



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년10월23일  
 (11) 등록번호 10-2168796  
 (24) 등록일자 2020년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)  
 C09J 175/08 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C08G 18/3218 (2013.01)  
 C08G 18/4829 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2019-0082543  
 (22) 출원일자 2019년07월09일  
 심사청구일자 2019년07월09일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020140105185 A  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
 주식회사 삼양사  
 서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)  
 (72) 발명자  
 이재훈  
 대전광역시 유성구 엑스포로 448 502동 1401호  
 (전민동, 엑스포아파트)  
 송광석  
 전라북도 전주시 덕진구 무삼지로 40 201동 1303호  
 (인후동1가, 부영2차아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **고무 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올-기반 조성물 및 이에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조되는 폴리올 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 고무 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올-기반 조성물 및 이에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조되는 폴리올 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 일무수당 알코올, 이무수당 알코올, 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하는 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 가교 반응으로부터 제조되며 수평균분자량(Mn) 및 다분산 지수(PDI)와 같은 조성물의 물성 조건들이 특정 수준을 만족시키는, 가교된 무수당 알코올 조성물, 및 이에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조되는 폴리올 조성물에 관한 것이다.

- |   |  |
|---|--|
| (52) CPC특허분류<br><i>C08G 18/4895</i> (2013.01)<br><i>C09J 175/08</i> (2013.01) | (56) 선행기술조사문헌<br>JP2003128873 A<br>KR1020180127273 A                 |
| (72) 발명자<br><b>노재국</b><br>대전광역시 유성구 은천북로 51 602호(봉명동, 이<br>신팰리스)              | JP2003160727 A<br>JP2002080602 A<br>JP2008115325 A<br>JP2013142128 A |
| <b>류훈</b><br>대전광역시 서구 둔산남로 30 108동 504호 (둔산<br>동, 녹원아파트)                      | US20030212244 A1<br>KR1020020003640 A                                |
-

명세서

청구범위

청구항 1

무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 가교 반응으로부터 제조되는, 가교된 무수당 알코올 조성물로서,

상기 무수당 알코올 조성물이 i) 일무수당 알코올, ii) 이무수당 알코올, 및 iii) 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하며,

상기 가교된 무수당 알코올 조성물의 (i) 수평균분자량(Mn)이 241 내지 760이고, (ii) 다분산 지수(PDI)가 1.79 내지 5.31인,

가교된 무수당 알코올 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 무수당 알코올 조성물 내의 이무수당 알코올의 함량이 무수당 알코올 조성물 총 중량 기준으로 5 중량% 초과이고, 95 중량% 미만인, 가교된 무수당 알코올 조성물.

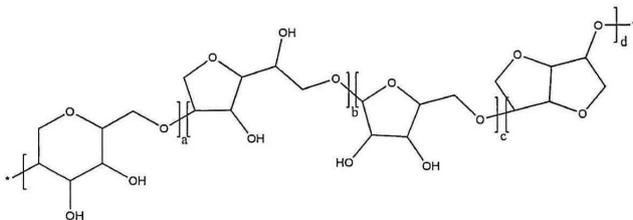
청구항 3

제1항에 있어서, 무수당 알코올 조성물의 (i) 수평균분자량(Mn)이 160 내지 445이고; (ii) 다분산 지수(PDI)가 1.25 내지 3.15이며; (iii) 수산기 값(Hydroxyl value)이 645 내지 900 mgKOH/g인, 가교된 무수당 알코올 조성물.

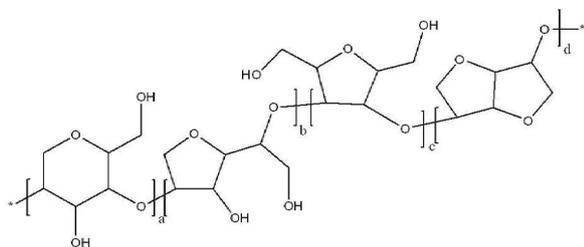
청구항 4

제1항에 있어서, 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체가 하기 화학식 1 내지 5로 표시되는 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 가교된 무수당 알코올 조성물:

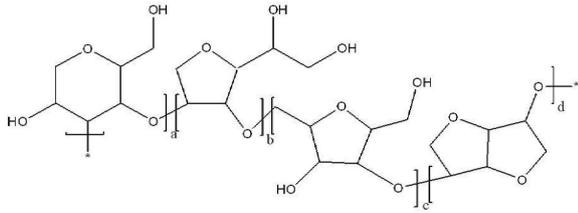
[화학식 1]



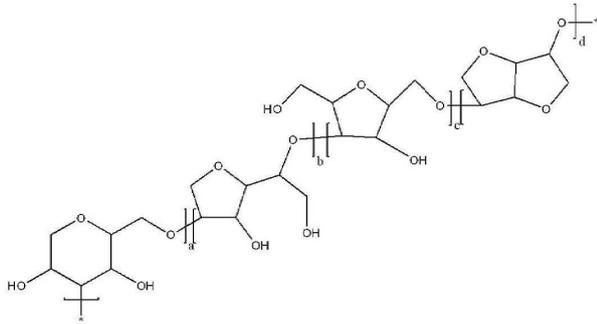
[화학식 2]



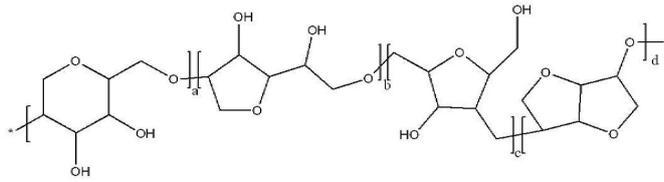
[화학식 3]



[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 5**

제1항에 있어서, 고무 변성 에폭시 화합물이 천연고무 변성 에폭시 화합물, 카르복실-말단 부타디엔 아크릴로니트릴 변성 에폭시 화합물, 코어-셸 고무 변성 에폭시 화합물, 폴리부타디엔 변성 에폭시 화합물, 아크릴로니트릴부타디엔 변성 에폭시 화합물, 스티렌-부타디엔 변성 에폭시 화합물, 에폭시-말단 부타디엔 아크릴로니트릴 변성 에폭시 화합물, 아민-말단 부타디엔 아크릴로니트릴 변성 에폭시 화합물, 하이드록시-말단 부타디엔 아크릴로니트릴 변성 에폭시 화합물 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 가교된 무수당 알코올 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 무수당 알코올 조성물과 가교 반응하는 고무 변성 에폭시 화합물의 양이, 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 반응 혼합물 총 100 중량부 기준으로, 6 중량부 내지 54 중량부인, 가교된 무수당 알코올 조성물.

