



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0044211
(43) 공개일자 2016년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08C 19/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0138903

(22) 출원일자 2014년10월15일

심사청구일자 2014년10월15일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김진국

경상남도 사천시 정동면 여옥길 36 203동 1201호
(송보파인빌)

(74) 대리인

이원희

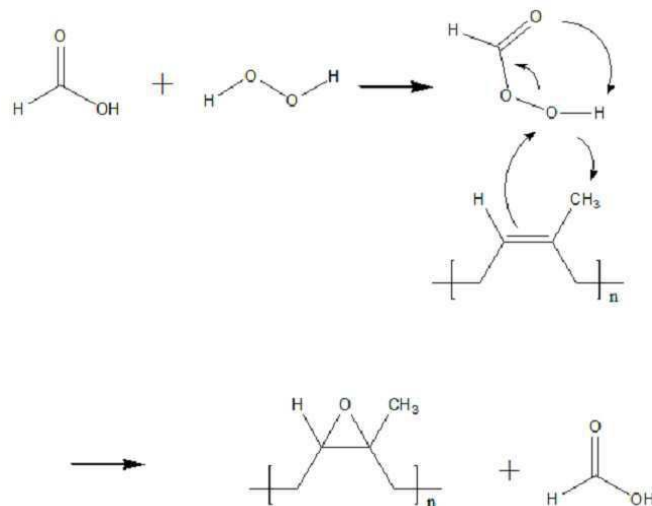
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 에폭시화 천연고무의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 에폭시화 천연고무의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법은 에폭시 그룹의 함량을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 대량생산이 필수적인 에폭시화 천연고무의 제조 공정에 유용하게 사용할 수 있는 바람직한 유기 카복실산 및 과산화물의 중량부를 제시함으로써 반응시간이 현저히 단축되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

천연고무를 함유하는 라텍스에 물을 첨가하여 희석시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 희석된 라텍스에 상기 천연고무 1 중량부에 대하여 0.10-0.24 중량부의 안정제를 첨가하는 단계(단계 2);

상기 단계 2의 안정화된 라텍스에 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산소산을 첨가하고 교반하는 단계(단계 3); 및

물, 또는 메탄올을 첨가하여 에폭시화 천연고무를 침전시키는 단계(단계 4);를 포함하되, 에폭시 그룹의 함량이 25-50%인 에폭시화 천연고무의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 라텍스는 천연고무 함량이 10-30%에 도달할 때까지 물로 희석하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 안정제는 테릭 16A16(세토-스테릴 알콜 에톡시레이트, Ceto-stearyl alcohol ethoxylates)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 안정제는 천연고무 1 중량부에 대하여 0.14-0.20 중량부인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산(Valeric acid), 카프로산(Caproic acid) 및 스테아르산으로 이루어지는 유기 카복실산 군으로부터 선택되는 1종 이상과, 과산화수소, 하이드로퍼옥시메탄, 하이드로퍼옥시에탄, 1-하이드로퍼옥시프로판 및 1-하이드로퍼옥시부탄으로 이루어지는 과산화물 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함께 혼합한 혼합물이되,

상기 유기 카복실산은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.18-0.22 중량부,

상기 과산화물은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.6-1.0 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 과산소산은 3-클로로퍼벤조익 산(3-Chloroperbenzoic acid, 3-CPBA)이 되, 상기 과산소산은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.01-0.03 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

유기용매에 용해된 천연고무에, 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산소산을 첨가하고 교반하는 단계 (단계 1); 및

물, 또는 메탄올에 상기 단계 1의 교반한 용액을 첨가하여 에폭시화 천연고무를 침전시키는 단계(단계 2);를 포함하되, 에폭시 그룹의 함량이 25-50%인 에폭시화 천연고무의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계 1의 유기용매는 클로로포름, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디클로로메탄(DCM), 디클로로에탄, 아세트나젠설포네이트, 톨루엔설포네이트, 클로로벤젠설포네이트, 크실렌설포네이트, 페닐아세테이트, 페닐프로피오네이트 및 페닐부티레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 단계 1의 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산 (Valeric acid), 카프로산(Caproic acid) 및 스테아르산으로 이루어지는 유기 카복실산 군으로부터 선택되는 1종 이상과, 과산화수소, 하이드로퍼옥시메탄, 하이드로퍼옥시에탄, 1-하이드로퍼옥시프로판 및 1-하이드로퍼옥시부탄으로 이루어지는 과산화물 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함께 혼합한 혼합물이 되,

