



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월04일
(11) 등록번호 10-2105891
(24) 등록일자 2020년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/20 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01)
C07F 15/06 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)
C08G 64/32 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0077064
(22) 출원일자 2014년06월24일
심사청구일자 2018년12월18일
(65) 공개번호 10-2015-0006780
(43) 공개일자 2015년01월19일
(30) 우선권주장
1020130080526 2013년07월09일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
W02013090276 A1*
Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates. X. Lu et al.. Chem. Soc. Rev.. The Royal Society of Chemistry. 2012, Vol. 41, pp. 1462-1484*
KR1020070012430 A
KR1020120098715 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이종합화학 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
김종찬
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
이한솔
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
(74) 대리인
특허법인 플러스
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 신규 착화합물 및 이를 이용한 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 4차 암모늄 염을 포함하는 살렌(Salen) 유형의 리간드로부터 합성된 신규 착화합물과 이를 촉매로 사용한 이산화탄소/에폭사이드의 공중합체 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

박효승

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

이제호

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

노정현

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

임중호

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

이전구

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

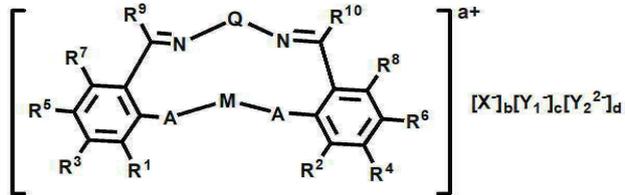
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 착화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

M은 코발트 3가 또는 크롬 3가이고;

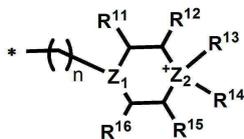
A는 산소 또는 황 원자이고;

Q는 두 질소 원자를 연결하여 주는 디라디칼이고;

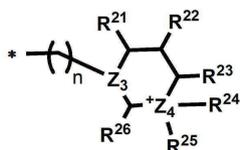
R¹ 내지 R¹⁰은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 하이드로카벨로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼; 하기 화학식 2의 양성자단; 화학식 3의 양성자단; 화학식 4의 양성자단; 화학식 5의 양성자단; 화학식 6의 양성자단; 화학식 8의 양성자단; 또는 화학식 9의 양성자단;이며;

이 때 상기 R¹ 내지 R¹⁰ 중 적어도 1개 이상은 하기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6, 화학식 8 및 화학식 9로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단이고;

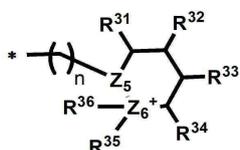
[화학식 2]



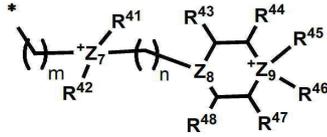
[화학식 3]



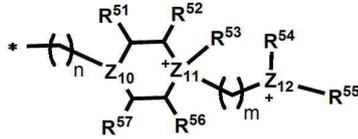
[화학식 4]



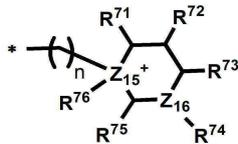
[화학식 5]



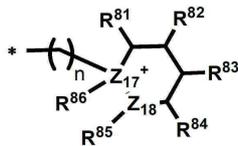
[화학식 6]



[화학식 8]



[화학식 9]



X^- 는 할로겐 음이온; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C6-C20)아릴카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카르복시 음이온; (C1-C20)알콕시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알콕시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬설포네이트(alkylsulfonate) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬설포네이트(alkylsulfonate) 음이온; (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; (C6-C20)아릴카바메이트 음이온; 또는 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카바메이트 음이온이고;

X^- 는 M에 배위할 수도 있고;

Y_1^- 는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^- 또는 PF_6^- 이며;

Y_2^{2-} 는 SO_4^{2-} 또는 CO_3^{2-} 이며;

a는 R^1 내지 R^{10} 의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, $b+c+2d=a$ 의 관계식을 만족하며;

Z₁ 내지 Z₁₂ 및 Z₁₅ 내지 Z₁₈은 서로 독립적으로 질소 또는 인 원자이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

m은 1 내지 10의 정수이고;

R¹¹ 내지 R¹⁶, R²¹ 내지 R²⁶, R³¹ 내지 R³⁶, R⁴¹ 내지 R⁴⁸, R⁵¹ 내지 R⁵⁷, R⁷¹ 내지 R⁷⁶ 및 R⁸¹ 내지 R⁸⁶은 서로 독립적으로 수소; (C1-C20)알킬; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이거나; R¹¹ 내지 R¹⁶ 중 2개 이상, R²¹ 내지 R²⁶ 중 2개 이상, R³¹ 내지 R³⁶ 중 2개 이상, R⁴³ 내지 R⁴⁶ 중 2개 이상, R⁵¹ 내지 R⁵⁶ 중 2개 이상, R⁷¹ 내지 R⁷⁶ 중 2개 이상 및 R⁸¹ 내지 R⁸⁶ 중 2개 이상은 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

상기 R¹ 내지 R¹⁰의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 알킬카보닐 및 아릴카보닐과 R¹¹ 내지 R¹⁶, R²¹ 내지 R²⁶, R³¹ 내지 R³⁶, R⁴¹ 내지 R⁴⁸, R⁵¹ 내지 R⁵⁷, R⁷¹ 내지 R⁷⁶ 및 R⁸¹ 내지 R⁸⁶의 알킬, 알케닐, 알킬아릴 및 아릴알킬은 할로젠, (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 및 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬에서 선택되는 어느 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 Q는 (C6-C30)아릴렌, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C2-C20)알키닐렌 또는 (C3-C20)시클로알킬렌인 착화합물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 M은 코발트3가이고;

A는 산소이고;

Q는 1,2-시클로헥실렌, 페닐렌 또는 에틸렌인 착화합물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 R¹, R², R⁵ 및 R⁶ 중 적어도 1개 이상은 제 1항의 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6, 화학식 8 및 화학식 9로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단인 착화합물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

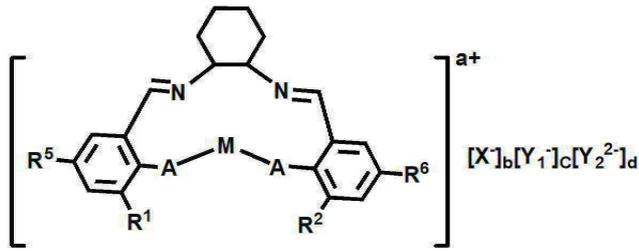
상기 R³, R⁴, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 수소인 착화합물.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 착화합물은 하기 화학식 11의 구조를 갖는 착화합물.

[화학식 11]



[상기 화학식 11에서,

M은 코발트 3가 또는 크롬 3가이고;

A는 산소 또는 황 원자이고;

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, 제 1항의 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6, 화학식 8 또는 화학식 9의 양성자단이며;

R⁵ 및 R⁶는 서로 동일하게 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C1-C20)알콕시, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬이며, 상기 R⁵ 또는 R⁶의 알킬, 알케닐, 알콕시, 알킬아릴 또는 아릴알킬은 할로젠, (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C1-C20)알콕시, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬에서 선택되는 어느 하나이상으로 더 치환될 수 있으며;

X⁻는 할로젠 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로젠 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로젠 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로젠 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 또는 할로젠 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온이며;

X⁻는 M에 배위할 수도 있고;

Y₁⁻는 Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻ 또는 NO₃⁻이며;

Y₂²⁻는 SO₄²⁻ 또는 CO₃²⁻이며;

a는 R¹ 내지 R²의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

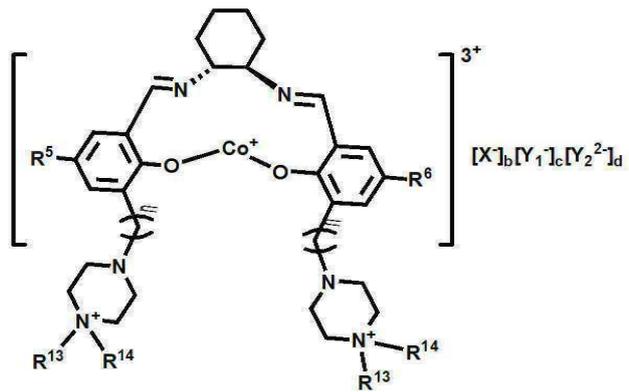
b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=a의 관계식을 만족한다.]

청구항 7

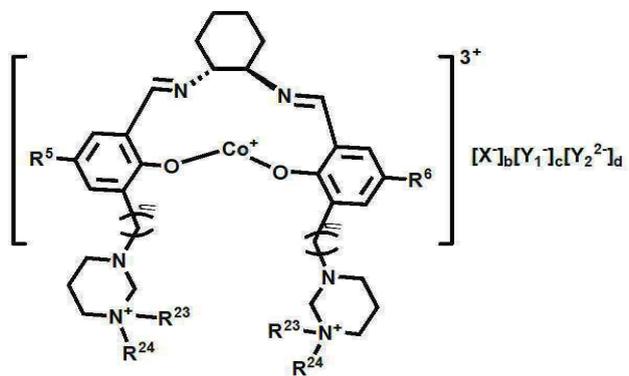
제 6항에 있어서,

상기 착화합물은 하기 화학식 12 내지 화학식 16 및 화학식 18 내지 화학식 22중 어느 하나의 구조를 갖는 착화합물.

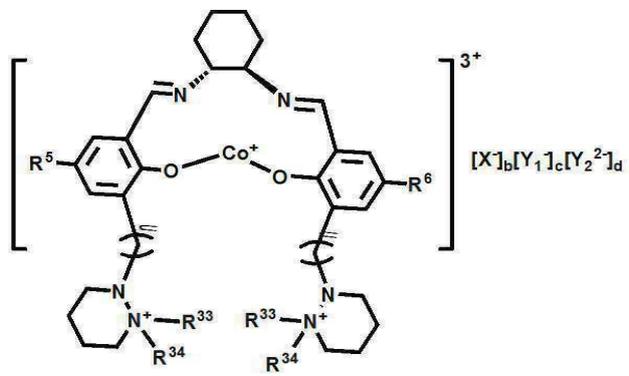
[화학식 12]



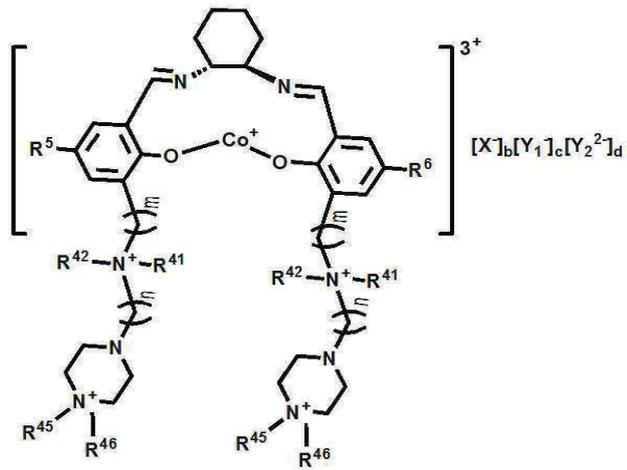
[화학식 13]



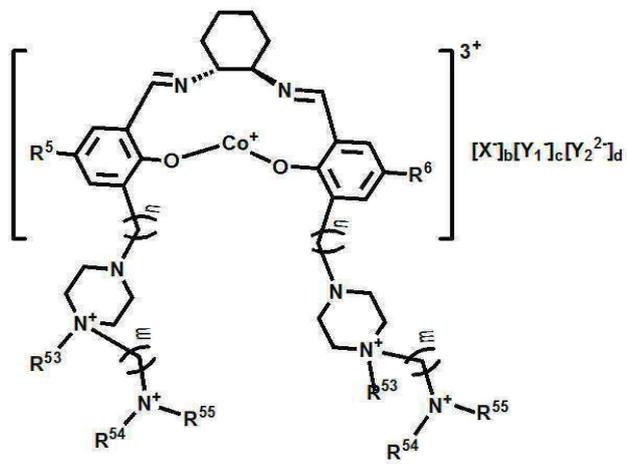
[화학식 14]



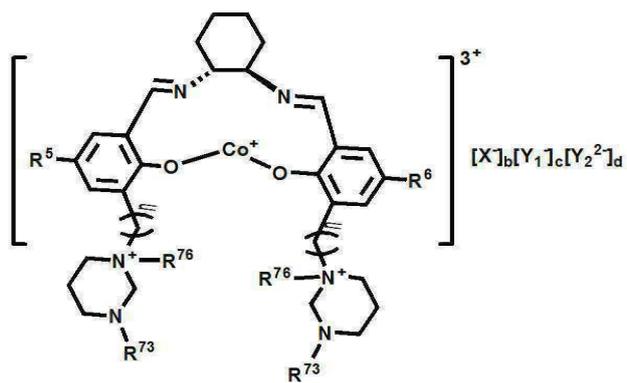
[화학식 15]



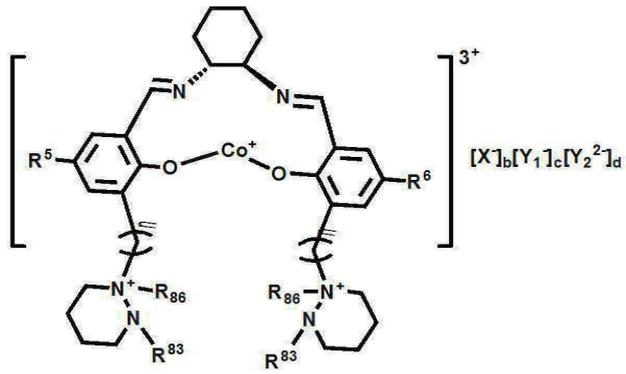
[화학식 16]



