(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0032357
(43) 공개일자 2008년04월15일

(51) Int. Cl.
C07C 263/18 (2006.01) *C07C 263/00* (2006.01)
C08G 69/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0097995
(22) 출원일자 2006년10월09일
심사청구일자 2006년10월09일

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울 서초구 양재동 231
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제캠퍼스내
(72) 발명자
유태욱
경기 성남시 분당구 구미동 86~201
양준호
경기 용인시 죽전동 새터마을 우미이노스빌 아파트 201동1105호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백남훈, 이학수

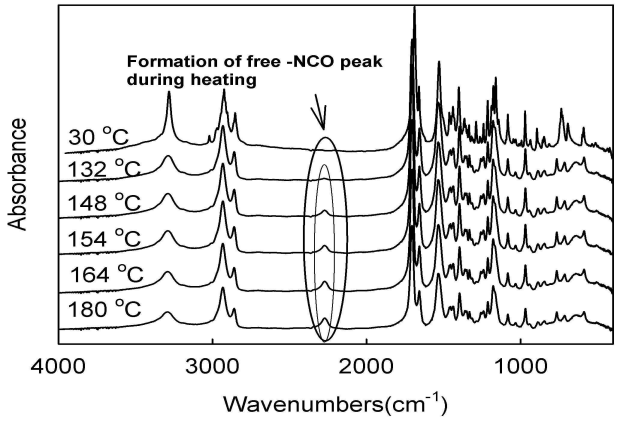
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 쇄연장제로 사용하여폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법

(57) 요 약

본 발명은 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 쇄연장제로 사용하여 폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트 화합물의 양 말단 이소시아네이트기(-NCO)가 락탐, 옥심, 알콜, 에스테르, 및 아민 화합물 중에서 선택된 블록킹제(blocking agent)에 의해 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 쇄연장제로 사용하여 폐 나일론과 용융 압출 방법으로 용융 컴파운딩하여 폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이동준

서울 서초구 서초3동 1487-144 마샹스 2차 201호

김갑진

경기 수원시 장안구 천천동 531번지
우방아파트713-302호

이종순

경기 안양시 만안구 안양1동 삼성래미안아파트 115-1506

최창우

경기 용인시 기흥구 서천동 1번지 경희대학교 우정원2542호

특허청구의 범위

청구항 1

지방족 또는 방향족 디이소시아네이트 화합물의 양 말단 이소시아네이트기(-NCO)가 락탐, 옥심, 알콜, 에스테르, 및 아민 화합물 중에서 선택된 블록킹제(blocking agent)에 의해 블록킹된 디이소시아네이트 유도체인 것임을 특징으로 하는 나일론의 쇄연장제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 지방족 디이소시아네이트 화합물은 탄소수 2 내지 12의 직쇄, 분쇄 또는 고리형 알킬렌 디이소시아네이트 화합물인 것을 특징으로 하는 쇄연장제.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 지방족 디이소시아네이트 화합물은 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 4,4'-디이소시아네이토 디싸이클로헥실메탄(수소화된 MDI), 및 1-이소시아네이토-3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸-싸이클로헥산(IPDI) 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 쇄연장제.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 방향족 디이소시아네이트 화합물은 4,4'-디이소시아네이토 디페닐메탄(4,4'-MDI), 2,4'-디이소시아네이토 디페닐메탄(2,4'-MDI), 2,2'-디이소시아네이토 디페닐메탄(2,2'-MDI), 2,4-토릴렌 디이소시아네이트(2,4-TDI), 2,6-토릴렌 디이소시아네이트(2,6-TDI), 및 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트(NDI) 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 쇄연장제.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 블로킹제(blocking agent)는 ε-카프로락탐, a-피롤리돈 또는 1-페닐-3-메틸-5-피라졸론을 포함하는 락탐 화합물; 옥심 또는 아세톤옥심을 포함하는 옥심 화합물; 트리히드록시메틸프로판(TMP), 6-히드록시테트랄린, 피로카테콜, 6-히드록시바이페닐, 페놀, 이소옥틸페놀, 또는 2,4-디이소부틸페놀을 포함하는 알콜 화합물; 에틸렌 말로네이트, 또는 아세틸 아세토아세테이트를 포함하는 아세테이트 화합물; 그리고 히드록시아민, 디페닐아민, 모노메틸아닐린, 또는 트리아졸을 포함하는 아민 화합물; 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 쇄연장제.

청구항 6

쇄연장제와 반응시켜 폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법에 있어서,

상기 쇄연장제는 상기 청구항 1 내지 5 중에서 선택된 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 폐 나일론은 나일론이 열분해, 광분해, 가수분해 또는 글리콜 분해된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 쇄연장제는 폐 나일론에 대하여 0.01 내지 20 중량%의 범위로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

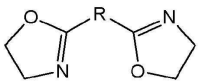
제 6 항에 있어서, 상기 쇄연장제는 비스옥사졸린계 화합물이 추가로 포함되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 비스옥사졸린계 화합물이 다음 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징

으로 하는 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 탄소수 1 내지 10의 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 나타낸다.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 비스옥사졸린계 화합물은 블록킹된 디이소시아네이트 유도체에 대하여 1 : 0.5 내지 2 중량비 범위로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서, 상기 폐 나일론의 용융점 보다 10 내지 70 ℃ 높은 온도조건에서 용융 압출기를 사용하여 상기 폐 나일론과 쇄연장제의 혼합물을 용융 컴파운딩하여 분자량을 증가시키는 것을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<7> 본 발명은 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 쇄연장제로 사용하여 폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트 화합물의 양 말단 이소시아네이트기(-NCO)가 락탐, 옥심, 알콜, 에스테르, 및 아민 화합물 중에서 선택된 블록킹제(blocking agent)에 의해 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 쇄연장제로 사용하여 폐 나일론과 용융 압출 방법으로 용융 컴파운딩하여 폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

