 고온에서 감압하면서 제거한다 하더라도 생성물 중에 할로젠을 지니고 있는 반응물 자체가 잔류하기 용이하다. 에폭시 수지를 전자재료용으로 사용하는 경우에는 회로의 부식 등을 막기 위해서도 잔류 할로젠이 거의 존재하지 않도록 농도 조절에 주의를 기울여야 하므로 근본적으로 에피클로르히드린 등과 같은 할로젠 함유 반응물을 다른 활성이 큰 친핵체로 대체하는 에폭시 수지 제조법의 개발이 적극 요망된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

따라서, 본 발명에서는 글리시딜 알킬술포네이트가 비스페놀 A 등의 페놀류와 반응할 때 할로젠을 배출하지 않으면서도 에피클로르히드린과 비교할 때 더 우수한 반응성을 보이는 것을 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

따라서, 본 발명의 하나의 관점은 기존의 에폭시 수지와 동일한 투명성 및 점성 등의 물성을 지니면서 저농도로 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법을 제공하는 데 있다.

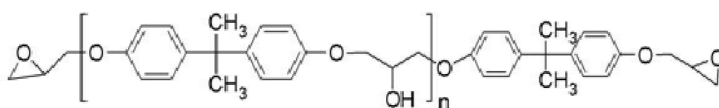
본 발명의 다른 관점은 상기 방법으로 제조되어 100ppm 이하의 저농도로 할로젠을 함유하는 에폭시 수지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

본 발명의 관점 및 다른 관점을 달성하기 위한 저농도로 할로젠을 함유하는 에폭시 수지 및 이의 제조방법은 다음과 같다.

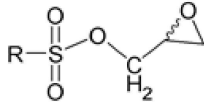
[1]. 염기성 촉매 존재하에서 하기 화학식 2로 표시되는 글리시딜 알킬술포네이트와 하기 화학식 3으로 표시되는 비스페놀 A를 중합반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법:

화학식 1



[0022] 여기서, n은 0 내지 10의 정수이고;

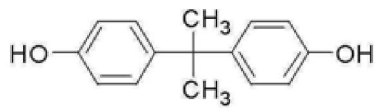
화학식 2



[0023]

[0024] 여기서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 톨루엔, 벤젠, 또는 니트로-벤젠이다;

화학식 3



[0025]

[0026] [2]. [1]에 있어서, 상기 글리시딜 알킬술포네이트는 잔류 할로젠을 300ppm 이하로 함유하는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

[0027] [3]. [1]에 있어서, 상기 비스페놀 A와 글리시딜 알킬술포네이트의 반응 몰비는 1 : 22.2인 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

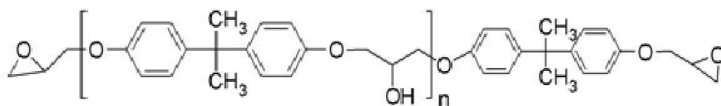
[0028] [4]. [1]에 있어서, 상기 염기성 촉매는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 인산칼륨 및 피리딘으로 이루어진 염기 군으로부터 적어도 하나 이상 선택되며, 염기성 촉매의 첨가량은 비스페놀 A를 기준으로 25 당량인 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

[0029] [5]. [1]에 있어서, 상기 중합반응은 저급 알콜을 용제로 사용하여 상온 이하에서 수행되는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

[0030] [6]. [1]에 있어서, 상기 저급 알콜은 노르말 프로판올, 이소프로필 알코올, 노르말 부탄올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 이상 선택되는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

[0031] [7]. [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되어, 할로젠을 100ppm 이하로 함유하는 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시 수지.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] [8]. [7]에 따른 에폭시 수지와 비스페놀 A를 촉매 존재하에서 중합반응시키는 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

[0035] [9]. [8]에 있어서, 상기 촉매는 3급 아민이고, 반응온도는 140150이며, 상기 비스페놀 A의 첨가량은 청구항 7에 따른 에폭시 수지의 제조에 사용된 비스페놀 A 100 중량부에 대하여 1001000 중량부인 저농도 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법.

