

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 6월 20일 (20.06.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/128554 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 65/26 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 27/26 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 37/08 (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/KR2023/017721

(22) 국제출원일:

2023년 11월 7일 (07.11.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0176108 2022년 12월 15일 (15.12.2022) KR

(71) 출원인: 아주대학교산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206, Gyeonggi-do (KR). 성균관대학교 산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 장혜영 (JANG, Hye Young); 16493 경기도 수원시 팔달구 권광로 373, 108동 706호, Gyeonggi-do (KR). 이분열 (LEE, Bun Yeoul); 16287 경기도 수원시 장안구 송정로 190, 105동 904호, Gyeonggi-do (KR). 손성욱 (SON, Seung Uk); 16420 경기도 수원시 장안구 화산로 85, 127동 1004호, Gyeonggi-do (KR). 양용문 (YANG, Yong Moon); 16497 경기도 수원시 팔달구 권광로340번길 67-6, 502호, Gyeonggi-do (KR). 김승주 (KIM, Seung-Joo); 16496 경기도 수원시 팔달구 권광로364번길 7-2, 9동 401호, Gyeonggi-do (KR). 성기혁 (SUNG, Ki Hyuk); 16519 경기도 수원시 영통구 중부대로448번길 28, 216동 1001호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 남건필 등 (NAM, Gun Pil et al.); 07299 서울특별시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티 2동 508호, 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,

(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))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CARBON DIOXIDE-EPOXIDE REACTION CATALYST, CARBON DIOXIDE-EPOXIDE REACTION CATALYST, AND POLYMER SYNTHESIS METHOD

(54) 발명의 명칭: 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법, 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 및 폴리머 합성 방법

(57) Abstract: Disclosed are: a method for preparing a carbon dioxide-epoxide reaction catalyst; a carbon dioxide-epoxide reaction catalyst; and a polymer synthesis method. The method for preparing a carbon dioxide-epoxide reaction catalyst may include a first step of reacting a zinc(II)-based salt in a phenol-based compound solution; and a second step of adding and reacting a cobalt-based compound including $M_3Co(CN)_6$ in the solution.

(57) 요약서: 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법, 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 및 폴리머 합성 방법이 개시된다. 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법은 아연(II)계 염을 페놀계 화합물 용액 내에서 반응하는 제1 단계; 및 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하는 제2 단계;를 포함할 수 있다.



WO 2024/128554 A1

명세서

발명의 명칭: 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법, 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 및 폴리머 합성 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법, 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 및 폴리머 합성 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 지구 온난화 가스인 이산화탄소를 탄소원으로 이용하여 환경문제를 해결함과 동시에 탈석유기반 화학 공정을 개발할 수 있다. 비화석원료 유래, 지속가능한 원료를 이용한 고부가가치 화학물질의 합성은 탄소-중립을 달성할 수 있는 기술로 환경적, 상업적으로 가치있다. 특히 이산화탄소와 에폭사이드(epoxide)의 반응은 폴리머화 반응을 통해 해당 고분자가 시장진출 시 대량의 이산화탄소를 고분자 내에 저장할 수 있는 친환경 기술이다.
- [3] 이산화탄소와 에폭사이드의 반응에 사용되고 있는 double metal cyanide (DMC) 촉매는 프러시안 블루 (Prussian blues)와 유사한 구조이다. DMC 촉매는 두 가지 금속으로 이루어져 있으며 cyanide 리간드를 포함하고 있는 무기 배위 폴리머 (inorganic coordination polymer)로 알려져 있다. Co와 Zn으로 이루어진 DMC촉매, Fe-Zn로 이루어진 DMC 촉매들이 에폭사이드의 homopolymerization과 이산화탄소와 에폭사이드 폴리머화 반응에 이용되어 왔다. 이산화탄소와 에폭사이드 공중합에는 $ZnCl_2$ 와 $K_3Co(CN)_6$ 를 조합한 DMC 촉매가 주로 이용되어 왔으며 이들 촉매의 결정구조 (cubic, monoclinic, rhombohedral)에 따라 활성이 다르다. Co-Zn 기반의 DMC 촉매는 경제적인 촉매이며 촉매 활성이 매우 높지만 이산화탄소의 첨가 비율이 낮은 문제점이 있다. 이산화탄소 함량을 높여서 대량의 이산화탄소를 저장할 수 있는 고효성 촉매 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명의 일 목적은 높은 이산화탄소 첨가 비율을 가지는 폴리머의 합성 반응에 사용되는 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [5] 본 발명의 다른 목적은 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법을 통해 제조될 수 있는 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매를 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법의 의해 제조된 촉매를 이용하는 폴리머 합성 방법을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매를 이용하는 폴리머 합성 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법은 아연(II)계 염을 페놀계 화합물 용액 내에서 반응하는 제1 단계; 및 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하는 제2 단계;를 포함할 수 있다. 여기서, M 은 H 또는 알칼라인 금속(alkaline metal)일 수 있다.
- [9] 일 실시예에 있어서, 상기 아연(II)계 염은 $Zn(OAc)_2$, ZnO , $Zn(OH)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OTf)_2$, $Zn(2\text{-ethylhexanoate})_2$ 를 포함하는 $Zn(carboxylate)_2$ 계 염, $ZnEt_2$ 를 포함하는 $Zn(alkyl)_2$ 계 염 및 $ZnCl_2$ 를 포함하는 $Zn(halide)_2$ 계 염을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [10] 일 실시예에 있어서, 상기 페놀계 화합물은 페놀(phenol), 페놀 유도체, 카테콜(catechol), 레조르시놀(resorcinol), 하이드로퀴논(hydroquinone), 피로갈롤(pyrogallol), 갈산(gallic acid), 알킬 갈레이트(alkyl gallate), 4-(4-히드록시벤질)벤젠-1,2,3-트리올(4-(4-hydroxybenzyl)benzene-1,2,3-triol), (4-히드록시페닐)(2,3,4-트리히드록시페닐)메타논((4-hydroxyphenyl)(2,3,4-trihydroxyphenyl)methanone), 4-히드록시벤조산(4-hydroxybenzoic acid), 2,3,4-히드록시벤조산(2,3,4-hydroxybenzoic acid), 프로토크테추산(protocatechuic acid), 아릴 갈레이트(aryl gallate), 4-[(4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-트리히드록시벤젠(4-[(4-hydroxyphenyl)methyl]-1,2,3-trihydroxybenzene), 갈라세톤페논(gallacetophenone), 2,3,4-트리히드록시디페닐메탄(2,3,4-trihydroxydiphenylmethane), 트리히드록시벤조페논(trihydroxybenzophenone), 테트라히드록시벤조페논(tetrahydroxybenzophenone), 헥사하이드록시벤조페논(hexahydroxybenzophenone), 디히드록시벤조페논(dihydroxybenzophenone), 하이드록시벤조산(hydroxybenzoic acid), 디히드록시벤조산(dihydroxybenzoic acid), 트리하이드록시벤조산(trihydroxybenzoic acid), 카페인산(caffeic acid), p-쿠마르산(p-coumaric acid), 엘라그산(ellagic acid), 타닌산(tannic acid), 케르세틴(quercetin), 세테킨(cetechin), 에피카테킨(epicatechin), 에피갈로카테킨(epigallocatechin), 에피갈로카테킨 갈레이트(epigallocatechin gallate), 레스베라트롤(resveratrol), 모린(morin), 루틴(rutin), 케르시트린(quercitrin), 캄페롤(kaempferol), 타마리세틴(tamarixetin), 루테올린(luteolin), 택시폴린(taxifolin) 및 폴리페놀(polyphenol)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [11] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계에서, 상기 아연(II)계 염과 상기 페놀계 화합물의 당량비는 약 1:1 내지 5:1일 수 있다.
- [12] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계에서, 상기 아연(II)계 염의 용액상 농도는 약 0.05 내지 0.2 M일 수 있다.
- [13] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계는, 약 0 내지 80 °C의 온도에서 반응할 수 있다.
- [14] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계는, 약 18 내지 48 시간 반응할 수 있다.

