

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> (45) 공고일자 1989년 12월 08일  
C08G 59/04 (11) 공고번호 특 1989-0005041  
C08G 59/26

(21) 출원번호	특 1989-0700111(분할)	(65) 공개번호	특 1989-0702423
(22) 출원일자	1989년 01월 20일	(43) 공개일자	1989년 12월 23일
(62) 원출원	특허 특 1985-0700240		
	원출원일자 : 1985년 09월 28일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 84/001724	(87) 국제공개번호	WO 85/03514
(86) 국제출원일자	1984년 10월 25일	(87) 국제공개일자	1985년 08월 15일

(30) 우선권주장 576304 1984년 02월 02일 미국(US)  
(71) 출원인 더 다우 케미칼 캠페니 리처드 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 : 이정우 (특자공보 제1707호)**

**(54) 하이드록시 방향족 올리고머로부터 에폭시수지를 제조하는 방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

하이드록시 방향족 올리고머로부터 에폭시수지를 제조하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 트리아진 및 옥사졸린그룹을 함유하는 하이드록시방향족 올리고머로부터 에폭시수지를 제조하는 방법, 상기한 에폭시-함유 조성물, 및 이로부터 제조한 생성물에 관한 것이다.

트리아진그룹을 함유하는 에폭시수지는 1981년 3월 16일자로 일본국 공개공보 제81 26,925호에 공지되어 있다. 그러나 상기 수지를 제조하는 중에는 수득하기 어려운 중간체인 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진을 사용한다. 또한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진과 디테놀과의 클로라이드그룹을 통한 커플링이 어렵고 비교적 제어하기 어려운 생성물의 혼합물을 조래한다.

본 발명의 방법에 의해서 제조된 하이드록시방향족 올리고머는 트리아진 및 옥사졸린 그룹을 모두 함유한다. 올리고머는 폴리테놀의 혼합 시아네이트와 에폭시수지와와의 공올리고머화(co-oligomerization)에 의해서 제조된다. 상기 방법에서는, 4,4'-이소프로필리덴 디페놀(비스페놀 A)과 같은 폴리페놀을 트리메틸아민과 같은 알칼리성 시약의 존재하에 화학양론적 당량 미만의 시아노겐 할라이드와 반응시킨다. 이로부터 모노시아네이트, 디시아네이트 및, 임의로는, 미반응 폴리페놀의 혼합물이 제공된다. 상기 혼합물과 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르와 같은 에폭시수지 목적량과의 공올리고머화로부터 트리아진 및 옥사졸린그룹을 모두 함유하는 하이드록시방향족 올리고머가 수득된다. 상기 올리고머를 미반응 폴리페놀이 존재한다면, 이와 함께, 본 분야에서 공지된 방법을 이용하여 에폭시화하여 본 발명의 에폭시수지 조성물을 수득한다.

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

바람직하게는 하이드록시방향족 올리고머의 에폭시화중에, 올리고머의 한 성분으로 존재하는 미반응 폴리페놀이 상응하는 폴리글리시딜 에테르로 전환된다. 이는 에폭시수지의 가공성을 전반적으로 개

선시킨다. 필요한 경우 가공된 에폭시수지 생성물중의 폴리페놀 폴리글리시딜 에테르 함량을 증가시키기 위하여 에폭시화하기 전에 과량의 폴리페놀을 첨가할 수 있다. 또한 에폭시수지와 공올리고머화 이전에 시아네이트 혼합물에 과량의 폴리시아네이트를 첨가할 수 있다.

