

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 14일 (14.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/155307 A2

- (51) 국제특허분류:
B01J 37/04 (2006.01) *C08G 64/34* (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002522
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 8일 (08.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0028458 2016년 3월 9일 (09.03.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김성경 (KIM, Sung-Kyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
박승영 (PARK, Seung Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT & 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 국내 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:

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

(54) Title: ORGANIC ZINC CATALYST, PREPARATION METHOD THEREOF, AND METHOD FOR PREPARING POLYALKYLENE CARBONATE RESIN USING SAME CATALYST

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

(57) Abstract: The present invention relates to an organic zinc catalyst which exhibits improved catalytic activity over conventional organic zinc catalysts during a polymerization process for producing a polyalkylene carbonate resin and is capable of preventing agglomeration during a reaction; a method for preparing the same; and a method for preparing a polyalkylene carbonate resin. The method for preparing an organic zinc catalyst comprises the step of reacting a zinc precursor with a dicarboxylic acid in the presence of a polyether derivative to form a zinc dicarboxylate-based catalyst.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 중합 과정에서 기존 유기아연 촉매보다 향상된 촉매 활성을 나타내고 반응 과정에서 응집 현상을 방지할 수 있는 유기 아연 촉매와 이의 제조 방법, 그리고 상기 유기아연 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 유기 아연 촉매의 제조 방법은 폴리에테르 유도체의 존재 하에 아연 전구체와 디카르복실산을 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계를 포함하여 진행된다.

WO 2017/155307 A2

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 아연 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 9일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0028458에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10

본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 중합 과정에서 보다 향상된 활성을 나타내는 유기 아연 촉매 및 이의 제조 방법과, 상기 유기 아연 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

15 산업 혁명 이후, 인류는 화석 연료를 대량 소비함으로써, 현대 사회를 구축하여 왔지만, 한편으로 대기 중의 이산화탄소 농도를 증가시키고, 게다가 삼림 파괴 등의 환경 파괴에 의해 이 증가를 더욱 촉진시키고 있다. 지구 온난화는 대기 중의 이산화탄소, 프레온이나 메탄과 같은 온실 효과 가스가 증가한 것이 원인이 되는 점에서, 지구 온난화에 대한 기여율이 높은
20 이산화탄소의 대기 중 농도를 감소시키는 것은 매우 중요하고, 이 배출 규제나 고정화 등의 여러 가지 연구가 세계적인 규모로 실시되고 있다.

그 중에서도 이노우에 등에 의해 발견된 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합 반응은 지구 온난화 문제의 해결을 담당할 반응으로서 기대되고 있고, 화학적 이산화탄소의 고정과 같은 관점뿐만 아니라, 탄소 자원으로
25 이산화탄소의 이용이라는 관점에서도 활발히 연구되고 있다. 특히, 최근 들어, 상기 이산화탄소와 에폭사이드의 중합에 의한 폴리알킬렌 카보네이트 수지는 생분해 가능한 수지의 일종으로서 크게 각광받고 있다.

이전부터 이러한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 다양한 촉매가 연구 및 제안되고 있으며, 대표적인 촉매로서 아연 및 디카르복실산이
30 결합된 아연 글루타레이트 촉매 등의 아연 디카르복실레이트계 촉매가 알려져

있다.

이러한 아연 디카르복실레이트계 촉매, 대표적으로 아연 글루타레이트 촉매는 아연 전구체와 글루타르산 등의 디카르복실산을 반응시켜 형성되며, 미세한 결정성 입자 형태를 띠게 된다. 그런데, 이러한 결정성 입자 형태의 아연 디카르복실레이트계 촉매는 그 제조 과정에서 균일하고도 미세한 입경을 갖도록 제어되기 어려웠다. 기존 아연 디카르복실레이트계 촉매는 나노미터 스케일의 입자 크기를 갖지만, 매질 내에서 상기 촉매 입자들의 응집으로 인해 입경이 커지고 표면적이 작아진 응집체가 형성됨에 따라, 이를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조시 촉매 활성이 저하되는 문제가 있다.

