



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0089591
(43) 공개일자 2016년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/26 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/82 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/2606 (2013.01)
C08G 18/3203 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0008828
(22) 출원일자 2015년01월19일
심사청구일자 2015년01월19일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
(72) 발명자
배재영
대구광역시 수성구 동대구로 376 102동 3004호
(범어동, 범어숲화성파크드림S)
김종원
대구광역시 북구 팔거천서로 181 럭키APT 103동 1306호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 8 항

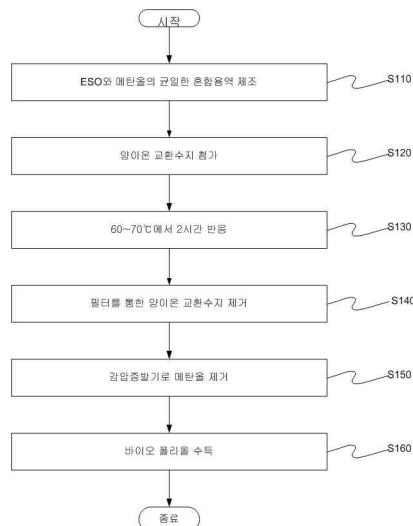
(54) 발명의 명칭 양이온 교환수지를 이용한 친환경 바이오 폴리에올 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리에올 합성시에 산 촉매 대신에 양이온 교환수지를 사용하는 친환경 바이오 폴리에올 제조방법에 관한 것이다.

이를 위해, 본 발명은, 알코올 용매에 에폭시화 오일을 균일하게 혼합한 용액을 제조하는 단계와, 상기 용액이 균일한 상태가 되면 양이온 교환수지를 첨가한 후 소정 온도에서 소정 시간 동안 반응시키는 단계와, 상기 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 다음 필터과정을 통해 양이온 교환수지를 제거하는 단계와, 상기 용액 속에 남아 있는 알코올을 제거하는 단계를 포함하는 친환경 바이오 폴리에올 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/82 (2013.01)

(72) 발명자

김해식

대구광역시 북구 구암로21길 26 101동 709호

유정환

대구광역시 북구 구암로21길 26 101동 308호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0359

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력선도대학(linc) 육성 사업

연구과제명 양이온 교환수지를 이용한 스마트 자동차 내장재용 바이오폴리올 및 바이오 폴리우레탄 개

발

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2014.07.01 ~ 2015.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

바이오 폴리올의 제조방법에 있어서,

알코올 용매에 에폭시화 오일을 균일하게 혼합한 용액을 제조하는 단계와,

상기 용액이 균일한 상태가 되면 양이온 교환수지를 첨가한 후 소정 온도에서 소정 시간 동안 반응시키는 단계와,

상기 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 다음 필터과정을 통해 양이온 교환수지를 제거하는 단계와,

상기 용액 속에 남아있는 알코올을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(ESO)인 것을 특징으로 하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알코올 용매는 메탄올인 것을 특징으로 하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 ESO와 메탄올과 양이온 교환수지의 중량%는 각각 1 : 1 : 0.1 이하 범위인 것을 특징으로 하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환수지는 상기 에폭시화 오일에 대해 중량%는 1 : 0.1 ~ 0.5 이하 범위인 것을 특징으로 하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응에서 소정 온도는 60~70℃ 범위이고, 소정시간은 2시간 이내인 것을 특징으로 하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알코올의 제거는 감압증발기를 이용하여 제거하는 것을 특징으로 하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환 수지는 슬폰산기 양이온 교환수지인 것을 특징으로 하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리올 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리올 합성시에 산 촉매 대신에 양이온 교환수지를 사용하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 폴리올은 탄화수소 사슬에 알콜기(-OH)가 2개 이상 붙은 액상 고분자 물질을 말하며, 이를 고분자화할 때 에테르 결합일 경우에는 폴리에테르 폴리올(polyether polyol), 에스테르 결합일 경우에는 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol)로 크게 두가지 형태로 구분될 수 있다. 이러한 폴리올은 폴리우레탄 제조시 필수적으로 사용되는 것으로 통상적으로는 석유계 원료로부터 제조된다. 그러나, 최근 석유자원의 고갈 문제, 환경보호와 관련된 온실가스 감축 문제 등으로, 친환경적이며 재생 가능한 재료에 대한 요구가 커지고 있고, 이를 위해 천연 성분(동물성 오일, 식물성 오일 등)을 사용하여 바이오 폴리올을 제조하기 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 이러한 연구에서 천연 오일, 즉, 동물성 오일의 경우, 일반적으로 생선 오일(fish oil), 돼지 오일 등이 알려져 있는 한편, 식물성 오일로는 대두유(soybean oil), 피마자유(castor oil), 팜유(palm oil), 유채유(rapeseed oil) 및 해바라기유(sunfloweroil) 등이 알려져 있다.

