



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0049191
(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/04 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/67 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/04 (2013.01)
C08G 18/4825 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0132153
(22) 출원일자 2018년10월31일
심사청구일자 2018년10월31일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
조을룡
충청남도 천안시 서북구 월봉로 131, 108동 1001호(쌍용동, 용암마을아파트)
유환규
대전광역시 대덕구 계족로690번길 21, 103동 1101호(법동, 선비마을1단지아파트)
(74) 대리인
이성원

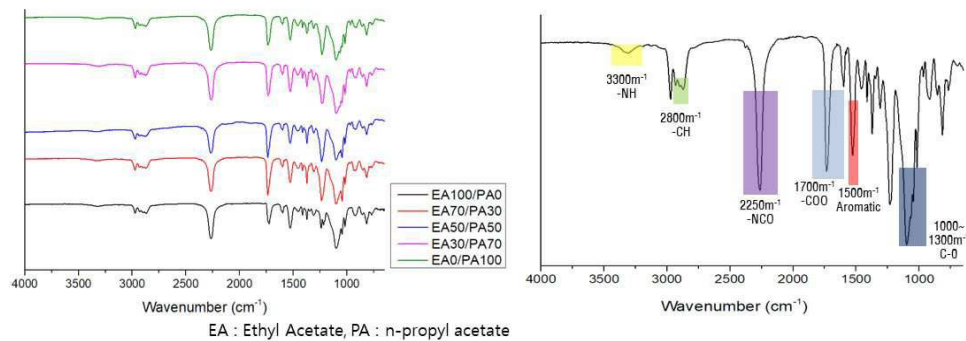
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 노말 프로필 아세테이트를 이용한 친환경 폴리우레탄 접착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 노말 프로필 아세테이트를 용매로 이용하여 친환경적인 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 인체에 무해하고 자연 친화적이며 기존 폴리우레탄 접착제와 비교하여 물성의 변화가 없고 현장에서 사용가능한 접착력을 나타내는 친환경적인 폴리우레탄 접착제를 제조할 수 있어 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/6666 (2013.01)

C08G 18/6785 (2013.01)

(72) 발명자

이영주

대구광역시 동구 동촌로25길 69, 14호(방촌동, 유
선 아덴힐즈)

손미현

세종특별자치시 국책연구원1로 15, 908동 2505호(
소담동, 새샘마을9단지)

명세서

청구범위

청구항 1

노말 프로필 아세테이트를 용매로 이용하여 친환경 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법.

청구항 2

- (a) 반응기에 메틸렌 디페닐 디소시아네이트(MDI: Methylene diphenyl diisocyanate)를 투입하고 반응기의 온도를 33 내지 38℃가 되도록 냉각하는 단계;
- (b) 반응기에 용매 및 테트라페닐 디프로필렌글라이콜 디포스파이트(THOP: Tetraphenyl dipropylene glycol diphosphite)를 투입하여 교반하는 단계;
- (c) 반응기의 온도를 35 내지 40℃로 유지하면서 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol)을 투입한 다음, 1,3-부틸렌 글리콜(1,3-Butylene glycol)을 투입하여 교반하는 단계;
- (d) 반응기에 트리메틸올프로판(TMP: Trimethylolpropane) 및 상기 용매를 투입하여 교반한 뒤, 반응기의 온도를 승온시켜 73 내지 75℃가 되면 2 내지 3 시간 동안 반응시키는 단계;
- (e) 상기 용매 및 촉매를 투입하여 반응기의 온도를 55 내지 65℃로 낮춘 후, 벤조산(benzoic acid)을 투입하여 교반하는 단계; 및
- (f) 상기 용매 및 촉매를 투입하여 교반하는 단계;를 포함하는 친환경 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 용매는 에틸 아세테이트 및 노말 프로필 아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 친환경 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 용매는 노말 프로필 아세테이트인 것을 특징으로 하는 친환경 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 친환경 폴리우레탄 접착제는 접착력을 갖는 것을 특징으로 하는 친환경 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 친환경 폴리우레탄 접착제.

