

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 5월 10일 (10.05.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/096665 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 63/06 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/82 (2006.01)

C08G 63/87 (2006.01)

MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/017495

(22) 국제출원일:

2023년 11월 3일 (03.11.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0146011 2022년 11월 4일 (04.11.2022) KR

10-2022-0146014 2022년 11월 4일 (04.11.2022) KR

10-2023-0031735 2023년 3월 10일 (10.03.2023) KR

10-2023-0150442 2023년 11월 3일 (03.11.2023) KR

(84)

지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이정용 (LEE, Jungyong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 남기복 (NAM, Gibok); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이희천 (LEE, Hee Cheon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최재훈 (CHOE, Jae Hoon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최동철 (CHOE, Dongcheol); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정대연 (JEONG, Dae Youn); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최종영 (CHOI, Jong Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김철웅 (KIM, Chul Woong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이연주 (LEE, Yeon-ju); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

(54) Title: BRANCHED POLY(3-HYDROXYPROPIONIC ACID) POLYMER

(54) 발명의 명칭: 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체

(57) Abstract: The invention relates to a branched poly(3-hydroxypropionic acid) polymer which is biodegradable, can have high molecular weight, and has useful industrial applications.

(57) 요약서: 본 발명은 생분해성을 갖고, 높은 분자량을 가질 수 있으며, 산업적 응용에 유리한 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체에 관한 것이다.



WO 2024/096665 A1

명세서

발명의 명칭: 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체 기술분야

- [1] 본 출원은 2022년 11월 4일자 한국 특허 출원 제10-2022-0146011호, 2022년 11월 4일자 한국 특허 출원 제10-2022-0146014호, 2023년 3월 10일자 한국 특허 출원 제10-2023-0031735호 및 2023년 11월 3일자 한국 특허 출원 제10-2023-0150442호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 신규한 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 폴리(3-하이드록시프로피온산)은 생분해성 고분자로서, 잘 깨지지 않는 성질을 가질 뿐만 아니라 기계적 물성이 우수하여, 친환경 소재로서 주목받고 있다.
- [4] 일반적으로 폴리(3-하이드록시프로피온산)는 단량체인 3-하이드록시프로피온산(3-HP; 3-hydroxypropionic acid)을 축중합하여 제조하게 된다. 그리고, 산업적인 응용 가능성을 고려할 때, 열적 안정성이 우수한 폴리(3-하이드록시프로피온산)를 제조할 필요가 있다. 그러나, 폴리(3-하이드록시프로피온산)의 사슬 내에는 에스터 구조가 포함되어 있으며, 에스터 구조는 열분해 온도가 약 220 °C이기 때문에 열적 안정성을 개선하는데 한계가 있다.
- [5] 열적 안정성을 개선하려면, 고분자량의 폴리(3-하이드록시프로피오네이트)를 제조하는 것이 고려될 수 있다. 그러나, 단량체인 3-하이드록시프로피온산의 축중합을 통해 중합체의 분자량을 증가시키는 것은 쉽지 않다. 예를 들어, 축중합 과정에서 디하이드레이션(dehydration)이 발생하여 단량체 반응 말단이 비닐기(vinyl group)로 변환되면서 중합이 종결되기도 하고, 그리고/또는 축중합 과정에서 저분자량 고리형 구조가 생성되기도 하며, 축중합 과정에서 점도가 높아지는 등의 문제가 발생하기 때문이다.
- [6] 그 외에, 3HP 중합체의 경우 높은 산가로 인해 고분자 안정성이 낮아지고, 공중합체 형성이 어려울 수 있는 문제도 갖고 있다.
- [7] 따라서, 생분해성 특성을 갖고, 산업적인 응용을 기대할 수 있으며, 그 제조 수율도 높을 뿐 아니라 적정 수준의 산가를 갖는 중합체를 제조하는 것이 요구된다.

[8]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [9] 본 출원의 일 목적은 생분해성을 갖는 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체를 제공하는 것이다.

- [10] 본 출원의 다른 목적은 고분자량의 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체를 제공하는 것이다.
- [11] 본 출원의 또 다른 목적은 산업적인 응용에 유리한 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체를 제공하는 것이다.
- [12] 본 출원의 또 다른 목적은 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

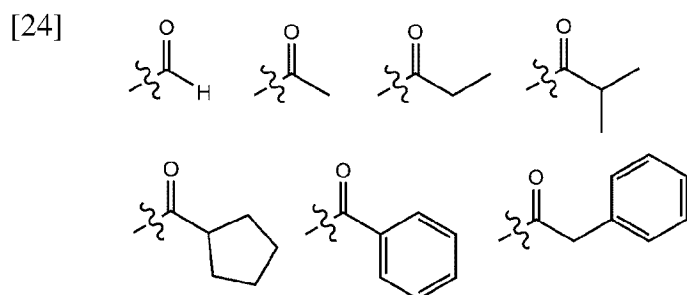
[13]

과제 해결 수단

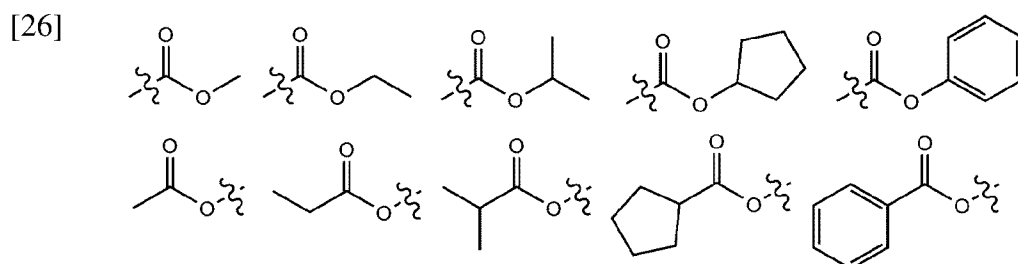
- [14] 본 명세서에서는, 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체 및 그 제조방법이 제공된다.
- [15] 3HP를 직접적으로 축중합하여 생분해성 P(3HP)을 제조하는 경우, 그 분자량을 늘리는 것은 쉽지 않은 일이다. 이는 축중합 중 상술한 부반응이 발생하기 때문이다. 그러나, 중합체의 분자량을 높이는 것은 산업적인 응용과 큰 관련이 있기 때문에, 이에 대한 연구가 필요하다.
- [16] 이와 관련하여, 본 발명자는 후술하는 다관능성 화합물을 사용하는 경우, 분자량의 증가를 용이하게 할 수 있고, 산업적인 응용을 위한 분자량 제어에 용이하다는 것을 확인하였다.
- [17] 구체적으로, 후술하는 화학식 1의 중합체는 4가 이상의 다관능성 화합물과 3-하이드록시프로피온산(3HP) 간 에스테르 반응을 통해 제조될 수 있는데, 반응 사이트(cite)를 충분히 제공할 수 있는 4가 이상 다관능성 화합물의 사용은 (3가 이하 화합물을 사용하는 경우 대비) 충분한 중합 반응과 분자량 증가를 제공할 수 있다.
- [18] 중합체의 분자량이 충분하지 못한 경우 그 중합체의 물성을 충분히 발휘하기 어렵기 때문에 산업적인 용도에서는 다른 종류의 중합체와 혼합되는 것이 고려될 수밖에 없다. 그러나, 4가 이상의 다관능성 화합물 유래의 단위를 포함하는 본 출원 화학식 1의 중합체는 높은 분자량을 가질 수 있기 때문에, 단독으로 사용하는 것도 충분히 가능하다.
- [19] 나아가, 구체적인 구현예에 따르면, 소정 반응 조건에서 서로 반응하는 다관능성 화합물과 3-하이드록시프로피온산 간 함량을 소정 범위로 제어함으로써 여러 그레이드의 분자량을 갖는 중합체가 제공될 수 있으므로, 중합체의 산업적인 응용 범위를 보다 넓힐 수 있다. 그 밖에 본 출원의 중합체는 낮은 산가를 갖기 때문에 고분자 안정성이 높고, 다른 화합물과의 추가 반응을 통한 공중합체 형성에도 유리하다.
- [20] 이하에서, 본 발명의 구체예에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [21]
- [22] 먼저, 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미르기; 아미노기; 포스

편옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알킬아민기; 아랄킬아민기; 헤테로아릴아민기; 아릴아민기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.