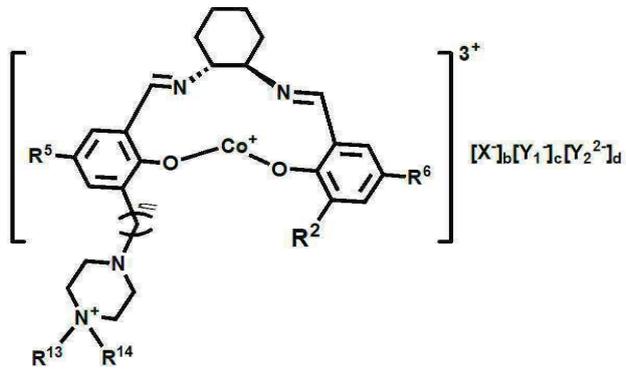
[화학식 18]



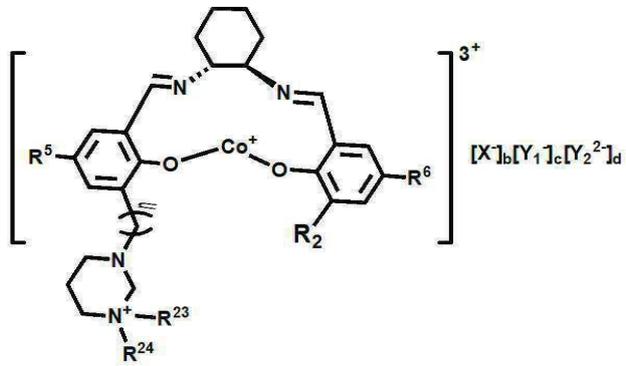
[화학식 19]



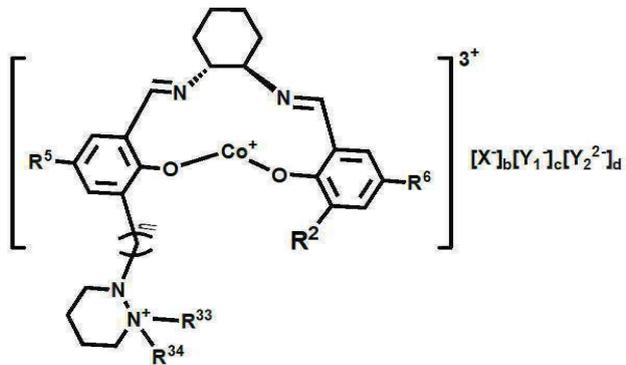
[화학식 20]



[화학식 21]



[화학식 22]



[상기 화학식 12 내지 화학식 16 및 화학식 18 내지 화학식 22에서,

R^2 는 수소 또는 (C1-C10)알킬이며;

R^5 또는 R^6 은 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 또는 (C1-C10)알콕시이며;

R^{13} , R^{14} , R^{23} , R^{24} , R^{33} , R^{34} , R^{41} , R^{42} , R^{45} , R^{46} , R^{53} , R^{54} , R^{55} , R^{73} , R^{76} , R^{83} 및 R^{86} 는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

m 또는 n은 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이고;

X^- 는 Cl^- , 아세테이트 음이온(CH_3COO^-) 또는 4-니트로페녹시 음이온($NO_2-C_6H_5O^-$)이며;

X^- 는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^- 는 Cl^- , Br^- 또는 NO_3^- 이며;

Y_2^{2-} 는 SO_4^{2-} 또는 CO_3^{2-} 이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, $b+c+2d=3$ 의 관계식을 만족한다.]

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 착화합물을 촉매로 이용하여,

분자량 조절제인 하기 화학식 31의 화합물 존재 하에,

할로젠, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로젠, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)시클로알킬렌옥사이드; 및 할로젠, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

[화학식 31]

$J(LH)_c$.

[상기 화학식 31에서, J는 에테르기, 에스테르기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 c가 라디칼이고; LH는 -OH 또는 $-CO_2H$ 이고; c는 1내지 10의 정수이고 c가 2 이상일 경우 LH는 서로 같거나 다를 수 있다.]

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서 c는 1이고; J는 에테르기, 에스테르기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 라디칼인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서 c는 2이고; J는 에테르기, 에스테르기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서, LH가 $-CO_2H$ 이고; J가 $-[CR_2]_n-$ (n은 1 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이

할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), 파라-페닐렌, 메타-페닐렌, 오소-페닐렌 또는 2,6-나프탈렌디일인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서, LH가 -OH이고; J가 $-[CR_2]_n-$ (n은 1 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), $-CH_2CH_2N(R)CH_2CH_2-$ (R은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌) 또는 $-[CH_2CH(R)O]_nCH_2CH(R)-$ (n은 0 내지 10의 정수이고; R은 수소 또는 메틸)인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 13

제 9항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서, LH는 -OH이고 J는 $[CR_2]_n-$ (n은 1 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸),인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 14

제 8항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서, c는 3이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 트리라디칼인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서, LH가 $-CO_2H$ 이고; J는 1,2,3-프로판트리일, 1,2,3-벤젠트리일, 1,2,4-벤젠트리일 또는 1,3,5-벤젠트리일인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 16

제 8항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서, c는 4이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 테트라라디칼인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 화학식 31의 화합물에서, LH는 $-CO_2H$ 이고; J는 1,2,3,4-부탄테트라일 또는 1,2,4,5-벤젠테트라일인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 착화합물 및 이를 이용한 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 4차 암모늄 염을 포함하는 살렌(Salen) 유형의 리간드로부터 합성된 신규 착화합물과 이를 촉매로 사용하여 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

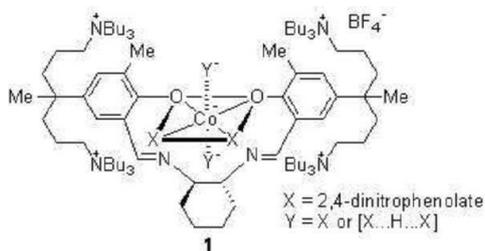
[0002] 폴리(알킬렌 카보네이트)는 생분해가 용이한 고분자로서, 예를 들면, 포장재 또는 코팅재로서 유용한 재료이다. 폴리(알킬렌 카보네이트)를 에폭사이드 화합물과 이산화탄소로부터 제조하는 방법은 유독한 화합물인 포스젠을

사용하지 않는다는 점과 이산화탄소를 저렴하게 얻을 수 있다는 점에서 친환경적인 가치가 높다.

[0003] 1960년대부터 많은 연구자들이 에폭사이드 화합물과 이산화탄소로부터 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하기 위해서 다양한 형태의 촉매를 개발하여 왔다. 최근에는 4차 암모늄염을 포함하는 살렌[Salen: ($H_2Salen = N,N'$ -bis(3,5-dialkylsalicylidene)-1,2-ethylenediamine)-유형의 리간드로부터 합성된 고허성, 고선택성의 촉매가 발표되었다[대한민국등록특허 10-0853358 (등록일: 2008.08.13); 대한민국특허출원 10-2008-0015454 (출원일 2008.02.20); PCT/KR2008/002453 (출원일: 2008.04.30); *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8082-8083 (2007.07.04); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309 (2008.09.08)].

[0004] 대한민국등록특허 10-0853358에 개시된 촉매는 고허성, 고선택성을 보이고, 분자량이 큰 공중합체를 제조할 수 있으며, 고온에서도 중합이 가능해 상업공정 적용이 가능하다. 또한 4차 암모늄염을 리간드에 포함하고 있어 이산화탄소/에폭사이드 공중합 반응 후 공중합체로부터 촉매를 쉽게 분리하여 재사용할 수 있는 장점이 있다.

[0005] 또한 대한민국등록특허 10-0853358의 발명자는 상기 특허의 촉매군 중 다른 것과 대비하여 특별히 고허성과 고선택성을 보이는 촉매의 구조를 면밀히 분석하여 그 구조가, 살렌(Salen)-리간드의 질소 원자는 배위하지 않고 산소 원자만 금속에 배위된, 기존에 알려지지 않는 독특한 구조를 가지고 있음을 밝혔다(하기 구조 1 참조, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10455-10465).



[0006] 또한 상기 구조 1의 화합물의 리간드를 쉽게 합성할 수 있는 방법이 개발되었다(*Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 745-748).

[0008] 고허성 촉매인 구조 1의 화합물을 이용하여 고분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 경제적으로 제조할 수 있다. 그러나, 폴리(알킬렌 카보네이트)는 유리전이 온도가 낮고 (프로필렌 옥사이드와 이산화탄소로 제조된 폴리(알킬렌 카보네이트)의 경우 40°C) 또한 기계적 강도가 크지 않아 용도 개발에 일정 한계를 갖는다.

[0009] 이러한 폴리(알킬렌 카보네이트)가 가진 한계를 극복하기 위한 한 방편으로, 저분자량이며, 다수의 하이드록시기(-OH) 말단기를 갖는 폴리(알킬렌 카보네이트) 폴리올을 제조하고 이를 폴리우레탄 제조에 사용하는 방법들이 개발되어 왔다. 폴리우레탄은 하이드록시기(-OH)를 가지고 있는 화합물과 이소시아네이트(-NCO)기를 가지고 있는 화합물을 반응시켜 우레탄 결합(-NHC(O)O-)을 만들어 제조되는 고분자이다. 이소시아네이트(-NCO)기를 가지고 있는 화합물로 다양한 화합물이 사용되고 있고 또한 -OH기를 가지고 있는 화합물로 다양한 화합물이 개발되어, 다양한 물성의 열가소성 또는 열경화성 플라스틱 또는 엘라스토머의 폴리우레탄이 개발되어 사용되고 있다.

[0010] 하이드록시기(OH)를 가지고 있는 화합물로 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 개환중합하여 얻어진 분자량 수천의, 말단기에 하이드록시기(OH)를 가지고 있는 디올 화합물과 폴리에스터 디올 화합물이 많이 사용된다. 폴리(알킬렌 카보네이트) 디올 또는 폴리올을 제조하여 폴리(알킬렌 옥사이드) 디올 또는 폴리에스터 디올 대신 폴리우레탄 제조에 이용하고자 하는 노력이 있었다(W. Kuran, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone, Ed. CRC Press, Inc., Boca Raton 1996, vol. 9, p.6623; *Polymer*, **1992**, *33*, 1384-1390). 폴리(알킬렌 카보네이트) 폴리올을 사용하여 제조된 폴리우레탄은 폴리에스터 폴리올을 사용하여 제조된 폴리우레탄 대비 가수 분해성이 강하다고 알려져 있고 (유럽특허 302712; 미국특허 5863627), 또한 정전기 방지 효과가 크다고 보고되었다 (미국특허 4931486). 또한 열전 응고 저항성이 크다고 보고되었다 (PCT 국제공개특허 9857671).

[0011] 유럽특허 302712 (우선권 출원일 1987.08.04) 및 유럽특허 311278 (우선권 출원일 1987.10.06)에서는 디에틸카

보네이트(EtOC(O)OEt)과 1,6-헥산디올 또는 1,5-펜탄디올 축합하여 제조된 폴리카보네이트 디올과 이를 이용한 폴리우레탄 제조를 청구하고 있다. 또한 미국특허 5171830 (출원일 1991. 08.16)에서는 디알킬카보네이트(ROC(O)OR)와 탄소수 4 이상의 알파, 오메가-알칸디올을 염기 촉매 하에 축합하여 폴리(알킬렌 카보네이트)의 합성 방법과 이를 이용한 우레탄 수지 제조를 공개하고 있다.

