



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0103975
(43) 공개일자 2019년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 65/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0023045

(22) 출원일자 2019년02월27일

심사청구일자 2019년02월27일

(30) 우선권주장

1020180024358 2018년02월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

허남희

서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호(방배동, 방배택슬)

양희정

경기도 수원시 영통구 영통로90번길 4-27, 102동 202호(망포동, 늘푸른 벽산아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

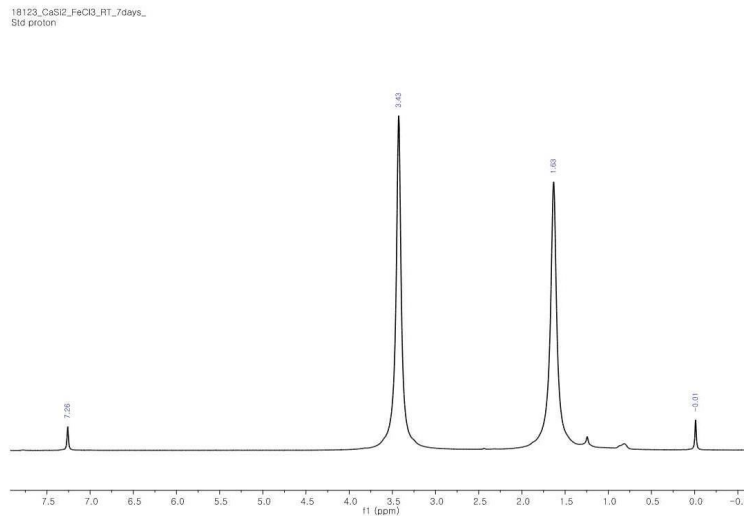
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법

(57) 요약

본원은, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조하는 방법으로서, FeX_3 를 촉매로서 사용하여 테트라하이드로푸란을 중합 반응시켜 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 수득하는 것을 포함하며, 상기 X는 F, Cl, Br, 또는 I인 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10052751

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발

연구과제명 55-60% TiO₂ 함량의 저원가 일메나이트광을 활용한 티클4 연속제조기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711059956

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 차세대 탄소자원화 사업단

연구과제명 이산화탄소와 메탄 활용 고부가 화학원료 제조용 촉매 개발

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교산학협력단

연구기간 2017.09.15 ~ 2018.06.14

명세서

청구범위

청구항 1

폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조하는 방법으로서,

FeX_3 를 촉매로서 사용하여 테트라하이드로푸란을 중합 반응시켜 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 수득하는 것을 포함하며,

상기 X는 F, Cl, Br, 또는 I인 것인,

폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 FeCl_3 를 포함하는 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 수분이 제거된 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 촉매에 의하여 상기 테트라하이드로푸란의 고리-열림 중합 반응이 촉매화되는 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고리-열림 중합 반응의 종결을 위해 물, 또는 탄소수 1 내지 5의 알코올을 포함하는 종결제가 사용되는 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 촉매와 상기 테트라하이드로푸란의 몰비는 1 : 2 내지 100인 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체는 폴리테트라하이드로푸란, 폴리테트라하이드로푸란의 유도체, 및 이들의 조합을 포함하는 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 폴리테트라하이드로푸란의 유도체는 폴리테트라하이드로푸란 에스테르를 포함하는 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 제조된 폴리테트라하이드로푸란, 폴리테트라하이드로푸란의 유도체, 또는 이들의 혼합물을 해중합시키는 것을 추가 포함하는, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

탄소수 1 내지 5인 카르복실산 또는 탄소수 2 내지 10인 카르복실산 무수물이 첨가제로서 추가적으로 사용되는, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조하는 방법으로서, FeX_3 를 촉매로서 사용하여 테트라하이드로푸란을 중합 반응시켜 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 수득하는 것을 포함하며, 상기 X는 F, Cl, Br, 또는 I 인 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리테트라하이드로푸란(이하, "PTHF"라고도 함)은 폴리옥시테트라메틸렌글리콜(Polyoxytetramethyleneglycol, PTMG)라고도 불리우며 화학식으로는 $HO-(CH_2)_4O)_n-H$ 으로 표시할 수 있는 연성 특성을 갖는 고분자이다. PTHF는 탄성섬유인 스팅크스(spandex)와 폴리우레탄 레진(polyurethane resin)으로 주로 사용된다. 또한, 합성 섬유 산업에서 다양한 중간체, 가소제, 및 유화제의 용도로도 널리 사용되고 있다.

[0003] 테트라하이드로푸란(이하, "THF"라고도 함)로부터 PTHF를 합성하는 방법은 일반적으로는 2단계(two-step) 반응으로 이루어진다. 먼저 강산에 의해서 THF의 고리-열림 중합(ring-opening polymerization) 반응이 일어나고 종결제(telogen)에 의해서 폴리테트라하이드로푸란 에스테르를 합성한 후, 가수분해 공정을 통해서 PTHF가 형성된다. 예를 들어, 플루오로술포산 촉매와 아세트산 무수물(acetic anhydride) 종결제의 존재 하에 THF 중합 반응을 통하여 PTHF의 에스테르 화합물을 합성하고, 이후 메탄올(methanol)을 첨가하여 에스테르(ester) 교환 반응을 통해서 PTHF 또는 말단에 히드록실(hydroxyl)기를 갖는 THF 공중합체를 제조하는 방식이다 (미국등록특허 공보 제3,358,042호). 이 때 종결제의 양을 조절하여 중합체 사슬의 길이를 조절하고, 평균 분자량을 조정할 수 있다.

[0004] 반면, 헤테로폴리산(heteropolyacid, HPA)을 강산 대신 사용하는 경우에는 가수분해 과정이 생략된 1단계(one-step) 반응으로 THF와 물로부터 PTHF를 합성할 수 있다. 예를 들어, 일본특허 제52-32799호와 제56-39032호 그리고 미국등록특허 제4,568,775호, 제4,658,065호, 제5,416,240호, 제7989582호는 헤테로폴리산을 이용하여 PTHF를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 제시된 문헌에 개시된 방법은 종래의 2단계에 의한 중합방법과는 달리 1단계에 의해 THF로부터 PTHF 및 PTHF 중합체를 제조한다.

