



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0100775
(43) 공개일자 2015년09월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 2/08 (2006.01) *C08G 2/06* (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01) *C08G 64/32* (2006.01)
C08L 59/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08G 2/08 (2013.01)
C08G 2/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7019479
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월17일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년07월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/076899
- (87) 국제공개번호 WO 2014/095861
 국제공개일자 2014년06월26일
- (30) 우선권주장
 12199047.7 2012년12월21일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 51368 레버쿠젠
- (72) 발명자
 웰러, 토마스 에른스트
 독일 52062 아헨 하인리히살레 64
 귀틀러, 크리스토프
 독일 50735 웨를른 암 보타니센 가르텐 42
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 쇄규팔

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 포름알데히드 또는 포름알데히드를 방출하는 화합물과 이산화탄소를 촉매 시스템 존재하에 반응시키는 단계를 포함하는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조방법을 제공하고, 여기서 촉매 시스템은 루이스 산성 성분과 염기성 성분을 포함하고, 루이스 산성 성분은 반응 조건하에서 적어도 일시적으로 배위 불포화되고 염기성 성분의 pK_b는 ≥ 0이다.

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)

C08G 64/0208 (2013.01)

C08G 64/32 (2013.01)

C08L 59/04 (2013.01)

(72) 발명자

포그트, 헨리히

독일 52066 아헨 암 쁵페로펜 12

크라우트쉬크, 마리오

독일 41836 휘겔호벤 암 오호프 16

라이트너, 발터

독일 52074 아헨 브뤼셀러 렁 37

특허청구의 범위

청구항 1

포름알데히드 또는 포름알데히드를 방출하는 화합물과 이산화탄소를 촉매 시스템의 존재하에서 반응시키는 단계를 포함하는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조방법으로서,

촉매 시스템은 루이스 산성 성분과 염기성 성분을 포함하고,

루이스 산성 성분은 반응 조건하에서 적어도 일시적으로 배위 불포화되고,

염기성 성분의 pK_b는 ≥ 0인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 루이스 산성 성분은 봉소, 주석, 아연, 구리, 비스무스, 몰리브덴, 텅스텐 및/또는 바나듐의 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 염기성 성분은 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 카복실레이트, 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 4-(디메틸아미노)페리딘(DMAP), 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU), 트리아자비사이클로[4.4.0]데크-5-엔(TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데크-5-엔(MTBD), 2,6-루티딘, N-헵테로사이클릭 카르벤 및/또는 트리메시틸포스핀의 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매 시스템이 프러스트레이티드(frustrated) 루이스 쌍의 형태를 취하는 것인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 루이스 산성 성분은 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원 내에 존재하는 포름알데히드 등가물에 대하여 1:100 000 내지 1:10의 몰비로 사용되는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 염기성 성분은 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원 내에 존재하는 포름알데히드 등가물에 대하여 1:100 000 내지 1:1의 몰비로 사용되는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 루이스 산성 성분 대 염기성 성분의 몰비는 1:2000 내지 10:1인, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시드를 첨가하여 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 안정화되는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 사이클릭 아세탈을 첨가하여 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 안정화되는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 카복실산 무수물을 첨가하여 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 안정화되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 카보네이트를 첨가하여 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 안정화되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 이소시아네이트를 첨가하여 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 안정화되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 얻어지고, 포름알데히드 대 CO₂ 단위의 몰비가 >1:1 및 30:1 사이인, 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머.

청구항 14

제14항에 있어서, 수-평균 분자량이 400 내지 5000 g/mol인 코폴리머.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 폴리머 사슬 당 평균 1 내지 50개의 OH 그룹을 갖는 코폴리머.

명세서**기술분야**

[0001] 본 발명은 비교대(Nonalternating) 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 공급원료로서 폴리우레탄 분야에서, 그리고 폴리옥시메틸렌(POM) 분야에서 적용을 위해 주목받고 있다. CO₂ 함량을 변경하여 물리적 특성을 특정 용도에 맞출 수 있고, 그 결과 폴리머 용도의 새로운 영역을 개발할 수 있다. 이것은 그의 CO₂ 고정 잠재력으로 인하여 현존하는 제품들(예를 들어, 폴리우레탄 분야의 폴리에테르 또는 POM 분야의 포름알데히드의 고분자량 호모폴리머)에 비해 훨씬 더 유리한 CO₂ 균형을 가진다.

[0003] WO 96/06118은 액체, 기체 또는 초임계 이산화탄소에서 모노머의 양이온성 중합을 기술하고 있으며, 여기서 포름알데히드는 또한 모노머로서 사용될 수 있다. 양이온성 중합 촉매가 사용되었다. 그러나, 포름알데히드/CO₂ 코폴리머를 형성하기 위한 이산화탄소의 혼입은 기술되어 있지 않다.

[0004] Chiang은 Tatung Xuebao (1978), 8, 255-265에서 드라이아이스를 CO₂ 공급원으로 사용하고 3차 아민을 중합 촉매로 사용하는 수성 포름알데히드 용액으로부터 교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조를 기술하였다. 최종 생성물에는 포름알데히드와 CO₂ 단위가 등몰 비율로 존재하였다.

[0005] Sharma와 Olson은 수성 포름알데히드 용액 또는 파라포름알데히드로부터 드라이아이스를 CO₂ 공급원으로 사용하여 교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머를 제조하는 것을 기술하였다(Preprints of Symposia - American Chemical Society (2000), 45-4, 676). 사용된 촉매는 마찬가지로 3차 아민이었다. 또한 아연 비자닐(zinc bisanil) 촉매가 사용되었다. 최종 생성물에는 포름알데히드와 CO₂ 단위가 등몰 비율로 존재하였다.

[0006] 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조방법은 선행기술에서 언급되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에 의해 해결된 문제는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머와 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 놀라웁게도, 포름알데히드와 CO₂의 공중합에서 루이스산 촉매와 염기성 촉매의 적합하게 선택된 조합을 사용하여 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 유도되는 것을 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0009] 따라서, 본 발명은 포름알데히드 또는 포름알데히드를 방출하는 화합물과 이산화탄소를 촉매 시스템 존재하에 반응시키는 단계를 포함하는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조방법을 제공하고, 여기서 촉매 시스템은 루이스 산성 성분과 염기성 성분을 포함하고, 루이스 산성 성분은 반응 조건하에서 적어도 일시적으로 배위 불포화되고 염기성 성분의 pK_b는 ≥ 0이다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면, 포름알데히드와 CO₂의 공중합에서 루이스산 촉매와 염기성 촉매의 적합하게 선택된 조합을 사용하여 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 목적에서 "교대(alternating)"라는 용어는, 폴리머 사슬 내에서 매 CO₂ 단위마다 2개의 포름알데히드 단위가 결합하고, 매 포름알데히드 단위마다 2개의 CO₂ 단위가 결합되는 것을 의미한다. 폴리머 사슬의 말단 그룹에서, 교대 폴리머의 경우에 CO₂ 단위가 포름알데히드 단위와 말단 그룹에 결합하거나/하고 포름알데히드 단위가 CO₂ 단위와 말단 그룹에 결합하는 단위가 발생할 수 있다.

[0012] 본 발명의 목적을 위한 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 2개 이상의 포름알데히드 단위가 카보네이트 단위에 의해 결합된 것이다. 본 발명의 목적을 위한 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 교대 포름알데히드/CO₂ 순서를 함유할 수 있지만 폴리머 사슬에서 2개 이상의 포름알데히드 단위가 서로 직접 연결된 적어도 하나의 비교대 순서를 함유하고, 여기서 포름알데히드 대 CO₂ 단위의 상대적 비율은 > 1:1, 바람직하게 > 1.5:1이다.

[0013] 루이스 산성 성분(또한 이하에서 "중합 촉매"라고도 칭함)의 특징은 반응조건하에서 적어도 간헐적 배위적으로 불포화된 적어도 하나의 금속 원자를 함유하는 것이다. 일반적으로, 선택은 루이스 산성 성분이 포름알데히드의 단일중합에 적합한지에 따른다. 결과적으로, 루이스 산성 성분은 자유 또는 착화된(complexed) 금속 이온일 수 있다.

[0014] 이러한 종류의 중합 촉매는 루이스 산성 센터로서 하나 이상의 배위적으로 불포화된 금속 원자, 예를 들어 붕소, 알루미늄, 3족 및 4족 전이그룹과 란탄계의 금속, 바나듐, 몰리브덴, 텉스텐, 8족 내지 10족 전이그룹의 금속, 특히 철, 코발트, 니켈, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 구리, 아연 주석 및 비스무스를 함유한다. 친핵성 결합 짹은 배위적으로 불포화된 루이스 산성 센터에 결합할 수 있다.

[0015] 배위적으로 불포화된 루이스 산성 센터는 촉매로서 사용된 화합물 내에 이미 존재할 수 있거나, 예를 들어 중합 촉매로부터 탈착된 후에 안정한, 전자적으로 비하전된 또는 음성 하전된 화합물을 형성할 수 있는 약하게 결합된 친핵성 결합 짹의 탈착을 통해 반응 혼합물 중에서 형성된다. 중합 촉매로부터 탈착된 후에 안정한, 전자적으로 비하전된 또는 음성 하전된 화합물을 형성할 수 있는 약하게 결합된 친핵성 결합 짹의 예는 할라이드, 예를 들어 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드, 시아나이드, 시아네이트, 이소시아네이트, 아자이드, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소 또는 질소, 산소, 인 또는 황 원자를 함유하는 유기 화합물 및/또는 금속 원자와 결합을 형성할 수 있는 단리되거나 컨쥬케이트된 이중결합 시스템이다. 이들의 예로는 유기 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴, 에테르, 예를 들어 테트라하이드로퓨란 또는 디에틸 에테르, 티오에테르, 예를 들어 디메틸 살파이드, 알켄, 예를 들어 에텐, 사이클로옥тен 또는 사이클로옥타디엔, 직선형 또는 분지형 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 C1 내지 C20 알콕시드, 직선형 또는 분지형 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 C1 내지

C20 카복실레이트, 직선형 또는 분지형 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 C1 내지 C20 설포네이트, 1차, 2차 또는 3차 C1 내지 C20 아민, N-알킬- 또는 N-아릴알킬리덴아민, N-알킬- 또는 N-아릴벤질리덴아민, 트리알킬포스핀, 트리아릴포스핀 또는 혼합된 알킬아릴포스핀, 트리알킬 포스파이트, 트리아릴 포스파이트 또는 혼합된 아릴알킬 포스파이트, 트리알킬포스핀 옥사이드, 트리아릴포스핀 옥사이드 또는 혼합된 알킬아릴포스핀 옥사이드, 비치환되거나 단일- 또는 다중치환된 아세틸아세토네이트, 비치환되거나 단일- 또는 다중치환된 1,3-아릴프로판-1,3-디오네이트, 비치환되거나 단일- 또는 다중치환된 사이클로펜타디에닐 음이온, 비치환되거나 단일- 또는 다중치환된 벤젠 유도체가 있다.

[0016] 중합 촉매로부터 탈착된 후에 안정한, 전자적으로 비하전된 또는 음성 하전된 화합물을 형성할 수 있는 결합 짹은 결합 짹을 포함하는 것으로 고려되어야 하고, 이것은 추가적인 질소, 산소, 인 및/또는 황 원자 및/또는 금속 원자와 결합하고, 금속 원자와의 결합 제거 후에 적어도 하나의 추가 결합에 의해 금속 원자에 결합되어 있는 이중결합을 갖는다. 그의 예는 비스포스핀, 예를 들어 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 디올, 예를 들어 1,2-에탄디올, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 2,3-부탄디올, 디아민, 예를 들어 1,2-에틸렌디아민, 1,2-사이클로헥실렌디아민, 1,2-디아미노벤젠 또는 -톨루엔, 또는 디아민, 예컨대 1,2-에틸렌디아민, 1,2-사이클로헥실렌디아민 또는 1,2-디아미노벤젠으로부터 알데히드와의 반응에 의해 유도된 살렌(salen) 화합물, 및 1,5-사이클로옥타디엔 또는 1,3,5,7-사이클로옥타테트라엔이다.

[0017] 바람직한 중합 촉매는 봉소, 알루미늄, 바나듐, 몰리브덴, 텉스텐, 주석, 비스무스, 3족 및 4족 전이그룹의 금속, 및 란탄계 금속, 8족 내지 10족 전이그룹의 금속(예를 들어 철, 코발트, 니켈, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 및 구리, 아연)으로 구성되는 군에서 선택된 적어도 하나의 금속 원자를 함유하는 화합물이다.

[0018] 루이스 산성 성분이 봉소, 주석, 비스무스, 아연, 구리, 몰리브덴, 텉스텐 및/또는 바나듐으로 구성되는 군에서 선택된 금속을 포함할 때 특히 바람직하다.

[0019] 매우 특히 바람직한 중합 촉매는 봉소 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트(에테레이트), 트리스(펜타플루오로페닐)보란, 디부틸린 디라우레이트 (DBTL), 주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 주석(II) 아세테이트, 구리 비스(2-에틸헥사노에이트), 구리 나프테네이트, 아연 비스(2-에틸헥사노에이트), 리튬 몰리브데이트, 몰리브덴 디옥시디(아세틸아세토네이트), 갈륨 트리스(아세틸아세토네이트), 비스무스 트리스(2-에틸헥사노에이트), 리튬 오르토바나데이트, 바나듐(V) 옥시 트리에톡사이드, 바나듐(V) 옥시 트리프로포사이드, 바나듐(V) 옥시 트리이소프로포사이드 및/또는 바나듐(V) 옥시 트리스(아세틸아세토네이트)이다.

[0020] 루이스 염기성 촉매(또한 이하에서 "염기성 촉매"라고도 칭함)의 특징은 루이스 염기성 특성을 갖기 때문에 단일결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 자유 비결합 전자쌍을 형성할 수 있다는 것이다. 바람직하게, 자유 전자쌍은 혜테로원자, 예컨대 질소, 산소 또는 인, 또는 적어도 하나의 혜테로원자에 결합된 탄소 원자 상에 있다. 더욱 바람직하게 전자쌍은 질소, 산소 또는 인 상에 있다.

[0021] 염기성 촉매의 예는 다음과 같다:

[0022] i) 하나 이상의 염기성 음이온(예를 들어, 카보네이트, 직선형 또는 분지형, 포화 또는 단일- 또는 다중포화된 C1 내지 C20 카복실레이트, 포스페이트, 모노- 또는 디하이드로겐포스페이트, 폴리포스페이트)으로 구성되는 이온 화합물, 및 하나 이상의 적합하게 선택된 카운터이온, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 군에서 선택된 양이온, 테트라알킬-, 테트라아릴-, 모노알킬트리아릴-, 디알킬디아릴- 또는 트리알킬모노아릴포스포늄, 테트라알킬암모늄, N,N'-디알킬-, N,N'-디아릴-, N-알킬-N'-아릴이미다졸륨, N,N'-디알킬-, N,N'-디아릴-, N-알킬-N'-아릴-이미다졸리디늄 또는 N,N'-디알킬-, N,N'-디아릴-, N-알킬-N'-아릴트리아졸륨, N-알킬피리디늄, 또는

[0023] ii) 분자 유기 루이스 염기, 예를 들어 3차 또는 방향족 염기성 아민(예를 들어, 트리에틸아민과 기타 트리알킬아민, 피리딘 및 단일- 또는 다중치환된 피리딘 유도체, 예를 들어 2,6-루티딘, N-알킬- 또는 N-아릴이미다졸, 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 4-(디메틸아미노)피리딘 (DMAP), 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 트리아자비사이클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD), 트리알킬-, 트리아릴- 또는 혼합된 알킬아릴포스핀 (예를 들어 트리페닐포스핀, 트리메시틸포스핀, 트리(2,6-디이소프로필페닐)포스핀, 트리-tert-부틸포스핀) 또는 N-혜테로사이클릭 카벤(예를 들어 1,3-디메시틸-, 1,3-디이소프로필- 또는 1,3-디(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리덴, 1,3-디메시틸-, 1,3-디이소프로필- 또는 1,3-디(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸리딘-2-일리덴 또는 1,3-디메시틸-, 1,3-디이소프로필- 또는 1,3-디-(2,6-di이소프로필페닐)벤즈이미다졸-2-일리덴).

