

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6571278号

(P6571278)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 64/34 (2006.01) C O 8 G 64/34
C O 8 G 64/02 (2006.01) C O 8 G 64/02

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2018-515659 (P2018-515659)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成29年3月8日(2017.3.8)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2018-530651 (P2018-530651A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥン
(43) 公表日	平成30年10月18日(2018.10.18)		ボーグ, ヨイードロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/002522	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開番号	W02017/155307		特許業務法人池内アンドパートナーズ
(87) 国際公開日	平成29年9月14日(2017.9.14)	(72) 発明者	キム、ソン・キョン
審査請求日	平成30年3月23日(2018.3.23)		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2016-0028458		ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成28年3月9日(2016.3.9)		・パーク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(72) 発明者	パク、スン・ヨン
			大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
			ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
			・パーク
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機亜鉛触媒、その製造方法および前記触媒を利用したポリアルキレンカーボネート樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

末端に機能基を有する脂肪族または芳香族ポリエーテル誘導体の存在下で、亜鉛前駆体と炭素数3ないし20のジカルボン酸とを反応させて亜鉛ジカルボキシレート系触媒を形成する段階を含み、

前記ポリエーテル誘導体は、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ベンジルー PEG (benzyl-polyethylene glycol)、PEG-アルデヒド、およびPEG-ホスホリピッド (PEG-phospholipid) からなる群より選択された1種以上の化合物であり、

前記ポリエーテル誘導体は、前記亜鉛前駆体に対して0.1ないし10重量%で存在する有機亜鉛触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記ポリエーテル誘導体は、100ないし10,000の重量平均分子量を有する、請求項1に記載の有機亜鉛触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記亜鉛前駆体は、酸化亜鉛 (ZnO)、硫酸亜鉛 (ZnSO₄)、塩素酸亜鉛 (Zn(ClO₃)₂)、硝酸亜鉛 (Zn(NO₃)₂)、酢酸亜鉛 (Zn(OAc)₂)、および水酸化亜鉛 (Zn(OH)₂) からなる群より選択された1種以上の亜鉛化合物である、請求項1または2に記載の有機亜鉛触媒の製造方法。

10

20

【請求項 4】

前記ジカルボン酸は、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ホモフタル酸、およびフェニルグルタル酸からなる群より選択された 1 種以上の化合物である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機亜鉛触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記亜鉛前駆体とジカルボン酸との反応は、前記亜鉛前駆体 1 モルに対して前記ジカルボン酸 1 ないし 1.5 モルの存在下で行われる、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機亜鉛触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記亜鉛前駆体とジカルボン酸との反応は、トルエン、ヘキサン、ジメチルホルムアミド、エタノール、および水からなる群より選択された 1 種以上の液状媒質下で行われる、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機亜鉛触媒の製造方法。

【請求項 7】

前記亜鉛前駆体とジカルボン酸との反応は、50 ないし 130℃の温度で 1 ないし 10 時間にかけて行われる、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の有機亜鉛触媒の製造方法。

【請求項 8】

前記亜鉛前駆体とジカルボン酸との反応は、モノカルボン酸の添加なしに行われる、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の有機亜鉛触媒の製造方法。

【請求項 9】

末端に機能基を有する脂肪族または芳香族ポリエーテル誘導体の存在下で、亜鉛前駆体と炭素数 3 ないし 20 のジカルボン酸とを反応させて得られた亜鉛ジカルボキシレート系触媒であって、

前記ポリエーテル誘導体は、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ベンジル-PEG (benzyl-polyethylene glycol)、PEG-アルデヒド、および PEG-ホスホリピッド (PEG-phospholipid) からなる群より選択された 1 種以上の化合物であり、

前記触媒上に物理化学的に結合されたポリエーテル誘導体を前記触媒の重量に対して 0.001 ないし 5 重量%で含む有機亜鉛触媒。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法により製造された有機亜鉛触媒の存在下で、エポキシドおよび二酸化炭素を含む単量体を重合させる段階

を含むポリアルキレンカーボネート樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2016 年 3 月 9 日付韓国特許出願第 10-2016-0028458 に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、ポリアルキレンカーボネート樹脂の製造のための重合過程でより向上した活性を示す有機亜鉛触媒およびその製造方法と、前記有機亜鉛触媒を利用したポリアルキレンカーボネート樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

