



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월17일
(11) 등록번호 10-1275223
(24) 등록일자 2013년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/14 (2006.01) C08G 59/04 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01) C03C 25/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0000752
(22) 출원일자 2013년01월03일
심사청구일자 2013년01월03일
(56) 선행기술조사문헌
JP08208810 A
US4880881 A

(73) 특허권자
한국신발피혁연구원
부산광역시 부산진구 당감서로 152 (당감동)
(주)유니테크산업
경상남도 김해시 한림면 김해대로916번길 54-23
(72) 발명자
이병건
경상남도 김해시 가야로451번길 9, 101동904호
(동상동, 롯데캐슬가야1단지)
서정
경상남도 김해시 진영읍 장등로19번길 18, 210
동403호(중흥에스-클래스진영2단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신태양

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 자기 유화형 변성 에폭시수지

(57) 요약

본 발명은 자기 유화형 변성 에폭시수지에 관한 것으로, 구체적으로는 페놀기를 갖는 유해한 비스페놀 A 대신 다 가 알코올을 사용하여 제조한 에폭시 화합물에 EO-PO기가 포함되어 있는 1차 아민 화합물을 부가하여 변성 에폭시수지를 제조함으로써 친환경적이며, 지방족 에폭시 화합물에 EO-PO기가 포함되어 있는 1차 아민(primary amine) 화합물에 의해 개환반응이 일어나면서 에폭시수지의 에폭사이드기에 EO-PO기가 쉽게 결합됨으로써 유화안정 보조제의 도움 없이도 유화가 가능하며 보다 나은 유화안정성을 주기 위하여 유화기기의 선택으로 단분산이 가능하도록 하여 균일한 에멀전 입자를 생성하게 하여 기존의 사이징제에서 발생하고 있는 물성 및 작업성의 문제를 해결한 자기 유화형 변성 에폭시수지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신종섭

부산광역시 북구 금곡대로 228, 102동603호(화명동, 동원로얄듀크)

이정희

부산광역시 사상구 백양대로342번길 17, 201동1902호(주례동, 엘지신주레아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10040654

부처명 지식경제부

연구사업명 첫걸은부품소재기술개발사업

연구과제명 관로(SMC, BMC)용 고내구성 로빙 유리섬유용 친환경 sizing agent 개발

주관기관 (주)유니테크산업

연구기간 2011.10.01 ~ 2013.09.30

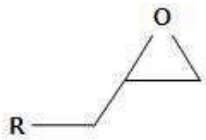
특허청구의 범위

청구항 1

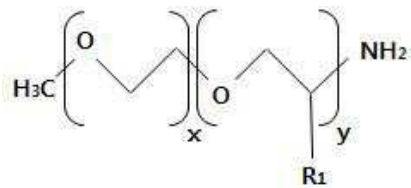
자기 유희형 변성 에폭시수지에 있어서,

지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린(Epichlorohydrin)을 반응시켜 제조된 아래 화학식 1의 에폭시 화합물과, 아래 화학식 2의 1차 아민 화합물의 반응에 의해 생성되는 아래 화학식 3의 자기 유희형 변성 에폭시수지.

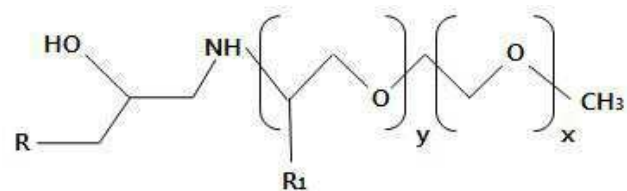
(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



상기에서,

R은 지방족 다가알코올이고

x는 1 ~ 40, y는 1 ~ 40이고,

R1은 H 또는 CH₃를 나타낸다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

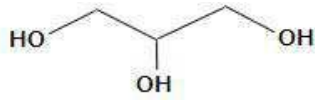
상기 지방족 다가알코올은,

아래 화학식 4의 1,4-부탄디올, 화학식 5의 글리세롤, 화학식 6의 폴리에틸렌 글리콜 또는 화학식 7의 수첨 비스페놀 A 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 자기 유희형 변성 에폭시수지.

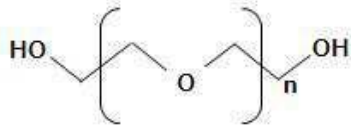
(화학식 4)



(화학식 5)



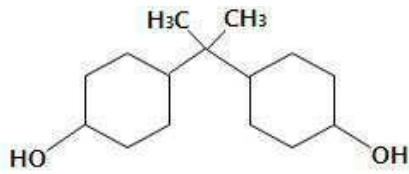
(화학식 6)



상기 식에서,

n은 고분자 쇄의 크기로써 1 또는 2이다.