- [0024] 본 발명에 따라, 염기성 성분은 ≥ 0 의 pK_b (염기 강도)를 갖는다. pK_b 는 바람직하게 ≥ 1 내지 ≤ 10 , 더욱 바람직하게 ≥ 1.5 내지 ≤ 8 이다. 염기 강도는 25°C에서 수용액 중의 대응하는 산의 해리상수 pK_a 로부터 측정할 수 있다. 다가 염기의 경우, 제1 해리 스테이지가 고려된다. 보다 나은 분류를 위해, 예를 들면: NH_3 의 pK_b 는 4.79이고 하이드록시드 이온의 pK_b 는 -1.74이다. 포타슘 *tert*-부톡사이드의 pK_b 는 -3이다.
- [0025] 이러한 측면에서, 강염기, 예컨대 하이드록시드와 알콕사이드는 본 발명의 방법에서 촉매 시스템의 염기성 성분으로 사용하지 않는다.
- [0026] 바람직하게, 염기성 성분은 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 카복실레이트, 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 4-(디메틸아미노)페리딘(DMAP), 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU), 트리아자비사이클로[4.4.0]데크-5-엔(TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데크-5-엔(MTBD), 2,6-루티딘, *N*-헵테로사이클릭 카르벤 및/또는 트리메시틸포스핀으로 구성되는 군에서 선택된다. 탄산세슘, DABCO, DBU, TBD, MTBD, 2,6-루티딘 및/또는 트리메시틸포스핀이 특히 바람직하다.
- [0027] 바람직한 염기성 성분의 pK_b 값은, 예를 들어 DABCO pK_b 5.18, DMAP pK_b 4.8, 2,6-루티딘 pK_b 7.25이다.
- [0028] 루이스 산성 성분과 염기성 성분의 바람직한 조합은 디부틸린 디라우레이트(DBTL), 주석(II) 아세테이트, 주석비스(2-에틸헥사노에이트), 비스무스 트리스(2-에틸헥사노에이트), 아연 비스(2-에틸헥사노에이트), 구리 비스(2-에틸헥사노에이트) 및/또는 구리 나프테네이트와 탄산세슘 또는 DABCO이다.
- [0029] 촉매 시스템의 두 촉매 성분들은 또한 하나의 물질로 조합되어, 이 물질은 중합 촉매와 염기성 촉매로 작용한다. 이러한 물질들은 본 발명의 목적을 위한 2개의 다른 성분으로 간주되며, 따라서 또한 명백하게 혼입된다.
- [0030] 그러므로, 촉매 시스템이 프러스트레이티드(frustrated) 루이스 쌍의 형태를 취할 수 있다. 프러스트레이티드(frustrated) 루이스 쌍(프러스트레이티드(frustrated) 루이스 산-염기 쌍: FLP)에 있어서, 루이스 산 LA와 루이스 염기 LB는 자유 형태에서 서로 부가물을 형성할 수 없도록 선택된다. 이것은 적합한, 입체적 요구 치환기에 의해 달성될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 문맥에서, 결합 엔탈피 $\text{LB} + \text{LA} \rightarrow \text{LB-LA}$ 가 $\leq 15 \text{ kcal/mol}$, 바람직하게 $\leq 10 \text{ kcal/mol}$ 인 경우에 LA와 LB는 서로 부가물을 형성하지 않는다. 이 값은 B3LYP 레벨에서 밀도범함수 계산(density-functional calculations)의 방법으로 측정될 수 있다. DFT 계산에 대한 편리한 대안은 동적인 온도 의존성 핵자기 공명(NMR 분광법)을 이용하여 결합 엔탈피를 측정하는 것이다. 보다 편리한 대안은 등온적정형 열량계를 이용하여 결합 엔탈피를 측정하는 것이다.
- [0032] 일 구체예에서, LA는 디아릴보레인 또는 트리아릴보레인이다. 이러한 디아릴- 또는 트리아릴보레인은 예를 들어, 비치환된 또는 치환된 페닐 라디칼을 가질 수 있다. LA는 비스(펜타플루오로페닐)보레인 또는 트리스(펜타플루오로페닐)보레인인 것이 바람직하다. 불소 치환기의 결과로서, 이러한 화합물은 강한 루이스산이다.
- [0033] 다른 구체예에서, LB는 3치환형 포스핀이다. 이러한 포스핀은, 예를 들어 비치환된 또는 치환된 페닐 라디칼을 가질 수 있다. LB는 트리스(오르소-톨릴)포스핀, 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀, 트리-*tert*-부틸포스핀 또는 [비스-2,5-(트리플루오로메틸)페닐]디페닐포스핀인 것이 바람직하다. 이러한 포스핀에서, 인 원자는 치환기에 의해 중요한 입체적 차폐를 갖는다.
- [0034] 프러스트레이티드(frustrated) 루이스 쌍은 예를 들어, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2010), 49, 46, *Dalton Trans.* (2011), 40, 7475 또는 *Angew. Chem. Int. Ed.* (2011), 50, 10294에 기재되어 있다. 보다 바람직한 프러스트레이티드(frustrated) 루이스 쌍은 (4-디메스틸포스피노-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)디(펜타플루오로페닐)보레인 및 (2-디메스틸포스피노에틸)디(펜타플루오로페닐)보레인이다.
- [0035] 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 제조를 위하여, 포름알데히드의 혼합물 또는 적합한 포름알데히드 공급원이 이산화탄소와 접촉되고, 선택적으로 적합한 용매에서, 적어도 하나의 중합 촉매와 적어도 하나의 염기성 촉매와 함께 접촉된다.
- [0036] 포름알데히드는 가스 상태에서 사용될 수 있고, 선택적으로 비활성 기체와의 혼합물로서, 예를 들어 질소 또는 아르곤, 또는 가스 상태의, 초임계의 또는 액상의 이산화탄소와의 혼합물로서 사용될 수 있고, 또는 포름알데히드 용액의 형태에서 사용될 수 있다. 포름알데히드 용액은 1 중량%와 37 중량% 사이의 포름알데히드 함량을 갖

는 포름알데히드 수용액일 수 있고, 선택적으로 안정제인 메탄올을 15 중량%까지 포함한다. 다르게는, 극성 유기 용매, 예를 들어 메탄올 또는 보다 높은 일가- 또는 다가알콜, 1,4-디옥산, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아마이드, 디메틸 술폴시드(DMSO), 사이클릭 카보네이트, 예를 들어 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈(NMP), 술포란, 테트라메틸요소, N,N '-디메틸에틸렌요소 또는 이들의 혼합물, 내의 포름알데히드 용액을 물 및/또는 다른 용매와 함께 사용할 수 있다. 다른 물질, 예를 들어 안정제, 가용액 내에 존재하는 것을 배제하지 않는다.

[0037] 다르게는, 포름알데히드는 인시투(in situ)에서 적합한 포름알데히드 공급원으로부터 생성될 수 있다. 포름알데히드 공급원은 일반적으로 옥시메틸렌 그룹 내에서 화학적으로 결합된 포름알데히드를 포함하는 물질일 수 있고, 적합한 조건에서 포름알데히드를 방출할 수 있다. 방출을 위한 적합한 조건은, 예를 들어, 상승된 온도 및/또는 촉매의 사용 및/또는 단위체 포름알데히드가 방출되도록 하는 산, 염기 또는 시약의 존재를 포함할 수 있다. 보다 바람직한 포름알데히드 공급원은 1,3,5-트리옥산, 파라포름알데히드, 폴리옥시메틸렌, 디메틸 아세탈, 1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산 및/또는 1,3-디옥세판이고, 특히 바람직한 것은 1,3,5-트리옥산과 파라포름알데히드이다.

[0038] 이산화탄소는 기체, 고체, 액체 또는 초임계 상태에서 사용될 수 있고, 바람직하게는 기체 또는 고체 상태, 더욱 바람직하게는 기체 상태에서 사용될 수 있다. 기체 상태의 이산화탄소를 사용하는 경우, 1 내지 73.8 bar의 이산화탄소의 부분압력, 바람직하게는 1 내지 50 bar, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 bar의 부분 압력이 선택된다. 기체 이산화탄소를 사용하는 경우의 압력과 온도의 조합은 순수 물질인 이산화탄소가 선택된 반응 조건하에서 기체상태가 되도록 선택될 수 있다. 대응되는 조건은 상평형도로부터 추론될 수 있다. 반응기 내로 기체상의 이산화탄소가 도입된 후, 부분적으로 또는 전반적으로 반응 혼합물 내에 용해될 수 있다.

[0039] 중합 촉매(루이스 산성 성분)는 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원에 존재하는 포름알데히드 등가물에 대해 1:100 000 내지 1:10, 바람직하게 1:100 000 내지 1:50, 더욱 바람직하게 1:50 000 내지 1:90의 몰비로 사용될 수 있다.

[0040] 염기성 성분은 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원에 존재하는 포름알데히드 등가물에 대해 1:100 000 내지 1:1, 바람직하게 1:100 000 내지 1:5, 더욱 바람직하게 1:50 000 내지 1:10, 가장 바람직하게 1:500 내지 1:10의 몰비로 사용될 수 있다.

[0041] 염기성 성분에 대한 루이스 산성 성분의 몰비는 1:2000 내지 10:1, 바람직하게 1:1000 내지 10:1, 더욱 바람직하게 1:1000 내지 1:1, 가장 바람직하게 1:500 내지 1:1일 수 있다.

[0042] 중합 촉매 및 염기성 촉매뿐만 아니라, 또 다른 촉매, 조촉매 또는 첨가제, 예를 들어 염기성 촉매, 예를 들어 크라운 에테르 또는 테트라 알킬암모늄염,의 용해도를 본 발명의 촉매에 대해 아화학양론적, 화학양론적 또는 초화학양론적인(superstoichiometric) 양으로 증가시키는 또 다른 촉매, 조촉매 또는 첨가제를 사용할 수 있다.

[0043] 반응은 일반적으로 20 내지 250°C 사이, 바람직하게는 40 내지 200°C 사이, 더욱 바람직하게 60 내지 180°C 사이의 온도에서 수행된다. 화학적으로 결합된 포름알데히드를 포함하는 포름알데히드 공급원을 사용하는 경우, 반응 온도는 주어진 조건 하에서 분해 온도(breakdown temperature)보다 높아야 한다. 포름알데히드의 방출을 촉진하는 적합한 촉매의 존재하에서 반응 온도는 촉매가 사용되지 않은 열전환에 대한 온도보다 낮을 수 있다. 어떤 경우에는 본 발명의 중합 촉매 및/또는 염기성 촉매가 포름알데히드의 방출에 대한 촉매와 비슷하게 작용할 수 있다.

[0044] 사용되는 용매는, 예를 들어, 물, 메탄올 또는 보다 높은 일가- 또는 다가 알콜, 비극성 유기 용매, 예를 들어 선형 또는 분지형 알칸 또는 알켄 혼합물, 톨루엔, 다양한 자일렌 이성질체들 또는 이들의 혼합물, 메시틸렌, 1-가- 또는 다가할로겐화 방향족 화합물 또는 알칸, 열린 사슬 또는 사이클릭 에테르, 예를 들어 테트라하이드로 퓨란(THF) 또는 메틸 tert-부틸 에테르(MTBE), 열린 사슬 또는 사이클릭 에스테르, 또는 극성 비양자성 용매, 예를 들어 1,4-디옥산, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아마이드, 디메틸 술폴시드(DMSO), 사이클릭 카보네이트, 예를 들어 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈(NMP), 술포란, 테트라메틸요소, N,N '-디메틸에틸렌요소 또는 이들의 혼합물이거나, 또는 물 및/또는 다른 용매와 함께 사용된다. 순수 형태의(neat form) 용매로서 또는 상기 언급된 용매 중 하나와의 혼합물로서 액상 또는 초임계의 이산화탄소가 또한 사용될 수 있다. 물, 알코올, 극성 비양자성 용매 및 초임계의 이산화탄소가 바람직하고, 1,4-디옥산, 아세토니트릴, DMF, N,N-디메틸아세트아마이드, DMSO, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, NNP 및 술포란이 특히 바람직하다.

- [0045] 반응 시간은 일반적으로 0.05 내지 120시간, 바람직하게 0.5 내지 48시간, 더욱 바람직하게 1 내지 24시간이다. 반응시간은, 반응 혼합물이 주어진 반응 온도에서 촉매 혼합물과 접촉하는 시간으로 여겨진다.
- [0046] 반응은 배치식, 반연속식 또는 연속식 방법에 의해 수행될 수 있다. 반연속식 반응의 경우, 반응물들은 기체 또는 액체로서 또는 혼합물 내에서 운행중인 반응 속으로 계량 첨가될 수 있다. 반연속식 방법의 바람직한 구체예에서, 중합 촉매, 염기성 촉매 및 용매의 혼합물이 먼저 투입되고, 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원이 기체 또는 액체 또는 용액으로서 순수한 형태로 반응 내로 계량 첨가된다. 반연속식 또는 연속식 반응에서, 반응은 연속식 교반 탱크 반응기(CSTR), 교반되는 탱크 캐스케이드(tank cascade) 또는 플로우 튜브(flow tube)에서 수행될 수 있다.
- [0047] 공정의 일 구체예에서, 결과 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 에폭시드의 첨가로 안정화된다. 반응 혼합물에 대한 에폭시드의 첨가는 중합 반응 중에, 직접적으로는 중합 반응 후에, 중합 반응의 완료 또는 분리된 생산물에 이루어질 수 있다. 바람직한 에폭시드로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드 또는 스티렌 옥사이드가 있다. 적절하다면, OH 그룹의 반응을 에폭시드와 함께 촉매화하는 다른 촉매의 존재하에서 안정화가 실행된다. 적합한 촉매로는, 예를 들어, 수산화칼륨 및 다른 알카리 금속 또는 알카리 토금속의 수산화물, 티타늄 화합물, 예를 들어 티타늄 테트라클로라이드 또는 티타늄 테트라알콕사이드, 디알킬아연화합물, 특히 디에틸아연, 또는 아연 폐녹시드 또는 다른 아연 알콕사이드와 같은 아연 착화합물, 아연 β-디이미네이트, β-디케티미네이트 아연 아미드, 혼합된 아연/코발트 시안화물, 크로뮴(III)-살렌 착화합물 또는 코발트(III)-살렌 착화합물이다.
- [0048] 공정의 다른 구체예에서, 결과 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 사이클릭 아세탈의 첨가에 의해 안정화된다. 사이클릭 아세탈을 반응 혼합물에 첨가하는 것은 중합 반응 중에, 직접적으로는 중합 반응 후에, 중합 반응의 완료 또는 분리된 생산물에 이루어질 수 있다. 바람직한 사이클릭 아세탈은 1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산 또는 1,3-디옥세판이다. 적절하다면, OH 그룹의 반응을 아세탈과 함께 촉매화하는 다른 촉매의 존재하에서 안정화가 실행된다. 적합한 촉매로는, 예를 들어 봉소 트리플루오라이드 에테레이트, 알루미늄 트리클로라이드, 주석 테트라클로라이드, 주석 디알콕사이드 또는 주석 디카복실레이트, DBTL 또는 티타늄 테트라클로라이드이다.
- [0049] 공정의 다른 구체예에서, 결과 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 카복실산 무수물의 첨가에 의해 안정화된다. 카복실산 무수물을 반응 혼합물에 첨가하는 것은 중합 반응 중에, 직접적으로는 중합 반응 후에, 중합 반응의 완료 또는 분리된 생산물에 이루어질 수 있다. 바람직한 카복실산 무수물은 아세트산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산 무수물 또는 프탈산 무수물이다. 적절하다면, OH 그룹의 반응을 카복실산 무수물과 함께 촉매화하는 다른 촉매의 존재하에서 안정화가 실행된다. 적합한 촉매로는, 예를 들어 봉소 트리플루오라이드 에테레이트, 알루미늄 트리클로라이드, 주석 테트라클로라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 피리딘, DABCO 또는 트리알킬아민이다.
- [0050] 공정의 다른 구체예에서, 결과 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 유기 카보네이트의 첨가에 의해 안정화된다. 유기 카보네이트를 반응 혼합물에 첨가하는 것은 중합 반응 중에, 직접적으로는 중합 반응 후에, 중합 반응의 완료 또는 분리된 생산물에 이루어질 수 있다. 바람직한 유기 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 트리메틸렌 카보네이트, 네오펜틸 카보네이트이다. 적절하다면, OH 그룹의 반응을 카보네이트와 함께 촉매화하는 다른 촉매의 존재하에서 안정화가 실행된다. 적합한 촉매로는, 예를 들어, 아연 폐녹시드 또는 다른 아연 알콕사이드와 같은 아연 착화합물, 아연 β-디이미네이트, β-디케티미네이트 아연 아미드, 혼합된 아연/코발트 시안화물, 크로뮴(III)-살렌 착화합물, 코발트(III)-살렌 착화합물, 봉소 트리플루오라이드 에테레이트, 알루미늄 트리클로라이드, 주석 테트라클로라이드 또는 티타늄 테트라클로라이드이다.
- [0051] 공정의 다른 구체예에서, 결과 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 유기 이소시아네이트의 첨가에 의해 안정화된다. 유기 이소시아네이트를 반응 혼합물에 첨가하는 것은 중합 반응 중에, 직접적으로는 중합 반응 후에, 중합 반응의 완료 또는 분리된 생산물에 이루어질 수 있다. 그 예로는 메틸 이소시아네이트, 톨릴 4-이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜tan 1,5-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체인 비스(4,4'-이소시아네이트사이클로헥실)메탄 또는 다른 이성질체와의 혼합물, 사이클로헥실렌 1,4-디이소시아네이트, 페닐렌 1,4-디이소시아네이트, 톨릴렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2- 및/또는 2,4- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트(MDI) 및/또는 더 높

은 동족체(homologs)(고분자(polymeric) MDI), 1,3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이토프롭-2-일)벤젠(TMADI), 1,3-비스(이소시아네이토메틸)벤젠(XDI), 및 C1 내지 C6-알킬 그룹을 갖는 알킬 2,6-디이소시아네이토헥사노에이트(라이신 디이소시아네이트)이다. 바람직하게는 메틸 이소시아네이트, 툴릴 4-이소시아네이트, HDI, TDI 및 MDI와, 또한 폴리에데르 폴리올과 디이소시아네이트의 반응으로부터 얻어진 이소시아네이트 폴리머, 예를 들어 MDI 또는 TDI이다. 적절하다면, OH 그룹의 반응을 이소시아네이트와 함께 촉매화하는 다른 촉매의 존재하에서 안정화가 실행된다. 적합한 촉매로는, 예를 들어, 디부틸틴 디라우레이트(DBTL), 주석(II) 디알콕사이드, 주석(II) 디카복실레이트, 주석(II) 디할라이드, 리튬 몰리브레이트, 몰리브덴 디옥시디(아세틸아세토네이트), 갈륨 트리스(아세틸아세토네이트), 비스무스 트리스(2-에틸헥사노에이트), 리튬 오르소바나레이트, 바나듐(V) 옥시 트리에톡사이드, 바나듐(V) 옥시 트리프로포록사이드, 바나듐(V) 옥시 트리이소프로포록사이드 또는 바나듐(V) 옥시 트리스(아세틸아세토네이트)이다.

