

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2020/246789 A1

2020년 12월 10일 (10.12.2020) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:
C08G 18/32 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/007190

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(22) 국제출원일: 2020년 6월 3일 (03.06.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0065785 2019년 6월 4일 (04.06.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 삼양사 (SAMYANG CORPO-
RATION) [KR/KR]; 03129 서울시 종로구 종로33길 31,
Seoul (KR).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(72) 발명자: 이재훈 (LEE, Jae Hoon); 34049 대전시 유성
구 엑스포로 448, 502동 1401호, Daejeon (KR). 류훈
(RYU, Hoon); 35235 대전시 서구 둔산남로 30, 108동
504호, Daejeon (KR). 송광석 (SONG, Gwang Seok);
55021 전라북도 전주시 덕진구 무삼지로 40, 201동 1303
호, Jeollabuk-do (KR). 노재국 (NOH, Jae Guk); 34185
대전시 유성구 온천북로 51, 602호, Daejeon (KR). 유
승현 (YOO, Seung Hyun); 34637 대전시 동구 동대전
로46번길 30, 104동 101호, Daejeon (KR). 임준섭 (IM,
Jun Seop); 18496 경기도 화성시 동탄순환대로17길 15,
2421동 501호, Gyeonggi-do (KR). 전원현 (JEON, Won
Hyun); 08353 서울시 구로구 개봉로1가길 13, 501호,
Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL
PROPERTY); 06233 서울시 강남구 강남대로 84길 23,
4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,



(54) Title: POLYOL COMPOSITION COMPRISING ANHYDROSUGAR ALCOHOLS AND ANHYDROSUGAR ALCOHOL
POLYMER

(54) 발명의 명칭: 무수당 알코올 및 무수당 알코올 중합체를 포함하는 폴리올 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a polyol composition comprising anhydrosugar alcohols and an anhydrosugar alcohol
polymer and, more specifically, to a polyol composition comprising a monoanhydrosugar alcohol, a dianhydrosugar alcohol, and a
polymer of a monoanhydrosugar alcohol and/or a dianhydrosugar alcohol, the polyol composition being usable in various fields since the
physical property conditions of the composition, such as number average molecular weight (Mn), polydispersity index (PDI) and hy-
droxyl value, satisfy specific levels, and, particularly, being capable of remarkably improving the physical properties of a polyurethane,
such as tensile strength and elongation, when used as a polyurethane chain extender.

(57) 요약서: 본 발명은 무수당 알코올 및 무수당 알코올 중합체를 포함하는 폴리올 조성물에 관한 것으로, 보다 구체
적으로는, 일무수당 알코올, 이무수당 알코올, 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함
하며, 수평균분자량(Mn), 다분산 지수(PDI) 및 수산기 값(Hydroxyl value) 과 같은 조성물의 물성 조건들이 특정 수준을
만족시켜, 다양한 분야에 사용 가능하며, 특히, 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시 폴리우레탄의 인장 강도 및 신율
등 물리적 특성을 현저히 향상시킬 수 있는 폴리올 조성물에 관한 것이다.

WO 2020/246789 A1

명세서

발명의 명칭: 무수당 알코올 및 무수당 알코올 중합체를 포함하는 폴리올 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 무수당 알코올 및 무수당 알코올 중합체를 포함하는 폴리올 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 일무수당 알코올, 이무수당 알코올, 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하며, 수평균분자량(Mn), 다분산 지수(PDI) 및 수산기 값(Hydroxyl value)과 같은 조성물의 물성 조건들이 특정 수준을 만족시켜, 다양한 분야에 사용 가능하며, 특히, 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시 폴리우레탄의 인장 강도 및 신율 등 물리적 특성을 현저히 향상시킬 수 있는 폴리올 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (여기서, n은 2 내지 5의 정수)의 화학식을 가지며, 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.
- [3] 무수당 알코올은 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다(예컨대, 한국등록특허 제10-1079518호, 한국공개특허공보 제10-2012-0066904호). 무수당 알코올은 재생가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 무수당 알코올 중에서 소르비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다.
- [4] 무수당 알코올의 용도는 심장 및 혈관 질환 치료, 패치의 접착제, 구강 청정제 등의 약제, 화장품 산업에서 조성물의 용매, 식품산업에서는 유화제 등 매우 다양하다. 또한, 폴리에스테르, PET, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 에폭시 수지 등 고분자 물질의 유리전이온도를 올릴 수 있고, 이들 물질의 강도 개선효과가 있으며, 천연물 유래의 친환경 소재이기 때문에 바이오 플라스틱 등 플라스틱 산업에서도 매우 유용하다. 또한, 접착제, 친환경 가소제, 생분해성 고분자, 수용성 락카의 친환경 용매로도 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [5] 이렇듯 무수당 알코올은 그 다양한 활용 가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있으며, 실제 산업에의 이용도도 점차 증가하고 있다.
- [6] 종래에는 수소화 당을 탈수반응시켜 무수당 알코올을 제조하는 과정에서 수득되는 부산물에 대해서 단순히 점결제 용도로 사용하는 등 특별한 용도를

고려하지 않았다.

- [7] 대한민국공개특허 제10-2017-0015290호에는 수소화 당을 탈수반응시킨 뒤 단순 감압 증류하여 제조된, 무수당 알코올 및 무수당 알코올 중합체를 포함하는 폴리올 조성물이 개시되어 있다. 그러나 이 특허문헌에 개시된 폴리올 조성물을 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용할 경우, 제조된 폴리우레탄의 인장강도 및 신율 등 물리적 특성이 저조해지는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은, 일무수당 알코올, 이무수당 알코올, 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하는 폴리올 조성물로서, 다양한 분야에 사용 가능하며, 특히, 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시 폴리우레탄의 인장강도 및 신율 등 물리적 특성을 현저히 향상시킬 수 있는 폴리올 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 일무수당 알코올; 이무수당 알코올; 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체;를 포함하며, (i) 조성물의 수평균분자량(Mn)이 160 내지 445이고; (ii) 조성물의 다분산 지수(PDI)가 1.25 내지 3.15이며; (iii) 조성물의 수산기 값(Hydroxyl value)이 645 내지 900 mgKOH/g인, 폴리올 조성물을 제공한다.
- [10] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 폴리올 조성물을 포함하는 사슬 연장제가 제공된다.
- [11] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 폴리우레탄 예비 중합체; 및 상기 본 발명의 사슬 연장제에 의한 사슬 연장 부분;을 포함하는, 사슬 연장된 폴리우레탄이 제공된다.
- [12] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 사슬 연장된 폴리우레탄을 포함하는 폴리우레탄 접착제가 제공된다.

