

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 59/06

(45) 공고일자 2000년06월01일
(11) 등록번호 10-0258099
(24) 등록일자 2000년03월08일

(21) 출원번호	10-1993-0010983	(65) 공개번호	특0000-0000000
(22) 출원일자	1993년06월16일	(43) 공개일자	0000년100월00일

(30) 우선권주장 92/184650 1992년06월19일 일본(JP)

(73) 특허권자 셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이 오노 알버어스
네덜란드왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 무라타 야수유키
일본국 도오교오도 106 미나도구 니시아자부 4죠오메 17-30 니시아자부 미츠
이 빌딩
나카니시 요시노리
일본국 도오교오도 106 미나도구 니시아자부 4죠오메 17-30 니시아자부 미츠
이 빌딩
요시무라 마사노리
일본국 도오교오도 106 미나도구 니시아자부 4죠오메 17-30 니시아자부 미츠
이 빌딩

(74) 대리인 차순영, 차윤근

심사관 : 김홍규

(54) 4,4'-비페놀 골격-함유 에폭시 수지의 제조 방법

요약

반응 매질에 알카리 금속 수산화물을 점진적으로 첨가하면서 글리콜 모노에테르의 반응 매질에서 에피할로히드린과 20 내지 80종량%의 4,4'-비페놀을 함유하는 페놀 혼합물을 반응시켜 4,4'-비페놀 골격-함유 에폭시 수지 생성 방법으로서, 상기 반응은 적어도 반응의 개시 단계에, 즉 페놀성 히드록실 기의 몰당 0.2몰의 알칼리 금속 히드록실이 반응 혼합물에 첨가될 때까지 반응 혼합물의 총 종량을 기준으로 6종량% 이상의 물의 존재하에 수행한다.

영세서

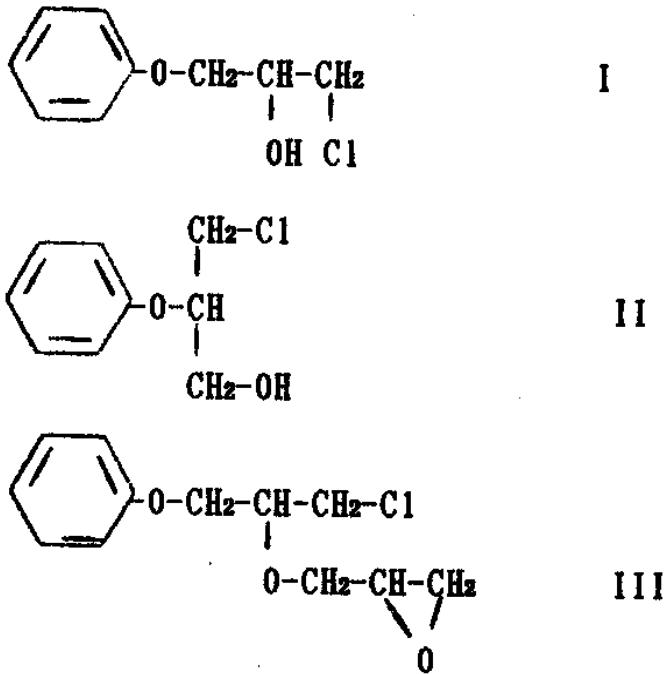
[발명의 명칭]

4,4'-비페놀 골격-함유 에폭시 수지의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 비교적 소량의 가수분해성 할로겐을 함유하고 우수한 내열성 및 저-응력 성질을 갖는 경화 생성물을 제공할 수 있는 4,4'-비페놀 골격-함유 에폭시 수지의 생성 방법에 관한 것이다. 특히 이 수지는 전기학 및 전자공학의 영역에서 유용하다.

페놀성 화합물과 에피할로히드린을 반응시켜 생성된 에폭시 수지는 할로겐-함유 불순물 예컨대 하기 구조식 I로 표현되는 비누화성 할로겐 및 구조식 II 및 III으로 표현되는 가수분해성 할로겐을 함유한다.



