

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0018645

(43) 공개일자 2025년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/02 (2006.01) *B01J 31/04* (2006.01)*B01J 37/04* (2006.01) *B01J 38/48* (2006.01)*C07C 37/70* (2006.01) *C07C 39/16* (2006.01)*C08J 11/28* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/0281 (2013.01)*B01J 31/04* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0099505

(22) 출원일자 2023년07월31일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이정빈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

홍무호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법, 및 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법

(57) 요약

본 발명은 화학식1로 표시되는 화합물을 포함하는 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법, 및 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 38/48 (2013.01)

C07C 37/0555 (2013.01)

C07C 37/70 (2013.01)

C07C 39/16 (2013.01)

C08J 11/28 (2013.01)

C08J 2369/00 (2013.01)

(72) 발명자

서지훈

서울특별시 성북구 고려대로17가길 64, 107동 110
3호 (안암동1가, 래미안 안암)

서소정

서울특별시 동대문구 무학로47길 28, 205호 (용두
동)

이승훈

충청남도 천안시 동남구 대흥로 35 (구성동, LH휴
먼시아주공아파트)

이은지

경기도 수원시 권선구 권선로530번길 13, 201호 (세
류동, 효성아트빌라)

이준범

충청북도 청주시 청원구 율량로201번길 25-12, 30
2호 (율량동)

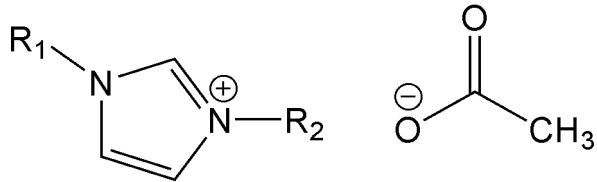
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식1로 표시되는 화합물을 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매:

[화학식1]



상기 화학식1에서 R₁ 및 R₂은 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂는 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬인, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂는 서로 상이한, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

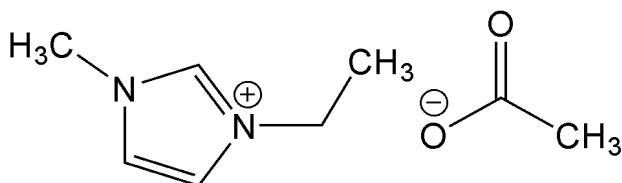
상기 R₁ 및 R₂ 중 하나는 에틸이고, 나머지는 메틸인, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 화합물은 하기 화학식1-1로 표시되는 화합물인, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매:

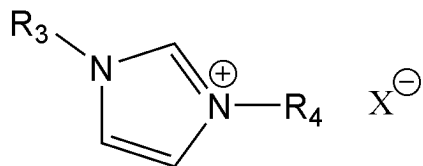
[화학식1-1]



청구항 6

1-알킬-이미다졸 및 알킬할라이드를 반응시켜 하기 화학식4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및
상기 화학식4로 표시되는 화합물과 알칼리금속 아세테이트를 반응시키는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법:

[화학식4]



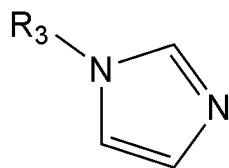
상기 화학식4에서 R₃ 및 R₄는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이고, X는 할로젠이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 1-알킬-이미다졸은 하기 화학식7로 표시되는 화합물인, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법:

[화학식7]



상기 화학식7에서, R₃는 상기 화학식4의 R₃과 동일하다.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 알킬할라이드는 하기 화학식8로 표시되는 화합물인, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법:

[화학식8]

R₄-X

상기 화학식8에서, R₄는 상기 화학식4의 R₃과 동일하고, X는 할로젠이다.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 화학식4로 표시되는 화합물과 알칼리금속 아세테이트를 반응시키는 단계 이후에,

알칼리금속 할라이드를 제거하는 단계를 더 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계를

포함하는, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 촉매 함량은 폴리카보네이트계 수지 100 중량부에 대하여, 5 중량부 내지 90 중량부인, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계는,

알코올 용매하에서 진행하는 것인, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 알코올 함량은 폴리카보네이트계 수지 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 250 중량부인, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 알코올은 에탄올인, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계는,

50 ℃ 내지 95 ℃ 온도에서 1시간 내지 100시간 동안 진행되는 것인 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계 이후에,

방향족 디올 화합물을 수득하는 단계를 더 포함하는, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 방향족 디올 화합물을 수득하는 단계는,

해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입하는 단계;
 방향족 디올 화합물이 함유된 유기용매층을 분리시키는 단계; 및
 상기 유기용매층에 함유된 유기용매를 제거하는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법.

청구항 18

제1항의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계;
 상기 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입하는 단계;
 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매가 함유된 물층을 분리시키는 단계; 및
 상기 물층에 함유된 물을 제거하는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법.

청구항 19

제18항에 있어서,
 상기 물층에 함유된 물을 제거하는 단계는,
 물을 동결 건조시키는 단계를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법.

청구항 20

제19항에 있어서,
 상기 물을 동결 건조시키는 단계는,
 영하 90 ℃ 내지 영하 70 ℃ 온도에서 1시간 내지 100시간 동안 진행되는 것인, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법, 및 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트(Polycarbonate)는 높은 내열성과 내충격성, 투명한 광학적 특성을 가지므로 다양한 광학제품, 전자제품, 건축자재 등 산업용품 뿐 아니라, 물병, 식기 등의 생활용품까지 폭넓은 분야에서 사용되고 있는 플라스틱이다.

[0003] 폴리카보네이트는 사용 분야에 따라 다양한 색상 및 물성을 지니도록 생산되는 경우가 많아 물리적 재활용 방법이 부적절하며, 이를 통해 생산된 재생 플라스틱에서도 비교적 큰 물성 저하가 나타나는 한계가 있다.

[0004] 해중합 공정은 폴리카보네이트 폐기물을 원료인 비스페놀A로 회수 후 플라스틱 생산에 다시 활용하는 화학적 재활용 방법으로 물리적 재활용에서 나타나는 물성 저하를 극복할 수 있을 뿐 아니라 추가적인 비스페놀A의 생산을 줄일 수 있는 재활용 방법이다.

[0005] 기존 해중합 공정은 폴리카보네이트 해중합에 산 또는 염기 촉매를 사용하는데, 산 또는 염기 촉매는 설비를 부식시키고 공정 내 폐수 처리 및 중화 공정이 요구되는 문제가 있었다. 또한, 산 또는 염기 촉매는 중화반응을 통해 반응이 종결되어 촉매를 회수할 수 없으므로 비경제적인 한계도 있었다.

