(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월05일
(11) 등록번호 10-2776763
(24) 등록일자 2025년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 11/10 (2006.01) *C08J 11/22* (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 11/10 (2021.05)
C08J 11/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7026317
(22) 출원일자(국제) 2020년02월18일
심사청구일자 2022년11월03일
(85) 번역문제출일자 2021년08월19일
(65) 공개번호 10-2021-0132041
(43) 공개일자 2021년11월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/054215
(87) 국제공개번호 WO 2020/169589
국제공개일자 2020년08월27일
(30) 우선권주장
FR1901667 2019년02월19일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
US04305850 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
썽뜨르 나쇼날르 드 라 르쉐르쉐 씨엉띠삐끄
프랑스, 75016 파리, 뤼 미셸-앙쥬 3
우니베르씨떼 드 카옌 노르망디
프랑스, 14000 카옌, 애스프라나드 드 라 패
에꼴 나쇼날레 쉬페리외르 딘지니어스 드 카옌
프랑스 카옌 14000 주인 마레샬 불러바드 6
(72) 발명자
데즈 이사벨
프랑스 세덱스 4 카옌 14050 주인 마레샬 불러바드 6 에꼴 나쇼날레 쉬페리외르 딘지니어스 드 카옌-엘씨엠티
고몽 애니-클로드
프랑스 세덱스 4 카옌 14050 주인 마레샬 불러바드 6 에꼴 나쇼날레 쉬페리외르 딘지니어스 드 카옌-엘씨엠티
노엘 장-니콜라스
프랑스 퐁-생-마르탱 44860 프레리 라 드 루 11
(74) 대리인
김경희

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 김유진

(54) 발명의 명칭 **엘라스토머를 함유한 폐기물로부터 탈황에 의한 기능성 폴리머의 합성**

(57) 요 약

본 발명은 엘라스토머를 함유하는 폐기물로부터 탈황에 의해 폴리머를 합성하는 방법에 관한 것으로서.

- a) 상기 엘라스토머 함유 폐기물을 탈황제의 존재하에 용매와 접촉시키는 단계,

- b) 단계 a)에서 수득된 혼합물을 탈황제의 존재하에 20 ℃ 내지 250 ℃를 포함하는 온도에서 15 분 내지 24 시간을 포함하는 시간 동안 가열하는 단계를 포함하고,

탈황제의 농도는 엘라스토머 100 분율(phr)로 표시되는 탈황제 농도 대 ml로 표시되는 용매 부피의 비율이 다음과 같도록 하는 것이다:

- 방법이 공기하에 수행되는 경우, 0.3 phr/ml 용매 초과 또는 0.2 phr/ml 용매 미만,

- 방법이 불활성 분위기하에 수행되는 경우, 0.06 phr/ml 용매 초과.

(52) CPC특허분류
C08L 19/003 (2013.01)
C08J 2319/00 (2013.01)
C08J 2321/00 (2013.01)
Y02W 30/62 (2020.08)

명 세 서

청구범위

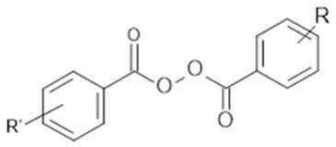
청구항 1

엘라스토머를 함유하는 폐기물로부터 탈황에 의해 폴리머를 합성하는 방법으로서,

- a) 상기 엘라스토머 함유 폐기물을, 또 다른 황 원자 또는 탄소 원자에 결합된 황 원자를 포함하는 가교 지점의 탈황제의 존재하에 용매와 접촉시키는 단계,

- b) 상기 단계 a)에서 수득된 혼합물을 20 ℃ 내지 250 ℃를 포함하는 온도에서 15 분 내지 24 시간을 포함하는 시간 동안 가열하는 단계를 포함하고,

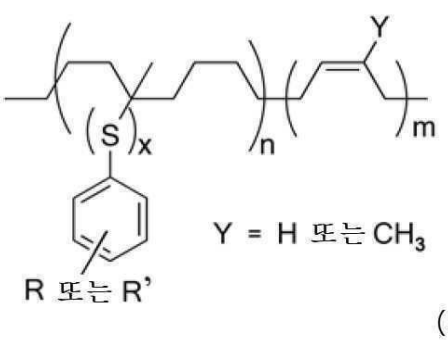
- 상기 탈황제는 하기 화학식 (1)에 따른 화합물이며,



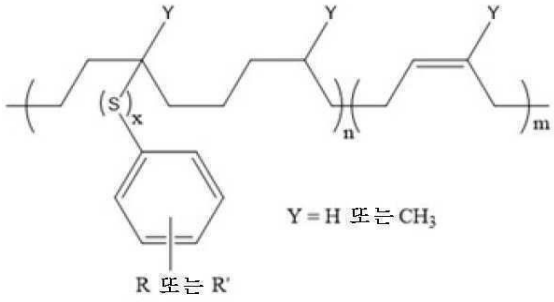
(1)

상기 식에서, R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로, 도너 메소머리 효과(mesomeric effect) 또는 어트랙터 메소머리 효과 또는 도너 유도 효과 또는 어트랙터 유도 효과를 발휘하는 치환기를 나타내며, R 및 R'는 서로 독립적으로 수소(-H), 요오드, 브롬, 불소 및 염소로부터 선택되는 할로겐 원자, (C_{1-18})알킬기, 1차 아민(-NH_2), 2차 아민(-$NHRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨) 또는 3차 아민(-NRa_1Ra_2, 여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음), 하이드록실(-OH), 알콜레이트(또는 염)(Ra_1-O^-, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), (C_1-C_5)알콕시기, 티올(-SH), 티오에테르(-SRa_1, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), 티올레이트(또는 염)(Ra_1-S^-, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), 방향족 고리, 카복실산의 짝염기(-COO^-), 카복실기(-COOH), 에스테르(-CO_2Ra_1, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 헤테로사이클로부터 선택됨), 알데하이드기(-CHO), 카보닐(-COR), 니트로기(-NO_2), 니트릴기(-CN), 설포닐기(-SO_2^-), 설포네이트기(염 또는 산)(-SO_3), 설폰(-SO_2R), 포스페이트기 -O-PO(-ORa_1)(ORa_2)(여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 수소 또는 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음), 1차 아미드기(-$CONH_2$), 2차 아미드기(-$CONHRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨) 또는 3차 아미드기(-$CONRa_1Ra_2$, 여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음)를 포함하는 군으로부터 선택되고, R, R' 또는 둘 모두는 수소 원자가 아니며,

하기 화학식 (3) 또는 (3')에 따른 기능성 엘라스토머를 수득하는 단계를 포함하는 방법:



(3)



(3')

상기 식에서,

x는 0 내지 6을 포함하는 정수이고,

n은 6 내지 600을 포함하는 정수이며,

m은 6 내지 600을 포함하는 정수이고,

Y는 수소 원자 또는 메틸기이며,

R 및 R'는 각각의 단위에 대해 동일하거나 상이하고, 요오드, 브롬, 불소 및 염소로부터 선택되는 할로겐 원자, (C_{1-18})알킬기, 1차 아민($-NH_2$), 2차 아민($-NHRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨) 또는 3차 아민($-NRa_1Ra_2$, 여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음), 하이드록실(-OH), 알콜레이트(또는 염)(Ra_1-O^-, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), (C_1-C_5)알콕시기, 티올(-SH), 티오에테르($-SRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), 티올레이트(또는 염)(Ra_1-S^-, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), 방향족 고리, 카복실산의 짝염기($-COO^-$), 카복실기(-COOH), 에스테르($-CO_2Ra_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 헤테로사이클로부터 선택됨), 알데하이드기(-CHO), 카보닐(-COR), 니트로기($-NO_2$), 니트릴기(-CN), 설포닐기($-SO_2^-$), 설포네이트기(염 또는 산)($-SO_3$), 설폰($-SO_2R$), 포스페이트기 $-O-PO(-ORa_1)(ORa_2)$(여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 수소 또는 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음), 1차 아미드기($-CONH_2$), 2차 아미드기($-CONHRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨) 또는 3차 아미드기($-CONRa_1Ra_2$, 여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음)를 포함하는 군으로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 탈황제의 농도는, 엘라스토머 100 분율(phr)로 표시되는 상기 탈황제 농도 대 ml로 표시되는 용매 부피의 비율이:

- 방법이 공기하에 수행되는 경우, 0.3 phr/ml 용매 초과 또는 0.2 phr/ml 용매 미만,

- 방법이 불활성 분위기하에 수행되는 경우, 0.06 phr/ml 용매 초과이도록 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 용매는 유기 용매 또는 이온성 액체 또는 공융 용매(deep eutectic solvent) 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 혼합물의 가열 시간은 불활성 분위기하에 수행되는 경우 2 시간 내지 4 시간을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 혼합물의 가열 시간은 공기하에 수행되는 경우 3 시간 내지 5 시간을 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 a) 이전에 동결건조 또는 팽윤에 의한 엘라스토머 함유 폐기물의 활성화 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 엘라스토머를 함유하는 폐기물의 탈황 반응 및 활성화 단계는 연속적으로 수행되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 탈황에 의한 폴리머의 합성은 고도로 가황된 엘라스토머의 폐기물로부터 출발하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 천연 및/또는 합성 기원의 엘라스토머를 함유하는 폐기물 처리 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 대부분이 폐 타이어로 구성되는, 고무를 함유하는 폐기물을 대상으로 한다.

[0002] 본 발명은 예를 들어 폐 트럭 타이어와 같이 고도로 가황된 엘라스토머를 함유하는 폐기물 처리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 고무 폐기물로부터 에너지를 회수하는 것은 선행 기술에 알려져 있다. 에너지 회수는 고무 폐기물을 소각하여 에너지를 생산하는 것으로 이루어진다. 에너지 회수는 오염이 매우 심하다.

