



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월11일
(11) 등록번호 10-1316069
(24) 등록일자 2013년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/08 (2006.01) C08G 63/78 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0085182
(22) 출원일자 2011년08월25일
심사청구일자 2011년08월25일
(65) 공개번호 10-2013-0022556
(43) 공개일자 2013년03월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110093353 A*
W02009069558 A1
KR100503890 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
홍채환
경기도 안산시 단원구 광덕동로 26, 대우푸르지오
1차 아파트 114동 1302호 (고잔동)
한도석
경기도 성남시 분당구 서관교로 165, 1207동 401
호 (관교동, 관교원마을)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

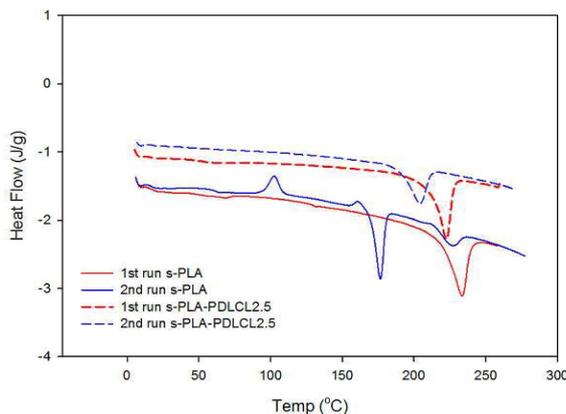
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **유연한 폴리락티드 입체이성질 복합체의 제조방법 및 이의 방법에 의해 제조된 화합물**

(57) 요약

본 발명은 기존의 폴리락티드 입체이성질 복합체보다 열적안정성이 향상되어 가공성이 증진된 폴리락티드 입체이성질 복합체 및 그의 제조 방법에 관한 발명으로 고분자 사슬에 유연성을 가미하기 위하여 카프로락톤이 소량 함유된 D-폼 폴리락티드 고분자 (폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체)를 합성하고 이를 L-폼의 단일상 폴리락티드와 균일하게 혼합하여 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조한다. 이때 고분자사슬에 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체는 기존의 입체이성질 복합체가 갖는 내열성, 기계적 안정성 뿐만 아니라, 열가공 후에도 입체이성질 복합체 형성도가 떨어지지 않는 열적 안정성이 향상된 고분자로 이러한 폴리락티드 입체이성질 복합체는 가공성이 크게 향상되어 고강도 및 열적 안정성을 필요로 하는 엔지니어링 플라스틱, 범용 플라스틱 대체재, 고성능 의료용 소재로서 유리하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김수현

서울특별시 서초구 잠원로 136, 신반포 25차 APT
345동 706호 (잠원동)

정영미

서울특별시 종로구 구기동 한성하이츠 304

특허청구의 범위

청구항 1

- (i) 반응기에 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체 및 폴리 L-락티드형 고분자를 넣는 단계; 및
- (ii) 상기 반응기에 유기용매를 첨가한 후 초임계 유체를 주입하여 상기 두 고분자를 폴리락티드 입체이성질 복합체로 중합 반응시키는 단계;

를 포함하는 유연성을 갖는 폴리락티드 입체이성질 복합체의 제조 방법에 있어서, 단계 (i)에서 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체는 결정성 고분자인 D형의 폴리락티드(PDLA)와 유연성 고분자인 폴리카프로락톤(PCL)의 중합반응에 의해 생성되는 것이고, PDLA와 PCL의 공중합비는 99.5:0.5 내지 70:30인 것인 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체는 중량 평균 분자량이 70,000 Da ~ 300,000 Da인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 폴리락티드 입체이성질 복합체는 상기 유기용매를 사용한 용액주조법, 용융혼합법, 벌크 중합법, 초임계 유체-유기용매 시스템을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 폴리락티드 입체이성질 복합체는 입자 형태 또는 다공성 폼 형태인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 초임계 유체는 이산화탄소(CO₂), 디클로로트리플루오로에탄(HFC-23), 디플루오로메탄(HFC-32), 디플루오로에탄(HFC-152a), 트리플루오로에탄(HFC-143a), 테트라플루오로에탄(HFC-134a), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 육불화황(SF₆), 퍼플루오로시클로부탄(C-318), 디클로로플루오로에탄(HCFC-1416), 클로로디플루오로에탄(HCFC-1426), 클로로플루오로메탄(HCFC-22), 디메틸에테르, 이산화질소(NO₂), 프로판 및 부탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물의 압축 기체(compressed gas)인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 유기 용매는 클로로포름, 디클로로메탄, 다이옥산, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디클로로에틸렌, 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 테트라히드로퓨란, 디벤질에테르, 디메틸에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 아세트페논, 메틸이소부틸케톤, 이소포론, 디이소부틸케톤, 메틸아세테이트, 에틸포르메이트, 에틸아세테이트, 디에틸카르보네이트, 디에틸설페이트, 부틸아세테이트, 디아세톤알콜, 디에틸글리콜모노부틸에테르, 데카놀, 벤젠산, 스테아르산, 테트라클로로에탄, 헥사플루오로이소프로판올, 헥사플루오로아세톤 세스키히드레이트, 아세트니트릴, 클로로디플루오로메탄, 트리플루오로에탄 및 디플루

