

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 28일 (28.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/164577 A1

- (51) 국제특허분류: *B01J 23/06* (2006.01) *B01J 31/12* (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002916
 - (22) 국제출원일: 2017년 3월 17일 (17.03.2017)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2016-0035411 2016년 3월 24일 (24.03.2016) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 이준의 (LEE, Jun Wye); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이일하 (LEE, Il Ha); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박승영 (PARK, Seung Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기환 (KIM, Ki-Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김성경 (KIM, Sung-Kyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2017/164577 A1

(54) Title: ORGANOZINC-SUPPORTED CATALYST, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR PREPARING POLYALKYLENE CARBONATE RESIN USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 유기 아연 담지 촉매, 이의 제조 방법, 및 상기 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to an organozinc-supported catalyst, a method for producing the same, and a method for preparing a polyalkylene carbonate resin using the catalyst. The organozinc-supported catalyst provided through the present invention includes a zinc dicarboxylate-based catalyst supported on a zinc compound layer formed on at least a portion of a support surface. The organozinc-supported catalyst can be used repeatedly or continuously while exhibiting improved selectivity in the polymerization process for preparing a polyalkylene carbonate resin.

(57) 요약서: 본 발명은 유기 아연 담지 촉매, 이의 제조 방법, 및 상기 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명을 통해 제공되는 유기 아연 담지 촉매는 지지체 표면의 적어도 일부에 형성된 아연 화합물 층에 담지된 아연 디카르복실레이트계 촉매를 포함하는 것으로서, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 중합 과정에서 향상된 선택도를 나타내면서도 반복적 또는 연속적으로 사용이 가능하다.

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 아연 담지 촉매, 이의 제조 방법, 및 상기 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법

5 【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 3월 24일자 한국 특허 출원 제10-2016-0035411호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10

본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 종합 과정에서 향상된 선택도를 나타내면서도 반복적 또는 연속적으로 사용이 가능한 유기 아연 담지 촉매 및 이의 제조 방법과, 상기 유기 아연 담지 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

15 【배경기술】

폴리알킬렌 카보네이트는 비결정성의 투명 수지로서, 유사 계열의 엔지니어링 플라스틱인 방향족 카보네이트와 달리, 지방족 구조만을 가지고 있으며, 이산화탄소와 에폭사이드를 단량체로 하여 촉매 하에서 공중합 반응에 의해 합성된다. 이러한 폴리알킬렌 카보네이트는 우수한 투명성, 20 신율 및 산소 차단 성능을 가지고 있고, 생분해성을 나타내며, 연소 시 이산화탄소와 물로 완전히 분해되어 탄소 잔류물이 남지 않는다는 장점을 가지고 있다.

이에 따라 이러한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 다양한 촉매가 연구 및 제안되고 있으며, 대표적인 촉매로서 아연 및 25 디카르복실산이 결합된 아연 글루타레이트 촉매 등의 아연 디카르복실레이트계 촉매가 알려져 있다.

이러한 아연 디카르복실레이트계 촉매는 아연 전구체 및 디카르복실산을 반응시켜 나노미터 스케일의 분말 형태로 제조되는 데, 분말 형태의 촉매는 상당한 크기를 갖는 응집체를 형성함으로써 폴리알킬렌 30 카보네이트 수지 제조 중 표면적이 감소되게 되어, 촉매 활성이 저하되는

문제가 있다.

또한, 기존에 알려진 아연 디카르복실레이트계 촉매는 폴리알킬렌 카보네이트 중합 생성물에 대한 선택도가 95% 수준이어서, 이를 이용하여 중합 시 폴리알킬렌 카보네이트 이외에 알킬렌 카보네이트와 같은 부산물이 5 생성된다. 이 때문에, 중합 이후 부산물을 제거하기 위한 추가 공정을 필요로 한다.

부가하여, 기존의 아연 디카르복실레이트계 촉매는 백바이팅 반응(Backbiting reaction)에 의해 중합된 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 해중합을 일으키므로 중합 종료 후 수지로부터 제거가 필요하다. 이를 위해, 10 추가적인 응집제를 투입한 후 필터를 이용하여 물리적으로 제거하거나, 혹은 이온교환수지를 이용하여 화학적으로 제거하는 방법이 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 방법들을 이용한 아연 디카르복실레이트계 촉매의 제거는 용매를 추가로 투입하여 점도를 낮춰준 후, 촉매를 제거한 다음 용매를 제거하는 공정을 포함하여 많은 에너지가 소비될 뿐만 아니라 중합에 15 사용된 촉매의 재사용이 까다롭다는 문제점이 있었다.

이로 인해, 반응 표면적이 크고 중합 반응 생성물에 대한 선택도가 높음과 동시에 용이하게 회수 가능하여 반복적 또는 연속적으로 사용할 수 있는 아연 디카르복실레이트계 촉매가 계속적으로 요구되고 있다.

【발명의 내용】

20 **【해결하려는 과제】**

본 발명에서는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 중합 과정에서 생성물에 대한 향상된 선택도를 나타내면서도 반복적 또는 연속적으로 사용 가능한 유기 아연 담지 촉매와 이의 제조 방법이 제공된다.

또한, 본 발명에서는 상기 유기 아연 담지 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법이 제공된다. 25

【과제의 해결 수단】

본 발명에 따르면, 지지체; 상기 지지체 표면의 적어도 일부에 형성된 아연 화합물층; 및 상기 아연 화합물층에 담지된 아연 디카르복실레이트계 촉매;를 포함하는 유기 아연 담지 촉매가 제공된다. 30

또한, 본 발명에 따르면, 지지체에 아연 산화물을 처리하여 상기

지지체 표면의 적어도 일부에 아연 화합물층을 형성하는 단계; 및 상기 아연 화합물을 디카르복실산과 반응시켜, 상기 아연 화합물층에 아연 디카르복실레이트계 촉매를 담지시키는 단계;를 포함하는 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법이 제공된다.

5 그리고, 본 발명에 따르면, 상기 유기 아연 담지 촉매의 존재 하에, 에폭사이드 및 이산화탄소를 포함한 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법이 제공된다.

10 이하, 발명의 구현예들에 따른 유기 아연 담지 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 유기 아연 담지 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 대해 상세히 설명하기로 한다.

 그에 앞서, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 15 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 또한, 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.

20 **유기 아연 담지 촉매**

 발명의 일 구현예에 따르면, 지지체; 상기 지지체 표면의 적어도 일부에 형성된 아연 화합물층; 및 상기 아연 화합물층에 담지된 아연 디카르복실레이트계 촉매;를 포함하는 유기 아연 담지 촉매가 제공된다.

 여기서, “담지 촉매”라 함은, 원하는 화학 반응에 대해 활성을 25 갖는 촉매를 비활성을 갖는 담체에 고정시켜 촉매의 활성을 높이거나 부가적인 장점을 얻을 수 있도록 제조된 촉매를 포괄하여 지칭할 수 있다. 이 때, 촉매는 담체의 표면 혹은 내부의 기공에 화학적으로 또는 물리적으로 고정되어 있을 수 있다. 따라서, “유기 아연 담지 촉매”라 함은, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조에 활성을 갖는 아연 30 디카르복실레이트계 촉매와 같은 유기 아연 촉매가, 아연 화합물층의 내부

또는 표면에 공유 결합 또는 배위 결합 등의 화학 결합에 의해 혹은 접착, 부착, 흡착 또는 적어도 일부가 매립된 것과 같은 물리적 힘에 의해 고정되어 존재함을 지칭할 수 있다.

한편, 기존의 유기 아연 촉매는 지지체의 사용 없이 금속 유기 골격(Metal-Organic Framework; MOF)을 갖는 응집된 분말 형태의 단일 물질로, 그 단일 입자의 크기는 수십 나노미터 내지 수 마이크로미터이나, 대개 응집하여 수백 나노미터 내지 수백 마이크로미터 크기의 응집체를 형성한다.

따라서, 주로 촉매 응집체의 외곽에 위치한 촉매에서만 제한적인 활성을 나타내어, 합성에 대한 활성 및 선택도가 낮을 뿐만 아니라, 이로 인해 원하는 활성을 나타내기 위해 추가로 투입되는 다량의 촉매 및 사용된 다량의 촉매에 대한 제거 공정이 추가로 요구된다.

이에 본 발명자들의 지속적인 연구 결과, 지지체 표면에 통상적으로 아연 전구체로 사용되는 아연 화합물을 이용하여 아연 화합물층을 형성시키고, 상기 아연 화합물층에서 바로 디카르복실산과의 반응을 통해 아연 디카르복실레이트계 촉매를 제조할 경우, 아연 디카르복실레이트계 촉매가 상기 아연 화합물층에 담지되어, 기존의 유기 아연 촉매와 달리 응집 없이 넓은 반응 표면적을 가질 수 있음을 확인하였다.

특히, 이러한 유기 아연 담지 촉매는 서로 응집되지 않아 표면에 노출된 대부분의 촉매가 중합 반응에 참여할 수 있고, 중합 반응 생성물에 대한 높은 선택도를 나타내어 부산물 제거 공정이 요구되지 않을 수 있다. 또한, 지지체의 종류 및 형태에 따라 다양한 형태로 제조 가능하여, 여러 방식의 중합 공정에 이용될 수 있다.