[0004] 또한, 바이오 폴리올로는 대량으로 생산되는 식물, 즉 대두유 등에서 가장 보편화 되어 있으며, 가령, 대두유를 이용하는 바이오 폴리올을 합성하는 기존 공정에 대해 살펴보면 다음과 같다.

[0005] 즉, 대두유의 경우에는 결합된 지방산(fatty acid) 내에 히드록시기(hydroxyl group)를 함유하고 있지 않으므로, 에폭시화 한 다음 개환 반응시키는 방법이 활용되고 있다.

[0006] 또한, 알코올 용매에 에폭시화 대두유(epoxidizedsoybean oil, ESO)를 혼합한 다음 산 촉매를 첨가한 후 열을 가한 상태에서 일정시간 반응시켜 합성한다.

[0007] 그러나, 기존 바이오 폴리올 합성 방법에서는 반응이 완료된 후 용액 속에 산이 존재하게 되며, 산이 완전히 제거되지 않은 상태에서는 잔존하는 산에 의해 합성된 바이오 폴리올이 분해될 수 있다. 따라서, 기존 공정에서는 중화제를 첨가하여 중화과정을 거치게 된다. 이때, 알코올에 불용성의 침전물 형태의 염이 만들어질 수 있으며, 필터과정을 통해 염을 제거해야 하는 불편함이 따른다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 번호 10-1228570호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 폴리올 합성시에 산 촉매 대신에 양이온 교환수지를 사용함으로써 친환경적이고, 산 및 중화제를 첨가하지 않아 비용을 절감할 수 있으며 제조 공정을 단순화시킬 수 있는 친환경 바이오 폴리올 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 이를 위해, 본 발명은, 알코올 용매에 에폭시화 오일을 균일하게 혼합한 용액을 제조하는 단계와, 상기 용액이 균일한 상태가 되면 양이온 교환수지를 첨가한 후 소정 온도에서 소정 시간 동안 반응시키는 단계와, 상기 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 다음 필터과정을 통해 양이온 교환수지를 제거하는 단계와, 상기 용액 속에 남아있는 알코올을 제거하는 단계를 포함하는 친환경 바이오 폴리올 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(ESO)이며, 상기 알코올 용매는 메탄올이고, 상기 ESO와 메탄올과

양이온 교환수지의 중량%는 각각 1 : 1: 0.1 이하 범위가 바람직하다.

[0012] 또한, 상기 양이온 교환수지는 상기 에폭시화 오일에 대해 중량%는 1: 0.1 ~ 0.5 이하 범위가 바람직하다.

[0013] 또한, 상기 반응에서 소정 온도는 60~70℃ 범위이고, 소정시간은 2시간 이내이며, 상기 알코올의 제거는 감압증발기를 이용하고, 상기 양이온 교환 수지는 슬폰산기 양이온 교환수지인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 바이오 폴리올 제조방법은, 산 촉매 대신에 양이온 교환수지를 사용함으로써 반응이 완료되면 용액 자체가 산성을 띄지 않기 때문에 중화과정을 거칠 필요가 없으므로, 폴리올 합성 과정에서 발생될 수 있는 산 폐액이 없기 때문에 친환경적이고, 산 및 중화제를 첨가하지 않아도 되기 때문에 비용을 절감할 수 있으며, 제조 공정이 단순하여 생산성 향상을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 바이오 폴리올의 제조공정을 나타낸 플로우차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 통해 설명될 것이다. 그러나, 본 발명은 여기에서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 본 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0017] 도면들에 있어서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니며 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0018] 본 명세서에서 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 "포함한다" 또는 "포함하는"으로 언급된 구성요소, 단계, 동작 및 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작, 소자 및 장치의 존재 또는 추가를 의미한다.