[0004] 고무 폐기물의 기계적 회수가 선행 기술에 알려져 있다. 이 기술은 시멘트 작업시 첨가제로 사용되거나 특정 재료에 도입될 수 있는 과립을 생성하기 위해 폐기물을 분쇄하는 것으로 구성된다.

[0005] 고무 폐기물의 화학적 회수가 또한 선행 기술에 알려져 있다. 화학적 회수는 열분해 및 탈황으로 구성된다. 열분해는 무엇보다도 열분해 오일을 얻기 위해 산소의 부분 또는 완전 존재하에 고무 폐기물을 분해하는 것으로 이루어진다. 고무 폐기물의 열분해는 비용이 매우 많이 드는 공정이다.

[0006] 탈황은 가황 고무의 3 차원 구조를 부분적으로 또는 완전히 파괴하기 위해 탄소-황 결합 및/또는 디설파이드 다리를 파괴시킴으로써 가교를 끊는 것으로 구성된다. 기계적 탈황, 마이크로파 탈황 및 화학적 탈황이 선행 기술에 공지되어 있다.

[0007] 기계적 탈황은 압출에 의해 수행되며, 디설파이드 다리의 비선택적 파괴를 일으키는데 폴리머 쇄의 탄소-탄소 결합도 끊어진다.

[0008] 마이크로파 탈황은 한정된 마이크로파를 방출하여 탄소-황 결합 또는 디설파이드 다리를 끊는 것을 목표로 한다. 그러나, 특히 폐 타이어의 경우와 같이 고무 폐기물의 조성에 카본 블랙이 존재하면, 이 방법은 수 초 안

에 폐기물의 온도를 매우 급격히 상승시키게 된다. 이러한 급격한 온도 상승은 폴리머 쇄의 탄소-탄소 결합을 파괴하게 된다.

[0009] 마지막으로, 고무 폐기물의 화학적 탈황은 디설파이드 복분해 또는 탈황제에 의한 디설파이드 다리의 파괴로 알려져 있다.

[0010] 복분해의 주요 단점은 고도의 탈황에 도달하지 못하는 균형 반응이라는 것이다.

[0011] 탈황제에 의한 디설파이드 다리의 파괴를 통한 탈황은 낮은 에너지 소비라는 이점이 있다. 그러나, 이 방법은 얻은 탈황 정도가 상대적으로 낮고 선택성이 부족하여 여전히 한계가 있다. 이 기술의 주요 한계는 탈황되는 고무가 고도의 가황도를 가지는 경우 극히 낮은 탈황도가 얻어진다는 것이다.

[0012] 화학적 탈황과 관련하여 문헌[Rooj S., Maji P.K., Basak G.C., Bhowmick A.K., Journal of Polymers and the Environment, 2011, Vol.19, pp.382-390 및 Zohuri G., Asadi S., Kariminejad M., Mortazavi S.M., Chenar M.P., Sabzekar M., Polymer Degradation and Stability 2015, Vol.118, pp.88-95]가 선행 기술에 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 이러한 결점을 극복하고 특히 엘라스토머를 함유하는 폐기물의 탈황에 의한 폴리머의 합성 방법을 제안하는 것이다.

[0014] 또 다른 목적은 고도의 탈황도를 나타내는 엘라스토머를 함유하는 폐기물을 탈황화하여 폴리머를 합성하는 방법을 제안하는 것이다.

[0015] 또 다른 목적은 수득된 폴리머의 미세구조가 제어가능하도록 엘라스토머를 함유하는 폐기물을 탈황화하여 폴리머를 선택적으로 합성하는 방법을 제안하는 것이다.

[0016] 또 다른 목적은 고도로 가황된 고무 폐기물로부터 출발하여 높은 탈황도를 얻을 수 있도록, 엘라스토머를 함유하는 폐기물의 탈황에 의한 폴리머 합성 방법을 제안하는 것이다.

[0017] 또 다른 목적은 기능성 폴리머의 합성이 가능하도록, 엘라스토머를 함유하는 폐기물을 탈황하여 폴리머를 합성하는 방법을 제안하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] **발명의 설명**

[0019] 상기 목적을 위해, 본 발명의 제1 측면에 따르면, 엘라스토머를 함유하는 폐기물로부터 탈황에 의한 폴리머의 합성 방법이 제안된다. 본 발명에 따른 방법은

[0020] - a) 상기 엘라스토머 함유 폐기물을 탈황제의 존재하에 용매와 접촉시키는 단계,

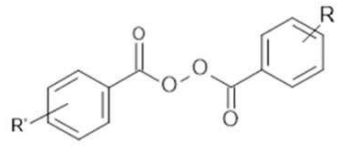
[0021] - b) 단계 a)에서 수득된 혼합물을 20 ℃ 내지 250 ℃를 포함하는 온도에서 15 분 내지 24 시간을 포함하는 시간 동안 가열하는 단계를 포함한다.

[0022] 따라서, 본 발명의 제1 측면에 따르면, DA로 표기되는 탈황제는 라디칼 개시제이다. 예를 들어, 탈황제는 또 다른 황 원자 또는 탄소 원자에 결합된 황 원자를 포함하는 가교 지점의 탈황제이다.

[0023] 라디칼 개시제는 하나 이상의 라디칼을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 탈황제는 균질화에 의해 라디칼을 형성할 수 있다. 보다 바람직하게는, 탈황제는 퍼옥사이드이다.

[0024] 본 발명의 제1 측면에 따르면,

[0025] - 라디칼 개시제는 하기 화학식 (1)의 화합물이거나:



(1)

[0026]

[0027] (상기 식에서, R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로, 도너 메소머리 효과(mesomeric effect) 또는 어트랙터 메소머리 효과 또는 도너 유도 효과 또는 어트랙터 유도 효과를 나타내는 치환기를 나타냄), 또는

[0028] - 탈황제의 농도는 엘라스토머 100 분율(phr)로 표시되는 탈황제 농도 대 ml로 표시되는 용매 부피의 비율이 다음과 같도록 함:

[0029] · 방법이 공기하에 수행되는 경우, 0.3 phr/ml 용매 초과 또는 0.2 phr/ml 용매 미만,

[0030] · 방법이 불활성 분위기하에 수행되는 경우, 0.06 phr/ml 용매 초과.

[0031] 본 발명에 따르면, 도너 메소머리 효과, 어트랙터 메소머리 효과, 도너 유도 효과 또는 어트랙터 유도 효과를 나타내는 R 및 R'는 수소(-H), 요오드, 브롬, 불소 및 염소로부터 선택되는 할로겐 원자, (C_{1-18})알킬기, 1차 아민(-NH_2), 2차 아민(-$NHRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨) 또는 3차 아민(-NRa_1Ra_2, 여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 서로 독립적으로 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음), 하이드록실(-OH), 알콜레이트(또는 염)(Ra_1-O^-, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), (C_1-C_5)알콕시기, 티올(-SH), 티오에테르(-SRa_1, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), 티올레이트(또는 염)(Ra_1-S^-, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), 방향족 고리, 카복실산의 짝염기(-COO^-), 카복실기(-COOH), 에스테르(-CO_2Ra_1, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 헤테로사이클로부터 선택됨), 알데하이드기(-CHO), 카보닐(-COR), 니트로기(-NO_2), 니트릴기(-CN), 설포닐기(-SO_2^-), 설포네이트기(염 또는 산)(-SO_3), 설폰(-SO_2R), 포스페이트기 -O-PO(-ORa_1)(ORa_2)(여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 서로 독립적으로 수소 또는 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음), 1차 아미드기(-$CONH_2$), 2차 아미드기(-$CONHRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨) 또는 3차 아미드기(-$CONRa_1Ra_2$, 여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 서로 독립적으로 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음)를 포함하는 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0032] 용어 (C_1-C_{18})알킬은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 임의의 선형 또는 분지형 탄소쇄를 나타내고 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 모든 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 이소펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 및 옥타데실기를 포함한다. 바람직하게는, (C_1-C_{18})알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 쇄 또는 (C_1-C_8)알킬기, 특히 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 이소펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸기, 보다 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 쇄 또는 (C_1-C_5)알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 이소펜틸기 및 보다 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 쇄 또는 (C_1-C_3)알킬, 특히 메틸, 에틸, n-프로필 및 이소프로필기를 포함한다.

[0033] 용어 (C_1-C_5)알킬은 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 임의의 선형 또는 분지형 탄소쇄를 나타내고 1, 2, 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 모든 알킬기, 특히 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸 및 이소펜틸기를 포함한다.

[0034] 용어 (C_1-C_5)알콕시는 (C_1-C_5)알킬기가 상기 정의된 바와 같은 O-(C_1-C_5)알킬기이다. 예로서 메톡시, 에톡시, 부

톡시 및 펜톡시기가 언급될 수 있다.

[0035] 용어 방향족 고리는 아릴기, 특히 페닐, 벤질, 나프틸, 비페닐 및 테트라하이드로나프틸기뿐만 아니라 헤테로사이클, 즉 탄소 원자 외에도 질소, 산소 및 황과 같은 헤테로원자를 포함하는 고리를 포함한다. 따라서, 헤테로사이클의 예로서 벤즈이미다졸릴, 푸릴, 이미다졸릴, 피페라지닐, 피페리디닐, 피라닐, 피라지닐, 피로아졸리디닐, 피라졸리닐, 피라졸릴, 피리다지닐, 피리도옥사졸, 피리도이미다졸이 언급될 수 있다.

[0036] 바람직하게는, R 및 R'는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메톡시기 또는 아세톡시기를 나타낸다.