[0052] 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머와 카복실산 무수물, 유기 카보네이트 또는 유기 이소시아네이트의 반응 후에, 어떠한 압력이 배출되기 전 또는 후에, 반응 혼합물 내에 존재하는 과량의 미반응 카복실산 무수물, 유기 카보네이트 또는 유기 이소시아네이트, 및 선택적으로 촉매를 비활성화는 것이 가능하며, 예를 들어 물, 염기성 수용액, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 카보네이트 또는 알칼리 금속 탄산수소염, 알칼리 금속 알콕사이드, 알칼리 금속 카복실레이트 또는 암모니아 수용액, 하나 또는 그 이상의 탄산수소염과 조합되는 카보네이트 및/또는 인산염의 혼합물을 포함하는 완충 수용액, 인산염, 수소인산염(hydrogenphosphate) 및/또는 이수소인산염, 또는 알코올, 아민 또는 전술된 요소의 둘 또는 그 이상의 혼합물이다.

[0053] 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 일반적으로 과압을 배출하거나, 생성물 페이즈를 봇거나 고체 성분을 여과하거나, 선택적으로 적합한 용매를 첨가하고 휘발성 성분을 제거하고, 예를 들어 진공 증류를 하여 분리된다. 추가적인 정제 단계, 예를 들어 촉매의 제거도 이와 유사하게 수행된다.

[0054] 본 발명의 결과인 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에서, CO₂ 단위에 대한 포름알데히드의 몰비는 >1:1 및 30:1 사이이고, 바람직하게 1.5:1과 25:1 사이이고 더욱 바람직하게 2:1과 15:1 사이이다. 이 비율은, 예를 들어, NMR 분광법 또는 질량 분석법에 의해 측정될 수 있다. 또한 CO₂ 단위에 대한 포름알데히드의 비는 순열 파괴(thermal breakdown) 및 분해 산물(breakdown products)의 분석, 예를 들어 원소 분석 또는 열중량 분석-질량분석(TGA-MS)에 의해 측정될 수 있다.

[0055] 포름알데히드 및 CO₂와 마찬가지로, 다른 단위들이 폴리머 사슬, 예를 들어 옥시에틸렌, 2- 또는 3-옥시프로필렌, 4-옥시부틸렌 그룹, 및 말단 그룹으로서 추가적으로 카복실레이트s, 예를 들어 아세테이트, 2-(히드록시카보닐에테닐)카복실레이트, 3-(히드록시카보닐프로필)카복실레이트, 2-(히드록시카보닐페닐)카복실레이트 그룹, 카보네이트, 예를 들어 메톡시카보닐옥시, 폐녹시카보닐옥시, 2-히드로에톡시카보닐옥시, 2-히드록시프로필옥시카보닐옥시, 3-히드록시프로필옥시카보닐옥시, (2-히드록시-2,3,3-트리메틸)에톡시카보닐옥시, (2-히드록시-2,2,3-트리메틸)에톡시카보닐옥시 그룹 또는 카바메이트, 예를 들어 N-메틸카바메이트, 4-톨릴카바메이트, 4-(4-이소시아네이토페닐메틸페닐)카바메이트, 3-이소시아네이토페닐카바메이트, 4-이소시아네이토페닐카바메이트, 6-이소시아네이토헥실카바메이트 그룹에 존재하는 것이 가능하다.

[0056] 본 발명의 결과인 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 무색에서 옥색의 액체이거나 왁스이고, 330 내지 1 000 000 g/mol, 바람직하게 350 내지 200 000 g/mol, 더욱 바람직하게 350 내지 15 000 g/mol 및 가장 바람직하게 400 내지 5000 g/mol의 수-평균 분자량 Mn(폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피로 측정됨)을 갖는다.

[0057] 바람직한 구체예에서, 본 발명의 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 폴리머 사슬 당 평균 1 내지 50개, 바람직하게 1 내지 20개 및 더욱 바람직하게 2 내지 5개의 OH 그룹을 포함한다. 이러한 평균 작용기는 폴리올 기술에서 관례적인 방법, 예를 들어 말단의 작용기화, 예를 들어 트리메틸실릴레이션, 전후의 질량 스펙트럼의 비교에 의해, 측정될 수 있다.

[0058] 본 발명의 방법에 의해 얻어질 수 있는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 낮은 함량의 부산물을 가지며, 어떠한 문제, 특히 디- 및/또는 폴리이소시아네이트와의 반응으로 폴리우레탄, 특히 플렉서블 폴리우레탄 폼을 제공하는 것, 없이 처리될 수 있다. 폴리우레탄 적용에 대하여, 바람직하게는 적어도 2개의 작용기를 갖는 비교대

포름알데히드/CO₂ 코폴리머를 사용한다. 또한, 본 발명의 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 플라스틱 물질로 사용될 수 있고, 선택적으로 추가적인 첨가제의 첨가 후에, 예를 들어 폴리옥시메틸렌 분야에서의 적용에서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법으로 얻어질 수 있는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 세척 및 청소 조성물 제조, 시추 유체(drilling fluids), 연료 첨가제, 이온성 및 비이온성 계면활성제, 윤활유, 제지 및 직물 제조용 공정 화학물질, 또는 화장품용 조성과 같은 적용에 사용될 수 있다. 본 기술분야의 통상의 기술자라면, 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 각 사용 분야에 따라, 특정의 물리적 특성, 예를 들어 분자량, 점도, 작용 기 및/또는 수산기가를 만족하는 것을 알 수 있다.

[0059]

실시예

본 발명은 다음의 도면 및 실시예에 의해 보다 상세하게 설명되나, 이에 한정되지 않는다.

다음의 화합물은 포름알데히드 공급원으로 사용되었다:

파라포름알데히드 (Aldrich) [30525-89-4]: Aldrich (Cat. No. 16005)

파라포름알데히드 (Acros Organics) [30525-89-4]: Acros Organics (Cat. No. 416780)

물당 포름알데히드 등가물 n(CH₂O)의 계산은 $n(CH_2O) = m(\text{파라포름알데히드}) / 30.03 \text{ g/mol}$ 에 의해 계산되었고 (말단 그룹의 함량은 무시함), 상기 $m(\text{파라포름알데히드})$ 는 그램 단위로 사용된 파라포름알데히드의 질량이다.

다음의 화합물은 루이스 산성 성분으로 사용되었다:

Sn cat. 1: 디부틸틴 디라우레이트 (DBTL) [77-58-7], Aldrich (Cat. No. 291234), 95%

Sn cat. 2: 주석(II) 디아세테이트 [638-39-1], Aldrich (Cat. No. 345164)

Sn cat. 3: Borchi® Kat 28, OMG Borchers GmbH, 주석 비스(2-에틸헥사노에이트)를 포함 [301-10-0]; 주석 함량 28.0%-29.3%

Bi cat. 1: Borchi® Kat 24, OMG Borchers GmbH, 65%-85% 비스무스 트리스(2-에틸헥사노에이트) 포함 [67874-71-9]

Zn cat. 1: Borchi® Kat 22, OMG Borchers GmbH, 100% 아연 비스(2-에틸헥사노에이트) 포함 [85203-81-2]

Cu cat. 1: Soligen® Copper 8, OMG Borchers GmbH, 20%-40% 구리 비스(2-에틸헥사노에이트) [22221-10-9] 및 20%-40% 구리 나프테네이트 [1338-02-9] 포함; 구리 함량 7.8%-8.2%

다음의 화합물은 염기성 성분으로 사용되었다:

염기 1: 세슘 카보네이트 (Cs₂CO₃) [534-17-8], Aldrich (Cat. No. 441902), ReagentPlus®, 99%

염기 2: 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 (DABCO) [280-57-9]; Sigma-Aldrich (Cat. No. D27802), ReagentPlus®, ≥ 99.0%

다음의 화합물은 안정화제로 사용되었다:

아세트산 무수물 [108-24-7]: Sigma-Aldrich (Cat. No. 320102), ReagentPlus®, ≥ 99%

방법의 설명:

물 질량 분포는 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되었다.

젤 투과 크로마토그래피(GPC): DMF를 용리액으로 사용하여 Agilent 1200 Series 기기에서 측정하였다, 용리액: DMF (UV/IR용) 내의 1 g/L LiBr, N₂ 하에서 저장됨; 유속: 1.0 mL/min; 오토샘플러: Jasco 2031plus; HPLC 펌프: ERC/Knauer K-1001; 디텍터: Wellchrom RI-/Visko dual detector WEG/ERC; 컬럼 조합: GRAM 50×8 mm, 10 μm, 30 Å; GRAM 300×8 mm, 10 μm, 30 Å; GRAM 300×8 mm, 10 μm, 100 Å; GRAM 300×8 mm, 10 μm, 1000 Å; GRAM 300×8 mm, 10 μm, 10000 Å; 디개서(degasser): ERC PL-DG802. PSS Polymer Standards Service로부터 분자량 캘리브레이션을 실시하였다. 사용된 측정 기록 및 평가 소프트웨어는 소프트웨어 팩키지 "PSS WinGPC Unity"이었다. THF 대신 DMF 내의 LiBr을 용리액으로 사용한 것을 제외하고, GPC 크로마토그램을

DIN 55672-1에 따라 기록하였다.

[0081] 클로로포름을 용리액으로 사용한 측정을 Agilent 1200 Series 기기(G1310A Iso Pump, G1329A ALS, G1316A TCC, G1362A RID, G1365D MWD)에서 실시하였다. RID를 통한 탐지; 용리액: 클로로포름(GPC 용), 유속 1.0 ml/min; 컬럼 조합: PSS SDV 전치칼럼 8×50 mm (5 μ m), 2× PSS SDV linear S 8×300 mm (5 μ m). 캘리브레이션을 위해 몰 질량이 알려진 폴리스티렌 샘플을 PSS Polymer Standards Service로부터 사용하였다. 사용된 측정 기록 및 평가 소프트웨어는 소프트웨어 팩키지 "PSS WinGPC Unity"이었다. THF 대신 클로로포름을 용리액으로 사용한 것을 제외하고, GPC 크로마토그램을 DIN 55672-1에 따라 기록하였다.

[0082] Anton Paar Physica MCR 501 레오미터에서 점도를 측정하였다. 50 μ m의 격리를 갖는 콘-플레이트 배열을 선택하였다(DCP25 측정 시스템). 0.1 g의 물질을 레오미터 플레이트에 적용하고 25°C에서 0.01 내지 1000 1/s의 전단(shear)을 주었고, 10분 동안 매 10초마다 점도를 측정하였다. 모든 측정 포인트에서 평균의 점도를 기록하였다.

[0083] OH수 측정: 용매로서 THF/디클로로메탄이 아닌 N-메틸피롤리돈을 이용한 것을 제외하고, DIN 53240-2에 따라 OH수(수산기)를 측정하였다.

[0084] 적정(전위차 측정에 의한 종말점 인식)을 위해 0.5 몰의 에탄올릭 KOH 용액을 사용하였다. 시험 물질로 공인된 OH수를 갖는 캐스터 오일을 사용하였다. "mg_{KOH}/g" 단위의 보고는 mg[KOH]/g[생성물]과 관련된다. OH수는 다음 식에 따르는 당량 몰 질량과 관련된다:

$$\text{OH 수 } [\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}] = 56100 [\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{mol}] / \text{몰 당량 질량 } [\text{g/mol}]$$

[0085] 물 당량 질량은 활성 수소 원자를 포함하는 물질의 수-평균 총 물 질량을 활성 수소 원자(작용기)의 수로 나눈 값을 의미하는 것으로 이해된다.

[0086] 적외선(IR) 분광법: Bruker Alpha-P FT-IR 분광기에서 측정을 실시하였다. 순수 물질의 형태로 측정을 실시하였다. 신호 강도: vs = 매우 강함(90-100% 흡광도), s = 강함(70-90% 흡광도), m = 중간(30-70% 흡광도), w = 약함(10-30% 흡광도), vw = 매우 약함(0-10% 흡광도); b = 넓은 밴드(broadened band).

[0087] ¹H NMR 분광법: Bruker AV400 (400 MHz) 또는 Bruker AV600 (600 MHz) 기기에서 측정을 실시하였다. 화학 시프트를 용매 신호(DMSO-d⁶, δ = 2.50 ppm 또는 CDCl₃, δ = 7.14 ppm)에 대해 캘리브레이션하였다; s = 일중선 (singlet), m = 다중선(multiplet), bs = 넓은 일중선. 개별적인 ¹H 신호의 면적 적분(area integrals)을 각각에 대하여 기록하였다.

[0088] ¹³C NMR 분광법: Bruker AV400 (400 MHz) 또는 Bruker AV600 (600 MHz) 기기에서 측정을 실시하였다. 화학 시프트를 용매 신호(DMSO-d⁶, δ = 39.52 ppm 또는 CDCl₃, δ = 77.16 ppm)에 대하여 캘리브레이션 하였다. APT (부착된 양성자 테스트): CH₂, C_{quart}: 양성 신호(+); CH, CH₃: 음성 신호(-). HMBC: 해테로 다중 본드 상관관계 (Hetero multiple bond correlation). HSQC: 이중핵 단일-퀀텀 상관관계(Heteronuclear single-quantum correlation).

[0089] 전기방사 질량 분석법 (ESI-MS): Thermo Fisher Scientific LTQ Orbitrap XL 기기에서 측정을 실시하였다; DMSO에 샘플을 용해시키고 MeOH로 희석하였다.

[0090] ICP-OES (유도결합 플라즈마 분광기): 샘플을 마이크로파 시료분해장치(MarsXpress from CEM Mikrowellentechnik)로 180°C의 온도에서 Teflon 베셀 내의 질산과 함께 용해시키고, Spectro Syros Vision 기기에서 ICP-OES로 분석하였다.

[0091] 실시예 1: 파라포름알데히드, Sn cat. 1 (DBTL) 및 염기 1 (세슘 카보네이트)로 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조

[0092] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.14 g(0.504몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Aldrich), 1.66 g(5.09 mmol)의 염기 1(Cs₂CO₃) 및 12.8 mg(0.02 mmol)의 Sn cat. 1(DBTL)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C 까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 이산화탄소로 게이지 압력을 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응

혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 상승된 압력을 배출하였다. 두 개의 상의 혼합물을 얻었다. 상층의, 낮은 점도의 상을 제거하고, 점성이 있는 생성물 상을 2×10^{-3} bar에서 3시간 동안 건조시켰다. 7.07 g의 점성이 있는, 무색의 오일을 얻었다.

[0094] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 DMF 및 DMSO에서 용해되었다.

[0095] PMMA 표준에 대하여 DMF를 용리액으로 사용한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 $M_n = 407$ g/mol 및 다분산지수 PDI = 1.27를 측정하였다.

[0096] IR: $\nu = 3321$ (b, w, ν [OH]), 2888 (w, ν [CH₂]), 1772 (vw, ν [C=O]), 1591 (w), 1411 (vw), 1380 (vw), 1347 (vw), 1290 (vw), 1256 (vw), 1113 (w), 1017 (m), 869 (w), 614 (w) cm^{-1} .

