

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C08G 59/04  
C08G 59/26

(45) 공고일자 1989년05월 11일  
(11) 공고번호 특1989-0001621

(21) 출원번호	특 1985-0700240	(65) 공개번호	특 1985-0700250
(22) 출원일자	1985년09월28일	(43) 공개일자	1985년12월26일
(86) 국제출원번호	PCT/US 84/001724	(87) 국제공개번호	WO 85/03514
(86) 국제출원일자	1984년10월25일	(87) 국제공개일자	1985년08월15일

(30) 우선권주장 576 304 1984년02월02일 미국(US)  
(71) 출원인 더 다우 케미칼 캄파니 리차드 지. 워터맨  
미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로드 다우센터 2030

(72) 발명자 로버트 이. 헤프너, 주니어  
미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 웨지우드 스트리트 109  
(74) 대리인 이병호

심사관 : . (책자공보 제1571호)

**(54) 트리아진 및 옥사졸린 그룹을 함유하는 하이드록시방향족 올리고머의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

트리아진 및 옥사졸린 그룹을 함유하는 하이드록시방향족 올리고머의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

[명세서]

트리아진 및 옥사졸린그룹을 함유하는 하이드록시방향족 올리고머의 제조방법

본 발명은 트리아진 및 옥사졸린의 양 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 올리고머의 제조방법 및 상기 올리고머로부터 에폭시 수지를 제조하는 방법을 제공한다.

트리아진그룹을 함유하는 에폭시 수지는 1981년 3월 16일자 일본국 공개공보 제81 26, 925호에 공지되어 있다. 그러나 상기 수지의 제조에서는 수득하기 어려운 중간체인 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진을 사용한다. 또한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진과 디페놀과의 클로라이드 그룹을 통한 커플링이 어렵고 비교적 제어하기 어려운 생성물의 혼합물을 초래시킨다.

본 발명의 방법에 의해서 제조된 하이드록시 방향족 올리고머는 트리아진 및 옥사졸린의 양 그룹을 함유한다. 올리고머는 폴리페놀의 혼합 시아네이트와 에폭시 수지와 공올리고머화(co-oligomerization)에 의해서 제조된다. 상기 방법에서는, 4,4'-이소프로필리덴 디페놀(비스페놀 A)가 같은 폴리페놀을 트리에틸아민과 같은 알칼리성 시약 존재하에 화학량론적 당량 미만의 시아노겐 할라이드와 반응시킨다. 이로부터 모노시아네이트, 디시아네이트 및 임의로는 미반응 폴리페놀의 혼합물이 제공된다. 상기 혼합물과 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르와 같은 에폭시 수지 목적량과의 공올리고머화로부터 트리아진 및 옥사졸린의 양 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 올리고머가 수득된다. 본 분야에 공지된 방법을 사용하여 상기 올리고머를 미반응 폴리페놀이 존재한다면 이와 함께 에폭시화하여 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 수득한다.

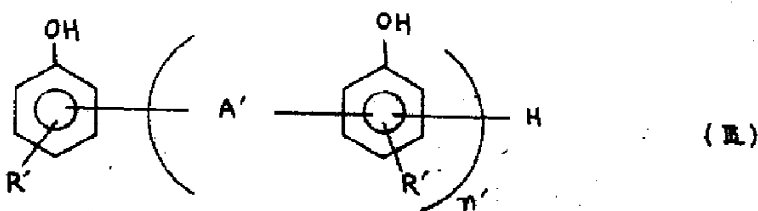
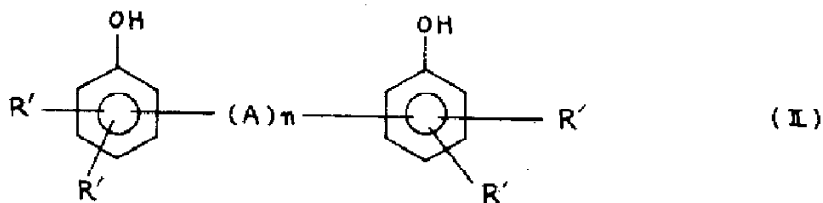
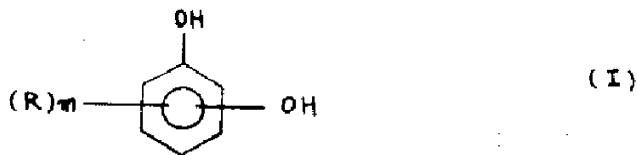
에폭시 그룹 대 시아네이트 그룹의 몰비가 각각 1 : 10미만인, 디페놀의 혼합 시아네이트와 에폭시 수지와 공올리고머화로부터 제조된 올리고머는 본 발명의 영역에 포함되지만, 일반적으로 에폭시화 반응에 유용한 용매(들) 및/또는 반응물(들)에 불용성이나 열경화성 수지로서 유용하다. 에폭시 그룹 대 시아네이트 그룹의 몰비가 1 : 10 내지 1 : 40인, 디페놀의 혼합 시아네이트와 에폭시 수지와 공올리고머화로부터 제조된 올리고머가 본 발명의 에폭시 수지에 대한 전구체로서 가장 바람직하다.

바람직하게는 올리고머의 한 성분으로 존재하는 미반응 폴리페놀은 하이드록시 방향족 올리고머의 에폭시화중에 상응하는 폴리글리시딜 에테르로 전환된다. 이는 에폭시수지의 전반적 가공성을 개선시킨다. 필요한 경우, 가공된 에폭시 수지 생성물중의 폴리페놀 폴리글리시딜 에테르 함량을 증가시키기 위해서 에폭시화 이전에 과량의 폴리페놀을 가할 수 있다. 또한 에폭시 수지와 공올리고머화 이전에 시아네이트 혼합물에 과량의 폴리시아네이트를 가할 수 있다.