[0037] 더욱 바람직하게는, R 및 R'는 동일하고 각각 불소 원자, 메톡시기 또는 아세톡시기를 나타낸다.

[0038] 라디칼 개시제가 화학식 (1)의 화합물인 경우, 방법을 수행하여 수득된 폴리머는 기능성 폴리머이다.

[0039] 본 발명의 제1 측면의 유리한 실시예에서:

[0040] - 라디칼 개시제는 화학식 (1)의 화합물이고,

[0041] - 탈황제의 농도는 엘라스토머 100 분율(phr)로 표시되는 탈황제 농도 대 ml로 표시되는 용매 부피의 비율이 다음과 같도록 한다:

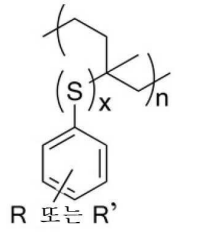
[0042] · 방법이 공기하에 수행되는 경우, 0.3 phr/ml 용매 초과 또는 0.2 phr/ml 용매 미만,

[0043] · 방법이 불활성 분위기하에서 수행되는 경우, 0.06 phr/ml 용매 초과.

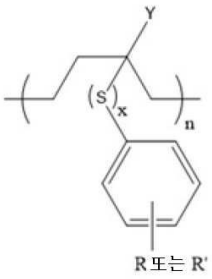
[0044] 유리하게는, R, R' 또는 둘 다는 수소 원자가 아니다. 다시 말해, R 및 R'는 수소 원자가 아니거나, R은 수소 원자가 아니거나, 또는 R'는 수소 원자가 아니다. 즉, R 및 R'는 동시에 수소 원자는 아니다.

[0045] 본 발명에 따른 방법에 의해 폴리머를 얻는 것이 가능하다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에 의해 폴리머, 특히 엘라스토머를 얻는 것이 가능하다.

[0046] 본 발명에 따르면, 수득된 폴리머는 하기 화학식 (2) 및/또는 (2')의 기능성 폴리머이다:

[0047] 

(2)

[0048] 

(2')

[0049] 상기 식에서,

[0050] R 및 R'는 동일하거나 상이할 수 있고 상기 정의된 바와 같으며,

[0051] x는 0 내지 6을 포함하는 정수, 바람직하게는 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고,

[0052] n은 6 내지 600을 포함하는 정수이다. 숫자 n은 각각 탈황 동안 폴리머 쇄를 따라 삽입된 작용기를 포함하는 단위의 수를 나타낸다.

[0053] 유리하게는, R 및 R'는 수소 원자가 아니다.

[0054] 작용기 또는 기들이 폴리머 쇄의 말단에만 삽입되는 선행 기술의 방법과 달리, 작용기 또는 기들은 폴리머 쇄 내에 삽입된다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 폴리머 쇄 내에 작용기 또는 기의 삽입을 가능하게 하고, 따라

서 화학식 (2) 및/또는 (2')의 기능성 폴리머를 수득할 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 방법은 방법이 수행되는 출발 폐기물에 존재하는 가교 지점의 탈황에 의한 폴리머 합성에 기초한다. 가교 지점은 또 다른 황 원자 또는 탄소 원자에 결합된 하나 이상의 황 원자를 포함한다. 이러한 가교 지점은 특히 엘라스토머에 존재한다. 따라서, 본 발명에 따르면, 엘라스토머를 함유하는 폐기물이란 방법이 수행된 후 합성된 폴리머의 양이 회수가능하기에 충분한 엘라스토머를 함유하는 폐기물을 의미한다. 당업자는 일반적인 지식에 기초하여 처리될 폐기물 내의 엘라스토머 함량으로부터 본 발명에 따른 방법을 수행함으로써 폴리머를 합성하는 것이 적절한지 여부를 판단할 수 있을 것이다.

[0056] 본 발명에 따르면, 폐기물의 총 중량에 대해 적어도 10 wt%, 바람직하게는 적어도 30 wt%의 엘라스토머를 함유하는 폐기물은 상기 폐기물로부터 출발하여 수행되는 본 발명에 따른 탈황에 의해 폴리머를 합성하기에 충분한 농도를 갖는다.

[0057] 본 발명에 따르면, 엘라스토머를 함유하는 폐기물은:

[0058] - 폴리이소프렌 및/또는 폴리부타디엔, 및/또는

[0059] - 부타디엔-아크릴로니트릴(니트릴 부타디엔 고무 또는 NBR), 및/또는

[0060] - 스티렌-부타디엔(스티렌-부타디엔 고무 SBR), 및/또는

[0061] - 에틸렌-프로필렌 디엔 단량체(에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 또는 EPDM)를 포함할 수 있고/거나,

[0062] - 천연고무(NR) 및/또는 부틸고무의 폐기물일 수 있다.

[0063] 바람직하게는, 엘라스토머를 함유하는 폐기물은 고도로 가황된 엘라스토머 폐기물로 불리는 폐 트럭 타이어일 수 있다. "고도로 가황된"이란 10^{-4} mol/ml 초과, 바람직하게는 10^{-3} mol/ml 초과의 가교 밀도를 갖는 엘라스토머를 의미한다.

[0064] 비제한적인 예로서, 폐기물이 폐 타이어인 경우, 이것은 금속 부분이 제거되고 나면 본질적으로 고무라 불리는 엘라스토머와 충전재라 불리는 카본 블랙을 포함한다.

[0065] 본 발명의 특정 실시양태에 따르면, 사용되는 폐 타이어는 사전 파쇄된 타이어, 조각, 분쇄 고무 또는 과립, 바람직하게는 분쇄 고무 또는 과립이다.

[0066] 바람직하게는, 방법이 공기하에 수행되는 경우, 탈황제의 농도는 다음과 같다:

[0067] · 0.3 phr/ml 용매와 phr/ml 용매로 용매 내 DA의 용해도 한계에 도달하는 농도 값 포함, 또는

[0068] · 0.2 phr/ml 용매 미만.

[0069] 당업자는 자신의 일반적인 지식과 본 문서의 교시를 적용하여 가능하거나 사용하기에 적절한 DA의 최대 농도를 결정할 수 있을 것이다. 유사하게, DA의 농도가 0.2 phr/ml 용매 미만인 경우, 당업자는 그들의 일반적인 지식 및 본 문서의 교시를 적용하여 가능하거나 사용하기에 적절한 DA의 최소 농도를 결정할 수 있을 것이다.

[0070] 보다 바람직하게는, 방법이 공기하에 수행되는 경우, DA의 농도는 다음과 같다:

[0071] · 0.3 phr/ml 내지 8 phr/ml 용매 포함, 또는

[0072] · 0.2 phr/ml 용매 미만.

[0073] 보다 바람직하게는, 방법이 공기하에 수행되는 경우, DA의 농도는 다음과 같다:

[0074] · 0.3 phr/ml 내지 0.6 phr/ml 용매 포함, 또는

[0075] · 0.2 phr/ml 용매 미만.

[0076] 바람직하게는, 방법이 아르곤하에 수행되는 경우, DA의 농도는 0.06 phr/ml 용매와 phr/ml 용매로 용매 내 DA의 용해도 한계에 도달하는 농도 값을 포함한다.

[0077] 보다 바람직하게는, 방법이 불활성 분위기하에 수행되는 경우, DA의 농도는 0.06 phr/ml 내지 8 phr/ml 용매로 구성된다.

[0078] 보다 바람직하게는, 상기 방법이 불활성 분위기하에 수행되는 경우, DA의 농도는 0.06 phr/ml 내지 0.6 phr/ml

용매로 구성된다.

[0079] 본 발명에 따르면, "불활성 분위기"는 방법이 수행되는 조건하에서 반응하지 않는 분위기를 의미한다. 비제한적인 예로서, 주로 질소 및/또는 예를 들어 아르곤과 같은 희가스로 구성된 분위기가 언급될 수 있다. 바람직하게는, 대기는 질소 및/또는 희가스로 구성된다.

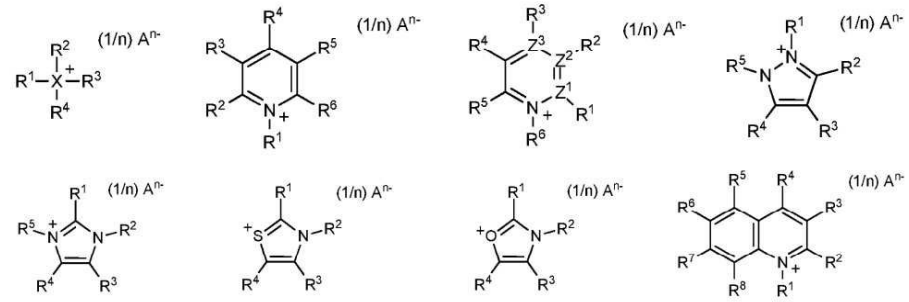
[0080] 바람직하게는, 방법의 단계 b)는 20 ℃ 내지 150 ℃, 보다 바람직하게는 40 ℃ 내지 120 ℃, 보다 더 바람직하게는 60 ℃ 내지 100 ℃로 구성된 혼합물의 온도에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 상기 방법은 80 ℃의 온도에서 수행된다.

[0081] 바람직하게는, 가열 시간은 1 시간 내지 8 시간, 보다 바람직하게는 1 시간 내지 6 시간이다.

[0082] 바람직하게는, R 및 R'는 하나 이상의 탄소 원자 및/또는 산소 원자 및/또는 질소 원자 및/또는 인 원자 및/또는 황 원자 및/또는 할로겐 원자를 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0083] 본 발명에 따른 방법에 의해 합성된 폴리머는 폴리머 및 올리고머를 포함하는 혼합물로 구성될 수 있다. 바람직하게는, 합성된 폴리머는 올리고머이다. 본 발명에 따르면, 올리고머는 2000 g/mol 미만의 분자량을 갖는 단량체 쇄로 간주된다.

