



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월30일
(11) 등록번호 10-2233983
(24) 등록일자 2021년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 31/22 (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/00 (2020.05)
B01J 31/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0140259
(22) 출원일자 2016년10월26일
심사청구일자 2019년07월19일
(65) 공개번호 10-2017-0048222
(43) 공개일자 2017년05월08일
(30) 우선권주장
1020150148843 2015년10월26일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150050461 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김성경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이준의
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 **유기 아연 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 중합 과정에서 보다 향상된 활성을 나타내는 유기 아연 촉매와 이의 제조 방법, 그리고 상기 유기 아연 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 유기 아연 촉매의 제조 방법은 폴리에테르의 존재 하에 아연 전구체와 디카르복실산을 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계를 포함하여 진행된다.

(52) CPC특허분류

C08G 64/34 (2013.01)

B01J 2531/26 (2013.01)

(72) 발명자

김윤정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

성보현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박승영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

안용희

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150058044 A*

KR101298783 B1*

KR1019930003163 B1

KR1020150143342 A*

W02015190874 A1

US20150361023 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에테르(polyethers)의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 폴리에테르는 상기 아연 전구체에 대하여 1 내지 5 중량%로 존재하는,

폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에테르는 지방족 폴리에테르인, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에테르는 폴리옥시메틸렌, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 및 폴리다이옥사논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에테르는 100 내지 10,000의 중량 평균 분자량을 갖는, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 아연 전구체는 산화아연(ZnO), 황산아연($ZnSO_4$), 염소산아연($Zn(ClO_3)_2$), 질산아연($Zn(NO_3)_2$), 초산아연($Zn(OAc)_2$), 및 수산화아연($Zn(OH)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 아연 화합물인, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 디카르복실산은 말론산, 글루타르산, 숙신산, 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 호모프탈산, 및 페닐글루타르산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응은, 상기 아연 전구체 1 몰에 대하여 상기 디카르복실산 1 내지 1.5 몰의 존재 하에서 진행되는, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응은, 톨루엔, 헥산, 디메틸포름아마이드, 에탄올, 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 액상 매질 하에서 진행되는, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 제조 방법.

청구항 10

폴리에테르(polyethers)의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 얻어진 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 아연 디카르복실레이트계 촉매로서,

상기 촉매 상에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르를 상기 촉매의 중량 대비 0.001 내지 3 중량%로 포함하는, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매.

청구항 11

제 1 항의 방법에 의해 제조된 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조용 유기 아연 촉매의 존재 하에, 에폭사이드 및 이산화탄소를 포함한 단량체를 중합시키는 단계

를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 중합 과정에서 보다 향상된 활성을 나타내는 유기 아연 촉매 및 이의 제조 방법과, 상기 유기 아연 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산업 혁명 이후, 인류는 화석 연료를 대량 소비함으로써, 현대 사회를 구축하여 왔지만, 한편으로 대기 중의 이산화탄소 농도를 증가시키고, 게다가 삼림 파괴 등의 환경 파괴에 의해 이 증가를 더욱 촉진시키고 있다. 지구 온난화는 대기 중의 이산화탄소, 프레온이나 메탄과 같은 온실 효과 가스가 증가한 것이 원인이 되는 점에서, 지구 온난화에 대한 기여율이 높은 이산화탄소의 대기 중 농도를 감소시키는 것은 매우 중요하고, 이 배출 규제나 고정화 등의 여러 가지 연구가 세계적인 규모로 실시되고 있다.

[0003] 그 중에서도 이노우에 등에 의해 발견된 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합 반응은 지구 온난화 문제의 해결을 담당할 반응으로서 기대되고 있고, 화학적 이산화탄소의 고정과 같은 관점뿐만 아니라, 탄소 자원으로서의 이산화탄소의 이용이라는 관점에서도 활발히 연구되고 있다. 특히, 최근 들어, 상기 이산화탄소와 에폭사이드의 중합에 의한 폴리알킬렌 카보네이트 수지는 생분해 가능한 수지의 일종으로서 크게 각광받고 있다.

