



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월08일
(11) 등록번호 10-1822792
(24) 등록일자 2018년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/80 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/3203 (2013.01)
C08G 18/80 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0064343
(22) 출원일자 2017년05월24일
심사청구일자 2017년05월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160097442 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이은열
서울특별시 강남구 광평로34길 55 수서동 강남테시앙포레아파트 104동 802호
이예린
대전광역시 유성구 상대남로 26 트리폴시티 911동 2301호
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정태광

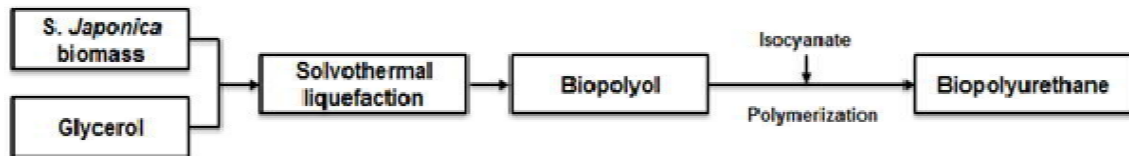
(54) 발명의 명칭 용매열 액화 반응을 통한 거대조류 사카리나 자포니카 유래 바이오폴리올 제조 및 바이오폴리우레탄의 합성

(57) 요약

본 발명은 산 촉매 조건에서 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오매스와 글리세롤을 용매열 액화 반응시켜 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올을 합성하는 제1단계; 및 상기 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올과 디이소시아네이트를 중합 반응시켜 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



폴리우레탄을 합성하는 제2단계를 포함하는 바이오폴리우레탄의 제조방법 및 이에 따라 제조한 바이오폴리우레탄에 관한 것이다. 본 발명은 이산화탄소 흡수력이 뛰어나고 플라스틱 제조에 지금까지 이용된 적 없는 3세대의 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스를 바이오폴리올과 바이오폴리우레탄의 생산에 활용함으로써 환경 보호에 기여하며 바이오매스를 이용한 바이오플라스틱 제조 산업에 기여할 수 있으며, 본 발명에 따라 제조한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄은 강성이 증가하고, 우수한 저장 탄성율을 나타낼 수 있으며, 열적 안정성이 우수하다.

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020160116175 A
 JP4651786 B2
 CN101245130 A
 CN102786657 A

명세서

청구범위

청구항 1

산 촉매 조건에서 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오매스와 글리세롤을 용매열 액화 반응시켜 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올을 합성하는 제1단계; 및

상기 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올과 디이소시아네이트를 중합 반응시켜 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리우레탄을 합성하는 제2단계를 포함하는 바이오폴리우레탄의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 글리세롤은 바이오디젤 공정의 부산물인 것인 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1단계에서 바이오매스의 사용량은 글리세롤의 총 중량에 대비하여 5 내지 15 중량%인 것인 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 산 촉매의 사용량은 글리세롤의 총 중량에 대비하여 1 내지 5 중량%인 것인 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1단계의 액화 반응은 130 내지 210 °C에서 수행되는 것인 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1단계의 액화 반응은 5 내지 10 분 동안 진행되는 것인 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 디이소시아네이트는 폴리(프로필렌 글리콜) 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트 터미네이티드 (Poly(propylene glycol) tolylene 2,4-diisocyanate terminated, p-TDI)인 것인 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올과 디이소시아네이트는 1 : 1 ~ 1.5의 당량 비로 반응하는 것인 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 중합반응은, 50 ~ 300°C에서 진행시키는 것인 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용매열 액화 반응을 통한 거대조류 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올 제조 및 바이오폴리우레탄의 합성에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 석유자원은 각종 연료 및 화학 물질의 원료로 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 하지만 석유계 제품의 사용으로부터 배출되는 이산화탄소가 환경오염에 큰 영향을 미치기 때문에 바이오매스로부터 화학 소재 원료를 생산하는 연구에 대한 관심이 증가하고 있다.

- [0003] 폴리우레탄은 플라스틱 산업에서 가장 많이 사용되는 우레탄 결합의 폴리머이다. 탄성, 내마모성, 가공성이 우수하여 산업 및 소비재, 부품 등에 다양하게 사용되지만 석유 유래의 폴리올과 디이소시아네이트 화합물의 중합 반응에 의해 합성되기 때문에 환경오염을 일으키는 단점이 있다.
- [0004] 최근 용매열 액화 반응을 통해 바이오매스를 액상의 바이오폴리올로 전환하는 연구가 활발히 진행 되고 있으며, 생산된 바이오폴리올은 폴리우레탄 등의 플라스틱 생산을 위한 고부가가치 화학 소재 원료로 이용될 수 있다. 상기 제시된 액화 방법은 용매로써 에틸렌 글리콜(ethylene glycol : EG), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol : PEG), 그리고 글리콜(glycol)을 주로 사용하며, 산이나 염기 촉매를 이용하여 100-250 °C의 반응 온도와 대기압과 같은 온화한 반응 조건에서 이루어질 수 있다.
- [0005] 지금까지 주로 콘 스토버(corn stover), 콘 브란(corn bran), 윗츠 스트로우(wheat straw) 그리고 크라프트 리그닌(kraft lignin)과 같은 2세대 바이오매스인 리그노셀룰로직 바이오매스(lignocellulosic biomass)가 상기 제시된 액화 방법을 거쳐 바이오폴리올로 전환되었다. 그러나 2세대 바이오매스는 리그닌을 포함하기 때문에 리그닌 제거공정이 필요한 단점이 있다.
- [0006] 한편, 3세대 바이오매스인 거대조류(macroalgal biomass)는 높은 단백질과 탄수화물 함량 때문에 대부분 바이오에탄올, 바이오디젤 그리고 바이오오일을 생산하는 연구에 이용되었다. 3세대 바이오매스는 해조류의 바이오매스로서 1세대 바이오매스와 달리 식량을 에너지화하지 않아 윤리적인 문제가 없으며 2세대 바이오매스에 존재하는 리그닌을 포함하고 있지 않기 때문에 리그닌 제거공정이 필요하지 않아 활용공정이 간단하다. 무엇보다 이산화탄소의 고정화 능력이 뛰어나다는 장점이 있다. 따라서 3세대 바이오매스는 석유자원 유래 물질을 대체하고 플라스틱 단량체로 활용되기에 적합하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) KR 2016-0116175 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 3세대 바이오매스를 시작물질로 하여 바이오폴리올 및 바이오폴리우레탄의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 본 발명은 바이오 물질이 차지하는 비율이 높은 바이오폴리우레탄의 제조방법, 보다 상세하게는, 바이오 플라스틱 규격기준에 부합하는 바이오폴리우레탄의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 제1양태는 산 촉매 조건에서 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오매스와 글리세롤을 용매열 액화 반응시켜 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올을 합성하는 제1단계; 및
- [0011] 상기 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올과 디이소시아네이트를 중합 반응시켜 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리우레탄을 합성하는 제2단계를 포함하는 바이오폴리우레탄의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0013] 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*, 참다시마)는 갈조식물 다시마과의 한 속이며 대형 바닷말로, 해대 또는 해곤포라고도 불린다. 외관상 엽상부, 줄기, 뿌리로 구분되며, 엽상부는 띠 모양으로 길고, 엽상부의 중앙부분은 두터운 중 대부를 이루며, 중대부의 양 가는 세로로 홈이 있다. 줄기는 보통 원주상이며 직립하며, 뿌리는 줄기의 하부에서 차상으로 분지하는 수지상의 형태를 나타낸다. 한대, 아한대의 연안에 분포하는 한해성 해조류로서, 대한민국에서는 동해안 북부, 원산 이북의 함경북도에서 자생하며, 동해안 남부와 남해안의 완도 등지에서 양식을 한다. 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)는 수분 함량이 9.7%, 회분 함량이 17.6%, 조단백질 함량이 10.2%, 조 지방 함량이 0.8% 탄수화물 함량이 61.7%이므로, 본 발명에서 제공하는 바이오폴리올의 원료