이와 관련하여, 아연 디카르복실레이트계 촉매의 제조에 사용되는 아연 전구체의 크기가 작을수록 생성된 촉매의 활성 증대에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

일반적으로 아연 디카르복실레이트계 촉매의 제조에 아연 소스 (아연 전구체)로 사용되는 산화아연 파우더는 입자의 크기가 수십 내지 수백 나노미터 수준이고 비표면적이 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도인 이온결합물이다. 이러한 산화아연 파우더는 극성이 매우 높아 극성 용매에서는 분산이 잘되지만, 비극성 용매에서는 입자들이 서로 뭉쳐 매우 큰 응집체를 형성한다. 이처럼 입자들이 응집된 상태에서 촉매 합성 반응이 이루어질 경우, 반응계 전체에서 살펴볼 때 불균일한 반응이 진행되고, 이에 따라 생성된 촉매 결정도의 불균질성이 높아져 촉매의 활성 또한 낮은 값을 가지게 된다.

이와 관련하여, 국제 공개 특허 WO 2013/034489 및 미국 등록 특허 US 7,405,265는 극성 용액 내에서 유화제(emulsifier) 또는 비이온성 계면활성제(non-ionic surfactant)를 템플레이팅 에이전트(templating agent)로 사용하여 아연 디카르복실레이트계 촉매의 비표면적을 넓히는 방법을 개시한다. 하지만, 앞선 여러 논문이나 스터디를 통한 결과에서, 아연 디카르복실레이트계 촉매의 합성 원료로 산화아연과 글루타르산을 사용할 경우 비극성 용매 상에서 합성된 촉매의 활성이 극성 용매 상에서 합성된 것의 활성에 비하여 일반적으로 높게 나타나, 상기 극성 용매를 사용하는 방법으로는 촉매 활성의 향상에 여전히 한계가 있다.

더구나, 기존의 아연 디카르복실레이트계 촉매는 그 자체의 활성 역시

충분치 못한 경우가 많았다. 그리고, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매는 입경의 불균일성으로 인해, 반응 용액 내에서 촉매 입자의 분산 및 제어 또한 용이하지 않았다.

5 【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명에서는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조를 위한 중합 과정에서 일반 유기 아연 촉매 보다 촉매활성이 향상되며, 특히 촉매 제조 과정시의 응집 현상을 방지할 수 있는 유기 아연 촉매와 이의 제조 방법이 제공된다.

또한, 본 발명에서는 상기 제조 방법을 통해 얻어진 유기 아연 촉매를 사용하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법이 제공된다.

【과제의 해결 수단】

본 발명에 따르면, 말단에 기능기를 갖는 지방족 또는 방향족 폴리에테르 유도체의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계를 포함하는 유기 아연 촉매의 제조 방법이 제공된다.

또한, 본 발명에 따르면, 상기 방법에 의해 얻어진 아연 디카르복실레이트계 촉매로서, 상기 촉매 상에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르를 상기 촉매의 중량 대비 0.001 내지 5 중량%로 포함하는 유기 아연 촉매가 제공된다.

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

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조에 뛰어난 촉매 활성을 나타내며, 특히 촉매 제조 과정에서 활성저하를 야기할 수 있는 촉매

응집 저하를 방지할 수 있는 유기 아연 촉매의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

5 이하에서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

10 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

15 이하, 발명의 구현 예들에 따른 유기 아연 촉매의 제조 방법 및 이를 통해 얻어진 유기 아연 촉매와, 이를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법에 대해 상세히 설명하기로 한다.

I. 유기 아연 촉매의 제조 방법

20 발명의 일 구현 예에 따르면, 말단에 기능기를 갖는 지방족 또는 방향족 폴리에테르 유도체의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계를 포함하는 유기 아연 촉매의 제조 방법이 제공된다.

25 본 발명은 이산화탄소와 에폭사이드 화합물의 공중합을 통한 폴리알킬렌카보네이트의 제조에 사용되는 불균일 유기 금속 촉매를 개발하기 위한 방법에 관한 것이다.

30 기존 아연 디카르복실레이트 촉매 합성시, 아연 화합물과 디카르복실산을 단일 용매에서 반응시키며, 아세트산과 같은 모노카르복실산 외에 특별한 첨가물 없이 합성하였다. 이렇게 합성된 아연 디카르복실레이트 촉매는 대부분 제한적인 촉매활성을 나타내었다. 아연 글루타레이트를 예로

들면, ZnO와 글루타르산을 톨루엔과 같은 반응 용매에서, 일정 온도 및 일정 시간 동안 교반하여 합성한다. 이때, 모노카르복실산인 아세트산을 소량 첨가하기도 하였다.

5 하지만 상기 방법은 촉매 활성이 향상되는데 한계가 있는 바, 유기 아연 촉매합성시 특정하게 폴리에테르 유도체를 첨가하는 방법을 제공하고자 한다.

