



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0083271
(43) 공개일자 2013년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 8/10 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
B29B 11/10 (2006.01) C08L 61/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0003956
(22) 출원일자 2012년01월12일
심사청구일자 2012년01월12일
(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김진국
경상남도 사천시 정동면 풍정리 송보파인빌아파트
203동 1201호
(74) 대리인
정홍식, 김태현, 이현수

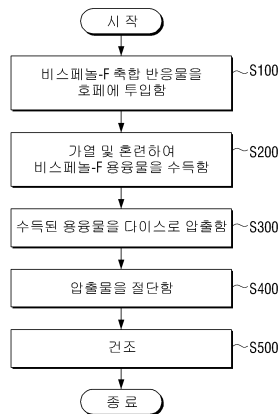
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 비스페놀-에프 펠렛 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 결정화된 비스페놀-F를 용융 압출하여 펠렛으로 제조하는 방법에 대한 것이다. 상기 비스페놀-F 펠렛 제조 방법은 발명은 유기 용매 중 산촉매의 존재하에 페놀과 포름알데히드를 반응시켜 얻어지는 비스페놀-F의 축합 반응물을 용융 및 압출하는 단계를 포함하며 압출기 온도 상승에 의해 용매에서 휘발되어 발생하는 가스는 진공흡입기를 이용해서 압출기 외부로 배출하는 것을 특징으로 한다. 본원 발명의 방법에 의해서 제조된 비스페놀-F 펠렛은 직접 용융시켜 사용하는 것이 가능하므로 유기 용매를 사용할 필요가 없으며 전체 공정 시간이 절약되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유기 용매 중 산촉매의 존재하에 페놀과 포르말데히드를 반응시켜 얻어지는 비스페놀-F의 축합 반응물을 용융 및 압출하는 단계를 포함하며, 상기 유기 용매는 축합 반응물 100 중량% 대비 20 내지 25 중량%가 포함되는 것인, 비스페놀-F 펠렛 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비스페놀-F의 축합 반응물을 용융 및 압출하는 단계는,

상기 비스페놀-F의 축합 반응물을 호퍼에 투입하는 단계(S100);

상기 투입된 비스페놀-F의 축합 반응물을 압출기를 이용해서 가열 및 혼련하여 비스페놀-F의 용융물을 얻는 단계(S200);

상기 비스페놀-F의 용융물을 다이스로 압출하는 단계(S300); 및

상기 압출된 비스페놀-F의 용융물을 절단하여 비스페놀-F 펠렛을 제조하는 단계(S400);

를 포함하며, 상기 가열 및 혼련 단계 중 상기 축합 반응물로부터 유기 용매가 제거되는 것을 특징으로 하는 것인, 비스페놀-F 펠렛 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기 용매의 제거는 상기 압출기에 진공 흡입기를 구비하여 수행되는 것인, 비스페놀-F의 펠렛 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 압출기는 가스 배출공을 더 구비하는 것인, 비스페놀-F 펠렛 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 호퍼로부터 압출기 단부까지의 온도는 90 ℃ 내지 150℃인 것인, 비스페놀-F 펠렛 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 압출기 내부의 스크류의 속도는 50~400rpm인 것인, 비스페놀-F 펠렛 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

제조된 펠렛을 25℃ 내지 70℃에서 4시간 내지 8시간 동안 건조시키는 단계(S500)를 더 포함하는 것인, 비스페놀-F 펠렛 제조 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 비스페놀-F(bisphenol F) 펠렛 및 이의 제조 방법 대한 것으로서, 용매 중에 결정화된 비스페놀-F를 용융 압출하여 펠렛으로 제조하는 방법에 대한 것이다.

