



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0080997  
(43) 공개일자 2017년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 63/127 (2006.01) C08J 9/228 (2006.01)  
C08G 101/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 63/127 (2013.01)  
C08J 9/228 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0191469  
(22) 출원일자 2015년12월31일  
심사청구일자 2015년12월31일

(71) 출원인  
주식회사 휴비스  
서울특별시 강남구 학동로 343 (논현동)  
(72) 발명자  
신현욱  
대전광역시 유성구 송림로 13 송림마을아파트 10  
6동 1001호  
이광희  
대전광역시 중구 평촌로 93 쌍용예가아파트 114동  
1104호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인다나

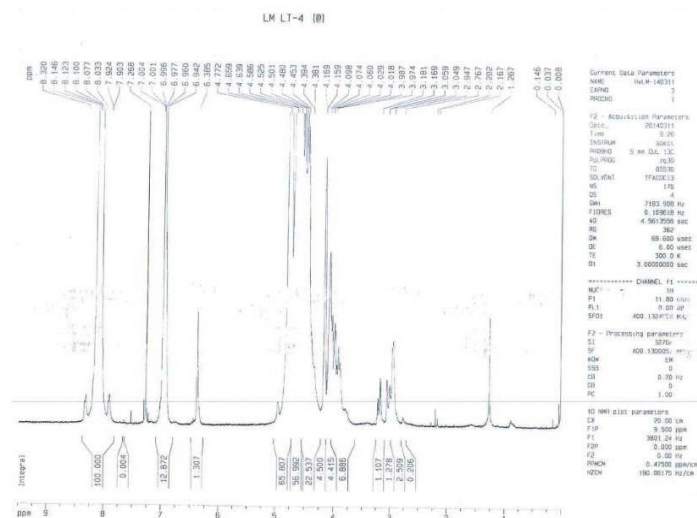
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 발포용 고점도 폴리에스테르 수지, 및 이를 이용한 폴리에스테르 수지 발포체의 제조방법

### (57) 요약

본 발명은, <sup>1</sup>H-NMR 측정시, 6.75 내지 7.15 ppm 범위에서 피크를 가지는 폴리에스테르 수지 발포체에 관한 것으로, 말레인산 무수물을 사용하여 제조한 수지를 발포공정에 도입함으로써, 증점제의 투입량을 줄이고, 공정 안정성을 높이며, 고품질의 발포체 제공이 가능하다.

### 대표도



(52) CPC특허분류

*C08G 2101/00* (2013.01)

*C08G 2101/0066* (2013.01)

*C08J 2367/03* (2013.01)

(72) 발명자

**허미**

대전광역시 유성구 배울1로 13 202동 1602호 (관평  
동, 대우푸르지오)

---

**장부경**

대전광역시 유성구 테크노11로 26 306호

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아래 조건 1을 만족하는 폴리에스테르 수지 발포체:

[조건 1]

$^1\text{H-NMR}$  측정시, 6.75 내지 7.15 ppm 범위에서 피크를 가짐.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 발포체의 밀도는  $30\sim 200\text{ kg/m}^3$  범위인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 발포체.

#### 청구항 3

하기 조건 2 및 3을 만족하는 발포용 폴리에스테르 수지:

[조건 2]

수지의 용융점도(MV)는,  $280^\circ\text{C}$  조건에서 측정시, 3,000 내지 15,000 poise

[조건 3]

수지의 고유점도(IV)는 0.4 내지 0.7 dl/g.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

하기 조건 4 및 5 중 어느 하나 이상을 만족하는 발포용 폴리에스테르 수지:

[조건 4]

수지의 유리전이온도( $T_g$ )는  $60^\circ\text{C}$  이상.

[조건 5]

수지에 함유된 고리형 화합물의 함량은 0.1 wt% 이하.

#### 청구항 5

용융점도(MV)가  $280^\circ\text{C}$  조건에서 측정시 3,000 내지 15,000 poise이고, 고유점도(IV)는 0.4 내지 0.7 dl/g인 폴리에스테르 수지를 발포 공정에 도입하여 발포하는 단계를 포함하는 발포체 제조방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

발포 공정에 도입되는 폴리에스테르 수지는,

테레프탈산 50~95몰%, 및 말레인산 무수물(MA) 5~50몰%를 포함하는 산성분; 및

에틸렌글리콜 70~100몰% 및 300℃ 미만의 비점을 갖는 디올 0~30몰%를 포함하는 디올 성분을 에스테르화 반응 및 축중합 반응을 통해서 공중합 폴리에스테르를 제조하는 단계를 통해 제조하는 것을 포함하는 발포체 제조방법.

## 청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 발포체 제조방법은

폴리에스테르 수지를 제조하는 단계에서 다관능 성분을 추가로 투입하는 공정; 및

제조된 수지를 발포 공정에 도입하여 발포하는 단계에서 증점제를 추가로 투입하는 공정 중 어느 하나 이상의 공정을 더 포함하는 발포체 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 용융점도가 높은 발포용 폴리에스테르 수지 및 이를 이용한 폴리에스테르 수지 발포체의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 폴리에스테르는 친환경 소재로서, 기계적 특성이 우수하고 내열성 및 내화학성 등이 뛰어나 경량 및 높은 물리적 특성이 요구되는 각종 분야에서 활용이 가능하다. 폴리에스테르는 결정성 수지이므로 용융한 후 압출 발포하여 원하는 형태로 성형하는데 어려움이 있었으나, 기술이 발달하면서 발포공정을 통해 발포 성형체의 제조가 가능하게 되었다.

[0003] 하나의 예로서, 특허문헌 1은 폴리에스테르에 가교제를 첨가하여 압출·발포시킴으로써 발포 성형체를 제조하는 기술을 개시하고 있다.