<8> 최근에 발표된 유럽연합 폐 자동차 지침(European Union End-of-Life Vehicle Directive2000/53/EC)에 의하면, 2015년까지 기준 폐차 재 활용률(recycle rate) 85% 및 열 회수율(recovery rate) 95%를 달성하지 못하는 자동차 생산기업은 유럽연합 내에는 자동차를 판매할 수 없도록 계획하고 있다. 따라서 장기적으로 보면 국내에서도 유럽연합 폐 자동차 지침을 만족하여야 하기 때문에 자동차 생산자는 주도적으로 친 환경적으로 폐차를 회수 처리하지 않으면 안 되는 상황에 이르게 되었다. 그러므로 폐 자동차로부터 수거된 나일론의 재 활용률을 높일 수 있는 방법이 강구되어야만 자원과 에너지를 절약할 뿐만 아니라, 장기적으로 볼 때 유럽지역의 자동차 수출을 계속할 수 있는 탄탄한 환경 기술적인 터전을 마련하는 계기가 될 수 있다. 폐 나일론은 사용 중 가수분해, 광분해, 열분해, 글리콜 분해 등을 통하여 분자량의 저하가 심하기 때문에 폐 나일론의 분자량을 원래의 분자량으로 복원시키지 못하면 바로 재활용하여 사용할 수 없다. 그래서 폐 나일론의 분자량을 원래의 분자량으로 복원하는 방법을 찾아내는 것이 대단히 중요하다. 가장 적은 비용으로 폐 나일론의 재 활용률을 높일 수 있는 방법으로는 폐 나일론을 쇄연장제와 섞은 후 용융 컴파운딩하는 과정을 수행하여 원래의 분자량 정도까지 회복할 수 있도록 하는 것이다.

<9> 나일론의 고 분자량 또는 높은 고유점도를 얻기 위한 방법으로 많은 연구가들이 제안한 방법을 3가지 정도로 요약하면 다음과 같다.

<10> 첫 번째 방법은 단량체인 디아민과 디카르복시산으로부터 얻어진 나일론염을 고온 및 고압 조건으로 축합반응을 하여 나일론 m,n을 합성하는 방법과, 락탐계 단량체를 개시제로 물을 사용하여 초기에는 개환중합 반응기구를 따르다가 중합중기나 말기에는 양 말단간의 축중합 반응을 통하여 나일론 n을 합성하는 방법이 있으며, 이 경우 고 중합도의 나일론을 얻으려면 반응산물인 물을 중합계 내에서 효과적으로 제거하여야 한다. 그렇지만 고점도하에서 물을 효과적으로 제거하기는 쉽지 않기 때문에 먼저 적당한 중합도의 나일론 칩 상태로 제조한 후에 고상 중합을 통하여 분자량을 올린다. 이 방법은 시간이 많이 걸리고 에너지 소비가 크다는 단점이 있다.

<11> 두 번째 방법은 나일론의 말단기인 카르복시산과 아민기와 반응성이 높은 쇄연장제를 선택하여 중합중기와 말기

에 첨가함으로써 빠른 시간에 고 분자량의 나일론을 합성하는 방법이다. 쇄연장제는 나일론의 양 말단인 카르복시기 또는 아민기와 반응하여 고분자 사슬의 길이를 연장시켜줄 수 있는 것에 바탕을 두고 있다. 기존에 사용하고 있는 쇄연장제로는 미국의 플로리(Flory)에 의해 제안된 비스락탐(미국특허 제2,682,526호)이 있고, 이외에도 쇄연장제로 이소프탈로일 비스카프로락탐(IBC), 아디포일 비스카프로락탐(ABC), 테레프탈로일 비스카프로락탐(TBC) 등이 알려져 있다.

<12> 세 번째 방법으로 미국특허 제3,551,548호 및 미국특허 제3,763,113호에서 제안한 바와 같이 나일론계 고분자의 용융점 보다 높은 온도의 질소 하에서 예를 들어 인산과 같은 물질을 첨가하여 열분해를 방지하여 효과적으로 분자량을 증가시키는 방법이 있다.

<13> 그러나 지금까지 알려진 대부분의 기술은 버진(virgin) 나일론 섬유 및 성형물의 강도개선을 위한 버진(virgin) 나일론의 분자량을 높이는 연구에만 집중되어 있을 뿐, 폐 나일론 및 분해된 나일론 특히 글리콜 분해된 나일론의 분자량 증가 개선 방법에 관한 연구 결과가 발표된 바는 거의 없다.

<14> 또한 국내 산업분야를 보더라도 자동차에 사용되는 소음저감용 자동차 엔진커버, 제진재의 원료수지로서 재생된 단일의 열가소성 수지 복합재료(폴리아미드 수지)의 재사용에 관한 연구와 폐 카펫을 산 가수분해하여 단량체를 회수하는 재생방법 등에 관한 연구가 있었을 뿐, 폐 나일론을 단량체로 완전히 분해하지 않고 폐 나일론 제품을 재활용하기 위한 기술은 아직까지 발표된 바 없다.

<15> 이상에서 살펴본 바와 같이, 나일론의 재활용에 관한 연구는 오랜 기간 행하여져 왔으나, 대부분 연구는 폐 나일론을 산 가수분해시켜 단량체 형태로 회수하는 연구가 많이 진행되어왔을 뿐이다. 나일론을 화학 반응시켜 단량체로 회수하는 공정은 회수 공정이 복잡하고 에너지가 많이 들어 비용이 높아져 폐 나일론을 재생하여 회수한 단량체를 사용하는 것보다 석유자원에서 합성한 단량체를 사용하는 것이 오히려 경제적이어서 비용절감을 위한 측면에서 본다면 단량체를 회수하는 나일론 재활용기법은 좋은 방법이라 할 수 없다. 또 다른 방법은 폐 나일론을 용융 컴파운딩 공정으로 재활용할 때 분자량을 증가시킬 수 있는 쇄연장제를 첨가하는 방법이다. 그런데 나일론의 분자량을 증가시킬 수 있는 다양한 쇄연장제가 알려져 있기는 하나, 반응속도가 빠르지 않거나 재생 나일론이 아닌 버진(virgin) 나일론의 분자량 증가에 국한되어 있다. 현재까지 알려진 나일론의 쇄연장제로는 에폭시계, 유기 포스파이트에스터계, 비스옥사졸린계, 비스옥사졸론계, 비스카프로락탐계, 아실비스락탐계, 벤족사진계 등이 알려져 있다.

<16> 나일론을 분해시키는 요인으로는 열, 자외선, 오존, 에틸렌글리콜(EG), 물, 금속염화물 등이 있으며, 현재까지의 나일론 재활용 연구는 열이나 자외선에 관한 연구에 주안점을 두고 행해졌기 때문에, 자동차 냉각수의 성분인 에틸렌글리콜/물의 혼합 용액에 의해서 분해되는 자동차의 엔진 탱크나 범퍼로 사용되는 나일론의 분해기구 및 에틸렌글리콜에 의해 글리콜 분해된 나일론의 분자량 증가방법에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<17> 본 발명은 락탐, 옥심, 알콜, 에스테르, 및 아민 화합물 중에서 선택된 블록킹제(blocking agent)에 의해 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 나일론의 쇄연장제로 사용하는 용도를 제공하는데 그 목적이 있다.

