

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0093197

(43) 공개일자 2025년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 11/22 (2006.01) C07C 15/46 (2006.01)

C07C 67/00 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 11/22 (2013.01)

C07C 15/46 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0184150

(22) 출원일자 2024년12월11일

심사청구일자 2024년12월11일

(30) 우선권주장

1020230183760 2023년12월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

그레고리 아이작 피터슨

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교(송도동)

최대림

서울특별시 관악구 관악로 1, 서울대학교(신림동)

정은송

서울특별시 관악구 관악로 1, 서울대학교(신림동)

(74) 대리인

특허법인지평

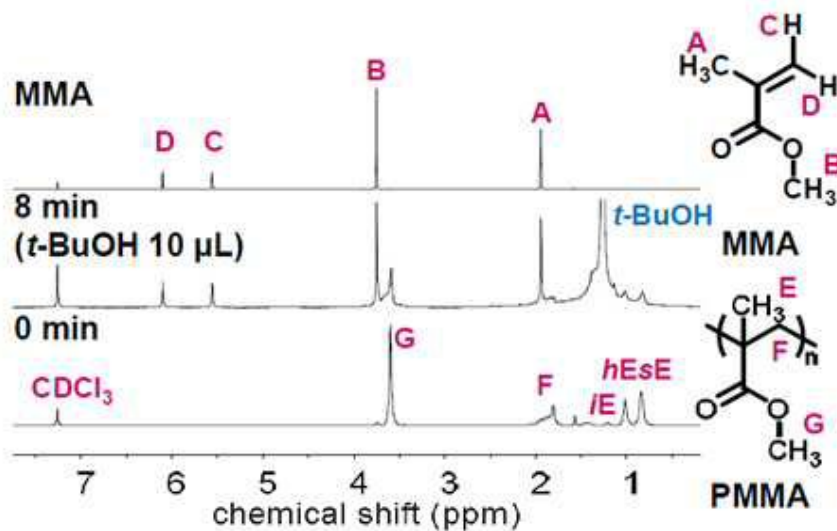
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리메타크릴레이트 해중합을 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법 및 해중합을 통해서 생성된 메타크릴레이트 및 해중합 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 67/00 (2013.01)
C07C 69/54 (2013.01)
C08F 220/14 (2013.01)
C08J 2333/12 (2013.01)
Y02P 20/143 (2020.08)
Y02W 30/62 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366162
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	기초과학연구소
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163766
과제번호	2017R1A3B1023947
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	복잡계/순서-조절된 거대분자 합성을 위한 새로운 중합법 개발
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711191306
과제번호	2021R1A2C1006301
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	볼 밀 그래인딩을 이용한 고체상 기계화학적 반응성에 미치는 고분자 물성의 영향
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

폴리메타크릴레이트를 35~50도의 온도에서 볼밀공정을 통해 해중합하는 폴리메타크릴레이트 해중합 방법

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리메타크릴레이트는 용매를 포함하는 조성물인 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트 해중합 방법

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 용매는 아세토나이트릴(ACN), 아이소프로판올(Isopropanol), 에틸아세테이트(EA), 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile), 터셔리부탄올(t-BuOH), 클로로폼(CF), 아세톤(Acetone), 테트라하이드로퓨란(THF), 에탄올(EtOH), 톨루엔(Toluene), 트리플루오로에탄올(Trifluoroethanol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 조성물은 슬러리인 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

청구항 5

제4항에 있어서

상기 슬러리는 다음의 관계식(1)을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

$$2 \leq \eta \leq 5.5 \cdots (1)$$

여기서, η 는 상기 용매의 부피(μL)를 상기 폴리메타크릴레이트 질량(mg)으로 나눈 값이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 볼밀공정에서 다음의 관계식(2)를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

$$0.6 \leq A \leq 1.6 \cdots (2)$$

여기서, A는 볼의 직경(mm)을 볼밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불밀공정에서 다음의 관계식(3)을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

$$1 \leq B \leq 3.5 \dots(3)$$

여기서, B는 볼의 개수를 불밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 불밀공정에서 다음의 관계식(4)를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

$$75 \leq C \leq 240 \dots(4)$$

여기서, C는 볼의 총 부피(mm³)를 불밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 불밀공정은,

상기 폴리메타크릴레이트의 중량이 0.1mg 이상, 10mg 미만일 때 불밀 시간이 6 ~ 22분 인 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 불밀공정은,

상기 폴리메타크릴레이트의 중량이 10mg 이상, 150mg 이하일 때 불밀 시간이 40 ~ 100분 인 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

청구항 11

제1항에 있어서

상기 폴리메타크릴레이트는, 수평균분자량이 4.0KDa 이상인 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 폴리메타크릴레이트는 단량체에 결합된 작용기가 메틸기, 에틸기, n-부틸기, 벤질기, 페닐기, iso-프로필기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 폴리메타크릴레이트는 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이

트), 폴리(벤질 메타크릴레이트), 폴리(페닐 메타크릴레이트), 폴리(iso-프로필 메타크릴레이트)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법으로 해중합된 메타크릴레이트

청구항 15

폴리메틸메타크릴레이트가 해중합된 메틸메타크릴레이트를 포함하며 메틸메타크릴레이트의 함량이 30~45중량%이고 해중합 이후 폴리메틸메타크릴레이트 잔기의 수평균 분자량은 1.3~2.0KDa인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 해중합 조성물

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법 및 해중합을 통해서 생성된 메타크릴레이트 및 해중합 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그 유용성으로 인하여 수천 톤 이상의 열가소성 수지가 매년 전세계적으로 생산되고 있다. 이에 따라, 열가소성 수지, 특히 폴리메타크릴레이트의 재활용이 주요 환경 및 경제적 도전 과제들로서 나타나고 있다. 폴리메타크릴레이트는 경제성 및 내열성, 내수성, 내구성의 측면에서 우수하여 매우 대량으로 생산되고 널리 사용된다. 이들 제품의 서비스 수명의 종료시의 제품들 및 변환 또는 제품 프로세스들로부터 유도되는 제품의 축적은 상기 제품의 재활용의 문제를 발생시킨다. 당해 제품들은 폴리메타크릴레이트를 포함할 수 있고 특정 경우들에, 폴리메타크릴레이트에 기초한 복합체의 형태를 취할 수 있다.

[0005] 이들의 재활용 방법들은 폴리메타크릴레이트로 이루어진 제품들 또는 복합체를 재활용하는 목적을 위해 개발되었다. 이들 방법들은 일반적으로, 폴리메타크릴레이트를 해중합하여 그 단량체를 획득하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 폴리메타크릴레이트를 재활용하는 종래의 방법들 중에서, 용융된 주석 또는 납층에서의 열 분해를 통한 해중합이 알려져있다. 이 방법에서, 폴리머들은 일반적으로 300℃ 초과 온도에서 용융된 납/주석 층에서 용해된다. 그러나, 이러한 해중합 방법은 몇 가지 문제점을 수반한다. 첫번째는, 해중합 과정 동안 금속의 표면에서의 고체 잔류물 누적 문제이다. 열 분해를 지속할 경우, 고체 잔류물 및/또는 폴리머들은 연속적으로 누적된다. 따라서 본 방법은 납/주석 층 및 이들이 배치되는 반응기의 파울링 문제가 수반될 수 있다. 용융된 금속의 층은, 반응기로부터 기체성 모노머를 추출하는 것을 계속하기 위하여 그 표면에서 잔류물을 규칙적으로 제거할 필요가 있다. 두번째는, 클리닝 단계들로부터 주로 유도되는 독성 불순물들(납 또는 주석을 포함함)의 생성이다. 해당 불순물들은 적합하게 프로세싱되어야 하며, 이는 상당한 연관 비용들을 수반한다. 이들 여러 프로세스들은 에너지 집약적이고 비용이 든다. 세번째는, 폴리메타크릴레이트의 해중합 동안에, 해당 단량체로부터 분리되기 어려운 특정 수의 불순물들이 생성이다. 이러한 문제점은 폴리메타크릴레이트의 재사용과 절충되어 버린다.

