

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 11 월 1 일 (01.11.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/148108 A2

- (51) 국제특허분류:
C12P 7/56 (2006.01) C07C 55/28 (2006.01)
C12P 7/40 (2006.01) C07C 59/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002869
- (22) 국제출원일: 2012 년 4 월 16 일 (16.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0039469 2011 년 4 월 27 일 (27.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국 화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 대전 유성구 장동 100 번지, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **장종산 (CHANG, Jong San)** [KR/KR]; 대전시 중구 태평동 유등마을아파트 103 동 204 호, 301-150 Daejeon (KR). **황동원 (HWANG, Dong Won)** [KR/KR]; 경기도 안양시 만안구 박달동 15-2(5/3) 동원베네스트 아파트 102 동 403 호, 430-030 Gyeonggi-do (KR). **이정호 (LEE, Jung Ho)** [KR/KR]; 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 117 동 402 호, 305-755 Daejeon (KR). **황영규 (HWANG, Young Kyu)** [KR/KR]; 대전시 유성구 신성동 대림두레

아파트 110 동 101 호, 305-720 Daejeon (KR). **이우황 (LEE, U Hwang)** [KR/KR]; 경기도 광명시 철산동 도덕파크타운 103 동 1703 호, 423-030 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.)**; 서울시 서초구 양재동 275-7 트리스타타워, 137-739 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

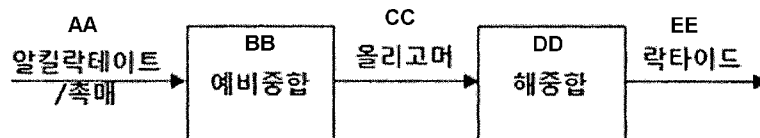
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LACTIDE FROM ALKYL LACTATE

(54) 발명의 명칭 : 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법

FIG. 1



AA ... Alkyl lactate/catalyst
BB ... Preliminary polymerization
CC ... Oligomers
DD ... Depolymerization
EE ... Lactide

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing lactide from alkyl lactate, comprising: a step of polymerizing alkyl lactate under a lead (Pb)-based catalyst so as to prepare lactic acid oligomers; and a step of depolymerizing said lactic acid oligomers to obtain lactide. The method of the present invention may use alkyl lactate, prepared by an esterification reaction between a fermented lactic acid solution and alcohol, directly without a separate dehydrating process such as moisture adsorption or pervaporation using zeolite, thus simplifying processes. In addition, the method of the present invention eliminates the necessity of additional hydrolysis for preparing lactic acid after the preparation of alkyl lactate, which might otherwise be required to prepare lactide. Further, the method of the present invention has the advantage of preparing lactide at a lower temperature than that of existing methods in which lactide is prepared after lactic acid is obtained by hydrolysis.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2012/148108 A2

**공개:**

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

본 발명은 알킬 락테이트를 납(Pb)계 촉매 하에서 중합하여 젯산 올리고머를 제조하는 단계; 및 상기 젯산 올리고머를 해중합하여 락타이드를 수득하는 단계를 포함하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 젯산 말효액과 알콜 간의 에스테르화 반응에 의해 제조되는 알킬 락테이트를 제올라이트를 이용한 수분 흡착 및 투과증발과 같은 별도의 수분제거 공정 없이 직접 사용할 수 있으므로 공정이 간편하며, 또한, 락타이드 제조를 위해 알킬 락테이트 제조 후 젯산 제조를 위한 추가적인 가수분해과정이 필요하지 않으며, 나아가 가수분해에 의해 젯산을 수득한 후 락타이드를 제조하는 기존의 방법보다 저온에서 락타이드의 제조가 가능한 장점이 있다.

명세서

알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법

발명의 분야

5

본 발명은 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 젖산 발효액으로부터 얻을 수 있는 알킬 락테이트로부터 납(Pb)계 촉매를 이용한 중합 및 해중합으로 락타이드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

10

발명의 배경

15

폴리락타이드(polylactic acid, PLA 또는 polylactide)는 광학특성을 갖는 중합체로서, 수술용 봉합사나 주사약용 미소캡슐 등의 생체 분해성 의료용 소재로 사용되며, 최근에는 포장재, 가전제품, 사무용 제품, 자동차 내장재 등 다양한 고분자 제품의 제조에도 활용되는 생분해성 친환경 소재이다.

