



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0029366
 (43) 공개일자 2015년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/34 (2006.01) *B01J 31/18* (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0108483
 (22) 출원일자 2013년09월10일
 심사청구일자 2015년02월12일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
박명환
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김윤경
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박승영
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **폴리카보네이트의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 중성단일자리를 가지는 특정 코발트 착화합물을 촉매로 이용하여 열안정성이 우수한 EO/CHO/CO₂의 삼원공중합체인 폴리카보네이트의 제조 방법이 제공된다.

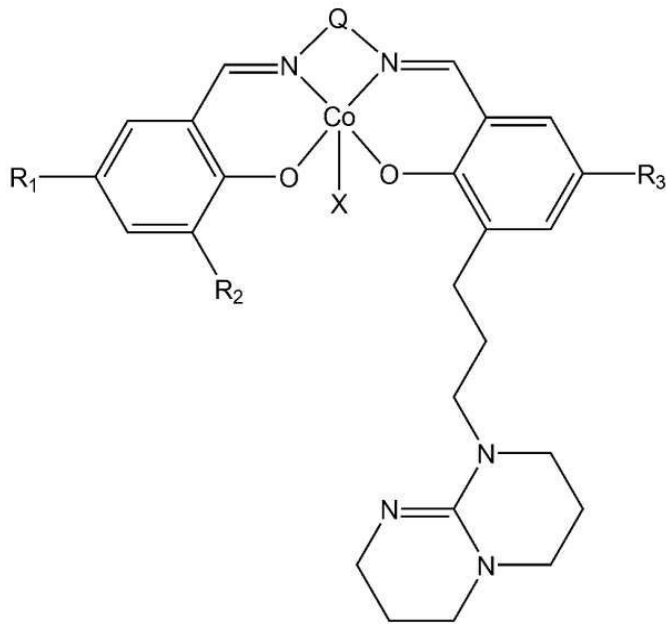
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 착화합물을 촉매로 사용하여,

에틸렌 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드 및 이산화탄소를 공중합하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 식에서,

Q는 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황, 또는 인 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 다이옥시 라디칼이고,

R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 또는 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황, 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이며,

X는 -NO₃ 또는 -OAc이다)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 t-부틸기인 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서, Q는 1,2-사이클로헥실렌인 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리카보네이트는 중량평균분자량이 20,000 내지 400,000인 EO/CHO/CO₂ 삼원 공중합체를

포함하는, 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 사이클로헥센 옥사이드는 촉매 대비 1:2,000 내지 1:10,000의 몰비로 사용하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 에틸렌 옥사이드는 촉매 대비 1:10,000 내지 1:100,000의 몰비로 사용하는, 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 공중합하는 단계에서 이산화탄소는 상압에서 100기압의 압력으로 투입하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 공중합은 20℃에서 120℃의 온도에서 1시간 내지 24시간 동안 수행하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 공중합은 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 추가로 사용하여 실시되는, 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 공중합하는 단계에서

$(n\text{-Bu})_4\text{NY}$ (여기서, $Y=\text{Cl}$ 또는 OAc), $[\text{PPN}]\text{Cl}$, $[\text{PPN}]\text{Br}$ 및 $[\text{PPN}]\text{N}_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 암모늄 염을 조촉매로 추가로 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리카보네이트는 포장재 또는 코팅재 등으로 사용되기에 유용한 고분자 재료이다. 폴리카보네이트를 에폭시 화합물과 이산화탄소로부터 제조하는 방법은, 유독한 화합물인 포스겐을 사용하지 않는다는 점과 공기 중에서 이산화탄소를 얻을 수 있다는 점에서 친환경적인 가치가 높다. 이에 많은 연구자들이 에폭시 화합물과 이산화탄소로부터 폴리카보네이트를 제조하기 위해서 다양한 형태의 촉매를 개발하여 왔다.

