



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월09일
(11) 등록번호 10-1674800
(24) 등록일자 2016년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/24 (2006.01) C08F 283/01 (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/24 (2013.01)
C08F 283/01 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0041579
(22) 출원일자 2015년03월25일
심사청구일자 2015년03월25일
(65) 공개번호 10-2016-0114987
(43) 공개일자 2016년10월06일
(56) 선행기술조사문헌
US20110207899 A1
Studies on the Blends of CO2
Copolymer(Journal of Applied Polymer Science,
Vol. 86, 2140-2144 (2002))
Postpolymerization Functionalization of
Copolymers(Macromolecules 2014, 47,
3806-3813)
"Synthesis and Characterization of
Hydroxyl-Functionalized Poly(propylene
carbonate)"(Macromolecules 2014, 47, 492-497)

(73) 특허권자
국민대학교산학협력단
서울특별시 성북구 정릉로 77 (정릉동, 국민대학
교)
(72) 발명자
윤성호
서울특별시 성북구 북악산로 844
김남석
서울특별시 성북구 낙산길 243-15
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
문환구

전체 청구항 수 : 총 12 항

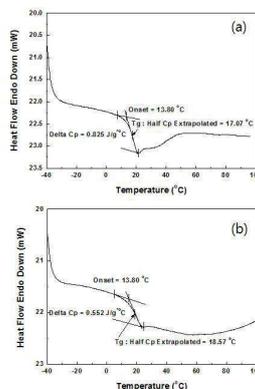
심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자와 올레핀계 탄화수소 고분자의 가교 결합된 공중합체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 공중합체 제조방법에 관한 것으로 특히 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자와 올레핀계 탄화수소 고분자의 가교 결합된 공중합체 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 가황반응 또는 클릭화학반응으로 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자 및 올레핀계 탄화수소 고분자의 공중합체 제조방법은 짧은 시간내에 순도 높은 고분자를 합성할 수 있으며, 인장강도(tensile strength), 신장률(elongation), 인열강도(tear strength) 및 내열성(Heat Resistance)이 향상된 이산화탄소를 이용한 친환경 저비용의 고부가가치 고분자를 합성할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류
C08G 64/34 (2013.01)
C08L 2201/02 (2013.01)

박용해

대한민국 세종특별자치시 나리로 57

(72) 발명자
수다카르 파드마나반
대한민국 서울특별시 성북구 정릉로 77

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M1A8A1049300
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 Korea CCS 2020 사업
연구과제명 CO2 수소화반응에 의한 포름산 및 포름산 유도체 생산시스템 개발
기여율 1/1
주관기관 한국과학기술연구원
연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

이산화탄소를 원료로 합성된 고분자와 올레핀계 탄화수소 고분자의 가교 결합된 공중합체 제조방법으로, 상기 방법은 공중합 촉매 존재 하에 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 공중합하여 삼원 중합체를 합성하는 단계;

상기 합성된 삼원 중합체를 정제하는 단계;

상기 정제된 삼원 중합체에 올레핀계 탄화수소 고분자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및,

상기 혼합물의 상기 삼원 중합체와 상기 올레핀계 탄화수소 고분자 사이에 가교가 형성되도록, 가황반응 또는 클리크화반응으로 공중합체를 합성하는 단계를 포함하고,

상기 에폭사이드 화합물은 이중결합을 포함하는 1 종 이상의 올레핀 에폭사이드 또는 (C2-20) 알킬렌옥사이드와 올레핀 에폭사이드의 혼합물인, 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 공중합 촉매는 금속-디카복실레이트계 화합물의 불균일 촉매이고,

상기 디카복실레이트계 화합물은 옥살레이트(oxalate), 말로네이트(malonate), 숙시네이트(succinate), 글루타레이트(glutarate), 아디페이트(adipate) 및 피멜레이트(pimelate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 지방족 디카복실레이트; 또는 테레프탈레이트(terephthalate), 이소프탈레이트(isophthalate) 및 호모프탈레이트(homophthalate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 방향족 디카복실레이트이며,

상기 금속은 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 이중결합을 포함하는 올레핀 에폭사이드는 알릴 글리시딜 에테르(Allyl glycidyl ether), 2-바이닐옥시란(2-vinylloxirane), 2-메틸-3-바이닐옥시란(2-methyl-3-vinylloxirane), 2-메틸-2-바이닐옥시란(2-methyl-2-vinylloxirane), 2,3-다이메틸-2-바이닐옥시란(2,3-dimethyl-2-vinylloxirane), 2-알릴옥시란(2-allyloxirane), 2-알릴-3-메틸옥시란(2-allyl-3-methylloxirane), 2-알릴-2-메틸옥시란(2-allyl-2-methylloxirane), 2-알릴-2,3-디메틸옥시란(2-allyl-2,3-dimethylloxirane), 2-(부트-3-엔-2-일)옥시란(2-(but-3-en-2-yl)oxirane), 2-(부트-3-엔-2-일)-3-메틸옥시란(2-(but-3-en-2-yl)-3-methylloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)옥시란(2-(but-3-en-1-yl)oxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-3-메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-3-methylloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-2-메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-2-methylloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-2,3-다이메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-2,3-dimethylloxirane), 2-(펜트-4-엔-2-일)옥시란(2-(pent-4-en-2-yl)oxirane), 2-메틸-3-(펜트-4-엔-2-일)옥시란(2-methyl-3-(pent-4-en-2-yl)oxirane), 2-(2-메틸부트-3-엔-1-일)옥시란(2-(2-methylbut-3-en-1-yl)oxirane), 2-메틸-3-(2-메틸부트-3-엔-1-일)옥시란(2-methyl-3-(2-methylbut-3-en-1-yl)oxirane), (E)-2-(부타-1,3-다이엔-1-일)옥시란((E)-2-(buta-1,3-dien-1-yl)oxirane) 및 (E)-2-(부타-1,3-다이엔-1-일)-3-메틸

옥시란((E)-2-(buta-1,3-dien-1-yl)-3-methyloxirane)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀계 탄화수소 고분자는 다이엔계 고무, 아크릴계 고무 및 올레핀계 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 가황반응은 삼원 중합체 및 올레핀계 탄화수소 고분자 혼합물에 가황제, 가황촉진제 및 가황촉진조제를 첨가하고 100℃ 내지 200℃ 온도에서 10분 내지 48시간 동안 고상법으로 수행되는 것인, 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 가황제는 황(elemental sulfur), 4,4'-다이티오다이모포린(4,4' - dithiodimorpholin; vulnoc R), 알킬페논 다이설파이드(Alkylphenon disulfide; VUltac), N,N'-다이티오-비스-(헥사하이드로-2수소-아제피논-2(N,N'-dithio-bis-(hexahydro-2H-azepinone-2; Rhenocure S), 테트라메틸-티우람 다이설파이드(Tetramethyl-thiuram disulfide; TMTD), 테트라에틸-티우람 다이설파이드(Tetraethyl-thiuram disulfide; TEDD), 및 테트라부틸-티우람 다이설파이드(Tetrabutyl-thiuram disulfide; TBTDD) 중에서 선택되는 하나 이상이며,