배경기술

- [0002] 비스페놀-F는 금형, 주물, 코팅, 접착, 합판, 강화 플라스틱 등의 화학 산업에서 사용되는 수지(resins)나 폴리 카보네이트(polycarbonates)를 생산하는 데 있어서 매우 중요한 중간물질이다.
- [0003] 비스페놀-F는 bis(2-hydroxyphenyl)methane, bis(4-hydroxyphenyl)-methane, 2-hydroxyphenyl-4-hydroxyphenylmethane의 혼합물에 대한 상품명(commercial name)이다. 일반적으로 비스페놀-F는 페놀(phenol)과 포름알데히드(formaldehyde)의 축합(condensing) 반응에 의하여 생산되며 축합 반응물은 용매 중 비스페놀-F의 결정이 석출된 슬러리의 형상으로 얻어진다. 이 슬러리 형상의 축합 반응물을 고액 분리 후 건조하면 비스페놀-F의 결정성 분말을 얻을 수 있다.
- [0004] 통상적으로 비스페놀-F는 결정성 분말 상태로 유통되며 에폭시 수지나 폴리카보네이트 수지를 생성하기 위해서는 공정 중 비스페놀-F의 분말을 용매에 녹여 사용하며 건조공정을 통해 상기 용매를 제거하는 것이 필요하다. 이렇게 용해하고 건조하는 공정은 전체 공정 중 상당한 시간 분량을 차지하여 공정 시간이 증가되는 단점이 있다.
- [0005] 또한, 비스페놀-F의 용매로 톨루엔 등 휘발성이 강한 탄화수소 계열 용매가 사용되는데 이들은 주로 생물체의 내분비계를 교란하거나 암을 유발하는 것으로 알려져 있다. 따라서 공정 중 휘발성 유기 용매의 사용은 작업자의 호흡에 의해 인체로 유입되어 인체에 위해를 가하거나 상기 용매들이 작업장 외부로 유출되어 2차적으로는 환경 오염을 유발할 수 있다. 따라서 되도록 유기 용매의 사용을 줄여 작업자 및 환경에 미칠 위해성을 저감할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 1983-0001542
(특허문헌 0002) 한국 등록특허공보 1997-0007339
(특허문헌 0003) 한국 출원공개공보 2009-0123588

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 개선하기 위하여 창출된 것으로서, 본 발명의 목적은 용매 중 석출된 비스페놀-F의 결정을 포함하는 비스페놀-F의 축합 반응물을 직접 압출성형하여 제조한 펠렛 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본원 발명은 유기 용매 중 산촉매의 존재하에 페놀과 포름알데히드를 반응시켜 얻어지는 비스페놀-F의 축합 반응물을 용융 및 압출하는 단계를 포함하며, 상기 유기 용매는 축합 반응물 100 중량% 대비 20 내지 25 중량%가 포함되는 것인, 비스페놀-F의 펠렛 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 상기 비스페놀-F의 축합 반응물을 용융 및 압출하는 단계는, 상기 비스페놀-F의 축합 반응물을 호퍼에 투입하는 단계(S100); 상기 투입된 비스페놀-F의 축합 반응물을 압출기를 이용해서 가열 및 혼련하여 비스페놀-F의 용융물을 얻는 단계(S200); 상기 비스페놀-F의 용융물을 다이스로 압출하는 단계(S300); 및 상기 압출된 비스페놀-F의 용융물을 절단하여 비스페놀-F 펠렛을 제조하는 단계(S400);를 포함한다.
- [0010] 또한, 상기 가열 및 혼련 단계 중 상기 축합 반응물로부터 유기 용매가 제거되는 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 유기 용매의 제거는 상기 압출기에 진공 흡입기를 구비하여 수행되는 것이 바람직하다. 여기에서 상기 가출기는 가스 배출공을 더 구비하는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 상기 호퍼로부터 압출기 단부까지의 온도는 90 ℃ 내지 150℃인 것이바람직하다.
- [0013] 그리고, 상기 압출기 내부의 스크류의 속도는 50~400 rpm인 것이 바람직하다.
- [0014] 마지막으로, 제조된 펠렛은 25℃ 내지 70℃에서 4시간 내지 8시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0015] 본원 발명의 방법에 의해서 제조된 비스페놀-F 펠렛은 에폭시 수지나 폴리카보네이트 수지를 제조하는 경우 유기 용매에 다시 분산시킬 필요가 없다. 따라서 공정 중 휘발성 유기 용매의 사용량이 줄어들기 때문에 작업자나 환경에 미칠 위해성이 낮아지는 효과가 있다.
- [0016] 또한, 본원 발명에 따른 비스페놀-F 펠렛은 직접 용융시켜 사용하는 것이 가능하므로 종래의 비스페놀-F 결정성 분말과 같이 용매에 분산시키고 건조하는 공정이 불필요하므로 전체 공정 시간이 절약되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본원 발명의 비스페놀-F 펠렛을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 공정 흐름도이다.
- 도 2는 본원 발명의 비스페놀-F의 펠렛을 제조하기 위한 압출기의 모식도이다.
- 도 3은 시차주사열량분석기(DSC)를 이용해 비스페놀-F의 열전이 특성을 분석한 결과를 도시한 것이다.
- 도 4는 본원 발명의 비스페놀-F 펠렛 제조 방법에 따라 제조된 비스페놀-F 펠렛이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본원 발명에 따른 비스페놀-F 펠렛의 제조 방법은 석출된 비스페놀-F 결정을 포함하는 축합 반응물을 압출기를 이용해 용융 및 압출함으로써 수행될 수 있다.
- [0019] 비스페놀-F는 일반적으로 산(acid) 촉매 하에서 페놀과 포름알데히드를 축합 반응시켜 생성한다. 상기 반응을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