상기 유기 카복실산은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.18-0.22 중량부,

상기 과산화물은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.6-1.0 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 단계 1의 과산소산은 3-클로로퍼벤조익 산(3-Chloroperbenzoic acid, 3-CPBA)이 되,

상기 과산소산은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.01-0.03 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 에폭시화 천연고무의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

라텍스(latex)란 고무나무 껍질에 칼로 긁으면 스며나오는 끈적한 액체를 뜻하며, 이것은 단백질층에 싸인 천연고무의 입자가 물속에 떠 있는 상태의 액체이다. 보통 라텍스는 원심분리법, 클리닝법, 증발법 등 여러 방법에 의해서 천연고무성분 함유량을 60-70%로 농축하여 수출된다. 라텍스는 수소이온농도(pH)의 로그값이 4.8인

곳에 등전점(isoelectric point)이 있어, 이 등전점에서 값이 멀어지면 천연고무입자가 응고된다. 이에 포름산이나 아세트산을 가하면 천연고무가 응고하여 분리되게 된다.

[0003] 천연고무는 동남아시아 등을 중심으로 한 연중 고온다습한 열대지방에서 자생하는 고무나무의 표피에 상처를 내어 이때 흘러내리는 수액(라텍스)을 채취하여 모아 가공공장으로 보내면 라텍스 농도를 약 12-15%로 물로 희석하고, 잡티분을 제거한 후 응고제(포름산 또는 아세트산)를 첨가하여 고무분을 응고시킨 후 롤러를 통과시키며 수분을 탈수하고, 고무분은 시트상으로 만들며 필요한 크기로 절단, 포장해서 출고한다.

[0004] 현재 상업적으로 응용되는 천연고무의 종류로는 물 흡수율이 낮고 전기절연성이 우수하여 전기분야에 사용되는 탈 단백질 고무, 단백질 농도가 높고 빠른 경화를 줄 수 있어 발포제품과 감압형 접착제에 사용되는 스킴(skim) 고무, 응고시키기 전 원래의 라텍스와 가황 후의 라텍스를 80:20정도로 블렌드 시킨 가공 우수 고무, 천연고무와 부타디엔설폰을 혼합하여 얻어지며 결정화가 금지되고 시스/트랜스 이성질체가 되는 이성질화 고무, 물계 희석하는 공정을 거치지 않고 라텍스에서 직접 제조된 고무인 ICR(initial concentration rubbers) 고무, 가공성 향상을 목적으로 부분적으로 가교된 라텍스와 혼합된 고무인 SP(superior processing) 또는 PA(processing aid) 고무, 천연고무에 나프텐 또는 방향족 오일을 5-40% 함유시킨 오일 천연고무(OE-NR) 등이 있다. 이외에도, 천연고무는 이의 기계적 강도, 내마모성, 동적 특성이 합성고무에 비해 우수하여 항공기 부품, 자동차 타이어, 방진용 등으로 사용되고 있다.

[0005] 한편, 상기 천연고무의 기계적 특성을 보완하기 위하여 천연고무를 개량하는 기술이 개발되고 있으며, 몇 가지 개량된 천연고무의 종류로는 하기와 같다.

[0006] 1. 에폭시화 천연고무(Epoxidized Natural Rubber, ENR)

[0007] 2. 열가소성 천연고무(Thermoplastic Natural Rubber, TPNR)

[0008] 3. 액상 천연고무(Liquid Natural Rubber, LNR)

[0009] 상기 에폭시화 천연고무(ENR)는 천연고무에 에폭시기가 10-50% 도입된 고무를 말하며, 천연고무의 내온도성, 내유성이 보완되어 타이어 트레드 등 기계부품, 운동 기계용 등으로 사용되고 있다. 또한, 상기 열가소성 천연고무(TPNR)는 천연고무에 폴리올레핀(폴리프로필렌)을 블렌드한 고무이며 유기 과산화물로 가황이 가능하다. 주로, 플라스틱(Plastic) 특성을 보완하여 PVC(Polyvinyl chloride), PE(Polyethylene) 대체용으로 운동기계, 호스, 창틀 등에 사용되고 있다. 나아가, 상기 액상 천연고무(LNR)는 천연고무를 액상으로 가소화한 고무로써 가공공정이 경제적이며 점착성, 흐름성 등이 좋은 장점이 있다.