- [15] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계에서, 상기 페놀계 화합물과 상기 코발트계 화합물의 당량비는 약 1:1 내지 5:1일 수 있다.
- [16] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계는, 상온에서 약 18 내지 48 시간 반응할 수 있다.
- [17] 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매는 아연(II)계 염을 페놀계 화합물 용액 내에서 반응한 후, 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하여 제조될 수 있다. 여기서, M은 H 또는 알칼라인 금속(alkaline metal)일 수 있다.
- [18] 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매에 포함된 아연(II) 이온 주변에 $[M_2Co(CN)_6]^-$, $[MCo(CN)_6]^{2-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$ 또는 페놀계 화합물이 위치할 수 있다.
- [19] 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하여 생성된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})은 약 0.55 내지 0.9 일 수 있다.
- [20] 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하여 생성된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})은 약 0.85 내지 0.9 일 수 있다.
- [21] 본 발명의 실시예에 따른 폴리머 합성 방법은 아연(II)계 염을 페놀계 화합물 용액 내에서 반응한 후, 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하여 제조된 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에서, 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하는 단계;를 포함할 수 있다. 여기서, M은 H 또는 알칼라인 금속(alkaline metal)일 수 있다.
- [22] 본 발명의 다른 실시예에 따른 폴리머 합성 방법은 아연(II) 이온을 포함하고, 상기 아연(II) 주변에 $[M_2Co(CN)_6]^-$, $[MCo(CN)_6]^{2-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$ 또는 페놀계 화합물이 위치하는 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에서, 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하는 단계;를 포함할 수 있다. 여기서, M은 H 또는 알칼라인 금속(alkaline metal)일 수 있다.

발명의 효과

- [23] 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법에 의해, 이산화탄소-에폭사이드 반응에 의해 높은 이산화탄소 첨가 비율을 가지는 폴리머를 제조할 수 있는 촉매가 제조될 수 있다.
- [24] 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매는, 이산화탄소-에폭사이드 반응에 의해 높은 이산화탄소 첨가 비율을 가지는 폴리머를 제조하는 반응에 사용될 수 있다.
- [25] 본 발명의 실시예에 따른 폴리머 합성 방법은 상기 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매에 의해 구현될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.

[27] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 폴리머 합성 방법을 나타낸 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[29] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[30] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[31] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.

[32] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법(100)은 아연(II)계 염을 폐놀계 화합물 용액 내에서 반응하는 제1 단계(S110); 및 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하는 제2 단계(S120);를 포함할 수 있다.

[33] 상기 제1 단계(S110)는 아연(II)계 염을 폐놀계 화합물 용액 내에서 반응시키는 단계이다. 상기 제1 단계(S110)에서, 상기 폐놀계 화합물의 -OH 작용기가 상기 아연(II)계 이온에 배위할 수 있다. 상술된 현상은 가정적이고 예시적이며, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않는다.

[34] 상술된 바와 같이, 아연(II)계 이온을 제공할 수 있는 염이라면, 상기 아연(II)계 염의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 아연(II)계 염

은 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Zn}(\text{2-ethylhexanoate})_2$ 를 포함하는 $\text{Zn}(\text{carboxylate})_2$ 계 염, ZnEt_2 를 포함하는 $\text{Zn}(\text{alkyl})_2$ 계 염 및 ZnCl_2 를 포함하는 $\text{Zn}(\text{halide})_2$ 계 염을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

- [35] 상술된 바와 같이, -OH 작용기를 제공할 수 있는 페놀계 화합물이라면, 상기 페놀계 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 페놀계 화합물은 페놀(phenol), 페놀 유도체, 카테콜(catechol), 레조르시놀(resorcinol), 하이드로퀴논(hydroquinone), 피로갈롤(pyrogallol), 갈산(gallic acid), 알킬 갈레이트(alkyl gallate), 4-(4-히드록시벤질)벤젠-1,2,3-트리올(4-(4-hydroxybenzyl)benzene-1,2,3-triol), (4-히드록시페닐)(2,3,4-트리히드록시페닐)메타논((4-hydroxyphenyl)(2,3,4-trihydroxyphenyl)methanone), 4-히드록시벤조산(4-hydroxybenzoic acid), 2,3,4-히드록시벤조산(2,3,4-hydroxybenzoic acid), 프로토키테추산(protocatechuic acid), 아릴 갈레이트(aryl gallate), 4-[(4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-트리히드록시벤젠(4-[(4-hydroxyphenyl)methyl]-1,2,3-trihydroxybenzene), 갈라세톤페논(gallacetophenone), 2,3,4-트리히드록시디페닐메탄(2,3,4-trihydroxydiphenylmethane), 트리히드록시벤조페논(trihydroxybenzophenone), 테트라히드록시벤조페논(tetrahydroxybenzophenone), 헥사하이드록시벤조페논(hexahydroxybenzophenone), 디히드록시벤조페논(dihydroxybenzophenone), 하이드록시벤조산(hydroxybenzoic acid), 디히드록시벤조산(dihydroxybenzoic acid), 트리하이드록시벤조산(trihydroxybenzoic acid), 카페인산(caffeic acid), p-쿠마르산(p-coumaric acid), 엘라그산(ellagic acid), 타닌산(tannic acid), 케르세틴(quercetin), 세테킨(cetechin), 에피카테킨(epicatechin), 에피갈로카테킨(epigallocatechin), 에피칼로카테킨 갈레이트(epicallocatechin gallate), 레스베라트롤(resveratrol), 모린(morin), 루틴(rutin), 케르시트린(quercitrin), 캄페롤(kaempferol), 타마리세틴(tamarixetin), 루테올린(luteolin), 텍시폴린(taxifolin) 및 폴리페놀(polyphenol)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

