(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0081264
(43) 공개일자 2008년09월09일

(51) Int. Cl.
C08K 9/04 (2006.01) *C08K 7/16* (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01) *C08J 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7013541
(22) 출원일자 2008년06월04일
심사청구일자 2008년06월04일
번역문제출일자 2008년06월04일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2006/004535
국제출원일자 2006년11월02일
(87) 국제공개번호 WO 2007/052964
국제공개일자 2007년05월10일
(30) 우선권주장
60/733,958 2005년11월04일 미국(US)

(71) 출원인
엘에스전선 주식회사
경기 안양시 동안구 호계1동 1026-6
카네기 멜론 유니버시티
미합중국 15213 펜실베니아 피츠버그 포브스 애비뉴 5000
(72) 발명자
옥정빈
서울특별시 서초구 반포4동 미도아파트 307-1207
크르지스즈토프 마티자스제프스키
미합중국 15213 펜실베니아 피츠버그 포브스 애비뉴 4615 슈트 302
(74) 대리인
특허법인필앤온지

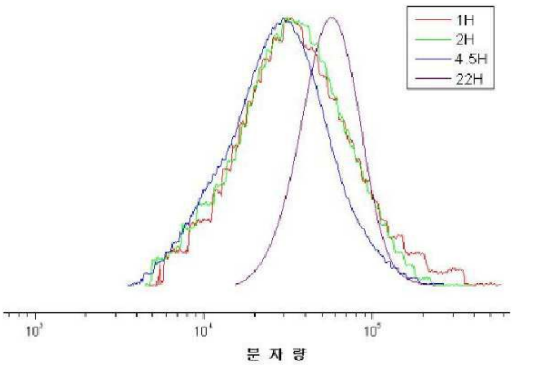
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 수산화마그네슘 폴리머 하이브리드 입자의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 수산화마그네슘으로 이루어진 코어 및 이를 구속하도록 결합된 폴리머 체인을 포함하는 유기/무기 하이브리드 입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르는 수산화마그네슘 조성물은 부착된 (코)폴리머 체인을 구비하는 수산화마그네슘(MDH) 입자에 있어서, 상기 (코)폴리머 체인의 Mn/Mw는, 2.0 미만인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, MDH 입자는 ATRP 중합을 위한 적합한 다른 개시제로 작용할 수 있고, 나노조성물 구조들은 다양한 모노머를 이용한 그라프팅된 중합에 의해 준비될 수 있음이 알 수 있다. 상기 촉매 복합체는 적절한 반응속도와 최종 조성물 입자들의 용이한 분리를 제공하기 위해 선택될 수 있다.

대 표 도 - 도1



도 1. MDH 입자로부터 그라프팅된 부틸 아크릴레이트의 분자량 분포도: 1시간 후, Mn=26,660; 2시간 후, Mn=24,790; 4시간 후, Mn=21,480; 및 22시간 후 Mn=51,230

특허청구의 범위

청구항 1

(코)폴리머 체인이 부착된 수산화마그네슘(MDH) 입자에 있어서,

상기 (코)폴리머 체인의 Mn/Mw는, 2.0 미만인 것을 특징으로 하는 수산화마그네슘(MDH) 조성물.

청구항 2

제1항에 따르는 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조방법에 있어서,

제어 라디칼 (공)중합은, 부착된 개시제의 작용에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제어 라디칼 (공)중합은, NMP, RAFT/MADIX 및 ATRP 중 선택된 하나의 반응인 것을 특징으로 하는 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제어 라디칼 (공)중합은, ATRP인 것을 특징으로 하는 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조방법.

청구항 5

제4항에 따르는 ATRP에 있어서,

반응이 완료된 후, 용매/반응물 또는 첨가된 용매 내에 용해됨으로써 상기 MDH 조성물로부터 촉매 복합체를 분리시킬 수 있는 리간드가 선택되는 것을 특징으로 하는 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조방법.

청구항 6

첨가된 플라스틱 물질 내에 제1항에 따르는 수산화마그네슘(MDH) 조성물이 분산되어 이루어진 것을 특징으로 하는 폴리머 혼합물.

청구항 7

제1항에 따르는 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조 방법에 있어서,

상기 중합은 현탁액(slurry) 또는 분산액 내에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

최초의 MDH 입자는, 중합 반응을 개시시키는 작용기를 더 포함하는 분자와의 에스테르화 반응을 수행함으로써 관능화되는 것을 특징으로 하는 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 수산화마그네슘으로 이루어진 코어 및 이를 구속하도록 결합된 코폴리머 체인을 포함하는 유기/무기 하이브리드 입자의 제조방법에 관한 것이다. 상기 코폴리머 체인은 목적하는 플라스틱 물질에 분산되어 기계적 물성, 전기적 물성 및 난연성을 개선시키기 위한 목적으로 선택될 수 있는 조성 성분으로 이루어진다.

배 경 기 술

<2> 다양하고도 상업적으로 실시 가능한 방법을 이용하여 다양한 종류의 모노머를 (공)중합하는 하나의 방법인, 제어 라디칼 중합방법(Controlled radical polymerization, 이하 'CRP'라 약하기로 함)은, 결정된 분자량(MW), 낮은 중합분산도(PDI), 조성 성분의 조절, 작용 위치의 특이성, 선택적 체인 토폴로지(chain topology) 및 최종 생성물에 바이오 또는 무기 종의 융합 등에 의해 다양한 종류의 모노머들로부터 중합 물질을 합성할 수 있는 장점을 갖고 있는 중합 방법인 종래의 자유 라디칼 중합법(Free radical polymerization, 이하 'RP'라 약하기로 함)에 의해 얻을 수 있는 모든 장점을 구현할 수 있기 때문에, 그 기술이 알려진 이후로 계속하여 관심이 증대되어 왔다.

<3> 가장 많이 연구되고 있으며 그 실용성이 있는 CRP 방법에는, 니트록시드 매개 중합법(nitroxide mediated polymerization, 이하 'NMP'라 약하기로 함), 원자 전달 라디칼 중합법(atom transfer radical polymerization, 이하 'ATRP'라 약하기로 함) 및 가역적 첨가-분열 반응에 의해 디티오에스터로 변질 전이되는 체인 전달 중합법(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, 이하 'AFT'라 약하기로 함)의 3가지 방법이 있다. 이들 3가지 방법 각각은, 저농도의 활성적인 활동체인(propagating chain)과 지배적인 농도의 정지체인(dormant chain) 이 동적 평형 상태에 있음에 의존하고 있다. 상기 정지체인은 더 이상 전파할 수 없거나 종지된 것으로서, 상기 활동체인의 수명이 다하였음을 의미한다.

<4> 활성종의 낮은 농도는 2 분자 간 종결 반응의 가능성을 감소시키며, 리빙(living)시스템으로서 행동하는 라디칼 중합 과정을 유도한다. 분자량과 분자량 분포를 조절하기 위해서, 정량적으로 빠른 개시속도(R_i)는 적어도 전파속도(R_p)만큼은 빨라야 한다($DP_n^{([M]/[I]0)}$을 조절함으로써 Ri << R_p, 에서 Ri~R_p로). 상기 수식에서, 상기 [M]은 중합된 모노머의 몰수를 나타내며, 상기 $[I]_0$는 첨가된 개시제의 초기 농도를 나타낸다. 한편, CRP 프로세스는 라디칼에 기초한 중합과정이기 때문에 어느 정도의 종결반응은 피할 수 없다. 모든 라디칼 중합법에서, 라디칼의 농도($[P^*]$)의 2제곱에 의존하는 반응속도($R_t=k_t[P^*]^2$)로부터 2가 라디칼 종결 상수(k_t)가 나타난다. 그러므로, 종래의 RP 또는 CRP 시스템이든 그 적용된 것이 무엇이든지 동일한 중합속도(라디칼 농도가 동일)에서는 필연적으로 동일한 체인수로서 종결된다. RP 시스템에서 대부분의 체인들은 작은 라디칼과 성장 폴리머 라디칼의 반응에 의해 종결되기 때문에 마크로-라디칼의 확산 효과의 어느 정도는 무시된다. SFRP 또는 ATRP 시스템의 경우에는, 이러한 초기 종결 반응은 지속적인 라디칼 효과로부터 과량의 정지 종이 형성되며, 그 결과 상기 평형이 왼쪽으로 유도(k_{deact}가 증가함)된다[Fischer, H. *Chem, Rev.* 2001, 101, 3581-3610]. 종래의 프로세스 내에서는 모든 체인들이 종결되는 실질적인 결과가 발생되는 것과는 달리, CRP에서는 종결된 체인들은 단지 모든 체인의 작은 부분만(1 내지 10%)으로 존재하며, 성장 체인들의 많은 수가 존재한다. 잔존하는 종들은, 블록 코폴리머 등을 형성하기 위한 재활성, 작용성, 체인 확장성 등의 능력을 갖는 정지 종들이다. 따라서, CRP는 리빙(living) 시스템으로 거동한다[Greszta, D. et. al. Macromolecules 1994, 27, 638]. 부가하여, 적어도 전파 속도만큼 빠른, 상대적으로 빠른 개시 속도는 분자량 제어 (DPn=△[M]/[I]0; 즉, 중합도는 첨가된 개시제의 농도에 대한 소비된 모노머의 농도비로 정의된다)와 좁은 분자량 분포를 제공한다.