[0097] ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d⁶): $\delta = 1.66$ (s, 0.006 H), 3.16 (s, 0.015 H), 3.20 (s, 0.034 H), 3.24 (s, 0.01 H), 3.31 (s, 0.052 H), 3.39 – 3.56 (m, 1.00 H), 3.75 (s, 0.025) 4.03 – 4.22 (m, 0.033 H), 4.32 – 4.42 (m, 0.007 H), 4.52 – 4.78 (m, 0.399 H), 8.44 (bs, 0.024 H) ppm.

[0098] ¹³C APT NMR (125 MHz, DMSO-d⁶): $\delta = 24.8$ (+), 53.8 (+), 59.6 (+), 59.8 (+), 60.0 (+), 61.5 (+), 62.1 (+), 62.3 (+), 62.7 (+), 62.8 (+), 62.9 (+), 63.0 (+), 63.7 (+), 64.2 (+), 66.3 (+), 67.9 (-), 68.1 (+), 68.7 (+), 68.9 (+), 69.0 (+), 70.4 (+), 71.7 (-), 71.8 (-), 72.2 (-), 73.5 (+), 74.0 (+), 76.4 (-), 76.4 (-), 76.5 (+), 81.9 (+), 83.7 (+), 84.7 (+), 84.9 (+), 88.8 (+), 89.0 (+), 89.1 (+), 89.3 (+), 90.8 (+), 90.9 (-), 91.6 (+), 166.7 (-), 175.3 (+), 175.5 (+) ppm.

[0099] HMBC-NMR 분광법을 이용하여, 175.3에서의 ¹³C 신호에 대하여 3.75 ppm에서 ¹H 신호에 대한 롱-레인지 커플링 (long-range coupling)을 관찰하였다. HSQC-NMR 분광법에 의해, 이러한 ¹H 신호는 62.1 ppm에서의 양성 ¹³C 신호(CH₂ 그룹)에 의한 것일 수 있다. 또한, 3.75 ppm에서의 ¹H 신호는, HMBC-NMR 분광법에 따르면, 66.3 및 69.0 ppm(CH₂ 그룹)에서의 양성 ¹³C 신호에 대한 또 다른 롱레인지 커플을 보여주는데, 3.58 및 3.68 ppm에서의 ¹H 신호에 대하여 HSQC-NMR 분광법에 의해 할당된 구역(turn are)에서 보여주었다. 따라서 175.3 ppm에서의 ¹³C 신호는 3 메틸렌 단위의 시퀀스에 대한 롱-레인지 커플링을 가짐을 보여주었다. 따라서, 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머는 존재하였다.

[0100] ESI-MS (FTMS + p ESI):

[0101] CO₂ 및 포름알데히드 단위가 동시에 존재하는 것이 다음의 질량 신호에 의해 ESI 질량 스펙트럼에서 나타났다:

[0102] M1: $m/z = 609.11582$

[0103] M2: $m/z = 639.12654$

[0104] M3: $m/z = 653.10595$

[0105] M4: $m/z = 683.11608$

[0106] 하나의 포름알데히드 단위에 의한 M1 내의 사슬의 연장은 M2($\Delta m = 30.01072$ amu, calc.: $\Delta m(\text{CH}_2\text{O}) = 30.01056$ amu)로 이어졌고, 하나의 CO₂ 단위에 의한 M1의 연장은 M3 ($\Delta m = 43.99013$ amu, calc.: $\Delta m(\text{CO}_2) = 43.98983$ amu)로 이어졌다. 하나의 CO₂ 단위 및 하나의 포름알데히드 단위의 연장은 각각 M4 ($\Delta m = 74.00026$ amu, calc.: $\Delta m(\text{CH}_2\text{O}+\text{CO}_2) = 74.00039$ amu)로 이어졌다. 따라서 하나의 포름알데히드 단위 및 CO₂ 단위에 의한 연장에 의해 M1으로부터 M4가 유도되었고, 따라서 적어도 하나의 포름알데히드 및 CO₂ 단위를 포함하는 것을 보여주었다.

[0107] 또한, 다음의 질량 신호를 ESI 질량 스펙트럼에서 확인하였다:

[0108] $m/z =$

[0109] $745.1539 [(\text{CH}_2\text{O})_{18}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+, \text{calc.: } 745.1522]$,[0110] $715.1431 [(\text{CH}_2\text{O})_{17}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+, \text{calc.: } 715.1417]$,[0111] $685.1324 [(\text{CH}_2\text{O})_{16}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+, \text{calc.: } 685.1311]$,[0112] $655.1216 [(\text{CH}_2\text{O})_{15}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+, \text{calc.: } 655.1205]$,[0113] $625.1110 [(\text{CH}_2\text{O})_{14}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+, \text{calc.: } 625.1110]$,[0114] $595.1002 [(\text{CH}_2\text{O})_{13}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+, \text{calc.: } 595.0994]$,[0115] $565.0896 [(\text{CH}_2\text{O})_{12}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+, \text{calc.: } 565.0888]$,[0116] $535.0788 [(\text{CH}_2\text{O})_{11}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+, \text{calc.: } 535.0783]$.

[0117] 결과 고-해상도 질량 신호는 포름알데히드: CO_2 비가 $> 1:1$ 인 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머가 존재함을 보여준다.

[0118] 실시예 2: 파라포름알데히드, Sn cat. 1 (DBTL) 및 염기 1 (세슘 카보네이트)로 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 제조

[0119] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.12 g(0.504mol의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Aldrich), 1.63 g(4.99 mmol)의 염기 1 (Cs_2CO_3) 및 30.0 mg(0.047 mmol)의 Sn cat. 1(DBTL)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 이산화탄소로 게이지 압력을 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 상승된 압력을 배출하였다. 두 개의 상의 혼합물을 얻었다. 상층의, 낮은 점도의 상을 제거하고, 점성이 있는 생성물을 2×10^{-3} bar에서 3시간 동안 건조시켰다. 6.85 g의 점성이 있는, 갈색의 오일을 얻었다.

[0120] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 DMF 및 DMSO에서 용해되었다.

[0121] OH 수: 157.9 mg_{KOH}/g. 이는 355.4 g/mol OH의 화학당량에 대응된다.

[0122] IR: $\nu = 3320$ (b, w, $\nu[\text{OH}]$), 2894 (w, $\nu[\text{CH}_2]$), 1766 (vw, $\nu[\text{C=O}]$), 1716 (w), 1590 (w), 1408 (vw), 1351 (vw), 1292 (vw), 1255 (vw), 1116 (w), 1033 (m), 869 (w), 613 (w) cm^{-1} .

[0123] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.82$ (s, 0.008 H), 1.98- (m, 0.009 H), 2.10-2.15 (m, 0.011 H), 3.16 (s, 0.034 H), 3.31 (s, 0.092 H), 3.40 - 3.54 (m, 1.00 H), 4.04 (s, 0.012 H), 4.06 (s, 0.018 H), 4.16 (s, 0.014 H), 4.18 (s, 0.013 H), 4.35 (s, 0.030 H), 4.59 (bs, 0.637 H), 8.17 (s, 0.001 H), 8.44 (bs, 0.014 H) ppm.

[0124] $^{13}\text{C APT NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 48.9$ (+), 49.8 (+), 60.0 (+), 60.4 (+), 61.6 (+), 62.1 (+), 63.08 (+), 64.2 (+), 64.6 (+), 66.6 (+), 68.4 (-), 68.6 70.3 (-), 70.5 (-), 72.5 (-), 74.7 (+), 76.7 (-), 167.1 (-), 176.3 (+), 177.5 (+) ppm.

[0125] 실시예 1 및 2는, 반응 도중에 불용성 파라포름알데히드의 재증합이 일어나 용해성 올리고머의 생성물이 제공됨을 보여준다. 생성물의 IR 스펙트럼에서, 1236, 1089, 904, 629 및 453 cm^{-1} 에서 파라포름알데히드에 대한 전형적인 신호나 1716, 1328, 876 및 673 cm^{-1} 에서 세슘 카보네이트에 대한 전형적인 신호가 관측되지 않았다.

[0126] 1772 cm^{-1} (실시예 1) 또는 1766 cm^{-1} (실시예 2)에서의 IR 스펙트럼에서 특징적인 신호 및 $\delta = 175.3$, 175.5 (+,

$C_{\text{quart.}}$, 실시예 1) 및 176.3, 177.5 (+, $C_{\text{quart.}}$, 실시예 2)에서의 ^{13}C APT NMR 스펙트럼에서의 특정적인 신호에서 CO_2 의 폴리머로의 투입이 나타났다. ^{13}C NMR 스펙트럼에서 몇몇 신호의 발생은 투입된 CO_2 그룹 및 비교대 폴리머에 대한 다양한 환경을 나타낸다. HMBC-NMR 분광법 및 HSQC-NMR 분광법에 의해, 실시예 1에 대하여 ^{13}C NMR 스펙트럼의 $\delta = 175.3 \text{ ppm}$ 에서 제4기(quaternary) 신호가 롱-레인지 커플링을 경유하여 3개의 다른 메틸렌 그룹으로 구성된 시퀀스와 연결됨을 보여준다. 이는 비교대 코폴리머가 존재하는 증거이다.

[0127] 또한, 실시예 1의 ESI-MS 스펙트럼은 다른 함량의 CO_2 단위($\Delta m = 43.98983 \text{ amu}$) 및 CH_2O 단위($\Delta m = 30.01056 \text{ amu}$)를 갖는 올리고머의 존재를 나타낸다. 또한, 질량 분석의 성분 조성은 비교대 포름알데히드/ CO_2 폴리머가 존재함을 보여준다.

[0128] 실시예 2의 OH 수 및 IR 스펙트럼의 3321 cm^{-1} (실시예 1) 또는 3320 cm^{-1} (실시예 2)에서의 넓은 OH 밴드는, 폴리우레탄 내의 폴리올 단위로서 생성물의 사용을 가능하게 하는 말단 OH 그룹의 존재를 보여준다.

[0129]

[0130] 실시예 3: 파라포름알데히드, Sn cat. 1 (DBTL) 및 염기 1 (세슘 카보네이트) (염기:포름알데히드 등가물의 비 = 1:94)로 아실레이티드 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 제조

[0131]

200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.15 g(0.504몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드(Aldrich), 1.74 g(5.34 mmol)의 염기 1(Cs_2CO_3) 및 10.1 mg(0.016 mmol)의 Sn cat. 1(DBTL)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 이산화탄소로 게이지 압력을 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 1 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 500 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 결과의 무색 균질한 생성물 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액을 용액의 pH가 > 7에 이를 때까지 적가하였다. 그렇게 얻어진 혼합물을 분리 깔때기에 넣고 생성물을 $4 \times 50 \text{ mL}$ 의 디클로로메탄으로 추출하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 9.95 g의 옅은 노란색의 오일을 잔여물로 얻었다.

[0132]

파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

[0133]

점도: $0.292 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

[0134]

클로로포름을 용리액으로 하여 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 $M_n = 644 \text{ g/mol}$ 및 다분산 지수 $PDI = 1.23$ 를 얻었다.

[0135]

IR: $\nu = 3481$ (b, w, $\nu [\text{OH}]$), 2959 (w, $\nu [\text{CH}_2]$), 2904 (w, $\nu [\text{CH}_2]$), 1737 (s, $\nu [\text{C=O}]$), 1466 (w), 1432 (w), 1368 (m), 1224 (s), 1197 (s), 1158 (m), 1112 (m), 1043 (m), 1010 (s), 946 (s), 834 (w), 605 (w), 515 (vw) cm^{-1} .

[0136]

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.80$ (bs, 1.00 H, CH_3), 1.81 (bs, 0.81 H, CH_3), 3.08 (s, 0.091 H), 3.09 (s, 0.065 H), 3.16 – 4.23 (m, 1.26 H), 4.31 – 4.69 (m, 0.47 H, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.84 – 5.20 (m, 0.63 H, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.42 (s, 0.12 H, $0-\text{CH}_2-\text{O}$) ppm.

[0137]

^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.9$ (-, CH_3), 20.0 (-, CH_3), 20.2 (-, CH_3), 55.1 (-), 64.2 (+), 70.1 (+), 70.4 (+), 71.5 (+), 72.0 (+), 75.1 (+), 77.1 (+), 78.6 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 84.6 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 84.9 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 86.3 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 88.1 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 88.5 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 89.6 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 90.1 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 92.9 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 94.5 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 169.0 (+, C=O), 169.5 (+, C=O), 169.8 (+, C=O), 169.8 (+, C=O), 170.0 (+, C=O), 170.1 (+, C=O) ppm.

- [0138] ESI-MS (FTMS + p ESI): ESI 질량 스펙트럼에서, 가장 큰 신호 강도가 확인된 신호 시리즈였고, 다음의 일반 실험식에 의한 것이다:
- [0139] $[\text{H}_3\text{CCOO}(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CO}_2)_y\text{COCH}_3] + \text{H}^+$
- [0140] 시리즈 1 ($y = 2$): m/z (%) $[\text{x CH}_2\text{O}] = 431.15155$ (1.05) $[\text{8 CH}_2\text{O}]$, 461.16241 (1.16) $[\text{9 CH}_2\text{O}]$, 491.17294 (1.46) $[\text{10 CH}_2\text{O}]$, 521.18341 (1.61) $[\text{11 CH}_2\text{O}]$, 551.19348 (1.13) $[\text{12 CH}_2\text{O}]$, 581.20441 (1.21) $[\text{13 CH}_2\text{O}]$.
- [0141] 시리즈 2 ($y = 3$): m/z (%) $[\text{x CH}_2\text{O}] = 415.12067$ (12.38) $[\text{6 CH}_2\text{O}]$, 445.13120 (39.65) $[\text{7 CH}_2\text{O}]$, 475.14169 (79.80) $[\text{8 CH}_2\text{O}]$, 505.15222 (100) $[\text{9 CH}_2\text{O}]$, 535.16284 (8318) $[\text{10 CH}_2\text{O}]$, 565.17352 (45.87) $[\text{11 CH}_2\text{O}]$, 595.18427 (20.73) $[\text{12 CH}_2\text{O}]$, 625.19482 (7.72) $[\text{13 CH}_2\text{O}]$.
- [0142] 시리즈 3 ($y = 4$): m/z (%) $[\text{x CH}_2\text{O}] = 489.12057$ (0.64) $[\text{7 CH}_2\text{O}]$, 519.13129 (0.92) $[\text{8 CH}_2\text{O}]$, 549.14221 (0.85) $[\text{9 CH}_2\text{O}]$.
- [0143] 하나의 CO_2 단위에 의한 시리즈 1 내의 사슬의 연장은 시리즈 2($\Delta m = 43.98981$ amu, calc.: $\Delta m(\text{CO}_2) = 43.98983$ amu)로 이어졌다. 하나의 CO_2 단위에 의한 시리즈 2의 연장은 시리즈 3($\Delta m = 43.98999$ amu, calc.: $\Delta m(\text{CO}_2) = 43.98983$ amu)으로 이어졌다.
- [0144] 따라서, 시리즈 1은 2개의 CO_2 단위 및 8 내지 13개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이고, 시리즈 2는 3개의 CO_2 단위 및 6 내지 13개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이고, 시리즈 3은 4개의 CO_2 단위 및 7 내지 9개의 포름알데히드 단위를 갖는 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이다. ESI 질량 스펙트럼에서 가장 강력한 신호는 3개의 CO_2 단위 및 9개의 포름알데히드 단위를 갖는 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이다.
- [0145] 따라서 모든 사슬에서 CO_2 단위에 대한 포름알데히드 단위의 관계비(relative ratio)는 $> 1:1$ 인데, 이는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 존재가 의심의 여지 없이 증명되었음을 의미한다.
- [0146] 실시예 4: 파라포름알데히드, Sn cat. 1 (DBTL) 및 염기 1 (세슘 카보네이트) (ratio of 염기:포름알데히드 등 가물의 비 = 1:199)로 아실레이티드 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 제조
- [0147] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.09 g(0.502몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Acros Organics), 0.82 g(2.52 mmol)의 염기 1(Cs_2CO_3) 및 10.2 mg(0.016 mmol)의 Sn cat. 1(DBTL)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 이산화탄소로 게이지 압력을 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 423 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 5 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 500 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 무색 균질한 생성물 혼합물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액을 용액의 pH가 > 7 에 이를 때까지 적가하였다. 그렇게 얻어진 혼합물을 4×50 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 14.82 g의 무색 고체 입자를 갖는 무색 오일을 얻었다.
- [0148] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.
- [0149] 폴리스티렌 표준에 대하여 클로로포름을 용리액으로 사용한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 $M_n = 796$ g/mol 및 다분산 지수 $PDI = 1.24$ 를 측정하였다.
- [0150] IR: $\nu = 3487$ (b, vw, $\nu[\text{OH}]$), 2973 (w, $\nu[\text{CH}_2]$), 2913 (w, $\nu[\text{CH}_2]$), 1743 (m, $\nu[\text{C=O}]$), 1467 (w), 1419 (w), 1369 (w), 1225 (m), 1197 (m), 1108 (m), 1045 (w), 1006 (m), 910 (vs), 833 (w), 606 (w), 534 (vw), 455 (vw) cm^{-1} .

