



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월03일
(11) 등록번호 10-1934747
(24) 등록일자 2018년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/58 (2006.01) C08G 18/77 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/58 (2013.01)
C08G 18/771 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0121123
(22) 출원일자 2017년09월20일
심사청구일자 2017년09월20일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004107610 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김건중
서울특별시 동작구 성대로25가길 12
박규준
경기도 고양시 덕양구 행신로143번길 8, 202호
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 글리시들을 이용한 변성 우레탄 에폭시 제조방법

(57) 요약

본 발명은 글리시들을 이용하여 고탄성 및 기재와의 접착력이 우수한 변성 우레탄 에폭시 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법으로 하기 화학식 5 및 화학식 6 으로 표시되는 폴리우레탄과 에폭시를 반응시켜 얻는 변성 우레탄 에폭시 수지를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08L 63/00 (2013.01)

C08L 75/04 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2911157 B2*

JP60260614 A

JP07049463 B2

JP2003012750 A

JP05294949 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 55271-1

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 서울대학교 산학협력단

연구사업명 엔지니어링전문인력양성사업

연구과제명 Catalytic Process for Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes

기 여 율 1/1

주관기관 한국산업기술진흥원

연구기간 2017.02.01 ~ 2018.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 글리시돌과 디이소시아네이트 화합물과 반응시켜 디이소시아네이트 화합물의 한 말단을 글리시돌로 치환하는 단계;

(ii) 상기 (i) 단계에서 얻어진 화합물에 폴리올을 반응시켜 변성 우레탄 화합물을 제조하는 단계;

(iii) 상기 (ii) 단계에서 얻어진 화합물에 에폭시 수지를 블렌딩하여 우레탄-에폭시 혼합 수지를 얻는 단계를 포함하되,

상기 (i) 단계에서 글리시돌 1몰 대비 디이소시아네이트 화합물 1.5~2.5 몰을 50~80℃에서 반응시키며,

상기 (ii) 단계의 중합반응은 50~80℃의 온도범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 우레탄-에폭시 혼합수지의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 디이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4-디사이클로헥시메탄 디이소시아네이트, p-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 톨루엔 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 하는 우레탄-에폭시 혼합수지의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 폴리올은 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리테트라하이드로푸란 글리콜, 폴리카프로락톤 폴리올 및 폴리부타디엔 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 하는 우레탄-에폭시 혼합수지의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 비스페놀 A 타입 에폭시 수지 (bisphenol A type epoxy resin), 노볼락 타입 에폭시 수지 (novolak type epoxy resin) 또는 폴리프로필렌글리콜계 에폭시 수지 (polypropylene glycol based epoxy resin) 중에서 단독 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 우레탄-에폭시 혼합수지의 제조방법.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명의 조성물은 이소시아네이트기와 글리시들을 반응시켜, 이를 에폭시 관능기에 분자 내 함유하는 수지를 주체로 사용하여 기계적 및 화학적인 물성이 우수한 변성 우레탄 에폭시가 제조 될 수 있도록 하는 방법 및 이 방법에 의해 제조된 에폭시기를 함유한 폴리우레탄에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 폴리우레탄은 활성 수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1000mol/L 이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다.

[0003] 그리고 연질부분(soft segment)과 경질부분(hard segment)으로 구분되며 연질부분에 속하는 폴리올은 400-3000mol/L의 분자량을 갖는 폴리에스테르 혹은 폴리에테르계 폴리올로 구성된다.

[0004] 한편, 상업적인 용도로 제조된 초기의 폴리우레탄은 폴리에스테르계 폴리올이 사용되어 섬유, 도료, 발포제용의 분야에 이용되었으며, 폴리에테르계 폴리올을 사용할 경우 가수분해에 대한 저항성이 떨어지지만, 기계적 및 열적특성, 내유성, 내약품성 등이 우수하다는 장점이 있다.

[0005] 경질부분에 속하는 이소시아네이트는 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트로 구분되며, 방향족 이소시아네이트의 경우 폴리올과의 반응성이 뛰어나지만 황변성을 가지고 있다. 하지만 지방족 이소시아네이트는 내황변성, 내용매성 및 빛 안정성의 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라 유연성에서 방향족 이소시아네이트보다 앞서기 때문에 저온에서도 좋은 탄성을 나타낸다.

[0006] 또한, 일반적으로 우레탄기는 다른 구조 단위에 비해 오히려 소량이고 우레탄기 이외 부분의 구조는 다종 다양하기 때문에 폴리올과 이소시아네이트의 종류와 결합에 따라 선택할 수 있으며 발포체, 엘라스토퍼, 접착제, 도료, 섬유 합성 피혁 등 고분자 재료의 거의 모든 분야에 광범위하게 응용 가능하다.