오로에탄으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체 및 폴리 L-락티드형 고분자의 총 중량분율은 상기 유기 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 유기용매의 중량분율은 상기 초임계 유체 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 100 중량부인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 단계 (ii)는 25~250℃의 온도 및 40~700 bar의 압력 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 단계 (ii)는 5분 내지 10 시간 동안 중합 반응시키는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 상기 단계 (ii)가 종결된 후 반응기 내부 압력을 감압하여 폴리락티드 입체이성질 복합체의 다공도 및 공극 크기를 조절할 수 있는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 반응기 내부 압력의 감압은 반응기 내부의 초임계 유체 및 용매의 분사 속도를 하강 조절하는 것을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

결정성 고분자인 D형의 폴리락티드(PDLA)와 유연성 고분자인 폴리카프로락톤(PCL)의 공중합비는 99.5:0.5 내지 70:30인 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체 및 폴리 L-락티드형 고분자가 중합된 폴리락티드 입체이성질 복합체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유연성을 갖는 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하는 방법 및 그에 의해 제조된 폴리락티드 입체이성질 복합체에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근, 석유를 기초로 하는 플라스틱의 비분해성으로 인한 환경오염과 석유 자원의 고갈에 관한 우려가 높아지고 있는 가운데 전분, 펙틴, 단백질 등과 같은 재생 가능한(renewable) 천연 자원의 생분해성 및 수용성이 요구되는 식품 포장으로의 응용이 관심을 보이고 있다. 생분해성 고분자 소재는 고유한 분해 특성으로 인해 의학, 농학, 환경 등 여러 분야에서 각광받고 있는데, 특히 환경 및 의학 분야에서의 가치가 급격히 증대되고 있는 물질이다. 이러한 고분자는 크게 천연 생분해성 고분자와 합성 생분해성 고분자로 나눌 수 있다. 이 중에서, 천연 생분해성 고분자는 원료가 천연물이므로 환경에 대한 친화력이 높고, 물리적인 성능이나 생명체에 대한 적응성이 높아 유력한 물질로 인식되고 있으나, 고가이며 천연물의 특성상 임의로 조절하기 어려운 것이 큰 단점으로 지적되고 있다. 반면, 합성 생분해성 고분자는 천연 생분해성 고분자가 가지지 못한 점을 인위적으로 조절하여 보완할 수 있다는 점에서 최근 들어 그 상업적 가치가 매우 높게 평가되고 있다.
- [0003] 이들 합성 생분해성 고분자 소재 중, 특히 폴리락티드(polylactide, PLA)는 비교적 그 성능이 우수하고, 환경 또는 생체에 대한 친화성 및 무독성 등으로 인하여 환경 및 의학 분야에서 각종 용도로 다양하게 이용되고 있다. 특히, 일회용 포장 필름, 농업용 및 공업용 필름, 식품 포장 용기 등과 같이 환경 분야에서 주목받는 용도로 사용되며, 약물 방출 조절용 약물 전달 시스템(Drug delivery system, DDS), 뼈 및 조직 고정용 핀, 스크류 및 봉합사 등의 의학 분야에서 이미 개발되어 사용되고 있다. 또한 이러한 생분해성 고분자의 열적, 기계적 안정성을 증가시켜 자동차 부품 소재, 공업용 소재 등에도 이용하려는 연구 또한 진행되고 있다.
- [0004] 한편 이러한 신소재 개발 동향은 제품의 고기능성에 목적을 두고 있을 뿐만 아니라 환경 친화적인 제품의 개발 방향으로 그 연구가 진행되고 있다. 따라서 이러한 여러 조건을 충족시킬 수 있는 새로운 소재에 대한 산업계의 요구가 증가하고 있다. 예를 들면, 고분자의 입체이성질 복합체는 거울상 서로 다른 입체상을 갖는 두 종류의 단일상 고분자를 용융, 또는 유기용매를 가하여 일정온도 이상에서 균일하게 혼합하게 되면 새로운 결정구조를 이루며, 단일상의 고분자보다 높은 열적, 기계적 안정성과 같은 요구되는 우수한 특성을 얻을 수 있기 때문에 첨단 산업계의 요구에 부응할 수 있는 신소재라 할 수 있다[Ikada et al., *Macromolecules*, 20, 904 (1987)]. 특히, 입체이성질 복합체를 이용한 제품의 물성 및 성능을 획기적으로 향상시키고 사용연한을 연장시킬 수 있어 폐기물의 양을 줄이고 환경오염을 방지할 수 있게 된다. 이러한 입체이성질 복합체의 이용분야는 고분자의 종류 및 사용되는 고분자의 분자량에 따라 그 쓰임새가 다양하여 자동차, 포장재, 반도체 산업뿐만 아니라 식품, 의학, 통신 그리고 군사 분야에 이르기까지 다양하다.
- [0005] 그런데 이러한 폴리락티드 입체 이성질체에 있어서 높은 분자량의 선형 폴리락티드를 사용하는 경우 단일상의 폴리락티드 자체가 강한 결정구조를 가지고 있어 고분자 사슬의 유연성이 떨어져 낮은 입체이성질체 형성도를 보이는 경향이 있다. 또한 이러한 경우 열가공 이후 입체이성질복합체 형성도가 현저히 떨어져 단일상 폴리락티드와 폴리락티드 입체이성질복합체가 혼존 하는 현상을 나타내는 것으로 보고되고 있다 (Penczek et. Al., *Macromolecules* 2006, 39, 3711). 따라서 폴리락티드 입체이성질 복합체를 만드는데 있어서 단일상 폴리 락티드의 유연성을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. Penczek 그룹에서는 선형 폴리락티드와 분자량은 비슷하지만 선형이 아닌 별모양의 폴리락티드를 만들어 고분자 사슬에 유연성을 가미하고 이러한 고분자를 이용하여 폴리락티드 입체이성질 복합체를 만들어 열적 안정성을 평가한 결과 선형 폴리락티드를 사용한 경우 보다 열가공 이후 입체이성질 복합체 형성도가 크게 떨어지지 않는다고 보고하였다.
- [0006] 이러한 입체이성질 복합체를 제조하는 데 있어서 대부분 유기용매를 사용하거나, 유기용매를 사용하지 않는 경우 직접 용융혼합법, 또는 벌크중합법을 이용한 방법이 사용된다. 그 중 가장 많이 사용되는 것이 용액주조법 (solution casting)으로서 생분해성 고분자 입체이성질 복합체를 제조하기 위해서는 생체고분자를 잘 녹일 수 있는 용해도가 높은 유기용매를 사용하여야 하는데 이 경우 적절한 유기용매를 찾는데 한계가 있으며 입체이성질 복합체 제조 후 용기용매를 완전히 제거하는데 오랜 시간이 걸린다는 단점이 있다 [Tsugi et al., *Macromol. Biosci.*, 5, 569 (2005)]. 용융혼합법의 경우 섭씨 200도 이상의 고온 과정을 필요로 하는데 이러한 온도는 생분해성 고분자의 분해를 촉진시킬 수 있으므로 사용상에 제한이 있으며, 이러한 경우 입체이성질 복합체의 형성이 아닌 단일상고분자의 결정화가 유도될 가능성이 큰 것으로 알려져 있다 [Tsugi et al., *Macromolecules*, 25, 4144 (1992)]. 또한 상기의 방법으로 제조할 수 있는 생분해성 고분자의 중량평균 분자량이 평균 십만 단위가 된다고 알려져 있어 높은 분자량의 고강도 생분해성 고분자의 입체이성질 복합체 제조에는 한계가 있는 것으로 보고되고 있다 [Fukushima et al., *Macromol. Symp.*, 224, 133 (2005)]. 따라서 상기의 방법으로는 열적, 기계적 안정성을 갖는 고강도의 생분해성 고분자 입체이성질 복합체를 제조하는 데는 한계가 있음을 알 수 있다. 이러한 이유로 고강도의 높은 중량평균 분자량의 생분해성 고분자 입체이성질 복합체를 제조하는 새로운 방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [0007] 한편, 이산화탄소는 낮은 임계 온도와 압력, 저렴한 가격, 불연소성 및 무독성으로 인해 폭넓게 사용되는 초임