- [23] 본 명세서에서 카보닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

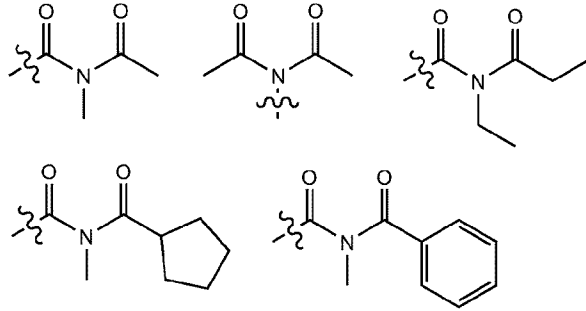


- [25] 본 명세서에 있어서, 에스테르기는 에스테르기의 산소가 탄소수 1 내지 25의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기로 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



- [27] 본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[28]



[29]

본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[30]

본 명세서에 있어서, 붕소기는 구체적으로 트리메틸붕소기, 트리에틸붕소기, t-부틸디메틸붕소기, 트리페닐붕소기, 페닐붕소기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[31]

본 명세서에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[32]

본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헵틸, 사이클로헵틸 메틸, 사이클로헵틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헵틸, 2-프로필헵틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헵틸, 4-메틸헵틸, 5-메틸헵틸 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[33]

본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6이다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스티메닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[34]

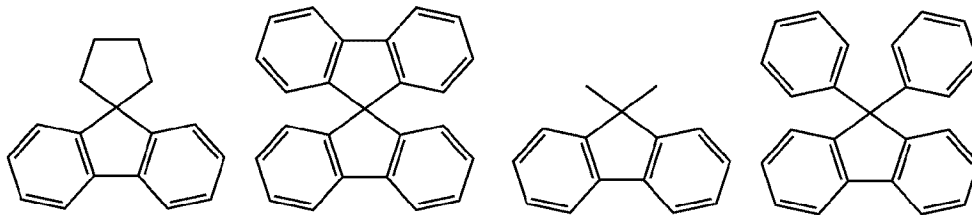
본 명세서에 있어서, 사이클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 일 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는

3 내지 6이다. 구체적으로 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 3-메틸 사이클로펜틸, 2,3-디메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 2,3-디메틸사이클로헥실, 3,4,5-트리메틸사이클로헥실, 4-tert-부틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [35] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [36] 본 명세서에 있어서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수 있다. 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,

[37]



- [38] 등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [39] 본 명세서에 있어서, 헤테로 아릴기는 이종 원소로 O, N, Si 및 S 중 1개 이상을 포함하며, 방향족성(aromatic)을 갖는 헤테로고리기로, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로 아릴기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미딘기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

- [40] 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 아르알케닐기, 알킬아릴기, 아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 알킬아릴기, 알킬아민기 중 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민 중 헤테로아릴은 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 아르알케닐기 중 알케닐기는 전술한 알케닐기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴렌은 2

가인 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 탄화수소 고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 아릴기 또는 사이클로알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[41] 또한, 본 명세서에서, 다관능성 화합물은 다관능성 단량체 또는 다관능성 첨가제와 혼용될 수 있다. 그리고, 상기 다관능성 화합물은 예를 들어, 4가 이상의 관능기 또는 반응성기(예: -OH)를 갖는 폴리올을 의미할 수 있다.

[42]

[43] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체가 제공될 수 있다.

[44] [화학식 1]

[45] $R-[A-(B)_n-C]_k$

[46] 상기 화학식 1에서,

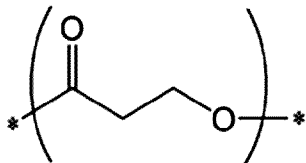
[47] R은 다관능성 단량체로부터 유래한 4가 이상의 작용기이고,

[48] A는 직접 결합이거나, 에테르, 설파이드, 에스터, 티오에스터, 케톤, 설폭사이드, 설폰, 설포네이트에스터, 아민, 아마이드, 이민, 이미드, 또는 우레탄으로부터 유래한 연결기이고,

[49] B는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 치환기이고,

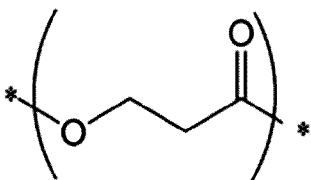
[50] [화학식 2]

[51]



[52] [화학식 3]

[53]

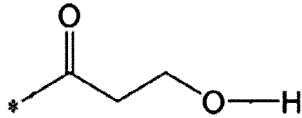


[54] *는 A와 연결되는 부분이고, k는 3 이상의 정수이고, n은 1 내지 700의 정수이고,

[55] C는 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 치환기이다.

[56] [화학식 4]

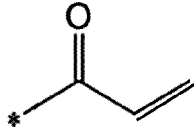
[57]



[58]

[화학식 5]

[59]



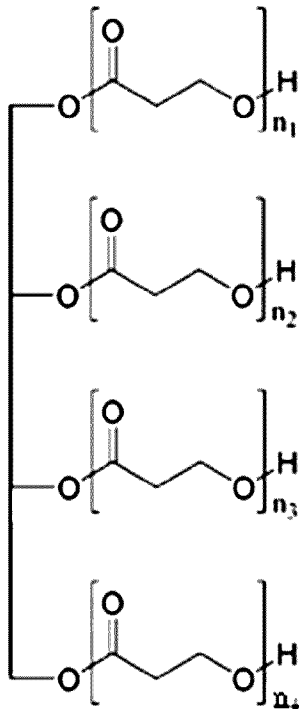
[60]

이때, 분지형(Branched)이란 각 작용기가 3개 이상 또는 4개 이상인 단량체의 중합물로서, 화학식 1에서 R 부분을 분지 구조로 정의한다.

[61]

예를 들면, 분지구조란

[62]



[63]

등의 구조를 의미할 수 있는데, 이에 한정되는 것은 아니다. 각 분지된 단위에서 n은 독립적으로 1 내지 700 중 어느 정수 값을 가질 수 있다.

[64]

하나의 예시에서, 화학식 1의 k는 4 이상, 5 이상 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 정수일 수 있다. 특별히 제한되지는 않으나, 화학식 1의 k는 20 이하, 18 이하, 16 이하, 14 이하, 12 이하, 10 이하, 8 이하 또는 6 이하일 수 있다.

[65]

하나의 예시에서, 상기 R은 치환 또는 비치환된 C1-60 알킬, 치환 또는 비치환된 C3-60 시클로알킬, 치환 또는 비치환된 C6-60 아릴 또는 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 C2-60 헤테로아릴로부터 유래한 4가 이상의 연결기일 수 있다. 이때, 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴의 탄소 원자

중 적어도 하나는 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자 또는 카보닐로 치환 또는 비치환될 수 있다.

[66]

[67] 또한, 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는 150 meq/kg 이하의 산가를 만족한다. 구체적으로, 상기 분지형 중합체의 산가는 예를들어, 140 meq/kg 이하, 135 meq/kg 이하, 130 meq/kg 이하, 125 meq/kg 이하, 120 meq/kg 이하, 115 meq/kg 이하, 110 meq/kg 이하, 105 meq/kg 이하, 100 meq/kg 이하, 95 meq/kg 이하, 90 meq/kg 이하, 85 meq/kg 이하, 80 meq/kg 이하, 75 meq/kg 이하, 70 meq/kg 이하, 65 meq/kg 이하, 60 meq/kg 이하, 55 meq/kg 이하, 50 meq/kg 이하, 45 meq/kg 이하, 40 meq/kg 이하, 35 meq/kg 이하 또는 30 meq/kg 이하일 수 있다. 상기와 같은 산가 범위 내에서, 분지형 중합체는 안정적인 상태를 가질 수 있고, 다른 화합물과의 반응을 통한 공중합체 형성에 보다 유리하다. 따라서, 본 출원의 분지형 중합체는 산업적인 활용 범위 확대를 가능하게 할 수 있다. 상기 산가는, 후술하는 실험에서와 같이 0.02N Potassium methoxide solution을 적정용액으로 적정하여 측정될 수 있다.

[68]

[69] 한편, 본 발명자들은 4개 이상의 하이드록시기를 가지는 다가알코올을 반응 첨가제로 사용하여 바이오 유래 단량체인 폴리(3-하이드록시프로피온산)과 반응시켜 신규한 분지형의 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체를 형성할 경우, 상기 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 각 분지 사슬 말단의 비닐기 형성을 통해 다양한 분자량을 가지며 열적 특성이 다양하고 우수한 아크릴계 구조를 갖는 중합체가 제조될 수 있음을 또한 실험을 통해 확인하였다.

[70]

특히, 상기 신규의 분지형 구조에서 사슬 말단에 일정 함량의 비닐기의 도입으로, 아크릴계 중합체의 분자량 및 입자구조를 다각화시킬 수 있다. 이에, 신규한 구조의 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는 분지 사슬 말단에 비닐기를 갖는 아크릴계 중합체일 수 있다.

[71]

또한, 상기 아크릴계 중합체는 상기 4가 이상의 다관능성 단량체를 사용하여 제조됨에 따라, 4가 미만의 다관능성 단량체를 사용한 경우보다 사슬 형성이 더 많아지고 분지 말단의 비닐기의 수가 더 많아질 수 있다. 이에 따라, 상기 아크릴계 중합체는 유사한 분자량을 갖는 종래 아크릴계 중합체 대비 상대적으로 브리틀니스(brittleness)를 낮추거나 완화시킬 수 있고, 또한 Tg, Tm도 낮출 수 있다.

[72]

[73] 구체적으로, 아크릴계 고분자는 “CH₂=CHCOOR”의 유도체로서 섬유, 접착제 등의 다양한 활용처를 가진다.

[74]

또한 기존 종래 기술은 생분해성 고분자인 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체를 제공할 경우, 폴리(3-하이드록시프로피온산)으로부터 사슬 말단이 하이드록시기인 P3HP를 중합하여 3HP 혹은 다른 단량체와의 중합 개시가 가능하도록 제조되거나, 물성 변화 측면에만 초점을 두고 있다. 따라서, 상기 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는

드록시프로피온산) 중합체는 한정적인 구조 및 분자량을 가져 다양한 물성 (예를 들어, 열적 특성)을 구현하기에는 한계가 있다.