**청구항 7**

가교된 무수당 알코올 조성물의 제조 방법으로서,

무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물을 가교 반응시키는 단계를 포함하며,

상기 무수당 알코올 조성물이 i) 일무수당 알코올, ii) 이무수당 알코올, 및 iii) 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하고,

제조된 가교된 무수당 알코올 조성물의 (i) 수평균분자량(Mn)이 241 내지 760이고, (ii) 다분산 지수(PDI)가

1.79 내지 5.31인,

가교된 무수당 알코올 조성물의 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 무수당 알코올 조성물과 가교 반응하는 고무 변성 에폭시 화합물의 양이, 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 반응 혼합물 총 100 중량부 기준으로, 6 중량부 내지 54 중량부인, 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 가교된 무수당 알코올 조성물과 알킬렌 옥사이드의 부가 반응으로부터 제조되는 폴리올 조성물로서,

상기 알킬렌 옥사이드의 부가 함량이 상기 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 32 중량부 이상인,

폴리올 조성물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 알킬렌 옥사이드가 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌 옥사이드인, 폴리올 조성물.

**청구항 11**

제9항의 폴리올 조성물과 폴리이소시아네이트의 반응으로부터 제조된 폴리우레탄 예비 중합체.

**청구항 12**

제11항의 폴리우레탄 예비 중합체와 사슬 연장제의 반응에 의해 제조되는 것인, 사슬 연장된 폴리우레탄.

**청구항 13**

- (1) 제9항의 폴리올 조성물과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 폴리우레탄 예비 중합체를 제조하는 단계;
- (2) 상기 폴리우레탄 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가하는 단계; 및
- (3) 상기 (2) 단계의 결과 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조 방법.

**청구항 14**

제12항의 사슬 연장된 폴리우레탄을 포함하는 접착제.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 고무 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올-기반 조성물 및 이에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조되는 폴리올 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 일무수당 알코올, 이무수당 알코올, 및 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하는 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 가교 반응으로부터 제조되며 수평균분자량(Mn) 및 다분산 지수(PDI)와 같은 조성물의 물성 조건들이 특정 수준을 만족시키는, 가교된 무수당 알코올 조성물, 및 이에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조되는 폴리올 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로 HOCH<sub>2</sub>(CHOH)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>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.

[0003] 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.

[0004] 무수당 알코올의 용도는 심장 및 혈관 질환 치료, 껍질의 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 가스제, 생분해성 고분자, 수용성 락카의 친환경 용매로도 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 이렇듯 무수당 알코올은 그 다양한 활용 가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있으며, 실제 산업에의 이용도도 점차 증가하고 있다.

[0005] 특히, 무수당 알코올을 활용하여 폴리우레탄 제조용 폴리올 조성물을 제조하는 기술이 알려져 있다. 예컨대, 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 제조에 사용할 경우, 제조된 폴리우레탄의 전단강도 및/또는 T-박리강도가 약하여 접착제 용도로 사용할 수 없다는 문제가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은, 전단강도(접착력) 및 T-박리강도(강인성)가 우수하여 접착제 용도로 적합한 폴리우레탄을 제조할 수 있는 폴리올 조성물, 및 그 제조에 사용되는, 가교를 통하여 분자량이 조절(증가)된 무수당 알코올 조성물을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 가교 반응으로부터 제조되는, 가교된 무수당 알코올 조성물로서, 상기 무수당 알코올 조성물이 i) 일무수당 알코올, ii) 이무수당 알코올, 및 iii) 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하며, 상기 가교된 무수당 알코올 조성물의 (i) 수평균분자량(Mn)이 241 내지 760이고, (ii) 다분산 지수(PDI)가 1.79 내지 5.31인, 가교된 무수당 알코올 조성물을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조 방법으로서, 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물을 가교 반응시키는 단계를 포함하며, 상기 무수당 알코올 조성물이 i) 일무수당 알코올, ii) 이무수당 알코올, 및 iii) 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하고, 제조된 가교된 무수당 알코올 조성물의 (i) 수평균분자량(Mn)이 241 내지 760이고, (ii) 다분산 지수(PDI)가 1.79 내지 5.31인, 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조 방법이 제공된다.

[0009] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 가교된 무수당 알코올 조성물과 알킬렌 옥사이드의 부가 반응으로부터 제조되는 폴리올 조성물로서, 상기 알킬렌 옥사이드의 부가 함량이 상기 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 32 중량부 이상인, 폴리올 조성물이 제공된다.

[0010] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 폴리올 조성물의 제조 방법으로서, 상기 본 발명의 가교된 무수당 알코올 조성물과 알킬렌 옥사이드를 부가 반응시키는 단계를 포함하며, 상기 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여 32 중량부 이상의 상기 알킬렌 옥사이드가 부가되는, 폴리올 조성물의 제조 방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 폴리올 조성물과 폴리이소시아네이트의 반응으로부터 제조된 폴리우레탄 예비 중합체가 제공된다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 폴리우레탄 예비 중합체와 사슬 연장제의 반응에 의해 제조

되는 것인, 사슬 연장된 폴리우레탄이 제공된다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (1) 상기 본 발명의 폴리올 조성물과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 폴리우레탄 예비 중합체를 제조하는 단계; (2) 상기 폴리우레탄 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가하는 단계; 및 (3) 상기 (2) 단계의 결과 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조 방법이 제공된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 사슬 연장된 폴리우레탄을 포함하는 접착제가 제공된다.

**발명의 효과**

[0015] 본 발명에 따르면, 가교를 통하여 분자량이 조절(증가)된 무수당 알코올 조성물 및 이에 알킬렌 옥사이드를 부가 반응시켜 제조된 폴리올 조성물을 얻을 수 있으며, 이러한 폴리올 조성물을 폴리우레탄 제조에 사용하면, 전단강도(접착력) 및 T-박리강도(강인성)가 우수하여 접착제 용도로 적합한 폴리우레탄을 얻을 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

**[가교된 무수당 알코올 조성물]**

[0018] 본 발명의 가교된 무수당 알코올 조성물은, 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 가교 반응으로부터 제조된다.

[0019] 상기 무수당 알코올 조성물은 i) 일무수당 알코올, ii) 이무수당 알코올, 및 iii) 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함한다.

[0020] 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 HOCH<sub>2</sub>(CHOH)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>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.

[0021] 상기 무수당 알코올 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.

[0022] 일무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 1개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 네 개인 테트라올(tetraol) 형태를 가진다.