[0008] 유동층 반응기를 이용한 해중합 방법 또한 알려져 있다. 유동층은 유동층 반응기에 배치된 실리카 또는 샌드의 층일 수 있다. 이 방법에서는, 폴리머가 일반적으로 300℃ 초과 온도에서 고온 가스의 스트림 하에서 유동층을 포함하는 반응기 내에 도입된다. 이 유동층에서, 수지는 급속하게 가열 및 해중합되어 해당 단량체로 변환된다. 그러나, 이 경우에도 또한, 목적 단량체로부터 분리되기 어려운 특정 수의 불순물들이 생성될 수 있고 이 역시 폴리메타크릴레이트의 재사용과 절충되어 버린다.

[0009] 최근에는 중합반응의 역방향 제어를 이용하여 더 온화한 조건에서 폴리메타크릴레이트를 해중합하는 방법이 보

고되었다. 해당 방법은 ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization), ITP(Iodine Transfer Polymerization), RAFT(Reversible Addition-Fragment Chain Transfer) 반응 등을 이용하여 높은 해중합률을 달성한다. 하지만, 이러한 방법은 여전히 높은 온도를 요구하며, 특정한 희석 조건 및 특정 말단과 효소의 존재가 요구된다. 또한 긴 반응 시간 역시 요구되므로 그 활용에 있어서 제한적이며 해중합율이 낮다는 문제가 있다.

[0010] 이에 불밀공정을 통하여 폴리머를 해중합 하는 방법이 보고되어 있지만, 폴리메타크릴레이트는 높은 천정온도를 가지고 있어, 해중합율이 매우 낮다는 문제점이 있었다.

[0011] 이에 따라서 충분히 온화한 반응 조건을 가져 목적 단량체 이외에 불순물이 발생이 최소화되면서도, 요구 조건이 단순하고 반응 시간이 짧아 그 경제성이 확보되며, 높은 해중합율이 확보되는 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2021-0005113호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 낮은 온도에서 폴리메타크릴레이트의 해중합을 가능하게 하여 불순물의 생성을 방지하고 경제성을 확보하며, 촉매나 특정 말단 등의 복잡한 추가 조건이 요구되지 않아 그 활용도가 높은 동시에 해중합 시간을 단축하고 높은 해중합율을 보장함으로써 해중합 효율을 극대화할 수 있는 폴리메타크릴레이트의 해중합을 위한 방법 및 해중합을 통하여 생성된 메타크릴레이트 및 해중합 조성물을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 폴리메타크릴레이트를 35~50도의 온도에서 불밀공정을 통해 해중합하는 폴리메타크릴레이트 해중합 방법을 제공한다.

[0017] 또한, 상기 폴리메타크릴레이트는 용매를 포함하는 조성물일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 용매는 아세토나이트릴(ACN), 아이소프로판올(Isopropanol), 에틸아세테이트(EA), 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile), 터셔리부탄올(t-BuOH), 클로로폼(CF), 아세톤(Acetone), 테트라하이드로퓨란(THF), 에탄올(EtOH), 톨루엔(Toluene), 트리플루오로에탄올(Trifluoroethanol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 조성물은 슬러리일 수 있다.

[0020] 또한, 상기 슬러리는 다음의 관계식(1)을 만족할 수 있다.

$$[0021] \quad 2 < \eta < 5.5 \cdots (1)$$

[0022] 여기서, η 는 상기 용매의 부피(μL)를 상기 폴리메타크릴레이트 질량(mg)으로 나눈 값이다.

[0023] 또한, 상기 불밀공정은 다음의 관계식(2)를 만족할 수 있다.

$$[0024] \quad 0.6 \leq A \leq 1.6 \cdots (2)$$

[0025] 여기서, A는 볼의 직경(mm)을 불밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.

[0026] 또한, 상기 불밀공정은 다음의 관계식(3)을 만족할 수 있다.

