



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0018757
(43) 공개일자 2024년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08G 59/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0096463
(22) 출원일자 2022년08월03일
심사청구일자 2022년08월03일

(71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
송정일
경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22 (성주동, 프리빌리지 2차)
카보 마우레리오 주니어
경상남도 창원시 의창구 창원대로 20 (퇴촌동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종선, 이형석

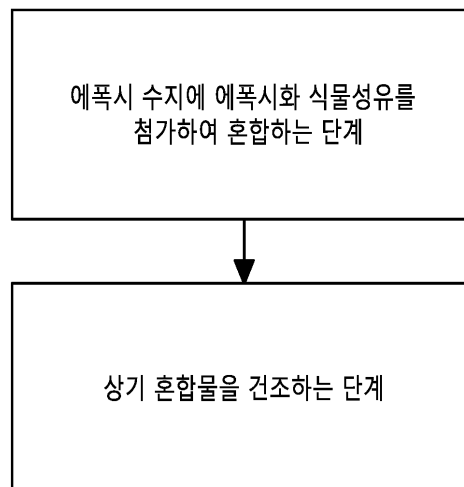
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 친환경 열경화성 수지용 첨가제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 에폭시 수지; 및 에폭시화 식물성유;를 포함하고, 열경화성 수지 조성물에 첨가되어 난연성을 부여하는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제는 열경화성 수지 조성물에 첨가되어 난연성을 부여할 수 있고, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법은 식물성유를 포함함으로써, 유해물질의 배출 및 탄소 배출의 저감에 기여할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 91/00 (2019.08)

(72) 발명자

무추코타 나렌드라 프라바카

경상남도 창원시 의창구 퇴촌로25번길 13-8, B105호 (사림동)

이동우

경상남도 창원시 성산구 비읍로 191 (성산반도유보라아이비파크)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345347088
과제번호	2018R1A6A1A03024509
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	신소재 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2027.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711167872
과제번호	2021R1A2B5B03002355
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	자가회복 특성을 지닌 친환경 바이오 자가회복 복합재료 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지; 및 에폭시화 식물성유;를 포함하고,
열경화성 수지 조성물에 첨가되어 난연성을 부여하는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 에폭시 수지는 비스페놀 A(Bisphenol A) 에폭시 수지, 비스페놀 F(Bisphenol F) 에폭시 수지, 노볼락(Novolac) 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 이절환형 에폭시 수지, 다관능형 에폭시 수지 및 사이클로알리파틱(Cycloaliphatic) 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인, 친환경 열경화성 수지용 첨가제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 에폭시화 식물성유는 에폭시화 대두유, 에폭시화 해바라기유, 에폭시화 아마인유, 에폭시화 옥수수유, 에폭시화 고무종자유, 에폭시화 님(neem) 오일 및 에폭시화 미(mee) 오일, 에폭시화 피마자유, 에폭시화 유채씨유, 에폭시화 올리브유, 에폭시화 코코넛유, 에폭시화 팜유, 에폭시화 홍화유, 에폭시화 세사미유로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인, 친환경 열경화성 수지용 첨가제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 에폭시 수지는 친환경 열경화성 수지용 첨가제 100 중량%에 대하여 10 내지 90 중량%의 범위로 포함되는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 에폭시화 식물성유는 친환경 열경화성 수지용 첨가제 100 중량%에 대하여 1 내지 60 중량%의 범위로 포함되는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 첨가제는 경화제를 더 포함하는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 경화제는 에스테르계, 설파이드계, 페놀계, 티올계, 시아네이트계 및 산 무수물계로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인, 친환경 열경화성 수지용 첨가제.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 첨가제는 열경화성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 5 내지 50 중량%로 포함되는, 친환경 열경화성 수지용

첨가제.