[0023] 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.

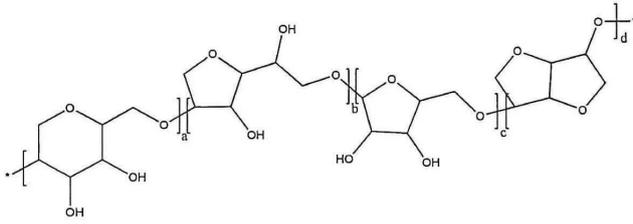
[0024] 이무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 2개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다. 이무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 이무수당 알코올 중에서 소르비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다.

[0025] 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.

[0026] 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.

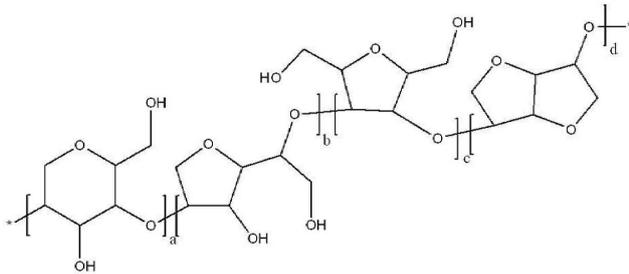
[0027] 본 발명의 일 구체예에서, 예컨대, 상기 일무수당 알코올 및 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체는 하기 화학식 1 내지 5로 표시되는 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이는 축합 반응에서의 단량체 간의 축합 위치 및 축합 순서에 따라 제조되는 중합체의 일 예시일 뿐, 이에 제한되지 않는다.

[0028] [화학식 1]



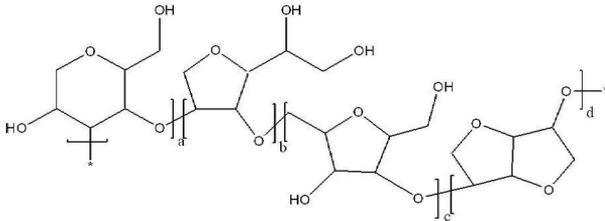
[0029]

[0030] [화학식 2]



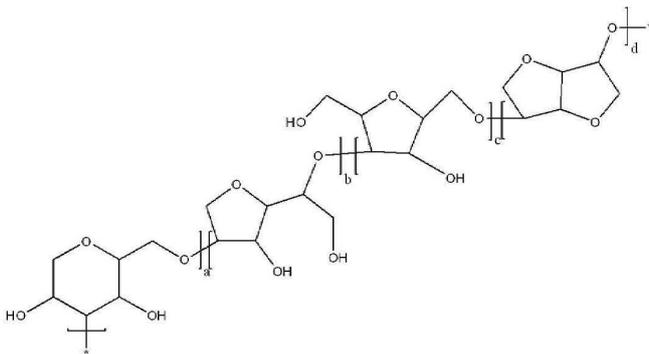
[0031]

[0032] [화학식 3]



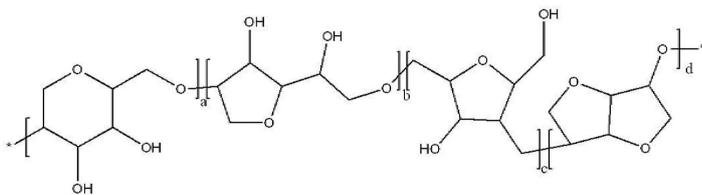
[0033]

[0034] [화학식 4]



[0035]

[0036] [화학식 5]



[0037]

[0038] 상기 화학식 1 내지 5에서,

[0039] 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.

- [0040] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 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%, 보다 구체적으로는 5 중량% 초과 내지 95 중량% 미만, 보다 더 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.
- [0041] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 160 이상, 165 이상, 170 이상 또는 174 이상일 수 있고, 또한 445 이하, 440 이하, 430 이하, 420 이하, 410 이하, 400 이하 또는 395 이하일 수 있다.
- [0042] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 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.
- [0043] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 조성물의 다분산 지수(PDI)는 1.25 이상, 1.30 이상 또는 1.33 이상일 수 있고, 또한 3.15 이하, 3.10 이하, 3.0 이하, 2.90 이하, 2.80 이하 또는 2.75 이하일 수 있다.
- [0044] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 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.
- [0045] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 조성물의 수산기 값(Hydroxyl value: mgKOH/g)은 645 이상, 650 이상, 655 이상, 659 이상 또는 660 이상일 수 있고, 또한, 900 이하, 895 이하, 892 이하 또는 891 이하일 수 있다.
- [0046] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 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.
- [0047] 바람직한 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 조성물은 (i) 160 내지 445의 수평균분자량(Mn), (ii) 1.25 내지 3.15의 다분산 지수(PDI), 및 (iii) 645 내지 900 mgKOH/g의 수산기 값(Hydroxyl value)을 만족시킨다.
- [0048] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기한 수평균분자량(Mn), 다분산 지수(PDI) 및 수산기 값(Hydroxyl value)의 조건들을 만족시키는 무수당 알코올 조성물은, 조성물 내의 분자당 -OH기의 평균 개수가 2.6개 내지 5.0개인 조건을 추가로 만족시킬 수 있다.
- [0049] 이러한 구체예에서, 무수당 알코올 조성물 내의 분자당 -OH 기의 평균 개수는 2.6개 이상, 2.7개 이상 또는 2.8개 이상일 수 있고, 또한 5.0개 이하, 4.9개 이하, 4.8개, 4.7개 이하 또는 4.6개 이하일 수 있다.
- [0050] 보다 구체적으로, 무수당 알코올 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.
- [0051] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올 조성물은 수산화 당을 산 촉매 하에서 가열하여 탈수 반응시키고, 얻어진 탈수 반응 결과물을 박막 증류하여 제조된 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 탈수 반응은 소르비톨 등의 수산화 당을 황산 등의 산 촉매 하에, 예컨대, 25 내지 40 torr 의 감압 조건에서 125 내지 150℃로 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℃의 온도에서 박막 증류될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 고무 변성 에폭시 화합물로는, 앞서 설명한 일무수당 알코올, 이무수당 알코올, 및/또는 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체 내의 히드록시기와 가교 반응할 수 있는 에폭시기를 둘 이상 포함하는, 고무로 변성된 에폭시 화합물(에폭시 수지 포함)이 사용된다.
- [0053] 일 구체예에서, 상기 고무 변성 에폭시 화합물은 천연고무(Natural Rubber, NR) 변성 에폭시 화합물, 카르복실-말단 부타디엔 아크릴로니트릴(Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile, CTBN) 변성 에폭시 화합물, 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber, CSR) 변성 에폭시 화합물, 폴리부타디엔 변성 에폭시 화합물, 아크릴로니트릴부타디엔 변성 에폭시 화합물, 스티렌-부타디엔 변성 에폭시 화합물, 에폭시-말단 부타디엔 아크릴로니트릴(Epoxy-Terminated Butadiene-Acrylonitrile, ETBN) 변성 에폭시 화합물, 아민-말단 부타디엔 아크릴로니트릴(Amine-Terminated Butadiene-Acrylonitrile, ATBN) 변성 에폭시 화합물, 하이드록시-말단 부타디엔 아크릴로니트릴(Hydroxy-Terminated Butadiene-Acrylonitrile, HTBN) 변성 에폭시 화합물 또는 이들의 조합으로 이루어

