

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 16일 (16.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/093592 A2

- (51) 국제특허분류:
C08G 64/34 (2006.01) C08G 64/40 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013383
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 8일 (08.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0174981 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 손정민 (SOHN, Jung Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박승영 (PARK, Seung Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이진우 (LEE, Jin Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김윤정 (KIM, Yoon Jung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정택준 (JUNG, Taek Jun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조윤기 (CHO, Yun Ki); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안용희 (AN, Yong Hee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이준의 (LEE, Jun Wye); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2016/093592 A2

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYALKYLENE CARBONATE RESIN

(54) 발명의 명칭 : 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a polyalkylene carbonate resin and, more specifically, provides a method for preparing a polyalkylene carbonate resin, the method purifying a reaction mixture by removing by-products with a large quantity of water after polymerizing a polyalkylene carbonate, and making the catalyst content in the reaction mixture to be less than 1 wt% by carrying out a first purification method using a filter in a step, which proceeds after the purification of the reaction mixture, of removing a catalyst residue, thereby preventing the decomposition of polymers and improving the physical properties and quality of a final resin product.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 폴리알킬렌카보네이트의 중합 후 다량의 물로 부산물을 제거하여 반응혼합물을 정제하고, 또한 이후 진행되는 촉매 잔사를 제거하는 과정에서 필터를 이용한 1차 정제방법을 수행하여 반응 혼합물 중의 촉매 함량이 1 중량% 미만인 되도록 함으로써, 고분자의 분해를 방지하고 최종 수지 제품의 물성과 품질을 향상시킬 수 있는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조방법이 제공된다.

【발명의 명칭】

폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조방법

【관련 출원(들)과의 상호 인용】

본 출원은 2014년 12월 8일자 한국 특허 출원 제 10-2014-0174981호에
5 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든
내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

【기술분야】

본 발명은 축매의 효과적인 제거 방법을 포함한 폴리알킬렌카보네이트
수지의 제조방법에 관한 것이다.

10 【발명의 배경이 되는 기술】

폴리알킬렌 카보네이트는 비결정성의 투명 수지로서, 유사 계열의
엔지니어링 플라스틱인 방향족 폴리카보네이트와 달리, 생분해성을 나타내며
낮은 온도에서 열분해가 가능할 뿐 아니라, 이산화탄소와 물로 완전히 분해되어
탄소 잔류물이 없다는 장점을 가지고 있다.

15 상기 폴리알킬렌 카보네이트의 제조는 염소화 용매(chlorinated
solvent)의 존재 하에 진행되며, 중합 후 중합 결과물에는 다양한 불순물이
존재한다.

상기 폴리알킬렌 카보네이트의 생산 공정은 크게 중합 공정과 후처리
공정으로 나누어지며, 상기 후처리 공정에서는 폴리알킬렌 카보네이트 이외의
20 잔류 모노머 및 불순물을 제거하고, 펠렛화하는 공정을 포함한다.

상기 후처리 공정에서 회수해야 하는 잔류 모노머 및 제거해야 하는
불순물의 종류는 다음과 같다.

상기 잔류 모노머는 이산화탄소 및 에틸렌 옥사이드가 있으며, 상기
불순물은 축매 잔사, 부산물 및 용매가 있다. 상기 축매 잔사는 Zn계 축매가
25 있고, 부산물(byproduct)로 에틸렌 카보네이트가 있다.

이중에서 축매 잔사의 경우 제거하지 않으면, 고분자의 분해를
촉진시키므로 제거가 매우 중요하다. 하지만, 기존의 방법에 따르면,
축매잔사가 일부 존재하여 고분자 분해를 야기하는 문제가 있었다.

30 【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명의 목적은 폴리알킬렌카보네이트를 포함하는 수지의 제조 공정 중 중합 후에 다량의 물로 부산물을 정제한 후 특정 기공 크기를 갖는 필터를 통해 상기 수지 제조시 사용된 촉매를 효과적으로 제거하여 수지의 품질이 우수한 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

또한 본 발명의 다른 목적은 선택적으로 상기 필터 사용 후에 이온교환수지를 추가로 사용하는 2가지의 촉매 정제 방법을 통해, 반응 혼합물로부터 촉매를 더 효과적으로 제거함으로써, 수지의 품질을 더 개선할 수 있는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 촉매 및 용매 하에 이산화탄소와 에폭사이드 화합물을 함유한 모노머를 중합하여, 폴리알킬렌 카보네이트, 촉매 잔사, 미반응된 잔류 모노머, 용매 및 알킬렌 카보네이트 함유 부산물을 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계;

상기 반응 혼합물로부터 잔류 모노머를 회수하는 단계;

모노머 100 중량부에 대해 200 내지 1000 중량부의 물을 사용하여 잔류 모노머가 제거된 반응 혼합물로부터 부산물을 제거하는 단계;

기공 크기가 50 μm 미만인 필터를 이용하여 상기 잔류 모노머와 부산물이 제거된 반응 혼합물로부터 촉매 잔사를 제거하는 단계; 및

잔류 모노머 및 촉매 잔사가 제거된 반응혼합물로부터 용매를 제거하는 단계;

를 포함하는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법을 제공한다.