발명의 효과

- [13] 본 발명에 따른 폴리올 조성물은 폴리올 관능기를 가지는 무수당 알코올 기반의 폴리올 조성물로서, 수소화 당의 내부 탈수물을 제조하는 과정에서 수득되는 부산물을 활용하여 얻을 수 있어 경제성을 높이는 동시에 친환경적이고, 다양한 분야에 사용 가능하며, 특히, 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시 폴리우레탄의 인장강도 및 신율 등 물리적 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

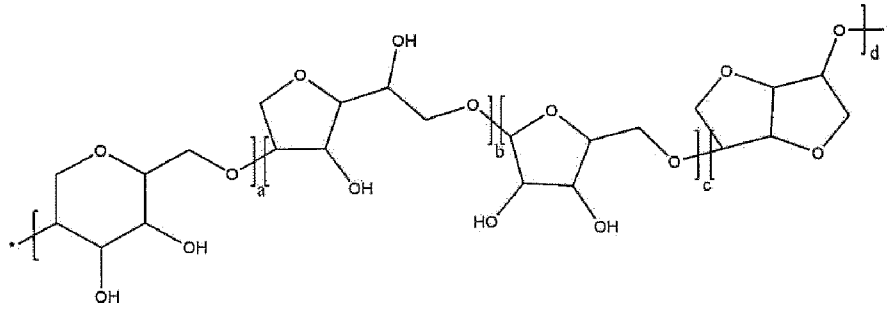
- [14] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [15] 본 발명의 폴리올 조성물은 일무수당 알코올; 이무수당 알코올; 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체;를 포함한다.

- [16] 무수당 알코올은 천연물 유래의 수소화 당을 탈수 반응시켜 제조할 수 있다. 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (여기서, n 은 2 내지 5의 정수)의 화학식을 가지며, 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.
- [17] 본 발명의 폴리올 조성물에 포함되는 일무수당 알코올, 이무수당 알코올, 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체(즉, 일무수당 알코올 및/또는 이무수당 알코올의 중합체) 중 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상, 보다 바람직하게는 이들 모두는, 수소화 당(예를 들면, 소르비톨, 만니톨, 이디톨 등의 헥시톨)을 탈수 반응시켜 무수당 알코올을 제조하는 과정에서 수득될 수 있다.
- [18] 일무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 1개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 네 개인 테트라올(tetraol) 형태를 가진다.
- [19] 본 발명에 있어서, 상기 일무수당 알코올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 일무수당 헥시톨일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,4-언하이드로헥시톨, 3,6-언하이드로헥시톨, 2,5-언하이드로헥시톨, 1,5-언하이드로헥시톨, 2,6-언하이드로헥시톨 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다.
- [20] 이무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 2개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다. 이무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 이무수당 알코올 중에서 소르비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다.
- [21] 본 발명에 있어서, 상기 이무수당 알코올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 이무수당 헥시톨일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,4-3,6-디언하이드로헥시톨일 수 있다. 상기 1,4-3,6-디언하이드로헥시톨은 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다.
- [22] 본 발명에 있어서, 상기 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체(즉, 일무수당 알코올 및/또는 이무수당 알코올의 중합체)는 일무수당 알코올의 축합 반응, 이무수당 알코올의 축합 반응, 또는 일무수당 알코올과 이무수당 알코올의 축합 반응으로부터 제조되는 축합 중합체일 수 있다. 상기 축합 반응 시에 단량체 간의 축합 위치 및 축합 순서는 특별히 한정되지 않고, 이 분야의 통상의 기술자가 통상적으로 예측 가능한 범위 내에서 제한 없이 선택될 수 있다.

[23] 본 발명의 일 구체예에서, 예컨대, 상기 일무수당 알코올 및 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체는 하기 화학식 1 내지 5로 표시되는 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이는 축합 반응에서의 단량체 간의 축합 위치 및 축합 순서에 따라 제조되는 중합체의 일 예시일 뿐, 이에 제한되지 않는다.

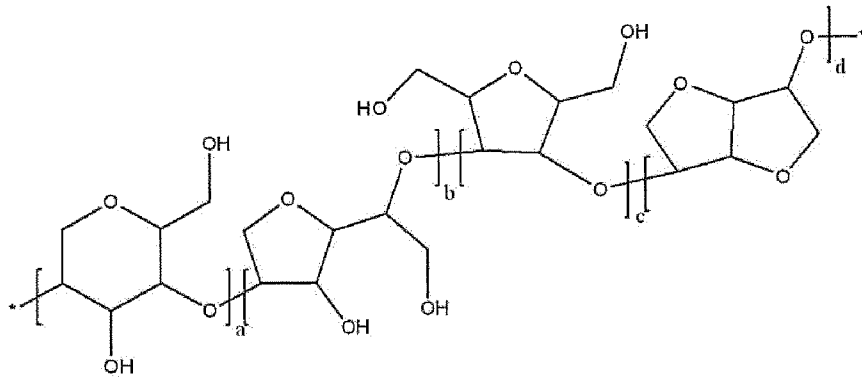
[24] [화학식 1]

[25]



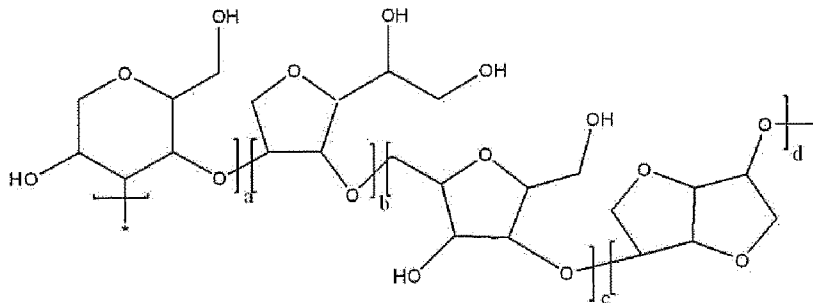
[26] [화학식 2]

[27]



