

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08G 8/28 C08G 8/10		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년09월01일 10-0219298 1999년06월15일
(21) 출원번호	10-1997-0003658	(65) 공개번호	특 1998-0032032
(22) 출원일자	1997년02월06일	(43) 공개일자	1998년07월25일
(30) 우선권주장	P 08-024173 1996년02월09일 P 08-272576 1996년10월15일	일본(JP) 일본(JP)	
(73) 특허권자	카시마 오일 캄파니 리미티드	후쿠다 타케지	
(72) 발명자	일본국 도쿄 102 치요다구 키오이쵸 3-6 타시마 마사오 일본국 이바라키 314-02 카시마군 카미수 마찌 토우와다 4 미야시타 히로미 일본국 이바라키 314-02 카시마군 카미수 마찌 토우와다 4 하세가와 마코토 일본국 이바라키 314-02 카시마군 카미수 마찌 토우와다 4 오야마 카네요시 일본국 이바라키 314-02 카시마군 카미수 마찌 토우와다 4 후지이 토모아키 일본국 이바라키 314-02 카시마군 카미수 마찌 토우와다 4		
(74) 대리인	서상욱		

심사관 : 김홍균

(54) 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조방법

요약

고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조방법은 석두 중유 또는 피치, 포름알데히드 폴리머 및 페놀을 산촉매 존재하에서 중축합하여 변형된 페놀 수지를 제조하고; 생성된 변형된 페놀 수지를 120℃ 보다 높고 200℃ 보다 높지 않은 온도에서 산촉매 존재하에 페놀과 반응시켜 변형된 페놀 수지의 분자량을 저하시키는 단계를 포함한다. 이 방법에 따라 얻어진 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는 에폭시 수지와 높은 반응성을 가지며 낮은 수지 용융 점도를 갖는다. 또한 이수지는 에폭시 수지와 결합시 양호한 성형성 및 비교적 낮은 수분 흡수성을 갖는 성형 재료를 생산하기 위하여 사용될 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수지 용융 점도가 낮고 에폭시 수지와 결합하여 성형성이 우수하고 낮은 수분 흡수성을 가져 수분 흡수에 기인한 치수 변화가 없는 개선된 치수 안정성을 제공하는, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이 방법을 통하여 제조된 고반응성, 저점도의 변형된 페놀 수지 및 에폭시 수지를 포함하는 변형된 페놀 수지를 기초로 한 성형 재료, 전기·전자 부품 및 반도체 밀봉재를 위한 재료와도 관련된다.

페놀 수지는 기계적 특성이 우수한 성형을 제공하고, 따라서 단독으로 또는 에폭시 수지와 같은 다른 수지와 혼합된 형태로 오래 전부터 널리 사용되어 왔다. 그러나 페놀 수지 자체 및 혼합물은 광 및 알칼리 저항성이 비교적 낮고 물 또는 알칼리를 흡수하여 수지 및 전기 저항성이 변화되고, 열 저항성, 특히 고온에서 산화 저항성이 낮다는 점에서 단점을 갖는다.

이러한 단점을 극복하기 위하여 페놀 수지의 여러 가지 변형이 연구되었다. 예를 들어, 지방, 오일, 로진 또는 중성의 방향족 화합물을 사용한 변형에 의하여 광, 화학 물질 등에 의한 열화 및 산화에 대해 개선된 저항성을 갖는 여러 가지 변형된 페놀 수지가 제안되었다.

예를 들어, 일본 특허 공개공보 소61(1986)-235413호는 페놀-변형된 방향족 탄화수소 수지의 반응물을 선택하는 것에 의하여 얻어진 우수한 열 저항성을 갖는 페놀 수지를 개시한다. 그러나, 이 방법에 의하여 얻어진 페놀 수지는 그 사용에 의한 성형 과정에서 오랜 기간 동안 고온에서 유지시키지 않으면 불리하게도 경화되지 않는다.

일본 특허 공개공보 평2(1990)-274714호는 통상적인 페놀 수지로부터는 예상 할 수 없었던 우수한 열 및 산화 저항성을 갖는 성형 재료로 유용한 변형된 페놀 수지가, 값싼 재료인 석유 중유 또는 피치를 변형 재료로 사용하고 특수 반응 조건을 선택하는 것에 의하여 얻어진다고 개시한다.

또한, 일본 특허 공개공보 평4(1992)-145116호는 이러한 페놀 수지의 생산에 있어서, 출발 화합물의 중축합에 의하여 얻어지는 조(crude) 변형된 페놀 수지가 중화 처리, 수세척 처리 및/또는 추출 처리를 받아 중화되고 조 변형된 페놀 수지에 잔류되는 어떠한 산이라도 제거되어, 수지와 접촉하는 금속 그룹을 부식시키지 않는 변형된 페놀 수지가 제공되는 것으로 개시한다.

변형된 페놀 수지를 생산하기 위한 상기 방법에 있어서, 조 변형된 페놀 수지에 잔류된 산은 실제로 아민을 사용한 중화처리에 이어서 수세척 처리에 의하여 중화되고 제거된다. 그러나, 상기 중화 및 수세척 처리를 포함하는 정제 단계를 통하여 얻어지는 변형된 페놀 수지는 그 안에 중화 산물이 잔류되기 쉬워, 전기 또는 전자 부품용 성형 재료 및 반도체 밀봉제용의 재료와 가팅 열 및 부식 저항성에 있어서 엄격한 요구도가 부과되는 생산품에 사용되는 성형 재료로서는 불만족스럽다는 문제가 있다.

일본 특허 공개공보 평6(1994)-228257호에서는 실질적으로 산을 함유하지 않는 변형된 페놀 수지가 특수 추출 처리를 포함하는 정제 단계를 통하여 조 변형된 페놀 수지를 정제하는 것에 의하여 얻어질 수 있다고 고시한다. 이 정제 단계를 통하여 얻어지는 실질적으로 산을 함유하지 않는 변형된 페놀 수지는 에폭시 수지와 결합하여, 우수한 열 및 수분 저항성을 가질 뿐 아니라 어떠한 금속도 부식시키지 않는 성형 재료가 얻어질 수 있다.

그러나, 상기 변형된 페놀 수지는 수지의 용융 정도가 너무 높아 복잡한 구조를 갖는 성형품의 신속한 대량 생산에는 적합하지 않다는 단점을 갖는다. 또한, 변형된 페놀 수지를 에폭시 수지와 결합하여 사용하기 위해서는 열 안정성, 치수 안정성 및 강도와 다른 기계적 특성에 있어서 더 이상의 개선이 요구된다.

본 발명자들은 산 촉매의 존재하에서 변형된 페놀 수지를 페놀과 반응시켜 변형된 페놀 수지의 분자량을 저하시키는 것에 의하여 낮은 수지 용융 정도 및 에폭시 수지와 결합된 반응성을 갖는 고 반응성의 변형된 페놀 수지의 생산 방법을 제안하였다(일본 특허 공개공보 평7(1995)-252339).

이 방법의 분자량 저하 단계에서는, 변형된 페놀 수지에 존재하는 아세트알 결함 및/또는 메틸렌 에테르 결함이 깨지고 분해되어 변형된 페놀 수지의 분자량을 저하시키고, 페놀이 분해 말단에 결합하여 페놀 함량을 증가시키는 것으로 사료된다. 따라서, 분자량 저하 반응은 전형적으로 변형된 페놀 수지 분자에서 아세트알 결함 및/또는 메틸렌 에테르 결함이 깨지고 분해되는 온도, 즉 50-120℃에서 수행된다.

상기와 같이 얻어진 고반응성의 변형된 페놀 수지는 비교적 정도가 낮고, 에폭시 수지와 결합시 치수 안정성과 같은 우수한 기계적 강도 뿐 아니라 양호한 열 안정성 및 성형성을 갖는 성형 재료를 제공할 수 있다.

그러나, 상기 방법으로 얻어진 고반응성의 변형된 페놀 수지의 정도는, 비록 통상적인 변형된 페놀 수지의 정도보다 유의적으로 낮기는 하지만 충분히 낮은 것은 아니다. 특히, 반도체 밀봉제에 적용시에는 에폭시 수지와 고반응성을 유지하면서 성형성을 더욱 개선시키기 위하여 보다 낮은 정도가 요구되고 있다.

이와 관련하여, 수지 성형 재료는 수분을 흡수할 때 치수 안정성이 열화되어 팽창되는 경향이 있다. 수지 성형 재료가 전기 또는 전자 부품, 특히 반도체 밀봉제의 수지 부분과 같은 금속과의 복합 재료로 사용될 때, 생성된 수지 포장에 의하여 흡수된 수분은 고온에서 용접 마운팅 도중에 신속히 증발된다. 이것은 수지 포장의 팽창과 균열을 야기한다. 수분을 함유하는 수지 부분은 금속 부분을 부식시켜 생산품의 수명 및 신뢰도에 심각한 영향을 준다. 따라서, 성형 재료의 수분 흡수가 바람직하지 않은 용도에 있어서는, 상기 고반응성의 변형된 페놀 수지를 포함하는 성형 재료의 수분 흡수를 감소시킬 것이 요망되고 있다.

본 발명자들은 선행 기술과 관련된 이와 같은 단점에 대하여 집중적인 연구를 수행하였다. 그 결과, 중축합 반응 산물을 그대로 또는 정제시킨 후 포름알데히드 폴리머 및 다른 가교제의 부재중 및 산촉매의 존재중 소정 온도에서 페놀과 반응시켜 그의 분자량을 저하시키는 것에 의하여, 에폭시 수지와 고반응성을 유지하면서 통상적인 분자량을 저하 반응에 의해서는 얻어질 수 없는 저점도를 갖는 변형된 페놀 수지를 생산할 수 있으며, 이와 같이 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지의 조합으로 형성되는 성형 재료는 낮은 수분 흡수도를 갖는다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이와 같이 완성되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 선행 기술에 있어서 상기 언급된 문제를 극복하기 위한 것이다. 본 발명의 목적은 에폭시 수지와 반응성이 높고 특히 낮은 수지 용융 정도를 가지며, 또한 에폭시 수지와 결합시 양호한 성형성 및 낮은 수분 흡수성을 갖는 성형 재료를 제공할 수 있는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 실질적으로 산을 함유하지 않아 상기 낮은 용융 정도 및 에폭시 수지와 반응에 있어서 현저한 개선을 가질 뿐 아니라, 부식 작용을 나타내지 않는 변형된 페놀 수지의 제조에 적합한, 고반응성의 변형된 페놀 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 방법에 의해 달성될 수 있는, 150℃에서 0.2 내지 4.5 포아즈의 수지 용융 정도를 갖는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 및 에폭시 수지를 포함하며, 성형성이 우수하고 낮은 수분 흡수도를 갖는 성형품을 제공할 수 있는, 특히 전기 전자 부품 및 반도체 밀봉제용 재료를 포함하는 성형 재료를 제공하는 것이 본 발명의 또 다른 목적이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조 방법은, 석유 중유 또는 피치, 포름알데히드

폴리머 및 페놀을 산촉매 존재 하에서 중축합하여 변형된 페놀 수지를 제조하고; 생성된 변형된 페놀 수지를 120℃ 보다 높고 200℃ 보다 높지 않은 온도, 바람직하게는 140℃ 내지 180℃의 온도에서 산촉매 존재 하에 가교제로서 포름알데히드의 실질적인 부재 중에 페놀과 반응시켜 변형된 페놀 수지의 분자량을 낮추는 단계를 포함한다.

