



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0076150
(43) 공개일자 2012년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/78 (2006.01) C08G 63/64 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0138179
(22) 출원일자 2010년12월29일
심사청구일자 2010년12월29일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
김현중
서울특별시 관악구 중앙동 코업레지던스 1110호
문제의
경기도 용인시 기흥구 덕영대로2077번길 8, 102
동 902호 (영덕동, 두진아파트)
이용희
서울특별시 금천구 금하로23라길 31, 신 1409호
(시흥동, 현대아파트)
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **유연성이 우수한 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 유연성이 우수한 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 디카르복실산 화합물 및 디히드록시 화합물을 1:0.7 내지 1:0.9 당량비로 에스테르결합반응 시키는 단계; 및 상기 반응의 생성물에 폴리카보네이트디올을 전체 중량대비 15 ~ 50 중량% 첨가하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지의 제조방법을 제공한다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10035163

부처명 지식경제부

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 자동차용 고성형성 선도장 칼라강판제조 및 모듈화 적용기술개발

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2010.04.01 ~ 2011.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

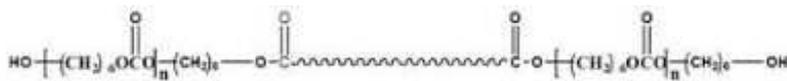
디카르복실산 화합물 및 디히드록시 화합물을 1:0.7 내지 1:0.9 당량비로 에스테르결합반응 시키는 단계; 및 상기 반응의 생성물에 폴리카보네이트디올을 전체 중량대비 15 ~ 50 중량% 첨가하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 에스테르 결합반응은 150 ~ 200 °C 구간에서 2단계 승온과정을 거치는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

수평균 분자량이 3,000 ~ 5,000이고 하기 화학식을 갖는 청구항 1에 따른 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지.



(n은 양의 정수)

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리에스터 수지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 유연성과 성형성이 요구되는 각종 산업용 도료 및 코팅제에 사용되는 폴리에스터 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리에스터 수지 조성물은 건축용 및 공업용 수지로 많이 사용되고 있으며, 자동차의 에어클리너, 오일필터, 휠, 범퍼와 같은 내장재부터 프라이머, 중도, 상도 도료와 같은 자동차용 도료에까지 광범위하게 사용되고 있다. 폴리에스터가 각종 산업용 내장재나 도료에 사용될 경우 요구되는 물성으로는 주로 도막의 내구성, 내스크레치성, 내치핑성, 내산성, 유연성 등이 있다.

[0003] 내구성과 내스크레치성은 도막 표면의 스크레치에 대한 내성을 의미하며, 상기 내치핑성은 외부충격에 의하여 도막이 벗겨지거나 강판에까지 도달하는 도막 손상에 대한 내구성을 의미한다. 상기 내산성은 야생 조류의 배설물이나 최근의 심각한 대기 오염에 따른 산성비의 영향으로 도막 표면이 손상되고, 도막 표면에 얼룩과 요철 등이 발생하는 경우가 많은데 이에 대한 내성을 의미한다. 유연성이란 적정한 도료 점도에 의하여 도막의 성형성을 향상시키는 성질을 의미한다.

[0004] 이에 따라 산업용 내장재 및 각종 도료에 사용되는 상기 폴리에스터 수지의 상기 품질향상을 위한 연구가 종래부터 꾸준히 진행되어 왔다.

[0005] 도료용 폴리에스터 수지의 제조방법에 관한 관련 기술로서 한국특허출원 제1991-18269호에는 2종의 폴리에스터를 지방족 디이소시아네이트로 합성하여 변성시키는 도료용 폴리에스터 수지의 제조방법에 관하여 공지되어 있다. 이를 산업용 도료로 사용하는 경우 내한 부착성이 우수하다는 장점이 있다. 그러나 이를 산업용 도료로 사용할 경우 부착성은 개선되나 경도와 평활성이 나빠지는 문제점이 있다.

[0006] 또한 한국등록특허 제456970호에는 우레탄 변성 폴리에스터 수지를 사용한 도료 조성물에 관하여 공지되어 있

다. 그러나 이 경우 도막의 내구성이 감소되고, 도료의 점도조정을 위해서는 여전히 점도조절용 용제를 추가로 사용할 필요가 있다.