<18> 또한, 본 발명은 상기한 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 쇄연장제로 사용하여 폐 나일론과 용융 컴파운딩하여 신속하게 분자량을 증가시키는 방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<19> 본 발명은 나일론의 쇄연장제가 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트 화합물의 양 말단 이소시아네이트기(-NCO)가 락탐, 옥심, 알콜, 에스테르, 및 아민 화합물 중에서 선택된 블록킹제(blocking agent)에 의해 블록킹된 디이소시아네이트 유도체인 것을 그 특징으로 한다.

<20> 또한, 본 발명은 쇄연장제와 반응시켜 폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법에 있어서, 상기 쇄연장제로서 상기한 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 사용하여 폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법을 또 다른 특징으로 한다.

<21> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

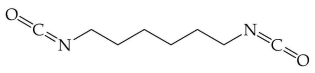
<22> 본 발명은 나일론의 쇄연장제로서 유용한 신규의 블록킹된 디이소시아네이트 유도체에 관한 것으로, 본 발명이 제안하는 쇄연장제는 나일론의 화학 구조와 비슷하므로 끊어져있던 나일론의 고분자 사슬을 연결한다고 하더라도 버진(virgin) 나일론의 기본 화학구조와 크게 다르지 않아 버진(virgin) 나일론의 물성과도 흡사한 특성을

가지고 있다.

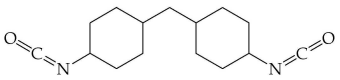
<23> 또한, 본 발명이 제안하는 폐 나일론의 분자량 증가방법에 관한 기술은 폐 나일론 특히 자동차 냉각수의 성분으로 사용되는 에틸렌글리콜/물의 혼합 용액에 의해 글리콜 분해된 폐 나일론의 분자량을 증가하는데 유효한 바, 본 발명이 제안하는 블록킹된 디이소시아네이트는 종래에 사용된 쇄연장제 보다 훨씬 효과적으로 글리콜 분해된 나일론의 분자량을 용융 컴파운딩 과정에서 신속하게 분자량을 증가시키는 특성을 가지고 있다.

<24> 본 발명이 특징으로 하는 쇄연장제는 디이소시아네이트 화합물의 양 말단에 존재하는 이소시아네이트기(-NCO)가 특정의 블록킹제(blocking agent)에 의해 블록킹된 디이소시아네이트 유도체이다. 디이소시아네이트 화합물은 이들 블록킹제와 반응하여 열가역성을 갖는 쇄연장제를 제조할 수 있다.

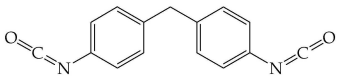
<25> 본 발명이 쇄연장제 제조를 위해 사용하는 이소시아네이트 화합물은 양 말단에 NCO기가 결합된 통상의 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트 화합물이며, 본 발명은 디이소시아네이트 화합물의 선택에 특별한 제한을 두고 있지는 않는다. 이러한 디이소시아네이트 화합물을 구체적으로 설명하면 지방족 디이소시아네이트 화합물로서는 탄소수 2 내지 12의 직쇄, 분쇄 또는 고리형 알킬렌 디이소시아네이트 화합물이 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 4,4'-디이소시아네이토 디싸이클로헥실메탄(수소화된 MDI), 및 1-이소시아네이토-3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸-싸이클로헥산(IPDI) 중에서 선택 사용될 수 있다. 방향족 디이소시아네이트 화합물은 방향족 디이소시아네이트 화합물은 4,4'-디이소시아네이토 디페닐메탄(4,4'-MDI), 2,4'-디이소시아네이토 디페닐메탄(2,4'-MDI), 2,2'-디이소시아네이토 디페닐메탄(2,2'-MDI), 2,4-토릴렌 디이소시아네이트(2,4-TDI), 2,6-토릴렌 디이소시아네이트(2,6-TDI), 및 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트(NDI) 중에서 선택 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 지방족 디이소시아네이트 화합물로서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)를 사용하고, 방향족 디이소시아네이트 화합물로서 2,4-토릴렌 디이소시아네이트(2,4-TDI)를 사용하여 쇄연장제를 제조한 예만이 기재되어 있기는 하지만, 그 밖의 다른 디이소시아네이트 화합물을 사용하더라도 본 발명이 목적하는 나일론의 쇄연장제로서의 효과는 충분히 얻을 수 있다.



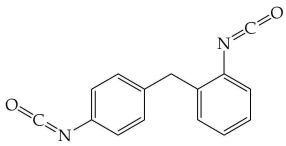
1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)



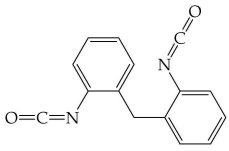
4,4'-디이소시아네이토 디싸이클로헥실메탄
(수소화된 MDI, $H_{12}MDI$)



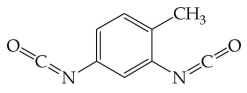
4,4'-디이소시아네이토 디페닐메탄 (4,4'-MDI)



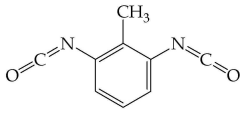
2,4'-디이소시아네이토 디페닐메탄 (2,4'-MDI)



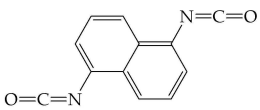
2,2'-디이소시아네이토 디페닐메탄 (2,2'-MDI)



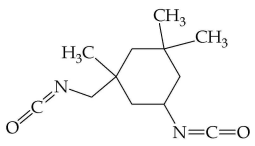
2,4-톨루엔 디이소시아네이트 (2,4-TDI)



2,6-톨루엔 디이소시아네이트 (2,6-TDI)



나프탈렌 -1,5-디이소시아네이트 (NDI)

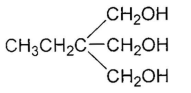


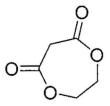
1-이소시아네이토-3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸-싸이클로헥산
(이소포론 디이소시아네이트, IPDI)

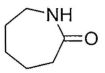
<26>

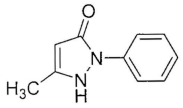
<27> 또한, 본 발명이 쇄연장제 제조를 위해 사용하는 블로킹제(blocking agent)는 락탐, 옥심, 알콜, 에스테르, 및 아민 화합물 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 블로킹제(blocking agent)를 보다 구체적으로 예시하면 ε-카프로락탐, α-피롤리돈 또는 1-페닐-3-메틸-5-피라졸론을 포함하는 락탐 화합물; 옥심 또는 아세톤옥심

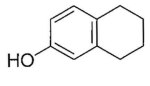
을 포함하는 옥심 화합물; 트리히드록시메틸프로판(TMP), 6-히드록시테트랄린, 피로카테콜, 6-히드록시바이페닐, 페놀, 이소옥틸페놀, 또는 2,4-디이소부틸페놀을 포함하는 알콜 화합물; 에틸렌 말로네이트, 또는 아세틸 아세토아세테이트를 포함하는 아세테이트 화합물; 그리고 히드록시아민, 디페닐아민, 모노메틸아닐린, 또는 트리아졸을 포함하는 아민 화합물; 중에서 선택 사용할 수 있다.