[0010] 상기 개량된 천연고무 중 본 발명과 관련성이 있는 에폭시화 천연고무(ENR)의 사용량이 증가함에 따라, 이의 제조방법에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 특허문헌 1에서는 입상에 응고시킨 고품 고무에 포름산과 과산화수소 혼합액을 처리하는 공정을 통한 에폭시화 천연고무(ENR)의 제조방법에 대하여 개시하고 있다. 또한, 특허문헌 2에는 탄소수 4 이상의 장쇄 카복실산을 에폭시화 촉매로써 사용하며, 상기 카복실산과 과산화수소를 디엔계 고무에 첨가하고 혼합하여 에폭시화 디엔계 고무를 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있다.

[0011] 상기 제조방법으로 제조된 에폭시화 천연고무(ENR)는 구조 내 극성을 갖는 에폭시기를 함유하고 있으므로 컴파운드 과정에서 극성을 갖는 충전제인 실리카 충전제와의 혼화성이 매우 우수하고, 이에 가황시키는 과정에서 상기 실리카 충전제와 에폭시 그룹간의 개환반응에 의하여 높은 가교도를 얻을 수 있는 장점이 있지만, 대량생산시 중요한 요소 중 하나인 반응시간을 단축하기 위하여, 천연고무 중량부에 대하여 바람직한 유기 카복실산과 과산화물의 중량부를 제시하는 내용에 관해서는 기재되어 있지 않다.