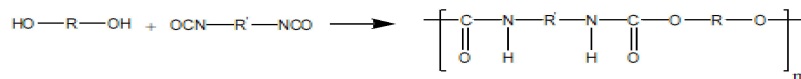
발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 노말 프로필 아세테이트를 용매로 이용하여 친환경적인 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리우레탄 접착제는 구성성분이 다양하고 반응성이 우수하여 여러 분야에 사용되고 있다. 폴리우레탄 접착제는 고분자 화합물 중에 우레탄그룹(-NHCOO)을 가지고 있다. 우레탄그룹은 활성 수산기(-OH)를 포함하고 있는 Polyol과 Isocyanate기(-NCO)를 포함하고 있는 화합물의 반응에 의해 생성된다. 폴리우레탄 접착제의 생성 반응을 화학식으로 나타내면 다음과 같다.



[0005]

[0006] 폴리우레탄 접착제는 비교적 낮은 온도에서도 반응이 잘 일어나고 말단기를 -OH 또는 -NCO 로 하는 Prepolymer 를 만들고 경화제는 역으로 -NCO 또는 -OH 를 포함하는 화합물을 사용한다. Polyol과 Isocyanate 화합물의 종류와 배합비의 변경으로 접착제의 물성을 조절할 수 있다. Soft segment, Hard segment, Crosslinking 정도를 조절하여 경도, 열안정성, 접착력 등 물리적 특성의 변화가 가능하다. 이러한 폴리우레탄 접착제는 접착성능, 저온특성, 유연성, 경화속도 변화가능 등의 장점으로 산업계에서의 수요는 계속 늘어가는 추세이다. 또한 폴리우레탄 접착제는 유리, 나무, 플라스틱, 가죽, 섬유, 고무, 세라믹 등 여러 분야에서 사용되고 있다.

[0007] 한편, 요즘 GHG emission 등의 환경규제와 인체에 무해한 고분자들이 주목되고 있기 때문에 기존에 사용하는 유기용매인 에틸 아세테이트 대신 무해한 용매로 대체하여 물성 변화 없는 폴리우레탄 접착제 개발에 대한 요구가 높아지고 있는 실정이다.

[0008] 이에 본 발명자들은 기존에 사용하는 유기용매인 에틸 아세테이트 대신에 무해한 용매인 노말 프로필 아세테이트를 사용하여 물성 변화 없는 폴리우레탄 접착제를 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 인체에 무해한 용매인 노말 프로필 아세테이트를 사용하여 물성 변화 없는 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 노말 프로필 아세테이트를 용매로 이용하여 친환경 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 (a) 반응기에 MDI(Methylene diphenyl diisocyanate)를 투입하고 반응기의 온도를 33 내지 38℃가 되도록 냉각하는 단계; (b) 반응기에 용매 및 THOP(Tetraphenyl dipropyleneglycol diphosphite)를 투입하여 교반하는 단계; (c) 반응기의 온도를 35 내지 40℃로 유지하면서 polypropylene glycol을 투입한 다음, 1,3-BG를 투입하여 교반하는 단계; (d) 반응기에 TMP(Trimethylolpropane) 및 상기 용매를 투입하여 교반한 뒤, 반응기의 온도를 승온시켜 73 내지 75℃가 되면 2 내지 3 시간 동안 반응시키는 단계; (e) 상기 용매 및 촉매를 투입하여 반응기의 온도를 55 내지 65℃로 낮춘 후, benzoic acid를 투입하여 교반하는 단계; 및 (f) 상기 용매 및 촉매를 투입하여 교반하는 단계;를 포함하는 친환경 폴리우레탄 접착제를 제조하는 방법을 제공한다.

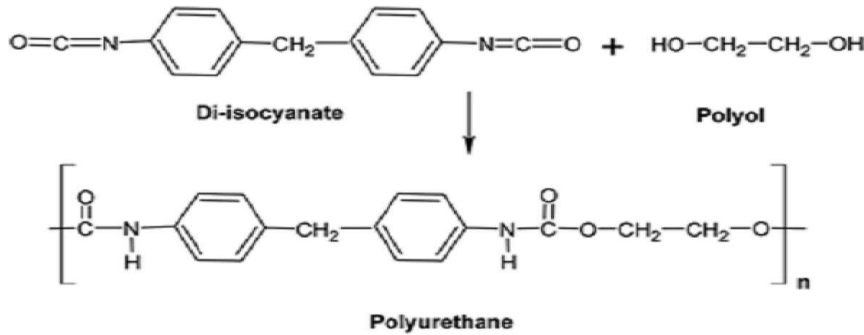
[0014] 본 발명에 있어서, 상기 용매는 에틸 아세테이트 및 노말 프로필 아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 할 수

