



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년03월16일  
 (11) 등록번호 10-1838974  
 (24) 등록일자 2018년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 14/06* (2006.01) *C03C 25/34* (2006.01)  
*C08G 14/10* (2006.01) *C08L 61/28* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7005363  
 (22) 출원일자(국제) 2011년08월26일  
 심사청구일자 2016년08월22일  
 (85) 번역문제출일자 2013년02월28일  
 (65) 공개번호 10-2013-0100117  
 (43) 공개일자 2013년09월09일  
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2011/051969  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/025699  
 국제공개일자 2012년03월01일  
 (30) 우선권주장  
 1056803 2010년08월27일 프랑스(FR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US06362275 B1\*  
 KR1020090077775 A\*  
 JP2011516389 A  
 US05705537 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**쌍-고벵 이조베르**  
 프랑스 92400 꾸르베봐 아브뉴 달자스 18  
 (72) 발명자  
**론쿠지, 클라우디오**  
 프랑스 파리 에프-75010 루 드 레콜레 29  
**도우케, 제로메**  
 프랑스 파리 에프-75010 블러버드 마그네타 135  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김순웅, 문경진**

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **페놀 수지, 조제 방법, 광물 섬유용 사이징 조성물, 및 최종 제품**

**(57) 요약**

본 발명은 본질적으로 페놀-포름알데히드 및 페놀-포름알데히드-글리신 축합물로 이루어진 광물 섬유용 사이징 조성물의 구성에 들어가는 액체 페놀 수지에 관한 것이다.

본 발명의 다른 주제는 상기 수지의 제조 방법, 상기 수지를 포함하는 사이징 조성물, 및 전술한 사이징 조성물에 의해 사이징된 광물 섬유를 주원료로 한 절연 제품이다.

(72) 발명자  
**리셀렛, 길라우메**  
프랑스 클레몽 에프-60600 루 드 라 리퍼블릭  
17

**말러, 진-루이스**  
프랑스 라그네빌레 에프-60290 루 드 라 리퍼블릭  
크 462

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

페놀-포름알데히드(P-F) 축합물과 페놀-포름알데히드-글리신(P-F-G) 축합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 광물 섬유용 사이징 조성물을 제조하는 데에 사용하기 위한 액체 수지의 조제 방법으로서,

P-F(페놀-포름알데히드) 축합물을 형성하기 위해 1 초과인 포름알데히드/페놀의 몰비(molar ratio)로 염기성 촉매의 존재하에 페놀과 포름알데히드를 반응시키는 단계와,

이어서 마니히 반응(Mannich reaction)에 따라 유리 포름알데히드, 유리 페놀, 및 상기 P-F 축합물과 반응하는 글리신을 반응 혼합물에 도입하는 단계를 포함하며,

상기 글리신의 양은 출발 물질 페놀(starting phenol)의 몰(mole)당 글리신 0.1 내지 0.5 몰이고,

상기 액체 수지는 액체의 총중량으로서 최대 0.5%의 유리 포름알데히드(free formaldehyde) 함량, 액체의 총중량으로서 0.5% 이하의 유리 페놀 함량, 및 20°C에서 1000부피% 이상의 물에 대한 희석성(dilutability)을 나타내는 것을 특징으로 하는 수지의 조제 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 포름알데히드와 상기 페놀은 2 내지 4 사이에서 변하는 포름알데히드/페놀의 몰비로 반응이 이루어지는 것을 특징으로 하는, 수지의 조제 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 페놀과 상기 포름알데히드의 반응은 페놀 전환율(degree of conversion)이 93% 이상이 될 때까지 지속되는 것을 특징으로 하는, 수지의 조제 방법.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 상기 페놀과 상기 포름알데히드 사이의 반응은 60°C 내지 75°C 사이에서 변하는 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 수지의 조제 방법.

**청구항 10**

제6항에 있어서, 글리신이 반응 매체에 점진적으로 첨가되고 상기 글리신의 첨가시의 온도는 상기 글리신의 축합 지속 시간 전체에 걸쳐 일정하게 유지되며, 상기 수지의 물에 대한 희석성은 적어도 1000부피%로 유지되는 것을 특징으로 하는, 수지의 조제 방법.

**청구항 11**

제6항에 있어서, 상기 글리신의 첨가는 분(分)당 글리신 총량의 0.5 내지 20 중량%의 유량으로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 수지의 조제 방법.

**청구항 12**

제6항에 있어서, 상기 글리신의 양은 출발 물질 페놀(starting phenol)의 몰(mole)당 글리신의 0.2 내지 0.3 몰인 것을 특징으로 하는, 수지의 조제 방법.

**청구항 13**

제6항에 있어서, 상기 글리신의 첨가 후에 10분 내지 180분 동안 온도가 일정하게 유지되는 것을 특징으로 하는, 수지의 조제 방법.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 광물 섬유용 사이징 조성물의 구성에 관여하는 페놀 수지에 관한 것이다. 이러한 수지는 염기성 촉매의 존재 하에 페놀, 포름알데히드, 및 글리신(glycine)의 축합에 의해 얻어지며, 낮은 유리 포름알데히드(free formaldehyde) 함량 및 우수한 안정성을 특징으로 한다.