또한, 상기 부산물을 제거하는 단계는, 회전 디스크 컨택터(rotating disc contactor) 타입의 추출 컬럼에서 물을 사용하여, 반응 혼합물로부터 부산물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 잔류 모노머를 회수하는 단계는, 이산화탄소를 벤팅(venting)으로 제거하고, 에폭사이드 화합물을 증류하여 제거하는 방법으로 진행할 수 있다.

상기 필터의 기공 크기는 20 μm 미만인 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 필터의 기공 크기는 1 내지 10 μm 인 것이 가장 바람직할 수 있다.

상기 촉매 잔사를 제거하는 단계는, 상기 반응 혼합물을 필터로 통과시켜 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 촉매 함량을 1 중량% 미만으로 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 촉매 잔사를 제거하는 단계는, 상기 촉매 잔사를 제거하는 단계는, 5 필터를 이용한 후에 연속적으로 이온교환수지를 사용하는 단계를 더 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 방법은 필터를 통해 잔류 모노머와 부산물이 제거된 반응혼합물로부터 촉매 잔사를 1차로 제거한 후에, 연속적으로 이온교환수지를 사용하여 반응혼합물로부터 촉매 잔사를 2차로 제거함으로써, 반응혼합물의 총 중량을 기준으로 촉매 함량이 300 ppm 이하가 되도록 촉매 잔사를 제거하는 10 단계를 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 방법은 상기 중합 단계 전에, 모노머의 정제 단계를 추가로 포함할 수 있다.

또한, 상기 용매를 제거하는 단계는, 단순 플래시 드럼 (Simple Flash Drum), 낙하 필름 증발기(Falling Film Evaporator, 박막 증발기(Thin Film 15 Evaporator, 압출 DV(Extrusion DV) 또는 필름투르더(Filmtruder)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 기기 조합을 사용하여 진행할 수 있다.

상기 촉매는 아연계 촉매이고, 상기 부산물은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

상기 에폭사이드 화합물은, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 20 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬렌 옥사이드; 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로 알킬렌옥사이드; 및 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 20의 스타이렌 옥사이드;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 상기 용매는 메틸렌 클로라이드 또는 에틸렌 디클로라이드를 사용하는, 폴리알킬렌 25 카보네이트를 포함할 수 있다. 상기 폴리알킬(메트)아크릴레이트의 단량체는 (메트)아크릴산과 탄소수 1 내지 20의알킬기의 에스테르일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명은 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 공정 중, 30 폴리알킬렌카보네이트의 중합 후에 다량의 물을 사용하여 부산물을 제거하고,

촉매 잔사를 제거하는 공정에서 특정 기공 크기를 갖는 필터를 이용하여 촉매 함량을 1 중량% 미만으로 제거함으로써, 제품의 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명은 선택적으로 필터 사용 후 이온교환수지를 추가로 사용하는 2종의 정제방법을 연속으로 수행함으로써, 반응혼합물 중의 촉매 함량을 300 ppm이하로 줄이는 효과를 제공한다. 따라서, 본 발명은 제품 물성에 악영향을 미치는 요소들을 연속으로 제거함에 따라, 향상된 물성의 구현이 가능한 수지 제품을 연속으로 제조할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

10 이하에서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

15 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

20 이하에서는 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조방법에 관하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 촉매 및 용매 하에 이산화탄소와 에폭사이드 화합물을 함유한 모노머를 중합하여, 폴리알킬렌 카보네이트, 촉매 잔사, 미반응된 잔류 모노머, 용매 및 알킬렌 카보네이트 함유 부산물을 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 상기 반응 혼합물로부터 잔류 모노머를 회수하는 단계; 모노머 100 중량부에 대해 200 내지 1000 중량부의 물을 사용하여 잔류 모노머가 제거된 반응 혼합물로부터 부산물을 제거하는 단계; 기공 크기가 50 μm 미만인 필터를 이용하여 상기 잔류 모노머와 부산물이 제거된 반응 혼합물로부터 촉매 잔사를 제거하는 단계; 및 잔류 모노머 및 촉매 잔사가 제거된 반응혼합물로부터 용매를 제거하는 단계;를 포함하는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법이 제공된다.