[0084] 본 발명에 따르면, 용매는 유기 용매 또는 이온성 액체 또는 공융 용매(deep eutectic solvent) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예로서, 이온성 액체는 포스포늄, 이마다졸륨 또는 피리디늄으로부터 선택될 수 있다. 본 발명에 따른 이온성 액체는 음이온 및 양이온으로 구성되고 하기 화학식을 가질 수 있다:

[0085] 

[0086] 상기 식에서,

[0087] - A^{n-}은 PF_6^-, NO_3^-, F, Cl^-, Br^-, I^-, $R^9SO_3^-$, $R^9OSO_3^-$, $R^9CO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, BF_4^-, $B(R^9)_4^-$, $CF_3CO_2^-$, $R^9PO_2^-$, $(CF_3SO_2)N^-$, $CH_3SO_3^-$, $(C_{12}H_{25})C_6H_4SO_3^-$, $R^9CO_2^-$를 포함하는 군으로부터 선택되는 음이온이고; R^9는 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 아릴, 및 알콕시를 포함하는 군으로부터 선택되며; n은 앞서 언급한 음이온의 음전하에 따라 1, 2 또는 3이고, (1/n)은 음이온에 음전하가 1개인 경우 1이고, 음이온에 음전하가 2개인 경우 1/2이며, 음이온에 음전하가 3개인 경우 1/3이고,

[0088] - X는 질소, 인 또는 황 원자이되, 단 X가 황 원자인 경우, R^1, R^2, R^3, R^4 기 중 적어도 하나는 0이고,

[0089] - R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소, 할로겐, 알콕시, 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고, R^1-R^2, R^2-R^3, R^3-R^4, R^4-R^5, R^5-R^6, R^6-R^7, R^7-R^8 또는 R^8-R^1은 5, 6 또는 7개의 탄소 원자를 갖는 고리를 나타낼 수 있고,

[0090] - Z^1, Z^2, Z^3은 동일하거나 상이할 수 있고 탄소 원자 및 질소 원자를 포함하는 군에서 선택되되, 단, 원자 Z^1, Z^2 및 Z^3 중 적어도 하나는 질소 원자를 나타내고, 원자 Z^1, Z^2 및 Z^3 중 하나가 질소 원자이면, 대응하는 기 R^1, R^2, R^3은 0이다.

[0091] 이들 이온성 액체는 특허 출원 FR 3014104의 9~15 페이지에 설명되어 있다.

[0092] 본 발명에 따른 공융 용매는 다음 중에서 선택될 수 있다:

[0093] - 4차 암모늄염과 금속 염화물의 혼합물; 비제한적인 예로서, 이러한 혼합물은 1-에틸-3-메틸이미다졸륨과 염화

알루미늄($AlCl_3$)의 혼합물일 수 있음,

[0094] - 4차 암모늄 염과 수화된 금속 염화물의 혼합물,

[0095] - 4차 암모늄염과 수소 결합 공여체의 혼합물; 비제한적인 예로서 수소 결합 공여체는 우레아 또는 우레아 유도체일 수 있음,

[0096] - 수화된 금속 염화물과 수소 결합 공여체의 혼합물; 비제한적 예로서 수소 결합 공여체는 우레아 또는 우레아 유도체일 수 있고 비제한적 예로서 상기 혼합물은 염화알루미늄($AlCl_3$)과 우레아의 혼합물일 수 있음.

[0097] 바람직하게는, 공융 용매는 염화콜린과 우레아의 혼합물일 수 있다. 보다 바람직하게는, 공융 용매는 염화콜린 1 mol/l 및 우레아 2 mol/l의 혼합물일 수 있다.

[0098] 공융 용매는 부분적으로 또는 전적으로, 아코니트산과 염화콜린의 혼합물, 말산과 글루코스의 혼합물, 말산과 프럭토스의 혼합물, 말산과 수크로스의 혼합물, 시트르산과 수크로스의 혼합물, 말레산과 수크로스의 혼합물, 글루코스와 프럭토스의 혼합물, 프럭토스와 수크로스의 혼합물, 글루코스와 수크로스의 혼합물, 말레산과 글루코스의 혼합물, 시트르산과 글루코스의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0099] 용매는 용매의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 용매는 유기 용매와 이온성 액체의 혼합물 또는 유기 용매와 공융물의 혼합물일 수 있다.

[0100] 유기 용매는 방향족 또는 지방족 비극성 용매로부터 선택된다. 바람직하게는, 유기 용매는 크실렌이다.

[0101] 혼합물의 가열 시간은 방법이 불활성 분위기하에 수행되는 경우 1 내지 12 간으로 이루어질 수 있다,

[0102] 바람직하게는, 혼합물의 가열 시간은 방법이 불활성 분위기하에 수행되는 경우 2 시간 내지 4 시간일 수 있다.

[0103] 보다 바람직하게는, 혼합물의 가열 시간은 방법이 불활성 분위기하에 수행되는 경우 3 시간이다.

[0104] 혼합물의 가열 시간은 방법이 공기하에 수행되는 경우 1 내지 12 시간으로 이루어질 수 있다,

[0105] 바람직하게는, 혼합물의 가열 시간은 방법이 공기하에 수행되는 경우 3 시간 내지 5 시간으로 이루어질 수 있다,

[0106] 보다 바람직하게는, 혼합물의 가열 시간은 방법이 공기하에 수행되는 경우 4 시간이다.

[0107] 보다 바람직하게는, 방법이 공기하에 수행되는 경우, DA 농도는 0.2 phr/ml 용매 미만이다.

[0108] 방법은 단계 a) 전에, 동결건조에 의해, 또는 팽윤에 의해, 또는 초임계 CO_2 처리에 의해 엘라스토머를 함유하는 폐기물을 활성화하는 단계를 포함할 수 있다. 팽윤은 유기 용매, 이온성 액체 또는 공융 용매에서 수행될 수 있다. 동결건조는 물에서 직접 수행될 수 있으며, 그 다음 승화에 의해 물이 제거된다. 동결건조는 물이 아닌 용매에서 수행될 수 있으며; 이 경우 물이 아닌 용매로부터 용매 교환 단계가 승화 단계 전에 수행된다. 초임계 CO_2 처리를 위해, 폐기물을 유체 CO_2에서 팽윤시킨 다음 증발에 의해 CO_2를 제거한다. 당업자는 일반적인 지식을 적용하여 이러한 다양한 폐기물 활성화 기술을 적용할 수 있다.

[0109] 팽윤에 의한 활성화 단계는 탈황을 수행할 때 사용한 것과 동일하거나 상이한 용매에서 수행될 수 있다.

[0110] 바람직하게는, 팽윤에 의한 활성화 단계는

[0111] - 쌍극자 모멘트가 0.5 내지 2.5 debye인 유기 용매에서, 또는

[0112] - 이온성 액체, 공융 용매에서 또는 초임계 이산화탄소 처리에 의해 수행될 수 있다.

[0113] 바람직하게는, 쌍극자 모멘트가 0.5 내지 2.5 debye인 유기 용매는 비양성자성 용매이다.

[0114] 바람직하게는, 쌍극자 모멘트가 0.5 내지 2.5 debye인 유기 용매는 디클로로메탄(DCM) 또는 테트라하이드로푸란(THF)이다.

[0115] 팽윤에 의한 활성화 단계가 쌍극자 모멘트가 0.5 내지 2.5 debye인 유기 용매에서 수행되는 경우, 팽윤 단계는 탈황 전 혼합물 이전에 수행된다.

[0116] 방법은 또한 단계 b)에 이어서, 수득된 폴리머를 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 이 단계는 당업자에게 공지된 임의의 기술, 예를 들어 여과, 원심분리, 침전에 의해 수행될 수 있다. 폴리머를 포함하는 액상이 회수된다.

폐 타이어의 경우에는 카본 블랙이 포함된 고체상을 새로운 제형에 재사용할 수 있다.

[0117] 본 발명에 따른 탈황 방법에 의해 합성된 폴리머가 폴리머 및 올리고머를 포함하는 혼합물을 포함하는 경우, 분리 단계는 다음 단계를 포함할 수 있다:

[0118] - 폴리머가 불용성인 용매, 예를 들어 극성 용매에 용해된 올리고머의 회수, 및/또는

[0119] - 상기 용매에 가용성인 올리고머를 형성하기 위해 올리고머를 가용화하는데 사용되는 용매에 불용성인 폴리머의 탄소-탄소 이중 결합 파괴를 일으키는 복분해.

[0120] 고무 폐기물의 탈황 반응 및 활성화 단계는 연속적으로 수행될 수 있다.

[0121] 바람직하게는, 엘라스토머 함유 폐기물의 탈황 반응 및 활성화 단계가 연속적으로 수행되는 경우, 이들은 동시에 수행된다.

[0122] 바람직하게는, 엘라스토머 함유 폐기물의 탈황 반응 및 활성화 단계가 연속적으로 수행되는 경우, 이들은 혼합물에서 수행된다.

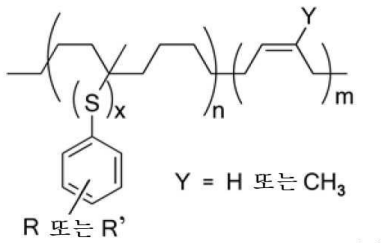
[0123] 바람직하게는, 엘라스토머 함유 폐기물의 탈황 반응 및 활성화 단계가 연속적으로 수행되는 경우, 혼합물의 용매는 이온성 액체 또는 공융물이다.

