



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115073712 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202210858463.6

(22) 申请日 2022.07.20

(71) 申请人 杜彪

地址 710000 陕西省西安市未央区环湖北
路3号湖滨花园小区

(72) 发明人 杜彪

(74) 专利代理机构 北京弘权知识产权代理有限
公司 11363

专利代理师 逯长明 许伟群

(51) Int. Cl.

C08G 59/14 (2006.01)

C08G 59/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

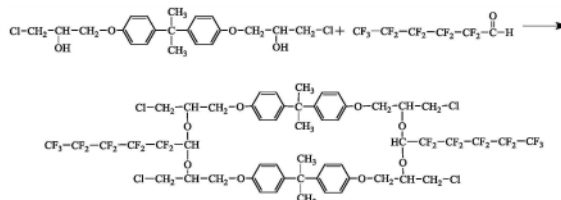
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种低氯环氧树脂的制备方法和应用

(57) 摘要

本申请属于环氧树脂技术领域,尤其涉及一种低氯环氧树脂的制备方法和应用。为了解决环氧树脂氯杂质含量高的问题。所述制备方法包括:在第一预设反应条件下,含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛发生羟醛缩合反应,得到反应产物;向所述反应产物中加入全氟烷烃溶液进行萃取,静置后分离分别得到萃取相和萃余相,所述萃取相中包括所述含氟氯代产物,所述萃余相中包括低氯双酚A环氧树脂;将所述萃取相和所述萃余相分离,即达到将含氯的双酚A型环氧树脂与不含氯的双酚A型环氧树脂分离的目的,得到低氯双酚A型环氧树脂,所述低氯双酚A型环氧树脂的氯含量低于反应前的双酚A环氧树脂。



1. 一种低氯环氧树脂的制备方法,其特征在于,所述方法包括:

在第一预设反应条件下,双酚A环氧树脂中的含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛发生羟醛缩合反应,得到反应产物;

向所述反应产物中加入全氟烷烃溶液进行萃取,静置后得到萃取相和萃余相,所述萃取相中包括所述含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛发生羟醛缩合反应所生成的含氟氯代产物,所述萃余相中包括低氯双酚A环氧树脂;

将所述萃取相和所述萃余相分离,即达到将所述含氟氯代产物与不含氯的双酚A型环氧树脂分离的目的,得到低氯双酚A型环氧树脂,所述低氯双酚A型环氧树脂的氯含量低于反应前的双酚A环氧树脂。

2. 根据权利要求1所述的低氯环氧树脂的制备方法,其特征在于,所述全氟烷烃为全氟戊烷、全氟己烷或全氟辛烷。

3. 根据权利要求1所述的低氯环氧树脂的制备方法,其特征在于,所述多氟烷基醛为全氟己基醛、或全氟辛基醛。

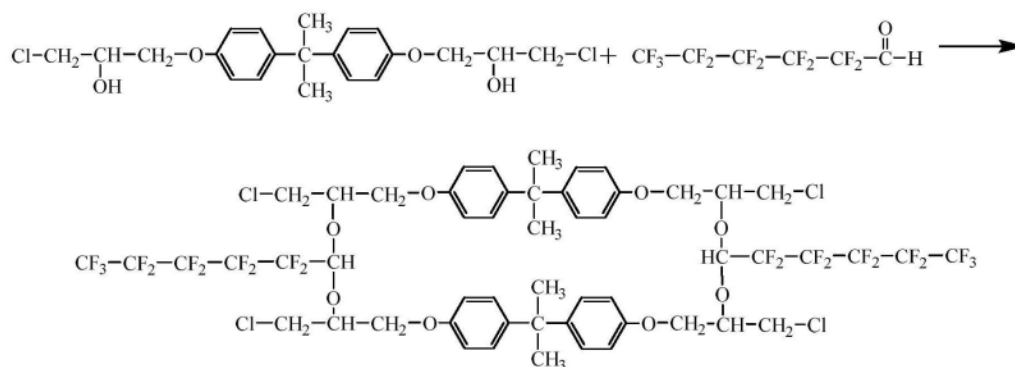
4. 根据权利要求3所述的低氯环氧树脂的制备方法,其特征在于,所述双酚A环氧树脂与多氟烷基醛的摩尔比为1:(2.1~2.3)。