- [75] 이에, 상기 아크릴계 고분자의 활용성을 향상시키고 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체에 대해 다양한 물성을 부여하기 위해, 바이오 유래 친환경 단량체인 폴리(3-하이드록시프로피온산)를 도입하고, 또한 아크릴계 구조 형성을 위한 고분자 사슬 말단의 비닐화 처리를 위해 4가 이상의 다가알코올을 다관능성 단량체로 사용하여 저분자량부터 고분자량까지의 다양한 분자량의 아크릴계 중합체를 제조할 수 있다.
- [76] 또한, 상기 제조된 아크릴계 중합체는 4가 이상의 다가 알코올을 다관능성 단량체로 사용하여 선형 구조로부터 4개 이상의 분지체 구조를 가지는 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체일 수 있다. 즉, 상기 다관능성 단량체에서 4가 이상의 다가 알코올을 도입하는 것이 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 사슬 말단의 비닐화 처리를 보다 용이하게 할 수 있다. 따라서, 상기 중합체는 선형부터 초분지 구조까지 다양한 구조로 쉽게 제조되므로, 아크릴계 고분자의 활용 분야를 넓힐 수 있다.
- [77] 또한 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는 산촉매 첨가 및 열처리 조건에 따라 고분자 사슬 말단의 하이드록시기가 추가 비닐화 처리됨으로써, 각 분지 사슬 말단의 비닐기 형성을 조절하여 다양한 함량의 아크릴계 고분자 화합물이 제조될 수 있다.
- [78] 또한, 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는 친환경적인 생분해성 고분자로서, 다양한 고분자 구조로 인해 서로 다른 열적 특성(T_g , T_m)을 가질 수 있다.
- [79] 따라서 상기 다양한 아크릴계 고분자 구조를 갖는 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는 라디칼 중합 단량체 및 엘라스토머 등으로 다양한 방면으로 활용 가능하다.
- [80] 이러한 구성에 따라, 본 명세서에서는 4가 이상의 다가 알코올이 사용되어 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 분자량과 입자구조가 다각화된 아크릴계 고분자를 제공할 수 있다.
- [81] 또한 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 중량평균분자량을 조절할 수 있으며, 일례로 1,000 내지 100,000의 중량평균분자량을 갖도록 하거나 또는 그 이상의 중량평균분자량을 갖도록 할 수 있다.
- [82] 또한, 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는 1개 이상, 바람직하게는 3개 내지 4개 이상의 고분자 분자 사슬을 가지며, 그 분지 사슬의 말단 일부가 비닐기로 이루어진 아크릴계 고분자를 포함한다.
- [83] 구체적으로, 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체에서, 상기 화학식 4 및 화학식 5의 총합에 대한 화학식 5의 개수 비율, 즉 분지 말단 비닐기 함량은 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40 중량% 이상, 42 중량% 이상, 45 중량% 이상, 50 중량% 이상, 52 중량% 이상, 55 중량% 이상, 100 중량% 이하, 95

중량% 이하, 90 중량% 이하, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 72 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 56 중량% 이하일 수 있다.

[84] 또한 상기 화학식 4 및 화학식 5의 총합에 대한 화학식 5의 개수 비율(분지 말단 비닐기 함량)은 비정제 또는 정제된 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체에서의 함량일 수 있다.

[85] 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체가 정제될 경우, 동일 조건에서 제조된 중합체의 분지 말단 비닐기 함량이 더 증가될 수 있다. 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 동일 조건에서 제조된 정제된 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체일 경우 상기 화학식 4 및 화학식 5의 총합에 대한 화학식 5의 개수 비율이 55 중량% 이상 100 중량% 이하일 수 있다.

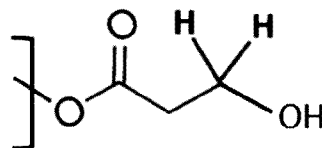
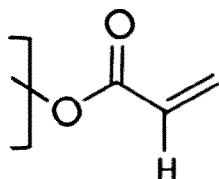
[86] 이때, 상기 중합체의 분지 말단에 화학식 5의 비닐기 함량이 5% 미만이면 아크릴계 중합체가 아닌 사슬 말단이 3HP 혹은 다른 단량체와의 중합 개시가 가능한 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체와 유사 특성을 나타내어, 목적하는 기대 효과를 구현하기 어려울 수 있다.

[87]

[88] 한편, 상기 화학식 4 및 화학식 5의 총합에 대한 화학식 5의 개수 비율(분지 말단 비닐기 함량)은 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 고분자 사슬 말단에서의 비닐기 구조를 측정하여 구할 수 있다.

[89] 구체적으로, 상기 분지 말단의 비닐기 함량은 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 각 중합체의 분지 말단의 화학식 5의 비닐기의 C-H 피크 값(①)과 화학식 4의 terminal beta C-H 피크 값(②)을 측정하여 하기 식 1에 의해 계산될 수 있다.

[90]



① Vinyl C-H (peak 6.38)

② Terminal Beta C-H (peak 3.86)

[91] [식 1]

[92]

$$\text{분지 말단 Vinyl 함량(\%)} = \frac{\text{①}}{\text{①} + \frac{\text{②}}{2}} \times 100$$

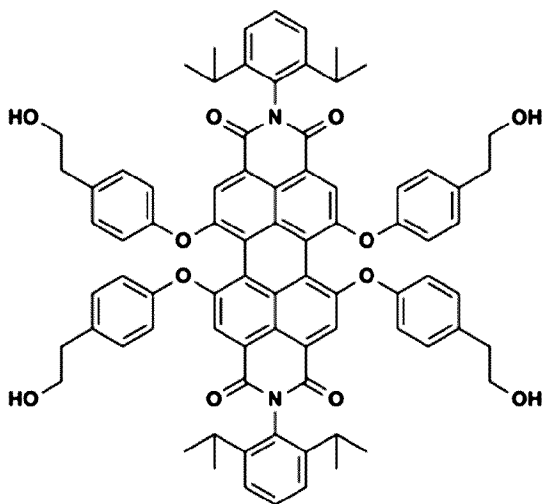
[93] 상기 식 1에서, ①은 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 분지 말단의 화학식 5의 비닐기의 C-H 피크 값이고, ②는 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 분지 말단의 화학식 4의 terminal beta C-H 피크 값이다.

[94] 이때, 상기 화학식 4 또는 5에서, *는 B와 연결되는 부분일 수 있다.

[95]

- [96] 상기 중합체는 3-하이드록시프로피온산이 다관능성 단량체와 축합 중합된 것으로서, 상기 다관능성 단량체는 4가 이상의 하이드록시기를 가지는 다가 알코올인 것을 특징으로 한다.
- [97] 상술한 것과 같이, 상기 분지형 중합체는 3-하이드록시프로피온산이 다관능성 화합물과 축합 중합되어 형성된 것일 수 있다. 분지형 중합체 제조에 사용될 수 있는 다관능성 화합물의 종류가 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 상기 다관능성 화합물은 펜타에리스리톨(pentaerythritol), 4-arm-폴리(에틸렌글리콜) $n=2\sim10$ (4-arm-poly(ethyleneglycol) $n=2\sim10$), 디(트리메틸올프로판)(di(trimethylolpropane)), 디펜타에리스리톨(di(pentaerythritol)), 트리펜타에리스리톨(tri(pentaerythritol))), 자일리톨(xylitol), 소르비톨(sorbitol), 이노시톨(inositol), 콜릭산(cholic acid), β -시클로덱스트린(β -cyclodextrin), 테트라하이드록시페릴렌(tetrahydroxyperylene), 피리딘-테트라아민(PTA: pyridine-tetraamine), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid) 및 테트라아세틸렌 펜타아민(tetraacetylene pentamine)으로 구성된 그룹에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.

[98]



Tetrahydroxyperylene (4-arm)

[99]

- [100] 상술한 것과 같이, 상기 분지형 중합체는 3-하이드록시프로피온산; 및 상기 3-하이드록시프로피온산 100 중량부 대비 다관능성 화합물 0.05 내지 50 중량부 유래의 단위를 포함한다. 예를 들어, 상기 중합체는 (3-하이드록시프로피온산 100 중량부 대비) 다관능성 화합물 0.1 중량부 이상, 1 중량부 이상, 5 중량부 이상, 10 중량부 이상, 15 중량부 이상, 20 중량부 이상, 25 중량부 이상, 30 중량부 이상, 35 중량부 이상, 40 중량부 이상 또는 45 중량부 이상을 포함할 수 있다. 또는, 상기 분지형 중합체는 (3-하이드록시프로피온산 100 중량부 대비) 다관능성 화합물 45 중량부 이하, 40 중량부 이하, 35 중량부 이하, 30 중량부 이하, 25 중량부 이하, 20 중량부 이하, 15 중량부 이하, 10 중량부 이하, 5 중량부 이하, 1 중량부 이하 또는 0.5 중량부 이하를 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내에서 목적하는 과제를 달

성할 수 있는 분지형 중합체를 제조할 수 있다. 후술하는 실험에서 확인되듯이, 다관능성 화합물의 함량을 적게 사용하는 경우에도 높은 분자량의 분지형 중합체를 얻을 수 있다.