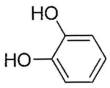

트리메틸프로판 (TMP)

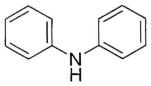

에틸렌 말로네이트

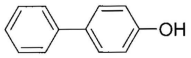

카프로락탐

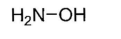

1-페닐 -3-메틸 -5-피라졸론

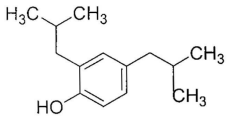

6-히드록시테트랄린

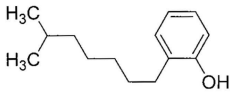

피로카테콜

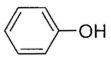

디페닐아민


6-히드록시바이페닐

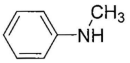

히드록시아민


2,4-디이소부틸페놀

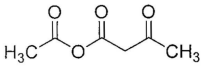

이소옥틸페놀

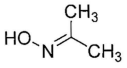

페놀

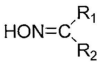

알파-피롤리돈


모노메틸아닐린


트리아졸


아세틸 아세토아세테이트


아세톤 옥심


옥심

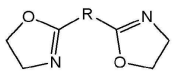
<28>

<29> 본 발명의 블록킹된 디이소시아네이트 쇄연장제는 열가역성을 갖고 있으므로 폐 나일론과의 용융 컴파운딩 공정에서 블록킹제가 유리되면서 생성된 디이소시아네이트가 광, 열, 및 가수분해된 나일론의 말단에 존재하는 분해된 아민($-NH_2$)기 또는 에틸렌 글리콜분해된 나일론의 말단에 존재하는 아민($-NH_2$)기 및 히드록시에틸($-CH_2CH_2OH$)기와 반응하여 우레아결합 및 우레탄결합을 생성함으로써 분자량을 증가시킬 수 있다. 실제로, 블록킹된 디이소시아네이트는 폐 나일론의 용융점 이상의 온도에서 이소시아네이트를 유리하여 폐 나일론의 말단기인 아민기($-NH_2$) 또는 수산기(-OH)와 반응하여 우레아결합 및 우레탄결합을 각각 생성함으로써 분자량을 단시간에 증가시킬 수 있다.

<30> 따라서, 본 발명은 쇄연장제를 사용하여 폐 나일론의 분자량을 증가시키는 방법에, 쇄연장제로서 상기한 블록킹된 디이소시아네이트 유도체를 사용하는 방법을 제안한다. 본 발명이 사용하는 폐 나일론은 가수분해, 광분해, 열분해, 글리콜 분해 등을 통하여 나일론의 분자량이 크게 저하된 폐자원이다. 본 발명은 폐 나일론의 분자량을 원래의 분자량으로 복원시켜 재활용한다는 점에서 환경보호 측면에서 바람직하다할 수 있다. 글리콜 분해된 폐 나일론은 말단기로서 수산기(-OH) 또는 아민기($-NH_2$)가 존재하므로, 상기한 블록킹된 디이소시아네이트 쇄연장제만으로도 효과적으로 폐 나일론의 분자량을 증가시킬 수 있다. 그러나 나일론이 글리콜 분해가 아닌 열, 빛, 가수분해 등에 의해서 분자량이 저하된 경우는 폐 나일론의 말단기는 아민기($-NH_2$)와 카르복시기(-COOH)를 갖게 되어 본 발명의 블록킹된 디이소시아네이트 쇄연장제만으로는 쇄연장 반응을 효율적으로 진행시킬 수 없다. 글리콜 분해가 아닌 다른 원인으로 분해된 폐 나일론의 분자량 증가를 극대화시키는 방법에서는 쇄연장제로서 블록킹된 디이소시아네이트에 비스옥사졸린계 화합물을 일정량 첨가 사용하게 되면 용융 컴파운딩 공정에서 보다 효과적으로 폐 나일론의 분자량을 증가시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 쇄연장제로서 블록킹된 디이소시아네이트와 함께 통상적으로 사용되어온 비스옥사졸린계 화합물을 혼합 사용하는 방

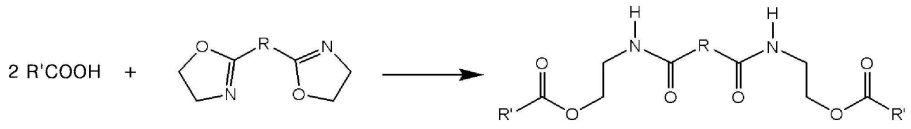
법도 권리범위로서 포함한다. 비스옥사졸린계 화합물은 공지된 쇄연장제이며, 구체적으로는 다음 화학식 1로 표시될 수 있다.

<31> [화학식 1]

<32> 

<33> 상기 화학식 1에서, R은 탄소수 1 내지 10의 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 나타내며, 구체적으로는 R가 탄소수 1 내지 6인 알킬렌기, m- 또는 p-페닐렌기이다.

<34> 폐 나일론의 용융점 이상의 온도에서 비스옥사졸린계 쇄연장제와 폐 나일론을 반응시키면 개환이 되면서 폐 나일론의 말단기인 카르복시기와 축합 반응하여 사슬을 연장시켜준다.

