



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0075673
(43) 공개일자 2009년07월08일

(51) Int. Cl.

C08G 8/20 (2006.01) C08G 8/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7006454

(22) 출원일자 2007년09월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년03월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/068887

(87) 국제공개번호 WO 2008/038742

국제공개일자 2008년04월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-268189 2006년09월29일 일본(JP)

(71) 출원인

호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤

일본 105-0011 도쿄도 미나토구 시바코엔 2초메 4반 1고

(72) 발명자

가이후, 노부오

일본 가나가와 요코하마시 쓰루미구 다이코꾸쵸 7-43 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 요코하마 플랜트 내

나카오카, 히로시

일본 가나가와 요코하마시 쓰루미구 다이코꾸쵸 7-43 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 요코하마 플랜트 내

아베, 가오루

일본 가나가와 요코하마시 쓰루미구 다이코꾸쵸 7-43 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 요코하마 플랜트 내

(74) 대리인

이석재, 장수길, 김성완

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 특정 원료의 회수 및 재이용이 병행하여 행해지는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 물용매 중에서 원료인 레조르신, 회수 염화칼슘 수용액, 회수 MEK를 첨가하고, 염산 촉매를 첨가한 후, 반응계에 포르말린을 적하하여 액액 불균일 반응을 진행시킨다. 수층(0)을 제거한 후, MEK(0)에 물을 첨가하여 충분히 수세한다. 수층(1)을 제거하고, 이 수세 조작을 추가로 1회 이상 행하여 수층(2)을 제거하고, 얻어진 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 포함하는 MEK층(2)에 물을 첨가하고, 1 내지 30% 암모니아수를 첨가하고 정류에 의해 MEK를 회수하고, 이것을 재이용한다. 또한 수층(0)으로부터 강압 증류에 의해 메탄올을 제거한 수층 중의 염화칼슘 농도를 조정한 후, 재차 반응계로 되돌려 재이용을 행한다. 최종적으로 반응 생성물 농도 30 내지 80 %, pH6 내지 10의 적절한 유동성을 갖고, 염화칼슘 농도가 100 ppm 이하이고, 겔 투과 크로마토그래피 분석으로 얻어지는 전체의 피크 면적에 대하여, 레조르신 단량체에 상당하는 피크 면적이 3 내지 9%이고, 레조르신 5핵체 이상에 상당하는 피크 면적이 30 내지 55 %인 레조르신포르말린 수지 수용액을 갖는, 특정 원료(메탄올, 염화칼슘, MEK)의 회수 및 재이용이 병행으로 행해지는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 레조르신을 물용매 100 질량부에 대하여 20 내지 40 질량부 첨가하고, (B) 염화칼슘을 물 100 질량부에 대하여 20 내지 80 질량부 첨가하고, (C) 메틸에틸케톤(이하, MEK라고 약칭함)을 (A) 레조르신 100 질량부에 대하여 10 내지 100 질량부 첨가하고, 교반하여 고형분이 잔존하지 않는 2상계로 하고, 촉매인 (D) 염산을 첨가하고, (E) 1 내지 40% 포르말린을 (A) 레조르신에 대하여 포르말데히드/레조르신=0.3 내지 0.7 몰비가 되는 양으로 교반 하에서 적하하여, 액액 불균일 반응을 진행시키고, 정치하여 2층으로 분리시키고, 수층(0)을 제거한 후의 반응 생성물층인 MEK층(0)에 물을 반응 생성물량과 등량 내지 5배량 첨가하여 수세하고, 정치하여 2층으로 분리시키고, 수층(1)을 제거하고, 이 수세 조작을 추가로 1회 이상 행하여 수층(2)를 제거하여, MEK 변성된 레조르신포르말린 수지를 포함하는 MEK층(2)를 얻고, 이 MEK층에 대하여 질량으로 2.5 내지 5배량의 물을 첨가하고, 1 내지 30% 암모니아수를 첨가하여 증류하고, (C) MEK를 증류에 의해서 제거하여 최종적으로, 반응 생성물 농도 30 내지 80%, pH6 내지 10의 적절한 유동성을 갖고, 염화칼슘 농도가 100 ppm 이하이며, 겔 투과 크로마토그래피 분석에서 얻어지는 전체 피크 면적에 대하여 레조르신 단량체에 상당하는 피크 면적이 3 내지 9%이고 레조르신 5핵체 이상에 상당하는 피크 면적이 30 내지 55%인 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 수용액을 얻는, 상기한 제조 공정 중의 특정 원료(염화칼슘, MEK) 및 (E) 포르말린 중에 함유된 메탄올의 회수 및 재이용이 병행하여 행해지는 것을 특징으로 하는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법.