[0007] 한편, 에폭시 수지는 단관능성 에폭시 화합물과 경화제의 반응으로 이루어진 3차원적인 가교구조를 갖는 열경화성 수지로, 구조접착제, 전기전자재료, 복합재료 등에 널리 사용되고 있다. 에폭시 분자 양말단의 에폭시기는 반응성이 우수하여 경화제나 여러 첨가제의 선택 여하에 따라 광범위한 경화특성을 지니고 있으며, 비스페놀 A계 에폭시 골격에서는 특히 방향족 구조를 지니므로 강인성과 열적특성이 우수하고 에테르 결합이 주성분이므로 내약품성이 우수하다. 또한 주사슬 내의 에테르 결합은 자유회전이 가능하고 가소성을 부여할 수 있으며 친수성 2급 알코올인 하이드록시기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있어 접착성과 반응성이 다양하면서도 우수하다.

[0008] 따라서, 특허문헌 1 및 2 등에서는 이러한 뛰어난 에폭시 수지의 성질을 이용하여 폴리우레탄과 에폭시 수지를 블랜드한 방법으로 경화성 및 접착성, 내습성이 우수한 우레탄 에폭시 수지에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 기존의 폴리우레탄과 에폭시 수지를 단순 블랜드한 경우 혼합 법칙(rule of mixture)에 따라 예상되는 물성들을 잘 발현되지 못하는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 대한민국 공개특허공보 제10-2006-0103780호 “우레탄 에폭시 수지 및 이를 포함한 에폭시 페인트 조성물”

(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 대한민국 공개특허공보 제10-2006-0006615 호 “도관 보수 및 보강용 변성 에폭시 수지 조성물”

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폴리우레탄과 에폭시 수지를 단순 블랜드하는 종래 기술과

달리, 폴리우레탄의 합성 공정에서 글리시들을 추가하여 폴리우레탄을 생성한 뒤 에폭시 수지를 혼합함으로써, 폴리우레탄 합성시 폴리올 및 에폭시수지 내의 하이드록시 그룹이 교차로 반응하여, 고탄성 및 기재와의 접착력이 우수한 변성 우레탄 에폭시 수지를 제조할 수 있도록 함을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 관점 및 다른 관점을 달성하기 위한 변성 우레탄 에폭시 수지 및 이의 제조방법은 (i) 화학식 1로 표시되는 글리시들과 디이소시아네이트 화합물과 반응시켜 디이소시아네이트 화합물의 한 말단을 글리시들로 치환하는 단계; (ii) 상기 (i) 단계에서 얻어진 화합물에 폴리올을 반응시켜 변성 우레탄 화합물을 제조하는 단계; (iii) 상기 (ii) 단계에서 얻어진 화합물에 에폭시 수지를 블렌딩하여 우레탄-에폭시 혼합 수지를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (i) 단계에서 글리시들 1몰당 디이소시아네이트 화합물 1.5~2.5 몰을 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥시메탄 디이소시아네이트, p-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 톨루엔 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 폴리올은 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리테트라하이드로푸란 글리콜, 폴리카프로락톤 폴리올 및 폴리부타디엔 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A 타입 에폭시 수지 (bisphenol A type epoxy resin), 노볼락 타입 에폭시 수지 (novolak type epoxy resin) 또는 폴리프로필렌글리콜계 에폭시 수지 (polypropylene glycol based epoxy resin) 중에서 단독 또는 2종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (i) 단계의 중합반응은 50~80℃의 온도범위에서 수행되는 것을 특징으로 한다. 이는 이후에 있을 (ii) 단계의 중합반응을 위해서 저온을 유지해야 한다. 또한 MDI 자체가 반응성이 높기 때문에 온도를 너무 올리지 않는 편이 좋다.
- [0017] 또한, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (ii) 단계의 중합반응은 50~80℃의 온도범위에서 수행되는 것을 특징으로 한다. 위 온도범위 고온으로 수행할 경우, 반응이 격렬하게 일어나 수지가 바로 굳어버리게 되므로 유의해야 한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폴리우레탄과 에폭시 수지를 단순 블렌드하는 종래 기술과 달리, 폴리우레탄의 합성 공정에서 글리시들을 추가하여 폴리우레탄을 생성한 뒤 에폭시 수지를 혼합함으로써, 폴리우레탄 합성시 폴리올 및 에폭시수지 내의 하이드록시 그룹이 교차로 반응하여, '에폭시기'를 다수 함유한 폴리우레탄이 제조됨으로써, 우수한 기계적 물성, 내수성, 내가수분해성, 수분안정성 및 접착강도(초기, 상태, 내열 접착력) 등을 발현시킬 수 있도록 하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