[0003] 2000년 이후 이러한 촉매 개발 분야에서 상당한 진전이 이루어졌다. 그 중 대표적인 것은 $(\text{Salen})\text{Co}$ 화합물 또는 $(\text{Salen})\text{Cr}$ 화합물 [$\text{H}_2\text{Salen} = N,N'$ -bis(3,5-dialkylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine)]과 $[\text{R}_4\text{N}]\text{Cl}$ 또는 PPNCl (bis(triphenylphosphine)iminium chloride)과 같은 onium salt 또는 아민 또는 포스핀과 같은 base를

- [0013] Q는 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황, 또는 인 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 다이옥시라디칼이고,
- [0014] R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 또는 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황, 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이며,
- [0015] X는 -NO₂ 또는 -OAc이다)
- [0016] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 t-부틸기일 수 있다.
- [0017] 상기 화학식 1에서, Q는 1,2-사이클로헥실렌기일 수 있다.
- [0018] 상기 폴리카보네이트는 중량평균분자량이 20,000 내지 400,000인 EO/CHO/CO₂ 삼원 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 사이클로헥센 옥사이드는 촉매 대비 1:2,000 내지 1:10,000의 몰비로 사용할 수 있다. 상기 에틸렌 옥사이드는 촉매 대비 1:10,000 내지 1:100,000의 몰비로 사용할 수 있다.
- [0020] 상기 공중합하는 단계에서 이산화탄소는 상압에서 100기압의 압력으로 투입할 수 있다. 상기 공중합은 20℃에서 120℃의 온도에서 1시간 내지 24시간 동안 수행할 수 있다.
- [0021] 상기 공중합은 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 추가로 사용하여 실시될 수 있다.
- [0022] 아울러, 본 발명에서는 필요에 따라, 상기 공중합하는 단계에서 (n-Bu)₄NY(여기서, Y=Cl 또는 OAc), [PPN]Cl, [PPN]Br 및 [PPN]N₃으로 이루어진 군에서 선택되는 암모늄 염을 조촉매로 추가로 포함할 수 있다.

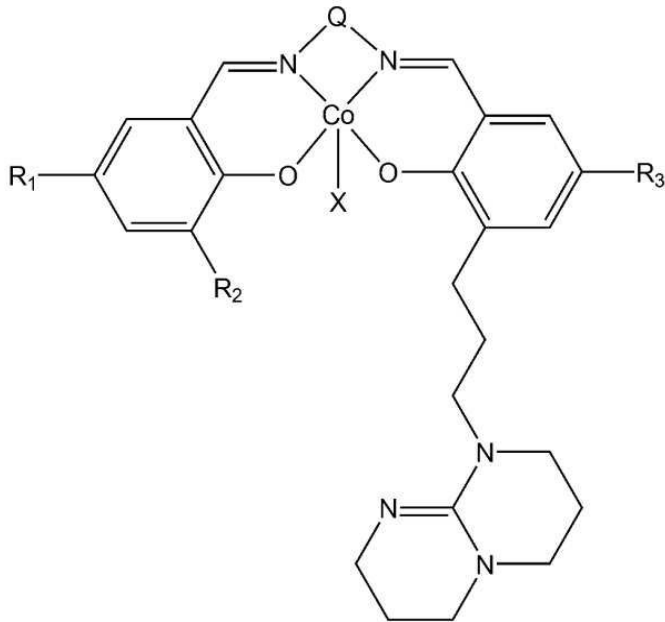
발명의 효과

- [0023] 본 발명은 폴리카보네이트 제조시 중성단일자리촉매를 가지는 특정 코발트 착화합물을 촉매로 이용하여 열안정성이 우수한 EO/CHO/CO₂의 삼원공중합체를 제공하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 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.
- [0025] 발명의 구현예에 따라, 하기 화학식 1로 표시되는 착화합물을 촉매로 사용하여, 에틸렌 옥사이드(EO), 사이클로헥센 옥사이드(CHO) 및 이산화탄소를 공중합하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법이 제공된다.

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] (상기 식에서,

[0029] Q는 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황, 또는 인 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 다이옥시 라디칼이고,

[0030] R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 또는 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황, 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이며,

[0031] X는 -NO₃ 또는 -OAc이다)

[0032] 반응성이 좋은 에폭사이드 화합물인 에틸렌옥사이드 (EO)와 에틸렌 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드(CHO)는, 본 발명의 촉매에 의해 활성화되고 이산화탄소와 반응하여 폴리카보네이트로 중합되는 것이다.

[0033] 이때 본 발명에서 사용하는 상기 화학식 1의 코발트 착화합물은 중성단일자리촉매로서, EO/CHO/CO₂의 삼원공중합에서 촉매로 사용시 기존 착화합물 대비 높은 반응성과 선택성을 나타내며 촉매 활성이 우수하고 폴리카보네이트의 열안정성을 증가시킨다. 또한 본 발명의 착화합물은 EO 뿐만 아니라 CHO와의 삼원 공중합체에서도 우수한 활성을 나타낼 수 있다.