[0004] 폴리에스테르 수지를 이용하여 발포체를 제조하는 경우에는, 증점제를 투입하여 점도를 제어하게 된다. 그러나, 증점제의 투입량이 과도한 경우에는 발포체의 물성을 저하시키고, 발포체의 품질 균일성을 떨어뜨리는 원인이 된다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 제5,000,991호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은 말레인산 무수물을 투입하여 폴리에스테르 수지를 제조하고, 이를 이용하여 발포체를 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0008] 본 발명은, 하나의 실시예로서,

[0009] 아래 조건 1을 만족하는 폴리에스테르 수지 발포체를 제공한다.

- [0010] [조건 1]
- [0011] <sup>1</sup>H-NMR 측정시, 6.75 내지 7.15 ppm 범위에서 피크를 가짐.
- [0012] 또 다른 하나의 실시예로서, 본 발명은, 하기 조건 2 및 3을 만족하는 발포용 폴리에스테르 수지를 제공한다.
- [0013] [조건 2]
- [0014] 수지의 용융점도(MV)는, 280℃ 조건에서 측정시, 3,000 내지 15,000 poise
- [0015] [조건 3]
- [0016] 수지의 고유점도(IV)는 0.4 내지 0.7 dl/g 범위.
- [0017] 또 다른 하나의 실시예로서, 본 발명은,
- [0018] 용융점도(MV)가 280℃ 조건에서 측정시 3,000 내지 15,000 poise이고, 고유점도(IV)는 0.4 내지 0.7 dl/g인 폴리에스테르 수지를 발포 공정에 도입하여 발포하는 단계를 포함하는 발포체 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 수지를 이용함으로써, 증점제의 투입량을 줄이고, 공정 안정성이 우수한 발포체를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

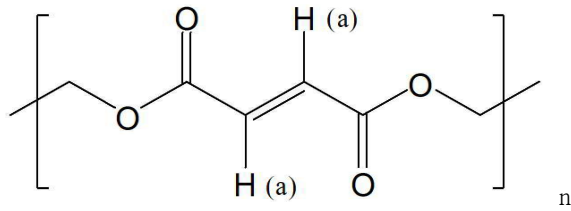
- [0020] 도 1 및 2는 각각 실시예 1 및 2에 따른 발포체에 대한 <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과를 도시한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0022] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 또한, 본 발명에서 "중량부"란, 각 성분간의 중량 비율을 의미한다.
- [0025] 아울러, 본 발명에서 "주성분으로 한다"란, 조성물 또는 혼합물의 전체 중량에 대하여 95 중량부 이상, 96 중량부 이상, 97 중량부 이상, 98 중량부 이상 또는 99 중량부 이상 포함되는 것을 의미한다.
- [0026] 이와 더불어, 본 발명에서 "셀"이란, 고분자 내 발포에 의해 팽창된 미세구조를 의미한다.
- [0027] 나아가, 본 발명에서 "용융점"이란, 고상의 고분자 수지가 액상으로 녹기 시작하는 온도를 의미한다.
- [0028] 또한, 본 발명에서 "발포배율"이란, 발포 전 고분자 수지와 발포 후 고분자 수지의 부피 비율을 의미한다.
- [0029] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0030] 본 발명은 일실시예에서,
- [0031] 아래 조건 1을 만족하는 폴리에스테르 수지 발포체를 제공한다.
- [0032] [조건 1]
- [0033] <sup>1</sup>H-NMR 측정시, 6.75 내지 7.15 ppm 범위에서 피크를 가짐.
- [0034] 본 발명에 따른 발포체는 말레인산 무수물(MA, Maleic Anhydride)를 첨가하여 제조한 수지를 이용하여 발포한 것을 특징으로 한다. 구체적으로는, 상기 발포체는 <sup>1</sup>H-NMR 측정을 통해서 말레인산 무수물(MA)의 사용 여부를 확인할 수 있다.

[0035] 상기 조건 1에 따른  $^1\text{H-NMR}$  측정 결과는, 하기 화학식 1에 따른 폴리에스테르 사슬에 존재하는 말레인산 무수물 모노머의 이중결합 수소원자(a)에 해당하는 피크를 나타낸다.

[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] 화학식 1에서,  $n$ 은 1 이상의 정수를 의미하며, 특별히 제한되는 것은 아니나, 1 내지 10만 범위일 수 있다.

[0039] 상기  $^1\text{H-NMR}$  측정은 TFA(Trifluoroacetic Acid-d)/ $\text{CDCl}_3$ (Chloroform-d)의 혼합 용매를 이용하여 수행 가능하다. 예를 들어,  $\text{CDCl}_3$ 에 TFA를 소량 첨가한 혼합용매에 상기 발포체를 용해시켜 측정할 수 있다. 측정 결과, 해당 범위에서 고유 피크가 나타남을 확인하였고, 상기 고유 피크의 면적은, 예를 들어, 2.5 내지 30 integral, 혹은 3.5 내지 25 integral, 혹은 3 내지 13 integral 범위 일 수 있다. 상기 고유 피크의 면적은 상대적인 값이다. 구체적으로는, 상기 고유 피크의 면적은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET)를 주수지로 사용할 경우에, 테레프탈산(TPA) 벤젠고리의 수소에 해당하는 7.5 내지 8.5 ppm 범위에서 나타나는 피크의 면적을 100 integral를 기준으로 한 값이다.

[0040] 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지 발포체는, 말레인산 무수물을 투입하여 수지를 제조하고, 발포 공정을 통해 발포체를 제공하게 된다.