<5> 본 명세서 내에서 사용된 폴리머(polymer)는 일반적으로 5 또는 그 이상의 모노머가 화학적으로 결합된 마크로 분자이다. 상기 폴리머는, 랜덤 코폴리머(random copolymer), 스태티스틱 코폴리머(statistical copolymer), 얼터네이트 코폴리머(alternating copolymers), 그래디언트 코폴리머(gradient copolymers), 피어리딕 코폴리머(periodic copolymers), 텔레켈릭 폴리머(telechelic polymers) 및 블록 코폴리머(block copolymer), 그라프트 폴리머(graft polymer), 스타 폴리머(star polymer), 바틀-브러쉬 코폴리머(bottle-brush copolymer), 콤 폴리머(comb polymer), 가지 달린 또는 많은 가지가 달린 폴리머(branched or hyperbranched polymer)인 임의의 토폴로지를 갖는 폴리머, 기타 다른 폴리머 구조는 물론 입자 표면이나 평평한 표면에 부착된 폴리머 등을 포함하는 코폴리머와 호모폴리머를 포함한다.

<6> ATRP 프로세스는 가장 빈번하게 사용되는 CRP 기술로서, 코팅제, 밀봉제, 접착제, 분산제는 물론 건강과 미용 생산품, 전자적 응용 및 생의학 응용품 등과 같은 다양한 특성을 갖는 재료에 대한 상업적 이용 가능성을 제공할 수 있는 기술이다. 가장 빈번히 사용되는 ATRP 프로세스는, 가장 대표적인 물질인 구리와 같은 산화환원반응의 전이금속 화합물이 촉매로 이용된 간단한 할로겐 원자의 전달에 기초한다.

<7> ATRP 프로세스는 제어(리빙, living) 라디칼 중합(CRP)의 가장 효과적인 방법 중 하나이며, 미국특허들과 미국특허출원, 예컨대 미국특허 제5,763,548호, 제 5,807,937호, 제5,789,487호, 제5,945,491호, 제6,111,022호,

제6,121,371호, 제6,124,411호, 제6,162,882호, 제6,407,187호, 제6,512,060호, 제6,538,091호, 제6,541,580호, 제6,624,262호, 제6,624,263호, 제6,627,314호, 제6,759,491호와, 미국 특허출원 제09/534,827호, 제09/972,056호, 제10/034,908호, 제10/269,556호, 제10/289,545호, 제10/638,584호, 제10/860,807호, 제10/684,137호, 제10/781,061호 및 제10/992,249호 등의 공동 양수인으로 기재된 시리즈 등에 구체적으로 개시되어 있다. 또한, ATRP는 공동 저자인 마티자스제프스키(Matyjaszewski)의 명의로 간행된 다수의 간행물 개시된 바 있으며, 몇 개의 도서 내의 장(chapter) 내에서 리뷰(review)된 바 있다[ACS Symp. Ser., 1998, 685; ACS Symp. Ser., 2000; 768; Chem. Rev. 2001, 101, 2921-2990; ACSSymp. Ser., 2003; 854.]. 이러한 간행물들에는 유사한 중합 과정이 전이금속 매개 중합(transition metal mediated polymerization) 또는 원자 이동 중합(atom transfer polymerization) 등과 같이 다른 이름으로 언급되어 있으나, 이들 과정은 서로 유사하며, 본 명세서에서는 이를 "ATRP"로 표현하고 있다.

<8> ATRP 프로세스는, 이하에서 설명하고 있는 바와 같이, 상업적으로 이용가능한 다수의 개시제들이 사용될 수 있으며, 웨이퍼, 무기 콜로이드, 유리, 종이, 및 단백질, DNA, 탄수화물을 포함하는 생활성분자들과, 많은 상업적 폴리머들을 포함하는 다양한 마크로개시제(macroinitiator)는 쉽게 합성될 수 있으며, ATRP에 의해 생성된 다수의 폴리머는 친핵성 치환, 라디칼 첨가 또는 다른 라디칼 결합 반응을 통해 아자이드(azides), 아민, 포스핀 및 다른 작용기들이 말단의 할로겐을 대체함으로써 말단기의 용이한 작용성 부여 또는 변형이 가능해지며, 다양한 (공)중합 가능한 모노머들이 이용될 수 있는 등의 분명한 이점이 있다. ARTP 프로세스는 블록 코폴리머, 그래디언트 코폴리머, 피어리딕 코폴리머 등에 존재하는 작용기와 조성물의 성분을 조절하는 능력과 결합하여 스타(star), 콤(comb) 및 덴드리머(dendrimers)와 같은 복합체 토폴로지를 갖는 거대 분자의 생산을 가능하게 하며, 폴리머의 입체규칙성(tacticity)까지도 조절할 수 있게 한다. ATRP 프로세스는, 벌크 내, 유기 용매 내에서, 동질 또는 이질 상태하의 물 내에서, 또는 이온성 액체 내, 초임계 CO_2 내에 수행될 수 있는 간단한 과정이다.

<9> 매우 많은 상업적인 플라스틱 재료는 유기할로겐 타입의 난연제를 사용함으로써 불에 타지 않는 불연성을 갖도록 제조된다. 그러나, 이러한 방법은 난연제의 독성, 용융이 진행되는 동안 장비의 부식, 및 진행 중인 화재 및 그에 수반되는 화재에서의 연기와 유독성 퓸(fume) 방출 등의 문제가 상존하고 있다. 따라서, 상기와 같은 종래의 난연제를 독성이 없으면서 전술한 난제들을 해결하기 위해 수산화알루미늄(ATH) 및 수산화마그네슘(MDH)과 같은 무기 물질로서 대체하기 위한 많은 노력이 기울여지고 있다. 이러한 유형의 난연제는 ATH와 MDH 두가지 모두 화재 동안 수증기를 방출하기 때문에 가장 환경친화적인 물질로 예상된다. 방출된 물은 화염을 차단하고, 공기와 접촉시 가연성의 가스를 희석시킴으로써 산소를 차단한다. 또한, 폴리머 제품의 표면에 형성된 차르(char)는 가연성 분해 생성물의 흐름을 막음으로써 열의 절연막으로서 작용한다. 첨가제는 단독 또는 다른 팽창성 첨가제의 존재하에서 작용한다. 그러나, ATH는 약 180℃에서 탈수가 시작되므로, 가공온도가 200℃ 이상인 폴리에스터와 같은 열가소성 수지에서는 사용할 수 없다. 반면, MDH는 상대적으로 높은 온도인 300 내지 320℃에서 MgO와 H_2O로 분해되기 시작하므로, ATH를 사용하는 경우에 열적으로 충분하게 안정하지 않은 플라스틱 내에 용융되어 혼합될 수 있는 장점이 있다.

<10> ATH 및 MDH는 모두 약간의 결점이 있다. 유효한 난연제로 작용하기 위해서는 고충전 하중(60 중량%)이 필요하고, 기계적 특성에 있어 현저한 손실이 초래될 수 있고, 특히 신장 파괴와 스트레스 및 휨 변형에서 백화현상 등이 발생될 수 있다. 최근 전선산업을 위해 전선(cable) 절연재료로서 수지를 기초로 한 열가소성 물질의 개발이 요구되고 있다. 특히, 최근에는 주요한 폴리머로 사용되는 PVC 및 PE/EVA에 가소성을 주어 절연전선에 적용하고 있다. PVC는, 비록 폴리올레핀보다 나은 난연성이 있지만, 염소를 포함하는 화학물질을 방출할 수 있는 PVC의 잠재성에 기인하는 건강과 환경 문제의 원인이다.

<11> MDH 입자로 충진된 폴리프로필렌 조성물에 관한 최근의 기술의 수준은 홍 등에 의해 개시된 바 있다[Hong, et.al: Journal of Applied Polymer Science 97: 2311-2318, 2005]. 상기 문헌의 종래 기술에 대한 요약에서, 입자의 모폴로지, 크기, 분산도, 입자에 적용된 표면 코팅이 PP 조성물에 충진된 MDH의 기계적 특성에 대해 영향을 준다고 개시하고 있다. 필러와 폴리머 매트릭스 사이에 응착이 없기 때문에 MDH의 혼합량의 증가에 비례하여 인장항복강도(tensile yield strength)가 감소한다는 것이 알려져 있다. 그러나, 소듐스테아레이트를 이용한 표면 코팅은 수지와의 친화성을 향상시키지만, 충진제와 매트릭스 사이에 화학적 결합을 제공하지 않는다. 또한, 스테아릭 산을 이용한 표면 코팅은 응착의 낮은 발열작용으로 인해 순수한 MDH를 포함하는 조성물과 비교하여 조성물의 인장항복강도가 감소되게 한다. PPgMA 분자는 PPgMA에 그라프트된 카르복실기와 필러 표면의 수산기 사이의 산-염기 작용에 기인하여 충진제의 표면에서 화학적으로 결합된다. 표면작용이 우연하게 일어남으로써 PPgMA/MDH 블랜드의 개선점이 제시되고 있음에도 불구하고, 각각의 매트릭스 물질을 위해 서로 다른 그라프트 폴리머가 준비되어야 한다. 코폴리머에 우연하게 그라프트되므로 분자량을 조절할 수 없으며, 최종 조성물

구조의 모폴로지도 MDH 입자에 부착된 물질의 양도 조절할 수 없게 된다.