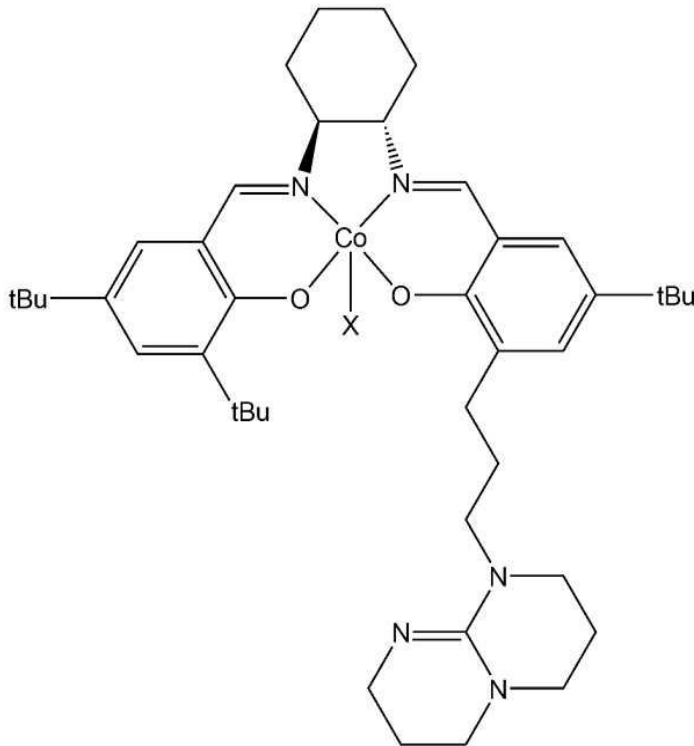
[0034] 이러한 화학식 1의 착화합물에서 X는 -NO₃ 또는 -OAc인 것이 바람직하고, -OAc인 것이 더 바람직하다.

[0035] 또한 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 t-부틸기일 수 있다.

[0036] 상기 화학식 1에서, Q는 1,2-사이클로헥실렌기일 수 있다.

[0037] 따라서, 본 발명의 착화합물은 바람직한 구현예에 따라 하기 화학식 1-1의 구조를 가질 수 있다.

[0038] [화학식 1-1]



[0039]

[0040] (상기 식에서, X는 -NO₃ 또는 -OAc이다)

[0041] 또한 본 발명의 화학식 1의 착화합물은 X가 -Cl, -I 등의 할로겐으로 치환된 상태에서 할로겐을 아세테이트기(-OAc)로 치환하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0042] 또한 본 발명에서는 상기 CHO를 unzipping을 막는 공중합체로 활용할 수 있으며, 전체 사용량 대비 10 중량% 이내로 사용할 수 있다. 본 발명에 따르면 다양한 함량의 CHO를 포함한 폴리카보네이트를 제공하며, CHO의 함량 증가에 따라 열안정성이 증가하므로, 기존 대비 포장재 또는 코팅재 등으로 사용하기에 더욱 적합한 효과를 제공한다.

[0043] 바람직하게, 본 발명에서 상기 사이클로헥센 옥사이드는 촉매 대비 1:2,000 내지 1:10,000의 물비로 사용할 수 있다. 이때, 그 비율이 촉매 대비 1:2,000 미만이면 CHO의 함량이 높아 CHO/CO₂의 중합이 우선적으로 진행되는 문제가 있고, 그 비율이 촉매 대비 1:10,000을 초과하면 CHO의 함량이 적어 EO/CHO/CO₂의 공중합으로 인해 구조를 개선한 효과를 보기 어려운 문제가 있다.

[0044] 또한 상기 에틸렌 옥사이드는 촉매 대비 1:10,000 내지 1:100,000의 물비로 사용할 수 있다. 이때, 그 비율이 촉매 대비 1:10,000 미만이면 촉매 양이 과다하여 생성된 PEC로부터 촉매 잔사의 제거가 어렵고 중합 후 백-바이팅이 쉽게 이루어지고, 촉매 g당 TOF가 감소하는 등의 문제가 있다. 또한, 그 비율이 촉매 대비 1:100,000을 초과하면 촉매의 투입량이 부족하여 코발트 금속 활성 사이트 간의 상호작용에 의해 고분자 생성시 EO 및 CHO의 삼원공중합(terpolymerization)의 효율에 영향을 미치는 문제가 있다.

