



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0084501
(43) 공개일자 2014년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/02 (2006.01) C08G 64/32 (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0153999
(22) 출원일자 2012년12월27일
심사청구일자 2012년12월27일

(71) 출원인
롯데케미칼 주식회사
서울특별시 동작구 보라매로5길 51 (신대방동)
(72) 발명자
이명욱
대전 유성구 가정로 65, 109동 503호 (신성동, 대
림두레아파트)
황용택
대전 중구 계룡로 852, 26동 505호 (오류동, 삼성
아파트)
(뒀면에 계속)
(74) 대리인
김애라

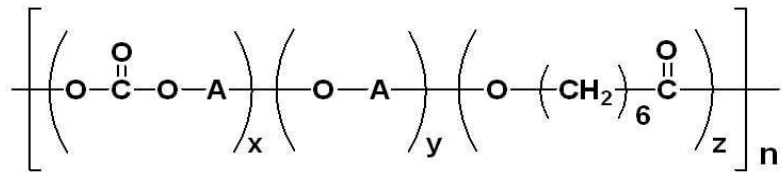
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **에스터기 및 에테르기가 도입된 이산화탄소 기반 삼원공중합체 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 에스터기 및 에테르기가 도입된 반복단위를 갖는 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 공중합체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되며 우수한 생분해특성을 갖는다.

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 치환되거나 치환되지 않은 선상, 분지상 또는 환상 알킬렌기이며,

x, y, z는 서로 독립적으로 2,000 이하의 정수이고,

n은 정수로서 n과 x, y, z와는 n=(a-x-y-z)의 관계를 가지며,

여기에서 a는 20,000 이하의 정수이다.

(72) 발명자

윤승웅

대전 유성구 가정로 63, 109동 507호 (신성동, 럭키하나아파트)

양영근

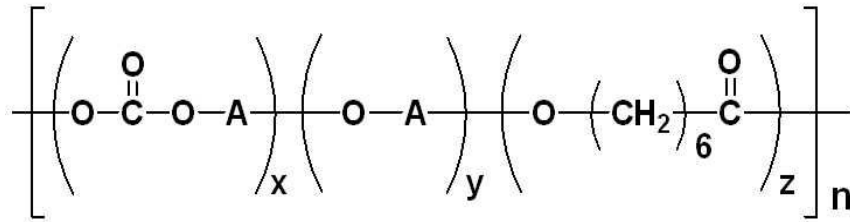
대전 유성구 가정로 65, 109동 901호 (신성동, 대림두레아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체:

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 A 는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 1,1-디메틸에틸렌, 시클로펜텐, 시클로헥센, 1-페닐에틸렌, 1-비닐에틸렌 및 1-트리플루오로메틸에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체의 중량평균 분자량이 1,000 내지 2,000,000인 것을 특징으로 하는 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체가 폴리(알킬렌 카보네이트-알킬렌옥사이드-카프로락톤) 공중합체인 것을 특징으로 하는 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체가 폴리(프로필렌 카보네이트-프로필렌옥사이드-카프로락톤) 공중합체인 것을 특징으로 하는 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체가 폴리(에틸렌 카보네이트-에틸렌옥사이드-카프로락톤) 공중합체인 것을 특징으로 하는 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체.

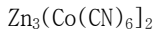
청구항 7

이산화탄소, 알킬렌옥사이드 및 카프로락톤을 이중금속시아나이드(DMC) 촉매 존재하에 삼원 공중합하여 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 지방족 폴리알킬렌 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 이중금속시아나이드(DMC) 촉매는 하기 화학식 2로 표시되는 촉매인 것을 특징으로 방법.