(화학식 7)



청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 에피클로로하이드린은,

아래 화학식 8의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 자기 유화형 변성 에폭시수지.

(화학식 8)



청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 자기 유화형 변성 에폭시수지는,

지방족 다가알코올 1 몰에 대하여, 에피클로로하이드린 1 ~ 5몰이 혼합되어 이루어진 상기 화학식 1의 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여,

상기 화학식 2의 1차 아민 화합물 10 ~ 20 중량부가 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 자기 유화형 변성 에폭시수지.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 자기 유화형 변성 에폭시수지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 페놀기가 결합된 유해화합물인 비스페놀 A 대신, 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린(Epichlorohydrin)을 반응시켜 에폭시 화합물을 합성하고, 여기에 EO-PO(Ethylene Oxide - Propylene Oxide)기가 포함되어 있는 1차 아민(primary amine) 화합물을 부가함으로써 자기 유화성을 가지면서도 친환경적이고 사이징제에 적합하도록 하는 자기 유화형 변성 에폭시수지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 사이징제(sizing agent)로 적용하는 에폭시 에멀전(epoxy emulsion)은 보통 노닐페놀(NP, Nonyl phenol) 또는 옥틸페놀(OP, Octyl phenol)에 높은 몰 비의 에틸렌 옥사이드(EO, Ethylene Oxide)와 프로필렌 옥사이드(PO, Propylene Oxide)를 갖고 있는 비이온 계면활성제(Non-ionic Surfactant)를 적용하여 에멀전을 형성한다.

[0003] 이러한 에멀전은 낮은 유화 안정성과 불균일한 입자 분포 및 유리전이온도(Tg), 분자량 조절 기술의 미흡으로 유리섬유 제조 시에 사이징제로 적용하게 되면 관로(SMC, BMC)용 파이프 필라멘트 와인딩(pipe filament winding) 및 천(cloth) 제직 공정 중 보풀(fuzz)현상이 발생되어 유리섬유의 내마모성 및 기타 물성을 감소시키며, 로빙 유리섬유(roving glass fiber)와 합성수지(특히 불포화 폴리에스테르 및 에폭시수지)와의 상용성이 부족하여 수지 함침성이 느리다.

[0004] 뿐만 아니라 유연성을 부여하기가 어려우며, 생산 속도를 감소시키기는 주요한 원인 중의 하나로 이러한 문제점을 획기적으로 개선시킬 수 있도록 작업성이 우수하면서 친환경적인 로빙 유리섬유용 사이징제(sizing agent)의 개발이 필요한 시점이다.

[0005] 예를 들어 유리섬유(Glass fiber)의 제조공정에서의 사이징(Sizing) 적용 예를 살펴보면, 유리섬유(Glass fiber)의 주원료인 실리카(silica)로부터 용융로를 통하여 부상(bushing)된 유리는 머리카락과 같은 필라멘트(filament)들을 급냉시켜 원하는 직경의 유리섬유를 제조하게 된다.

[0006] 이때 머리카락 같은 필라멘트들은 사이징(sizing)이라 부르는 화학적 혼합물에 의해 표면이 코팅된다.

[0007] 여기서 사이징 코팅(sizing coating)의 목적은 유리섬유가 거치는 모든 공정의 접촉 면에서 발생하는 마찰로부터 필라멘트를 보호하고, 또한 유리섬유와 합성수지(특히 불포화폴리에스테르 등)와의 혼합이 용이하도록 도와주는 기능을 부여하기 위해서이다.

[0008] 기존의 대표적인 사이징제(sizing agent)는 대부분 에폭시 에멀전(epoxy emulsion)이 사용되고 있으며, 관련 선행기술로써 특허문헌 1 및 2가 있으나, 상기와 같은 종래의 기술은 유화안정성을 위하여 과도한 양의 유화제가 사용되고, 페놀기를 갖는 유해성 화합물인 비스페놀 A 타입(Bisphenol A type)의 에폭시수지의 사용이나, 또는 환경호르몬이 검출되는 APEO(Alkyl Phenol Ethylene Oxide) 타입의 유화제 사용과, 유리섬유(Glass Fiber)의 물성 및 작업성 저하 등이 문제점으로 요약된다.