이를 위해, 본 발명자들은 폴리에테르를 아연 글루타레이트 촉매 합성시 첨가하면, 일반적인 아연 글루타레이트 촉매에 비해 활성이 증가함을 확인하였다. 그런데, 폴리에테르를 첨가하여 제조한 아연 글루타레이트
10 촉매는 촉매 표면에 존재하는 폴리에테르 들의 상호 작용(interaction)에 의해 응집 현상이 발생할 수 있고, 이로 인해 활성 저하를 야기시킬 수 있다.

따라서, 본 발명은 이러한 방법에 착안하여, 말단에 기능기를 갖는 폴리에테르를 이용하는 방법을 개발하였다. 그러므로, 본 발명은 폴리에테르의 말단의 기능기에 의한 추가적인 기능들을 규명하고자 한다.

15 이러한 본 발명의 방법은, 폴리에틸렌글리콜과 같은 폴리에테르의 말단에 적절한 길이의 알킬 체인 등을 도입하여 응집 현상을 방지할 수 있다. 이와 더불어, 본 발명은 다양한 기능기를 도입하여 촉매에 여러 기능을 부여할 수 있다.

그러므로, 유기 아연 촉매의 제조를 위한 아연 전구체와
20 디카르복실산의 반응시, 본 발명의 특정 폴리에테르 유도체를 사용할 경우, 기존 보다 향상된 중합 활성을 가지는 유기 아연 촉매가 얻어질 수 있음이 확인되었다. 또한, 본 발명의 방법은 기존처럼 아세트산과 같은 모노카르복실산 뿐 아니라 다른 특별한 첨가제 없이도 촉매 활성이 우수한 유기 아연 금속 촉매를 제조할 수 있다.

25 본 발명에서 사용하는 폴리에테르 유도체는 하나 이상의 에틸렌 옥사이드 그룹과 말단의 기능기로 구성되는데, 이때 말단의 기능기가 반응 중 응집 현상을 방지한다. 따라서, 본 발명에 따르면, 폴리에테르 유도체를 갖지 않는 촉매에 비하여, 촉매 제조 수율이 우수하고 촉매 활성도 높은 유기 아연 촉매를 제조할 수 있다.

30 이때, 본 발명에서 언급하는 폴리에테르 유도체는, 에테르 결합을 갖는

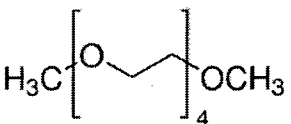
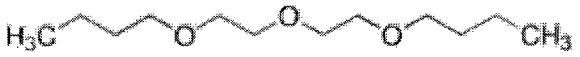
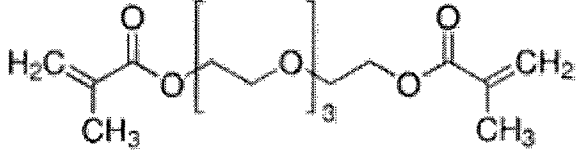
한 종류의 반복 단위를 주사슬로 하는 중합체인 폴리에테르의 말단에 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 비닐기, 알킬 아크릴레이트, 포스페이트 또는 설폰기로 치환된 말단에 기능기를 갖는 지방족 또는 방향족 폴리에테르 유도체 구조를 의미할 수 있다.

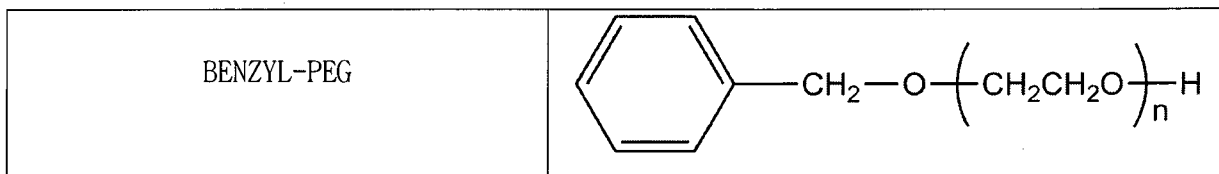
- 5 즉, 상기 폴리에테르 유도체는 지방족(aliphatic) 폴리에테르 및 방향족(aromatic) 폴리에테르가 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매 합성 반응의 반응물 및 반응 매질의 특성에 따라 선택될 수 있다. 특히, 상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응성을 저해하지 않으면서도 폴리에테르에 의한 개질의 효과를 확보한다는 측면에서
- 10 지방족 폴리에테르 유도체인 것이 바람직할 수 있다.