상기 가황제는 삼원 중합체의 이중결합 당량에 대해 0.0001 내지 5 당량을 첨가하는 것인, 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 가황 촉진제는 2-머캅토벤조티아졸(2-Mercaptobenzothiazole), 2,2,-다이티오비스벤조티아졸(2,2-Dithiobisbenzothiazole), N-사이클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), N-t-뷰틸로벤조티아졸-2-술펜아미드(N-t-butylbenzothiazole-2-sulfenamide), 2-모르폴리노티오벤조티아졸(2-Morpholinobenzothiazole), N-디시클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-Dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), 테트라메틸티우람 모노설파이드(Tetramethylthiuram monosulfide), 테트라메틸티우람 다이설파이드(Tetramethylthiuram disulfide), 다이페닐구아니딘(Diphenylguanidine) 및 다이-오르소-톨릴구아니딘(Di-o-tolylguanidine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 가황 촉진조제는 산화아연(Zinc oxide), 활성 산화아연(activated Zinc oxide), 산화 마그네슘(Magnesium Oxide), 리사아지(일산화연; litharge), 산화납 (Lead(II,IV) oxide), 탄산아연(Zinc(II) Carbonate), 수산화칼슘(Calcium Hydroxide), 스테아린산(Stearin acid), 올레산(Oleic acid) 또는 라우르산(Lauric Acid) 중에서 선택되는 하나 이상인, 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 클릭화학반응은 사이올-엔(thiol-ene) 반응으로 삼원 중합체 및 올레핀계 탄화수소 고분자 혼합물에 폴리 사이올 화합물을 첨가하고, 개시제 첨가에 의해 반응이 시작되고, -20℃ 내지 100℃ 온도에서 10분 내지 48시간 동안 수행되는 것인, 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 폴리 사이올 화합물은 메탄다이싸이올(methanedithiol), 에탄-1,2-다이싸이올(ethane-1,2-dithiol), 프로판-1,3-다이싸이올(propane-1,3-dithiol), 부탄-1,4-다이싸이올(propane-1,4-dithiol), 펜탄-1,5-다이싸이올(pentane-1,5-dithiol), 헥산-1,6-다이싸이올(hexane-1,6-dithiol), 옥탄-1,8-다이싸이올(octane-1,8-dithiol), 에탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 프로판-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 부탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 펜탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 헥산-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 옥탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 프로판-1,2-다이싸이올(propane-1,2-dithiol), 에탄-1,1,2-트리싸이올(ethane-1,1,2-trithiol), 프로판-1,1,3-트리싸이올(propane-1,1,3-trithiol), 프로판-1,2,3-트리싸이올(propane-1,2,3-trithiol), 2,3-다이머캡토-1-프로판올(2,3-dimercapto-1-propanol), 다이싸이오에리트리티톨(dithioerythritol), 3,6-다이옥사-1,8-옥탄다이싸이올(3,6-dioxa-1,8-octandithiol), 다이싸이오다이글라이콜(dithioldiglycol), 2-메틸-1,4-부탄다이싸이올(2-methyl-1,4-butandithiol), 1-페닐프로판-1,1-다이싸이올(1-phenylpropane-1,1-dithiol), 글라이콜다이머캡토아세테이트(glycoldimercaptoacetate), 2-(1,2-다이메틸사이클로헥실)에탄-1,1-다이싸이올(2-(1,2-dimethylcyclohexyl)ethane-1,1-dithiol) 및 사이클로헥산-1,1-다이일다이메탄다이싸이올(cyclohexane-1,1-diyldimethanedithiol)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이며,

상기 폴리 사이올 화합물은 삼원 중합체의 이중결합 당량에 대해 0.001 내지 40 당량을 첨가하는 것인, 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 개시제는 광개시제, 열 활성화 개시제, 레독스(redox) 개시제, 이온성 개시제 및 자유라디칼 개시제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 방법은 상기 공중합촉매를 재사용하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 공중합체 제조방법에 관한 것으로 특히 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자와 올레핀계 탄화수소 고분자의 가교 결합된 공중합체 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 화석연료의 사용에 따라 대기 중에 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 황화수소(H₂S), 카보닐 설파이드(COS) 등 산성 기체 농도가 증가하여, 이로 인한 지구 온난화가 문제되고 있다. 특히 대기 중 이산화탄소는 1992년 리우 환경 회의 이후 그 저감을 위한 여러 방안이 세계적으로 활발히 논의되고 있다.
- [0003] 이러한 문제의 해결 방법으로 이산화탄소를 대기로부터 격리시키는 이산화탄소 포집 및 저장(CCS; Carbon Dioxide Capture & Storage) 기술 연구와 더불어 이산화탄소를 재활용하는 탄소화합물 생산 기술인 이산화탄소 포집 및 재활용(Carbon Capture and Utilization, CCU)연구가 이루어지고 있다. CCU 기술은 이산화탄소 저장의 한계를 극복하고, 이산화탄소를 단순한 폐기물이 아닌 탄소원으로 활용하여 부가가치가 높은 다른 탄소화합물로 전환 할 수 있기 때문에 현재 다양한 국가들이 기술개발에 많은 투자를 하고 있다.
- [0004] CCU는 크게 화학적 전환과 생물학적 전환으로 구분되며, 화학적 전환은 전기화학적 전환, 광화학적 전환, 촉매 화학적 전환으로 나누어진다. 그중 촉매 화학적 전환은 사용되는 총 에너지의 양을 줄여 주기 때문에 상용화 가능성이 높은 기술이다. 화학적 전환 기술로 요소비료합성, 포름산생산, 재생메탄올생산, 콘크리트양생, 탈탄산 광물화, 고분자 생산 등이 가능하며, 이 중 특히 고분자는 다양한 장점으로 인해 식품용기, 투명필름, 자동차 부품, 섬유 등의 광범위한 분야에 활용된다.
- [0005] 폴리알킬렌카보네이트는 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 이용하여 제조할수 있는 이산화탄소를 이용한 고부가가치의 원료이다. 이는 에폭사이드 화합물에 이산화탄소기체를 일정압력에서 투입하여 공중합하는 것으로, 유독한 화합물인 포스겐을 사용하지 않는다는 점과 이산화탄소를 저렴하게 얻을 수 있다는 점에서 친환경적인 가치가 높다. 또한 생분해가 용이한 고분자로 성질상 부드러운 고무상의 플라스틱으로 가공성이 우수하고 분해 특성의 조절이 용이하여 생분해성 고분자로서 많이 연구되고 있다. 그러나 유리전이온도(Tg)가 낮고, 200℃ 부근에서 쉽게 분해되어 내열성이 취약한 특성이 있다. 또한, 기계적 물성으로 탄성률이 작고, 박막 제품의 경우 쉽게 깨지는 특성 때문에 사용이 제약되고 있다.
- [0006] 클릭화학 반응은 긴 시간에 걸쳐 복잡한 반응이 아닌 똑딱하는 사이 내지는 컴퓨터 마우스를 클릭하는 것처럼 2가지 성분을 효율적으로 연결시키는 반응을 일괄하여 클릭화학(2001, Shaprless)이라고 한다. 이는 부반응물이 거의 없고, 반응조건이 온화하며 용매제거가 용이한 것으로 알려져 있다.
- [0007] 대한민국 등록특허 제1418485호는 이산화탄소를 원료로 하는 고분자 수지 조성물에 관한 것으로, 이산화탄소를 원료로 한 폴리카보네이트를 합성하고 가소제, 가교제, 충격보강제등을 혼합한 수지 조성물을 개시한다. 그러나 이는 혼합 조성물로 추가적인 첨가물이 필요하며 공정이 복잡하고 비경제적이다.
- [0008] 대한민국 공개특허 2013-0048154호는 이산화탄소를 원료로 하는 시트용 고분자 수지 조성물에 관한 것으로, 이산화탄소를 원료로 한 폴리카보네이트를 합성하고 강도조절제인 아크릴로니트릴 고무, 폴리에스테르, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 폴리유산, 폴리글리콜산등을 첨가한 수지 조성물을 개시한다. 그러나 이는 혼합 조성물 제조로 추가적인 첨가물이 필요하며 공정이 복잡하고 비경제적이다.
- [0009] 따라서 기존 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자의 낮은 열적(thermal), 역학적 성질(mechanical properties)을 극복하고, 또한 경제적이며 친환경적인 제조 기술이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1418485호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 2013-0048154호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 이산화탄소와 올레핀 에폭사이드를 이용하여 제조한 고분자에 올레핀계 탄화수소 고분자와 가황반응 또는 클릭화학반응을 이용하여 가교 결합된 공중합체의 제조방법