20

폴리락타이드가 상기 용도로 사용되기 위해서는 높은 광학적 순도(D-형 또는 L-형 광학이성체)와 고분자량을 갖는 것이 요구되고, 이를 위해서는 폴리락타이드 제조에 사용되는 모노머인 락타이드의 광학적 순도 및 화학적 순도가 매우 높아야 한다.

25

락타이드(lactide)는 젖산의 사이클릭 디에스테르로서, 전통적으로, 젖산을 일차 중합시켜 분자량 100~5,000 정도의 예비중합체(prepolymer)를 얻고, 상기 예비중합체를 주석계 등의 촉매 하에서 불활성가스의 흐름 및 감압 조건에서 해중합(depolymerization)시켜 제조된다. 그 예로, 미국 특허 제5,274,073호는 정제되지 않은 젖산을 중합시켜 예비중합체를 제조하는 단계, 상기 예비중합체에 촉매를 첨가하여 해중합시켜 정제되지 않은 락타이드를

제조하는 단계 및 상기 정제되지 않은 락타이드를 증류 시스템으로 정제하는 단계로 구성된 제조방법을 개시하고 있다. 또한, 미국 특허 제5,247,059호는 알킬 락테이트를 축합하여 폴리락타이드를 얻는 단계, 저분자량의 폴리락타이드를 해중합하여 락타이드를 제조하는 단계 및 상기 정제되지 않은 락타이드를 정제하는 단계로 구성된 일련의 제조방법을 개시하고 있다. 나아가, 미국 특허 제5,274,127호에는 L-젖산 수용액을 평균 중합도가 2 이상이 되지 않도록 탈수하는 과정을 포함한 L-락타이드의 제조 방법이 기재되어 있고, 미국 특허 제6,277,951호에는 물과 용매를 제거하여 얻어진 젖산 정제액으로부터 저분자량의 폴리락타이드 고분자를 제조한 후 여기에 촉매를 추가적으로 첨가하여 락타이드를 합성하는 단계를 포함하는 제조방법이 기재되어 있다.

락타이드의 원료가 되는 젖산은 일반적으로 글루코스와 같은 탄수화물이 혐기성 박테리아에 의해 발효되는 공정으로부터 제조된다. 이때, 발효공정으로부터 제조되는 젖산은 일반적으로 암모늄, 나트륨, 칼슘 또는 칼륨 락테이트의 형태로 존재하게 되는데, 이는 발효공정 중 박테리아에 필요한 중성 조건을 유지하기 위해 해당 양이온 수화물이 첨가되기 때문이다. 따라서, 발효공정으로부터 얻어진 락테이트를 젖산으로 전환하기 위해서는 통상적으로 발효공정 후 락테이트를 황산과 같은 무기산을 이용하여 산성화하는 단계를 필요로 한다. 하지만 이러한 젖산 전환 과정에서 부산물로서 암모늄, 나트륨, 칼슘 또는 칼륨의 황산염이 필연적으로 발생하는 문제점이 있다.

이에, 이러한 산성화 부산물을 발생하지 않는 젖산 제조 방법으로서 암모늄 락테이트 형태로 젖산 발효를 진행하고, 그 수용액으로부터 고압분해법(미국 특허 제6,291,708호) 또는 전기투석법 및 분리막 기술(미국 특허 제5,723,639호)을 이용하여 젖산을 제조하는 방법이 제시되고 있다.

하지만, 위 방법에 의해 제조된 젖산은 여전히 발효공정에 기인한 금속, 다당류 및 단백질과 같은 불순물을 다량 함유하고 있기 때문에 PLA 중합급 락타이드를 제조하는데 부적합하다. 따라서, 고순도 락타이드 제조를 위해서

추가 전처리 과정이 필요하며, 이를 위해 통상적으로 상기 산성화된
 젖산으로부터 알콜과의 에스테르화 반응을 통해 알킬 락테이트를 제조하고
 증류를 통해 알킬 락테이트를 분리한 후, 산촉매 존재하에서 가수분해하여, 알콜
 및 수분을 분리함으로써 순수한 젖산을 제조하게 된다. 하지만, 상기 락타이드
 5 제조 공정은 알킬 락테이트 제조 후 가수분해 및 증류 공정을 추가로 필요로
 하기 때문에 너무 복잡하다는 단점이 있다.