- [0012] 유럽특허 798328A2(우선권 출원일 1996.03.28)에서는 폴리에테르 디올과 디메틸카보네이트(MeOC(O)OMe)를 축합하여 폴리카보네이트-co-폴리에테르 디올의 합성법을 청구하고 있다.
- [0013] *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1621-1633과 *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *37*, 1491-1511에서는 다양한 디올 화합물과 에틸렌 카보네이트를 축합하여 폴리(알킬렌 카보네이트) 매크로디올의 합성과 이를 이용한 폴리우레탄 제조를 공개하고 있다.
- [0014] 그러나 상기 보고된 폴리(알킬렌 카보네이트) 폴리올은 이산화탄소와 에폭사이드를 공중합하여 제조된 것이 아니며, 구조 면에서도 이산화탄소와 에폭사이드를 공중합하여 제조된 것과 상이하다. 즉, 에틸렌 카보네이트 또는 디알킬 카보네이트를 축합하여 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하기 위해서는 3개 이상의 탄소에 의하여 떨어진 디올을 이용해야만 가능하다. 즉, 카보네이트 결합이 탄소수 3개 이상에 의하여 연결된 구조 형태이다. 이산화탄소와 에폭사이드를 공중합하여 제조된 폴리(알킬렌 카보네이트)는 카보네이트 결합이 탄소 수 2개에 의하여 연결된 구조 형태이다.
- [0015] 미국특허 4686276 (출원일 1985.12.30)에서는 디올 화합물을 개시제로 사용하고 알칼라인 화합물과 주석 화합물로 구성된 촉매를 사용하여 이산화탄소와 에틸렌 옥사이드를 에틸렌 카보네이트 존재 또는 비존재 하에 공중합하여 폴리(에틸렌 카보네이트) 디올을 합성하는 방법을 청구하고 있다. 또한 미국특허 4528364 (출원일 1984.04.19)에서는 제조된 고분자 화합물로부터 촉매를 제거하는 방법을 청구하였다. 이 때 생성된 고분자의 이산화탄소 함량이 30% 미만으로 완벽한 교대 공중합체는 아니다. 또한, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *41*, 487-507에서는 상기 방법으로 제조 정제된 폴리(에틸렌 카보네이트) 디올을 이용한 폴리우레탄 제조가 공개되었다.
- [0016] 유럽특허 0222453 (출원일 1986.06.11)에서는, 복금속식안계 화합물을 촉매로 사용하여, 반응성 있는 수소를 가지고 있는 유기 물질을 분자량 조절제로 사용하여, 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합을 통한 폴리올의 합성법을 청구하고 있다. 그러나 얻어진 폴리올이 포함하는 이산화탄소 함량이 5-13 mol%로 이산화탄소와 에폭사이드의 완벽한 교대 공중합에 의한 순전한 폴리(알킬렌 카보네이트) 화합물이 아니다.
- [0017] 후에 공개된 중국특허 1060299A (출원일 1991.09.19)에서는 폴리머에 담지된 이원금속촉매를 이용하여, 반응성 있는 수소를 1개 내지 10개 가지고 있는 유기 물질을 분자량 조절제로 사용하여, 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합을 통한 폴리올의 제조법을 청구하고 있다. 그러나 실시예에서 얻어진 폴리올이 포함하는 이산화탄소 함량이 37-40 mol%로 이산화탄소와 에폭사이드의 완벽한 교대 공중합에 의한 순전한 폴리(알킬렌 카보네이트) 화합물이 아니다.
- [0018] 미국특허 8247520 (출원일 2009.09.08)은 (Salen)Co 화합물의 2 중(binary) 촉매계 하에서 분자량 조절제인 쇠 전이제(chain transfer agent)를 사용하여 이산화탄소와 에폭사이드를 공중합하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 본 발명자는 상기 공중합 시스템에서는 쇠 전이제의 사용량이 증가할수록 촉매계의 활성이 떨어져 원하는 수준의 저분자량의 공중합체를 수득하는데 한계가 있음을 발견하였다.
- [0019] 이상 살핀 바와 같이 분자량 조절제 존재 하에 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트) 합성은 많이 보고 되었다. 한편 대규모의 상업 공정에서 요구되는 분자량을 갖는 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는데 있어서는, 공중합 촉매계의 경제적인 원가뿐만 아니라 제조 과정에서의 촉매계의 활성 유지도 중요한 이상 이러한 사항들을 충족시킬 수 있는 신규 촉매계의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 10-0853358 (등록일: 2008.08.13)
- (특허문헌 0002) 대한민국특허출원 10-2008-0015454 (출원일 2008.02.20)
- (특허문헌 0003) PCT/KR2008/002453 (출원일: 2008.04.30)
- (특허문헌 0004) 대한민국등록특허 10-0853358

- (특허문헌 0005) 대한민국등록특허 10-0853358
- (특허문헌 0006) 유럽특허 302712; 미국특허 5863627
- (특허문헌 0007) 미국특허 4931486
- (특허문헌 0008) 국제공개특허 9857671
- (특허문헌 0009) 유럽특허 302712 (우선권 출원일 1987.08.04)
- (특허문헌 0010) 유럽특허 311278 (우선권 출원일 1987.10.06)
- (특허문헌 0011) 미국특허 5171830 (출원일 1991. 08.16)
- (특허문헌 0012) 유럽특허 798328A2(우선권 출원일 1996.03.28)
- (특허문헌 0013) 미국특허 4686276 (출원일 1985.12.30)
- (특허문헌 0014) 미국특허 4528364 (출원일 1984.04.19)
- (특허문헌 0015) 유럽특허 0222453 (출원일 1986.06.11)
- (특허문헌 0016) 중국특허 1060299A (출원일 1991.09.19)
- (특허문헌 0017) 미국특허 8247520 (출원일 2009.09.08)

비특허문헌

- [0021] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 8082-8083 (2007.07.04)
- (비특허문헌 0002) Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 7306-7309 (2008.09.08)
- (비특허문헌 0003) Inorg. Chem. 2009, 48, 10455-10465
- (비특허문헌 0004) Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748
- (비특허문헌 0005) W. Kuran, Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salamone, Ed. CRC Press, Inc., Boca Raton 1996, vol. 9, p.6623
- (비특허문헌 0006) Polymer, 1992, 33, 1384-1390
- (비특허문헌 0007) J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1621-1633
- (비특허문헌 0008) J. Appl. Polym. Sci. 1989, 37, 1491-1511
- (비특허문헌 0009) J. Appl. Polym. Sci. 1990, 41, 487-507

발명의 내용

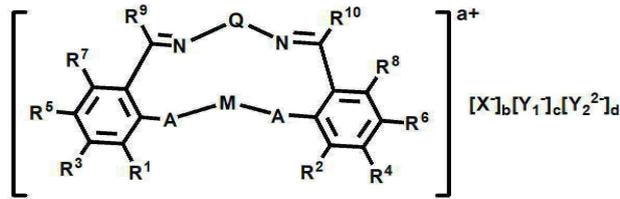
해결하려는 과제

- [0022] 본 발명은 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조과정에 있어 촉매 활성이 효과적으로 유지되는 신규 착화합물을 제공한다.
- [0023] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 신규한 착화합물 촉매하에 분자량 조절제를 사용하여 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0024] 본 발명은 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조에 매우 효과적으로 사용할 수 있는 신규 착화합물을 제공하는 것으로, 본 발명의 신규 착화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] [상기 화학식 1에서,

[0028] M은 코발트 3가 또는 크롬 3가이고;

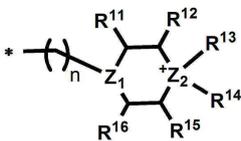
[0029] A는 산소 또는 황 원자이고;

[0030] Q는 두 질소 원자를 연결하여 주는 디라디칼이고;

[0031] R¹ 내지 R¹⁰은 서로 독립적으로 수소; 할로젠; (C1-C20)알킬; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼; 하기 화학식 2의 양성자단; 화학식 3의 양성자단; 화학식 4의 양성자단; 화학식 5의 양성자단; 화학식 6의 양성자단; 화학식 7의 양성자단; 화학식 8의 양성자단; 또는 화학식 9의 양성자단이며;

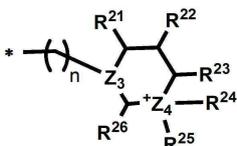
[0032] 이 때 상기 R¹ 내지 R¹⁰ 중 적어도 1개 이상은 하기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6, 화학식 7, 화학식 8 및 화학식 9로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단이고;

[0033] [화학식 2]



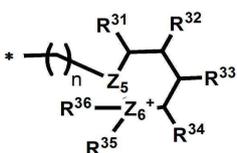
[0034]

[0035] [화학식 3]



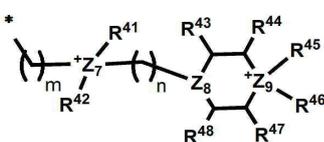
[0036]

[0037] [화학식 4]



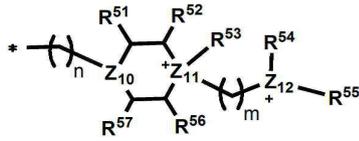
[0038]

[0039] [화학식 5]



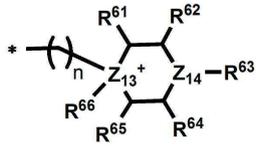
[0040]

[0041] [화학식 6]



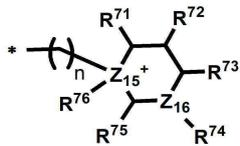
[0042]

[0043] [화학식 7]



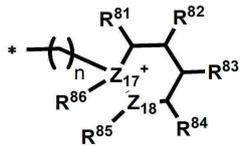
[0044]

[0045] [화학식 8]



[0046]

[0047] [화학식 9]



[0048]

[0049] X^- 는 할로겐 음이온; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C6-C20)아릴카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카르복시 음이온; (C1-C20)알콕시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알콕시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬설포네이트(alkylsulfonate) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬설포네이트(alkylsulfonate) 음이온; (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; (C6-C20)아릴카바메이트 음이온; 또는 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카바메이트 음이온이고;

[0050] X^- 는 M에 배위할 수도 있고;

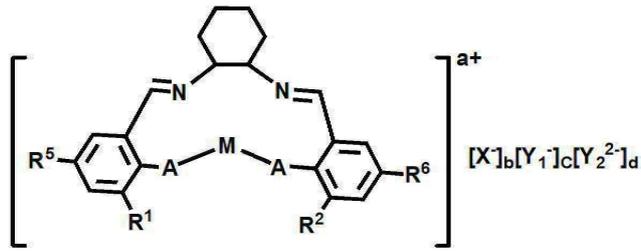
[0051] Y_1^- 는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^- 또는 PF_6^- 이며;

[0052] Y_2^{2-} 는 SO_4^{2-} 또는 CO_3^{2-} 이며;

[0053] a는 R^1 내지 R^{10} 의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

- [0054] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, $b+c+2d=a$ 의 관계식을 만족하며;
- [0055] Z_1 내지 Z_{18} 은 서로 독립적으로 질소 또는 인 원자이며;
- [0056] n은 1 내지 10의 정수이고;
- [0057] m은 1 내지 10의 정수이고;
- [0058] R^{11} 내지 R^{16} , R^{21} 내지 R^{26} , R^{31} 내지 R^{36} , R^{41} 내지 R^{48} 및 R^{51} 내지 R^{57} , R^{61} 내지 R^{66} , R^{71} 내지 R^{76} 및 R^{81} 내지 R^{86} 은 서로 독립적으로 수소; (C1-C20)알킬; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이거나; R^{11} 내지 R^{16} 중 2개 이상, R^{21} 내지 R^{26} 중 2개 이상, R^{31} 내지 R^{36} 중 2개 이상, R^{43} 내지 R^{48} 중 2개 이상, R^{51} 내지 R^{57} 중 2개 이상, R^{61} 내지 R^{66} 중 2개 이상, R^{71} 내지 R^{76} 중 2개 이상 및 R^{81} 내지 R^{86} 중 2개 이상 은 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;
- [0059] 상기 R^1 내지 R^{10} 의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 알킬카보닐 및 아릴카보닐과 R^{11} 내지 R^{16} , R^{21} 내지 R^{26} , R^{31} 내지 R^{36} , R^{41} 내지 R^{48} 및 R^{51} 내지 R^{57} , R^{61} 내지 R^{66} , R^{71} 내지 R^{76} 및 R^{81} 내지 R^{86} 의 알킬, 알케닐, 알킬아릴 및 아릴알킬은 할로젠, (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 및 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬에서 선택되는 어느 하나이상으로 더 치환될 수 있다.]
- [0060] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 신규의 착화합물은 상기 화학식 2 내지 9로 표시되는 양성자단을 1개 이상 가짐으로써 매우 높은 활성을 가질 뿐만 아니라 낮은 온도에서도 활성이 높아 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조에 매우 효과적이다.
- [0061] 즉, 본 발명의 상기 화학식 1의 착화합물은 구조적으로 분자 내에서 오늄 솔트(onium salt)를 적어도 1개 이상 포함하여, 촉매로 사용시 활성이 우수하며, 상대적으로 낮은 온도에서도 중합을 촉진한다.
- [0062] 또한 본 발명의 상기 화학식 1의 착화합물은 분자 내에 아민 작용기와 오늄 솔트 또는 포스핀과 오늄 솔트를 가지는 양성자단을 적어도 하나 이상 포함하고 있어 활성이 우수하며, 낮은 온도에서도 높은 활성이 유지되는 장점을 가진다.
- [0063] 본 발명의 상기 화학식 1의 착화합물은 중심 금속을 기준으로 양 쪽에 각각 아민 작용기와 오늄 솔트 또는 포스핀과 오늄 솔트(onium salt)가 대칭적으로 존재하는 형태도 포함하며, 바람직하게는 착화합물의 구조가 대칭적으로 존재할 시 착화합물의 제조 수율이 향상되며, 폴리(알킬렌 카보네이트) 제조시 활성도 우수한 장점을 가진다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 Q는 (C6-C30)아릴렌, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C2-C20)알키닐렌 또는 (C3-C20)시클로알킬렌일 수 있으며, 보다 구체적으로 M은 코발트3가이고; A는 산소이고; Q는 1,2-시클로헥실렌, 페닐렌 또는 에틸렌일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 중 적어도 1개 이상은 제 1항의 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6, 화학식 7, 화학식 8 및 화학식 9로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단일 수 있으며, 구체적으로 상기 R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 은 수소일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1은 촉매의 활성이 우수한 측면에서 하기 화학식 11로 표시될 수 있다.

[0067] [화학식 11]



[0068]

[0069] [상기 화학식 11에서,

[0070] M은 코발트 3가 또는 크롬 3가이고;

[0071] A는 산소 또는 황 원자이고;

[0072] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, 제 1항의 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6, 화학식 7, 화학식 8 및 화학식 9로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단이며;

[0073] R⁵ 및 R⁶는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C1-C20)알콕시, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬이며, 상기 R⁵ 또는 R⁶의 알킬, 알케닐, 알콕시, 알킬아릴 또는 아릴알킬은 할로젠, (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C1-C20)알콕시, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬에서 선택되는 어느 하나이상으로 더 치환될 수 있으며;

[0074] X₁⁻는 할로젠 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로젠 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로젠 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로젠 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 할로젠 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온이며;

[0075] X₁⁻는 M에 배위할 수도 있고;

[0076] Y₁⁻는 Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻ 또는 NO₃⁻이며;

[0077] Y₂²⁻는 SO₄²⁻ 또는 CO₃²⁻이며;

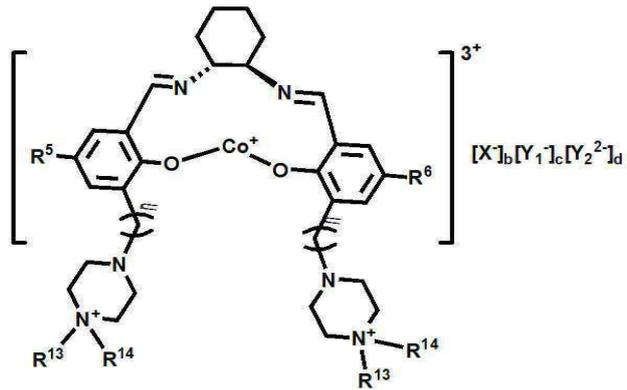
[0078] a는 R¹ 내지 R²의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

[0079] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=a의 관계식을 만족한다.]