을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명자들은 이산화탄소와 올레핀 에폭사이드를 이용하여 제조한 고분자에 올레핀계 탄화수소 고분자와 가황반응 또는 클리화학반응을 이용하여 가교 결합된 고분자에 관한 것으로, 이산화탄소를 이용한 친환경 저비용의 고분자의 제조방법을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0013] 본 발명은 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자와 올레핀계 탄화수소 고분자의 가교 결합된 공중합체 제조방법으로, 상기 방법은 공중합 촉매 존재 하에 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 공중합하여 삼원 중합체를 합성하는 단계; 상기 합성된 삼원 중합체를 정제하는 단계; 상기 정제된 삼원 중합체에 올레핀계 탄화수소 고분자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및, 상기 혼합물의 상기 삼원 중합체와 상기 올레핀계 탄화수소 고분자 사이에 가교가 형성되도록, 가황반응 또는 클리화학반응으로 공중합체를 합성하는 단계를 포함하는, 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명은 또한, 상기 공중합 촉매는 금속-디카복실레이트계 화합물의 불균일 촉매이고, 상기 디카복실레이트는 옥살레이트(oxalate), 말로네이트(malonate), 숙시네이트(succinate), 글루타레이트(glutarate), 아디페이트(adipate) 및 피멜레이트(pimelate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 지방족 디카복실레이트; 또는 테레프탈레이트(terephthalate), 이소프탈레이트(isophthalate) 및 호모프탈레이트(homophthalate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 방향족 디카복실레이트이며, 상기 금속은 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 상기 에폭사이드 화합물은 이중결합을 포함하는 1 종 이상의 올레핀 에폭사이드 또는 (C2-20) 알킬렌옥사이드와 올레핀 에폭사이드의 혼합물인, 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명은 또한, 상기 이중결합을 포함하는 올레핀 에폭사이드는 알릴 글리시딜 에테르(Allyl glycidyl ether), 2-바이닐옥시란(2-vinylloxirane), 2-메틸-3-바이닐옥시란(2-methyl-3-vinylloxirane), 2-메틸-2-바이닐옥시란(2-methyl-2-vinylloxirane), 2,3-다이메틸-2-바이닐옥시란(2,3-dimethyl-2-vinylloxirane), 2-알릴옥시란(2-allyloxirane), 2-알릴-3-메틸옥시란(2-allyl-3-methylloxirane), 2-알릴-2-메틸옥시란(2-allyl-2-methylloxirane), 2-알릴-2,3-디메틸옥시란(2-allyl-2,3-dimethylloxirane), 2-(부트-3-엔-2-일)옥시란(2-(but-3-en-2-yl)oxirane), 2-(부트-3-엔-2-일)-3-메틸옥시란(2-(but-3-en-2-yl)-3-methylloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)옥시란(2-(but-3-en-1-yl)oxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-3-메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-3-methylloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-2-메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-2-methylloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-2,3-다이메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-2,3-dimethylloxirane), 2-(펜트-4-엔-2-일)옥시란(2-(pent-4-en-2-yl)oxirane), 2-메틸-3-(펜트-4-엔-2-일)옥시란(2-methyl-3-(pent-4-en-2-yl)oxirane), 2-(2-메틸부트-3-엔-1-일)옥시란(2-(2-methylbut-3-en-1-yl)oxirane), 2-메틸-3-(2-메틸부트-3-엔-1-일)옥시란(2-methyl-3-(2-methylbut-3-en-1-yl)oxirane), (E)-2-(부타-1,3-다이엔-1-일)옥시란((E)-2-(buta-1,3-dien-1-yl)oxirane), (E)-2-(부타-1,3-다이엔-1-일)-3-메틸옥시란((E)-2-(buta-1,3-dien-1-yl)-3-methylloxirane) 및 2-((알릴옥시)메틸)옥시란(2-((allyloxy)methyl)oxirane)이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 제조방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명은 또한, 상기 올레핀계 탄화수소 고분자는 다이엔계 고무, 아크릴계 고무 및 올레핀계 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 제조방법.
- [0018] 본 발명은 또한, 상기 가황반응은 가황제, 가황촉진제 및 가황촉진조제 존재 하에 상압 내지 100기압의 압력으로 이산화탄소가 투입되고, -20℃ 내지 150℃ 온도에서 10분 내지 72시간 동안 수행되는 것인, 제조방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 상기 가황제는 황(elemental sulfur), 4,4'-다이티오다이모포린(4,4'-dithiodimorpholin; vulnoc R), 알킬페논 다이설파이드(Alkylphenon disulfide; VULTac), N,N'-다이티오-비스-(헥사하이드로-2-수소-아제피논-2(N,N'-dithio-bis-(hexahydro-2H-azepinone-2; Rhenocure S), 테트라메틸-티우람 다이설파이드(Tetramethyl-thiuram disulfide; TMTD), 테트라에틸-티우람 다이설파이드(Tetraethyl-thiuram disulfide; TETD), 및 테트라부틸-티우람 다이설파이드(Tetrabutyl-thiuram disulfide; TBTD) 중에서 선택되는

하나 이상이며, 상기 가황제는 삼원 중합체의 이중결합 당량에 대해 0.0001 내지 5 당량을 첨가하는 것인, 제조 방법을 제공한다.

[0020] 본 발명은 또한, 상기 가황 촉진제는 2-머캅토벤조티아졸(2-Mercaptobenzothiazole), 2,2,-다이티오비스벤조티아졸(2,2-Dithiobisbenzothiazole), N-사이클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), N-t-부틸로벤조티아졸-2-술펜아미드(N-t-butylbenzothiazole-2-sulfenamide), 2-모르폴리노티오벤조티아졸(2-Morpholinothiobenzothiazole), N-디시클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-Dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), 테트라메틸티우람 모노설파이드(Tetramethylthiuram monosulfide), 테트라메틸티우람 다이설파이드(Tetramethylthiuram disulfide), 다이페닐구아니딘(Diphenylguanidine) 및는 다이-오르소-톨릴구아니딘(Di-o-tolylguanidine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명은 또한, 상기 가황 촉진조제는 산화아연(Zinc oxide), 활성 산화아연(activated Zinc oxide), 산화 마그네슘(Magnesium Oxide), 리사아지(일산화연;litharge), 산화납 (Lead(II,IV) oxide), 탄산아연(Zinc(II) Carbonate), 수산화칼슘(Calcium Hydroxide), 스테아린산(Stearin acid), 올레산(Oleic acid) 또는 라우르산(Lauric Acid) 중에서 선택되는 하나 이상인, 제조방법을 제공한다.

