

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【출원구분】	특허출원
【출원인】	
【명칭】	주식회사 서한안타민
【특허고객번호】	1-1998-104100-8
【출원인】	
【성명】	이형석
【특허고객번호】	4-2011-021256-6
【대리인】	
【명칭】	특허법인 프렌즈
【대리인번호】	9-2012-100082-8
【지정된변리사】	이윤원, 허창영
【포괄위임등록번호】	2017-064670-2
【포괄위임등록번호】	2018-011304-8
【발명의 국문명칭】	폴리비닐알코올의 용해도를 증가시키는 방법
【발명의 영문명칭】	METHODS OF INCREASING SOLUBILITY OF POLYVINYLCALCOHOL
【발명자】	
【성명】	김태현
【성명의 영문표기】	KIM, Tae Hyun
【주민등록번호】	700407-1XXXXXX
【우편번호】	22003

【주소】 인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호
(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)

【발명자】

【성명】 이크발 호세인

【성명의 영문표기】 IQUBAL HOSSAIN

【주소】 방글라데시, 쿠시타, 코크사, 7020, 아크타푸햇, 보소와

【주소의 영문표기】 Bosowa, Aktarpur Hat, 7020, Khoksa, Kushtia, Bangladesh

【발명자】

【성명】 몬술 엠디 아부 자파

【성명의 영문표기】 MUNSUR MD ABU ZAFAR AL

【주소】 방글라데시, 다카, 보그라, 쉬브곤지, 파니타라햇, 훗가리,
11번집, 02길

【주소의 영문표기】 Rood No. 02, House No. 11, Hutgari, Panitala Hat,
Shibgonj, Bogra, Dhaka, Bangladesh

【발명자】

【성명】 이형석

【특허고객번호】 4-2011-021256-6

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 s2496197

【부처명】 중소벤처기업부

【연구관리 전문기관】 중소기업기술정보진흥원

【연구사업명】	2017년 수출기업기술개발사업
【연구과제명】	열경화성수지 개선을 통한 LPM 함침지의 광택 향상
【기여율】	1/1
【주관기관】	(주)서한안타민
【연구기간】	2017.06.19 ~ 2018.09.18
【취지】	위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 프렌즈 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0 면	46,000 원
【가산출원료】	27 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	6 항	407,000 원
【합계】		453,000 원
【감면사유】	개인(70%감면)[1], 중소기업(70%감면)[1]	
【감면후 수수료】		135,900 원

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

폴리비닐알코올의 용해도를 증가시키는 방법{METHODS OF INCREASING SOLUBILITY OF POLYVINYLALCOHOL}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 폴리비닐알코올의 용해도를 증가시키는 방법에 관한 것으로, 바람직하게는 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 바람직하게, 본 발명은 폴리비닐알코올을 산화시켜 개선된 수용해성 (Water Solubility)을 가지는 산화 폴리비닐알코올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 폴리비닐알코올(PVA, Polyvinyl alcohol)은 물에 녹는 중합체로서, 비닐알코올($\text{CH}_2=\text{CHOH}$)의 직쇄중합물이다. 폴리비닐알코올은 피막형성 능력이 우수하며, 내화학성, 접착성, 안정성, 광택성, 유연성 등의 특성이 우수하여, 그 활용도가 높다.

【0003】 특히, 폴리비닐알코올은 섬유판, 목재판, 규산칼슘보드, 폴리우레탄 폼 등의 기재 판재와 함침지로 구성된 건축용, 가구용, 악기용 등의 판넬을 제조함에 있어서, 물, 멜라민 수지 등으로 이루어진 멜라민 수지 함침액에 포함되어, 함침지의 물성을 개선시키는 역할을 한다. 일례로, 대한민국 공개특허 제10-1999-0045889호에서는 속경성 수지 100 중량부에 대하여 폴리비닐알코올 3 중량부, 물

10 내지 15 중량부, 메틸알코올 5 내지 10 중량부, 계면활성제 0.1 내지 0.2 중량부, 경화제 0.5 내지 1.0 중량부 및 실리콘 오일 0.2 내지 0.3 중량부를 포함하는 접착제를 모양지에 함침시킨 다음 합판에 부착시킴으로써, 부착성, 매끄러움성 등을 향상시킨 합판재를 제조하는 방법에 대해 개시하고 있다.

【0004】 이러한 폴리비닐알코올은 물에 녹는 중합체이나 실온에서 물에 대한 용도가 매우 낮으며, 물에 용해되는 과정에서 덩어리를 형성하는 문제가 있었다. 특히, 물에 충분히 용해시키기 위해서는 물의 온도를 80 ℃ 이상으로 조절하거나 추가적인 촉매를 사용해야함에 따라, 용해 공정이 번거롭고 부산물이 발생하는 문제가 있었다.