- [0020] 우선, 페놀과 산 촉매를 탄화수소 계열의 유기 용매에 투입한다. 상기 양성자성 산은 예를 들어, 옥살산(oxalic acid), 인산(phosphoric acid) 또는 염산을 사용할 수 있으며 액상으로 된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 탄화수소 계열의 유기 용매는 일예로 톨루엔, 헥센, 디메틸 벤젠, 벤젠, 아세톤, 메탄올 또는 이소프로필알콜을 사용할 수 있는데, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 톨루엔, 벤젠 또는 아세톤인 것이다.
- [0021] 다음으로 상기 용매에 포름알데히드를 투입한다. 여기에서 포름알데히드의 함량은 페놀에 대해 1/2 내지 1/1의 몰비인 것이 바람직하다. 다음으로 포름알데히드, 산 촉매, 페놀 및 용매가 혼합된 혼합 용액을 가열하고 축합 반응을 진행시켜 비스페놀-F의 모노머를 포함하는 축합 반응물을 형성한다. 다음으로 상기 축합 반응물을 냉각하고 산 및 페놀을 제거한 후 비스페놀-F를 결정화시킨다. 상기과 같이 얻어진 비스페놀-F의 축합 반응물은 용매 중 비스페놀-F의 결정이 석출된 슬러리의 형상으로 얻어진다.
- [0022] 상기에서 석출된 비스페놀-F 결정을 슬러리로부터 분리하고 건조하여 결정상 분말을 얻을 수 있다. 한다. 상기 비스페놀-F의 결정을 슬러리로부터 분리하는 방법은 공지된 방법을 사용할 수 있는데, 예를 들어 원심분리, 압력 필터, 진공 필터, 벨트 필터 등을 비롯한 고체/액체 분리 분야의 숙련자들에게 알려진 임의의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0023] 그러나 공지의 방법에 의해 비스페놀-F의 결정성 분말을 얻는 것은 비스페놀-F를 이용한 후속 제품의 제조 공정시 휘발성 유기 용매의 사용이 불가피하다. 이에 본원 발명의 발명자들은 슬러리 형태의 축합 반응물로부터 직접 비스페놀-F의 펠렛을 제조하는 방법을 창출하였다.
- [0024] 이하 도면을 참조하여 비스페놀-F의 펠렛을 제조하는 방법에 대해 상세하게 설명한다.
- [0025] 도 1은 본 발명의 비스페놀-F 펠렛을 제조하는 방법을 개략적으로 도시한 흐름도이다.
- [0026] 일반적으로 비스페놀-F는 산(acid) 촉매 하에서 페놀과 포름알데히드를 축합 반응시켜 생성한다. 또한 상기 반응은 상기 탄화수소 계열의 유기 용매를 매개로 하여 일어난다. 상기 축합 반응의 생성물(이하 축합 반응물)은 슬러리 형상으로 얻어지는데, 상기 축합 반응물은 결정상으로 석출된 비스페놀-F의 모노머 및 올리고머, 페놀 및 용매를 포함한다. 상기 용매의 함량은 최초 반응시 투입되는 용매의 함량에 따르지만 대략적으로 축합 반응물 100 중량% 대비 20 내지 30 중량%이다.
- [0027] 상기의 축합 반응물을 용융 및 압출하여 펠렛을 제조하는 방법은 다음과 같다.
- [0028] 우선, 석출된 비스페놀-F 결정, 잔여 페놀 및 용매를 포함하는 축합 반응물을 호퍼(101)에 투입한다. 상기 축합 반응물은 압출기(102)로 이동되어 가열 및 혼련되어 비스페놀-F 용융물로 형성된다. 압출기(102) 내부의 스크류(103)의 속도는 50rpm 내지 400rpm인 것이 바람직하다. 바람직하게는 100rpm 내지 250rpm 인 것이다.
- [0029] 상술한 범위 미만이면 비스페놀-F의 혼련 시간이 과도하게 증가되는 단점이 있으며, 반면에 상술한 범위를 초과하는 경우에는 불완전하게 혼련된 비스페놀-F가 압출되는 단점이 있다.
- [0030] 압출기(102) 내부의 온도 조건은 약 90℃~150℃인 것이 바람직하다. 도 3은 비스페놀-F의 DSC 실험결과를 나타낸 것이다. 상기 도 3에 따르면 비스페놀-F의 유리전이 온도가 약 100℃인 것으로 확인되었다. 따라서 상기 압출기(102)의 내부 온도는 90℃~120℃로 조절하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0031] 상술한 범위 미만이면, 비스페놀-F 용융물이 후 공정에서 압출되기 전에 압력이 현저히 높아져 다이스(104)의