- [101] 하나의 예시에서, 상기 분지형 중합체는 3-하이드록시프로피온산의 함량에 대하여, 다관능성 화합물 0.005 mol% 이상이 축합 중합된 것일 수 있다. 본 출원 분지형 중합체를 제조하는데 있어서, 상술한 다관능성 화합물은 개시제와 같은 역할을 하기 때문에, 적은 함량으로도 충분히 그 기능을 수행할 수 있다.
- [102] 구체적으로, 3-하이드록시프로피온산의 함량에 대비, 0.01 mol% 이상, 0.1 mol% 이상, 0.5 mol% 이상, 1 mol% 이상, 5 mol% 이상 또는 10 mol% 이상의 다관능성 화합물이 분지형 중합체를 중합하는데 사용될 수 있다. 특별히 제한되지는 않으나, 그 상한은 예를 들어, 25 mol % 이하, 20 mol % 이하, 구체적으로, 15 mol % 이하, 14.5 mol % 이하, 14.0 mol % 이하, 13.5 mol % 이하, 13.0 mol % 이하, 12.5 mol % 이하, 12.0 mol % 이하, 11.5 mol % 이하, 11.0 mol % 이하, 10.5 mol % 이하, 10 mol% 이하, 9.5 mol % 이하, 9 mol% 이하, 8.5 mol % 이하, 8 mol% 이하, 7.5 mol % 이하, 7 mol% 이하, 6.5 mol % 이하, 6 mol% 이하, 5.5 mol % 이하 또는 5.0 mol% 이하일 수 있다. 상기 함량 범위 내에서 목적하는 과제를 달성할 수 있는 분지형 중합체를 제조할 수 있다.
- [103] 하나의 예시에서, 상기 분지형 중합체는 1,000 내지 300,000 범위의 중량평균분자량(Mw)을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 중합체의 중량평균분자량(Mw)은 예를 들어, 2,000 이상, 3,000 이상, 4,000 이상, 5,000 이상, 6,000 이상, 7,000 이상, 8,000 이상, 9,000 이상, 10,000 이상, 15,000 이상, 20,000 이상, 25,000 이상, 30,000 이상, 35,000 이상, 40,000 이상, 45,000 이상, 50,000 이상, 55,000 이상, 60,000 이상, 65,000 이상, 70,000 이상, 75,000 이상, 80,000 이상, 85,000 이상, 90,000 이상 또는 100,000 이상일 수 있다. 그리고, 그 상한은 예를 들어, 250,000 이하, 200,000 이하, 150,000 이하, 100,000 이하, 50,000 이하, 45,000 이하, 40,000 이하, 35,000 이하, 30,000 이하, 25,000 이하, 20,000 이하, 15,000 이하 또는 10,000 이하일 수 있다. 이처럼, 본 출원의 구체예에 따르면, 분지형 중합체 제조시 반응 성분(예: 3-하이드록시프로피온산과 다관능성 화합물)의 함량 및/또는 반응 조건 등을 제어하여, 분지형 중합체가 다양한 그레이드의 분자량 특성을 갖도록 할 수 있다.
- [104] 하나의 예시에서, 상기 분지형 중합체는 500 내지 100,000 범위의 수평균분자량(Mn)을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 중합체의 수평균분자량(Mn)은 예를 들어, 1,000 이상, 2,000 이상, 3,000 이상, 4,000 이상, 5,000 이상, 6,000 이상, 7,000 이상, 8,000 이상, 9,000 이상, 10,000 이상, 15,000 이상, 20,000 이상, 25,000 이상, 30,000 이상, 35,000 이상, 40,000 이상, 45,000 이상, 50,000 이상, 55,000 이상, 60,000 이상, 65,000 이상, 70,000 이상, 80,000 이상, 85,000 이상, 90,000 이상 또는 95,000 이상일 수 있다. 그리고, 그 상한은 예를 들어, 95,000 이하, 90,000 이하, 85,000 이하, 80,000 이하, 75,000 이하, 70,000 이하, 65,000 이하, 60,000 이하, 55,000 이하, 50,000 이하, 45,000 이하, 40,000 이하, 35,000 이하, 30,000 이하,

25,000 이하, 20,000 이하, 15,000 이하 또는 10,000 이하일 수 있다. 이처럼, 본 출원의 구체예에 따르면, 분지형 중합체 제조시 반응 성분(예: 3-하이드록시프로피온산과 다관능성 화합물)의 함량 및/또는 반응 조건 등을 제어하여, 분지형 중합체가 다양한 그레이드의 분자량 특성을 갖도록 할 수 있다.

- [105] 하나의 예시에서, 상기 분지형 중합체는 1.0 내지 13.0 범위 내 다분산 지수(PDI)를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 중합체의 다분산 지수(PDI)는 예를 들어, 1.5 이상, 2.0 이상, 2.5 이상, 3.0 이상, 3.5 이상, 4.0 이상, 4.5 이상 또는 5.0 이상일 수 있고, 그리고, 그 상한은 예를 들어, 12.0 이하, 11.5 이하, 11.0 이하, 10.5 이하, 10.0 이하, 9.5 이하, 9.0 이하, 8.5 이하, 8.0 이하, 7.5 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하 또는 5.0 이하일 수 있다. 이처럼, 본 출원의 구체예에 따르면, 분지형 중합체 제조시 반응 성분(예: 3-하이드록시프로피온산과 다관능성 화합물)의 함량 및/또는 반응 조건 등을 제어하여, 분지형 중합체가 다양한 그레이드의 분자량을 갖도록 할 수 있다
- [106] 상기 중량평균분자량, 수평균분자량, 다분산지수의 측정 방법은 후술하는 실험과 관련하여 설명한다.
- [107]
- [108] 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체를 제조하는 방법이 제공될 수 있다.
- [109] 구체적으로, 상기 방법은 3-하이드록시프로피온산을 4가 이상의 다관능성 화합물과 중합하여 하기 화학식 1로 표시되는 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [110] 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는 산가가 150 meq/kg 이하를 만족할 수 있다.
- [111] 상기 구현예의 방법이 제공하고자 중합체의 화학식 1 구조는 앞서 설명한 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 그것과 동일하고, 상기 중합체를 형성하는 단량체 또는 화합물의 구체적인 종류, 함량, 그 특성 등은 전술한 내용과 동일하므로, 자세한 설명은 생략한다.
- [112] 하나의 예시에서, 상기 중합은 촉매 존재하에서 수행될 수 있다. 촉매 사용시 중합 반응을 촉진하고, 그리고, 중합 과정 중 고리형 올리고머의 생성을 억제하는데 유리하다. 상기 중합 반응을 진행이나 본 출원의 기술 과제 달성에 장애가 되지 않는 이상, 촉매 종류는 특별히 제한되지 않는다. 사용 가능한 촉매를 예를 들어, 산 촉매 또는 주석계 촉매 일 수 있다. 산 촉매는 예를 들어 술폰산계 촉매이거나 이를 포함할 수 있고, 상기 술폰산계 촉매로는 p-톨루엔술폰산, m-자일렌-4-술폰산, 2-메시틸렌술폰산 및/또는 p-자일렌-2-술폰산을 예로 들 수 있다. 또한, 주석계 촉매로는 예를 들어, SnCl_2 또는 $\text{Sn}(\text{oct})_2$ 이 사용될 수 있다.
- [113] 상기 촉매는 소정 함량 범위로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 3-하이드록시프로피온산 대비 상기 촉매를 0.001 내지 1.0 mol% 함량으로 사용하여 상기 중합이 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매의 함량은 0.01 mol% 이상, 0.05 mol% 이

상 또는 0.1 mol% 이상일 수 있고, 그 상한은 예를 들어, 0.9 mol% 이하, 0.8 mol% 이하, 0.7 mol% 이하, 0.6 mol% 이하 또는 0.5 mol% 이하일 수 있다. 상술한 함량 범위 내에서 촉매를 사용할 경우, 중합을 촉진합과 동시에 고리형의 올리고머 생성을 억제하는데 보다 유리할 수 있다.

- [114] 하나의 예시에서, 상기 중합은 진공 상태에서 이루어질 수 있다. 이때, 진공 상태란, 대기압 보다 낮은 상태의 압력을 의미하는 것으로, 예를 들어, 500 torr 이하의 압력 상태를 의미할 수 있다. 특별히 제한되지 않으나, 상기 중합은 100 torr 이하, 50 torr 이하, 10 torr 이하, 1 torr 이하 또는 0.1 torr 이하의 압력에서 이루어질 수 있다.
- [115] 하나의 예시에서, 상기 중합은 50 내지 150 °C 온도 범위에서 이루어질 수 있다. 구체적으로, 상기 중합은 60 °C 이상, 70 °C 이상, 80 °C 이상, 90 °C 이상 또는 100 °C 이상, 그리고 140 °C 이하, 130 °C 이하, 120 °C 이하, 110 °C 이하 또는 100 °C 이하에서 이루어질 수 있다. 이때, 부반응이 억제되고, 충분한 수율이 확보될 수 있는 온도 범위로, 상기 중합 반응 온도가 선택될 수 있다.
- [116] 하나의 예시에서, 상기 중합은 1 내지 70 시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상술한 진공 상태 및 온도 범위 내에서 수행되는 중합은 2 시간 이상, 3 시간 이상, 4 시간 이상 또는 5 시간 이상 이루어질 수 있고, 그리고, 60 시간 이하, 55 시간 이하, 50 시간 이하, 45 시간 이하, 40 시간 이하, 35 시간 이하, 30 시간 이하, 25 시간 이하, 20 시간 이하, 15 시간 이하, 10 시간 이하 또는 5 시간 이하로 이루어질 수 있다. 이때, 부반응이 억제되고, 충분한 수율이 확보될 수 있는 시간 동안, 상기 중합이 이루어질 수 있다.
- [117] 하나의 예시에서, 상기 방법은 상술한 중합 반응 후에 수행되는 촉매 제거 또는 결정화 공정 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 단계는, 유기 용매와 상기 분지형 중합체를 혼합하고, 150 °C 이하, 140 °C 이하, 130 °C 이하, 120 °C 이하, 110 °C 이하 또는 100 °C 이하, 그리고 30 °C 이상 또는 40 °C 이상의 온도 조건을 형성하여 이루어질 수 있다. 이를 통해 분지형 중합체가 결정화되면서 촉매가 제거된다. 사용되는 유기 용매의 종류는 특별히 제한되지 않고, 공지된 것이 사용될 수 있다.
- [118] 하나의 예시에서, 상기 방법은 상술한 중합 반응 전에 수행되는 올리고머화 반응 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 방법은 50 내지 100 °C 및 진공상태(예를 들어 100 torr 이하, 50 torr 이하, 10 torr 이하)에서 수행되는 올리고머화 단계를 더 포함할 수 있다. 올리고머화 단계를 거치는 경우, 부반응 발생을 억제할 수 있다. 이러한 올리고머화 반응이 이루어지는 시간은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 300 분 이하, 250 분 이하, 200 분 이하, 150 분 이하 또는 100 분 이하일 수 있고, 그리고 30 분 이상 또는 60 분 이상일 수 있다.
- [119] 하나의 예시에서, 상기 방법은, 상기 중합 전에 또는 올리고머화 반응 단계 전에, 상기 3-하이드록시프로피온산 및 상기 다관능성 화합물 중 하나 이상을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 건조는 반응성분(3-하이드록시프로피온

산 및/또는 다관능성 화합물)이 수용액 상태에서 혼합되는 경우를 고려한 것이다. 건조 조건은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 30 내지 100°C 및 진공 상태 (약 50 내지 300 torr)에서 소정 시간, 예를 들어, 5 시간 이하, 4 시간 이하, 3 시간 이하, 2 시간 이하 또는 1 시간 이하 동안 이루어질 수 있다.

