



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0132552
(43) 공개일자 2015년11월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/08 (2006.01) *C08G 63/82* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 63/08 (2013.01)
C08G 63/823 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7030041
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월17일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년10월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2014/059897
- (87) 국제공개번호 WO 2014/147546
국제공개일자 2014년09월25일
- (30) 우선권주장
13001358.4 2013년03월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
사우디 베이식 인더스트리즈 코포레이션
사우디아라비아 리야드 11422 페.오.박스 5101
- (72) 발명자
류상도 로베르
네덜란드 앤엘-6160 지에이 헬렌 페.오. 박스 3008
- (74) 대리인
페펜스 마르크 페트루스 프란시스쿠스
네덜란드 앤엘-6160 지에이 헬렌 페.오. 박스 3008
- (75) 특허법인코리아나

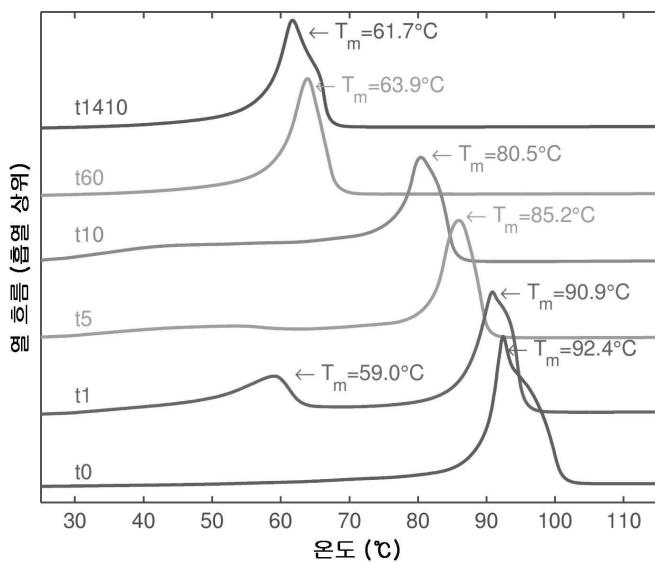
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 공중합체 제조 방법

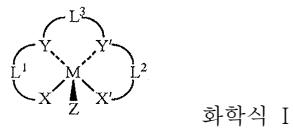
(57) 요약

4 내지 11 개의 원자의 고리 크기를 갖는 첫번째 시클릭 에스테르 및 12 내지 40 개의 원자의 고리 크기를 갖는 (뒷면에 계속)

대 표 도 - 도7



두번째 시클릭 에스테르를 촉매로서 하기 화학식 I 의 화합물을 사용하는 고리-개방 공중합에 적용하는 것을 포함하는 공중합체의 제조 방법:



(식 중, M 은 3 가 Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, 이트륨, Sc 또는 란탄계열원소이고; X 및 X' 는 둘다 헤테로원자이고; Y 및 Y' 는 O, N, S 또는 P 이고; Z 는 본원에 기재된 치환기이고; L1 은 X 및 Y 를 연결하는 유기 모이어티이고; L2 는 X' 및 Y' 를 연결하는 유기 모이어티이고; L3 은 Y 및 Y' 를 연결하는 유기 모이어티이고 2 개 이상의 원자의 Y 및 Y' 사이의 사슬 길이를 가짐). 상기 공중합체는 0.5 이상의 웨덤성 및 15000 g/mol 이상의 수 평균 분자량을 갖는다.

(52) CPC특허분류

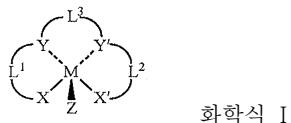
C08L 67/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

4 내지 11 개의 원자의 첫번째 고리 크기를 갖는 첫번째 시클릭 에스테르 및 12 내지 40 개의 원자의 두번째 고리 크기를 갖는 두번째 시클릭 에스테르를 제공하고, 상기 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르를 촉매로서 하기 화학식 I 의 화합물을 사용하는 고리-개방 공중합에 적용하는 것을 포함하는 공중합체의 제조 방법:



(식 중,

M은 알루미늄, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 코발트, 이트륨, 스칸듐, 및 란탄계열원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3가 금속이고;

X 및 X'는 둘다 헤テ로원자이고 동일 또는 상이할 수 있고;

Y 및 Y'는 O, N, S 및 P로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

Z는 수소, 보로하드라이드, 알루미늄 히드라이드, 카르빌, 실릴, 히드록시드, 알콕시드, 아릴옥시드, 카복실레이트, 티오카복실레이트, 디티오카복실레이트, 카보네이트, 카바메이트, 구아니네이트, 아미드, 티올레이트, 포스파이드, 히드라조네이트, 이미드, 시아나이드, 시아네이트, 티오시아네이트, 아지드, 니트로, 실록사이드 및 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

L1은 X 및 Y를 연결하는 유기 모이어티이고;

L2는 X' 및 Y'를 연결하는 유기 모이어티이고;

L1 및 L2는 동일 또는 상이하고;

L3은 Y 및 Y'를 연결하는 유기 모이어티이고 2개 이상의 원자의 Y 및 Y' 사이의 사슬 길이를 가짐).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 유기 모이어티 L3이, N, O, F, Cl 및 Br로부터 선택되는 1내지 10개의 헤テ로원자를 임의로 함유하는, 2내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 사슬, 또는 시클릭 또는 방향족 모이어티인 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 유기 모이어티 L3이 3개 이상, 바람직하게는 최대 5개의 원자의 Y 및 Y' 사이의 사슬 길이를 갖는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 3가 금속 M이 알루미늄, 이트륨, 및 스칸듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 알루미늄인 방법.

청구항 5

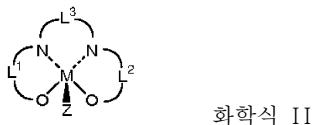
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 연결 모이어티 L1, L2 및 L3이 X, X', Y 및 Y'와 함께 금속 M에 결합된 네자리 리간드를 형성하고, 상기 네자리 리간드는 바람직하게는 살렌인 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, Z 가 알콕시드 (-OR, 식 중 R 은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임), 카복실레이트 (-OC(=O)R, 식 중 R 은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임), 아민 (-NR₂, 식 중 R 은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임), 티올레이트 (-SR, 식 중 R 은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임), 또는 보로히드라이드 (BH_{4-x}R_x, 식 중 x 는 1 내지 3 의 정수이고, R 은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

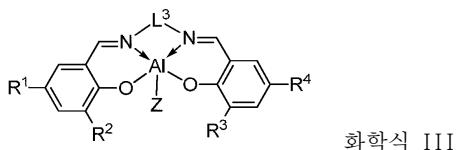
청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 하기 화학식 II 의 화합물인 방법:



청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 하기 화학식 III 의 화합물인 방법:



(식 중,

R¹, R², R³ 및 R⁴ 는 수소, C₁₋₁₀ 알킬, 실릴, C₁₋₆ 알콕시, C₃₋₈ 시클로알킬, C₃₋₈ 시클로알콕시, 아릴, 아릴옥시, C₁₋₁₀ 아민, C₁₋₁₀ 니트로, C₁₋₁₀ 시아노 할라이드 (F, Cl, Br, I), 및 산소, 황, 질소, 및 인으로부터 선택되는 1 내지 4 개의 헤테로원자를 함유하는 5- 또는 6 원 헤테로사이클로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨).

청구항 9

제 8 항에 있어서, R¹, R², R³ 및 R⁴ 가 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2,2-디메틸부탄, 2-메틸펜坦, 3-메틸펜坦, 2,3-디메틸부탄, 시클로헥산, 아다만틸, 메톡시드, 에톡시드, n-부톡시드, sec-부톡시드, t-부톡시드, 아릴옥시드 및 할라이드로 부터 독립적으로 선택되는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 첫번째 시클릭 에스테르가 락톤이고/이거나 두번째 시클릭 에스테르가 락تون인 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 첫번째 시클릭 에스테르가 4 내지 8 개의 원자의 첫번째 고리 크기를 갖거나 두번째 시클릭 에스테르가 12 - 24 개의 원자의 두번째 고리 크기를 갖고, 또는 둘 모두 첫번째 시클릭 에스테르가 4 내지 8 개의 원자의 첫번째 고리 크기를 갖고 두번째 시클릭 에스테르가 12 내지 24 개의 원자의 두번째 고리 크기를 갖는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합이 하나의 단계에서 실시되는 방법.

청구항 13

4 내지 11 개의 원자의 첫번째 고리 크기를 갖는 첫번째 시클릭 에스테르, 바람직하게는 락톤 및 12 내지 40 개의 원자의 두번째 고리 크기를 갖는 두번째 시클릭 에스테르, 바람직하게는 락톤의 공중합체로서, 상기 공중합

체는 0.5 이상, 바람직하게는 0.80 이상, 바람직하게는 최대 1.5 의 랜덤성을 갖고, 상기 랜덤성은 명세서에 언급된 방법에 따라 측정되고, 상기 공중합체가 폴리에틸렌 표준을 사용하여 160 °C 에서 1,2,4 트리클로로벤젠 중의 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 15000 g/mol 이상의 수 평균 분자량을 갖는 공중합체.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 공중합체가 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 수득되는 공중합체.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항의 공중합체 및 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 및 폴리아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 부가적인 중합체를 포함하는 중합체 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 4 내지 11 개의 원자의 첫번째 고리 크기를 갖는 첫번째 시클릭 에스테르 및 12 내지 40 개의 원자의 두번째 고리 크기를 갖는 두번째 시클릭 에스테르의 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 공중합체 및 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리에스테르는 상기 물질이 나타낼 수 있는 특성으로 인해 흥미로운 물질이다. 상기 특성에는, 예를 들어, 생체적합성, 생분해성, 및 약물 투과성이 포함된다. 또한 이들은 필름 적용에서 사용되는 경우 바람직한 장벽 특성을 나타낼 수 있다. 따라서, 폴리에스테르는 의료 및 식품 포장 적용을 위해 큰 관심의 대상이다. 상기 목적을 위해, 조작된 구조를 갖는 물질이 요구되는데, 여기에는 중합 반응 동안 높은 수준의 통제에 대한 필요성을 함축하고 있다. 또한, 바로 그 특성으로, 특정의 폴리에스테르는 다양한 적용에서 폴리에틸렌에 대한 관심있는 생분해 가능한 대안을 형성할 수 있다. 예를 들어, 중축합을 사용하는 종래의 폴리에스테르 합성 전략은 상기 물질의 통제된 합성을 지루한 방법으로 만들 수 있는 근본적인 문제를 불러일으킨다.

[0003] 예를 들어, 중축합에 의한 폴리에스테르의 제조는 상당한 분자량을 수득하기 위한 높은 전환율 및 반응 동안 형성되는 소형 분자의 제거에 대한 필요성인 화학량론적 문제를 동반할 수 있다. 상기 통상의 전략에 대한 적합한 대체는 시클릭 에스테르인 락톤의 고리-개방 중합이다. 이러한 유형의 중합은 시클릭 단량체의 고리-개방 및 사슬-성장 방법에 의한 중합체 사슬의 형성에 기반한다.