진 균으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0054] 본 발명의 가교된 무수당 알코올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 241 내지 760이다. 가교된 무수당 알코올 조성물의 수평균분자량이 241 미만이면, 이에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조된 폴리올 조성물을 사용하여 제조된 폴리우레탄의 전단강도 및 T-박리강도가 열악하여 접착제 용도로서 사용할 수 없다. 반대로, 가교된 무수당 알코올 조성물의 수평균분자량이 760을 초과하면, 그러한 가교된 무수당 알코올 조성물은 알킬렌 옥사이드 부가 반응 온도에서 용융되지 않고 고체 상태로 존재하기 때문에, 알킬렌 옥사이드 부가 반응을 진행할 수 없어 폴리올 조성물을 제조할 수 없다.
- [0055] 일 구체예에서, 상기 가교된 무수당 알코올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 241 이상, 245 이상, 250 이상, 255 이상, 260 이상, 265 이상 또는 269 이상일 수 있고, 또한 760 이하, 750 이하, 740 이하, 730 이하, 720 이하, 710 이하, 700 이하, 690 이하, 680 이하, 670 이하, 660 이하 또는 659 이하일 수 있다.
- [0056] 일 구체예에서, 상기 가교된 무수당 알코올 조성물의 수평균분자량(Mn)은 245 내지 750일 수 있고, 보다 구체적으로 250 내지 720일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 255 내지 700일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 260 내지 680일 수 있으며, 더욱 더 구체적으로는 265 내지 660일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 가교된 무수당 알코올 조성물의 다분산 지수(PDI)는 1.79 내지 5.31이다. 가교된 무수당 알코올 조성물의 다분산 지수가 1.79 미만이면, 이에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조된 폴리올 조성물을 사용하여 제조된 폴리우레탄의 전단강도 및 T-박리강도가 열악하여 접착제 용도로서 사용할 수 없다. 반대로, 가교된 무수당 알코올 조성물의 다분산 지수가 5.31을 초과하면, 그러한 가교된 무수당 알코올 조성물은 알킬렌 옥사이드 부가 반응 온도에서 용융되지 않고 고체 상태로 존재하기 때문에, 알킬렌 옥사이드 부가 반응을 진행할 수 없어 폴리올 조성물을 제조할 수 없다.
- [0058] 일 구체예에서, 상기 가교된 무수당 알코올 조성물의 다분산 지수(PDI)는 1.79 이상, 1.8 이상, 1.81 이상, 1.82 이상, 1.83 이상 또는 1.84 이상일 수 있고, 또한 5.31 이하, 5.3 이하, 5.2 이하, 5.1 이하, 5 이하, 4.9 이하, 4.8 이하, 4.75 이하 또는 4.74 이하일 수 있다.
- [0059] 일 구체예에서, 상기 가교된 무수당 알코올 조성물의 다분산 지수(PDI)는 1.8 내지 5.3일 수 있고, 보다 구체적으로는 1.81 내지 5.2일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 1.82 내지 5일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 1.83 내지 4.8일 수 있고, 더욱 더 구체적으로는 1.84 내지 4.75일 수 있다.
- [0060] 일 구체예에서, 본 발명의 가교된 무수당 알코올 조성물 제조시 상기 무수당 알코올 조성물과 가교 반응하는 고무 변성 에폭시 화합물의 양은, 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 반응 혼합물 총 100 중량부 기준으로, 6 중량부 내지 54 중량부일 수 있고, 보다 구체적으로는 8 중량부 내지 52 중량부, 보다 더 구체적으로는 10 중량부 내지 50 중량부일 수 있다. 무수당 알코올 조성물과 가교 반응하는 고무 변성 에폭시 화합물의 양이 상기 수준보다 적으면 이에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조된 폴리올 조성물을 사용하여 제조된 폴리우레탄의 접착 성능 및/또는 강인성이 개선되지 않을 수 있고, 반대로 상기 수준보다 많으면 그러한 가교된 무수당 알코올 조성물이 알킬렌 옥사이드 부가 반응 온도에서 용융되지 않고 고체 상태로 존재할 수 있어, 알킬렌 옥사이드 부가 반응이 진행되지 않을 수 있다.
- [0061] 일 구체예에서, 본 발명의 가교된 무수당 알코올 조성물은, 촉매(예컨대, 디부틸주석 디라우레이트와 같은 주석계 촉매) 존재 하에 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물의 혼합물을 가열하여(예를 들면, 100 내지 160°C에서 2 내지 10시간 동안) 가교 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0062] **[폴리올 조성물]**
- [0063] 본 발명의 폴리올 조성물은, 상기한 본 발명의 가교된 무수당 알코올 조성물과 알킬렌 옥사이드의 부가 반응으로부터 제조된다.
- [0064] 본 발명의 폴리올 조성물에 있어서, 상기 알킬렌 옥사이드의 부가 함량은, 상기 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 32 중량부 이상이다. 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대한 알킬렌 옥사이드의 부가 함량이 32 중량부 미만이면, 그러한 폴리올 조성물을 사용하여 제조된 폴리우레탄의 전단강도 및 T-박리강도가 열악하여 접착제 용도로서 사용할 수 없다.
- [0065] 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대한 알킬렌 옥사이드의 부가 함량의 상한에는 특별한 제한이 없으나, 알킬렌 옥사이드가 지나치게 많이 (예컨대, 500 중량부 초과) 부가될 경우, 추가적인 물성 향상 효과는 없

으면서, 재료 원가 상승에 따라 경제성이 저하될 수 있다.