있고, 또는, 상기 용매는 노말 프로필 아세테이트인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 친환경 폴리우레탄 접착제는 기존의 폴리우레탄 접착제와 유사한 정도의 접착력을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조된 친환경 폴리우레탄 접착제를 제공한다 본 발명에서, 폴리우레탄 접착제의 제조를 위해 기존에 사용하던 에틸 아세테이트 용매 대신에 인체에 무해하고 저독성이며 환경 친화적 용매인 노말 프로필 아세테이트로 대체하여 폴리우레탄 접착제를 합성하는 방법을 연구하였다.

[0017] 본 발명에 따른 합성 방법의 개념은 다음과 같다:



[0018]

[0020] 폴리우레탄 접착제의 제조를 위해 기존에 사용되는 용매인 에틸 아세테이트는 안정하고 연소되기 어려운 장점이 있으나, 강한 냄새와 높은 휘발성으로 인해 폭넓게 사용되지 못하는 단점이 있다. 한편, 본 발명에서 친환경 폴리우레탄 접착제를 제조하기 위해 사용한 친환경 용매인 노말 프로필 아세테이트는 휘발성 유기화합물 규제에 적용되지 않고 인체에 거의 해가 없는 장점이 있으나, 휘발성 및 용해력이 낮은 단점이 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면 인체에 무해하고 자연 친화적이며 기존 폴리우레탄 접착제와 비교하여 물성의 변화가 없고 현장에서 사용 가능한 접착력을 나타내는 친환경적인 폴리우레탄 접착제를 제조할 수 있어 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1 및 2는 EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량에 따라 제조된 폴리우레탄 접착제의 IR 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3는 EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량에 따라 제조된 폴리우레탄 접착제의 UV-Vis 투명도 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량에 따라 제조된 폴리우레탄 접착제의 점도 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량에 따라 제조된 폴리우레탄 접착제의 비중 테스트 결과이다.

도 6은 EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량에 따라 제조된 폴리우레탄 접착제의 고형분 테스트 결과이다.

도 7은 EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량에 따라 제조된 폴리우레탄 접착제의 접착력 테스트 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적

으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1

[0027] 친환경 폴리우레탄 접착제의 합성

[0028] 반응기 온도를 30℃로 맞추고 MDI(Methylene diphenyl diisocyanate) 103.25g을 투입하였다. 반응기의 온도를 확인한 뒤, 반응기 온도가 40℃ 이상일 경우 35℃로 하강할 때까지 냉각 시켰다. 용매 12.95g, THOP(Tetraphenyl dipropyleneglycol diphosphite) 0.245g를 투입시키고 서서히 교반하였다. 용매를 투입한 후 반응기의 온도를 확인하고, 반응기 온도가 40℃ 이상일 경우 35℃로 온도가 하강 할 때까지 Polypropylene glycol을 투입하지 않았다. 온도가 35 내지 40℃ 정도를 유지하면서 Polypropylene glycol 140.35g를 투입하였다. Polypropylene glycol 투입 시 뷰렛을 이용하면서 천천히 투입하고, 온도의 급격한 상승을 방지하기 위하여 실투입량의 1/3 정도를 투입한 다음, Polypropylene glycol 나머지 2/3을 서서히 투입하면서 교반하였다. Polypropylene glycol 투입이 완료되었을 때, 1,3-BG(1, 3-Butylene glycol(4.06g)를 투입하고 교반하였다. 1,3-BG 투입이 완료되면 TMP(Trimethylolpropane) 3.57g를 투입하고 용매 14.35g를 투입하였다. 1차 반응 투입이 완료 되면, 이후 10분간 교반하여 온도를 확인하고 10분간 온도 변화가 없으면 서서히 5℃씩 승온 시켰다. 반응기 온도를 73 내지 75℃ 사이로 맞추고 2시간 동안 반응시켰다. 2시간 반응이 완료되면 용매 1/2(35.3g)에 촉매 투입량의 1/2(0.315g)을 섞어서 희석한 뒤 투입시키고 온도를 60℃로 낮추었다. 그 다음, Benzoic Acid(0.35g)를 투입하고 15분간 교반하였다. 15분 후 나머지 용매 1/2(35.3g)에 촉매 투입량의 1/2(0.315g)을 섞어서 희석한 뒤 투입시키고 15분간 교반한 뒤 반응을 종료하였다.