[0041] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 폴리에스테르 발포체의 밀도는  $30 \sim 200 \text{ kg/m}^3$  범위일 수 있다. 구체적으로 상기 발포체의 밀도는  $50 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ ,  $100 \sim 200 \text{ kg/m}^3$  또는  $70 \sim 150 \text{ kg/m}^3$  범위 일 수 있다. 발포체의 밀도를 상기 범위로 제어함으로써, 폴리에스테르 발포체의 단위 부피당 중량이 지나치게 증가하는 것을 방지하고 탄성을 향상시키게 된다.

[0042] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 폴리에스테르 발포체의 굴곡강도(KS M ISO 844)는 70 내지  $110 \text{ N/cm}^2$  범위일 수 있다. 구체적으로 상기 굴곡강도는 75 내지  $110 \text{ N/cm}^2$ , 80 내지  $110 \text{ N/cm}^2$  혹은 80 내지  $100 \text{ N/cm}^2$  범위일 수 있다.

[0043] 하나의 예로서, 상기 폴리에스테르 발포체의 밀도 대비 굴곡강도비는 하기 일반식 1을 만족할 수 있다.

[0044] [일반식 1]

[0045]  $Z/Y = 1.2$

[0046] 상기 일반식 1에서  $Z$ 는 KS M ISO 844에 따른 폴리에스테르 발포체의 굴곡강도( $\text{N/cm}^2$ )를 나타내고,  $Y$ 는 KS M ISO 845에 따른 폴리에스테르 발포체의 밀도( $\text{kg/m}^3$ )를 나타낸다.

[0047] 예를 들어, 폴리에스테르 발포체의 밀도 대비 굴곡강도비는 1.2 이상, 1.2 내지 2, 1.3 내지 1.8 또는 1.4 내지 1.6 범위일 수 있다. 본 발명에 따른 폴리에스테르 발포체는 상기 범위의 밀도 대비 굴곡강도비를 만족함으로써, 경량화를 구현하는 동시에 변형을 방지할 수 있다. 이는, 본 발명에 따른 폴리에스테르 발포체에 있어서, 기공이 서로 결합하지 않고 독자적으로 폐쇄 셀이 형성된 것을 의미할 수 있으며, 이를 통해 우수한 단열성도 기대할 수 있다.

[0048] 상기 일반식 1에서,  $Z$ 는 70 내지  $110 \text{ N/cm}^2$ 이고, 상기  $Y$ 는 40 내지  $80 \text{ kg/m}^3$ 일 수 있다. 예를 들어,  $Z$ (굴곡강도)는 75 내지  $110 \text{ N/cm}^2$ , 80 내지  $110 \text{ N/cm}^2$ , 80 내지  $100 \text{ N/cm}^2$  범위일 수 있고,  $Y$ (밀도)는 20 내지  $80 \text{ kg/m}^3$ , 25 내지  $80 \text{ kg/m}^3$  또는 30 내지  $75 \text{ kg/m}^3$  범위일 수 있다.

[0049] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 폴리에스테르 발포체는, 인장강도 (ASTM C 297)가 1.5 내지  $2.5 \text{ N/mm}^2$  범위일

수 있다. 구체적으로 상기 인장강도는, 1.6 내지 2.3 N/mm<sup>2</sup> 혹은 1.7 내지 2.1 N/mm<sup>2</sup> 범위일 수 있다. 인장강도가 상기 범위일 경우, 폴리에스테르 발포체는 향상된 탄성 및 강도 성능을 구현하게 된다.

[0050] 본 발명은 또한 발포용 폴리에스테르 수지를 제공한다. 상기 수지는 발포체를 제조하는 발포 공정에 적합하며, 말레인산 무수물(MA)을 투입하여 제조한 것을 특징으로 한다.

[0051] 본 발명의 하나의 실시예에서, 발포용 폴리에스테르 수지는 하기 조건 2 및 3을 만족한다.

[0052] [조건 2]

[0053] 수지의 용융점도(MV)는, 280℃ 조건에서 측정시, 3,000 내지 15,000 poise

[0054] [조건 3]

[0055] 수지의 고유점도(IV)는 0.4 내지 0.7 dl/g 범위.

[0056] 본 발명에 따른 발포용 폴리에스테르 수지는, 수지의 고유점도는 유지하면서, 높은 용융점도를 나타내는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 용융점도가 높은 폴리에스테르 수지를 이용하여 발포 공정을 수행함으로써, 증점제 투입량을 낮추고 고품질의 발포체 제조가 가능하다.

[0057] 보다 구체적으로, 상기 수지의 용융점도(MV)는 3,000 내지 10,000 poise, 3,000 내지 7,000 poise, 5,000 내지 8,000 poise, 또는 3,500 내지 6,700 poise 범위일 수 있다. 또한, 상기 수지의 고유점도(IV)는 0.4 내지 0.6 dl/g, 0.6 내지 0.65 dl/g, 0.5 내지 0.7 dl/g 또는 0.62 내지 0.65 dl/g 범위일 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명에 따른 발포용 폴리에스테르 수지는, 하기 조건 4 및 5 중 어느 하나 이상을 만족한다.

[0059] [조건 4]

[0060] 수지의 유리전이온도(Tg)는 60℃ 이상.

[0061] 구체적으로는, 상기 발포용 폴리에스테르 수지의 유리전이온도는, 60 내지 85℃, 60 내지 80℃, 62 내지 80℃, 65 내지 80℃, 또는 70 내지 80℃ 범위일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 발포용 폴리에스테르 수지는, 수지의 고유점도의 저하를 방지하면서 높은 유리전이온도를 유지할 수 있다. 수지의 유리전이온도가 너무 낮으며, 발포체의 강도가 저하될 수 있고, 압출 내지 발포 과정에서 경시변화 속도를 저하시켜 생산성 저하의 원인이 될 수 있다.