- [0066] 일 구체예에서, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대한 알킬렌 옥사이드의 부가 함량은 32 중량부 이상, 35 중량부 이상, 40 중량부 이상, 45 중량부 이상 또는 50 중량부 이상일 수 있고, 또한 500 중량부 이하, 450 중량부 이하, 400 중량부 이하, 350 중량부 이하 또는 300 중량부 이하일 수 있다.
- [0067] 일 구체예에서, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대한 알킬렌 옥사이드의 부가 함량은 32 내지 500 중량부일 수 있고, 보다 구체적으로 35 내지 400 중량부일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 40 내지 350 중량부일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 50 내지 300 중량부일 수 있다.
- [0068] 본 발명에 있어서, 상기 알킬렌 옥사이드는 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌 옥사이드일 수 있고, 보다 구체적으로는, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.
- [0069] 일 구체예에서, 본 발명의 폴리올 조성물은, 가교된 무수당 알코올 조성물에 촉매(예컨대, 수산화칼륨(KOH))를 투입하고 가열한 후(예를 들면, 100 내지 140℃), 알킬렌 옥사이드를 투입하고, 2 내지 10시간 동안 추가로 가열하면서(예를 들면, 100 내지 140℃) 교반하여 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0070] 일 구체예에서, 본 발명의 폴리올 조성물은, (1) 무수당 알코올 조성물과 고무 변성 에폭시 화합물을 가교 반응시키는 단계; 및 (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 가교된 무수당 알코올 조성물과 알킬렌 옥사이드를 부가 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 무수당 알코올 조성물은 i) 일무수당 알코올, ii) 이무수당 알코올, 및 iii) 일무수당 알코올과 이무수당 알코올 중 하나 이상의 중합체를 포함하고, 상기 (1) 단계에서 제조된 가교된 무수당 알코올 조성물의 (i) 수평균분자량(Mn)이 241 내지 760이고, (ii) 다분산 지수(PDI)가 1.79 내지 5.31이며, 상기 (2) 단계에서 알킬렌 옥사이드의 부가 함량이 상기 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 32 중량부 이상인, 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0071] **[폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄]**
- [0072] 이상 설명한 바와 같은 본 발명의 폴리올 조성물을 폴리우레탄 제조시 폴리올 원료로 사용하면 폴리우레탄의 전단 강도(접착력) 및 T-박리강도(강인성)를 현저히 개선할 수 있다.
- [0073] 따라서, 본 발명에 따르면, 본 발명의 폴리올 조성물과 폴리이소시아네이트의 반응으로부터 제조된 폴리우레탄 예비 중합체; 본 발명의 폴리우레탄 예비 중합체와 사슬 연장제의 반응에 의해 제조되는 것인, 사슬 연장된 폴리우레탄; 및 (1) 본 발명의 폴리올 조성물과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 폴리우레탄 예비 중합체를 제조하는 단계; (2) 상기 폴리우레탄 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가하는 단계; 및 (3) 상기 (2) 단계의 결과 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조 방법이 제공된다.
- [0074] 상기 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 평균 2개 내지 5개, 바람직하게는 평균 4개 이하의 NCO기를 함유한다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는, 2,4- 또는 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI), 자일릴렌 디이소시아네이트(XDI), m- 또는 p-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트(TMXDI), 톨루엔 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), 또는 4,4'-디벤질디이소시아네이트 등과 같은 방향족 폴리이소시아네이트; 수소화 MDI (H12MDI), 1-메틸-2,4-디이소시아나토시클로헥산, 1,12-디이소시아나토도데칸, 1,6-디이소시아나토-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아나토-2,4,4-트리메틸헥산, 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI), 테트라메톡시부탄-1,4-디이소시아네이트, 부탄-1,4-디이소시아네이트, 헥산-1,6-디이소시아네이트(HDI), 이량체 지방산 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트 또는 에틸렌 디이소시아네이트 등과 같은 지방족 폴리이소시아네이트; 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0075] 상기 사슬 연장제로는 당업계에서 통상의 기술자가 적절하게 선택할 수 있는 공지의 사슬 연장제 성분을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 1,4-부탄디올, 이소소르비드, 하이드라진 모노하이드라이드, 에틸렌 디아민, 디메틸 하이드라진, 1,6-헥사메틸렌 비스하이드라진, 헥사메틸렌 디아민, 이소포론 디아민, 디아미노페닐메탄 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0076] 일 구체예에서, 상기 사슬 연장제는, 폴리우레탄 예비중합체 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로, 보다 구체적으로는 2 내지 15 중량부로 사용될 수 있다. 또한, 폴리우레탄 예비중합체의 이소시아네이트기 대 사슬 연장제의 수산기의 몰비는 1:1.1~1:0.9 일 수 있고, 보다 구체적으로는 1:1.05~1:0.95 일 수 있다.