<35> 

<36> 본 발명에 따른 폐 나일론의 분자량 증가방법은 용융 컴파운딩하는 과정을 포함하여 이루어지는데, 구체적으로는 폐 나일론과 쇄연장제를 혼합한 혼합물을 폐 나일론의 용융점 이상의 온도 조건에서 보다 바람직하기로는 폐 나일론의 용융점보다 10 내지 70 ℃ 높은 온도 조건에서 용융 압출기를 사용하여 용융 컴파운딩하여 분자량을 증가시킨다. 쇄연장제는 폐 나일론의 무게대비 0.01 내지 20 중량%의 범위로, 바람직하기로는 0.01 내지 10 중량%의 범위로 사용하도록 한다. 쇄연장제로서 블록킹된 디이소시아네이트와 비스옥사졸린계 화합물을 혼합 사용할 수도 있는데, 이때 비스옥사졸린계 화합물은 블록킹된 디이소시아네이트에 대하여 1 : 0.5 내지 2 중량비 범위 이내로 사용하도록 한다.

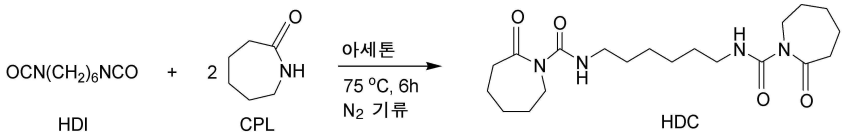
<37> 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<38> **실시예**

<39> 다음의 실시예 1과 2에서는 본 발명에 따른 나일론 쇄연장제로서 블로킹된 디이소시아네이트 유도체 합성을 위한 기본 공정과, 쇄연장제와 나일론간의 반응기구를 헥사메틸렌 디카바모일 디카프로락탐 및 토릴렌 디카바모일 디카프로락탐을 예를 들어 설명하도록 한다.

<40> **실시예 1. 헥사메틸렌 디카바모일 디카프로락탐(HDC)**

<41> 1) 헥사메틸렌 디카바모일 디카프로락탐 (HDC)의 합성 및 정제

<42> 

<43> 0.3 mol의 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)와 0.73 mol의 ε-카프로락탐(CPL)을 둥근 플라스크에서 첨가하여 6시간 동안 75 ℃를 유지하며 질소 환경하에서 반응시켰다. 그 후 얻어진 반응물에 용제로 아세톤을 첨가하여 아세톤 용액을 만든 후 격렬히 교반하면서 과량의 증류수 속으로 천천히 떨어뜨림으로써 분말상의 순수반응물 HDC의 침전물을 얻었다. 이를 브흐너 깔때기(Buchner funnel)를 사용하여 여과한 후 반응물을 증류수로 반복해서 씻은 후 분말상 HDC를 얻었다. 이를 80 ℃의 진공오븐에서 3일간 건조하였다.

<44> 2) 헥사메틸렌 디카바모일 디카프로락탐 (HDC)의 열가역성 확인

<45> 상기에서 합성한 HDC의 열가역성을 확인하기 위하여, 승온 온도별로 FT-IR을 측정하였고, 그리고 DSC와 TGA를 동시에 측정하였다. 도 1에 따른 FT-IR 스펙트럼에 의하면 132 ℃ 온도부터 NCO가 유리됨을 알 수 있으며, 도 2에 따른 DSC와 TGA 측정 결과에 의하면 145 ℃ 근처에서 유리 NCO가 생성되면서 ε-카프로락탐(CPL)이 휘발되는 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터 HDC가 열가역성임을 확인할 수 있다.

<46> 3) HDC와 글리콜 분해된 나일론간의 쇄연장 반응

<47> 폐 나일론의 용융점 이상의 온도에서 HDC와 폐 나일론을 반응시키면 승온시 132 ℃부터 유리되어 나온 NCO가 폐 나일론의 말단기인 수산기 또는 아민기와 축합 반응하여 우레탄 결합 및 우레아 결합을 형성하면서 폐 나일론의 사슬의 길이를 연장시켜준다. 여기서 나일론이 글리콜 분해되어 말단기에 수산기와 아민기를 생성하는 반응기구는 "Kap Jin Kim, Manjula D. Dhevi, Jong Soon Lee, Young Dal Cho, Eun Kyung Choe, Polymer Degradation and Stability, **91**, 1545-1555 (2006)" 문헌을 참조한다.

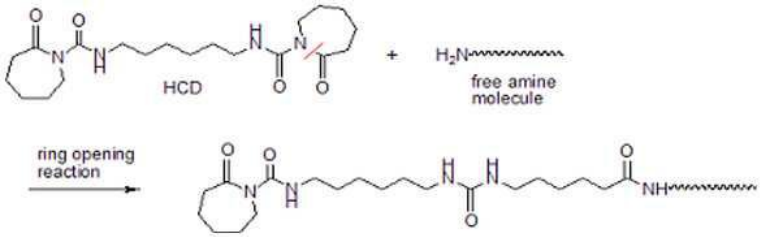
<48> ① 우레탄 결합 형성 반응 :

<49> 

<50> ② 우레아 결합 형성 반응 :

<51> 

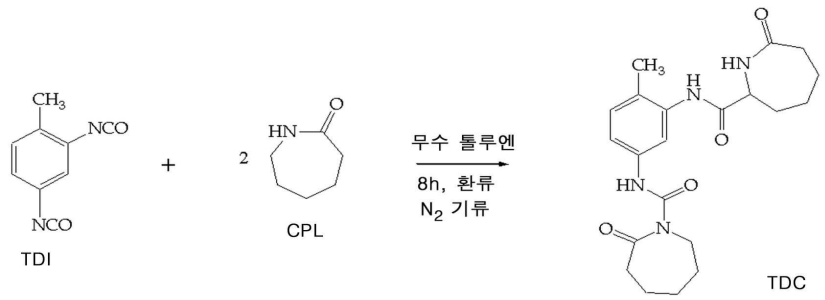
<52> 한편 HDC는 아래에 나타낸 바와 같이 개환반응을 통하여 폐 나일론의 용융점이상의 온도에서 폐 나일론 말단기인 수산기나 아민기와 공유결합을 형성함으로써 분자쇄를 연장시킬 수 있다.

<53> 

<54>

<55> **실시예 2. 토릴렌 디카바모일 디카프로락탐 (TDC)**

<56> 1) 토릴렌 디카바모일 디카프로락탐 (TDC)의 합성 및 정제

<57> 

<58> 0.33 mol의 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)와 0.73 mol의 ε-카프로락탐(CPL)을 100 mL 건조 톨루엔이 들어있는 둥근 플라스크에 첨가하여 환류조건으로 질소기류하에서 8시간 동안 반응시켰다. 그 후 얻어진 반응물을 회전식 증발장치를 이용하여 농축시켰다. 농축된 반응물을 증류수에 천천히 떨어뜨리면서 일정하게 교반시켜 분말상의 순수반응물 TDC의 침전물을 얻었다. 이를 브흐너 깔때기(Buchner funnel)를 사용하여 반응물을 증류수로 여러 차례 씻은 후 분말상의 TDC를 얻었다. 이를 80 ℃의 진공 오븐에서 3일 동안 건조하였다.