청구항 9

에폭시 수지에 에폭시화 식물성유를 첨가하여 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 경화하는 단계;를 포함하는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 경화는 80 내지 200 ℃에서 수행되는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친환경 열경화성 수지용 첨가제 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 열경화성 수지에 첨가됨에 따라 난연성을 부여하는 것을 특징으로 하는 첨가제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 들어 섬유강화 수지 소재들에 대한 난연화의 요구가 급속히 증대됨에 따라, 수지 산업에서 난연화에 대한 많은 연구가 진행되고 있는 추세이다. 이들 수지를 난연화하는 가장 보편적으로 사용되는 방법은 고분자 수지에 할로젠계 화합물과 안티몬계 화합물을 함께 적용하여 난연 물성을 부여하는 것이다. 할로젠계 화합물로는 폴리브롬화비페닐, 폴리브롬화디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀A 등이 주로 이용되고 있다. 또한 안티몬계 화합물로는 삼산화 안티몬과 오산화 안티몬이 주로 사용된다.

[0003] 그러나 할로젠과 안티몬 화합물을 기반으로 하는 난연성 부여 방법은 우수한 난연성과 물성저하도 거의 발생하지 않는 장점이 있으나, 가공 시 발생하는 할로젠화 수소 가스로 인체에 치명적인 영향을 미칠 가능성이 높다. 특히 할로젠계 난연제의 주를 이루는 폴리브롬화디페닐에테르는 연소시에 다이옥신이나 퓨란과 같은 매우 유독한 가스를 발생할 가능성이 높기 때문에, 이러한 할로젠계 화합물을 적용하지 않는 난연화 방법에 관심이 모아지고 있다.

[0004] 또한, 기존의 열경화성 수지는 제조과정에서 탄소를 다량으로 배출하는 문제점이 있었다. 상기 열경화성 수지와 같은 고분자 복합재료를 제조함에 있어서, 지속 가능성에 위해서는 고효율적이고 안전함과 동시에 저독성 공정을 포함해야 할 필요성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 열경화성 수지 제조에 있어서, 열경화성 수지에 난연성을 부여함과 동시에 유해물질의 배출 및 탄소 배출의 저감에 도움을 주는, 열경화성 수지용 첨가제 및 이의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 에폭시 수지; 및 에폭시화 식물성유;를 포함하고, 열경화성 수지 조성물에 첨가되어 난연성을 부여하는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제에 대하여 개시한다.

[0007] 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A(Bisphenol A) 에폭시 수지, 비스페놀 F(Bisphenol F) 에폭시 수지, 노볼락(Novolac) 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 이절환형 에폭시 수지, 다관능형 에폭시 수지 및 사이클로알리파틱(Cycloaliphatic) 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0008] 상기 에폭시화 식물성유는 에폭시화 대두유, 에폭시화 해바라기유, 에폭시화 아마인유, 에폭시화 옥수수유, 에폭시화 고무종자유, 에폭시화 님(neem) 오일 및 에폭시화 미(mee) 오일, 에폭시화 피마자유, 에폭시화 유채씨유, 에폭시화 올리브유, 에폭시화 코코넛유, 에폭시화 팜유, 에폭시화 홍화유, 에폭시화 세사미유로 이루

어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0009] 상기 에폭시 수지는 친환경 열경화성 수지용 첨가제 100 중량%에 대하여 10 내지 90 중량%의 범위로 포함될 수 있다.
- [0010] 상기 에폭시화 식물성유는 친환경 열경화성 수지용 첨가제 100 중량%에 대하여 1 내지 60 중량%의 범위로 포함될 수 있다.
- [0011] 상기 친환경 열경화성 수지용 첨가제는 경화제를 더 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 경화제는 에스테르계, 실파이드계, 페놀계, 티올계, 시아네이트계 및 산 무수물계로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0013] 상기 첨가제는 열경화성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 5 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.
- [0014] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 에폭시 수지에 에폭시화 식물성유를 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 경화하는 단계;를 포함하는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법에 대하여 개시한다.
- [0015] 상기 경화는 80 내지 200 ℃에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제는 열경화성 수지 조성물에 첨가되어 난연성을 부여할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제 및 이의 제조방법은 식물성유를 포함함으로써, 유해물질의 배출 및 탄소 배출의 저감에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법의 각 단계를 나타내는 순서도이다
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 TGA 그래프이다. 구체적으로, 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1 내지 3을 (a)는 0 내지 700 ℃의 온도범위에서 질량 분석을 수행한 결과를 나타내며, (b)는 100 내지 400 ℃, (c)는 400 내지 700 ℃ 범위를 (a)에서 확대한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 최대 열방출율을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 SEM 사진이다. 구체적으로 (a)는 비교제조예 1, (b)는 제조예 1, (c)는 제조예 2를 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 굴곡탄성률(flexural modulus)을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 충격 에너지를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원