$$[0027] \quad 1 \leq B \leq 3.5 \cdots (3)$$

- [0028] 여기서, B는 볼의 개수를 볼밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.
- [0029] 또한, 상기 볼밀공정은 다음의 관계식(4)를 만족할 수 있다.
- [0030] $75 \leq C \leq 240 \dots(4)$
- [0031] 여기서, C는 볼의 총 부피(mm³)를 볼밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.
- [0032] 또한, 상기 폴리메타크릴레이트의 중량이 0.1mg 이상, 10mg 미만일 때 볼밀 시간이 6 ~ 22분인 볼밀공정일 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 폴리메타크릴레이트의 중량이 10mg 이상, 150mg 이하일 때 볼밀 시간이 40 ~ 100분인 볼밀공정일 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 폴리메타크릴레이트는, 수평균분자량이 4.0KDa 이상일 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 폴리메타크릴레이트는 단량체에 결합된 작용기가 메틸기, 에틸기, n-부틸기, 벤질기, 페닐기, iso-프로필기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 폴리메타크릴레이트는 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(벤질 메타크릴레이트), 폴리(페닐 메타크릴레이트), 폴리(iso-프로필 메타크릴레이트)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명은 상술한 폴리메타크릴레이트 해중합 방법으로 해중합된 메타크릴레이트를 제공한다.
- [0038] 또한, 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트가 해중합된 메틸메타크릴레이트를 포함하며 메틸메타크릴레이트의 함량이 30~45중량%이고 해중합 이후 폴리메틸메타크릴레이트 잔기의 수평균 분자량은 1.3~2.0KDa인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 해중합 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따른 폴리메타크릴레이트 해중합 방법에 따르면, 종래의 폴리메타크릴레이트 해중합 방법에 대비해 온화한 온도 조건에서 폴리메타크릴레이트의 해중합이 가능하여 불순물 생성이 최소화된다. 또한, 온화한 온도 조건임에도 불구하고, 촉매나 특이적인 말단의 존재가 요구되지 않아 그 활용 측면에서 유리하다. 또한, 온화한 온도 조건임에도 불구하고 해중합 시 요구되는 시간이 짧아 효율적인 측면에서 유리하며 높은 해중합율이 보장됨에 따라, 폴리메타크릴레이트의 재활용 분야에 널리 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 폴리메타크릴레이트의 해중합을 수행하기 전과 후 및 기본 단량체의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라, 슬러리 조건 및 벌크 조건(용매가 존재하지 않는 조건) 하에서 각 폴리메타크릴레이트의 해중합율을 나타내는 그래프이다.
- 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라, 분자량 148kDa의 폴리메틸메타크릴레이트의 해중합 시간에 대한 해중합율을 나타내는 그래프이다.
- 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라, 분자량 148KDa의 폴리메틸메타크릴레이트의 해중합 시간에 따른 해중합율 및 상기 폴리메틸메타크릴레이트의 20중량%를 메틸메타크릴레이트로 바꾼 조성물의 해중합 시간에 따른 해중합율을 동시에 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라, 분자량 2.0kDa, 4.5kDa, 73kDa, 148kDa의 폴리메틸메타크릴레이트의 해중합 시간에 따른 해중합율을 나타내는 그래프이다.
- 도 5a는 본 발명의 일실시예에 따른 폴리메틸메타크릴레이트의 해중합을 수행하기 전과 후 및 기본 단량체의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5b는 본 발명의 일실시예에 따른 폴리벤질메타크릴레이트의 해중합을 수행하기 전과 후, 기본 단량체 및 벤즈알데하이드의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5c는 본 발명의 일실시예에 따른 폴리닐메타크릴레이트의 해중합을 수행하기 전과 후, 기본 단량체 및 페놀의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5d는 본 발명의 일실시예에 따른 폴리아이소프로필메타크릴레이트의 해중합을 수행하기 전과 후, 기본 단량체 및 메타크릴산의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 나머지 설명에서, 폴리메타크릴레이트는 임의의 유형의 메타크릴폴리머들에 관한 것이다.
- [0044] 또한, 사용된 용어 “단량체”는 중합을 겪을 수 있는 분자를 의미한다.
- [0045] 또한, 사용된 용어 “기본 단량체”는 폴리머의 가장 지배적인 구성 단량체 단위를 의미한다. 따라서, 폴리메틸 메타크릴레이트에서, 기본 단량체는 메틸메타크릴레이트이다.
- [0046] 또한, 사용된 용어 “해중합”은 폴리머를 단량체 또는 단량체를 포함한 혼합물들로 변환하는 프로세스에 관한 것이다.
- [0047] 또한, 사용된 용어 “해중합율”은 해중합 이후, 해중합되지 않은 폴리머에 속한 단량체의 몰수, 기본 단량체의 몰수 및 불순물의 몰수의 합에 대한 기본 단량체의 몰수의 비율을 퍼센트로 표현한 것이다.
- [0049] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0050] 상술한 바와 같이 종래 폴리메타크릴레이트를 재활용하는 공정은 불순물이 발생하여 추가 공정이 요구되거나, 공정의 시행에 있어서 특별한 조건이 요구되거나, 혹은 해중합율이 매우 낮아 산업적 활용에 제한이 있었다.
- [0051] 이에 본 발명은 35 ~ 50℃의 온건한 온도 조건 하에서 불밀공정을 통한 폴리메타크릴레이트의 해중합 방법을 제 공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.
- [0052] 이를 통해 폴리메타크릴레이트를 단량체 단위로 안전하게 분해할 수 있고 재활용을 통한 사회적, 경제적 비용을 절감함과 아울러, 상술한 문제점인 불순물 발생 및 이로 인한 추가 공정 요구 문제가 최소화될 수 있다. 또한, 특별한 조건이 요구되지 않고, 높은 해중합율이 보장되어 단순하면서도 효율적인 폴리메타크릴레이트의 재활용 이 가능해질 수 있다.
- [0054] 본 발명에 의하면, 35 ~ 50℃의 온화한 온도 조건 하에서 불밀공정을 통하여 폴리메타크릴레이트를 해중합한다.
- [0055] 종래 폴리메타크릴레이트를 해중합하는 방법에는 열 분해 방법 혹은 중합반응의 역방향 제어를 이용하는 방법이 있었다. 열 분해를 통한 폴리메타크릴레이트 해중합 방법은 방법의 시행에 있어서 300℃를 초과한 온도를 요구 하여 해중합 조성물에 목적 단량체인 메타크릴레이트 외에 불순물이 포함되어, 이를 분리하기 위해 추가적인 공 정이 요구된다는 문제점이 있었다. 또한, 중합반응의 역방향 제어를 이용하는 폴리메타크릴레이트 해중합 방법 은 특별한 촉매 혹은 말단의 존재가 요구되어 그 활용 측면에서 불리하며, 또한 이 방법 역시 여전히 높은 온도 가 요구되며 불순물이 발생한다는 문제점이 있었다. 또한, 불밀공정을 이용한 해중합 방법은 폴리메타크릴레이 트에 대해서 매우 낮은 해중합율을 보인다는 문제점이 있었다. 이에 본 발명은 35 ~ 50℃의 온화한 온도 조건 하에서 불밀공정을 수행하여 상술한 문제를 해결하였다.
- [0057] 보다 구체적으로, 상술한 온도 조건 하에서 폴리메타크릴레이트에 불밀공정을 수행하는 경우 폴리메타크릴레이 트가 기본 단량체로 분해되며, 기본 단량체 이외에 불순물의 발생이 최소화되었다. 또한, 불밀공정에 의할 경우, 폴리머의 말단이 아닌 중심에서 사슬이 절단되고, 이로 인해 생성된 거대 라디칼에 의해 해중합이 발생하 므로 특별한 촉매나 촉매 혹은 말단 작용기의 존재가 요구되지 않는다.

- [0058] 이때 상술한 온도 조건은, 불밀공정 수행 직전의 반응 용기 내부의 온도를 의미한다. 이때, 상술한 온도 조건을 만족하기 위하여 불밀공정 수행 이전에 반응 용기를 오븐에 넣어, 반응 용기가 해당 온도가 되도록 할 수 있다. 이때 오븐의 온도는 반응 용기를 상술한 온도 조건으로 맞추기 위해 반응 용기를 가열할 수 있는 수준이라면 제한되지 아니하나, 예를 들어, 50 ~ 150 °C일 수 있다.
- [0059] 이때 만일, 반응 용기의 온도가 35℃ 미만일 경우 해중합율이 감소한다는 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 반응 용기의 온도가 50℃를 초과하는 경우 불순물의 발생과 더불어 마찬가지로 해중합율 감소의 문제가 있을 수 있다.
- [0060] 또한 불밀 공정이 수행하는 온도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 바람직하게는 35 ~ 50℃의 범위 내일 수 있다. 이때, 불밀 공정이 수행되는 온도와 불밀 공정 수행 직전의 반응 용기의 온도는 상이할 수 있으며 특별히 제한되는 것은 아니나, 불밀 공정 수행 직전의 반응 용기의 온도와 같거나 혹은 최대 10℃까지 낮은 온도일 수 있으며, 이는 반응 조건 등에 의하여 적절히 선택될 수 있다.
- [0061] 예를 들어, 상술한 온도 조건이 43℃인 경우, 용기에 폴리메타크릴레이트를 투입하고 용기를 밀폐한 이후, 95℃로 설정된 오븐에 넣어, 반응 용기 내부의 온도가 43℃가 될 때까지 가열한 뒤, 해당 반응 용기를 43℃보다 3도 낮은 40℃로 설정된 오븐에 넣어 반응시키는 것일 수 있다.
- [0063] 한편, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따를 때, 상기 폴리메타크릴레이트가 용매를 포함하는 조성물인 경우 높은 해중합율 달성에 매우 유리하다.
- [0064] 폴리메타크릴레이트가 용매를 포함하는 조성물일 경우, 용매의 존재에 의해서 폴리메타크릴레이트의 천정온도가 감소하며, 천정온도가 낮아짐에 따라 불밀공정에 의해 폴리머가 더 잘 분해되어 해중합율이 증가할 수 있다.
- [0065] 한편, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따를 때, 상기 용매는 아세토나이트릴(ACN), 아이소프로판올(Isopropanol), 에틸아세테이트(EA), 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile), 터셔리부탄올(t-BuOH), 클로로폼(CF), 아세톤(Acetone), 테트라하이드로퓨란(THF), 에탄올(EtOH), 톨루엔(Toluene), 트리플루오로에탄올(Trifluoroethanol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0066] 한편, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따를 때, 상기 조성물은 슬러리일 수 있다.
- [0067] 불밀공정에 있어서, η 의 범위에 따라서 액체 보조 연삭(Liquid Assisted Grinding Method, LAG) 혹은 슬러리 연삭(Slurry Grinding Method)로 구분할 수 있다. η 가 0 μ L/mg 초과 1 μ L/mg 이하인 경우 액체 보조 연삭이며, η 가 1 μ L/mg 초과 ~ 10 μ L/mg 이하인 경우 슬러리 연삭이다.
- [0068] 여기서, η 는 상기 용매의 부피(μ L)를 상기 폴리메타크릴레이트 질량(mg)으로 나눈 값이다.
- [0069] 용매의 양이 증가하는 경우 폴리메타크릴레이트의 천정온도가 낮아지며, 천정온도가 낮아짐에 따라 불밀공정에 의해 폴리머가 더 잘 분해되어 해중합율이 증가할 수 있다.
- [0070] 한편, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따를 때, 상기 슬러리가 다음의 관계식(1)을 만족하는 경우 높은 해중합율 달성에 매우 유리하다.
- [0071]
$$2 \leq \eta \leq 5.5 \cdots (1)$$
- [0072] 용매의 양이 증가하는 경우 폴리메타크릴레이트의 천정온도가 낮아지며, 천정온도가 낮아짐에 따라 불밀공정에 의해 폴리머가 더 잘 분해되어 해중합율이 증가할 수 있지만, 용매의 양이 과도하게 많아지는 경우 불과 분해 목적 폴리머 간의 직접적인 충돌이 저해되어 전단력이 약해지는 용매의 감쇠효과로 인하여 기계화학적 효율이 낮아져 해중합율이 감소할 수 있다. 이때 만일, η 가 2 미만인 경우 해중합율이 매우 낮아지는 문제가 발생할 수 있고, 또한 만일 η 가 5.5를 초과하는 경우, 마찬가지로 해중합율이 매우 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0074] 한편, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따를 때, 상기 불밀공정이 다음의 관계식(2)를 만족하는 경우 높은 해중합율 달성에 매우 유리하다.
- [0075]
$$0.6 \leq A \leq 1.6 \cdots (2)$$
- [0076] 여기서, A는 볼의 직경(mm)을 불밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.

