



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월06일
(11) 등록번호 10-2309410
(24) 등록일자 2021년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 240/00 (2006.01) C08F 2/06 (2006.01)
C08F 232/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 240/00 (2013.01)
C08F 2/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0137722
(22) 출원일자 2015년09월30일
심사청구일자 2019년10월02일
(65) 공개번호 10-2017-0038404
(43) 공개일자 2017년04월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150031700 A*
US04413067 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코오롱인더스트리 주식회사
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)
(72) 발명자
이용희
경기도 용인시 기흥구 마북동154번길 30 (마북동)
박기현
경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 석유수지 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수소첨가 석유수지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 디사이클로펜타디엔 및 인텐계 화합물을 반응시켜 생성된 색상이 깨끗하고 냄새가 적은 석유수지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 232/08 (2013.01)

(72) 발명자

박준효

경기도 용인시 기흥구 마북동154번길 30 (마북동)

임경식

경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30(마북동)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene; DCPD) 및 인텐계 화합물을 포함하는 혼합물을 준비한 후, 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 중합물에 수소화 촉매를 첨가하여 수소첨가 반응을 시키는 단계를 포함하며,

상기 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계에서 상기 디사이클로펜타디엔 및 인텐계 화합물은 디사이클로펜타디엔 100중량부에 대하여 인텐계 화합물 1 내지 25중량부로 혼합하며, 색상(APHA 기준)이 30 이하인 석유수지의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계에서 인텐계 화합물은 인텐, 1h-인텐-3-카르복실산, 2,3,7,7a-테트라하이드로-7a-메틸-1h-인텐-1,5(6h)-다이온, 2,3-다이하이드로-1h-인텐-1-아세트산, 1,1,5-트리메틸-1h-인텐 및 3a,4,7,7a-테트라하이드로인텐으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 석유수지의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계는 240 내지 300℃에서 1 내지 3시간 동안 열중합시키는 것을 특징으로 하는 석유수지의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 수소첨가 반응을 시키는 단계에서 수소화 촉매는 Pd계열의 촉매군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 석유수지의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서, 상기 수소첨가 반응을 시키는 단계에서 수소화 촉매는 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계에서 제조된 중합물 100중량부에 대하여 1 내지 40중량부로 첨가되는 것을 특징으로 하는 석유수지의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 상기 수소첨가 반응을 시키는 단계는 60 내지 100bar의 압력으로 180 내지 280℃의 온도에서 수소화 반응시키는 것을 특징으로 하는 석유수지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 색상이 깨끗하고 냄새가 적은 석유수지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 다른 관점에서는 석유수지 원료의 수급문제를 해결하는 동시에 실용화가 가능한 수준의 제조공정 및 석유수지의 물성 및 수율을 확보할 수

[0001]