[0022] 본 발명은 또한, 상기 클릭화학반응은 싸이올-엔(thiol-ene) 반응으로 폴리 싸이올 화합물 존재 하에 개시제에 의해 반응이 시작되고, -20℃ 내지 100℃ 온도에서 10분 내지 72시간 동안 수행되는 것인, 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명은 또한, 상기 폴리 싸이올 화합물은 메탄다이싸이올(methanedithiol), 에탄-1,2-다이싸이올(ethane-1,2-dithiol), 프로판-1,3-다이싸이올(propane-1,3-dithiol), 부탄-1,4-다이싸이올(propane-1,4-dithiol), 펜탄-1,5-다이싸이올(pentane-1,5-dithiol), 헥산-1,6-다이싸이올(hexane-1,6-dithiol), 옥탄-1,8-다이싸이올(octane-1,8-dithiol), 에탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 프로판-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 부탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 펜탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 헥산-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 옥탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 프로판-1,2-다이싸이올(propane-1,2-dithiol), 에탄-1,1,2-트리싸이올(ethane-1,1,2-trithiol), 프로판-1,1,3-트리싸이올(propane-1,1,3-trithiol), 프로판-1,2,3-트리싸이올(propane-1,2,3-trithiol), 2,3-다이머캅토-1-프로판올(2,3-dimercapto-1-propanol), 다이싸이오에리트리티톨(dithioerythritol), 3,6-다이옥사-1,8-옥탄다이싸이올(3,6-dioxa-1,8-octandithiol), 다이싸이오다이글라이콜(dithioldiglycol), 2-메틸-1,4-부탄다이싸이올(2-methyl-1,4-butandithiol), 1-페닐프로판-1,1-다이싸이올(1-phenylpropane-1,1-dithiol), 글라이콜다이머캅토아세테이트(glycoldimercaptoacetate), 2-(1,2-다이메틸사이클로헥실)에탄-1,1-다이싸이올(2-(1,2-dimethylcyclohexyl)ethane-1,1-dithiol) 및 사이클로헥산-1,1-다이일다이메탄다이싸이올(cyclohexane-1,1-diyldimethanedithiol)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이며, 상기 폴리 싸이올 화합물은 삼원 중합체의 이중결합 당량에 대해 0.001 내지 40 당량을 첨가하는 것인, 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 개시제는 광개시제, 열 활성화 개시제, 레독스(redox) 개시제, 이온성 개시제 및 자유라디칼 개시제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 제조방법을 제공한다.

[0025] 본 발명은 또한, 상기 방법은 상기 공중합촉매를 재사용하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 가황반응 또는 클릭화학반응으로 이산화탄소를 원료로 제조한 고분자와 올레핀계 탄화수소 고분자의 공중합체 제조방법은 간소화된 공정으로 짧은 시간 내에 순도 높은 고분자를 합성할 수 있으며, 가교를 형성함으로써 인장강도(tensile strength), 신장률(elongation), 인열강도(tear strength) 및 내열성(Heat Resistance)이 향상된 이산화탄소를 이용한 친환경 저비용의 고부가가치 고분자를 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 한 구현예에 따른 에폭사이드 화합물과 이산화탄소의 삼원 중합체 공중합체 NMR

스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 한 구현예에 따른 클리화학 반응전(검은색)과 반응후(파랑색) 적외선분광 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 한 구현예에 따른 클리화학 반응전인 삼원중합체의 DSC (Differential scanning calorimetry) 열분석 결과(a)와 반응후의 가교 결합된 공중합체의 DSC 열분석 결과(b)이다.

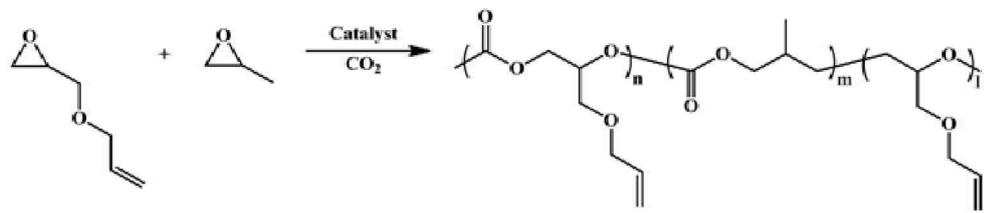
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 상세한 설명에 앞서, 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 된다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0029] 한 양태에서 본 발명은 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자와 올레핀계 탄화수소 고분자의 공중합체 제조방법으로, 상기 방법은 공중합 촉매 존재 하에 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 공중합하여 삼원 중합체를 합성하는 단계; 상기 합성된 삼원 중합체를 정제하는 단계; 상기 정제된 삼원 중합체에 올레핀계 탄화수소 고분자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및, 상기 혼합물의 상기 삼원 중합체와 상기 올레핀계 탄화수소 고분자 사이에 가교가 형성되도록, 가황반응 또는 클리화학반응으로 공중합체를 합성하는 단계를 포함한다.