최근에 전기 및 전자공학의 영역에서 사용하기 위한, 예컨대 반도체 장치의 실링(sealing)을 위한 에폭시 수지는 그들의 성질에 관하여 더 엄격한 필요 조건을 만족시킬 것을 요구받았다. 예컨대 반도체 장치 상의 알루미늄 배선의 부식을 방지하기 위한 실런트로서 사용되는 에폭시 수지는 소량의 할로겐-함유 불순물을 가질 것을 필요로 한다.

일본 특허 출원 (공개) 제187,420/90호는 촉매로서 4차 암모늄 염의 존재하에 에피할로히드린과 4,4'-비페놀 및 알킬-치환 비페놀의 혼합물을 반응시키고 이어서 알칼리 금속 히드록실의 첨가에 의해 유기 용매 내에서 재환폐(ring-reclosing) 반응시키므로써 저 할로겐 함량을 갖는 4,4'-비페놀 골격-함유 에폭시 수지를 생성하는 방법을 공개한다. 반응 생성물은 감소된 함량의 비누화성 할로겐을 함유하나 그의 가수분해성 할로겐 함량은 감소하지 않는다.

일본 특허 출원 (공개) 제73,578/84호는 반응 혼합물내 물 함량을 6중량% 이하로 유지하면서, 1-메톡시-2-프로판올(프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르)에서 4,4'-비페놀과 에피할로히드린을 반응시켜 저 할로겐 함량을 갖는 4,4'-비페놀형 에폭시 수지의 제조 방법을 공개한다. 그러나, 반응 혼합물내 낮은 물 함량으로 인하여, 특히 반응의 개시 단계에서 4,4'-비페놀 침전물의 알칼리 금속 염은 중합체 화합물 같은 부산물 발생의 원하지 않는 증가를 초래한다. 4,4'-비페놀을 유일한 출발 폐놀성 화합물로서 사용할 때, 유기 용매에 대한 용해도가 극히 불량한 4,4'-비페놀-형 에폭시 수지를 생성하고, 따라서 에폭시 수지를 재환폐 반응에 적용시키기 어려우므로 비누화성 할로겐의 함량을 충분히 낮은 수준으로 감소시키는 것이 불가능하다.

상기에 비추어 본 발명의 목적은 낮은 양의 할로겐, 특히 가수분해성 할로겐을 함유하고, 탁월한 내열성 및 저 응력 성질을 갖는 경화된 생성물을 제공하여 전기 및 전자공학의 영역에서 특히 유용한 4,4'-비페놀 골격-함유 에폭시 수지의 생성 방법을 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명은 하기(a)-(c)에 의해 수행되는, 20 내지 80중량%의 4,4'-비페놀을 함유하는 폐놀 혼합물과 에피할로히드린의 반응에 의한 4,4'-비페놀 골격-함유 에폭시 수지의 제조 방법에 관한 것이다 :

(a) 용매로서, 에피할로히드린의 종량을 기준으로 하나 이상의 글리콜 모노에테르(들) 5 내지 200중량%의 존재하에; 및 (b) 0.2몰의 알카리 금속 수산화물이 첨가되는 시점까지인 적어도 반응의 개시 단계에서, 반응 혼합물의 총종량을 기준으로 6중량% 이상의 물 존재하에; (c) 상기 폐놀의 혼합물 내에 함유된 폐놀성 히드록실 기 몰당 0.8 내지 2.0몰의 알카리 금속 수산화물을 연속 또는 간헐적 방식으로 반응 혼합물에 첨가시킨다.

반응 생성물 에폭시 수지로부터 미반응 에피할로히드린 및 유기 용매의 제거 후에, 상기 에폭시 수지내에 함유된 비누화성 할로겐의 몰당 1.0 내지 10.0몰의 알카리 금속 수산화물을 그내에 첨가하므로써 에폭시 수지를 재환폐 반응에 적용시켜 그내에 함유된 비누화성 할로겐의 양을 부가적으로 감소시킬 수 있다.

