



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월07일

(11) 등록번호 10-2519557

(24) 등록일자 2023년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/26 (2006.01) C08G 69/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 69/26 (2013.01)

C08G 69/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0073005

(22) 출원일자 2020년06월16일

심사청구일자 2021년05월06일

(65) 공개번호 10-2021-0155589

(43) 공개일자 2021년12월23일

(56) 선행기술조사문헌

CN109880073 A*

Macromolecules, vol.21, pp.1195-1202

W02015060192 A1

JP2015017251 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한화솔루션 주식회사

서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

장우동

서울특별시 마포구 광성로 28, 101-802(신수동, 마포역산 이-솔렌스힐아파트)

홍경임

서울특별시 노원구 한글비석로 479, 103-108(상계동, 보람아파트1단지)

서영찬

전라북도 완주군 구이면 소용길 66-3

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 9 항

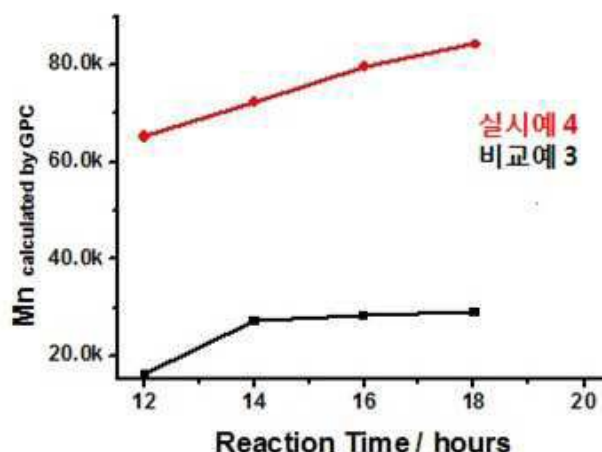
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 메탈-포르피린을 촉매로 이용한 사이클로 락톤계 화합물의 개환 중합법

(57) 요약

본 발명에 따른 락톤계 화합물의 개환 중합법은 단량체인 락톤 화합물의 개환에 의해 중합을 진행시키는 개환 중합법이며, 벤질알콜 개시제 및 아민 화합물 반응시스템 하에서, 메탈-포르피린(metal-porphyrin)을 촉매로 하여 중합하는 것을 특징으로 하는 락톤계 화합물의 개환 중합법을 제공한다. 본 발명에 따른 개환 중합법은 메탈 포르피린 촉매를 통해 합성 반응이 향상된 효과를 얻어, 우수한 수율(%conversion), 높은 분자량을 갖는 폴리락톤 지방족 알킬에스테르를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

락톤계 단량체의 개환 중합법으로서, 벤질알콜 개시제 및 아민화합물 반응시스템 하에서, 메탈-포르피린(metal-porphyrin)계 화합물을 촉매로 하여 중합하는 것이고,

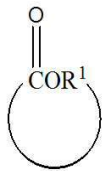
상기 메탈-포르피린계 화합물은 트리아졸 치환체를 포함하는 것인, 락톤계 화합물의 개환 중합법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 락톤계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 락톤계 화합물의 개환중합법.

<화학식 1>



(화학식 1에서, R^1 은 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환 알킬렌기이다)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

락톤계 화합물은 β -프로피오락톤, β -부티로락톤, β -발레로락톤, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프틸로락톤, δ -발레로락톤, β -메틸- δ -발레로락톤, δ -스테아로락톤, ϵ -카프로락톤, 2-메틸- ϵ -카프로락톤, 4-메틸- ϵ -카프로락톤 및 ϵ -카프틸로락톤을 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 락톤계 화합물의 개환중합법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 락톤계 화합물은 β -부티로락톤인 락톤계의 개환 중합법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 메탈 포르피린의 메탈은 아연 및 알루미늄에서 선택되는 것인 락톤계 화합물의 개환중합법.

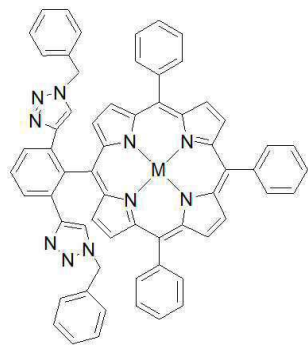
청구항 6

삭제

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 메탈 포르피린 촉매는 하기 화학식 3의 화합물인 락톤계 화합물의 개환중합법.