더욱이, 상기 유기 아연 담지 촉매는 사용 후에도 대부분의 촉매가 그대로 담지되어 있어 반복적인 재사용이 가능하고, 연속 반응에도 사용될 수 있으며, 해중합의 우려가 없어 중합 후 제거 공정이 요구되지 않아, 이산화탄소와 에폭사이드의 반응에 의한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조에 매우 효율적으로 적용될 수 있다.

상기 지지체는 1차원의 침상형, 2차원의 판형 또는 3차원의 구형의 형태일 수 있다. 상기 지지체로 촉매가 사용되는 반응의 형태에 따라

적절한 형태 및 크기의 물질이 사용될 수 있다.

구체적으로, 상기 지지체로는 아연 화합물을 고정시킬 수 있으며 중합 반응 시 비활성을 나타내는 물질이면 무기 물질 또는 유기 물질 제한 없이 모두 사용될 수 있다.

5 예를 들어, 상기 지지체는 이산화규소(SiO₂), 산화지르코늄(ZrO₂), 산화알루미늄(Al₂O₃), 염화마그네슘(MgCl₂), 염화칼슘(CaCl₂), 산화마그네슘(MgO), 산화티탄(TiO₂), 산화붕소(B₂O₃), 산화칼슘(CaO), 산화바륨(BaO), 산화토륨(ThO₂), 스테인리스 스틸 및 실리콘 카바이드(SiC)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 무기 물질일 수 있다.

10 한편, 상기 지지체 표면의 적어도 일부에는 후술할 제조 방법에 의해 아연 화합물층이 형성될 수 있다. 바람직하게는, 상기 지지체 표면의 전부에 아연 화합물층이 형성되어 상기 아연 화합물층에 지지되는 촉매의 표면적이 증가될 수 있다.

 이러한 아연 화합물로는 이전부터 아연 디카르복실레이트계 촉매의
15 제조에 사용되던 임의의 아연 전구체가 별다른 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 아연 화합물은 산화아연(ZnO), 황산아연(ZnSO₄), 염소산아연(Zn(ClO₃)₂), 질산아연(Zn(NO₃)₂), 초산아연(Zn(OAc)₂) 및 수산화아연(Zn(OH)₂)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다. 이 중에서도, 촉매 제조의 용이성 측면에서 산화아연(ZnO)이 아연
20 화합물로 적절할 수 있다.

 상기 아연 화합물층은 10 내지 1000 nm, 구체적으로 100 내지 800 nm, 또는 더욱 구체적으로 100 내지 600 nm의 두께를 가질 수 있다. 아연 화합물층의 두께가 상기 범위일 때, 아연 디카르복실레이트계 촉매가 효과적으로 담지될 수 있다. 아연 화합물층의 두께가 10 nm보다 얇을 경우,
25 디카르복실산과 충분한 반응이 이루어지지 않아 충분한 양의 담지 촉매가 제조되기 어려울 수 있고, 아연 화합물층의 두께가 1000 nm보다 두꺼울 경우, 비용적 측면에서 효율적이지 못하다.

 이때, 상기 아연 화합물층의 구조 및 형태는 후술할 제조 방법에서
기판의 종류, 아연 화합물의 증착 방법 또는 증착 물질 등을 변경함으로써
30 달라질 수 있다.

일 예로, 상기 아연 화합물층은 복수 개의 아연 화합물이 밀집된 구조를 가질 수 있는 데, 구체적으로 나노 로드(nano-rod), 나노 헤어(nano-hair), 나노 섬유(nano-fiber), 나노 필라(nano-pillar), 또는 나노 와이어(nano-wire) 형태의 아연 화합물이 밀집된 구조를 가질 수 있다.

5 상기 아연 화합물의 형태는 상기 아연 화합물층이 형성된 지지체의 종단면을 주사전자현미경(SEM)과 같은 분석 장비로 관찰하여 확인할 수 있다. 이에 따라, 상기 아연 화합물층은 돌출부와 함몰부를 동시에 가져 편평한 표면을 갖는 경우에 비해 촉매의 담지 효율이 높을 수 있다.

 한편, 상기 아연 디카르복실레이트 촉매는 상기 아연 화합물과
10 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 얻어질 수 있다. 구체적으로, 상기 아연 디카르복실레이트 촉매는 상기 아연 화합물층을 이루는 아연 화합물과 디카르복실산을 반응시켜 얻어질 수 있으며, 바람직하게는 후술할 제조 방법에 의해 얻어질 수 있다. 상기 아연 화합물과 디카르복실산이 화학적으로 반응하여 아연 디카르복실레이트계 촉매가 생성됨에 따라, 촉매
15 담지를 위한 별도의 공정 없이 아연 화합물층에 아연 디카르복실레이트계 촉매가 담지될 수 있다. 즉, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 상기 아연 화합물층의 아연 화합물과 디카르복실산과의 반응에 의해 담지될 수 있다. 이에 따라, 아연 디카르복실레이트계 촉매는 아연 화합물층에 화학적 혹은 물리적으로 결합되어 있을 수 있다.

20 이때, 상기 아연 화합물과 디카르복실산의 반응은 아연 화합물층의 표면에서 진행될 수 있다. 이에 따라, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 상기 아연 화합물층의 표면에 담지되어 있을 수 있다. 구체적으로, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 상기 아연 화합물층의 표면에 플레이크(flake) 형태로 담지되어 있을 수 있다. 상기 아연
25 디카르복실레이트계 촉매가 얇게 저민 조각과 같은 플레이크 형태를 가지고 담지되어 있음에 따라, 기존 분말 형태를 갖는 촉매와 달리, 촉매간의 응집 현상이 현저히 줄어들어, 표면적의 감소에 따른 촉매 활성의 저하가 최소화될 수 있다.

 이러한 아연 디카르복실레이트계 촉매는 10 내지 500 nm 두께의
30 박막을 이루며, 아연 화합물층의 표면에 담지되어 있을 수 있다.

그리고, 상기 아연 전구체와 반응하는 디카르복실산으로는, 임의의 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 디카르복실산은 말론산, 글루타르산, 숙신산, 및 아디프산으로 이루어진 군에서 선택된 지방족 디카르복실산이나; 테레프탈산, 이소프탈산, 호모프탈산, 및 페닐글루타르산으로 이루어진 군에서 선택된 방향족 디카르복실산; 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 이외에도, 상기 디카르복실산은 탄소수 3 내지 20의 다양한 지방족 또는 방향족 디카르복실산이 사용될 수 있다.

따라서, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 아연 말로네이트계 촉매, 아연 글루타레이트계 촉매, 아연 숙시네이트계 촉매, 아연 아디페이트계 촉매, 아연 테레프탈레이트계 촉매, 아연 이소프탈레이트계 촉매, 아연 호모프탈레이트계 촉매 및 아연 페닐글루타레이트계 촉매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 다만, 상기 유기 아연 촉매의 활성 등의 측면에서 상기 디카르복실산으로 글루타르산이 사용될 수 있어, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매로는 아연 글루타레이트계 촉매가 적절하다.

이미 상술한 바와 같이, 일 구현예에 따른 유기 아연 담지 촉매에서 촉매는 특정한 형태 및 크기를 갖는 지지체 및 이러한 지지체 표면에 형성된 아연 화합물층에 고정되어 있기 때문에, 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조를 위한 중합 반응이 끝난 후에도 아연 화합물층에서 이탈 없이 원래의 형태를 유지할 수 있다. 또한, 기존의 분말형 유기 아연 촉매가 중합 후 고분자 용액에 그대로 존재하여 고분자 용액으로부터 반드시 분리해내야 하는 것과는 달리, 상기 유기 아연 담지 촉매는 중합 중에는 상기 용액 내에 매우 적은 양만이 존재하므로 용액으로부터 촉매를 제거하는 추가 공정이 필요 없을 뿐만 아니라, 투입한 촉매의 대부분의 회수가 가능할 수 있다. 이로써, 일 구현예에 따른 유기 아연 담지 촉매는 3 회 이상의 반복 사용이 가능할 수 있다.

유기 아연 담지 촉매의 제조 방법

한편, 발명의 다른 구현 예에 따르면,

지지체에 아연 화합물을 처리하여 상기 지지체 표면의 적어도 일부에 아연 화합물층을 형성하는 단계; 및

상기 아연 화합물을 디카르복실산과 반응시켜, 상기 아연 화합물층에 아연 디카르복실레이트계 촉매를 담지시키는 단계;

5 를 포함하는 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법이 제공된다.

상기 제조 방법에서의 지지체, 아연 화합물 및 디카르복실산 및 아연 화합물층에 관한 사항은 상술한 바를 참조한다.

도 1은 일 구현예의 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법을 나타내는 개략적인 모식도이다.

10 이하, 도 1을 참조하여 일 구현예의 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법을 설명하도록 한다.

먼저, 지지체(1)에 아연 화합물을 처리하여, 상기 지지체(1) 표면의 적어도 일부, 바람직하게는 지지체(1) 표면의 전부에 아연 화합물층(2)을 형성하는 단계를 수행한다.

15 이때, 상기 아연 화합물의 처리는 지지체 및 아연 화합물의 종류에 따라 증착법, 스프인 코팅법, 스프레이법, 잉크젯 프린터법, 딥핑법, 캐스팅법, 그라비아 코팅법, 바코팅, 롤코팅법 등 일반적으로 도포 방법으로 알려진 방법들을 적절히 사용하여 수행될 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

20 구체적으로, 상기 아연 화합물의 처리는 상기 지지체(1) 표면에 아연 화합물을 증착하는 방법으로 수행될 수 있다.