- 이러한 폴리에테르 유도체는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 벤질-PEG(benzyl-polyethylene glycol), PEG-알데히드, PEG-포스페이트, 및 PEG-포스포리피드(PEG-phospholipid)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의
- 15 화합물이 사용될 수 있다.

폴리에테르 유도체의 한 예로, 촉매 합성이 사용되는 폴리에틸렌글리콜 유도체는 하나 이상의 에틸렌 옥사이드 그룹과 말단의 기능기로 구성된다. 대표적인 예를 표 1에 나타낸 바와 같다.

【표 1】

	화학 구조
테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르	
디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르	
테트라에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트 이트	



그리고, 상기 폴리에테르 유도체는 100 내지 10,000, 혹은 100 내지 7,500, 혹은 200 내지 5,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 것일 수 있다. 즉, 폴리에테르 유도체에 의한 개질의 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위하여 상기 폴리에테르 유도체는 100, 더 좋게는 200 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 다만, 폴리에테르 유도체의 분자량이 너무 클 경우 반응 매질의 조성에 영향을 주어 반응물의 반응성이 저하되거나 촉매의 결정성이 저하될 수 있다. 그러므로, 상기 폴리에테르는 5,000 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 더 바람직하다.

- 10 그러므로, 상기 방법에 의해 제조된 유기 아연 촉매는 물리화학적으로 결합된 폴리에테르 유도체를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 아연 촉매는 그 표면에 결합된 폴리에테르 유도체의 모이어티(moieties) 또는 배위된(coordinated) 폴리에테르 유도체를 가질 수 있고, 상기 유기 아연 촉매의 구조 내에 물리적으로 흡착된 폴리에테르 유도체를 가질 수 있다.
- 15 또한 상기 촉매는 다공성 배위 고분자 촉매일 수 있다.

이처럼 상기 유기 아연 촉매에 물리화학적으로 결합된 특정 폴리에테르 유도체는, 상기 유기 아연 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조에서 에폭사이드(epoxide)의 개환(ring opening)에 유리한 환경을 제공함과 동시에 이산화탄소의 흡착에도 유리한 환경을 제공할 수 있다.

20

한편, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계는, 말단에 기능기를 갖는 지방족 또는 방향족 폴리에테르의 존재 하에 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 진행된다.

- 25 상기 아연 전구체로는 이전부터 아연 디카르복실레이트계 촉매의 제조에 사용되던 임의의 아연 전구체가 별다른 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 아연 전구체는 산화아연(ZnO), 황산아연(ZnSO₄),

염소산아연($\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 초산아연($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), 및 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 아연 화합물일 수 있다.

그리고, 상기 디카르복실산으로는 임의의 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 디카르복실산은 말론산, 글루타르산, 숙신산, 및 아디프산과 같은 지방족 디카르복실산; 테레프탈산, 이소프탈산, 호모프탈산, 및 페닐글루타르산과 같은 방향족 디카르복실산일 수 있다. 이외에도 탄소수 3 내지 20의 다양한 지방족 또는 방향족 디카르복실산이 사용될 수 있다. 특히, 촉매의 활성 측면에서 상기 디카르복실산은 글루타르산인 것이 선호될 수 있다. 이 경우 상기 유기 아연 촉매는 아연 글루타레이트계 촉매이다.

그리고, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 디카르복실산은 상기 아연 전구체와 동등 또는 과량의 몰로 사용될 수 있으며, 구체적으로 상기 아연 전구체 1 몰에 대하여 약 1 내지 1.5 몰, 혹은 약 1.1 내지 1.3 몰의 비율로 사용될 수 있다. 이처럼 상기 디카르복실산이 상기 아연 전구체와 동등 또는 과량 상태를 유지하면서 반응이 진행될 경우, 균일하게 분산된 아연 전구체를 디카르복실산 분자나 이온들이 둘러싼 형태로 반응이 서서히 진행될 수 있다. 그에 따라, 아연 전구체가 서로 거의 뭉치지 않으면서 디카르복실산과 반응을 일으킬 수 있으며, 보다 균일하고도 미세한 입경을 가지며 향상된 활성을 나타내는 유기 아연 촉매가 얻어질 수 있다.

특히, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응은 상술한 폴리에테르 유도체의 존재 하에 진행된다.