- [0077] 일 구체예에 따르면, 50 내지 100℃바람직하게는 70 내지 90℃에서 12 내지 36시간, 바람직하게는 20 내지 28 시간 동안 충분히 진공 건조시킨 본 발명의 폴리올 조성물과 폴리이소시아네이트를 4구 반응기에서 투입한 후, 질소 분위기 하에서 50 내지 100℃바람직하게는 50 내지 70℃의 온도를 유지하면서 0.1 내지 5시간, 바람직하게는 0.5 시간 내지 2시간 동안 반응시켜 폴리우레탄 예비 중합체를 제조할 수 있다.
- [0078] 이 후, 상기 폴리우레탄 예비 중합체에 사슬 연장제를 첨가한 후, 이들을 코팅 처리된 몰드 내에 투입한 후 80 내지 200℃바람직하게는 100 내지 150℃에서 10 내지 30 시간, 바람직하게는 15 내지 25 시간 동안 경화시켜, 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조할 수 있다.
- [0079] 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℃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.
- [0080] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0081] **[실시예]**
- [0082] **<무수당 알코올 조성물의 제조>**
- [0083] 제조예 A1: 일무수당 알코올, 이무수당 알코올 및 이들의 중합체를 포함하는 무수당 알코올 조성물의 제조
- [0084] 교반기가 부착된 3구 유리 반응기에 소르비톨 분말(D-소르비톨) 1,000g을 넣고, 반응기 내부 온도를 110℃로 승온하여 녹인 후에, 진한 황산(95%) 10g을 투입하고, 반응 온도를 135℃로 승온하였다. 이후 4시간 동안 30 torr의 진공 하에 탈수 반응을 진행하였다. 이어서 반응기의 온도를 110℃로 낮춘 후에 탈수 반응액에 50% 수산화나트륨 용액 20g을 첨가하여 중화시킨 후, 중화가 완료된 용액을 박막 증류기(SPD)에 투입하여 증류를 진행하였다. 이때 증류는 160℃의 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 무수당 알코올 조성물 304g을 수득하였다.
- [0085] **<에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조>**
- [0086] 실시예 A1: 천연고무 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조(반응 혼합물 100 중량부 당 에폭시 화합물 10 중량부 사용)
- [0087] 교반기가 부착된 3구 유리 반응기에 제조예 A1에서 수득된 무수당 알코올 조성물 180.0g, 천연고무 변성 에폭시 화합물(KR-909, 국도화학(제)) 20.0g 및 반응 촉매로서 디부틸주석 디라우레이트(알드리치(제)) 0.2g을 넣고 반응기 내부 온도를 150℃로 승온시킨 후, 2시간 동안 교반하면서 가교 반응을 진행하였다. 가교 반응 완료 후 반응 생성물을 상온으로 냉각함으로써, 수평균분자량(Mn)이 269 g/mol이며, 다분산 지수(PDI)가 1.84인 가교된 무수당 알코올 조성물 198g을 수득하였다. 상기 수득된 무수당 알코올 조성물은 별도의 처리 공정 없이, 후술하는 폴리올 조성물의 제조에 사용되었다.
- [0088] 실시예 A2: 천연고무 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조(반응 혼합물 100 중량부 당 에폭시 화합물 25 중량부 사용)
- [0089] 제조예 A1에서 수득된 무수당 알코올 조성물의 사용량을 180.0g에서 150.0g으로 변경하고, 천연고무 변성 에폭시 화합물의 사용량을 20.0g에서 50.0g으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여, 수평균분자량이 335 g/mol이며, 다분산 지수가 2.09인 가교된 무수당 알코올 조성물 197g을 수득하였다. 상기 수득된 무수당 알코올 조성물은 별도의 처리 공정이 없이 후술하는 폴리올 조성물의 제조에 사용되었다.
- [0090] 실시예 A3: 천연고무 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조(반응 혼합물 100 중량부 당 에폭시 화합물 50 중량부 사용)
- [0091] 제조예 A1에서 수득된 무수당 알코올 조성물의 사용량을 180.0g에서 100.0g으로 변경하고, 천연고무 변성 에폭시 화합물의 사용량을 20.0g에서 100.0g으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여, 수평균분자량이 659 g/mol이며, 다분산 지수가 4.74인 가교된 무수당 알코올 조성물 195g을 수득하였다. 상기

수득된 무수당 알코올 조성물은 별도의 처리 공정이 없이 후술하는 폴리올 조성물의 제조에 사용되었다.

- [0092] 실시예 A4: CTBN 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조(반응 혼합물 100 중량부 당 에폭시 화합물 25 중량부 사용)
- [0093] 제조예 A1에서 수득된 무수당 알코올 조성물의 사용량을 180.0g에서 150.0g으로 변경하고, 천연고무 변성 에폭시 화합물을 대신하여 CTBN(Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile) 변성 에폭시 화합물(KR-818, 국도화학(제)) 50.0g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여, 수평균분자량이 319 g/mol이며, 다분산 지수가 1.92인 가교된 무수당 알코올 조성물 197g을 수득하였다. 상기 수득된 무수당 알코올 조성물은 별도의 처리 공정이 없이 후술하는 폴리올 조성물의 제조에 사용되었다.
- [0094] 실시예 A5: CSR 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조(반응 혼합물 100 중량부 당 에폭시 화합물 25 중량부 사용)
- [0095] 제조예 A1에서 수득된 무수당 알코올 조성물의 사용량을 180.0g에서 150.0g으로 변경하고, 천연고무 변성 에폭시 화합물을 대신하여 CSR(Core-Shell Rubber) 변성 에폭시 화합물(MX-154, KANEKA社 (제)) 50.0g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여, 수평균분자량이 345 g/mol이며, 다분산 지수가 1.96인 가교된 무수당 알코올 조성물 195g을 수득하였다. 상기 수득된 무수당 알코올 조성물은 별도의 처리 공정이 없이 후술하는 폴리올 조성물의 제조에 사용되었다.
- [0096] 비교예 A1: 천연고무 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조(반응 혼합물 100 중량부 당 에폭시 화합물 5 중량부 사용)
- [0097] 제조예 A1에서 수득된 무수당 알코올 조성물의 사용량을 180.0g에서 190.0g으로 변경하고, 천연고무 변성 에폭시 화합물의 사용량을 20.0g에서 10.0g으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여, 수평균분자량이 240 g/mol이며, 다분산 지수가 1.78인 가교된 무수당 알코올 조성물 199g을 수득하였다. 상기 수득된 무수당 알코올 조성물은 별도의 처리 공정이 없이 후술하는 폴리올 조성물의 제조에 사용되었다.
- [0098] 비교예 A2: 고무 변성되지 않은 에폭시 화합물(비스페놀 A 디글리시딜 에테르, DGEBA)로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조(반응 혼합물 100 중량부 당 에폭시 화합물 20 중량부 사용)
- [0099] 제조예 A1에서 수득된 무수당 알코올 조성물의 사용량을 180.0g에서 160.0g으로 변경하고, 천연고무 변성 에폭시 화합물을 대신하여 고무 변성되지 않은 에폭시 화합물인 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(YD-128, 국도화학(제)) 40.0g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여, 수평균분자량이 358 g/mol이며, 다분산 지수가 1.90인 가교된 무수당 알코올 조성물 194g을 수득하였다. 상기 수득된 무수당 알코올 조성물은 별도의 처리 공정이 없이 후술하는 폴리올 조성물의 제조에 사용되었다.
- [0100] 비교예 A3: 천연고무 변성 에폭시 화합물로 가교된 무수당 알코올 조성물의 제조(반응 혼합물 100 중량부 당 에폭시 화합물 55 중량부 사용)
- [0101] 제조예 A1에서 수득된 무수당 알코올 조성물의 사용량을 180.0g에서 90.0g으로 변경하고, 천연고무 변성 에폭시 화합물의 사용량을 20.0g에서 110.0g으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여, 수평균분자량이 761 g/mol이며, 다분산 지수가 5.32인 가교된 무수당 알코올 조성물 193g을 수득하였다. 상기 수득된 무수당 알코올 조성물은 별도의 처리 공정이 없이 후술하는 폴리올 조성물의 제조에 사용되었다.
- [0102] 상기 실시예 A1 내지 A5 및 비교예 A1 내지 A3에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물의 조성 및 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[0103] [표 1]