있는 열중합에 의한 석유수지의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 석유수지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 석유수지(Hydrocarbon Resin)는 대표적인 점착부여제(Tackifier)로써 점착테이프나 페인트, 잉크, 고무, 타이어 등의 제품에 점·접착성을 갖게 하는 물질로 주로 사용된다. 성상은 상온에서 액상 또는 고상의 열가소성수지로서 투명한 반유동체의 액체에서부터 연노랑 및 불투명 무색(Water White)의 고체 형태이다.
- [0003] 특히, 석유수지 중에서 수소첨가(이하 '수첨'으로 생략함) 석유수지는 석유화학공장에서 생산되는 성분(C3~C9)을 원료로 하는 수지로 무색, 무미, 무취, 구상의 열가소성 수지로서 열 및 자외선(UV)에 안전성이 뛰어나며, 접착성을 부여하는 특성을 갖고 있어 의료용품, 목공용품, 위생용품 등에 다양하게 사용되고 있다.
- [0004] 이와 같이 석유수지를 이용하고 있는 제품들이 매년 증가하고 있음에도 불구하고, 현재 석유수지의 주원료로 사용되고 있는 C5계 유분 및 C9계 유분에 대한 생산량은 턱 없이 부족하여 석유수지의 원료 부족현상이 심화되고 있다.
- [0005] 석유수지에 있어 미반응 원료, 용제 및 저분자량의 올리고머를 완벽하게 제거하기가 어렵기 때문에 고온으로 점착제를 분사하는 기저귀 등의 위생제품을 제조하는 과정에서 냄새를 유발시키고, 그 냄새가 최종 제품의 포장을 뜯었을 때 발생하기도 한다. 상기한 바와 같이 석유수지는 고온에서 용융 시 특유의 불쾌한 냄새가 발생되어 작업환경에 악영향이 있을 뿐만 아니라 점착제로서 위생제품에 적용할 경우에도 냄새 유발인자로 인하여 가장 민감하고 예민한 피부에 사용해야하는 소비자의 니즈를 만족시키기에는 한계가 있다. 따라서, 소비자의 생활 수준이 높아짐에 따라 생활용품에 사용되는 석유수지의 냄새에 대한 요구 수준이 나날이 높아지고 있기 때문에 석유수지의 냄새를 개선하기 위한 기술이 절실히 요구되고 있다.
- [0006] 이에 따라, 미국등록특허 제5652308호에서는 메탈로센 촉매를 이용하여 C3계 모노머인 프로필렌과 C5계 모노머로부터 제조되는 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene; DCPD)를 공중합시켜 C5계 모노머 일부를 C3계 모노머로 일부 대체시킨 점착부여수지를 개시한 바 있다. 그러나, 상기 방법으로 석유수지를 제조할 경우, 60℃ 이상의 고온에서 중합을 수행하여야 하고, 산소와 수분에 매우 취약한 고가의 메탈로센 촉매를 사용하여야 하므로, 공정 설계가 복잡하고, 제조비용이 많이 소요될 뿐만 아니라, 수율 또한, 30% 미만으로 매우 낮아 실제 실용화하기에는 어렵다는 문제점이 있었다.
- [0007] 또한, 상기 석유수지와 같은 경우에는 제조 과정에서 공중합 반응에 이용되는 양이온 촉매를 제거하는 과정이 필수적이기 때문에, 공정이 간편하지 않고, 제조 원가가 올라가는 문제점이 존재해왔다.
- [0008] 그러므로, 석유수지 원료의 수급문제를 해결하는 동시에, 제조공정이나 수율 측면에서 실제 실용화가 가능한 석유수지의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 주된 목적은 석유수지 원료의 수급문제를 해결하는 동시에 실용화가 가능한 수준의 제조공정의 구현과 석유수지의 물성 및 수율을 확보할 수 있는 석유수지의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 석유수지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 색상을 개선한 특징을 가지는 석유수지를 제공하는 것이다.
- [0011] 상기 석유수지는 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene; DCPD) 및 인덴계 화합물을 반응시켜 제조된 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene; DCPD) 및 인덴계 화합물을 혼합한 후, 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계(S1); 및 상기 제조된 중합물에 수소화 촉매를 첨가하여 수소첨가 반응을 시키는 단계(S2)를 포함하는 석유수지의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 상기 S1 단계에서 인덴계 화합물은 인덴, 1h-인덴-3-카르복실산, 2,3,7,7a-테트라하이드로-7a-메틸-1h-인덴-1,5(6h)-다이온, 2,3-다이하이드로-1h-인덴-1-아세트산, 1,1,5-트리메틸-1h-인덴 및 3a,4,7,7a-테트라하이드로 인덴으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것이다.