로서 사용될 수 있다.

- [0014] 본 발명의 용어 "바이오매스"란, 광의적인 의미와 협의적인 의미로 사용되고 있다. 먼저, 광의적으로는 어느 시점에 임의의 공간 내에 존재하는 특정 생물체의 양을 중량 또는 에너지량을 의미하는데, 생물량 또는 생물체량이라고도 한다. 다음으로, 협의적으로는 에너지원으로 이용되는 식물, 미생물 등의 생물체를 의미한다. 상기 바이오매스는 사전적으로는 상기 광의적인 의미로 정의될 수 있으나, 최근들어, 주로 미생물을 산업적인 원료로 사용하는 기술이 개발됨에 따라, 오히려 협의적인 의미로 더욱 빈번하게 사용되고 있다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 바이오매스는 상기 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)를 가공하여 수득한 가공물로서 해석될 수 있는데, 상기 가공물은 본 발명의 바이오폴리올의 생산에 사용될 수 있는 한, 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)의 건조분말이 될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 용어 "바이오폴리올"이란, 순수 화학합성이 아닌 생물학적 원료를 이용하여 제조된 폴리올을 의미한다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 바이오폴리올은 상기 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래의 바이오매스를 사용하여 제조된 폴리올인 것으로 해석될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 용어 "폴리올(polyol)"이란, 수산기를 갖는 고분자 화합물의 총칭으로서, 대체로 분자 중에 수산기 혹은 아민기를 2개이상 갖는 다관능 알콜 또는 방향족 아민등의 개시제와 산화프로필렌 또는 산화에틸렌을 적정 조건하에서 반응시켜 얻어지는 화합물을 의미한다. 상기 폴리올은 폴리우레탄의 합성원료로서 알려져 있는데, 그의 화학적 특성에 따라, 폴리에테르 폴리올(Polyether Polyol)과 폴리에스테르 폴리올(Polyester Polyol)로 구분된다.
- [0019] 폴리우레탄은 탄성, 내마모성, 가공성이 우수하여 산업 및 소비재, 부품 등에 다양하게 사용되지만 석유 유래의 폴리올과 다이이소시아네이트 화합물의 중합 반응에 의해 합성되기 때문에 환경오염을 일으키는 단점이 있었다. 이에 본 발명자들은 상기 제시된 문제점을 해결하고자 환경 친화적인 바이오 폴리우레탄을 제조하기 위해 지금까지 사용된 적 없는 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스를 시작 물질로 하여 바이오폴리우레탄을 합성하기 위해 예의 노력한 바, 용매열 액화반응의 공정 변수를 최적화하고, 바이오폴리우레탄 중합 반응에 사용되는 디이소시아네이트로 폴리(프로필렌 글리콜) 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트 터미네이티드(Poly(propylene glycol) tolylene 2,4-diisocyanate terminated, p-TDI)를 사용하여 열적 안정성 및 기계적 특성이 우수한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄을 합성하게 되었다. 본 발명은 이에 기초한 것이다.
- [0020] 본 발명에서, 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스는 높은 액화 수율을 얻기 위해 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스 전환율을 저해하는 당(sugar), 재(ash) 그리고 염(salt)을 에탄올을 사용하여 부분적으로 제거한 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명은 액화 용매로서 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스의 용해반응을 가속화하고 재축합 반응을 억제하여 높은 액화 수율을 제공하기 위해 글리세롤(glycerol)을 사용한다.
- [0022] 바람직하게는, 조(crude) 글리세롤을 사용할 수 있다.
- [0023] 글리세롤은 바이오디젤 공정의 부산물일 수 있다. 바이오 유래의 글리세롤을 사용할 경우 100% 바이오 산물에서 유래된 바이오폴리올을 합성할 수 있고, 이를 이용하여 바이오 규격에 부합하는 바이오플라스틱을 생산할 수 있다. 예를 들어, 바이오매스의 함량이 25% 이상으로 ASTM D6366규격기준을 만족하는 바이오폴리우레탄을 제조할 수 있다.
- [0024] 본 발명자들은 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스의 용매 열 액화 반응의 바이오매스 함량, 산 촉매 첨가량, 반응 온도, 반응 시간, 바이오매스 함량, 산 촉매 첨가량에 따른 영향을 분석하여 반응 조건을 최적화하였다.
- [0025] 상기 제1단계에서 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스의 사용량은 글리세롤의 총 중량에 대비하여 5 내지 15 중량%일 수 있다. 5 중량% 미만이면 폴리올 내 바이오매스가 차지하는 비율이 낮으며, 15 중량% 초과이면 활성용매의 부족으로 바이오매스 전환율이 급격히 감소할 수 있다.
- [0026] 상기 산 촉매는 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)를 분해시켜 액화 반응을 가속화하기 위해 사용된다. 산 촉매는 황산, 질산 등일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