[0006] 이에, 기존에 사용되어온 산 또는 염기 촉매를 대체할 수 있는 신규 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

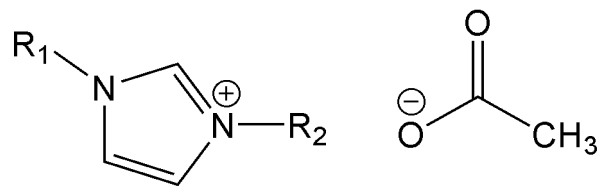
[0007] 본 발명은 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 방향족 디올 화합물을 높은 수율로 확보할 수 있고, 화학적 분해 반응성 및 반응효율을 향상시킬 수 있는 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매를 이용한 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법, 및 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 명세서에서는, 하기 화학식1로 표시되는 화합물을 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매를 제공한다.

[0010] [화학식1]

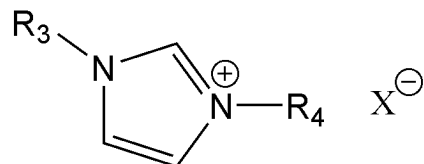


[0011]

[0012] 상기 화학식1에서 R₁ 및 R₂은 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이다.

[0013] 본 명세서에서는 또한, 1-알킬-이미다졸 및 알킬할라이드를 반응시켜 하기 화학식4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 화학식4로 표시되는 화합물과 알칼리금속 아세테이트를 반응시키는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법이 제공된다.

[0014] [화학식4]



[0015]

[0016] 상기 화학식4에서 R₃ 및 R₄는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이고, X는 할로젠이다.

[0017] 본 명세서에서는 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합 반응시키는 단계를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법이 제공된다.

[0018] 본 명세서에서는 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합 반응시키는 단계; 상기 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입하는 단계; 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매가 함유된 물층을 분리시키는 단계; 및 상기 물층에 함유된 물을 제거하는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법이 제공된다.

[0019] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법, 및 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0021] 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.

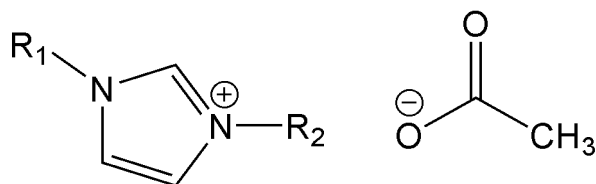
[0022] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

- [0023] 본 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0024] 그리고, 본 명세서에서 '제 1' 및 '제 2'와 같이 서수를 포함하는 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용되며, 상기 서수에 의해 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위 내에서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로도 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소는 제 1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0025] 본 명세서에서 유도체 화합물은 어떤 유기 화합물을 모체로 했을 때 작용기의 도입, 산화, 환원, 원자의 치환 등 모체의 구조와 성질을 대폭 변화시키지 않는 한도 내에서 변화된 화합물을 의미한다.
- [0026] 본 명세서에서, 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 본 명세서에서, "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0028] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미드기; 1차 아미노기; 카르복시기; 술폰산기; 술폰아미드기; 포스포옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알콕시실릴알킬기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다.
- [0029] 본 명세서에 있어서, 알킬기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 상기 직쇄 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 또한, 상기 분지쇄 알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 2,6-디메틸헵탄-4-일 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 상기 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있으며, 치환되는 경우 치환기의 예시는 상술한 바와 같다.
- [0030] 본 명세서에 있어서, 할로젠의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0032] 1. 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매

[0033] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식1로 표시되는 화합물을 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매가 제공될 수 있다.

[0034] [화학식1]



[0035]

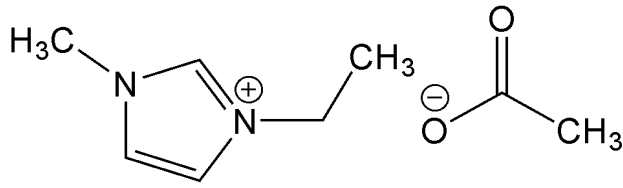
[0036] 상기 화학식1에서 R₁ 및 R₂은 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이다.

[0037] 본 발명자들은 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매는 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 방향족 디올 화합물을 높은 수율로 확보할 수 있고, 화학적 분해 반응성 및 반응효율을

향상시킬 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

- [0038] 구체적으로, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매는 상기 화학식1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 이미다졸륨 양이온과 아세테이트 음이온으로 구성된 염으로, 산 촉매와 염기 촉매 역할을 동시에 할 수 있다.
- [0039] 즉, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매인 화학식1로 표시되는 화합물은 양이온과 음이온으로 구성된 이온 간 구조적 비대칭성으로 인해 넓은 온도 범위에서 액상을 유지하는 염인 이온성 액체에 해당한다.
- [0040] 기존에 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매로 사용되던 산 촉매, 또는 염기 촉매는 설비를 부식시키고 공정 내 폐수 처리 및 중화 공정이 요구되는 문제가 있고, 중화 반응을 통해 반응이 종결되어 촉매를 회수할 수 없어 비경제적인 단점이 있었다.
- [0041] 반면, 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 이온성 액체로서 반응기 부식에 따른 반응기 관리 및 교체가 불필요하며, 별도의 중화 공정이 요구되지 않아 촉매를 회수 후 재활용할 수 있어 기존 산 촉매, 또는 염기 촉매 보다 경제적, 환경적으로 우수한 촉매로 작용할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매는 양이온과 음이온으로 구성된 염인 이온성 액체로서 산 촉매와 염기 촉매 역할을 동시에 수행함에 따라, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계를 진행할 경우 해중합 반응성을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 그리고, 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 선택적 용해도가 높고 열적, 화학적으로 안정하여 고수율 및 고효율의 폴리카보네이트계 수지 해중합이 가능하다. 구체적으로, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매는 폴리카보네이트계 수지에 대한 용해도가 높아 알코올 용매 이외의 기타 유기 용매를 투입하지 않고도 해중합 반응을 충분히 진행할 수 있다. 이에 따라, 별도의 폐수 처리 과정이 요구되는 유기 용매의 사용을 줄여 공정의 효율성을 높일 수 있다.
- [0044] 상기 화학식1에서 R_1 및 R_2 은 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬일 수 있다. 즉, 상기 화학식1에서 R_1 및 R_2 는 모두 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이다. 상기 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬의 예로는 메틸, 에틸, 프로필을 들 수 있다.
- [0045] 상기 화학식1에서 R_1 및 R_2 이 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬을 만족함에 따라, 구조적으로 작은 입체효과와 화학적으로 큰 염기성을 가지는 이유로 폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응성이 향상되어 폴리카보네이트계 수지의 분해 효율이 높아질 수 있고, 폴리카보네이트계 수지의 분해로 얻어지는 비스페놀A의 수율도 향상될 수 있다. 더불어, 폴리카보네이트계 수지에 대한 해중합 반응 이후 회수되어 재사용될 경우, 높은 순도와 회수율로 회수되어 여러 차례 반복하여 재사용하더라도 폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응성과 비스페놀A의 수율을 높은 수준으로 유지할 수 있다.
- [0046] 반면, 상기 화학식1에서 R_1 및 R_2 중 적어도 하나가 탄소수 4 이상의 직쇄 알킬인 경우에는 구조적으로 큰 입체효과와 화학적으로 낮은 염기성을 가지는 이유로 폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응성이나 비스페놀A의 수율이 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 더불어, 폴리카보네이트계 수지에 대한 해중합 반응 이후 회수되어 재사용될 경우, 순도와 회수율 감소로 인해 여러 차례 반복하여 재사용시 폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응성과 비스페놀A의 수율이 충분히 높은 수준을 유지하기 어려운 한계가 있다.
- [0047] 구체적으로, 상기 화학식1에서 R_1 및 R_2 는 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬일 수 있다. 즉, 상기 화학식1에서 R_1 및 R_2 는 모두 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬이다. 상기 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬의 예로는 메틸, 에틸을 들 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 화학식1에서 R_1 및 R_2 는 서로 상이할 수 있다. 상기 R_1 및 R_2 중 하나는 에틸이고, 나머지는 메틸일 수 있다. 즉, 상기 R_1 이 에틸이면, R_2 는 메틸일 수 있다. 또한, 상기 R_1 이 메틸이면, R_2 는 에틸일 수 있다.
- [0049] 보다 구체적으로, 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 하기 화학식1-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