본 발명의 방법에 유리하게 사용되는 페놀의 예로는 히드록시벤젠 화합물 및 히드록시나프탈렌 화합물이 포함한다. 특히, 생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는 분자량 감소 단계에서 히드록시벤젠 화합물이 페놀로서 사용될 때 특히 낮은 수지 용융 정도를 갖는다. 한편, 생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 열 저항성 및 수분 흡수에 대한 저항성은 분자량 감소 단계에서 히드록시나프탈렌 화합물이 페놀로서 사용될 때 특히 개선된다.

본 발명에 따른 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 생산하는 방법에 있어서, 중축합 단계에서는 포름알데히드로서 포름알데히드 폴리머와 석유 증류 또는 피치를 1:1 내지 15:1의 몰수 비율로 석유 증류 또는 피치와 포름알데히드 폴리머를 함유하는 혼합물을 산촉매 존재하에서 교반하에 가열하고, 페놀과 석유 증류 또는 피치의 몰수 비율이 0.3:1 내지 5:1의 비율로 될 때까지 교반하에 가열하면서 페놀을 혼합물에 점차 첨가하여 이들 출발 물질의 중축합을 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 중축합 단계에서 제조된 변형된 페놀 수지는 가교제로서 포름알데히드 폴리머 뿐 아니라 미반응 성분 및/또는 촉매 잔류물을 함유하는 용매-용해성 성분을 추출 및 제거하기 위하여, (i) 각각 탄소원자를 10개까지 갖는 지방족 지환족 탄화수소로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 함유하는 용매 및/또는 (ii) 중축합에 사용된 산촉매를 0.1 이하의 용해도로 용해시킬 수 있고 대부분의 변형된 페놀 수지를 용해시킬 수 있는 추출용매로 처리함으로써, 생성된 변형된 페놀 수지는 분자량 저하 단계에 들어가기 전에 정제된다. 따라서 중축합 단계에서 사용된 산촉매 잔류물 및 포름알데히드 폴리머와 함께 분자량 저하 단계로 들어가는 것이 효과적으로 억제된다.

본 발명에 따른 변형된 페놀 수지를 기초로 하는 성형 재료는 (A) 150℃에서 0.2 내지 4.5 포아즈, 특히 0.2 내지 3.0 포아즈 또는 1.0 내지 4.5 포아즈의 수지 용융 정도를 갖는, 상기 방법에 따라 얻을 수 있는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 및 (B) 에폭시 수지를 포함한다. 변형된 페놀 수지는 또한 수지 성분 (A) 및 (B)에 추가하여 (C) 경화제 및/또는 경화 촉진제, 및 (D) 무기 충전제를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 변형된 페놀 수지를 기초로 하는 성형 재료는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지(A) 및 에폭시 수지(B)를 10:90 내지 90:10의 중량비로 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 전기 및 전자 부품용 재료는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 기초로 한 상기 성형 재료를 성형하는 것에 의하여 생산되는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 반도체 밀봉제는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 기초로 한 상기 성형 재료를 포함한다.

본 발명은 이하에서 보다 상세히 설명될 것이다.

본 발명에 따른 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 생산 방법에 있어서, 특정 중축합 단계에서 얻어진 변형된 페놀 수지는, 특히 통상적인 방법 보다 높은 온도의 특정 조건하에서 수행되는 분자량저하 단계에서 그 분자량이 저하되어 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지가 생산된다.

본 발명 방법의 중축합 단계에서, 특히 석유 증류 또는 피치, 포름알데히드 폴리머 및 페놀은 산촉매의 존재 하에서 중축합된다.

상기 중축합 반응에서 원료로 사용되는 석유 증류 또는 피치는 원유의 증류잔류물, 나프타 또는 LPG의 하이드로크래킹 잔류물, 촉매 크래킹 잔류물, 열 크래킹 잔류물 및 이들 잔류물의 진공 증류물, 용매 추출에 의한 추출물 및 열처리 산물을 함유한다. 방향족 탄소의 적절한 분율(fa) 및 방향족 환의 적절한 수소 비율(Ha)을 갖는 석유 증류 또는 피치가 선택 사용되는 것이 바람직하다.

예를 들어, 석유 증류 또는 피치는 0.40 내지 0.95, 특히 0.5 내지 0.8 범위의 fa 값, 및 20 내지 80%, 특히 25 내지 60%의 Ha의 값을 갖는 것이 바람직하다.

방향족 탄화수소 분율(fa) 및 방향족 환의 수소 비율(Ha)은 각각 석유 증류 또는 피치의 $^{13}\text{C-NMR}$ 및 $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의하여 얻어지는 데이터로부터 다음 식에 의하여 주어진다.

$$\begin{aligned} \text{fa 값} &= \frac{\text{오일 또는 피치중 방향족 탄소원자의 수}}{\text{오일 또는 피치중 모든 탄소원자의 수}} \\ \text{Ha 값} &= \frac{\text{오일 또는 피치중 방향족환의 수소원자 수}}{\text{오일 또는 피치중 모든 수소원자 수}} \times 100 (\%) \end{aligned}$$

원료로서 석유 증류 또는 피치의 fa 값이 0.4 보다 작을 때는, 방향족 함량이 낮아 생성된 페놀 수지의 열 및 산화 저항성 등과 같은 개선에 따른 효과가 적게 되기 쉽다.

한편, 석유 증류 또는 피치가 0.95 보다 큰 fa 값을 가질 때는, 포름알데히드를 갖는 방향족환의 수소 원

자의 반응성이 불리하게 낮게 되기 쉽다.

원료로서 석유 중유 또는 피치의 Ha 값이 20%를 보다 낮을 때는, 포름알데히드와 반응하는 방향족환 수소 원자의 양이 적어 반응성을 저하시켜 페놀 수지의 개선에 따른 효과가 낮게 되기 쉽다.

한편, 80% 보다 큰 Ha 값을 갖는 석유 중유 또는 피치가 원료로 사용될 때는, 변형된 페놀 수지의 강도가 나빠지기 쉽다.

본 발명에 사용된 석유 중유 또는 피치를 구성하는 방향족 탄화수소에 있어서, 축합된 환의 수는 특별히 제한되지는 않는다. 그러나, 석유 중유 또는 피치는 주로 각각 2 내지 4 축합된 환을 갖는 폴리사이클릭 방향족 탄화수소로 구성되는 것이 일반적으로 바람직하다. 석유 중유 또는 피치가 각각 고힘량으로 적어도 5 축합된 환을 갖는 축합된 폴리사이클릭 방향족 탄화수소를 함유할 때, 이러한 축합된 폴리사이클릭 방향족 탄화수소는 일반적으로 높은 비점, 즉 450°C 보다 높은 비점을 가지므로 지점 변동이 커지고, 석유 중유 또는 피치를 구성하는 방향족 탄화수소는 비점이 좁은 범위에 있을 수 없기 때문에, 생산품의 품질이 불안정하게 된다. 한편, 석유 중유 또는 피치가 주로 모노사이클릭 방향족 탄화수소로 구성될 때는, 포름알데히드와의 반응성이 너무 낮아 생성된 페놀 수지의 품질 개선 효과가 낮게 되기 쉽다.

본 발명에서 석유 중유 또는 피치와 조합하여 원료로 사용되는 포름알데히드 폴리머는 가교제로서 작용한다. 이러한 포름알데히드 폴리머의 특정한 예로는 파라포름알데히드 및 폴리옥시메틸린(특히 올리고머)과 같은 선형 폴리머, 특히 트리옥산과 같은 사이클릭 폴리머가 포함된다.

본 발명 방법의 중축합 단계에 있어서, 석유 중유 또는 피치는 포름알데히드 폴리머와, 포름알데히드 폴리머의 포름알데히드로서의 분자수와 석유 중유 또는 피치의 평균 분자량으로부터 계산된 분자수의 비율이 보통 1 내지 15, 바람직하게는 2 내지 12, 더욱 바람직하게는 3 내지 11로 혼합된다.

포름알데히드 폴리머와 석유 중유 또는 피치의 상기 혼합 비율이 1 보다 낮을 때는, 생성된 변형된 페놀 수지로부터 경화된 성형의 강도가 불리하게 낮다. 한편, 상기 혼합 비율이 15 보다 클 때는, 얻어진 경화된 성형 특성 및 수율이 더 이상 변화되지 않으므로, 포름알데히드 폴리머를 15 보다 큰 비율로 사용하는 것은 소용없는 일이다. 포름알데히드 폴리머의 과도한 사용은 하기 분자량 이하 단계에서 변형된 페놀 수지의 분자량 저하를 방해할 가능성을 갖는다.

중축합 단계에서 원료로 사용되는 페놀의 특정 예로는 페놀, 크레졸, 크실레놀, 레조르시놀, 카데콜, 히드로퀴논, 비스페놀 A 및 비스페놀 F와 같은 히드록시벤젠 화합물; 및 히드록시나프탈렌 화합물, 예를 들어 알파-나프톨 및 베타-나프톨과 같은 모노히드록시나프탈렌 화합물, 1,2-디히드록시나프탈렌, 1,3-디히드록시나프탈렌, 1,4-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌, 3,6-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 및 2,7-디히드록시나프탈렌과 같은 디히드록시나프탈렌 화합물, 및 2-메틸-1-나프톨, 4-페닐-1-나프톨, 1-브로모-2-나프톨 및 6-브로모-2-나프톨과 같이 알킬 그룹, 방향족 그룹, 또는 할로겐 원자를 포함하는 치환기를 갖는 상기 언급된 모노히드록시나프탈렌 및 디히드록시나프탈렌 화합물이 포함된다.

상기 페놀은 페놀의 몰수와 석유 중유 또는 피치의 평균 분자량으로부터 계산된 분자수의 비율이 보통 0.3 내지 5, 바람직하게는 0.5 내지 3으로 될 때까지 원료 혼합물에 첨가한다.

상기 비율이 0.3 보다 낮으면, 석유 중유 또는 피치와 포름알데히드 사이의 반응성이 페놀과 포름알데히드 사이의 반응성 보다 낮기 때문에, 만족스러운 가교밀도에 도달할 수 없게 되어 경화된 성형의 강도가 통상적인 페놀 수지와 비교하여 나빠지게 될 수 있다. 특히, 경화된 성형이 불리하게도 낮은 충격 저항성 및 쉽게 부서지는 성질을 나타내기 쉽다. 한편, 페놀이 5 보다 높은 비율로 첨가되면, 품질 개선에 있어서 페놀수지의 변형 효과가 감소된다.

본 발명 방법의 중축합 단계에 있어서, 산촉매는 석유 중유 또는 피치, 포름알데히드 폴리머 및 페놀의 중축합에 사용된다. 브뢴스테드 또는 루이스 산이 이러한 산촉매로 사용될 수 있다. 브뢴스테드 산이 바람직하다. 브뢴스테드 산의 예로서는 톨루엔설폰산, 크실렌설폰산, 염산, 황산 및 포름산이 포함된다. 이들 중에서 p-톨루엔설폰산 및 염산이 특히 바람직하다.

상기 산촉매는 석유 중유 또는 피치, 포름알데히드 폴리머 및 페놀의 총중량에 대하여 0.1 내지 30중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하고, 1 내지 20 중량 %가 더욱 바람직하다.

산촉매의 양이 너무 적을 때는, 반응 시간이 불리하게도 길고 반응 온도를 높이지 않으면 만족스러운 반응이 얻어질 수 없게 된다. 한편 산촉매의 양이 이보다 많을 때는, 반응 속도가 그 양에 비례하여 더 이상 증가되지 않으므로 비용 면에서 불리하게 되기 쉽다.