産業革命以降、人類は化石燃料を大量消費することによって、現代社会を構築してきたが、一方で大気中の二酸化炭素濃度を増加させ、しかも森林破壊などの環境破壊によりこの増加をより促進させている。地球温暖化は、大気中の二酸化炭素、フロンやメタンのような温室効果ガスが増加したことが原因になる点から、地球温暖化に対する寄与率が高

10

20

30

40

50

い二酸化炭素の大気中の濃度を減少させることは非常に重要であり、この排出規制や固定化などの多様な研究が世界的な規模に実施されている。

【0004】

その中でも、井上らにより発見された二酸化炭素とエポキシドの共重合反応は、地球温暖化の問題の解決を担当する反応として期待されており、化学的二酸化炭素の固定のような観点だけでなく、炭素資源としての二酸化炭素の利用という観点でも活発に研究されている。特に、最近では前記二酸化炭素とエポキシドの重合によるポリアルキレンカーボネート樹脂は生分解可能な樹脂の一種として大いに注目されている。

【0005】

以前からこのようなポリアルキレンカーボネート樹脂の製造のための多様な触媒が研究および提案されており、代表的な触媒として亜鉛およびジカルボン酸が結合された亜鉛グルタレート触媒などの亜鉛ジカルボキシレート系触媒が知られている。

10

【0006】

このような亜鉛ジカルボキシレート系触媒、代表的に亜鉛グルタレート触媒は、亜鉛前駆体とグルタル酸などのジカルボン酸を反応させて形成され、微細な結晶性粒子形態を帯びるようになる。しかし、このような結晶性粒子形態の亜鉛ジカルボキシレート系触媒は、その製造過程で均一かつ微細な粒径を有するように制御されにくかった。従来の亜鉛ジカルボキシレート系触媒は、ナノメートルスケールの粒子大きさを有するが、媒質内で前記触媒粒子の凝集により粒径が大きくなり、表面積が小さくなった凝集体が形成されることによって、これを利用したポリアルキレンカーボネート樹脂の製造時に触媒活性が低下するという問題がある。

20

【0007】

これに関連して、亜鉛ジカルボキシレート系触媒の製造に使用される亜鉛前駆体の大きさが小さいほど、生成された触媒の活性増大に重要な影響を与えることが示された。

【0008】

一般に亜鉛ジカルボキシレート系触媒の製造に亜鉛ソース（亜鉛前駆体）として使用される酸化亜鉛パウダーは、粒子の大きさが数十ないし数百ナノメートル水準であり、比表面積が約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であるイオン結合物である。このような酸化亜鉛パウダーは、極性が非常に高く、極性溶媒では分散が良好に行われるが、非極性溶媒では粒子が互いにかたまって非常に大きい凝集体を形成する。このように粒子が凝集された状態で触媒合成反応が行われる場合、反応系全体でみると、不均一な反応が行われ、これによって生成された触媒結晶度の不均質性が高くなって触媒の活性も低い値を有するようになる。

30

【0009】

これに関連して、国際公開特許WO2013/034489および米国登録特許US7,405,265は、極性溶液内で乳化剤（emulsifier）または非イオン性界面活性剤（non-ionic surfactant）をテンプレティングエージェント（templating agent）として用いて亜鉛ジカルボキシレート系触媒の比表面積を広げる方法を開示している。しかし、前記の多数の論文やスタディを通じた結果で、亜鉛ジカルボキシレート系触媒の合成原料として酸化亜鉛とグルタル酸を用いる場合、非極性溶媒上で合成された触媒の活性が極性溶媒上で合成されたものの活性に比べて一般に高く示され、前記極性溶媒を用いる方法としては触媒活性の向上に依然として限界がある。

40

【0010】

しかも、従来の亜鉛ジカルボキシレート系触媒は、それ自体の活性も十分でない場合が多かった。そして、前記亜鉛ジカルボキシレート系触媒は、粒径の不均一性により、反応溶液内で触媒粒子の分散および制御も容易でなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明では、ポリアルキレンカーボネート樹脂の製造のための重合過程で一般の有機亜

50

鉛触媒よりも触媒活性が向上し、特に触媒製造過程時の凝集現象を防止することができる有機亜鉛触媒とその製造方法が提供される。

【0012】

また、本発明では、前記製造方法を通じて得られた有機亜鉛触媒を用いるポリアルキレンカーボネート樹脂の製造方法が提供される。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明によれば、末端に機能基を有する脂肪族または芳香族ポリエーテル誘導体の存在下で、亜鉛前駆体と炭素数3ないし20のジカルボン酸とを反応させて亜鉛ジカルボキシレート系触媒を形成する段階