명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

- [0022] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에게까지 미친다.
- [0023] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0024] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 하기와 같은 발명을 안출하기에 이르렀다. 본 명세서는, 에폭시 수지; 및 에폭시화 식물성유;를 포함하고, 열경화성 수지 조성물에 첨가되어 난연성을 부여하는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제에 대하여 개시한다.
- [0025] 상기 열경화성 수지는 일반적으로 상온에서는 단단하지만 열을 가하면 일단 물러졌다가 시간이 흐를수록 단단해지는 성질을 가진 플라스틱(수지)를 말한다. 처리 전에는 비교적 분자량이 작은 재료가 가열에 의해 화학 반응을 일으켜 분자가 입체적으로 연결되어 경화하는 것으로서, 화학 반응을 돕기 위하여 촉매나 경화제를 사용할 수 있다. 열경화성 수지의 예로는 페놀수지, 유리아수지, 에폭시수지, 폴리우레탄수지, 비닐에스테르수지 등이 있다.
- [0026] 본 발명은 이러한 열경화성 수지 조성물에 첨가되는 첨가제에 관한 것으로서, 에폭시 수지; 및 에폭시화 식물성유;를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 열경화성 수지 조성물에 난연성을 부여할 수 있다.
- [0027] 상기 에폭시 수지란, 둘 이상의 에폭사이드 작용기를 말단으로 가지는 고분자를 일컬으며, 아민이나 카복실산 무수물을 한 분자 내에 다량 포함하는 경화제와 혼합하면 빠르게 가교 반응이 발생하여 단단한 열경화성 물질로 변화된다.
- [0028] 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A(Bisphenol A) 에폭시 수지, 비스페놀 F(Bisphenol F) 에폭시 수지, 노볼락(Novolac) 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 이절환형 에폭시 수지, 다관능형 에폭시 수지 및 사이클로알리파틱(Cycloaliphatic) 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 에폭시화 식물성유는 식물성유에 포함된 불포화 글리세라이드 성분을 산 및 과산화물과 접촉시킴으로써 에폭시화한 것일 수 있다.
- [0030] 식물성유를 에폭시화하는데 적합한 산은 카복실산일 수 있다. 상기 카복실산은 포름산, 아세트산, 퍼옥시카복실산, 퍼포름산 및 퍼아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 촉매로서, 무기 산 및 이종 산 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 것이 산의 존재 하에 임의로 사용될 수 있다. 상기 무기 산은 예로 황산일 수 있고, 상기 이종 산 수지는 예로 앰버라이트(Amberlite)TM IR 120H 일 수 있다.
- [0031] 식물성유를 에폭시화하는데 적합한 과산화물은 과산화수소, 알킬히드로퍼옥사이드 및 3급 히드로퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 식물성유를 에폭시화 하기 위한 산으로서 아세트산, 촉매로서 황산 및 과산화물로서 과산화수소를 사용하였다. 이와 관련된 상세한 내용은 {실시예 및 평가}에서 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0033] 상기 에폭시화 식물성유는 에폭시화 대두유, 에폭시화 해바라기유, 에폭시화 아마인유, 에폭시화 옥수수유, 에폭시화 고무종자유, 에폭시화 님(neem) 오일 및 에폭시화 미(mee) 오일, 에폭시화 피마자유, 에폭시화 유채씨유, 에폭시화 올리브유, 에폭시화 코코넛유, 에폭시화 팜유, 에폭시화 홍화유, 에폭시화 세사미유로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 에폭시화를 위한 불포화 글리세라이드 성분을 포함하고 있는, 식물 유래 오일(oil)이면 그 어떠한 것이어도 무방하다.
- [0034] 상기 에폭시 수지는 친환경 열경화성 수지용 첨가제 100 중량%에 대하여 10 내지 90 중량%의 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 에폭시 수지가 10 중량% 미만으로 포함되는 경우, 상기 에폭시화 식물성유와 가교결합을 이루기 위한 양이 충분하지 않아 난연성을 부여하는 효과가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 반면에, 90 중량%를 초과하여 포함되는 경우, 이후 첨가되는 에폭시화 식물성유의 중량%가 감소하게 되어, 역시 가교결합이 충분하게 이루어지지 않아 난연성을 부여하는 효과가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제는 에폭시 수지를 10 내지 90 중량%로 포함함에 따라, 상기 에폭시화 식물성유와 가교결