상기 폴리에테르 유도체는 상기 아연 전구체에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 또는 1 내지 10 중량%, 또는 1 내지 7.5 중량%, 또는 1 내지 5 중량%로 반응계에 존재할 수 있다. 즉, 폴리에테르 유도체에 의한 개질이 충분히 이루어질 수 있도록 하기 위하여, 상기 폴리에테르 유도체는 아연 전구체에 대하여 0.1 중량% 이상으로 반응계에 존재하는 것이 바람직하다. 다만, 폴리에테르 유도체가 과량으로 혼합될 경우 폴리에테르 유도체가 반응에 참여하여 부반응이 유발되거나, 매질의 조성에 영향을 주어 촉매의 결정성을 저하시킬 수 있으며, 이로 인해 촉매 입자의 응집이 유발될 수 있다.

그러므로, 상기 폴리에테르 유도체는 아연 전구체에 대하여 10 중량% 이하로 반응계에 존재하는 것이 바람직하다. 그리고, 폴리에테르 유도체가 0.1 중량% 미만으로 너무 적게 사용되는 경우 촉매를 제조하는 반응에서의 응집 현상을 방지할 수 없는 문제가 있다.

5

한편, 상기 반응 단계는 아연 전구체 및 디카르복실산을 포함하는 반응물과 폴리에테르 유도체가 존재하는 액상 매질 하에서 진행 (예를 들어, 상기 반응물 및 폴리에테르 유도체가 용해 또는 분산된 용액 상태로 진행)될 수 있다. 이때, 상기 디카르복실산이 포함된 용액에, 상기 아연 전구체가
10 포함된 용액 또는 분산액을 2회 이상으로 나누어 가하면서 진행될 수 있다. 즉, 상기 아연 전구체가 포함된 용액의 일부를 디카르복실산이 포함된 용액에 가하여 반응을 진행시킨 후, 상기 아연 전구체가 포함된 용액의 나머지를 나누어 가하면서 나머지 반응을 진행시킬 수 있다. 이를 통해, 반응계 내에서
15 상기 아연 전구체와 디카르복실산의 몰비를 유지하면서 전체 반응 단계가 진행될 수 있고, 이로부터 보다 균일하고도 미세한 입경을 가지며, 향상된 활성을 나타내는 유기 아연 촉매가 얻어질 수 있다. 또한, 상기 아연 전구체가 포함된 용액을 상기 디카르복실산이 포함된 용액에 액적 형태로 방울방울 균일하게 떨어뜨리면서 전체 반응 단계를 진행할 수도 있다.

상기 액상 매질로는 아연 전구체 및/또는 디카르복실산이 촉매 입자를
20 형성하는데 용이한 것으로 알려진 임의의 유기 또는 수성 용매가 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 액상 매질은 톨루엔, 헥산, 디메틸포름아마이드, 에탄올, 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매일 수 있다.

상기 아연 전구체 및 디카르복실산의 반응은 약 50 내지 130 °C의 온도 하에서 약 1 내지 10 시간 동안 진행될 수 있다. 상술한 바와 같이, 이러한
25 전체 반응 시간 중에 균등 간격으로 아연 전구체가 나누어 가해질 수 있으며, 전체 반응 단계에 걸쳐 반응계 내의 반응물 몰비가 유지되도록 할 수 있다.

그리고, 필요에 따라, 합성된 유기 아연 촉매에 대한 세정 공정과 건조 공정이 수행될 수 있다.

30 II. 유기 아연 촉매

한편, 발명의 다른 구현 예에 따르면, 말단에 기능기를 갖는 지방족 또는 방향족 폴리에테르의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 얻어진 아연 디카르복실레이트계 촉매로서, 상기 촉매 상에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르 유도체를 상기 촉매의 중량 대비 0.001 내지 5 중량%로 포함하는 유기 아연 촉매가 제공된다.

상기 유기 아연 촉매는 상기 폴리에테르 유도체의 존재 하에 아연 전구체와 디카르복실산을 반응시켜 얻어진 것으로서, 바람직하게는 상술한 제조 방법에 의해 얻어질 수 있다.

상기 방법에 의해 제조된 유기 아연 촉매는 물리화학적으로 결합된 폴리에테르 유도체를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 아연 촉매는 그 표면에 결합된 특정 말단기를 갖는 폴리에테르 유도체의 모이어티(moieties) 또는 배위된(coordinated) 폴리에테르 유도체 구조일 수 있고, 상기 유기 아연 촉매의 구조 내에 물리적으로 흡착된 구조일 수 있다.

