



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월21일

(11) 등록번호 10-1432506

(24) 등록일자 2014년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 64/34 (2006.01) C08G 64/14 (2006.01)

B01J 31/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0088631

(22) 출원일자 2010년09월09일

심사청구일자 2012년05월08일

(65) 공개번호 10-2012-0026422

(43) 공개일자 2012년03월19일

(56) 선행기술조사문헌

WO20000008088 A1

WO2006065001 A1

WO2010013948 A2

KR100853358 B1

(73) 특허권자

에스케이이노베이션 주식회사

서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)

아주대학교산학협력단

경기도 수원시 영통구 월드컵로 206 (원천동)

(72) 발명자

정지수

대전광역시 유성구 엑스포로 325, (주)SK대덕기술
원 Green-Po1 개발 Project (원촌동)

나성재

대전광역시 유성구 유성대로 1741, - 106동 104호
(전민동, 세종아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

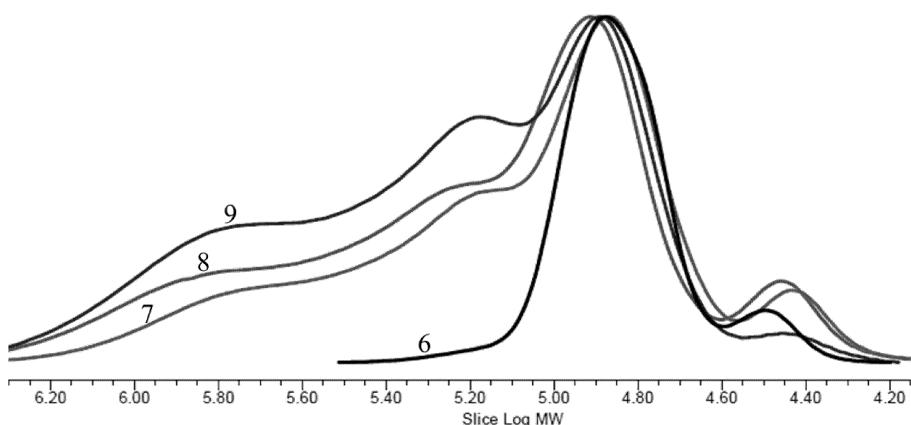
심사관 : 김동원

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 교차연결된 분자량이 큰 사슬을 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소와 에폭사이드의 교대 공중합에 의한 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 4차 암모늄 염을 포함하는 살렌(Salen)-유형의 리간드로부터 제조된 금속 3가 화합물을 촉매로 이용하여 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 교대 공중합함에 있어서, 다이에폭사이드 화합물을 추가로 투입하여, 일부 고분자 사슬을 교차연결시켜, 결과적으로 얻어지는 공중합체의 평균 분자량을 키우고 또한 분자량 분포를 넓힐 수 있다. 이 방법에 의하여 제조된 수지는 기계적 강도가 강하고 유연학적 이득이 있다.

대 표 도 - 도2

(72) 발명자

수지쓰 수데반

대전광역시 유성구 엑스포로 325, (주)SK대덕기술
원 Green-Po1 개발 Project (원촌동)

옥명안

대전광역시 유성구 배율2로 133, 경남아너스빌아파
트 209동 302호 (용산동)

한용규

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 406동 1407호 (전
민동, 엑스포아파트)

정광진

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 207동 304호 (전
민동, 엑스포아파트)

이분열

경기도 수원시 장안구 금당로39번길 33, 주공아파
트 105동 1703호 (조원동)

애니쉬 시리악

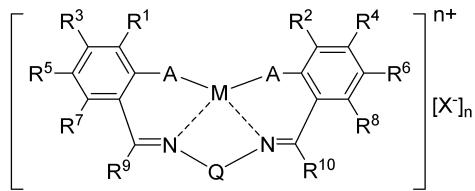
경기도 수원시 영통구 월드컵로 206, 차홍관 5318
호 (원천동, 아주대학교)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 금속 촉매 및 사슬연결제로서 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 존재 하에, 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)사이클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 교대 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

M은 코발트 3가 또는 크롬 3가이고;

A는 산소 또는 황 원자이고;

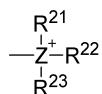
Q는 두 질소 원자를 연결하여 주는 다이라디칼이고;

R^1 내지 R^{10} 은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며;

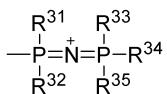
상기 R^1 내지 R^{10} 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

상기 R^1 내지 R^{10} 및 Q가 포함하는 수소들 중 적어도 1 개 이상은 하기 화학식 a, 화학식 b 및 화학식 c로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단으로 치환되고;

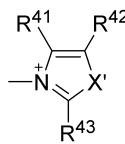
[화학식 a]



[화학식 b]



[화학식 c]



X^- 는 서로 독립적으로 할로겐 음이온; HCO_3^- ; BF_4^- ; CIO_4^- ; NO_3^- ; PF_6^- ; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C6-C20)아릴카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카르복시 음이온; (C1-C20)알콕시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알콕시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자

및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬설포네이트(alkylsulfonate) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬설포네이트(alkylsulfonate) 음이온; (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; (C6-C20)아릴카바메이트 음이온; 또는 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카바메이트 음이온이고;

Z는 질소 또는 인 원자이고;

R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} 및 R^{35} 는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며; R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 중 2개 또는 R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} 및 R^{35} 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 은 서로 독립적으로 수소; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며; R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 중 2개는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

X'는 산소원자, 황원자 또는 N-R (여기서 R은 (C1-C20)알킬)이고;

n은 R^1 내지 R^{10} 및 Q가 포함하는 양성자단의 총 수에 1을 합한 정수이고;

X^- 는 M에 배위할 수도 있고;

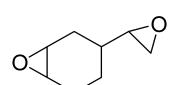
이민의 질소 원자는 M에 탈배위 할 수 있다.]

청구항 2

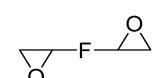
제 1항에 있어서,

상기 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물은 하기 화학식 4 내지 화학식 6으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

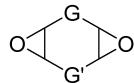
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[상기 화학식 5 및 6에서, F, G 및 G'는 서로 독립적으로 화학결합, $-(CH_2)_m-$, $-(CH_2OCH_2)_m-$ 또는 $-(CH_2OCH_2)_m-F'-(CH_2OCH_2)_n-$ 이고; F'는 $-(CR^aR^b)_k-$ 이고; m 및 k는 각각 1 내지 5의 정수이고; R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 이외에 사슬이동제로서 하기 화학식 7의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

[화학식 7]

J(LH)_c

[상기 화학식 7에서, J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 c가 라디칼이고; LH는 -OH 또는 -CO₂H이고; c는 1 내지 10의 정수이고 c가 2 이상일 경우 LH는 서로 같거나 다를 수 있다.]

청구항 4

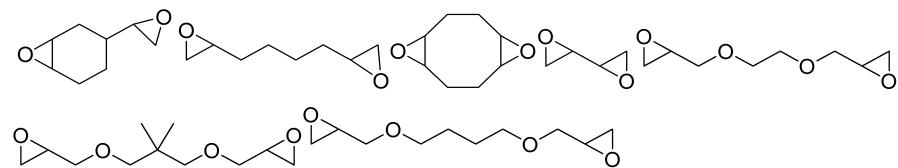
제 1항에 있어서,

상기 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 이외에 사슬이동제로 폴리(에틸렌 글라이콜)-모노올 또는 폴리(에틸렌 글라이콜)-다이올 또는 이들의 혼합물 내지 폴리(프로필렌 글라이콜)-모노올 또는 폴리(프로필렌 글라이콜)-다이올 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 히드록실 또는 카복실 산기를 단말기 또는 측쇄에 포함하는 고분자 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물은 하기 화합물로부터 선택되고, 이산화탄소와 교대 공중합하는 에폭사이드 화합물은 프로필렌 옥사이드 또는 에틸렌 옥사이드인 것을 특징으로 하는 제조방법.



청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 3항에 있어서,

상기 화학식 7 의 J(LH)_c 화합물은 아디픽 산 ($HO_2C-(CH_2)_6-CO_2H$), 트리카바알릭 산 ($C_3H_5(CO_2H)_3$) 또는 1,2,3,4-

부탄테트라카볼실릭 산 ($C_4H_6(CO_2H)_4$)으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 M은 코발트3가이고;

A는 산소이고;

Q는 트랜스-1,2-싸이클로헥실렌, 페닐렌 또는 에틸렌이고;

R^1 과 R^2 는 서로 동일하거나 상이한 1차 ($C1-C20$)알킬이고;

R^3 내지 R^{10} 은 서로 독립적으로 수소 또는 $-[YR^{51}_{3-a}\{(CR^{52}R^{53})_bN^+R^{54}R^{55}R^{56}\}_a]$ 이고;

Y는 C 또는 Si이고;

R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} , R^{55} 및 R^{56} 은 서로 독립적으로, 수소; 할로겐; ($C1-C20$)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 ($C1-C20$)알킬; ($C2-C20$)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 ($C2-C20$)알케닐; ($C1-C20$)알킬($C6-C20$)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 ($C1-C20$)알킬($C6-C20$)아릴; ($C6-C20$)아릴($C1-C20$)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 ($C6-C20$)아릴($C1-C20$)알킬; ($C1-C20$)알콕시; ($C6-C30$)아릴옥시; 포밀; ($C1-C20$)알킬카보닐; ($C6-C20$)아릴카보닐; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며, R^{54} , R^{55} 및 R^{56} 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

a은 1 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 20의 정수이고;

n은 R^3 내지 R^{10} 이 포함하는 4차 암모늄 염의 총 수에 1을 합한 값으로 4이상의 정수이고;

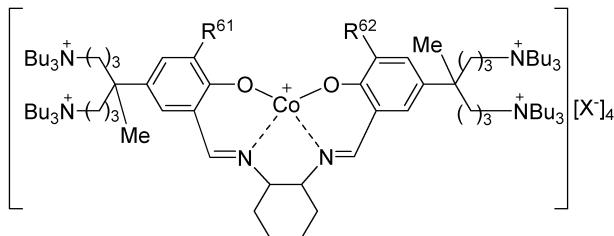
단, a가 1인 경우 R^3 내지 R^{10} 중 적어도 3개 이상은 $-[YR^{51}_2\{(CR^{52}R^{53})_bN^+R^{54}R^{55}R^{56}\}]$ 이고, a이 2인 경우 R^3 내지 R^{10} 중 적어도 2개 이상은 $-[YR^{51}\{(CR^{52}R^{53})_bN^+R^{54}R^{55}R^{56}\}_2]$ 이고, a이 3인 경우 R^3 내지 R^{10} 중 1개 이상은 $-[Y\{(CR^{52}R^{53})_bN^+R^{54}R^{55}R^{56}\}_3]$ 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 촉매로 하기 화학식 3의 착화합물을 이용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

[화학식 3]



[상기 화학식 3에서, R^{61} 및 R^{62} 는 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이고; X^- 는 서로 독립적으로 나이트레이트 또는 아세테이트 음이온이고; 이민의 질소는 코발트에 배위하거나 탈배위할 수 있고, 각각의 음이온들은 코발트에

배위할 수도 있다.]