[0009] 특히 기존의 비스페놀형 에폭시수지 합성에 필요한 원료는 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)과 비스페놀 A(Bisphenol A)이며, 알칼리 용액 중의 축합에 의해 생성한다. 이와 같이 종래의 에폭시수지 화합물의 문제점은 비스페놀 A의 유해성 때문인데, 이는 동물이나 사람의 체내로 유입될 경우 내분비계의 정상적인 기능을 방해하거나 혼란시키는 환경호르몬의 일종으로 알려져 있기 때문이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 국내 공개특허공보 제10-2012-0078466호 "탄소섬유용 사이징제"
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 국내 공개특허공보 제10-2012-0077744호 "탄소섬유용 사이징제, 그 수분산액, 이로 사이징 처리된 탄소섬유 및 그 탄소섬유를 사용한 시트상물"

발명의 내용

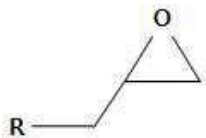
해결하려는 과제

- [0011] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 페놀기가 결합된 유해화합물인 비스페놀 A 대신, 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린(Epichlorohydrin)을 반응시켜 에폭시 화합물을 합성하고, 여기에 EO-PO(Ethylene Oxide - Propylene Oxide)기가 포함되어 있는 1차 아민(primary amine) 화합물을 부가함으로써 에폭시 화합물의 에폭사이드기에 EO-PO기가 쉽게 결합되어 유화안정 보조제의 도움 없이도 자기 유화성을 가질 뿐만 아니라 친환경적이고 사이징제에 적합하도록 하는 자기 유화형 변성 에폭시수지를 제공함을 과제로 한다.
- [0012] 아울러, 상기와 같은 변성 에폭시수지를 이용하여 유리섬유용 사이징제(sizing agent)를 제조하되, 유화입자를 더욱 작고 균일하게 제조할 수 있도록 하는 유화 공정을 적용함으로써, 유화 안정성을 향상시킬 뿐만 아니라 유리섬유에 적용시 보다 나은 물성의 유리섬유를 제조할 수 있도록 하는 자기 유화형 변성 에폭시수지를 제공함을 다른 과제로 한다.

과제의 해결 수단

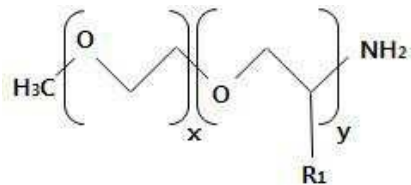
- [0013] 본 발명은 자기 유화형 변성 에폭시수지에 있어서,
- [0014] 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린(Epichlorohydrin)을 반응시켜 제조된 아래 화학식 1의 에폭시 화합물과, 아래 화학식 2의 1차 아민 화합물의 반응에 의해 생성되는 아래 화학식 3의 자기 유화형 변성 에폭시수지를 과제의 해결수단으로 한다.

[0015] (화학식 1)



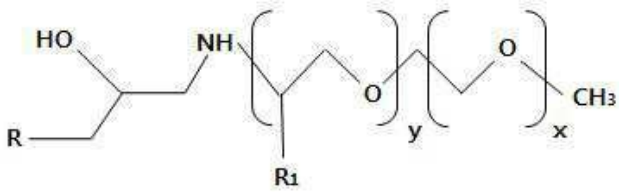
[0016]

[0017] (화학식 2)



[0018]

[0019] (화학식 3)



[0020]

[0021] 상기에서,

[0022] R은 지방족 다가알코올이고

[0023] x는 1 ~ 40, y는 1 ~ 40이고,

[0024] R1은 H 또는 CH₃를 나타낸다.

[0025] 이때, 상기 지방족 다가알코올은,

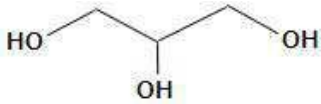
[0026] 아래 화학식 4의 1,4-부탄디올, 화학식 5의 글리세롤, 화학식 6의 폴리에틸렌 글리콜 또는 화학식 7의 수첨 비스페놀 A 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0027] (화학식 4)



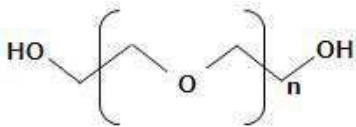
[0028]

[0029] (화학식 5)



[0030]

[0031] (화학식 6)

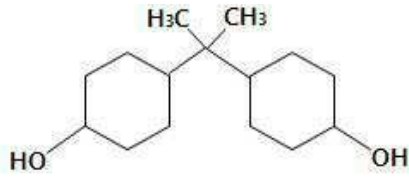


[0032]

[0033] 상기 식에서,

[0034] n은 고분자 쇠의 크기로써 1 또는 2이다.

[0035] (화학식 7)



[0036]

[0037] 아울러, 상기 에피클로로하이드린은,

[0038] 아래 화학식 8의 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0039] (화학식 8)



[0040]

[0041] 한편, 상기 자기 유화형 변성 에폭시수지는,

[0042] 지방족 다가알코올 1 몰에 대하여, 에피클로로하이드린 1 ~ 5몰이 혼합되어 이루어진 상기 화학식 1의 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여,

[0043] 상기 화학식 2의 1차 아민 화합물 10 ~ 20 중량부가 혼합되어 이루어지는 것이 바람직하다.