<12> 그러므로, 난연성과 특성 개선을 제공하기 위해, 폴리올레핀, 열가소성 및 열경화성 플라스틱 내에 효과적으로 분산될 수 있는 환경적으로 유연한 난연제가 요구되고 있다. 상기 개시된 물질은 매트릭스 폴리머에서 혼화 가능한 폴리머 체인이 부착된 입자들로서, 이들 입자들은 본질적으로 나노 조성물 입자이며, 여기에 부착된 폴리머 체인은 매트릭스 전체에 걸쳐 상기 입자가 균일하게 분산되도록 작용하며, 그 결과물인 혼합물(alloy)은 스트레스 거동과 같은 벌크한 물리적 특성이 개선된다.

<13> 다른 정의

<14> 본 명세서에서 인용된 참고문헌에 포함되어 있는 정의들은 본원에 적용되지만, 본 발명을 상세하게 설명하기 전에 본 발명은 변형 가능한 특정 조성물, 성분 또는 공정 단계에 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본원에서 사용된 기술용어는 단지 특정 실시예를 설명하기 위함이지 이들 한정하기 위한 것은 아닌 것으로 이해되어야 한다.

<15> 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용된 바와 같이, 문장에서 달리 명백하게 나타내지 않는 한 단수는 복수를 포함함을 주지해야만 한다. 따라서, 하나의 예로 '폴리머'의 표현은 하나 이상의 폴리머를 포함하고, '치환기'의 표현은 하나 이상의 치환기를 포함하고, '층'의 표현은 하나 이상의 층을 포함하는 것이다.

<16> 치환기 또는 화합물을 지칭하기 위해 사용된 '불활성(inert)'이란 용어는, (1) 상기 치환기 또는 화합물과 접촉할 가능성이 있는 시약의 존재하에, 또는 (2) 상기 치환기 또는 화합물이 처해지는 조건하(예컨대, 불활성 잔기가 기질 표면에 접착한 후에 일어나는 화학 공정)에 상기 치환기 또는 화합물이 변형되지 않을 것이라는 것을 의미한다.

<17> 선택적으로 치환된 탄소원자를 지칭하기 위해 사용되는 '이용 가능한(available)'이란 용어는 하나 이상의 수소원자와 공유결합된 탄소원자를 지칭하며, 여기서 수소원자는 상기 분자의 나머지 구조를 파괴하거나 불안정화시키지 않는 한 지정된 치환기에 의해 치환될 수 있다.

<18> 선택적 또는 선택적으로(optional or optionally)란 용어는, 이후에 설명될 상황이 나타날 수 있거나 나타나지 않을 수 있음을 의미하며, 따라서 상기 설명에는 상기 상황이 나타난 예와 상기 상황이 일어나지 않은 예를 포함한다. 예를 들어, 선택적으로 치환된(optionally substitued)이란 용어는, 비-수소 치환기가 존재하거나 존재하지 않을 수 있음을 의미하고, 따라서 상기 설명에는 비-수소 치환기가 존재하는 구조, 및 비-수소 치환기가 존재하지 않는 구조를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<19> 기술적 문제점

<20> 본 발명은 종래의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명은 목적하는 플라스틱 물질 내에 분산되도록 하여 기계적 물성, 전기적 물성 및 난연성을 개선하고자 선택될 수 있는 조성을 갖는 수산화마그네슘 코어와 이에 부착된 코폴리머 체인으로 이루어진 유기/무기 하이브리드 입자를 제조하는 방법을 제공하고 있다.

<21> 기술해결수단

<22> 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (코)폴리머 체인이 부착된 수산화마그네슘(MDH) 입자를 제공하며, 이때, 상기 (코)폴리머 체인의 Mn/Mw는, 2.0 미만이면 바람직하다.

<23> 상기 수산화마그네슘(MDH) 조성물 제조방법에는 제어 라디칼 (공)중합이 있으며, 이는 부착된 개시제의 작용에 의해 이루어지면 바람직하다.

<24> 상기 제어 라디칼 (공)중합은, NMP, RAFT/MADIX 및 ATRP 중 선택된 하나의 반응이면 바람직하다.

<25> 상기 제어 라디칼 (공)중합은, ATRP이면 바람직하다.

<26> 또한, 상기 ATRP에서, 리간드는 반응이 완료된 후, 용매/반응물 또는 첨가된 용매 내에 용해됨으로써 상기 MDH 조성물로부터 촉매 복합체를 분리시킬 수 있는 것이 선택되면 바람직하다.

<27> 첨가된 플라스틱 물질 내에 수산화마그네슘(MDH) 조성물이 분산되어 이루어진 폴리머 혼합물을 제공하면 바람직하다.

<28> 또한, 상기 수산화마그네슘(MDH)의 제조 방법에의 상기 중합은 현탁액(slurry) 또는 분산액 내에서 이루어지면

바람직하다.

<29> 상기 최초의 MDH 입자는, 중합 반응을 개시시키는 작용기를 더 포함하는 분자와의 에스테르화 반응이 일어나도록 관능화되면 바람직하다.

<30> 시판되고 있는 수산화 마그네슘($MG(OH)_2$ 또는 MDH)의 종류는 다양하다. 플라스틱과 MDH의 친화성을 강화시키기 위해 최근의 입자는 침전 과정과 폴리머에서의 MDH 분산을 조절하는데 사용되는 실란[Toshimitsu, J., Suzuki, J.: Eur. Pat. Appl.: 1422262, 2004], 아민 또는 중합에 의한 물질로 입자가 코팅되고 있다. 그러나 이 같은 예로 사용된 MDH가 비특이적 작용성으로 인하여 명확하게 한정된 조성 성분의 구조가 제시되지 못하고 있다.

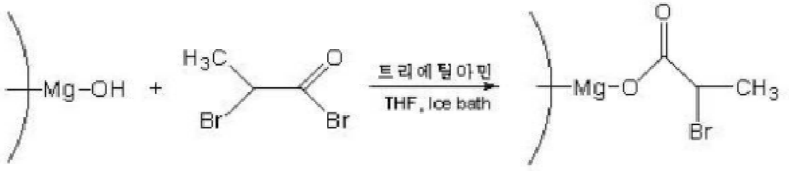
<31> 조성 성분의 구조에 대한 하나의 접근이, 일본공개특허공보 제2005-179576호에 개시되어 있으며, 여기에서 조절되지 않은 그라프트 반응에 대해 기재하고 있다. 상기 조성 성분은 3-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란(불포화 C-C 더블 본드를 포함하는 커플링제)으로 수산화마그네슘을 처리하고, 자유 라디칼 개시제로 AIBN의 존재하에서, 스티렌이 그라프트되어 실란 처리된 $Mg(OH)_2$로부터 부착된 폴리머층을 갖는 $Mg(OH)_2$ 입자를 만들어냄으로써 준비되고 있다. 상기 폴리머층의 두께는 6.0 nm이고, 상기 폴리머의 수평균 분자량(Mn)=20,000이고, 중량평균분자량(Mw)=95,000이다. MWD는 4.0 이상이며, 임의적으로 부착된 폴리스티렌 체인의 두께나 상기 입자에 부착된 체인의 수를 조절할 방법이 없다.

<32> 따라서, 통상의 플라스틱에서 조성 성분 구조의 분산성을 개선하기 위하여 MDH 입자에 그라프트 라디칼 공중합 가능한 체인을 조절할 수 있는 과정이 필요하다. “조절가능하게 중합되는”의 정의는 인용된 문헌에 기재된 바와 같다.

<33> $Mg(OH)_2$ 입자는 그 표면에 수산기를 포함하고, 이들은 ATRP 개시제를 제공하기 위해 작용되어 질 수 있다. 구체적으로, 작용화 반응의 일실시예는, 에스테르화 반응으로서, 하기 화학식 1에 나타내고 있는 MDH 개시제 합성 과정에서와 같이, 브로모프로피오닐 브로마이드로 반응이 유도될 수 있다.

화학식 1

<34>



수산화마그네슘 2-브로모프로피오닐 브로마이드

<35> 부착된 체인의 일부만이 여기에 접촉하는 매트릭스 내의 하나의 입자의 분산을 돕기 때문에, 입자 표면의 모든 수산기가 최종 물질에서 입자의 분산성을 개선하기 위하여 작용하는 것은 아니다. 그러나, MDH 입자와 반응하는 최초의 작용제의 양을 조절함으로써 목적하는 바에 따라 결합된 체인 수를 조절할 수 있다. ATRP 개시제의 전구체와 반응에 의해 작용하는 MDH 입자에 존재하는 -OH 기의 분율은 입자의 크기 및 작용화 반응에 사용되는 입자에 대한 할로겐화물의 산도에 의존하여 0.01% 내지 5% 범위로서 변화될 수 있다.

<36> 하기 실시예에서는, 부착된 초기 종이 0.1 내지 1.0% 범위를 갖는 입자가 사용되었다.