【0005】 이에, 폴리비닐알코올의 용해도를 증가시키기 위해, 대한민국 공개특허 제10-2008-0040326호에서는 폴리비닐에스테르계 고분자를 중합하는 단계, 상기 중합된 고분자를 일차 비누화하는 단계, 상기 일차 비누화된 고분자를 이차 비누화하는 단계, 상기 이차 비누화된 고분자를 메쉬로 정제하는 단계, 상기 정제된 고분자를 응집조에서 겔화시키는 단계를 포함하는, 폴리비닐알코올의 제조방법을 개시하고 있다.

【0006】 그러나, 상기 공개특허에서는 비누화를 복수회 반복하고, 불순물을 제거하는 공정을 실시해야함에 따라, 공정이 번거로운 문제가 있는 반면, 폴리비닐알코올의 용해도가 충분히 향상되지 못하는 문제가 있었다. 또한, 상기 공개특허의 경우, 폴리비닐알코올을 제조하는 과정에서 실시되는 공정으로 이미 제조된 폴리비닐알코올에는 적용이 어려워, 활용도가 낮은 문제가 있었다.

【선행기술문헌】**【특허문헌】**

【0007】 (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-1999-0045889호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2008-0040326호

【발명의 내용】**【해결하고자 하는 과제】**

【0008】 본 발명의 목적은 용해도가 개선된 폴리비닐알코올의 제조방법을 제공하는 데에 있다. 더 바람직하게, 본 발명의 목적은 폴리비닐알코올을 전이금속 및 캡핑제로 이루어진 촉매를 이용하여 특정 조건에서 산화시킴으로써, 수용해도가 개선된 산화 폴리비닐알코올의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

【0009】 본 발명의 목적은 상기된 바와 같은 기술적 과제로 한정되지 않으며, 이하의 설명으로부터 또 다른 기술적 과제가 도출될 수 있다.

【과제의 해결 수단】

【0010】 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 전이금속 및 캡핑제 (Capping agent)를 반응시켜 촉매를 제조하는 단계; (b) 폴리비닐알코올(PVA) 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 혼합한 후, 열처리하여 폴리비닐알코올 수용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 폴리비닐알코올 수용액과 상기 촉매를 혼합한 후, 열처리하여 산화된 폴리비닐알코올을 제조하는 단계;를 포함하며, 상기 촉매는 폴리비닐알코올의 수소 결합을 끊는, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제

조방법을 제공한다.

【0011】 상기 (c) 단계에서는 상기 열처리를 50 ~ 65 °C 에서 실시하는 것일 수 있다.

【0012】 상기 (c) 단계에서는 상기 열처리를 10 ~ 16 시간 실시하는 것일 수 있다.

【0013】 상기 폴리비닐알코올 100 중량부에 대해 상기 촉매를 0.5 ~ 4 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

【0014】 상기 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, 및 Cn 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0015】 상기 캡핑제는 1-도데칸아민(1-Dodecanamine), 도데실 이소시아니드(Dodecyl Isocyanide), 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드(Hexadecyltrimethylammonium bromide), 트리옥틸포스핀옥사이드(Trioctylphosphine oxide) 및 옥타데칸티올(Octadecanethiol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

【0016】 본 발명에 따르면, 기존의 폴리비닐알코올에 비하여 현저하게 증가된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올을 제조할 수 있다. 특히, 본 발명에서는 폴리비닐알코올을 전이금속과 캡핑제를 포함하는 촉매를 이용하여 산화시키되, 폴

리비닐알코올과 촉매를 특정 비율로 포함하고, 특정 조건에서 열처리함으로써, 용해도가 현저히 개선된 산화 폴리비닐알코올을 제조할 수 있다.

【0017】 또한, 기존의 폴리비닐알코올의 용해를 위한 촉매 첨가, 고온 열처리 등의 추가 공정 없이도 물에 쉽게 용해시킬 수 있음에 따라, 효율성이 향상될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

【0018】 도 1은 폴리비닐알코올(PVA) 및 본 실시예에 따라 제조된 산화 폴리비닐알코올(OPVA)의 분자 구조를 도시한 도면이다.

도 2는 실시예 1 및 폴리비닐알코올의 ^1H NMR 분석 결과를 도시한 도면이다.

도 3은 실시예 1 및 폴리비닐알코올의 FT-IR 분석 결과를 도시한 도면이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0019】 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였다.

【0020】 본 발명의 명세서 및 청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정 해석되지 아니하며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

【0021】 본 발명의 명세서 전체에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

【0022】 본 발명의 명세서 전체에 있어서, "A 및/또는 B"는, A 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.

【0023】 본 발명의 명세서 전체에 있어서, "산화 폴리비닐알코올"은 산화된 폴리비닐알코올을 의미한다.

【0025】 이하에서 본 발명을 구체적으로 설명하였으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

【0027】 본 발명에서는 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제조 방법을 제공한다.

【0028】 본 발명의 일 실시예에서는 (a) 전이금속 및 캡핑제(Capping agent)를 반응시켜 촉매를 제조하는 단계, (b) 폴리비닐알코올(PVA) 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 혼합한 후, 열처리하여 폴리비닐알코올 수용액을 제조하는 단계 및 (c) 상기 폴리비닐알코올 수용액과 상기 촉매를 혼합한 후, 열처리하여 산화된 폴리비닐알코올을 제조하는 단계를 포함하는 산화 폴리비닐알코올의 제조방법을 제공한다. 본 실시예에 따르면, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올을 제조할 수 있다. 이에 의해, 본 실시예에 따라 제조된 산화 폴리비닐알코올은 고온 뿐 아

니라 저온에서 별도의 처리 없이도 높은 용해도를 가질 수 있다.