5. 根据权利要求1所述的低氯环氧树脂的制备方法,其特征在于,所述第一预设反应条件包括:反应温度为30℃~45℃,反应时间为2~3h,反应过程中反应液的pH大于7。

6. 根据权利要求1所述的低氯环氧树脂的制备方法,其特征在于,在所述含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛发生羟醛缩合反应之前,所述方法进一步包括:

将含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛混合均匀并溶于环己烷中。

7. 根据权利要求3所述的低氯环氧树脂的制备方法,其特征在于,所述含氯杂质的双酚A环氧树脂与所述全氟己基醛发生羟醛缩合反应生成的含氟氯代产物的反应原理为:



8. 一种低氯环氧树脂的应用,其特征在于,所述应用包括权利要求1-7任一项所述的低氯环氧树脂在覆铜板中的应用。

一种低氯环氧树脂的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及环氧树脂技术领域,具体而言,涉及一种低氯环氧树脂的制备方法和应用。

背景技术

[0002] 环氧树脂由于具有优异的物理和机械性能、化学稳定性、耐化学性、耐热性和粘合性,在国民经济的各个领域中得到广泛应用。

[0003] 环氧树脂在合成过程中不可避免有氯残留。在覆铜板、光刻胶、芯片粘胶等电子行业,要求环氧树脂的总氯含量在800ppm以下,尤其是高端电子产业、航空航天等领域对总氯含量的要求更低。因此,需要去除环氧树脂中的氯杂质,以满足电子行业的需求。

[0004] 常规的环氧树脂除氯方法主要有多级蒸馏法和化学剂除氯法,多级蒸馏方法耗能大,成本高;化学剂除氯法仅能够去除部分无机氯、但难以去除有机氯。

发明内容

[0005] 为了解决环氧树脂中氯含量高的问题,本申请提供一种低氯环氧树脂的制备方法和应用。

[0006] 本申请的实施例是这样实现的:

[0007] 本申请实施例提供一种低氯环氧树脂的制备方法,所述方法包括:

[0008] 在第一预设反应条件下,双酚A环氧树脂中的含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛发生羟醛缩合反应,得到反应产物;

[0009] 向所述反应产物中加入全氟烷烃溶液进行萃取,静置后得到萃取相和萃余相,所述萃取相中包括所述含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛发生羟醛缩合反应所生成的含氟氯代产物,所述萃余相中包括低氯双酚A环氧树脂;

[0010] 将所述萃取相和所述萃余相分离,即达到将所述含氟氯代产物与不含氯的双酚A型环氧树脂分离的目的,得到低氯双酚A型环氧树脂,所述低氯双酚A型环氧树脂的氯含量低于反应前的双酚A环氧树脂。

[0011] 在一些实施例中,所述全氟烷烃为全氟戊烷、全氟己烷或全氟辛烷。

[0012] 在一些实施例中,所述多氟烷基醛为全氟己基醛、或全氟辛基醛。

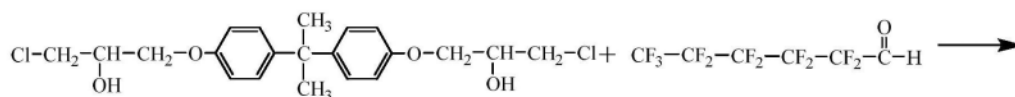
[0013] 在一些实施例中,所述双酚A环氧树脂与多氟烷基醛的摩尔比为1:(2.1~2.3)。