합 하여, 이후 열경화성 수지에 첨가되었을 때 난연성을 부여할 수 있다.

- [0035] 상기 에폭시화 식물성유는 친환경 열경화성 수지용 첨가제 100 중량%에 대하여 1 내지 60 중량%의 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 에폭시화 식물성유가 1 중량% 미만으로 포함되는 경우, 상기 에폭시 수지와 가교결합을 이루기 위한 양이 충분하지 않아 난연성을 부여하는 효과가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 60 중량%를 초과하여 포함되는 경우, 분말 형태의 첨가제 제조를 위한 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제는 에폭시화 식물성유를 1 내지 60 중량%로 포함함에 따라, 분말 형태의 첨가제를 제조할 수 있고, 상기 에폭시 수지와 가교결합하여 이후 첨가되는 열경화성 수지에 난연성을 부여할 수 있다.
- [0036] 상기 친환경 열경화성 수지용 첨가제는 경화제를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 경화제는 에스테르계, 설파이드계, 페놀계, 티올계, 시아네이트계 및 산 무수물계로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 경화제의 구체적인 예로는, 페놀노볼락, 크레솔 노볼락, 비스페놀 A 노볼락, 3,6-다이옥사-1,8-옥탄다이티올(DMDO), 3-옥사-1,5-펜탄다이티올, 에탄다이티올, 프로판다이티올, 부탄다이티올, 펜탄다이티올, 헥산다이티올, 1,3-다이티올-3-메틸부탄, 에틸사이클로헥실다이티올(ECHDT), 메틸사이클로헥실다이티올, 메틸-치환된 이량체캡토다이에틸 설파이드, 다이메틸-치환된 이량체캡토다이에틸 설파이드, 2,3-이량체캡토-1-프로판올, 비스-(4-머캡토메틸페닐) 에터, 2,2'-티올, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 트리멜트산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 3-클로로프탈산 무수물, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 숙신산 무수물, 메틸나프산, 클로렌드산 무수물, 말레산 무수물 등 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 첨가제는 열경화성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 5 내지 50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 첨가제가 5 중량% 미만으로 포함되는 경우, 열경화성 수지 조성물에 충분한 난연성을 부여하지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 반면에, 상기 첨가제가 50 중량%를 초과하여 포함되는 경우, 분말 형태의 첨가제가 너무 많이 포함됨에 따라, 흐름성 등 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제는 열경화성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 5 내지 50 중량%로 포함됨에 따라, 열경화성 수지 조성물에 물성의 저하 없이 난연성을 부여할 수 있다. 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 첨가량에 따른 난연성과 관련된 상세한 내용은 하기 {실시에 및 평가}에서 구체적으로 기술하도록 한다.
- [0039] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 에폭시 수지에 에폭시화 식물성유를 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 경화하는 단계;를 포함하는, 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법에 대하여 개시한다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법의 각 단계를 나타내는 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법은 에폭시 수지에 에폭시화 식물성유를 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 경화하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0041] 상기 경화는 80 내지 200 °C에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 경화가 80 °C 미만에서 수행되는 경우, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 경화가 충분히 수행되지 않는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 상기 경화온도가 200 °C를 초과하는 경우, 혼합물의 탄화가 발생하여, 난연 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조방법에 있어서, 상기 경화는 80 내지 200 °C에서 수행됨에 따라, 물질 저하의 유발없이, 열경화성 수지 조성물에 난연성을 부여할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기의 열경화성 수지 조성물은 열경화되는 특성을 가짐에 따라 접착제로서 거동하는 특성을 가질 수 있다.
- [0043] "습윤"은 접착제로서 거동하는 고분자 수지(열경화성 수지)가 주어진 기재에 밀접하게 접촉하고 퍼질 수 있는 용이함을 나타낸다. 구체적으로, 물을 뿌린 표면과의 접촉각이 90° 내지 150° 로 형성되는 것은 고분자 수지가 소수성(hydrophobic, poor wetting)임을 의미하며, 이는 고분자 수지와 기재 사이에 작용하는 다양한 힘(이온, 정전기, 극성, 반 데르 발스 등)이 작용하기 어려워지고, 결과적으로 결합 형성이 어려워져 접착력의 저하를 유발한다. 반면에, 표면과의 접촉각이 90° 미만으로 형성되는 것은 고분자 수지가 친수성(hydrophilic, good wetting)임을 의미하고, 상기 기술하였던 고분자 수지와 기재 사이에 작용하는 다양한 힘이 작용할 수 있어, 접착력이 증가할 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 기재의 습윤 정도는 기재과 접착제의 표면 에너지에서 기인할 수 있다. 일반적으로 우수한 습윤을