본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트 수지를 제조하는 공정 중, 중합 후에 다량의 물을 사용하여 부산물을 제거함으로써, 최종 제품의 물성을 크게 향상시키는 효과를 제공할 수 있다.

또한 본 발명은 촉매잔사를 제거하는 단계에서 일정 기공크기를 갖는 5 필터를 이용한 1차 정제 방법을 이용하거나, 선택적으로 이온교환수지를 추가로 이용하는 2차 정제 방법을 연속으로 진행함에 따라, 기존 대비 고분자의 분해를 막을 수 있고 수지의 품질을 향상시킬 수 있다. 즉, 필터를 이용한 1차 정제 방법으로 촉매 잔사가 대부분 제거될 수 있지만, 1차로 필터로 제거한 후, 촉매 함량이 높은 경우 이온교환수지를 추가로 사용한 2차 정제방법을 수행할 수 있다. 10 따라서, 본 발명은 이온교환수지를 사용하여 반응 혼합물 중의 촉매 함량을 더욱 감소시킬 수 있다.

바람직하게, 본 발명은 필터를 사용하여 반응 혼합물 중의 촉매 함량이 1 중량% 미만이 되도록 촉매 잔사를 제거할 수 있다. 또한, 촉매 제거 과정에서 15 필터 사용후 이온교환수지를 추가로 이용하여, 반응 혼합물 중의 촉매 함량이 300ppm 이하가 되도록 할 수 있다.

또한 본 발명은 모노머 투입에서부터 연속으로 수지 조성물을 제조할 수 있고, 중합 후 모노머를 회수하여 재사용함으로써, 제조원가 절감이 가능하다. 부가하여, 본 발명은 중합 후 제품 물성에 악영향을 미치는 요소들을 연속으로 제거하므로 향상된 물성의 구현이 가능하다.

20

그러면 본 발명의 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조방법에 대해, 각 단계를 보다 구체적으로 설명한다.

먼저, 본 발명의 방법에서는 모노머의 상기 중합 단계 전에, 모노머의 정제 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 용매도 정제하여 사용하는 것이 25 바람직하다. 이러한 단계는, 반응에 사용하기 위한 에폭사이드 화합물과 이산화탄소 등을 정제하여 준비하는 단계이다.

구체적으로, 상기 방법에 따라, 원료로 사용되는 이산화탄소, 알킬렌 옥사이드 화합물 및 용매를 중합 전에 정제하여, 모노머의 수분 함량을 10 ppm 미만으로 유지한다. 또한 원료를 분자체(molecular sieve)로 충전된 컬럼을 30 통과시키는 과정을 진행할 수 있다. 따라서, 상기 모노머의 정제 단계는,

모노머를 분자체(molecular sieve)로 충전된 칼럼을 통과시켜 모노머의 수분 함량을 10 ppm 미만이 되도록 정제하는 단계를 포함한다.

또한 상기 과정 다음으로 수행하는 중합 단계는, 상기 원료들을 중합 반응기에 투입하고 촉매하에 중합을 진행하여 폴리알킬렌카보네이트를 제조하는 단계이다.

즉, 본 발명의 폴리알킬렌 카보네이트의 제조방법은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 상술한 알킬렌옥사이드와 이산화탄소를 공중합하여 얻어질 수 있다. 또는 환상 카보네이트의 개환중합에 의해서도 얻어질 수 있다. 상기 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 공중합은 아연, 알루미늄, 코발트 등의 금속 착화합물의 존재하에서 행할 수 있다.

따라서, 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 중합 단계는 중합 반응기에 촉매, 용매, 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 공급한 후, 촉매 및 용매 하에 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 함유한 모노머를 용액 중합하는 단계를 포함할 수 있다. 또한 이러한 중합은 연속 중합일 수 있다.

상기 용액 중합이 완료된 이후 반응 혼합물이 생성되는데, 이러한 반응 혼합물은 폴리알킬렌 카보네이트, 미반응된 잔류 모노머, 촉매 잔사, 용매 및 부산물을 포함한다. 상기 미반응된 잔류 모노머는 미반응 이산화탄소, 미반응 알킬렌 옥사이드를 포함한다.

또한 상기 중합 공정은 50 내지 100℃ 및 20 내지 40 bar에서, 2 내지 10시간 동안 진행할 수 있다. 또한, 상기 에폭사이드 화합물, 특히 에틸렌 옥사이드의 자가 중합 온도가 90℃ 이므로, 자가 중합으로 인한 부산물 함량을 줄이기 위해서는 60 내지 90℃의 온도에서 용액중합을 수행하는 것이 더욱 바람직할 수 있다.