(다만, ()안의 수치는 처리 순서를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기한 (E) 1 내지 40% 포르말린 중에 함유된 메탄올을 상기한 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 제조 공정 중의 수층(0), 수층(1), 수층(2), 및 MEK(2)로부터 감압 증류하고, 추가로 정류함으로써 메탄올의 회수 및 재이용이 병행하여 행해지는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기한 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 제조 공정 중의 수층(0)으로부터 메탄올을 제거한 후에, 수층 중에 포함되는 염화칼슘 농도를 반응 개시시 농도로 관리함으로써, 반응 개시 시의 특정 원료(염화칼슘)로서 재이용이 병행하여 행해지는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기한 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 제조 공정 중의 MEK층(2), 수층(1) 및 수층(2)로부터 단증류하고, 추가로 정류함으로써, 특정 원료(MEK)의 회수 및 재이용이 병행하여 행해지는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 메틸에틸케톤 변성 레조르신포르말린 수지(이하, MEK 변성 레조르신포르말린 수지라고 약칭함) 제조 공정의 개량 및 제조시에 사용하는 특정 원료(메틸에틸케톤(이하, MEK라고 약칭함), 메탄올 및 염화칼슘)의 재이용 방법에 관한 것이다.
- <2> 더욱 상세하게는 본 발명에서는 상기한 원료 이외에 레조르신, 물, 염산 및 포르말린 등을 사용하고 있고, 이들 화학 물질을 포함하는 폐액으로부터 효율적으로 상기 특정 원료를 회수하고 재이용하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <3> 원료인 염화칼슘, 물, MEK, 레조르신, 염산을 소정량 가하여 완전 용해시키면서 포르말린을 적하하여 반응을 행하여 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 제조하는 공정에서, 염화칼슘을 포함하는 수층과 MEK층으로 분리하고, MEK층을 공비탈수하여 석출한 염화칼슘을 가압 여과로 제거한 후, 물과 MEK를 증류에 의해 용매 치환한 후에 암모니아수로 pH 조정하여, MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 제조한 것이 보고되어 있다(예를 들면, 특허 문헌

1 참조).

- <4> 종래, 레조르신포르말린 수지는 경화 속도가 빠르기 때문에, 접착제, 합판, 집성재, 표면 피복제 등에 사용되고, 특히 고무나 섬유에 대한 접착력이 우수하기 때문에, 타이어용 접착제, 고무 호스용 접착제로서 사용되고 있다.
- <5> 포르말린에는 안정화제로서 메탄올이 수% 내지 10% 정도 포함되어 있고, MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 제조할 때에 포르말린은 축합제로서 사용되어 필수적인 원료로 되어 있다. 그러나, 각 제조 공정 중에서의 폐액에는 안정화제인 메탄올 이외에 많은 불순물이 포함되어 있고, 포르말린 적하하여 액액 불균일 반응 후의 MEK 층과 분리한 수층으로부터의 메탄올 회수는 필수불가결한 조작이다.
- <6> 또한, MEK 변성 레조르신포르말린 수지 중에 염화칼슘 등의 무기염이 미량 잔존하고 있으면 접착제로서 사용하고 있는 타이어나 섬유 등과의 접착력이 저하되는 것도 알려져 있고, 이 염화칼슘의 제거 방법으로는, MEK층에 포함되는 물에 용해되어 있는 염화칼슘을 MEK층을 공비탈수하여 석출 후에 가압 여과에 의해 처리하는 것이 있다.
- <7> 그러나, 이 가압 여과에 의한 염화칼슘의 제거법은 번잡하여 시간이 걸리고, 또한 제거 효과도 충분하지 않아서 개선의 여지가 있다.
- <8> 특허 문헌 1: W02005/035611 A1호 공보
- <9> <발명의 개시>
- <10> <발명이 해결하고자 하는 과제>
- <11> 메탄올은 포르말린 중에 수% 내지 10% 정도 포함되어 있고, MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 제조하는 공정에서 재이용하는 회수수에 포함되는 메탄올 농도는 재이용 횟수와 함께 높아져서, 반응 전의 용액 내에 포함되는 메탄올 농도가 높아지는 것에 의해 반응 생성물인 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 5핵체 이상(다핵체)의 비율이 증가하는 등 품질면에서 악영향을 미칠 가능성이 있다.
- <12> 본 발명은 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조에 이용하는 특정 원료(염화칼슘, MEK) 및 포르말린 중에 함유되는 메탄올의 회수 및 재이용 방법을 제공하는 것이고, 또한 제조 공정의 일부를 개선함으로써 최종 제품 중의 염화칼슘 농도를 100 ppm 이하로 관리하여 품질을 안정화하는 것을 목적으로 하고 있다.
- <13> <과제를 해결하기 위한 수단>
- <14> 본 발명은 (A) 레조르신을 물용매 100 질량부에 대하여 20 내지 40 질량부 첨가하고, (B) 염화칼슘을 물 100 질량부에 대하여 20 내지 80 질량부 첨가하고, (C) 메틸에틸케톤(이하, MEK라고 약칭함)을 (A) 레조르신 100 질량부에 대하여 10 내지 100 질량부 첨가하고, 교반하여 고형분이 잔존하지 않는 2상계로 하고, 촉매인 (D) 염산을 첨가하고, (E) 1 내지 40% 포르말린을 (A) 레조르신에 대하여 포름알데히드/레조르신=0.3 내지 0.7 몰비가 되는 양으로 교반 하에서 적하하여, 액액 불균일 반응을 진행시키고, 정치하여 2층으로 분리시키고, 수층(0)을 제거한 후의 반응 생성물층인 MEK층(0)에 물을 반응 생성물량과 등량 내지 5배량 첨가하여 수세하고, 정치하여 2층으로 분리시키고, 수층(1)을 제거하고, 이 수세 조작을 추가로 1회 이상 행하여 수층(2)를 제거하여, MEK 변성된 레조르신포르말린 수지를 포함하는 MEK층(2)을 얻고, 이 MEK층에 대하여 질량으로 2.5 내지 5배량의 물을 첨가하고, 1 내지 30% 암모니아수를 첨가하여 증류하고, (C) MEK를 증류에 의해서 제거하여 최종적으로 반응 생성물 농도 30 내지 80%, pH 6 내지 10의 적절한 유동성을 갖고, 염화칼슘 농도가 100 ppm 이하이며, 겔 투과 크로마토그래피 분석에서 얻어지는 전체 피크 면적에 대하여 레조르신 단량체에 상당하는 피크 면적이 3 내지 9%이고 레조르신 5핵체 이상에 상당하는 피크 면적이 30 내지 55%인 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 수용액을 얻는, 상기한 제조 공정 중의 특정 원료(염화칼슘, MEK) 및 (E) 포르말린 중에 함유된 메탄올의 회수 및 재이용이 병행하여 행해지는 것을 특징으로 하는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법이다. 다만, () 내의 수치는 처리 순서를 나타낸다.
- <15> 본 발명은, MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 제조하기 위해서, 포르말린 중에 함유된 메탄올을 제조 공정 중의 수층(0), 수층(1), 수층(2), 및 MEK(2)로부터 감압 증류하고, 추가로 정류(精溜)함으로써 메탄올의 회수 및 재이용이 병행하여 행해지는 것을 특징으로 하는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법이다.
- <16> 본 발명은, MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 제조하기 위해서, 제조 공정 중의 수층(0)으로부터 감압 증류에 의해 메탄올 제거 후의 수층 중에 포함되는 염화칼슘 농도를 반응 개시시 농도로 관리하는 것에 의해, 반응 개