[0004] 이전부터 이러한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 다양한 촉매가 연구 및 제안되고 있으며, 대표적인 촉매로서 아연 및 디카르복실산이 결합된 아연 글루타레이트 촉매 등의 아연 디카르복실레이트계 촉매가 알려져

있다.

- [0005] 이러한 아연 디카르복실레이트계 촉매, 대표적으로 아연 글루타레이트 촉매는 아연 전구체와 글루타르산 등의 디카르복실산을 반응시켜 형성되며, 미세한 결정성 입자 형태를 띠게 된다. 그런데, 이러한 결정성 입자 형태의 아연 디카르복실레이트계 촉매는 그 제조 과정에서 균일하고도 미세한 입경을 갖도록 제어되기 어려웠다. 기존 아연 디카르복실레이트계 촉매는 나노미터 스케일의 입자 크기를 갖지만, 매질 내에서 상기 촉매 입자들의 응집으로 인해 입경이 커지고 표면적이 작아진 응집체가 형성됨에 따라, 이를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조시 촉매 활성이 저하되는 문제가 있다.
- [0006] 이와 관련하여, 국제 공개 특허 WO 2013/034489 및 미국 등록 특허 US 7,405,265는 극성 용액 내에서 유화제(emulsifier) 또는 비이온성 계면활성제(non-ionic surfactant)를 템플레이팅 에이전트(templating agent)로 사용하여 아연 디카르복실레이트계 촉매의 비표면적을 넓히는 방법을 개시하였다. 하지만, 앞선 여러 논문이나 스터디를 통한 결과에서, 아연 디카르복실레이트계 촉매의 합성 원료로 산화아연과 글루타르산을 사용할 경우 비극성 용매 상에서 합성된 촉매의 활성이 극성 용매 상에서 합성된 것의 활성에 비하여 일반적으로 높게 나타나, 상기 극성 용매를 사용하는 방법으로는 촉매 활성의 향상에 여전히 한계가 있다.
- [0007] 또한, 국제 공개 특허 WO 2011/107577은 유기 아연 촉매의 제조에 사용되는 아연 소스를 유기 실란으로 표면 처리하여 아연 소스의 비표면적을 넓힌 후 촉매를 합성하는 방법을 개시한다. 하지만 상기 방법은 유기 실란을 사용한 아연 소스의 표면 개질에 여러 단계(반응, 선별, 건조 등의 단계)가 선행되어야 하기 때문에, 촉매 활성의 향상 효과에 비하여 제조 공정이 효율적이지 못한 한계가 있다.
- [0008] 더구나, 기존의 아연 디카르복실레이트계 촉매는 그 자체의 활성 역시 충분치 못한 경우가 많았다. 그리고, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 입경의 불균일성으로 인해, 반응 용액 내에서 촉매 입자의 분산 및 제어 또한 용이하지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명에서는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 중합 과정에서 보다 향상된 활성을 나타낼 수 있는 유기 아연 촉매와 이의 제조 방법이 제공된다.
- [0010] 또한, 본 발명에서는 상기 제조 방법을 통해 얻어진 유기 아연 촉매를 사용하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법이 제공된다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명에 따르면, 폴리에테르(polyethers)의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계를 포함하는 유기 아연 촉매의 제조 방법이 제공된다.
- [0012] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 방법에 의해 얻어진 아연 디카르복실레이트계 촉매로서, 상기 촉매 상에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르를 상기 촉매의 중량 대비 0.001 내지 5 중량%로 포함하는 유기 아연 촉매가 제공된다.
- [0013] 그리고, 본 발명에 따르면, 상기 방법에 의해 제조된 유기 아연 촉매의 존재 하에, 에폭사이드 및 이산화탄소를 포함한 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0014]
- [0015] 이하, 발명의 구현 예들에 따른 유기 아연 촉매의 제조 방법 및 이를 통해 얻어진 유기 아연 촉매와, 이를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0016] 그에 앞서, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0017] 그리고, 본 명세서 전체에서 '폴리에테르'(polyethers)라 함은 에테르 결합을 갖는 분자의 반복 단위를 주사슬

로 하는 중합체를 의미한다.