[0062] [조건 5]

[0063] 수지에 함유된 고리형 화합물의 함량은 0.1 wt% 이하.

[0064] 구체적으로, 수지에 함유된 고리형 화합물의 함량은 0.5 wt% 이하, 0.1 wt% 이하, 혹은 0.05 wt% 이하일 수 있다. 본 발명에 따른 발포용 폴리에스테르 수지는 실질적으로 고리형 화합물을 함유하지 않으며, 그 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 0.01 wt% 이상, 혹은 0.001 wt% 이상일 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 발포용 폴리에스테르 수지는 이물로 작용하는 고리형 화합물을 실질적으로 함유하지 않으므로, 발포 공정의 효율이 높고, 균일한 발포가 가능하다.

[0066] 본 발명에서 고리형 화합물은 수지 내에 함유된 이물 성분을 지칭하는 것이며, 구체적으로는, 수지 합성시 생성되는 중합도가 2 내지 3인 고리형 화합물을 의미한다. 이러한 고리형 화합물은 주로 이소프탈산을 이용하여 수지를 합성하는 과정에서 형성되는 것으로 보인다. 고리형 화합물의 함량 측정은, 예를 들어, 수지 합성시 생성되는 중합도가 2 내지 3인 고리형 화합물을 의미한다. 이러한 고리형 화합물은 주로 이소프탈산을 이용하여 수지를 합성하는 과정에서 형성되는 것으로 보인다. 고리형 화합물의 함량 측정은, 예를 들어, 폴리에스테르를 트리플로로아세트산에 용해하여 브루커(Bruker)사의 DRX-300 프로톤 핵 자기공명장치(1H NMR)를 이용하여 측정 가능하다.

[0067] 이러한 폴리에스테르 수지로는 디카복실산 성분과 글리콜 성분 또는 히드록시카복실산으로부터 합성된 방향족 또는 지방족 폴리에스테르 수지를 들 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지는 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리스티렌(PS), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Polybutylene Terephthalate, PBT), 폴리락트산(Poly Lactic acid, PLA), 폴리글리코르산(Polyglycolic acid, PGA), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리에틸렌 아디페이트(Polyethylene adipate, PEA), 폴리하이드로시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, PHA), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트

(Polytrimethylene Terephthalate, PTT) 및 폴리에틸렌 나프탈렌(Polyethylene naphthalate, PEN)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 구체적으로 본 발명에서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET)가 사용될 수 있다.

- [0068] 또한, 본 발명은 앞서 언급한 발포용 폴리에스테르 수지를 이용하여 발포체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0069] 하나의 실시예에서, 본 발명에 따른 발포체 제조방법은, 용융점도(MV)가 3,000 내지 15,000 poise이고, 고유점도(IV)는 0.4 내지 0.7 dl/g인 폴리에스테르 수지를 발포 공정에 도입하여 발포하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 용융점도(MV)는 280℃ 조건에서 측정된 수치이다.
- [0070] 보다 구체적으로는, 상기 발포 공정에 도입되는 폴리에스테르 수지는, 본 발명에 따른 발포체 제조방법에서는, 폴리에스테르 수지 제조시 배치식 타입 혹은 연속식 중합 타입을 선택적으로 적용할 수 있다.
- [0071] 하나의 예로서, 상기 발포 공정에 도입되는 폴리에스테르 수지는,
- [0072] (1) 테레프탈산 50~95몰% 및 말레인산 무수물(MA) 5~50몰%를 포함하는 산성분; 및
- [0073] (2) 에틸렌글리콜 70~100몰% 및 300℃ 미만의 비점을 갖는 디올 0~30몰%를 포함하는 디올 성분
- [0074] 을 에스테르화 반응 및 축중합 반응을 통해서 공중합 폴리에스테르를 제조하는 단계를 통해 제조 가능하다.
- [0075] 상기 공중합 폴리에스테르를 제조하는 과정에서, 산성분은 테레프탈산 및 말레인산 무수물을 포함할 수 있다. 구체적으로는, 상기 산성분은 이소프탈산 혹은 그 유도체를 더 포함할 수 있다. 상기 유도체는 이소프탈산의 에스테르 형성이 가능한 유도체를 의미한다. 상기 이소프탈산 또는 그 유도체는 산성분을 기준으로 20 몰% 이하의 함량으로 투입할 수 있다.
- [0076] 그리고, 상기 디올 성분은 에틸렌글리콜을 단독으로 사용하거나, 혹은 에틸렌글리콜과 300℃ 미만의 비점을 갖는 디올을 함께 사용하는 것도 가능하다.
- [0077] 본 발명에서, 상기 폴리에스테르 수지를 제조하는 과정에서 투입되는 산성분과 디올 성분의 함량은 1:0.9 내지 1:2, 혹은 1:1 내지 1:1.5의 비율(몰비)로 제어 가능하다. 예를 들어, 산성분의 함량 대비 디올 성분을 과량으로 투입하여 수지를 제조할 수 있다.
- [0078] 본 발명에서는, 말레인산 무수물(MA)을 이용하여 수지를 제조함으로써, 부반응 생성물인 고리형 화합물의 생성을 억제함으로써, 생산성은 높이고, 균일한 품질의 발포체 제조가 가능하다. 말레인산 무수물의 함량이 너무 적은 경우에는 용융점도가 충분히 증가하지 않아 저밀도 폴리에스테르 발포체를 얻을 수 없고, 그 반대의 경우에 과도한 용융점도 상승으로 인해 공정성에 역효과를 가져 올 수 있다.
- [0079] 특히, 본 발명에 따른 수지는, 용융점도를 높이므로써 증점제로 사용되는 다관능 성분의 투입량을 줄일 수 있으며, 이를 통해 균일한 품질의 폴리에스테르 발포체 생산 및 생산 원가 절감하는 효과가 있다.
- [0080] 또한, 본 발명에서는 증점 성분을 투입하여 수지의 점도를 제어하게 된다. 증점 성분은 투입 방식에 따라 반응형과 첨가형으로 구분할 수 있다. 본 발명에서 반응형 증점 성분은, 수지의 합성 과정에서 투입하게 되며, 예를 들어, 다관능 성분을 이용할 수 있다. 또한, 첨가형 증점 성분은, 발포 공정에 투입된다. 본 발명에서는, 발포에 적합한 점도를 구현하기 위해서, 상기 반응형과 첨가형 증점 성분 중 어느 하나 혹은 둘 모두 사용할 수 있다.
- [0081] 상기 반응형 증점 성분으로 사용되는 다관능 성분으로는, 예를 들어, 폴리카르본산, 폴리올 및 폴리옥시카르본산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 다관능 성분은 트리멜리트산, 트리메신산, 3,3', 4,4'-벤조페논테트라카르본산, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 및 이들의 산에스테르, 산무수물 등의 유도체, 글리세린, 펜타에리스리톨 및 솔비톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 다관능 성분은 축중합시 반응 온도를 낮추고, 반응 시간을 단축하여 색상 불량을 개선시키고, 수지의 점도를 높이는 역할을 한다. 상기 다관능 성분의 함량은 50~10,000ppm, 50~1,000ppm, 혹은 500~2,000ppm 범위일 수 있다. 상기 다관능 성분의 첨가량이 너무 적은 경우에는 목적하는 가교제의 역할을 달성할 수 없으며, 상기 첨가량이 너무 많은 경우에는 급격한 가교 현상에 의하여 문제를 일으킨다.
- [0082] 본 발명에서는 용융점도가 높은 수지를 이용함으로써, 다관능 성분의 첨가량을 획기적으로 줄일 수 있으며, 혹은 동일 첨가량에도 불구하고 우수한 발포 성능을 구현할 수 있다.
- [0083] 하나의 예로서, 본 발명에서는 발포 공정에서 첨가형 증점 성분을 투입할 수 있다. 첨가형 증점 성분의