【0029】 더 상세히, 본 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 촉매를 제조하고, 상기 (b) 단계에서 폴리비닐알코올 수용액을 제조한 다음, (c) 단계에서 촉매와 폴리비닐알코올 수용액을 혼합하여 열처리함으로써, 폴리비닐알코올을 산화시킬 수 있다.

【0030】 도 1은 폴리비닐알코올(PVA) 및 본 실시예에 따라 제조된 산화 폴리비닐알코올(OPVA)의 분자 구조를 도시한 도면이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기와 같이 산화 폴리비닐알코올을 형성하는 과정에서 촉매에 의해 폴리비닐알코올의 분자 내 수소 결합과 분자간의 수소 결합이 끊어지고, 분자 간의 인력과 상호작용이 저하되어 용해도는 향상될 수 있다. 또한, 수소 결합이 끊어지면서 카보닐기가 형성될 수 있다.

【0032】 (a) 전이금속 및 캡핑제(Capping agent)를 반응시켜 촉매를 제조하는 단계

【0033】 본 실시예의 (a) 전이금속 및 캡핑제를 반응시켜 촉매를 제조하는 단계에서는 전이금속과 캡핑제를 혼합하여 열처리함으로써 촉매를 제조할 수 있다. 더 상세히, 본 실시예의 (a) 단계에서는 반응기 내에 전이금속 및 캡핑제를 투입한 후, 약 20 ~ 30 °C에서 약 5 ~ 7 시간 동안 반응시킴으로써, 촉매를 제조할 수 있다.

【0034】 상기 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, 및 Cn 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게, 본 실시예의 전이금속은 팔라듐(Pd) 및 코발트(Co)를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게, 본 실시예의 전이금속은 팔라듐(Pd) 및 코발트(Co)를 1 : 1의 몰 비율로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 전이금속은 수산화물, 무수물 등의 화합물 형태로 포함될 수 있다.

【0035】 상기 캡핑제는 1-도데칸아민(1-Dodecanamine), 도데실 이소시아니드(Dodecyl Isocyanide), 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드(Hexadecyltrimethylammonium bromide), 트리옥틸포스핀옥사이드(Trioctylphosphine oxide) 및 옥타데칸티올(Octadecanethiol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게, 캡핑제는 1-도데칸아민일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

【0036】 본 실시예의 (a) 단계에서는 20 ~ 30 °C에서 열처리가 실시될 수 있다. 만약, 본 실시예의 (a) 단계에서 열처리 온도가 20 °C 미만일 경우에는 각 성분의 반응이 충분히 일어나지 못해 촉매의 성능이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 반면, 상기 (a) 단계에서 열처리 온도가 30 °C를 초과할 경우에는 부반응에 의해 촉매의 크기가 증가되어, 성능이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

【0037】 본 실시예의 (a) 단계에 따라 제조된 촉매는 전이금속이 캡핑제에 의해 둘러싸인 나노입자 형태로 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한,

본 실시예의 (a) 단계에 따라 제조된 촉매는 전이금속을 포함하고 있으므로, 자성을 가질 수 있다.

【0038】 본 실시예의 (a) 단계에서는 전이금속 및 캡핑제의 반응을 위한 반응 촉매 및 반응 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 (a) 단계에서 전이금속 및 캡핑제의 반응을 위한 반응 촉매로는 리튬 트리에틸보로하이드라이드($\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$)가 사용될 수 있으며, 반응 용매로는 테트라하이드로푸란(THF)가 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

【0039】 본 실시예의 (a) 단계에서는 각 성분의 혼합을 위해 별도의 교반, 초음파 처리 등이 실시될 있으나, 이에 제한되지 않는다.

【0041】 (b) 폴리비닐알코올(PVA) 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 혼합한 후, 열처리하여 폴리비닐알코올 수용액을 제조하는 단계

【0042】 본 실시예의 (b) 폴리비닐알코올 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 혼합한 후, 열처리하여 폴리비닐알코올 수용액을 제조하는 단계에서는, 반응기 내에 폴리비닐알코올 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 투입한 후 혼합하고, 이를 약 90 °C에서 열처리함으로써, 폴리비닐알코올이 용해된 폴리비닐알코올 수용액을 제조할 수 있다.

【0043】 상기 (b) 단계의 열처리 온도가 90 °C 미만일 경우에는 폴리비닐알코올이 물에 충분히 용해되지 않고 덩어리를 형성하거나 층분리가 발생하는 문제가 있을 수 있다.