예를 들어, 사용되는 증착의 방법으로 물리적 기상증착(Physical Vapor Deposition; PVD) 또는 화학적 기상증착(Physical Vapor Deposition; PVD)이 사용 될 수 있다.

25 상기 물리적 기상증착 방법으로는 스퍼터링 증착(Sputtering deposition), 열증발 진공증착(Thermal evaporation deposition), 또는 이온빔 보조증착(Ion-beam assisted deposition) 방법 등이 사용될 수 있고, 상기 화학적 기상증착 방법으로는 상압 화학적 증착(Atmospheric pressure chemical vapor deposition; APCVD), 저압 화학적 증착(Low pressure CVD; 30 LPCVD), 플라즈마 화학적 증착(Plasma enhanced CVD; PECVD), 에어로졸

보조식 화학적 증착(Aerosol assisted CVD; AACVD), 또는 원자층 증착(Atomic Layer CVD; ALCVD) 방법 등이 사용될 수 있다. 이 중에서, 스퍼터링 증착 방법이 낮은 온도에서도 수행 가능하여 다양한 지지체에 적용 가능하고, 특정 화학 반응을 요구하지 않는다는 점에서 바람직할 수 있다.

상기 아연 화합물의 처리는 상술한 방법에 의해 상기 아연 화합물층(2)이 10 nm 내지 1000 nm의 두께를 갖도록 수행될 수 있다. 이 경우 아연 화합물과 디카르복실산의 반응이 원활하게 진행되면서 반응을 통해 생성된 아연 디카르복실레이트계 촉매가 아연화합물층(2)에 효과적으로 담지될 수 있다. 아연 화합물층의 두께가 상술한 범위를 갖는 경우 비용이 효율적이면서도 디카르복실산과의 반응이 충분히 이루어질 수 있다.

다음으로, 형성된 아연 화합물층(2) 내 아연 화합물을 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산과 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 합성하고, 이와 동시에 상기 아연 화합물층에 합성된 아연 디카르복실레이트계 촉매(3)를 담지시키는 단계를 수행한다.

이때, 상기 아연 화합물과 디카르복실산과의 반응은 상기 디카르복실산을 균일하게 분산 또는 용해시킬 수 있는 용매의 존재 하에서 진행될 수 있으며, 또한, 상기 아연 화합물층(2)과 용매 중의 디카르복실산과 충분한 접촉이 가능한 방법이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 예를 들어, 교반이 가능한 반응기 내에 용매와 디카르복실산을 투입한 후 아연 화합물층(2)이 형성된 지지체(1)를 고정시키고 교반을 통해 반응을 진행할 수 있다. 다르게는, 베드 타입 반응기 내에 아연 화합물층(2)이 형성된 지지체(1)를 투입 혹은 고정시킨 후 용매와 디카르복실산을 순환시켜 반응을 진행할 수도 있다.

이때 용매로는 상기 디카르복실산을 균일하게 분산 또는 용해시킬 수 있는 것으로 알려진 임의의 유기 또는 수성 용매가 사용될 수 있다. 이러한 용매의 보다 구체적인 예로는, 톨루엔, 헥산, 디메틸포름아마이드, 아세톤, 메탄올, 에탄올 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 들 수 있다.

상기 용매는 일반적으로 아연 화합물층(2)이 형성된 지지체(1)가 충분히 잠길 수 있는 적절한 양을 투입하는 것이 바람직하며, 이때 용매는 디카르복실산 1 몰 대비 2 내지 1000 몰로 투입될 수 있다. 구체적으로, 용매는 디카르복실산 1 몰 대비 5 내지 100 몰, 또는 10 내지 50 몰로 투입될 수 있다. 상기 범위에서 용매 내에 디카르복실산이 적절하게 분산되어 촉매 합성 반응의 진행이 효과적으로 이루어질 수 있다.

그리고, 상기 아연 화합물과 디카르복실산과의 반응은 약 40 내지 130°C의 온도에서 약 1 시간 내지 48 시간 동안 동안 진행될 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 용매의 존재 하에, 약 40 내지 80°C의 온도에서 약 1 시간 내지 24 시간 반응을 진행한 후 약 80 내지 130°C의 온도에서 약 1 시간 내지 24 시간 추가로 반응을 진행할 수 있다. 이러한 반응 온도 또는 시간 등을 조절함에 따라, 균일한 형태를 갖는 아연 디카르복실레이트계 촉매가 아연 화합물층에 고르게 담지된 일 구현예의 담지 촉매가 제조될 수 있다.

이러한 상기 아연 화합물과 디카르복실산과의 반응은 상기 아연 화합물층(2)의 표면에서 진행될 수 있다. 구체적으로, 상기 반응은 아연 화합물층(2) 중 지지체(1)와 대향되는 외부 표면으로부터 내부 방향으로 10 내지 500 nm 두께 지점까지를 의미하는 표면 부분에서 진행될 수 있으며, 그 반응 정도는 반응 시간 및 투입되는 디카르복실산의 양에 비례할 수 있다.

이렇듯 상기 아연 화합물과 디카르복실산과의 반응이 아연 화합물층(2)의 10 내지 500 nm 두께의 표면 부분에서 진행됨에 따라, 반응으로 인해 합성된 아연 디카르복실레이트계 촉매가 상기 아연 화합물층의 표면 부분에 박막 형태의 구조를 이루면서 담지될 수 있다. 결과적으로, 담지되어 있는 아연 디카르복실레이트계 촉매의 대부분이 폴리알킬렌 카보네이트 중합 반응에 노출되어 있어 촉매 활성이 향상될 수 있다.

한편, 일 구현예의 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법은, 상기 아연 화합물층(2)에 아연 디카르복실레이트계 촉매(3)가 담지된 지지체(1)를 세척 후 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 세척 단계는 상술한 반응에 사용될 수 있는 용매를 사용하여 여러 번 반복하여 미반응된 반응물이 남아있지 않을 때까지 진행될 수 있다. 또한, 상기 건조 단계는 약 40 내지 200℃의 온도 하에 진공 건조하여 진행될 수 있다.

5

폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법

한편, 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 상술한 유기 아연 담지 촉매의 존재 하에, 에폭사이드 및 이산화탄소를 포함한 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법이

10

제공된다. 이러한 수지의 제조 방법에서, 상기 유기 아연 담지 촉매는 불균일 촉매의 형태로서 사용될 수 있고, 상기 중합 단계는 유기 용매 내에서 용액 중합으로 진행될 수 있다. 즉, 상기 중합 단계는, 에폭사이드, 이산화탄소 및 용매를 포함하는 반응 혼합물과 상기 유기 아연 담지 촉매의 지속적인

15

접촉이 가능한 용액 중합으로 진행 가능하다. 이로써, 반응열이 적절히 제어될 수 있으며, 얻고자 하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 분자량 또는 점도 제어가 용이해질 수 있다.

20

도 2는 일 구현예의 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 용액 중합 시스템의 개략적인 모식도이다. 도 2를 참조하면, 상기 용액 중합은 베드 타입 촉매 반응기 및 단량체 순환 시스템을 이용하여 진행될 수 있다.

25

구체적으로, 상기 용액 중합은 단량체 및 용매가 촉매 반응기를 순환하거나 혹은 내부에서 교반하면서 중합되도록 구성된 시스템에서 진행될 수 있다. 이때, 촉매 반응기 내부(A)에는 상술한 유기 아연 담지 촉매(b)가 충전되어 있고, 상/하부에는 상기 담지 촉매보다 작은 크기의 기공을 갖는 필터(a)가 장착되어 있을 수 있다. 따라서, 유기 용매 내의 에폭사이드 및 이산화탄소를 포함한 단량체는 담지 촉매(b) 상에서 중합될 수 있고, 이러한 중합 생성물은 유기 용매에 용해되어 필터(a)를 통과하여 지속적으로 순환하면서 중합될 수 있다. 이때, 필터(a)의 크기가 담지

30

촉매(b)보다 작기 때문에 담지 촉매는 중합 생성물과 함께 이동하지 않는다.

상기 담지 촉매의 중합은 반응기의 형태나 종류에 상관없이 반응기 내부의 적어도 일부에 고정된 담지 촉매를 포함하고, 상술한 고정된 담지 촉매와 용매 및 단량체간의 지속적인 접촉을 가능하게 하는 유동적인 상황을 만들어줄 수 있는 일반적으로 알려진 방법들을 적절히 사용하여 수행될 수 있고, 상술한 예에 한정되지 않는다.

또한, 상기 유기 아연 담지 촉매(b)로는 지지체의 형태에 따라 침상형(b1), 판형(b2) 또는 구형(b3)의 담지 촉매가 사용될 수 있다. 이에 따라, 담지 촉매의 형태를 달리하여 다양한 방식의 중합 공정이 가능할 수 있다.

10 결과적으로, 상기 용액 중합에 의해, 담지 촉매의 표면에서 생성된 폴리알킬렌 카보네이트는 주변의 용매에 용해되어 용액상으로 이동하게 되므로, 활성 부분인 담지 촉매의 표면 부분은 생성물과의 혼합 없이 항상 노출된 상태로 유지될 수 있다. 이는, 생성된 고분자 내 촉매가 물리적으로 고착되어 있어 촉매 회수 후 재사용 시 충분한 활성을 구현해내지 못하는
15 기존의 중합 공정과는 대비되는 것으로, 일 구현예에 따른 일정량의 유기 아연 담지 촉매를 사용하는 경우, 촉매의 연속적인 사용이 가능함을 의미한다.