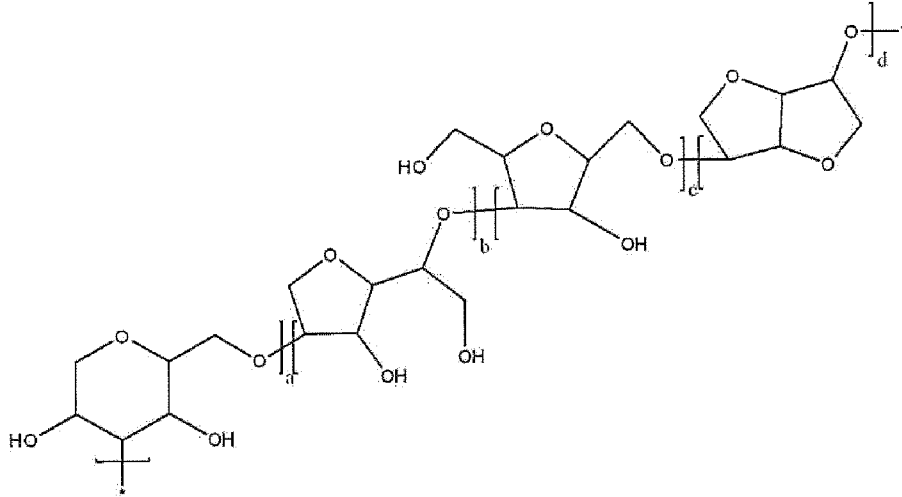
[28] [화학식 3]

[29]



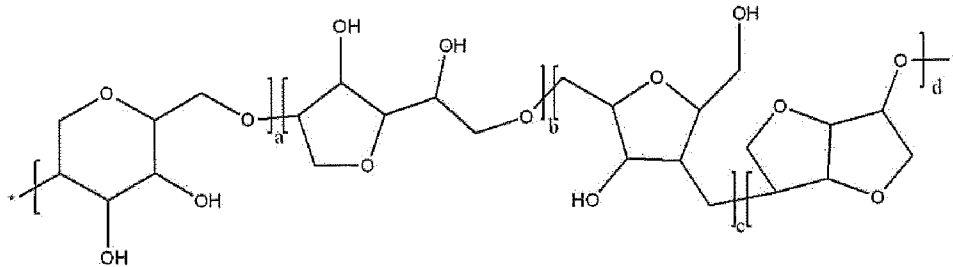
[30] [화학식 4]

[31]



[32] [화학식 5]

[33]



[34] 상기 화학식 1 내지 5에서,

[35] a 내지 d는 각각 독립적으로 0 내지 25의 정수(구체적으로는, 0 내지 10의 정수, 보다 구체적으로는 0 내지 5의 정수)이되, 단, a+b+c+d는 2 내지 100(구체적으로는 2 내지 50, 보다 구체적으로는, 2 내지 20)이다.

[36] 일 구체예에서, 본 발명의 폴리올 조성물에는 조성물 총 중량 기준으로, 예컨대, 상기 일무수당 알코올이 0.1 내지 95 중량%, 구체적으로는 10 내지 40 중량%로 포함될 수 있고, 상기 이무수당 알코올이 0.1 내지 95 중량%, 구체적으로는 1 내지 50 중량%로 포함될 수 있으며, 상기 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체가 5 내지 99 중량%, 구체적으로는 30 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.

[37] 본 발명의 폴리올 조성물에 있어서, 폴리올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 160 이상, 165 이상, 170 이상 또는 174 이상일 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 445 이하, 440 이하, 430 이하, 420 이하, 410 이하, 400 이하 또는 395 이하일 수 있다.

[38] 일 구체예에서, 폴리올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 160 내지 445일 수 있고, 구체적으로 165 내지 440일 수 있으며, 보다 구체적으로는 170 내지 400일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 175 내지 395일 수 있으며, 더욱 더 구체적으로는 175 내지 393일 수 있다. 상기 폴리올 조성물의 수평균분자량이 160 미만이거나 445를 초과하면, 폴리올 조성물을 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시

폴리우레탄의 인장강도 및 신율 등 기계적 물성의 개선 효과가 부족해진다.

- [39] 본 발명의 폴리올 조성물에 있어서, 폴리올 조성물의 다분산 지수(PDI)는 1.25 이상, 1.30 이상 또는 1.33 이상일 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리올 조성물의 다분산 지수(PDI)는 3.15 이하, 3.10 이하, 3.0 이하, 2.90 이하, 2.80 이하 또는 2.75 이하일 수 있다.
- [40] 일 구체예에서, 폴리올 조성물의 다분산 지수(PDI)는 1.25 내지 3.15일 수 있고, 구체적으로는 1.30 내지 3.10일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1.30 내지 3.0일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 1.33 내지 2.80일 수 있고, 더욱 더 구체적으로는 1.34 내지 2.75일 수 있다. 상기 폴리올 조성물의 다분산 지수가 1.25 미만이거나 3.15를 초과하면, 폴리올 조성물을 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시 폴리우레탄의 인장 강도 및 신율 등 기계적 물성의 개선 효과가 부족해진다.
- [41] 또한, 본 발명의 폴리올 조성물에 있어서, 폴리올 조성물의 수산기 값(Hydroxyl value)은 645 이상, 650 이상, 655 이상, 659 이상 또는 660 이상일 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리올 조성물의 수산기 값(Hydroxyl value)은 900 이하, 895 이하, 892 이하 또는 891 이하일 수 있다.
- [42] 일 구체예에서, 폴리올 조성물의 수산기 값(Hydroxyl value)은 645 내지 900일 수 있고, 구체적으로는 650 내지 900 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로는 655 내지 895일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 660 내지 892일 수 있고, 더욱 더 구체적으로는 660 내지 891일 수 있다. 폴리올 조성물의 수산기 값이 645 mgKOH/g 미만이거나 900 mgKOH/g을 초과하면, 폴리올 조성물을 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시 폴리우레탄의 인장강도 및 신율 등 기계적 물성의 개선 효과가 부족해진다.
- [43] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기한 수평균분자량(Mn), 다분산 지수(PDI) 및 수산기 값(Hydroxyl value)의 조건들을 만족시키는 본 발명의 폴리올 조성물은, 조성물 내의 분자당 -OH기의 평균 개수가 2.6개 내지 5.0개인 조건을 추가로 만족시킬 수 있다.
- [44] 이러한 구체예에서, 폴리올 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수는 2.6개 이상, 2.7개 이상 또는 2.8개 이상일 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리올 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수는 5.0개 이하, 4.9개 이하, 4.8개, 4.7개 이하 또는 4.6개 이하일 수 있다.
- [45] 보다 구체적으로, 폴리올 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 개수가 2.7개 내지 4.9개일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 2.7개 내지 4.7개일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 2.8개 내지 4.6개일 수 있다. 폴리올 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수가 2.6개 내지 5.0개의 범위 내일 경우, 폴리올 조성물을 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시 폴리우레탄의 인장강도 및 신율 등 기계적 물성의 개선 효과가 더욱 향상될 수 있다.
- [46] 일 구체예에서, 본 발명의 폴리올 조성물은 수소화 당을 산 촉매 하에서 가열하여 탈수 반응시키고, 얻어진 탈수 반응 결과물을 박막 증류하여 제조된