시 시의 특정 원료(염화칼슘)로서 재이용이 병행하여 행해지는 것을 특징으로 하는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법이다.

- <17> 본 발명은, MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 제조하기 위해서, 제조 공정 중의 MEK층(2), 수층(1) 및 수층(2)로부터 단증류하고, 추가로 정류함으로써, 특정 원료(MEK)의 회수 및 재이용이 병행하여 행해지는 것을 특징으로 하는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법이다.
- <18> MEK는 단지 레조르신포르말린 수지의 케톤 변성화 뿐만 아니라, 액액 불균일 반응 용매로도 사용되고, 용해도의 차이를 이용하여 목적으로 하는 수지의 분자량 분포를 컨트롤하는 기능이 있다. 나아가, MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 추출 용매로도 이용되고 있다.
- <19> MEK의 회수법은 주로 제조 공정 중의 MEK층(2)로부터 단증류하고 추가로 정류(精溜)함으로써 분리 회수할 수 있다. 또한, MEK층과 분리한 수층(1) 및 수층(2)로부터 메탄올 등을 감압 증류법에 의해 제거한 물을 포함하는 MEK 용액을 정류하여 고순도의 MEK를 회수할 수도 있다.
- <20> 최종적으로 얻어진 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 중에서, 메틸에틸케톤이 분자 중에 편입된 성분의 분자량 MW는 $MW=110 \times k + 72 \times l + 30 \times m - 18 \times n$ (k, l, m, n 은 정수를 나타냄)이 된다. 여기서 110은 레조르신의 분자량, k 은 레조르신 단위의 개수, 72는 메틸에틸케톤의 분자량, l 은 메틸에틸케톤 단위의 개수, 30은 포름알데히드의 분자량, m 은 포름알데히드 단위의 개수, 18은 물의 분자량, n 은 물 단위의 개수이다. 그리고 이들 수지의 관계는 $k+l+m=n+a$ 이 되고, $2 \leq k$ 이고, $1 \leq l$ 이고, $0 \leq m$ 이고, $a=1$ 또는 2이다. 이 메틸에틸케톤이 분자 중에 편입된 성분은, 액체 크로마토그래피 분석에서 메틸에틸케톤을 분자 중에 포함하지 않는 성분의 5핵체보다도 보유 시간이 긴 피크로 얻어지기 때문에, 액체 크로마토그래피 분석으로 파악할 수 있다. 본 발명에 있어서 레조르신 n 핵체란, 레조르신포르말린 수지 그 자체의 n 핵체와, 케톤 변성됨으로써 레조르신포르말린 수지 그 자체보다도 분자량이 조금 커져 있는 케톤 변성 레조르신포르말린 수지 모두를 뜻한다. 또한 각각의 n 핵체의 분자량은 레조르신포르말린 수지 그 자체의 겔 투과 크로마토그래프 피크를 기준으로 하여 판별된다.
- <21> 본 발명에 있어서는, 제조 공정을 일부 개선함으로써 최종 수지 제품 중에 포함되는 염화칼슘 농도가 대폭 감소되었다. 개선 전의 MEK 변성 레조르신포르말린 수지(비교예 2)와 개선 후의 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 중(실시예 2)에 포함되는 염화칼슘 농도를 비교한 분석 결과를 표 1에 기재한다.