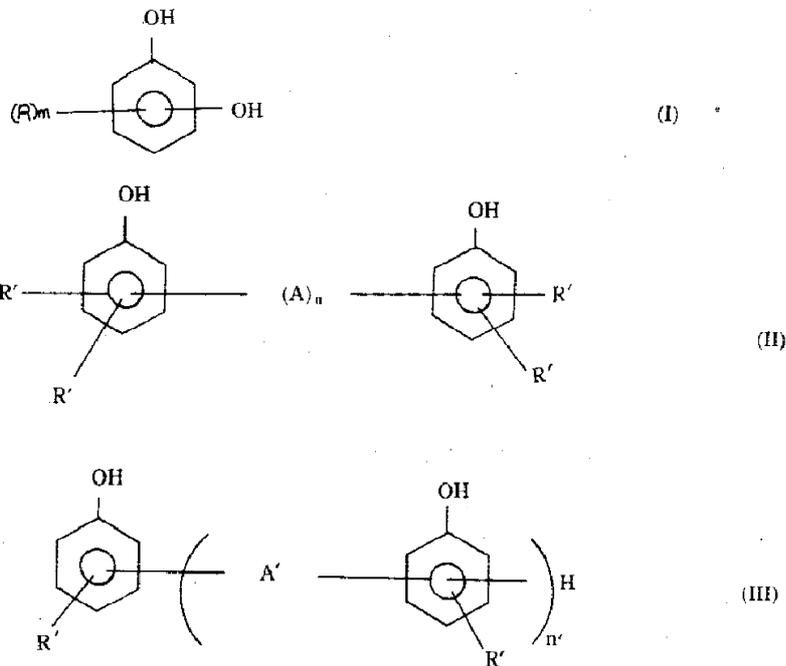
본 발명은 트리아진 및 옥사졸린그룹을 모두 함유하는 하이드록시방향족 올리고머를 다음의 공정을 특징으로하여, 제조하는 방법에 관한 것이다 :

(I) (A) 분자당 평균 하나 이상의 방향족 하이드록실그룹을 갖는 최소한 하나의물질을 (C) 방향족 하이드록실그룹당 0.01 내지 1.1몰, 바람직하게는 0.05 내지 0.6몰의 적절한 염기의 존재하에 반응을 실질적으로 완결시키기에 충분한 온도 및 시간에서 (B) 방향족 하이드록실그룹당 최소한 0.01 내지 0.95몰, 바람직하게는 0.05 내지 0.55몰의 시아노겐 할라이드 또는 시아노겐 할라이드 혼합물과의 반응시킨 후, 생성된 시아네이트 혼합물을 회수하고 :

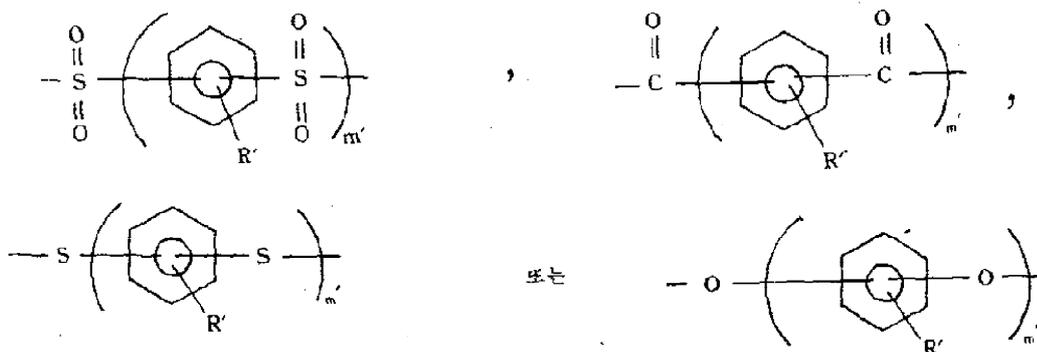
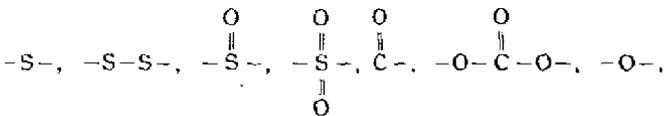
(II) 상기 단계(I)로부터 생성된 생성물, 적절한 공올리고머화 촉매의 존재하에 공올리고머화 반응을 실질적으로 완결시키는 온도 및 시간에서 에폭시수지(여기에서, 에폭시그룹 대 시아네이트그룹의 몰비가 1 : 1 내지 1 : 100, 바람직하게는 1 : 10 내지 1 : 40이다)와 공올리고머화시킨다.

본 발명이 또다른 태양은 하이드록시방향족 물질을 에피할로히드린과 반응시키고, 염기성-작용물질과 계속 탈할로겐화수소화반응시키고, 최종적으로 수득되는 글리시딜에테르 생성물을 회수하는 통상의 방법으로 에폭시화시켜 트리아진 및 옥사졸린그룹을 모두 함유하는 에폭시수지를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 이때 하이드록시 방향족물질이 상기 방법의단계 (II)로부터 수득되는 공올리고머화 생성물임을 특징으로 한다.