것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 탈수 반응은 소르비톨 등의 수소화 당을 황산 등의 산 촉매 하에, 예컨대, 25 내지 40 torr 의 감압 조건에서 125 내지 150°C로 가열함으로써 수행될 수 있고, 이러한 탈수 반응 결과물은, 필요시 염기로 중화 후, 박막 증류기(SPD)를 이용하여, 예컨대, 2 mbar 이하의 감압 조건에서 150 내지 175°C의 온도에서 박막 증류될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [47] 이상 설명한 바와 같은 본 발명의 폴리올 조성물은, 특히, 폴리우레탄 사슬 연장제로 사용시 폴리우레탄의 인장 강도 및 신율 등 물리적 특성을 현저히 향상시킬 수 있다
- [48] 따라서, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 폴리올 조성물을 포함하는 사슬 연장제, 보다 구체적으로는, 폴리우레탄용 사슬 연장제가 제공된다.
- [49] 본 발명의 사슬 연장제는 본 발명에 따른 폴리올 조성물 이외의 사슬 연장제 성분을 추가로 포함할 수 있다. 상기 폴리올 조성물 이외의 추가의 사슬 연장제로는 특별히 한정되지 않고, 당업계에서 통상의 기술자가 적절하게 선택할 수 있는 공지된 사슬 연장제 성분을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 1,4-부탄디올, 이소소르비드, 하이드라진 모노하이드라이트, 에틸렌 디아민, 디메틸 하이드라진, 1,6-헥사메틸렌 비스하이드라진, 헥사메틸렌 디아민, 이소포론 디아민, 디아미노페닐메탄 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [50] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 폴리우레탄 예비 중합체; 및 상기 본 발명의 사슬 연장제에 의한 사슬 연장 부분;을 포함하는, 사슬 연장된 폴리우레탄이 제공된다.
- [51] 일 구체예에서, 상기 폴리우레탄 예비중합체로는, 폴리올과 이소시아네이트로부터 제조된 것을 사용할 수 있다.
- [52] 상기 폴리올 성분으로는 이 기술분야에 공지된 통상의 폴리올 화합물이 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 복수의 다관능성 알코올이 본 발명의 맥락에서 이용될 수 있다. 이러한 폴리올은 바람직하게는 NCO기, 예를 들어 반응성 아미노기와 반응성인 추가의 관능성 기를 포함하지 않아야 한다. 복수의 OH기를 갖는 화합물은 말단 OH기를 함유하는 화합물 또는 사슬에 걸쳐 분포된 측면 OH기를 포함하는 화합물일 수 있다. 상기 OH기는 이소시아네이트와 반응할 수 있는 기이며, 특히 1차 또는 2차 OH기이다. 분자당 평균 2개 내지 10 개, 바람직하게는 평균 2개 내지 6개의 OH기를 갖는 폴리올이 적합하다. 해당 평균 관능도가 유지되는 한, 상이한 폴리올의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 폴리올의 수평균분자량은 500~10,000일 수 있다. 적합한 폴리올의 예는 폴리에테르, 폴리알킬렌, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카보네이트 또는 이들의 조합을 기반하는 폴리올이다. 보다 바람직하게는, 상기 폴리올은 에테르 폴리올(예컨대, 폴리(테트라메틸렌에테르 글리콜), PTMEG), 폴리카보네이트

폴리올, 아크릴계 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 폴리올은 바람직하게는 실온(25°C)에서 액체 형태로 존재하며, 혼합물일 경우, 각각의 폴리올은 실온(25°C)에서 개별적으로 액체이다.

- [53] 상기 이소시아네이트는 바람직하게는 평균 2개 내지 5개, 바람직하게는 평균 4개 이하의 NCO기를 함유한다. 적합한 이소시아네이트의 예는, 방향족 이소시아네이트, 예컨대 2,4- 또는 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI), 자일릴렌 디이소시아네이트(XDI), m- 또는 p-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트(TMXDI), 톨루일렌 디이소시아네이트(TDI), 디- 또는 테트라-알킬디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트(TODI), 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트(naphthalene diisocyanate, NDI), 4,4'-디벤질디이소시아네이트; 지방족 이소시아네이트, 예컨대 수소화 MDI (H12MDI), 1-메틸-2,4-디이소시아나토시클로hex산, 1,12-디이소시아나토도데칸, 1,6-디이소시아나토-2,2,4-트리메틸hex산, 1,6-디이소시아나토-2,4,4-트리메틸hex산, 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI), 테트라메톡시부탄-1,4-디이소시아네이트, 부탄-1,4-디이소시아네이트, hex산-1,6-디이소시아네이트(HDI), 이량체 지방산 디이소시아네이트, 디시클로hex실메탄 디이소시아네이트, 시클로hex산-1,4-디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트 또는 이들의 조합이다.
- [54] 일 구체예에서, 상기 사슬 연장제는, 폴리우레탄 예비중합체 100 중량부에 대하여 1~20 중량부로, 보다 구체적으로는 2~15 중량부로 사용될 수 있다. 또한, 폴리우레탄 예비중합체의 이소시아네이트기 대 사슬 연장제의 수산기의 몰비는 1:1.1~1:0.9일 수 있고, 보다 구체적으로는 1:1.05~1:0.95일 수 있다.
- [55] 일 구체예에서, 본 발명의 사슬 연장된 폴리우레탄은, (1) 폴리올과 이소시아네이트를 반응시켜 폴리우레탄 예비 중합체를 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 폴리우레탄 예비 중합체에 본 발명에 따른 사슬 연장제를 첨가하는 단계; 및 (3) 상기 (2) 단계의 결과 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [56] 본 발명의 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조 방법에서, 상기 폴리우레탄 예비 중합체는 폴리올과 이소시아네이트를 반응시켜서 얻어질 수 있으며, 예를 들면 50 내지 100°C바람직하게는 70 내지 90°C에서 12 내지 36시간, 바람직하게는 20 내지 28 시간 동안 충분히 진공 건조시킨 폴리올과 이소시아네이트를 4구 반응기에서 투입한 후, 질소 분위기 하에서 50 내지 100°C바람직하게는 50 내지 70°C의 온도를 유지하면서 0.1 내지 5시간, 바람직하게는 0.5 시간 내지 2시간 동안 반응시켜 폴리우레탄 예비 중합체를 제조할 수 있다.
- [57] 이후, 상기 폴리우레탄 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가한 후, 이들을 코팅 처리된 몰드 내에 투입한 후 80 내지 200°C바람직하게는 100 내지 150°C에서 10

내지 30 시간, 바람직하게는 15 내지 25 시간 동안 경화시켜, 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조할 수 있다.