본 발명의 방법에 사용된 폐놀의 혼합물에 존재하는 4,4'-비페놀 외의 적합한 다가 폐놀은 예컨대 비스 폐놀 A, 비스페놀 F, 레소르신, 하드로퀴논 및 테트라메틸비페놀; 폐놀-노볼락 수지 예컨대 크레졸노볼락 수지, 비스페놀 A-노볼락 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 수지, 테르펜페놀수지, 나프톨-노볼락 수지 및 폐놀-아르알킬 수지; 및 하드록시벤즈알데하يد, 크로톤알데하يد 및 글리وك살 같은 다양한 알데하يد 및 다양한 폐놀의 축합 반응에 의해 얻을 수 있는 다가 폐놀성 수지이다.

폐놀 혼합물내 4,4'-비페놀의 함량이 20% 이하일때, 이렇게 생성된 에폭시 수지는 열등한 내열성 및 경화된 상태에서 낮은-응력 성질을 가질 것이다. 반면에, 4,4'-비페놀의 함량이 80% 이상일 때, 유기 용매 내에 형성된 에폭시 수지의 용해도는 불량할 것이므로 유효한 방식으로 재환폐 반응을 수행하는 것이 불

가능해진다. 게다가 그의 높은 융점의 결과로서 에폭시 수지는 경화제와 불량하게 조화될 것이다.

페놀의 총 중량을 기준으로, 30 내지 70중량%의 4,4' -비페놀을 함유하는 페놀 혼합물의 이용이 바람직하다.

본 발명에서 사용된 에피할로하드린은 보통 에피클로로하드린 또는 에피브로모하드린이고 페놀 혼합물내에 초기에 존재하는 것으로서 페놀성 히드록시 기의 몰당 1 내지 20몰, 바람직하게 3 내지 10몰의 양으로 사용된다.

본 발명의 방법에서 용매로서 사용된 적합한 글리콜 모노에테르는 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜의 모노알킬 에테르-및 모노알릴 에테르를 포함한다. 적합한 글리콜 모노에테르의 특정예는 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르이다. 상기 글리콜 모노에테르 중에, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르는 예컨대 비점의 면에서 특히 바람직하다.

바람직하게 본 발명의 방법에 사용된 글리콜 모노에테르의 양은 에피할로하드린의 중량을 기준으로 10 내지 100중량%이다. 사용된 글리콜 모노에테르의 양이 5중량% 미만일때, 비교적 저 함량의 가수분해성 할로겐을 갖는 에폭시 수지를 생성하는 것이 불가능할 것이다. 사용된 글리콜 모노에테르의 양이 200% 보다 높을때 고 분자량 화합물의 형성으로 인하여 지나치게 높은 에폭시 당량을 갖는 에폭시 수지가 형성되어 바람직하지 않은 분자간 반응의 촉진을 초래할 것이다.

4,4' -비페놀 및 그의 에폭시화 생성물은 매우 잘 용해하는 반면 다른 유기 용매에서 그들의 용해도가 일반적으로 불량하므로 글리콜 모노에테르가 본 발명의 방법을 위한 용매로서 특히 적합하다. 또한 글리콜 모노에테르는 가수분해성 할로겐의 형성을 억제한다.

글리콜 모노에테르와 함께 사용할 수 있는 다른 불활성 유기 용매는 예컨대 알콜, 예컨대 에탄올 및 이소프로판올; 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 툴루엔, 및 크실렌; 에테르, 예컨대 디옥산 및 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 및 중성 극성 용매, 예컨대 디메틸설폐시드 및 디메틸포름아미드이다. 이들 다른 유기 용매들은 글리콜 모노에테르의 100중량부당 200, 바람직하게 100중량부의 양으로 사용할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 알카리 금속 수산화물을 적은 분량으로써 연속 방식으로 또는 소 분량으로써 간헐적인 방식으로 첨가한다. 알카리 금속 수산화물을 분량으로 첨가하는 이유는 지나치게 강력한 및 이종의 반응을 방지하기 위해서이다.