이러한 용액 중합에서, 용매로는 디클로로메탄, 에틸렌 디클로라이드, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로포름, 아세토나이트릴,
20 프로피오나이트릴, 디메틸포름아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 설펝사이드, 니트로메탄, 1,4-다이옥산, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤, 메틸아민케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 아세톤, 사이클로헥사논, 트리클로로 에틸렌, 메틸 아세테이트, 바이닐 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸로락톤, 카프로락톤,
25 니트로프로판, 벤젠, 스티렌, 자일렌, 및 메틸프로파졸(Methyl propasol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 이 중에서도, 디클로로메탄, 에틸렌 디클로라이드, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로포름과 같은 염소화 용매(Chlorinated solvent)를 사용함에 따라 중합 반응이 보다 효과적으로 진행될 수 있다.

30 중합 시 투입되는 용매, 에폭사이드 및 이산화탄소가 혼합된 반응

혼합물의 양은 반응기 또는 촉매 반응기 내부의 유기 아연 담지 촉매가 중합 과정 중 상기 반응 혼합물에 최소한 잠길 수 있는 양 이상이어야 한다. 만약, 담지 촉매가 중합 과정 중 반응 혼합물에 잠기지 못하면 촉매 활성점이 단량체와 충분히 접촉하지 못해 원하는 수준의 중합이 어려울 수 있다.

5 상기 용매는 상술한 조건을 만족하도록 반응 혼합물 내에 에폭사이드 중량 대비 약 0.1 내지 100 배의 중량으로 사용될 수 있고, 적절하게는 약 0.5 내지 50 배의 중량으로 사용될 수 있다. 이때, 용매가 0.1 배 미만의 중량으로 사용될 경우 용매가 반응 매질로서 제대로 작용하지 못하여 상술한 용액 중합의 장점을 살리기 어려울 수 있다. 또한, 용매가 100 배 초과

10 배의 중량으로 사용될 경우 상대적으로 에폭사이드 등의 농도가 낮아져 생산성이 저하될 수 있고, 최종 형성된 수지의 분자량이 낮아지거나 부반응이 늘어날 수 있다.

또한, 상기 이산화탄소는 반응 혼합물 내에 에폭사이드 1몰 대비 약 1 내지 10 몰로 투입될 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 이산화탄소는 에폭사이드 1몰 대비 약 2 내지 5 몰로 투입될 수 있다. 이산화탄소가 1몰 미만으로 사용될 경우 부산물 중 폴리알킬렌글리콜의 함량이 증가하는 경향을 보이고, 10 몰을 초과하여 사용될 경우 과잉의 단량체의 투입으로 효율적이지 못하다.

20 한편, 상기 에폭사이드로는, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬렌 옥사이드; 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로 알킬렌옥사이드; 및 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 20의 스타이렌 옥사이드로 이루어진

25 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 대표적으로, 상기 에폭사이드로는 할로젠 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬렌 옥사이드가 사용될 수 있다.

이러한 에폭사이드의 구체적인 예로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드, 펜텐 옥사이드, 헥센 옥사이드, 옥텐 옥사이드, 데센 옥사이드, 도데센 옥사이드, 테트라데센 옥사이드, 헥사데센 옥사이드,

30

옥타데센 옥사이드, 부타디엔 모노옥사이드, 1,2-에폭시-7-옥텐,
 에피플루오로하이드린, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린,
 아이소프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, t-부틸 글리시딜
 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 사이클로펜텐
 5 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 사이클로옥텐 옥사이드, 사이클로도데센
 옥사이드, 알파-파이넨 옥사이드, 2,3-에폭시노보넨, 리모넨 옥사이드,
 디엘드린, 2,3-에폭시프로필벤젠, 스타이렌 옥사이드, 페닐프로필렌
 옥사이드, 스틸벤 옥사이드, 클로로스티븐 옥사이드, 디클로로스티븐
 옥사이드, 1,2-에폭시-3-페녹시프로판, 벤질옥시메틸 옥시란, 글리시딜-
 10 메틸페닐 에테르, 클로로페닐-2,3-에폭시프로필 에테르, 에폭시프로필
 메톡시페닐 에테르, 바이페닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 나프틸 에테르
 등이 있다. 가장 대표적으로, 상기 에폭사이드로는 에틸렌 옥사이드가
 사용될 수 있다.

부가하여, 상술한 용액 중합은 약 50 내지 90°C의 온도 및 약 15
 15 내지 50 bar의 압력에서 약 1 시간 내지 60 시간 동안 진행될 수 있다.
 상기 조건 하에서 일 실시예에 따른 유기 아연 담지 촉매에 의해 촉진된
 중합 반응이 효과적으로 진행될 수 있다.

한편, 일 구현예의 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에서
 상기 유기 아연 담지 촉매는 중합 후 촉매 또는 촉매가 담긴 반응기를
 20 용매로 충분히 세척한 후 건조되지 않도록 용매 하에서 보관하는 단계를 더
 포함할 수 있다. 이에 따라 보관된 유기 아연 담지 촉매를 다음 중합에서
 재사용할 수 있는데, 구체적으로 보관된 유기 아연 담지 촉매는 3 회
 이상의 반복 사용이 가능할 수 있다.

상술한 사항을 제외한 나머지 중합 공정 및 조건은 폴리알킬렌
 25 카보네이트 수지의 제조를 위한 통상적인 중합 조건 등에 따를 수 있으므로,
 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.

【발명의 효과】

본 발명을 통해 제공되는 유기 아연 촉매는 폴리알킬렌 카보네이트
 수지의 제조를 위한 중합 공정에서 향상된 선택도를 나타내면서도 반복적
 30 또는 연속적으로 사용이 가능하고, 또한 중합 공정 시 별도의 촉매 제거

공정이 요구되지 않아 비용 및 에너지 절감 측면에서 유리하다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 일 구현예에 따른 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법을 나타내는 개략적인 모식도이다.

5 도 2는 일 구현예에 따른 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 용액 중합 시스템의 개략적인 모식도이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 산화 아연층이 형성된 SiO₂ 기판의 표면(위) 및 종방향으로 자른 단면(아래)의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

10 도 4는 실시예 1에서 제조된 유기 아연 담지 촉매의 중합 이전의 표면(위) 및 종방향으로 자른 단면(아래)의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 유기 아연 담지 촉매의 중합 이후의 표면(위) 및 종방향으로 자른 단면(아래)의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

15 도 6은 비교예 1에서 제조된 아연 글루타레이트 분말형 촉매(분말 ZnGA), SiO₂ 기판 상의 산화 아연층(박막 ZnO), 실시예 1에서 제조된 아연 글루타레이트 담지 촉매(박막 ZnGA) 및 중합에 사용한 후 회수된 실시예 1에서 제조된 아연 글루타레이트 담지 촉매(중합 후 ZnGA)에 대한 X-선 회절 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

20 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

또한, 각 실시예의 출발물질은 공지의 화합물로서 시그마 알드리치 사로부터 구입하여 사용하였다.

25

(촉매의 제조)

실시예 1: 아연 글루타레이트(ZnGA) 담지 촉매의 제조

2 × 2 cm 크기를 갖는 판형의 SiO₂ 기판 상에 산화 아연을 스퍼터링 증착하여, 약 400 nm의 두께를 갖는 산화 아연층을 형성하였다.

30 다음으로, 100 ml 용량의 교반식 반응기(Agitable reactor)에서,

상기 산화 아연층이 형성된 SiO₂ 기판, 5 g(37.8 mmol)의 글루타르산, 60 g(651 mmol)의 톨루엔을 첨가한 후, 55°C로 승온하여 3 시간, 이후 110°C로 승온하여 3 시간 동안 교반을 유지하면서 반응시켰다. 상기 반응기를 상온으로 식히고, 아세톤으로 세척 후 130°C 진공 오븐에서 건조하여 산화 아연층에 아연 ZnGA 촉매가 담지된 ZnGA 담지 촉매를 얻었다.

비교예 1: 분말형 ZnGA 촉매의 제조

250 ml 크기의 둥근 바닥 플라스크에서, 150 ml의 톨루엔에 13.12 g(100 mmol)의 글루타르산을 환류 하에 분산시키고, 55°C로 온도에서 30 분간 가열하였다.

이와 별도로, 150 ml의 톨루엔에 8.14 g(100 mmol)의 ZnO를 가하고 교반하여 ZnO 분산액을 준비하였다.

상기 ZnO 분산액을 부피 기준으로 4 등분하였고, 그 중 1/4을 먼저 글루타르산 용액에 가하여 반응을 진행하였다. 1 시간 후에 상기 ZnO 분산액의 다른 1/4을 가하여 반응을 진행하였고, 그로부터 1 시간 후에 상기 ZnO 분산액의 또 다른 1/4을 가하여 반응을 진행하였다. 1시간 후 상기 ZnO 분산액의 마지막 1/4을 가하여 반응을 진행하였다. 상기 혼합 용액은 55°C에서 반응을 진행한 후, 110°C로 승온하고, 3 시간 동안 가열하여 합성 과정 중 발생한 수분을 디스탁을 이용하여 제거하였다. 흰색 고체가 생성되면, 이를 여과하고, 아세톤/에탄올로 세척한 후에 130°C에서 진공 오븐으로 건조하였다. 이로써 분말형 유기 아연 촉매(Zn-based catalyst)를 얻었다.