[58] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 사슬 연장된 폴리우레탄을 포함하는 폴리우레탄 접착제가 제공된다. 상기 본 발명의 사슬 연장된 폴리우레탄은 적정 온도 (예를 들면, 180°C)에서 적절하게 용융되어, 접착제 용도(바람직하게는 핫멜트 접착제 용도)로 이용될 수 있다. 본 발명의 폴리우레탄 접착제는, 접착제에 통상적으로 사용될 수 있는 첨가제를 추가적으로 포함할 수 있다.

[59] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[60] [실시예]

[61] <무수당 알코올 및 무수당 알코올 중합체 함유 폴리올 조성물의 제조>

[62] 실시예 A1: 박막 증류기를 이용한 폴리올 조성물의 제조

[63] 교반기가 부착된 3구 유리 반응기에 소르비톨 분말(D-소르비톨) 1,000g을 넣고, 반응기 내부 온도를 110°C로 승온하여 녹인 후에, 진한 황산(95%) 10g을 투입하고, 반응 온도를 135°C로 승온하였다. 이후 4시간 동안 30 torr의 진공 하에 탈수 반응을 진행하였다. 이어서 반응기의 온도를 110°C로 낮춘 후에 탈수 반응액에 50% 수산화나트륨 용액 20g을 첨가하여 중화시킨 후, 중화가 완료된 용액을 박막 증류기(SPD)에 투입하여 증류를 진행하였다. 이때 증류는 160°C의 온도 및 1 mbar의 진공 압력 하에서 진행하였으며, 증류액을 분리하였다. 증류액 분리 후, 이소소르비드(이무수당 알코올) 31 중량%, 소르비탄(일무수당 알코올) 17 중량% 및 이들의 중합체 52 중량%를 포함하고, 조성물의 수평균분자량이 257 g/mol이며, 조성물의 다분산 지수가 1.78이고, 조성물의 수산기 값이 783 mg KOH/g이며, 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수가 3.6개인 폴리올 조성물 304g을 수득하였다.

[64] 실시예 A2: 박막 증류기를 이용한 폴리올 조성물의 제조

[65] 교반기가 부착된 3구 유리 반응기에 소르비톨 분말(D-소르비톨) 1,000g을 넣고, 반응기 내부 온도를 110°C로 승온하여 녹인 후에, 진한 황산(95%) 10g을 투입하고, 반응 온도를 125°C로 승온하였다. 이후 4시간 동안 40 torr의 진공 하에 탈수 반응을 진행하였다. 이어서 반응기의 온도를 110°C로 낮춘 후에 탈수 반응액에 50% 수산화나트륨 용액 20g을 첨가하여 중화시킨 후, 중화가 완료된 용액을 박막 증류기(SPD)에 투입하여 증류를 진행하였다. 이때 증류는 150°C의 온도 및 1 mbar의 진공 압력 하에 진행하였으며, 증류액을 분리하였다. 증류액 분리 후, 이소소르비드(이무수당 알코올) 46 중량%, 소르비탄(일무수당 알코올) 39 중량% 및 이들의 중합체 15 중량%를 포함하고, 조성물의 수평균분자량이 175 g/mol이며, 조성물의 다분산 지수가 1.34이고, 조성물의 수산기 값이 891 mg KOH/g이며, 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수가 2.8개인 폴리올 조성물 325g을 수득하였다.

[66] 실시에 A3: 박막 증류기를 이용한 폴리올 조성물의 제조

[67] 교반기가 부착된 3구 유리 반응기에 소르비톨 분말(D-소르비톨) 1,000g을 넣고, 반응기 내부 온도를 110°C로 승온하여 녹인 후에, 진한 황산(95%) 10g을 투입하고, 반응 온도를 145°C로 승온하였다. 이후 4시간 동안 25 torr의 진공 하에 탈수 반응을 진행하였다. 이어서 반응기의 온도를 110°C로 낮춘 후에 탈수 반응액에 50% 수산화나트륨 용액 20g을 첨가하여 중화시킨 후, 중화가 완료된 용액을 박막 증류기(SPD)에 투입하여 증류를 진행하였다. 이때 증류는 175°C의 온도 및 1 mbar의 진공 압력 하에 진행하였으며, 증류액을 분리하였다. 증류액 분리 후, 이소소르비드(이무수당 알코올) 8 중량%, 소르비탄(일무수당 알코올) 12 중량% 및 이들의 중합체 80 중량%를 포함하고, 조성물의 수평균분자량이 393 g/mol이며, 조성물의 다분산 지수가 2.75이고, 조성물의 수산기 값이 660 mg KOH/g이며, 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수가 4.6개인 폴리올 조성물 272g을 수득하였다.

[68] 비교예 A1: 박막 증류기를 이용한 폴리올 조성물의 제조

[69] 교반기가 부착된 3구 유리 반응기에 소르비톨 분말(D-소르비톨) 1,000g을 넣고, 반응기 내부 온도를 110°C로 승온하여 녹인 후에, 진한 황산(95%) 10g을 투입하고, 반응 온도를 120°C로 승온하였다. 이후 4시간 동안 45 torr의 진공 하에 탈수 반응을 진행하였다. 이어서 반응기의 온도를 110°C로 낮춘 후에 탈수 반응액에 50% 수산화나트륨 용액 20g을 첨가하여 중화시킨 후, 중화가 완료된 용액을 박막 증류기(SPD)에 투입하여 증류를 진행하였다. 이때 증류는 150°C의 온도 및 1 mbar의 진공 압력 하에 진행하였으며, 증류액을 분리하였다. 증류액 분리 후, 이소소르비드(이무수당 알코올) 55 중량%, 소르비탄(일무수당 알코올) 43 중량% 및 이들의 중합체 2 중량%를 포함하고, 조성물의 수평균분자량이 152 g/mol이며, 조성물의 다분산 지수가 1.21이고, 조성물의 수산기 값이 905 mg KOH/g이며, 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수가 2.4개인 폴리올 조성물 345g을 수득하였다.