[0002] 본 발명은 또한 이러한 수지의 조제 방법, 상기 수지를 포함하는 광물 섬유용 사이징 조성물, 및 이로부터 제작된 절연 제품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 광물 섬유를 주원료로 한 절연 제품은 다양한 방법에 의해, 예를 들면 알려진 내부 또는 외부 원심분리 섬유화(centrifugal fiberizing) 기법에 따라 얻어진 섬유로 형성될 수 있다. 내부 원심분리 기법은 다수의 작은 개구(구멍)를 포함하는 원심분리 장치 안으로 용융 물질(일반적으로 유리 또는 암석)을 도입하는 것을 포함하며, 이러한 용융 물질은 원심력의 작용하에 원심분리 장치의 주변 벽 쪽으로 분사되어 섬사(filament)의 형태로 상기 장치로부터 빠져나간다. 원심분리 장치를 빠져나감에 따라, 섬사는 인출되어 고온 및 고속의 기류(gas stream)

에 의해 수용부재 쪽으로 이동되어, 섬유 웹(fiber web)을 형성하게 된다.

- [0004] 섬유 집합체를 제공하고 (섬유) 웹이 점착성을 갖도록 하기 위해, 열경화성 수지를 함유한 사이징 조성물이 원심분리 장치를 떠나는 섬유에 분사된다. 사이징 조성물로 코팅된 섬유 웹은 수지의 중축합(polycondensation)을 유발하고 특정한 특성, 특히 치수 안정성, 인장 강도, 압축 후의 두께 복원 및 균일한 색상을 갖는 단열 및/또는 방음 제품을 얻을 수 있도록 (일반적으로 100℃ 이상의 온도에서) 열처리를 거치게 된다.
- [0005] 사이징 조성물은 (일반적으로 수용액(aqueous solution) 형태로 제공되는) 수지와, 요소(urea), 실란, 광유(mineral oil), 수성 암모니아 및 암모늄 설페이트, 및 물과 같은 선택적인 첨가제로 구성된다. 물의 역할은 - 일반적으로 분무에 의해 - 사이징 조성물이 섬유에 수월하게 도포될 수 있도록 하고 섬유를 냉각시킬 수 있도록 사이징 조성물의 특성을 조절하는 것이다. 선택적으로, 별도의 장치를 통하여 섬유의 위로 추가적인 물이 분무될 수 있다.
- [0006] 사이징 조성물의 특성은 주로 수지의 특징에 좌우된다. 적용의 관점에서, 사이징 조성물은 섬유들을 그 접합점에서 결합할 수 있도록 양호한 분무성(sprayability)을 가지며 섬유의 표면에 증착될 수 있어야 한다. 사이징 조성물의 분무성은 수지가 대량의 물에 희석될 수 있고 장시간에 걸쳐 안정적으로 유지되는 능력에 직접적으로 연관된다.
- [0007] 희석될 수 있는 능력은 "희석성(dilutability)"으로 특징지어지며, 이 희석성은 영구 탁도(permanent cloudness)의 출현 이전에 주어진 온도에서 단위 체적(부피)의 수성 수지 용액에 첨가될 수 있는 탈이온수(deionized water)의 체적으로 정의된다. 일반적으로 수지는 20℃에서 그 희석성이 1000% 이상일 때 사이즈(size)로서 사용될 수 있는 것으로 여겨진다. 20℃에서 2000% 이상의 희석성은 "무한 희석성(infinite dilutability)"으로 간주된다.
- [0008] 수지는 또한 사이징 조성물을 형성하는데 사용되기 전에 주어진 시간 동안에 안정적이어야 하는데, 사이징 조성물은 일반적으로 수지와 전술한 첨가제를 혼합하고 선택적으로 추가적인 물을 첨가하여 사용시에 제조된다. 특히, 수지는 12℃ 내지 18℃ 정도의 온도에서 적어도 8일 동안 안정적이어야 한다.
- [0009] 분무 가능한 사이징 조성물에 사용될 수 있는 수지는 적어도 8일 동안 20℃에서 1000% 이상, 바람직하게는 2000% 이상의 물에 대한 희석성을 가져야 한다.
- [0010] 규제 수준에서 보면, 수지는 무공해성이어야 하는데, 즉 사이징 단계 동안에 및 이후에 사람의 건강 또는 환경을 해칠수 있는 화합물을 가능한 한 적게 포함하고 또한 가능한 한 적게 발생시켜야 한다.
- [0011] 가장 흔히 사용되는 열경화성 수지는 레졸계(resoles family)에 속하는 페놀 수지이다. 전술한 열 조건(thermal condition) 하에서의 그 우수한 가교 결합성 외에, 이들 수지는 높은 수용성(水溶性)을 가지며, 광물 섬유, 특히 유리 섬유에 대해 양호한 친화성을 가지며, 비교적 저렴하다.
- [0012] 이들 수지는, 페놀과 포름알데히드 사이의 반응을 촉진시키고 수지 내에 잔여 페놀 함량을 저감시키기 위해, 일반적으로 1 초과와 포름알데히드/페놀 몰비(molar ratio)로 염기성 촉매의 존재하에 페놀과 포름알데히드의 축합에 의해 얻어진다. 수지 내의 포름알데히드와 페놀의 잔여 함량은 높게 유지된다.
- [0013] 잔여 포름알데히드의 양을 저감시키기 위해, 유리 포름알데히드와 반응하여 요소-포름알데히드 축합물(condensates)을 형성하는 충분한 양의 요소를 수지에 첨가하는 것이 알려져 있다(특허문헌 EP 0 148 050 A1 참조). 이렇게 얻어진 수지는 페놀-포름알데히드 및 요소-포름알데히드 축합물을 포함하고, 각각 액체의 총중량으로 표현되는 3% 및 0.5% 이하의 유리 포름알데히드 및 유리 페놀 함량을 가지며, 적어도 1000%의 물에 대한 희석성을 갖는다.
- [0014] 잔여 페놀의 양이 만족 가능한 수준이면, 다른 한편으로 잔여 포름알데히드의 양은 너무 높아서 현재의 규제 한도를 충족하지 못하게 된다.
- [0015] 또한, 최종 절연 제품을 형성하기 위해 수지의 가교 결합을 얻기 위한 목적으로 사이징된 섬유를 열처리하는 동안에 적용되는 조건하에서는 수지가 안정적이지 않다는 것을 발견하였다. 따라서 이러한 열 처리가 행해지는 오븐 내에서, 요소-포름알데히드 축합물이 분해되어 포름알데히드를 배출하며, 이는 대기중으로 바람직하지 않은 가스의 배출량을 증가시키게 된다. 포름알데히드는 단열재 및/또는 방음재로서 사용되는 동안에 그 최종 제품으로부터도 또한 배출될 수 있다.
- [0016] EP 0 480 778 A1에는, 개선된 열 안정성을 갖는 축합 제품을 형성하기 위해 요소(urea)의 일부를 마니히 반응