[120]

[121] 한편, 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 3-하이드록시프로피온산을 4가 이상의 하이드록시기를 가지는 다관능성 단량체와 중합하여 아크릴계 1차 중합체를 제조하는 단계; 및 상기 아크릴계 1차 중합체를 열처리하여 아크릴계 2차 중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 제조방법이 제공될 수 있다:

[122] 상기 아크릴계 1차 중합체를 제조하는 단계는 3-하이드록시프로피온산을 4가 이상의 하이드록시기를 가지는 다관능성 단량체의 1차 축중합을 통해 폴리(3-하이드록시프로피온산)(P3HP)을 제조하는 단계이다.

[123] 상기 3-하이드록시프로피온산 함량에 대하여, 다관능성 단량체는 0.1 mol% 내지 25 mol%로 사용될 수 있다. 상기 다관능성 단량체의 함량이 25 mol%인 경우 4가 다가 알코올이 가지는 하이드록시기 수와 원료인 3-하이드록시프로피온산의 수가 동일해지는 수치일 수 있다.

[124] 따라서, 상기 함량 범위로 중합되는 경우, 적정 가교 구조로 목적하는 분지형 아크릴계 1차 중합체 구조를 우수한 수율로 형성하기에 적합하다. 상기 다관능성 단량체의 함량이 0.1 mol% 미만일 경우 다관능성 단량체와 3-하이드록시프로피온산이 반응하면서 형성되는 분지형 구조가 아닌 3-하이드록시프로피온산만으로 축중합되어 형성되는 선형구조의 폴리(3-하이드록시프로피온산)의 양이 증가하여 본 발명의 목적에 부합하지 않을 수 있다.

[125] 또한 상기 다관능성 단량체의 함량이 25 mol%를 초과하는 경우 과량 투입으로 인해 부반응이 진행되어 다양한 분자량의 아크릴계 중합체를 수득하기 어려우며, 반응 시간이 길어져 공정 효율이 저하되는 문제가 있다.

[126] 바람직하게는, 상기 다관능성 단량체 함량이 상기 3-하이드록시프로피온산 함량에 대하여 0.1mol% 내지 20mol%, 0.1mol% 내지 15mol%, 0.1mol% 내지 10mol%, 0.1mol% 내지 5mol%, 0.1mol% 내지 1mol% 이하, 또는 0.1mol% 내지 0.5mol% 이하이거나, 0.1mol% 이상, 0.5mol% 이상 또는 1.0mol% 이상이거나, 20mol% 이하, 15mol% 이하, 10mol% 이하, 5mol% 이하, 1mol% 이하, 또는 0.5 mol% 이하로 사용될 수 있다. 이 경우 전술한 문제없이 중합체를 형성할 수 있다.

[127]

[128] 상기 중합은 50°C 내지 100°C 및 5 torr 이하에서 산 촉매 하에 10시간 이상 반응이 수행될 수 있다.

[129] 바람직하게, 상기 중합은 50°C 내지 100°C 및 0.1 torr 내지 5 torr 이하에서 산 촉매 하에 10시간 내지 50시간 동안 축합 반응으로 수행되어 아크릴계 1차 중합체가 제조될 수 있다. 상기 중합 반응 시간은 10시간 이상, 15시간 이상, 20시간 이

상, 25시간 이상, 50 시간 이하, 45 시간 이하, 40시간 이하, 35 시간 이하일 수 있다.

[130] 상기 조건 하에서 용융 중합되는 경우, 아크릴계 1차 중합체 제조시 부반응의 생성물 발생을 억제할 수 있다.

[131] 참고로, 올리고머화 이후의 반응은 사용되는 다관능성 단량체의 함량 범위에 따라 적절하게 조절될 수 있으며, 과량의 다관능성 단량체가 사용되는 경우, 반응 시간이 길어지면서 부반응으로 사슬이동 (chain transfer)이 일어나 겔화 현상이 발생할 수 있어, 24시간 정도 내에서 적절하게 조절하여 수행할 수 있다.

[132]

[133] 또한, 상기 산촉매는 술포산계 촉매일 수 있다. 상기 촉매는 3-하이드록시프로피온산의 중합을 촉진함과 동시에 중합되는 과정에서 고리형의 올리고머의 생성을 억제하는 효과가 있다.

[134] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 술포산계 촉매는 p-톨루엔술포산, m-자일렌-4-술포산, 2-메시틸렌술포산, 또는 p-자일렌-2-술포산일 수 있다.

[135] 바람직하게는, 상기 산 촉매는 3-하이드록시프로피온산 함량에 대하여 0.01 mol% 내지 1 mol%로 사용되고, 적절하게는 0.1 내지 0.3 mol% 당량으로 투입될 수 있다.

[136] 상기 산촉매 함량이 0.01 mol% 미만으로 너무 극소량이면 반응 진행도가 낮아지며, 그 함량이 1 mol%를 초과하여 과량 투입되면 부반응이 진행될 수 있다. 상기 촉매의 첨가량은 촉매의 종류마다 달라질 수 있으며, 상기 산촉매의 함량은 술포산계 촉매 기준일 수 있다.

[137] 따라서, 상기의 범위에서 산촉매를 사용함으로써, 중합을 촉진하여 다양한 분자량과 열적 특성을 가지는 분지 사슬 말단에 비닐기를 포함한 아크릴계 고분자를 생성할 수 있다. 바람직하게는, 상기 술포산계 촉매의 함량은 0.01mol% 내지 0.8mol%, 0.02mol% 내지 0.5mol%, 또는 0.1 mol% 내지 0.3 mol%이거나, 0.01mol% 이상, 또는 0.02mol% 이상이거나, 0.1 mol% 이상, 0.8mol%이하, 0.5 mol% 이하, 또는 0.3mol%이하일 수 있다.

[138]

[139] 상기 열처리는 상기 아크릴계 1차 중합체를 고온 조건 하에 추가로 2차 중합 반응을 수행하여, 상기 아크릴계 1차 중합체의 사슬 말단의 비닐기를 추가로 형성시켜 다양한 구조와 분자량을 가지는 아크릴계 2차 중합체를 제조하는 단계이다. 상기 단계를 통해, 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체가 제공될 수 있다.

[140] 바람직하게, 상기 열처리는 100°C 내지 200 °C에서 교반 또는 무교반 하에 1시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리 시간은 1시간 이상, 2시간 이상, 3시간 이상, 4시간 이상, 20 시간 이하, 15 시간 이하, 10시간 이하, 5시간 이하일 수 있다.

- [141] 상기 열처리 온도가 100 °C 미만이면 아크릴계 1차 중합체의 사슬 말단의 비닐기 형성보다 원료로 사용되는 3-하이드록시프로피온산과의 축중합이 우세하여 아크릴 구조가 형성되지 않는다. 또한 상기 열처리 온도가 200°C를 초과하면 너무 높은 온도로 인해 상기 3-하이드록시프로피온산의 분해(decomposition)가 발생하여 부반응이 증가하는 문제가 있다. 또한 상기 열처리 시간이 1시간 미만이면 1차 중합체의 사슬 말단의 비닐기 형성 측정이 어려울 수 있는 문제가 있고, 20시간 이상의 열처리 시간은 중합체의 사슬 말단의 비닐기 형성 반응이 포화되어 유효하지 않는 문제가 있을 수 있다.
- [142] 또한, 상기 열처리는 0.1 내지 760 torr의 압력 또는 상압에서 비활성 분위기 하에 수행될 수 있다. 상기 비활성 분위기 조성을 위해 질소, 아르곤 등이 사용될 수 있다.
- [143] 또한 상기 열처리시 산 촉매 존재하에 수행될 수 있다. 상기 촉매는 상기 아크릴계 아크릴계 1차 중합체의 제조단계와 동일한 조건으로 사용되어 아크릴계 아크릴계 1차 중합체의 추가 중합을 촉진시켜 원하는 분자량과 구조의 아크릴계 2차 중합체를 제조할 수 있다.
- [144]
- [145] 한편, 상기 열처리된 아크릴계 2차 중합체를 유기용매에 용해시킨 후 비용매를 첨가하여 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [146] 상기 정제를 통해, 고분자의 불순물을 제거하여 순도를 향상시킬 수 있다.
- [147] 상기 유기용매는 상기 열처리된 아크릴계 2차 중합체 100 중량부를 기준으로 500 내지 2,000 중량부로 사용할 수 있다. 상기 유기용매의 함량이 500 중량부 미만이면 아크릴계 2차 중합체의 중량이 용매의 용해도 이상이 되어 중합체가 용해되지 않을 수 있는 문제가 있고, 2,000 중량부를 초과하면 비용매 첨가시 결정성이 떨어질 수 있는 문제가 있다.
- [148] 상기 유기용매는 클로로포름, 에틸 에테르, n-헥산, 톨루엔 등의 탄화수소계 유기용매가 사용될 수 있다.
- [149] 상기 비용매는 상기 유기용매 100 중량부를 기준으로 10 내지 500 중량부로 투입될 수 있다. 상기 비용매의 함량이 10 중량부 미만이면 정제하고자 하는 중합체의 결정성이 낮아지는 문제가 있고, 500 중량부를 초과하면 중합체의 순도가 낮아질 수 있는 문제가 있다.
- [150] 상기 비용매는 에탄올, 물, 메탄올, 이소프로판올 등이 사용될 수 있다.
- [151] 상기 정제하는 단계는 -10 °C 내지 100 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있다. 상기 정제 수행 온도가 -10 °C 미만이면 고분자에 대한 용매의 용해도가 낮아지게 되어 용해되지 않을 수 있는 문제가 있고, 100°C를 초과하면 용매와 비용매의 끓는점보다 높아지게 되는 문제가 있을 수 있다.
- [152] 또한, 상기 정제하는 단계에서, 침전된 아크릴계 2차 중합체는 필터 처리 후, 상온 및 진공 조건에서 건조하는 과정을 통해, 정제된 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체가 입자 형태로 제공될 수 있다.