[70] 비교예 A2: 박막 증류기를 이용한 폴리올 조성물의 제조

[71] 교반기가 부착된 3구 유리 반응기에 소르비톨 분말(D-소르비톨) 1,000g을 넣고, 반응기 내부 온도를 110°C로 승온하여 녹인 후에, 진한 황산(95%) 10g을 투입하고, 반응 온도를 155°C로 승온하였다. 이후 5시간 동안 20 torr의 진공 하에 탈수 반응을 진행하였다. 이어서 반응기의 온도를 110°C로 낮춘 후에 탈수 반응액에 50% 수산화나트륨 용액 20g을 첨가하여 중화시킨 후, 중화가 완료된 용액을 박막 증류기(SPD)에 투입하여 증류를 진행하였다. 이때 증류는 170°C의 온도 및 1 mbar의 진공 압력 하에 진행하였으며, 증류액을 분리하였다. 증류액 분리 후, 이소소르비드(이무수당 알코올) 3 중량%, 소르비탄(일무수당 알코올) 4 중량% 및 이들의 중합체 93 중량%를 포함하고, 조성물의 수평균분자량이 448 g/mol이며, 조성물의 다분산 지수가 3.18이고, 조성물의 수산기 값이 641 mg KOH/g이며, 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수가 5.1개인 폴리올 조성물

262g을 수득하였다.

[72] 비교예 A3: 단순 감압 증류를 이용한 폴리올 조성물의 제조

[73] 대한민국공개특허 제10-2017-0015290호에 개시된 방법에 따라 다음과 같이 단순 감압 증류를 이용하여 폴리올 조성물을 제조하였다.

[74] 교반기가 부착된 3구 유리 반응기에 소르비톨 분말(D-소르비톨) 1,000g을 넣고, 반응기 내부 온도를 110°C로 승온하여 녹인 후에, 진한 황산(95%) 10g을 투입하고, 반응 온도를 135°C로 승온하였다. 이후 4시간 동안 30 torr의 진공 하에 탈수 반응을 진행하였다. 이어서 반응기의 온도를 110°C로 낮춘 후에 탈수 반응액에 50% 수산화나트륨 용액 20g을 첨가하여 중화시킨 후, 반응기 내에서 200°C의 온도 및 50 mbar 미만의 진공 압력 하에 단순 감압 증류를 진행하였으며, 증류액을 분리하였다. 증류액 분리 후, 이소소르비드(이무수당 알코올) 71중량%, 소르비탄(일무수당 알코올) 22중량% 및 이들의 중합체 7중량%를 포함하고, 조성물의 수평균분자량이 159 g/mol이며, 조성물의 다분산 지수가 1.18이고, 조성물의 수산기 값이 904 mg KOH/g이며, 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 갯수가 2.5개인 폴리올 조성물 379g을 수득하였다.

[75] <사슬 연장된 폴리우레탄의 제조>

[76] 실시예 B1: 사슬 연장제로서 실시예 A1의 폴리올 조성물을 이용한 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조

[77] 80°C에서 24시간 동안 충분히 진공 건조시킨 PTMEG 1000(알드리치社)의 폴리올 조성물 50g(1,000 g/mol)과 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트(MDI) 25.025g을 4구 반응기에 투입한 후, 질소 분위기 하에서 60°C의 온도를 유지하면서 1시간 동안 반응시켜 폴리우레탄 예비 중합체를 제조하였다. 이어서 폴리우레탄 예비 중합체의 NCO%를 측정하여 이론적인 NCO%에 도달하였을 때, 사슬 연장제로서 실시예 A1의 폴리올 조성물 72g을 투입하여 혼합하였다. 상기 혼합물을 실리콘 코팅 처리된 몰드 내에 투입한 후 110°C에서 16시간 동안 경화시켜, 사슬 연장된 폴리우레탄 필름을 제조하였다.

[78] 실시예 B2: 사슬 연장제로서 실시예 A2의 폴리올 조성물을 이용한 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조

[79] 사슬 연장제로서 실시예 A1의 폴리올 조성물 72g 대신 실시예 A2의 폴리올 조성물 76g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법을 수행하여 사슬 연장된 폴리우레탄 필름을 제조하였다.

[80] 실시예 B3: 사슬 연장제로서 실시예 A3의 폴리올 조성물을 이용한 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조

[81] 사슬 연장제로서 실시예 A1의 폴리올 조성물 72 g 대신 실시예 A3의 폴리올 조성물 187g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법을 수행하여 사슬 연장된 폴리우레탄 필름을 제조하였다.

[82] 비교예 B1: 사슬 연장제로서 비교예 A1의 폴리올 조성물을 이용한 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조

- [83] 사슬 연장제로서 실시예 A1의 폴리올 조성물 72 g 대신 비교예 A1의 폴리올 조성물 63g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법을 수행하여 사슬 연장된 폴리우레탄 필름을 제조하였다.
- [84] 비교예 B2: 사슬 연장제로서 비교예 A2의 폴리올 조성물을 이용한 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조
- [85] 사슬 연장제로서 실시예 A1의 폴리올 조성물 72 g 대신 비교예 A2의 폴리올 조성물 215g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법을 수행하여 사슬 연장된 폴리우레탄 필름을 제조하였다.
- [86] 비교예 B3: 사슬 연장제로서 비교예 A3의 폴리올 조성물을 이용한 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조
- [87] 사슬 연장제로서 실시예 A1의 폴리올 조성물 72 g 대신 비교예 A3의 폴리올 조성물 65g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법을 수행하여 사슬 연장된 폴리우레탄 필름을 제조하였다.
- [88] <핫멜트 시편의 제조>
- [89] 상기 실시예 B1 내지 B3 및 비교예 B1 내지 B3에서 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄 필름 각각을 ASTM D412의 규격에 따라 도그본 형태로 잘라서 핫멜트 접착제 시편을 제조하였다.
- [90] <물성 측정 방법>
- [91] - 수평균분자량(Mn) 및 다분산 지수(PDI): 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 폴리올 조성물을 N,N-디메틸포름아미드에 1 내지 3 중량부로 용해시킨 후, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC) 장치(애질런트社)를 이용하여 수평균분자량(Mn) 및 다분산 지수(PDI)를 측정하였다. 이 때 사용된 컬럼은 PLgel 3 μ m MIXED-E 300x7.5mm(애질런트社)이고, 컬럼 온도는 50°C이며, 사용된 전개 용매는 0.05 M NaBr을 포함한 N,N-디메틸포름아미드로서, 0.5 mL/min 흘려서 사용하였으며, 표준 물질로는 폴리스티렌(알드리치社)을 사용하였다.
- [92] - 수산기 값: 수산기 값 시험 표준인 ASTM D-4274D에 따라 이미다졸 촉매 하에 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 폴리올 조성물과 과량의 무수 프탈산(Phthalic Anhydride)을 에스테르화 반응시킨 후, 잔류하는 무수 프탈산을 0.5 N 수산화나트륨(NaOH)으로 적정을 진행함으로써, 폴리올 조성물의 수산기 값을 측정하였다.
- [93] - 분자당 -OH기의 평균 갯수: 하기 식에 따라 폴리올 조성물 내의 분자당 -OH기의 평균 갯수를 계산하였다.
- [94] 분자당 -OH기의 평균 개수 = (수산기 값 x 수평균분자량) / 56100
- [95] - 인장 강도와 신율: UTM(Instron사, Instron 5967 제품)을 이용하여 5 mm/min의 속도로 인장 강도 및 신율을 측정하였다. 구체적으로 각 핫멜트 접착제 시편에 대해 총 5회의 인장 강도 및 신율을 측정하였고, 그 평균값을 계산하였다.
- [96] 상기 실시예 A1 내지 A3 및 비교예 A1 내지 A4의 폴리올 조성물에 대한 물성