[0044] 삭제

[0045] 삭제

[0046] 삭제

[0047] 삭제

[0048] 삭제

발명의 효과

[0049] 본 발명은 페놀기가 결합된 유해화합물인 비스페놀 A 대신, 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린 (Epichlorohydrin)을 반응시켜 에폭시 화합물을 합성하고, 여기에 EO-PO(Ethylene Oxide - Propylene Oxide)기가 포함되어 있는 1차 아민(primary amine) 화합물을 부가함으로써 에폭시 화합물의 에폭사이드기에 EO-PO기가 쉽게 결합되어 유화안정 보조제의 도움 없이도 자기 유화성을 가질 뿐만 아니라 친환경적이고 사이징제에 적합하며, 아울러, 상기와 같은 변성 에폭시수지를 이용하여 유리섬유용 사이징제(sizing agent)를 제조하되, 유화 입자를 더욱 작고 균일하게 제조할 수 있도록 하는 유화 공정을 적용함으로써, 유화 안정성을 향상시킬 뿐만 아니라 유리섬유에 적용시 보다 나은 물성의 유리섬유를 제조할 수 있도록 하는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1은 본 발명에 따른 자기 유화형 변성 에폭시수지의 제조방법을 나타낸 흐름도
- 도 2는 본 발명에 따른 유리섬유용 친환경 사이징제의 제조방법을 나타낸 흐름도
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 사이징제의 효과를 나타내기 위한 실물사진

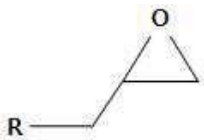
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 상기의 효과를 달성하기 위한 본 발명은 자기 유화형 변성 에폭시수지에 관한 것으로서, 본 발명의 기술적 구성을 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.

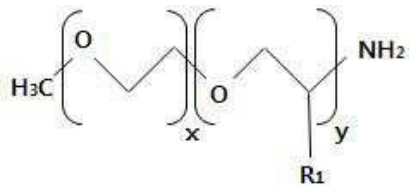
[0052] 이하, 본 발명에 따른 자기 유화형 변성 에폭시수지에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0053] 본 발명에 따른 자기 유화형 변성 에폭시수지는 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린(Epichlorohydrin)을 반응시켜 제조된 아래 화학식 1의 에폭시 화합물과, 아래 화학식 2의 1차 아민 화합물의 반응에 의해 생성되는 아래 화학식 3과 같은 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

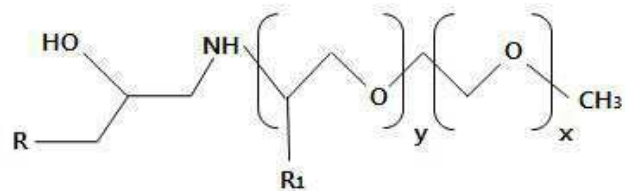
[0054] (화학식 1)



[0056] (화학식 2)



[0058] (화학식 3)



[0060] 상기에서,

[0061] R은 지방족 다가알코올이고

[0062] x는 1 ~ 40, y는 1 ~ 40이고,

[0063] R1은 H 또는 CH₃를 나타낸다.

[0064] 본 발명에서 사용되는 지방족 다가알코올은 종래 사용되던 비스페놀 A를 대신하여 적용되는 것으로, 변성 에폭시 수지가 보다 친환경적이고 사이징제에 적합하도록 한다.

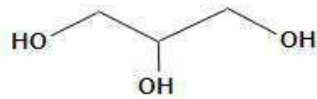
[0065] 구체적으로는 상기 지방족 다가알코올은 아래 화학식 4의 1,4-부탄디올, 화학식 5의 글리세롤, 화학식 6의 폴리에틸렌 글리콜 또는 화학식 7의 수첨 비스페놀 A 중 어느 하나를 적용하는 것이 바람직하다.

[0066] (화학식 4)



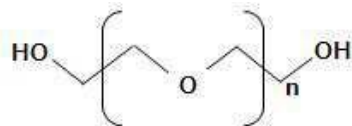
[0067]

[0068] (화학식 5)



[0069]

[0070] (화학식 6)

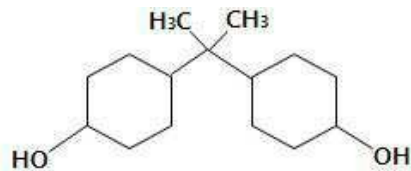


[0071]

[0072] 상기 식에서,

[0073] n은 고분자 체의 크기로서 1 또는 2이다.