[0124] 엘라스토머 함유 폐기물의 탈황 반응 및 활성화 단계가 이온성 액체 또는 공융물에서 연속적으로 수행되는 경우, 수득된 폴리머는 혼합물에서 직접 침전된다.

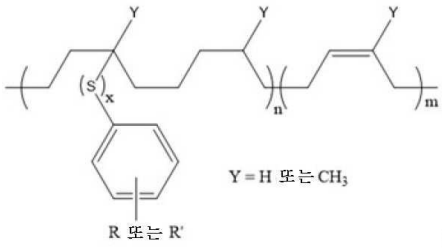
[0125] 본 발명에 따르면, 본 발명의 제1 측면에 따른 방법은 엘라스토머를 함유하는 폐기물이 이용될 수 있도록 하는 재활용 공정이다.

[0126] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 화학식 (3) 및/또는 (3')에 따른 기능성 엘라스토머가 제안된다:

[0127]



(3)



(3')

[0128]

[0129] 상기 식에서,

[0130] x는 0 내지 6을 포함하는 정수, 바람직하게는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6이고,

[0131] n은 각각 탈황 동안 폴리머 쇄를 따라 삽입된 작용기를 포함하는 단위의 수를 나타내고, 6 내지 600을 포함하는 정수이며,

[0132] m은 폴리머가 포함하는 단량체의 수를 나타내고 6 내지 600을 포함하는 정수이고,

[0133] Y는 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0134] 각각의 단위에 대해 동일하거나 상이한 R 및 R'는 수소(-H), 요오드, 브롬, 불소 및 염소로부터 선택되는 할로겐 원자, (C_{1-18})알킬기, 1차 아민($-NH_2$), 2차 아민($-NHRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨) 또는 3차 아민($-NRa_1Ra_2$, 여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 서로 독립적으로 (C_1-C_5)알킬

기 또는 방향족 고리일 수 있음), 하이드록실(-OH), 알콜레이트(또는 염)(Ra_1-O^-, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), (C_1-C_5)알콕시기, 티올(-SH), 티오에테르(-SRa_1, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), 티올레이트(또는 염)(Ra_1-S^-, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨), 방향족 고리, 카복실산의 짝염기(-COO^-), 카복실기(-COOH), 에스테르(-CO_2Ra_1, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 헤테로사이클로부터 선택됨), 알데하이드기(-CHO), 카보닐(-COR), 니트로기(-NO_2), 니트릴기(-CN), 설포닐기(-SO_2^-), 설포네이트기(염 또는 산)(-SO_3), 설폰(-SO_2R), 포스페이트기 -O-PO(-ORa_1)(ORa_2)(여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 서로 독립적으로 수소 또는 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음), 1차 아미드기(-$CONH_2$), 2차 아미드기(-$CONHRa_1$, Ra_1은 (C_1-C_5)알킬기 및 방향족 고리로부터 선택됨) 또는 3차 아미드기(-$CONRa_1Ra_2$, 여기서 Ra_1 및 Ra_2는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 서로 독립적으로 (C_1-C_5)알킬기 또는 방향족 고리일 수 있음)를 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0135] 용어 (C_1-C_{18})알킬은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 임의의 선형 또는 분지형 탄소쇄를 나타내고 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 모든 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 이소펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 및 옥타데실기를 포함한다. 바람직하게는, (C_1-C_{18})알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 쇄 또는 (C_1-C_8)알킬기, 특히 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 이소펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸기, 보다 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 쇄 또는 (C_1-C_5)알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 이소펜틸기 및 보다 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 쇄 또는 (C_1-C_3)알킬, 특히 메틸, 에틸, n-프로필 및 이소프로필기를 포함한다.

[0136] 용어 (C_1-C_5)알킬은 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 임의의 선형 또는 분지형 탄소쇄를 나타내고 1, 2, 3, 4 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 모든 알킬기, 특히 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸 및 이소펜틸기를 포함한다.

[0137] 용어 (C_1-C_5)알콕시는 (C_1-C_5)알킬기가 상기 정의된 바와 같은 O-(C_1-C_5)알킬기이다. 예로서 메톡시, 에톡시, 부톡시 및 펜톡시기가 언급될 수 있다.

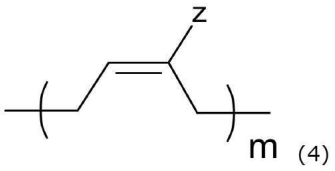
[0138] 바람직하게는, R 또는 R'는 서로 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메톡시기 또는 아세톡시기를 나타낸다.

[0139] 본 발명에 따르면, R 및 R'는 수소 원자가 아닐 수 있다.

[0140] 보다 바람직하게는, R 및 R'는 불소 원자, 메톡시기 또는 아세톡시기를 나타낸다.

[0141] 상술한 바와 같이, 작용기 또는 기들이 폴리머 쇄의 말단에만 삽입되는 종래 기술의 방법과 달리, 작용기 또는 기들은 폴리머 쇄 내에 삽입된다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 폴리머 쇄 내에 작용기 또는 기의 삽입을 가능하게 하고, 따라서 화학식 (3) 및/또는 (3')의 기능성 폴리머를 수득할 수 있다.

[0142] 화학식 (4)는 엘라스토머의 일반적인 화학 구조를 나타낸다:

[0143] 

(4)

[0144] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 재료로서의 본 발명의 제2 측면에 따른 기능성 엘라스토머의 용도가 제안된다.

[0145] 바람직하게는, 엘라스토머 재료, 열가소성 엘라스토머 또는 생물의학용 엘라스토머로서의 본 발명의 제2 측면에 따른 기능성 엘라스토머의 용도가 제안된다.

[0146] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 본 발명의 제1 또는 제2 측면에 따른 방법에 의해 수득가능한 폴리머 조성물이

제안된다. 본 발명에 따른 방법에 의해 폴리머 조성물을 얻는 것이 가능하다. 상기 폴리머 조성물은 올리고머 또는 폴리머 및 올리고머를 포함하는 혼합물로 구성될 수 있다. 폴리머 조성물은 본 발명에 따른 탈황 방법에 적용되는 폐기물과 상관관계에 있다. 폐기물이 엘라스토머를 포함하는 경우 폴리머 조성물은 엘라스토머를 포함한다.

[0147] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 신선 또는 신규 엘라스토머의 혼합물 중의 첨가제로서, 계면활성제, 가교제 또는 쇄 연장제와 같은 첨가제 또는 시약으로서의 본 발명의 제4 측면에 따라 수득된 폴리머 조성물의 용도가 제안된다.

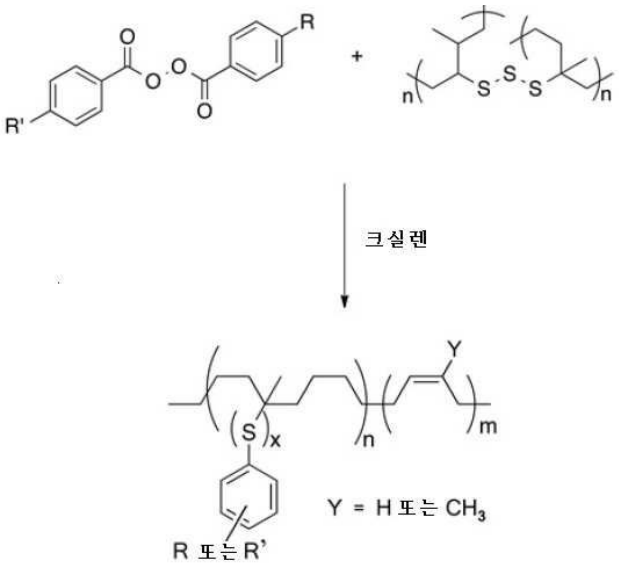
[0148] 재료로서, 특히 열가소성 엘라스토머 또는 생물의학 분야에서 엘라스토머로서의 본 발명의 제4 측면에 따라 수득된 폴리머 조성물의 용도가 제안된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0149] **실시양태의 설명**

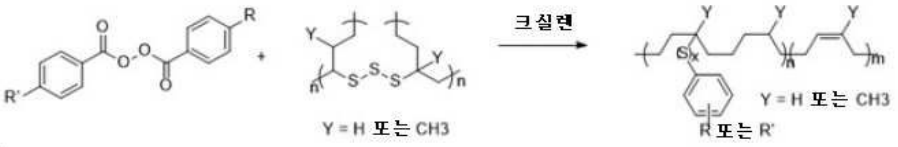
[0150] 제시된 실시양태에 따르면, 탈황 공정은 폐 트럭 타이어의 과립 또는 분쇄 고무로부터 출발하여 수행된다. 탈황제에 의한 디설파이드 다리의 파괴를 통한 화학적 탈황 과정의 균형 반응은 아래 주어진 반응식 1 및 1'에 제시되어 있다.

[0151] 반응식 1



[0152]

[0153] 반응식 1'



[0154]

[0155] 따라서, 상기 탈황 공정은 폐 타이어에서 출발하는 폴리머 합성 경로를 구성한다. 합성된 폴리머 타입은 쇄 길이 면에서 주로 방법이 수행되는 출발 폐기물에 포함된 엘라스토머의 중합도에 의해 결정된다. 설명된 실시양태에 따르면, 방법이 수행되는 출발물로서 엘라스토머를 함유하는 폐기물은 폐 트럭 타이어로부터 유래된다. 방법을 수행하는 데 사용되는 파라미터에 따라, 합성을 통해 올리고머 또는 폴리머와 올리고머를 포함하는 혼합물이 수득된다. 반응식 1에 따라 수득된 폴리머는 각각 탈황 동안 폴리머 쇄를 따라 삽입된 작용기를 포함하는 6 내지 600으로 이루어진 n으로 지정된 다수의 단위, 폴리머 쇄에 작용기를 연결하는 0 내지 6의 x로 지정된 다수의 황 원자 및 6 내지 600으로 이루어진 m으로 지정된 폴리머에 포함되는 다수의 모노머를 포함한다.