다음으로, 본 발명은 상기 반응 혼합물로부터 미반응 잔류 모노머 및 불순물을 제거하는 단계를 수행한다. 이후, 본 발명은 후술하는 바와 같은 반응 혼합물로부터 촉매 잔사를 제거하는 단계, 부산물 제거 단계 및 용매 제거 단계를 차례로 수행한다.

상기 잔류 모노머 중 에틸렌 옥사이드와 같은 에폭사이드 화합물은 수분에 접촉되면 안되는 불안정한 물질이므로, 바로 회수되어야 하며, 제품에

잔류하는 양도 최소화되어야 한다. 따라서, 본 발명은 반응 혼합물로부터 잔류 모노머 회수 후 촉매 잔사를 제거하는 공정을 수행한다. 상기 잔류 모노머는 중합 후 회수하여 재사용함으로써, 제조 원가 절감이 가능하다. 또한 잔류 모노머는 중합 후 제품 물성에 악영향을 미칠 수 있는데, 본 발명은 이러한

5 요소들을 중합 후 연속으로 제거하여 향상된 물성의 구현이 가능하다.

상기 잔류 모노머를 회수하는 단계는, 이산화탄소를 벤팅(Venting)으로 제거하고, 에폭사이드 화합물을 증류하여 제거하는 방법으로 진행할 수 있다. 또한, 상기 미반응 에폭사이드 화합물은 1차로 폴리머 용액을 증류하여 대부분의 에폭사이드가 폴리머 용액으로부터 제거하고 메틸렌 클로라이드와 같은 용매와

10 함께 회수하며, 2차로 박막 증류기(thin film evaporator)를 통해 회수할 수 있다.

상기 과정 다음으로, 본 발명은 잔류 모노머가 제거된 반응 혼합물로부터 부산물을 제거하는 단계를 수행한다.

상기 부산물이 수지에 잔류할 경우 유리전이온도를 낮추는 등의 수지 물성에 악영향을 주기 때문에, 폴리알킬렌카보네이트 제조 공정에서 부산물을 제거함이 바람직하다. 이러한 부산물은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌 카보네이트를 포함할 수 있고, 예를 들면 에틸렌 카보네이트가 있다.

따라서, 본 발명은 다량의 물을 사용하여 부산물을 제거하여

20 반응혼합물을 촉매를 제거하기 전에 정제하므로, 수지에서 요구되는 유리전이온도 범위를 유지할 수 있고 또한 최종 제품의 물성에 악영향을 주는 요인을 방지하여 물성 향상에 기여할 수 있다.

본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 모노머 100 중량부에 대해 200 내지 1000 중량부 혹은 300 내지 600 중량부의 물을 사용하여 잔류 모노머가

25 제거된 반응 혼합물로부터 부산물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 부산물을 제거시 물의 함량이 너무 적으면 부산물이 제거되지 않는 문제가 있다. 또한 다량의 물을 사용한다고 하여도 그 양이 너무 많은 경우 물의 소비량이 많아지고 그 만큼 폐수량이 증가하므로 바람직하지 않다.

또한, 본 발명에서 상기 부산물을 제거하는 단계는, 회전 디스크

30 컨택터(rotating disc contactor) 타입의 추출 컬럼에 반응혼합물을 충전한 후

물을 사용하여 수행하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 추출컬럼의 길이와 표면적은 크게 제한되지 않으며, 반응물의 양에 적절히 변경하여 사용할 수 있다.

상기 방법에 따라, 본 발명은 부산물을 효과적으로 제거하여 폴리알킬렌 카보네이트, 촉매 잔사, 미반응된 잔류 모노머 및 용매를 포함한 반응 혼합물을
5 제공할 수 있다.

또한, 본 발명은 반응 혼합물로부터 부산물을 제거한 후에, 기공 크기가 50 μm 미만인 필터를 이용하여 상기 잔류 모노머와 부산물이 제거된 반응
10 혼합물로부터 촉매 잔사를 제거하는 단계를 수행한다.

이때, 상기 촉매의 경우 중합 뿐만 아니라 해중합도 촉진 시키므로, 중합이 완료된 이후에는 잔류 모노머를 제거하고 나서, 촉매를 제거하는 단계가 필요하다.

상기 촉매 잔사를 제거하는 방법은 상기 특정 기공 크기를 갖는 필터를
15 이용한 1차 정제 방법, 및 선택적으로 이온교환수지를 추가로 이용한 2차 정제 방법을 연속으로 진행한다. 바람직하게, 본 발명에 따른 상기 촉매 잔사를 제거하는 단계는 필터를 이용한 1차 정제 방법 및 이온교환수지를 이용한 2차 정제 방법을 연속으로 진행할 수 있다.