- [0005] 그러나, 헤테로폴리산을 촉매로 사용할 경우에는 생성된 고분자가 색을 갖는 황변 현상이 발생할 수 있다. 이러한 착색을 방지하기 위해서 한국등록특허 제10-0824979호는 크롬과 알루미늄을 헤테로폴리산 촉매에 5 ppm 정도 첨가하여 황변 현상이 없는 PTHF를 합성하였다.
- [0006] 상기 헤테로폴리산 촉매가 현재는 산업적으로 가장 널리 쓰이고 있다. 그러나 THF 중량 대비 50% 정도의 많은 헤테로폴리산이 PTHF 생성에 필요하고, 상대적으로 수득률이 낮으며, 촉매의 가격이 비싼 것이 단점이다.
- [0007] 이러한 맥락에서, 헤테로폴리산이 아닌 가격이 싸고 경제성이 있는 공정을 구현할 수 있는 새로운 촉매 개발에 대한 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본원은, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조하는 방법으로서, FeX_3 를 촉매로서 사용하여 테트라하이드로푸란을 중합 반응시켜 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 수득하는 것을 포함하며, 상기 X는 F, Cl, Br, 또는 I인 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법을 제공하고자 한다. 본원에서 사용되는 FeX_3 촉매는 반응 활성이 우수하고, 이러한 촉매를 사용하는 본원에 따른 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법에 따르면 분자량이 조절된 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조할 수 있다. 상기 제조 방법에 따라 분자량이 300 달톤(g/mol) 내지 10만 달톤인 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조할 수 있다.
- [0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본원의 제 1 측면은, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조하는 방법으로서, FeX_3 를 촉매로서 사용하여 테트라하이드로푸란을 중합 반응시켜 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 수득하는 것을 포함하며, 상기 X는 F, Cl, Br, 또는 I인 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 본원의 제 2 측면은 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조하는 방법으로서, FeX_3 를 촉매로서 사용하고 탄소수 1 내지 5인 카르복실산 또는 탄소수 2 내지 10인 카르복실산 무수물을 첨가제로서 사용하여 테트라하이드로푸란을 중합 반응시켜 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 수득하는 것을 포함하며, 상기 X는 F, Cl, Br, 또는 I인 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본원의 구현예들에 따르면, 본원에서 사용되는 FeX_3 촉매는 반응 활성이 우수하고, 이러한 촉매를 사용하는 본원에 따른 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법에 따르면 분자량이 조절된 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조할 수 있다.
- [0013] 본원의 구현예들에 따르면, FeX_3 촉매를 첨가하여 테트라하이드로푸란의 고리-열림 중합 반응을 통해서 PTHF를 제조하는 방법을 제공하며, 종결제로 물 또는 탄소수 1 내지 5의 알코올을 사용하는 경우, 별도의 과정 없이 단일 단계로 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조할 수 있다.
- [0014] 본원의 구현예들에 따르면, 테트라하이드로푸란으로부터 폴리테트라하이드로푸란계 중합체 생성에 있어서, 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 첨가제 존재 하에 반응속도가 증진되고 종결제의 농도 및 종류를 조절하여 분자량이 조절된 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 별도의 과정없이 1단계로 제조할 수 있다.
- [0015] 본원의 구현예들에 따르면, 본원에서 사용되는 FeX_3 촉매는 THF 중량 대비 촉매를 과량으로 사용되지 않아도 되고, 본원에서 사용되는 FeX_3 촉매를 사용하는 경우, 고온이 아닌 상온에서 반응이 가능하다. 또한, 반응 시간을 1시간 이하로 줄일 수 있으며, 촉매의 가격도 저렴하여 경제성이 있는 공정을 통해서 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은, 본원의 실시예 1에 따른 생성물의 ^1H NMR 스펙트럼이다.
- 도 2는, 본원의 실시예 1에 따른 생성물의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.
- 도 3은, 본원의 실시예 1에 따른 생성물의 X-선 분말 회절 스펙트럼이다.
- 도 4는, 본원의 실시예 1에 따른 생성물의 ESI-MS 데이터이다.
- 도 5는, 본원의 실시예 8에 따른 생성물의 ^1H NMR 스펙트럼이다.
- 도 6은, 본원의 실시예 8에 따른 생성물의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.
- 도 7은, 본원의 실시예 8에 따른 생성물의 X-선 분말 회절 스펙트럼이다.
- 도 8은, 본원의 실시예 8에 따른 생성물의 ESI-MS 데이터이다.
- 도 9는, 본원의 실시예 11에 따른 생성물의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 아래에서는 첨부된 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 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 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 제 1 측면은, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조하는 방법으로서, FeX_3 를 촉매로서 사용하여 테트라하이드로푸란을 중합 반응시켜 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 수득하는 것을 포함하며, 상기 X는 F, Cl, Br, 또는 I인 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 FeCl_3 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 물을 포함한 수화물인 $\text{FeX}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0$ 내지 6의 정수)의 형태를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 물이 배위되어 있는 수화물 형태의 상기 촉매는 수분이 제거