표 1

시료 No.	처리 방법	수세 횟수	수지 중의 염화칼슘 농도(ppm)
1	MEK 여과법	—	550
2-0	MEK 수세법	0	10000
2-1	상동	1	280
2-2	상동	2	30

- <22>
- <23> 표 1에 나타낸 바와 같이, 제조 공정 중의 처리 방법 변경 및 수세 처리 횟수에 의한 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 중의 염화칼슘 농도의 감소 효과는 상당히 크다.
- <24> 채용한 분석법을 다음에 나타내었다.
- <25> 저온회화·산분해-ICP 법에 의해, MEK 변성 레조르신포르말린 수지 중의 칼슘량을 정량하였다.
- <26> <발명의 효과>
- <27> 메탄올의 회수 방법을 검토한 결과, 반응 용액을 정치하여 MEK층과 수층을 분리한 후 수층(0)을 추출하고, 이것에 암모니아수 등을 첨가하고 pH=6 내지 10으로 조정한 후, 증류법에 의해 메탄올을 효율 좋게 회수할 수 있다. 또한, 수세 후의 수층(1) 및 수층(2), MEK층(2)에도 포함되어 있고, 이들을 주로 증류 초기의 증류분을 정류함으로써 얻을 수 있다.
- <28> 이 방법으로 회수한 메탄올은 설비의 세정 용매나 연료용 등에 사용할 수 있고, 또한 메탄올을 제거하였으므로 염화칼슘을 포함하는 수층의 재이용도 가능해졌다.
- <29> 염화칼슘은 메탄올을 증류법으로 제거한 수층으로부터 감압 또는 공비탈수 등에 의해 회수할 수가 있는데, 이 회수법 이외에도 상기 리사이클법에 의한 재이용도 가능하다. 즉, 반응 전의 용액 내의 염화칼슘의 농도는 39 질량%이고, 반응 후에는 36 질량%로 저하하기 때문에, 이 농도 저하된 분의 염화칼슘을 후추가하거나, 또는 물을 단증류법에 의해 제거하여 용액의 염화칼슘 농도를 39 질량%로 농도 조정함으로써 반응 전의 계로 복귀시

키는, 이른바 밀폐계 리사이클 사용이 가능하다.

- <30> MEK에 관해서는, 주로 제조 공정 중의 수층과 분리한 MEK층(2)를 단증류하고 추가로 정류함으로써 분리 회수를 할 수 있다. 기타, 분리한 수층으로부터도 단증류하고, 그 초류분(初留分)을 정제함으로써 회수할 수 있다.
- <31> 회수한 고순도의 MEK는 전부 원료의 일부로서 반응계에 복귀시켜 재사용할 수 있다.
- <32> 현재 사용되는 방법은 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 제조하는 공정에서, 반응 종료 후에 정치하여 MEK층과 염화칼슘 등을 포함하는 수층과 분리하고 있다. MEK층에 포함되어 있는 미량의 물에 용해되어 있는 염화칼슘을 제거하기 위해서 MEK층을 공비탈수하여 석출한 염화칼슘을 가압 여과법으로 제거했었지만, 이 방법은 번잡하고 시간이 걸리고, 또한 제거 효과가 불충분하였다. 그 때문에 MEK층을 수세하는 방법(2회 이상 실시)으로 공정 변경함으로써, 최종 제품인 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 중의 염화칼슘 농도는 확실하게 100 ppm 이하로 감소하는 것이 가능해지고, 접착력 등의 품질이 안정된 제품을 제조할 수 있게 되어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