[0018]

[0019] **I. 유기 아연 촉매의 제조 방법**

[0020]

발명의 일 구현 예에 따르면,

[0021]

폴리에테르(polyethers)의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계

[0022]

를 포함하는 유기 아연 촉매의 제조 방법이 제공된다.

[0024]

본 발명자들의 계속적인 연구 결과, 유기 아연 촉매의 제조를 위한 아연 전구체와 디카르복실산의 반응을 폴리에테르의 존재 하에 진행할 경우, 향상된 중합 활성을 갖는 유기 아연 촉매가 얻어질 수 있음이 확인되었다.

[0025]

특히, 이러한 효과는 저분자량을 가지는 폴리에테르, 바람직하게는 저분자량을 가지는 호모폴리에테르(homopolyethers)를 적용할 경우 보다 현저하게 발현될 수 있다.

[0026]

상기 방법에 의해 제조된 유기 아연 촉매는 물리화학적으로 결합된 폴리에테르를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 아연 촉매는 그 표면에 결합된 폴리에테르의 모이어티(moieties) 또는 배위된(coordinated) 폴리에테르를 가질 수 있고, 상기 유기 아연 촉매의 구조 내에 물리적으로 흡착된 폴리에테르를 가질 수 있다.

[0027]

이처럼 상기 유기 아연 촉매에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르는, 상기 유기 아연 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조에서 에폭사이드(epoxide)의 개환(ring opening)에 유리한 환경을 제공함과 동시에 이산화탄소의 흡착에도 유리한 환경을 제공할 수 있다. 그에 따라, 상기 유기 아연 촉매는, 폴리에테르를 갖지 않는 촉매에 비하여, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조시 향상된 중합 활성을 나타낼 수 있다.

[0029]

발명의 구현 예에 따르면, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계는, 폴리에테르의 존재 하에 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 진행된다.

[0030]

상기 아연 전구체로는 이전부터 아연 디카르복실레이트계 촉매의 제조에 사용되던 임의의 아연 전구체가 별다른 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 아연 전구체는 산화아연(ZnO), 황산아연(ZnSO₄), 염소산아연(Zn(ClO₃)₂), 질산아연(Zn(NO₃)₂), 초산아연(Zn(OAc)₂), 및 수산화아연(Zn(OH)₂)으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 아연 화합물일 수 있다.

[0031]

그리고, 상기 디카르복실산으로는 임의의 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 디카르복실산은 말론산, 글루타르산, 숙신산, 및 아디프산과 같은 지방족 디카르복실산; 테레프탈산, 이소프탈산, 호모프탈산, 및 페닐글루타르산과 같은 방향족 디카르복실산일 수 있다. 이외에도 탄소수 3 내지 20의 다양한 지방족 또는 방향족 디카르복실산이 사용될 수 있다. 특히, 촉매의 활성 측면에서 상기 디카르복실산은 글루타르산인 것이 선호될 수 있다. 이 경우 상기 유기 아연 촉매는 아연 글루타레이트계 촉매이다.

[0032]

그리고, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 디카르복실산은 상기 아연 전구체와 동등 또는 과량의 물로 사용될 수 있으며, 구체적으로 상기 아연 전구체 1 몰에 대하여 약 1 내지 1.5 몰, 혹은 약 1.1 내지 1.3 몰의 비율로 사용될 수 있다. 이처럼 상기 디카르복실산이 상기 아연 전구체와 동등 또는 과량 상태를 유지하면서 반응이 진행될 경우, 균일하게 분산된 아연 전구체를 디카르복실산 분자나 이온들이 둘러싼 형태로 반응이 서서히 진행될 수 있다. 그에 따라, 아연 전구체가 서로 거의 뭉치지 않으면서 디카르복실산과 반응을 일으킬 수 있으며, 보다 균일하고도 미세한 입경을 가지며 향상된 활성을 나타내는 유기 아연 촉매가 얻어질 수 있다.

[0034]

특히, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응은 폴리에테르의 존재 하에 진행된다.

[0035]

상기 폴리에테르는 에테르 결합을 갖는 분자의 반복 단위를 주사슬로 하는 중합체를 통칭한다.