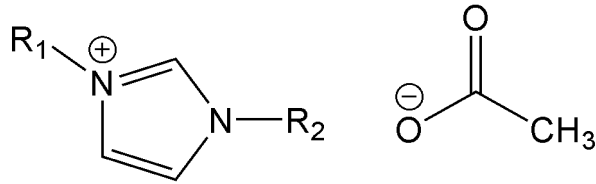
[0050] [화학식1-1]



[0051]

[0052] 한편, 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 하기 화학식2로 표시되는 화합물로 표시될 수 있다. 또는 상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매는 하기 화학식2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

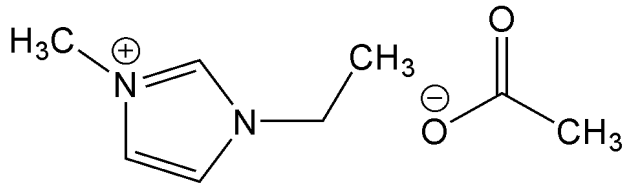
[0053] [화학식2]



[0054]

[0055] 상기 화학식2에서 R_1 및 R_2 은 상기 화학식1에서 상술한 내용을 그대로 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 화학식2로 표시되는 화합물은 하기 화학식2-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0056] [화학식2-1]

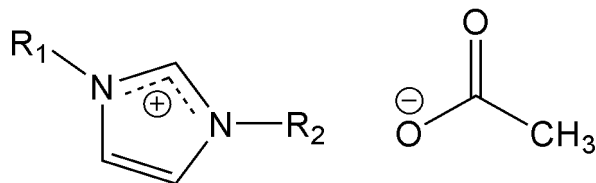


[0057]

[0058] 즉, 상기 화학식1로 표시되는 화합물과 상기 화학식2로 표시되는 화합물은 서로 공명구조에 해당한다.

[0059] 즉, 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 하기 화학식3으로 표시되는 화합물로 표시될 수 있다. 또는 상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매는 하기 화학식3로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

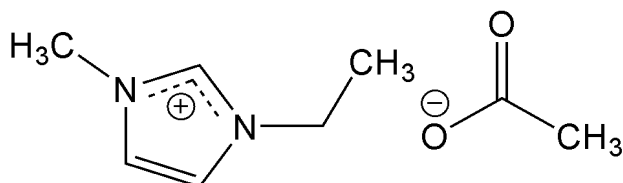
[0060] [화학식3]



[0061]

[0062] 상기 화학식3에서 R_1 및 R_2 은 상기 화학식1에서 상술한 내용을 그대로 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 화학식3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식3-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0063] [화학식3-1]

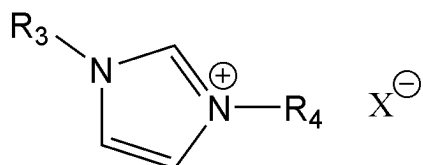


[0064]

[0066] 2. 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법

[0067] 발명의 다른 구현예에 따르면, 1-알킬-이미다졸 및 알킬할라이드를 반응시켜 하기 화학식4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 화학식4로 표시되는 화합물과 알칼리금속 아세테이트를 반응시키는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0068] [화학식4]



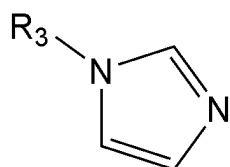
[0069]

[0070] 상기 화학식4에서 R₃ 및 R₄는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이고, X는 할로젠이다.

[0071] 구체적으로, 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법은 1-알킬-이미다졸 및 알킬할라이드를 반응시켜 하기 화학식4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0072] 상기 1-알킬-이미다졸은 이미다졸 화합물의 1번 질소에 알킬이 결합한 화합물로서, 하기 화학식7로 표시될 수 있다.

[0073] [화학식7]



[0074]

[0075] 상기 화학식7에서, R₃는 상기 화학식4의 R₃과 동일하다. 즉, 상기 화학식7에서, R₃에 대한 설명은 화학식4의 R₃에 대한 설명을 모두 포함한다.

[0076] 구체적으로, R₃는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이다. 상기 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬의 예로는 메틸, 에틸, 프로필을 들 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식7에서, R₃는 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬이다. 상기 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬의 예로는 메틸, 에틸을 들 수 있다. 보다 구체적인 일례를 들면, 상기 화학식7에서, R₃는 메틸일 수 있다. 즉, 상기 화학식7로 표시되는 화합물의 일례로는 1-메틸-이미다졸을 들 수 있다.

[0077] 한편, 상기 알킬할라이드는 하기 화학식 8로 표시될 수 있다.

[0078] [화학식8]

[0079] R₄-X

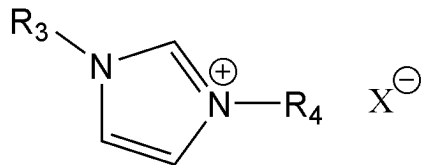
[0080] 상기 화학식8에서, R₄는 상기 화학식4의 R₃과 동일하다. 즉, 상기 화학식8에서, R₄에 대한 설명은 화학식4의 R₄에 대한 설명을 모두 포함한다.

[0081] 구체적으로, R₄는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이다. 상기 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬의 예로는 메틸, 에틸, 프로필을 들 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식8에서, R₄는 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬이다. 상기 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬의 예로는 메틸, 에틸을 들 수 있다. 보다 구체적인 일례를 들면, 상기 화학식8에서, R₄는 에틸일 수 있다. 또한, 상기 화학식8에서, X는 할로젠이고, 할로젠의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0082] 즉, 상기 화학식8로 표시되는 화합물의 일례로는 에틸 브로마이드, 또는 에틸 클로라이드를 들 수 있다.

[0083] 1-알킬-이미다졸 및 알킬할라이드를 반응시켜 얻어지는 화합물은 하기 화학식4로 표시될 수 있다.

[0084] [화학식4]



[0085]

[0086] 상기 화학식4에서 R₃ 및 R₄는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이고, X는 할로젠이다.