값 및 상기 실시예 B1 내지 B3 및 비교예 B1 내지 B3의 사슬 연장된 폴리우레탄을 이용한 핫멜트 접착제에 대한 물성 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[97] [표 1]

[98]

구분		실시예			비교예		
		A1	A2	A3	A1	A2	A3
폴리올 조성물 물성	수평균분자량 (g/mol)	257	175	393	152	448	159
	다분산 지수	1.78	1.34	2.75	1.21	3.18	1.18
	수산기 값 (mgKOH/g)	783	891	660	905	641	904
	분자당 -OH 평균 갯수 (개)	3.6	2.8	4.6	2.4	5.1	2.5
구분		실시예			비교예		
		B1	B2	B3	B1	B2	B3
폴리우레탄 물성	인장 강도 (MPa)	30	32	34	25	27	26
	신율 (%)	300	290	280	200	240	220

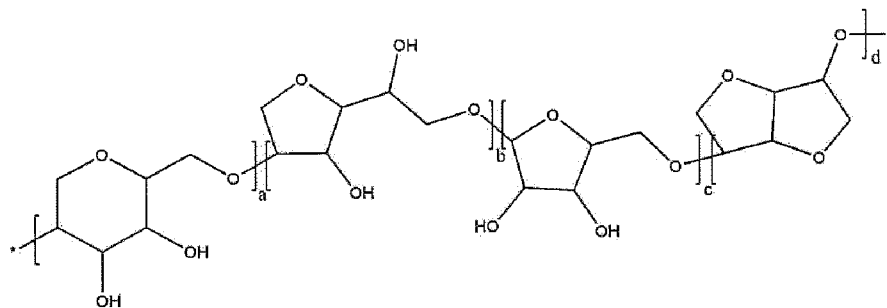
[99] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A3의 폴리올 조성물을 사슬 연장제로 이용하여 제조된 실시예 B1 내지 B3의 사슬 연장된 폴리우레탄계 핫멜트 접착제는 30 MPa 이상의 우수한 인장 강도를 나타내는 동시에, 280% 이상의 우수한 신율을 나타내었다.

[100] 반면 비교예 A1 및 A3의 폴리올 조성물을 사슬 연장제로 이용하여 제조된 비교예 B1 및 B3의 사슬 연장된 폴리우레탄계 핫멜트 접착제는 사슬 연장제의 낮은 수평균분자량 및 낮은 다분산 지수로 인하여 인장 강도 및 신율이 모두 매우 저조하였고, 비교예 A2의 폴리올 조성물을 사슬 연장제로 이용하여 제조된 비교예 B2의 사슬 연장된 폴리우레탄계 핫멜트 접착제는 과도한 분자량 분포에 의한 불균일한 반응성으로 인해 인장강도 및 신율이 상대적으로 저조하였다.

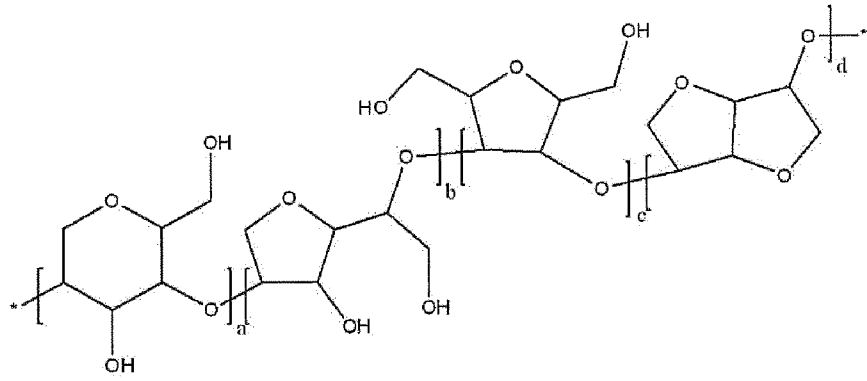
청구범위

- [청구항 1] 일무수당 알코올; 이무수당 알코올; 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체;를 포함하며,
 (i) 조성물의 수평균분자량(Mn)이 160 내지 445이고;
 (ii) 조성물의 다분산 지수(PDI)가 1.25 내지 3.15이며;
 (iii) 조성물의 수산기 값(Hydroxyl value)이 645 내지 900 mgKOH/g인,
 폴리올 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 조성물 내의 분자당 -OH기의 평균 개수가 2.6개 내지 5.0개인, 폴리올 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 일무수당 알코올; 이무수당 알코올; 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체; 중 하나 이상이, 수소화 당을 탈수 반응시켜 무수당 알코올을 제조하는 과정에서 수득된 것인, 폴리올 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 일무수당 알코올이 일무수당 헥시톨인, 폴리올 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 이무수당 알코올이 이무수당 헥시톨인, 폴리올 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체가 일무수당 알코올의 축합 반응, 이무수당 알코올의 축합 반응 또는 일무수당 알코올과 이무수당 알코올의 축합 반응으로부터 제조되는 축합 중합체인, 폴리올 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체가 하기 화학식 1 내지 5로 표시되는 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 폴리올 조성물:

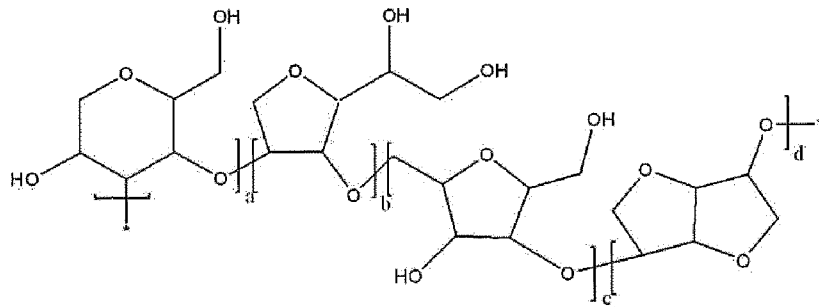
[화학식 1]