상기 원료 및 산촉매가 채용되는 중축합 단계에 있어서, 예를 들어 산촉매의 존재 하에서 교반하에 가열하면서 석유 중유 또는 피치 및 포름알데히드 폴리머를 상기 비율로 함유하는 혼합물에 페놀을 상기 비율까지 점차 첨가하는 것에 의하여 중축합되는 것이 바람직하다.

페놀은 반응 혼합물의 총중량에 대하여 0.05 내지 5 중량%/분의 속도로 적가 또는 다른 방법에 의하여 점차 첨가되는 것이 바람직하고, 0.1 내지 2 중량%/분의 속도가 더욱 바람직하다.

첨가 속도가 0.05 중량%/분 보다 낮을 때는, 첨가에 요하는 시간이 너무 길어 비용을 증가시킨다. 한편 첨가 속도가 5 중량%/분을 초과할 때는, 첨가된 페놀이 유리 포름알데히드와 너무 신속히 반응하여 균질한 혼합물 또는 축합물을 형성하기 어렵다.

이러한 불균질의 이유로는 포름알데히드의 페놀과의 반응성이 석유 중유 또는 피치와의 반응성 보다 훨씬 커서, 페놀의 초기 농도가 낮게 유지되지 않으면 포름알데히드가 페놀 또는 축합 반응에 의하여 형성된 페놀-포름알데히드 축합물과 선택적 반응을 수행하여 반응계 내에서 거의 용해되지 않게 된다.

본 발명 방법의 중축합 반응에 있어서, 석유 중유 또는 피치와 포름알데히드 폴리머의 혼합물에 페놀이 첨가되는 시간은 특별히 한정되지는 않는다. 그러나 페놀의 점진적인 첨가는, 남아 있는 유리 포름알데히드의 양으로부터 예상되는 포름알데히드의 전환이 실질적으로 0%인 때로부터, 포름알데히드의 전환이 70

% 또는 이보다 낮은 때, 특히 50% 또는 이보다 낮은 때까지의 시기 동안 실시되는 것이 바람직하다.

포름알데히드 전환이 70 %를 초과할 때는, 첨가된 페놀과 반응할 수 있는 포름알데히드의 양이 적어 생성된 변형된 페놀 수지의 품질이 저하되기 쉽다.

산촉매 존재 하에서 석유 중유 또는 피치 및 포름알데히드 폴리머 혼합물의 가열 및 교반에 있어서, 반응 온도 및 시간은 원료 조성, 페놀의 첨가 속도 및 얻어지는 수지의 특성에 따라 결정된다. 당연히, 반응 온도 및 반응 시간은 상호 영향을 주는 요소이다. 산촉매 존재중 상기 원료 혼합물의 교반하 가열은 50 내지 160℃, 특히 60 내지 120℃에서 0.5 내지 10 시간, 특히 1 내지 5 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

본 발명의 변형된 페놀 수지의 제조가 배치 공정에 의하여 수행될 때는, 반응은 한단계로 수행될 수 있고 이것이 유리하다. 게다가, 상기 제조가 연속 공정에 의하여 수행될 때는, 복수의 반응 재료가 각각 예정된 비율로 연속 혼합되어야 하고 따라서 어려운 조절이 불가피한 통상적인 변형된 페놀 수지의 제조에 채용되는 기구를 사용할 필요가 없다. 그 대신, 연속 제조는 페놀을 예정된 속도로 그 안에 첨가하는 중간 또는 도입시에 완전한 혼합형 반응 용기를 배치하는 것에 의하여 수행될 수 있다. 이는 기구 비용을 비교적 낮추고 양호한 작업성을 보장한다.

본 발명에서 석유 중유 또는 피치, 포름알데히드 폴리머 및 페놀의 중축합 반응을 용매의 부재중에서 수행될 수 있다. 그러나, 반응 혼합물(반응계)의 점도를 낮추어 균일한 반응이 보장되도록 하기 위하여 적절한 용매가 사용될 수 있다.

이러한 용매의 예로서는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 클로로벤젠과 같은 할로겐화된 방향족 탄화수소; 니트로벤젠과 같은 니트로-치환된 방향족 탄화수소; 니트로에탄 및 니트로프로판과 같은 니트로-치환된 지방족 탄화수소; 및 퍼클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌 및 사염화탄소와 같은 할로겐화된 지방족 탄화수소가 포함된다.

본 발명에 따른 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 제조하는 방법에 있어서, 상기 중축합 반응에 의하여 얻어진 변형된 페놀 수지는 다음의 분자량 저하단계에 사용된다. 분자량 저하 단계에서, 변형된 페놀 수지는 산촉매의 존재하에 포름알데히드 폴리머 및 다른 가교제의 부재중에 특정의 열적 조건하에서 페놀과 반응하여 저하된 분자량을 갖게 된다. 이 분자량 저하 단계에서, 다른 반응 조건 및 원료와 촉매의 양은 변형된 페놀 수지가 페놀과의 반응에서 원하는 점도를 갖도록 조절된다.

변형된 페놀 수지 뿐 아니라, 산촉매, 미반응, 재료, 저분자량 성분, 용매 등이 상기 중축합 반응에 의하여 얻어진 반응 혼합물에 잔류될 수 있는데, 이들은 분자량 저하 단계중 반응 조건 및 반응에 포함된 원료 및 촉매의 양에 영향을 준다. 예를 들어, 분자량 저하 단계에서 사용되는 변형된 페놀 수지가 산촉매를 함유할 때는, 상기 단계에 첨가되는 산촉매의 양이 영향을 받는다. 게다가, 특히 변형된 페놀 수지가 미반응 성분으로서 가교제인 포름알데히드 폴리머를 많은 양으로 함유할 때, 변형된 페놀 수지, 포름알데히드 폴리머 및 페놀 수지의 중축합이 선행되어 변형된 페놀 수지의 분자량 저하를 방해한다.

따라서, 분자량 저하 단계에서 사용하기 위한 변형된 페놀 수지는, 분자량 저하 단계중 페놀과의 반응을 통하여 변형된 페놀 수지 분자량의 효율적인 저하를 수행하도록 반응 조건을 적절히 조정한다는 관점에서, 분자량 저항 반응이 억제되는 양으로 산촉매, 미반응 물질 또는 반응 용매를 포함하지 않고, 특히 산촉매와 포름알데히드 폴리머를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

상기 변형된 페놀 수지는 중축합 반응에 채용되는 원료, 산촉매 및 반응 용매의 양, 또는 중축합 반응 조건을 적절히 조절하여 과도한 미반응 성분, 산촉매 및 반응 용매가 반응 혼합물 중에 남는 것이 방지되도록 하는 것, 또는 중축합 반응에서 얻어지는 반응 혼합물을 적절히 정제하여 미반응 성분, 저분자량 성분, 산촉매 및 반응 용매를 제거하는 것에 의하여 제조될 수 있다.

반응 혼합물, 즉 산촉매, 미반응 성분 및 반응 용매를 함유하는 조(crude)변형된 페놀 수지가 정제하기 위한 방법은, 예를 들어(i) 반응 혼합물을 특정 용매와 침전이 일어나도록 처리하여 미반응 성분을 함유하는 용매-용해 성분을 제거하는 정제 처리, 및 (ii) 반응 혼합물을 특정 용매에 용해시켜 어떠한 촉매 잔류물이라도 추출하는 정제 처리를 포함한다.

상기 정제 처리(i)에 있어서는, 낮은 반응성을 가져서 미반응 또는 불완전 반응 상태로 반응 혼합물 중에 남게 되는, 석유 중유 또는 피치 중에 원료로 함유된 성분, 및 특히 가교제로서 포름알데히드 폴리머와 중축합 반응에 선택적으로 사용된 용매가 제거된다.

이 정제 처리(ii)는 중축합 단계에서 얻어지는 반응 혼합물 제조후 어느 때라도 각각 탄소수 10 까지의 지방족 및 지환족 탄화수소로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 용매 중에 넣어 수지의 주성분을 침전시키고 용매 중에 용해되는 성분, 즉 불완전 반응으로 인한 미반응 및 남아 있는 성분 및 중축합 반응에서 사용된 용매를 제거하는 것에 의하여 수행될 수 있다. 펜탄, 헥산, 헵탄 및 사이클로헥산과 같은 지방족 및 지환족 탄화수소가 이러한 정제용 탄화수소 용매로서 사용된다. n-헥산이 특히 바람직하다.

상기 정제 처리(ii)에 있어서는, 반응 혼합물 중에 남아있는 산촉매 및 가교제로서 포름알데히드 폴리머가 제거되어, 실질적으로 산 및 가교제를 함유하지 않는 변형된 페놀 수지가 제조된다. 촉매 잔류물이 변형된 페놀 수지에 남아 있을 때, 분자량 저하 단계에서 첨가되는 산촉매의 양은 상기 산촉매 잔류물을 고려하여 결정되어야 하므로 반응 조건의 조절이 어렵게 된다.

상기 정제 처리(ii)는 반응 혼합물을 대부분의 변형된 페놀 수지는 용해하지만 원료의 중축합에 사용된 산촉매는 0.1 이하의 용해도로 용해시킬 수 있는 추출 용매로 처리하여 촉매 잔류물 및 가교제로서 포름알데히드 폴리머를 추출 및 제거하도록 하는 것에 의하여 달성될 수 있다.

추출 용매는 상기 특성을 갖는 한 특별히 제한되지는 않지만, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이들 중에서 톨루엔이 특히 바람직하다.

본 발명의 정제 처리(ii)에 있어서, 온도 및 다른 조건은 추출 용매의 상기 특성이 충분히 나타나는 한 특별히 한정되지는 않는다. 반응 혼합물을 추출 용매중에 넣거나 또는 용매가 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 따라서 정제 처리(ii)는 쉽고 간단히 수행될 수 있다.

상기 정제 처리(ii)에 의하여 얻어진, 실질적으로 산을 함유하지 않는 변형된 페놀 수지는 보통 용매 중에 용해된 수지를 갖는 와니스(varnish)의 형태이다. 와니스 형태의 변형된 페놀 수지는, 최종 정제 산물이라면 다음의 분자량 저하 단계를 위하여 그대로 사용될 수 있다. 또는, n-헥산과 같이 변형된 페놀 수지가 불용성인 용매 중에 넣어 침전을 일으켜 사용하기 전에 변형된 페놀 수지 분말을 얻을 수 있다.

반응 혼합물에 남아 있는 대부분의 촉매 잔류물은 정제 처리(ii)에 의하여 제거된다. 그러나, 원한다면 정제 처리(ii)에 의하여 얻어진 변형된 페놀 수지를 중화 처리 및/또는 수세척 처리하여 수지 중 산과 같은 촉매 잔류물을 더욱 제거할 수 있다.

중화 처리는 정제 처리(ii)에 의하여 얻어진 변형된 페놀 수지에 염기성 물질을 첨가하는 것에 의하여 수행될 수 있다. 이러한 염기성 물질의 예로는 수산화나트륨, 칼륨, 칼슘 및 마그네슘과 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물, 암모니아, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 아닐린 및 페닐렌디아민이 포함된다.

본 발명의 방법에 채용될 수 있는 정제 단계에 있어서, 정제 처리 (i) 및 (ii)는 임의의 순서로 수행될 수 있다. 그러나, 정제 단계 (ii)에 의하여 얻어지는 변형된 페놀 수지가 와니스 형태이므로, 분자량 저하 단계에서의 처리라는 관점에서부터, 이 와니스를 예를 들어 n-헥산과 같이 변형된 페놀 수지가 불용성인 용매 중에 넣어서 분말의 변형된 페놀 수지를 재결정 및 수확하는 것이 바람직하다.