[화학식 2]



청구항 9

제7항에 있어서, 상기 공중합 반응은 이중금속시아나이드(DMC) 촉매를 알킬렌 옥사이드와 카프로락톤 총량을 기준으로 0.1 내지 10 중량 %를 첨가하고, 이산화탄소를 20 내지 50 bar의 압력으로 주입한 후 40 내지 70 °C의 온도로 24시간 내지 96시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소를 원료로 하여 제조된 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 에스터 및 에테르 작용기가 도입된 이산화탄소 기반 삼원공중합체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 세계 각국의 산업 발달과 인구의 증가로 인하여 자연환경의 파괴가 날로 증가하고 있으며 또한 대기 오염원의 방출량이 크게 증가하고 있다. 특히, 대기 오염원들 가운데 온실 가스의 방출량이 크게 증가하고 있어 전 세계의 기후 변화에 큰 문제를 일으키고 있다. 이산화탄소는 온실 가스의 주범으로 세계적 이상 기후를 일으키는 주요인으로 주목되고 있다. 이에 이산화탄소 방출량의 감축에 대한 새로운 해결책으로 이산화탄소를 원료로 이용하여 고분자 소재로 활용하는 방안이 활발히 연구되고 있다.

[0003] 또한, 플라스틱을 비롯한 고분자 소재는 우리 일상 생활의 편리함과 여러 현대 산업의 발전에 크게 기여하고 있지만 사용 후에 버려지는 폐고분자에 의한 환경 오염이 크게 증가하고 있다. 그러므로, 자연환경의 보호 차원에서 가수분해나 미생물에 의한 생분해가 가능한 고분자 소재의 개발 연구에 대한 관심이 고조되고 있다.

[0004] 현재, 지방족 폴리에스테르는 가수분해, 효소 분해 및 생분해가 가능한 것으로 알려져 있고, 이산화탄소와 알킬렌 옥사이드로부터 합성되는 지방족 폴리카보네이트도 지방족 폴리에스테르와 유사한 화학 구조를 하고 있어 가수분해, 효소분해 및 생분해될 가능성을 가지고 있으며, 최근에는 지방족 폴리카보네이트를 분해하는 미생물이 발견되었다는 연구결과도 보고되고 있어 친환경 대체소재로 주목받고 있다.

[0005] 그러나 지금까지 개발된 지방족 폴리카보네이트는 기계적, 열적 특성이 만족스럽지 못해 블렌드 등을 통해 물성을 개선하고자 시도되기도 하였다(미국특허공개 US2009/0234042호).

[0006] 또한, 이산화탄소와 알킬렌 옥사이드를 공중합함에 있어 이중금속시아나이드(DMC) 촉매를 사용하여 폴리알킬렌 카보네이트에 에테르기를 도입하여 폴리(알킬렌카보네이트-알킬렌옥사이드) 형태의 새로운 물리적 성질을 가진 고분자를 제조하기도 하였다. (대한민국특허 공개 KR 2009 / 0032086호)

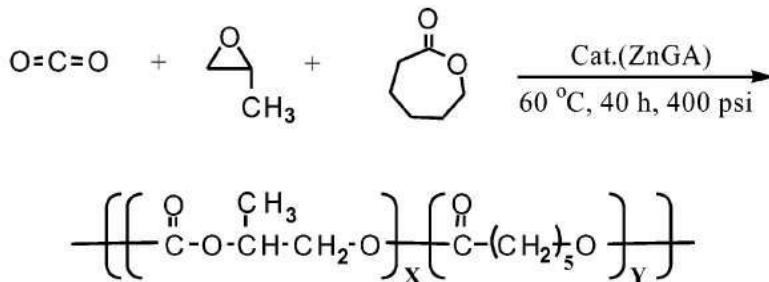
[0007] 또한, 이산화탄소와 알킬렌 옥사이드의 중합시 제3의 모노머로서 뷰티로락톤(γ -butyrolatone) 및 말레산무수물(maleic anhydride) 등을 도입하여 열안정성과 열분해 온도를 개선하는 방법이 제안 되었다(*polym. Int.* 2005, 54, 870-874, *Polymer* 2006, 47, 8453-8461).