0.8몰 미만의 양으로 알카리 금속 수산화물을 사용할 때, 페놀성 히드록실 및 에피할로하드린 사이의 반응이 완료되지 않는 반면, 2.0몰 이상의 양을 사용할 때, 원하지 않는 부반응이 에피할로하드린의 분해 및 고분자량 화합물의 발생을 야기한다.

사용된 바람직한 알카리 금속 수산화물은 NaOH 또는 KOH 이다. 적어도 반응의 개시 단계에서 상기 정의된 바와 같은 양의 물의 존재하에 반응을 진행시켜, 4,4' -비페놀의 알카리 염의 침전을 방지할 수 있다.

그러나, 반응이 완료될 때까지 물의 상기 수준을 항상 유지할 필요는 없다. 원한다면, 물 함량은 반응을 가속하기 위하여 개시 단계 후에 상기 하한선보다 낮은 수준으로 감소할 수 있다.

본 발명의 방법에서 촉매를 사용할 수 있다. 적합한 촉매는 예컨대 4차 암모늄염, 예컨대 테트라메틸 염화 암모늄 및 테트라에틸 브롬화 암모늄; 3차 아민, 예컨대 벤질아민 및 2,4,6-(트리스디메틸아미노메틸)페놀; 이미다졸, 예컨대 2-에틸-4-메틸이미다졸 및 2-페닐이미다졸; 포스포늄염, 예컨대 에틸 트리페닐 요오드화 포스포늄; 및 포스핀, 예컨대 트리페닐 포스핀이다.

상기 지시된 바와 같이, 본 발명 방법의 완료후에 수행할 수 있는 재환폐 반응에서 사용하기 위한 불활성 유기 용매의 실례는 알콜, 예컨대 에탄올 및 이소프로판올; 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 및 메틸 이소부틸 케톤; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 툴루엔, 및 크실렌; 에테르 예컨대 디옥산 및 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 글리콜 모노에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 및 중성 극성 용매, 예컨대 디메틸설폐시드 및 디메틸포름아미드이다.

또한 둘 이상의 이들 용매의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 용매는 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지의 100중량부 당 50 내지 900부의 양으로 사용할 수 있다.

보통 알카리 금속 수산화물, 일반적으로 NaOH 또는 KOH 는 재환폐 반응에서, 재환폐 반응에 적용되는 에폭시 수지내에 함유된 비누화성 할로겐의 몰당 1.0 내지 10.0몰의 양으로 사용된다. 사용된 알카리 금속 수산화물의 양이 지나치게 적을 때, 비누화성 할로겐 양의 감소는 불충분할 것이고, 반면 사용된 수산화물의 양이 지나치게 높을때, 고분자량 화합물의 형성 같은 원치않는 부반응이 발생할 것이다.

비페놀 골격-함유 에폭시 수지의 생성을 위한 본 발명의 방법의 전형적인 실행 방법이 하기에 보다 상세히 설명될 것이다.

먼저, 4,4' -비페놀 20 내지 80중량%를 함유하는 페놀 혼합물을 상술된 비유로 에피할로하드린, 글리콜 모노에테르 및 물의 혼합물내에 용해시킨다. 교반하면서, 고체 또는 수용액 형태의 알카리 금속 수산화물을 약 40 내지 120°C의 온도에서 상기 용액에 첨가한다. 지나치게 강력한 반응의 진행을 막기 위하여, 알카리 금속 수산화물의 연속 또는 간헐적 첨가를 1 내지 8시간의 기간에 걸쳐 수행했다. 총 반응시간은 보통 1 내지 10시간이다.