<화학식 3>



청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 아민 화합물은 질소 치환된 헤테로사이클계 화합물 또는 3급 아민기를 포함하는 방향족 화합물인 락톤계 화합물의 개환중합법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 아민 화합물은 DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) 또는 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene)인 락톤계 화합물의 개환중합법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응에서 중합 온도는 60 내지 100 °C 인 락톤계 화합물의 개환중합법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탈-포르피린을 촉매로 이용한 사이클로 락톤계 화합물의 개환중합법 및 개환 중합용 메탈-포르피린 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 20세기 최고의 발명품 중 하나라 할 수 있는 플라스틱은 현대인들의 삶과 밀접한 관련을 맺고 인류생활 전반에 걸친 영향을 끼치고 있다. 다양한 물성을 가지며, 쉽게 분해되지 않는 재료로서 좋은 특성을 가지고 있으나, 이러한 특성이 플라스틱 폐기물의 처리에 있어서는 어려움은 심각한 환경문제를 유발하고 있다.

[0003] 세계적으로 일회용 플라스틱의 사용과, 이로 인한 쓰레기 처리 문제는 지난 10년간 꾸준히 대두되고 있다. 이에 따라, 생분해성 고분자가 더욱 주목받고 있다. 생분해성 플라스틱은 사용 이후 폐기 처리될 때 미생물에 의해 쉽게 분해되어 유해 잔류물을 남기지 않아 환경 보호를 위한 효과적인 대안으로 주목받고 있다. 여러 생분해성 고분자 중 가장 주목을 받고 있는 PHA(Polyhydroxyalkanoates, 폴리락톤 지방족 알킬에스테르)는 박테리아에 의해 에너지 저장원으로 생합성에 의존하고 있다.

[0004] 미생물에 의한 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 생합성은, 미생물부터 추출하고 정제하는 과정이 복잡하며, 이는 높은 생산단가를 유발하여 우수한 생분해성이라는 장점에도 불구하고 상용화하기 어려운 단점을 가지고 있다. 또한 락톤을 화학적 방법으로 개환중합하는 경우, 촉매에 의한 개환중합 시 부반응에 의한 분자량의 저하를 가져와 본격적으로 상업화하는 것에는 여전히 문제점으로 지적되고 있다.

[0005] 따라서, 보다 큰 분자량을 가지면서 전환율도 우수한 락톤의 개환중합방법을 개발하는 것은 상업화에 중요하고,

또한 중합시 공정을 단순화 시키고, 가격 경쟁력이 있는 락톤계 단량체로부터 지방족 알킬에스테르를 생산하는 새로운 개환중합방법에 대한 요구가 여전히 필요하고, 중요한 과제가 되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) (특허 문헌 1) : 대한민국 등록특허 제 10-1398882호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명은 락톤계 단량체의 개환중합에 의한 지방족 폴리에스테르를 제조할 때, 부반응이 없는 우수한 수율(%conversion), 높은 분자량을 갖는 폴리락톤 지방족 알킬에스테르를 제공하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 락톤계 단량체의 개환중합시 연쇄 이동(chain transfer)을 방지할 수 있는 락톤계 단량체의 새로운 개환 중합법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은, 현저히 낮은 분자량 분포도(polydispersity index, PDI)를 갖는 폴리락톤 지방족 알킬에스테르를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은, 락톤계 화합물의 개환중합법 의해 단순한 생산 공정, 낮은 생산 단가 및 대량 생산을 특징으로 하는 폴리락톤 지방족 알킬에스테르를 제공하는 것이다.

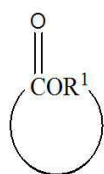
과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 달성하기 위하여 많은 연구를 한 결과, 벤질알콜 개시제 및 아민 화합물 반응시스템 하에서, 메탈-포르피린(metal-porphyrin)을 촉매로 하여 중합함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

[0012] 따라서 본 발명은 락톤계 단량체의 개환중합 시, 메탈-포르피린(metal-porphyrin)계 화합물을 촉매로 사용하여, 개환 중합함으로써, 우수한 전환율 및 높은 분자량을 가지는 지방족 알킬에스테르를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 락톤계 단량체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 락톤계 화합물의 개환중합법일 수 있다.

[0014] <화학식 1>



[0015]

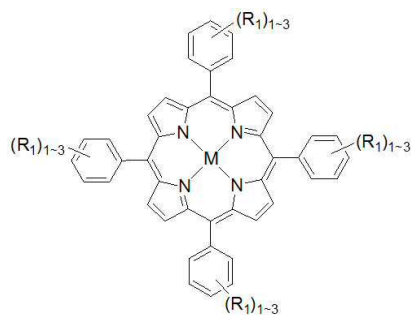
[0016] 화학식1에서, R¹은 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환 알킬렌기이다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물은 상기 구조에 포함하는 이상 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면, β-프로피오락톤, β-부티로락톤, β-발레로락톤, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프릴로락톤, δ-발레로락톤, β-메틸-δ-발레로락톤, δ-스테아로락톤, ε-카프로락톤, 2-메틸-ε-카프로락톤, 4-메틸-ε-카프로락톤 및 ε-카프릴로락톤을 포함하는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 락톤계 화합물은 β-부티로락톤일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 메탈 포르피린은 하기 화학식 2의 구조를 가지는 메탈-포르피린일 수 있다.