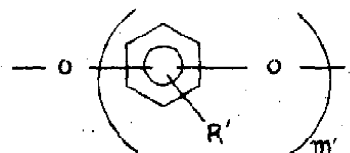
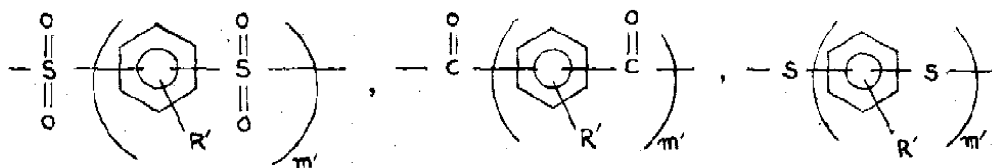
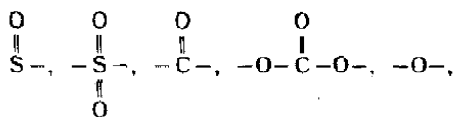
본 발명은 트리아진 및 옥사졸린의 양 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 올리고머를 다음의 공정을 특징으로 하여 제조하는 방법에 관한 것이다 : (I) (A) 분자당 평균 하나 이상의 방향족 하이드록실 그룹을 갖는 물질 최소한 1종을, (B) 방향족 하이드록실 그룹당 최소한 0.01 내지 0.95, 바람직하게는 0.05 내지 0.55몰의 시아노겐 할라이드 또는 시아노겐 할라이드의 혼합물과, (C) 방향족 하이드록실 그룹당 0.01 내지 1.1, 바람직하게는 0.05 내지 0.6몰의 적절한 염기 존재하에 반응을 거의 완결시키는데 충분한 온도 및 시간에서 반응시킨 후, 수득되는 시아네이트 혼합물을 회수하고 : (II) 에폭시 그룹 대 시아네이트 그룹의 몰비가 1 : 1 내지 1 : 100, 바람직하게는 1 : 10 내지 1 : 40인, 상기 단계 (I)로부터 수득된 생성물과 에폭시 수지를, 적절한 공올리고머화 촉매의 존재하에 공올리고머화 반응을 거의 완결시키는 온도 및 시간에서 공올리고머화시킨다.

본 발명의 또다른 태양은 하이드록시 방향족 물질을 에피할로히드린과 반응시키고, 염기성-작용물질과 계속하여 탈할로겐화수소화 반응시키고, 최종적으로 수득되는 글리시딜 에테르 생성물을 회수하는 통상의 방법으로 에폭시화하여 트리아진 및 옥사졸린의 양 그룹을 함유하는 에폭시 수지를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 이때 하이드록시 방향족 물질이 상기 방법의 단계(II)로부터 수득되는 공올리고머화 생성물 임을 특징으로 한다.

본 발명에 사용할 수 있는, 분자당 평균 하나 이상의 방향족 하이드록실 그룹을 갖는 적절한 물질을 예를 들어 하기 일반식으로 표시되는 화합물들이다.



상기식에서, A는 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 6의 2가 탄화수소 그룹, -S-, -S-S-, -



등이고, A'는 각기 탄소수 1 내지 3, 바람직하게는 1의 2가 탄화수소 그룹이고, R은 각기 독립적으로 수소, 할로겐(바람직하게는 염소 또는 브롬), 탄소수 1내지 6의 하이드로카빌 그룹 또는 하이드록실 그룹이고, R'은 각기 독립적으로 수소, 탄소수 1내지 6의 하이드로카빌 그룹 또는 할로겐(바람직하게는 염소 또는 브롬)이고, m은 0 내지 20이고, m'는 1 내지 100이고, n은 0 또는 1이고, n'는 1.01 내지 60이다. 특히 적절한 방향족 하이드록실-함유 화합물은, 예를 들어 o-, m- 및 p-디하이드록시벤젠, 2-3급부틸 하이드로퀴논, 2,4-디메틸 레솔시놀, 2,5-디-3급 부틸 하이드로퀴논, 테트라메틸