[0045] 본 발명에서 사용하는 알킬렌 옥사이드인 에틸렌 옥사이드와 사이클로헥센 옥사이드(CHO)는 유기 용매를 반응 매질로 하여 중합에 사용될 수도 있는데, 상기 용매로는 펜탄, 옥탄, 데칸 및 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소, 클로로메탄, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 카본테트라클로라이드, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 에틸클로라이드, 트리클로로에탄, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 1-클로로부탄, 2-클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판, 클로로벤젠 및 브로모벤젠 등과 같은 할로겐화 탄화수소 중 단독 또는 2 개 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 에폭사이드 화합물 자체를 용매로 사용하는 벌크 중합을 수행할 수 있다. 또한 상기 에폭사이드 화합물에 대한 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않으며 이 분야에 잘 알려진 양으로 사용할 수 있다.

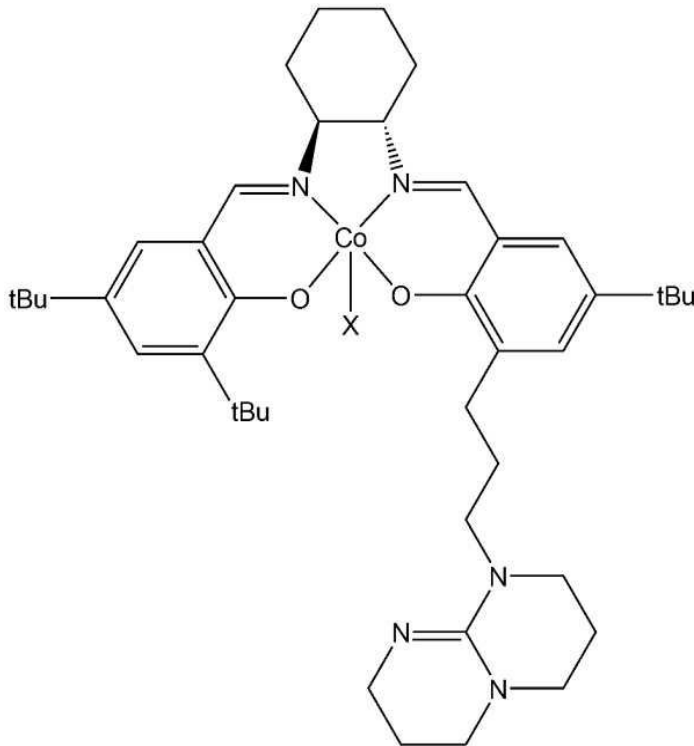
- [0046] 또한, 필요에 따라, 상기 공중합하는 단계에서 $(n\text{-Bu})_4\text{NY}$ (여기서, $Y=\text{Cl}$ 또는 OAc), $[\text{PPN}]\text{Cl}$, $[\text{PPN}]\text{Br}$ 및 $[\text{PPN}]\text{N}_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 암모늄 염을 조촉매로 추가로 포함할 수 있다.
- [0047] 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리카보네이트의 제조방법에서, 상기 공중합은 20°C 에서 120°C 의 온도에서 1 시간 내지 24시간 동안 수행할 수 있다.
- [0048] 즉, 폴리카보네이트 중합 방법으로는 회분식 중합법, 반 회분식 중합법, 또는 연속식 중합법이 있다. 여기에서 회분식 또는 반 회분식 중합법을 사용하는 경우에 있어서, 반응 시간은 1 내지 24 시간, 바람직하게는 1.5 내지 6 시간으로 할 수 있다. 또한, 연속식 중합법을 사용하는 경우의 촉매의 평균 체류시간도 마찬가지로 1 내지 24 시간으로 할 수 있다.
- [0049] 또한, 폴리카보네이트 중합에서 이산화탄소의 압력은 상압에서 100기압일 수 있고, 바람직하게는 2 내지 50기압 일 수 있다. 또한 상기 공중합 단계에서 중합 온도는 20°C 에서 120°C 까지 가능하고, 바람직하게는 50°C 내지 90°C 일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트는 수평균분자량이 10,000 내지 300,000일 수 있다. 또한 상기 폴리카보네이트는 EO/CHO/ CO_2 의 삼원공중합체(즉, 폴리(사이클로헥센 카보네이트))일 수 있다. 바람직하게, 상기 폴리카보네이트는 중량평균분자량이 20,000 내지 400,000인 EO/CHO/ CO_2 삼원 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0051] 또한 본 발명에 따르면 TOF는 300 내지 1,500 (mol/mol-cat.hr)로서, 단위 시간당 단위 활성점당 반응한 분자수가 많아 폴리카보네이트 제조를 위한 충분한 활성을 나타낼 수 있다.