[0004] 시클릭 에스테르인 락톤의 고리-개방 중합 반응이 온화한 중합 조건 하에서 만족스러운 전환율로 효소로 수행될 수 있다고 공지되어 있다. 예를 들어, 칸디아 안тарקט리카 리파아제 B (Candida Antarctica Lipase B: CALB) 와 같은 리파아제는 락톤의 고리-개방 중합에서 고도로 활성이고, 종종 마크로락톤으로서 불리는 큰 고리 크기를 갖는 락톤의 경우 예외적으로 높은 중합 속도를 나타낸다. 상기 방법에서 락톤의 반응성은 작은 고리 크기 락톤의 높은 고리-응력 (시소이드 (cisoid) 에스테르 결합) 에 의해서 지배되는 것이 아니고 큰 고리 락톤에 존재하는 트랜소이드 (transoid) 에스테르 결합 배좌에 대한 리파아제의 선호에 의해 지배된다. 따라서 마크로락톤은 CALB 에 의해 쉽게 중합될 수 있다. 예를 들어, 150000 g/mol 이하의 수 평균 분자량을 갖는 폴리(펜타데카락톤) 이 보고되었다 (Focarete et al., J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2001, 39, 1721 및 De Geus et al., Polym. Chem. 2010, 1, 525). 그러나, 산출되는 폴리에스테르의 분자량 및 다분산 지수 (특히 ~ 2 의 다분산 지수) 에 대한 통제는 제한된다. 게다가, 효소를 이용한 고리-개방 중합은 적용되는 온도에 의해 크게 제한되는데, 효소가 전형적으로 더 높은 반응 온도를 견디지 않을 것이기 때문이다. 또한, 락톤의 고리-개방 중합에 사용될 수 있는 효소는 다소 비싸다.

[0005] 효소적 고리-개방 중합의 제한이라는 관점에서, 적합한 대안적인 금속-매개된 고리-개방 중합 방법을 찾으려는 시도가 있었다. 이러한 방법은 특히 매력적인데, 이들이 친핵성 개시제를 사용함으로써 중합체 분자량, 분자량 분포, 공중합체 조성 및 위상기하학 및 종결-기에 대한 높은 수준의 통제를 가능하게 하기 때문이다. 락톤의 고리-개방 중합 배후의 추진력은 시클릭 에스테르로부터 폴리에스테르 사슬로의 전이 시 또는, 열역학적 용어로는, 엔탈피의 음성 변화에 의해, 고리-응력의 방출이라는 것이 통상 합의된다. 따라서, 락톤 크기가 증가하면 고리-응력이 감소하는 것과 같이 금속-매개된 고리-개방 중합의 반응성도 감소된다.

실현적으로는, 이것은 촉매/개시제로서 아연 옥타노에이트/부틸 알코올을 사용하는 다양한 크기 락톤의 고리-개방 중합의 비교 연구에서 Duda 에 의해 제시되었다 (Duda et al., Macromolecules 2002, 35, 4266). 상대적 중합 속도가 6-원 (δ -발레로락톤) 및 7-원 (ϵ -카프로락톤) 락톤에 대해서 각각 2500 및 330 인 것으로 밝혀진 반면, 12-17 원 락톤의 반응 속도는 오직 대략 1 이었다. 따라서, 15-펜타데카락톤과 같이 마크로락톤의 금속-촉매된 고리-개방 중합의 오직 몇몇 예가 문헌에서 발견될 수 있지만, 발견될 수 있는 상기 예들은 오직 비교적 적은 수율 및 비교적 적은 분자량을 보고한다. 최상의 결과는 30 000 g/mol 의 절대적 수 평균 분자량 까지의 허용가능한 전환율 및 분자량을 야기하는 이트륨 트리스(이소프로록시드)를 사용하여 수득되었다 (Zhong et al., Macromol. Chem. Phys. 2000, 201, 1329).

[0006]

작은 고리 크기를 갖는 시클릭 에스테르의 공중합은 예를 들어 락티드/ ϵ -카프로락톤 공중합체의 제조 방법을 기재하고 있는 WO 2010/110460 으로부터 공지되며, 이에 의해 이상적인 랜덤 공중합체와 가까운 락티드/ ϵ -카프로락톤 공중합체는 분자량 및 분자량 분포를 통제하면서 제조될 수 있다. WO 2010/110460 에 기재된 공중합 방법은 촉매로서 알루미늄-살렌 착물을 사용하여 실시되었다.

[0007]

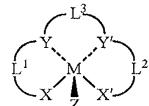
ω -펜타데카락톤 및 ϵ -카프로락톤의 공중합체, 즉, 작은 고리 크기 락톤 및 큰 고리 크기 락톤의 공중합체는 Bouyahyi et al (Bouyahyi, M. et al., Macromolecules 2012, 45, 3356-3366) 에 의해 기재되어 있다. 상기 논문은 개시제로서 벤질 알코올 (BnOH) 과 조합으로의 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD) 이 ω -펜타데카락톤 및 ϵ -카프로락톤의 공중합에 대한 활성 촉매라는 것을 기재하고 있다. 빠른 경쟁적 분자내 및 분자간 에스테르교환의 결과로서 오직 랜덤 공중합체가 수득되었다. Bouyahyi et al. 에 의해 기재된 방법의 단점은 이것이 높은 중합 속도 및 높은 중합체 분자량을 허용하지 않는 유기 촉매의 사용을 필요로 한다는 점이다.

[0008]

H. Uyama et al (Acta Polymer., 47, 357-360) 은 촉매로서 상이한 기원의 다양한 리파아제를 사용하여 벌크로의 15-펜타데카놀리드 (PDL) 의 효소적 고리-개방 중합을 기재하고 있다. 상기 참조문헌에는 PDL 의 ϵ -카프로락톤 (ϵ -CL 또는 eCL) 과의 공중합을 추가로 기재하고 있다. 상기 공중합체에 대한 NMR 데이터는 공중합체가 실질적으로 랜덤이 아니라는 것을 나타낸다.

[0009]

WO 2012/065711 은 6 내지 40 개의 탄소 원자의 고리 크기를 갖는 임의로 치환된 락톤을 제공하고; 상기 락톤을 촉매로서 하기 일반 화학식 (I) 에 따른 화합물을 사용하는 금속 매개된 고리-개방 중합에 적용하는 것을 포함하는, 폴리에스테르의 제조 방법을 기재하고 있다:



[0010]

(식 중,

[0012]

M 은 Al, Ti, V, Cr, Mn 및 Co 로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

[0013]

X 및 X' 는 독립적으로 혼태로원자이고, 바람직하게는 X 및 X' 는 동일하고;

[0014]

Y 및 Y' 는 O, N, S, P, C, Si, 및 B 로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 Y 및 Y' 는 동일하고;

[0015]

Z 는 수소, 보로히드라이드, 알루미늄 히드라이드, 카르빌, 실릴, 히드록시드, 알콕시드, 아릴옥시드, 카복실레이트, 카보네이트, 카바메이트, 아민, 티올레이트, 포스파이드, 및 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

[0016]

L1 및 L2 는 독립적으로, X 및 Y 를 함께 연결하고, X' 및 Y' 를 함께 연결하는 유기 리간드이고, 각각, 바람직하게는 L1 및 L2 는 동일하고;

[0017]

L3 은 Y 및 Y' 를 함께 연결하는 임의의 유기 리간드임).

[0018]

WO 2012/065711 에 따르면, 임의의 기 L3 은 바람직하게는, N, O, F, Cl 및 Br 로부터 선택되는 1 내지 10 개의 혼태로원자를 임의로 함유하는, 2 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 사슬, 또는 시클릭 또는 방향족 모이어티이다. 더욱 바람직하게는, L3 은 $-(CH_2)_2-$, 1,2-페닐, 및 1,2-시클로헥실로 이루어지는 군으로부터 선택된다. WO 2012/065711 은 작은 고리 락톤 및 큰 고리 락톤의 공중합에 대해서는

아무런 언급이 없다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

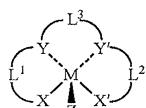
[0019] 작은 고리 크기를 갖는 시클릭 에스테르 및 큰 고리 크기를 갖는 시클릭 에스테르의 랜덤 공중합체의 제조 방법이 본원에 기재된다.

[0020] 또한 기재되는 것은 작은 고리 크기를 갖는 시클릭 에스테르 및 큰 고리 크기를 갖는 시클릭 에스테르의 랜덤 공중합체로, 상기 랜덤 공중합체가 고 분자량을 갖는 랜덤 공중합체의 제조 방법이다.

[0021] 더욱 추가로, 작은 고리 크기를 갖는 시클릭 에스테르 및 큰 고리 크기를 갖는 시클릭 에스테르의 랜덤 공중합체의 제조 방법으로, 상기 방법이 비용 및 수율 측면에서 상업적으로 실행가능한 제조 방법이 기재된다.

[0022] 상기 방법은 특히 락톤에 관한 것이다.

[0023] 따라서, 공중합체의 제조 방법은 4 내지 11 개의 원자의 첫번째 고리 크기를 갖는 첫번째 시클릭 에스테르 및 12 내지 40 개의 원자의 두번째 고리 크기를 갖는 두번째 시클릭 에스테르를 제공하고, 상기 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르를 축매로서 하기 화학식 I 의 화합물을 사용하는 고리-개방 공중합에 적용하는 것을 포함한다:



화학식 I

[0024] (식 중,

[0026] M은 알루미늄, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 코발트, 이트륨, 스칸듐, 및 란탄계열원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3가 금속이고;

[0027] X 및 X'는 둘다 헤테로원자이고 동일 또는 상이할 수 있고;

[0028] Y 및 Y'는 O, N, S 및 P로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0029] Z는 수소, 보로히드라이드, 알루미늄 히드라이드, 카르빌, 실릴, 히드록시드, 알콕시드, 아릴옥시드, 카복실레이트, 티오카복실레이트, 디티오카복실레이트, 카보네이트, 카바메이트, 구아니네이트, 아미드, 티올레이트, 포스파이드, 히드라조네이트, 이미드, 시아나이드, 시아네이트, 티오시아네이트, 아지드, 니트로, 실록사이드 및 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

[0030] L1은 X 및 Y를 연결하는 유기 모이어티이고;

[0031] L2는 X' 및 Y'를 연결하는 유기 모이어티이고;

[0032] L1 및 L2는 동일 또는 상이하고;

[0033] L3은 Y 및 Y'를 연결하는 유기 모이어티이고 2개 이상의 원자의 사슬 길이를 가짐).

[0034] 상기 화학식 I에서의 참조 "Y" 및 "Y'"는 통상 "Y"로 약칭되는 금속 이트륨의 약어와 혼동되지 않아야만 한다. 혼동을 피하기 위해, 금속 이트륨은 본원에서 오직 "이트륨"으로만 언급될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 축매 1을 사용하는 특정 시클릭 에스테르의 단독중합에 대한 시간의 함수로서의 전환율을 나타내는 그레프이다.