와니스 변형된 페놀 수지는 다음 분자량 저하 단계에서 그대로 사용되기 때문에, 정제 처리(ii)가 정제 처리(i) 이후에 수행되는 것이 생산 비용 면에서 바람직하다.

본 발명에 따라 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 생산하는 방법에 있어서, 상기 변형된 페놀 수지, 즉 중축합 단계의 반응 산물은 그대로 또는 정제된 후, 120°C 보다 높고 200°C 보다 높지 않은 온도, 바람직하게는 140°C 내지 180°C에서 포름알데히드 폴리머 및 다른 가교제의 부재중 및 산촉매의 존재하에서 페놀과 반응시켜 변형된 페놀 수지는 저하된 분자량을 갖게 된다. 생성된 수지를 사용한 성형재료의 열저항성(Tg)이 열화되기 쉽게 때문에, 200°C 보다 높은 반응 온도는 바람직하지 않다.

이러한 온도 범위에서 수행되는 분자량 저하 반응에 있어서, 변형된 페놀 수지는 그의 분자내 메틸렌 결합의 분해 및 분리를 받고 페놀이 분리 말단에 결합하여 변형된 페놀 수지의 페놀 함량이 증가하게 된다.

분자량 저하 단계에 사용되는 반응 온도 이외의 반응 조건과 원료 및 산촉매의 함량, 형태 및 조합에는, 상기 변형된 페놀 수지의 점도를 낮추고 그의 에폭시 수지와와의 반응성을 개선하는 것이 가능한 한, 제한은 없다.

분자량 저하 단계에 사용되는 페놀의 예로는 중축합 단계에서 기술된 히드록시벤젠 및 히드록시나프탈렌 화합물이 포함된다.

본 발명 방법의 분자량 저하 단계에 있어서, 변형된 페놀 수지 100중량부당 페놀은 보통 적어도 100 중량부, 100 내지 300 중량부, 보다 바람직하게는 100 내지 250 중량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 중량부의 양으로 도입된다. 페놀의 양이 적어도 100 중량부일 때, 분자량 저하 반응은 원하는 효과를 얻기에 충분한 정도까지 진행된다. 그러나 과도한 페놀의 사용은 과도한 양의 미반응 페놀이 잔류되도록 하고, 따라서 후처리 비용이 증가하는 결과를 가져온다.

산촉매는 변형된 페놀 수지 100 중량부당 0.1 내지 15 중량부의 양으로 첨가 되는 것이 바람직하고, 0.2 내지 10 중량부가 더욱 바람직하다.

분자량 저하 단계에 있어서, 반응은 반응 용매의 존재 또는 부재 중에 수행될 수 있다. 반응 용매는 상기 분자량 저하 반응을 억제하지 않는 한 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어 중축합에 사용가능한 용매 및 메틸알콜, 에틸알콜, 부틸알콜, 헥실알콜, 헨틸알콜, 옥틸알콜, 노닐알콜 및 데실알콜과 같은 알콜이 분자량 저하 단계에 사용될 수 있다. 용매는 변형된 페놀 수지 100 중량부에 대하여 0-300 중량부의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

반응 온도는 특정 반응 온도보다 낮지 않아. 보통 120 내지 200°C, 바람직하게는 140 내지 180°C이다. 반응 시간은 특별히 제한되지 않고 예를 들어 15 분 내지 2.0시간이 될 수 있으며, 30 분 내지 2.0 시간이 바람직하다.

분자량 저하 단계의 결과 얻어진 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는(a) 수평균 분자량 및 (b) 수지 용융 점도에 있어서 중축합 단계에 의하여 얻어진 변형된 페놀 수지보다 낮다.

본 발명의 방법에 따라, 수평균 분자량이 350 내지 650 이고 150°C에서 측정된 수지 용융 점도가 0.2 내지 4.5 포아즈인 고반응성의 변형된 페놀 수지가 제공된다.

보다 상세하게는, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 용융 점도는 분자량 저하 단계에서 히드록시벤젠 화합물이 페놀로서 사용될 때 상당히 저하될 수 있다. 이 경우, 수평균 분자량이 350 내지 450, 특히 350 내지 400이고, 150°C에서 측정된 수지 용융 점도가 0.2 내지 3.0 포아즈, 특히 0.2 내지 2.0 포아즈인 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지가 제공된다.

히드록시나프탈렌 화합물이 분자량 저하 단계에서 페놀로 사용될 때, 생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는 히드록시벤젠 화합물과 함께 얻어진 것 보다 높은 용융 점도를 갖기 쉽다. 그러나, 열 안정성 및 수분 흡수에 대한 저항성은 히드록시벤젠 화합물을 사용한 경우 보다 개선된다. 이 경우, 수평균 분자량이 350 내지 650, 특히 350 내지 600이고 150°C에서 측정된 수지 용융 점도가 1.0 내지 4.5 포아즈, 특히 1.0 내지 4.0 포아즈인, 열 저항성 및 수분 흡수에 대한 저항성이 우수한 고반응성의 변형된 페놀 수지가 제공된다.

고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는 낮은 수지 용융 정도, 따라서 양호한 성형성을 가지며 에폭시 수지와 반응성이 높다. 그러므로, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는 에폭시 수지와 조합될 때 치수 안정성 및 강도를 포함하는 기계적 특성 뿐 아니라, 상당히 낮은 수분 흡수도를 갖는 성형 재료를 제공할 수 있다.

상기 언급한 바와 같이, 본 발명자들은 일본 특허 공개공보 평7(1995)-252339호에 120℃ 보다 높지 않은 온도에서 수행되어 수지 분자에서 아세탈 결합 및/또는 메틸렌 에테르 결합의 분해를 야기하는 분자량 저하 단계를 개시하였다.

그러나, 본 발명의 분자량 저하 단계는 보다 높은 온도에서 수행되어 0.2 내지 4.5 포아즈의 보다 낮은 점도를 갖는 고반응성의 변형된 페놀 수지의 제조를 허용하는데, 이는 통상적인 방법에 의해서는 달성될 수 없는 것이다. 그 이유는 보다 높은 온도에서 수행되는 분자량 저하 단계가 아세탈 결합 및/또는 메틸렌 에테르 결합과는 다른 영역 또는 장소에서의 분해 및 분리, 즉 변형된 페놀 수지 분자에서 메틸렌 결합의 분해 및 분리를 야기하기 때문일 것이다.

본 발명의 방법에 따라 얻어지는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는 하기와 같이 에폭시 수지와 조합하여 성형 재료로 사용될 때 상당히 낮은 수분 흡수성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이러한 성형재료는 금속 부분의 부식 및 수지 안정성의 열화를 원치 않는 물품용으로 유리하게 채용된다. 게다가, 성형 재료의 열 안정성 및 수분 흡수에 대한 저항성은 분자량 저하 단계에서 히드록시나프탈렌 화합물을 사용하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 제조하는 것에 의하여 더욱 개선된다.

이러한 분자량 저하 단계에서 얻어진 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는 여러가지 용도로 그대로 사용될 수 있다. 그러나, 수지중에 미반응 성분 및 산촉매의 잔류 가능성이 있다. 따라서, 변형된 페놀 수지의 정제 (i) 및 (ii)에 기술된 용매를 사용하거나 또는 다른 용매를 사용하는 정제에 의하여 유사한 방법으로 미반응 성분 및 산촉매를 제거하는 것이 바람직하다. 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 정제에 적절히 사용되는 용매의 예로는 톨루엔; 톨루엔과 에틸알콜 및 메틸알콜과 같은 알콜의 혼합 용매; 및 톨루엔과 아세톤, 테트라히드로푸란, 메틸 에티케톤 및 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤의 혼합 용매가 포함된다.

고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는, 필요하다면, 페놀과 같은 미반응 성분 및 산촉매를 상기 용매를 사용하여 추출한 다음에 증류수와 이소프로필알콜의 혼합 용액을 사용하여 세척처리하는 것이 바람직하다.

이러한 처리후에도 미반응 페놀이 잔류한다면, 이들은 수증기로 증류하는 것에 의하여 제거될 수 있다. 미반응 페놀은 또한 증기 증류 대신 가열하면서 질소를 도입하는 것에 의해 제거될 수도 있다. 이들 방법은 조합하여 수행될 수도 있다.

고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는, 이들로부터 미반응 성분 및 산촉매를 제거한 다음, 탄소원자를 10개까지 갖는 지방족 또는 지환족 탄화수소, 또는 이들의 혼합물로 탈용매(desolvate) 또는 침전시키는 것도 바람직하다. 탄화수소 용매로는 변형된 페놀 수지용 정제(i)에 기술된 용매가 포함된다. 이들 중에서 n-헥산이 특히 바람직하다.

상기 정제는 수지중에 잔류된 산촉매, 미반응 물질 및 반응 용매를 제거하여, 실질적으로 산을 함유하지 않아 금속에 대한 부식 작용을 나타내지 않고 에폭시 수지와 반응성이 개선되어 개선된 열 저항성 및 치수 안정성을 갖는 고반응성의 변형된 페놀 수지를 제공한다. 여기에 사용된 실질적으로 산을 함유하지 않는이라는 용어는 산 또는 이와 유사한 물질이 완전히 부재이거나 극히 소량이 잔류하기는 하지만 금속에 대한 어떠한 유의적인 부식 작용도 나타내지 않는 것을 의미한다.

본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료는 (A) 본 발명의 방법에 의해 얻어지며 0.2 내지 4.5 포아즈, 특히 0.2 내지 3.0 포아즈 또는 1.0 내지 4.5 포아즈의 수지 용융 정도를 갖는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 함께 (B) 에폭시 수지를 포함한다. 본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료에 있어서, 고반응성 저점도의 변형된 페놀수지 (A)는 수지 또는 적어도 2개의 수지, 예를 들어 분자량 저하 단계에서 히드록시벤젠 화합물을 사용하여 제조한 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 및 분자량 저하 단계에서 히드록시나프탈렌 화합물을 사용하여 제조한 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지로 구성될 수 있다.

에폭시 수지는 보통 보다 낮은 성형 수축, 우수한 열, 마손 및 화학적 저항성, 그리고 높은 전기 절연성을 나타낸다. 에폭시 수지는 임의로 경화제 및/또는 경화촉진제(C)와 조합하여 사용될 수 있다.

여러 가지 에폭시 수지가 사용될 수 있는데, 여기에는 예를 들어 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 아민, 혼합된 및 지환족 에폭시 수지가 포함된다.

특히, 글리시딜 에테르(페놀을 기초로 한) 에폭시 수지의 예로는 비스페놀 A, 비스페닐, 비스페놀 F, 테트라브로모비스페놀 A, 테트라페닐올레탄, 페놀성 노보락 및 o-크레졸 노보락 에폭시 수지가 포함된다.

글리시딜 에테르(알콜을 기초로 한)에폭시 수지의 예로는 폴리프로필렌글리콜 및 수소화된 비스페놀 A 에폭시 수지가 포함된다.

글리시딜 에스테르 에폭시 수지의 예로는 헥사하이드로프탈릭 안하이드라이드 및 이량체 산 에폭시 수지가 포함된다.

글리시딜아민 에폭시 수지의 예로는 디아미노디페닐메탄, 이소시아눌산 및 히단토인산 에폭시 수지가 포함된다.

혼합된 에폭시 수지의 예로는 p-아미노페놀 및 p-옥시벤조산 에폭시 수지가 포함된다. 상기 에폭시 수지 중 비스페놀 A, 비페닐, 글리시딜아민 및 페놀성 노보락 에폭시 수지가 바람직하다. 상기 에폭시 수지는 또한 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 고반응성의 변형된 페놀 수지가 에폭시 수지와 혼합되는 비율에 대해서는, 보통 변형된 페놀 수지가 에폭시 수지와 10/90 내지 90/10(중량부), 특히 20/80 내지 80/20(중량부)의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다.