- [0077] 이때 만일, A가 0.6 미만이거나 1.6를 초과할 경우 해중합율이 매우 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0078] 한편 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 때, 상기 불밀공정에서 다음의 관계식(3)을 만족할 수 있다.
- [0079] $1 \leq B \leq 3.5 \dots(3)$
- [0080] 여기서, B는 볼의 개수를 불밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.
- [0081] 이때 만일, B가 1 미만이거나 3.5를 초과할 경우 해중합율이 매우 낮아지는 문제가 있을 수 있다.
- [0083] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 때, 상기 불밀공정에서 다음의 관계식(4)를 만족할 수 있다.
- [0084] $75 \leq C \leq 240 \dots(4)$
- [0085] 여기서, C는 볼의 총 부피(mm³)를 불밀용기의 부피(ml)로 나눈 값이다.
- [0086] 이때 만일, C가 75미만이거나 240을 초과할 경우 해중합율이 매우 낮아지는 문제가 있을 수 있다. 특히, 상기 관계식(4)를 만족하면서 동시에 불밀용기의 부피가 4 ~ 6ml의 부피를 갖는 경우, 해중합율이 매우 우수할 수 있다.
- [0088] 한편 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 때, 상기 폴리메타크릴레이트의 중량이 0.1mg 이상 10mg 미만일 때 불밀 시간이 6 ~ 22분일 수 있다.
- [0089] 불밀공정을 이용한 폴리메타크릴레이트의 해중합의 경우, 화학평형에 의해 제어되어 일정 시간이 지나면 폴리메타크릴레이트와 그 기본 단량체의 비율이 일정하게 유지된다. 이때 만일 상기 폴리메타크릴레이트의 중량이 0.1mg 이상 10mg 미만일 때, 상기 불밀 시간이 6분 미만인 경우 반응시간이 너무 짧아, 충분한 해중합율에 도달하지 못하는 문제가 있을 수 있고, 상기 불밀 시간이 22분을 초과하는 경우 이미 평형 상태에 도달하여 초과되는 시간에 대해서 추가적인 해중합이 발생하지 않는다는 문제가 있을 수 있다.
- [0090] 한편 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 때, 상기 폴리메타크릴레이트의 중량이 10mg 이상 150mg 이하일 때 불밀 시간이 40 ~ 100분 일 수 있다.
- [0091] 상술한 것과 마찬가지로 불밀공정을 이용한 폴리메타크릴레이트의 해중합은 화학평형에 의해 제어되어 일정 시간이 지나면 폴리메타크릴레이트와 그 기본 단량체의 비율이 일정하게 유지된다. 이때 만일 상기 폴리메타크릴레이트의 중량이 10mg 이상 150mg 이하일 때, 상기 불밀 시간이 40분 미만인 경우 반응시간이 너무 짧아, 충분한 해중합율에 도달하지 못하는 문제가 있을 수 있고, 상기 불밀 시간이 100분을 초과하는 경우 이미 평형 상태에 도달하여 초과되는 시간에 대해서 추가적인 해중합이 발생하지 않는다는 문제가 있을 수 있다.
- [0092] 보다 구체적으로 도 3a 및 도 3b를 참조하여 설명한다.
- [0093] 도 3b는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 폴리메타크릴레이트가 3mg일 때 수평균 분자량 148kDa인 폴리메타크릴레이트의 해중합 시간에 대한 해중합율을 나타내는 그래프이다. 즉, 도 3b를 참조하면 불밀 시간이 6 ~ 22분이 될 때까지는 해중합율이 지속적으로 증가하다가 그 이후에는 거의 일정한 경향을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0095] 상술한 수평균 분자량은 폴리머의 각 사슬이 가지는 물질량과 물분율을 곱한 것의 합계로서 아래와 같은 식으로 계산될 수 있다.
- [0096]
$$M_n = \sum X_i M_i$$
- [0097] 여기서 M_n 은 수평균 분자량이며, X_i 는 각 사슬의 물분율이며, M_i 는 각 사슬의 물질량이다.
- [0098] 도 3a는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 도 3b에 포함된 폴리메타크릴레이트의 20중량%를 메틸메타크릴레이트를 추가한 뒤, 나머지 조건을 동일하게 하여 해중합 시간에 대한 해중합율을 나타낸 그래프이다. 즉, 도 3a를 참조하면 초기에 폴리메타크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 비율과 무관하게 유사한 결과가 나타

남을 알 수 있으며, 이를 통해 폴리메타크릴레이트의 불밀 공정이 화학평형에 의하여 제어됨을 알 수 있다. 따라서, 불밀공정이 충분히 화학 평형 상태에 도달할 수 있으면서도, 평형에 도달한 이후에 해중합율 증가에 기여하지 않는 추가적인 반응 시간을 보내지 않도록 적절한 반응시간을 설정함으로 해중합 효율을 극대화할 수 있다.