[0007] 상기와 같은 기존 폴리에스터 수지는 기본 원료가 되는 디히드록시 화합물과 디카르복실산 화합물의 분자 구조 및 사슬길이의 제한으로 인하여 유연성 및 성형성이 떨어지는 단점을 지니고 있고, 합성된 수지의 점도가 높아져 추가로 점도조절용 용제를 사용해야한다는 점에서 비 친환경적인 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 폴리에스터 수지에 폴리카보네이트디올을 함유하여 유연성과 성형성이 향상된 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 적절한 실시형태에 따르면, 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물을 1:0.7 내지 1:0.9 당량비로 에스테르 결합반응시키는 단계; 및 상기 반응의 생성물에 폴리카보네이트디올을 전체 중량대비 15 ~ 50 중량% 첨가하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 에스테르 결합반응이 150 ~ 200 °C 구간에서 2단계 승온과정을 거치는 것에 그 특징이 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 수평균 분자량이 3,000 ~ 5,000이고 하기 화학식을 갖는 상기 제조방법에 따른 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지를 제공한다.



[0012]

발명의 효과

[0013] 본 발명의 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지는 기존의 폴리에스터 수지보다 유연성 및 성형성에서 우수한 특성을 보인다. 이를 통하여 자동차용 도료 및 유연성이 필요한 각종 산업용 코팅제로 유용하게 사용될 수 있다. 또한 기존 폴리에스터 수지의 동일 분자량 대비 점도가 낮기 때문에 점도 회석 목적으로 사용되는 용제의 양을 줄일 수 있어 친환경적인 효과를 나타낼 수 있다.

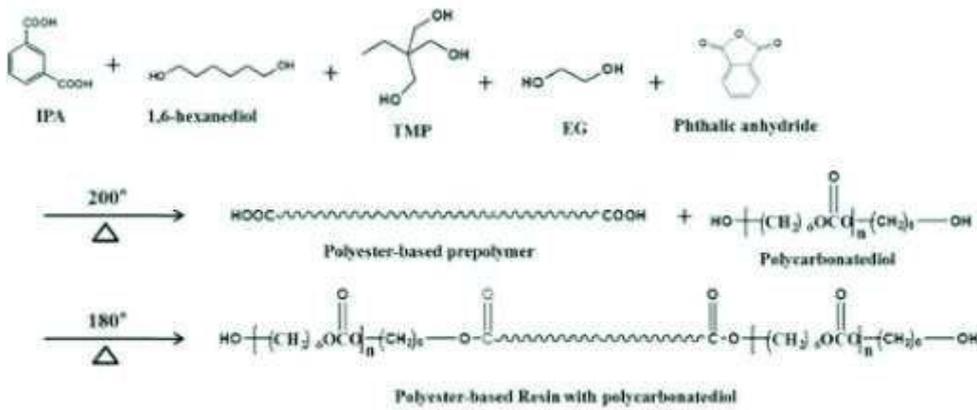
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 폴리카보네이트디올은 카보네이트 구조를 포함하는 화합물로 유연성, 표면경도와 같은 물리적 물성과 내구성이 뛰어나 주로 고급 폴리우레탄 수지의 원료로 사용된다. 분자 사슬 양 끝단에 히드록시기를 가지고 있어 디카르복실산 화합물과 반응하여 에스테르 결합을 생성할 수 있어 폴리에스터 수지에 적용가능하다. 또한 기존의 폴리에스터 수지의 기본 원료들과 다르게 분자 사슬 내의 긴 사슬구조를 가지고 있기 때문에 유연성 측면에서 뛰어난 물성을 기대할 수 있다.

[0015] 유연성과 성형성이 향상된 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지를 제공하기 위하여 본 발명은, 1차적으로 양 끝단이 카르복실산으로 구성된 폴리에스터 수지를 합성하고, 2차적으로 온도 조건을 변화하여 폴리카보네이트디올을 추가로 투입하여 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지를 제조한다.

[0016] 본 발명은 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물을 1:0.7 내지 1:0.9 당량비로 에스테르결합반응 시키는 단계; 및 상기 반응의 생성물에 폴리카보네이트디올을 전체 중량대비 15 ~ 50 중량% 첨가하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지의 제조방법을 제공한다.