<59> 2) TDC의 열가역성 확인

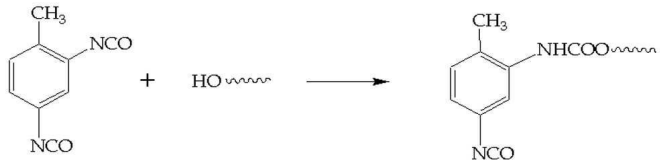
<60> 승온하면서 측정한 FT-IR 스펙트럼(도 2-(a))에서 보면 126 ℃부터 유리-NCO가 유리되어 나타남을 확인 할 수

있었으며, DSC와 TGA를 동시에 측정하여 얻은 그림 2-(b)에서도 보면 138.75 ℃에서 용융 피크가 나타나고 바로 140 ℃ 부근에서 유리-NCO가 생성되면서 CPL이 휘발되는 것을 볼 수 있다. 이들 결과로부터 TDC가 열 가역성임을 확인할 수 있었다.

<61> 3) TDC와 글리콜 분해된 나일론간의 쇄연장 반응

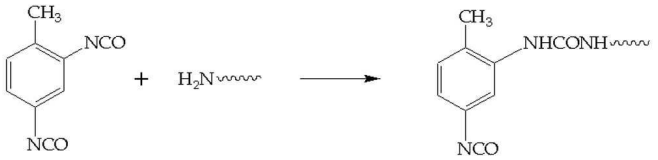
<62> 폐 나일론의 용융점 이상의 온도에서 TDC와 폐 나일론을 반응시키면 승온시 126 ℃부터 유리되어 나온 유리-NCO가 폐나일론의 말단기인 수산기나 아민기와 축합반응하여 우레탄 결합 및 우레아 결합을 발생시켜 폐나일론의 사슬을 연장시켜준다.

<63> ① 우레탄 결합 형성 반응 :



<64>

<65> ② 우레아 결합 형성 반응 :



<66>

<67> 아래 실시예 3에서는 실시예 1과 2에서 보여준 HDC와 TDC와 같이 동일한 열가역성이 있는 페놀-블록된 디이소시아네이트를 예로 들어 설명하도록 한다.

<68> **실시예 3. 페놀-블록된 TDI (p-TDI)**

<69> TDI 1 mole과 페놀 2.4 mole을 둥근 플라스크에 들어있는 건조 톨루엔 500 mL에 용해한 후에 질소기류하에서 3시간 환류시켜 합성한 페놀-블록된 TDI 용액을 다량의 물 속에 소량씩 적가하면서 교반하여 흰 분말상의 페놀-블록된 TDI을 얻고, 이를 여과, 세척 후 80 ℃에서 24시간 진공 건조하였다. 상기 실시예 1과 2에서 사용한 방법으로 페놀-블록된 TDI의 열가역성을 확인한 결과 130 ℃ 이상에서 TDI와 페놀이 유리되기 시작하였다. 따라서 페놀-블록된 TDI도 상기 실시예 1과 2에서 보여준 바와 같이 말단이 아민기와 수산기를 갖는 가수분해 및 글리콜 분해 나일론의 분자량을 용융 컴파운딩 공정을 거쳐서 분자량을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

<70> 아래 실시예 4와 5에서는 열가역성 블록킹된 디이소시아네이트계 쇄연장제를 이용한 나일론의 분자량을 증가시키는 방법을 예로 들어 설명하도록 한다.

<71> **실시예 4. 글리콜 분해된 나일론의 분자량 증가방법**

<72> 에틸렌글리콜/물(50/50 v/v)에 의해서 글리콜 분해된 나일론은 양 말단에 히드록시기(-OH)과 아민기($-NH_2$)을 갖게 된다. 이들 폐 나일론과 쇄연장제가 반응하여 재 연결됨으로써 글리콜 분해로 인해 저하되었던 나일론의 분자량을 다시 버진(virgin) 나일론의 80% 이상까지 증가시키는 것에 중점을 두고 아래의 실험을 행하였다.

<73> 환류조건 하에서 EG/물(50/50 v/v)에 의해 분해된 폐 나일론(나일론 66)에 쇄연장제를 3 중량% 농도가 되도록 혼합한 후 내부혼합기(internal-mixer)를 사용하여 280 ℃에서 5분간 반응시켰다. 이렇게 얻은 혼합물을 포름산에 용해시켜 25 ℃에서 용액 흐름시간을 측정하여 고유점도를 구하였으며, 이 결과를 도 5에 나타내었다.
도 5에서 알 수 있듯이 글리콜 분해된 나일론(used nylon)과 쇄연장제(TDC, HDC, p-TDI)를 반응시키면, 사용된 나일론(used nylon)에 비하여 고유점도가 증가하여 글리콜 분해 전 버진 나일론(new nylon)의 고유점도의 95% 수준까지 복원되는 것을 알 수 있다.

<74> **실시예 5. 열, 빛, 가수분해에 의해 분해된 나일론의 분자량 증가방법**

<75> 열, 빛, 가수분해에 의해 분해된 폐 나일론은 말단에 아민기와 카르복시기를 갖게 되고, 아민기를 가진 말단은

블록킹된 디이소시아네이트계 쇄연장제와 반응을 하지만 카르복시기를 가진 말단은 반응을 하지 못하여 폐 나일론과 블록킹된 디이소시아네이트계 쇄연장제와의 반응률은 글리콜 분해된 폐 나일론과의 반응률보다 저하된다.

그러므로 글리콜 분해가 아닌 다른 원인으로 분해된 폐 나일론의 분자량증가를 극대화시키기 위하여, 폐 나일론에 쇄연장제를 3 중량% 농도가 되도록 혼합 사용하였고, 쇄연장제로서는 블록킹된 디이소시아네이트 쇄연장제(HDC, TDC, p-TDI) 각각에 대하여 1:1 중량비로 비스옥사졸린계 쇄연장제(R가 m-페닐렌임)를 혼합하여 사용하였다. 반응 조건은 상기 실시예 3과 같이 내부혼합기(internal-mixer)를 사용하여 280 ℃에서 5분간 반응시켰다.