실시예

- <44> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 자세히 설명한다.
- <45> [실시예 1]
- <46> 내산성의 500 리터 반응조에 물 270 kg, 염화칼슘 170 kg, 레조르신 74 kg을 넣고, 50℃에서 용해시킨 후, MEK 30 kg, 35% 염산 0.9 kg을 반응조에 넣었다. 반응계를 50℃로 유지하면서, 37% 포르말린 33 kg을 30분간에 걸쳐서 적하하고, 적하 종료 후 추가로 30분간 교반하여 액액 불균일 반응을 진행시켰다. 반응계의 온도를 유지하면서 정치하여 2층으로 분리하고, 수층(0)을 추출하였다. MEK층(0)에 물 100 kg을 첨가하여 충분히 수세한다. 정치하여 2층으로 분리시키고 수층(1)을 추출하였다. 이 수세 조작을 추가로 1회 이상 행하여 수층(2)를 제거하고, MEK층(2)에는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 포함하는 MEK 용액을 얻었다.
- <47> [실시예 2]
- <48> 실시예 1에서 얻어진 레조르신포르말린 수지의 MEK 용액을, 재차 반응조에 넣고, 물 80 kg을 첨가하고, 28% 암모니아수 0.6 kg을 첨가하고 공비 온도에서 증류를 행하여 MEK를 제거하고, 수분량을 감량시켜, 목적으로 하는 고형분이 약 50%인 적절한 유동성을 갖는 레조르신포르말린 수지 수용액을 얻었다. 이 고형분이 약 50%인 레조르신포르말린 수지 수용액은 무기염을 함유하지 않고, 레조르신 단량체 및 레조르신 5핵체 함유량이 감소된 MEK 변성 레조르신포르말린 수지이다.
- <49> [실시예 3]
- <50> 실시예 2에서 얻어진 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 테트라히드로푸란에 용해시키고, 겔 투과 크로마토그래피 분석을 하여, 미반응 레조르신 내지 레조르신 5핵체 이상의 분포를 측정하였다. 결과를 도 1에 도시하였다. 또한 다음으로, 얻어진 크로마토그램의 피크 면적비를 나타내었다.
- <51> 레조르신 ----- 6.5%
- <52> 레조르신 2핵체----- 13.4%
- <53> 레조르신 3핵체----- 14.3%
- <54> 레조르신 4핵체----- 13.5%
- <55> 레조르신 5핵체 이상--- 52.3%
- <56> 또한, 이 때의 겔 투과 크로마토그래피 분석 조건을 다음에 나타내었다.
- <57> 측정 기종: 도소 제조 HLC-8020
- <58> 칼럼: (G-2000)+(G-2000)+(G-4000)
- <59> 칼럼 온도: 40℃
- <60> 용매: 테트라히드로푸란
- <61> 유량: 1 ml/분

- <62> [비교예 1]
- <63> 내산성의 500리터 반응조에 물 270 kg, 염화칼슘 170 kg, 레조르신 74 kg을 넣고, 50℃에서 용해시킨 후, MEK 30 kg, 35% 염산 0.9 kg을 반응조에 넣었다. 반응계를 50℃로 유지하면서, 37% 포르말린 33 kg을 30분간에 걸쳐서 적하하고, 적하 종료 후 추가로 30분간 교반하여 액액 불균일 반응을 진행시켰다. 반응계의 온도를 유지하면서 정치하여 2층으로 분리하고, 수층(0)을 추출하였다. MEK층(0)을 MEK 200 kg으로 희석하고, 물 100 kg을 첨가하고, 추가로 동일 온도를 유지하면서 반응계를 30분간 교반하고, 정치한 후 2층으로 분리하고, 수층(1)을 추출하였다. 다시 MEK층(1)을 MEK 400 kg으로 희석하고, 물과 MEK의 공비 온도에서 증류를 행하여 탈수하였다. 다음으로 실온으로 냉각하고 나서 고형분의 염화칼슘을 여과하여 제거하여, MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 포함하는 MEK 용액을 얻었다.
- <64> [비교예 2]
- <65> 비교예 1에서 얻어진 레조르신포르말린 수지의 MEK 용액을, 재차 반응조에 넣고, 물 200 kg을 첨가하고, 28% 암모니아수 0.6 kg을 첨가하고 공비 온도에서 증류를 행하고, MEK를 제거하고, 수분량을 감량시켜, 목적으로 하는 고형분이 약 50%인 적절한 유동성을 갖는 레조르신포르말린 수지 수용액을 얻었다. 이 고형분이 약 50%인 레조르신포르말린 수지 수용액은 레조르신 단량체 및 레조르신 5핵체 함유량이 감소된 MEK 변성 레조르신포르말린 수지이다.
- <66> [비교예 3]
- <67> 비교예 2에서 얻어진 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 테트라히드로푸란에 용해시키고, 겔 투과 크로마토그래피 분석을 하여, 미반응 레조르신 내지 레조르신 5핵체 이상의 분포를 측정하였다. 결과를 도 2에 도시하였다. 또한 다음으로, 얻어진 크로마토그램의 피크 면적비를 나타내었다.
- <68> 레조르신 ----- 6.6%
- <69> 레조르신 2핵체----- 13.3%
- <70> 레조르신 3핵체----- 14.0%
- <71> 레조르신 4핵체----- 13.2%
- <72> 레조르신 5핵체 이상--- 52.9%
- <73> [실시에 4]
- <74> 실시예 1의 제조 공정에서 얻어진 수층(0)으로부터의 메탄올 증류 제거의 방법은 이하와 같다.
- <75> 즉, MEK와 물의 액액 불균일화 반응이 진행된 후, 반응계의 온도를 유지하면서 정치하여 2층으로 분리시키고, 수층(0)을 증류술(1000L)으로 이동한다. 이 수층(0)에 28% 암모니아수를 첨가하고, 수용액의 pH를 7 내지 8로 중화한다. 그 후, 증류법(액체 온도: 65 내지 70℃ 부근)으로 수용액 내의 메탄올을 증류 제거한다. 이 회수 메탄올은 수층(1) 및 수층(2) 등으로부터 회수한 메탄올도 포함시켜 혼합 용기에 옮기고, 주로 설비 세정용으로 재이용할 수 있다.
- <76> [실시에 5]
- <77> 내산성의 500리터 반응조에, 실시예 4에서 얻어진 메탄올을 제거한 수층 중에 포함되는 염화칼슘 농도를 39 질량%로 조정한 수용액 436 kg, 및 레조르신 74 kg을 넣고, 50℃에서 용해시킨 후, 회수 MEK 30 kg, 35% 염산 0.9 kg을 반응조에 넣었다. 반응계를 50℃로 유지하면서, 37% 포르말린 33 kg을 30분간에 걸쳐서 적하하고, 적하 종료 후 추가로 30분간 교반하여 액액 불균일 반응을 진행시켰다. 반응계의 온도를 유지하면서 정치하여 2층으로 분리하고, 수층(0)을 추출하였다. MEK층(0)에 물 100 kg을 첨가하여 충분히 수세한다. 정치하여 2층으로 분리시키고 수층(1)을 추출하였다. 이 수세 조작을 추가로 1회 이상 행하여 수층(2)를 제거하고, MEK층(2)에는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 포함하는 MEK 용액을 얻었다.
- <78> [실시에 6]
- <79> 실시예 5에서 얻어진 레조르신포르말린 수지의 MEK 용액을 재차 반응조에 넣고, 물 80 kg을 첨가하고, 28% 암모니아수 0.6 kg을 첨가하여 공비 온도에서 증류를 행하고, MEK를 제거하고, 수분량을 감량시켜, 목적으로 하는 고형분이 약 50%인 적절한 유동성을 갖는 레조르신포르말린 수지 수용액을 얻었다. 이 고형분이 약 50%인 레