[0156] 폐 트럭 타이어는 고도로 가황된 것으로 알려져 있다. 탈황제는 고무 폐기물에 대해 6 wt% 수준으로 도입된다. 당업자는 이 비율을 " phr"로 나타내며, 이는 고무 폐기물 100 중량부당 DA 6부이며, "phr"은 "고무 100 분율"

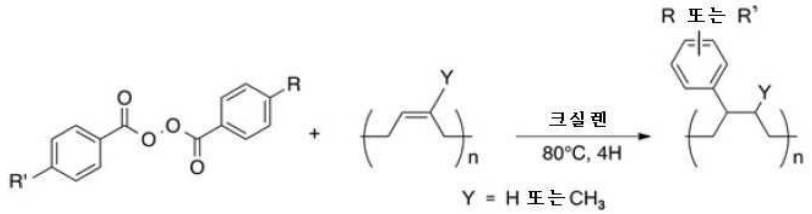
을 나타낸다. 제시된 각 실시예를 수행하는 경우 초기 폐기물의 중량은 300 mg이다.

[0157] 본 발명에 따르면, 합성 공정이 완료되면 합성된 폴리머를 회수하기 위한 추가 단계가 수행된다: 이것은 탈황 폐기물을 24 시간 동안 아세톤으로 속슬렛 처리하여 기능성 폴리머를 회수하는 것으로 구성된다. 합성된 폴리머가 현탁액 및/또는 용매화물인 경우, 당업자는 이를 회수하기에 가장 적합한 분리 또는 추출을 위한 화학적 공정을 선택할 수 있을 것이다.

[0158] 방법을 수행한 후 얻은 탈황도 - 이후 설명에서 DDV로 지정됨 -는 문헌[Paul J. Flory and John Rehner, The Journal of Chemical Physics, 1943, Vol.11, p.521]에 기술된 방법에 의한 가교 밀도의 변화를 통한 플로리(Flory) 원리에 의해 결정된다. 따라서, 디설파이드 다리 및 탄소-황 결합 파괴를 구체적으로 측정할 수 있다. 이에 따라, DDV 값을 이용함으로써 탈황 반응의 효율성을 구체적으로 평가하는 것이 가능하다. 최신 기술 문서에서, DDV는 일반적으로 졸-겔 측정으로부터, 일반적으로 속슬렛 추출 공정에 의해, 특히 탈황 폴리머의 가용성 분획으로부터 출발하여 결정된다. 결정된 가용성 분획은 디설파이드 다리 및 탄소-황 결합 파괴뿐만 아니라 폴리머 쇄의 탄소-탄소 결합 파괴도 포함한다.

[0159] 고무가 주로 폴리이소프렌으로 구성되어 있고 탄소-탄소 이중 결합 또한 자유 라디칼에 민감하다는 이해에 기초하여, 본 발명자들은 탈중합의 주요 원인이 폴리이소프렌의 탄소-탄소 이중 결합에서 DA의 반응에 의해 생성되는 것이라고 추론하였다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 선택성에 대한 정확한 평가를 위해, 폐 타이어에 함유된 폴리이소프렌의 작용화 정도 - 이하 설명에서 DOF로 지정됨 -를 방법을 수행할 때 사용된 것과 동일한 조건에서 병행하여 연구하였다. DOF를 결정하기 위해 선택된 폴리이소프렌은 사용된 폐 트럭 타이어와 동등한 중합도를 가지고 있다. 따라서, DOF의 값은 디설파이드 다리 및 탄소-황 결합에 대한 탈황 반응의 특이성을 정확하게 평가할 수 있게 한다. 30% 미만의 DOF를 제공하는 공정이 허용 가능한 선택성을 갖는 것으로 간주될 것이다. 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔의 탄소-탄소 이중 결합에서 탈황제의 반응에 의한 폴리이소프렌의 탈중합의 균형 반응이 하기 반응식 2에 제시되어 있다.

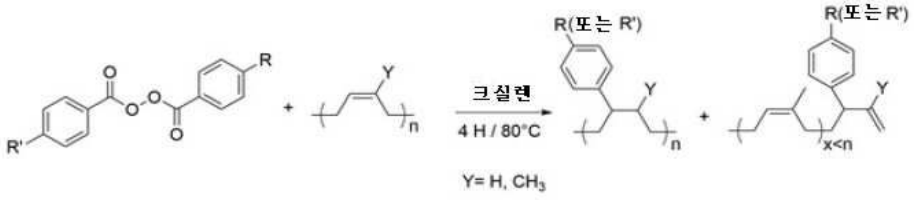
[0160] 반응식 2



[0161]

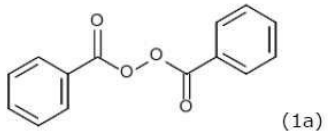
[0162] 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔의 탄소-탄소 이중 결합에서 탈황제의 반응에 의한 폴리이소프렌의 탈중합의 균형 반응이 하기 반응식 3으로 보충될 수 있다.

[0163] 반응식 3



[0164]

[0165] 제1 실시양태에 따르면, 탈황에 의한 올리고머 합성 방법은 공기하에서 수행되고, DA는 R 및 R'가 수소 원자인 화학식 (1)의 화합물에 해당하는 화학식 (1a)의 벤조일 퍼옥사이드이다:


(1a)

[0166]

[0167] 사용된 용매는 크실렌이다.

[0168] 표 1은 제1 실시양태에 따른 방법에 대한 온도의 영향을 나타낸다. 80 ℃의 온도에서 100 ℃의 온도로 이동하면 DDV는 2배가 되고 DOF는 12배가 된다. 이것은 탈중합 반응이 80 ℃ 이상에서 유의적임을 보여준다.

표 1

[0169]

크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
25	4	80	31.5%	7%
25	4	100	69.3%	83%

[0170] 표 2는 제1 실시양태에 따른 방법에 대한 시간의 영향을 나타낸다. 표 2는 DDV가 증가하여 4 시간의 반응 시간에서 최대에 도달한 후 서서히 감소함을 보여준다. 그 부분에서 DOF는 상대적으로 안정적이고 낮다. 이것은 2 시간 및 3 시간의 반응 시간에 대해 5%에서 4 시간 및 5 시간의 반응 시간에 대해 7%로 변한다.

표 2

[0171]

크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
25	2	80	17.4%	5%
25	3	80	26%	5%
25	4	80	31.5%	7%
25	5	80	30.5%	7%

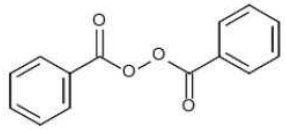
[0172] 표 3은 제1 실시양태에 따른 방법에 대한 DA 농도의 영향을 나타낸다. 용매 밀리리터당 0.24 phr의 농도, 즉 25 ml의 용매 부피에서 6 wt% DA의 양인 경우, DDV는 상대적으로 낮고 DOF는 5%이다. 고농도로 간주되는, DA의 농도가 0.6 phr/ml 용매, 즉 10 ml의 용매 부피에서 6 wt% DA의 양인 경우, DDV는 61.3%이고 DOF는 82%이다. 저농도로 간주되는, DA의 농도가 0.06 phr/ml 용매, 즉 100 ml의 용매 부피에서 6 wt% DA의 양인 경우, DDV는 61.2%이고 DOF는 18%이다. 놀랍게도, 방법이 수행되는 동일한 시간 동안 고농도의 DA에 대해 얻은 DDV는 저농도의 DA에 대해 얻은 것과 유사하였다. 고농도의 DA로 방법을 수행하였을 때 관찰된 높은 DOF 값은 2차 탈중합 반응의 존재를 확인시켜 준다. 고농도의 DA를 사용하는 경우 선택도가 낮더라도, 13.5×10^{-4} mol/ml의 가교 밀도를 갖는 폐 트럭 타이어와 같은 고가황 폐기물에 대해 얻은 DDV는 훨씬 더 낮은 가교 밀도, 일반적으로 2.6×10^{-4} mol/ml를 갖는 고무에 대해 얻은 것과 적어도 같거나 훨씬 더 크다. 저농도의 DA에 대해 이 방법을 사용하면 우수한 DDV 값을 얻을 수 있고 DOF에 대해 18%라는 매우 좋은 선택성을 가짐을 알 수 있다.

표 3

[0173]

크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
25	4	80	31.5%	5%
10	4	80	61.3%	82%
100	4	80	61.2%	18%

[0174] 제2 실시양태에 따르면, 방법은 불활성 분위기하에 아르곤에서 수행되고, DA는 화학식 (1a)의 벤조일 퍼옥사이드이고 사용된 용매는 크실렌이다.



(1a)

[0175]

[0176] 표 4는 제2 실시양태에 따른 DDV에 대한 불활성 분위기의 영향을 나타낸다. 공기하에 동일한 조건에서 수행되는 방법과 비교하여 DDV는 2 배로 된다. 그러나, DOF도 2 배로 되지만 여전히 낮은 값을 갖는다. 따라서, 최적의 선택성이 필요한 경우, 공기하에 방법을 수행하는 것이 바람직하지만, 최적의 탈황 효율이 필요한 경우에는 아

르곤하에서 방법을 수행하는 것이 바람직하다.