を含む有機亜鉛触媒の製造方法が提供される。

【0014】

また、本発明によれば、前記方法により得られた亜鉛ジカルボキシレート系触媒であって、前記触媒上に物理化学的に結合されたポリエーテルを前記触媒の重量に対して0.001ないし5重量%で含む有機亜鉛触媒が提供される。

【0015】

そして、本発明によれば、前記方法により製造された有機亜鉛触媒の存在下で、エポキシドおよび二酸化炭素を含む単量体を重合させる段階を含むポリアルキレンカーボネート樹脂の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、ポリアルキレンカーボネート樹脂の製造に優れた触媒活性を示し、特にポリアルキレンカーボネート樹脂の製造過程で活性低下をもたらす恐れがある触媒凝集低下を防止することができる有機亜鉛触媒の製造方法を提供する効果がある。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明をより具体的に説明する。本明細書および請求の範囲に使用された用語や単語は、通常のまたは辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自己の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に基づいて本発明の技術的な思想に符合する意味および概念と解釈されなければならない。

【0018】

また本発明の明細書で使用される「含む」の意味は、特定の特性、領域、整数、段階、動作、要素および／または成分を具体化し、他の特性、領域、整数、段階、動作、要素および／または成分の存在や付加を除外させるものではない。

【0019】

以下、発明の実施形態による有機亜鉛触媒の製造方法およびこれにより得られた有機亜鉛触媒と、これを利用したポリアルキレンカーボネート樹脂の製造方法について詳細に説明する。

【0020】

1. 有機亜鉛触媒の製造方法

発明の一実施形態によれば、末端に機能基を有する脂肪族または芳香族ポリエーテル誘導体の存在下で、亜鉛前駆体と炭素数3ないし20のジカルボン酸とを反応させて亜鉛ジカルボキシレート系触媒を形成する段階を含む有機亜鉛触媒の製造方法が提供される。

【0021】

本発明は、二酸化炭素とエポキシド化合物の共重合を通じたポリアルキレンカーボネートの製造に用いられる不均一有機金属触媒を開発するための方法に関するものである。

【0022】

従来の亜鉛ジカルボキシレート触媒の合成時、亜鉛化合物とジカルボン酸を単一の溶媒で反応させ、酢酸のようなモノカルボン酸以外に特別な添加物なしに合成した。このように合成された亜鉛ジカルボキシレート触媒は、大部分制限的な触媒活性を示した。亜鉛グ

10

20

30

40

50

ルタレート为例に挙げると、ZnOとグルタル酸をトルエンのような反応溶媒で、一定温度および一定時間にかけて攪拌して合成する。この時、モノカルボン酸である酢酸を少量添加したりもした。

【0023】

しかし、前記方法は、触媒活性の向上に限界があるところ、有機亜鉛触媒の合成時に特定のポリエーテル誘導体を添加する方法を提供しようとする。

【0024】

このために、本発明者らは、ポリエーテルを亜鉛グルタレート触媒の合成時に添加すると、一般的な亜鉛グルタレート触媒に比べて活性が増加することを確認した。しかし、ポリエーテルを添加して製造した亜鉛グルタレート触媒は、触媒表面に存在するポリエーテルの相互作用 (interaction) により凝集現象が発生することがあり、これによって活性低下を招く恐れがある。

10

【0025】

したがって、本発明は、このような方法に着眼して、末端に機能基を有するポリエーテルを利用する方法を開発した。したがって、本発明は、ポリエーテルの末端の機能基による追加的な機能を糾明しようとする。

【0026】

このような本発明の方法は、ポリエチレングリコールのようなポリエーテルの末端に適切な長さのアルキルチェーンなどを導入して凝集現象を防止することができる。これと共に、本発明は、多様な機能基を導入して触媒に多様な機能を付与することができる。

20

【0027】

したがって、有機亜鉛触媒の製造のための亜鉛前駆体とジカルボン酸との反応時、本発明の特定のポリエーテル誘導体を用いる場合、従来よりも向上した重合活性を有する有機亜鉛触媒が得られることが確認された。また、本発明の方法は、従来のように酢酸のようなモノカルボン酸だけでなく、他の特別な添加剤なしにも触媒活性に優れた有機亜鉛金属触媒を製造することができる。