한편, 락타이드를 제조하는 또 다른 방법으로 미국 특허 제6,569,989호
 및 일본 특허 제209,370호 등에 99% 이상의 순도의 알킬 락테이트를 유기
 10 주석(Organic Sn)계 촉매를 이용하여 예비중합 및 해중합 공정을 통하여
 락타이드로 전환하는 기술이 소개되어 있다. 하지만, 실제 젖산 발효액을
 이용하여 알킬 락테이트를 제조하는 경우 물과 알킬 락테이트의 공비(azeotrope)
 특성에 의해 99% 이상의 고순도 알킬 락테이트를 단순 증류공정에 의해 얻는
 것이 용이하지 않다. 만일, 젖산 발효액으로부터 알킬 락테이트 제조 후 별도의
 15 수분제거 공정을 거치지 않고 수분이 다량 함유된 상태의 알킬 락테이트를 기
 공지된 유기주석계 촉매를 이용하여 예비중합시키는 경우, 유기주석계 촉매가
 가수분해로 인해 비활성화되는 문제점이 있다. 따라서, 젖산 발효액으로부터
 제조한 알킬 락테이트로부터 유기주석계 촉매를 이용하여 락타이드를 제조하기
 위해서는 예비중합 단계 전에 제올라이트와 같은 흡착제를 이용한 탈수 처리,
 20 공비 증류 또는 투과증발과 같은 물을 제거해주는 별도의 공정을 필요로 하게
 된다. 이러한 추가 처리 공정은 젖산 발효액으로부터 락타이드까지의 제조
 생산성을 떨어뜨려 락타이드 제조 원가의 상승을 초래하게 된다.

이에 본 발명자들은 젖산 발효액으로부터 얻은, 수분이 다량 함유된 알킬
 25 락테이트로부터 수분 제거 공정 없이 락타이드를 제조하기 위한 방법을 연구하던
 중, 알킬 락테이트의 중합에 납(Pb)계 촉매를 사용함으로써 상기 문제를 해결할
 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 요약

따라서, 본 발명의 목적은 젖산 발효액과 알콜 간의 에스테르화 반응에 의해 제조되는, 수분이 다량 함유된 알킬 락테이트를 직접 사용하여
 5 간단하면서도 경제적으로 고순도의 락타이드를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

상기 목적에 따라, 본 발명은 1) 알킬 락테이트를 납(Pb)계 촉매 하에서 중합하여 젖산 올리고머를 제조하는 단계; 및 2) 상기 젖산 올리고머를 해중합하여 락타이드를 수득하는 단계를 포함하는, 알킬 락테이트로부터
 10 락타이드를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 락타이드 제조 방법은 젖산 발효액에서 얻어지는 수분이 다량 함유된 알킬 락테이트로부터 별도의 수분 제거 공정, 즉, 제올라이트를 이용한 수분흡착 제거 및 투과증발 등을 거치지 않고도 직접 예비중합 및 해중합
 15 과정을 통해 락타이드를 제조할 수 있기 때문에 공정이 간편하며, 또한, 락타이드 제조를 위해 알킬 락테이트 제조 후 젖산 제조를 위한 추가적인 가수분해과정이 필요하지 않으며, 나아가 가수분해에 의해 젖산을 수득한 후 락타이드를 제조하는 기존 방법보다 저온에서 락타이드의 제조가 가능한 장점이 있다.

20

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법의 모식도이다.

도 2는 젖산 발효액으로부터 락타이드를 제조하는 공정에 본 발명의
 25 방법을 적용한 예의 모식도이다.

발명의 상세한 설명

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 1) 알킬 락테이트를 납(Pb)계 촉매 하에서 중합하여 젯산
올리고머를 제조하는 단계; 및 2) 상기 젯산 올리고머를 해중합하여 락타이드를
5 수득하는 단계를 포함하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법을
제공한다.

본 발명에 따른 단계 1은 알킬 락테이트를 납(Pb)계 촉매 하에서
중합하여 젯산 올리고머를 제조하는 단계이다.