상기 필터의 기공 크기(pore size)는 바람직하게는 50 μm 미만, 더
20 바람직하게 20 μm 미만, 가장 바람직하게 1 내지 10 μm 일 수 있다. 이때, 본 발명에서 필터의 기공 크기는 50 μm 을 포함하지 않는다. 또한, 상기 필터의 기공 크기가 50 μm 을 포함하거나 그 이상일 경우 반응 혼합물에 많은 양의 촉매가 존재하여 물성이 저하되고, 불투명 하며 제품 가공성이 불량해질 수 있다.

또한, 상기 필터는 금속, 폴리머, 또는 종이 재질로 구성된 것을 사용할
25 수 있으며, 두께가 얇은 surface filter, 두께가 두꺼운 depth filter 등을 사용할 수 있다.

그런데, 상기 필터는 사용 시간에 따라, 촉매 제거 효율이 일정 부분 상승할 수 있지만, 통과되어 나오는 생성물의 유량이 감소한다. 유량이 감소하면 필터의 세척 혹은 주기적인 교체를 실시해야 하는 문제가 있다. 따라서, 촉매
30 제거 효율을 더욱 높이기 위해, 본 발명은 촉매 제거 단계에서 이온교환수지를

추가로 사용한다.

이때, 상기 이온교환수지는 촉매를 제거하는 데에는 매우 효과적이지만, 이온을 교환하여 촉매를 제거한다는 메커니즘 때문에 생성물 내 이온이 섞이게 되고 그 양이 많아지면 고분자의 분해를 촉진시키는 등의 문제가 있다. 또한
5 사용시간에 따라 이온교환수지의 효율이 감소하기 때문에, 일정 주기를 두고 이온교환 수지를 재생하는 단계가 필요할 수 있다.

또한, 2가지 정제 방법을 이용하여 반응 혼합물로부터 촉매를 제거하는 공정에서, 순서를 바꿔서 이온교환수지를 1차 정제 방법으로 하고, 필터를 2차 정제 방법으로 진행할 경우, 로드(load)가 많이 걸리기 때문에 그 만큼 수지
10 재생을 더 자주 해주어야 하므로 바람직하지 않다.

상기 1차 정제 방법은 상기 반응 혼합물을 필터로 통과시켜 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 촉매 함량을 1 중량% 미만으로 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

또한, 상기 2차 정제 방법은, 필터를 통해 정제된 반응 혼합물을
15 이온교환수지로 처리하여 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 촉매 함량을 300 ppm 이하로 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

이때, 주기적인 backwashing을 통해 여과 세정(filter cleaning) 및 촉매 회수를 진행할 수 있다. 바람직하게, 본 발명에서 필터는 상기 surface filter 혹은 depth filter를 단독으로 사용하거나 두 가지를 혼용하여 사용할 수 있다.

20

한편, 본 발명은 잔류 모노머, 부산물 및 촉매 잔사가 제거된 반응혼합물로부터 용매를 제거하는 단계를 수행한다.

용액 중합에 있어서, 촉매와 열에 의해 폴리머가 백바이팅으로 분해되는 과정 및 중합 메커니즘 상에서 부산물인 에틸렌카보네이트가 생성될 수 있다.

또한, 용매를 제거할수록 점도가 급상승하여 휘발 효율이 급격히 저하될 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 반응 혼합물의 점도 구간에 따라 각기 다른
25 타입의 기기를 사용하여, 순차적으로 용매를 제거하는 공정을 수행한다.

바람직한 예를 들면, 상기 용매를 제거하는 단계는, 단순 플래시 드럼 (Simple Flash Drum), 낙하 필름 증발기(Falling Film Evaporator, 박막
30 증발기(Thin Film Evaporator, 압출 DV(Extrusion DV) 또는

필름투르더(Filmtruder)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 기기 조합을 사용하여 진행할 수 있다. 이때, 상기 용매 제거 기기들은 이 분야에 잘 알려진 것이므로, 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

- 5 한편, 본 발명은 상기 폴리알킬렌카보네이트 수지를 형성한 후, 이를 회수하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한 회수된 폴리알킬렌카보네이트 수지는 이 분야에 잘 알려진 방법에 따라 펠렛화될 수 있다.

 이러한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 연속 제조방법에 따라, 가공을 통해 다양한 제품이 얻어질 수 있다. 예를 들면, 상기 수지 가공품은 필름, 시트, 필름 적층체, 필라멘트, 부직포, 성형품 등을 포함한다.