[0019] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 친환경 바이오 폴리올의 제조공정을 나타낸 플로우차트이며, 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 바이오 폴리올의 제조 공정은 이하에서 상세히 설명한다.

[0020] 먼저, 알코올 용매에 에폭시화 오일을 균일하게 혼합한 용액을 제조한다(S110). 이때, 식물성 오일로는 대두유, 피마자유, 팜유, 유채유 및 해바라기유 등이 사용될 수 있으며, 이러한 식물성 오일은 압착법 또는 용매추출법을 통해 상기 대두, 피마자씨, 코코넛 열매, 유채씨, 해바라기씨 등의 식물 씨앗으로부터 추출할 수 있다. 또한, 대두유, 피마자유 등은 결합된 지방산 내에 히드록시기를 함유하고 있지 않으므로, 과산화수소 등을 이용하여 분자 구조 내에 활성 산소를 혼입시킨 다음, 알코올 또는 무기산 등으로 개환반응시키는 에폭시화 한 다음 개환 반응시키는 것이 필요하다.

[0021] 이를 위해, 에폭시화 과정은 온도계와, 교반기, 응축 콘덴서를 장착한 반응기에 상기 압착법 또는 용매추출법을 통해 추출된 소정 중량비의 식물성 오일을 소정 온도 및 소정 속도로 반응시키고, 이후 반응물을 중화시키고, 여기에, 소정 중량비의 에틸아세테이트(ethyl acetate)나 디에틸에테르(diethyl ether) 등의 저비점 유기용매를 가하여 상분리(phase separation)를 유도한 후 물 층(water layer)를 제거하여 에폭시화 오일(epoxised oil)을 생성하는 에폭시화 단계가 포함된다. 이때, 상기 반응은 상기 반응기에 추출된 식물성 오일과 포름산(formic acid)을 넣고 소정 rpm의 속도로 교반하면서 반응기 온도를 소정 온도로 상승시키고, 여기에 소정 중량비의 과산화수소수를 소정시간 동안 적가한 다음, 소정 온도를 유지시키면서 소정 시간 동안 반응을 더 지속시키고 반응시킨다. 여기서, 식물성 오일로부터 폴리올을 제조하기 위해, 에폭시화(epoxidation)-개환(ring opening) 반응을 설명하였으나, 이외에도, 하이드로포밀화 반응(로듐 또는 코발트 촉매의 존재 하에서 합성가스와 천연 오일을 반응시킴), 오존분해(ozonolysis) 반응(천연오일을 직접 오존분해시켜 말단 위치에 히드록시기를 갖는 폴리올을 제조함), 에스테르화 반응 등을 이용될 수 있다.

[0022] 이어, 용액이 균일한 상태가 되면 양이온 교환수지를 첨가(S120)한 후 60~70℃ 범위에서 2시간 동안 반응시킨다(S130). 이때, 양이온 교환수지는 슬폰산기(-SO3) 양이온 교환수지를 이용하는 것이 바람직하다.

[0023] 이후, 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 다음 필터과정을 통해 양이온 교환수지를 제거한다(S140).

[0024] 이후, 용액속에 남아있는 알코올을 감압증발기로 제거하여 바이오 폴리올을 얻는다(S150)(S160).

[0025] 이하에서, 도 1의 바이오 폴리올의 제조과정을 통해 제조된 구체적인 실시예에 대해 표 1을 참조하여 살펴보면 다음과 같다.

표 1

구분	ESO 질량 (g)	메탄올 질량 (g)	양이온 교환수지 질량 (g)	수산기값 (mgKOH/g)	분자량
실시 예 1	100	100	10	60~70	970~1020
실시 예 2	100	100	50	75~85	1000~1060
실시 예 3	100	100	100	90~100	1040~1100

[0027] 즉, 실시 예 1 내지 실시 예 3에 대해 자세히 설명하면 다음과 같다.