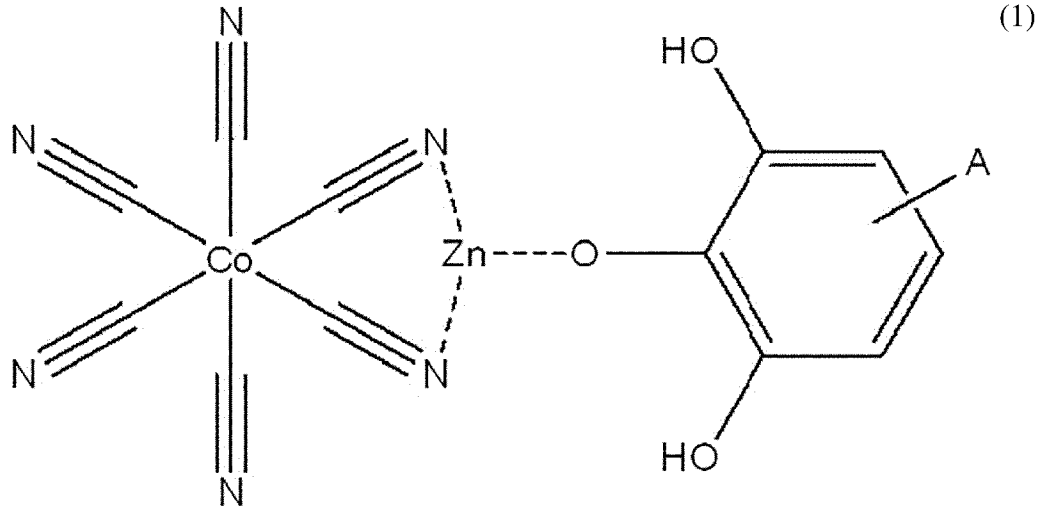
- [36] 상술된 바와 같이, 상기 제1 단계(S110)에서, 상기 페놀계 화합물의 -OH 작용기가 상기 아연(II)계 이온에 배위할 수 있는데, 상기 아연(II)계 염의 종류, 상기 페놀계 화합물의 종류 및 공정 변수에 따라, 상기 아연(II)계 염과 상기 페놀계 화합물의 당량비를 최적 또는 호적으로 선택할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)에서, 상기 아연(II)계 염과 상기 페놀계 화합물의 당량비는 약 1:1 내지 5:1일 수 있다. 또한, 상기 제1 단계(S110)에서, 상기 아연(II)계 염의 종류, 상기 페놀계 화합물의 종류 및 공정 변수에 따라, 상기 아연(II)계 염의 용액상 농도를 최적 또는 호적으로 선택할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)에서, 상기 아연(II)계 염의 용액상 농도는 약 0.05 내지 0.2 M일 수 있다.

- [37] 상기 제1 단계(S110)에서, 실시자는 목적하는 촉매의 목적하는 효과의 최적화 또는 호적화를 위해 반응 온도 및 반응 시간을 포함하는 공정 변수를 최적 또는 호적으로 선택할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)는, 약 0 내지

80 °C의 온도에서 반응할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)는, 약 18 내지 48 시간 반응할 수 있다.

- [38] 상기 제2 단계(S120)는 상기 제1 단계(S110)의 용액에 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계이다. 상기 제2 단계(S120)에서, 상기 제1 단계(S110)에서 형성된 페놀-아연 배위체의 음이온 리간드가 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물과 산-염기 반응을 통해 아연(II)계 이온과 코발트계 이온이 공존하는 촉매를 형성할 수 있다. 상술된 현상은 가정적이고 예시적이며, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않는다. 상기 촉매는 DMC(double metal catalyst)일 수 있다.
- [39] 상술된 바와 같이, 상기 제2 단계(S120)에서 아연(II)계 이온과 코발트계 이온이 공존하는 촉매가 형성될 수 있는데, 상기 아연(II)계 염의 종류, 상기 페놀계 화합물의 종류 및 공정 변수에 따라, 상기 페놀계 화합물과 상기 코발트계 화합물의 당량비는 최적 또는 호적으로 선택될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)에서, 상기 페놀계 화합물과 상기 코발트계 화합물의 당량비는 약 1:1 내지 5:1일 수 있다.
- [40] 상기 제2 단계(S120)에서, 실시자는 목적하는 촉매의 목적하는 효과의 최적화 또는 호적화를 위해 반응 온도 및 반응 시간을 포함하는 공정 변수를 최적 또는 호적으로 선택할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)는, 상온에서 약 18 내지 48 시간 반응할 수 있다.
- [41] 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매는 아연(II)계 염을 페놀계 화합물 용액 내에서 반응한 후, 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하여 제조될 수 있다.
- [42] 상기 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매에 관한 설명은 상술된 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법에 관한 설명에서 동일하거나 유사한 구성에 대해 동일하거나 유사하게 적용될 수 있다.
- [43] 하기 화학식 (1)은 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매의 일례를 나타낸 화학식이다.

[44]



[45] 즉, 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매에 포함된 아연(II) 이온 주변에 코발트계 이온 및/또는 페놀계 화합물이 위치할 수 있다.

[46] 상기 화학식 (1)에 도시된 아연계 이온의 결합 관계, 페놀계 화합물의 -OH 작용기 개수 및 결합 관계 및 페놀계 화합물의 종류(A)는 예시적이거나 임의적인 것이며, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않는다.

[47] 상기 코발트계 이온은 전하가 표시되지 않았으나, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 일 수 있는 것으로 도시된다. 그러나 이는 예시적인 것이며, 일 실시예에 있어서 상기 코발트계 이온은 $[\text{M}_2\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{MCo}(\text{CN})_6]^{2-}$ 및 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 를 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함한다.