이처럼 상기 유기 아연 촉매에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르 유도체는, 상기 유기 아연 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조에서 에폭사이드(epoxide)의 개환(ring opening)에 유리한 환경을 제공함과 동시에 이산화탄소의 흡착에도 유리한 환경을 제공할 수 있다. 그에 따라, 상기 유기 아연 촉매는, 기존 폴리에테르 또는 폴리에테르 유도체를 갖지 않는 촉매에 비하여, 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조시 향상된 중합 활성을 나타낼 수 있다. 또한 본 발명에서는 아세트산과 같은 모노카르복실산을 별도로 첨가하지 않고도 활성이 우수한 촉매를 제조할 수 있다.

상기 유기 아연 촉매 상에는 촉매의 중량 대비 5 중량% 이하, 또는 0.001 내지 5 중량%, 또는 0.001 내지 3 중량%, 또는 0.01 내지 1.5 중량%의 상기 폴리에테르 유도체가 존재할 수 있다. 상기 폴리에테르 유도체가 촉매 상에 과량으로 존재할 경우, 상기 촉매의 활성 표면을 막아 촉매의 활성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 폴리에테르 유도체가 촉매 상에 과량으로 존재할 경우, 촉매 입자의 응집을 유발하여 촉매 반응의 활성점을 감소시킬 수 있다. 그러므로, 상기 촉매 상에 존재하는 폴리에테르 유도체의 함량은 촉매의 중량 대비 5 중량% 이하인 것이 바람직하다.

이로서, 상기 유기 아연 촉매를 이산화탄소 및 에폭사이드의 공중합에 의한 폴리알킬렌 카보네이트 수지 제조에 이용할 경우, 촉매 입자와 반응물과의 증가된 접촉 면적이 확보되어 향상된 활성을 기대할 수 있다.

5 III. 상기 촉매를 이용한 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법

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

10 이러한 수지의 제조 방법에서, 상기 유기 아연 촉매는 불균일 촉매의 형태로서 사용될 수 있고, 상기 중합 단계는 유기 용매 내에서 용액 중합으로 진행될 수 있다. 이로서, 반응열이 적절히 제어될 수 있으며, 얻고자 하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 분자량 또는 점도 제어가 용이해 질 수 있다.

15 이러한 용액 중합에서, 용매로는 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 디클로라이드, 트리클로로 에탄, 테트라클로로에탄, 클로로포름, 아세토나이트릴, 프로피오나이트릴, 디메틸포름아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 설펍사이드, 니트로메탄, 1,4-다이옥산, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤, 메틸아민케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 아세톤, 사이클로헥사논, 트리클로로 에틸렌, 메틸 아세테이트, 바이닐
20 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸로락톤, 카프로락톤, 니트로프로판, 벤젠, 스티렌, 자일렌 및 메틸프로파졸(methyl propasol)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다. 이중에서도, 메틸렌 클로라이드 또는 에틸렌 디클로라이드를 용매로서 사용함에 따라, 중합 반응의 진행을 보다 효과적으로 할 수 있다.

25 상기 용매는 에폭사이드 대비 약 1 : 0.5 내지 1 : 100의 중량비로 사용될 수 있고, 적절하게는 약 1 : 1 내지 1 : 10의 중량비로 사용될 수 있다. 이때, 그 비율이 약 1 : 0.5 미만으로 너무 적으면 용매가 반응 매질로서 제대로 작용하지 못하여 상술한 용액 중합의 장점을 살리기 어려울 수 있다. 또한, 그 비율이 약 1 : 100을 초과하면 상대적으로 에폭사이드 등의 농도가
30 낮아져 생산성이 저하될 수 있고, 최종 형성된 수지의 분자량이 낮아지거나

부반응이 늘어날 수 있다.

또한, 상기 유기 아연 촉매는 에폭사이드 대비 약 1 : 50 내지 1 : 1000의 몰비로 투입될 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 유기 아연 촉매는 에폭사이드 대비 약 1 : 70 내지 1 : 600, 혹은 약 1 : 80 내지 1 : 300의 몰비로 투입될 수 있다. 그 비율이 지나치게 작으면 용액 중합시 충분한 촉매활성을 나타내기 어렵고, 반대로 지나치게 커지면 과다한 양의 촉매 사용으로 효율적이지 않고 부산물이 생기거나, 촉매 존재 하에 가열로 인한 수지의 백 바이팅 (back-biting)이 일어날 수 있다.