[0036]

상기 폴리에테르로는 지방족(aliphatic) 폴리에테르 및 방향족(aromatic) 폴리에테르가 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매 합성 반응의 반응물 및 반응 매질의 특성에 따라 선택될 수 있다.

[0037]

특히, 상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응성을 저해하지 않으면서도 폴리에테르에 의한 개질의 효과를 확보한다는 측면에서 지방족 폴리에테르가 바람직할 수 있다. 그리고, 바람직하게는, 상기 폴리에테르로는 에테르 결합을 갖는 한 종류의 반복 단위를 주사슬로 하는 호모폴리에테르(homopolyethers)가 보다 적합하게 사용될

수 있다.

[0038] 이러한 지방족 폴리에테르로는 폴리옥시메틸렌(polyoxymethylene), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol), 폴리테트라메틸렌 글리콜(polytetramethylene glycol)과 같은 폴리알킬렌 글리콜(polyalkylene glycol); 또는 폴리다이옥사논(polydioxanone) 등을 예로 들 수 있다.

[0039] 상기 폴리에테르로는 하나의 화합물을 단독으로 사용하거나 또는 둘 이상의 화합물을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0040] 바람직하게는, 상기 폴리에테르는 폴리옥시메틸렌, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 및 폴리다이옥사논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 적합하게 사용될 수 있다.

[0041] 그리고, 상기 폴리에테르는 100 내지 10000, 또는 100 내지 7500, 또는 100 내지 5000, 또는 100 내지 2500, 또는 100 내지 2000, 또는 200 내지 1000, 또는 200 이상 1000 미만의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 것일 수 있다.

[0042] 폴리에테르에 의한 개질의 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위하여 상기 폴리에테르는 100 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 다만, 폴리에테르의 분자량이 너무 클 경우 반응 매질의 조성에 영향을 주어 반응물의 반응성이 저하되거나 촉매의 결정성이 저하될 수 있다. 그러므로, 상기 폴리에테르는 10000 이하, 바람직하게는 1000 미만의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 유리하다.

[0043] 상기 폴리에테르는 상기 아연 전구체에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 또는 1 내지 10 중량%, 또는 1 내지 7.5 중량%, 또는 1 내지 5 중량%로 반응계에 존재할 수 있다.

[0044] 폴리에테르에 의한 개질이 충분히 이루어질 수 있도록 하기 위하여, 상기 폴리에테르는 아연 전구체에 대하여 0.1 중량% 이상으로 반응계에 존재하는 것이 바람직하다. 다만, 폴리에테르가 과량으로 혼합될 경우 폴리에테르가 반응에 참여하여 부반응이 유발되거나, 매질의 조성에 영향을 주어 촉매의 결정성을 저하시킬 수 있으며, 비극성 용매 내에서는 낮은 용해도와 촉매와의 상호작용(interaction)에 의해 촉매 입자의 응집이 유발될 수 있다. 그러므로, 상기 폴리에테르는 아연 전구체에 대하여 10 중량% 이하로 반응계에 존재하는 것이 바람직하다.

[0045]

[0046] 한편, 상기 반응 단계는 아연 전구체 및 디카르복실산을 포함하는 반응물과 폴리에테르가 존재하는 액상 매질 하에서 진행 (예를 들어, 상기 반응물 및 폴리에테르가 용해 또는 분산된 용액 상태로 진행)될 수 있다.

[0047] 이때, 상기 디카르복실산이 포함된 용액에, 상기 아연 전구체가 포함된 용액 또는 분산액을 2회 이상으로 나누어 가하면서 진행될 수 있다. 즉, 상기 아연 전구체가 포함된 용액의 일부를 디카르복실산이 포함된 용액에 가하여 반응을 진행시킨 후, 상기 아연 전구체가 포함된 용액의 나머지를 나누어 가하면서 나머지 반응을 진행시킬 수 있다. 이를 통해, 반응계 내에서 상기 아연 전구체와 디카르복실산의 몰비를 유지하면서 전체 반응 단계가 진행될 수 있고, 이로부터 보다 균일하고도 미세한 입경을 가지며, 향상된 활성을 나타내는 유기 아연 촉매가 얻어질 수 있다. 또한, 상기 아연 전구체가 포함된 용액을 상기 디카르복실산이 포함된 용액에 액적 형태로 방울방울 균일하게 떨어뜨리면서 전체 반응 단계를 진행할 수도 있다.