조르신포르말린 수지 수용액은 무기염을 함유하지 않고, 레조르신 단량체 및 레조르신 5핵체 함유량이 감소된 MEK 변성 레조르신포르말린 수지이다.

[실시예 7]

실시예 6에서 얻어진 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 테트라히드로푸란에 용해시키고, 겔 투과 크로마토그래피 분석을 하여, 미반응 레조르신 내지 레조르신 5핵체 이상의 분포를 측정하였다. 결과를 도 3에 도시하였다. 또한 다음으로, 얻어진 크로마토그램의 피크 면적비를 나타내었다.

레조르신 ----- 6.9%

레조르신 2핵체----- 13.6%

레조르신 3핵체----- 14.2%

레조르신 4핵체----- 13.2%

레조르신 5핵체 이상--- 52.1%

실시예 6의 회수 원료(MEK, 염화칼슘물)를 이용하여 합성한 MEK 변성 레조르신포르말린 수지로 얻어진 크로마토그램의 피크 면적비와 회수 원료를 사용하지 않고 합성한 MEK 변성 레조르신포르말린 수지(실시예 2)의 겔 투과 크로마토그램의 피크 면적비를 비교 검토하면, 양자에 차이는 보이지 않는다. 또한, 그 밖의 품질시험도 동일한 결과가 얻어지고 있어, 원료 회수품의 사용은 품질 상에 문제없는 것이 확인되었다.

[실시예 8]

모델 실험(1)으로서, 실시예 1과 투입 비율을 동일하게 한 제조 조건으로 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 합성하고, 반응 후의 후 처리 공정에서 얻어진 수층(0), 수층(1), 수층(2) 및 MEK층(2)의 각 층 중에 함유하는 메탄올량 및 MEK 양을 GC(가스 크로마토그래피)법에 의해 정량하였다. 또한, 원료의 포르말린에 함유된 메탄올량은 8.1 V/V%였다. 분석 결과를 표 2에 기재한다.

표 2

시료 No.	시료명	메탄올 함량 (V/V%)	MEK 함량 (V/V%)
1	수층 (0)	0.36	0.11
2	수층 (1)	0.33	1.5
3	수층 (2)	0.17	2.3
4	MEK층 (2)	0.38	-

또한, 각각의 취득량과 그 비중 및 표 2의 분석 결과로부터, 각 시료 중의 메탄올 및 MEK의 양을 표 3에 나타내었다.

표 3

시료 No.	시료명	취득량 (g)	비중	메탄올 함량 (ml)	메탄올 분배 비율 (%)	MEK 함량 (ml)
1	수층 (0)	888.1	1.325	2.41	54.8	0.74
2	수층 (1)	168.0	1.057	0.52	11.8	2.38
3	수층 (2)	276.2	1.012	0.46	10.5	6.28
4	MEK층 (2)	215.0	0.81	1.01	22.9	-
-	총량:	1547.3	-	4.40	100.0	-
5	포르말린(37%)	66.0	1.08	4.95	-	-

표 3에 각 시료(No.1 내지 No.4) 내의 메탄올량을 나타낸다. 이것은, 하기의 검량선을 이용하여 각 시료에 포함되는 메탄올량을 정량하고, 이들의 결과로부터 각 시료에의 분배 비율은 대략 표 3에 나타낸 수치이고, 당초 예상한 대로의 결과였다.

각 시료 중의 메탄올 및 MEK 함유량은 이하의 GC 조건으로 정량하였다.