- [0017] 디카르복실산 화합물 대비 디히드록시 화합물의 당량이 0.7 미만이면 에스테르 결합반응이 충분히 일어나지 않고, 0.9를 초과하면 폴리에스터 분자 내 사슬구조가 감소하여 수지의 연신율이 떨어진다.
- [0018] 본 발명의 폴리에스터 수지를 구성하는 디카르복실산 화합물로는 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 디페닐카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 디페닐에탄디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산 및 세바스산 같은 디카르복실산, 그의 알킬, 알콕시 및 할로젠-치환 유도체, 그리고 각각의 디메틸에스터와 같은 에스터 형성 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1 또는 2 이상의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 폴리에스터 수지를 구성하는 디히드록시 화합물로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 히드로퀴논, 레조시놀, 히드록시페닐, 나프탈렌디올, 디히드록시디페닐에테르, 시클로헥산디올, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리카보네이트디올 및 디에톡실화된 비스페놀 A 같은 디히드록시화합물 자체, 폴리옥시알킬렌글리콜 및 그의 알킬, 알콕시 또는 할로젠-치환 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1 또는 2 이상의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0020] 또한, 소량의 3 관능기 이상 단량체를 사용하여 제조된 분기형 또는 교차연결 가능 구조를 가지는 폴리에스터도 본 발명에 사용될 수 있으며, 3 관능기 단량체는 예를 들어 트리멜리트 산, 트리메스산 및 피로멜리트산, 펜타에리트리톨 및 트리메틸올프로판 등이 있다.
- [0021] 상기 폴리카보네이트디올의 함량은 전체 중량 대비 15 ~ 50 중량%로 조정하여 다양한 분자량을 가지는 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지를 제조할 수 있다. 폴리카보네이트디올의 함량은 전체 중량 대비 15 ~ 50 중량%가 바람직하고, 전체 중량 대비 25 ~ 35 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 폴리카보네이트디올이 15 중량% 미만인 경우 연신율 개선 효과가 적고, 50 중량% 초과인 경우 인장강도가 낮아진다.
- [0022] 또한 본 발명은 상기 에스테르 결합반응이 150 ~ 200 °C 구간에서 2단계 승온과정을 거치는 것에 그 특징이 있다. 폴리카보네이트디올의 열분해 온도가 220°C 이상에서 시작되기 때문에 디카르복실기가 많이 남은 화합물을 고온에서 반응시킨 후, 반응이 안정화되면 온도를 하강시켜 폴리카보네이트디올을 투입한다. 그 후, 안정적인 반응을 위하여 단계승온방법으로 180°C까지 승온 시킨 후 산가가 5 이하인 지점에서 반응을 종결시킨다.
- [0023] 용량이 500 mL인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 가열기를 부착하였다. 디카르복실산 화합물로 무수프탈산, 이소프탈산을, 디히드록시 화합물로 에틸렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 1,6 헥산디올, 폴리카보네이트디올이 사용되었다. 그리고 질소 분위기 하에서 약 150 °C까지 승온시킨 후 200 °C까지 단계 승온하여 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 중합 반응을 실시한다. 상기 반응에서 생성되는 축합수를 제거한 후 반응온도를 100 °C로 내린 후 폴리카보네이트디올을 투입한 후, 180 °C까지 단계 승온하여 에스테르 결합 반응을 시킨다. 0.1 N KOH 용액을 사용하여 산가를 측정함으로써 반응진행을 관찰한다. 합성물의 산가가 5 이하로 떨어지면 반응을 종결하여 고형분 100%인 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지를 수득한다.
- [0024] 에스테르 결합의 중합 반응 온도는 150 °C 이상에서 카르복실기와 히드록시기의 축합 반응이 진행되면서 축합수가 생성된다. 150 °C 이하의 반응 온도에서는 원활한 반응이 일어나지 않으며 특히 테레프탈산이나 이소프탈산과 같은 녹는점이 높은 물질을 사용했을 경우, 원료의 녹는점 이상의 온도에서 반응을 진행해야하기 때문에 상기 원료를 사용 시, 220 °C 이상에서 분해가 시작되는 폴리카보네이트디올의 안정성 측면에서 문제가 발생하게 된다. 따라서 녹는점이 180 °C 이상의 원료를 사용할 시에는 폴리카보네이트디올을 제외한 카르복실기가 남아있는 1차 폴리에스터 수지를 제조한 후, 180 °C 이하 온도에서 폴리카보네이트디올을 투입한 후 2차 반응으로 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지를 제조한다.