[0012] 이에, 본 발명자들은 대량생산시 중요한 요소 중 하나인 반응시간을 단축시키기 위한 에폭시화 천연고무의 제조

방법에 대하여 연구하던 중, 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법은 에폭시 그룹의 함량을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 대량생산이 필수적인 에폭시화 천연고무의 제조 공정에 유용하게 사용할 수 있는 바람직한 유기 카복실산 및 과산화물의 중량부를 제시함으로써 반응시간이 현저히 단축된다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 2014-65832호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허 2011-93968호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 에폭시화 천연고무의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,
[0016] 본 발명은 천연고무를 함유하는 라텍스에 물을 첨가하여 희석시키는 단계(단계 1);
[0017] 상기 단계 1의 희석된 라텍스에 상기 천연고무 1 중량부에 대하여 0.10-0.24 중량부의 안정제를 첨가하는 단계(단계 2);
[0018] 상기 단계 2의 안정화된 라텍스에 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산화산을 첨가하고 교반하는 단계(단계 3); 및
[0019] 물, 또는 메탄올을 첨가하여 에폭시화 천연고무를 침전시키는 단계(단계 4);를 포함하되, 에폭시 그룹의 함량이 25-50%인 에폭시화 천연고무의 제조방법을 제공한다.
[0020] 또한, 본 발명은 유기용매에 용해된 천연고무에, 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산화산을 첨가하고 교반하는 단계(단계 1); 및
[0021] 물, 또는 메탄올에 상기 단계 1의 교반한 용액을 첨가하여 에폭시화 천연고무를 침전시키는 단계(단계 2);를 포함하되, 에폭시 그룹의 함량이 25-50%인 에폭시화 천연고무의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법은 에폭시 그룹의 함량을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 대량생산이 필수적인 에폭시화 천연고무의 제조 공정에 유용하게 사용할 수 있는 바람직한 유기 카복실산 및 과산화물의 중량부를 제시함으로써 반응시간이 현저히 단축되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 포름산과 과산화수소가 반응하여 메탄퍼옥소 산이 형성되며, 이때 형성된 메탄퍼옥소 산이 천연고무와 반응하는 에폭시화 메커니즘을 나타내는 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명은 천연고무를 함유하는 라텍스에 물을 첨가하여 희석시키는 단계(단계 1);
- [0026] 상기 단계 1의 희석된 라텍스에 상기 천연고무 1 중량부에 대하여 0.10-0.24 중량부의 안정제를 첨가하는 단계(단계 2);
- [0027] 상기 단계 2의 안정화된 라텍스에 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산소산을 첨가하고 교반하는 단계(단계 3); 및
- [0028] 물, 또는 메탄올을 첨가하여 에폭시화 천연고무를 침전시키는 단계(단계 4);를 포함하되, 에폭시 그룹의 함량이 25-50%인 에폭시화 천연고무의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 이하, 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0030] 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 천연고무를 함유하는 라텍스에 물을 첨가하여 희석시키는 단계이다.
- [0031] 여기서, 상기 라텍스는 천연고무 함량이 10-30%에 도달할 때까지 물로 희석시키는 것이 바람직하고, 천연고무 함량이 15-25%에 도달할 때까지 물로 희석시키는 것이 더욱 바람직하고, 천연고무 함량이 20%에 도달할 때까지 물로 희석시키는 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 라텍스의 천연고무 함량이 10% 미만이 되도록 희석시키면 반응 스케일(scale)에 비하여 얻어지는 에폭시화 천연고무의 양이 적어 경제적으로 효율적이지 못한 문제점이 있고, 상기 라텍스의 천연고무 함량이 30% 초과가 되도록 희석시키면 끈적한 액체상인 라텍스의 물성으로 인하여 이후 첨가하는 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산소산이 상기 라텍스와 고르게 혼합되지 못하여 천연고무의 에폭시화가 전체적으로 균일하게 유도되지 못하는 문제점이 있다.
- [0032] 이는, 이후 컵라운드 과정에서 에폭시화 천연고무 내 함유된 에폭시기와 개환반응을 통해 가교되어 천연고무의 인장 강도, 모듈러스, 인열 강도 등의 물성을 향상시키는 역할을 수행하는 극성인 실리카 충전제와 혼합할 때 혼화성이 떨어지게 되므로, 가황시키는 과정에서 실리카 충전제와 에폭시 그룹간의 개환반응에 의한 가교가 원활하게 유도되지 못하는 문제로 이어지게 된다.
- [0033] 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1의 희석된 라텍스에 상기 천연고무 1 중량부에 대하여 0.10-0.24 중량부의 안정제를 첨가하는 단계이다.
- [0034] 여기서, 상기 안정제는 테릭 16A16(세토-스테릴 알콜 에톡시레이트, Huntsman)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 안정제는 천연고무 1 중량부에 대하여 0.14-0.20 중량부를 사용하는 것이 바람직하고, 0.16-0.18 중량부를 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 0.17 중량부를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 안정제를 천연고무 1 중량부에 대하여 0.10 중량부 미만을 사용하는 경우 물로 희석한 라텍스 상에 천연고무가 에멀전 상태로 균일하게 분포되지 않아, 이후 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산소산을 첨가시 에폭시화가 전체적으로 균일하게 유도되지 않으므로, 목표로 하는 에폭시화 정도에 도달하기 위한 반응시간이 길어지는 문제점이 있고, 상기 안정제를 천연고무 1 중량부에 대하여 0.24 중량부 초과로 사용하는 경우 천연고무를 에멀전 상태로 만드는데 요구되는 양보다 과량이 반응 혼합물에 포함되어 불순물로써 작용하므로 목표로 하는 에폭시화 정도에 도달하기 위한 반응시간이 길어지는 문제점이 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 안정화된 라텍스에 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산소산을 첨가하고 교반하는 단계이다.
- [0037] 여기서, 상기 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산(Valeric acid), 카프로산(Caproic acid) 및 스테아르산으로 이루어지는 유기 카복실산 군으로부터 선택되는 1종 이상과, 과산화수소, 하이드로퍼옥시메탄, 하이드로퍼옥시에탄, 1-하이드로퍼옥시프로판 및 1-하이드로퍼옥

시부탄으로 이루어지는 과산화물 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함께 혼합한 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 포름산과 과산화수소의 혼합물을 사용할 수 있다. 이때, 상기 유기 카복실산은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.18-0.22 중량부, 상기 과산화물은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.6-1.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 포름산과 과산화수소는 탈수반응을 통해 메탄퍼옥소 산을 제조하며, 상기 메탄퍼옥소 산이 천연고무 내 이중결합과 반응하여 에폭시 그룹이 형성된다. 이와 관련된 메커니즘을 도 1에 나타내었다.