[0074] (화학식 7)



[0075]

[0076] 본 발명에서 사용되는 에피클로로하이드린은 상기 지방족 다가알코올과 반응하여 상기 화학식 1의 에폭시 화합물을 생성시키기 위한 것으로, 아래 화학식 8의 구조를 가진다.

[0077] (화학식 8)



[0078]

[0079] 본 발명에서 사용되는 1차 아민 화합물은 EO-PO기가 포함되어 있는 1차 아민 화합물로서, 상기 화학식 2와 같은 구조를 가지며, 에폭시수지의 에폭사이드기가 아민계열의 물질에 의해 개환반응이 일어나면서 에폭시수지의 분자쇄에 EO-PO기가 쉽게 결합되도록 함으로써, 유화안정 보조제의 도움 없이도 자기유화가 가능하도록 한다.

[0080] 한편, 상기 에폭시 화합물은 지방족 다가알코올 1 몰에 대하여, 에피클로로하이드린 1 ~ 5몰이 반응하여 이루어 지는데, 상기 에피클로로하이드린이 1몰 미만인 경우에는 에폭시 화합물 대비 에피클로로하이드린의 부족으로 인해 에폭시의 수율이 저하할 우려가 있고, 에피클로로하이드린이 5몰을 초과할 경우에는 잔류하는 에피클로로하이드린에 의해 에폭시 화합물의 순도가 저하할 우려가 있다.

[0081] 아울러, 상기 자기 유화형 변성 에폭시수지는, 상기와 같은 조성으로 생성된 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여, 1차 아민 화합물 10 ~ 20 중량부가 혼합되어 이루어지는데, 상기 1차 아민 화합물의 함량이 10 중량부 미만인 경우에는 에폭시 화합물 대비 1차 아민 화합물의 부족으로 인해 변성된 에폭시수지의 자기유화성이 충분하지 않을 우려가 있고, 1차 아민 화합물이 20 중량부를 초과할 경우에는 잔류하는 미반응의 1차 아민에 의해 변성 에폭시수지의 순도가 저하될뿐만 아니라 사이징제의 물성으로 적합하지 못할 우려가 있다.

[0082] 이하, 본 발명에 따른 자기 유화형 변성 에폭시수지의 제조방법에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0083] 본 발명에 따른 자기 유화형 변성 에폭시수지의 제조방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 에폭시 화합물을 제조하는 단계(S100) 및 자기 유화형 변성 에폭시수지를 제조하는 단계(S200)로 이루어진다.

[0084] 상기 에폭시 화합물을 제조하는 단계(S100)는 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린(Epichlorohydrin)을 반응시켜 에폭시 화합물을 제조하는 단계로써, 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린의 반응시 60~70℃의 온도에서 10% NaOH를 2.5 ~ 3.5 시간 동안 적하(dropping)하면서 반응시킨다.

[0085] 상기에서 반응온도가 60℃ 미만인 될 경우에는 에폭시화합물이 충분히 활성화 되지 않아 반응성이 저하될 우려가 있고, 70℃를 초과할 경우에는 부반응이 일어날 우려가 있다.

[0086] 그리고, 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린의 반응시 10% NaOH를 적하시키는 이유는 촉매 역할 및 지방족 다가알코올을 나트륨 염형태로 만들기 위한 것으로, 적하 시간이 2.5 시간 미만인 경우에는 지방족 다가알코올과 반응이 제대로 되지않아 염형상이 되지 않으며, 그로 인해 에피클로로하이드린과의 에폭시 반응이 제대로 되지 않을 우려가 있고, 3.5 시간을 초과할 경우에는 2차 에폭시 개환반응이 수반되어 부반응이 일어날 우려가 있다.

[0087] 또한, 반응이 종료되면 1~2 시간 숙성시키는 것이 바람직하며, 숙성시간이 1 시간 미만일 경우에는 에피클로로하이드린의 반응이 덜 갈 우려가 있고, 2 시간을 초과하면 합성된 에폭시기에 에피클로로하이드린이 반응하여 겔사슬이 일어날 우려가 있다.

[0088] 아울러, 상기와 같이 숙성시킨 후, 미반응물인 지방족 다가알코올과 에피클로로하이드린의 잔류량을 최대한 줄이기 위해 115~125℃의 온도에서 1~2 시간 동안 2차 반응시키는 것이 바람직하다. 2차 반응조건이 상기에서 한정된 조건 미만인 경우에는 미반응물이 과량 잔류할 우려가 있고, 2차 반응조건이 상기에서 한정된 조건을 초과할 경우에는 반응조건을 제어하기 어려워지므로 바람직하지 않다.