[0080] 보다 우수한 촉매활성을 갖기 위한 측면에서 바람직하게 본 발명의 상기 화학식 1의 착화합물은 하기 화학식 12 내지 화학식 22중 어느 하나의 구조를 가질 수 있다.

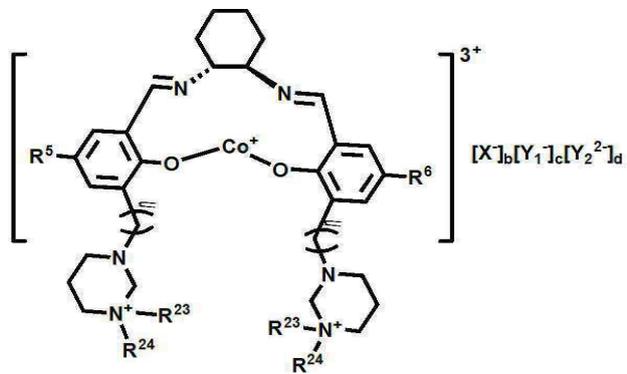
[0081] 즉, 하기 화학식 12 내지 화학식 22중 하나의 구조를 갖는 착화합물은 중심 금속을 기준으로 하나 또는 둘의 오늄 솔트(onium salt)가 대칭적 또는 비대칭으로 존재하므로, 보다 구체적으로 아민과 오늄 솔트 또는 포스핀과 오늄 솔트를 가지는 구조가 중심금속을 기준으로 비대칭적으로 하나 또는 대칭적으로 양쪽 모두에 존재함으로써 폴리(알킬렌 카보네이트)제조에 촉매로 사용될 시 우수한 촉매활성을 가진다.

[0082] [화학식 12]



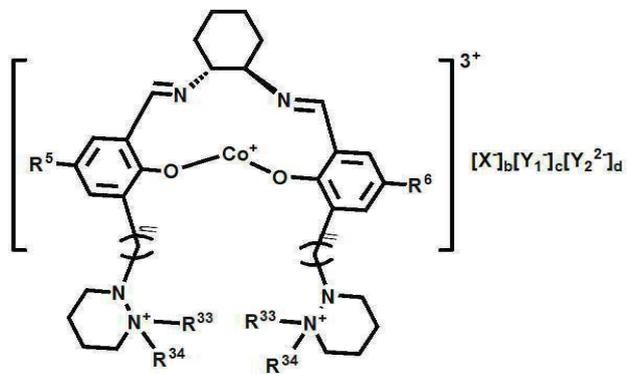
[0083]

[0084] [화학식 13]



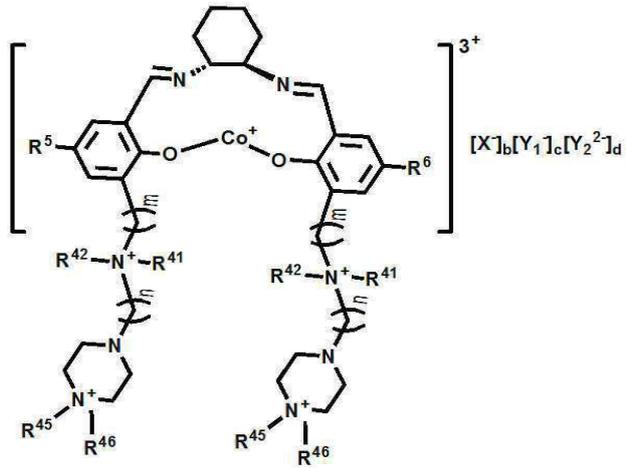
[0085]

[0086] [화학식 14]



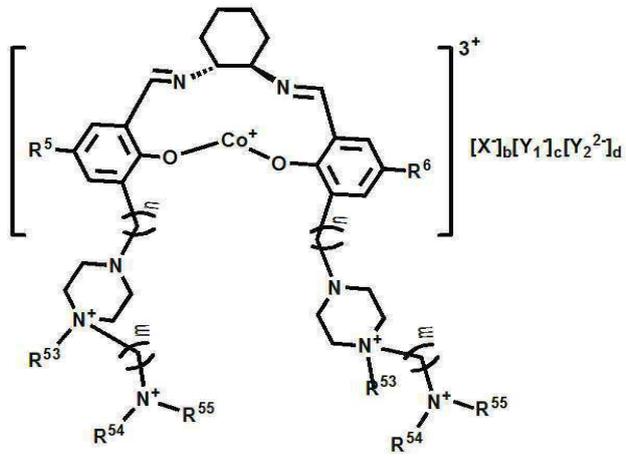
[0087]

[0088] [화학식 15]



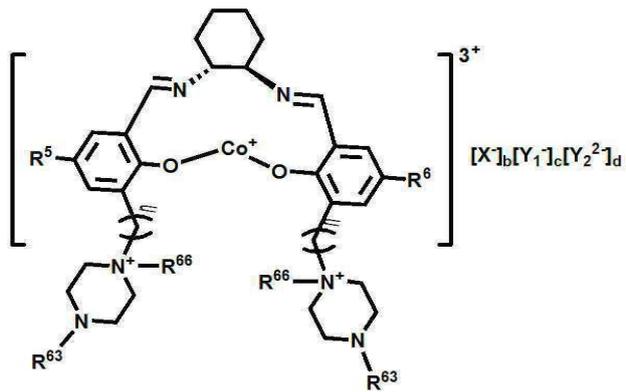
[0089]

[0090] [화학식 16]



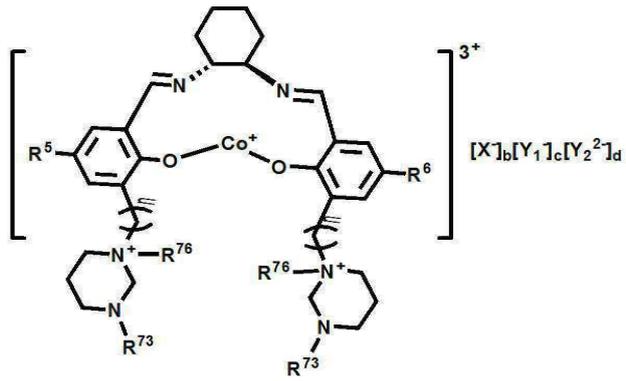
[0091]

[0092] [화학식 17]



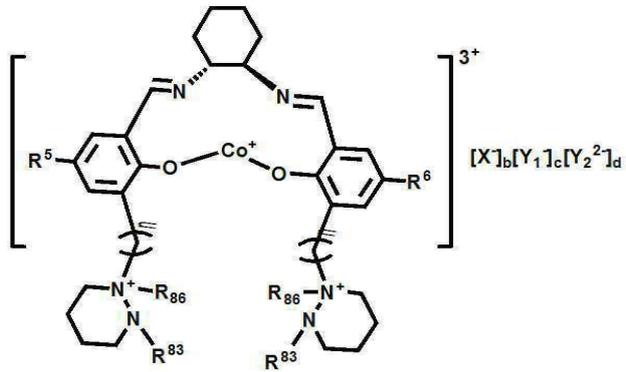
[0093]

[0094] [화학식 18]



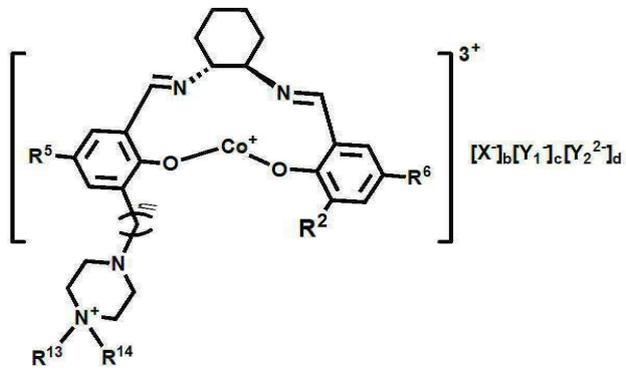
[0095]

[0096] [화학식 19]



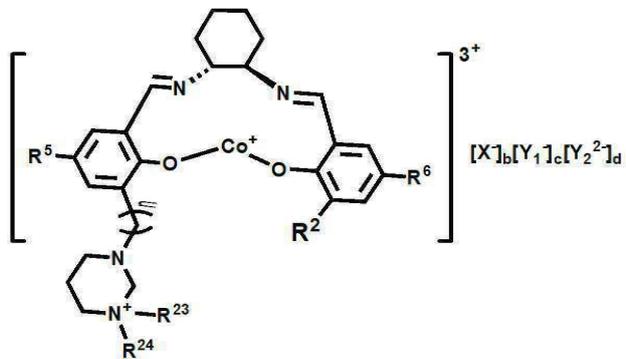
[0097]

[0098] [화학식 20]



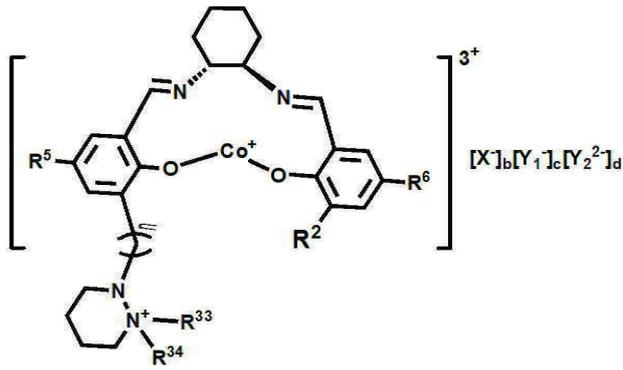
[0099]

[0100] [화학식 21]



[0101]

[0102] [화학식 22]



[0103]

[0104] [상기 화학식 12 내지 22에서,

[0105] R^2 는 수소 또는 (C1-C10)알킬이며;

[0106] R^5 또는 R^6 은 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 또는 (C1-C10)알콕시이며;

[0107] R^{13} , R^{14} , R^{23} , R^{24} , R^{33} , R^{34} , R^{41} , R^{42} , R^{45} , R^{46} , R^{53} , R^{54} , R^{55} , R^{63} , R^{66} , R^{73} , R^{76} , R^{83} 및 R^{86} 는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0108] m 또는 n은 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이고;

[0109] X^- 는 Cl^- , 아세테이트 음이온(CH_3COO^-) 또는 4-니트로페녹시 음이온($NO_2-C_6H_5O^-$)이며;

[0110] X^- 는 Co에 배위할 수도 있고;

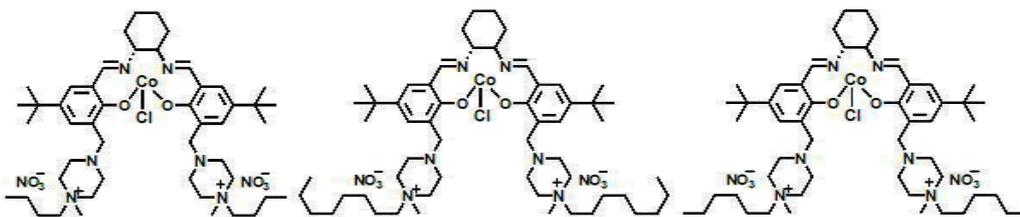
[0111] Y_1^- 는 Cl^- , Br^- 또는 NO_3^- 이며;

[0112] Y_2^{2-} 는 SO_4^{2-} 또는 CO_3^{2-} 이며;

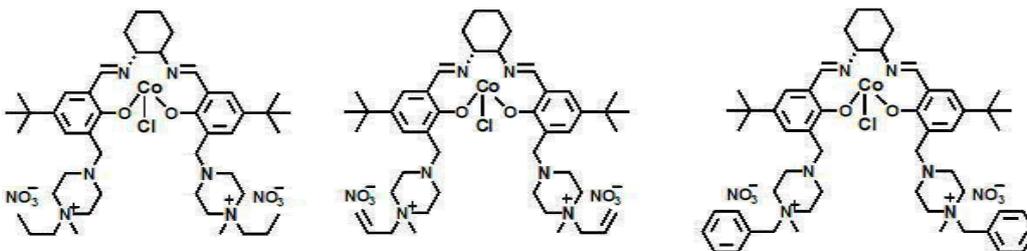
[0113] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, $b+c+2d=3$ 의 관계식을 만족한다.]