[0038] 도 1은 포름산과 과산화수소가 반응하여 메탄퍼옥소 산이 형성되며, 이때 형성된 메탄퍼옥소 산이 천연고무와 반응하는 에폭시화 메커니즘을 나타내는 이미지이다.

[0039] 또한, 상기 과산소산은 3-클로로퍼벤조익 산(3-Chloroperbenzoic acid, 3-CPBA)이며, 천연고무 1 중량부에 대하여 0.01-0.03 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 포름산, 과산화수소 및 과산소산의 사용량이 상기 바람직한 중량부 범위를 벗어난 경우, 목표로 하는 에폭시화 정도에 도달하기 위한 반응시간이 길어지는 문제점이 있다.

[0040] 나아가, 상기 교반 시간은 특별한 제약은 없으나, 12-36시간 동안 교반하는 것이 바람직하고, 18-30시간 동안 교반하는 것이 더욱 바람직하고, 24시간 동안 교반하는 것이 가장 바람직하다.

[0041] 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법에 있어서, 상기 단계 4는 물, 또는 메탄올을 첨가하여 에폭시화 천연고무를 침전시키는 단계이다. 상기 단계 4를 수행한 후 물로 세척하고 30-50℃의 오븐으로 건조시켜 에폭시 그룹의 함량이 조절된 에폭시화 천연고무를 얻을 수 있다.

[0042] 상기 제조방법은 에멀전 방법(Emulsion method)에 의한 에폭시화 천연고무의 제조방법이며, 에폭시화 천연고무를 제조하는데 소비되는 비용이 저렴하다는 장점을 갖는다.

[0043] 또한, 본 발명은 유기용매에 용해된 천연고무에, 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산소산을 첨가하고 교반하는 단계(단계 1); 및

[0044] 물, 또는 메탄올에 상기 단계 1의 교반한 용액을 첨가하여 에폭시화 천연고무를 침전시키는 단계(단계 2);를 포함하되, 에폭시 그룹의 함량이 25-50%인 에폭시화 천연고무의 제조방법을 제공한다.

[0045] 이하, 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0046] 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 유기용매에 용해된 천연고무에 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물, 또는 과산소산을 첨가하고 교반하는 단계이다.

[0047] 여기서, 상기 용매로는 테트라하이드로퓨란(THF); 디옥산; 에틸에테르, 1,2-다이메톡시에탄 등을 포함하는 에테르용매; 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올을 포함하는 저급 알코올; 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디클로로메탄(DCM), 디클로로에탄, 물, 아세트나절설포네이트, 톨루엔설포네이트, 클로로포름, 클로로벤젠설포네이트, 크실렌설포네이트, 페닐아세테이트, 페닐프로피오네이트, 페닐부티레이트, 시크레이트, 락테이트, 하이드록시부티레이트, 글리콜레이트, 말레이트, 타트레이트, 메탄설포네이트, 프로판설포네이트, 나프탈렌-1-설포네이트, 나프탈렌-2-설포네이트, 만테레이트 등을 사용할 수 있으며, 클로로포름을 사용하는 것이 바람직하다.

[0048] 또한, 상기 유기 카복실산과 과산화물의 혼합물은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산(Valeric acid), 카프로산(Caproic acid) 및 스테아르산으로 이루어지는 유기 카복실산 군으로부터 선택되는 1종 이상과, 과산화수소, 하이드로퍼옥시메탄, 하이드로퍼옥시에탄, 1-하이드로퍼옥시프로판 및 1-하이드로퍼옥시부탄으로 이루어지는 과산화물 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함께 혼합한 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 포름

산과 과산화수소의 혼합물을 사용할 수 있다. 이때, 상기 유기 카복실산은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.18-0.22 중량부, 상기 과산화물은 천연고무 1 중량부에 대하여 0.6-1.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 포름산과 과산화수소는 탈수반응을 통해 메탄퍼옥소 산을 제조하며, 상기 메탄퍼옥소 산이 천연고무 내 이중결합과 반응하여 에폭시 그룹이 형성된다.