[0089] 상기 자기 유화형 변성 에폭시수지를 제조하는 단계(S200)는, 상기 제조된 에폭시 화합물에 1차 아민 화합물을

반응시켜 자기 유화형 변성 에폭시수지를 제조하는 단계로써, 상기 에폭시 화합물과 1차 아민 화합물을 플라스크 내에 투입하고, 60~90분에 걸쳐 120~130℃까지 승온시킨다. 이때 질소 가스를 반응기 내에 지속적으로 공급하면서 2.5~3.5 시간 동안 반응을 유지한 다음 냉각시켜 변성 에폭시수지를 제조한다. 상기에서 반응온도 및 반응시간이 상기에서 한정한 조건 미만일 경우에는 지방족 다가알코올이 적용된 에폭시 화합물과 1차 아민 화합물이 충분히 반응하지 아니하여 변성 에폭시수지의 수율이 저하할 우려가 있고, 반응온도 및 반응시간이 상기에서 한정한 조건을 초과할 경우에는 사이징제(sizing agent) 적용 시 반응성이 떨어져 기계적 물성이 취약해질 우려가 있다.

[0090] 여기서, 상기 각 조성물의 화학구조와 함량 및 입계적 의의 등은 이미 상술하였으므로 그 상세한 설명은 생략한다.

[0091] 즉, 본 발명은 종래 사용되던 페놀기가 결합된 유해화합물인 비스페놀 A 대신 지방족 다가알코올을 사용하여 에폭시 화합물을 합성함으로써 친환경적이며, 지방족 다가알코올이 적용된 에폭시 화합물에 EO-PO기가 포함되어 있는 1차 아민(primary amine) 화합물을 부가하여 아민계열의 물질에 의해 개환반응이 일어나면서 에폭시수지의 에폭사이드기에 EO-PO기가 쉽게 결합됨으로써 유화안정 보조제의 도움 없이도 유화가 가능하여 사이징제(sizing agent)에 적합한 것이 특징이다.

[0092] 이하, 본 발명에 따른 자기 유화형 변성 에폭시수지를 이용한 유리섬유용 친환경 사이징제의 제조방법에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0093] 본 발명에 따른 유리섬유용 친환경 사이징제는 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 S200 단계를 거쳐 제조된 자기 유화형 변성 에폭시수지 100 중량부에 대하여, 물 60 ~ 70 중량부를 순차적으로 투입하면서 유화에 유리하도록 특화된 유화기기를 이용하여 유화시키게 된다.

[0094] 이때, 상기 물의 양이 상기 범위를 벗어날 경우, 유화입자를 더욱 작고 균일하게 제조할 수 없으며, 이로 인해 유화 안정성이 저하되고 유리섬유에 적용시 보다 나은 물성의 유리섬유를 제조할 수 없게 되는 문제점이 있다.

[0095] 이하, 본 발명의 실시예를 들면서 상세히 설명하는 바, 본 발명이 다음의 실시예에 의해서만 반드시 한정되는 것은 아니다.

[0096] 1. 에폭시 화합물의 제조

[0097] (제조예 1)

[0098] 에폭시 화합물을 제조하는 단계(S100)로써, 먼저 오일bath를 60℃로 맞춘 다음 플라스크 내에 1,4-부탄디올 1몰과 에피클로로히드린(ECH) 1 몰을 투입한 다음 30분간 교반한 후, 10% NaOH를 2.5 시간 동안 적하시키면서 교반에 의해 반응을 진행시킨다. 그리고 반응이 종료된 다음 1 시간 동안 숙성시킨 후 에폭시 화합물 내에 잔류하는 미반응물인 1,4-부탄디올과 에피클로로히드린을 반응시키기 위해 다시 115℃로 온도를 올려 교반하면서 2 시간 동안 2차 반응시킨다. 그리고 최종적으로 교반 멈추고 상등액 제거하여 에폭시 화합물을 제조하였다.

[0099] (제조예 2)

[0100] 에폭시 화합물을 제조하는 단계(S100)로써, 먼저 오일bath를 70℃로 맞춘 다음 플라스크 내에 수침 비스페놀 A 1몰과 에피클로로히드린(ECH) 5 몰을 투입한 다음 30분간 교반한 후, 10% NaOH를 3.5 시간 동안 적하시키면서 교반에 의해 반응을 진행시킨다. 그리고 반응이 종료된 다음 1 시간 동안 숙성시킨 후 에폭시 화합물 내에 잔류하는 미반응물인 수침 비스페놀 A과 에피클로로히드린을 반응시키기 위해 다시 125℃로 온도를 올려 교반하면서 1 시간 동안 2차 반응시킨다. 그리고 최종적으로 교반 멈추고 상등액 제거하여 에폭시 화합물을 제조하였다.