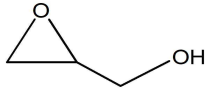
- [0019] 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하기 전에, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정되어서는 안되며, 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 함을 밝혀둔다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시 예의 구성은 본 발명의 바람직한 하나의 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0020] 본 발명에 대한 구체적인 내용은 이소시아네이트 화합물로서 MDI를 사용하고, 폴리올로서 폴리에틸렌글리콜을 사용한 경우를 예시하여 설명하기로 한다.

실시예 1

[0021] 본 발명에 따른 우레탄-에폭시 혼합수지의 제조

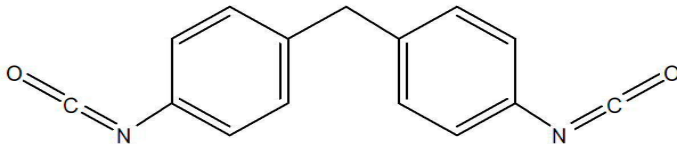
[0022] 먼저 화학식 1로 표시되는 글리시돌 1~1.2몰과 하기 화학식 2로 표시되는 MDI(메틸렌다이페닐다이아이소사이아네이트) 1.5~2.5몰을 중합반응 시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 제조한다

[0023] [화학식 1]



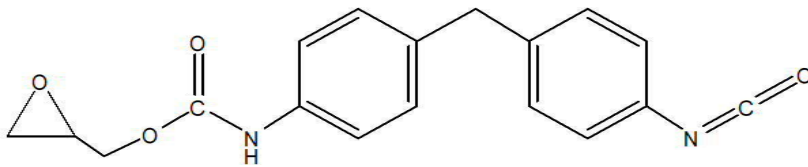
[0024]

[0025] [화학식 2]



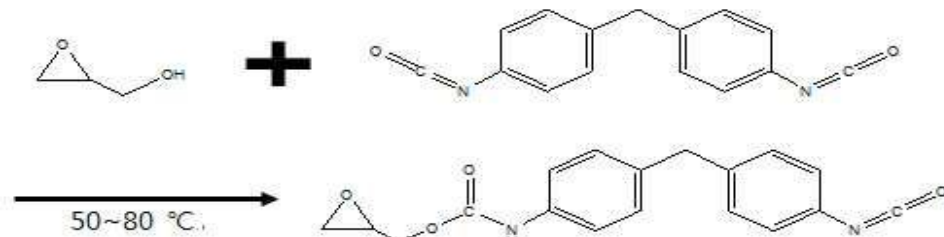
[0026]

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] [반응식 1]

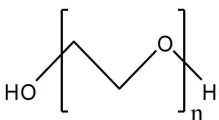


[0030]

[0031] 상기 화학식 2로 표시되는 MDI는 반응성이 극히 우수하여 물과 같은 불순물이 없어야 하며, 상온에서 고체로 존재하기에 50 °C로 가열하여 액상으로 만든 후 사용한다. 혼합 물비는 글리시돌과 MDI에 대해 1 : 1.5~2.5로 하여, MDI를 과량으로 하였다.

[0032] 그 후, 하기 화학식 4로 표시되는 PEG를 1.5~2.5몰만큼 첨가하여, 하기 반응식 2와 반응식 3에 나타낸 바와 같이 하기 화학식 5 내지 6으로 표시되는 에폭시기를 다수 함유하는 폴리우레탄을 제조한다.

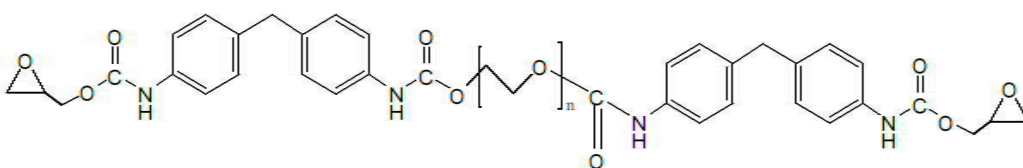
[0033] [화학식 4]



[0034]

[0035] 여기서, n은 1 내지 10의 정수다.