에폭시 수지를 경화시키기 위하여 사용되는 여러 가지 통상적인 경화제 및 촉진제가 본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료에 도입되는 경화제 및/또는 촉진제(C)로서 채용될 수 있다. 이러한 경화제의 예로는 사이클릭 아민, 지방족 아민, 폴리아미드, 방향족 폴리아민 및 산 무수물이 포함된다.

특히, 적절한 사이클릭 아민의 예로는 헥사메틸렌테트라민이 포함되고, 적절한 지방족 아민의 예로는 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디에틸아미노프로필아민, N-아미노에틸피페라민, 이소포론디아민, 비스(4-아미노-3-메틸사이클로헥실)메탄 및 메탄디아민이 포함된다.

폴리아미드의 예로는 식물유 유래 지방산의 축합물(이량체 또는 삼량체 산) 및 지방족 폴리아민이 포함된다.

방향족 폴리아민의 예로는 m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐 설펜 및 m-크실렌디아민이 포함된다.

산 무수물의 예로는 프탈릭 안하이드라이드, 테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드, 헥사하이드로프탈릭 안하이드라이드, 트리멜리틱 안하이드라이드, 피로멜리틱 안하이드라이드, 벤조페논테트라카복실릭 안하이드라이드, 클로렌딕 안하이드라이드, 도데세닐숙시닉 안하이드라이드, 메틸테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드 및 메틸엔도메틸렌테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드가 포함된다.

경화 촉진제의 예로는 1,8-디아자비사이클로(5,4,0)운데센-7과 같은 디아자비사이클로알켄 및 그의 유도체; 트리에틸렌디아민, 벤질디메틸아민, 트리에탄올아민, 디메틸아미노에탄올 및 트리스(디메틸아미노메틸)페놀과 같은 3급 아민; 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸 및 2-헥사데실이미다졸과 같은 이미다졸; 트리부틸포스핀, 메틸디페닐포스핀 및 트리페닐포스핀과 같은 유기포스핀; 테트라페닐포스피늄 테트라페닐보레이트와 같은 테트라 치환된-포스피늄 테트라 치환된-보레이트; 2-에틸-4-메틸이미다졸릴 테트라페닐보레이트 및 N-메틸모르폴리닐 테트라페닐보레이트와 같은 테트라페닐보레이트; 보론 트리플루오라이드/아민 복합체와 같은 루이스 산; 디시아노디아미드 및 아디포디하이드라지드와 같은 루이스 염기; 및 폴리머캡탄 및 폴리설파이드가 포함된다. 상기 경화제 및 경화 촉진제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

(A) 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 (B) 에폭시 수지를 기초로 한 성형 재료는 낮은 수분 흡수성을 나타낸다. 이 수분 흡수성은 통상적인 고반응성의 변형된 페놀 수지 보다 낮다. 이러한 성형 재료는 금속 부분의 부식 및 치수 안정성의 열화를 원치 않는 반도체 밀봉제 및 전기 전자 부품과 같은 물품에 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료는 고반응성의 변형된 페놀 수지 (A), 에폭시 수지 (B) 및 임의로 첨가되는 경화제 및/또는 경화 촉진제 (C)에 더하여 무기 충전제(D)를 포함할 수 있다.

얻어진 성형의 강도 및 치수 안정성은 성형 재료에 무기 충전제 (D)를 첨가하는 것에 의하여 더욱 개선될 수 있다.

플라스틱 재료를 위한 무기 충전제 또는 강화제로서 사용되는 여러 가지 통상적인 무기 충전제가 본 발명의 무기 충전제(D)로서 사용될 수 있다. 이러한 무기 충전제의 예로는 유리, 탄소, 포스포 및 모론섬유와 같은 강화 섬유; 수산화 알루미늄 및 마그네슘과 같은 수화된 금속 산화물; 탄산 마그네슘 및 칼슘과 같은 금속 카보네이트; 마그네슘 보레이트와 같은 금속 보레이트; 및 실리카, 운모 및 용융 실리카와 같은 무기 강화제가 포함된다.

첨가되는 무기 충전제(D)의 양은 특별히 제한되지는 않는다. 그러나, 고반응성의 변형된 페놀 수지 100 중량부당 20 내지 800 중량부, 특히 50 내지 600중량부의 무기 충전제가 첨가되는 것이 바람직하다.

또한, 요망된다면 본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료는 실리콘 및 왁스와 같은 내부 이형제, 커플링제, 난연제, 광 안정제, 항산화제, 색소 및 확장제를 포함하는 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

상기 기술된 본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 (A) 및 에폭시 수지 (B)를 임의로 경화제 및/또는 경화 촉진제(C), 무기 충전제(D) 및 여러 가지 첨가제와 함께 혼합하는 것에 의하여 제조되고 여러 가지 성형에 사용된다.

본 발명에서, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 경화제와 같이 임의로 첨가되는 성분 (C)가 혼합되는 순서는 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 먼저 고반응성의 변형된 페놀 수지를 에폭시 수지와 혼합하고, 다음에 경화제(경화 촉진제)를 혼합물에 첨가하는 것에 의하여 분말 성형 화합물을 얻고, 이어서 연합을 시행하고, 마지막으로 요망된다면 연합 후에 무기 충전제와 첨가제를 첨가한다.

특히, 상기 화합물은 다음 작업 순서에 따라 제조될 수 있다 :

(1) 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 에폭시 수지와 실온에서 자동 모르타르로 혼합; (2) 생성된 혼합물에 경화제 및 왁스와 같은 다른 첨가제를 첨가하고 혼합; (3) 생성된 혼합물에 무기 충전제를 첨가하고 혼합; 및 (4) 80 내지 90°C에서 3 내지 10분 동안 가열한 물을 가지고 더욱 혼합을 시행하고, 실온으로 냉각시키고 분쇄하여 원하는 화합물을 얻는다.

이러한 작업 순서에 있어서, 무기 충전제 및 다른 첨가제의 첨가는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지의 혼합후에 분리되어 수행될 수 있다. 이것은 필수적인 것은 아니고 첨가제의 첨가는 임의의 시간에 실시될 수 있다.

본 발명에 따른 고반응성의 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료는 예를 들어 압축, 주입, 사출, 전이

및 주형 성형 기술을 포함하는 여러 가지 통상적인 성형 수단에 의하여 성형될 수 있다.

특히, 본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료가 전이 성형 기술에 의하여 성형으로 형성될 때, 성형 온도가 120 내지 200℃의 범위에 있고, 주입 압력이 5 내지 300kgf/cm², 특히 20 내지 300kgf/cm² 범위에 있고, 클램프 압력이 50 내지 250kgf/cm² 범위에 있고 성형 시간이 1 내지 10분 범위에 있는 성형 조건이 바람직하게 선택된다.

생성된 성형은 150 내지 300℃에서 0.5 내지 24시간 동안 가열하는 것을 포함하는 후처리를 받는 것이 바람직하다.

후처리는 성형의 열 저항성을 더욱 개선시킨다.

본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료로부터 얻어진 성형은 전기 절연성 및 기계적 강도 뿐 아니라 수분 및 고온에 대한 저항성이 우수하고, 예를 들어 다음 특성을 갖는다 :

굴곡 강도	실온	8-22kgf/mm ²
150℃	3-14kgf/mm ²	
굴곡율	실온	400-2000kgf/mm ²
150℃	40-1500kgf/mm ²	
유리전이온도(℃)	120-260℃	
열변형온도	190-300℃ 또는 그 이상	
절연 저항성	일반상태	1.8×10^{14} - 5.0×10^{14} 옴
비등후	3.0×10^{13} - 2.0×10^{14} 옴	

본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료는 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지의 개선된 반응성을 가져 이로부터 제조된 성형품은 수지 안정성 및 열안정성을 포함하여 개선된 기계적 특성을 갖는다. 사용된 고반응성 지점도의 변형된 페놀 수지는 낮은 점도와, 이에 따라 양호한 성형성을 가지며 유의적으로 낮은 수분 흡수성을 갖는다. 본 발명에 따른 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료에 있어서는, 실질적으로 산을 함유하지 않은 변형된 페놀 수지를 사용하므로 금속에 대한 부식 작용의 가능성이 감소되거나 제거된다. 무기 충전제를 첨가하는 것에 의하여, 생성된 성형품의 기계적 강도 및 전기 절연 특성을 더욱 개선하는 것이 가능하다.

이에 따라, 변형된 페놀 수지에 기초한 재료로 만들어진 성형품은 수분 흡수를 원치 않으며 치수 안정성, 열 저항성 및 성형성에 있어서 엄격한 요구가 부과되는 인쇄 기판, 절연 재료 및 밀봉제와 같은 전기 전자 부품 및 성분의 재료로서 유용하다. 또한, 고도의 통합성에 기인한 응력 파손 및 수분 흡수에 대처하기 위하여 열 저항성, 치수 안정성의 개선이 요구되는 반도체 밀봉제로서 특히 유용하다.

[실시예]

본 발명은 다음 실시예를 참고로 하여 더욱 예시될 것이며, 이들 실시예는 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

다음 실시예에서 부는 달리 지정하지 않는 한 중량부이다. 중축합용 원료로서 원료 오일의 특성은 표 1에 나타낸다. 원료 오일은 진공 가스 오일의 액상 촉매 크래킹(FCC)에 의하여 제조된 저부 오일(bottom oil)을 분류하는 것에 의하여 얻어진다.

[표 1]

평균 분자량	271
비점(℃)	241.5 - 466.5
방향족 탄화수소 비율(Ia)	0.65
방향족환의 수소 비율(Ha)(%)	28

주 : (1) 평균 분자량 : 증기압 삼투압 측정기에 따라 측정된 값

(2) 비점 : 대기압에서 ASTM D-1160에 따라 측정된 ℃값

다음 실시예에서, 수평균 분자량, 에폭시 수지와 반응성(겔화 시간을 근거로 측정; 보다 짧은 겔화 시간은 보다 큰 반응성을 의미함), 및 수지 용융 점도는 다음 기구 또는 측정 방법을 사용하여 측정하였다.

[수평균 분자량]

HLC-8020 GPC기구를 사용하여 측정(컬럼; TSK 겔 3000 HHR +TSK 겔 2000 HHR, 표준물질로서 폴리스티렌을 사용하여 계산 : TOSO CO., Ltd 제작)

[점도 측정]

ICI사 제작의 ICI 콘 플레이트 점도 측정기에 의하여 측정.

[겔화 시간]

일본 공업 규격(JIS) K 6910에 따라 170℃에서 측정.

[유리 전이 온도]

방법 : 동적 점탄성법

기구 : Rheorogy Co 제작의 DVE RHEOSPECTOLER DVE-4V

하중 방법 : 인장법

주파수 : 10Hz

온도 상승 속도 : 5℃/분

동적 측정 범위 : $\pm 5 + 10^{-4}$ cm

시편 : 폭 4mm, 두께 1mm, 및 스판 30mm

[애 당량]

아세틸 클로라이드 방법에 따라 측정

[실시에 1]

[중축합 단계]

표 1에 나타난 특성을 갖는 원료 오일 334g, 파라포름알데히드 370g, p-톨루엔설폰산 일수화물 137g 및 p-크실렌 678.5g을 유리 반응기에 넣고 교반하면서 그 온도를 95℃로 올렸다. 혼합물을 95℃에서 1시간 동안 놓아 두었다. 계속해서, 페놀 209g을 이 혼합물에 1.3g/분의 속도로 적가하였다. 페놀의 적가 완료 후, 추가로 15분 동안 교반을 계속하여 반응을 수행하였다. 다음에, 반응 혼합물을 n-헥산 3,300g에 따라서 반응 산물을 침전시켰다. 이어서 침전을 여과하여 미반응 성분과 반응 용매를 제거하였다. 생성된 침전을 n-헥산 1,600g으로 세척하고 진공에서 건조시켜 산을 함유하는 조(crude) 변형된 페놀 수지를 얻었다.