홀이 부분적으로 막혀 정상적인 후공정 진행이 어려워진다. 상술한 범위를 초과하면, 상기 용융물의 점도가 너무 낮아져 후 공정에서 압출된 조성물이 펠렛타이저의 블레이드에 부착되어 펠렛 제조가 불가능해지거나 생산성이 현저히 낮아진다.

[0032] 상기 가열 및 혼련은 텀블링 믹서 또는 고속 회전 믹서를 이용하여 드라이 블렌드한 후 이축 압출기로 수행하는 것이 바람직하다.

[0033] 한편, 상기 용융물은 톨루엔, 헥센, 디메틸 벤젠, 벤젠, 아세톤, 메탄올 또는 이소프로필알콜와 같은 유기 용매를 포함한다. 따라서 압출기(102) 내부의 온도가 상승하면 용매가 휘발되어 다량의 가스가 발생하게 되며 이를 제거하지 않으면 성형된 펠렛에 기포가 포함되어 표면이 고르지 못하고 물성이 저하되는 단점이 발생한다. 따라서 압출기(102) 내부에서 가스를 제거해 줄 필요가 있다.

[0034] 본 발명의 구체적인 일 실시형태에 따르면 반응 축합물의 가열 및 혼련 시 휘발된 용매로부터 발생된 가스를 압출기(102) 외부로 배출할 수 있도록 진공 흡입기(107)를 구비한 압출기(102)를 사용하여 비스페놀-F 펠렛을 제조하는 방법을 개시한다. 상기 압출기(102)는 압출기(102)에 진공 흡입기(107)를 연결하기 위해 가스 배출 노즐(105)이 구비될 수 있다. 상기 가스 배출 노즐(105)과 진공 흡입기(107)는 별도의 배출관(106)을 통해 연결될 수 있다. 압출기(102) 내부에 발생된 가스는 상기 노즐(105)을 통해 압출기(102) 내부로부터 배출되어 진공 흡입기(107)에 흡입된다. 도 2는 진공 흡입기가 연결된 압출기를 개략적으로 도시한 것이다.

[0035] 또한, 상기 진공 흡입기(107)는 흡입된 가스를 냉각시키기 위한 냉각기(미도시)를 더 구비할 수 있다. 상기 냉각기가 구비되는 경우 배출된 가스를 냉각시켜 용액상으로 수거할 수 있다.

[0036] 또한, 상기 압출기(102)는 가스 제거를 위해 별도의 가스 배출공(108)을 더 구비할 수 있다. 상기 가스 배출공(108)은 가스 배출을 용이하게 할 수 있도록 하기 위해 벤틸레이터(109)를 더 구비할 수 있다. 또한, 상기 벤틸레이터(108)는 가스를 용액상으로 수거하기 위한 냉각기를 더 구비할 수 있다.

[0037] 다음으로 상기 가열 및 혼련된 비스페놀-F 용융물을 다이스(104)로 압출을 수행한다.

[0038] 상기 다이스(104) 온도는 120℃ 내지 150℃인 것이 바람직하다. 상술한 범위 미만이면, 용융물의 점도가 높아 다이스(104)의 홀이 쉽게 막혀 정상적인 압출이 어려워진다. 상술한 범위를 초과하면, 용융물의 점도가 낮아져서 조성물이 쉽게 절단되지 않아 펠렛 제조가 어려워진다.