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 이산화탄소와 교대 공중합하는 에폭사이드 화합물은 프로필렌 옥사이드 또는 에틸렌 옥사이드인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 이산화탄소와 에폭사이드의 교대 공중합에 의한 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 4차 암모늄 염을 포함하는 살렌(Salen)-유형의 리간드로부터 제조된 금속 3가 화합물을 촉매로 사용하여, 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 교대 공중합함에 있어서, 다이에폭사이드 화합물을 투입하여, 교차 연결된 분자량이 큰 사슬이 형성된 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

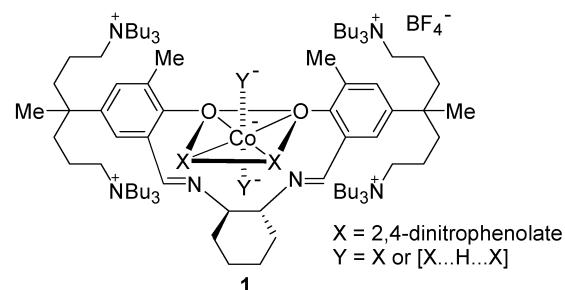
폴리(알킬렌 카보네이트)는 생분해가 용이한 고분자로서, 예를 들면, 포장재 또는 코팅재로서 유용한 재료이다. 폴리(알킬렌 카보네이트)를 에폭사이드 화합물과 이산화탄소로부터 제조하는 방법은 유독한 화합물인 포스겐을 사용하지 않는다는 점과 이산화탄소를 저렴하게 얻을 수 있다는 점에서 친환경적인 가치가 높다.

[0003]

1960년대부터 많은 연구자들이 에폭사이드 화합물과 이산화탄소로부터 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하기 위해서 다양한 형태의 촉매를 개발하여 왔다. 최근에 본 연구자는 4차 암모늄염을 포함하는 살렌([Salen: ($H_2Salen = N,N'$ -bis(3,5-dialkylsalicylidene)-1,2-ethylenediamine]-유형의 리간드로부터 합성된 고활성, 고선택성의 촉매를 개시하였다[이분열, 대한민국특허등록등록 10-0853358 (등록일: 2008.08.13); 이분열, Sujith S, 노은경, 민재기, 대한민국특허출원 10-2008-0015454 (출원일 2008.02.20); 이분열, Sujith S, 노은경, 민재기, PCT/KR2008/002453 (출원일: 2008.04.30); Eun Kyung Noh, Sung Jae Na, Sujith S, Sang-Wook Kim, and Bun Yeoul Lee* *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8082-8083 (2007.07.04); Sujith S, Jae Ki Min, Jong Eon Seong, Sung Jea Na, and Bun Yeoul Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 7306-7309 (2008.09.08)]. 본 발명자가 개시한 촉매는 고활성, 고선택성을 보이고, 분자량이 큰 공중합체를 제조할 수 있으며, 고온에서도 중합이 가능해 상업공정 적용이 가능하다. 또한 4차 암모늄염을 리간드에 포함하고 있어 이산화탄소/에폭사이드 공중합 반응 후 공중합체로부터 촉매를 쉽게 분리하여 재사용할 수 있는 장점이 있다.

[0004]

또한 본 발명자는 상기 특허의 촉매군 중 다른 것과 대비하여 특별히 고활성과 고선택성을 보이는 촉매의 구조를 면밀히 분석하여 그 구조가, 살렌(Salen)-리간드의 질소 원자는 배위하지 않고 산소 원자만 금속에 배위된, 기준에 알려지지 않는 독특한 구조를 가지고 있음을 밝혔다 (하기 구조 1 참조, Sung Jae Na, Sujith S, Anish Cyriac, Bo Eun Kim, Jina Yoo, Youn K. Kang, Su Jung Han, Chongmok Lee, and Bun Yeoul Lee* "Elucidation of the Structure of A Highly Active Catalytic System for CO₂/Epoxide Copolymerization: A Salen-Cobaltate Complex of An Unusual Binding Mode" *Inorg. Chem.* 2009, 48, 10455-10465).



[0005]

또한 상기 구조 1의 화합물의 리간드를 쉽게 합성할 수 있는 방법을 개발하였다 (Min, J.; Seong, J. E.; Na, S. J.; Cyriac, A.; Lee, B. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30, 745-748).

[0007] 고활성 촉매인 구조 1의 화합물을 이용하여 고분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 경제적으로 제조할 수 있다. 그러나, 폴리(알킬렌 카보네이트)는 그 자체로서 용도 개발에 일정 한계를 갖는다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 여타 상용 고분자와의 볼록공중합체 제조 또는 정밀 분자량 제어 기술이 필요하다. 특히, 분자량이 큰 교차연결된 고분자 사슬이 형성되게 함에 의하여 수지의 물성과 가공성을 향상시켜 용도 개발을 확대할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 기 개발된 고활성의 촉매를 사용한 이산화탄소/에폭사이드의 교대 공중합 반응에, 에폭사이드 작용기를 2개 이상 가지고 있는 화합물을 추가로 투입하여, 이산화탄소와 에폭사이드의 교대 공중합하여 제조되는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 폴리(알킬렌 카보네이트)는 분자량이 큰 교차연결된 사슬을 포함하게 되어 얻어진 수지의 물성과 가공성을 향상시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 과제를 달성하기 위하여, 금속 촉매 및 사슬연결체로서 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 존재 하에, 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 교대 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법을 제공한다. 또한, 상기 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 이외에 사슬 이동체로서 J(LH)_n 화합물 또는 히드록실 또는 카복실 산기를 단말기 또는 측쇄에 포함하는 고분자 화합물을 더 포함하여 에폭사이드 화합물과 이산화탄소를 교대 공중합 할 수 있다.

[0010] 상기 에폭사이드 화합물은 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)사이클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이다.

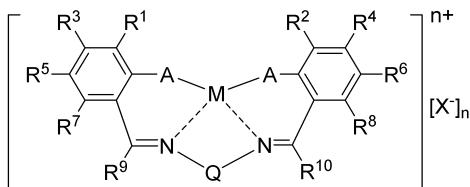
[0011] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0012] 하기 화학식 1의 착화합물을 촉매로 이용하여,

[0013] 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 존재 하에,

[0014] 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)사이클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 교대 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트) 제조하는 방법을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[상기 화학식 1에서,

M은 코발트 3가 또는 크롬 3가이고;

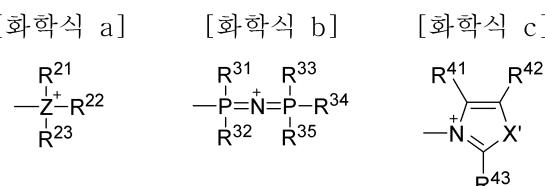
A는 산소 또는 횡 원자이고;

Q 는 두 질소 원자를 연결하여 주는 다이라디칼이고;

R^1 내지 R^{10} 은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며;

상기 R^1 내지 R^{10} 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

상기 R^1 내지 R^{10} 및 Q가 포함하는 수소들 중 적어도 1 개 이상은 하기 화학식 a, 화학식 b 및 화학식 c로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단으로 치환되고;



X^- 는 서로 독립적으로 할로겐 음이온; HCO_3^- ; BF_4^- ; ClO_4^- ; NO_3^- ; PF_6^- ; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C6-C20)아릴카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카르복시 음이온; (C1-C20)알콕시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬설포네이토(alkylsulfonate) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬설포네이토(alkylsulfonate) 음이온; (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; (C6-C20)아릴카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카바메이트 음이온이고;

Z 는 질소 또는 인 원자이고;

R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} 및 R^{35} 은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며; R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 중 2개 또는 R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} 및 R^{35} 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 은 서로 독립적으로 수소; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함

하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며; R⁴¹, R⁴² 및 R⁴³ 중 2개는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0029] X'는 산소원자, 황원자 또는 N-R (여기서 R은 (C1-C20)알킬)이고;

[0030] n은 R¹ 내지 R¹⁰ 및 Q가 포함하는 양성자단의 총 수에 1을 합한 정수이고;

[0031] X⁻는 M에 배위할 수도 있고;

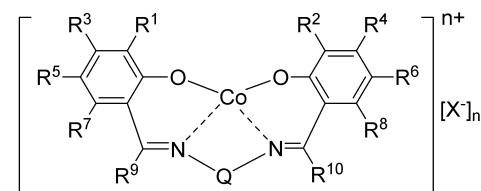
[0032] 이민의 질소 원자는 M에 탈배위 할 수 있다.]

[0033] 상기 화학식 1의 화합물을 촉매로 사용한 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 본 발명자에 의하여 특허 등록 되었고 또한 저널에 공지되었으나 (대한민국특허등록등록 10-0853358; J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 8082-8083; Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 7306-7309), 본 발명이 제공하는, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 존재 하에 수행하는 공중합은 공지되지 않았다.

[0034] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, 상기 M은 코발트3가이고; A는 산소이고; Q는 트랜스-1,2-싸이클로헥실렌, 페닐렌 또는 에틸렌이고; R¹ 과 R²는 서로 동일하거나 상이한 1차 (C1-C20)알킬이고; R³ 내지 R¹⁰은 서로 독립적으로 수소 또는 -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}_a]이고; Y는 C 또는 Si이고; R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 서로 독립적으로, 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬 (C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며, R⁵⁴, R⁵⁵ 및 R⁵⁶ 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; a은 1 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 20의 정수이고; n은 R³ 내지 R¹⁰이 포함하는 4차 암모늄 염의 총 수에 1을 합한 값으로 4이상의 정수이고; 단, a가 1인 경우 R³ 내지 R¹⁰ 중 적어도 3개 이상은 -[YR⁵¹₂{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}₂]이고, a이 2인 경우 R³ 내지 R¹⁰ 중 적어도 2개 이상은 -[YR⁵¹{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}₂]이고, a이 3인 경우 R³ 내지 R¹⁰ 중 1개 이상은 -[Y{ (CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}₃]인 착화합물을 촉매로 이용할 수 있다.