[GC 조건]

기종: Agilent Technologies 6890N, 오토인젝터 7683ALS

칼럼: 용융 실리카 HP-1, 0.25 mmφ×30 m(막두께 0.25 μm)

- <98> 검출기: 수소염 이온화 검출기, 수소 유량: 30 ml/분,
- <99> 공기의 흐름량: 400 ml/분,
- <100> 칼럼 온도: 60℃(보유 시간 4분), 50℃/분 승온, 160℃(보유 시간 5분)
- <101> 주입구 온도: 200℃, 검출기 온도: 220℃,
- <102> 캐리어 가스: 헬륨, 칼럼 유량: 26 cm/초(1.0 ml/분)
- <103> 스플리트비: 20:1
- <104> 세프텀 퍼지: 3 내지 6 ml/분, 메이크업 가스: 질소, 25 ml/분
- <105> 주입량: 1 μl, 분석 시간: 4분,
- <106> [메탄올 및 MEK용 검량선의 작성]
- <107> 검량선의 제조 방법은 이하와 같다.
- <108> (1) 메탄올의 검량선은 메탄올 5 ml을 100 ml 메스플라스크에 채취하고, 물로 정용하여 5%(V/V) 용액을 제조하였다. 이 용액을 물로 희석하여 0.05, 0.1, 0.2 및 0.5%(V/V)의 검량선용 용액을 제조하고, 상기한 GC 조건으로 측정하여 피크 높이(Y)와 농도(X)의 검량선을 작성하였다.
- <109> (2) 마찬가지로 MEK의 검량선은, 0.2, 0.5, 1.0, 및 3.0%(V/V) 용액을 이용하여 작성하였다.
- <110> 얻어진 검량선의 회귀식은 각각 이하와 같다.
- <111> [메탄올 및 MEK의 검량선]
- <112> (1) 메탄올:
- <113> 회귀식: $Y=694.5622X-1.5038$ (상관 계수 $r=0.9991$)
- <114> (2) MEK:
- <115> 회귀식: $Y=2052.7238X+9.2004$ (상관 계수 $r=0.9998$)
- <116> 다음으로 모델 실험(2)로서, 반응액에 함유하는 메탄올량의 영향을 검증하기 위해서, 실시예 1과 투입 비율을 동일하게 한 제조 조건에 일정량의 메탄올을 첨가하여 반응을 행하였다. 얻어진 각각의 MEK 변성 레조르신포르말린 수지를 테트라히드로푸란에 용해시키고, 상기 분석 조건으로 겔 투과 크로마토그래피 분석을 하여, 미반응 레조르신(단량체) 내지 레조르신 5핵체 이상의 분포를 측정하였다. 또한, 얻어진 크로마토그램의 피크 면적%(PA%)을 표 4에 나타내었다.

표 4

시료 No.	* 메탄올 첨가량(%)	GPC 측정(PA%)					비고
		단량체	2핵체	3핵체	4핵체	5핵체	
1	0	4.5	18.1	17.0	13.5	46.9	블랭크
2	5	6.3	13.0	13.9	12.8	54.0	
3	10	7.1	11.5	13.4	12.5	55.4	
4	20	6.0	9.3	10.6	9.5	64.7	

* 메탄올 첨가량은 염화 칼슘 수용액에 대한 W/V%로 나타낸다.

- <117>
- <118> 표 4의 결과로부터, 반응액 내에 메탄올량이 증가하면 RF 수지 중의 2핵체 내지 4핵체의 일부가 수층으로 이행하여, 결과적으로 5핵체 이상이 증가하는 경향이 보였다. 이 분석 결과로부터, 반응액 내에 메탄올량이 10% 이상 존재하면 품질의 규정치(RF 수지 중의 5핵체 이상의 비율)를 일탈하는 것이 뒷받침되었다.
- <119> 본 발명을 상세히 또한 특정한 실시 형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 다양한 변형이나 수정을 첨가하는 것이 가능한 것은 당업자에 있어서 명백하다.
- <120> 본 출원은 2006년 9월 29일 출원의 일본 특허 출원 제2006-0268189호에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 고려된다.

산업상 이용 가능성

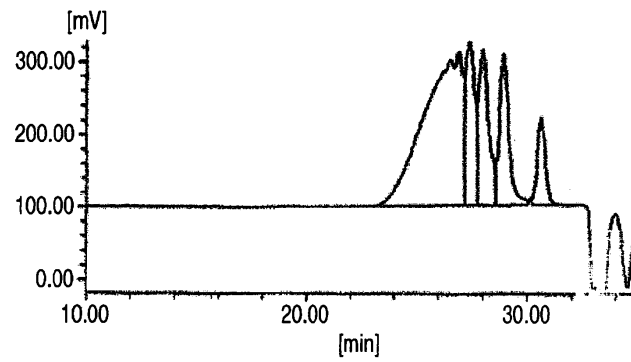
<121> 본 발명은 특정 원료(염화칼슘, MEK) 및 포르말린 중에 함유되는 메탄올의 회수 및 재이용이 병행하여 행해지는 것을 특징으로 하는 MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 방법으로서, 제품의 품질 안정화, 비용 절감, 환경에 대한 부하를 감소시킴으로써 동일한 포르말린을 사용한 중합물의 제조에도 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