[0030] 본 발명의 공중합체란 2종 이상의 단량체로 형성된 폴리머로 코폴리머라고도 하며, 공중합체는 분자 중의 단량체 단위의 배열 방법(연쇄 분포)에 따라 임의 공중합체(random copolymer), 교호 공중합체(alternating copolymer), 블록 공중합체(block copolymer), 그래프트 공중합체(graft copolymer) 등으로 분류된다. 본 발명에서는 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 이용하여 교호 공중합체 또는 그래프트 공중합체인 사슬형 고분자를 합성하고, 이들에 가교를 형성하여 가교 결합된 공중합체(cross-linking copolymer)를 합성한다. 본 발명에서는 이산화탄소를 원료로 합성된 삼원 중합체와 올레핀계 탄화수소 고분자의 가교 결합된 공중합체를 합성할 수 있다. 상기 삼원 중합체는 3종류의 단량체로 형성된 중합체로, 상기 단량체는 에폭사이드 혼합물과 이산화탄소를 포함하며, 상기 에폭사이드 혼합물은 이중결합을 포함하는 1 종 이상의 올레핀 에폭사이드 또는 (C2-20) 알킬렌 옥사이드와 올레핀 에폭사이드의 혼합물이다. 바람직하게 올레핀 에폭사이드 1종 및 알킬렌 옥사이드 1종의 혼합물이다. 본 발명의 삼원 중합체를 구성하는 가장 바람직한 단량체 구성예는 제1 단량체로 올레핀 에폭사이드 1종, 제2 단량체로 알킬렌 옥사이드 1종, 제 3단량체로 이산화탄소인 것이다. 하기 화학식 1은 본 발명의 한 구현예에 따른 삼원 중합체 합성 반응식이며, 제1 단량체로 올레핀계 에폭사이드인 알릴 글리시딜 에테르(2-((allyloxy)methyl)oxirane)를 제2 단량체로 프로필렌 옥사이드를 혼합하여 에폭사이드 혼합물로 사용하고 여기에 제3 단량체인 이산화탄소를 주입하여 합성한 삼원 중합체의 합성 반응식이다. 이렇게 이산화탄소를 투입하여 합성한 삼원 중합체는 고분자 내에 올레핀계 에폭사이드로부터 유래된 이중결합을 포함하고 있다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 상기 이중결합을 포함하는 올레핀 에폭사이드는 이중결합을 포함하는 에폭사이드 화합물이면 공지된 화합물을 이용할 수 있다. 한 구현예에서 올레핀 에폭사이드는 알릴 글리시딜 에테르(Allyl glycidyl ether), 2-바이닐옥시란(2-vinyloxirane), 2-메틸-3-바이닐옥시란(2-methyl-3-vinyloxirane), 2-메틸-2-바이닐옥시란(2-methyl-2-vinyloxirane), 2,3-다이메틸-2-바이닐옥시란(2,3-dimethyl-2-vinyloxirane), 2-알릴옥시란(2-allyloxirane), 2-알릴-3-메틸옥시란(2-allyl-3-methyloxirane), 2-알릴-2-메틸옥시란(2-allyl-2-methyloxirane), 2-알릴-2,3-디메틸옥시란(2-allyl-2,3-dimethyloxirane), 2-(부트-3-엔-2-일)옥시란(2-(but-3-en-2-yl)oxirane), 2-(부트-3-엔-2-일)-3-메틸옥시란(2-(but-3-en-2-yl)-3-methyloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)옥시란(2-(but-3-en-1-yl)oxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-3-메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-3-methyloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-2-메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-2-methyloxirane), 2-(부트-3-엔-1-일)-2,3-다이메틸옥시란(2-(but-3-en-1-yl)-2,3-dimethyloxirane), 2-(펜트-4-엔-2-일)옥시란(2-(pent-4-en-2-yl)oxirane), 2-메틸-3-(펜트-4-엔-

2-일)옥시란(2-methyl-3-(pent-4-en-2-yl)oxirane), 2-(2-메틸부트-3-엔-1-일)옥시란(2-(2-methylbut-3-en-1-yl)oxirane), 2-메틸-3-(2-메틸부트-3-엔-1-일)옥시란(2-methyl-3-(2-methylbut-3-en-1-yl)oxirane), (E)-2-(부타-1,3-다이엔-1-일)옥시란((E)-2-(buta-1,3-dien-1-yl)oxirane), (E)-2-(부타-1,3-다이엔-1-일)-3-메틸옥시란((E)-2-(buta-1,3-dien-1-yl)-3-methyloxirane) 및 2-((알릴옥시)메틸)옥시란(2-((allyloxy)methyl)oxirane)을 포함한다.

[0034] 본 발명의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 이용한 삼원 중합체 합성 반응은 공중합 촉매 존재 하에 합성되는 것이다. 본 발명의 촉매는 불균일 촉매(heterogeneous catalyst)를 이용하는 것으로, 불균일 촉매란 화학반응에서 반응물, 생성물과 섞이지 않고 불균일 혼합물을 형성하는 촉매로서 주로 고체이다. 산업적으로 많은 양의 반응물, 생성물을 다루는 경우 촉매의 회수는 매우 중요하며 특히 백금, 이리듐, 팔라듐 등 값비싼 귀금속 촉매를 사용하는 경우 촉매의 회수는 필수적이다. 따라서 본 발명의 불균일 촉매는 반응 후 손쉽게 회수가 가능하며, 경제성을 확보하고 있다. 한 구현예에서 본 발명의 상기 공중합 촉매는 금속-디카복실레이트계 화합물 불균일 촉매이고, 상기 디카복실레이트는 옥살레이트(oxalate), 말로네이트(malonate), 숙시네이트(succinate), 글루타레이트(glutarate), 아디페이트(adipate) 및 피멜레이트(pimelate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 지방족 디카복실레이트; 또는 테레프탈레이트(terephthalate), 이소프탈레이트(isophthalate) 및 호모프탈레이트(homophthalate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 방향족 디카복실레이트이며, 상기 금속은 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이다.

[0035] 상기 불균일 촉매 존재 하에 에폭사이드 화합물에 이산화탄소를 상압 내지 100기압의 압력으로 투입하고, -20℃ 내지 150℃의 온도에서 10분 내지 72시간 동안 반응이 진행되면 삼원 중합체가 합성된다. 본 발명의 상기 합성된 삼원 중합체는 분자내에 이중결합을 포함하고 있으며, 중량 평균분자량은 5,000 내지 350,000이다. 합성된 에폭사이드 화합물과 이산화탄소의 삼원 중합체는 반응이 끝난 후 정제과정을 거쳐 회수된다. 상기 정제과정은 상기 공중합체 및 촉매 혼합물에서 촉매 수거 및 불순물 제거를 목적으로 하며 통상의 공지된 고분자 정제방법이면 어느것으로 제한하지 않는다. 한 구현예에서 상기 정제는 반응 용액 내의 불균일 촉매를 여과하여 회수하고, 미반응물, 부가산물등을 유기용매의 용해도 차이를 이용하여 삼원 중합체와 분리 및 제거한다.