[0008] 또한 폴리알킬렌카보네이트의 알킬렌 구조에 따라 생분해성을 나타내는 정도가 다른데, 알킬렌의 분자 구조가 커질수록 생분해성을 보이지 않기도 한다. 이를 보완하기 위해 기존의 폴리알킬렌카보네이트에 생분해성이 있는 에스터 작용기를 도입하여 생분해성이 증가 된 이산화탄소 기반 폴리머를 제조하는 연구가 다양하게 진행되고 있다.

[0009] 한국특허등록 제0373711호에서는 알킬렌옥사이드 및 이산화탄소와 생분해성 단량체인 락타이드(lactide)를 삼원

공중합하여 폴리(알킬렌카보네이트-락타이드)를 제조하였고, 한국특허등록 제0356373호에서는 알킬렌 옥사이드 및 이산화탄소와 발레로락톤(valerolactone)을 삼원공중합하여 폴리(알킬렌카보네이트-발레로락톤)을 제조하는 것이 보고되어 있다.

[0010] 그 외 프로필렌 옥사이드(propylene oxide), 이산화탄소 및 카프로락톤 (ϵ -caprolactone)을 삼원공중합하여 폴리(프로필렌카보네이트-카프로락톤) 공중합체를 제조하여 생분해성이 증가된 폴리알킬렌카보네이트를 제조하는 문헌(Yongtaek Hwang, et al., *Macromolecules* 2003, 36, 8210-8212)을 찾을 수 있다.



PPCCL

[0011] 그러나 지금까지 보고된 방법들은 글루타르산 아연(Zn Glutarate)을 촉매로 사용하였는데, 이는 낮은 활성으로 인해 효율성이 떨어지는 문제점을 보이거나, 생성된 폴리(알킬렌카보네이트-공-에스터)의 생분해성, 기계적, 열적 특성이 취약하여 그 용도가 극히 제한적인 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

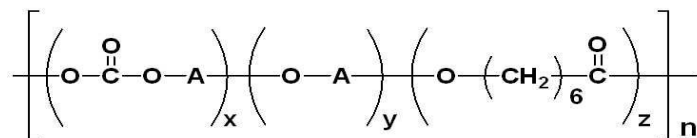
[0013] 따라서 본 발명은 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 기반으로 합성할 수 있는 폴리알킬렌카보네이트에 생분해성을 증가시킬 수 있는 에스터 작용기를 공단량체로 고분자 내에 도입함으로써 생분해 특성이 개선된 새로운 형태의 고분자를 제공하고자 한다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 고효율 촉매를 사용하여 새로운 형태의 고분자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는, 에스터기 및 에테르기가 도입된 반복단위를 갖는 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체를 제공한다.

[0016] [화학식 1]



[0017] 상기 식에서,
 [0018] A는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 치환되거나 치환되지 않은 선상, 분지상 또는 환상 알킬렌기이며,
 [0019] x, y, z는 서로 독립적으로 2,000 이하의 수이고,
 [0020] n은 정수로서 n과 x, y, z와는 n=(a-x-y-z)의 관계를 가지며,
 [0021] 여기에서 a는 20,000 이하의 정수이다.
 [0022]

[0023] 또한 본 발명은 또다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 이산화탄소, 알킬렌옥사이드 및 카프로락톤을 이중금속

시아나이드(DMC) 촉매 존재 하에 삼원공중합하여 상기 화학식 1로 표시되는 지방족 폴리알킬렌 카보네이트를 제조하는 방법을 제공한다.

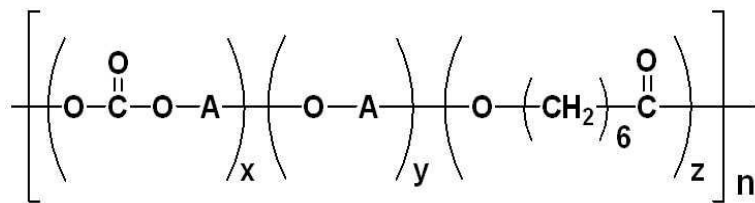
발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 에스터기와 에테르기가 도입된 지방족 폴리카보네이트는 기존의 이산화탄소 기반 고분자의 취약한 생분해 특성을 보완하여 친환경 소재로의 활용성 증대가 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명에 따른 에스터기와 에테르기가 도입된 지방족 폴리카보네이트는 생분해 특성이 우수하며, 하기 화학식 1로 표현된다.