【0028】

本発明で用いるポリエーテル誘導体は、一つ以上のエチレンオキシドグループと末端の機能基から構成されるが、この時、末端の機能基が反応中の凝集現象を防止する。したがって、本発明によれば、ポリエーテル誘導体を有していない触媒に比べて、触媒製造収率に優れ、触媒活性も高い有機亜鉛触媒を製造することができる。

30

【0029】

この時、本発明で言及するポリエーテル誘導体は、エーテル結合を有する一種類の繰り返し単位を主鎖とする重合体であるポリエーテルの末端に炭素数1ないし18のアルキル基、炭素数6ないし18のアリール基、ビニル基、アルキルアクリレート、ホスフェートまたはスルホニル基で置換された末端に機能基を有する脂肪族または芳香族ポリエーテル誘導体の構造を意味し得る。

【0030】

つまり、前記ポリエーテル誘導体は、脂肪族 (aliphatic) ポリエーテルおよび芳香族 (aromatic) ポリエーテルが特別な制限なしに用いられてもよく、前記亜鉛ジカルボキシレート系触媒合成反応の反応物および反応媒質の特性に応じて選択されてもよい。特に、前記亜鉛前駆体とジカルボン酸との反応性を阻害せずに、ポリエーテルによる改質の効果を確保するという側面から、脂肪族ポリエーテル誘導体であることが好ましくなり得る。

40

【0031】

このようなポリエーテル誘導体は、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ベンジル-PEG (benzyl-polyethylene glycol)、PEG-アルデヒド、PEG-ホスフェート、およびPEG-ホスホリピッド (PEG-phospholipid) からなる群より選択された1種以上の化合物が用いられてもよい。

50

【0032】

ポリエーテル誘導体の一例として、触媒合成が用いられるポリエチレングリコール誘導体は、一つ以上のエチレンオキシドグループと末端の機能基から構成される。代表的な例を表1に示した。

【0033】

【表1】

	化学構造
テトラエチレングリコールジメチルエーテル	$\text{H}_3\text{C} \left[\text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \right]_4 \text{OCH}_3$
ジエチレングリコールジブチルエーテル	$\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3$
テトラエチレングリコールジメタクリレート	$\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \left[\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \right]_3 \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$
BENZYL-PEG	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$

10

20

【0034】

そして、前記ポリエーテル誘導体は、100ないし10,000、あるいは100ないし7,500、あるいは200ないし5,000の重量平均分子量(Mw)を有するものであってもよい。つまり、ポリエーテル誘導体による改質の効果が十分に発現されるようにするために、前記ポリエーテル誘導体は100、よりよくは200以上の重量平均分子量を有することが好ましい。ただし、ポリエーテル誘導体の分子量が過度に大きい場合、反応媒質の組成に影響を与えて反応物の反応性が低下したり触媒の結晶性が低下することがある。したがって、前記ポリエーテルは、5,000以下の重量平均分子量を有することがより好ましい。

30

【0035】

したがって、前記方法により製造された有機亜鉛触媒は、物理化学的に結合されたポリエーテル誘導体を有してもよい。例えば、前記有機亜鉛触媒は、その表面に結合されたポリエーテル誘導体のモイエティ(moieties)または配位された(coordinated)ポリエーテル誘導体を有してもよく、前記有機亜鉛触媒の構造内に物理的に吸着されたポリエーテル誘導体を有してもよい。また前記触媒は、多孔性配位高分子触媒であってよい。

【0036】

このように前記有機亜鉛触媒に物理化学的に結合された特定のポリエーテル誘導体は、前記有機亜鉛触媒を利用したポリアルキレンカーボネート樹脂の製造でエポキシド(epoxide)の開環(ring opening)に有利な環境を提供すると同時に、二酸化炭素の吸着にも有利な環境を提供することができる。

40

【0037】

一方、発明の実施形態によれば、前記亜鉛ジカルボキシレート系触媒を形成する段階は、末端に機能基を有する脂肪族または芳香族ポリエーテルの存在下で亜鉛前駆体と炭素数3ないし20のジカルボン酸とを反応させて行われる。

【0038】

前記亜鉛前駆体としては、以前から亜鉛ジカルボキシレート系触媒の製造に用いられて

50

いた任意の亜鉛前駆体が特別な制限なしに全て用いられてもよい。具体的に、前記亜鉛前駆体は、酸化亜鉛 (ZnO)、硫酸亜鉛 ($ZnSO_4$)、塩素酸亜鉛 ($Zn(ClO_3)_2$)、硝酸亜鉛 ($Zn(NO_3)_2$)、酢酸亜鉛 ($Zn(OAc)_2$)、および水酸化亜鉛 ($Zn(OH)_2$) からなる群より選択された 1 種以上の亜鉛化合物であってもよい。