[0014] 在一些实施例中,所述第一预设反应条件包括:反应温度为30℃~45℃,反应时间为2~3h,反应过程中反应液的pH大于7。

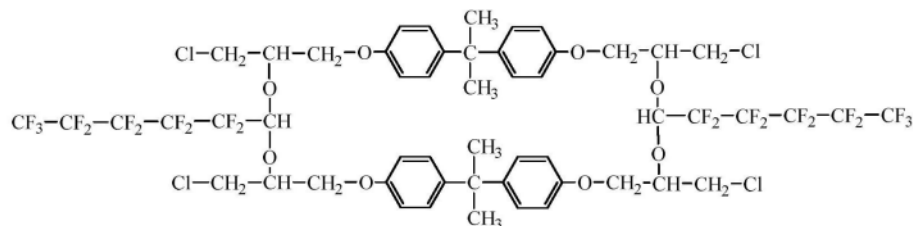
[0015] 在一些实施例中,在所述含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛发生羟醛缩合反应之前,所述方法进一步包括:

[0016] 将含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛混合均匀并溶于环己烷中。

[0017] 在一些实施例中,所述含氯杂质的双酚A环氧树脂与所述全氟己基醛发生羟醛缩合反应生成的含氟氯代产物的反应原理为:



[0018]



[0019] 本申请又一实施例提供一种低氯环氧树脂的应用,所述应用包括所述的低氯环氧树脂在覆铜板中的应用。

[0020] 本申请的有益效果:含氯杂质的双酚A环氧树脂中的羟基与含氟己基醛中的醛基发生羟醛缩合反应生成含氟氯代产物;进一步,由于含氟氯代产物与低氯环氧树脂之间的溶解度差异大,因此选用全氟烷烃为萃取剂,仅含氟氯代产物能够溶解于全氟烷烃中,将萃取相和萃余相分离,即达到将氟氯代产物与不含氯的双酚A型环氧树脂分离的目的,得到低氯双酚A型环氧树脂。

[0021] 本申请方法具有成本低、操作简便、分离效率高的特点,制备得到的低氯双酚A环氧树脂的氯含量低于150ppm。

附图说明

[0022] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0023] 图1为本申请实施例所提供的含氯杂质的双酚A环氧树脂与含氟己基醛发生羟醛缩合反应的反应原理图。

具体实施方式

[0024] 为使本申请的目的、实施方式和优点更加清楚,下面将结合本申请示例性实施例中的附图,对本申请示例性实施方式进行清楚、完整地描述,显然,所描述的示例性实施例仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0025] 需要说明的是,本申请中对于术语的简要说明,仅是为了方便理解接下来描述的实施方式,而不是意图限定本申请的实施方式。除非另有说明,这些术语应当按照其普通和通常的含义理解。

[0026] 以下结合具体的实施例对本申请提供的技术方案进行详细的解释说明。以下实施例中以双酚A环氧树脂为例进行,当然,本申请的低氯环氧树脂的制备方法也适用于其他环氧树脂。

[0027] 萃取法是利用溶解度差异,通过萃取进行产物除杂提纯的,具有成本低、操作简便、分离效率高的特点。但是,因为不含氯杂质的环氧树脂和含氯杂质的环氧树脂溶解度差异不大,无法通过萃取方式直接提纯,因此现有技术中并未有利用萃取法去除环氧树脂中

氯杂质的技术。

[0028] 本申请提供一种萃取法去除环氧树脂中氯杂质的方法。

[0029] 本申请先增加低氯双酚A环氧树脂与含氯杂质的双酚A环氧树脂之间的溶解度差异,提高萃取溶剂对二者的识别度,然后再通过萃取法除杂提纯,达到分离出低氯双酚A型环氧树脂分离的目的。

[0030] 图1示出了本申请实施例所提供的含氯杂质的双酚A环氧树脂与含氟己基醛发生羟醛缩合反应的反应原理图。

[0031] 如图1所示:双酚A环氧树脂中的羟基(由于含氯杂质的环氧树脂中杂质氯常位于端基,与端基氯相邻碳上的羟基具有较好的活性)与含氟己基醛中的醛基发生羟醛缩合反应,得到反应产物,反应产物中有含氯杂质的双酚A环氧树脂与多氟烷基醛发生羟醛缩合反应所生成的含氟氯代产物、和因羟基活性不高而不与含氟己基醛反应的不含氯杂质的双酚A环氧树脂。