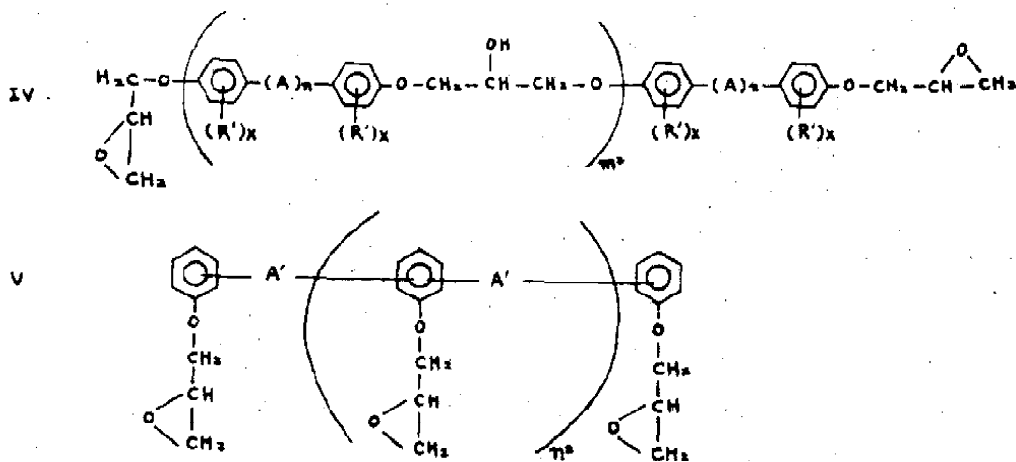
하이드로퀴논, 2,4,6-트리메틸 레솔시놀, 4-클로로레솔시놀, 4-3급 부틸 피로카테콜, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄 ; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 ; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄 ; 비스, (4,4'-디하이드록시페닐)에탄 ; 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2'-디하이드록시디페닐, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디하이드록시디페닐, 3,3',5,5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시페닐, 3,3',5,5'-테트라클로로-2,2'-디하이드록시디페닐, 2,2',6,6'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시디페닐, 4,4'-비스((3-하이드록시)페녹시)디페닐, 4,4'-비스((4-하이드록시)페녹시)디페닐, 2,2'-디하이드록시-1,1'-비나프틸, 및 다른 디하이드록시디페닐 ; 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디하이드록시디페닐 에테르, 3,3',5,5'-테트라클로로-4,4'-하이드록시디페닐 에테르, 4,4'-비스(p-하이드록시페녹시)디페닐 에테르, 4,4'-비스(p-하이드록시페닐이소프로필)디페닐 에테르, 4,4'-비스-(p-하이드록시페녹시)-벤젠, 4,4'-비스(p-하이드록시페녹시)디페닐 에테르, 4,4'-비스(4-(4-하이드록시페녹시)-페닐 설폰)디페닐 에테르, 및 다른 디하이드록시 디페닐 에테르 ; 4,4'-디하이드록시디페닐 설폰, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디하이드록시디페닐 설폰, 3,3',5,5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시디페닐 설폰, 4,4'-비스(p-하이드록시페닐이소프로필)디페닐 설폰, 4,4'-비스((4-하이드록시)페녹시)디페닐 설폰, 4,4'-비스((3-하이드록시)페녹시)디페닐 설폰, 4,4'-비스(4-(4-하이드록시페닐 이소프로필)페녹시)디페닐 설폰, 4,4'-비스(4(4-하이드록시)디페녹시)디페닐 설폰, 및 다른 디페닐 설폰 ; 4,4'-디하이드록시디페닐 메탄, 4,4'-비스(p-하이드록시페닐)디페닐 메탄, 2,2'-비스(p-하이드록시페닐)프로판, 3,3',5,5'-테트라메틸-2,2'-비스(p-하이드록시페닐)프로판, 3,3',5,5'-테트라클로로-2,2'-비스(p-하이드록시페닐)프로판, 1,1-비스(p-하이드록시페닐)-사이클로hex산, 비스-(2-하이드록시-1-나프틸)-메탄, 1,2-비스(p-하이드록시페닐)-1,1,2,2-테트라메틸에탄, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 4,4'-비스(4-하이드록시)페녹시-벤조페논, 1,4-비스(p-하이드록시페닐 이소프로필)-벤젠, 플로로글루시놀, 피로갈롤, 2,2',5,5'-테트라하이드록시디페닐 설폰, 다른 디하이드록시디페닐 알칸, 및 이의 혼합물이다.

본 발명에 사용할 수 있는 적절한 시아노겐 할라이드는, 예를 들어 시아노겐 클로라이드, 시아노겐 브로마이드 및 이의 혼합물이다.

순수한 시아노겐 할라이드를 사용하는 것보다는 덜 바람직하지만, 필요한 경우, 하기 문헌에 기재된 방법을 사용하여 목적량의 시아노겐 할라이드를 동일 반응계내에서 생성시킬 수 있다[참조 : Organic Syntheses, Vol. 61, page 35-37(1983), John Wiley & Sons 발간].

성분(I-C)으로서 본 발명에서 사용할 수 있는 적절한 염기성-작용 물질에는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 트리메틸아민 및 이의 혼합물과 같은 무기염기 및 3급 아민이 포함된다. 3급 아민이 염기성 물질로서 가장 바람직하다.

시아네이트 혼합물과의 공올리고머화에 적절한 에폭시 수지에는 예를들어 다음 일반식으로 표시되는 화합물이 포함된다.



상기식에서, A, R' 및 n은 상기한 바와 같고 m<sup>2</sup> 는 0 내지 40, 바람직하게는 0.01 내지 10의 평균값을 갖고 n<sup>2</sup> 는 0.001 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 값을 갖는다.

본 발명에 사용할 수 있는 적절한 공올리고머화 촉매에는, 예를들어 0.001 내지 5% 농도의 납 옥토에이트, 아연 스테아레이트, 아연 아세틸아세토네이트와 같은 카복실산의 금속염이 포함된다. 가장 바람직한 촉매는 코발트 나프테네이트, 코발트 옥토에이트, 또는 이의 혼합물이다.

시아네이트 혼합물과 에폭시 수지와와의 공올리고머화로 올리고머 생성물중에 트리야진 및 옥사졸린의 양 작용 그룹을 제공하지만, 다른 반응이 일어날 수도 있다. 예를들어 미반응 페놀성 그룹이 시아네이트 그룹과 반응하여, 이미노카보네이트 결합을 형성시킬 수 있고, 이 결합물은 다시 잔류 에폭사이드 그룹과 반응할 수 있다.

에폭시화 단계는 하기 문헌에 기재된 공지 방법을 사용하여 수행될 수 있다(참조 : Lee and Neville Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, 1967). 이는 통상적으로 단계(II)의 생성물을 에피할로히드린과 반응시킨 후, 알칼리 금속 수산화물과 같은 염기성-작용물질과 탈할로겐화 수소화반응시킨 후, 최종적으로 수득되는 글리시딜 에테르 생성물을 회수하는 것으로 이루어진다.