- [0100] 한편 본 발명의 바람직한 일실시예에 따를 때, 상기 폴리메타크릴레이트는 수평균 분자량이 4.0kDa이상일 수 있으며, 바람직하게는 148kDa이하일 수 있다.
- [0101] 이때 만일 상기 폴리메타크릴레이트의 수평균 분자량이 4.0KDa 미만일 경우 해중합율이 매우 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0102] 한편 본 발명의 바람직한 일실시예에 따를 때, 상기 폴리메타크릴레이트는 단량체에 결합된 작용기가 메틸기, 에틸기, n-부틸기, 벤질기, 페닐기, iso-프로필기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0103] 한편 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따를 때, 상기 폴리메타크릴레이트는 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(벤질 메타크릴레이트), 폴리(페닐 메타크릴레이트), 폴리(iso-프로필 메타크릴레이트)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0104] 결국, 본 발명에 따른 폴리메타크릴레이트 해중합 방법은 종래의 폴리메타크릴레이트 해중합 방법에 비하여 온화한 온도 조건에서 수행이 가능하면서도, 특이한 촉매나 말단의 존재 등을 요구하지 않고, 빠른 시간 내에 해중합이 가능하다는 점에서 그 활용성, 경제성, 효율성 측면에서 매우 우수하다.
- [0106] 또한, 본 발명은 상술한 폴리메타크릴레이트 해중합 방법에 의해서 해중합 된 메타크릴레이트를 제공한다.
- [0108] 또한, 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트가 해중합된 메틸메타크릴레이트를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 해중합 조성물을 제공한다. 상술한 해중합 조성물에 포함된 폴리메틸메타크릴레이트 잔기의 수평균 분자량은 1.3~2.0kDa이며, 해중합율은 30~45%이다.
- [0110] <실시예 1A>
- [0111] 5ml 불밀 용기에 수평균 분자량이 73kDa인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 3mg, 용매로서 터서리부탄올(t-BuOH) 10 μ L, 직경 5mm의 볼 15개를 투입한 뒤에 밀봉하였다.
- [0112] 상기 불밀 용기를 95 °C로 설정된 오븐에 넣어 용기 내부의 온도가 43 °C가 되도록 하였다.
- [0113] 상기 불밀 용기를 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 8분간 샘플을 분쇄하였다.
- [0115] <실시예 1B ~ C, 실시예 2, 실시예 3A ~ 3E, 실시예 4A ~ 4C, 실시예 5A ~ 5C 및 비교예1~2>
- [0116] 하기 표1에 개시된 구성의 차이를 제외하고는 실시예1과 동일하게 수행하였다.
- [0118] <실시예 6>
- [0119] 5ml 불밀 용기에 수평균 분자량이 73kDa인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 3mg, 용매로서 아세토나이트릴(ACN) 10 μ L, 직경 5mm의 볼 10개를 투입한 뒤에 밀봉하였다.
- [0120] 상기 불밀 용기를 95 °C로 설정된 오븐에 넣어 용기 내부의 온도가 43 °C가 되도록 하였다.
- [0121] 상기 불밀 용기를 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 8분간 샘플을 분쇄하였다.
- [0123] <실시예 7 ~ 26>

- [0124] 하기 표 2에 개시된 구성의 차이를 제외하고는 실시예 6과 동일하게 수행하였다.
- [0126] <실시예 27 ~ 41>
- [0127] 하기 표 3에 개시된 구성의 차이를 제외하고는 실시예 3A와 동일하게 수행하였다.
- [0129] <실시예 42 ~ 54>
- [0130] 10ml 볼밀 용기에 수평균 분자량이 121kDa인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 100mg, 용매로서 t-BuOH를 투입한 뒤에 밀봉하였다.
- [0131] 상기 볼밀 용기를 95 °C로 설정된 오븐에 넣어 용기 내부의 온도가 43 °C가 되도록 하였다.
- [0132] 상기 볼밀 용기를 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 샘플을 분쇄하였다.
- [0133] 구체적인 실시 조건은 표 4에 나타난 것과 같다.
- [0135] <실험예 1>
- [0136] 실시예 및 비교예를 통해 형성된 해중합 조성물에 대하여 해중합율을 측정하여 그 결과를 하기 표 1 ~ 표 4에 나타내었다.
- [0137] 실시예 1A, 실시예 2, 실시예 3A, 실시예 3D, 실시예 3E, 실시예 4A, 실시예 5A의 해중합율 값은 세 번의 실험에 의한 값의 평균 및 표준편차로 나타내었다.

표 1

	실시예 1A	실시예 1B	실시예 1C	실시예 2	비교예 1	비교예 2
온도(°C)	43	43	43	43	RT	RT
용매의 종류	t-BuOH	t-BuOH	t-BuOH	None	None	EA
용매의 부피(μL)	10	15	5	0	0	3
볼의 크기(mm)	5	5	5	7	7	7
볼의 개수	15	15	15	2	2	2
슬러리 여부	O	O	O	X	X	X
η(μL/mg)	3.3	5	1.67	0	0	1
관계식(1) 만족 여부	O	O	X	X	X	X
해중합율(%)	35.1 ± 0.7	33.6	23.1	7.8 ± 3.9	2.6 ± 0.2	3.8 ± 1.4
	실시예 3A	실시예 3B	실시예 3C	실시예 3D	실시예 3E	
온도(°C)	43	43	43	43	43	
용매의 종류	EA	EA	EA	EA	EA	
용매의 부피(μL)	10	15	5	10	3	
볼의 크기(mm)	5	5	5	7	7	
볼의 개수	15	15	15	2	2	
슬러리 여부	O	O	O	O	X	
η(μL/mg)	3.3	5	1.67	3.3	1	
관계식(1) 만족 여부	O	O	X	O	X	
해중합율(%)	33.3 ± 2.4	35.1	10.7	13.9 ± 0.3	6.6 ± 2.2	
	실시예 4A	실시예 4B	실시예 4C	실시예 5A	실시예 5B	실시예 5C
온도(°C)	43	43	43	43	43	43
용매의 종류	ACN	ACN	ACN	Isopropanol	Isopropanol	Isopropanol
용매의 부피(μL)	10	15	5	10	15	5
볼의 크기(mm)	5	5	5	5	5	5
볼의 개수	15	15	15	15	15	15
슬러리 여부	O	O	O	O	O	O
η(μL/mg)	3.3	5	1.67	3.3	5	1.67
관계식(1) 만족 여부	O	O	X	O	O	X
해중합율(%)	28.1	32.9	16.5	35.8 ± 2.8	29.6	32.5

[0139]

[0141]

상기 표 1을 통해 알 수 있듯이, 다른 조건이 동일하며 볼밀 용기의 온도만 각각 43 °C 및 상온인 실시예 2 및 비교예 1, 실시예 3E 및 비교예 2를 각각 비교해보았을 때, 비교예 1에 비해서 실시예2가 해중합율이 높으며 비교예 2에 비해서 실시예 3E가 해중합율이 높으므로, 비교예 1에 비해서 실시예2가 폴리메타크릴레이트의 해중합 효과에 있어서 우수하며, 비교예2에 비해서 실시예3E가 폴리메타크릴레이트의 해중합 효과에 있어서 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0142]

나아가, 반응물에 용매가 포함되지 않은 실시예 2 및 비교예 1의 경우, 용매가 포함된 타 실시예에 비해서 해중합율이 매우 낮으므로, 용매가 포함된 실시예 1A~C, 실시예 3A~E, 실시예 4A~C, 실시예 5A~C가 용매가 포함되지 않은 비교예2에 비해서 폴리메타크릴레이트의 해중합 효과에 있어서 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0143]

또한, 슬러리 조건인 실시예 3D가, 이와 다른 조건은 동일하지만 슬러리가 아닌 실시예 3E에 비해서 해중합율이 높으므로, 실시예 3D가 실시예3E에 비해서 폴리메타크릴레이트의 해중합 효과에 있어서 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0144]

이에 더하여, 관계식(1)을 만족하는 실시예 1A~B, 실시예 3A~B, 실시예 4A~B, 실시예 5A~B가 각각 관계식(1)을 만족하지 못하는 실시예 1C, 실시예 2C, 실시예 3C, 실시예 4C에 비해서 대부분 해중합율이 높으므로, 폴리메타크릴레이트의 해중합 효과에 있어서 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