적어도 6중량% 양의 물을 반응의 초기에 첨가한다. 반응의 후반 단계에, 즉 0.2몰양의 알카리 금속 수산화물을 반응 혼합물에 첨가한 후에, 물을 반응 혼합물로부터 제거하는데, 이는 알카리 금속 수산화물의 첨가를 중단하고 반응 혼합물을 정지시키고 형성된 수성층을 제거하여 수행할 수 있다. 대안적으로, 물은 공비 증류에 의해 제거할 수 있고, 반응계로부터 증발된 증기를 냉각하여 농축 오일/물 혼합물을 제공한다. 물을 분리한 후에, 오일 부분을 반응 혼합물에 반환할 수 있다.

반응을 완료한 후에, 불용성 부산물은 여과에 의해 분리할 수 있거나 물로 세척하여 제거할 수 있다. 원하는 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지는 진공 증류에 의해 미반응 에피클로로히드린 및 용매(예컨대 글리콜 모노에테르)를 제거하여 얻을 수 있다.

비누화성 할로겐의 함량을 부가적으로 감소시키기 위해, 알카리 금속 히드록실로 촉매된 재환폐 반응을 에폭시 수지로써 수행하여, 불활성 유기 용매에서 후자를 0.5 내지 8시간의 기간동안 30 내지 120°C의 온도에서 용해시킨다. 그후에, 초과 알카리 금속 수산화물 및 그외 부산물을 물로 세척하여 제거하고, 이어서 진공 증류에 의해 유기 용매를 제거하여 현저히 감소된 함량의 비누화성 할로겐을 갖는 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지를 제공한다.

본 발명의 방법에 따라, 얻어진 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지는 탁월한 내열성 및 저-응력 성질을 갖는 경화 생성물을 제공할 뿐만아니라 현저하게 감소된 함량의 가수분해성 할로겐을 갖는다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 부가적으로 예시될 것이다.

[실시예 1]

온도계, 교반기 및 응축기가 부착된 3리터 3-목 플라스크를 186g의 4,4' -비페놀, 121g의 3,3' ,5,5' -테트라메틸-4,4' -비페놀, 1,388g의 에피클로로히드린, 555g의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 225g의 증류수(물 함량 9.0중량%)로 채웠다. 혼합물의 온도를 50°C로 상승시키고 이어서 272g의 수성 48.2중량% 수산화나트륨 용액을 2시간의 기간에 걸쳐 첨가했다(첨가된 수산화나트륨의 총량은 페놀 혼합물내 페놀성 히드록실 기의 몰당 1.1몰이었다). 수산화나트륨의 첨가 중에 반응계의 온도를 모든 수산화나트륨을 첨가했을 때 80°C에 이르게 점진적으로 상승시켰다. 그후에, 계를 800°C에서 30분동안 유지시켜 반응을 완료했다.

얻어진 반응 생성물을 물로 세척하여 초과 수산화나트륨 및 부산물로서 형성된 염을 제거하고, 초과 에피클로로히드린, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 물을 감압하에 증발시켜 조 에폭시 수지를 얻었다. 조 생성물내에 1,980ppm의 비누화성 염소 및 2,360ppm의 가수분해성 염소를 함유했다.

이어서, 조 에폭시 수지를 1,450g의 메틸 이소부틸 케톤내에 용해시켰다. 6g의 수성 48.5중량% 수산화나트륨 용액을 상기 용액에 첨가하고(첨가된 수산화나트륨의 총량은 에폭시 수지내 존재하는 비누화성 할로겐의 몰당 2.8몰임), 85°C의 온도에서 1시간동안 재환폐 반응을 진행했다. 반응 말렵에, 인산수소나트륨을 첨가하여 초과 수산화나트륨을 중화시켰다. 결과의 반응 혼합물을 물로 세척하여 부산물로서 발생된 염을 제거하고, 메틸 이소부틸 케톤을 감압하에 완전히 증류시켜 446g의 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지를 얻었다. 수율, 비누화성 염소 함량, 가수분해성 염소 함량 및 에폭시 수지의 에폭시 당량이 표 1에 제시된다.