표 4

[0177]

분위기	크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
공기하	25	4	80	31.5%	5%
아르곤하	25	4	80	67.3%	14%

[0178] 표 5는 제2 실시양태에 따른 방법에 대한 시간의 영향을 나타낸다. 표 5는 DDV가 증가하여 3 시간의 반응 시간에서 최대에 도달한 후 급격히 감소함을 보여준다. 그 부분에서 DOF는 시간이 지남에 따라 증가한다. 2 시간 및 3 시간의 반응 시간에 대해 10%에서 4 시간 및 5 시간의 반응 시간에 대해 14%, 이어 16%로 변한다.

표 5

[0179]

크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
25	2	80	60%	10%
25	3	80	70%	10%
25	4	80	67.3%	14%
25	5	80	55%	16%

[0180] 표 6은 제2 실시양태에 따른 방법에 대한 DA 농도의 영향을 나타낸다. DA의 농도가 감소하면 DDV가 감소하고 DOF가 증가함을 알 수 있다. 따라서, 공기하에서 방법을 수행하는 것과 대조적으로, 아르곤하에서 방법을 수행하는 경우 0.06 phr/ml 용매보다 큰 DA 농도 값이 바람직하다. 이는 방법이 아르곤하에 수행되는 경우, 탈황 및 라디칼 탈중합의 반응 외에 추가적인 반응이 일어남을 제시한다. 이것은 예를 들어 디설파이드 다리 및/또는 폴리머 쇄의 이중 결합에 있는 황 함유 라디칼의 가교일 수 있다.

[0181] 또한 0.06 phr/ml 용매 초과의 DA 농도 값으로 제 2 실시양태에 따른 방법을 수행하면, DDV 및 DOF 값이 0.2 phr/ml 용매 미만의 DA 농도 값으로 제 1 실시양태에 따라 방법을 수행하여 수득된 것과 같거나 심지어 약간 더 나아지는 것을 볼 수 있다.

표 6

[0182]

분위기	크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
아르곤하	25	4	80	67.3%	14%
아르곤하	100	4	80	59.3%	20%
공기하	100	4	80	61.2%	18%

[0183] 본 발명에 따른 방법의 특정 실시양태에 따르면, 폐타이어 과립의 활성화 단계는 탈황 반응 전에 수행된다.

[0184] 제1 변형에 따르면, 활성화는 과립의 팽윤 단계를 포함한다. 표 7은 용매의 종류가 과립의 팽윤 정도 및 용매에 의해 가용화된 과립 비율에 미치는 영향을 보여준다. 이 팽윤 단계는 주어진 양의 폐 타이어의 과립을 주어진 시간 동안 용매에 넣고 용매에 의해 가용화된 폐 타이어 부분을 회수하는 것으로 구성된다. 실험은 각각 3 회씩 진행하였으며, 계산된 평균값은 표 7에 보고하였다. 표 7은 극성 용매인 아세톤(쌍극자 모멘트 μ=2.86 debye)이 효과적이지 않고, 폐기물의 가용화 비율이 매우 낮으며, 팽윤 정도도 매우 낮음을 보여준다. 비극성 용매인 펜탄(쌍극자 모멘트 μ=0.2D)은 그다지 효과적이지 않았다. 그러나, 극성이 낮은 용매인 디클로로메탄(DCM)(쌍극자 모멘트 μ=1.55D)과 테트라하이드로푸란(THF)(쌍극자 모멘트 μ=1.75D)은 폐기물의 용해 및 폐기물 팽윤에 매우 우수한 효율을 나타내었다. 이것은 특히 속슬렛 타입 추출기를 사용하여 실험을 수행한 경우이다. 일반적으로, 비극성 용매는 0.5D 미만의 극성 모멘트를 갖고 극성 용매는 2D 또는 2.5D보다 큰 쌍극자 모멘트를 갖는 것으로 간주된다. 용매의 양성자성 또는 비양성자성 측면과 관련하여, 양성자성 용매의 효율이 가장 낮은 것으로 보인다. 실제로, 비교해보면 THF와 같고 아세톤보다 낮은 쌍극자 모멘트를 갖는 에탄올(μ=1.74D)이 폐기물의 가장 낮은 팽윤도와 가장 낮은 용해도를 보인다.

표 7

[0185]

용매	시간	조건	팽윤도	가용성 비율
DCM	2.5 시간	20 ml	128%	6.4%
DCM	2.5 시간	속슬렛	131%	8.4%
DCM	24 시간	20 ml	131%	9.8%
THF	24 시간	20 ml	126%	10.7%
아세톤	2.5 시간	20 ml	12%	4.9%
에탄올	2.5 시간	20 ml	5%	2.3%
펜탄	2.5 시간	20 ml	49%	7.7%

[0186] 제2 변형에 따르면, 활성화는 과립의 동결건조 단계를 포함한다. 과립을 제1 변형에 설명된 방법으로 DCM에서 24시간 동안 팽윤시킨다. 그런 다음, DCM-에탄올 및 이어 에탄올-물 용매 교환을 수행한다. 이어 물에서 팽윤된 과립을 냉동하고 48 시간 동안 동결건조시킨다.

[0187] 표 8은 폐 타이어 과립의 탈황에 대한 동결건조에 의한 활성화 효과를 나타낸다.

[0188] 방법이 동결건조된 과립으로부터 출발하여 공기하에 수행되는 경우, DDV는 활성화를 거치지 않은 과립으로 얻은 것보다 현저히 크다. DOF는 변하지 않고 낮게 유지된다.

[0189] 방법이 동결 건조된 과립으로부터 출발하여 아르곤하에 수행되는 경우, DOF는 일정하게 유지되는 반면 DDV는 크게 감소한다. 이는 아르곤하에서 방법을 수행할 때 나타나는 라디칼 가교가 폐 타이어를 동결건조하는 경우 악화됨을 나타낸다. 또한, DA의 농도가 0.24 phr/ml 용매에서 0.06 phr/ml 용매로 감소하면 DDV가 감소하고 DOF가 증가한다. 이는 상기 결과와 DA의 농도가 감소할 때 라디칼 가교가 증폭되는 표 6에 제시된 결과를 다시 입증한다.

표 8

[0190]

폐기물 타입	분위기	크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
과립	공기하	25	4	80	31.5%	7%
동결건조된 과립	공기하	25	4	80	53.1%	7%
과립	아르곤하	25	4	80	67.3%	14%
동결건조된 과립	아르곤하	25	4	80	55.8%	14%
동결건조된 과립	아르곤하	100	4	80	48%	20%
과립	아르곤하	100	4	80	59.3%	20%

[0191] 제3 변형에 따르면, 활성화는 "Cyphos 101" 상표명으로 알려진 이온성 액체인 트리헥실테트라데실포스포늄 클로라이드에서 12 시간 동안 과립을 팽윤시키는 단계를 포함한다.

[0192] 표 9는 이온성 액체에서 팽윤 단계를 거친 과립으로부터 출발하여 공기하에 방법을 수행한 효과를 나타낸다. 활성화되지 않은 상태에서 얻은 DDV 및 DOF와 비교하여 DDV가 2배 증가하고 DOF가 명확하게 증가하는 것이 관찰된다. 동결건조에 의한 활성화 동안 얻은 DDV 및 DOF와 비교하여 DDV의 상당한 증가와 DOF의 명확한 증가가 관찰된다.

표 9

[0193]

폐기물 타입	크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
이온성 액체에서 팽윤된 과립	25	4	80	55.8%	30%
과립	25	4	80	31.5%	7%
동결건조된 과립	25	4	80	53.1%	7%

[0194] 제4 변형에 따르면, 활성화는 초임계 CO_2($ScCO_2$)로 처리하여 과립을 팽윤시키는 단계를 포함한다. 활성화 단계는 에탄올 또는 아세톤에 팽윤시켜 과립을 처리한 다음, 탈수기에서 에탄올 또는 아세톤과 $ScCO_2$ 사이의 용매 교환

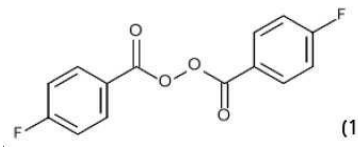
을 수행하는 것으로 구성된다. $ScCO_2$ 처리에 의해 팽윤된 과립으로부터 출발하여 수행된 탈황에 의한 폴리머 합성의 결과가 표 10에 제시되어 있다.

표 10

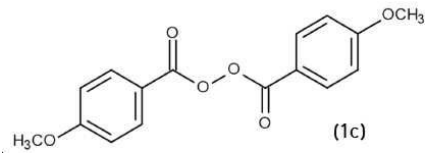
[0195]

폐기물 타입	크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
$ScCO_2$ 처리에 의해 팽윤된 과립	25	4	80	27%	7%

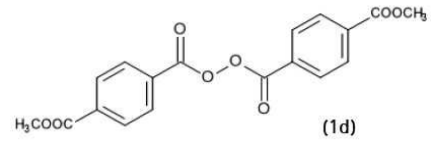
[0196] 본 발명에 따른 방법의 다른 실시양태에 따르면, 사용된 탈황제는 R 및 R'가 수소 원자가 아닌 화학식 (1)에 상응한다. 따라서, 이들 DA는 벤조일 퍼옥사이드(BPO)의 유도체이다. 상기 유도체의 사용은 고무 폐기물의 탈황에 의해 화학식 (3) 및/또는 (3')에 따른 기능성 올리고머의 합성을 가능하게 한다. 합성된 올리고머가 고무 폐기물에서 유래한다는 사실 외에도, 이들이 기능성이라는 사실은 후속 사용의 관점에서 추가적인 이점을 구성한다. 실제로, 작용기가 본 발명에 따라 제안된 바와 같이 다양한 치환기 R, R'를 포함할 수 있기 때문에, 이에 의해 후속 사용이 용이해지고 잠재적 응용의 기술 분야가 확장된다. 유리하게는, 사용된 PBO의 유도체는 R 및 R'가 동일하고 퍼옥사이드기에 대해 파라 위치에 있는 화학식 (1)에 상응하는 것이다. 보다 바람직한 실시양태에서, 유도체는 화학식 (1b), (1c) 및 (1d)에 상응한다. 화학식 (1b)의 화합물은 결합된 방향족 고리에서 어트랙터 유도 타입의 효과를 발휘하는 치환기 R 및 R'로서 2개의 불소 원자를 포함한다. 화학식 (1c)의 화합물은 결합된 방향족 고리에서 도너 메소머리 타입의 효과를 발휘하는 치환기 R 및 R'로서 2개의 메톡시기($-OCH_3$)를 포함한다. 화학식 (1d)의 화합물은 결합된 방향족 고리에서 어트랙터 메소머리 타입의 효과를 발휘하는 치환기 R 및 R'로서 아세톡시기($-C(=O)OCH_3$)를 포함한다.