[0032] 其中的含氟氯代产物与环氧树脂的溶解度差异大,因此可以用萃取法达到对两者进行分离的目的。

[0033] 对于萃取剂的选择:由于全氟烷烃为非极性分子,具有既不溶于油又不溶于水的特性,因此选用全氟烷烃为萃取剂,仅含氟氯代产物能够溶解于全氟烷烃中后形成萃取相,包含不含氯杂质的双酚A型环氧树脂的低氯双酚A环氧树脂则为萃余相。

[0034] 将萃取相和萃余相分离,即达到将含氟氯代产物与不含氯杂质的双酚A型环氧树脂分离的目的,得到低氯双酚A型环氧树脂。

[0035] 经检测,利用本申请方法萃取分离出的低氯双酚A环氧树脂的总氯含量低于反应前的双酚A环氧树脂。

[0036] 以下结合具体实施例对本发明作进一步说明:

[0037] 实施例1

[0038] 将45.5g双酚A环氧树脂中缓慢加入15.0g的全氟辛基醛,混合均匀后,将混合液溶于63.5g的环己烷溶剂中,反应时间为20min。

[0039] 在碱性条件下(即反应液的pH大于7)、反应温度为30℃下,含氟己基醛与含氯杂质的双酚A环氧树脂进行羟醛缩合反应,反应2h,得到反应产物。

[0040] 选用全氟丁烷加入到所述反应产物中,进行萃取,根据氟为非极性分子,既不溶于油也不溶于水的特性,仅含氟氯代产物溶于全氟己烷,除去含氟氯代产物后,即得到低氯双酚A型环氧树脂。

[0041] 实施例2

[0042] 将73.6g双酚A环氧树脂中缓慢加入23.1g的含氟己基醛,混合均匀后,将混合液溶于96.4g的环己烷溶剂中,反应时间为20min。

[0043] 在碱性条件下(即反应液的pH大于7)、反应温度为40℃下,含氟己基醛与含氯杂质的双酚A环氧树脂进行羟醛缩合反应,反应3h,得到第一反应产物。

[0044] 选用全氟己烷加入到所述第一反应产物中,进行萃取,根据氟为非极性分子,既不溶于油也不溶于水的特性,仅含氟氯代产物溶于全氟己烷,除去含氟氯代产物后,即得到低氯双酚A型环氧树脂。

[0045] 实施例3

[0046] 将63.2g双酚A环氧树脂中缓慢加入18.9g的含氟己基醛,混合均匀后,将混合液溶于89.6g的环己烷溶剂中,反应时间为20min。

[0047] 在碱性条件下(即反应液的pH大于7)、反应温度为35℃下,含氟己基醛与含氯杂质的双酚A环氧树脂进行羟醛缩合反应,反应2h,得到第一反应产物。

[0048] 选用全氟戊烷加入到所述第一反应产物中,进行萃取,根据氟为非极性分子,既不溶于油也不溶于水的特性,仅含氟氯代产物溶于全氟己烷,除去含氟氯代产物后,即得到低氯双酚A型环氧树脂。

[0049] 实施例4

[0050] 将75.5g双酚A环氧树脂中缓慢加入21.6g的含氟己基醛,混合均匀后,将混合液溶于97.3g的环己烷溶剂中,反应时间为20min。

[0051] 在碱性条件下(即反应液的pH大于7)、反应温度为45℃下,含氟己基醛与含氯杂质的双酚A环氧树脂进行羟醛缩合反应,反应3h,得到第一反应产物。

[0052] 选用全氟辛烷加入到所述第一反应产物中,进行萃取,根据氟为非极性分子,既不溶于油也不溶于水的特性,仅含氟氯代产物溶于全氟己烷,除去含氟氯代产物后,即得到低氯双酚A型环氧树脂。