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 군에서 선택된 1종 이상이 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, 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 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 사이클로옥텐 옥사이드, 사이클로도데센 옥사이드, 알파-파이넨 옥사이드, 2,3-에폭시노보넨, 리모넨 옥사이드, 디엘드린, 2,3-에폭시프로필벤젠, 스타이렌 옥사이드, 페닐프로필렌 옥사이드, 스티벤 옥사이드, 클로로스틸벤 옥사이드, 디클로로스틸벤 옥사이드, 1,2-에폭시-3-페녹시프로판, 벤질옥시메틸 옥시란, 글리시딜-메틸페닐 에테르, 클로로페닐-2,3-에폭시프로필 에테르, 에폭시프로필 메톡시페닐 에테르, 바이페닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 나프틸 에테르 등이 있다. 가장

대표적으로, 상기 에폭사이드로는 에틸렌 옥사이드를 사용한다.

부가하여, 상술한 용액 중합은 약 50 내지 100℃ 및 약 15 내지 50 bar에서, 약 1 내지 60 시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 상기 용액 중합은 약 70 내지 90℃ 및 약 20 내지 40 bar에서, 약 3 내지 40시간 동안 수행하는 것이 보다 적절하다.

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

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

<비교예 1>

PEG 유도체 없이 기존 아세트산을 첨가하는 방법으로 ZnGA 촉매를 제조하였다.

즉, 250mL 크기의 둥근 바닥 플라스크에서, 150mL 톨루엔에 6.61g (0.05mol)의 글루타르산, 4.1g (0.05mol)의 ZnO, 그리고 0.1mL의 아세트산을 가하여 환류 하에 분산시켰다. 이어서, 상기 혼합 용액을 55℃의 온도에서 3시간, 그리고 110℃에서 4시간 동안 가열하였다. 흰색 고체가 생성된 후, 이를 여과하고, 아세톤/에탄올로 세척하고, 130℃에서 진공 오븐으로 건조하였다.

<실시예 1>

아세트산을 첨가하지 않는 조건으로 ZnGA 촉매를 제조하였다.

즉, 250mL 크기의 둥근 바닥 플라스크에서, 150mL 톨루엔에 6.61g (0.05mol)의 글루타르산, 4.1g (0.05mol)의 ZnO, 그리고 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (TEG DME, Mw 222.28)를 상기 ZnO 함량 대비 5 중량%로 첨가하고 환류 하에 분산시켰다. 상기 혼합 용액을 55℃의 온도 하에서 3 시간, 그리고 110℃의 온도 하에서 4 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 흰색

고체가 생성된 후, 반응 용기를 상온으로 식히고, 이를 여과하여 침전물을 분리하였다. 분리된 침전물을 아세톤/에탄올로 3회 이상 세척하였다. 세척된 침전물은 130℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조되었고, 최종적으로 9.5g의 zinc glutarate 촉매를 얻었다.

5

<실시에 2>

실시에 1의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 대신 벤질-PEG를 ZnO 함량 대비 5 중량%로 첨가하여 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 아연 촉매를 제조하였다.

10

<비교예 2>

실시에 1의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 대신 에틸렌 글리콜 디메틸에테르를 ZnO 함량 대비 15 중량%로 첨가하여 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 아연 촉매를 제조하였다.

15

<비교예 3>

실시에 1의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 상기 ZnO 함량 대비 0.05 중량%로 첨가하여 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 아연 촉매를 제조하였다.

20

<비교예 4 내지 6 및 실시예 3 내지 4>

(폴리에틸렌 카보네이트의 제조)

비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 2의 ZnGA 촉매를 이용하여 다음의 방법으로 폴리에틸렌 카보네이트(PEC)를 제조하였다.

25

Glove box 내에서, 고압 반응기에 zinc glutarate 촉매와 메틸렌 클로라이드(MC)를 넣은 후, 산화에틸렌(EO)을 넣었다. 이어서 반응기 내에 이산화탄소(CO₂)를 주입하였다. 중합 반응은 70℃에서 3시간 동안 진행되었다. 반응 종료 후 미반응의 이산화탄소와 산화에틸렌은 용매인 메틸렌 클로라이드와 함께 제거되었다. 제조된 PEC의 양을 알기 위해, 남아있는 고체를 완전 건조 후 정량하였다. 이러한 중합 과정에 따른 촉매의 활성 및

30

수율을 하기 표 2에 나타내었다.