함량은, 투입되는 수지 100 wt%를 기준으로, 0.01 내지 10 wt%, 0.01 내지 10 wt%, 0.01 내지 1 wt%, 0.1 내지 10 wt%, 또는 0.01 내지 5 wt% 범위일 수 있다. 상기 첨가형 증점 성분으로는, 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물(PMDA)이 사용될 수 있으며, 앞서 설명한 다관능 성분도 사용 가능하다.

[0084] 또한, 본 발명은 제조된 수지를 발포 공정에 도입하여 발포하는 단계에서, 다양한 첨가제들을 투입할 수 있다. 이러한 첨가제는, 경우에 따라서, 발포 공정 뿐만 아니라 수지 합성 과정에서도 투입 가능하다.

[0085] 발포 과정에서는, 열 안정제, 기핵제 등의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0086] 상기 기핵제로는 탈크, 마이카, 실리카, 규조토, 알루미늄, 산화티탄, 산화 아연, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 수산화 칼슘, 탄산칼슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산칼슘, 황산바륨, 탄산수소나트륨, 유리 비드 등의 무기 화합물; 폴리테트라플루오로에틸렌, 아조다이카본아미드(polytetrafluoroethylene azodicarbonyl amide) 등의 유기 화합물; 탄산수소나트륨과 구연산의 혼합물; 및 질소 등의 불활성 가스 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0087] 또한, 상기 열 안정제로는, 5가 및/또는 3가의 인 화합물이나, 화학구조적 입체장애가 큰 페놀계 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 5가 및/또는 3가의 인 화합물은 트리메틸포스파이트, 인산, 아인산, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등을 포함할 수 있고, 화학구조적 입체장애가 큰 페놀계 화합물은 펜타에리트리톨-테트라키스 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온 에스테르(Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, Irganox 1010), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄(1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane), 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온 에스테르(octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate), N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-tert-부틸-4-히드록시히드로신남아미드)(N,N'-hexamethylenebis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinna-mide)), 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스 [3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-트릴)프로피온 에스테르] (ethylenebis(oxyethylene)bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tryl) 및 N,N'-(헥산-1,6-디일)비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아미드)(N,N'-(Hexane-1,6-diyl)bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanamide)) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0088] 나아가, 발포체에 단열 기능, 난연 기능, VOC 저감 기능, 친수화 기능, 방수 기능, 향균 기능, 소취 기능 및/또는 자외선 차단 등의 다양한 기능을 구현하기 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 첨가제로는 단열제, 친수화제, 방수제, 난연제, 향균제, 소취제 및 자외선 차단제 중 1종 이상일 수 있다.

[0089] 이때, 상기 단열제는 탄소질 성분을 포함하는 흑연, 카본 블랙, 그래핀 등일 수 있고, 구체적으로는 흑연일 수 있다.

[0090] 또한, 상기 난연제는 테트라브로모 비스페놀 A 및/또는 데카브로모디페닐에테르 등의 브롬 화합물; 방향족 인산 에스테르, 방향족 축합 인산에스테르, 할로겐화 인산에스테르, 적인 등의 인 화합물; 삼산화안티몬, 오산화안티몬 등의 안티몬 화합물; 또는 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 코발트(Co), 주석(Sn), 아연(Zn), 구리(Cu), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 붕소(B) 중 1종 이상의 금속 원소를 포함하는 금속 수산화물을 포함할 수 있다. 난연제로서 금속 수산화물을 포함하는 경우, 상기 금속 수산화물로는 수산화알루미늄 및 수산화마그네슘 중 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0091] 아울러, 상기 VOC 저감제는 그라프(Graf) 및/또는 박토스터 알렉신(Bactoster Alexin) 등을 포함할 수 있다. 이때, 박토스터 알렉신은 프로폴리스에서 추출한 천연 살균 소재인 것을 특징으로 한다.