[48] 상기 페놀계 화합물은 3개의 -OH 작용기를 가진 것으로 도시되나, 이는 예시적인 것이며, 상기 페놀계 화합물의 벤젠 고리에 결합된 작용기(A) 역시 임의적인 것으로서, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 한 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 상기 페놀계 화합물에 포함된 -OH 작용기의 개수 및 결합 관계, 그리고 기타 작용기(A)의 종류에 의해 상기 페놀계 화합물의 종류가 결정되며, 일 실시예에 있어서, 상기 페놀계 화합물은 페놀(phenol), 페놀 유도체, 카테콜(catechol), 레조르시놀(resorcinol), 하이드로퀴논(hydroquinone), 피로갈롤(pyrogallol), 갈산(gallic acid), 알킬 갈레이트(alkyl gallate), 4-(4-히드록시벤질)벤젠-1,2,3-트리올(4-(4-hydroxybenzyl)benzene-1,2,3-triol), (4-히드록시페닐)(2,3,4-트리히드록시페닐)메타논((4-hydroxyphenyl)(2,3,4-trihydroxyphenyl)methanone), 4-히드록시벤조산(4-hydroxybenzoic acid), 2,3,4-히드록시벤조산(2,3,4-hydroxybenzoic acid), 프로토크테추산(protocatechuic acid), 아릴 갈레이트(aryl gallate), 4-[(4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-트리히드록시벤젠(4-[(4-hydroxyphenyl)methyl]-1,2,3-trihydroxybenzene), 갈라세톤페논(gallacetophenone), 2,3,4-트리히드록시디페닐메탄(2,3,4-trihydroxydiphenylmethane), 트리히드록시벤조페논(trihydroxybenzophenone), 테트라히드록시벤조페논(tetrahydroxybenzophenone), 헥사하이드록시벤조페논(hexahydroxybenzophenone), 디히드록시벤조페논

(dihydroxybenzophenone), 하이드록시벤조산(hydroxybenzoic acid), 디하이드록시벤조산(dihydroxybenzoic acid), 트리하이드록시벤조산(trihydroxybenzoic acid), 카페인산(caffeic acid), p-쿠마르산(p-coumaric acid), 엘라그산(ellagic acid), 타닌산(tannic acid), 케르세틴(quercetin), 세테킨(cetechin), 에피카테킨(epicatechin), 에피갈로카테킨(epigallocatechin), 에피갈로카테킨 갈레이트(epigallocatechin gallate), 레스베라트롤(resveratrol), 모린(morin), 루틴(rutin), 케르시트린(quercitrin), 캄페롤(kaempferol), 타마리세틴(tamarixetin), 루테올린(luteolin), 텍시폴린(taxifolin) 및 폴리페놀(polyphenol)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

- [49] 상기 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매는 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하여 폴리머를 형성할 수 있다. 상기 반응에 참여하는 에폭사이드의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명은 적어도 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하 이산화탄소-에폭사이드 반응을 진행하여 생성된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})이 높다는 것을 발견한 것에 기초한다. 본 명세서의 문맥에서, "이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})"은 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 결과 생성된 폴리머에서, 최대(포화) 이산화탄소 첨가량에 대한 실제 이산화탄소 첨가량의 비율을 의미할 수 있다. 일례로, 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 결과 생성된 폴리머는 이론적으로 이산화탄소 유래 단량체와 에폭사이드 유래 단량체가 교대하는 구조를 가질 수 있는데, 이 경우 상기 최대(포화) 이산화탄소 첨가량은 상기 폴리머에 포함된 전체 단량체의 반수일 수 있다. 이 때, 이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})은 상기 최대(포화) 이산화탄소 첨가량에 대해, 실제 이산화탄소 첨가량의 비율을 의미할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하여 생성된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})은 약 0.55 내지 0.9 일 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하여 생성된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})은 약 0.85 내지 0.9 일 수 있다.

- [50] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 폴리머 합성 방법을 나타낸 흐름도이다.

- [51] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 폴리머 합성 방법(200)은 본 발명의 실시예에 따른 촉매 하에서, 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하는 단계(S210)를 포함할 수 있다. 상기 본 발명의 실시예에 따른 폴리머 합성 방법에 관한 설명은, 상술된 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법 및 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매에 대한 설명에서 동일하거나 유사한 구성에 대해 동일하거나 유사하게 적용될 수 있다. 따라서 일 실시예에 있어서, 본 발명의 실시예에 따른 폴리머 합성 방법(200)은 아연(II)염을 폐놀계 화합물 용액 내에서 반응한 후, 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하여 제조된 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉

매 하에서, 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하는 단계;를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 폴리머 합성 방법(200)은 아연(II) 이온을 포함하고, 상기 아연(II) 주변에 $[M_2Co(CN)_6]$, $[MCo(CN)_6]^{2-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$ 또는 페놀계 화합물이 위치하는 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에서, 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하는 단계;를 포함할 수 있다.

[52] 이하 본 발명의 실시예에 대해 상술한다. 다만, 하기에 기재된 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[53] 실시예 1

[54] 아연 전구체로 $Zn(OAc)_2$ 를 369 mg, 2.01 mmol 준비한다. 페놀계 화합물로 피로갈롤(pyrogallol)을 84.5 mg, 0.67 mmol 준비한다. 코발트계 화합물로 $M_3Co(CN)_6$ 를 215.8 mg, 0.67 mmol 준비한다. 아연 전구체와 페놀계 화합물과 코발트계 화합물의 당량은 3:1:1이다. 즉, 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량은 3, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량은 1이었다.

[55] 상기 아연 전구체와 페놀계 화합물을 100 mL Schlenk flask 내 메탄올(5.0 mL)에 첨가한 후, 16시간 동안 상온에서 교반(1150 rpm)한다. 상기 용액에 코발트계 화합물을 첨가하고, 상온에서 16 시간 동안 교반하였다. 흑색 고체인 촉매를 원심분리기로 수득하였고, 무수 메탄올(1.0 mL)로 세척 후 건조되었다.

[56] 상기 촉매 존재 하 이산화탄소와 프로필렌 옥사이드(PO)를 반응하였다. 반응온도는 80 °C, 이산화탄소는 40 bar의 압력으로 공급되었다. 촉매량은 2.0 mg/g-PO 이었다.