[0114] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 착화합물은 하기 구조에서 선택될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

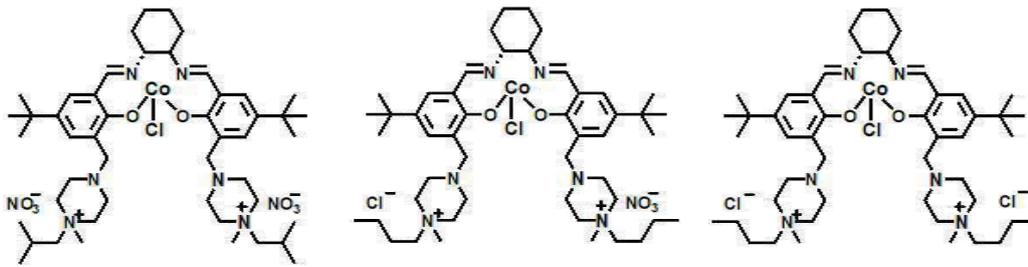
[0115]



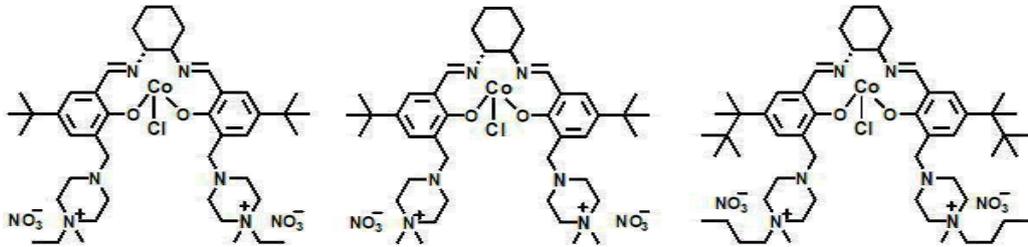
[0116]



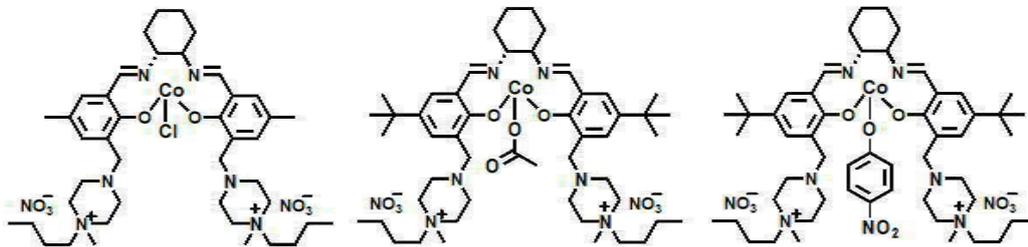
[0117]



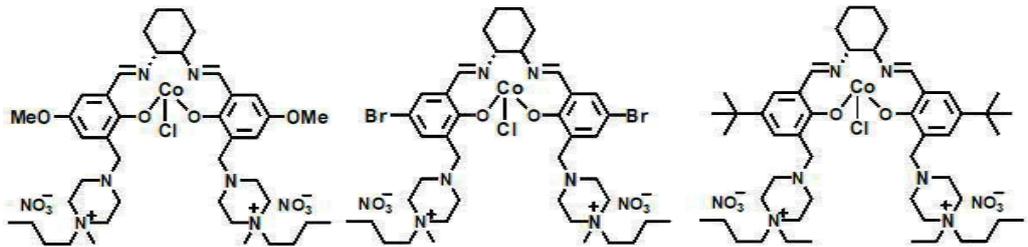
[0118]



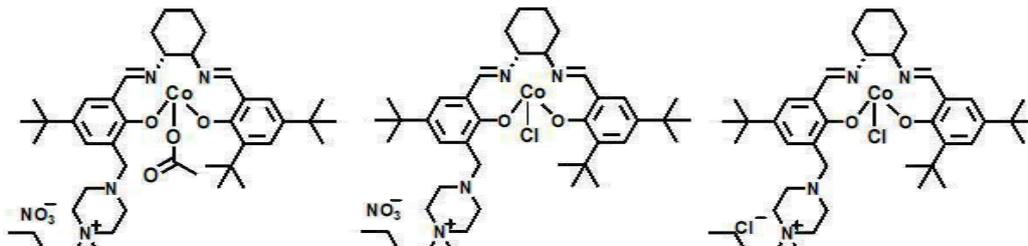
[0119]



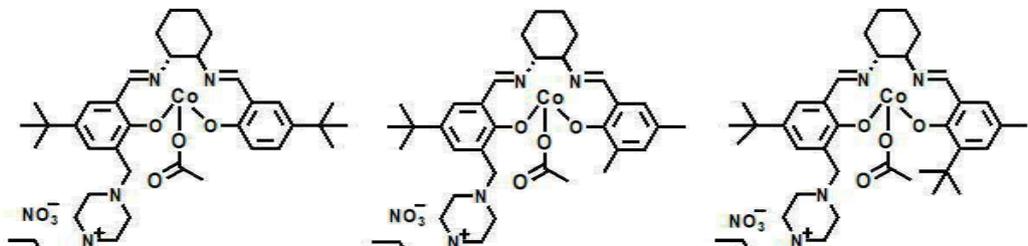
[0120]



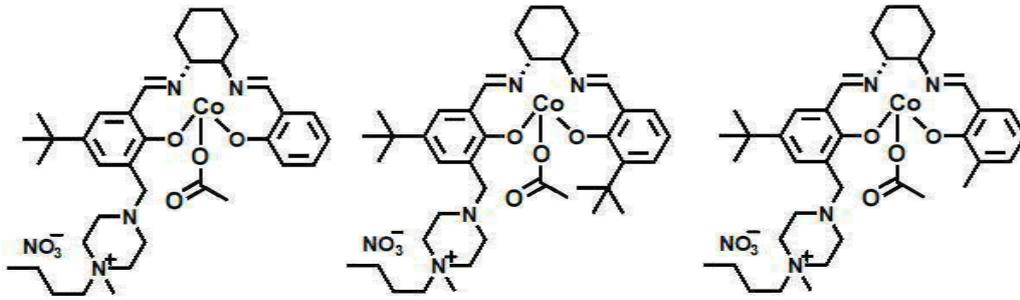
[0121]



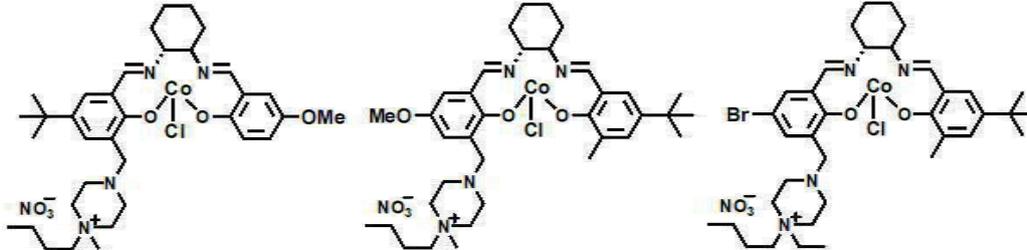
[0122]



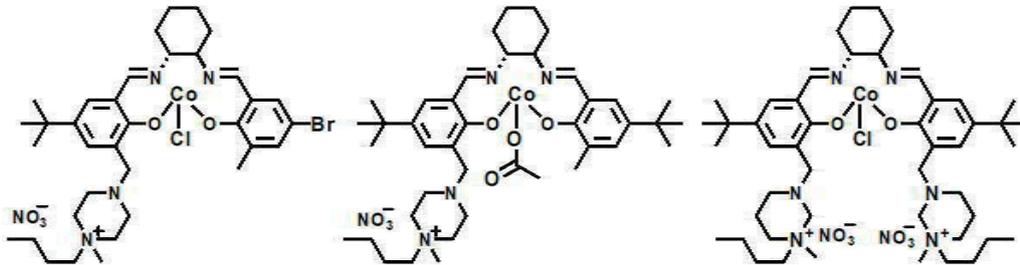
[0123]



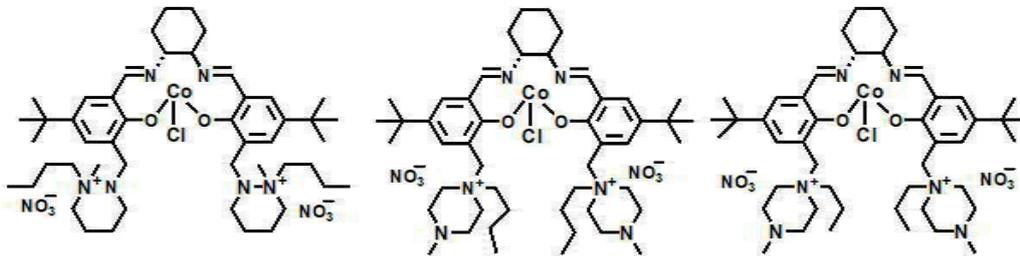
[0124]



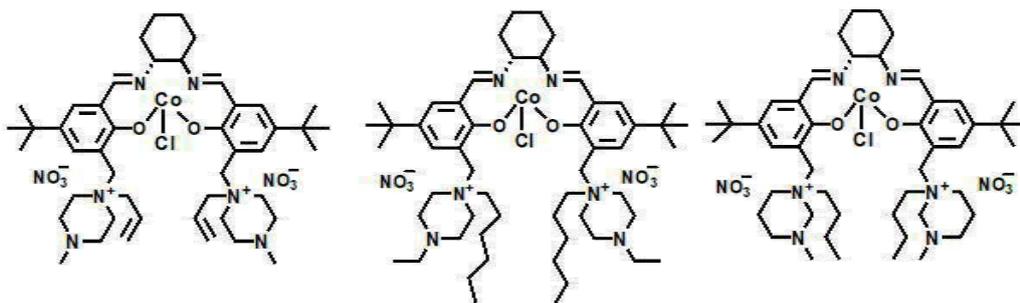
[0125]



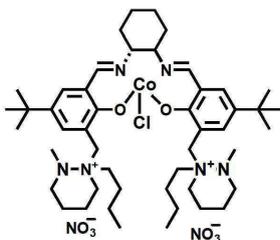
[0126]



[0127]



[0128]



[0129]

본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유

기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인덴닐(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 기재된 「알케닐」은 2 내지 20개의 탄소 원자 및 1개 이상의 탄소 대 탄소 이중 결합을 함유하는 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 탄화수소 라디칼을 의미한다.

[0130] 본 발명에 기재된 「할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는」이라는 기재는 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 치환기를 의미하는 것으로, 일례로 「할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 알킬」은 할로젠, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 치환기로 치환된 알킬을 의미한다. 구체적으로는 할로알킬, 알콕시, 아미노알킬을 들 수 있으나 이에 한정되어 있는 것은 아니다.

[0131] 본 발명의 일 실시예에 따른 (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시 및 (C3-C20)시클로알킬은 바람직하게 (C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시 및 (C3-C12)시클로알킬일 수 있으며; (C6-C20)아릴은 바람직하게 (C6-C12)아릴일 수 있다.

[0132] 또한 본 발명은 본 발명의 착화합물을 촉매로 이용하여 하기 화학식 31로 표시되는 분자량 조절제 존재하에 할로젠, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로젠, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)시클로알킬렌옥사이드; 및 할로젠, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법을 제공한다.

[0133] [화학식 31]

[0134] J(LH)_c.

[0135] [상기 화학식 31에서, J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 c가 라디칼이고; LH는 -OH 또는 -CO₂H 이고; c는 1내지 10의 정수이고 c가 2 이상일 경우 LH는 서로 같거나 다를 수 있다.]

[0136] 본 발명의 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법은 본 발명의 착화합물과 상기 화학식 31로 표시되는 분자량 조절제로 제조되는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 분자량을 조절할 수 있으며, 종래와 달리 분자량 조절제를 과량 사용하여도 촉매활성이 떨어지지 않아 폴리(알킬렌 카보네이트)의 생산량이 저하되지 않는다.

[0137] 따라서 본 발명의 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법은 본 발명의 착화합물 존재하에 분자량 조절제의 양을 조절하여 원하는 분자량을 가지는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조가 가능하다. 바람직하게 분자량 조절제인 상기 화학식 31의 화합물에서 c는 1이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 라디칼인 화합물을 분자량 조절제로 사용할 수 있다.

[0138] 바람직하게 상기 화학식 31의 화합물에서, LH는 -OH이고 J는 [CR₂]_n- (n은 0 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸)일 수 있다.

[0139] 바람직하게 화학식 31의 화합물에서 c는 2이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼인 화합물을 분자량 조절제로 사용할 수도 있으며, 구체적으로는 상기 화학식 31의 화합물의 구조가 J(CO₂H)₂인 화합물로 {J가 -[CR₂]_n- (n은 0 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), 파라-페닐렌, 메타-페닐렌, 오소-페닐렌 또는 2,6-나프탈렌디일}이거나, 화학식 31의 화합물의 구조가 J(OH)₂인 화합물 {J가 -[CR₂]_n- (n은 0 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), -CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂- (R은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌) 또는 -[CH₂CH(R)O]_nCH₂CH(R)- (n은 0 내지 10의 정수이고; R은 수소 또는 메틸)}이거나, 또는 화학식 9의 화합물의 구조가 OH-C₆H₄-CO₂H인 화합물에서 선택될 수 있다.

[0140] 또한, 화학식 31의 화합물에서 c는 3이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 트리라디칼인 화합물을 분자량 조절제로 사용할 수도 있으며, 구체적으로는 상기 화학식 31의 화합물의 구조가 J(CO₂H)₃인 화합물 (J는 1,2,3-프로판트리일, 1,2,3-벤젠트리일, 1,2,4-벤젠트

리일 또는 1,3,5-벤젠트리일)이 있다.