<76> 즉, 버진 나일론(N-nylon; 나일론 66), 폐 나일론(U-nylon; 폐 나일론 66), 폐 나일론/헥사메틸렌 디카바모일 디카프로락탐의 혼합물(HDC), 폐 나일론/토릴렌 디카바모일 디카프로락탐의 혼합물(TDC), 폐 나일론/비스옥사졸린계 쇄연장제의 혼합물(OX), 폐 나일론/비스옥사졸린계 쇄연장제/헥사메틸렌 디카바모일 디카프로락탐의 혼합물(OX/HDC), 폐 나일론/비스옥사졸린계 쇄연장제/토릴렌 디카바모일 디카프로락탐의 혼합물(OX/TDC), 폐 나일론/비스옥사졸린계 쇄연장제/페놀-블록된 TDI의 혼합물(OX/p-TDI) 각각을 포름산에 용해시켜 고유점도를 측정하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다. 첨부도면 도 6에서 알 수 있듯이 블록킹된 디이소시아네이트 쇄연장제(HDC, TDC, p-TDI)와 함께 비스옥사졸린계 화합물을 동시에 사용한 경우의 고유점도가 버진 나일론(N-nylon)의 고유점도에 흡사할 만큼 증가하였다. 따라서, 고유점도의 결과를 이용하여 분자량의 증가를 알 수 있었고, 블록킹된 디이소시아네이트계 쇄연장제와 비스옥사졸린계 쇄연장제를 동시에 사용하는 것이 폐 나일론 분자량 증가를 보다 더 획기적으로 올릴 수 있음을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

<77> 이상에서 살펴본 바와 같이, 나일론계 고분자가 열, 자외선, 오존, 에틸렌글리콜(EG), 물에 의한 분해 등을 통하여 분자량이 저하된 폐 나일론은 말단에 수산기(-OH), 아민기($-NH_2$), 또는 카르복시기(-COOH)를 가지게 되는데, 본 발명에서는 이들 말단기와 반응하는 열가역성의 블록킹된 디이소시아네이트 쇄연장제를 합성하고, 이를 이용하여 폐 나일론과 용융 컴파운딩 함으로써 단 시간 내에 분자량을 증가시켜 폐 나일론의 재 활용률을 획기적으로 높이는 기술이다.

<78> 따라서, 본 발명은 폐 자원을 재활용하는 발명으로서 산업적 유용성이 크다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 헥사메틸렌 디카바모일 디카프로락탐 (HDC)의 FT-IR 스펙트럼이다.

<2> 도 2는 헥사메틸렌 디카바모일 디카프로락탐 (HDC)의 DSC-TGA 스펙트럼이다.

<3> 도 3은 토릴렌 디카바모일 디카프로락탐 (TDC)의 FT-IR 스펙트럼이다.

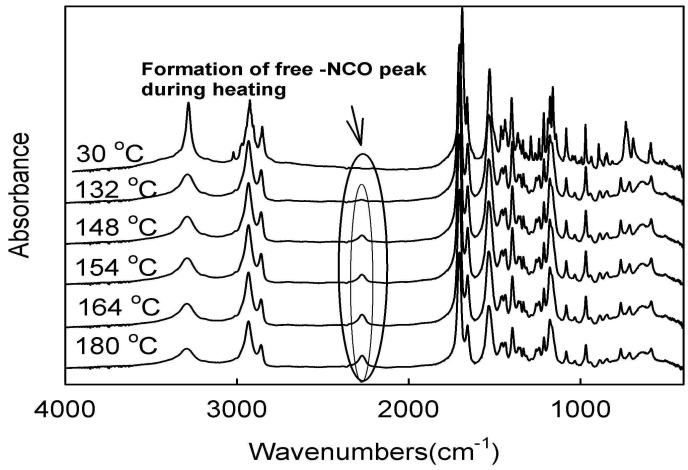
<4> 도 4는 토릴렌 디카바모일 디카프로락탐 (TDC)의 DSC-TGA 스펙트럼이다.

<5> 도 5는 블록킹된 3종의 디이소시아네이트 유도체를 쇄연장제로 사용하여 폐 나일론을 용융컴파운딩 후 고유점도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

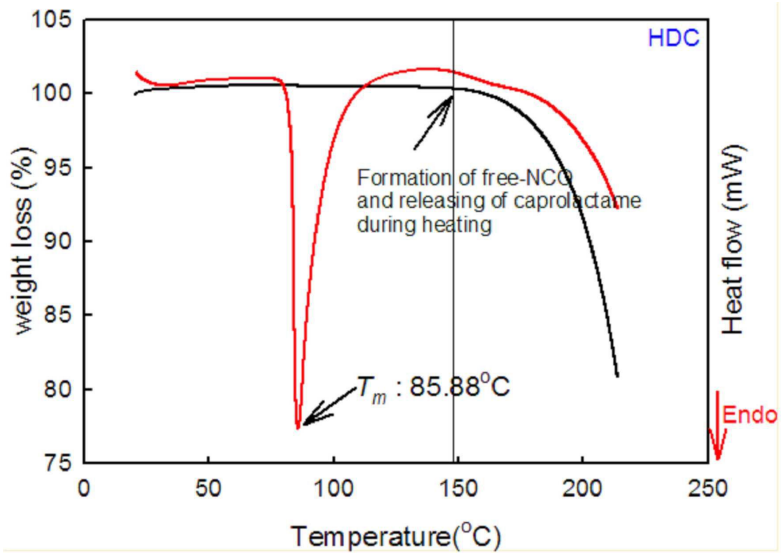
<6> 도 6은 블록킹된 3종의 디이소시아네이트 유도체와 비스옥사졸린계 화합물, 그리고 이들의 혼합물을 쇄연장제로 사용하여 폐 나일론 혼합물을 용융컴파운딩 후 고유점도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도면

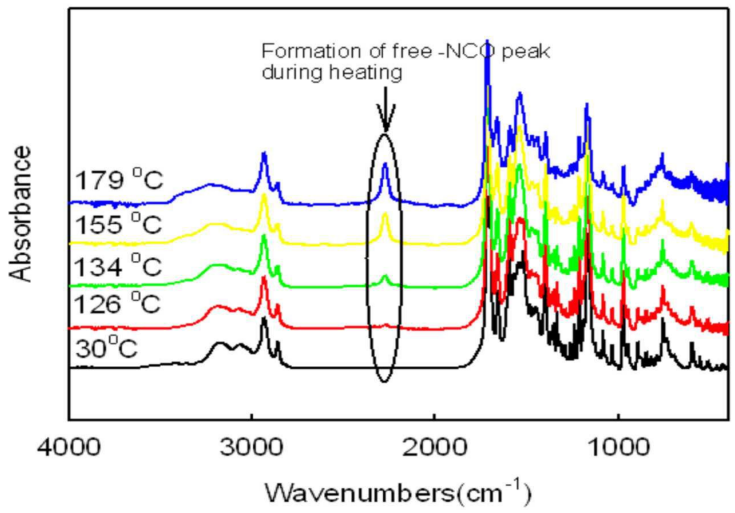
도면1


Formation of free -NCO peak
during heating
30 °C
132 °C
148 °C
154 °C
164 °C
180 °C
Absorbance
4000
3000
2000
1000
Wavenumbers(cm-1)