<37> 본 발명에서는, 상업적으로 유용할 수 있는 MDH 입자가 사용되었다.

<38> 본 발명의 다른 실시예에서, ATRP 촉매 복합체에 대한 리간드는 최종 MDH 조성물로부터 첨가된 수지에 흡착 또는 첨가된 용매로 추출되도록 함으로써 촉매 복합체를 분리할 수 있도록 선택될 수 있다.

<39> 이후, 역 ATRP 또는 AGET ATRP가 사용되거나 정 ATRP가 사용된다면 환원 후상기 촉매는 재생될 수 있다.

<40> 상기 부착된 할로겐 화합물의 작용기는, 다른 CRP 프로세스를 유도하고자 한다면 공지된 과정을 이용하여 NMP 또는 RAFT를 위한 개시제로 전환될 수 있다.

<41> 전술한 기술은, 그 말단 또는 입자 표면의 유용한 작용기에 폴리머가 공유결합된다면 표면-결합 브러쉬 폴리머를 제공하기 사용될 수 있다. 이하 상세하게 설명하는 바람직한 기술은, 리빙 자유 라디칼 중합 개시제 또는 치환 또는 비치환된 비닐 모노머의 리빙 자유 라디칼 중합에 따른 리빙 자유 라디칼 중합 개시제의 전구체로서 상기 개시된 작용기의 유도반응을 포함한다.

<42> 공중합 가능한 비닐 모노머의 범위는 인용된 문헌에 기재된 바와 같다.

<43> 다른 바람직한 제어 중합 기술은, 시클릭 에테르, 락톤, 락티드 등과 같은 시클릭 에스테르에 의해 적절한 프로모터의 존재하에서, 그리고 선택적으로 알루미늄 알콕사이드와 같은 유기금속성 프로모터의 존재하에서 표면 개시되는 개환중합(ring-opening polymerization, 이하 'ROP'라 함)을 포함한다. 예컨대, 수산기는 개환 중합을 위한 중합 개시부로서 이용될 수 있다.

<44> 폴리머 코팅의 두께 및 공유결합된 폴리머 다분산도(polydispersity)의 변화는, 중합 시간, 온도, 촉매 등과 같은 인자에 의해 쉽게 제어될 수 있다.

<45> 또 다른 바람직한 중합기술은 기질 표면에 결합되는 명확하게 한정된 개시기로부터 개시되는 조절된 과정을 포함한다. 이러한 중합기술은 양이온 처리, 복치환(ROMP) 중합 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 방안으로는, 작용기가 중합단계에 따라 모노머, 올리고머 및 폴리머가 그 표면에 부착된 작용기와 반응을 수행하는 경우에는 상기 작용기는 축합중합에 포함될 수 있다.

<46> 그러므로, 본 발명은 (코)폴리머 체인이 부착된 MDH 입자의 제조 및 그 용도에 관한 것을 개시하고 있으며, 상기 부착된 (코)폴리머 체인의 분자량, 조성 성분, 및 작용성이 목적하는 플라스틱 재료에 혼합될 수 있는 물질을 제공하기 위해 선택될 수 있다.

<47> 단독 또는 다른 팽창성 첨가제와의 결합을 통해 상기 제조된 MDH 나노 조성물 입자는 최종 조성물 구조에 난연성을 제공한다.

실 시 예

<54> 이하에서, MDH 입자를 폴리머 체인에 결합하는 방법을 설명한다. 이하의 예들은 본 발명에 관한 실시예이나, 반응으로부터 그라프트를 유도하기 위한 단일 중합법에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

<55> 실험예

<56> MDH(d=50~100 ㎚, a=20㎡/g)는 사카이 켐(Sakai Chem)사로부터 구입하고, 컨벡션 오븐(convection oven)에서 완전히 건조한 후 사용하였다. 다른 반응물들은 알드리치(Aldrich)사로부터 구입하였고, 모노머를 제외하고는 더 이상의 정제 없이 반응에 사용하였다. 아크릴레이트 모노머 내의 중합 억제제는 알루미나(basic alumina)를 기초로 한 컬럼을 통과시켜 제거하였다.

<57> E1/C1 : 개시제 부분이 부착된 MDH 입자의 준비

<58> 건조된 MDH(8.5g, 100mM), 트리에틸아민(13.93㎖, 100mM) 및 THF(150㎖)을 250㎖ 플라스크에 첨가하고 얼음 용기(ice bath)에 담그었다. 2-브로모프로필 브로마이드(15.71㎖, 150mM)를 적하깔대기(dropping funnel)를 사용하여 일정한 방향으로 천천히 첨가하는데, 2-브로모프로필 브로마이드는 격렬한 발열반응을 일으킬 수 있으므로 주의하여 사용하여야 한다. 혼합물을 2 시간 동안 저은 후, 이를 여과지에 부은 후, 옅은 황토색이 될 때까지 증류수로 수 차례 세척하였다. 혼합물의 색이 짙어질 경우 아세톤 세척을 추가하여 여분의 브로마이드를 제거하였다. 분말을 진공상태에서 건조하였다. 더 나아가서, ATRP에서 사용하기 위해, 상기 개시제 분말은 막자와 사발을 이용하여 분쇄하였다. 상기 단계에서, MDH는 물을 제거하기 위하여 진공오븐에서 건조하여야 하며, 그렇지 않으면 예기치 않게 분말의 응고가 발생되고 반응성이 낮아지게 된다.

<59> 또 다른 공정이 추후 실험실 규모의 실시예에서 더욱 양호하게 진행되었지만, 산업상 양호한 공정 제어가 적용되어야 하므로 상기 공정은 비교예로서 포함된다.

<60> E2 : 개발 후의 공정

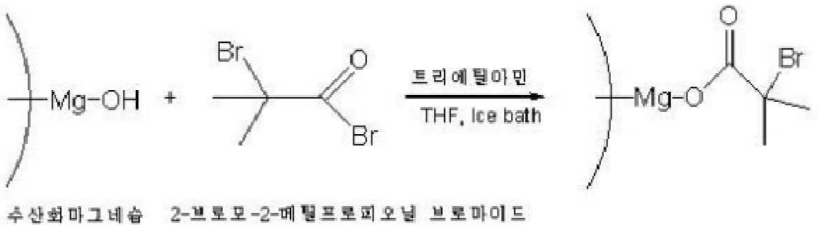
<61> 건조된 MDH(8.5g, 100mM), 트리에틸아민(13.93㎖, 100mM) 및 무수 THF(150㎖)를 250㎖의 플라스크에 첨가하고 얼음 용기에 담그었다. 2-브로모프로필 브로마이드(15.71㎖, 150mM)를 드롭 펀넬을 사용하여 일정한 방향으로 천천히 첨가하였다. 이때, 2-브로모프로필 브로마이드는 격렬한 발열반응을 일으킬 수 있으므로 주의하여 사용한다. 얼음 용기에서 혼합물을 2 시간 동안 저은 후, 반응물을 상온에서 유지시켰다. 24 시간이 경과한 후, 상기 혼합물에 THF를 첨가하여 희석시키고 원심분리하였다. 그 다음, 원심분리한 상층의 맑은 용액을 따르고 깨끗한 THF로 바꾸었다. 이 단계는 액이 맑고 색이 없을 때까지 반복하였다.

<62> E3 : 2-브로모-2-메틸프로피오닐 개시제를 MDH에 부착

<63> 이 단계에서, MDH(8.5g,100mM), 트리에틸아민(13.93㎖, 100mM)은 차가운 플라스크의 THF에 의해 현탁화되었고,

2-브로모-2-메틸프로피오닐 브로마이드(18.54㎖, 150mM)는 하기 화학식 2의 작용 개시제가 부착된 MDH 입자를 통해 나타낸 바와 같이 부착된 개시제를 형성하기 위해 서서히 첨가하였다.

화학식 2



수산화마그네슘 2-브로모-2-메틸프로피오닐 브로마이드

<64>

<65> 다음의 실험예들은 체인 성장의 속도와 양을 결정하기 위해 정제된 모노머와 산소가 배제된 환경이 사용되는 반응동역학에 따라 진행하였다. 산업적 환경에서는 정밀한 한정과 낮은 수준의 공기에 대해서만 허용되는 반응동역학에서와 같은 전반응주의(pre-reaction care)가 요구되지는 않는다.