【0044】 상기 (b) 단계에서 폴리비닐알코올 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 혼합하지 않고, 폴리비닐알코올 대비 소량의 물을 혼합할 경우에는 폴리비닐알코올이 물에 충분히 용해되지 않고 덩어리를 형성하거나 층이 분리되는 문제가 있을 수 있다. 반면, 상기 (b) 단계에서 폴리비닐알코올 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 혼합하지 않고, 폴리비닐알코올 대비 과량의 물을 혼합할 경우에는 경제적이지 못한 문제가 있을 수 있다.

【0045】 상기 (b) 단계를 실시하는 과정에서 균일한 상태의 폴리비닐알코올 수용액을 얻기 위해, 교반이 실시될 수 있다.

【0047】 (c) 상기 폴리비닐알코올 수용액과 상기 촉매를 혼합한 후, 열처리하여 산화된 폴리비닐알코올을 제조하는 단계

【0048】 본 실시예의 (c) 상기 폴리비닐알코올 수용액과 상기 촉매를 혼합한 후, 열처리하여 산화된 폴리비닐알코올을 제조하는 단계에서는, 반응기 내에 상기 (a) 단계에 따라 제조된 촉매와 상기 (b) 단계에 따라 제조된 폴리비닐알코올 수용액을 투입하고 혼합하면서, 50 ~ 65 °C에서 10 ~ 16 시간 동안 열처리함으로써, 산화된 상태의 산화 폴리비닐알코올을 제조할 수 있다.

【0049】 본 실시예의 (c)단계에서는 촉매에 의해 폴리비닐알코올이 산화되면서 폴리비닐알코올의 분자 내의 수소 결합과 분자 간의 수소 결합 일부가 끊어지게 됨에 따라, 분자간의 인력과 상호작용이 저하되어, 용해도는 더욱 향상될 수 있다. 이때, 촉매에 의해 폴리비닐알코올이 산화되는 것은 폴리비닐알코올 내의 하이드록

시기(-OH)가 산화되어 카보닐기를 형성하는 것을 의미할 수 있다.

【0050】 즉, 폴리비닐알코올은 분자 내의 하이드록시기가 형성되어 있어 분자 내부 또는 분자 간의 인력 및 상호작용이 강함에 따라, 결정성이 높고, 저온에서의 용해가 어려운 문제가 있었다. 이에, 일반적으로 폴리비닐알코올을 용해시키기 위해서는 촉매 첨가, 고온 가열 등이 실시되어야 했다. 그러나, 본 실시예에서는 상기 (a) 단계에 따라 제조된 촉매와 상기 (b)에 따라 제조된 폴리비닐알코올 수용액을 특정 비율로 혼합하고, 이를 특정 조건으로 열처리함으로써, 용해도가 개선된 산화 폴리비닐알코올의 형성이 가능할 수 있다.

【0051】 본 실시예의 (c) 단계에서는 폴리비닐알코올 100 중량부에 대해 상기 촉매를 0.5 ~ 4 중량부로 포함할 수 있다. 더 상세히, 본 실시예의 (c) 단계에서는 상기 (b) 단계에서 혼합된 폴리비닐알코올 100 중량부에 대해 상기 (a) 단계에서 제조된 촉매를 0.5 ~ 4 중량부, 바람직하게는 0.7 ~ 3 중량부, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 중량부로 포함할 수 있다.

【0052】 만약, 본 실시예의 (c) 단계에서 폴리비닐알코올 100 중량부에 대해 상기 촉매를 0.5 중량부 미만으로 포함할 경우에는 폴리비닐알코올이 충분히 산화되지 못하여 용해도의 향상이 어려운 문제가 있을 수 있다. 반면, 본 실시예의 (c) 단계에서 폴리비닐알코올 100 중량부에 대해 상기 촉매를 4 중량부를 초과하여 포함할 경우에는 부반응에 의해 부산물이 생성되는 문제가 있을 수 있다.

【0053】 본 실시예의 (c) 단계에서는 약 50 ~ 65 °C에서 열처리를 실시할 수 있다. 바람직하게는, 본 실시예의 (c) 단계에서는 약 60 ~ 65 °C에서 열처리를 실

시할 수 있다. 만약, 본 실시예의 (c) 단계에서 열처리를 50 °C 미만에서 실시할 경우에는 폴리비닐알코올이 충분히 산화되지 못하여 용해도 향상 효과가 미미한 문제가 있을 수 있다. 반면, 본 실시예의 (c) 단계에서 열처리를 65 °C를 초과하여 실시할 경우에는 폴리비닐알코올과 촉매의 부반응에 의해 부산물이 생성되는 문제가 있을 수 있다. 이에 의해, 폴리비닐알코올이 충분히 산화되지 못해, 용해도가 저하되는 문제가 있을 수 있다.

【0054】 본 실시예의 (c) 단계에서는 50 ~ 65 °C 의 열처리를 10 ~ 16 시간 실시할 수 있다. 만약, 본 실시예의 (c) 단계에서 열처리를 10 시간 미만으로 실시할 경우에는 폴리비닐알코올이 충분히 산화되지 못하여 용해도 향상 효과가 미미한 문제가 있을 수 있다. 반면, 본 실시예의 (c) 단계에서 열처리를 16 시간을 초과하여 실시할 경우에는 폴리비닐알코올과 촉매의 부반응에 의해 부산물이 생성되는 문제가 있을 수 있고, 이에 의해 산화 폴리비닐알코올의 용해도가 저하되는 문제가 있을 수 있다.