[실시예 2]

140g의 4,4' -비페놀, 181g의 3,3' ,5,5' -테트라메틸-4,4' -비페놀, 1,388g의 에피클로로히드린, 278g의 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 199g의 증류수를 3-목 플라스크(물 함량 9.0중량%)에 채웠다. 혼합물의 온도를 상승시키고 이어서 1시간의 기간에 걸쳐 124g의 수성 48.5중량% 수산화나트륨 용액을 첨가했다(첨가된 수산화나트륨의 총량은 충전된 페놀의 혼합물내에 함유된 페놀성 히드록실기의 몰당 0.5몰이었다). 수산화나트륨의 첨가중에, 반응계의 온도를 모든 수산화나트륨을 첨가했을 때 90°C에 이르게 점차적으로 상승시켰다.

이어서, 공비성에 의해 반응계로부터 물을 제거하는 중에 124g의 수성 48.5중량% 수산화나트륨 용액을 90°C에서 30분의 기간에 걸쳐 첨가했다. 첨가된 수산화나트륨의 총량은 페놀의 혼합물내 페놀성 히드록실기의 몰당 1.0몰이었다. 모든 수산화나트륨을 첨가했을 때, 공비성 물제거하에 반응을 부가적으로 30분동안 진행했다.

반응을 완료한 후에, 부산물로서 생성된 염을 여과에 의해 제거하고 초과 에피클로로히드린 및 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르를 감압하에 증류시켜 조 에폭시 수지 생성물을 얻었다. 조 에폭시 수지는 850ppm의 비누화성 염소 및 1,210ppm의 가수분해성 염소를 함유했다.

조 에폭시 수지를 1,150g의 메틸 이소부틸 케톤내로 용해시키고, 이어서 3g의 수성 48.5주양% 수산화나트륨 용액을 첨가하고, 재환폐 반응을 80°C의 온도에서 1시간동안 진행시켰다. 반응의 말렵에, 인산수소나트륨을 거기에 첨가하여 초과 수산화나트륨을 중화시켰다. 결과의 반응 혼합물을 물로 세척하여 부산물로서 생성된 염들을 제거하고, 메틸 이소부틸 케톤을 감압하에 완전히 증류시켜 462g의 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지를 얻었다. 에폭시 수지 분석 결과는 표 1에 제시된다.

[실시예 3]

3,3' ,5,5' -테트라메틸-4,4' -비페놀 대신에 120g의 o-크레졸-노볼락 수지를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1에서와 동일한 방식으로 2,880ppm의 가수분해성 염소 함량 및 2,500ppm의 비누화성 염소 함량을 갖는 조 에폭시 수지를 생성했다. 반응의 초기에 물 함량은 반응 혼합물의 총중량을 기준으로 9.0중량%이고 첨가된 수산화나트륨의 총량은 페놀의 혼합물내에 함유된 페놀성 히드록실 기의 몰당 1.1몰이었다.

7g의 수성 48.5중량% 수산화나트륨 용액을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 조 에폭시 수지를 재환폐 반응에 적용시켰다. 443g의 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지를 얻었다. 에폭시 수지 분석 결과는 표 1에 제시된다.

[비교실시예 1]

온도계, 교반기 및 응축기가 부착된 4리터 3-목 플라스크를 279g의 4,4' -비페놀, 1,943g의 에피클로로히드린 및 777g의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르로 채웠다. 내용물을 완전히 용해시킨 후에, 248g의 수성 48.5중량% 수산화나트륨 용액을 90분의 기간에 걸쳐 첨가하여, 이동안 반응 혼합물을 약 90°C에서 비등하고 물은 공비적으로 반응계로부터 제거된다. 이 경우에, 수성 수산화나트륨 용액의 첨가의 개시 후에 바로 침전된 4,4' -비페놀의 나트륨 염이 관찰되었다. 반응 중에 침전물이 사라지고, 겔같은 물질(아미도 고분자량 화합물)을 형성했다. 수산화나트륨 첨가를 완료한 후에, 공비적인 물제거를 부가적인 30분 동안 계속하여 반응을 완료했다.

