

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.⁷
C08G 59/68(11) 공개번호 10-2005-0044510
(43) 공개일자 2005년05월12일(21) 출원번호 10-2004-7007524
(22) 출원일자 2004년05월17일
번역문 제출일자 2004년05월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/012895
국제출원출원일자 2002년11월18일(87) 국제공개번호 WO 2003/044073
국제공개일자 2003년05월30일

(30) 우선권주장 01309728.2 2001년11월19일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 셀 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠사피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자 뮌르스안헤르멘헨드리크
네덜란드엔엘-1031씨엠암스테르담바튀스베그3

(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 없음

(54) 에폭시 수지의 중합 방법

명세서

기술분야

본 발명은 수지성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

에폭시 수지는 수지성 조성물을 제조하는 데 특히 유용하다. 에폭시 수지는 분자당 2개 이상의 에폭사이드기를 함유한 수지이다. 익히 공지되어 있는 수지로는 시판용으로서 일반적으로 디페닐올프로판과 에피클로로하이드린의 축합에 의해 생성되는, 디페닐올프로판의 디글리시딜 에테르가 있다. 이를 경화시키는 즉시, 수지성 조성물이 수득된다. 일반적으로, 아민 함유 화합물을 경화에 사용한다.

에폭시 수지는 광범위한 용도의 수지성 조성물을 제조하는 데 사용된다. 가장 중요한 용도는 표면 코팅 및 공업용이다. 이들 다수의 용도에서, 간단하고 효과적인 방법으로 수지성 조성물의 성질에 영향을 줄 수 있어야 바람직하다.

발명의 개요

놀랍게도, 이제 간단하고 효과적인 방법으로 수지성 조성물의 성질을 변화시키는 것과 같은 방법을 사용하여 수지성 조성물을 제조할 수 있음이 밝혀졌다. 수득된 수지성 조성물은 경질 내지 고무질로 다양하다. 본 발명에 따른 수지성 조성물의 추가적인 이점은 이들을 아민 함유 경화제 없이 제조할 수 있다는 것이다. 아민 함유 경화제는 시간의 경과에 따라 변색을 일으키는 경향이 있다. 본 발명의 특별한 이점은 수지성 조성물을 비교적 낮은 온도에서 제조할 수 있다는 것이다. 또한, 1000 ppm 미만의 물과 같이, 제한된 양의 물 존재하에서도 방법을 수행할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

본 발명은 적어도 2개의 에폭시기를 함유한 화합물과 폴리올을 플루오르화 수소 존재하에 접촉시키는 것을 포함하는, 수지성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

추가적으로, 본 발명은 본 발명에 따른 방법으로 수득가능한 수지성 조성물에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 방법에서, 촉매는 플루오르화 수소이다. 플루오르화 수소는 그 자체로서 첨가할 수도 있고 동일계내에서 (in-situ) 형성시킬 수도 있다. 플루오르화 수소는 예를 들면, 반응 조건에서 플루오르화 수소가 분리될 수 있는 화합물을 사용하여 동일계내에서 형성시킬 수 있다. 바람직하게는, 플루오르화 수소를 본 발명의 방법에 그 자체로서 첨가한다.

플루오르화 수소는 하나 이상의 산화 알킬렌과 개시제의 반응을 촉진할 만큼의 양으로 존재한다. 반응을 촉진하는 데 필요한 양은 사용된 개시제, 산화 알킬렌 존재량, 반응 온도, 존재하면 공촉매로서 반응할 수 있는 추가적 화합물, 및 목적 생성물과 같은 추가적인 반응 환경에 따라 달라진다. 일반적으로, 플루오르화 수소는 개시제 및 산화 알킬렌의 총량을 기준으로, 0.0005 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.002 내지 1 중량%의 양으로 존재할 것이다.