【0055】 본 실시예의 (c) 단계에서는 폴리비닐알코올이 충분히 산화될 수 있도록 지속적으로 교반을 실시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

【0057】 본 실시예의 (c) 단계에 따라 폴리비닐알코올 수용액과 촉매를 반응시켜 산화 폴리비닐알코올을 포함하는 혼합액을 형성하고, 아세톤을 넣어 침전물을 형성한 후, 상기 침전물을 여과 및 건조함으로써, 산화 폴리비닐알코올을 수득할 수 있다. 이때, 촉매는 전이금속에 의해 자성을 가지므로, 자석을 이용하여 제거될

수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

【0058】

【0059】 이하 실시예, 비교예, 및 실험예를 통하여 본 발명의 폴리비닐알코올의 용해도를 증가시키는 방법에 대해 구체적으로 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

【0061】 [실시예]

【0062】 실시예 1

【0063】 (a) 촉매의 제조 : Pd(OAc)₂(56 mg, 0.25 mmol) 및 anhydrous CoCl₂(32.5 mg, 0.25 mmol)와 캡핑제(capping agent)로 1-dodecanamine(92.68 mg, 0.5 mmol)을, 질소 분위기 하에서 증류한 THF 10 mL에 첨가하여 혼합액을 제조하였다. 이때, 상기 Pd(OAc)₂ 로는 Aldrich, 98 %를 사용하였으며, anhydrous CoCl₂ 로는 Acros Organic, 97 %를 사용하였다.

【0064】 이어서, 상온 조건에서 상기 혼합액에 lithium triethylborohydride solution in THF (1 M, 5 mL)을 빠른 속도로 첨가하고, 2시간 동안 교반을 실시한 후, 이를 약 3000 rpm으로 약 10 분간 원심분리하였다. 상기 원심분리는 에탄올을 세척용매로 하여 5 회 반복하였으며, 수득된 고형물을 건조하여 고형물 대비 약 90 %의 수득율로 나노 입자 형태의 촉매를 제조하였다.

【0065】 한편, 상기에 따라 제조된 나노입자 형태의 촉매는 가연성이 있어,

용매와 혼합하여 보관하였다.

【0067】 (b) 폴리비닐알코올 수용액의 제조 : 증류수 45 g, 폴리비닐알코올 (그래놀 형태, 중합도 약 1500, 알코올 분해 정도 99.0 mol %) 5 g 을 반응기 내에 투입한 후, 약 90 °C에서 약 1 시간 동안 교반 및 열처리함으로써, 폴리비닐알코올 수용액을 제조하였다.

【0069】 (c) 산화 폴리비닐알코올의 제조 : 상기 (b)의 폴리비닐알코올 수용액(폴리비닐알코올 5g 포함)에 상기 (a)의 촉매 50 mg 을 혼합하고, 약 60 °C 에서 12 시간 동안 교반 및 열처리하였다. 이 후, 증류수 100 mL 를 추가로 혼합한 다음, 자석을 이용하여 촉매를 제거하였다. 이어서, 과량의 아세톤을 넣어 침전물을 형성한 후, 이를 여과 및 건조시킴으로써, 산화 폴리비닐알코올(흰색, 고체)을 수득하였다.

【0071】 [비교예]

【0072】 비교예 1

【0073】 상기 (a)의 촉매를 대신하여 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

【0075】 비교예 2

【0076】 상기 (a)의 촉매를 대신하여 과산화망간(MnO_2)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

【0078】 비교예 3 및 4

【0079】 상기 (c)의 열처리를 표 1과 같이 실시한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

【0080】 **【표 1】**

	실시예 1	비교예 3	비교예 4
열처리 온도(°C)	60	45	70

【0082】 비교예 5 및 6

【0083】 상기 (c)의 열처리 시간을 표 2와 같이 실시한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

【0084】 **【표 2】**

	실시예 1	비교예 5	비교예 6
열처리 시간(h)	12	6	20

【0086】 비교예 7 및 8

【0087】 상기 (c) 에서 촉매의 혼합량을 표 3과 같이 실시한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

【0088】 【표 3】

	실시예 1	비교예 7	비교예 8
축매 양(mg)	50	5	350

【0090】 【표 4】

중량부	실시예 1	비교예 7	비교예 8
폴리비닐알코올	100	100	100
축매	1	0.1	7

【0092】 [실험예]

【0093】 실험예 1: ^1H NMR 분석 결과

【0094】 실시예 1 및 별도로 처리되지 않은 폴리비닐알코올의 ^1H NMR 분석 결과를 도 2에 도시하였다. 이때, 도 2에서 PVA는 폴리비닐알코올을 의미하며, OPVA는 실시예 1에 따라 제조된 산화 폴리비닐알코올의 의미한다. ^1H NMR 분석은 에질런트 400-MR(400 Hz) 장비[d_6 -DMSO 또는 CDCl_3 기준]로 실시하였다.