- [153] 상기 필터 및 건조 방법은 그 방법이 한정되지 않으며 이 분야에 잘 알려진 방법이 사용될 수 있다.
- [154]
- [155] 또한, 필요에 따라 중합 전에 상기 3-하이드록시프로피온산 및 다관능성 단량체는 각각 독립적으로, 중합 전에 50°C 내지 100°C, 100 torr 이하에서 전처리되는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 전처리 단계를 통하여, 3-하이드록시프로피온산 및 다관능성 단량체에 존재하는 수분을 제거할 수 있다.
- [156] 바람직하게, 상기 3-하이드록시프로피온산은, 중합 전에 50°C 내지 100°C, 100 torr 이하, 또는 60 내지 100 torr에서 1 내지 2시간 동안 전처리되는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [157]
- [158] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체를 포함하는 물품이 제공될 수 있다.
- [159] 예를 들어, 상기 분지형 중합체는 단독으로, 또는 다른 중합체 성분과 혼합되어, 소정 용도 물품의 전부 또는 일부를 형성하는데 사용될 수 있다. 이러한 물품으로는 예를 들어, 포장재, 필름, 부직포 및/또는 사출품 등을 들 수 있다.
- [160] 상술한 것과 같이, 본 출원은 고분자량의 분지형 중합체를 제공할 수 있기 때문에, 단독으로 상술한 물품을 형성할 수 있다. 그리고, 본 출원에 따르면, 여러 그레이트의 분자량을 갖는 중합체가 제공될 수 있으므로, 상기 분지형 중합체를 포함하는 물품의 산업적인 응용 범위를 보다 넓힐 수 있다.

[161]

[162]

발명의 효과

- [163] 본 명세서에서는, 생분해성을 갖고, 높은 분자량을 가질 수 있으며, 산업적인 응용에 유리한 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체가 제공될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [164] 이하, 본 발명의 구현예를 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 구현예를 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[165]

[166] <실시예 1 내지 5: 분지형 공중합체의 제조>

[167] 실시예 1

- [168] 물에 녹아있는 3-하이드록시프로피온산(3HP) 및 펜타에리트리톨을 RBF에 넣고 90°C, 100 torr에서 2시간 동안 수분을 건조하였다.

- [169] 반응기에 건조된 3-하이드록시프로피온산(3HP) 70g과 펜타에리트리톨 0.154 g 넣고, 촉매로 p-TSA 295.6mg(3HP 대비 0.2 mol%)을 사용하여 90°C 및 1 torr 진공 하에서 30 시간 동안 축중합 반응을 진행하고, 분지형 공중합체를 제조하였다.

[170]

[171] 실시예 2

[172] 실시예 1에서 펜타에리트리톨 대신 디펜타에리트리톨을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로, 분지형 공중합체를 제조하였다.

[173]

[174] 실시예 3

[175] 실시예 1에서 펜타에리트리톨 대신 디(트리메틸올프로판)을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로, 분지형 공중합체를 제조하였다.

[176]

[177] 실시예 4

[178] 실시예 1에서 펜타에리트리톨 대신 트리펜타에리트리톨을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로, 분지형 공중합체를 제조하였다.

[179]

[180] 실시예 5

[181] 실시예 1에서 펜타에리트리톨 대신 소르비톨을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로, 분지형 중합체를 제조하였다.

[182]

[183] <비교예 1 내지 3>

[184] 비교예 1

[185] 물에 녹아있는 3-하이드록시프로피온산(3HP)을 RBF에 넣고 90°C, 100 torr에서 2시간 동안 수분을 건조하였다.

[186] 반응기에 건조된 3-하이드록시프로피온산(3HP) 60g을 넣고, 촉매로 p-TSA 295.6mg을 사용하여 80°C 및 1 torr 진공하에서 20시간 동안 축중합 반응을 진행하고, 선형 중합체를 제조하였다.

[187]

[188] 비교예 2

[189] 비교예 1에서 올리고머화 반응을 포함한 총 중합 시간을 25시간 동안 수행한 것을 제외하고는 동일한 방법으로, 공중합체를 제조하였다.

[190]

[191] 비교예 3

[192] Pentaerythritol(7.7g), SnO(tin oxide(II), 1.0g) 과 lactic acid(300g)를 RBF에 넣고 투입하고 150°C 및 30mbar 에서 15시간 동안 반응을 진행하여 공중합체를 중합하였다

[193] 얻어진 공중합체의 NMR 분석결과 5.5 ~ 7.0 ppm 사이에서 검출되는 peak 가 없어 말단 비닐기를 실질적으로 포함하지 않는다는 점을 확인하였다.

[194]

[195] <실험예 1>

[196] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 분지형 중합체의 특성을 아래와 같이 평가하였다.

[197]

[198] **(1) GPC(gel permeation chromatography)분자량 평가**

[199] 상기 실시예 및 비교예에서 제조되는 각 단계별 공중합체에 대하여, Water e2695 모델의 장비와 Agilent Plgel mixed c와 b colum을 사용하여 분자량을 평가하였다. 샘플을 4mg/ml로 chloroform을 용매로 준비하여 20 ul 주입하였다. 측정된 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, Tosoh ECO SEC Elite)로 중량평균분자량, 수평균분자량, 다분산 지수를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[200] 용매: chloroform (eluent)

[201] 유속: 1.0 ml/min

[202] 컬럼온도: 40°C

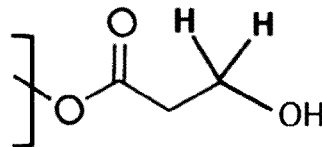
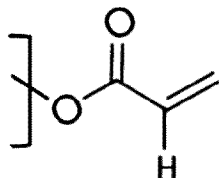
[203] Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[204]

[205] **(2) 분지 말단의 비닐기 함량**

[206] ¹H-NMR을 이용하여 각 중합체의 분지 말단의 화학식 5의 비닐기의 C-H 피크 값(①)과 화학식 4의 terminal beta C-H 피크 값(②)을 측정하여 하기 식 1에 의해 계산하였다.

[207]



① Vinyl C-H (peak 6.38)

② Terminal Beta C-H (peak 3.86)

[208] [식 1]

[209] 분지 말단 Vinyl 함량(%) =
$$\frac{\text{①}}{\text{①} + \frac{\text{②}}{2}} \times 100$$

[210] 상기 식 1에서, ①은 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 분지 말단의 화학식 5의 비닐기의 C-H 피크 값이고, ②는 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 분지 말단의 화학식 4의 terminal beta C-H 피크 값이다.

[211]

[212] **(3) 산가 측정(단위: meq/kg)**

[213] 0.02N Potassium methoxide solution을 적정용액으로 적정하여 중합체의 적정점을 분석하였다. 이때, Mettler Toledo T5 장비에 DGi 116-solvent 전극을 사용되었다.

[214]

[215] [표1]

	분지말단 비닐기 함량(%)	Mn	Mw	PDI	산가
비교예 1	11	14288	27511	1.93	175
비교예 2	18	16628	32676	1.97	167
비교예 3	0	2231	3799	1.70	-
실시예 1	16	11647	49798	4.27	84
실시예 2	24	16857	49035	2.91	56
실시예 3	28	22034	70204	3.19	67
실시예 4	20	18402	49088	2.67	90
실시예 5	26	14002	48800	3.48	135

[216] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1 내지 5에서는 분지 말단에 5% 이상 함량의 비닐기를 포함하여, 중합체 구조의 다양성을 나타내어 그 고유 물성을 유지하면서, 다양한 범위의 분자량 및 다른 열적 특성을 갖는 아크릴계 구조의 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체가 제조될 수 있다.

[217] 상기 실시예들에 따르면, 열처리 동안 분지 말단 비닐기 형성 및 분지간 가교를 통해 목적하는 4개 이상의 분지체 구조를 가지는 중합체 구조가 다양화되고, 말단기를 다수 함유하고 있으면 고분자 재료로서 연성 부여가 가능하고, T_m이 낮아지는 효과가 있으며, 중합체에 포함되는 -OH 기능이 비활성화되어 PLH 등의 고분자 공중합시 올리고머로 불순물이 잔존하는 문제를 최소화 할 있다.