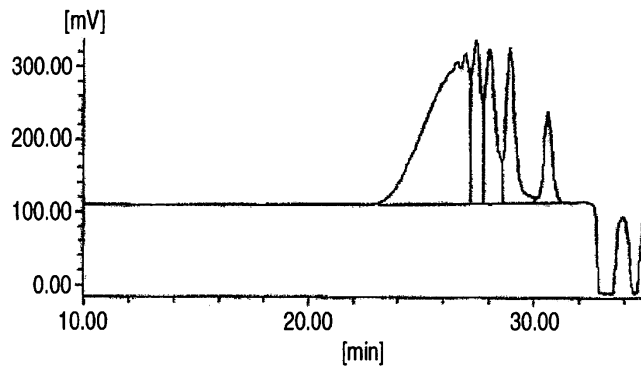
- <33> 도 1은 실시예 2에서 얻어진 MEK 레조르신포르말린 수지 수용액의 겔 투과 크로마토그래프도이다.
- <34> 도 2는 비교예 2에서 얻어진 MEK 레조르신포르말린 수지 수용액의 겔 투과 크로마토그래프도이다.
- <35> 도 3은 실시예 6에서 얻어진 MEK 레조르신포르말린 수지 수용액의 겔 투과 크로마토그래프도이다.
- <36> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- <37> 상기 제조 공정의 수층(0)은, 원료의 염화칼슘, 메탄올 및 염산 등이 다량으로 포함되어 있기 때문에 산성도가 높은 폐액이다. 본 발명에서는 액 내의 염화칼슘 농도를 조정하기 위해서 증류 조건으로서 암모니아 등으로 염산을 중화하여, 염산의 영향을 억제하여 둘 필요가 있다. 증류에 제공하는 수층(0)의 액성의 정도는 pH=4 내지 10, 보다 바람직하게는 pH=6 내지 9가 되도록 암모니아수 등으로 pH 조정한 후에 감압 증류로 물 및 메탄올을 증류 제거한다. 이 증류 제거한 메탄올수는 장치 등의 세정용으로 사용한다.
- <38> 염화칼슘은 메탄올을 증류법으로 제거한 수층(0)으로부터 상기한 리사이클법에 의한 재이용을 할 수 있다. 즉, 재이용 시에 반응계의 염화칼슘의 농도는 39 질량%로 농도 조정하고 나서 반응 전의 계로 복귀시키는, 이른바 염화칼슘의 밀폐계 리사이클 사용이 가능해졌다.
- <39> 수세 1회 실시한 수층(1)에는 MEK, 메탄올 및 소량의 염화칼슘 등이 포함되어 있고, 초류분을 제거한 증류분을 정류함으로써, 고순도의 MEK를 얻을 수 있다. 또한, 제거한 초류분에는 주로 MEK와 메탄올이 포함되고, 이것을 정류함으로써 분리·회수를 할 수 있다.
- <40> 수층(2)에는 MEK 및 메탄올이 포함되어 있어, 암모니아수에 의한 pH 조정 필요가 없고, 그대로 감압 증류하여 초류분을 제거한 증류분을 정류함으로써, MEK와 메탄올을 분리·회수할 수 있다. 또한, 메탄올 회수 후의 수층은 그대로 폐기 처리할 수 있다.
- <41> MEK는 주로 제조 공정 중의 MEK층(2)의 물용매 치환된 단계에서 단증류한다. 물을 포함하기 때문에, 추가로 정류함으로써 분리 회수할 수 있다. 기타, 분리한 수층(1) 및 수층(2)를 증류하고 추가로 정류함으로써 회수할 수 있다. 회수한 고 순도의 MEK는 전부 원료의 일부로서 반응계에 복귀시켜 재사용할 수 있다. 또한, 액체 온도는 MEK-물의 공비 온도 이하이고, 증류 장치는 충전탑 없는 증류장치일 수도 있다. 또한, 정류 장치도 일반적인 것으로(이론 단수 5 내지 10 단수) 분리할 수 있다.
- <42> MEK 변성 레조르신포르말린 수지의 제조 공정을 개선함으로써, 최종 제품인 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 중의 염화칼슘 농도를 확실하게 100 ppm 이하로 감소시킬 수 있고, 접착력 등도 포함시켜 품질이 안정된 제품을 제조할 수 있게 되었다.
- <43> 즉, 본 발명에서는 사용되는 특정 원료(염화칼슘, MEK) 및 포르말린 중에 함유된 메탄올의 분리 회수 및 재사용을 할 수 있기 때문에 원료 비용을 절감할 수 있다. 또한 제조 공정을 일부 개선함으로써, 제품인 MEK 변성 레조르신포르말린 수지 중의 염화칼슘 농도를 100 ppm 이하로 감소시킬 수 있고, 품질적으로도 안정된 것을 제조할 수 있기 때문에, 본 발명의 효과는 상당히 크다.

도면

도면1



도면2



도면3