에폭시 수지에 대한 적절한 경화제 및/또는 촉매는 상기 문헌 (Handbook of Epoxy Resins)에 기술되어 있다.

단계( I )의 반응은 통상 -40℃ 내지 60℃, 바람직하게는 -20℃ 내지 25℃의 온도에서 10분(600초) 내지 120분(7200초), 바람직하게는 10분(600초) 내지 60분(3600초)간 수행한다.

필요시 단계( I )의 반응은 불활성 용매반응 매질 존재하에 수행될 수 있다. 적절한 용매로는, 예를 들어 물, 염소화 탄화수소, 케톤 및 이의 혼합물이 있다. 아세톤, 클로로포름, 및 메틸렌 클로라이드가 용매로서 가장 바람직하다.

단계(II)의 반응은 통상적으로 70℃ 내지 350℃, 바람직하게는 70℃ 내지 200℃의 온도에서 15분(900초) 내지 120분(7200초), 바람직하게는 30분(1800초) 내지 75분(4500초)간 수행한다. 반응은 바람직하게는 적절한 공울리고머화 촉매 존재하에 수행한다.

본 발명의 에폭시 수지는 주형물(astings), 피복물(coatings), 적층물(laminates) 또는 캡슐(encapsulation) 제조에 사용할 수 있고, 특히 고온 환경에서 높은 기계적 강도가 요구되는 경우에 사용하기에 적절하다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하나 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[실시예 1]

A. 디페놀 시아네이트 혼합물의 제조

시아노겐 브로마이드(0.55몰, 58.26g)를 질소대기하에 교반된 아세톤(175ml)을 함유하는 반응기에 가한다. 시아노겐 브로마이드-아세톤 용액을 -3℃로 냉각시킨 후, 찬 아세톤(650ml)에 용해시킨 비스페놀 A (1.00몰, 228.30g)를 반응기에 가한다. 교반용액을 -3℃에서 평형화시킨 후, 트리에틸아민(0.50몰, 50.60g)을 반응기에 30분(1800초)간 가하여 반응온도를 -5 내지 0℃로 유지한다. 트리에틸아민의 부가를 완결시킨 후에, 반응기를 추가로 20분(1200초)간 0 내지 7℃에서 유지시키고 반응 생성물을 찬 물(1갤론, 3078ml)에 교반시키면서 가한다. 15분(900초)후에, 물과 생성물의 혼합물을 메틸렌 클로라이드(총 400ml)로 여러번 추출한다. 혼합된 메틸렌 클로라이드 추출물을 5% 염산으로 세척하고(500ml), 그후 물(800ml)로 세척한후, 무수 황산 나트륨상에서 건조시킨다. 무수 메틸렌 클로라이드 추출물을 여과시키고 용매를 진공하에 회전 증발로 제거한다. 디페놀 시아네이트 혼합물을 실온(25℃)에서 백색 고체로서 회수한다(234.12g). IR 분광 광도계에 의한 분석은 시아네이트 작용 그룹 및 미반응 하이드록실 작용 그룹의 존재를 나타냈다. 액체 크로마토그래피 분석은 67.2면적%의 비스페놀 A, 29.9면적%의 비스페놀 A 모노시아네이트, 및 2.9면적%의 비스페놀 A 디시아네이트의 존재를 나타냈다.

B. 디페놀 시아네이트 혼합물과 에폭시 수지와와의 공울리고머화

상기 A로부터 수득한 디페놀 시아네이트 혼합물의 일부(230.3g), 에폭시 수지(10.79g) 및 6.0% 코발트 나프테네이트(0.10중량%, 0.24g)를 충분히 혼합시키고 유리 쟁반에 둔다. 에폭시 수지는 337.8의 에폭사이드 당량(EEW)을 갖고, 60% 수성 벤질 트리에틸암모늄 클로라이드 촉매(0.19g) 존재하에 EEW=183인 비스페놀 A 디글리시딜 에테르( 0.40몰, 146.4g)를 비스페놀 A(0.20몰, 45.66g)와 120℃에서 50분(3000초)간 반응시켜 제조한다. 쟁반을 강제 통풍되는 대류형 오븐에 넣고 177℃에서 1.25시간(4500초)동안 보관한다. 트리아진 및 옥사졸린 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 공울리고머화 생성물을 실온(25℃)에서 투명한 밝은 호박색의 취성 고체로서 정량적 수율로 회수한다. IR 분광 광도계에 의한 분석은, 시아네이트 작용 그룹의 완전한 소멸, 트리아진 및 옥사졸린 작용 그룹의 출현, 및 미반응 하이드록실 작용 그룹의 존재를 나타냈다.

트리아진 및 옥사졸린 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 공울리고머화 생성물의 일부에 대하여, 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 겔투과 크로마토그래피로 분석한다. 중량 평균분자량은 7937이고 다분산성비는 4.24이다. 다분산성비는 수평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비율로 정의된다.