[0028] <실시 예 1>

[0029] 100g의 ESO와 100g의 메탄올을 균일하게 혼합한 다음 10g의 양이온 교환수지를 첨가한 후 60~70℃에서 2시간 동안 반응시킨다. 이때, ESO는 에폭시화 대두유(epoxidizedsoybean oil, ESO)이며, 알코올 용매로 메탄올을 사용할 수 있다.

[0030] 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 후 필터를 통해 양이온 교환수지를 제거한다. 다음으로 감압증발기를 이용하여 용매인 메탄올을 제거하여 바이오 폴리올을 얻었다. 이렇게 합성된 바이오 폴리올의 수산기 값은 60~70 mgKOH/g이고 분자량은 970~1020이다.

[0031] <실시 예 2>

[0032] 100g의 ESO와 100g의 메탄올을 균일하게 혼합한 다음 50g의 양이온 교환수지를 첨가한 후 60~70℃에서 2시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 후 필터를 통해 양이온 교환수지를 제거한다. 다음으로 감압증발기를 이용하여 용매인 메탄올을 제거하여 바이오 폴리올을 얻었다. 이렇게 합성된 바이오 폴리올의 수산기 값은 75~85 mg KOH/g이고 분자량은 1000~1060이다.

[0033] <실시 예 3>

[0034] 100g의 ESO와 100g의 메탄올을 균일하게 혼합한 다음 100g의 양이온 교환수지를 첨가한 후 60~70℃에서 2시간 반응시킨다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 후 필터를 통해 양이온 교환수지를 제거한다. 다음으로 감압증발기를 이용하여 용매인 메탄올을 제거하여 바이오 폴리올을 얻었다. 이렇게 합성된 바이오 폴리올의 수산기 값은 90~100 mgKOH/g이고 분자량은 1040~1100이다.

[0035] 통상적으로 분자량이 크고 관능기 수(functionality)가 낮은 폴리올은 연질(soft) 우레탄 폼을 제조하는 데 사용되고, 분자량이 작고 관능기 수가 높은 폴리올은 경질(rigid) 우레탄 폼을 제조하는데 사용될 수 있다. 가령, 연질 폴리우레탄 폼의 경우 폴리올의 분자량은 대략 1,000 보다 크므로 연질 우레탄 폼 제조에는 분자량이 대략 1,000 이상의 바이오 폴리올이 많이 사용된다. 따라서, 연질 우레탄 폼을 위해서는 상기 ESO:메탄올:양이온 교환수지의 중량%가 각각 1:1:0.1 ~ 0.5 이하의 범위가 해당될 수 있다. 이때, 가장 바람직하게는 실시 예1에서와 같이 분자량이 대략 1,000 범위를 가지고 수산기 값이 60~70 mgKOH/g의 범위를 가질 수 있는 양이온 교환수지가 0 ~ 10g 이내 범위이므로, ESO:메탄올:양이온 교환수지의 중량%가 각각 1:1:0.1 이하의 범위가 바람직하다. 즉, 실시 예 2와 실시 예3에서는 실시 예1과 비교했을 때 양이온 교환수지의 양이 상대적으로 많이 들어 제조비용이 증가할 수 있으며, 또한, 반응 시 양이온 교환수지 함량 증가로 인해 반응성이 증가하여 상대적

으로 높은 수산기 값을 가지므로 연질 우레탄 폼으로서 제약을 가질 수 있다.

[0036] 또한, 표 1의 실시예 1 내지 실시예 3의 수산기 값과 분자량에 대한 분석은 다음과 같이 행해진다.

[0037] 즉, 수산기 값(hydroxyl number)은, 반응에 참여할 수 있는 반응성 하이드록시기(-OH)의 양을 표시하는 지표로서, 폴리올 1g으로부터 얻어진 아세틸 화합물에 결합된 초산을 중화하는 데 필요한 KOH의 mg수를 의미한다(단위: mgKOH/g).

[0038] 또한, 분자량 측정에 있어서, 제조한 바이오 폴리올의 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석 장비를 이용하여 측정되는 폴리스티렌 환산의 분자량이다.

[0039] 이와 같이, 본 발명에 따른 친환경 바이오 폴리올은, 연질 우레탄 폼을 합성하는 데 이용될 수 있으며, 이렇게 제조된 연질 우레탄 폼은 친환경 자동차 내장재로서 활용될 것으로 예상된다.

[0040] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

도면1