(Mannich reaction)에 따라 유리 페놀 및 유리 포름알데히드와 반응하는 아민으로 대체하는 것이 제안되어 있다. 이러한 수지의 유리 페놀 및 유리 포름알데히드의 함량은 각각 0.20% 및 3% 이하이다.

- [0017] WO 2008/043960 A1에는, 본질적으로 페놀-포름알데히드 및 페놀-포름알데히드-아민 축합물로 이루어진 0.1% 미만의 낮은 함량의 유리 포름알데히드를 갖는 페놀 수지가 기재되어 있다. 이러한 실시예의 수지는 산성이며 (pH=5), 14℃에서 8일간 및 8℃에서 21일간 안정적이다(20℃에서 1000% 초과수의 물에 대한 희석성).
- [0018] 이러한 pH 값은 비싼 시재료(starting material)인 술폰산(sulfamic acid)의 사용에 의해 얻어진다. 게다가, 이렇게 낮은 pH 값을 산업용 플랜트(industrial plant)가 전체적으로 스테인리스 스틸로 제작된 장비로 설비되지 않으면 이 산업용 플랜트의 부식 문제를 초래할 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0019] 본 발명의 목적은 술폰산에 의한 처리를 수반하지 않으며, 낮은 비율의 유리 포름알데히드 및 유리 페놀을 유지하며, 우수한 안정성을 갖는 페놀 수지를 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명에 따른 페놀 수지는 분무 가능한 사이징 조성물에 사용될 수 있으며 바람직하지 않은 배출물을 적게 발생시킨다.
- [0021] 본 발명의 다른 주제는 유리 포름알데히드의 함량을 저감시키기 위해 요소를 사용하지 않으며 산(acid), 특히 술폰산에 의한 처리 단계를 전혀 포함하지 않는 수지의 제조 방법이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 주제는 상기 수지를 포함하는 사이징 조성물과, 단일 및/또는 방음 제품을 형성하기 위한 목적으로 광물 섬유를 사이징하기 위한 상기 수지의 사용, 및 이와 같이 얻어진 제품이다.

**과제의 해결 수단**

- [0023] 광물 섬유용 사이징 조성물에 사용하기 위한 본 발명에 따른 액체 수지는 본질적으로 페놀-포름알데히드(P-F) 및 페놀-포름알데히드-글리신(P-F-G) 축합물을 포함한다. 액체 수지는 액체의 총중량으로서 최대 0.5%, 바람직하게는 최대 0.3%, 및 유익하게는 최대 0.1%의 유리 포름알데히드 함량을 갖는다.
- [0024] 수지의 유리 페놀 함량은 액체의 총중량으로서 0.5% 이하, 바람직하게는 0.3% 이하, 유익하게는 0.1% 이하이다.
- [0025] 수지는 20℃에서 측정되었을 때 4 내지 11 사이, 바람직하게는 6.5 내지 9.0 사이, 유익하게는 7.5 내지 8.3 사이에서 변하는 pH 값을 갖는다.
- [0026] 수지는 20℃에서 측정되었을 때 적어도 1000% 및 바람직하게는 적어도 2000%의 물에 대한 희석성을 갖는다.
- [0027] 또한, 수지는 온도의 영향하에서 그 분해 능력이 있는 것으로 알려진 요소-포름알데히드(U-F) 축합물이 존재하지 않기 때문에 열 안정성을 갖는다. 한편, P-F-G 축합물은 진술한 조건하에서 안정적이며, 특히 최종 절연 제품의 노화 동안에 예를 들면, 포름알데히드를 적게 발생시킨다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 페놀과 포름알데히드의 축합 반응 이후에, 한편으로는 유리 페놀과 유리 포름알데히드 및 다른 한편으로는 P-F 축합물과 글리신을 축합하는 것을 포함하는 반응이 이어진다.
- [0029] 진술한 수지를 얻기 위해, 본 발명은 P-F 축합물을 형성하기 위해 1 초과수의 포름알데히드/페놀 몰비(molar ratio)로 염기성 촉매의 존재하에 페놀과 포름알데히드를 반응시키는 단계 및 이어서 마니히 반응에 따라 유리 포름알데히드, 유리 페놀, 및 P-F 축합물과 반응하는 글리신을 상기 반응 혼합물에 도입하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0030] 바람직하게는, 페놀과 포름알데히드는 2 내지 4 사이에서 변하는, 바람직하게는 3 이하, 및 보다 바람직하게는 2.50 내지 2.65 사이에서 변하는 포름알데히드/페놀의 몰비로 93% 이상의 페놀 전환율이 될 때까지 반응이 이루어진다. 이 축합 단계에서, 수지는 1000% 초과수의 물에 대한 희석성을 갖는다.
- [0031] "페놀 전환율"이라는 용어는 개시 페놀에 대해 포름알데히드와의 축합 반응에 관여한 페놀의 백분율을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 바람직하게는, 페놀의 전환율은 95% 이상 및 유익하게는 97% 이상이다.
- [0032] 본 발명에 따르면, 페놀과 포름알데히드의 원치않는(때 이른) 반응 (발열 반응)을 회피하기 위해 글리신은 반응 매체에 점진적으로 도입되며, 글리신의 첨가시의 온도는 글리신의 축합 지속 시간 전체에 걸쳐 일정하게 유지되