본 발명에 사용할 수 있는, 분자당 평균 하나 이상의 방향족 하이드록실그룹을 갖는 적절한 물질은, 예를 들면, 하기 일반식으로 표시되는 화합물들이다.



상기식에서, A는  $\text{C}_{1-12}$ , 바람직하게는  $\text{C}_{1-6}$ 의 2가 탄화수소그룹,



등이고; A'는 각각  $\text{C}_{1-3}$ , 바람직하게는  $\text{C}_1$  2가 탄화수소그룹이며 ; R은 각각 독립적으로 수소, 할로

겐(바람직하게는 염소 또는 브롬), C<sub>1-6</sub> 하이드로카빌그룹 또는 하이드록실그룹이고; R'은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-6</sub> 하이드로카빌그룹 또는 할로겐(바람직하게는 염소 또는 브롬)이며; m은 0내지 2이고; m'는 1 내지 100이며; n은 0 또는 1이고; n'는 1.01 내지 6이다.

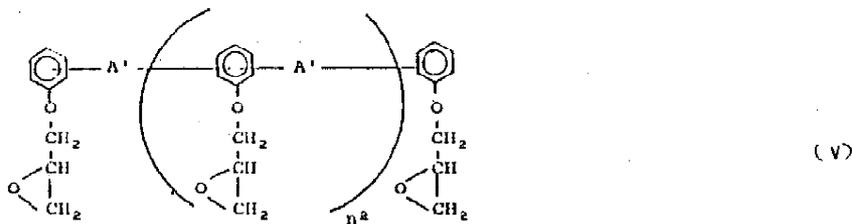
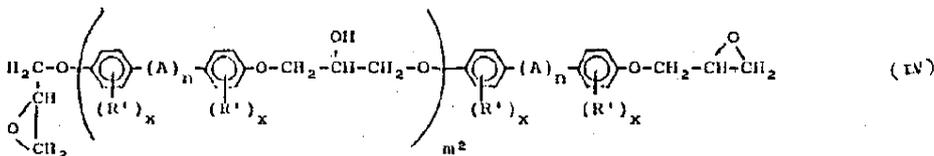
특히 적절한 방향족 하이드록실-함유 화합물은, 예를들면, o-, m- 및 p-디하이드록시벤젠, 2-3급 부틸하이드로퀴논, 2,4-디메틸 레소르신올, 2,5-디-3급 부틸 하이드로퀴논, 테트라메틸 하이드로퀴논, 2,4,6-트리메틸 레소르신올, 4-클로로레소르신올, 4-3급 부틸 피로카테콜, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄; 비스(4,4'-디하이드록시페닐)메탄; 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2'-디하이드록시디페닐, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디하이드록시디페닐, 3,3',5,5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시디페닐, 3,3',5,5'-테트라클로로-2,2'-디하이드록시디페닐, 2,2',6,6'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시디페닐, 4,4'-비스(3-하이드록시페녹시)디페닐, 4,4'-비스(4-하이드록시)페녹시)디페닐, 2,2'-디하이드록시-1,1'-비나프틸, 및 기타의 디하이드록시디페닐; 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디하이드록시디페닐 에테르, 3,3',5,5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시디페닐 에테르, 4,4'-비스(p-하이드록시디페녹시)디페닐 에테르, 4,4'-비스(p-하이드록시페닐 이소프로필)디페닐 에테르, 4,4'-비스(p-하이드록시페녹시)벤젠, 4,4'-비스(p-하이드록시페녹시)디페닐 에테르, 4,4'-비스(4(4-하이드록시페닐)페닐 설편)디페닐 에테르, 및 기타의 디하이드록시디페닐 에테르; 4,4'-디하이드록시디페닐 설편, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디하이드록시디페닐 설편, 3,3',5,5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시디페닐 설편, 4,4'-비스(p-하이드록시페닐 이소프로필)디페닐 설편, 4,4'-비스((4-하이드록시)페녹시)디페닐 설편, 4,4'-비스((3-하이드록시)페녹시)디페닐 설편, 4,4'-비스(4(4-하이드록시페닐 이소프로필)페녹시)디페닐 설편, 4,4'-비스(4(4-하이드록시)디페녹시)디페닐 설편, 및 기타의 디페닐 설편; 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)사이클로헥산, 비스(2-하이드록시-1-나프틸)메탄, 1,2-비스(p-하이드록시페닐)-1,1,2,2-테트라메틸 에탄, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 4,4'-비스(4-하이드록시)페녹시벤조페논, 1,4-비스(p-하이드록시페닐이소프로필)벤젠, 플로로글루신올, 피로갈롤, 2,2',5,5'-테트라하이드록시디페닐 설편, 기타의 디하이드록시디페닐 알칸, 및 이들의 혼합물이다.