【0096】 도 2의 PVA 핵자기 공명 스펙트럼을 보면, $\delta = 5.5$ ppm 영역의 피크는 하이드록실 그룹으로, 하이드록실 그룹 특유의 넓은 모양을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 하이드록실 그룹에 인접한 메테인(methane) 그룹의 피크는 $\delta = 4.1 \sim 3.7$ ppm 영역에서 나타나며, 메틸렌 그룹의 수소는 $\delta = 2.2 \sim 1.5$ ppm 영역에서

피크를 나타냄을 확인할 수 있다.

【0097】 도 2의 OPVA 핵자기 공명 스펙트럼을 보면, $\delta = 5.2$ ppm 영역의 피크는 하이드록실 그룹으로, 하이드록실 그룹 특유의 넓은 모양을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 하이드록실 그룹에 인접한 메테인 그룹의 피크는 $\delta = 3.9 \sim 3.5$ ppm 영역에서 확인할 수 있으며, 카보닐 탄소에 인접한 메틸렌 그룹의 피크는 $\delta = 2.9 \sim 2.5$ ppm 영역에서 확인할 수 있고, 이외 메틸렌 그룹의 피크는 $\delta = 2.0 \sim 1.3$ ppm 영역에서 확인할 수 있다.

【0099】 실험예 2 : FT-IR 분석 결과

【0100】 실시예 1 및 별도로 처리되지 않은 폴리비닐알코올의 FT-IR 분석 결과를 도 3에 도시하였다. 이때, 도 3에서 PVA는 폴리비닐알코올을 의미하며, OPVA는 실시예 1에 따라 제조된 산화 폴리비닐알코올의 의미한다. FT-IR 분석은 PerkinElmer FT-IR 분광기로 ATR(Attenuated total reflection) 방법에 따라 실시되었다.

【0102】 도 3을 보면, 폴리비닐알코올 및 산화 폴리비닐알코올의 구조에 차이가 크지 않음을 확인할 수 있다. 이는 폴리비닐알코올 내에서 소량의 하이드록시기가 산화되었음을 의미한다.

【0103】 더 상세히, 도 3의 포리어트랜스폼-적외선 분광 스펙트럼을 보면, PVA 및 OPVA 모두 3300 cm^{-1} 부근에서 자유 O-H 피크(분자 내 수소결합)가

확인된다. 특히, OPVA는 카보닐(C=O) 피크가 1724 cm^{-1} 부근에서 뚜렷하게 확인된다. 이와 동일한 영역에서 PVA의 작은 피크가 확인되는데, 이는 고분자로부터 유래된 에스테르 피크로 보여지며, 상기 OPVA의 카보닐 피크와 위치는 비슷하나 크기와 강도가 다르므로, 다른 물질의 피크로 보여진다.

【0104】 또한, C-O-C 웨깅(wagging) 피크는 1200 cm^{-1} 부근에서 확인할 수 있다.

【0106】 실험예 3 : 용해도 평가

【0107】 (1) 실온(RT) 용해도 측정 방법 : 실시예 1에 따라 산화 폴리비닐알코올을 제조하였으며, 이를 복수회 반복하여 총 20 g의 산화 폴리비닐알코올을 제조하였다.

【0108】 상기 산화 폴리비닐알코올 20 g을 실온(RT)의 물에 녹인 다음, 약 1시간 동안 가열하여 혼합물의 최종 온도를 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 형성하였다.

【0109】 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 혼합물의 포화점에 도달하면, 이를 실온으로 냉각한 후, 냉각된 혼합물(시료)을 약 5 g 채취하여 약 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시키고, 잔류하는 산화 폴리비닐알코올의 양을 측정하여 하기 식에 따라 용해도를 계산하였다. 이때, 상기 포화점은 약 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 산화 폴리비닐알코올이 더 이상 용해되지 않는 시점을 의미한다.

【0110】 상기와 같은 방법에 따라 비교예 1 내지 8의 용해도를 평가하여 표 5에 기재하였다. 또, 별도로 처리되지 않은 폴리비닐알코올의 용해도를 측정하여

비교예 9(PVA)로 나타내었다.

$$\text{용해도} = \frac{\text{건조되어 수득된 산화 폴리비닐알코올의 질량}}{\text{사용된(채취한) 포화용액의 질량}} \times 100$$

【0112】

【0114】 (2) 50 °C 용해도 측정 방법 : 실시예 1에 따라 제조된 산화 폴리비닐알코올을 제조하였으며, 이를 복수회 반복하여 총 20 g의 산화 폴리비닐알코올을 제조하였다.

【0115】 상기 폴리비닐알코올 20 g을 실온(RT)의 물에 녹인 다음, 이를 약 1 시간 동안 가열하여 혼합물의 최종 온도를 50 °C로 형성하였다.