도 2는 축매 2를 사용하는 특정 시클릭 에스테르의 단독중합에 대한 시간의 함수로서의 전환율을 나타내는 그레프이다.

도 3은 축매 1을 사용하는 eCL 및 PDL의 원-포트 (one-pot) 공중합 동안 시간의 함수로서의 다이아드 (diad) 백분율을 나타내는 그래프이다.

도 4는 PDL 함량의 함수로서, 축매 1을 사용하는 원-포트 공중합에서 제조된, PDL - eCL 공중합체의 용점을

나타내는 그래프이다.

도 5 는 촉매 2 를 사용하는 eCL 및 PDL 의 원-포트 공중합 동안 시간의 함수로서의 다이아드 백분율을 나타내는 그래프이다.

도 6 은 PDL 함량의 함수로서, 촉매 2 를 사용하는 원-포트 공중합에서 제조된, PDL - eCL 공중합체의 용접을 나타내는 그래프이다.

도 7 은 순차적인 공급 기술을 사용하는 eCL 및 PDL 의 공중합 동안 취해진 중합체의 특정 샘플의 DSC 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 출원인은 놀랍게도 본 발명의 방법이 심지어 개별적인 시클릭 에스테르의 (단독)중합 속도가 상이할 수 있을지라도 랜덤 공중합체의 형성을 산출한다는 것을 발견하였다.

[0037] 본 출원인은, 이론에 엄격하게 구애되지 않고, 본 발명의 방법에서 사용되는 촉매가 시클릭 에스테르의 비교적 빠른 중합 속도 뿐 아니라 에스테르교환의 빠른 속도를 허용하여, 블록 공중합체보다는 랜덤 공중합체를 산출하도록 할 수 있다고 여긴다.

[0038] 따라서, 본원에 기재된 방법을 사용함으로써, 상기 언급된 장점 중 적어도 일부가 충족된다.

[0039] 기 Z 와 관련해서는:

[0040] 보로히드라이드는 $BH_{4-x}R_x$ (식 중 x 는 0 내지 3 의 정수이고 R 은 카르빌 또는 알콕시드임) 일 수 있고,

[0041] 알루미늄 히드라이드는 $AlH_{4-x}R_x$ (식 중 x 는 0 내지 3 의 정수이고 R 은 카르빌 또는 알콕시드임) 일 수 있고,

[0042] 카르빌은 임의의 탄화수소, $-CR_3$, $-Ar$ (아릴), $-CR=CR_2$, $-C\equiv CR$ (식 중 R 은 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0043] 실릴은 $-SiR_3$ (식 중 R 은 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0044] 알콕시드는 $-OR$ (식 중 R 은 임의로 치환된 알킬임) 일 수 있고,

[0045] 카복실레이트는 $-OC(=O)R$ (식 중 R 은 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0046] 티오카복실레이트는 $-SC(=O)R$ (식 중 R 은 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0047] 디티오카복실레이트는 $-SC(=S)R$ (식 중 R 은 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0048] 구아니디네이트는 $(-N=C(R^a)N(R^b)R^c)$ 또는 $N(R^b)C(R^a)=NR^c$ (식 중 R^a , R^b , R^c 는 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0049] 카보네이트는 $-OC(=O)OR$ (식 중 R 은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0050] 카바메이트는 $-OC(=O)NR_2$ (식 중 R 은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0051] 아미드는 $-NR_2$ (식 중 R 은 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0052] 티올레이트는 $-SR$ (식 중 R 은 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0053] 포스파이드는 $-PR_2$ (식 중 R 은 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0054] 히드라조네이트는 $(-N(R^a)N=C(R^b)R^c)$ (식 중 R^a , R^b , R^c 는 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있고,

[0055] 이미드는 $(-N=C(R^a)R^b)$ (식 중 R^a , R^b 는 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임) 일 수 있다.

[0056] 본원에 사용되는 바와 같은 용어 "카르빌" 은 알킬, 아릴, 비닐 및 아세틸렌을 포함하는 모든 유형의 탄화수소를 말하는 것으로 의도된다.

[0057] 바람직한 구현예에서, L3 유기 모이어티는 3 개 이상의 원자, 바람직하게는 최대 5 개의 원자의 사슬 길이를 갖는다. 본 출원인은 놀랍게도 유기 모이어티 L3 이 Y 및 Y' 기 사이에 3 개 이상의 원자의 길이를 갖는 경우 작은 고리 크기 락톤의 중합 속도가 3 개 미만의 원자의 길이를 갖는 유기 모이어티 L3 과 비교하였을 때 실질적으로 증가하여, 수득된 공중합체의 랜덤성에 영향을 주지 않고 더 높은 전반적인 중합 속도를 산출한다는 것을 발견하였다.

[0058] 금속 M 은 바람직하게는, 알루미늄 (Al), 이트륨, 스칸듐, 및 란탄계열원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3 가 금속이다. 더욱 바람직하게는 금속 M 은 알루미늄이다.

[0059] 일반 화학식 (I) 에 따른 화합물에서 X 및 X' 가 동일한 것이 바람직하다.

[0060] 일반 화학식 (I) 에 따른 화합물에서 Y 및 Y' 가 동일한 것이 바람직하다.

[0061] 일반 화학식 (I) 에 따른 화합물에서 L1 및 L2 가 동일한 것이 바람직하다.

[0062] 치환기 Z 는 특히 보로히드라이드 또는 알루미늄 히드라이드일 수 있다. 보로히드라이드 (예를 들어, BH_4) 및 알루미늄 히드라이드 (예를 들어, AlH_4) 는 히드라이드를 통해 결합되는 음이온 종이다. 이것은 $M(\mu-H)_2AH_2$ ($M =$ 상기 정의된 바와 같음, A = B 또는 Al 임) 로서 예시될 수 있다.

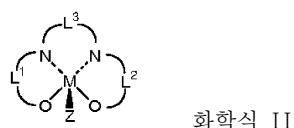
[0063] 바람직하게는 Z 는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 카르빌 기, 예컨대 에틸 또는 메틸이고, 또는 Z 는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시드 기, 예컨대 메톡시드, 에톡시드, 또는 벤질옥시드이다.

[0064] Z 가 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 카르빌 기인 경우, 예를 들어, 알코올로 촉매를 활성화시킬 때 사용시, 각각의 유기 분자가 잔기를 남기지 않고 기체 형태로 반응 혼합물로부터 방출된다. 예를 들어, Z 가 에틸인 경우, 촉매의 활성화 시 에탄이 방출된다.

[0065] 연결 모이어티 L1, L2 및 L3 은 X, X', Y 및 Y' 와 함께 금속 M 에 결합된 네자리 리간드를 형성한다. 상기 네자리 리간드는 바람직하게는 포르파린, 살렌 및 쉬프 (Schiff)-염기로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 네자리 리간드는 살렌이다.

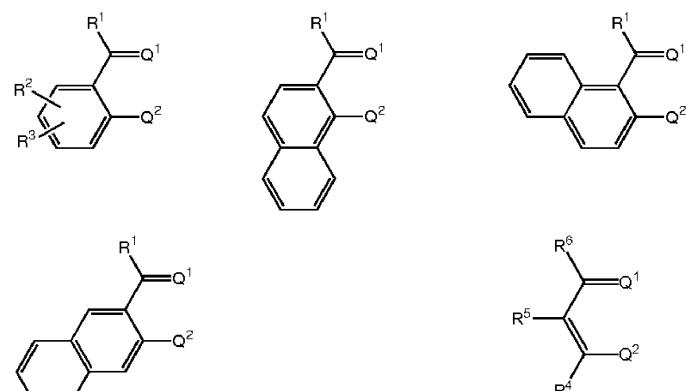
[0066] 바람직하게는 X 및/또는 X' 는 산소 (O) 이고, 더욱 바람직하게는 X 및 X' 는 동일하다. 바람직하게는 Y 및 /또는 Y' 는 질소 (N) 이고, 더욱 바람직하게는 Y 및 Y' 는 동일하다.

[0067] 바람직한 구현예에서 촉매는 하기 화학식 II 의 화합물이다:



[0068] (식 중, M, Z, L1, L2, 및 L3 은 상기 정의된 바와 동일함).

[0069] L1 및 L2 는 바람직하게는 하기 유기 모이어티 목록으로부터 선택된다:



[0070] (식 중:

[0073]

Q1 및 Q2 는 각각 Y 및 X 또는 각각 Y' 및 X' 이고;

[0074]

R¹ 은 수소, C₁₋₆ 알킬 (예컨대 메틸, 에틸, 또는 프로필), 아릴, 페닐로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

[0075]

R² 및 R³ 은 수소, C₁₋₁₀ 알킬, 실릴, C₁₋₆ 알콕시, C₃₋₈ 시클로알킬, C₃₋₈ 시클로알콕시, 아릴, 아릴옥시, C₁₋₁₀ 아민, C₁₋₁₀ 니트로, C₁₋₁₀ 시아노, 할라이드 (F, Cl, Br, I), 및 산소, 황, 질소 및 인으로부터 선택되는 1 내지 4 개의 혼다로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 혼다로사이클로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 내지 4 개의 혼다로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 혼다로사이클로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0076]

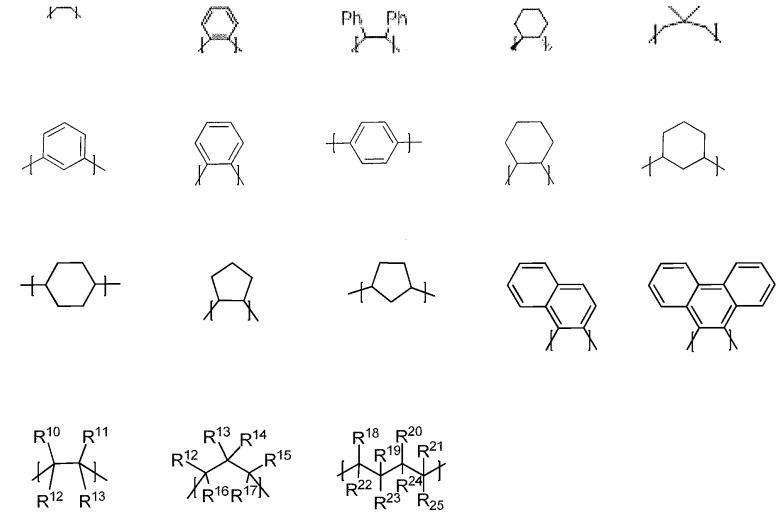
R⁴, R⁵, 및 R⁶ 은 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로겐화 알킬 (예컨대 불소화 알킬) 실릴, C₁₋₆ 알콕시, C₃₋₈ 시클로알킬, C₃₋₈ 시클로알콕시, 아릴, 아릴옥시, C₁₋₁₀ 아민, C₁₋₁₀ 니트로, C₁₋₁₀ 시아노 할라이드 (F, Cl, Br, I), 및 산소, 황, 질소 및 인으로부터 선택되는 1 내지 4 개의 혼다로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 혼다로사이클로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 R⁴ 및 R⁵ 는 함께 1 내지 4 개의 혼다로원자를 임의로 함유하는 5- 또는 6-원 시클릭 시스템을 형성하고, 또는 R⁵ 및 R⁶ 은 함께 1 내지 4 개의 혼다로원자를 임의로 함유하는 5- 또는 6-원 시클릭 시스템을 형성하고;

[0077]

L3 모이어티는 2 개 이상, 바람직하게는 3 개 이상의 원자의 사슬 길이 (Y 와 Y' 사이에)를 갖고, 바람직하게는 N, O, F, Cl 및 Br로부터 선택되는 1 내지 10 개의 혼다로원자를 임의로 함유하는, 2 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 사슬, 또는 시클릭 또는 방향족 모이어티임.