는 한편, 수지의 물에 대한 회석성은 적어도 1000%로 유지되게 된다.

- [0033] 글리신의 도입은 60℃ 내지 75℃ 사이에서 변할 수 있는, 바람직하게는 60℃ 정도인 온도에서 행해진다.
- [0034] 전술한 온도로 유지함으로써, 특히 글리신은 사실상 반응 매체에 존재하는 포름알데히드 전체와 반응할 수 있게 되며, 그에 따라 최종 수지 내의 유리 포름알데히드의 함량을 액체의 총중량의 최대 0.5%, 바람직하게는 최대 0.3%, 및 유익하게는 최대 0.1%까지 낮출 수 있게 된다.
- [0035] 또한, 전술한 온도로 유지함으로써, 특히 수지가 3 미만의 포름알데히드/페놀의 몰비로 얻어질 때 수지 내의 유리 페놀의 함량을 낮출 수 있게 된다.
- [0036] 수지는 다음의 3 단계를 포함하는 온도 사이클에 따라 조제된다: 가열 단계, 온도 유지 단계, 및 냉각 단계.
- [0037] 제 1 단계에서, 포름알데히드와 페놀이 염기성 촉매의 존재하에 혼합되며, 이러한 혼합물은 60℃ 내지 75℃ 사이에서 변하는 온도, 바람직하게는 약 70℃의 온도로 서서히 가열된다. 포름알데히드/페놀의 몰비는 1 보다 크며, 바람직하게는 2 내지 4 사이에서 변하며, 유익하게는 3 이하이며, 보다 바람직하게는 2.50 내지 2.65 사이에서 변한다.
- [0038] 촉매는 당해 업자에게 알려진 촉매, 예를 들면 트리에틸아민, 라임(CaO) 및 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 또는 수산화바륨과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속(earth-metal) 수산화물로부터 선택될 수 있다. 수산화나트륨이 선호된다.
- [0039] 촉매의 양은 개시 페놀의 중량에 대해 2 내지 15 중량% 사이, 바람직하게는 5 내지 9 중량% 사이, 및 유익하게는 6 내지 8 중량% 사이에서 변한다.
- [0040] 제 2 단계에서, 제 1 단계의 종료시의 반응 혼합물의 온도는 P-F 축합물이 얻어질 때까지 전술한 범위 내에서 유지된다. 바람직하게는, 페놀 전환율이 적어도 93%가 될 때까지 온도가 유지되는데, 이는 높은 비율의 P-F 축합물을 보장할 수 있게 한다. 이미 언급한 바와 같이, 페놀 전환율은 바람직하게는 적어도 95% 및 유익하게는 적어도 97%이다.
- [0041] 원하는 페놀 전환율에 도달하면, P-F-G 축합물을 형성하기 위해 잔여 포름알데히드와 잔여 페놀 및 P-F 축합물과 반응하도록 글리신이 반응 혼합물에 도입된다.
- [0042] 글리신의 첨가는 점진적으로 이루어지며, 예를 들면 분(分)당 글리신 총량의 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 및 유익하게는 2.8 내지 4 중량%의 유량으로 행해질 수 있다.
- [0043] 사용된 글리신의 양은 개시 페놀의 몰당 글리신의 0.1 내지 0.5 몰, 바람직하게는 0.2 내지 0.3 몰이다.
- [0044] 바람직하게는, 글리신은 60℃ 내지 65℃ 사이에서 변하는 온도에서 첨가될 수 있다.
- [0045] 글리신의 첨가 후에, 보다 더 진행된 단계까지 잔여 포름알데히드와 잔여 페놀 및 P-F 축합물과 글리신의 축합 반응을 지속시키고 유리 포름알데히드와 유리 페놀의 양을 더 낮추기 위해 온도는 추가로 10 내지 180분 동안, 바람직하게는 적어도 30분 동안, 및 유익하게는 60 내지 120분 동안 일정하게 유지되며, 20℃에서 측정된 수지의 물에 대한 회석성은 적어도 1000%로 유지되어야 한다.
- [0046] 제 3 단계에서, 반응 혼합물은 바람직하게는 약 30 내지 40분 동안의 시간에 걸쳐서 서서히 약 20 내지 25℃의 온도로 냉각된다.
- [0047] 이렇게 얻어진 액체 수지의 pH는 중성에 가까운데, 즉 앞에서 이미 언급한 바와 같이 4 내지 11 사이, 바람직하게는 6.5 내지 9 사이, 및 유익하게는 7.5 내지 8.3 사이에서 변한다. 이러한 pH의 달성은 페놀-포름알데히드-글리신 축합물 내의 글리신 잔기(glycine residues)에 동반된 카르복실기(carboxyl group)의 존재로부터 이루어진다. 따라서 pH를 조절하기 위해 산, 특히 술폰산에 의한 수지의 처리 단계가 회피된다.
- [0048] 본 발명은 또한 광물 섬유, 특히 유리 또는 암면 섬유에 적용될 수 있는 사이징 조성물 및 이렇게 사이징된 섬유로부터 얻어진 절연 제품에 관한 것이다.
- [0049] 사이징 조성물은 본 발명에 따른 페놀 수지와, 적어도 하나의 히드록시 또는 아민 작용기를 포함하는 적어도 하나의 화합물, 및 사이징 첨가제를 포함하는 수성 조성물이다.
- [0050] 전술한 화합물은 가교 결합체(가교제)로 기능한다: 섬유의 접합점에서 중합체 망상구조(polymer network)의 조밀화에 기여하는 공유결합(covalent bond)을 형성하기 위해 페놀-포름알데히드-글리신 축합물에 동반된 글리신