[0053] 实施例5

[0054] 将65.8g双酚A环氧树脂中缓慢加入19.7g的含氟己基醛,混合均匀后,将混合液溶于85.4g的环己烷溶剂中,反应时间为20min。

[0055] 在碱性条件下(即反应液的pH大于7)、反应温度为30℃下,含氟己基醛与含氯杂质的双酚A环氧树脂进行羟醛缩合反应,反应3h,得到第一反应产物。

[0056] 选用全氟己烷加入到所述第一反应产物中,进行萃取,根据氟为非极性分子,既不溶于油也不溶于水的特性,仅含氟氯代产物溶于全氟己烷,除去含氟氯代产物后,即得到低氯双酚A型环氧树脂。

[0057] 测定实施例1~5中实施例1~5中环氧树脂氯含量,结果如表1所示。

[0058] 由表1可知,本申请方法能够有效去除双酚A环氧树脂中的氯杂质,且当含氟己基醛与双酚A环氧树脂的摩尔比为1:2.1,反应温度为40℃,反应3h时,对氯杂质的去除效果最好。

[0059] 表1实施例1~5中环氧树脂氯含量的测试结果

项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
最初氯含量/ppm	932	1003	987	1135	914
最终氯含量/ppm	134	32	42	50	34
去除率/%	85.7	96.8	95.8	95.2	96.35

[0061] 含氯杂质的双酚A环氧树脂中的羟基与含氟己基醛中的醛基发生羟醛缩合反应生成含氟氯代产物;进一步,由于含氟氯代产物与低氯环氧树脂之间的溶解度差异大,因此选用全氟烷烃为萃取剂,仅含氟氯代产物能够溶解于全氟烷烃中,将萃取相和萃余相分离,即达到将氟氯代产物与不含氯的双酚A型环氧树脂分离的目的,得到低氯双酚A型环氧树脂。

[0062] 本申请方法具有成本低、操作简便、分离效率高的特点,制备得到的低氯双酚A环氧树脂的氯含量低于150ppm。

[0063] 以上内容是对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施方式仅

限于此,对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单的推演或替换,都应当视为属于本发明由所提交的权利要求书确定保护范围。

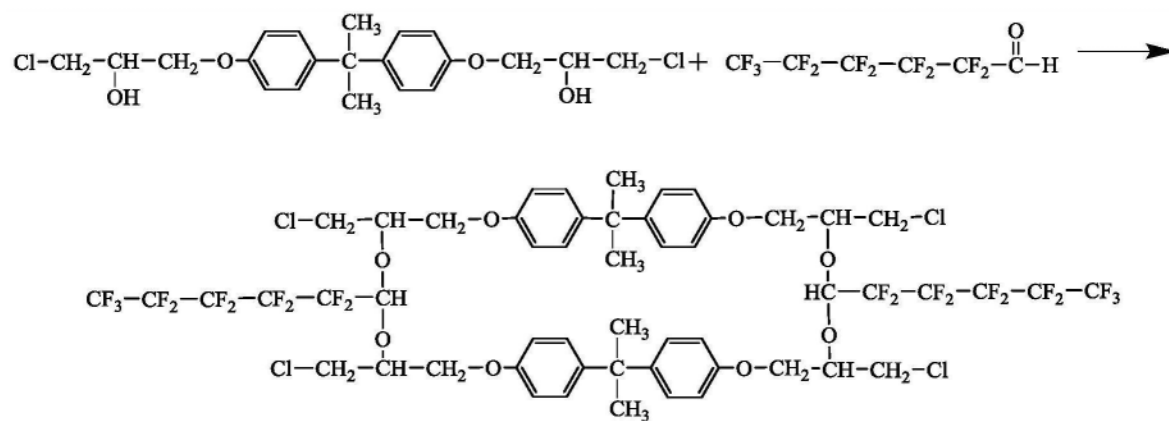


图1