[0087] 상기 화학식4에서 R₃ 및 R₄는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬일 수 있다. 즉, 상기 화학식4에서 R₁ 및 R₂는 모두 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬이다. 상기 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬의 예로는 메틸, 에틸, 프로필을 들 수 있다.

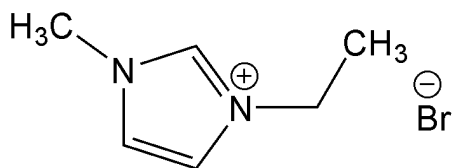
[0088] 구체적으로, 상기 화학식4에서 R₃ 및 R₄는 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬일 수 있다. 즉, 상기 화학식4에서 R₃ 및 R₄는 모두 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬이다. 상기 탄소수 1 내지 2의 직쇄 알킬의 예로는 메틸, 에틸을 들 수 있다.

[0089] 또한, 상기 화학식4에서 R₃ 및 R₄는 서로 상이할 수 있다. 상기 R₃ 및 R₄ 중 하나는 에틸이고, 나머지는 메틸일 수 있다. 즉, 상기 R₃이 에틸이면, R₄는 메틸일 수 있다. 또한, 상기 R₄가 에틸이면, R₃는 메틸일 수 있다.

[0090] X는 할로젠이고, 할로젠의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

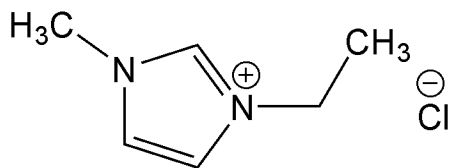
[0091] 보다 구체적으로, 상기 화학식4로 표시되는 화합물은 하기 화학식4-1로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식4-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0092] [화학식4-1]



[0093]

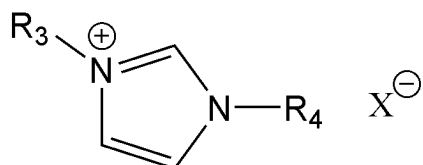
[0094] [화학식4-2]



[0095]

[0096] 한편, 상기 화학식4로 표시되는 화합물은 하기 화학식5로 표시되는 화합물로 표시될 수 있다.

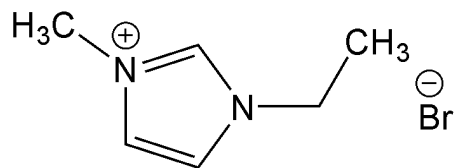
[0097] [화학식5]



[0098]

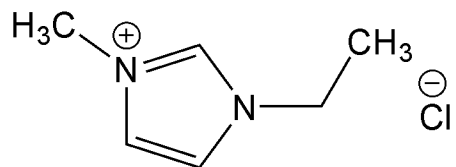
[0099] 상기 화학식5에서 R₃, R₄ 및 X는 상기 화학식4에서 상술한 내용을 그대로 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 화학식5로 표시되는 화합물은 하기 화학식5-1로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식5-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0100] [화학식5-1]



[0101]

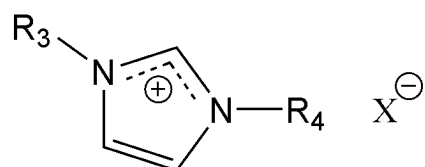
[0102] [화학식5-2]



[0103]

[0104] 즉, 상기 화학식4로 표시되는 화합물과 상기 화학식5로 표시되는 화합물은 서로 공명구조에 해당한다. 즉, 상기 화학식4로 표시되는 화합물은 하기 화학식6으로 표시되는 화합물로 표시될 수 있다.

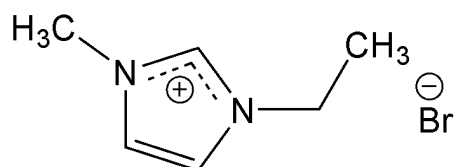
[0105] [화학식6]



[0106]

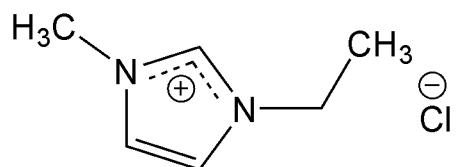
[0107] 상기 화학식6에서 R₃, R₄ 및 X는 상기 화학식4에서 상술한 내용을 그대로 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 화학식6으로 표시되는 화합물은 하기 화학식6-1로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식6-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0108] [화학식6-1]



[0109]

[0110] [화학식6-2]



[0111]

[0112] 상기 1-알킬-이미다졸 및 알킬할라이드의 반응이 진행되는 반응 조건의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 50 ℃ 내지 100 ℃ 온도에서 1시간 내지 100시간 동안 진행할 수 있다.

[0113] 한편, 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법은 상기 화학식4로 표시되는 화합물과 알칼리금속 아세테이트를 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0114] 상기 알칼리금속 아세테이트는 칼륨 아세테이트를 포함할 수 있다.

[0115] 상기 화학식4로 표시되는 화합물에 대한 설명은 상술한 내용을 모두 포함할 수 있다.

[0116] 상기 화학식4로 표시되는 화합물과 알칼리금속 아세테이트를 반응시키는 단계의 반응 조건의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 상온(20~30 ℃)에서 알코올 용매하에서 진행할 수 있다.