본 발명에 사용할 수 있는 적절한 시아노겐 할라이드는, 예를 들면, 시아노겐 클로라이드, 사아노겐 브로마이드, 및 이들의 혼합물이다.

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

본 발명에서 성분(I-C)로서 사용할 수 있는 적절한 염기성-작용물질에는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 트리에틸아민 및 이들의 혼합물과 같은 무기염기 및 3급 아민을 포함한다. 3급 아민은 염기성 물질로서 가장 바람직하다.

시아네이트 혼합물과의 공올리고머화에 적절한 에폭시수지에는, 예를 들면, 다음 일반식(IV) 및 (V)의 화합물을 포함한다.



상기식에서, A, R' 및 n은 상기에서 정의한 바와 같고; m'는 평균 0내지 40, 바람직하게는 0.01 내지 100이며; n'는 0.001 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5이다.

본 발명에 사용할 수 있는 적절한 공올리고머화 촉매에는, 예를 들면, 0.001 내지 5% 납 옥토에이트, 아연 스테아레이트, 아연 아세틸아세토네이트와 같은 카복실산의 금속염이 포함된다. 가장 바람직한 촉매는 코발트나프테네이트, 코발트옥토에이트, 또는 이들의 혼합물이다.

시아네이트 혼합물과 에폭시수지와와의 공올리고머화로 올리고머 생성물중에 트리아진 및 옥사졸린 작용그룹을 모두 제공하지만, 다른 반응이 일어날 수도 있다. 예를 들면, 미반응 페놀성그룹이 시아네이트그룹과 반응하여, 이미노카보네이트결합을 형성시킬 수 있고, 이 결합물은 다시 잔류 에폭사이드그룹과 반응할 수 있다.

에폭시화 단계는 하기문헌에 기재된 공지방법을 이용하여 수행할 수 있다[참조 : Lee & Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill(1967)]. 이는 통상적으로 단계(II)의 생성물을 에피할로히

드린과 반응시킨 후, 알칼리금속 수산화물과 같은 염기성-작용물질과 탈할로겐화수소화 반응시킨 후, 최종적으로 수득되는 글리시딜 에테르 생성물을 회수하는 것으로 이루어진다.

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

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

경우에 따라, 단계(I)의 반응은 불활성 용매 반응매질의 존재하에 수행할 수 있다. 적절한 용매로는, 예를 들면, 물, 염소화탄화수소, 케톤 및 이들의 혼합물을 포함한다. 아세톤, 클로로포름 및 메틸렌 클로라이드는 용매로서 가장 바람직하다.

단계(II)의 반응은 통상적으로 70 내지 350°C, 바람직하게는 70 내지 200°C의 온도에서 15(900) 내지 120분(7200초), 바람직하게는 30(1800) 내지 75분(4500초) 동안 수행한다. 반응은 바람직하게는 적절한 공올리고머화 촉매의 존재하에 수행한다.

본 발명이 에폭시수지는 주형물(castings), 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 예시하지만, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[실시예 1]