잔기의 카르복실 작용기와 반응할 수 있다.

- [0051] 바람직하게는, 전술한 화합물은 적어도 2개의 히드록시 및/또는 아민 작용기를 포함한다.
- [0052] 전술한 선호되는 화합물은 당류(saccharides), 유익하게는 최대 10개의 단당 단위(monosaccharide unit)을 포함하는 올리고당, 및 보다 바람직하게는 단당류 및 1차 또는 2차 아민으로부터 선택된다. 바람직하게는, 글루코스(포도당), 요소, 또는 글루코스와 요소의 혼합물이 선택된다.
- [0053] 사이징 조성물 내에 적어도 하나의 히드록시 또는 아민 작용기를 포함하는 화합물의 양은 건조 중량을 기준으로 계산하여 수지와 상기 화합물의 100 중량부당 1 내지 40 중량부 사이, 바람직하게는 10 내지 30 중량부 사이에서 변한다.
- [0054] 본 발명에 따른 수지는 0.5% 미만의 매우 낮은 유리 포름알데히드 함량을 가지므로, 잠재적인 예비겔화(pregelling) 문제를 방지하기 위해 사이징 조성물의 겔 타임(gel time)을 제어하는 것이 바람직한 경우가 아니라면, 사이징 조성물 내에 포름알데히드를 포획할 수 있게 하는 작용제(agent)로서 요소를 첨가할 필요가 없다.
- [0055] 요소의 양은 건조 중량을 기준으로 계산하여 수지와, 폴리올(polyol) 및 요소의 100 중량부당 최대 25 중량부이며, 바람직하게는 10 중량부를 초과하지 않는다.
- [0056] 일반적으로, 본 발명에 따른 사이징 조성물은 적절한 경우에 건조 중량을 기준으로 계산하여 수지와, 폴리올 및 요소의 100 중량부당 아래의 첨가제를 추가로 포함한다:
- [0057] - 0 내지 5 중량부의 암모늄 설페이트(황산암모늄) 및/또는 암모늄 설페이트(설페익산암모늄), 일반적으로 3 중량부 미만,
- [0058] - 0 내지 2 중량부의 실란, 특히 아미노실란,
- [0059] - 0 내지 20 중량부의 오일, 일반적으로 6 내지 15 중량부.
- [0060] 첨가제의 역할은 알려져 있으며 간략하게 재언급하면 다음과 같다: 암모늄 설페이트(황산암모늄)와 암모늄 설페이트(설페익산암모늄)는 섬유의 위로 사이징 조성물의 분무 후에 (고온 상태의 오픈 내에서) 중축합 촉매로서 기능하고; 실란은 섬유와 수지 사이의 결합제이며 또한 노화 방지제(antiaging agent)로 기능하며; 오일은 분진 방지 및 소수성 작용제이다.
- [0061] 바람직하게는 분무(spraying)인, 목표로 하는 도포(적용) 방법에 따라 매개변수들을 조절하기 위해 사이징 조성물에 물이 첨가될 수 있다.
- [0062] 이하의 예는 본 발명을 제한함이 없이 예시할 수 있게 한다.