- [0141] 또한, 화학식 31의 화합물에서 c는 4이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 테트라라디칼인 화합물을 분자량 조절제로 사용할 수도 있으며, 구체적으로는 상기 화학식31의 화합물의 구조가 J(CO₂H)₄인 화합물 (1,2,3,4-부탄테트라일 또는 1,2,4,5-벤젠테트라일)이 있다.
- [0142] 또한, 구체적으로 상기 화학식 31의 화합물의 구체적인 예를 들면, 아디프산(adipic acid), 에탄올, 카프로산(caproic acid), 석시닉산(succinic acid), 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, N-페닐디에탄올아민, 4-하이드록시벤조산, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,2,4-벤젠트리카복실산 또는 1,2,3,4-부탄테트라카복실산 등이 있다.
- [0143] 상기 제조방법에서 에폭사이드 화합물의 구체적인 예를 들면, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드, 펜텐 옥사이드, 헥센 옥사이드, 옥텐 옥사이드, 데센 옥사이드, 도데센 옥사이드, 테트라데센 옥사이드, 헥사데센 옥사이드, 옥타데센 옥사이드, 부타디엔 모녹사이드, 1,2-에폭사이드-7-옥텐, 에피플루오로하이드린, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린, 이소프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, tert-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 시클로펜텐 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드, 시클로옥텐 옥사이드, 시클로도데센 옥사이드, 알파-파이넨 옥사이드, 2,3-에폭사이드노보넨, 리모넨 옥사이드, 디엘드린, 2,3-에폭사이드프로필벤젠, 스타이렌 옥사이드, 페닐프로필렌 옥사이드, 스틸벤 옥사이드, 클로로스틸벤 옥사이드, 디클로로스틸벤 옥사이드, 1,2-에폭시-3-페녹시프로판, 벤질옥시메틸 옥시란, 글리시딜-메틸페닐 에테르, 클로로페닐-2,3-에폭사이드프로필 에테르, 에폭시프로필 메톡시페닐 에테르 바이페닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 나프틸 에테르 등이 있다.
- [0144] 에폭사이드 화합물은 유기 용매를 반응 매질로 하여 중합에 사용될 수 있는데, 상기 용매로는 펜탄, 옥탄, 데칸 및 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소, 클로로메탄, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 카보네트라클로라이드, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 에틸클로라이드, 트리클로로에탄, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 1-클로로부탄, 2-클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판, 클로로벤젠 및 브로모벤젠 등과 같은 할로젠화 탄화수소 중 단독 또는 2 개 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 단량체 자체를 용매로 사용하는 벌크 중합을 수행할 수 있다.
- [0145] 본 발명의 제조방법에서 에폭사이드 화합물 대 촉매의 몰비, 즉 에폭사이드 화합물:촉매 몰비는 500 내지 1,000,000에서 사용이 가능하고, 바람직하게는 1,000 내지 300,000에서 사용이 가능하다. 또한 촉매 대 분자량 조절제의 몰비, 즉 촉매:분자량 조절제 몰비는 1 내지 3,000에서 사용이 가능하고, 바람직하게는 5 내지 2,000에서 사용이 가능하다. 본 발명의 제조방법에서 이산화탄소의 압력은 100 bar까지 가능하며, 바람직하게는 5 bar 내지 50 bar가 적당하다. 본 발명의 제조방법에서 중합 온도는 10℃에서 120℃까지 가능하고, 바람직하게는 20℃ 내지 90℃가 적당하다.
- [0146] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조되는 폴리(알킬렌 카보네이트)는 수평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 500,000의 분자량을 갖고, 분자량 분포(즉 M_w/M_n, PDI)가 1.0 내지 3.0의 값을 갖는다. 여기에서 M_n은 단일분자량분포의 폴리스타이렌을 표준물질로 보정하여 GPC로 측정된 수평균 분자량을 의미하며, 분자량분포 M_w/M_n 값은 동일한 방법에 의하여 GPC에 의해 특정한 무게평균 분자량과 수평균 분자량 사이의 비율이다.
- [0147] 한편 본 발명의 제조방법은 신규 착화합물을 촉매로 사용하는 것에 특징이 있는 이상, 분자량 조절제의 첨가 없이 신규 착화합물의 존재 하에서만 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 고분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조 역시 또 다른 양태로 가능하며, 본 발명의 신규 착화합물과 상기 화학식 31로 표시되는 분자량 조절제의 조합으로 분자량을 조절할 수 있어, 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)뿐만 아니라 고분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조가 가능하다.
- [0148] 본 발명의 제조방법에 사용되는 촉매로 구현할 수 있는 최대 turnover number(TON)는 약 10000이상 수준이다.
- [0149] 본 발명의 제조방법을 통하여 제조되는 폴리(알킬렌 카보네이트)는 바람직하게 하기 화학식 41로 표시될 수 있으며, 이 때 말단기의 하이드록시기(-OH)를 이용하여 폴리우레탄 제조에도 사용될 수 있다.
- [0150] [화학식 41]

- [0151] $J[L-\{CR^{131}R^{132}-CR^{133}R^{134}-OC(O)O\}_d-CR^{131}R^{132}-CR^{133}R^{134}-OH]_c$.
- [0152] [상기 화학식 41에서,
- [0153] L은 -O- 또는 -CO₂- 이고;
- [0154] c는 2 내지 10의 정수이고, L는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0155] J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 c가 라디칼이고;
- [0156] R¹³¹ 내지 R¹³⁴는 서로 독립적으로 수소; 할로겐 또는 (C1-C20)알콕시로 치환 또는 비치환된 (C1-C10)알킬; 할로겐 또는 (C1-C20)알콕시로 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아틸이고, 상기 R¹³¹ 내지 R¹³⁴는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;
- [0157] d와 c를 곱한 값은 1000이하의 자연수이다.]
- [0158] 또 달리 구체적으로, 상기 화학식 41의 고분자 화합물은 c가 2이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼이고; R¹³¹ 내지 R¹³⁴는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고; d는 5 내지 500의 정수이고, 바람직하게는 R¹³¹ 내지 R¹³⁴가 모두 수소가거나, 또는 R¹³¹ 내지 R¹³³는 모두 수소이고 R¹³⁴는 메틸(일부 반복 단위에서는 R¹³¹가 메틸이고, 나머지 R¹³² 내지 R¹³⁴는 모두 수소)일 수 있다.
- [0159] 상기 화학식 41의 고분자 화합물은 c가 2이고; L은 -CO₂-이고; J는 -[CR₂]_n- (n은 0 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), 파라-페닐렌, 메타-페닐렌, 오소-페닐렌 또는 2,6-나프탈렌디일인 화합물이거나, c가 2이고; L은 -O-이고; J는 -[CR₂]_n- (n은 0 내지 20의 정수; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), -CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂- (R은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌) 또는 -[CH₂CH(R)O]_nCH₂CH(R)- (n은 0 내지 10의 정수; R은 수소 또는 메틸)인 화합물인 것이 바람직하다.
- [0160] 또 달리 구체적으로, 상기 화학식 41의 고분자 화합물은 c가 3이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼이고; R¹³¹ 내지 R¹³⁴는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고; d는 330이하의 자연수이고, 바람직하게는 R¹³¹ 내지 R¹³⁴가 모두 수소가거나, 또는 R¹³¹ 내지 R¹³³는 모두 수소이고 R¹³⁴는 메틸(일부 반복 단위에서는 R¹³¹가 메틸이고, 나머지 R¹³² 내지 R¹³⁴는 모두 수소)일 수 있다.
- [0161] 상기 화학식 41의 고분자 화합물은 c가 3이고; L은 -CO₂-이고; J는 1,2,3-프로판트리일, 1,2,3-벤젠트리일, 1,2,4-벤젠트리일 또는 1,3,5-벤젠트리일인 화합물인 것이 바람직하다.
- [0162] 또 달리 구체적으로, 상기 화학식 41의 고분자 화합물은 c가 4이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼이고; R¹³¹ 내지 R¹³⁴는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고; d는 250이하의 자연수이고, 바람직하게는 R¹³¹ 내지 R¹³⁴가 모두 수소가거나, 또는 R¹³¹ 내지 R¹³³는 모두 수소이고 R¹³⁴는 메틸(일부 반복 단위에서는 R¹³¹가 메틸이고, 나머지 R¹³² 내지 R¹³⁴는 모두 수소)일 수 있다.
- [0163] 상기 화학식 41의 고분자 화합물은 c가 4이고; L은 -CO₂-이고; J는 1,2,3,4-부탄테트라일 또는 1,2,4,5-벤젠테트라일인 화합물이 바람직하다.
- [0164] 상기 c가 3 또는 4인 고분자 화합물은 세 개 또는 네 개의 팔을 가진 별 모양의 고분자로 폴리우레탄 제조에 사용할 경우 가교결합(cross-linking)을 유발할 수 있어 열경화성 폴리우레탄 제조에 사용될 수 있다.
- [0165] 본 발명의 제조방법을 통하여 제조된 폴리(알킬렌 카보네이트) 중합체는 그 자체로 코팅재 등에 사용될 수

있고, 타 고분자와 블렌드하여 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0166] 본 발명의 신규 착화합물은 구조적으로 분자 내에서 오늄 솔트(onium salt)를 적어도 1개 이상, 보다 구체적으로 아민 작용기와 오늄 솔트 또는 포스핀과 오늄 솔트를 포함하는 구조를 적어도 1개이상 포함하고 있어, 촉매로 사용시 활성이 매우 우수하며, 상대적으로 낮은 온도에서도 중합을 촉진한다. 또한 본 발명의 신규 착화합물은 종래의 공중합 촉매보다 구조가 간단하여, 간단한 공정으로 효율적인 제조가 가능하여 매우 경제적인 제조원가로 인하여 대규모의 상업 공정에도 효율적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0167] 또한 본 발명은 신규 착화합물 존재 하에 분자량 조절제를 사용하여 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조할 수 있으며, 분자량 조절제의 사용에도 촉매 활성이 안정적으로 유지되어 원하는 수준의 분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 효율적으로 제공할 수 있을 뿐만 아니라 소량의 분자량 조절제의 사용으로 고분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0168] 또한 본 발명의 제조방법에 의하여 제조되는 폴리(알킬렌 카보네이트)는 폴리우레탄 제조에도 보다 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

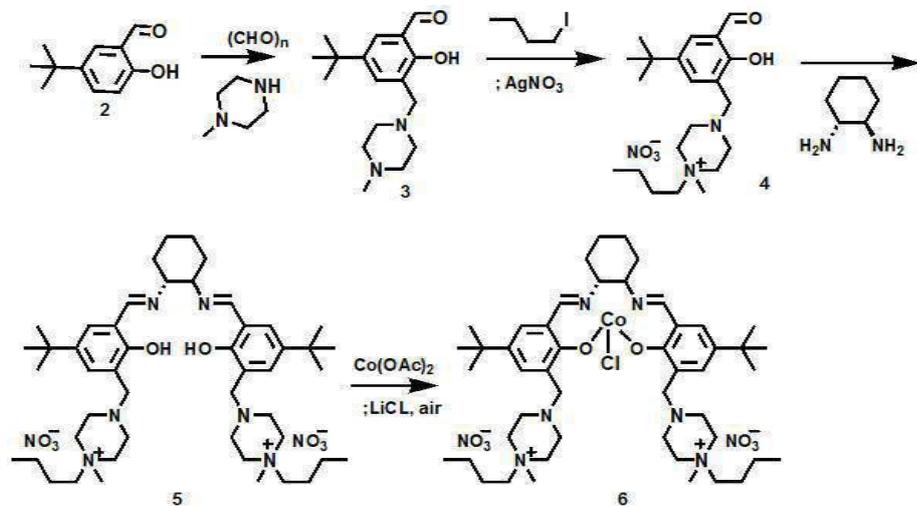
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0169] 하기 실시예 및 비교예는 본 발명의 효과를 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하려는 것이 아니다.

[제조예 1]

[0171] 아래 [반응식1]과 같은 방법으로 코발트-살렌 촉매(6)을 제조하였다.