- [0014] 상기 S1 단계에서 상기 디사이클로펜타디엔 및 인텐계 화합물은 디사이클로펜타디엔 100중량부에 대하여 인텐계 화합물 1 내지 100중량부로 혼합하는 것이다.
- [0015] 상기 S1 단계는 240 내지 300℃에서 1 내지 3시간 동안 열중합시키는 것이다.
- [0016] 상기 S2 단계에서 수소화 촉매는 Pd계열의 촉매 군에서 선택되는 1종 이상인 것이다.
- [0017] 상기 S2 단계에서 수소화 촉매는 S1 단계에서 제조된 중합물 100중량부에 대하여 1 내지 40중량부로 첨가되는 것이다.
- [0018] 상기 S2 단계는 60 내지 100bar의 압력으로 180 내지 280℃의 온도에서 수소화 반응시키는 것이다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 석유수지 및 이의 제조방법은 디사이클로펜타디엔 및 인텐계화합물을 반응시켜 색상이 깨끗하고 냄새가 적은 석유수지를 제조하고 석유수지 원료의 공급문제를 해결하는 동시에 실용화가 가능한 수준의 제조공정 및 석유수지의 물성 및 수율을 확보할 수 있는 장점을 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0022] 본 발명은 색상을 개선한 특징을 가지는 석유수지를 제공한다.
- [0023] 본 발명이 속한 분야에서 통상적으로 사용되는 DCPD를 이용하여 제조되는 석유수지는 무색 투명한 수지로서, 위생재 등의 용도로 사용되고 있어, 색상이 무엇보다 중요한 물성인데, 색상(APHA) 물성의 수준이 50 정도인 것이었다.
- [0024] 본 발명에서는 색상(APHA) 물성이 40 이하, 바람직하게는 30 이하를 가지는 석유수지로서, 색상 물성을 기존의 석유수지보다 현저하게 향상시킨 장점을 가지고 있다.
- [0025] 상기 석유수지는 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene; DCPD) 및 인텐계 화합물을 반응시켜 제조된 것이다.
- [0026] 이하, 상기 석유수지의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [0027] 본 발명에 따른 석유수지의 제조방법은 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene; DCPD) 및 인텐계 화합물을 혼합한 후, 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 중합물에 수소화 촉매를 첨가하여 수소첨가 반응을 시키는 단계를 포함한다.
- [0028] 먼저, 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene; DCPD) 및 인텐계 화합물을 혼합한 후, 열중합 반응시켜 중합물을 제조한다.
- [0029] 상기 인텐계 화합물은 인텐, 1h-인텐-3-카르복실산, 2,3,7,7a-테트라하이드로-7a-메틸-1h-인텐-1,5(6h)-다이온, 2,3-다이하이드로-1h-인텐-1-아세트산, 1,1,5-트리메틸-1h-인텐 및 3a,4,7,7a-테트라하이드로인텐으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.
- [0030] 상기 디사이클로펜타디엔 및 인텐계 화합물은 디사이클로펜타디엔 100중량부에 대하여 인텐계 화합물 1 내지 100중량부로 혼합한다. 상기 인텐계 화합물의 함량이 1중량부 미만인 경우 색상 개선 효과가 미미한 문제가 있고, 100 중량부를 초과하는 경우 반응 수율이 낮아지는 문제가 있다.
- [0031] 본 발명에서는 디사이클로펜타디엔에 인텐계 화합물을 첨가하여 반응시킴으로써, 기존의 디사이클로펜타디엔의 물성을 유지하면서도 디사이클로펜타디엔의 공급문제를 해결하기 위해 인텐계 화합물을 활용할 수 있어, 경제적 효과를 가질 수 있다.
- [0032] 상기 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계는 240 내지 300℃에서 1 내지 3시간 동안 열중합시키는 것이 바람직하다. 상기 열중합시의 온도가 240℃ 미만인 경우 수율저하의 문제가 있고, 300℃를 초과하는 경우 색상악

화의 문제가 있다. 또한, 상기 열중합시의 공정시간이 1시간 미만인 경우 수율저하의 문제가 있고, 3시간을 초과하는 경우 색상악화 및 분자 분포도가 커지는 문제가 있다.

- [0033] 이어서, 상기 제조된 중합물에 수소화 촉매를 첨가하여 수소첨가 반응을 시킨다.
- [0034] 상기 수소화 촉매는 Pd계열의 촉매 군에서 선택되는 1종 이상인 것으로서, 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 사용되는 Pd계열의 촉매를 사용할 수 있으며, 상기 Pd계열의 촉매는 널리 알려진 바, 이에 대한 구체적인 예는 생략한다.
- [0035] 상기 수소화 촉매는 열중합 반응시켜 중합물을 제조하는 단계에서 제조된 중합물 100중량부에 대하여 1 내지 40 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 수소화 촉매의 함량이 1중량부 미만인 경우 수침율이 저하되는 문제가 있고, 40중량부를 초과하는 경우 과도한 촉매량의 증가로 인한 경제적 손실의 문제가 있다.
- [0036] 상기 수소첨가 반응을 시키는 단계는 60 내지 100bar의 압력으로 180 내지 280℃의 온도에서 수소화 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0037] 상기 수소화 반응시의 압력이 60bar 미만인 경우 수침율이 저하되는 문제가 있고, 100bar를 초과하는 경우 과도한 수소 가압으로 인한 안전상의 문제와 경제적 손실의 문제가 있다. 또한, 상기 수소화 반응시의 온도가 180℃ 미만인 경우 수침율이 저하되는 문제가 있고, 280℃을 초과하는 경우 발열로 인한 안정상의 문제와 경제적 손실의 문제가 있다.
- [0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0041] **실시예 1**

[0042] 하기 표 1에 기재된 배합비에 따라 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene; DCPD) 및 3a,4,7,7a-테트라하이드로 인덴(THI)을 디사이클로펜타디엔 100중량부에 대하여 THI 25중량부 및 용제로서 톨루엔 188중량부의 함량으로 1L 오토클레이브(Autoclave) 반응기에 넣고, 표 1에 기재된 반응온도, 반응시간의 조건 하에서 중합하여 중합물을 제조하였다.