[0025]

[0026]

(상기 구조식에서, n은 양의 정수이다.)

[0027]

상기 반응식은 본 발명 일 실시예에 따른 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지의 제조과정을 간략히 나타낸 것이다. 디카르복실산 화합물로 이소프탈산과 무수프탈산을, 디히드록시 화합물로 에틸렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 1, 6 헥산디올을 사용하여 200℃에서 반응시킨 후, 180℃이하로 온도가 떨어지면 폴리카보네이트디올을 첨가하여 폴리에스터 수지를 제조한다.

[0028]

또한 본 발명은 수평균 분자량이 3,000 ~ 5,000이고 상기 제조방법에 따른 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지를 제공한다.

[0029]

본 발명에 따른 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지는 분자 사슬 양 끝단에 히드록시기를 가지고 있어 디카르복실산 화합물과 반응하여 에스테르 결합을 생성하여, 기존의 폴리에스터 수지의 기본 원료들과 다르게 분자 사슬 내의 긴 사슬구조를 가지고 있기 때문에 유연성 측면에서 뛰어난 물성을 기대할 수 있다. 본 발명에 따른 폴리카보네이트디올이 함유된 폴리에스터 수지는 히드록시기가 다량 포함되어 있어 멜라민 경화제, 이소시아네이트 계열 경화제 등을 사용하여 경화가 가능하다.

[0030]

본 발명에 따른 폴리카보네이트디올은 카보네이트 구조를 포함하는 화합물로 유연성뿐만 아니라 표면경도, 내구성과 같은 물리적 물성이 뛰어나 고급 폴리우레탄 수지의 원료를 비롯하여 다양한 산업용 내장재 및 코팅제로 사용될 수 있다.

[0031]

이하, 본 발명을 실시예에 따라 구체적으로 설명한다. 그러나 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0032]

<실시예 1>

[0033]

폴리카보네이트디올 15 중량% 함유 폴리에스터 수지 제조

[0034]

용량이 500 mL인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 가열기를 부착하였다. 디카르복실산 화합물로 무수프탈산 21 중량%, 이소프탈산 27 중량% 을, 디히드록시 화합물로 에틸렌 글리콜 5 중량%, 트리메틸올 프로판 10 중량%, 1,6 헥산디올 22 중량%, 폴리카보네이트디올 15 중량% 이 사용되었다. 그리고 질소 분위기 하에서 약 150℃까지 승온시킨 후 200℃까지 단계 승온하여 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 중합 반응을 실시한다. 반응 결과, 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 당량비가 1:0.9인 중합물이 생성되었으며 반응에서 생성되는 촉합수를 제거한 후 반응온도를 100℃로 내린 후 폴리카보네이트디올 15 중량%을 투입한 후, 180℃까지 단계 승온하여 에스테르 결합반응을 시킨다. 0.1 N KOH 용액을 사용하여 산가를 측정함으로써 반응진행을 관찰한다. 합성물의 산가가 5 이하로 떨어지면 반응을 종결하여 고형분 100%인 폴리

카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지를 수득한다.

[0035] <실시예 2>

[0036] 폴리카보네이트디올 33 중량% 함유 폴리에스터 수지 제조

[0037] 용량이 500 mL인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 가열기를 부착하였다. 디카르복실산 화합물로 무수프탈산 17 중량% , 이소프탈산 22 중량% 을, 디히드록시 화합물로 에틸렌 글리콜 4 중량% , 트리메틸올 프로판 8 중량% , 1,6 헥산디올 16 중량% , 폴리카보네이트디올 33 중량% 이 사용되었다. 그리고 질소 분위기 하에서 약 150 °C까지 승온시킨 후 200 °C까지 단계 승온하여 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 중합 반응을 실시한다. 반응 결과, 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 당량비가 1:0.9인 중합물이 생성되었으며 반응에서 생성되는 축합수를 제거한 후 반응 온도를 100 °C로 내린 후 폴리카보네이트디올 33 중량%을 투입한 후, 180 °C까지 단계 승온하여 에스테르 결합반응을 시킨다. 0.1 N KOH 용액을 사용하여 산가를 측정함으로써 반응진행을 관찰한다. 합성물의 산가가 5 이하로 떨어지면 반응을 종결하여 고형분 100%인 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지를 수득한다.