위해서는 기재의 표면 에너지가 접착력을 나타내는 고분자 수지의 표면 에너지보다 높아야 한다. 일반적인 기재들의 표면 에너지는 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

	단위 면적당 표면에너지(mN/m)
알루미늄	~500
구리	~1,000
유리	~1,000
폴리카보네이트(PC)	46
폴리에틸렌(PE)	31
표준 에폭시	40 ~ 50

본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 접착각 및 표면 에너지와 관련된 상세한 내용은 하기의 {실시예 및 평가}에서 구체적으로 기술하도록 한다.

이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실 제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

{실시예 및 평가}

<친환경 열경화성 수지용 첨가제의 제조>

실시예

옥수수유 50 mL에 황산, 과산화수소수 및 아세트산을 각각 1:10:1% w/w 첨가하여 에폭시화 옥수수유를 제조하였다(이는 다양한 조건으로 제조하여 얻은 최적화된 값이다).

이후 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(DGEBA) 1 mL, 에틸렌다이아민 1 mL 및 상기 제조한 에폭시화 옥수수유 100 mL를 혼합하였다. 상기 혼합물을 사각형 틀에 부은 다음 오븐 내에서 105 ℃에서 1 시간 동안 경화시킨 후, 150 ℃에서 1 시간 후경화를 수행한 다음, 경화된 샘플을 분쇄기에 갈아 분말형태의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 제조하였다.

<열경화성 수지 조성물의 제조>

제조예 1

비닐에스테르 100 mL, 말레산 무수물 1 wt% 및 상기 실시예(친환경 열경화성 수지용 첨가제) 5 wt%를 혼합하지 않고, 3-roll mill을 통하여 용액 내 시료를 균질화 시켰다. 이후 초음파 처리한 용액을 사각형 틀에 부은 다음 오븐 내에서 105 ℃에서 1 시간 동안 경화시킨 후, 150 ℃에서 1 시간 후경화시켜, 열경화성 수지 조성물을 제조하였다(이하 제조예 1이라 함).

제조예 2

친환경 열경화성 수지용 첨가제를 7 wt% 첨가한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 제조하였다(이하 제조예 2라 함).

비교제조예 1

친환경 열경화성 수지용 첨가제를 첨가하지 않은 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 제조하였다(이하 비교제조예 1이라 함).

비교제조예 2

[0063] 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 1 wt% 첨가한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 제조하였다(이하 비교제조예 2라 함).

[0064] **비교제조예 3**

[0065] 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 3 wt% 첨가한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 제조하였다(이하 비교제조예 3이라 함).

[0067] **<평가>**

[0068] 상기 제조된 제조예 및 비교제조예를 하기의 방법으로 평가하였다.