[반응식1]



[0173]

[0174] 파라포름알데히드(0.7 g)와 N-메틸피페라진(2.6 mL)을 아세토니트릴(40 mL)에 녹인 후, 살리실알데히드(2, 3.4 g)를 투입하고 섭씨 80°C에서 10시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 염화암모늄 포화 수용액을 투입하여 반응을 종료하고, 디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 분리하여 황산나트륨으로 건조시키고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하고 피페라진을 포함한 살리실알데히드(3) 5.5 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드 유도체(3, 3.6 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 등근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(25 mL)에 녹인 후, 요오드화부탄(1.8 mL)을 투입하여 섭씨 80°C에서 8시간 동안 교반시켰다. 감압증류로 용매를 제거한 후 다시 디클로로메탄(19 mL)에 녹이고 질산은(1.8 g)을 투입하여 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 반응 용액을 여과한 후, 감압증류로 용매를 제거하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(4) 3.3 g을 얻었다. 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(4, 2.7 g)와 1,2-*trans*-디아미노시클로헥산(0.5 mL)을 디클로로메탄(13 mL)에 녹인 후 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 감압증류로 용매를 제거하고 건조를 거쳐 살렌 유도체(5) 2.9 g을 얻었다. 제조한 리간드(5, 0.5 g)를 디클로로메탄(2 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(144 mg)을 투입하고 상온에서 12시간 교반시킨 다음, 염화리튬(25 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하

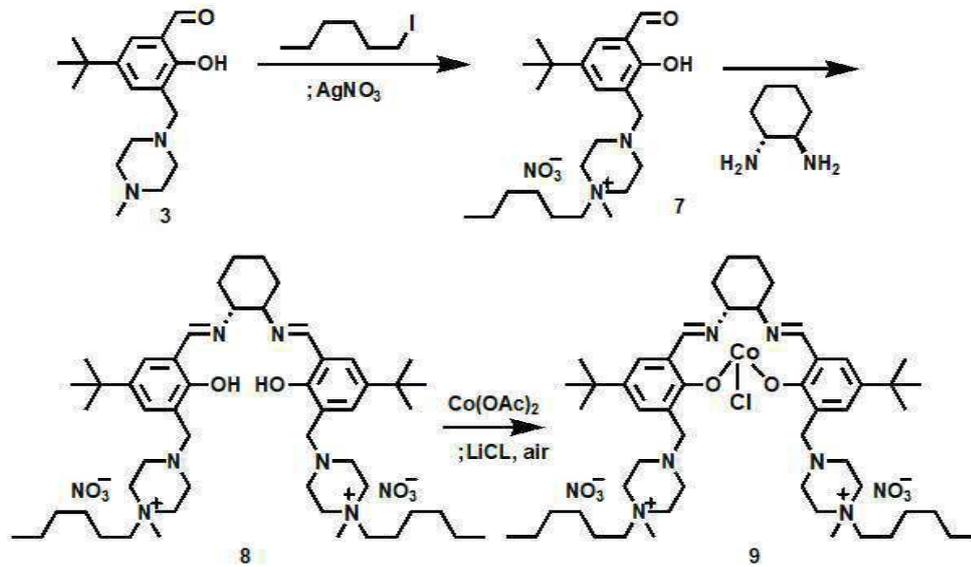
여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 코발트-살렌 촉매(6) 0.3 g을 얻었다. 아민과 암모늄염을 포함하고 있는 살렌 유도체(5)의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0175] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 13.55 (2H, br s), 8.32 (2H, s), 7.26 (2H, s), 7.14 (2H, s), 3.58-3.55 (2H, d, $J = 15.0$ Hz), 3.50 (6H, m), 3.46 (8H, m), 3.35 (2H, m), 3.21 (6H, s), 2.93-2.87 (4H, m), 2.84-2.78 (4H, m), 1.86-1.81 (4H, m), 1.76 (4H, m), 1.45-1.35 (8H, m), 1.25 (18H, s), 0.97-0.95 (6H, t, $J = 7.5$ Hz)

[0176] **제조예 2**

[0177] 아래 [반응식2]과 같은 방법으로 코발트-살렌 촉매(9)를 제조하였다.

[0178] [반응식2]



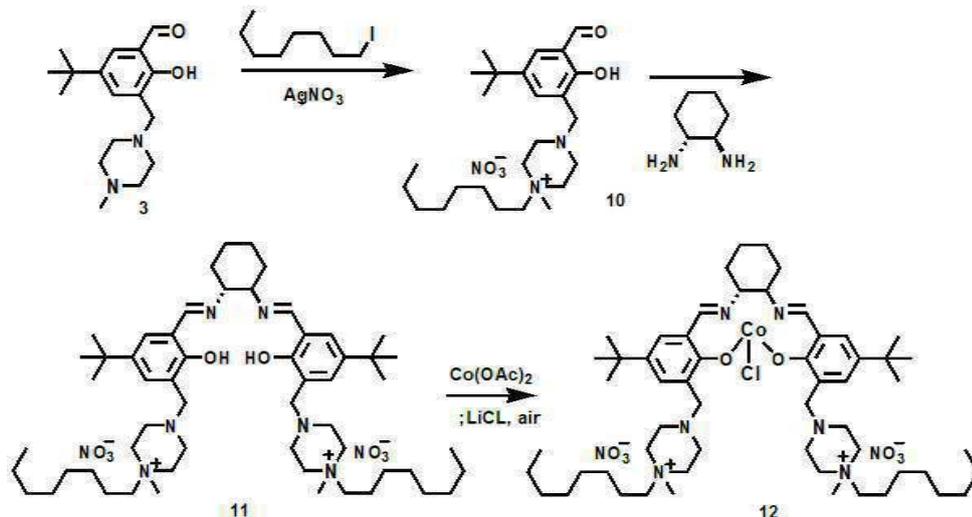
[0179] 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 살리실알데히드 유도체(3, 0.50 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 등근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(10 mL)에 녹인 후, 1-브롬화헥산(0.3 mL)을 투입하여 섭씨 80℃에서 8시간 동안 교반시켰다. 감압증류로 용매를 제거한 후 다시 디클로로메탄(10 mL)에 녹이고 질산은(0.25 g)을 투입하여 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 반응 용액을 여과한 후, 감압증류로 용매를 제거하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(7) 0.5 g을 얻었다. 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(7, 0.5 g)와 1,2-*trans*-디아미노시클로헥산(0.07 mL)을 디클로로메탄(6 mL)에 녹인 후 상온에서 4시간 동안 교반시켰다. 감압증류로 용매를 제거하고 물로 씻어 준 후 건조를 거쳐 살렌 유도체(8) 0.5 g을 얻었다. 제조한 리간드(8, 0.5 g)를 디클로로메탄(5 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(130 mg)을 투입하고 상온에서 12시간 교반시킨 다음, 염화리튬(65 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 코발트-살렌 촉매(9) 0.4 g을 얻었다. 아민과 암모늄염을 포함하고 있는 살렌 유도체(8)의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0181] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 13.56 (2H, s), 8.34 (2H, s), 7.27 (2H, s), 7.16 (2H, s), 3.73-3.37 (16H, m), 3.27 (6H, s), 2.87-2.77 (8H, m), 1.95-1.85 (4H, m), 1.74 (8H, s), 1.49-1.43 (2H, m), 1.33-1.29 (4H, m), 1.26 (26H, s), 0.99-0.97 (6H, t, $J = 9.0$ Hz)

[0182] **[제조예 3]**

[0183] 아래 [반응식3]과 같은 방법으로 코발트-살렌 촉매(12)를 제조하였다.

[0184] [반응식3]



[0185]

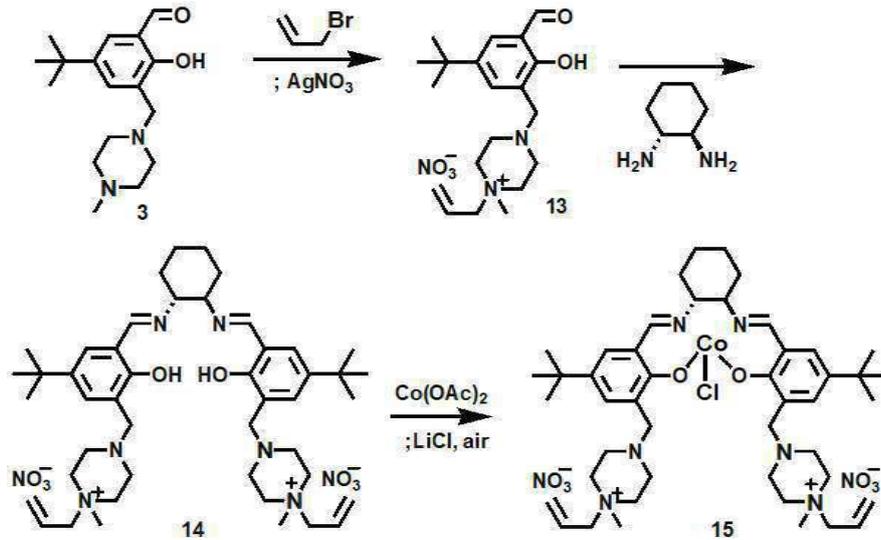
[0186] 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 살리실알데히드 유도체(3, 0.5 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세트니트릴(10 mL)에 녹인 후, 1-요오드화옥탄(0.3 mL)을 투입하여 섭씨 80℃에서 10시간 동안 교반시켰다. 감압증류로 용매를 제거한 후 다시 디클로로메탄(10 mL)에 녹이고 질산은(0.3 g)을 투입하여 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 반응 용액을 여과한 후, 감압증류로 용매를 제거하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(10) 0.6 g을 얻었다. 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(10, 0.6 g)와 1,2-*trans*-디아미노시클로헥산(0.07 mL)을 디클로로메탄(6 mL)에 녹인 후 상온에서 4시간 동안 교반시켰다. 감압증류로 용매를 제거하고 물로 씻어 준 후 건조를 거쳐 살렌 유도체(11) 0.3 g을 얻었다. 제조한 리간드(11, 0.3 g)를 디클로로메탄(5 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(73 mg)을 투입하고 상온에서 12시간 교반시킨 다음, 염화리튬(37 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 코발트-살렌 촉매(12) 0.2 g을 얻었다. 아민과 암모늄염을 포함하고 있는 살렌 유도체(11)의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0187] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 13.56 (2H, s), 8.34 (2H, s), 7.26 (2H, s), 7.15 (2H, s), 3.73-3.37 (16H, m), 3.22 (6H, s), 2.84-2.78 (8H, m), 1.93-1.86 (2H, m), 1.71 (8H, s), 1.49-1.43 (2H, m), 1.33-1.27 (24H, m), 1.26 (18H, s), 0.92-0.84 (6H, t, J = 8.5 Hz)

[0188] 제조예 4

[0189] 아래 [반응식4]과 같은 방법으로 코발트-살렌 촉매(15)을 제조하였다.

[0190] [반응식4]



[0191]

[0192]

제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 살리실알데히드 유도체(3, 1.0 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 등근 바닥 플라스크에 투입하고 아세트니트릴(20 mL)에 녹인 후, 브롬화알릴(0.4 mL)을 투입하여 섭씨 80℃에서 8시간 동안 교반시켰다. 감압증류로 용매를 제거한 후 다시 디클로로메탄(20 mL)에 녹이고 질산은(0.7 g)을 투입하여 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 반응 용액을 여과한 후, 감압증류로 용매를 제거하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(13) 1.16 g을 얻었다. 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(13, 1.2 g)와 1,2-*trans*-디아미노시클로헥산(0.2 mL)을 디클로로메탄(15 mL)에 녹인 후 상온에서 4시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 감압증류로 용매를 제거하고 물로 씻어 준 후 건조를 거쳐 살렌 유도체(14) 0.7 g을 얻었다. 제조한 리간드(14, 0.3 g)를 디클로로메탄(5 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(96 mg)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(48 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 코발트-살렌 촉매(15) 128 mg을 얻었다. 아민과 암모늄염을 포함하고 있는 살렌 유도체(14)의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0193]

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.34 (2H, s), 7.26 (2H, s), 7.15 (2H, s), 5.95-5.92 (2H, m), 5.81-5.71 (4H, m), 4.19 (4H, d, $J = 6.5$ Hz), 3.65 (4H, s), 3.53 (8H, s), 3.20 (6H, s), 2.95-2.86 (4H, m), 2.82-2.72 (4H, m), 2.01-1.59 (10H, m), 1.28 (18H, s)

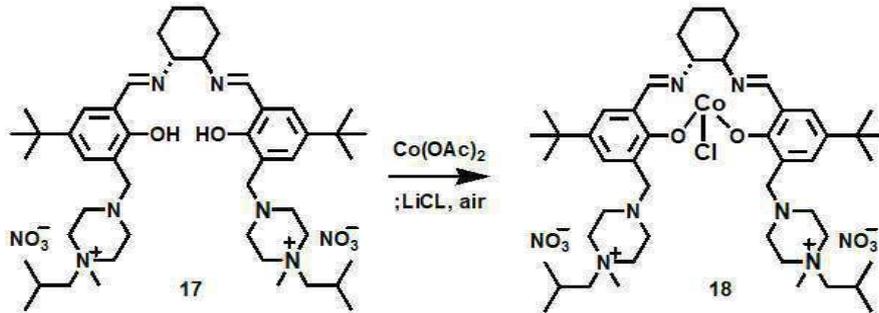
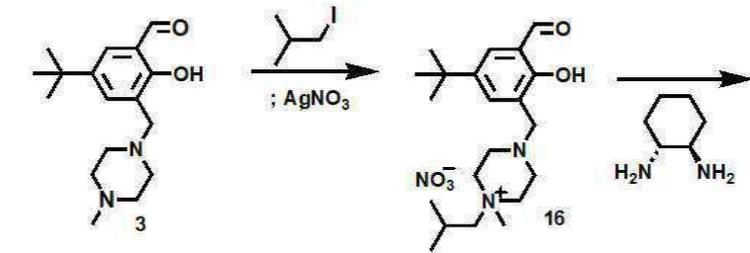
[0194]

제조예 5

[0195]

아래 [반응식5]과 같은 방법으로 제조 가능한 코발트-살렌 촉매(18)의 제조방법을 설명한다.