【0039】

そして、前記ジカルボン酸としては、任意の炭素数 3 ないし 20 のジカルボン酸が用いられてもよい。具体的に、前記ジカルボン酸は、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、およびアジピン酸のような脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、ホモフタル酸、およびフェニルグルタル酸のような芳香族ジカルボン酸であってもよい。その他にも、炭素数 3 ないし 20 の多様な脂肪族または芳香族ジカルボン酸が用いられてもよい。特に、触媒活性の側面から、前記ジカルボン酸はグルタル酸であることが好ましくなり得る。この場合、前記有機亜鉛触媒は、亜鉛グルタレート系触媒である。

10

【0040】

そして、発明の実施形態によれば、前記ジカルボン酸は、前記亜鉛前駆体と同等または過剰のモルで用いられてもよく、具体的に前記亜鉛前駆体 1 モルに対して約 1 ないし 1.5 モル、あるいは約 1.1 ないし 1.3 モルの比率で用いられてもよい。このように前記ジカルボン酸が前記亜鉛前駆体と同等または過剰状態を維持しながら反応が行われる場合、均一に分散された亜鉛前駆体をジカルボン酸分子やイオンが囲んだ形態に反応が徐々に行われてもよい。これによって、亜鉛前駆体が互いにほとんどかたまらずにジカルボキシル酸と反応を起こすことができ、より均一且つ微細な粒径を有し、向上した活性を示す有機亜鉛触媒が得られる。

20

【0041】

特に、発明の実施形態によれば、前記亜鉛前駆体とジカルボン酸との反応は前述したポリエーテル誘導体の存在下で行われる。

【0042】

前記ポリエーテル誘導体は、前記亜鉛前駆体に対して 0.1 ないし 10 重量%、または 1 ないし 10 重量%、または 1 ないし 7.5 重量%、または 1 ないし 5 重量%で反応系に存在してもよい。つまり、ポリエーテル誘導体による改質が十分に行われるようにするために、前記ポリエーテル誘導体は、亜鉛前駆体に対して 0.1 重量%以上で反応系に存在することが好ましい。ただし、ポリエーテル誘導体が過剰で混合される場合、ポリエーテル誘導体が反応に参加して副反応が誘発されたり、媒質の組成に影響を与えて触媒の結晶性を低下させることがあり、これによって触媒粒子の凝集が誘発されることがある。したがって、前記ポリエーテル誘導体は、亜鉛前駆体に対して 10 重量%以下で反応系に存在することが好ましい。そして、ポリエーテル誘導体が 0.1 重量%未満に過度に少なく用いられる場合、触媒を製造する反応での凝集現象を防止することができないという問題がある。

30

【0043】

一方、前記反応段階は、亜鉛前駆体およびジカルボン酸を含む反応物とポリエーテル誘導体が存在する液状媒質下で進行（例えば、前記反応物およびポリエーテル誘導体が溶解または分散された溶液状態で進行）されてもよい。この時、前記ジカルボン酸が含まれている溶液に、前記亜鉛前駆体が含まれている溶液または分散液を 2 回以上に分けて加えながら行われてもよい。つまり、前記亜鉛前駆体が含まれている溶液の一部をジカルボン酸が含まれている溶液に加えて反応を進行させた後、前記亜鉛前駆体が含まれている溶液の残りを分けて加えながら残りの反応を進行させることができる。これによって、反応系内で前記亜鉛前駆体とジカルボン酸のモル比を維持しながら全体反応段階が行われ、これからより均一且つ微細な粒径を有し、向上した活性を示す有機亜鉛触媒が得られる。また、前記亜鉛前駆体が含まれている溶液を前記ジカルボン酸が含まれている溶液に液滴形態に滴々と均一に落としながら全体反応段階を行うこともできる。

40

【0044】

前記液状媒質としては、亜鉛前駆体および／またはジカルボン酸が触媒粒子を形成する

50

ことに容易なものと知られた任意の有機または水性溶媒が用いられてもよい。具体的に、前記液状媒質は、トルエン、ヘキサン、ジメチルホルムアミド、エタノール、および水からなる群より選択された１種以上の溶媒であってもよい。