- [0027] 산 촉매의 사용량은 글리세롤의 총 중량에 대비하여 1 내지 5 중량%인 것이 바람직하다. 산 촉매의 사용량이 5 중량%를 초과하는 경우 수산가가 급격히 감소하며 바이오매스 전환율이 감소할 수 있다.
- [0028] 상기 제1단계는 130 내지 210 ℃, 보다 바람직하게는 130 내지 190 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 130 ℃ 미만에서는 액화가 가속되지 않으며, 190 ℃를 초과하는 경우 바이오매스 전환율이 더 이상 증가하지 않았으며 210 ℃를 초과하는 경우에는 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)의 급격한 열분해가 일어날 수 있다.
- [0029] 상기 제1단계의 액화 반응은 5 내지 10분 동안 진행되는 것이 바람직하다. 반응시간이 5분 미만인 경우 바이오매스 전환율이 낮으며, 10분을 초과하는 경우 바이오매스 전환율이 더 이상 증가하지 않고 공정비용만 증가할 수 있다.
- [0030] 상기 제1단계에서는 액화 효율을 증가시키기 위해 조용매를 글리세롤의 총 중량에 대비하여 10 내지 50 중량%로 포함할 수도 있다. 상기 조용매로는 PEG 200(poly ethylene glycol 200, MW: 190~210g/mol), PEG 300(poly ethylene glycol 300, MW: 285~315g/mol), PEG 400(poly ethylene glycol 400, MW: 380~420g/mol) 등을 사용할 수 있다.
- [0031] 상기 폴리올은 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스와 바이오 유래의 용매인 글리세롤의 액화 반응으로부터 합성되어 바이오폴리올일 수 있다.
- [0032] 본 발명은 상기 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올과 디이소시아네이트와의 중합 반응을 통해 바이오폴리우레탄을 합성하는 제2단계를 포함한다.
- [0033] 상기 제2단계의 중합반응은 디이소시아네이트에 존재하는 NCO기와 제1단계의 액화 공정으로부터 얻어진 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올에 포함된 수산기 간에 가교 반응이 진행되는 단계이다.
- [0034] 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시켜서 폴리우레탄을 제조하는 방법은 이미 공지되어 있으므로, 본 발명에서 제공하는 방법에 의하여 제조된 바이오폴리올 역시 폴리우레탄의 제조에 사용될 수 있다. 이때, 바이오폴리올과 TDI를 반응시키는 조건은 공지된 폴리우레탄 제조공정의 것을 그대로 사용하거나 또는 일부 변형시켜서 사용될 수 있다.
- [0035] 상기 디이소시아네이트는 톨루엔 디이소시아네이트(Toluene diisocyanate:TDI), 메틸렌 다이페닐 디이소시아네이트(Methylene diphenyl diisocyanate), 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (Hexamethylene diisocyanate), 페닐렌 디이소시아네이트(Phenylene diisocyanate), 크실릴렌 디이소시아네이트(Xylylene diisocyanate), 테트라메틸렌 디이소시아네이트(Tetramethylene diisocyanate), 사이클로헥실렌 디이소시아네이트(Cyclohexylene diisocyanate), 다이사이클로헥실메탄 4,4 '-다이소시아네이트(Dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate), 폴리(헥사메틸렌 디이소시아네이트)(Poly(hexamethylene diisocyanate), 폴리(프로필렌 글리콜) 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트 터미네이티드(Poly(propylene glycol) tolylene 2,4-diisocyanate terminated: p-TDI), 테레첼릭 이소시아네이트-터미네이티드 폴리부타디엔(telechelic isocyanate-terminated polybutadiene)등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0036] 상기 디이소시아네이트는 폴리(프로필렌 글리콜) 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트 터미네이티드(Poly(propylene glycol) tolylene 2,4-diisocyanate terminated: p-TDI)인 것이 바람직하다. p-TDI는 비교적 긴 사슬의 지방족 구조이므로, 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올의 수산기와 더 조밀한 매트릭스 구조를 형성할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 실시예에서, p-TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄은 단일의 열분해 곡선을 보였고 TDI를 사용한 바이오폴리우레탄보다 높은 온도에서 열적으로 분해되어, p-TDI를 사용한 바이오폴리우레탄의 열적 안정성이 우수함을 확인하였다. 또한, 온도에 의한 무게감소 영향을 초기 무게 대비 5% 무게감소 온도(T_{d5})를 기준으로 하여 평가하였을 경우 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스의 T_{d5} 값은 64 ℃ 인 반면, TDI를 사용한 바이오폴리우레탄의 T_{d5} 값은 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스의 T_{d5} 값인 64 ℃ 대비 3.4배 증가하였고, 특히, p-TDI를 사용한 바이오폴리우레탄의 T_{d5} 값은 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스의 T_{d5} 값인 64 ℃ 대비 4.3배 증가하였다. 이러한 결과는 p-TDI가 TDI보다도 더 우수한 열적 안정성을 가짐을 알 수 있을 것이다, 따라서, 바이오폴리우레탄의 열적 안정성 향상을 위해선 디이소시아네이트로 p-TDI를 사용하는 것이 유리함을 확인하였다.
- [0038] 상기 제2단계에서 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 폴리올과 디이소시아네이트는 1 : 1 ~ 1.5의

당량비로 반응시키는 것이 바람직하다. 1 미만 인 경우 반응하지 않은 OH기로 인해 폴리우레탄인 합성되었을 때 표면이 끈적할 수 있으며, 1.5를 초과하는 경우 반응하지 않은 다량의 NCO기로 인해 분자량이 급격히 증가하여 폴리우레탄의 물성을 저하시킬 수 있다.