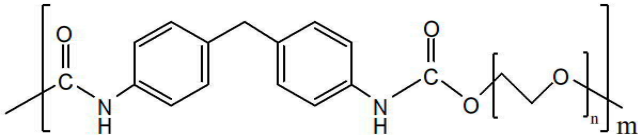
[0036] [화학식 5]



[0037]

여기서, n은 1 내지 10의 정수다.

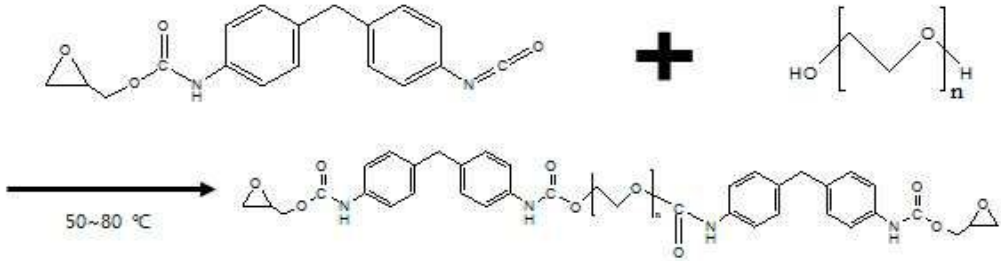
[0038] [화학식 6]



[0039]

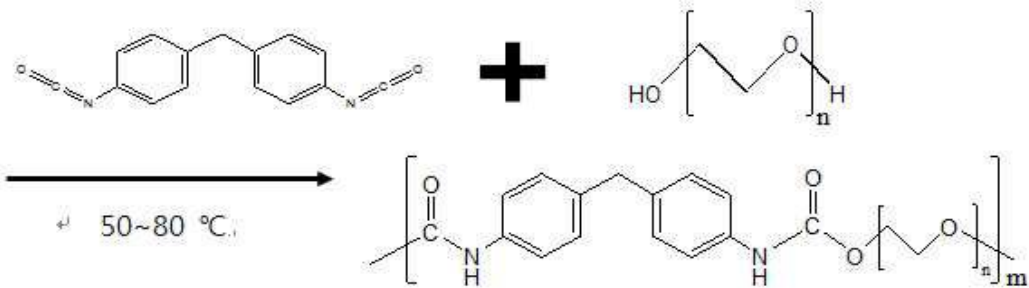
[0040] 여기서, n과 m은 1 내지 10의 정수이다. 폴리올의 n과 화학식 6의 m은 같을 수도 다를 수도 있다. 또한 상기 화학식 6의 말단 중 하나 이상은 글리시돌로 치환되어 있을 수 있다. 또한 화학식 6의 사슬 안에는 화학식 3이 중간에 포함 되어 있을 수 있다.

[0041] [반응식 2]



[0042]

[0043] [반응식 3]



[0044]

[0045] 앞서, 반응식 1에서 MDI를 과량으로 넣었기 때문에 남아있는 MDI와 PEG가 반응하여 상기 화학식 6으로 표시되는 폴리우레탄이 생성되며 이와 동시에 상기 화학식 5로 표시되는 폴리우레탄도 병행하여 생성된다.

[0046] 여기에 노볼락 타입 에폭시 수지(novolak type epoxy resin)를 단독으로 이용하며, 에폭시 수지 1g당 폴리우레탄 0.7g 과 블랜드하여 150 °C로 가열하여 고탄성 및 기재와의 접착력이 우수한 변성 우레탄 에폭시를 제조하였다.

[0047] <비교예 1>

[0048] 상기 실시예에서 글리시돌을 반응시키지 않은 화학식2의 MDI 1.5~2.5몰과 화학식4의 폴리에틸렌글리콜 1.5~2.5몰을 혼합하여 폴리우레탄을 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 변성 우레탄 에폭시를 제조하였다.

[0049] <실험예>

[0050] 실시예 1과 비교예 1의 인장강도를 UTM(Universal Testing Machine)을 이용한 방법으로 측정하여 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0051] [표 1]

물성	실시예1	비교예1
인장 강도(KPa)	17,972.8	11,776.2
수포 발생	X	X

[0052]

[0053] 위 표에서와 같이 본 발명의 방법에 따라 제조된 우레탄-에폭시 혼합수지는 인장강도가 비교예에 비해 더 우수

함이 확인되었다.

[0054] 한편, 상기 제조 조건(온도 및 반응시간 등)은 폴리우레탄의 합성 시 널리 이용되는 범위로써 그 임계적 의의는 생략하며, 재료 또는 사용분야나 환경에 따라 가변적일 수 있다.

[0055] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해 질 것이다.