【００４５】

前記亜鉛前駆体およびジカルボン酸の反応は、約５０ないし１３０℃の温度下で約１ないし１０時間にかけて行われてもよい。前述のように、このような全体反応時間中に均等間隔で亜鉛前駆体が分けて加えられてもよく、全体反応段階にかけて反応系内の反応物のモル比が維持されるようにしてもよい。

【００４６】

そして、必要に応じて、合成された有機亜鉛触媒に対する洗浄工程と乾燥工程が行われてもよい。

10

【００４７】

II. 有機亜鉛触媒

一方、発明の他の実施形態によれば、末端に機能基を有する脂肪族または芳香族ポリエーテルの存在下で、亜鉛前駆体と炭素数３ないし２０のジカルボン酸とを反応させて得られた亜鉛ジカルボキシレート系触媒であって、前記触媒上に物理化学的に結合されたポリエーテル誘導体を前記触媒の重量に対して０．００１ないし５重量％で含む有機亜鉛触媒が提供される。

【００４８】

前記有機亜鉛触媒は、前記ポリエーテル誘導体の存在下で亜鉛前駆体とジカルボン酸を反応させて得られたものであって、好ましくは前述した製造方法により得られる。

20

【００４９】

前記方法により製造された有機亜鉛触媒は、物理化学的に結合されたポリエーテル誘導体を有してもよい。例えば、前記有機亜鉛触媒は、その表面に結合された特定の末端基を有するポリエーテル誘導体のモイエティ (moieties) または配位された (coordinated) ポリエーテル誘導体構造であってもよく、前記有機亜鉛触媒の構造内に物理的に吸着された構造であってもよい。

【００５０】

このように前記有機亜鉛触媒に物理化学的に結合されたポリエーテル誘導体は、前記有機亜鉛触媒を利用したポリアルキレンカーボネート樹脂の製造でエポキシド (epoxide) の開環 (ring opening) に有利な環境を提供すると同時に、二酸化炭素の吸着にも有利な環境を提供することができる。これによって、前記有機亜鉛触媒は、従来のポリエーテルまたはポリエーテル誘導体を有していない触媒に比べて、ポリアルキレンカーボネート樹脂の製造時に向上した重合活性を示すことができる。また本発明では酢酸のようなモノカルボン酸を別途に添加することなく活性に優れた触媒を製造することができる。

30

【００５１】

前記有機亜鉛触媒上には触媒の重量に対して５重量％以下、または０．００１ないし５重量％、または０．００１ないし３重量％、または０．０１ないし１．５重量％の前記ポリエーテル誘導体が存在してもよい。前記ポリエーテル誘導体が触媒上に過剰で存在する場合、前記触媒の活性表面を塞いで触媒の活性が低下することがある。また、前記ポリエーテル誘導体が触媒上に過剰で存在する場合、触媒粒子の凝集を誘発して触媒反応の活性点を減少させることがある。したがって、前記触媒上に存在するポリエーテル誘導体の含有量は、触媒の重量に対して５重量％以下であることが好ましい。

40

【００５２】

したがって、前記有機亜鉛触媒を二酸化炭素およびエポキシドの共重合によるポリアルキレンカーボネート樹脂の製造に利用する場合、触媒粒子と反応物との増加された接触面積が確保されて向上した活性を期待することができる。

【００５３】

III. 前記触媒を利用したポリアルキレンカーボネート樹脂の製造方法

50

一方、発明のまた他の実施形態によれば、前述した方法により製造された有機亜鉛触媒の存在下で、エポキシドおよび二酸化炭素を含む単量体を重合させる段階を含むポリアルキレンカーボネート樹脂の製造方法が提供される。

【0054】

このような樹脂の製造方法において、前記有機亜鉛触媒は、不均一触媒の形態として用いられてもよく、前記重合段階は、有機溶媒内で溶液重合で行われてもよい。これによって、反応熱が適切に制御可能であり、得ようとするポリアルキレンカーボネート樹脂の分子量または粘度の制御が容易になり得る。

【0055】

このような溶液重合において、溶媒としては、メチレンクロリド、エチレンジクロリド、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロホルム、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、1, 4-ジオキサン、ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルアミノケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、メチルアセテート、ビニルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチロラクトン、カプロラクトン、ニトロプロパン、ベンゼン、スチレン、キシレンおよびメチルプロパゾール (methyl propasol) からなる群より選択される1種以上が用いられてもよい。この中でも、メチレンクロリドまたはエチレンジクロリドを溶媒として用いることによって、重合反応の進行をより効果的にすることができる。