계 유체(supercritical fluid)이다. 그러나 초임계 이산화탄소는 불소계 고분자와 실리콘계 고분자(siloxane polymers)를 제외한 다른 고분자 중합체를 용해시키지 못한다는 문제점이 있었다.

[0008]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

이에, 본 발명자들은 기존의 열적, 기계적 안정성이 뛰어난 고분자량의 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하는데 있어서 위에서 언급한 열가공후 입체이성질 복합체의 형성도가 떨어지는 현상을 억제하기 위하여 D형의 단일상 폴리락티드 제조 시 카프로락톤을 소량 첨가하여 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체를 형성하여 고분자사슬에 유연성을 가미하였다. 이때 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하는데 있어서 간편하고 경제적인 초임계유체-유기용매 시스템을 사용하여, 일정한 온도와 압력을 가하여 단시간 내에 제조할 수 있었으며, 이렇게 만들어진 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체와 L형의 단일상 폴리락티드를 혼합하여 내열성, 기계적 안정성뿐만 아니라, 열가공 후에도 입체이성질체 형성도가 거의 떨어지지 않는 열적 안정성이 향상된 폴리 락티드 입체이성질 복합체를 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0010]

따라서 본 발명의 목적은 상기의 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하는 데 있어서 간단하면서도 경제적이고 친환경적인 초임계 유체-유기용매 시스템을 이용한 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011]

본 발명의 다른 목적은 고분자 사슬에 유연성이 가미되어 열적, 기계적 안정성이 뛰어나며 열가공 후 입체이성질 복합체 형성도가 거의 떨어지지 않아 가공성이 향상된 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제공하는 것이다.

