

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2023년 3월 16일 (16.03.2023) WIPO | PCT

WO 2023/038271 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 64/30 (2006.01) C07C 37/86 (2006.01)
C08J 11/24 (2006.01) C07C 7/12 (2006.01)
C07C 68/06 (2006.01) C07C 7/04 (2006.01)
C07C 7/10 (2006.01) C07C 67/54 (2006.01)

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/010318

(22) 국제출원일: 2022년 7월 14일 (14.07.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0122001 2021년 9월 13일 (13.09.2021) KR
10-2021-0122002 2021년 9월 13일 (13.09.2021) KR
10-2021-0122003 2021년 9월 13일 (13.09.2021) KR
10-2021-0122004 2021년 9월 13일 (13.09.2021) KR
10-2021-0128892 2021년 9월 29일 (29.09.2021) KR
10-2021-0136153 2021년 10월 13일 (13.10.2021) KR

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 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), 유
럽 (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 제21조(3))

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul
(KR).

(72) 발명자: 이정빈 (LEE, Jeongbin); 34122 대전광역시 유
성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박
은주 (PARK, Eunju); 34122 대전광역시 유성구 문지로
188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이기재 (LEE,
Ki Jae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학
기술연구원, Daejeon (KR). 배중문 (BAE, Jungmoon);
34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구
원, Daejeon (KR). 홍무호 (HONG, Mooho); 34122 대전
광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon
(KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW
FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul
(KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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,

(54) Title: MONOMER COMPOSITION FOR SYNTHESIZING RECYCLED PLASTIC, PREPARATION METHOD THEREFOR,
AND RECYCLED PLASTIC AND MOLDED PRODUCT WHICH USE SAME

(54) 발명의 명칭: 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 재활용 플라스틱, 및 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to: a monomer composition for synthesizing a recycled plastic, comprising an aromatic
diol compound and having a color coordinate b* of 0.1-1; a preparation method therefor; and a recycled plastic and a molded product
which use same, wherein the yield of the aromatic diol compound is greater than 75% and the monomer composition for synthesizing
a recycled plastic is recovered from a polycarbonate-based resin.

(57) 요약서: 본 발명은 방향족 디올 화합물을 포함하고, 색좌표 b*가 0.1 내지 1이며, 방향족 디올 화합물 수율이 75%
초과이며, 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 하는, 재활용
플라스틱 합성용 단량체 조성물, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 재활용 플라스틱, 및 성형품에 관한 것이다.



WO 2023/038271 A1

명세서

발명의 명칭: 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 재활용 플라스틱, 및 성형품 기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

- [2] 본 출원은 2021년 9월 13일자 한국 특허 출원 제10-2021-0122001호, 2021년 9월 13일자 한국 특허 출원 제10-2021-0122002호, 2021년 9월 13일자 한국 특허 출원 제10-2021-0122003호, 2021년 9월 13일자 한국 특허 출원 제10-2021-0122004호, 2021년 9월 29일자 한국 특허 출원 제10-2021-0128892호 및 2021년 10월 13일자 한국 특허 출원 제10-2021-0136153호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 회수된 고순도의 방향족 디올 화합물을 함유하는 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 재활용 플라스틱, 및 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 폴리카보네이트(Polycarbonate)는 열가소성 고분자로, 우수한 투명성, 연성 및 상대적으로 낮은 제조비용 등 우수한 특성을 갖는 플라스틱이다.
- [5] 다양한 용도로 광범위하게 사용되는 폴리카보네이트이지만, 폐처리시 환경과 건강에 대한 우려는 지속적으로 제기되어 왔다.
- [6] 현재 물리적인 재활용 방법이 이루어지고 있지만, 이 경우 품질 저하가 동반된다는 문제가 발생하고 있어, 폴리카보네이트의 화학적 재활용에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [7] 폴리카보네이트의 화학적 분해란, 폴리카보네이트의 분해를 통해 모노머인 방향족 디올 화합물(예를 들어, 비스페놀 A(Bisphenol A; BPA))를 수득한 후, 이를 다시 중합에 활용하여 고순도의 폴리카보네이트를 얻는 것을 말한다.
- [8] 이러한 화학적 분해에는 대표적으로 열분해, 가수분해 및 알코올 분해가 알려져 있다. 이 중에서, 가장 보편적인 방법이 염기 촉매를 활용한 알코올 분해이지만, 메탄올 분해의 경우 인체에 유해한 메탄올을 사용한다는 문제점이 있으며, 에탄올의 경우 고온 고압 조건이 필요하며 수득율이 높지 않은 문제가 있다.
- [9] 또한, 유기촉매를 이용한 알코올 분해 방법이 알려져 있지만, 경제적인 부분에서 단점이 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 회수된

향상된 광학물성을 갖는 방향족 디올 화합물을 높은 수율로 확보할 수 있는 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 제공하기 위한 것이다.

- [11] 또한, 본 발명은 상기의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법, 그리고 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 이용한 재활용 플라스틱, 및 성형품을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 명세서에서는, 방향족 디올 화합물을 포함하고, 색좌표 b^* 가 0.1 내지 1이며, 하기 식1에 의한 방향족 디올 화합물 수율이 75% 초과이며, 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 제공한다.
- [13] [식 1]
- [14] $\text{수율}(\%) = W_1/W_0$
- [15] 상기 식 1에서, W_0 는 100% 분해 시 수득되는 방향족 디올 화합물 질량이고, W_1 는 실제 수득한 방향족 디올 화합물 질량이다.
- [16] 본 명세서에서는 또한, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계; 상기 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 산을 첨가하는 단계; 상기 산 첨가 이후, 불순물을 제거하는 단계; 및 상기 해중합반응 생성물에서 카보네이트 전구체를 분리시키는 단계;를 포함하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법이 제공된다.
- [17] 본 명세서에서는 또한, 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 및 공단량체의 반응생성물을 포함하는 재활용 플라스틱이 제공된다.
- [18] 본 명세서에서는 또한, 상기 재활용 플라스틱을 포함하는 성형품이 제공된다.
- [19] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 재활용 플라스틱, 및 성형품에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [20]
- [21] 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [22] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [23] 본 명세서에서 사용되는 'pH'의 의미는 물질의 산성과 알칼리성 정도를 나타내는 수치인 수소 이온 농도(pH)이다. 수소 이온의 해리 농도를 로그의 역수를 취해 나타낸 값으로 구할 수 있고, 물질의 산과 염기의 강도를 나타내는 척도로서 사용된다.
- [24] 본 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.

- [25] 그리고, 본 명세서에서 '제 1' 및 '제 2'와 같이 서수를 포함하는 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용되며, 상기 서수에 의해 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위 내에서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로도 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소는 제 1 구성요소로 명명될 수 있다.

[26]

[27] **1. 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물**

- [28] 발명의 일 구현예에 따르면, 방향족 디올 화합물을 포함하고, 색좌표 b^* 가 0.1 내지 1이며, 하기 식1에 의한 방향족 디올 화합물 수율이 75% 초과이며, 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물이 제공될 수 있다.

- [29] 본 발명자들은 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은, 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 회수되었음에도 상업적으로 판매 또는 PC 중합을 위해 이용되는 시약과 동등한 color 수준의 낮은 색좌표 b^* 값을 만족하는 방향족 디올 화합물을 높은 수율로 확보할 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

- [30] 구체적으로, 종래 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 회수된 방향족 디올 화합물의 경우 색좌표 b^* 값이 1 초과 4 미만의 범위로 상대적으로 높아 색상이 지나치게 황색으로 치우쳐 컬러특성이 불량한 반면, 본 발명에서 회수된 방향족 디올 화합물은 색좌표 b^* 값이 0.1 내지 1, 또는 0.1 내지 0.5, 또는 0.2 내지 0.5, 또는 0.21 내지 0.43 수준으로 낮게 확보가능하다.

- [31] 상업적으로 이용되는 폴리카보네이트의 경우 사용되는 용도의 특성상 투명성과 color 스펙이 중요한데 폴리카보네이트의 color는 원료인 방향족 디올 화합물(예를 들어, 비스페놀A(BPA))의 color에 의존적이다. 종전의 폴리카보네이트로부터 화학적 분해를 통해 얻은 재활용 BPA의 경우 제거되지 않은 부반응 생성물로 인해 재활용 BPA의 color 스펙을 저하시켰고 이를 이용해 중합한 폴리카보네이트의 color에도 영향을 주었다. 특히 재활용 BPA의 색좌표 b^* 값이 중요하다.