[0035] 즉, 상기 촉매로 하기 화학식 2의 착화합물을 이용할 수 있다.

[화학식 2]



[0037]

[상기 화학식 2에서,

[0039] Q는 트랜스-1,2-싸이클로헥실렌, 페닐렌 또는 에틸렌이고;

[0040] R¹ 과 R²는 서로 동일하거나 상이한 1차 (C1-C20)알킬이고;

[0041] R³ 내지 R¹⁰은 서로 독립적으로 수소 또는 -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}_a]이고;

[0042] Y는 C 또는 Si이고;

[0043] $R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55}$ 및 R^{56} 은 서로 독립적으로, 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며, R^{54}, R^{55} 및 R^{56} 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0044] a은 1 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 20의 정수이고;

[0045] X^- 는 서로 독립적으로 할로겐 음이온; HCO_3^- ; BF_4^- ; CIO_4^- ; NO_3^- ; PF_6^- ; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C6-C20)아릴카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카르복시 음이온; (C1-C20)알콕시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알콕시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬설포네이토(alkylsulfonate) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬설포네이토(alkylsulfonate) 음이온; (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)알킬아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)알킬아미도(amido) 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)알릴카바메이트 음이온이고;

[0046] R^3 내지 R^{10} 이 포함하는 4차 암모늄 염의 총 수는 3 이상의 정수이고;

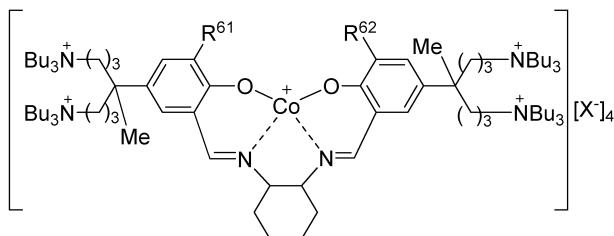
[0047] n은 R^3 내지 R^{10} 이 포함하는 4차 암모늄 염의 총 수에 1을 합한 값으로 4 이상의 정수이다.]

[0048] 상기 화학식 2와 같이 R^1 및 R^2 가 1차 알킬이고 화합물이 포함하는 4차 암모늄 염의 갯수가 3개 이상일 때 중합 반응에서 상기 구조 1의 이민의 질소가 배위하지 않은 독특한 배위체를 형성하여 특별하게 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 고활성을 보임이 규명되었으나 (*Inorg. Chem.* 2009, 48, 10455-10465; *Bulletin of Korean Chemical Society* 2010, 31, 829; 대한민국특허출원 10-2008-0074435 (2008.07.30)) 이런 유형의 촉매를 이용하고, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 존재 하에 존재 하에 수행한, 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 공지되지 않았다.

[0049] 보다 바람직하게는 상기 촉매로 하기 화학식 3의 착화합물을 이용한다.

[0050]

[화학식 3]



[0051]

[0052]

[상기 화학식 3에서, R⁶¹ 및 R⁶²는 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이고; X⁻는 서로 독립적으로 나이트레이트 또는 아세테이트 음이온이고; 이민의 질소는 코발트에 배위하거나 탈배위할 수 있고, 각각의 음이온들은 코발트에 배위할 수도 있다.]

[0053]

상기 화학식 3의 착화합물은 대량으로 쉽게 합성이 가능한 촉매로 상업화에 적용하기에 가장 바람직한 화합물로 본 발명자에 의하여 공지 되었으나(Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748), 이 촉매를 이용하고, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 존재 하에 수행한, 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 공지되지 않았다.

[0054]

상기 제조 방법에서 에폭사이드 화합물의 구체적인 예를 들면, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드, 펜텐 옥사이드, 헥센 옥사이드, 옥텐 옥사이드, 데센 옥사이드, 도데센 옥사이드, 테트라데센 옥사이드, 헥사데센 옥사이드, 옥타데센 옥사이드, 부타디엔 모노사이드, 1,2-에폭사이드-7-옥텐, 에피플루오로하이드린, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린, 아이소프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, t-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 사이클로펜тен 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 사이클로옥텐 옥사이드, 사이클로도데센 옥사이드, 알파-파이넨 옥사이드, 2,3-에폭사이드노보넨, 리모넨 옥사이드, 디엘드린, 2,3-에폭사이드프로필벤젠, 스타이렌 옥사이드, 페닐프로필렌 옥사이드, 스틸벤 옥사이드, 클로로스틸벤 옥사이드, 디클로로스틸벤 옥사이드, 1,2-에폭시-3-페녹시프로판, 벤질옥시메틸 옥시란, 글리시딜-메틸페닐 에테르, 클로로페닐-2,3-에폭사이드프로필 에테르, 에폭시프로필 메톡시페닐 에테르, 바이페닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 나프틸 에테르 등이 있다.

[0055]

에폭사이드 화합물은 유기 용매를 반응 매질로 하여 중합에 사용될 수 있는데, 상기 용매로는 펜坦, 옥탄, 데칸 및 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소, 클로로메탄, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 카본테트라클로라이드, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로에탄, 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 단량체 자체를 용매로 사용하는 별크 중합을 수행할 수 있다.

[0056]

에폭사이드 화합물 대 촉매의 몰비, 즉 에폭사이드 화합물:촉매 몰비는 1,000 내지 1,000,000에서 사용이 가능하고, 바람직하게는 50,000 내지 200,000에서 사용이 가능하다. 상기 공중합 단계에서 이산화탄소의 압력은 상압에서 100 기압까지 가능하며, 바람직하게는 5 기압에서 30 기압이 적당하다. 상기 공중합 단계에서 중합 온도는 20°C에서 120°C까지 가능하고, 바람직하게는 50°C 내지 90°C가 적당하다.

[0057]

폴리(알킬렌 카보네이트)를 중합하는 방법으로는 회분식 중합법, 반 회분식 중합법, 또는 연속식 중합법에 의하여 제조할 수 있다. 회분식 또는 반 회분식 중합법을 사용하는 경우에 있어서 반응 시간은 0.5 내지 24 시간, 바람직하게는 0.5 내지 4 시간으로 할 수 있다. 연속식 중합법을 사용하는 경우의 촉매의 평균 체류시간도 마찬가지로 0.5 내지 4 시간으로 하는 것이 바람직하다.

[0058]

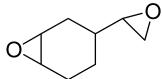
투입하는 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물의 양은 젤 현상이 발현되는 조건에서의 양보다 적은 양을 투입해야 한다. 젤 현상이 발현되는, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물의 양은 촉매의 구조, 그 촉매로 얻어지는 활성(TON) 및 이와 연관되는 성장되는 고분자 사슬 길이 등과 연관이 있어 일괄적으로 정하기는 불가능하다.

[0059]

상기 사슬연결제인 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물은 하기 화학식 4 내지 화학식 6으로부터 선택된다.

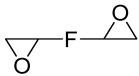
[0060]

[화학식 4]



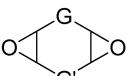
[0061]

[화학식 5]



[0062]

[화학식 6]



[0063]

[화학식 7]

[화학식 6]

[0064]

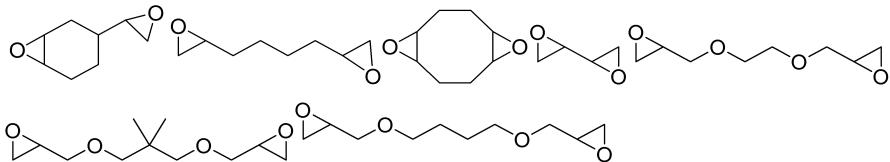
[화학식 8]

[0065]

[상기 화학식 5 및 6에서, F, G 및 G'는 서로 독립적으로 화학결합, $-(CH_2)_m-$, $-(CH_2OCH_2)_m-$ 또는 $-(CH_2OCH_2)_m-F'-(CH_2OCH_2)_n-$ 이고; F'는 $-(CR^aR^b)_k-O-$ 이고; m 및 k는 각각 1 내지 5의 정수이고; R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이다.]

[0066]

상기 사슬연결제인 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물은 구체적으로 하기 화합물예시될 수 있으며, 이러한 화합물들은 시중에서(Aldrich사)에서 구매할 수 있다.



[0067]

[화학식 9]

[0068]

하기 반응식 1은 화학식 3 화합물(3)을 촉매로 이용하여, 다이에폭사이드 화합물인 비닐사이클로헥센 다이옥사이드(vinylcyclohexene dioxide) 존재하에 형성된 폴리(플로필렌 카보네이트) 고분자 사슬 모양을 보여 준다. 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 상기 화학식 1 유형의 촉매가 포함하는 X⁻가, 루이스 산으로 작용하는 금속에 배위된 에폭사이드를 친핵체 공격함에 의하여 시작된다. 중합 반응이 개시된 후 이산화탄소와 에폭사이드가 교대로 편입되어 고분자 사슬이 성장한다. 다이에폭사이드(사슬연결제) 존재하에 중합을 하면 다이에폭사이드가 포함하는 두 개의 에폭사이드기 중 한 에폭사이드기가 반응하여 사슬에 편입될 수 있다. 이 경우 고분자 사슬은 촉媒에 반응하지 않은 에폭사이드기를 가지게 된다. 이 에폭사이드기가 다시 성장하고 있는 다른 고분자 사슬과 반응하여 그 사슬에 편입되면 두 개의 사슬이 교차연결된 고분자 사슬이 얻어진다. 이러한 교차연결 과정은 연속적으로 일어나 3개이상 교차 연결된 사슬이 생성될 수 있다. 이 교차연결 과정이 일어나면 사슬 길이가 길어져 평균 분자량이 커지고 또한 분자량 분포가 넓어진다. 그러나, 이 사슬의 교차연결 반응이 많이 일어나 반응기 내의 거의 모든 고분자 사슬이 다 연결되면 겔 현상이 나타난다. 겔 현상이 나타나면 교반이 안되고 중합체 용액의 유동성이 없어 중합 공정에 문제가 발생한다.