[0039] 상기 중합반응은, 50 ~ 300 °C에서 진행시키는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0040] 본 발명은 이산화탄소 흡수력이 뛰어나고 플라스틱 제조에 지금까지 이용된 적 없는 3세대의 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스를 바이오폴리올과 바이오폴리우레탄의 생산에 활용함으로써 환경 보호에 기여하며 바이오매스를 이용한 바이오플라스틱 제조 산업에 기여할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따라 제조한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄은 강성이 증가하고, 우수한 저장 탄성율을 나타낼 수 있으며, 열적 안정성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명에 따라 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스를 이용하여 바이오폴리우레탄을 제조하는 과정을 모식적으로 나타낸 것이다.

도 2는 반응온도에 따른 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스 전환율, 및 수산가 및 산가 변화를 나타낸 것이다. (바이오매스 전환율(a), 수산가 및 산가(b))

도 3은 촉매량에 따른 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스 전환율, 및 수산가 및 산가 변화를 나타낸 것이다. (바이오매스 전환율(a), 수산가 및 산가(b))

도 4는 반응시간에 따른 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스 전환율, 및 수산가 및 산가 변화를 나타낸 것이다. (바이오매스 전환율(a), 수산가 및 산가(b))

도 5는 바이오매스 함량에 따른 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스 전환율, 및 수산가 및 산가 변화를 나타낸 것이다. (바이오매스 전환율(a), 수산가 및 산가(b))

도 6은 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스, p-TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄, 및 TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄의 열중량 분석(TGA) 곡선을 나타낸 것이다. (사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스(a), TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄(b), p-TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄(c))

도 7은 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스와 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. (사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오매스(a), 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올(b))

도 8은 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올, p-TDI, 및 TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. (사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올(a), p-TDI(b), TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄(c))

도 9는 본 발명에 따라 제조한 바이오폴리우레탄의 동적기계분석(DMA) 결과를 나타낸 것이다. (저장탄성율(a), 손실탄성율(b), 탄젠트 델타(c))

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0044] **제조예 1: 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올의 제조**

[0045] 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스를 100 mL의 3구 반응기와 온도 조절이 가능한 가열용 맨틀을 이용하여 온화한 온도 (130~210 °C)와 대기압 조건에서 200 RPM의 교반을 통해 액화시켰다. 반응 용매 30 g을 다른 반응기에 넣은 후, 용매 중량 대비 5 ~ 20 중량%의 바이오매스 첨가 조건으로 액화시킨 사카리나 자포

니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스를 첨가하여 반응 용액을 제조하였다. 반응 용매로는 글리세롤을 사용하였다. 반응기 내의 반응 용액을 1 시간 동안 예비가열시킨 후, 98% 황산 촉매를 글리세롤 중량 대비 1 ~ 6 중량%의 산 촉매 첨가 조건으로 천천히 넣어줬다. 그 후 5 ~ 120 분의 반응 시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응이 종결된 반응 용액은 잔물을 이용하여 상온으로 온도를 낮춰 반응을 종결시켜 3세대 바이오매스인 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올을 얻었다.

[0046] **제조예 2: 바이오폴리우레탄 합성**

[0047] 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오폴리올 유래의 바이오폴리우레탄을 50 mL 비커에서 합성하였다. 먼저, 50 mL 비커에 2 g의 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올을 넣고 100 °C의 오일 욕조(oil bath)에서 예비가열시켰다. 예비가열 후, 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올의 하이드록실기 대비 1:1 당량 비로 단일의 폴리프로필렌글리콜, 톨루엔디이소시아네이트(p-TDI)와 톨루엔디이소시아네이트(TDI)를 교반해주며 천천히 첨가하였다. 자기 교반기가 더 이상 움직이지 못할 때까지 반응시킨 후, 105 °C 오븐에서 48 시간 동안 경화를 통해 가교시켰다.

[0048] 본 발명에서 바이오폴리우레탄의 전구체로서 사용되는 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올 합성을 위한 공정 변수를 최적화하기 위해 공정 변수인 반응 온도, 산 촉매량, 반응 시간, 바이오매스 함량의 바이오폴리올에 대한 영향을 바이오매스 전환율, 수산가 및 산가로 분석하였다. 바이오매스 전환율, 수산가 및 산가 분석은 하기와 같이 진행할 수 있다.

[0049] **사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올의 바이오매스 전환율 분석**

[0050] 용매열 액화 반응이 종결된 반응 용액에서 글리세롤 중량 대비 약 10 중량%의 중량으로 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올 시료를 칭량하였다. 칭량된 시료를 50 mL의 95 % 에탄올로 세척한 후, 10,000 RPM으로 15분 동안 원심분리하여 고체 층을 분리시켰다. 분리된 고체 층을 동일한 방법으로 에탄올로 한 번 더 세척한 후 탈이온수로 추가 세척하였다. 105 °C 건조 오븐에서 미리 건조된 후, 무게가 측정된 여과지를 사용하여 세척된 시료를 여과시키고 고형의 잔류물이 남아있는 여과지를 105 °C 건조 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 여과지의 무게를 측정하여 하기 식 1을 이용하여 바이오매스 전환율을 계산한다. 정확한 전환율 분석을 위해 동일한 방법으로 두 번 실험을 진행한 후, 그 평균을 바이오매스 전환율로 산정하였다.

[0051]
$$\text{Biomass conversion (\%)} = (1 - (W_1/W_2)) \times 100$$

[0052] W_1 : 사카리나 자포니카 바이오매스 잔여물의 전체 무게

[0053] W_2 : 액화 반응에 사용된 사카리나 자포니카 바이오매스의 초기 무게

[0054] **수산가 및 산가 측정**

[0055] ASTM D4274-05D 규격에 따라 유래 바이오폴리올의 수산가를 분석하였다. 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올 시료 2 g에 에스테르화제 25 mL을 넣고 100 °C에서 15분 동안 교반하여 에스테르화 반응을 진행시켰다. 상온으로 식힌 후, 0.5 N 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH 8.0까지 적정하였다. 또한, ASTM D4662-08 규격에 따라 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올 시료 1 g에 대해 산가를 분석하였다. 각 시료를 50 mL 에탄올에 녹인 후 0.1 N 수산화나트륨 수용액으로 pH 8.0까지 적정하였다. 정확한 측정을 위해 모든 시료에 대해 두 번씩 측정한 후 그 평균을 수산가와 산가로 산정하였다.