- [32] 또한, 주요 회수대상인 방향족 디올 화합물 이외의 불순물 함량이 극히 감소됨에 따라, 이를 이용하여 폴리카보네이트계 수지 합성시 우수한 물성 구현이 가능함을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

- [33] 특히 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물(제1조성물)과 함께, 디에틸 카보네이트를 포함하고, 상기 디에틸 카보네이트는 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물(제2조성물)은 후술하는 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법에서 동시에 각각 얻어질 수 있다.

- [34] 즉, 본 발명은 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용에 의해

방향족 디올 화합물을 포함한 제1조성물을 고순도로 얻어냄과 동시에, 고부가 부산물인 디에틸 카보네이트를 포함한 제2조성물도 얻어낼 수 있는 기술적 특징점을 가질 수 있다.

- [35] 구체적으로, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 한다. 즉, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 얻기 위해 폴리카보네이트계 수지에서 회수를 진행한 결과, 방향족 디올 화합물이 함유된 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물이 함께 얻어지는 것을 의미한다.
- [36] 상기 폴리카보네이트계 수지는 폴리카보네이트 반복단위를 함유하는 단독 중합체 또는 공중합체를 모두 포함하는 의미이며, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 포함한 단량체의 중합반응 또는 공중합 반응을 통해 얻어지는 반응 생성물을 총칭한다. 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 1종만을 사용하여 얻어진 1종의 카보네이트 반복단위를 함유하는 경우 단독 중합체가 합성될 수 있다. 또한, 상기 단량체로 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 2종 이상을 사용하거나, 방향족 디올 화합물 2종 이상 및 카보네이트 전구체 1종을 사용하거나, 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 1종 이외에 기타 디올 1종 이상을 사용하여 2종 이상의 카보네이트가 함유되는 경우 공중합체가 합성될 수 있다. 상기 단독 중합체 또는 공중합체는 분자량 범위에 따른 저분자 화합물, 올리고머, 고분자를 모두 포함할 수 있다.
- [37] 또한, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 방향족 디올 화합물을 포함할 수 있다. 상기 방향족 디올 화합물의 구체적인 예로, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산 (비스페놀 Z), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 또는 이들의 2종 이상 혼합물 등을 들 수 있다. 바람직하게는 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 방향족 디올 화합물은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)일 수 있다.
- [38] 상기 방향족 디올 화합물은 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 회수에 사용된 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 한다. 즉, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 얻기 위해

폴리카보네이트계 수지에서 회수를 진행한 결과, 방향족 디올 화합물도 함께 얻어지는 것을 의미한다. 따라서, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 제조하기 위해 폴리카보네이트계 수지에서의 회수와는 별도로 외부에서 신규 방향족 디올 화합물을 첨가시키는 경우는 본원 발명의 방향족 디올 화합물 범주에 포함되지 않는다.

- [39] 구체적으로, 상기 폴리카보네이트계 수지에서 회수되었다는 것은, 폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응을 통해 얻어진 것을 의미한다. 상기 해중합반응은 산성, 중성, 염기성 하에서 수행될 수 있으며, 특히, 염기성(알칼리) 조건하에서 해중합반응을 진행할 수 있다. 특히, 상기 해중합반응은 후술하는 바와 같이 에탄올 용매하에서 진행되는 것이 바람직하다.
- [40] 한편, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 색좌표 b^* 값이 0.1 내지 1, 또는 0.1 내지 0.5, 또는 0.2 내지 0.5, 또는 0.21 내지 0.43일 수 있다. 또한, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 색좌표 L^* 이 98 이상, 또는 100 이하, 또는 98 내지 100, 또는 98.12 내지 98.91일 수 있다. 또한, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 색좌표 a^* 가 0 이하, 또는 -0.2 이상, 또는 -0.2 내지 0, 또는 -0.15 내지 -0.01일 수 있다.
- [41] 본 발명에서, "색좌표"란, CIE(국제조명위원회, Commission International de l'Eclairage)에서 규정한 색상 값인 CIE Lab 색 공간에서의 좌표를 의미하며, CIE 색 공간에서의 임의의 위치는 L^* , a^* , b^* 3가지 좌표값으로 표현될 수 있다.
- [42] 여기서, L^* 값은 밝기를 나타내는 것으로 $L^*=0$ 이면 흑색(black)을 나타내며, $L^*=100$ 이면 백색(white)을 나타낸다. 또한, a^* 값은 해당 색좌표를 갖는 색이 순수한 적색(pure red)과 순수한 녹색(pure green) 중 어느 쪽으로 치우쳤는지를 나타내며, b^* 값은 해당 색좌표를 갖는 색이 순수한 황색(pure yellow)과 순수한 청색(pure blue) 중 어느 쪽으로 치우쳤는지를 나타낸다.
- [43] 구체적으로, 상기 a^* 값은 -a 내지 +a의 범위를 가진다. a^* 의 최대값($a^* \text{ max}$)은 순수한 적색(pure red)을 나타내며, a^* 의 최소값($a^* \text{ min}$)은 순수한 녹색(pure green)을 나타낸다. 또한, 상기 b^* 값은 -b 내지 +b의 범위를 가진다. b^* 의 최대값($b^* \text{ max}$)은 순수한 황색(pure yellow)을 나타내며, b^* 의 최소값($b^* \text{ min}$)은 순수한 청색(pure blue)을 나타낸다. 예를 들어, b^* 값이 음수이면 순수한 청색에 치우친 색상이며, 양수이면 순수한 황색에 치우친 색상을 의미한다. $b^*=50$ 과 $b^*=80$ 을 비교하였을 때, $b^*=80$ 이 $b^*=50$ 보다 순수한 황색에 가깝게 위치함을 의미한다.
- [44] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 색좌표 a^* 값이 0 초과로 지나치게 증가하거나, 색좌표 L^* 값이 98 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 컬러특성이 불량하게 된다.
- [45] 한편, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 색좌표 b^* 값이 1 초과로 지나치게 증가하면, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용

- 단량체 조성물의 색상이 지나치게 황색으로 치우쳐 컬러특성이 불량하게 된다.
- [46] 또한, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 색좌표 b^* 값이 0.1 미만으로 지나치게 감소하면, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 색상이 지나치게 청색으로 치우쳐 컬러특성이 불량하게 된다.
- [47] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 색좌표 L^* , a^* , b^* 값을 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니고, 플라스틱 분야의 다양한 컬러특성 측정방법을 제한없이 적용 가능하다.
- [48] 다만, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 색좌표 L^* , a^* , b^* 값을 측정하는 방법의 일례를 들면, HunterLab UltraScan PRO Spectrophotometer 장비를 이용하여 반사 모드로 측정할 수 있다.
- [49] 한편, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 방향족 디올 화합물 순도가 98% 이상, 또는 100% 이하, 또는 98% 내지 100%일 수 있다.
- [50] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 방향족 디올 화합물 순도를 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, ^1H NMR, ICP-MS 분석, HPLC 분석, UPLC 분석 등을 제한없이 사용할 수 있다. 상기 NMR, ICP-MS, HPLC, UPLC의 구체적인 방법, 조건, 장비 등은 기존에 알려진 다양한 내용을 제한없이 적용할 수 있다.
- [51] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 방향족 디올 화합물 순도를 측정하는 방법의 일례를 들면, 상압, 20 ~ 30 °C 조건에서 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 1w%로 Acetonitrile(ACN) 용매에 용해시킨 다음, ACQUITY UPLC® BEH C18 1.7 μm (2.1*50mm column)를 사용하여 Waters HPLC 시스템에서 UPLC(ultra performance liquid chromatography)를 이용하여 비스페놀A(BPA)의 순도를 분석하였다.
- [52] 이처럼, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물에서 주요 회수 목표물질인 방향족 디올 화합물의 순도가 98% 이상으로 극히 증가되어, 기타 불순물을 최소화함으로써, 이를 이용하여 폴리카보네이트계 수지 합성시 우수한 물성 구현이 가능하다.
- [53] 한편, 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 방향족 디올 화합물 이외의 불순물을 더 포함할 수 있다. 상기 불순물은 본 발명의 주요 회수 목표물질인 방향족 디올 화합물을 제외한 모든 물질을 의미하며, 그 구체적인 종류가 크게 한정되지 않지만, 예를 들어, 소듐염을 들 수 있다.
- [54] 특히, 후술하는 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 제조방법에 따라, 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 조정하여 주요 회수 대상물질인 방향족 디올 화합물이 유기상에 존재할 수 있고, 이에 따라, 수용성을 갖는 불순물을 물층으로 분리시켜 용이하게 제거할 수 있으며, 방향족 디올 화합물 보다 강한 산성을 갖는 산성 유기물 불순물을 추가로 제거할 수 있다.
- [55] 구체적으로, 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 이온

크로마토그래피를 이용하여 측정된 소듐염 불순물의 중량비율이 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 1 g 대비 10 ug 미만일 수 있다.