[0101] 2. 에폭시 당량 측정

[0102] 에폭시당량의 측정법은 지금까지 여러 가지가 표시되어 왔지만 본 실시 예에서는 에폭시기의 직접 적정법과 염산법 중 염산디메틸포름아미드법으로 측정한 결과는 아래 [표 1]과 같다.

[0103] 본 측정법은 변성 에폭시수지 시료 30g을 실온에서 메틸에틸케톤 00ml를 사용하여 용해하고 빙초산 10mL를 가하였다. 브롬화에틸트리메틸암모늄(CTAB) 1.0g을 변성 에폭시수지 당량보다 과잉되게 가하고, 곧 크리스탈바이올렛(CV)를 지시약으로 하여 사용하여 10~15 방울을 가한 다음 0.1N 과염소산표준용액으로 청록색을 나타낼 때까지 적정한다. 종점은 1분간 지속하는 점으로 한다. 에폭시 당량(WEP)은 아래 수학적 식 1의 방법에 의해 계산한다.

[0104]
$$WEP(g/eqiv.) = 1000 W / ((Vs-Vb) \times N) \quad (\text{수학적 식 1})$$

[0105] 상기 수학적 식 1에서,

[0106] W : 시료의 gr수 , Vs : 사용한 0.1 N 과염소산액의 mL수, Vb : 공시험에 사용한 0.1 N 과염소산액의 mL수, N : 과염소산액의 규정도입

표 1

구분	지방족 다가알코올	WEP 평균 (g/eqiv.)	에폭시가 평균 (equiv./100g)
제조예1	1,4-부탄디올 ¹⁾	291	0.34
제조예2	수첨 비스페놀 A ²⁾	228	0.44
주1) 지방족 다가알코올 : 에피클로로히드린 = 1 : 1 (몰비)			
주2) 지방족 다가알코올 : 에피클로로히드린 = 1 : 5 (몰비)			

[0108] 3. 자기 유화형 변성 에폭시수지를 이용한 유리섬유용 친환경 사이징제의 제조

[0109] (실시에 1)

[0110] 자기 유화형 변성 에폭시수지를 제조하는 단계(S200)로써, 상기 제조예 1에_따른 에폭시 화합물 100 중량부와 1차 아민 화합물(EO/PO = 10/31 ; 몰비율) 10 중량부를 플라스크 내에 투입하고, 60 분에 걸쳐 130℃까지 승온시킨다. 이때 질소 가스를 반응기 내에 지속적으로 공급하면서 2.5 시간 동안 반응을 유지한 다음 냉각시켜 변성 에폭시수지를 제조하였다.

[0111] 아울러, 유화시키는 단계(S300)로써, 상기 제조된 변성 에폭시 수지를 유화조에 넣고 50℃로 승온한다. 유화조의 분산은 Disper Mixer를 사용하여 RPM 1,500 RPM으로 고속교반을 행한다. 분산 시 유화에 사용되는 물은 변성 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 물 60 중량부 중 20%를 투입하되, 교반을 5분동안 유지하면서 상전이를 유도하고, 나머지 80%를 20분동안 계속적으로 적하하여 유화공정을 수행함으로써 유리섬유용 친환경 사이징제를 제조하였다.

[0112] (실시에 2)

[0113] 자기 유화형 변성 에폭시수지를 제조하는 단계(S200)로써, 상기 제조예 2에_따른 에폭시 화합물 100 중량부와 1차 아민 화합물(EO/PO = 10/31 ; 몰비율) 20 중량부를 플라스크 내에 투입하고, 90분에 걸쳐 120℃까지 승온시킨다. 이때 질소 가스를 반응기 내에 지속적으로 공급하면서 3.5 시간 동안 반응을 유지한 다음 냉각시켜 변성 에폭시수지를 제조하였다.

[0114] 아울러, 유화시키는 단계(S300)로써, 상기 제조된 변성 에폭시 수지를 유화조에 넣고 40℃로 승온한다. 유화조의 분산은 특화된 Homo Mixer를 사용하여 RPM 6,000~7,000으로 고속교반을 행한다. 분산 시 유화에 사용되는 물은 변성 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 물 70 중량부 중 20%를 투입하되, 교반을 5분동안 유지하면서 상전이를 유도하고, 나머지 80%를 20분동안 계속적으로 적하하여 유화공정을 수행함으로써 유리섬유용 친환경 사이징제를 제조하였다.

[0115] (비교예 1)

[0116] 실시예 1과 동일한 방법으로 유리섬유용 친환경 사이징제를 제조하되, 상기 1차 아민 화합물 대신 E0-PO기가 없는 화합물인 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine)을 적용하였다.