[0196] [반응식5]



[0197]

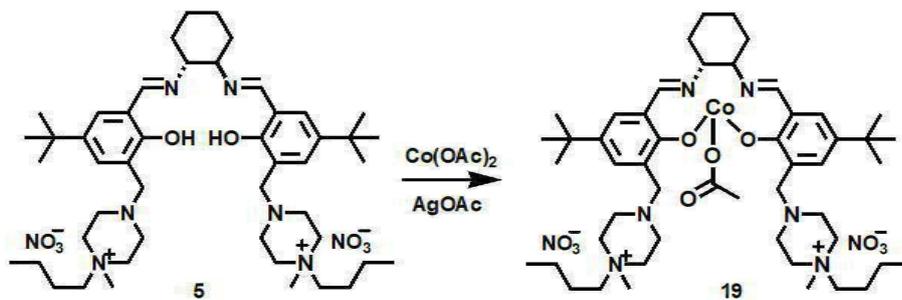
[0198] 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 살리실알데히드 유도체(3, 0.7 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 등근 바닥 플라스크에 투입하고 아세트니트릴(10 mL)에 녹인 후, 1-요오드화-2-메틸프로판 (0.5 mL)을 투입하여 섭씨 80℃에서 8시간 동안 교반시켰다. 감압증류로 용매를 제거한 후 다시 디클로로메탄(10 mL)에 녹이고 질산은(0.5 g)을 투입하여 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 반응 용액을 여과한 후, 감압증류로 용매를 제거하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(16) 1.0 g을 얻었다. 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(16, 1.0 g)와 1,2-*trans*-디아미노시클로헥산(0.2 mL)을 디클로로메탄(10 mL)에 녹인 후 상온에서 4시간 동안 교반시켰다. 감압증류로 용매를 제거하고 물로 씻어 준 후 건조를 거쳐 살렌 유도체(17) 0.7 g을 얻었다. 제조한 리간드(17, 0.7 g)를 디클로로메탄(10 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(190 mg)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(98 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 코발트-살렌 촉매(18) 0.6 g을 얻었다. 아민과 암모늄염을 포함하고 있는 살렌 유도체(17)의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0199] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 13.53 (2H, br s), 8.34-8.31 (2H, s), 7.27 (2H, s), 7.15 (2H, s), 3.71-3.37 (16H, m), 3.27 (6H, s) 2.82-2.78 (8H, m), 2.26-2.18 (2H, m), 1.93-1.61 (6H, m), 1.48-1.44 (4H, m), 1.27-1.20 (18H, m), 1.73-1.09 (12H, m)

[0200] [제조예 6]

[0201] 아래 [반응식6]과 같은 방법으로 코발트-살렌 촉매(19)을 제조하였다.

[0202] [반응식6]



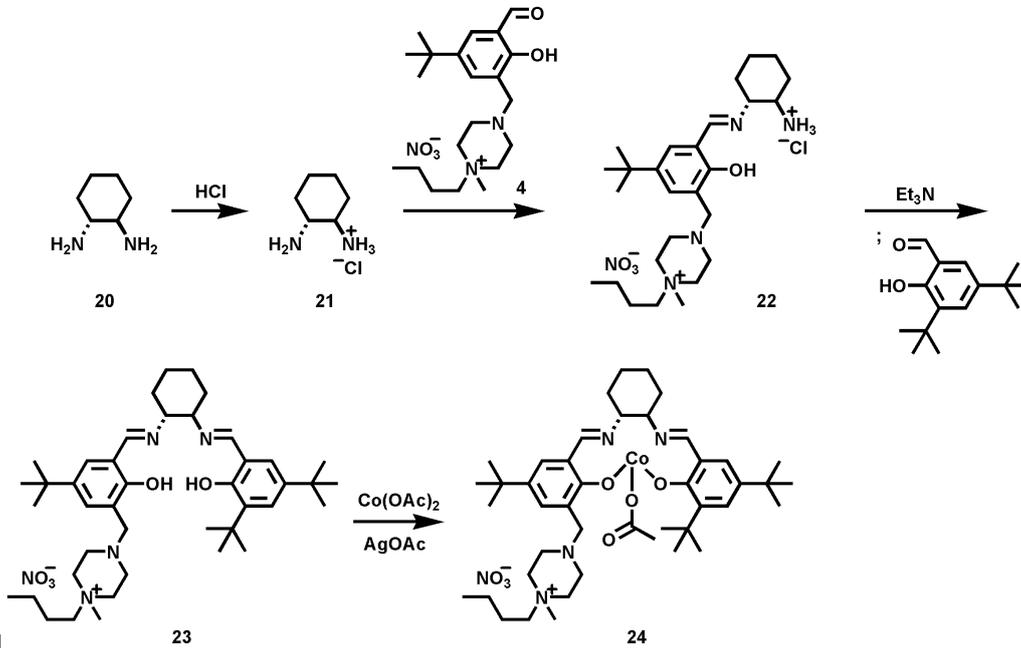
[0203]

[0204] 알루미늄 박막으로 감싼 등근 바닥 플라스크에 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 리간드(5, 0.5 g), 초산코발트(88 mg)와 초산은(83 mg)을 질소 분위기 하에서 투입한 후, 디클로로메탄(2 mL)을 투입하고 상온에서 8시간

교반시켰다. 생성된 고체를 여과로 제거하고 감압증류로 용매를 제거하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 코발트-살렌 촉매(19) 0.5 g을 얻었다.

[0205] [제조예 7]

[0206] 아래 [반응식7]과 같은 방법으로 코발트-살렌 촉매(24)을 제조하였다.



[0207] [반응식7]

[0208] 1,2-*trans*-디아미노시클로헥산(20, 10.5 mL)를 디에틸에테르(200 mL)에 녹인 후, 1M 염화수소 수용액 (87.6 mL)를 천천히 투입하고 섭씨 25°C에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 반응 용액을 여과한 후, 여과된 고체를 진공 건조하여 1,2-*trans*-디아미노시클로헥산 유도체(21) 11.0 g을 얻었다. 제조한 암모늄 염 유도체(21, 1.3 g)과 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 살리실알데히드 유도체(4, 3.5 g)을 클로로포름과 메틸-*tert*-부틸에테르 1:3 부피 혼합용액(28.0 mL)에 녹인 후, 섭씨 25°C에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 반응 용액을 여과한 후, 여과된 고체를 진공 건조하여 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(22) 3.1 g을 얻었다. 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(22, 2.7 g)를 디메틸설폭사이드(15.0 mL)에 녹인 후, 3,5-*di-tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (3.9 g)을 디메틸설폭사이드(10.0 mL)에 녹인 용액을 섭씨 25°C에서 1시간 동안 적가하였다. 섭씨 25°C에서 12시간 동안 교반하여 반응이 완료되면, 반응 용액에 디클로로메탄(20.0 mL)을 천천히 적가하여 생성물을 고체화하였다. 생성된 고체를 여과한 후, 여과된 고체를 진공 건조하여 살렌 유도체(23) 10.7 g을 얻었다. 제조한 리간드(23, 1.0 g)과 초산코발트(245 mg)과 초산 은(231 mg)을 질소 분위기 하에서 투입한 후, 디클로로메탄(4 mL)을 투입하고 상온에서 6시간 교반시켰다. 생성된 고체를 여과로 제거하고 감압증류로 용매를 제거하여 아민과 암모늄 염을 포함하고 있는 코발트-살렌 촉매(24) 1.1 g을 얻었다. 아민과 암모늄염을 포함하고 있는 살렌 유도체(23)의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0209] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 13.55 (2H, br s), 8.40 (1H, s), 8.37 (1H, s), 7.38 (1H, s), 7.26 (1H, s), 7.14 (1H, s), 7.08 (1H, s), 3.58-3.55 (2H, d, J = 15.0 Hz), 3.50 (2H, m), 3.46 (2H, m), 3.21 (3H, s), 2.93-2.87 (4H, m), 2.84-2.78 (4H, m), 1.86-1.81 (2H, m), 1.76 (2H, m), 1.45-1.35 (8H, m), 1.44 (9H, s), 1.33 (9H, s), 1.25 (9H, s), 0.97-0.95 (3H, t, J = 7.5 Hz)

[0210] [실시예 1-3]

[0211] 고압 스테인리스 강 반응기에 프로필렌 옥사이드(PO)와 촉매를 아래 표와 같은 몰 비로 투입하고 완전히 체결하였다. 고압 반응기에 초고순도 이산화탄소를 서서히 충전하고, 압력, 운전온도, 시간은 아래와 표 1과 같이 설정하고 반응하였다. 반응을 마치면 냉각 후에 서서히 잔여 이산화탄소를 방출시켰다. 촉매를 제거한 후, 진공건조를 통해 폴리카보네이트를 얻었다.

표 1

[0212]	실시예	촉매	PO:촉매:에탄올	CO ₂ 압력	반응온도	반응시간	선택도	M _w (g/mol)	PDI	TON
	1	6	150,000:1:0	35 bar	65 ° C	2h	99 %	480,000	1.4	26,000
	2	19	200,000:1:20	35 bar	65 ° C	4h	99%	193,000	1.15	47,500
	3	19	175,000:1:20	35 bar	65 ° C	4h	99%	200,000	1.14	51,700

[0213] 표 1에서 보이는 바와 같이 분자량 조절제(에탄올)를 사용하지 않은 실시예 1과 소량의 분자량 조절제를 사용한 실시예 2 및 실시예3 모두 높은 선택성으로 고분자량의 폴리(프로필렌 카보네이트)가 제조되었으며, 더불어 실시예 1 내지 3이. 높은 TON을 가짐으로써 폴리(프로필렌 카보네이트)의 생산성 또한 매우 높음을 알 수 있다.

[0214] [실시예 4-10]

[0215] 고압 스테인리스 강 반응기에 프로필렌 옥사이드(PO), 촉매, 디에틸렌글리콜을 아래 표와 같은 몰 비로 투입하고 완전히 체결하였다. 필요에 따라 용매를 투입하였다. 고압 반응기에 초고순도 이산화탄소를 서서히 충전하고, 압력, 운전온도, 시간은 아래와 표 2와 같이 설정하고 반응하였다. 반응을 마치면 냉각 후에 서서히 잔여 이산화탄소를 방출시켰다. 촉매를 제거한 후, 진공건조를 통해 폴리카보네이트를 얻었다.

표 2

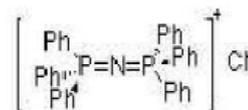
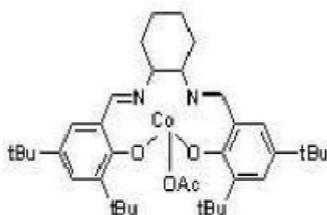
[0216]	실시예	촉매	PO:촉매:디에틸렌글리콜	CO ₂ 압력	반응온도	반응시간	PO 전환율	선택도
	4	6	10,000:1:500	30 bar	50 ° C	8 h	63 %	99 %
	5	6	25,000:1:1,300	30 bar	50 ° C	18 h	99 %	99 %
	6	9	10,000:1:500	30 bar	50 ° C	8 h	16 %	99 %
	7	12	10,000:1:500	30 bar	50 ° C	8 h	11 %	99 %
	9	15	10,000:1:500	30 bar	50 ° C	8 h	4 %	99 %
	9	18	10,000:1:500	30 bar	50 ° C	8 h	7 %	99 %
	10	19	25,000:1:1,300	30 bar	50 ° C	24 h	99 %	99 %

[0217] [비교예 1 내지 4]

[0218] 고압 스테인리스 강 반응기에 프로필렌옥사이드(PO), (Salen)Co 화합물의 2중(binary) 촉매계(하기 화학식 23의 촉매 및 PPN+Cl-(화학식 24)의 조합), 아디프산을 하기 [표 3]과 같은 몰 비로 투입하고 완전히 체결하였다. 고압 반응기에 초고순도 이산화탄소를 서서히 충전하고, 압력, 운전온도, 시간은 하기 [표 3]과 같이 설정하고 반응하였다. 반응을 마치면 냉각 후에 서서히 잔여 이산화탄소를 방출시켰다. 촉매를 제거한 후, 진공건조를 통해 폴리(프로필렌 카보네이트)를 얻었고, 얻은 폴리(프로필렌 카보네이트)의 물성을 하기 [표 4]에 기재하였다.

[0219] [화학식 23]

[화학식 24]



PPNCl, Bis(triphenylphosphine)iminium chloride

[0220]

표 3

비교예	촉매	PO:화학식 (몰비)	23:PPN ⁺ Cl ⁻ :아디프산	CO ₂ 압력 (bar)	반응온도 (°C)	반응시간 (hr)
1	화학식 23	2,000:1:1:0		30	25	6
2	화학식 23	2,000:1:1:10		30	25	5
3	화학식 23	2,000:1:1:20		30	25	5
4	화학식 23	2,000:1:1:30		30	25	5

[0221]

표 4

비교예	PO 전환율	선택도	M _n	PDI
1	93 %	96 %	9,174	1.369
2	91 %	100 %	7,973	1.156
3	<5 %	-	-	-
4	-	-	-	-

[0222]

[0223]

상기 비교예 1 내지 4는 기존의 (Salen)Co 화합물의 2 중(binary) 촉매계의 존재하에 분자량 조절제를 사용하여 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 폴리(알킬렌카보네이트)의 제조를 개시한다. 상기 [표 3] 및 [표 4]에 의하면 촉매계에 대비된 분자량 조절제의 상대 당량이 커질수록, PO 전환율이 감소하는 등 촉매계의 활성이 떨어짐이 관찰된다. 특히 분자량 조절제의 상대 당량이 통상적인 수준인 20이상인 경우에는 PO 전환율이 5% 미만으로 급속하게 감소함이 관찰되는 이상, 촉매계의 활성이 효율적으로 유지되지 못하고 있는 것으로 판단된다. 따라서 기존의 2중(binary) 촉매계의 존재 하에 통상적인 양적 수준으로 분자량 조절제를 첨가함으로써 원하는 수준의 저분자량의 공중합체를 얻는 것은 한계가 있다.

[0224]

그러나 [표 2]의 실시예에 개시된 본 발명의 제조방법에 의하면, 촉매에 대비된 분자량 조절제의 상대 당량이 통상적인 수준인 20 내지 1300인 경우에도 PO 전환율이 적절한 수치를 보임을 알 수 있다. 특히 분자량 조절제의 상대 당량으로 10 내지 1300의 넓은 범위가 채택됨에도, 촉매의 두드러진 활성 감소가 없이 적절한 수준의 저분자량의 공중합체가 안정적으로 제공됨을 알 수 있다.

[0225]

또한 [표 2]의 실시예에 의하면 본 발명의 촉매는 20°C 내지 50°C 이라는 상대적으로 낮은 공중합 온도 조건에서도 반응을 효과적으로 촉진함을

[0226]

알 수 있다.