[0020] <화학식 2>



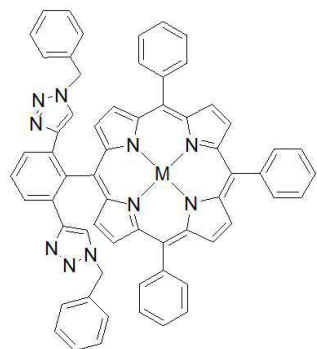
[0021]

[0022] (상기 화학식 2에 있어서, R₁은 독립적으로 수소, C1 내지 C5의 치환 또는 비치환 알킬기, 트리아졸기로 연결된 알킬기 또는 아르알킬기에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, M은 배위가 가능한 전이 (후) 금속 및 알칼리 (토)금속에서 선택될 수 있다)

[0023] 상기 본 발명의 메탈 포르피린의 메탈이온은 포르피린과 염을 형성할 수 있는 금속이온이라면 특별히 한정하지 않지만 구체적인 일 예를 들면, 아연 및 알루미늄 등에서 선택될 수 있지만 이에 반드시 한정하는 것은 아니다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 메탈 포르피린은 하기 화학식 3과 같이 트리아졸 치환체를 포함하는 것인 경우, 연쇄이동과 같은 부반응을 더 잘 억제하여 더욱 높은 분자량 및 낮은 분자량분포를 가질 수 있어서, 더욱 좋다.

[0025] <화학식 3>



[0026]

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 아민화합물은 질소 치환된 헤테로사이클계 화합물 또는 3급 아민일 수 있다.

[0029] 상기 질소치환된 헤테로사이클계 화합물로는 특별히 한정하지 않지만 일 예를 들면, 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene)일 수 있지만 이에 반드시 한정하는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 중합 반응에서 중합 온도는 60 내지 100 °C 범위일 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법은 벤질알콜 개시제 및 아민 화합물 반응시스템의 촉매로서 메탈-포르피린(metal-porphyrin)을 부가함으로써, 연쇄이동을 억제하여 높은 분자량 및 낮은 분자량분포도를 가지는 지방족 폴리에스테르를 제조할 수 있다.

[0032] 또한 본 발명에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어서 트리아졸 계 치환기를 포함한 메탈 포르피린 촉매를 사용하는 경우, 중합 시 연쇄 이동(chain transfer)을 억제하여 더욱 높은 수율, 더욱 낮은 분자량 분포도 (polydispersity index, PDI) 및 더욱 높은 분자량을 가지는 폴리락톤 지방족 알킬에스테르를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0033] 본 발명에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법은 우수한 수율(%conversion), 높은 분자량을 갖는 폴리락톤 지방족 알킬에스테르를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0034] 본 발명의 따른 락톤계 화합물의 개환중합법은 단순한 생산 공정 및 낮은 생산 단가를 기반으로 따라, 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 대량 생산이 가능하여, 다양한 응용분야에서 다양한 용도에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1 내지 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 중합 시료의 겔 투과 크로마토 그래피(gel permeation chromatography, GPC) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 락톤계 화합물의 개환 중합법을 상세히 설명한다.

[0037] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다.

[0038] 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

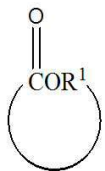
[0039] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0040] 또한 명세서 및 청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있으며, 또한 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량% 또는 중량비를 의미한다.

[0041] 본 발명에 따른 개환중합법은 락톤계 단량체 화합물의 개환중합에 관한 것으로서, 벤질알콜 개시제 및 아민 화합물 반응 시스템 하에서, 메탈-포르피린(metal-porphyrin)계 화합물을 촉매로 하여 중합하는 것을 특징으로 하는 락톤계 화합물의 개환 중합법에 관한 것이다.

[0042] 본 발명의 따른 락톤계 화합물은 메탈-포르피린(metal-porphyrin)의 존재하에 개환 중합 하는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서 사용할 수 있는 락톤계 화합물로서는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 예시 된다.

[0043] <화학식 1>



[0044]

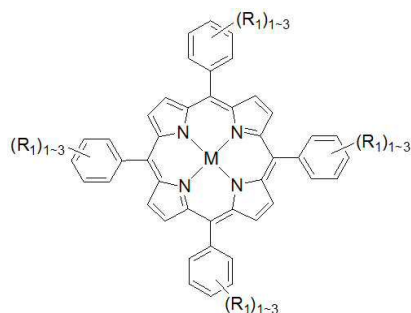
[0045] 화학식 1에서, R¹은 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환 알킬렌기이다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 락톤 화합물은 β-프로피오락톤, β-부티로락톤, β-발레로락톤, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프릴로락톤, δ-발레로락톤, β-메틸-δ-발레로락톤, δ-스테아로락톤, ε-카프로락톤, 2-메틸-ε-카프로락톤, 4-메틸-ε-카프로락톤 및 ε-카프릴로락톤을 포함하는 군에서 선택된 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 상기 화학식 1의 것이라면 상기 구체예에 한정하지 않는다.