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] 상기 식에서,

[0029] A는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 치환되거나 치환되지 않은 선상, 분지상 또는 환상 알킬렌기이며,

[0030] x, y, z는 서로 독립적으로 2,000 이하의 정수이고,

[0031] n은 정수로서 n과 x, y, z와는 n=(a-x-y-z)의 관계를 가지며,

[0032] 여기에서 a는 20,000 이하의 정수이다.

[0033] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 A는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 1,1-디메틸에틸렌, 시클로펜텐, 시클로헥센, 1-페닐에틸렌, 1-비닐에틸렌 및 1-트리플루오로메틸에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0034] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체의 중량평균 분자량이 1,000 내지 2,000,000 일 수 있다.

[0035] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체가 폴리(알킬렌 카보네이트-알킬렌옥사이드-카프로락톤) 공중합체이고, 더욱 바람직하게는 폴리(프로필렌 카보네이트-프로필렌옥사이드-카프로락톤) 공중합체 또는 폴리(에틸렌 카보네이트-에틸렌옥사이드-카프로락톤) 공중합체인 것을 특징으로 하는 지방족 폴리알킬렌카보네이트 공중합체 일 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 화학식 1의 지방족 폴리알킬렌카보네이트는 이산화탄소, 알킬렌옥사이드, 카프로락톤을 이중금속시아나이드(DMC, double metal cyanide) 촉매 하에서 삼원 공중합하는 공정에 의해 제조될 수 있다.

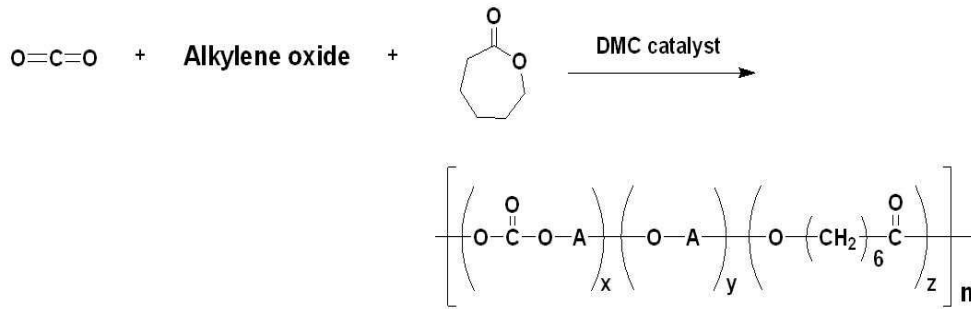
[0037] 상기 이중금속시아나이드(DMC) 촉매는 하기 화학식 2로 표시되는 촉매인 것이 바람직하다.

[0038] [화학식 2]



[0040] 상기 반응은 하기 반응식 1에 나타낸 것과 같이 진행될 수 있다.

[0041] [반응식 1]



[0042]

[0043] 상기 반응식 1에서, 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1-부텐 옥사이드, 2-부텐 옥사이드, 1,1-디메틸에틸렌 옥사이드, 시클로펜텐 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드, 1-페닐에틸렌 옥사이드, 1-비닐에틸렌 옥사이드 및 1-트리플루오로메틸에틸렌 옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0044] 또한, x, y, z는 서로 독립적으로 2,000 이하의 정수이고, n은 정수로서 x, y, z와는 n = (a - x - y - z)의 관계를 가지며, 여기에서 a는 20,000 이하의 정수이며, A는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 1,1-디메틸에틸렌, 시클로펜텐, 시클로헥센, 1-페닐에틸렌, 1-비닐에틸렌 및 1-트리플루오로메틸에틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 알킬렌기이다.