반응 혼합물을 여과하여 부산물로서 생성된 염 및 겔-같은 생성물을 제거했다. 초과 에피클로로히드린 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르를 감압하에 증류시켜 540ppm의 비누화성 염소 및 1,020ppm의 가수분해성 염소를 함유하는 366g의 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지를 얻었다. 수지의 에폭시 당량은 1670이었다. 수율 : 81.18%.

이어서, 에폭시 수지를 재환폐 반응에 적용시키기 위해 에폭시 수지를 유기 용매(예컨대, 메틸 에틸 케톤)에 용해시켰다. 그러나, 에폭시 수지는 통상적인 유기 용매에 불용성이었고, 따라서 수지를 재환폐 반응에 적용시키는 것은 불가능했다.

[비교실시예 2]

실시예 1에서 사용된 것과 유사한 3-목 플라스크를 140g의 4,4' -비페놀, 181g의 3,3',5,5' -테트라메틸-4,4' -비페놀, 1943g의 에피클로로히드린 및 0.3g의 테트라메틸 염화 알루미늄으로 채웠다. 내용물을 완전히 용해시킨 후, 반응 혼합물의 온도를 110°C로 상승시키고 반응을 2시간동안 진행시켰다. 그다음 온도를 95°C로 낮추고, 248g의 수성 48.5중량% 수산화나트륨 용액을 2시간의 기간에 걸쳐 첨가했으며, 이 중에 반응계는 공비적으로 물제거되었다. 첨가된 수산화나트륨의 양은 충전된 폐놀의 혼합물내에 함유된 폐놀성 히드록실 기의 몰당 1.0몰이었다. 수산화나트륨 총량을 첨가한 후에, 공비적 물제거를 30분동안 계속하여 반응을 완료했다.

반응 혼합물을 여과시켜 부산물로서 발생된 염을 제거하고 초과 에피클로로히드린을 감압하에 증발시켜 조 에폭시 수지를 얻었다. 조 에폭시 수지는 1.050ppm의 비누화성 염소를 함유했다.

조 에폭시 수지를 1,150g의 메틸 이소부틸 케톤에 용해시키고 이어서 4g의 수성 48.5중량% 수산화나트륨 용액을 거기에 첨가했다. 재환폐 반응을 80°C의 온도에서 1시간 동안 수행했다. 반응을 완료한 후에, 인산 수소나트륨을 첨가하여 초과 수산화나트륨을 중화시켰다. 결과의 혼합물을 물로 세척하여 부산물로서 생성된 염을 제거하고, 메틸 이소부틸 케톤을 감압하에 완전히 제거하여 439g의 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지를 얻었다. 에폭시 수지 분석 결과는 표 1에 제시된다.

[비교실시예 3]

이 실시예에서는, 일본 특허 출원(공개) 제73,578/84에 서술된 절차를 반복했다.

온도계, 교반기 및 응축기가 부착된 3리터 3-목 플라스크를 279g의 4,4' -비페놀, 1110g의 에피클로로히드린 및 990g의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르로 채웠다. 내용물을 완전히 용해시킨 후에, 248g의 수성 48.5중량% 수산화나트륨을 70°C의 온도에서 190mmHg의 압력에서 1시간의 기간에 걸쳐 첨가했으며, 이 중에 반응계는 공비적으로 물 제거되었다. 수성 수산화나트륨 용액의 적가 개시 후에 바로 4,4' -비페놀의 나트륨 염이 침전되었다. 반응의 진전 중에 침전물이 사라지지만, 대신에 겔-같은 물질(아미도 고분자량 화합물)을 형성했다. 모든 수산화나트륨을 첨가한 후에, 공비적 물 제거를 부가적인 15분 동안 계속하여 반응을 완료했다.

이어서, 990g의 물을 첨가하고, 결과의 반응 혼합물을 30°C로 냉각시켜 에폭시 수지를 침전시켰다. 수지를 여과에 의해 수집하고 물 및 메탄올로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다. 이렇게 얻어진 에폭시 수지는 5중량%의 양으로 불용성 비-응용 겔-같은 생성물을 함유했다. 에폭시 수지는 450pp의 비누화 염소 및 950ppm의 가수분해성 염소를 함유했고, 수지의 에폭시 당량은 1650이었다.