[0069] **1. 난연성 평가**

[0070] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 TGA 그래프이다. 구체적으로, 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1 내지 3을 (a)는 0 내지 700 °C의 온도범위에서 질량 분석을 수행한 결과를 나타내며, (b)는 100 내지 400 °C, (c)는 400 내지 700 °C 범위를 (a)에서 확대한 것이다. 도 2를 참조하면, 열경화성 수지 조성물은 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 첨가량이 증가할수록 온도에 따른 질량 변화의 폭이 감소된 것을 확인할 수 있다.

[0071] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 최대 열방출율을 나타내는 그래프이다. 구체적으로 콘 칼로리미터를 이용하여 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1 내지 3의 최대 열방출율을 측정한 결과이다. 도 3을 참조하면, 친환경 열경화성 수지용 첨가제의 첨가량이 증가할수록 감소하는 것을 확인할 수 있고, 보다 구체적으로 제조예 1 내지 2의 최대 열방출율이 비교제조예 1 내지 3의 최대 열방출율 보다 작은 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 최대 열방출율이 낮은 값일수록 서서히 열을 방출하는 것을 의미하므로, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물에 난연성이 부여된 것을 시사한다.

[0073] **2. 기계적 물성 평가**

[0074] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 SEM 사진이다. 구체적으로 (a)는 비교제조예 1, (b)는 제조예 1, (c)는 제조예 2를 나타낸다. 도 4를 참조하면, 열경화성 수지 조성물은 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함함에 따라, 표면이 거칠어진 것을 확인할 수 있다.

[0075] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 굴곡탄성률(flexural modulus)을 나타내는 그래프이다. 구체적으로 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1 내지 3의 굽힘시험(flexural test)을 수행한 결과를 나타낸다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 2 내지 3의 굴곡탄성률이 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하지 않는 비교제조예 1에 비해 최대 93.24% 개선된 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 첨가됨에 따라 열경화성 수지 조성물의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0076] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 충격 에너지(impact energy)를 나타내는 그래프이다. 구체적으로, 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1 내지 3의 충격 시험(impact test)을 수행한 결과를 나타낸다. 도 6을 참조하면, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 2 내지 3의 충격 에너지가 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하지 않는 비교제조예 1에 비해 최소 9.89% 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 첨가됨에 따라 열경화성 수지 조성물의 내충격성이 개선되는 것을 시사한다.

[0077] 표 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 습윤성을 평가한 것이다. 보다 구체적으로, 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1 내지 3을 평면 위에 약 5 μ l를 떨어뜨린 후, 둥근 돔(dome)형태를 이룰 때의 표면과의 접촉각을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0078]

	접촉각(°)
제조예 1	49.82
제조예 2	58.72
비교제조예 1	55.67
비교제조예 2	72.47
비교제조예 3	58.98

[0079]

표 2를 참조하면, 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1 내지 3은 모두 90° 미만의 접촉각을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 즉 표면과의 접촉각이 90° 미만으로 형성되는 것은 친수성(hydrophilic, good wetting)을 나타내는 것을 의미하므로, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물은 기재와의 사이에서 다양한 힘(이온, 정전기, 극성, 반 데르 발스 등)이 작용될 수 있는 더 넓은 접촉 면적을 제공할 수 있다.

[0081]

표 3은 일 실시예에 따라 제조된 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 표면 에너지를 나타낸 것이다. 보다 구체적으로, 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1 내지 3의 표면 접촉각으로부터 표면 에너지를 산출하였다.

표 3

[0082]

	단위면적당 표 면에너지(mN/m)
제조예 1	46.97
제조예 2	37.79
비교제조예 1	41.05
비교제조예 2	21.92
비교제조예 3	37.51

[0083]

표 3을 참조하면, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물은 50 mN/m 미만의 낮은 표면에너지를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 특히, 제조예 1 및 비교제조예 2 내지 3은 40 mN/m의 매우 낮은 표면에너지를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 이는, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제를 포함하는 열경화성 수지 조성물은 알루미늄, 구리 등의 금속 기재뿐만 아니라, 폴리카보네이트, 에폭시와 같은 고분자 수지에도 접착성을 나타낼 수 있음을 시사한다.

[0085]

본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제 및 이의 제조방법은 식물성유를 포함함으로써, 유해물질의 배출 및 탄소 배출의 저감에 기여할 수 있다.