C. 트리아진 및 옥사졸린 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 공울리고머화 생성물의 에폭시화

트리아진 및 옥사졸린 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 공울리고머화 생성물의 일부(215.0g), 에피클로로히드린(7.602몰, 703.41g), 이소프로판올(사용된 에피클로로히드린의 35중량%, 378.76g), 및 물(사용된 에피클로로히드린의 8중량%, 61.16g)을 반응기에 가하여, 용액이 형성될 때까지 50℃에서 질소대기하에 교반시킨다. 이때, 물(437.88g)중의 수산화 나트륨(2.74몰, 109.47g)용액을 적가하기 시작하여 45분(2700초)동안에 완결시킨다. 수산화 나트륨의 부가중에, 반응온도는 60℃로 증가시킨 후 동일 온도로 유지시킨다. 수산화 나트륨 용액을 부가한지 15분(900초)후에, 물(194.61g)중의 수산화나트륨(1.22몰, 48.65g)의 두번째 용액을 반응기에 20분(1200초)간 적가한다. 15분(900초)후에, 반응기를 40℃로 냉각시킨 후, 초기물 세척액(400ml)을 반응기에 가한다. 반응기의 함유물을 추가의 에피클로로히드린(200ml)을 함유하는 분액 깔대기로 옮긴다. 물 세척액 층을 분리시켜 버리고, 유기층은 두번째 물 세척액(200ml)과 함께 분액 깔대기에 다시 가한다. 유기층을 분리시킨 후, 세번째 물 세척액(800ml) 및 추가의 에피클로로히드린(200ml)과 함께 분액 깔대기에 다시 가한다. 회수된 유기층을 진공하에 100℃에서 30(1800초)간 회전증발시켜 용매를 제거한다. 에폭시 수지는 실온(25℃)에서 투명한 밝은 호박색 액체로서 회수된다(301.91g). IR 분광 광도계에 의한 분석은, 하이드록실 작용 그룹의 거의 완전한 소멸, 에폭사이드 작용 그룹의 출현, 및 트리아진 및 옥사졸린의 양 작용 그룹의 존재를 나타냈다. 에폭사이드 적정으로부터 20.82중량%의 에폭사이드가 존재함을 알 수 있다.

상기한 에폭시 수지의 일부(285.0g)를 75℃로 가열시킨 후 메틸렌디아닐린(68.31g)을 가하여 충분히 혼합시킨다. 이 용액을 사용하여 투명한 비충진된 1/8인치(3.175mm)의 주형물을 제조하고, 가열 변형 온도(264psi, 1820kPa), 인장 및 굴곡강도, 굴곡계수, 신장률(%), 평균 바르콜(Barcol)경도(934-1 척도), 및 노치없는 이조드(Izod)충격강도를 측정한다. 주형물은 75℃에서 2시간(7200초)동안 경과된 후, 125℃에서 2시간(7200초), 175℃에서 2시간(7200초), 및 200℃에서 2시간(7200초)동안 후경화된다. 인장(8) 및 굴곡(5)시험편의 기계적 특성은 인스트론(Instron)기계를 사용하여 표준시험방법(ASTM D 638 및 D 790)에 의해서 측정한다. 투명한 주형물 시험편(2)의 가열변형 온도는

Aminco Plastic Deflection Tester (American Instrument Co.)를 사용하여 표준시험 방법(ASTM D 648)에 의해서 측정한다. 9개의 2.5×0.5×0.125인치(63.5×12.7×3.125mm)시험 파편을 투명한 비충진된 주형물로부터 제조하고, TMI Impact Tester No. 43-1을 사용하여 표준 시험 방법(ASTM 256)에 의해서 노치없는 이조드 충격을 시험한다. 결과는 하기 표 1에 기재되어 있다.

[표 1]

평균 바르콜(Barcol)경도	40
가열 변형온도(°F/°C)	296/147
인장강도, psi	12,593
, MPa	87
신장율(%)	5.36
굴곡강도, psi	23,081
, MPa	159
굴곡계수, psi	512,000
, MPa	3528
이조드 충격강도, 노치없음, ft-lb/in	8.35
, J/m	446

상기로부터 제조된 투명한 비충진된 주형물의 샘플(9.56mg)을 분당 80cm<sup>3</sup>의 질소유동을 및 분당 10°C의 온도증가 비율을 사용하여 열중량 분석법(TGA)에 의해서 분석한다. 온도의 함수로서 샘플의 중량은 표III에 기재되어 있다.

대조 실험 A

A. 디페놀 시아네이트 혼합물의 제조

시아노겐 브로마이드(0.55몰, 58.26g)를 교반된 아세톤(175ml)을 함유하는 반응기에 질소 대기하에 가한다. 브로마이드-아세톤 용액을 -5°C로 냉각시킨 후, 찬 아세톤(650ml)에 용해시킨 비스페놀 A(1.00몰, 228.30g)을 반응기에 가한다. 교반용액을 -5°C로 평형화시킨 후 트리에틸아민(0.50몰, 50.60g)을 반응기에 25분(1500초)간 가하여 반응온도를 -2 내지 -5°C로 유지한다. 트리에틸아민의 부가를 완결시키고 반응기를 -2 내지 0°C로 20분(1200초)간 더 유지시킨 후, 반응생성물을 찬물(1갤론, 3078ml)에 교반시키면서 부가한다. 15분(900초)후에, 물과 생성물의 혼합물을 메틸렌 클로라이드 여러번 추출한다. 혼합한 메틸렌 클로라이드 추출물을 묽은 염산(5%), 물, 염산 및 물로 순서대로 세척한 후, 무수 황상마그네슘상에서 건조시킨다. 무수 메틸렌 클로라이드 추출물을 여과시키고 진공하에 회전 증발시켜 용매를 제거한다. 디페놀 시아네이트 혼합물은 실온(25°C)에서 백색 고체로서 회수한다(229.7g).

분광 광도계에 의한 분석은, 시아네이트 작용 그룹 및 미반응 하이드록실 작용 그룹의 존재를 나타냈다. 액체 크로마토그래피 분석은, 55.82면적%의 비스페놀 A, 37.89면적%의 비스페놀 A 모노시아네이트, 및 6.29면적%의 비스페놀 A 디시아네이트의 존재를 나타냈다.