발명의 효과

[0036] 따라서, 본 발명에서는 종래의 에피클로로하이드린 등과 같은 할로젠계 원소를 포함하는 에폭사이드 화합물을 사

용하는 대신, 비할로젠계인 글리시딜 알킬술포네이트를 반응물로 사용하여 중합도의 조절이 가능한 에폭시 수지를 제조할 수 있다. 이 저농도의 할로젠을 함유하는 글리시딜 알킬술포네이트는 비스페놀 A 등의 페놀류와 중합되어 에폭시 수지를 형성할 때 할로젠을 배출하지 않으면서도 에피클로로히드린을 사용하는 경우와 비교하여 매우 높은 중합 반응성을 보인다. 글리시딜 알킬술포네이트와 비스페놀 A를 반응시켜 얻은 에폭시 수지는 제품 중에 할로젠을 100ppm 이하로 유지되도록 제조하는 것이 가능하며, 반응조건의 조절을 통하여 중합도를 조절할 수 있다. 아울러, 이때 얻은 저중합도 에폭시 수지는 비스페놀 A와 재중합시켜 중합도가 높은 100ppm 이하의 저농도 할로젠 함유 에폭시 수지를 제조하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0037]

도 1은 본 발명의 제조 예 1에 따라 제조된 글리시딜 메틸술포네이트에 대한 C-NMR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 제조 예 1에 따라 제조된 글리시딜 메틸술포네이트에 대한 질량 (mass) 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 실시 예 1에 따라 제조된 에폭시 수지에 대한 IR 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 실시 예 2에 따라 제조된 에폭시 수지에 대한 GC-Mass 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 실시 예 4에 따라 제조된 에폭시 수지에 대한 GC-Mass 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038]

본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하기 전에, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정되어서는 아니되며, 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 함을 밝혀둔다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시 예의 구성은 본 발명의 바람직한 하나의 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0039]

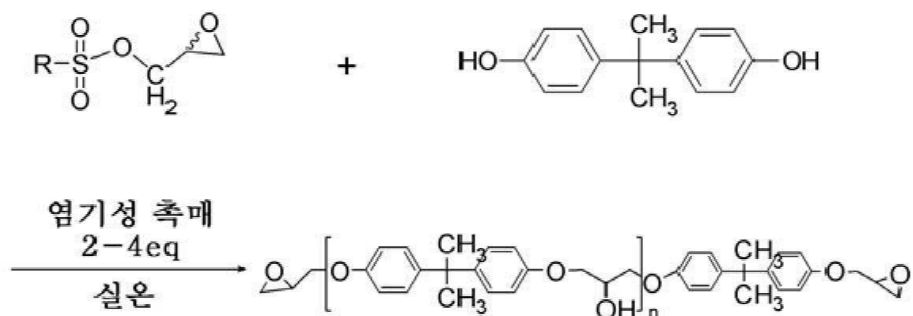
이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예들을 상세히 설명한다.

[0040]

먼저, 본 발명은, 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이, 상기 화학식 2로 표시되는 글리시딜 알킬술포네이트와 상기 화학식 3으로 표시되는 비스페놀 A를 염기성 촉매 존재하에서 중합시켜 상기 화학식 1로 표시되는 에폭시 수지를 제조한다.

[0041]

[반응식 4]



[0042]

여기서, R은 전술한 바와 같다.

[0043]

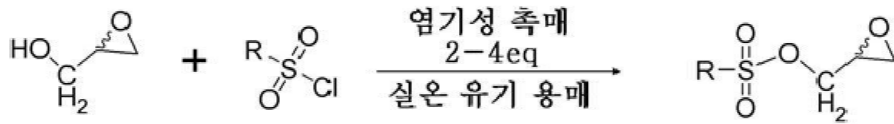
[0044]

상기 화학식 2로 표시되는 비할로젠계 글리시딜 알킬술포네이트 화합물은 에피클로로히드린 및 에피프로모히드린에 비교하여 비스페놀 A와의 반응성이 극히 우수하여 에폭시 수지의 합성시 반응온도를 높일 필요성이 없어진다. 특히 에폭시 수지의 합성원료인 글리시딜 알킬술포네이트 내에는 할로젠의 농도를 300ppm 이하, 구체적으로 100-300ppm으로 조절할 수 있으므로, 비스페놀 A와의 반응을 통한 에폭시 수지의 제조 이후에는 할로젠의 농

도를 더욱 낮게 유지하는 것이 가능하다.