[0048] 상기 액상 매질로는 아연 전구체 및/또는 디카르복실산이 촉매 입자를 형성하는데 용이한 것으로 알려진 임의의 유기 또는 수성 용매가 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 액상 매질은 톨루엔, 헥산, 디메틸포름아마이드, 에탄올, 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매일 수 있다.

[0049] 상기 아연 전구체 및 디카르복실산의 반응은 약 50 내지 130 °C의 온도 하에서 약 1 내지 10 시간 동안 진행될 수 있다. 상술한 바와 같이, 이러한 전체 반응 시간 중에 균등 간격으로 아연 전구체가 나누어 가해질 수 있으며, 전체 반응 단계에 걸쳐 반응계 내의 반응물 몰비가 유지되도록 할 수 있다.

[0050] 그리고, 필요에 따라, 합성된 유기 아연 촉매에 대한 세정 공정과 건조 공정이 수행될 수 있다.

[0051]

[0052] **II. 유기 아연 촉매**

[0053] 한편, 발명의 다른 구현 예에 따르면,

[0054] 폴리에테르의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 얻어진 아연 디카르복실레이트계 촉매로서,

- [0055] 상기 촉매 상에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르를 상기 촉매의 중량 대비 0.001 내지 5 중량%로 포함하는 유기 아연 촉매가 제공된다.
- [0056] 상기 유기 아연 촉매는 폴리에테르의 존재 하에 아연 전구체와 디카르복실산을 반응시켜 얻어진 것으로서, 바람직하게는 상술한 제조 방법에 의해 얻어질 수 있다.
- [0057] 상기 방법에 의해 제조된 유기 아연 촉매는 물리화학적으로 결합된 폴리에테르를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 아연 촉매는 그 표면에 결합된 폴리에테르의 모이어티(moieties) 또는 배위된(coordinated) 폴리에테르를 가질 수 있고, 상기 유기 아연 촉매의 구조 내에 물리적으로 흡착된 폴리에테르를 가질 수 있다.
- [0058] 이처럼 상기 유기 아연 촉매에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르는, 상기 유기 아연 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조에서 에폭사이드(epoxide)의 개환(ring opening)에 유리한 환경을 제공함과 동시에 이산화탄소의 흡착에도 유리한 환경을 제공할 수 있다. 그에 따라, 상기 유기 아연 촉매는, 폴리에테르를 갖지 않는 촉매에 비하여, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조시 향상된 중합 활성을 나타낼 수 있다.
- [0059] 상기 유기 아연 촉매 상에는 촉매의 중량 대비 5 중량% 이하, 또는 0.001 내지 5 중량%, 또는 0.001 내지 3 중량%의 상기 폴리에테르가 존재할 수 있다. 상기 폴리에테르가 촉매 상에 과량으로 존재할 경우, 상기 폴리에테르가 촉매의 활성 표면을 막아 촉매의 활성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 폴리에테르가 촉매 상에 과량으로 존재할 경우, 촉매 입자의 응집을 유발하여 촉매 반응의 활성점을 감소시킬 수 있다. 그러므로, 상기 촉매 상에 존재하는 폴리에테르의 함량은 촉매의 중량 대비 5 중량% 이하, 또는 용매의 중량 대비 0.5 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0060] 이로서, 상기 유기 아연 촉매를 이산화탄소 및 에폭사이드의 공중합에 의한 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조에 이용할 경우, 촉매 입자와 반응물과의 증가된 접촉 면적이 확보되어 향상된 활성을 기대할 수 있다.