[0049] 나아가, 상기 과산소산은 3-클로로퍼벤조익 산(3-Chloroperbenzoic acid, 3-CPBA)이며, 천연고무 1 중량부에 대하여 0.01-0.03 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 포름산, 과산화수소 및 과산소산의 사용량이 상기 바람직한 중량부 범위를 벗어난 경우, 목표로 하는 에폭시화 정도에 도달하기 위한 반응시간이 길어지는 문제점이 있다.

[0050] 또한, 상기 교반 시간은 특별한 제약은 없으나, 12-36시간 동안 교반하는 것이 바람직하고, 18-30시간 동안 교반하는 것이 더욱 바람직하고, 24시간 동안 교반하는 것이 가장 바람직하다.

[0051] 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 물, 또는 메탄올에 상기 단계 1의 교반한 용액을 첨가하여 에폭시화 천연고무를 침전시키는 단계이다. 상기 단계 2를 수행한 후 에폭시화 천연고무 침전물을 메탄올로 2회 이상 세척하고 30-50℃의 오븐으로 건조시켜 에폭시 그룹의 함량이 조절된 에폭시화 천연고무를 얻을 수 있다.

[0052] 상기 제조방법은 용액 방법(Solution method)에 의한 에폭시화 천연고무의 제조방법이며, 에폭시화 천연고무를 제조하는데 반응제어가 쉽다는 장점을 갖는다.

[0053] 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법은 에폭시 그룹의 함량을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 대량생산이 필수적인 에폭시화 천연고무의 제조 공정에 유용하게 사용할 수 있는 바람직한 유기 카복실산 및 과산화물의 중량부를 제시함으로써 반응시간이 현저히 단축된다는 것에 큰 강점이 있다.

[0054] 이에, 본 발명의 에폭시화 천연고무 제조방법에 따라 25% 또는 50% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간을 평가하기 위하여 실험을 수행한 결과, 본 발명에 따른 제조방법으로 25% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 40분 이하인 것으로 나타났으며, 50% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 180분 이하인 것으로 나타났다(실험예 1 및 2의 표 1, 표 2, 표 3 및 표 4 참조).

[0055] 따라서, 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법은 반응시간을 단축하기 위하여 천연고무 중량부에 대한 바람직한 과산화물과 유기 카복실산 중량부를 제시함으로써, 대량생산이 필수적인 에폭시화 천연고무의 제조 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[0057] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] <실험예 1> 에폭시화 천연고무의 반응시간 평가 1

[0059] 본 발명의 에폭시화 천연고무 제조방법에 따라 25% 또는 50% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0060] <1-1> 안정제 첨가량에 따른 에폭시화 천연고무 제조

[0061] 천연고무를 60% 함유하는 라텍스 100g에 물을 첨가하여 라텍스 내 천연고무의 함량을 60%에서 20%로 희석하였다. 상기 희석한 라텍스에 안정제 역할을 수행하는 비 이온 계면활성제인 테릭 16A16(세토-스테릴 알콜

에폭시레이트, Huntsman)을 각각 0.6, 1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0, 7.2, 8.4, 9.6, 10.8, 12.0, 13.2, 14.4, 15.6, 16.8, 18.0, 19.2, 20.4g 첨가하여 라텍스를 안정화하였다. 상기 안정화된 라텍스에 포름산 12.0g과 과산화수소 48.0g을 방울 단위로 첨가한 후, 50℃에서 25% 또는 50%로 에폭시화가 완료될 때까지 교반하였다. 상기 25% 또는 50% 에폭시화의 확인은 하기 수학적 1을 사용하여 NMR에서 관찰되는 피크의 강도로부터 에폭시 그룹 함량을 계산하였다.

수학적 1

$$\text{에폭시그룹함량(\%)} = \frac{\text{화학적이동 2.7에서의 피크강도}}{\text{화학적이동 2.7에서의 피크강도} + \text{화학적이동 5.15에서의 피크강도}} \times 100(\%)$$

상기 수학적 1에서,

화학적 이동은 δ (Chemical shift)를 나타내고,

화학적 이동 (δ) 2.7 ppm에서의 피크는 에폭시 그룹의 존재를 나타내고,

화학적 이동 (δ) 5.15 ppm에서의 피크는 천연고무 내 이중결합의 존재를 나타낸다.