- [0151] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.99 - 2.03$ (m, 1.00 H, CH_3), 3.29 (s, 0.17 H), 3.51 - 3.87 (m, 0.22 H), 4.63 (s, 0.11 H, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.66 (s, 0.02 H, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.70 - 4.85 (m, 0.74 H, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.12 - 5.29 (m, 0.45 H, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.62 (s, 0.08 H, $0-\text{CH}_2-\text{O}$) ppm.
- [0152] ^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.6$ (-, CH_3), 20.8 (-, CH_3), 55.7 (-), 55.8 (-), 79.1 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 85.0 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 85.4 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 86.8 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 88.7 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 89.1 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 90.1 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 90.6 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 92.3 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 93.5 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 95.0 (+, $0-\text{CH}_2-\text{O}$), 169.6 (+, C=O), 170.1 (+, C=O) ppm.
- [0153] ESI-MS (FTMS + p ESI): ESI 질량 스펙트럼에서, 다음의 신호 시리즈가 확인되었고, 이는 다음의 일반 실험식에 의한 것이다:
- [0154] $[\text{H}_3\text{CCOO}(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CO}_2)_y\text{COCH}_3] + \text{H}^+$
- [0155] 시리즈 1 ($y = 1$): m/z (%) [$x \text{ CH}_2\text{O}$] = 387.12 (2.90) [$8 \text{ CH}_2\text{O}$], 417.13 (5.32) [$9 \text{ CH}_2\text{O}$], 447.14 (6.76) [$10 \text{ CH}_2\text{O}$], 477.15 (10.40) [$11 \text{ CH}_2\text{O}$], 507.16 (9.07) [$12 \text{ CH}_2\text{O}$], 537.17 (10.62) [$13 \text{ CH}_2\text{O}$], 567.18 (11.18) [$14 \text{ CH}_2\text{O}$], 597.19 (11.38) [$15 \text{ CH}_2\text{O}$], 627.21 (11.00) [$16 \text{ CH}_2\text{O}$], 657.22 (9.39) [$17 \text{ CH}_2\text{O}$], 687.23 (7.88) [$18 \text{ CH}_2\text{O}$], 717.24 (5.34) [$19 \text{ CH}_2\text{O}$], 747.25 (4.26) [$20 \text{ CH}_2\text{O}$], 777.26 (3.18) [$21 \text{ CH}_2\text{O}$].
- [0156] 시리즈 2 ($y = 2$): m/z (%) [$x \text{ CH}_2\text{O}$] = 341.08 (1.33) [$5 \text{ CH}_2\text{O}$], 371.09 (4.89) [$6 \text{ CH}_2\text{O}$], 401.10 (12.07) [$7 \text{ CH}_2\text{O}$], 431.11 (18.45) [$8 \text{ CH}_2\text{O}$], 461.12 (24.03) [$9 \text{ CH}_2\text{O}$], 491.13 (26.81) [$10 \text{ CH}_2\text{O}$], 521.14 (27.46) [$11 \text{ CH}_2\text{O}$], 551.15 (24.41) [$12 \text{ CH}_2\text{O}$], 581.16 (21.62) [$13 \text{ CH}_2\text{O}$], 611.17 (18.81) [$14 \text{ CH}_2\text{O}$], 641.19 (16.80) [$15 \text{ CH}_2\text{O}$], 671.20 (14.39) [$16 \text{ CH}_2\text{O}$], 701.21 (12.01) [$17 \text{ CH}_2\text{O}$], 731.22 (9.45) [$18 \text{ CH}_2\text{O}$], 761.23 (7.17) [$19 \text{ CH}_2\text{O}$], 791.24 (5.29) [$20 \text{ CH}_2\text{O}$], 821.25 (3.67) [$21 \text{ CH}_2\text{O}$].
- [0157] 시리즈 3 ($y = 3$): m/z (%) [$x \text{ CH}_2\text{O}$] = 385.11 (5.93) [$5 \text{ CH}_2\text{O}$], 415.12 (15.92) [$6 \text{ CH}_2\text{O}$], 445.13 (30.97) [$7 \text{ CH}_2\text{O}$], 475.13 (30.97) [$8 \text{ CH}_2\text{O}$], 505.15 (57.53) [$9 \text{ CH}_2\text{O}$], 535.16 (72.55) [$10 \text{ CH}_2\text{O}$], 565.17 (88.46) [$11 \text{ CH}_2\text{O}$], 595.18 (99.41) [$12 \text{ CH}_2\text{O}$], 625.19 (99.78) [$13 \text{ CH}_2\text{O}$], 655.20 (100.0) [$14 \text{ CH}_2\text{O}$], 685.21 (96.90) [$15 \text{ CH}_2\text{O}$], 715.22 (80.16) [$16 \text{ CH}_2\text{O}$], 745.23 (71.63) [$17 \text{ CH}_2\text{O}$], 775.24 (55.02) [$18 \text{ CH}_2\text{O}$], 805.25 (43.09) [$19 \text{ CH}_2\text{O}$], 835.26 (32.39) [$20 \text{ CH}_2\text{O}$], 865.27 (23.48) [$21 \text{ CH}_2\text{O}$], 895.29 (17.22) [$22 \text{ CH}_2\text{O}$], 925.30 (10.99) [$23 \text{ CH}_2\text{O}$], 955.31 (6.73) [$24 \text{ CH}_2\text{O}$], 985.32 (4.91) [$25 \text{ CH}_2\text{O}$], 1015.33 (2.82) [$26 \text{ CH}_2\text{O}$].
- [0158] 시리즈 4 ($y = 4$): m/z (%) [$x \text{ CH}_2\text{O}$] = 459.14 (5.00) [$6 \text{ CH}_2\text{O}$], 489.15 (8.67) [$7 \text{ CH}_2\text{O}$], 519.16 (10.59) [$8 \text{ CH}_2\text{O}$], 549.17 (11.61) [$9 \text{ CH}_2\text{O}$], 579.19 (13.85) [$10 \text{ CH}_2\text{O}$], 609.20 (16.50) [$11 \text{ CH}_2\text{O}$], 639.21 (17.48) [$12 \text{ CH}_2\text{O}$], 669.22 (19.06) [$13 \text{ CH}_2\text{O}$], 699.23 (19.24) [$14 \text{ CH}_2\text{O}$], 729.24 (17.46) [$15 \text{ CH}_2\text{O}$], 759.25 (15.88) [$16 \text{ CH}_2\text{O}$], 789.26 (14.16) [$17 \text{ CH}_2\text{O}$], 819.27 (11.49) [$18 \text{ CH}_2\text{O}$], 849.28 (8.21) [$19 \text{ CH}_2\text{O}$], 879.29 (7.79) [$20 \text{ CH}_2\text{O}$], 909.31 (5.16) [$21 \text{ CH}_2\text{O}$], 939.31 (3.12) [$22 \text{ CH}_2\text{O}$], 969.32 (2.42) [$23 \text{ CH}_2\text{O}$].
- [0159] 따라서, 시리즈 1은 하나의 CO_2 단위 및 8 내지 21개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이고, 시리즈 2는 2개의 CO_2 단위 및 5 내지 21개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이고, 시리즈 3은 3개의 CO_2 단위 및 5 내지 26개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이고, 시리즈 4는 4개의 CO_2 단위 및 6 내지 23개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이다. ESI 질량 스펙트럼에서 가장 강력한 신호는 3개의 CO_2 단위 및 14개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이었다.
- [0160] 따라서 모든 사슬에서 CO_2 단위에 대한 포름알데히드 단위의 관계비(relative ratio)는 $> 1:1$ 인데, 이는 비교대

포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 존재가 의심의 여지 없이 증명되었음을 의미한다.

[0161] 실시예 5: 파라포름알데히드, Sn cat. 1 (DBTL) 및 염기 1 (세슘 카보네이트) (염기:포름알데히드 등가물의 비=1:49)로 아실레이티드 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조

200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.11 g(0.503몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Acros Organics), 3.31 g(10.2 mmol)의 염기 1(Cs₂CO₃) 및 10.1 mg(0.016 mmol)의 Sn cat. 1(DBTL)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 이산화탄소로 게이지 압력을 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 425 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 5 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 425 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 옅은 노란색의 균질한 생성물 혼합물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액을 용액의 pH가 > 7에 이를 때까지 적가하였다. 그렇게 얻어진 혼합물을 총 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 11.50 g의 옅은 노란색의 오일을 잔여물로 얻었다.

[0163] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

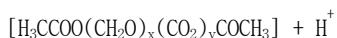
[0164] 폴리스티렌 표준에 대하여 클로로포름을 용리액으로 하는 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 Mn = 725 g/mol 및 다분산 지수 PDI = 1.24를 얻었다.

[0165] IR: ν = 3498 (b, vw, ν[OH]), 2959 (w, ν[CH₂]), 2906 (w, ν[CH₂]), 1742 (m, ν[C=O]), 1467 (w), 1418 (w), 1369 (w), 1225 (m), 1197 (m), 1108 (m), 1045 (w), 1007 (m), 916 (s), 833 (w), 606 (w), 537 (vw), 444 (vw) cm⁻¹.

[0166] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.99 – 2.02 (m, 1.00 H, CH₃), 3.28 – 3.30 (m, 0.27 H), 4.61 – 4.64 (m, 0.16 H, O-CH₂-O), 4.66 (s, 0.03 H, O-CH₂-O), 4.76 – 4.85 (m, 0.48 H, OCH₂-O), 5.17 – 5.27 (m, 0.32 H, O-CH₂-O), 5.63 (s, 0.09 H, O-CH₂-O) ppm.

[0167] ¹³C APT NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 (-, CH₃), 20.8 (-, CH₃), 55.7 (-), 55.9 (-), 79.1 (+, O-CH₂-O), 85.4 (+, O-CH₂-O), 86.8 (+, O-CH₂-O), 88.6 (+, O-CH₂-O), 88.7 (+, O-CH₂-O), 88.7 (+, O-CH₂-O), 89.0 (+, O-CH₂-O), 89.1 (+, O-CH₂-O), 90.1 (+, O-CH₂-O), 90.5 (+, O-CH₂-O), 92.3 (+, O-CH₂-O), 93.5 (+, O-CH₂-O), 95.0 (+, O-CH₂-O), 169.5 (+, C=O), 170.0 (+, C=O) ppm.

[0168] ESI-MS (FTMS + p ESI): ESI 질량 스펙트럼에서, 다음의 신호 시리즈가 확인되었고, 이는 다음의 일반 실험식에 의한 것이다:



[0170] 시리즈 1 (y = 1): m/z (%) [x CH₂O] = 357.11 (4.22) [7 CH₂O], 387.12 (6.77) [8 CH₂O], 417.13 (10.16) [9 CH₂O], 447.14 (15.49) [10 CH₂O], 477.15 (25.68) [11 CH₂O], 507.16 (14.65) [12 CH₂O], 537.18 (14.47) [13 CH₂O], 567.19 (13.08) [14 CH₂O], 597.20 (11.38) [15 CH₂O], 627.21 (9.28) [16 CH₂O], 657.22 (7.55) [17 CH₂O], 687.23 (5.41) [18 CH₂O], 717.24 (3.60) [19 CH₂O].

[0171] 시리즈 2 (y = 2): m/z (%) [x CH₂O] = 341.08 (1.74) [5 CH₂O], 371.09 (5.29) [6 CH₂O], 401.10 (8.97) [7 CH₂O], 431.11 (16.75) [8 CH₂O], 461.12 (17.92) [9 CH₂O], 491.13 (19.85) [10 CH₂O], 521.14 (18.00) [11 CH₂O], 551.15 (15.04) [12 CH₂O], 581.17 (11.60) [13 CH₂O], 611.18 (8.82) [14 CH₂O], 641.19 (6.46) [15 CH₂O], 671.20 (5.02) [16 CH₂O], 701.21 (3.55) [17 CH₂O].

[0172] 시리즈 3 (y = 3): m/z (%) [x CH₂O] = 385.11 (11.17) [5 CH₂O], 415.12 (30.37) [6 CH₂O], 445.13 (65.45)

[7 CH₂O], 475.14 (78.67) [8 CH₂O], 505.15 (100) [9 CH₂O], 535.16 (95.78) [10 CH₂O], 565.17 (84.58) [11 CH₂O], 595.18 (66.99) [12 CH₂O], 625.19 (52.93) [13 CH₂O], 655.20 (41.00) [14 CH₂O], 685.21 (31.33) [15 CH₂O], 715.22 (22.64) [16 CH₂O], 745.23 (15.35) [17 CH₂O], 775.24 (9.87) [18 CH₂O], 805.26 (5.99) [19 CH₂O].

[0173] 시리즈 4 ($y = 4$): m/z (%) [x CH₂O] = 459.14 (13.39) [6 CH₂O], 489.15 (18.32) [7 CH₂O], 519.17 (20.79) [8 CH₂O], 549.18 (22.84) [9 CH₂O], 579.19 (24.54) [10 CH₂O], 609.20 (24.31) [11 CH₂O], 639.21 (23.66) [12 CH₂O], 669.22 (21.77) [13 CH₂O], 699.23 (18.57) [14 CH₂O], 729.24 (14.84) [15 CH₂O], 759.25 (11.47) [16 CH₂O], 789.26 (8.04) [17 CH₂O], 819.27 (5.35) [18 CH₂O].

[0174] 따라서, 시리즈 1은 하나의 CO₂ 단위 및 7 내지 19개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 2는 2개의 CO₂ 단위 및 5 내지 17개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 3은 3개의 CO₂ 단위 및 5 내지 19개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 4는 4개의 CO₂ 단위 및 6 내지 18개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있다. ESI 질량 스펙트럼에서 가장 강력한 신호는 3개의 CO₂ 단위 및 9개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것 이었다.

[0175] 따라서 모든 사슬에서 CO₂ 단위에 대한 포름알데히드 단위의 관계비(relative ratio)는 > 1:1인데, 이는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 존재가 의심의 여지 없이 증명되었음을 의미한다.

[0176] 실시예 6: 파라포름알데히드, Sn cat. 1 (DBTL) 및 염기 1 (세슘 카보네이트) (염기:포름알데히드 등가물의 비=1:20)로 아실레이티드 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조

[0177] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.00 g(0.500몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Acros Organics), 8.20 g(25.2 mmol)의 염기 1(Cs₂CO₃) 및 10.2 mg(0.016 mmol)의 Sn cat. 1(DBTL)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 이산화탄소로 게이지 압력을 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 431 rpm으로 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 5 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 431 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 무색 액체 및 무색의 고체 입자로 이루어진 무색의 비균질한 생성물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액을 용액의 pH가 > 7에 이를 때까지 적가하였다. 그렇게 얻어진 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 10.58 g의 무색 고체 입자를 갖는 무색 오일을 얻었다.

[0178] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

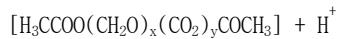
[0179] 클로로포름을 용리액으로 하는 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 Mn = 716 g/mol 및 다분산 지수 PDI = 1.30를 측정하였다.

[0180] IR: ν = 3480 (b, vw, v[OH]), 2970 (w, v[CH₂]), 2913 (w, v[CH₂]), 1744 (m, v[C=O]), 1575 (vw), 1467 (w), 1425 (w), 1369 (w), 1225 (m), 1197 (m), 1108 (m), 1044 (w), 1007 (m), 913 (s), 833 (w), 606 (w), 533 (vw), 457 (vw) cm^{-1} .

[0181] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ δ = 2.00 – 2.03 (m, 1.00 H, CH₃), 3.29 – 3.32 (m, 0.40 H), 4.62 – 4.65 (m, 0.23 H, O-CH₂-O), 4.67 (s, 0.05 H, O-CH₂-O), 4.77 – 4.86 (m, 0.57 H, OCH₂-O), 5.18 – 5.29 (m, 0.35 H, O-CH₂-O), 5.64 (s, 0.09 H, O-CH₂-O) ppm.

[0182] ^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 20.6 (−, CH_3), 20.9 (−, CH_3), 55.7 (−), 55.8 (−), 79.1 (+, 0− CH_2O), 85.1 (+, 0− CH_2O), 85.5 (+, 0− CH_2O), 86.8 (+, 0− CH_2O), 88.7 (+, 0− CH_2O), 89.1 (+, 0− CH_2O), 90.1 (+, 0− CH_2O), 90.6 (+, 0− CH_2O), 93.5 (+, 0− CH_2O), 95.00 (+, 0− CH_2O), 169.6 (+, C=O), 170.3 (+, C=O), 170.3 (+, C=O) ppm.