구분		실시에					비교예		
		A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3
조성	무수당 알코올 조성물 (중량부)	제조예 A1 (90)	제조예 A1 (75)	제조예 A1 (50)	제조예 A1 (75)	제조예 A1 (75)	제조예 A1 (95)	제조예 A1 (80)	제조예 A1 (45)
	에폭시 화합물 (중량부)	KR-909 (10)	KR-909 (25)	KR-909 (50)	KR-818 (25)	MX-154 (25)	KR-909 (5)	YD-128 (20)	KR-909 (55)
물성	수평균분자량 (g/mol)	269	335	659	319	345	240	358	761
	다분산 지수	1.84	2.09	4.74	1.92	1.96	1.78	1.90	5.32

제조예 A1: 제조예 A1 에서 수득된 무수당 알코올 조성물  
 KR-909: 천연고무 변성 에폭시 화합물 (국도화학(제))  
 KR-818: CTBN 변성 에폭시 화합물 (국도화학(제))  
 MX-154: CSR 변성 에폭시 화합물 (KANEKA 社 (제))  
 YD-128: 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(DGEBA) (국도화학(제))

[0104]

[0105] <알킬렌 옥사이드가 부가된 폴리에올 조성물의 제조>

[0106] 실시예 B1: 천연고무 변성 에폭시 화합물 10 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 에틸렌 옥사이드 부가량이 50 중량부인 폴리에올 조성물의 제조

[0107] 교반기가 부착된 교압 반응기에 실시예 A1에서 수득된 무수당 알코올 100g과 수산화칼륨(KOH) 0.1g을 넣고, 반응기 내부 온도를 120℃까지 승온시킨 후, 에틸렌 옥사이드 50g을 넣었다. 이후 120℃에서 3시간 반응시킴으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 에틸렌 옥사이드 부가량이 50 중량부인 폴리에올 조성물 146g을 수득하였다.

[0108] 실시예 B2: 천연고무 변성 에폭시 화합물 10 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 에틸렌 옥사이드 부가량이 300 중량부인 폴리에올 조성물의 제조

[0109] 에틸렌 옥사이드 부가량을 50g에서 300g으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행함으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 에틸렌 옥사이드 부가량이 300 중량부인 폴리에올 조성물 378g을 수득하였다.

[0110] 실시예 B3: 천연고무 변성 에폭시 화합물 25 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리에올 조성물의 제조

[0111] 실시예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물을 대신하여 실시예 A2에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물 100g을 사용하고, 에틸렌 옥사이드를 대신하여 프로필렌 옥사이드 200g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행함으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리에올 조성물 286g을 수득하였다.

[0112] 실시예 B4: 천연고무 변성 에폭시 화합물 50 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리에올 조성물의 제조

[0113] 실시예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물을 대신하여 실시예 A3에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물 100g을 사용하고, 에틸렌 옥사이드를 대신하여 프로필렌 옥사이드 200g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행함으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리에올 조성물 288g을 수득하였다.

[0114] 실시예 B5: CTBN 변성 에폭시 화합물 25 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리에올 조성물의 제조

[0115] 실시예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물을 대신하여 실시예 A4에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물 100g을 사용하고, 에틸렌 옥사이드를 대신하여 프로필렌 옥사이드 200g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행함으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 프로필렌 옥사이드 부

가량이 200 중량부인 폴리올 조성물 289g을 수득하였다.

- [0116] 실시예 B6: CSR 변성 에폭시 화합물 25 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리올 조성물의 제조
- [0117] 실시예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물을 대신하여 실시예 A5에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물 100g을 사용하고, 에틸렌 옥사이드를 대신하여 프로필렌 옥사이드 200g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행함으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리올 조성물 285g을 수득하였다.
- [0118] 비교예 B1: 천연고무 변성 에폭시 화합물 5 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리올 조성물의 제조
- [0119] 실시예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물을 대신하여 비교예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물 100g을 사용하고, 에틸렌 옥사이드를 대신하여 프로필렌 옥사이드 200g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행함으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 프로필렌 옥사이드 부가량이 200 중량부인 폴리올 조성물 287g을 수득하였다.
- [0120] 비교예 B2: 천연고무 변성 에폭시 화합물 25 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 프로필렌 옥사이드 부가량이 30 중량부인 폴리올 조성물의 제조
- [0121] 실시예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물을 대신하여 실시예 A2에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물 100g을 사용하고, 에틸렌 옥사이드를 대신하여 프로필렌 옥사이드 30g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행함으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 프로필렌 옥사이드 부가량이 30 중량부인 폴리올 조성물 128g을 수득하였다.
- [0122] 비교예 B3: 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(DGEBA) 20 중량부로 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부 당 프로필렌 옥사이드 부가량이 100 중량부인 폴리올 조성물의 제조
- [0123] 실시예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물을 대신하여 비교예 A2에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물 100g을 사용하고, 에틸렌 옥사이드를 대신하여 프로필렌 옥사이드 100g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행함으로써, 가교된 무수당 알코올 조성물 100 중량부에 대하여, 프로필렌 옥사이드 부가량이 100 중량부인 폴리올 조성물 195g을 수득하였다.
- [0124] 비교예 B4: 폴리올 조성물의 제조 불가
- [0125] 실시예 A1에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물을 대신하여 비교예 A3에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물 100g을 사용하고, 에틸렌 옥사이드를 대신하여 프로필렌 옥사이드 100g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 B1과 동일한 방법으로 수행하였으나, 알킬렌 옥사이드 부가 반응 온도인 120℃에서 비교예 A3에서 수득된 가교된 무수당 알코올 조성물이 용융되지 않고, 고체 상태로 존재하였기 때문에, 알킬렌 옥사이드 부가 반응을 진행할 수 없어, 폴리올 조성물을 제조하지 못하였다.
- [0126] 상기 실시예 B1 내지 B6 및 비교예 B1 내지 B4에서 수득된 폴리올 조성물의 조성을 하기 표 2에 나타내었다. 다만 비교예 B4의 경우에는 알킬렌 옥사이드 부가 반응이 진행되지 않아, 폴리올 조성물을 수득하지 못하였다.