B. 디페놀 시아네이트 혼합물의 삼량체화

디페놀 시아네이트 혼합물(229.7g) 및 6.0% 코발트 나프테네이트(0.10중량%, 0.23g)를 충분히 혼합시켜 유리쟁반에 둔다. 쟁반을 강제 통풍되는 대류형 오븐에 넣고 177°C에서 1.25시간동안 보관한다. 트리아진 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 올리고머를 실온(25°C)에서 투명한 취성고체로서 정량적 수율로 회수한다. 올리고머는 촉매에 기인한 녹색 주형물을 갖는다. 177°C의 온도에서, 올리고머는 여전히 전반적으로 유체이다. IR 분광 광도계에 의한 분석은, 시아네이트 작용 그룹의 완전한 소멸, 트리아진 작용 그룹의 출현, 및 미반응 하이드록실 작용 그룹의 존재를 나타냈다.

트리아진 및 옥사졸린 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 공올리고머화 생성물의 일부에 대하여, 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 겔투과 크로마토그래피로 분석한다. 평균 분자량은 3748이고 다분산성비는 1.40이다.

C. 트리아진 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 올리고머의 에폭시화

트리아진 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 올리고머의 일부(215.00g), 에피클로로히드린(6.865몰, 635.22g), 이소프로판올(사용된 에피클로로히드린의 35중량%, 342.04g), 및 물(사용된 에피클로로히드린의 8중량%, 55.24g)을 반응기에 가하여, 용액이 형성될 때

까지 60℃에서 질소대기하에 교반시킨다. 이때 반응기를 50℃로 냉각시키고, 물(395.42g)중의 수산화나트륨(2.4714몰, 98.86g) 용액을 적가하기 시작하여 45분(2700초)간에 완결시킨다. 수산화나트륨의 부가중에, 반응온도는 60℃로 증가시킨 후 동일온도로 유지시킨다. 수산화나트륨 용액을 부가한 지 15분(900초)후에, 물(175.76g)중의 수산화나트륨(1.0984몰, 43.94g)의 두번째 용액을 반응기에 20분(1200초)간 적가한다. 15분(900초)후에 반응기를 40℃로 냉각시킨 후 초기 물 세척액(400g)을 반응기에 가한다. 반응기의 함유물을 추가의 에피클로로히드린(200g)을 함유하는 분액 깔대기로 옮긴다. 물 세척액층을 분리시켜 버리고, 유기층은 두번째 물세척액(200g)과 함께 분액 깔대기에 다시 가한다. 유기층을 분리시킨후 세번째 물 세척액(200g)과 함께 분액 깔대기에 다시 가한다. 물 세척액층을 분리시켜 버리고 유기층은 최종 세척액(1000g)과 함께 분액 깔대기에 다시 가한다. 에피클로로히드린(200g)을 분액 깔대기에 다시 가한다. 에피클로로히드린(200g)을 분액 깔대기에 가한후에, 물 세척액층을 분리시켜 버린다. 회수된 유기층을 진공하에 100℃에서 30분(1800초)간 회전 증발시켜 용매를 제거한다. 에폭시 수지는 실온(25℃)에서 투명한 밝은 황색 액체로서 회수된다(272.4g). IR 분광 광도계에 의한 분석은, 하이드록실 작용 그룹의 거의 완전한 소멸, 에폭사이드 작용 그룹의 출현 및 트리아진 작용 그룹의 존재를 나타냈다. 에폭사이드 적정으로부터 21.55중량%의 에폭사이드의 존재를 알 수 있었다.

상기 제조된 에폭시 수지의 일부(265.0g)를 75℃로 가열시킨 후, 메틸렌 디아닐린(65.74g)을 가하여 충분히 혼합시킨다. 이 용액을 사용하여 실시예 1의 방법에 따라서 투명한 비충진된 1/8인치(3.175mm)의 주형물을 제조한다. 실시예 1의 방법을 사용하여 기계적 특성 시험을 수행하고, 결과는 하기 표II에 나타낸다.

[표 II]

평균 바르콜 경도	42
가열 변형 온도(°F/°C)	307/152.75
인장 강도, psi	10,694
, MPa	73.73
신장률(%)	3.69
굽곡강도, psi	21,709
, MPa	149.68
굽곡계수, psi	519,000
, MPa	3578.4
이조드 충격강도, 노치없음, ft-lb/in	8.24
, J/m	440

상기 제조된 투명한 비충진된 주형물의 샘플(14.98mg)을 실시예 1의 방법을 사용하여 열중량 분석법(TGA)으로 분석한다. 결과는 하기 표III에 나타낸다.

[표 III]

온도(°C)	원래의 중량 %	
	신사예 1	대조실험 A
200	99.5	99.6
250	99.2	99.2
300	98.8	98.9
350	98.2	97.0
400	95.0	66.8
450	43.2	31.4
500	20.8	24.8

[실시예 2]

A. 디페놀 시아네이트 혼합물의 제조

시아노겐 브로마이드(0.55몰, 58.26g)를 교반된 아세톤(175ml)을 함유하는 반응기에 질소대기하에 가한다. 시아노겐 브로마이드-아세톤 용액을 -4℃로 냉각시킨 후, 찬아세톤(650ml)에 용해시킨 비스페놀 A(1.00몰, 228.30g)를 반응기에 가한다. 교반용액을 -4℃로 평형화시킨 후, 트리에틸아민(0.50몰, 50.60g)을 반응기에 25분(1500초)간 가하여 반응온도를 -2 내지 -5℃로 유지시킨다. 트리에틸아민의 부가를 완결한 후에, 반응기를 추가로 20분(1200초)간 -3 내지 -5℃로 유지시키고 반응 생성물을 찬물(1갤론, 13.78l)에 교반시키면서 가한다. 15분(900초)후에 물과 생성물의 혼합물을 메틸렌 클로라이드(총400ml)로 여러번 추출한다. 혼합한 메틸렌 클로라이드 추출물을 5%염산(500ml)으로 세척한 후 물(800ml)로 세척하고, 무수 황산 나트륨 상에서 건조시킨다. 무수메틸렌 클로라