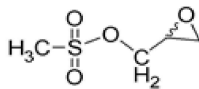
[0045] 또한, 일 구체 예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 비할로젠계 글리시딜 알킬술포네이트 화합물은 하기 반응식 5에 나타난 바와 같이 글리시들을 염기성 촉매 존재 하에서 알킬술포닐클로라이드와 반응시켜 제조된다.

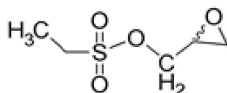
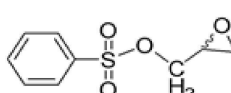
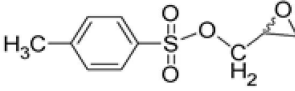
[0046] [반응식 5]

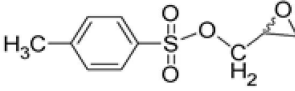
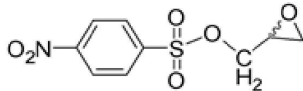


[0047]

[0048] 여기서, R은 전술한 바와 같다.

[0049] 본 발명의 일 구현 예에 의하면, 상기 알킬술포닐클로라이드는 메탄술포닐클로라이드 () ,

에탄술포닐클로라이드 () , 벤젠술포닐클로라이드 () , 톨루엔술포닐클로라이드 () ,

포닐클로라이드 () 및 니트로벤젠술포닐클로라이드 () 중에서 선택된 1종일 수 있다.

[0050] 상기 글리시들과 알킬술포닐클로라이드의 몰비는 1:11.5인 것이 반응 효율 면에서 바람직하다. 또한, 상기 염기성 촉매는 피리딘, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 트리부틸아민으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 이들 염기성 촉매는 글리시들과 알킬술포닐클로라이드의 반응을 촉진하며 글리시들의 알코올 그룹에 알킬술포닐기가 도입되면서 방출되는 HCl과 결합하여 염으로 침전되는 역할을 수행한다. 염기촉매의 첨가량은 글리시들을 기준으로 2 내지 6당량이 적절하며, 최적으로는 약 3당량의 염기 첨가가 바람직하다.

[0051] 본 발명의 또 다른 실시 예에 의하면, 상기 반응은 비수용성 유기용제를 사용하여 수행되는 것이 바람직하며, 상기 용매는 벤젠, 톨루엔, 디에틸에테르, 노르말-헥산, 싸이크로-헥산, 메틸렌클로라이드, 에틸렌디클로라이드, 클로르포름 및 사염화탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0052] 본 발명의 바람직한 일 구체 예에 따르면, 선택된 유기용제에 글리시들을 넣고 적당량의 염기촉매를 첨가하여 혼합한 다음, 상기 알킬술포닐클로라이드를 서서히 적가한다. 글리시들과 알킬술포닐클로라이드의 몰비는 1:11.5인 것이 바람직하다. 이때 반응용기는 얼음욕으로 냉각하며 적가 혼합이 완료되면 얼음욕조를 제거하여 10-20 시간 동안 상온에서 반응을 진행시킨다. 반응의 종결은 반응물인 글리시들의 존재를 GC로 분석하여 결정하며, 반응 후 존재하는 미반응 알킬술포닐클로라이드는 암모니아수를 첨가하여 분해시킨다. 생성된 염을 여과하여 제거하고 용제는 진공으로 감압하여 회수하며, 생성물인 글리시딜 알킬술포네이트는 감압증류시켜 분리 및 정제한다. 분리 정제 후에 글리시딜 알킬술포네이트 내에는 300ppm 이하의 염소가 존재하며 추가의 수세로 할로겐의 농도를 더 낮추는 것이 가능하다.

[0053] 한편, 상기 비할로젠계 글리시딜 알킬술포네이트를 이용하여 본 발명에 따른 저농도로 할로젠을 함유하는 에폭시 수지의 제조방법은 염기성 촉매를 존재하에서 비스페놀 A와 상기 글리시딜 알킬술포네이트를 중합시켜 수행된다.