시험예 1: ZnGA 담지 촉매의 단면 분석

상기 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매의 단면을 분석하기 위하여, 산화 아연층이 형성된 SiO₂ 기판 및 중합 전/후의 ZnGA 담지 촉매를 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

도 3의 위쪽은 상기 산화 아연층이 형성된 SiO₂ 기판의 표면, 즉 산화 아연 증착층에 대한 SEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 3의 아래쪽은 상기 산화 아연층이 형성된 SiO₂ 기판을 종방향으로 자른 단면의 SEM

이미지를 나타낸 것이다.

도 3에서 보는 바와 같이, 상기 산화 아연은 나노 로드 형태를 가지면서, SiO₂ 기판의 표면 전부에 일정 두께를 갖는 층을 형성하고 있음을 알 수 있다.

- 5 도 4 및 5의 위쪽은 각각 상기 ZnGA 담지 촉매의 중합 전/후의 표면, 즉 ZnGA 촉매에 대한 SEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 4 및 5의 아래쪽은 상기 ZnGA 담지 촉매를 중합 전/후에 종방향으로 자른 단면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

- 10 도 4에서 보는 바와 같이, 상기 ZnGA 담지 촉매는 플레이크 형태를 가지면서, 산화 아연층에 얇은 박막을 이루며 담지되어 있음을 알 수 있다. 또한, 촉매가 담지된 후에도 산화 아연층 중 SiO₂ 기판쪽 부분은 그대로 존재하고 있는 것으로 보아, 산화 아연과 글루타르산과의 반응은 산화 아연층의 일정 두께의 표면 부분에서만 진행됨을 알 수 있다.

- 15 또한, 도 5에서 보는 바와 같이, 상기 ZnGA 담지 촉매는 중합 이후에도 표면에서 이탈이 거의 발생하지 않고, 대부분 산화 아연층에 담지되어 있는 상태로 유지됨을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 ZnGA 담지 촉매는 반복적인 재사용이 가능함을 확인할 수 있다.

(폴리에틸렌 카보네이트(PEC)의 중합)

20 실시에 2: ZnGA 담지 촉매를 이용한 PEC 중합

- 실시에 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매를 이용하여 다음의 방법으로 폴리에틸렌 카보네이트를 중합 및 제조하였다. 먼저, 중합에 사용될 디클로로메탄(MC) 및 에틸렌 옥사이드(EO)를 분자체(molecular sieve)를 이용해 충분히 정제하고, 반응 전 반응 혼합물의 수분 함량을 15 ppm
- 25 이하로 조절하였다. 다음으로, Glove box 내에서, 교반기가 달린 오토클레이브 반응기 내에 1 mg (촉매 합성 반응 전후의 기판 무게 변화로 측정)의 실시에 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매, 8.5 g의 디클로로메탄(MC) 및 8.5 g의 에틸렌 옥사이드(EO)를 넣었다. 그 후 반응기 내에 CO₂를 투입하여 30 bar로 가압하면서, 용액 중합 반응을 실시하였고, 상기 반응을
- 30 70°C에서 3 시간 동안 진행하였다. 반응 종료 후 미반응의 CO₂, EO 및 MC를

벤딩 방법으로 제거하였다. 이후, 생성물을 건조하여 폴리에틸렌 카보네이트를 얻었다.

비교예 2: 분말형 ZnGA 촉매를 이용한 PEC 중합

5 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매 대신 비교예 1에서 제조된 분말형 ZnGA 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여 폴리에틸렌 카보네이트를 얻었다.

(폴리에틸렌 카보네이트(PEC)의 반복 중합)

10 **실시예 3-1: 1st PEC 중합**

중합 반응 시간을 24 시간으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여 폴리에틸렌 카보네이트를 얻었다. 중합 이후 ZnGA 담지 촉매는 회수하여 MC로 세척한 뒤, 건조되지 않도록 MC 조건 하에서 보관하였다.

15 이때, 상기 중합으로 생성된 PEC의 양은 140 mg이었다.

실시예 3-2: 2nd PEC 중합

상기 실시예 3-1의 폴리에틸렌 카보네이트 제조 후, MC 조건 하에서 보관된 ZnGA 담지 촉매를 사용하여, 실시예 3-1과 같이 중합을 실시하여
20 폴리에틸렌 카보네이트를 얻었다. 중합 이후 ZnGA 담지 촉매는 회수하여 MC로 세척한 뒤, 건조되지 않도록 MC 조건 하에서 보관하였다.

이때, 상기 중합으로 생성된 PEC의 양은 120 mg이었다.

실시예 3-3: 3rd PEC 중합

25 상기 실시예 3-2의 폴리에틸렌 카보네이트 제조 후, MC 조건 하에서 보관된 ZnGA 담지 촉매를 사용하여, 중합 반응 시간을 72 시간으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 3-1과 같이 중합을 실시하여 폴리에틸렌 카보네이트를 얻었다. 중합 이후 ZnGA 담지 촉매는 회수하여 MC로 세척한 뒤, 건조되지 않도록 MC 조건 하에서 보관하였다.

30 이때, 상기 중합으로 생성된 PEC의 양은 530 mg이었다.

상기 실시예 2, 실시예 3-1 내지 3-3 및 비교예 2에서의 PEC 합성 조건 및 합성 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

| | 비교예 2 | 실시예 2 | 실시예 3-1 | 실시예 3-2 | 실시예 3-3 |
|---|----------|----------|------------|------------|------------|
| 촉매 (mg) | 200 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| EO (g) | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 |
| MC (g) | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 |
| CO ₂ (bar) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| EO/catalyst | 53230 | 53230 | 53230 | 53230 | 53230 |
| 반응 온도 (°C) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 반응 시간 (hr) | 3 | 3 | 24 | 24 | 72 |
| PEC 수득량 (mg) | 4500 | 25 | 140 | 120 | 530 |
| 촉매 대비 PEC 수득량 (g-polymer/g-catalyst) | 22.5 | 25 | 140 | 120 | 530 |
| 촉매 활성 (g-polymer/g-catalyst·hr) | 7.5 | 8.33 | 5.83 | 5 | 7.36 |

5

상기 표 1을 참고하면, 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매를 이용한 실시예 2의 PEC 중합과 비교예 1의 분말형 ZnGA 촉매를 이용한 비교예 2의 PEC 중합 결과를 비교시, 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매가 비교예 1의 분말형 ZnGA 촉매에 비해 PEC 수득량 및 촉매 활성이

10 우수함을 알 수 있다.

또한, 실시예 3-1에서 중합 후 회수한 유기 아연 담지 촉매를 실시예 3-2 및 3-3에서 반복적으로 사용하더라도 촉매 활성이 거의 저하되지 않음이 확인되고, 이로부터 본 발명에 따른 유기 아연 담지 촉매는

반복적으로 재사용이 가능한 것이 확인되었다.

시험예 2: PEC 중합 전/후의 ZnGA 담지 촉매의 XRD 분석

PEC 중합 전/후 상기 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매의 구조
 5 변형 여부를 확인하기 위하여, 비교예 1의 분말형 ZnGA 촉매(분말 ZnGA, 11), SiO₂ 기판 상의 산화 아연층(박막 ZnO, 12), 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매(박막 ZnGA, 13) 및 중합에 사용한 후 회수된 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매(중합 후 ZnGA, 14)에 대하여 각각 X-선 회절(XRD) 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

10 도 6을 참고하면, 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매(박막 ZnGA)는 ZnGA에 의한 피크 외에도 산화 아연에 의한 결정면(002) 및 결정면(103)에 대한 피크를 갖는 것으로 보아, ZnGA 촉매 합성 이후에도 ZnO 층이 남아있음이 확인된다. 이러한 산화 아연에 의한 피크는 비교예 1에서 제조된 분말형 ZnGA 촉매의 XRD 피크에서는 존재하지 않는 것으로,
 15 비교예 1의 방법으로 촉매 제조시에는 ZnO가 아연 전구체로서 전량이 촉매 합성 반응에 참여하여 최종 생성물에는 거의 남아있지 않기 때문이다.

또한, 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매는 PEC 중합에 사용된 이후에도 중합 사용 전과 동일한 XRD 피크를 나타내는 것으로 보아, 중합 공정 중에 담지된 ZnGA 촉매의 이탈이 거의 발생하지 않는 것으로 확인된다.
 20 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 아연 담지 촉매는 반복적 또는 연속적인 사용이 가능하고 중합된 PEC 내에 촉매가 남아있지 않아 별도의 촉매 제거 공정이 필요 없음이 확인되었다.

시험예 3: 중합된 PEC의 물성 분석

25 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 PEC의 물성을 비교하기 위하여, 각각의 PEC에 대해 분자량 및 성분 분석을 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때, 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정되었고, 성분 분석은 ¹H NMR에 의해 수행되었다.