[0012]

본 발명은 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0013]

본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 (i) 반응기에 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체 및 폴리 L-락티드형 고분자를 넣는 단계; 및

[0014]

(ii) 상기 반응기에 유기용매를 첨가한 후 초임계 유체를 주입하여 상기 두 고분자를 폴리락티드 입체이성질 복합체로 중합 반응시키는 단계;

[0015]

를 포함하는 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016]

고분자사슬에 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체는 기존의 입체이성질 복합체가 갖는 내열성, 기계적 안정성뿐만 아니라, 열가공 후에도 입체이성질 복합체 형성도가 거의 떨어지지 않는 열적 안정성이 향상된 고분자로 이러한 폴리락티드 입체이성질 복합체는 가공성이 크게 향상되어 고강도 및 열적 안정성을 필요로 하는 엔지니어링 플라스틱, 범용 플라스틱 대체재, 고성능 의료용 소재로서 유리하게 이용될 수 있다

[0017]

또한 초임계 유체인 압축 기체(compressed gas)와 유기용매의 혼합물을 반응 용매로 사용하여 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하는 본 발명의 방법은, 소량의 유기용매를 사용함으로써 제조 공정이 복잡하고 어려운 고분자량의 폴리락티드 입체이성질 복합체 제조를 환경 친화적이고 획기적으로 단순한 공정으로 저비용으로 제조할 수 있게 되었다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1는 본 발명의 실시예 1의 방법으로 제조된 카프로락톤이 2.5% 함유된 유연성이 더해진 폴리락티드 입체이성질 복합체의 열적 안정성을 나타내는 시차열량분석계 (differential scanning calorimeter) 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2의 방법으로 제조된 다양한 카프로락톤의 함량을 가진 폴리락티드 입체이성질 복합체의 열가공후 변화된 입체이성질체 형성도의 변화량을 나타낸 결과이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 (i) 반응기에 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체 및 폴리 L-락티드형 고분자를 넣는 단계; 및
- [0020] (ii) 상기 반응기에 유기용매를 첨가한 후 초임계 유체를 주입하여 상기 두 고분자를 폴리락티드 입체이성질 복합체로 중합 반응시키는 단계;
- [0021] 를 포함하는 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체는 폴리 D-락티드 및 폴리카프로락톤의 공중합비가 99.5:0.5 내지 70:30이다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체는 중량 평균 분자량이 70,000 Da ~ 300,000 Da이다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리락티드 입체이성질 복합체는 상기 유기용매를 사용한 용액주조법, 용융혼합법, 벌크 중합법, 초임계 유체-유기용매 시스템을 통해 제조된다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리락티드 입체이성질 복합체는 입자 형태 또는 다공성 폼 형태이다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 초임계 유체는 이산화탄소(CO₂), 디클로로트리플루오로에탄(HFC-23), 디플루오로메탄(HFC-32), 디플루오로에탄(HFC-152a), 트리플루오로에탄(HFC-143a), 테트라플루오로에탄(HFC-134a), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 헥사플루오로프로판(HFC-227ea), 헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 육불화황(SF₆), 퍼플루오로시클로부탄(C-318), 디클로로플루오로에탄(HCFC-1416), 클로로디플루오로에탄(HCFC-1426), 클로로플루오로메탄(HCFC-22), 디메틸에테르, 이산화질소(NO₂), 프로판 및 부탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물의 압축 기체(compressed gas)이다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 클로로포름, 디클로로메탄, 다이옥산, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디클로로에틸렌, 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 테트라히드로퓨란, 디벤질에테르, 디메틸에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 아세토페논, 메틸이소부틸케톤, 이소포론, 디이소부틸케톤, 메틸아세테이트, 에틸포르메이트, 에틸아세테이트, 디에틸카르보네이트, 디에틸설페이트, 부틸아세테이트, 디아세톤알콜, 디에틸글리콜모노부틸에테르, 데카놀, 벤젠산, 스테아르산, 테트라클로로에탄, 헥사플루오로이소프로파놀, 헥사플루오로아세톤 세스키히드레이트, 아세토니트릴, 클로로디플루오로메탄, 트리플루오로에탄 및 디플루오로에탄으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기용매이다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체 및 폴리 L-락티드형 고분자의 총 중량분율은 상기 유기 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부이다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 유기용매의 중량분율은 상기 초임계 유체 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 100 중량부이다.
- [0030] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 단계 (ii)는 25~250℃의 온도 및 40~700 bar의 압력 하에서 수행한다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 단계 (ii)는 5분 내지 10 시간 동안 중합 반응시킨다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 단계 (ii)가 종결된 후 반응기 내부 압력을 감압하여 폴리락티드 입체이성질 복합체의 다공도 및 공극 크기를 조절할 수 있는 것을 특징으로 하는 제조 방법. 보다 바람직하게는 상기 반응기 내부 압력의 감압은 반응기 내부의 초임계 유체 및 용매의 분사 속도를 조절하여 수행한다.
- [0033] 본 발명의 다른 일양태에 따르면, 본 발명은 상기 기재한 제조 방법에 의해 제조한 폴리락티드 입체이성질 복합

체를 제공한다.