[0061]

[0062] **III. 상기 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법**

- [0063] 한편, 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 상술한 방법에 의해 제조된 유기 아연 촉매의 존재 하에, 에폭사이드 및 이산화탄소를 포함한 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0064] 이러한 수지의 제조 방법에서, 상기 유기 아연 촉매는 불균일 촉매의 형태로 사용될 수 있고, 상기 중합 단계는 유기 용매 내에서 용액 중합으로 진행될 수 있다. 이로서, 반응열이 적절히 제어될 수 있으며, 얻고자 하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 분자량 또는 점도 제어가 용이해 질 수 있다.
- [0065] 이러한 용액 중합에서, 용매로는 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 디클로라이드, 트리클로로 에탄, 테트라클로로에탄, 클로로포름, 아세토나이트릴, 프로피오나이트릴, 디메틸포름아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 설폭사이드, 니트로메탄, 1,4-다이옥산, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤, 메틸아민케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 아세톤, 사이클로헥사논, 트리클로로 에틸렌, 메틸 아세테이트, 바이닐 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸로락톤, 카프로락톤, 니트로프로판, 벤젠, 스티렌, 자일렌 및 메틸프로파졸(methyl propasol)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다. 이중에서도, 메틸렌 클로라이드 또는 에틸렌 디클로라이드를 용매로서 사용함에 따라, 중합 반응의 진행을 보다 효과적으로 할 수 있다.
- [0066] 상기 용매는 에폭사이드 대비 약 1 : 0.5 내지 1 : 100의 중량비로 사용될 수 있고, 적절하게는 약 1 : 1 내지 1 : 10의 중량비로 사용될 수 있다. 이때, 그 비율이 약 1 : 0.5 미만으로 너무 적으면 용매가 반응 매질로서 제대로 작용하지 못하여 상술한 용액 중합의 장점을 살리기 어려울 수 있다. 또한, 그 비율이 약 1 : 100을 초과하면 상대적으로 에폭사이드 등의 농도가 낮아져 생산성이 저하될 수 있고, 최종 형성된 수지의 분자량이 낮아지거나 부반응이 늘어날 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 유기 아연 촉매는 에폭사이드 대비 약 1 : 50 내지 1 : 1000의 몰비로 투입될 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 유기 아연 촉매는 에폭사이드 대비 약 1 : 70 내지 1 : 600, 혹은 약 1 : 80 내지 1 : 300의 몰비로 투입될 수 있다. 그 비율이 지나치게 작으면 용액 중합시 충분한 촉매활성을 나타내기 어렵고, 반대로 지나치게 커지면 과도한 양의 촉매 사용으로 효율적이지 않고 부산물이 생기거나, 촉매 존재 하에 가열로 인한 수지의 백 바이팅(back-biting)이 일어날 수 있다.
- [0068] 한편, 상기 에폭사이드로는, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의

알킬렌 옥사이드; 할로겐 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로 알킬렌옥사이드; 및 할로겐 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 20의 스타이렌 옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 대표적으로, 상기 에폭사이드로는 할로겐 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬렌 옥사이드가 사용될 수 있다.

[0069] 이러한 에폭사이드의 구체적인 예로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드, 펜텐 옥사이드, 헥센 옥사이드, 옥텐 옥사이드, 데센 옥사이드, 도데센 옥사이드, 테트라데센 옥사이드, 헥사데센 옥사이드, 옥타데센 옥사이드, 부타디엔 모노옥사이드, 1,2-에폭시-7-옥텐, 에피플루오로하이드린, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린, 아이소프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, t-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 사이클로펜텐 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 사이클로옥텐 옥사이드, 사이클로도데센 옥사이드, 알파-파이렌 옥사이드, 2,3-에폭시노보넨, 리모넨 옥사이드, 디엘드린, 2,3-에폭시프로필벤젠, 스타이렌 옥사이드, 페닐프로필렌 옥사이드, 스틸벤 옥사이드, 클로로스틸벤 옥사이드, 디클로로스틸벤 옥사이드, 1,2-에폭시-3-페녹시프로판, 벤질옥시메틸 옥시란, 글리시딜-메틸페닐 에테르, 클로로페닐-2,3-에폭시프로필 에테르, 에폭시프로필 메톡시페닐 에테르, 바이페닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 나프틸 에테르 등이 있다. 가장 대표적으로, 상기 에폭사이드로는 에틸렌 옥사이드를 사용한다.