【표 2】

| | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | PDI | PEC 성분 분석 (wt%) |
|-------|---------------|---------------|------|--------------------|
| 실시예 2 | 190,000 | 473,000 | 2.48 | 99.2 |
| 비교예 2 | 210,000 | 493,000 | 2.34 | 94.5 |

표 2를 참고하면, 실시예 2에서 제조된 PEC는 비교예 2에서 제조된 PEC와 유사한 분자량 및 분자량 분포를 나타내면서도, PEC 성분의 함량은 훨씬 높음을 알 수 있다. 이로부터, PEC 중합 공정에 있어서, 실시예 1에서 제조된 ZnGA 담지 촉매는 비교예 1에서 제조된 분말형 촉매보다 향상된 선택도를 가짐을 확인되었다. 이에 따라, ZnGA 담지 촉매를 PEC 중합에 사용시, 부산물의 함량이 현저히 감소되어 전체 공정의 효율이 증가되었음을 알 수 있다.

【부호의 설명】

- 1: 지지체
- 2: 아연 화합물층
- 10 3: 아연 디카르복실레이트계 촉매
- A: 촉매 반응기 내부
- a: 필터
- b: 유기 아연 담지 촉매
- b1: 침상형 유기 아연 담지 촉매
- b2: 판형 유기 아연 담지 촉매
- 15 b3: 구형 유기 아연 담지 촉매
- 11: 분말 ZnGA
- 12: 박막 ZnO
- 13: 박막 ZnGA
- 14: 중합 후 ZnGA

【특허청구범위】

【청구항 1】

지지체;
 상기 지지체 표면의 적어도 일부에 형성된 아연 화합물층; 및
 5 상기 아연 화합물층에 담지된 아연 디카르복실레이트계 촉매;
 를 포함하는, 유기 아연 담지 촉매.

【청구항 2】

제1항에 있어서,
 10 상기 지지체는 침상형, 판형 또는 구형의 형태인, 유기 아연 담지
 촉매.

【청구항 3】

제1항에 있어서,
 15 상기 지지체는 실리카(SiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2),
 산화알루미늄(Al_2O_3), 염화마그네슘(MgCl_2), 염화칼슘(CaCl_2),
 산화마그네슘(MgO), 산화티탄(TiO_2), 산화붕소(B_2O_3), 산화칼슘(CaO),
 산화바륨(BaO), 산화토륨(ThO_2), 스테인리스 스틸 및 실리콘
 카바이드(SiC)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 유기 아연 담지 촉매.
 20

【청구항 4】

제1항에 있어서,
 상기 아연 화합물은 산화아연(ZnO), 황산아연(ZnSO_4),
 염소산아연($\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 초산아연($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) 및
 25 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 유기 아연
 담지 촉매.

【청구항 5】

제1항에 있어서,
 30 상기 아연 화합물층은 10 내지 1000 nm의 두께를 갖는, 유기 아연

담지 촉매.

【청구항 6】

제1항에 있어서,
 5 상기 아연 화합물층은 나노 로드(nano-rod), 나노 헤어(nano-hair), 나노 섬유(nano-fiber), 나노 필라(nano-pillar), 또는 나노 와이어(nano-wire) 형태의 아연 화합물이 밀집된 구조를 갖는, 유기 아연 담지 촉매.

【청구항 7】

10 제1항에 있어서,
 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 아연 말로네이트계 촉매, 아연 글루타레이트계 촉매, 아연 숙시네이트계 촉매, 아연 아디페이트계 촉매, 아연 테레프탈레이트계 촉매, 아연 이소프탈레이트계 촉매, 아연 호모프탈레이트계 촉매 및 아연 페닐글루타레이트계 촉매로 이루어진
 15 군에서 선택된 1종 이상인, 유기 아연 담지 촉매.

【청구항 8】

제1항에 있어서,
 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 상기 아연 화합물층의 표면에
 20 플레이크(flake) 형태로 담지되어 있는, 유기 아연 담지 촉매.

【청구항 9】

제1항에 있어서,
 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 10 내지 500 nm 두께의 박막을
 25 이루는, 유기 아연 담지 촉매.

【청구항 10】

지지체에 아연 화합물을 처리하여 상기 지지체 표면의 적어도 일부에 아연 화합물층을 형성하는 단계; 및
 30 상기 아연 화합물을 디카르복실산과 반응시켜, 상기 아연 화합물층에

아연 디카르복실레이트계 촉매를 담지시키는 단계;
를 포함하는, 제1항에 따른 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법.

【청구항 11】

5 제10항에 있어서,
상기 아연 화합물의 처리는 상기 지지체 표면에 상기 아연 화합물을 증착하는 방법으로 수행되는, 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법.

【청구항 12】

10 제10항에 있어서,
상기 아연 화합물의 처리는 상기 아연 화합물층이 10 내지 1000 nm의 두께를 갖도록 수행되는, 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법.

【청구항 13】

15 제10항에 있어서,
상기 아연 화합물과 상기 디카르복실산의 반응은 톨루엔, 헥산, 디메틸포름아마이드, 아세톤, 메탄올, 에탄올 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매의 존재 하에서 진행되는, 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법.

20

【청구항 14】

제13항에 있어서,
상기 용매는 상기 디카르복실산 1몰 대비 2 내지 1000 몰로 투입되는, 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법.

25

【청구항 15】

제10항에 있어서,
상기 아연 화합물과 상기 디카르복실산의 반응은 40 내지 130℃의 온도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 진행되는, 유기 아연 담지 촉매의 제조
30 방법.

【청구항 16】

제10항에 있어서,
상기 아연 화합물과 상기 디카르복실산의 반응은 상기 아연
5 화합물층의 표면에서 진행되는, 유기 아연 담지 촉매의 제조 방법.

【청구항 17】

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 유기 아연 담지 촉매의 존재
하에, 에폭사이드 및 이산화탄소를 포함한 단량체를 중합시키는 단계
10 를 포함하는, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법.

【청구항 18】

제17항에 있어서,
상기 단량체를 중합시키는 단계는 유기 용매 내에서 용액 중합으로
15 진행되는, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법.

【청구항 19】

제18항에 있어서,
상기 용매는 에폭사이드 중량 대비 0.1 내지 100 배의 중량으로
20 투입되는, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법.

【청구항 20】

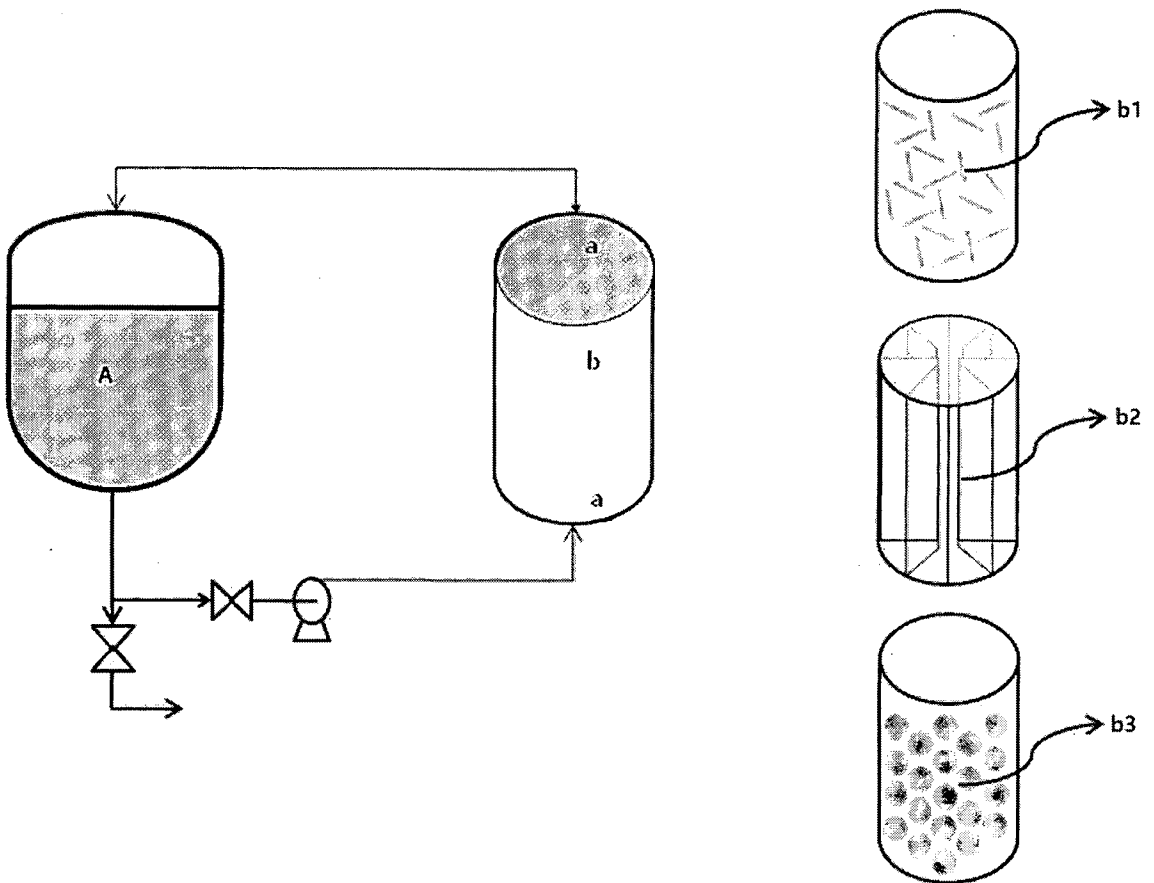
제18항에 있어서,
상기 용액 중합은 50 내지 90℃의 온도 및 15 내지 50 bar의
25 압력에서 1 시간 내지 60 시간 동안 진행되는, 폴리알킬렌 카보네이트
수지의 제조 방법.