[0078]

바람직한 L3 모이어티는 다음과 같다:



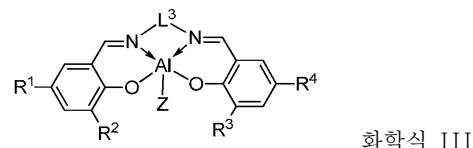
[0079]

[0080]

(식 중 R₁₀ ~ R₂₅ 는 수소, C_{1-C₁₀} 알킬, C₃₋₈ 시클로알킬, C₃₋₈ 시클로알콕시, 및 산소, 황, 질소 및 인으로부터 선택되는 1 내지 4 개의 혼다로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 혼다로사이클로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨).

[0081]

더 더욱 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 사용되는 촉매 화합물은 하기 일반 화학식 (III) 의 화합물이다:



[0082]

(식 중,

[0083]

L3 및 Z 는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 갖고;

[0084]

R¹, R², R³ 및 R⁴ 는 수소, C₁₋₁₀ 알킬, 실릴, C₁₋₆ 알콕시, C₃₋₈ 시클로알킬, C₃₋₈ 시클로알콕시, 아릴, 아릴옥시,

[0085]

C_{1-10} 아민, C_{1-10} 니트로, C_{1-10} 시아노, 할라이드 (F, Cl, Br, I), 및 산소, 황, 질소 및 인으로부터 선택되는 1 내지 4 개의 헤테로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 헤테로사이클로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨).

[0086] 본원에 정의된 것보다 더 크거나 더 별기한 화학식 III에서의 치환기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 중합 속도에 대한 부정적인 영향을 갖는 것으로 밝혀졌다. 임의의 이론에 의해 구애되지 않고, 본 출원인은 별기한 잔기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 알루미늄 코어 주의에 입체 장애를 유도하는 것으로 예상하고, 이것이 단량체가 코어에 접근하는 것에 대한 에너지 장벽을 증가시키는 것으로 여겨진다. 이것은, 차례로 반응 속도를 실질적으로 감소시킬 것이다.

[0087] 따라서, 바람직한 구현예에서 화학식 III의 촉매에 대한 치환기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 비교적 작고, 예를 들어, 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2,2-디메틸부탄, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,3-디메틸부탄, 시클로헥산, 아다만틸, 메톡시드, 에톡시드, n-부톡시드, sec-부톡시드, t-부톡시드, 아릴옥시드, 할라이드로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

더 더욱 바람직하게는, 치환기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, 및 t-부틸로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된다. 가장 바람직하게는, 치환기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소, 메틸, 및 에틸로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0088] 한 구현예에서, 치환기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2 개 이상은 동일하다.

[0089] 추가의 구현예에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 3 개 이상은 동일하다.

[0090] 바람직한 구현예에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 모두가 동일하다. 이러한 구현예는 이러한 촉매를 제조하는 것이 더욱 쉬우므로 바람직하다.

[0091] 치환기 Z는 바람직하게는 알콕시드 (-OR, 식 중 R은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임), 카복실레이트 (-OC(=O)R, 식 중 R은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임), 아민 (-NR₂, 식 중 R은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임), 티올레이트 (-SR, 식 중 R은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임), 또는 보로히드라이드 (BH_4-xRx , 식 중 x는 1 내지 3의 정수이고, R은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴임)이다. 상기 치환기는 그 자체들로 고리-개방 중합 반응을 개시할 수 있다. 상이한 Z 치환기 (예컨대 히드라이드, 임의로 치환된 알킬, 또는 임의로 치환된 아릴)를 갖는 일반 화학식 (III)에 따른 화합물은 적합한 개시제 화합물, 예컨대 알코올, 물, 카르복실산, 또는 아민과 조합으로 사용될 수 있다.

[0092] 고리-개방 중합의 메커니즘 및 개시는 당업자에게 잘 공지되어 있고, 예를 들어 "Handbook of Ring Opening Polymerization, 2009, Eds. Philippe Dubois, Olivier Coulembier, Jean-Marie Raquez, Wiley VCH, ISBN: 978 3 527 31953 4"에 기재되어 있다.

[0093] 바람직한 구현예에서 Z는 수소, 메틸, 에틸, n-옥틸, 메톡시, 에톡시, 및 벤족시 (-OCH₂C₆H₅)로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0094] 양호한 결과가 일반 화학식 (III)에 따른 화합물:

[0095] (식 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, t-부틸로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, Z는 수소, 메틸, 에틸, i-프로필, t-부틸로 이루어지는 군으로부터 선택됨)로 수득되었고, 화학식 (III)의 화합물은 적합한 개시제와 조합으로 사용된다.

시클릭 에스테르

[0097] 방법에서 사용되는 첫번째 시클릭 에스테르는 4 내지 11 개의 원자, 바람직하게는 4 내지 8 개의 원자의 고리 크기를 갖는다. 바람직하게는 첫번째 시클릭 에스테르는, 고리 내에 특히 단일 에스테르 기를 갖는 시클릭 에스테르인 락톤이다. 첫번째 시클릭 에스테르는 예를 들어 β -프로피오락톤, β -부티로락톤, 3-메틸옥세탄-2-온, γ -발레로락톤, 카프로락톤, ε -카프로락톤, ε -데카락톤, 5,5-디메틸-디히드로-푸란-2-온, (S)-Y-히드록시메틸-Y-부티로락톤, γ -옥탄 락톤, γ -노난 락톤, δ -발레로락톤, δ -헥사락톤, δ -데카락톤, δ -운데카락

톤, 8-도데카락톤, 글리콜라이드, 락티드 (L, D, 메소), 헵타락톤, 옥타락톤, 노나락톤, 테카락톤일 수 있다.

[0098] 특히 바람직한 첫번째 시클릭 에스테르는 이들의 상업적 이용능 및 반응성에 비추어, ϵ -카프로락톤, ϵ -데카락톤, β -부티로락톤, 글리콜라이드 및 락티드이다. 바람직하게는 첫번째 시클릭 에스테르는 고리 내에 오직 하나의 에스테르 작용기를 갖는다.

[0099] 방법에서 사용되는 두번째 시클릭 에스테르는 12 내지 40 개의 원자의 고리 크기를 갖는다. 그러나 바람직하게는 두번째 시클릭 에스테르의 고리 크기는 12 내지 24 개의 원자이다. 바람직하게는 두번째 시클릭 에스테르는 락톤이다. 두번째 시클릭 에스테르는 예를 들어, 11-운데카락톤, 12-도데카락톤, 13-트리데카락톤, 14-테트라데카락톤, 15-펜타데카락톤 (또는 ω -펜타데카락톤), 글로발라이드 (globalide), 16-헥사데카락톤, 암브레톨라이드 (ambrettolide), 17-헵타데카락톤, 18-옥타데카락톤, 19-노나데카락톤일 수 있다. 특히 바람직한 두번째 시클릭 에스테르는 이들의 상업적 이용능 및/또는 제조의 용이성 및 양호한 반응성에 비추어, 펜타데카락톤, 18-옥타데카락톤, 글로발라이드 및 암브레톨라이드이다. 바람직하게는 두번째 시클릭 에스테르는 고리 내에 오직 하나의 에스테르 작용기를 갖는다.

[0100] 특히 바람직한 구현예에서 첫번째 시클릭 에스테르는 ϵ -카프로락톤이고, 두번째 시클릭 에스테르는 ω -펜타데카락톤이다.

[0101] 첫번째 및/또는 두번째 시클릭 에스테르, 특히 락تون은 임의의 이성질체 형태로 있을 수 있고 추가로 고리-개방 중합을 방해하지 않는 고리 상에 유기 치환기를 함유할 수 있다. 이러한 시클릭 에스테르의 예에는 4-메틸 카프로락톤, 1,5-디옥세판-2-온 (3 위치에 에테르 치환기), 리시놀레산의 락تون ((co-1)-위치 상에 분지된 헥실을 갖는 10-원 고리) 또는 이의 수소첨가된 버전, 13-헥실옥사시클로트리테칸-2-온 (co-위치 상에 헥실 분지를 갖는 마크로사이클) 등이 포함된다.

[0102] 또한 첫번째 및/또는 두번째 시클릭 에스테르가 고리 내에 하나 이상의 불포화를 포함하는 것이 가능하다. 이러한 시클릭 에스테르의 예에는 5-테트라데센-14-올라이드, 11-펜타데센-15-올라이드, 12-펜타데센-15-올라이드 (또한 글로발라이드로서 공지됨), 7-헥사데센-16-올라이드 (또한 암브레톨라이드로서 공지됨), 9-헥사데센-16-올라이드가 포함된다.

[0103] 첫번째 및/또는 두번째 시클릭 에스테르는 추가로 고리-개방 중합을 방해하지 않는다면, 고리 내에 하나 이상의 헤테로원자를 가질 수 있다. 이러한 시클릭 에스테르의 예에는 10-옥사헥사데카놀라이드, 11-옥사헥사데카놀라이드, 12-옥사헥사데카놀라이드, 및 12-옥사헥사데센-16-올라이드가 포함된다. 바람직하게는 그러나, 첫번째 및/또는 두번째 시클릭 에스테르는 고리 내에 헤테로원자를 함유하지 않는다.

[0104] 본원에서 사용되는 바와 같은 용어 고리-크기는 시클릭 에스테르 내에서 고리를 형성하는 원자의 수를 말한다. 예를 들어 카프로락تون은 7 원 고리, 즉, 7 의 고리 크기를 갖는다. 카프로락تون의 고리는 6 개의 탄소 원자 및 1 개의 산소 원자로 이루어진다.

[0105] 바람직한 구현예에서 4 내지 11 개의 원자의 첫번째 고리 크기를 갖는 하나의 첫번째 시클릭 에스테르가 12 내지 40 개의 원자의 두번째 고리 크기를 갖는 하나의 두번째 시클릭 에스테르와 함께 공중합된다.