[0086]

또한, 본 발명의 친환경 열경화성 수지용 첨가제는 열경화성 수지 조성물에 첨가되어 난연성을 부여할 수 있다.

[0087]

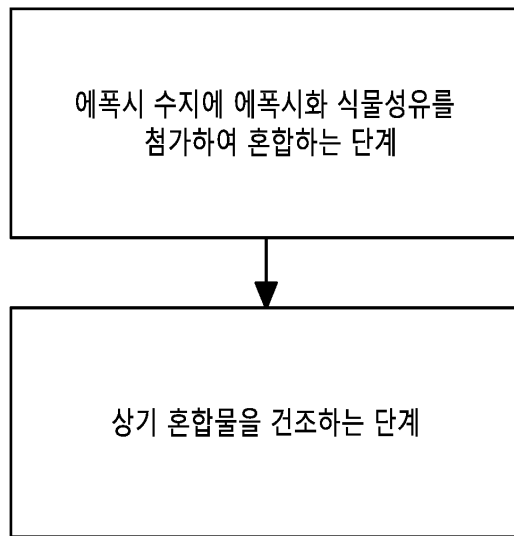
이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

[0088]

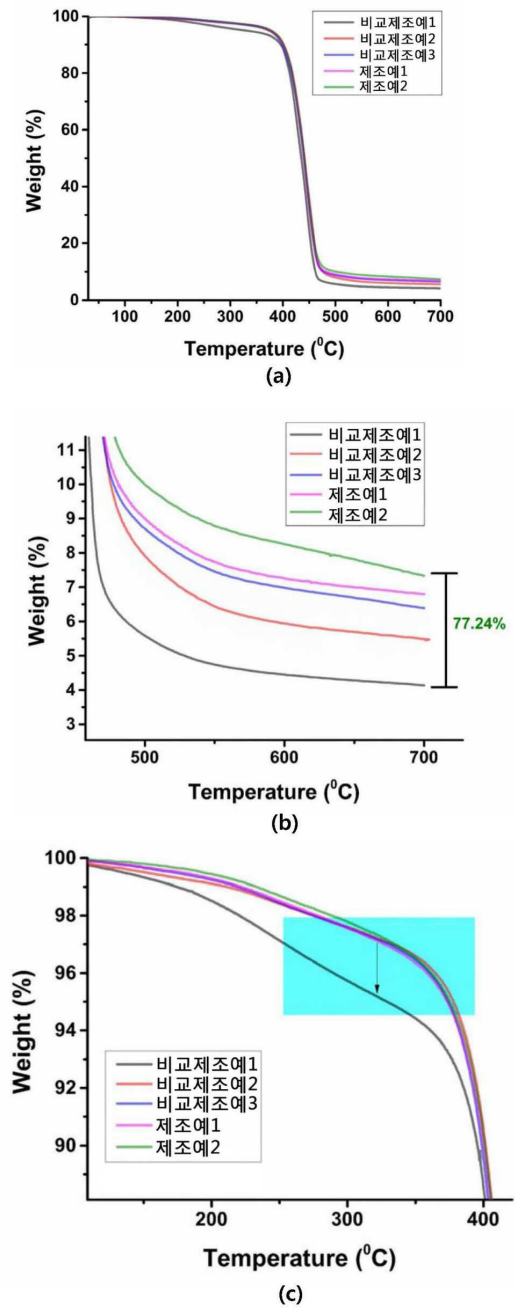
따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