[57] 실시예 2

[58] 아연 전구체, 페놀계 화합물, 코발트계 화합물을 동시에 첨가하여 촉매를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[59] 실시예 3

[60] 아연 전구체와 코발트계 화합물을 먼저 반응하고, 페놀계 화합물을 이후에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[61] 실시예 4

[62] 아연 전구체와 페놀계 화합물을 50도에서 반응 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[63] 실시예 5

[64] 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량은 2, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량은 1.5인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[65] 실시예 6

[66] 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량은 2, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량은 1인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[67] 실시예 7

- [68] 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량은 1, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량은 3인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [69] 실시예 8
- [70] 페놀계 화합물로 갈산(gallic acid)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [71] 실시예 9
- [72] 아연 전구체, 페놀계 화합물, 코발트계 화합물을 동시에 첨가하여 촉매를 제조한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하다.
- [73] 실시예 10
- [74] 아연 전구체와 코발트계 화합물을 2일(48시간)간 반응한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하다.
- [75] 실시예 11
- [76] 아연 전구체와 페놀계 화합물을 50도에서 반응한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하다.
- [77] 실시예 12
- [78] 촉매량을 1.0 mg/g-PO로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일하다.
- [79] 실시예 13
- [80] 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량은 4, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량은 1인 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하다.
- [81] 실시예 14
- [82] 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량은 2, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량은 1인 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하다.
- [83] 실시예 15
- [84] 촉매량을 1 mg/g-PO로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하다.
- [85] 실시예 16
- [86] 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량은 1.5, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량은 1인 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하다.
- [87] 실시예 17
- [88] 페놀계 화합물로 카페산(caffeic acid)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [89] 실시예 18
- [90] 아연 전구체와 페놀계 화합물을 50도에서 반응한 것을 제외하고는 실시예 17과 동일하다.
- [91] 실시예 19
- [92] 페놀계 화합물로 4-히드록시벤조산(4-hydroxybenzoic acid)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [93] 실시예 20

- [94] 아연 전구체와 페놀계 화합물을 50도에서 반응 한 것을 제외하고는 실시예 19와 동일하다.
- [95] 실시예 21
- [96] 페놀계 화합물로 2,3,4-히드록시벤조산(2,3,4-hydroxybenzoic acid)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [97] 실시예 22
- [98] 아연 전구체와 페놀계 화합물을 50도에서 반응 한 것을 제외하고는 실시예 21과 동일하다.
- [99] 실시예 23
- [100] 페놀계 화합물로 프로토크테추산(protocatechuic acid)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [101] 실시예 24
- [102] 아연 전구체와 페놀계 화합물을 50도에서 반응 한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일하다.
- [103] 실시예 25
- [104] 페놀계 화합물로 p-쿠마르산(p-coumaric acid)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [105] 실시예 26
- [106] 아연 전구체와 페놀계 화합물을 50도에서 반응 한 것을 제외하고는 실시예 25와 동일하다.
- [107] 실시예 27
- [108] 페놀계 화합물로 4-(4-히드록시벤질)벤젠-1,2,3-트리올(4-(4-hydroxybenzyl)benzene-1,2,3-triol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [109] 실시예 28
- [110] 페놀계 화합물로 (4-히드록시페닐)(2,3,4-트리히드록시페닐)메타논((4-hydroxyphenyl)(2,3,4-trihydroxyphenyl)methanone)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [111] 실시예 29
- [112] 페놀계 화합물로 타닌산(tannic acid)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [113] 실시예 30
- [114] 페놀계 화합물로 메틸갈레이트(methylgallate)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.
- [115] 실시예 31
- [116] 아연 전구체로 ZnEt_2 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [117] 실시예 32
- [118] 아연 전구체로 ZnO 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하다.

[119] 실시예 33

[120] 아연 전구체로 ZnCl_2 를 사용하고, 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량은 2, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량은 1인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[121] 실시예 34

[122] 페놀계 화합물로 갈산(gallic acid)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 33과 동일하다.

[123] 실시예 35

[124] 아연 전구체로 $\text{Zn(2-ethylhexanoate)}_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[125] 실시예 36

[126] 아연 전구체와 페놀계 화합물을 반응하는 단계를 수행하지 않고, 페놀계 화합물을 포함하는 용액에 코발트계 화합물을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[127] 실시예 37

[128] 본 발명의 실시예에 따른 제조 방법에 의해 촉매를 제조하지 않고, 종래의 Co-ZnGA 촉매를 사용하여 이산화탄소-에폭사이드 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[129] 실시예 38

[130] 촉매량을 0.5 mg/g-PO로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 37과 동일하다.

[131] *****

[132] 이상에서 서술된 각 실시예의 조건은 하기 표와 같다.

[133] [표1]

실 시 예	아연 전구체	페놀계 화합물	아연 /페놀 당량	페놀 /코 발트 당량	촉매량 (mg/g -PO)	기타 반응 조건
1	Zn(OAc)_2	pyrogallol	3	1	2	-
2	Zn(OAc)_2	pyrogallol	3	1	2	A
3	Zn(OAc)_2	pyrogallol	3	1	2	B
4	Zn(OAc)_2	pyrogallol	3	1	2	C
5	Zn(OAc)_2	pyrogallol	2	1.5	2	-
6	Zn(OAc)_2	pyrogallol	2	1	2	-
7	Zn(OAc)_2	pyrogallol	1	3	2	-
8	Zn(OAc)_2	gallic acid	3	1	2	-

9	Zn(OAc) ₂	gallic acid	3	1	2	A
10	Zn(OAc) ₂	gallic acid	3	1	2	D
11	Zn(OAc) ₂	gallic acid	3	1	2	-
12	Zn(OAc) ₂	gallic acid	3	1	4.4	-
13	Zn(OAc) ₂	gallic acid	4	1	2	-
14	Zn(OAc) ₂	gallic acid	2	1	2	-
15	Zn(OAc) ₂	gallic acid	2	1	1	-
16	Zn(OAc) ₂	gallic acid	1.5	1	2	-
17	Zn(OAc) ₂	caffeic acid	3	1	1	-
18	Zn(OAc) ₂	caffeic acid	3	1	1	C
19	Zn(OAc) ₂	4-hydroxybenzoic acid	3	1	1	-
20	Zn(OAc) ₂	4-hydroxybenzoic acid	3	1	1	C
21	Zn(OAc) ₂	2,3,4-hydroxybenzoic acid	3	1	1	-
22	Zn(OAc) ₂	2,3,4-hydroxybenzoic acid	3	1	1	C
23	Zn(OAc) ₂	protocatechuic acid	3	1	1	-
24	Zn(OAc) ₂	protocatechuic acid	3	1	1	C
25	Zn(OAc) ₂	p-coumaric acid	3	1	1	-
26	Zn(OAc) ₂	p-coumaric acid	3	1	1	C
27	Zn(OAc) ₂	4-(4-hydroxybenzyl)benzene-1,2,3-triol	3	1	1	-
28	Zn(OAc) ₂	(4-hydroxyphenyl)(2,3,4-tri- hydroxyphenyl)methanone	3	1	1	-
29	Zn(OAc) ₂	Tannic acid	3	1	1	-
30	Zn(OAc) ₂	methylgallate	3	1	1	-
31	ZnEt ₂	pyrogallol	3	1	2	-
32	ZnO	gallic acid	3	1	2	-
33	ZnCl ₂	pyrogallol	2	1	2	-
34	ZnCl ₂	gallic acid	2	1	2	-
35	Zn(2-EH) ₂	pyrogallol	3	1	2	-
36	-	pyrogallol	-	1	2	-