방법

[0107] 본원에 기재된 방법에서, 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르 및 촉매의 조합된 양 사이의 분자 비는 바람직하게는 20:1 - 1000:1 의 범위, 바람직하게는 40:1 - 750:1 의 범위, 더욱 바람직하게는 50:1 - 500:1 의 범위이다.

[0108] 임의로 본 발명의 방법에서 사용되는 촉매는 개시제와 조합으로, 바람직하게는 약 등물 양으로 적용될 수 있다. 본 발명의 방법을 위한 적합한 개시제에는 양성자성 시약, 예컨대 알코올, 물, 카르복실산, 및 아민이 포함된다. 이러한 개시제는 당업자에게 잘 알려져 있고, 이의 예는 예를 들어, Clark et al., Chem. Commun. 2010, 46, 273-275 및 그곳에 언급된 참조문헌 (상기 문헌 본원에 참조로서 인용됨)에서 찾을 수 있다.

[0109] 고리-개방 공중합이 개시제의 존재 하에서 수행되는 구현예에서, 개시제와 촉매 사이의 몰 비는, 개시제로서 사용되는 시약이 또한 연쇄 전달제로서 사용되지 않는다면 통상 약 1:1 이다. 이러한 경우 시클릭 에스테르와 개시제 사이의 몰 비는 본 발명의 방법에 따라 제조되는 공중합체의 분자량을 조정하기 위한 도구로서 사용될 수 있다. 그 범위까지 본 출원인은 공중합체의 분자량이 시클릭 에스테르 대 개시제 비를 증가시키면 거의

선형으로 증가된다는 것을 발견하였다.

[0110] 개시제가 연쇄 전달제로서 사용된 구현예에서, 개시제는 활성 부위 당 1 개 초과의 사슬을 생성하기 위해 촉매에 대해 과량으로 첨가된다. 적용된 촉매의 양은 촉매 효율의 증가로 인해, 연쇄 전달제의 존재 하에서 감소될 수 있다. 존재하는 경우, 연쇄 전달제의 몰 양은 전형적으로 촉매의 몰 양의 1 - 10000 배의 범위, 바람직하게는 촉매의 몰 양의 10 - 100 배의 범위일 것이다.

[0111] 고리-개방 중합 반응은 바람직하게는 비활성 분위기, 예컨대 질소 분위기에서 수행되는데, 그 이유는, 특히 알루미늄 살렌 착물인 촉매가 비활성 분위기 하에서, 바람직하게는 (상당한 양의) 물의 부재 하에서 수행되기 때문이다.

[0112] 바람직하게는 본 발명의 방법에서 공중합은, 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르가 동시에 반응하는 것을 의미하는 1 단계로 실시된다. 이러한 기술은 종종 원-포트 합성으로서 언급된다. 단량체가 차례대로 첨가되는 순차적인 공급 기술은, 따라서 1-단계 기술로서 고려될 수 없다.

[0113] 원한다면, 본 발명의 고리-개방 공중합은 용매, 예컨대 지방족 또는 방향족 탄화수소 (예를 들어, 헵탄, 톨루엔), 할로겐화 지방족 또는 방향족 탄화수소 (예를 들어, 디클로로메탄, 브로모벤젠), 및 에테르 (예를 들어, 디에틸 에테르) 의 존재 하에서 수행될 수 있다. 용매는 시클릭 에스테르를 용해하기 위해 및/또는 중합 동역학 및 선택도를 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 그러나 고리-개방 공중합은 또한 별크한 단량체에서 수행될 수 있다.

[0114] 본 발명의 방법은 폴리에틸렌 표준을 사용하여 160 °C에서 1,2,4 트리클로로벤젠 중의 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정되는 바와 같은 10000 g/mol 이상의 수 평균 분자량을 갖는 공중합체의 제조를 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는 수 평균 분자량은 15000 g/mol 이상, 또는 심지어 20000 g/mol 이상이다.

[0115] 하나의 구현에서, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 공중합체의 수 평균 분자량은 10000 - 200000 g/mol의 범위이다. 수득되는 분자량은 시클릭 에스테르와 촉매 사이의 몰 비에 따라, 그리고 추가로 반응에서 사용되는 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르(들)의 유형에 따라 다르다. 바람직하게는 수 평균 분자량은 15000 g/mol 이상, 또는 심지어 20000 g/mol 이상이다. 심지어 더욱 바람직한 것은 35000 g/mol 이상, 50000 g/mol 이상의 수 평균 분자량인 반면, 실질적인 상한은 300000 g/mol 또는 200000 g/mol 또는 150000 g/mol 일 수 있다.

[0116] 본 발명의 특정 구현예에서, 공중합체는 100000 g/mol 이상, 예컨대 100000 - 200000 g/mol의 범위의 수 평균 분자량을 갖는다.

[0117] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 공중합체는 1.2 - 5의 범위, 예컨대 1.5 - 4의 범위의 다분산 지수를 가질 수 있는데, 이때 다분산 지수는 중량 평균 분자량과 수 평균 분자량 사이의 비 (M_w/M_n) 로서 정의된다.

[0118] 본 발명의 방법은, 특히 방법에 3 개 이상의 원자의 Y 및 Y' 사이의 사슬 길이를 갖는 L3 유기 리간드를 갖는 촉매가 수반되는 경우, 첫번째 시클릭 에스테르에 대해 비교적 높은 고리-개방 중합 속도 및 두번째 시클릭 에스테르의 중간 중합 속도를 산출하는 것으로 밝혀졌다.

[0119] 잠재적으로 반응 속도에 있어서의 상기 차이는 1-포트 합성 방법, 즉, 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르 모두를 반응 용기에 함께 첨가하는 중합을 사용하여 블록 또는 적어도 덩어리형 (blocky) 공중합체의 제조를 가능하게 할 것이다. 놀랍게도 본 출원인은 덩어리형 공중합체보다는 랜덤 공중합체가 수득되었음을 관찰하였다.

이러한 것은 첫번째 및/또는 두번째 시클릭 에스테르의 상대적인 양에 대해 공중합체 대 조성물의 용접의 플롯 뿐 아니라 NMR 측정에 의해 확인되었다. 여기에 구애되지 않고, 본 출원인은 상기 효과가 블록 공중합체보다는 랜덤 공중합체의 형성을 산출하는 효율적이고 급속한 에스테르교환을 가능하게 하는 촉매로 인한 것이라고 간주한다. 상기에 더해 본 출원인은 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르의 순차적 공급이 처음에는 블록 또는 덩어리형 공중합체를 산출하지만, 반응 기간이 지속될 시 에스테르교환이 여전히 랜덤 공중합체를 산출한다는 것을 관찰하였다. 랜덤 공중합체보다는 블록 공중합체를 형성하는 것이 바람직할 경우에는 본 발명의 방법은 최종 시퀀스에 첨가된 단량체가 원하는 전환율 속도로 반응한 후 촉매를 탈활성화시키는 추가의 단계를 필요로 할 것이다. 당업자는 그렇게 수득된 덩어리형 공중합체가 완벽한 블록-공중합체는 아닐 것이라고 이해할 것이다. 랜덤 공중합체의 형성을 위해 촉매의 탈활성화 단계가 배제될 수 있다는 것이 추가로 이해되어야만 한다. 당업자는 단량체 공급의 시퀀스 순서가 덩어리형 공중합체를 전혀 산출하지 않을 수 있다고 추가로 이해할 것이다.

[0120] 유리하게는, 상기 방법은 락톤의 효소적 고리-개방 중합에 사용되는 효소가 정상적으로 분해될, 비교적 높은 방법 온도에서 수행될 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 방법은 70-180 °C 의 범위, 예컨대 80-175 °C 의 범위, 또는 90-150 °C 의 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0121] 본 발명의 방법에서 사용되는 촉매의 양이 비교적 적으므로, 일단 제조된 공중합체 생성물로부터 촉매를 분리해낼 직접적인 필요는 없다. 그러나, 어떠한 이유에서든 공중합체로부터 촉매를 분리해낼 필요가 있다면, 이 것은 예를 들어 적합한 용매 내에 중합체를 침전시킴으로써 용이하게 수행될 수 있다.

공중합체 랜덤성

[0123] 본 발명의 공중합체는 0.50 이상, 바람직하게는 0.80 이상, 더욱 바람직하게는 0.90 이상, 더욱 바람직하게는 0.95 이상, 가장 바람직하게는 0.98 이상의 랜덤성을 갖는 랜덤 공중합체이다.

[0124] 정의 상, 랜덤성은 2.0 미만으로서, 2.0의 값이 완벽한 교대 공중합체에 속하기 때문이다. 본 발명의 공중합체의 랜덤성에 대한 바람직한 범위는 0.5 내지 1.5, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1이다.

[0125] 본원에서 사용되는 랜덤성은 하기와 같이 정의된다:

$$\text{랜덤성} = \left(\frac{L_1 - \text{랜덤}}{L_1} + \frac{L_2 - \text{랜덤}}{L_2} \right) / 2 \quad \text{방정식 1}$$

[0127] (식 중,

[0128] L_1 = 공중합체 내의 첫번째 시클릭 에스테르로부터 기원하는 시퀀스의 평균 시퀀스 길이). 먼저, 첫번째 시클릭 에스테르 - 첫번째 시클릭 에스테르 및 첫번째 시클릭 에스테르 - 두번째 시클릭 에스테르 다이아드 사이의 비를 ^{13}C NMR 기법을 사용하여 측정한 후, L_1 을 하기와 같이 계산한다:

$$L_1 = 1 + \left(\frac{l_{1st-1st}}{l_{1st-2nd}} \right) \quad \text{방정식 2}$$

[0130] (식 중, $l_{1st-1st}$ 는 ^{13}C NMR 으로 측정된 첫번째 시클릭 에스테르 - 첫번째 시클릭 에스테르 다이아드의 적분을 나타내고, $l_{1st-2nd}$ 는 ^{13}C NMR 으로 측정된 첫번째 시클릭 에스테르 - 두번째 시클릭 에스테르 다이아드의 적분을 나타냄).

[0131] L_2 = 공중합체 내의 두번째 시클릭 에스테르 분절로부터 기원하는 시퀀스의 평균 시퀀스 길이). 먼저, 두번째 시클릭 에스테르 - 두번째 시클릭 에스테르 및 두번째 시클릭 에스테르 - 첫번째 시클릭 에스테르 다이아드 사이의 비를 ^{13}C NMR 기법을 사용하여 측정한 후, L_2 를 하기와 같이 계산한다:

$$L_2 = 1 + \left(\frac{l_{2nd-2nd}}{l_{2nd-1st}} \right) \quad \text{방정식 3}$$

[0133] (식 중, $l_{2nd-2nd}$ 는 ^{13}C NMR 으로 측정된 두번째 시클릭 에스테르 - 두번째 시클릭 에스테르 다이아드의 적분을 나타내고, $l_{2nd-1st}$ 는 ^{13}C NMR 으로 측정된 두번째 시클릭 에스테르 - 첫번째 시클릭 에스테르 다이아드의 적분을 나타냄).