【0056】

前記溶媒は、エポキシドに対して約1:0.5ないし1:100の重量比で用いられてもよく、適切に約1:1ないし1:10の重量比で用いられてもよい。この時、その比率が約1:0.5未満で過度に少なければ溶媒が反応媒質として良好に作用できず、前述した溶液重合の長所を生かしにくいこともある。また、その比率が約1:100を超えれば相対的にエポキシドなどの濃度が低くなって生産性が低下することがあり、最終形成された樹脂の分子量が低くなったり副反応が増えることがある。

【0057】

また、前記有機亜鉛触媒は、エポキシドに対して約1:50ないし1:1000のモル比で投入されてもよい。より好ましくは、前記有機亜鉛触媒は、エポキシドに対して約1:70ないし1:600、あるいは約1:80ないし1:300のモル比で投入されてもよい。その比率が過度に小さければ溶液重合時に十分な触媒活性を示しにくく、反対に過度に大きくなれば過剰な量の触媒使用で効率的でなく、副産物ができたり、触媒存在下で加熱による樹脂のバックバイティング (back-biting) が起こることがある。

【0058】

一方、前記エポキシドとしては、ハロゲンまたは炭素数1ないし5のアルキル基で置換または非置換の炭素数2ないし20のアルキレンオキシド；ハロゲンまたは炭素数1ないし5のアルキル基で置換または非置換の炭素数4ないし20のシクロアルキレンオキシド；およびハロゲンまたは炭素数1ないし5のアルキル基で置換または非置換の炭素数8ないし20のスチレンオキシドからなる群より選択された1種以上が用いられてもよい。代表的に、前記エポキシドとしては、ハロゲンまたは炭素数1ないし5のアルキル基で置換または非置換の炭素数2ないし20のアルキレンオキシドが用いられてもよい。

【0059】

このようなエポキシドの具体的な例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド、ペンテンオキシド、ヘキセンオキシド、オクテンオキシド、デセンオキシド、ドデセンオキシド、テトラデセンオキシド、ヘキサデセンオキシド、オクタデセンオキシド、ブタジエンモノオキシド、1, 2-エポキシ-7-オクテン、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセン

オキシド、シクロオクテンオキシド、シクロドデセンオキシド、 α -ピネンオキシド、2, 3-エポキシノルボルネン、リモネンオキシド、ジエルドリン、2, 3-エポキシプロピルベンゼン、スチレンオキシド、フェニルプロピレンオキシド、スチルベンオキシド、クロロスチルベンオキシド、ジクロロスチルベンオキシド、1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、ベンジルオキシメチルオキシラン、グリシジル-メチルフェニルエーテル、クロロフェニル-2, 3-エポキシプロピルエーテル、エポキシプロピルメトキシフェニルエーテル、ビフェニルグリシジルエーテル、グリシジルナフチルエーテルなどがある。最も代表的に、前記エポキシドとしてはエチレンオキシドを用いる。

【0060】

付加して、前述した溶液重合は、約50ないし100℃および約15ないし50barで、約1ないし60時間にかけて行ってもよい。また、前記溶液重合は、約70ないし90℃および約20ないし40barで、約3ないし40時間にかけて行うことがより適切である。

【0061】

一方、前述した事項を除いた残りの重合工程および条件は、ポリアルキレンカーボネート樹脂の製造のための通常の重合条件などに従うことができるため、これに関する追加的な説明は省略する。

【0062】

以下、発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は発明を例示するためのものに過ぎず、発明をこれらだけに限定するものではない。

【0063】

<比較例1>

P E G誘導体なしに従来の酢酸を添加する方法でZ n G A触媒を製造した。

【0064】

つまり、250mLの大きさの丸底フラスコで、150mLトルエンに6.61g (0.05mol)のグルタル酸、4.1g (0.05mol)のZ n O、そして0.1mLの酢酸を加えて還流下で分散させた。次に、前記混合溶液を55℃の温度で3時間、そして110℃で4時間加熱した。白色の固体が生成された後、これをろ過し、アセトン／エタノールで洗浄し、130℃で真空オーブンで乾燥した。