[0038] <실시예 3>

[0039] 폴리카보네이트디올 46 중량% 함유 폴리에스터 수지 제조

[0040] 용량이 500 mL인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 가열기를 부착하였다. 디카르복실산 화합물로 무수프탈산 14 중량% , 이소프탈산 19 중량% 을, 디히드록시 화합물로 에틸렌 글리콜 4 중량% , 트리메틸올 프로판 6 중량% , 1,6 헥산디올 11 중량% , 폴리카보네이트디올 46 중량% 이 사용되었다. 그리고 질소 분위기 하에서 약 150 °C까지 승온시킨 후 200 °C까지 단계 승온하여 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 중합 반응을 실시한다. 반응 결과, 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 당량비가 1:0.9인 중합물이 생성되었으며 반응에서 생성되는 축합수를 제거한 후 반응 온도를 100 °C로 내린 후 폴리카보네이트디올 46 중량%을 투입한 후, 180 °C까지 단계 승온하여 에스테르 결합반응을 시킨다. 0.1 N KOH 용액을 사용하여 산가를 측정함으로써 반응진행을 관찰한다. 합성물의 산가가 5이하로 떨어지면 반응을 종결하여 고형분 100%인 폴리카보네이트디올 함유 폴리에스터 수지를 수득한다.

[0041] <비교예 1>

[0042] 폴리에스터 수지 제조

[0043] 용량이 500 mL인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 가열기를 부착하였다. 디카르복실산 화합물로 무수프탈산 23 중량% , 이소프탈산 31 중량% 을, 디히드록시 화합물로 에틸렌글리콜 7 중량% , 트리메틸올 프로판 11 중량% , 1,6 헥산디올 28 중량% 이 사용되었다. 그리고 질소 분위기 하에서 약 150 °C까지 승온시킨 후 200 °C까지 단계 승온하여 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 중합 반응을 실시한다. 0.1 N KOH 용액을 사용하여 산가를 측정함으로써 반응진행을 관찰한다. 합성물의 산가가 5이하로 떨어지면 반응을 종결하여 고형분 100%인 폴리에스터 수지를 수득한다.

[0044] 경화 도막의 물성 평가

[0045] 실시예로 수득된 폴리카보네이트 함유 폴리에스터 수지의 경화도막을 형성한 후 물성을 평가하였다. 경화도막의 유연성을 측정하기 위하여 ASTM D 1822의 방법을 응용하여 인장강도를 측정하였으며, 경화도막의 두께는 약 300 ~ 500 μm로, 경화제는 메틸레이티드 펠라민계 Cytec社의 Cymel 303을 사용하였으며 150 °C, 1시간 경화조건 하에 경화를 진행하였다.

[0046] 인장강도 평가 결과는 하기의 표 1에 나타내었다.

[0047]

표 1

	OH value	T _g (°C)	인장강도 (MPa)	연신율 (%)
실시 예 1	87	42	18	38
실시 예 2	70	25	13	105
실시 예 3	57	15	4	72
비교 예 1	100	52	45	7

[0048]

[0049]

상기 표 1에서 유연성을 평가하기 위한 ASTM D 1822는 경화 도막에 대하여 직사각형 형태의 시편을 제작한 후 만능물성시험기(Universal Testing Machine, UTM)을 이용하여 인장강도 및 연신율을 측정하는 방법이다. 비교 예 1은 실시 예와 차별하기 위하여 폴리카보네이트디올을 제외하여 같은 타입의 폴리에스터 수지를 제조한 것으로 인장강도에서는 높은 수치를 보였으나 연신율이 10 이하인 일반적인 폴리에스터수지의 특성을 보였다. 실시예 1 내지 3은 폴리카보네이트디올의 함량을 조절하여 제작된 경화도막의 특성이다. 폴리카보네이트디올의 함량이 증가할수록 유리전이온도(Glass transition temperature, T_g)는 낮아지는 경향을 보였고, 인장강도 수치는 감소하는 경향을 보였으나 연신율이 상승함을 알 수 있었다. 그러나 실시예 3의 결과에서 알 수 있듯이, 폴리카보네이트디올 함량이 너무 높은 경우에는 인장강도 감소비율이 커지고 연신율 증가가 많이 이루어지지 않는 결과를 나타냈기 때문에 실시예 2의 33 중량% 정도의 폴리카보네이트디올 함량의 폴리에스터 수지가 가장 우수한 것으로 확인하였다.