된 상기 촉매보다 촉매 효율이 저하될 수 있어 효율적인 중합 반응을 위해 상기 촉매에 배워되는 물 분자의 수를 조절할 필요가 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 촉매에 배워되는 물 분자의 배워 수가 2 이하인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 수분이 제거된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매에 의하여 상기 테트라하이드로푸란의 고리-열림 중합 반응이 촉매화되는 것일 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고리-열림 중합 반응의 종결을 위해 물, 또는 탄소수 1 내지 5의 알코올을 포함하는 종결제가 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 및 이들의 모든 이성질체로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 종결제로서 사용되는 물 또는 알코올은 종결제 : FeX_3 촉매의 비율이 약 1 : 약 10 내지 약 2 : 약 1의 몰비로서 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 종결제로서 사용되는 물 또는 알코올은 종결제 : FeX_3 촉매의 비율은 약 1 : 약 10 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 8 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 6 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 4 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 2 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 1 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 10 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 8 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 6 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 4 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 2 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 1 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 10 내지 약 1 : 약 2, 약 1 : 약 8 내지 약 1 : 약 2, 약 1 : 약 6 내지 약 1 : 약 2, 약 1 : 약 4 내지 약 1 : 약 2, 약 1 : 약 2 내지 약 1 : 약 2, 또는 약 1 : 약 1 내지 약 1 : 약 2의 몰비로서 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 예를 들어, 상기 종결제로서 사용되는 물 또는 알코올은 종결제 : FeX_3 촉매의 비율은 약 1 : 약 1 내지 약 1 : 약 2의 몰비로서 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고리-열림 중합 반응을 통해서 형성되는 폴리테트라하이드로푸란의 수득률은 상기 종결제의 비율에 따라 조절될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 종결제의 부피 비율이 반응물의 부피에 비해서 약 1 : 10(종결제: 용액)으로 적은 경우에는 PTHF가 침전물로 적게 형성될 수 있으며, 상기 종결제의 부피 비율이 반응물의 부피에 비해서 약 5 : 1로 높은 경우에는 PTHF가 많이 생성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매와 상기 테트라하이드로푸란의 몰비는 약 1 : 약 2 내지 약 100일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 촉매와 상기 테트라하이드로푸란의 몰비는 약 1 : 약 2 내지 약 100, 약 1 : 약 2 내지 약 90, 약 1 : 약 2 내지 약 80, 약 1 : 약 2 내지 약 70, 약 1 : 약 2 내지 약 60, 약 1 : 약 2 내지 약 50, 약 1 : 약 2 내지 약 40, 약 1 : 약 2 내지 약 30, 약 1 : 약 2 내지 약 20, 약 1 : 약 2 내지 약 10, 약 1 : 약 2 내지 약 8, 약 1 : 약 2 내지 약 6, 약 1 : 약 2 내지 약 4, 또는 약 1 : 약 2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 촉매와 상기 테트라하이드로푸란의 몰비가 약 1 : 약 100 초과인 경우, 촉매의 양이 과도하게 적어 촉매화 효율이 저하될 수 있고, 약 1 : 약 2 미만인 경우, 촉매의 양이 과도하게 많아 반응이 원활하게 진행되지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체는 폴리테트라하이드로푸란, 폴리테트라하이드로푸란의 유도체, 및 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리테트라하이드로푸란의 유도체는 폴리테트라하이드로푸란 메톡사이드 또는 폴리테트라하이드로푸란 에톡사이드 등 폴리테트라하이드로푸란 알콕사이드, 또는 폴리테트라하이드로푸란 에스테르를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 예를 들어, 상기 폴리테트라하이드로푸란의 유도체는 폴리테트라하이드로푸란 에스테르를 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조된 폴리테트라하이드로푸란계 중합체는 CH_2Cl_2 를 이용하여 분리될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법은 상기 제조된 폴리테트라하이드로푸란, 폴리테트라하이드로푸란의 유도체, 또는 이들의 혼합물을 해중합시키는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 해중합에 의해 폴리테트라하이드로푸란계 고분자를 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 테트라하이드로푸란의 반응 시간에 따라 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 평균 분자량이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응에서 반응 시간이 약 3 시간 미만인 경우에는 평균 분자량이 약 300 달톤 내지 약 800 달톤인 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체가 주로 생성될 수 있으며, 반응 시간이 약 3 시간 이상인 경우에는 분자량이 약 800 달톤 이상인 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체가 주로 생성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중합 반응의 반응 온도는 약 0℃ 내지 약 70℃의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중합 반응의 반응 온도는 약 0℃ 내지 약 70℃, 약 0℃ 내지 약 60℃, 약 0℃ 내지 약 50℃, 약 0℃ 내지 약 40℃, 약 0℃ 내지 약 30℃, 약 0℃ 내지 약 20℃, 약 0℃ 내지 약 10℃, 약 10℃ 내지 약 70℃, 약 10℃ 내지 약 60℃, 약 10℃ 내지 약 50℃, 약 10℃ 내지 약 40℃, 약 10℃ 내지 약 30℃, 약 10℃ 내지 약 20℃, 약 20℃ 내지 약 70℃, 약 20℃ 내지 약 60℃, 약 20℃ 내지 약 50℃, 약 20℃ 내지 약 40℃, 약 20℃ 내지 약 30℃, 약 30℃ 내지 약 70℃, 약 30℃ 내지 약 60℃, 약 30℃ 내지 약 50℃, 약 30℃ 내지 약 40℃, 약 40℃ 내지 약 70℃, 약 40℃ 내지 약 60℃, 약 40℃ 내지 약 50℃, 약 50℃ 내지 약 70℃, 약 50℃ 내지 약 60℃, 또는 약 60℃ 내지 약 70℃의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본원의 제 2 측면은 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 제조하는 방법으로서, FeX_3 를 촉매로서 사용하고 탄소수 1 내지 5인 카르복실산 또는 탄소수 2 내지 10인 카르복실산 무수물을 첨가제로서 사용하여 테트라하이드로푸란을 중합 반응시켜 폴리테트라하이드로푸란계 중합체를 수득하는 것을 포함하며, 상기 X는 F, Cl, Br, 또는 I인 것인, 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0042] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법은 탄소수 1 내지 5인 카르복실산 또는 탄소수 2 내지 10인 카르복실산 무수물이 첨가제로서 추가적으로 사용되는 것일 수 있으며, 이는 통상의 유기 카르복실산 또는 유기 카르복실산 무수물인 경우, 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 카르복실산은 아세트산일 수 있고, 상기 카르복실산 무수물은 아세트산 무수물일 수 있다. 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물을 추가적으로 사용하는 경우, 상기 중합 반응이 매우 빠르게 진행될 수 있어 약 1 시간 이내 또는 약 1 시간 이상의 시간 동안 상기 중합 반응이 완료될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 제조 방법은 단일 단계로 일어날 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물과 촉매인 FeX_3 의 몰비는 약 1 : 약 10 내지 약 3 : 약 1의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물과 촉매인 FeX_3 의 몰비는 약 1 : 약 10 내지 약 3 : 약 1, 약 1 : 약 8 내지 약 3 : 약 1, 약 1 : 약 6 내지 약 3 : 약 1, 약 1 : 약 4 내지 약 3 : 약 1, 약 1 : 약 2 내지 약 3 : 약 1, 약 1 : 약 1 내지 약 3 : 약 1, 약 2 : 약 1 내지 약 3 : 약 1, 약 1 : 약 10 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 8 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 6 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 4 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 2 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 1 내지 약 2 : 약 1, 약 1 : 약 10 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 8 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 6 내지 약 1 : 약 1, 약 1 : 약 4 내지 약 1 : 약 1, 또는 약 1 : 약 2 내지 약 1 : 약 1의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물과 촉매인 FeX_3 의 몰비는 약 1 : 약 2 내지 약 2 : 약 1의 범위일 수 있다. 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물이 촉매인 FeX_3 의 몰 비율상 약 1/10 미만으로 사용되는 경우, 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물의 양이 과도하게 적어 상기 중합 반응에 미치는 영향이 미미할 수 있고, 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물이 촉매인 FeX_3 의 몰 비율상 3배 초과로 사용되는 경우, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 평균 분자량 분포가 과도하게 넓어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 중합체의 분자량 분포는 상기 첨가제로서 사용되는 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물의 양에 따라 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물과 촉매인 상기 FeX_3 의 몰비가 약 1 : 약 10일 경우, 생성된 폴리테트라하이드로푸란