- [0054] 어떤 구체 예에 따르면, 본 발명의 비할로겐 에폭시 수지의 합성을 위한, 비스페놀 A와 글리시딜 알킬술포네이트의 몰비는 기존의 에피클로로히드린과는 달리 글리시딜 알킬술포네이트의 첨가량을 최소화할 수 있는 반응 몰비 범위, 즉 1 : 22.2인 것이 바람직하다. 이때, 상기 글리시딜 알킬술포네이트의 반응 몰비가 2 미만이면 비스페놀 A가 과량이 되어 $n=0$ 이상인 에폭시수지의 생성량이 커지고, 2.2를 초과하면 반응 후에 미반응 글리시딜 알킬술포네이트가 잔류하게되어 증류법 등으로 제거해야할 필요가 있다. 이는 글리시딜 알킬술포네이트의 반응성이 에피클로로히드린에 비하여 극히 우수하여 잉여량의 투입이 불필요하기 때문이다.
- [0055] 중합반응을 위한 염기성 촉매는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 인산칼륨 및 피리딘으로 이루어진 염기 군으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시 예에 의하면, 염기촉매의 첨가량은 비스페놀 A를 기준으로 25 당량의 범위가 적절하며, 최적으로는 약 2.5 당량의 첨가가 바람직하다. 이때 상기 당량이 2 미만이면 반응이 원만하게 진행되지 않아 긴 반응시간이 요하고 요망하는 생성물인 에폭시수지의 수율이 크게 떨어지며, 5를 초과하면 $n=0$ 이상인 에폭시수지의 생성량이 커지고 비스페놀 A가 골격내로 계속 삽입되어 제품의 분자량이 커져 반응 도중 굳어져 버리는 경향이 있다.
- [0056] 본 발명의 또 다른 구체 예에 따르면, 먼저 반응기에 적량의 비스페놀 A와 염기촉매를 용매 존재하에서 상온에서 반응시키고, 별도로 용제 중에 희석시킨 글리시딜 알킬술포네이트를 비스페놀 A와 염기촉매가 혼합된 용액에서 서서히 첨가하면서 10-15시간 동안 에폭시화 반응을 진행한다. 중합반응이 종결되면 진공하에서 용제를 증발 회수한 다음, 이 혼합물에, 예를 들어, 메틸에틸케톤(MEK) 또는 메틸이소부틸케톤 (MIBK)을 투입하여 반응 중 생성된 염을 여과하여 제거한다. 염이 제거된 유기용액에 물을 첨가하여 세척하고 물층을 제거한 다음 감압하에서 용제를 증발 회수하여 점성이 있는 투명한 에폭시 수지를 합성한다.
- [0057] 본 발명의 바람직한 구체 예에 의하면, 하기 화학식 1에서 비스페놀 A의 중합도 n 을 3 이하로 낮추기 위해서는 반응온도를 0에서 상온 (약 20-30)의 범위로 유지시키는 것이 필요하다. 상온 이상의 반응온도 조건에서는 중합도 n 이 3 이상으로 증가하여 생성물 수지의 점성이 높아지는 경향이 있다.
- [0058] 본 발명의 또 다른 실시 예에 의하면, 상기 중합반응은 저급 알콜을 용제로 사용하여 수행되는 것이 반응성 측면에서 바람직하며, 상기 저급 알콜은 노르말 프로판올, 이소프로필 알코올, 노르말 부탄올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 특히 본 발명에서는 반응물의 혼합순서가 제조되는 에폭시 수지의 중합도에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 기존의 문헌에 소개되는 일반적인 방법의 하나로서, 먼저 글리시딜 알킬술포네이트와 비스페놀 A를 혼합시키고, 여기에 분말의 염기 고체를 서서히 첨가하면 발열이 심하고 중합반응속도가 급격히 증가하여 에피클로로히드린 대신에 글리시딜 알킬술포네이트를 반응물로서 사용하는 본 발명의 경우에는 중합도가 커져 생성물의 점성이 높아지게 된다.
- [0059] 결국 에피클로로히드린 및 에피브로모히드린에 비교하여 비스페놀 A와의 반응성이 극히 높은 글리시딜 알킬술포네이트의 경우에는 에폭시 수지의 합성시 반응온도를 높일 필요성이 없으며, 오히려 중합도 조절을 위하여 저온으로 반응온도를 제어할 필요가 있다. 비스페놀 A와 글리시딜 알킬술포네이트의 반응을 통한 에폭시 수지의 제조 이후에는 생성물을 수세하여 획득하므로 제품 중의 할로겐의 농도를 더욱 낮추는 것이 가능하다.
- [0060] 상기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에서는 비스페놀 A와 글리시딜 알킬술포네이트의 반응 통하여 합성한 저농도 할로겐 함유 에폭시 수지를 다시 비스페놀 A와 촉매 존재하에서 반응시켜 점성이 큰 BPA계열의 에폭시 수지를 제조할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 구현 예에 따르면, 상기 촉매로서 3급 아민을 사용할 수 있고, 반응온도는 140-150가 반응 효율 면에서 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 최종적으로 획득한 BPA계 에폭시 수지는 저농도 할로겐 함유 에폭시 수지의 합성시 사용된 비스페놀 A 100 중량부를 기준으로 새로운 비스페놀 A 100-1000 중량부가 중합된 것이고 점도, 고분자량의 에폭시 수지의 제조 측면에서 바람직하며, 이 에폭시 수지도 역시 100ppm 이하의 저농도로 할로겐원소를 함유하게 된다.
- [0062] 이하, 제조 예 및 실시 예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 제조 예 1
- [0064] 상기 반응식 4에 나타난 바와 같이, 글리시들을 메탄술포닐클로라이드와 반응시켜 글리시딜 메탄술포네이트를 합성하였다. 얼음욕에서 약 10 이하로 냉각한 에틸렌클로라이드 용제 500ml에 1당량의 글리시들과 3 당량의