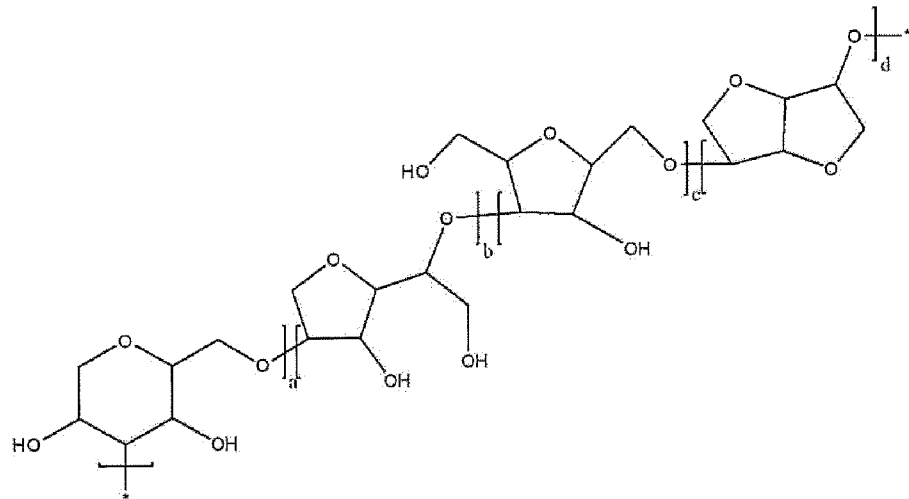
[화학식 2]



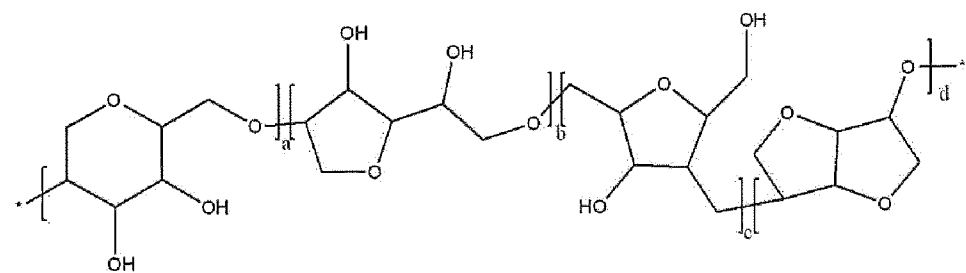
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 1 내지 5에서,

a 내지 d는 각각 독립적으로 0 내지 25의 정수이되, 단, a+b+c+d는 2 내지 100이다.

- [청구항 8] 제1항에 있어서, 수소화 당을 산 촉매 하에서 가열하여 탈수 반응시키고, 얻어진 탈수 반응 결과물을 박막 증류하여 제조된 것인, 폴리올 조성물.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 탈수 반응이 25 내지 40 torr 의 감압 조건 및 125 내지 150°C의 가열 조건 하에서 수행되고, 박막 증류가 2 mbar 이하의 감압 조건 및 150 내지 175°C의 가열 조건 하에서 수행되는, 폴리올 조성물.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 폴리올 조성물을 포함하는 사슬 연장제.
- [청구항 11] 폴리우레탄 예비 중합체; 및
제10항의 사슬 연장제에 의한 사슬 연장 부분;을 포함하는,
사슬 연장된 폴리우레탄.
- [청구항 12] 제11항의 사슬 연장된 폴리우레탄을 포함하는, 폴리우레탄 접착제.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/007190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/32(2006.01)i, C08G 18/10(2006.01)i, C09J 175/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 18/32; B01J 27/053; C07C 29/80; C07C 29/94; C07D 493/04; C08G 18/00; C08L 101/06; C08G 18/10; C09J 175 /04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: anhydrosugar alcohol, polyol, number average molecular weight, polydispersity index, hydroxyl value

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0105185 A (SAMYANG GENEX CORPORATION) 01 September 2014 See paragraphs [0036] and [0037].	1-12
A	JP 2008-115325 A (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES INC.) 22 May 2008 See paragraphs [0024] and [0025].	1-12
A	JP 2003-160727 A (KURARAY CO., LTD.) 06 June 2003 See paragraph [0034]; and claim 1.	1-12
A	JP 2002-080602 A (WAKAYAMA PREFECTURE) 19 March 2002 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2014-0048436 A (SAMYANG GENEX CORPORATION) 24 April 2014 See the entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 SEPTEMBER 2020 (09.09.2020)

Date of mailing of the international search report

09 SEPTEMBER 2020 (09.09.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/007190

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0105185 A	01/09/2014	None	
JP 2008-115325 A	22/05/2008	JP 5096729 B2	12/12/2012
JP 2003-160727 A	06/06/2003	JP 2005-160727 A5	23/06/2005
JP 2002-080602 A	19/03/2002	None	
KR 10-2014-0048436 A	24/04/2014	KR 10-1435639 B1	29/08/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08G 18/32(2006.01)i, C08G 18/10(2006.01)i, C09J 175/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 18/32; B01J 27/053; C07C 29/80; C07C 29/94; C07D 493/04; C08G 18/00; C08L 101/06; C08G 18/10; C09J 175/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 무수당 알코올(anhydrosugar alcohol), 폴리올 (polyol), 수평균 분자량 (number average molecular weight), 다분산지수 (polydispersity index), 수산기 값 (hydroxyl value)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0105185 A (주식회사 삼양제넥스) 2014.09.01 단락 [0036], [0037]	1-12
A	JP 2008-115325 A (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES INC.) 2008.05.22 단락 [0024], [0025]	1-12
A	JP 2003-160727 A (KURARAY CO., LTD.) 2003.06.06 단락 [0034]; 청구항 1	1-12
A	JP 2002-080602 A (WAKAYAMA PREFECTURE) 2002.03.19 전체 문헌	1-12
A	KR 10-2014-0048436 A (주식회사 삼양제넥스) 2014.04.24 전체 문헌	1-12

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일
2020년 09월 09일 (09.09.2020)

국제조사보고서 발송일
2020년 09월 09일 (09.09.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0105185 A	2014/09/01	없음	
JP 2008-115325 A	2008/05/22	JP 5096729 B2	2012/12/12
JP 2003-160727 A	2003/06/06	JP 2005-160727 A5	2005/06/23
JP 2002-080602 A	2002/03/19	없음	
KR 10-2014-0048436 A	2014/04/24	KR 10-1435639 B1	2014/08/29