이드 추출물을 여과시키고 진공하에 회전증발시켜 용매를 제거한다. 디페놀 시아네이트 혼합물을 실온(25°C)에서 백색고체로서 회수한다(229.8g). IR 분광 광도계에 의한 분석은, 시아네이트 작용 그룹 및 미반응 하이드록실 작용 그룹의 존재를 나타냈다. 액체 크로마토그래피 분석은, 55.5면적%의 비스페놀 A, 37.7면적%의 비스페놀 A 모노시아네이트, 및 6.8면적%의 비스페놀 A 디시아네이트의 존재를 나타냈다.

B. 디페놀 시아네이트 혼합물과 에폭시 수지와와의 공올리고머화

디페놀 시아네이트 혼합물의 일부(229.0g), 에폭시 수지(153.29g) 및 6.0% 코발트 나프테네이트(0.10중량%, 0.38g)를 충분히 혼합시켜 유리 쟁반에 둔다. 사용된 에폭시 수지는 실시예 1-8에 기술된 것과 동일하다. 이어서 쟁반을 강제통풍되는 대류형 오븐에 넣고 177°C에서 1.25시간(4500초)동안 보관한다. 트리아진 및 옥사졸린 그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 공올리고머화 생성물은 실온(25°C)에서 황갈색의 단단한 불투명 고체로서 정량적 수율로 회수된다. 생성물은 177°C의 온도에서 고무상 고체로 작용한다. 유기 용매에 대한 용해도의 결여는 생성물에 대한 더이상의 분석을 방해한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

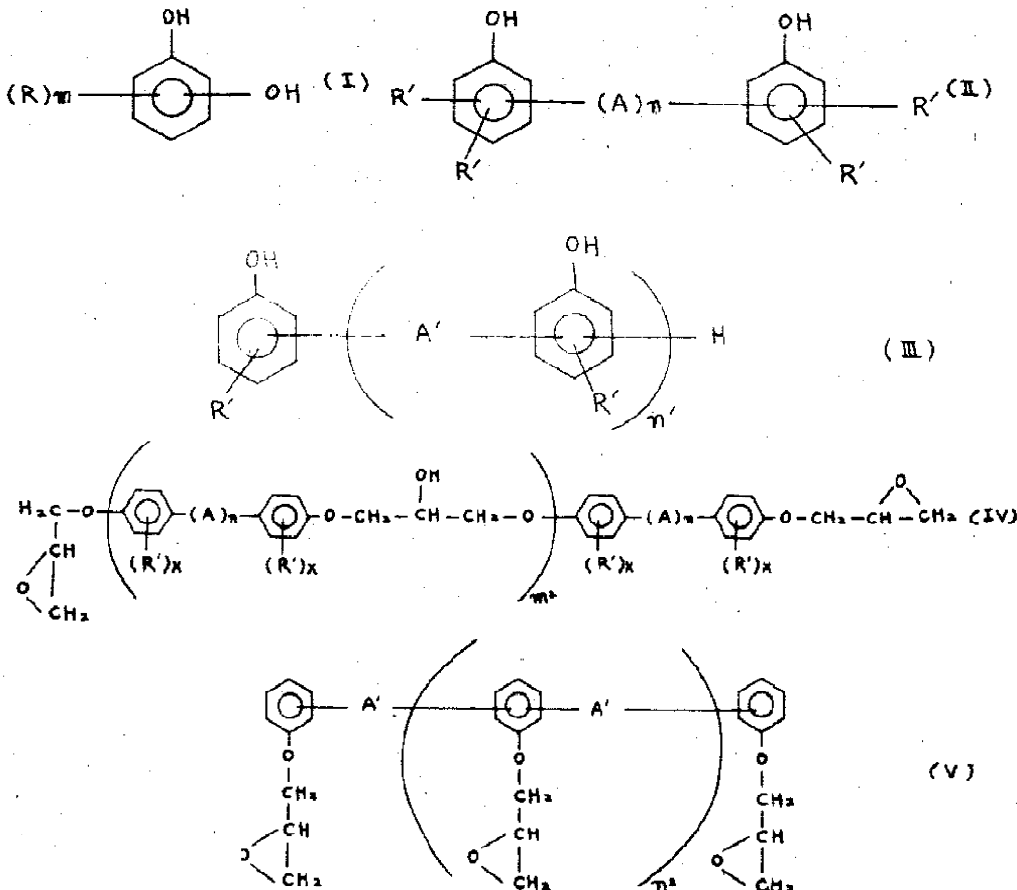
( I ) (A) 분자당 평균 하나 이상의 방향족 하이드록실그룹을 갖는 하나 이상의 비스페놀 A를 (B) 방향족 하이드록실그룹당 0.01 내지 0.95몰의 시아노겐 할라이드 또는 시아노겐 할라이드 혼합물과 (C) 방향족 하이드록실그룹당 0.01 내지 1.1몰의 트리알킬아민의 존재하에 반응을 실질적으로 완결시키기 위해 충분한 온도 및 시간에서 반응시킨 후, 생성된 디페놀 시아네이트 혼합물을 회수하고, (II) 단계 ( I )로부터 생성된 생성물을, 코발트 나프테네이트의 존재하에 공올리고머화반응을 실질적으로 완결시키는 온도 및 시간에서 (D) 에폭시수지(여기에서, 시아네이트그룹에 대한 에폭시그룹의 몰비는 1 : 1 내지 1 : 40이다)와 공올리고머화시킴을 특징으로 하여, 트리아진과 옥사졸린그룹을 모두 함유하는 하이드록시방향족 올리고머를 제조하는 방법.