본 발명에 따른 방법은 주기율표 3a, 4a 및 4b족에서 선택된 적어도 하나의 원소를 포함하는 화합물이 추가적으로 존재하면 훨씬 더 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다(물리학 63권, 1982-1983). 이들 화합물은 공촉매로서 작용하는 것으로 사료된다. 이러한 화합물의 존재는 플루오르화 수소의 g당 전환되는 산화 알킬렌의 양을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 유기 및 무기 화합물 둘다 플루오르화 수소의 성능을 향상시키는 것으로 밝혀졌기 때문에, 화합물에 탄소가 존재할 수 있지만 반드시 존재할 필요는 없다. 바람직한 화합물은 붕소, 실리콘, 티타늄 및 알루미늄으로 구성된 그룹에서 선택된 적어도 하나의 원소를 포함한다. 추가적으로, 바람직한 화합물은 플루오르화 수소에 대해 루이스산으로서 작용하는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 플루오르화 수소에 추가하여 존재하는 바람직한 화합물의 그룹은 플루오르화 수소로부터 전자쌍을 수용하는 화합물이다. 양호한 결과를 나타내는 구체적인 화합물은 붕산, 유리, 티타늄(IV) 메톡사이드, 알루미늄(III) 이소프로폭사이드, 알킬실리케이트 및 알킬보레이트인 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 화합물은 붕소 및/또는 실리콘을 포함하여 존재한다. 가장 바람직하게는, 붕소를 함유한 화합물이 존재한다. 붕소 함유 화합물은 플루오르화 수소의 활성을 가장 많이 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 붕소 및/또는 실리콘을 포함한 바람직한 유기 화합물은 하나 이상의 유기 화합물과 접촉시킨 수소화 실리콘, 및 하나 이상의 유기 화합물과 접촉시킨 붕소 함유 산으로 구성된 화합물의 그룹에서 선택된다.

본 발명에 따른 방법은 비활성 용매 존재하에 또는 부재하에 수행할 수 있다. 적절한 비활성 용매는 헵탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 크실렌, 디에틸 에테르, 디메톡시에탄 및/또는 염소화 탄화수소(예컨대 염화 메틸렌, 클로로폼 또는 1,2-디클로로-프로판)이다. 사용하게 된다면, 용매는 일반적으로 10 내지 30 중량%의 양으로 사용한다.

반응 시간은 수분 내지 수일의 범위이다. 일반적으로, 반응은 수분 내지 수시간에 걸쳐 일어날 것이다.

본 발명의 방법은 배치(batch) 방법 또는 세미-배치(semi-batch) 방법을 사용하여, 연속적으로 수행할 수 있다.

광범위한 폴리올을 본 발명에 따른 방법에서 사용할 수 있다. 또한, 하나 이상의 폴리올의 혼합물도 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 폴리올은 적어도 2개의 하이드록시기들을 함유한 화합물이다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 폴리올은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 소르비톨 및 알콕시화 폴리올로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 폴리올이다. 알콕시화 폴리올이 바람직하는데, 이것은 하나 이상의 산화 알킬렌과 하이드록시기 함유 개시제를 적절한 촉매 존재하에 반응시킴으로써 수득된다. 보다 구체적으로, 알콕시화 폴리올은 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 디글리세롤과 폴리글리세롤, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 소르비톨 및 만니톨로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물을 산화 프로필렌 또는 산화 프로필렌과 에틸렌의 혼합물과 접촉시킴으로써 수득된다. 알콕시화 폴리올은 최종적으로는 오직 산화 에틸렌과, 소위 산화 에틸렌 티핑(tipping)으로 반응할 수 있다. 알콕시화 폴리올의 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 100,000, 보다 구체적으로는 1,000 내지 50,000, 가장 구체적으로는 2,000 내지 10,000 이다. 수평균 작용기 개수는 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 구체적으로는 2 내지 6개, 가장 구체적으로는 2 내지 4개이다.

본 발명에서 폴리올의 혼합물을 사용한다면, 이러한 혼합물은 바람직하게는, 알콕시화되지 않은 폴리올과 배합한 알콕시화 폴리올을 함유한다.

본 발명에서 사용하는 적어도 2개의 에폭시기를 함유한 화합물은 적어도 2개의 에폭시기를 함유한 임의의 화합물일 수 있다. 바람직하게는, 에폭시기 함유 화합물은 적어도 100, 보다 바람직하게는 적어도 200의 수평균 분자량을 갖는다. 본 발명에서 사용하는 에폭시기 함유 화합물은 에폭시화 폴리에테르 폴리올일 수 있다. 에폭시화 폴리에테르 폴리올은 평균적으로 적어도 2개의 말단 하이드록시기가 에폭시기로 치환된 폴리에테르 폴리올이다. 하이드록시기는 바람직하게는 글리시딜 에테르기로 치환된다. 후자는 에피클로로하이드린과 폴리에테르 폴리올을 반응시킴으로써 적절하게 수득된다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 에폭시기 함유 화합물의 예로는 에폭시화 대두유 및 에폭시화 아마인유; 및 에피클로로하이드린과 2,2'-디페닐올프로판[비스페놀 A]을 주성분으로 하는 수지; 에폭시 크레졸-노볼락 수지; 2,2'-메틸렌 비스페놀[비스페놀 F] 수지; 에폭시 페놀-노볼락 수지; 다핵성 페놀-글리시딜 에테르 유도성 수지 및 고리지방족 에폭시 수지가 있다. 바람직하게는, 에폭시기 함유 화합물은 적어도 하나의 방향족 고리를 포함한다. 보다 바람직하게는, 에폭시기 함유 화합물은 2,2-디페닐올프로판[비스페놀 A]으로부터 유도된다. 가장 바람직하게는, 에폭시기 함유 화합물은 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르이다.