【도면】

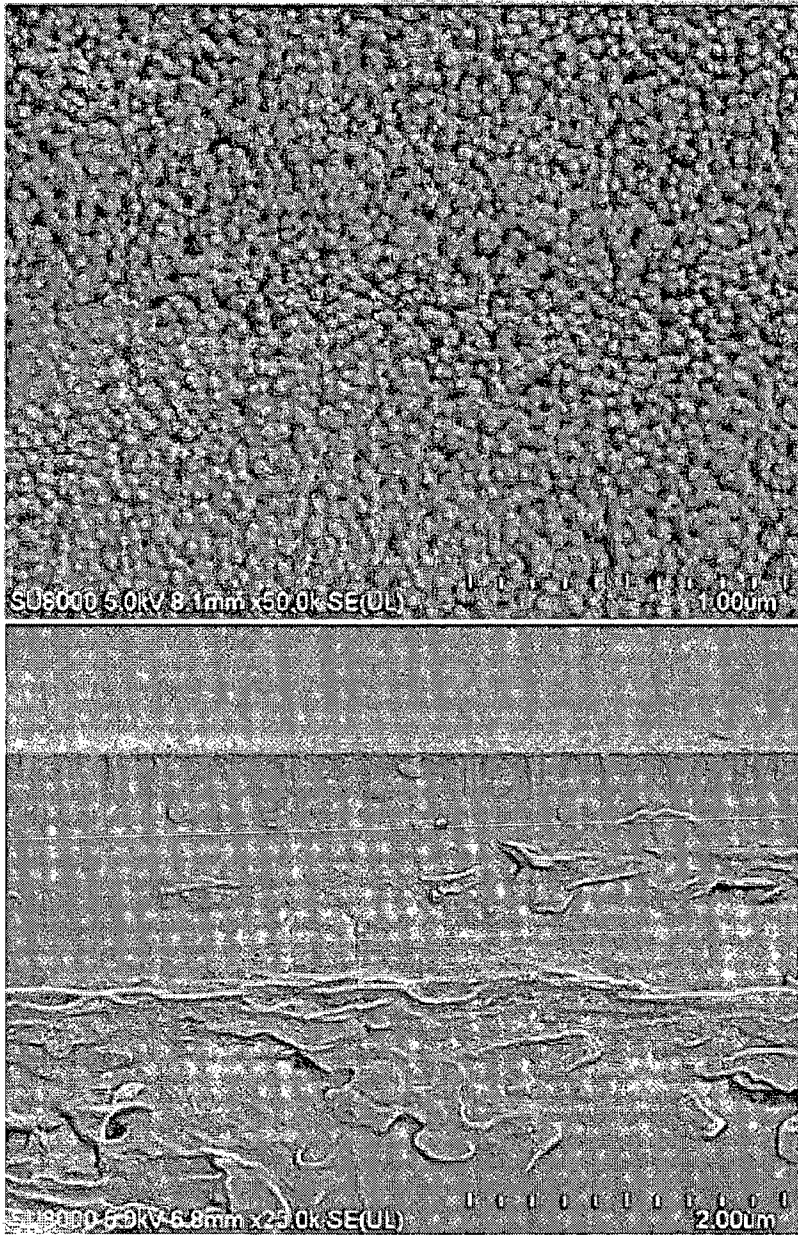
【도 1】



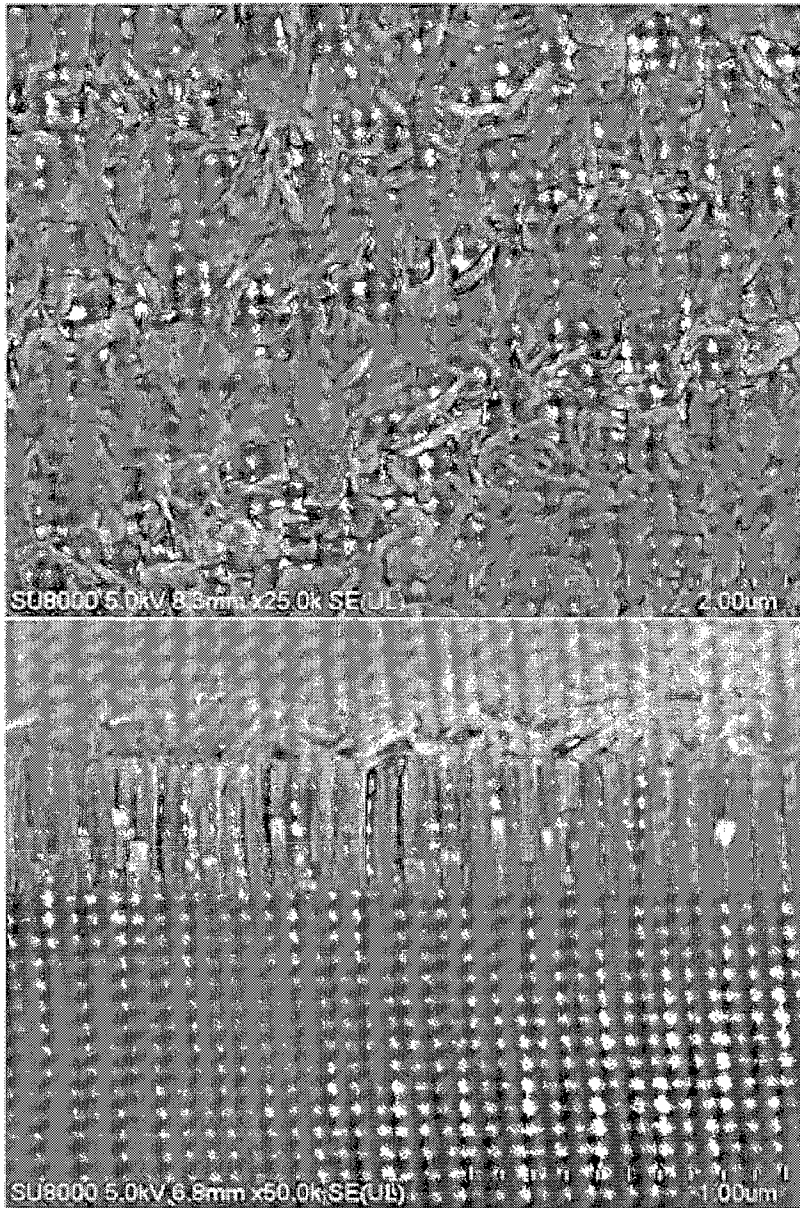
【도 2】



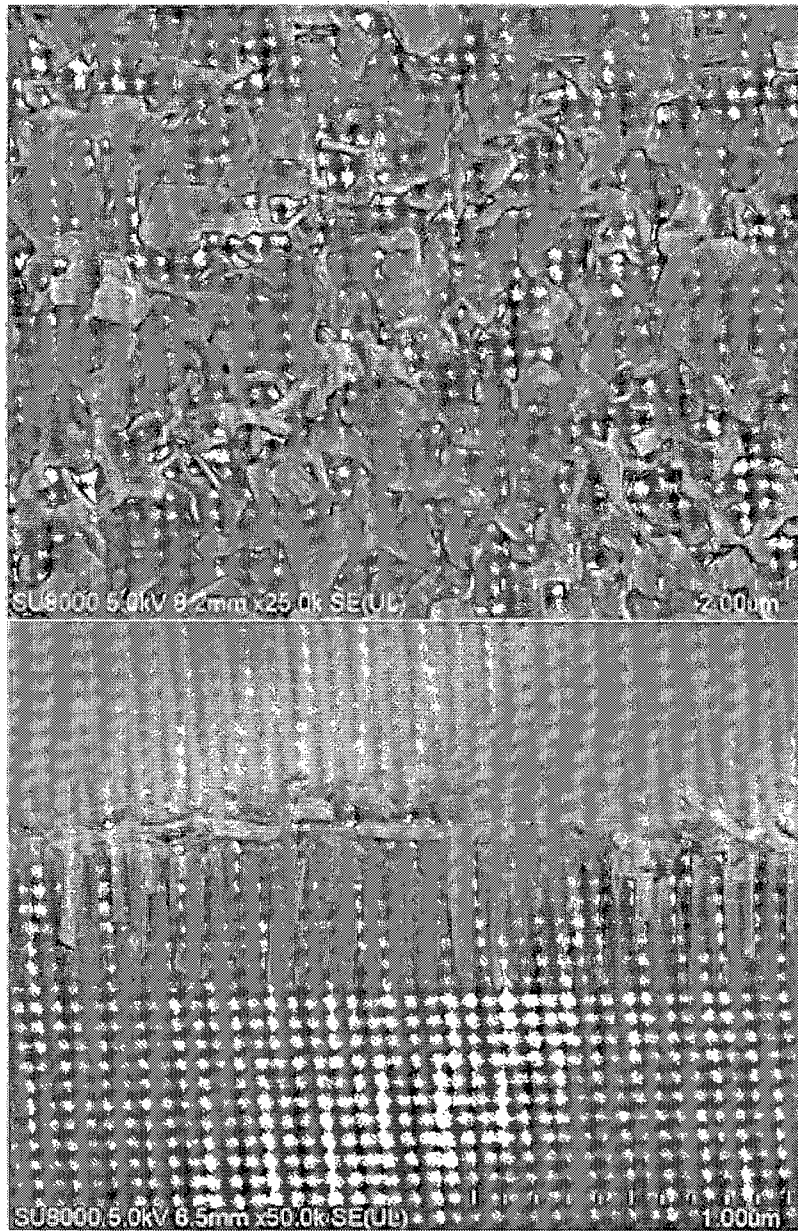
【도 3】



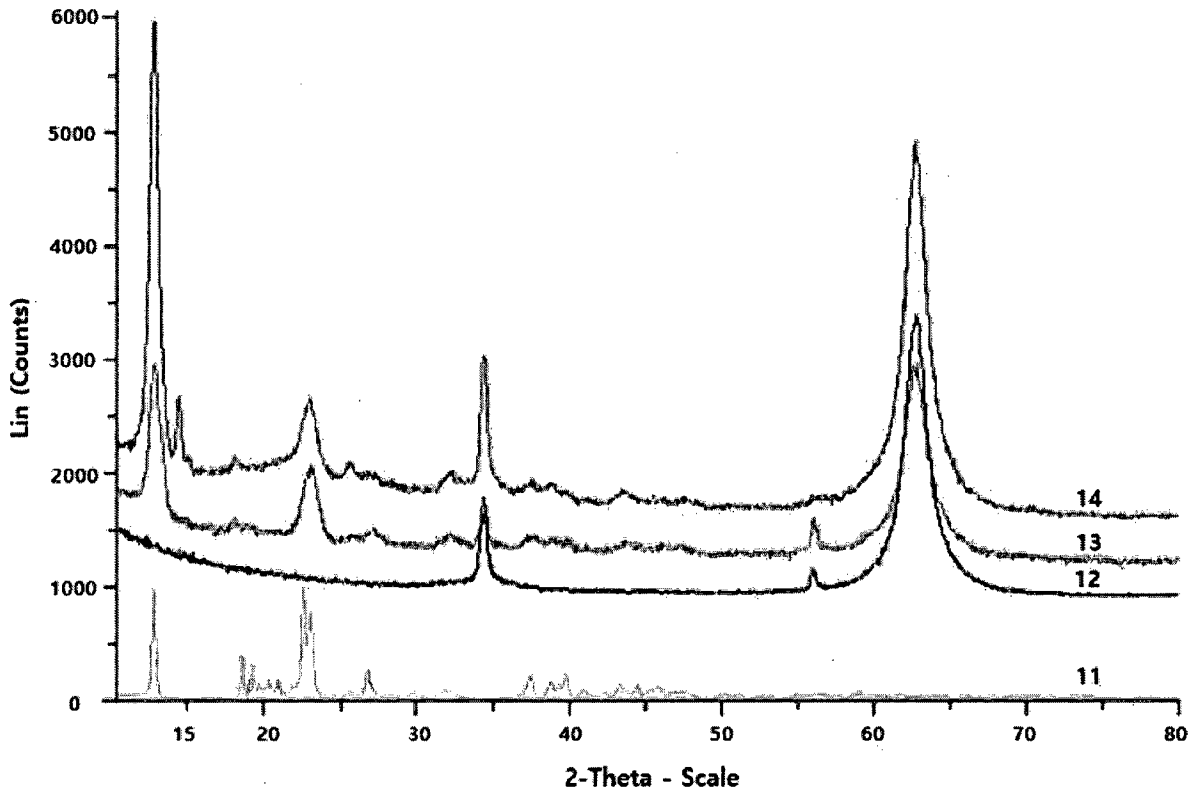
【도 4】



【도 5】



【도 6】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/06(2006.01)i, C08G 64/34(2006.01)i, C07F 3/06(2006.01)i, B01J 31/12(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/06; C08G 64/02; C08G 64/00; C08G 64/32; B01J 31/12; C07C 51/41; C08G 64/20; C07F 3/06; C08G 64/34; B01J 35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic zinc-supported catalyst, support, zinc compound layer, zinc oxide, zinc dicarboxylate-based catalyst, zinc glutarate, flake form, support, thin film, deposition, toluene, polyalkylene carbonate resin, epoxide, carbon dioxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | KR 10-2015-0143342 A (LG CHEM, LTD.) 23 December 2015 See claims 1-14. | 1-20 |
| A | KR 10-2014-0062130 A (BASF SE.) 22 May 2014 See claims 1-13. | 1-20 |
| A | JP 5697595 B2 (SUMITOMO SEIKA CHEMICAL CO., LTD.) 08 April 2015 See claims 1-5. | 1-20 |
| A | EP 2711385 A1 (PETKIM PETROKIMYA HOLDING ANONIM SIREKTI) 26 March 2014 See claims 1-8. | 1-20 |
| A | KOINUMA, Hideomi et al., "Vacuum and Pressured Combinatorial Processings for Exploration of Environmental Catalysts", Topics in Catalysis, 2010, vol. 53, nos. 1-2, pages 35-39 See pages 35, 38. | 1-20 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 MAY 2017 (15.05.2017)

Date of mailing of the international search report

16 MAY 2017 (16.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002916

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| KR 10-2015-0143342 A | 23/12/2015 | EP 3127607 A1 | 08/02/2017 |
| | | KR 10-1729300 B1 | 21/04/2017 |
| | | US 2017-0029563 A1 | 02/02/2017 |
| | | WO 2015-190874 A1 | 17/12/2015 |
| KR 10-2014-0062130 A | 22/05/2014 | CN 103781817 A | 07/05/2014 |
| | | EP 2753653 A1 | 16/07/2014 |
| | | US 2014-0200328 A1 | 17/07/2014 |
| | | WO 2013-034489 A1 | 14/03/2013 |
| JP 5697595 B2 | 08/04/2015 | CN 102439062 A | 02/05/2012 |
| | | CN 102439062 B | 03/07/2013 |
| | | EP 2433976 A1 | 28/03/2012 |
| | | EP 2433976 A4 | 20/02/2013 |
| | | KR 10-1680402 B1 | 28/11/2016 |
| | | KR 10-2012-0023820 A | 13/03/2012 |
| | | TW 201041934 A | 01/12/2010 |