【0116】 50 °C로 가열된 혼합물의 포화점에 도달하면, 50 °C의 혼합물(시료)을 약 5 g 채취하여 약 80 °C에서 건조시킨 후, 잔류하는 산화 폴리비닐알코올의 양을 측정하여, 상기 식에 따라 용해도를 계산하였다. 이때, 상기 포화점은 약 50 °C에서 산화 폴리비닐알코올이 더 이상 용해되지 않는 시점을 의미한다.

【0117】 상기와 같은 방법에 따라 비교예 1 내지 8의 용해도를 평가하여 표 5에 기재하였다. 또한, 별도로 처리되지 않은 폴리비닐알코올의 용해도를 측정하여 비교예 9(PVA)로 나타내었다.

【0119】 【표 5】

	용해도(RT)	용해도(50°C)
실시예 1	8.64	19.08

비교예 1	-	-
비교예 2	-	-
비교예 3	4.21	10.14
비교예 4	5.26	12.08
비교예 5	5.15	11.58
비교예 6	6.18	13.00
비교예 7	3.94	7.58
비교예 8	6.21	15.87
비교예 9(PVA)	3.01	7.05

【0121】 표 5를 보면, 본 실시예에 따른 경우에는 실온 및 50 ℃에서의 용해도가 모두 우수함을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 1과 폴리비닐알코올을 사용한 비교예 9를 비교하면, 산화 폴리비닐알코올의 경우 용해도가 현저히 증가함을 확인할 수 있다.

【0122】 실시예 1 및 비교예 3 내지 8을 비교하면, 본 실시예에 따르는 촉매를 포함하면서도 촉매와 폴리비닐알코올을 특정 혼합비, 온도, 시간의 조건에서 반응시킬 때, 용해도가 더욱 향상됨을 확인할 수 있다.

【0123】 한편, 산화제로 중크로삼칼륨과 이상화망가니즈를 사용한 비교예 1 및 2의 폴리비닐알코올은 불용성의 특성을 보였으며, 이에 의해 용해도 평가가 어려웠다.

【0125】 전술한 바와 같이, 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이

해할 수 있을 것이다. 그러므로, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

【0126】 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

【청구범위】

【청구항 1】

(a) 전이금속 및 캡핑제(Capping agent)를 반응시켜 촉매를 제조하는 단계;

(b) 폴리비닐알코올(PVA) 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 혼합한 후, 열처리하여 폴리비닐알코올 수용액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 폴리비닐알코올 수용액과 상기 촉매를 혼합한 후, 열처리하여 산화된 폴리비닐알코올을 제조하는 단계;를 포함하며,

상기 촉매는 폴리비닐알코올의 수소 결합을 끊는 것을 특징으로 하는, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서는

상기 열처리를 50 ~ 65 °C 에서 실시하는 것을 특징으로 하는, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제조방법.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서는

상기 열처리를 10 ~ 16 시간 실시하는 것을 특징으로 하는, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리비닐알코올 100 중량부에 대해 상기 촉매를 0.5 ~ 4 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속은

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, 및 Cn 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제조방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 캡핑제는

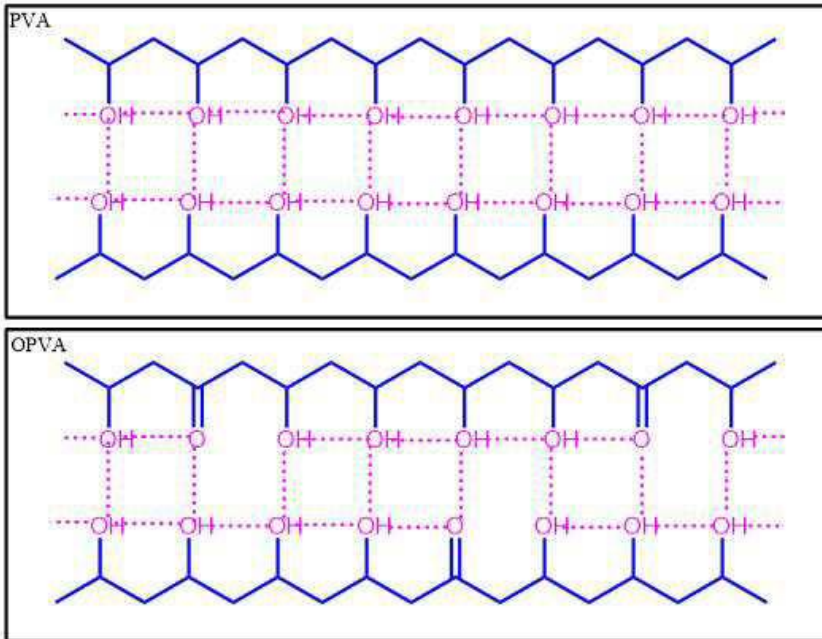
1-도데칸아민(1-Dodecanamine), 도데실 이소시아니드(Dodecyl Isocyanide), 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드(Hexadecyltrimethylammonium bromide), 트리옥틸포스핀옥사이드(Trioctylphosphine oxide) 및 옥타데칸티올(Octadecanethiol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올의 제조방법.