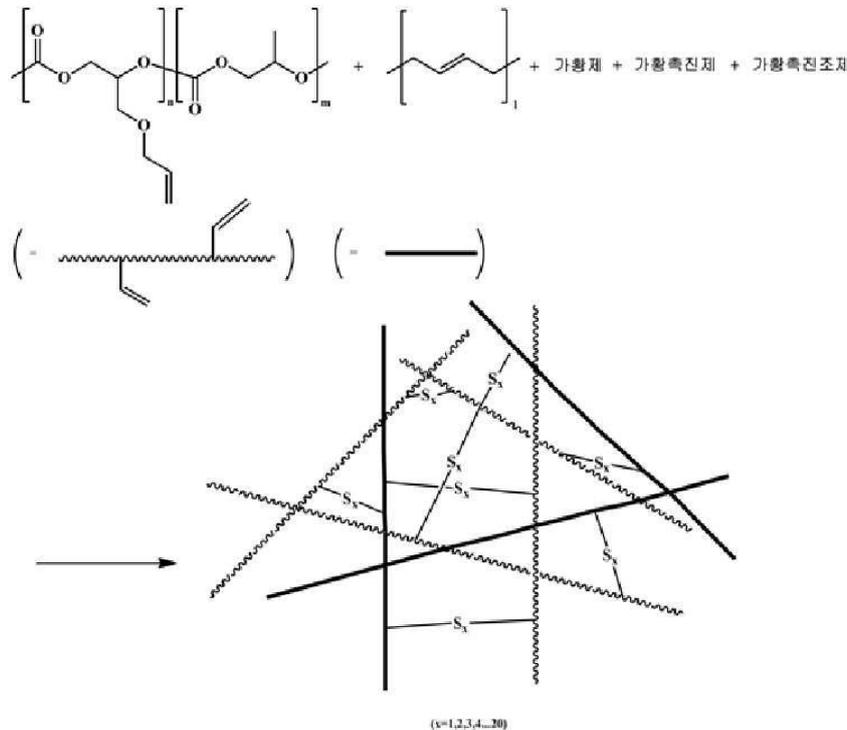
[0036] 본 발명은 상기 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자의 역학적 한계를 극복하고자 상기 삼원 중합체와 올레핀계 탄화수소 고분자의 가교 형성된 공중합체를 제조한다. 한 구현예에서 상기 삼원 중합체와 올레핀계 탄화수소 고분자 사이에 형성되는 가교는 가황반응 및 클릭화학반응으로 형성된다. 본 발명의 올레핀계 탄화수소 고분자란 분자 내에 이중결합을 1개 이상 포함하고 탄소 및 수소가 포함된 고분자로, 특히 다이엔계 고무, 아크릴계 고무 및 올레핀계 폴리카보네이트이다. 다이엔계 고무는 예를 들면 천연 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 스티렌 부타디엔 공중합 고무, 클로로프렌 고무, 이소부틸렌 이소프렌 공중합 고무, 아크릴로니트릴부타디엔 공중합 고무, 스티렌 부타디엔 이소프렌 공중합 고무, 부타디엔 이소프렌 공중합 고무, 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합 고무 등을 적합하게 사용할 수 있다. 또한 상기 다이엔계 고무에 히드록실기, 카르복실기, 알콕시실릴기, 아미노기, 에폭시기 등의 관능기를 도입한 변성 고무를 사용할 수 있다. 아크릴계 고무는 예를 들면 탄소수가 2 내지 8인 알킬기를 포함할 수 있으며, 일례로는 알킬 부분의 탄소수가 1 내지 4인 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 또는 부틸아크릴레이트를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 올레핀계 폴리카보네이트는 분자내에 이중결합을 포함하는 한 어느 것으로 한정하지 않으며, 올레핀 모노머를 단독으로 중합한 것 또는, 그것들을 주체로 하여 공중합 한 것이 될 수 있다. 상기 모노머로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부틸렌, 2-부텐, 시클로부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-부텐, 시클로펜텐, 1-헥센, 시클로헥센, 1-옥텐, 1-데센, 및 1-도데센 등을 들 수 있다.

[0037] 본 발명의 가황반응(vulcanization)이란 플라스틱, 즉 가소성 물질을 탄성물질로 변화시키는 조작으로, 사슬모양의 고분자물질은 점착성이 크고 탄성변화가 크기 때문에 응용성이 떨어지므로 가황반응을 통해 가교형성이 가능하다. 본 발명에서는 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소의 삼원 중합체의 낮은 열적 및 기계적 성질을 개선하기 위해 가황반응을 이용하여 상기 고분자 간에 P-S_x-P (x=1 내지 20의 정수)형태로 가교(cross-linking)를 형성함으로써 인장강도, 신장률, 반발탄성등을 증대 시킨다. 본 발명의 가황반응은 가황제, 가황촉진제 및 가황촉진조제가 첨가되어 가교를 형성한다.

[0038] 상기 가교는 전술한 이산화탄소를 이용해 합성된 삼원 중합체와 올레핀계 탄화수소 고분자 사이에 형성되며, 이는 또한 각 고분자에서 이중결합이 위치한 곳에서 가황반응이 일어난다. 하기 화학식 2는 이산화탄소를 이용하여 합성한 삼원 중합체에 올레핀계 탄화수소 고분자를 공중합하고 여기에 가황제, 가황촉진제 및 가황촉진조제

가 첨가된 반응과정을 나타내는 것으로, (여기서 물결 표시는 본 발명의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 이용하여 합성한 삼원 중합체, 실선은 올레핀계 탄화수소 고분자를 의미한다) 삼원 중합체와 올레핀계 고분자 사이에 황 화합물이 가교 역할을 하며, 가교형성된 공중합체가 합성된다. 한 구현예에서 상기 삼원 중합체의 이중 결합 당량에 대해 0.0001 내지 5 당량의 가황제, 0.0001 내지 5 당량의 가황촉진제 및 0.00005 내지 5 당량의 가황촉진조제가 첨가되어 반응이 진행되고, 이에 따라 형성되는 가교는 1 내지 20의 황 원자를 포함하며 상기 반응은 100℃ 내지 200℃ 온도에서 30분 내지 48시간 동안 고상법으로 수행한다.

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] 상기 가황제는 상기 삼원 중합체간의 가교역할을 하는 것으로 황을 제공할수 있는 한 특별히 제한되는 것은 아니며 공지된 다양한 물질의 이용이 가능하다. 또한 가교형성을 위한 가소성물질의 종류에 따라 다르게 사용될 수 있다. 본 발명의 한 구현 예에서 상기 가황제는 황(elemental sulfur), 4,4'-다이티오다이모포린(4,4' - dithiodimorpholin; vulnoc R), 알킬페논 다이설파이드(Alkylphenon disulfide; VUltac), N,N'-다이티오-비스-(헥사하이드로-2수소-아제피논-2(N,N'-dithio-bis-(hexahydro-2H-azepinone-2; Rhenocure S), 테트라메틸-티우람 다이설파이드(Tetramethyl-thiuram disulfide; TMTD), 테트라에틸-티우람 다이설파이드(Tetraethyl-thiuram disulfide; TETD), 테트라부틸-티우람 다이설파이드(Tetrabutyl-thiuram disulfide; TBTD)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 가황촉진제 및 가황촉진조제는 가황반응을 수월하도록 하는 일종의 촉매로, 상기 가황촉진제는 가황제와 병용하여 가황시간의 단축, 온도의 저하 및 가황제의 감량을 목적으로 하는 배합제이다. 본 발명의 한 구현예에서 상기 가황 촉진제는 2-머캅토벤조티아졸(2-Mercaptobenzothiazole), 2,2-다이티오비스벤조티아졸(2,2-Dithiobisbenzothiazole), N-사이클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), N-t-부틸로벤조티아졸-2-술펜아미드(N-t-butylbenzothiazole-2-sulfenamide), 2-모르폴리노티오벤조티아졸(2-Morpholinothiobenzothiazole), N-디시클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-Dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), 테트라메틸티우람 모노설파이드(Tetramethylthiuram monosulfide), 테트라메틸티우람 다이설파이드(Tetramethylthiuram disulfide), 다이페닐구아니딘(Diphenylguanidine) 및 다이-오르소-톨릴구아니딘(Di-o-tolylguanidine) 중에서 선택되는 하나 이상이나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 가황촉진조제는 가황촉진제의 촉진효과를 완전하게 발휘하기 위한 배합제이며, 본 발명의 한 구현예에서 상기 가황 촉진조제는 산화아연(Zinc oxide), 활성 산화아연(activated Zinc oxide), 산화 마그네슘(Magnesium Oxide), 리사아지(일산화연; litharge), 산화납(Lead(II,IV) oxide), 탄산아연(Zinc(II) Carbonate), 수산화칼슘(Calcium Hydroxide), 스테아린산(Stearin acid), 올레산(Oleic acid) 및 라우르산(Lauric Acid) 중에서 선택

택되는 하나 이상이나, 이에 제한되는 것은 아니다.