- [0117] 한편, 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 제조방법은 상기 화학식4로 표시되는 화합물과 알칼리금속 아세테이트를 반응시키는 단계 이후에, 알칼리금속 할라이드를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0118] 상기 화학식4로 표시되는 화합물과 알칼리금속 아세테이트를 반응시킬 때, 반응 부산물로서 알칼리금속 할라이드가 생성될 수 있다. 상기 알칼리금속 할라이드를 제거하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 필터 제거방법을 들 수 있다. 상기 알칼리금속 할라이드의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 염화칼륨(KCl), 또는 브롬화칼륨(KBr)을 들 수 있다.
- [0120] **3. 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법**
- [0121] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법이 제공될 수 있다.
- [0122] 구체적으로, 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법은 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0123] 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합은 에스터화 반응(Esterification)을 통해 진행되며, 에스터화 반응은 산 촉매를 사용하는 방법과 염기 촉매를 사용하는 방법이 있다. 산 촉매는 폴리카보네이트의 카보닐기의 산소에 수소 양이온이 반응하여 카보닐기에 대한 알코올의 친핵성 공격이 쉽게 일어날 수 있도록 반응한다. 또한, 염기 촉매는 알코올의 하이드록시기의 수소와 상호작용을 통해 알콕시기를 형성하여 폴리카보네이트의 카보닐기에 쉽게 친핵성 공격을 할 수 있도록 반응한다.
- [0124] 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매는 양이온과 음이온으로 구성된 염인 이온성 액체로서 산 촉매와 염기 촉매 역할을 동시에 수행함에 따라, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계를 진행할 경우 해중합 반응성을 향상시킬 수 있다.
- [0125] 상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매에 대한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다. 단, 상기 촉매 함량은 폴리카보네이트계 수지 100 중량부에 대하여, 5 중량부 내지 90 중량부, 또는 10 중량부 내지 88중량부일 수 있다. 상기 함량 범위의 촉매를 포함함으로써 경제성 있는 촉매 반응을 진행할 수 있는 이점이 있다.
- [0126] 상기 폴리카보네이트계 수지는 폴리카보네이트 반복단위를 함유하는 단독 중합체 또는 공중합체를 모두 포함하는 의미이며, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 포함한 단량체의 중합반응 또는 공중합 반응을 통해 얻어지는 반응 생성물을 총칭한다. 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 1종만을 사용하여 얻어진 1종의 카보네이트 반복단위를 함유하는 경우 단독 중합체가 합성될 수 있다. 또한, 상기 단량체로 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 2종 이상을 사용하거나, 방향족 디올 화합물 2종 이상 및 카보네이트 전구체 1종을 사용하거나, 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 1종 이외에 기타 디올 1종 이상을 사용하여 2종 이상의 카보네이트가 함유되는 경우 공중합체가 합성될 수 있다. 상기 단독 중합체 또는 공중합체는 분자량 범위에 따른 저분자 화합물, 올리고머, 고분자를 모두 포함할 수 있다.
- [0127] 상기 폴리카보네이트계 수지는 합성을 통해 생산된 신규 폴리카보네이트계 수지, 재생공정을 통해 생산된 재생 폴리카보네이트계 수지, 또는 폴리카보네이트계 수지 폐기물 등 다양한 형태, 종류에 관계없이 적용할 수 있다.
- [0128] 다만, 필요에 따라, 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응을 진행하기 전에, 폴리카보네이트계 수지의 전처리 공정을 수행하여, 폴리카보네이트계 수지로부터 방향족 디올 화합물, 및 카보네이트 전구체를 회수하는 공정의 효율을 높일 수 있다. 상기 전처리 공정의 예로는 세척, 건조, 분쇄, 가 글리콜 분해 등을 들 수 있으며, 각각의 전처리 공정의 구체적인 방법은 한정되지 않으며, 폴리카보네이트계 수지의 해중합에 의한 방향족 디올 화합물, 및 카보네이트 전구체 회수공정에서 널리 사용되는 다양한 방법을 제한없이 적용할 수 있다.
- [0129] 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응은, 알코올 용매하에서 진행될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 알코올은 에탄올일 수 있다. 본 발명은 폴리카보네이트계 수지를 에탄올을 포함한 용매로 분해시켜 순도 높은 모노머인 비스페놀 A를 안정적으로 수득할 수 있으며, 또한 반응부산물로 고부가가치가 있는 디에틸 카보네이트를 추가적으로 수득할 수 있는 이점이 있다.
- [0130] 상기 알코올 함량은 폴리카보네이트계 수지 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 250 중량부일 수 있다. 상기

알코올은 비스페놀 A에 대한 용해성이 좋기 때문에 상기 범위 내의 알코올이 필수적으로 포함되어야 한다. 상기 알코올 함량이 폴리카보네이트계 수지 대비 지나치게 감소하면, 폴리카보네이트계 수지의 알코올 분해가 충분히 진행되기 어렵다. 반면, 상기 알코올 함량이 폴리카보네이트계 수지 대비 지나치게 증가하면 알코올 과다사용으로 인해 공정의 경제성이 감소할 수 있다.

[0131] 종래에는 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응이 진행되는 용매는 에탄올과 같은 알코올 이외로, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 또는 디프로필카보네이트와 같은 유기용매를 추가로 사용하여 폴리카보네이트계 수지의 용해도를 높여왔다.

[0132] 그러나, 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법에서는 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매를 사용함에 따라, 상기 촉매가 폴리카보네이트계 수지에 대한 용해도가 높아 알코올 용매 이외의 기타 유기 용매를 투입하지 않고도 해중합 반응을 충분히 진행할 수 있다. 이에 따라, 별도의 폐수 처리 과정이 요구되는 유기 용매의 사용을 줄여 공정의 효율성을 높일 수 있다.

[0133] 한편, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응을 진행하는 온도가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 50 ℃ 내지 95 ℃, 또는 60 ℃ 내지 95 ℃, 또는 85 ℃ 내지 95 ℃에서 진행할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응을 진행하는 시간은 1 시간 내지 100시간, 또는 1 시간 내지 30시간, 또는 2시간 내지 24시간 동안 진행할 수 있다.

[0134] 구체적으로, 상기 조건은 기존의 가압/고온 공정 대비 온화한(Mild) 공정 조건이며, 상기 조건 하에서 교반을 수행함으로써 가압/고온 공정 대비 온화 한(Mild) 공정에서 공정을 수행할 수 있으며, 특히 50 ℃ 내지 70 ℃에서 4시간 내지 6시간 동안 교반 시 재현성 및 인정성 측면에서 가장 효율적인 결과를 얻을 수 있는 이점이 있다.

[0135] 즉, 본 발명은 유기 촉매를 이용하지 않더라도 혼합 용매의 종류 및 혼합량, 그리고 염기 촉매의 종류 및 함량을 조절함으로써 가압/고온 공정을 이용하지 않더라도 온화한 조건 하에서 고순도의 방향족 디올 화합물(예를 들어, 비스페놀 A)을 수득할 수 있고, 에탄올 용매를 이용하는 바 부산물로 디에틸 카보네이트를 수득할 수 있는 이점이 있다.

[0136] 한편, 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법은 상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계 이후에, 방향족 디올 화합물을 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0137] 상기 방향족 디올 화합물의 구체적인 예로, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 (비스페놀 Z), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 또는 이들의 2종 이상 혼합물 등을 들 수 있다. 바람직하게는 상기 방향족 디올 화합물은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)일 수 있다.

[0138] 상기 방향족 디올 화합물은 상기 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 한다. 즉 상기 폴리카보네이트계 수지에서의 회수와는 별도로 외부에서 신규 방향족 디올 화합물을 첨가시키는 경우는 본원 발명의 방향족 디올 화합물 범주에 포함되지 않는다. 상기 폴리카보네이트계 수지에서 회수되었다는 것은, 폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응을 통해 얻어진 것을 의미한다.

[0139] 상기 방향족 디올 화합물을 수득하는 단계는, 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입하는 단계; 방향족 디올 화합물이 함유된 유기용매층을 분리시키는 단계; 및 상기 유기용매층에 함유된 유기용매를 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0140] 상기 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입하는 단계에서, 상기 유기용매로는 아세테이트계 용매 또는 에테르계 용매를 사용할 수 있고, 보다 구체적으로는 디에틸에테르를 사용할 수 있다. 상기 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입함에 따라, 상기 해중합반응 생성물은 촉매가 포함된 물층, 및 방향족 디올 화합물이 포함된 유기용매층으로 구분된 층을 형성할 수 있다.