[0183] ESI-MS (FTMS + p ESI): ESI 질량 스펙트럼에서, 다음의 신호 시리즈가 확인되었고, 이는 다음의 일반 실험식에 의한 것이다:



[0185] 시리즈 1 ($y = 1$): m/z (%) [$x \text{ CH}_2\text{O}$] = 357.11 (0.63) [7 CH_2O], 387.12 (3.25) [8 CH_2O], 417.13 (10.34) [9 CH_2O], 447.14 (17.12) [10 CH_2O], 477.15 (22.51) [11 CH_2O], 507.16 (22.09) [12 CH_2O], 537.17 (20.09) [13 CH_2O], 567.18 (16.04) [14 CH_2O], 597.20 (10.19) [15 CH_2O], 627.21 (6.66) [16 CH_2O], 657.22 (4.62) [17 CH_2O], 687.23 (2.21) [18 CH_2O].

[0186] 시리즈 2 ($y = 2$): m/z (%) [$x \text{ CH}_2\text{O}$] = 401.10 (2.90) [7 CH_2O], 431.11 (6.82) [8 CH_2O], 461.12 (10.31) [9 CH_2O], 491.13 (11.45) [10 CH_2O], 491.13 (11.45) [11 CH_2O], 521.14 (9.45) [12 CH_2O], 551.15 (6.60) [13 CH_2O], 581.16 (4.23) [14 CH_2O], 611.17 (2.24) [15 CH_2O].

[0187] 시리즈 3 ($y = 3$): m/z (%) [$x \text{ CH}_2\text{O}$] = 385.11 (1.55) [5 CH_2O], 415.12 (5.77) [6 CH_2O], 445.13 (24.39) [7 CH_2O], 475.14 (51.52) [8 CH_2O], 505.15 (79.51) [9 CH_2O], 535.16 (71.81) [10 CH_2O], 565.17 (60.62) [11 CH_2O], 595.18 (38.20) [12 CH_2O], 625.19 (23.80) [13 CH_2O], 655.20 (14.37) [14 CH_2O], 685.21 (7.29) [15 CH_2O], 715.22 (4.04) [16 CH_2O], 745.23 (1.79) [17 CH_2O], 775.24 (0.87) [18 CH_2O].

[0188] 시리즈 4 ($y = 4$): m/z (%) [$x \text{ CH}_2\text{O}$] = 459.14 (6.29) [6 CH_2O], 489.15 (9.74) [7 CH_2O], 519.16 (11.20) [8 CH_2O], 549.17 (15.39) [9 CH_2O], 579.19 (15.48) [10 CH_2O], 609.20 (14.23) [11 CH_2O], 639.21 (11.36) [12 CH_2O], 669.22 (8.56) [13 CH_2O], 699.23 (6.03) [14 CH_2O], 729.24 (3.76) [15 CH_2O], 759.25 (1.98) [16 CH_2O], 789.26 (1.41) [17 CH_2O].

[0189] 따라서, 시리즈 1은 하나의 CO_2 단위 및 7 내지 18개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 2는 2개의 CO_2 단위 및 7 내지 15개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 3은 3개의 CO_2 단위 및 5 내지 18개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 4는 4개의 CO_2 단위 및 6 내지 17개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있다.

[0190] 따라서 모든 사슬에서 CO_2 단위에 대한 포름알데히드 단위의 관계비(relative ratio)는 > 1:1인데, 이는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 존재가 의심의 여지 없이 증명되었음을 의미한다.

[0191] 실시예 3 내지 6은, 포름알데히드에 대한 염기성 성분(=염기)의 비가 다른 경우(실시예 4에서의 염기:포름알데히드 등가물 = 1:199 내지 실시예 6의 1:20)에서 본 발명의 포름알데히드/ CO_2 코폴리머가 얻어짐을 보여준다.

[0192] 실시예 7: 파라포름알데히드, Sn cat. 2 (주석(II) 아세테이트) 및 염기 1(세슘 카보네이트로 아실레이티드 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 제조

[0193] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.14 g(0.504몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드(Acros Organics), 1.65 g(5.06 mmol)의 염기 1(Cs_2CO_3) 및 4.1 mg(0.017 mmol)의 Sn cat. 2(주석(II) 아세테이트)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 20 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 32 bar(절대압력)로 조절하

고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 5 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 500 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 액체 및 고체 성분으로 구성되는 무색의 비균질 혼합물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액으로 용액의 pH가 > 7에 이를 때까지 적가하였다. 그렇게 얻어진 혼합물을 거름종이로 여과하고 여과액을 4 × 50 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 3.07 g의 무색 오일을 얻었다.

[0194] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

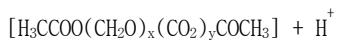
[0195] 클로로포름을 용리액으로 하는 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 $M_n = 639 \text{ g/mol}$ 및 다분산 지수 $PDI = 1.08$ 을 측정하였다.

[0196] IR: $\nu = 2975 \text{ (vw, v[CH₂]}, 2918 \text{ (vw, v[CH₂]}, 1747 \text{ (m, v[C=O])}, 1573 \text{ (vw), 1426 (w), 1369 (w), 1224 (m), 1195 (m), 1145 (w), 1111 (w), 1046 (w), 1006 (m), 980 (m), 918 (s), 831 (w), 605 (w), 520 (vw), 456 (w) \text{ cm}^{-1}$.

[0197] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.01 - 2.06 \text{ (m, 1.00 H, CH}_3\text{), 3.31 - 3.35 (m, 0.11 H), 4.64 - 4.69 (m, 0.08 H, O-CH}_2\text{-O), 4.79 - 4.89 (m, 0.36 H, O-CH}_2\text{-O), 5.25 - 5.33 (m, 0.40 H, O-CH}_2\text{-O), 5.70 (s, 0.12 H, O-CH}_2\text{-O) ppm.}$

[0198] ^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.7 \text{ (-, CH}_3\text{), 20.9 \text{ (-, CH}_3\text{), 55.8 \text{ (-, 85.5 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 86.9 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 88.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 88.8 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 89.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 90.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 90.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 90.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 92.4 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 93.6 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O), 169.7 \text{ (+, C=O), 170.2 \text{ (+, C=O) ppm.}}$

[0199] ESI-MS (FTMS + p ESI): ESI 질량 스펙트럼에서, 다음의 신호 시리즈가 확인되었고, 이는 다음의 일반 실험식에 의한 것이다:



[0201] 시리즈 1 ($y = 1$): $m/z \text{ (\%)} [\text{x CH}_2\text{O}] = 387.12 \text{ (0.85)} [\text{8 CH}_2\text{O}], 417.13 \text{ (1.04)} [\text{9 CH}_2\text{O}], 447.14 \text{ (1.39)} [\text{10 CH}_2\text{O}], 477.15 \text{ (1.05)} [\text{11 CH}_2\text{O}], 507.16 \text{ (0.78)} [\text{12 CH}_2\text{O}], 537.17 \text{ (0.53)} [\text{13 CH}_2\text{O}].$

[0202] 시리즈 2 ($y = 2$): $m/z \text{ (\%)} [\text{x CH}_2\text{O}] = 341.08 \text{ (1.80)} [\text{5 CH}_2\text{O}], 371.09 \text{ (3.41)} [\text{6 CH}_2\text{O}], 401.10 \text{ (4.12)} [\text{7 CH}_2\text{O}], 431.11 \text{ (5.23)} [\text{8 CH}_2\text{O}], 461.12 \text{ (6.87)} [\text{9 CH}_2\text{O}], 491.13 \text{ (5.09)} [\text{10 CH}_2\text{O}], 521.14 \text{ (2.31)} [\text{11 CH}_2\text{O}], 551.15 \text{ (0.83)} [\text{12 CH}_2\text{O}].$

[0203] 시리즈 3 ($y = 3$): $m/z \text{ (\%)} [\text{x CH}_2\text{O}] = 385.11 \text{ (4.56)} [\text{5 CH}_2\text{O}], 415.12 \text{ (4.98)} [\text{6 CH}_2\text{O}], 445.13 \text{ (16.03)} [\text{7 CH}_2\text{O}], 475.14 \text{ (14.29)} [\text{8 CH}_2\text{O}], 505.15 \text{ (14.60)} [\text{9 CH}_2\text{O}], 535.16 \text{ (11.00)} [\text{10 CH}_2\text{O}], 565.17 \text{ (5.99)} [\text{11 CH}_2\text{O}], 595.18 \text{ (2.83)} [\text{12 CH}_2\text{O}].$

[0204] 시리즈 4 ($y = 4$): $m/z \text{ (\%)} [\text{x CH}_2\text{O}] = 459.14 \text{ (1.37)} [\text{6 CH}_2\text{O}], 489.15 \text{ (1.44)} [\text{7 CH}_2\text{O}], 519.16 \text{ (2.44)} [\text{8 CH}_2\text{O}], 549.18 \text{ (2.18)} [\text{9 CH}_2\text{O}], 579.19 \text{ (2.36)} [\text{10 CH}_2\text{O}], 609.20 \text{ (1.25)} [\text{11 CH}_2\text{O}], 639.21 \text{ (0.69)} [\text{12 CH}_2\text{O}].$

[0205] 따라서, 시리즈 1은 하나의 CO_2 단위 및 8 내지 13개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 2는 2개의 CO_2 단위 및 5 내지 12개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 3은 3개의 CO_2 단위 및 5 내지 12개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 4는 4개의 CO_2 단위 및 6 내지 12개의 포

폼알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있다.

[0206] 따라서 모든 사슬에서 CO₂ 단위에 대한 포름알데히드 단위의 관계비(relative ratio)는 > 1:1인데, 이는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 존재가 의심의 여지 없이 증명되었음을 의미한다.

[0207] 실시예 8: 파라포름알데히드, Sn cat. 3 (주석 비스(2-에틸헥사노에이트)) 및 염기 1 (세슘 카보네이트)로 아실레이터드 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조

[0208] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.34 g(0.511몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드(Acros Organics), 1.64 g(5.03 mmol)의 염기 1(Cs₂CO₃) 및 9.8 mg의 Sn cat. 3(Borchi® Kat 28, 주석 비스(2-에틸헥사노에이트) 포함)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 409 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 1 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 409 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 액체 및 고체 성분으로 구성되는 무색의 비균질 혼합물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액으로 용액의 pH가 > 7에 이를 때까지 적가하였다. 140 mL의 디클로로메탄을 첨가한 후, 결과 혼합물을 거름종이로 여과하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 5.48 g의 무색 고체 입자를 갖는 옅은 노란색의 오일을 얻었다.

[0209] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

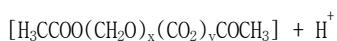
[0210] 클로로포름을 용리액으로 하는 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 Mn = 799 g/mol 및 다분산 지수 PDI = 1.19를 측정하였다.

[0211] IR: ν = 2981 (w, ν[CH₂]), 2918 (w, ν[CH₂]), 1750 (m, ν[C=O]), 1451 (w), 1430 (w), 1369 (w), 1227 (m), 1193 (s), 1145 (w), 1111 (w), 1046 (w), 1009 (s), 979 (m), 915 (s), 821 (w), 606 (w), 519 (vw), 456 (w) cm⁻¹.

[0212] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 – 0.94 (m, 0.13 H), 1.20 – 1.28 (m, 0.13 H), 2.03 – 2.07 (m, 1.00 H, CH₃), 3.35 (s, 0.10 H), 4.67 – 4.69 (m, 0.10 H, O-CH₂-O), 4.71 (s, 0.03 H, O-CH₂-O), 4.82 – 4.90 (m, 0.52 H, O-CH₂-O), 5.26 – 5.32 (m, 0.34 H, O-CH₂-O), 5.68 (s, 0.16 H, O-CH₂-O) ppm.

[0213] ¹³C APT NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.7 (-), 13.9 (-), 20.7 (-, CH₃), 21.0 (-, CH₃), 22.6 (+), 24.9 (+), 29.4 (+), 31.1 (+), 48.2 (-), 55.9 (-), 56.0 (-), 79.2 (+, O-CH₂-O), 85.6 (+, O-CH₂-O), 86.9 (+, O-CH₂-O), 89.2 (+, O-CH₂-O), 90.2 (+, O-CH₂-O), 90.7 (+, O-CH₂-O), 92.4 (+, O-CH₂-O), 93.6 (+, O-CH₂-O), 95.1 (+, O-CH₂-O), 169.7 (+, C=O), 170.2 (+, C=O), 170.4 (+, C=O) ppm.

[0214] ESI-MS (FTMS + p ESI): ESI 질량 스펙트럼에서, 가장 큰 신호 강도를 갖는 신호 시리즈가 확인되었고, 이는 다음의 일반 실험식에 의한 것이다:



[0216] 시리즈 1 (y = 1): m/z (%) [x CH₂O] = 357.11 (0.87) [7 CH₂O], 387.12 (1.61) [8 CH₂O], 417.13 (2.88) [9 CH₂O], 447.14 (4.68) [10 CH₂O], 477.15 (6.33) [11 CH₂O], 507.17 (5.42) [12 CH₂O], 537.18 (4.78) [13 CH₂O], 567.19 (3.04) [14 CH₂O].

[0217] 시리즈 2 (y = 2): m/z (%) [x CH₂O] = 371.09 (1.72) [6 CH₂O], 401.10 (6.30) [7 CH₂O], 431.11 (11.25) [8 CH₂O], 461.12 (14.26) [9 CH₂O], 491.13 (17.50) [10 CH₂O], 521.15 (17.61) [11 CH₂O], 551.16 (14.90) [12 CH₂O], 581.17 (11.24) [13 CH₂O], 611.18 (7.97) [14 CH₂O], 641.19 (5.22) [15 CH₂O], 671.20 (3.23) [16 CH₂O].

CH_2O], 701.21 (1.97) [17 CH_2O].

[0218] 시리즈 3 ($y = 3$): m/z (%) [$x \text{CH}_2\text{O}$] = 385.11 (3.74) [5 CH_2O], 415.12 (11.78) [6 CH_2O], 445.13 (26.95) [7 CH_2O], 475.14 (48.97) [8 CH_2O], 505.15 (83.20) [9 CH_2O], 535.16 (100.0) [10 CH_2O], 565.17 (94.00) [11 CH_2O], 595.18 (74.10) [12 CH_2O], 625.19 (53.15) [13 CH_2O], 655.20 (36.44) [14 CH_2O], 685.21 (23.88) [15 CH_2O], 715.22 (14.54) [16 CH_2O], 745.23 (8.74) [17 CH_2O], 775.25 (4.85) [18 CH_2O], 805.26 (2.70) [19 CH_2O], 835.27 (1.47) [20 CH_2O].

[0219] 시리즈 4 ($y = 4$): m/z (%) [$x \text{CH}_2\text{O}$] = 489.12 (0.52) [7 CH_2O], 519.13 (0.81) [8 CH_2O], 549.14 (1.07) [9 CH_2O], 579.15 (1.04) [10 CH_2O], 609.16 (0.83) [11 CH_2O], 639.17 (0.61) [12 CH_2O].

[0220] 따라서, 시리즈 1은 하나의 CO_2 단위 및 7 내지 14개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 2는 2개의 CO_2 단위 및 5 내지 17개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 3은 3개의 CO_2 단위 및 5 내지 20개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 4는 4개의 CO_2 단위 및 7 내지 12개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것일 수 있다. ESI 질량 스펙트럼에서 가장 강력한 신호는 3개의 CO_2 단위 및 10개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머에 의한 것이었다.

[0221] 따라서 모든 사슬에서 CO_2 단위에 대한 포름알데히드 단위의 관계비(relative ratio)는 $> 1:1$ 인데, 이는 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 존재가 의심의 여지 없이 증명되었음을 의미한다.

[0222] 실시예 9: Preparation of an acrylated 포름알데히드/ CO_2 코폴리머 with 파라포름알데히드, Bi cat. 1 (비스무스 트리스(2-에틸헥사노에이트)) 및 염기 1 (세슘 카보네이트)로 아실레이티드 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 제조

[0223] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.00 g(0.500몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드(Acros Organics), 1.65 g(5.06 mmol)의 염기 1(Cs_2CO_3) 및 10.1 mg의 Bi cat. 1 (Borchi® Kat 24, 비스무스 트리스(2-에틸헥사노에이트) 포함)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 415 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 5 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 415 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 옅은 노란색의 균질 혼합물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액으로 용액의 pH가 > 7 에 이를 때까지 적가하였다. 그렇게 얻어진 혼합물을 총 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 12.69 g의 무색 고체 입자를 갖는 옅은 노란색의 오일을 얻었다.

[0224] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

[0225] 클로로포름을 용리액으로 하는 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 $M_n = 648 \text{ g/mol}$ 및 다분산 지수 $PDI = 1.19$ 를 측정하였다.