변형된 페놀 수지를 10배 중량의 톨루엔에 용해시켰다. 주로 p-톨루엔설폰산 일수화물로 구성되는 불용성 물질을 여과하였다. 생성된 수지의 톨루엔 용액을 50중량%의 수지 농축물로 농축하여 와니스 형태의 변형된 페놀 수지를 얻었다. 또한, 여기에 소량의 트리에틸렌테트라민을 가하여 중화시켰다. 생성된 와니스 형태의 변형된 페놀 수지를 3.3배 중량의 n-헥산에 따라서 수지를 침전시켰다. 침전된 수지를 여과 및 진공 건조하여 분말의 변형된 페놀 수지 580g을 얻었다.

[분자량 저하 단계]

생성된 분말의 변형된 페놀 수지 100g, 페놀 200g, 및 p-톨루엔설폰산 5g을 1리터 유리 반응기에 넣었다. 혼합물을 250-350rpm의 속도로 교반하면서 120℃로 가열하였다. 혼합물이 120℃에서 90분 동안 반응하도록 하여 반응 산물을 얻었다. 생성된 반응 산물을 톨루엔/메틸이소부틸케톤의 혼합액(혼합비 7/3) 400ml에 따라서 용해시켰다. 생성된 수지 혼합액을 증류수로 세척하여 산을 제거한 다음, 증발기를 사용하여 혼합 용매를 제거하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 182g을 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 반응 온도를 포함하는 분자량 저하 단계에서의 반응 조건과 함께 결과를 표 2에 나타낸다.

[실시에 2-6]

분자량 저하 단계에서의 반응 조건이 표 2에 나타난 바와 같이 변화된 것을 제외하고는 실시에 1을 반복하여, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 표 2에 나타난 수율로 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

[실시에 7]

실시에 1의 중축합 단계에서 얻어진 분말의 변형된 페놀 수지 100g, o-크레졸 200g, 및 p-톨루엔설폰산 5g,을 1리터 유리 반응기에 넣었다. 혼합물을 250-350rpm의 속도로 교반하면서 140℃의 온도로 가열하였다. 혼합물이 140℃에서 90분 동안 반응하도록 하여 반응 산물을 얻었다.

생성된 반응 산물을 톨루엔/메틸이소부틸케톤의 혼합액(혼합비 7/3)400ml에 따라서 용해시켰다. 생성된 수지 혼합액을 증류수로 세척하여 산을 제거한 다음, 증발기를 사용하여 혼합 용매를 제거하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀수지 192g을 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

[실시에 8]

분자량 저하 단계에서의 반응 조건이 표 2에 나타난 바와 같이 변화된 것을 제외하고는 실시에 7을 반복하여, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 표 2에 나타난 수율로 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

[실시에 9]

분자량 저하 단계에서 히드록시벤젠 화합물로서 o-크레졸 대신 m-크레졸을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 7을 반복하여, m-크레졸에 근거한 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 표 2에 나타내 수율로 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

[실시에 10]

실시에 1의 중축합 단계에서 얻어진 와니스 형태(수지 농도 50%)의 변형된 페놀 수지 200g, 페놀 200g, 및 p-톨루엔설폰산 5g을 1리터 유리 반응기에 넣었다. 혼합물을 250-350rpm의 속도로 교반하면서 160℃의 온도로 가열하였다.

혼합물이 160℃에서 90분 동안 반응하도록 하여 반응 산물을 얻었다.

생성된 반응 산물을 톨루엔/메틸이소부틸케톤의 혼합액(혼합비 7/3)400ml에 따라서 용해시켰다. 생성된 수지 혼합액을 증류수로 세척하여 산을 제거한 다음, 증발기를 사용하여 혼합 용매를 제거하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀수지 200g을 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

[비교예 1]

실시에 1의 중축합 단계에서 얻어진 분말의 변형된 페놀 수지 100g, 페놀 200g, 및 p-톨루엔설폰산 5g을 1리터 유리 반응기에 넣었다. 혼합물을 250-350rpm의 속도로 교반하면서 95℃의 온도로 가열하였다. 혼합물이 95℃에서 90분동안 반응하도록 하여 반응 산물을 얻었다.

생성된 반응 산물을 톨루엔/메틸이소부틸케톤의 혼합액(혼합비 7/3)400ml에 따라서 용해시켰다. 생성된 수지 혼합액을 증류수로 세척하여 산을 제거한 다음, 증발기를 사용하여 혼합 용매를 제거하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀수지 175g을 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

[실시에 11]

실시에 3에서 얻어진 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 9.17 중량부 및 비페닐 에폭시 수지(상품명: YX4000H, Yuka Shell Epoxy Co., Ltd. 제조)14.89중량부를 혼합하고 실온에서 자동 모르타르를 사용하여 교반하였다. 다음에, 트리페닐포스핀(TPP) 0.49중량부를 혼합물에 경화 촉진제로서 첨가하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물을 함유하는 수지 혼합물을 얻었다.

경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간을 측정하여 표 3에 나타낸다.

카르나우바 왁스 0.25중량부를 생성된 경화 촉진제-함유 수지 혼합물에 첨가하고 혼합하였다. 다음에, 무기 충전제로서 카본 블랙 0.20중량부 및 용융 실리카(상품명: CRS1102-GT200T, Tatsumori Co., Ltd.에 의해 제조) 75중량부를 혼합물에 첨가 및 혼합한다. 생성된 혼합물을 80-90℃로 가열한 물을 사용하여 추가로 3-10분 동안 혼합한 다음 실온으로 냉각하였다. 다음에 생성된 혼합물을 분쇄하여 화합물을 얻었다. 이 화합물의 조성을 표 3에 나타낸다.

생성된 화합물에 175℃에서 90초 동안 시행되는 전이 성형을 실시하고 175℃에서 추가로 6시간 동안 후처리하여 성형품을 얻었다.

성형 직후 생성된 성형품에 대하여 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[실시에 12-17]

실시에 3에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 각각 실시예 4-10에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 대체하고, 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지를 표 3에 나타낸 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 11을 반복하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물, 화합물 및 성형품을 얻었다.

생성된 성형품에 대하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간 및 성형품의 물리적 특성(성형품의 성형 직후 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성)을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[비교예 2]

실시에 3에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 비교예 1에서 얻은 변형된 페놀 수지와 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11을 반복하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물, 화합물 및 성형품을 얻었다.

생성된 성형품에 대하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간 및 성형품의 물리적 특성(성형품의 성형 직후 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성)을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[실시에 18]

실시에 1에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 9.39 중량부와 o-크레졸 노보락 에폭시 수지(상품명; EOCN1020, Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha 제조) 14.91 중량부를 혼합하고 실온에서 자동 모르타르를 사용하여 교반하였다. 다음에, 트리페닐포스핀(TPP) 0.25중량부를 혼합물에 경화 촉진제로서 첨가하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물을 함유하는 수지 혼합물을 얻었다.

경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간을 측정하여 표 4에 나타낸다.

카르나우바 왁스 0.25중량부를 생성된 경화 촉진제-함유 수지 혼합물에 첨가하고 혼합하였다. 다음에, 무기 충전제로서 카본 블랙 0.20 중량부 및 융합된 실리카(상품명 : CRS1102-GT200T, Tatsumoro Co., Ltd에 의해 제조) 75중량부를 혼합물에 첨가 및 혼합한다. 생성된 혼합물을 80-90℃로 가열한 물을 사용하여 추가로 3-10분 동안 혼합한 다음 실온으로 냉각하였다. 다음에 생성된 혼합물을 분쇄하여 화합물을 얻었다. 이 화합물의 조성을 표 4에 나타낸다.

생성된 화합물에 175℃에서 90초 동안 시행되는 전이 성형을 실시하고 175℃에서 추가로 6시간 동안 후처리하여 성형품을 얻었다.

성형 직후 생성된 성형품에 대하여 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성을 측정하였다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[실시에 19-23]

실시에 1에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 각각 실시에 2-10에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 대체하고, 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지를 표 4에 나타낸 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 실시에 18을 반복하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물, 화합물 및 성형품을 얻었다.

생성된 성형품에 대하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간 및 성형품의 물리적 특성(성형품의 성형 직후 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성)을 측정하였다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[비교예 3]

실시에 1에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 비교예 1에서 얻은 변형된 페놀 수지와 대체하는 것을 제외하고는 실시에 18을 반복하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물, 화합물 및 성형품을 얻었다.

경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간 및 성형품의 물리적 특성(성형품의 성형 직후 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성)을 생성된 성형품에 대하여 측정하였다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[실시에 24]

[분자량 저하 단계]

실시에 1의 분자량 저하 단계에서 얻어진 분말의 변형된 페놀 수지 100g과 알파-나프톨 250g을 1리터 유리 반응기에 넣었다. 혼합물을 250-350rpm의 속도로 교반하면서 120℃로 가열하였다. 1-부탄올 5g에 p-톨루엔설폰산 5g을 용해시킨 용액을 혼합물에 적가하고 혼합물이 120℃에서 120분 동안 반응하도록 하여 반응 산물을 얻었다.

생성된 반응 산물을 메틸이소부틸케톤 800ml에 넣고 용해시켰다. 생성된 수지 혼합액을 증류수로 세척하여 산을 제거한 다음, 증발기를 사용하여 혼합 용매를 제거하였다.

생성된 조(crude) 고반응성 변형된 페놀 수지를 160-170℃에서 수증기 증류하고 동일 온도에서 질소를 도입하여 이로부터 미반응 알파-나프톨을 제거하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 230g을 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 반응 온도를 포함하는 분자량 저하 단계에서의 반응 조건과 함께 결과를 표 5에 나타낸다.

[실시에 25-27]

분자량 저하 단계에서의 반응 조건이 표 5에 나타낸 바와 같이 변화된 것을 제외하고는 실시에 24을 반복하여, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 표 5에 나타낸 수율로 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 5에 나타낸다.

[실시에 28]

실시에 1의 중축합 단계에서 얻어진 분말의 변형된 페놀 수지 100g, 알파-나프톨 101g, 및 p-톨루엔설폰산 5g을 1리터 유리 반응기에 넣었다. 혼합물을 250-350rpm의 속도로 교반하면서 140℃의 온도로 가열하였다. 혼합물이 160℃에서 60분동안 반응하도록 하여 반응 산물을 얻었다. 생성된 조(crude) 고반응성 변형된 페놀 수지를 160-170℃에서 수증기 증류하고 동일 온도에서 질소를 도입하여 이로부터 미반응 알파-나프톨과 페놀을 제거하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 220g을 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 5에 나타낸다.

[실시에 29]

실시에 1의 중축합 단계에서 얻어진 분말의 변형된 페놀 수지 100g, 베타-나프톨 200g을 1리터 유리 반응기에 넣었다. 혼합물을 250-350rpm의 속도로 교반하면서 140℃의 온도로 가열하였다. 1-부탄올 5g에 p-톨루엔설폰산 5g을 용해시킨 용액을 혼합물에 적가하고 혼합물이 140℃에서 120분동안 반응하도록 하여 반

응 산물을 얻었다.