- [0034] 상기 기재한 제조 방법에 의해 제조한 폴리락티드 입체이성질 복합체에 대한 설명은 앞서 설명한 부분과 중복되므로, 명세서의 복잡함을 회피하기 위해 그 자세한 설명은 생략하겠다.
- [0035] 이하 본 발명을 더욱 자세하게 설명하겠다.
- [0036] 본 발명의 제조 방법인 단계 (i)에서 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체는 결정성 고분자인 D형의 폴리락티드 (PDLA)와 유연성 고분자인 폴리카프로락톤(PCL)의 중합반응에 의해 생성되는데, 중합반응은 120 내지 150℃에서 1 내지 3일간 질소 분위기 및 진공 분위기 하에서 수행된다. 이때, PDLA와 PCL의 공중합비는 99.5:0.5 내지 70:30가 바람직하다.
- [0037] 상기 중합반응에 의해 생성된 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체는 중량 평균 분자량이 70,000 Da 이상인 합성 생분해성 고분자로, 바람직하게는 100,000 Da 내지 300,000 Da의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0038] 상기 단계 (ii)에서는 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체와 단일상 폴리 L-락티드를 이용하여 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조한다.
- [0039] 본 발명에서 폴리락티드 입체이성질 복합체란 고분자 입체이성질 복합체에서 단량체로 락티드를 사용한 것으로 정의된다. 이러한 폴리락티드 입체이성질 복합체는 일반적으로 단일상의 고분자보다 높은 결정용융점을 가지게 되어 열적 내구성이 높아지게 된다.
- [0040] 이때 입체이성질 복합체를 제조하는 방법은 일반적인 방법인 유기용매를 사용한 용액주조법, 용융혼합법, 벌크중합법, 초임계 유체-유기용매 시스템을 사용할 수 있다.
- [0041] 이때 제조된 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체는 D-형의 단일상 폴리락티드대신 폴리D-락티드에 고분자사슬의 유연성을 향상시키기 위해 폴리카프로락톤을 공중합한 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체를 사용한 것으로 공중합된 폴리카프로락톤의 중량이 20% 이하이므로 전체 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체의 키랄성은 그대로 유지된다.
- [0042] 폴리락티드 입체이성질 복합체에서 가장 중요한 열적 안정성 평가를 수행한 결과 첫 번째 열가공후 입체이성질 복합체 형성도가 60% 내지 100% 수준이었으나 두 번째 열가공 후 입체이성질 복합체 형성도는 가미된 카프로락톤의 함량에 따라 다르게 나타난다. 고분자 사슬의 유연성이 전혀 가미되지 않은 경우는 두 번째 열가공후 30% 수준으로 입체이성질 복합체 형성도가 현저히 감소하였으나, D-락티드 중량 대비 2.5%의 카프로락톤이 첨가된 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체를 사용하여 제조된 폴리락티드 입체이성질 복합체의 경우 두 번째 열가공 후에도 입체이성질 복합체 형성도가 100%로 유지된다. 따라서 단계 (ii)에서 제공되는 단계 (i)의 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체에서의 카프로락톤의 함량은 바람직하게는 D-락티드 중량대비 2% 내지 20%의 중량비를 갖는다.
- [0043] 단계 (ii)에서 상기 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하는데 있어서 보다 바람직한 방법으로 초임계 유체-유기용매 시스템을 이용한 방법을 제공한다.
- [0044] 상기 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체의 제조 방법은 압축 기체(compressed gas)인 초임계 유체와 소량의 유기용매를 반응용매로 사용하여 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체와 폴리 L-락티드를 용융하여 균일하게 혼합하며 일정 온도와 압력을 가하여 결정화를 일으켜 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조한다.
- [0045] 본 발명에서 초임계 유체란 임계온도(critical temperature, Tc)와 임계압력(critical pressure, Pc) 이상의 물질로 정의된다. 모든 순수한 기체는 압력이 증가하여도 액화할 수 없는 임계온도(Tc)와 그 임계온도에서 다시 액화하는데 필요한 임계압력(Pc)을 갖는다. 이와 같이 임계온도와 임계압력 이상에 있는 초임계 유체는 액체와 유사한 용해력을 갖는 반면 기체와 비슷한 점도 특성을 가지므로 비압축성 유기용매를 대체할 수 있게 된다.
- [0046] 고분자 반응에 있어서 연속 상으로 초임계 유체를 사용하는 중요한 장점 중의 하나는, 단순히 계(system)의 온도나 압력을 변화시킴으로써 유전상수(dielectric constant) 등과 같은 용매의 성질을 조절하여 중합체의 용해도를 조절할 수 있다는 것이다. 그런데 초임계 유체로서의 이산화탄소는 낮은 임계 온도와 압력, 저렴한 가격, 불연소성 및 무독성으로 인해 자주 사용되는 초임계유체이나, 불소계 또는 실리콘계 고분자를 제외한 고

분자 중합체를 녹이지 못하는 한계가 있다. 특히, 폴리락티드(poly lactide)와 같은 폴리에스테르계 생분해성 고분자의 경우 초임계 이산화탄소에 거의 녹지 않는 것으로 알려져 있다. 오히려 초임계 유체 침전법을 이용하여 고분자 알갱이를 만들 때 안티솔벤트(antisolvent)로 사용된다. 80 MPa 이상의 고압과 373.15K 이상의 고온에서도 순수한 초임계 이산화탄소에는 폴리 락티드가 완전하게 용융되지 않는다고 알려져 있다[Lee et al., J. Chem. Eng. Data, 45, 1162 (2000)].