[218] 이에 반하여, 비교예 1 내지 2에서 얻어진 공중합체는 상대적으로 산가를 가지며 상대적으로 낮은 중량평균분자량 및 PDI값을 갖는다는 점이 확인되었다.

[219] 또한, 비교예3에서 얻어진 공중합체는 Pentaerythritol 과 lactic acid를 반응시켜 얻어짐에 따라서, 말단에 비닐기가 생성되지 않았다는 점이 NMR data를 통해서 확인되었다.

[220]

[221] <실시예 6 내지 12: 분지형 공중합체의 제조>

[222]

[223] 실시예 6

[224] 물에 녹아 있는 3-하이드록시프로피온산(3HP) 용액을 둥근바닥 플라스크(RBF)에 넣고 80°C, 100 torr 이하에서 2시간 동안 전처리하였다.

[225] 반응기에 전처리된 3-하이드록시프로피온산(3HP) 100g과 다가알코올로 펜타에리스리톨 0.2g 을 넣고, 산 촉매로 p-TSA 300mg(3HP 대비 0.1 mol%)을 사용하

여 80°C에서 20시간 이상 1차 고분자 중합하여 아크릴계 1차 중합체를 제조하였다. 중합시 반응기 내 압력은 5 torr 미만으로 유지하였다.

- [226] 상기 제조된 아크릴계 1차 중합체(P3HP)는 100°C에서 용융 후, 150°C까지 승온시켜 p-TSA 300 mg(3HP 대비 0.1 mol%) 산촉매 하에 열처리를 2시간 유지 후 2차 고분자 중합 반응을 종결하여, 사슬 말단에 비닐기를 갖는 화학식 1의 분지형 중합체를 제조하였다(crude). 상기 열처리는 5 torr 미만에서 진행되었다.

[227]

[228] 실시예 7

- [229] 물에 녹아있는 3-하이드록시프로피온산(3HP) 용액을 둥근바닥 플라스크(RBF)에 넣고 90°C 이하, 100 torr 이하에서 2시간 동안 전처리하였다.

- [230] 반응기에 전처리된 3-하이드록시프로피온산(3HP) 50g과 다가알코올로 펜타에리스리톨 0.1g을 넣고, 산 촉매로 p-TSA 300mg(3HP 대비 0.3 mol%)을 사용하여 85°C에서 15시간 이상 1차 고분자 중합하였다. 중합시 반응기 내 압력은 10 torr 미만으로 유지하였다.

- [231] 상기 제조된 아크릴계 1차 중합체(P3HP)는 100°C에서 용융 후, 170°C까지 승온시켜 p-TSA 200 mg(3HP 대비 0.18 mol%) 산촉매 하에 열처리를 10시간 이상 유지 후 2차 고분자 중합 반응을 종결하여, 사슬 말단에 비닐기를 갖는 화학식 1의 분지형 중합체를 제조하였다. 상기 열처리는 상압 하에 진행되었다(crude).

[232]

[233] 실시예 8

- [234] 물에 녹아있는 3-하이드록시프로피온산(3HP) 용액을 둥근바닥 플라스크(RBF)에 넣고 65°C, 70 torr에서 2시간 동안 수분을 건조하여 농축하였다.

- [235] 반응기에 전처리된 3-하이드록시프로피온산(3HP) 100g과 다가알코올로 펜타에리스리톨 0.3 g을 넣고, 산 촉매로 p-TSA 400 mg(3HP 대비 0.18 mol%)을 사용하여 95°C, 1torr 미만의 압력 (0.6 torr) 하에서 16시간 동안 1차 고분자 중합하였다.

- [236] 상기 제조된 아크릴계 1차 중합체(P3HP)는 100°C에서 용융 후, 140°C로 승온하여 0.6 torr 압력 및 p-TSA 400 mg(3HP 대비 0.18 mol%) 산촉매 하에 무교반으로 열처리를 통해 5시간 동안 2차 중합 반응을 진행하여, 사슬 말단에 비닐기를 갖는 화학식 1의 분지형 중합체를 제조하였다(crude).

[237]

[238] 실시예 9

- [239] 실시예 8에서 중합된 1차 고분자(P3HP) 소량 (2 내지 3g)을 바이알 반응기에 넣고 90°C에서 용융 후, 150°C로 승온하여 0.9 torr 압력 및 p-TSA 80 mg(3HP 대비 0.18 mol%) 산촉매 하에 15시간 이상 열처리를 통해 무교반으로 2차 중합 반응을 진행하여, 사슬 말단에 비닐기를 갖는 분지형 중합체를 제조하였다(crude).

[240]

[241] 실시예 10

[242] 물에 녹아있는 3-하이드록시프로피온산(3HP) 용액을 둥근바닥 플라스크(RBF)에 넣고 80°C, 60 torr에서 2시간 동안 농축하였다.

[243] 반응기에 농축된 3-하이드록시프로피온산(3HP) 55g과 다가알코올로 펜타에리스리톨 0.2 g을 넣고, 산 촉매로 p-TSA 210 mg(3HP 대비 0.18 mol%)을 사용하여 60 torr 압력, 80°C에서 농축시켰다. 그 후, 동일 온도(80°C) 및 고진공 1~2 torr 압력 하에서 21시간 동안 1차 고분자 중합하였다.

[244] 상기 제조된 아크릴계 1차 중합체(P3HP)는 상압에서 질소 분위기 하 180°C로 승온 후, 1시간 동안 p-TSA 210 mg(3HP 대비 0.18 mol%) 산촉매하에 열처리 반응 후 2차 중합 반응을 종결하여 사슬 말단에 비닐기를 갖는 화학식 1의 분지형 중합체를 제조하였다(crude).

[245]

[246] **실시예 11**

[247] 실시예 10에서, 1차 고분자 중합 시간을 25시간 동안 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 10와 동일한 방법으로, 사슬 말단에 비닐기를 갖는 분지형 중합체를 제조하였다(crude).

[248]

[249] **실시예 12**

[250] 실시예 10의 분지형 중합체 30g을 클로로폼(Chloroform) 300mL에 용해시킨 후, 에탄올 500 mL를 느린 속도로 첨가하여 상기 중합체를 침전시켰다.

[251] 침전된 중합체를 필터 처리하고 상온에서 진공 오븐 (10 torr)에서 밤새도록 건조시켜, 정제된 사슬 말단에 비닐기를 갖는 분지형 중합체를 제조하였다

[252]

[253]

[254] **<실험예 2>**

[255] 상기 실시예 6 내지 12에서 제조한 중합체에 대하여 하기와 같이 그 특성을 평가하였다.

[256]

[257] **(1) GPC(gel permeation chromatography)분자량 평가**

[258] 상기 실시예 및 비교예에서 제조되는 각 단계별 중합체에 대하여, Water e2695 모델의 장비와 Agilent Plgel mixed c와 b colum을 사용하여 분자량을 평가하였다. 샘플을 4mg/ml로 chloroform을 용매로 준비하여 20 ul 주입하였다. 측정된 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, Tosoh ECO SEC Elite)로 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn), 최대피크의 분자량 (Mn), 다분산 지수(PDI)를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[259] 용매: chloroform (eluent)

[260] 유속: 1.0 ml/min

[261] 컬럼온도: 40°C

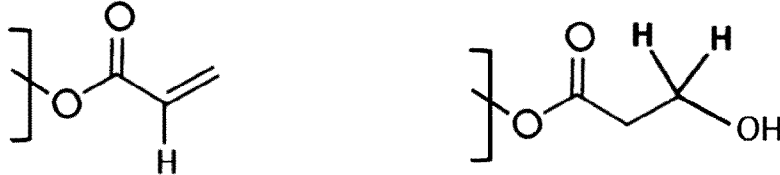
[262] Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[263]

[264] (2) 분지 말단의 비닐기 함량

[265] ¹H-NMR을 이용하여 각 중합체의 분지 말단의 화학식 5의 비닐기의 C-H 피크 값(①)과 화학식 4의 terminal beta C-H 피크 값(②)을 측정하여 하기 식 1에 의해 계산하였다.

[266]



① Vinyl C-H (peak 6.38)

② Terminal Beta C-H (peak 3.86)

[267] [식 1]

[268] 분지 말단 Vinyl 함량(%) = $\frac{\text{①}}{\text{①} + \frac{\text{②}}{2}} \times 100$

[269] 상기 식 1에서, ①은 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 분지 말단의 화학식 5의 비닐기의 C-H 피크 값이고, ②는 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 분지 말단의 화학식 4의 terminal beta C-H 피크 값이다.

[270]

[271] (3) DSC(differential scanning calorimetry) 열적 특성 평가

[272] 상기 실시예 및 비교예에서 제조되는 각 단계별 공중합체에 대하여, TA DSC250 모델 장비를 사용하여 질소가스 플로우 상태에서 열적 특성(T_g, T_m, T_{cc}(cold crystallization, 2nd heating 결과), T_c (1st cooling 결과))을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[273] -80°C~150°C의 온도 범위에서 10°C/min의 속도로 각 공중합체를 승온/냉각하고 열적 스캔을 진행하였다.

[274] 또한, 150°C~-80°C까지 10°C/min으로 냉각 (1st cooling)/ -80 °C에서 10분 온도 유지하고, -80°C~150°C까지 10°C/min으로 승온 (2nd heating)하였다.