[0056] **실험예 1: 반응온도의 변화에 따른 영향**

[0057] 일반적으로 높은 온도는 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)의 액화를 가속시키지만 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)는 220 °C 이상에서 급격한 열분해가 일어난다. 반응온도의 변화에 따른 영향성 평가를 위해, 바이오매스 함량을 용매 중량 대비 10 wt%, 촉매량을 2 wt%로 고정하고, 반응 시간을 60분으로 고정한 후, 반응 온도를 130 내지 210 °C의 온도 범위에서 달리하여 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스 유래의 바이오폴리올 합성반응을 진행한 후, 바이오매스 전환율, 수산가 및 산가 분석을 진행하여 그 결과를 도 2에 나타냈다.

[0058] 도 2(a)에서 보는 바와 같이, 반응온도가 130 내지 190 °C까지 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 55 내지 80.23 %까지 증가하였고 그 이후의 온도에서는 비슷한 값을 유지하였다. 이는 액화 반응의 온도가 증가하면서 바이오매스의 분해 반응이 우세하게 일어났기 때문인 것으로 사료된다.

- [0059] 또한, 도 2(b)에서 보는 바와 같이, 반응온도가 130 내지 190 °C까지 증가함에 따라 수산기가 감소하는 경향을 보였다. 이는 바이오매스와 용매 간의 탈수 및 에스테르화 반응이 발생했기 때문인 것으로 사료된다. 산가는 반응온도가 130 내지 190 °C까지 증가함에 따라 2.9 내지 0.23 mg KOH/g 까지 감소하였다. 이는 바이오매스가 촉매와 반응하면서 바이오매스의 구성성분 중 하나인 단백질로부터 염기성 아미노산이 분해 및 생성되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 반응온도를 190 °C로 설정하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.
- [0060] **실험예 2: 산 촉매량의 변화에 따른 영향**
- [0061] 산 촉매는 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)를 분해시켜 액화 반응을 가속화한다. 하지만 고농도의 산 촉매 사용은 바이오폴리올의 산가를 증가시켜 향후 생산된 바이오플라스틱의 물성에 악영향을 끼치며, 분해된 저분자 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)의 재중합 반응을 촉진하여 바이오매스 전환율을 감소시킬 수 있다.
- [0062] 산 촉매량의 변화에 따른 영향을 분석하기 위하여, 바이오매스 함량을 10 중량%로 고정하고, 반응 온도와 시간을 각각 190 °C와 60분으로 고정한 후, 산 촉매량을 반응 용매 무게 대비 1 중량%에서 6 중량%로 달리하여 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스 유래의 바이오폴리올의 합성반응을 진행한 후, 바이오매스 전환율, 수산가 및 산가 분석을 진행하여 그 결과를 도 3에 나타냈다.
- [0063] 도 3(a)에서 보는 바와 같이, 산 촉매량이 용매 중량 대비 1 내지 5 중량%로 증가할수록 바이오매스 전환율이 79.86 내지 88.03%까지 증가하였고 그 이후의 촉매량에서는 비슷한 값을 유지하였다. 바이오매스 전환율의 증가는, 바이오매스가 촉매와 반응하면서 바이오매스의 단백질에서 염기성 아미노산이 더 활발히 분해되기 때문인 것으로 사료된다.
- [0064] 도 3(b)에서 보는 바와 같이, 산 촉매량이 용매 중량 대비 1 내지 5 중량%로 증가할수록 수산가는 1351 내지 1184 mg KOH/g 까지 감소하였다. 산가는 산 촉매량의 변화에 영향을 받아 촉매량이 증가할수록 함께 증가하는 것을 확인하였다. 따라서, 가장 높은 바이오매스 전환율에 근거하여 산 촉매량을 용매 중량 대비 5중량%로 설정하는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0065] **실험예 3: 반응시간의 변화에 따른 영향**
- [0066] 반응시간의 변화에 따른 영향을 분석하기 위하여, 바이오매스 함량을 10 중량%, 촉매량을 5 중량%로 고정하고, 반응 온도를 190 °C로 고정한 후, 반응시간을 1분에서 120분까지 달리하여 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스 유래의 바이오폴리올의 합성반응을 진행한 후, 바이오매스 전환율, 수산가 및 산가 분석을 진행하여 그 결과를 도 4에 나타냈다.
- [0067] 도 4(a)에서 보는 바와 같이, 반응시간이 5분일 때, 바이오매스 전환율이 82.5 %까지 급격히 증가하였다. 이는 액화 수율을 저해하는 리그닌이 3세대의 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스에 존재하지 않기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 10분의 반응시간에서 바이오매스 전환율은 87.25%까지 증가하였고 그 이후의 반응시간에서는 약 88 내지 89%의 비슷한 값을 유지하였다.
- [0068] 도 4(b)에서 보는 바와 같이, 수산가는 반응 시간이 5 내지 60분까지 증가함에 따라 1174 내지 1184 mg KOH/g의 범위에서 나타났고 60분 이후의 반응시간에서 1109 mg KOH/g로 감소하였다. 이는 바이오매스 내에 존재하는 탄수화물과 액화 용매 간에 발생하는 탈수반응 때문인 것으로 사료된다.
- [0069] 산가는 설정된 반응시간의 범위 내에서 16.7 내지 19.9 mg KOH/g 값을 보였고 특히 30분 내지 60분까지의 반응 시간에서는 단백질 분해로부터 생성된 염기성 아미노산이 황산 촉매와 화학적으로 중화반응을 일으키기 때문에 조금 감소하였다. 바이오폴리올의 합성을 위한 생산 공정 측면에서, 반응 시간이 적을수록 공정비용이 감소하기 때문에 경제성이 확보된다. 따라서, 반응시간을 10분으로 설정하는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0070] **실험예 4: 바이오매스 함량의 변화에 따른 영향**
- [0071] 바이오매스 함량은 액화 수율과 폴리올 및 폴리우레탄의 물성에 큰 영향을 끼치기 때문에 액화 공정에서 중요한 요소로 여겨진다. 촉매량을 5 중량%로 고정하고, 반응 온도를 190 °C, 반응 시간을 60분으로 고정한 후, 바이오매스 함량 5 중량%에서 20 중량%까지 달리하여 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스 유래의 바이오폴리올을 합성하기 위한 반응을 진행한 후, 바이오매스 전환율, 수산가 및 산가 분석을 진행하여 그 결과를 도 5에 나타냈다.
- [0072] 도 5(a)에서 보는 바와 같이, 바이오매스 함량이 10 내지 20 중량%까지 증가함에 따라 바이오매스 전환율이

87.25 내지 79.49%까지 감소하였다. 이는 많은 함량의 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오매스를 액화하기에 액화 용매가 불충분하기 때문인 것으로 사료된다.