[0047] 바람직하게는, 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 락톤계 화합물은 β-부티로락톤일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 메탈 포르피린은 하기 화학식 2의 구조를 가지는 메탈-포르피린일 수 있다.

[0049] <화학식 2>



[0050]

[0051] (상기 화학식 2에 있어서, R₁은 독립적으로 수소, C1 내지 C5의 치환 또는 비치환 알킬기, 트리아졸기로 연결된 알킬기 또는 아릴알킬기에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, M은 배위가 가능한 전이 (후) 금속 및 알칼리 (토)금속에서 선택될 수 있다)

[0052]

상기 본 발명의 메탈 포르피린의 메탈은 배위가 가능한 전이 (후)금속 및 알칼리(토)금속에서 선택될 수 있으며, 구체적인 전이(후)금속 및 알칼리(토)금속은 아연, 알루미늄, 망간, 철, 크롬, 구리, 니켈, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루비듐, 세슘, 및 루테튬을 포함하는 군에서 선택되는 1종의 금속일 수 있으며, 바람직하게는 포르피린과 염을 형성하는 금속이온 일 수 있다.

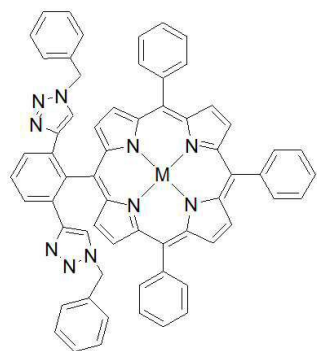
[0053]

좀 더 구체적으로, 상기 본 발명의 메탈 포르피린의 메탈이온은 포르피린과 염을 형성할 수 있는 금속이온이라면 특별히 한정하지 않지만 구체적인 일 예를 들면, 아연 및 알루미늄 등에서 선택될 수 있지만 이에 반드시 한정하는 것은 아니다. 더욱 좋게는 상기 메탈은 장기적 공기 안정성을 가지는 아연-포르피린 촉매일 경우, 촉매 활성이 더욱 높고, 제조한 후 촉매의 일부가 수지중에 존재하여도 산소에 대한 안정성이 더욱 높아 수지의 물성에 변화를 줄여줌으로 더욱 선호된다.

[0054]

본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 메탈 포르피린은 하기 화학식 3과 같이 트리아졸 치환체를 포함하는 것인 경우, 연쇄이동과 같은 부반응을 더 잘 억제하여 더욱 높은 분자량 및 낮은 분자량분포를 가질 수 있어서, 더욱 좋다.

[0055] <화학식 3>



[0056]

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 트리아졸이 도입된 아연포르피린은 락톤의 개환중합에서 더욱 높은 분자량과 좁은 분자량분포를 가지며 또한 전환율이 더욱 증가되는 효과를 가지는데, 이에 대하여 정확히 설명할 수 없지만, 트리아졸기가 치환된 메탈 포르피린은 트리아졸기와 고분자 사슬간의 수소결합을 통해 결합력이 증대되어 연쇄이동과 같은 부반응이 억제되어 분자량이 향상되는 효과등을 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

[0058]

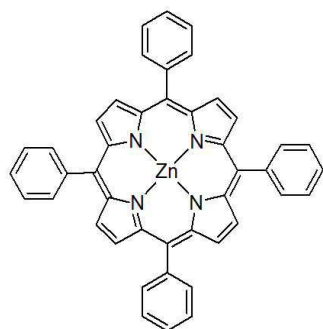
즉, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 트리아졸이 도입된 포르피린 촉매를 통해 더욱 높은 분자량과 현저히 낮은 PDI 갖는 폴리락톤 지방족 알킬에스테르를 제조할 수 있으므로 더욱 선호된다.

[0059]

본 발명에 따른 트리아졸이 치환된 메탈 포르피린 촉매는 강한 수소결합이 가능한 트리아졸 작용기를 도입하여 음이온 및 양이온에 대한 강한 결합이 가능하여, 촉매를 통한 중합 반응시, 중합물 간의 연쇄 이동(chain transfer)등의 부반응을 저해하여, 현저히 낮은 분자량 분포도(polydispersity index, PDI)를 갖는 폴리락톤

지방족 알킬에스테르를 제조할 수 있는 장점이 있다.