[0045] 상기 공중합 공정을 보다 자세히 설명하면 다음과 같다.

[0046] 먼저 알킬렌 옥사이드와 [화학식 3]의 카프로락톤을 바람직하게는 약 5:5의 몰비율로 혼합하고 이 혼합물에 [화학식 2]의 이중금속시아나이드(DMC) 촉매, 바람직하게는 진공 건조된 이중금속시아나이드(DMC) 촉매를 알킬렌 옥사이드와 카프로락톤 총량을 기준으로 0.1 내지 10 중량 %를 첨가한다.

[0047] [화학식 3]



[0048]

[0049] 상기 공정은 질소 분위기 하 또는 글러브 박스 내에서 실시하는 것이 바람직하다. 이산화탄소를 20 내지 50 bar의 압력으로 고압 반응기에 주입한 후 40 내지 70 °C의 온도로 24시간 내지 96시간 동안 공중합 반응을 진행한다. 상기 공중합 반응에서 이산화탄소가 중합체 내로 고정화되도록 하기 위해서는 반응 온도가 낮고, 압력이 높을수록 유리하다.

[0050] 반응 종결 후, 미반응 이산화탄소를 제거하고, 80 내지 120 °C의 진공 건조 오븐에서 잔여 반응 물질과 부반응 물질을 제거하면 본 발명에 따른 화학식 1의 공중합체를 얻을 수 있다.

[0051] 본 발명에서 사용된 이중금속시아나이드(DMC) 촉매는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있지만 특별히 한정되는 것은 아니다. 증류수와 tBuOH에 녹인 K₃Co(CN)₆ (헥사시아노코발트산(III) 칼륨), 보다 바람직하게는 재결정된 K₃Co(CN)₆와 역시 증류수와 tBuOH에 녹인 ZnCl₂(염화아연)을 천천히 혼합한 후 혼합된 용액을 상온에서 30분 내지 60분 동안 격렬하게 교반시킨다. 반응이 끝난 후 생성된 물질을 분리하기 위해 증류수와 tBuOH의 혼합물로 씻어 준다. 촉매를 용매와 더 잘 분리하기 위해 원심분리기를 사용하며, 증류수와 tBuOH의 혼합물의 tBuOH의 양을 점점 늘려가며 생성된 촉매를 여러 번 씻어 촉매에서 수분을 제거해 준다. 세척이 끝난 촉매는 50 내지 70 °C의 진공 건조 오븐에서 하루 이상 건조한 후 고분자 중합에 사용한다.

[0052] 전술한 방법으로 생성된 공중합체는 알킬렌 옥사이드 단독의 중합체인 에테르기가 포함되어 있는 관계로 고분자의 성질이 유연해지며, 카프로락톤의 첨가로 인해서 카프로락톤이 첨가 되지 않았을 때보다 생분해 특성이 증가한다. 또한, 본 발명에서 사용한 이중금속시아나이드(DMC) 촉매는 색깔을 띠고 있지 않아 그 생성물인 공중합체도 역시 투명한 색을 나타내므로 다양한 소재로 활용될 수 있다.