[56] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 소듐염 불순물 중량 비율을 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 이온 크로마토그래피(IC) 분석을 사용할 수 있다. 상기 IC의 구체적인 방법, 조건, 장비 등은 기존에 알려진 다양한 내용을 제한없이 적용할 수 있다.

[57] 이처럼, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물에서 주요 회수 목표물질인 방향족 디올 화합물 이외의 소듐염 불순물의 중량 비율이 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 1 g 대비 10 ug 미만으로 극히 감소되어, 이를 이용하여 폴리카보네이트계 수지 합성시 우수한 물성 구현이 가능하다.

[58] 한편, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 방향족 디올 화합물 수율이 75% 초과, 또는 76% 이상, 또는 77% 이상, 또는 100 % 이하, 또는 75% 초과 100 % 이하, 또는 77% 내지 100 %, 또는 78% 내지 100%일 수 있다. 상기 방향족 디올 화합물의 수율이 75% 초과로 높아지는 것은 후술하는 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법에 따른 것으로 보인다.

[59] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 방향족 디올 화합물 수율을 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 하기 식 1을 통해 계산할 수 있다.

[60] [식 1]

[61] $\text{수율}(\%) = W_1/W_0$

[62] 상기 식 1에서, W_0 는 100% 분해 시 수득되는 방향족 디올 화합물 질량이고, W_1 는 실제 수득한 방향족 디올 화합물 질량이다.

[63] 상기 식1에서 방향족 디올 화합물의 질량은 일반적으로 알려진 다양한 질량 측정방법을 제한없이 사용가능하며, 일례를 들면 저울을 사용할 수 있다.

[64] 이처럼, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물에서 주요 회수 목표물질인 방향족 디올 화합물의 수율이 75% 초과로 극히 증가되어, 폴리카보네이트계 수지에 대한 재활용 공정의 효율성이 향상될 수 있다.

[65] 한편, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 디에틸 카보네이트가 부산물로서 얻어질 수 있다. 상기 디에틸 카보네이트는 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 회수에 사용된 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 한다.

[66] 즉, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 얻기 위해 폴리카보네이트계 수지에서 회수를 진행한 결과, 디에틸 카보네이트도 함께 얻어지는 것을 의미한다. 따라서, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물을 제조하기 위해 폴리카보네이트계 수지에서의 회수와는 별도로 외부에서 신규한 디에틸 카보네이트를 첨가시키는 경우는 상기 일 구현예의 디에틸 카보네이트 범주에 포함되지 않는다.

[67] 구체적으로, 상기 폴리카보네이트계 수지에서 회수되었다는 것은,

폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응을 통해 얻어진 것을 의미한다. 상기 해중합반응은 산성, 중성, 염기성 하에서 수행될 수 있으며, 특히, 염기성(알칼리) 조건하에서 해중합반응 진행할 수 있다. 특히, 상기 해중합반응은 후술하는 바와 같이 에탄올 용매하에서 진행되는 것이 바람직하다.

[68] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물에서 주요 회수 목표물질은 방향족 디올 화합물이므로, 상기 디에틸 카보네이트는 부산물로서 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물에서 별도분리되어 회수할 수 있다.

[69] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 후술하는 다양한 재활용 플라스틱(예를 들어, 폴리카보네이트(PC)) 제조 원료로 사용될 수 있다.

[70] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 일부 소량의 기타 첨가제, 용매를 더 포함할 수 있으며, 구체적인 첨가제나 용매의 종류는 크게 한정되지 않고, 폴리카보네이트계 수지의 해중합에 의한 방향족 디올 화합물 회수공정에서 널리 사용되는 다양한 물질을 제한없이 적용할 수 있다.

[71] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 후술하는 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법에 의해 얻어진 것일 수 있다. 즉, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응 이후, 주요 회수 목표물질인 방향족 디올 화합물 만을 고순도로 확보하기 위해 다양한 여과, 정제, 세척, 건조 공정을 거쳐 얻어진 결과물에 해당한다.

[72]

[73] 2. 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법

[74] 발명의 다른 구현예에 따르면, 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계; 상기 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 산을 첨가하는 단계; 상기 산 첨가 이후, 불순물을 제거하는 단계; 및 상기 해중합반응 생성물에서 카보네이트 전구체를 분리시키는 단계;를 포함하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법이 제공될 수 있다.

[75] 본 발명자들은 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 제조방법과 같이, 폴리카보네이트계 수지를 화학적 분해에 의해 재활용하는 과정에서, 해중합된 폴리카보네이트계 수지의 pH를 조절하여, 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 회수되었음에도 상업적으로 판매 또는 PC 중합을 위해 이용되는 시약과 동등한 color 수준의 낮은 색좌표 b^* 값을 만족하는 방향족 디올 화합물을 높은 수율로 확보할 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

[76] 특히, 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 조정하여 주요 회수 대상물질인 방향족 디올 화합물이 유기상에 존재할 수 있고, 이에 따라, 수용성을 갖는 불순물을 물층으로 분리시켜 용이하게 제거할 수 있으며, 방향족 디올 화합물 보다 강한 산성을 갖는 산성 유기물 불순물을 추가로 제거할 수

있다.

- [77] 이에, 주요 회수대상인 방향족 디올 화합물 이외의 불순물 함량이 극히 감소됨에 따라, 이를 이용하여 폴리카보네이트계 수지 합성시 우수한 물성 구현이 가능함을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.
- [78] 구체적으로, 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 제조방법은 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [79] 상기 폴리카보네이트계 수지는 폴리카보네이트 반복단위를 함유하는 단독 중합체 또는 공중합체를 모두 포함하는 의미이며, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 포함한 단량체의 중합반응 또는 공중합 반응을 통해 얻어지는 반응 생성물을 총칭한다. 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 1종만을 사용하여 얻어진 1종의 카보네이트 반복단위를 함유하는 경우 단독 중합체가 합성될 수 있다. 또한, 상기 단량체로 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 2종 이상을 사용하거나, 방향족 디올 화합물 2종 이상 및 카보네이트 전구체 1종을 사용하거나, 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 1종 이외에 기타 디올 1종 이상을 사용하여 2종 이상의 카보네이트가 함유되는 경우 공중합체가 합성될 수 있다. 상기 단독 중합체 또는 공중합체는 분자량 범위에 따른 저분자 화합물, 올리고머, 고분자를 모두 포함할 수 있다.
- [80] 상기 폴리카보네이트계 수지는 합성을 통해 생산된 신규 폴리카보네이트계 수지, 재생공정을 통해 생산된 재생 폴리카보네이트계 수지, 또는 폴리카보네이트계 수지 폐기물 등 다양한 형태, 종류에 관계없이 적용할 수 있다.
- [81] 다만, 필요에 따라, 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응을 진행하기 전에, 폴리카보네이트계 수지의 전처리 공정을 수행하여, 폴리카보네이트계 수지로부터 방향족 디올 화합물, 및 카보네이트 전구체를 회수하는 공정의 효율을 높일 수 있다. 상기 전처리 공정의 예로는 세척, 건조, 분쇄, 가글리콜 분해 등을 들 수 있으며, 각각의 전처리 공정의 구체적인 방법은 한정되지 않으며, 폴리카보네이트계 수지의 해중합에 의한 방향족 디올 화합물, 및 카보네이트 전구체 회수공정에서 널리 사용되는 다양한 방법을 제한없이 적용할 수 있다.
- [82] 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응시, 상기 해중합반응은 산성, 중성, 염기성 하에서 수행될 수 있으며, 특히, 염기성(알칼리) 조건하에서 해중합반응 진행할 수 있다. 상기 염기의 종류는 크게 한정되지 않으며, 일례로 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH)을 들 수 있다. 상기 염기는 촉매로 작용하는 염기 촉매로서, 온화한 조건 하에서 주로 이용되는 유기 촉매 대비 경제성이 있는 이점이 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응시, 상기 해중합반응은 pH가 8 초과 12 미만의 범위 내에서 진행될 수 있다.