트리에틸아민을 혼합하고, 1.1 당량의 메탄술폰닐클로라이드를 서서히 적가한다. 1시간의 혼합 후에 얼음욕을 제거하여 상온에서 약 9시간 교반하며 반응시킨다. 반응의 종결은 반응물인 글리시돌의 존재를 GC로 분석하여 결정하였으며, 반응 후 존재하는 미반응 메탄술폰닐클로라이드는 암모니아수를 첨가하여 분해시킨다. 35% 암모니아수 10ml와 물 100ml를 첨가하여 분해시킨다. 추가로 물 300ml를 첨가하여 2회 수세한 다음, 메틸렌클로라이드 용제는 감압하에서 제거하고, 생성물인 글리시딜메틸술폰포네이트는 진공에서 더욱 감압증류시켜 분리 및 정제한다. 분리 정제 후에 글리시딜 알킬술폰포네이트 내에는 300ppm이하의 염소가 존재하며 추가의 수세로 할로겐의 농도를 더 낮추는 것이 가능하였다.

[0065] 상기 글리시딜 메틸술폰포네이트에 대하여 C-NMR 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 1에 도시하였다. 도 1을 참조하면, 글리시딜 메틸술폰포네이트가 합성되었다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 글리시딜 메틸술폰포네이트에 대하여 질량 (mass) 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2를 참조하면, 순수한 글리시딜 메틸술폰포네이트가 합성되었다는 것을 확인할 수 있다.

[0066] 제조 예 2

[0067] 상기 반응식 5에 나타난 바와 같이, 글리시돌을 톨루엔술폰닐클로라이드와 반응시켜 글리시딜톨루엔술폰포네이트 유도체를 합성하였다. 얼음욕에서 10 이하로 냉각한 톨루엔 용제 500ml에 1당량의 글리시돌과 3당량의 피리딘을 혼합하고, 1.2 당량의 톨루엔술폰닐클로라이드를 서서히 적가한다. 1시간의 혼합 후에 얼음욕을 제거하여 상온에서 약 11시간 교반하며 반응시킨다. 반응 후 존재하는 미반응 톨루엔술폰닐클로라이드는 35% 암모니아수 10ml와 물 100ml를 첨가하여 분해시킨다. 추가로 물 300ml를 첨가하여 수세한 다음, 생성물인 글리시딜톨루엔술폰포네이트는 진공에서 감압증류시켜 분리 및 정제한다.