10 상기 중합 단계에 사용되는 알킬 락테이트는 $C_1 \sim C_{14}$ 알킬 락테이트 중
어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는, 중합 속도를 고려할 때 메틸
락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트 및 부틸 락테이트로 이루어지는
군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는, 젯산
발효액으로부터 알킬 락테이트 생성 속도 향상 및 후속 단계에서 증류에 의한
15 분리의 용이성을 고려할 때 메틸 락테이트 또는 에틸 락테이트일 수 있다.

상기 본 발명에 사용된 알킬 락테이트는 시판중인 제품일 수 있다.
또한, 상기 본 발명에 사용된 알킬 락테이트는 당업계에 알려진 공정을 이용하여
젯산 발효액으로부터 얻어진 것, 예를 들어, 젯산 발효액을 알콜과 에스테르화
반응시켜 얻어진 것일 수 있으며, 10% 이하의 수분 함량을 갖는 것일 수 있다.
20 이하 설명할 촉매의 작용으로 인해, 상기 수분을 함유한 알킬 락테이트도 추가의
수분 제거 공정 없이 직접 사용될 수 있다.

한편, 본 발명은 상기 중합 단계에서 납(Pb)계 촉매를 사용하는 것을
특징으로 한다. 본 단계에서 사용되는 납(Pb)계 촉매는 다양한 형태의 화합물이
25 사용될 수 있으며, 바람직하게는 PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $Pb(OPh)_2$,
 $Pb(OAc)_2$ 또는 PbO (셸)/실리카(코어)를 사용하는 것이 유리하다.

상기 납(Pb)계 촉매는 알킬 락테이트 대비 0.05 내지 10 중량%의 양으로

사용되는 것이 바람직하며, 0.5 내지 3 중량%의 양이 보다 바람직하다. 촉매의 양이 0.5% 이내인 경우 중합 속도가 느린 단점이 있으며, 10% 이상인 경우 중합 속도 조절이 힘들고 해중합 단계에서 락타이드의 광학 순도가 저하되는 문제점이 있다.

5

순수한 알킬 락테이트의 경우 모노부틸주석(monobutyltin) 또는 주석 옥틸레이트(tin octylate)와 같은 유기주석계 촉매를 이용하여 중합하는 기술은 기존에 공지되어 있다(미국 특허 제6,569,989호 참조). 하지만 유기주석계 촉매의 사용시 수분과의 반응에 의해 촉매가 비활성화되는 문제점이 있다.

10 한편, SnO와 같은 무기주석계 촉매의 경우에도 수분에 대한 안정성이 있으나 젖산과 달리 알킬 락테이트에 대해서는 촉매 활성이 거의 없기 때문에 사용하기 어려운 단점이 있다. 이에 본 발명에서는 납(Pb)계 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하며, 본 발명자들은 납(Pb)계 촉매를 적용한 결과 수분이 존재하는 상황에서도 알킬 락테이트를 중합할 수 있는 탁월한 능력이 있음을 확인하였다.

15 본 발명에 따른 단계 1의 중합 과정은 120 내지 180℃ 범위의 온도 및 100 내지 500 토르(13 내지 67 kPa)의 압력하에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 온도 및 압력은 사용하는 알킬 락테이트의 종류에 따라 달라질 수 있다.

본 발명에 따른 단계 2는 상기 젖산 올리고머를
20 해중합(depolymerization)하여 락타이드를 수득하는 단계이다. 상기 해중합 과정은 당해 기술분야의 숙련자에게 널리 알려져 있다. 상기 해중합 과정은 160 내지 230℃ 범위의 해중합 온도에서 5 내지 100 토르(0.7 내지 13.5 kPa)에서 수행하는 것이 바람직하며, 160℃ 미만인 경우 해중합 속도가 느린 문제점이 있으며 230℃를 초과하는 경우 생성되는 락타이드의 광학 순도가 저하되는
25 문제점이 있다.

본 발명의 방법을 이용한 결과, 90% 이상의 순도를 갖는 락타이드를 얻을

수 있으며, 단계 1에서 주입한 납(Pb)계 촉매는 최종 락타이드에서 전혀 검출되지 않는다.

이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다.