**발명의 효과**

- [0063] 본 발명에 따르면, 낮은 함량의 유리 포름알데히드 및 유리 페놀을 유지하며, 우수한 안정성을 갖는 페놀 수지를 제공하고, 바람직하지 않은 배출물을 적게 발생시키는 등의 효과를 갖는다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0064] 본 예에서는 다음의 분석 방법이 사용된다:
- [0065] - 수지 내의 유리 페놀의 양은 모세관 컬럼(고정 상태: REZTK가 판매되는 Stabilwax<sup>®</sup>), 유동 분할기를 갖는 인젝터("분할 인젝터(split injector)"), 불꽃 이온화 검출기(FID: flame ionization detector) 및 데이터 획득 시스템(Agilent가 판매하는 Chemstation)을 채택한 가스 크로마토그래피(gas chromatography)로 측정되고,
- [0066] - 수지 내의 유리 포름알데히드의 양은 아세트산암모늄 및 아세틸아세톤 용액을 사용하여 비색법(colorimetry)으로 측정되며 (LCK 325 방법, 에디션 94/07, Dr. Lange; CADAS 100 분광 광도계(spectrophotometer)),
- [0067] - 두께 복원은 1/8의 압축율(명목(공칭) 두께 대 압축하의 두께의 비율로 정의됨)로 절연 제품을 압축하고 난 후에 측정된다. 두께 복원은 %로 표현되는 공칭 두께에 대해 측정된 두께의 비율이며; 이는 제품의 양호한 치수 거동(dimensional behavior)을 평가할 수 있게 하며,
- [0068] - 절연 제품의 인장 강도는 스탬핑에 의한 샘플 절취부에 대해 ASTM C 686-71T 표준에 따라 측정된다. 샘플은 122mm의 길이 122, 46mm의 폭, 38mm의 절취부의 외부 모서리의 곡률 반경, 및 12.5mm의 절취부의 내부 모서리의



곡률 반경을 갖는 토러스(torus) 형상을 갖는다.

- [0069] 샘플은 시험기의 2개의 원통형 맨드릴 사이에 위치되며, 2개의 원통형 맨드릴 중 하나는 가동(可動)형이며 일정 속도로 움직인다. 샘플의 과단력 F(단위 N)이 측정되고, 인장 강도가 N/g으로 표현되는 과단력(F) 대 샘플의 무게의 비(匕)로 계산된다.
- [0070] 인장 강도는 제조 후(TS man.) 및 105℃의 온도 및 100%의 상대습도에서 15분 동안 오토클레이브(autoclave) 내에서의 가속 노화의 후(TS 15)에 측정되고,
- [0071] - 절연 제품의 제조 중에 발생된 가스 배출물에 존재하는 화합물은 다음과 같이 평가된다: 배출물이 수집되어 각각 100 ml의 탈염수를 포함하는 직렬로 배치된 6개의 버블러(bubbler) 안으로 분(分)당 4 l의 유량으로 60분 동안 주입된다. 이들 버블러로부터의 물이 합쳐져서 다음과 같은 화합물의 함량(mg/Sm<sup>2</sup>으로 표현됨)이 측정된다:
- [0072] · 고성능 액체 크로마토그래피(양이온 교환 컬럼(Dionex가 판매하는 IonPack<sup>®</sup> CS17 참조); 용리제(eluant); 메탄설폰산; 전도도 측정 검출기)에 의한 암모니아,
- [0073] · 수지에 대해 이미 언급된 조건 하에서의 유리 포름알데히드,
- [0074] · 충전탑(packed column)(고정 단계: Interchim이 판매하는 Tenax<sup>®</sup>-GC)과 불꽃 이온화 검출기(FID)를 이용한 가스 크로마토그래피에 의한 유리 페놀,
- [0075] · 4-니트로아닐린 용액(LCK 35 방법, 에디션 93/10, Dr. Lange: CADAS 100 분광 광도계)을 사용한 비색법에 의한 페놀 총량,
- [0076] · 표준 FR EN 1484의 조건 하의 유기 화합물 총량(TOC).

[0077] **예 1**

- [0078] 318.5g의 페놀(순도 99%; 3.35 물), 261.9g의 파라포름알데히드(순도 96%; 8.37 물), 및 296.8g의 물이 상부에 축합기(condenser)가 설치되고 교반 시스템이 구비된 2 l 반응기 안으로 도입되며, 이 혼합물은 교반과 함께 45℃로 가열된다. 포름알데히드/페놀의 몰비는 2.5이다.
- [0079] 50%의 수용액(즉, 페놀에 대해 7 중량%)으로서 47.4g의 수산화나트륨이 30분 동안에 걸쳐 일정한 유량으로 첨가되며, 그리고 나서 30분 동안에 걸쳐 온도가 서서히 70℃로 상승되고는 이 온도가 120분 동안 유지된다(페놀의 전환율이 적어도 93%가 되도록).
- [0080] 이후에, 30분 동안에 걸쳐 온도는 60℃로 낮춰지며, 동시에 75g의 글리신(순도 98%; 0.98 물)이 반응 혼합물에 일정한 유량으로 도입된다. 90분 동안 온도는 60℃로 유지되며 그리고 나서 이 혼합물은 약 40분 동안에 걸쳐 20℃로 냉각된다.

[0081] 이렇게 얻어진 액체 수지는 투명하며, 55%의 고체 함량, 7.4의 pH, 및 20℃에서 2000% 초과 물에 대한 희석성을 갖는다.

[0082] 수지는 0.1% 미만의 유리 포름알데히드 함량을 가지며 0.25%의 유리 페놀 함량을 갖는데, 이러한 함량은 액체의 총중량으로 표현된다.