- [0141] 상기 방향족 디올 화합물이 함유된 유기용매층을 분리시키는 단계에서는 촉매가 포함된 물층, 및 방향족 디올 화합물이 포함된 유기용매층으로 구분된 층에서 물층으로부터 유기용매층을 분리할 수 있다. 상기 물층으로부터 유기용매층을 분리하는 구체적인 분리 조건이 크게 한정되는 것은 아니며, 구체적인 분리장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 정제기술이 제한없이 적용가능하다. 다만, 일례를 들면, drain 장치를 사용할 수 있다.
- [0142] 상기 유기용매층에 함유된 유기용매를 제거하는 단계에서 구체적인 유기용매 제거 조건이 크게 한정되는 것은 아니나, 일례를 들면 증발장치를 사용할 수 있다. 구체적인 증발장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 증발기술이 제한없이 적용가능하다. 다만, 일례를 들면, 회전증발농축기를 사용할 수 있다.
- [0143] 상기 수득한 방향족 디올 화합물은 별도의 분리 정제 과정없이 재활용하거나, 필요에 따라 통상적인 추출, 흡착, 건조 등의 분리 정제를 거쳐 재활용할 수 있다. 구체적인 정제 조건이 크게 한정되는 것은 아니며, 구체적인 정제장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 정제기술이 제한없이 적용 가능하다.
- [0144] 또한, 필요에 따라, 상기 수득한 방향족 디올 화합물에 대한 건조 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조를 통해 잔류하는 용매를 제거할 수 있고, 구체적인 건조 조건이 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 10 ℃ 내지 100 ℃, 또는 10 ℃ 내지 50 ℃의 온도에서 건조를 진행할 수 있다. 상기 건조시 사용되는 구체적인 건조장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 건조기술이 제한없이 적용가능하다.

[0146] **4. 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법**

- [0147] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계; 상기 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입하는 단계; 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매가 함유된 물층을 분리시키는 단계; 및 상기 물층에 함유된 물을 제거하는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법이 제공될 수 있다.
- [0148] 구체적으로, 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법은 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0149] 상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매에 대한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다. 또한, 상기 일 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매 존재 하에, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계에 대한 내용은 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법에서 상술한 내용을 모두 포함한다.
- [0150] 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법은 상기 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입하는 단계에서, 상기 유기용매로는 아세테이트계 용매 또는 에테르계 용매를 사용할 수 있고, 보다 구체적으로는 디에틸에테르를 사용할 수 있다. 상기 해중합반응 생성물에 물과 유기용매를 투입함에 따라, 상기 해중합반응 생성물은 촉매가 포함된 물층, 및 방향족 디올 화합물이 포함된 유기용매층으로 구분된 층을 형성할 수 있다.
- [0151] 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법은 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매가 함유된 물층을 분리시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매가 함유된 물층을 분리시키는 단계에서는 촉매가 포함된 물층, 및 방향족 디올 화합물이 포함된 유기용매층으로 구분된 층에서 유기용매층으로부터 물층을 분리할 수 있다. 상기 유기용매층으로부터 물층을 분리하는 구체적인 분리 조건이 크게 한정되는 것은 아니며, 구체적인 분리장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 정제기술이 제한없이 적용가능하다. 다만, 일례를 들면, drain 장치를 사용할 수 있다.
- [0152] 한편, 상기 다른 구현예의 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법은 상기 물층에 함유된 물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 이를 통해, 물층에 함유된 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매를 회수할 수 있다.
- [0153] 구체적으로, 상기 물층에 함유된 물을 제거하는 단계는 물을 동결 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 물을 동결 건조시키는 단계는, 영하 90 ℃ 내지 영하 70 ℃ 온도에서 1시간 내지 100시간 동안 진행할 수 있다. 이러한 동결건조를 통해 회수된 촉매는 폴리카보네이트의 분해 반응에 여러차례 재사용할 경우에도 회수되는 촉매가 고순도를 가질 수 있고, 이에 따라 폴리카보네이트의 분해율을 높게 유지할 수 있다.

발명의 효과

[0154] 본 발명에 따르면, 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 방향족 디올 화합물을 높은 수율로 확보할 수 있고, 화학적 분해 반응성 및 반응효율을 향상시킬 수 있는 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 폴리카보네이트계 수지의 분해 방법, 및 폴리카보네이트계 수지 해중합용 촉매의 회수방법이 제공될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

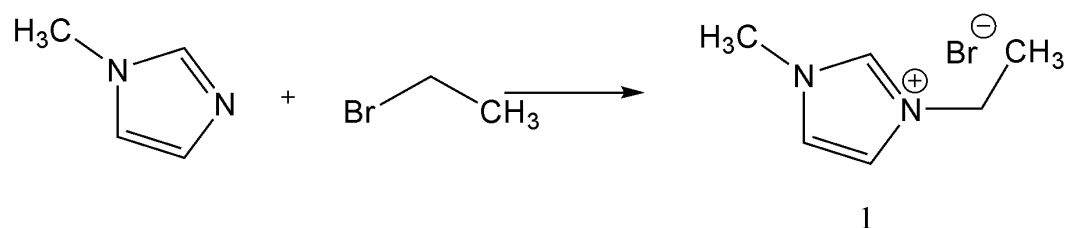
[0155] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0157] <합성예 및 비교합성예: 촉매의 제조>

[0158] 합성예1

[0159] 20ml 바이알에 1-methyl imidazole, ethyl bromide를 투입하고, 70℃에서 24시간 교반하였다. 하기 반응식1에 따라 반응이 완료되면 옅은 노란색의 액체인 화합물 1을 얻었다.

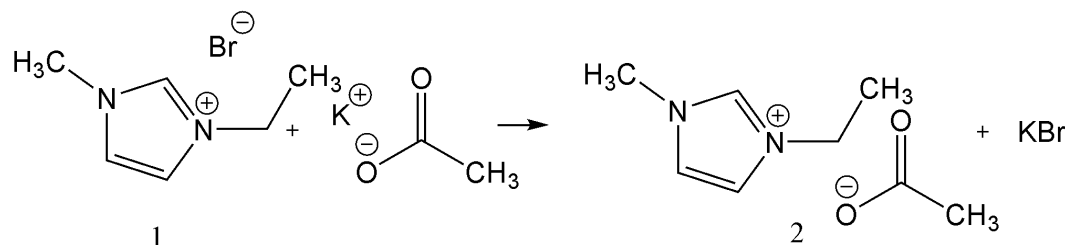
[0160] [반응식1]



[0161]

[0162] 상기 화합물 1과 potassium acetate를 동일 몰수로 methanol에 넣고 교반하였다. 하기 반응식2에 따라 생성된 KBr 염을 필터로 제거하고, 옅은 노란색의 액체인 화합물 2 (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, [EMIM][Ac]))을 얻었다.