계 중합체는 넓은 분자량 분포를 나타낼 수 있고, 상기 카르복실산 또는 상기 카르복실산 무수물과 촉매인 상기 FeX_3 의 몰비가 약 1 : 약 1일 경우, 생성된 폴리테트라하이드로푸란계 중합체는 좁은 분자량 분포를 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.

[0048] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0050] [실시예]

[0051] <촉매로서 FeCl_3 를 사용한 PTHF의 제조>

[0052] 실시예 1

[0053] 염화제2철 0.889 g, 테트라하이드로푸란(THF) 10 mL를 둥근 플라스크에 넣고 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 그 후 진공에서 미반응 THF를 제거하고, 디클로로메탄 10mL와 증류수를 이용하여 고분자를 분리하였다. 진공에서 분리된 유기층으로부터 디클로로메탄과 잔여 수분을 제거하였다. 최종 생성물은 X-선 회절 (도 3), ^1H NMR (도 1), 및 ^{13}C NMR (도 2)을 이용해서 분석하였으며, 그 결과 폴리테트라하이드로푸란(PTHF)으로 확인되었다. 전기분무 질량분석법(Electrospray Ionization Mass Spectrometry)을 이용하여 분자량을 측정한 결과 PTHF의 수평균분자량은 450 달톤이었다 (도 4).

[0054] 실시예 2

[0055] 반응 시간을 2 시간으로 한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 중합 반응을 진행하여 PTHF를 제조하였다. 수득된 생성물은 X-선 회절, ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 PTHF임을 확인하였다. 전기분무 질량분석법을 이용하여 분자량을 측정한 결과 PTHF의 수평균분자량은 510 달톤이다.

[0056] 실시예 3

[0057] 반응 시간을 24 시간 이상으로 한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 중합 반응을 진행하여 PTHF를 제조하였다. 수득된 생성물은 X-선 회절, ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 PTHF임을 확인하였다. 겔 투과 크로마토그래피를 통해 구한 PTHF의 수평균분자량은 6만 달톤이다.

[0058] 실시예 4

[0059] 염화제2철의 양을 0.267 g으로 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 중합 반응을 진행하여 PTHF를 제조하였다. 수득된 생성물은 X-선 회절, ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 PTHF임을 확인하였다.

[0060] 실시예 5

[0061] 염화제2철의 양을 2.670 g으로 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 중합 반응을 진행하여 PTHF를 제조하였다. 수득된 생성물은 X-선 회절, ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 PTHF임을 확인하였다.

[0062] 실시예 6

[0063] 반응 온도를 60℃로 한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PTHF를 제조하였다. 수득된 생성물은 X-선 회절, ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 PTHF임을 확인하였다. 전기분무 질량분석법을 이용하여 분자량을 측정 및 중합 단위체를 분석하였다.

[0064] 실시예 7

[0065] 반응 후에 메탄올 1 mL를 사용하여 반응을 종결시킨 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 PTHF를 제조하였다. 수득된 PTHF는 X-선 회절, ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 PTHF임을 확인하였다. 전기분무 질량분석법을 이용하여 분자량을 측정한 결과 PTHF의 수평균분자량은 580 달톤이다.

[0066] <촉매로서 FeCl_3 및 첨가제로서 아세트산 무수물을 사용한 PTHF 에스테르의 제조>

[0067] 실시예 8

[0068] 아세트산 무수물(acetic anhydride) 0.88 mL를 염화제2철 0.889 g, THF 10 mL와 함께 넣어주고 10 분 동안 교반한다는 점을 제외하고 상기 실시예 1과 같은 방법으로 고분자를 제조하였다. 분리된 고분자는 X-선 회절 (도 7), ^1H NMR (도 5), 및 ^{13}C NMR (도 6)을 이용해서 분석하였고, 그 결과 PTHF 에스테르로 확인되었다. 전기분무 질량분석법을 이용하여 분자량을 측정한 결과 PTHF 에스테르의 수평균 분자량은 485 달톤이다 (도 8).

[0069] 실시예 9

[0070] 반응 시간을 30 분으로 조절한 점을 제외하고, 상기 실시예 8과 같은 방법으로 중합 반응을 진행하여 PTHF 에스테르를 제조하였다. 수득된 생성물은 X-선 회절, ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 PTHF 에스테르임을 확인하였다. 전기분무 질량분석법을 이용하여 분자량을 측정한 결과 PTHF 에스테르의 수평균분자량은 700 달톤이다.

[0071] 실시예 10

[0072] 아세트산 무수물 0.08 mL을 넣어주었다는 점을 제외하고 상기 실시예 8과 같은 방법으로 PTHF 에스테르를 제조하였다. 수득된 생성물을 X-선 회절, ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 분석하였고, 그 결과 PTHF 에스테르로 확인되었다.