실시예 2

[0030] 친환경 폴리우레탄 접착제의 물성 확인

[0031] IR 분석

[0032] 실시예 1에서 제조한 폴리우레탄 접착제가 제대로 합성되었는지 알아보기 위해 IR 기기를 찍어보았다. 폴리우레탄 결합이 N-H 그룹과 C=O 그룹으로 이루어져 있어 IR 피크에 위 그룹이 나타나면 폴리우레탄 결합이 생성되었다고 할 수 있고, 그 결과 두 그룹에 해당하는 피크(2900대의 C-H, C=O 피크와, 폴리우레탄에 있는 3300, 1500 대의 -NH 피크)가 나타나 이를 통해 폴리우레탄 접착제가 제대로 합성되었음을 확인하였다(도 1 및 도 2).

[0034] UV-Vis 투명도 측정

[0035] EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량을 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 및 0:100으로 하여 제조된 폴리우레탄 접착제로 투명도를 측정한 결과, 에틸 아세테이트의 함량이 줄어들수록 투명성이 감소하는 경향을 확인하였다(도 3).

[0037] 점도 측정

[0038] EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량을 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 및 0:100으로 하여 제조된 폴리우레탄 접착제로 점도 테스트를 수행한 결과, 에틸 아세테이트의 함량이 줄어들수록 점도가 감소하는 경향을 확인하였다(도 4).

[0040] GPC 분석

[0041] EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량을 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 및 0:100으로 하여 제조된 폴리우레탄 접착제로 Mn, Mw, D 값을 측정하였고, 그 결과 합성된 폴리우레탄 접착제에서 그 값이 균일한 정도인 것을 확인하였다.

표 1

EA	100	70	50	30	0
NA	0	30	50	70	100
Mw(g/mol)	8061.5	8803.1	8665.7	8842.6	8525.8
Mn(g/mol)	6326.4	6721.4	6610.7	6784.7	6516
D	1.2743	1.3097	1.3109	1.3033	1.3084

비중 측정

EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량을 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 및 0:100으로 하여 제조된 폴리우레탄 접착제에 대하여 액체 상태에서 비중을 측정하였고, 그 결과 에틸 아세테이트 함량이 감소할수록 비중도 감소하는 경향을 나타냄을 확인하였다(도 5).

고형분 측정

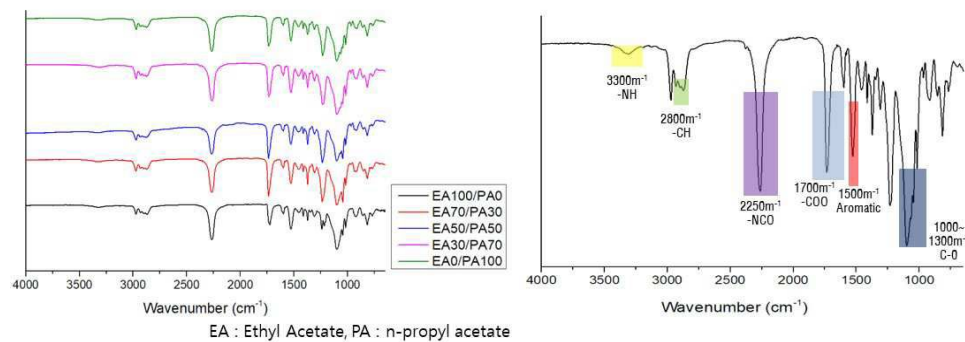
EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량을 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 및 0:100으로 하여 제조된 폴리우레탄 접착제의 고형분 테스트 결과, 에틸 아세테이트 함량이 감소할수록 고형분 함량도 감소한 것을 확인하였다(도 6).