 또한 본 발명의 폴리알킬렌카보네이트를 이용시, 제품 성형 방법으로는 공지의 각종 방법을 들 수 있다. 또한 균일한 혼합물을 얻는 방법으로는 예를 들면 헨젤믹서, 리본 혼합기(ribbon blender), 혼합기(blender) 등에 의하여 혼합하는 방법을 들 수 있다. 용융 혼련 방법으로는 밴 배리 믹서(VAN Antonie 15 Louis Barye mixer), 1축 또는 2축 압축기 등을 이용할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물의 형상은 특별한 제한이 없으며, 예를 들면 스트랜드(strand), 시트상, 평판상, 펠렛상 등일 수 있다.

 본 발명의 수지를 성형하여 성형체를 얻는 방법은, 예를 들면 사출성형법, 압축성형법, 사출압축 성형법, 가스주입 사출 성형법, 발포 사출 성형법, 20 인플레이션법(inflation), T 다이법(T die), 캘린더법(Calendar), 블로우 성형법(blow), 진공성형, 압공 성형 등을 들 수 있다.

 본 발명에서는 압출 성형을 사용하여 펠렛화를 이용한다. 이러한 펠렛화 공정은 반응 혼합물을 트윈 스크류 압출기(twin screw extruder)에 투입하여 펠렛 형태로 제조하는 공정을 포함한다. 그리고, 상술한 바와 같이, 상기 25 펠렛화 공정에서, 1mm 내지 5mm의 크기를 가지는 펠렛이 제조하는 것이 바람직하다.

 한편, 상기 용액 중합시 사용되는 물질에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

30 상기 에폭사이드 화합물은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환

또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬렌 옥사이드; 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로 알킬렌옥사이드; 및 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 20의 스타이렌 옥사이드;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 에폭사이드 화합물은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬렌 옥사이드를 포함할 수 있다.

또한, 상기 에폭사이드 화합물의 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-파이넌 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. 바람직하게, 상기 에폭사이드 화합물은 에틸렌 옥사이드를 사용한다.

상기 이산화탄소는 반응 중에 연속 또는 비연속으로 투입할 수 있으나, 연속 투입되는 것이 바람직하며, 이러한 경우 중합 반응기는 세미 배치 형(semi-batch type) 또는 폐쇄형 배치 시스템(closed batch system)을 사용하는 것이 좋다. 만일 이산화탄소가 연속적으로 투입되지 않을 경우, 본원 발명에서 목적으로 하는 카보네이트 공중합 반응과는 별도로 폴리에틸렌글라이콜 등의 부산물 생성이 증가할 수 있다. 또한 상기 중합에서 이산화탄소를 연속 투입시 반응 압력은 5 내지 50 bar, 혹은 10 내지 40 bar일 수 있다.

또한 상기 이산화탄소는 에폭사이드 화합물에 대하여 1:1 내지 10:1의 몰비로 투입될 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 이산화탄소는 에폭사이드

화합물에 대하여 2:1 내지 5:1의 물비로 투입될 수 있다. 또한 상기 비율로 이산화탄소가 투입되는 경우 중합 반응기는 세미 배치 형 시스템(semi-batch type system)을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용하는 촉매는 아연, 알루미늄, 코발트 등의 금속 착화합물의 존재하에서 행할 수 있지만, 바람직하게는 아연계 촉매를 사용한다. 상기 아연계 촉매는 그 종류가 제한되지 않고, 이 분야에 잘 알려진 아연 착화합물을 포함할 수 있다.

또한 상기 촉매는 에폭사이드 화합물에 대하여 1:50 내지 1:1000의 물비로 투입될 수 있고, 보다 바람직하게, 1:70 내지 1:600, 혹은 1:80 내지 1:300의 물비로 투입될 수 있다. 그 비율이 1:50 미만이면 용액 중합 시 충분한 촉매활성을 나타내기 어렵고, 1:1000을 초과하면 과다한 양의 촉매 사용으로 효율적이지 않고 부산물이 생기거나, 촉매 존재 하에 가열로 인한 고분자의 백 바이팅 (back-biting)으로 인해 분자량이 감소하고 사이클리카보네이트의 생성량이 늘어날 수 있다.

또한, 상기 용매는 에폭사이드 화합물에 대하여 1:0.1 내지 1:100의 중량비로 사용하는 것이 바람직하며, 1:1 내지 1:10의 중량비로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 용매는 메틸렌 클로라이드 또는 에틸렌 디클로라이드를 사용할 수 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[실시예 1]

중합 반응기, 펠렛화를 위한 압출기, 부산물을 제거하기 위한 물 공급조, centrifugal dryer, 펠렛 회수장치를 연결 설치한 후, 폴리에틸렌 카보네이트를 포함한 수지 조성물을 연속으로 제조하였다.