[0073] 실시예 11

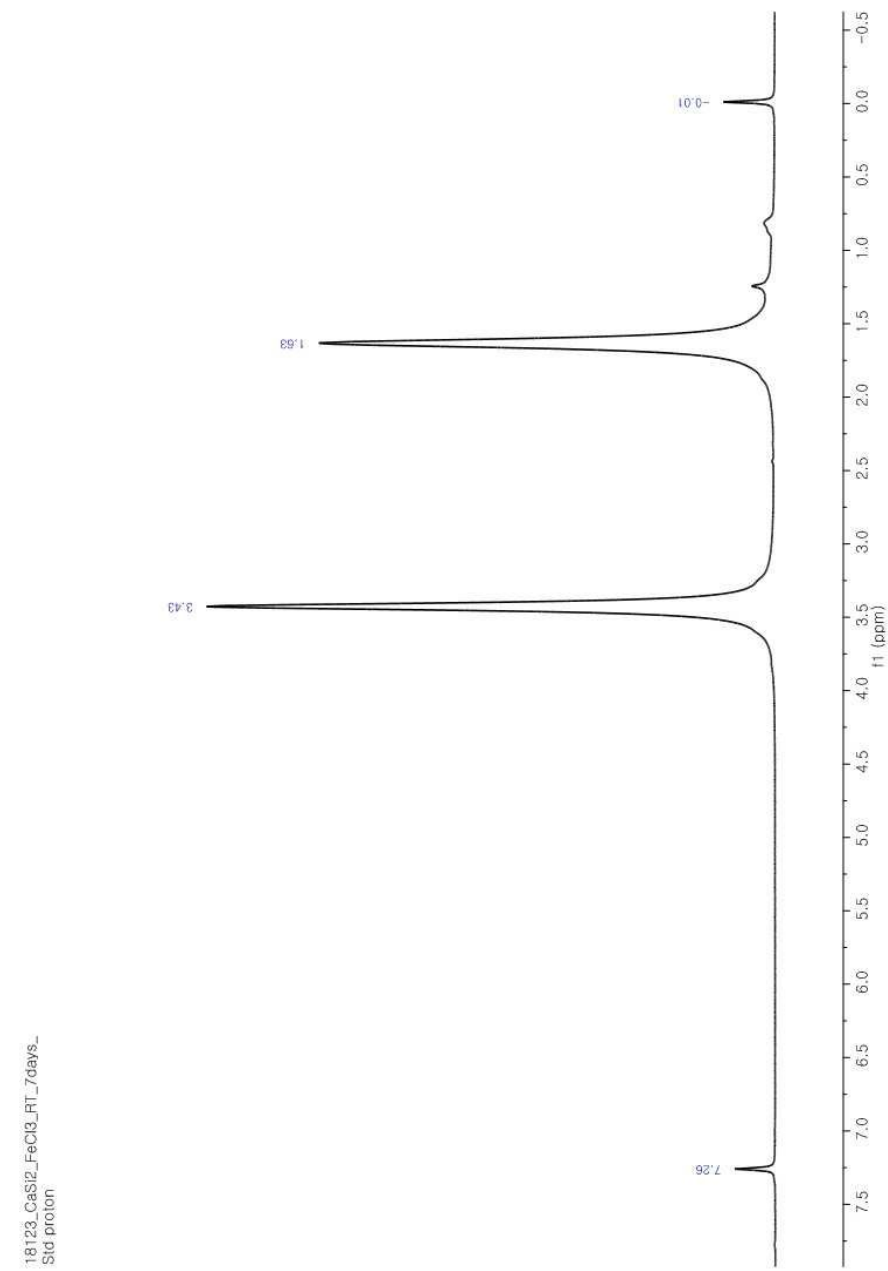
[0074] 상기 실시예 9와 같은 방법으로 제조한 PTHF 에스테르 1 g을 포화 수산화나트륨 용액 5 mL에 넣어 80℃에서 1시간 교반하여 해중합하였다. 상기 수득한 고분자는 ^1H NMR, 및 ^{13}C NMR을 이용해서 분석하였고, 그 결과 PTHF임을 확인하였다.

[0076] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0077] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