[0070] 부가하여, 상술한 용액 중합은 약 50 내지 100℃ 및 약 15 내지 50 bar에서, 약 1 내지 60 시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 상기 용액 중합은 약 70 내지 90℃ 및 약 20 내지 40 bar에서, 약 3 내지 40시간 동안 수행하는 것이 보다 적절하다.

[0071] 한편, 상술한 사항을 제외한 나머지 중합 공정 및 조건은 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 통상적인 중합 조건 등에 따를 수 있으므로, 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.

발명의 효과

[0072] 본 발명에 따르면, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조에 뛰어난 활성을 나타낼 수 있는 유기 아연 촉매가 제조 및 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0073] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0074]

실시예 1

[0076] 250 ml 용량의 둥근 바닥 플라스크에 150 ml의 톨루엔, 50 mmol (6.61 g)의 글루타르산, 50 mmol (4.1 g)의 ZnO, 그리고 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 200)을 가하여 환류 하에 분산시켰다.

[0077] 상기 혼합 용액을 55℃의 온도 하에서 3 시간, 그리고 110℃의 온도 하에서 4 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 흰색 고체가 생성된 후, 반응 용기를 상온으로 식히고, 이를 여과하여 침전물을 분리하였다.

[0078] 분리된 침전물을 아세톤/에탄올로 3회 이상 세척하였다. 세척된 침전물은 130℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조되었고, 최종적으로 9.5g의 zinc glutarate 촉매를 얻었다.

실시예 2

[0081] 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 200) 대신 0.4 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 200)을 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 9.6 g의 zinc glutarate 촉매를 얻었다.

실시예 3

[0084] 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 200) 대신 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 400)을 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 9.5 g의 zinc glutarate 촉매를 얻었다.

실시예 4

[0087] 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 200) 대신 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 1000)을 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 9.5 g의 zinc glutarate 촉매를 얻었다.

[0089] 실시예 5

[0090] 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 200) 대신 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 2000)을 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 9.5 g의 zinc glutarate 촉매를 얻었다.

[0092] 비교예 1

[0093] 0.2 g의 폴리에틸렌 글리콜(MW 200)을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 9.0g의 zinc glutarate 촉매를 얻었다.

[0094]

[0095] 시험예

[0096] (폴리에틸렌 카보네이트의 제조)

[0097] 실시예 및 비교예의 ZnGA 촉매를 이용하여 다음의 방법으로 폴리에틸렌 카보네이트(PEC)를 제조하였다.

[0098] Glove box 내에서, 고압 반응기에 zinc glutarate 촉매와 메틸렌 클로라이드(MC)를 넣은 후, 산화에틸렌(EO)을 넣었다. 이어서 반응기 내에 이산화탄소(CO₂)를 주입하였다. 중합 반응은 70℃에서 3시간 동안 진행되었다. 반응 종료 후 미반응의 이산화탄소와 산화에틸렌은 용매인 메틸렌 클로라이드와 함께 제거되었다. 제조된 PEC의 양을 알기 위해, 남아있는 고체를 완전 건조 후 정량하였다. 이러한 중합 과정에 따른 촉매의 활성과 촉매 합성시 첨가된 폴리에테르의 양을 하기 표 1에 나타내었다.

[0099]

표 1

	Polyethers (g)	Activity of catalyst (g-PEC/g-ZnGA)	Added amount of polyethers(%) [*]
실시예 1	0.2 (PEG200)	43	2.1
실시예 2	0.4 (PEG200)	49	4.2
실시예 3	0.2 (PEG400)	36	2.2
실시예 4	0.2 (PEG1000)	21	2.4
실시예 5	0.2 (PEG2000)	11	2.7
비교예 1	No use	26	-

[0101] ^{*} Added amount of polyethers = [polyether(g) / zinc glutarate(g)] * 100

[0103] 상기 표 1을 참고하면, 실시예 1에 따른 촉매는 비교예 1의 촉매에 비하여 크게 향상된 촉매 활성을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0104] 실시예 2에 따른 촉매는 폴리에틸렌 글리콜의 양을 늘려 보다 향상된 촉매 활성을 나타내었다. 실시예 3 내지 5은 실시예 1 보다 높은 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜을 적용하였다.