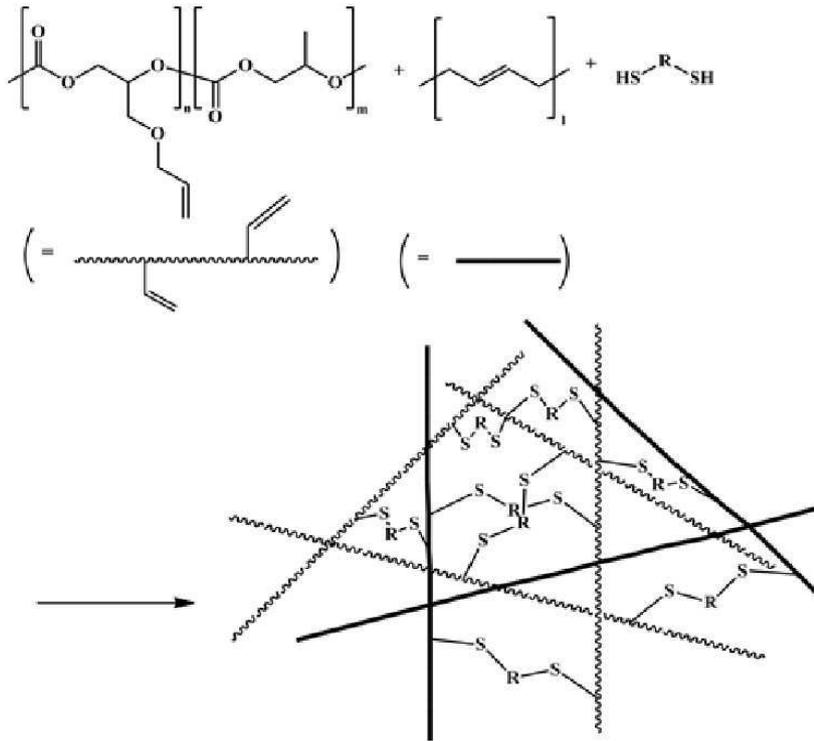
[0044] 본 발명의 클릭화학반응(click-chemistry reaction)이란 높은 반응성에 의해 저분자와의 반응뿐만 아니라 올리고머, 폴리머 등과 같은 고분자와의 반응에서도 높은 수율로 분자간 결합을 형성시키는 것으로, 일반적으로 큰 분자를 형성하기 위해 작은 분자들을 결합시키는 빠르고 비가역적인 반응이다. 이러한 클릭 화학(click chemistry)은 열역학적 추진력이 매우 높아(일반적으로 20 kcal/mol 이상) 효율적이면서 높은 수율로 저분자와의 반응뿐만 아니라 올리고머, 폴리머 등과 같은 고분자와의 반응에서도 높은 수율로 분자간 결합을 형성할 수 있다. 따라서 본 발명에서는 클릭화학반응을 이용하여 특히 싸이올 화합물을 반응물로 이용하는 싸이올-엔(thiol-ene) 클릭화학반응을 통해 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자 및 올레핀계 탄화수소 고분자 사이에 가교 형성된 공중합체를 제조하여 이산화탄소를 원료로 합성된 고분자의 인장강도, 신장률, 반발탄성등을 증대시킨다.

[0045] 본 발명의 가교 결합된 공중합체의 합성은 삼원 중합체에 올레핀계 탄화수소 고분자를 혼합한 반응 혼합물에 가교 역할의 싸이올 화합물을 첨가하고 개시제를 첨가하여 클릭화학반응 특히 싸이올-엔(thiol-ene) 반응이 시작되고, -20℃ 내지 100℃ 온도에서 10분 내지 48시간 동안 반응이 수행된다. 상기 개시제는 공지된 라디칼 개시제이면 어느 것으로 제한하지 않으며, 한 구현예에서 광개시제, 열 활성화 개시제, 레독스(redox) 개시제, 이온성 개시제 및 자유라디칼 개시제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.

[0046] 상기 싸이올-엔(thiol-ene) 반응은 이중결합을 포함하는 삼원 중합체 및 탄화수소 고분자 사이에서 상기 각 고분자에 포함된 이중결합의 위치에서 싸이올이 반응하여 가교를 형성한다. 따라서 상기 싸이올 화합물은 싸이올 그룹을 두 개 이상 포함하는 폴리 싸이올 화합물로 한 구현예에서 메탄다이싸이올(methanedithiol), 에탄-1,2-다이싸이올(ethane-1,2-dithiol), 프로판-1,3-다이싸이올(propane-1,3-dithiol), 부탄-1,4-다이싸이올(propane-1,4-dithiol), 펜탄-1,5-다이싸이올(pentane-1,5-dithiol), 헥산-1,6-다이싸이올(hexane-1,6-dithiol), 옥탄-1,8-다이싸이올(octane-1,8-dithiol), 에탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 프로판-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 부탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 펜탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 헥산-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 옥탄-1,1-다이싸이올(ethane-1,1-dithiol), 프로판-1,2-다이싸이올(propane-1,2-dithiol), 에탄-1,1,2-트리싸이올(ethane-1,1,2-trithiol), 프로판-1,1,3-트리싸이올(propane-1,1,3-trithiol), 프로판-1,2,3-트리싸이올(propane-1,2,3-trithiol), 2,3-다이머캡토-1-프로판올(2,3-dimercapto-1-propanol), 다이싸이오에리트리트올(dithioerythritol), 3,6-다이옥사-1,8-옥탄다이싸이올(3,6-dioxa-1,8-octandithiol), 다이싸이오다이글라이콜(dithioldiglycol), 2-메틸-1,4-부탄다이싸이올(2-methyl-1,4-butandithiol), 1-페닐프로판-1,1-다이싸이올(1-phenylpropane-1,1-dithiol), 글라이콜다이머캡토아세테이트(glycoldimercaptoacetate), 2-(1,2-다이메틸사이클로헥실)에탄-1,1-다이싸이올(2-(1,2-dimethylcyclohexyl)ethane-1,1-dithiol) 및 사이클로헥산-1,1-다이일다이메탄다이싸이올(cyclohexane-1,1-diyl dimethanedithiol)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.

[0047] 하기 화학식 3은 이산화탄소를 이용하여 합성한 삼원 중합체에 올레핀계 탄화수소 고분자를 공중합하고 여기에 폴리싸이올을 이용한 싸이올엔 반응과정을 나타내는 것으로, (여기서 물결 표시는 본 발명의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 이용하여 합성한 삼원 중합체, 실선은 올레핀계 탄화수소 고분자를 의미한다) 세가지 화합물을 혼합하고 여기에 라디칼 개시제를 첨가하면 폴리싸이올 화합물로 가교 형성된 공중합체가 제조된다. 한 구현예에서 삼원 중합체의 이중결합 당량에 대해 0.0001 내지 5 당량의 폴리싸이올 화합물이 첨가되어 반응이 진행되고, 상기 합성된 공중합체는 회수되어 정제된다.