- [83] 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응시 폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 0.5몰 이하, 또는 0.4몰 이하, 또는 0.3몰 이하, 또는 0.1몰 이상, 또는 0.2몰 이상, 또는 0.1몰 내지 0.5몰, 또는 0.1몰 내지 0.4몰, 또는 0.1몰 내지 0.3몰, 또는 0.2몰 내지 0.5몰, 또는 0.2몰 내지 0.4몰, 또는 0.2몰 내지 0.3몰의 함량으로 염기를 반응시켜 진행할 수 있다. 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응시 폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 0.5몰 초과로 염기를 반응시키면, 알칼리 염의 발생량 증가 영향으로 인해 불순물이 증가되어 목표회수물질의 순도가 감소하며, 촉매 반응의 경제성이 감소하는 한계가 있다.
- [84] 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응은, 에탄올을 포함한 용매하에서 진행될 수 있다. 본 발명은 폴리카보네이트계 수지를 에탄올을 포함한 용매로 분해시켜 순도 높은 모노머인 비스페놀 A를 안정적으로 수득할 수 있으며, 또한 반응부산물로 고부가가치가 있는 디에틸 카보네이트를 추가적으로 수득할 수 있는 이점이 있다.
- [85] 상기 에탄올의 함량은 폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 5몰 내지 15몰, 또는 8몰 내지 13몰일 수 있다. 상기 에탄올은 비스페놀 A에 대한 용해성이 좋기 때문에 상기 범위 내의 에탄올이 필수적으로 포함되어야 한다. 상기 에탄올의 함량이 폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 5몰 미만으로 지나치게 감소하면, 폴리카보네이트계 수지의 알코올 분해가 충분히 진행되기 어렵다. 반면, 상기 에탄올의 함량이 폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 15몰 초과로 지나치게 증가하면 알코올 과다사용으로 인해 공정의 경제성이 감소할 수 있다.
- [86] 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응이 진행되는 용매는 에탄올 이외로, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 디프로필카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매를 더 포함할 수 있다.
- [87] 상기 유기용매는 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필카보네이트, 또는 이들의 2종 이상 혼합물을 포함할 수 있다.
- [88] 보다 바람직하게는 상기 유기용매로 메틸렌 클로라이드를 사용할 수 있다. 상기 에탄올과 혼합하는 유기 용매로 메틸렌 클로라이드를 이용할 경우 폴리카보네이트에 대한 용해 특성이 개선되어 반응성을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.
- [89] 상기 유기용매의 함량은 폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 16몰 내지 20몰, 또는 16몰 내지 18몰일 수 있다. 또한, 상기 유기용매의 함량은 에탄올 1몰 대비 1.5몰 내지 2몰일 수 있다. 상기 범위 내에서 폴리카보네이트계 수지, 및 에탄올과 유기 용매가 혼합됨으로써 필요한 수준의 중합체의 단위체화(Depolymerization) 반응이 진행될 수 있는 이점이 있다.
- [90] 한편, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응을 진행하는 온도가 크게

한정되는 것은 아니나, 예를 들어 20 °C 내지 100 °C, 또는 50 °C 내지 70 °C에서 진행할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응을 진행하는 시간은 1 시간 내지 30시간, 또는 4시간 내지 6시간 동안 진행할 수 있다.

[91] 구체적으로, 상기 조건은 기존의 가압/고온 공정 대비 온화한(Mild) 공정 조건이며, 상기 조건 하에서 교반을 수행함으로써 가압/고온 공정 대비 온화한(Mild) 공정에서 공정을 수행할 수 있으며, 특히 50 °C 내지 70 °C에서 4시간 내지 6시간 동안 교반 시 재현성 및 인정성 측면에서 가장 효율적인 결과를 얻을 수 있는 이점 이 있다.

[92] 즉, 본 발명은 유기 촉매를 이용하지 않더라도 혼합 용매의 종류 및 혼합양, 그리고 염기 촉매의 종류 및 함량을 조절함으로써 가압/고온 공정을 이용하지 않더라도 온화한 조건 하에서 고순도의 방향족 디올 화합물(예를 들어, 비스페놀 A)를 수득할 수 있고, 에탄올 용매를 이용하는 바 부산물로 디에틸 카보네이트를 수득할 수 있는 이점이 있다.

[93] 한편, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합 반응시, 반응용액에 산화방지제를 투입할 수 있다. 상기 산화방지제를 투입함에 따라, 폴리카보네이트계 수지의 화학적 분해에 의한 재활용을 통해 회수된 방향족 디올 화합물이 상업적으로 판매 또는 PC 중합을 위해 이용되는 시약과 동등한 color 수준의 낮은 색좌표 b* 값을 만족할 수 있다.

[94] 상기 산화 방지제의 구체적인 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 종래 기술분야에서 널리 사용되어온 다양한 산화방지제가 제한 없이 적용가능하다. 다만, 일례를 들면 차아황산나트륨, 아황산 나트륨, 에리소르브산, 디부틸하이드록시톨루엔, 부틸하이드록시아니솔, α -토코페롤, 아세트산 토코페롤, L-아스코르브산 및 그 염, L-아스코르브산 팔미테이트, L-아스코르브산 스테아레이트, 갈산 트리아밀, 갈산 프로필 혹은 에틸렌디아민 4아세트산 2나트륨 (EDTA), 피로인산 나트륨, 메타인산 나트륨, 또는 이들의 2종 이상 혼합물을 들 수 있다.

[95] 상기 산화 방지제의 구체적인 투입량 또한 크게 한정되는 것은 아니나, 일례를 들면 전체 반응 용액 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 1 중량% 범위 내에서 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 물성에 영향을 미치지 않는 수준으로 투입 가능하다.

[96] 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응시, 상기 해중합반응은 질소 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[97] 보다 구체적으로, 상기 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계는, 카보네이트계 수지를 유기용매에 용해시키는 제1단계; 및 에탄올, 염기, 산화방지제를 포함한 촉매액을 첨가하여 교반하는 제2단계;를 포함할 수 있다. 상기 제1, 2단계에서, 에탄올, 유기용매, 염기, 산화방지제, 폴리카보네이트계 수지에 대한 내용은 상술한 바와 동일하다.

[98] 한편, 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 제조방법은

상기 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 산을 첨가하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 산은 강산을 사용할 수 있고, 예를 들어, 염산(HCl)을 들 수 있다.

- [99] 상기 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 산을 첨가하는 단계에서, 상기 해중합반응 생성물에 포함된 방향족 디올 화합물의 염이 방향족 디올 화합물로 전환될 수 있다. 상기 해중합반응은 염기 조건에서 진행됨에 따라, 생성되는 방향족 디올 화합물이 염기와의 반응으로 염의 형태로 존재하게 되어 친수성을 가진다. 따라서, 산을 첨가함으로써 상기 해중합반응 생성물에 포함된 방향족 디올 화합물의 염을 방향족 디올 화합물로 전환시켜 소수성을 가지도록 유도할 수 있다.
- [100] 이에, 후술하는 상기 산 첨가 이후, 물을 첨가하여 불순물을 제거하는 단계에서, 불순물이 포함된 물층, 및 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 포함된 유기용매층으로 구분된 층을 형성할 수 있다. 상기 방향족 디올 화합물 및 상기 카보네이트 전구체는 소수성을 가지므로 물과 유기용매층 유기용매층에 포함될 수 있고, 각종 수용성 불순물이 물층에 포함될 수 있다. 이에 따라, pH를 변화시키는 간단한 공정만으로도 주산물인 방향족 디올 화합물과 불순물을 용이하게 분리할 수 있다.
- [101] 한편, 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 제조방법은 상기 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 산을 첨가하는 단계에서는, 물을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이를 통해 후술하는 불순물 제거단계에서 불순물이 포함된 물층, 및 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 포함된 유기용매층으로 구분된 층을 형성할 수 있다.
- [102] 산을 첨가하는 공정과 물을 첨가하는 공정의 순서가 크게 한정되는 것은 아니며, 산 첨가 후 물 첨가, 또는 물 첨가 후 산 첨가, 또는 물, 산 동시 첨가 모두가 가능하다.
- [103] 한편, 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 제조방법은 상기 산 첨가 이후, 불순물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 이에, 상기 불순물은 친수성을 갖는 물질로서, 예를 들어 염 화합물, 이온 화합물, 산 화합물 등을 포함할 수 있다.
- [104] 상술한 바와 같이, 상기 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 산을 첨가하는 단계 이후에, 상기 산 첨가 이후, 해중합반응 생성물에서 불순물을 제거하는 단계를 진행함에 따라, 상기 해중합반응 생성물은 불순물이 포함된 물층, 및 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 포함된 유기용매층으로 구분된 층을 형성하고, 이로부터 불순물이 포함된 물층을 분리 제거시킬 수 있다.
- [105] 상기 산 첨가 이후, 해중합반응 생성물에서 불순물을 제거하는 단계에서는 유기층으로부터 물층을 분리시켜, 물층에 포함된 불순물을 제거할 수 있다. 상기 유기층으로부터 물층을 분리하는 구체적인 분리 조건이 크게 한정되는 것은

아니며, 구체적인 분리장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 정제기술이 제한없이 적용가능하다. 다만, 일례를 들면, drain 장치를 사용할 수 있다.

[106] 한편, 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 제조방법은 상기 해중합반응 생성물에서 카보네이트 전구체를 분리시키는 단계를 포함할 수 있다. 이에, 상기 분리된 카보네이트 전구체는 디에틸 카보네이트를 포함할 수 있다.