[0053] 이하 구체적인 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 예시일 뿐 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0054] <실시에 1>
- [0055] 재결정된 $K_3Co(CN)_6$ 와 $ZnCl_2$ 으로부터 합성한 이중금속시아나이드(DMC) 촉매 10mg을 60 °C에서 하루 동안 진공 건조하여 수분을 제거하였으며, 가압 반응기는 하루 동안 가스유출(leak) 테스트를 통해 가스가 새지 않는 것을 확인하였다.
- [0056] 가압 반응기를 질소 분위기 하의 글로브 박스 내에 위치시킨 후 상기 건조된 이중금속시아나이드(DMC) 촉매를 가압 반응기에 넣고, 여기에 프로필렌 옥사이드 12ml(0.172 mol), 카프로락톤 19ml(0.172 mol)을 넣었다. 가압 반응기의 뚜껑을 덮고, 이 가압 반응기에 이산화탄소를 30bar가 되도록 주입한 후, 50 °C로 유지하면서 72시간 동안 반응시켰다. 이산화탄소가 30bar로 주입된 가압 반응기는 50 °C로 유지시키는 동안 40bar까지 올라간 후 반응이 진행되면서 서서히 압력이 줄어 들었다.
- [0057] 반응이 종결되면 온도를 상온으로 낮춘 후, 미반응 이산화탄소를 제거하고, 80 °C의 진공 건조 오븐에서 남은 반응물질 및 부반응 물질을 제거하여 최종 생성물을 얻었다.
- [0058] 얻어진 생성물의 무게를 측정하여 수율을 구하고, 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)을 사용하여 공중합체 생성물의 구조를 확인하였다. 반응 결과, 5.3 g의 폴리(프로필렌 카보네이트-프로필렌 옥사이드-카프로락톤)을 얻었다.
- [0059] 1H NMR ($CDCl_3$) : δ 4.95(m, 1H), 4.19~4.00(m, 3.5H), 3.63~3.37(m, 2.4H), 2.60(m, 1.2H), 2.34(m, 1.1H), 1.82~1.55(m, 6.5H), 1.46~1.09(m, 6.3H)
- [0060] 시차 주사 열량측정법(DSC)을 통해 T_g -8.52 °C, T_m 40.61 °C를 측정하였고, 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 통해 수평균 분자량 M_n 12242 g/mol과 중량 평균 분자량 M_w 37515 g/mol, 분자량 분포도 MWD 3.06을 확인하였다.
- [0061] <비교예 1>
- [0062] 재결정된 $K_3Co(CN)_6$ 와 $ZnCl_2$ 으로부터 합성한 이중금속시아나이드(DMC) 촉매 5mg을 60 °C에서 하루 동안 진공 건조하여 수분을 제거하였으며, 가압 반응기는 하루 동안 가스 유출 테스트를 통해 가스가 새지 않는 것을 확인하였다. 질소 분위기 하의 글로브 박스에서 가압 반응기에 상기 건조된 이중금속시아나이드(DMC) 촉매를 넣고, 여기에 프로필렌 옥사이드 12ml(0.172 mol)을 넣었다. 가압 반응기의 뚜껑을 덮고, 이 가압 반응기에 이산화탄소를 30bar가 되도록 주입한 후, 50 °C로 유지하면서 72시간 동안 반응시켰다. 이산화탄소가 30bar로 주입된 가압 반응기는 50 °C로 유지시키는 동안 40bar까지 올라간 후 반응이 진행되면서 서서히 압력이 줄어 들었다.
- [0063] 반응이 종결되면 온도를 상온으로 낮춘 후, 이산화탄소를 제거하고, 80 °C의 진공 건조 오븐에서 남은 반응물질 및 부반응 물질을 제거하여 최종 생성물을 얻었다.
- [0064] 얻어진 생성물의 무게를 측정하여 수율을 구하고, 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)을 사용하여 공중합체 생성물의 구조를 확인하였다. 반응 결과, 7.9 g의 폴리(프로필렌 카보네이트-프로필렌 옥사이드)를 얻었다.
- [0065] 1H NMR ($CDCl_3$) : δ 5.00~4.85(m, 1H), 4.27~4.01(m, 2H), 3.70~3.50(m, 3H), 1.34~1.28(m, 3H), 1.18~1.13(m, 3H)
- [0066] 시차주사열량측정법(DSC)을 통해 T_g -4.0 °C를 측정하였고, 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 통해 수평균 분자량 M_n 22462 g/mol과 중량 평균 분자량 M_w 50862 g/mol, 분자량 분포도 MWD 2.26을 확인하였다.
- [0067] 상기 실시예와 비교예의 결과로부터 카프로락톤을 공단량체로 사용하여 중합한 결과 비교예 1의 중합체와 달리 에스테르기와 에테르기가 도입된 신규 중합체가 형성되었음을 확인할 수 있다.