- 5 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: 메틸 락테이트를 이용한 락타이드의 제조

- 10 수분을 5% 함유하고 있는 메틸 락테이트 50 g(TCI사)을 증류장치가 연결된 반응기에 주입한 후 PbO 0.5 g을 추가로 주입하였다. 이 때, 반응기 내부 온도는 140℃, 압력은 200 토르가 되도록 유지하였다. 약 10시간 중합 반응 후 제조된 젖산 올리고머의 분자량은 2,200 g/mol로 확인되었다.

- 상기 단계에서 제조된 젖산 올리고머가 포함된 반응기 내부 온도를 180℃,
15 압력은 10 토르로 유지하였다. 이후 약 2시간 동안 증기 상태로 얻어지는 락타이드를 응축시켜 회수하였다. 이때, 회수된 락타이드의 순도를 기체 크로마토그래피로 분석한 결과 95%로 확인되었다.

실시예 2: 에틸 락테이트를 이용한 락타이드의 제조-(1)

- 20 수분을 5% 함유하고 있는 에틸 락테이트 50 g(Alfa사)을 증류장치가 연결된 반응기에 주입한 후 PbO 0.5 g을 추가로 주입하였다. 이 때, 반응기 내부 온도는 160℃, 압력은 400 토르가 되도록 유지하였다. 약 10시간 중합 반응 후 제조된 젖산 올리고머의 분자량은 2,500 g/mol로 확인되었다.

- 25 상기 단계에서 제조된 젖산 올리고머가 포함된 반응기 내부 온도를 180℃, 압력은 10 토르로 유지하였다. 이후 약 2시간 동안 증기 상태로 얻어지는 락타이드를 응축시켜 회수하였다. 이때, 회수된 락타이드의 순도는 97%로

확인되었다.

실시예 3: 에틸 락테이트를 이용한 락타이드 제조-(2)

5 수분을 5% 함유하고 있는 에틸 락테이트 50 g(Alfa사)을 증류장치가 연결된 반응기에 주입 후 PbO 0.05 g을 추가로 주입하였다. 이 때, 반응기 내부 온도는 160℃, 압력은 400 토르가 되도록 유지하였다. 약 12시간 반응 후 제조한 젖산 올리고머의 분자량은 1,500 g/mol로 확인되었다.

 상기 단계에서 제조된 올리고머가 포함된 반응기 내부 온도를 180℃,
10 압력은 10 토르로 유지하였다. 이후 약 2시간 동안 증기 상태로 얻어지는 락타이드를 응축 후 회수하였다. 이때, 회수된 락타이드의 순도는 92%로 확인되었다.

실시예 4: 에틸 락테이트를 이용한 락타이드 제조-(3)

15

 수분을 5% 함유하고 있는 에틸 락테이트 50 g(Alfa사)을 증류장치가 연결된 반응기에 주입 후 PbO 2.5 g을 추가로 주입하였다. 이 때, 반응기 내부 온도는 160℃, 압력은 400 토르가 되도록 유지하였다. 약 8시간 반응 후 제조한 젖산 올리고머의 분자량은 2,500 g/mol로 확인되었다.

20

 상기 단계에서 제조된 올리고머가 포함된 반응기 내부 온도를 180℃, 압력은 10 토르로 유지하였다. 이후 약 2시간 동안 증기 상태로 얻어지는 락타이드를 응축 후 회수하였다. 이때, 회수된 락타이드의 순도는 88%로 확인되었다.

25

실시예 5: 에틸 락테이트를 이용한 락타이드 제조-(4)

 실시예 2에서 PbO 대신에 PbO₂를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 2의

과정을 반복하여 락타이드를 회수하였다. 상기 과정 중 제조된 젖산 올리고머의 분자량은 2,700 g/mol로 확인되었고, 회수된 락타이드의 순도는 96%로 확인되었다.

5 실시예 6: 에틸 락테이트를 이용한 락타이드 제조-(5)

실시예 2에서 PbO 대신에 Pb₃O₄를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 2의 과정을 반복하여 락타이드를 회수하였다. 상기 과정 중 제조된 젖산 올리고머의 분자량은 2,600 g/mol로 확인되었고, 회수된 락타이드의 순도는 95%로
10 확인되었다.