표 2

	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
용매의 종류	ACN	Isopropanol	EA	Acrylonitrile	t-BuOH	CF	Acetone
해중합율(%)	38.9	37.2	34.4	34.3	30.2	29.4	27.2
	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19
용매의 종류	THF	EtOH	Toluene	Trifluoro-ethanol	MeOH	HFIP	Hexane
해중합율(%)	26.3	25.2	25.0	23.8	14.3	9.3	8.6
	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26
용매의 종류	Neopentyl alcohol	Pyridine	Chloro-benzene	DMF	1-butanol	1-propanol	H ₂ O
해중합율(%)	6.9	1.9	0.6	0.3	측정 불가	0.0	측정 불가

[0146]

[0148]

상기 표 2를 통해 알 수 있듯이, 용매가 아세토나이트릴(ACN), 아이소프로판올(Isopropanol), 에틸아세테이트(EA), 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile), 터셔리부탄올(t-BuOH), 클로로폼(CF), 아세톤(Acetone), 테트라하이드로퓨란(THF), 에탄올(EtOH), 톨루엔(Toluene), 트리플루오로에탄올(Trifluoroethanol)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 실시예 6 ~ 16이 그렇지 않은 실시예 17 ~ 26에 비해서 해중합율이 높으므로, 폴리메타크릴레이트의 해중합 효과에 있어서 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

표 3

	실시예 27	실시예 28	실시예 3A	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33
볼의 크기(mm)	5	5	5	5	3	3	3	3
볼의 개수	6	10	15	17	40	50	60	70
볼밀 용기의 부피(ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
A	1	1	1	1	0.6	0.6	0.6	0.6
관계식(2) 만족 여부	O	O	O	O	O	O	O	O
B	1.2	2	3	3.4	8	10	12	14
관계식(3) 만족 여부	O	O	O	O	X	X	X	X
C	78.5	130.9	196.3	222.5	113.1	141.4	169.6	197.9
관계식(4) 만족 여부	O	O	O	O	O	O	O	O
해중합율(%)	25.5	31.1	33.3±2.4	32.5	2.2	17.7	20.4	26.6
	실시예 34	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41
볼의 크기(mm)	7	7	7	7	10	10	10	12
볼의 개수	2	3	5	6	1	2	3	2
볼밀 용기의 부피(ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
A	1.4	1.4	1.4	1.4	2	2	2	2.4
관계식(2) 만족 여부	O	O	O	O	X	X	X	X
B	0.4	0.6	1	1.2	0.2	0.4	0.6	0.4
관계식(3) 만족 여부	X	X	X	O	X	X	X	X
C	71.8	107.8	179.6	215.5	104.7	209.4	314.2	361.9
관계식(4) 만족 여부	X	O	O	O	O	O	X	X
해중합율(%)	14.3	21.8	26.1	16.8	5.6	16.1	1.9	2.7

[0150]

[0152]

상기 표 3을 보면 알 수 있는 것과 같이, 관계식(2), 관계식(3) 및 관계식(4) 중 적어도 하나 이상을 만족하는

경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 해중합율에 있어서 우수하다는 것을 확인할 수 있고, 특히나 관계식(2) 내지 관계식(4)을 동시에 만족하는 실시예 27 내지 29 및 실시예 3A가 그 해중합율에 있어서 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

표 4

	실시예 42	실시예 43	실시예 44	실시예 45	실시예 46	실시예 47	실시예 48
볼의 크기(mm)	12	10	10	10	10	10	10
볼의 개수	2	1	2	2	2	2	2
볼밀 용기의 부피(ml)	10	10	10	10	10	10	10
용매의 부피(μL)	10	10	10	10	10	10	10
볼밀 시간(분)	60	60	30	45	60	90	120
A	1.2	1	1	1	1	1	1
관계식(2) 만족 여부	O	O	O	O	O	O	O
해중합율(%)	12.5	1.0	6.0	15.8	16.8 ± 0.5	14.3	15.4
	실시예 49	실시예 50	실시예 51	실시예 52	실시예 52	실시예 54	
볼의 크기(mm)	10	10	7	7	7	5	
볼의 개수	2	3	5	7	10	30	
볼밀 용기의 부피(ml)	10	10	10	10	10	10	
용매의 부피(μL)	330	10	10	10	10	10	
볼밀 시간(분)	60	60	60	60	60	60	
A	1	1	0.7	0.7	0.7	0.5	
관계식(2) 만족 여부	O	O	X	X	X	X	
해중합율(%)	1.1	7.1	2.9	4.2	8.3	2.4	

[0154]

[0156]

표 4를 보면 알 수 있는 것과 같이, 폴리메틸메타크릴레이트의 양이 많은 경우에도, 관계식 (2)를 만족하는 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 대체적으로 해중합율에 있어서 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0157]

또한, 실시예 44 내지 실시예 48을 참고하면, 볼밀 용기의 부피가 10ml인 경우 볼밀 시간이 40분을 넘어가면 볼밀 시간이 120분까지 해중합율이 거의 일정한 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 볼밀 용기의 부피가 10ml일 때, 볼밀 시간이 40 ~ 100분의 범위에 있는 경우 해중합 반응이 충분히 평형에 도달할 수 있으며, 평형에 도달한 이후 과도하게 더 수행되지 않아 공정 효율적 측면에서 유리하다.

[0159]

<실험예 2>

[0160]

해중합 반응에 있어서 용매의 영향을 알아보기 위하여 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), PEMA(폴리에틸메타크릴레이트), PiPMA(폴리iso-프로필 메타크릴레이트)에 대하여 용매가 존재하는 환경과 존재하지 않는 환경에서 각각 해중합을 수행하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0161]

이때 5ml 볼밀 용기에 PMMA, PEMA, PiPMA 각각을 3mg, 용매로서 터셔리부탄올(t-BuOH) 10 μL, 직경 5mm의 볼 15개를 투입한 뒤에 밀봉하였다. 상기 볼밀 용기를 95 °C로 설정된 오븐에 넣어 용기 내부의 온도가 43 °C가 되도록 하였다. 이후, 상기 볼밀 용기를 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 8분간 샘플을 분쇄하였다.

[0162]

이때, PMMA의 수평균분자량은 73kDa, PEMA의 수평균분자량은 31kDa, PiPMA의 수평균분자량은 28kDa였다.

[0164]

도 2를 보면 알 수 있는 것과 같이, 용매가 존재하며, 슬러리의 형태이고, η 값이 3.3으로서 $2 \leq \eta \leq 5.5$ 의 범위를 만족하는 경우가 용매가 존재하지 않는 경우에 비하여 그 해중합율에 있어서 우수하다.

[0166] <실험예 3>

[0167] 해중합 반응에 있어서, 반응 시간에 따른 영향을 측정하기 위하여 실험을 수행하였다. 5ml 볼밀 용기에 수평균 분자량이 148kDa인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 3mg, 용매로서 터셔리부탄올(t-BuOH) 10 μ L, 직경 5mm의 볼 15개를 투입한 뒤에 밀봉하였다. 상기 볼밀 용기를 95 °C로 설정된 오븐에 넣어 용기 내부의 온도가 43 °C가 되도록 하였다. 상기 볼밀 용기를 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 24분 간 샘플을 분쇄하며 시간별로 해중합율을 측정하였다. 이에 더하여, 초기 폴리메틸메타크릴레이트의 20중량%의 MMA를 추가한 이후에, 동일한 조건으로 실험을 수행하였다. 도 3a에 두 결과를 비교한 그래프를 도시하였으며, 도 3b에 초기에 폴리메틸메타크릴레이트만 존재하는 샘플의 결과에 대하여 도시하였다.