[0163] [반응식2]

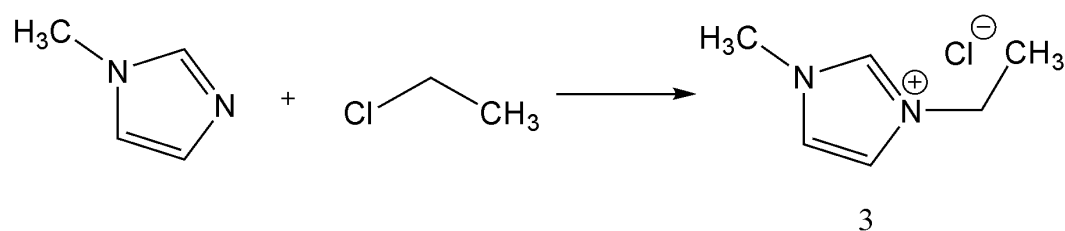


[0164]

[0165] 합성예2

[0166] 상기 합성예1에서 ethyl bromide 대신 ethyl chloride를 사용한 것을 제외하고는, 합성예1과 동일한 방법으로 하기 반응식3에 따라 화합물 3을 얻었다.

[0167] [반응식3]

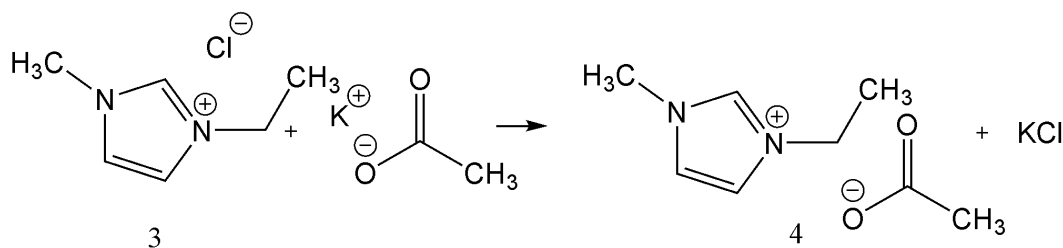


[0168]

[0169] 상기 화합물 3과 potassium acetate를 동일 몰수로 methanol에 넣고 교반하였다. 하기 반응식4에 따라 생성된 KCl 염을 필터로 제거하고, 옅은 노란색의 액체인 화합물 4 (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트(1-ethyl-3-

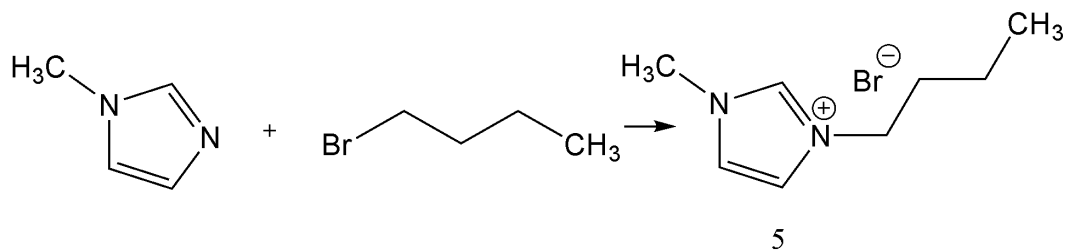
methylimidazolium acetate, [EMIM][Ac]))를 얻었다.

[반응식4]



비교합성예1

상기 합성예1에서 ethyl bromide 대신 1-n-butyl bromide를 사용한 것을 제외하고는, 합성예1과 동일한 방법으로 하기 반응식5에 따라 화합물 5을 얻었다.

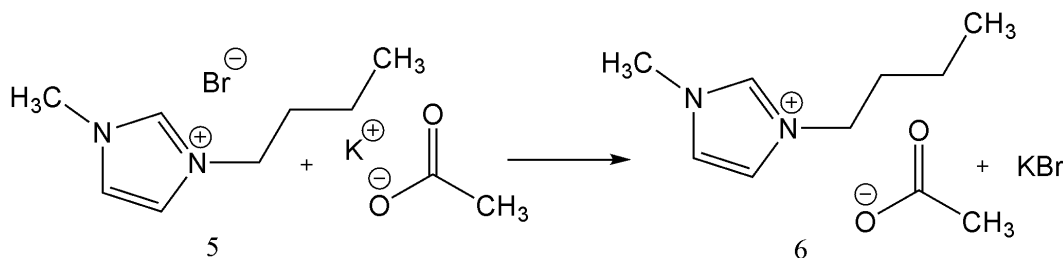


[반응식5]

상기

화합물 5와 potassium acetate를 동일 몰수로 methanol에 넣고 교반하였다. 하기 반응식6에 따라 생성된 KBr 염을 필터로 제거하고, 얻은 노란색의 액체인 화합물 6 (1-n-butyl-3-methylimidazolium acetate, [BMIM][Ac]))를 얻었다.

[반응식6]



<실시예 및 비교예>

실시예1

(1) 폴리카보네이트 분해

20ml 바이알에 Polycarbonate(PC)와 상기 합성예1 또는 합성예2에서 얻어진 촉매 [EMIM][Ac]를 Polycarbonate:[EMIM][Ac]= 2:1 (무게비)로 넣고, EtOH는 PC 대비 50 wt%로 넣어, 반응온도 90℃에서 반응시간 10시간 동안 교반하며 해중합 반응을 진행하였다.

(2) 비스페놀A 수득

해중합 반응이 종료된 용액에 물(1~5당량)과 Diethyl ether를 투입하였다. 이때 촉매 [EMIM][Ac]는 물 층으로, 해중합 반응 생성물인 비스페놀A(BPA)는 Diethyl ether층으로 분리되어 물 층과 Diethyl ether층을 분리하였다. 분리된 Diethyl ether층에 포함된 비스페놀A를 회전증발농축기를 이용해 수득하였다.

(3) 촉매 회수

[0186] 상기 (2)단계에서 분리된 물 층을 -80℃의 온도에서 72 시간 동안 동결 건조를 통해 물을 제거하고 [EMIM][Ac] 촉매를 회수하였다.

[0188] 실시예2 내지 15, 비교예1 내지 3

[0189] (1) 폴리카보네이트 분해

[0190] 하기 표1에 기재된 바와 같이 해중합 반응 조건을 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예1의 (1)과 동일한 방법으로 해중합 반응을 진행하였다.

[0191] (2) 비스페놀A 수득

[0192] 상기 실시예1의 (2)와 동일한 방법으로 비스페놀A를 수득하였다.

[0193] (3) 촉매 회수

[0194] 상기 실시예1의 (3)과 동일한 방법으로 촉매를 회수하였다.

[0196] <실험예1>

[0197] 1. PC 분해

[0198] 폴리카보네이트의 분해 정도는 분해가 완료된 반응물을 일부 샘플링하여 ¹H NMR 측정을 통해 확인하였다. 구체적으로, 반응시작 후 일정 시간 간격(약 2시간)으로 총 24시간 동안 반응 과정 중 생성될 수 있는 미 반응물의 양을 ¹H NMR로 측정하였다.