[0047] 반면에 클로로포름, 디클로로메탄, 다이옥산과 같은 다양한 유기용매의 경우 상온에서도 폴리에스테르계 생분해성 고분자를 쉽게 녹일 수 있다. 이러한 점을 이용하여 초임계 이산화탄소에 소량의 유기용매를 가함으로써 고분자의 용해도를 증가시킬 수 있는데 이는 유기용매의 극성 모멘트가 폴리에스테르계 생분해성 고분자의 에스테르기의 극성 모멘트와 상호 작용함에 따른 것이다.

[0048] 본 발명에 따른 초임계 유체-유기용매 시스템을 이용하여 유연성이 가미되어 열적 안정성이 뛰어난 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하는 방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0049] 우선, 반응기에 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체와 L-형태의 단일상 폴리락티드 고분자 두 종류를 넣고 여기에 유기용매를 첨가한 후 반응용매로서 압축기체인 초임계 유체를 주입하여 25 내지 250 °C, 보다 바람직하게는 25 내지 150 °C 범위의 온도, 및 40 내지 700 bar 범위의 압력, 보다 바람직하게는 100 내지 400bar 하에서 교반시켜 상기 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체로 제조한다.

[0050] 반응압력이 40 bar 미만일 경우에는 반응기에 넣을 수 있는 단일상 고분자의 양이 감소하게 되어 얻어지는 폴리락티드 입체이성질 복합체의 양도 감소하는 문제가 있고, 반응기의 압력이 700 bar를 초과하는 경우에는 초고압으로 인하여 전체 반응계의 장비비용과 운전비용이 급상승하므로 바람직하지 못하다.

[0051] 반응 온도가 25°C 미만일 경우 이산화탄소 가스의 임계점을 넘지 못하므로 초임계 이산화탄소의 형성이 저해되며, 150°C 이상일 경우 고분자의 열분해가 진행되어 오히려 저온에서보다 폴리락티드 입체이성질 복합체 생성률이 감소하여 바람직한 반응 온도는 25 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 35°C 내지 150°C라고 할 수 있다.

[0052] 반응 시간의 경우 10시간 이내에 폴리락티드 입체이성질 복합체의 생성이 100%에 다다르고, 시간이 길어질수록 열분해가 진행될 수 있으므로 바람직한 반응 시간은 5분 내지 10시간이다. 보다 바람직하게는 10분 내지 5시간이다.

[0053] 본 발명에서 사용되는 초임계 유체로는 이산화탄소(CO₂), 디클로로트리플루오로에탄(HFC-23), 디플루오로메탄(HFC-32), 디플루오로에탄(HFC-152a), 트리플루오로에탄(HFC-143a), 테트라플루오로에탄(HFC-134a), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 헵타플루오로프로판(HFC-245fa), 육불화황(SF₆), 퍼플루오로시클로부탄(perfluoro cyclobutane, C-318), 클로로플루오로에탄(HCFC-1416), 클로로디플루오로에탄(HCFC-1426), 디메틸에테르, 이산화질소(NO₂), 프로판, 부탄 및 이들의 혼합물 등의 압축 기체를 예로 들 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명에서 초임계 유체의 주입은 이산화탄소 등과 같은 기체를 냉각기에 통과시켜 완전히 액화시킨 후 고압용 액체 펌프를 이용하여 가압하여 반응기에 액체 이산화탄소 등과 같은 압축기체가 들어가도록 한다.

[0055] 본 발명에서 초임계유체-유기용매 시스템으로 사용될 수 있는 유기용매로는 클로로포름, 디클로로메탄, 다이옥산, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디클로로에틸렌, 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 테트라히드로퓨란, 디벤질에테르, 디메틸에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 아세토페논, 메틸이소부틸케톤, 이소포론, 디이소부틸케톤, 메틸아세테이트, 에틸포르메이트, 에틸아세테이트, 디에틸카르보네이트, 디에틸설페이트, 부틸아세테이트, 디아세톤알콜, 디에틸글리콜모노부틸에테르, 데카놀, 벤젠산, 스테아르산, 테트라클로로에탄, 헥사플루오로이소프로판올, 헥사플루오로아세톤 세스키히드레이트, 아세토니트릴, 클로로디플루오로메탄, 트리플루오로에탄, 디플루오로에탄, 이들의 혼합물을 예로 들 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 본 발명에 있어서, 반응 용매로 초임계 유체와 유기용매의 혼합물을 사용하는 경우 초기에 주입되는 단일상 폴리락티드의 총 중량분율은 전체 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량범위인 것이 바람직하다. 사용되는 단일상 폴리락티드의 비율이 1중량부 미만일 경우 용매혼합 시스템의 효율성이 떨어지며 가루나 다공성 폼 형태의 생성되는 폴리락티드 입체이성질 복합체 의 형상을 유지하기 어려우며, 50 중량부를 초과할 경우에는 폴리락티드 입체이성질 복합체의 생성률이 떨어지고 균일하지 못한 형태를 갖는 입체이성질 복합체가 형성될 가능성이 높아 문제가 발생 할 수 있다.