실시예 7: 에틸 락테이트를 이용한 락타이드 제조-(6)

실시예 2에서 PbO 대신에 Pb₃O₄를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 2의
15 과정을 반복하여 락타이드를 회수하였다. 상기 과정 중 제조된 젖산 올리고머의 분자량은 2,350 g/mol로 확인되었고, 회수된 락타이드의 순도는 96%로 확인되었다.

실시예 8: 부틸 락테이트를 이용한 락타이드 제조

20

수분을 5% 함유하고 있는 부틸 락테이트 50 g(Aldrich사)을 증류장치가 연결된 반응기에 주입 후 PbO 0.5g을 추가로 주입하였다. 이 때, 반응기 내부 온도는 180℃, 압력은 400 토르가 되도록 유지하였다. 약 10시간 반응 후 제조한 젖산 올리고머의 분자량은 1,850 g/mol로 확인되었다.

25

상기 단계에서 제조한 올리고머가 포함된 반응기 내부 온도를 200℃, 압력은 10 토르로 유지하였다. 이후 약 2시간 동안 증기 상태로 얻어지는 락타이드를 응축 후 회수하였다. 이때, 회수된 락타이드의 순도는 90%로

확인되었다.

비교예 1: $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 를 이용한 에틸 락테이트 중합 반응

- 5 상기 실시예 2에서 PbO 대신 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 촉매를 사용하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 진행한 결과, 에틸 락테이트의 중합 반응에 의한 젖산 올리고머의 생성이 일어나지 않았다.

비교예 2: SnO 를 이용한 에틸 락테이트 중합 반응

10

상기 실시예 2에서 PbO 대신 SnO 촉매를 사용하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 진행한 결과, 에틸 락테이트의 중합 반응에 의한 젖산 올리고머의 생성이 일어나지 않았다.

- 15 비교예 3: SnC_2O_4 를 이용한 에틸 락테이트 중합 반응

상기 실시예 2에서 PbO 대신 SnC_2O_4 촉매를 사용하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 진행한 결과, 에틸 락테이트의 중합 반응에 의한 젖산 올리고머의 생성이 일어나지 않았다.

20

특허청구범위:

1. 1) 알킬 락테이트를 납(Pb)계 촉매 하에서 중합하여 젖산 올리고머를 제조하는 단계; 및

5 2) 상기 젖산 올리고머를 해중합하여 락타이드를 수득하는 단계를 포함하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법.

2. 제1항에 있어서, 상기 알킬 락테이트가 $C_1 \sim C_{14}$ 알킬 락테이트 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는
10 방법.

3. 제2항에 있어서, 상기 알킬 락테이트가 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트 및 부틸 락테이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법.

15 4. 제1항에 있어서, 상기 알킬 락테이트가 젖산 발효액으로부터 얻어진 것을 특징으로 하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법.

5. 제4항에 있어서, 상기 알킬 락테이트가 젖산 발효액과 알콜 간의
20 에스테르화 반응을 통해 얻어진 것을 특징으로 하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법.

6. 제1항에 있어서, 상기 납계 촉매가 PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $Pb(OPh)_2$, $Pb(OAc)_2$ 및 PbO (셀)/실리카(코어)로 이루어진 군으로부터
25 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법.

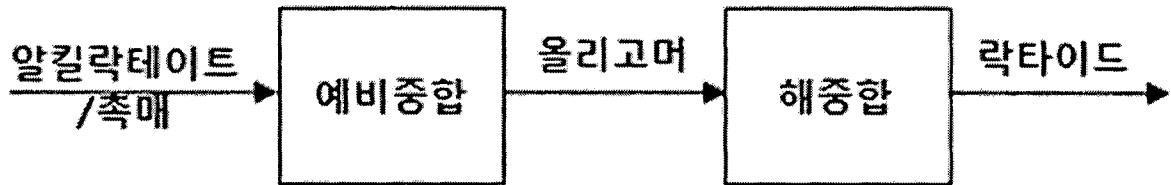
7. 제1항에 있어서, 상기 납계 촉매가 알킬 락테이트 대비 0.05 내지 10 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법.

5 8. 제1항에 있어서, 상기 단계 1이 120 내지 180℃ 범위의 온도 및 100 내지 500 토르의 압력 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법.

10 9. 제1항에 있어서, 상기 단계 2가 160 내지 230℃ 범위의 온도 및 5 내지 100 토르의 압력 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 알킬 락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법.

1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2