[0068] 제조 예 3

[0069] 글리시돌을 벤젠술폰닐클로라이드와 반응시켜 글리시딜벤젠술폰포네이트 유도체를 합성하였다. 얼음욕에서 10 이하로 냉각한 톨루엔 용제 500ml에 1당량의 글리시돌과 4 당량의 트리에틸아민을 혼합하고, 1.1 당량의 벤젠술폰닐클로라이드를 서서히 적가한다. 1시간의 혼합 후에 얼음욕을 제거하여 상온에서 12시간 교반하며 반응시킨다. 반응이 종결된 후 존재하는 미반응 벤젠술폰닐클로라이드는 암모니아수를 첨가하여 분해시킨다. 물 500ml를 첨가하여 2회 수세한 다음 톨루엔 용제는 감압하에서 제거하고, 생성물인 글리시딜메틸술폰포네이트는 진공에서 더욱 감압 증류시켜 분리 및 정제한다.

[0070] 실시 예 1

[0071] 반응기에 0.1몰의 비스페놀 A와 제조 예 1의 0.2몰의 글리시딜 메틸술폰포네이트를 첨가하여 상온에서 혼합 용해한 다음 얼음욕에서 0 (10 이하 유지)로 유지하고, 0.4몰의 고체분말 수산화나트륨 (NaOH)을 매우 서서히 첨가하면서 약 11시간 동안 에폭시화 반응을 진행하였다. 그 후, 이 혼합물에 메틸이소부틸케톤 (MIBK) 200ml를 투입하여 반응 중 생성된 염을 제거하였다. 이 유기용액에 순수를 200ml씩 3번 첨가하여 수세공정을 거친 후 유기층만을 취하여 감압하에서 용제를 증발 회수하여 수율 75%로 점성이 있는 투명한 에폭시 수지를 얻었다.

[0072] 상기 에폭시 수지에 대하여 IR 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3을 참조하면, 100ppm 이하의 비할로젠계 에폭시 수지가 합성되었다는 것을 확인할 수 있다.

[0073] 실시 예 2

[0074] 반응기에 비스페놀 A 0.1몰, 제조 예 1의 글리시딜 메틸술폰포네이트 0.2몰을 이소프로판올 50ml에 교반하면서 혼합한 다음, 30 이하에서 0.4몰의 고체분말 수산화칼륨 (KOH)을 서서히 첨가하면서 약 10시간 동안 에폭시화 반응을 진행하였다. 그 후, 이 혼합물에 메틸이소부틸케톤 (MIBK) 200ml를 투입하여 반응 중 생성된 염을 제거하였다. 이 유기용액에 순수를 200ml씩 3번 첨가하여 수세공정을 거친 후 유기층만을 취하여 감압하에서 용제를 증발 회수하여 점성이 있는 투명한 에폭시 수지(수율 78%)를 얻었다.

[0075] 상기 에폭시 수지에 대하여 GC-Mass 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 4에 도시하였다. 도 4를 참조하면, 비할로젠계 에폭시 수지가 중합도 n=0-1로 합성되었으며 n=0의 함량이 70% 이상임을 GPC 분석으로 확인할 수 있었다.

[0076] 실시 예 3

[0077] 반응기에 0.1몰의 비스페놀 A와 0.3몰의 수산화나트륨 (NaOH) 및 10ml의 순수를 이소프로판올 100ml에 혼합한 다음, 상온에서 약 1.5시간 반응시킨다. 별도로 제조 예 2의 글리시딜톨루엔술폰포네이트 0.2몰을 에탄올 100ml

에 혼합한 다음, 50에서 비스페놀 A와 NaOH 혼합용액에 서서히 첨가하면서 약 10시간 에폭시화 반응을 진행하였다. 그 후, 진공하에서 이소프로판올을 증발 회수한 다음, 이 혼합물에 메틸이소부틸케톤 (MIBK) 200ml를 투입하여 반응 중 생성된 염을 제거하였다. 염이 제거된 유기용액에 물을 첨가하여 세척하고 물층을 제거한 다음 감압하에서 용제를 증발 회수하여 수율 84%로 점성이 있는 투명한 에폭시 수지를 합성하였다.