<66> E4/C2 : 폴리스티렌 체인이 결합된 MDH 입자의 준비

<67> 본 실험예에서는, 첫 번째 작용기가 결합된 MDH 입자를 형성하는 순서의 중요성에 대한 설명하기 위한 비교예를 포함하고 있다. 상기 E1/C1에서 준비된 MDH에 근거한 개시제는 하나의 MDH 입자로부터 그라프팅하는 상기 최초의 ATRP에 사용된다. $Mg(OH)_2$ 개시제(0.073g; 0.2226mM), PMDETA(0.077g; 0.4451mM), 스티렌(2.315g; 22.256mM) 및 두 방울의 톨루엔을 50㎖의 쉬렝크(Schlenk) 플라스크에 적치하였다. 질소를 이용하여 정화하면서, 3회 연속적으로 얼음-펌프-해동(freeze-pump-thaw) 사이클을 진행한 이후, CuBr(0.064g;0.4451mM)을 플라스크에 첨가하고 110 ℃에서 2 시간 동안 벌크 중합을 수행하였다. 상기 반응에서 제조된 폴리머는 GPC에 측정된 분자량으로서 2.6×10^5이고 PDI는 1.73이었다. 개시제와 모노머의 비율은 1:100이나, 분자량은 개시제가 모노머에 비해 2.5 배 더 크다. 실제와 이론상의 분자량의 상당한 차이는 MDH 입자의 작용화의 비균질성에 기인하며, 이같은 개시제의 불균일한 분포로 인해 수산기의 반응성을 낮출 수 있으며, 작용화 후 입자의 건조 동안 입자의 사이즈가 고도하게 커지는 것으로부터 더욱 심화될 수 있다. 실리카 입자의 작용성에 대한 문헌(Kohji Ohno et al., Macromolecules 2005 38, 2138)에 따르면 반응이 진행되는 내내 입자들을 젖은 상태로 유지하는 것이 입자로부터 성장하는 개시제와 폴리머 체인의 균일한 분포를 위해 필수적이라는 것이 개시되어 있다. 상기 문헌에서 저자는 원심분리법을 이용하여 여러 번의 용매 교체를 수행하였다. 상기와 같이 입자들을 항상 젖은 상태로 유지하게 하는 접근법은 다음의 실시예에서 사용되었다. 또한, 상기 문헌에서는 더 작은 크기의 MDH 입자는 응집의 문제를 극복하는 데에 도움이 될 것이라는 것도 소개되고 있다.

<68> E5/C3 : 폴리(부틸 아크릴레이트) 체인으로 결합된 MDH 입자의 준비

<69> 본 실험예는, 적절한 활성을 가지는 촉매 복합체를 제공하기 위해서만 선택되는 ATRP 촉매 복합체를 형성하기 위해 리간드가 사용될 때 어떠한 현상이 발생되는 지를 보여주기 위한 비교예도 함께 포함하고 있다.

<70> 부틸 아크릴레이트의 벌크 중합은 작용화된 MDH 입자로부터 ATRP를 통해 수행되었다. 에틸 2-브로모이소부틸레이트는 중합의 진행도를 관찰하기 위한 희생 개시제로 사용되었다. 상기 $Mg(OH)_2$-개시제(0.164g), 에틸 2-브로모이소부틸레이트(0.098g), PMDETA(0.173g), 부틸 아크릴레이트(3.2g) 및 두 방울의 톨루엔을 50㎖의 쉬렝크 플라스크에 적치하였다. 질소를 이용하여 정화하면서, 3회 연속적으로 얼음-펌프-해동(freeze-pump-thaw) 사이클을 진행한 이후, CuBr(0.144g)을 플라스크에 첨가하고 50℃에서 벌크 중합을 수행하였다. 상기 실험에서, 반응속도가 너무 빨리 진행되어 그 조절이 어려우며, 이는 PMDETA 촉매 복합체를 사용하여 비롯된 것으로 예상된다. 상기 반응이 50 ℃에서 10 시간 동안 유지되었음에도 불구하고, 반응물의 색은 반응 개시후 단 2 시간 만에 어두운 녹색으로 변하였다. 상기 희생개시제의 사용에 의해 1 시간 후에는 분자량이 3,570이고 PDI가 1.08이고, 10 시간 후에는 분자량이 9,040이고, PDI가 1.14인 프리폴리머의 성장을 확인할 수 있었다. 1 시간에 31%이었던 모노머의 전환율이, 10 시간 만에 거의 99%로 증가되었다. 중합이 완료된 후 고체 조성물 입자는 THF 내에서 반복적인 원심분리법을 이용하여 분리시켰으나, Cu(Ⅱ) 복합체를 수용성 Cu(Ⅰ) 복합체로 전환하는 주석 옥타노에이트 환원제를 이용하였음에도 불구하고 $CuBr_2$로부터 흰색의 MDH 입자를 분리하는 것은 거의 불가능하였다. 상기 문제는 Cu를 포함하는 불용성 복합체를 형성하는 리간드로서 PMDETA를 사용하기 때문에 초래된 것이다.

<71> 다음의 실험예들은, 수용성 복합체를 형성하는 리간드로서 dNbipy를 사용한다.

<72> E6 : 부틸 아크릴레이트 체인이 결합된 MDH 입자

<73> 개시제가 부착된 MDH 입자(0312g, 0.95mM), 메틸 2-브로모프로피오네이트(0.056mM, 0.05mM), dNdpy(0.409g, 1mM) 및 부틸 아크릴레이트(36.6, 250 mM)를 50 쉬렝크 플라스크에 적치하였다. 질소 기체를 이용하여 정화하면서, 3회 연속적으로 얼음-펌프-해동(freeze-pump-thaw) 사이클을 진행하여 반응물 내의 불순물을 제거하였다. 상기 플라스크에 CuBr(0.064g;0.4451mM)을 첨가하고 반응기를 오일 용기(oil bath)에 놓고 70℃로 예열하였다. 본 실험예에서, 메틸 2-브로모프로피오네이트는 MDH 입자의 표면으로부터 성장한 폴리머의 분자량을 평가하기 위한 희생개시제로 사용되었다. 상기 희생개시제는 MDH 입자에 부착된 상기 개시제와 유사한 2차 구조를 가진다. 상기 MDH의 표면에 부착된 개시제와 희생개시제의 비율이 0.95:0.05라고 가정하여도 이에 대한 정확하게 측정할 필요가 있다. 주사기로 가스를 제거하는 과정을 거치면서 반응이 진행되는 동안 얻어진 샘플을 이용하여 전환율과 분자량을 주기적으로 측정하였다. 이들 결과는 도 1에 나타내었다. 분자량에 관한 도표로부터 개시제는 느리고 불규칙하게 작용하지만, 점차 상기 상황이 안정화되고 있음을 나타내고 있다. 만일, $CuBr_2$의 첨가가 개시 효율을 증진한다면, 이런 현상은 순수한 CuBr의 사용으로부터 결과되는 빠른 개시 반응 속도에 기인하고 있다. 22 시간이 경과된 후, 최종 분자량은 51,230이고 그 PDI는 1.17에 이르게 되며, 이는 반응으로부터 그라프팅이 잘 조절되었음을 나타내는 것이다(성장된 폴리머의 분자량 측정은 입자로부터 부착된 체인을 분리해낸 후 수행하였다). 중합반응이 종료된 후, 플라스크 안의 혼합물을 유리병에 붓고, THF와 함께 격렬하게 혼합하였다. THF에 용해된 dNdpy 및 $CuBr_2$의 복합물은 관능화된 입자로부터 상층액 분리에 의해 따라내고(decan), 이를 다시 THF에 분산시켰다. 이러한 혼합/원심분리 과정은 5 회 반복하였다. 상기 입자는 진공 챔버 내에서 건조하였다.

<74> 전술한 과정의 진척을 보여주기 위해, 상기 순수한 MDH, 관능성을 갖는 개시제가 부착된 MDH 및 결착된 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 체인이 결합된 최종 MDH에 대한 TGA 다이아그램들이 도 2에 도시되어 있으며, 이는 상기 3가지 샘플들 간의 차이점을 분명하게 보여주고 있다. 통상의 $Mg(OH)_2$ 분말은 가열시 27 내지 30 %의 물을 방출할 수 있음이 알려져 있다. 부착된 개시 관능기의 존재를 알려주는 곡선에 따르면, MDH와 개시제가 부착된 입자들 간에는 약 3 % 정도의 차이가 있다. MDH 입자가 결합된 폴리머는, 대략 39% 정도가 물과 유기부분으로 존재하고 있다. 나머지 부분은 $Mg(OH)_2$의 탈수에 의해 형성된 MgO이다.

<75> E7 : 부틸 아크릴레이트 체인이 결합된 MDH 입자

<76> 새로운 배치(batch)의 MDH 입자들이 관능화되는 공정에서, 건조되는 동안 거대 입자들로 응집되며, 이렇게 건조된 입자들은 균일한 입자들로 분쇄되기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 부틸 아크릴레이트 중합이 상기와 같은 비균질한 입자들로부터 유도되면, MW는 시간에 따라 증가하지만, 최종 폴리머의 PDI는 1.49와 같은 큰 값이 된다. 따라서, 상기 거대 입자들로 응집되는 것을 방지하기 위해, 분리 과정 내내 '습한' 상태가 유지되어야 한다. 입자들이 THF 내에서 트리에틸아민 및 2-브로모프로피오닐 브로마이드와 반응한 후, 여기에 물을 추가하여 혼합하고, 1시간 동안 원심분리하였다. 원심분리 후 용매를 제거하고, 깨끗한 물을 첨가하였으며, 이들 과정을 5 회 반복하여 HBr을 제거하였다. 전술한 바와 같은 현탁액/원심분리 과정을 이용하여 상기 용매는 THF로 변화되었다. 상기 입자들은 THF 현탁액으로 보관되어진다. 중합 이전에, 상기 입자들은 다시 원심분리하여 THF를 부틸 아크릴레이트로 바꾸었다. 상기 입자들과 모노머의 혼합물은 50㎖ 쉬렝크 플라스크에 적치하고, 하기 표 1(부틸 아크릴레이트 중합을 위한 시약과 함량)에 나타내고 있는 반응에 필요한 다른 시약들을 상기 플라스크에 첨가하였다.