37	Co-ZnGA 비교군	2	-
38	Co-ZnGA 비교군	0.5	-

[134] 여기서, 상기 기타 반응 조건은 A: 아연 전구체, 페놀계 화합물, 코발트계 화합물 동시에 첨가 반응

[135] B: 아연 전구체와 코발트계 화합물 먼저 반응 후, 페놀계 화합물 반응

[136] C: 아연 전구체와 페놀계 화합물 반응 시 50도 가열

[137] D: 아연 전구체와 페놀계 화합물을 2일간 반응

[138] 이다.

[139] *****

[140] 이상에서 서술된 각 실시예의 촉매 하에서 이산화탄소와 프로필렌 옥사이드의 반응에 대해 정리한 결과는 하기 표와 같다.

[141] [표2]

실시예	폴리머(g)	fCO ₂	선택성
1	293	0.82	60%
2	111	0.38	85%
3	69	0.43	67%
4	33	0.42	68%
5	193	0.61	65%
6	237	0.56	84%
7	199	0.61	76%
8	462	0.76	63%
9	336	0.69	79%
10	457	0.63	77%
11	620	0.89	82%
12	766	0.79	71%
13	651	0.64	78%
14	199	0.84	84%
15	127	0.9	87%
16	248	0.45	80%
17	256	0.5	66%
18	81	0.56	61%
19	107	0.57	77%

20	8.2	0.29	99%
21	14	0.47	96%
22	70	0.6	71%
23	342	0.56	80%
24	118	0.68	85%
25	4.4	0.45	91%
26	125	0.5	79%
27	16	0.36	93%
28	9.7	0.22	99%
29	35	0.53	78%
30	356	0.55	77%
31	500	0.49	67%
32	24	0.48	93%
33	433	0.59	64%
34	643	0.58	55%
35	309	0.63	76%
36	No reaction		
37	397	0.57	86%
38	1071	0.62	87%

[142] 실시예 15를 참조하면, 아연 전구체로 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 를, 페놀계 화합물로 갈산을 사용하고, 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량을 2, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량을 1, 촉매량을 1 mg/g-PO로 선택하여 반응을 진행한 경우 이산화탄소 첨가 비율이 0.9까지 증가함을 확인할 수 있다. 실시예 2 및 실시예 9를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법에서, 아연 전구체, 페놀계 화합물 및 코발트계 화합물을 동시에 첨가하여 반응하면, 아연 전구체와 페놀계 화합물을 먼저 반응하고, 코발트계 화합물을 이어서 첨가하여 반응하는 실시예 1 및 실시예 8에 비해 폴리머의 수득률과 수득된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율이 낮다는 것을 확인할 수 있다.

[143] 실시예 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법에서, 아연 전구체와 코발트계 화합물을 먼저 반응하고, 페놀계 화합물을 이어서 첨가하여 반응하면, 아연 전구체와 페놀계 화합물을 먼저 반응하고, 코발트계 화합물을 이어서 첨가하여 반응하는 실시예 1에 비해 폴리머의 수득률과 수득된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율이 낮다는 것을 확인할 수 있다.

- [144] 실시예 36을 참조하면, 아연 전구체 없이 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법을 실시하여 제조된 물질은 촉매 활성이 없어 반응을 진행시키지 않음을 확인할 수 있다.
- [145] 실시예 37 내지 실시예 38을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법에 의해 제조된 촉매는 아연 전구체의 종류, 페놀계 화합물의 종류, 페놀계 화합물에 대한 아연 전구체의 당량, 코발트계 화합물에 대한 페놀계 화합물의 당량, 촉매 첨가량, 반응 온도 및 반응 시간 등 공정 변수를 적절히 조절하면, 종래의 Co-ZnGA보다 더 높은 이산화탄소 첨가 비율을 가지는 폴리머를 합성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [146] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [147] [부호의 설명]
- [148] 100: 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법
- [149] 200: 폴리머 합성 방법