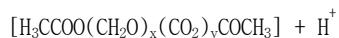
[0226] IR: $\nu = 3490$ (b, vw, v[OH]), 2975 (w, v[CH_2]), 2904 (w, v[CH_2]), 1740 (m, v[C=O]), 1468 (w), 1421 (w), 1369 (w), 1224 (m), 1196 (m), 1110 (m), 1045 (m), 1008 (m), 917 (s), 833 (w), 606 (w), 532 (vw), 453 (vw) cm^{-1} .

[0227] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.01 - 2.03$ (m, 1.00 H, CH_3), 3.00 - 3.12 (m, 0.19 H), 3.61 (s, 0.04 H), 4.03 - 4.08 (m, 0.03 H), 4.62 - 4.64 (m, 0.10 H, O- CH_2 -O), 4.67 (s, 0.03 H, O- CH_2 -O), 4.78 - 4.86 (m,

0.37 H, 0-CH₂-O), 5.14 – 5.31 (m, 0.37 H, 0-CH₂-O), 5.64 (s, 0.09 H, 0-CH₂-O) ppm.

[0228] ¹³C APT NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 (-, CH₃), 20.9 (-, CH₃), 55.7 (-), 55.8 (-), 64.7 (+), 67.0 (+) 70.5 (+), 75.6 (+), 79.1 (+, 0-CH₂-O), 85.1 (+, 0-CH₂-O), 85.4 (+, 0-CH₂-O), 86.8 (+, 0-CH₂-O), 88.6 (+, 0-CH₂-O), 88.7 (+, 0-CH₂-O), 89.0 (+, 0-CH₂-O), 89.1 (+, 0-CH₂-O), 90.1 (+, 0-CH₂-O), 90.5 (+, 0-CH₂-O), 93.5 (+, 0-CH₂-O), 95.0 (+, 0-CH₂-O), 169.6 (+, C=O), 170.1 (+, C=O) ppm.

[0229] ESI-MS (FTMS + p ESI): ESI 질량 스펙트럼에서, 가장 큰 신호 강도가 확인된 신호 시리즈였고, 이는 다음의 일반 실험식에 의한 것이다:



[0231] 시리즈 1 (y = 1): m/z (%) [x CH₂O] = 357.12 (0.87) [7 CH₂O], 387.13 (1.64) [8 CH₂O], 417.14 (2.87) [9 CH₂O], 447.15 (4.97) [10 CH₂O], 477.16 (7.11) [11 CH₂O], 507.17 (5.85) [12 CH₂O], 537.18 (5.32) [13 CH₂O], 567.19 (4.66) [14 CH₂O].

[0232] 시리즈 2 (y = 2): m/z (%) [x CH₂O] = 371.09 (1.60) [6 CH₂O], 401.11 (6.45) [7 CH₂O], 431.12 (11.39) [8 CH₂O], 461.13 (14.06) [9 CH₂O], 491.14 (17.11) [10 CH₂O], 521.15 (16.83) [11 CH₂O], 551.16 (14.36) [12 CH₂O], 581.17 (10.67) [13 CH₂O], 611.18 (7.68) [14 CH₂O], 641.19 (4.93) [15 CH₂O], 671.20 (3.10) [16 CH₂O], 701.21 (1.92) [17 CH₂O], 731.22 (0.99) [18 CH₂O].

[0233] 시리즈 3 (y = 3): m/z (%) [x CH₂O] = 385.11 (3.43) [5 CH₂O], 415.12 (11.01) [6 CH₂O], 445.13 (25.91) [7 CH₂O], 475.14 (48.38) [8 CH₂O], 505.15 (82.53) [9 CH₂O], 535.16 (100.0) [10 CH₂O], 565.17 (94.14) [11 CH₂O], 595.18 (74.89) [12 CH₂O], 625.20 (53.50) [13 CH₂O], 655.21 (36.10) [14 CH₂O], 685.22 (23.17) [15 CH₂O], 715.23 (14.09) [16 CH₂O], 745.24 (8.47) [17 CH₂O], 775.25 (4.57) [18 CH₂O], 805.26 (2.35) [19 CH₂O], 835.27 (1.30) [20 CH₂O].

[0234] 시리즈 4 (y = 4): m/z (%) [x CH₂O] = 459.15 (3.66) [6 CH₂O], 489.16 (5.87) [7 CH₂O], 519.17 (7.94) [8 CH₂O], 549.18 (10.31) [9 CH₂O], 579.19 (12.90) [10 CH₂O], 609.20 (14.32) [11 CH₂O], 639.22 (11.27) [12 CH₂O], 699.23 (8.91) [13 CH₂O], 729.24 (6.18) [14 CH₂O], 759.25 (4.16) [15 CH₂O].

[0235] 따라서, 시리즈 1은 하나의 CO₂ 단위 및 7 내지 14 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 2는 2개의 CO₂ 단위 및 5 내지 18개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 3은 3개의 CO₂ 단위 및 5 내지 20개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 4는 4개의 CO₂ 단위 및 6 내지 15개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있다. ESI 질량 스펙트럼에서 가장 강력한 신호는 3개의 CO₂ 단위 및 10개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것이었다.

[0236] 따라서 모든 사슬에서 CO₂ 단위에 대한 포름알데히드 단위의 관계비(relative ratio)는 > 1:1인데, 이는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 존재가 의심의 여지 없이 증명되었음을 의미한다.

[0237] 실시예 10: 파라포름알데히드, Zn cat. 1 (아연 비스(2-에틸헥사노에이트)) 및 염기 1 (세슘 카보네이트)로 아실레이트 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조

[0238] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.04 g(0.501몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Acros Organics), 1.63 g(5.00 mmol)의 염기 1(Cs₂CO₃) 및 11.4 mg(1 mmol)의 Zn cat. 1 (Borchi® Kat 22, 아연 비스(2-에틸헥사노에이트) 포함)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄

소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 452 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 5 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 500 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 액체 및 고체 성분으로 이루어진 무색의 비균질 혼합물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액으로 용액의 pH가 > 7에 이를 때까지 적가하였다. 결과 혼합물을 Buchner 필터로 감압 하에서 여과하였다. 결과 여과물을 총 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 5.14 g의 무색 오일을 얻었다.

[0239] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

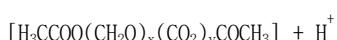
[0240] 클로로포름을 용리액으로 하는 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 $M_n = 645 \text{ g/mol}$ 및 다분산 지수 $PDI = 1.09$ 를 측정하였다.

[0241] IR: $\nu = 2983 \text{ (w, v[CH}_2\text{])}, 2914 \text{ (w, v[CH}_2\text{])}, 1750 \text{ (m, v[C=O])}, 1431 \text{ (w), 1369 (m), 1226 (m), 1193 (s), } 1145 \text{ (w), 1111 (w), 1086 (w), 1046 (w), 1009 (s), 980 (m), 917 (s), 821 (m), 605 \text{ (w), 518 (w), 455 (w) }$ cm^{-1} .

[0242] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.97 - 2.00 \text{ (m, 1.00 H, CH}_3\text{), 3.25 - 3.28 (m, 0.10 H), 4.59 - 4.61 (m, } 0.05 \text{ H, O-CH}_2\text{-O), 4.63 (m, 0.01 H, O-CH}_2\text{-O), 4.72 - 4.84 (m, 0.28 H, O-CH}_2\text{-O), 5.19 - 5.26 (m, 0.25 H, O-CH}_2\text{-O), 5.60 (s, 0.18 H, O-CH}_2\text{-O) ppm.}$

[0243] ^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.6 \text{ (-, CH}_3\text{), 20.8 (-, CH}_3\text{), 55.7 (-), 79.1 (+, O-CH}_2\text{-O), 85.4 (+, } 0\text{-CH}_2\text{-O), 86.7 (+, O-CH}_2\text{-O), 88.6 (+, O-CH}_2\text{-O), 88.6 (+, O-CH}_2\text{-O), 88.7 (+, O-CH}_2\text{-O), 89.0 (+, O-CH}_2\text{-O), 89.1 (+, O-CH}_2\text{-O), 90.0 (+, O-CH}_2\text{-O), 90.5 (+, O-CH}_2\text{-O), 90.5 (+, O-CH}_2\text{-O), 90.6 (+, O-CH}_2\text{-O), 92.3 (+, O-CH}_2\text{-O), 93.5 (+, O-CH}_2\text{-O), 94.9 (+, O-CH}_2\text{-O), 169.4 (+, C=O) ppm.}$

[0244] ESI-MS (FTMS + p ESI): ESI 질량 스펙트럼에서, 가장 큰 신호 강도가 확인된 신호 시리즈는 다음의 신호 시리즈였고, 이는 다음의 일반 실험식에 의한 것이다:



[0246] 시리즈 1 ($y = 1$): $m/z \text{ (%) } [x \text{ CH}_2\text{O}] = 297.09 \text{ (1.84) } [5 \text{ CH}_2\text{O}], 327.10 \text{ (4.83) } [6 \text{ CH}_2\text{O}], 357.11 \text{ (6.06) } [7 \text{ CH}_2\text{O}], 387.12 \text{ (17.85) } [8 \text{ CH}_2\text{O}], 417.13 \text{ (57.51) } [9 \text{ CH}_2\text{O}], 447.15 \text{ (43.49) } [10 \text{ CH}_2\text{O}], 477.16 \text{ (100.0) } [11 \text{ CH}_2\text{O}], 507.17 \text{ (58.17) } [12 \text{ CH}_2\text{O}], 537.18 \text{ (60.86) } [13 \text{ CH}_2\text{O}], 567.19 \text{ (57.10) } [14 \text{ CH}_2\text{O}], 597.20 \text{ (49.44) } [15 \text{ CH}_2\text{O}], 627.21 \text{ (39.63) } [16 \text{ CH}_2\text{O}], 657.22 \text{ (30.00) } [17 \text{ CH}_2\text{O}], 687.23 \text{ (20.44) } [18 \text{ CH}_2\text{O}], 717.24 \text{ (12.49) } [19 \text{ CH}_2\text{O}], 747.25 \text{ (7.32) } [20 \text{ CH}_2\text{O}], 777.26 \text{ (3.84) } [21 \text{ CH}_2\text{O}].$

[0247] 시리즈 2 ($y = 2$): $m/z \text{ (%) } [x \text{ CH}_2\text{O}] = 341.08 \text{ (1.03) } [5 \text{ CH}_2\text{O}], 371.09 \text{ (3.60) } [6 \text{ CH}_2\text{O}], 401.10 \text{ (7.60) } [7 \text{ CH}_2\text{O}], 431.11 \text{ (10.46) } [8 \text{ CH}_2\text{O}], 461.13 \text{ (11.44) } [9 \text{ CH}_2\text{O}], 491.14 \text{ (11.04) } [10 \text{ CH}_2\text{O}], 521.15 \text{ (9.70) } [11 \text{ CH}_2\text{O}], 551.16 \text{ (7.79) } [12 \text{ CH}_2\text{O}], 581.17 \text{ (6.43) } [13 \text{ CH}_2\text{O}], 611.18 \text{ (5.02) } [14 \text{ CH}_2\text{O}], 641.19 \text{ (3.75) } [15 \text{ CH}_2\text{O}], 671.20 \text{ (2.86) } [16 \text{ CH}_2\text{O}], 701.21 \text{ (1.86) } [17 \text{ CH}_2\text{O}], 731.22 \text{ (1.29) } [18 \text{ CH}_2\text{O}], 761.28 \text{ (0.77) } [19 \text{ CH}_2\text{O}].$

[0248] 시리즈 3 ($y = 3$): $m/z \text{ (%) } [x \text{ CH}_2\text{O}] = 385.11 \text{ (8.39) } [5 \text{ CH}_2\text{O}], 415.12 \text{ (22.08) } [6 \text{ CH}_2\text{O}], 445.13 \text{ (39.24) } [7 \text{ CH}_2\text{O}], 475.14 \text{ (52.13) } [8 \text{ CH}_2\text{O}], 505.15 \text{ (65.51) } [9 \text{ CH}_2\text{O}], 535.16 \text{ (72.70) } [10 \text{ CH}_2\text{O}], 565.17 \text{ (75.60) } [11 \text{ CH}_2\text{O}], 595.18 \text{ (73.43) } [12 \text{ CH}_2\text{O}], 625.19 \text{ (68.85) } [13 \text{ CH}_2\text{O}], 655.20 \text{ (59.93) } [14 \text{ CH}_2\text{O}], 685.22 \text{ (49.36) } [15 \text{ CH}_2\text{O}], 715.23 \text{ (37.77) } [16 \text{ CH}_2\text{O}], 745.24 \text{ (27.77) } [17 \text{ CH}_2\text{O}], 775.25 \text{ (18.84) } [18 \text{ CH}_2\text{O}], 805.26 \text{ (11.62) } [19 \text{ CH}_2\text{O}].$

CH₂O], 835.27 (6.91) [20 CH₂O], 865.28 (3.71) [21 CH₂O], 895.29 (2.12) [22 CH₂O], 925.30 (1.13) [23 CH₂O].

[0249] 시리즈 4 (y = 4): m/z (%) [x CH₂O] = 459.15 (9.00) [6 CH₂O], 489.16 (23.99) [7 CH₂O], 519.17 (43.00) [8 CH₂O], 549.18 (33.15) [9 CH₂O], 579.19 (37.73) [10 CH₂O], 609.20 (34.37) [11 CH₂O], 639.21 (31.23) [12 CH₂O], 669.22 (27.06) [13 CH₂O], 699.23 (21.12) [14 CH₂O], 729.24 (15.86) [15 CH₂O], 759.25 (10.99) [16 CH₂O], 789.26 (7.15) [17 CH₂O], 819.27 (4.67) [18 CH₂O], 849.28 (2.86) [19 CH₂O].

[0250] 따라서, 시리즈 1은 하나의 CO₂ 단위 및 5 내지 21개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 2는 2개의 CO₂ 단위 및 5 내지 19개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 3은 3개의 CO₂ 단위 및 5 내지 23개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있고, 시리즈 4는 4개의 CO₂ 단위 및 6 내지 19개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것일 수 있다. ESI 질량 스펙트럼(m/z = 477.16)에서의 가장 강력한 신호를 어떠한 신호 시리즈의 결과로 보는 것은 불가능했다. 두번째로 높은 강도를 갖는 신호는 3개의 CO₂ 단위 및 11개의 포름알데히드 단위를 갖는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머에 의한 것 이었다.

[0251] 따라서 모든 사슬에서 CO₂ 단위에 대한 포름알데히드 단위의 관계비(relative ratio)는 > 1:1인데, 이는 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 존재가 의심의 여지 없이 증명되었음을 의미한다.

[0252] 실시예 11: 파라포름알데히드, Zn cat. 1 (아연 비스(2-에틸헥사노에이트)) 및 염기 1 (세슘 카보네이트)로 아실레이티드 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조

[0253] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.29 g(0.509몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Acros Organics), 1.67 g(5.13 mmol)의 염기 1(Cs₂CO₃) 및 1.78 mg의 Zn cat. 1 (Borchi® Kat 22, 아연 비스(2-에틸헥사노에이트) 포함)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 5 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 500 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 액체 및 고체 성분으로 이루어진 무색의 비균질 혼합물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액으로 용액의 pH가 > 7에 이를 때까지 적가하였다. 결과 혼합물을 거름종이로 여과하였다 결과 여과물을 총 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 6.49 g의 무색 오일을 얻었다.

[0254] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

[0255] 클로로포름을 용리액으로 하는 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 Mn = 877 g/mol 및 다분산 지수 PDI = 1.76을 측정하였다.

[0256] IR: ν = 2965 (w, ν[CH₂]), 2938 (w, ν[CH₂]), 1749 (m, ν[C=O]), 1452 (w), 1417 (w), 1369 (w), 1226 (m), 1194 (m), 1145 (w), 1111 (m), 1047 (w), 1009 (m), 980 (m), 916 (s), 821 (w), 606 (w), 519 (vw), 455 (w) cm⁻¹.

[0257] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 – 0.88 (m, 0.13 H), 1.23 (bs, 1.24, 0.08 H), 2.02 – 2.05 (m, 1.00 H, CH₃), 3.31 – 3.33 (m, 0.11 H), 3.63 (s, 0.01 H), 4.64 – 4.67 (m, 0.07 H, O-CH₂-O), 4.69 (s, 0.01 H, O-CH₂-O), 4.80 – 4.87 (m, 0.37 H, O-CH₂-O), 5.26 – 5.30 (m, 0.31 H, O-CH₂-O), 5.66 (s, 0.17 H, O-CH₂-O) ppm.

[0258] ^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 11.8 (-), 13.9 (-), 20.6 (-, CH_3), 21.0 (-, CH_3), 22.6 (+), 25.3 (+), 29.6 (+), 31.5 (+), 47.1 (-), 55.8 (-), 67.0 (+), 79.1 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 85.1 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 85.5 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 86.9 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 88.7 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 88.8 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 89.1 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 90.2 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 90.6 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 92.4 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 93.6 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 95.1 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 169.7 (+, C=O), 170.1 (+, C=O), 170.4 (+, C=O), 181.1 (+, C=O) ppm.