[0117] 4. 자기 유화형 변성 에폭시수지를 이용한 유리섬유용 친환경 사이징제의 평가

[0118] 가. 자기 유화형 변성 에폭시 에멀전 평가

[0119] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조한 사이징제의 에멀전 상태를 아래 [표 2]와 같이 나타내었다.

표 2

구 분	분산상태	점도 ¹⁾	Partical size ²⁾	저장안정성 ³⁾
실시예 1	양호	450 cps	950nm (다분산)	부족
실시예 2	양호	960 cps	400nm (단분산)	양호
비교예 1	자기유화성을 가지지 못함.			
1) Brooksfilled viscometer RVT type 3Spindle/50RPM at 25℃, 단위 cps				
2) Particle Size Analyzer, 단위:nm				
3) 제조된 에멀전을 5%로 물에 희석하여 24시간 방치 후 평가				

[0121] 나. 유리섬유에 사이징제의 적용

[0122] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조한 사이징제를 방사가 이루어지는 유리섬유(Roving용)에 적용하여 도포(0.5 ~ 0.4%), 건조한 후 유리섬유의 물성을 측정하였으며, 그 결과는 아래 [표 3] 및 도 3과 같다.

표 3

평가항목	단위	실시 예 1	실시 예 2	비교 예 1
보풀(Fuzz) 발생 ¹⁾	grade	4	4	4-5
인장강도 ²⁾	N/Tex	0.5	0.45	0.4
내마모도 ³⁾	cycle	80	75	70
저장안정성 ⁴⁾ (sizing agent)	day	25	25	25
1) KS K ISO 12945 : 필링과 표면 fuzzing에 대한 천의 성형 측정				
2) KS L 2513 : 사이징제가 적용된 유리섬유의 인장 강도 측정				
3) KS L 2313 ISO 2797 유리섬유의 양쪽을 고정시킨 후 유리섬유의 중간에 클립을 넣어 그 클립에 100g 추를 매달아 왕복하여 유리섬유가 끊어지는 시점의 횡수로 측정한다. 마모 저항의 평가를 위해 사용한 기준을 상응하는 시험방법은 첨부하여 명기한다.				
4) KS M 5000 (희석제(물) 5 % Mix → 24시간 후의 상태 변화 확인)				

[0124] 상기 [표 3] 및 도 3의 '(a)' 및 '(b)'에서와 같이, 본 발명의 실시예 1, 2에 따른 사이징제의 적용시 유리섬유

에 보풀이 발생하지 않았으며, 상기 [표 3] 및 도 3의 '(c)'에서와 같이, 비교예 1에 따른 사이징제의 적용 시, 유리섬유에 보풀이 발생하였음을 알 수 있다.

[0125] 즉, 본 발명의 실시예 1, 2에 따른 사이징제의 적용시 보풀의 발생이 현저하게 줄기 때문에 작업성이 훨씬 우수해질 뿐만 아니라 상기 [표 3]에서와 같이 기계적 물성치가 양호해짐을 알 수 있다.

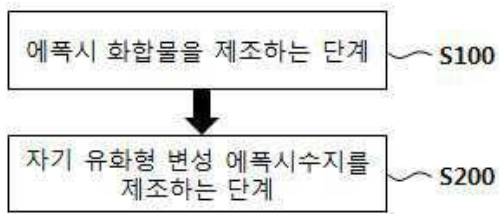
[0126] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 자기 유화형 변성 에폭시수지의 바람직한 실시 예와 비교 예를 통해 설명하고, 그 우수성을 확인하였지만 해당 기술분야의 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

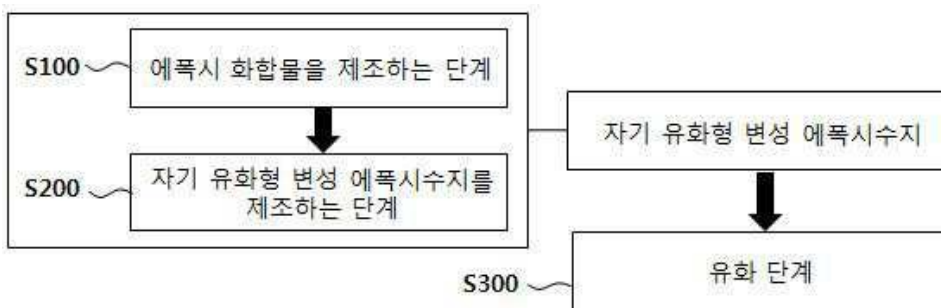
- [0127] S100 : 에폭시 화합물을 제조하는 단계
- S200 : 자기 유화형 변성 에폭시수지를 제조하는 단계
- S300 : 유화 단계

도면

도면1



도면2



도면3