<77> <표 1>

<78>

No	반응물	MW	함량		mM
1	$MgOH)_2$-개시제	328	3.05g	Ini.: 0.136g	Ini.: 0.5
2	메틸 2-브로모프로피오네이트	167	0.084g	0.056㎖	0.5
3	CuBr	143.5	0.036g		0.25
4	CuBr2	223.4	0.0028g		0.0125
5	dNdpy	408.7	0.205g		0.5
6	부틸 아크릴레이트	128	32g	36.57㎖	250
7	톨루엔		2 방울		

<79> 상기 반응은, 70 ℃에서 50 시간 동안 수행하였다. 중합이 진행되는 동안의 분자량, 분자량 분포, 전환율은 도 3에 나타내었다.

<80> 상기 실험에서, 이전의 다른 실험예에 비해 더욱 개선된 조절성이 발현되고 있으며, 이는 $CuBr_2$와 습한 입자들을 사용함으로써 결과된 것임을 알 수 있다.

<81> MDH에 부착된 폴리머 체인의 분리

<82> 본 과정은, 선행문헌[H. G. BØrner, K. Beers, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko and M. Mller, *Macromolecules* 2001, 34, 4375]에 개시된 종래의 방법을 이용하여 수행하였다..

<83> 50㎖의 둥근 바닥 플라스크에 MDH-polyBA(50㎎), THF(30㎖), 1-부틸 알콜(15㎖) 및 농축된 황산(1㎖)을 충진하였다. 상기 플라스크에 물 응축기(water condenser)를 장착하고, 상기 혼합물은 1 주일 동안 95 내지 100℃에서 교반하였다. 상기 용매는 진공하에서 제거하였으며, 잔여 고형분은 클로로포름에 분산시켰다. 소량의 물을 이용하여 황산 성분을 추출하면, 상기 유기 성분이 분리되며, 상기 용매는 증류에 의해 제거하였다. 상기 남은 고형분은 무수화 THF에 분산시켰다. 상기 액체 내의 MDH는 PTFE 멤브레인을 통한 여과에 의해 제거되며, 상기 여과물 내의 분리된 polyBA의 분자량은 GPC를 이용하여 분석하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었으며, 도 4에서 프리폴리머의 분자량과 비교되어진다. 프리폴리머의 분자량 및 다분산성는 20,300 및 1.49이고, 분리된 폴리머의 분자량과 다분산성는 19,100 및 1.16이며, 각각은 중합과정에서 조절된 그라프팅이 발현되었음을 알려주고 있다.

<84> MDH-polyBA 하이브리드 입자의 분석

<85> 하나는 미처리(bare)된 MDH로 충진되고, 다른 하나는 MDH-polyMA 입자로 충진된 두 개의 유리병을 THF로 분산시키고, 현탁액의 안정성 비교를 위해 나란히 두었다. 시간이 경과함에 따라, 상기 미처리된 MDH 입자는 30 분 후부터 침전물이 생성되기 시작하였으며, 5 시간 후에는 완전히 침전되었다. 반면, MDH-polyBA 입자는 2 주가 경과 된 이후에도 여전히 안정된 분산성을 유지하고 있었다.

<86> E8 : MDH-polyMMA 하이브리드 입자의 합성

<87> 평균 입경이 80 ㎚인 MDH 입자에 polyMMA 체인을 부착하기 위해, 전술한 실험예에서의 MMA 모노머 중합과 유사한 방법을 이용하였다. 이러한 반응에서 전술한 바 있는 ATRP 프로세스에 적합한 MMA에 결합된 개시제를 형성하는 것과 마찬가지로, MDH 입자들은 얼음 용기 내에서 트리에틸아민과 THF를 이용하여 2-브로모-메틸프로피오닐 브로마이드와 반응하여 관능화된다. 상기 실험에서, 에틸 2-브로모이소부틸레이트는 중합 진척도와 polyMMA의 분자량을 체크하기 위해 제3차 희생 개시제로 채택되었다. 상기 MDH 입자들에 부착된 개시제 부분의 양은 평가하기 어렵기 때문에, 상기 MDH 입자들에 1%의 개시제 부분이 부착된다는 가정 하에 화학량론적으로 계산하였다(정확한 분석을 위해, 사후에 개시제-부착된 입자들에 대해 원소분석을 수행하였으며, 하기에 제공하였음). 그 결과, 상기 MDH 입자들 내의 수산기 60개 중 1 정도가 실제로 작용화되었음을 알 수 있다.

<88> 개시제가 부착된 MDH 입자들(1g; 추정된 개시제 양:0.17mM), 에틸 2-브로모이소부틸레이트(0.025㎖, 0.17mM), dNdpy(0.07g, 0.17mM), 메틸 메타크릴레이트(36.4㎖, 340mM) 및 MEK(30㎖)를 50㎖의 쉬렝크 플라스크에 적치하였다. 질소 기체를 이용하여 정화하면서, 3회 연속적으로 얼음-펌프-해동(freeze-pump-thaw) 사이클을 진행하여 반응물 내의 불순물을 제거하였다. 상기 플라스크에 CuBr(0.012g, 0.083mM), CuBr2(0.00094g, 0.0042mM)를 첨가한 후, 상기 반응기를 오일 용기에 놓고 70 ℃로 예열하였다. 전술한 반응이 진행되는 동안 소량의 샘플을 이용하여 프리폴리머의 분자량과 중합의 진행 정도를 측정하였다. 24시간이 경과된 후, 공기에 노출시켜 반응을 종결시켰다. 플라스크 내의 점성이 있는 흰색 혼합물을 원심 분리관에 붓고, 깨끗한 THF와 혼합하였다. 격렬하게 잘 혼합한 후, 이 혼합물을 원심분리하여 침전된 입자들로부터 깨끗한 상층액을 따라 내었다. 그에 따라 THF에 용해된 프리폴리머는 물론 dNdpy와 $CuBr_2$의 복합체를 함께 제거하였다. 이 단계는 불순물을 제거하기 위하여 5 회 반복하였다. 다른 물질의 제거를 확인하기 위하여, 원심 분리관 내의 상층용액을 샘플로 이용하여 NMR 분석을 행하였으며, 여기에서 THF의 피크(peak)만이 관찰되었다.

<89> 반응 진행정도, 전환율, 분자량 및 PDI는, 상기 반응을 모니터할 수 있는 프리폴리머를 이용하여 중합 과정 동안 측정되었다. 과다한 용매로서 MEK가 첨가된다 하더라도, 반응 시작 이후, 12시간이 경과하여서 갑작스러운 겔화가 관찰되며, 플라스크 내의 혼합물이 점성을 갖게되었다. 상기 PDI는 겔화가 진행됨에 따라 그 값이 커지기 시작하였다. 하나의 결과로서, 24 시간이 경과된 후, Mn이 127,000, PDI가 1.40를 갖는 polyMMA가 부착된 입

자가 76%의 전환이 있은 이후 합성되었다.

<90> AFM은 MDH 입자들에 폴리머 체인이 실제로 부착되었는지를 체크하기 위해 사용하였다. 확대된 이미지는 도 5에 도시된 바와 같으며, 상기 입자들 주위의 일부 체인들은 상기 입자 표면 상에 펼쳐져 있으므로 검출될 수 있다.

<91> E9 : MDH-폴리(메틸 메타크릴레이트) 하이브리드 입자의 대량 합성

<92> 또한, MDH-폴리(메틸 메타크릴레이트) 입자들은 더 나은 실용적인 테스트를 위해 충분한 양의 물질을 제공하기 위해 대량으로 준비되었다.

<93> 상기 실험에서 사용된 방법은 이전의 실험예에서 제시된 대부분의 방법들과 동일하다. 작용성 개시제가 부착된 MDH 입자들(17g; 추정된 개시제:3mM), 에틸 2-브로모이소부틸레이트(0.44㎖, 3mM), dNbpy(1.23g, 3mM), 메틸 메타크릴레이트(642㎖, 6M) 및 톨루엔(100㎖)를 1ℓ의 쉬렝크 플라스크에 적치하였다. 질소로 정화하면서, 얼음-펌프-해동 사이클을 3회 반복하여 반응물 내의 불순물을 제거하였다. 상기 플라스크에 CuBr(0.215g, 1.5mM), $CuBr_2$(0.0168g, 0.075mM)를 첨가하고, 상기 반응기를 오일 용기에 놓고 70 ℃까지 예열하였다. 상기 반응 진척에 따라 프리폴리머 체인의 분자량에 대한 GPC 분석을 위하여 반응 혼합물의 소량의 샘플을 주기적으로 채취하였다. 43 시간 후, 공기에 노출시켜 반응을 종결하였다(제거의 용이성을 위해 모든 촉매를 Cu(Ⅱ)로 변환시켰다). 상기 플라스크 내 점성 혼합물을 원심분리관에 붓고, 깨끗한 THF와 혼합하였다. 완전히 분산되도록 격렬하게 잘 혼합한 후, 상기 혼합물을 원심 분리하여 침전된 입자로부터의 깨끗한 상층액을 따라냄으로써 프리폴리머 체인도 함께 제거되었다. THF에 용해되어 있던 dNdpy와 $CuBr_2$의 복합체도 상기 원심분리 단계에서 제거되었다. 상기 현탁액/원심분리 과정은 순수한 하이브리드 입자들을 분리하기 위해 5회 반복적으로 수행하였다. GPC를 이용하여 측정한 프리폴리머 체인의 분자량은 120,800이고, PDI는 1.18이었다. 그 결과들은 도 6에 나타내었다.