본 발명에 따라 제조된 생성물은 에폭시기 함유 화합물과 폴리올 사이의 비율에 따라 경질 내지 연성 고무질의 범위일 수 있음이 밝혀졌다. 바람직하게는, 폴리올 대 에폭시 화합물의 중량비는 10:90 내지 90:10, 보다 구체적으로는 20:80 내지 80:20 이다. 본 발명에 따른 수지성 조성물은 -100°C 내지 150°C 범위의 유리전이온도를 가질 수 있는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 생성물의 추가적인 이점은 이들의 양호한 기계적 성질 및 내용매성이다.

본 발명에 따른 방법은 휘발성 화합물의 추가적인 존재하에 수행하는 것이 가능하다. 휘발성 화합물은 본 발명의 수지성 조성물에 그 자체로서 혼입시킬 수도 있고, 동일계내에서 휘발성 화합물을 생성하는 화합물로서 혼입시킬 수도 있다. 특히 적합한 휘발성 화합물은 이산화탄소 및 질소이다. 본 발명에 따른 수지성 조성물이 휘발성 화합물을 함유한다면, 이들이 그 자체로서 혼입되기 때문이거나 또는 이들이 조성물 제조 동안에 생성되기 때문에, 고체 수지성 폼이 수득될 수 있다. 고체 수지성 폼이 생성되려면, 조성물은 바람직하게는 제조 동안에 적어도 2개의 에폭시기를 함유한 에폭시 화합물 100 중량부당 휘발성 화합물 적어도 1 중량부를 함유한다.

본 발명에 따른 방법은 200℃ 미만, 구체적으로는 0 내지 150℃, 보다 구체적으로는 10 내지 100℃의 온도에서, 및 가장 구체적으로는 주위 온도에서 수행할 수 있다.

수득된 수지성 조성물의 성질에 영향을 주기 위해서, 충전제, 용매, 희석제, 가소제, 촉진제, 경화제 및 강화제와 같은 추가적 화합물이 존재할 수 있다. 일부 용도에서는, 충전제의 존재가 특히 유리하다.

이하에 본 발명을 예시한다.

실시에

본 발명에서 사용하는 폴리에테르 폴리올을 글리세린 및 산화 프로필렌으로부터 제조했다. 이것의 평균 분자량은 3,500이었다. 상이한 양의 폴리에테르 폴리올을 상이한 양의 에폭시 수지와 혼합했다. 에폭시 수지는 디페닐올프로판의 디글리시딜에테르였다. 수득된 혼합물을 진공하에서 가스제거시켰다. 촉매 용액(폴리올중 10 중량% HF 용액 1 g)을 트리메틸보레이트 50 μ l와 함께 첨가하고, 혼합물이 균질해질 때까지 교반했다. 주위 온도에서, 0 내지 15분 후에 경화가 시작되었다. 수득된 생성물은 투명한 결정이었다.

폴리올의 양(g)	수지의 양(g)	성질
20	80	경질
60	40	고무질

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 2개의 에폭시기를 함유한 화합물과 폴리올을 플루오르화 수소 존재하에 접촉시키는 것을 포함하는 수지성 조성물 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 적어도 2개의 에폭시기를 함유한 화합물이 디페닐올프로판의 디글리시딜 에테르인 것을 특징으로 하는 수지성 조성물 제조 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 붕소를 포함한 화합물이 추가로 존재하는 것을 특징으로 하는 수지성 조성물 제조 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제가 추가로 존재하는 것을 특징으로 하는 수지성 조성물 제조 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올이 알콕시화 폴리올인 것을 특징으로 하는 수지성 조성물 제조 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 0 내지 150℃의 온도에서 수행되는 수지성 조성물 제조 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 주위 온도에서 수행되는 수지성 조성물 제조 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 휘발성 화합물이 추가로 존재하는 것을 특징으로 하는 수지성 조성물 제조 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법으로 수득가능한 수지성 조성물.

요약

적어도 2개의 에폭시기를 함유한 화합물과 폴리올을 플루오르화 수소 존재하에 접촉시키는 것을 포함하는 수지성 조성물 제조 방법.

색인어

에폭시기, 폴리올, 플루오르화 수소, 수지성 조성물