[107] 상기 해중합반응 생성물에서 카보네이트 전구체를 분리시키는 단계에서, 상기 해중합반응 생성물의 감압 증류 단계를 포함할 수 있다. 상기 감압 증류 조건의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 구체적인 일례를 들면, 상기 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응의 생성물을 200 mbar 내지 300 mbar의 압력, 20 °C 내지 30 °C의 온도조건으로 가압한 이후, 10 mbar 내지 50 mbar의 압력, 20 °C 내지 30 °C의 온도조건으로 감압하여 저온 증류시킬 수 있다.

[108] 상기 분리된 카보네이트 전구체는 별도의 분리 정제 과정없이 재활용하거나, 필요에 따라 통상적인 추출, 흡착, 건조 등의 분리 정제를 거쳐 재활용할 수 있다. 구체적인 정제 조건이 크게 한정되는 것은 아니며, 구체적인 정제장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 정제기술이 제한없이 적용가능하다.

[109] 한편, 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 제조방법은 상기 해중합반응 생성물에서 카보네이트 전구체를 분리시키는 단계 이후에, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 정제단계를 더 포함할 수 있다.

[110] 구체적으로, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 정제단계는, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 세척단계;를 포함할 수 있다. 또한, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 정제단계는 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 흡착정제단계;를 포함할 수 있다. 또한, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 정제단계는 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 재결정단계;를 포함할 수 있다.

[111] 상기 세척단계; 상기 흡착정제단계; 또는 상기 재결정단계; 각각의 순서는 특별히 한정되지 않고 임의의 순서로 진행해도 무관하지만, 일례를 들면, 상기 세척단계; 상기 흡착정제단계; 및 상기 재결정단계;의 순서대로 진행할 수 있다. 상기 세척단계; 상기 흡착정제단계; 및 상기 재결정단계는 각각 적어도 1회 이상 반복하여 진행할 수 있다. 구체적인 세척, 흡착, 재결정 장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 정제기술이 제한없이 적용가능하다.

[112] 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 세척단계에서, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에는 방향족 디올 화합물을 함유할 수 있다. 다만, 방향족 디올 화합물을 얻는 회수공정 중에 다양한 불순물이 잔류하고 있기 때문에, 이를 충분히 제거하여 고순도의 방향족 디올 화합물을 확보하기 위해 세척을 진행할 수 있다.

- [113] 구체적으로, 상기 세척 단계는, 10 °C 이상 30 °C 이하, 또는 20 °C 이상 30 °C 이하 의 온도에서 용매로 세척하는 단계; 및 40 °C 이상 80 °C 이하, 또는 40 °C 이상 60 °C 이하, 또는 45 °C 이상 55 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 온도 조건은 용매에 의한 세척이 진행되는 세척용기 내부의 온도를 의미하며, 상온을 벗어나는 고온을 유지하기 위해 다양한 가열기구를 제한없이 적용할 수 있다.
- [114] 상기 세척 단계는, 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계;를 먼저 진행하고, 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계;를 나중에 진행할 수 있다. 또한, 상기 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계;를 먼저 진행하고, 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계;를 나중에 진행할 수 있다.
- [115] 보다 바람직하게는, 상기 세척 단계는, 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계;를 먼저 진행하고, 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계;를 나중에 진행할 수 있다. 이에 따라 중화 단계 이후 강산에 의한 반응기 부식을 최소화할 수 있다.
- [116] 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계; 및 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계는 각각 적어도 1회 이상 반복하여 진행할 수 있다.
- [117] 또한, 필요에 따라, 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계; 및 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계를 진행한 이후에는 여과를 통해 잔류하는 용매를 제거하는 공정을 추가로 거칠 수 있다.
- [118] 보다 구체적으로, 상기 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도와, 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도간 차이값이 20 °C 이상 50 °C 이하일 수 있다.
- [119] 상기 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도와, 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도간 차이값이란, 상기 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도에서, 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도를 뺀 값을 의미한다.
- [120] 상기 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도와, 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도간 차이값이 20 °C 미만으로 지나치게 감소하면, 불순물을 충분히 제거하기 어렵다.
- [121] 상기 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도와, 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 온도간 차이값이 50 °C 초과로 지나치게 증가하면, 극한의 온도조건을 유지하기 위해 가혹한 조건이 형성되어 공정의 효율성이 감소할 수 있다.
- [122] 상기 세척 단계에서 사용되는 용매는 물, 알코올, 유기용매 중 하나의 용매를 포함할 수 있다. 상기 유기용매로는 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸

카보네이트, 디프로필카보네이트, 또는 이들의 2종 이상 혼합물을 사용할 수 있다.

- [123] 상기 세척 단계에서 사용되는 용매는 해중합반응에 사용된 폴리카보네이트계 수지 1중량부를 기준으로 1 중량부 이상 30 중량부 이하, 또는 1 중량부 이상 10 중량부 이하의 중량비율로 사용할 수 있다.
- [124] 보다 구체적으로, 상기 10 °C 이상 30 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 용매는 유기용매일 수 있다. 상기 유기용매로는 바람직하게는 메틸렌클로라이드를 사용할 수 있다. 그리고, 이때, 상기 유기용매는 폴리카보네이트계 수지 1 중량부에 대하여 1 중량부 이상 10 중량부 이하로 사용될 수 있다.
- [125] 또한, 상기 40 °C 이상 80 °C 이하의 온도에서 용매로 세척하는 단계의 용매는 물일 수 있다. 상기 물을 사용하게 되면, 잔류하는 염 형태의 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다. 그리고, 이때, 상기 용매는 폴리카보네이트계 수지 1 중량부에 대하여 1 중량부 이상 10 중량부 이하로 사용될 수 있다.
- [126] 또한, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 흡착정제단계는, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 흡착제를 투입하여 흡착정제시킨 후 흡착제를 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 흡착제를 투입하여 흡착정제시킨 후 흡착제를 제거하는 단계에서, 상기 해중합반응 생성물에 흡착제를 접촉시킬 수 있다.
- [127] 상기 흡착제의 예로는 활성탄, charcoal, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 활성탄은 원료를 약 500 °C 의 화과정(carbonization)과 약 900 °C의 활성화(activated carbon)과정을 거쳐 제조된 미세세공을 가진 흑색 탄소소재로서, 그 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 원료 종류에 따라 식물계, 석탄계, 석유계, 폐기물질 활성탄 등 다양한 활성탄을 제한없이 적용가능하다.
- [128] 보다 구체적인 일례를 들면, 식물계 활성탄으로 야자 활성탄, 목재 활성탄, 톱밥 활성탄을 들 수 있다. 또한, 석탄계 활성탄으로 갈탄 활성탄, 유연탄 활성탄, 무연탄 활성탄을 들 수 있다. 또한, 석유계 활성탄으로 석유 코크 활성탄, 오일 카본 활성탄을 들 수 있다. 또한, 폐기물질 활성탄으로 합성수지 활성탄, 펄프 활성탄을 들 수 있다.
- [129] 상기 흡착제는 식물계 활성탄, 석탄계 활성탄, 석유계 활성탄, 및 폐기물질 활성탄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 활성탄을 포함할 수 있다. 즉, 상기 흡착제는 식물계 활성탄, 석탄계 활성탄, 석유계 활성탄, 폐기물질 활성탄, 또는 이들의 2종 이상 혼합물을 포함할 수 있다.
- [130] 보다 구체적으로, 상기 흡착제는 야자 활성탄, 갈탄 활성탄, 무연탄 활성탄, 및 유연탄 활성탄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 활성탄을 포함할 수 있다. 즉, 상기 흡착제는 야자 활성탄, 갈탄 활성탄, 무연탄 활성탄, 유연탄

활성탄, 또는 이들의 2종 이상 혼합물을 포함할 수 있다.