[0169] 도 3a 및 도 3b를 보면 알 수 있는 것과 같이, 초기 PMMA의 일부를 MMA로 대체한 경우에 있어서도, 동일한 해중합율에 도달한 것을 확인할 수 있는데, 이는 해중합 반응이 화학 평형에 의하여 제어된다는 것을 시사한다. 또한, 반응 시간이 6분 미만인 경우 평형에 해중합 반응이 평형에 도달하지 않아 낮은 해중합율을 보이며, 반응 시간이 22분을 초과하는 경우 해중합율이 추가적으로 증가하지 않음을 확인할 수 있다.

[0171] <실험예 4>

[0172] 해중합 반응에 있어서, 해중합 대상인 폴리메타크릴레이트의 수평균 분자량에 따른 영향을 측정하기 위하여 실험을 수행하였다. 5ml 볼밀 용기에 수평균 분자량이 각각 2kDa, 4.5kDa, 73kDa, 148kDa인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 3mg, 용매로서 터셔리부탄올(t-BuOH) 10 μ L, 직경 5mm의 볼 15개를 투입한 뒤에 밀봉하였다. 상기 볼밀 용기를 95 °C로 설정된 오븐에 넣어 용기 내부의 온도가 43 °C가 되도록 하였다. 상기 볼밀 용기를 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 8분 간 샘플을 분쇄하며 시간별로 해중합율을 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0174] 도 4를 보면 알 수 있는 것과 같이, 폴리메타크릴레이트의 수평균 분자량이 4를 미만인 경우 4를 초과하는 경우에 비하여 해중합 효율에 있어서 불리하다.

[0176] <실험예 5>

[0177] 해중합 반응에 있어서, 폴리메타크릴레이트의 종류에 따른 영향을 알아보기 위하여, PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), PEMA(폴리에틸메타크릴레이트), PnBMA(폴리n-부틸메타크릴레이트), PBnMA(폴리벤질메타크릴레이트), PPhMA(폴리페닐메타크릴레이트), PiPMA(폴리iso-프로필메타크릴레이트)에 대하여 해중합을 수행하였다.

[0178] 이때 5ml 볼밀 용기에 PMMA, PEMA, PnBMA, PBnMA, PPhMA, PiPMA 각각을 3mg, 용매로서 터셔리부탄올(t-BuOH) 10 μ L, 직경 5mm의 볼 15개를 투입한 뒤에 밀봉하였다. 상기 볼밀 용기를 95 °C로 설정된 오븐에 넣어 용기 내부의 온도가 43 °C가 되도록 하였다. 이후, 상기 볼밀 용기를 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 8분간 샘플을 분쇄하였다. 이후 각각에 대하여 ¹H NMR을 측정하여 불순물 발생 여부를 측정하였다. 이때, PMMA, PBnMA, PPhMA 및 PiPMA에 대하여 ¹H NMR을 측정한 결과를 각각 도 5a, 도 5b, 도 5c, 도 5d에 나타내었다. 또한, 각각에 대하여 해중합 이후 단량체의 중량비, 메타크릴 생성물의 중량비, 해중합율 및 불순물의 중량비를 측정하여 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

	단량체의 중량비 (중량%)	메타크릴 생성물의 중량비 (중량%)	해중합율 (%)	불순물의 중량비 (중량%)
PMMA	35.1 ± 0.7	0	35.1 ± 0.7	0
PEMA	32.6 ± 0.5	0	32.6 ± 0.5	0
PnBMA	22.5 ± 1.0	0	22.5 ± 1.0	0
PBnMA	19.7 ± 0.5	0	19.7 ± 0.5	1.6 ± 0.2
PPhMA	20.2 ± 0.7	2.3 ± 0.3	22.5 ± 0.9	7.2 ± 0.7
PIPMA	35.1 ± 1.8	3.8 ± 0.2	38.9 ± 1.9	0

[0180]

[0182] 도 5a 내지 도 5d 및 표 5를 보면 알 수 있는 것과 같이, PMMA, PEMA, PnBMA 및 PiPMA는 불순물이 전혀 발생하지 않은 것을 확인할 수 있으며, PBnMA 및 PPhMA 역시 불순물의 발생이 최소화된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 해중합이 온화한 조건에서 수행됨에 의하여, 폴리메타크릴레이트의 종류에 따라 불순물이 전혀 발생하지 않거나 최소한으로 발생하였다는 것을 확인할 수 있다.

[0183] 이때, PBnMA의 경우 발생한 불순물은 벤즈알데하이드였고, PPhMA의 경우 발생한 불순물은 페놀이었으며, PPhMA의 경우 발생한 메타크릴 생성물(Methacrylic product)는 규명되지 않았고, PiPMA의 경우 발생한 메타크릴레이트 생성물은 메타크릴산(methacrylic acid)이었다.

[0184] 또한, 상기 표 5를 보면 알 수 있는 것과 같이 폴리메타크릴이트의 종류가 달라져도 우수한 해중합율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0186] <실험예 6>

[0187] 해중합 이후에 형성된 해중합 조성물의 물성을 측정하기 위하여, 실험예 및 실시예에서 수행한 해중합 중 일부 경우에 대하여 해중합 이후 해중합 조성물에 포함된 잔여하는 PMMA의 수평균 분자량을 측정하여 이를 해중합율과 함께 표 6에 나타내었다. 이때 잔기 PMMA의 수평균 분자량은 SEC(Size Exclusion Chromatography)를 이용하여 측정하였다.

[0188] 각 경우에 있어서 해중합을 위하여, 볼밀 용기에 폴리메타크릴레이트(PMMA)를 투입하였다. 이때, 구분(1) 내지 구분(7)은 5ml의 볼밀 용기에 수평균분자량이 73kDa인 PMMA 3mg을 투입하였고, 구분(8)은 5ml의 볼밀 용기에 수평균 분자량이 148kDa인 PMMA를 3mg 투입하였으며, 구분(9)는 10ml의 볼밀 용기에 수평균 분자량이 121kDa인 PMMA를 100mg 투입하였다. PMMA를 용기에 투입한 이후 하기 표 6에 기재된 대로 용매 및 불을 투입한 뒤 볼밀 용기를 밀봉하였다. 이후, 구분(2) 및 구분(3) 내지 구분(9)는 상기 볼밀 용기를 95 °C로 설정된 오븐에 넣어 용기 내부의 온도가 43 °C가 되도록 하였다. 이후, 구분(1) 내지 구분(7)의 경우 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 8분간 샘플을 분쇄하였고, 구분(8)의 경우 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 20분간 샘플을 분쇄하였으며, 구분(9)의 경우 40 °C로 설정된 열 인큐베이터에서 볼 밀링 머신으로 60분간 샘플을 분쇄하였다.