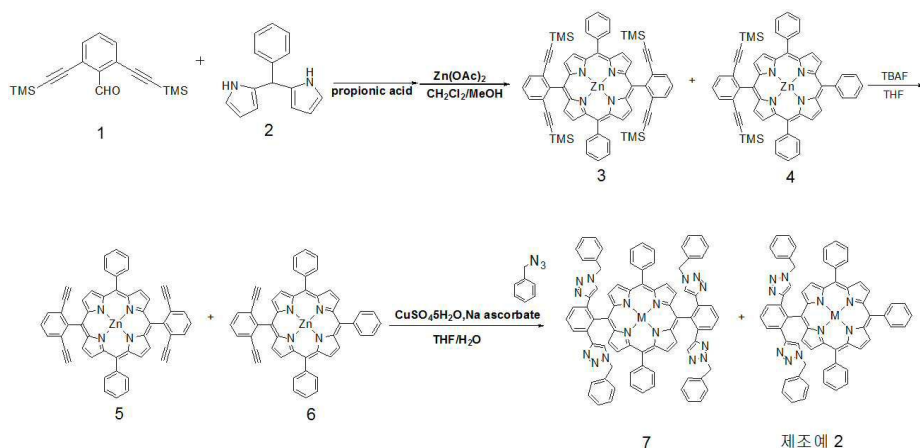
- [0060] 본 발명에 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 상기 메탈-포르피린 촉매는 락톤계 단량체 1 mol에 대하여 0.01 내지 3 mol %로 포함될 수 있으며, 총계는 0.05 내지 2 mol %로 포함 되는 것이 좋지만 본 발명의 분자량 증대, 분자량분포도 감소 및 전환율이 증가되는 것인 이상 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 상기 아민 화합물은 질소 치환된 헤테로사이클계 화합물 또는 3급 아민을 포함할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 질소 치환된 헤테로사이클계 화합물은 1 내지 3개의 질소로 치환된 C6 내지 C20의 헤테로사이클계 화합물일 수 있지만 이에 반드시 한정하는 것은 아니다. 구체적인 일 예로는, DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)일 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 3급 아민 화합물은 1 내지 4개의 3급 아민기를 포함하는 C6 내지 C20의 방향족 화합물일 수 있다. 바람직하게는, 2 내지 3개의 3급 아민기를 포함하는 C6 내지 C20의 방향족 화합물일 수 있다.
- [0064] 보다 구체적으로, 상기 C6 내지 C20 방향족 화합물에 치환되는 2 내지 3개의 3급 아민기는 바람직하게 서로 인접하여 위치할 수 있으며, 인접된 2개의 3급 아민기는 수소 이온을 캡처할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 바람직한 아민 화합물은 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(프로톤 스펀지, PS, (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene))일 수 있다.
- [0066] 본 발명에 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 상기 벤질알콜은 락톤계 화합물의 반응 단량체 1 mol에 대하여 0.01 내지 3 mol %로 포함될 수 있으며 총계는 0.05 내지 2 mol %로 포함 되는 것이 좋지만 본 발명의 분자량 증대, 분자량분포도 감소 및 전환율이 증가되는 것인 이상 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0067] 본 발명에 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 아민 화합물은 DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) 또는 프로톤 스펀지(1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene)에서 선택될 수 있으며, 상기 DBU 또는 프로톤 스펀지는 락톤계 화합물의 반응 단량체 1 mol에 대하여 0.01 내지 3 mol %로 포함될 수 있으며 총계는 0.05 내지 2 mol %로 포함 되는 것이 좋지만 본 발명의 분자량 증대, 분자량분포도 감소 및 전환율이 증가되는 것인 이상 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명에 따른 개환중합법의 반응 온도 및 시간에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, 중합 온도는 60 내지 100 °C 범위일 수 있고, 바람직하게는 70 내지 90 °C일 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 락톤계 화합물의 개환중합법에 있어, 중합 반응에서 반응 용매는 극성 용매, 비극성 용매 또는 이들의 혼합 용매일 수 있으며, 일 예로, 반응 용매는 다이클로로포름, 클로로포름일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0071] <제조예 1>
- [0072] 아연포르피린 촉매의 제조
- [0073] 632 mg(9.42 mmol)의 피롤(pyrrole)과 1 g(9.42 mmol) 벤즈알데하이드(benzaldehyde)를 1 L 둥근바닥플라스크에 투입 후, 500 mL의 CH₂Cl₂ 넣어준다. 300 μL(2.36 mmol)의 BF₃OEt(Boron trifluoride diethyl etherate)를 넣고 상온에서 2시간동안 교반시켜준다. 0.559 mg(2.64 mmol)의 DDQ(2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone)와 과량의 징크아세트이트(Zinc acetate)를 넣어준 뒤, 16 시간동안 추가로 교반시켜준다. 반응이 완료되면 용매를 모두 감압증류를 통해 제거 후, 실리카겔 크로마토그래피를 통해 정제하여 하기 제조예 1 (수율: 21%)을 얻었다. 얻어진 제조예 1의 ¹HNMR 결과는 다음과 같다. 제조예 1: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.95 (s, 8 H), 8.23 - 8.22 (m, 8 H), 7.80 - 7.73 (m, 12 H).