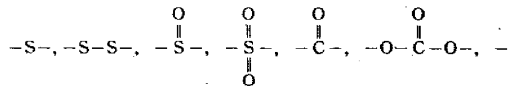
청구항 2

제 1 항에 있어서, 성분(A) 및 (B)가 방향족 하이드록실그룹당 0.05 내지 0.55몰의 시아노겐 할라이드 또는 시아노겐 할라이드 혼합물을 제공하는 양으로 존재하고, 성분(C)는 방향족 하이드록실그룹당 0.05 내지 0.6몰의 트리알킬아민을 제공하는 양으로 존재하는 방법.

청구항 3

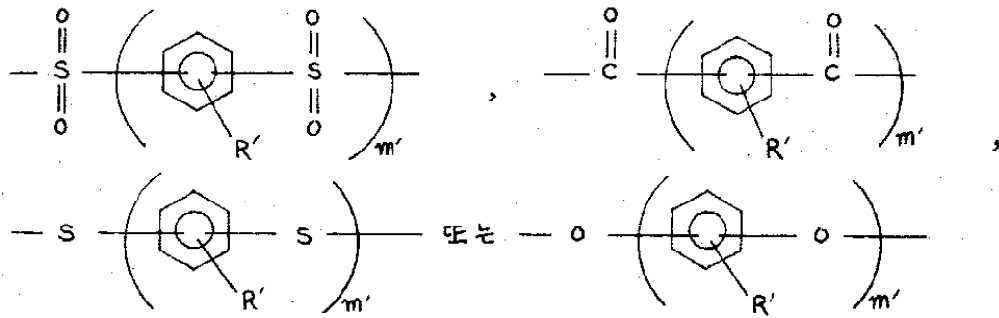
제 2 항에 있어서, 성분(A)가 다음 일반식 ( I ), (II) 또는 (III)의 화합물이고, 성분(D)는 다음 일반식 (IV) 또는 (V)의 화합물인 방법.





상기식에서, A는 C<sub>1-12</sub>가 탄화수소그룹,

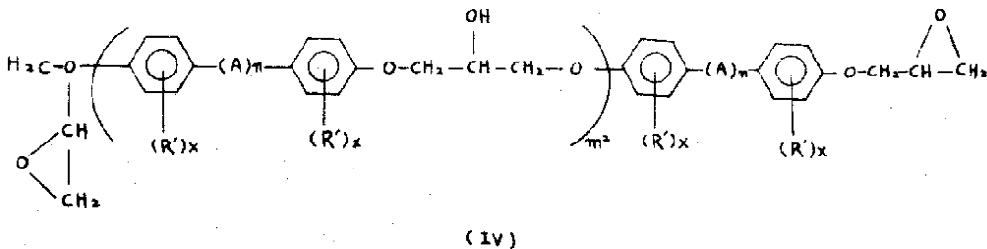
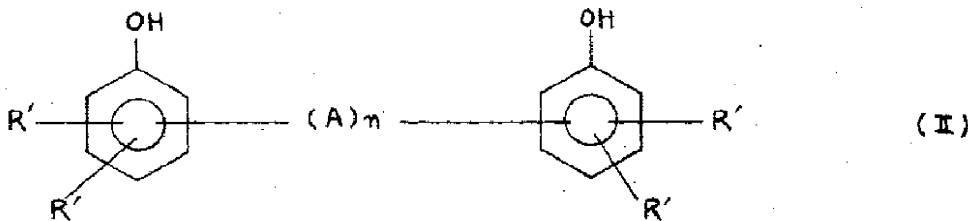
O-,



이고 ; A'는 각각 C<sub>1-3</sub>가 탄화수소그룹이며 ; R은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C<sub>1-6</sub> 하이드로카빌 그룹 또는 하이드록실그룹이고 ; R'은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-6</sub> 하이드로카빌그룹 또는 할로겐이고 ; m은 0 내지 2이고 ; m'는 1 내지 100이며 ; n은 0 또는 1이고 ; n'는 1.01 내지 6이며 ; m<sup>2</sup>는 평균 0 내지 40이고 ; n<sup>2</sup>는 0.001 내지 100이며 ; x는 1 내지 4이다.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 성분(A)가 다음 일반식(II)의 화합물이고, 성분(C)는 트리에틸아민이며, 성분(D)는 다음 일반식(IV)의 에폭시수지인 방법.



상기식에서, A, R', n, x 및 m<sup>2</sup>는 제 3 항에서 정의한 바와 같다.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 성분(A)에서, A가 C<sub>1-12</sub>가 탄화수소그룹이고, n은 10이며 ; 성분(D)에서, A는 각각 독립적으로 C<sub>1-12</sub>가 탄화수소그룹이고, n은 10이며, m<sup>2</sup>은 평균 0 내지 40인 방법.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 성분(A)에서 A가 이소프로필리딘그룹이고 ; 성분(D)에서 A는 이소프로필리딘 그룹이며, m<sup>2</sup>는 평균 0.1 내지 20인 방법.