[0259] 실시예 12: 파라포름알데히드, Cu cat. 1 (구리 비스(2-에틸헥사노에이트)/구리 나프테네이트) 및 염기 1 (세슘 카보네이트)로 아실레이티드 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 제조

[0260] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.00 g(0.500mol의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Acros Organics), 1.65 g(5.06 mmol)의 염기 1(Cs_2CO_3) 및 1.77 mg의 Cu cat. 1 (Soligen® Copper 8, 구리 비스(2-에틸헥사노에이트) 및 구리 나프테네이트 포함)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 30 mL의 아세트산 무수물을 교반하는 도중에 HPLC 펌프로 1 mL/min의 유속으로 계량 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 500 rpm으로 교반하는 중에 반응 혼합물을 60°C까지 가열하고, 60°C에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 25°C까지 냉각하고, 상승된 압력을 배출하였다. 액체 및 고체 성분으로 이루어진 옅은 파란색의 비균질 혼합물을 얻었다. 결과 생성 혼합물을 비커에 옮기고 포화된 소듐 카보네이트 용액으로 용액의 pH가 > 7에 이를 때까지 적가하였다. 300 mL의 디클로로메탄을 첨가한 후, 결과 혼합물을 분리 깔대기로 이송하여 유기 상을 제거하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 잔여물을 디에틸 에테르 내에서 꺼내서 거름 종이로 여과하고, 여과 잔여물을 디클로로메탄으로 세척하였다. 휘발성 성분을 감압 상태에서 제거한 후, 4.49 g의 무색 고체 입자를 갖는 옅은 녹색의 오일을 얻었다.

[0261] 파라포름알데히드 시작 물질과 달리, 생성물은 디클로로메탄 및 클로로포름에서 용해되었다.

[0262] 클로로포름을 용리액으로 하는 폴리스티렌 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 M_n = 861 g/mol 및 다분산 지수 PDI = 1.26를 측정하였다.

[0263] IR: ν = 2964 (w, v[CH_2]), 2917 (w, v[CH_2]), 1749 (m, v[C=O]), 1465 (w), 1420 (w), 1369 (w), 1226 (m), 1195 (m), 1144 (w), 1110 (m), 1008 (m), 980 (m), 913 (s), 822 (w), 736 (w), 606 (w), 532 (vw), 456 (w) cm^{-1} .

[0264] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.92 – 1.95 (m, 1.00 H, CH_3), 3.20 – 3.23 (m, 0.03 H), 4.54 – 4.56 (m, 0.04 H, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.58 (s, 0.01 H, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.70 – 4.77 (m, 0.30 H, 0 $\text{CH}_2\text{-O}$), 5.15 – 5.20 (m, 0.20 H, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 5.55 (s, 0.20 H, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$) ppm.

[0265] ^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 20.3 (-, CH_3), 20.5 (-, CH_3), 55.5 (-), 78.9 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 84.9 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 85.3 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 86.6 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 88.4 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 88.9 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 89.9 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 90.4 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 92.2 (+, 0 $\text{CH}_2\text{-O}$), 93.3 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 94.8 (+, 0- $\text{CH}_2\text{-O}$), 169.3 (+, C=O), 169.8 (+, C=O), 169.9 (+, C=O), 170.0 (+, C=O) ppm.

[0266] 실시예 7 내지 12는, 심지어 Sn cat. 1 (DBTL)이 다른 루이스 산성 성분으로 교체된 경우에도, 본 발명의 포름알데히드/ CO_2 코폴리머가 얻어짐을 보여준다. 루이스 산성 센터로서 주족 원소(주석, 주족 4; 비스무스, 주족 5) 및 루이스 산성 센터로서 전이그룹 원소(구리, 전이족 9; 아연, 전이족 10)을 포함하는 두 화합물을 모두 포함하는 실시예 7 내지 12에서 루이스 산성 성분을 테스트하였다.

[0267] 실시예 13: 파라포름알데히드, Sn cat. 1 (DBTL) 및 염기 2 (DABCO)로 포름알데히드/ CO_2 코폴리머의 제조

[0268] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.1 g(0.50mol의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Aldrich), 5.64 g(50.3 mmol)의 염기 2(DABCO) 및 3.39 mg(5.37 mmol)의 Sn cat. 1 (DBTL)을 아르곤 분위기

하에서 투입하였다. 그 후 367 mg(4.95 mmol)의 *tert*-부탄을 및 40 mL의 1,4-디옥산을 아르곤 역류 상태에서 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파킹 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 교반 중에 50 mL의 중류수를 반응기에 첨가하였다. 결과 혼합물을 거름종이로 여과하였다. 회전 농축기에서 100-70 mbar 및 40°C에서 여과물로부터 휘발성 성분을 중류시켰다. 얻어진 중류 잔여물은 1.55 g의 점도가 있는 오일이었다.

[0269] DMF를 용리액으로 하는 PMMA 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 Mn = 461 g/mol 및 다분산 지수 PDI = 1.60를 얻었다.

[0270] 폴리머로의 CO₂의 투입이 1772 cm⁻¹에서의 IR 스펙트럼 및 δ = 178.2 ppm (C_{quart.})에서의 ¹³C APT NMR 스펙트럼에서의 특징적인 신호로 나타났다(실시예 1 및 2 참조).

[0271] 실시예 14: 파라포름알데히드, Sn cat. 1 (DBTL) 및 염기 2 (DABCO)로 포름알데히드/CO₂ 코폴리머의 제조

[0272] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.0 g(0.50몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Aldrich), 5.59 g(49.8 mmol)의 염기 2(DABCO) 및 3.17 mg(5.02 mmol)의 Sn cat. 1 (DBTL)을 아르곤 분위기 하에서 투입하였다. 그 후 382 mg(5.30 mmol)의 *tert*-부탄을 및 40 mL의 1,4-디옥산을 아르곤 역류 상태에서 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파킹 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 결과 혼합물을 250 mL 라운드-바닥 플라스크에 옮기고 회전 농축기에서 100-70 mbar 및 40°C에서 휘발성 성분을 중류시켰다. 얻어진 중류 잔여물은 20.7 g의 점도가 있는 오일이었다.

[0273] PMMA 표준에 대한 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 평균 분자량 Mn = 446 g/mol 및 다분산 지수 PDI = 1.68을 측정하였다.

[0274] 폴리머로의 CO₂의 투입이 1770 cm⁻¹ (shoulder)에서의 IR 스펙트럼 및 δ = 175.4 및 173.0 ppm (C_{quart.})에서의 ¹³C APT NMR 스펙트럼에서의 특징적인 신호로 나타났다(실시예 1 및 2 참조).

[0275] 실시예 13 및 14는, 염기성 성분으로서 염기 1(세슘 카보네이트, 무기 염기)가 유기 염기(염기 2, DABCO)로 교체된 경우에도 본 발명의 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 얻어짐을 보여준다.

[0276] **참조 실험:**

[0277] 비교예 1: 촉매의 부재에서 파라포름알데히드 및 이산화탄소의 반응

[0278] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.2 g(0.51몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Aldrich)를 아르곤 분위기 하에서 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 아르곤 역류 상태에서 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파킹 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각한 후, 상승된 압력을 배출하였다. 반응기 내에 존재하는 혼합물을 거름 종이로 여과하고, 고체를 디메틸포름아미드(DMF)로 세척하였다. 회전 농축기에서 300-3 mbar 및 40°C에서 휘발성 성분을 중류시켰다. 얻어진 중류 잔여물은 1.28 g의 무색 왁스였다.

[0279] IR 스펙트럼에서, DMF에 대한 약한 신호로부터 벗어나, 생성물은 파라포름알데히드 공급원료와 함께 상당한 일관성을 보여주었다. DMF에 대해 특징적인 신호를 제외하고, IR 스펙트럼에서 1700 및 1800 cm⁻¹ 사이의 어떠한 카보닐 신호를 찾는 것은 불가능하였다.

[0280] 본 비교예는, 본 발명의 실시예와는 대조적으로, 촉매가 반응 혼합물에 첨가되지 않은 것을 제외한 동일한 조건에서 파라포름알데히드와 이산화탄소 사이에서 어떠한 반응도 발생하지 않음을 보여준다.

[0281] 비교예 2: 염기성 성분의 첨가 없이 루이스 산성 성분인 Sn cat. 1 (DBTL)의 존재하에서 파라포름알데히드와 CO₂의 반응

[0282] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.09 g(0.503몰의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드

(Aldrich), 3.16 g(5.0 mmol)의 Sn cat. 1 (DBTL) 및 3.08 g의 분자체(molecular sieve)(3 Å)를 투입하였다. 반응기를 닫고, 1×10^{-2} bar에서 진공처리하였고, 아르곤으로 넘쳐나게 하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 아르곤 역류 상태에서 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하고, 상승된 압력을 배출하였다. 짙은 갈색을 오일을 발견하였다. 회전 농축기에서 300-3 mbar 및 50°C에서 휘발성 성분을 증류시켰다. 얻어진 증류 잔여물은 11.62 g의 점도가 있는 짙은 갈색의 오일이었다.

[0283] IR 스펙트럼에서, 1740 및 1800 cm^{-1} 사이(카보네이트 영역)에서 아무런 신호도 발견하지 못했다. ^{13}C APT NMR 스펙트럼에서, 170 및 180 ppm 사이에서 카보네이트 그룹에 대한 제4기 ^{13}C 신호가 관측되지 않았다. 따라서, CO_2 의 투입이 관측되지 않았다.

[0284] 본 비교예는, 실시예와는 대조적으로, 염기성 성분의 부존재를 제외하고 다른 모든 조건이 동일할 때 배타적으로 루이스 산성 성분 (Sn cat. 1, DBTL)이 반응 혼합물에 첨가된 경우, 카보네이트 그룹 형태의 이산화탄소의 투입이 발생하지 않았음을 보여준다.

[0285] 비교예 3: 루이스 산성 성분을 첨가하지 않고, 염기성 성분인 염기 1 (세슘 카보네이트)의 존재하에서 파라포름알데히드와 CO_2 의 반응

[0286] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에 먼저 15.04 g(0.501mol의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Aldrich) 및 1.63 g(4.99 mmol)의 염기 1 (Cs_2CO_3)을 투입하였다. 그 후 40 mL의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 그 후, 이산화탄소를 10 bar(절대압력)로 주입하고, 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 게이지 압력을 이산화탄소로 30 bar(절대압력)로 조절하고, 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하고, 상승된 압력을 배출하였다. 무색 고체의 무색 서스펜션을 얻었다. 고체를 거름 종이를 이용하여 여과하고, DMF로 세척하였다. 회전 농축기에서 300-3 mbar 및 50°C에서 휘발성 성분을 증류시켰다. 얻어진 증류 잔여물은 4.38 g의 무색의 왁스 같은 고체였다.

[0287] IR 스펙트럼에서, DMF에 대한 약한 신호로부터 벗어나, 생성물은 파라포름알데히드 공급원료와 함께 상당한 일관성을 보여주었다. DMF에 대해 특징적인 신호를 제외하고, IR 스펙트럼에서 1700 및 1800 cm^{-1} 사이의 어떠한 카보닐 신호를 찾는 것은 불가능하였다. ^{13}C APT NMR 스펙트럼에서, 170 및 180 ppm 사이에서 카보네이트 그룹에 대한 제4기 ^{13}C 신호가 관측되지 않았다.

[0288] 본 비교예는, 실시예와 대조적으로, 루이스 산성 성분의 부재를 제외한 동일한 조건에서 염기성 성분(염기 1, 세슘 카보네이트)이 반응 혼합물에 첨가되는 경우 파라포름알데히드와 이산화탄소 사이에서 어떠한 반응도 발생하지 않음을 보여준다.

[0289] 비교예 4: 포름알데히드 수용액 및 DMAP로 수행한 선행기술(Sharma, Preprints of Symposia – American Chemica 2000, 676)에 따른 실험의 재작업

[0290] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에서, 40 mL(43.4 g, 0.528 mol의 포름알데히드에 대응됨)의 36.5% 포름알데히드 수용액 및 2.37 g(19.4 mmol)의 4-(디메틸아미노)페리딘(DMAP)의 혼합물을 열리고, 18.1 g(0.411 mol)의 드라이 아이스를 추운 조건에서 첨가하였다. 반응기를 바로 닫고, 교반 중에 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 반응 혼합물을 120°C에서 72시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각시킨 후, 상승된 압력을 배출하고, 결과 반응 혼합물을 50 mL의 디에틸 에테르로 두번 추출하였다. 회전 농축기에서 70 mbar 및 40°C에서 휘발성 성분을 수용액 부분으로부터 증류시켰다. 얻어진 증류 잔여물은 2.85 g의 점성이 있는 노란색 오일이었다. IR 스펙트럼은 DMAP 시작 물질과의 일관성을 보여주었다. ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트라에서, DMAP만이 탐지되었다.

[0291] 본 비교예는, 문헌에서 기재된 조건 하에서, 비교대 포름알데히드/ CO_2 코폴리머가 형성되지 않음을 보여주었다.

[0292] 비교예 5: 파라포름알데히드, DMAP 및 1,4-디옥산으로 수행한 선행기술(Sharma, Preprints of Symposia – American Chemica 2000, 676)에 따른 실험의 재작업

[0293] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에서, 10.27 g(0.342 mol의 포름알데히드 등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드

(Aldrich), 1.53 g(12.5 mmol)의 4-(디메틸아미노)피리딘(DMAP) 및 20 mL의 1,4-디옥산의 혼합물을 얼리고, 10.9 g(0.248 mol)의 드라이 아이스를 추운 조건에서 첨가하였다. 반응기를 바로 닫고, 교반 중에 반응 혼합물을 175°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 반응 혼합물을 175°C에서 24시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각시킨 후, 상승된 압력을 배출하고, 20 mL의 메탄올을 교반 중에 첨가하였다. 회전 농축기에서 300 mbar 및 40°C에서 휘발성 성분을 결과 혼합물로부터 증류시켰다. 얻어진 증류 잔여물은 1.37 g의 점성이 있는 짙은 갈색의 오일이었다. IR 스펙트럼은 파라포름알데히드 시작 물질과의 일관성을 보여주었다. 카보닐 밴드는 관측되지 않았다.

[0294] 본 비교예는, 인용문현에 기재된 조건하에서, 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 형성되지 않음을 보여준다.

[0295] 비교예 6: 파라포름알데히드, DABCO 및 1,4-디옥산으로 수행한 선행기술(Sharma, Preprints of Symposia – American Chemical 2000, 676)에 따른 실험의 재작업

[0296] 200 mL의 스테인레스 강 반응기에서, 10.1 g(0.336 mol)의 포름알데히드 (등가물에 대응됨)의 파라포름알데히드 (Aldrich), 2.44 g (21.8 mmol)의 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄(DABCO) 및 26.8 mL의 1,4-디옥산의 혼합물을 얼리고, 11.5 g(0.261 mol)의 드라이 아이스를 추운 조건에서 첨가하였다. 반응기를 바로 닫고, 교반 중에 반응 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 120°C의 온도에 도달하고, 반응 혼합물을 120°C에서 48시간 동안 스파징 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 25°C까지 냉각시킨 후, 상승된 압력을 배출하고, 20 mL의 메탄올을 교반 중에 첨가하였다. 결과 혼합물을 거름 종이로 여과하였다. 회전 농축기에서 100 mbar 및 40°C에서 휘발성 성분을 여과물로부터 증류시켰다. 얻어진 증류 잔여물은 4.94 g의 점성이 있는 오렌지색의 오일이었다. IR 스펙트럼은 파라포름알데히드 시작 물질과의 일관성을 보여주었다. 카보닐 밴드는 관측되지 않았다.

[0297] 본 비교예는, 선행기술에 기재된 조건하에서, 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 형성되지 않음을 보여준다.

[0298] 비교예 4 내지 6에 따르면, 선행기술에 기재된 조건하의 반응의 재작업으로 짙은 갈색 및 카라멜향의 생성물이 제조된다. 이것은 원하지 않는 부반응, 특히 가장 맨앞에 위치한 반응으로 포름알데히드로부터 탄수화물을 제조하는 반응의 결과이다. 선행기술에 기재된 IR 스펙트럼의 1750 cm⁻¹에서의 카보닐 밴드나 본 발명의 실시예에서 관측된 IR 스펙트럼의 1730 내지 1780 cm⁻¹에서의 카보닐 밴드 모두 비교예 4 내지 6에서 관측되지 않았다. 따라서 비교예는, 선행기술에 기재된 조건하에서 비교대 포름알데히드/CO₂ 코폴리머가 형성되지 않음을 보여준다.