| | | TW 1476228 B | 11/03/2015 |
| | | US 2012-0123066 A1 | 17/05/2012 |
| | | US 8779087 B2 | 15/07/2014 |
| WO 2010-134425 A1 | 25/11/2010 | | |
| EP 2711385 A1 | 26/03/2014 | NONE | |

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
B01J 23/06(2006.01)i, C08G 64/34(2006.01)i, C07F 3/06(2006.01)i, B01J 31/12(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 B01J 23/06; C08G 64/02; C08G 64/00; C08G 64/32; B01J 31/12; C07C 51/41; C08G 64/20; C07F 3/06; C08G 64/34; B01J 35/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기 아연 담지 촉매, 지지체, 아연 화합물층, 산화아연, 아연 디카르복실레이트계 촉매, 아연 글루타레이트, 플레이트 형태, 담지, 박막, 증착, 툴루엔, 폴리알킬렌 카보네이트 수지, 에폭사이드, 이산화탄소


C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|--|--------|
| A | KR 10-2015-0143342 A (주식회사 엘지화학) 2015.12.23 청구항 1-14 참조. | 1-20 |
| A | KR 10-2014-0062130 A (바스프 에스이) 2014.05.22 청구항 1-13 참조. | 1-20 |
| A | JP 5697595 B2 (SUMITOMO SEIKA CHEMICAL CO., LTD.) 2015.04.08 청구항 1-5 참조. | 1-20 |
| A | EP 2711385 A1 (PETKIM PETROKIMYA HOLDING ANONIM SIREKTI) 2014.03.26 청구항 1-8 참조. | 1-20 |
| A | KOINUMA, HIDEOMI 등, "Vacuum and pressured combinatorial processings for exploration of environmental catalysts." Topics in Catalysis, 2010년, 53권, 1-2호, 페이지 35-39 페이지 35, 38 참조. | 1-20 |

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| | |
|--|---|
| 국제조사의 실제 완료일 2017년 05월 15일 (15.05.2017) | 국제조사보고서 발송일 2017년 05월 16일 (16.05.2017) |
|--|---|

| | | |
|---|------------------------------------|---|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관 김승범 전화번호 +82-42-481-3371 |  |
|---|------------------------------------|---|

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|--|--|
| KR 10-2015-0143342 A | 2015/12/23 | EP 3127607 A1 KR 10-1729300 B1 US 2017-0029563 A1 WO 2015-190874 A1 | 2017/02/08 2017/04/21 2017/02/02 2015/12/17 |
| KR 10-2014-0062130 A | 2014/05/22 | CN 103781817 A EP 2753653 A1 US 2014-0200328 A1 WO 2013-034489 A1 | 2014/05/07 2014/07/16 2014/07/17 2013/03/14 |
| JP 5697595 B2 | 2015/04/08 | CN 102439062 A CN 102439062 B EP 2433976 A1 EP 2433976 A4 KR 10-1680402 B1 KR 10-2012-0023820 A TW 201041934 A TW I476228 B US 2012-0123066 A1 US 8779087 B2 WO 2010-134425 A1 | 2012/05/02 2013/07/03 2012/03/28 2013/02/20 2016/11/28 2012/03/13 2010/12/01 2015/03/11 2012/05/17 2014/07/15 2010/11/25 |
| EP 2711385 A1 | 2014/03/26 | 없음 | |