【요약서】**【요약】**

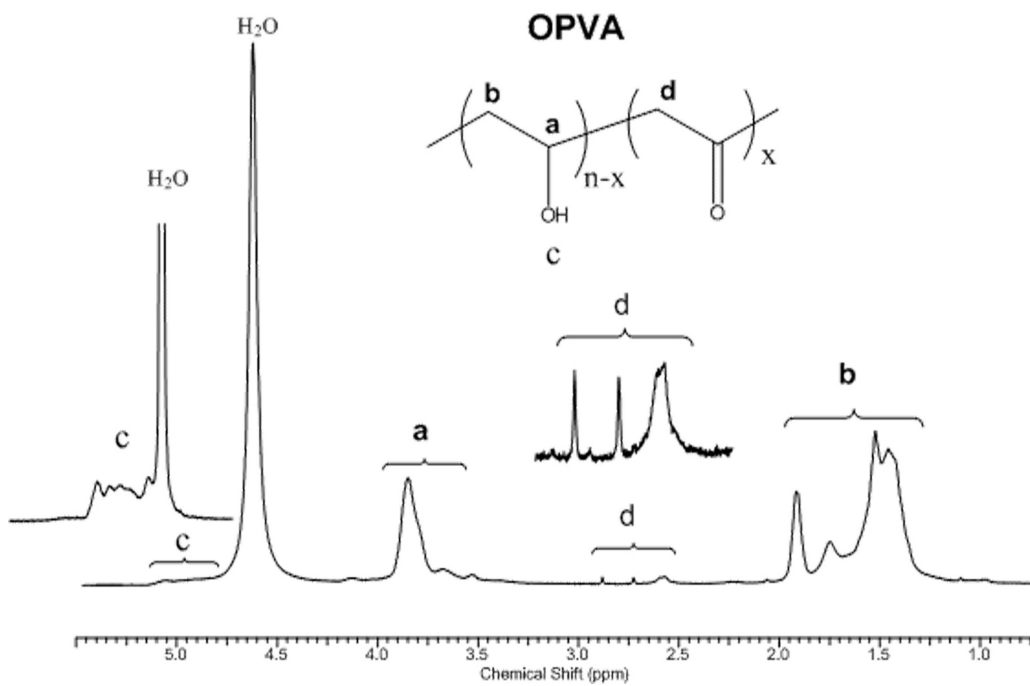
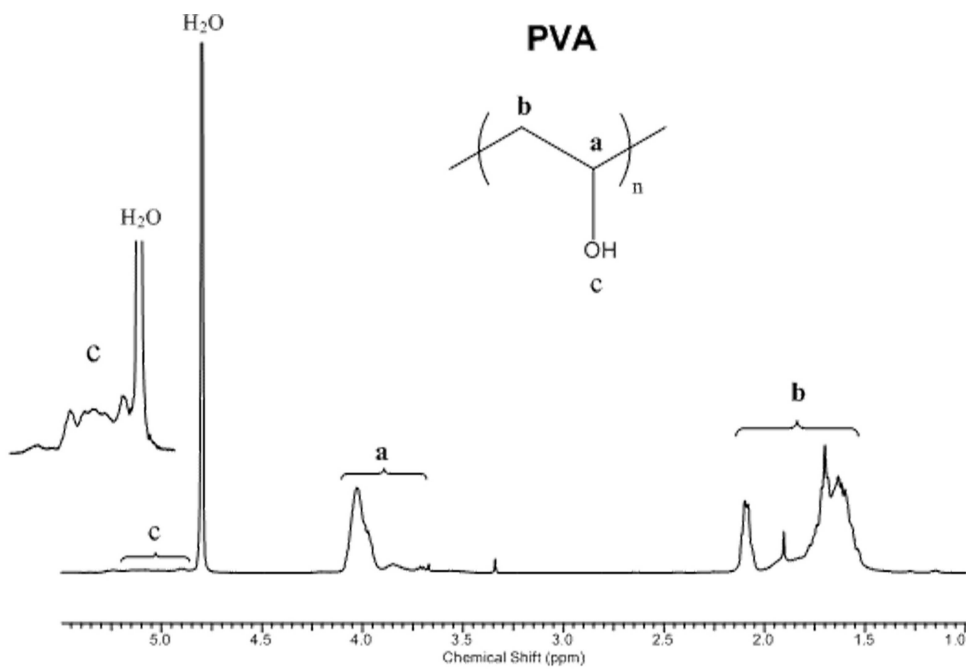
본 발명은 (a) 전이금속 및 캡핑제(Capping agent)를 반응시켜 촉매를 제조하는 단계, (b) 폴리비닐알코올(PVA) 및 물을 1 : 8 ~ 10 의 중량비로 혼합한 후, 열처리하여 폴리비닐알코올 수용액을 제조하는 단계 및 (c) 상기 폴리비닐알코올 수용액과 상기 촉매를 혼합한 후, 열처리하여 산화된 폴리비닐알코올을 제조하는 단계를 포함함에 따라, 개선된 용해도를 가지는 산화 폴리비닐알코올을 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【图 3】