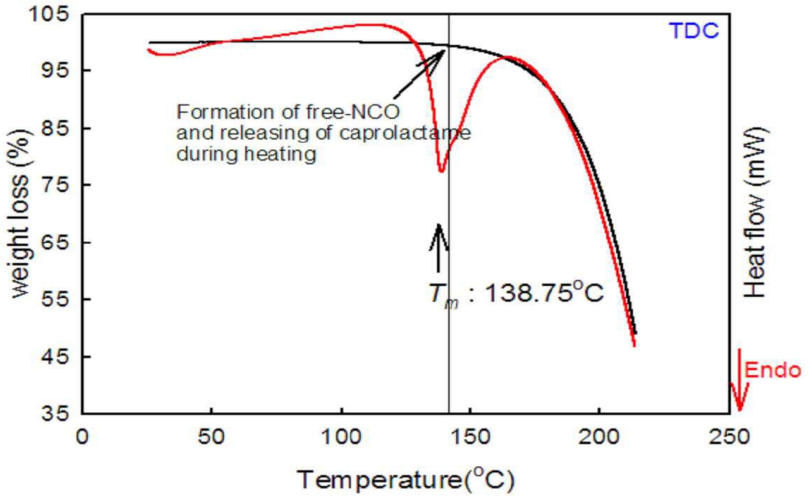
도면2


HDC
Formation of free-NCO
and releasing of caprolactame
during heating
Tm : 85.88°C
Endo
weight loss (%)
Heat flow (mW)
105
100
95
90
85
80
75
0
50
100
150
200
250
Temperature(°C)

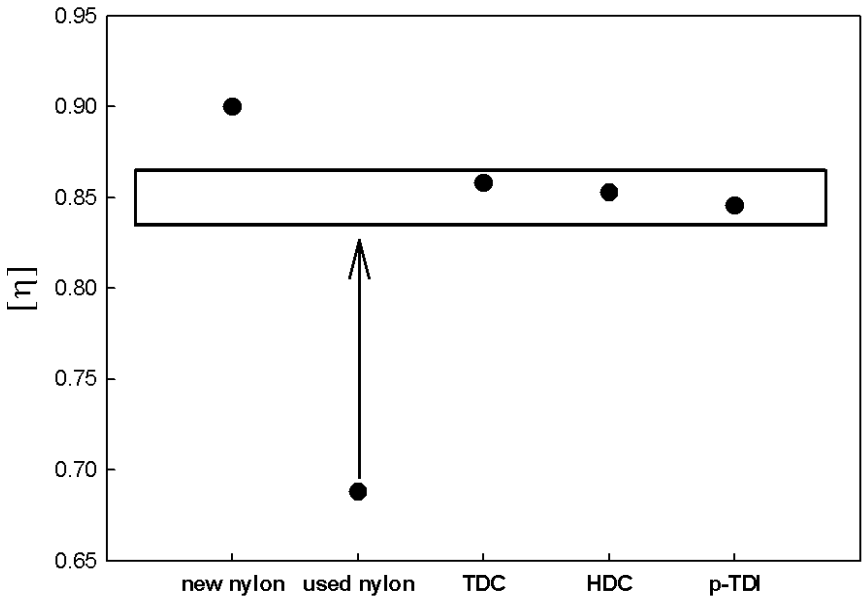
도면3


Formation of free -NCO peak
during heating
179 °C
155 °C
134 °C
126 °C
30°C
Absorbance
4000
3000
2000
1000
Wavenumbers(cm-1)

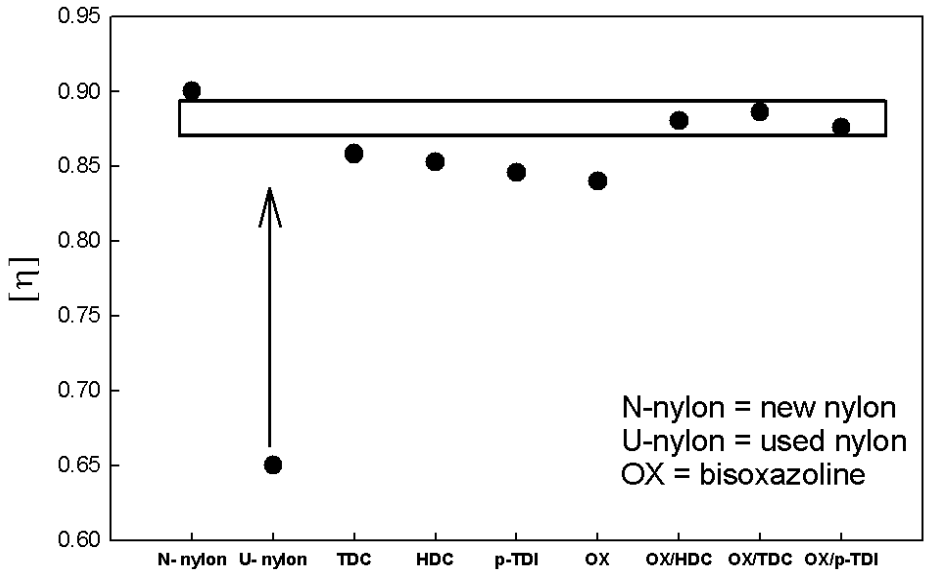
도면4


TDC
Formation of free-NCO
and releasing of caprolactame
during heating
Tm : 138.75°C
Endo
weight loss (%)
Heat flow (mW)
105
95
85
75
65
55
45
35
0
50
100
150
200
250
Temperature(°C)

도면5


0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
[η]
new nylon
used nylon
TDC
HDC
p-TDI

도면6


0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
[η]
N-nylon = new nylon
U-nylon = used nylon
OX = bisoxazoline
N- nylon
U- nylon
TDC
HDC
p-TDI
OX
OX/HDC
OX/TDC
OX/p-TDI