제조예 1

<제조예 2>

트리아졸이 치환된 아연포르피린 촉매의 제조



500 mL 둥근바닥플라스크에 화합물 12,6-bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde 2 g(9 mmol)과 화합물 2(meso-phenyl-dipyrrolemethane) 2.68 g(9 mmol)를 150 mL의 프로피온산(propionic acid)에 투입하고, 140 °C에서 두 시간동안 교반한다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 후 감압증류를 통해 프로피온산을 제거한다. 제거 후 남은 반응물은 1 M의 NaOH 용액을 이용하여 남아있는 프로피온산을 중화시킨 후 H₂O/CH₂Cl₂의 혼합용액을 이용하여, 추출 후 실리카 크로마토그래피를 이용하여 다량의 불순물을 제거하여, 다음 정제과정을 진행하였다.

얻어진 화합물 3 및 화합물 4를 10 mL 삼구둥근바닥플라스크에 70 mg(0.0065 mmol)의 화합물 3 및 혼합물 상태의 0.7 g 화합물 4를 각각 2 mL의 THF에 용해시키고, 과량의 테트라-n-부틸암모늄 플루오라이드(TBAF) 0.1 mL를 투입하여, 상온에서 1시간동안 교반시켜 준다. 반응이 완료되면 감압증류를 통해 용매를 제거 후, H₂O/CH₂Cl₂의 혼합용액을 이용하여 추출한 후 실리카겔크로마토그래프를 통해 정제한다. 화합물 3, 및 화합물 4를 각각 분리하여 얻었다. 얻어진 화합물 3의 ¹HNMR, MALDI-TOF-MS 및 화합물 4의 MALDI-TOF-MS 결과는 다음과 같다.

화합물 3: ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 8.89 - 8.91 (d, J = 5 Hz, 4 H), 8.86 - 8.88 (d, J = 5 Hz, 4 H), 8.19 - 8.23 (m, 4 H), 7.66-7.77 (m, 8 H), 1.27 ppm (s, 36 H). MALDI-TOF-MS m/z: cald. for C₆₄H₆₀N₄Si₄Zn: 1060.32 [M⁺]; found: 1059.646.

화합물 4: MALDI-TOF-MS spectrum m/z: cald. for C₅₄H₄₄N₄Si₂Zn: 868.24 [M⁺]; found: 868.132.

정제된 화합물은 바로 다음 반응을 보낸다.

혼합물 상태의 0.7 g 화합물 6을 250 mL 둥근바닥플라스크에 넣고, 황산구리오수염(Copper(II) sulfate pentahydrate, CuSO₄ · 5H₂O) 1.2 g(4.82 mmol), 아스코르브산나트륨(sodium ascorbate) 0.95 g(4.82 mmol) 및 벤질아자이드(benzyl azide) 0.64 g(4.82 mmol)를 투입한 후, 100 mL 의 THF/H₂O (부피비 1:1)을 투입하여 70

℃에서 12 시간 교반시켜 준다. 반응이 완료되면 반응혼합물을 상온에서 냉각시킨 후 H₂O/CH₂Cl₂의 혼합용매를 이용하여 유기층으로 추출 후, 실리카겔 크로마토그래피로 분리 정제하여 제조예 2(수득량 0.2 g)를 얻었다.

[0086] 얻어진 제조예 2 및 화합물 7의 ¹H NMR 결과는 다음과 같다.

[0087] 제조예 2: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 9.07 - 9.02 (J = 4 Hz, q, 4 H), 8.71 - 8.69 (J = 8 Hz, d, 2 H), 8.64 (s, 2 H), 8.63 - 8.62 (J = 4 Hz, d, 2 H), 8.33 - 8.31 (q, 2 H), 8.17 - 8.15 (q, 4 H), 8.05 - 8.01 (J = 16 Hz, t, 1 H), 7.84 - 7.77 (m, 9 H), 5.10 - 5.08 (J = 8 Hz, d, 4 H), 4.62 - 4.58 (J = 8 Hz, t, 4 H), 4.32 - 4.28 (J = 8 Hz, t, 2 H), 4.09 (s, 4 H), 3.54 (s, 2 H).

[0088] 화합물 7: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.82 - 8.79 (m, 8 H), 8.46 - 8.44 (J = 8 Hz, d, 4 H), 8.07 - 8.05 (J = 8 Hz, d, 4 H), 8.04 - 8.00 (J = 8 Hz, t, 2 H), 7.77 - 7.71 (m, 6 H), 5.75 - 5.71 (J = 8 Hz, t, 4 H), 5.59 - 5.55 (J = 8 Hz, t, 8 H), 5.35 - 5.33 (J = 8 Hz, d, 8 H), 4.72 (s, 4 H), 3.86 (s, 8 H).