- [131] 상기 흡착제에 의한 흡착정제 조건이 특별히 한정되는 것은 아니며, 종래 알려진 다양한 흡착 정제조건을 제한없이 사용할 수 있다. 다만, 일례를 들면, 흡착제의 투입량은 폴리카보네이트계 수지 대비 40 중량% 내지 60 중량%일 수 있고, 흡착시간은 1시간 내지 5시간일 수 있고, 흡착방식은 교반흡착, 또는 Lab 용 흡착탑을 사용할 수 있다.
- [132] 필요에 따라, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 흡착제를 투입하여 흡착정제시킨 후 흡착제를 제거하는 단계 이전에 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 용매를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 용매의 예로는 에탄올을 들 수 있으며, 상기 에탄올은 폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 1몰 내지 20몰, 또는 10몰 내지 20몰, 또는 15몰 내지 20몰의 비율로 첨가될 수 있다. 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 용매를 첨가하는 단계를 통해 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 포함된 방향족 디올 화합물 결정이 용매에 재용해될 수 있다.
- [133] 한편 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 재결정단계에서, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에는 함유된 다양한 불순물을 충분히 제거하여 고순도의 방향족 디올 화합물을 확보할 수 있다.
- [134] 구체적으로, 상기 재결정 단계는 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 물을 첨가하여 재결정시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 물을 첨가하여 재결정시키는 공정을 통해, 해중합반응 생성물에 함유된 방향족 디올 화합물, 또는 이의 염의 용해도 증가로 결정, 또는 결정 사이사이에 끼어 있던 불순물을 최대한 용매로 용해시킬 수 있고, 용해된 방향족 디올 화합물이 불순물 대비 용해도가 나쁘기 때문에 이후 온도를 낮추었을 때 용해도 차이를 통해 방향족 디올 화합물 결정으로 손쉽게 석출될 수 있다.
- [135] 보다 구체적으로 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 물을 첨가하여 재결정시키는 단계에서, 폴리카보네이트계 수지 1 몰에 대하여 200몰 내지 400 몰, 또는 250몰 내지 350 몰의 물을 사용할 수 있다. 상기 물이 지나치게 적게 사용되면, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 함유된 방향족 디올 화합물을 용해하기 위한 온도가 너무 높아져 공정 효율이 나빠지며, 재결정을 통한 불순물 제거가 용이하지 않다. 반면, 물이 지나치게 과량 사용되면, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 함유된 방향족 디올 화합물의 용해도가 지나치게 높아져 재결정 이후에 회수되는 방향족 디올 화합물 수율이 감소하게 되고, 다량의 용매 사용으로 인한 공정 효율성이 감소할 수 있다.
- [136] 필요에 따라, 상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 재결정단계를 진행한 이후에는 여과, 또는 흡착을 통해 잔류하는 불순물을

제거하는 공정을 추가로 거칠 수 있다.

- [137] 또한, 필요에 따라, 상기 재결정단계 이후에, 건조 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 건조를 통해 잔류하는 용매를 제거할 수 있고, 구체적인 건조 조건이 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 10 °C 내지 100 °C, 또는 10 °C 내지 50 °C의 온도에서 건조를 진행할 수 있다. 상기 건조시 사용되는 구체적인 건조장비, 방법에 대해서는 기존 공지된 다양한 건조기술이 제한없이 적용가능하다.

[138]

[139] **3. 재활용 플라스틱**

- [140] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 및 공단량체의 반응생성물을 포함하는 재활용 플라스틱이 제공될 수 있다.

- [141] 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물에 대한 내용은 상기 일 구현예와 다른 구현예에서 상술한 내용을 각각 모두 포함한다.

- [142] 상기 재활용 플라스틱에 해당하는 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 비스페놀A 등의 방향족 디올 화합물과 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 또는 에틸메틸 카보네이트 등의 카보네이트 전구체를 단량체로서 합성되는 다양한 플라스틱이 제한없이 적용 가능하며, 보다 구체적인 예로는 폴리카보네이트계 수지를 들 수 있다.

- [143] 상기 폴리카보네이트계 수지는 폴리카보네이트 반복단위를 함유하는 단독 중합체 또는 공중합체를 모두 포함하는 의미이며, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 포함한 단량체의 중합반응 또는 공중합 반응을 통해 얻어지는 반응 생성물을 총칭한다. 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 1종만을 사용하여 얻어진 1종의 카보네이트 반복단위를 함유하는 경우 단독 중합체가 합성될 수 있다. 또한, 상기 단량체로 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 2종 이상을 사용하거나, 방향족 디올 화합물 2종 이상 및 카보네이트 전구체 1종을 사용하거나, 방향족 디올 화합물 1종 및 카보네이트 전구체 1종 이외에 기타 디올 1종 이상을 사용하여 2종 이상의 카보네이트가 함유되는 경우 공중합체가 합성될 수 있다. 상기 단독 중합체 또는 공중합체는 분자량 범위에 따른 저분자 화합물, 올리고머, 고분자를 모두 포함할 수 있다.

- [144] 보다 구체적으로, 상기 일 구현예의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 및 공단량체의 반응생성물을 포함하는 재활용 플라스틱에서, 공단량체로는 카보네이트 전구체를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트 전구체의 구체적인 예로 포스젠, 트리포스젠, 디포스젠, 브로모포스젠, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트 또는 비스할로포르메이트를 들 수 있다.

- [145] 상기 폴리카보네이트계 수지를 합성하는 재활용 플라스틱 합성용 단량체

조성물 및 공단량체의 반응 공정의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 기존에 알려진 다양한 폴리카보네이트 제조 방법이 제한없이 적용 가능하다.

- [146] 다만 상기 폴리카보네이트 제조 방법의 일례를 들면, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 및 공단량체를 포함한 조성물을 중합하는 단계를 포함한 폴리카보네이트 제조 방법을 사용할 수 있다. 이때, 상기 중합은 계면 중합으로 수행할 수 있으며, 계면 중합시 상압과 낮은 온도에서 중합 반응이 가능하며 분자량 조절이 용이하다.
- [147] 상기 중합 온도는 0 °C 내지 40 °C, 반응 시간은 10분 내지 5시간일 수 있다. 또한, 반응 중 pH는 9 이상 또는 11 이상으로 유지할 수 있다.
- [148] 상기 중합에 사용할 수 있는 용매로는, 당업계에서 폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 메틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소를 사용할 수 있다.
- [149] 또한, 상기 중합은 산결합제의 존재 하에 수행할 수 있고, 상기 산결합제로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.
- [150] 또한, 상기 중합시 폴리카보네이트의 분자량 조절을 위하여, 분자량 조절제의 존재 하에 중합할 수 있다. 상기 분자량 조절제로 탄소수 1 내지 20의 알킬페놀을 사용할 수 있으며, 이의 구체적인 예로 *p*-tert-부틸페놀, *p*-쿠밀페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 테트라데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀, 도코실페놀 또는 트리아콘틸페놀을 들 수 있다. 상기 분자량 조절제는, 중합 개시 전, 중합 개시 중 또는 중합 개시 후에 투입될 수 있다. 상기 분자량 조절제는 상기 방향족 디올 화합물 100 중량부 대비 0.01 내지 10 중량부, 또는 0.1 내지 6 중량부를 사용할 수 있으며, 이 범위 내에서 원하는 분자량을 얻을 수 있다.
- [151] 또한, 상기 중합 반응의 촉진을 위하여, 트리에틸아민, 테트라-*n*-부틸암모늄브로마이드, 테트라-*n*-부틸포스포늄 브로마이드 등의 3차 아민 화합물, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물 등과 같은 반응 촉진제를 추가로 사용할 수 있다.

[152]

[153] **4. 성형품**

- [154] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱을 포함하는 성형품이 제공될 수 있다. 상기 재활용 플라스틱에 대한 내용은 상기 다른 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다.

- [155] 상기 성형품은 상기 재활용 플라스틱을 공지된 다양한 플라스틱 성형방법을 제한없이 적용하여 얻어진 것일 수 있으며, 상기 성형방법의 일례를 들면 사출 성형, 발포 사출 성형, 블로우 성형, 또는 압출 성형을 들 수 있다.

- [156] 상기 성형품의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 플라스틱을 사용하는 다양한 성형품에 제한없이 적용 가능하다. 상기 성형품의 일례를 들면, 자동차 부품,

전기전자제품, 통신제품, 생활용품, 건축 소재, 광학 부품, 외장재 등을 들 수 있다.

- [157] 상기 성형품은 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱 외에, 필요에 따라 산화방지제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 난연제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

- [158] 상기 성형품의 제조 방법의 일례로, 상기 다른 구현예의 재활용 플라스틱과 첨가제를 믹서를 이용하여 잘 혼합한 후에, 압출기로 압출 성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출 성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [159] 본 발명에 따르면, 향상된 광학물성을 갖는 방향족 디올 화합물을 높은 수율로 확보할 수 있는 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물, 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 재활용 플라스틱, 및 성형품이 제공될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [160] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[161]

- [162] <실시예 및 비교예 : 재활용 비스페놀A 단량체 조성물의 제조>

[163] 실시예1

- [164] (1.분해단계) 전처리된 페 폴리카보네이트(PC) 1 mol을 메틸렌클로라이드(MC) 17 mol에 용해시킨 후 3L 고압반응기에 에탄올(EtOH) 11 mol 및 수산화나트륨(NaOH) 0.25 mol과 함께 투입하고, 산화방지제로써 차아황산나트륨(Sodium Hydrosulfite)을 전체 용액 대비 0.7 중량%로 투입하고 계내 분위기를 질소로 치환하여 비활성인 상태로 60 °C에서 6시간 동안 교반하여 PC 해중합 반응을 진행하였다.