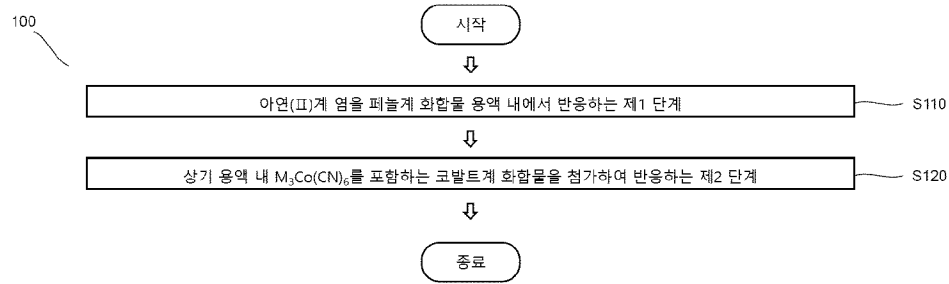
청구범위

- [청구항 1] 아연(II)계 염을 페놀계 화합물 용액 내에서 반응하는 제1 단계; 및 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하는 제2 단계;를 포함하는, 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법:
여기서, M은 H 또는 알칼라인 금속(alkaline metal)이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 아연(II)계 염은 $Zn(OAc)_2$, ZnO , $Zn(OH)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OTf)_2$, $Zn(2\text{-ethylhexanoate})_2$ 를 포함하는 $Zn(carboxylate)_2$ 계 염, $ZnEt_2$ 를 포함하는 $Zn(alkyl)_2$ 계 염 및 $ZnCl_2$ 를 포함하는 $Zn(halide)_2$ 계 염을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는, 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 페놀계 화합물은 페놀(phenol), 페놀 유도체, 카테콜(catechol), 레조르시놀(resorcinol), 하이드로퀴논(hydroquinone), 피로갈롤(pyrogallol), 갈산(gallic acid), 알킬 갈레이트(alkyl gallate), 4-(4-히드록시벤질)벤젠-1,2,3-트리올(4-(4-hydroxybenzyl)benzene-1,2,3-triol), (4-히드록시페닐)(2,3,4-트리히드록시페닐)메타논((4-hydroxyphenyl)(2,3,4-trihydroxyphenyl)methanone), 4-히드록시벤조산(4-hydroxybenzoic acid), 2,3,4-히드록시벤조산(2,3,4-hydroxybenzoic acid), 프로토키테추산(protocatechuic acid), 아릴 갈레이트(aryl gallate), 4-[(4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-트리히드록시벤젠(4-[(4-hydroxyphenyl)methyl]-1,2,3-trihydroxybenzene), 갈라세톤페논(gallacetophenone), 2,3,4-트리히드록시디페닐메탄(2,3,4-trihydroxydiphenylmethane), 트리히드록시벤조페논(trihydroxybenzophenone), 테트라히드록시벤조페논(tetrahydroxybenzophenone), 헥사하이드록시벤조페논(hexahydroxybenzophenone), 디히드록시벤조페논(dihydroxybenzophenone), 하이드록시벤조산(hydroxybenzoic acid), 디히드록시벤조산(dihydroxybenzoic acid), 트리하이드록시벤조산(trihydroxybenzoic acid), 카페인산(caffeic acid), p-쿠마르산(p-coumaric acid), 엘라그산(ellagic acid), 타닌산(tannic acid), 케르세틴(quercetin), 세테킨(cetechin), 에피카테킨(epicatechin), 에피갈로카테킨(epigallocatechin), 에피칼로카테킨 갈레이트(epicallocatechin gallate), 레스베라트롤(resveratrol), 모린(morin), 루틴(rutin), 케르시트린(quercitrin), 캠페롤(kaempferol), 타마리세틴(tamarixetin), 루테올린(luteolin), 텍시폴린(taxifolin), 및 폴리페놀(polyphenol)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는, 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,

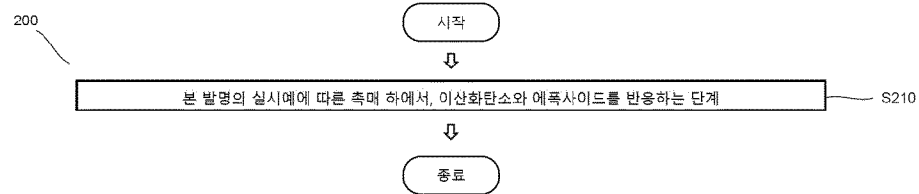
- 상기 제1 단계에서, 상기 아연(II)계 염과 상기 페놀계 화합물의 당량비는 1:1 내지 5:1인,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 제1 단계에서, 상기 아연(II)계 염의 용액상 농도는 0.05 내지 0.2 M 인,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 단계는, 0 내지 80 °C의 온도에서 반응하는,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제1 단계는, 18 내지 48 시간 반응하는,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제2 단계에서, 상기 페놀계 화합물과 상기 코발트계 화합물의 당량비는 1:1 내지 5:1인,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제2 단계는, 상온에서 18 내지 48 시간 반응하는,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 제조 방법.
- [청구항 10] 아연(II)계 염을 페놀계 화합물 용액 내에서 반응한 후, 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하여 제조된,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매:
여기서, M은 H 또는 알칼라인 금속(alkaline metal)이다.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매에 포함된 아연(II) 이온 주변에 $[M_2Co(CN)_6]$, $[MCo(CN)_6]^{2-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$ 또는 페놀계 화합물이 위치하는,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하여 생성된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})은 0.55 내지 0.9 인,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에 이산화탄소와 에폭사이드를 반응하여 생성된 폴리머의 이산화탄소 첨가 비율(f_{CO_2})은 0.85 내지 0.9 인,
이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매.

- [청구항 14] 아연(II)계 염을 페놀계 화합물 용액 내에서 반응한 후, 상기 용액 내 $M_3Co(CN)_6$ 를 포함하는 코발트계 화합물을 첨가하여 반응하여 제조된 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에서,
이산화탄소와 에폭사이드를 반응하는 단계;를 포함하는,
폴리머 합성 방법:
여기서, M은 H 또는 알칼라인 금속(alkaline metal)이다.
- [청구항 15] 아연(II) 이온을 포함하고, 상기 아연(II) 주변에 $[M_2Co(CN)_6]$, $[MCo(CN)_6]$ ²⁻, $[Co(CN)_6]$ ³⁻ 또는 페놀계 화합물이 위치하는 이산화탄소-에폭사이드 반응 촉매 하에서,
이산화탄소와 에폭사이드를 반응하는 단계;를 포함하는,
폴리머 합성 방법:
여기서, M은 H 또는 알칼라인 금속(alkaline metal)이다.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/017721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/26(2006.01)i; B01J 31/02(2006.01)i; B01J 27/26(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01J 37/08(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 65/26(2006.01); B01J 23/06(2006.01); B01J 31/04(2006.01); B01J 31/12(2006.01); B01J 31/22(2006.01);
B01J 31/28(2006.01); B01J 31/38(2006.01); C08G 18/44(2006.01); C08G 64/20(2006.01); C08G 64/34(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) & keywords: 더블메탈시아나이드(double metal cyanide), 아연(zinc), 페놀(phenol), 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂), 에폭사이드(epoxide), 촉매(catalyst)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0010602 A (SK INNOVATION CO., LTD. et al.) 28 January 2015 (2015-01-28) See paragraphs [0132]-[0133] and [0136]-[0140]; examples 2 and 4; and table 1.	15
Y		1-14
Y	KR 10-1993-0003163 B1 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 23 April 1993 (1993-04-23) See paragraph [0022]; and claims 4, 5 and 7.	1-14
Y	JP 2004-533926 A (MILLENNIUM SPECIALTY CHEM. INC.) 11 November 2004 (2004-11-11) See paragraphs [0022] and [0031]; and claims 1 and 3.	1-14
A	KR 10-2013-0039719 A (BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH) 22 April 2013 (2013-04-22) See entire document.	1-15



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

19 March 2024

Date of mailing of the international search report

20 March 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

International application No.