실시예 1

[0089] <벤질알콜 개시제 및 DBU 와 아연포르피린 촉매를 이용한 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 제조>

[0090] 100 ml 플라스크(Schlenk flask)에 존재하는 수분을 제거하기 위해 진공건조를 하였다. 클로로포름(CHCl₃) 및 베타-부티로락톤(β-butyrolactone)은 프리즈-펌프-토우(freeze-pump-thaw)과정을 3번 반복을 통해서 액체 내에 존재하는 가스를 모두 제거하였다. 벤질 알콜(Benzyl alcohol) 0.2 μL을 소량의 클로로포름에 녹여 플라스크에 넣었다. 아민 화합물인 DBU 0.3 μL을 소량의 클로로포름에 녹여 플라스크에 넣었다. 제조예 1에서 제조된 아연-포르피린 촉매 1.30 mg를 소량의 클로로포름에 녹여 플라스크에 넣었다. 반응 용매로 사용된 클로로포름은 총량이 0.4 ml가 되도록 추가적으로 필요한 양을 적절히 넣어준 뒤, 단량체인 베타-부티로락톤 0.04 ml([M]/[I]=245)을 넣고 80 ° C에서 교반시키면서, 반응을 진행하였다. 최종적으로 20시간 후, 반응을 종료시키고 하기 표 1 조건에 따른 중합 시료를 제조하였다.

표 1

[0091]

	[M]/[I]	베타-부티로락톤	벤질알콜	아민	촉매	temp.	클로로포름
실시예 1	245	0.04 ml (245 eq)	0.216 mg (1 eq)	DBU 0.3 mg (1 eq)	제조예 1 1.3mg (1 eq)	80	0.04 ml
실시예 2	245	0.04 ml (245 eq)	0.216 mg (1 eq)	DBU 0.3 mg (1 eq)	제조예 2 1.9mg (1 eq)	80	0.04 ml
실시예 3	1000	0.25 ml (1000 eq)	0.33 mg (1 eq)	DBU 0.46mg (1 eq)	아연포르피린 (제조예1) 4.15mg (2 eq)	80	0.625ml
실시예 4	1000	0.5 ml (1000 eq)	0.66 mg(1 eq)	PS 1.31mg(1 eq)	아연포르피린 (제조예1) 2.07 mg (0.5 eq)	80	1.25ml
비교예 1	245	0.04 ml (245 eq)	2.16 mg (1 eq)	DBU 1.8 ml (1 eq)	-	80	0.04 ml
비교예 2	1000	0.25 ml (1000 eq)	0.33 mg (1 eq)	DBU 0.46mg (1 eq)	-	80	0.625ml
비교예 3	1000	0.5 ml(1000 eq)	0.66 mg(1 eq)	PS 1.31mg(1 eq)	-	80	1.25ml

실시예 2

[0092] <벤질알콜 개시제 및 DBU 와 트리아졸이 치환된 아연포르피린 촉매를 이용한 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 제조>

[0093] 제조예 2에서 제조된 트리아졸이 치환된 아연포르피린 촉매 1.90 mg를 넣는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 중합시료를 제조하였다.

실시예 3

[0094] <벤질알콜 및 DBU 개시제와 아연포르피린 촉매를 이용한 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 제조>

[0095] 베타-부티로락톤 0.25 ml([M]/[I]=1000), DBU 0.46 mg, 벤질알콜 0.33 mg, 제조예 1에서 제조된 아연포르피린 촉매 4.15 mg, 클로로포름 0.625 ml를 넣는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 중합시료를 제조하였다.

실시예 4

[0096] <벤질알콜 개시제 및 프로톤 스펀지와 아연포르피린 촉매를 이용한 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 제조>

[0097] 베타-부티로락톤 0.5 ml([M]/[I]=1000), 벤질알콜 0.66mg, 제조예 1에서 제조된 아연포르피린 촉매 4.15 mg를 넣는 것과 DBU를 대체하여 프로톤스펀지 1.31 mg 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 중합시료를 제조하였다.

[0098] <비교예 1>

[0099] 벤질알콜 개시제 및 DBU를 이용한 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 제조

[0100] 아연-포르피린촉매를 넣는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 중합시료를 제조하였다.

[0101] <비교예 2>

[0102] 벤질알콜 개시제 및 DBU를 이용한 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 제조

[0103] 아연-포르피린촉매를 넣는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 중합시료를 제조하였다.

[0104] <비교예 3>

[0105] 벤질알콜 개시제 및 프로톤 스펀지를 이용한 폴리락톤 지방족 알킬에스테르의 제조

[0106] 아연-포르피린촉매를 넣는 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 중합시료를 제조하였다.