[0039] 상기 다이스(104)의 홀 크기는 200 μ m 내지 500 μ m인 것이 바람직하고, 토출량 감소로 인한 생산성 저하를 방지하고 최소 크기의 펠렛을 제조하기 위해서 300 μ m 크기의 다이스 홀을 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기 다이스 홀의 크기가 상술한 범위를 만족하면, 500 내지 5,000 μ m 크기의 펠렛 제조가 가능하다. 상기 다이스 홀의 크기가 상술한 범위 미만이면, 압출기(102) 내부 압력이 급격히 증가하거나 다이스 홀이 막혀 연속 작업이 곤란하다.

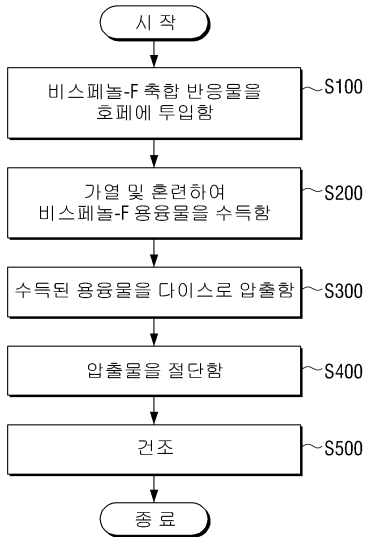
[0040] 상기 다이스(104)를 통해 토출된 용융물은 냉각 과정을 거친다. 냉각은 15℃ 내지 30℃의 범위에서 이루어지는 것이 바람직하며 더욱 바람직한 것은 상온에서 공기 중 냉각시키는 공냉의 방법으로 수행되는 것이다. 수냉의 경우에는 토출된 용융물이 수분을 다량 흡수하게 되어 최종 성형공정시에 기포가 많이 발생하거나 펠렛의 함수율이 높아지는 등의 문제가 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

- 7 -

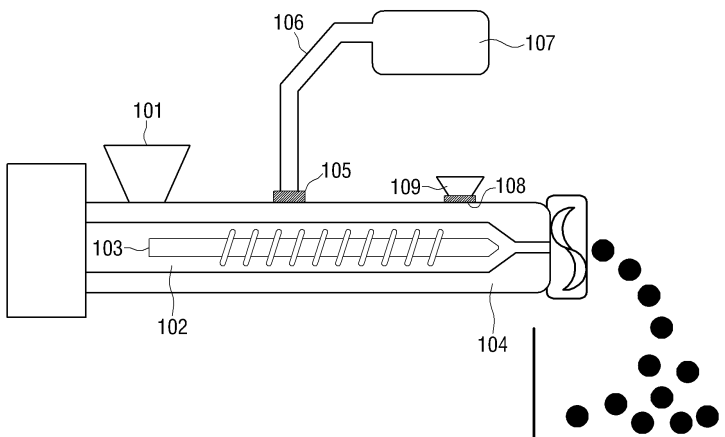
- 105... 가스 배출 노즐 106... 배출관
 107... 진공 흡입기 108...가스 배출공
 109... 벤틸레이터

도면

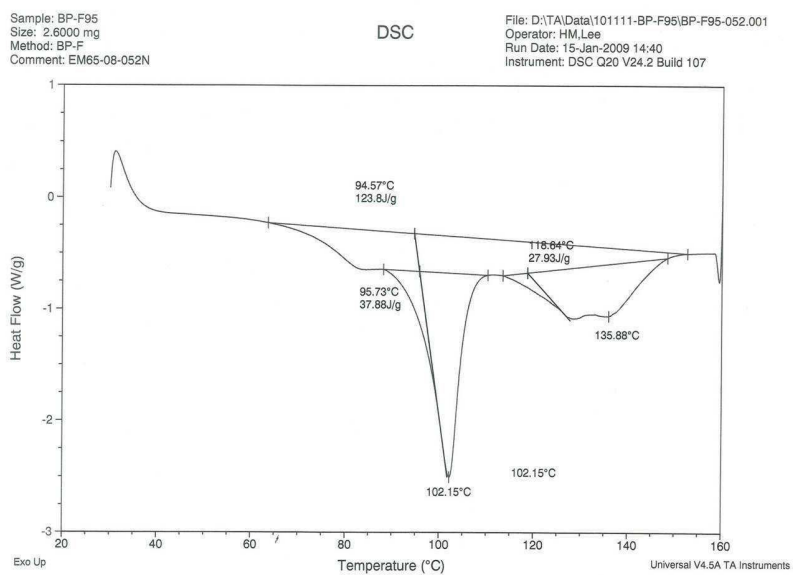
도면1



도면2



도면3



도면4