- [0057] 또한 본 발명에 있어 초임계 유체에 대한 유기용매의 중량분율은 초임계 유체 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 100이 바람직하다. 0.5미만의 중량부의 유기용매는 초임계유체와의 혼합 시스템에서 유기용매에 의한 용해도 증가 효과가 미미하여 폴리락티드 입체이성질 복합체의 생성률이 매우 작으며, 유기용매를 사용하지 않는 것과 거의 유사한 결과를 나타낸다. 또한 유기용매의 비율이 100 중량부 이상이 되면 잔류 유기용매에 대한 독성 및 친환경적 초임계 유체의 장점이 상쇄되는 결과를 나타낼 수 있기 때문이다.
- [0058] 본 발명에 따른 반응기는 350 bar 정도의 고압으로 밀봉한 고압반응기로서, 비례-적분-미분 온도 제어기, 온도계, 가열기, 압력계, 안전밸브 및 반응물을 교반할 수 있는 교반기와 이에 따르는 속도 조절기와 속도를 측정하기 위한 회전 속도계 등이 부착되어 있는 것을 사용한다.
- [0059] 상기 초임계 유체 주입 공정은 회분식(batch operation) 또는 연속적으로 진행시킬 수 있고, 주입된 압축 기체는 주입된 단일상 고분자와 생성되는 폴리락티드 입체이성질 복합체 고분자를 완전히 용해시켜 균일하게 반응시킬 수 있다.
- [0060] 본 발명에 있어서, 폴리락티드 입체이성질 복합체의 생성률은 반응 초임계유체의 종류, 혼합되는 유기용매의 종류, 총 용매의 농도, 초임계 유체와 유기용매의 중량비, 반응온도, 압력 및 반응 시간 등에 의하여 조절할 수 있다.
- [0061] 이와 같이 혼합 반응이 완료되면 반응기 내부의 생성물을 대기 중에 분사시켜 폴리락티드 입체이성질 복합체 고분자 입자(powder)를 포집할 수 있다. 또한 반응기 내에서 반응이 종결된 후 내부의 초임계 유체 및 용매의 분사 속도를 조절하며 반응기 내부 압력을 감압하면 다양한 다공도 및 공극 크기의 폼 형태의 폴리락티드 입체이성질 복합체 고분자를 얻을 수 있다.
- [0062] 본 발명의 방법에 따라 유연성이 가미되어 열적 안정성이 향상된 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하면 입체이성질 복합체 내에 잔존 유기용매가 없어 별도로 제거할 필요가 없을 뿐만 아니라 반응에 사용한 용매를 다시 회수하여 사용할 수 있어 친환경적이다. 또한, 별도의 안정제를 투입하지 않고도 고분자량의 폴리락티드 입체이성질 복합체를 형성할 수 있어 열적안정성과 높은 강도를 갖는 가공성이 향상된 폴리락티드 입체이성질 복합체를 단일 연속공정으로 간단하면서도 저비용으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 얻어진 폴리락티드 입체이성질 복합체는 잔존 유기용매가 거의 없고 물성이 좋을 뿐 아니라 열가공후 재료의 변성이 거의 없어 가공성이 크게 향상되므로, 범용 및 의료용 소재로 활용 가능성이 크며, 고강도 및 열적 안정성을 필요로 하는 엔지니어링 플라스틱, 범용 플라스틱 대체재, 고성능 의료용 소재 등으로 활용이 가능하다.
- [0063] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀 더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 제한되는 것은 아니다.
- [0064] **실시예 1:**
- [0065] 40 mL 고압반응기에 폴리 L-락티드 (무게 0.84g, 중량평균 분자량 150,000) 와 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체 (무게 0.84g, 중량평균 분자량 164,000, L-락티드에 대한 카프로락톤의 중량비 2.5%)를 1:1로 넣었다. 전체용매(초임계이산화탄소(중량비 70)와 디클로로메탄(중량비 30))의 량에 대한 전체 고분자량의 중량비는 5:100으로 하였다. 두 종류의 고분자가 들어가 있는 고압반응기를 5분간 질소로 충전한 후 40℃에서 진공을 한 시간 동안 걸어 주었다. 이후 주사기를 이용하여 유기용매를 주입하고, 상기 고압반응기 내에 이산화탄소를 고압용 액체 펌프를 이용하여 가압하여 주입하였다. 그 후 반응기 내부 온도를 65 ℃가 되게 하고, 반응기 내부 압력은 350 bar가 되도록 점차적으로 가온, 가압하였다. 온도와 압력이 일정해 지면 5시간 동안 교반하여 반응을 진행하고, 반응이 완료되면 즉시 반응기를 열어 반응을 완료하여 가루형태의 폴리락티드 입체이성질 복합체를 얻었다. 본 방법의 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체의 열적 가공에 대한 우수성을 입증하기 위한 대조군으로 카프로락톤이 첨가되지 않은 순수 폴리 L-락티드와 폴리 D-락티드를 이용하여 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하여 열적안정성을 비교하였다.
- [0066] 폴리락티드 입체이성질 복합체의 열적 안정성을 측정하기 위해 연속적인 2차례의 시차주사열량계 분석을 수행한 결과 카프로락톤이 첨가되지 않은 순수한 폴리락티드 입체이성질 복합체의 경우 첫 번째의 열분석에서는 230도의 녹는점을 보이는 반면 두 번째 열분석 결과 녹는점이 180도와 230도 두곳에서 피크가 나타남을 확인하였다. 이는 1차 열분석동안 가해지는 열가공에 의해 입체이성질 복합체의 일부가 단일상의 폴리락티드 구조로 변화되어 2차 분석 시에는 단일상 폴리락티드와 폴리락티드 입체이성질 복합체가 혼존되어있는 시료가 분석되기 때문