실시 예 4

반응기에 0.1몰의 비스페놀 A와 0.25몰의 수산화칼륨 (KOH) 및 10ml의 순수를 에탄올 100ml에 혼합하여 상온에서 약 1.5시간 반응시킨다. 제조 예 1의 글리시딜 메틸술포네이트 0.2몰을 에탄올 100ml에 첨가하여 이를 사전에 수산화칼륨과 비스페놀 A를 반응시켜 둔 용액에 30에 서서히 첨가하면서 10시간 동안 에폭시화 시켰다. 그 후, 진공하에서 에탄올을 증발 회수한 다음 이 혼합물에 메틸이소부틸케톤 (MIBK) 200ml를 투입하여 반응 중 생성된 염을 제거하였다. 염이 제거된 유기용액은 수세공정을 거쳐 물층을 제거한 다음 감압하에서 용제를 증발 회수하여 수율 88%로 점성이 있는 투명한 에폭시 수지를 얻었다.

상기 에폭시 수지에 대하여 GC-Mass 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 5에 도시하였다. 도 5를 참조하면, 비할로겐계 에폭시 수지가 중합도 $n=0$ 으로 합성되었다는 것을 확인할 수 있다.

실시 예 5

반응기에 0.1몰의 비스페놀 A와 0.3몰의 수산화나트륨 (NaOH) 및 10ml의 순수를 이소프로판올 100ml에 혼합한 다음, 상온에서 약 1.5시간 반응시킨다. 별도로 제조 예 2의 글리시딜 톨루엔술포네이트 0.2몰을 이소프로판올 100ml에 혼합한 다음, 이를 50에서 비스페놀 A와 NaOH 혼합용액에 서서히 첨가하면서 약 10시간 에폭시화 반응을 진행하였다. 그 후, 진공하에서 이소프로판올을 증발 회수한 다음 이 혼합물에 메틸이소부틸케톤 (MIBK) 200ml를 투입하여 반응 중 생성된 염을 제거하였다. 염이 제거된 유기용액에 물을 첨가하여 세척하고 물층을 제거한 다음 감압하에서 용제를 증발 회수하여 수율 83%로 점성이 있는 투명한 에폭시 수지를 합성하였다.

실시 예 6

상기 실시 예 3에서 제조한 생성물인 에폭시 프라이머 36g과 비스페놀 A 23g을 첨가한 후 약 140에서 디메틸벤질아민을 촉매로 사용하여 약 5시간 동안 중합반응시키고 BPA계 에폭시 수지를 얻었다.

비교 예 1

반응기에 비스페놀 A 0.1몰, 에피클로로 히드린 (ECH; (주)한화종합화학) 0.6몰을 첨가한 다음, 수산화나트륨 (NaOH) 0.4몰을 넣고 약 60의 온도로 가열하며 약 10시간 에폭시화 반응을 진행하였다. 반응혼합물은 상온으로 냉각시키고 반응 중 생성된 염을 제거한 후, 약 180 이하의 온도에서 진공 감압하여 미반응 ECH를 회수한 후, 반응 중 생성된 염을 제거하고 수세공정과 감압하에서 용매를 회수공정을 거쳐 점성이 있는 투명한 에폭시 수지를 78%의 수율로 제조하였다.

상기 제조 예 1-2, 실시 예 1, 3, 4, 6 및 비교 예 1에서 제조된 글리시딜 알킬술포네이트와 에폭시 수지에 대하여 시료 중에 잔류하는 염소의 함량과 본 발명에서 글리시딜 알킬술포네이트를 원료로서 사용하여 합성한 에폭시 수지 중의 비스페놀 그룹의 중합수(n)를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 본 발명에서 제조한 글리시딜 알킬술포네이트 중의 잔류 할로겐 함량은 350ppm 이하였으며 특히 이를 원료로 사용하여 에폭시 수지를 제조하면 최종 소재 중의 잔류염소 함량을 100ppm 이하로 조절할 수 있었다.

표 1

시료명	잔류 Cl (염소) 함량	에폭시 수지 중의 n 값	수율(%)
제조 예 1	250 ppm	-	95
제조 예 2	310 ppm	-	93
실시 예 1	100 ppm 이하	$n=0-4$	75
실시 예 3	100 ppm 이하	$n=0-1$	84
실시 예 4	100 ppm 이하	$n=0$	88
실시 예 6	100 ppm 이하	$n=9$	92
비교 예 1	2500 ppm	$n=0-1$	78

[0089]

이상 본 발명을 바람직한 실시 예에 대하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명에 따른 에폭시 수지 및 이의 제조방법은 상기 실시 예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다고 할 것이다. 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해 질 것이다.