먼저, 중합 반응기로는 교반기가 달린 오토클레이브 반응기를 이용하고, 이러한 반응기에 건조한 디에틸-아연 촉매, 용매, 에틸렌옥사이드(EO) 및 이산화탄소를 투입하고, 다음 표 1의 조건으로 용액 중합을 진행하여

폴리에틸렌카보네이트를 제조하였다. 이때, 에틸렌옥사이드(EO), 이산화탄소, 용매는 중합 전에 정제하여 수분 함량이 10ppm 미만이 되도록 유지한 것을 사용하였다.

【표 1】

		실시예1
Cat.amt	(g)	8
EO	(g)	180
용매 (MC)	(g)	900
EO/cat.		99.8
CO ₂	(bar)	40
온도	(℃)	70
시간	(h)	4
수율	(g)	90.5
수율	(g/g-cat)	11
활성	(g/g-cat.hr)	2.83
EO의 전환율	(%)	24
TOF	(mol/mol-cat.hr)	6.28

5

상기 조건으로 용액 중합 완료 후, 촉매 잔사 함량이 최소화된 반응 혼합물에서 미반응 에틸렌옥사이드를 저압 하에 MC에 녹여 제거하였고, 이산화탄소는 벤팅시켜 제거하였다.

10 이후, 상기 공정으로 얻어진 반응 혼합물을 회전 디스크 컨택터(rotating disc contactor) 타입의 추출 컬럼에 충전한 후, 상기 추출 컬럼에서 물을 사용하여 정제함으로써, 부산물인 에틸렌 카보네이트(EC)를 제거하였다. 물은 에틸렌 옥사이드 100 중량부 당 500 중량부로 사용하였다.

15 촉매 잔사는 필터(pore size 5 um)를 이용하여 1차적으로 제거하여 반응 혼합물의 총 함량을 기준으로 촉매 함량을 1 중량% 미만으로 제거하였다. 그리고, 최종 촉매 함량 결과는 표 2에 정리하였다.

그런 다음, 통상의 휘발 방법으로 반응혼합물로부터 MC를 제거한 후,

트윈 스크류 압출기(twin screw extruder, BA-19, 제조사 BAUTECH)를 이용하여 펠렛을 제조하였다.

이후, 상기 펠렛을 centrifugal dryer로 이동시켜 건조한 후, 펠렛 회수 장치를 통해 최종 펠렛 시편(즉, 폴리에틸렌 카보네이트, 폴리락타이드 및 PMMA를 포함하는 CAM 수지 조성물)을 얻었다. 회수한 펠렛 시편은 그 생성을 핵자기 공명 스펙트럼으로 확인하였으며, GPC를 통해 분석한 중량 평균 분자량은 230,000g/mol임을 확인하였다.

[실시예 2]

실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌카보네이트를 제조하되, 필터 사용 후 2차로 이온교환수지를 사용하여 촉매를 제거하였다.

[비교예 1]

실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌카보네이트를 제조하되, 필터의 기공 크기가 50 μm 인 것을 사용하였다.

[실험예]

실시예 1, 2 및 비교예 1에 대한 최종 촉매 함량을 표 2에 나타내었다.

【표 2】

	실시예1	실시예2	비교예1
필터 기공 크기(μm)	5	5	50
이온교환수지 사용 여부	X	0	0
최종 촉매 함량(ppm)	100	50	14,000

물성 평가 시험

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 수지 조성물 시편에 대해서, 후술하는 방법에 따라, 압출성, 펠렛 상태, 및 시트 가공성을 평가하고, 인장강도, 신율 및 헤이즈를 측정하였다.

(1) 압출성: 상기 시편 제조 과정에서 수지 조성물의 압출 과정을 육안으로 관찰하여, 매우 우수(◎), 우수(○), 보통(△) 및 불량(X)의 네 단계로 평가하였다.

5

(2) 펠렛 상태: 실시예 및 비교예에 따른 각각의 수지 조성물을 포함하는 펠렛(Pellet) 약 20g에 각각 200g의 하중을 가한 상태에서, 약 40℃의 컨벡션 오븐(Convection oven)에 넣어 약 30분 동안 열처리한 후, 각 수지 조성물을 포함하는 펠렛의 상태, 블로킹 정도 등을 육안으로 관찰하여, 매우 우수(◎),
10 우수(○), 보통(△) 및 불량(X)의 네 단계로 평가하였다.

(3) 시트 가공성: Hot press 기계를 이용하여 온도 170℃에서 1분간 예열한 후에, 300 bar 압력하에서 2분간 각 시편을 압축하여 시트를 제공하여 시트 가공성을 시험하였다. 제조된 시트를 육안으로 관찰하여 제조된 시트 내에
15 생성된 기포가 없는 경우 (매우 우수(◎), 우수(○)), 기포가 관찰되는 경우 (보통(△) 및 불량(X))로 평가하였다.