<94> E10 : MDH-폴리(도데실 메타크릴레이트) 하이브리드 입자의 합성

<95> MDH 입자에 더 긴 알킬 작용기를 갖는 가지달린 폴리머 체인을 부착시켜 올레핀 메트릭스 폴리머와의 더 양호한 혼합 특성을 갖도록 하기 위해 도데실 메타크릴레이트 모노머 중합을 수행하였다.

<96> 개시제가 부착된 MDH 입자들(1g; 추정된 개시제 부분:0.17mM), 에틸 2-브로모이소부틸레이트(0.025㎖, 0.17mM), dNdpy(0.07g, 0.17mM), 도데실 메타크릴레이트(19.93㎖, 68mM) 및 톨루엔(30㎖)를 100㎖의 쉬렝크 플라스크에 놓았다. 질소로 정화하면서, 얼음-펌프-해동 사이클을 3회 반복하여 반응물 내의 불순물을 제거하였다. 플라스크에 CuBr(0.012g, 0.083mM), $CuBr_2$(0.00094g, 0.0042mM)를 첨가하고 반응기를 오일 용기에 적치하고 70 ℃까지 예열하였다. 반응 진행에 따라 프리폴리머 체인의 분자량에 대한 GPC 분석을 위해 상기 반응 혼합물의 소량의 샘플을 주기적으로 채취하였다. 50시간이 경과된 후, 공기에 노출시켜 반응을 종결하였다. 상기 플라스크 내 점성이 있는 혼합물을 원심 분리관에 붓고, 깨끗한 THF와 혼합하였다. 격력하게 잘 혼합한 후, 혼합물을 원심분리한후, 침전된 입자로부터의 깨끗한 상층액을 따라냄으로써 THF 내에 용해되어 있는 프리폴리머와 상기 형성된 dNdpy 및 $CuBr_2$의 복합체를 제거하였다. 이러한 단계는 순수한 하이브리드 입자들을 분리해내기 위해 5회 반복하여 수행하였다. 전환 진행도 및 분자량은 중합이 진행되는 동안 프리폴리머를 이용하여 측정하였으며, 그 결과는 상기 반응이 비교적 잘 조절되었음을 보여주고 있다. 초기에는 반응 속도가 빠른 것으로 관찰되었으며, 시간에 대한 분자량의 증가 기울기는 감소하고 있음을 보여주었다. 상기 최종 폴리머의 89%의 전환율에서 분자량은 52,300이고, PDI는 1.21이었다.

<97> E11 : MDH-폴리(옥타데실 메타크릴레이트) 하이브리드 입자의 합성

<98> 옥타 데실 메타크릴레이트 모노머는 본질적으로 긴 알킬 체인을 가지고 있기 때문에 선택되었다. 나노조성물에 결착된 폴리머 체인의 화학적 성질/조성물은 폴리머 혼합물에 있어서 친화성과 독특한 특성을 결정하는 기본적인 요소이므로, ODMA는, 올레오필릭 매트릭스에 용해될 수 있는 조성물 구조를 제조하기 위한 유망한 후보물질이다.

<99> 모노머는 중합에 앞서 종래의 방법을 이용하여 정제하였다. 옥타 데실 메타크릴레이트는 헥산에 용해시켰고 함수율이 5%인 NaOH로 4 회에 걸쳐 추출하였다. 무수 황산마그네슘으로 유기상을 건조시킨 후, 상기 용액을 중성의 암모니아를 통과시키고, 감압하에서 상기 용매를 제거하였다. 미리 준비된 개시제가 부착된 MDH 입자(1g; 추정된 개시제 양:0.17mM), 에틸 2-브로모이소부틸레이트(0.025㎖, 0.17mM), dNdpy(0.07g, 0.17mM), 옥타 데실 메타크릴레이트(22.21㎖, 56.7mM) 및 톨루엔(30㎖)을 100㎖의 쉬렝크 플라스크에 놓았다. 질소로 정화시키면서 수행되는 얼음-펌프-해동 사이클을 반복하여 반응물 내의 불순물은 제거하였다. 상기 플라스크에 CuBr(0.012g,

0.083mM), $CuBr_2$(0.00094g, 0.0042mM)를 첨가하고 반응기를 오일 용기에 적치하고 70℃까지 예열하였다. 상기 반응이 진행되는 동안 중합의 진척도는 모노머의 전환율과 프리폴리머의 측정된 분자량에 의해 수반되었다. 57 시간이 경과된 후, 공기에 노출시켜 반응을 종결하였다. 다른 모든 과정은 DDMA의 중합과 거의 동일하다.

산업상 이용 가능성

<100> 본 발명에 따르면, MDH 입자는 ATRP 중합을 위한 적합한 다른 개시제로 작용할 수 있고, 나노조성물 구조들은 다양한 모노머를 이용한 그라프트된 중합에 의해 준비될 수 있다. 촉매 복합체는 적절한 반응속도와 최종 조성물 입자들을 용이하게 분리하기 위해 선택될 수 있다.

<101> 이러한 제한적인 예들은 개념을 설명하고, 인용문헌들에 기재된 바와 같이 어떤 (공)중합 가능한 모노머들이 기질에 분산되기 위한 복합구조의 조정에 사용할 수 있다.

<102> 한편, 제공된 예들에서 호모폴리머, 코폴리머는 인용문헌들에 기재된 바와 같이 준비될 수 있다. 그래디언트 코폴리머(gradient copolymers)가 결합된 나노복합체는 특히 블랜드의 강화와 난연성 부여를 위해 사용될 수 있다.

<103> 또한, 니트록사이드 매개 중합과 RAFT/MADIX 중합을 위한 작용화에 있어서, 상기 부착된 할로겐 화합물의 작용성을 어떻게 전환시킬 수 있는 지가 알려져 있기 때문에 상기 MDH 입자의 작용화를 위한 개시된 공정은, MDH 입자로부터 임의의 제어 라디칼 중합의 개시에 적합한 입자를 제공하기 위해 사용될 수 있다.

<104> 더욱이 고유의 작용성 또는 첨가된 작용성은 다른 제어된 중합 과정을 개시하기 위해 채택될 수도 있다.

<105> 그러므로, 상기 실시예들은 체인의 조성물이 접촉하는 모노머 단위들의 선택에 의해 조절될 수 있는 부착된 폴리머 체인을 갖는 MDH 입자를 준비할 수 있음을 보여준다. 체인 길이는 부착되는 개시기의 수, 모노머 농도, 그리고 온도, 시간, 선택되는 용매 및 조성물에 적절한 촉매 등 적절한 반응 조건의 선택을 고려하여 미리 결정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<48> 도 1은 MDH 입자로부터 그라프트된 부틸 아크릴레이트 분자량 분포도이다. 1 시간 후 Mn=26,680, 2 시간 후 Mn=24,790, 4시간 후 Mn=21,480이고, 22 시간 후 Mn=51,230이다.

<49> 도 2는 순수한 MDH, 개시제가 부착된 MDH 및 폴리(n-부틸 아크릴레이트)인 폴리머가 부착된 MDH의 TGA 그래프이다.

<50> 도 3은 분자량, 다분산성(polydispersities) 및 전환율(conversion ratio)을 나타내고 있다.

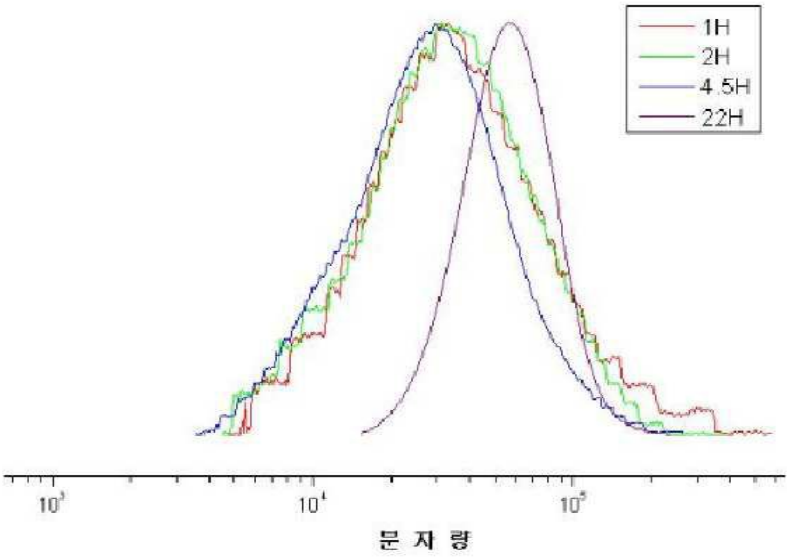
<51> 도 4는 분리된 폴리머(cleaved polymer)로 이루어진 프리폴리머(free polymer)의 분자량 비교도이다.