[0069]

화학식 3 구조의 촉매는 사슬의 교차연결 반응을 용이하게 수행하기에 장점을 가지고 있다. 중합 반응이 개시되어 고분자 사슬이 성장하는 시점에서의 촉매 양태를 하기 반응식 1의 하단에 표기하였다. 알콕사이드 또는 카보네이트 음이온을 단말기에 갖는 성장하고 있는 사슬 5개는 1개의 코발트 센타 주변에, 리간드가에 붙어 있는 4차 암모늄 양이온과 이온 밸런스를 맞추기 위해, 늘 놓여있게 된다. 이 경우 이 다섯 개의 성장 사슬은 서로 가까이 놓이게 되어 서로 연결될 확률이 다른 코발트에 속해 있는 성장사슬과 교차연결될 확률보다 높다. 결론적으로 화학식 3 유형의 촉매를 이용함에 의하여 하나의 코발트에 속하게 된 고분자 사슬 2-5개를 교차연결시킬 수 있는 가능성이 커, 겔 현상이 나타나기 전에 교차연결 시킬 수 있는 여지가 넓어 제조 운전 조건 범위가 넓다. 통상적으로, 공중합체 제조는 경제성의 이유로 촉매가 구현할 수 있는 최대 활성(TON, turnover number)을 구현하면서 이루어진다. TON을 높이기 위해서는 [플로필렌 옥사이드]/[촉매] 비율이 높은 조건에서 중합반응을 구현해야 한다. 화학식 3의 촉매는 [플로필렌 옥사이드]/[촉매] 비율이 100000인 조건에서 중합 반응을 수행하여 10000-15000의 TON를 구현할 수 있다. 이 조건에서 비닐사이클로헥센 다이옥사이드 존재하에 중합 반응을 수

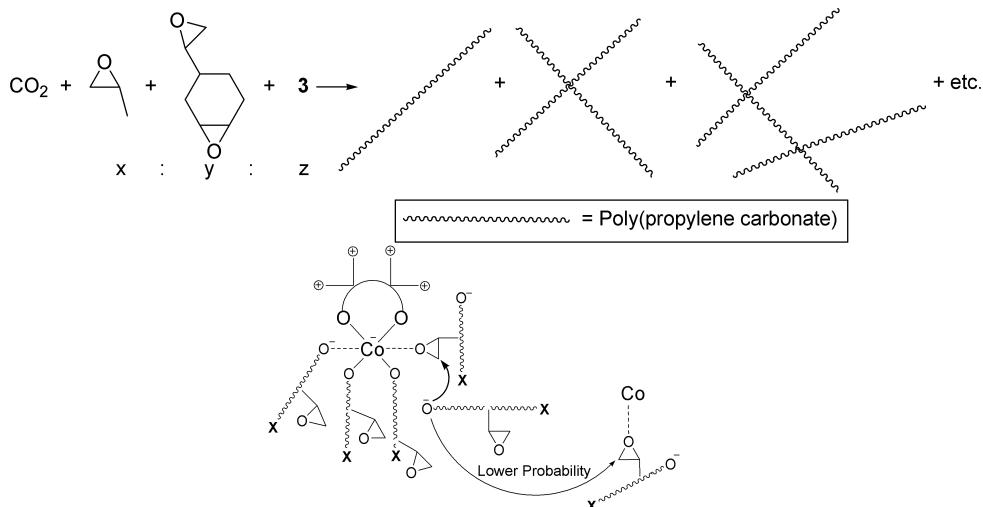
행 하면 [다이에폭사이드]/[촉매] 비가 10내지 60의 낮은 범위에서 교차연결된 사슬의 형성을 관찰할 수 있다. [다이에폭사이드]/[촉매] 비가 높아지면 이에 따라 교차연결된 사슬의 양도 증가하고 이 비가 60이 넘으면 젤 현상이 관찰된다. 만약, 성장하고 있는 고분자 사슬이 코발트 당 하나 가지고 있는 형태의 촉매를 사용했다면, 교차연결된 사슬이 관찰되기 시작하는 시점을 조금 지나거나 또는 교차연결된 사슬이 관찰되기 시작하는 [다이에폭사이드]/[촉매] 비에서 이 비가 조금 더 커지면 젤 현상이 나타날 확율이 커 생산 현장에 적용하기에 부담이 크다.

[0071]

화학식 3 구조의 촉매는 코발트 당 성장하고 있는 사슬 5개를 가지고 있어 일단 편입된 다이에폭사이드는 연이어 편입반응에 참여할 확율이 높다. 또한 활성이 높아 성장하는 고분자 사슬의 길이가 길어 상대적으로 적은 양의 다이에폭사이드를 투입해도 교차연결된 사슬이 관찰된다. 교차연결된 사슬이 관찰되는 중합 조건, [플로필렌 옥사이드]/[다이에폭사이드]/[촉매] 비율이 100000:10-60:1인 조건은 질량 분률로 프로필렌 옥사이드 대비 비닐 사이클로헥센 다이옥사이드가 0.025-0.15%로 상당히 작다. 다이에폭사이드의 단자가 프로필렌 옥사이드 단가 대비 상당히 높은 것을 고려할 때 이와 같이 적은 양의 다이에폭사이드를 투입하여 교차연결된 사슬을 관찰할 수 있는 것은 경제적 이득이 크다. 만약, 성장하고 있는 고분자 사슬이 코발트 당 하나 가지고 있는 형태의 촉매를 사용했고, 또한 이 촉매가 구현할 수 있는 활성(TON)이 낮아 성장한 고분자 사슬 길이가 길지 못했다면, 더 많은 양의 다이에폭사이드를 투입해야 동일한 양의 교차연결된 사슬을 관찰할 수 있다.

[0072]

[반응식 1]



[0073]

[0074]

본 발명의 다른 양태로,

[0075]

상기 화학식 1의 착화합물을 촉매로 이용하여, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 및 하기 화학식 7의 화합물 존재 하에, 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)사이클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 교대 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는 방법을 제공한다.

[0076]

[화학식 7]

[0077]

J(LH)_c

[0078]

[상기 화학식 7에서, J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 c가 라디칼이고; LH는 -OH 또는 -CO₂H 이고; c는 1 내지 10의 정수이고 c가 2 이상일 경우 LH는 서로 같거나 다를 수 있다.]

[0079]

바람직하게는 상기 화학식 1에서, 상기 M은 코발트3가이고; A는 산소이고; Q는 트랜스-1,2-싸이클로헥실렌, 폐

닐렌 또는 에틸렌이고; R¹ 과 R² 는 서로 동일하거나 상이한 1차 (C1-C20)알킬이고; R³ 내지 R¹⁰은 서로 독립적으로 수소 또는 -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}_a]이고; Y는 C 또는 Si이고; R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 서로 독립적으로, 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬 (C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며, R⁵⁴, R⁵⁵ 및 R⁵⁶ 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; a 은 1 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 20의 정수이고; n은 R³ 내지 R¹⁰이 포함하는 4차 암모늄 염의 총 수에 1을 합한 값으로 4이상의 정수이고; 단, a가 1인 경우 R³ 내지 R¹⁰중 적어도 3개 이상은 -[YR⁵¹₂{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]₂]이고, a이 2인 경우 R³ 내지 R¹⁰중 적어도 2개 이상은 -[YR⁵¹{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]₂]이고, a이 3인 경우 R³ 내지 R¹⁰중 1개 이상은 -[Y{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]₃]인 착화합물을 촉매로 이용할 수 있다.

[0080] 즉, 상기 촉매로 상기 화학식 2의 착화합물을 이용할 수 있다. 이런 유형의 촉매를 이용하고, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 및 상기 화학식 7형태의 화합물 존재 하에 수행한, 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 공지되지 않았다.

[0081] 보다 바람직하게는 상기 촉매로 상기 화학식 3의 착화합물을 이용한다. 화학식 3의 착화합물을 촉매로 이용하고, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 및 상기 화학식 7형태의 화합물 존재 하에 수행한, 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 공지되지 않았다.

[0082] 상기 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 화합물은 상기 화학식 4 내지 화학식 6으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

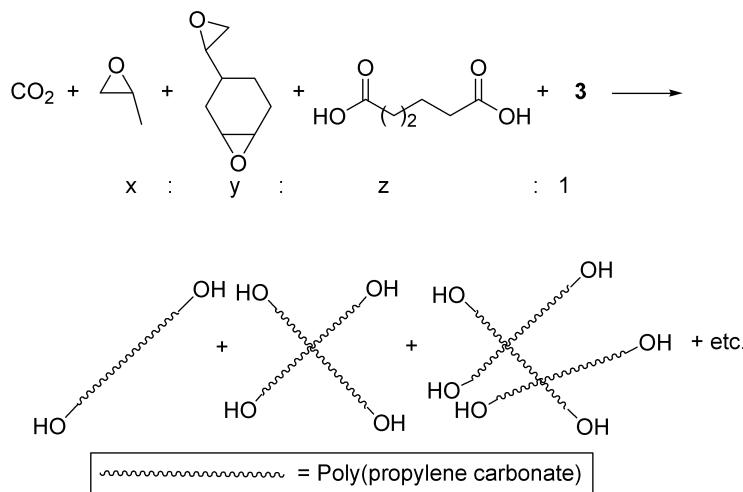
[0083] 상기 화학식 7 의 J(LH)c 화합물은 특별히 한정되지 않으나 아디픽 산 (HO₂C-(CH₂)₆-CO₂H), 트리카바알릭 산 (C₃H₅(CO₂H)₃) 또는 1,2,3,4-부탄테트라카볼실릭 산 (C₄H₆(CO₂H)₄)으로부터 선택된 것이 바람직하다.

[0084] 화학식 7의 J(LH)c 화합물은 문자량 조절제 역할을 한다. 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 상기 화학식 1 유형의 촉매가 포함하는 X⁻가, 루이스 산으로 작용하는 금속에 배위된 에폭사이드를 친핵체 공격함에 의하여 시작된다. 중합 반응이 개시되면 촉매가 가지고 있는 X⁻로부터 고분자 사슬이 성장하기 시작하고 결국 X⁻는 단말기가 카보네이트 또는 알콕시 음이온이 고분자 사슬이 된다. 카보네이트 또는 알콕시 음이온은 문자량 조절제로 투입한 화학식 7의 J(LH)c 화합물이 가지고 있는 양성자를 취해 알콜 또는 카보닉 산 형태의 화합물이 되고 J(LH)c 화합물은 카복실 또는 알콕시 음이온이 된다. 일단 J(LH)c 화합물이 카복실 또는 알콕시 음이온이 되면 이로부터 고분자 사슬이 성장할 수 있다. 양성자 교환 반응은 상당히 빨리 일어날 수 있는 반응으로 이 양성자 교환 반응과 사슬 성장 반응이 일어남에 의해 결과적으로 얻게 되는 고분자 물질은 초기 촉매가 포함하는 X⁻로부터 성장한 고분자 사슬과 추가로 투입한 문자량 조절제로 투입한 화합물 J(LH)c로부터 성장한 고분자 사슬이 얻어진다. 각각으로부터 성장한 사슬길이는 동일하다. 이로부터 투입한 문자량 조절제 양과 그 구조에 따라, 얻어지는 고분자 사슬의 길이 및 사슬 모양을 정밀 조절할 수 있다.