[0083] **예 2**

- [0084] 282.3g의 페놀(순도 99.7%; 3.99 물), 244.9g의 파라포름알데히드(순도 96%; 7.83 물), 및 277.6g의 물이 상부에 축합기가 설치되고 교반 시스템이 구비된 2 l 반응기 안으로 도입되며, 이 혼합물은 교반과 함께 45℃로 가열된다. 포름알데히드/페놀의 몰비는 2.61이다.
- [0085] 50%의 수용액(즉, 페놀에 대해 7 중량%)으로서 39.5g의 수산화나트륨이 30분 동안에 걸쳐 일정한 유량으로 첨가되며, 그리고 나서 30분 동안에 걸쳐 온도가 서서히 70℃로 상승되고는, 이 온도가 120분 동안 유지된다(페놀의 전환율이 적어도 93%이 되도록).
- [0086] 이후에, 30분 동안에 걸쳐 온도는 60℃로 낮춰지며, 동시에 66.52g의 글리신(순도 99%; 0.88 물)이 반응 혼합물에 일정한 유량으로 도입된다. 180분 동안 60℃로 온도가 유지되며 그리고 나서 이 혼합물은 약 30분 동안에 걸쳐 20℃로 냉각된다.

- [0087] 이렇게 얻어진 액체 수지는 투명하며, 54.8%의 고체 함량, 7.4의 pH, 및 20℃에서 2000% 초과 물에 대한 희석성을 갖는다.
- [0088] 수지는 0.3% 미만의 유리 포름알데히드 함량을 가지며 0.04%의 유리 페놀 함량을 갖는다.
- [0089] 수지는 20℃에서 적어도 6주의 보관 동안에 2000% 초과 물에 대한 희석성을 유지한다.
- [0090] **예 3 (비교예)**
- [0091] 이 절차는 글리신이 아스파르트 산(117g; 0.88 몰)으로 대체된 변경 상태로, 예 2의 조건 하에서 행해진다.
- [0092] 이렇게 얻어진 액체 수지는 혼탁하며 빠르게 침전물을 퇴적시킨다: 수지의 전체 체적의 약 5%를 나타내는 백색 침전물(white precipitate)과 연노랑 상청액(light yellow supernatant)이 형성된다.
- [0093] 상청액은 4.1의 pH, 20℃에서 300%의 물에 대한 희석성, 1.6% 미만의 유리 포름알데히드 함량, 및 0.64%의 유리 페놀 함량을 갖는다.
- [0094] **예 4 (비교예)**
- [0095] 페놀 수지의 조제는 WO 2008/043960 A1에 따른 아민에 의해 변경되었다.
- [0096] 378g의 페놀(4 몰)과 45%의 수용액(10 몰)으로서 666.7g의 포름알데히드가 예 1의 반응기 안으로 도입되며, 이 혼합물은 교반과 함께 45℃로 가열된다. 포름알데히드/페놀의 몰비는 2.5이다.
- [0097] 50%의 수용액(즉, 페놀에 대해 7 중량%)으로서 52.9g의 수산화나트륨이 30분 동안에 걸쳐 일정한 유량으로 첨가되고, 그리고 나서 30분 동안에 걸쳐 온도가 서서히 70℃로 상승되며, 이 온도는 93%의 페놀 전환율을 달성하도록 80분 동안 유지된다.
- [0098] 이후에, 30분 동안에 걸쳐 온도는 60℃로 낮춰지며, 동시에 68.4g의 모노에탄올아민(1.11 몰)이 반응 혼합물에 일정한 유량으로 도입된다. 15분 동안 60℃로 온도가 유지되며 그리고 나서 이 혼합물은 약 30분 동안에 걸쳐 25℃로 냉각된다. pH가 4.7이 될 때까지 15%의 용액으로서 술폴산이 60분 동안에 걸쳐 첨가되며, 이어서 200g의 요소가 첨가된다.
- [0099] 이렇게 얻어진 수지는 58%의 고체 함량, 20℃에서 2000% 초과 물에 대한 희석성, 0.1% 미만의 유리 포름알데히드 함량, 및 0.3%의 유리 페놀 함량을 갖는데, 이들 마지막 두 함량은 액체의 총중량으로 표현된다.
- [0100] **예 5 (비교예)**
- [0101] 283.5g의 페놀(3 몰)과 45%의 수용액(9.6 몰)으로서 640g의 포름알데히드가 예 1의 반응기 안으로 도입되며, 이 혼합물은 교반과 함께 45℃로 가열된다. 포름알데히드/페놀의 몰비는 3.2이다.
- [0102] 50%의 수용액(즉, 페놀에 대해 6 중량%)으로서 34g의 수산화나트륨이 30분 동안에 걸쳐 일정한 유량으로 첨가되고, 그리고 나서 30분 동안에 걸쳐 온도가 서서히 70℃로 상승되며, 이 온도는 105분 동안 유지된다.
- [0103] 혼합물의 온도는 35분 동안에 걸쳐 35℃로 낮춰지며, pH가 7.3이 될 때까지 술폴산이 첨가된다.
- [0104] 수지는 48.5%의 고체 함량, 20℃에서 2000% 초과 물에 대한 희석성, 5.3%의 포름알데히드 함량, 및 0.41%의 유리 페놀 함량을 갖는데, 이들 마지막 두 함량은 액체의 총중량으로 표현된다. 수지는 14℃에서 30일 동안의 보관 후에 20℃에서 1000% 초과 물에 대한 희석성을 갖는다.
- [0105] **예 6 내지 예 9**
- [0106] 방음 및/또는 단열 제품의 제조.
- [0107] a) 사이징 조성물의 조제
- [0108] 다음의 사이징 조성물을 조제하는데 예 1, 2, 4, 및 5의 수지가 사용된다((고체 함량) 중량부로서):
- [0109] · (본 발명에 따른) 예 6
- [0110]     - 80 중량부의 예 1의 수지
- [0111]     - 10 중량부의 요소
- [0112]     - 10 중량부의 글루코스