접착력 측정

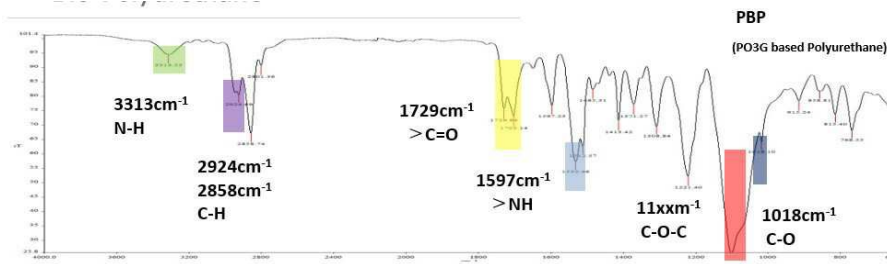
EA(ethyl acetate) 및 PA(n-propyl acetate)의 함량을 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 및 0:100으로 하여 제조된 폴리우레탄 접착제의 접착력(박리강도) 테스트 결과, 에틸 아세테이트 함량이 감소할수록 스트레스가 감소하고 접착제의 접착력이 감소함을 확인하였다(도 7).

도면

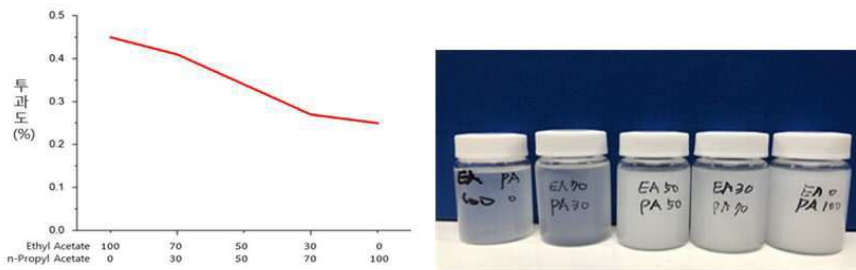
도면1



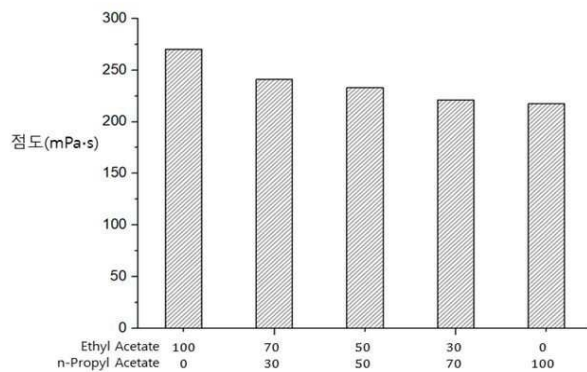
도면2



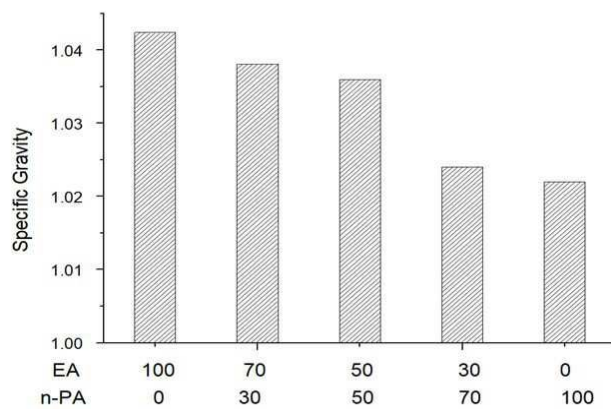
도면3



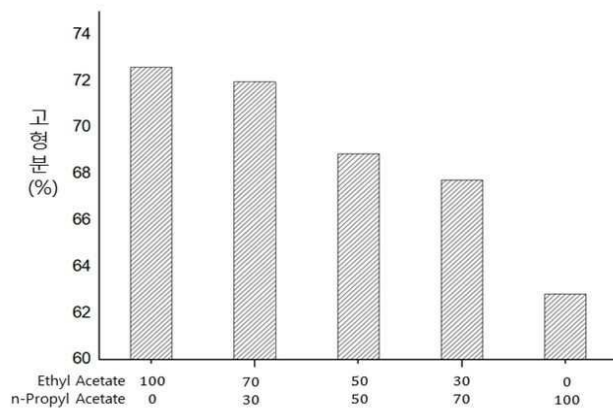
도면4



도면5



도면6



도면7