A. 디페놀 시아네이트 혼합물의 제조

시아노겐 브로마이드(0.55몰, 58.26g)을 질소 대기하에 교반된 아세톤(175ml)을 함유하는 반응기에 가한다. 시아노겐 브로마이드-아세톤 용액을 -3°C로 냉각시킨 후, 잔 아세톤(650ml)에 용해시킨 비스페놀 A(1.00몰, 228.30g)를 반응기에 가한다. 교반용액을 -3°C에서 평행화시킨 후, 트리메틸아민(0.50몰, 50.60g)을 반응기에 30분(1800초) 동안 가하여 반응온도를 -5 내지 0°C로 유지한다. 트리메틸아민의 부가를 완결시킨 후에, 반응기를 추가로 20분(1200초) 동안 0 내지 7°C에서 유지시키고 반응생성물을 찬물(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 세척한 후, 무수 황산나트륨상에서 건조시킨다. 무수 메틸렌 클로라이드 추출물을 여가시키고 용매를 진공하에 회전 증발로 제거한다. 디페놀 시아네이트 혼합물을 실온(25°C)에서 백색 고체로서 회수한다(234.12g). IR 분광 광도계에 의한 분석은 시아네이트 작용그룹 및 미반응 하이드록실 작용그룹의 존재를 나타냈다. 액체 크로마토그래피 분석은 67.2면적%의 비스페놀 A, 29.9면적%의 비스페놀 A오노시아네이트, 및 2.9면적%의 비스페놀 A 디시아네이트의 존재를 나타냈다.

B. 디페놀 시아네이트 혼합물과 에폭시수지와 공올리고머화

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

트리아진 및 옥사졸린그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 공올리고머화 생성물의 일부에 대하여, 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 겔투와 크로마토그래피로 분석한다. 중량 평균분자량은 7937이고 다분산성비는 4.24이다. 다분산성비는 수평균 분자량에 대한 중량 평균분자량의 비율로 정의된다.

C. 트리아진 및 옥사졸린그룹을 함유하는 하이드록시방향족 공올리고머화 생성물의 에폭시화

트리아진 및 옥사졸린그룹을 함유하는 하이드록시 방향족 공올리고머화 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°C에서 질소대기하에 교반시킨다. 이때, 물(437.88g)중의 수산화나트륨(2.74몰, 109.47g) 용액을 적가하기 시작하여 45분(2700초) 동안에 완결시킨다. 수산화나트륨의 부가중에, 반응온도는 60°C로 증가시킨 후 동일 온도로 유지시킨다. 수산화나트륨 용액을 부가한 지 15분(900초) 후에, 물(194.61g)중의 수산화나트륨(1.22몰, 48.65g)의 두번째 용액을 반응기에 20분(1200초) 동안 적가한다. 15분(900초) 후에, 반응기를 40°C로 냉각시킨 후, 초기 물 세척액(400ml)을 반응기에 가한다. 반응기의 함유물을 추가의 에피클로로히드린(200ml)을 함유하는 분액깔대기로 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°C에서 30분(1800초) 동안 회전 증발시켜 용매를 제거한다. 에폭시수지는 실온(25°C)에서 투명한 밝은 호박색 액체로서 회수된다.(301.91g). IR 분광 광도계에 의한 분석은, 하이드록실 작용그룹의 거의 완전한 소멸, 에폭사이드 작용그룹의 출현, 및 트리아진 및 옥사졸린의 양 작용그룹의 존재를 나타냈다. 에폭사이드 적정으로부터 20.82중량%의 에폭사이드가 존재함을 알 수 있었다.

상기한 에폭시수지의 일부(285.0g)를 75°C로 가열시킨 후 메틸렌디아닐린(68.31g)을 가하여 충분히, 혼합시킨다. 이 용액을 사용하여 투명한 비충진된 1/8인치(3.175mm)의 주형물을 제조하고, 가열변형





**청구항 1**

하이드록시방향족 물질을 에피할로히드린과 반응시킨 후 연속하여염기성-작용물질과 탈할로겐화수소화 반응시켜 통상적인 방법으로 에폭시화시키고, 생성된 글리시딜 에테르 생성물을 최종적으로 회수함으로써 에폭시수지를 제조하는 방법에 있어서, 사용된 하이드록시방향족 물질이, (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 0.01내지 1.1몰의 트리알킬아민의 존재하에 반응을 실질적으로 완결시키기에 충분한 온도 및 시간에서 반응시킨 후, 생성된 디페놀시아네이트 혼합물을 회수하고, (II) 단계 (I)로부터 생성된 생성물을, 코발트 나프테네이트의 존재하에 공올리고머화반응을 실질적으로 완결시키는 온도 및 시간에서 (D) 에폭시 수지(여기에서, 시아네이트그룹에 대한 에폭시그룹의 몰비는 1 : 1 내지 1 : 40이다)와 공올리고머화시켜 생성된 공올리고머화 생성물임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 에피할로히드린이 에피클로로히드린이고 염기성-작용 물질이 알칼리 금속 수산화물인 방법.