[0134] $L_{1\text{-랜덤}}$ = 완전한 랜덤 공중합체 내의 첫번째 시클릭 에스테르 분절의 평균 길이이고, 하기와 같이 계산된다:

$$L_{1\text{-랜덤}} = \frac{(X_1 * C_{1,t=0})}{(X_2 * C_{2,t=0})} + 1 \quad \text{방정식 4}$$

[0136] $L_{2\text{-랜덤}}$ = 완전한 랜덤 공중합체 내의 두번째 시클릭 에스테르 분절의 평균 길이이고, 하기와 같이 계산된다:

$$L_{2\text{-랜덤}} = \frac{(X_2 * C_{2,t=0})}{(X_1 * C_{1,t=0})} + 1 \quad \text{방정식 5}$$

[0138] X_1 및 X_2 는 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르 각각의 전환율, 예를 들어 % 를 나타내고, $C_{1,t=0}$ 및 $C_{2,t=0}$ 는 첫

먼째 및 두번째 시클릭 에스테르 각각의 출발 농도, 예를 들어 mol/l 을 나타낸다.

[0139] 완벽한 랜덤 공중합체의 경우 랜덤성은 1 인 반면, 완벽한 블록 공중합체의 경우 랜덤성은 0 이다.

[0140] 본 발명의 목적을 위해 하기 분류가 행해질 수 있다.

[0141] 0 초과 0.1 미만의 랜덤성 (R) 을 갖는 공중합체는 덩어리형 공중합체 (이들은 완벽한 블록 공중합체가 아님) 로서 간주될 수 있다. 이러한 공중합체는 일반적으로 각각의 블록의 융점에 상응하는 2 개의 구별되는 용융 피크를 나타낸다. 0.1 내지 0.5 의 랜덤성을 갖는 공중합체는 중간 랜덤 공중합체로서 언급될 수 있다. 이러한 공중합체는 0 내지 0.1 의 랜덤성을 갖는 공중합체에 대해 관찰된 것과 같이 2 개의 뚜렷한 용융 피크 보다는 상당히 넓게퍼진 용융 피크를 보이는 경향이 있다. 0.5 초과 내지 0.9 의 랜덤성을 갖는 공중합체는 고도의 랜덤 공중합체로서 언급될 수 있다. 본 출원인은 0.5 이상의 랜덤성 값에서 공중합체는 단일의, 더 옥 좁은, 용융 피크를 보인다는 것을 관찰하였다. 0.5 의 랜덤성 초과에서는, 용융 피크는 랜덤성 수가 증가하면서 좁아진다. 이에 엄격히 구애되지 않고, 본 출원인은 용융 피크를 이종 도메인의 존재에 대한 지표인 것으로 여긴다.

[0142] 따라서, 이종 도메인이 존재하지 않는 경우 (0.5 이상의 랜덤성을 갖는 공중합체에 대한 경우와 같음) 공중합체의 (기계적) 특성은 좀더 균일하다. 마지막으로, 0.9 초과의 랜덤성을 갖는 공중합체는 완전한 랜덤 공중합체로서 언급될 수 있다. 1 초과의 랜덤성을 갖는 공중합체는 특정 양의 교대하는 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르를 포함한다. 1.9 의 랜덤성 값 초과에서는 공중합체는 교대 공중합체로서 간주될 것이다.

[0143] 본 발명의 방법으로 수득된 공중합체는 이들의 각각의 특성, 예컨대 수 평균 분자량, 다분산 지수, 유형 및 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르의 각각의 양 등에 따라 광범위한 적용에서 사용될 수 있다.

[0144] 공중합체는 높은 기계적 강도를 갖는 섬유의 제작을 위해 사용될 수 있다. 특히 고 분자량 및 비교적 낮은 다분산 지수를 갖는 공중합체가 본 목적을 위해 적합하다.

[0145] 상기 공중합체는 추가로 생물의학적 적용에 대해 사용될 수 있다. 이와 관련하여 공중합체의 분해성이 공단량체의 선택에 의해 조정될 수 있는 것이 매우 유리하다. 예를 들어 비교적 작은 고리 크기를 갖는 락톤으로부터의 (공)중합체가 큰 고리 크기를 갖는 락톤보다 더욱 생분해성이라는 것으로 공지된다. 그러므로, 공중합체의 조성 (즉, 첫번째 및 두번째 락톤의 선택 및 양) 을 조정함으로써, 원하는 생분해성이 수득될 수 있다. 랜덤 공중합체가 많을수록, 상기 생분해성이 더욱 균일해질 것이다.

[0146] 생물의학적 적용의 예에는 나사 (예컨대 뼈에 대해 사용되는 것), 스캐폴딩 (scaffolding), 봉합, 약물 전달 장치 등이 포함된다.

[0147] 상기 공중합체는 추가로, 기타 중합체 물질, 예컨대 예를 들어 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드 및 폴리올레핀을 추가로 포함하는 중합체 조성물에서 사용될 수 있다.

[0148] 본 발명의 방법은 추가로 공중합체가 첫번째 및 두번째 시클릭 에스테르의 단독중합체의 융점 사이에 조정된 융점을 가지고 수득되도록 한다. 이러한 조정은 예를 들어 3D 프린트 적용에서 유용할 수 있다. 상기 공중합체는 추가로 성형된 부품 및 필름의 제조에 사용될 수 있다.

[0149] 이제 본 발명은 하기 실시예 및 도면에 의해 추가로 예시될 것이고, 이것은 어떠한 방식으로도 본 발명을 제한하지 않는다.

시약

[0151] 모든 용매 및 시약은 다르게 언급되지 않는다면 시판 공급처로부터 구매하였다. p-자일렌 (99.9 %) 을 사용 전에 나트륨 상에서 건조시키고, 질소 하에서 분별 증류시키고, 탈기시켰다. 헥사데칸올, 펜타데카락톤, ϵ -데카락톤, 암브레톨라이드, ϵ -카프로락톤 및 β -부티로락톤을 사용 전에 질소 하에서 CaH_2 로부터 신선하게 증류시켰다. 락트산을 사용 전에 CaH_2 상에서 건조시키고 승화시켰다. 투루엔을 사용 전에 정제 컬럼을 통해 통과시키고 탈기시켰다.

분석

[0153] ^1H NMR 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 CDCl_3 중의 주위 프로브 온도에서 오토샘플러가 구비된 Varian Mercury 400 MHz 스펙트로미터 상의 5 mm 튜브에서 기록하였다. 화학적 이동을 테트라메틸실란 (TMS) 에 대비해 ppm 으로 기

록하고, TMS 를 참조로 하여 측정하였다. 공중합 반응에 이어, CP-WAX 52 CB, 0.25 mm x 25 m (DF = 0.2 μm) 컬럼을 사용하는 불꽃 이온화 검출기 (Flame Ionization Detector: FID) 가 구비된 Shimadzu GC-2010 을 사용하여 기체 크로마토그래피 (GC) 를 진행하였다. 주입 및 검출 온도는 둘다 270 °C 로 설정하였다. 내부 표준으로서 p-자일렌을 채택하는 내부 표준 방법을 사용하여 시클릭 에스테르 (락톤) 전환율을 측정하였다; 모든 샘플을 Shimadzu AOC-20i 오토샘플러를 사용하여 측정하였다.

[0154] PPDL 의 크기 배제 크로마토그래피 (SEC) 를 160 °C 에서 3 개의 PLgel Olexis (300 \times 7.5 mm, Polymer Laboratories) 컬럼이 연속으로 있는 Polymer Laboratories PLXT-20 Rapid GPC Polymer Analysis System (굴절률 검출기 및 점도 검출기) 을 사용하여 수행하였다. 1,2,4-트리클로로벤젠을 1 mL · 분⁻¹ 의 유속으로 용리액으로서 사용하였다. 분자량을 폴리에틸렌 표준 (Polymer Laboratories) 에 관해 계산하였다.

[0155] Polymer Laboratories PL XT-220 로봇 샘플 취급 시스템을 오토샘플러로서 사용하였다.

[0156] (공)중합체의 융점의 측정을 위한 시차 주사 열량분석 (Differential scanning calorimetry: DSC) 을 10 °C 분⁻¹ 의 가열 속도로 DSC Q100 (TA Instruments 사제) 에서 실시하였다. 첫번째 및 두번째 실행은 대략 20 °C 로 냉각시킨 후 기록하였다. 보고된 융점은 두번째 실행에서의 용융 피크에 상응하였다.

촉매 제조

[0158] 촉매는 예를 들어 WO 2012/065711 에 기재된 바와 같이 당업계에 공지된 절차에 의해 제조하였다. 살렌-유형 촉매의 제조는 당업자에게 잘 공지되어 있다.

실험 1: 단독-중합

[0160] 시클릭 에스테르 ε -카프로락톤 (eCL), ω -펜타데카락톤 (PDL), 암브레톨라이드 (Amb), 부틸렌 아디페이트의 디-에스테르 (DBA), 락트산 (LLA), ε -데카락톤 (eDL), β -부티로락톤 (bBL) 의 중합에 대한 동역학을 연구하였다. 상기 시클릭 에스테르 중에서 eCL, LLA, eDL 및 bBL 은 본원에 정의된 바와 같은 첫번째 시클릭 에스테르의 종인 반면, PDL, DBA 및 Amb 는 본원에 정의된 바와 같은 두번째 시클릭 에스테르의 종이다.

[0161] 시클릭 에스테르를 하기 표 1 에서의 2 가지 상이한 촉매와 반응시켰다:

표 1

 (화학식 III)	R1 = H R2 = H R3 = H R4 = H Z = C ₂ H ₅
촉매 1	L3 =
촉매 2	L3 =

[0163]

[0164] 개시기로서 헥사데칸올을 사용하였다. 그 범위까지 촉매를 중합 전에 100°C 의 온도에서 등몰량의 헥사데칸올과 미리혼합하였다. 중합을 100°C 의 온도에서 질소 분위기 하에 p-자일렌 중에서 실시하였다. 1.00 몰의 시클릭 에스테르에 대해 10.0 몰의 촉매를 사용하였다. 단량체의 전환율을 ¹H NMR 을 사용하여 측정하였다.

[0165] 상기 실험 결과는 촉매 1 의 경우 첫번째 시클릭 에스테르 (eCL 는 제외) 의 반응 속도가 두번째 시클릭 에스테르에 대한 반응 속도보다 낮다는 것을 보여준다. eCL 의 행동은 다른 첫번째 시클릭 에스테르가 어느 정도 입체 장애를 유발할 수 있는 고리 상의 측쇄를 갖고 있고 그 결과 중합 속도를 다소 저하시킨다는 사실에 의해 설명될 수 있다. 촉매 2 의 경우 첫번째 시클릭 에스테르에 대한 반응 속도가 놀랍게도 상당히 증가하였으나, 두번째 시클릭 에스테르에 대한 반응 속도는 다소 불변하게 남아있었다 (즉, 20 분 후 약 0.6 전환율) 는 것이 밝혀졌다. 본 출원인은 이 효과가 (촉매 내의) L3 의 크기가 2 개 원자에서 3 개 원자로 증가하는 것

에 기인한다고 설명한다. 하기 표 2 는 그로부터 동일한 결론을 도출할 수 있는 결과를 요약한다.