[0073] 도 5(b)에서 보는 바와 같이, 수산기와 산가의 변화 추이는 바이오매스 전환율과 비슷하였다. 산가의 경우에는 바이오매스 함량이 5 내지 20 중량%까지 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 산성 화합물이 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*)의 분해 반응에 의해 생성되는데 바이오매스 함량이 증가함에 따라 액화 효율성이 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 높은 바이오매스 전환율과 낮은 산가를 갖는 10 중량%의 바이오매스 함량을 최적 함량으로 설정하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0074] **실험예 5: 디이소시아네이트의 종류에 따른 바이오폴리우레탄의 열적 특성 분석**

[0075] 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄 합성 공정의 최적화를 위해, 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스와 상기 제조예 2에 따라 p-TDI 또는 TDI를 사용하여 합성한 바이오폴리우레탄에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하여 그 결과를 도 6에 나타냈다.

[0076] 도 6에서 보는 바와 같이, p-TDI를 사용한 바이오폴리우레탄은 단일의 열분해 곡선을 보였고 TDI를 사용한 바이오폴리우레탄보다 높은 온도에서 열적으로 분해되어, p-TDI를 사용한 바이오폴리우레탄의 열적 안정성이 우수함을 알 수 있다. 이는 짧은 사슬의 방향족 구조인 TDI 보다 비교적 긴 사슬의 지방족 구조인 p-TDI가 본 발명에서 합성된 바이오폴리우레탄의 수산기와 더 조밀한 매트릭스 구조를 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

[0077] 온도에 의한 무게감소 영향을 초기 무게 대비 5% 무게감소 온도(T_{d5})를 기준으로 하여 평가하였을 경우 p-TDI를 사용한 바이오폴리우레탄과 TDI를 사용한 바이오폴리우레탄이 각각 281 °C와 220 °C를 나타냈고, 초기 무게 대비 10% 무게감소 온도(T_{d10})를 기준으로 하여 평가하였을 경우 각각 302 °C와 231 °C를 나타냈다. 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스의 T_{d5} 값은 64 °C 이었다. TDI를 사용한 바이오폴리우레탄의 T_{d5} 값은 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스의 T_{d5} 값인 64 °C 대비 3.4배 증가하였다. 특히, p-TDI를 사용한 바이오폴리우레탄의 T_{d5} 값은 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 바이오매스의 T_{d5} 값인 64 °C 대비 4.3배 증가하였다. 이러한 결과는 p-TDI가 TDI보다도 더 우수한 열적 안정성을 가짐을 알 수 있을 것이다, 따라서, 바이오폴리우레탄의 열적 안정성 향상을 위해선 디이소시아네이트로 p-TDI를 사용하는 것이 유리함을 확인하였다.

[0078] **실험예 6: 관능기 분석을 통한 바이오폴리우레탄의 화학적 구조 확인**

[0079] 본 발명은 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오매스의 용해열 액화 반응을 통해 바이오폴리우레탄 합성에 필요한 전구체인 액상의 바이오폴리올을 생산하는 것을 목적으로 한다. 따라서, 본 발명의 시작물질인 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오매스, 제조예 1에 따라 합성된 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올, 그리고 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 실험예 4-1에서 밝혀진 열 안정성이 우수한 바이오폴리우레탄의 화학적 구조 변화를 FT-IR을 이용하여 분석하여 그 결과를 도 7에 나타냈다.

[0080] 도 7에 보는 바와 같이, 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오매스와 비교하여, 본 발명의 사카리나 자포니카(*S. japonica*) 유래 바이오폴리올의 FT-IR 스펙트럼에서 수산기(3300 cm^{-1}), C-H 결합(2900 cm^{-1}) 그리고 C-O 결합(1250 와 1030 cm^{-1})이 더 많이 생성되었음을 알 수 있었다. 수산기의 증가는 용해열 액화 반응에 의해 *S. japonica* 바이오매스 내에 존재하는 화학 결합의 분해 반응이 성공적으로 진행됐음을 의미한다.

[0081] 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리올과, p-TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 유래 바이오폴리우레탄의 화학적 구조 변화를 측정하여 그 결과를 도 8에 나타냈다. 도 8에서 보는 바와 같이, p-TDI의 특징적인 결합인 NCO기가 바이오폴리올의 수산기와 결합하였기 때문에 p-TDI를 사용한 사카리나 자포니카(*Saccharina japonica*) 바이오폴리우레탄의 FT-IR 스펙트럼에서 NCO기와 수산기가 매우 감소하였음을 확인하였다. 또한, 우레탄 결합을 특징으로 하는 C-O-C 결합(1220 cm^{-1}), -N-H 결합(1525 cm^{-1}), -C-N 결합(1600 cm^{-1}) 그리고 C=O 결합(1700 cm^{-1})을 상기 바이오폴리우레탄의 FT-IR 스펙트럼에서 확인하였다. 따라서, 바이오폴리올과 p-TDI의 중합을 통해 바이오폴리우레탄이 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

[0082] **실험예 7: 바이오폴리우레탄의 기계적 특성 분석**

[0083] 제조예 2에 따라 합성된 바이오폴리우레탄의 기계적 특성을 확인하기 위하여, 동적기계분석(DMA) 분석을 수행하여 저장탄성률과 탄젠트 델타 피크 값을 도 9에 나타냈다.