반응이 완료된 후, 메탄올을 첨가하여 천연고무를 응집시키고, 물로 세척하여 남아있는 산을 제거한 후, 오븐을 이용하여 40℃에서 건조하였다. 하기 표 1에 예멸전 방법으로 에폭시화 천연고무를 제조할 때 사용한 천연고무, 테릭 16A16(세토-스테릴 알콜 에폭시레이트, Huntsman), 과산화수소 및 포름산의 양을, 천연고무 1 중량부를 기준으로 하여 나타내었으며, 25% 또는 50%로 에폭시화가 완료될 때까지의 반응시간 또한 나타내었다.

표 1

	천연고무	테릭 16A16	과산화수소	포름산	25% 에폭시화 도달시간(분)	50% 에폭시화 도달시간(분)
비교예 1	1	0.01	0.8	0.2	102	371
비교예 2	1	0.02	0.8	0.2	95	370
비교예 3	1	0.04	0.8	0.2	83	366
비교예 4	1	0.06	0.8	0.2	72	365
비교예 5	1	0.08	0.8	0.2	61	362
실시예 1	1	0.10	0.8	0.2	39	172
실시예 2	1	0.12	0.8	0.2	32	160
실시예 3	1	0.14	0.8	0.2	28	125
실시예 4	1	0.16	0.8	0.2	15	91
실시예 5	1	0.18	0.8	0.2	16	89
실시예 6	1	0.20	0.8	0.2	30	130
실시예 7	1	0.22	0.8	0.2	34	151
실시예 8	1	0.24	0.8	0.2	38	168
비교예 6	1	0.26	0.8	0.2	67	360
비교예 7	1	0.28	0.8	0.2	78	361
비교예 8	1	0.30	0.8	0.2	82	364
비교예 9	1	0.32	0.8	0.2	96	374
비교예 10	1	0.34	0.8	0.2	108	375

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1-8의 함량으로 25% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 40분 이하인 것으로 나타났으며, 50% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 180분 이하인 것으로 나타났다.

<1-2> 과산화수소 첨가량에 따른 에폭시화 천연고무 제조

테릭 16A16 및 과산화수소의 첨가량을 제외하고, 상기 실험예 <1-1>과 동일한 방법으로 수행하였다. 그 결과를

하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	천연고무	테락 16A16	과산화수소	포름산	25% 에폭시화 도달시간(분)	50% 에폭시화 도달시간(분)
비교예 11	1	0.17	0.1	0.2	111	357
비교예 12	1	0.17	0.2	0.2	107	352
비교예 13	1	0.17	0.3	0.2	93	351
비교예 14	1	0.17	0.4	0.2	84	350
비교예 15	1	0.17	0.5	0.2	78	342
실시예 9	1	0.17	0.6	0.2	39	170
실시예 10	1	0.17	0.7	0.2	27	125
실시예 11	1	0.17	0.8	0.2	15	93
실시예 12	1	0.17	0.9	0.2	22	130
실시예 13	1	0.17	1.0	0.2	37	173
비교예 16	1	0.17	1.1	0.2	74	346
비교예 17	1	0.17	1.2	0.2	89	349
비교예 18	1	0.17	1.3	0.2	98	355
비교예 19	1	0.17	1.4	0.2	105	356
비교예 20	1	0.17	1.5	0.2	117	360

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 9-13의 함량으로 25% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 40분 이하인 것으로 나타났으며, 50% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 180분 이하인 것으로 나타났다.

따라서, 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무의 제조방법은 반응시간을 단축하기 위하여 천연고무 중량부에 대한 바람직한 과산화물과 유기 카복실산 중량부를 제시함으로써, 대량생산이 필수적인 에폭시화 천연고무의 제조 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

<실험예 2> 에폭시화 천연고무의 반응시간 평가 2

본 발명의 에폭시화 천연고무 제조방법에 따라 25% 또는 50% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