PCT/KR2023/017721

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0100911 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 05 September 2017 (2017-09-05) See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/017721

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2015-0010602	A	28 January 2015	CN	105555400	A	04 May 2016
				CN	105555400	B	04 January 2019
				KR	10-2220786	B1	02 March 2021
				TW	201512242	A	01 April 2015
				US	2016-0020271	A1	21 January 2016
				US	2016-0152651	A1	02 June 2016
				US	2016-0343566	A1	24 November 2016
				US	2018-0079765	A1	22 March 2018
				US	9443924	B2	13 September 2016
				US	9640393	B2	02 May 2017
				WO	2015-009013	A1	22 January 2015
KR	10-1993-0003163	B1	23 April 1993	CA	1335499	C	09 May 1995
				CN	1023809	C	16 February 1994
				CN	1035556	C	06 August 1997
				CN	1040375	A	14 March 1990
				CN	1082064	A	16 February 1994
				EP	0358326	A1	14 March 1990
				EP	0358326	B1	27 December 1996
				JP	02-047134	A	16 February 1990
				JP	02-097525	A	10 April 1990
				JP	2571269	B2	16 January 1997
				JP	2732475	B2	30 March 1998
				US	4981948	A	01 January 1991
JP	2004-533926	A	11 November 2004	AT	E466829	T1	15 May 2010
				EP	1404635	A1	07 April 2004
				EP	1404635	B1	05 May 2010
				ES	2341228	T3	17 June 2010
				IL	159319	A	20 July 2009
				JP	4299121	B2	22 July 2009
				MX	PA03011973	A	26 March 2004
				US	2003-0065230	A1	03 April 2003
				US	6835686	B2	28 December 2004
				WO	03-004448	A1	16 January 2003
KR	10-2013-0039719	A	22 April 2013	BR	112012024165	A2	18 July 2017
				CA	2794087	A1	29 September 2011
				CN	103180361	A	26 June 2013
				CN	103180361	B	26 October 2016
				EP	2550314	A1	30 January 2013
				EP	2550314	B1	18 May 2016
				ES	2587257	T3	21 October 2016
				JP	2013-522438	A	13 June 2013
				MX	2012011003	A	15 October 2012
				SG	183823	A1	30 October 2012
				US	2013-0072602	A1	21 March 2013
				US	9382417	B2	05 July 2016
				WO	2011-117332	A1	29 September 2011
KR	10-2017-0100911	A	05 September 2017	CN	107129569	A	05 September 2017
				CN	107129569	B	06 November 2020
				US	10604624	B2	31 March 2020
				US	2017-0247509	A1	31 August 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/017721

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 65/26(2006.01)i; B01J 31/02(2006.01)i; B01J 27/26(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 65/26(2006.01); B01J 23/06(2006.01); B01J 31/04(2006.01); B01J 31/12(2006.01); B01J 31/22(2006.01);
B01J 31/28(2006.01); B01J 31/38(2006.01); C08G 18/44(2006.01); C08G 64/20(2006.01); C08G 64/34(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) & 키워드: 더블메탈시아나이드(double metal cyanide), 아연(zinc), 페놀
(phenol), 이산화탄소(carbon dioxide, CO2), 에폭사이드(epoxide), 촉매(catalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0010602 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2015.01.28 단락 [0132]-[0133], [0136]-[0140]; 실시예 2, 4; 표 1	15
Y		1-14
Y	KR 10-1993-0003163 B1 (미쓰이세끼유가가꾸고오교오가부시끼가이샤) 1993.04.23 단락 [0022]; 청구항 4, 5, 7	1-14
Y	JP 2004-533926 A (MILLENNIUM SPECIALTY CHEM. INC.) 2004.11.11 단락 [0022], [0031]; 청구항 1, 3	1-14
A	KR 10-2013-0039719 A (바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하) 2013.04.22 문서 전체	1-15
A	KR 10-2017-0100911 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2017.09.05 문서 전체	1-15

☐ 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

2024년03월19일(19.03.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년03월20일(20.03.2024)

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 10-2015-0010602 A	2015/01/28	CN 105555400 A	2016/05/04
		CN 105555400 B	2019/01/04
		KR 10-2220786 B1	2021/03/02
		TW 201512242 A	2015/04/01
		US 2016-0020271 A1	2016/01/21
		US 2016-0152651 A1	2016/06/02
		US 2016-0343566 A1	2016/11/24
		US 2018-0079765 A1	2018/03/22
		US 9443924 B2	2016/09/13
		US 9640393 B2	2017/05/02
		WO 2015-009013 A1	2015/01/22
KR 10-1993-0003163 B1	1993/04/23	CA 1335499 C	1995/05/09
		CN 1023809 C	1994/02/16
		CN 1035556 C	1997/08/06
		CN 1040375 A	1990/03/14
		CN 1082064 A	1994/02/16
		EP 0358326 A1	1990/03/14
		EP 0358326 B1	1996/12/27
		JP 02-047134 A	1990/02/16
		JP 02-097525 A	1990/04/10
		JP 2571269 B2	1997/01/16
		JP 2732475 B2	1998/03/30
JP 2004-533926 A	2004/11/11	US 4981948 A	1991/01/01
		AT E466829 T1	2010/05/15
		EP 1404635 A1	2004/04/07
		EP 1404635 B1	2010/05/05
		ES 2341228 T3	2010/06/17
		IL 159319 A	2009/07/20
		JP 4299121 B2	2009/07/22
		MX PA03011973 A	2004/03/26
		US 2003-0065230 A1	2003/04/03
		US 6835686 B2	2004/12/28
		WO 03-004448 A1	2003/01/16
KR 10-2013-0039719 A	2013/04/22	BR 112012024165 A2	2017/07/18
		CA 2794087 A1	2011/09/29
		CN 103180361 A	2013/06/26
		CN 103180361 B	2016/10/26
		EP 2550314 A1	2013/01/30
		EP 2550314 B1	2016/05/18
		ES 2587257 T3	2016/10/21
		JP 2013-522438 A	2013/06/13
		MX 2012011003 A	2012/10/15
		SG 183823 A1	2012/10/30
		US 2013-0072602 A1	2013/03/21
		US 9382417 B2	2016/07/05
		WO 2011-117332 A1	2011/09/29
KR 10-2017-0100911 A	2017/09/05	CN 107129569 A	2017/09/05
		CN 107129569 B	2020/11/06
		US 10604624 B2	2020/03/31

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 2017-0247509 A1

2017/08/31