[0127] [표 2]

구분		실시에						비교예			
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B1	B2	B3	B4 (제조불가)
가교된 무수당	종류	실시에 A1	실시에 A1	실시에 A2	실시에 A3	실시에 A4	실시에 A5	비교예 A1	실시에 A2	비교예 A2	비교예 A3
알코올 조성물	함량 (중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
알킬렌 옥사이드	종류	EO	EO	PO							
	함량 (중량부)	50	300	200	200	200	200	200	30	100	100
EO: 에틸렌 옥사이드 PO: 프로필렌 옥사이드											

[0128]

[0129] <폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조>

[0130] 실시에 C1: 폴리올로서 실시예 B1의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0131] 80℃에서 24시간 동안 충분히 진공 건조시킨 실시예 B1의 폴리올 조성물 23.3g과 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트(MDI) 50.0g을 4구 반응기에 넣고, 질소 분위기 하에서 60℃의 온도를 유지하면서 1시간 동안 반응시켜 폴리우레탄 예비 중합체를 제조하였다.

[0132] 이어서 폴리우레탄 예비 중합체의 NCO%를 측정하여 이론적인 NCO%에 도달하였을 때, 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올 9.0g을 넣고 혼합하였다. 상기 혼합물을 실리콘 코팅 처리된 몰드 내에 투입한 후 110℃에서 16시간 동안 경화시켜, 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0133] 실시에 C2: 폴리올로서 실시예 B2의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0134] 실시예 B1의 폴리올 조성물을 대신하여 실시예 B2의 폴리올 조성물 50.3g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0135] 실시에 C3: 폴리올로서 실시예 B3의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0136] 실시예 B1의 폴리올 조성물을 대신하여 실시예 B3의 폴리올 조성물 36.0g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0137] 실시에 C4: 폴리올로서 실시예 B4의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0138] 실시예 B1의 폴리올 조성물을 대신하여 실시예 B4의 폴리올 조성물 46.6g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0139] 실시에 C5: 폴리올로서 실시예 B5의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0140] 실시예 B1의 폴리올 조성물을 대신하여 실시예 B5의 폴리올 조성물 41.4g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0141] 실시에 C6: 폴리올로서 실시예 B6의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0142] 실시예 B1의 폴리올 조성물을 대신하여 실시예 B6의 폴리올 조성물 34.2g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0143] 비교예 C1: 폴리올로서 비교예 B1의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0144] 실시예 B1의 폴리올 조성물을 대신하여 비교예 B1의 폴리올 조성물 19.9g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0145] 비교예 C2: 폴리올로서 비교예 B2의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0146] 실시예 B1의 폴리올 조성물을 대신하여 비교예 B2의 폴리올 조성물 58.4g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0147] 비교예 C3: 폴리올로서 비교예 B3의 폴리올 조성물 및 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올을 이용하여 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄

[0148] 실시예 B1의 폴리올 조성물을 대신하여 비교예 B3의 폴리올 조성물 26.2g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄을 제조하였다.

[0149] <핫멜트 접착제 시편의 제조>

[0150] 상기 실시예 C1 내지 C6 및 비교예 C1 내지 C3에서 제조된 사슬 연장된 폴리우레탄 각각을 2개의 스테인리스 스틸(20mm x 100m)에 일정한 크기(20mm x 20mm)로 도포한 후, 핫프레스를 이용하여 180℃의 온도에서 10분 동안 1MPa의 압력을 가하여, 접착력 측정을 위한 핫멜트 접착제 시편을 제조하였다. 상기 핫멜트 접착제 시편의 전단 강도 및 T-박리강도를 하기와 같이 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0151] 전단 강도 측정

[0152] UTM (Instron 5967 제품, Instron(제))을 이용하여 5 mm/min의 속도로 각 핫멜트 접착제 시편의 전단 강도를 측정하였다. 구체적으로 각 핫멜트 접착제 시편에 대해 총 5회의 전단 강도를 측정하였고, 그 평균값을 계산하였다.

[0153] T-박리강도

[0154] UTM (Instron 5967 제품, Instron 社(제))을 이용하여 접착 폭 25mm 시편의 인장 커브에서 변위 50mm 내지 140mm 구간의 평균 하중(N)으로써 측정하였으며, 각 핫멜트 접착제 시편에 대해 총 5회의 T-박리강도를 측정하였고, 그 평균값을 계산하였다.

[0155] [표 3]

구분		실시예						비교예		
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1	C2	C3
폴리올 조성물	종류	실시예 B1	실시예 B2	실시예 B3	실시예 B4	실시예 B5	실시예 B6	비교예 B1	비교예 B2	비교예 B3
	사용량 (g)	23.3	50.3	36.0	46.6	41.4	34.2	19.9	58.4	26.2
사슬 연장제	종류	1,4-부탄디올						1,4-부탄디올		
	사용량 (g)	9.0						9.0		
물성	전단 강도 (MPa)	18.6	19.5	20.1	21.8	19.4	18.7	10.0	5.2	18.5
	T-박리강도 (N/25mm)	258	325	350	281	317	420	99	52	141

[0156]

[0157] 상기 표 3에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 C1 내지 C6의 폴리우레탄 핫멜트 접착제 시편의 경우, 18 MPa 이상의 전단 강도 및 250 N/25mm 이상의 T-박리강도를 나타내어 우수한 접착 특성 및 강인성을 발휘함을 확인하였다.

[0158] 그러나 고무 변성 에폭시 화합물의 가교량이 낮은 가교된 무수당 알코올 조성물을 사용하여 제조된 폴리올 조성물을 이용하여 제조된 비교예 C1의 폴리우레탄 핫멜트 접착제 시편의 경우, 전단 강도 및 T-박리강도가 저하되어 상대적으로 열악한 접착 특성 및 강인성을 나타내었으며, 알킬렌 옥사이드의 부가량이 낮은 폴리올 조성물을 이용하여 제조된 비교예 C2의 폴리우레탄 핫멜트 접착제 시편의 경우에도 전단 강도 및 T-박리강도가 현저히 저하되어 매우 열악한 접착 특성 및 강인성을 나타내었고, 고무 변성되지 않은 에폭시 화합물(DGEBA)로 가교된 무수당 알코올 조성물을 사용하여 제조된 폴리올 조성물을 이용하여 제조된 비교예 C3의 폴리우레탄 핫멜트 접착

제 시편의 경우에는 전단 강도가 우수하였으나, T-박리강도가 현저히 낮아 열악한 강인성을 나타내었다.

[0159]

또한 상기 표 2에 기재된 바와 같이, 비교예 A3의 가교된 무수당 알코올 조성물은 알킬렌 옥사이드 부가 반응이 진행되지 않아 알킬렌 옥사이드가 부가된 폴리올 조성물을 제조할 수 없었고 (비교예 B4), 이에 따라 이를 이용한 폴리우레탄 예비 중합체 및 사슬 연장된 폴리우레탄의 제조 자체가 불가능하였다.