표 2

단량체	반응 속도 상수 k (L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)	
	촉매 1	촉매 2
PDL (2 nd)	5.2	5.6
Amb (2 nd)	4.1	5.2
DBA (2 nd)	3.9	4.9
LLA (1 st)	3.5	36.4
eCL (1 st)	44.0	>921 ^a
eDL (1 st)	0.4	8.5
bBL (1 st)	0.2	12.9

^a 30s 분에 0.99 의 전환율을 사용하여 측정됨

[0168] 촉매 1 에 의해 촉매화되는 고리-개방 중합에 대한 여러 흥미로운 특징은 도 1, 2 및 표 2 에서 관찰될 수 있다. 먼저, 모든 두번재 시클릭 에스테르가 3.9 – 5.2 1/mol.분의 범위의 유사하고 비교적 높은 반응 속도 계수를 갖는다. 그러므로, 상기 두번재 시클릭 에스테르에 대한 고리-크기의 작은 차이는 반응 속도에서 상당한 차이를 산출하지 않는 것으로 보이고, 이것은 두번재 시클릭 에스테르가 고리 응력이 거의 없거나 없다는 사실에 의해 설명될 수 있다. 본 출원인은 반응 속도가 활성 부위에 배위하면서 그 자체의 큰 크기로부터 단량체가 경험하는 입체 장애에 의해 주로 결정된다고 여긴다. 응력을 받는 고리의 경우, 반응성은 단량체마다 다를 수 있다. 그 점에 있어서, eCL 은 44 1/mol.분의 반응 속도 상수를 갖는 촉매 1 을 사용하여 빠르게 중합되는 반면, eCL 와 동일한 고리 크기를 갖지만 α-메틸렌 위치에서 부틸 분지를 함유하는 eDL 은 100 배 느리게 반응한다는 것을 명시한다. 이론에 구애되지 않고, 본 출원인은 이것이 성장하는 사슬의 β-위치에서의 부틸 분지의 입체 장애로 인한 것이고, 이것이 유입되는, 또한 분지된, 단량체를 배위하는 것으로부터 방해한다고 여긴다. 동일한 경향이 촉매 1 에 의해 꽤 느리게 중합되는 bBL 에 대해 관찰될 수 있다. LLA 의 경우, 입체 장애는 또한 결정 인자이지만, 이것은 eDL 및 bBL 의 경우에서보다 속도에 덜 영향을 주는 것 같다. 촉매 1 과 촉매 2 사이의 가장 현저한 차이는 첫번째 및 두번재 시클릭 에스테르 사이의 반응 속도를 비교하여 밝혀질 수 있다 (도 1, 2 표 2). 볼 수 있듯이, 두번재 시클릭 에스테르에 대한 반응 속도는 촉매 1 을 촉매 2 와 비교하였을 때 오직 약간만 변한다. 그러나, 반응 속도는 첫번째 시클릭 에스테르에 대해 적어도 10 배로 극적으로 증가한다. eCL 의 경우, 속도는 바이알 내에 단량체의 주입 및 30 초 후 후속 켄칭으로 전환율 > 99% 를 산출할 정도로 꽤 높았다. 그러므로, 속도 상수는 상기 단독 값은 사용하여 측정되었고, 900 1/mol.분 이상이다.

실험 2

[0169] [0170] 실험 1 은 촉매 1 및 2 가 첫번째 및 두번재 시클릭 에스테르에 대해, 특히 촉매 2 의 경우, 반응성의 차이를 보여준다는 것을 명확하게 하였다. 반응성에 있어서의 이러한 차이는 동적 분할을 통해 원-포트 반응에서, 첫번째 시클릭 에스테르 블록 및 두번재 시클릭 에스테르 블록으로 이루어지는 블록-공중합체를 합성하기 위한 잠재력을 가져오는 것으로 예상되었다.

[0171] 그 범위까지 PDL 및 eCL 을 촉매 1 을 사용하여 원 포트 반응에서 먼저 공중합하였고, 이때 PDL 및 eCL 의 농도는 동일하였고, 0.59 mol/l 이었다. 촉매 1 의 촉매 농도는 13.0 mmol/l 이었고, 반응 온도는 100 °C 였다. 샘플을 규칙적인 시간 간격으로 채취하였다.

[0172] ¹H NMR 에서의 PDL, PPDL, 및 PCL 의 피크가 명확하게 구별될 수 없으므로, 전환율은 GC-FID 를 사용하여 PDL 의 잔류 양을 측정하고 ¹H NMR 로 eCL 전환율을 후속 측정함으로써 측정하였다. 두 단량체는 단독중합 동안 동일한 동역학을 보이는 것으로 밝혀졌고, 이것은 테이퍼형 (tapered) PCL-PPDL 블록 및 PPDL 블록으로 이루어지는 덩어리형 구조를 산출할 것으로 예상되었다.

[0173] 상이한 반응 시간에 수득된 중합체를 메탄올에서 2 회 침전시키고 진공 하에서 건조시켰다. 폴리(eCL-co-PDL) 공중합체 내의 단량체 시퀀스를 조사하기 위해, ¹³C NMR 을 사용하여, 상기 연결 각각에 대해 α-메틸렌 탄소에 의해 야기되는 다이아드의 적분을 비교함으로써 PDL-PDL, eCL-eCL, eCL-PDL, 및 PDL-eCL 연결 비를 측정하였고, 모두 63.9-64.6 영역에서 뚜렷한 공명을 갖는다.

[0174] 도 3 으로부터 처음에 많은 수의 CL-CL 다이아드가 존재하고, 이것은 중합 처음 몇 분 내에 CL 의 높은 전환율에 의해 야기된다는 것을 볼 수 있다. 그러나, 반응이 지속되면서, 모든 다이아드 분획은 0.25 에 접근한다. 다이아드 분획으로부터, 랜덤성이 반응 동안 약 1 인 것으로 계산될 수 있고, 예상되는 (테이퍼 형) 블록 공중합체보다는, 완전한 랜덤 공중합체가 수득된다는 것을 의미한다. 이로부터 촉매 1 에 의해 촉매화되는 에스테르교환이 매우 빠르고 PDL 의 중합 속도와 적어도 동일한 규모인 것으로 결론을 내렸다.

[0175] 수득된 폴리(eCL-co-PDL) 공중합체의 높은 랜덤성은 또한 도 4 에서 관찰될 수 있듯이, 실질적으로 2 개의 단독 중합체의 용접의 선형 조합인, 조성물과 용접 사이의 관계에 의해 확인된다.

실험 3

[0177] 두번째 공중합 실험에서 eCL 및 PDL 을 촉매 2 를 사용하여 공중합하였다. PDL 의 농도는 0.50 mol/l 였고, eCL 의 농도는 0.51 mol/l 였고, 촉매 2 의 농도는 10 mmol/l 였다. 또다시, 중합체는 개별적인 단독중합에 서 볼 수 있듯이 동일한 동역학을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 반응 온도는 100°C 였다. 샘플을 규칙적인 시간 간격으로 채취하였다.

[0178] 실험 2 에서 촉매 1 을 사용하는 공중합과는 반대로, eCL 은 반응 혼합물을 원하는 반응 온도로 가열하기 전 이미 전환된 것으로 밝혀졌다. PDL 은 이후 점차적으로 중합된다. 상기 관찰에 근거하여, 거의 완벽한 블록 공중합체 폴리(eCL-co-PDL) 가 예상되었다.

[0179] 그러나, 도 5 로부터 eCL-eCL 및 PDL-PDL 연결 다음으로, 모든 다이아드가 약 0.25 의 분획에 도달할 때까지 PDL-eCL 및 eCL-PDL 연결의 수는 또한 빠르게 증가한다는 것이 명백하다. 상기 결과로부터 랜덤성을 계산할 때, 중합 동안 수득된 모든 공중합체가 실질적으로 완전한 랜덤 공중합체인 것으로 보이고, 이것은 본 출원인은 빠른 에스테르교환으로 인한 것일 수 있다고 여긴다.

[0180] 도 6 은 이것을 도 4 와 유사한 방식으로 확인하고 분획 PDL 의 함수로서 공중합체의 용접을 보여준다. 도 6 은 용접 대 분획 PDL 의 선형 관계를 명백하게 보여주고, 이의 상한 및 하한은 PDL 및 eCL 용접 각각에 상응한다. 이로부터 촉매 2 가 또한 고도로 효율적인 에스테르교환 촉매이고, 이에 대해 에스테르교환 속도는 PDL 의 중합 속도와 적어도 동일한 규모라고 결론을 내렸다.

실험 4

[0182] 상기 "원 포트" 공중합 실험 2 및 3 에 이어, 본 출원인은 촉매 2 를 사용하고 단량체의 공급을 위해 순차적 공급 기법을 적용하는 추가의 공중합 실험을 실시하였다. 그 범위까지 PDL 를 먼저 PDL 의 농도가 100 °C 의 반응 온도에서 0.83 mol/l 였던, 17.0 mmol/l 의 농도로 촉매 2 를 사용하는 6 개의 별도의 크립프 캡 (crimp cap) 바이알에서 중합하였다. 중합을 p-자일렌 중에서 90 분 동안 실시하였고, 이것은 PDL 의 완전한 전환율을 신출하였다. 이어서, eCL 의 농도가 1.8 mol/l 였던 p-자일렌 중의 eCL 의 용액 500 mg 을 바이알 중 5 개에 주입하고, 반응을 각각 1 (t1), 5 (t5), 10 (t5), 60 (t60), 및 1410 분 (t1410) 에 종결시켰다.

[0183] 표 3 에서 볼 수 있듯이, 모든 샘플은 거의 완전한 PDL 및 eCL 전환율을 보였다. 상이한 시간에 수득된 공중합체의 다이아드를 분석할 때, 0.05 의 랜덤성이 t1 에 대해 관찰된다. 랜덤성에 대한 이러한 값은 t1 에 수득된 공중합체가 덩어리형 중합체로서 언급될 수 있을 것이라는 것을 의미한다. 이것은, 그러나, 특정의 랜덤 특징을 이미 가지므로 상기 샘플을 진정한 (또는 완벽한) 블록 공중합체로서 언급하기는 부적합할 것이다. 마찬가지로, 촉매가 탈활성화되지 않는다면, 특히 이러한 중합체가 고온에서, 예를 들어, 사출 성형 또는 배합 동안 가공되는 경우, 에스테르교환이 지속될 것이다. 덩어리형 구조는 공중합체의 높은 랜덤성 선호를 빠르게 잊을 것이다.