(4) 헤이즈(%): 가로, 세로 5cm, 두께 0.18 mm 시편을 제작하고, ASTM D 1003에 의거, Nippon Denshoku Haze Meter를 사용하여 측정하였다. 400 내지
20 700nm의 파장을 갖는 빛을 투과시키며, 이때 전투과광에 대한 산란광을 측정한 불투명도(Haze, %) 값을 표시하였다. (투명성 판단 기준: 필름가공 시 필름 뒤에 글자가 인쇄된 종이를 두어, 글자가 보이면 매우 투명, 글자가 보이지는 하지만 뚜렷이 보이지 않으면 투명, 글자가 보이지 않으면 불투명으로 판단함)

25 상기 평가 및 측정 결과를 하기 표 3에 정리하였다.

【표 3】

	압출성	펠렛상태	시트가공성	헤이즈 (%)
실시예 1	매우 우수(◎)	매우 우수(◎)	매우 우수(◎)	매우 투명

실시예 2	매우 우수(◎)	매우 우수(◎)	매우 우수(◎)	매우 투명
비교예 1	불량(X)	불량(X)	불량(X)	불투명

상기 표 3의 결과를 보면, 본 발명의 실시예 1 및 2는 비교예 1 보다 압출성, 펠렛 상태가 매우 좋고, 시트 가공성은 물론 헤이즈도 모두 우수함을 알 수 있다.

5

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당 업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의

10

등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

축매 및 용매 하에 이산화탄소와 에폭사이드 화합물을 함유한 모노머를 중합하여, 폴리알킬렌 카보네이트, 축매 잔사, 미반응된 잔류 모노머, 용매 및 알킬렌 카보네이트 함유 부산물을 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계;

상기 반응 혼합물로부터 잔류 모노머를 회수하는 단계;

모노머 100 중량부에 대해 200 내지 1000 중량부의 물을 사용하여 잔류 모노머가 제거된 반응 혼합물로부터 부산물을 제거하는 단계;

기공 크기가 50 μm 미만인 필터를 이용하여 상기 잔류 모노머와 부산물이 제거된 반응 혼합물로부터 축매 잔사를 제거하는 단계; 및

잔류 모노머 및 축매 잔사가 제거된 반응혼합물로부터 용매를 제거하는 단계;

를 포함하는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 부산물을 제거하는 단계는, 회전 디스크 컨택터(rotating disc contactor) 타입의 추출 컬럼에 반응혼합물을 충전한 후 물을 사용하여 수행하는 단계를 포함하는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 잔류 모노머를 회수하는 단계는, 이산화탄소를 벤팅(Venting)으로 제거하고, 에폭사이드 화합물을 증류하여 제거하는 방법으로 진행하는, 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 필터의 기공 크기는 20 μm 미만인 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 필터의 기공 크기는 1 내지 10 μm 인 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 6】

5 제1항에 있어서,

상기 촉매 잔사를 제거하는 단계는, 상기 반응 혼합물을 필터로 통과시켜 촉매 함량을 1 중량% 미만으로 제거하는 단계를 포함하는, 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

10 【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 촉매 잔사를 제거하는 단계는, 필터를 이용한 후에 연속적으로 이온교환수지를 사용하는 단계를 더 포함하는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

15

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 방법은 필터를 통해 잔류 모노머와 부산물이 제거된 반응혼합물로부터 촉매 잔사를 1차로 제거한 후에, 연속적으로 이온교환수지를 사용하여 반응혼합물로부터 촉매 잔사를 2차로 제거함으로써, 반응혼합물의 총 중량을 기준으로 촉매 함량이 300 ppm 이하가 되도록 촉매 잔사를 제거하는 단계를 포함하는, 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

20

【청구항 9】

제1항에 있어서,

25 상기 중합 단계 전에, 모노머의 정제 단계를 추가로 포함하는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 용매를 제거하는 단계는,

30 단순 플래시 드럼 (Simple Flash Drum), 낙하 필름 증발기(Falling Film

Evaporator, 박막 증발기(Thin Film Evaporator, 압출 DV(Extrusion DV) 또는 필름 투르더(Filmtruder)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 기기 조합을 사용하여 진행하는, 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

5 **【청구항 11】**

제1항에 있어서, 상기 촉매는 아연계 촉매이고, 부산물은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌 카보네이트를 포함하는 폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.

10 **【청구항 12】**

제1항에 있어서,

상기 에폭사이드 화합물은, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬렌 옥사이드; 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로 알킬렌옥사이드; 및 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 20의 스타이렌 옥사이드;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 용매는 메틸렌 클로라이드 또는 에틸렌 디클로라이드를 사용하는, 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는,

폴리알킬렌카보네이트 수지의 제조 방법.