[0085] 하기 반응식 2는 화학식 3의 화합물(3)을 촉매로 이용하여, [화학식 7]의 J(LH)c 화합물이 아디픽 산 (HO₂C-(CH₂)₆-CO₂H)이고 및 다이에폭사이드 화합물이 비닐사이클로헥센 다이옥사이드(vinylcyclohexene dioxide)인 조건 하에 형성된 폴리(플로필렌 카보네이트) 고분자 사슬 모양을 보여 준다. 아디픽 산 양에 따라 정밀 제어된 고분자 사슬 길이를 갖고 양 단말기에 -OH기를 갖는 고분자 사슬이 얻어지고, 추가로 투입한 비닐사이클로헥센 다이옥사이드가 이 사슬중 일부를 교차연결시켜 얻어진 문자량이 큰 사슬이 추가로 형성된다. 결과적으로 비닐사이클로헥센 다이옥사이드를 추가로 투입함에 의하여 평균 문자량을 높일 수 있고 또한 문자량 분포를 넓힐 수 있다. 또한 일부 고분자 사슬의 사슬당 [OH] 갯수를 증가시켜, 이러한 고분자를 폴리우레탄을 제조할 때 유용하게 이용할 수 있다.

[0086]

[반응식 2]



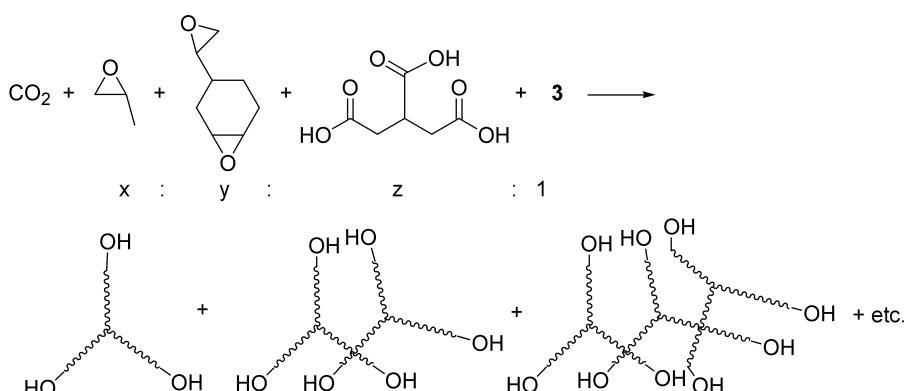
[0087]

[0088]

하기 반응식 3은 화학식 3의 화합물(3)을 촉매로 이용하여, [화학식 7]의 $J(LH)_c$ 화합물이 트리카바알릭 산($C_3H_5(CO_2H)_3$)이고 다이에폭사이드 화합물이 비닐사이클로헥센 디아옥사이드(vinylcyclohexene dioxide)인 조건 하에 형성된 폴리(플로필렌 카보네이트) 고분자 사슬 모양을 보여 준다. 상기 아디픽 산을 분자량 조절제로 투입하였을 때 보다 좀 더 가지를 많이 가진 형태의 고분자 사슬이 얻어지고 이에 따라 사슬당 [OH] 갯수가 더 높다. 더 심한 가지 형태의 고분자 사슬을 트리카바알릭 산($C_3H_5(CO_2H)_3$) 대신에 1,2,3,4-부탄테트라카볼실릭 산($C_4H_6(CO_2H)_4$)을 투입하여 얻을 수 있다.

[0089]

[화학식 3]



[0090]

[0091]

에폭사이드 화합물 대 촉매의 몰비, 즉 반응식 2 및 3에서 x값은 1,000 내지 1,000,000에서 사용이 가능하고, 바람직하게는 50,000 내지 200,000에서 사용이 가능하다. 투입한 분자량 조절제 양, 즉 반응식 2 및 3에서 y값은 성장시키고자 하는 고분자 사슬길이에 따라 결정된다. 일반적으로 10 내지 1000의 정수가 가능하다. 투입하는 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물의 양, 즉 반응식 2 및 3에서 z값은 젤 현상이 발현되는 조건에서의 양보다 적은 양을 투입해야 한다. 젤 현상이 발현되는, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물의 양은 촉매의 구조, 그 촉매로 얻어지는 활성(TON) 및 분자량 조절제 양 및 이와 연관되는 성장되는 고분자 사슬 길이 등과 연관이 있어 일괄적으로 정하기는 불가능하다.

[0092]

상기 대별되는 두 양태에 의한 발명에서 얻어지는 이산화탄소/플로필렌 옥사이드 공중합체는, 두개 이상의 고분자 사슬이 교차연결된 사슬을 일부 포함하여, GPC 분석 데이터에서 교차연결되지 않은 고분자 사슬이 보이는 시그널과 아울러 그보다 분자량이 높은 부분에 시그널을 테일 또는 모달(modal) 형태로 가져, 결과적으로 분자량 분포값(M_w/M_n)이 1.7이상인 폴리(프로필렌 카보네이트)로 본 발명은 이러한 특징을 갖는 폴리(프로필렌 카보네이트)를 제공한다. 이러한 형태의 사슬을 포함하여 분자량 분포가 넓은 폴리(프로필렌 카보네이트) 보고된 바가 없다. 즉, Coates 교수가 정리하여 보고한 리뷰 논문(Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6618)을 보면 이산화탄

소/플로필렌 옥사이드 공중합 반응에 얻어진 분자량 분포값(M_w/M_n)이 1.13-1.38로 모두 낮다. 일부 비균일계 아연계 촉매를 사용하여 이산화탄소와 사이클로헥센 옥사이드를 공중합하였을 때 분자량 분포값(M_w/M_n)이 6 정도의 큰 값이 얻어진 결과가 보고되었는데 그 경우 본 발명의 특징과 같이 메인 시그널과 아울러 그보다 분자량이 높은 부분에 테일 또는 모달(modal)형태의 시그널을 갖는 것이 아니고 하나의 모달을 갖지며 넓은 분자량 분포를 갖는 형태이다.

[0093] 본 발명의 또 다른 양태로,

[0094] 상기 화학식 1의 착화합물을 촉매로 이용하여, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 및 히드록실 또는 카복실 산기를 단말기 또는 측쇄에 포함하는 고분자 화합물 존재 하에, 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)사이클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 교대 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는 방법을 제공한다.

[0095] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, 상기 M은 코발트3가이드; A는 산소이고; Q는 트랜스-1,2-싸이클로헥실렌, 페닐렌 또는 에틸렌이고; R¹ 과 R² 는 서로 동일하거나 상이한 1차 (C1-C20)알킬이고; R³ 내지 R¹⁰은 서로 독립적으로 수소 또는 -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}_a]이고; Y는 C 또는 Si이고; R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 서로 독립적으로, 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이며, R⁵⁴, R⁵⁵ 및 R⁵⁶ 중 2개가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; a은 1 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 20의 정수이고; n은 R³ 내지 R¹⁰이 포함하는 4차 암모늄 염의 총 수에 1을 합한 값으로 4이상의 정수이고; 단, a가 1인 경우 R³ 내지 R¹⁰ 중 적어도 3개 이상은 -[YR⁵¹₂{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]₁이고, a이 2인 경우 R³ 내지 R¹⁰ 중 적어도 2개 이상은 -[YR⁵¹₁{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]₂]이고, a이 3인 경우 R³ 내지 R¹⁰ 중 1개 이상은 -[Y{((CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶)₃}]₁인 착화합물을 촉매로 이용할 수 있다.

[0096] 즉, 상기 촉매로 상기 화학식 2의 착화합물을 이용할 수 있다. 이런 유형의 촉매를 이용하고, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 및 히드록실 또는 카복실 산기를 단말기 또는 측쇄에 포함하는 고분자 화합물 존재 하에 수행한, 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 공지되지 않았다.

[0097] 보다 바람직하게는 상기 촉매로 상기 화학식 3의 착화합물을 이용한다. 화학식 3의 착화합물을 촉매로 이용하고, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 및 히드록실 또는 카복실 산기를 단말기 또는 측쇄에 포함하는 고분자 화합물 존재 하에 수행한, 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 공지되지 않았다.

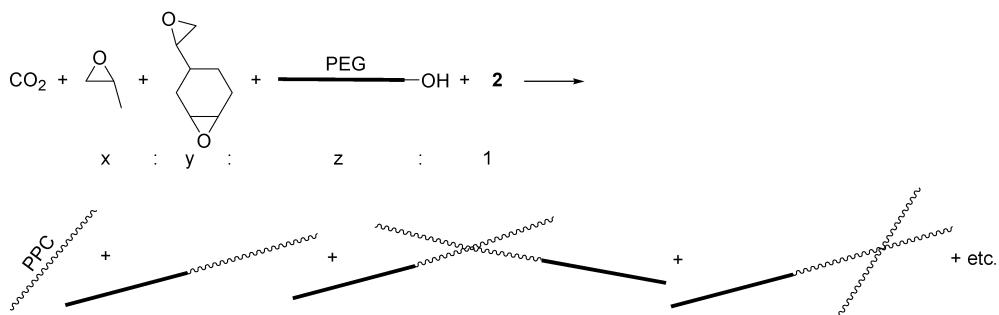
[0098] 상기 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물 화합물은 상기 화학식 4 내지 화학식 6으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0099] 상기 히드록실 또는 카복실 산기를 단말기 또는 측쇄에 포함하는 고분자 화합물은 특별히 한정되지 않으나 폴리(에틸렌 글라이콜)-모노올 또는 폴리(에틸렌 글라이콜)-다이올 또는 이들의 혼합물 내지 폴리(프로필렌 글라이콜)-모노올 또는 폴리(프로필렌 글라이콜)-다이올 또는 이들의 혼합물에서 선택된 것이 바람직하다.