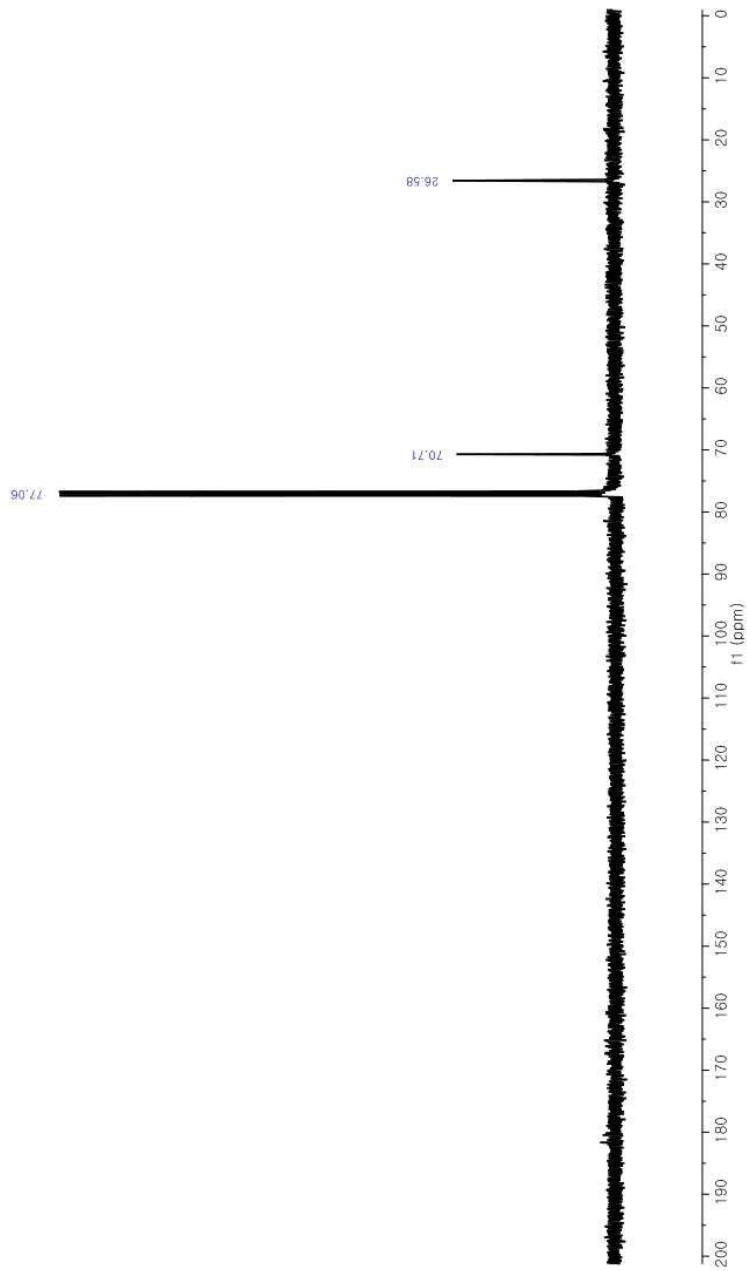
도면

도면1

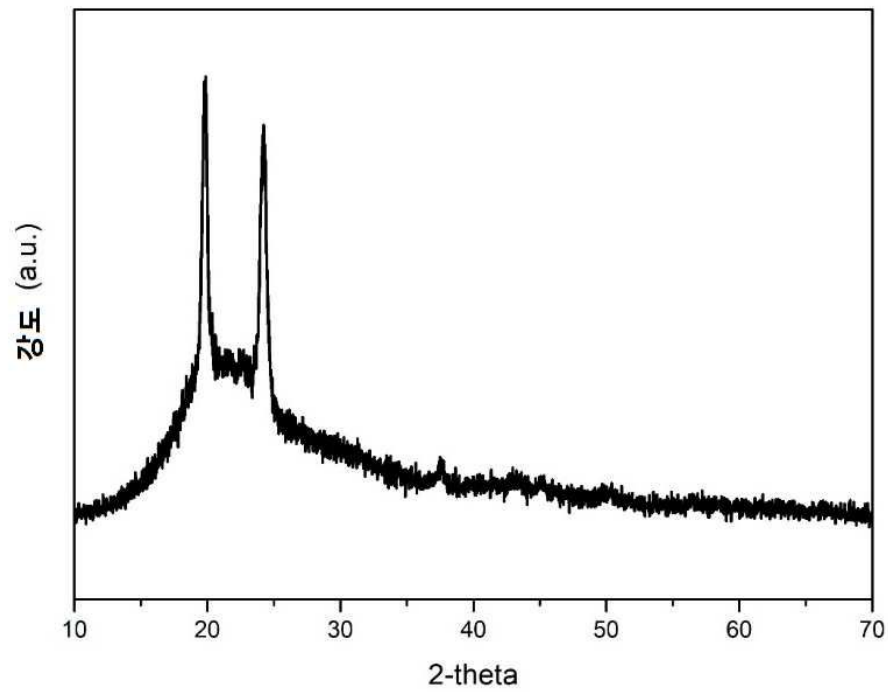


도면2

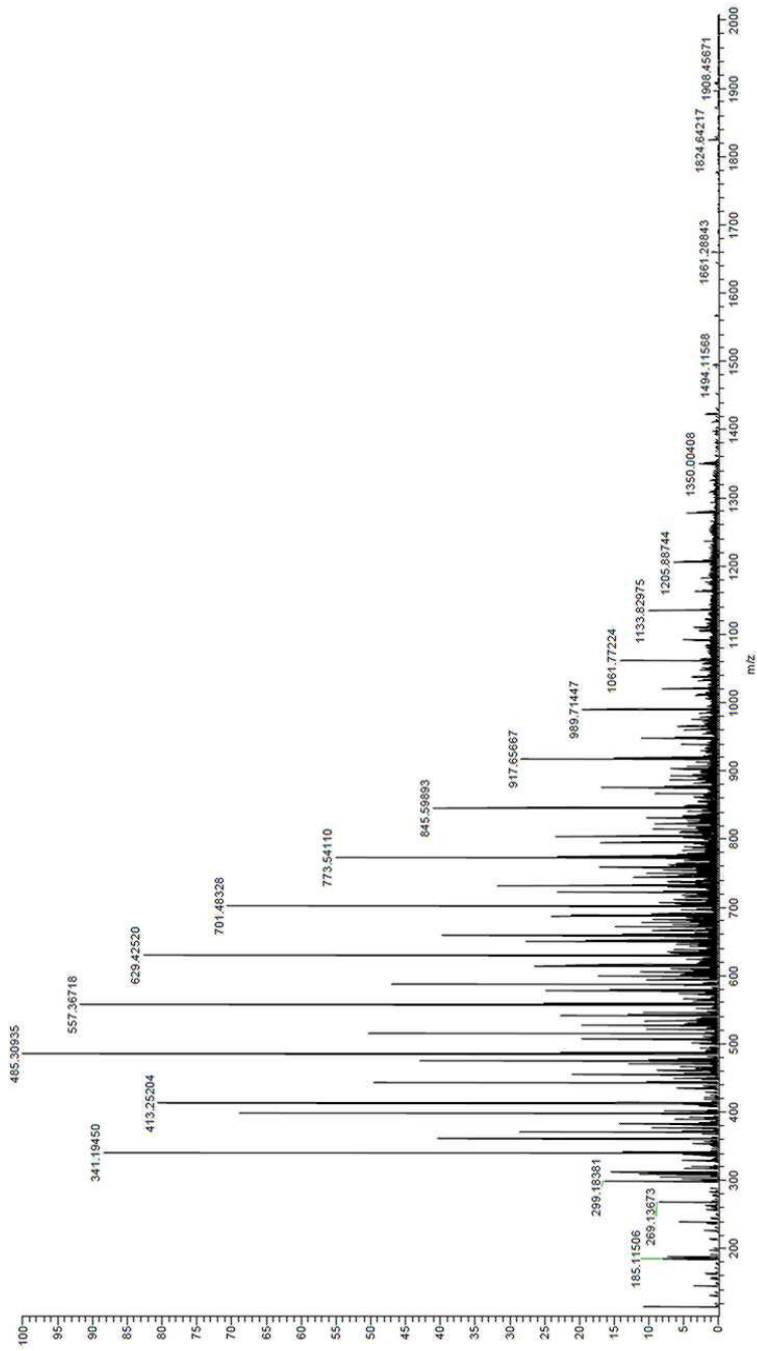
18123_CaSi2_FeO3_RT_7days_CNMR
Std carbon