[0052] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다

[0053] **실시예 1 내지 2**

[0054] 하기 화학식 1-1의 착화합물을 각각 촉매로 사용하고, EO/CHO/ CO_2 중합을 진행하여 삼원 공중합체인 폴리카보네이트를 제조하였다. 중합 조건과 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0055] [화학식 1-1]



[0056]

[0057] (상기 화학식 1-1의 구조에서, X는 -NO₃임)

[0058]

즉, 30mL 볼 반응기(bomb reactor)에 상기 화학식 1-1의 코발트 착화합물과 에틸렌옥사이드 및 사이클로헥센 옥사이드를 넣고 반응기를 조립하였다. 그리고, 미리 온도가 조정된 오일배스에 반응기를 담그고 약 15분간 교반하여 반응기 온도가 배스 온도와 평형을 이루도록 하고, 20bar의 이산화탄소 가스 압력을 가하였다. 이때, 에틸렌옥사이드 및 사이클로헥센 옥사이드의 사용량은 표 1과 같이 변화시켰다.

[0059]

반응이 진행되면서 이산화탄소 압력이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었으며, 압력이 약 3bar 정도 떨어진 후 이산화탄소 가스를 빼어 반응을 종결시켰다. 얻어진 점액성의 액체를 메탄올 용매에 점적시켜 백색 고체를 얻었다. 약 12시간 동안 메탄올에서 교반 후 고체를 얻은 후 60°C의 진공상태에서 고분자를 건조시켰다. 이러한 과정을 거쳐 각각 실시예 1 내지 2의 폴리에틸렌카보네이트를 제조하였다.

[0060]

¹H NMR 데이터를 분석한 결과, 사이클로헥센옥사이드(CHO)를 넣지 않고 중합한 샘플과 대비하여, d=4.664, d=2.15 부근에서 CHO/CO₂ 공중합으로 인한 피크가 발견되어 터폴리머의 형성 여부를 확인할 수 있었다.

[0061] **실시예 3 내지 4**

[0062]

상기 화학식 1-1의 착화합물에서 치환기가 -OAc인 것을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌카보네이트를 제조하였다. 중합 조건과 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0063]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
촉매 (화학식 1-1)	X=NO ₃	X=NO ₃	X=OAc	X=OAc
촉매양 (mg)	3.1	3.2	2.81	2.95
촉매양 (μmol)	3.9	4.1	3.90	4.10
EO (g)	12.80	14.70	12.80	14.70
EO/cat.	73658	63094	73658	63094
CHO (g)	1.18	2.36	1.18	2.36
CHO (mmol)	12	24	12	24

시간 (hr)	4	4	4	4
CHO/Cat.	3048	5904	3048	5904
CHO/EO (%)	4.14	9.36	4.41	9.36
CO ₂ (bar)	20	20	20	20
온도 (°C)	70	70	70	70
Yield (g)	1.5	0.5	2.9	1.1
TOF (mol/mol-cat.hr)	1080	465	2088	1023
EO 전환율 (%)	6	2	11.6	4.4
Yield (g/g-cat.)	484	156	1032	373

- [0064] 주) TOF: 턴오버 빈도(turnover frequency), 즉 단위 시간당 단위 활성점당 반응한 분자수를 각각 나타내며, 이것은 TON(turnover number), 즉 단위 활성점당 반응한 분자수를 이용하여 계산된다.
- [0065] 상기 표 1을 통해, 본 발명의 경우 중성단일자리를 갖는 촉매를 이용하여 활성이 우수함을 확인하였고, 분자량이 큰 EO/CHO/CO₂ 삼원 공중합체를 제조할 수 있었다. 또한 CHO의 함량 증가에 따라 TOF는 감소하였으며, 이에 따라 CHO의 투입량 비율 조절에 의해 전환율(conversion)을 조절할 수 있음을 확인하였다.
- [0066] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 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 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.