[0100] 하기 반응식 4는 화학식 3의 화합물(3)을 촉매로 이용하여, 폴리(에틸렌 글라이콜)-모노올 및 비닐사이클로헥센 다이옥사이드(vinylcyclohexene dioxide)인 조건 하에 형성된 고분자 사슬 모양을 보여 준다. 폴리(에틸렌 글라

이콜)-모노올로 부터 성장한 고분자 사슬 및 화학식 3의 화합물(3)의 화합물이 포함하는 X로부터 성장한 고분자 사슬이 공존하고, 이들이 추가로 투입한 비닐사이클로헥센 다이옥사이드에 의하여 교차연결되어 얻어진 분자량이 큰 고분자 사슬이 추가로 형성된다. 결과적으로 비닐사이클로헥센 다이옥사이드를 추가로 투입함에 의하여 평균 분자량을 높아지고 또한 분자량 분포가 넓어진다. 분자량이 큰 고분자 사슬을 포함하여 평균 분자량이 커지면 고분자의 기계적 강도가 커진다. 긴사슬을 가진 브랜치-형태의 고분자 사슬을 포함하거나 분자량 분포가 넓어지면 멜트-스트렝스 (melt-strength)가 높은 유연학적 성질이 나타나 블로우 몰딩이나 블로운 필름 성형이 가능해 진다 (Shroff, R. N.; Mavridis, H. *Macromolecules* 2010, 43, 7362; Shida, M.; Cancio, L. V. *Polymer Engineering and Science* 1971, 11, 124; Nakajima, N.; Wong, P. S. L. *Transactions of the Society of Rheology* 1965, 9, 3)

[0101] [반응식 4]



[0102]

[0103] 에폭사이드 화합물 대 촉매의 몰비, 즉 반응식 4에서 x값은 1,000 내지 1,000,000에서 사용이 가능하고, 바람직하게는 50,000 내지 200,000에서 사용이 가능하다.

[0104] 투입한 히드록실 또는 카복실 산기를 단말기 또는 측쇄에 포함하는 고분자 화합물의 분자량은 제약을 받는 것은 아니나, 얻어지는 블록 공중합체의 물성을 구현하기 위해 투입하는 고분자의 분자량이 500이상이 바람직하다. 또한 분자량이 너무 큰 고분자를 투입하면, 상당량의 고분자를 투입했을지라도 촉매가 가지고 있는 음이온 X^- 의 물 수에 비해 투입한 고분자가 포함하는 히드록실 또는 카복실 산기의 물 수가 작은 값을 갖게 되어, 대부분 X^- 로부터 성장한 고분자 사슬이 얻어져 분자량이 10만 이하가 바람직하다. 투입하는 고분자의 양, 즉 반응식 4에서 y값은 중합 반응 후 얻어진 총 고분자중 투입한 고분자의 질량비가 5%-50%가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0105] 투입하는 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물의 양, 즉 반응식 4에서 z값은 젤 현상이 발현되는 조건에서의 양보다 적은 양을 투입해야 한다. 젤 현상이 발현되는, 에폭사이드 작용기를 두개 이상 포함하는 화합물의 양은 촉매의 구조, 그 촉매로 얻어지는 활성(TON) 및 투입하는 고분자 양 및 이와 연관되는 성장되는 고분자 사슬 길이 등과 연관이 있어 일괄적으로 정하기는 불가능하다.

[0106] 상기 마지막 세번째 양태에 의한 발명에서 얻어지는 공중합체는, 두개 이상의 고분자 사슬이 교차연결된 고분자 사슬을 일부 포함하여, GPC 분석 데이터에서 교차연결되지 않은 고분자 사슬이 보이는 시그널과 아울러 그보다 분자량이 높은 부분에 시그널을 테일 또는 모달(modal) 형태로 가져, 결과적으로 분자량 분포값(M_w/M_n)이 1.7이 상인 폴리(프로필렌 카보네이트)와 폴리(프로필렌 글라이콜)의 블록 공중합체로 본 발명은 이러한 특징을 갖는 폴리(프로필렌 카보네이트)를 제공한다. 이러한 형태의 블록공중합체는 보고된 바가 없다.

발명의 효과

[0107] 이산화탄소/에폭사이드 교대 공중합 반응에 다이에폭사이드 화합물을 투입하여 일부 고분자 사슬을 교차연결시켜 공중합체의 분자량을 키울 수 있고 또한 분자량 분포를 넓힐 수 있다. 또한, 분자량 조절제를 추가로 투입하여 다양한 형태의 모양을 가진 고분자 사슬을 교차연결시켜 분자량을 넓히며 분자량을 조절할 수 있다. 또한 -OH기를 가지고 있는 고분자를 추가로 투입하여 그 고분자와 폴리(알킬렌 카보네이트)의 블록 공중합체 제조시, 고분자 사슬의 교차연결 반응을 유발시켜 분자량을 키울 수 있고 분자량 분포를 넓힐 수 있다.

[0108] 폴리올레핀의 용도 개발에서 바이모달 형태의 분자량 분포를 가져 M_w/M_n 값이 큰 수지를 제조하는 것이 주요 이슈다 (*Macromolecules* 2008, 41, 1693-1704). 분자량이 큰 사슬은 제품의 기계적 강도를 높여주고, 분자량이

작은 사슬은 수지의 성형 가공성에 도움이 된다. 또한 긴 가지 사슬(long chain branch)을 도입하는 것도 또 다른 주요 이슈다 (*Macromolecules* 2010, 43, 7362). 긴 가지 사슬을 도입함에 의하여 수지의 유연화 면에서 흐름이 적은 상태에서 점도는 크고 흐름이 빠른 상태에서는 점도가 작아지는 "shear thinning" 현상이 생겨 블로우 필름 또는 블로우 몰딩 등의 가공이 가능해 진다. 본 발명에 의하여 처음 공지되는 다이에폭사이드에 의하여 교차연결된 고분자 사슬은 분자량이 크고 긴 가지 사슬을 가진 고분자 사슬 형태의 것으로 상기 폴리올레핀 수지에서 추구하는 바를 이산화탄소/에폭사이드 공중합체 수지에서 구현하는 방법을 제공하는 것이다. 또한 분자량 조절에 존재하에 얻어진 고분자 사슬은 고분자 사슬당 -OH 갯 수가 증가하여 폴리우레탄 제조 등에 이득을 가지고 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0109]

도 1은 다이에폭사이드 존재 하에 이산화탄소/플로필렌 옥사이드 공중합을 수행하여 얻어진 공중합체의 GPC 커브를 보여 준다. 각 커브의 숫자는 표 1의 엔트리 숫자이다.

도 2는 트리카바알릭 산 ($C_3H_5(CO_2H)_3$) 및 다이에폭사이드 존재 하에 이산화탄소/플로필렌 옥사이드 공중합을 수행하여 얻어진 공중합체의 GPC 커브를 보여 준다. 각 커브의 숫자는 표 2의 엔트리 숫자이다.

도 3은 다이에폭사이드 존재 및 비존재하여 제조된 폴리(플로필렌 카보네이트)-폴리(에틸렌 글리콜) 공중합체의 인장 실험 데이타(A) 및 유연화 물성 데이타(B)를 보여 준다. a는 표 4의 엔트리 1의 데이타로 다이에폭사이드 비존재하에 얻어진 샘플로 M_w 는 81000이고 M_w/M_n 는 1.20이다. b는 표 4의 엔트리 4의 데이타로 다이에폭사이드 존재하에 얻어진 샘플로 M_w 는 225000이고 M_w/M_n 는 2.33이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0110]

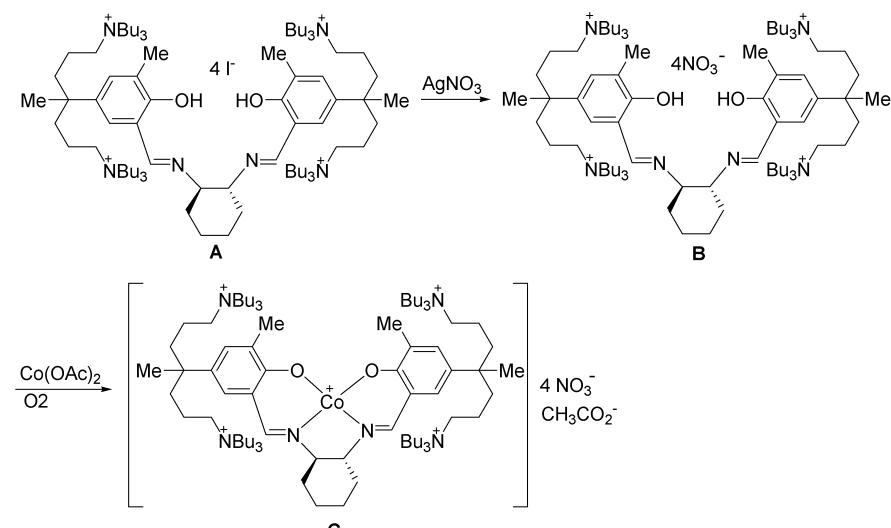
하기 실시예 및 비교예는 본 발명의 효과를 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시 예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하려는 것이 아니다.

[0111]

[제조예 1] 촉매 합성

[0112]

본 발명에서 사용된 촉매는 하기 도시된 바와 같이 제조되었다. 출발 물질인 A 화합물은 공지된 방법으로 합성하였다 (*Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30, 745-748).



[0113]

화합물 B의 합성

[0114]

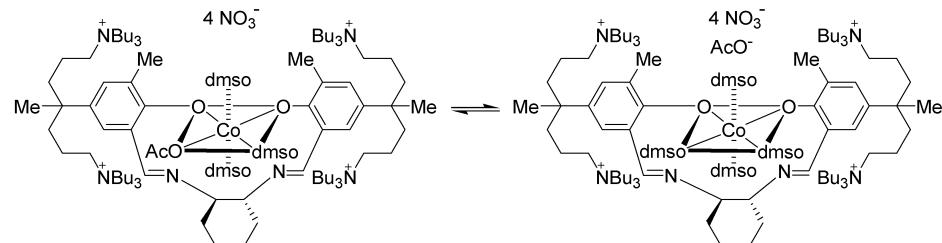
화합물 A (100 mg, 0.054 mmol)과 AgNO₃ (37.3 mg, 0.219 mmol)를 에탄올 (3 mL)에 녹인 후 밤샘 교반하였다. 셀라이트를 이용하여 여과하여 생성된 AgI를 제거하였다. 용매를 진공 감압하여 제거하여 노란색 고체 분말 형태의 화합물 B을 얻었다 (0.80 g, 94%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.51 (s, 2H, OH), 8.48 (s, 2H, CH=N), 7.15 (s, 4H, m-H), 3.44 (br, 2H, cyclohexyl-CH), 3.19 (br, 32H, NCH₂), 2.24 (s, 6H, CH₃), 1.57-1.52 (br, 4H,

cyclohexyl-CH₂), 1.43–1.26 (br, 74H), 0.90–070. (br, 36H, CH₃) ppm.