[0197] 

(1b)

[0198] 

(1c)

[0199] 

(1d)

[0200] 방법은 활성화를 거치지 않은 폐 트럭 타이어의 과립으로부터 출발하여 공기하에 수행되었다. 다양한 치환기 R 및 R'의 효과를 표 11에 나타내었다. 각각의 BPO 유도체(1b, 1c 및 1d)는 DDV의 명확한 개선으로 이어진다. 화합물 (1b) 및 (1d)는 DDV를 2배 향상시킨다. 화합물 (1b) 및 (1c)도 DOF에서 현저한 증가를 나타내지만 30% 미만으로 유지된다. 그러나, 화합물 (1d)는 DOF를 2%로 감소시켜 결과적으로 방법을 매우 선택적으로 만든다. 놀랍게도, 방향족 고리의 전자 밀도가 도너 효과를 발휘하는 치환기의 효과에 의해 증가하든지, 또는 그의 전자 밀도가 어트랙터 효과를 발휘하는 치환기의 효과에 의해 고갈되는지의 여부에 상관없이, DDV는 도너 또는 어트랙터 치환기 R 및 R'를 포함하는 BPO의 치환된 유도체로 현저히 증가된 수준으로 유지된다.

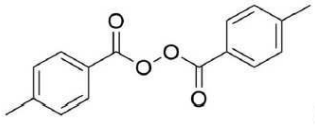
[0201] 따라서 매우 다양한 기능성 올리고머의 합성을 구상하는 것이 가능하다. 방법 수행시 화합물 (1d)를 사용하여 얻은 결과가 선택성 및 DDV 측면에서 특히 흥미롭다.

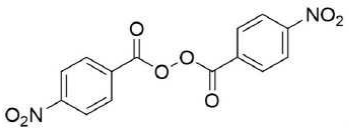
표 11

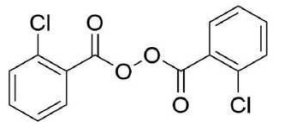
[0202]

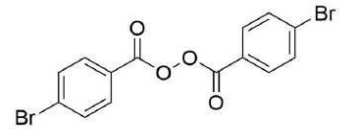
탈황제	크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
1a	25	4	80	31.5%	7%
1b	25	4	80	57.9%	27%
1c	25	4	80	50.2%	27%
1d	25	4	80	60.4%	2%

[0203] 본 실시양태에 따르면, 벤조일 퍼옥사이드(BPO)의 또 다른 유도체가 DA로서 사용되었다. 이 화합물은 (1e), (1f), (1g) 및 (1h)로 지정된다. 화합물 (1e)는 결합된 방향족 고리에서 도너 유도 타입 효과를 발휘하는 치환기 R 및 R'로서 2개의 메틸기(-CH_3)를 포함한다. 화합물 (1f)는 결합된 방향족 고리에서 어트랙터 메소머리 타입 효과를 발휘하는 치환기 R 및 R'로서 2개의 니트로 기(-NO_2)를 포함한다. 화합물 (1g)는 결합된 방향족 고리에서 어트랙터 유도 타입 효과를 발휘하는 치환기 R 및 R'로서 오르토 위치에 2개의 염소 원자를 포함한다. 화합물 (1h)는 결합된 방향족 고리에서 어트랙터 유도 타입 효과를 발휘하는 치환기 R 및 R'로서 2개의 브롬 원자를 포함한다.

[0204] 
(1e)

[0205] 
(1f)

[0206] 
(1g)

[0207] 
(1h)

[0208] 방법은 활성화를 거치지 않은 폐 트럭 타이어의 과립으로부터 출발하여 공기 하에 수행되었다. 다양한 치환기 R 및 R'의 효과를 표 12에 나타내었다. 제시된 모든 BPO 유도체는 DDV의 명확한 개선을 나타낸다. 화합물 (1e), (1g) 및 (1h)는 2배 이상의 DDV 개선을 나타낸다. 화합물 (1f) 또한 DOF에서 눈에 띄는 증가를 나타내지만 30% 미만으로 유지된다. 화합물 (1f) 및 (1h)는 또한 각각 6% 및 3%의 DOF 감소를 나타내고 결과적으로 방법을 매우 선택적으로 만든다. 다시 한 번, 방향족 고리의 전자 밀도가 도너 효과를 발휘하는 치환기의 효과에 의해 증가하든지, 또는 전자 밀도가 어트랙터 효과를 발휘하는 치환기의 효과에 의해 고갈되는지의 여부에 상관없이, DDV는 도너 또는 어트랙터 치환기 R 및 R'를 포함하는 BPO의 치환된 유도체로 현저하게 증가된 상태를 유지한다.

[0209] 화합물 (1g)와 관련하여, 제시된 다른 화합물(1b, 1c, 1d, 1e, 1f 및 1h)과 동등한 DDV 수준을 얻기 위해 3 시간의 반응 시간이 선택되었음을 주목해야 한다. 4 시간의 반응 시간은 화합물 (1a)로 얻은 것과 동등한 DDV 및 DOF의 실질적인 증가로 이어진다.

[0210] 이러한 결과는 매우 다양한 기능성 올리고머의 합성을 구상하는 것이 가능함을 입증한다. 방법 수행시 화합물 (1f) 및 (1h)를 사용하여 얻은 결과가 선택성 및 DDV 측면에서 특히 흥미롭다. 방법 수행시 화합물 (1e) 및 (1h)를 사용하여 얻은 결과가 DDV 측면에서 특히 흥미롭다. 화합물 (1d)와 (1h)가 수득가능한 높은 DDV와 낮은

DOF(선택적 반응, 즉 탈중합이 거의 없음) 면에서 매우 특히 흥미로운 것으로 여겨진다.

표 12

[0211]

탈황제	크실렌 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
1e	25	4	80	65.2%	12%
1f	25	4	80	52.1%	6%
1g	25	3	80	60.6%	14.8%
1h	25	4	80	62.2%	3%

[0212] 제3 실시양태에 따르면, 방법 수행 시 사용된 용매는 트리헥실테트라데실포스포늄 클로라이드로서 "Cyphos 101" 명으로 시판되는 이온성 액체이고, 사용된 DA는 화학식 (1a)의 벤조일 퍼옥사이드이며, 방법은 공기 또는 불활성 분위기하에 수행된다. 이온성 액체를 용매로 사용하면 자동으로 폐기물이 팽윤되고 동시에 탈황이 발생한다. 이로서 위에서 논의한 바와 같이 DDV를 증가시키는 것이 가능해 진다. 또한, 용매로서 이온성 액체의 사용은 실제로 합성된 기능성 올리고머의 침전을 초래한다. 따라서, 상기 방법은 연속적으로 수행될 수 있고 탈황 수행 후 추출 단계가 더 이상 필요치 않다.

[0213] 제3 실시양태에 따라, 용매 효과를 입증하기 위해 추가적인 실험을 수행하였다. 공융 용매, 2a로 지정된 염화콜린/우레아 및 이온성 액체, 각각 2b로 지정된 "Cyphos 101" 및 2c로 지정된 디옥틸이미다졸륨 브로마이드([DOIM][BR])에서 방법을 수행한 후, DDV 및 DOF를 측정하였다. 방법은 사전 활성화를 거치지 않은 폐 트럭 타이어의 과립으로부터 출발하여 공기하에 수행하였다. BPO를 DA로 사용하였다. 결과를 표 13에 보고하였다.

[0214] "Cyphos 101"의 경우, 탈황 반응 생성물의 추출이 DOF를 결정하기에 충분치 않았다. 이들 결과를 표 11의 화합물 1a(BPO)로 얻은 결과와 비교하면, 이온성 액체 또는 공융 용매를 사용하는 경우 DDV가 상당히 증가함을 알 수 있다. 반대로, 공융 용매를 사용한 경우 DOF의 약간의 증가가 관찰되고 이온성 액체를 사용한 경우에는 상당한 증가가 관찰되었다.

표 13

[0215]

용매	용매 부피 (ml)	시간 (시)	온도 (℃)	DDV	DOF
2a	25	4	80	54.2%	10%
2b	25	4	80	45.6%	-
2c	25	4	80	53.7%	21%

[0216] 위에 제시된 결과는 본 발명에 따른 탈황에 의한 폴리머의 합성 방법에 의해 무엇보다도 많은 수의 다양한 치환체를 함유할 수 있는 기능성 폴리머를 얻는 것이 가능하고, 탈중합도는 일반적으로 사용되는 방법으로 얻은 것보다 더 낮으며, 탈황도는 일반적으로 사용되는 방법으로 얻은 것보다 더 높다는 것을 입증한다.