[0092] 이와 더불어, 상기 친수화제는 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 음이온계 계면 활성제(예를 들어, 지방산염, 알킬황산에스테르염, 알킬벤젠술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 알킬술포숙신산염, 폴리옥시에틸렌알킬황산에스테르염 등), 비이온계 계면 활성제(예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 등의 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 유도체, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 알킬알칸올아미드 등), 양이온계 및 양성 이온계 계면 활성제(예를 들어, 알킬아민염, 제 4급 암모늄염, 알킬베타인, 아민옥사이드 등) 및 수용성 고분자 또는 보호 콜로이드(예를 들어, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록공중합체, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산염, 알긴산나트륨, 폴리비닐알코올 부분 비누화물 등) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0093] 나아가, 상기 방수제로는 실리콘 계열, 에폭시 계열, 시아노아크릴산 계열, 폴리비닐아크릴레이트 계열, 에틸렌

비닐아세테이트 계열, 아크릴레이트 계열, 폴리클로로프로펜 계열, 폴리이미드 계열, 폴리우레탄 수지와 폴리에스테르 수지의 공중합체 계열, 폴리올과 폴리우레탄 수지의 공중합체 계열, 폴리아크릴 수지와 폴리우레탄 수지의 공중합체 계열, 및 시아노아크릴레이트와 우레탄의 공중합체 계열 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0094] 또한, 상기 항균제로는 예를 들어, 히드록시아파타이트, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 제올라이트, 인산지르코늄 및 폴리인산알루미늄 중 1종 이상의 담체에 은, 아연, 동 및 철 중 1종 이상의 금속을 첨가시킨 복합체를 포함할 수 있다.

[0095] 아울러, 상기 소취제는 다공성 물질을 사용할 수 있다. 다공성 물질은 특성상 그 주위에 흐르는 유체를 물리적으로 흡착하려는 성질이 강하기 때문에, 휘발성 유기화합물(VOC)의 흡착이 가능하다. 상기 소취제는, 예를 들어, 실리카, 제올라이트 및 칼슘(Ca), 나트륨(Na), 알루미늄(Al), 은(Ag), 구리(Cu), 주석(Zn), 철(Fe), 코발트(Co) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 소취제의 평균 입자 크기는, 1 내지 20  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 예를 들어, 1 내지 10  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 상기 소취제 입자의 평균 크기가 20  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 발포체의 제조 시, 발포체의 표면에 핀홀이 발생하여 제품의 품질 저하가 발생하는데, 상기 수치범위를 만족하게 되면, 비표면적의 증가로 인해 유해물질의 흡착력이 증가한다.

[0096] 나아가, 자외선 차단제는 유기계 또는 무기계 자외선 차단제를 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유기계 자외선 차단제의 예로는 p-아미노벤조산 유도체, 벤질리덴캠프 유도체, 신남산 유도체, 벤조페논 유도체, 벤조트리아졸 유도체 및 이들의 혼합물을 들 수 있고, 상기 무기계 자외선 차단제의 예로는 이산화티탄, 산화아연, 산화망간, 이산화지르코늄, 이산화세륨 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0097] 이때, 상기 발포 공정 중에는 수지 용융물을 형성하고, 수지 용융물에 발포제를 혼합함으로써 수행될 수 있다. 상기 발포제는 열분해성 발포제, 휘발성 발포제 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 열분해성 발포제로는 예를 들어, 탄산수소나트륨을 포함하는 무기계 발포제; 아조디카르본아마이드(azodicarbonamide) 등을 포함하는 아조화합물; N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민(N,N'-dinitroso pentamethylene tetramine) 등을 포함하는 니트로소화합물; p,p'-옥시비스(벤젠술포닐하이드라지드)[p,p'-oxy bis (benzene sulfonyl hydrazide)] 등을 포함하는 히드라진 화합물 등을 포함할 수 있다. 또한, 휘발성 발포제로는 예를 들어, 탄산 가스( $\text{CO}_2$ )나 질소 가스( $\text{N}_2$ )와 같은 불활성 가스, 메탄, 프로판, 부탄, 헥산 등과 같은 유기 발포제를 포함할 수 있다. 이때, 열분해성 발포제 또는 휘발성 발포제를 사용하는 경우에는 고배율의 발포 성형체를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0098] 또한, 상기 발포 공정은, 발포가 용이하도록 발포성 용융물을 압출기를 통해 220 내지 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 냉각한 다음, 냉각된 발포성 용융물을 다이(Dei)에 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 이때, 발포성 용융물의 고유 전도는 1.2 dl/g 이상, 1.2 내지 1.5 dl/g 범위일 수 있다. 수지의 고유 점도를 발포에 적합하도록 제어함으로써, 발포배율이 높은 발포체를 효과적으로 제조할 수 있다. 또한, 상기 형성된 발포체는 캘리브레이터(Calibrator)를 이용하여 형태를 유지할 수 있다.