표 6

구분	1	2	3	4	5	6	7	8	9
온도(°C)	상온	43	상온	43	43	43	43	43	43
용매의 부피(μL)	-	-	3	3	10	10	10	10	10
용매의 종류	-	-	EA	EA	EA	EA	t-BuOH	t-BuOH	t-BuOH
볼의 크기(mm)	7	7	7	7	7	5	5	5	10
볼의 개수	2	2	2	2	2	15	15	15	2
PMMA 잔기의 분자량(kDa)	3.2	2.2	3.3	3.1	3.0	1.5	1.6	1.7	6.2
해중합율(%)	2.6±0.2	7.8±3.9	3.8±1.4	6.6±2.2	13.9±0.3	33.3±2.4	35.1±0.7	41.1±2.7	16.8±0.5

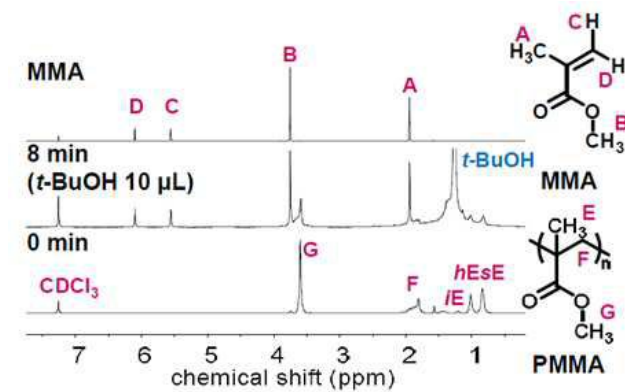
[0190]

[0192]

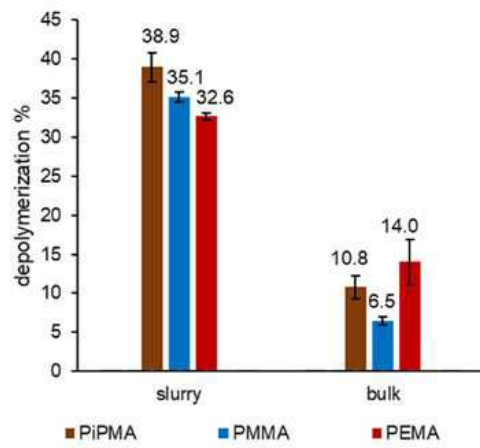
표 6을 보면 알 수 있는 것과 같이, 해중합 이후 해중합 조성물에 대하여 해중합율이 30 ~ 45%의 범위에 속함에 따라, 해중합 조성물에 메틸메타크릴레이트가 30 ~ 45중량%로 포함되어 있는 구분(6), (7), (8)의 경우 PMMA 잔기의 수평균 분자량이 1.3 ~ 2.0kDa의 범위에 속하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본원발명에 따라 온도, 용매의 부피, 용매의 종류, 볼의 크기, 반응 시간 등이 제어됨으로써 해중합 조성물이 상기와 같은 특정 범위의 메틸메타크릴레이트 함량과 특정 범위의 PMMA 잔기의 수평균 분자량을 동시에 만족할 수 있다.

도면

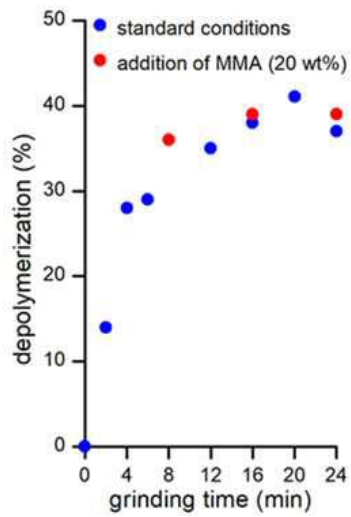
도면1



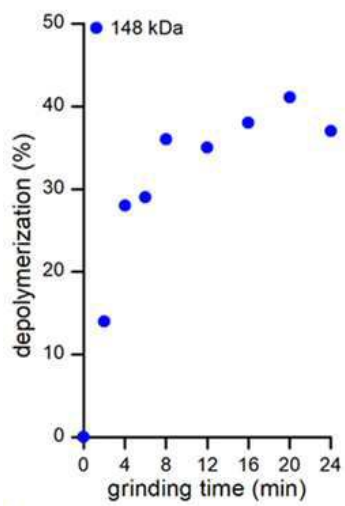
도면2



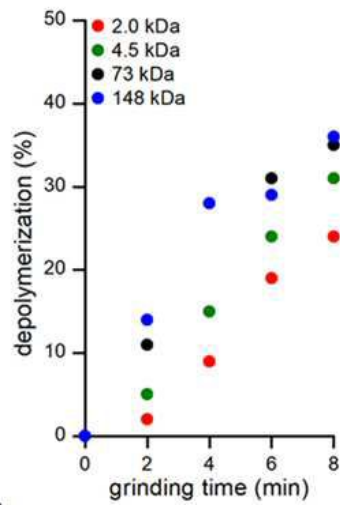
도면3a



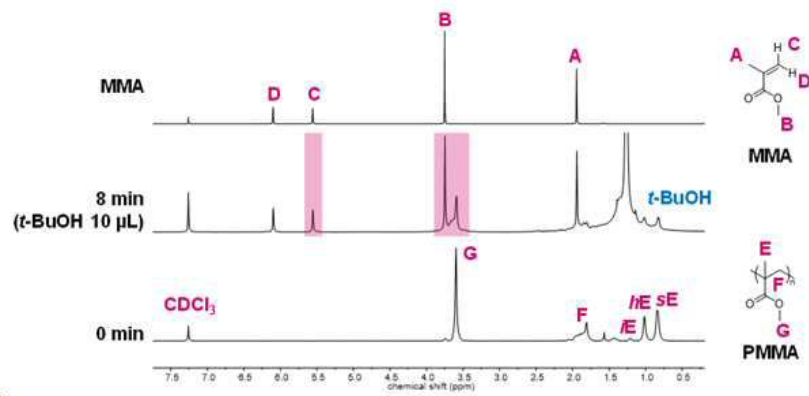
도면3b



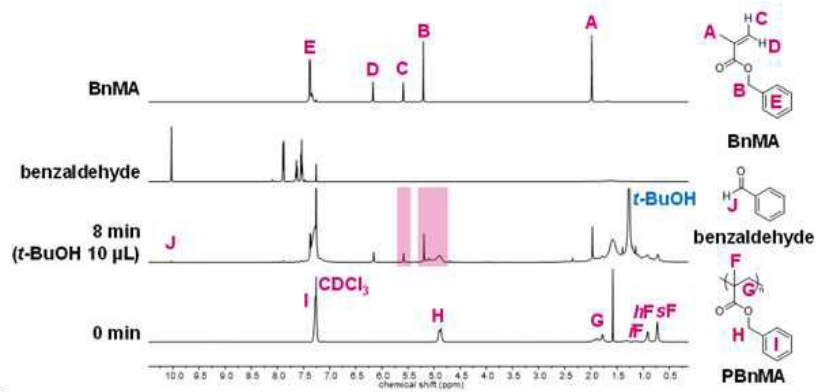
도면4



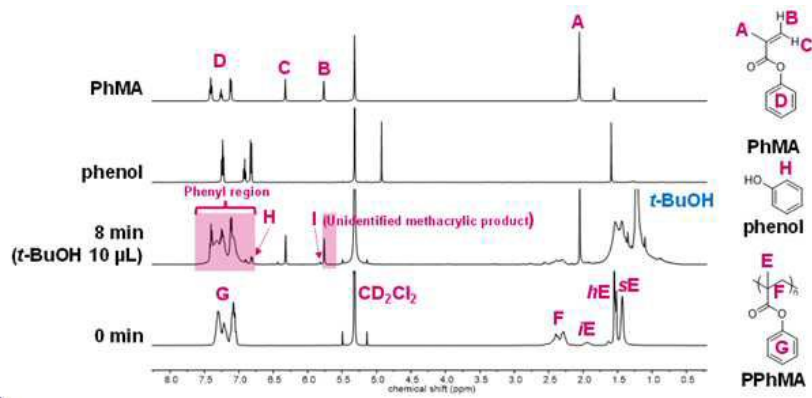
도면5a



도면5b



도면5c



도면5d