[0107] 분자량 및 반응시간을 하기 표 2에 나타내었고, 분자량은 GPC분석을 통해서 얻어졌다.

표 2

	[M]/[I]	촉매	Mn	Mw	PDI	반응시간
실시예 1	245	제조예 1	11200	11800	1.14	24 시간
실시예 2	245	제조예 2	12700	12300	1.09	24 시간
실시예 3	1000	제조예 1	45000	54700	1.21	24 시간
실시예 4	1000	제조예 1	79700	76800	1.04	20 시간
비교예 1	245	-	10600	11800	1.14	24 시간
비교예 2	1000	-	39200	46200	1.17	24 시간
비교예 3	1000	-	28400	31500	1.1	20 시간

[0109] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 분자량을 분석하였을 때, 실시예 2에서 제조예 2인 트리아졸이 치환된 아연포르피린 촉매를 사용했을 때, 가장 높은 Mn값과 가장 낮은 PDI 값을 보였다. 이는 고분자 중합이 일어나면서 포르피린에 의해 고분자 사슬 말단의 활성이 죽지 않고, 유지됨에 따라 효과적으로 중합이 되는 것으로 보이며, 포르피린 유도체에 치환된 트리아졸 작용기는 단량체와의 수소결합을 통해서 중합 촉매는 중합물 간의 연쇄 이동과 같은 부반응을 저해하여, 현저히 낮은 PDI를 얻음을 입증하는 결과이며, 아연포르피린 촉매로 중합하지 않은

비교예 1의 분자량이 제일 낮아, 아연 포르피린 촉매가 없는 개환 중합의 중합 반응성이 가장 떨어지는 것을 확인하였다.

[0110] 또한, 표 2에서 실시예 3과 비교예 2의 분자량을 분석하여 비교하였을 때, 실시예 3에서 아연-포르피린 촉매 당량을 개시제 대비 2배로 하게 되었을 때, 고분자 사슬간의 상호작용을 더욱 많이 하게 됨에 따라 낮은 PDI가 기대되었고, 실시예 1보다 높은 Mn 값을 얻으면서 동시에, 낮은 PDI를 유지하는 것을 확인 하였다.

[0111] 도 1은 실시예 3과 비교예 2의 분자량을 GPC로 분석하여 도시한 도면이다. 아연-포르피린 촉매를 통해 개환 중합하여 제조한 실시예 3의 분자량이 비교예 2보다 Mn 10,000 Da 이상 더 높은 분자량으로 성장하였음을 확인하였다.

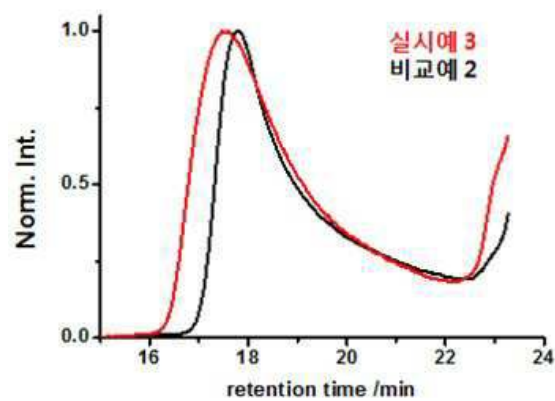
[0112] 도 2는 실시예 4과 비교예 3의 분자량을 GPC로 분석한 결과를 도시한 도면이다. 실시예 4와 비교예 3은 동일한 벤질알콜 및 프로톤 스펀지 시스템인 개시제 조건에서, 실시예 4의 아연-포르피린을 통해 중합한 고분자의 분자량을 측정하였고, 촉매를 사용하지 않은 실시예 3의 분자량을 측정하였다. 실시예 4의 분자량은 비교예 3보다 2배 이상(Mn 76800 Da)이상 성장하였음을 확인하였고, 또한, 고분자의 분자량이 증가하여도, 부반응이 일어나지 않고, 낮은 PDI 값을 유지하는 것을 확인하였다.

[0113] 결과적으로, 실시예 1 내지 4의 아연-포르피린 촉매(제조예 1) 또는 트리아졸이 치환된 아연포르피린 촉매(제조예 2)를 통한 베타-부티로락톤의 개환중합에 있어서, 폴리락톤 지방족 알킬에스테르로 제조시, [M]/[I]의 당량비가 245인 저분자량의 영역보다 1000 이상의 고분자량의 중합 조건에서, 아연포르피린의 촉매의 반응성이 크게 나타났으며, 같은 조건에서 촉매를 사용하지 않은 조건보다 최대 2배 이상의 현저하게 높은 분자량을 얻음과 동시에, 부반응을 저해하여 낮은 PDI를 유지할 수 있는 효과적인 중합 촉매임을 입증하는 결과이다.

[0114] 이상, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