생성된 반응 산물을 메틸이소부틸케톤 800ml에 넣고 용해시켰다. 생성된 수지 혼합액을 증류수로 세척하여 산을 제거한 다음, 증발기를 사용하여 혼합 용매를 제거하였다.

생성된 조(crude) 고반응성 변형된 페놀 수지를 160-170℃에서 수증기 증류하고 동일 온도에서 질소를 도입하여 이로부터 미반응 알파-나프톨을 제거하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 220g을 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 5에 나타난다.

[실시에 30]

실시에 1의 중축합 단계에서 얻어진 와니스 형태의 변형된 페놀 수지(수지 농도 50%)200g과 알파-나프톨 250g을 1리터 유리 반응기에 넣었다. 혼합물을 250-350rpm의 속도로 교반하면서 120℃의 온도로 가열하였다. 1-부탄올 5g에 p-톨루엔설폰산 5g을 용해시킨 용액을 혼합물에 적가하고 혼합물이 120℃에서 120분동안 반응하도록 하여 반응 산물을 얻었다.

생성된 반응 산물을 메틸이소부틸케톤 800ml에 넣고 용해시켰다. 생성된 수지 혼합액을 증류수로 세척하여 산을 추출 및 제거한 다음, 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다.

생성된 조(crude) 고반응성 변형된 페놀 수지를 160-170℃에서 수증기 증류하고 동일 온도에서 질소를 도입하여 이로부터 미반응 알파-나프톨을 제거하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 230g을 얻었다.

생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지에 대하여 수평균 분자량, 150℃에서의 점도 및 히드록실 당량을 측정하였다. 결과는 표 5에 나타난다.

[실시에 31]

실시에 24에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 11.71 중량부와 비페닐에폭시 수지(상품명: YX4000H, Yuka Shell Epoxy Co., Ltd. 제조)12.35중량부를 혼합하여 실온에서 자동 모르타르를 사용하여 교반하였다. 다음에, 트리페닐포스핀(TPP) 0.49중량부를 경화 촉진제로서 혼합물에 가하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물을 얻었다.

경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간을 측정하여 표 6에 나타낸다.

카르나우바 왁스 0.25중량부를 생성된 경화 촉진제-함유 수지 혼합물에 첨가하고 혼합하였다. 다음에, 무기 충전제로서 카본 블랙 0.20중량부 및 용융 실리카(상품명: CRS1102-GT200T, Tatsumori Co., Ltd.에 의해 제조) 75중량부를 혼합물에 첨가 및 혼합한다. 생성된 혼합물을 80-90℃로 가열한 물을 사용하여 추가로 3-10분 동안 혼합한 다음 실온으로 냉각하였다. 다음에 생성된 혼합물을 분쇄하여 화합물을 얻었다. 이 화합물의 조성을 표 6에 나타낸다.

생성된 화합물에 175℃에서 90초 동안 시행되는 전이 성형을 실시하고 175℃에서 추가로 6시간 동안 후처리하여 성형품을 얻었다.

성형 직후 생성된 성형품에 대하여 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성을 측정하였다. 결과는 표 6에 나타낸다.

[실시에 32-37]

실시에 24에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 각각 실시에 25-30에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 대체하고, 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지를 표 6에 나타난 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 실시에 31을 반복하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물, 화합물 및 성형품을 얻었다.

경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간 및 성형품의 물리적 특성(성형품의 성형 직후 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성)을 생성된 성형품에 대하여 측정하였다. 결과는 표 6에 나타낸다.

[실시에 38]

실시에 24에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 표6에 주어진 비율로 서로 혼합된 실시에 4에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 함께 사용하고, 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지를 표 6에 나타난 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 실시에 31을 반복하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물, 화합물 및 성형품을 얻었다.

경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간 및 성형품의 물리적 특성(성형품의 성형 직후 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성)을 생성된 성형품에 대하여 측정하였다. 결과는 표 6에 나타낸다.

[실시에 39]

실시에 24에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 11.76 중량부와 o-크레졸 노보락 에폭시 수지(상품명: EOCN1020, Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha 제조) 12.54 중량부를 혼합하고 실온에서 자동 모르타르를 사용하여 교반하였다. 다음에, 트리페닐포스핀(TPP) 0.25중량부를 혼합물에 경화 촉진제로서 첨가하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물을 얻었다.

경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간을 측정하여 표 7에 나타낸다.

카르나우바 왁스 0.25중량부를 생성된 경화 촉진제-함유 수지 혼합물에 첨가하고 혼합하였다. 다음에, 무기 충전제로서 카본 블랙 0.20 중량부 및 용융 실리카(상품명: CRS1102-GT200T, Tatsumori Co., Ltd에 의해 제조) 75중량부를 혼합물에 첨가 및 혼합한다. 생성된 혼합물을 80-90℃로 가열한 물을 사용하여 추

가로 3-10분 동안 혼합한 다음 실온으로 냉각하였다. 다음에 생성된 혼합물을 분쇄하여 화합물을 얻었다. 이 화합물의 조성을 표 7에 나타낸다.

생성된 화합물에 175℃에서 90초 동안 시행되는 전이 성형을 실시하고 175℃에서 추가로 6시간 동안 후처리하여 성형품을 얻었다.

성형 직후 생성된 성형품에 대하여 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성을 측정하였다. 결과는 표 7에 나타낸다.

[실시에 40-45]

실시에 24에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지를 각각 실시에 25-30에서 얻은 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 대체하고, 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지를 표 7에 나타낸 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 실시에 39를 반복하여 경화 촉진제-함유 수지 혼합물, 화합물 및 성형품을 얻었다.

경화 촉진제-함유 수지 혼합물의 겔화 시간 및 성형품의 물리적 특성(성형품의 성형 직후 쇼어 경도, 유리 전이 온도, 굴곡 특성 및 수분 흡수성)을 생성된 성형품에 대하여 측정하였다. 결과는 표 7에 나타낸다.

발명의 효과

본 발명의 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조 방법에 따르면, 변형된 페놀 수지는 상기 언급된 중축합 및 분자량 저하 단계에 의하여 제조되어, 에폭시 수지와 고반응성 및 특히 낮은 수지 용융 점도를 갖는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지가 제공된다.

본 발명의 방법은 분자량 저하 단계에서 페놀로서 히드록시벤젠 화합물을 사용하는 것에 의하여 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 용융 점도를 더욱 낮출 수 있다. 또한, 생성된 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 열 저항성 및 수분 흡수에 대한 저항성은 분자량 저하 단계에서 페놀로서 히드록시나프탈렌 화합물을 사용하는 것에 의하여 더욱 개선될 수 있다.

게다가, 본 발명의 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 제조방법에 따르면, 분자량 저하 단계에서 얻어진 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지는 어떠한 미반응 성분 및 산촉매라도 정제 제거되므로 실질적으로 산을 함유하지 않기 때문에 금속에 대한 부식 작용이 없을 뿐 아니라, 유의적으로 낮은 수지 용융 점도 및 에폭시 수지와 고반응성을 갖는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지가 제공된다.

본 발명의 변형된 페놀 수지에 기초한 성형 재료는 본 발명의 방법에 의해 얻어진 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지와 에폭시 수지를 함유하고, 상당히 낮은 수분 흡수성 및 양호한 열 저항성 및 성형성을 가져, 치수 안정성을 포함하는 우수한 기계적 특성을 갖는 성형품을 위한 성형 재료, 특히 전기 전자 부품 및 반도체 밀봉제를 제공하는 것이 가능하다.

[표 2a]

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
분말의 변형된 페놀 수지의 양	(g)	100	100	100	100
와니스 형태의 변형된 페놀수지의 양	(g)	-	-	-	-
페놀의 양	(g)	200	150	200	200
o-크레졸의 양	(g)	-	-	-	-
m-크레졸의 양	(g)	-	-	-	-
산촉매(PTS)의 양	(g)	5	5	5	5
반응 온도	(℃)	120	140	140	140
반응 시간	(분)	120	120	120	120
희석 용매	-	톨루엔/MIBK	톨루엔/MIBK	톨루엔/MIBK	톨루엔/MIBK
반응 산물의 양	(g)	182	195	195	197
150 ℃ 에서의 점도 (ICI 점도계)	(p)	3.0	2.0	1.2	0.6
수평균 분자량(GPC)	-	490	470	400	430
OH 당량	-	124	120	120	123

[표 2b]

		실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8
분말의 변형된 페놀 수지의 양	(g)	100	100	100	100
와니스 형태의 변형된 페놀수지의 양	(g)	-	-	-	-
페놀의 양	(g)	200	200	-	-
o-크레졸의 양	(g)	-	-	200	200
m-크레졸의 양	(g)	-	-	-	-
산촉매(PTS)의 양	(g)	5	5	5	5
반응 온도	(℃)	180	200	140	160
반응 시간	(분)	120	120	120	120
희석 용매	-	톨루엔/MIBK	톨루엔/MIBK	톨루엔/MIBK	톨루엔/MIBK
반응 산물의 양	(g)	205	196	192	195
150 ℃ 에서의 점도 (ICI 점도계)	(p)	0.5	0.2	1.7	1.0
수평균 분자량(GPC)	-	350	330	452	420
OH 당량	-	120	126	135	140

[표 2c]

		실시에 9	실시에 10	비교예 1
분말의 변형된 페놀 수지의 양	(g)	100	-	100
와니스 형태의 변형된 페놀수지의 양	(g)	-	200	-
페놀의 양	(g)	-	200	200
o-크레졸의 양	(g)	-	-	-
m-크레졸의 양	(g)	200	-	-
산촉매(PTS)의 양	(g)	5	5	5
반응 온도	(℃)	140	160	95
반응 시간	(분)	120	120	120
희석 용매	-	톨루엔/MIBK	톨루엔/MIBK	톨루엔/MIBK
반응 산물의 양	(g)	185	200	175
150 ℃ 에서의 점도 (ICI 점도계)	(p)	3.0	0.8	5.5
수평균 분자량(GPC)	-	448	370	550
OH 당량	-	134	120	127

[표 3a]

			실시에 11	실시에 12	실시에 13
변형된 페놀 수지	실시에 3	중량부	9.17	9.31	9.17
	실시에 4	중량부			
	실시에 5	중량부			
	실시에 7	중량부			
	실시에 8	중량부			
	실시에 9	중량부			
	실시에 10	중량부			
	비교실시에 1	중량부			
에폭시 수지	YX-4000H	중량부	14.89	14.75	14.89
경화 촉진제	TPP	중량부	0.49	0.49	0.49
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	46	46	52
몰딩 직후 쇼어 경도		-	75	75	70
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	128	124	125
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	17	10	15
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1890	1920	1920
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.210	0.207	0.203
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.300	0.293	0.289

[표 3b]

			실시에 14	실시에 15	실시에 16
변형된 페놀 수지	실시에 3	중량부	9.84	10.05	9.80
	실시에 4	중량부			
	실시에 5	중량부			
	실시에 7	중량부			
	실시에 8	중량부			
	실시에 9	중량부			
	실시에 10	중량부			
	비교실시에 1	중량부			
에폭시 수지	YX-4000H	중량부	14.22	14.01	14.26
경화 촉진제	TPP	중량부	0.49	0.49	0.49
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	53	55	46
몰딩 직후 쇼어 경도		-	64	70	67
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	122	120	132
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	12	16	12
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1840	1950	1920
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.193	0.185	0.194
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.286	0.270	0.285

[표 3c]