이다. 반면 유연성이 가미된 폴리락티드 입체이성질 복합체의 경우 1차의 열가공이후 2차 열분석 결과에서도 230도 부근에 유일한 녹는점을 나타내는 것으로 보아 폴리락티드 입체이성질 복합체 형성도가 전혀 감소하지 않는 것을 확인하였다 (도 1).

[0067] **실시예 2:**

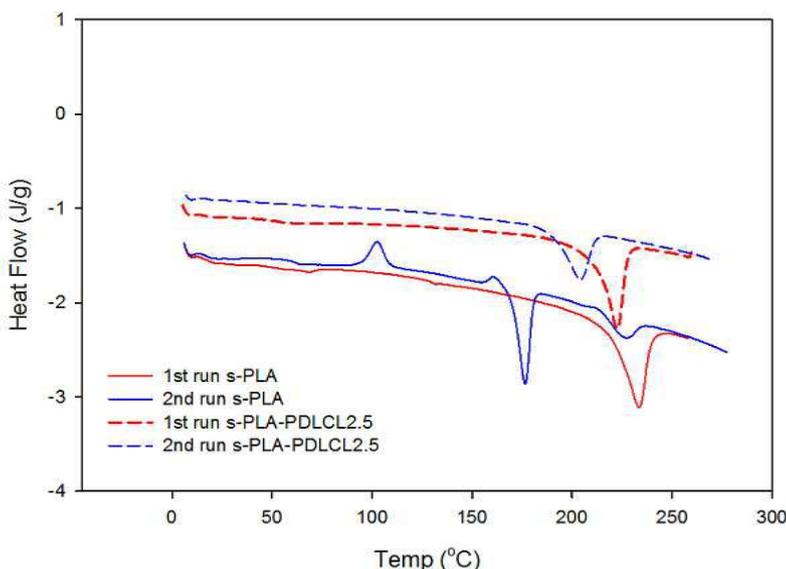
[0068] 고분자 사슬에 유연성 가미를 위한 카프로락톤의 함량에 따른 열적 안정성의 향상효과를 평가하기 위해 다양한 함량의 카프로락톤으로 폴리락티드 입체이성질 복합체를 제조하였다. 40 mL 고압반응기에 폴리 L-락티드 (무게 0.84g, 중량평균 분자량 150,000)와 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체 (무게 0.84g, L-락티드에 대한 카프로락톤의 중량비 0.6% (중량평균 분자량 164,000), 1.2% (중량평균 분자량 131,000), 2.5% (중량평균 분자량 164,000), 5% (중량평균 분자량 184,000), 10% (중량평균 분자량 174,000) 또는 20% (중량평균 분자량 196,000))를 1:1로 넣는다. 전체용매(초임계이산화탄소(중량비 70)와 디클로로메탄(중량비 30))의 량에 대한 전체 고분자량의 중량비는 5:100으로 하였다. 두 종류의 고분자가 들어가 있는 고압반응기를 5분간 질소로 충전한 후 40℃에서 진공을 한 시간 동안 걸어 주었다. 이후 주사기를 이용하여 유기용매를 주입하고, 상기 고압반응기 내에 이산화탄소를 고압용 액체 펌프를 이용하여 가압하여 주입하였다. 그 후 반응기 내부 온도를 65℃가 되게 하고, 반응기 내부 압력은 350 bar가 되도록 점차적으로 가온, 가압하였다. 온도와 압력이 일정해지면 5시간 동안 교반하여 반응을 진행하고, 반응이 완료되면 즉시 반응기를 열어 반응을 완료하여 가루형태의 폴리락티드 입체이성질 복합체를 얻었다.

[0069] 실시예 1에서 분석한 방법과 같은 방법으로 폴리락티드 입체이성질 복합체의 열적 안정성을 측정하기 위해 연속적인 2차례의 시차주사열량계 분석을 수행하고 이때 얻어지는 2차시 열분석에 나타나는 녹는점 피크를 적분하여 입체이성질 복합체 형성도를 정량계산 한 결과 카프로락톤의 함량이 D-락티드 대비 중량비 1.2% 까지는 고분자 사슬의 유연성에 대한 효과가 거의 나타나지 않아 카프로락톤이 포함되지 않은 시료와 마찬가지로 입체이성질 복합체 형성도가 현저히 감소하는 것으로 나타났으나, 카프로락톤의 함량이 2.5%이상인 폴리 D-락티드-카프로락톤 공중합체를 사용하여 제조된 폴리락티드 입체이성질 복합체의 경우 2차 열분석 수행에서도 입체이성질 복합체 형성도가 전혀 줄어들지 않음을 확인하였다 (도 2)

[0070] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일뿐, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