도면3

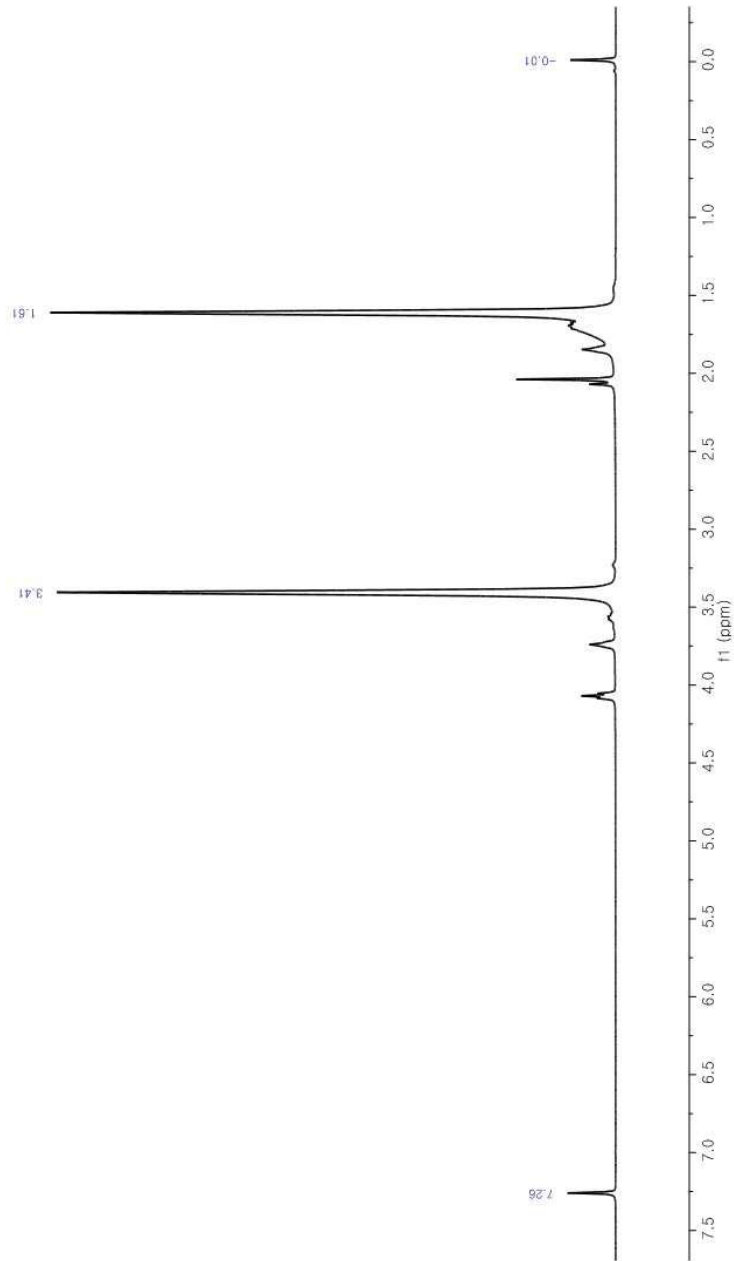


도면4

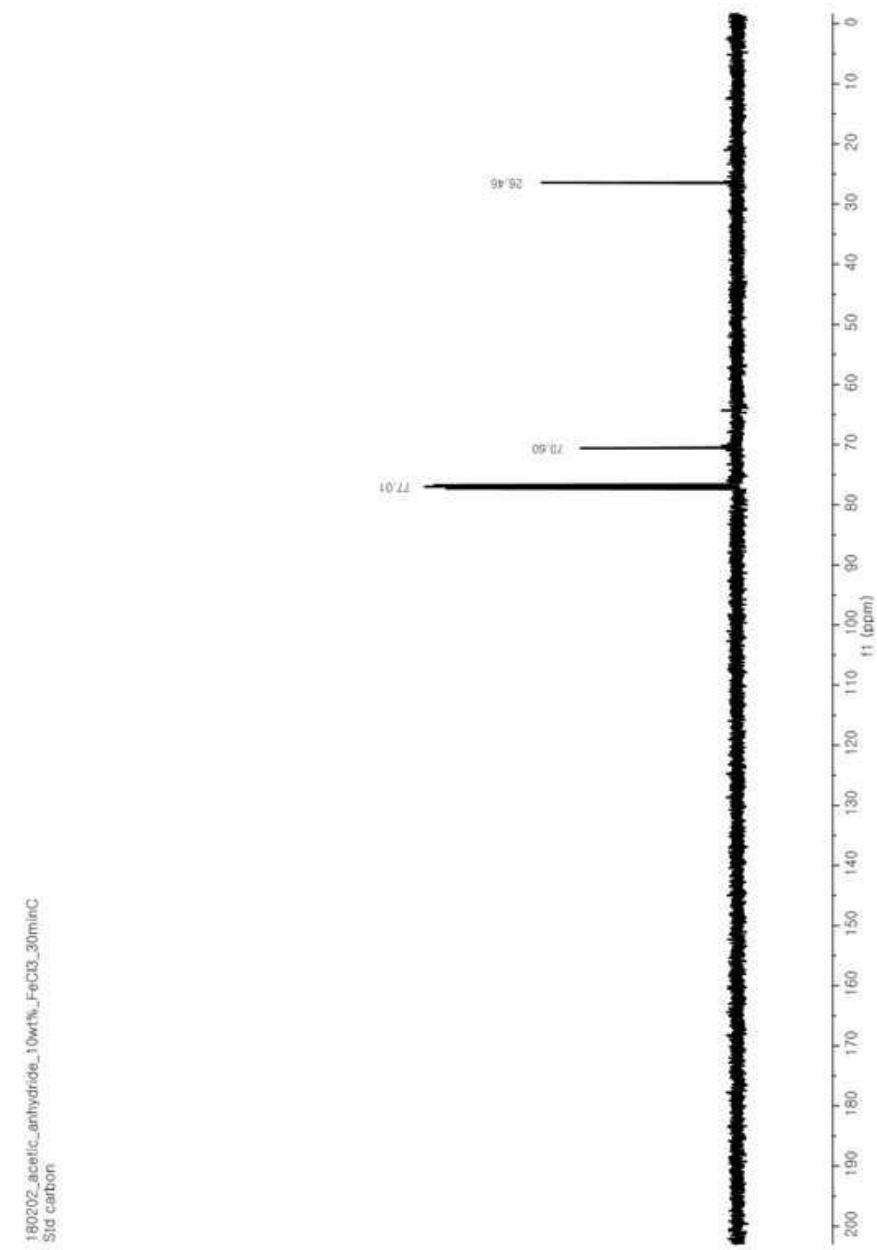


도면5

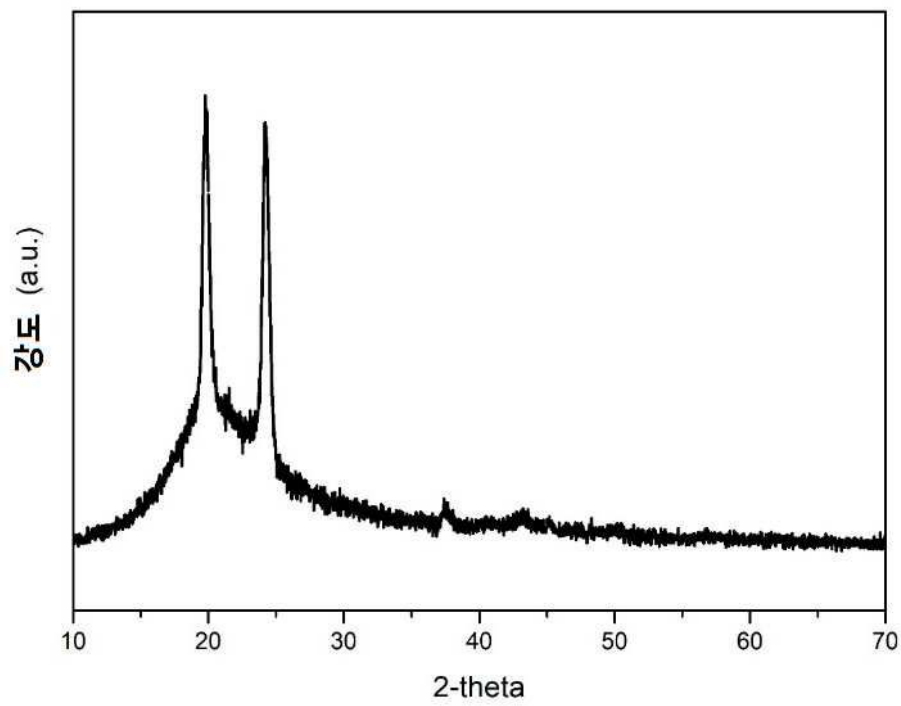