[0043] 이어서, 상기 중합물을 1L 오토클레이브(Autoclave)에 넣고 수소화 촉매인 HD-101(Clariant 社, Pd 0.5wt%)을 상기 중합물 100중량부에 대하여 30중량부의 함량으로 넣고 체결한 다음, 반응기 내부를 수소로 80bar를 채운후 leak test를 실시하였다. Leak가 없을 경우, 반응기의 수소를 해압하고 마그네틱 드라이브를 500rpm에 세팅하고 온도를 150℃까지 승온하였다. 승온이 완료되면 수소를 80bar까지 채우고 하기 표 1의 반응온도까지 승온한 뒤, 표 1의 반응온도, 반응시간의 조건 하에서 중합물에 수소 첨가 반응을 하여, 석유수지로서 수침수지를 얻었다.

[0045] **비교예 1**

[0046] THI 대신 그 만큼의 DCPD를 원료로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0048] **특성평가**

[0049] <특성평가 방법>

[0050] (1) 수율

[0051] 수율은 실시예 및 비교예에서 제조된 중합물을 탈기 공정에 의해 미반응물 및 용매를 제거하여 하기 계산식에 의해 구한다.

[0052] 탈기 공정: 중합물을 둥근 플라스크에 넣은 뒤 240℃, 10torr하에서 5분간 증류(distillation)을 하여 미반응물 및 용매를 제거하여 중합물에 존재하는 수지를 얻을 수 있다.

[0053] 수율(%) = 탈기 공정을 거친 수지(g) / 초기 반응 첨가물질 (DCPD, THI 및 용매)의 총 무게(g) * 100

[0054]

[0055] (2) 연화점

[0056] 연화점은 Ring and ball softening method(ASTM E 28)을 이용하여 측정하였다. 환 모양의 틀에 수지를 녹여 투입하고, 글리세린이 담긴 비커에 거치한 다음, 수지가 담긴 환에 불을 올려놓고 온도를 분당 2.5℃씩 승온시켜

수지가 녹아 볼이 떨어질 때의 온도(연화점)를 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[0058] (3) 색상(APHA)

[0059] 색상 측정은 ASTM D1544로 측정하였다. 구체적으로, 수소첨가 석유수지 10.0g을 톨루엔 10.0g에 녹인 후, 단면이 직사각형 석영 Cell(가로 5cm, 세로 4cm 및 경로길이 50mm)에 투입하였다. 이 셀을 PFX195 COLORMETER 장착한 후 가동하여 APHA color를 측정하였다.

[0061] (4) 분자량

[0062] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(Waters社 상온GPC 2414 RI model)에 의해 폴리스티렌 환산중량평균분자량, 수평균분자량 및 z-평균분자량을 측정하였다. 측정하는 수소첨가석유수지는 0.4 중량%의 농도가 되도록 Tetrahydrofuran에 용해시켜 GPC에 100 μ l를 주입하였다. GPC의 이동상은 Tetrahydrofuran을 사용하고, 1mL/분의 유속으로 유입하였으며, 분석은 상온에서 수행하였다. 컬럼은 HR 0.5 (60Å), HR 1(120Å), HR 2(500Å), HR 4E 4개를 직렬로 연결하였다.

[0063] 하기 표 1에 기재된 Mn은 수평균분자량을 의미하고, Mw은 중량평균분자량을 의미하며, Mz는 z-평균분자량을 의미하고, PD(poly dispersity)는 Mw/Mn을 의미한다.

[0065] (5) 전환율

[0066] THI의 전환율은 중합 전 투입된 THI의 양과 탈기 공정에서 제거된 THI의 양으로부터 계산한다.

[0067]
$$\text{전환율}(\%) = \{1 - (\text{제거된 THI의 양}(\text{g}) / \text{투입된 THI의 양}(\text{g}))\} * 100$$

표 1

[0069]

		비교예 1	실시예 1	
배합비	DCPD	125	100	
	용제	188	188	
	THI	-	25	
중합조건		275°C/1hr	285°C/1hr	
중합물 물성	수율(%)	44.7	42.8	
	S.P(°C)	103.4	100.5	
	GPC	Mn	280	313
		Mw	644	620
		Mz	8221	2770
		PD	2.3	1.98
THI 전환율(%)		-	71.8	
수첨조건		260°C/90min	260°C/90min	
수첨수지 물성	수율(%)	32	33.6	
	S.P(°C)	105.5	105	
	색상(APHA)	50	26	

[0071] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예와 비교예를 비교한 결과, THI를 DCPD 20%를 대체하였을 때 대부분의 물성들이 동등하게 나오는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 수첨물의 경우 색상이 약 50% 개선되었음을 확인하였다. THI을 DCPD 일부를 대체하여 투입하여도 제품의 물성이 동등 내지는 우수한 결과를 보임을 알 수 있다.

[0073] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.