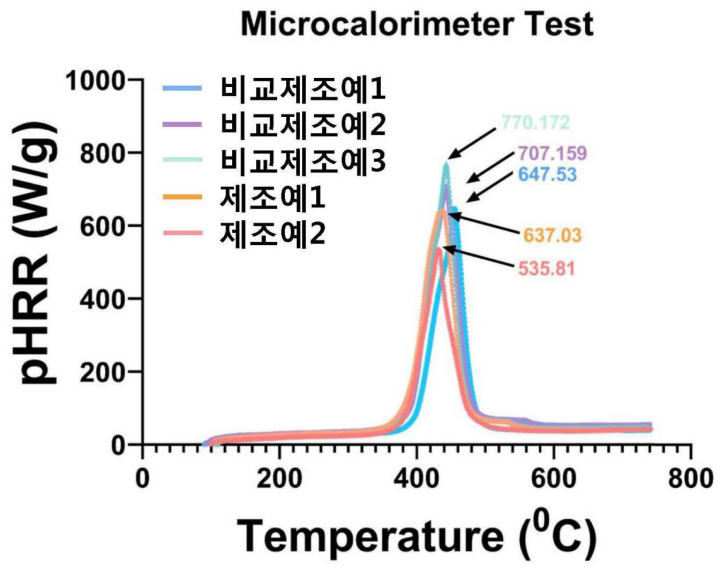
도면1



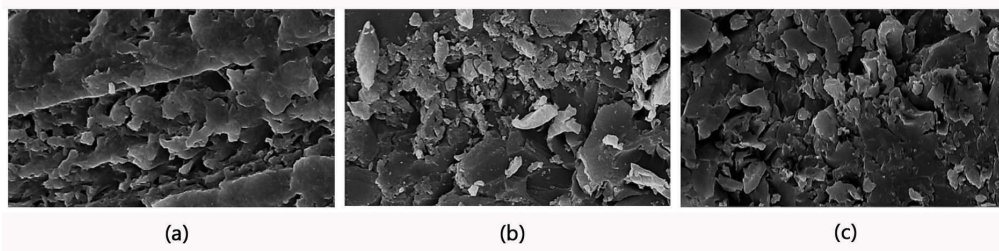
도면2



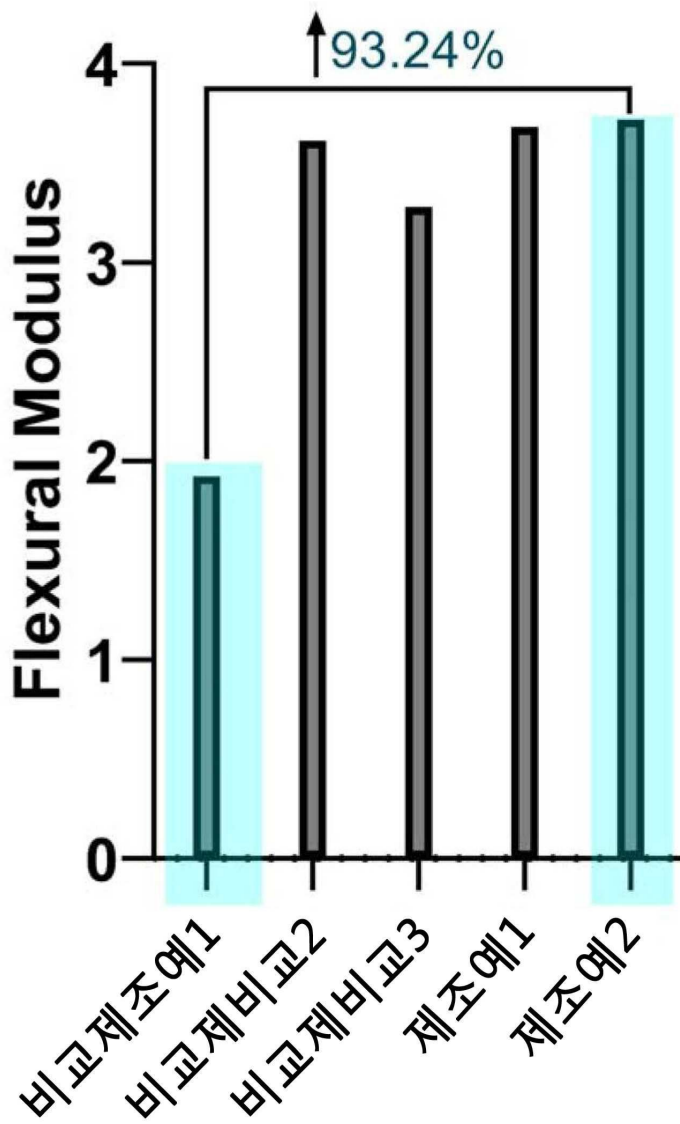
도면3



도면4



도면5



도면6