[0090]

이상에서 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명하였으나, 본 발명의 권리범위는 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 실시 예와 실질적으로 균등한 범위에 있는 것까지 본 발명의 권리 범위가 미치는 것으로 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형 실시가 가능한 것이다.

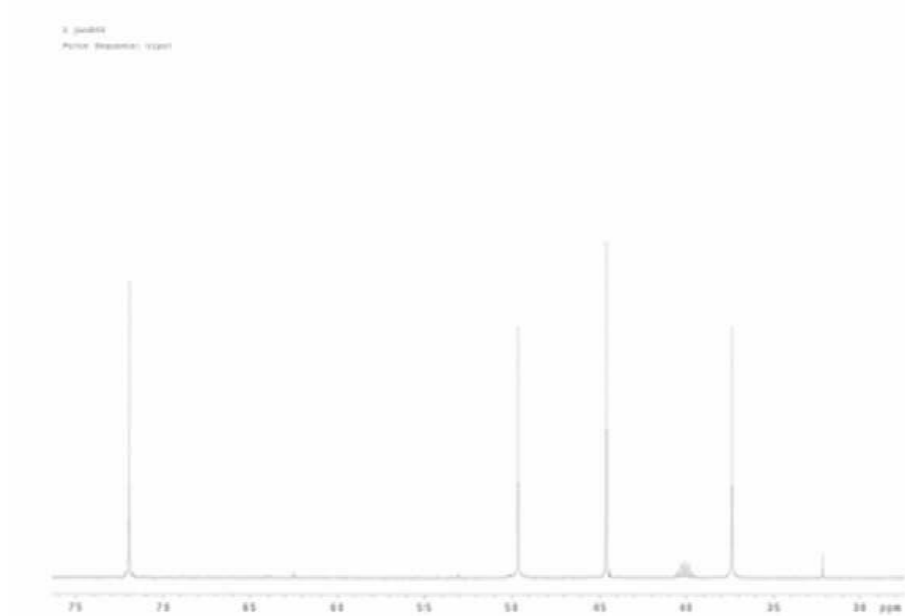
산업상 이용가능성

[0091]

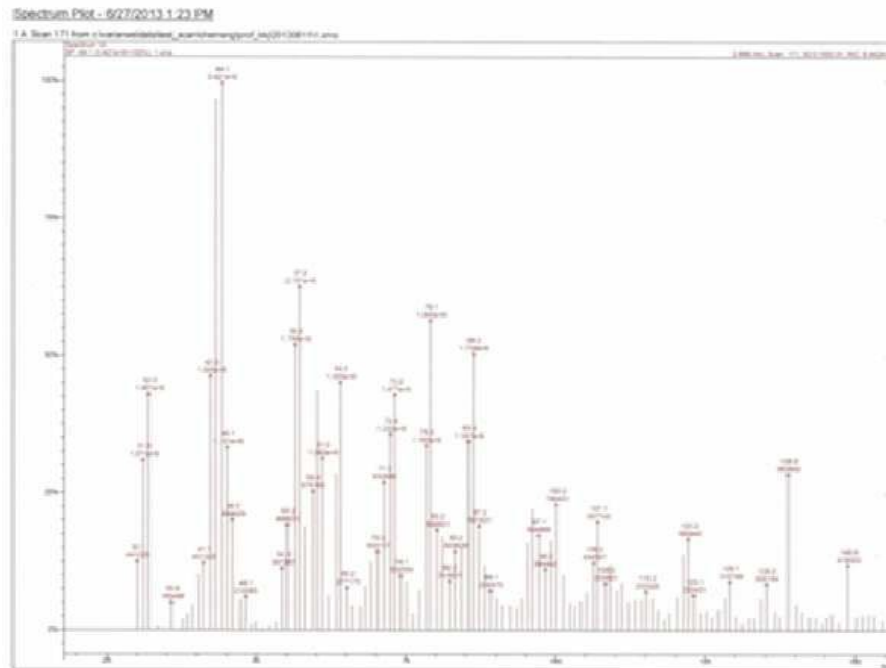
본 발명은 100ppm 이하의 저농도 할로겐을 함유하는 에폭시 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