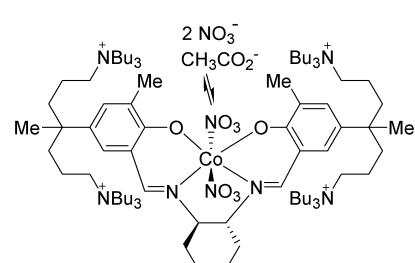
[0116] 화합물C의 합성

[0117] 화합물B (95 mg, 0.061 mmol)과 Co(OAc)₂ (10.7 mg, 0.061 mmol)을 플라스크에 넣고 메틸렌클로라이드 (3 mL)를 가해 용해시켰다. 상온에서 3시간 동안 산소 기체 하에 교반한 후 감압하여 용매를 제거하여 갈색 고체 분말 형태의 화합물 C을 얻었다 (85 mg, 83 %). ¹H NMR (DMSO-d₆, 38°C): 메이저 시그널 세트, δ 7.83 (s, 2H, CH=N) 7.27 (br s, 2H, m-H), 7.22, 7.19 (brs, 2H, m-H), 3.88 (br, 1H, cyclohexyl-CH), 3.55 (br, 1H, cyclohexyl-CH), 3.30–2.90 (br, 32H, NCH₂), 2.58 (s, 3H, CH₃), 2.55 (s, 3H, CH₃), 2.10–1.80 (br, 4H, cyclohexyl-CH₂), 1.70–1.15 (br m, 74H), 1.0–0.80 (br, 36H, CH₃) ppm; 마이너 시그널 세트, δ 7.65 (s, 2H, CH=N) 7.45 (s, 2H, m-H), 7.35 (s, 2H, m-H), 3.60 (br, 2H, cyclohexyl-CH), 3.30–2.90 (br, 32H, NCH₂), 2.66 (s, 6H, CH₃), 2.10–1.80 (br, 4H, cyclohexyl-CH₂), 1.70–1.15 (br m, 74H), 1.0–0.80 (br, 36H, CH₃) ppm. ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 7.65 (br, 2H, CH=N) 7.34 (br, 2H, m-H), 7.16 (br, 2H, m-H), 3.40–2.00 (br, 32H, NCH₂), 2.93 (br s, 6H, CH₃), 2.10–1.80 (br m, 4H, cyclohexyl-CH₂), 1.70–1.15 (br m, 74H), 1.1–0.80 (br, 36H, CH₃) ppm.

[0118] DMSO-d₆에 녹여 얻은 ¹H NMR스펙트럼에서 두 세트의 시그널이 6:4의 비율로 관찰되었다. 메이저 시그널 세트는 Salen-단위체의 두 펜옥시 리간드가 다른 것을 보여주고 있고, 마이너 시그널 세트는 두 펜옥시 리간드가 동일한 것을 보여 주고 있다. 이는 화합물 C가 dmso 용매에서 하기 기술한 평형 상태에 있음으로 해석 가능하다. Salen-단위체의 두 펜옥시 리간드의 오소-위치에 메틸과 같이 입체 장애가 작은 치환체가 있을 경우 DMSO와 같이 극성 용매에서 이민의 질소가 배위하지 않은 구조를 가짐이 밝혀졌다 (*Inorg. Chem.* 2009, 48, 10455–10465). 비극성 용매인 메틸렌클로라이드에서는 전반적으로 브로드한 한 세트의 시그널이 관찰되었다. NO₃⁻ 음이온이 배위력이 약한 것을 고려 했을 때 하기 제시한 구조와 같이 이민의 질소가 배위하고 두 액시얼 배위 면에 나이트레이트 음이온과 아세테이트 음이온이 교환하면서 배위 탈배위 하는 구조를 가질 것으로 예상된다.



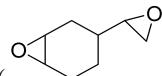
<화합물 C의 DMSO에서의 예상 구조>



<화합물 C의 CH₂Cl₂에서의 예상 구조>

[0121] [실시예 1] 비닐사이클로헥센 다이옥사이드(vinylcyclohexene dioxide) 존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합

[0122] 50 mL 봄 반응기(bomb reactor)에 상기 제조예 1에서 제조된 화합물C (3.0 mg, 단량체/촉매 = 100,000) 및 프



로필렌옥사이드 (10.0 g, 172 mmol)을 정량하여 투입하고, 비닐사이클로헥센 다이옥사이드()를 하기 표 1에 기재한 바와 같이, 촉매 몰수 대비 10, 20, 30, 40, 50, 60 또는 70이 되도록 정량하여 투입한 후 반응기를 조립하였다. 반응시에 15 bar의 이산화탄소 가스 압력을 가한 후 73°C로 미리 온도가 조정된 오일 배스에 반응기를 담그고 교반을 시작하였다. 50 분 뒤 반응기 내부 온도가 73°C에 도달하였고 이 시점부터 반응기 압력이 감소하는 것이 관찰되었다. 반응기 내부 온도가 73°C에 도달하여 반응이 시작된 시점부터 1시간 동안 중합 반응을 수행하였다. 반응기를 냉탕조에 담가 식힌 후 이산화탄소 가스를 제거하여 반응을 종결시켰다. 연 노란색의 점액성의 용액이 얻어졌다. 상기 제조된 점액성의 용액에 프로필렌 옥사이드 10 g을 추가로 투입하여 용액의 점도를 낮춘 후 실리카겔(400 mg, 메르크사 제조, 0.040–0.063 mm 입경(230–400 메쉬)) 패드를 통과시켜 무색의 용액을 얻었다. 진공 감압하여 단량체를 제거하였다. 경우에 따라 프로필렌 카보네이트 부산물이 5% 미만 생성되었다. 생성된 부산물인 프로필렌 카보네이트는 150°C 진공 오븐에 수 시간 보관하여 제거하였다. 2–3 g 정도의 순수한 고분자를 수득하였다. 중합 결과를 하기 표 1의 엔트리 2–9에 정리하였다.

[0123] [비]교예 1] 다이에폭사이드 비존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합

[0124] 비닐사이클로헥센 다이옥사이드 투입 없이 상기 실시예1과 동일한 방법으로 중합하였고 촉매 제거하여 순수한 폴리(프로필렌 카보네이트)를 얻었다. 중합결과를 하기 표 1의 엔트리 1에 정리하였다.

[0125] [표 1]. 비닐사이클로헥센 다이옥사이드(vinylcyclohexene dioxide) 존재 및 비존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합 결과

엔트리	[Diepoxide]/[촉매 C]	TON ^[a]	$M_w^{[b]}$ ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n	$T_g^{[c]}$ (°C)
1	0	15000	257	1.37	42.0
2	10	15900	250	1.68	42.2
3	20	15300	298	1.73	42.5
4	30	12200	325	1.96	42.3
5	40	13200	374	2.05	42.6
6	50	12400	561	2.06	42.0
7	60	11300	606	2.11	42.2
8 ^[d]	60	–	gel	–	–
9	70	–	gel	–	–

^a얻어진 고분자 질량을 근간으로 계산된 Turnover number.

^b폴리스티렌을 보정 물질로 사용하여 GPC에서 얻어진 무게평균 분자량.

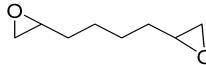
^cDSC에서 측정한 유리전이 온도.

^d90 분 중합

[0127] 도 1은 표1의 엔트리 1, 3, 5, 6 및 7에서 얻어진 고분자의 분자량 분포를 보여 준다. 도 1 및 표1에서 볼 수 있듯이 비닐사이클로헥센 다이옥사이드를 프로필렌 옥사이드 몰 수 대비 0.01–0.06% (질량 대비 0.025–0.15%)과 같이 매우 적은 양 투입해도 두개 이상의 고분자 사슬이 교차연결된 고분자량의 고분자 사슬이 관찰된다. 다이에폭사이드 양이 증가함에 따라 교차연결된 고분자량의 고분자 사슬양이 증가하고 이에 따라 평균 분자량이 커지고 분자량 분포값(M_w/M_n)이 커지는 것을 알 수 있다. 촉매 대비 다이에폭사이드 몰비가 60일 때 최대 분자량을 얻을 수 있었고 이 때 무게평균 분자량은 606000에 이르고 분자량 분포값(M_w/M_n)은 2.11로 커졌다. 이

때 얻어진 GPC 커브(도 1)를 살펴보면, 교차연결 안된 고분자 사슬들이 분자량 200000 근처에서 관찰이 되고 두 개의 사슬이 교차연결된 사슬들이 400000근처에서 또다른 모달(modal)을 형성하여 관찰되고 두개 이상 여러개의 사슬이 교차연결된 고분자량의 사슬이 테일로 관찰된다. 촉매 물 수대비 다이에폭사이드 몰비가 60에서 반응시간을 1시간에서 1.5시간으로 늘리거나 또는 몰비를 70으로 올리면 겔화 현상이 나타났다. 겔이 형성되면 고분자 용액이 유동성을 잃어 실리카 겔 통과를 통해 촉매를 제거할 수 없다.

[실시예 2] 1,2,7,8-다이에폭시옥탄 존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합



비닐사이클로헥센 다이옥사이드 대신에 1,2,7,8-다이에폭시옥탄()을 촉매 몰수 대비 20, 40, 60, 80 또는 100이 되도록 정량하여 투입한 후 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하였다. 촉매는 상기 실시예 1의 화합물 C 대신에 상기 배경기술에 기술한 구조식 1의 화합물을 이용하였다. 하기 표2는 중합 결과를 보여준다.

[표 2] 1,2,7,8-다이에폭시옥탄 존재 및 비준재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합 결과

엔트리	[Diepoxide]/[1]	TON	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n
1	0	15000	257	1.37
2	20	12500	411	1.51
3	40	14000	601	1.72
4	60	13000	689	1.86
5	80	12000	524	2.09
6	100	gel	-	-

종합 결과 및 GPC 분석 데이터 결과, 상기 제조예 1의 화학식C의 촉매를 이용하고 비닐사이클로헥센 다이옥사이드 투입하여 얻어진 것과 유사한 양상을 보였다. 즉, 교차연결 안된 고분자 사슬들이 주 모달(modal)로 관찰되고 두개의 사슬이 교차연결된 사슬들이 작은 모달로 관찰되고 두개 이상 여러 개의 사슬이 교차연결된 고분자량의 사슬이 테일로 관찰되었다. 겔이 형성되는 촉매 대비 다이에폭사이드 몰수가 높은 수치에서 관찰되었는데 이는 촉매가 구조식 1인 경우 코발트 센타 하나당 성장하고 있는 사슬 수가 3개로 화합물 C의 5개 보다 적어 상대적으로 상기 반응식 1에 기술한 바와 같은 한 분자내 작용에 의한 교차점 형성 빈도가 줄어들기 때문으로 보인다.