<52> 도 5는 MDH-polyMMA에 대한 2D 해상도(height)의 AFM 현미경 사진이다.

<53> 도 6은 개시제가 부착된 MDH로부터 MMA로의 대용량 중합이 진행되는 동안 변화되는 분자량 분포도이다.

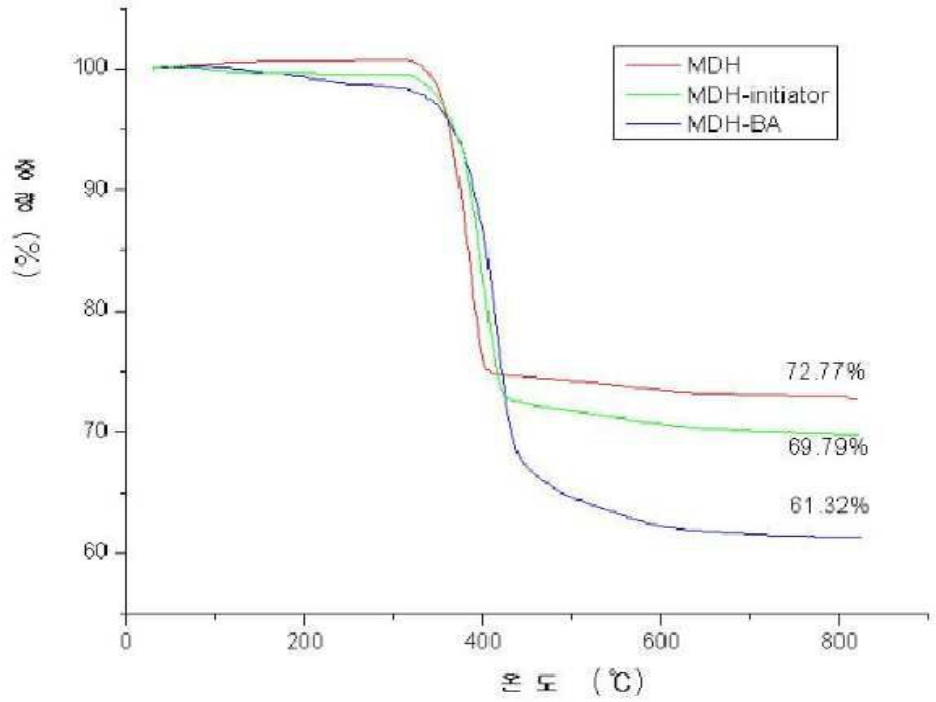
도면

도면1



도 1. MDH 입자로부터 그라프팅된 부틸 아크릴레이트의 분자량 분포도.
1시간 후, Mn=26,680; 2시간 후, Mn=24,790; 4시간 후, Mn=21,480; 및 22시간 후 Mn=51,230

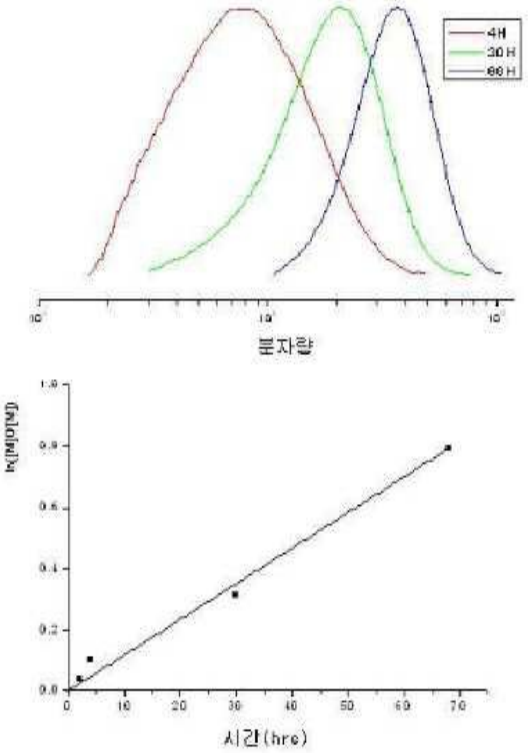
도면2



도 2. 순수한 MDH, 개시제가 첨가된 MDH 및 중합체(폴리(n-부틸 아크릴레이트))가 첨가된 MDH의 TGA 그래프

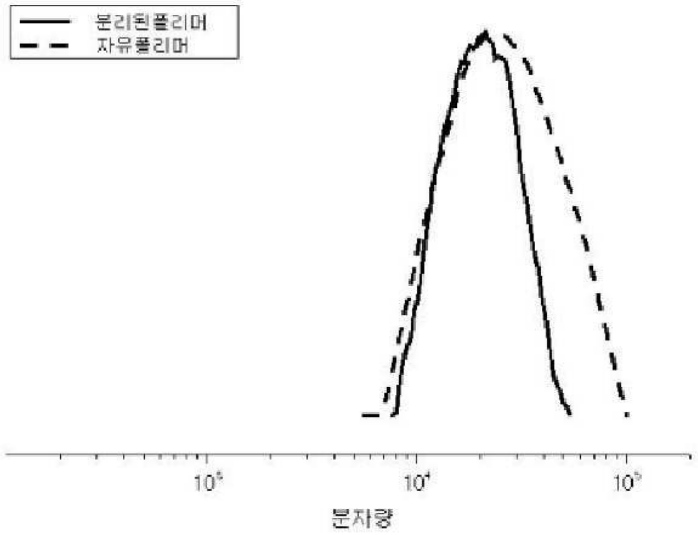
도면3

	2H	4H	30H	68H
M_n	2,100	6,300	18,700	32,300
PDI	1.49	1.47	1.39	1.15
전환 (%)	4	10	27	55



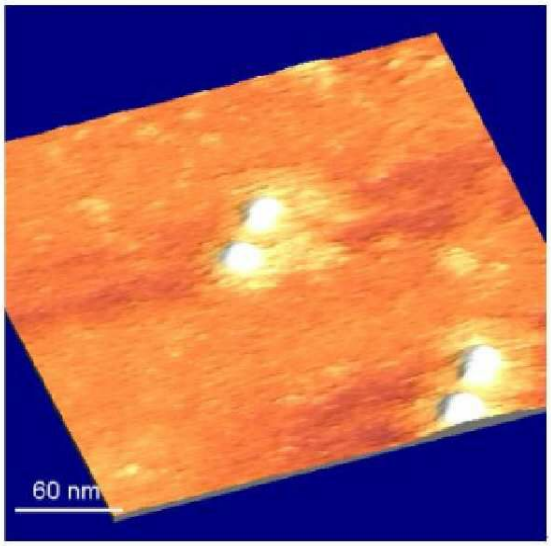
도 3. 분자량, 다분산성 및 전환율

도면4



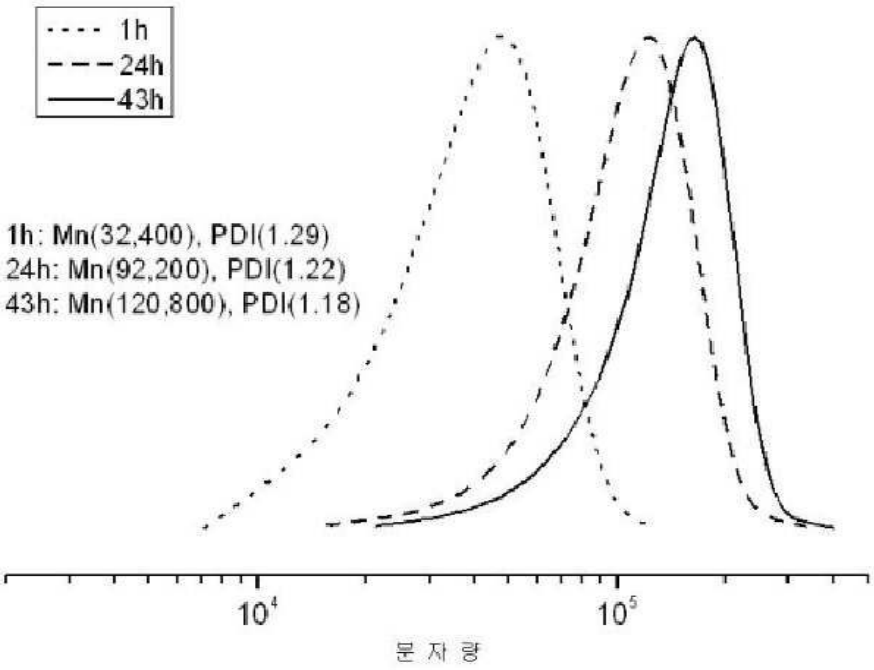
도 4. 자유 폴리머와 분리된 폴리머의 분자량 비교

도면5



도 5. MDH-polyMMA의 2D Height AFM 현미경 사진

도면6



도 6. 개시제가 결합된 MDH로부터 거대 구조의 MMA 중합에 따른 분자량 분포도