- [165] (2. pH 조정) 상기 해중합 반응의 생성물을 30 °C 이하로 냉각한 다음 상기 비스페놀 A가 생성물에 대해 10% 염산(HCl)과 물을 첨가하여 pH 8이 되도록 조정하였다.

- [166] (3. 층분리) 이후, 물층과 메틸렌클로라이드(MC)층을 형성된 상태에서, 아래쪽에 위치한 유기층은 반응기 하단의 drain 장치를 이용해 회수하고, 위쪽에 위치한 물층은 배출 후 폐기하였다.

- [167] (4. 증류) 이후, 회수된 메틸렌클로라이드(MC)층을 250 mbar, 20 ~ 30 °C에서 30 mbar, 30 °C로 감압하는 저온 증류를 통해 부산물인 디에틸카보네이트(DEC)를 분류하여 회수하였다.

- [168] (5. 정제단계-여과) 이후, 디에틸카보네이트(DEC)가 제거된 잔류물에 대해

사용된 PC질량 대비 2배인 메틸렌클로라이드(MC)를 이용하여 20 ~ 30 °C에서 1차 세척하고, 진공 여과하였다. 상기 여과물을, 사용된 PC 질량 대비 2배인 물을 이용하여 50 °C 온도에서 2차 세척하였다.

[169] (6-1.추가정제단계-재용해단계) 이후, 비스페놀A를 에탄올 16.6 mol에 넣고 재용해시켰다.

[170] (6-2.추가정제단계-흡착단계) 이후, 흡착제로 갈탄 활성탄을 페 폴리카보네이트 대비 50 중량% 비율로 투입하여 3시간 동안 흡착을 통해 정제한 다음, 여과를 통해 갈탄 활성탄을 제거하였다.

[171] (6-3.추가정제단계-재결정단계) 이후, 물 300 mol을 투입하고 비스페놀A를 재결정화한 다음, 얻어진 슬러리를 20 ~ 30 °C에서 진공 여과를 통해 비스페놀A(BPA) 결정을 회수하였다.

[172] (7.건조단계) 이후, 40 °C 컨벡션 오븐에서 진공건조하여 재활용된 비스페놀 A(BPA)이 회수된 재활용 비스페놀A 단량체 조성물을 제조하였다.

[173]

[174] 실시예2

[175] 상기 실시예1의 (2. pH 조정)에서 pH를 8 대신 7로 조정한 것을 제외하고는, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 재활용 비스페놀A 단량체 조성물을 제조하였다.

[176]

[177] 실시예3

[178] 상기 실시예1의 (2. pH 조정)에서 pH를 8 대신 5로 조정한 것을 제외하고는, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 재활용 비스페놀A 단량체 조성물을 제조하였다.

[179]

[180] 실시예4

[181] 상기 실시예1의 (2. pH 조정)에서 pH를 8 대신 2로 조정한 것을 제외하고는, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 재활용 비스페놀A 단량체 조성물을 제조하였다.

[182]

[183] 비교예1

[184] 상기 실시예1의 (2. pH 조정) 및 (3. 층분리)를 진행하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 재활용 비스페놀A 단량체 조성물을 제조하였다.

[185]

[186] 비교예2

[187] 상기 실시예1의 (2. pH 조정)에서 10% 염산(HCl)을 투입하지 않고, 물만 투입하여 pH가 10을 초과하도록 진행한 것을 제외하고는, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 재활용 비스페놀A 단량체 조성물을 제조하였다.

[188]

[189] <실험예>

[190] 상기 실시예, 및 비교예에서 얻어진 재활용 비스페놀A 단량체 조성물에 대하여, 하기 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 표1에 나타내었다.

[191]

[192] 1. 순도

[193] 상압, 20 ~ 30 °C 조건에서 재활용 비스페놀A 단량체 조성물을 1w%로 Acetonitrile(ACN) 용매에 용해시킨 다음, ACQUITY UPLC®BEH C18 1.7 μ m (2.1*50mm column)를 사용하여 Waters HPLC 시스템에서 UPLC(ultra performance liquid chromatography)를 이용하여 비스페놀A(BPA)의 순도를 분석하였다.

[194]

[195] 2. 색좌표(L*, a*, b*)

[196] 상기 재활용 비스페놀A 단량체 조성물에 대하여 HunterLab UltraScan PRO Spectrophotometer 장비를 이용하여 반사 모드로 분석하였다.

[197]

[198] 3. 수율

[199] 반응에 사용된 폴리카보네이트가 100% 분해되었을 때 생성되는 BPA의 무게를 측정하고, 수득한 BPA 무게를 측정하여, 하기 식 1과 같이 BPA의 수율을 산출하였다.

[200] [식 1]

[201] 수율(%) = W_1/W_0 [202] 상기 식 1에서, W_0 는 100% 분해 시 수득되는 BPA 질량이고, W_1 는 실제 수득한 BPA 질량이다. 구체적으로, 약 100 g의 폴리카보네이트가 분해될 경우, 이론상 100% 분해 시 수득되는 BPA의 질량이 89 g이다. 실제 수득한 BPA의 질량이 80 g라면, 수율은 $80/89 * 100 = 90\%$ 이다.

[203]

[204] 4. 소듐염 불순물 함량

[205] 상기 재활용 비스페놀A 단량체 조성물 1ml을 시료로 채취하여 다음조건으로 이온 크로마토그래피(ion chromatography, IC) 분석을 진행하고, 상기 시료 1 g 기준으로 이에 함유된 소듐염 불순물 중량비율(단위 : μ g/g)을 측정하였다.

[206] <이온크로마토그래피(IC) 조건>

[207] ① Column: HP-1(L:30m, ID:0.32mm, film:1.05m)

[208] ② Injection volume: 1 μ l

[209] ③ Inlet

[210] Temp.: 260 °C, Pressure: 6.92psi, Total flow: 64.2ml/min,

[211] Split flow: 60ml/min, split ratio: 50:1

[212] ④ Column flow: 1.2ml/min

[213] ⑤ Oven temp.: 70°C/3min-10°C/min-280°C/41min (Total 65min)

[214] ⑥ Detector

[215] Temp.:280°C, H₂: 35ml/min, Air: 300ml/min, He: 20ml/min

[216]

[217] [표1]

실험에 측정 결과

구분	순도(%)	L*	a*	b*	BPA수율(%)	소듐염 (μg/g)
실시예1	99.82	98.91	-0.05	0.42	79.1	<10
실시예2	99.92	98.71	-0.01	0.43	82.2	<10
실시예3	99.71	98.12	-0.15	0.22	82.1	<10
실시예4	99.29	98.19	-0.03	0.21	83.0	<10
비교예1	96.82	97.82	0.31	1.62	69.1	100
비교예2	97.14	97.12	0.06	1.16	65.1	55

[218] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4에서 얻어진 재활용 비스페놀A 단량체 조성물은 99.29% 내지 99.92%의 고순도를 나타내었다. 또한, 실시예 1 내지 4에서 얻어진 재활용 비스페놀A 단량체 조성물은 색좌표 L*이 98.12 내지 98.91, a*가 -0.15 내지 -0.01, b*가 0.21 내지 0.43을 나타내어 우수한 광학 물성을 나타내었다. 더불어, 실시예 1 내지 4에서 얻어진 재활용 비스페놀A 단량체 조성물은 BPA 수율이 79.1% 내지 83%로 높게 측정되었다. 더불어, 실시예 1 내지 4에서 얻어진 재활용 비스페놀A 단량체 조성물은 불순물 함량이 10 μg/g 미만으로 낮게 측정되었다. 반면, 비교예 1 내지 2에서 얻어진 재활용 비스페놀A 단량체 조성물은 순도가 96.82% 내지 97.14%로 실시예 대비 낮아졌다. 또한, 비교예 1 내지 2에서 얻어진 재활용 비스페놀A 단량체 조성물은 색좌표 L*이 97.12 내지 97.82, a*가 0.06 내지 0.31, b*가 1.16 내지 1.62을 나타내어 실시예 대비 불량한 광학 물성을 나타내었다. 더불어, 비교예 1 내지 2에서 얻어진 재활용 비스페놀A 단량체 조성물은 BPA 수율이 65.1% 내지 69.1%로 실시예보다 낮게 측정되었다.