[0099] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0100] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

#### [0101] 실시예 1

[0102] 에스테르 반응조에 테레프탈산 및 에틸렌글리콜을 투입한 후 258 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 통상적인 방법으로 반응시켜 반응율이 96% 진행된 올리고머를 제조하였다. 이로부터 얻은 올리고머에, 말레인산 무수물(MA)를 총 산성분의 25 몰% 함량으로 투입하고, 다관능 성분 중 하나인 트리메틸올프로판(이하 'TMP')을 1,000 ppm 및 통상의 에스테르 교환반응 촉매의 존재하에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 에스테르 교환 반응을 시켰다. 이렇게 해서 얻어진 에스테르화 올리고머에 통상의 축중합 반응촉매를 투입한 후, 최종 감압도가 0.1 mmHg가 되도록 서서히 감압하면서 280 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켜 축중합 반응을 실시하였다.

[0103] 제조된 폴리에스테르 수지의 성능은 상술한 바와 같이 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0104] 제조된 폴리에스테르 수지는 수분율이 50 ppm 이하가 되도록 건조기에서 130  $^{\circ}\text{C}$ 로 8시간 건조를 진행하였다.

[0105] 제1 압출기에 상기 수분이 제거된 PET 수지 100 중량부를 기준으로, 탈크 0.15 중량부 280 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 수지 용융물을 제조하였다.

[0106] 그런 다음, 제1 압출기에 발포제로서 탄산 가스를 상기 PET 수지 100 중량부를 기준으로 5 중량부 투입하고 압

출 발포하여 발포 성형체를 제조하였다.

## [0107] 실시예 2

[0108] 상기 실시예 1에서 PET 수지 제조시 말레인산 무수물(MA) 투입량을 총 산성분의 10몰%로 투입하고, 이를 이용하여 발포 공정 시 PMDA 사용량을 0.1 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[0109] 제조된 폴리에스테르 수지의 성능은 상술한 바와 같이 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

## [0110] 비교예 1

[0111] 에스테르 반응조에 테레프탈산 및 에틸렌글리콜을 투입한 후 258℃의 온도에서 통상적인 방법으로 반응시켜 반응율이 96% 진행된 올리고머를 제조하였다. 이렇게 해서 얻어진 에스테르화 올리고머에 통상의 축중합 반응촉매를 투입한 후, 최종 감압도가 0.1 mmHg가 되도록 서서히 감압하면서 280℃까지 승온시켜 축중합 반응을 실시하였다.

[0112] 중합 이후 발포공정은 실시예 1과 동일하다.

[0113] 제조된 폴리에스테르 수지는 수분율이 50 ppm 이하가 되도록 건조기에서 150 ℃로 8시간 건조를 진행하였다.

[0114] 제1 압출기에 상기 수분이 제거된 PET 수지 100 중량부를 기준으로, 탈크 0.15 중량부 280℃로 가열하여 수지 용융물을 제조하였다.

[0115] 그런 다음, 제1 압출기에 발포제로서 탄산 가스를 상기 PET 수지 100 중량부를 기준으로 5 중량부 투입하고 압출 발포하여 발포 성형체를 제조하였다.

## [0116] 비교예 2

[0117] 발포 공정시 PMDA(pyromellitic dianhydride)를 0.3 중량부 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 조건에서 실시하였다.

## [0118] 실험예 1

[0119] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 수지에 대해서 물성을 측정하였다. 구체적인 물성 측정방법은 다음과 같다.

[0120] (1) 극한 점도(IV) 측정

[0121] 공중합 폴리에스테르 페놀/테트라클로로에탄(중량비 50/50)에 녹여 0.5중량%의 용액을 만든 후, 우베로드 점도계로 35℃에서 측정하였다.

[0122] (2) 유리전이온도(Tg) 측정

[0123] 열시차 주사 열량계(Perkin Elmer, DSC-7)를 이용하여 측정하였다.

[0124] (3) 용융점도(MV) 측정

[0125] 제조된 수지에 대해서 Rheometric Scientific사의 RDA-III을 이용하여 280℃에서 용융점도를 측정하였다. 구체적으로는, 상기 용융점도는 280℃ 조건에서 측정하였으며, 설정한 온도에서 Frequency Sweep 조건에서 Initial Frequency = 1.0 rad/s 부터 Final Frequency = 500.0 rad/s까지 설정하여 측정하였을 때, 100 rad/s에서의 값을 용융점도로 산출하였다.

[0126] (4) 이물(고리형 화합물) 함량 측정

[0127] 공중합 폴리에스테르의 첨가물 몰%는 공중합 폴리에스테르를 트리플로로아세트산에 용해하여 브루커(bruker)사의 DRX-300 프로톤 핵 자기 공명장치(1H NMR)를 이용하여 측정하였다.