			실시에 17	비교실시에 2
변형된 페놀 수지	실시에 3	중량부	9.17	9.48
	실시에 4	중량부		
	실시에 5	중량부		
	실시에 7	중량부		
	실시에 8	중량부		
	실시에 9	중량부		
	실시에 10	중량부		
	비교실시에 1	중량부		
에폭시 수지	YX-4000H	중량부	14.89	14.58
경화 촉진제	TPP	중량부	0.49	0.49
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	46	60
몰딩 직후 쇼어 경도		-	75	77
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	120	140
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	16	15
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1950	1800
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.200	0.220
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.290	0.316

[표 4a]

			실시에 16	실시에 19	실시에 20
변형된 페놀 수지	실시에 1	중량부	9.39	9.19	9.19
	실시에 2	중량부			
	실시에 3	중량부			
	실시에 6	중량부			
	실시에 8	중량부			
	실시에 10	중량부			
	비교실시에 1	중량부			
에폭시 수지	EOCN1020	중량부	14.91	15.11	15.11
경화 촉진제	TPP	중량부	0.25	0.25	0.25
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	44	50	55
몰딩 직후 쇼어 경도		-	85	85	85
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	169	167	160
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	17	19	18
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1880	1900	1900
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.217	0.207	0.200
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.315	0.306	0.300

[표 4b]

			실시에 21	실시에 22
변형된 페놀 수지	실시에 1	중량부	9.48	10.10
	실시에 2	중량부		
	실시에 3	중량부		
	실시에 6	중량부		
	실시에 8	중량부		
	실시에 10	중량부		
	비교실시에 1	중량부		
에폭시 수지	EOCN1020	중량부	14.82	14.20
경화 촉진제	TPP	중량부	0.25	0.25
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	56	65
몰딩 직후 쇼어 경도		-	85	83
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	160	145
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	18	19
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1890	1900
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.192	0.175
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.289	0.258

[표 4c]

			실시에 23	비교실시에 3
변형된 페놀 수지	실시에 1	중량부	9.19	9.53
	실시에 2	중량부		
	실시에 3	중량부		
	실시에 6	중량부		
	실시에 8	중량부		
	실시에 10	중량부		
	비교실시에 1	중량부		
에폭시 수지	EOCN1020	중량부	15.11	14.77
경화 촉진제	TPP	중량부	0.25	0.25
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	57	40
몰딩 직후 쇼어 경도		-	85	85
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	158	169
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	18	18
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1900	1800
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.198	0.235
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.296	0.344

[표 5a]

		실시에 24	실시에 25	실시에 26	실시에 27
분말의 변형된 페놀 수지의 양	(g)	100	100	100	100
와니스 형태의 변형된 페놀수지의 양	(g)	-	-	-	-
알파-나프톨의 양	(g)	250	250	250	250
베타-나프톨의 양	(g)	-	-	-	-
페놀의 양	(g)	-	-	-	-
산촉매의 양	(g)	5	5	5	5
반응 온도	(℃)	120	140	160	180
반응 시간	(분)	120	120	120	120
희석 용매	-	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK
반응 산물의 양	(g)	230	243	250	258
150 ℃ 에서의 점도 (ICI 점도계)	(p)	4.4	4	2	1.2
수평균 분자량(GPC)	-	535	486	428	370
OH 당량	-	185	180	178	176

[표 5b]

		실시에 28	실시에 29	실시에 30
분말의 변형된 페놀 수지의 양	(g)	100	100	-
와니스 형태의 변형된 페놀수지의 양	(g)	-	-	200
알파-나프톨의 양	(g)	101	-	250
베타-나프톨의 양	(g)	-	200	-
페놀의 양	(g)	132	-	-
산촉매의 양	(g)	5	5	5
반응 온도	(℃)	160	140	120
반응 시간	(분)	60	60	120
희석 용매	-	톨루엔/MIBK	MIBK	MIBK
반응 산물의 양	(g)	220	220	230
150 ℃ 에서의 점도 (ICI 점도계)	(p)	4.1	4.3	4.4
수평균 분자량(GPC)	-	563	560	523
OH 당량	-	149	185	185

[표 6a]

			실시에 31	실시에 32	실시에 33
변형된 페놀 수지	실시에 4	중량부	11.71	11.54	11.49
	실시에 24	중량부			
	실시에 25	중량부			
	실시에 26	중량부			
	실시에 27	중량부			
	실시에 28	중량부			
	실시에 29	중량부			
	실시에 30	중량부			
에폭시 수지	YX-4000H	중량부	12.35	12.52	12.57
경화 촉진제	TTP	중량부	0.49	0.49	0.49
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	45	47	50
물딩 직후 쇼어 경도		-	73	73	73
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	162	160	158
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	16	15	15
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1870	1820	1830
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.159	0.154	0.149
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.230	0.220	0.212

[표 6b]

			실시에 34	실시에 35	실시에 36
변형된 페놀 수지	실시에 4	중량부	11.42	10.41	11.71
	실시에 24	중량부			
	실시에 25	중량부			
	실시에 26	중량부			
	실시에 27	중량부			
	실시에 28	중량부			
	실시에 29	중량부			
	실시에 30	중량부			
에폭시 수지	YX-4000H	중량부	12.64	13.65	12.35
경화 촉진제	TTP	중량부	0.49	0.49	0.49
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	54	53	58
물딩 직후 쇼어 경도		-	71	67	67
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	158	144	152
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	16	16	13
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1850	1800	1770
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.135	0.190	0.148
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.198	0.273	0.219

[표 6c]

			실시예 37	실시예 38
변형된 페놀 수지	실시예 4	중량부		
	실시예 24	중량부		
	실시예 25	중량부		5.18
	실시예 26	중량부		5.18
	실시예 27	중량부		
	실시예 28	중량부		
	실시예 29	중량부		
	실시예 30	중량부	11.71	
에폭시 수지	YX-4000H	중량부	12.35	13.71
경화 촉진제	TPP	중량부	0.49	0.49
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20
젤화 시간		(170℃ / 초)	45	47
물딩 직후 쇼어 정도		-	73	70
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	161	140
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	16	14
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1860	1850
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.158	0.183
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.229	0.260

[표 7a]

			실시예 39	실시예 40	실시예 41
변형된 페놀 수지	실시예 24	중량부			
	실시예 25	중량부			
	실시예 26	중량부			
	실시예 27	중량부	11.76		
	실시예 28	중량부		11.59	
	실시예 29	중량부			11.54
	실시예 30	중량부			
에폭시 수지	EOCN1020	중량부	12.54	12.71	12.76
경화 촉진제	TPP	중량부	0.25	0.25	0.25
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20	0.20
젤화 시간		(170℃ / 초)	42	44	48
물딩 직후 쇼어 정도		-	84	83	82
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	189	187	185
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	18	17	17
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1900	1890	1800
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.164	0.152	0.146
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.237	0.224	0.220

[표 7b]

			실시에 42	실시에 43
변형된 페놀 수지	실시에 24	중량부	11.47	10.47
	실시에 25	중량부		
	실시에 26	중량부		
	실시에 27	중량부		
	실시에 28	중량부		
	실시에 29	중량부		
	실시에 30	중량부		
에폭시 수지	EOCN1020	중량부	12.83	13.83
경화 촉진제	TPP	중량부	0.25	0.25
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	49	48
몰딩 직후 쇼어 경도		-	80	77
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	184	175
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	16	18
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1790	1800
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.128	0.203
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.189	0.297

[표 7c]

			실시에 44	실시에 45
변형된 페놀 수지	실시에 24	중량부	11.76	11.76
	실시에 25	중량부		
	실시에 26	중량부		
	실시에 27	중량부		
	실시에 28	중량부		
	실시에 29	중량부		
	실시에 30	중량부		
에폭시 수지	EOCN1020	중량부	12.54	12.54
경화 촉진제	TPP	중량부	0.25	0.25
용융 실리카	CRS1102-GT200T	중량부	75	75
카르나우바 왁스		중량부	0.25	0.25
카본 블랙		중량부	0.20	0.20
겔화 시간		(170℃ / 초)	54	42
몰딩 직후 쇼어 경도		-	74	85
유리 전이 온도(Tg)		(℃)	178	188
굴곡 강도	실온	(kgf/mm ²)	14	18
굴곡률	실온	(kgf/mm ²)	1760	1890
수분 흡수성	85℃ / 85%-72시간	(wt.%)	0.151	0.165
	85℃ / 85%-168시간	(wt.%)	0.218	0.236

(57) 청구의 범위

청구항 1

석유 중유 또는 피치, 포름알데히드 폴리머 및 페놀을 산촉매 존재하에서 중축합하여 변형된 페놀 수지를 제조하고; 생성된 변형된 페놀 수지를 120℃보다 높고 200℃보다 높지 않은 온도에서 산촉매 존재 하에 페놀과 반응시켜 변형된 페놀 수지의 분자량을 낮추는 단계를 포함하는, 고반응성 저점도의 변형된 페놀

수지의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 히드록시벤젠 화합물이 분자량 저하 단계에서 페놀로서 사용되는, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 히드록시나프탈렌 화합물이 분자량 저하 단계에서 페놀로서 사용되는, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항의 어느 한 항에 있어서, 중축합 단계에서 포름알데히드로서 포름알데히드 폴리머의 석유 중유 또는 피치에 대한 몰수 비율이 1 내지 15로 석유 중유 또는 피치와 포름알데히드 폴리머를 함유하는 혼합물을 산촉매 존재 하에서 교반하에 가열하고, 페놀의 석유 중유 또는 피치에 대한 몰수 비율이 0.3 내지 5가 될 때까지 교반하에 가열하면서 혼합물에 페놀을 첨가하여 석유 중유 또는 피치, 포름알데히드 폴리머 및 페놀의 중축합을 실시하여 변형된 페놀 수지를 제조하는, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 중축합 단계에서 얻어진 변형된 페놀 수지를 (i) 각각 탄소원자를 10개까지 갖는 지방족 및 지환족 탄화수소로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 함유하는 용매 및/또는 (ii) 중축합에 사용된 산촉매를 0.1 이하의 용해도로 용해시킬 수 있고 대부분의 변형된 페놀 수지를 용해시킬 수 있는 추출 용매로 처리하여, 촉매 잔류물 및 가교제로서 포름알데히드 폴리머를 제거하고, 생성된 변형된 페놀 수지를 분자량 저하 단계에 사용하는, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지의 제조방법.

청구항 6

(A) 제1항의 방법에 따라 얻어진, 150℃에서 0.2 내지 4.5 포아즈의 수지 용융 정도를 갖는 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지 및 (B) 에폭시 수지를 포함하는, 변형된 페놀 수지를 기초로 한 성형 재료.

청구항 7

제6항에 있어서, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지가 150℃에서 0.2 내지 3.0 포아즈의 수지 용융 정도를 갖는, 변형된 페놀 수지를 기초로 한 성형 재료.

청구항 8

제6항에 있어서, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지가 150℃에서 1.0 내지 4.5 포아즈의 수지 용융 정도를 갖는, 변형된 페놀 수지를 기초로 한 성형 재료.

청구항 9

제6항에 있어서, (C) 경화제 및/또는 경화 촉진제, 및 (D) 무기 충전제를 더욱 포함하는, 변형된 페놀 수지를 기초로 한 성형 재료.

청구항 10

제6항에 있어서, 고반응성 저점도의 변형된 페놀 수지(A)가 에폭시 수지(B)와 10 : 90 내지 90 : 10 중량부의 비율로 혼합된, 변형된 페놀 수지를 기초로 한 성형 재료.

청구항 11

제6항의 변형된 페놀 수지를 기초로 한 성형 재료를 성형하는 것에 의하여 제조되는 전기 및 전자 부품용 재료.

청구항 12

제6항의 변형된 페놀 수지를 기초로 한 성형 재료로부터 제조된 반도체 밀봉제.