[실시예 3] 비닐사이클로헥센 다이옥사이드 및 분자량 조절제 존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합

분자량 조절제를 촉매 몰수 대비 -COOH기의 몰수가 45가 되도록 고정하여 투입하고(아디픽 산, 5.9 mg (엔트리 1-5); 트리카바알릭 산, 5.1 mg (엔트리 6-10); 1,2,3,4-부탄테트라카복실 산, 4.7 mg (엔트리 11-15)), 비닐 사이클로헥센 다이옥사이드를 촉매 몰수 대비 표3에 제시한 수치가 되도록 정량하여 투입한 후 실시예1과 동일한 방법으로 중합반응을 수행하였고 동일한 방법으로 촉매를 제거하여 순수한 공중합체를 얻었다. 중합 결과를 표3에 정리하였다. 도 2는 트리카바알릭 산 ($C_3H_5(CO_2H)_3$) 및 다이에폭사이드 존재 하에 이산화탄소/플로필렌 옥사이드 공중합을 수행하여 얻어진 공중합체의 GPC 커브를 보여 준다. 각 커브의 숫자는 표 2의 엔트리 숫자이다.

[비교예 2] 분자량 조절제 존재 및 다이에폭사이드 비존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합

비닐사이클로헥센 다이옥사이드 투입 없이 상기 실시예3과 동일한 방법으로 중합하였고 촉매를 제거하여 순수한 폴리(프로필렌 카보네이트)를 얻었다. 중합결과를 표 3의 엔트리 1, 6 및 11에 정리하였다.

[0137]

[표3] 비닐사이클로헥센 다이옥사이드 및 분자량 조절제 존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합 결과

엔트리	분자량 조절제	[Diepoxide]/[촉매 C]	TON	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n
1	$C_4H_8(CO_2H)_2$	0	16000	76	1.14
2	$C_4H_8(CO_2H)_2$	200	14800	165	2.27
3	$C_4H_8(CO_2H)_2$	220	16000	286	2.38
4	$C_4H_8(CO_2H)_2$	240	16700	361	2.49
5	$C_4H_8(CO_2H)_2$	260		gel	
6	$C_3H_5(CO_2H)_3$	0	13000	73	1.14
7	$C_3H_5(CO_2H)_3$	140	14500	195	2.27
8	$C_3H_5(CO_2H)_3$	160	14000	252	2.38
9	$C_3H_5(CO_2H)_3$	180	13000	361	2.49
10	$C_3H_5(CO_2H)_3$	200	-	gel	-
11	$C_4H_6(CO_2H)_4$	0	15500	110	1.26
12	$C_4H_6(CO_2H)_4$	120	12000	225	2.26
13	$C_4H_6(CO_2H)_4$	140	14400	355	2.78
14	$C_4H_6(CO_2H)_4$	160	13400	440	2.74
15	$C_4H_6(CO_2H)_4$	180	-	gel	-

[0138]

분자량 조절제 존재하에 공중합을 하면 성장하는 고분자 사슬의 길이가 짧아지고 이로 인해 더 많은 양의 다이에폭사이드를 투입해야 상당량의 교차연결된 고분자 사슬이 형성된다. 즉, 표1에서는 [다이에폭사이드]/[촉매] 비가 70에서 젤이 형성되었으나 분자량 조절제 투입하여 중합한 표3에서는 [다이에폭사이드]/[촉매] 비가 180이상이어야 젤이 관찰된다. GPC를 통해 관찰된 트리카바알릭 산 존재하에 얻어진 공중합체의 분자량 분포를 보면 (도 3), 교차연결 안된 사슬이 분자량 80000 부근에서 주 모달로 관찰되고 두개의 사슬이 교차 연결된 사슬이 분자량 160000 부근에서 하나의 다른 모달을 형성하여 관찰되고 특이하게 8개 정도의 사슬이 교차연결된 사슬이 640000 근처에서 하나의 다른 모달을 형성하여 관찰된다. 1,2,3,4-부탄테트라카복실 산을 분자량 조절제로 투입했을 때는 좀더 낮은 [다이에폭사이드]/[촉매]비에서 젤이 형성된다. 관찰된 GPC 데이터는 트리카바알릭 산 존재하에 얻어진 공중합체 보이는 거동과 유사하다. 이 분자량 조절제를 통해 성장한 고분자 사슬은 단말기에 모두 -OH기를 가지게 되어 폴리우레тан 제조등에 용이하게 사용될 수 있다. 모든 경우 다이에폭사이드 투입양이 증가하면 교차연결된 고분자 사슬의 양이 많아져 평균 분자량이 커지고 분자량 분포가 넓어진다.

[0140]

[실시예 4] 비닐사이클로헥센 다이옥사이드 및 폴리(에틸렌 글리콜)-모노올 존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합

[0141]

수평균 분자량 35000짜리 폴리(에틸렌 글리콜)-모노올(250 mg)을 투입하고($[-OH]/[촉매] = 4$), 비닐사이클로헥센 다이옥사이드를 촉매 몰수 대비 표4에 제시한 수치가 되도록 정량하여 투입한 후 실시예1과 동일한 방법으로 중합반응을 수행하였고 동일한 방법으로 촉매를 제거하여 순수한 공중합체를 얻었다. 중합 결과를 표4에 정리하였다. 도 3은 다이에폭사이드 존재 및 비존재하여 제조된 폴리(플로필렌 카보네이트)-폴리(에틸렌 글리콜) 공중합체의 인장 실험 데이터(A) 및 유변학 물성 데이터(B)를 보여 준다. a는 표4의 엔트리 1의 것이고 b는 엔트리 4의 것이다.

[0142]

[비교예 3] 폴리(에틸렌 글리콜)-모노올 존재 및 다이에폭사이드 비존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합

[0143]

비닐사이클로헥센 다이옥사이드 투입 없이 상기 실시예3과 동일한 방법으로 중합하였고 촉매를 제거하여 블록공중합체를 중합결과를 표4 엔트리 1에 정리하였다.

[0144]

[표4] 비닐사이클로헥센 다이옥사이드 및 폴리(에틸렌 글리콜)-모노올 존재 하의 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합 결과

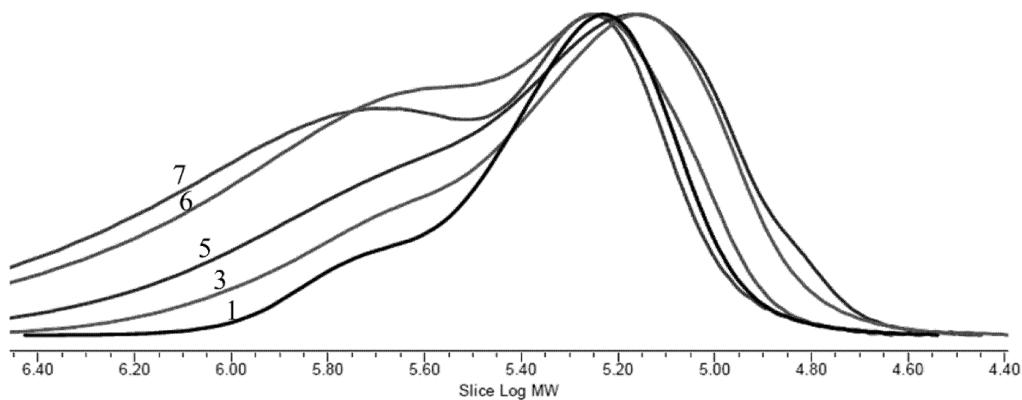
엔트리	[Diepoxide]/[촉매 C]	TON	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n	T_g (°C)	T_m (°C)
1	0	10300	81	1.20	27	53
2	100	10800	172	1.90	30	53
3	150	10800	195	2.29	30	53
4	180	11000	225	2.33	31	54
5	200	-	gel	-	-	-

[0145]

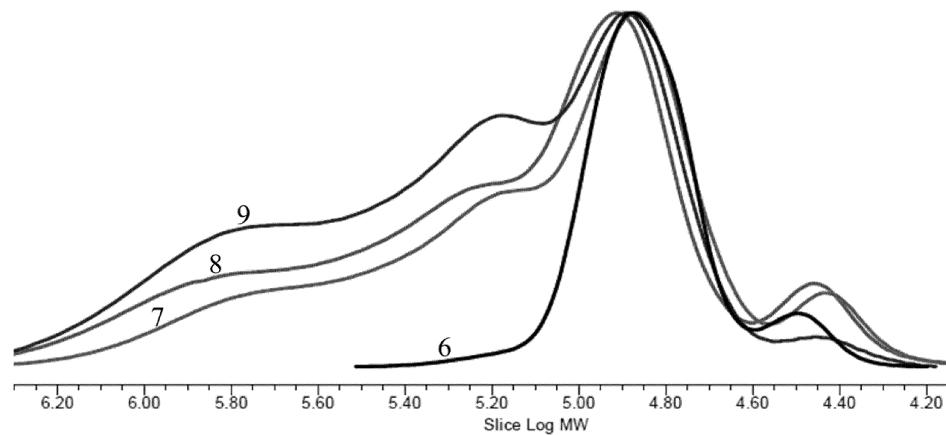
표4를 보면 상기 실시예1-3과 동일하게 다이에폭사이드를 투입함에 의하여 교차연결된 고분자 사슬이 형성되어 평균 분자량이 증가하고 분자량 분포가 넓어지는 것을 알 수 있다. 도 3은 이와 같이 교차연결된 고분자 사슬이 형성되어 평균 분자량이 증가하고 분자량 분포가 넓어짐에 의하여 제조된 수지의 기계적 강도가 강해지고 또한 유변학 성질에서 "shear thinning" 현상이 나타나는 것을 보여 준다. "shear thinning" 현상이란 흐름이 적은 상태에서는 점도가 크고 흐름이 빠른 상태에서는 점도가 작아지는 현상으로 이 현상이 나타나면 블로우 필름 또는 블로우 몰딩 등의 가공에 매우 유리하다.

도면

도면1



도면2



도면3