[275]

[276]

[277] [표2]

구분	분지말단 비닐기 함량(%)	분자량 특성 평가				열적 특성 평가			
		Mn	Mw	Mp	PDI	T _c (°C) /ΔH (J/g)	T _g (°C)	T _{cc} (°C) /ΔH (J/g)	T _m (°C)

실시 예 6	43 (crude , 2hr)	10,400	18,800	15,300	1.8	32.6 /65.6	-21.3	N.D.	56.3
실시 예 7	100 (cru de, 10hr)	9,390	15,100	13,900	1.6	15.1 /1.0	-20.1	34.3 /7.0	59.6
실시 예 8	58 (crud e, 5시간)	7,760	13,200	6,660	1.7	7.9 /4.3	-29.6	18.4 /48.3	58.8
실시 예 9	70 (crud e, 15hr)	7,620	11,400	5,000	1.5	8.2 /0.7	-28.8.	N.D.	56.9
실시 예 10	30 (crud e, 25hr)	18,000	32,900	28,700	1.8	N.D.	-25.9	N.D.	57.3
실시 예 11	52 (crud e, 25hr)	7,250	14,900	4,200	2.1	10.2 /0.4	-25.1	29.1 /4.6	57.3
실시 예 12	62 (정 제)	8,160	16,000	6,700	2.0	23.5 /30.9	-23.2	18.1 /22.9	66.4

[278] 상기 표 2에서 확인할 수 있듯이, 실시예 6 내지 12은 분지 말단에 5% 이상 함량의 비닐기를 포함하여, 중합체 구조의 다양성을 나타내어 그 고유 물성을 유지하면서, 다양한 범위의 분자량 및 다른 열적 특성을 갖는 아크릴계 구조의 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체가 제조될 수 있다.

[279] 상기 실시예들에 따르면, 열처리 동안 분지 말단 비닐기 형성 및 분지간 가교를 통해 목적하는 4개 이상의 분지체 구조를 가지는 중합체 구조가 다양화되고, 그로 인한 열적 특성을 가짐에 따라, 비교예들 대비 Tg 및 Tm이 낮아짐을 확인할 수 있다.

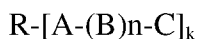
[280] 또한, 일반적으로 결정 속도가 빠르면 Tc의 엔탈피가 크고 cold crystallization이 적거나 없으며, 결정화도가 높을수록 Tm의 엔탈피가 커질 수 있다. 또한, 결정화도가 높으면 물질의 강도가 높아지지만 brittle하고 탄성이 없다.

[281] 그러나, 실시예에서는 분지 말단 비닐기의 함량을 다양하게 조절하여 Tm이 낮으면서 분지 구조의 결정화도를 낮추어 Brittle한 특성을 낮출 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체:

[화학식 1]



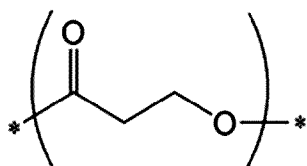
상기 화학식 1에서,

R은 다관능성 단량체로부터 유래한 4가 이상의 작용기이고,

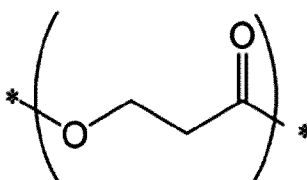
A는 직접 결합이거나, 에테르, 설파이드, 에스터, 티오에스터, 케톤, 설폭사이드, 설폰, 설포네이트에스터, 아민, 아마이드, 이민, 이미드, 또는 우레탄으로부터 유래한 연결기이고,

B는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 치환기이고,

[화학식 2]



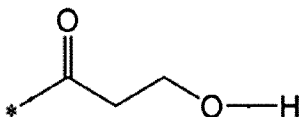
[화학식 3]



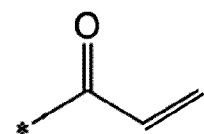
*는 A와 연결되는 부분이고, k는 3 이상의 정수이고, n은 1 내지 700의 정수이고,

C는 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 치환기이다.

[화학식 4]



[화학식 5]



[청구항 2] 제1항에 있어서,

- 상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 산가가 150 meq/kg 이하인, 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체에서,
상기 화학식 4 및 화학식 5의 총합에 대한 화학식 5의 개수 비율이 5% 이상인, 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 다관능성 단량체는,
펜타에리스리톨(pentaerythritol), 4-arm-폴리(에틸렌글리콜) $n=2\sim10$ (4-arm-poly(ethyleneglycol) $n=2\sim10$), 디(트리메틸올프로판)(di(trimethylolpropane)), 디펜타에리스리톨(di(pentaerythritol)), 트리펜타에리스리톨(tri(pentaerythritol))), 자일리톨(xylitol), 소르비톨(sorbitol), 이노시톨(inositol), 콜릭산(cholic acid), β -시클로덱스트린(β -cyclodextrin), 테트라하이드록시페릴렌(tetrahydroxyperylene), 피리딘-테트라아민(PTA: pyridine-tetraamine), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid) 및 테트라아세틸렌 펜타아민(tetraacetylene pentamine)으로 구성된 그룹에서 선택되는 1 이상을 포함하는
분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 중량평균분자량이 1,000 내지 300,000인,
분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 수평균분자량이 500 내지 100,000인,
분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 다분산 지수가 1.00 내지 13.0인,
분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 유리전이온도(Tg)가 -40°C 내지 -10°C 이고
상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체의 녹는점이 40°C 내지 100°C 인,
분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,

상기 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체는 3-하이드록시프로피온산 유래 반복 단위 대비 상기 다관능성 단량체로부터 유래한 4가 이상의 작용기 0.1 mol% 내지 25 mol%를 포함하는, 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산) 중합체.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/017495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/06(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i; C08G 63/87(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08G 63/82(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 63/06(2006.01); C08G 63/08(2006.01); C08G 63/12(2006.01); C08G 63/688(2006.01); C08G 63/91(2006.01);
C08L 67/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, CAplus) & keywords: 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산)(branched poly-(3-hydroxypropionic acid)), 다관능성 화합물(multifunctional compound), 중합체(polymer)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0038251 A (LG CHEM, LTD.) 07 April 2021 (2021-04-07) See example 3; and figure 1.	1-9
A	ÇATIKER, E. et al. Direct synthesis of hyperbranched poly(acrylic acid-co-3-hydroxypropionate). International journal of polymer science. 2015, vol. 2015, article no. 231059, pp. 1-7. See entire document.	1-9
A	ZHAO, L. et al. Development of a two-step process for production of 3-hydroxypropionic acid from glycerol using Klebsiella pneumoniae and Gluconobacter oxydans. Bioprocess and biosystems engineering. 2015, vol. 38, pp. 2487-2495. See entire document.	1-9
A	KR 10-2014-0053098 A (BASF SE) 07 May 2014 (2014-05-07) See entire document.	1-9
A	US 2021-0403639 A1 (AKINA, INC.) 30 December 2021 (2021-12-30) See entire document.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 February 2024

Date of mailing of the international search report

07 February 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/017495

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0038251	A	07 April 2021	None			
KR	10-2014-0053098	A	07 May 2014	BR	112013031119	A2	06 December 2016
				CA	2836532	A1	20 December 2012
				CN	103608379	A	26 February 2014
				CN	103608379	B	05 August 2015
				EP	2721090	A1	23 April 2014
				EP	2721090	B1	09 September 2015
				ES	2555872	T3	11 January 2016
				JP	2014-518291	A	28 July 2014
				JP	6038130	B2	07 December 2016
				MX	2013014810	A	24 January 2014
				MX	341198	B	11 August 2016
				RU	2014100963	A	20 July 2015
				WO	2012-171998	A1	20 December 2012
US	2021-0403639	A1	30 December 2021	WO	2021-263272	A1	30 December 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 63/06(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i; C08G 63/87(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08G 63/82(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 63/06(2006.01); C08G 63/08(2006.01); C08G 63/12(2006.01); C08G 63/688(2006.01); C08G 63/91(2006.01); C08L 67/00(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, CAplus) & 키워드: 분지형 폴리(3-하이드록시프로피온산)(branched poly-(3-hydroxypropionic acid)), 다관능성 화합물(multifunctional compound), 중합체(polymer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2021-0038251 A (주식회사 엔지화학) 2021.04.07 실시에 3; 도면 1	1-9
A	CATIKER, E. 등, "Direct synthesis of hyperbranched poly(acrylic acid-co-3-hydroxypropionate)", International journal of polymer science, 2015, 제2015권, 아티클 넘버 231059, 페이지 1-7 전체 문헌	1-9
A	ZHAO, L. 등, "Development of a two-step process for production of 3-hydroxypropionic acid from glycerol using klebsiella pneumoniae and gluconobacter oxydans", Bioprocess and biosystems engineering, 2015, 제38권, 페이지 2487-2495 전체 문헌	1-9
A	KR 10-2014-0053098 A (바스프 에스이) 2014.05.07 전체 문헌	1-9
A	US 2021-0403639 A1 (AKINA, INC.) 2021.12.30 전체 문헌	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년02월07일(07.02.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년02월07일(07.02.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0038251 A	2021/04/07	없음	
KR 10-2014-0053098 A	2014/05/07	BR 112013031119 A2	2016/12/06
		CA 2836532 A1	2012/12/20
		CN 103608379 A	2014/02/26
		CN 103608379 B	2015/08/05
		EP 2721090 A1	2014/04/23
		EP 2721090 B1	2015/09/09
		ES 2555872 T3	2016/01/11
		JP 2014-518291 A	2014/07/28
		JP 6038130 B2	2016/12/07
		MX 2013014810 A	2014/01/24
		MX 341198 B	2016/08/11
		RU 2014100963 A	2015/07/20
		WO 2012-171998 A1	2012/12/20
US 2021-0403639 A1	2021/12/30	WO 2021-263272 A1	2021/12/30