- [0113]           - 9.5 중량부의 오일(Mulrex<sup>®</sup>)
- [0114]           - 1 중량부의 암모늄 설페이트
- [0115]           - 1 중량부의 실란(감마-아미노프로필트리에톡시실란)
- [0116]       · (본 발명에 따른) 예 7
- [0117]           - 80 중량부의 예 2의 수지
- [0118]           - 10 중량부의 요소
- [0119]           - 10 중량부의 글루코스
- [0120]           - 9.5 중량부의 오일(Mulrex<sup>®</sup>)
- [0121]           - 1 중량부의 암모늄 설페이트
- [0122]           - 1 중량부의 실란(감마-아미노프로필트리에톡시실란)
- [0123]       · 예 8 (비교예)
- [0124]           - 100 중량부의 예 4의 수지
- [0125]           - 9.5 중량부의 오일(Mulrex<sup>®</sup>)
- [0126]           - 3 중량부의 암모늄 설페이트
- [0127]           - 0.5 중량부의 실란(감마-아미노프로필트리에톡시실란)
- [0128]       · 예 9 (비교예)
- [0129]           - 70 중량부의 예 5의 수지
- [0130]           - 30 중량부의 요소
- [0131]           - 9.5 중량부의 오일(Mulrex<sup>®</sup>)
- [0132]           - 3 중량부의 암모늄 설페이트
- [0133]           - 0.5 중량부의 실란(감마-아미노프로필트리에톡시실란)
- [0134]           - 20 중량%의 수성 암모니아 용액의 6 중량부.
- [0135]       b) 절연 제품의 제조
- [0136]       내부 원심분리에 의해 작동하는 파일럿 플랜트(pilot plant)에서 글래스 울(glass wool)이 제조되고, 예 6, 7, 8, 또는 9에 따른 사이징 조성물이 섬유에 대해 4.7%의 사이징 조성물의 건조 중량의 비율로 섬유화 장치를 빠져나가는 유리 섬유의 위로 분무된다. 사이징된 섬유는 컨베이어 벨트 상에 모아지며, 이곳에서 섬유는 글래스 울 매트(glass wool mat)를 형성하고는 이어서 제품의 중심부에서 최소 200℃의 온도를 얻을 수 있도록 오븐 내에서 열처리를 거치게 된다.
- [0137]       최종 절연 제품은 80mm의 공칭(명목) 두께와 10.6kg/m<sup>3</sup>의 공칭 밀도를 갖는다.
- [0138]       예 6과 예 8의 두께 복원 및 인장 강도의 값이 표 1에 요약되어 있다.

표 1

[0139]

	예 6	예 8 (비교예)
두께 복원(%)		
- 1 시간	150	145
- 24 시간	140	140
- 12일	140	140
- 30일	135	130
인장 강도 (N/g)		
- TS man.	2.9	2.2
- TS 15	2.7	2.1

[0140]

본 발명에 따른 예 6의 제품은 예 8의 수지와 대등한 두께 복원 값을 가지며 인장 강도는 더 우수하다.

[0141]

섬유를 수용하는 챔버("성형 챔버") 내에서 및 오븐 내에서의 예 7 내지 예 9의 제품의 제조 중에 발생한 배출물의 측정치가 다음의 표 2에 요약되어 있다.

표 2

[0142]

	예 7	예 8 (비교예)	예 9 (비교예)
암모니아 (mg/Sm <sup>3</sup> )	5.8	19.3	31.6
포름알데히드 (mg/Sm <sup>3</sup> )	1.1	0.3	4.4
유리 페놀 (mg/Sm <sup>3</sup> )	0.05	3.1	3.1
페놀 총량 (mg/Sm <sup>3</sup> )	1.5	7.9	10.2
TOC (mg/Sm <sup>3</sup> )	9.3	15.6	24.2

[0143]

상기 표에 나타난 이들 다양한 제품의 배출 양은 절연 제품의 산업용 제조 라인 상의 실제 배출물을 반영하지는 않으나, 테스트된 사이징 조성물의 거동을 비교하기 위해 고찰되어야 한다.

[0144]

본 발명에 따른 절연 제품은 비교예 8 및 비교예 9보다 더 적은 양의 암모니아, 유리 페놀 또는 페놀 총량, 및 유기 화합물 총량(TOC)을 배출한다. 배출된 포름알데히드의 양은 종래의 페놀-포름알데히드 수지(예 9)에 의한 것보다는 더 낮으나, 예 8에 따른 매우 낮은 함량의 포름알데히드를 갖는 수지보다는 조금 높게 유지된다.