[0184] 반응 시간이 증가하면 증가된 랜덤성을 갖는 공중합체가 수득되었다. 1 시간 (t60) 후 랜덤성은 0.90 를 폐초파하였고, 이러한 산출되는 공중합체가 실질적으로 완전한 랜덤 공중합체인 것으로 밝혀졌다.

[0185] 랜덤성을 또한 도 7 에 요약된, DSC 측정에 의해 확인하였다. 샘플 t1 은 각각 90.9 °C 및 59.0 °C 에서의 2 개의 용접을 나타내었고, 이것은 블록(덩어리형) 공중합체의 전형적인 특징이다. 90.9°C 에서의 용접은 PDL 풍부 블록에 상응하고, 59.0°C 의 용접은 eCL 풍부 블록에 상응한다.

[0186] PCL-블록의 용접이 PCL 단독중합체의 용접보다 높으므로, 본 출원인은 PCL-블록이 일부 PDL 을 함유하는 것으로 결론을 내렸다. 마찬가지로, PPDL-블록의 용접이 PPDL 단독중합체의 용접보다 낮으므로, 본 출원인은 PPDL-블록이 이미 일부 eCL 을 함유하는 것으로 결론을 내렸다.

[0187] 공중합체가 반응하는 것이 추가로 허용되는 경우, 에스테르교환이 반응에 우위를 점하고, 0.22의 랜덤성을 갖는 공중합체가 t5에 수득된다. t5 공중합체는 85.2 °C에서 대부분 용융하는 다양한 범위의 PPDL-PCL 조성물의 존재에 대한 지표인 긴 저온 테일(tail)을 갖는 오직 하나의 명백한 용융 피크만을 갖는다.

[0188] 후속하는 긴 에스테르교환 시간은 유사한 조성을 갖는 완전한 랜덤 공중합체에 필적하는, t1410 동안 61.7 °C로 하강된 용점의 추가 감소를 야기한다.

[0189] 본 출원인은 샘플 t1에 대한 2개의 용융 피크가 크기 배제 크로마토그래피를 사용함으로써 2개의 단독중합체의 블렌드의 결과가 아니라는 것을 확인하였다.

표 3

시 간 (분)	e P D L (%)	e C L (%)		다이아드 적분 비율 ^a				e P D L (%)		
				PDL	eCL	CL	PDL			
t0	0	98.2	-	0	1		0.0	100.0	0.0	0.0
t1	1	96.2	99	0.72	0.28	2.1	26.3	71.6	0.0	0.05
t5	5	98.2	99	0.71	0.29	5.5	25.8	65.2	3.6	0.22
t10	10	98.2	99	0.71	0.29	5.8	22.4	65.1	6.7	0.30
t60	60	98.4	99	0.71	0.29	19.9	8.8	52.2	19.2	0.96
t1410	1410	98.4	99	0.71	0.29	19.4	9.1	52.7	18.9	0.94

^aeCL의 첨가 후 (PDL의 90분 단독중합 후) 시간. ^bGC-FID를 사용하여 측정됨.

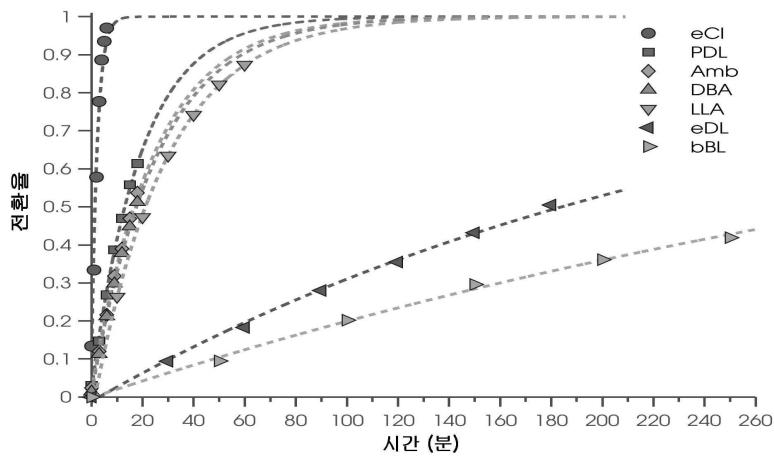
^c¹H NMR을 사용하여 측정됨. ^d¹³C NMR을 사용하여 측정됨.

[0191] [0192] 본원에 다르게 구체화되지 않는다면, 알콕시드를 포함하는 알킬기는 1내지 22개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 아릴옥시드를 포함하는 아릴기는 6내지 32개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 카복실레이트, 티오카복실레이트, 및 디티오카복실레이트는 1내지 22개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 아미드 및 티올레이트는 1내지 22개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 할라이드는 F, Cl, Br, 또는 I일 수 있다.

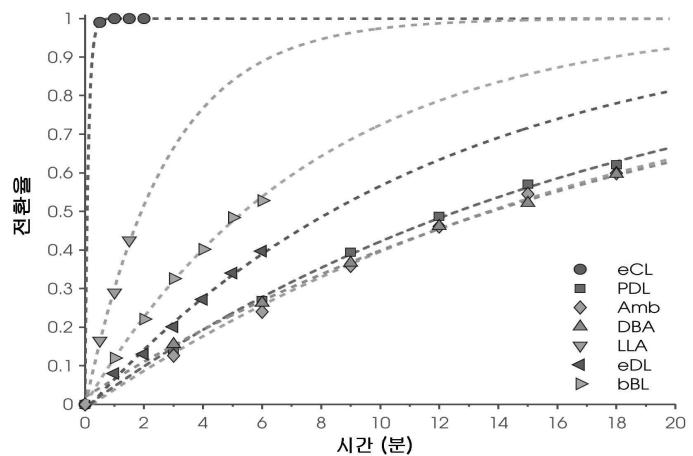
[0193] 본원에서 사용되는 바와 같은 "치환된"은, 수소 대신, 할라이드(예를 들어, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), 히드록실, 알콕시, 니트로, 시아노, 아미노, 아지도, 아미디노, 히드라지노, 히드라조노, 카르보닐, 카르바밀, 티올, C1내지 C6알콕시카르보닐, 에스테르, 카르복실, 또는 이의 염, 술폰산 또는 이의 염, 인산 또는 이의 염, C₁내지 C₂₀알킬, C₂내지 C₁₆알카닐, C₆내지 C₂₀아릴, C₇내지 C₁₃아릴알킬, C₁내지 C₄옥시알킬, C₁내지 C₂₀헵테로알킬, C₃내지 C₂₀헵테로아릴(즉, 하나 이상의 고리 원이 탄소 이외의 것인, 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 기), C₃내지 C₂₀헵테로아릴알킬, C₃내지 C₂₀시클로알킬, C₃내지 C₁₅시클로알케닐, C₆내지 C₁₅시클로알케닐, C₅내지 C₁₅헵테로시클로알킬, 또는 상기 중 하나 이상을 포함하는 조합으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의(예를 들어, 1, 2, 3, 4, 5, 6개 이상의) 치환기로 치환된 화합물 또는 라디칼을 의미하고, 단 치환된 원자의 정상적인 원자가는 제외하지 않는다.

도면

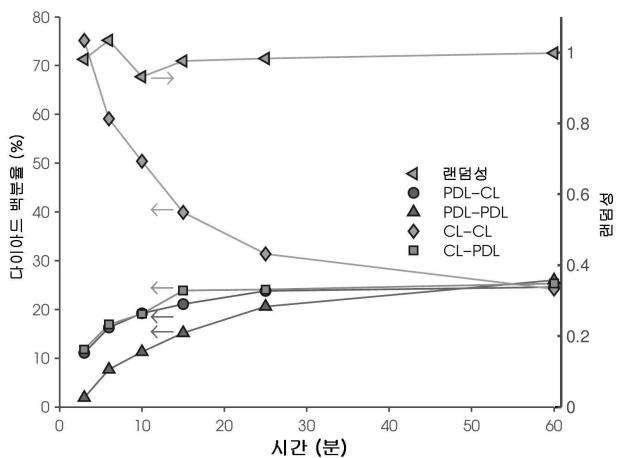
도면1



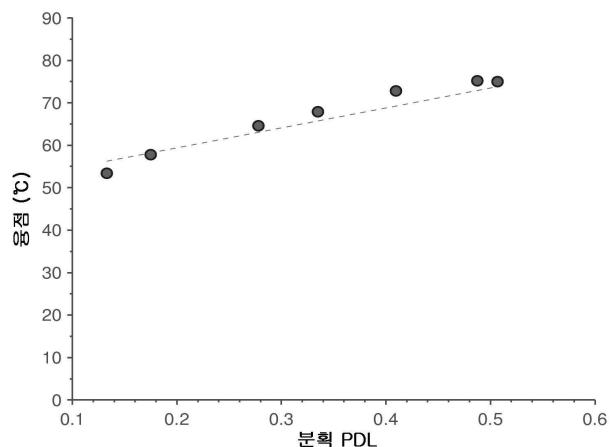
도면2



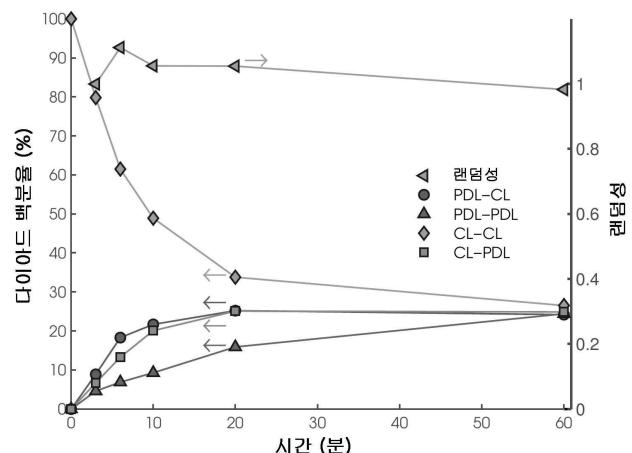
도면3



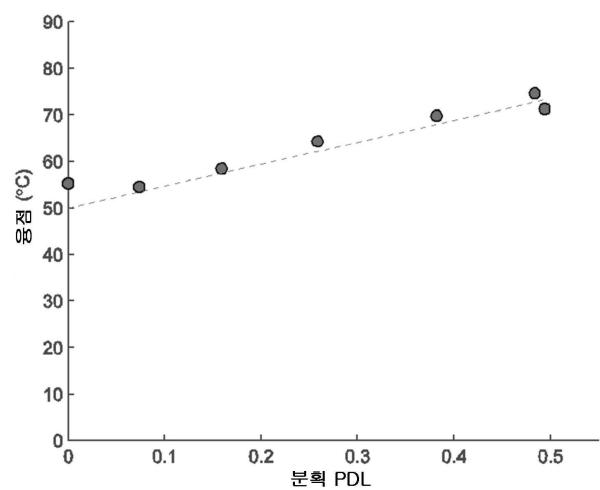
도면4



도면5



도면6



도면7