<2-1> 안정제 첨가량에 따른 에폭시화 천연고무 제조

천연고무를 60%로 함유하는 라텍스 100g에 물을 첨가하여 라텍스 내 천연고무의 함량을 60%에서 20%로 희석하였다. 상기 희석한 라텍스에 안정제 역할을 수행하는 비 이온 계면활성제인 테락 16A16(세토-스테릴 알콜 에톡시레이트, Huntsman)을 각각 0.6, 1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0, 7.2, 8.4, 9.6, 10.8, 12.0, 13.2, 14.4, 15.6, 16.8, 18.0, 19.2, 20.4g 첨가하여 라텍스를 안정화하였다. 상기 안정화된 라텍스에 3-클로로퍼벤조익 산(3-chloroperbenzoic acid, 3-CPBA) 2.25g을 첨가한 후, 50℃에서 25% 또는 50%로 에폭시화가 완료될 때까지 교반하였다. 상기 25% 또는 50% 에폭시화의 확인은 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 수행하여 에폭시 그룹 함량을 계산하였다.

반응이 완료된 후, 메탄올을 첨가하여 천연고무를 응집시키고, 물로 세척하여 남아있는 산을 제거한 후, 오븐을 이용하여 40℃에서 건조하였다. 하기 표 3에 에멀전 방법으로 에폭시화 천연고무를 제조할 때 사용한 천연고무, 테락 16A16(세토-스테릴 알콜 에톡시레이트, Huntsman) 및 3-CPBA의 양을, 천연고무 1 중량부를 기준으로 하여 나타내었으며, 25% 또는 50%로 에폭시화가 완료될 때까지의 반응시간 또한 나타내었다.

표 3

	천연고무	테락 16A16	3-CPBA	25% 에폭시화 도달시간(분)	50% 에폭시화 도달시간(분)
비교예 21	1	0.01	0.023	105	370
비교예 22	1	0.02	0.023	97	367
비교예 23	1	0.04	0.023	82	366
비교예 24	1	0.06	0.023	77	365
비교예 25	1	0.08	0.023	65	361
실시예 14	1	0.10	0.023	37	171
실시예 15	1	0.12	0.023	31	145
실시예 16	1	0.14	0.023	22	122
실시예 17	1	0.16	0.023	17	97
실시예 18	1	0.18	0.023	15	91
실시예 19	1	0.20	0.023	26	125
실시예 20	1	0.22	0.023	29	134
실시예 21	1	0.24	0.023	34	169
비교예 26	1	0.26	0.023	69	359
비교예 27	1	0.28	0.023	77	365
비교예 28	1	0.30	0.023	84	369
비교예 29	1	0.32	0.023	92	372
비교예 30	1	0.34	0.023	109	373

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 14-21의 함량으로 25% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 40분 이하인 것으로 나타났으며, 50% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 180분 이하인 것으로 나타났다.

<2-2> 과산화수소 첨가량에 따른 에폭시화 천연고무 제조

테락 16A16 및 과산화수소의 첨가량을 제외하고, 상기 실험예 <2-1>과 동일한 방법으로 수행하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	천연고무	테락 16A16	3-CPBA	25% 에폭시화 도달시간(분)	50% 에폭시화 도달시간(분)
비교예 31	1	0.17	0.001	111	360
비교예 32	1	0.17	0.002	107	359
비교예 33	1	0.17	0.004	95	358
비교예 34	1	0.17	0.006	86	351
비교예 35	1	0.17	0.008	77	349
실시예 22	1	0.17	0.010	37	169
실시예 23	1	0.17	0.015	25	137
실시예 24	1	0.17	0.020	16	98
실시예 25	1	0.17	0.025	22	142
실시예 26	1	0.17	0.030	34	172
비교예 36	1	0.17	0.032	70	350
비교예 37	1	0.17	0.034	88	352
비교예 38	1	0.17	0.036	98	353
비교예 39	1	0.17	0.038	101	356
비교예 40	1	0.17	0.040	115	357

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 22-26의 함량으로 25% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 40분 이하인 것으로 나타났으며, 50% 에폭시화 천연고무의 제조시 반응시간은 180분 이하인 것으로 나타났다.

[0086] 따라서, 본 발명에 따른 에폭시화 천연고무 제조방법은 반응시간을 단축하기 위하여 천연고무 중량부에 대한 바람직한 과산화물과 유기 카복실산 중량부를 제시함으로써, 대량생산이 필수적인 에폭시화 천연고무의 제조 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

도면

도면1