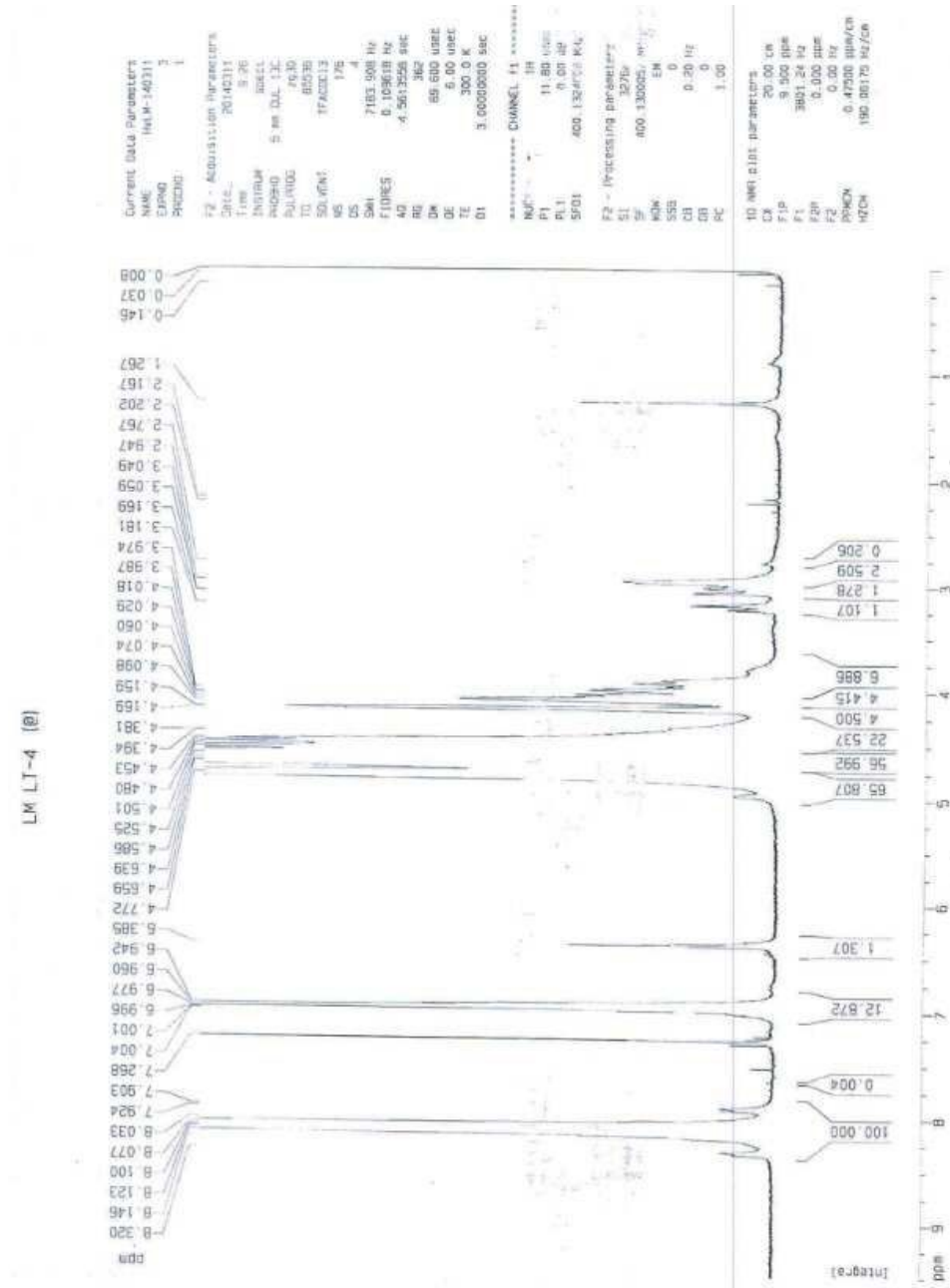
표 1

| 구분    | IV(dL/g) | Tg(℃) | MV(Poise) | 고리화합물(wt%) |
|-------|----------|-------|-----------|------------|
| 실시예 1 | 0.647    | 67.8  | 6,548     | 0.05이하     |
| 실시예 2 | 0.642    | 73.7  | 3,780     | 0.05 이하    |
| 비교예 1 | 0.641    | 82.0  | 2,100     | 0.05 이하    |

- [0129] 표 1을 참조하면, 실시예 1 및 2를 비교예 1과 비교하면, 고유점도는 동등 수준이나, 실시예 1 및 2의 용융점도는 3,780 내지 6,548 poise 범위이며, 이는 비교예 1에 비해서 현저히 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0130] **실험예 2.**
- [0131] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 발포체를 TFA/ $\text{CDCl}_3$ (Trifluoroacetic Acid-d/ $\text{Chloroform-d}$ , 여기서 d는 일반 수소 (H)가 중수소 (D)로 치환된 것을 의미)의 혼합용매에 용해시켜 NMR을 측정하였다. 상기 NMR 측정은 TFA :  $\text{CDCl}_3$ 를 1:20의 부피비율로 혼합한 혼합용매를 이용하여 수행하였다. 구체적으로, 화학 시프트(Chemical Shift)를 확인하며, TFA는 11.50 ppm 인근(singlet, 단일 peak)에서 피크가 나타나고,  $\text{CDCl}_3$ 는 7.24 ppm 인근(singlet, 단일 peak)에서 피크가 나타난다. 측정된 결과는 도 1 및 2와 같다.
- [0132] 도 1은 실시예 1에 따른 수지를 이용하여 제조한 발포체에 대한  $^1\text{H-NMR}$  데이터이다. 도 1을 참조하면, 6.75 내지 7.15 ppm 범위에서 피크가 나타나는 것을 알 수 있으며, 구체적으로는 해당 범위에서는 12.872 integral의 면적으로 피크가 존재함을 알 수 있다. 이를 통해서, 본 발명에 따른 발포체는 말레인산 무수물(MA)을 투입하여 제조한 수지의 발포체임을 확인할 수 있다.
- [0133] 또한 도 2는 실시예 2에 따른 수지를 이용하여 제조한 발포체에 대한  $^1\text{H-NMR}$  데이터이다. 도 2를 참조하면, 6.75 내지 7.15 ppm 범위에서 피크가 나타나는 것을 알 수 있으며, 구체적으로는 해당 범위에서는 3.833 integral의 면적으로 피크가 존재함을 알 수 있다. 이를 통해서, 본 발명에 따른 발포체는 말레인산 무수물(MA)을 투입하여 제조한 수지의 발포체임을 확인할 수 있다.
- [0134] 또한, 도 1 및 2를 통해서, 말레인산 무수물(MA)의 투입량이 달라지더라도, 그에 따른 고유 피크가 나타나는 범위는 일정함을 알 수 있다. 이를 통해서, 본 발명에 따른 발포체는 말레인산 무수물(MA)을 투입하여 제조한 수지의 발포체임을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