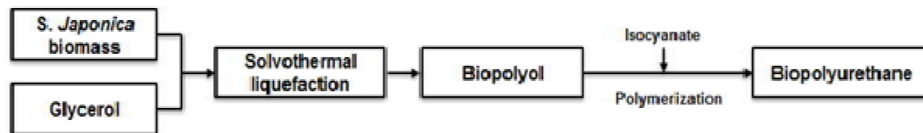
[0084] 탄젠트 델타 피크(tan delta peak)로부터 유리전이온도를 계산할 수 있다. 계산 결과, 본 발명에 따라 합성된 바이오폴리우레탄의 유리전이온도는 14.78 °C의 낮은 온도로 확인되었다. 이는 바이오폴리우레탄의 중합에 필요한 폴리올에 하드 세그먼트 특성을 갖는 리그닌이 사용되지 않았고, 이소시아네이트 화합물로서 긴 사슬의 지방족 p-TDI가 사용되었기 때문에 열운동에 낮은 저항성을 갖는 소프트 폴리우레탄이 합성되었음을 의미한다.

[0085] 또한, 저장탄성율은 유리전이온도 이하의 영역에서 약 10^4 Mpa의 높은 초기 저장탄성율을 보였고 2 세대 바이오매스인 리그닌 유래의 바이오폴리우레탄보다 높은 값을 나타냈다. 저장 탄성율은 고분자를 구성하는 사슬의 형성과 관련이 있기 때문에 우수한 저장 탄성율은 본 발명을 통해 우레탄 결합이 성공적으로 생성되었음을 입증한다.

[0086] 일반적으로 플라스틱 산업에서, 높은 저장 탄성율을 갖는 산물은 엘라스토머로 주로 사용이 되고 낮은 저장 탄성율을 갖는 산물은 접착제와 유사한 특성을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따르면 사카리나 자포니카(*S. japonica*)부터 고부가 가치 산물인 바이오폴리우레탄이 생산되었으며, 우수한 기계적 특성으로 인해 플라스틱 산업에서 소프트 엘라스토머로 사용될 수 있음을 확인하였다.

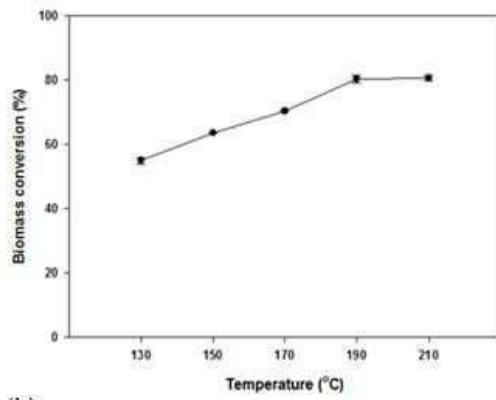
도면

도면1

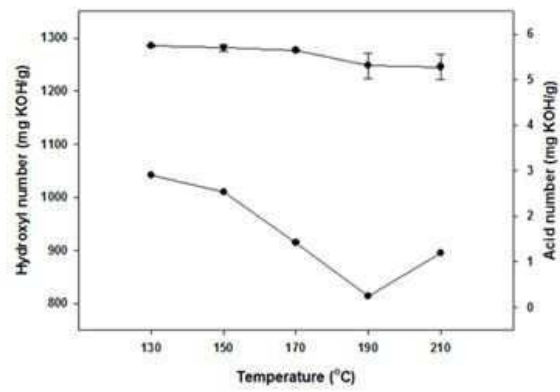


도면2

(a)

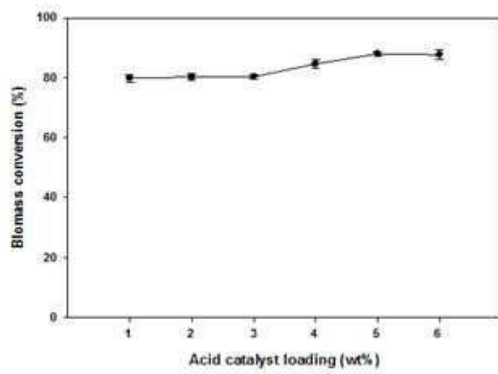


(b)

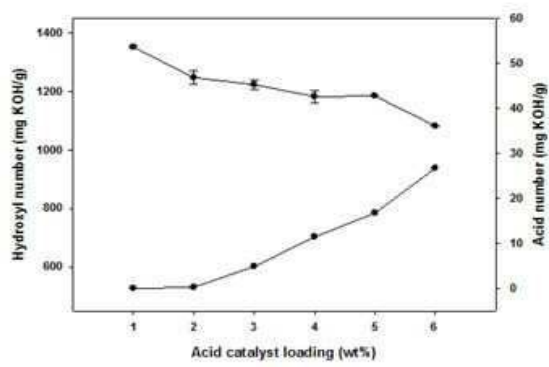


도면3

(a)

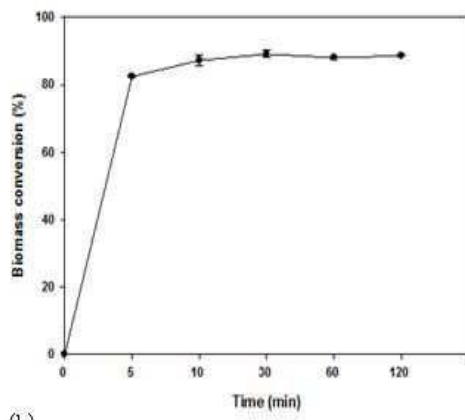


(b)

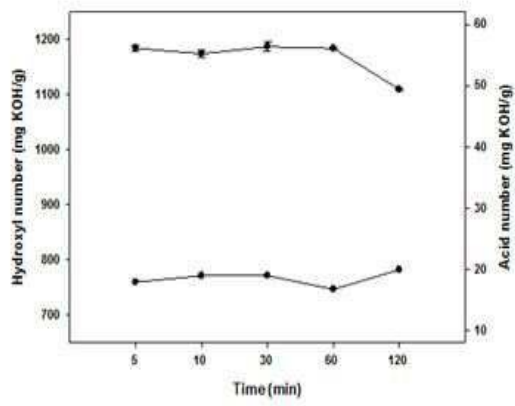


도면4

(a)

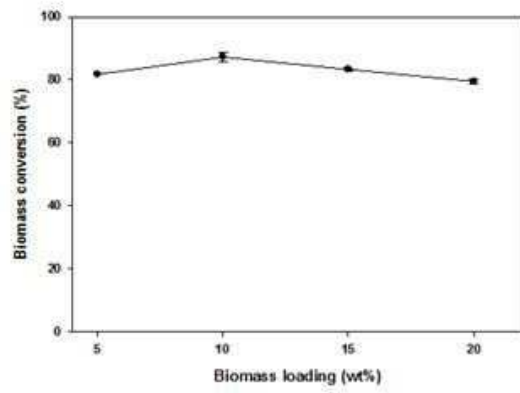


(b)