【표 2】

	Cat. (g)					EO	MC	CO ₂	활성	EO 전 환 율	TOF
	비교예			실시예		(g)	(g)	(g)	(g/g- Cat.)	(%)	(mol/mol- Cat.)
	1	2	3	1	2						
비교예 4	0.2					9.3	8.5	10.7	26	27	18.9
비교예 5		0.2				8.7	8.5	10.2	29	31	21.1
비교예 6			0.2			9.1	8.5	10.5	27	29	19.6
실시예 3				0.2		7.5	8.5	9.7	42	56	31.1
실시예 4					0.2	8.6	8.5	9.8	34	36	24.8

상기 표 2의 결과를 보면, 본 발명의 실시예 3 내지 4는 아세트산이
5 미사용된 실시예 1 및 2의 유기아연촉매를 사용해도, 비교예 4 내지 6에
비하여 크게 향상된 촉매 활성을 나타내는 것으로 확인되었다. 그러므로, 본
발명의 실시예 3 내지 4는 폴리에틸렌카보네이트 수지의 생산량을 효과적으로
늘릴 수 있다.

그러나, 비교예 4는 일반적인 아세트산을 사용한 비교예 1의 촉매가
10 사용되어, 촉매 활성에 한계를 나타내었다. 또한 비교예 2는 아연 전구체에
비해 폴리에테르 유도체가 과량으로 사용된 부반응이 생김에 따라 촉매의
결정성을 저하시켰다. 또한, 비교예 3은 아연 전구체에 비해 폴리에테르
유도체가 너무 적게 사용되어 촉매 제조시의 응집 문제를 해결할 수 없었다.
따라서, 비교예 2 및 3의 촉매를 사용하여 폴리에틸렌카보네이트를 제조한
15 비교예 5 및 6의 경우 실시예보다 상대적으로 낮은 촉매활성을 나타내고,
부산물도 많이 생성되었다.

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

【청구범위】**【청구항 1】**

말단에 기능기를 갖는 지방족 또는 방향족 폴리에테르 유도체의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 아연 디카르복실레이트계 촉매를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 폴리에스테르 유도체는 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 비닐기, 알킬 아크릴레이트, 포스페이트 또는 설포닐기로 치환된 말단에 기능기를 갖는 지방족 또는 방향족 폴리에테르 유도체를 포함하는 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에테르 유도체는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 벤질-PEG(benzyl-polyethylene glycol), PEG-알데히드, PEG-포스페이트, 및 PEG-포스포리피드(PEG-phospholipid)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에테르 유도체는 100 내지 10,000의 중량 평균 분자량을 갖는, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에테르 유도체는 상기 아연 전구체에 대하여 0.1 내지 10 중량%로 존재하는, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 아연 전구체는 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 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 아연 화합물인, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

5

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 디카르복실산은 말론산, 글루타르산, 숙신산, 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 호모프탈산, 및 페닐글루타르산으로 이루어진 군에서
10 선택된 1종 이상의 화합물인, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응은, 상기 아연 전구체 1 몰에
15 대하여 상기 디카르복실산 1 내지 1.5 몰의 존재 하에서 진행되는, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응은, 톨루엔, 헥산,
20 디메틸포름아마이드, 에탄올, 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 액상 매질 하에서 진행되는, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 9】

25 제 1 항에 있어서,

상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응은, 50 내지 130℃의 온도에서
1 내지 10 시간 동안 진행되는, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 10】

30 제 1 항에 있어서,

상기 아연 전구체와 디카르복실산의 반응은, 모노카르복실산의 첨가 없이 진행되는, 유기 아연 촉매의 제조 방법.

【청구항 11】

5 말단에 기능기를 갖는 지방족 또는 방향족 폴리에테르 유도체의 존재 하에, 아연 전구체와 탄소수 3 내지 20의 디카르복실산을 반응시켜 얻어진 아연 디카르복실레이트계 촉매로서,

 상기 촉매 상에 물리화학적으로 결합된 폴리에테르 유도체를 상기 촉매의 중량 대비 0.001 내지 5 중량%로 포함하는 유기 아연 촉매.

10

【청구항 12】

 제 1 항의 방법에 의해 제조된 유기 아연 촉매의 존재 하에, 에폭사이드 및 이산화탄소를 포함한 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 제조 방법.