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0051] **실시예 1 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소의 삼원 중합체 합성**

[0052] 100 mL 용량의 오토클레이브(autoclave) 반응기를 100℃로 12시간동안 건조한 후 6 내지 12시간 동안 진공조건으로 완전히 수분을 제거하였다. 건조된 오토클레이브를 글러브박스에 옮긴 후 글러브박스 내에서 아연 글루타레이트(zinc glutarate) 205 mg, 알릴글라이시딜 에테르(제1 단량체, Allylglycidyl ether) 4.50 mL(55.3 mmol), 프로필렌옥사이드(제2 단량체, propylene oxide) 1.2 mL (75.1 mmol, 250 equiv) 및 교반자를 오토클레이브에 넣은 후 밀봉하였다. 밀봉된 오토클레이브를 꺼내어 20℃를 유지하면서 20기압으로 이산화탄소(제3 단량체)를 주입하였다. 이산화탄소의 압력을 유지하면서 40시간동안 상기 화학식 1과 같은 반응을 수행하여 삼원 중합체를 합성하였다. 글러브박스 내에서 생성물 중 반응에 참여하지 않은 잔류된 에폭사이드를 진공하에서 제거하였다. 에폭사이드가 제거된 생성물은 촉매를 제거하기 위해 메탄올 및 메틸렌클로라이드를 5:1의 부피비로 혼합한 용매에 녹인 후 0.5% 염산을 첨가하여 침전을 만들고 용액을 제거하여 용액속의 촉매를 분리 시켰다. 상기 촉매 제거 과정을 5번 이상 반복하여 흰색 고체의 삼원 중합체를 수득하였다 (1H NMR (500 MHz, CDCl₃) 5.87 (ddd, J = 21.9, 10.5, 5.4 Hz, 1H), 5.23 (dd, J = 36.8, 13.8 Hz, 2H), 5.00 (d, J = 5.8 Hz, 6H), 4.50 3.94 (m, 15H), 3.82 3.45 (m, 3H), 1.33 (d, J = 6.3 Hz, 16H) (도 1).

[0053] **실시예 2 가황반응을 이용한 삼원 중합체와 올레핀계 탄화수소 고분자의 공중합체 합성**

[0054] 상기 실시예 1에 따라 합성한 삼원 중합체 0.42 g, (0.91 mmol, 이중결합 기준), 폴리 부타다이엔 (polybutadiene) 0.048 mg (0.91 mmol, 이중결합 기준), 황 분말(elemental sulfur) 29 mg (0.91 mmol, 1.0 equiv), ZnO 7.0 mg (0.091 mmol, 0.10 equiv.), 스테아르산 13 mg (0.045 mmol, 0.050 equiv.), 테트라메틸티우람 디설파이드 (Tetramethylthiuram disulfide) 22 mg (0.091 mmol, 0.1 equiv.)를 막자사발에서 그라인딩하여 혼합분말을 준비하였다. 상기 혼합분말을 100 mL 둥근바닥 플라스크에 투입하고 170℃로 12시간동안 가열하였다. 생성된 검은 고체는 용매 디에틸에테르, 메틸렌클로라이드, 아세토나이트라일 및 메탄올을 순차적으로 사용하여 세척하여 가교 형성된 공중합체를 수득하였다.

[0055] 실시예 3 클릭화학반응을 이용한 삼원 중합체와 올레핀계 탄화수소 고분자의 공중합체 합성

[0056] 50 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 상기 실시예 1에 따라 합성한 삼원 중합체 0.42 g, (0.91 mmol, 이중결합 기준), 폴리부타다이엔 (polybutadiene) 0.023 g, (0.43 mmol, 이중결합 기준), 1,4-부탄다이싸이올 (1,4-butanedithiol) 0.026 g, (0.22 mmol), AIBN (Azobisisobutyronitrile) 0.012 g (0.144 mmol)을 투입하고 30 분간 질소 가스를 주입하였다. 상기 반응용기에 20 mL의 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 무수물을 주사기를 이용하여 주입하고 70°C 에서 질소 환경 하에 12시간 교반하면서 공중합체 합성 반응을 수행하였다. 반응이 끝난 후, 흰색 고체의 생성물을 감압 여과하여 모든 용매를 제거하고 디에틸에테르, 메틸렌클로라이드, 아세트오 나이트라일 및 메탄올을 순차적으로 사용하여 세척하여 가교 형성된 공중합체를 수득하였다.

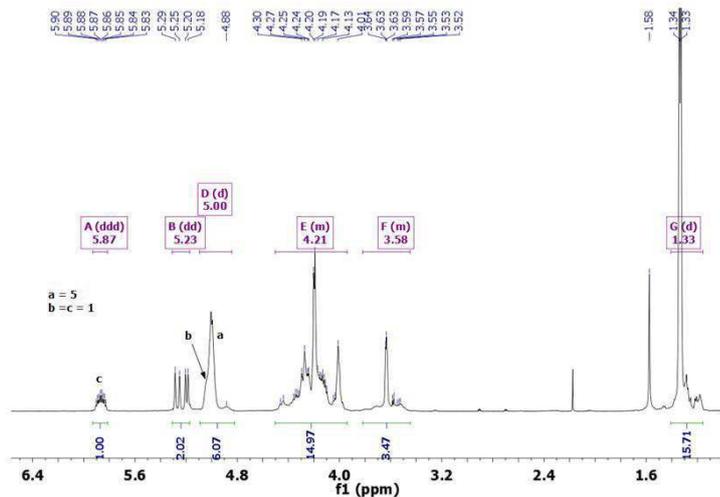
[0057] 합성된 공중합체의 화학적 특성분석을 위해 적외선분광법(FT-IR)으로 삼원 중합체와 가교 형성된 공중합체를 비교 분석하였다. 그 결과 도 2를 참조하면 삼원 중합체의 스펙트럼(검정색)에서 공중합 반응 후 가교 형성된 공중합체(파랑색)의 C-S-C 진동에 해당하는 피크가 검출되었으며, 싸이올기(SH)에 해당하는 피크가 발견되지 않은 것으로 보아 사용한 폴리 싸이올이 삼원 중합체와 가교중합된 것으로 판단된다. 또한 합성된 공중합체의 유리전이 온도(Glass transition temperature, Tg)를 측정하기위해 시차주사열량(DSC) 분석을 하였다. 그 결과 도 3(a)을 참조하면 삼원 중합체의 유리전이 온도는 17.07°C로 측정되었으나, 도 3(b)의 가교 형성된 공중합체의 유리전이 온도는 18.57°C 로 증가하였다.

[0058] 이상에서 본원의 예시적인 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본원의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본원의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본원의 권리범위에 속하는 것이다.

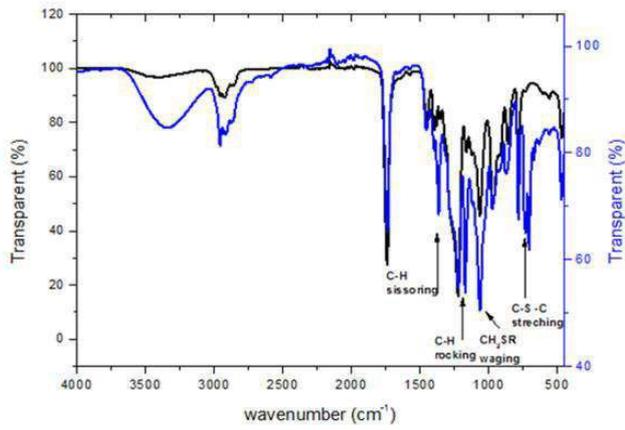
[0059] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미로 사용된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.

도면

도면1



도면2



도면3