[0200] 2. 비스페놀A(BPA) 수율

[0201] 반응에 사용된 폴리카보네이트가 100% 분해되었을 때 생성되는 BPA의 무게를 측정하고, 수득한 BPA 무게를 측정하여, 하기 식 1과 같이 BPA의 수율을 산출하였다.

[0202] [식 1]

[0203] 수율(%) = $W_1/W_0 \times 100(\%)$

[0204] 상기 식 1에서, W₀는 100% 분해 시 수득되는 BPA 질량이고, W₁는 실제 수득한 BPA 질량이다. 구체적으로, 약 100 g의 폴리카보네이트가 분해될 경우, 이론상 100% 분해 시 수득되는 BPA의 질량이 89 g이다. 실제 수득한 BPA의 질량이 80 g라면, 수율은 80/89 * 100 = 90%이다.

표 1

[0206] 실험예1 측정 결과

구분	촉매	용매	PC:촉매:용매 (무게비)	반응온도 (℃)	반응시간 (hr)	PC분해 (%)	BPA 수율 (%)
실시예 1	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:1	90	10	100	96.5
실시예 2	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:2	90	10	100	98.6
실시예 3	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	10	100	99.9
실시예 4	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:4	90	10	100	99.9
실시예 5	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:5	90	10	100	99.9
실시예 6	[EMIM][Ac]	EtOH	2:0.2:3	90	10	83.7	96.4
실시예 7	[EMIM][Ac]	EtOH	2:0.5:3	90	10	91.0	90.1
실시예 8	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1.25:3	90	10	100	99.9
실시예 9	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1.5:3	90	10	100	99.9
실시예 10	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1.75:3	90	10	100	99.9

실시예 11	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	2	19.7	99.8
실시예 12	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	6	100	96.9
실시예 13	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	14	100	99.9
실시예 14	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	18	100	99.9
실시예 15	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	24	100	99.9
비교예 1	[BMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	2	12.5	14.6
비교예 2	[BMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	6	94.4	96.9
비교예 3	[BMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	10	99.5	98.8

[0207] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 3은 PC 분해가 100%, BPA수율이 99.9%인 반면, 동일 반응조건에서 촉매만 [BMIM][Ac]로 변경한 비교예3은 PC 분해가 99.5%, BPA수율이 98.8%로 실시예3보다 불량한 것을 확인할 수 있었다.

[0208] 같은 원리로, 실시예11과 비교예1을 비교하거나, 실시예12와 비교예2를 비교해보면, 동일 반응조건에서 촉매만 [BMIM][Ac]로 변경한 비교예가 실시예보다 불량한 결과를 보였다.

[0210] <실험예2>

[0211] 1. 회수된 촉매의 성능 평가

[0212] 상기 실시예3에서 회수된 [EMIM][Ac] 촉매와 비교예3에서 회수된 [BMIM][Ac] 촉매에 대하여 폴리카보네이트 분해와 촉매 회수를 총 5회 반복하며 각각의 촉매 재사용횟수마다 다음과 같은 물성을 측정하여 촉매 성능을 평가하였다. 상기 폴리카보네이트 분해와 촉매 회수를 총 5회 반복하는 공정은 실시예3에서 회수된 촉매는 실시예3, 비교예3에서 회수된 촉매는 비교예3과 동일한 방법으로 반복하였다.

[0214] (1) PC 분해

[0215] 폴리카보네이트의 분해 정도는 분해가 완료된 반응물을 일부 샘플링하여 ^1H NMR 측정을 통해 확인하였다. 구체적으로, 반응시작 후 일정 시간 간격(약 2시간)으로 총 24시간 동안 반응 과정 중 생성될 수 있는 미 반응물의 양을 ^1H NMR로 측정하였다.

[0217] (2) 비스페놀A(BPA) 수율

[0218] 반응에 사용된 폴리카보네이트가 100% 분해되었을 때 생성되는 BPA의 무게를 측정하고, 수득한 BPA 무게를 측정하여, 하기 식 1과 같이 BPA의 수율을 산출하였다.

[0219] [식 1]

$$[0220] \text{수율}(\%) = W_1/W_0 \times 100(\%)$$

[0221] 상기 식 1에서, W_0 는 100% 분해 시 수득되는 BPA 질량이고, W_1 는 실제 수득한 BPA 질량이다. 구체적으로, 약 100 g의 폴리카보네이트가 분해될 경우, 이론상 100% 분해 시 수득되는 BPA의 질량이 89 g이다. 실제 수득한 BPA의 질량이 80 g라면, 수율은 $80/89 \times 100 = 90\%$ 이다.

[0223] (3) 촉매 회수율

[0224] 반응 후 회수된 촉매의 무게를 반응 전 투입된 촉매의 무게로 나눈 값에 100을 곱하여 촉매 회수율을 구하였다.

[0226] (4) 촉매 순도

[0227] 회수된 촉매를 DMSO-d6로 10mg/ml 농도로 희석한 시료를 제조하여, ^1H NMR 장비를 통해 검출된 NMR 스펙트럼을

얻어 촉매 피크와 비스페놀A(BPA) 피크 중 촉매피크의 면적비율을 측정하여 이를 촉매 순도로 하였다.

[0228] 구체적으로, 촉매는 [EMIM][Ac]의 경우, 9.9 ~ 9.6 ppm (s, 1H)과 7.8 : 7.7 ppm(t, 1H), [BMIM][Ac]의 경우 9.6 ~ 9.5 ppm (s, 1H), 7.8 : 7.7(t, 1H) ppm에서의 피크, 비스페놀A(BPA)는 6.67 ppm (d, 4CH)에서의 피크를 대상으로 하였고, 하기 식 2의 계산을 통해 촉매 순도를 구하였다.

[0229] [식 2]

[0230] 촉매 순도 (%) = {(촉매 피크 면적)/ 3 X 100} / (촉매 피크 면적/3 + BPA 피크 면적/4).

표 2

[0232] 실험예2 측정 결과

구분	재사용횟수	PC분해 (%)	BPA 수율 (%)	촉매 회수율 (%)	촉매 순도 (%)
실시예 3	1	100	97.6	100	99
	2	100	96.6	99.9	99
	3	100	96.2	99.9	99
	4	100	96.3	99.9	99
	5	100	95.2	99.9	99
비교예 3	1	99.5	95.08	99.7	99
	2	100	93.26	99.7	98
	3	100	88.98	99.3	98
	4	100	90.16	99.5	99
	5	100	90.14	98.3	99

[0233] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 3은 촉매를 5회 재사용한 경우에도 비스페놀A 수율이 95.2%로 높고, 촉매 회수율도 99.9%로 높게 유지된 것을 확인할 수 있었다.

[0234] 반면, 비교예 3은 촉매를 5회 재사용한 경우 비스페놀A 수율이 90.14%로 실시예3 대비 감소하였고, 촉매 회수율은 98.3%로 실시예3 대비 감소한 것을 확인할 수 있었다.