180202_acetic_anhydride_10wt%-FeCl3_30min
Std proton



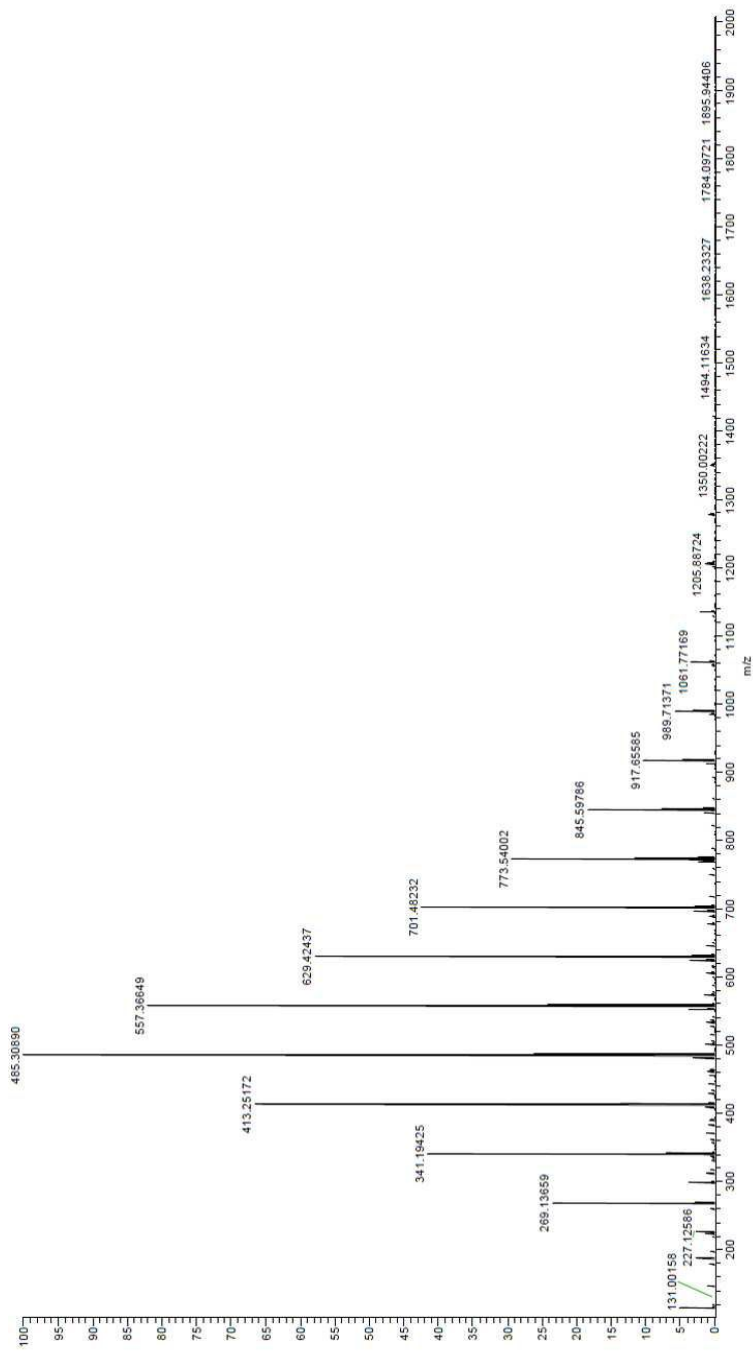
도면6



도면7



도면8



도면9