청구범위

- [청구항 1] 방향족 디올 화합물을 포함하고,
 색좌표 b^* 가 0.1 내지 1이며,
 하기 식1에 의한 방향족 디올 화합물 수율이 75% 초과이며,
 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물:
- [식 1]

$$\text{수율}(\%) = W_1/W_0$$
 상기 식 1에서, W_0 는 100% 분해 시 수득되는 방향족 디올 화합물 질량이고, W_1 는 실제 수득한 방향족 디올 화합물 질량이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 색좌표 L^* 이 98 이상인, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 색좌표 a^* 가 0 이하인, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 방향족 디올 화합물 순도가 98% 이상인, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 이온 크로마토그래피를 이용하여 측정한 소듐염 불순물의 중량비율이 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 1 g 대비 10 ug 미만인, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물은 디에틸 카보네이트가 부산물로서 얻어지고, 상기 디에틸 카보네이트는 폴리카보네이트계 수지에서 회수된 것을 특징으로 하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물.
- [청구항 7] 폴리카보네이트계 수지를 해중합반응시키는 단계;
 상기 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 산을 첨가하는 단계;
 상기 산 첨가 이후, 불순물을 제거하는 단계; 및
 상기 해중합반응 생성물에서 카보네이트 전구체를 분리시키는 단계;를 포함하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 해중합반응 생성물의 pH가 2 내지 8이 되도록 산을 첨가하는

단계에서,

상기 해중합반응 생성물에 포함된 방향족 디올 화합물의 염이 방향족 디올 화합물로 전환되는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 산 첨가 이후, 불순물을 제거하는 단계에서,
불순물이 포함된 물층, 및 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 포함된 유기용매층을 분리시키는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응은,
에탄올을 포함한 용매하에서 진행하는 것을 특징으로 하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 에탄올의 함량은 폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 10몰 내지 15몰인, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

[청구항 12] 제7항에 있어서,
상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응은,
폴리카보네이트계 수지 1몰 대비 0.5몰 이하의 함량으로 염기를 반응시켜 진행하는 것을 특징으로 하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

[청구항 13] 제7항에 있어서,
상기 폴리카보네이트계 수지의 해중합반응시,
반응용액에 산화방지제를 투입하는 것을 특징으로 하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

[청구항 14] 제7항에 있어서,
상기 해중합반응 생성물에서 카보네이트 전구체를 분리시키는 단계에서,
상기 해중합반응 생성물의 감압 증류 단계를 포함하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

[청구항 15] 제7항에 있어서,
상기 해중합반응 생성물에서 카보네이트 전구체를 분리시키는 단계 이후에,
상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 정제단계를 더 포함하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 정제단계는,
상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 세척단계를 포함하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.

- [청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 정제단계는,
상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 재결정단계를
포함하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.
- [청구항 18] 제15항에 있어서,
상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물의 정제단계는,
상기 카보네이트 전구체가 분리된 해중합반응 생성물에 흡착정제 단계를
포함하는, 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물의 제조방법.
- [청구항 19] 제1항의 재활용 플라스틱 합성용 단량체 조성물 및 공단량체의
반응생성물을 포함하는, 재활용 플라스틱.
- [청구항 20] 제19항의 재활용 플라스틱을 포함하는, 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/010318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/30(2006.01)i; **C08J 11/24**(2006.01)i; **C07C 68/06**(2006.01)i; **C07C 7/10**(2006.01)i; **C07C 37/86**(2006.01)i;
C07C 7/12(2006.01)i; **C07C 7/04**(2006.01)i; **C07C 67/54**(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)

C08G 64/30(2006.01); C07C 29/09(2006.01); C07C 29/128(2006.01); C07C 29/80(2006.01); C07C 37/52(2006.01);
C07C 37/66(2006.01); C07C 67/03(2006.01); C07C 68/06(2006.01); C07C 69/96(2006.01); C08J 11/14(2006.01)

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: 재활용 플라스틱(recycled plastic), 폴리카보네이트(polycarbonate), 방향족 디올
(aromatic diol), 해중합(depolymerization), 정제(refinement), 재결정(recrystallization)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4575082 B2 (TEIJIN CHEM. IND.) 04 November 2010 (2010-11-04) See claims 1 and 4; paragraphs [0002], [0003], [0007], [0010], [0019]-[0022], [0024], [0027], [0030], [0033]-[0039], [0042], [0051], [0052], [0054], [0056], [0057] and [0071]; and example 1.	1-14,19,20
Y		15-18
Y	JP 2017-052892 A (NITTO DENKO CORP.) 16 March 2017 (2017-03-16) See claim 1; and paragraphs [0046] and [0047].	15-18
X	JP 4575074 B2 (TEIJIN CHEM. IND.) 04 November 2010 (2010-11-04) See claims 1, 2 and 6; paragraphs [0002], [0003], [0007], [0010]-[0020], [0022]-[0025], [0032]-[0039] and [0045]; and example 1.	1-14,19,20
A	KR 10-2008-0008333 A (TEIJIN CHEMICALS, LTD.) 23 January 2008 (2008-01-23) See entire document.	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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

01 November 2022

Date of mailing of the international search report

01 November 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/010318

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014-099550 A1 (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION) 26 June 2014 (2014-06-26) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/010318

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	4575082	B2	04 November 2010	JP	2006-052174	A	23 February 2006
JP	2017-052892	A	16 March 2017	None			
JP	4575074	B2	04 November 2010	JP	2006-045129	A	16 February 2006
KR	10-2008-0008333	A	23 January 2008	CN	101166705	A	23 April 2008
				EP	1873135	A1	02 January 2008
				JP	4679577	B2	27 April 2011
				KR	10-1166005	B1	18 July 2012
				US	2009-0170969	A1	02 July 2009
				US	7750057	B2	06 July 2010
				WO	2006-114893	A1	02 November 2006
WO	2014-099550	A1	26 June 2014	CN	104870418	A	26 August 2015
				CN	104870418	B	14 December 2016
				EP	2746249	A1	25 June 2014
				EP	2746249	B1	07 June 2017
				JP	2016-505591	A	25 February 2016
				KR	10-2015-0096791	A	25 August 2015
				US	2015-0291763	A1	15 October 2015
				US	9428627	B2	30 August 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 64/30(2006.01)i; C08J 11/24(2006.01)i; C07C 68/06(2006.01)i; C07C 7/10(2006.01)i; C07C 37/86(2006.01)i; C07C 7/12(2006.01)i; C07C 7/04(2006.01)i; C07C 67/54(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 64/30(2006.01); C07C 29/09(2006.01); C07C 29/128(2006.01); C07C 29/80(2006.01); C07C 37/52(2006.01); C07C 37/66(2006.01); C07C 67/03(2006.01); C07C 68/06(2006.01); C07C 69/96(2006.01); C08J 11/14(2006.01) 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)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 재활용 플라스틱(recycled plastic), 폴리카보네이트(polycarbonate), 방향족 디올(aromatic diol), 해중합(depolymerization), 정제(refinement), 재결정(recrystallization)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 4575082 B2 (TEIJIN CHEM. IND.) 2010.11.04 청구항 1, 4; 단락 [0002], [0003], [0007], [0010], [0019]-[0022], [0024], [0027], [0030], [0033]-[0039], [0042], [0051], [0052], [0054], [0056], [0057], [0071]; 실시예 1	1-14,19,20
Y		15-18
Y	JP 2017-052892 A (NITTO DENKO CORP.) 2017.03.16 청구항 1; 단락 [0046], [0047]	15-18
X	JP 4575074 B2 (TEIJIN CHEM. IND.) 2010.11.04 청구항 1, 2, 6; 단락 [0002], [0003], [0007], [0010]-[0020], [0022]-[0025], [0032]-[0039], [0045]; 실시예 1	1-14,19,20
A	KR 10-2008-0008333 A (테이진 카세이 가부시키키가이샤) 2008.01.23 전체 문헌	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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년11월01일(01.11.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년11월01일(01.11.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2014-099550 A1 (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION) 2014.06.26 전체 문헌	1-20

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 4575082 B2	2010/11/04	JP 2006-052174 A	2006/02/23
JP 2017-052892 A	2017/03/16	없음	
JP 4575074 B2	2010/11/04	JP 2006-045129 A	2006/02/16
KR 10-2008-0008333 A	2008/01/23	CN 101166705 A	2008/04/23
		EP 1873135 A1	2008/01/02
		JP 4679577 B2	2011/04/27
		KR 10-1166005 B1	2012/07/18
		US 2009-0170969 A1	2009/07/02
		US 7750057 B2	2010/07/06
		WO 2006-114893 A1	2006/11/02
WO 2014-099550 A1	2014/06/26	CN 104870418 A	2015/08/26
		CN 104870418 B	2016/12/14
		EP 2746249 A1	2014/06/25
		EP 2746249 B1	2017/06/07
		JP 2016-505591 A	2016/02/25
		KR 10-2015-0096791 A	2015/08/25
		US 2015-0291763 A1	2015/10/15
		US 9428627 B2	2016/08/30