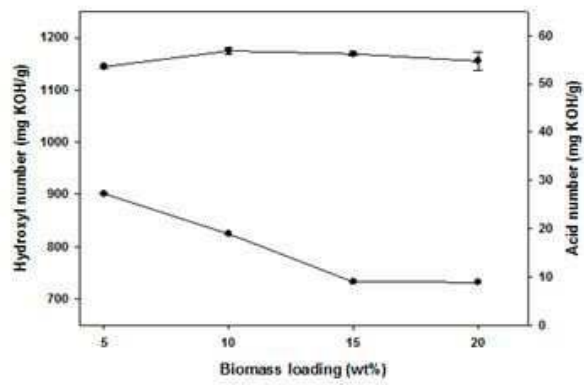


도면5

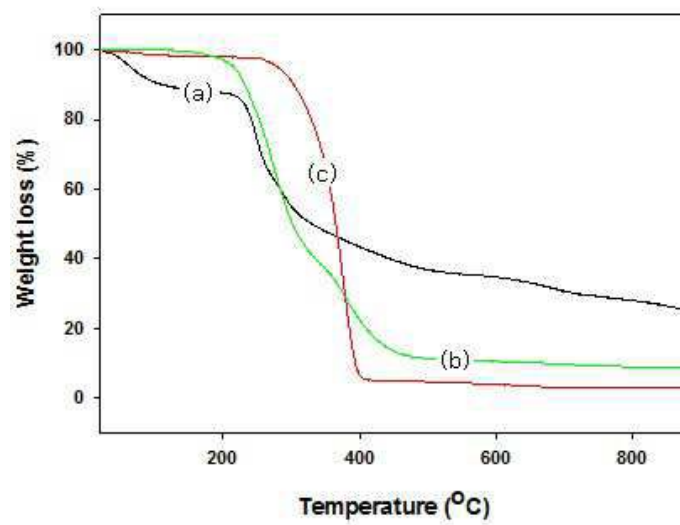
(a)



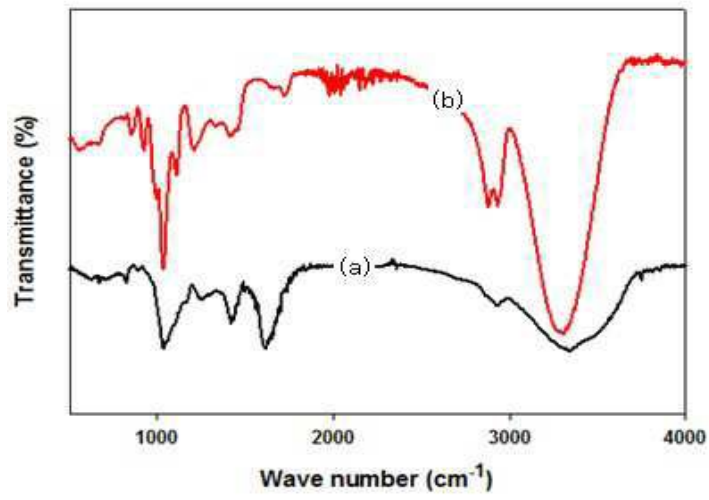
(b)



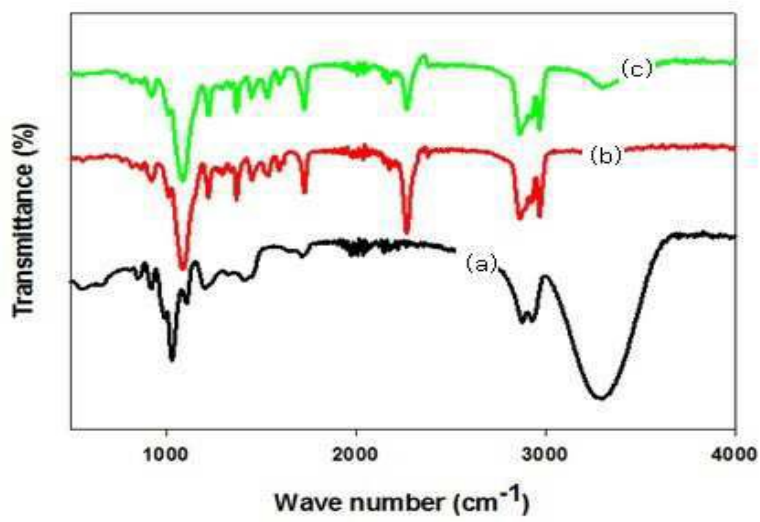
도면6



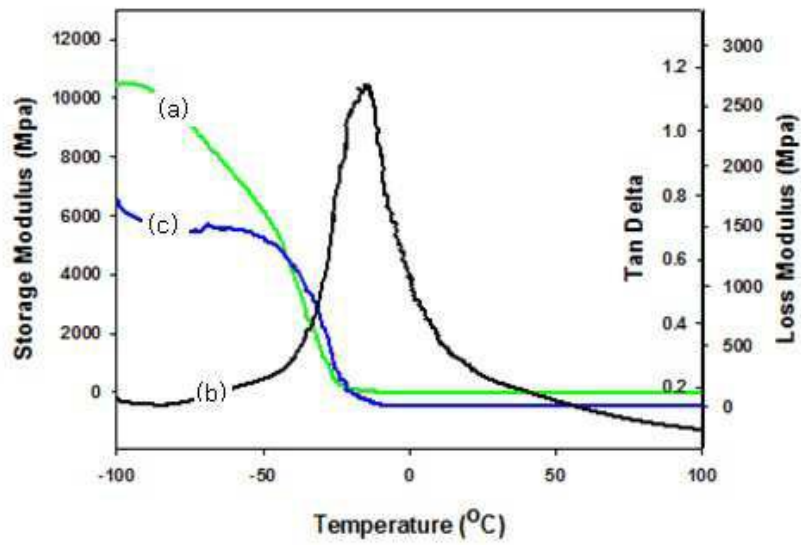
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호[0013] 7째줄

【변경전】

남해완의

【변경후】

남해안의