【0065】

<実施例1>

酢酸を添加しない条件でZ n G A触媒を製造した。

【0066】

つまり、250mLの大きさの丸底フラスコで、150mLトルエンに6.61g (0.05mol)のグルタル酸、4.1g (0.05mol)のZ n O、そしてテトラエチレングリコールジメチルエーテル(T E G D M E、Mw 222.28)を前記Z n O含有量に対して5重量%で添加して還流下で分散させた。前記混合溶液を55℃の温度下で3時間、そして110℃の温度下で4時間攪拌しながら反応させた。白色の固体が生成された後、反応容器を常温で冷まし、これをろ過して沈殿物を分離した。分離された沈殿物をアセトン／エタノールで3回以上洗浄した。洗浄された沈殿物は130℃の真空オーブンで12時間乾燥され、最終的に9.5gの亜鉛グルタレート(z i n c g l u t a r a t e)触媒を得た。

【0067】

<実施例2>

実施例1のテトラエチレングリコールジメチルエーテルの代わりにベンジルーP E GをZ n O含有量に対して5重量%で添加して用いることを除き、実施例1と同様な方法で有機亜鉛触媒を製造した。

【0068】

<比較例2>

実施例1のテトラエチレングリコールジメチルエーテルの代わりにエチレングリコール

10

20

30

40

50

ジメチルエーテルをZnO含有量に対して15重量%で添加して用いることを除き、実施例1と同様な方法で有機亜鉛触媒を製造した。

【0069】

<比較例3>

実施例1のテトラエチレングリコールジメチルエーテルを前記ZnO含有量に対して0.05重量%で添加して用いることを除き、実施例1と同様な方法で有機亜鉛触媒を製造した。

【0070】

<比較例4ないし6および実施例3ないし4>

(ポリエチレンカーボネートの製造)

比較例1ないし3および実施例1ないし2のZnGA触媒を利用して次の方法でポリエチレンカーボネート(PEC)を製造した。

【0071】

グローブボックス(Glove box)内で、高圧反応器に亜鉛グルタレート(zinc glutarate)触媒とメチレンクロリド(MC)を入れた後、酸化エチレン(EO)を入れた。次に、反応器内に二酸化炭素(CO₂)を注入した。重合反応は70℃で3時間にかけて行われた。反応終了後、未反応の二酸化炭素と酸化エチレンは溶媒であるメチレンクロリドと共に除去された。製造されたPECの量を分かるために、残っている固体を完全乾燥後に定量した。このような重合過程による触媒の活性および収率を下記表2に示した。

【0072】

【表2】

	Cat. (g)					EO	MC	CO ₂	活性	EO 轉換率	TOF
	比較例			実施例		(g)	(g)	(g)	(g/g- Cat.)	(%)	(mol/mol -Cat.)
	1	2	3	1	2						
比較例 4	0.2					9.3	8.5	10.7	26	27	18.9
比較例 5		0.2				8.7	8.5	10.2	29	31	21.1
比較例 6			0.2			9.1	8.5	10.5	27	29	19.6
実施例 3				0.2		7.5	8.5	9.7	42	56	31.1
実施例 4					0.2	8.6	8.5	9.8	34	36	24.8

【0073】

前記表2の結果から、本発明の実施例3ないし4は、酢酸が未使用された実施例1および2の有機亜鉛触媒を用いても、比較例4ないし6に比べて大幅向上した触媒活性を示すことが確認された。したがって、本発明の実施例3ないし4は、ポリエチレンカーボネート樹脂の生産量を効果的に増やすことができる。

【0074】

しかし、比較例4は、一般的な酢酸を用いた比較例1の触媒が用いられて触媒活性に限界を示した。また比較例2は、亜鉛前駆体に比べてポリエーテル誘導体が過剰で用いられた副反応が発生することによって触媒の結晶性を低下させた。また、比較例3は、亜鉛前駆体に比べてポリエーテル誘導体が過度に少なく用いられて触媒製造時の凝集問題を解決することができなかった。したがって、比較例2および3の触媒を用いてポリエチレンカーボネートを製造した比較例5および6の場合、実施例よりも相対的に低い触媒活性を示し、副産物も多く生成された。

【0075】

以上で、本発明内容の特定の部分を詳細に記述したところ、当業界の通常の知識を有する者に、このような具体的技術は単に好ましい実施形態に過ぎず、これによって本発明の範囲が制限されるのではない点は明白であろう。したがって、本発明の実質的な範囲は請求項とその等価物により定義されるといえる。

フロントページの続き

審査官 岡部 佐知子

- (56)参考文献 国際公開第2015/190874 (WO, A1)
米国特許出願公開第2015/0361023 (US, A1)
特開平02-047134 (JP, A)
特表2005-530021 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 64/00-64/42
B01J 21/00-38/74