수율 : 335g(이론의 75%).

에폭시 수지가 통상적인 유기 용매에서 불용성이었으므로 에폭시 수지를 재환폐 반응에 적용시키는 것이 불가능했다.

[표 1]

형성된 에폭시 수지								
재활폐 반응 전				재활폐 반응 후				
비누화성 액소 함량 (ppm)	가수분해성 액소 함량 (ppm)	수율 (%)	에폭시 당량 (g/eq.)	비누화성 액소 함량 (ppm)	가수분해성 액소 함량 (ppm)	수율 (%)	에폭시 당량 (g/eq.) weight	
실시 예 1	1,980	2,360	97.5	172	10	420	93.9	170
실시 예 2	850	1,210	97.7	175	20	380	94.5	174
실시 예 3	2,500	2,880	97.3	175	15	430	93.5	173
비교 실시 예 1	540	1,020	81.8	167	--(*1)	--(*1)	--(*1)	(*1)
비교 실시 예 2	1,050	2,920	95.5	177	35	1,960	89.8	176
비교 실시 예 3	450	950	75	165	--(*1)	--(*1)	--(*1)	(*1)

[주] 1 : 통상적인 유기 용매에서 불용성인 조 에폭시 수지가 얻어져서 수지를 재활폐 반응에 적용시키는 것이 불가능했다.

본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 4,4' -비페놀골격-함유 에폭시 수지는 비교적 높은 수율로 생성되고 실질적으로 감소된 함량의 가수분해성 할로겐을 가지며, 또한 수지를 재활폐 반응에 적용시킬 때, 비누화성 할로겐의 양도 또한 현저히 감소될 수 있다. 경화된 제품은 탁월한 내열성 및 저 응력 성질을 갖고 따라서 전기 및 전자공학의 영역에서 특히 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 (a)-(c)에 의해 수행되는 20 내지 80중량%의 4,4' -비페놀을 함유하는 페놀 혼합물과 에피할로이드린의 반응에 의한 4,4' -비페놀 골격-함유 에폭시 수지의 제조 방법 : (a) 용매로서, 에피 할로이드린의 중량을 기준으로 하나 이상의 글리콜 모노에테르(들) 5 내지 200중량%의 존재하에; (b) 0.2몰의 알카리 금속 수산화물이 첨가되는 시점까지인 적어도 반응의 개시 단계에서, 반응 혼합물의 총중량을 기준으로 6 중량%이상의 물 존재하에; (c) 상기 페놀의 혼합물 내에 함유된 페놀성 하드록실 기 몰당 0.8 내지 2.0몰의 알카리 금속 수산화물을 연속 또는 간헐적 방식으로 반응 혼합물에 첨가시킨다.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응의 말렵에 반응 혼합물로부터 미반응 에피할로이드린 및 용매의 제거하고 이렇게 얻어진 에폭시수지를 유기용매에 재용해시키고, 상기 에폭시 수지내에 함유된 비누화성 할로겐의 몰당 1.0 내지 10.0몰의 알칼리 금속 수산화물 존재하에 재활폐 반응(ring-reclosing reaction)에 적용시키는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 후반 단계에서, 즉 0.2몰양의 알카리 금속 수산화물을 첨가한 후에, 물을 반응 혼합물로부터 제거하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 30 내지 70중량%의 4,4' -비페놀을 함유하는 페놀 혼합물을 사용하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 반응 혼합물내에 초기에 존재하는 것으로서 페놀성 하드록실 기의 몰당 3 내지 10몰의 에피할로이드린이 사용되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 및 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르로부터 선택된 글리콜 모노에테르가 반응 혼합물에서 용매로서 사용되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 사용된 알카리 금속 수산화물이 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 사용된 에피할로히드린이 에피클로로히드린 또는 에피브로모히드린인 방법.